

# 机械合金化 $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$ 体系的 X 射线 吸收精细结构研究<sup>\*</sup>

闫文胜<sup>1)2)</sup> 范江玮<sup>1)</sup> 李玉芝<sup>3)</sup> 崔宏滨<sup>2)</sup> 刘文汉<sup>2)</sup> 张新夷<sup>1)</sup> 韦世强<sup>1)2)</sup>

<sup>1)</sup> 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

<sup>2)</sup> 中国科学技术大学物理系, 天文与应用物理系, 合肥 230026)

<sup>3)</sup> 中国科学技术大学结构分析开放实验室, 合肥 230026)

(2000 年 9 月 16 日收到, 2000 年 11 月 28 日收到修改稿)

利用 X 射线吸收精细结构(XAFS)方法研究机械合金化制备的  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x=0, 10, 20, 40, 60, 70, 80, 100$ ,  $x$  为原子百分比)合金中 Fe 和 Cu 原子的局域环境结构. 对于  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x \geq 40$ ) 二元混合物, 球磨 160h 后, Fe 原子的近邻配位结构从 bcc 转变为 fcc, 但 Cu 原子的近邻结构保持其 fcc 不变. 与之相反, 在  $\text{Fe}_{80}\text{Cu}_{20}$  和  $\text{Fe}_{90}\text{Cu}_{10}$  ( $x \leq 20$ ) 合金中, Fe 原子的近邻配位保持其 bcc 结构而 Cu 原子的近邻配位结构从 fcc 转变为 bcc 结构. XAFS 结果还表明, fcc 结构的  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  样品中 Fe 的无序因子  $\sigma$  (0.0099nm) 比 bcc 结构的  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  中的  $\sigma$  (0.0081nm) 大得多, 并且在机械合金化  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x \geq 40$ ) 样品中 Fe 原子的  $\sigma$  (0.0099nm) 比其 Cu 原子的  $\sigma$  (0.0089nm) 大. 这表明机械合金化  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  样品中 Fe 和 Cu 原子可以有相同的局域结构环境但不是均匀的过饱和固溶体, 而是由 Fe 富集区和 Cu 富集区组成的合金. 我们提出互扩散和诱导相变机理来解释在球磨过程中  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  合金产生从 bcc 到 fcc 和从 fcc 到 bcc 变化的结构相变.

关键词: XAFS,  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  合金, 机械合金化

PACC: 6110, 6155, 8120

## 1 引 言

近年来, 机械合金化方法在制备非晶态合金、金属间化合物、固溶体等领域得到了广泛地应用<sup>[1-3]</sup>. 尤其是, 机械合金化方法能够使具有正混合热的二元、三元以及多元的不互溶体系形成过饱和固溶体而倍受关注. 例如, Fe-Cu, Cu-Ta, Cu-V, Cu-Ag 和 Cu-W 等亚稳态固熔体<sup>[4-7]</sup>. 机械合金化方法制备的  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  合金因具有独特的结构和磁性, Uenishi and Shingu<sup>[8]</sup>, Yavari<sup>[9]</sup>, Crespo<sup>[10, 11]</sup>, Huang<sup>[1, 12, 13]</sup>, Schilling 等<sup>[14, 15]</sup>, Wei<sup>[16, 17]</sup>和 Li<sup>[18]</sup>等使用差示扫描量热法(DSC), X 射线衍射(XRD), 透射电镜(TEM), 穆斯堡尔谱和 X 射线吸收精细结构(XAFS)等技术对其进行详细的研究并得到很多有意义的结果. 这些结果表明, 在球磨过程中  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  二元体系产生合金化, 当  $x \geq 40$  时,  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  为 fcc 结构, 当  $x \leq 20$  时,  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  为 bcc 结构;

当  $20 < x < 40$  时,  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  为 fcc 和 bcc 共存. 可是, 对  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  中 Fe 及 Cu 原子周围的局域结构仍不够清楚.

XAFS 技术是确定原子局域环境结构的强有力手段, 它对吸收原子周围的元素种类和短程序有着很高的灵敏度<sup>[19]</sup>. 在多元复杂材料体系中, XAFS 可以分别研究其任一种元素周围配位环境的结构参量<sup>[20]</sup>. 本文用 XAFS 技术考察  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  合金中的 Fe 和 Cu 原子周围的局域结构随着不同  $x$  值的变化规律. 我们通过研究 Fe 和 Cu 原子的局域结构, 确定球磨能否使  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  形成均匀的过饱和固溶体, 并提出其简单的合金化机理.

## 2 实 验

样品由机械球磨法制备, 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  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x=0, 10, 20, 40, 60, 70, 80, 100$ ,  $x$

<sup>\*</sup> 中国科学院“百人计划”, 国家自然科学基金(批准号: 19604011)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人, Tel: 0551-3601997(0), fax: 0551-5141078, E-mail: sqwei@ustc.edu.cn

为原子百分比)混合,在不锈钢球磨罐中,Ar 作保护气体,转速为 210r/min,碳化钨球与粉末重量比为 10:1,球磨时间都为 160h,XAFS 实验用的 Fe—Cu 标样由 50%Fe 粉和 50%Cu 粉混合均匀而成。

样品的 Fe 和 CuK 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 4WB1 光束线 XAFS 实验站上室温测量,NSRL 的储存环能量和最大电流强度分别为 0.8GeV 和 100mA,超导 Wiggler 磁铁的磁场强度为 6T,BSRF 的储存环能量和最大电流强度分别为 2.2GeV 和 80mA。两条光束线的单色器均为 S(111)平面双晶,能量分辨率约为 2eV。NSRL 的探测器为充入 Ar/N<sub>2</sub> 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 和 CuK 吸收谱的测量范围分别为 6800—8200eV,8700—10100eV,每条 XAFS 谱线进行三次测量。从 Fe 粉和 Cu 粉标样的 XAFS 谱分离出 Fe 和 Cu 原子的振幅和相移函数,用于结构参数模拟。XAFS 实验数据用中国科学技术大学万小红和韦世强编写的 USTCXAFS1 软件包进行分析处理<sup>[21]</sup>。

3 结 果

Fe-Cu 粉末标样、机械合金化  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0, 10, 20, 40, 60, 70, 80, 100$ ,  $x$  为原子百分比)样品的 Fe 和 Cu K 边吸收谱经背景扣除,  $\mu_0$  拟合,  $E \rightarrow k$  转换,再  $k^3$  加权后获得的 EXAFS 函数  $k^3\chi(k)$  如图 1、图 2 所示。

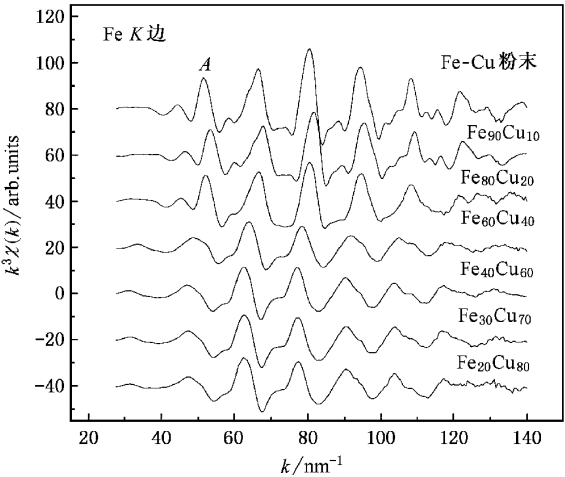


图 1  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  样品 Fe 边的  $k^3\chi(k)$ -k 函数

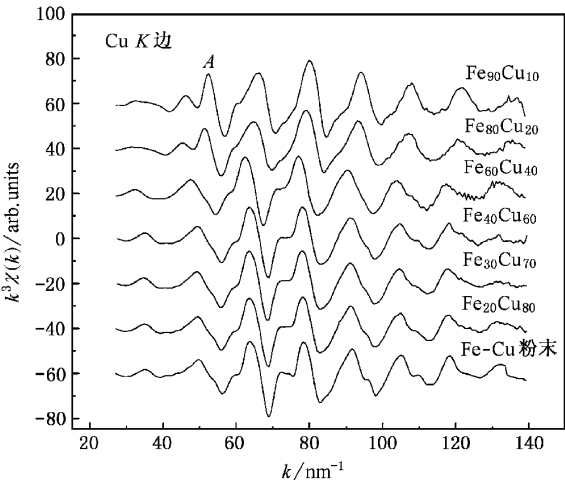


图 2  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  样品 Cu 边的  $k^3\chi(k)$ -k 函数

在图 1 中,bcc 结构  $\alpha$ -Fe 粉的  $k^3\chi(k)$  曲线在  $k = 52.2\text{nm}^{-1}$  处左右出现一较强的振幅峰 A,这是 bcc 结构  $\alpha$ -Fe 的特征峰。对于  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  样品,随着  $x$  值的增加,A 峰的强度逐渐降低;当  $x = 40$  时完全消失,其振荡峰形状与 Cu 粉的相似。这表明  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x \geq 40$ ) 样品经 160h 球磨后,Fe 原子的局域配位环境从 bcc 结构转变为 fcc 结构。对于 Fe 含量高的机械合金化  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x \leq 20$ ) 样品,Cu 的 EXAFS 函数  $k^3\chi(k)$  曲线与 Cu 粉的完全不同,出现特征峰 A(图 2),这表明机械球磨导致 Cu 原子周围配位环境由 fcc 结构转化为 bcc 结构。这些结果与文献中的 XRD 结果相一致<sup>[13,16]</sup>。

图 3 是机械合金化  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  样品的 Fe 边 EXAFS 振荡函数  $k^3\chi(k)$  经过快速 Fourier 变换后获得的径向结构函数(RDF)。显而易见,在 0.22nm 出现的强振幅峰是第一近邻配位峰,并在  $R = 0.448\text{nm}$  处有一强度为主峰 60% 的振幅峰。当  $x \geq 40$  时, $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  样品的 RDF 曲线产生很大的变化, $R = 0.448\text{nm}$  的配位峰消失,其 Fe 边 XAFS 的 RDF 曲线与图 4 中金属 Cu 的 RDF 相似。这一结果进一步说明机械合金化使其 Fe 原子的局域结构从 bcc 配位结构转变为 fcc 的配位结构。 $\text{Fe}_{80}\text{Cu}_{20}$  和  $\text{Fe}_{90}\text{Cu}_{10}$  的 Fe 边的 XAFS 结果说明在研磨 160h 后,Fe 原子的局域结构保持着 bcc 配位结构,但其 Cu 边的 XAFS 结果表明 Cu 原子的局域结构从 fcc 配位结构转变到 bcc 配位结构。

为了获取  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  样品中 Fe 和 Cu 原子最近邻配位的结构参量,利用 Hanning 和矩形窗函数

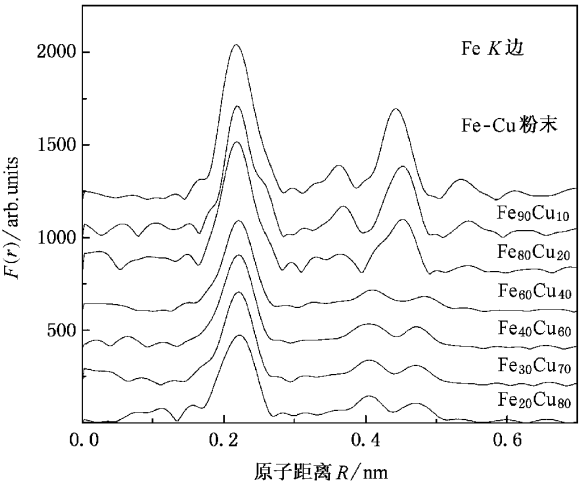


图 3  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  样品 Fe 边的径向结构函数

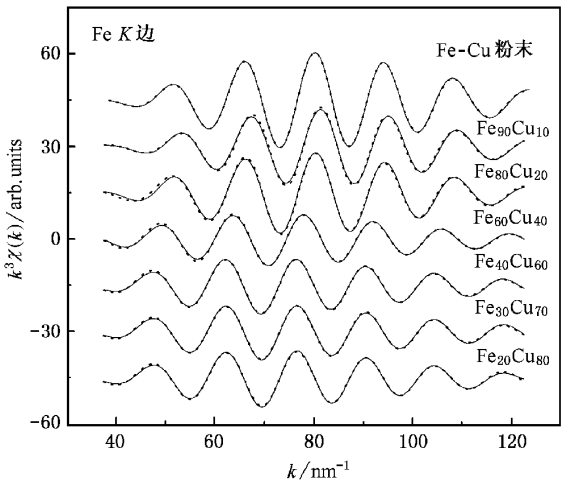


图 5  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  样品 Fe 边的结构参量拟合结果

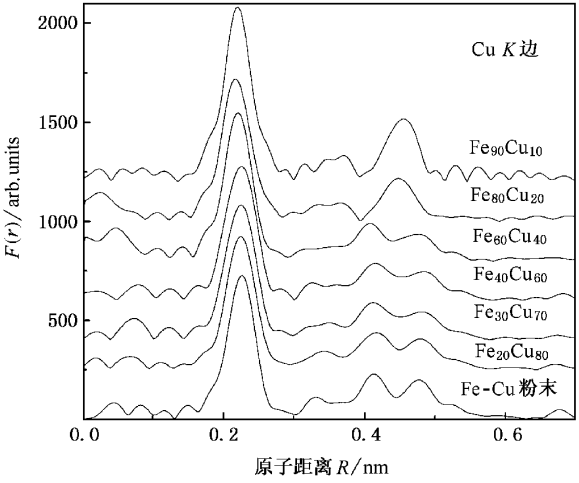


图 4  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  样品 Cu 边的径向结构函数

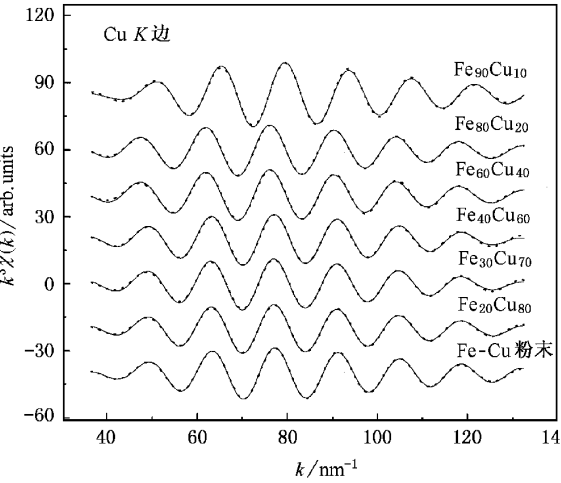


图 6  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  样品 Cu 边的结构参量拟合结果

的组合形式在  $R$  空间中选择合适的窗函数对图 3 和图 4 的径向结构函数进行 Fourier 滤波处理得到第一配位壳层的 EXAFS 信号,除低高频噪音和背景在拟和过程中带来的影响.通过设置适当的配位原子距离、配位数、无序因子等结构参量( $R, N, \sigma$ )的拟合范围,用 EXAFS 函数的基本公式,最小二乘法作为判据进行拟合实验曲线<sup>[22]</sup>.利用从标样  $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$  粉末和 FEFF7 软件包<sup>[23]</sup>得到的振幅  $|F(k, \rho)|$  和相移函数  $f(k)$  对实验结果进行拟合,拟合结果如图 5 和图 6 所示,图 5 和图 6 中用实线表示实验曲线,虚线表示拟和曲线.得到的结构参量列于表 1 和表 2 中.

4 讨 论

机械合金化机理是一个相当复杂的过程,机械合金化得到的产物通常是由晶态和非晶态混合物组成<sup>[21]</sup>.对于具有负混合热的两元或三元体系在机械合金化过程中的固态非晶化机理主要归结于两种原因,一是晶格扭曲和局域结构形变<sup>[24]</sup>,二是某一种元素的原子快速地向另一元素的基质中扩散<sup>[25]</sup>.热力学的观点普遍认为具有正的混合热的难溶体系不易形成合金<sup>[26]</sup>,但 Sakurai 等<sup>[7]</sup>通过机械合金化方法,使具有正混合热的  $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$  生成非晶态合金.他们的 XAFS 结果表明,在机械合金化 50h 后  $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$  的 RDF 曲线表现出明显的非晶态结构

特征,其 RDF 曲线主峰的强度比相应晶态金属 Cu 和 Ta 的低 10% 左右.

我们用 XAFS 技术分别研究了机械合金化  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0, 10, 20, 40, 60, 70, 80, 100$ ) 样品中 Fe 和 Cu 原子的局域配位环境结构. XAFS 结果表明,机械合金化  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  样品的 RDF 曲线仍然存在高配位壳层的振幅峰,这表明  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  中 Fe 和 Cu 原子的近邻配位仍然具有晶体的特征. 我们早期的电子显微镜研究结果也表明,机械合金化能够使  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  样品生成纳米颗粒,平均粒径为

表 1 对 FeK 边 XAFS 数据进行拟合获得  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  样品的结构参量

样品	配位原子	$R/\text{nm}$	$\sigma/\text{nm}$	$N$	$\Delta E_0/\text{eV}$
Fe 粉末	Fe—Fe	$0.248 \pm 0.001$	$0.0070 \pm 0.0005$	$8.0 \pm 0.5$	2.97
	Fe—Fe	$0.285 \pm 0.001$	$0.0075 \pm 0.0005$	$6.0 \pm 0.5$	5.0
$\text{Fe}_{90}\text{Cu}_{10}$	Fe—Fe	$0.248 \pm 0.001$	$0.0078 \pm 0.0005$	$8.0 \pm 0.5$	-4.01
	Fe—Cu	$0.248 \pm 0.001$	$0.0080 \pm 0.0005$	$0.5 \pm 0.2$	-1.59
$\text{Fe}_{80}\text{Cu}_{20}$	Fe—Fe	$0.248 \pm 0.001$	$0.0081 \pm 0.0005$	$7.4 \pm 0.5$	-2.01
	Fe—Cu	$0.282 \pm 0.001$	$0.0081 \pm 0.0005$	$1.2 \pm 0.2$	7.31
$\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$	Fe—Fe	$0.257 \pm 0.001$	$0.0099 \pm 0.0005$	$8.7 \pm 0.5$	0.64
	Fe—Cu	$0.256 \pm 0.001$	$0.0099 \pm 0.0005$	$3.5 \pm 0.3$	-4.99
$\text{Fe}_{40}\text{Cu}_{60}$	Fe—Fe	$0.258 \pm 0.001$	$0.0099 \pm 0.0005$	$6.9 \pm 0.5$	4.99
	Fe—Cu	$0.258 \pm 0.001$	$0.0099 \pm 0.0005$	$5.6 \pm 0.5$	2.63
$\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70}$	Fe—Fe	$0.258 \pm 0.001$	$0.0098 \pm 0.0005$	$5.7 \pm 0.5$	4.96
	Fe—Cu	$0.258 \pm 0.001$	$0.0098 \pm 0.0005$	$6.4 \pm 0.5$	2.94
$\text{Fe}_{20}\text{Cu}_{80}$	Fe—Fe	$0.258 \pm 0.001$	$0.0098 \pm 0.0005$	$5.0 \pm 0.5$	4.95
	Fe—Cu	$0.258 \pm 0.001$	$0.0098 \pm 0.0005$	$7.1 \pm 0.5$	3.45

表 2 对 CuK 边 XAFS 数据进行拟合获得  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  样品的结构参量

样品	配位原子	$R/\text{nm}$	$\sigma/\text{nm}$	$N$	$\Delta E_0/\text{eV}$
$\text{Fe}_{90}\text{Cu}_{10}$	Cu—Cu	$0.248 \pm 0.001$	$0.0078 \pm 0.0005$	$2.0 \pm 0.3$	-3.1
	Cu—Fe	$0.248 \pm 0.001$	$0.0073 \pm 0.0005$	$6.2 \pm 0.5$	-5.0
$\text{Fe}_{80}\text{Cu}_{20}$	Cu—Cu	$0.250 \pm 0.001$	$0.0082 \pm 0.0005$	$3.1 \pm 0.3$	4.8
	Cu—Fe	$0.249 \pm 0.001$	$0.0081 \pm 0.0005$	$5.0 \pm 0.5$	4.0
$\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$	Cu—Cu	$0.255 \pm 0.001$	$0.0089 \pm 0.0005$	$7.1 \pm 0.5$	2.7
	Cu—Fe	$0.255 \pm 0.001$	$0.0087 \pm 0.0005$	$4.6 \pm 0.5$	0.9
$\text{Fe}_{40}\text{Cu}_{60}$	Cu—Cu	$0.256 \pm 0.001$	$0.0089 \pm 0.0005$	$8.4 \pm 0.5$	-3.9
	Cu—Fe	$0.254 \pm 0.001$	$0.0089 \pm 0.0005$	$3.3 \pm 0.3$	-4.3
$\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70}$	Cu—Cu	$0.255 \pm 0.001$	$0.0089 \pm 0.0005$	$9.7 \pm 0.5$	-1.8
	Cu—Fe	$0.254 \pm 0.001$	$0.0089 \pm 0.0005$	$2.3 \pm 0.3$	-3.8
$\text{Fe}_{20}\text{Cu}_{80}$	Cu—Cu	$0.255 \pm 0.001$	$0.0089 \pm 0.0005$	$9.8 \pm 0.5$	-2.1
	Cu—Fe	$0.254 \pm 0.001$	$0.0088 \pm 0.0005$	$1.5 \pm 0.3$	-4.6
Cu 粉末	Cu—Cu	$0.255 \pm 0.001$	$0.0089 \pm 0.0005$	$12.0 \pm 0.5$	0.4

20 nm 左右,但 Fe 和 Cu 均保持其晶体结构<sup>[17]</sup>。从图 3 和图 4 的 RDF 曲线可以看到,Fe<sub>90</sub>Cu<sub>10</sub>和 Fe<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub>混合物在研磨 160h 后,Fe 原子的局域结构保持着 bcc 结构,主峰振幅强度与 Fe 粉的相近;Cu 原子的局域结构从 fcc 配位结构转变到类似于 bcc 的配位结构,其 RDF 的主峰强度比 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> ( $x \geq 40$ )合金中 Cu 的增加 20% 左右。这表明由于机械合金化的作用,Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 样品 ( $x \leq 20$ ) 的 Cu 原子进入了 bcc 的  $\alpha$ -Fe 相中。表 2 中的结构参量也说明配位键长 ( $R_{\text{Cu-Cu}} = 0.250\text{nm}$ ) 和配位数 ( $N = 8.1$ ) 分别比 Cu 粉的小 0.006nm 和 4。我们认为 Fe<sub>90</sub>Cu<sub>10</sub>和 Fe<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub>合金中 Fe 原子的近邻配位环境没有转变成 fcc 结构的原因是 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 合金中 Cu 的原子浓度较低。

从图 3 和图 4 还可以发现 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> ( $x \geq 40$ ) 样品中 Cu 的 RDF 的主峰强度随着  $x$  的增加没有明显地变化 (小于 10%) 且与 Cu 的相近,但其 Fe 的 RDF 的主峰强度比 Fe 粉的减少了 50%;此外,Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> ( $x \geq 40$ ) 样品中 Fe 的 RDF 的强度比相应 Cu 的 RDF 的强度低 30% 左右 (Fe 粉的 RDF 强度比 Cu 粉的稍高一些)。这一结果表明,在机械合金化过程中,Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> ( $x \geq 40$ ) 样品中的 Cu 原子周围的局域晶格结构没有产生明显的扭曲,但 Fe 原子周围的局域晶格结构产生较大的畸变,所以,机械合金化后得到的 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 样品中 Fe 原子的近邻结构与 Cu 原子的结构存在着差别。机械合金化 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 样品不是均匀的过饱和固溶体,是既有 Cu 富集区又有 Fe 富集区的多样混合物。假如 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 合金是均匀的固溶体合金,那么处于中等成分的 Fe<sub>60</sub>Cu<sub>40</sub>和 Fe<sub>40</sub>Cu<sub>60</sub>合金的 Cu 原子的无序度  $\sigma$  与 Fe 原子的  $\sigma$  应该相等,但从表 1 和表 2 中可以看到,Fe 原子的  $\sigma$  (0.0099nm) 比 Cu 原子的  $\sigma$  (0.0089nm) 要大。另一方面,fcc 结构的 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 的无序因子  $\sigma$  (0.0099nm) 比 bcc 结构的 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 的无序因子  $\sigma$  (0.0081nm) 大得多,这表明 fcc 结构的 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 中 Fe 的晶格扭曲程度比 bcc 结构的 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 中 Fe 晶格的大。Cu 富集区和 Fe 富集区的存在也被穆斯堡尔谱实验结果所证实<sup>[18]</sup>。

文献 [17] 的 TEM 结果表明,高的 Cu 原子浓度

有利于使 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 合金生成更为细小的颗粒,Fe<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub>和 Fe<sub>60</sub>Cu<sub>40</sub>的平均颗粒尺寸分别为 35 和 15nm。从界面扩散的观点来看,颗粒尺寸愈小,Fe 颗粒界面与 Cu 颗粒接触的机会愈多,Cu 原子更易扩散进入 bcc 结构 Fe 颗粒的体相,最后形成 fcc 结构的 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 合金。从内部应力来看,小尺寸的颗粒也有利于其结构从 bcc 转化为 fcc。Doyama 等<sup>[27]</sup>和 Keavney 等<sup>[28]</sup>曾报道,Fe 薄膜在 Cu (001) 和 Cu<sub>x</sub>Au<sub>1-x</sub> 单晶上能外延生长 11 个 Fe 原子层并保持其衬底的 fcc 结构。这表明小尺寸的 fcc 结构的 Fe 能稳定的存在。在 Fe<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub>中,Fe 颗粒的平均尺寸较大,Fe, Cu 原子的近邻配位环境具有类似 bcc 结构。在 Fe<sub>60</sub>Cu<sub>40</sub>中,Fe 原子的局域结构逐渐地由 bcc 结构转变为 fcc 结构。Huang 等<sup>[1,29]</sup>,Wei 等<sup>[17]</sup>和 Li 等<sup>[30]</sup>认为 Cu 能够诱导小尺寸的 Fe 颗粒产生 bcc 到 fcc 的结构相变。

以上结果表明,机械合金化 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 样品是由 Cu 富集区和 Fe 富集区的小颗粒组成。Fe 与 Cu 的合金化可能是主要存在于 Cu 颗粒和 Fe 颗粒粘接的交界处,从颗粒表面到颗粒中心,另一合金元素的原子浓度逐渐降低。机械合金化的机理可能类似于 Ermakov 所提出的机理<sup>[23]</sup>。球磨后,Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 合金的局域结构和颗粒大小由 Cu 的原子浓度决定。

## 5 结 论

用 XAFS 方法,我们定量地得到机械合金化 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 中 Fe 和 Cu 原子的近邻配位壳层的结构参量。Fe, Cu 原子的局域结构随着原子浓度  $x$  的改变而变化。对于高 Cu 浓度的 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> ( $x \geq 40$ ) 样品,Fe 和 Cu 原子的配位环境为 fcc 结构;对于低 Cu 浓度的 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> ( $x \leq 20$ ) 样品,Fe 和 Cu 原子的配位环境为 bcc 结构。我们发现 fcc 结构的 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 合金的无序因子  $\sigma$  (0.0099nm) 比 bcc 结构的 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 合金的  $\sigma$  (0.0081nm) 大得多,并且在同一的 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> ( $x \geq 40$ ) 合金中 Fe 原子的  $\sigma$  (0.0099nm) 也大于 Cu 原子的  $\sigma$  (0.0089nm),因此 EXAFS 结果表明,机械合金化方法制备的 Fe<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> 合金虽然晶格结构为单一的 fcc 或 bcc,但不是均匀的过饱和固溶体,存在 Cu 富集区和 Fe 富集区。

[ 1 ] J. Y. Huang ,J. Z. Jiang ,H. Yasuda ,H. Mori ,*Phys. Rev.* , **B58** ( 1998 ) ,11817.

[ 2 ] L. Schultz ,*Mater. Sci. Eng.* , **97** ( 1988 ) ,15.

[ 3 ] C. C. Koch ,O. B. Cavin ,G. G. Mckamey ,J. O. Scarbrough ,*Appl. Phys. Lett.* , **A3** ( 1983 ) ,1017.

[ 4 ] P. H. Shingu ,K. N. Ishihara ,K. Uenishi ,T. Kuyama ,B. Huang , S. Nasu ,Solid State Powder Proceeding ,The Minerals Metals and Materials Society ( 1990 ) ,p. 20.

[ 5 ] T. Fukunaga ,M. Mori ,K. Inou ,U. Mitzutani ,*Mater. Sci. Eng.* , **A134** ( 1991 ) ,863.

[ 6 ] E. Gaffet ,C. Louison ,M. Harmelin ,F. Faudet ,*Mater. Sci. Eng.* , **A134** ( 1991 ) ,1380.

[ 7 ] K. Sakurai ,Y. Yamada ,M. Ito ,C. H. Lee ,T. Fukunaga ,U. Mizutani ,*Appl. Phys. Lett.* , **57** ( 1990 ) ,2660.

[ 8 ] K. Uenishi ,F. Kobayashi ,S. Nash ,H. Hatano ,K. N. Ishihara , P. H. Shingu ,*Z. Metallkd.* , **83** ( 1992 ) ,132.

[ 9 ] A. R. Yavari ,P. J. Desre ,T. Benameur ,*Phys. Rev. Lett.* , **68** ( 1992 ) ,2235.

[ 10 ] P. Crespo ,A. Hernando ,R. Yavari ,D. Drbohlav ,A. G. Escorial , J. M. Barandiaran ,J. Orue ,*Phys. Rev.* , **B48** ( 1993 ) ,7134.

[ 11 ] P. Crespo ,A. Hernando ,A. G. Escorial ,*Phys. Rev.* , **B49** ( 1994 ) ,13227.

[ 12 ] J. Y. Huang ,A. Q. He ,Y. K. Wu ,H. O. Ye ,D. X. Li ,*J. Mater. Sci.* , **31** ( 1996 ) ,4165.

[ 13 ] J. Y. Huang ,Y. D. Yu ,Y. K. Wu ,H. Q. Ye ,Z. F. Dong ,*J. Mater. Res.* , **11** ( 1996 ) ,2717.

[ 14 ] P. J. Schilling ,J. H. He ,J. Cheng ,E. Ma ,*Appl. Phys. Lett.* , **68** ( 1996 ) ,767.

[ 15 ] P. J. Schilling ,J. H. He ,R. C. Tittsworth ,E. Ma ,*Acta Mater.* , **47** ( 1999 ) ,2525.

[ 16 ] S. Q. Wei ,S. L. Yin ,W. H. Liu ,F. X. Liu ,C. Gao ,Y. Z. Yang , Y. D. Dong ,T. D. Hu ,*Acta Phys. Sin.* , **A3** ( 1994 ) ,163[ 韦世强、殷士龙、刘文汉等 物理学报 ,**A3** ( 1994 ) ,1630 ].

[ 17 ] S. Q. Wei ,H. Oyanagi ,C. E. Wen ,Y. Z. Yang ,W. H. Liu ,*J. Phys. Condens. Matter* , **9** ( 1997 ) ,11077.

[ 18 ] T. Li ,Y. Z. Li ,Y. H. Zhang ,C. Gao ,S. Q. Wei ,W. H. Liu ,*Phys. Rev.* , **B52** ( 1995 ) ,1120.

[ 19 ] E. D. Crozier ,*Physica* , **B208 & 209** ( 1995 ) ,330.

[ 20 ] B. R. Shen ,S. Q. Wei ,K. N. Fan ,J. F. Deng ,*Appl Phys.* , **A65** ( 1997 ) ,295.

[ 21 ] X. H. Wan ,S. Q. Wei ,USTCXAFA Software Package ( May , 1999 [ 万小红、韦世强 ,中国科学技术大学 XAFS 软件包 , 1999 年 5 月 ] .

[ 22 ] D. E. Sayers ,B. A. Bunker ,X-ray Absorption ,Principles ,Applications ,Techniques of EXAFS ,SEXAFS and XANES ,D. C. Koningsberger ,and R. Prins ( John Wiley and Sons ,Inc. , 1988 ) ,p. 211.

[ 23 ] J. J. Rehr ,S. I. Zabinsky ,R. C. Albers ,*Phys. Rev. Lett.* , **69** ( 1992 ) ,3397.

[ 24 ] A. E. Ermakov ,E. E. Yinichikov ,V. A. Barinov ,*Fiz. Met. Metalloved* , **52** ( 1981 ) ,1184.

[ 25 ] J. M. Dubois ,*J. Less-common Met.* , **145** ( 1988 ) ,309.

[ 26 ] A. R. Miedema ,P. F. De Chatel ,F. R. De Boer ,*Physica* , **B100** ( 1980 ) ,1.

[ 27 ] M. Doyama ,M. Matsui ,H. Matsuoka ,S. Mitani ,K. Doi ,*J. Magn. Magn. Mater.* , **93** ( 1991 ) ,374.

[ 28 ] D. J. Keavney ,D. F. Storm ,J. W. Freeland ,I. L. Grigorov ,J. C. Walker ,*Phys. Rev. Lett.* , **74** ( 1995 ) ,4531.

[ 29 ] J. Y. Huang ,Y. K. Wu ,A. Q. He ,K. Y. Hu ,Q. M. Meng ,*J. Chin. Electron Microscopy Society* , **13** ( 1994 ) ,26[ 黄建宇、吴玉琨等 电子显微学报 ,**13** ( 1994 ) ,26 ] .

[ 30 ] Y. Z. Li ,T. Li ,Y. H. Zhang ,L. W. Wu ,C. Gao ,W. H. Liu ,*J. Phys. :Condens Matter* , **8** ( 1996 ) ,7191.

# LOCAL STRUCTURES OF MECHANICALLY ALLOYED $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$ SOLID SOLUTIONS STUDIED BY X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE\*

YAN WEN-SHENG<sup>a,b)</sup> FAN JIANG-WEI<sup>a)</sup> LI YU-ZHI<sup>c)</sup> CUI HONG-BIN<sup>b)</sup>

LIU WEN-HAN<sup>b)</sup> ZHANG XIN-YI<sup>a)</sup> WEI SHI-QIANG<sup>a,b)</sup>

<sup>a)</sup> (National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science & Technology of China, Hefei 230029, China)

<sup>b)</sup> (Department of Astronomy and Applied Physics, Department of Physics, University of Science & Technology of China, Hefei 230026, China)

<sup>c)</sup> (Center of Structure and Composition Analysis, University of Science & Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 16 September 2000 ; revised manuscript received 28 November 2000)

## ABSTRACT

The local structures of the immiscible  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  alloys ( $x = 0, 10, 20, 40, 60, 80$  and  $100$ ) produced by mechanical alloying have been investigated by XAFS. For the  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x \geq 40$ ) alloys, the local structures around Fe atoms change from bcc structure to fcc one, and the Cu atoms maintain the original coordination geometry after milling for 160 h. On the contrary, the local structures around Cu atoms in both  $\text{Fe}_{80}\text{Cu}_{20}$  and  $\text{Fe}_{90}\text{Cu}_{10}$  alloys appears a transition from fcc to bcc structure. We found that the disorder factor  $\sigma$  ( $0.0099\text{nm}$ ) of fcc Fe—Cu phase is larger than that ( $0.0081\text{nm}$ ) of bcc Fe—Cu phase, and the  $\sigma$  ( $0.0099\text{nm}$ ) around Fe atoms is larger than that ( $0.0089\text{nm}$ ) of Cu in the  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  ( $x \geq 40$ ) alloys. This suggests that the mechanically alloyed  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  alloys is not a homogeneous supersaturated solid solution, but consists of Fe-rich and Cu-rich regions for various compositions. A possible mechanism for bcc-to-fcc and fcc-to-bcc changes in  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  alloys is discussed in relation to the interdiffusion and transition induced by the ball milling.

**Keywords :** XAFS,  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$  alloy, mechanical alloying

**PACC :** 6110, 6155, 8120

\* Project supported by the "100 People Plan" of Chinese Academy of Sciences and by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19604011).