

用正电子湮没研究 NiAl 中的晶体缺陷

王 天 民

(兰州大学物理系)

下斗米道夫 堂山昌男

(日 本 东 京 大 学)

1985 年 8 月 9 日收到

提 要

用正电子湮没技术研究了金属间化合物 NiAl 的结构缺陷、淬火缺陷和电子辐照缺陷,观察了淬火缺陷和辐照缺陷的回复行为。发现在 280°C 左右和 500°C 左右有两个明显的回复阶段。实验结果分析表明:低温回复是由于空位对的退火,而高温回复是由于单空位的退火而引起,并且 NiAl 中空位和晶格间隙处的导电电子密度较接近,但空位处的导电电子的动量比晶格间隙处的低。

一、引 言

NiAl 作为 Ni 基超耐热合金的涂覆材料,不仅有实际用途,而且其晶体结构、缺陷组态及其与性能的关系的研究,一直是人们很注意的问题。

NiAl 具有 B2 型 (CsCl) 晶体结构,在室温下其成分范围为 45—60at%Ni,理想成分的 NiAl 其有序化一直保持到接近熔点附近(理想化合比的熔点为~1913K),在理想化合比的富 Ni 侧构成替代式固熔体,即多余的 Ni 原子占据 Al 格点而形成所谓反结构缺陷;在富 Al 侧则构成缺位式固熔体,在缺 Ni 的位置出现空格点,形成 Ni 空位,称为结构空位。以往关于 NiAl 中晶体缺陷的研究是很多的,值得提起的有 Eibner 等人^[1]用电阻法和透射电子显微镜研究了 NiAl 淬火缺陷的回复行为,Epperson 等人^[2]用中子小角衍射和透射电子显微镜研究了淬火并退火的 NiAl 中的微空洞,Yang 等人^[3]和 Дехтяр 等人^[4]用正电子湮没角关联方法研究了 NiAl 中的组分缺陷。最近 Liu 和 Mitchell^[5]进一步用高压电子显微镜观察了 300—810K 温度范围内高压电子射线辐照时的 Ni₃Al 和 NiAl 中缺陷的聚集情形,并发现 Ni₃Al 中空位迁移激活能比 NiAl 中的小。尽管如此,NiAl 的晶体缺陷的基本性质仍未十分清楚。我们曾扼要报道过关于 NiAl 淬火缺陷的迁移^[6],本文将进一步在对比辐照缺陷和组分缺陷的基础上,用多普勒和正电子寿命法的结果,讨论淬火缺陷的回复及其本质。

二、实 验 方 法

实验中使用的 NiAl 多晶试样,是用纯度为 99.999% Al 和 99.99% Ni 在非自耗电弧炉

中熔炼并经四次重熔制成。单晶试样是在氩气保护下利用 Bridgman 法做成。试样均在真空中于 1200℃ 扩散退火 140h, 以保证成分均匀性。试样被切割后均研磨成 $8 \times 8 \times 0.6\text{mm/mm}$ 的薄片, 经研磨和电解抛光后再于 900℃ 真空退火 10h, 采取阶段冷却方式于 70h 内缓慢冷却至 200℃ 出炉, 以消除应力, 使晶体缺陷足够少。试样的成分和均匀性用 Ni 的 K_{α} 线进行了 EPMA 分析, 成分分别为: 47.7at% Ni-52.3at% Al, 49.1at% Ni-50.9at% Al, 49.6at% Ni-50.4at% Al, 51.1at% Ni-48.9at% Al, 52.7at% Ni-47.3at% Al (单晶), 53.6at% Ni-46.4at% Al。

我们采用了如下的淬火方法, 即被氧化铝制的小保护室围着的试样, 在流动的氦气保护下加热, 淬火时使试样连同小保护室一起自由下落。淬火介质是 -40℃ 的 32% CaCl_2 水溶液。在紧靠淬火液面上方, 设置一个制动环以便在淬火时卡住小保护室, 仅使试样落在淬火介质中, 以确保准确的淬火温度和很高的淬火冷却速度。辐照采用 2 MeV 的电子射线在室温下进行, 剂量为 $1.5 \times 10^{18} \text{e}^-/\text{cm}^2$ 。为了保证试样在辐照期间温度恒定, 将试样紧贴在通水冷却的铜制试样底座上。

正电子源是封在 Mylar 薄膜中的夹心式 ^{22}Na , 源强为 $15 \mu\text{Ci}$, 湮没辐射为 511keV 的多普勒展宽用高纯锗探测器测量。该系统的增益相应于 66.7eV/道, 对 ^{106}Ru 512keV 射线的分辨率 $\text{FWHM} = 1.3\text{keV}$, 峰下的累积计数约为 3×10^6 。辐射的线形用 S 参数评价。 S 参数的定义为谱的中心区域与总计数之比。正电子寿命用快-慢符合系统测量, 道宽 17.5ps, 对于 ^{60}Co 级联 γ 瞬发峰, 系统的分辨率 $\text{FWHM} = 235\text{ps}$ 。每一谱的累积计数为 1.5×10^6 左右。多普勒展宽和正电子寿命测量均在室温下 ($20 \pm 0.2^\circ\text{C}$) 进行。

三、结果和讨论

充分退火试样的正电子湮没寿命谱可用寿命 $175 \pm 5\text{ps}$ 的单一成分拟合。我们发现, 不同成分的 NiAl 试样(图 1) 及试样经电子射线辐照或淬火之后, 以及将它们随后每隔 50℃, 从室温开始等时退火 (30min) 到 700℃, 其寿命谱都没有明显的变化, 均与退火试样的相近。

图 1 示出了 $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ 的 S 参数与 x 的关系。由图 1 可见, 在富 Ni 侧 S 参数基本保持不变, 随 Al 含量超过 50at% (即富 Al 侧), S 参数迅速升高, 而且很快即达饱和。这是由于富 Al 侧形成大量结构上的 Ni 空位, 它的浓度很大^[7]。正电子优先在 Ni 空位处被捕获并湮没。为了比较, 在图 1 中也示出了 NiAl 的显微硬度随成分的变化, 由于组分缺陷的存在, 机械性能随成分的变化也出现了“异常”现象。与此相关, NiAl 的晶格常数和密度也有相应的变化^[8]。

我们将多晶 53.6at% Ni-46.4at% Al 试样和单晶 52.7at% Ni-47.3at% Al 试样进行淬火 (前者还进行了电子辐照), 随后在 20—700℃ 进行等时退火 (每隔 50℃, 30min)。图 2 (a) 表示淬火试样的 S 参数随等时退火温度的变化, 在 500℃ 附近出现一个明显的回复台阶。NiAl 中空位的形成能为 1.04eV ^[7], 800℃ 加热试样中的热平衡空位估计约为 5×10^{-5} 数量级, 只要保证足够的冷却速度, 不可能形成大量的空位对^[9], 因此淬火后试样中保留的缺陷主要是空位。在图 2 (b) 中示出了电子辐照试样 S 参数的等时退火的结果。与 800℃ 淬

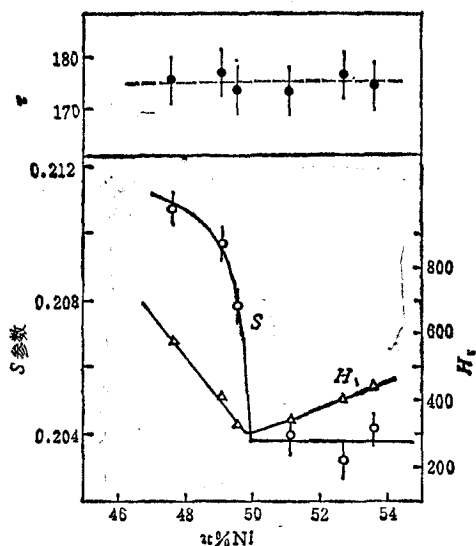


图1 正电子寿命 τ , S 参数硬度 H_V 与 NiAl 成分的关系

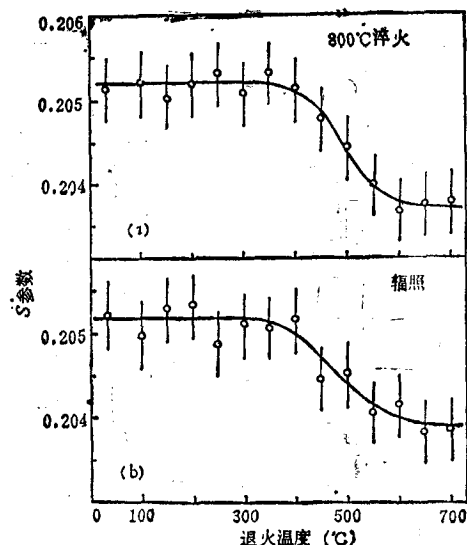


图2 NiAl 的 S 参数与等时退火温度关系

火试样的 S 参数比较,其变化极为相似。这表明,两种情况下具有相近的空位浓度,而且说明 500°C 的回复台阶是由于空位的回复引起的。

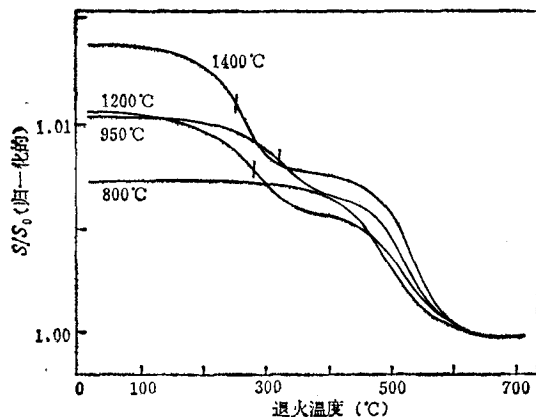


图3 不同淬火温度 NiAl 的等时退火结果
 S_0 ——充分退火的 NiAl 试样的 S 参数

图3表示 NiAl 淬火缺陷的回复行为与淬火温度的变化关系。由图3可见, 950°C, 1200°C 及 1400°C (单晶体) 淬火试样的 S 参数随等时退火温度的变化与图2有所不同,都出现了两个回复阶段。除仍保留 500°C 的回复台阶外,在 280°C 附近还出现了一个回复阶段,这个阶段随淬火温度的提高有逐渐向低温方向移动的趋势。它表明这个回复阶段的反应级数比单一的要高。最近 Shimotomai 等人^[10]用差热分析方法对相同成分的 NiAl 合金淬火空位的研究进一步确认了两个回复阶段的存在,并求得 280°C 附近与

二级动力学极为一致,而 500°C 的回复则与一级动力学相符。简单地计算可以得到, 950°C, 1200°C 和 1400°C 的热平衡空位浓度分别为 2×10^{-4} , 1×10^{-3} 和 3×10^{-3} 。因此可以预期,随着淬火温度的升高,空位对的百分浓度将会增加。可以认为低温回复台阶是由于空位对移动形成四空位乃至更大的空位集团的过程,而高温回复台阶则对应于空位的恢复。NiAl 的单空位迁移激活能较大,约 1.4eV,因此大量单空位一直保留到 500°C 左右才恢复。还需指出,1400°C 淬火试样是单晶体,它的 S 值和其它试样的 S 值之间的差别包含了湮没辐射线形对于晶体的取向关系以及淬火温度的效应。

此外,如前所述,不同成分的 NiAl 试样以及经辐照和淬火之后等时(脉冲)退火的试样,多普勒线形都发生了相应变化,但正电子寿命值均与充分退火试样基本相同。我们知道正电子寿命反映的是材料中电子密度 $n_e(\mathbf{r})$ 在真实空间的分布,而多普勒展宽和角关联线形参数反映的是材料中电子密度 $n_e(\mathbf{p})$ 在动量空间的分布,即电子的动量分布。我们实验的结果至少可以说明正电子在 NiAl 中的体寿命和空位处的寿命是很接近的,因为目前的正电子寿命谱仪和所采用的寿命谱解析程序还难以区分寿命值相近的两个成分。这说明 NiAl 中基体和空位的导电电子密度比较接近,但出现空位后,试样中的电子动量分布发生了变化。众所周知,实验测得的多普勒展宽线性反映所有正电子湮没的共同贡献,因此试样中存在空位(结构空位和非平衡空位)时,由于空位中导电电子的势能比正常晶格的间隙位置高,因而导电电子的运动速度变慢,动量变低。关于这个问题尚需从电子论的观点作进一步的研究。

四、初步结论

1. 金属间化合物 NiAl 的湮没辐射线形随成分的变化表明,正电子优先在结构上的 Ni 空位处被捕获并在那里湮没。

2. 在较低温度淬火和较低剂量辐照条件下, NiAl 中产生的缺陷主要是单空位。此非平衡空位在 500°C 左右回复。

3. 高温淬火的 NiAl, 除 500°C 附近的回复台阶之外,在低温(约 280°C)还出现了一个回复台阶。这是由于 NiAl 空位形成能低,高温淬火时除形成大量单空位外,还形成了相当数量的空位对。低温回复是空位对迁移、聚集形成空位集团或微空洞的过程。单空位由于需较高的迁移激活能,它们一直保留到 500°C 附近才恢复。

4. 正电子寿命和多普勒展宽的综合结果表明, NiAl 中空位(结构空位和非平衡空位)处的导电电子密度与正常晶格间隙位置处的比较接近,但出现空位后电子的动量分布却发生了明显变化,空位处导电电子的动量比晶格间隙位置处的为低。

参 考 文 献

- [1] J. E. Eibner, H. J. Engell, H. Schultz, H. Jacobi and G. Schlatter, *Phil. Mag.*, **A31**(1975), 739.
- [2] J. E. Epperson, K. W. Gerstenberg, D. Berner, G. Kostoz and C. Ortiz, *Phil. Mag.*, **A38**(1978), 529.
- [3] W. Y. Yang, F. Lin and R. A. Dodd, *Scripta. Met.*, **12**(1978), 237.
- [4] И. Я. Дехтяр, М. Р. Минев, С. Г. Сахарова, В. И. Силантвев, Р. Г. Фебниенко, *Украинский физический журнал*, **12** (1973), 1990.
- [5] H. C. Liu, T. E. Mitchell, *J. Nucl. Mater.*, **107**(1982), 318.
- [6] T. M. Wang, M. Shimotomai, M. Doyama, *Phil. Mag.*, **A3**(1983), L5.
- [7] 福地正明, 渡辺勝也, 日本金属学会誌, **11**(1979), 1091.
- [8] Р. 哈森, 物理金属学(中译本), 科学出版社, (1984), 119 页.
- [9] 堂山昌男, 固体物理(日), **10**(1970), 48.
- [10] M. Shimotomai, T. Iwata, M. Doyama, *Phil. Mag.*, **A4**(1985), L49.

STUDY OF THE LATTICE DEFECTS IN NiAl BY POSITRON ANNIHILATION

WANG TIAN-MIN

(Department of Physics, Lanzhou University)

MICHIO SHIMOTOMAI MASAO DOYAMA

(University of Tokyo, Japan)

ABSTRACT

The structural defects, quenching defects and electron-irradiation defects in the intermetallic compounds NiAl have been studied with the positron annihilation technique. The recovery behaviour of quenching defects and irradiation defects have been investigated. Two distinct recovery stages have been found, one at about 280°C and the other at about 500°C. The experimental results show that the low-temperature stage is due to the annealing out of the divacancies and the high-temperature stage is due to the annealing out of the vacancies; and the density of the conduction electrons at the vacancies and the lattice interstitial sites are nearly equal to each other, but the momentum of the conduction electrons at the vacancies is lower than that at the lattice interstitial sites in NiAl.