

B 改善单晶和多晶 Ni_3Al 合金 力学性能的微观机制*

邓文 熊良铖 龙期威

中国科学院国际材料物理中心;中国科学院金属研究所,沈阳 110015

王淑荷 郭建亭

中国科学院金属研究所,沈阳 110015

1992年6月8日收到;1992年11月16日收到修改稿

通过测量 B 含量从 0.00 至 2.22at% 的单晶和多晶 Ni_3Al 合金的正电子寿命谱,研究了单晶和多晶 Ni_3Al 合金中的微观缺陷和电子结构.结果表明,多晶 Ni_3Al 合金晶界中存在着开空间大于空位的缺陷.晶界缺陷处参与形成 Ni—Ni 和 Ni—Al 键的价电子浓度比基体或位错处的低,晶界是结合力弱化区域.偏聚到 Ni_3Al 合金缺陷上的 B 与缺陷处的 Ni 或 Al 原子形成强的共价键而增强了这些地方的结合力.以间隙方式固溶到 Ni_3Al 基体中的 B 与它近邻的 Ni 或 Al 原子交互作用导致了基体中价电子浓度升高,键结合力增强.

PACC: 7870B; 7300; 6170; 8140

一、引言

Ni_3Al 合金有较好的结构稳定性和抗氧化性能^[1]. 它的强度较高,而且具有异常的温度-强度正效应,即在一定的温度范围内强度随温度的升高而增强^[2-4]. 它有可能成为新型的高温结构材料. 单晶 Ni_3Al 合金有良好的塑性^[5],但多晶 Ni_3Al 很脆,阻碍着它的应用.

Aoki 和 Izumi^[6] 首先发现在多晶 Ni_3Al 合金中加入适量的 B, 能显著提高 Ni_3Al 合金的塑性. 不少研究^[7-10]证实了这一结论,对多晶 Ni_3Al 用 Fe, Mn 和 Pd 进行合金化,可提高它的塑性^[11,12]. 在单晶 Ni_3Al 合金中加入 B, 它的塑性也得到改善^[13].

一些研究者指出: B 原子强烈地偏聚到 Ni_3Al 合金的晶界上^[7,14,15],增强了晶界的结合力^[16-19],同时增加晶界位错的可动性,促进晶界位错的产生,使滑移容易穿过晶界,晶界局部应力得以消除,提高了塑性^[20-25]. B 对 Ni_3Al 合金的韧化作用除了考虑 B 强化晶界效应外,还应考虑 B 的基体效应^[13]. Ni_3Al 合金的脆性还与它的有序能有关^[26,27]. 但影响 Ni_3Al 合金力学性能的主要因素还有待进一步深入的研究.

正电子湮没技术对微观缺陷极其敏感,并能有效地确定固体材料中的电子结构^[28,29].

* 中国科学院国际材料物理中心资助项目.

正电子湮没率取决于它所在处的电子浓度。在金属与合金中,价电子浓度越低,正电子湮没率越低,它的寿命越长。我们通过测量 B 含量从 0.00 至 2.22at% 的单晶和多晶 Ni₃Al 合金的 e⁺ 寿命谱,研究 Ni₃Al 合金中的微观缺陷和电子结构, B 在 Ni₃Al 合金中的行为,并进一步从电子结构尺度讨论影响 Ni₃Al 合金力学性能的因素。

二、实 验

1. 样品制备

实验用的多晶 Ni₃Al 合金采用 10kg 真空感应炉熔炼,精密铸造成直径为 12mm 的圆棒。单晶 Ni₃Al 合金系用定向单晶炉拉成同样直径的圆棒。所有合金的热处理制度均为: 1200℃ 4h 炉冷至 1100℃ 1h 空冷,然后切成厚度为 0.7 mm 的薄片(每种合金切出 2 片),表面用金相砂纸磨平,并抛光后得到实验样品。单晶和多晶 Ni₃Al 合金的成份相同,如表 1 所示。

表 1 实验合金的化学成分

No.	Ni	Al	B
1	77.11	22.89	0
2	75.65	23.83	0.52
3	76.30	22.33	1.37
4	73.94	23.84	2.22

2. 正电子寿命谱测量

e⁺ 寿命谱采用 ORTEC 公司的快-快符合寿命谱仪测量。以 Mylor 膜作衬底的 ²²Na 正电子源的强度为 3.7×10⁵Bq。两块相同的样品把这个源夹起来即构成了源-样品三明治结构。在本实验条件下,仪器的分辨本领为 240ps。实验在室温(20℃)下进行。

三、结果与讨论

扣除源成分 ($\tau_s = 375 \text{ ps}, I_s = 8.7\%$) 后, e⁺ 寿命谱采用三寿命拟合。每条谱包含三个寿命组分: 一个短寿命 τ_1 (约为 110ps), 一个中间寿命 τ_2 (约为 200ps) 和一个长寿命 τ_3 (约为 1200ps), 对应的强度分别为 I'_1, I'_2 和 I'_3 。第三寿命组分强度 I'_3 非常小 ($I'_3 \approx 1\%$), 是 e⁺ 在样品表面湮没的结果。这里不考虑表面因素。取 $I_1 = I'_1/(I'_1 + I'_2)$, $I_2 = I'_2/(I'_1 + I'_2)$ 对强度重新归一化。第二寿命组分 τ_2 是 e⁺ 在微观缺陷态中的寿命, 故 e⁺ 在缺陷态的湮没率 λ_2 为 $\lambda_2 = \tau_2^{-1}$ 。根据标准两态捕获模型^[29]可求出 e⁺ 在基体中的湮没率 λ_b 为 $\lambda_b = I_1\tau_1^{-1} + I_2\tau_1^{-1}$ 。e⁺ 平均寿命 $\bar{\tau}$ 由公式 $\bar{\tau} = I_1\tau_1 + I_2\tau_2$ 计算。表 2 给出单晶样品 (No. M₁—M₄) 和多晶样品 (No. P1—P4) 的 e⁺ 寿命特征参数。

表 2 单晶和多晶 Ni₃Al 的 e⁺ 寿命特征参数

No.	$\tau_1(\text{ps})$	$\tau_2(\text{ps})$	$I_2(\%)$	$\bar{\tau}(\text{ps})$	$\lambda_1(\text{ns})^{-1}$	$\lambda_2(\text{ns})^{-1}$
M1	102±2	185±6	28±2	125±1	5.41	8.55
M2	105±2	180±5	22±2	122±1	5.56	8.62
M3	108±2	182±6	14±1	118±1	5.49	8.70
M4	110±2	180±6	15±1	121±1	5.56	8.55
P1	106±2	201±6	29±2	134±1	4.98	8.13
P2	109±2	207±6	14±2	123±1	4.83	8.55
P3	111±2	208±7	7±1	118±1	4.81	8.70
P4	117±3	290±10	4±1	124±1	3.45	8.33

1. e⁺ 在 Ni₃Al 基体和缺陷态中湮没

如表 2 所示, 纯单晶 Ni₃Al (No. M1) 的第二寿命组分的寿命值为 (185±6) ps, 记为 τ_{md} , 是 e⁺ 在单晶 Ni₃Al 缺陷态中的寿命, 接近于文献[30]给出的 e⁺ 在纯 Ni₃Al 单空位中的寿命 (180±5) ps 或在位错上的寿命 (187±5) ps. 由此可推断, 单晶 Ni₃Al 中的缺陷类型主要是空位和位错. 而纯多晶 Ni₃Al 合金 (No. P1) 的第二组分寿命值为 201±6 ps, 记为 τ_{pd} . 它大于 e⁺ 在单空位或位错中的寿命, 这说明在 τ_{pd} 中除了空位和位错的贡献外, 还有晶界的贡献.

为了表征位错和单空位中的电子结构的区别, 熊良铖^[31,32]定义了一个量 γ , 以表示位错心和单空位的开空间比:

$$\gamma = \Delta V_{\text{d}} / \Delta V_{\text{v}} \approx (\lambda_{\text{b}} - \lambda_{\text{d}}) / (\lambda_{\text{b}} - \lambda_{\text{v}}), \quad (1)$$

其中 $\Delta V_{\text{d}} = V_{\text{d}} - V_{\text{b}}$, $\Delta V_{\text{v}} = V_{\text{v}} - V_{\text{b}}$, V_{b} , V_{d} 和 V_{v} 分别为在基体, 位错心和单空位中含同量电子的小体积元, λ_{b} , λ_{d} 和 λ_{v} 分别为 e⁺ 在基体, 位错心和单空位中的湮没率. 同理, 我们引入 γ' 量来表示多晶 Ni₃Al 缺陷和单晶 Ni₃Al 缺陷的开空间比:

$$\gamma' = \Delta V_{\text{pd}} / \Delta V_{\text{md}} \approx (\lambda_{\text{b}} - \lambda_{\text{pd}}) / (\lambda_{\text{b}} - \lambda_{\text{md}}), \quad (2)$$

其中 $\Delta V_{\text{pd}} = V_{\text{pd}} - V_{\text{b}}$, $\Delta V_{\text{md}} = V_{\text{md}} - V_{\text{b}}$, V_{b} , V_{md} 和 V_{pd} 分别为在基体, 单晶 Ni₃Al 缺陷和多晶 Ni₃Al 缺陷上含同量电子的小体积元. 把 $\lambda_{\text{b}} = 8.55 (\text{ns})^{-1}$, $\lambda_{\text{md}} = 1/0.185 = 5.41 (\text{ns})^{-1}$ 和 $\lambda_{\text{pd}} = 4.98 (\text{ns})^{-1}$ 代入方程(2), 可得 $\gamma' \approx 1.14$, 即 $\Delta V_{\text{pd}} \approx 1.14 \Delta V_{\text{md}}$. 这表明多晶 Ni₃Al 缺陷的平均开空间大于单晶 Ni₃Al 缺陷的平均开空间, 而增大的部分可归结为多晶 Ni₃Al 中晶界的贡献. 由此可推断, 多晶 Ni₃Al 合金晶界中存在着开空间大于空位的缺陷.

Vitek 等人^[26,27]的理论计算结果表明, Ni₃Al 合金由于其高的有序能, 晶界为保持高度有序, 出现了柱形空洞. 我们从实验上推断出晶界中存在着开空间大于空位的缺陷, 证实了这种空洞的存在, 它是沿晶裂纹萌生的核心.

另一方面, 对于均匀电子气系统, 正电子湮没率可表示为^[29]

$$\lambda(n) = (2 + 134n)(\text{ns})^{-1}, \quad (3)$$

因此 n 可表示为

$$n = (\lambda(n) - \cdot 2) / 1^24, \quad (4)$$

其中 $\lambda(n)$ 为 e^+ 的湮没率, n 为正电子所在处的价电子浓度(在金属中, 离子实电子对正电子湮没贡献较小, 可以略去)。令 $\lambda_b = 8.55 \text{ (ns)}^{-1}$, $\lambda_{md} = 5.41 \text{ (ns)}^{-1}$, $\lambda_{pd} = 4.98 \text{ (ns)}^{-1}$, 分别代入方程(4), 得到 $n_b = 4.89 \times 10^{-2} \text{ a.u.}$, $n_{md} = 2.54 \times 10^{-2} \text{ a.u.}$, $n_{pd} = 2.22 \times 10^{-2} \text{ a.u.}$ 由此可见 $n_b > n_{md} > n_{pd}$ 。这表明, 在基体中有较多的价电子参与形成 Ni-Ni 键和 Ni-Al 键, 在位错或空位处的次之, 而在晶界处的最少。因此, 基体中的键结合力最强, 而在晶界处最弱。

从上面的讨论可以看出, 由于多晶 Ni_3Al 合金具有较高的有序能, 在晶界上出现了开空间较大的缺陷如柱形空洞等, 而且在晶界处的键结合力最弱。多晶 Ni_3Al 合金晶界的这些结构特征可能是 Ni_3Al 合金晶界本质脆性的原因。

通过用 Fe, Mn 和 Pd 对多晶 Ni_3Al 进行宏合金化, 可降低有序能, 晶界易于弛豫, 避免大尺度空洞在晶界上出现, 改善了 Ni_3Al 合金的晶界结构。这可能是宏合金化提高 Ni_3Al 塑性的原因。

2. B 对 Ni_3Al 合金缺陷和电子结构的影响

当 B 原子填充到缺陷上时, 一方面, 降低了缺陷对 e^+ 的束缚能, 因而缺陷对 e^+ 的捕获率下降。这将导致 I_2 降低。另一方面, e^+ 在这种 B-缺陷复合体中的寿命降低。这两方面的原因导致了 e^+ 平均寿命 $\bar{\tau}$ 下降。从表 2 看出, 多晶 Ni_3Al 合金的 $\bar{\tau}$ 和 I_2 随 B 量的增加而迅速降低, 当 B 量为 1.37at% 时, $\bar{\tau}$ 达到最小值。这是 B 强烈地偏聚到 Ni_3Al 合金的缺陷如空位、位错和晶界上的结果。这一效应延续到 1.37at% B (接近于固溶极限, 1.5at% B)。在这个过程中, τ_1 和 τ_2 变化不大。这说明, e^+ 在 B-缺陷复合体中的寿命与基体中的相近, 反映出偏聚到缺陷中的 B 原子与那里的 Ni 或 Al 原子形成强的共价键, 使该处价电子密度与基体处的相近, 因而增强了这些地方的结合力。

从表 2 中还可看出, e^+ 在多晶 Ni_3Al 基体中的湮没率 λ_b 随 B 量的增加而逐渐增加, 当 B 量为 1.37at% 时达到最大值。这表明, 以间隙方式溶解到 Ni_3Al 基体中的 B 与周围的 Ni 或 Al 原子形成了强的共价键, 导致了基体中成键价电子浓度升高, 增强了基体中的键结合力。

当加入的 B 量超过其固溶极限, 达到 2.22at% 时 (合金 No. P4), 在基体和晶界析出硼化物 $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ 与 Ni_3Al 的共晶组织^[7]。 e^+ 在基体中的湮没率降低, 尤其在晶界中显著降低, 如表 2 所示。这是电荷转移所致。当硼化物 (指 $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$, 以下同) 在基体和晶界析出时, 它们从该处的 Ni-Ni 或 Ni-Al 键拉走成键价电子, 降低了基体中金属键的结合力, 特别是显著降低了晶界处金属键的结合力。

多晶 Ni_3Al 合金的屈服强度随 B 含量的增加而增加, 当 B 含量为 1.37at% 时达到最大值, 它的值为 527MPa^[33]。我们认为, 这是由于以间隙方式固溶到基体中的 B 原子与 Ni 或 Al 原子交互作用形成了强的共价键, 并使成键价电子增加的结果。当 B 量为 1.37at% 时, e^+ 在基体中的湮没率 λ_b 最大, 即基体中的价电子浓度最高, 对应于最高的屈服强度。但当加入的 B 超过其固溶度时, 由于硼化物在晶内析出, e^+ 在基体中的湮

没率 λ_b 降低,即基体中的价电子浓度降低,对应的屈服强度下降。B量为 2.22at% 的多晶 Ni_3Al 合金的屈服强度降至 127MPa^[33]。

Heredia 和 Pope^[13] 研究了 B 对单晶 Ni_3Al 合金韧性和断裂行为的影响。结果表明,在单晶 Ni_3Al 合金加入 B,它的力学性能也得到较大的改善。我们的实验结果如表 2 所示,B 对单晶 Ni_3Al 合金中缺陷和电子结构的影响与它在多晶 Ni_3Al 合金中的行为相似。单晶 Ni_3Al 合金的 e^+ 平均寿命 $\bar{\tau}$ 和第二组分强度 I_2 随 B 含量的增加而降低。这表明,B 填充到单晶 Ni_3Al 合金的缺陷如空位或位错中,同样增强了这些地方的结合力。另一方面,以间隙方式固溶到单晶 Ni_3Al 基体中的 B 与 Ni 和 Al 形成强的共价键,并导致价电子浓度增加而增强了基体的结合力。因此,在单晶 Ni_3Al 合金中加入 B,它的力学性能也得到很大的改善。

B 对缺陷尤其是对晶界的强化作用以及 B 的“基体效应”使 Ni_3Al 合金的韧性、抗张强度和屈服强度都得到显著提高。

四、结 论

1. Ni_3Al 合金基体、位错和晶界上的价电子浓度 (n_b , n_{md} 和 n_{pd}) 大致有如下关系: $n_b > n_{md} > n_{pd}$ 。在基体中有较多的价电子参与形成 Ni—Ni 键和 Ni—Al 键,对应于较强的键结合力;而在晶界上参与成键的价电子少,对应于较弱的结合力。

2. B 原子强烈地偏聚到 Ni_3Al 缺陷如空位、位错和晶界上,它们与邻近的 Ni 或 Al 原子形成强的共价键,增强了这些地方的结合力。

3. 以间隙方式固溶到 Ni_3Al 基体中的 B 与基体中的 Ni 和 Al 原子交互作用导致了成键价电子浓度增加,因而增强了基体的结合力。

4. 当加入的 B 量超过其固溶极限时,由于硼化物共晶在 Ni_3Al 基体和晶界析出。它们从 Ni—Ni 和 Ni—Al 键拉走成键电子,降低了金属键的结合力,使合金的力学性能严重变坏。

实验过程中,得到朱洁,姜健和李辉同志的帮助,特致谢意。

- [1] E. A. Aither. *Intermetallic Compounds*, ed. by J. H. Westbrook, Wiley, New York, (1976), p. 491.
- [2] P. H. Thornton, R. G. Davis and T. L. Johnston. *Metall. Trans.*, 1(1970), 207.
- [3] P. A. Flin, *Trans. TMS-AIME*, 218(1960), 145.
- [4] R. G. Davis and N. S. Stoloff, *Trans. TMS-AIME*, 233(1965), 713.
- [5] S. M. Coply and B. H. Kear, *Trans. AIME*, 239(1967), 977.
- [6] K. Aoki and O. Izumi, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 43(1979), 1190.
- [7] C. T. Liu, C. L. White and J. A. Horton, *Acta metall.*, 33(1985), 213.
- [8] C. T. Liu and C. C. Koch, *Technical Aspects of Critical Materials Used by the Steel Industry*, Vol. IIB, NBSIR 83-2679-9, National Bureau of Standard (1983).
- [9] T. Takasugi, E. P. Gearge, D. P. Pope and O. Izumi, *Scripta Metall.*, 19(1985), 551.
- [10] T. Ogura, S. Hanada, T. Masumato and O. Izumi, *Metall. Trans.*, 16A(1985), 441.
- [11] T. Takasugi, O. Izumi and N. Masahashi, *Acta metall.*, 33(1985), 1259.
- [12] A. Chiba, S. Hanada and S. Watanabe, *Acta metall. mater.*, 39(1991), 1799.

- [13] F. E. Heredia and D. P. Pope, *Acta metall. mater.*, **39**(1991), 2017.
- [14] C. L. White, R. A. Padgett, C. T. Liu and S. M. Yalisove, *Scripta metall.*, **18**(1984), 1417.
- [15] M. K. Miller and J. A. Horton, *Scripta metall.*, **20**(1986), 789.
- [16] G. S. Painter and F. W. Averill, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 234.
- [17] M. E. Eberhart and D. D. Vvedinsky, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 61.
- [18] M. E. Eberhart and D. D. Vvedinsky, *Scripta metall.*, **22**(1988), 1183.
- [19] S. P. Chen, A. F. Voter, R.C. Albers, A. M. Boring and P. J. Hay, *Scripta metall.*, **23**(1989), 217.
- [20] G. M. Bond, I. M. Robertson and H. K. Birnbaum, *J. Mater. Res.*, **2**(1987), 436.
- [21] E. M. Schulson, T. P. Weihs, I. Baker, H. J. Frost and J. A. Horton, *Acta metall.*, **34**(1986), 1395.
- [22] I. Baker, E. M. Schulson and J. A. Horton, *Acta metall.*, **35**(1987), 1533.
- [23] E. M. Schulson, T. P. Weihs, D. V. Viens and I. Baker, *Acta metall.*, **33**(1985), 1587.
- [24] P. S. Khadkikar, K. Vedula and B. S. Shale, *Metall. Trans.*, **18A**(1987), 425.
- [25] I. Baker, E. M. Schulson and J. R. Michael, *Phil. Mag.*, **B7**(1988), 379.
- [26] V. Vitek, J. J. Kruisman and J. Th. M. De Hosson, in "Interfacial Structure, Properties and Design". Proc. MRS Symp. Reno, Nevada (edited by M. H. Yoo, W. A. T. Clark and C. L. Briant), MRS (1988), p. 139.
- [27] G. J. Ackland and V. Vitek, *Mater. Res. Symp. Proc.*, **133**(1989), 105.
- [28] P. Hautojärvi ed., "Positrons in Solids", Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (1979).
- [29] W. Brandt and A. Dupasquier ed., "Positron solid-state Physics", North Holland Amsterdam, New York, Oxford, (1983).
- [30] Tian.Min Wang, Michio Shimotomai and Masao Doyama, *J. phys. F: Met. Phys.*, **14**(1984), **37**.
- [31] L. Y. Xiong, *Chinese Phys. Lett.*, **3**(1984), 237.
- [32] 熊良钺, 高能物理与核物理, **12**(1988), 433.
- [33] 郭建亭、李辉、孙超、朱耀宵, 金属学报, **25A** (1989), 406.

A MICROMECHANISM FOR B IMPROVING THE MECHANICAL PROPERTIES OF MONO- AND POLYCRYSTALLINE Ni₃Al ALLOYS

DENG WEN XIONG LIANG-YUE LONG QI-WEI

*International Centre for Materials Physics; Institute of Metal Research,
Academia Sinica, Shenyang 110015*

WANG SHU-HE GUO JIAN-TING

Institute of Metal Research, Academia Sinica, Shenyang 110015

(Received 8 June 1992; revised manuscript received 16 November 1992)

ABSTRACT

The microdefects and electronic structure have been studied by measuring the positron lifetime spectra of mono- and polycrystalline Ni₃Al alloys with B content ranging from 0.00 to 2.22at%. The experimental results show that the opening space of the defect on grain boundary is larger than that of a monovacancy in polycrystalline Ni₃Al alloy. More valence electrons participate in Ni-Ni and Ni-Al bondings in bulk corresponding to stronger cohesion, while less valence electrons participate in those on grain boundaries corresponding to weaker cohesion. When B atoms segregate to defects, they form strong covalent bondings with Ni and Al atoms and strengthen the bonding cohesion in those locations. The interaction of B atoms which occupy interstitial sites, with Ni and Al atoms in bulk leads to the increase of the density of valence electrons, thus increases the bonding cohesion in the bulk.

PACC: 7870B; 7300; 6170; 8140