

# 机械合金化 Fe-Cu 系统的 EXAFS 研究\*

韦世强 殷士龙<sup>1)</sup> 刘文汉 刘方新 高 琛 杨元政<sup>2)</sup> 董远达<sup>2)</sup> 胡天斗<sup>3)</sup>

(中国科学技术大学基础物理中心,合肥 230026;

中国科学技术大学结构分析开放研究实验室,合肥 230026)

1)(河海大学数学物理系,南京 210024)

2)(中国科学院固体物理研究所,合肥 230031)

3)(北京正负电子对撞机国家实验室同步辐射 EXAFS 站,北京 100039)

(1993 年 6 月 15 日收到,1994 年 2 月 2 日收到修改稿)

EXAFS 研究 Fe-Cu 系二元金属的 Fe 和 Cu 配位环境随球磨时间及组成的变化情况,结果表明机械合金化方法能扩展 Fe 和 Cu 金属的固溶范围并形成纳米尺寸的非平衡亚稳态合金晶粒,Fe<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub>(160h)中 Cu 的 K 吸收谱和 RSF 出现 bcc 结构的特征,其 Fe-Cu 的合金晶粒为 bcc 结构;Fe<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub>(160h)中 Cu 和 Fe 的 RSF 都为 fcc 结构,其合金晶粒的结构与 Fe<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub>的不同,为 fcc 结构,但合金晶粒中未形成均匀分散的 Fe-Cu 合金相是 Cu 略富积于核,Fe 偏析于表面的亚稳态结构。

PACC: 6110; 6115; 8120

## 1 引 言

Fe-Cu 系金属,Fe 与 Cu 的原子半径几乎相等,化学亲和力以及其它的电化学性质都很相似,从固溶理论推测应易于形成固溶体,但在熔点以下的溶解度很小,用液态急冷法或热蒸发法,固溶度最多扩展到 8% 左右<sup>[1]</sup>。70 年代出现的机械合金化方法能扩展不互溶金属的固溶范围,已制成了 Co-Cr,Co-Mn, Cu-Ag 多种新型亚稳态材料<sup>[2-4]</sup>。

1990 年 Shingu 等人首先报道通过机械合金化法可以形成 Fe-Cu 过饱和固溶体<sup>[5]</sup>。董远达和杨元政等人利用 XRD 研究了球磨各种 Fe 和 Cu 原子配比的固溶性<sup>[6]</sup>,根据 X 射线衍射峰的存在和消失,认为 Fe-Cu 系金属中 Cu 原子含量大于 40% 或小于 15% 的可形成固溶体。对  $\alpha$ -Fe 粉和 Cu 粉混合样品长时间球磨后,Fe 和 Cu 粉转化成为纳米尺寸大小的材料, $\alpha$ -Fe 在结构上产生的变化可能有三种存在的方式,Fe 与 Cu 形成固溶体合金、 $\alpha$ -Fe 变为非晶、 $\alpha$ -Fe 转化为  $\gamma$ -Fe。因非晶  $\alpha$ -Fe 不出现明显的 X 射线衍射峰及  $\gamma$ -Fe 的衍射峰位置与 Cu 的相同,粉末衍射法难于确定 Fe 的存在方式。

EXAFS 技术在研究小的金属颗粒和非晶态金属材料结构已获得很多有意义的结果<sup>[7]</sup>,通过测量元素对 X 射线的吸收谱能获得元素邻近配位原子的种类、距离和配位数。本文用 EXAFS 技术考察 Fe-Cu 系金属,Fe 和 Cu 在球磨过程中 Fe 和 Cu 的配位

\* 国家自然科学基金和中国科学技术大学青年基金资助的课题。

环境变化情况,给出机械合金化法制备的 Fe-Cu 系金属的结构。

## 2 实 验

### 2.1 Fe-Cu 系金属的制备

试样由机械球磨法制备,实验用的 Fe 粉和 Cu 粉纯度优于 99.8%,平均粒度 200 目,按所需原子比混合,在不锈钢球磨罐中,Ar 作保护气体,转速为 210 次/min,碳化钨球球磨 10h, 40h, 160h 的  $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$  及 160h 的  $\text{Fe}_{80}\text{Cu}_{20}$  样品(分别记为  $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$ (10h),  $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$ (40h),  $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$ (160h),  $\text{Fe}_{80}\text{Cu}_{20}$ (160h)),球与粉末的重量比为 10:1,EXAFS 和 XRD 实验用的 Fe-Cu 标样由 60%Fe 粉加 40%Cu 粉混合均匀而成。

### 2.2 EXAFS 实验条件

试样的 Fe 和 Cu K 吸收 EXAFS 谱在北京正负电子对撞机同步辐射装置(BSRL)的 4W1B 光束线 EXAFS 站上测量,储存环电子能量 2.2GeV,电流强度在 10—50mA 范围,单色器为双平晶 Si(111),能量分辨为 2eV,探测器采用充入 Ar/N<sub>2</sub> 混合气的电离室,透射法收集数据,用 Cu K 吸收边能量校正 X 射线的能量。Fe 和 Cu K 吸收谱的测量范围分别为 7000—8000eV, 8880—9890eV,每条 EXAFS 谱线进行三次重复测量。测量在室温进行,从 Fe 和 Cu 粉末标样的 EXAFS 谱分别分离出 Fe 和 Cu 原子的振幅和相移函数,用于结构参数模拟<sup>[8,9]</sup>。在同步辐射 EXAFS 测量前,先在 Rigaku, 12kW 转靶 X 射线衍射仪上利用 LiF 晶体(200)晶面作单色器进行了 EXAFS 测量,给出了粗略的结果,与同步辐射 EXAFS 测量结果是一致的。XRD 实验在同一台 X 射线衍射仪上测量,靶为 Cu 靶,激发电压 40kV,电流 100mA。

## 3 实验结果与数据分析

### 3.1 Fe-Cu 系金属的 XRD

图 1 为 Fe-Cu 粉末标样和球磨样品的粉末衍射图。Fe-Cu 粉末标样的 XRD 谱出现几个尖锐的衍射峰, $d = 2.09 \text{ \AA}$ ,  $1.81 \text{ \AA}$  对应于金属 Cu(111) 及(200)晶面产生的衍射峰(金属 Cu 最强衍射峰)和  $d = 2.02 \text{ \AA}$  为  $\alpha$ -Fe 的(110)面的最强衍射峰,初始 Fe 粉与 Cu 粉混合物中 Fe 和 Cu 分别以独立的物相存在。 $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$ (10h) 的 XRD 谱, $\alpha$ -Fe 和 Cu 的主衍射峰强度显著降低,宽化并产生部分重叠,说明球磨后,Fe 相和 Cu 相的无序程度增加。 $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$ (40h) 的 XRD 谱,在  $d = 2.10 \text{ \AA}$  处有一对应于金属 Cu 主衍射峰的衍射峰, $d = 2.02 \text{ \AA}$  的  $\alpha$ -Fe 衍射峰强度很弱。 $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$ (160h) 的 XRD 谱, $d = 2.02 \text{ \AA}$  处的  $\alpha$ -Fe 物相衍射峰完全消失, $\alpha$ -Fe 可能与 Cu 形成合金相或转化成非晶, $d = 2.10 \text{ \AA}$  仍观察到一明显的衍射峰,长时间球磨后,Cu 相没有完全转化为无序度相当高的非晶,短程有序结构仍存在。 $\text{Fe}_{80}\text{Cu}_{20}$ (160h) 样品的 XRD 谱与  $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$ (160h) 的有很大的差别,消失的是 fcc 结构的 Cu 的衍射峰,在  $d = 2.02 \text{ \AA}$  仍能观察到较强的  $\alpha$ -Fe 衍射峰,金属 Cu 物相的消失暗示着 Cu 可能已扩散到 Fe 相中。

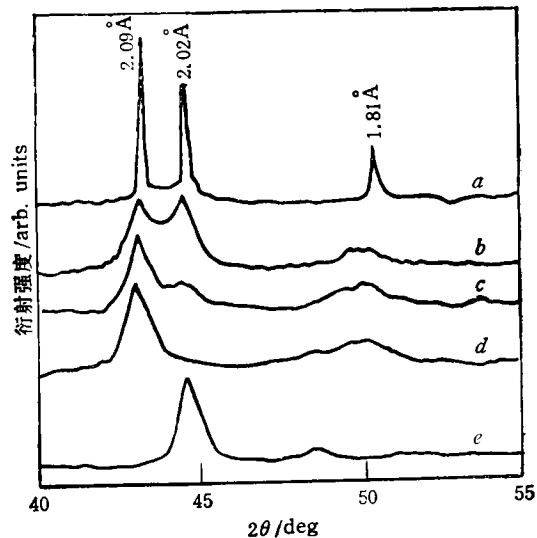


图1 Fe-Cu 系金属的 XRD 谱 a 为 Fe-Cu 粉; b 为  $\text{Fe}_{40}\text{Cu}_{40}$ (10h); c 为  $\text{Fe}_{40}\text{Cu}_{40}$ (40h); d 为  $\text{Fe}_{40}\text{Cu}_{40}$ (160h); e 为  $\text{Fe}_{40}\text{Cu}_{20}$ (160h)

### 3.2 Fe-Cu 系金属的 K 吸收谱

机械合金化的 Fe-Cu 样品及 Fe-Cu 混合物标样的 Fe 和 Cu 的归一化 K 吸收谱见图 2。Fe-Cu 混合物标样中 Fe K 吸收边和 Cu K 吸收边高能侧出现多个信号很强的振荡峰。在边后 150eV 的能量范围内, Fe K 吸收谱出现四个振荡峰, Fe 边后第一峰为较锐的尖峰, 即为通常所说的白线, 是由于 Fe 的 3d 支壳层只半填满造成, 第四峰的振幅强度是所有振荡峰中最大的, 此两峰为 bcc 结构  $\alpha$ -Fe 的最大特征, Cu 吸收谱在边后 150eV 的能量范围内也有四个振荡峰, 第一吸收峰的峰值小于第二吸收峰的, bcc 结构

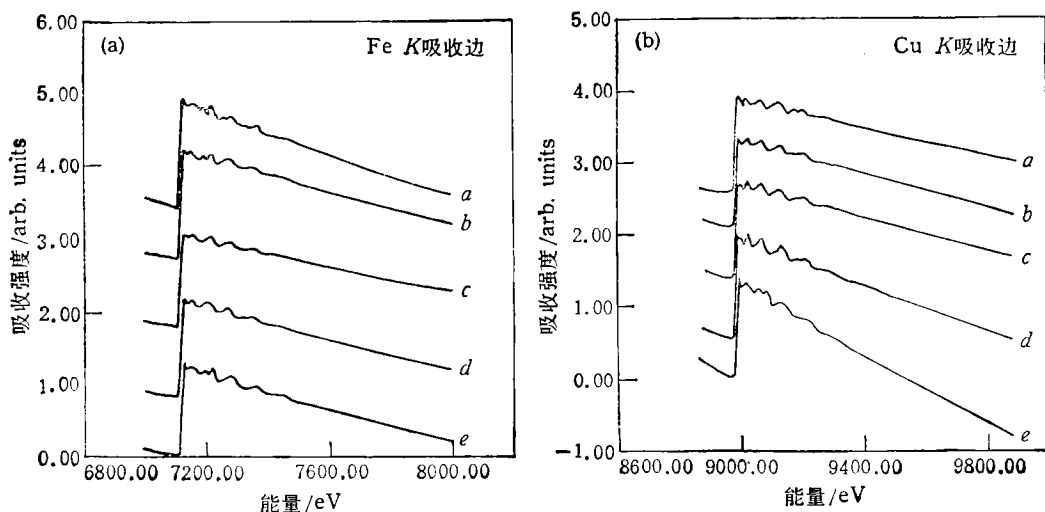


图2 Fe-Cu 系金属 Fe 和Cu的 EXAFS 吸收谱 其它图注同图 1

$\alpha$ -Fe 与 fcc 结构 Cu 的吸收曲线在形状上有较大差别。

从不同球磨时间  $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$  样品的吸收曲线观察到,球磨 160h 样品的 Fe K 吸收谱与 Fe-Cu 标样的相比,随着球磨时间的增加,Fe K 吸收边后第四振荡特征峰的强度逐渐降低,球磨 160h 样品的 Fe K 吸收边后的第四峰的振幅特征峰消失,吸收谱的形状与 Cu K 吸收谱的相似,说明铁的配位环境转变成 fcc 结构,白线的高度随球磨时间的增加而降低,这反映了球磨过程中由于 Fe 晶粒与 Cu 晶粒接触的界面处产生 Fe 和 Cu 原子的互扩散,逐渐形成 Fe-Cu 固溶的合金相,Fe 原子周围有 Cu 原子配位,从而改变了 Fe 的 3d 支壳层的填充状态。 $\text{Fe}_{80}\text{Cu}_{20}$ (160h) 样品的 Fe 的吸收谱形状仍与标样  $\alpha$ -Fe 的形状相似,Cu K 吸收谱出现  $\alpha$ -Fe K 吸收谱的特征,表明 Cu 配位环境由 fcc 结构转化为 bcc 结构,Cu 原子周围有 Fe 原子配位。

### 3.3 Fe 和 Cu 的 EXAFS

Fe-Cu 粉末标样、 $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$ 、 $\text{Fe}_{80}\text{Cu}_{20}$  样品的 Fe K 吸收谱经背景扣除, $\mu_0$  拟合, $E \rightarrow k$  转换,再快速 Fourier 变换后获得的径向结构函数如图 3 所示。Fe-Cu 粉末标样

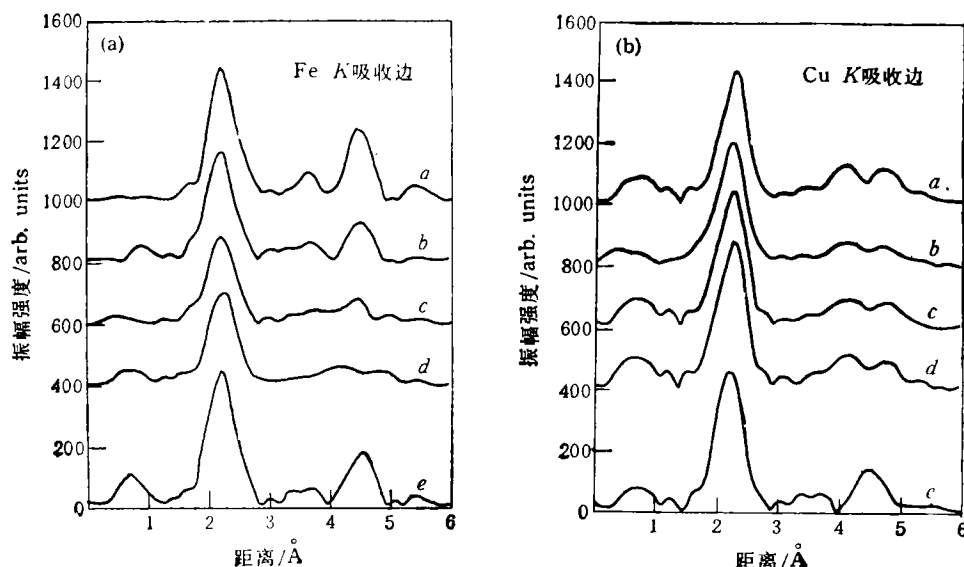


图 3 Fe-Cu 系金属 Fe 和 Cu 的径向结构函数 其它图注同图 1

中 Fe 为 bcc 结构的  $\alpha$ -Fe, 其 RSF 图上振幅峰有明显的特征, 在  $1.5 \text{ \AA}$  至  $5.0 \text{ \AA}$  范围内有  $R = 2.20 \text{ \AA}$ ,  $3.66 \text{ \AA}$ ,  $4.44 \text{ \AA}$  三个强的振幅峰, 第三振幅峰高度约为第一峰的 60%, 比第二峰高 2 倍多。从 bcc 结构  $\alpha$ -Fe 的晶胞结构参数算出 Fe 的第一至第四壳层配位情况为:  $R = 2.48 \text{ \AA}$ ,  $N = 8$ ;  $R = 2.86 \text{ \AA}$ ,  $N = 6$ ;  $R = 4.04 \text{ \AA}$ ,  $N = 8$ ;  $R = 4.74 \text{ \AA}$ ,  $N = 24$ 。在  $\Delta k = k_{\text{max}} - k_{\text{min}}$  小于 12 时, Fourier 变换后在  $R$  空间间距小于  $0.5 \text{ \AA}$  的振幅峰不能分开<sup>[10]</sup>, Fe-Cu 粉末标样 Fe 原子的 RSF 第一振幅峰右侧出现拖尾峰, 为 Fe 第二配位壳层叠加到第一配位壳层产生的结果。 $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$  样品, 随着球磨时间的增加, 第一峰的强度略有降低,  $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$ (160h) 样品的降低 30% 左右; 第三峰的强度降

低尤为显著,球磨 10h 后,第三振幅峰强度只有 Fe-Cu 粉标样的 50% 左右;球磨 40h 后,第三振幅峰只有很低的强度;球磨 160h 后,主峰已为对称的振幅峰,峰位较 Fe-Cu 粉末标样中  $\alpha$ -Fe 的向高  $R$  值移动  $0.06\text{ \AA}$ ,主峰周围的小峰完全不同于标样 Fe 的结构,其 RSF 反与图 3 中的 Cu 标样的 RSF 形状相似,说明 Fe 的配位环境由 bcc 结构转化为 fcc 结构。 $\text{Fe}_{80}\text{Cu}_{20}(160\text{h})$  样品 Fe 原子的 RSF 与标样 Fe 的相似,表明大多数 Fe 原子的配位环境仍为 bcc 结构。

Fe-Cu 粉末标样 Cu 吸收原子的 RSF 形状与 bcc 结构  $\alpha$ -Fe 的有很大的差别,未出现强度很大的第三振幅峰, $R = 4.12\text{ \AA}$  和  $R = 4.74\text{ \AA}$  处有两个强度相近的第二和第三弱振幅峰,与  $\alpha$ -Fe 的第二和第三振幅峰的位置完全不同,这与 Cu 粉标样的结构相一致。不同球磨时间  $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$  样品的 Cu 原子的 RSF 与标样中 Cu 的形状相似,并且主峰的强度也相近,表明球磨过程,样品中 Cu 周围的配位环境与 Cu 粉的相同,仍为 fcc 结构。 $\text{Fe}_{80}\text{Cu}_{20}(160\text{h})$ 。样品中 Cu 原子的 RSF 与标样 Cu 的明显不同,主峰向低  $R$  值移动  $0.06\text{ \AA}$ , $R = 4.44\text{ \AA}$  出现较强的第三个配位峰,强度约有标样  $\alpha$ -Fe 的第三振幅峰的 40% 左右,其形状与标样 Fe 的相似,表明此时大多数 Cu 原子邻近的配位是 bcc 结构。

3.4 结构参数拟合

$\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}(160\text{h})$  样品的 Fe 和 Cu  $K$  吸收谱作了三次重复测量,经过数据分析获得的径向结构函数有几乎一致的结果,主振幅峰的高度差在 1% 的范围内,说明实验的重复性很好。图 3 的  $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$  样品的 RSF 表明球磨后 Fe 和 Cu 原子周围的环境产生变化,可能是 Fe 和 Cu 在球磨过程中互相扩散形成合金。在拟合计算结构参数时,对样品中 Fe 或 Cu  $K$  边的 RSF 第一振幅峰分别作单种配位 (Fe-Fe, Cu-Cu) 和双种配位 (Fe-Fe 和 Fe-Cu, Cu-Cu 和 Cu-Fe) 拟合,Fe-Fe 和 Cu-Cu 配位的振幅和相移函数采用 Fe-Cu 粉末标样值,Fe-Cu 和 Cu-Fe 配位的振幅和相移函数选用理论值<sup>[11]</sup>,结果表明双种配位拟合结果与实验曲线符合很好,其精度比单种配位拟合的高几倍。

表 1 机械合金化 Fe-Cu 系金属的 EXAFS 结果

| 样品                                       | $K$ 吸收原子 | 配位    | $R/\text{\AA}$ | $N$         | $\sigma/\text{\AA}^{-1}$ | $\Delta E$ | 配位    | $R/\text{\AA}$ | $N$         | $\sigma/\text{\AA}^{-1}$ | $\Delta E/\text{eV}$ |
|------------------------------------------|----------|-------|----------------|-------------|--------------------------|------------|-------|----------------|-------------|--------------------------|----------------------|
| $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$<br>(160h) | Fe       | Fe-Fe | $2.55\pm0.02$  | $7.0\pm0.5$ | 0.087                    | 1.0        | Fe-Cu | $2.57\pm0.02$  | $3.3\pm0.5$ | 0.089                    | -3.7                 |
|                                          | Cu       | Cu-Cu | $2.56\pm0.02$  | $6.6\pm0.5$ | 0.089                    | 4.7        | Cu-Fe | $2.57\pm0.02$  | $5.6\pm0.5$ | 0.084                    | -1.1                 |
| $\text{Fe}_{80}\text{Cu}_{20}$<br>(160h) | Fe       | Fe-Fe | $2.49\pm0.02$  | $7.0\pm0.6$ | 0.071                    | 2.0        | Fe-Cu | $2.52\pm0.02$  | $1.5\pm0.6$ | 0.080                    | -4.7                 |
|                                          |          | Fe-Fe | $2.80\pm0.02$  | $5.2\pm0.6$ | 0.085                    | 13.8       |       |                |             |                          |                      |
|                                          | Cu       | Cu-Cu | $2.52\pm0.02$  | $4.9\pm0.5$ | 0.079                    | -6.6       | Cu-Fe | $2.50\pm0.02$  | $7.2\pm0.5$ | 0.078                    | 2.2                  |

表 1 的原子配位距离  $R$ , 无序度因子  $\sigma$ , 能量位移因子  $\Delta E$  都是拟合给出的值,配位数  $N$  是根据 Fe-Cu 粉末标样中  $\alpha$ -Fe 和金属 Cu 的实验值作了校正。

根据公式(1)对  $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}(160\text{h})$  的 Fe 和 Cu 的拟合结果进行了误差分析<sup>[12,13]</sup>,  $\varepsilon_r$  为 0.5, 表 1 中的  $\Delta N$  为按照国际标准和规范误差公式计算得出的。

$$\varepsilon_p^2 = (N_{idp}/V)(1/N)\sum(\text{Data}_i - \text{Model}_i)^2/\sigma_i^2$$

(1)

$$N_{idp} = 2\Delta k \Delta R / \pi, v = N_{idp} - P$$

(1) 式中  $\varepsilon_i$ ,  $N_{idp}$ ,  $P$ ,  $N$ ,  $Data_i$ ,  $Model_i$ ,  $\sigma_i$  分别为误差、独立点数、拟合参量个数、数据点数、实验数据  $i$  的 EXAFS 函数值、模型数据  $i$  的 EXAFS 函数值、数据标准偏差。  $\Delta k, \Delta R$  分别为波矢和振幅峰取值范围。

## 4 讨 论

最近的一些研究表明机械合金化方法能显著地增加部分不互溶金属的固溶范围,生成常温下稳定的亚稳合金相,杨元政和董远达等<sup>[5]</sup>曾用 XRD 方法根据衍射峰的存在与消失定性地说明了机械合金化方法使  $Fe_{60}Cu_{40}$  形成 Fe-Cu 合金相。为确定球磨 Fe-Cu 系金属的结构,本文中用 EXAFS 研究了机械混合 0h, 10h, 40h, 160h 四种球磨时间  $Fe_{60}Cu_{40}$  样品的 Fe 和 Cu 配位环境产生的变化。图 2, 图 3 的 EXAFS 结果表明  $Fe_{60}Cu_{40}$  样品球磨 10h 后 Fe 的配位环境就产生了明显的变化, 40h 球磨, 具有 bcc 结构的  $\alpha$ -Fe 占的比例已很小, 球磨 160h 后  $Fe_{60}Cu_{40}$  样品 Fe 的 RSF 与标样 fcc 的 Cu 的 RSF 形状相似, 表明 Fe 的配位环境与 fcc 相近, Fe 的配位环境由 bcc 结构完全转化为 fcc 结构。

从球磨过程来看, Fe 与 Cu 混合物粉末颗粒间受到挤压, Fe 和 Cu 大颗粒可能碎裂或粘连, 在 Fe 颗粒与 Cu 颗粒连结的界面, 因球磨给颗粒表面原子增加能量, 存在着表面 Fe 和 Cu 原子向另一相的扩散, 原有的 Fe 和 Cu 单相有序结构受到破坏, 逐渐形成 Fe-Cu 合金, 随着球磨时间的增加, 合金化的程度增加, Fe 和 Cu 互扩散到 Fe 和 Cu 颗粒很深的内部。球磨 10h 的  $Fe_{60}Cu_{40}$  样品, 同时存在 Fe, Cu 和 Fe-Cu 合金三种相, Fe-Cu 合金估计是存在于 Cu 与 Fe 颗粒的交界面或者是 Cu 和 Fe 大颗粒的表面, 球磨 160h 的  $Fe_{60}Cu_{40}$  样品中原来的 Fe 和 Cu 的相消失, 只有 Fe-Cu 合金。

Gleiter 等用 Mössbauer 谱研究热蒸发法制备的 Cu-30%Fe 样品中 Fe 的 Mössbauer 谱<sup>[4]</sup>, 为近似于  $\alpha$ -Fe 的六线谱, 此六线谱不能只用单一的超精细磁场  $H$  值模拟得到, 需要在低  $H$  值 (200—300kOe 范围) 增加一连续分布的超精细磁场模拟才给出与实验相吻合的曲线, 说明 Fe 原子处的环境比较复杂。连续分布的超精细磁场, 意味着是 Fe 原子周围 Cu 和 Fe 配位原子占的比例在一定的范围变化。

表 1 的 EXAFS 结果定量地说明 Fe 和 Cu 原子周围环境的配位情况。  $Fe_{60}Cu_{40}$  (160h) 样品 Fe 的第一配位壳层中 Fe 和 Cu 的配位数分别为 7.0, 3.3, Fe 周围 Fe 配位原子占近于 68%; Cu 的 RSF 函数表明 Cu 仍处于 fcc 的配位环境, 但 Cu-Fe 配位也占有重要地位, Cu 的第一配位壳层中 Fe 和 Cu 配位分别为 5.6, 6.6, Cu 周围 Cu 的配位原子占 55%; Fe-Cu 和 Cu-Fe 配位的存在, 表明已形成 Fe-Cu 合金相, 但 Fe 原子周围的 Fe 和 Cu 配位数比例, Cu 原子周围的 Cu 和 Fe 配位数比例与样品中的 Fe 和 Cu 原子数比例不一致, 这表明 Fe-Cu 合金相不是单一均匀的相, Fe-Cu 合金颗粒中某些区域 Cu 原子富集, 某些区域 Fe 原子富集, 是一种非平衡亚稳态的 Fe-Cu 合金。样品的磁性测量表明<sup>[1]</sup>, 饱和磁化强度随球磨时间增加而下降, 球磨 160h 样品仍保持铁磁性, 这也表明有铁富集的区域存在。  $Fe_{60}Cu_{40}$  (160h) 样品 Cu 周围金属原子配位

数为 12.2, 略大于 fcc 结构 Cu 原子配位数 12, Fe 周围金属原子配位数之和为 10.3, 低于 fcc 结构原子的第一邻近配位数 12, 只从 Fe 由 bcc 结构转化为 fcc 结构难于解释 Fe 的配位数降低, 若认为 Fe 与 Cu 球磨形成合金后, Cu 富集于颗粒的核, Fe 偏析于颗粒的表面, 表面结构对 fcc 而言有很大的畸变, 则能给出与 EXAFS 比较符合的结果, 若从扩散机理来看, 认为球磨过程中主要是 Fe 向 Cu 颗粒扩散就能解释 Fe-Cu 合金的结构。文献[16, 17]研究 Ni-Fe 合金, 观察到 Fe 原子在 Ni-Fe 合金颗粒的表面偏析现象。TEM 结果观察到  $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$ (160h) 样品的 Fe-Cu 颗粒的尺寸分布非常均匀<sup>[19]</sup>, 90% 以上的颗粒粒径在 10 至 18nm 范围, 小颗粒的纳米材料界面原子占有很大的比例, Fe 原子在表面富集, 相应则有 Fe 的配位数降低, 间接证实 Fe-Cu 合金颗粒结构模型的合理性。

Fe 含量高的  $\text{Fe}_{80}\text{Cu}_{20}$ (160h) 样品的 Cu 的 RSF 表明 Cu 已处于 bcc 配位环境, Cu 的配位环境由球磨前的 fcc 结构转化到 bcc 结构, 说明 Cu 已扩散到  $\alpha$ -Fe 相并且 Cu 原子邻近周围主要为 Fe 原子配位。Doyama<sup>[18]</sup> 和 Heinrich<sup>[19]</sup> 研究用分子束外延技术制备的 Fe/Cu 多层膜的性能, 观察到几个原子层的 Fe 可以在 Cu 衬底上外延生长并保持 fcc 结构, 几个原子层的 Cu 也能在 Fe 衬底上外延生长而保持 bcc 结构。具有反铁磁性的 fcc 结构 Fe/Cu 多层膜中 Fe-Fe 原子间距离小于金属 Cu 的 Cu-Cu 间距离, 铁磁性的 fcc 结构 Fe/Cu 多层膜中 Fe-Fe 距离与金属 Cu 的 Cu-Cu 距离相近。 $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$ (160h) 样品中 Fe-Fe 与 Cu-Cu 原子间距离相近, 与 Doyama 研究 Fe/Cu 多层膜的结果一致。

## 5 结 论

1. Fe-Cu 系金属在球磨过程中, Fe 和 Cu 的相互扩散形成非平衡态的 Fe-Cu 亚稳合金相,  $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$ (160h) 的合金晶粒为 fcc 结构, 但 Fe-Cu 合金未形成均匀的相, 为 Cu 富集于核, Fe 偏析于表面的结构。

2.  $\text{Fe}_{80}\text{Cu}_{20}$  样品中, Cu 与 Fe 形成合金后, Cu 的配位环境由 fcc 结构转化为 bcc 结构。

感谢国家北京同步辐射实验室给我们提供 4W1B 同步辐射光源, 感谢北京同步辐射 EXAFS 站的同志在 EXAFS 实验中给予的大力帮助, 感谢陆坤权研究员对此文章提出很多的修改建议。

- [1] S. J. Campbell, P. E. Clark, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **4**(1974), 1073.
- [2] J. S. Benjamin, *Metall. Trans.*, **1**(1970), 2943.
- [3] L. Schultz, *Mater. Sci. Eng.*, **97**(1988), 15.
- [4] J. Eckert, L. Schultz, *J. Less-Common Met.*, **166**(1991), 293.
- [5] P. H. Shingu, K. N. Ishihara, K. Uenishi, In: A. H. Clauer, J. J. De Barbadille, eds., *Solid State Powder Proceeding, The Minerals Metals and Materials Society*, (1990), p. 20.
- [6] 杨元政、马学鸣、董远达, *金属学报*, **28**(1992), 399.
- [7] B. K. Teo, *EXAFS Spectroscopy (Techniques and Application)*, p13—58, edited B. K. Teo and D. C. Joy, (Plenum Press, New York and London, 1981).
- [8] F. W. Lytle, D. E. Sayers, and E. A. Stern, *Phys. Rev.*, **B11**(1975), 4852; **B11**(1975), 4836.

- [9] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, and B. H. Kincaid, *Rev. Mol. Phys.*, **53**(1981), 769.
- [10] 吕冈, 复旦大学硕士论文, (1987).
- [11] A. G. McKale, B. W. Veal, A. P. Paulikas, S-K. Khan, and G. S. Knapp, *J. Amer. Chem. Soc.*, **110**(1988), 3763.
- [12] F. W. Lytle, D. E. Sayers, E. A. Stern, *Physica*, **B158**(1989), 701.
- [13] Report on the International Workshops on Standards and Criteria in XAFS (1990), edited G. Bunker, S. Hasnain, D. Sayers.
- [14] U. Herr, J. Jing, U. Gonser, and H. Gleiter, *Solid State Comm.*, **76**(1990), 197.
- [15] 熊永红、韦世强、刘文汉、刘方新、熊曹水、朱弘、孙天富, 全国纳米磁性材料和物理学术讨论会会议文集, (山东牟平, 1993).
- [16] T. Mizushima, K. Tohji, Y. Udagawa, M. Harada, and A. Ueno, *J. Catal.*, **112**(1988), 282.
- [17] 韦世强, 黄敏明, 陈三佑, 戎晶芳, 王其武, 杨承宗, 化学物理学报, **4**(1991), 302.
- [18] M. Doyama, H. Matsuoka, S. Mitani and K. Doi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **93**(1991), 374.
- [19] B. Heinrich, Z. Celinski, K. Myrtle, J. F. Cochran, and A. S. Arrott, *ibid.*, **93**(1991), 75.

## EXAFS STUDIES OF MECHANICAL ALLOYING Fe-Cu BINARY SYSTEM

WEI SHI-QIANG YIN SHI-LONG<sup>1)</sup> LIU WEN-HAN LIU FANG-XIN GAO CHEN  
YANG YUAN-ZHENG<sup>2)</sup> DONG YUAN-DA<sup>2)</sup> HU TIAN-DOU<sup>3)</sup>

(Center for Fundamental Physics and Structural Research Laboratory;  
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

1) (Department of Mathematics and Physics, Hehai University, Nanjing, 210024)

2) (Institute of Solid State Physics, Academic Sinica, Hefei 230031)

3) (Institute of High Energy Physics, Academic Sinica, Beijing 100039)

(Received 15 June 1993, Revised manuscript received 2 February 1994)

### ABSTRACT

The EXAFS technique was used to study the changes of Fe and Cu atom neighbor environment following the milling time and composition of Fe-Cu system. The results show that the range of Fe-Cu solid solution can be greatly extended and can form nanometer sized non-equilibrium metastable alloy particles by mechanical alloying. For Fe<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub>(160h), K-edge absorption curve and radial structure function of Cu are similar to that of  $\alpha$ -Fe powder, has the bcc structural characteristics, the Fe-Cu alloy particles is bcc structure also. The structure of Fe-Cu alloy in Fe<sub>80</sub>Cu<sub>40</sub>(160h) is the fcc structure, it is different from that of Fe<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub>(160h). In nanometer sized Fe-Cu metastable alloy particles of Fe<sub>80</sub>Cu<sub>40</sub>(160h), Cu and Fe are not uniformly dispersed, Cu is a little richer in the core, but Fe is abundant on the surface.

**PACC:** 6110; 6115; 8120