

铁基有序合金的结构转变对塑性行为的影响

毛卫民^{①②*}, 杨平^②

① 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083;

② 北京科技大学材料学系, 北京 100083

* E-mail: wmmao@ustb.edu.cn

收稿日期: 2012-02-04; 接受日期: 2012-03-28

新金属材料国家重点实验室自主资助课题(批准号: 2010z-12)

摘要 以存在二级有序转变的铁基固溶体为背景, 分析了有序结构中对位错组态、位错内反相畴界结构、部分位错滑移行为等对固溶体塑性影响的机制. 以变形引起结构无序化为基础, 阐述了有序固溶体变形软化和退火硬化的原理. 分析认为, 以适当合金化的方式降低反相畴界能、或将高温无序状态保留到低温都可以提高部分位错独立滑移的能力, 进而明显提高固溶体的低温塑性. 相关机制也可用于提高其他金属基有序固溶体的低温塑性.

关键词
有序合金
固溶体
结构转变
塑性
位错结构

许多铁基固溶体都会在固态下发生有序转变, 即可由高温的无序结构转变为低温的有序结构; 相应的有序结构相可能具备重要的工程性能. 例如, Fe-Cr 和 Fe-V 合金系中 $D8_6$ 结构 σ 相可用作高磁矩材料^[1], Fe-Co 合金系中的 B2 结构 FeCo 相是重要的形状记忆合金^[2], Fe-Ni 合金系中具有优异软磁性能的 $L1_2$ 结构 Ni_3Fe 相被广泛用作坡莫合金^[3]. 以 Fe-Si 和 Fe-Al 合金系为基础的铁基固溶体在固态下还发生多重有序转变. 近些年的研究表明, 以 Fe-Al 合金系为基础的铁基固溶体中 Fe_3Al 相具有高比强度、高耐腐蚀性、高的高温强度等特点^[4]; 以 Fe-Si 合金系为基础的铁基固溶体中 Fe_3Si 相具有极低铁损、极低的磁致伸缩和优异的高频软磁特性等特点^[5]; 因此 Fe-Si 和 Fe-Al 有序合金的研究获得了广泛的关注.

人们熟知, 通常的有序固溶体脆性很高, 因而呈现很低的低温塑性, 难以通过常规冷变形的方式加工成型, 因此是铁基有序固溶体大规模应用的主要障碍. 为了回避这种脆性带来的困扰, 往往需要采用

许多特殊的制备手段, 以便在不经过大幅度塑性变形的情况下把有序固溶体加工成型. 例如, 人们分别尝试用沉积渗入^[6]、激冷甩带^[7]、粉末轧制烧结^[8]、雾化成型^[9]、溅射喷镀^[10]等多种办法来制备质量分数为 6.5% 的高硅铁基固溶体. 然而这些特殊制备手段的共同缺点为技术复杂、成本高、制备效率低, 难以经济的形式大规模生产. 另一方面, 人们在研究中也发现, 铁基有序固溶体有时也会表现出优良的低温塑性^[11, 12]. 目前, 尚未见对铁基有序固溶体良好低温塑性的形成条件和原因有系统、深入的阐述.

1 多重有序结构转变

铁基固溶体低温稳定的铁素体晶体结构通常为 A2 结构, 即体心立方结构. 当 Fe-Si 或 Fe-Al 二元合金中 Si 元素的质量分数超过 2% 或 Al 元素的质量分数超过 1% 时, 铁基固溶体在所有固态温度下都呈现 A2 结构. 图 1 给出了 Fe-Si 和 Fe-Al 二元富铁区相图^[13].

当铁基二元合金中 Si 或 Al 元素的原子分数分别超过 11% 或 21% 时, 低温会形成 DO_3 结构相(图 1), 典型的相关有序结构为 Fe_3Si 或 Fe_3Al 型化合物结构. 从低温升温, $Fe-12\%Si$ (原子分数)到 $700^\circ C$ 以上或 $Fe-25\%Al$ (原子分数)到 $550^\circ C$ 以上, DO_3 结构就会转变成 B2 结构; 若再分别加热到 $900^\circ C$ 或 $1000^\circ C$ 以上时 B2 结构又会转变成 A2 结构. 一般认为, 这种内在的结构转变属于二级相变, 其结构的过渡和变化过程实际上是晶体结构中各原子位置上不同原子概率占位的变化过程^[14].

图 2(a)给出了 8 个立方铁素体的晶体单胞示意图, $Fe-12\%Si$ 或 $Fe-25\%Al$ 合金基体中 Si 或 Al 原子在各白圈位置的占位概率相同, 晶体为 A2 结构; 此时 Si、Al 原子统计性地均匀、随机分布在各个可能的原子位置上. 当合金晶体中 Si、Al 原子在图 2(b)所示的黑圈

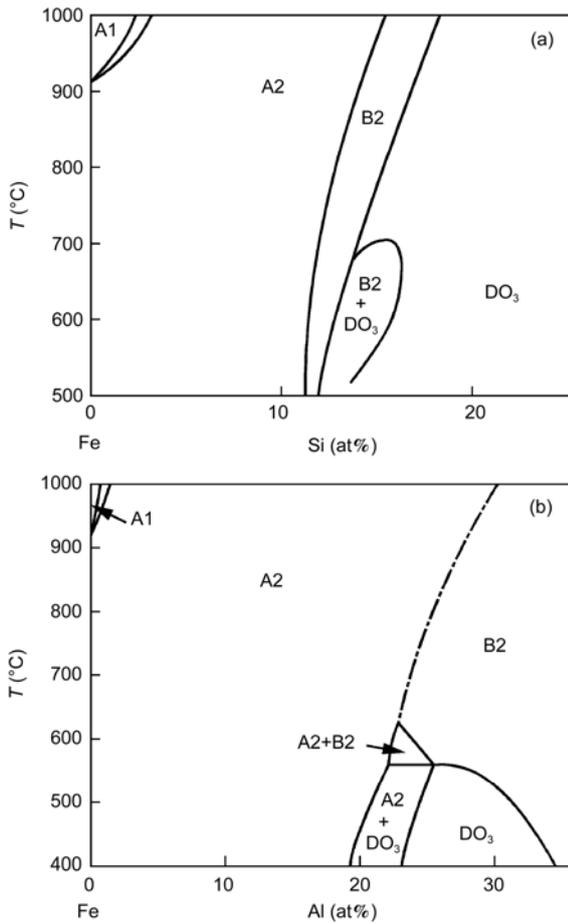


图 1 富铁区局部铁硅和铁铝二元相图
(a) Fe-Si; (b) Fe-Al

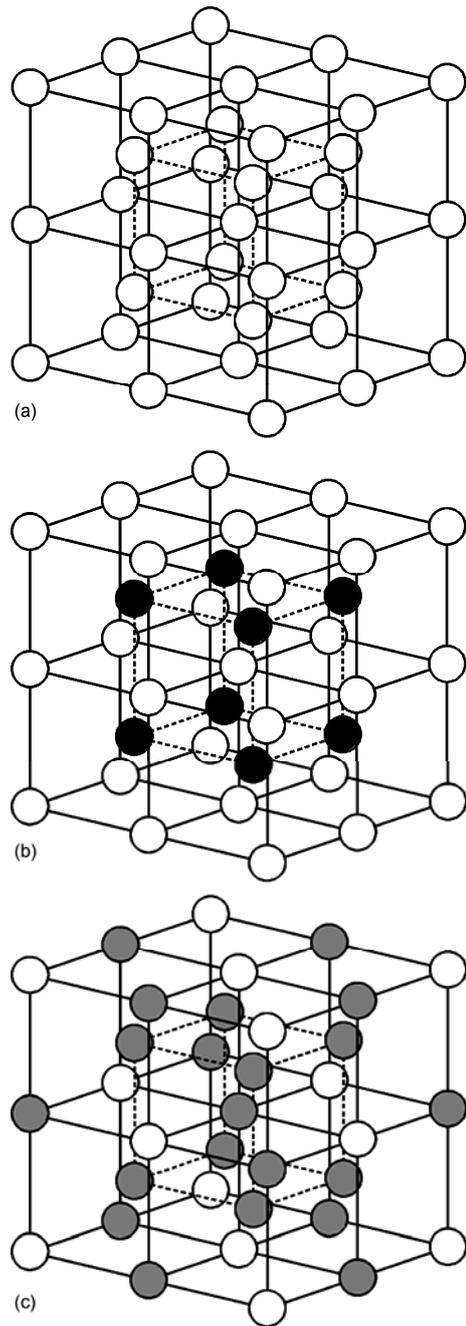


图 2 Fe-Si 和 Fe-Al 合金的晶体结构

(a) A2 结构, 各白圈位置的原子占位概率相同; (b) B2 结构, 黑、白圈位置的原子占位概率不同; (c) DO_3 结构, 灰、白圈位置的原子占位概率不同

与白圈位置上的占位概率明显不同时, 结构转变为 B2 结构; 此时 Si、Al 原子会以更高的概率分布于黑色原子所表示的位置. 如图 2(c)所示, 低温条件下合金中 Si 或 Al 原子在灰圈与白圈的位置上的占位概率不同,

此时 Si, Al 原子会以较高的概率均匀分布于所有灰圈所表示的位置, 进而形成了 DO₃ 结构. 这时图 2(a)和图 2(b)中 8 个单胞组成了 DO₃ 结构的 1 个大单胞. 借助晶体结构内原子在不同位置上占位概率的调整和二级相变的形式可以实现晶体内上述有序结构的转变.

2 不同有序结构中位错的滑移

图 2 所示立方结构的 {110} 面是原子的最密排面、<111> 方向是原子的最密排方向; 因而 {110} 面是塑性变形过程中位错的主要滑移面、<111> 方向是位错的柏氏矢量方向. 根据常规的位错原理, 体心立方 A2 结构的层错能比较高, 因此其全位错通常不分解成部分位错. A2 结构全位错的柏氏矢量 b 为

$$b = \frac{a}{2} [\bar{1}11], \quad (1)$$

其中矢量 a 的长度为 a , 即为 A2 结构晶体单胞常数 (参见图 3(a)). 因此, A2 结构全位错柏氏矢量长度为 $\langle 111 \rangle a/2$.

当晶体的结构转变为 B2 和 DO₃ 等有序结构时, 其全位错的柏氏矢量 b 就会增大 (参见图 3(b)和 3(c)), 以使滑移前、后位错扫过区域的晶体结构保持不变^[14]. B2, DO₃ 有序结构全位错柏氏矢量长度为 $\langle 111 \rangle a$; 这里需要注意, DO₃ 结构单胞常数 a 是 A2 和 B2 结构单胞常数 a 的 2 倍 (图 3). 如图 3(a)所示, 当虚线两侧的晶体沿柏氏矢量方向作相对滑移时, 每滑移 $\langle 111 \rangle a/2$ 都可以使晶体完全保持滑移前的结构. 而如图 3(b)所示, 当相应滑移距离仍为 $\langle 111 \rangle a/2$ 时晶体的有序近邻关系就会在虚线部位遭到破坏, 引起能量升高;

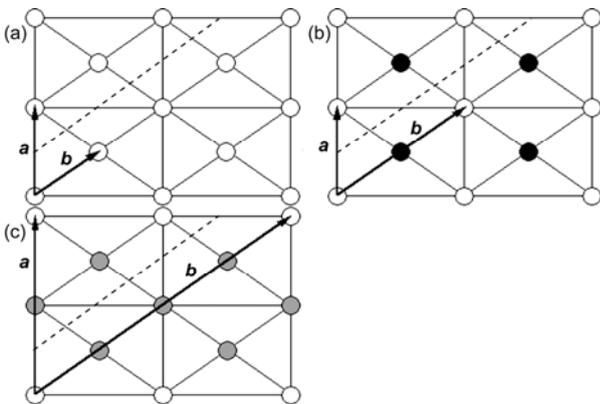


图 3 不同结构的 {110} 滑移面及位错柏氏矢量
(a) A2 结构; (b) B2 结构; (c) DO₃ 结构

只有滑移距离达到 $\langle 111 \rangle a$ 时才可使晶体完全恢复滑移前的结构. 对于图 3(c)所示的结构, 保持结构不变所需的滑移量则为图 3(b)的 2 倍, 图 3(a)的 4 倍.

位错本身的能量与其柏氏矢量长度的平方成正比, 增大的柏氏矢量使有序结构全位错很不稳定, 通常会分解成若干部分位错. B2 有序结构全位错会分解成两个部分位错 b_1 和 b_2 , 其柏氏矢量的组成为

$$b = a [\bar{1}11] = \frac{a}{2} [\bar{1}11] + \frac{a}{2} [\bar{1}11] = b_1 + b_2. \quad (2)$$

DO₃ 有序结构全位错会分解成 4 个部分位错 b_1, b_2, b_3 和 b_4 , 其柏氏矢量的组成为

$$b = a [\bar{1}11] = \frac{a}{4} [\bar{1}11] + \frac{a}{4} [\bar{1}11] + \frac{a}{4} [\bar{1}11] + \frac{a}{4} [\bar{1}11] = b_1 + b_2 + b_3 + b_4. \quad (3)$$

由此可见, B2 结构柏氏矢量的全位错长度约为 A2 结构的 2 倍, DO₃ 结构全位错柏氏矢量的长度约为 A2 结构的 4 倍 (图 3)^[14].

在塑性变形过程中 A2 结构中位错的滑移并不改变晶体的结构 (参见图 4(a)). 但有序结构中部分位错的滑移会在滑移面上破坏原来原子的有序排列, 并在扫过区域上形成反相畴界, 使体系能量升高. 这里增加的能量集中在反相畴界附近 (图 3 虚线附近), 称为反相畴界能. 如 (2) 式所示 B2 结构中柏氏矢量为 b_1 的部分位错, 它滑移后所造成的反相畴界会形成反相畴界能 γ , 当柏氏矢量为 b_2 的另一部分位错滑移后反相畴界才会消失 (参见图 4(b)).

Fe-Si 合金系 DO₃ 结构的完整位错中柏氏矢量为 b_1 的部分位错在 {110} 面上滑移后会造成该 {110} 滑移面上上下 Fe, Si 原子近邻关系的全面改变, 并引入反相畴界能 γ_1 ; 柏氏矢量为 b_2 的部分位错滑移后该 {110} 面上上下 Fe, Si 原子近邻关系会部分恢复到 DO₃ 结构状态, 从而造成反相畴界能 γ_2 ; 柏氏矢量为 b_3 的部分位错滑移后又会造成该 {110} 面上上下 Fe, Si 原子近邻关系的全面改变, 并造成反相畴界能 γ_1 ; 柏氏矢量为 b_4 的部分位错滑移后一个完整位错的滑移完成, 该 {110} 面上上下 Fe, Si 原子近邻关系又恢复到正常的 DO₃ 结构状态^[14]. b_1, b_3 位错造成 {110} 面间原子近邻关系全面变化, 因此相应反相界能 γ_1 比较高; 而 b_2 位错只改变了 {110} 面间部分 Fe, Si 原子的近邻关系, 因此其反相界能 γ_2 比较低. 图 4(c) 示意性地给出了 DO₃ 结构中各部分位错滑移与反相畴界能 γ_1 和 γ_2 的关系. Fe-Al 合金也有类似的现象.

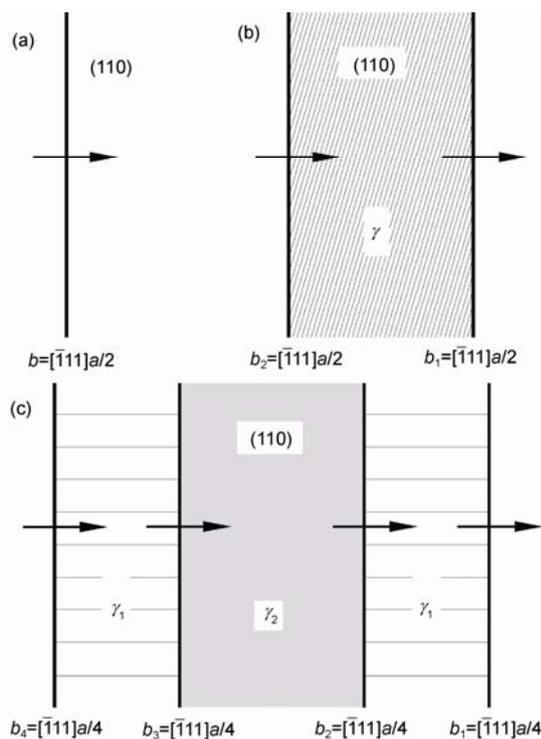


图4 Fe-Si和Fe-Al合金中不同结构位错组态示意图(以刃位错为例)

(a) A2位错(无反相畴界); (b) B2位错(1种反相畴界面能 γ); (c) DO₃位错(2种反相畴界面能 γ_1 和 γ_2)

如图1所示,当温度升高使DO₃结构中原子位置上的概率占位发生变化,进而使DO₃结构逐渐转变成了B2结构时,反相界面能 γ_2 就会逐渐降低并最终接近0.此时,图4(c)所示部分位错中 b_1+b_2 与 b_3+b_4 两对位错构成了两个小的超位错,他们的移动变得相互独立.当温度继续升高使B2结构转变成了A2结构时,反相界面能 γ_1 也接近0;图4(c)所示位错中 b_1, b_2, b_3, b_4 等部分位错就都变得可以独立移动.由此可见,Fe-Si合金中不同的结构类型可以明显影响合金的塑性行为.

位错滑移是金属材料塑性变形的晶体学机制,位错滑移的难易程度会对塑性行为造成很大影响.体心立方A2结构中的位错不易分解成部分位错、易于交滑移,因此在变形应力作用下通常会表现出良好的塑性.B2结构位错的柏氏矢量比A2结构增加了一倍,位错能量的升高会降低合金中的位错密度,从而降低合金变形初期的塑性变形能力.B2结构位错分解成两个部分位错后(图4(b)),两个部分位错

需要协调滑移以防止反相畴界的扩张;而且部分位错很难束集,因而会阻碍交滑移.互相不平行滑移面上的位错在滑移过程中相遇时会发生复杂的位错交互作用,并显著阻碍位错的继续滑移.B2晶体的位错结构及其滑移的这些特点使得位错迁移较困难、合金屈服应力偏高、加工硬化明显^[2, 15],而且大柏氏矢量位错的塞积和交互作用易于在结构内萌生裂纹,并易导致合金断裂、塑性下降.显然A2结构的塑性要优于B2结构.

DO₃结构位错的柏氏矢量比B2结构又增加了一倍,会使位错密度和变形初期的塑性变形能力进一步降低.DO₃结构位错会分解成更为复杂的4个部分位错(图4(c));如上所述,该结构更容易在塑性变形过程中萌生裂纹,造成塑性进一步大幅度下降.

假如图4(b)或4(c)所示的反相畴界面能比较低,结构的稳定性对反相畴界面能的大小不敏感,则有序结构中各分位错可以相对独立的滑移,并造成大面积的反相畴界;这样有序结构的有序度会因位错的不断滑移而降低.大量位错持续不断的滑移不仅会使结构中位错密度升高,而且会使得有序结构逐渐趋于转向无序结构;因此,塑性变形会降低有序合金结构的有序度.此时无序的结构为不稳定的结构,经历一定程度冷变形量的有序合金内不仅含有因位错密度升高而造成的储存能,而且含有无序化过程引起反相畴界面能增加而造成的有序化倾向.

3 结构有序度变化及其对塑性的影响

人们熟知,结构的有序化倾向、复杂的位错组态、偏低的位错密度等是造成铁基有序固溶体塑性低下的主要原因^[4, 6, 8-10, 14].在有序固溶体的塑性变形过程中虽然位错密度的上升会造成加工硬化,但变形引起有序程度的破坏会逐渐降低位错反相畴界区与非反相畴基体区域能量状态的差异.这种差异的减小会降低位错中各部分位错独立滑移的阻力,有利于部分位错在相互斥力的作用下作相对独立的滑移运动,因此变形反而会提高基体的塑性变形能力,即呈软化现象^[11, 12].冷变形有序固溶体不仅保持一定的变形储存能,而且会存在一定的由变形无序化引起的有序化倾向;因此在随后的加热退火过程中,不仅会发生再结晶行为,也会产生结构有序化过程.由于这种有序化过程的二级转变特征,它会先于基

于形核、长大机制的再结晶过程发生^[2], 并使基体硬化. 这种硬化的幅度甚至会超过后续再结晶引起的软化, 使退火后的整体硬度提高^[12]. 由此可见, 一些铁基有序固溶体会呈现与常规金属相反的变形软化和退火硬化行为.

上述分析表明, 可借助降低铁基有序固溶体位错中部分位错间的反相畴界能使其独立滑移, 或促进变形基体结构的无序化以明显提高塑性. 在具有 DO₃ 结构的 Fe-Al 合金体系中, 可以借助适量 Cr 元素合金化的方式^[4]来显著降低反相畴界能并提高部分位错的独立滑移能力, 使塑性大幅度提高. 另一方面, 对高温无序状态的固溶体采用快冷处理可以使其无序状态尽可能多地保留到低温^[3], 进而获得良好的室温塑性^[12]. 在具有 DO₃ 结构的 Fe-Al 和 Fe-Si 系合金中, 从高温到低温存在由 A2 无序到 B2 有序再到 DO₃ 有序的结构转变(图 1), 因此通常需采用热轧、温轧、冷轧的序列变形工艺以制备相应的超薄板^[12]. 根据上述的分析与讨论可以看出, 热轧加热应在 A2 无序区进行, 热轧变形除了完成主要变形加工外, 应在轧后尽可能快速冷却, 以尽可能多地保持无序结构. 随后, 含有较多无序结构的热轧板在 B2 温度区进行温轧. 在该温度区内尽管会形成 B2 有序结构, 但位错滑移也会不断破坏 B2 结构; 温轧后快冷仍可以尽可能多地保留无序结构. 对温轧板作室温冷轧时, 其较多的无序结构可以保证较好的初始室温塑性. 同时, 室温冷轧会继续增强结构的无序化程度, 低温也不会造成固溶体有序化转变, 因此为超薄板的制备提供了条件. 由此可见, 对于存在固态有序转变的铁基固溶体仍可采用传统的加工方式作大幅度的塑性变形加工^[11, 12]. 完成塑性加工后可采用热处理的方法获得所需的有序结构.

除了铁基有序合金, 在 Al 基、Co 基、Cr 基、Cu 基、Mn 基、Mo 基、Ni 基、Ta 基等许多合金体

表 1 非铁基二元合金体系内高温无序低温有序固态转变一些实例

Binary alloy	Disordered structure at high temperature	Ordered structure at low temperature
Al-Ti	A3	DO ₁₉
Co-Cr	A2	D8 _b
Co-Pt	A1	LI ₀
Cr-Pt	A1	LI ₂
Cu-Pd	A1	LI ₂
Cu-Pt	A1	LI ₂
Cu-Zn	A2	B2
Mn-Pt	A1	LI ₂
Mo-Pt	A1	orthorhombic MoPt ₂
Ni-Pt	A1	LI ₀
Ni-Pt	A1	LI ₂
Ni-V	A1	tetragonal Ni ₃ V
Ta-V	A2	C15

系中都存在高温无序至低温有序的二级固态转变, 表 1 列出一些实例^[16]. 对其中以金属键性为主的合金体系, 也可以尝试采用上述方法明显提高相关有序固溶体的塑性变形和成型能力.

4 结语

一些高温无序、低温有序的铁基固溶体中复杂的位错结构以及塑性变形引起的结构无序化过程会造成其变形软化和退火硬化现象. 采用合金化的方式可以借助其降低反相畴界能的作用提高部分位错独立滑移能力和基体塑性. 将固溶体高温的无序状态尽可能保留到低温是获得铁基有序固溶体低温塑性的重要手段; 因此在高温加工过程完成后需要采用速冷却方式, 以使高温无序相及塑性变形引起的无序化状态尽可能多地保留到室温, 进而获得良好的室温塑性. 利用这一原理也可以尝试提高其他金属基有序固溶体的低温塑性变形能力.

参考文献

- 1 Cieslak J, Tobola J, Dubiel S M. Theoretical study of magnetic properties and hyperfine interactions in σ -FeV alloys. *Intermetallics*, 2012, 22: 7-12
- 2 Mao W, Zhu G, Yu Y. Influence of order-disorder transition on the recrystallization behaviors of a cold rolled FeCo alloy. *Z Metallkde*, 2000, 91(3): 211-214
- 3 Himuro Y, Tanaka Y, Kamiya N, et al. Stability of ordered L12 phase in Ni₃Fe-Ni₃X (X:Si and Al) pseudobinary alloys. *Intermetallics*, 2004, 12: 635-643
- 4 Lee D B, Kim G Y, Kim J G. The oxidation of Fe₃Al-(0, 2, 4, 6%)Cr alloys at 1000°C. *Mater Sci Eng A*, 2003, 339: 109-114

- 5 Phway T P P, Moses A J. Magnetostriction trend of non-oriented 6.5% Si-Fe. *J Magn Magn Mater*, 2008, 320: e611–e613
- 6 Haiji H, Okada K, Hiratani T, et al. Magnetic properties and workability of 6.5% Si steel sheet *J Magn Magn Mater*, 1996, 160: 109–114
- 7 Gómez-Poloa G, Pérez-Landazábal J I, Recartea V, et al. Effect of the ordering on the magnetic and magnetoimpedance properties of Fe-6.5% Si alloy. *J Magn Magn Mater*, 2003, 254-255: 88–90
- 8 Yuan W, Shen Q, Zhang L. Research on Fe-6.5%Si silicon steel produced by powder rolling technique. *Powder Metall Tech*, 2007, 25(1): 32–34
- 9 Bolfarini C, Silva M C A, Jorge Jr A M, et al. Magnetic properties of spray-formed Fe-6.5%Si and Fe-6.5%Si-1.0%Al after rolling and heat treatment. *J Magn Magn Mater*, 2008, 320: e653–e656
- 10 Tian G, Bi X. Fabrication and magnetic properties of Fe-6.5% Si alloys by magnetron sputtering method. *J Alloys Compd*, 2010, 502: 1–4
- 11 Morris D G, Muñoz-Morris M A, Gutierrez-Urrutia I. Recrystallization in Fe₃Al following rolling to high levels of strain. *Mater Sci Eng A*, 2010, 528: 143–153
- 12 Liang Y F, Ye F, Lin J P, et al. Effect of annealing temperature on magnetic properties of cold rolled high silicon steel thin sheet. *J Alloys Compd*, 2010, 491: 268–270
- 13 Predel B. *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys*. Berlin: Springer-Verlag, 1994
- 14 Mao W. *Structure Principles of Crystalline Materials*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007
- 15 Lee K A, Chang Y W, Lee C S. An internal variable approach for anomalous yield phenomena of b-CuZn alloy. *Acta Mater*, 2004, 52: 2913–2922
- 16 Nagasaki S, Hirabayashi M. *Binary Alloy Phase-Diagrams*. Tokyo: AGNE Gijutsu Center, 2002