

$\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 非晶态粉末的晶化特征 和穆斯堡尔效应

王根苗 张道元¹⁾

中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥, 230026

汪卫华 董远达

中国科学院固体物理研究所, 合肥, 230031

1990 年 10 月 29 日收到

$\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 非晶态粉末是通过 180h 球磨而制备的。X 射线衍射和透射电子显微镜实验不但证实它的非晶性, 而且给出它的平均颗粒度大小和晶化产物。穆斯堡尔谱测量确定了该非晶态粉末的顺磁性和晶化度。

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

一、引 言

机械合金化方法, 其中之一为球磨方法, 是 80 年代初人们才发现的一种制备非晶态材料的方法^[1]。目前, 有关这方面的文献很多^[2,3]。利用上述方法, 人们已成功地制备出多种二元非晶态粉末^[4,5], 这种非晶态粉末在一定的压力下成型即为非晶态块或棒状材料^[6], 弥补了急冷法只能制备非晶态薄带材料的不足。值得指出的是, 尽管人们对用上述方法制备的非晶态粉末进行了大量研究, 但对这种晶态到非晶态的转变过程和转变机理仍不清楚^[7]。Johnson^[3] 曾提出, 对二元合金系, 非晶化要满足两个条件, 即两种元素有较大的负的混合热和一种元素在另一种中有较大的扩散系数。参考 Johnson 的理论, 考虑到 Fe-Al 二元系基本上满足上述条件, 而且原料易得, 故选取 Fe-Al 系列并以 $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 这一具体组份进行球磨, 以观察能否非晶化及相应的特性。本文主要报道 $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 非晶态粉末晶化过程的实验研究。

二、实 验

组份为 $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 的非晶态粉末是这样制备的, Fe, Al 晶态粉末(纯度优于 99.5%, 平均颗粒度约为 0.03mm) 按所需比例进行混合, 然后放入不锈钢球磨罐中, 罐中装有 6 个直径为 20mm 的钢球, 样品总量为 32g, 这样钢球重量和样品重量比约为 10:1, 在氩气保

1) 中国科学技术大学物理系。

护下以每分钟 230 转的速率转动球磨 180h。X 射线衍射是在 RGKUA-Max- γ A 转靶 X 射线衍射仪上完成的 ($\text{Cu } K_{\alpha}, \lambda = 0.154\text{nm}$)。穆斯堡尔谱测量是在室温下进行的, 利用 Ms-500 型等加速穆斯堡尔谱仪, 放射源为 25mCi 的 $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ 。实验中, 对测得的穆斯堡尔谱都用高斯-牛顿方法进行拟合, 拟合时假设每一个单峰子谱都为洛伦兹线型。LCT 型精密热天平给出非晶态粉末的差热分析曲线, 升温速率为 20K/min。H-800 透射电子显微镜提供样品的明场象和电子衍射图。

三、结果与讨论

1. 非晶化的证明

图 1 衍射线 A 和 B 是 $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 粉末样品球磨前后的 X 射线衍射图。可以看出, 没有球磨时, 样品的衍射峰都非常尖锐, 对应着晶态体心立方 Fe 和面心立方 Al, 这意味着 Fe, Al 晶态粉末在没有球磨时是互相没有关联的(图 1 衍射线 A); 经过 180h 球磨后, 样品的衍射谱只有一个弥散的衍射峰, 其它的峰全部消失(图 1 衍射线 B); 与此同时, 利用 X 射线衍射的阶梯扫描, 可以初步计算出球磨后, 粉末样品的平均颗粒尺寸为 20nm 左右。众所周知, 晶态粉末颗粒变小(微晶化)和非晶化都会导致 X 射线衍射峰的加宽或消失, 为了区别上述两个因素的影响, 进行了透射电子显微镜实验。图 2 为球磨后, 样品中多颗粒集团的透射电子衍射图和明场象。电子衍射图为弥散的圆环(图 2(a)) 这一事实使我们确信, 球磨后的粉末样品的确为非晶态; 明场象(图 2(b)) 显示样品的颗粒大小为 20nm 左右, 这与 X 射线衍射结果一致。

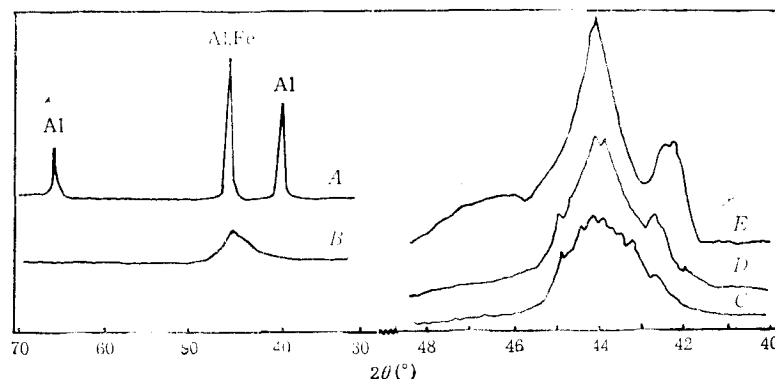


图 1 $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 粉末样品的 X 射线衍射图 A 为没有球磨; B 为 180h 球磨; C 为 180h 球磨, 620K 退火; D 为 180h 球磨, 770K 退火; E 为 180h 球磨, 1270K 退火

穆斯堡尔效应因对局域结构敏感而非常适宜于进行球磨非晶化的研究。图 3 曲线 A 是 $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 粉末样品没有球磨时的穆斯堡尔谱, 为一套 6 线谱, 列于表 1 的穆斯堡尔参数表明, 它对应的正是晶态 $\alpha\text{-Fe}$, 这一结果与 X 射线衍射结果相符; 180h 球磨后, 样品的穆斯堡尔谱示于图 3 曲线 B, 为一对四极分裂双峰。结合 X 射线衍射和电子衍射实验结果, 可以认为, 四极分裂双峰来自于样品的非晶相, 6 线谱所对应的晶态相已消失。考虑到非晶态粉末的颗粒较小, 估计四极分裂双峰意味着室温下非晶态粉末可能具有超顺磁

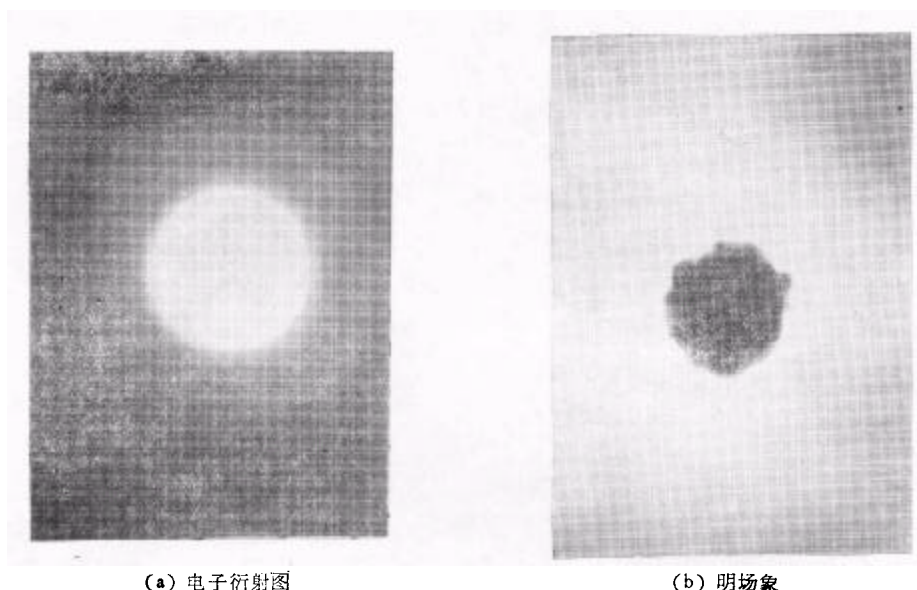


图 2 经 180h 球磨后, $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 粉末的透射电子显微镜照片

性或顺磁性。为此进行了外磁场下的穆斯堡尔谱测量, 8.5KOe 外磁场下测得的穆斯堡尔谱(图 3 曲线 C) 与无外磁场下测得的谱(图 3 曲线 B) 几乎完全一样, 这表明 $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 非晶态粉末在室温下具有顺磁性而不是超顺磁性^[8]。

2. 晶化过程

与晶态材料不同, 非晶态材料因处于热力学的亚稳态, 在加热退火过程中, 会因退火温度达到晶化温度而发生晶化过程, 并释放热量。图 4 给出 $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 球磨粉末的差热分析曲线, 显然有两个较宽的放热峰, 峰值温度分别为 620 和 720K。无疑放热峰的出现为粉末样品是非晶态提供了另一个证据, 但与用急冷法制备的非晶态合金薄带相比^[9], 粉末非晶态的晶化放热峰相对较弥散, 所跨的温度范围宽。

为了分析球磨制备的 $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 非晶粉末的晶化特征, 参照图 4 的结果, 分别于 620, 770, 870, 970, 1070 和 1270K 温度下对样品进行 2h 退火处理。图 1 衍射线 C, 衍射线 D, 衍射线 E 为退火后, 部份样品的 X 射线衍射图。根据衍射峰的位置和强度, 不难看出, 退火温度为 620K 时, 晶化后为 $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ 合金, 它对应着图 4 中第一晶化峰; 当退火温度高于 770K 时, 除 $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ 合金相外, 还有 $\text{Fe}_{23}\text{Al}_{77}$ 合金相出现, 无疑它是引起第二晶化峰的主要原因。值得指出的是, 在 X 射线衍射图上, 除对应于 $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$, $\text{Fe}_{23}\text{Al}_{77}$ 晶态合金的衍射峰外, 还有弥散的衍射背底峰存在, 它的存在意味着非晶相的存在。随着退火温度的升高, 晶态合金的衍射峰强度增大, 峰宽减小, 代表非晶相的弥散背底峰迅速减小, 这些现象表明, 与急冷制备的非晶合金不同, 非晶态粉末的晶化不是突然间迅速完成的, 而是在一个较宽的温度范围内逐渐完成的, 不同的退火温度有不同的晶化度。

退火处理后样品的穆斯堡尔谱及其参数分别示于图 5 和表 1。可以看出, 它与 X 射线衍射结果非常相符。退火温度为 620K 时, 穆斯堡尔谱包含着两套四极分裂双峰, 分别

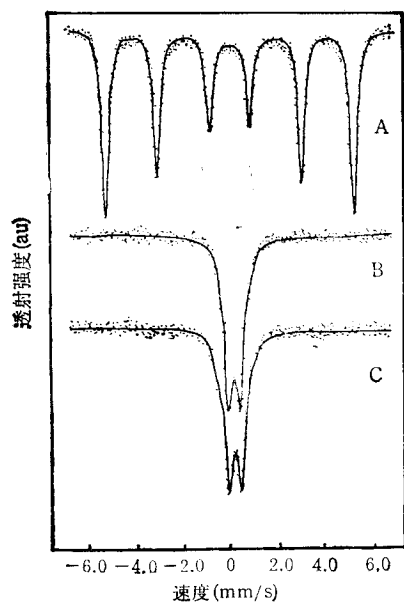


图3 $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 粉末不同条件下的穆斯堡尔谱 A为没有球磨,没有外磁场时样品的谱线;B为180h球磨,没有外磁场时样品的谱线;C为180h球磨,8.5kOe外磁场下样品的谱线

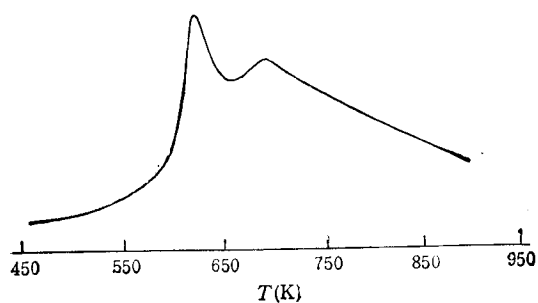


图4 180h球磨的 $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 非晶态粉末差热分析曲线

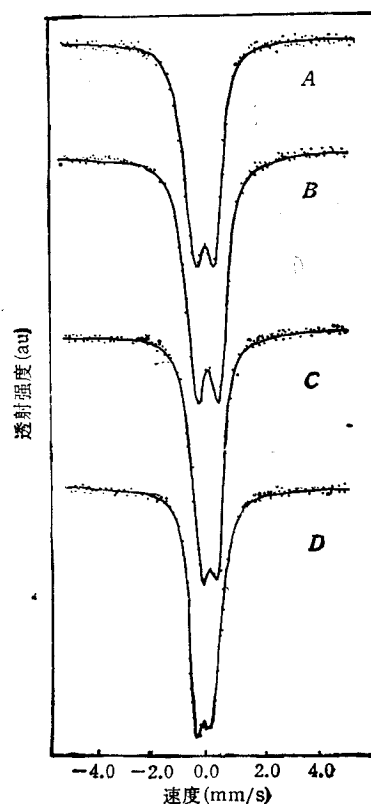


图5 $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 非晶粉末退火处理后的穆斯堡尔谱

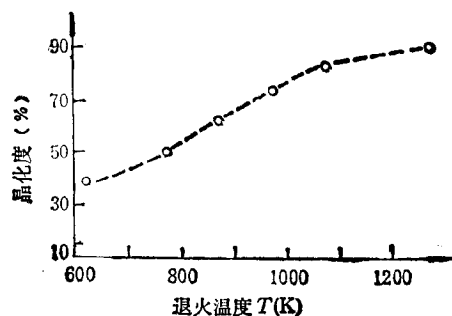


图6 $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 非晶粉末的晶化度与退火温度的关系

对应 $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ 晶相和非晶相;当退火温度从 770K 升到 1270K 时,必须用三套四极分裂双峰子谱才能拟合实验谱,显然,它们对应 $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$, $\text{Fe}_{28}\text{Al}_{72}$ 晶相和仍然存在的非晶相。假

表1 $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 粉末样品各种条件下的穆斯堡尔参数

t (h)	T (K)	H_{ex} (kOe)	$\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$					$\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$				$\text{Fe}_{28}\text{Al}_{72}$			
			I_s (mm/s)	Q_s (mm/s)	W (mm/s)	A (%)	H (kOe)	I_s (mm/s)	Q_s (mm/s)	W (mm/s)	A (%)	I_s (mm/s)	Q_s (mm/s)	W (mm/s)	A (%)
0			0.01	0.0	0.31	100	330								
180			0.22	0.51	0.48	100	0								
180		8.5	0.22	0.50	0.50	100	0								
180	620		0.29	0.40	0.35	60	0	0.11	0.39	0.30	40				
180	770		0.27	0.37	0.37	50	0	0.11	0.33	0.26	28	0.13	0.48	0.47	22
180	870		0.25	0.39	0.38	38	0	0.12	0.31	0.30	34	0.15	0.47	0.40	28
180	970		0.28	0.32	0.38	27	0	0.13	0.30	0.29	40	0.15	0.47	0.40	33
180	1070		0.28	0.38	0.38	17	0	0.12	0.34	0.24	44	0.10	0.45	0.39	39
180	1270		0.27	0.38	0.37	10	0	0.11	0.32	0.25	48	0.14	0.46	0.40	42

注: t 是球磨时间; T 是退火温度; H_{ex} 是外加磁场; I_s , Q_s , W , A , H 分别是各子谱的同质异能位移 (相对于 $\alpha\text{-Fe}$)、四极分裂、峰宽、相对面积和超精细内场值。

设各个相的无反冲因数基本相近, 则穆斯堡尔谱各个分解子谱的面积正比于各相在整个样品中所占的比例, 由此, 粗略地得到样品中晶态相 (包括 $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ 和 $\text{Fe}_{28}\text{Al}_{72}$) 所占比例, 即晶化度随退火温度升高的变化情况 (见图 6), 它从数量上反映晶化过程的发生。

四、结 论

由上述实验结果, 可以得到如下结论:

(1) 180h 的球磨确实使 $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 晶态粉末变成非晶态粉末, 该粉末室温下具有顺磁性。

(2) $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ 非晶态粉末的晶化是在一个较宽的温度范围内逐步完成的, 不同的退火温度有不同的晶化度, 形成的晶化产物为 $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$ 和 $\text{Fe}_{28}\text{Al}_{72}$ 晶态合金, 富 Fe 晶相的出现与其它文献^[10]报道的结果相似。至于富 Fe 相形成的原因有待于进一步探索。

- [1] C. C. Koch, O. B. Mckamay and J. O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.*, **43**(1983), 1017.
- [2] L. Schultz, *J. Less-Comm. Metals*, **145**(1988), 233.
- [3] W. L. Johnson, *Prog. Mater. Sci.*, **30**(1986), 81.
- [4] G. J. Van der Koik, A. R. Miedema and A. K. Niessen, *J. Less-Comm. Metals*, **145**(1988), 1.
- [5] T. Egami and Y. Waseda, *J. Non-Cryst. Solids*, **64**(1984), 113.
- [6] 杨膺善, *物理*, **18**(1989), 161.
- [7] Y. T. Cheng and W. L. Johnson, *Science*, **235**(1987), 997.
- [8] M. Eibshutz, *J. Appl. Phys.*, **39**(1953), 997.
- [9] 陈慧余、张道元、卢国荣, *金属学报*, **24**(1988), B17.
- [10] R. B. Schultz, R. R. Petrich and C. K. Saw, *J. Non-Cryst. Solids*, **76**(1985), 331.

CRYSTALLIZATION FEATURE AND MÖSSBAUER EFFECT OF $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ AMORPHOUS POWDERS

WANG GEN-MIAO ZHANG DAO-YUAN

Laboratory of Structure Analysis, 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 29 October 1990)

ABSTRACT

$\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ amorphous powders were prepared by ball milling through 180 hours. X-ray diffraction and transmission electron microscope experiments indicate the powder sample is amorphous and also show the average particle size and crystallization products. The paramagnetism and crystallinity of amorphous material are determined by Mössbauer effect measurements.

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