

Cu-Al 混合粉经过球磨后的²⁷Al 核磁共振谱与机械合金化反应*

李百秦 聂 矗

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京大学物理系, 南京 210093)

(1999 年 3 月 19 日收到, 1999 年 4 月 10 日收到修改稿)

测量了 Cu-Al 混合粉经过不同时间球磨后的²⁷Al 核磁共振(NMR)谱, 分析了²⁷Al NMR 谱的特征参量随球磨时间的变化. 根据²⁷Al NMR 谱所提供的信息, 研究了 Cu-Al 混合粉末机械合金化反应的微观过程. Cu-Al 混合粉末的²⁷Al Knight 位移随球磨时间的增加而减小. 对于 Cu-Al 混合粉末, 球磨不仅改变了²⁷Al 附近的化学短程序, 而且也直接地影响了²⁷Al 的外层电子态, 后者使传导电子的 s 态成分减小. 实验结果表明, Cu-Al 混合粉末在球磨过程中发生了真正的合金化反应. 经过 90 h 球磨完成了合金化反应; 用机械合金化法制备的 Cu-Al 合金与用熔融法制备的同成分合金有相同的化学短程序.

PACC: 7660; 8120G

1 引 言

机械合金化(Mechanical Alloying, MA)法作为材料合成的一种新方法, 在制备非晶、准晶、纳米晶金属及合金方面展示出诱人的前景, 越来越引起科学技术界的重视^[1-6]. 所谓 MA 法就是把欲合金化的两种或多种金属粉末按比例混合, 通过在高能球磨机等机械设备中发生固相反应而转变成合金化粉末.

人们普遍认为, 用 MA 法可以引起原子尺度的混合, 实现合金化. 其主要实验依据是 X 光衍射结构分析. 然而, 也有人对金属混合粉末在机械球磨过程中是否发生真正的合金化反应提出疑问. 这是因为 MA 法制备的样品会存在晶粒细化和各种形变缺陷特别是晶格畸变等, 诸如此类的因素都会影响 X 光衍射结构分析的可靠性^[2, 7].

众所周知, 核磁共振(NMR)谱敏感于共振核周围的微观环境、化学短程序和电子态的变化, 能够提供物质微观结构的信息^[8-11]. 我们曾利用⁶³Cu NMR 谱研究了 Cu-Zr(Zr)混合粉末通过 MA 反应形成合金的微观过程, 有效地弥补了 X 光衍射结构分析方法在研究 MA 反应的特征方面所存在的局限性^[7, 11-13]. 本文报道 Cu-Al 混合粉经过不同时间球磨后的²⁷Al NMR 谱并探讨 MA 反应的微观过

程.

2 实验方法

样品制备用的是 QM-1F 行星式球磨机和 50 ml 不锈钢球磨罐(内装 10 个直径 10 mm, 20 个直径 6 mm 的钢球). 平均粒径 200 目(约 75 μm)的纯铜粉和铝粉按 Cu₁₅-Al₈₅, Cu₄₀-Al₆₀, Cu₆₀-Al₄₀, Cu₈₅-Al₁₅ 四个组分的比例配成 10 克的混合粉料, 在室温下进行球磨, 主机转速为 150 r/min. 每个样品均在完成了预定时间的球磨后才取出, 中途不开罐取样, 这样可以减少污染, 保持固定的球粉比, 使所有样品都在相同的球磨环境中随球磨时间的延长而演变.

²⁷Al NMR 实验在 MSL-300 高功率脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪上在室温下进行. 磁场强度为 7.05 T, 由超导磁体提供. 把采集的回波信号进行快速傅里叶变换等数据处理就得到相应的²⁷Al NMR 吸收谱. 实验细节请见文献 [7, 11-13]. 文中的²⁷Al NMR 谱的横坐标为相对位移(RS), 以 ppm 为单位, 它与频率 ν 的关系为

$$RS = [(\nu - \nu_r) / \nu_r] \times 10^6,$$

式中 ν_r 为参考化合物 AlCl₃ 水溶液中的²⁷Al NMR 频率. 把²⁷Al NMR 谱特征峰处的 RS 值表示成百分数, 通常称为 Knight 位移^[9, 10], 简记为²⁷K. 纵坐标为任意单位, 在绘图时每个谱的最大峰的高度都定为 1.

*教育部留学回国人员科研启动基金资助的课题.

3 实验结果

纯 Al 粉的 NMR 谱呈高斯线形, ^{27}K 为 0.164%, 谱线半高宽为 8.3 kHz, 与文献 [9] 的结果基本相同. 图 1 是 $\text{Cu}_{15}\text{-Al}_{85}$ 混合粉末样品经过不同时间球磨后的 ^{27}Al NMR 谱, ^{27}Al Knight 位移及谱线的半高宽随球磨时间的变化如图 2 所示. 对于未球磨 (0 h) 的样品, ^{27}Al NMR 谱与纯 Al 粉的 NMR 谱完全相同. 随着球磨时间的增加, ^{27}K 减小, 谱宽增加; 在 30—70 h 这段球磨时间内, 二者的变化较平缓; 当球磨时间增加到 90 h 时, ^{27}K 为 0.158%, 半高宽为 29.9 kHz; 继续增加球磨时间, 就不再有明显的变化.

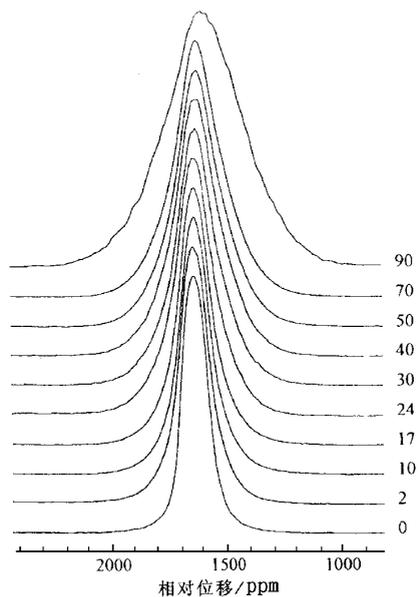


图 1 $\text{Cu}_{15}\text{-Al}_{85}$ 混合粉末样品经过不同时间 (单位为 h) 球磨后的 ^{27}Al NMR 谱

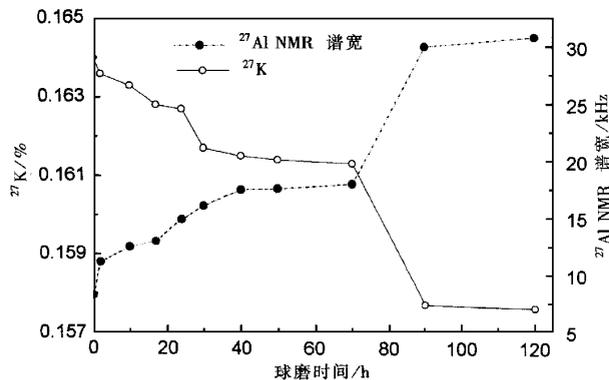


图 2 $\text{Cu}_{15}\text{-Al}_{85}$ 混合粉末样品的 ^{27}Al Knight 位移 (^{27}K) (○) 和 NMR 谱半高宽 (●) 随球磨时间的变化

图 3 是 $\text{Cu}_{85}\text{-Al}_{15}$ 混合粉末样品经过不同时间球磨后的 ^{27}Al NMR 谱. 经过 2 h 球磨的 ^{27}Al NMR 谱的峰位和谱宽与纯铝粉的谱相差不多, 但已经向低频移动, 而且谱线加宽. 随着球磨时间的增加, 谱宽急剧增加, 峰位明显地向低频移动, 谱线也失去了对称性, 在主峰右侧 (977 ppm 附近) 出现了隆起的小峰, 并且逐渐变强. 由经过 40 h 球磨的样品的谱可以看出, 原来的主峰 (1629 ppm 附近) 已经消失, 977 ppm 附近的小峰演变成了主峰.

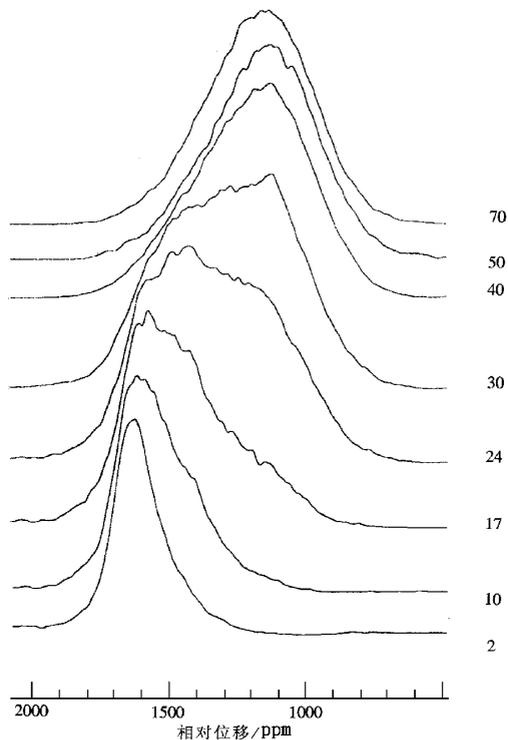


图 3 $\text{Cu}_{85}\text{-Al}_{15}$ 混合粉末样品经过不同时间 (单位为 h) 球磨后的 ^{27}Al NMR 谱

值得注意的是, 前人 [9] 对用熔融法得到的 $\text{Cu}_{15}\text{-Al}_{85}$ 和 $\text{Cu}_{85}\text{-Al}_{15}$ 合金在 4—77 K 测得的 ^{27}K 分别为 0.157% 和 0.097%, 而我们对经过 90 h 球磨的同组分混合粉末样品在室温下测量的 ^{27}K 分别为 0.158% 和 0.098%, 考虑到测量温度所引起的变化, 二者的结果基本相同.

$\text{Cu}_{40}\text{-Al}_{60}$ 和 $\text{Cu}_{60}\text{-Al}_{40}$ 这两个系列的 ^{27}Al NMR 谱随球磨时间的变化趋势均与 $\text{Cu}_{15}\text{-Al}_{85}$ 系列中的情形相似. 经过 90 h 球磨后, 它们的 ^{27}K 分别为 0.159% 和 0.16%.

4 分析与讨论

实验结果表明, Cu-Al 混合粉末样品经过不同

时间球磨后,其²⁷Al NMR 谱的特征量诸如峰位、谱宽、强度和形状等都发生了变化。众所周知,NMR 谱的这些特征量与样品的微观结构密切相关^[8-11,14]。在这些特征量中,共振峰的位置即 Knight 位移是最重要的。Knight 位移源于传导电子自旋与核自旋之间的超精细相互作用或费米接触相互作用,主要是 s 态电子,因为 s 态电子的电子云分布以核为中心球对称,在核体积内不为零。通过理论计算^[9,14]可以将 Knight 位移表示成

$$K = (8\pi/3)\chi_p |\psi_s(0)|^2_{FS}, \quad (1)$$

式中 χ_p 是费米面附近导带电子的顺磁磁化率, $|\psi_s(0)|^2_{FS}$ 是 s 态电子在核处密度对费米面的平均,它敏感于局域环境或化学短程序的变化所引起的电荷密度重新分布。由此可见,Knight 位移直接与被探测核处的电子状态及近邻原子组态或化学短程序有关,它是研究金属物性的重要参数^[9-11]。因此,根据²⁷K 等 NMR 谱的特征量与²⁷Al 核周围近邻原子排列的内在联系,我们就可以通过分析²⁷Al NMR 谱随球磨时间的变化来讨论 Cu-Al 混合粉末机械合金化反应的微观过程。

前面已经指出,经过 90 h 球磨的 Cu-Al 混合粉末样品与用熔融法制备的同组分合金(Cu₁₅Al₈₅, Cu₈₅Al₁₅)样品的²⁷Al Knight 位移基本上相同。根据(1)式,这意味着用两种方法(MA 法、熔融法)制备的同一成分的样品具有类似的电子分布和原子配位组态或化学短程序,还充分地说明 Cu-Al 混合粉末通过机械球磨形成了真正的合金^[11]。

在 Cu-Al 合金样品中,对于 Al 原子周围具有相同的 Cu,Al 原子近邻排列的那些 Al 原子,其²⁷Al 核处于等价位置,反之就是处于不等价位置。一般说来,NMR 谱的强度与处于等价位置的共振核的数目成正比。因此,固体样品的²⁷Al NMR 谱的峰位对应于被²⁷Al 核占据得最多的等价位置的共振频率(或惯用的 Knight 位移)。Cu₁₅-Al₈₅混合粉末样品的²⁷K 在球磨前($t=0$ h)为 0.164%(仍为纯 Al 的²⁷K 值),它随球磨时间的增加而单调减小,经过球磨 90 h 后变为 0.158%。这与 Cu-Zn 混合粉末中的情况相似^[11-13]。早期的工作证实,对单一金属粉末进行球磨,Knight 位移并不随球磨时间而变,球磨所致晶格缺陷仅改变共振核处的电场梯度张量,后者与核四极矩相互作用而使 NMR 谱增宽^[7,11]。因此,由(1)式可知,球磨使 Cu-Al 混合粉末的²⁷K 变小这一实验事实表明 s 态的有效成分减小,这意味着球磨改变了²⁷Al 核的外层电子波函数。它告诉我们,球磨使 Al 原子的近邻存在价电子组态与 Al 原子不同的 Cu

原子,二者的价电子之间发生了强烈的相互作用,少量激发态波函数与基态波函数的混合或者通过 s, p, d 态电子波函数的杂化,从而影响了核外电子(主要是 s 态电子)与²⁷Al 核的超精细相互作用。也就是说,在球磨过程中,钢球的机械冲击挤压作用驱动相邻的 Cu 原子和 Al 原子之间发生合金化反应,形成化学短程序不同于纯 Al 粉的 Cu-Al 原子集团。据此我们认为,钢球的冲击碰撞不仅使位于粉粒表面的原子被强制性地挤进周围粉粒的表面内层,而且导致被挤压的一些表面层原子的电子态瞬间激发,促使电子态的杂化或混合,发生真正的合金化反应。通常人们认为 MA 的主要过程是样品内部粒子间的反复冷焊和破碎^[2,6],这就是粒子间发生所谓冷焊的物理起因。

固体样品的²⁷Al NMR 谱的线形随时间的变化也反映了 Al 原子周围原子排列或化学短程序的变化。随着球磨时间的增加,Cu 原子不断进入 Al 原子周围,伴随着同类原子集团的消失,合金化原子集团逐渐形成,部分²⁷Al 的共振频率发生了改变,这种变化的累积效应就表现为 NMR 谱的线形的变化。图 3 所示的²⁷Al NMR 谱的线形随球磨时间的变化就是比较典型的例子。在球磨过程中,主峰右边出现一个小峰,这意味着出现了与生成相化学短程序相同的一类 Cu-Al 原子集团所占比例明显地大于其他 Cu-Al 原子集团所占的比例,尔后小峰的相对强度逐渐增加,说明随着球磨时间的延长,合金化的原子集团逐渐增多或长大;当两种原子完全均匀混合后,就完成了合金化反应。

与未球磨的样品相比,四个系列的样品经过球磨后,²⁷Al NMR 谱的绝对强度下降了两个数量级,而谱宽则随球磨时间的增加而增加。据此可以得到两方面信息。一方面,样品的晶粒尺寸和结构在球磨过程中发生变化。未经球磨的纯 Al 粉为面心立方结构,Al 原子所处的环境是立方对称的,因此²⁷Al($I=3/2$)核处的电场梯度张量的各个分量为零,不存在四极增宽效应,谱线的宽度由偶极相互作用决定^[12]。对于球磨过的样品,晶粒细化和应变所致的晶格畸变使²⁷Al 周围的原子排列偏离了立方对称性,电场梯度张量具有一定大小,²⁷Al 核的电四极矩和晶体的电场梯度张量相互作用导致谱线的额外展宽。这一点在实验上我们已用纯铜粉作了证明^[7]。另一方面,如同上面所说,样品在球磨过程中发生了真正的合金化反应,Al 原子和 Cu 原子通过球磨驱动的混合形成了与纯 Al 粉的化学短程序不同的 Cu-Al 原子集团,导致²⁷Al 核周围的环境发生变化,

这不仅影响晶体的电场梯度张量,也直接改变了那部分 ^{27}Al 的共振频率.观察测量到的谱线就是由来源于各种不同频率的原子集团的 ^{27}Al NMR 谱线叠加起来的.共振频率相近但不同的各类原子集团越多,所对应的谱线就越宽.

综上所述, ^{27}Al NMR 谱的特征量随球磨时间的变化与机械合金化反应的微观过程密切相关.根据前面的分析,我们可以推断,在反应初期,主要是Cu-Al原始粉粒的表层原子之间的合金化反应,经过24 h的球磨,原始粉粒表面层附近的同类原子团均已通过形成各种各样的Cu-Al原子集团而耗尽;继续球磨不仅使已经形成的那些Cu-Al原子集团增大,而且还形成一些新的Cu-Al原子集团,在原始粉粒内部同类原子团被大量地暴露之前,这些Cu-Al原子集团并不具有新的化学短程序,球磨时间超过70 h后,加工硬化及脆化效应使原始粉粒大量地破碎,其内部同类原子团不断被暴露,由此而导致Cu-Al原子集团的化学短程序重新排列,经过90 h球磨,完成了合金化反应,此后继续球磨,样品内部的化学短程序就不会再有明显变化.这与Cu-Zn混合粉末的机械合金化反应相类似^[12,13].

5 结 论

四个系列Cu-Al混合粉末样品的 ^{27}Al NMR 谱的特征量均随球磨时间的增加而有明显的变化,这

些变化与机械合金化反应的微观过程密切相关.对于Cu-Al混合粉末,球磨不仅改变了 ^{27}Al 附近的化学短程序,而且直接地影响了 ^{27}Al 的外层电子态,后者使传导电子的s态成分减小.实验结果表明,Cu-Al混合粉末在球磨过程中发生了真正的合金化反应,经过90 h球磨完成了合金化反应;用MA法制备的Cu-Al合金与熔融法制备的同成分合金有相同的化学短程序.

- [1] J. S. Benjamin, *Metall. Trans.*, **1**(1970) 2943.
- [2] E. Y. Gutmanas, *Prog. Mater. Sci.*, **34**(1990) 261.
- [3] 梅本富, 吴炳尧, *材料与科学工程*, **10**(1992), [B. F. Mei, B. Y. Wu, *Materials Science & Engineering*, **10**(1992), 1 (in Chinese)].
- [4] C. C. Koch *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **43**(1983), 1017.
- [5] D. R. Maurice, T. H. Courtney, *Metall. Trans.* **21A**(1990), 289.
- [6] B.-Q. Li, M. Lu, Y.-N. Wang, *Progress in Natural Sciences*, **4**(1994) 623.
- [7] B.-Q. Li, K.-Q. Xiao, *J. Appl. Phys.*, **71**(1992) 3917.
- [8] B.-Q. Li *et al.*, *Phys. Rev.*, **B50**(1994) 16640.
- [9] G. C. Carter, L. H. Bennett, D. J. Kahan, *Prog. Mater. Sci.*, **20**(1977) 1.
- [10] T. J. Rowland, *Prog. Mater. Sci.*, **9**(1961) 1.
- [11] B.-Q. Li, Y.-N. Wang, *Phys. Rev.*, **B47**(1993) 16582.
- [12] B.-Q. Li, Y.-N. Wang, *Phil. Magazine*, **70**(1994) 77.
- [13] B.-Q. Li, Y.-N. Wang, *J. Appl. Phys.*, **75**(1994) 1783.
- [14] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3rd ed. (Springer-Verlag, New York, 1990), pp. 113—127, pp. 485—502.

²⁷Al NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE ANALYSIS OF MECHANICAL ALLOYING PROCESS IN Cu-Al MIXED POWDERS*

LI BAI-QIN NIE CHU

(*National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics ,
Nanjing University , Nanjing 210093*)

(Received 19 March 1999 ; revised manuscript received 10 April 1999)

ABSTRACT

The variations of the ²⁷Al nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of the aluminum-copper powder mixtures after different time of ball milling have been measured. By analyzing the ²⁷Al NMR spectra, the mechanical alloying (MA) process has been investigated at microscopic level. ²⁷Al Knight shifts in the series of Cu-Al samples decrease with increasing time of ball-milling. This means that the *s* component in the states of valence electron declines. The experimental results indicate that the true alloying reaction takes place during the MA process and it is complete after about 90 hours of ball milling under our mechanical alloying conditions. Compared with the early results of ²⁷Al Knight shifts measured in the samples prepared by the traditional melt-alloying method, it has been concluded that the real Cu-Al alloys can be obtained by MA process and they possess the same chemical short-ranged order as those with the same ingredients obtained by melting.

PACC : 7660 ; 8120G

* Project supported by the Scientific Research Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars, the National Education Ministry of China.