

【研究简报】

Fe 对 NiAl 合金中缺陷电子密度的影响

邓文^{①②} 熊良钺^② 王淑荷^② 郭建亭^② 龙期威^②

(①广西大学物理系, 南宁 530004; ②中国科学院金属研究所, 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015)

关键词 NiAl 合金 正电子寿命 微观缺陷 电子密度

NiAl 合金具有许多优异的物理性能: 它的密度低, 仅为 5.86 g/cm^3 ; 它的熔点高达 1640°C ; 它有高的热传导性, 是 Ni 基高温合金的 4~8 倍; 它还具有好的抗氧化性能. 由于 NiAl 合金具有这些优点, 使得它可望成为新一代高温结构材料^[1]. 但单晶和多晶 NiAl 合金在室温下很脆^[2, 3], 这阻碍了它的现时应用. George 等人^[4]研究了微量 B, C, Be 对 NiAl 合金的断裂和晶界化学的影响, 结果表明, 用 B, C, Be 对 NiAl 合金微合金化, 没有达到提高合金塑性的目的. 而 Rachinger 等人^[5]的实验结果表明, 用 Cr, Co, Fe, Mn 等元素对 NiAl 合金化能使 NiAl 有序能减小. Fe 含量较高的 Ni-20Al-30Fe 经挤压后, 其室温塑性延伸率达 8%^[6]. 目前还没弄清这些合金元素影响 NiAl 合金力学性能的微观机制. 本文通过测量 NiAl, $\text{Ni}_{48}\text{Al}_{45}\text{Fe}_7$ 和 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{20}\text{Fe}_{30}$ 的正电子寿命谱, 揭示 NiAl 合金室温脆性的本质. 研究 Fe 对 NiAl 合金缺陷电子密度的影响.

1 实验方法

表 1 是试验合金的化学成分. 所有合金按照给定的成分配制后在小型非自耗电弧炉中熔

时, $\hat{\theta}_n^* = \frac{1}{2}(X_{(1)} + X_{(n)})$ 才是 θ 的渐近有效估计.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:19671001)和加拿大“NSERC”基金资助项目.

参 考 文 献

- 1 Chen G J, Chen X R. Nonexistence of UMVUE for the parameter of a two-sided truncated family. *J Math Research Exp*, 1984, 4(3): 93~98
- 2 Fu J C, Li G, Zhao L C. On large deviation expansion of distribution of MLE and its application. *Ann Inst Statist Math*, 1993, 45: 477~498
- 3 Ibragimov I A, Has'minskii R Z. *Statistical Estimation. Asymptotic Theory*. New York: Springer-Verlag, 1980. 90~103
- 4 Chen G J. Optimal convergence rates and asymptotic efficiency of point estimators under truncated distribution families. *Statist Probab Lett*, 1996, 30: 321~331
- 5 Bahadur R R. Rate of convergence of estimates and test statistics. *Ann Math Statist*, 1967, 38: 303~324
- 6 Chen G J, Fu J C. Asymptotical efficiency of semi-parametric estimator in general truncated families. *Acta Mathematica Sinica*, 1992, 35(6): 839~852

(1996-11-05 收稿, 1997-04-08 收修改稿)

炼。每种合金均反复熔炼 3 次以上,得到合金铸锭。接着,样品在真空炉中作温度为 1 000℃,时间为 12 h 的均匀化热处理,最后随炉冷至室温。用线切割机从每个合金铸锭上切出两片厚度为 1 mm,面积均为 10 mm×10 mm 的薄片。把薄片的表面磨平并抛光后作为实验样品。最后,样品的正电子寿命谱采用 ORTEC 公司的快-快符合系统测量,谱仪的时间分辨为 240 ps (FWHM)。

试验在室温(25℃)下进行。

表 1 试验合金的化学成分(at. %)

合金样品号	Al	Fe	Ni
1	50	—	50
2	45	7	48
3	20	30	50

2 结果与讨论

2.1 试验合金的正电子寿命谱参数

正电子寿命谱采用三寿命拟合,扣除源成分($\tau_s = 375$ ps, $I_s = 6.1\%$)和本底后得到正电子三寿命组分的寿命和强度, τ_1, τ_2, τ_3 和 I'_1, I'_2, I'_3 。其中第三寿命组分强度 $I'_3 (\approx 1\%)$ 非常

表 2 试验合金的正电子寿命谱参数

合金	τ_1/ps	τ_2/ps	$I_1/\%$	$I_2/\%$	τ_b/ps
NiAl	177.9 ± 2	317 ± 18	87 ± 2	13.0 ± 2	188.7
Ni ₄₈ Al ₄₅ Fe ₇	174.8 ± 2	305 ± 12	83.4 ± 2	16.6 ± 2	188.1
Ni ₅₀ Al ₂₀ Fe ₃₀	117.9 ± 1	267 ± 4	73.4 ± 1	26.6 ± 1	138.5

小,是正电子在样品表面湮没的结果。这里不考虑表面因素。取 $I_1 = \frac{I'_1}{I'_1 + I'_2}$, $I_2 = \frac{I'_2}{I'_1 + I'_2}$ 对强度重新归一化,得到试样的正电子寿命特征参数。

第二寿命组分 τ_2 是正电子在合金微观缺陷态中的寿命。正电子在缺陷态的湮没率 λ_d 可由 $\lambda_d = \tau_2^{-1}$ 给出。根据正电子标准两态捕获模型^[7],可求出正电子在合金基体中的湮没率 λ_b , $\lambda_b = I_1 \tau_1^{-1} + I_2 \tau_2^{-1}$ 。而 $\tau_b = \lambda_b^{-1}$ 。根据 Brandt 等人^[8]给出的经验公式 $n = (\lambda - 2)/134$ 可求出相应湮没态的电子密度,即合金基体和缺陷态的电子密度 n_b 和 n_d ,如表 3 所示。正电子在纯 Ni, Fe 和 Al 金属基体中的寿命列于表 4。

表 3 试验合金基体和缺陷态的自由电子密度

合金	λ_b/ns^{-1}	λ_d/ns^{-1}	$n_b \times 10^{-2}(\text{a.u.})$	$n_d \times 10^{-3}(\text{a.u.})$
NiAl	5.30	3.15	2.46	8.58
Ni ₄₈ Al ₄₅ Fe ₇	5.32	3.28	2.48	9.55
Ni ₅₀ Al ₂₀ Fe ₃₀	7.22	3.74	3.90	12.99

表 4 正电子在纯 Ni, Fe 和 Al 金属基体中的寿命值

金属元素	τ_b/ps	λ_b/ns^{-1}	$n_b/\times 10^{-2}(\text{a.u.})$	参考文献
Ni	110	9.09	5.29	[9]
Fe	106	9.43	5.54	[10]
Al	166	6.02	3.00	[11]

2.2 正电子在二元 NiAl 基体和缺陷中的湮没率

对于一个独立的粒子系统,正电子湮没率一般可表达为^[12]

$$\lambda = \pi C r_0^2 \int |\psi(r)|^2 n(r) dr. \quad (1)$$

对于由简单金属 A, B 组成的二元合金, (1) 式可由局域密度近似表示^[13]:

$$\lambda = \pi C r_0^2 \int |\psi(r)|^2 n(r) dr = \sum_j \int_{\Omega_j} |\psi(r_j)|^2 \lambda[n(r_j)] dr_j, \quad (2)$$

式中 j 表示晶体中第 j 个原胞. 为了进一步简化(2)式, 假定正电子在合金中的同一元素原子的单胞内的分布相同, 则对于一个二元合金系统, (2)式可近似表示为:

$$\lambda = f_A \lambda_A + f_B \lambda_B, \quad (3)$$

其中因子 f_i ($i = A, B$) 表示原子单胞 A, B 中找到正电子的几率, λ_i ($i = A, B$) 是相应的湮没速率. Stott 等人^[14]指出, 对于正电子在合金中均匀分布的情况, f_i 分别等于合金中各成分的原子百分比浓度 C_i , 且 λ_i 分别近似等于正电子在对应的纯金属中的湮没率.

正电子在纯 Ni 和纯 Al 金属基体中的湮没率分别为 $\lambda_b(\text{Ni}) = 9.09 \text{ ns}^{-1}$ 和 $\lambda_b(\text{Al}) = 6.02 \text{ ns}^{-1}$ (表 4). 把(3)式用于 NiAl 合金中, 从理论上可计算出正电子在 NiAl 合金基体中的湮没率 $\lambda_{cb}(\text{NiAl})$ 为

$$\lambda_{cb}(\text{NiAl}) = \frac{9.09 + 6.02}{2} = 7.56 (\text{ns}^{-1}).$$

而实验中测得的正电子在二元 NiAl 合金基体中的湮没率为, $\lambda_{eb}(\text{NiAl}) = 5.30 \text{ ns}^{-1}$ (表 3). $\lambda_{eb}(\text{NiAl})$ 不但比 $\lambda_{cb}(\text{NiAl})$ 小, 而且比 $\lambda_b(\text{Ni})$ 和 $\lambda_b(\text{Al})$ 都小. 这表明, 当 Ni 和 Al 组成 NiAl 合金时, 不再象简单金属那样只形成单一的金属键.

Ni 原子(电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$)中, 其 3d 电子具有很好的局域性, 当 Ni 原子和 Al 原子(电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$)结合形成 NiAl 合金时, 形成了具有方向性的共价键^[15,16], 导致参与形成金属键价电子的数量减少. 因此, 二元 NiAl 合金中金属键和共价键共存.

从表 2 中可以看出, 正电子在二元 NiAl 合金缺陷态中的寿命 $\tau_2(\text{NiAl}) = 317 \pm 18 \text{ ps}$, 大于正电子在铝单空位的寿命 ($\tau_v(\text{Al}) = 240 \text{ ps}$) 或 Ni 单空位的寿命 ($\tau_v(\text{Ni}) = 170 \text{ ps}$)^[11]. 这表明对有序能高的 NiAl 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的高度有序, 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柱形空洞. 正电子在这种柱形空洞中的寿命较长. 而且, 这些柱形空洞处的价电子密度 $n_d(\text{NiAl}) = 8.58 \times 10^{-3} \text{ a. u.}$ (表 3) 很低, 晶界处的金属键合力很弱, 因此, 容易引起材料沿晶脆断.

NiAl 合金的这种键组成性质和晶界结构特征是其本质脆性的原因.

2.3 Fe 对 NiAl 合金基体和缺陷电子密度的影响

二元 NiAl 合金基体自由电子密度很低, 表明基体中金属键的键合力较弱, 而共价键合力可能较强, 这种键合力的不均匀性, 导致了 NiAl 合金强度高, 韧性低. 无论是单晶还是多晶 NiAl 合金在室温下都表现出很大的脆性. 在 NiAl 合金中加入适当的合金元素, 可望改变合金中原子间的键合状态和电荷分布, 进而解决 NiAl 合金的脆性问题.

正电子在 $\text{Ni}_{48}\text{Al}_{45}\text{Fe}_7$ 合金基体中的寿命 $\tau_b(\text{Ni}_{48}\text{Al}_{45}\text{Fe}_7) = 188.1 \text{ ps}$, 小于二元 NiAl 合金的基体寿命 $\tau_b(\text{NiAl}) = 188.7 \text{ ps}$ (表 2). 这说明, 在合金中加入 Fe 元素, 当 Fe 原子取代 Al 原子后, Fe 原子能够提供较 Al 原子更多的自由电子数参与形成金属键. Fe 的加入使合金基体

自由电子密度增加, 即 $n_b(\text{Ni}_{48}\text{Al}_{45}\text{Fe}_7) > n_b(\text{NiAl})$ (表 3). 而且, 正电子在 $\text{Ni}_{48}\text{Al}_{45}\text{Fe}_7$ 合金缺陷态的寿命 $\tau_2(\text{Ni}_{48}\text{Al}_{45}\text{Fe}_7) = (305 \pm 12) \text{ ps}$, 小于 $\tau_2(\text{NiAl}) = (317 \pm 18) \text{ ps}$ (表 2). 这是由于 Fe 的加入, 使合金中的金属键成分增加, 电荷分布均匀化并降低合金的有序能, 合金晶界较易于弛豫, 改善晶界结构. 而且, 当 Fe 原子在晶界出现, 可增加晶界处的价电子密度, 即 $n_d(\text{Ni}_{48}\text{Al}_{45}\text{Fe}_7) > n_d(\text{NiAl})$ (表 3). 在合金中加入 Fe 元素, 有利于改善 NiAl 合金的脆性.

正电子在 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{20}\text{Fe}_{30}$ 合金基体中的寿命 $\tau_b(\text{Ni}_{50}\text{Al}_{20}\text{Fe}_{30}) = 138.5 \text{ ps}$, 比 $\tau_2(\text{NiAl}) = 188.7 \text{ ps}$ 小得多. 这表明, 在合金中加入的 Fe 原子越多 (而 Al 原子较少), 形成的 Ni—Fe 键越多, 金属键成分越高, 合金基体中的自由电子密度增加的量越大, 即 $n_b(\text{Ni}_{50}\text{Al}_{20}\text{Fe}_{30}) > n_b(\text{Ni}_{48}\text{Al}_{45}\text{Fe}_7) > n_b(\text{NiAl})$ (表 3). 正电子在 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{20}\text{Fe}_{30}$ 合金缺陷态的寿命 $\tau_2(\text{Ni}_{50}\text{Al}_{20}\text{Fe}_{30}) = (267 \pm 4) \text{ ps}$, 也远小于 $\tau_2(\text{Ni}_{48}\text{Al}_{45}\text{Fe}_7)$ 和 $\tau_2(\text{NiAl})$ (表 2). 这是因为, 随着加入的 Fe 量的增加, 合金中 Ni—Fe 键增加而 Ni—Al 键减少, 即合金中金属键成分增加, 导致有序能降低, 晶界易于弛豫. 而且大量的 Fe 原子出现在晶界附近, 使晶界处的自由电子密度大幅度增加, $n_d(\text{Ni}_{50}\text{Al}_{20}\text{Fe}_{30}) > n_d(\text{Ni}_{48}\text{Al}_{45}\text{Fe}_7) > n_d(\text{NiAl})$. 因此, 加入高量的 Fe 元素, 能有效地改善合金的室温脆性. 实验结果表明, 经挤压后的 $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{20}\text{Fe}_{30}$ 合金的室温塑性延伸率达 8%^[6].

3 结论

(1) NiAl 合金基体自由电子密度比金属 Ni 和金属 Al 基体的低. 当 Al 原子和 Ni 原子结合时, Al 原子提供价电子与 Ni 原子的 3d 电子形成局域的共价键.

(2) NiAl 合金晶界缺陷的开空间大于 Ni 单空位或 Al 单空位的开空间. 晶界缺陷处的自由电子密度远低于 NiAl 基体的自由电子密度, 晶界处的金属键合力很弱.

(3) 在 NiAl 合金中加入 Fe 元素, 当 Fe 原子取代 Al 原子后, 使合金基体和晶界处的电子密度升高, 有利于改善 NiAl 合金的晶界结构和脆性.

致谢 本工作为国家自然科学基金 (批准号: 59561001) 和广西自然科学基金资助项目.

参 考 文 献

- 1 Vedula K, Stephens J R. B_2 aluminides for high temperature applications. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1987, 81: 381—391
- 2 Raj S V, Noebe R D, Bowman R R. Observations on the brittle to ductile transition temperatures of B_2 nickel aluminides with and without zirconium. *Scripta Metall*, 1989, 23(12): 2 049—2 054
- 3 Whittenberger J D. Effect of composition and grain size on slow plastic flow properties of NiAl between 1 200 and 1 400 K. *J Mater Sci*, 1987, 22(2): 394—402
- 4 George E P, Liu C T. Brittle fracture and grain boundary chemistry of microalloyed NiAl. *J Mater Res*, 1990, 5(4): 754—762
- 5 Rachinger W A, Cottrell A H. Slip in crystals of the caesium chloride type. *Acta Metall*, 1956, 4(3): 109—113
- 6 Guha S, Munroe P R, Baker I. Improving the low temperature ductility of NiAl. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1989, 133: 633—638
- 7 Brandt W, Paulin R. Positron diffusion in solids. *Phys Rev B*, 1972, 5(7): 2 430—2 435
- 8 Brandt W, Reinheimer J. Theory of semiconductor response to charged particles. *Phys Rev B*, 1970, 2(8): 3 104—3 112
- 9 Lemahieu I, Dorikens-Vanpraet L, Dorikens M, et al. Positron studies of thermal vacancies in pure nickel. In: Dlubek G, et al, eds. *Positron Studies of Defects*, Halle, 1987, G1

【研究简报】

单个准分子激光脉冲和位相光栅
模板制作表面周期结构骆桂莲^① 吴海明^② 王牧^① 祝世宁^① 陆延青^①
刘治国^① 韦钰^② 闵乃本^{①③}

(①南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093; ②东南大学分子与生物分子电子学实验室, 南京 210096;

③CCAST World Laboratory, 北京 100080)

关键词 准分子激光脉冲 位相光栅模板 表面周期结构

近年来, 准分子激光器(excimer laser)以其高能量的脉冲式紫外(193 nm 或 248 nm)激光输出特征而被人们用于部分薄膜材料的加工和制备^[1, 2]. 其原理是用聚焦后的准分子激光脉冲对靶材进行轰击, 一定条件下将轰击出来的靶材颗粒均匀沉积在基片上便可以生长出薄膜结构, 这种方法又称为 PLD (Pulse laser deposition) 技术. 利用准分子激光器和石英位相光栅模板, 人们已经在光敏光纤和光敏光波导中写入了性能良好的 Bragg 折射率光栅^[3, 4]. 由于 LiNbO₃(LN)和 LiTaO₃(LT)这两种重要的光学晶体均对准分子激光波长(248 nm)产生强烈吸收, 所以当它们被该激光照射时, 激光能量将被晶体吸收并产生热量. 如果激光的能量密度很高, 就会将晶体表层直接气化后剥离样品; 如果激光能量适中, 晶体表层迅速融化后并不脱离基片, 而是冷却后在表面重新凝固. 为此, 我们设想如果将两束相干的激光形成的干涉条纹照射到晶体表面, 那么在合适的激光能量密度下可以使被激光周期状融化的晶体表层再凝固时发生形状起伏, 从而在晶体表面刻上几何光栅条纹. 本文首次提出利用准分子激光脉冲, 可以在一些重要的光学晶体表面制作周期结构. 实验表明, 该方法可以在 LN 和 LT 晶体表面获得良好的位相光栅. 由于该方法工艺简单, 制作方便, 非常适合工业化生产, 因此具有十分重要的研究和应用价值.

- 10 Shirai Y, Schaefer H E, Seeger A. Study of thermal equilibrium vacancies in pure iron by positron lifetime spectroscopy. In: Dorikens-Vanpraet L, Dorikens M, Segers D, eds. Positron Annihilation. New Jersey, Hong Kong, Singapore: ICPA-8. 1988. 419~421
- 11 Brandt W, Dupasquier A. Positron Solid-State Physics, Amsterdam, New York, Oxford: North Holland, 1983. 200
- 12 Lock D G, West R N. Positron annihilation in disordered binary alloys. J Phys F: Met Phys, 1974, 4(12): 2 179~2 188
- 13 West R N. Positron studies of condensed matter. Adv Phys, 1973, 22: 263~383
- 14 Stott M J, Kubica. New approach to the positron distribution in metals and alloys. Phys Rev B, 1975, 11(1): 1~10
- 15 Hong T, Freeman A J. Effect of stoichiometry on the structural properties and the electronic structure of intermetallics: anti-phase boundary energies in FeAl and NiAl. J Mater Res, 1992, 7(1): 68~79
- 16 Lin W, Xu Jian-hua, Freeman A J. Cohesive properties, electronic structure and bonding characteristics of RuAl-a coparison to NiAl. J Mater Res, 1992, 7(3): 592~604

(1996-12-05-收稿, 1997-04-08 收修稿稿)