

金属间化合物 $\text{Al}_{67}\text{Mn}_{18}\text{Ti}_{15}$ 合金

解理能和解理面^①

文九巴 戎咏华 陈世朴 胡赓祥

(上海交通大学高温材料及高温测试实验室, 上海 200030)

陈家光

(宝山钢铁公司钢铁研究所, 上海 201900)

摘 要 用 EET 计算了 L_{12} 结构 $\text{Al}_{67}\text{Mn}_{18}\text{Ti}_{15}$ 合金的键结构, 键能和主要解理面的解理能。结果表明几种低指数晶面的解理能以 $\{110\}$ 晶面为最低, 其值为 $3.12 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$; 其次为 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 型晶面, 解理能分别为 4.17 和 $4.87 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。用电子背散射衍射技术对合金室温弯曲断口解理刻面的晶体学位向进行了测定, 在所测刻面中, $\{110\}$ 刻面约占 54%, $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 约占 31% 和 8%, 其结果与 EET 计算结果相一致。可以认为, 解理能低是 $\text{Al}_{67}\text{Mn}_{18}\text{Ti}_{15}$ 合金室温脆性解理的主要原因之一。

关键词 金属间化合物 L_{12} 结构 Al_3Ti 价电子结构 解理能 电子背散射衍射

中图法分类号 TG111.1 TG115.23

Ti-Al 系金属间化合物被认为是航空航天领域潜在的新一代高温结构材料, 有的(如 Ti_3Al) 已开始应用考核^[1-3]。在 Ti-Al 系中, Al_3Ti 具有最低的密度, 良好的耐热性和优良的抗氧化性。然而, Al_3Ti 有着明显的缺点, 即极端的室温脆性。由于二元 Al_3Ti 具有 DO_{22} 四方型超结构, 对称性差, 不具备 5 个独立的滑移系, 通过加入适量过渡族元素如 Fe, Ni, Cr, Mn, 使 DO_{22} 结构转变为立方的 L_{12} 结构, 获得了可观的压缩塑性, 但其室温拉伸塑性仍然几乎为零^[4]。显示出本征的脆性穿晶解理断裂特征。

本文利用固体与分子经验电子理论(EET) 计算 L_{12} 结构 $\text{Al}_{67}\text{Mn}_{18}\text{Ti}_{15}$ 合金价电子结构, 晶体的键能和几种低指数晶面的解理能, 并对该合金室温弯曲断口解理刻面的晶体学位向进行了测定, 对 L_{12} 结构 Al_3Ti 的脆性解理进行了一些探讨。

1 价电子结构计算

EET 的键距差(BLD) 方法^[5] 基于已知的晶体结构及晶格常数, $\text{Al}_{67}\text{Mn}_{18}\text{Ti}_{15}$ 合金是由 DO_{22} 结构 Al_3Ti 加入 8% Mn 后形成的 L_{12} 结构(fcc 型有序点阵) 的金属间化合物, 点阵常数 $a = 0.3960 \text{ nm}$ ^[6]。Ti 原子占据角顶位置, Al 原子占据面心位置, Mn 原子随机取代部分 Al 原子^[7]。在进行价电子结构计算时, 面心原子须看作一种“等效原子”^[8], 即每个面心位置可能被 Al 原子占据, 也可能被 Mn 原子占据, 原子占据几率取决于其原子含量。等效原子 $X = (8/75) \text{ Mn} + (67/75) \text{ Al}$ 。合金的结构单胞示意如图 1。包含 X 的原子键称为“等效键”, 在进行键络和键能计算时, 与 X 原子形成的键均按比例分配。因此 L_{12} 结构 $\text{Al}_{67}\text{Mn}_{18}\text{Ti}_{15}$ 合金应当建立起 $\text{Al}_3\text{Ti}^{(1)}$ 与 $\text{Mn}_3\text{Ti}^{(2)}$ 结构, 其中

① 国家自然科学基金资助项目 59471003 收稿日期: 1998-07-02; 修回日期: 1998-11-01

文九巴, 男, 40 岁, 副教授, 博士研究生

Al₃Ti⁽¹⁾ 结构为面心原子均被 Al 原子占据的 L1₂ 结构, Mn₃Ti⁽²⁾ 结构为面心原子均被 Mn 原子占据的 L1₂ 结构。由 EET 的 BLD 方法计算价电子结构, 最后合成出 L1₂ 结构 Al₆₇Mn₈Ti₂₅合金的价电子结构。计算结果列于表 1。其中 σ 为原子的杂阶, n_c 为每个原子所含的共价电子数, n_l 为每个原子所含的晶格电子数, I_α 为对应一个结构单元的 α 的等同键数, n_α 为 α 键上的共价电子数。

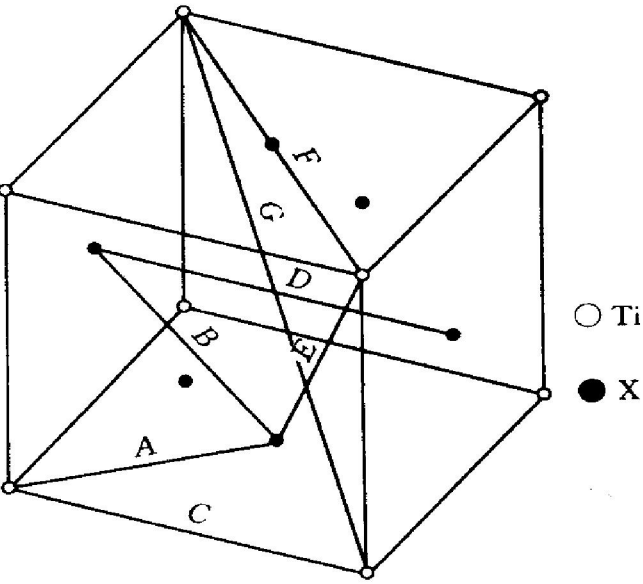


图 1 L1₂ 结构晶体原子排列和键的类型
Fig. 1 Arrangement of atoms and bond types in L1₂-structured crystal

2 键能与解理能计算

EET 给出了两个成键原子间的键能公式^[5]如下:

$$E_\alpha = b \cdot f \cdot n_\alpha / D_{n_\alpha} \tag{1}$$
$$E_\alpha = B_\alpha \cdot F_\alpha \cdot n_\alpha / D_{n_\alpha} \tag{2}$$

式(1)表示两个相同原子形成键之键能计算公式, 式(2)表示两个不同原子形成键之键能计算公式。其中 α 表示原子键名称, E_α 表示 α 键之键能, n_α 表示 α 键的共价电子对数, D_{n_α} 表示 α 键的键距, f 是键上共价电子的成键能力, b 是电子对核电荷的屏蔽作用系数; B_α , F_α 分别表示两个成键原子相应效应的几何平均值, $B_\alpha = (b_u \cdot b_v)^{1/2}$, $F_\alpha = (f_u \cdot f_v)^{1/2}$, b_u , b_v 为成键的 u 原子和 v 原子的屏蔽作用系数, f_u , f_v 为成键的 u 原子和 v 原子的成键能力。根据合金的价电子结构计算的各原子键的键能示于表 1。

对于解理能的计算, 主要考虑晶体沿某晶面断开时破坏该面上原子键所需的能量, 由于在相互平行的两个解理面之间的原子结合键中只有与解理面相垂直的键(或键的垂直部分)才对晶体的解理有影响, 所以在计算解理能时, 要对不同方向上的键进行 $\cos\theta$ 修正, $\cos\theta$ 称为键取向因子^[9]它反映不同方向的键对解理面的作用权重。据此对 Al₆₇Mn₈Ti₂₅ 合金的几种低指数晶面的解理能进行计算, 结果见表 2。由计算结果可知, L1₂ 结构 Al₆₇Mn₈Ti₂₅ 合金 {110} 型晶面的解理强度最低, 其次是 {100} 和 {111} 型晶面。

3 Al₆₇Mn₈Ti₂₅合金的解理面测定

为了验证 Al₆₇Mn₈Ti₂₅ 合金 EET 解理能计算, 对该合金室温三点弯曲断口进行了解理刻

表 1 Al₆₇Mn₈Ti₂₅合金的主要键络, 价电子结构和键能

Table 1 Main bonds, valence electron structure and bond energy in Al₆₇Mn₈Ti₂₅

Atom	σ	n_l	n_c	Bond	I_α	n_α	$E_\alpha / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Ti ⁽¹⁾	A14	0.838 5	3.161 5	A (Ti—X)	24	0.228 78	69.172 308
Al	4	0.470 4	2.530 0	B (X—X)	24	0.227 13	69.000 565
Ti ⁽²⁾	A10	1.448 0	2.551 4	C (Ti—Ti)	6	0.005 22	1.140 396
Mn	C8	0.720 1	3.589 8	D (X—X)	6	0.005 01	1.128 669 8
				E (Ti—X)	48	0.003 1	0.056 550
				F (Ti—Ti)	12	≈ 0	≈ 0
				G (Ti—Ti)	8	≈ 0	≈ 0

面晶体学位向测定。采用真空感应熔炼的 $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ 合金, 经 $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 h 均匀化处理后, 再经 X 射线分析为单相 L1_2 结构, 用 X 射线能谱分析查明合金的主要化学成分(%) 为: Al 66.78, Ti 24.86, Mn 8.36。用电火花线切割加工成 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 试样进行室温三点弯曲, 弯曲强度 $280\sim 300\text{ MPa}$, 其断口呈穿晶断裂如图 2 所示。利用电子背散射衍射(EBSD) 技术进行解理刻面晶体学位向测定。

本实验在 8 个断口试样中选定 13 个解理刻面进行 EBSD 测定, 在所测定的 13 个解理刻面中, 有 7 个刻面属 $\{110\}$ 型, 4 个属 $\{100\}$ 型, 1 个属 $\{111\}$ 型, 1 个属 $\{112\}$ 型晶面。图 3 ~ 5 为 $\{110\}$ 型解理刻面的测试点, 菊池图以及菊池极标定图。虽然不能说 $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ 合金室温解理仅发生于此四类晶面, 但从测试统

表 2 $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ 合金几种低指数晶面的解理能(J/m^2)

Table 2 Cleavage energy of several low-index planes in $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ (J/m^2)			
$\{110\}$	$\{100\}$	$\{111\}$	$\{112\}$
3.12	4.17	4.87	8.93

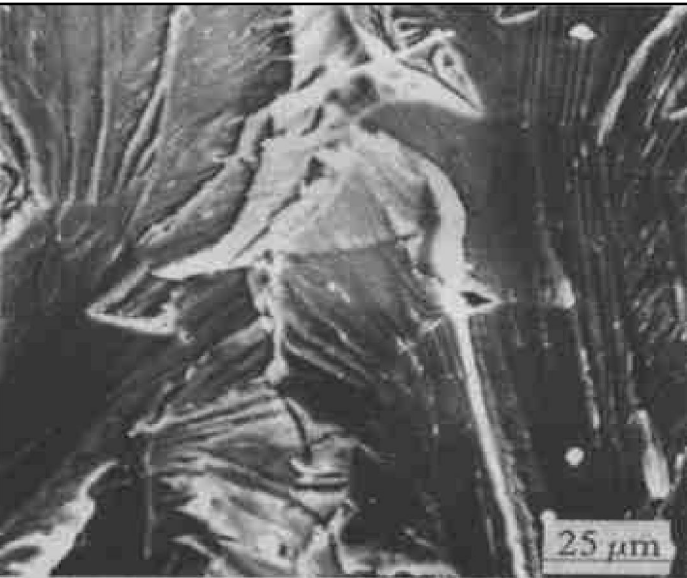


图 2 $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ 合金室温弯曲试样的断口 SEM 形貌

Fig. 2 SEM fractograph of $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ specimen after room temperature bending test



图 3 试样断口解理刻面的测试点
Fig. 3 Marked point location for EBSD on fracture surface of bending fractured specimen



图 4 菊池图
Fig. 4 EBSD pattern from area indicated in Fig. 3

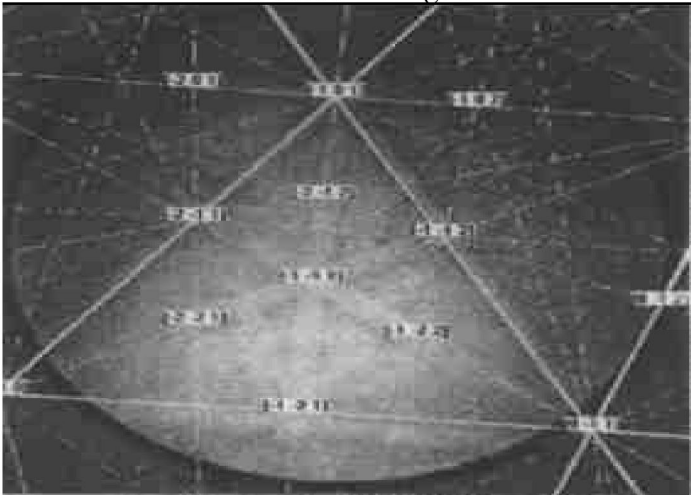


图 5 菊池极标定图
Fig. 5 Indexed EBSD pattern

计结果表明, 室温三点弯曲试样断口中{110}型解理面占54%, {100}型刻面约占31%, {111}型解理面约占8%, 由于实验条件所限, 未能作大量测试, 但作为半定量统计结果亦是十分有意义的。可以认为, $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ 合金室温弯曲解理断裂优先发生于{110}型晶面, 其次是{100}型晶面, 然后是{111}型晶面或其他晶面, 这与EET计算的低指数晶面解理能结果非常吻合。

4 讨论

金属间化合物的脆性问题一直是该领域的研究热点。对于金属间化合物 Al_3Ti , 虽然二元 DO_{22} 结构 Al_3Ti 合金通过合金化加入适量过渡族元素可得到高对称性 L_{12} 结构, 并使 Al-Ti_3 合金明显软化^[10], 塑性增加, 但 AlTi_3 合金仍然是脆性特性。人们普遍认为, 这种脆性归咎于位错滑移柏氏矢量 $a < 110 >$ 过大, 难以开动, 且可导致迅速加工硬化; 裂纹尖端位错发射激活能较高^[11]以及具有低的解理强度等原因。这使许多研究仅局限于理论计算与分析。本文的研究则使理论计算与实验得到了统一。均匀化处理态 $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ 合金室温弯曲断裂强度很低仅300 MPa, 以穿晶解理方式断裂, 解理优先发生于{110}型晶面, 这充分说明了 $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ 合金具有低的解理强度是其脆性断裂的主要原因之一。

EET认为, 晶体的性能决定于价电子结构, 其中晶格电子数对金属晶体的性能起决定性作用, 晶格电子数越多, 金属性越强, 韧性越好。从 $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ 合金的价电子结构来看, 晶格中原子的共价电子数多, 晶格电子数很少, 说明合金中原子之间的共价键性强, 这就决定了合金的本质脆性, 要从根本上改善合金的室温脆性, 必须改善合金的键结构和电子分布, 增加原子的晶格电子数。因此进一步研究其合金化, 通过合金化改善键结构和电子分布将是改善塑性的有效途径。

5 结论

(1) EET计算表明, L_{12} 结构 $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ 金属间化合物具有较低的解理能, 几种低指数晶面的解理能以{110}型晶面为最低, 其值为 $3.12 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 其次为{100}和{111}晶面, 解理能数值分别为4.17和 $4.87 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

(2) 电子背散射衍射测定表明, 在 $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ 合金的室温弯曲断口中, {110}刻面约占54%, {100}刻面约占31%, {111}刻面约占8%, 与EET计算结果非常吻合。

(3) 解理能低是 $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ 合金本征脆性的主要原因之一, 通过进一步合金化增加合金的晶格电子数将是提高合金塑性的有效途径。

REFERENCES

- Dimiduk D M, Miracle D B and Ward C H. *Materials Science and Technology*, 1992, 8(4): 367.
- Froes F H *et al.* *J Mater Sci*, 1992, 27: 5113.
- Zhong Zengyong(仲增塘). *Intermetallics(金属间化合物)*. Beijing: Mechanical Industry Press, 1992: 1 - 9.
- Chen Xiaofu, Wu Xiaohua, Chen Shipu *et al.* *Scr Metall Mater*, 1992, 26: 1775.
- Yu Ruihuang(余瑞璜). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 1978, 23(4): 217.
- Mikkola D E, Nic J P, Zhang S *et al.* *ISIJ International*, 1991, 31(10): 1076.
- Li Tong(李彤), Chen Shipu(陈世朴) and Hu Gengxiang(胡赓祥). *Physical Testing and Chemical Analysis, Part A: Physical Testing(理化检验: 物理分册)*, 1994, 30(3): 21.
- Wen Jiuba(文九巴), Ren Minhua(任敏华), Chen Shipu(陈世朴) *et al.* *Journal of Shanghai Jiao Tong University(上海交通大学学报)*, 1998, 32(2): 73.
- Zhang Jianmin(张建民). *Journal of Materials Research(材料研究学报)*, 1996, 10(3): 230.
- George E P, Porter W D, Henson H M *et al.* *J Mater Res*, 1989, 4(1): 78.

11 Bartholomeusz M F and Wert J A. Acta Metall

Mater, 1992, 40(4): 673.

CLEAVAGE ENERGIES AND CLEAVAGE FACETS IN AN INTERMETALLIC $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ ALLOY

Wen Jiuba, Rong Yonghua, Chen Shipu and Hu Gengxiang

The State Open Research Lab for High Temperature Materials and Tests,

Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, P. R. China

Chen Jianguang

Iron and Steel Research Institute,

Baoshan Iron and steel Company, Shanghai 201900, P. R. China

ABSTRACT The bond structure, bond energy and the cleavage energies of several low-index planes in L_{12} -structured $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ intermetallic compound were investigated by Empirical Electron Theory (EET) of solids and molecules. The results indicated that the plane with the lowest cleavage energy (3.12 J/m^2) is $\{110\}$. The values of 4.17 and 4.87 J/m^2 were obtained for the $\{100\}$ and $\{111\}$ planes respectively. The cleavage facets on three-point bonding fractured specimens were determined crystallographically in an electron probe with the electron backscatter diffraction. Among them, the $\{110\}$ type contains approximately 54%, $\{100\}$ type about 31% and $\{111\}$ type about 8%. The results are in good agreement with the EET calculations. This investigation suggests that the low cleavage energy is one of the main reasons for brittle fracture of $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ alloy at room temperature.

Key words intermetallics L_{12} -structured Al_3Ti valence electron structure cleavage energy electron backscatter diffraction

(编辑 何学锋)