

# 快冷 Fe-Al 合金中的原子缺陷弛豫\*

周正存<sup>†</sup> 赵宏平 顾苏怡 吴 倩

(苏州市职业大学 苏州 215104)

(2007 年 5 月 11 日收到, 2007 年 6 月 23 日收到修改稿)

在多功能内耗仪上用自由衰减和强迫振动方法研究了不同 Al 含量淬火 Fe-Al 合金中的两个弛豫型内耗峰. 结果显示:  $P1$  ( $180^\circ\text{C}$ ) 和  $P2$  ( $340^\circ\text{C}$ ) 两个内耗峰只出现在淬火样品的加热过程中, 而在随后的冷却过程中不出现.  $P1$  峰是由在  $\alpha$  和  $\beta$  (或  $\gamma$ ) 点阵上的空位组成的最近邻双空位偶极子在应力诱导下的重新取向产生的, 其弛豫强度随 Al 含量非单调地变化, 在大约 25% Al 原子百分比 (以下同) 处出现最大值. Al 含量较低的 Fe-Al 合金无  $P1$  峰是因为空位以孤立的形式存在. Al 含量在大于 25% 后继续增加时,  $\beta$  和  $\gamma$  点阵上的空位减少导致了最近邻的双空位偶极子数量减少, 使  $P1$  峰高度降低.  $P2$  峰产生于  $\text{Fe}_{\text{Al}}-\text{V}_{\text{Fe}}$  偶极子在应力诱导下的重新取向. 含量小于 22% Al 时, Fe-Al 合金中不存在反位置原子, 无  $\text{Fe}_{\text{Al}}-\text{V}_{\text{Fe}}$  偶极子存在, 没有  $P2$  峰出现.

关键词: 空位, 弛豫, Al 含量

PACC: 6240, 6170E

## 1. 引 言

Fe-Al 金属间化合物中含有较高浓度的原子缺陷, 包括空位和反位置原子, 这些原子缺陷对发生在高温下的一些固态过程, 像扩散、蠕变以及有序-无序转变有着非常重要的影响, 进而影响合金的性能和结构<sup>[1-6]</sup>. 因此, 对 Fe-Al 金属间化合物中原子缺陷的研究比较广泛, 已有相当多的研究成果<sup>[1-6]</sup>, 这对于我们理解合金的性能和结构以及如何制备合金是有帮助的. 然而, 在 Fe-Al 金属间化合物中, 原子缺陷, 如空位和反位置原子, 存在于哪个晶格点阵及其存在位置与成分和温度的关系仍然存在不确定性<sup>[1]</sup>, 有必要进行进一步研究.

固体中的点缺陷只要能形成弹性偶极子, 缺陷的对称性小于晶体的对称性, 就能产生滞弹性弛豫<sup>[7, 8]</sup>. 内耗方法是研究原子缺陷和材料结构转变很敏感的手段<sup>[7, 9-12]</sup>. Nagy 等<sup>[13]</sup>和 Golovin 等<sup>[14]</sup>用内耗的原理和方法清楚地描述了 Fe-Al 合金中的一些物理过程, 特别是 C 引起的 Snoek 峰的形成机理和特征. Schaefer 等<sup>[15]</sup>研究了 FeAl 金属间化合物中热空位产生的弛豫, 论述了热空位和原子缺陷的结构和

特征. 本研究通过调查淬火的 Fe-Al 合金中原子缺陷的弛豫, 运用点缺陷弛豫理论论述了 Fe-Al 合金中原子缺陷的结构和特征.

## 2. 实 验

不同 Al 含量的 Fe-Al 合金样品在真空感应电炉中用纯铁和纯铝熔炼制备, Al 含量分别为 10.5%, 17%, 23%, 29%, 38%. 测量内耗的样品用线切割机切成  $1.7\text{ mm} \times 0.7\text{ mm} \times 70\text{ mm}$ . 为了得到不同的样品状态和缺陷浓度, 把样品在通有氩气氛保护的管式炉中加热到  $900^\circ\text{C}$  保温 1 h, 然后快速冷却到室温. 为了比较不同状态下合金的内耗性能, 也对样品进行了退火处理. 然后, 分别对样品进行内耗测量.

内耗 ( $Q^{-1}$ ) 和动态模量在多功能内耗仪上用自由衰减和强迫振动方法测量.

## 3. 结果与讨论

图 1 示出了空冷的  $\text{Fe}_{71}\text{Al}_{29}$  合金从室温到  $650^\circ\text{C}$  加热和冷却循环过程中用自由衰减方法 (应变振幅为  $4.5 \times 10^{-5}$ ) 测得的内耗和动态模量曲线. 从图 1

\* 江苏省高校自然科学研究指导项目 (批准号 04KJD140172, 05KJD430199) 和江苏省“六大人才高峰”项目 (批准号 06-E-011) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhouzhengcun@126.com

可见,在空冷样品的加热曲线上有三个内耗峰出现,分别位于  $180^{\circ}\text{C}$  ( $P_1$ ),  $340^{\circ}\text{C}$  ( $P_2$ ) 和  $510^{\circ}\text{C}$  ( $P_3$ ),在三个内耗峰的位置处,其动态模量出现了相应的变化,即模量出现快速下降(模量亏损).可是在同一样品的冷却测量曲线上,却没有发现  $P_1$  峰和  $P_2$  峰,只有  $P_3$  峰出现,相应的模量亏损也只在对应的  $P_3$  峰处出现.已经研究  $P_1$  和  $P_2$  峰的峰温随频率的增加移向高温,它们是弛豫型的内耗峰,其激活能分别是  $1.03\text{ eV}$  ( $P_1$ ) 和  $1.64\text{ eV}$  ( $P_2$ )<sup>[12,16]</sup>.  $P_3$  峰被认为是 Zener 弛豫峰,在参考文献 [11] 已有详细论述,本文不再讨论.

已经知道  $P_1$  和  $P_2$  峰具有相似的特征,即:它们只出现在空冷样品的加热过程,但却有不同的激活能,对于空冷的  $\text{Fe}_{71}\text{Al}_{29}$  合金分别是  $1.03\text{ eV}$  ( $P_1$ ) 和  $1.64\text{ eV}$  ( $P_2$ ),说明两个峰具有不同的微观机理.从激活能和内耗峰的特征,可以看出  $P_2$  峰类似于 Schaefer 等<sup>[15]</sup> 在 Fe-Al 合金中观察到的内耗最大值,他们认为这个内耗峰是  $\text{Fe}_{\text{Al}}\text{-V}_{\text{Fe}}$  ( $\text{Fe}_{\text{Al}}$  表示在 Al 点阵上的 Fe 反位置原子,  $\text{V}_{\text{Fe}}$  表示在 Fe 点阵上的空位) 偶极子在应力诱导下重新取向引起的.另外,  $P_2$  峰的激活能类似于 Fe 空位迁移能<sup>[15]</sup>,也说明  $P_2$  峰与空位密切相关.

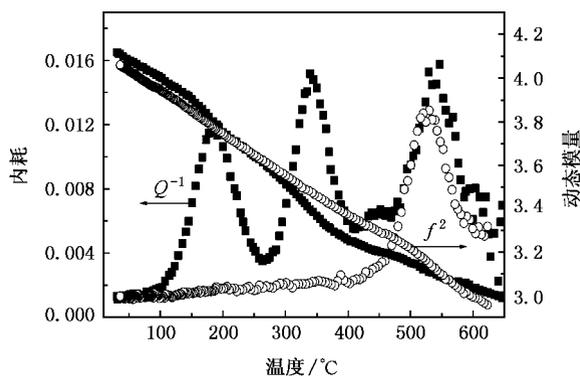


图1 空冷  $\text{Fe}_{71}\text{Al}_{29}$  合金在加热(■)和冷却(○)循环过程中的内耗和动态模量曲线

由于  $P_1$  峰的激活能比 Fe 空位的迁移能要小得多<sup>[15]</sup>,说明与原子迁移有关的其他微观过程对这个峰起着作用,如双空位机理,因为双空位通过点阵运动比单个空位所需的激活能要小得多,前者的可动性高,因此,  $P_1$  峰也与空位有关.

已经知道,在 Fe-Al 合金中,热空位浓度在一定的温度范围内随温度的升高而增加<sup>[17]</sup>,但当淬火温度从  $800^{\circ}\text{C}$  增加至  $1000^{\circ}\text{C}$  时,空位浓度几乎不发生

变化<sup>[17,18]</sup>.本实验结果显示  $P_1$  和  $P_2$  峰的高度随空冷温度的增加而增加直至  $800^{\circ}\text{C}$ ,而空冷温度从  $800^{\circ}\text{C}$  增加至  $1000^{\circ}\text{C}$  时,峰高不发生变化<sup>[16]</sup>,说明两个内耗峰的弛豫强度随温度的变化与空位浓度随温度的变化是一致的.

空位浓度除了与温度有关外,Fe-Al 合金中的空位浓度也随 Al 含量的增加而增加直至接近理想配比的  $\text{Fe}_3\text{Al}$  成分(25% Al),然后随 Al 含量的进一步增加时,空位浓度变化不大,但当 Al 含量接近形成  $B_2$  结构的成分(大约 36% Al)时,空位浓度又随 Al 含量的增加而显著增加<sup>[5,6,15,19,20]</sup>.如果  $P_1$  和  $P_2$  峰的弛豫强度完全地与空位浓度成比例,那么  $P_1$  和  $P_2$  峰的高度随 Al 含量的变化趋势都应该与空位浓度随 Al 含量的变化一致.可是,现在的实验结果显示,  $P_1$  峰的高度随 Al 含量的变化并非如此,如图 2 所示.从图 2 可以看出,  $P_1$  峰的高度首先随 Al 含量的增加而增加,在 25% Al 附近出现最大值,然后随 Al 含量增加而下降,说明除空位浓度外,可能还有另外的因素,如空位的结构和所处的点阵位置,对  $P_1$  峰有影响.

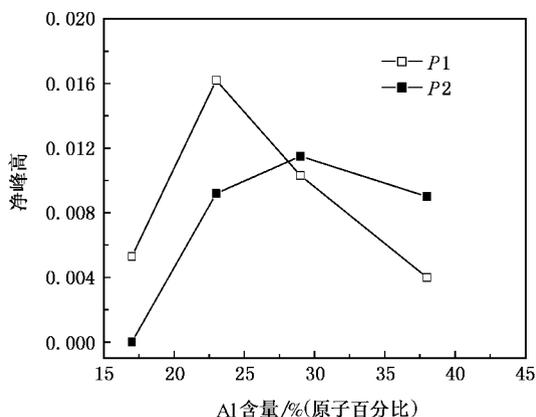


图2  $P_1$  和  $P_2$  峰高度随 Al 含量的变化(扣除内耗背景( $Q_b^{-1}$ )后)

在 Fe-Al 合金中,其结构实际上是由 Al 原子的点阵位置决定的,如图 3 所示,Al 原子在不同的结构中占有不同的点阵.对于无序的  $A_2$  结构,Fe 原子和 Al 原子随机分布在体心立方点阵上,而对于  $B_2$  结构,Al 原子只能占据  $\beta$  和  $\gamma$  位置,Fe 原子则占去了所有的  $\alpha$  位置.在完全有序的  $\text{DO}_3$  结构中,Al 原子只占有  $\beta$  位置,其余晶格完全被 Fe 原子占有.同时,从图 3 可看出,  $A_2$  结构、 $B_2$  结构属于体心立方结构,而具有  $\text{DO}_3$  型结构的  $\text{Fe}_3\text{Al}$  则属于面心立方结构,在这些结构转变过程中,只是 Al 原子和 Fe 原

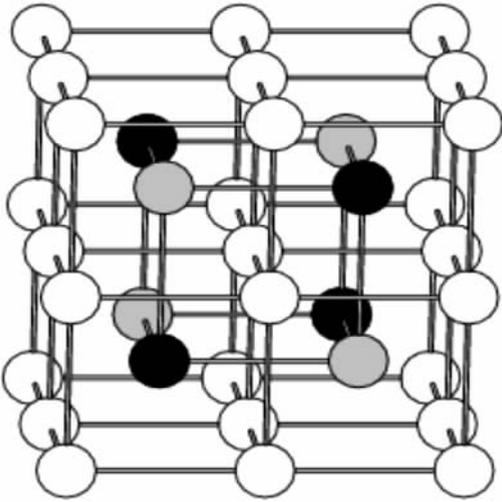


图3 在体心立方晶胞中的原子分布 空心圆(○)代表 $\alpha$ 位置 实心圆(●)代表 $\beta$ 位置 灰色圆(⊕)代表 $\gamma$ 位置

子的点阵位置发生变化。

已经知道:Al 含量小于 22% 的 Fe-Al 合金不论在高温或低温下都具有无序的  $A2$  结构,Al 含量为 23%—36% 的 Fe-Al 合金在高温下是无序结构,而从高温慢冷下来可形成有序的  $DO_3$  结构,而 Al 含量为 36%—52% 的 Fe-Al 合金具有  $B2$  结构<sup>[5]</sup>。可以推断  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三个点阵位置在不同的结构中会具有不同的势能且随 Al 含量而变化。因此,空位和反位置原子在哪个点阵上产生会随 Al 含量而改变。

当 Al 含量较低时,空位浓度较低,这些空位以分散的、孤立的空位自由地分布在  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三个点阵上<sup>[6]</sup>。由于相互间的作用很弱,不能形成弹性偶极子,它们拥有和晶体相同的对称性,在应力诱导下不能产生内耗峰,因此,在较低 Al 含量的 Fe-Al 合金中, $P1$  峰不存在。当 Al 含量增加时,空位浓度也增加,由于合金在成分上是无序的,尽管空位仍自由地分布在  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  点阵上,但空位之间的相互作用增强,且一般以最近邻的位置相互作用最强,易形成偶极子。因此,双空位偶极子可能由  $\alpha$  和  $\beta$  或者  $\alpha$  和  $\gamma$  点阵上的空位组成并且能在应力诱导下会产生内耗峰。可以理解,在低含量的  $Fe_{89.5}Al_{10.5}$  合金中没有  $P1$  峰,而在较高含量的  $Fe_{83}Al_{17}$  合金才开始出现  $P1$  峰,随后  $P1$  峰的高度随 Al 含量的增加而增加是由于  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  点阵上的空位浓度随 Al 含量增加引起的。

然而,当 Al 含量超过 23% 时, $P1$  峰高度随 Al 含量的变化与空位浓度随 Al 含量的变化不一致。从图 2 可看出,当 Al 含量超过 23% 时, $P1$  峰的高度

随 Al 含量的增加而降低,而这时空位浓度随 Al 含量的增加变化不大<sup>[5,6]</sup>。当 Al 含量超过 22% 时,Fe-Al 合金有形成有序  $DO_3$  结构或  $B2$  结构的趋势,Al 原子会逐渐占据  $\beta$  和  $\gamma$  点阵,而 Al 空位由于其形成能很高,形成的可能性极小<sup>[1,5]</sup>(空位可能主要集中在  $\alpha$  点阵位置)。因此, $\beta$  和  $\gamma$  点阵上的空位数量将会逐渐减少,导致最近邻双空位偶极子的数量减少, $P1$  峰高度因此随着 Al 含量的增加而下降。可以预测,当  $\beta$ 、 $\gamma$  位置全部被 Al 占据后, $P1$  峰将消失,这个 Al 含量应该接近 50%,与通过图 2 的实验结果推测得到的数值相当。

图 4 是淬火  $Fe_{83}Al_{17}$  合金的内耗-温度曲线。从图 4 可以看出, $P2$  峰在这个成分的合金中不出现,而在 Al 含量接近 25% 的  $Fe_{77}Al_{23}$  合金中才出现,如图 5 所示。 $P2$  峰出现后,随 Al 含量的增加,弛豫强度变化不大,如图 2 所示。

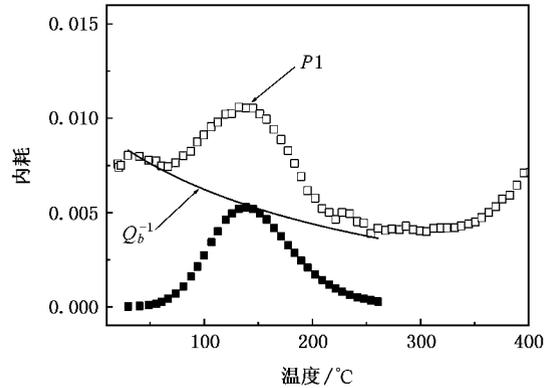


图4 淬火的  $Fe_{83}Al_{17}$  合金的内耗-温度曲线 □扣除内耗背景 ( $Q_b^{-1}$ ) 前,■扣除内耗背景 ( $Q_b^{-1}$ ) 后

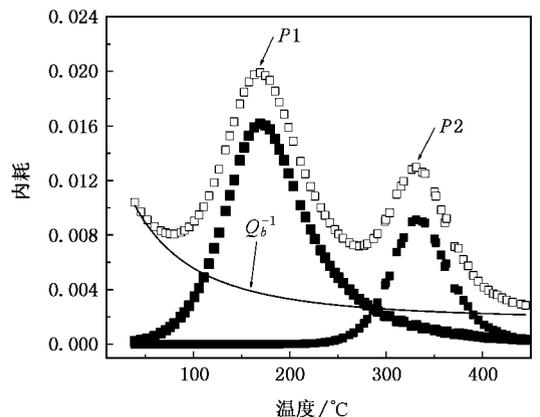


图5 淬火的  $Fe_{77}Al_{23}$  合金的内耗-温度曲线 □扣除内耗背景 ( $Q_b^{-1}$ ) 前,■扣除内耗背景 ( $Q_b^{-1}$ ) 后

按照参考文献 [15],  $P2$  峰是由于  $Fe_{Al}-V_{Fe}$  偶极子在应力诱导下重新取向产生的. 最近邻的  $Fe_{Al}-V_{Fe}$  偶极子应该是由  $\alpha$  点阵上的  $Fe$  空位和  $\beta$  点阵上的  $Fe_{Al}$  组成. 尽管在  $\beta$  和  $\gamma$  点阵上的空位随着  $Al$  含量的增加会逐渐减少, 但在  $\alpha$  点阵上的空位数量不会减少, 因为  $Fe$  空位优先地在  $\alpha$  点阵上形成<sup>[11]</sup> 因此, 如果  $P2$  峰的弛豫强度由  $\alpha$  点阵上空位浓度决定, 它应该随  $Al$  含量无明显的变化, 与实验结果一致.

由于  $Al$  含量从 0 到 22% 的合金是无序的  $A2$  结构, 无反位置原子(如  $Fe_{Al}$ )存在, 没有  $Fe_{Al}-V_{Fe}$  偶极子, 因此, 在  $Fe-17\%$   $Al$  合金中没有  $P2$  峰. 当  $Al$  含量接近理想配比的  $Fe_3Al$  成分时, 由于有序的发生, 除了在  $\alpha$  点阵上形成空位外, 还会在 ( $\beta$  或  $\gamma$ ) 点阵上产生反位置原子  $Fe_{Al}$ , 因此, 在  $Fe-23\%$   $Al$  合金中出现了  $P2$  峰. 当  $Al$  量再增加时, 由于空位浓度在 23%—38%  $Al$  成分范围内变化不大<sup>[20]</sup>, 因此, 峰高不发生明显变化.

值得指出,  $P1$  和  $P2$  峰的峰温都随  $Al$  含量的增加而移向较高温度, 按照 Marx-Wert 方程<sup>[21]</sup>可知,

激活能即随  $Al$  含量的增加而增加, 这与参考文献 [19] 列出的结果是一致的, 但是  $P2$  峰的激活能增加不大.  $Al$  含量和空位浓度的增加都会引起空位和  $Al$  原子之间的相互作用增强, 从而使弛豫激活能增加.

## 4. 结 论

$Fe-Al$  合金中有两个只出现在淬火状态下的弛豫型内耗峰.  $P1$  峰是由在最近邻的  $Fe$  点阵上的双空位偶极子在应力诱导下的重新取向产生的, 其弛豫强度随  $Al$  含量非单调地变化, 在大约 25%  $Al$  处出现最大值.  $Al$  含量较低的  $Fe-Al$  合金, 由于空位以孤立的形式存在, 因此不能产生  $P1$  峰. 在较高  $Al$  含量的  $Fe-Al$  合金中,  $Al$  含量增加使  $\beta$  和  $\gamma$  点阵上的空位减少, 导致了最近邻的双空位偶极子数量减少, 因而使  $P1$  峰高度在达到最大值后又下降.  $P2$  峰产生于  $Fe_{Al}-V_{Fe}$  偶极子在应力诱导下的重新取向. 含量小于 22%  $Al$  时,  $Fe-Al$  合金中不存在反位置原子, 无  $Fe_{Al}-V_{Fe}$  偶极子存在, 因此, 没有  $P2$  峰出现.

- [1] Mayer J, Meyer B, Oehrens J S, Bester G, Börsen N, Fähnle M 1997 *intermetallics* **5** 5597
- [2] Collins G S, Peng L S J 1996 II *Nuovo Cimento D* **18** 1
- [3] Kogachi M, Haraguchi T 1999 *Intermetallic* **7** 981
- [4] Schaefer H E, Frenner K, Würschum R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 948
- [5] Eggersmann M, Mehrer H 2000 *Phil. Mag. A* **80** 1219
- [6] Hehenkamp T, Scholy P, Köhler B, Kerl R 2000 *Defect Diffusion Forum* **194-199** 389
- [7] Nowick A S, Berry B S 1972 *Anelastic Relaxation in crystalline Solids* (New York and London: Academic Press) p542
- [8] Weller M 1996 *Journal De Physique IV* **6** 63
- [9] Guo L J, Zu F Q, Zhu Z G 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 303 (in Chinese) [郭丽君、祖方酋、朱震刚 2000 物理学报 **49** 303]
- [10] Liang Y F, Shui J P, Chen G, Zhu Z G 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 105 (in Chinese) [梁云峰、水嘉鹏、陈刚、朱震刚 2000 物理学报 **49** 105]
- [11] Zhou Z C, Han F S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 251 (in Chinese)

- [周正存、韩福生 2005 物理学报 **54** 251]
- [12] Wang Q, Zhou Z C, Han F S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3829 (in Chinese) [王强、周正存、韩福生 2004 物理学报 **53** 3829]
- [13] Nagy A, Harms U, Klose F, Neuhäuser H 2002 *Mater. Sci. Eng. A* **324** 68
- [14] Golovin I S 2000 *J. Alloys Comp.* **310** 356
- [15] Schaefer H-E, Damson B, Weller E, Arzt E, George E P 1997 *Phys. Stat. Sol. (a)* **160** 531
- [16] Zhou Z C, Han F S, Gao Z Y 2004 *Acta Materialia* **52** 4049
- [17] Würschum R, Grupp C, Schaefer H-E 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 97
- [18] Gialanella S, Brusa R S, Deng W, Marino F, Spataru T, Principi G 2001 *J. of Alloys and Comp.* **317-318** 485
- [19] Golovin I S, Neuhäuser H, Rivière A, Strahl A 2004 *Intermetallics* **12** 125
- [20] Kass M, Brooks C R, Falcon D, Basak D 2002 *Intermetallics* **10** 951
- [21] Wert C Marx I 1953 *Acta Metall* **1** 113



# Relaxation resulting from atomic defects in quenched Fe-Al alloys<sup>\*</sup>

Zhou Zheng-Cun<sup>†</sup> Zhao Hong-Ping Gu Su-Yi Wu Qian

( Suzhou Vocational University , Suzhou 215104 , China )

( Received 11 May 2007 ; revised manuscript received 23 June 2007 )

## Abstract

Two relaxational internal friction peaks in quenched Fe-Al alloys with different Al content have been investigated using a computer-controlled automatic inverted torsion pendulum through free-decay and forced vibration method. It has been shown that the two peaks ( $P1$ , 180°C and  $P2$ , 340°C) appear only in the heating process and do not appear in subsequent in-situ cooling process. It is suggested that  $P1$  resulted from the stress-induced reorientation of di-vacancies, which consists of the reorientation of nearest neighbour Fe-vacancies on the  $\alpha$  and  $\beta$  (or  $\gamma$ ) sublattice sites. The relaxation strength of  $P1$  varies im-monotonically with Al content and there is a maximum at about 25% Al (atomic percent). There is no  $P1$  peak in the Fe-Al alloys with lower Al content since vacancies exist in the form of isolated vacancies. When Al content is over 25%, the number of vacancies on  $\beta$  and  $\gamma$  sites is reduced. Therefore, the nearest neighbour di-vacancies are decreased and the height of  $P1$  peak declines.  $P2$  originates from the stress-induced reorientation of  $\text{Fe}_{\text{Al}}\text{-V}_{\text{Fe}}$  dipoles under.  $P2$  does not appear in the Fe-Al alloys with Al less than 22% since no  $\text{Fe}_{\text{Al}}$  anti-site atoms and  $\text{Fe}_{\text{Al}}\text{-V}_{\text{Fe}}$  dipoles are produced.

**Keywords** : vacancies , relaxation , Al content

**PACC** : 6240 , 6170E

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China ( Grant Nos. 04KJD140172 , 05KJD430199 ) and " Six-Field-Talent-Peak " Action Plan of the Jiangsu Province , China ( Grant No.06-E-011 ).

<sup>†</sup> E-mail : zhouzhengcun@126.com