

Cu-15Ni-8Sn 合金的机械合金化^①

曾跃武 郑史烈 吴进明 陈津文 李志章

(浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027)

摘 要 通过 X 射线衍射仪、透射电镜、扫描电镜分析了 Cu-15Ni-8Sn 三元合金的机械合金化过程中晶粒尺寸、形貌和微结构变化, 以及相的演变。随着球磨时间的增加, α -Cu 晶粒尺寸减少, 点阵参数与应变量增大。球磨过程中粉末颗粒形貌变化过程与二元系合金相似。发现了球磨 3 h 有 η -Cu₆Sn₅ 亚稳相出现, 随后该相无序化, 最终形成了纳米晶超饱和 Cu(Ni, Sn) 固溶体。

关键词 机械合金化 Cu-15Ni-8Sn 合金 η -Cu₆Sn₅ 相 超饱和 Cu(Ni, Sn) 固溶体

中图法分类号 TG146.2

机械合金化技术已被广泛应用于制备二元系合金, 获得了常规法难以得到的金属间化合物、超饱和固溶体及非晶物^[1-3]。由此制备的合金具有纳米结构, 并且有很好的物理化学特性^[4-6]。然而, 对三元系合金的机械合金化研究还不多, 而对此研究能进一步弄清机械合金化机制并得到更多性能优异的合金。Cu-Ni-Sn 系合金是非常有吸引力的高弹性导电材料, 但在熔炼过程中锡发生严重偏析, 阻碍了其商品化生产^[7-8]。通过机械合金化可望提高 Cu-Ni-Sn 合金的固溶度, 消除元素偏析, 改善合金性能。

本工作研究 Cu-15Ni-8Sn(质量分数, %)合金的机械合金化过程中相与微结构的演变, 并制备出纳米晶超饱和 Cu(Ni, Sn) 固溶体。

1 实验

利用高纯 Cu, Ni, Sn 元素粉末按所需配比混合装入不锈钢球磨罐中, 球粉质量比为 15:1, 在氩气保护下用行星式高能球磨机球磨。在不同球磨阶段取出少量粉末进行 X 射线衍射、透射电镜、扫描电镜分析和观察。X 射线衍射分析用 Rigaku/max-3B 衍射仪(Cu 靶, λ

$= 0.15418 \text{ nm}$), 透射电镜为 JEOL200CX, 扫描电镜是日立 S-570。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 为合金粉球磨不同时间的 X 射线衍射图。随着球磨过程的进行, Ni 和 Sn 的衍射峰开始减弱, Cu 衍射峰变宽, 并向高衍射角方向位移。3 h 后, 约在 $2\theta = 30^\circ$ 和 53° 出现 2 个新衍射峰, 经确认是 η -Cu₆Sn₅ 相(101)与(201)衍射峰, 此结果也被下面的 TEM 选区衍射所证实; 4 h 后, Ni 和 η 相衍射峰变弱, 而 Sn 峰完全消失, Cu 峰明显展宽, 同时向低衍射角方向位移。球磨到 8 h, 仅存宽化了的 Cu 衍射峰, 其余衍射峰均已消失; 继续球磨至 20 h, 衍射峰无明显变化, 这表明超饱和 Cu(Ni, Sn) 固溶体已经形成。

由于晶粒尺寸减少和微应变增加均引起衍射峰宽化, 采用 Voigt 函数分析法^[9]分析 Cu 的衍射峰, 可确定球磨过程中晶粒尺寸与应变的变化, 其结果如图 2 所示。随着球磨时间的增加, 晶粒尺寸不断减少, 应变量增大。从 2 h 至 4 h 应变量增加非常迅速, 而后应变量微降,

① 收稿日期: 1998-12-10; 修回日期: 1999-04-08 曾跃武, 男, 34 岁, 硕士, 讲师

晶粒尺寸稍有变大, 这可能跟回复再结晶有关。图3表示Cu点阵参数与球磨时间的关系, 发现4h前Cu点阵参数变化不明显, 随后却显著增大, 这是由大量Sn固溶于Cu中所引起的。

以上事实表明, 球磨初期只有少量Ni和Sn

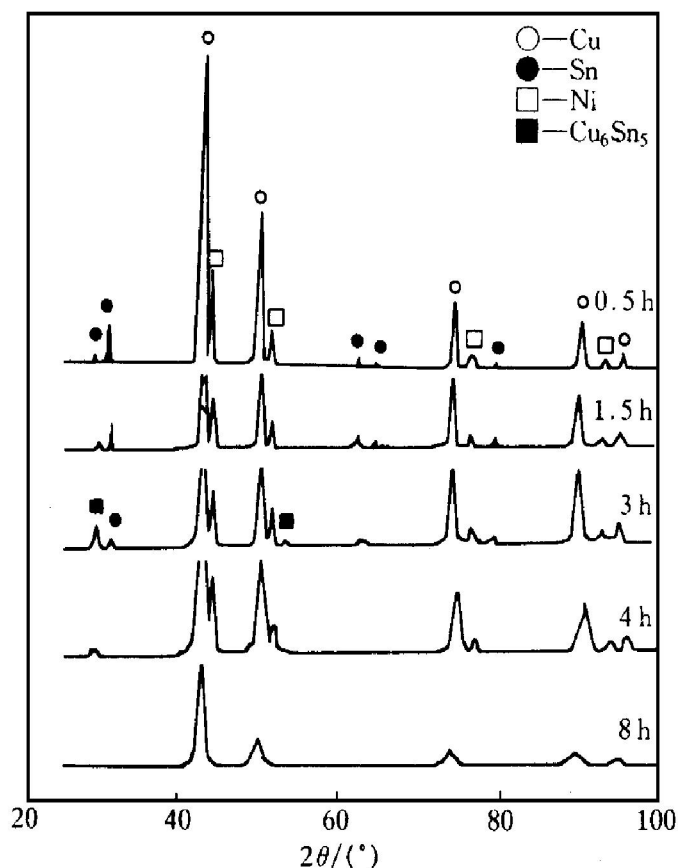


图1 不同球磨时间粉末试样X射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of powders for different milling times

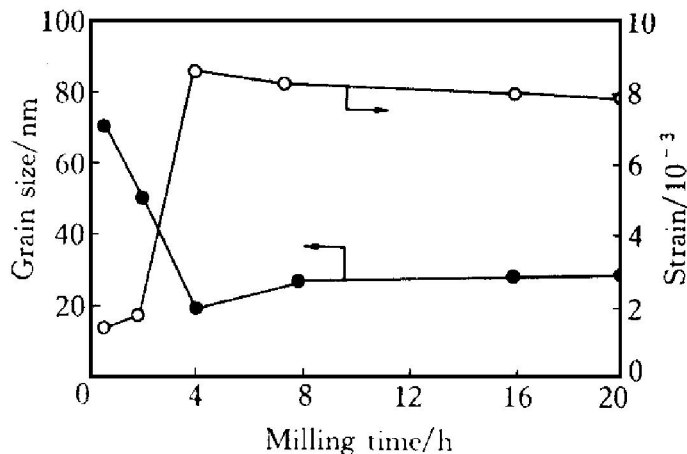


图2 晶粒尺寸、应变与球磨时间的关系

Fig. 2 Variation of crystal size and strain as a function of milling time

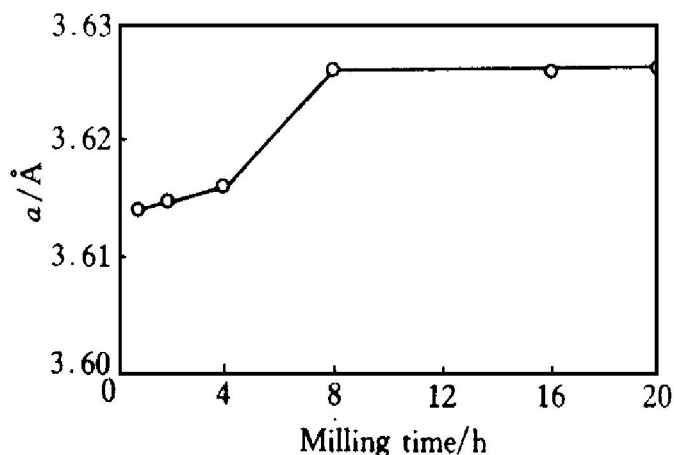


图3 Cu点阵参数随球磨时间的变化

Fig. 3 Change of Cu lattice parameters with milling times

固溶于Cu中。球磨4h后, 由于晶粒尺寸明显细化, 达到纳米数量级, 为原子间相互扩散提供了快速通道; 同时应变加剧, 降低了相互间扩散势垒, 所以加速了合金化进程。因此机械合金化使常温下几乎不固溶的Cu和Sn变得易溶, 促进了它们与Ni的合金化, 最终形成了超饱和Cu(Ni, Sn)固溶体。

2.2 电镜观察

Cu-15Ni-8Sn元素混合粉在高速球磨过程中的颗粒形貌变化如图4所示。其演变过程同Benjamin与Volin描述的一致^[10], 即在初始阶段粉末颗粒发生形变、破碎、焊合, 形成薄的层片状结构; 继续球磨, 复合颗粒内部形成典型的层状结构, 层状结构进一步细化, 最后形成了单一Cu(Ni, Sn)固溶体。

图5(a)和(b)分别是球磨3h与20h的TEM像及对应的选区衍射像。球磨3h, 晶粒大小为40nm左右, 选区衍射图中呈现的2个微弱的衍射环表示了 η -Cu₆Sn₅相的形成; 球磨20h, 晶粒尺寸在30nm左右, 选区衍射图显示只有单相fcc结构的 α -Cu(Ni, Sn)存在。

3 结论

(1) 通过高能球磨Cu-15Ni-8Sn(%)元素混合粉, 获得了纳米晶超饱和Cu(Ni, Sn)固溶

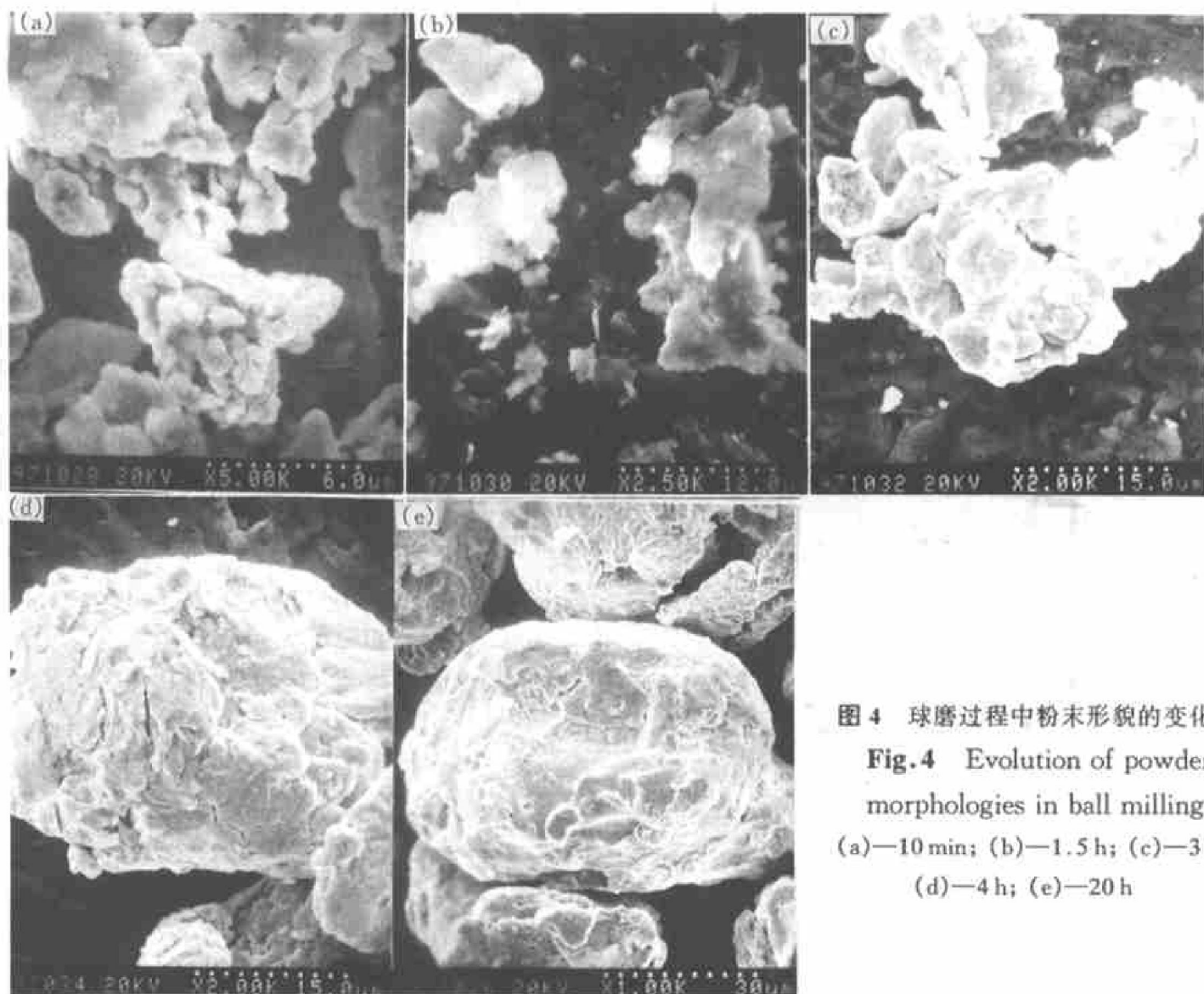


图4 球磨过程中粉末形貌的变化

Fig.4 Evolution of powder morphologies in ball milling

(a)—10 min; (b)—1.5 h; (c)—3 h;
(d)—4 h; (e)—20 h

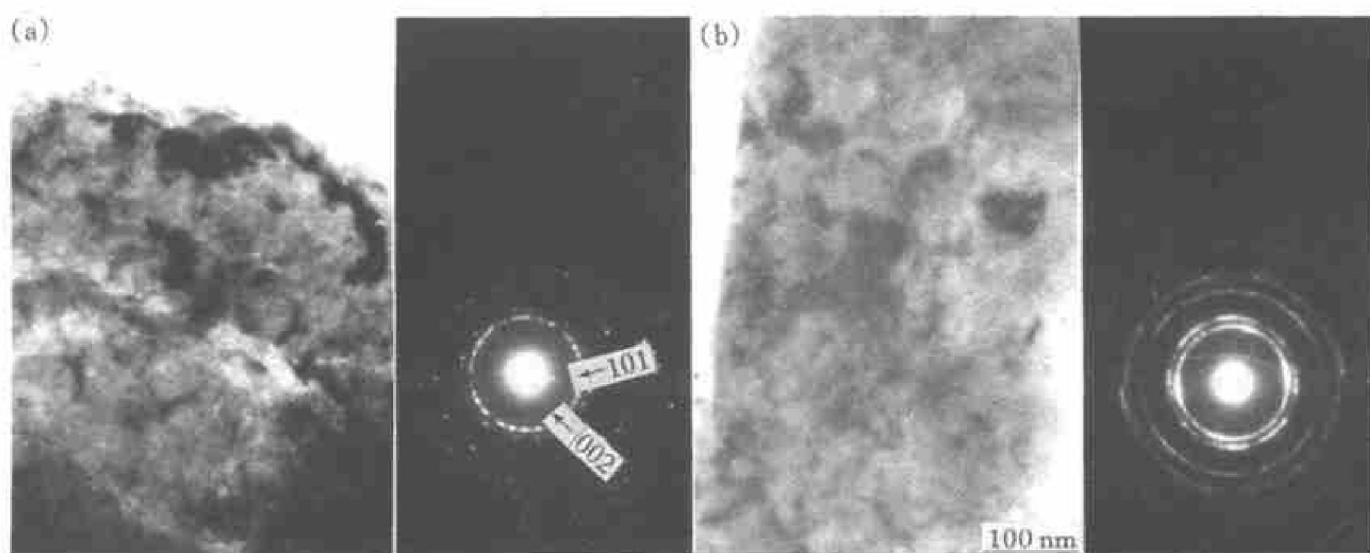


图5 TEM 像及对应的选区衍射谱

Fig.5 TEM micrographs and corresponding diffraction patterns of ball-milled for 3 h (a) and for 20 h (b)

体。

(2) 随着球磨时间的延长, α -Cu 晶粒不断细化, 最后可达 30 nm 左右, 而点阵参数与应变量不断增大。

(3) Cu-15Ni-8Sn(%) 三元合金元素混合粉在机械合金化过程中, 其颗粒形貌变化过程与二元系合金相似。

(4) 球磨约 3 h 后, 有 η -Cu₆Sn₅ 亚稳相出现, 继续球磨 1 h, 该相变得无序。

REFERENCES

- 1 Huang B L and Lavernia E J. Mater Synth and Process, 1995, 3: 1.
- 2 Koch C C. Mater Sci and Eng, 1998, 244(A): 39.
- 3 Wu N Q, Wu J M, Li Wu *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(4): 1.
- 4 Zhu Y H *et al.* J Mater Res, 1995, 10: 1927.
- 5 Lee K Y and Ahn J H. Mater Sci and Eng, 1997, 229(A): 63.
- 6 Fadeeva V I, Leonov A V, Szewczak E *et al.* Mater Sci and Eng, 1998, 242(A): 230.
- 7 Stanley and Lasday. Industry Heating, 1991, 11: 26.
- 8 Deyong L, Tremblay R and Angers R. Mater Sci and Eng, 1990, 124(A): 223.
- 9 Dekeijger Th H, Langford J I, Mitterneijer E J *et al.* J Appl Cryst, 1982, 15: 308.
- 10 Benjamin J S and Volin T E. Metall Trans, 1974, 5: 1929.

MECHANICAL ALLOYING OF Cu-15Ni-8Sn POWDER MIXTURE

Zeng Yuewu, Zheng Shilie, Wu Jinming, Chen Jinwen and Li Zhizhang
*Department of Materials Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China*

ABSTRACT The changes in grain size, morphology and microstructure, as well as the phase evolution of Cu-15Ni-8Sn (%) element powder during mechanical alloying were investigated by XRD, TEM and SEM. The grain size decreases, but the lattice parameter and the strain increase with the ball milling time increasing. The evolution of the powder particle morphology is similar to that of binary alloys during mechanical alloying. It was also found that a η -Cu₆Sn₅ phase appeared after milling for about 3 h, then it was disorder. Finally, a nanocrystalline supersaturated Cu(Ni, Sn) solid solution was formed.

Key words mechanical alloying Cu-15Ni-8Sn alloy η -Cu₆Sn₅ phase supersaturated Cu(Ni, Sn) solid solution

(编辑 袁赛前)