

多元纳米相固态合金化机理研究^{*}

任 山

张进修

高乃飞

(中山大学物理学系, 广州 510275) (清华大学物理学系)

摘 要 应用 XRD, TEM, Mössbauer 谱等实验手段研究了 TiFeNi 元素混合粉在机械合金化过程中的固态合金化机理. 测试了不同合金化时间的 Mössbauer 谱. 结果表明, 由于 Ni 元素的加入, TiFeNi 的合金化过程与 TiFe 二元系中只有 Fe 扩散到 Ti 点阵中的合金化机理不同, 出现了多种 Fe 原子过渡状态, 这些过渡状态主要是 Ni 及 Ti 原子扩散到 Fe 点阵中形成的固溶体结构. 在合金化过程完成后, 最终形成 B₂ 结构的纳米晶相.

关键词 固态合金化, TiFeNi, Mössbauer 谱, 储氢合金

分类号 O 414. 21

机械合金化是一种制备新型非平衡材料的低温固态合金化方法, 它可以制备非晶、准晶、纳米等多种材料. 对单质和二元体系在机械合金化过程中的机理和产物结构有了比较全面的研究和了解. 相比之下, 对于多元体系的机械合金化机理和产物结构了解较少. 与二元体系相比, 三元体系中存在更多的反应途径, 反应过程更复杂, 机理也可能有所不同. 已有的实验结果表明多组元的加入对合金化过程和产物结构都有显著的影响^[1~3]. TiFe 合金是最早被发现的储氢材料之一. 对于纳米晶 TiFe 二元体系机械合金化目前已有比较深入的了解^[4]. 本文应用 Mössbauer 谱方法研究了 TiFeNi 三元体系的机械合金化过程的反应机理.

1 实验方法

采用行星式球磨机在高纯氩气保护下进行固态合金化. 球与粉的重量比为 40: 1. 原始粉末为 Fe (粒度 200 目, 纯度 99. 9%), Ni (粒度 200 目, 纯度 99. 9%), 和 Ti (粒度 200 目, 纯度 99. 9%) 的元素混合粉. 成份按 Ti: Fe: Ni = 50: 45: 5, 和 50: 35: 15 两种原子比例配比. 两种配比的钛含量相同, 用部分镍取代了铁. 合金化过程中每隔一定时间取出少量粉末进行 XRD、TEM 和 Mössbauer 谱结构分析. 所用仪器分别为理学 Rigaku D/max-8A 型 X 射线衍射仪 (Cu-K α , 石墨单色器), Philips-EM 420 型透射电镜 (加速电压 120 kV). Mössbauer 谱实验应用常规透射方式在室温下进行 (⁵⁷Co/Rh 源), 数据处理采用高斯牛顿最小二乘法拟合.

2 结果和分析

X 射线衍射实验结果表明含原子百分比为 15% Ni 成份的样品合金化过程中 Ni 的衍射

^{*} 广东省博士后科学研究基金资助

收稿日期: 1997-03-19 任 山, 男, 35 岁, 博士后

峰首先消失.合金化 35 h 后出现了 B₂ 体心立方结构的衍射峰, 85 h 后合金化过程基本完成.由透射电子显微镜测得样品的晶粒尺寸为 12 nm.合成的 B₂ 纳米晶亚稳相在进一步加热中将分解出马氏体 TiNi 相.含 5% Ni 成分的样品在机械合金化过程中产生类似的固态合金化过程, 以及发生相同的相分解.不同之处主要在于反应时间长短及相分解温度不同.更详细的讨论请见文献 [3].图 1 为含 15% Ni 的样品球磨 5, 15, 35 和 85 h 后 Mossbauer 谱线.表 1 为拟合的参数.表中 *IS* 为同质异能移, *QS* 为四极分裂, Γ 为吸收峰半高宽, *H_{hf}* 为磁超精细场. *A* 为面积百分比.

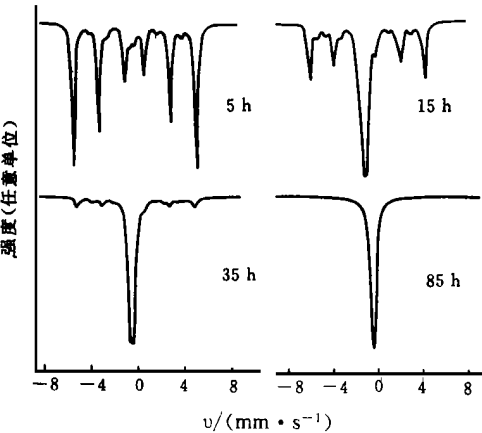


图 1 不同合金化时间后的 Mossbauer 谱线
(Ti₅₀Fe₃₅Ni₁₅)

Fig. 1 Mossbauer spectra after various milling time

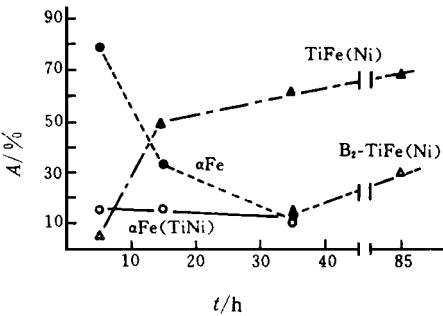


图 2 合金化过程中各吸收亚谱峰 *A* 变化情况
(Ti₅₀Fe₃₅Ni₁₅)

Fig. 2 Variation of area percentage of Mossbauer spectra during mechanical alloying

表 1 不同合金化时间 Mossbauer 谱拟合的亚谱及参数

Tab. 1 Parameters of Mossbauer subspectra after various milling time

时间	亚谱	<i>IS</i> <i>I</i> /(mm ² ·s ⁻¹)	<i>SQ</i> <i>I</i> /(mm ² ·s ⁻¹)	Γ <i>I</i> /(mm ² ·s ⁻¹)	<i>H_{hf}</i> /kOe	<i>A</i> <i>I</i> (%)
5 h	1	- 0.001	0.043	0.137	329.630	79.3
	2	0.092	0.299	0.200	303.429	2.9
	3	0.110	0.436	0.200	265.667	4.1
	4	0.058	0.658	0.200	221.997	8.2
	5	- 0.255	0.360	0.200	-	5.5
15 h	1	0.012	0.058	0.158	330.486	33.2
	2	0.048	0.178	0.200	298.018	6.7
	3	- 0.017	- 0.015	0.200	270.723	3.4
	4	- 0.072	0.280	0.200	238.212	5.7
	5	- 0.227	0.360	0.236	-	50.9
35 h	1	0.024	0.004	0.178	330.107	12.86
	2	- 0.005	- 0.040	0.200	301.397	3.60
	3	0.130	- 0.043	0.200	261.678	3.96
	4	0.243	- 0.223	0.200	228.099	4.68
	5	- 0.225	0.380	0.189	-	61.57
	6	- 0.219	-	0.178	-	13.33
85 h	5	- 0.221	0.419	0.178	-	69.30
	6	- 0.119	-	0.182	-	30.70

根据谱线拟合的结果,可以把 Fe 在固态合金化过程中的状态分成 3 类:第一类状态为对应亚谱 1 的原始纯 Fe.随着合金化进行,此峰的面积百分比逐渐减少,85 h 后,纯铁已不存在.

第二类状态为中间过渡状态,对应 2, 3, 4 亚谱.可以明显看到 3 个亚谱的超精细内磁场 H_{hf} 的强度值相对纯 Fe 呈现有规律的递减,相互之间递减值在 30~40 kOe 左右.这一现象说明这些过渡状态为 bcc-Fe 中 8 个近邻 Fe 原子被 Ni 或 Ti 原子部分取代.被取代的 Fe 原子越多,超精细内磁场越小.

第三类状态为合金化基本完成后形成的亚稳态,对应 5~6 亚谱.其中第五套亚谱为成份接近 $Ti_{50}Fe_{50}$ 顺磁无序固溶体,同时不排除部分非晶 FeTi 和部分 Fe 固溶于 Ti 的相结构,以及界面中的 Fe 原子.这几种结构在 Mössbauer 谱中都将产生顺磁双峰谱形^[5],同质异能移、四极分裂等参数相互接近,在点阵畸变影响下将重叠在一起.这种相结构在 MA 中逐渐增加(表现为吸收峰面积百分比增加).第六套亚谱为 B₂ 结构的 $Ti_{50}(Fe, Ni)_{50}$ 相的单峰谱,四极分裂的消失表明点阵结构具有对称性.

从以上亚谱的组成和随球磨时间变化规律可以得出 TiFeNi 机械合金化反应过程:除了 Fe 扩散固溶到 Ti 点阵中反应外,还有 Ni 及 Ti 原子扩散固溶到 TiFe 点阵中逐步置换 Fe 原子而进行的固态反应,当成份配比接近 Ti: Fe(Ni)= 50: 50 时,形成 bcc 结构的 B₂ 型无序化合物.进一步球磨后无序化合物中原子在局部范围内重新排列配置,最后形成对称结构的 B₂ 型金属间化合物 TiFe(Ni). TiFeNi 三元系固态反应过程与 TiFe 二元系固态合金化反应过程不同.研究表明 TiFe 元素混合粉在球磨过程中合金化是由 Fe 原子扩散固溶到 Ti 点阵中,并使 Ti 转变为 bcc 结构 UTi(Fe),最后转变成 B₂ 结构 TiFe 相^[5,6].不同球磨时间 FeTi 的 Mössbauer 谱由 TiFe 六指峰和 B₂ 结构的 FeTi 相的顺磁峰组成.这一实验现象说明 Ni 元素的加入使合金化过程机理发生了变化.

图 2 为各种组态的亚谱的面积百分比随时间变化趋势.值得注意的是 $TiFe(Ni, Ti)$ 的亚谱(2, 3, 4 套亚谱)吸收峰的面积百分比的总和在反应过程中保持在 12%~13%,表明处于过渡状态的 Fe 原子数量与 Ni 的含量之间应该有一定的关系,具体情况有待进一步研究.

另外最终的纳米晶亚稳态为单峰谱形表明不存在化学无序和点阵非对称畸变,即 TiFeNi 在球磨过程中经历了类似“退火”过程,微观应变逐渐消失,接近无点阵畸变的 B₂ 结构.表 1 中的结果也表明随着球磨的进行,亚谱的 QS 值均大幅度的下降.这一结果与 X 射线观察到的纳米晶 FeTi 相衍射峰逐渐尖锐,微观应变消失,晶粒逐渐长大相对应.

Ni 原子为后过渡族元素,外层电子结构与 Fe 类似,具有未填满的 3d 能级. Fe 的外层电子结构为 $3d^6 4s^2$, Ni 的外层电子结构为 $3d^8 4s^2$,多两个 d 电子.由于 4s 能级与 3d 能级间的能量差甚小,因此 d 电子也参与键合作用^[7]. Fe-Ni 与 Ti 组成有序金属间化合物中,两种原子之间的结合主要是通过 d 电子的相互作用,这种 d 电子相互作用具有共价键特征,并对外层的自由电子有屏蔽作用.相对 Fe 而言, Ni 的 d 电子相互作用要弱些,对自由电子屏蔽作用也小些.同时考虑 Ni 原子半径的影响,使 Fe 核处的电子密度发生变化. B₂ 结构的 TiFe(Ni) 的同质异能移 IS 在 0.219~ - 0.119 mm/s 之间(第六套亚谱),随球磨时间延长,先小于然后大于 B₂ 结构 TiFe 的同质异能移.表明⁵⁷Fe 核处的电子密度随球磨时间逐渐减小,球磨 85 h 后小于 B₂ 结构 TiFe 中电子密度.

实验中测试的加温到 873 K 并分解出 TiNi 相样品的 Mössbauer 谱可由两个单峰亚谱

拟合. 一个亚谱同质异能移 $IS = -0.144 \text{ mm/s}$, 谱线面积百分比 A 为 66%. 另一个亚谱参数为: $IS = -0.315 \text{ mm/s}$, $A = 34\%$. 第一个亚谱 IS 与 TiFe 相参数一致 ($IS = -0.15 \text{ mm/s}$)^[8], 可以认为是 Ni 原子析出后, 形成的不含 Ni 的 B₂ 结构 TiFe 相区. 这也说明 Ni 原子在球磨样品中是以置换固溶状态存在的.

由以上实验结果可以得知, 由于 Ni 的加入, TiFeNi 机械合金化机制与 TiFe 二元体系中只有 Fe 扩散到 Ti 点阵中的转变机制不同, 出现了多种过渡状态结构, 这些过渡状态主要是 Ni 及 Ti 原子扩散到 Fe 中形成置换固溶体结构. 过渡状态在合金化完成时转变为纳米相.

参 考 文 献

- 1 Miura H, Isa S, Omuro K. Preparation of Fe-Ni based metal metalloid amorphous alloys by M A & M G. Jpn Appl Phys, 1990, 29 L399
- 2 Murty B S, Rao M. Synthesis of amorphous phase in Ti-Ni-Cu system by M A. Scripta Metall, 1990, 24(9): 1819
- 3 任山, 张进修. 纳米晶 Ti-Fe-Ni 合金机械合金化的研究. 中山大学学报 (自然科学版), 1997, 36(3): 110~113
- 4 Chu B K, Lee S M. Formation of amorphous TiFe alloys by M A. J Appl Phys, 1991, 69(8): 4211
- 5 Sumiyama K, Ezawa H. Thermal stability of amorphous Fe-Ti alloy produced by vapor quenching. Acta Metall, 1987, 35(6): 1221~1228
- 6 Echert J, Schultz L. Synthesis of Ni-Ti & Fe-Ti alloys by M A: formation of amorphous phase and extended solid solution. J Non-cryst Solid, 1991, 127(11): 90~96
- 7 Papaconstantopoulos D A. Electron structure of TiFe. Phys Rev B, 1975, 11(12): 4801
- 8 Stupel M M, Ron M, Weiss B Z. Phase identification in titanium rich Ti-Fe system by Mossbauer spectroscopy. J Appl Phys, 1976, 47(1): 6~12

$\nu / (\text{mm}^{-1}) \quad t/h \quad A/\%$

Investigation of the Mult-Elemental Nanocrystalline System in Mechanical Alloying by Mossbauer Spectroscopy

Ren Shan* Zhang Jinxiu Gao Naifei

Abstract The solid state reaction of the elemental blends of Ti, Fe, Ni powders during mechanical alloying was investigated by the means of XRD, TEM and Mossbauer spectroscopy. The Mossbauer spectrums were recorded after various milling times. The results show that the mechanism of solid state reaction in TiFeNi alloy is different with that of TiFe binary system. Here several transient states of Fe atoms are presented during solid state reaction, Ni and Ti atoms diffused into the lattice of Fe and formed different states. The nanophase with B₂ structure was synthesized after the solid state reaction.

Keywords solid state alloying, TiFeNi, Mossbauer spectroscopy, hydrogen storage alloy

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275