

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1214-04

MA 法制备 $\text{Fe}_{83}\text{Nb}_7\text{B}_9\text{Cu}_1$ 纳米晶粉末及其热稳定性^①

卢 斌, 易丹青, 刘会群, 殷 磊, 周 琳

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

[摘 要] 利用高能球磨法在 Fe-Nb-B-Cu 体系中获得纳米晶粉末, 研究了机械球磨过程中产物的组织结构、 $\alpha\text{-Fe}$ 相平均晶粒尺寸及其热稳定性。结果表明: 采用 Fe-20B 中间合金粉末代替 B 粉并未明显影响机械合金化动力学过程; 球磨至 5 h 时, 即可获得平均晶粒尺寸约 18 nm 的 $\alpha\text{-Fe}$ 单相过饱和固溶体, 其后延长球磨时间, 晶粒尺寸缓慢减小, 至 45 h 后, 平均晶粒尺寸减小到 9 nm。退火处理后的 XRD 分析表明, $\alpha\text{-Fe}$ 过饱和固溶体从 100 °C 开始发生结构弛豫现象, 738.8 °C 后则发生了相转变: $\alpha\text{-Fe}$ 过饱和固溶体 $\rightarrow \alpha\text{-Fe}$ 固溶体 + Fe_3B + FeB , 在 550 °C 以内退火, 纳米晶粒长大不明显, 在 770~950 °C 范围内退火, 晶粒开始明显长大, 但晶粒尺寸仍处于纳米级范围。

[关键词] 铁基合金; 机械合金化; 纳米晶; 热稳定性

[中图分类号] TG 139.8; TF 123.3

[文献标识码] A

近年来, 机械合金化(MA)作为一种新兴材料加工制备工艺倍受关注。人们采用该方法已制备出非晶^[1, 2]、准晶^[3]、纳米晶^[4]等亚稳态材料以及稀土永磁^[5]、金属间化合物^[6]等。与熔体快淬方法相比, 该方法可扩展非晶态成分范围^[7], 制备出常温及液态互不固溶合金^[8], 并具有工艺简单, 产率高以及容易规模化生产的优点, 此外, 所制备的粉末具有优良的流动性和压实性, 为采用粉末冶金法生产大块状纳米晶材料提供了一条新的技术途径。

Fe 基纳米晶软磁合金具有十分优异的软磁性能以及较低廉的成本, 越来越受到世界各国关注。该纳米晶软磁合金大多是由熔体快淬非晶薄带经随后晶化处理获得的, 其显微组织特征和生产效率很大程度上受快淬设备的限制。近年来, 一些研究人员^[9~16]开展了机械合金化制备 Fe 基非晶或纳米晶软磁合金粉末的研究, 但研究工作多集中于 Fe-Ni 系。本文作者以高 B_s 的 Fe-M-B 体系为研究对象, 探讨了机械合金化制备 Fe-Nb-B-Cu 纳米晶粉末的可能性以及纳米晶粉末的热稳定性, 为后续采用特种固结技术制备大块超微晶软磁合金提供依据。

1 实验方法

实验所用原始粉末为纯度 99%、粒度 < 74 μm 的 Fe, Nb, Cu 及 B 元素粉末(简称 1[#] 样品), 为比较中间合金对机械合金化动力学过程的影响, 选用

Fe-20B 中间合金粉末代替 B 粉(简称 2[#] 样品), 并按摩尔比配制名义成分为 $\text{Fe}_{83}\text{Nb}_7\text{B}_9\text{Cu}_1$ 合金。机械合金化实验在 QM-1SP 型行星式高能球磨机上进行。选用不锈钢罐和淬火钢球, 罐内通入氩气以防止球磨过程中粉末氧化。球磨条件为: 磨球直径分别为 10 mm 与 20 mm, 球料比 20: 1, 球磨罐转速 450 r/min, 球磨时间 0~45 h。对经过不同球磨时间处理的粉末样品进行 X 射线衍射相结构分析、扫描电镜形貌观察以及 DSC 热分析。所用 X 射线衍射仪为 Dmax-rA 型, Cu 靶, K_α 谱线。应用 Scherrer 公式求得粉末的平均晶粒尺寸, 计算时, 扣除仪器宽化、 $K_\alpha 2$ 以及晶格畸变带来的物理宽化效应。粉末形貌观察在 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜上进行。样品热稳定性分析在 STA449C 型示差扫描量热计上进行, 升温速率为 10 °C/min。将球磨 45 h 的粉末样品经真空除气充氩气后密封于石英玻璃管内供退火处理用。

2 结果与分析

2.1 形貌观察

在扫描电镜下对 $\text{Fe}_{83}\text{Nb}_7\text{B}_9\text{Cu}_1$ 机械混合粉末经不同球磨时间后的粉末形貌进行了观察。由观察结果可知: 在球磨初期(5 h), 粉末颗粒较大, 且粒径分布范围较大; 球磨时间超过 15 h 后, 粉末颗粒尺寸开始减小, 粒径分布范围也减小; 进一步延长

① [基金项目] 湖南省自然科学基金资助项目(01JJY2056); 北京工业大学新型功能材料教育部重点实验室资助项目

[收稿日期] 2002-01-09; [修订日期] 2002-04-05

[作者简介] 卢 斌(1962-), 男, 副教授, 博士研究生。

球磨时间, 对粉末颗粒尺寸、粒径分布的影响不大。由于球磨初期 Fe, Nb, Cu 以及 B 或 Fe-B 中间合金粉末内应力很小, 冷焊过程起主导作用, 因而容易团聚, 形成一些粒径较大的颗粒, 且球磨不充分, 导致粒径范围较大。随着球磨的进行, 由于重复经历冷焊-断裂过程, 颗粒中的位错等缺陷迅速增加, 进一步球磨, 塑性变形不再通过颗粒中的位错的形成和滑移进行, 而是沿着晶界进行, 这使得颗粒细化, 随着球磨时间的进一步降低, 原子通过层间扩散而形成合金。

2.2 相结构分析

对 $\text{Fe}_3\text{Nb}_7\text{B}_9\text{Cu}_1$ 机械混合粉末经不同球磨时间后的粉末样品进行了 XRD 分析, 发现 1[#] 与 2[#] 样品的 XRD 谱有着相似的演变规律, 其典型的 XRD 谱及物相分析如图 1 所示。从图中可以看出, 球磨 5 h 后, Nb, Cu, B 或 Fe-B 金属间化合物相的衍射峰已基本消失, 仅明显地看到 bcc 结构的 αFe 相衍射峰。随着球磨时间的增加, (110) $_{\alpha\text{Fe}}$ 衍射峰发生宽化, (200) $_{\alpha\text{Fe}}$ 的衍射峰高逐渐降低, Nb, Cu, B 或 Fe-B 金属间化合物相的衍射峰逐渐消失。这说明 Nb, B, Cu 原子逐渐扩散到 αFe 相基体中, 形成了 bcc 结构的 αFe 固溶体。我们知道, 衍射峰增宽是由塑性变形引起的内应力增宽和晶粒增宽两个方面引起的^[12]。根据 Sherrer 公式对球磨不同时间后的粉末平均晶粒尺寸进行了估算, 结果如图 2 所示。从图中可知, 1[#] 和 2[#] 机械混合粉末样品经过 5 h 球磨后, αFe 相粉末的平均晶粒尺寸就已经达到 18 nm 左右, 球磨 15 h 后, 其平均晶粒尺寸减小到 11 nm 左右, 进一步延长球磨时间, 平均晶粒尺寸则呈缓慢减少趋势, 经 45 h 球磨后, αFe 相粉末平均晶粒尺寸可达 9 nm 左右。结果表明: 采用 Fe-B 金属间化合物粉末代替 B 元素粉末, 与采用 B 元素粉末也有着相似的机械合金化行为, 经过 5 h 球磨后, 能获得平均晶粒尺寸达 18 nm 的 αFe 单相粉末, 球磨 45 h 后, 其平均晶粒尺寸减小至 9 nm 左右。

2.3 粉末热稳定性

对经过 45 h 球磨后的 1[#] 与 2[#] 粉末样品进行了热稳定性实验, 典型的 DSC 曲线如图 3 所示。从 DSC 曲线可以看出, 在升温过程中, 出现了两个放热峰, 一个是从 100 °C 开始, 峰位在 407 °C 的低峰, 另一个是从 738.8 °C 开始, 峰位在 803.9 °C 的高峰。为了确定该两个放热峰所发生的反应, 分别在

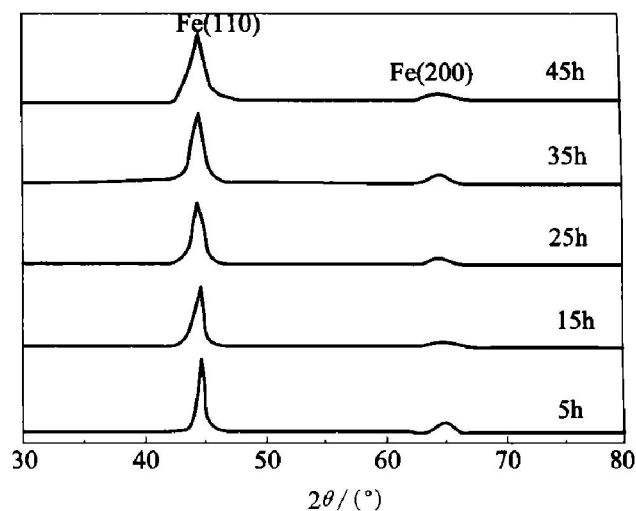


图 1 1[#] 样品经不同时间球磨后粉末的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of sample 1[#] after ball-milling for different time

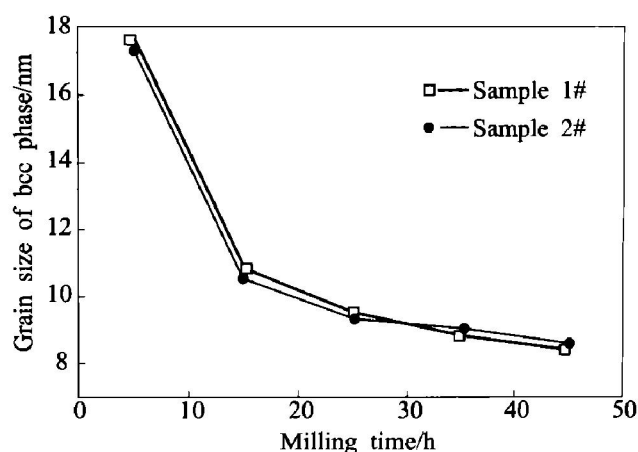


图 2 球磨时间对粉末样品晶粒尺寸的影响

Fig. 2 Effect of ball-milling time on grain size of powder samples

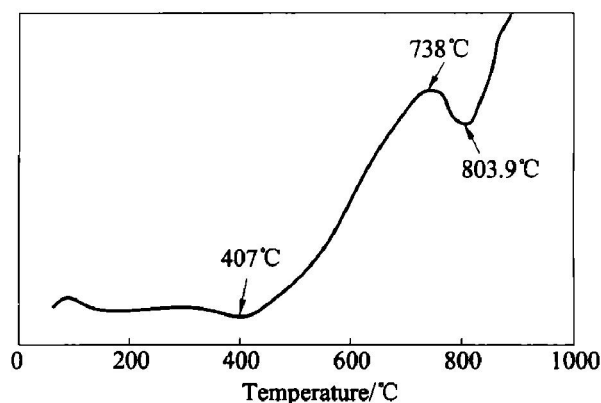


图 3 1[#] 样品经 45 h 球磨后粉末的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of sample 1[#] after ball-milling for 45 h

400, 550, 770 以及 950 °C 下, 对球磨 45 h 后的粉末进行 1 h 退火处理, 其 XRD 谱的变化及物相分析

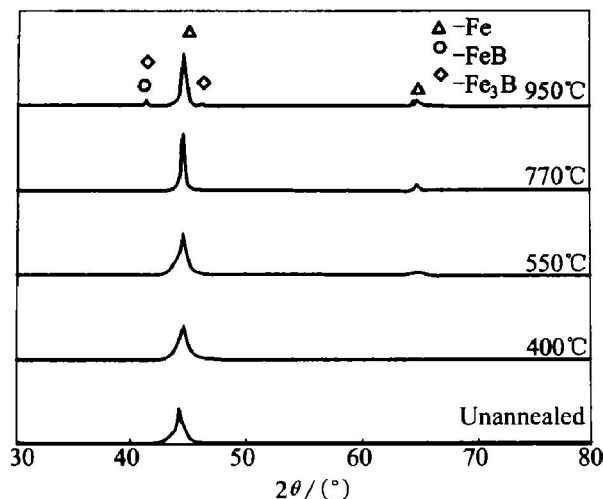


图 4 球磨 45 h 后的 1[#] 粉末不同退火温度下的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of sample 1[#] annealed at different temperature after ball milling for 45 h

结果如图 4 所示。从图中可见, 在 45° 衍射角可以看到一个宽化的衍射峰, 随着退火温度的提高略显锐化, 在不超过 770 °C 时退火仅有 bcc 结构的 α -Fe 单相存在, 当超过 770 °C 后, 除 bcc 结构的 α -Fe 相外, 还出现了弱的 Fe₃B 和 FeB 相的衍射峰, 表明粉末此时已发生了 bcc 结构的 α -Fe 相分解, 即发生了以下相变反应: α -Fe 过饱和固溶体 $\rightarrow$ α -Fe 固溶体 + Fe₃B + FeB。

由上述分析可知: 图 3 中 DSC 曲线上的第一个低放热峰是由于畸变的过饱和固溶体发生了结构弛豫引起的; 第二个强放热峰是由于发生过饱和的 α -Fe 相向 bcc 结构 α -Fe 相和金属间化合物 (Fe₃B, FeB 相) 的转变。这也符合文献[17]的解释。

图 5 所示是球磨 45 h 后 1[#] 粉末的 bcc 结构的

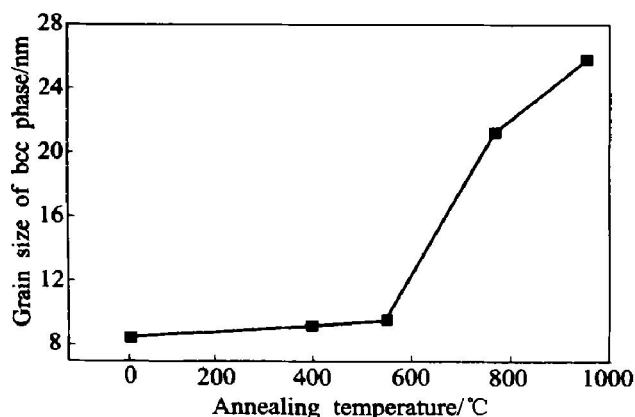


图 5 退火温度对球磨 45 h 的 1[#] 粉末晶粒尺寸的影响

Fig. 5 Effect of annealing temperature on grain size of sample 1[#] after ball milling for 45 h

α -Fe 相平均晶粒尺寸随退火温度的变化情况, 2[#] 样品也具有类似的变化规律。从图中可见, 在 550 °C 以下退火, 平均晶粒尺寸缓慢增加, 550 °C 时达 10 nm, 再提高退火温度, 平均晶粒尺寸则急剧长大, 950 °C 时达 26 nm, 但仍处于纳米级范围内。上述分析表明: 纳米级的 α -Fe 相球磨粉末在 740 °C 以内, 不发生相变, 具有较高的相的热稳定性以及晶粒尺寸的热稳定性。该结果为后续采用低温短时固结工艺制备块状超微晶软磁合金提供了理论依据。

[REFERENCES]

- [1] Koch C C, Cavin O B, Mckamey C G. et al. Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying [J]. Appl Phys Lett, 1983, 43: 1017 - 1019.
- [2] 张庆生, 张海峰, 丘克强, 等. 机械合金化 Zr-Al-Cu-Ag 非晶合金的晶化行为[J]. 材料研究学报, 2002, 16 (1): 9 - 12.
ZHANG Qing-sheng, ZHANG Hai-feng, QIU Ke-qiang, et al. Crystallization of mechanically alloyed amorphous Zr-Al-Ni-Cu-Ag alloy [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2002, 16 (1): 9 - 12.
- [3] Eckert J. Formation of quasicrystalline and amorphous phases in mechanically alloyed Al-based and Ti-Ni-based alloys [J]. Acta Metall Mater, 1991, 39: 1497 - 1501.
- [4] Oleszak D, Matyja H. Nanocrystalline Fe-based alloys obtained by mechanical alloying [J]. Nanostru Mater, 1995, 6: 425 - 428.
- [5] 张深根. 机械合金化制备高性能 NdFe_{10.5}Mo_{0.5}N_x 永磁粉[J]. 功能材料, 2000, 31(5): 468 - 475.
ZHANG Shen-gen. High magnetic performance NdFe_{10.5}Mo_{0.5}N_x prepared by mechanical alloying [J]. Journal of Functional Materials, 2000, 31(5): 468 - 475.
- [6] Ma E, Pagan J, Cranford G, et al. Evidence for self-sustained MoSi₂ formation during room-temperature high-energy ball milling of elemental powders [J]. J Mater Res, 1983, 8: 1836 - 1844.
- [7] Hellstern E, Scultz L. Glass forming ability in mechanically alloyed Fe-Zr [J]. Appl Phys Lett, 1986, 49: 1163 - 1166.
- [8] Kuhrt C, Scultz L. Magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-M [J]. IEEE Trans on Magnetics, 1993, 29: 2667 - 2670.
- [9] Krakhmalev P, Yi D, Nyborg L. Preparation of nanocrystalline/amorphous structure in soft magnetic-based alloys by mechanical alloying [A]. Dinesen A R, Eldrup M, Jensen D J, et al. Proceedings of the 22nd Ris International Symposium on Materials Science: Science of

- Metastable and Nanocrystalline Alloys Structure, Properties and Modelling [C]: Ris National Laboratory, Roskilde, Denmark, 2001. 301 - 306.
- [10] Rancourt D G, Lagarec K, Densmore A, et al. Experimental proof of the distinct electronic structure of a new meteoritic Fe-Ni alloy phase [J]. J Magn Magn Mater, 1999, 191: L255 - 260.
- [11] Szabo S, Kis-Varga M, Beke D L, et al. Effect of residual strain, grain size and Fe impurities on magnetic properties of nanocrystalline Ni(Fe) alloys [J]. J Magn Magn Mater, 2000, 215- 216: 60 - 62.
- [12] 李 凡, 季亚林, 吴炳饶, 等. 机械合金化制备 Fe-Ni-P-B 磁性非晶合金的研究[J]. 金属学报, 1999, 35(11): 1183 - 1186.
- LI Fan, JI Ya-lin, WU Bing-yao, et al. Fe-Ni-P-B amorphous alloy prepared by mechanical alloying [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(11): 1183 - 1186.
- [13] 王锦辉, 朱如扬, 陈允鸿, 等. 机械合金化制备的 $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ 合金纳米晶粉末的形貌和微结构[J]. 功能材料, 2001, 31(1): 45 - 47.
- WANG Jin-hui, ZHU Ru-yang, CHEN Yong-hong, et al. The morphology and microstructure of nanocrystalline $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ alloy powders by mechanical alloying [J]. Journal of Functional Materials, 2001, 31(1): 45 - 47.
- [14] 杨君友, 吴建生, 曾振鹏, 等. Fe-M (M = Al, Nb, Si) 的机械合金化研究[J]. 上海交通大学学报, 1997, 31(9): 142 - 145.
- YANG Jun-you, WU Jian-sheng, ZENG Zhen-peng, et al. Study on mechanical alloying of Fe-M (M = Al, Nb, Si) [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 1997, 31(9): 142 - 145.
- [15] Jartych E, Zurawicz J K, Oleszak D, et al. X-ray diffraction, magnetization and Mossbauer studies of nanocrystalline Fe-Ni alloys prepared by low- and high-energy ball milling [J]. J Magn Magn Mater, 2000, 208: 221 - 230.
- [16] 刘 涛, 陈 洪, 柴春林, 等. 机械球磨法制备纳米晶的 $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 结构研究[J]. 功能材料与器件学报, 1996, 2(2): 123 - 127.
- LIU Tao, CHEN Hong, CHAI Chun-lin, et al. An investigation of nanocrystalline $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ prepared by mechanical grinding [J]. Journal of Functional Materials And Devices, 1996, 2(2): 123 - 127.
- [17] Kojima A, Horikiri H, Kawamura Y, et al. Production of nanocrystalline b. c. c. Fe-Nb-B bulk alloys by warm extrusion and their magnetic properties [J]. J Materials Science Engineering, 1994, A179/A180: 511 - 515.

Preparation of nanocrystalline $\text{Fe}_{83}\text{Nb}_7\text{B}_9\text{Cu}_1$ powders by mechanical alloying and their thermal stability

LU Bin, YI Dan-qing, LIU Hui-qun, YIN Lei, ZHOU Lin

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

[Abstract] Nanocrystalline powder in Fe-Nb-B-Cu system was obtained by high-energy ball milling. The average grain size, thermal stability of $\alpha\text{-Fe}$ phase in the powder were studied by XRD, DSC and SEM. The results show that replacing pure boron powder with Fe-20B master alloy does not affect the dynamic process of mechanical alloying. During the course of ball milling, $\alpha\text{-Fe}$ supersaturation solid solution, with an average grain size of 18 nm, can be obtained after 5 h of ball milling. Then with prolonging time of ball milling, grain size decreases slowly. The average grain size gets to 9 nm after 45 h of ball milling. The $\alpha\text{-Fe}$ solid solution undergoes structure relaxation from 100 $^{\circ}\text{C}$, and undergoes phase transformation from 738.8 $^{\circ}\text{C}$. The transition from $\alpha\text{-Fe}$ supersaturation solid solution to $\alpha\text{-Fe}$ solid solution, Fe_3B , and FeB gets the exothermic peak at 803.6 $^{\circ}\text{C}$. Annealing at temperature below 550 $^{\circ}\text{C}$, the nanocrystalline has no significant grain growth. Annealing at the temperature between 770 $^{\circ}\text{C}$ and 950 $^{\circ}\text{C}$, the grain of nanocrystalline grows obviously, but its grain size is still at nanometer range.

[Key words] Fe base alloy; mechanical alloying; nanocrystalline; thermal stability

(编辑 袁赛前)