

机械合金化 Fe-B 合金的 Mössbauer 谱研究*

白魁昌 苏 雷 程力智 冯 威 何开元

(东北大学, 沈阳 110006)

(1995 年 3 月 2 日收到)

用 Mössbauer 谱分析方法研究了配料原子比为 $\text{Fe}_{70}\text{B}_{30}$, $\text{Fe}_{55}\text{B}_{45}$ 和 $\text{Fe}_{30}\text{B}_{70}$ 各样品经机械合金化所形成的合金相的结构特点及其非晶相在退火过程中的转变, 揭示出此类非晶相与相应的 Fe-B 化合物之间存在一定程度的联系.

PACC: 6140; 6155H; 7680

1 前 言

用熔体快淬法制成的 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 非晶态合金因具有优良的软磁性能而受到重视, 但用上述方法很难制成和共晶成分($\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$)相差较多的非晶合金. 与熔体快淬法制备非晶态合金的工艺相比, 机械合金化方法则具有工艺简便易行、某些场合下便于成型应用之优点^[1], 而且非晶相的成分范围可被拓宽, 有利于用来广泛研究过渡金属—类金属间形成非晶的机理与特点^[2]. 因此, 研究不同成分和不同制备条件下的机械合金化 Fe-B 合金的结构与变化在理论和应用上均有其意义. Mössbauer 谱分析方法在这方面可发挥有效的作用.

本文主要用 Mössbauer 谱分析方法研究相当于过共晶成分的几种 Fe、B 混合粉料在机械合金化过程中所形成非晶相的结构特点及其在退火过程中的变化规律.

2 实 验

选取纯度为 99.9%、粉末粒度小于 160 目的铁粉及纯度为 90% 和粒度小于 160 目的硼粉, 按原子比配制成 $\text{Fe}_{70}\text{B}_{30}$ 、 $\text{Fe}_{55}\text{B}_{45}$ 及 $\text{Fe}_{30}\text{B}_{70}$ 的粉料, 按 25:1 的球料比与 WC 硬质合金球一起装入不锈钢罐中, 密封抽真空后充以氩气, 在振摆式球磨机上球磨. 球径 9 mm, 振频 1480 Hz, x 及 y 向振幅 4 mm, 累积球磨时间 120 h, 遂得以上各平均成分的机械合金化 Fe-B 合金试样.

在岛津 DT-30B 型热分析仪上测得各样品的 DTA 曲线(图 1), 进而将球磨态样品在 N_2 气保护下于 740℃ 退火 1h. 球磨态及退火态各样品均在 Elscint Promeda-II 型 Mössbauer 谱仪上测出它们的室温透射谱. 放射源为 Pd 基 ^{57}Co , 强度约为 $5 \times 10^7 \text{Bq}$, 用 α -

* 国家自然科学基金及辽宁省科技基金资助的课题.

Fe 做速度标定. 解谱采用有关拟合程序.

3 实验结果与分析讨论

图 2 给出了 $\text{Fe}_{70}\text{B}_{30}$ 样品的球磨态 (a) 和退火态 (b) 的 Mössbauer 谱. 图 2 (c) 和 (d) 分别为二者各自的磁超精细场分布曲线. 从图 2(a), (c) 可见, 球磨态样品由 Fe-B 非晶相和 $\alpha\text{-Fe}$ 两相组成, 其谱参数列于表 1. 从图 2(b), (d) 可见, 退火样品的谱形发生显著改变, 转变为主要由 Fe_2B 和 $\alpha\text{-Fe}$ 两相组成. 其谱参数也列于表 1 中. 从图 1 中可以看出, $\text{Fe}_{70}\text{B}_{30}$ 球磨态样品在加热过程中出现明显的放热峰, 它主要反映从非晶相晶化成 Fe_2B 的放热反应.

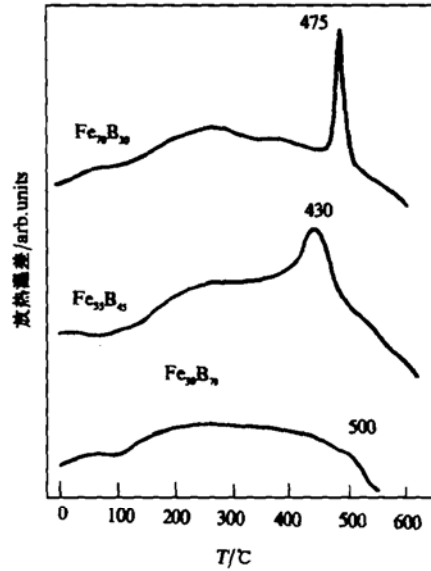


图 1 各样品的 DTA 曲线, $10^\circ\text{C}/\text{min}$

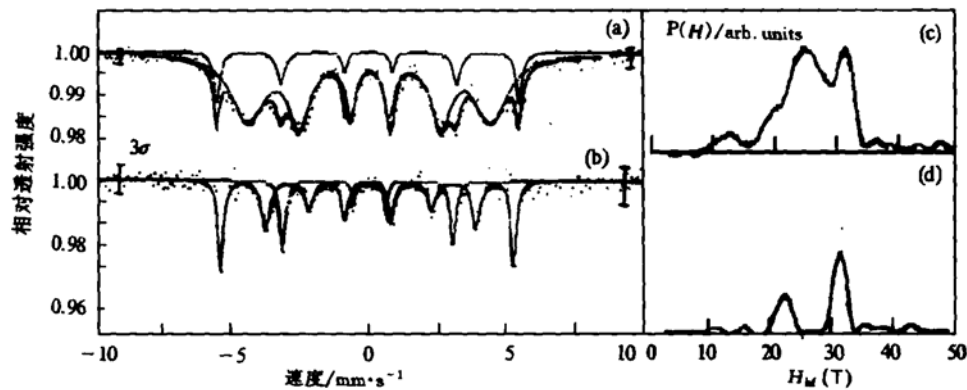


图 2 $\text{Fe}_{70}\text{B}_{30}$ 合金球磨态 (a)(c) 及其退火态 (b)(d) 的 Mössbauer 谱及磁超精细场分布

表 1 $\text{Fe}_{70}\text{B}_{30}$ 样品的 Mössbauer 谱参数

样品	谱 参 数					$P(H)$ 曲线峰处	物相
状态	亚谱序号	$IS_{(\text{Fe})}/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$H_{\text{hf}}(\text{T})$	$QS/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	A. R. / %	H_{hf} 值(T)	
球磨	1	0.00 ± 0.01	33.12 ± 0.05	0.01 ± 0.01	13 ± 2	33.2 ± 0.2	$\alpha\text{-Fe}$
	2	$0.05^*\pm0.01$	$26.64^*\pm0.08$	$0.01^*\pm0.01$	87 ± 5	26.2 ± 0.3	非晶
退火	1	0.01 ± 0.01	32.84 ± 0.03	0.03 ± 0.01	61 ± 6	32.9 ± 0.2	$\alpha\text{-Fe}$
	2	0.09 ± 0.01	23.57 ± 0.08	0.06 ± 0.02	39 ± 7	23.3 ± 0.3	$\text{Fe}_2\text{B}^{[4]}$

表 1 - 表 3 中加 * 表示有效值.

图 3(a) - (d) 给出 $\text{Fe}_{55}\text{B}_{45}$ 样品球磨态和退火态 Mössbauer 谱及相应的 $P(H)$ 分布曲

线. 比较图 3(a)、(c)与(b)、(d)可见, 球磨态样品具有明显的非晶谱形特征, 而退火样品已显著晶化. 由于球磨态的非晶图谱参数及 $P(H)$ 曲线分布范围和一些 Fe-B 化合物的数值靠近或重合, 因此可能存在相应的化合物相. 参考了 X 射线衍射相分析的结果, 拟合出这些化合物相的亚谱参数(表 2), 表示球磨态样品中主要是非晶相, 但同时尚存在一些 Fe_2B , Fe_3B 及 FeB 化合物. 退火样品中主要是 Fe_2B 相, 其谱参数也列于表 2. 图 1 中 $\text{Fe}_{55}\text{B}_{45}$ 样品的 DTA 曲线上出现的明显放热峰应是由于非晶等不稳定相转变为 Fe_2B 的结果, 其转变温度比 $\text{Fe}_{70}\text{B}_{30}$ 试样的低些.

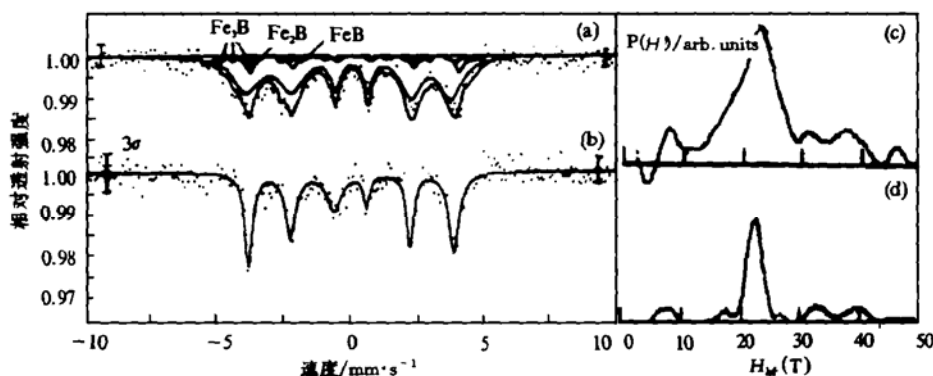


图 3 $\text{Fe}_{55}\text{B}_{45}$ 合金球磨样品(a)(c)及退火后(b)(d)的 Mössbauer 谱及磁超精细场分布

表 2 $\text{Fe}_{55}\text{B}_{45}$ 样品的 Mössbauer 谱参数

样品	谱 参 数					$P(H)$ 曲线峰处	物相
状态	亚谱序号	$IS_{(\text{Fe})}/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$H_{\text{H}}(\text{T})$	$QS/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	A. R. / %	H_{H} 值(T)	
球磨	1	$0.04^* \pm 0.02$	$23.00^* \pm 0.21$	$-0.08^* \pm 0.03$	73 ± 13	23.6 ± 0.4	非晶
	2	0.17 ± 0.03	23.44 ± 0.24	0.06 ± 0.07	11 ± 7		$\text{Fe}_2\text{B}^{[3]}$
	3	0.09 ± 0.08	23.37 ± 0.59	0.03 ± 0.15	5 ± 6		$\text{Fe}_3\text{B}^{[3,4]}$
	4	0.07 ± 0.05	26.58 ± 0.37	0.05 ± 0.09	4 ± 4		$\text{Fe}_3\text{B}^{[3,4]}$
	5	0.10 ± 0.04	28.70 ± 0.43	-0.15 ± 0.09	3 ± 6		$\text{Fe}_3\text{B}^{[3]}$
	6	0.18 ± 0.10	11.76 ± 0.71	-0.09 ± 0.20	4 ± 6		$\text{FeB}^{[3]}$
退火	1	0.12 ± 0.01	23.55 ± 0.05	0.07 ± 0.01	~ 100	23.5 ± 0.2	$\text{Fe}_2\text{B}^{[3]}$

图 4 给出 $\text{Fe}_{30}\text{B}_{70}$ 样品球磨态和退火态的 Mössbauer 谱及其 $P(H)$ 分布曲线. 球磨态由一个接近于 FeB 的非晶相和一个接近于 Fe_2B 的非晶相组成. 这可从图 4(a)和(c)上明显看到. 退火后成为 FeB 或 FeB_{1-x} 相. 但 DTA 曲线上没出现明显放热峰, 可能是由于退火前后的变化量较小而没被突出反映出来. 其谱参数列于表 3.

表 3 $\text{Fe}_{30}\text{B}_{70}$ 样品的 Mössbauer 谱参数

样品	谱 参 数				$P(H)$ 曲线峰处	物相	
状态	亚谱序号	$IS_{(\text{Fe})}/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$H_{\text{M}}(\text{T})$	$QS/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	A. R. / %	H_{M} 值(T)	
球磨	1	$0.09^* \pm 0.02$	$23.27^* \pm 0.16$	$-0.03^* \pm 0.03$	34 ± 4	23.4 ± 0.2	非晶
	2	$0.24^* \pm 0.01$	$10.91^* \pm 0.05$	$0.07^* \pm 0.01$	66 ± 4	11.4 ± 0.2	
退火	1	0.22 ± 0.01	10.43 ± 0.09	0.15 ± 0.02	~ 100	10.4 ± 0.2	FeB 或 $\text{FeB}_i^{[3,5]}$

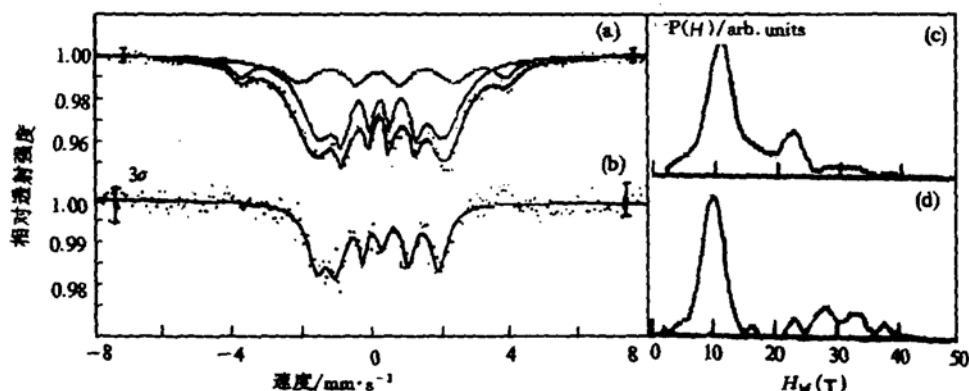


图 4 $\text{Fe}_{30}\text{B}_{70}$ 合金球磨态(a)(c)及其退火态(b)(d)的 Mössbauer 谱及磁超精细场分布

比较以上不同成分球磨态样品的分析结果可见,配料含铁量多的样品其球磨形成相的铁含量也高,其内磁场值也大,这一点通过对比图 2(c)、3(c)和 4(c)便清晰可见.而且还可看出其非晶相内磁场最可几值均分别靠近或重合于某一 FeB 化合物之值,在退火中它们又分别晶化或转变为某种对应的化合物.这些情况反映出无序的球磨 Fe-B 非晶相皆同某种 Fe-B 化合物有一定联系,或许它们就是以某一化合物为基础又有各种不同程度偏离的一种无序结构.而造成这种结果的内在原因是在机械合金化过程中,在机械混合作用下的同时形成某种化合物的键合因素也发挥了一定程度的作用.这两种作用和球磨过程中的热力学条件以及配料成分等共同决定球磨产物的状态和数量.因此,上述不同配料成分的样品得出具有如上相差别的球磨产物,并在退火过程中转变为相应的化合物.

4 结 论

1. 机械合金化方法可在 $\text{Fe}_{70}\text{B}_{30}$, $\text{Fe}_{55}\text{B}_{45}$ 及 $\text{Fe}_{30}\text{B}_{70}$ 配料样品中形成非晶态合金.因配料成分不同,所形成非晶的平均成分,有效内磁场及在相组成中占的比份会有变化.
2. 在现行实验条件下, $\text{Fe}_{70}\text{B}_{30}$ 样品中所形成的主要非晶相的内磁场有效值为 26.64 T; $\text{Fe}_{55}\text{B}_{45}$ 样品非晶之值为 23.00 T; $\text{Fe}_{30}\text{B}_{70}$ 样品二值分别为 10.91 和 23.27 T.
3. 球磨样品经 740℃, 1 h 退火后, $\text{Fe}_{70}\text{B}_{30}$ 样品晶化或转变为 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_2B 相; $\text{Fe}_{55}\text{B}_{45}$ 样品主要为 Fe_2B ; $\text{Fe}_{30}\text{B}_{70}$ 样品转变为 FeB 或 FeB_{1+x} 相.
4. 在机械合金化过程中,原子间的键合因素起一定程度的作用,所形成的 Fe-B 非晶相常常与某种 Fe-B 化合物有一定程度的联系.

- [1] J. Jing, A. Calka, S. J. Campbell, *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**(1991), 7413.
- [2] T. Kemeny, I. Vincze, B. Fogarassy, S. Arajs, *Phys. Rev.*, **B20**(1979), 476.
- [3] A. Handa, Y. Ujihira, *J. Mat. Sci.*, **18**(1983), 1887.
- [4] H. Ino, H. Ichinose, K. Nagata, in *Proc. 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, 1984, Ed. by S. Steeb and H. Warlimont, (1985), p. 263.
- [5] Carhuciccho M., *J. Mater. Sci.*, **17**(1982), 3123.

MÖSSBAUER STUDY OF THE MECHANICAL ALLOYING Fe-B ALLOY

BAI KUI-CHANG SU LEI CHENG LI-ZHI FENG WEI HE KAI-YUAN

(*Northeastern University, Shenyang 110006*)

(Received 2 March 1995)

ABSTRACT

Using Mössbauer spectroscopy, We have studied the structural characteristics of the alloy phases of three samples formed by the process of mechanical alloying. The starting compositions of these samples are $\text{Fe}_{70}\text{B}_{30}$, $\text{Fe}_{55}\text{B}_{45}$ and $\text{Fe}_{30}\text{B}_{70}$. The crystallization or transition of the amorphous phases under annealing has also been examined. It was found that a certain relation exist between the amorphous phases and corresponding Fe-B compounds.

PACC: 6140; 6155H; 7680