

# 合金元素 Zr 韧化不同计量比 Ni<sub>3</sub>Al

## 合金的微观机制\*

郭建亭 李玉芳 熊良钺 叶恒强

(中国科学院金属研究所 沈阳 110016)

(2003 年 12 月 19 日收到 2004 年 11 月 15 日收到修改稿)

利用正电子湮没技术(PAT)测量了不同化学计量比二元 Ni<sub>3</sub>Al 合金及不同 Zr 含量 Ni<sub>3</sub>Al 合金的正电子寿命谱,并估算了合金基体和晶界缺陷处的自由电子密度.结果表明,二元 Ni<sub>77</sub>Al<sub>23</sub>合金的基体和缺陷态的自由电子密度都比二元 Ni<sub>74</sub>Al<sub>26</sub>合金的高. Ni<sub>3</sub>Al 合金晶界缺陷处开空间大于 Ni 空位或 Al 空位的开空间,晶界缺陷处的自由电子密度很低,金属键合力很弱.过化学计量比 Ni<sub>74</sub>Al<sub>26</sub>合金的晶界缺陷开空间比亚化学计量比 Ni<sub>77</sub>Al<sub>23</sub>合金的大,晶界键合力更弱.这是 Ni<sub>74</sub>Al<sub>26</sub>合金更脆的原因.在 Ni<sub>3</sub>Al 合金中加入 Zr,增加了合金中的金属键成分,使基体中的自由电子密度增加,增强了基体金属键合力,同时降低了合金的有序度,使合金晶界容易弛豫,晶界缺陷的开空间变小.另外 Zr 原子偏聚到晶界,增加了晶界处的自由电子密度,同时引起晶界处 Al 贫化,减少了强共价性 Ni—Al 和 Al—Al 键,使晶界更易于变形,有利于提高合金的塑性.

关键词: Ni<sub>3</sub>Al 合金, 微观机制, 自由电子密度, 韧化

PACC: 7870B, 7300, 6170, 8140

## 1. 引言

长程有序金属间化合物 Ni<sub>3</sub>Al 由于具有比强度高、抗蠕变性能好和反常屈服强度-温度效应等优点而成为很有希望的高温结构材料.自从 Aoki 和 Izumi<sup>[1]</sup>发现在 Ni<sub>3</sub>Al 合金中加入适量的 B 可以显著提高其室温塑性后,有关 B 提高 Ni<sub>3</sub>Al 合金塑性的机理受到广泛关注.对于 B 的韧化作用,一般认为室温下 B 原子偏聚到晶界,抑制 Ni<sub>3</sub>Al 合金的环境脆性;也有人认为 B 原子偏聚到晶界,起到强化晶界的作用. Noguchi 等<sup>[2]</sup>发现,只有在富 Ni 的 Ni<sub>3</sub>Al 合金中加入适量的 B 才能有效地提高室温塑性,对于 Al 含量不低于 25at% 的 Ni<sub>3</sub>Al 合金, B 不能起到韧化作用.我们的研究<sup>[3]</sup>发现,添加适量的 Zr 不但能提高富 Ni 的 Ni<sub>3</sub>Al 合金的塑性,而且能提高富 Al (Al ≥ 25 at%) Ni<sub>3</sub>Al 合金的室温塑性.最近,我们还研究了不同气氛下 Ni<sub>3</sub>Al(Zr)合金的室温塑性,发现 Zr 不像 B 那样,它不能抑制 Ni<sub>3</sub>Al 合金的环境脆

性<sup>[4]</sup>.关于 Zr 的韧化机理,有必要深入到原子尺度缺陷和电子结构层次来探讨.

正电子对金属及合金中的微观缺陷十分敏感.正电子湮没技术是研究材料中微观缺陷和电子结构的重要实验手段,可提供微观缺陷的大小和浓度,以及正电子湮没前所在处的电子密度等信息<sup>[5,6]</sup>.本文通过测量不同化学计量比的二元 Ni<sub>3</sub>Al 合金,以及含 Zr 的 Ni<sub>3</sub>Al 合金的正电子寿命谱,研究了合金元素 Zr 对不同化学计量比的 Ni<sub>3</sub>Al 合金基体和晶界缺陷态自由电子密度的影响,进而从微观角度解释了 Zr 的韧化机理.

## 2. 实 验

采用高纯 Ni, Al, Zr 原材料,在 Ar 气保护下,利用非自耗 W 电极,在水冷 Cu 坩锅中熔炼不同 Zr 含量的 Ni<sub>3</sub>Al 合金锭.每个合金锭反复熔炼 4 次以保证其均匀性.合金名义成分为(Ni<sub>77</sub>Al<sub>23</sub>)<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>(x = 0.0, 0.2, 1.0)和(Ni<sub>74</sub>Al<sub>26</sub>)<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>(x = 0.0, 0.2, 1.0).化学分析表明,实际化学成分与名义成分相近

\* 国家自然科学基金(批准号 59895152)资助的课题.

(见表 1).合金锭经 1150 °C 保温 30 h 空气冷却均匀化处理后,线切割成 10 mm × 10 mm × 1 mm 样品.样品表面用金相砂纸磨平并抛光以备正电子湮没实验所需.

表 1 不同 Zr 含量 Ni<sub>3</sub>Al 合金的化学成分(at%)

合金	Ni	Al	Zr
Y1	77	23	
Y2	76.85	22.95	0.2
Y3	76.23	22.77	1.0
G1	74	26	
G2	73.85	25.95	0.2
G3	73.26	25.74	1.0

正电子寿命谱采用 ORTEC 公司的快-快符合谱仪测量,以 Mylar 膜为衬底的<sup>22</sup>Na 正电子源的强度约为  $3.7 \times 10^{-5}$  Bq. 两块相同的样品把这个源夹起来构成样品-源-样品三明治结构.在本实验条件下,仪器分辨率(采用分辨曲线峰的半高全宽(FWHM)表示)为 240 ps,每次测量总计数大于  $10^6$ .实验在室温(22 °C)下进行.

元素在晶界的分布用 LAS-3000 型俄歇电子能谱仪分析.样品在空气中打断.样品断口上被分析的晶粒数目不少于 3 个,分析的点数大于 6 个,最后取平均值作为最终结果.在俄歇微分谱上得到的各元素峰值,确定晶界元素的种类.应用 3 keV Ar<sup>+</sup> 溅射

剥层分析方法,分析各元素沿晶界纵向的分布情况.

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 实验结果

扣除源本底和源修正后,正电子寿命谱采用常用的三寿命拟合.所用的解谱程序为 POSITRONFIT EXTENDED 程序<sup>[7]</sup>.每条谱包含一个短寿命  $\tau_1$ (约 116 ps) 一个中寿命  $\tau_2$ (约 250 ps) 和一个长寿命  $\tau_3$ (约 1700 ps).长寿命组分具有小的强度  $I_3$ (约为 1.3%),一般认为是正电子在样品表面(甚至孔洞的内表面)形成正电子束湮没的贡献,这里不予考虑.将第一寿命  $\tau_1$  成分和第二寿命  $\tau_2$  成分的强度  $I'_1$  和  $I'_2$  按

$$I_1 = I'_1 / (I'_1 + I'_2),$$

$$I_2 = I'_2 / (I'_1 + I'_2),$$

重新归一化,可以得出正电子的平均寿命

$$\bar{\tau} = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2,$$

式中  $\tau_2$  是正电子在微观缺陷态中的寿命.根据正电子标准两态俘获模型<sup>[8]</sup>,可求出正电子在基体中的寿命

$$\tau_b = [I'_1 / \tau_1 + I'_2 / \tau_2]^{-1}.$$

表 2 给出了不同成分 Ni<sub>3</sub>Al 合金的正电子寿命谱的特征参数.

表 2 Ni<sub>3</sub>Al(Zr)合金试样正电子寿命谱的特征参数

合金	$\tau_1$ /ps	$\tau_2$ /ps	$I_1$ /%	$I_2$ /%	$\bar{\tau}$ /ps	$\tau_b$ /ps
Y1	116.6 ± 2	296.2 ± 19	89.0 ± 1.7	11.0 ± 1.6	136.2 ± 1	124.9 ± 1
Y2	116.7 ± 2	273.3 ± 10	89.8 ± 1.0	10.2 ± 1.0	132.6 ± 1	124.0 ± 1
Y3	113.6 ± 2	227.6 ± 12	89.8 ± 1.9	10.2 ± 1.9	125.0 ± 1	119.6 ± 1
G1	119.2 ± 1	298.5 ± 11	85.7 ± 1.1	14.3 ± 1.1	144.7 ± 1	130.4 ± 1
G2	116.0 ± 2	255.6 ± 20	91.6 ± 2.1	8.4 ± 2.1	127.4 ± 1	121.5 ± 1
G3	116.3 ± 2	243.1 ± 15	90.5 ± 1.8	9.5 ± 1.7	128.2 ± 1	122.3 ± 1

根据正电子寿命参数可以计算出正电子在合金基体和缺陷态中的湮没率分别为

$$\lambda_b = \tau_b^{-1},$$

$$\lambda_d = \tau_2^{-1}.$$

按 Brandt 等<sup>[9]</sup>给出的经验公式  $n = (\lambda - 2) / 134$ ,可估计出合金基体和缺陷态的自由电子密度  $n_b$  和  $n_d$  值,如表 3 所示.

表 3 Ni<sub>3</sub>Al 合金样品基体和缺陷态的湮没率和自由电子密度

合金	$\lambda_b$ /ns <sup>-1</sup>	$\lambda_d$ /ns <sup>-1</sup>	$n_b/10^{-2}$ a. u.	$n_d/10^{-2}$ a. u.
Y1	8.01	3.38	4.48	1.03
Y2	8.06	3.66	4.53	1.24
Y3	8.36	4.39	4.75	1.79
G1	7.67	3.35	4.23	1.01
G2	8.23	3.91	4.65	1.43
G3	8.18	4.11	4.61	1.58

注:本文的自由电子密度单位为 a. u., 1 a. u. =  $6.76 \times 10^3$  /nm<sup>3</sup>.

### 3.2. 不同化学计量比二元 Ni<sub>3</sub>Al 合金基体和缺陷态中的自由电子密度

对于由金属元素  $a$  和  $b$  组成的二元合金, 如果入射的正电子在晶格中均匀分布, 而且原子间均以纯金属键结合, 按 Lack 和 West<sup>[10]</sup> 以及 Stott 和 Kubica<sup>[11]</sup> 的理论, 可计算出正电子在该二元合金基体中的湮没率  $\lambda_{cb}^A$ . 经适当的数学整理,  $\lambda_{cb}^A$  可简单表示为<sup>[12]</sup>

$$\lambda_{cb}^A = f_a \lambda_b(a) + f_b \lambda_b(b), \quad (1)$$

式中  $f_a$  和  $f_b$  分别为合金中  $a$  和  $b$  的原子百分含量,  $\lambda_b(a)$  和  $\lambda_b(b)$  分别为正电子在纯金属  $a$  和  $b$  基体中的平均湮没率.

由表 4 可知, 正电子在纯 Ni 和纯 Al 金属基体中的湮没率分别为  $\lambda_b(\text{Ni}) = 1/\tau_b(\text{Ni}) = 9.09 \text{ ns}^{-1}$  和  $\lambda_b(\text{Al}) = 1/\tau_b(\text{Al}) = 6.02 \text{ ns}^{-1}$ . 对富 Ni 的二元合金 Ni<sub>3</sub>Al(Ni<sub>77</sub>Al<sub>23</sub>), 如果 Ni 和 Al 以纯金属键结合, 将  $\lambda_b(\text{Ni}) = 9.09 \text{ ns}^{-1}$  和  $\lambda_b(\text{Al}) = 6.02 \text{ ns}^{-1}$  以及合金中 Ni 和 Al 的原子百分含量  $f_{\text{Ni}} = 0.77$  和  $f_{\text{Al}} = 0.23$  代入(1)式, 得到正电子在 Ni<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> 基体中的湮没率  $\lambda_{cb}(\text{Ni}_{77}\text{Al}_{23}) = 8.38 \text{ ns}^{-1}$ . 根据经验公式

$$n = (\lambda - 2)134,$$

可计算出合金基体中的自由电子密度  $n_{cb}(\text{Ni}_{77}\text{Al}_{23}) = 4.76 \times 10^{-2} \text{ a. u.}$  该值高于实验测得的 Ni<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> 合金基体中的自由电子密度  $n_b(\text{Ni}_{77}\text{Al}_{23}) = 4.48 \times 10^{-2} \text{ a. u.}$  (见表 3). 由此可以判断 Ni 和 Al 原子组成 Ni<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> 合金时, 有一部分 Ni 和 Al 原子的价电子被局域化, 导致合金中参与形成金属键的自由电子数量减少. 实验结果说明, 在 Ni<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> 合金中金属键和共价键并存.

表 4 Ni, Al, Zr 基体的正电子寿命、自由电子密度、原子半径和原子电负性

元素	$\tau_b/\text{ps}$	$n_b/10^{-2} \text{ a. u.}$	$R_A/\text{nm}$	$E_p$	资料来源
Ni	110	5.29	0.125	1.8	文献 [10]
Al	166	3.00	0.143	1.5	文献 [11]
Zr	165	3.03	0.160	1.4	文献 [12]

对富 Al 的二元合金 G1(Ni<sub>74</sub>Al<sub>26</sub>), 按照以上步骤计算出  $n_{cb}(\text{Ni}_{74}\text{Al}_{26}) = 4.70 \times 10^{-2} \text{ a. u.}$ , 高于实验测得 Ni<sub>74</sub>Al<sub>26</sub> 合金基体中的自由电子密度  $n_b(\text{Ni}_{74}\text{Al}_{26}) = 4.23 \times 10^{-2} \text{ a. u.}$  (见表 3). 因此, Ni<sub>74</sub>Al<sub>26</sub> 合金中金属键和共价键共存. 比较 Ni<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> 合金和 Ni<sub>74</sub>Al<sub>26</sub> 合金基

体中的自由电子密度  $n_b(\text{Ni}_{77}\text{Al}_{23})$  和  $n_b(\text{Ni}_{74}\text{Al}_{26})$ , 可以看出  $n_b(\text{Ni}_{77}\text{Al}_{23}) > n_b(\text{Ni}_{74}\text{Al}_{26})$ . 合金基体中的自由电子密度越高, 金属键的成分就越高. 因此, Ni<sub>74</sub>Al<sub>26</sub> 合金中金属键成分比 Ni<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> 合金中的少, 共价键较强.

为了表征多晶 Ni<sub>3</sub>Al 合金晶界缺陷和单空位的开空间比, 熊良钺<sup>[16, 17]</sup> 和邓文等<sup>[18]</sup> 引入参数  $\gamma'$ ,

$$\gamma' \equiv \frac{\Delta V_{gb}}{\Delta V_v} \approx \frac{\lambda_b - \lambda_{gb}}{\lambda_b - \lambda_v}, \quad (2)$$

式中

$$\begin{aligned} \Delta V_{gb} &= V_{gb} - V_b, \\ \Delta V_v &= V_v - V_b. \end{aligned}$$

这里,  $V_b$ ,  $V_v$  和  $V_{gb}$  分别为在基体、单空位和晶界缺陷上含同量电子的小体积元.  $\gamma'$  以单空位的开空间为单位, 反映了缺陷的开空间大小,  $\gamma'$  愈大则裂纹愈容易在该缺陷成核, 因而材料愈脆.

由于样品已充分退火, 大部分空位和位错已回复, 样品中内部缺陷主要是晶界和相界. 因而  $\tau_2$  主要是正电子在晶界上湮没的寿命, 把  $\lambda_v(\text{Ni}_3\text{Al}) = 5.56 \text{ ns}^{-1}$ <sup>[19]</sup>,  $\lambda_b$  和  $\lambda_{gb}$  代入(2)式, 得到不同合金晶界缺陷和单空位的开空间比, 如图 1 所示.

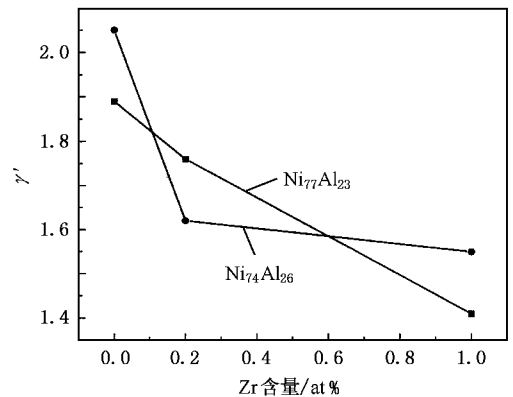


图 1 Ni<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> 和 Ni<sub>74</sub>Al<sub>26</sub> 合金的开空间比与 Zr 含量之间的关系

对二元合金 Y1 和 G1, 正电子在其缺陷态的寿命  $\tau_2(\text{Ni}_{77}\text{Al}_{23}) = 296.2 \pm 19 \text{ ps}$  和  $\tau_2(\text{Ni}_{74}\text{Al}_{26}) = 298.5 \pm 11 \text{ ps}$  (表 2), 它们大于正电子在 Ni 空位中的寿命 ( $\tau_v(\text{Ni}) = 170 \text{ ps}$ ) 或 Al 空位中的寿命 ( $\tau_v(\text{Al}) = 240 \text{ ps}$ ). 对长程有序 Ni<sub>3</sub>Al 合金, 两相邻晶粒原子为保持高度有序, 晶界容易形成开空间较大的空洞(图 1), 因此正电子在晶界缺陷处的寿命较长.

Ni<sub>3</sub>Al 合金晶界缺陷态的自由电子密度很低,  $n_d(\text{Ni}_{77}\text{Al}_{23}) = 1.03 \times 10^{-2} \text{ a. u.}$ ,  $n_d(\text{Ni}_{74}\text{Al}_{26}) = 1.01$

$\times 10^{-2}$  a. u. (见表 3), 约是基体中自由电子密度的 1/4. 这表明 Ni<sub>3</sub>Al 合金晶界处的键合力很弱. 因此, Ni<sub>3</sub>Al 合金的晶界是薄弱环节, 在室温下呈沿晶脆断特征.

合金的力学性能与合金中的键结构有关, 对富 Ni 的 Ni<sub>3</sub>Al 合金, 过剩的 Ni 原子往往是很好的电子填充剂. 正电子在 Ni 基体中的寿命较短, 表明 Ni 基体中自由电子密度较高, 合金化时可以提供较多的自由电子, 它使合金中的自由电子密度增加即合金中的金属键成分增加. 当过剩的 Ni 原子扩散到晶界, 可增加晶界处的自由电子密度. 因此, 富 Ni 的 Ni<sub>3</sub>Al 合金有利于改善晶界的结构并提高晶界处金属键的强度. 而对富 Al 的 Ni<sub>3</sub>Al 合金, 由于 Al 本身提供的自由电子数较少, 正电子在 Al 基体中的寿命较长 (见表 4), 当过剩的 Al 原子取代 Ni 后, Al 比 Ni 提供的自由电子数少. 而且, 当过剩的 Al 原子出现在晶界附近时, 与 Ni 形成具有一定共价性的 Ni—Al 键的份额增加, 晶界处的自由电子数将进一步减少 (见表 3), 晶界开空间增大 (见图 1), 参与形成金属键的自由电子密度降低, 这可能是富 Al 的 Ni<sub>3</sub>Al 合金更脆的原因.

### 3.3. 合金元素 Zr 对不同化学计量比合金基体和缺陷态价电子密度的影响

从表 2 可以看出, 对亚化学计量比 Ni<sub>3</sub>Al 合金 (Y1, Y2, Y3), 随 Zr 含量的增加, 正电子在合金中的寿命  $\tau_b$  减小, 即  $\tau_b(Y1) > \tau_b(Y2) > \tau_b(Y3)$ . 说明在富 Ni 的 Ni<sub>3</sub>Al 合金中加入电负性比 Ni 和 Al 都小的 Zr 原子 (见表 4), 使合金基体的自由电子密度升高, 即  $n_b(Y3) > n_b(Y2) > n_b(Y1)$  (见表 3), 因而增加了合金中的金属键成分, 相应共价键成分降低, 合金的有序能随之降低. 当多晶合金有序能高时, 要求晶内原子排列高度有序, 即使晶界上的原子也必须唯一地归属于某一晶粒, 以保持该晶粒内部原子排列高度有序, 在晶界处出现开空间较大的柱形空洞<sup>[20, 21]</sup>. 有序能一旦降低, 合金晶界处的原子会产生不同程度的弛豫, 空洞的开空间缩小, 增加合金的塑性.

另一方面, 随着 Zr 含量的增加, 正电子在缺陷态中的寿命  $\tau_2$  减小,  $\tau_2(Y1) > \tau_2(Y2) > \tau_2(Y3)$ . 这是由于 Zr 原子偏聚到 Ni<sub>3</sub>Al 合金晶界缺陷上, 增加了晶界处的价电子密度, 即  $n_d(Y3) > n_d(Y2) > n_d(Y1)$  (见表 3). 俄歇分析也表明 Zr 在 Ni<sub>3</sub>Al 合金晶界处偏聚<sup>[6]</sup>.

对过化学计量比的 Ni<sub>3</sub>Al 合金 (G1, G2, G3), Zr 对正电子在合金中寿命的影响呈现出相似的规律, 随 Zr 含量增加合金的基体和缺陷态的自由电子密度增加. 俄歇分析表明, Zr 在晶界有偏聚 (如图 2 (a)), 同时还可以看出, Zr 的偏聚使晶界 Al 贫化. 由于样品是在空气中打断的, 断口表面受到氧的污染, Ar 离子溅射在 9 nm 左右才出现较多的 Zr (如图 2 (b)).

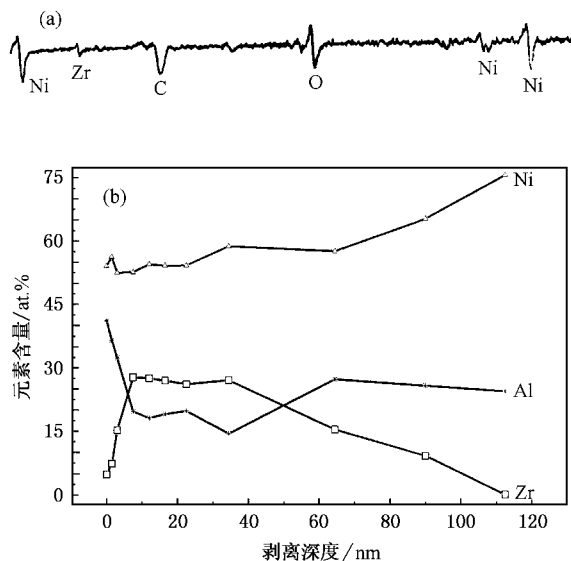


图 2 G3 合金的断裂表面俄歇能谱 (a) 和 Ni, Al, Zr 元素随剥离深度的分布 (b)

### 3.4. 合金元素 Zr 改善 Ni<sub>3</sub>Al 合金的微观机制

上述实验结果表明, 对亚化学计量比和过化学计量比的 Ni<sub>3</sub>Al 合金, 合金元素 Zr 影响基体和缺陷态自由电子密度的规律相同. 由此我们可以从电子结构层次解释合金元素 Zr 的初化机制.

一方面, 当合金元素 Zr 取代 Al 后, 提供了更多的自由电子数参与形成金属键, 即增加了合金中的金属键成分, 而共价键成分相对减少. 晶格中电荷分布的高度方向性在一定程度上受到破坏, 合金的有序能降低, 晶界上的原子易于弛豫, 晶界缺陷的开空间变小 (见图 1), 这有利于合金韧性的提高.

另一方面, 合金元素 Zr 偏聚到晶界, 提高了晶界处的自由电子密度, 增加了键合力. 同时, Zr 在晶界的偏聚, 导致 Al 在晶界的贫化, 减少了 Ni—Al 和 Al—Al 共价键, 增加了 Ni—Ni 金属键份额, 有利于晶粒之间协调变形.

从表 3 还可以看出, 添加 Zr 使基体和晶界缺陷

处自由电子密度的增幅不同,晶界缺陷处自由电子密度增幅较大,而基体中增幅较小,说明 Zr 的主要作用在晶界.有关 Zr 在合金中的占位和晶界的分布,需要进一步从计算和原子像两方面加以研究.

## 4. 结 论

1) 在  $\text{Ni}_3\text{Al}$  合金中,金属键和共价键并存. $\text{Ni}_3\text{Al}$  合金晶界缺陷的开空间大于 Ni 空位或 Al 空位的开空间, $\text{Ni}_3\text{Al}$  合金晶界处的自由电子密度较低,金属键成分较弱,因而表现出脆性.

2) 过化学计量比  $\text{Ni}_3\text{Al}$  合金基体和晶界缺陷态的自由电子密度比亚化学计量比合金低,晶界开空

间比大,表现出更大的脆性.

3) Zr 元素对过化学计量比  $\text{Ni}_{74}\text{Al}_{26}$  合金和亚化学计量比  $\text{Ni}_{77}\text{Al}_{23}$  合金的影响表现出相似的规律,即随着 Zr 含量的增加,合金基体和缺陷态的自由电子密度增加,晶界缺陷态的自由电子密度增幅较大.

4) 在  $\text{Ni}_3\text{Al}$  合金中加入 Zr,使基体中的价电子密度升高,增加了合金中的金属键成分,Zr 原子的加入还降低了合金的有序能,使合金晶界容易弛豫,使晶界缺陷的开空间变小.

5) Zr 原子偏聚到晶界,增加了晶界缺陷态的电子密度,增强了晶界键合力.同时引起晶界处 Al 贫化,减少了强共价性 Ni—Al 和 Al—Al 键,使晶界更易于变形.

- [ 1 ] Aoki K , Izumi O 1979 *Nippon Kinzoku Gakkaishi* **43** 1190
- [ 2 ] Noguchi O , Oya Y , Suzuki T 1981 *Metall. Trans. A* **12** 1647
- [ 3 ] Guo J T , Zheng Z 1992 *The First Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing* ( Pennsylvania : The Minerals , Metals & Material Society ) p805
- [ 4 ] Li Y F , Guo J T , Zhou L Z *et al* 2004 *Acta Metall. Sin.* **40** 499 ( in Chinese ) [ 李玉芳、郭建亭、周兰章等 2004 金属学报 **40** 499 ]
- [ 5 ] Deng W , Xiong L Y , Long Q W *et al* 1992 *Acta Metall. Sin.* **6** 125
- [ 6 ] Deng W , Xiong L Y , Wang S H *et al* 1997 *Chin. Sci. Bull.* **42** 1783
- [ 7 ] Kirkegaard P , Eldrup M 1974 *Comput. Phys. Commun.* **7** 401
- [ 8 ] Brandt W , Paulin R 1970 *Phys. Rev. B* **5** 2430
- [ 9 ] Brandt W , Reinheimer J 1970 *Phys. Rev. B* **2** 3104
- [ 10 ] Lack D G , West R N 1974 *J. Phys. F : Met. Phys.* **4** 2179
- [ 11 ] Stott M J , Kubica P 1975 *Phys. Rev. B* **11** 1
- [ 12 ] Dupasquier A , Mills A P 1995 *Positron Spectroscopy of Solids* ( Amsterdam : IOS Press ) p514
- [ 13 ] Lemahieu I , Dorikens-Vanpraet L , Dorikens M *et al* 1987 *Positron Studies of Defects* ( Vol. 2 ) ( Halle : Dlubek ) p1
- [ 14 ] Brandt W , Dupasquier A 1983 *Positron Solid-State Physics* ( New York : Oxford ) p200
- [ 15 ] Hood G M , Eldrup M , Pedersen N J 1979 *Positron Annihilation* ( Sendai : Japan Inst. of Metals ) p751
- [ 16 ] Xiong L Y 1984 *Chin. Phys. Lett.* **3** 237
- [ 17 ] Xiong L Y 1988 *High Ener. Phys. Nucl. Phys.* **12** 9
- [ 18 ] Deng W , Xiong L Y , Long Q W *et al* 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 154 ( in Chinese ) [ 邓 文、熊良钺、龙期威等 1994 物理学报 **43** 154 ]
- [ 19 ] Wang T M , Shimotomai M , Doyama M 1984 *J. Phys. F : Met. Phys.* **14** 37
- [ 20 ] Deng W , Xiong L Y , Wang S H *et al* 2002 *Acta Metall. Sin.* **38** 453 ( in Chinese ) [ 邓 文、熊良钺、王淑荷等 2002 金属学报 **38** 453 ]
- [ 21 ] Ackland G J , Vitek V 1989 *Mata. Res. Symp. Proc.* **133** 105

# The micromechanism of alloying element Zr affecting the ductility of Ni<sub>3</sub>Al alloy with different Al contents<sup>\*</sup>

Guo Jian-Ting Li Yu-Fang Xiong Liang-Yue Ye Heng-Qiang  
( *Institute of Metal Research , Chinese Academy of Sciences , Shenyang 110016 , China* )  
( Received 19 December 2003 ; revised manuscript received 15 November 2004 )

## Abstract

Positron lifetime parameters have been measured by position annihilation technique in binary Ni<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> and Ni<sub>74</sub>Al<sub>26</sub> alloys with different Al contents and Ni<sub>3</sub>Al alloy doped with different amounts of Zr. The density of free electrons in bulk materials and grain boundaries was calculated in this paper. The results show that the density of free electrons in bulk materials and grain boundaries in Ni<sub>74</sub>Al<sub>26</sub> alloy is lower than that in Ni<sub>77</sub>Al<sub>23</sub> alloy. The open volume in grain boundary is larger in Ni<sub>74</sub>Al<sub>26</sub> alloy , and the cohesion of grain boundaries is weaker. When an amount of Zr atoms is added into the Ni<sub>3</sub>Al alloy , they increase the density of free electrons in the bulk and thus increase the bonding cohesion in the bulk. The other Zr atoms will segregate at grain boundaries and increase their free electron density ; this will strengthen the bonding cohesion in grain boundaries. Alloying element Zr is found to be beneficial to reduce the brittleness of Ni<sub>3</sub>Al alloy with different Al contents.

**Keywords** : Ni<sub>3</sub>Al alloy , micro-mechanism , density of free electron , ductilization

**PACC** : 7870B , 7300 , 6170 , 8140

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No.59895152 ).