

代位合金元素原子在 Fe₃Al 金属间化合物亚点阵占位的中子衍射研究*

杨王玥 盛丽珍 孙祖庆 黄原定 毛卫民

(北京科技大学, 北京 100083)

张百生 叶春堂

(中国原子能科学院, 北京 102413)

摘要 用中子衍射分析法研究了 Cr, Mo, Ti, Ni, Mn, Si 等代位合金元素在当量成分, DO₃ 结构 Fe₃Al 金属间化合物亚点阵中的原子占位及其对单胞中 Fe 原子磁矩, DO₃→B₂ 转变行为的影响. 结果表明, Cr, Mo 和 Ti 都占据 Al 原子的次近邻位置, 替代 Fe 原子; Ni 和 Mn 占据 Al 原子的最近邻位置; (Si+Al) 当量成分以内的 Si 原子替代占据 Al 原子的位置. 合金元素的加入, 不同程度地降低了 DO₃ 结构 Fe₃Al 合金的有序度, 并改变了单胞中两类 Fe 原子的磁矩.

关键词 Fe₃Al, 中子衍射, 原子占位, DO₃→B₂ 转变, 磁矩

研究表明, Cr 是唯一能提高 Fe₃Al 金属间化合物室温塑性的固溶合金元素⁽¹⁻⁴⁾. 最近作者的工作⁽⁵⁾又获得, 在 Cr, Ti, Mo, Mn, Ni 和 Si 等代位合金元素中, 只有添加 Cr 才能提高当量成分、提高 DO₃ 结构的 Fe₃Al 基金属间化合物合金在真空中的室温拉伸延伸率, 添加其它元素都不同程度地降低了塑性. 这些代位固溶元素的加入改变了合金的内禀特性, 使 Fe₃Al 金属间化合物表现出不同的塑性行为. 为此, 必须确定上述代位合金元素原子在长程有序 DO₃ 结构的 Fe₃Al 金属间化合物亚点阵中的占位, 以及对其有序转变行为和 Fe 原子磁矩等的影响, 为进一步探讨原子间相互作用, 及其对微观变形机制及宏观力学行为的影响提供依据.

1 实验方法

以 Fe₃Al 当量成分 Fe-25Al(原子分数, %)为参照, 分别加入原子分数为 5%的 Cr, Ti, Mo, Mn, Si 及 3%的 Ni 等合金元素, 设计 7 种成分的试验合金. 采用工业纯原料, 经真空电弧钮扣炉熔炼, 翻动三、四次, 浇铸成锭. 1000 °C 扩散退火 24 h 后制成粉末, 封装在抽成真空的石英管内, 于 500 °C 有序化处理 13 d. 经 X 射线衍射确定它们分别为 DO₃ 结构单相粉末. 试验用合金的化学成分(原子分数, %, 下同)分别为: Fe-24.35Al, Fe-24.2Al-5.38Cr, Fe-25.08Al-5.75Mo, Fe-25.07Al-5.37Mn, Fe-25.90Al-5.53Ti, Fe-25.85Al-3.31Ni,

* 国家自然科学基金及中国核工业总公司资助项目

收到初稿日期: 1995-11-10, 收到修改稿日期: 1996-04-05

本文通讯联系人: 杨王玥, 教授, 北京(100083)北京科技大学材料系

Fe-20.28Al-5.67Si.

中子衍射实验在二轴中子衍射仪上进行,单色化后的中子波长 $\lambda = 0.1184 \text{ nm}$,入射中子通量约为 $10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,各合金粉末样品分别装在直径 5 mm 的钽样品盒内,测角范围 $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$,步进宽度为 0.2° ,测定在室温下进行.用全矩阵最小二乘的衍射峰的形状分析法⁽⁶⁾分析数据.

2 实验结果和讨论

2.1 代位合金元素在 DO_3 结构 Fe_3Al 亚点阵占位的中子衍射测定

Fe_3Al 在室温下为 DO_3 结构(图 1),空间群为 $Fm\bar{3}m$.由于 Fe, Ti, Cr, Mn, Ni 等的原子序数很接近,散射振幅 f_x 分别为 3.3, 2.7, 3.0, 3.1, 3.6 ($\times 10^{-12} \text{ cm}$) ($\sin\theta / \lambda = 0.05 \text{ nm}^{-1}$),很难用 X 射线衍射来区分它们在点阵中的位置.而 Fe 原子与 Cr, Mn, Ni 等代位元素原子对中子的散射振幅 f_x 分别为 0.95, -0.34 , 0.352 , -0.39 , 1.03 ($\times 10^{-12} \text{ cm}$)⁽⁷⁾,用中子衍射法可方便地确定这些代位原子在亚点阵中的占位.

图 2 为 7 种试验合金在室温下用形状分析法拟合得到的中子衍射谱线和测得的曲线差值图.室温下谱线强度由核散射与磁散射两部分构成.谱线拟合的结果(表 1)表明,本研究代位元素原子在 Fe_3Al 金属间化合物亚点阵中的占位可分为以下 3 种情况:

(1) Cr, Mo, Ti 等原子分别进入 β 位,极少部分进入 α_1, α_2 位(如图 1 所示),它们主要替代 Al 原子次近邻位置的 Fe 原子.

(2) Mn 和 Ni 原子全部进入 α_1 和 α_2 位,替代 Al 原子最近邻的 Fe 原子.

(3) 合金元素 Si 全部进入 γ 位, (Si+Al) 原子超出当量成分的那部分原子被挤到 β 位,即有少部分进入 Al 原子的次近邻位置.前两种情况及 Fe-25Al 合金中的 Al 原子,

在低于当量成分时,完全占据 γ 位,如 Fe-25Al-5Cr 合金;当超出当量成分时,剩余的 Al 原子进入 β 位,如 Fe-25Al-5Mo, Fe-25Al-5Mn, Fe-25Al-3Ni 及 Fe-25Al-5Ti 等合金.显然,在原子占位相同的情况下,原子间的交互作用将会对合金的力学行为产生重要影响⁽⁸⁾.

2.2 代位合金元素对 $\text{DO}_3 \rightarrow \text{B2}$ 转变行为的影响

表征 DO_3 超结构特征的 (111) 衍射强度与基体 (220) 或 (444) 衍射强度的相对变化(图 2, 表 2)说明代位合金元素的加入,不同程度地降低了 Fe_3Al 合金的 DO_3 有序度.所有试验合金粉末均在 500°C 处理 13 d, $\text{DO}_3 \rightarrow \text{B2}$ 转变温度 t_c 的 DTA 差热分析测定结果表明,加 Cr 会降低合金的 t_c 温度,而加入其它元素均使 t_c 温度升高⁽⁹⁾. Ti 和 Ni 的加入,大幅度提高了合金的 $\text{DO}_3 \rightarrow \text{B2}$ 的转变温度 t_c . DO_3 超结构 (111) 峰与基体 (220) 衍射峰的强度比如此的低,表明这

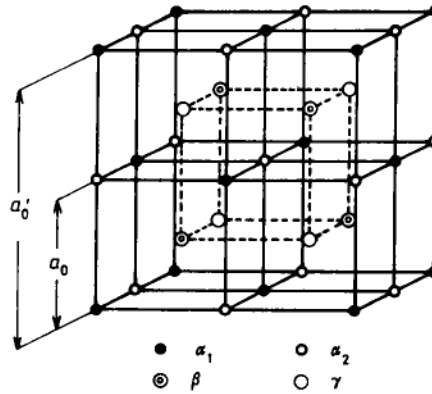


图 1 DO_3 结构 Fe_3Al 单胞的原子配置. Al 原子占据 γ 位, Fe 原子占据 α_1, α_2 及 β 位. a_0 为点阵常数, $a_0' = a_0 / 2$

Fig.1 Unit cell of DO_3 -type Fe_3Al , aluminium atoms occupy γ sites, and iron the remaining sites, a_0 , the crystallographic constant, equal to $2a_0'$

两种元素显著改变了 DO₃→B2 转变动力学.

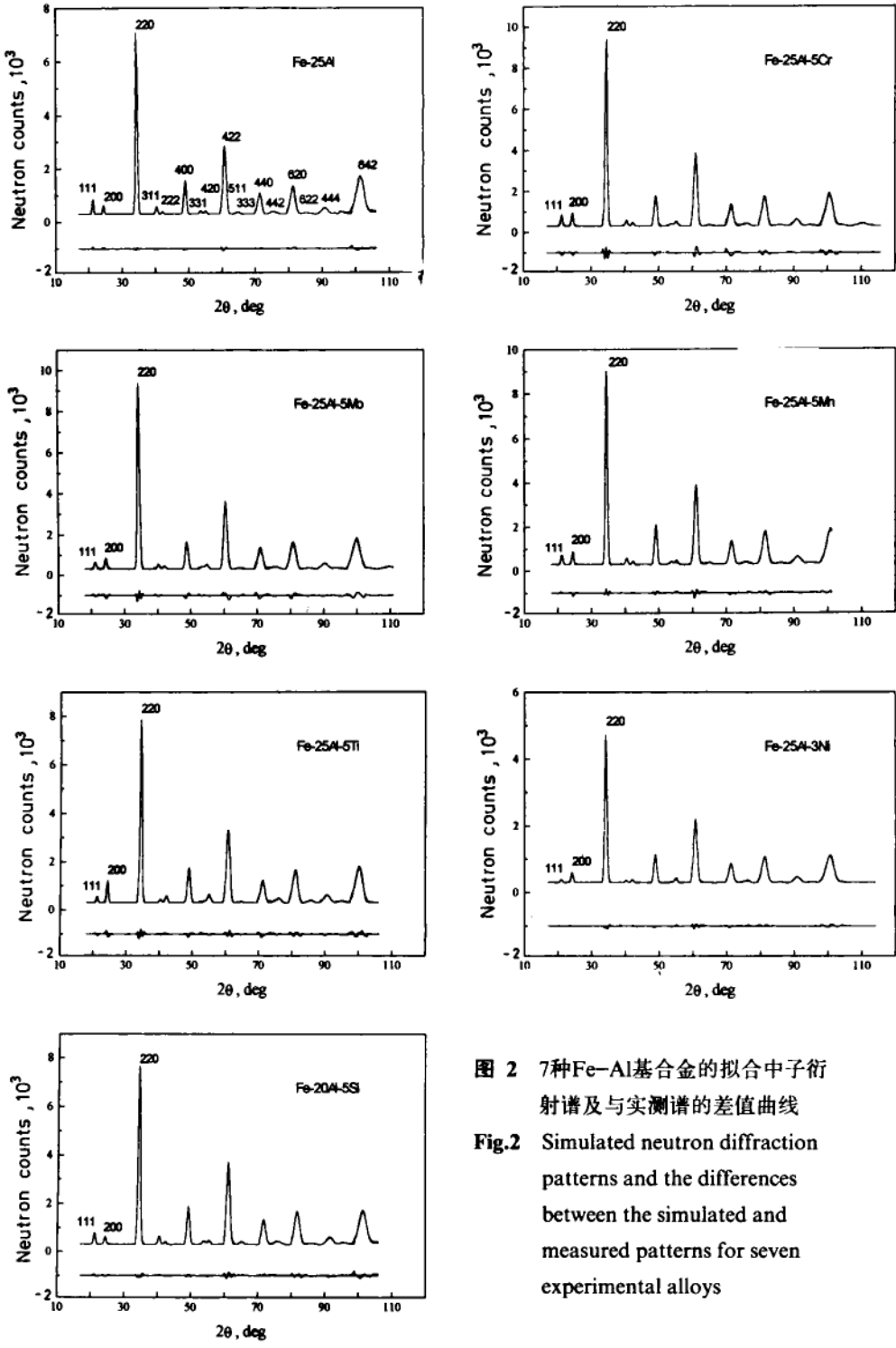


图 2 7种Fe-Al基合金的拟合中子衍射谱及与实测谱的差值曲线
 Fig.2 Simulated neutron diffraction patterns and the differences between the simulated and measured patterns for seven experimental alloys

表 1 代位合金元素在 Fe₃Al 金属间化合物各亚点阵中的原子占位Table 1 Site occupation of substitutional elements Me at sublattices in DO₃-type Fe₃Al

Alloy	Sublattice	Fe, %	Al, %	Me ¹⁾ , %
Fe-24.35Al	α_1	100.00	0	
	α_2	100.00	0	
	β	98.70	1.30	
	γ	3.87	96.13	
Fe-24.20Al-5.38Cr	α_1	97.04	0	2.96
	α_2	100.00	0	0
	β	81.46	0	18.54
	γ	3.25	96.75	0
Fe-25.08Al-5.75Mo	α_1	98.34	0	1.66
	α_2	98.34	0	1.66
	β	74.19	6.13	19.68
	γ	5.88	94.12	0
Fe-25.90Al-5.53Ti	α_1	100.00	0	0
	α_2	97.39	0	2.61
	β	76.86	3.75	19.39
	γ	0	100.00	0
Fe-25.07Al-5.37Mn	α_1	89.25	0	10.75
	α_2	89.25	0	10.75
	β	87.45	12.55	0
	γ	12.30	87.70	0
Fe-25.85Al-3.31Ni	α_1	93.37	0	6.63
	α_2	93.37	0	6.63
	β	76.92	23.08	0
	γ	19.58	80.42	0
Fe-20.28Al-5.67Si	α_1	100.00	0	0
	α_2	100.00	0	0
	β	96.25	3.75	0
	γ	0	77.32	22.68

1) Me symbolizes corresponding substitutional elements

表 2 各试验合金(111)/(444)与(111)/(220)的中子衍射强度比及 DO₃→B2 转变温度 t_c Table 2 Variations in neutron diffraction intensity ratio (111)/(444), (111)/(220) and DO₃→B2 transformation temperature t_c of the alloys investigated in the present work

Alloy	Ratio of ND intensities		DO ₃ →B2 transformation temperature, t_c , °C
	(111)/(444)	(111)/(220)	
Fe-25Al	0.6550	0.0751	556
Fe-25Al-5Cr	0.5680	0.0590	548
Fe-25Al-5Mo	0.5157	0.0487	691
Fe-25Al-5Ti	0.2200	0.0284	779
Fe-25Al-5Mn	0.4144	0.0516	742
Fe-25Al-3Ni	0.2280	0.0240	727
Fe-20Al-5Si	0.5626	0.0602	764

2.3 代位合金元素对 Fe₃Al 合金中 Fe 原子磁矩的影响

早在 1932 年, Bradley 和 Jay 就用 X 射线衍射确定了 Fe₃Al 单胞中有两类不同的 Fe 原子(图 1)⁽⁷⁾, 每个 α_1 , α_2 型原子有 4 个 Fe 原子和 4 个 Al 原子为最近邻, 有 6 个 Fe 原子为次近邻; β 周围 8 个最近邻全部是 Fe 原子, 次近邻全部是 Al 原子. 这两类 Fe 原子周围环境不同, 只有用中子衍射中磁散射强度的计算才能确定其具有显著不同的磁矩及 Cr, Ti, Mn, Ni, Mo 等过渡族元素的加入后所产生的变化.

结果表明, 二元 Fe₃Al 中的 $\alpha_1(\alpha_2)$ 及 β 亚点阵这两类 Fe 原子磁矩 μ_B 分别为 1.44 与 2.16, 与文献(7)中所引 Nathans 等人用极化中子束得到的研究结果一致. 各合金元素的加入占据不同的亚点阵位置, 不同程度地改变了两类 Fe 原子外层 d 电子的分布, 导致磁矩发生变化(表 3). 其中, Mn 与 Ni 的加入, 主要占据 α_1 和 α_2 亚点阵, 在周期表中位于 Fe 的近邻(尤其是 Ni, 位于 Fe 的右方), 它们对 Fe 原子磁矩的扰动较大⁽⁷⁾. Cr, Ti 及 Mo 主要替代 β 位的 Fe 原子, 这些元素在周期表上位于 Fe 族的左边, 磁矩的增量集中在离亚点阵为 0.5 nm 的距离上, 会使得周围 Fe 原子的磁矩有相当显著的重新分布. 这种情况下, β 亚点阵的 Fe 原子磁矩有所减少, 可能与 Ti 和 Cr 等原子的反铁磁性排列有关⁽⁷⁾.

表 3 试验合金 Fe 原子磁矩及单胞点阵常数

Table 3 Constants of unit cell of the experimental Fe₃Al-based alloys and magnetic momentums of Fe atoms

Alloy	Lattice constant nm	Magnetic momentum of Fe atoms, μ_B	
		α_1, α_2	β
Fe-24.35Al	0.57998	1.44	2.16
Fe-24.20Al-4.88Cr	0.58028	1.46	2.05
Fe-25.90Al-5.53Ti	0.58175	1.49	2.10
Fe-24.70Al-5.46Mo	0.58302	1.49	2.05
Fe-24.96Al-5.01Mn	0.57827	1.55	2.16
Fe-25.85Al-3.01Ni	0.57778	1.5888	2.198
Fe-20.12Al-5.38Si	0.57493	1.49	2.10

代位合金元素原子进入单胞不同亚点阵位置, 会使单胞点阵常数产生相应的变化. 在第一种占位情况下, 即 Cr, Mo, Ti 的分别加入主要占据 β 位, 导致合金单胞点阵常数的增加; 在第二种情况下, 即 Mn 和 Ni 的分别加入, 分别占有单胞顶角 α_1 或棱边中心 α_2 位置; 第三种情况下, Si 的加入, (Si+Al) 原子在当量成分以内的 Si 原子全部进入 γ 位, 会使单胞点阵常数变小.

3 结 论

(1) 代位合金元素在 DO₃ 结构的 Fe₃Al 金属间化合物亚点阵中占位的中子衍射测定结果表明: Cr, Mo, Ti 原子分别占据 β 位, 主要替代 Al 原子的次近邻 Fe 原子; Mn 和 Ni 原子进入 α_1 和 α_2 位, 替代 Al 原子的最近邻 Fe 原子; (Si+Al) 原子在当量成分以内时, Si 原子全部进入 γ 位, 替代 Al 原子.

(2) 中子衍射试验可以确定 Fe₃Al 单胞中两类 Fe 原子的磁矩及过渡族元素原子对它们

产生的不同影响.

(3) 本试验所有合金元素均不同程度地降低 DO_3 有序度, 并对 $DO_3 \rightarrow B2$ 转变温度及转变动力学产生不同影响.

参 考 文 献

- 1 McKamey C G, De Van J H, Tortorelli P F, Sikka V K. *J Mater Res*, 1991; 6: 1779
- 2 McKamey C G, Horton J A, Liu C T. *J Mater Res*, 1989; 4: 1156
- 3 Sun Z Q, Huang Y D, Yang W Y, Chen G L. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1993; 288: 885
- 4 孙祖庆, 黄原定, 杨王玥, 毛卫民, 陈国良. *金属学报*, 1993; 29: A354
- 5 杨王玥, 盛丽珍, 徐 峰, 黄原定, 孙祖庆. *北京科技大学学报*, 1996; 18: 249
- 6 Rietveld H M. *J Appl Crystallogr*, 1969; 2: 65
- 7 Bacon G E 著, 谈 洪, 乐 英译. *中子衍射*. 北京: 科学出版社, 1980: 383
- 8 杨王玥, 盛丽珍, 黄原定, 孙祖庆, 张百生. *材料研究学报*, 1996; (8): 待发表
- 9 杨王玥, 盛丽珍, 黄原定, 毛卫民, 孙祖庆. *中国有色金属学报*, 1996; 4(6): 待发表

NEUTRON DIFFRACTION STUDY ON SITE OCCUPATION OF SUBSTITUTIONAL ELEMENTS AT SUBLATTICE IN Fe_3Al INTERMETALLICS

YANG Wangyue, SHENG Lizhen, SUN Zuqing, HUANG Yuanding, MAO Weimin (University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083), ZHANG Baisheng, YE Chuntang (China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413)

(Manuscript received 1995-11-10, in revised form 1996-04-05)

ABSTRACT The site occupation of substitutional elements Cr, Mo, Ti, Ni, Mn, Si at sublattices in DO_3 type stoichiometric Fe_3Al intermetallics, and effects of the elements on magnetic momentum of unit cell and $DO_3 \rightarrow B2$ transformation behaviour have been determined by means of neutron diffractometry. The experimental results indicate that Cr, Mo and Ti atoms all occupy the next nearest neighbour of Al atom, Ni and Mn atoms the nearest neighbour, while Si atoms occupy the positions of Al atoms. All the alloying elements investigated in the present work decrease order degree of DO_3 -type Fe_3Al alloy, and modify the magnetic momentums of two type Fe atoms in the unit cell.

KEY WORDS Fe_3Al , neutron diffraction, site occupation, $DO_3 \rightarrow B2$ transformation, magnetic momentum

Correspondent: YANG Wangyue, professor, Department of Materials Science, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083