

用正电子湮没技术研究 Cr 和 Nb 对 TiAl 合金中缺陷和 d-d 电子相互作用的影响

祝莹莹^{1,2}, 邓文^{1,3}, 孙顺平¹, 江海峰¹, 黄宇阳¹, 曹名洲³, 熊良钺³

(1. 广西大学, 广西 南宁 530004)

(2. 河南理工大学, 河南 焦作 454000)

(3. 中国科学院国际材料物理中心, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 测量 Al, Si, Ti, Cr, Nb 等纯元素以及 Ti₅₀Al₅₀, Ti₅₀Al₄₈Cr₂, Ti₅₀Al₄₈Nb₂ 合金的符合正电子湮没辐射多普勒展宽谱和寿命谱, 获得金属及合金中 d 电子和缺陷的信息。结果表明, 二元 TiAl 合金的电子密度和 3d 电子的信号较低, 晶界缺陷的开空间较大。在 TiAl 合金中加入 Cr 或 Nb, 合金中的 d-d 电子作用增强, 基体和晶界处的电子密度均增加。Ti₅₀Al₄₈Cr₂ 合金的多普勒展宽谱的 d 电子信号高于 Ti₅₀Al₄₈Nb₂ 合金。讨论了 Cr 和 Nb 对 TiAl 合金中缺陷和 d-d 电子相互作用的影响。

关键词: TiAl 合金; d-d 电子相互作用; 缺陷; 正电子湮没技术

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0271-04

TiAl 合金具有较好的高温强度和抗蠕变性能, 它比其它超合金有更低的密度(3.91 g/cm³)和高比强, 因而被认为是理想的轻量型航天航空用高温材料。TiAl 是具有本征脆性的金属间化合物, 这阻碍了它的现时应用^[1,2]。为了探明 TiAl 合金的脆性机制, 人们对 TiAl 合金进行了大量的研究。实验表明, 在富 Ti 的 TiAl 合金中添加 Cr, Nb 等元素可提高合金的塑性^[3-9]。Morinaga 等^[10]用离散变分 X_α方法(DV-X_α)计算不同合金元素置换 Al 或 Ti 所引起的键级变化, 他们认为, 在 TiAl 合金中加入某种合金元素后, 如果削弱 p-d 作用而且同时增强 d-d 作用, 那么该元素的加入, 有助于改善 TiAl 合金的塑性, 否则将降低 TiAl 合金的塑性。人们从多方面讨论影响 TiAl 合金力学性能的因素, 但尚缺乏深入到电子结构层次的实验研究。

正电子(e⁺)湮没技术是研究晶体缺陷和电子结构重要的实验手段。正电子寿命谱能提供正电子湮没前所在处电子密度的信息, 可区分具有不同开空间的缺陷^[11]。正电子湮没辐射 Doppler 展宽谱可提供湮没电子的动量分布信息。Doppler 展宽谱的低能端(峰区)主要来自正电子与价电子湮没的贡献, 而高能端(翼区)则来自正电子与核心电子湮没的贡献。对 Doppler 曲线的高能端进行分析, 可获得原子内层电子状态的“指纹”^[12]。但在单一探头 Doppler 展宽装置中, 湮没谱的

本底较高, 峰高与本底之比仅为 200, 因而难以从谱线的高能端提取核心电子的信息。通过采用双探头符合技术, 大幅度地降低了多普勒展宽谱的本底, 谱线的峰高与本底之比高于 10⁴。从谱线的高能部分可提取原子内层电子状态的信息。该技术对合金中 d 电子态的变化非常敏感^[13-16]。

本研究将测量 Al, Si, Ti, Cr, Nb 等纯元素以及 Ti₅₀Al₅₀, Ti₅₀Al₄₈Cr₂, Ti₅₀Al₄₈Nb₂ 合金的符合正电子湮没辐射多普勒展宽谱和寿命谱, 获得金属及合金中 d 电子和缺陷信息。探讨 Cr 和 Nb 对 TiAl 合金中缺陷和 d-d 电子相互作用的影响。

1 实验方法

用纯 Ti, Al, Cr 和 Nb 分别按化学配比配制成 Ti₅₀Al₅₀, Ti₅₀Al₄₈Cr₂ 和 Ti₅₀Al₄₈Nb₂ 合金。这些合金分别在小型非自耗钨极电弧炉熔炼。为使合金成分均匀, 每种合金反复熔化 3 次后得到合金铸锭。并将这些铸锭在真空炉中作温度为 1000 °C, 时间为 100 h 的均匀化处理。为消除铸造空隙, 均匀化处理后的试样在 1250 °C, 150 MPa 下进行 4 h 的热等静压处理, 并机加工成直径约为 10 mm 的圆棒试样。用线切割机从每根试样上切出两片厚度均为 1 mm 的薄片, 把薄片的表面磨平并抛光后作为正电子寿命谱的实验试样。

收到初稿日期: 2008-01-19; 收到修改稿日期: 2008-11-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(50361002); 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科攻 0480004)和广西大学科学技术研究重点项目(2003ZD04)资助

作者简介: 祝莹莹, 女, 1981 年生, 硕士, 讲师, 河南理工大学理化系, 河南 焦作 454000, 电话: 0391-3987811

纯 Al, Si, Ti, Cr 和 Nb 等试样均在真空炉中(压强低于 1×10^{-4} Pa)在不同温度下经过充分退火,使试样中的缺陷回复。其中, Al 和 Si 为单晶; Ti, Cr 和 Nb 为多晶。试样直径约为 10 mm,厚度约为 0.8 mm,纯度均高于 99.92%。

正电子湮没试验在室温下进行。以 Kapton 膜为衬底的 ^{22}Na 正电子源的强度为 3.7×10^5 Bq。两块相同的试样把这个源夹起构成“试样-源-试样”三明治结构。正电子湮没辐射 Doppler 展宽谱采用双探头符合装置测量,每条谱线的计数为 10^7 。正电子寿命谱采用 ORTEC 公司的快-快符合谱仪测量,每次测量的总计数约为 10^6 。

2 结果与讨论

2.1 TiAl 基合金中的 d 电子

正电子从 ^{22}Na 源产生进入固体试样热化后,与固体中的电子相遇,湮没前如果正负电子对具有纵向动量 p_L ,这时湮没光子相对于 511 keV 产生 Doppler 能移 $\Delta E = cp_L/2$ (c 为光在真空中的传播速度)。

为了获得核心电子的信息,以充分退火的单晶 Si 的 Doppler 展宽谱中的每一道的计数作为参考,将其它试样的谱线中的相应道址的计数与之相比,获得试验试样的商谱^[17]。在作商谱之前,先对每条原始谱进行 9 点光滑,再把能量范围从 511 到 530 keV 的谱线面积归一化。商谱的横坐标为正负电子对湮没前的纵向动量 p_L 。图 1 是以单晶 Si 为参考所作出的试样的商谱:图 1a 为 Al, Ti, Cr 和 Nb 商谱;图 1b 为 Al, Ti 和 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ 商谱;图 1c 为 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$, $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{48}\text{Cr}_2$ 和 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{48}\text{Nb}_2$ 商谱。

从图 1a 看出, Ti, Cr, Nb 的商谱的谱峰分别在大约 11.54×10^{-3} , 12.45×10^{-3} , $10.93 \times 10^{-3} m_0c$ 处,谱峰高度按 Ti, Nb, Cr 依次升高。这些谱峰主要是正电子与 d 电子湮没的贡献^[18],谱峰的高度与金属原子中的 d 电子数目有关:Ti 和 Cr 原子在 3d 轨道的电子个数分别为 2 和 5 个, Nb 原子在 4d 轨道的电子个数为 4 个,原子中的 d 电子数目越多,商谱的谱峰越高。Al 的商谱较平,因为 Al 原子没有 d 电子。

为便于讨论和比较,则构造商谱 CTiAl,该商谱由 50%Ti 和 50%Al 的商谱组合而成。CTiAl 商谱如图 1b 所示。假定二元 TiAl 合金以金属键结合,而且注入的正电子在合金中均匀分布。此假设将导致以下结果:正电子分别出现在合金晶格中 Ti 和 Al 原子位置的几率应均为 50%, $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ 合金的商谱应当与 CTiAl 商谱相当。但是,其实验结果显示,二元 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ 合金的商谱明显低于图 1b 中 CTiAl 商谱,即在二元

$\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ 合金中正电子与 Ti 的 3d 电子湮没概率相对较低。实验结果与先前的假设相矛盾,这表明, Ti 的一些 3d 电子同 Al 的 3p 电子发生杂化,形成共价键,减少正电子和 Ti 原子中 3d 电子湮没的概率。

比较图 1c 中 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$, $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{48}\text{Cr}_2$ 和 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{48}\text{Nb}_2$ 的商谱,发现, $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ 的商谱最低,在 TiAl 中添加 Cr 和 Nb 原子导致谱线中的 d 电子信号增加,并且 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{48}\text{Cr}_2$ 的商谱高于 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{48}\text{Nb}_2$ 。这说明,在 TiAl 合金中添加 Cr 或 Nb 原子,增强了 d-d 电子相互作用,因而增加正电子与 d 电子的湮没概率。由于 Cr 原子(电子构型为 $(\text{Kr})3d^5 4s^1$)有 5 个 3d 电子, Nb 原子(电子构型为 $(\text{Kr})4d^4 5s^1$)有 4 个 4d 电子,即 Cr 原子的 d 电子数目多于 Nb 原子的,这可能是 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{48}\text{Cr}_2$ 合金的谱线中的 d 电子信号高于 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{48}\text{Nb}_2$ 合金的原因。

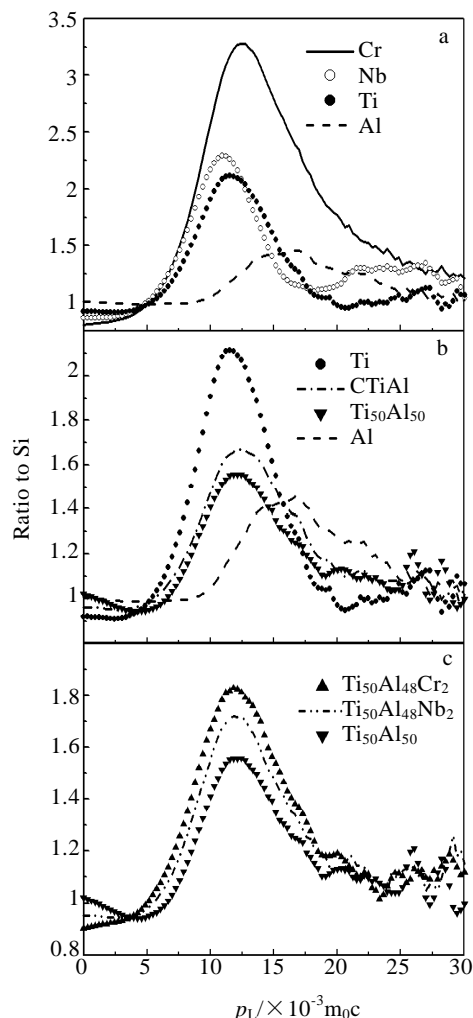


图 1 以单晶 Si 为参考所作试样的商谱
Fig.1 The ratio curves for the samples by using Si as the reference sample: (a) Al, Ti, Cr and Nb; (b) Al, Ti and $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$, and (c) $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$, $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{48}\text{Cr}_2$ and $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{48}\text{Nb}_2$

2.2 Cr 和 Nb 对 TiAl 合金中缺陷和电子密度的影响

采用 3 寿命拟合正电子寿命谱^[19], 扣除源成分和本底后得到正电子 3 组分的寿命(τ_1, τ_2, τ_3)和相应的强度(I_1, I_2, I_3)。每条谱中的第 3 组分寿命 τ_3 (≈ 1200 ps) 较长, 相应的强度 I_3 比较小($<1\%$), 是正电子在试样和正电子源的表面上湮没的结果。不考虑表面因素, 对第 1 和第 2 组分的强度(I_1, I_2)重新归一化, 并分别记为 I_1 和 I_2 。第 2 组分寿命 τ_2 是正电子在合金缺陷态湮没的寿命。正电子在合金缺陷态中的湮没率为 $\lambda_d = \tau_2^{-1}$ 。根据正电子的两态捕获模型^[20], 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), 即:

$$\lambda_b = I_1\tau_1^{-1} + I_2\tau_2^{-1}, \quad \tau_b = \lambda_b^{-1}.$$

利用 Brandt 和 Reinheimer 提出的经验公式^[21]: $n = (\lambda - 2)/134$, 可计算出合金基体和缺陷态的自由电子密度 n_b 和 n_d , 其中, λ 的单位为 ns^{-1} , n 为原子单位, 即 a.u. (对电子密度, $1 \text{ a.u.} = 6.755 \times 10^{30} \text{ m}^{-3}$)。试验合金的正电子寿命谱参数、基体和缺陷态的电子密度如表 1 所示。

表 1 TiAl 基合金的正电子寿命谱参数、基体和缺陷态的电子密度

Table 1 Parameters of positron lifetime spectra and the electron densities in bulk and defect state for the TiAl-based alloys

Alloys	τ_1/ps	τ_2/ps	$I_1/\%$	$I_2/\%$	λ_b/ns^{-1}	λ_d/ns^{-1}	$n_b/\text{a.u.}$	$n_d/\text{a.u.}$
Ti ₅₀ Al ₅₀	153±1	296±7	77.5	22.5	5.81	3.38	0.0284	0.0103
Ti ₅₀ Al ₄₈ Cr ₂	150±2	287±8	75.7	24.3	5.89	3.48	0.0290	0.0110
Ti ₅₀ Al ₄₈ Nb ₂	148±2	279±8	72.9	27.1	5.89	3.58	0.0290	0.0118

分析经充分退火的纯元素试样 Al, Si, Ti, Cr 和 Nb 的正电子寿命谱, 获得单一寿命, 说明试样中的大部分缺陷已经回复。这些纯元素试样的基体正电子寿命、正电子湮没率、电子密度、电子构型和原子半径如表 2 所示。其寿命谱测量结果与文献所报道的相符^[22,23]。

表 2 Al, Si, Ti, Cr 和 Nb 元素的基体正电子寿命、正电子湮没率、电子密度、电子构型和原子半径

Table 2 Bulk positron lifetimes τ_b , positron annihilation rates λ_b , electron densities n_b , electronic configurations and atomic radii of Al, Si, Ti, Cr and Nb elements

Elements	τ_b/ps	λ_b/ns^{-1}	$n_b/\text{a.u.}$	Electronic configurations	Atomic radii/nm
Al	160±1	6.25	0.0317	(Ne)3s ² 3p ¹	0.143
Si	220±1	4.55	0.0190	(Ne)3s ² 3p ²	0.132
Ti	145±1	6.90	0.0366	(Ar)3d ² 4s ²	0.145
Cr	120±1	8.33	0.0472	(Kr)3d ⁵ 4s ¹	0.125
Nb	122±1	8.20	0.0463	(Kr)4d ⁴ 5s ¹	0.146

Ti₅₀Al₅₀ 合金基体的价电子密度($n_b(\text{TiAl}) = 0.0284 \text{ a.u.}$) (见表 1) 小于纯 Al 金属基体或纯 Ti 金属基体的价电子密度 $n_b(\text{Al}) = 0.0317 \text{ a.u.}$ 或 $n_b(\text{Ti}) = 0.0366 \text{ a.u.}$ (见表 2), 即当 Ti 和 Al 组成 TiAl 合金时, 价电子密度降低了。这表明, 在 Ti-Al 间不是形成单一的金属键。由于 Ti 原子中的 2 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 原子提供其 3p 电子与 Ti 的 3d 电子将形成局域的共价键, 导致合金基体中参与形成金属键的价电子数量减少。这与正电子湮没辐射 Doppler 展宽谱得到的结果相符。

考察正电子在二元 TiAl 合金缺陷态中的寿命发现, $\tau_2(\text{TiAl}) = 296 \pm 7 \text{ ps}$ (表 1) 大于正电子在 Al 空位的寿命 $\tau_v(\text{Al}) = 240 \text{ ps}$ ^[22]。这说明, 在二元 TiAl 合金中不仅存在空位、位错等缺陷, 还在晶界处出现开空间较大的缺陷。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。对于有序能高的多晶 TiAl 合金, 在两相邻晶粒内部原子的排列高度有序, 晶界处的原子必须唯一地归属于某一晶粒以保持晶粒内部原子排列高度有序。因此, 其晶界上的原子不易发生弛豫, 而导致在晶界处出现开空间较大的缺陷^[24-26]。因此, TiAl 合金的 τ_2 较大。而且, TiAl 合金晶界处的价电子密度 $n_d(\text{TiAl}) = 1.03 \times 10^{-2} \text{ a.u.}$ (表 1) 很低。晶界处的金属键合力很弱, 往往容易引起材料沿晶脆断。TiAl 合金的这种键结构和晶界结构特征, 可能是 TiAl 合金室温脆性的主要原因。

从表 1 中的数据可以看出, 在 TiAl 合金中分别加入 2at% 的 Cr 或 Nb 都使合金基体和晶界缺陷处的价电子密度升高。由于 $n_b(\text{Cr}) = 0.0472 \text{ a.u.}$ 及 $n_b(\text{Nb}) = 0.0463 \text{ a.u.}$ 均大于 $n_b(\text{Al}) = 0.0317 \text{ a.u.}$ 或 $n_b(\text{Ti}) = 0.0366 \text{ a.u.}$, 当 Cr 或 Nb 取代 Al 或 Ti 原子后, 它们都比 Al 或 Ti 原子提供更多的价电子数参与形成金属键, 增加合金中的自由电子密度。

正电子湮没辐射 Doppler 展宽谱和正电子寿命谱得到的结果均表明, 在 TiAl 合金中分别加入少量的 Cr 或 Nb 都有利于提高合金的塑性。

3 结 论

1) Ti, Nb, Cr 原子中 d 轨道的电子数目越多, 正电子湮没辐射 Doppler 展宽谱的 d 信号越强。

2) 二元 TiAl 合金的电子密度和 3d 电子的信号较低, 晶界缺陷的开空间较大。

3) 在 TiAl 合金中加入 Cr 或 Nb, 合金中的 d-d 电子作用增强。与加入 Nb 相比, 加入 Cr 使 TiAl 合

金中的 d-d 电子作用增强效应更加明显。

4) 在 TiAl 合金中分别加入 Cr 和 Nb 元素, 合金基体和晶界处的价电子密度均升高。

5) 用合金元素 Cr 和 Nb 对 TiAl 进行合金化, 有利于改善合金的塑性。

参考文献 References

- [1] Westbrook J H, Fleisher R L. *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1995, 2: 73
- [2] Huang S C, Hall E L. *Metall Trans A*[J], 1991, 22(2): 427
- [3] Huang S C, Hall E L. *Metall Trans A*[J], 1991, 22(11): 2619
- [4] Jung J Y, Park J K. *Acta Mater*[J], 1998, 46(12): 4123
- [5] Huang S C, Hall E L. *Acta Metall Mater*[J], 1991, 39(6): 1053
- [6] Hanamura T, Uemori R, Tanino M. *J Mater Res*[J], 1988, 3(4): 656
- [7] Cheng T T, Loretto M H. *Acta Mater*[J], 1998, 46(13): 4801
- [8] Paul J D H, Appel F, Wagner R. *Acta Mater*[J], 1998, 46(4): 1075
- [9] Deng Wen(邓文), Zhu Yingying(祝莹莹) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(3): 348
- [10] Morinaga M, Saito J, Yukawa N *et al. Acta Metall Mater*[J], 1990, 38(1): 25
- [11] West R N. *Adv Phys*[J], 1973, 22(3): 263
- [12] Lynn K G, MacDonald J R, Boie R A *et al. Phys Rev Lett*[J], 1977, 38(5): 241
- [13] Alatalo M, Kauppinen H, Saarinen K *et al. Phys Rev B*[J], 1995, 51(7): 4176
- [14] Deng Wen(邓文), Zhu Yingying(祝莹莹) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(Suppl.2): 125
- [15] Deng Wen, Huang Y Y, Brusa R S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 421: 228
- [16] Szpala S, Asoka-Kumar P, Nielsen B *et al. Phys Rev B*[J], 1996, 54(7): 4722
- [17] Brusa R S, Deng W, Karwasz G P *et al. Nuclear Instruments and Methods Section B*[J], 2002, 194: 519
- [18] Ghosh V J, Alatalo M, Asoka-Kumar P *et al. Phys Rev B*[J], 2000, 61(15): 10 092
- [19] Kirkegaard P. *Comput Phys Commun*[J], 1974, 7(7): 401
- [20] Brandt W, Paulin R. *Phys Rev B*[J], 1972, 5(7): 2430
- [21] Brandt W, Reinheimer J. *Phys Rev B*[J], 1970, 2(8): 3104
- [22] Brandt W, Dupasquier A. *Positron Solid-State Physics*[M]. Amsterdam: Holland Publish Co, 1983: 200
- [23] Dorikens-Vanpraet L, Dorikens M, Seeger D. *Positron Annihilation*[M]. Singapore: World Scientific, 1988: 275
- [24] Vitek V, Kruisman J J, Hosson J Th M De. In: Yoo M H, Clark W A T, Briant C L eds. *Interfacial Structure, Properties and Design, Proc MRS Symp*[C]. Nevada: Reno, 1988: 139
- [25] Deng Wen, Xiong L Y, Wang S H. *Journal of Materials Science Letters*[J], 1994, 13: 313
- [26] Ito K, Vitek V. *Acta Mater*[J], 1998, 46(15): 5435

Influence of Cr and Nb on Defects and d-d Electron Interactions in TiAl Alloys Researched by Positron Annihilation Techniques

Zhu Yingying^{1,2}, Deng Wen^{1,3}, Sun Shunping¹, Jiang Haifeng¹, Huang Yuyang¹, Cao Mingzhou³, Xiong Liangyue³

(1. Guangxi University, Nanning 530004, China)

(2. Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

(3. International Centre for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The positron lifetime and coincidence Doppler broadening spectra have been measured in pure Al, Si, Ti, Cr, Nb elements and Ti₅₀Al₅₀, Ti₅₀Al₄₈Cr₂, Ti₅₀Al₄₈Nb₂ alloys. It has been found that the 3d electron signal and the electron density for binary TiAl alloy are relative low due to the Ti 3d-Al 3p interactions. The addition of Cr and Nb atoms to TiAl alloy leads to the increase of electron densities in the bulk and grain boundaries simultaneously as well as the enhancement of d-d electron interactions. The d electron signal in the spectrum of Ti₅₀Al₄₈Cr₂ alloy is higher than that of Ti₅₀Al₄₈Nb₂ alloy. The effects of Cr and Nb on the d electrons of TiAl alloys have been discussed.

Key words: TiAl alloys; d-d electron interactions; defects; positron annihilation

Biography: Zhu Yingying, Master, Lecturer, Department of Physics and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, P. R. China, Tel: 0086-391-3987811