文章编号: 1004-0609(2007)04-0580-06

机械合金化过程中 Fe₅₀Al₅₀ 二元系的结构演变

任 榕, 吴玉程, 汤文明, 汪峰涛, 郑治祥 (合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要:利用高能球磨和后续热处理技术制备纳米晶 Fe₅₀Al₅₀(摩尔分数,%)合金粉体。采用 X 射线衍射、透射电镜和扫描电镜对元素混合粉在机械合金化过程中的结构演变及热处理对合金化粉体结构的影响等进行分析,讨论其机械合金化合成机制。结果表明:球磨过程中 Al 向 Fe 中扩散,形成 Fe(Al)固溶体。机械合金化合成 Fe(Al)遵循连续扩散混合机制;球磨 30 h 后,粉体主要由纳米晶 Fe(Al)构成,晶粒尺寸 5.65 nm;热处理导致 Fe(Al)纳米晶粉体有序度提高,转变为有序的 B2 型 FeAl 金属间化合物,粉体的晶粒尺寸增大,但仍在纳米尺度范围。

关键词: Fe₅₀Al₅₀; 机械合金化; 结构演变; 合金化机制; 热处理

中图分类号: TG 156 文献标识码: A

Structure evolution during mechanical alloying of $Fe_{50}Al_{50}$ binary system

REN Rong, WU Yu-cheng, TANG Wen-ming, WANG Feng-tao, ZHENG Zhi-xiang

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Nanocrystalline Fe₅₀Al₅₀ (mole fraction, %) alloy powder was synthesized by high-energy ball milling and subsequent heat treating. Both the structural evolution of elemental powder during mechanical alloying and the effect of heat treatment on microstructure of as-milled powder were investigated by X-ray diffractometry (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). The mechanical alloying mechanism of Fe₅₀Al₅₀ powder during ball milling was also discussed. The results show that the diffusion of Al into Fe lattice occurs during milling, leading to the formation of Fe(Al) solid solution. The process was controlled by continuous diffusion mixing mechanism. After milling for 30 h, the powder is composed of Fe(Al) with grain size of 5.65 nm. The transformation from the disordered Fe(Al) solid solution into the ordered B2-FeAl intermetallic compound occurs after heat treating, accompanying with the growth of B2-FeAl grain which is still in nanometer scale.

Key words: Fe₅₀Al₅₀; mechanical alloying; structural evolution; reaction mechanism; heat treatment

Fe-Al 金属间化合物(主要是 Fe₃Al 和 FeAl),由于强度高、抗氧化和抗硫化腐蚀性能优良,而且其韧性又高于普通的陶瓷材料,因此是航空材料和高温结构材料领域内具有重要应用潜力的新材料^[1-2]。随着 Al含量的升高,不但 Fe-Al 金属间化合物密度降低,而且抗氧化和抗硫化性能提高,如 FeAl 在 1 300 K 以下的循环条件下的抗氧化性以及在 900 K 熔融硝酸盐中

的耐蚀性与 Fe₃Al 相比都有显著提高^[3-5]。然而,与其它金属间化合物一样,室温脆性是影响其工程应用的主要障碍。由于细化晶粒可实现其强韧化,因此关于纳米晶 FeAl 金属间化合物的研究受到广泛关注。

机械合金化是指在球磨过程中,组元粉末间不断 焊合与断裂,并借助于组元的固相扩散实现原子水平 的混合,从而达到合金化,并可以细化晶粒尺寸至纳 米尺度。目前,机械合金化技术已成为制备纳米晶金属间化合物及其复合材料、非平衡合金及磁性材料等新型材料的主导技术^[6]。本文作者采用 Fe₅₀Al₅₀二元粉体机械合金化结合后续热处理的方法合成 FeAl 纳米晶粉体,研究在机械合金化过程中粉体结构的演变以及热处理对合金化粉体结构的影响,并探讨该二元粉体的机械合金化机制。

1 实验

机械合金化在 GN-2 型高能球磨机(中科院沈阳金属所研制)上进行,用直径为 12 mm 的热处理 GCr15 钢球(硬度 HRC60-62)作为球磨介质,将纯 Fe 粉(质量分数 99%,粒度 10 μm)、纯 Al 粉(98%,粒度 10 μm) 按摩尔比 1:1 配料,每次投料量 15 g。球料比为 10:1,球磨机转速为 700 r/min。在粉体中加入 1%的正庚烷作为过程控制剂,以防止粉体与磨球或球磨罐的内壁发生焊合。球磨气氛为抽真空后充入高纯氩气以防止球磨过程中粉体的氧化。将球磨 30 h 的粉体在GSL-1600X 真空管式高温炉中进行 800 ℃保温 1 h 的热处理。在石英加热管中通入流动的高纯氩气作为保护气氛,以防止热处理过程中粉体氧化。

机械合金化及热处理过程中粉体的结构变化由 D/max-γB 型 X 衍射仪(XRD)分析确定。根据 XRD 结果,应用 Scherrer 公式确定粉体的平均晶粒尺寸:

$D=0.9\lambda/(B\cos\theta)$

式中 λ 为入射 X 射线的波长, λ =0.154 nm; B 为衍射峰的半高宽(弧度); θ 为衍射角。将球磨粉体经过研磨、超声波分散后用 H-800 型透射电镜(TEM)观察粉体的形貌,并用选区电子衍射(SAED)分析粉体的结构。采用 Sirion 200 场发射扫描电镜(SEM)观察球磨粉体形貌。

2 结果与讨论

2.1 球磨过程中 Fe₅₀Al₅₀ 二元粉体的结构演变

图 1 所示为 Fe₅₀Al₅₀二元粉体经不同球磨时间的 XRD 谱。如图 1 中谱线(a)所示,未球磨的元素粉体中 Fe、Al 的衍射峰非常尖锐。球磨导致各元素衍射峰强度降低,宽度增加,这是由于粉体的晶粒不断细化、结构有序度降低、晶体结构发生形变而产生内应力等原因所致。球磨 1 h 的粉体中,尽管 Fe、Al 的衍射峰

强度都明显降低,但 Al 的衍射峰强度相对于 Fe 降低更多,同时 Fe 的衍射峰向低衍射角方向移动,晶格常数增大(由球磨前的 0.285 5 nm 增至 0.286 5 nm)(图 1 谱线(b)),表明借助于 Al 向 Fe 晶格的扩散^[7-8],部分 Al 已固溶于 Fe 中形成固溶体 Fe(Al),导致了晶格膨胀,机械合金化过程已经发生。虽然 Al 原子半径(0.128 nm)明显小于 Fe 原子半径(0.140 nm),但在球磨过程中,Al 在 Fe 中的固溶导致 Fe 的点阵常数发生上述变化。球磨 5 h 后(图 1 谱线(c)),Al 的特征衍射峰 Al(111)、Al(311)和 Al(331)均消失。球磨过程中 Al 衍射峰的消失原因参见文献[9]。

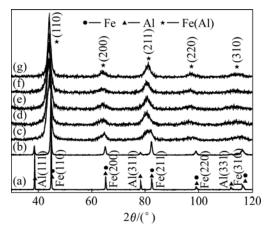


图 1 Fe₅₀Al₅₀二元粉体经不同球磨时间的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of $Fe_{50}Al_{50}$ binary powder milltd different time: (a) 0 h; (b) 1 h; (c) 5 h; (d) 10 h; (e) 30 h; (f) 50 h; (g) 80 h

图2所示为球磨5h后的Fe₅₀Al₅₀二元粉体的SEM 形貌。从图 2 可以看到, 球磨 5 h 后的 Fe₅₀Al₅₀二元粉 体塑性变形明显,出现层状精细(亚)结构,导致缺陷 密度急剧增加,颗粒和亚结构不断细化。高密度的缺 陷为原子的固态扩散提供了顺畅的通道,而精细的亚 结构则缩短了原子扩散路径(短路扩散)。另外, 球磨 过程中的温度升高对合金化过程也起到促进作用[10]。 继续球磨(<10 h), Fe(Al)衍射峰持续左移, Fe(Al)的晶 格常数仍较快增大,合金化过程持续进行。在球磨的 后期(>10 h), Fe(Al)的晶格常数增加缓慢(图 3), 合金 化过程固溶和脱溶过程趋于平衡。本研究中, Fe₅₀Al₅₀ 二元粉体球磨 30 h 后, Fe(Al)的晶格常数为 0.291 3 nm, 比球磨前的晶格常数要大 2.03%。根据 PDF(ICDD) 卡片(#45-983), 二元 Fe₅₀Al₅₀(110)面的晶面间距为 0.206 2 nm, 其对应的晶格常数为 0.291 5 nm。比较可 知,此时 Fe(Al)的晶格常数略低于等原子比 FeAl,说 明Al没有完全固溶于Fe中。也就是说,在球磨FesoAlso

二元粉体中,AI 原子除了形成 Fe(Al)外,可能还有其它的存在形式。Mazzone 等^[11]球磨不同成分的 Fe_xAl_{1-x}时发现,当 *x*=0.50 时,Fe、AI 两者相互扩散,形成Fe(Al)和 Al(Fe)固溶体。但在本研究中并没有发现在球磨粉体中存在 Al(Fe)固溶体。由于球磨 Fe 晶粒内部蕴涵着高密度的缺陷和精细亚结构,一部分 Al 原子可以进入这些缺陷位置,从而丧失其衍射特性,但却未真正溶入 Fe 的晶格中,处于一种"亚互溶"状态^[12],使得在 Fe(Al)中实际的 Al 含量低于 50%(摩尔分数)。另外,考虑到 Al 为塑性相,球磨时可能由于粘壁造成少量损耗。总之,球磨 30 h 后的粉体主要由 BCC 结构的 Fe(Al)固溶体所构成,这与 Huang 等^[13]的研究结果一致。

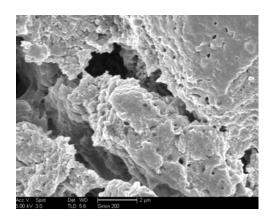


图 2 球磨 5 h 后的 Fe₅₀Al₅₀二元粉体的 SEM 形貌 Fig.2 SEM micrograph of Fe₅₀Al₅₀ binary powder milled for 5 h

值得注意的是,继续球磨时(30~80 h), Fe(AI)衍 射峰的强度反而出现缓慢增加,其晶格有序度增加, 如图 1 中谱线(e)~(g)所示。这说明过长时间的球磨还 会促进结晶, 即发生了所谓的机械合金化诱发结晶过 程,这种现象在二元 Mo-Si 系的机械合金化过程中也 有报道^[14]。Enayati等^[15]将Fe₅₀Al₅₀粉体放入转速为390 r/min 的行星式球磨机中进行机械合金化,在球磨过程 中没有形成 Fe(Al), 而是直接得到 FeAl 相。本研究将 Fe₅₀Al₅₀二元粉体球磨直至 80 h 后,对应的 XRD 谱中 仍没有出现超点阵衍射峰[16], 即没有 FeAl 有序金属 间化合物生成。造成这种差异的原因是多方面的,可 能与实验采用的球磨条件有关。对于机械合金化,即 使是相同的原始粉末组成, 球磨后也可能得到不同结 构的产物,具体还要取决于工艺参数如球磨装置的类 型、球料比、球磨温度、球磨时间、球磨强度等[17]。 球磨过程中 Al 原子固溶进入 Fe 的晶格中,并且 Al 在 Fe 中的固溶量随着 Fe 中缺陷浓度的增加而增加。

相比较而言,本研究中球磨机转速明显高于 Enayati 所用的行星式球磨机,球磨速度增加,粉体获得的球磨能量增加,缺陷密度剧烈增加,导致球磨粉体晶格严重畸变,从而抑制 B2 有序金属间化合物的形成,球磨粉体仍为有序度低的 Fe(Al)固溶体。

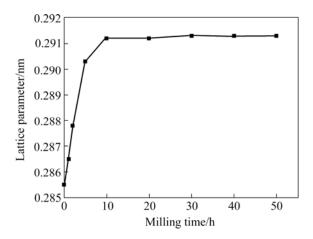


图 3 Fe(Al)晶格常数与球磨时间的关系

Fig.3 Relationship between lattice parameter of Fe(Al) and milling time

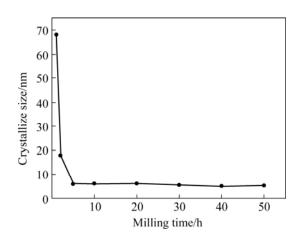


图 4 Fe₅₀Al₅₀ 粉体的平均晶粒尺寸与球磨时间的关系

Fig.4 Relationship between aver-age grain size of $Fe_{50}Al_{50}$ powder and milling time

机械合金化过程中,球磨粉体中 Fe(Al)的平均晶粒尺寸与球磨时间的关系如图 4 所示。在球磨初期(<5 h),Fe(Al)的平均晶粒尺寸急剧下降,球磨 1 h 后粉体的平均晶粒尺寸为 68.12 nm,达到了纳米尺度。继续球磨(>5 h),Fe(Al)的晶粒尺寸未见明显降低,表明此时机械合金化过程中焊合和断裂过程趋于平衡,粉体的晶粒细化趋于稳定。球磨 30 h 后,Fe(Al)的平均晶粒尺寸为 5.65 nm。

图 5 所示是不同球磨时间的 Fe₅₀Al₅₀ 粉体形貌及

其电子衍射图谱。由图 5(a)可见,球磨 5 h 的粉体颗粒趋于球型,大多数颗粒尺寸在 0.5 µm 以下,每一个颗粒都是多个小晶粒的团聚体,大颗粒的旁边依附着若干纳米级的小颗粒。该粉体的 SAED 图谱呈现不连续多晶衍射环的特征(图 5(b)),经标定为 BCC 结构的 α -Fe (Al)固溶体,得到环状斑点是因为多晶的衍射斑点取向分布较广。球磨 30 h 后,Fe $_{50}$ Al $_{50}$ 粉体的颗粒球化更加明显,部分粉体团聚形成大颗粒,粉体的平均颗粒尺寸仍维持在亚微米范围内(图 5(c))。此时,粉体的 SAED 图谱呈现多晶环的特征,衍射结果仍为BCC 结构的 α -Fe(Al)(图 5(d))。这与图 1 所示的 XRD 结果是一致的。

2.2 Fe₅₀Al₅₀二元系统的机械合金化机制

机械合金化合成的机理分为两种类型 $^{[17-18]}$: 以 Ni-Al 二元粉体的机械合金化过程为例,在 Ni₇₅Al₂₅ 二元粉体的机械合金化过程中,发生 Al 向 Ni 中扩散,直至 Al 完全固溶于 Ni 中形成一种非平衡过饱和固溶体 Ni(Al),Ni₃Al 不能直接通过机械合金化获得。但对该过饱和固溶体进行 600 °C 热处理,可使之转化为长程有序 Ll₂型 Ni₃Al 金属间化合物 $^{[19]}$ 。机械合金化不能获得相应的有序金属间化合物,而只能形成无序的固溶体合金,这一过程称为"连续扩散混合"机制。而

Ni₅₀Al₅₀、Ni₂₅Al₇₅ 二元粉体的机械合金化过程与 Ni₇₅Al₂₅二元粉体的机械合金化过程显著不同,可以直 接合成有序的 NiAl、NiAl₃金属间化合物^[20-21]。在这 种情况下,在组成元素(Ni,Al)粉末的尺寸达到纳米 尺度之前,不会发生组元间的明显扩散。一旦粉末的 尺寸细化到一定程度,金属间化合物通过一个与自蔓 延高温合成(SHS)近似的反应过程——爆炸反应形成, 此时,反应形成的 NiAl、NiAl₃金属间化合物的晶粒 尺寸为反应前粉末尺寸之和,称为"不连续叠加混合" 机制。

在 Fe₅₀Al₅₀二元粉体球磨过程中,球磨初期(<5 h) 粉体经历反复的断裂、冷焊过程,形成精细的层状结构;伴随着晶粒的细化,Al 原子向 Fe 晶格快速扩散,形成纳米结构的 Fe(Al)固溶体。球磨 5 h 后,焊合和断裂过程趋于平衡,粉体的晶粒细化趋于稳定。球磨10 h 后 Fe(Al)的晶格常数增加缓慢,并于球磨 30 h 后趋于稳定,Al 原子在 Fe 中的扩散和均化基本完成,机械合金化完成。继续球磨时(>30 h),尽管粉体内部储存的能量足够高,也发生了机械合金化诱发结晶的现象,但并没有形成 FeAl 有序金属间化合物。Fe₅₀Al₅₀二元粉体粉机械合金化过程呈现如下特征:Fe+Al→精细 Fe/Al 层状组织→Fe(Al)纳米晶。显然这一过程遵循"连续扩散混合"机制,而非"不连续叠加混合"机制。

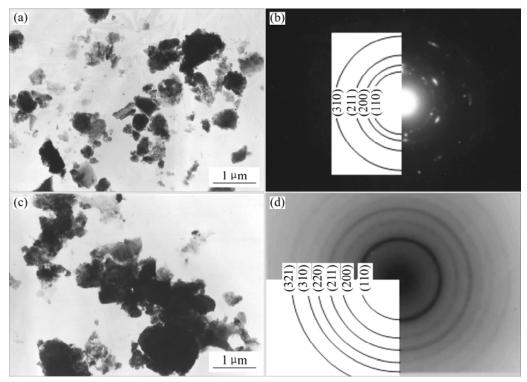


图 5 经不同时间球磨的 Fe₅₀Al₅₀ 粉体的 TEM 照片及其 SAED 花样

Fig.5 TEM photographs and SAED patterns of $Fe_{50}Al_{50}$ binary powder milled for different time: (a) 5 h; (b) SAED pattern of Fig.5(a); (c) 30 h; (d) SAED pattern of Fig.5(c)

2.3 热处理对球磨 Fe-Al 粉体结构的影响

球磨 30 h的 Fe₅₀Al₅₀ 二元粉体经过 800 ℃保温 1 h 热处理后的 XRD 谱(图 6)证实了 Fe-Al 合金粉在保温过程中的结构转变。与球磨 30 h 粉体的 XRD 谱相比,除了(110)、(200)、(211)、(220)和(310)晶面衍射峰外,还出现了(100)、(111)B2-FeAl 超点阵衍射峰^[16],说明热处理后的球磨粉体主要由 B2-FeAl 构成。热处理后粉体的衍射峰强度显著增加。这是由于热处理过程中粉体的晶格畸变程度降低、内应力释放、晶界应变逐渐消失,伴随着 Fe(Al)固溶体向 B2-FeAl 金属间化合物的转变,粉体结构有序度明显提高。此外,与球磨30 h 粉体的 XRD 谱相比,热处理后粉体的衍射峰的宽度变窄,这主要是因为机械合金化合成的纳米晶粉体有着巨大的比表面积,活性很高,热处理促进了粉体的晶粒生长,晶粒尺寸增大。热处理后 B2-FeAl 粉体的平均晶粒尺寸为 15.11 nm。

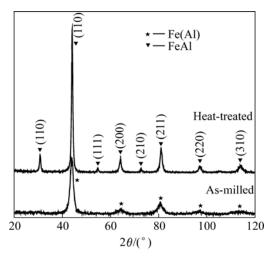


图 6 球磨 30 h 的 Fe₅₀Al₅₀二元粉体在 800 ℃热处理 1 h 前后的 XRD 谱

Fig.6 XRD patterns of 30 h milled $Fe_{50}Al_{50}$ powder before and after heat treated at 800 $^{\circ}C$ for 1 h

3 结论

- 1) $Fe_{50}AI_{50}$ 元素混合粉末在机械合金化过程中形成主要由 BCC 结构的 α -Fe(AI)固溶体构成的纳米晶粉体。
- 2) $Fe_{50}Al_{50}$ 二元粉体的机械合金化主要通过 Al 原子向 Fe 晶格中扩散来实现, 其合成的反应机制归结为"连续扩散混合"机制。
- 3) Fe₅₀Al₅₀二元粉体的晶粒尺寸取决于球磨时间, 初期球磨对粉体晶粒度影响较大,进一步球磨对它的

影响逐渐减弱,球磨 30 h 的平均晶粒尺寸为 5.65 nm。

4) 球磨 30 h 的 Fe₅₀Al₅₀二元粉体在 800 ℃热处理 1 h 过程中发生了相结构有序化转变,形成了有序的 B2 型 FeAl 金属间化合物,同时发生晶粒的长大。热处理后粉体的平均晶粒尺寸为 15.11 nm。

REFERENCES

- [1] Stoloff N S. Ordered alloys-physical metallurgy and structural application[J]. Int Met Rev, 1984, 29(3): 125–135.
- [2] 林栋梁. 高温有序金属间化合物研究的新进展[J]. 上海交通 大学学报, 1998, 32(2): 95-108.
 LIN Dong-liang. Recent advances in high-temperature ordered intermetallics[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 1998, 32(2): 95-108.
- [3] Schneibel J H, Grahle P, Rösler J. Mechanical alloying of FeAl with Y₂O₃[J]. Mater Sci Eng A, 1992, A153: 684–690.
- [4] Varin R A, Bystrzycki J, Calka A. Characterization of nanocrystalline Fe-45%Al intermetallic powders obtained by controlled ball milling and the influence of annealing[J]. Intermetallics, 1999, 7: 917–930.
- [5] Deevi S C, Sikka V K, Liu C T. Processing, properties, and applications of nickel and iron aluminides[J]. Prog Mater Sci, 1997, 42: 177–192.
- [6] Benjamin J S. Fundamental of mechanical alloying[J]. Mater Sci Forum, 1992, 88: 1–10.
- [7] Enzo S, Frattini R, Gupra R, et al. X-ray powder diffraction and mossbauer study of nanocrystalline Fe-Al prepared by mechanical alloying[J]. Acta Mater, 1996, 40(8): 3105–3113.
- [8] Bonetti E, Scipione G, Enzo S, et al. Anelastic properties and solid state reactivity of Fe-Al nanostructured intermetallic compounds[J]. Nanostruct Mater, 1995(6): 397–400.
- [9] 汤文明,郑治祥,吴玉程,等. 机械合金化过程中 Fe₇₅Al₂₅ 二元系统的结构演变[J]. 材料热处理学报, 2004, 25(3): 18-21. TANG Wen-ming, ZHENG Zhi-xiang, WU Yu-cheng, et al. Structural evolution of Fe₇₅Al₂₅ binary system during mechanical alloying[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2004, 25(3): 18-21.
- [10] Murty B S, Ranganathan S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling[J]. Int Mater Rev, 1998, 43: 101–141.
- [11] Mazzone G, Curdellini F. Microstructural evolution of Al-Fe powder mixtures during high-energy ball milling[J]. J Mater Sci, 1998, 33(10): 2519–2527.
- [12] 齐 民,朱 敏,杨大智. Fe-Cu 超饱和固溶体的机械合金化合成[J]. 材料科学进展, 1993, 7(1): 31-34.

 QI Min, ZHU Min, YANG Da-zhi. Synthesis at Fe-Cu supersaturated solid solution by mechanical alloying[J].

 Materials Science Progress, 1993, 7(1): 31-34.

- [13] Huang B, Ishihara K N, Shingu P H. Metastable phases of Al-Fe system by mechanical alloying[J]. Mater Sci Eng A, 1997, A231: 72–79.
- [14] 刘邵军,曲选辉,刘志坚,等. Mo-Si 系机械合金化过程中的相结构变化[J]. 中南工业大学学报:自然科学版,1998,29(3): 255-258.
 - LIU Shao-jun, QU Xuan-hui, LIU Zhi-jian, et al. Structural evolution phase transformation of elemental Mo and Si powders in mechanical alloying[J]. Journal of Central South University of Technology: Nature Science, 1998, 29(3): 255–258.
- [15] Enayati M H, Salehi M. Formation mechanism of Fe₃Al and FeAl intermetallic compounds during mechanical alloying[J]. J Mater Sci, 2005, 40(15): 3933–3941.
- [16] 范润华,孙康宁,尹衍升,等. Fe₃Al 金属间化合物的机械合金化[J]. 机械工程学报,2000, 36(8): 55-58. FAN Run-hua, SUN Kang-ning, YIN Yan-sheng, et al. Synthesis of iron aluminides from elemental powders by mechanical alloying[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2000, 36(8): 55-58.

- [17] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling[J]. Prog Mater Sci, 2001, 46: 1–184.
- [18] Takacs L. Self-sustaining reactions induced by ball milling[J]. Prog Mater Sci, 2002, 47: 355–414.
- [19] 郭建亭,周兰章,李谷松. 纳米金属间化合物 NiAl 的机械合金化合成及性能[J]. 金属学报, 1999, 35(8): 846-850.

 GUO Jian-ting, ZHOU Lan-zhang, LI Gu-song. Mechanically synthesis and mechanical properties of nanocrystalline intermetallics NiAl[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(8): 846-850.
- [20] Pabi S K. Mechanism of mechanical alloying in Ni-Al and Cu-Zn systems[J]. Mater Sci Eng A, 1996, A214: 146–152.
- [21] 李谷松, 丁炳哲, 苗卫方, 等. 用机械合金化方法制备 Ni-Al 系金属间化合物[J]. 金属学报, 1994, 30(2): B91-B96.
 LI Gu-song, DING Bing-zhe, MIAO Wei-fang. Preparation of Ni-Al intermetallic compounds by mechanical alloying[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1994, 30(2): B91-B96.

(编辑 何学锋)