

机械合金化与 $\text{Fe}_x\text{Al}_{100-x}$ 非晶态粉末的形成能力

王 根 苗

陈 慧 余

中国科学技术大学结构和成份分析中心, 合肥, 230026

中国科学技术大学物理系, 合肥, 230026

汪 卫 华 董 远 达

中国科学院固体物理研究所, 合肥, 230031

1989 年 11 月 21 日收到

$\text{Fe}_x\text{Al}_{100-x}$ 系列非晶态粉末样品是通过不同时间的球磨而制备的。磁性及 X 射线衍射测量表明: 该系列样品的非晶态形成能力随铁含量的不同而不同, $x = 50$ 时, 最容易由晶态粉末球磨成非晶态粉末, 即 $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ 的非晶态形成能力最强。

PACC: 6140; 7550K; 7560J; 8120E

一、引 言

非晶态材料的制备方法各式各样。早期常用的方法是液相急冷方法, 它主要制备非晶态薄带, 该方法的关键在于要有大约每秒上百万度的降温速率, 以使液态合金中处于无序状态的原子来不及重新排列就被固化, 保持其原有的无序状态^[1]。正是这一点使得该方法不能制备出真正大块的非晶态材料。而且材料不同, 其对急冷速率的具体要求也不一样, 存在着一个非晶态形成能力问题。实验研究已经表明^[2], 组成成份在共晶成份附近的材料易于制成非晶态合金。此后, 人们又发现气相沉积和溅射方法也能制备非晶态合金^[3], 但要制备出大块非晶态材料仍非易事。近年来, 又有几种新的方法被人们发现可用于制备非晶态材料^[4], 其中之一是机械合金化方法, 该方法通过剧烈的高能球磨, 反复不断地碰撞、破碎晶态粉末颗粒, 使之形成非晶态合金粉末^[5]。Koch 等人^[6]最先利用这一方法制备出 Nb-Ni 非晶态合金粉末, 其后, 人们制备出 Fe-Zr^[7], Ni-Ti^[8], Pd-Si^[9] 和 Nd-Fe-B^[10] 等各种非晶态粉末。与其它方法相比, 该方法的优点在于它在本质上不受急冷速率的限制, 因而采用机械合金化方法, 不但可以制备大块非晶态材料(非晶态粉末在一定的压力下成型即可), 为非晶态材料的应用开拓了广阔的前景^[11], 而且可在更广的成份范围内制备非晶态合金, 这是其它方法很难、甚至不可能办到的。

目前, 对于机械合金化方法制备非晶态粉末的机制正在探索。Johnson 等人^[12]提出的理论认为, 对二元合金系, 非晶化要满足下列两个条件, 即两种元素要具有较大的负的混合热, 一种元素在另一种元素中扩散系数要大。不过上述条件的正确性和适用性仍需进一步研究。由于球磨过程中, 非晶态粉末的形成主要是靠原子相互扩散而逐步完成

的^[13],因此,衡量球磨过程中,不同成份材料的非晶态形成能力的一个重要标志是谁能在最短的时间内由晶态转变为非晶态.本文报道球磨制备的 $\text{Fe}_x\text{Al}_{100-x}$ 粉末样品磁化强度和矫顽力的测量结果,并结合 X 射线衍射实验探索该系列样品的非晶态形成能力.

二、样品制备与实验

$\text{Fe}_x\text{Al}_{100-x}$ ($x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70$) 系列粉末样品是这样制备的: Fe, Al 晶态粉末(纯度大于 99.5% 粒度约为 0.3mm), 按所需的比例混合放入球磨机中, 高速振动球磨. 为了观察晶态粉末向非晶态的转化能力, 每隔 2h 从球磨机中取样一次, 以供实验分析. 饱和磁化强度和矫顽力的测量是利用自制的振动样品磁强计完成的, 最大饱和磁化场约为 1.2T. X 射线衍射分析利用的是 RIGAKU-MAX-rA 转靶 X 射线衍射仪.

三、实验结果与讨论

要确定球磨制备的粉末样品中是否存在着非晶态组份, 必须进行必要的实验分析, 我们曾经用 X 射线衍射、透射电子显微镜、穆斯堡尔效应及磁性测量证实了 $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 粉末经不同的时间球磨后, 其中存在着非晶态组份, 而且非晶态组份在样品中所占的比例随球磨

时间的延长而单调增大, 直至百分之百^[13]. 透射电子显微镜实验显示, 粉末的电子衍射谱为弥散圆环(典型的非晶态衍射谱), 微粒的大小在 200 Å 左右. 为此, 在对系列粉末样品 $\text{Fe}_x\text{Al}_{100-x}$ 的研究中, 仅用 X 射线衍射来初步判明其中是否存在着非晶态组份.

众所周知, 没有球磨时, 晶态铁、铝粉末各自是独立的, 其 X 射线衍射谱如图 1(a) 所示, 都为尖锐的衍射峰; 随着球磨的开始和继续, 样品中逐步有非晶态组份形成, 相应地, X 射线衍射峰强度减弱、峰宽增大(见图 1(b)), 不断将每隔 2h 的取样粉末进行 X 射线衍射分析, 发现随着球磨时间的延长, X 射线衍射

峰越来越弱, 峰宽越来越宽; 当衍射峰由尖锐峰明显转变为弥散峰时(具体地说, 弥散峰的半宽为尖锐衍射峰的 5 倍, 见图 1(c)), 可以认为样品基本上为非晶态粉末, 其所对应的球磨时间 t 的长短即为衡量该样品非晶态形成能力的参数. x 值不同的粉末样品, 各自经上述过程而确定的球磨时间 t 示于图 2.

图 1 所示的判据存在着一定的误差, 致使图 2 是否可信有待验证. 鉴于这种考虑, 根据图 1 所示的判据确定的非晶态粉末样品(其各自的球磨时间如图 2 所示)进行了磁性测

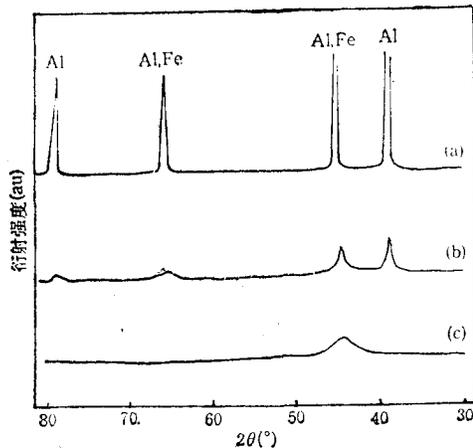


图 1 不同时间球磨制备的 $\text{Fe}_x\text{Al}_{100-x}$ 粉末的 X 射线衍射谱 ($x = 20$)
(a) $t = 0\text{h}$ (晶态); (b) $t = 40\text{h}$ (晶态和非晶态相混);
(c) $t = 170\text{h}$ (基本上全为非晶态)

量, 目的在于证明, 尽管样品的成份和球磨时间各不相同, 但它们的非晶化程度相同, 即证明图 1 所示判据的误差很小, 因而图 2 是可信的。

原则上讲, 晶态铁粉由多畴颗粒组成, 为铁磁性材料, 室温下具有较强的磁性, 其饱和磁化强度为 217emu/g 。当 Fe, Al 按 $x:(100-x)$ 的比例混合后, 其磁化强度应为 $\sigma_0 = 217x$ (见图 3 中曲线 A 所示), 即随着 Al 含量的增多, σ_0 线性地减小。实际上, 由球磨制备的 Fe_xAl_{100-x} 粉末样品, 其室温下测得的饱和磁化强度 σ_s 并不等于 σ_0 (见图 3 中曲线 B)。从图 3 中曲线 B 可见, 尽管 $10 \leq x \leq 40$ 和 $50 \leq x \leq 70$ 时, σ_s 与 x 的关系也近似为直线, 但直线的斜率与图 3 中曲线 A 所示的 σ_0 不同, 当 $40 < x < 50$ 时, σ_s 随 x 的增大并不增大。结合前期的研究结果^[13], 可以认为, 球磨过程中, 多畴铁晶粒的破裂和非磁性 Al 原子作为介质的扩散进入, 不但导致了样品中非晶态组份的逐步形成, 而且破坏了一些 Fe 原子之间的铁磁相互作用, 致使其磁性消失, 总体上表现为宏观磁化强度减小。铁磁性减小得越多, 表明样品中非晶态组份所占的比例越大。假设 Al 原子对磁性无贡献, 则球磨后, σ_0 与 σ_s 的差即反应了非晶态组份对磁性影响的大小, 为此, 推断样品中非晶态组份所占的比例 δ 可以简单地表示为

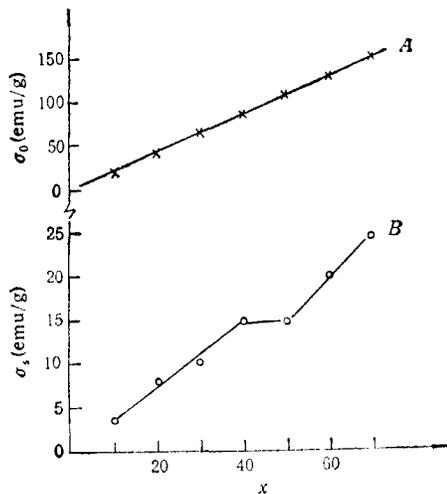


图 3 Fe_xAl_{100-x} 系列样品的饱和磁化强度与铁含量的关系曲线 A 为晶态; 曲线 B 为经不同时间球磨, 且 X 射线衍射结果表明非晶化程度相同

也不同, 可各粉末样品的非晶化程度相近。进一步可以推断: 如果继续延长球磨时间, 则非晶化的程度将不是 84%, 而会达到 100%, 且达到 100% 时所需的球磨时间仍然类似于图 2 所示的趋势。

Fe 的多畴晶粒尺寸的大小与矫顽力 H_c 线性相关^[14]。颗粒尺寸大于单畴尺寸时, H_c 随颗粒尺寸的减小而近似线性地增大, 直至单畴尺寸; 当颗粒尺寸小于单畴尺寸时, H_c 随

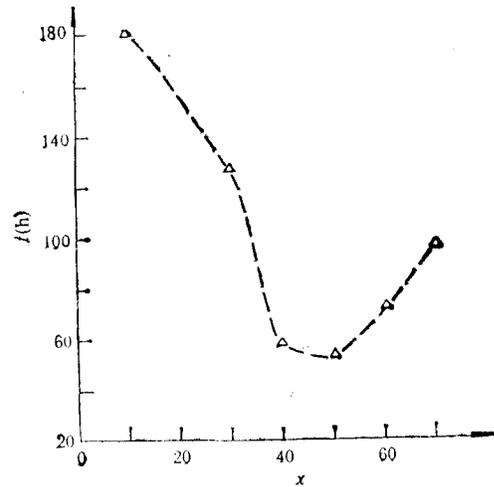


图 2 非晶化程度相同时, Fe_xAl_{100-x} 样品球磨时间 t 与 x 的关系曲线

图 4 为 δ 与 x 的关系曲线。不难看出, δ 随 x 虽有变化, 但基本上保持在 84% 左右, 即虽然球磨时间不同, 样品的成份

$$\delta = \frac{\sigma_0 - \sigma_s}{\sigma_0} = 1 - \sigma_s/\sigma_0 (\%)$$

图 4 为 δ 与 x 的关系曲线。不难看出, δ 随 x 虽有变化, 但基本上保持在 84% 左右, 即虽然球磨时间不同, 样品的成份

颗粒尺寸的减小而近似线性地减小。图 5 给出不同球磨时间制备的 $\text{Fe}_x\text{Al}_{100-x}$ 粉末样品的 H_c 值。与 δ 的情况相似, H_c 值都在 275Oe 左右。这意味着样品中, 所存在的晶态小

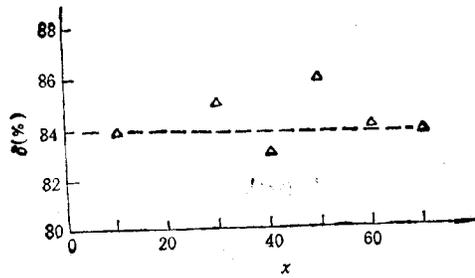


图 4 球磨时间不同, 但 X 射线衍射认为非晶化程度相同的 $\text{Fe}_x\text{Al}_{100-x}$ 样品中, 非晶态组份所占比例 δ 与 x 的关系曲线

颗粒 (只占整个样品的 16%) 其大小相差很小, 既然所有样品中晶态颗粒的大小相似, 则可以想象, 样品中非晶态组份的情况也应相似, 具体地说, 虽然样品的成份和球磨时间不同, 但其中的非晶态组份的拓扑近程有序相同。这与 σ_s 的测量结果一样, 表明只要按图 2 所提供的时间去球磨对应成份的粉末样品, 则所得样品的非晶化程度几乎相同。

磁性测量证实图 2 中 t 的选取基本上是正确的。可见, $x = 50$ 左右, t 最小, 这意味着 $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ 的晶态粉末最容易通过球磨方法制备成 $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ 非晶态粉末。究其原因, 初步认为, 这是由于其成份比例在共晶成份附近, 它们的混合能放出最多的混合热的缘故。这一点与急冷方法相似。

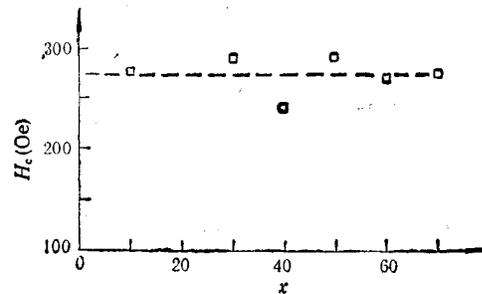


图 5 球磨时间不同, 但 X 射线衍射结果表明非晶化程度相同的 $\text{Fe}_x\text{Al}_{100-x}$ 样品, 矫顽力 H_c 与 x 的关系

四、结 论

1. $\text{Fe}_x\text{Al}_{100-x}$ 粉末样品, 经不同时间球磨以后, 不但有非晶态粉末形成, 而且

如果球磨时间足够长, 则整个样品都将变成非晶态粉末。

2. 非晶态的形成能力随 x 的不同而不同, x 为 50 时, 形成能力最强。

中国科学技术大学结构和成份分析开放研究实验室资助的课题。

- [1] P. Duwez, *J. Appl. Phys.*, **31**(1960), 1136.
- [2] 冯端, 金属物理学, 科学出版社, (1987), 145.
- [3] 刘文、吴自勤, 物理, **18**(1989), 283.
- [4] 杨膺善, 物理, **18**(1989), 161.
- [5] K. Samwer, *Phys. Rev.*, **16**(1988), 1.
- [6] C. C. Kocn *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **43**(1983), 1017
- [7] E. Hellstern *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **49**(1986), 1163.
- [8] R. B. Schwarz *et al.*, *J. Non-cryst. Solids*, **101**(1986), 281.
- [9] M. Magini *et al.*, *J. Non-cryst. Solids*, **101**(1988), 294.
- [10] T. Nakamura *et al.*, *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**(1989), 13.
- [11] K. Matsuki *et al.*, *Mater. Sci. Eng.*, **97**(1988), 47.
- [12] W. L. Johnson, *Prog. Mater. Sci.*, **30**(1986), 81.
- [13] 王根苗、陈慧余、汪卫华、董远达, 已投 *Phys. Lett. A*.
- [14] A. E. Berkowitz *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **30**(1986), 1261.

MECHANICAL ALLOY METHOD AND FORMATION ABILITY OF $\text{Fe}_x\text{Al}_{100-x}$ AMORPHOUS POWDER

WANG GEN-MIAO

*Center of Structure and Elements Analysis, University of Science and Technology of
China, Hefei, 230026*

CHEN HUI-YU

Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

WANG WEI-HUA DONG YUAN-DA

Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei, 230031

(Received 21 November 1989)

ABSTRACT

The $\text{Fe}_x\text{Al}_{100-x}$ ($x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70$) amorphous powder were prepared by ball grinding through different time. The X-ray diffraction indicates that the intensity of diffraction peaks for each sample decreases more and more while the width of peaks becomes wider due to ball grinding time increasing. This results from the formation of amorphous portion in samples. On the other hand, X-ray diffraction and magnetic properties measurements show that to get the same ratio of amorphous in samples, we must take different time to ball grind the different content powder sample, $\text{Fe}_{30}\text{Al}_{70}$ crystalline powder can be transformed into amorphous powder most easily.

PACC: 6140; 7550K; 7560J; 8120E