

# 机械合金化过程中 $\alpha$ -Fe 与 $\text{Fe}_3\text{N}$ 混合 粉末的结构和磁性 \*

徐 晖 何开元 程力智

(东北大学材料科学与工程系, 沈阳 110006)

**摘 要** 利用 X 射线衍射研究了  $\alpha$ -Fe 与  $\text{Fe}_3\text{N}$  混合粉末机械合金化过程中结构的变化, 并测量了球磨不同时间后其饱和磁化强度的变化. 结果表明, 随着球磨时间的延长,  $\text{Fe}_3\text{N}$  相迅速分解直至消失, N 原子部分固溶于  $\alpha$ -Fe 中, 24 h 后可形成稳定的  $\alpha$ -Fe(N) 过饱和固溶体, 其中 N 的质量分数约为 0.290% — 0.346%. 随着球磨时间的延长,  $\alpha$ -Fe 的晶粒尺寸逐渐减小, 24h 后趋于定值, 约为 8 nm. 球磨引起样品中 Fe 原子周围 N 原子位置的变化, 使得球磨过程中混合粉末的饱和磁化强度开始时降低, 5 h 后又有所增加, 24 h 后达到一定值.

**关键词**  $\alpha$ -Fe(N) 过饱和固溶体, 晶粒尺寸, 饱和磁化强度

**中图法分类号** TG132

## MAGNETIC PROPERTIES AND STRUCTURE OF A MIXTURE OF $\alpha$ -Fe and $\text{Fe}_3\text{N}$ DURING MECHANICAL ALLOYING PROCESS

*XU Hui, HE Kaiyuan, CHENG Lizhi*

Department of Materials Science and Engineering, Northeast University, Shenyang 110006

*Correspondent: XU Hui, E-mail: xuhui@mail.neu.edu.cn*

Manuscript received 1996-12-16

**ABSTRACT** The X-ray diffraction was used to monitor the structure change of a mixture of  $\alpha$ -Fe and  $\text{Fe}_3\text{N}$  powders during ball milling. The change of saturation magnetization of the mixture powder was also measured. The results showed that  $\text{Fe}_3\text{N}$  decomposed quickly with increasing milling time and disappeared after milling for 2 h, and some N atoms soluted in  $\alpha$ -Fe. After milling for 24 h, a stable supersaturation solid solution was obtained. N content was about 0.290% — 0.346%. With increasing milling time, the grain size decreased. After milling for 24 h, grain size reached a constant which is about 8 nm. The sites of N atoms nearby Fe atom changed during milling, so the saturation magnetization of the mixture powder initially decreased, but began to increase when milling time exceeded 5 h, and reached a constant when milling time exceeded 24 h.

**KEY WORDS**  $\alpha$ -Fe(N) supersaturation solid solution, grain size, saturation magnetization

\* 国家自然科学基金资助项目 59271013

收稿日期: 1996-12-16

近年来, Fe-N 系化合物引起了人们的广泛关注, 成为当今材料研究中的热点课题之一.  $\text{Fe}_4\text{N}$  由于具有很高的饱和磁化强度, 并且具有很好的化学稳定性, 被作为一种最有前途的高密度记录的磁性材料而广泛进行研究<sup>[1]</sup>. Kim 和 Takahashi<sup>[2]</sup> 通过 Fe 在  $\text{N}_2$  气中蒸发得到了  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  薄膜, 发现其在室温下具有极高的饱和磁化强度,  $B_s=2.8-3.0\text{ T}$ , 远高于纯 Fe. 这引起了各国材料科学工作者的极大兴趣. Nakajima<sup>[3]</sup> 利用离子注入法、魏玉年等<sup>[4]</sup> 利用高压处理法、杉田<sup>[5]</sup> 利用外延生长法、Huang 等人<sup>[6]</sup> 利用渗氮淬火法、Koyano<sup>[7]</sup> 利用机械合金化法对其进行了研究. 但由于  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  是一种亚稳材料, 制备起来很困难, 除了薄膜以外, 都不能制成纯  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ , 如何能制备出大块的  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  还有待于进一步研究. 机械合金化法具有设备简单、操作简便、并能够进行大规模生产的特点, 是一种合成新材料的有效方法. 本文对  $\alpha$ -Fe 和  $\text{Fe}_3\text{N}$  的混合粉末进行机械合金化处理, 研究了其在机械合金化过程中结构和磁性的变化, 为 Fe-N 系化合物的研究做些基础工作.

## 1 实验方法

把纯  $\alpha$ -Fe 粉 (小于  $75\ \mu\text{m}$ ) 和  $\text{Fe}_3\text{N}$  粉 (小于  $75\ \mu\text{m}$ ) 按质量比 1.5 : 1 (总的原子比约为  $\text{Fe}_8\text{N}$ ) 混合均匀, 放在 WL-1 型行星式球磨机上球磨, 其中球料质量比为 10 : 1, 球磨机内充  $\text{N}_2$  气保护, 球磨机转速为 240 r/min. 球磨不同时间后取少许样品在 Faraday 磁天平上测量饱和磁化强度. 各样品在 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪上进行物相分析; 为计算晶粒尺寸和点阵常数, 对各样品中  $\alpha$ -Fe 的 (110), (200), (211) 三个衍射峰进行慢扫描. 同时, 作为参照样, 在同样条件下球磨纯 Fe 粉, 并测量其饱和磁化强度的变化.

## 2 实验结果和讨论

由图 1 可以看出, 随球磨时间的增加,  $\text{Fe}_3\text{N}$  衍射峰的强度降低,  $\text{Fe}_3\text{N}$  的相对含量减少. 在球磨 2 h 后,  $\text{Fe}_3\text{N}$  的衍射峰基本消失, 只有  $\alpha$ -Fe 的衍射峰. 继续球磨, 随着球磨时间的增加,  $\alpha$ -Fe 的衍射峰逐渐向低角度方向移动, 点阵常数在增加, 这说明  $\text{Fe}_3\text{N}$  中的 N 原子分解出来并溶入  $\alpha$  相中形成 Fe-N 间隙固溶体. 由 X 射线衍射谱计算出的点阵常数的变化如图 2 所示. 可以看出, 随球磨时间的增加,  $\alpha$ -Fe 的点阵常数逐渐增加, 在球磨 24 h 以后, 点阵常数基本保持不变. Wriedt<sup>[8]</sup> 给出了  $\alpha$ -Fe(N) 固溶体中点阵常数随氮含量变化而变化的关系式: 当  $\alpha$ -Fe 中固溶入 1%N (质量分数, 下同) 时, 点阵常数增加  $(3.17\pm 0.28)\times 10^{-3}\text{ nm}$ . 利用此数据可以初步估算出混合粉球磨 24 h 以后, 形成稳定相时, 固溶入  $\alpha$ -Fe 中的 N 的质量分数约为 0.289%—0.326%, 已远远超过常温下  $\alpha$ -Fe 中 N 的溶解限  $4\times 10^{-6}$ <sup>[9]</sup>, 这说明通过机械合金化形成了较为稳定的  $\alpha$ -Fe(N) 过饱和固溶体.  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  中 N 原子所占的分数为 3.03%, 与机械合金化后形成的含 N 的  $\alpha$ -Fe 过饱和固溶体中的 N 含量相差约一个数量级, 因此可以认为利用机械合金化方法形成大量  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  极为困难.

在较长时间球磨后, 衍射峰逐渐宽化 (图 1), 用慢扫描方法增加了测定衍射峰宽度的精度, 同时考虑了试样中由微观应力及晶粒细化引起宽化的两个因素<sup>[10]</sup>, 计算了晶粒尺寸在球磨过程中的变化, 如图 3 所示. 随着球磨时间的增加晶粒尺寸逐渐下降, 在大于 30 h 后趋于定值, 约为 8 nm.

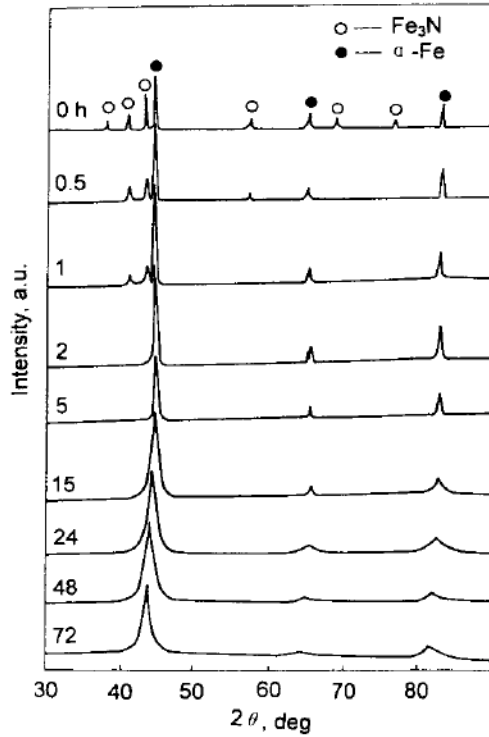


图 1  $\alpha$ -Fe+Fe<sub>3</sub>N 混合粉末球磨不同时间后的 X 射线衍射谱

Fig.1 Evolution of X-ray diffraction pattern with milling time for  $\alpha$ -Fe+Fe<sub>3</sub>N

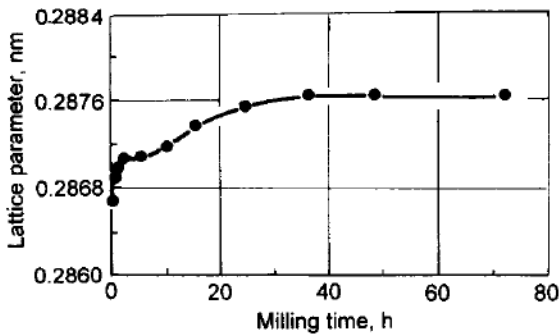


图 2  $\alpha$ -Fe+Fe<sub>3</sub>N 混合粉末球磨过程中  $\alpha$ -Fe 点阵常数的变化

Fig.2 Change of lattice parameter for  $\alpha$ -Fe during ball milling

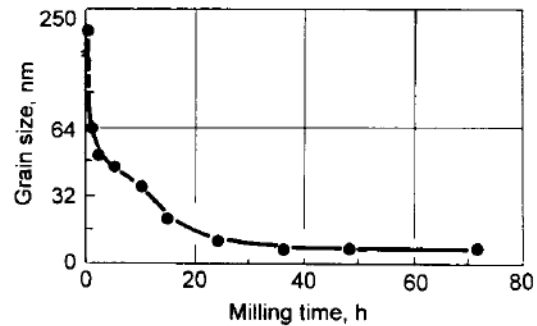


图 3  $\alpha$ -Fe +Fe<sub>3</sub>N 混合粉末在球磨过程中  $\alpha$ -Fe 晶粒尺寸的变化

Fig.3 Change of grain size for  $\alpha$ -Fe with milling time

由图 4 可以看出,  $\alpha$ -Fe 与 Fe<sub>3</sub>N 混合粉球磨处理后, 其饱和磁化强度迅速下降, 球磨 5 h 后达到最低值; 继续球磨, 其饱和磁化强度又有所回升; 球磨 24 h 后, 饱和磁化强度基本趋于定值. Koyano 等<sup>[7]</sup> 在球磨  $\alpha$ -Fe 与 Fe<sub>4</sub>N 的混合粉的过程中也得到了类似的结果. 由图 1—3 可知,  $\alpha$ -Fe 与 Fe<sub>3</sub>N 的混合粉球磨 24 h 后, 其结构为纳米晶 Fe(N) 过饱和固溶体, 此时的饱和磁化强度为 171 A·m<sup>2</sup>/kg, 比原始的  $\alpha$ -Fe 与 Fe<sub>3</sub>N 混合粉的平均饱和磁化强度值 195 A·m<sup>2</sup>/kg 低得多. 作为对比样品, 在同样条件下分别球磨纯 Fe 粉, 其饱和磁化强度随球磨时间的变化曲

线如图 5 所示. 可以看出, 球磨处理后, 纯 Fe 粉的饱和磁化强度变化不大, 这就排除了球磨后由于晶粒细化等原因引起样品的饱和磁化强度下降的可能. 由于混合粉球磨过程中的最终稳定态是含 N 纳米晶, 在  $\text{Fe}_3\text{N}$  消失的同时即形成  $\alpha\text{-Fe(N)}$  过饱和固溶体, 因此体系的饱和磁化强度明显下降. 但是不能说明为什么在 5—15 h 球磨期间饱和磁化强度上升的现象. 而从图 1 可见, 此时并无其它相出现, 因此设想, 在  $\alpha\text{-Fe(N)}$  过饱和固溶体中, 由于 N 在晶格中的位置不同, 也就是 Fe 近邻的 N 的分布不同会对样品的饱和磁化强度有较大影响, 图 4 中饱和磁化强度在 5—15 h 球磨期间又升高的现象可以理解为 N 原子在  $\alpha\text{-Fe}$  中分布的变化引起的.

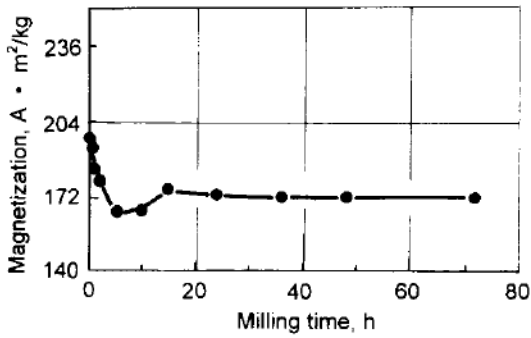


图 4  $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_3\text{N}$  混合粉球磨过程中饱和磁化强度的变化

Fig.4 Change of saturation magnetization with milling time for  $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_3\text{N}$

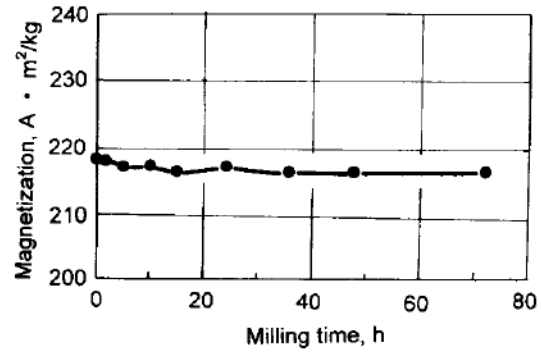


图 5  $\alpha\text{-Fe}$  粉球磨过程中饱和磁化强度的变化

Fig.5 Change of saturation magnetization with milling time for  $\alpha\text{-Fe}$

### 3 结 论

(1)  $\alpha\text{-Fe}$  与  $\text{Fe}_3\text{N}$  混合粉末球磨过程中,  $\text{Fe}_3\text{N}$  迅速分解, 分解出的 N 原子部分固溶于  $\alpha\text{-Fe}$  中. 球磨 24 h 后, 形成稳定的过饱和  $\text{Fe(N)}$  固溶体, 含 N 量为 0.290%—0.346%, 不易形成  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  相.

(2)  $\alpha\text{-Fe}$  与  $\text{Fe}_3\text{N}$  混合粉末球磨过程中, 随着球磨时间的增加,  $\alpha\text{-Fe}$  的晶粒尺寸逐渐减少, 24 h 后趋于定值, 约为 8 nm, 此时饱和磁化强度为  $171 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ . N 原子在  $\alpha\text{-Fe}$  中的位置的变化将引起样品的饱和磁化强度的变化.

## 参 考 文 献

- 1 Suzuki S, Sakumoto H, Minegismi J, Omote V. *IEEE Trans Magn*, 1981; 17: 3017
- 2 Kim T K, Takahashi M. *Appl Phys Lett*, 1972; 20: 492
- 3 Nakajima K, Okamoto S. *Appl Phys Lett*, 1990; 56(1): 92
- 4 魏玉年, 孙克, 冯远冰, 姚玉书, 刘世超, 王文魁. 高压物理学报, 1992; 6(1): 75  
(Wei Yunian, Sun Ke, Feng Yuanbing, Yao Yushu, Liu Shichao, Wang Wenkui. *Chin J High Press Phys*, 1992; 6(1): 75)
- 5 杉田, 光冈腾也. 日本物理学会志, 1992; 47(9): 728  
(Sugita Yasu, Teruoka Kariya. *J Jpn Inst Phys*, 1992; 47(9): 728)
- 6 Huang M Q, Wallace W E, Simizu S, Pedziwiatr A T, Obermyer R T, Sankar S G. *J Appl Phys*, 1994; 75: 6574
- 7 Koyano T, Takizawa T. *Jpn J Appl Phys*, 1993; 32: L1524
- 8 Wriedt H A, Zwell L. *Trans Metall AIME*, 1962; 224:1242
- 9 Collette G, Roederer C, Crussard C. *Mem Sci Rev Met*, 1961; 58(1): 61
- 10 范雄. X射线金属学. 北京: 机械工业出版社, 1981: 150  
(Fan Xiong. *X-ray Metallurgy*. Beijing: Mechanical Industry Press, 1981: 150)