

Al-Li 合金中缺陷和 电子密度的正电子寿命谱^①

吴伟明 高英俊 邓文 罗里熊 许少杰 钟夏平

(广西大学物理系, 南宁 530004)

蒋晓军

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

摘 要 在深低温到室温不同温度下, 测量了不同时效状态的 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金和含 Zn、Ag 或 Sc 的合金的正电子寿命谱。分析表明: 峰值时效使热空位大量回复并使基体电子密度提高。在深低温下, 空位主要以单空位形式存在且随温度升高而激活并运动复合成多空位。Zn 和 Ag 对空位的运动有束缚作用, Sc 有助于空位的运动。样品在低温下基体电子密度升高, 对合金低温强度产生重要影响。

关键词 深低温 正电子寿命谱 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金 缺陷

最近的工作表明^[1], Zn、Ag 或 Sc 的加入能明显改善 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金的性能。利用正电子湮没技术(PAT)对微观缺陷十分敏感的特点, 测量了 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金和分别含 Zn、Ag 或 Sc 的该合金的正电子湮没寿命谱, 通过谱特征参数分析了合金内部缺陷的性质、缺陷的运动规律、合金基体的电子密度以及析出相对缺陷和电子密度的影响。

本工作包括如下 3 组实验: (1) 不同时效状态的 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金样品室温下正电子寿命谱的比较。(2) 欠时效和峰值时效的 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金样品从深低温到室温变温过程正电子寿命谱的比较。(3) 峰值时效的 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金和分别含 Zn、Ag 或 Sc 的合金样品从深低温到室温变温过程正电子寿命谱的比较。

1 试样制备

实验用的 4 种合金为成分近似于 8090 的

Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金以及分别添加 Zn、Ag 或 Sc 所得的 3 种合金, 其成分如表 1 所示。

合金熔炼后, 经 798 K 固溶 1 h, 冷水淬火, 再在 463 K 进行人工时效。对合金 A, 用不同的时效时间, 分别得欠时效(2 h)、峰值时效(16 h)和过时效(48 h)的样品 A^U、A^P和 A^O; 对合金 B、C 和 D 均进行峰值时效(10 h), 分别得样品 B^P、C^P和 D^P。最后做成厚约 0.8 mm 的薄片, 用金相砂纸抛光成实验样品。

表 1 样品的成分(%)

样 品	元素									
	Li	Cu	Mg	Zr	Sc	Ag	Zn	Fe+ Si	Al	
A	2.49	1.22	0.61	0.08	—	—	—	< 0.4	余量	
B	2.57	1.35	0.67	0.09	0.13	—	—	< 0.4	余量	
C	2.44	1.30	0.64	0.08	—	0.11	—	< 0.4	余量	
D	2.59	1.22	0.63	0.10	—	—	0.92	< 0.4	余量	

TEM 观察表明, 欠时效样品 A^U 中已有细小的球状 δ' (Al₃Li) 粒子析出, 直径 $d \leq 10$ nm。峰值时效样品 A^P 的 δ' 相显著长大变粗, $d \approx$

① 国家自然科学基金资助项目(编号 59561001)和广西教委资助项目 收稿日期: 1996-12-29; 修回日期: 1997-05-16
吴伟明, 男, 52 岁, 副教授

30 nm。时效时间再延长,则开始有 S' (Al_2CuMg) 相在晶界处优先形核。过时效样品 A^0 中有大量 S' 相在晶界和基体均匀析出,而 δ' 相长大不明显,直径维持在 30 nm 左右。含 Zn、Ag 和 Sc 的合金中 δ' 相和 S' 相随时效时间延长而析出长大的过程与此大致相同,但 Zn、Ag 和 Sc 能加快合金的时效速度^[1]。

2 实验方法

实验采用 ORTEC 公司的标准快-快符合正电子寿命谱仪。正电子源为以 Kapton 膜(第 1、2 组实验)或 Ni 膜(第 3 组实验)为衬底的 ^{22}Na 源。如作变温测量,源和样品置于氦微致冷机的冷头样品架上,先把样品温度降到最低,然后逐点升温测量。样品的温度用控温器控制,控温精度为 $\pm 0.1\text{ K}$ 。

样品谱用三寿命拟合,扣除源成分后得特征参数。将前二寿命 τ_1 、 τ_2 对应的强度 I'_1 、 I'_2 重新归一化后记为 I_1 、 I_2 。根据标准两态捕获模型^[2], τ_2 是正电子在缺陷态的寿命; $\lambda_2 = \tau_2^{-1}$ 是正电子在缺陷中的湮没率,与缺陷处的电子密度相关。缺陷的开空间越大, λ_2 越小。

$\lambda_b = I_1 \tau_1^{-1} + I_2 \tau_2^{-1}$ 是正电子在基体中的湮没率,与合金基体中的自由电子密度相关。根据 Brandt 等的经验公式^[3], $\lambda_b(\text{ns}^{-1})$ 与基体自由电子密度 $n_b(\text{a. u.})$ 的关系可表示为 $n_b = (\lambda_b - 2)/134$ 。 n_b 越高,金属键结合力越强。 $k = I_2(\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1})$ 是缺陷对正电子的捕获率。对某一材料中的某种缺陷, k 正比于缺陷的浓度;在多种缺陷共存的情况下, k 值的变化则可以大体上反映出缺陷浓度的变化。

3 实验结果与讨论

3.1 合金中缺陷的类型及析出相对合金缺陷的影响

样品 A^U 、 A^P 、 A^0 在室温下的寿命谱特征参数如表 2 所示。表中, λ_2 和 k 的数值均以 A^U 最大; A^P 最小。这表明两样品中缺陷的类型和浓度是不同的。欠时效合金中主要的缺陷类型是由固溶淬火引入的热空位。人工时效能使热空位逐渐回复。到达峰值时效状态,由于空位型缺陷大量回复和 δ' 相的析出长大,由 3 或 4 个 δ' 相粒子所包围的微空洞成了主要的缺陷类型。过时效样品 λ_2 和 k 值的回升,则是 S' 相粒子析出长大的结果^[4]。

3.2 从深低温到室温升温过程中缺陷的运动

图 1 给出样品 A^U 、 A^P 从深低温到室温升温过程中 τ_2 和 k 的变化。可以看出,两种样品的 τ_2 随温度的升高均趋于增加。大约在 225 K 后, τ_2 的增幅较大,捕获率 k 明显下降。而且在各个相应的温度点,样品 A^P 的 τ_2 值都比样品 A^U 的大,而 k 值却较小。

合金中的缺陷,除热空位、微空洞等之外,还有晶界和相界。 τ_2 应包含正电子在各类缺陷上的湮没成分。从深低温到室温的升温过程中,单空位有个激活并运动相遇复合成双空位或多空位的过程,因此正电子在空位型缺陷上湮没的寿命对温度变化较敏感,故 τ_2 和 k 的数值以及他们随温度的变化能反映出空位型缺陷的状况及其在升温过程中的运动。

正电子在 Al-Li 合金单空位、双空位和晶界开空间的寿命分别为 245 ps、325 ps 和 290 ~ 320 ps^[5]。如果单空位被激发,缺陷浓度增加,

表 2 样品 A^U 、 A^P 、 A^0 的正电子寿命谱特征参数

样品	τ_1/ps	τ_2/ps	$I_2/\%$	λ_2/ns^{-1}	λ_b/ns^{-1}	$n_b/\text{a. u.}$	k/ns^{-1}
A^U	167 ± 6	286 ± 9	34 ± 5	3.50	5.14	0.0234	0.847
A^P	170 ± 3	323 ± 11	19 ± 3	3.10	5.35	0.0250	0.529
A^0	168 ± 3	319 ± 9	24 ± 3	3.13	5.28	0.0245	0.676

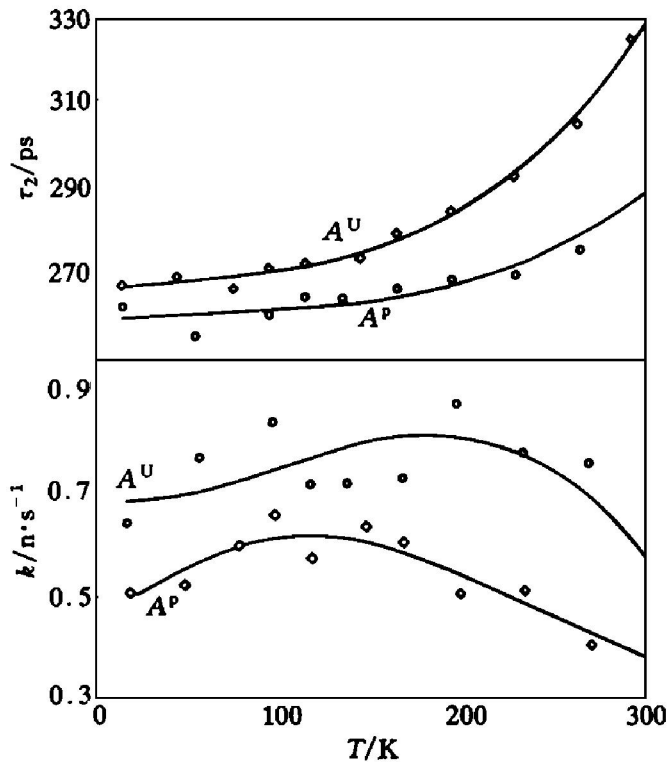


图1 样品 A^U 、 A^P 的谱参数 τ_2 、 k 随温度的变化

单空位所占的比重上升, τ_2 应下降, k 应上升。反之, 如果单空位被复合, τ_2 应上升, k 应下降。在深低温(20 K)下, 两样品的 τ_2 都为 260 ~ 270 ps, 表明此时样品中的空位主要以单空位形式存在, 同时还程度不等地存在着晶界等开空间较大的缺陷。随着温度升高, 开始时 τ_2 和 k 都略有增加, 说明空位被激活的同时又有一部分复合成双空位或多空位。温度进一步升高, 复合开始占优。 $T > 225$ K 后, 复合变得十分明显, 于是 τ_2 和 k 也产生十分明显的变化。两样品 τ_2 和 k 的大小不同, 而且 A^U 的 k - T 曲线较 A^P 有一个更长的上升过程, 正表明峰值时效样品中热空位的数目比欠时效样品少。

3.3 Zn, Ag 和 Sc 的掺入对升温过程中缺陷运动的影响

图2给出样品 A^P 、 B^P 、 C^P 和 D^P 从深低温到室温升温过程中 τ_2 和 k 的变化。 B^P 、 C^P 和 D^P 的变化曲线明显与 A^P 的不同。样品 C^P 和 D^P 的 τ_2 - T 曲线先降后升, 呈凹状; k - T 曲线先升后降, 呈凸状。样品 B^P 的 τ_2 - T 曲线先随温度升高而迅速增加, 然后逐渐稳定在 328 ps;

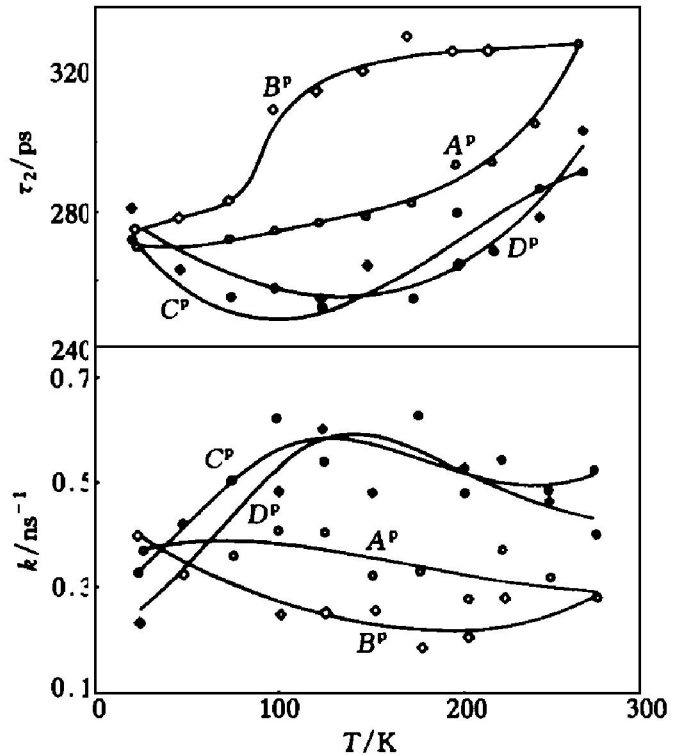


图2 样品 A^P 、 B^P 、 C^P 和 D^P 的谱参数 τ_2 和 k 随温度的变化

k - T 曲线先随温度的升高而较快下降, 然后亦趋于稳定。

上述情况表明 Zn、Ag 和 Sc 的掺入影响热空位的运动。可以将样品 C^P 、 D^P 的 τ_2 - T 和 k - T 曲线解释为 Ag 和 Zn 对空位有束缚作用。由于空位不容易运动, 在升温初期便有一个因激活而使单空位的数目明显增加的过程。只有当温度升高到一定程度, 单空位不能完全被束缚才开始运动复合致使 τ_2 - T 曲线先降后升, k - T 曲线先升后降。文献^[6]通过比较固溶态和自然时效状态下合金 A、B 的寿命谱, 认为 Zn 会降低空位的迁移率。本实验结果支持这种看法。样品 B^P 的 τ_2 和 k 随温度的变化关系则表明它的单空位在较低温度下就易被复合。由此可以推测, Sc 对空位的作用应与 Zn、Ag 不同, 它是有助于空位运动的。

3.4 析出相和温度对合金基体电子密度的影响

比较表2中3种样品的 n_b , 可以看到 A^U 的最小, A^P 的最大。这与 δ' 和 S' 相的析出有关。 δ' 相的析出长大会使合金基体的自由电

子密度升高, 而 S' 相的析出会使之下降^[4]。

图3给出样品 A^P 、 B^P 、 C^P 和 D^P 从深低温

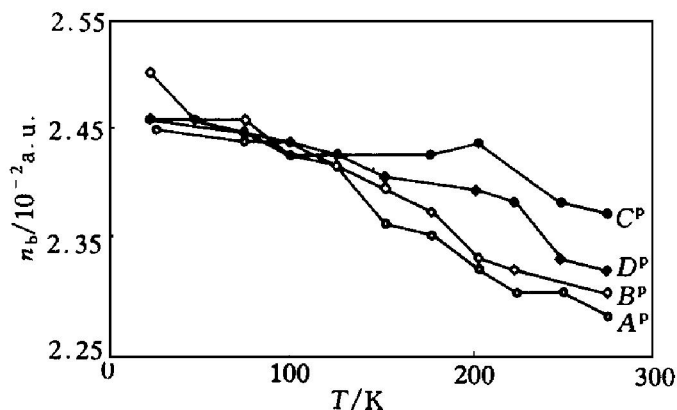


图3 样品 A^P 、 B^P 、 C^P 和 D^P 的体电子密度 n_b 随温度的变化

到室温升温过程中 n_b 的变化。随着温度降低, 4种样品的 n_b 均增大, 即合金基体自由电子密度升高, 金属键结合力增强。这与该4种样品的低温强度都显著高于室温强度的实验结果一

致。基体金属键结合力的增强增加了晶内基体的强度, 有可能使晶内基体强度超过晶界强度, 从而对合金的断裂模式产生重要影响。事实上随着温度降低, 实验也观察到这几种合金沿晶断裂的倾向都有所增加^[1]。

除个别点外, 在各个相应的温度, 样品 B^P 、 C^P 和 D^P 的 n_b 都大于样品 A^P 的, 表明 Zn、Ag 和 Sc 的加入还改变了合金的体电子结构, 增加了合金基体的金属键结合力。

参考文献

- 1 蒋晓军. 博士学位论文. 中国科学院金属研究所, 1993.
- 2 Brandt W, Dupasquier A *et al.* Positron Solid state Physics. Amsterdam: North Holland Publish Co, 1983.
- 3 Brandt W, Reinheimer J. Phys Rev B, 1970, 2: 3104.
- 4 Wu Weiming, Gao Yingjun *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(1): 42.
- 5 Dlubek G, Krause H *et al.* Mater Sci Forum, 1992, 105: 977.
- 6 蒋晓军, 邓文等. 金属学报, 1993, 29: A528.

A POSITRON ANNIHILATION LIFETIME OF DEFECT AND ELECTRONIC DENSITY OF Al-Li BASED ALLOYS

Wu Weiming, Gao Yingjun, Deng Wen, Luo Lixiong, Xu Shaojie, Zhong Xiaping, Jiang Xiaojun[†]

Physics Department, Guangxi University, Nanning 530004

[†] Institute of Metals Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

ABSTRACT At the variant points from cryogenic to ambient temperature, the positron annihilation lifetime spectra of Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy added with or no Zn, Ag, Sc at different ageing conditions were measured. The analyses for lifetime spectra show that a large number of thermal vacancies are recovered and the bulk electronic density increases during the peak-ageing process. At the cryogenic temperature the vacancies are mainly monovacancies, while with the temperature increasing they become activated and move to combine into multivacancies. The doping of Zn or Ag will hinder the movement of monovacancies but that of Sc is available to the movement. The bulk electronic density in all samples at low temperature is higher than that at ambient temperature, which has important influence on the low temperature strength of alloys.

Key words cryogenic temperature positron lifetime spectrum Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy defects

(编辑 黄劲松)