

[文章编号] 1004-0609(2000)06-0796-04

用正电子湮没技术研究 Zr 和 Nb 在 TiAl 合金中的行为^①

黄宇阳^{1, 2}, 吴伟明^{1, 2}, 邓文^{1, 2}, 钟夏平^{1, 2}, 熊良钺^{3, 4}, 曹名洲^{3, 4}, 龙期威^{3, 4}

(1. 广西大学 物理系, 南宁 530004; 2. 广西大学 材料微结构研究所, 南宁 530004;

3. 中国科学院 国际材料物理中心, 沈阳 110015; 4. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110015)

[摘要] 测量了 TiAl, Ti₅₀Al₄₈Zr₂ 和 Ti₅₀Al₄₈Nb₂ 的正电子寿命谱, 并利用正电子寿命参数分别计算了合金基体和缺陷态的自由电子密度。TiAl 合金基体的自由电子密度比金属 Ti 和金属 Al 基体的低, 当 Ti 和 Al 组成 TiAl 合金时, Ti 原子和 Al 原子的部分价电子被局域化, TiAl 合金中金属键和共价键共存。TiAl 合金晶界缺陷的开空间较大, 晶界缺陷处的自由电子密度较低, 金属键结合力较弱, 材料易发生沿晶脆断。在 TiAl 合金中分别加入 Nb 和 Zr 元素, 合金基体和晶界的自由电子密度升高, 有利于抑制合金解理断裂和沿晶脆断。

[关键词] TiAl 合金; 正电子寿命; 自由电子密度

[中图分类号] TG 146.2

[文献标识码] A

TiAl 合金在高温时具有较高的弹性模量、较好的延展性和抗蠕变性能, 同时还具有较好的抗氧化性能, 其持久强度优于目前工业中使用的 Cr-Ni-Fe 合金和热阻铁合金, 特别具有吸引力的是与其它超合金相比, TiAl 合金具有较低的密度(3.91 g/cm³)和高比强, 因而被认为是理想的轻量型航空航天用高温材料^[1, 2]。

TiAl 合金是具有本征脆性的金属间化合物, 无论是单晶还是多晶体, 在 700 °C 以下都极脆^[3]。Lipsitt 等^[2]的研究表明, 室温下 TiAl 合金的屈服强度较高, 并可保持到 650 °C; 而室温塑性很低, 但在 700 °C 以上迅速提高。TiAl 合金的室温脆性妨碍了它的现时应用, 研究发现, 用 V, Mn, Nb 和 W 对 TiAl 进行合金化, 可提高 TiAl 合金的塑性^[4, 5]。各国的材料工作者对 TiAl 合金力学性能的影响因素进行了多方面研究^[6, 7], 但目前尚缺乏电子结构层次的实验研究结果。

正电子湮没技术(PAT)对晶体中的微观缺陷十分敏感, 并提供正电子湮没所在处的电子密度信息。作者利用 PAT 研究 TiAl 合金基体和缺陷态的电子密度, 合金元素 Zr 和 Nb 在 TiAl 合金中的行为及其对 TiAl 合金中的微观缺陷和自由电子密度的影响。

1 实验

用纯度为 99.8%, 99.98%, 99.9% 和 99.9% 的 Ti, Al, Zr 和 Nb 分别按 Ti₅₀Al₅₀, Ti₅₀Al₄₈Zr₂ 和

Ti₅₀Al₄₈Nb₂ 合金的化学成分(摩尔分数)进行配制, 在小型非自耗钨极电弧炉中 Ar 气保护下熔炼, 为使合金成分均匀, 每种合金反复熔炼 3 次。合金铸锭在真空炉中进行 1000 °C, 100 h 均匀化处理。为消除铸造孔隙, 均匀化处理后的样品又进行 1250 °C, 150 MPa, 4 h 的热等静压(HIP)处理, 随后机加工成 $\phi 8$ mm 的圆棒试样。用线切割机从每根试样圆棒上切取两片厚度为 1 mm 的薄片, 薄片表面经打磨、抛光后作为正电子寿命谱测量的实验样品。

正电子寿命谱采用 ORTEC 公司的快-快符合谱仪测量。在本实验条件下, 谱仪分辨函数的半高宽(FWHM)为 240 ps。以 Kapton 膜为衬底的²²Na 源辐射强度为 3.7×10^5 Bq。²²Na 源夹在两块相同的样品间, 置于起始道探头和终止道探头之间, 两探头成反平行排列。正电子湮没试验在室温(25 °C)下进行, 每次测量的总计数约为 10^6 。

正电子寿命谱采用 POSITRONFIT EXTENDED 程序^[8]进行寿命拟合, 扣除源成分($\tau_s = 375$ ps, $I_s = 8.7\%$)和背底后得到正电子寿命(τ_1, τ_2, τ_3)和相应的强度(I'_1, I'_2, I'_3)。 τ_3 是正电子在样品和正电子源表面的湮没寿命, 约为 1200 ps, 相应的 I'_3 较小(< 1%)。不考虑表面因素, 对 I'_1 和 I'_2 重新归一化, 并分别记为 I_1 和 I_2 。 τ_2 是合金缺陷态的正电子寿命, 正电子在合金缺陷态中的湮没率为

$$\lambda_d = \tau_2^{-1} \quad (1)$$

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59881003)

[收稿日期] 2000-01-03; [修订日期] 2000-04-16

[作者简介] 黄宇阳(1973-), 男, 研究实习员。

根据正电子的标准两态捕获模型^[9], 可分别计算出正电子在合金基体中的湮没率 (λ_b) 和寿命 (τ_b),

$$\lambda_b = I_1 \tau_1^{-1} + I_2 \tau_2^{-1} \quad (2)$$

$$\tau_b = \lambda_b^{-1} \quad (3)$$

利用 Brandt 和 Reinheimer 提出的经验公式^[10]可计算出合金基体和缺陷态的自由电子密度 n_b 和 n_d 。

$$n = (\lambda - 2) / 134 \quad (4)$$

2 实验结果与讨论

实验合金的正电子寿命谱参数、基体和缺陷态的自由电子密度列于表 1。Ti, Al, Zr 和 Nb 金属基体中的正电子寿命^[11, 12]、正电子湮没率和自由电子密度列于表 2。

表 1 实验合金的正电子寿命谱参数、基体和缺陷态的自由电子密度

Table 1 Spectral parameters of positron lifetime and free electronic densities in bulk and defects of tested alloys

Alloy	τ_1 /ps	τ_2 /ps	I_1 /%	I_2 /%	τ_b /ps
Ti ₅₀ Al ₅₀	153.4 ± 1	296 ± 7	77.5 ± 1	22.5 ± 1	172.0
Ti ₅₀ Al ₄₈ Zr ₂	147.3 ± 2	294 ± 12	77.2 ± 2	22.8 ± 2	166.2
Ti ₅₀ Al ₄₈ Nb ₂	148.2 ± 2	279 ± 8	72.9 ± 2	27.1 ± 2	169.8
Alloy	λ_b /ns ⁻¹	λ_d /ns ⁻¹	n_b /a. u.	n_d /a. u.	
Ti ₅₀ Al ₅₀	5.81	3.38	0.0284	0.0103	
Ti ₅₀ Al ₄₈ Zr ₂	6.02	3.40	0.0300	0.0105	
Ti ₅₀ Al ₄₈ Nb ₂	5.89	3.58	0.0290	0.0118	

表 2 Ti, Al, Zr 和 Nb 金属基体中的正电子寿命、正电子湮没率和自由电子密度

Table 2 Positron lifetime, annihilation rate and free electronic densities in bulk of pure Ti, Al, Zr and Nb metals

Metal	τ_b /ps	λ_b /ns ⁻¹	n_b /a. u.
Ti	148	6.76	0.0355
Al	166	6.02	0.0300
Zr	165	6.06	0.0303
Nb	122	8.19	0.0462

2.1 TiAl 合金基体和缺陷态的自由电子密度

对于由简单金属元素 A 和 B 组成的二元合金, 如果晶格中的原子间均以纯金属键结合, 按 Lack 和 West^[13] 以及 Stott 和 Kubica^[14] 的理论, 正电子在该二元合金基体中的湮没率 $\lambda_b(A-B)$ 为

$$\lambda_b(A-B) = x(A) \lambda_b(A) + x(B) \lambda_b(B)$$

式中 $\lambda_b(A)$ 和 $\lambda_b(B)$ 分别为正电子在纯 A 和纯 B 金属基体中的平均湮没率; $x(A)$ 和 $x(B)$ 分别为合金中 A 和 B 的摩尔分数。

在由 Ti 和 Al 原子组成的二元 TiAl 合金中, 如果 Ti 和 Al 原子是金属键结合, 由表 2 可知 $\lambda_b(\text{Ti}) = 6.76 \text{ ns}^{-1}$ 和 $\lambda_b(\text{Al}) = 6.02 \text{ ns}^{-1}$, 以 $x(\text{Ti}) = 0.50$ 和 $x(\text{Al}) = 0.50$ 代入上式, 得到正电子在 TiAl 基体中的湮没率 $\lambda_b(\text{TiAl}) = 6.39 \text{ ns}^{-1}$ 。据此, 可计算出合金基体的自由电子密度 $n_b(\text{TiAl}) = 0.0328 \text{ a. u.}$ 。

但是, 实验测得的 TiAl 合金基体的自由电子密度 $n_b(\text{TiAl}) = 0.0284 \text{ a. u.}$ (见表 1), 它不但比 $n_b(\text{TiAl})$ 低, 而且低于纯 Al 基体或纯 Ti 基体的自由电子密度 $n_b(\text{Al})$ 和 $n_b(\text{Ti})$ 。因此, 当 Ti 和 Al 组成 TiAl 合金时, 必有一部分 Ti 和 Al 原子的价电子被局域化。

Al 原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, Ti 原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 。Ti 原子中两个尚未配对的 3d 电子有很好的局域性。当 Ti 原子和多价 Al 原子成键时, Al 原子将提供部分价电子与 Ti 的 3d 电子形成共价键, 导致合金基体中参与形成金属键的自由电子数量减少。由于共价键电子的局域性, 正电子湮没技术探测到的合金基体中的自由电子密度较低。可见, 在 TiAl 合金中共价键和金属键共存。

对于原子间以共价键方式结合的共价晶体, 每个原子成键的个数由其电子构型决定, 成键的方向取决于原子轨道结合成分子轨道的方向。共价键具有饱和性及方向性, 前者导致晶体中的原子配位数较低, 并使这一类材料的晶体结构通常比较简单; 后者使这类晶体具有长程有序的特征。

合金的力学性能跟合金中的键结构有关。共价键的键结合力通常比金属键的强。参与形成金属键的自由电子密度越高, 金属键的键结合力越强。在 TiAl 合金中由于金属键和共价键共存, 即一方面存在着较强的共价键, 另一方面其基体的自由电子密度较低, 金属键结合力比较弱, 这必然引起键结合力的不均匀, 即沿共价键方向的结合力较强, 而其它方向的键结合力较弱。在外加应力的作用下, 材料容易沿键结合力弱的方向解理破坏。TiAl 合金的键结构特征, 导致其在室温下呈脆性断裂。

在通常情况下, 正电子在缺陷中的寿命取决于缺陷的大小, 缺陷的开空间越大, 电子密度就越低, 正电子寿命越长。

考察二元 TiAl 合金缺陷态的正电子寿命发现, $\tau_2(\text{TiAl}) = 296 \text{ ps}$ (见表 1) 大于正电子在 Al 空位中的寿命 $\tau_v(\text{Al}) = 240 \text{ ps}^{[11]}$ 。这说明在二元 TiAl 合金中存在较大的开空间缺陷, TiAl 合金的这种缺陷结构特征与它的键合性质有关。由于 TiAl 合金中的共价键具有很好的空间方向性, 使得 TiAl 合金的晶体结构显示出 $L1_0$ 型结构, 并具有较高的有序能。对于高有序能的多晶 TiAl 合金, 两个相邻晶粒内部的原子排列高度有序, 即晶界处的原子必须唯一地归属于某一晶粒, 晶界上的原子不易发生弛豫, 导致在晶界处出现开空间较大的柱形空洞; 而且 TiAl 合金晶界处的价电子密度 ($n_d(\text{TiAl}) = 0.0103 \text{ a. u.}$) 较低 (见表 1), 因此, 晶界处的金属键结合力比较弱, 往往容易引起材料沿晶脆断。

2.2 Zr 和 Nb 对 TiAl 合金价电子密度的影响

由表 1 和表 2 可知, TiAl 合金基体的自由电子密度比纯金属 Ti 和纯金属 Al 基体的低, 合金基体中的金属键结合力较弱; 而且, 在 TiAl 合金晶界处存在开空间较大的缺陷, 晶界处的电子密度较低, 该处的金属键结合力较弱。TiAl 合金的这种键结构和晶界结构特征, 影响 TiAl 合金的力学性能。在 TiAl 合金中, 通过加入适当的第三组元, 可望改变合金的键结构和晶界结构。

从表 1 可以看出, $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{48}\text{Zr}_2$ 和 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{48}\text{Nb}_2$ 合金基体的自由电子密度均比 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ 合金基体的高。这表明, 在 TiAl 合金中分别加入 2% (摩尔分数) 的 Nb 和 Zr 都使合金基体自由电子密度升高。对于 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{48}\text{Nb}_2$ 合金, 由于 Nb 金属基体的自由电子密度比 Ti 或 Al 金属的高 (见表 2), Nb 无论是替代合金中的 Ti 还是 Al, 都将比 Ti 或 Al 提供更多的价电子参与形成金属键, 使合金基体的自由电子密度升高。对于 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{48}\text{Zr}_2$ 合金, Zr 金属基体的自由电子密度略高于 Al 金属的, 但低于 Ti 金属的 (见表 2)。如果 Zr 原子替代合金中的 Al 原子, 应使合金基体的自由电子密度升高; 但是, 如果 Zr 原子替代合金中的 Ti 原子, 则使合金的基体自由电子密度降低。研究表明, Zr 原子是替代合金中的 Al 原子, 故合金基体的自由电子密度升高。

由于在合金中加入 Zr 或 Nb, 使合金中参与形成金属键的自由电子数增加, 从而降低了合金中形成共价键的倾向, 使电荷分布均匀化并降低合金的有序能, 合金晶界容易弛豫, 晶界缺陷的开空间变小; 而且, 当 Zr 或 Nb 原子扩散到晶界, 会增加晶界处的自由电子密度, 进而增强合金晶界处的金属键结合力, 抑制材料沿晶断裂的倾向。

不同的合金元素对 TiAl 合金缺陷态自由电子密度的影响也不同, Nb 比 Zr 使晶界缺陷处的自由电子密度的增幅大。这可能是由于 Nb 原子比 Zr 原子更易扩散到合金的晶界处。已有实验证实, 用 Nb 对 TiAl 进行合金化, 可提高合金的塑性^[4, 5]。可以期望, Zr 的加入也可改善 TiAl 合金的塑性。

3 结论

1) TiAl 合金基体的自由电子密度比金属 Ti 和金属 Al 基体的低。当 Ti 和 Al 组成 TiAl 合金时, Ti 和 Al 原子的部分价电子被局域化。合金中的键合性质是金属键和共价键共存。

2) TiAl 合金晶界的开空间较大, 晶界处的电子密度较低, 金属键结合力较弱, 因此材料易发生沿晶脆断。

3) 在 TiAl 合金中分别加入 Nb 和 Zr 元素, 合金基体和晶界处的自由电子密度升高。在 TiAl 合金中加入 Zr 元素, 合金基体的自由电子密度增幅较大, 而晶界处的电子密度增幅较小, 增强了合金基体中的金属键结合力, 有利于抑制合金解理断裂。在 TiAl 合金中加入 Nb 元素, 合金晶界处的电子密度增幅较大, 而基体处的自由电子密度增幅较小。增强了合金的晶界强度, 有利于抑制合金沿晶断裂。

[REFERENCES]

- [1] McAndrew J B and Kessler H D. Ti-36 pct Al as a base for high temperature alloys [J]. J Metals, 1956, 8: 1348.
- [2] Lipsitt H A, Shechtman D and Schafrik R E. The deformation and fracture of TiAl at elevated temperatures [J]. Metall Trans, 1975, 6(A): 1991.
- [3] ZHOU Ke-chao (周科朝), HUANG Bai-yun (黄伯云), HE Yue-hui (贺跃辉), et al. Fine microstructures and fracture toughness of TiAl-base alloy. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1996, 6 (3): 111-114.
- [4] Sastry S M L and Lipsitt H A. Plastic deformation of TiAl and Ti_3Al [A]. Kimura H and Izumi O. Titanium: '80 Science and Technology, Proc 4th Int Conf on Titanium [C], 1980. 1231.
- [5] Hashimoto K, Doi H, Kasahara K, et al. Effects of additional elements on mechanical properties of TiAl-base alloys [J]. J Japan Inst Metals, 1988, 52: 816.
- [6] Kawabata T, Kanai T, Izumi O, et al. Positive temper-

- ature dependence of the yield stress in TiAl L1₀ type superlattice intermetallic compound single crystals at 293~1 273 K [J]. Acta Metall, 1985, 33: 1355.
- [7] Morinaga M, Saito J, Yukawa N, et al. Electronic effect on the ductility of alloyed TiAl compound [J]. Acta Metall, 1990, 38: 25.
- [8] Kirkegaard P and Eldrup M. Comput positronfit extended: a new version of a program for analysing positron lifetime spectra [J]. Phys Commun, 1974, 7: 401.
- [9] Brandt W and Paulin R. Positron diffusion in solid [J]. Phys Rev B, 1972, 5: 2430.
- [10] Brandt W and Reinheimer J. Theory of semiconductor response to charged particles [J]. Phys Rev B, 1970, 2: 3104.
- [11] Brandt W and Dupasquier A. Positron Solid-State Physics [M]. Amsterdam, New York, Oxford: North Holland, 1983. 200.
- [12] Hood G M, Eldrup M and Pedersen N J. Positron annihilation [A]. Hasigurti R R and Fujiwara K. Japan Inst of Metals Sendai [C], 1979. 751.
- [13] Lack D G and West R N. Positron annihilation in disordered binary alloys [J]. J Phys F Met Phys, 1974, 4: 2179.
- [14] Stott M J and Kubica P. New approach to the positron distribution in metals and alloys. Phys. Rev. B, 1975, 11: 1.

Behavior of Zr and Nb in TiAl alloy investigated by positron annihilation technique

HUANG Yuryang^{1, 2}, WU Weiming^{1, 2}, DENG Wen^{1, 2}, ZHONG Xiaping^{1, 2},
XIONG Liangyue^{3, 4}, CAO Mingzhou^{3, 4}, LONG Qiwei^{3, 4}

(1. Physics Department, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China;

2. Microstructure Institute of Materials, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China;

3. International Centre for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China;

4. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China)

[Abstract] The positron lifetime spectra of TiAl, Ti₅₀Al₄₈Zr₂ and Ti₅₀Al₄₈Nb₂ alloys were measured. The densities of free electrons of the bulk and microdefects in these alloys were calculated by using the positron lifetime parameters. The density of free electrons is lower in the bulk of TiAl alloy than that of Ti or Al metal which implicates that some valence electrons of Ti and Al atoms are localized when they aggregate to form TiAl alloy. The bonding characteristic of TiAl is a mixture of metallic and covalent. The large open defects occur on the grain boundary in TiAl alloy and the bonding strength of grain boundary is weak due to the low density of free electrons there, and the brittle fracture along grain boundary is prone to occur. As TiAl alloy is alloyed with ternary element of Zr or Nb, the densities of free electrons in the bulk and the grain boundary will simultaneously increase. The brittle fracture along grain boundary and cleavage fracture of alloys are restrained.

[Key words] TiAl alloy; positron lifetime; density of free electron

(编辑 杨 兵)