B2 结构纳米晶 $\text{Ru}_{40}\text{Al}_{60}$ 和 Ru 的制备

许应凡

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

E. Ivanov

(Tosoh SMD Inc, Grove City, Ohio 43123, USA)

隅山兼治 铃木谦尔

(日本东北大学金属材料研究所, 仙台 980-77)

关键词 B2 结构 纳米晶 $\text{Ru}_{40}\text{Al}_{60}$ 机械合金化 化学浸出

纳米晶材料由于其物理特性显著不同于常规粗晶材料而引起人们的极大兴趣和受到广泛重视^[1,2]。近年来,人们发现机械合金化是制备纳米晶的最有效方法之一,通过强烈的机械形变和破碎,可以容易地得到极细的晶粒^[3]。最近,一种结合机械合金化与化学浸出法的技术被用来制备纳米级的亚稳材料,并显示出令人感兴趣的新颖特性^[4,5]。例如,使用 KOH 溶液可将大部分 Al 原子从机械合金化合成的 Ni-Al 纳米晶中浸出,而原来的 B2(CsCl 结构)亚稳相仍然保持不变^[5]。

本文报道一种结合机械合金化与化学浸出法形成 B2 亚稳结构纳米晶 $\text{Ru}_{40}\text{Al}_{60}$ 和 Ru 的方法。首先利用机械合金化方法得到 B2 结构的 $\text{Ru}_{40}\text{Al}_{60}$, 然后用 NaOH 溶液将 Al 原子浸出,得到 B2 结构的 Ru。

1 实验过程

将 Ru 和 Al 粉末按适当的比例与 WC 球一起装进一个 WC 球磨罐中,球和粉末的重量比为 5:1。球磨是在一台 SPEX8000 球磨机上进行。为了减少氧化,粉末的处理是在纯 Ar 气氛中进行,并且机械合金化过程一直进行到球磨结束而没有中途中断。经过 40 h 的球磨后将样品取出。样品经 X 射线衍射检验为 B2 结构。

将磨好的粉末投入重量百分比为 30% 的 NaOH 溶液中,在 100°C 下进行化学浸出处理,处理完毕之后用蒸馏水反复冲洗,直到 pH 值与蒸馏水的完全一致。样品再用无水乙醇浸泡,并在真空手套箱中 Ar 气氛下干燥。需要指出的是,经过化学浸出处理的粉末非常活泼,在空气中特别容易爆炸,即使在真空手套箱中 Ar 气氛下用镊子摩擦也会爆炸。因此,在制备样品用于各种分析测试时需要特别小心。

为了对化学浸出后的样品进行 X 射线衍射测量,制备样品时,在真空手套箱中 Ar 气氛下将粉末均匀撒在玻璃片上,并用胶膜覆盖,以防样品与空气接触。但在制备电子显微镜样品

1995-11-24 收稿, 1996-02-26 收修改稿

时,由于无法克服与空气接触的缺点而只好放弃.同时也由于经过浸出后的样品的易爆炸性,对一些热力学性质的测量,如差示扫描量热计(DSC)和低温比热等也只好放弃.对球磨后的样品进行了X射线衍射测量和电子显微镜观察,对化学浸出后的样品进行了X射线衍射测量.X射线衍射实验是在理学广角X射线衍射仪上进行,在室温下使用CuK α 辐射.电子显微镜实验是在日立HF2000冷阴极场发射高分辨电子显微镜上进行.

2 实验结果与讨论

图1示出了经球磨后的Ru₄₀Al₆₀(曲线1)和经浸出后的样品(曲线2)的X射线衍射谱图.由图可见,球磨后和浸出后的样品的X射线衍射峰位置经指标化后均符合B2结构,只有曲线1中用▼指出了几个极微弱的峰,可能对应于剩余的hcp结构Ru.从峰的位置确定出Ru₄₀Al₆₀的晶格常数为0.30 nm,而浸出后的样品的晶格常数为0.299 nm.从图1曲线2可以看出,即使大部分Al原子通过化学浸出而被移去,其X射线衍射谱和晶格常数与球磨后的相比并没有显著变化.从图1还可看到,各Bragg峰的宽度明显宽化,表明样品的晶粒尺寸非常细化.使用Scherrer公式($\lambda/B\cos\theta$, B 为X射线衍射峰半高处全宽)^[6]可以从图1的(110)_{B2}峰估计出球磨后样品的平均晶粒尺寸大约为5.5 nm.这一结果表明,经过40 h的球磨我们得到了晶粒尺寸很细的B2结构纳米晶Ru₄₀Al₆₀.

图1 经过球磨40 h后Ru₄₀Al₆₀粉末(1)和再经过化学浸出后样品(2)的X射线衍射谱

球磨后的纳米晶Ru₄₀Al₆₀非常稳定,在20°C/min的加热速率下,从室温到600°C的DSC测量没有发现明显的放热峰出现.同时也将球磨后样品在600°C进行热处理1 h,然后将热处理后和DSC测量后的样品进行X射线衍射测量,结果既没有发现新的衍射峰也没有发现衍射峰窄化.这表明600°C的热处理既没有引起相转变又没有引起晶粒长大.将样品加热至1500°C的DSC测量仍然没有引起B2晶体结构的转变,但是由于高温下晶粒长大而使得X射线衍射峰大大窄化.将浸出后的样品在真空下密封,然后缓慢加热至600°C热处理1 h,结果用X射线衍射测量发现样品已从B2结构转变为hcp结构Ru,其晶格常数与常规Ru基本一致,样品的平均化学成分由X射线能谱测量为Ru₈₆Al₁₄.经过简单计算,大约有重量分数为90%的Al被化学浸出过程移去.

图2是球磨后Ru₄₀Al₆₀粉末的电子衍射谱,图中的主要衍射环可以按B2结构指标化.此外,还有几条强度很弱的衍射环可以标定为hcp结构,对应于在机械合金化过程中没有参与反应的剩余Ru,这与X射线衍射测量的结果一致.图3是相应的高分辨电子显微镜晶格象.由图3可见,平均晶粒尺寸约为5 nm,与从X射线衍射峰估计的一致.各晶粒之间由大角晶界隔开,晶界处存在高度无序的区域或者非晶层,并且晶粒的取向无规.从图3还可看见,纳米晶中存在着高密度的缺陷,例如点缺陷、面缺陷等.有的晶格被球磨过程强烈破坏,或者机械合金化过程造成了晶格的强烈形变.必须指出的是,化学计量的B2结构NiAl合金并不与碳

图2 球磨后 $\text{Ru}_{40}\text{Al}_{60}$ 粉末的电子衍射谱 图3 球磨后 $\text{Ru}_{40}\text{Al}_{60}$ 样品的高分辨电子显微象

溶液发生任何反应,而浸出反应却在强烈形变的合金中容易地发生^[5]。这里,我们提供了由机械合金化过程造成的高密度缺陷和强烈形变的直接证据,正是由于这些缺陷和形变才使得化学浸出反应得以发生。

现在我们可以推测一下经过浸出反应的粉末的高度活泼性。由于原子分数为90%的Al原子被从金属间化合物的格点上移去,从而在保留的B2晶格中留下了大量的空位,使得晶格非常不稳定。因此,任何对晶格的冲击,如暴露在空气中或用镊子摩擦,就会触发晶格崩溃,从而导致粉末爆炸。

综上所述,我们采用机械合金化方法制备了具有B2结构的纳米晶 $\text{Ru}_{40}\text{Al}_{60}$ 粉末,再使用化学浸出法将90%的Al原子从纳米晶 $\text{Ru}_{40}\text{Al}_{60}$ 中移去,结果获得了B2结构的纳米晶Ru。

致谢 作者许应凡感谢在日本东北大学时得到日本学术振兴会博士后奖学金的资助。

参 考 文 献

- 1 Gleiter H. Nanocrystalline materials. *Prog Mater Sci*, 1989, 33:223~315
- 2 Andres R P, Averback R S *et al.* Research opportunities on clusters and clusters-assembled materials. *J Mater Res*, 1989, 4: 704~736
- 3 Arzt E, Schultz L. *New Materials by Mechanical Alloying Technologies*. Germany: Deutsche Gesellschaft fur Metalkunde. 1989
- 4 Makhlof S A, Ivanov E, Sumiyama K *et al.* Structural and magnetic properties of nanocrystalline b. c. c cobalt particles obtained by leaching of mechanically alloyed Co-Al. *J Alloys Comp*, 1992, 189:117~121
- 5 Ivanov E, Makhlof S A, Sumiyama K *et al.* Structural and magnetic properties of nonequilibrium b. c. c nickel prepared by leaching of mechanically alloyed $\text{Ni}_{35}\text{Al}_{65}$. *J Alloys Comp*, 1992, 185:25~34
- 6 Lipson H, Steeple H. *Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns*. London: MacMillan, 1970. 261