

β -FeSi₂ 热电材料的机械合金化-热处理制备*

Preparation of Thermoelectric Material β -FeSi₂ by Mechanical Alloying and Annealing Treatment

路 通, 秦 鹏, 陈红梅, 陶小马, 欧阳义芳**

LU Tong, QIN Peng, CHEN Hong-mei, TAO Xiao-ma, OUYANG Yi-fang

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

(College of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:采用机械合金化和热处理工艺成功制备了 β -FeSi₂ 样品, 用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对样品的结构与形貌进行分析, 探讨球磨时间和热处理工艺对合金化过程的影响。结果显示, 在球磨过程中, 钢球把 Fe 粉挤压成块状粉体, 把脆性的 Si 粉破碎成细小的颗粒状。随着球磨时间的增加, Fe 粉和 Si 粉形成片层状结构, 然后 Fe 和 Si 通过原子扩散实现合金化。为了缩短退火时间并促进 β -FeSi₂ 的形成, 可以加入少量的 Cu。当 Fe 与 Si 的原子比为 1:3, Cu 的质量分数为 3% 时, 在 800℃ 退火 120h 可以得到较为纯净的金属间化合物 β -FeSi₂。

关键词: β -FeSi₂ 机械合金化 金属间化合物

中图分类号: TG1 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2013)04-0303-04

Abstract: β -FeSi₂ was successfully fabricated by mechanical alloying and annealing treatment. Influences of milling time and annealing on the evolution of microstructure were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results show that ball milling results in micro flakes of Fe and small particles of brittle Si powder. Finally, the Fe and Si powders were alloyed through atom diffusion. A little Cu was added in order to promote the form of β -FeSi₂. The pure β -FeSi₂ was obtained by elemental Fe and Si with the atomic ratio of 1:3 and adding of 3 wt% Cu, and then heating at 800℃ for 120 h.

Key words: β -FeSi₂, mechanical alloying, intermetallics

热电材料作为一种能够直接实现热能和电能相互转化的功能材料, 越来越成为科研工作者的研究重点^[1]。随着世界环境污染和能源危机的加剧, 研究高性能低成本的热电材料已成为材料科学研究的重要课题。热电材料 β -FeSi₂ 因其来源丰富、价格低廉、高温抗氧化性、无毒以及较高的工作温度等, 受到越来越多的关注^[2,3]。已有的研究表明: FeSi₂ 包括 α -FeSi₂ 和 β -FeSi₂, 其中 α -FeSi₂ 热电优值较低^[4], 经过退

火形成的 β -FeSi₂ 是一种本征半导体相, 具有较高的热电优值, 但是 β -FeSi₂ 的形成速率比较慢^[5], Yamauchi^[6] 发现加入少量 Cu 能够促进 β -FeSi₂ 形成并对其形成机理进行了初步的解释。从文献[7]的 Fe-Si 二元相图可以知道, 由于存在共晶反应(1212℃)和包析反应(982℃)^[8], 故不能从液态直接得到纯净的 β -FeSi₂, 而且形成 β -FeSi₂ 需要很长的退火时间。如何解决退火时间较长, 生产效率较低的问题成为制备 β -FeSi₂ 的难点。由于机械合金化可以细化晶粒, 产生大量的晶格畸变并使混合粉体均匀化^[9], 从而促进扩散过程, 因此机械合金化成为有效解决方法之一。我们采用机械合金化和热处理相结合的方法制备 β -FeSi₂, 并对其制备工艺进行优化。

1 实验方法

以 Fe 粉和 Si 粉(纯度均为 99.99%)为原材料,

收稿日期: 2013-04-27

修回日期: 2013-10-16

作者简介: 路 通(1986-), 男, 硕士, 主要从事合金材料的制备和性能测试研究。

* 广西壮族自治区研究生创新计划项目(GXU11T32583)和广西自然科学基金项目(2011GXNSFC018003)资助。

** 通讯作者: 欧阳义芳(1965-), 男, 博士, 教授, 主要从事新材料制备和材料性能研究; E-mail: yifangouyang@gmail.com。

将混合粉末按不同原子比置于球磨罐中,抽真空并且充 Ar 气,然后放在 QM-BP 高能球磨机上进行长时间球磨。球料比为 20 : 1,球磨机转速为 300 r/min,球磨结束后在手套箱取出样品,用压样机将粉末样品压成圆柱形(压力为 30 MPa,保压时间为 10 min),然后封入真空石英管进行退火。将退火后的样品磨成粒度为 300 目左右的粉末,用 TD-3500 X 射线衍射仪(XRD)和 Hitachi-S3400N 扫描电子显微镜(SEM)对样品成分和形貌进行分析,利用谢乐公式对球磨过程中样品粒度的变化进行研究,采用 Jade5 软件进行数据分析^[10]。谢乐公式 $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$,其中 D 表示晶粒的尺寸, K 表示 Scherrer 常数,一般取 $K = 0.89$, λ 是 X 射线的波长,单位为 nm, β 表示实测样品衍射峰半高宽度,单位为弧度, θ 表示衍射角。X 射线衍射仪的管电压为 36 kV,管电流为 25 mA,放射源为 Cu-K α ,步长为 0.02, 2θ 为 20~80°。

2 结果与分析

为了分析 Fe 和 Si 粉末的机械合金化过程中的结构演变,我们对不同球磨时间的样品进行 X 射线衍射分析。从图 1 可以看出,球磨 5h 后的衍射图主要由 Fe 和 Si 的衍射峰组成,说明样品主要成分仍以单质形式存在,没有发生合金化,但是随着球磨时间的增加,Fe 和 Si 的衍射峰都有一定程度的宽化,一方面粉末受到钢球的挤压发生变形和破碎,由于受到反复的作用,导致产生晶体缺陷和大量的位错,同时细化晶粒。另外一方面,由于晶格畸变,导致微观应力增加。同时从图 1 也可以看出,随着球磨时间的增加,Si 衍射峰逐渐减弱,Fe 衍射峰向高角度偏移,说明 Si 原子在球磨过程中溶入 Fe 晶格中形成固溶体,使 Fe 的晶格常数发生变化,导致 Fe 峰的偏移。

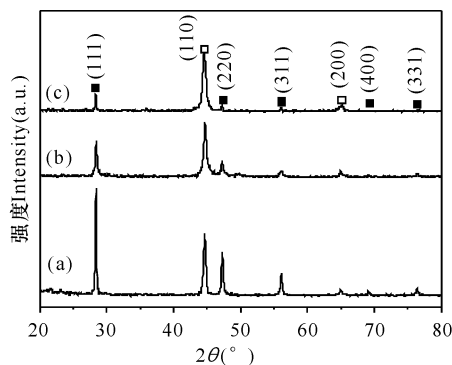


图 1 Fe 和 Si 混合粉末球磨 5h(a),20h(b)及 100h(c)的 XRD 图谱

Fig.1 The XRD patterns of the Fe and Si powder mixtures after mechanical alloying for 5 h(a),20 h(b) and 100 h (c), respectively

■:Si;□:Fe.

机械合金化能够诱导 β -FeSi₂ 的形成,但是需要消耗大量的时间和资源。本实验中合金化条件提供的能量不足以形成 β -FeSi₂,但是对样品进行退火处理可以弥补此不足,由于机械合金化已经使样品充分混合并增大了样品的扩散系数,使 Fe 和 Si 在烧结时能够充分发生固态反应,制得纯净的 β -FeSi₂,并且在球磨过程中加入少量的 Cu 可以促进 β -FeSi₂ 的形成^[11]。

将粉末样品压成圆柱形然后进行退火。由图 2 我们可以看出,在 970℃ 下退火 24h 后 Fe 衍射峰和 Si 衍射峰完全消失,没有生成 β -FeSi₂,而是生成了 FeSi,在 800℃ 退火 24h 可以得到部分的 β -FeSi₂,这是由于在退火过程中,相变是通过原子扩散发生的,在 Fe-Si 二元系中,Fe 和 Si 可以相互溶解,生成 FeSi₂ 和 FeSi,其中 FeSi 最稳定^[12]。由此我们可以增加 Si 的含量以得到 β -FeSi₂。另一方面, β -FeSi₂ 和 FeSi 的形成焓分别为 -0.4178eV/atom,-0.4837eV/atom,故我们可以通过适当延长退火时间来得到 β -FeSi₂。

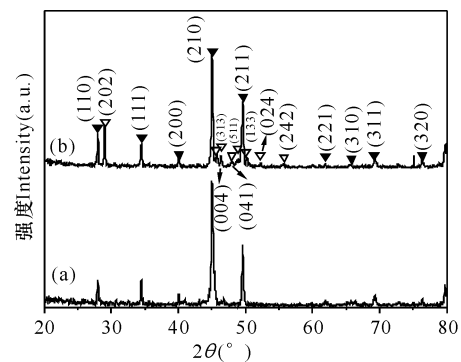


图 2 原子比为 1 : 1 的 Fe 粉和 Si 粉球磨后在 970℃(a) 和 800℃(b)退火 24h 的 XRD 衍射图谱

Fig.2 The XRD patterns of the Fe and Si powder mixture with 1 : 1 atomic ratio annealed for 24h at 970 °C (a) and 800 °C (b)

○:FeSi₂; △:FeSi.

为了验证增加 Si 的含量对 β -FeSi₂ 形成的影响,我们制备了一系列的样品,比较原子比分别为 1 : 2 和 1 : 3 的 Fe 粉和 Si 粉在 800℃ 退火 120h 的 XRD 衍射图谱(图 3 和图 4)。从图 3 和图 4 可以看出,随着 Si 含量的增加,FeSi 的衍射峰开始消失,由 XRD 图谱的分析可以得出,多余的 Si 加速了相转变 $\text{Si} + \epsilon \rightarrow \beta$,促进了 β -FeSi₂ 的形成,随着 ϵ -FeSi 相含量的减少, β -FeSi₂ 的含量随之增加^[13,14]。由图 4 可以看出,随着 Cu 含量的增加,Si 的含量减少,同时 β -FeSi₂ 的形成量也随之增加,当 Cu 的质量分数为 3% 时,Si 峰基本消失。由此我们得出结论:当 Fe 粉与 Si 粉原子

比为 1 : 3, Cu 的质量分数为 3% 时, 在 800°C 退火 120h 可以得到较为纯净的 β -FeSi₂。

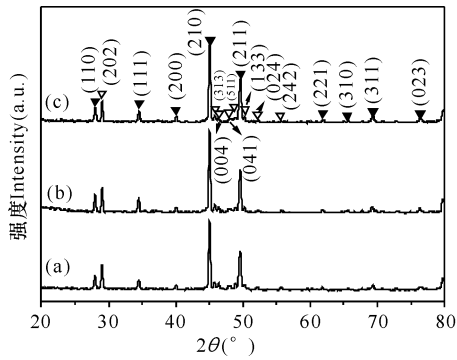


图 3 原子比为 1 : 2 的 Fe 粉和 Si 粉在 800°C 退火 120h 的 XRD 衍射图谱

Fig. 3 The XRD patterns of the Fe and Si powder mixture with 1 : 2 atomic ratio annealed for 120 h at 800 °C

(a)加入 1% 质量分数的 Cu, (b)加入 2% 质量分数的 Cu, (c)加入 3% 质量分数的 Cu.

(a) Added 1 wt% Cu, (b) Added 2 wt% Cu, (c) Added 3 wt% Cu.

■: FeSi₂; □: FeSi.

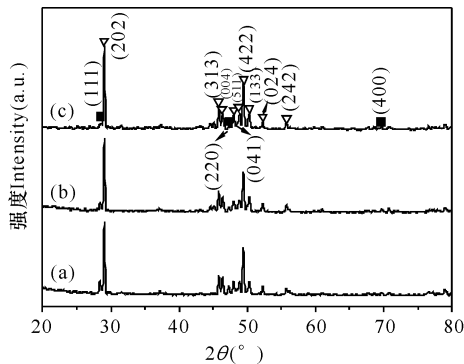


图 4 原子比为 1 : 3 的 Fe 粉和 Si 粉在 800°C 退火 120h 的 XRD 衍射图谱

Fig. 4 The XRD patterns of the Fe and Si powder mixture with 1 : 3 atomic ratio annealed for 120 h at 800 °C

(a)加入 1% 质量分数的 Cu, (b)加入 2% 质量分数的 Cu, (c)加入 3% 质量分数的 Cu.

(a) Added 1 wt% Cu, (b) Added 2 wt% Cu, (c) Added 3 wt% Cu.

■: Si, □: FeSi₂.

根据谢乐公式, 计算出粉末粒度与球磨时间的变化关系。从图 5 可以看出, 随着球磨时间的增加, 粉末粒度逐渐变小, 然后趋于一定值。这表明了粉末在球磨过程中, 焊合与破碎达到了平衡。经过 100h 球磨, 粉末粒度达到 30nm 左右。

从图 6(a)可以看出, 球磨后得到的 Fe-Si 粉末在退火前, 一部分的 Si 粉偏聚到 Fe 粉所提供的晶界处, 从而丧失了 Si 的衍射特征, 随着球磨时间的增加, Si 的衍射峰逐渐降低。故所形成的复合粉末颗粒

较大, 颗粒的表面较粗糙。从图 6(b)可以看出, 退火工艺进一步促进了 β -FeSi₂ 的形成, 并提高了样品的致密度, 得到的粉末颗粒表面比较光滑, 大小均匀, 并没有粘结在一起, 由此可以看出退火后形成的 β -FeSi₂ 是比较充分的。

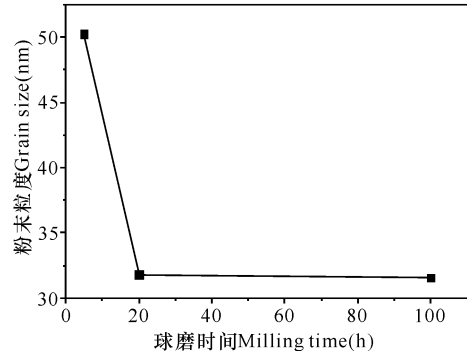


图 5 粉末粒度与球磨时间的关系

Fig. 5 The relationship of the grain size and milling time

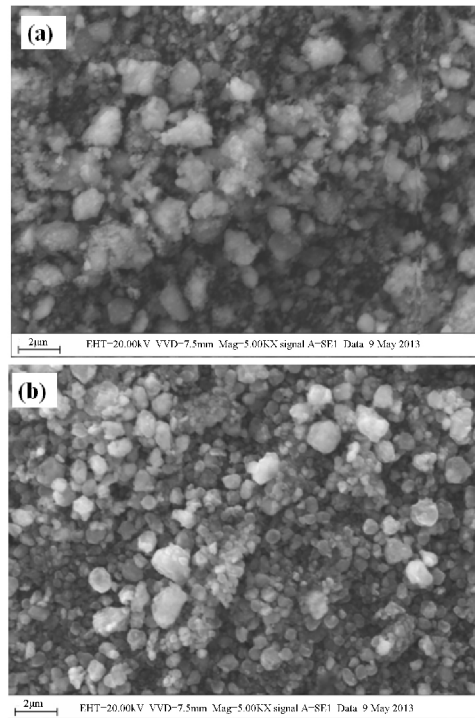


图 6 原子比为 1 : 3 的 Fe 粉和 Si 粉球磨 120h 退火前 (a) 和退火后 (b) 的形貌变化

Fig. 6 The morphology of the Fe and Si powder mixtures with 1 : 3 atomic ratio through 120 h mechanical alloying before (a) and after (b) annealing

3 结论

本文采用机械合金化-热处理工艺成功制得 β -FeSi₂ 热电材料, 利用谢乐公式对球磨过程中粉末粒度的变化进行了计算研究, 并且利用 X 射线衍射仪和扫描电镜对样品成分和形貌进行了分析研究。一方面, 只利用机械合金化对 Fe 和 Si 混合物粉末样品

进行球磨,发现球磨 100 h 后没有得到 β -FeSi₂; XRD 图谱显示 Si 固溶到 Fe 中。另一方面,采用机械合金化结合热处理工艺对 Fe 和 Si 混合粉末进行了研究,结果显示:Fe-Si 原子比为 1:3 的球磨粉末在 800℃ 下退火 120h 可以得到较为纯净的 β -FeSi₂,谢乐公式计算出球磨得到的混合粉末平均粒度为 30nm。通过扫描电镜对样品形貌进行观察,发现退火前得到的粉末颗粒表面较粗糙,退火后粉末颗粒表面较光滑,大小均匀,并没有粘结在一起。

参考文献:

[1] Syugaev A V, Lomaeva S F, Reshetnikov S M. Corrosion of iron and iron-silicon finely dispersed systems in neutral media. Part III: Fe-Si systems prepared by milling in pure heptane or with oleic-acid[J]. Protection of Metals, 2006, 42(4): 348-355.

[2] Nagai H. Effects of mechanical alloying and grinding on the preparation and thermoelectric properties of β -FeSi₂ [J]. Materials Transactions-JIM, 1995, 136(2): 365-372.

[3] Umemoto M. Preparation of thermoelectric β -FeSi₂ doped with Al and Mn by mechanical alloying[J]. Materials Transactions-JIM, 1995, 36(3): 373-383.

[4] Sakata T, Sakai Y, Yoshino H, et al. Studies on the formation of FeSi₂ from the FeSi-Fe₂Si₅ eutectic[J]. Journal of the Less-Common Metals, 1978, 61: 301-308.

[5] Yamauchi I, Ueyama S, Ohnaka I. β -FeSi₂ phase formation from a unidirectionally solidified rod-type eutectic structure composed of both α and ϵ phases [J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 15: 108-115.

[6] Yamauchi I, Okamoto T, Suganuma A, et al. Effects of Cu addition on the β -phase formation rate in Fe₂Si₅ thermoelectric materials [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33: 385-394.

[7] Moffatt W G. The handbook of binary phase diagrams [M]. Schenectady, NY: Genium Pub Corp, 1976.

[8] Gross E, Riffel M, Stoher U. Thermoelectric generators made of FeSi₂ and HMS; Fabrication and measurement [J]. Journal of Materials Research, 1995, 10: 34-40.

[9] Suryanarayana C, Ivanov E, Boldyrev V V. The science and technology of mechanical alloying [J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 304-306: 151-158.

[10] Materials Data Jade Release 5, XRD pattern processing [S]. Materials Data Inc (MDI), Livermore, CA, 1999.

[11] Yamauchi I, Okamoto T, Ohata H, et al. β -phase transformation and thermoelectric power in FeSi₂ and Fe₂Si₅ based alloys containing small amounts of Cu [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 260: 162-171.

[12] 赵乃成, 张启轩. 铁合金生产实用技术手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998, 967.

[13] Chen X, Huang H, Li F. Phase transformation in β -FeSi₂ thermoelectric materials during mechanical alloying and heat-treatment [J]. Journal of Southeast University, 2008, 38(5): 898-901.

[14] Li W, Zhao X B, Zhou B C. Progress in research on thermoelectric materials β -FeSi₂ [J]. Materials Review, 2002, 16(5): 14-16.

(责任编辑: 陈小玲)

北海山口红树林滨海湿地荣获“中国十大魅力湿地”称号

新闻时间: 2013-11-26

日前,由中央电视台主办、历时近半年的“美丽中国·湿地行”大型公益活动落下帷幕。北海山口国家级红树林生态自然保护区荣获“中国十大魅力湿地”称号,国家海洋局王飞副局长为其颁发了奖杯。这次活动,北海山口国家级红树林生态自然保护区从全国 41 个国际重要湿地、400 余处国家湿地公园、550 余处国家级自然保护区中脱颖而出,入选“中国十大魅力湿地”。

广西北海山口国家级红树林生态自然保护区是 1990 年 9 月批准建立的中国首批(5 个)国家级海洋类型保护区之一,2002 年被列入国际重要湿地。保护区位于北海市合浦县沙田半岛东西两侧,保护区海岸线长 50 公里,总面积 80 平方公里,它由该半岛东侧和西侧的海域、陆域及全部滩涂组成。东侧是火山灰发育的土壤,滩涂淤泥肥沃,红树林生长特别茂盛。西岸滩涂全为淤泥质,适宜红树林生长。而且保护区所处地理位置光热条件较好,冬季低温影响小,海湾侵入内陆,封闭性好,风浪、潮汐、余流的作用较弱,岸滩比较稳定,海水污染程度很低,水质洁净,是红树林大面积分布和生存的理想区域,构成良好的滨海湿地生态系统。

摘自中国海洋环境监测网