

电流体动力学技术制备的 Sn-Bi 纳米超微粉的微观结构特征^{*}

于溪凤 胡火生 贺礼端 蒋 政 刘 祥

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

胡壮麒

(中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家重点实验室, 沈阳 110015)

(1998 年 7 月 23 日收到; 1998 年 9 月 19 日收到修改稿)

采用电流体动力学技术制备了 Sn-Bi 纳米超微粉, 利用 X 射线衍射、透射电子显微镜和高分辨电子显微镜研究了 Sn-Bi 纳米超微粉的微观结构特征, 结果表明: 所制取的 Sn-Bi 纳米超微粉由四方结构的 β -Sn 单相过饱和固溶体和菱方结构的 Bi 单相过饱和固溶体所组成, 这些纳米超微粉绝大部分为单晶结构, 极少量为孪晶结构, 小于 10 nm 的颗粒为完整单晶, 10 nm 以上的单晶颗粒中存在着位错, 并对其结构形成机制进行了分析。

PACC: 4110D; 7730

1 引 言

纳米晶体材料的性能, 在很大程度上取决于纳米晶体的结构, 而其结构与制备纳米晶体材料的方法有着密切的关系. 近年来, 科学工作者对制备纳米晶体材料的方法^[1-4]、纳米材料的结构及性能^[5-8]进行了大量的研究, 取得了较大的进展。

电流体动力学快速凝固技术是制备纳米超微粉的重要方法之一^[9], 该技术是利用高压静电场将金属液体在高真空条件下分离成纳米级的液滴并直接凝固成纳米粉. 分离的液滴是在飞行的过程中凝固的, 即没有容器壁也没有基底作为形核催化剂; 并且由于大体积的液体被分离成纳米级的零维液滴, 液体内的一些活性质点也被分离成极小的分立体, 从而消除了引起非均匀形核的固体质点, 可以说该种零维液滴的凝固能够满足均匀形核的条件^[10]. 由于电流体动力学技术制备的超微粉尺寸范围较宽, 粉末粒度和冷却速度可控, 因此, 为研究快速凝固热流规律、合金成分对快速凝固过程液界的影响以及冷却速度对提高合金元素固溶度的影响等提供了较好的途径. 本实验以 Sn-Bi 纳米超微粉为例, 对零维液滴的凝固机制以及超微粉的微观结构进行了研究。

本文采用电流体动力学技术制备了 Sn-Bi 纳米超微粉, 利用 X 射线衍射、透射电子显微镜和高分辨电子显微镜分析了 Sn-Bi 纳米超微粉的微观结构特征, 并对其形成机制进

^{*} 辽宁省和沈阳市自然科学基金(批准号分别为: 9521044 和 9651340227)资助的课题。

行了分析讨论.

2 实验过程与方法

母合金是将纯 Sn(99.999%)和纯 Bi(99.999%)按 Sn-60 wt% Bi 共晶合金的成分配比,经真空熔炼成锭.把母合金锭切成长、宽为 3—4 mm、高为 2 mm 小块.将阴极和 10 g 左右的小块 Sn-60 wt% Bi 合金装入石英制的喷射管中并密封好,装入加热炉内,使阴、阳极对中并调整好电极间距,盖好钟罩抽真空.当工作室真空度达 1.3 mPa 时,通电加热使熔融的合金达 350℃,加直流高压,驱动坍塌喷嘴喷射液流,分散的液滴在下降的过程中被冷却,落入冷阱的底盘上,获得纳米超微粉.

X 射线衍射分析在日本 Rigaku DMAX/2400X 射线衍射仪(XRD)上进行,选用 Cu K α 辐射.纳米超微粉压制成平板状.透射电子显微镜观察、选区电子衍射实验是在 Phillips EM420 型透射电子显微镜(TEM)上进行的.用于 TEM 观察的样品是将预先喷有碳膜、直径为 3 mm 的专用铜网置于工作室内的收集盘上,在纳米超微粉的制备过程中,直接收取分散的纳米超微粉.高分辨电子显微镜实验是 JEM2000EX II 型高分辨电子显微镜(HREM)上进行的.用于 HREM 观察的样品是将以乙醇封存的磨口瓶放于超声波发生器上超声振荡成均匀的悬浊液,然后用镊子蘸几滴该悬浊液至覆有碳膜的微栅上,干燥后即可在电镜下进行观察.

3 实验结果与讨论

3.1 Sn-Bi 纳米超微粉的微观结构

图1是Sn-Bi纳米超微粉的形貌像,由图可见,所制得的Sn-Bi纳米超微粉呈弥散分布的球形或椭球形小颗粒,超微粉尺寸为 10 nm 左右.对图 1 样品所观察的视场进行选区电子衍射实验,得到两种典型的单晶衍射花样,经鉴定分别为四方结构的 β -Sn 过饱和固溶体和菱方结构的 Bi 过饱和固溶体,如图 2 和图 3 所示,其晶格参数如表 1 所示.对图 2、图 3 样品区域分别进行特征 X 射线定点能谱分析,其结果如图 4、图 5 及表 2、表 3 所示,即 β -Sn 过饱和固溶体颗粒中含 93.202 wt% 的 Sn 和 6.798 wt% 的 Bi; 而 Bi 过饱和固溶体颗粒中含 89.939 wt% 的 Bi 和 10.061 wt% 的 Sn.图 6 是 Sn-Bi 纳米超微粉的 X 射线衍射谱,经分析进一步证明:Sn-Bi 纳米超微粉是由四方结构的 β -Sn 过饱和固溶体和菱方结构的 Bi 过饱和固溶

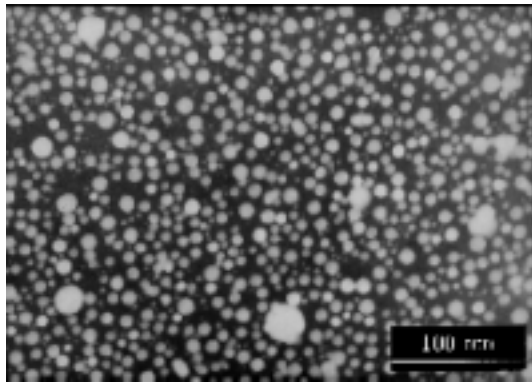


图 1 Sn-Bi 纳米超微粉的形貌像

体所组成,二者的重量比约为 4:6.由图 6 可见, β -Sn 和 Bi 固溶体的各衍射线均由于晶粒细小而宽化.图 7 为不同条件下 Sn-Bi 纳米超微粉的高分辨像.通过分析计算知图 7(a)所

表 1 Sn-Bi 纳米超微粉的晶格参数

样品	β -Sn(四方结构)		Bi(菱方结构)	
	a/nm	c/nm	a/nm	c/nm
晶格参数				
标准值	0.5831	0.3182	0.4546	1.1860
样品实测值	0.5872	0.3215	0.4514	1.1788

表 2 β -Sn 纳米超微粉的成分含量

元素	计数	含量(wt%)
Sn	11.570	93.202
Bi	0.408	6.798

表 3 Bi 纳米超微粉的成分含量

元素	计数	含量(wt%)
Sn	0.200	10.061
Bi	1.799	89.939

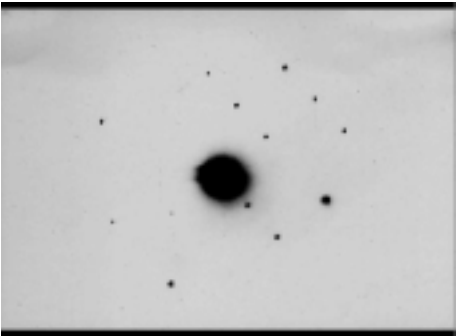


图 2 单个 β -Sn 纳米超微粉的电子衍射花样

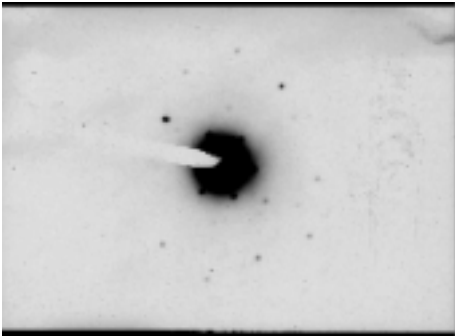


图 3 单个 Bi 纳米超微粉的电子衍射花样

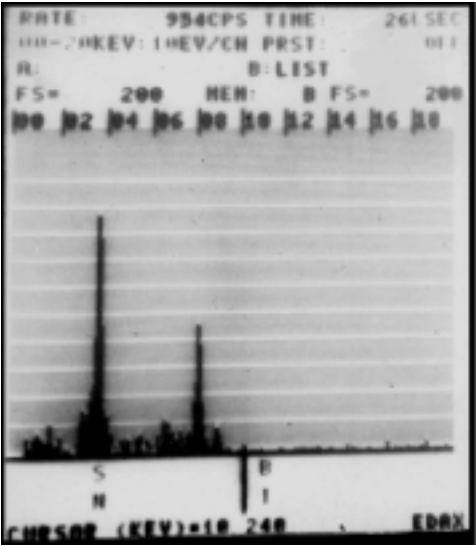


图 4 β -Sn 纳米超微粉的特征 X 射线能谱

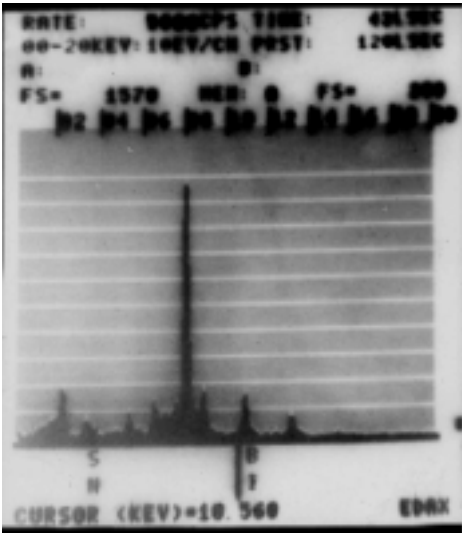


图 5 Bi 纳米超微粉的特征 X 射线能谱

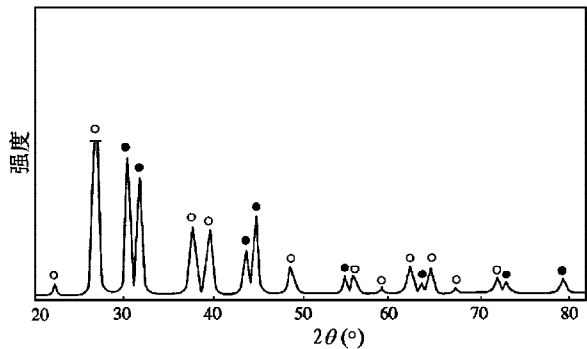


图 6 Sn-Bi 纳米超微粉的 X 射线衍射谱(●为 β -Sn, ○为 Bi)

示为超微粒尺寸分别为 1.8 nm 和 5.8 nm 的超微粒 Bi 固溶体的晶格条纹像, 其尺寸为 1.8 nm 者为 Bi 固溶体(003)晶面的晶格条纹像, 其面间距为 0.391 nm; 尺寸为 5.8 nm 者为 Bi 固溶体(101)晶面的晶格条纹像, 其面间距为 0.371 nm. 图 7(b)是尺寸为 5.2 nm 的超微粒 β -Sn 固溶体的(200)晶面的晶格条纹像, 其面间距为 0.294 nm. 图 7(c)是尺寸分别为 12.4 nm 和 13.8 nm 的两颗纳米超微粒的晶格条纹像, 其中尺寸为 12.4 nm 者为 β -Sn 固溶体(200)晶面的晶格条纹像, 其面间距为 0.293 nm; 尺寸为 13.8 nm 者为 Bi 固溶体(003)晶面的晶格条纹像, 其面间距为 0.393 nm. 图 7(d)是尺寸为 15.4 nm 的超微粒 β -Sn 固溶体(101)晶面的晶格条纹像, 其面间距为 0.282 nm. 图 7(e)是尺寸为 9.6 nm 的超微粒 Bi 固溶体(012)晶面的晶格条纹像, 其面间距为 0.326 nm. 由图 7(a)—(e)可见, Sn-Bi 纳米超微粉多为球形单晶, 个别的呈椭球状, 仍为单晶. 其中粒径小于 10 nm 者, 其晶体结构比较完整; 而粒径大于 10 nm 的超微粒内部存在位错和孪晶等缺陷, 如图 7(c)所示为典型的刃型位错; 图 7(d)、图 7(e)所示为典型的孪晶.

3.2 单晶和孪晶 β -Sn 及 Bi 单相过饱和固溶体的成因

由液态金属的晶格理论^[11]可知, 在接近熔体的液体中具有和原有晶体相似的显微晶体, 它们是大小不同、存在时间很短、时聚时散的原子集团, 这些原子集团中的原子呈规则排列, 其结构与固态金属相似. 液态金属的这种结构称为“近程有序”结构. 在这些原子集团之间存在着一定的“自由空间”, 或者是模糊的边界, 也可能在这些小集团的边界上共享一些原子, 在这些部位的结合比较弱. 当直流高压加入带电的金属熔体时, 静电力将作用于金属熔体上, 在结合力较弱的部分经过一次分离和二次破碎, 使金属熔体分离成极细的零维液滴^[12], 其中分别含有一个或多个“近程有序”的原子集团, 被分离的零维液滴的成分已经偏离了原来的共晶成分, 有的富 Sn, 有的富 Bi, 这些富 Sn 或富 Bi 的零维液滴在随后的飞行过程中冷却达到均匀形核的过冷度, 然后开始形核, 零维液滴凝固时, 其凝固时间小于形核时间^[10], 所以在整个凝固过程中每个液滴内只会有一个临界晶核形成. 对于符合粗糙界面结构的零维液滴, 若其中含有一个原子集团, 则此集团为凝固核心, 单个原子一个一个地撞击到晶体表面形成单晶; 若其中含有多个原子集团, 则那些小于临界晶核尺寸的原子集团将会以切变方式沉积到凝固核心的晶面上, 形成单晶. 对于符合光滑界面

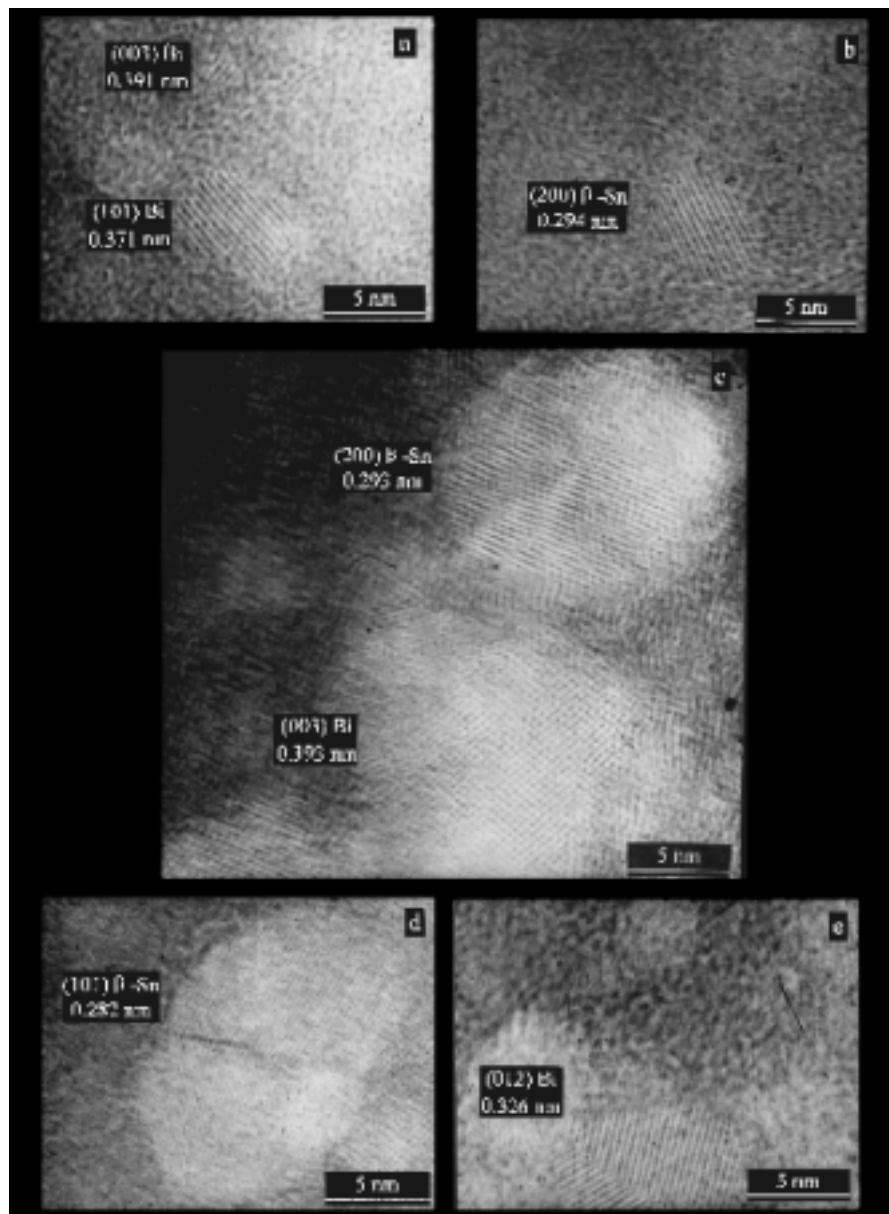


图7 Sn-Bi 纳米超微粉的高分辨像

结构的零维液滴,凝固核心处形成一个孪晶面,与晶体表面交叉形成凹角沟槽,单个原子或原子集团将会在沟槽的根部附着或者是切变沉积到孪晶面两侧的晶面上去,从而形成了孪晶.凝固后的每个纳米颗粒为单晶,因此也为单相.由于富 Sn 或富 Bi 的零维液滴凝固速度极其快,所以溶质原子来不及扩散,液滴内所有的溶质原子都溶入生长着的固相晶格内,形成 β -Sn 单相过饱和固溶体或 Bi 单相过饱和固溶体.

3.3 Sn-Bi 纳米超微粉的晶粒内位错形成机制

液态合金中的空位浓度比固态合金高得多,快速凝固时大部分空位来不及析出而留在固态合金中;由于凝固速度很高,晶体长大过程中也容易形成空位,因而快速凝固合金一般有很高的空位浓度.对于直径小于 10 nm 的零维液滴,由于表面原子占的比例较大,所以凝固时其内部的总的空位数较少,因而凝固后留在晶粒内部空位不足以造成崩塌现象,而只能以改变晶格的点阵参数的形式存在于晶粒内,也就不会形成位错.而对直径大于 10 nm 的零维液滴,其晶粒内原子相对较多,存在于晶粒内部总的空位数较多,并达到过饱和状态,这种过饱和的空位聚合就产生空位团的崩塌,从而形成了位错.零维液滴凝固时要产生收缩应力,收缩应力的存在可能引起位错的产生,而且液滴尺寸越大,其收缩应力越大,则引起的位错就越多,所以较大的晶粒内存在较多的位错.

4 结 论

(1) 电流体动力学技术制备的 Sn-Bi 纳米超微粉均为弥散分布的球形或椭球形小颗粒,各个纳米超微粉为四方结构的 β -Sn 单相过饱和固溶体或菱方结构的 Bi 单相过饱和固溶体.

(2) 电流体动力学技术制备的 Sn-Bi 纳米超微粉绝大多数为单晶结构,极少量为孪晶结构.小于 10 nm 的颗粒为完整单晶,10 nm 以上的单晶颗粒中存在着位错.

- [1] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.*, **33**(1989), 223.
- [2] K. Lu, J. T. Wang, W. D. Wei, *J. Appl. Phys.*, **69**(1991), 522.
- [3] C. C. Koch, *Nanostr. Mater.*, **2**(1993), 109.
- [4] R. Nagarajan, K. Chattopadhyay, *Acta Metall. Mater.*, **42**(1994), 947.
- [5] X. D. Liu, K. Lu, Z. Q. Hu, B. Z. Ding, J. Zhu, J. Jiang, *J. Appl. Phys.*, **75**(1994), 3365.
- [6] R. W. Siegel, G. J. Thomas, *Ultramicroscopy*, **40**(1992), 376.
- [7] K. Lu, J. T. Wang, W. D. Wei, *Scripta Metall. Mater.*, **25**(1991), 619.
- [8] S. Ramasamy, J. Jiang, R. Birringer, U. Gonser, H. Gleiter, *Solid State Commun.*, **74**(1990), 851.
- [9] 于溪凤等,金属学报, **32**(1996), 75 [Yu Xi-feng *et al.*, *Acta Metallurgica Sinica*, **32**(1996), 75(in Chinese)].
- [10] 于溪凤,博士学位论文,中国科学院金属研究所,沈阳(1996) [Yu Xi-feng, [Ph.D. Thesis] Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang, (1996), (in Chinese)].
- [11] 胡汉起,金属凝固(冶金工业出版社,北京,1985), p. 15 [Hu Han-qi, *Metal Solidification* (Metallurgical Industry Publishing House, Beijing, 1985), p. 15(in Chinese)].
- [12] 于溪凤等,材料研究学报, **10**(1996), 383 [Yu Xi-feng *et al.*, *Chinese Journal of Materials Research*, **10**(1996), 383(in Chinese)].

MICROSTRUCTURAL FEATURE OF NANOPHASE Sn-Bi PARTICLES PRODUCED BY AN ELECTROHYDRODYNAMIC TECHNIQUE^{*}

YU XI-FENG HU HUO-SHENG HE LI-DUAN JIANG ZHENG LIU XIANG

(*School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006*)

HU ZHUANG-QI

(*State Key Laboratory of Rapidly Solidified Non-equilibrium Alloys,*

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

(Received 23 July 1998; revised manuscript received 19 September 1998)

ABSTRACT

Sn-Bi nanometer powders were produced by an electrohydrodynamic technique. The microstructural feature of Sn-Bi nanometer powders was investigated by means of XRD, TEM and HREM. The results show that Sn-Bi nanometer powders produced are composed of tetragonal β -Sn monophase supersaturated solid solution and rhombohedral Bi monophase supersaturated solid solution. Most of the Sn-Bi nanometer powders are single crystals, only a few Sn-Bi nanometer powders are twin crystals. The particles of < 10 nm in diameter are perfect single crystals. There exist dislocations in the particles larger than 10 nm in diameter. The formation mechanism of microstructure for Sn-Bi nanometer powders is analyzed.

PACC: 4110D; 7730

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Liaoning Province and Shenyang City (Grant No. 9521044 and 9651340227).