

Degree of Ordering of $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)$ Intermetallic Compounds Prepared by Using Vacuum Arc Melting and Annealing

Qi Zhou¹, Jian-gang Jia¹, Hong-shun Zhao², Jian-jun Liu¹

¹State Key Laboratory of Gansu Advanced Nonferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, China, 730050

²Wuxi Seamless oil pipe Co., Ltd., Wuxi, China, 214028

E-mail: zhouxq301@sina.com.cn

Abstract: Three kinds of $3\text{Fe}/(1-x)\text{Si}/x\text{Al}$ ($x=0.6, 0.4, 0.2$) Fe_3Si based intermetallic compounds were prepared by using vacuum arc melting and Annealing. In the present work, Al was used as alloying elements to adjust the fabricated materials long-rang order (LRO). Meanwhile, the fabricated materials were characterized by XRD, SEM, EPMA, etc, and calculated their LRO quantitatively. The result showed that the LRO of $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)$ intermetallic compounds decreased with the increase of Al. Obviously, after vacuum arc melting and annealing, the ordered phases of $3\text{Fe}/(1-x)\text{Si}/x\text{Al}$ ($x=0.6, 0.4, 0.2$) were $\text{Fe}_3(\text{Si}_{0.33}, \text{Al}_{0.67})$, $\text{Fe}_3(\text{Si}_{0.67}, \text{Al}_{0.33})$ and $\text{Fe}_3(\text{Si}_{0.80}, \text{Al}_{0.20})$. Respectively, the order degrees of the three ordered phases were 0.701, 0.712 and 0.742.

Keywords: $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)$; aluminum alloy; vacuum arc melting; degree of order; long-rang order parameter

真空熔炼制备 $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)$ 金属间化合物及其有序度研究

周琦¹, 贾建刚¹, 赵红顺², 刘建军¹

¹兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州, 中国, 730050;

²无锡希姆莱斯石油专用管制造有限公司, 无锡, 中国, 214028

Email: zhouxq301@sina.com.cn

摘要: 通过元素 Al 的合金化, 以调整材料的长程有序度为改性思想, 采用真空电弧熔炼制备了 $3\text{Fe}/(1-x)\text{Si}/x\text{Al}$ ($x=0.6, 0.4, 0.2$) Fe_3Si 基金属间化合物, 通过 XRD、SEM、EPMA 等材料进行了表征, 并定量计算了材料的长程有序参数 (Long Range Order parameter, LRO)。结果表明, 随 Al 含量增加, $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)$ 的长程有序度降低, $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)$ 退火后形成的有序相分别为 $\text{Fe}_3(\text{Si}_{0.33}, \text{Al}_{0.67})$ 、 $\text{Fe}_3(\text{Si}_{0.67}, \text{Al}_{0.33})$ 和 $\text{Fe}_3(\text{Si}_{0.80}, \text{Al}_{0.20})$, 其有序度分别为 0.701、0.712 和 0.742。

关键词: $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)$; Al 的合金化; 真空熔炼; 有序度; 长程有序参数

1 引言

Fe_3Si 基金属间化合物具有高磁导率、低矫顽力和低电导率, 是一种众所周知的软磁材料^[1,2], 由于它同时具有高硬度、高电阻率和良好的耐磨性与热稳定性, 而被广泛应用于音频、视频及卡片阅读器用磁头材料, 而且有望代替普通硅钢片, 成为新一代能量转换用磁心材料。 Fe_3Si 金属间化合物还具有负的温度系数, 是一种特殊性质的导体, 有可能成为新型的电阻材料^[3]。然而, 长期以来人们大都只专注于 Fe_3Si 的磁学性能, 关于 Fe_3Si 金属间化合物用作结构

材料的潜在前景没有引起足够重视。另外, 组成 Fe_3Si 的两种元素在地壳表层的丰度很高, 加之 Fe_3Si 制备容易, 因而有可能发展成为一种质优价廉的结构材料, 并可用于材料的表面改性而作为一种涂层材料^[4]。因此, 本文采用元素 Al 的合金化及调整材料的长程有序度来改善 Fe_3Si 的本征脆性, 研究 $3\text{Fe}/0.4\text{Si}/0.6\text{Al}$ 、 $3\text{Fe}/0.6\text{Si}/0.4\text{Al}$ 和 $3\text{Fe}/0.8\text{Si}/0.2\text{Al}$ 三组不同成分合金的组织、结构及其有序程度, 以期制备高度有序的 $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)$ 合金提供实验依据。

2 试验过程与方法

元素 Al 在 DO_3 型 Fe_3Si 中的引入, 从晶体学角度占据 DO_3 超结构的 Si 位置, 从而依然保持超有序结

基金项目: 国家自然科学基金项目(51001057), 甘肃省自然科学基金项目(3ZS062-B25-025)。

构,但研究表明这将降低 Fe_3Si 的有序转变温度。另外,从有序转变动力学角度来看,元素 Al 将延缓凝固过程中 $\text{A2} \rightarrow \text{B2} \rightarrow \text{DO}_3$ 的有序转变,因此元素 Al 能起到调解 DO_3 型 Fe_3Si 长程有序度(LRO)的作用,加之电弧熔炼时试样水冷的非平衡冷却过程将有利于固溶体 α 相稳定到室温,以改善 Fe_3Si 脆性。

试验采用: Fe 粉(90~200 目,纯度>98%), Si 粉(200 目,纯度>99%)和 Al 粉(200 目,纯度>99%)。将原子配比分别为 $3\text{Fe}/\text{Si}$ 、 $3\text{Fe}/0.6\text{Si}/0.4\text{Al}$ 、 $3\text{Fe}/0.4\text{Si}/0.6\text{Al}$ 和 $3\text{Fe}/0.8\text{Si}/0.2\text{Al}$ 的混合粉末置于 Fritsch Pulversitte 5 型行星式球磨机中进行球磨混料,球料比为 10:1,球磨机转速为 100r/min,球磨时间为 5 h,将混合好的粉料倒入圆柱形钢制模具中(模具型腔直径为 25 mm),在万能拉伸试验机(AG-10TA)上压制(压力: 60 MPa,保压 5~10 min)成直径为 ϕ 25 mm 的粉末粗坯。采用 WS-4 非自耗真空电弧熔炼炉对压制的粉末粗坯进行熔炼。熔炼前将设备清洗干净,将冷压成型的粉末粗坯放入水冷铜坩埚中。然后用机械泵和扩散泵将炉腔内抽成 10^{-3} Pa 真空,再充入高纯氩气(纯度 99.999%)到 1 个大气压,重新抽真空至 10^{-3} Pa。如此反复四次,最后充入 0.5 个大气压的氩气。将熔融的合金液体直接在水冷铜坩埚中冷却至室温。为了保证合金成分均匀,样品反复熔炼、冷却至少三次。将熔炼的试样在中频感应热压烧结炉中进行热压成型,同时消除试样在熔炼冷却过程中产生的内应力。此时所采用的热压工艺条件为:温度 1100 $^\circ\text{C}$ 、压力 20 MPa、烧结时间为 40 min。采用 MeF3 型光学显微镜(OM)、JSM-6700 型扫描电子显微镜(SEM)观察试样的显微形貌,用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对试样进行物相分析,并用 EPMA1600 电子探针对试样进行成分分析。

3 试验结果与讨论

3.1 Fe_3Si 和 $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)$ 金属间化合物的 XRD 分析及有序度

图 1 为 Fe_3Si 和 $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)$ 金属间化合物的 XRD 衍射结果。从图 1 中可见,所制备的不同成分 $3\text{Fe}/(1-x)\text{Si}/x\text{Al}$ ($x=0.6,0.4,0.2$) 形成的有序相分别为 $\text{Fe}_3(\text{Si}_{0.67}\text{Al}_{0.33})$ 、 $\text{Fe}_3(\text{Si}_{0.33}\text{Al}_{0.67})$ 和 $\text{Fe}_3(\text{Si}_{0.80}\text{Al}_{0.20})$ 。元素 Al 的加入只是部分替代元素 Si,而依然保持 Fe_3Si 物相不变。对试样(220)晶面衍射峰进行放大,可知随着 Al 含量的增加 Fe_3Si 最强峰((220)晶面)所对应的 2θ 角向低角度偏移。其原因为 Al 原子半径(1.82

\AA)要大于 Si(1.46 \AA),当其替代晶格中 Si 原子时 DO_3 超结构的晶格常数必然随之增大,如图 2 所示。

假如在固溶体中,以 A 原子为溶剂, B 原子为溶质,则固溶体中原子间距平均距离 D_m 为:

$$D_m = cD_B + (1-c)D_A^{[5]} \quad (1)$$

式中 c 及 $(1-c)$ 分别为溶质 B 及溶剂 A 的原子百分浓度。由上式可知:当 Al 原子固溶到 Fe_3Si 的晶格中时,其体系的晶格常数数值变大。又 $d = a/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$,由 a 变小可知 d 也随之变小。同时根据布拉格方程: $2d \sin \theta = \lambda$,则 $\theta = \arcsin(\lambda/2d)$,所以随着 Al 含量的增加衍射峰将向低角度偏移。

有序度是用来表征物质的有序化程度,表示不同原子在晶胞中占据相应各自亚阵点位置的百分数。在有序化的过程中,原子逐步处于有序状态,超结构衍射线出现,并随着有序度的增加,超结构衍射线的强度随之增强^[6]。元素 Al 降低 Fe_3Si 的有序转变温度,另外从有序转变动力学角度来看将降低材料的有序度。这对材料的本征脆性的改善是有益的,因此在此对元素 Al 对 DO_3 型 Fe_3Si 有序度的影响进行评价。应

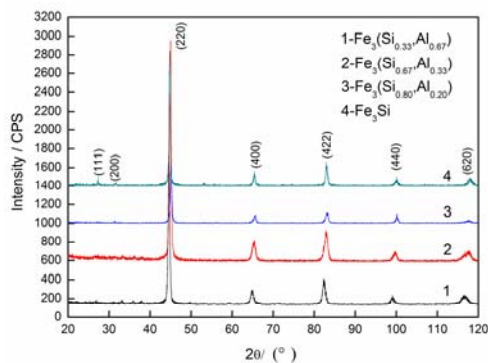


Figure 1. XRD patterns for Fe_3Si and $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)$ intermetallics

图 1. Fe_3Si 和 $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)$ 金属间化合物的 XRD 衍射结果

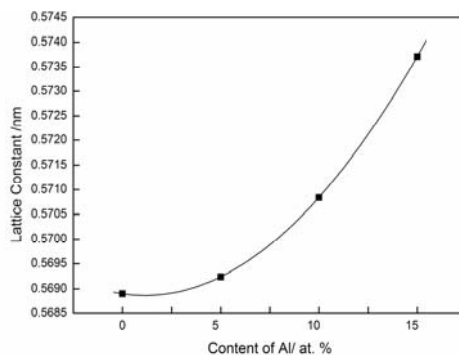


Figure 2. Relationship between lattice constant and content of Al

图 2. 晶格常数随合金成分中 Al 含量的变化关系

用 B.Zuo 曾对纳米晶 Fe_3Si 的退火有序化过程的研究方法^[7], 应用有序化计算公式(2)^[8]对 Fe_3Si 以及三种 $Fe_3(Si_{1-x},Al_x)$ 金属间化合物的有序度进行了计算。

$$LRO = \left[\frac{I^s/I_0^s}{I^f/I_0^f} \right]^{1/2} \quad (2)$$

其中, I^s 和 I^f 分别为 XRD 衍射峰中超晶格和最强峰的峰强, 在此超结构峰选取(111)晶面的衍射峰强。 I_0^s 和 I_0^f 分别为理想的有序化 DO_3 超结构衍射结果所对应的(111)超衍射峰和最强(220)衍射峰强, 其数据源于 PDF 卡片 No.451207。

采用 XRD 分段慢扫描对选取的两个峰进行了测定。扫描参数为: 电压 46KV、电流 100mA、步长 0.005° 、每分钟停留 0.25° , 扫描角度 $25 \sim 34^\circ$ 和 $43 \sim 47^\circ$, 结果如图 3 所示。根据慢扫描衍射数据经过公式(1)计算得到 Fe_3Si 和 $Fe_3(Si_{1-x},Al_x)$ 金属间化合物的有序度。有序相 Fe_3Si 、 $Fe_3(Si_{0.33},Al_{0.67})$ 、 $Fe_3(Si_{0.67},Al_{0.33})$ 、 $Fe_3(Si_{0.80},Al_{0.20})$, 其有序度分别为 0.796、0.701、0.712 和 0.742。可见, 在相同的热压退火条件下, $Fe_3(Si_{1-x},Al_x)$ 金属间化合物中 Al 含量的增加降低了材料的有序转变能力。

3.2 Fe_3Si 和 $Fe_3(Si_{1-x},Al_x)$ 金属间化合物的显微组织

制备的不同成分 $3Fe/(1-x)Si/xAl$ ($x=0.6,0.4,0.2$) 金属间化合物有序合金为 $Fe_3(Si_{0.67},Al_{0.33})$ 、 $Fe_3(Si_{0.33},Al_{0.67})$ 和 $Fe_3(Si_{0.80},Al_{0.20})$ 。由于它们的组织较接近, 在此示出了 $Fe_3(Si_{0.67},Al_{0.33})$ 的显微组织, 其它不再一一列出。从 Fe_3Si 块体材料抛光后未腐蚀表面, 可清晰看出某些晶粒的晶界, 对比重腐蚀后试样的偏光金相图发现, 晶粒内部的亚晶界更加清晰可见。B. Zuo 等在研究中, 元素 Si 容易在凝固过程中在晶界处富集, 从而降低了晶内的 Si 含量, 其不利于 Fe_3Si 有序度的提高, 但利于阻止凝固过程中晶粒的长大^[7], 所以晶界处较为光亮区域应该是含 Si 较多区域。一般在制备有序金属间化合物时通常进行有序化退火, 以提高其自身的有序度。但是, 注意到 Fe_3Si 过高的有序度虽然能显著提高其硬度及强度, 但本征脆性明显提高, 而不利于其作为结构材料使用。图 4 为所制备的 $Fe_3(Si_{0.67},Al_{0.33})$ 合金腐蚀后的组织形貌, 明显看出晶粒内部或晶界处有许多类第二相出现, 结

合上面的 XRD 衍射结果并没有第二相的出现, 因此推断这些相是有序度不高的 Fe_3Si 相。通常, 长时间有序化退火利于材料自身有序度的提高, 为此特将 $Fe_3(Si_{0.67},Al_{0.33})$ 在 $800^\circ C$ 72h 退火前后的金相组织进行了对比, 可见退火后这种类第二相明显消失。

在此依然以 $Fe_3(Si_{0.67},Al_{0.33})$ 为例来对制备的 $Fe_3(Si_{1-x},Al_x)$ 金属间化合物进行 EDS 区域成分分析。如图 5 所示, 在 $Fe_3(Si_{0.67},Al_{0.33})$ 金属间化合物的背散射电子像中出现了三种不同衬度的区域。因背散射电

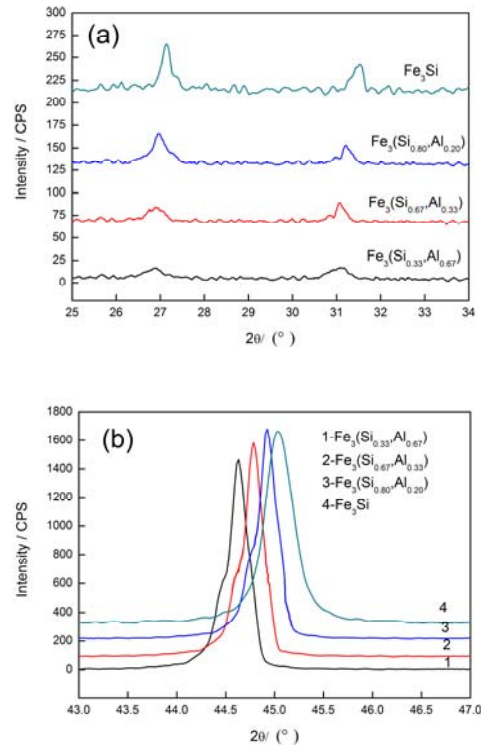


Figure 3. The face diffractive peaks of Fe_3Si and $Fe_3(Si_{1-x},Al_x)$ intermetallics (a) (111) and (200) (b) (220)
 图 3. Fe_3Si 和 $Fe_3(Si_{1-x},Al_x)$ 金属间化合物的晶面衍射峰: (a) (111)和 (200)晶面超衍射峰; (b) (220)晶面最强峰

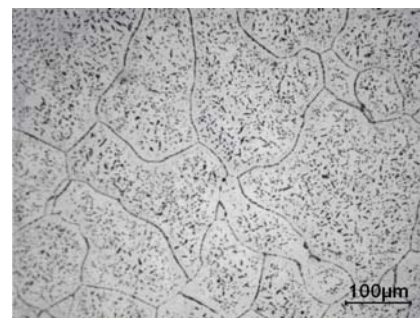


Figure 4. Microstructure of $Fe_3(Si_{0.67},Al_{0.33})$
 图 4. $Fe_3(Si_{0.67},Al_{0.33})$ 的显微组织

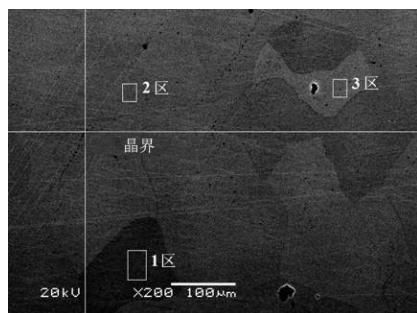


Figure 5. Backscattered electron image of $\text{Fe}_3(\text{Si}_{0.67},\text{Al}_{0.33})$ intermetallics

图 5. $\text{Fe}_3(\text{Si}_{0.67},\text{Al}_{0.33})$ 金属间化合物的背散射电子像

Table 1 EDS results of different sections

表 1 不同区域 EDS 的分析结果

区域	Fe (at %)	Si (at %)	Al (at %)
晶界	77.42	12.46	10.12
1 区	79.37	12.33	8.30
2 区	80.21	11.42	8.37
3 区	77.93	13.20	8.87

子像能反应材料成分的差异，所以对三个区域以及晶界处分别进行了 EDS 成分分析，结果如表 1 所示。

可见，三种衬度区域的成分很接近，因此表现出的衬度差异仅仅为晶体取向不同所致。但晶界处表现出元素 Al 的富集，而 Si 含量和基体接近，可见元素 Al 的加入降低了 Si 在晶界处的富集。同时，Al 在 Fe_3Si 的引入不利于其有序度的提高。

4 结论

(1) 真空电弧熔炼和热压退火制备了 $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)$ ($x=0.6,0.4,0.2$) 金属间化合物，其主相为 Fe_3Si ;

(2) $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)$ 退火后，形成的有序相分别为 $\text{Fe}_3(\text{Si}_{0.33},\text{Al}_{0.67})$ 、 $\text{Fe}_3(\text{Si}_{0.67},\text{Al}_{0.33})$ 和 $\text{Fe}_3(\text{Si}_{0.80},\text{Al}_{0.20})$ ，其有序度分别为 0.701、0.712 和 0.742。即随 Al 含量的增加， $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)$ 的有序度降低，说明元素 Al 起到了很好地调节材料长程有序度的作用；

(3) $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1-x},\text{Al}_x)$ 金属间化合物组织中出现的类第二相是有序度不高的 Fe_3Si 相，元素 Al 的加入降低了 Si 在晶界处的富集。

References (参考文献)

- [1] B. Zuo, N. Saraswati, T. Sritharan, H. H. Hng. Production and annealing of nanocrystalline Fe-Si and Fe-Si-Al alloy powders [J]. Materials Science and Engineering (A) 2004, 371: 210-216.
- [2] M.P.C. Kalita, A. Perumal, A. Srinivasan. Structural analysis of mechanically alloyed nanocrystalline $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{Al}_{10}$ powders [J]. Materials Letters 2007, 61: 842-826.
- [3] Jiangtian Ning, Danqing Yi. Study on Fe_3Si Intermetallics by Mechanical Alloying [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2000, 16(6): 21-23 (Ch).
- [4] 宁江天, 易丹清. 机械合金化制备 Fe_3Si 金属间化合物的研究 [J]. 湖南有色金属, 2000, 16(6): 21-23.
- [5] O. Schneeweiss, N. PizuH rová. Fe_3Si surface coating on SiFe steel [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, 215(216): 115-117.
- [6] Guoxun Liu. Principles of metallography [M]. Beijing: metallurgical Industry Press, 1979: 42 (Ch).
- [7] 刘国勋. 金属学原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1979: 42.
- [8] Jingkui Liang. Crystal structure determination by powder diffraction method [M]. Beijing: Science Press, 2003: 753-757 (Ch).
- [9] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构 (下册) [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 753-757.
- [10] B. Zuo, T. Sritharan. Ordering and grain growth in nanocrystalline $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ alloy [J]. Acta Materialia, 2005, 53(4): 1233-1239.
- [11] H. Bakker, G. F. Zhou, H. Yang. Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys [J]. Progress in Materials Science 1995, 39: 159-241.