

高能球磨对纳米 $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ 系统微结构的影响

王红兵¹, 钱丽英², 殷士龙¹, 谢国治³

(1. 河海大学理学院, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学电气工程学院, 江苏 南京 210098;

3. 河海大学土木工程学院, 江苏 南京 210098)

摘要 利用 XRD(X 射线衍射) 和 XAFS(X 射线吸收精细结构), 研究了机械合金化 $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ 二元金属合金的微结构随球磨时间的变化情况. 结果表明: 球磨 5 h, $\alpha\text{-Fe}$ 和金属 Ni 的混合物开始形成合金, 样品保持原来的 bcc 和 fcc 结构; 球磨 20 h, $\alpha\text{-Fe}$ 的特征配位峰完全消失, 样品为比较均匀的 fcc 结构的固溶体; 球磨时间增至 40 h 时, Fe 原子的近邻结构又有了新的变化, 是由多种物态组成的复相固溶体. 用柯西公式计算的结果表明: 随着球磨时间的增加, 晶粒不断细化, 晶格畸变加剧, Ni 相的晶格常数与 $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金的物相同步变化. 这说明机械合金化过程中, 晶格畸变引起的晶格常数的变化是相变的重要因素.

关键词 机械合金化; XRD; XAFS; $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金; 微结构

中图分类号 : O641 **文献标识码** : A **文章编号** : 1000-198X(2005)03-0318-04

高能球磨的机械合金化方法^[1]作为一种制备材料的新方法受到人们普遍关注, 用这种方法制备的合金可以是非晶、准晶、纳米晶以及稀土永磁材料、超导材料、金属间化合物等, 并能扩展非晶态的成分范围, 制备常温及熔态下互不相溶的合金以及高熔点的材料, 同时其工艺简单、成本低、产率高. FeNi 合金的稳定性好、磁导率高, 具有一定的强度并不易被氧化, 易于加工, 是一种应用非常广泛的软磁材料^[2]. 近年来, 用机械合金化方法制备的 FeNi 系合金因具有独特的结构而备受人们关注. 如 Yavari 等^[3~5]使用新型差热分析(DSC)、透射电镜(TEM)、穆斯堡尔谱(Mossbauer spectrum) 和 X 射线吸收精细结构(XAFS) 等技术对 FeNi 机械合金化产物的结构和磁性进行了深入研究并得到了很多有意义的结果.

本文以机械合金化方法制备的 $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ 纳米粉末样品为研究对象, 采用 XRD 和 XAFS 两种表征方法, 分别研究机械合金化纳米 $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金的长程有序结构, Fe 原子的局域配位环境, 合金化过程中样品的晶格常数、晶粒尺寸以及晶格畸变随球磨时间变化的规律, 以进一步了解其机械合金化机理.

1 实验方法

样品由机械合金化方法制备. 实验用的 Fe 粉和 Ni 粉纯度均优于 99.8%, 平均粒度 200 目, 按 Fe/Ni 原子比 60:40 混合, 放入不锈钢球磨罐中, 以氩气作保护气体, 转速为 220 r/min, 球磨时间分别为 5 h, 10 h, 20 h, 40 h. 球料质量比为 40:1. XAFS 实验用的 Fe 标样由同样的 Fe 粉经玛瑙研钵研细而成.

样品的 XRD 谱是在 D/max-rA 旋转阳极 X 射线衍射仪上完成的. 使用 Cu 靶的 K_{α} 激发, 工作电压为 40 kV、电流为 60 mA, 步进扫描步长 0.02° , 发散狭缝和防散射狭缝对称配置: $DS = SS = 1^{\circ}$, 接收狭缝 $RS = 0.3 \text{ mm}$.

样品的 Fe 原子 K 吸收边 XAFS 谱在合肥国家同步辐射实验室(NSRL)U7C 光束线和北京国家同步辐射实验室(BSRF)的 4 W1 B 光束线 XAFS 实验站室温测量. NSRL 的储存环能量和最大电流强度分别为 0.8 GeV 和 100 mA, 超导 Wiggler 磁铁的磁场强度为 6 T; BSRF 的储存环能量和最大电流强度分别为 2.2 GeV 和 80 mA. 两条光束线的单色器均为 Si(111) 平面双晶, 能量分辨率约为 2 eV. NSRL 的探测器为充入 Ar/N₂ 混合气的电离室, 采用透射法和 Keithley Model 6517 Electrometer 直接测量由光电离产生的电荷值收集数据. Fe 原子 K 吸收谱的测量范围为 6912 ~ 8112 eV, 每条 XAFS 谱线进行 3 次测量. XAFS 实验数据用中国科学技术大学钟文

杰等编写的 USTC XAFS2.0 软件包进行分析和处理^[6]。

2 实验结果

图 1 是经不同球磨时间($t = 5\text{ h}, 10\text{ h}, 20\text{ h}, 40\text{ h}$)Fe₆₀Ni₄₀样品及 α -Fe、Ni 粉末标样的 X 射线衍射谱。为了便于对比,将 α -Fe、Ni 粉的衍射峰强度分别压缩为原来的 1/10 和 1/40。从图 1 中可以清楚地看到,随球磨时间的增加,样品的结构发生变化。球磨 5 h 的 Fe₆₀Ni₄₀样品在 2θ 值为 44.60° 、 64.90° 和 82.39° 处有与 bcc 结构 α -Fe 的 (110)、(200) 和 (211) 晶面对应的 3 个衍射峰 (bcc 结构 α -Fe 的衍射峰位置分别为 44.64° 、 65.02° 和 82.30°),同时,在 44.34° 、 50.88° 和 75.14° 处又可观察到与 fcc 结构 Ni 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面对应的 3 个衍射峰 (fcc 结构 Ni 的衍射峰位置分别为 44.46° 、 51.80° 和 76.36°)。这说明球磨 5 h 后,大部分的 Fe、Ni 原子仍分别以 bcc 结构和 fcc 结构存在,只有部分 Fe、Ni 原子形成了 Fe-Ni 合金。在机械合金化过程中,因高能球磨引起的晶格畸变和晶粒细化使得各衍射峰的强度降低、峰宽增加。

球磨 10 h 后的样品,除在 44.49° 处还可观察到 bcc 结构 (110) 晶面的衍射峰外,其他 bcc 结构的衍射峰均已基本消失。同时,在 43.22° 、 50.32° 和 74.12° 处的 fcc 结构各晶面衍射峰强度增大,说明样品经 10 h 球磨后,Fe、Ni 的合金化程度增加,fcc 结构的 Fe-Ni 合金比例增大。球磨至 20 h,bcc 结构 α -Fe 的衍射峰完全消失,而 fcc 结构 Ni 的衍射峰位置分别向低角方向移动了 $1.0^\circ \sim 1.5^\circ$,说明 bcc 结构的 α -Fe 发生了相变,可能与 Ni 完全固溶,并沿袭了 Ni 的 fcc 结构,但仅从 XRD 谱尚不能完全确定。球磨 40 h 后,类似 fcc 结构 Ni 的衍射峰强度继续下降,并向低角方向大约移动了 1.0° 。同时,笔者注意到在 44° 、 64° 和 82° 附近出现了一些弱峰,但与 α -Fe 的特征峰相比偏移了 $0.4^\circ \sim 1.5^\circ$,说明此时既不是 α -Fe 和 Ni 的简单混合,也不是 fcc 结构的完全固溶。

表 1 不同球磨时间下 Ni 相的晶粒尺寸、晶格畸变和晶格常数

Table 1 Grain size, lattice distortion and lattice constant of Ni for different milling time

球磨时间/h	晶粒尺寸/nm	晶格畸变/%	晶格常数/nm
5	71.70	0.35	0.3592
10	48.12	0.64	0.3612
20	39.73	0.71	0.3614
40	23.03	0.86	0.3630

球磨时间的增加持续增大,在 10~20 h 内增长比较平缓,在 40 h 时变化较大,预示可能有新的物相变化。

机械合金化 Fe₆₀Ni₄₀样品 Fe 的 K 吸收边 XAFS 谱经背景扣除、 μ_0 拟合、 $E \rightarrow \kappa$ 转换后获得的加权 XAFS 函数 $\kappa^3 \chi(\kappa)$,经过快速 Fourier 变换后获得的径向结构函数(RSF)如图 2 所示。为了对比,图中分别加入 α -Fe 和金属 Ni 粉末标样的径向结构函数(RSF)曲线。从图 2 可以清楚地看到,fcc 结构 Ni 原子的配位与 bcc 结构 Fe 原子的配位有明显区别:bcc 结构 α -Fe 粉末标样的 RSF 曲线上,除了半径 $d = 0.220\text{ nm}$ 处出现的是第一近邻配位强振幅峰之外,在 $d = 0.448\text{ nm}$ 处还有一强度为主峰 60% 的特征振幅峰;而 fcc 结构 Ni 标样的 RSF 曲线上,除了 $d = 0.218\text{ nm}$ 处出现的是第一近邻配位强振幅峰之外,在 $d = 0.402\text{ nm}$ 和 $d = 0.478\text{ nm}$ 处有两个强度相近的特征振幅峰,与标样的特征振幅

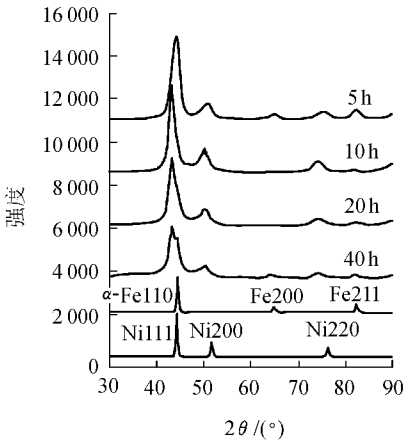


图 1 Fe₆₀Ni₄₀样品的 XRD 谱
Fig.1 XRD spectra for Fe₆₀Ni₄₀ samples

为进一步了解其相变过程,笔者用柯西分布公式计算了不同球磨时间 Ni 相的晶粒尺寸和晶格畸变,用最小二乘法计算了 Ni 相的晶格常数,结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,随球磨时间的增加,Ni 相的晶粒尺寸不断减小,晶格畸变变大,Ni 相的晶格常数随

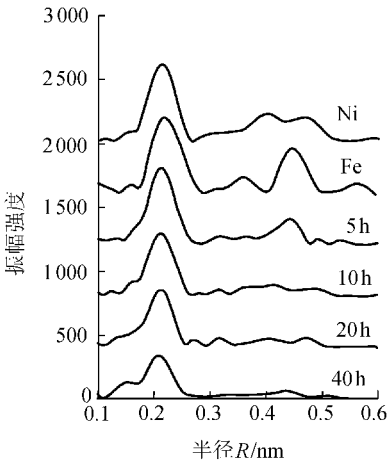


图 2 Fe₆₀Ni₄₀样品 Fe K 边的径向结构函数
Fig.2 K-edge RSF of Fe atom for Fe₆₀Ni₄₀ samples

峰相比,球磨 5 h, $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ 样品中 Fe 的配位环境基本保持原有的 bcc 结构,球磨至 20 h, $d = 0.448 \text{ nm}$ 处 $\alpha\text{-Fe}$ 的特征峰基本消失,而与 Ni 的 fcc 结构特征峰相似,确切地证实了 Fe 原子沿袭了 Ni 的 fcc 结构,表明球磨 20 h 后, $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ 样品是比较均匀的 fcc 结构的固溶体。球磨 40 h, RSF 曲线上振幅峰强度大幅下降,主峰位置与 $\alpha\text{-Fe}$ 粉标样相比向低 R 方向偏移较大,表明 Fe 原子局域配位环境发生较大的畸变,无序度进一步增加,峰形在 fcc 结构基础上又有所变化。图 2 中 RSF 曲线给出的结构变化信息与图 1 中 X 射线衍射谱,以及表 1 中给出的计算结果完全吻合,但更加直接和确切。

3 讨 论

XRD 和 XAFS 的结果表明,在机械合金化的初始阶段, $\alpha\text{-Fe}$ 和金属 Ni 的混合物开始形成合金,但大部分的 Fe, Ni 原子仍分别以 bcc 结构和 fcc 结构存在。球磨时间增加至 10 h 后, Fe, Ni 的合金化程度增加, fcc 结构的 Fe-Ni 合金比例增大。球磨至 20 h, fcc 结构 $\alpha\text{-Fe}$ 的特征衍射峰完全消失, $\alpha\text{-Fe}$ 可能发生相变而与 fcc 结构的 Ni 固溶,但仅从 XRD 谱上并不能完全确定。从 $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金样品 Fe 原子的 RSF 曲线上可以清楚地看到,球磨 5 h, $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ 样品中 Fe 的配位环境基本保持原有的 bcc 结构。球磨至 20 h, $\alpha\text{-Fe}$ 的特征峰基本消失,而与 Ni 的 fcc 结构特征峰相似,确切地证实了 Fe 原子沿袭了 Ni 的 fcc 结构。球磨 20 h 后的 $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ 样品是比较均匀的 fcc 结构的固溶体。球磨 40 h, RSF 曲线上振幅峰的形状与 $\alpha\text{-Fe}$ 粉末标样相比有了较大的变化, Fe 原子局域配位环境发生较大的畸变,无序度进一步增加。

Fe, Ni 原子在常温下很难发生固溶,而用机械合金化方法则大大扩展了 Fe-Ni 的固溶度。机械合金化 $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ 系统在球磨 20 h 后就能形成比较均匀的固溶体并完全沿袭了 Ni 的 fcc 结构,说明 Fe 和 Ni 原子的扩散能力和保持原来晶体结构的能力有较大的差异。晶格的膨胀和收缩,是由于 Fe, Ni 原子的大小不同,以及机械合金化过程中引入的大量内应力使得晶格高度畸变。球磨 40 h 的 $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ 系统在沿袭 Ni 的 fcc 结构基础上又有新的变化,这是笔者观察到的新现象。由于测量的精度有限,本文还不能给出确切的结论。这是在无序度很高的情况下纳米材料测试分析的一个难点,进一步的研究工作尚在进行中。

用柯西公式计算的结果表明,随着球磨时间的增加,在晶粒不断细化、晶格畸变加剧的同时, Ni 相的晶格常数与 $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ 合金的物相同步变化。这说明机械合金化过程中,晶格畸变引起的晶格常数的变化是相变的重要因素。

4 结 论

XRD 和 XAFS 的结果表明,机械合金化 $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ 系统的长程有序结构和 Fe 原子的局域配位环境随着球磨时间的不同而变化。球磨 5 h 时, $\alpha\text{-Fe}$ 和金属 Ni 的混合物开始形成合金,但大部分的 Fe, Ni 原子仍分别以 bcc 结构和 fcc 结构存在。球磨至 10 h, 样品的成分以 fcc 结构的 Fe-Ni 合金为主。球磨 20 h 后, 样品中 bcc 结构 $\alpha\text{-Fe}$ 的特征配位峰消失, Fe 的配位环境完全转化为 fcc 结构。随着球磨时间的增加, $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ 系统的固溶度逐渐增大。球磨 40 h 后, Fe 原子的近邻结构又有新的变化,变为由多种物相组成的混合物。机械合金化过程中,晶格畸变引起的晶格常数的变化是相变的重要因素。

参考文献:

- [1] BENJAMIN J S. Dispersion Strengthened superalloys by mechanical alloying[J]. Metall Trans, 1970 (1): 2943—2948.
- [2] 特贝尔 R S, 克雷克 D J. 磁性材料[M]. 北京: 科学出版社, 1979. 99—109.
- [3] YAVARI A R, DESRE P J, BENAMEUR T. Mechanically driven alloying of immiscible element[J]. Phys Rev Lett, 1992, 68: 2235—2239.
- [4] SCHULTZL. Glass formation by mechanical alloying[J]. J Less-common Met, 1998, 145: 233—249.
- [5] DJEKOUN A, BOUZABATA B, OTMANI A, et al. X-ray diffraction and mossbauer studies of nanocrystalline FeNi alloys prepared by mechanical alloying[J]. Catalysis Today, 2004, 89(3): 319—323.
- [6] 钟文杰, 贺博, 李征, 等. USTCXAFS2.0 软件包[J]. 中国科学技术大学学报, 2001, 31(6): 328—334.

Study on influences of high-energy milling on microstructure of nano- $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ system with XAFS and XRD methods

WANG Hong-bing¹, QIAN Li-ying², YIN Shi-long¹, XIE Guo-zhi³

(1. College of Sciences, Hohai Univ., Nanjing 210098, China;

2. College of Electrical Engineering, Hohai Univ., Nanjing 210098, China;

3. College of Civil Engineering, Hohai Univ., Nanjing 210098, China)

Abstract: Microstructures of mechanically alloyed nanocrystalline $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ system for different milling time were investigated by use of the methods of X-ray diffraction (XRD) and X-ray absorption fine structure (XAFS). Some phenomena were summarized as follows: after 5 hours' milling, the alloy of α -Fe and Ni began to form, and the sample kept its original bcc and fcc structure; after 20 hours' milling, the diffraction peak of α -Fe completely disappeared, and the sample became a homogeneous solid solution with fcc structure; when the milling time increased to 40 hours, the sample demonstrated a complex phase structure. The calculated results by the Cauthy formula show that, with the increase of the milling time, the grain size decreases, and the lattice is seriously distorted, and that the lattice constant of Ni phase simultaneously changes with the phase of alloy $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$. Therefore, it can be concluded that the variation of lattice constant induced by lattice distortion is an important factor to the phase transformation of alloys during the process of their formation.

Key words: mechanical alloying; X-ray diffraction (XRD); X-ray absorption fine structure (XAFS); $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ alloy; microstructure

欢迎订阅《水利水电科技进展》

全国中文核心期刊 中国科技核心期刊

全国水利系统优秀期刊 华东地区优秀期刊 江苏省优秀期刊

(邮发代号 28-244, CN32-1439/TV, ISSN1006-7647, 双月刊)

《水利水电科技进展》主要刊登与水利、水电、水工程、水资源、水环境等学科有关的科技论文,辟有专家论坛、学术研究、工程应用、工程管理、专题综述、国外水利、科技简讯等栏目,适合与水科学、水工程、水环境等有关的科学研究人员、工程技术人员、科技管理人员以及大专院校师生阅读。

《水利水电科技进展》由邮局发行,邮发代号:28-244,2005 年全年每份订价 30.00 元。读者亦可直接向编辑部订阅。欢迎个人和单位直接汇款订阅或函索订单。编辑部地址:210098 南京市西康路 1 号河海大学《水利水电科技进展》编辑部。联系电话:025-83786335, E-mail: jz@hhu.edu.cn, http://kkb.hhu.edu.cn。汇款时务请注明“订水利水电科技进展”。