

机械合金化 $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ 系的穆斯堡尔研究*

刘 方 新

中国科学技术大学基础物理中心,合肥 230026

张 道 元

中国科学技术大学物理系,合肥 230026

王 根 苗 李 玉 芝

中国科学技术大学结构分析开放研究实验室,合肥 230026

杨 元 政 董 远 达

中国科学院固体物理研究所,合肥 230031

(1993 年 4 月 13 日收到)

利用机械合金化方法获得了几种铜-锡合金,特别是熔融法不易获得的 $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$, X 射线衍射结果显示球磨使各样品纳米化,并形成包含确定合金相的固溶体。穆斯堡尔谱表明,各固溶体中除包含合金相外,还存在富锡相及富铜相。提出在机械合金化过程中,首先铜和锡纳米化,然后两种原子相互扩散形成包含合金相、富 α -锡相和富 fcc 铜相的固溶体。

PACC: 7560J;3340;8120

一、引 言

铜和锡合金的熔炼和加工预示了人类使用金属的开始。但在最早期的青铜合金中,人类尚未考虑到对锡的含量的控制。直到公元前 1000 年左右人类才对锡的含量的控制有所掌握^[1,2]。近几年人们开始利用各种现代化实验手段和理论方法对铜锡合金的微观结构进行研究^[3]。

机械合金化是 70 年代发展起来的一种粉末冶金技术^[4],利用它不但能较大地扩大两种难溶金属的固溶范围^[5],也是获得两种易溶金属的合金的最简单方法^[6]。

穆斯堡尔谱为研究球磨系统中钨的局域环境提供了一种很好的方法。同质异能移 (IS) 及四极裂距 QS 等穆斯堡尔参数可用来区分锡原子周围的不同的局域配位体或包含锡原子的不同相的形成。

我们用机械合金化方法获得了不同组分比的铜锡合金,并用 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、穆斯堡尔谱方法研究了几种铜锡合金的微结构,探讨了机械合金化过程的机制。

* 国家自然科学基金资助的课题。

二、实 验

样品由机械球磨法制备。实验用的铜粉和锡粉纯度优于 99.9%，平均粒度为 200 目，按所需原子比进行混合，然后放入不锈钢球磨罐中用碳化钨球进行球磨。球与样品的重量比为 10:1。球磨机转速为 210r/min。为避免氧化，球磨机放入密封箱内，并以氩气作为保护气体。所有样品球磨时间都是 100h。XRD 实验用的铜锡标样由铜粉和锡粉混合而成。

XRD 实验在日本理学 D/MAX-rA X 射线衍射仪上进行的，靶为铜，激发电压为 40kV，电流为 100mA，特征衍射线 $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15418\text{nm}$ 。

H-800 透射电子显微镜提供了样品的电子衍射图和明场象。

穆斯堡尔谱测量是在室温下以透射几何方式进行的，利用 M-500 型等加速穆斯堡尔谱仪，放射源为 $5\text{mCi}^{119}\text{Sn}/\text{BaSnO}_3$ 。实验中对测得的穆斯堡尔谱都用高斯-牛顿方法进行拟合，拟合时假设每一个单峰子谱都为洛伦兹线型。

三、结果与讨论

图 1 是 Cu-Sn 混合标样及不同原子比的 $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0.05, 0.1, 0.3, 0.5$) 粉末样

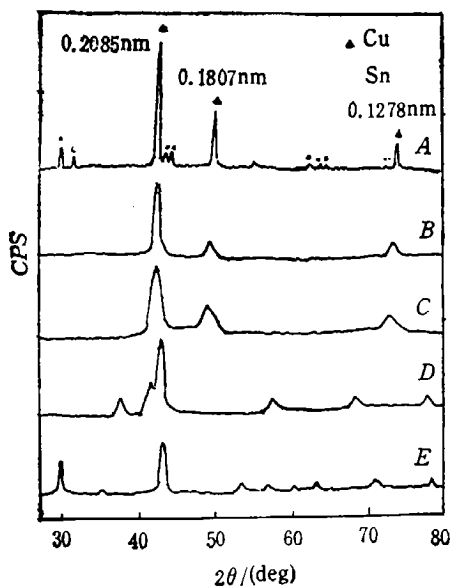


图 1 Cu-Sn 混合标样及不同原子比的 $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ 粉末样品经球磨 100h 后的 X 射线衍射图 衍射线 A 为 Cu-Sn 混合标样；衍射线 B 为 $x = 0.05$ ；衍射线 C 为 $x = 0.1$ ；衍射线 D 为 $x = 0.3$ ；衍射线 E 为 $x = 0.5$

品经球磨 100h 后的 X 射线衍射图。可以看出，没有经过球磨的标样的衍射峰都非常尖锐，分别对应着面心立方铜相与金刚石结构的 β -Sn 相，这意味着铜以及锡晶态粉末在没有球磨时是互相没有关联的(图 1 衍射线 A)；经过球磨 100h 后，所有样品的衍射谱既不与纯铜的相同又不与纯 β -Sn 的相同，而且各峰形都严重宽化(图 1 衍射线 B—E)；利用 X 射线衍射的阶梯扫描，依据谢乐公式 $D = K\lambda/\Delta B \cdot \cos\theta$ ，可以初步估计出球磨后 4 种粉末样品的平均颗粒尺寸为 10—40nm。众所周知，晶态粉末颗粒微晶化和非晶化都会导致 X 射线衍射峰的加宽。为了区别上述两个因素的影响，进行了透射电子显微镜实验。图 2 为球磨后 $\text{Cu}_{70}\text{Sn}_{30}$ 样品中多颗粒集团的透射电子衍射图和明场象。电子衍射图为多个同心圆环(图 2(a))。这一事实使我们确信，球磨后的粉末样品的确为多晶；明场象(图 2(b))显示该样品的颗粒大小为 15nm

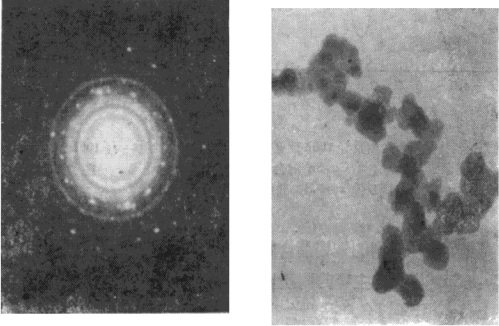
左右。这与 X 射线衍射结果一致。

对图 1 衍射线 B—E 的衍射峰进行指标化，发现图 1 衍射线 B 和 C 都是 α -Cu-Sn

相,并且 α -Cu-Sn 相的 XRD 峰与纯铜的 XRD 峰是一一对应的,只不过晶面间距 d 值有所增大 ($0.2085 \rightarrow 0.2113$; $0.1807 \rightarrow 0.1834$; $0.1278 \rightarrow 0.1293\text{nm}$)。这意味着 $\text{Cu}_{95}\text{Sn}_5$ 和 $\text{Cu}_{90}\text{Sn}_{10}$ 中部分 Sn 原子进入 Cu 晶格形成替代式 α -Cu-Sn 合金相。同样, $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 的 XRD 图(见图 1 衍射线 D)对应 $(\text{CuSn})_{16}\text{Q}$ 相,说明球磨后的 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 样品中包含有合金相 $(\text{CuSn})_{16}\text{Q}$;最后 $\text{Cu}_{55}\text{Sn}_{45}$ 的 XRD 图(见图 1 衍射线 E)对应 η - Cu_4Sn_3 相,说明球磨后的 $\text{Cu}_{55}\text{Sn}_{45}$ 中含有 η - Cu_4Sn_3 相。总之, XRD 结果说明,球磨使各原样品形成包含确定合金相的固溶体。

图 3 衍射线 A 为铜与锡粗粉混合未经球磨的锡的穆斯堡尔谱,而图 3 曲线 B—E 为不同原子比的铜和锡粗粉经过 100h 球磨后的锡的穆斯堡尔谱。图 3 曲线 A 为单峰,而其余四个谱都为双峰。

对上述五个穆斯堡尔谱进行了计算机拟合。图 3 曲线 A 分解成一对四极分裂双峰,图 3 曲线 B—E 每个谱分解成两对四极分裂双峰。图 4 为图 3 曲线 C 拟合的结果。其他谱拟合结果相似,文中略去。表 1 为各个谱拟合后的穆斯堡尔参数。其中每个谱的两个 $A(\%)$ 值分别表示主峰(大峰)和次峰(小峰)的面积占所有谱峰(大峰和小峰)面积之和的百分比。



(a) 衍射图 (b) 明场象

图 2 经 100h 球磨后 $\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$ 样品中多颗粒集团的透射电子显微照片

表 1 未经球磨的铜锡混合物以及不同原子比的 $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ 系经球磨后的穆斯堡尔参数

样 品	球磨时间/h	主 峰			次 峰		
		$IS^*/(\text{mm/s})$	$QS/(\text{mm/s})$	$A/\%$	$IS/(\text{mm/s})$	$QS/(\text{mm/s})$	$A/\%$
Cu-Sn (β -Sn)	0	2.62	0.37	100			
$\text{Cu}_{95}\text{Sn}_5$	100	1.8	0.09	66	0.12	0.52	32
$\text{Cu}_{90}\text{Sn}_{10}$	100	1.83	0.17	73	0.12	0.53	27
$\text{Cu}_{75}\text{Sn}_{25}$	100	1.94	0.24	97	-0.01	0.35	3
$\text{Cu}_{55}\text{Sn}_{45}$	100	2.28	0.75	95	0	0.40	5
α -Sn (标准)	0	1.90	0	100			

* 同质异能位移 IS 是相对于 SnO_2 而言的。

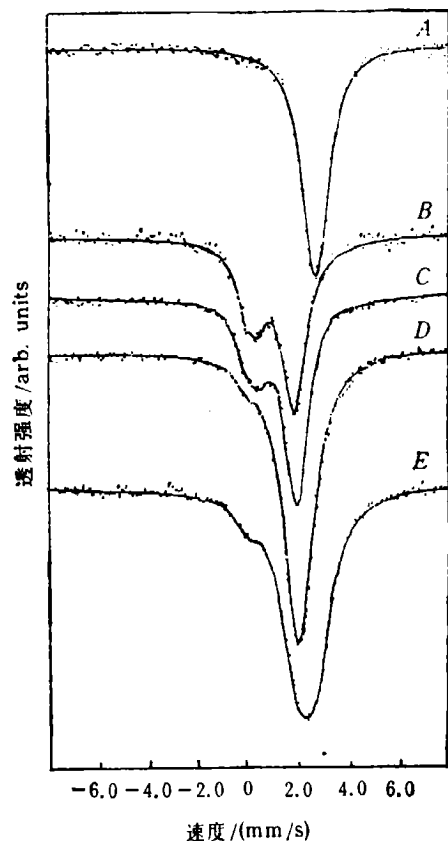


图3 未经球磨的铜与锡粗粉混合物及经100h球磨后不同原子比的 $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ 的穆斯堡尔谱 曲线A为 Cu-Sn 混合标样;曲线B为 $x=0.05$; 曲线C为 $x=0.1$; 曲线D为 $x=0.3$; 曲线E为 $x=0.5$

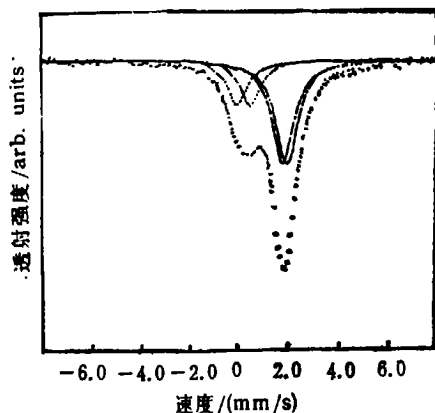


图4 经100h球磨后 $\text{Cu}_{95}\text{Sn}_5$ 的穆斯堡尔谱的拟合结果

从表1可见,未经球磨的铜锡混合物的穆斯堡尔参数与 $\beta\text{-Sn}$ 的非常接近。而球磨后的各个 $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ 样品的主峰的同质异能移 IS 与 $\alpha\text{-Sn}$ 的标准数值1.90很接近。可见主峰代表 $\alpha\text{-Sn}$ 相,所以各样品都含有 $\alpha\text{-Sn}$ 相,因此球磨使 $\beta\text{-Sn}$ 中的一部分转变成 $\alpha\text{-Sn}$ 。由图4可见,主峰的 $A(\%)$ 随锡含量的增加而增加(见表1)。

再来看次峰,它应表示 $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ 的合金相。从表1可看到,对于锡的投料比很少的 $\text{Cu}_{95}\text{Sn}_5$ 和 $\text{Cu}_{90}\text{Sn}_{10}$ 两球磨样品,投料锡越多 ($x=5\% \rightarrow 10\%$),次峰对应的面积越小 ($A=32\% \rightarrow 27\%$),在所形成的固溶体的合金相中,锡的含量应该越少,其余的锡形成了富锡相(对应于很大面积的主峰)。由此,有理由推断,铜原子中除一部分与锡原子形成合金相外,应有一部分形成富铜相。

对于锡的投料比较大的 $\text{Cu}_{70}\text{Sn}_{30}$ 和 $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$ 两球磨样品,穆斯堡尔参数显示,次峰所占的面积很小(分别为3%和5%),因而可以推断,参与形成铜锡合金的锡原子只占少部分;而主峰所占的面积很大,所以,其余很大一部分锡原子形成了富锡相。由此不难推得,铜原子只有一部分与锡原子形成合金相。因此,其余的部分应形成富铜相。

从表1还可看到,主峰的同质异能位移 IS 随着锡含量的增加略有增加,这反映了锡原子核所感受到的局域配位体的电子密度有所增加。另外,主峰的四极分裂随锡含量的增加而增加,表示锡周围的配位体的对称性逐渐变差,最后变得很差。而次峰的四极分裂

随着锡含量的增加变化不大,这表示各合金相中锡的微结构随锡含量的增加变化不大。

由以上分析可知, $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ 系在球磨过程中铜和锡晶粒首先纳米化,在此过程中 $\beta\text{-Sn}$ 转变成 $\alpha\text{-Sn}$, 然后铜和锡原子相互扩散;一部分铜与锡原子相互扩散形成合金;一部分铜原子进入锡纳米颗粒(表面)形成富 $\alpha\text{-Sn}$ 相,同时一部分锡原子进入铜纳米颗粒(表面)形成富铜相。

当 $x > 50\%$ 时, $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ 各样品在球磨过程中铜与锡原子相互扩散是以铜原子为中心的,铜原子起主导作用,这就导致具有上述特性的各固溶体的形成。而当 $x = 50\%$ 时,扩散过程中铜的主导作用消失,铜和锡地位平等了,这就使得 $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$ 固溶体的微结构更复杂,从而导致它的穆斯堡尔主峰加宽(见图 3 曲线 E)。

总之,球磨后的 $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ 系为复杂的纳米级微晶固溶体,它除了包含确定合金相外,还存在富 $\alpha\text{-Sn}$ 相和富 fcc Cu 相。

- [1] R. F. Tylecote, A History of Metallurgy (The Metals Society, London, 1976).
- [2] D. Hanson and W. T. Pell-Walpote, Chill Cast Tin Bronzes (Edward Arnold & Company, London, 1951).
- [3] M. B. Cortie and C. E. Mavrocordatos, *Metal Trans. A*, **22A**(1991), 11.
- [4] H. Gleiter, *Mater. Sci. & Eng.*, **52**(1982), 91.
- [5] 刘方新、杨元政、韦世强等,科学通报,待发表。

MÖSSBAUER STUDY OF MECHANICALLY ALLOYED $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ SERIES

LIU FANG-XIN¹⁾ ZHANG DAO-YUAN²⁾ WANG GEN-MIAO³⁾ LI YU-ZHI³⁾

1) Center for Fundamental Physics, 2) Department of Physics,

3) Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

YANG YUAN-ZHENG DONG YUAN-DA

Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei 230031

(Received 13 April 1993)

ABSTRACT

Several samples of $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ series were obtained by mechanical alloying, including $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ alloy which are difficult to prepare by melting method. XRD results show that the solid solution with nanometer size is formed which including definite alloy phase in each ball milling sample. Mössbauer spectra indicate that the Sn-rich phase and the Cu-rich phase exist besides the alloy phase. We suggest that in the process of the ball milling, the crystallites of Cu and Sn are nanometerized, at first, and then the interdiffusion of the two kinds of atoms takes place and finally the solid solution is formed including the alloy phase, the $\alpha\text{-Sn}$ -rich phase and the fcc-Cu-rich phase.

PACC: 7560J; 3340; 8120