Al₆₀Fe₂₀Cu₂₀纳米材料的结构研究

钱丽英¹,朱春祥¹,李彩霞¹,贺 博²,刘庆华²,郝绿原²,殷士龙³

(1.河海大学电气工程学院,江苏南京 210098;

2.中国科学技术大学化学物理系和国家同步辐射实验室,安徽合肥 230029;

3. 河海大学理学院 ,江苏 南京 210098)

摘要:采用机械合金化方法制备了系列 $Al_{60}Fe_{20}Cu_{20}$ 纳米晶体样品,并对部分样品附加 500℃快速退 火处理.联合使用 X 射线衍射和 X 射线吸收精细结构技术,分别从晶体的长程有序和原子近邻配 位的短程有序 2 个方面研究样品的结构相变.结果表明.样品中 Al 和 Cu 原子首先组成体心四方结 构的 Al_2Cu 金属间化合物,然后与 Fe 原子合金化,形成 Cu 和简立方晶体结构 AlFe 的固溶体,结构 稳定但不均匀,Fe 原子处于富集状态;即使附加 500℃-5 min 退火, $Al_{60}Fe_{20}Cu_{20}$ 系统在 40 h 的机械合 金化过程中不能形成准晶相,球磨 30 h 后,晶粒尺寸已达到 20 nm 左右.

关键词 机械合金化 ;Al_@Fe₂₀Cu₂₀ 退火 ;X 射线衍射 ;X 射线吸收精细结构技术

中图分类号:TF801 文献标识码:A 文章编号:1000-1980(2006)02-0235-04

近年来,由于 Al-Fe-Cu 准晶材料具有无毒、无味,极低的导热率,高硬度,低表面能,低摩擦系数,特别是高温下的稳定性等独特的电学、热学、光学、力学和磁学性能,使其从高技术领域如航空航天器,到一般工业领域如轻合金表面涂层等,都具有广阔的应用前景^[16],而对该合金的研究已经成为一个活跃的分枝^[14,7-11].然而,Al-Fe-Cu 准晶材料存在脆性、不同元素由于密度差异而相互排斥以及成分配比要求严格等缺陷,因此制备常需特殊的技术^[12]限制了其在实际中的应用.

机械合金化(Mechanical Alloying,简称 MA)是 20 世纪 70 年代中期发展起来的一种新型粉末冶金方法^[13].该方法不仅设备简单、产量高、成本低,而且能够克服传统冶金工艺的限制,使一些具有正混合热的二元和多元金属体系形成亚稳的合金相,可以制备常温及熔态下互不相溶的合金或高熔点材料.1990年, Eckert 等^{14-15]}用 MA 方法成功地扩展了 Co-Cr,Cu-Mn 和 Fe-Cu 不互溶体系的固溶度,近年来,人们又成功地用该方法制备了许多新型非晶态合金、准晶、纳米晶以及稀土永磁材料、超导材料、金属间化合物等^{16-18]}.

本文直接将纯 Al 粉、Fe 粉和 Cu 粉混合 ,用机械合金化方法制备纳米状态的 Al-Fe-Cu 三元合金粉末 ,研 究球磨时间及退火处理对合金结构的影响.

1 实验方法

选用 Al 粉(纯度≥99%), Fe 粉(纯度≥98.0%)和 Cu 粉(纯度≥99.7%)为原料 粒度小于 200 目.将粉末 按原子比 60:20:20 混合, 放入 QM-1SP4 行星式球磨机的不锈钢球磨罐中.以 Ar 作保护气体, 球料比(即磨球 和原料的质量比)30:1 转速 360 r/min, 球磨时间分别为 1,10,20,30,40 h.用少量乙醇作为过程控制剂,以防 止粉末与磨球及罐的内壁过分焊合.

使用日本 Rigaku 公司生产的 D/max-rA 旋转阳极 X 射线衍射仪对样品进行物相分析(XRD). Cu 靶 K_a 辐射,电压 40 kV,电流 60 mA,步进扫描,步长 0.02°,发散狭缝和防散射狭缝对称配置($\alpha_{DS} = \alpha_{SS} = 1^{\circ}$),接收狭缝 $L_{RS} = 0.3 \text{ mm}(\alpha_{DS} = \alpha_{SS} = 5)$,按收狭缝的角度 ; L_{RS} 为接收狭缝的宽度).部分样品封入石英管内,抽真空到 10⁻³Pa 后密封,然后在箱式恒温炉内进行快速退火处理.退火温度 500°C 时间 5 min.

在合肥国家同步辐射实验室(NSRL)的 U7C 光束线 XAFS 实验站室温测量样品的扩展 X 射线吸收精细

收稿日期 2005-06-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10274077)

作者简介:钱丽英(1975—),女,江苏江阴人,硕士研究生,主要从事纳米材料的微结构研究.

结构谱(EXAFS).合肥国家同步辐射实验室的储存环能量和最大束流强度分别为0.8 GeV和160 mA.Fe原子的K吸收边在7112 eV处,因此其采谱能量范围为6912~8112 eV;Cu原子的K吸收边在9004 eV处,因此其采谱能量范围为8804~10 004 eV.

35000

采用中国科技大学编写的 XAFS 软件包分析处理 EXAFS 实验数据 $^{\circ}$.

2 结果与讨论

 $Al_{60}Fe_{20}Cu_{20}混合粉末经不同球磨时间$ 的 X 射线衍射谱如图 1 所示.由图 1 可知,球磨 1 h 粉末的 X 射线衍射图谱,由体心立 $方(bcc)结构的 <math>\alpha$ -Fe、面心立方(fcc)结构的 Al 和 Cu 3 种单质晶体物相的衍射峰组成. 这表明 经 1 h 球磨,Al,Cu,Fe 仍然保持各 自的晶体结构.

球磨到 10 h,衍射峰强度显著降低,峰 宽增加,表明晶粒急剧细化.磨球的撞击使 晶格畸变,并产生较大的内应力.与 α-Fe 的衍射峰相比,Cu 的衍射峰强度降低更为 明显,Cu(220)和 Cu(222)的衍射峰已经不 能辨认.在衍射角 42.7°和 48.0°左右出现 2 个新的衍射峰,经与 JCPDS 粉末衍射卡片 组对比,发现这是体心四方结构 Al₂Cu 的 特征衍射峰,说明已有部分 Al 和 Cu 反应 形成了 Al₂Cu 金属间化合物.





到 20 h *Cu* 的衍射峰消失 α -Fe 和 Al 的衍射峰强度继续降低.除了 42.7°附近 Al₂Cu 合金的(220)和(112) 晶面叠加衍射峰、48.0°附近 Al₂Cu 合金的(310)和(202)晶面叠加衍射峰 38.5°附近已经不仅是 Al 的(111)衍 射峰 ,还有 Al₂Cu 合金(211)衍射峰的贡献 ,这是该峰积分强度相对增加的原因. Al₂Cu 合金衍射峰强度增加 , 说明 Al 和 Cu 已完全合金化.

球磨到 30 h, Al₂Cu 衍射峰消失,出现单一物相,为简立方晶体结构 AlFe 金属间化合物的一组特征衍射峰.说明经过 30 h 球磨, Al₆Fe₂₀Cu₂₀系统已经完全合金化, Cu 与 AlFe 固溶,形成 Al(Cu, Fe)固溶体.由下列







Scherrer公式算得的晶粒尺寸为 20 nm.

$$L = \frac{0.89\lambda}{\beta_1 \cos\theta}$$

式中 : β_1 ——晶粒细化引起的衍射峰的半高宽 ,rad ;L——晶 粒的平均尺寸.

进一步延长球磨时间到 40 h, 衍射峰强度继续降低, 但晶体结构与 30 h 没有明显区别, 说明 Al₆₀Fe₂₀Cu₂₀纳米系统形成的 A(Cu, Fe)简立方晶体结构相当稳定. 在上述机械合金化的各个阶段都没有发现准晶体的物相结构.

为了消除球磨产生的晶格畸变和内应力,对以上样品在 真空度为 10⁻³Pa 的环境下进行 500℃-5 min 退火热处理.

图 2 为退火后的物相分析谱.由图 2 可见,衍射峰的宽度变窄,强度增加,表明由球磨引起的晶格畸变和内应力积 聚得到部分修复,同时晶粒尺寸略有增加.球磨 10 h 的样品 经热处理后,其主要成分为 Al₂Cu 晶相和尚未反应的 α-Fe 相,但 30°附近出现的弱峰,说明已有少量的 AlFe 相形成.而退火前直到球磨 30 h 才出现 AlFe 相,说明退火可以加快合金化的反应进程.球磨 20 h 和 40 h 的样 品经退火后仅有 AlFe 相的衍射峰,说明 Al₆₀Fe₂₀Cu₂₀纳米系统形成的 Al(Cu ,Fe)简立方晶体结构相当稳定.

图 3 是球磨 40 h 的 Al₆₀Fe₂₀Cu₂₀退火后,经过 EXAFS 数据处理 得到的 Fe 边和 Cu 边的径向结构函数,两者既有区别又有联系.图 3(a)中,Fe 原子的第一配位峰出现在 2.41Å 附近,第二和第三配位 峰分别出现在 3.70Å 和 4.70Å 附近,第二配位峰强度约为第一配 位峰的一半,第三配位峰强度约为第一配位峰的 80%.图 3(b)中, Cu 原子的第一配位峰出现在 2.10Å 附近,第二和第三配位峰同样 分别出现在 3.70Å 和 4.70Å 附近,第二和第三配位峰强度都小于 第一配位峰强度的 1/4.由此得出以下结论.

a. Fe 原子和 Cu 原子的第一配位峰位置不同,最近邻配位距离不同,反映了两种原子大小的差异(第一配位峰左边的小峰是由吸收曲线高能区干扰信号形成的,并不反映配位情况).

b. Fe 原子和 Cu 原子第二和第三配位峰的位置相同,根据 XRD 的分析结果 表明 Fe 原子和 Cu 原子具有相同的简立方晶体 结构。





c. Fe 原子和 Cu 原子的第二和第三配位峰的强度有较大差

别 表明 Fe 原子与 Cu 原子周围的配位情况并不一样,Al-Fe-Cu 原子系统没有形成均匀的固溶体 . Fe 原子的 第二和第三配位峰的强度很大 表明 Fe 原子处于富集状态 .

3 结 论

原子比为 60:20:20 的 Al "Fe ,Cu 混合粉末在 40 h 的球磨过程中 ,Al 和 Cu 原子首先组成体心四方结构的 金属间化合物 Al₂Cu ,然后与 Fe 原子合金化 ,形成 Cu 和简立方晶体结构 AlFe 的固溶体 Al(Cu ,Fe). Al(Cu , Fe)结构稳定但不均匀 ,Fe 原子处于富集状态.球磨 30 h 后晶粒尺寸已经达到 20 nm 左右 ,说明 MA 是一种有 效制备纳米材料的方法.

参考文献:

- [1] BARUR P, MURTY B S, SRINIVAS V. Mechanical alloying of Al-Cu-Fe elemental powders [J]. Materials Science and Engineering, 2001, A304-306 863-866.
- [2] SALIMON A I, KORSUNSKY A M, SHELEKHOV E V, et al. Crystallochemical aspects of solid state reactions in mechanically alloyed Al-Cu-Fe quasicrystalline powders J]. Acta Mater 2001 49:1821-1833.
- [3] KIM K B, KIM S H, KIM W T, et al. Structural evolution during heat treatment of mechanically alloyed Al-Cu-Fe-(Si) alloys[J]. Materials Science and Engineering 2001, A304-306 822-829.
- [4] MURTY B S, KOTESWARA R V, MUKHOPADHYAY N K. Stability of quasicrystalline phase in Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co and Al-Pd-Mn systems by high energy ball milling J]. Journal of Non-Crystalline Solids 2004 334-335 48-51.
- [5] SRINIVAS V, BARUA P, GHOSH T B, et al. Oxidation behavior of Al-Cu-Fe nanoquasicrystal powders J]. Journal of Non-Crystalline Solids 2004 334-335 540-543.
- [6] KORSUNSKY A M, SALIMON A I, PAPE I, et al. The thermal expansion coefficient of mechanically alloyed Al-Cu-Fe quasicrystalline powders[J]. Scripta Mater 2001 A4 217-222.
- [7] SHECHTMAN D, BLECH I. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry J]. Phys Rev Lett ,1984, 53(20):1951-1953.
- [8]张富祥,丁儆,汪文魁, 含准晶相 Al-Cu-Fe 合金的球磨非晶化研究 J].材料科学与工艺,1996 4(3):49-52.
- [9]张瑞康,王建波,汪大海,等.Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅合金的凝固组织及二十面体准晶的生成[J].金属学报,1999,35(5):463-468.
- [10] ZHANG Fu-xiang , WANG Wen-kui. Amorphization of Al-Cu-Fe quasicrystalline alloys by mechanical milling J]. Journal of Alloys and

Compounds ,1996 ,240 256-260.

[11]黄维清,王玲玲,邓辉球,等.机械合金化法制备 Al-Cu-Fe 纳米非晶合金[J].中国有色金属学报 2001,11(4) 647-650.

- [12] TCHERDYNTSEV V V, KALOSHKIN S D, SHELEKHOV E V, et al. Quasicrystalline phase formation in the mechanically alloyed Al-Cu-Fe system[J]. Intermetallics, 2005, 13 841-847
- [13] BENJAMIN J S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying J]. Metall Trans ,1970(1) 2943-2943.
- [14] ECKERT J, BORNER I. Nanostructure formation and properties of ball-milled NiAl intermetallic compound J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 240 (519-624)
- [15] SHINGU P H, ISHIHARA K N, UENISHI K, et al. Metastable alloy phase formation by repeated rolling in some common metallic binary alloy systems C]//Solid State Powder Proceeding. Kyoto :The Minerals Metals and Materials Society, 1990 21-34.
- [16] KOCH C C , CAVIN O B , MCKAMEY C G. Preparation of amorphous Nickel-Niobium(Ni60Nb40) by mech. Alloying J]. Appl Phys Lett , 1983 A3 (11):1017-1019.
- [17] HUANG J Y, JIANG J Z, YASUDA H, et al. Kinetic process of mechanical alloying in Fe₅₀Cu₅₀ [J]. Phys Rev B, 1998 58 (18):11817 -11820.
- [18] SCHULTZ L. Glass formation by mechanical Alloying J]. J Less-Common Met ,1998 ,145 233-249.

Microstructure of nano-crystalline material Al₆₀Fe₂₀Cu₂₀

QIAN Li-ying¹, ZHU Chun-xiang¹, LI Cai-xia¹, HE Bo², LIU Qing-hua², HAO Lü-yuan², YIN Shi-long³

(1. College of Electrical Engineering , Hohai University , Nanjing 210098 , China ;

Department of Chemical Physics & NSRL, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China;
College of Sciences, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract :Al₆₀Fe₂₀Cu₂₀ samples were prepared by mechanical alloying (MA), and some of them were rapidly annealed at 500 °C. Microstructure of milled products at different stages of milling was characterized by X-ray diffraction (XRD) and extended X-ray absorption fine structures (EXAFS). The method overcame the difficulties in analysis of highly disordered structures. The results indicate that Al and Cu form inter-metallic compound Al₂Cu with body-centered tetragonal structure at first, then Al₂Cu alloys with Fe, and Al Cu, Fe) of cubic crystal structure is formed. Al Cu, Fe) is quite steady but inhomogeneous in structure with Fe in the high concentration state. It is also shown that the quasi-crystal phase structure of Al₆₀ Fe₂₀ Cu₂₀ system is not formed during the process of mechanical alloying of 40 h, even though the annealing of 5 minutes is added at 500°C, and that the nano-crystallite size is about 20 nm after milling for 30 h.

Key words imechanical alloying ; Al₆₀Fe₂₀Cu₂₀ ; annealing ; XRD ; EXAFS