

## Fe-Si 合金系熔体结构的 X 射线衍射研究 \*

秦敬玉 谷廷坤 田学雷 边秀房

(山东大学材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061)

**摘要** 利用 X 射线衍射仪, 在 1550 °C 研究了从纯 Fe 到纯 Si 共 14 个成分的合金熔体的结构, 所选取合金包括某些在固态时的金属间化合物或有序固溶体, 成分间隔大约为 10%Si(原子分数). 通过对结构因子第一峰高度、位置及其半高宽、偶相关函数第一峰位置、径向分布函数第一峰形状以及配位数等随成分变化的分析, 认为 Fe-Si 合金系的熔体结构在整个成分范围内可以分成 4 个区间, 它们的边界分别为纯 Fe,  $\text{Fe}_{0.754}\text{Si}_{0.246}$ ,  $\text{Fe}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ ,  $\text{Fe}_{0.282}\text{Si}_{0.718}$  和纯 Si, 在边界合金的两边, 结构呈现明显差别. 液态  $\text{Fe}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$  合金的结构保留了一些金属间化合物 FeSi 的特征, 当 Si 含量大于 50.0% 时, Fe-Si 合金熔体中开始出现 Si-Si 共价键. 对其他研究者所使用的模型和结论进行了讨论.

**关键词** X 射线衍射, Fe-Si 合金, 熔体结构

中图分类号 TG115.22

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)07-0689-05

## STUDY OF THE STRUCTURE OF MOLTEN Fe-Si ALLOYS BY X-RAY DIFFRACTION

QIN Jingyu, GU Tingkun, TIAN Xuelei, BIAN Xiufang

The Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061

Correspondent: QIN Jingyu, associate professor, Tel: (0531)8392810, E-mail: qinjy@sdu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50395101 and 50271037)

Manuscript received 2003-07-15, in revised form 2003-12-05

**ABSTRACT** The structures of 14 molten Fe-Si alloys were studied at 1550 °C by a theta-theta X-ray diffractometer. The alloys with a composition interval of about 10%Si (atomic fraction) including some intermetallic compounds. The analysis on the experimental data employed the following parameters: the height, position and half-width of the first peak of the structure factor, the first peak position of the pair correlation function, the first peak shape of the radial distribution function and the coordination number etc.. The results show that the structure behavior of molten Fe-Si alloys along the whole composition range could be divided into four intervals which are indicated by 5 borders of Fe,  $\text{Fe}_{0.754}\text{Si}_{0.246}$ ,  $\text{Fe}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ ,  $\text{Fe}_{0.282}\text{Si}_{0.718}$  and pure Si. Distinct structural change was observed across the borders. The liquid structure of  $\text{Fe}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$  alloy inherited the structure of intermetallic compound FeSi to some extent. Covalent bonding between Si-Si atoms was speculated to exist in alloys with Si content higher than 50.0%. Furthermore, the existence of prepeak in the structure factors of some Fe-Si alloys marked the medium-range order in such alloys. Some models and results by other researchers were also discussed.

**KEY WORDS** X-ray diffraction, Fe-Si alloy, molten structure

Fe-Si 合金系的相图比较复杂<sup>[1,2]</sup>, 包含有金属间化合物  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}_5$  和  $\text{FeSi}_2$  等.  $\text{D}_{03}$  结构的  $\text{Fe}_3\text{Si}$  具有磁性<sup>[3]</sup>, 是磁性半导体<sup>[4,5]</sup>, 其熔点高达 1410 °C, 并在室温下稳定.  $\text{Fe}_2\text{Si}_5$  和  $\text{FeSi}_2$  是良好的新型热电材料<sup>[6]</sup>, Si 则是重要的半导体材料. 众所周知,

Fe-Si 合金熔体是钢铁制造业中的基础体系之一, Si 含量为 3.5%(质量分数)的 Fe-Si 合金是电力和电子工业上重要的导磁材料<sup>[7]</sup>. Fe-Si 合金以及 Si 的熔体结构及其物理性质能够影响材料性能与晶体质量<sup>[8,9]</sup>. 合金熔体结构与密度、粘度和表面张力以及与熔渣的相互作用等物理性质之间具有重要的内在联系, 因此, Fe-Si 合金熔体结构的研究, 对于改进 Fe-Si 合金的制造工艺, 揭示 Fe, Si 之间的复杂相互作用具有重要意义.

早期, Waseda 等人<sup>[10]</sup> 利用反常 X 射线散射, 得到了  $\text{Fe}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ ,  $\text{Fe}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$  和  $\text{Fe}_{0.25}\text{Si}_{0.75}$  合金熔体

\* 国家自然科学基金项目 50395101 和 50271037 资助

收到初稿日期: 2003-07-15, 收到修改稿日期: 2003-12-05

作者简介: 秦敬玉, 男, 1967 年生, 副教授, 博士

结构的偏结构因子, 由于合金对于不同 X 射线的反常散射对比度小<sup>[10]</sup>, 因此这种方法精度不高. 该研究发现偏结构因子与成分无关, 因而认为 Fe-Si 熔体结构可以用硬球模型描述. 稍后, Vatolin 等人<sup>[11]</sup> 利用准共晶模型对 Fe<sub>0.75</sub>Si<sub>0.25</sub>, Fe<sub>0.50</sub>Si<sub>0.50</sub> 和 Fe<sub>0.33</sub>Si<sub>0.67</sub> 3 个合金的熔体结构进行了研究. Kita 等人<sup>[12]</sup> 对整个 Fe-Si 合金系熔体进行了研究, 选取了 10 个成分的合金, 熔体过热度为相等的 50 °C. 该研究认为, 当成分小于 40.0%Si(原子分数)时, 可以用硬球模型描述 Fe-Si 熔体结构. Sedelmeyer 等人<sup>[13]</sup> 对 Fe<sub>0.333</sub>Si<sub>0.667</sub> 和 Fe<sub>0.667</sub>Si<sub>0.333</sub> 熔体结构进行了研究, 发现采用类晶体模型可以较好地解释实验结果. 最近, Il'inskii 等人<sup>[14]</sup> 利用微观多相模型对 Fe-Si 合金系液态结构在恒定的 1550 °C 进行了分析.

上述关于 Fe-Si 合金熔体结构研究采用了几种不同模型或方法, 所得结论丰富了人们对 Fe-Si 合金熔体结构的认识, 但是在这些研究结果之间, 也存在明显的不一致性. 本文将给出 1550 °C 下 Fe-Si 合金系多个合金熔体结构参数, 并分析熔体结构随成分的变化.

## 1 实验方法

样品由纯 Fe(99.98%) 和纯 Si(99.999%) 在 1650 °C 高纯 He 气保护下熔化, 然后降低到 1550 °C 保温 2 h 后, 开始 X 射线衍射实验. 该实验中, 实验温度为恒定的 1550 °C, 成分间隔大约为 10% Si(原子分数, 下同). 本实验 Fe-Si 合金成分及其密度见表 1 所示.

表 1 本实验 Fe-Si 合金成分及其密度  
Table 1 Selected Fe-Si alloys and their mass density

Si atomic fraction, %	Density*, g/cm <sup>3</sup>
0	7.02
11.6	6.30
22.0	5.72
24.6	5.58
29.3	5.33
33.8	5.11
42.2	4.71
50.0	4.36
59.0	3.97
67.0	3.65
71.8	3.46
80.0	3.16
90.0	2.81
100	2.48

Note: \* Interpolated value from references [15] and [16]

X 射线衍射强度经过一系列校正和归一化, 得到结构因子  $S(Q)$ , 详细的数据处理过程参见文献 [17]. 结构因子与偶相关函数  $g(r)$  通过公式 (1) 联系起来

$$g(r) = 1 + \frac{\langle f^2 \rangle}{2\pi^2 r \rho_0 (c_1 f_1 + c_2 f_2)^2} \int_0^\infty [S_{AL}(Q) - 1] Q \sin(Qr) dQ \quad (1)$$

其中, 下标 AL 表示 Ashcroft-Langreth 结构因子, 1 和 2 分别代表 Fe 和 Si 原子类.  $c_1$  和  $c_2$  分别表示合金熔体中 Fe, Si 成分,  $f_1$  和  $f_2$  分别表示 Fe, Si 组元对 X 射线的散射因子, 并且  $\langle f^2 \rangle = c_1 f_1^2 + c_2 f_2^2$ .

径向分布函数 (RDF) 以及配位数  $N_{\min}$  分别由公式 (2) 和 (3) 表示

$$\text{RDF} = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \quad (2)$$

$$N_{\min} = \int_{r_0}^{r_{\min}} 4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr \quad (3)$$

其中  $\rho_0$  是合金的原子数密度, 由合金的质量密度转化而来.  $r_0$  和  $r_{\min}$  分别是 RDF 第 1 峰左边与横轴交点以及右边的第 1 个极小值横坐标, 公式 (3) 的意义是 RDF 第 1 峰下面的面积.

## 2 实验结果

结构因子实验曲线以及与其对应的偶相关函数曲线分别如图 1 和 2 所示. 在图 1 中, 各个结构因子形状变化在第 1 峰上明显表现出来. 纯 Fe 的第 1 峰比较对称且尖锐, 随着 Si 含量的增加, 第 1 峰逐渐展宽, 对称性降低. 在图 2 中, 纯 Si 的  $g(r)$  的形状与文献 [9] 和 [12] 是相同的, 在第 1 峰与第 2 峰之间都出现了次峰. 本工作中 Si 第 1 峰与第 2 峰 (0.568 nm) 之间的次峰位于 0.384 nm, 文献 [9] 和 [12] 的次峰分别位于 0.360 和 0.39 nm, 本文结果更接近于文献 [12].

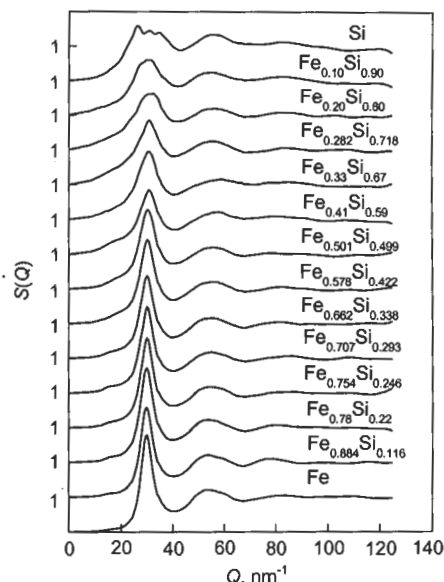


图 1 1550 °C 时 Fe-Si 合金熔体结构因子  
Fig.1 Structure factors of Fe-Si alloys at 1550 °C

图 3 是图 1 中各个结构因子第一峰位置 ( $Q_1$ ) 及高度 ( $S(Q_1)$ ) 与成分的关系. 在图 3 中, 除去 11.6%Si 之外,  $Q_1$  直到 50.0%Si 都基本保持不变. 在 59.0%—80.0%Si 范围内, 各个合金  $Q_1$  明显大于纯 Fe 的, 而自 80%Si 后开始很快减小. 在  $S(Q_1)$  随成分变化的数据系列上, 存在两个离散性明显较大的点, 还有一个位于  $Q_1$  数据系列上, 图 3 中用箭头标示出来; 经验表明这些点的离散性可能来自于系统的计数误差. 这种误差通过公式 (1) 的 Fourier 变换影响实空间参数, 尤其明显地表现在图 5 的配位数曲线上. 排除离散点,  $S(Q_1)$  随成分变化可以分成四个组, 第 1 组包含从纯铁到 22.0%Si 的合金, 第 2 组为含 Si 24.6% 到 42.2% 的合金, 第 3 组包括含 Si 50.0% 到 71.8% 的合金, 第 4 组包括 80.0%Si 到纯 Si 的合金.

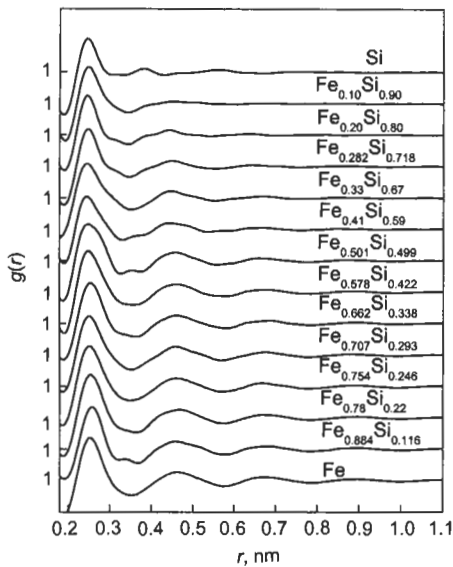


图 2 1550 °C 时 Fe-Si 合金熔体偶相关函数  
Fig.2 Pair correlation functions of Fe-Si alloys at 1550 °C

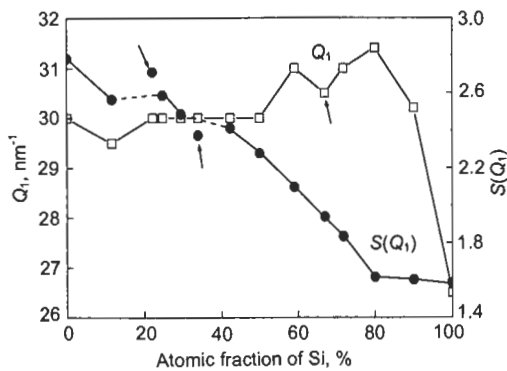


图 3 结构因子第 1 峰位置及高度与成分关系  
Fig.3 The first peak height ( $S(Q_1)$ ) and position ( $Q_1$ ) in the structure factors at different compositions (arrows showing the points with large error)

图 4 是结构因子半高宽度 ( $W_h$ ) 随成分变化规律. 半高宽度随成分变化的数据离散性较小, 可以将所有合金分成 4 个组, 第 1 组包含从纯铁到 22.0%Si 的合金, 第 2 组为含 Si 24.6% 到 42.2% 的合金, 第 3 组包括含 Si 50.0% 到 71.8% 的合金. 当 Si 含量大于 71.8% 时, 半高宽度失去意义, 在图 4 中没有画出来, 将这部分合金划为第四组. 图 4 中合金的分组与图 3 是相同的.

合金的  $N_{min}$  以及  $r_1$  与成分关系如图 5 所示. 对于  $N_{min}$  来说, 有 3 个点离散性较大, 在图中用箭头指示, 这 3 个点与图 3 中 3 个离散点相对应. 如果不考虑这 3 个点, 则  $N_{min}$  在 50.0%Si 左右出现明显的变化.  $r_1$  是偶相关函数第 1 峰位置, 在  $r_1$  与成分关系上, 可以将合金分成 3 组, 大于 50.0% 的合金分成 1 组, 小于 50.0%Si 的合金还可以细分为两组, 一组包括从纯 Fe 到 22.0%Si 的合金, 一组包括 24.6%Si 到 50.0%Si 的合金. 在图 3, 4 和 5 中, 50.0%Si 合金是一个结构分界线, 不过它的参数更接近于富 Fe 端而不是富 Si 端的合金.

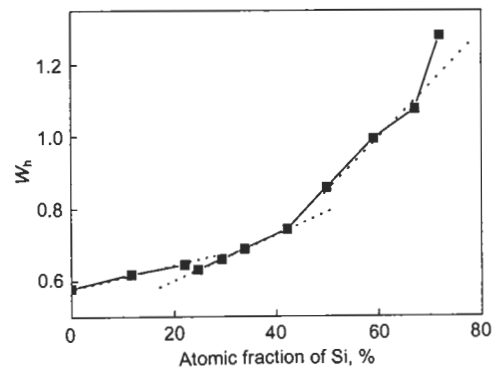


图 4 结构因子第一峰半高宽度与成分关系  
Fig.4 The half-width of the first peak in the structure factors at different compositions, showing 4 kinds of relationship of  $W_h$ -Si content

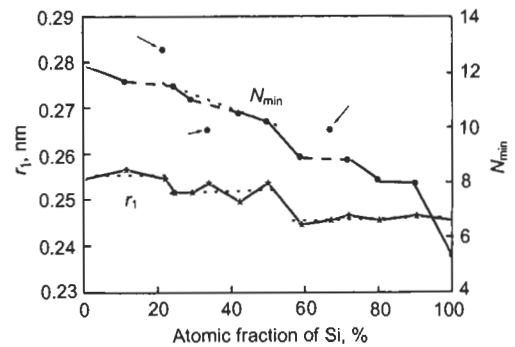


图 5 合金的配位数及平均最近邻原子间距与成分关系  
Fig.5 The coordination number and the nearest neighbor distance in the melt Fe-Si alloys with different compositions (arrows showing the points with large error)

图6是各个径向分布函数叠放在一起的情形. 如果粗略地看, 50.0%Si合金是一个很明显的分界线, 它将从纯Fe到纯Si的多个合金分成了两大部分, 两部分合金的RDF之间有明显的差别, 第一部分的RDF第一峰都较高且较窄, 第2部分RDF第1峰则较低且宽. 如果再仔细分辨, 第一部分又可以分成两组, 第1组包括从纯Fe到22.0%Si的3个合金, 第2组包括从24.6%Si到42.2%Si的4个合金. 第2部分也可以分成两个组, 分别称之为第3组(包括59.0%Si和67.0%Si两个合金)和第4组(包括从71.8%Si到纯Si的4个合金). 在第3和4组中, 各个RDF与纯Si的相当一致, 这也表明这部分熔体中存在共价键<sup>[8]</sup>. 通过对图3到图6的分析, 发现Fe-Si合金系熔体结构在整个成分范围内可以分成4个区间, 它们的边界分别为纯Fe,  $\text{Fe}_{0.754}\text{Si}_{0.246}$ ,  $\text{Fe}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ ,  $\text{Fe}_{0.282}\text{Si}_{0.718}$ 和纯Si. 这一结果与Il'inskii等人<sup>[14]</sup>的结果基本一致.

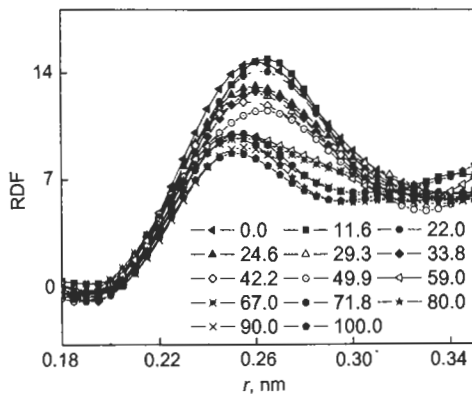
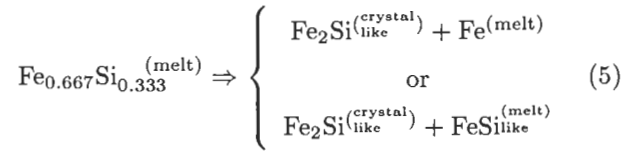
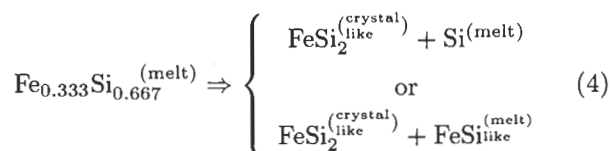


图6 各成分合金径向分布函数的比较

Fig.6 Comparison of the first peak shape in radial distribution function of different alloys (the numbers in figure to be Si content)

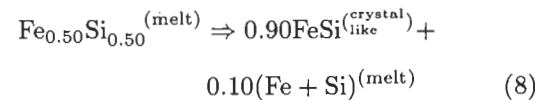
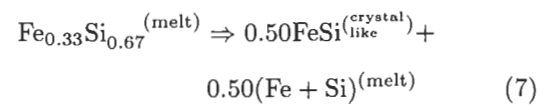
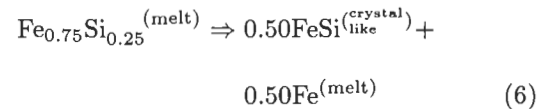
### 3 讨论

在Il'inskii等人<sup>[14]</sup>的结论中, 整个合金系被分成了4个部分, 它们的边界是纯Fe,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}_5$ 以及纯Si, 在这些边界合金中, 只有单一的“相”, 任何非边界合金的结构都由其最近邻的两个边界合金“相”按照杠杆定律合成. 这一结论与Sedelmeyer等人<sup>[13]</sup>是不一致的. 文献<sup>[13]</sup>的结论中, 存在如下结构关系



在表达式(4)和(5)中, 无论熔体结构按照那种方式组合, 则在金属间化合物熔化后与该金属间化合物晶体类似的结构是存在的, 但是, 除去 $\text{Fe}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ 合金外, 金属间化合物的熔体结构都不是单“相”的.

Vatolin等人<sup>[11]</sup>的结论是



对于 $\text{Fe}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ 合金熔体, 文献<sup>[11]</sup>, <sup>[13]</sup>, <sup>[14]</sup>的结论彼此不同. 如表达式(7)所示, 文献<sup>[11]</sup>认为该合金熔体中存在类似于金属间化合物 $\text{FeSi}$ 的相, 文献<sup>[13]</sup>则认为它是由两相组成, 一相具有金属间化合物 $\text{FeSi}_2$ 的类似结构, 另外一相是Si熔体或具有金属间化合物 $\text{FeSi}$ 的类似结构, 而文献<sup>[14]</sup>的结果是, 该合金熔体结构是 $\text{FeSi}$ 和 $\text{Fe}_2\text{Si}_5$ 两相合金熔体按照杠杆定律得到.

在已有的研究工作中, 所使用的方法不同, 其结果也存在着诸多不一致性, 但是对于 $\text{Fe}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ 和纯Si熔体结构, 都有较一致的看法.  $\text{Fe}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ 作为熔体中的特殊结构而存在<sup>[11,13,14]</sup>, 本文的工作支持这一观点, 这应该与Fe-Si合金系中 $\text{FeSi}$ 是熔点最高的金属间化合物有关<sup>[1]</sup>. 图7是 $\text{Fe}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ 熔体的相对衍射强度与其晶体标准粉末衍射谱的对比, 从图中看出, 考虑到温度对原子间距影响这一因素, 液态 $\text{Fe}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ 第1峰位置与其晶体最强峰位置一致, 更重要的是在 $20\text{ nm}^{-1}$ 处晶体的超结构衍射峰仍然保留到液态, 因此液态 $\text{Fe}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ 保留了金属间化合物 $\text{FeSi}$ 的一些结构特征.

根据文献<sup>[8]</sup>的研究结果, 在Si含量大于90%时, Fe-Si合金熔体中存在Si的共价键, 文献<sup>[14]</sup>认为这一成分从含Si量大于71.8%开始, 而文献<sup>[11]</sup>和<sup>[13]</sup>的结果表明在含Si量大于50%时, Fe-Si合金熔体中就可能存在共价键.

为了进一步验证熔体中的Si-Si共价键, 基于第一性原理计算了Fe-Si合金熔体中Si(3s和3p)的局域电子态密度(LDOS), 结果见图8. 在图8中, 横坐标是能级相对于Fermi能级的位置, 单位是电子伏特(eV). 对于合金熔体 $\text{Fe}_{0.75}\text{Si}_{0.25}$ , Si(3s)电子位于 $-8.5\text{eV}$ 处呈现

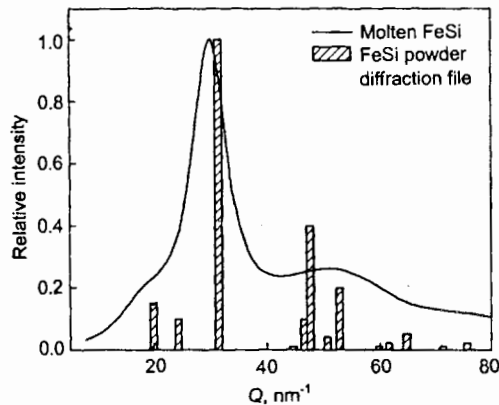


图 7  $\text{Fe}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$  熔体以及 FeSi(B20) 晶体的 X 射线相对衍射强度的对比

Fig.7 Comparison of the relative intensity of X-ray diffraction on molten  $\text{Fe}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$  and that from the standard powder diffraction file of crystalline FeSi alloy

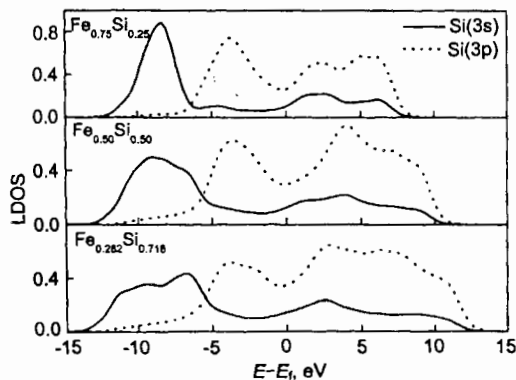


图 8 Fe-Si 合金熔体中 Si 原子的局域电子态密 (3s 和 3p)

Fig.8 Local densities of 3s and 3p electrons of Si atoms in several Fe-Si alloy melts

尖锐的峰, 在合金熔体  $\text{Fe}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$  中, 该峰宽度明显增加而高度降低,  $-6.7 \text{ eV}$  处开始出现峰的特征. 当 Si 含量增加到 71.8% 时, 该峰分裂成位于  $-10.0$  和  $-6.7 \text{ eV}$  的两个峰. Si(3s) 电子态密度在 Fermi 能级之下的峰发生分裂, 说明 Si 原子之间距离靠近, 以至于它们的 3s 轨道发生重叠, 形成了共价键<sup>[18]</sup>. 与此相应的是, 位于  $-3.8 \text{ eV}$  处的 Si(3p) 电子的峰, 当 Si 含量增加到 71.8% 时, 也出现分裂倾向, 说明共价键中也有 Si(3p) 电子的参与. 再考虑图 6 的结果, 本文认为在含 Si 量大于 50.0% 时, Fe-Si 合金熔体中就存在共价键, 随着 Si 含量增加, Si-Si 共价键增强.

#### 4 结论

Fe-Si 合金系的熔体结构在整个成分范围内可以分成 4 个区间, 它们的边界分别为纯 Fe,  $\text{Fe}_{0.754}\text{Si}_{0.246}$ ,  $\text{Fe}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ ,  $\text{Fe}_{0.282}\text{Si}_{0.718}$  和纯 Si, 跨越边界合金则结构呈现明显差别.

液态  $\text{Fe}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$  合金的结构保留了一些金属间化合物 FeSi 的特征, 当 Si 含量大于 50.0% 时, Fe-Si 合金熔体中开始存在 Si-Si 共价键, 随着 Si 含量增加, Si-Si 共价键增强.

#### 参考文献

- [1] Massalski T B. *Binary Alloy Phase Diagram*, ASM, 1986: 1108
- [2] Moroni E G, Wolf W, Hafner J, Podloucky R. *Phys Rev B*, 1999; 59(20): 12860
- [3] Kudrnovsky J, Christensen N E, Andersen O K. *Phys Rev B*, 1991; 43(7): 5924
- [4] Paschen S, Felder E, Chernikov M A, Degiorgi L, Schwer H, Ott H R, Young D P, Sarrao J L, Fisk Z. *Phys Rev B*, 1997; 56(20): 12196
- [5] Jarlborg T. *Phys Rev B*, 1995; 51(16): 11106
- [6] Yamauchi I, Okamoto T, Ohata H, Ohnaka I. *J Alloy Compds*, 1997; 260(1): 162
- [7] Fiorillo F. *J Magn Magn Mater*, 1996; 157-158: 428
- [8] Kita Y, van Zytveld J B, Morita Z, Iida T. *J Phys: Condens Matter*, 1994; 6: 811
- [9] Waseda Y, Shinoda K, Sugiyama K, Takeda S. *Japan J Appl Phys*, 1995; 34: 4124
- [10] Waseda Y, Tamaki S. *Communications on Phys*, 1976; 1: 3
- [11] Vatolin N A, Pashtuhov E A. *Diffraction Study on the Structure of High Temperature Melts*. Moscow: Science Press, 1980, Chapter 2: 88  
(Н В А т о л и н, Э А П а с т у х о в. Д и ф р а к ц и о н у е и с с л е д о у н и а с т р о е н и у а в у с о г о т е м п е р а т у р н ы х с п л а в о в, М о с к в а: н а у к а, 1980: 88)
- [12] Kita Y, Zeze M, Morita Z. *Trans ISIJ*, 1982; 22: 571
- [13] Sedelmeyer B, Steeb S. *Z Naturforsch A*, 1997; 52: 415
- [14] Il'inskii A, Slyusarenko S, Slukhovskii O, Kaban I, Hoyer W. *J Non-Cryst Solids*, 2002; 306(1): 90
- [15] Dumay C, Cramb A V. *Metall Mater Trans B*, 1995, 26: 173
- [16] Andronov V N, Qiekin B V, Nesterenko S V. *Liquid Metals and Slags*, Moscow: Metal Physics, 1977: 10  
(А н д р о н о в В Н, Ч е к и н Б В, Н е с т е р е н к о С В. Ж и д к и е М е т а л л ы И Ш л а к и, М о с к в а: М е т а л л у р г и я, 1977: 10)
- [17] Qin J Y, Bian X F, Wang W M, Sljusarenko S I, Xu C Y, Ma J J. *Science in China E*, 1998; 28(2): 97
- [18] Alfe D, Gillan M J. *Phys Rev B*, 1998; 58(13): 8248