

TiAl 金属间化合物德拜温度与价电子结构^①

王沿东 孙祖庆 陈国良

(北京大学)

何崇智

(冶金部钢铁研究总院)

摘 要

用X-射线衍射法测定的TiAl金属间化合物室温下的德拜温度 θ_D 为515 K, 此值远大于纯铝及纯钛的相应温度值(394及380 K)。它予示 TiAl 金属间化合物成键时的 Ti-Ti 键及 Ti-Al 键均有所加强, 且与其价电子结构的计算结果相符。此外, 还讨论了 TiAl 德拜温度与其价电子结构及脆韧转变温度的关系。

关键词: 德拜温度, X-射线衍射, 金属间化合物, 价电子结构

LI 型结构的 TiAl 金属间化合物, 作为潜在的高温结构材料已受到国内外广泛关注。固体物质的德拜温度不仅表征其原子间作用力的大小, 且与多项物理参量, 如杨氏模量、空位形成能及表面能相联系。金属间化合物德拜温度的测定还有助于加深对成键本质的理解。本文介绍应用 X-射线衍射法测得的室温下 TiAl 合金的德拜温度的 θ_D , 并讨论了 TiAl 合金的德拜温度与其价电子结构的关系。

1 测定原理

对已知结构的化合物, 可以通过引入异类原子平均 Debye-Waller 因子, 得到温度 T 下的近似积分强度表达式。

$$I_{(hkl)}(T) = KP(\theta)N|F_{(hkl)}^T|^2 \times \exp(-2B\sin^2\theta/\lambda^2) \quad (1)$$

式中 K 为常数; $P(\theta)$ 为与 θ 角有关的洛伦兹偏振因子; $F_{(hkl)}^T$ 为 (hkl) 晶面的理论结构因子; N 为多重因子; B 为化合物平均 Debye-Waller 因子; λ 与 θ 分别为入射 X-射线波长及

Brayg 衍射角

将(1)式取对数, 并令

$$(F_{(hkl)}^T)^2 = I_{(hkl)}(T) / P(\theta) \cdot N,$$

则(1)式简化为

$$\ln(F_{(hkl)}^T / F_{(hkl)}^E) = \bar{B} \cdot \sin^2\theta / \lambda^2 + c \quad (2)$$

式中 $C = -\ln K$ 。

在常温下, 测定各不同晶面的积化强度, 并对(2)式进行最小二乘法处理, 则可求得此温度下的平均 Debye-Waller 因子 \bar{B} 。

已知 \bar{B} 后, 即可按下式求出此物质的平均德拜温度 θ_D :

$$\bar{\theta}_D = \sqrt{\frac{6h^2 T}{m_a K_B \bar{B}} [\varphi(x) + \frac{1}{4}x]} \quad (3)$$

式中 h 为普朗克常量; K_B 为玻尔兹曼常数; m_a 为晶体平均原子质量; $\varphi(x)$ 为德拜函数; x 为德拜温度与实际测量温度的比值。

2 实验方法

将 Ti₄₅Al₅₅ 合金系用高频真空感应炉熔炼

^①属国家高技术基金资助项目; 于 1992 年 12 月 25 日收到

后铸成 d 21 mm 棒状试样; 其化学分析的成分误差在 at.-% 以内。此铸态试样经 1 350 °C、50 h 扩散退火后, 再研磨成粒度小于 400 目 (37 μm) 的粉末; 并在 700 °C, 10 h 退火去应力, 制成 X-射线衍射分析用试样。

衍射实验在 APD-10 型 X-射线衍射仪上进行。采用 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 经石墨晶体单色器单色化, 辐射功率为 35 kV-35 mA。试样经寻峰扫描, 确定各衍射峰展宽范围。然后对各衍射峰以步长 $\Delta(2\theta)=0.05^\circ$ 和每步 3 s 进行慢速扫描, 测得各衍射峰的净积分强度。本文对于 LI. 型 TiAl 金属间化合物基本衍射中出现的重叠峰采用了 Gauss-Lorentz 复合分布拟合分离, 而后求得分离后各衍射峰的净积分强度。

3 实验结果及分析讨论

3.1 TiAl 合金平均德拜温度 θ_D

表 1 给出了室温下 TiAl 合金(001)到(400)各衍射峰的净积分强度 $I_{(hkl)}$ 、理论结构因子 $F_{(hkl)}^*$ 及 $\ln[F_{(hkl)}^T / F_{(hkl)}^E]$ 值。理论结构因子是根据 TiAl 合金成分及其在晶胞内的分布, 对 Ti

及 Al 原子散射因子进行异常散射修正后计算得到的。

为减少有序度对德拜温度测量的影响, 在求算 \bar{B} 时, 只考虑基本点阵衍射强度。图 1 给出了基本点阵衍射强度 $\ln[F_{(hkl)}^T / F_{(hkl)}^E]$ 对 $\sin^2\theta / \lambda^2$ 关系。通过最小二乘法处理求得 \bar{B} 为 $0.35 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$, 代入(3)式求出的平均德拜温度 $\bar{\theta}_D$ 为 515 K。

3.2 TiAl 德拜温度 θ_D 与价电子结构

固体物质的德拜温度表征其原子间结合力的大小。纯 Ti 及纯 Al 在室温下的德拜温度分别为 380 及 394 K^[5], 本文作者用 X-射线衍射测定的 TiAl 金属间化合物的德拜温度 θ_D 远高于前二者, 说明金属间化合物成键时使原子间的结合力加强。

TiAl 金属间化合物具有较高德拜温度的原因可用其价电子结构说明。文献[3]指出, 共价电子与价电子的比值 η 可反映晶体共价键的含量。作者也曾用“固体分子经验电子理论”计算 TiAl 金属间化合物的价电子结构^[1,4], 并且指出: TiAl 合金中每个原子的平均共价电子数 n_c 为 3.104 4, 而晶格电子 n_l 为 0.395 6; 正是这种价电子结构决定着 TiAl 中的共价键含量

表 1 室温下 TiAl 合金 $I(hkl)$ 、 $F^T(hkl)$ 及 $\ln[F^T(hkl) / F^E(hkl)]$

hkl	$\sin^2\theta / \lambda^2 (10^{-2} \text{ nm}^{-2})$	$I(hkl)$	$F^T(hkl)$	$\ln[F_{(hkl)}^T / F_{(hkl)}^E]$
001	0.015	7 270	14.17	0.527
110	0.031	4 346	12.94	0.646
111*	0.046	100 437	48.94	0.550
002*	0.060	17 647	46.48	0.506
200*	0.062	31 830	46.08	0.526
201	0.077	2 730	10.14	0.458
112	0.091	1 535	9.51	0.582
202*	0.122	18 798	38.85	0.559
220*	0.125	9 368	38.63	0.542
003			7.99	
221	0.140	418	7.86	0.786
130	0.156	665	7.48	0.444
113*	0.166	11 228	35.24	0.549
131*	0.171	22 319	34.89	0.528
222*	0.185	8 745	33.95	0.594
132	0.216	552	6.55	0.623
004*	0.240	1 656	30.82	0.569
400*	0.250	3 037	30.33	0.598

* 基本点阵

必然较高。为了与 Ti-Al 系其它合金比较, 表 2 列出了 TiAl、Ti₃Al 及 Ti 合金价电子结构的计算结果及德拜温度。从表 2 可以看出在这三种合金中 TiAl 的共价电子数、 η 值及德拜温度 θ_D 均最高, 其次为 Ti₃Al, 再次为 Ti 合金。

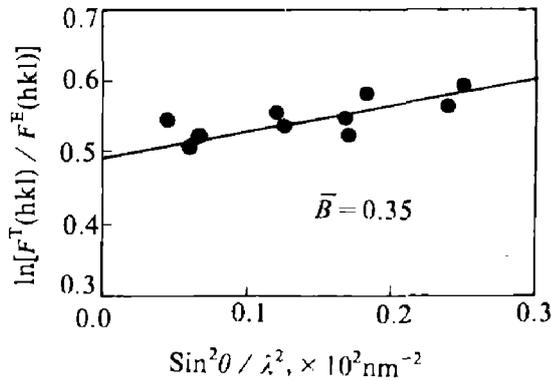


图 1 TiAl 合金的 $\ln[F^T_{(hkl)}/F^E_{(hkl)}]$ 对 $\sin^2\theta/\lambda^2$ 的关系。

表 2 Ti-Al 系部分金属间化合物的价电子结构与 θ_D

合金	n_c	n_l	$\eta = n_c / (n_c + n_l)$	θ_D, K
TiAl ^[1]	3.1044	0.3956	88.7%	515
TiAl ^[3]	2.8743	0.8757	76.6%	480
TiAl ^[3]	2.7536	1.2464	68.8%	380

根据德拜理论, 固体物质的德拜温度 θ_D 可以写成^[5]

$$\theta_D = \hbar\gamma_{\max} / K_B \quad (4)$$

式中 $\hbar = \eta / 2\pi$;

γ_{\max} 为晶格最大振动频率;

其余字符的总义同上

而晶体中的位错开动需要热激活克服晶体周期势场所形成的势垒。由于 TiAl 金属间化合物具有较高的德拜温度, 故 γ_{\max} 较大, 需有较高温度的热激活才能使室温下不易开动的位错起动。此与 TiAl 合金具有较高的脆韧转变温度相对应。

4 结论

(1) 用 X-射线衍射测得 TiAl 合金的室温德拜温度为 515 K;

(2) TiAl 合金的德拜温度远高于纯 Ti 及纯 Al, 说明 TiAl 成键结合力有所加强, 且与 TiAl 金属间化合物的价电子结构相对应。

参 考 文 献

- 1 王沿东, 孙祖庆, 蔡军, 陈国良. 科学通报, 1991, 32: 24
- 2 Matsumuro A *et al.* J. Appl. Phys., 1990, 68: 2719
- 3 邢胜娣, 余瑞璜. 吉林大学自然科学学报, 1985, 1: 62
- 4 余瑞璜科学通报, 1978, 23 (4): 217
- 5 Jules de Launay. Solid State Physics, Vol.2 (ed by Frederick Seitz and David Turnbull), New York: 1956, 220.