

# 机械-化学法合成的 $\gamma$ -72Ni28Fe 纳米晶材料

刘 银<sup>1</sup>, 张明旭<sup>1</sup>, 秦晓英<sup>2</sup>

(1. 安徽理工大学 材料科学与工程系, 安徽淮南 232001;

2. 中国科学院 固体物理研究所, 安徽合肥 230031)

**摘要:** 应用机械-化学法成功地制备出纳米 $\gamma$ -72Ni28Fe 合金, 通过 XRD、TEM、SEM、EDS、BET 等测试手段分析了不同球磨时间及氢气还原温度对粉末结构、颗粒尺寸等的影响。结果表明: 600℃ 氢气中还原、原位合金化 30min,  $\gamma$ -72Ni28Fe 合金的晶粒在 10~30nm, 平均颗粒尺寸为 50~60nm, 其杂质含量很低; 还原温度低于 600℃ 难以完全合成 $\gamma$ -72Ni28Fe, 而还原温度高于 850℃ 时, 晶粒会迅速长大 ( $D_{111} > 120\text{nm}$ )。

**关键词:** 机械-化学法; Ni-Fe 纳米晶; 微结构

中图分类号: TM271+.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3830(2004)04-0015-03

## Mechano-chemical Synthesis of Nanosized $\gamma$ -72Ni28Fe Powder

LIU Yin<sup>1</sup>, ZHANG Ming-xu<sup>1</sup>, QIN Xiao-ying<sup>2</sup>

1. Department of Material Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;

2. Institute of Solid State Physics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

**Abstract:** Nanosized  $\gamma$ -72Ni28Fe alloy was successfully synthesized by mechano-chemical method, and the microstructures and particle size dependence on synthesis conditions were investigated by using various techniques, including XRD, TEM, SEM, EDS and BET. The results indicate that the grain size of  $\gamma$ -72Ni28Fe alloy, which were reduced and in-situ alloyed for 30min at temperature of 600℃ in H<sub>2</sub>, was 10~30nm and average particle size was about 50~60nm. The impurity contents in  $\gamma$ -72Ni28Fe alloy were very low. Moreover, it is revealed that the H<sub>2</sub> reduction at temperature below 600℃, would lead to an incomplete  $\gamma$ -72Ni28Fe alloy in production; if the H<sub>2</sub> reduction is carried out at temperature above 850℃, grain size would grow rapidly ( $D_{111} > 120\text{nm}$ ).

**Key words:** mechano-chemical method; nanosized Ni-Fe alloy; microstructure

### 1 引言

$\gamma$ -NiFe 合金是一种十分重要的软磁材料, 传统的 Fe 含量在 10~65wt% 的 Ni-Fe 合金被称为坡莫合金, 特别是  $\gamma$ -78Ni22Fe, 因其较高的磁导率和饱和磁化强度、低的矫顽力而被广泛用于磁记录头、变压器和磁屏蔽材料等<sup>[1]</sup>。近年来许多实验和理论结果<sup>[2~4]</sup>证明, 晶粒尺寸小于临界铁磁交换长度时, 能有效降低材料的磁各向异性常数。同时, 材料的晶粒达到纳米尺度后, 其力学性能<sup>[5~6]</sup>和电

阻率<sup>[7~9]</sup>有很大改变, 因此  $\gamma$ -72Ni28Fe 纳米晶材料在降低高频下涡流损耗、改善其它磁性能等方面有着广泛的应用前景。

本研究采用廉价氧化铁和氧化镍为原料, 通过高能球磨与 H<sub>2</sub> 还原、原位合金化成功地合成了 Ni-Fe 纳米晶。金属氧化物的脆性不仅可以缩短球磨时间, 而且有利于获得晶粒细小、成分纯、团聚轻的 Ni-Fe 纳米晶材料, 因而有着广泛的应用前景。

### 2 实验方法

用高纯 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (≥99%) 和 NiO (≥99%) 为原料, 按 72Ni28Fe 比称重配料。将原料干粉和无水酒精放入不锈钢罐中 (研磨球体为直径 20、10mm 的不锈钢球), 料球比为 1:6, 在行星式高

收稿日期: 2004-03-01 修回日期: 2004-06-09

基金项目: 安徽省高校青年教师科研项目(2003jq158);

安徽理工大学引进人才基金项目(2002YB10)

作者通信: yinliu@aust.edu.cn

能球磨机上以 250r/min 的转速分别球磨 12 和 24h。球磨的料浆放入烘箱，在 80℃干燥 24h，最后分别在 500、600、700、850℃下氢气气氛中还原、原位合金化 30min。

还原的粉体在 Philips PW1700 X 射线衍射仪 (XRD) 上，采用 CuK $\alpha$  靶进行物相分析，其显微结构用 JEOL2010 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)、AMRAJY-1000B 扫描电镜 (SEM) 观察，化学组成用扫描电镜附带的能谱仪 (EDS) 分析，比表面积用 OMNISORP-100CX 比表面孔隙仪 (BET) 测定。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 XRD 分析结果

图 1 给出了不同还原温度样品的 XRD 谱，表明所有样品的结构基本相同，均为  $\gamma$  相 (面心立方结构)，只有 500℃还原样品还有部分未合金化的  $\alpha$ -Fe 的衍射峰。随着还原温度的提高，除了衍射峰逐渐变锐，其它主要特征没有改变。根据 Scherrer 公式： $D_{hkl} = K\lambda / (\beta \cos \theta)$  (式中  $\theta$  为衍射角，常数  $K = 0.89$ ， $\lambda = 0.1451\text{nm}$ ， $\beta$  为衍射峰半高宽)，可算出各晶面 ( $hkl$ ) 的晶粒度 (如  $D_{111}$ )。还原温度为 600℃时， $D_{111} = 18\text{nm}$ ，比其它晶面的值要略大。根据各晶面的晶粒度可知，还原样品的晶粒尺寸为 10~30nm；还原温度如提高到 850℃，(111) 晶面的晶粒度  $D_{111}$  达到 120 nm。

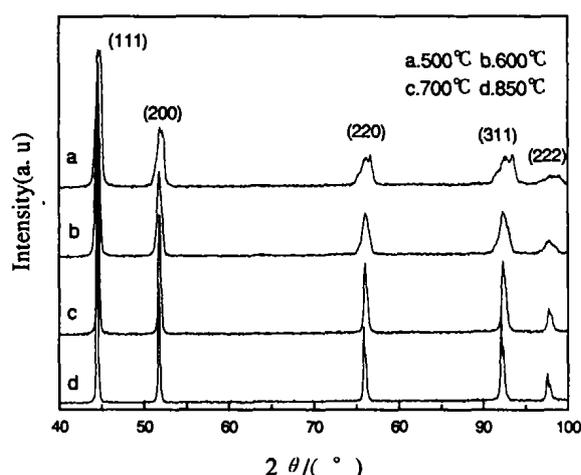


图 1 球磨 24h 不同温度还原样品的 XRD 谱

图 2 是对应球磨 12、24h，600℃还原样品的 XRD 谱。表明球磨时间对 Ni-Fe 合金主晶相的形成没多大影响，但球磨 12h 的样品尚有  $\alpha$ -Fe 相存在。图 2 中插图示出放大的 (111) 面上的双峰 ( $\alpha$ -Fe 峰)。

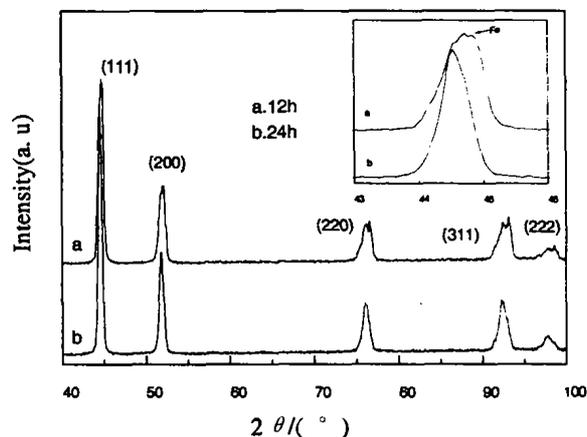


图 2 不同球磨时间 600℃还原样品的 XRD 谱

以上结果表明，氢气还原、合金化过程及晶粒尺寸与还原温度密切相关。文献[10]报道  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和 NiO 还原温度在 300~500℃，且  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的还原经过  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$  实现。在图 1 中，500℃氢气还原 30min 后还有部分未完全合金化的纳米级游离的  $\alpha$ -Fe。事实上，实验中把刚刚经 500℃处理过的 Ni-Fe 粉体从还原炉取出，空气中可观察到强烈的燃烧现象，这也证明了尚未合金化的纳米级的 Ni 和 Fe 颗粒活性很高，暴露于空气中易氧化，而纳米 Ni、Fe 颗粒一旦完全合金化，纳米 Ni-Fe 合金就相对稳定了。XRD 结果显示 600、700、850℃还原后，Ni-Fe 充分合金化且为面心立方结构的  $\gamma$  相。随着还原温度的提高，晶粒生长很快，这同晶体生长理论也是相符的。

另一方面，Ni-Fe 合金化程度及晶粒尺寸也与球磨工艺密切相关。在高能球磨过程中，外界的机械力对氧化物颗粒反复挤压、断裂、焊合，颗粒逐渐细化，缺陷密度增大<sup>[11]</sup>，这些新生界面和缺陷为  $\text{H}_2$  还原及  $\alpha$ -Fe 原子合金化扩散提供了快速通道。因此图 2 中，球磨 12h 的样品不是完全的  $\gamma$  相，但晶粒细小，而球磨 24h 的样品为纯  $\gamma$  相，但晶粒尺寸要较球磨 12h 的大，各个晶面上的衍射峰也较尖锐。

#### 3.2 化学组成的 EDS 分析结果

图 3 为一典型 600℃还原样品的 EDS 谱：在线扫描的 EDS 谱中，除了 Ni 和 Fe 元素峰，还有微量的 Cr 元素和其它杂质存在。根据 600℃还原样品的 EDS 谱，表 1 给出了该样品的化学组成。这些微量 Cr 元素和其它杂质，主要为研磨污染造成 (研磨设备是不锈钢罐和钢球)<sup>[12]</sup>。

表 1 球磨 24h、600℃还原样品的化学组成

元素	Ni	Fe	Cr	其它	总含量
含量/wt%	70.29	27.76	1.75	<0.3	100

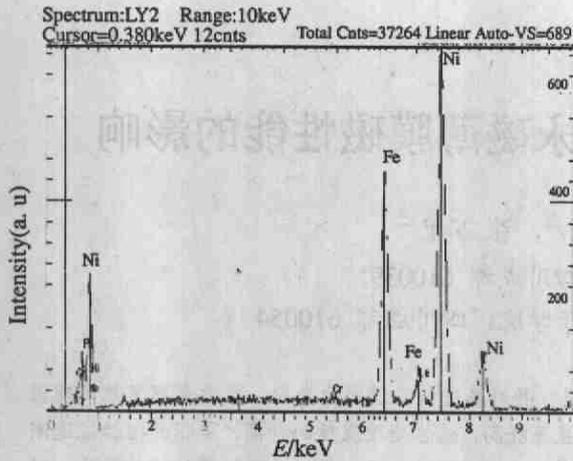


图3 球磨 24h、600°C 还原样品的 EDS 谱

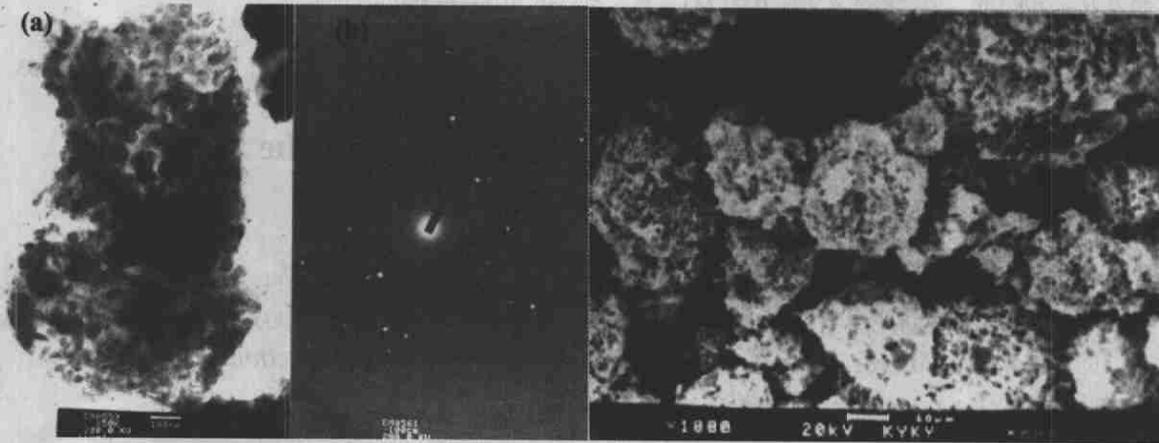


图4 球磨 24h、600°C 氢气还原样品的 (a) TEM 照片、(b) 电子衍射谱、(c) SEM 照片

### 3.4 颗粒尺寸与团聚状态分析

图 5 是不同还原温度样品的比表面积和平均颗粒尺寸分析的结果, 可见随着还原温度的升高,  $\gamma$ -72Ni<sub>28</sub>Fe 合金的比表面积由 500°C 的 16.4m<sup>2</sup>/g 减小到 850°C 的 5.3m<sup>2</sup>/g, 相应的平均颗粒由 42nm 增大到了 132nm, 其比表面积和平均颗粒尺寸随温度变化的关系和上面分析结果恰好一致。

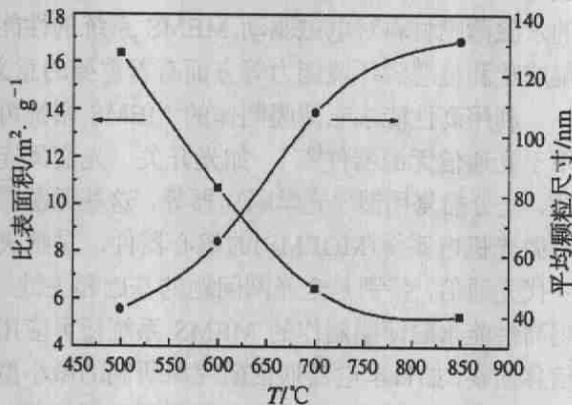


图5 不同还原温度样品的比表面积和平均颗粒尺寸

## 4 结论

(1) 利用机械-化学法成功合成了  $\gamma$ -72Ni<sub>28</sub>Fe 纳米晶, 经 600°C 氢气还原、原位合金化 30min,

### 3.3 微观形貌观察

图 4a、b 分别是球磨 24h、600°C 还原样品的 HRTEM 像和选区电子衍射谱, 可见其显微组织有两个特点: (1) 大部分颗粒呈一些不规则的片状、椭圆状或条状等, 偏离了球形; (2) 大部分颗粒尺寸在 40nm 左右, 但也存在一些尺寸为 60 nm 左右的轻团聚体。结合 SEM (图 4c) 观察结果, 可见这些轻团聚体会形成一些更大的松散假颗粒, 尺寸大约在 10~35  $\mu$ m 或更大 (100~120  $\mu$ m)。这主要归因强烈的表面效应, 细小晶粒容易团聚成若干弱连接界面的较大团聚体。

晶粒尺寸为 10~30 nm。

(2)  $\gamma$ -72Ni<sub>28</sub>Fe 合金的形成与还原温度相关。对同样的氢气还原、原位合金化时间 (30min), 温度低于 600°C 难以完全合成  $\gamma$ -72Ni<sub>28</sub>Fe 合金, 温度高于 850°C 时, 晶粒迅速长大 ( $D_{111} > 120$ nm)。致谢: 本工作曾得到中国科学院“百人计划”特别经费部分资助, 在此表示衷心感谢!

### 参考文献:

- [1] Wohlfarth E P. Ferromagnetic Materials [M]. Amsterdam: North-Holland Publish Co, 1980.
- [2] Qin X Y, et al. [J]. Nanostruct Mater, 1999, 11: 259-270.
- [3] Chudnovsky E M, et al. [J]. Phys Rev B, 1986, 33: 251.
- [4] Herzer G. [J]. Scripta Metall Mater, 1995, 33: 1741.
- [5] 卢柯, 卢磊. [J]. 金属学报, 2000, 36(8): 785-789.
- [6] Qin X Y, et al. [J]. Nanostruct Mater, 1995, 5: 101.
- [7] Bakonyi I, et al. [J]. Nanostruct Mater, 1993, 3: 155.
- [8] Qin X Y, et al. [J]. J Appl Phys, 1996, 80: 4776-4781.
- [9] Qin X Y, et al. [J]. Phys Rev B, 1997, 56: 105.
- [10] Nam J G, et al. [J]. Nanostruct Mater, 1999, 12: 475-478.
- [11] Suryanarayana C. [J]. Internatioanal Materials Reviews, 1995, 40(2): 41-56.
- [12] Koch C C. [J]. Nanostruct Mater, 1997, 9: 13-22.

作者简介: 刘银, 男, 湖北荆州人, 硕士, 从事纳米合金及其复合材料的合成、性能等研究。