

XAFS 和 XRD 研究高能球磨对 Fe₇₀Cu₃₀ 合金结构的影响*

范江玮^{1)†} 卞清²⁾ 殷士龙³⁾ 闫文盛¹⁾ 刘文汉⁴⁾ 韦世强¹⁾

¹⁾ 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

²⁾ 中国人民解放军理工大学理学院, 南京 210016)

³⁾ 河海大学数理系, 南京 210024)

⁴⁾ 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(2001 年 2 月 5 日收到 2003 年 5 月 4 日收到修改稿)

利用 XRD 和 XAFS 方法研究机械合金化 Fe₇₀Cu₃₀ 二元金属合金随球磨时间的结构变化. XRD 结果表明, 球磨 2 h 后, 部分金属 Fe 与 Cu 生成 Fe-Cu 合金. 球磨 20h 后, 金属 Fe 与 Cu 已完全合金化生成 Fe-Cu 合金, 并只在 $2\theta = 44^\circ$ 处出现一个宽化的弱衍射峰, 认为是在球磨 20h 后的 Fe₇₀Cu₃₀ 合金中共存着 fcc 和 bcc 结构的 Fe-Cu 合金相. XAFS 结果进一步表明, 在球磨的初始阶段(2h), fcc 结构的 Cu 颗粒的晶格产生较大的畸变, 其无序度 ($\sigma = \sigma_T + \sigma_S$) 为 0.0190nm. 球磨 5h 后, 部分 fcc 结构的 Cu 原子进入了无序度相对较小的 bcc 结构的 α -Fe 相, 导致 Cu 原子的平均无序度 σ 降为 0.0108 nm. 球磨 10h 后, 样品中很大比例的 Fe 原子处于 fcc 结构的 Fe-Cu 合金相, 其无序度为 $\sigma = 0.0119$ nm, 而大部分 Cu 原子依然保持 fcc 结构, 无序度为 $\sigma = 0.0110$ nm. 这是由于扩散到 bcc 结构 α -Fe 相的 Cu 原子超过某一浓度后(约 30%—40%), Cu 原子能诱导其产生 fcc 结构相变所致. 球磨时间增加到 20h, 样品中 Cu 原子和 Fe 原子在 fcc 和 bcc 相的比例与球磨 10h 基本相同, 生成的 Fe-Cu 合金混合相的组成和结构分别近似于 bcc 结构的 Fe₈₀Cu₂₀ 和 fcc 结构的 Fe₆₀Cu₄₀.

关键词: XAFS, XRD, Fe₇₀Cu₃₀ 合金, 机械合金化

PACC: 6110, 6155, 8120

1. 引 言

近年来, 实验发现高能球磨的机械合金化方法能使具有正混合热的、完全不互溶的合金固溶度显著增大, 例如 Fe-Cu, Cu-Ag 和 Fe-Cu-Ag(或 Cr 和 Ni) 等多元金属体系的固溶度由热力学平衡的 3% 扩展到过饱和的 30% 左右^[1-3]. 高能球磨法使常规金属冶炼和淬冷方法不能实现的 Fe_{100-x}Cu_x 和 Fe_{100-x-y}Cu_xAg_y(或 Cr 和 Ni) 等多元金属体系产生合金化, 生成纳米尺度的亚稳合金固溶体, 其结构由组成和球磨的条件决定. 尤其是, 机械合金化方法制备的 Fe_{100-x}Cu_x 合金表现出可调的磁学性能和巨磁阻效应^[4], 因而在高密度读出磁头、磁存储元件和微弱磁场探测器方面有着广泛的应用前景. Uenishi 和 Shingu^[5], Yavari^[1], Crespo^[6,7], Huang^[8-11],

Schilling^[12,13], Harris^[14], Wei^[2,3,15] 和 Li^[16] 等人曾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)等技术对其进行了详细的研究并取得很多有意义的结果. 其中 XRD 结果表明, 高能球磨生成的 Fe_{100-x}Cu_x 固溶体仍然保持其长程有序结构, 当 $x \leq 20$ 时, 为单一的 bcc 相; 当 $x \geq 40$ 时, 为单一的 fcc 相; 当 $20 < x < 40$ 时, 为 fcc 和 bcc 两相共存. 利用 XAFS 对其 Fe 和 Cu 原子周围的局域结构的研究结果表明, $x \leq 20$ 的 Fe_{100-x}Cu_x 样品是均匀的固溶体, 而 $x \geq 40$ 的 Fe_{100-x}Cu_x 样品是不均匀的固溶体, 存在 Fe 富集和 Cu 富集区^[2,3,15,16]. 对于两相共存区($20 < x < 40$)的研究工作还未见报道. Fe_{100-x}Cu_x 样品的局域结构特点和机械合金化机理, 也有待进行深入的研究.

近年来, XRD 和 XAFS 方法在研究材料的长程

* 中国科学技术大学一流大学建设重点项目资助的课题.

† E-mail: xafswsq@ustc.edu.cn

有序结构和短程有序结构方面获得了许多有意义的结果^[3, 17-20]. 本文选取 Fe₇₀Cu₃₀ 二元金属体系为研究对象, 用 XRD 和 XAFS 方法研究 Fe₇₀Cu₃₀ 合金的结构随球磨时间的变化规律, 深入了解其在机械合金化过程中 Fe 和 Cu 原子形成过饱和固溶体的微观机理.

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 Fe:Cu (70:30) 混合. 在不锈钢球磨罐中, Ar 作保护气体, 转速为 210r/min, 球磨时间分别为 2, 5, 10, 20h, 球与粉末重量比为 40:1. XAFS 实验用的 Fe 和 Cu 标样为 70% 的 Fe 粉和 30% 的 Cu 粉均匀混合而成.

样品的 XRD 谱是在日本的 Rigaku-Max- γ A 转靶 x 射线衍射仪上完成的, 使用 Cu 靶的 K α 激发 ($\lambda = 0.154\text{nm}$), 工作电压为 40kV, 电流为 100mA. 样品的 Fe 和 Cu 原子的 K 吸收边 XAFS 谱在合肥国家同步辐射实验室 (NSRL) 的 U7C 光束线和北京国家同步辐射实验室 (BSRF) 的 4WB1 光束线的 XAFS 实验站上室温测量. NSRL 的储存环能量和最大束流强度分别为 0.8 GeV 和 160 mA, 超导 Wiggler 磁铁的磁场强度为 6T; BSRF 的储存环能量和最大束流强度分别为 2.2 GeV 和 80 mA. 两条光束线的单色器均为 Si (111) 平面双晶, 能量分辨率约为 3 eV. NSRL 的探测器为充入 Ar/N₂ 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 Cu K 吸收谱的测量范围分别为 6800—8200 eV, 8700—10100 eV, 每条 XAFS 谱线进行三次测量. XAFS 实验数据用中国科学技术大学钟文杰和韦世强编写的 NSRLXAFS2.0 软件包进行分析处理^[21].

3. 结 果

不同球磨时间的 Fe₇₀Cu₃₀ 样品、bcc 结构 α -Fe 粉和 fcc 结构 Cu 粉的 XRD 谱如图 1 所示. 为了便于对比, α -Fe 和 Cu 粉的衍射峰强度分别压缩为原来的 1/2 和 1/4. 从图中可以清楚看到, 球磨 2h 的 Fe₇₀Cu₃₀ 样品在 2θ 值为 44.61°, 64.91° 和 82.38° 处有与 bcc 结构 α -Fe 的 (110) (200) (220) 晶面相对应的衍射

峰 (bcc 结构 α -Fe 的衍射峰位置分别为 44.66°, 65.03°, 82.28°), 同时在 43.28° 和 50.51° 处又可观察到与 fcc 结构 Cu 的 (111) (200) 晶面对应的衍射峰 (fcc 结构 Cu 的衍射峰位置分别为 43.34°, 50.51°). 这说明球磨 2h 以后, 大部分的 Fe, Cu 原子仍分别以 bcc 结构和 fcc 存在, 只有部分的 Fe, Cu 原子形成了 Fe-Cu 合金. 球磨 5h 后的样品除在 44.49° 处还可观察到 bcc 结构 (110) 晶面的衍射峰外, 其他 bcc 结构的衍射峰均已消失, 同时在 43.16°, 50.20° 和 73.60° 处的 fcc 结构各晶面衍射峰强度增大, 尤其是 A 峰强度比球磨 2h 的增加一倍, 说明样品经 5h 球磨后, Fe 与 Cu 合金化的程度增加, fcc 结构的 Fe-Cu 合金比例增大. 球磨至 20h, XRD 曲线上只在 $2\theta = 44^\circ$ 处约 4° 的范围内出现一个宽化的弱衍射峰, 表明金属 Fe 与 Cu 已完全合金化生成 Fe-Cu 合金, 并且合金中可能共存着 fcc 结构和 bcc 结构的 Fe-Cu 合金.

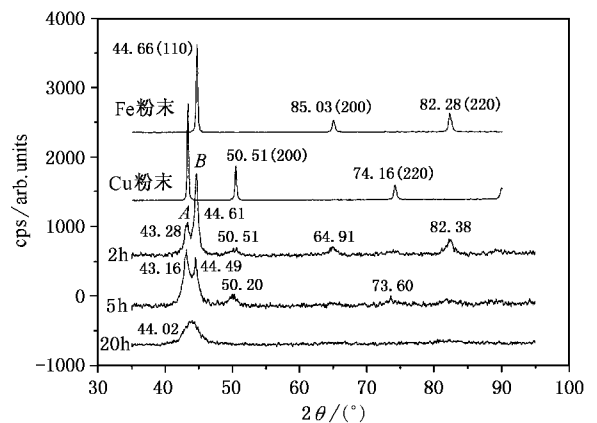


图 1 不同球磨时间 Fe₇₀Cu₃₀ 样品的 XRD 曲线

图 2、图 3 为机械合金化 Fe₇₀Cu₃₀ 样品的 Fe 原子和 Cu 原子的径向结构函数 (RSF) 随球磨时间的变化情况. 它们直观地表现出在 Fe₇₀Cu₃₀ 样品中 Fe, Cu 原子的局域结构随球磨时间的变化规律. 与文献 [15] 相似, bcc α -Fe 粉的 RSF 与 fcc Cu 粉的有很大差别. 由图 2 可以看出, 随着球磨时间的增加, Fe 原子的 RSF 的主峰强度逐渐降低, 表明 Fe 原子周围的无序度逐渐增加, 并且在 $t = 10\text{h}$ 时其 RSF 谱线形状与图 3 中 Cu 粉的相似, 表明此时大部分的 Fe 原子的局域结构由 bcc 转变为 fcc. 而图 3 中 Cu 原子的 RSF 的形状和主峰强度并未随球磨时间的增加发生明显变化, 但在 $t = 2\text{h}$ 时, 其主峰位置与 Cu 粉标样和其他样品相比向低 R 方向偏移 0.005 nm 左右, 表明此时样品中 Cu 原子周围的无序度较大. 归纳图 2

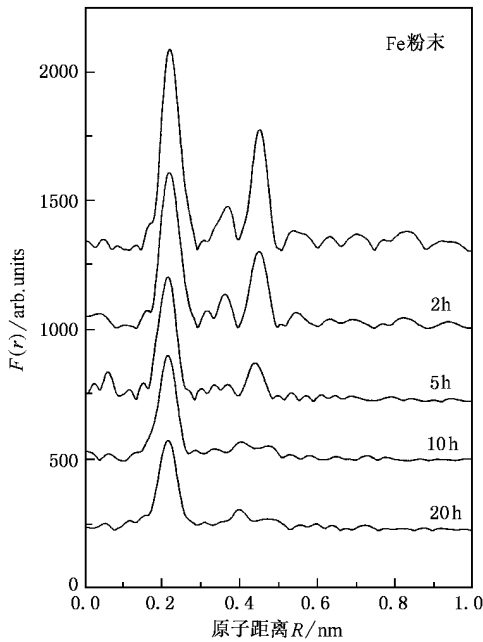


图2 $\text{Fe}_{70}\text{Cu}_{30}$ 样品 Fe 原子的径向结构函数

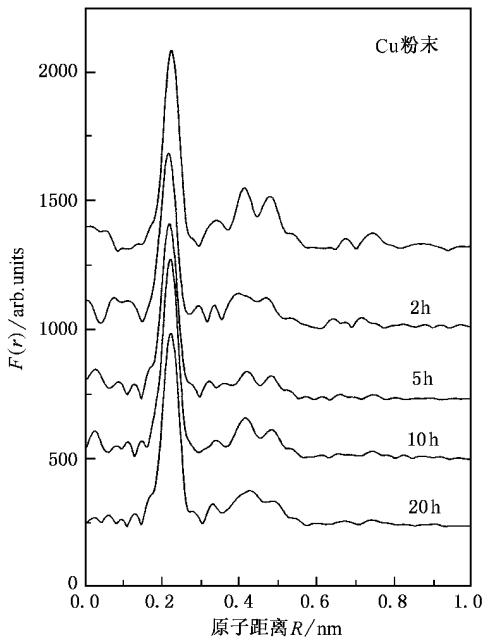


图3 $\text{Fe}_{70}\text{Cu}_{30}$ 样品 Cu 原子的径向结构函数

和图3的结果可知,样品中的 Fe、Cu 原子的局域结构随着球磨时间的增加有着不同的变化行为。

前面的 XRD 和 XAFS 结果表明不同球磨时间制备的 $\text{Fe}_{70}\text{Cu}_{30}$ 样品是由 bcc 和 fcc 两相组成,而不是单一结构的固溶体。在 $\text{Fe}_{70}\text{Cu}_{30}$ 样品中,Fe 原子和 Cu 原子分别存在于两种不同的晶格中,以 Fe 作为吸收原子时,Fe 原子同时存在于 bcc 相和 fcc 相,则 Fe 原

子周围第一近邻出现四种配位情况(fcc 结构的 Fe-Fe, bcc 结构的 Fe-Fe, fcc 结构的 Fe-Cu, bcc 结构的 Fe-Cu)。根据 Lu 等^[22]曾提出的分析处理混合相的 XAFS 数据方法,其 XAFS 的表达为

$$\chi(K) = a\chi_{\text{Fe}_{\text{bcc}}}(K) + b\chi_{\text{Fe}_{\text{fcc}}}(K) + c\chi_{\text{Cu}_{\text{bcc}}}(K) + d\chi_{\text{Cu}_{\text{fcc}}}(K), \quad (1)$$

其中 $\chi_{\text{Fe}_{\text{bcc}}}(K)$, $\chi_{\text{Fe}_{\text{fcc}}}(K)$, $\chi_{\text{Cu}_{\text{bcc}}}(K)$, $\chi_{\text{Cu}_{\text{fcc}}}(K)$ 分别表示四种不同状态吸收原子的 XAFS 函数。 a, b, c, d 则是处于这四种物相中吸收原子的百分比。

从(1)式可以看出,如果直接用四种物相的 XAFS 函数叠加对样品进行拟合计算,自由量的数目过多,这必将导致在拟合过程中产生太多的不确定因素,使拟合结果可信度降低。因此我们对其进行简化,对于相同散射原子的 bcc 结构的 Fe-Fe 和 fcc 结构的 Fe-Fe 配位用 Fe-Fe 配位代替, bcc 结构的 Fe-Cu 和 fcc 结构的 Fe-Cu 用 Fe-Cu 配位来代替(当 Cu 为吸收原子时,采用相似的简化办法)。则(1)式简化为

$$\chi(K) = a\chi_{\text{Fe}}(K) + b\chi_{\text{Cu}}(K). \quad (2)$$

从图3可以看出, $t = 2\text{h}$ 时 Fe 原子的 RSF 的主峰位置与 Fe 粉标样和其他样品相比向低 R 方向偏移 0.005 nm 左右,这说明球磨的初始阶段,Fe 粉颗粒的原子晶格产生了较大的扭曲,Fe 原子周围的无序较大。因此采用 Gaussian 函数 P_C 和指数函数 P_E 的卷积形式的原子配位分布函数 $g(R)_{\text{asym}}$ 为结构模型来计算其结构参数^[23]。而其他样品的原子分布仍然采用 Gaussian 函数来描述。

为了获得 Fe、Cu 原子周围的结构信息,利用上面的(2)式和模拟退火法进行参数拟合,理论的散射振幅和相移函数由 FEFF7 软件包计算得到,获得的理论曲线与实验曲线吻合程度很高,其结果如图4和图5 结构参数结果列入表1和表2。

4. 讨 论

对于机械合金化 $\text{Fe}_{70}\text{Cu}_{30}$ 样品,图1的 XRD 谱及图2和图3的 XAFS 谱表明,20h 充分球磨后生成的 $\text{Fe}_{70}\text{Cu}_{30}$ 合金仍为 bcc 和 fcc 的混合相,与文献[5, 24—26]中的 XRD 结果基本一致。

球磨 2h 后, $\text{Fe}_{70}\text{Cu}_{30}$ 样品中 Fe、Cu 原子周围的无序度增加,特别是 Cu 原子周围的无序度显著增加($\sigma_{\text{Fe}} = 0.0088\text{ nm}$, $\sigma_{\text{Cu}} = \sigma_T + \sigma_S = 0.0190\text{ nm}$)。这说明在高能球磨的初始阶段,样品中 fcc 结构的 Cu 颗

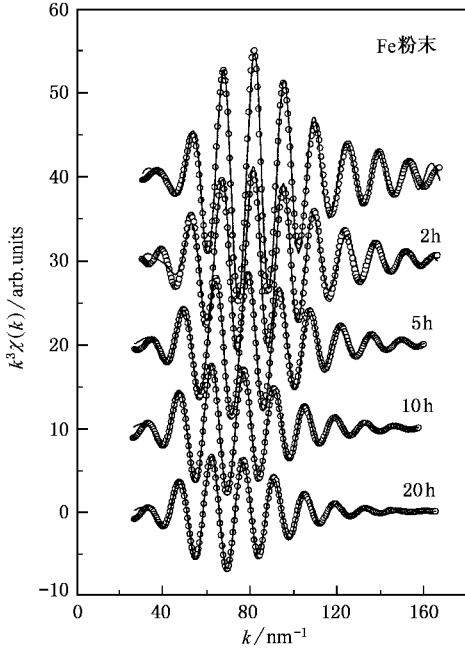


图4 Fe₇₀Cu₃₀样品 Fe 原子的拟和结果

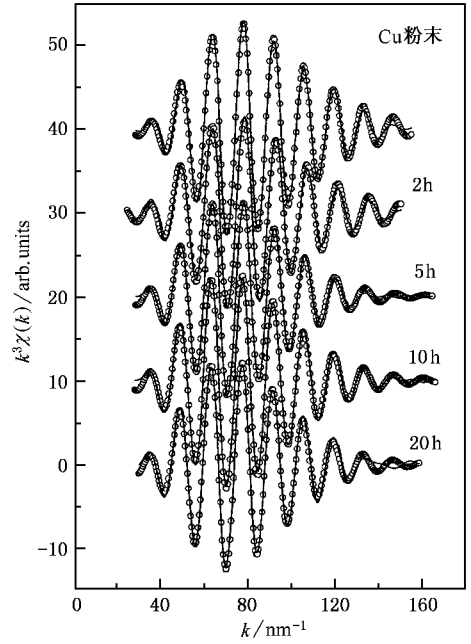


图5 Fe₇₀Cu₃₀样品 Cu 原子的拟和结果

表1 由机械合金 Fe₇₀Cu₃₀样品的 Cu 原子的 EXAFS 谱拟合结果

样品	配位壳层	R/nm	σ_T/nm	N	$\Delta E_0/\text{eV}$	σ_s/nm
Cu 粉末	Cu - Cu	0.255 ± 0.001	0.0090 ± 0.0005	12.0 ± 0.5	-2.0	
2h	Cu - Cu	0.257 ± 0.001	0.0080 ± 0.0005	10.1 ± 0.5	-1.3	0.0110 ± 0.0005
	Cu - Fe	0.255 ± 0.001	0.0080 ± 0.0005	1.2 ± 0.5	3.3	0.0090 ± 0.0005
5h	Cu - Cu	0.253 ± 0.001	0.0108 ± 0.0005	8.5 ± 0.5	1.0	
	Cu - Fe	0.253 ± 0.001	0.0102 ± 0.0005	3.2 ± 0.5	0.1	
10h	Cu - Cu	0.255 ± 0.001	0.0110 ± 0.0005	8.2 ± 0.5	-0.1	
	Cu - Fe	0.254 ± 0.001	0.0098 ± 0.0005	3.9 ± 0.5	-2.6	
20h	Cu - Cu	0.256 ± 0.001	0.0110 ± 0.0005	7.9 ± 0.5	-0.5	
	Cu - Fe	0.254 ± 0.001	0.0100 ± 0.0005	4.1 ± 0.5	-1.9	

注 : R 为第一壳层配位距离 σ_T 为热无序度 N 为配位数 σ_s 为结构无序度 ΔE_0 为吸收边能量修正.

表2 由机械合金 Fe₇₀Cu₃₀样品的 Fe 原子的 EXAFS 谱拟合结果

样品	配位壳层	R/nm	σ_T/nm	N	$\Delta E_0/\text{eV}$
Fe 粉末	Fe - Fe	0.248 ± 0.001	0.0080 ± 0.0005	8.0 ± 0.5	-5.0
	Fe - Fe	0.286 ± 0.001	0.0100 ± 0.0005	6.0 ± 0.5	-5.1
2h	Fe - Fe	0.248 ± 0.001	0.0088 ± 0.0005	7.0 ± 0.5	-10.3
	Fe - Cu	0.248 ± 0.001	0.0096 ± 0.0005	1.0 ± 0.5	6.5
5h	Fe - Fe	0.248 ± 0.001	0.0100 ± 0.0005	6.5 ± 0.5	2.5
	Fe - Cu	0.249 ± 0.001	0.0098 ± 0.0005	1.2 ± 0.5	-4.9
10h	Fe - Fe	0.252 ± 0.001	0.0119 ± 0.0005	8.2 ± 0.5	4.9
	Fe - Cu	0.254 ± 0.001	0.0099 ± 0.0005	1.6 ± 0.5	2.5
20h	Fe - Fe	0.253 ± 0.001	0.0120 ± 0.0005	7.5 ± 0.5	4.9
	Fe - Cu	0.254 ± 0.001	0.0107 ± 0.0005	1.9 ± 0.5	-0.3

粒的晶格产生较大畸变. Schultz 在用 XRD 和 DSC 方法研究机械合金化 Fe-Zr, Ni-Zr 等二元金属体系时也认为球磨的初始阶段主要是晶粒内部的结构形变^[27]. 这与我们的结论相一致. 从两表的结构参数可以看到, 样品中 Cu 原子和 Fe 原子的最近邻配位键长和配位数 ($R_{Cu} = 0.257 \text{ nm}$, $N_{Cu} = 11.3$; $R_{Fe} = 0.248 \text{ nm}$, $N_{Fe} = 8.0$) 分别与 Cu 粉 ($R = 0.255 \text{ nm}$, $N = 12$) 和 Fe 粉的 ($R = 0.248 \text{ nm}$, $N = 8.0$) 相近. 这些结果说明球磨 2 h 的样品中大部分的 Fe 和 Cu 原子的配位环境仍保持其原来的 bcc 和 fcc 结构. XRD 结果也表明, 球磨 2h 后金属 α -Fe 相与金属 Cu 相没有明显的互扩散. 球磨 5h 后, 处于 Cu 和 Fe 晶粒界面的 Cu 和 Fe 原子互扩散明显加剧, 导致 Fe 原子最近邻壳层的无序度增加到 $\sigma = 0.0100 \text{ nm}$, 而 Cu 原子最近邻壳层的无序度反降为 $\sigma = 0.0108 \text{ nm}$. 我们认为这是由于部分 fcc 结构的 Cu 原子进入了无序度相对较小的 bcc 结构的 α -Fe 所致. bcc 和 fcc 相共存的 Cu 原子的平均无序度低于单一 fcc 相的 Cu 原子的无序度, 从而导致 Cu 原子的无序度降低.

球磨 10h 后, Fe 原子最近邻配位键长增大为 $R = 0.252 \text{ nm}$, 配位数变为 $N = 9.8$, 介于 bcc 结构的 α -Fe 粉 ($R = 0.248 \text{ nm}$, $N = 8$) 和 fcc 结构的 Cu 粉 ($R = 0.255 \text{ nm}$, $N = 12$) 之间, 同时无序度继续增加到 $\sigma = 0.0119 \text{ nm}$, 表明此时样品中已有很大比例的 Fe 原子的配位环境从 bcc 结构变为 fcc 结构. 而 Cu 原子最近邻配位键长和配位数 ($R_{Cu} = 0.255 \text{ nm}$, $N_{Cu} = 12.1$) 与 Cu 粉 ($R = 0.255 \text{ nm}$, $N = 12$) 非常相近, 说明此时大多数 Cu 原子的局域结构依然保持 fcc 结构. 对于这种在球磨 10h 时 Fe 原子在 fcc 相占的比例突然增大的现象, 我们认为这是由于扩散到 α -Fe 中的 Cu 原子达到一定的浓度后, 估计约在 30%—40% 时^[21], Cu 原子诱导 bcc 结构的 Fe-Cu 物相产生结构相变而转化成为 fcc 结构而造成的. 在利用 XAFS 方法研究机械合金化 Fe₆₀Cu₄₀ 体系的结构时, 我们曾报道, 晶界的 Cu 原子能够诱导小尺寸的 Fe 颗粒产生 bcc 到 fcc 的结构相变^[2, 28]. Huang 等利用高分辨电镜研究机械合金化 Fe₅₀Cu₅₀ 体系的结构时, 只观察到 fcc 结构物相^[8]. 这些结果也支持我们上面提出的观点. 对于组成在 $20 < x < 40$ 范围的机械合金化 Fe₇₀Cu₃₀ 样品, Cu 原子同样可以诱导其中的部

分 Fe 颗粒产生 bcc 到 fcc 的结构相变. 但与 $x > 40$ 时的 Fe₅₀Cu₅₀ 不同, Fe₇₀Cu₃₀ 样品并非全部的 Fe 颗粒都产生结构相变, 相当部分的 Fe 原子仍保持其原有的 bcc 结构. 估计 bcc 相的原子组成与 Fe₈₀Cu₂₀ 的相近. 我们以前的研究结果表明机械合金化的 Fe₈₀Cu₂₀ 样品为原子分布均匀的 bcc 合金固溶体^[2, 3]. 前面的 XRD 结果表明, 样品经 5h 球磨后, Fe 与 Cu 合金化的程度增加, fcc 结构的 Fe-Cu 合金比例明显增大. 由此我们认为 Cu 原子诱导 bcc 结构的 Fe-Cu 物相转变为 fcc 结构这一过程在球磨 5h 时就已经开始发生, 在球磨 10h 时基本结束, 并且产物的结构相对稳定, 从而导致球磨 20h 样品与球磨 10h 样品的 XAFS 结果基本相同, 即样品中 Cu 原子和 Fe 原子在 bcc 和 fcc 两相中比例基本保持不变, 并且对应的键长、配位数和无序度也相一致, 如表 1 和表 2 所示.

归纳以上的 XRD 和 XAFS 研究结果, 我们认为, Fe₇₀Cu₃₀ 二元金属混合物经长时间的高能球磨后生成 bcc 结构和 fcc 结构共存的 Fe-Cu 亚稳态合金混合物相. 我们认为 bcc 结构的 Fe-Cu 相组成与机械合金化的 Fe₈₀Cu₂₀ 的相近, fcc 结构的 Fe-Cu 相的组成与机械合金化的 Fe₆₀Cu₄₀ 的相近.

5. 结 论

利用 XRD 和 XAFS 方法, 我们得到了机械合金化 Fe₇₀Cu₃₀ 样品的结构随球磨时间的变化规律. 结果表明, 球磨初始阶段主要是 Fe 和 Cu 金属晶粒内部的晶格结构形变, 并伴随有少量的 Fe 和 Cu 原子在颗粒晶界的互扩散. 随着球磨时间增加到 5 和 10h, 晶粒界面的 Fe 和 Cu 两种原子间的互扩散进一步加剧. 当扩散到 α -Fe 中的 Cu 原子浓度达到 30%—40% 左右, Cu 原子将诱导 bcc 结构的 Fe-Cu 合金相产生结构相变转化为 fcc 结构的 Fe-Cu 合金相. 继续球磨至 20h, 样品中 Cu 原子和 Fe 原子在 bcc 和 fcc 两种物相中的比例与球磨 10h 的基本相同, 生成的产物为 bcc 结构和 fcc 结构共存的 Fe-Cu 亚稳态合金混合物相, 其 bcc 物相的组成和结构与机械合金化 Fe₈₀Cu₂₀ 样品的相近, fcc 物相的组成和结构与机械合金化 Fe₆₀Cu₄₀ 样品的相近.

- [1] Yavari A R , Desre P J and Benamer T 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2235
- [2] Wei S Q , Oyanagi H , Wen C E , Yang Y Z and Liu W H 1997 *J. Phys.* **9** 11077
- [3] Wei S Q , Yan W S , Li Y Z , Liu W H , Fan J W and Zhang X Y 2001 *Physica B* **305** 135
- [4] Ucko D H , Pankhurst Q A , Fernández Barquín L , Rodríguez Fernández J and Cox S F J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 104433
- [5] Uenishi K , Kobayashi F , Nash S , Hatano H , Ishihara K N and Shingu P H 1992 *Z. Metallkd* **83** 132
- [6] Crespo P , Hernando A , Yavari R , Drbohlav D , Escorial A G , Barandiaran J M and Orue I 1993 *Phys. Rev. B* **48** 7134
- [7] Crespo P , Hernando A and Escorial A G 1994 *Phys. Rev. B* **49** 13227
- [8] Huang J Y , Jiang J Z , Yasuda H and Mori H 1998 *Phys. Rev. B* **58** 11817
- [9] Huang J Y , He A Q , Wu Y K , Ye H Q and Li D X 1996 *J. Mater. Sci.* **31** 4165
- [10] Huang J Y , Yu Y D , Wu Y K , Ye H Q and Dong Z F 1996 *J. Mater. Res.* **11** 2717
- [11] Huang J Y *et al.* 1994 *J. Chinese Electron Microscopy* **13** 26 [黄建宇 等 1994 电子显微学报 **13** 26]
- [12] Schilling P J J , He H , Cheng J and Ma E 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 767
- [13] Schilling P J J , He H , Tittsworth R C and Ma E 1999 *Acta Mater* **47** 2525
- [14] Harris V G , Kemner K M , Das B N , Ehrlich A E , Kirkland J P , Woicik J C , Crespo P , Hernando A and Garcia Escorial A 1996 *Phys. Rev. B* **54** 6929
- [15] Wei S Q *et al* 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 1630 [韦世强等 1994 物理学报 **43** 1630]
- [16] Li Y Z , Li T , Wang W C , Xiong C S and Shen B G 2000 *Chin. Phys.* **9** 304
- [17] Cheng Z N , Ding H , Lei Y 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 260 [程兆年、丁弘、雷雨 1998 物理学报 **47** 260]
- [18] Liu F Z , Zhu M F , Liu T and Li B C 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 532 (in Chinese) [刘丰珍、朱美芳、刘涛、李秉承 2001 物理学报 **50** 532]
- [19] Liu L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 603 (in Chinese) [柳林 2002 物理学报 **51** 603]
- [20] Wang H R , Ye Y F , Min G H and Teng X Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 523 (in Chinese) [王焕荣、叶以富、闵光辉、腾新营 2001 物理学报 **50** 523]
- [21] Zhong W J and Wei S Q 2001 *Journal of University of Science and Technology of China* **31** 328 [钟文杰、韦世强 2001 中国科学技术大学学报 **31** 328]
- [22] Lu K Q and Wan J 1987 *Phys. Rev. B* **35** 4497
- [23] Sun J W *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1988 (in Chinese) [孙剑威等 2000 物理学报 **49** 1988]
- [24] Eckert J , Birringer R and Holzer J C 1993 *J. Appl. Phys.* **131** 2768
- [25] Ma E , Atzmon M and Pinkerton F E 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 995
- [26] Qi M , Zhu M and Yang D Z 1994 *J. Mater Sci.* **13** 966
- [27] Schultz L 1988 *Mater Sci. Eng.* **97** 15
- [28] Yan W S *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 758 (in Chinese) [闫文胜等 2001 物理学报 **50** 758]

X-ray absorption fine structure and x-ray diffraction studies on structures of Fe₇₀Cu₃₀ alloys affected by mechanical alloying^{*}

Fan Jiang-Wei¹⁾ Bian Qing²⁾ Yin Shi-Long³⁾ Yan Wen-Sheng¹⁾
Liu Wen-Han⁴⁾ Wei Shi-Qiang¹⁾

¹⁾ National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science & Technology of China, Hefei 230029, China)

²⁾ Institute of Science, People's Liberation Army University of Science & Technology, Nanjing 210016, China)

³⁾ Department of Mathematics & Physics, Hehai University, Nanjing 210024, China)

⁴⁾ Department of Physics, University of Science & Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 5 February 2001 ; revised manuscript received 4 May 2003)

Abstract

The XAFS and XRD techniques were used to study the local structure changes around Fe and Cu atoms in the mechanical alloying (MA) Fe₇₀Cu₃₀ with the milling times. At the initial MA stage milling for 2 hours, the Cu fcc lattice in Fe₇₀Cu₃₀ mixture is largely distorted, and the disorder factor σ ($\sigma = \sigma_T + \sigma_S$) of Cu atoms is about 0.0190 nm. After being milled for 5 hours, part of the Cu atoms located at the grain boundaries diffuses into the bcc lattice of the α -Fe phase, which makes the average disorder factor σ around Cu atoms decrease to 0.0108 nm. When the milling time reaches 10 hours, most of the Fe atoms are in the fcc Fe-Cu phase whose disorder factor σ is about 0.0119 nm, while the local structures of Cu atoms mainly maintain fcc structure, and the σ around the Cu atoms is about 0.0110 nm. We consider that the bcc structural Fe-Cu phase might be induced into the fcc structure by Cu atoms, when the concentration of Cu atoms incorporated into the bcc Fe-Cu phase is increased to about 30%—40%. The XAFS result of the Fe₇₀Cu₃₀ milled for 20 hours is similar to that of the Fe₇₀Cu₃₀ milled for 10 hours. The final MA product is composed of two phases: Fe₈₀Cu₂₀-like bcc structure and Fe₆₀Cu₄₀-like fcc structure.

Keywords: XAFS, XRD, Fe₇₀Cu₃₀ alloy, mechanical alloying

PACC: 6110, 6155, 8120

^{*} Project supported by the Development of High-level University of University of Science and Technology of China