

Fe-P 二元系机械合金化研究*

Mechanical Alloying for Fe-P System

李建映¹, 欧阳义芳², 曹奇志¹, 钟夏平²

LI Jian-ying¹, OUYANG Yi-fang², CAO Qi-zhi¹, ZHONG Xia-ping²

(1. 广西师范学院物理与电子信息科学系, 广西南宁 530001; 2. 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

(1. Department of Physics and Electronic Information Science, Guangxi Teachers Education University, Nanning, Guangxi, 530001, China; 2. College of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:采用机械合金化方法,用行星式高能球磨机对 Fe 基合金中的 $Fe_{100-x}P_x$ ($x=5, 10, 17, 25, 33, 50, 67$) 二元合金系统进行机械合金化研究,用 X 射线衍射仪分析球磨后的合金粉末结构,并用扫描电子显微镜分析样品的形貌和粒度。结果表明,用机械合金化方法可使 Fe 和 P 在 P 的成份小于 20at. % 时产生固溶体,在 P 的成份大于 20at. % 时有相应的化合物 FeP 或 Fe_3P 生成; Fe-P 系统在球磨 100h 后平均有效晶粒尺寸约 40nm, 都达到了纳米量级; 扫描电镜的形貌结果显示, 粉末颗粒很细, 但聚集成团。

关键词:合金 Fe-P 合金 X 射线衍射 晶粒尺寸

中图分类号: TG146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2007)01-0052-04

Abstract: Mechanical alloying of $Fe_{100-x}P_x$ ($x=5, 10, 17, 25, 33, 50, 67$) is performed with a high energy planet ball. The structure and morphology of milled powder mixtures are identified by X-ray diffraction and SEM, respectively. The results show that the iron solid solution appears when the shares of P are less than 20at%, and the intermetallic compounds FeP or Fe_3P appears when the shares of P are more than 20at%. The average grain size of Fe-P as milled powders decreases to about 40nm after 100h of milling. The aggregation of the fine powders can be observed under SEM.

Key words: alloy, Fe-P alloys, X-ray diffraction, grain size

机械合金化是 20 世纪 60 年代末由 Benjamin 发展起来的一种制备合金粉末的新技术^[1], 最初用于制备复合金属粉末及合金粉末的均匀化处理^[1,2]。自从 Koch 等^[3]用机械合金化成功地制备了非晶态合金后, 该技术受到了材料研究领域的极大关注, 用该技术制备了许多新型材料, 如非晶态合金、准晶、纳米晶、金属间化合物以及过饱和固溶体等^[4~10]。

对于 Fe 基二元合金, 已经有一些研究报道, 如 Xu 等^[11]用机械合金化研究了 Fe-Ni 的结构相变、磁性和结构缺陷等性质; Ouyang 等^[12]用机械合金化对 $Fe_{25}Al_{75-x}Ti_x$ 的固溶和非晶等性质进行了研究等。但

是, 对于 Fe-P 二元系统的研究较少, Yelsukov 等^[13]用机械研磨方法研究了 $Fe_{78}P_{22}$ 合金的非晶和磁性。由于 Fe 和 P 分别属于金属元素和非金属元素, 目前对该系统的研究主要集中在合金的化学镀和电镀方面^[14,15], 本文对 $Fe_{100-x}P_x$ ($x=5, 10, 17, 25, 33, 50, 67$ at. %) 进行机械合金化研究。

1 实验方法

将纯度为 99.0% 的过 200 目筛的铁粉和纯度为 99.999% 的过 200 目筛的磷粉按不同比例混和后, 与不锈钢研磨球一起放入行星式高能球磨机的真空球磨罐中, 对真空球磨罐抽真空后充入氩气进行保护。球粉比为 20:1, 球磨机转速为 200r/min, 分别对球磨 5h, 10h, 20h, 50h, 75h 和 100h 后的粉末取样, 然后在日本理学电机 3015 型 X 射线衍射仪上进行分析。实验采用 $MoK\alpha$ 辐射, 其波长为 $\lambda_{k\alpha}=0.71069 \text{ \AA}$,

收稿日期: 2006-09-25

修回日期: 2006-10-25

作者简介: 李建映(1974-), 男, 硕士, 主要从事材料物理和计算物理研究工作。

* 广西师范学院青年科研基金项目经费资助。

采用 Zr 滤波片,管电压 37.5kV,管电流 15mA,扫描速度 4°/min。用 SEM(S-570)对其形貌进行分析。

2 实验结果和分析

$Fe_{95}P_5$ 、 $Fe_{90}P_{10}$ 、 $Fe_{83}P_{17}$ 粉末经过不同球磨时间后的 XRD 图谱相似。

从图 1 可以看到, $Fe_{83}P_{17}$ 经不同球磨时间后, Fe 的 Bragg 衍射峰高度在球磨 5~50h 过程中随着球磨时间的增加是逐渐、缓慢地下降, 并且 Fe 的 Bragg 衍射主峰向低衍射角移动。这说明 P 原子作为间隙原子固溶到 Fe 中, 使得 Fe 的晶格常数增加, 从而使 Fe 的 Bragg 衍射峰向低角度移动。

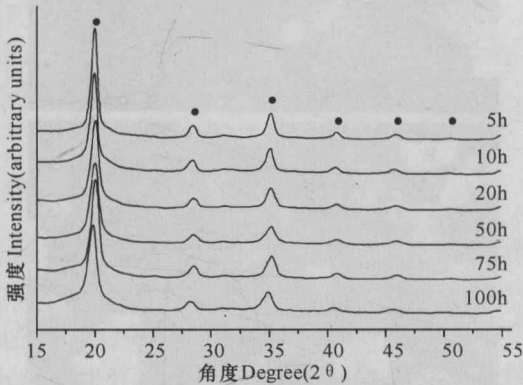


图 1 $Fe_{83}P_{17}$ 经过不同球磨时间后的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns for $Fe_{83}P_{17}$ after different milling time

• : Fe

$Fe_{75}P_{25}$ 粉末经过不同的球磨时间后的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 可以看出, 在 5~20h 之间, Fe 的 Bragg 衍射主峰下降很快, 但进一步延长球磨时间, Fe 的主峰却变化不大。在球磨 50h 后, 出现 Fe_3P 的衍射峰, 且随着球磨时间的增加 Fe_3P 的衍射峰不断增高。说明随着球磨时间的不断增加, 合金化产物也在不断增多, 机械合金化可以直接从元素粉末制备 Fe_3P 化合物。

$Fe_{67}P_{33}$ 粉末经过不同的球磨时间后的 XRD 图谱如图 3 所示。从图 3 可以看出, 在 5~20h 后, Fe 的主衍射峰高度下降很快, 并且在不断地宽化, 而在更长球磨时间后, Fe 的主衍射峰的变化不大。另外也可以看到, 在球磨 10h 后, 有 Fe_3P 的衍射峰出现, 且随着球磨时间的增加, Fe_3P 产物有所增加。

$Fe_{50}P_{50}$ 粉末经过不同的球磨时间后的 XRD 图谱如图 4 所示。从图 4 可以看出, 球磨 20h 后 Fe 的主衍射峰消失了, 并且有 FeP 形成, 且随着球磨时间的增加, FeP 峰变得更高。这说明等原子比的纯 Fe 粉和 P 粉末在球磨过程中生成了合金化产物 FeP, 并且产物随球磨时间的增加而增多。

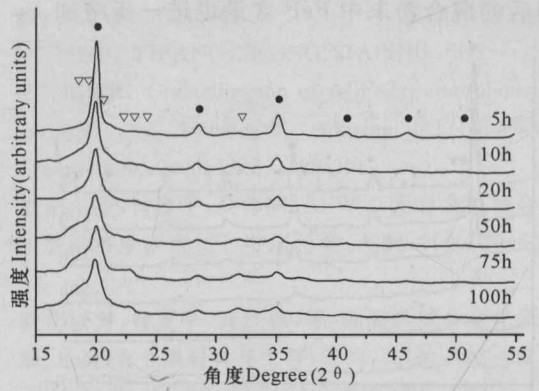


图 2 $Fe_{75}P_{25}$ 经过不同球磨时间后的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns for $Fe_{75}P_{25}$ after different milling time

▽: Fe_3P , • : Fe

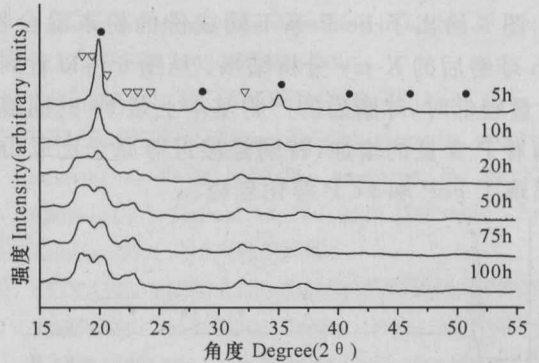


图 3 $Fe_{67}P_{33}$ 经过不同球磨时间后的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns for $Fe_{67}P_{33}$ after different milling time

▽: Fe_3P , • : Fe

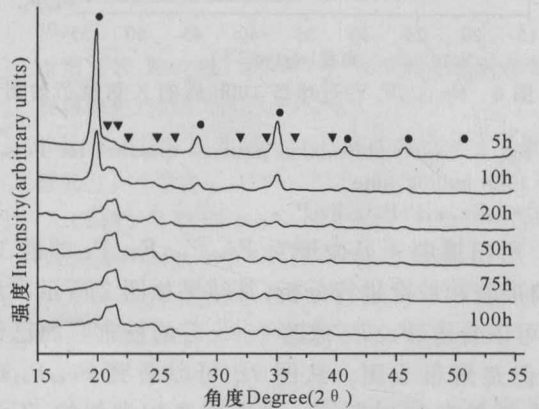


图 4 $Fe_{50}P_{50}$ 经过不同球磨时间后的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns for $Fe_{50}P_{50}$ after different milling time

• : Fe, ▽: FeP

$Fe_{33}P_{67}$ 粉末经过不同的球磨时间后的 XRD 图谱如图 5 所示。从图 5 可以看出它在 5~50h 时 Fe 的主衍射峰是下降很快, 且不断宽化, 但在球磨更长时间后 Fe 的主衍射峰变化不大。另外, $Fe_{33}P_{67}$ 粉末在球磨 20h 后, 没有预想中的 FeP_2 出现, 反而是出现了 FeP 峰, 且随着球磨时间的增加, 衍射峰进一步增高, 说明

球磨后的混合粉末中 FeP 含量也进一步增加。

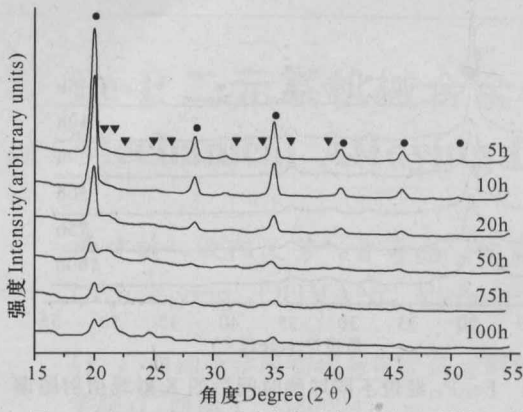


图 5 $Fe_{33}P_{67}$ 经过不同球磨时间后的 X 射线衍射图谱
Fig. 5 X-ray diffraction patterns for $Fe_{33}P_{67}$ after different milling time

• : Fe, ▽ : FeP

图 6 给出了 Fe-P 系不同成份的粉末混合物经 100h 球磨后的 X-ray 分析结果。从图 6 可以看到, 当 P 含量较低时, 球磨后的产物基本上是 Fe 的固溶体, 但随着 P 含量的增加, 特别是接近等原子比成份时, 则出现了 FeP 和 Fe_3P 等化合物。

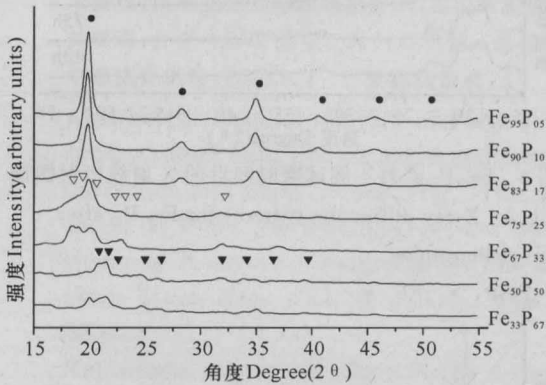


图 6 $Fe_{100-x}P_x$ 经过球磨 100h 后的 X 射线衍射图谱比较

Fig. 6 X-ray diffraction patterns compare for $Fe_{100-x}P_x$ after 100h milling time

• : Fe, ▽ : FeP, ▽ : Fe_3P

用扫描电子显微镜对 $Fe_{50}P_{50}$, $Fe_{67}P_{33}$ 球磨 100h 后的形貌和粒度进行分析, 其结果如图 7 所示。从图 7A 可以看出, $Fe_{50}P_{50}$ 球磨 100h 后的粉末颗粒已经很细, 但是聚集成团。从图 7B 可以看到 $Fe_{67}P_{33}$ 球磨 100h 后的形貌和 $Fe_{50}P_{50}$ 的形貌是相类似的, 不过聚集成团的现象并不像 $Fe_{50}P_{50}$ 那么严重。

用 X 射线衍射谱宽化的方法对粉末颗粒的有效晶粒尺寸和内应变进行估算。当晶粒直径小于 200nm 时, 衍射峰开始宽化, 此时, 衍射谱线满足 Scherrer 公式^[16]

$$d_c = \frac{K\lambda}{(B_M - B_I)\cos\theta}, \quad (1)$$

式中, d_c 为有效晶粒尺寸; λ 为实验用 X 射线的波长; K 为固定的常数, 其值取 0.89; B_I 为非球磨因素(如

仪器、测量条件、原始粉末的畸变等)造成的半高宽; B_M 为待测样品衍射线的半高宽; θ 为衍射角。

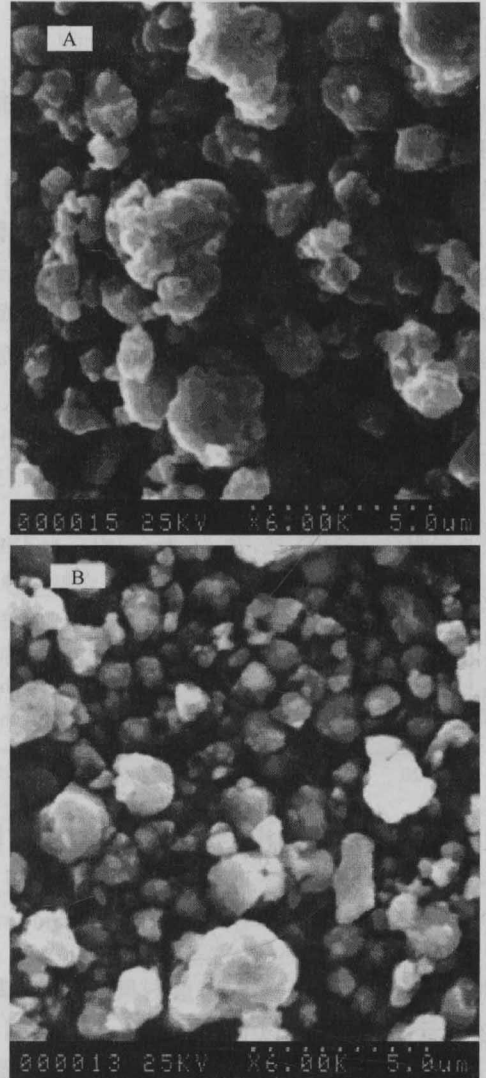


图 7 球磨 100h 后的扫描电镜照片

Fig. 7 SEM micrograph after 100h mechanical alloying

A: $Fe_{50}P_{50}$; B: $Fe_{67}P_{33}$

谱线宽化是晶粒细化和晶格应变共同影响的结果, 由柯西分布公式^[17], 球磨后粉末的有效晶粒尺寸和内应变 ϵ 可表示为:

$$\sqrt{B_M^2 - B_I^2 \cos^2\theta} = \frac{K\lambda}{d_c} + 4\epsilon \sin\theta. \quad (2)$$

对 $Fe_{50}P_{50}$ 混合粉末的平均晶粒尺寸和内应力随球磨时间变化的情况进行计算的结果如图 8 所示。图 8 显示, 在球磨初期(0~20h)晶粒细化显著, 应力急剧增加, 粉末晶粒尺寸骤减至 80nm 左右。球磨 20~50h 过程中应力增加趋缓, 在球磨 50h 后达到了最大值, 粉末晶粒尺寸减少到 30nm 左右。但是在球磨 75~100h 过程中, 内应力和晶粒尺寸几乎不变, 可以说明合金化基本完成, 球磨产物达到了纳米量级, 与扫描电镜的结果相符。经计算, 所有 Fe-P 合金系统在球

磨 100h 后,平均有效晶粒尺寸约 40nm,说明所有球磨产物都达到了纳米量级。

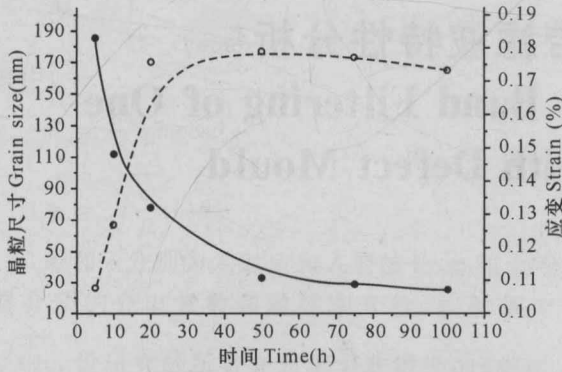


图 8 $Fe_{50}P_{50}$ 球磨晶粒尺寸 d_c 和应变 ϵ 随球磨时间的变化关系

Fig. 8 Changes of grain size and strain of crystal lattice of $Fe_{50}P_{50}$ with different milling time

—:晶粒尺寸 Grain size; ----:应变 Strain.

3 结论

用机械合金化方法可使 Fe 和 P 在 P 的成份小于 20at. % 时产生固溶体,在 P 的成份大于 20at. % 时有相应的化合物 FeP 或 Fe_3P 生成; $Fe-P$ 系统在球磨 100h 后平均有效晶粒尺寸约 40nm,都达到了纳米量级;从扫描电镜的形貌结果知道粉末颗粒很细,但聚集成团。

参考文献:

[1] BENJAMIN J S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying [J]. Metall Trans, 1970, 1: 2943-2951.
 [2] BENJAMIN J S. Mechanical Alloying [J]. Scient Amer, 1976, 40: 234.
 [3] KOCH C C, MCKAMEY C G, MCKAMEY C G. Preparation of "amorphous" $Ni_{60}Nb_{40}$ by mechanical alloying [J]. Appl Phys Lett, 1983, 43(11): 1017.
 [4] MA E, HE J H, SCHILLING P J. Mechanical alloying of immiscible elements; Ag-Fe contrasted with Cu-Fe [J]. Phys Rev B, 1997, 55(9): 5542.
 [5] 李建映, 欧阳义芳, 钟夏平. Mo-W 合金机械合金化及非晶形成能力的研究 [J]. 广西师范学院学报: 自然科学

版, 2003, 20(1): 45-48.

[6] OUYANG YIFANG, ZHONG XIAPING, SHI HONGWEI. Crystallization of Al_2FeZr_6 amorphous alloy prepared by mechanical alloying [J]. Materials Transactions, 2006, 47(2): 388-391.
 [7] 欧阳义芳, 钟夏平, 吴伟明. Al-W 二元合金机械合金化扩展固溶度研究 [J]. 中国科学: A 辑, 2000, 30(1): 49-53.
 [8] 欧阳义芳, 钟夏平, 肖红领, 等. 低温机械合金化研究进展 [J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(6): 407-409.
 [9] CHENG XIAOYIN, OUYANG YIFANG, SHI HONGWEI, et al. Nano-amorphous $(FeAl)_{1-x}Zr_x$ alloys prepared by mechanical alloying [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 421: 314-318.
 [10] BAKKER H, ZHOU G F, YANG H. Mechanical driven disorder and phase transformation in alloys [J]. Progress in Mater Sci, 1995, 39: 159-241.
 [11] XU SHIYUE, HE ZHENGMING, WANG ZHONGCHENG. Structure and magnetic property of amorphous Fe-Ni particles prepared by mechanical alloying [J]. Journal of Shanghai University: English Edition, 2001, 5(2): 147-150.
 [12] OUYANG YIFANG, ZHOU WENZHENG, ZHONG XIAPING. Mechanical alloying of $Fe_{25}Al_{75-x}Ti_x$ mixed powders [J]. Materials Transactions, 2004, 45(5): 1-4.
 [13] YELSU KOV E P, KONYGIN G N, ZAGAINOV A V, et al. Magnetic properties of amorphous $Fe_{78}P_{22}$ alloy obtained by mechanical grinding [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, 195: 601-604.
 [14] 欧阳义芳, 陈红梅, 王玲玲, 等. 化学沉积铁磷合金 [J]. 材料保护, 1998, 31(2): 17-18.
 [15] 韩长秀, 陈翔, 曹梦, 等. Fe-P 非晶态合金的制备方法研究 [J]. 天津化工, 2005, 19(3): 33-34.
 [16] CULLITY B D. Elements of X-Ray Diffraction [M]. Addison-Wesley Pub Co, Reading, MA, 1976.
 [17] 周文政, 欧阳义芳, 覃善华, 等. $Al_{1-x}Fe_x$ 混合粉末的机械合金化 [J]. 广西大学学报, 2004, 29(2): 102.

(责任编辑: 邓大玉)