

Al 含量对 Fe-Al 合金中微观缺陷和价电子密度的影响^{*}

Effect of Al Content on Microdefects and Valence Electron Densities in Fe-Al Alloys

唐郁生 罗里熊^{**} 邓文^{**} 黄宇阳^{**} 吴伟明^{**} 钟夏平^{**}

Tang Yusheng Luo Lixiong Deng Wen Huang Yuyang Wu Weiming Zhong Xiaping

(玉林教育学院物理系 玉林 537000)

(Department of Physics, Yulin Education College, Yulin, Guangxi, 537000)

摘要 测量 Fe-28Al 和 Fe-40Al 合金的正电子寿命谱参数, 计算合金基体和缺陷处的价电子密度。Fe-28Al 和 Fe-40Al 合金基体的价电子密度 (n_b) 分别为 4.10×10^{-2} a. u. 和 2.36×10^{-2} a. u., 表明当 Al 和 Fe 结合形成 Fe-28Al 或 Fe-40Al 合金时, Al 原子提供价电子与 Fe 原子的 3d 电子形成局域的共价键, Fe-28Al 和 Fe-40Al 合金中金属键和共价键共存。两种合金均有开空间大的缺陷, 晶界缺陷处价电子密度 (n_d) [13.2×10^{-3} a. u. (Fe-28Al), 4.70×10^{-3} a. u. (Fe-40Al)] 比基体的低, 表明晶界处的键合力较弱。Fe-40Al 合金晶界缺陷的开空间比 Fe-28Al 的大。

关键词 Fe-Al 合金 Al 含量 微观缺陷 价电子密度

中图分类号 TG 146.21

Abstract Positron lifetime measurements have been performed in binary Fe-28Al and Fe-40Al alloys. The valence electron densities of bulk and microdefects in all tested samples have been calculated by using the positron lifetime parameters. The densities of valence electron in the bulks of Fe-28Al and Fe-40Al alloys are 4.10×10^{-2} a. u., 2.36×10^{-2} a. u. respectively. It indicates that, in Fe atom the 3d electrons have well-localized properties and tend to form covalent bonds with Al atoms. The bonding nature in Fe-28Al or Fe-40Al is a mixture of metallic and covalent. The large open-volume defects occur on grain boundaries in Fe-28Al and Fe-40Al alloys. The bonding cohesion of the grain boundaries in the tested samples is weak due to the low density (n_d) [13.2×10^{-3} a. u. (Fe-28Al), 4.70×10^{-3} a. u. (Fe-40Al)] of valence electron there. The open-volume of defects on the grain boundary in Fe-40Al alloy is larger than that in Fe-28Al alloy.

Key words Fe-Al alloys, Al content, microdefects, density of valence electrons

FeAl 是 B2 型金属间化合物。长程有序 FeAl 合金具有良好的高温强度和优异的抗氧化抗腐蚀性能。但 FeAl 合金的室温脆性是工程材料应用的主要障碍。等原子比的 FeAl 合金其室温塑性为 0^[1]。随着 Al 含量从 50% 降低到 35%, 合金的塑性逐渐增加^[2]。铝含量大于 40.0at. % 的 FeAl 合金室温下为沿晶断裂^[3]。FeAl 合金不但晶界弱, 晶内键合力也很差, 造成了低的解理强度^[4,5]。

准化学计量比的 Fe₃Al 合金密度约 6.7 g/cm^3 ,

弹性常数 $G = 6 \times 10^{10} \text{ Pa}$, 晶格常数 $a = 5 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。Fe₃Al 合金具有优秀的抗氧化性能, 其抗氧化性能随 Al 含量升高而变好^[6]。优秀的抗氧化抗蚀性能使 Fe₃Al 有可能代替不锈钢和耐热合金用作结构材料, 但 Fe₃Al 的机械性能并不尽人意, 室温塑性低和 600 °C 以上强度不足是 Fe₃Al 成为高温结构材料的主要障碍。

实验结果表明, Al 含量对 Fe-Al 合金的力学性能有很大影响^[7], 但至今对 Fe-Al 合金室温脆性的本质及 Al 在 Fe-Al 合金中的行为尚不清楚。我们分别测量了二元 Fe-28Al 合金和 Fe-40Al 合金的正电子寿命谱, 通过分析正电子寿命谱参数, 从合金中的微观缺陷、电子结构层次探讨 Fe-Al 合金室温脆性

1998-01-16 收稿。

* 国家自然科学基金(批准号: 59561001)及广西教委基金资助项目。

** 广西大学物理系, 南宁 530004 (Department of Physics, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004).

的本质及 Al 影响 Fe-Al 合金力学性能的微观机制。

1 实验方法

实验样品有 2 个, 1 号样品 Al、Fe 原子数量比为 28:72, 2 号样品原子数量比为 40:60。所有合金按照给定的成分配制, 用真空感应炉熔炼, 并精密铸造成试样毛坯。所有合金先经 1 000 °C, 12 h 空冷的均匀化处理, 然后再经 500 °C, 2 h 水淬的有序化处理。热处理后的试样毛坯机加工成直径为 8 mm 的圆棒。用线切割机从每种成分的样品中各切出两片厚度为 1 mm 的薄片, 将这些薄片的表面磨平并抛光后作为正电子试验样品。

正电子寿命谱用 ORTEC 公司的快-快符合谱仪测量。以 Mylor 膜为衬底的²²Na 正电子源的强度为 3.7×10^5 Bq。两块相同的样品把源夹起来成样品-源-样品三明治结构。在本实验条件下, 仪器分辨函数的半高宽 FWHM 为 240 ps。试验在室温 (20 °C) 下进行。

2 实验结果

扣除源成分 ($\tau_s = 375$ ps, $I_s = 8.7\%$) 后, 正电子寿命谱用三寿命拟合。用 Positrofit extended 程序解谱^[8]。每个谱包含: 短寿命 τ_1 , 中等寿命 τ_2 和长寿命 τ_3 ($\approx 1\ 200$ ps), 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 ($\approx 1\%$) 非常小, 是正电子在样品表面湮没的结果。这里不考虑表面因素。取

$$\begin{cases} I_1 = \frac{I'_1}{I'_1 + I'_2} \\ I_2 = \frac{I'_2}{I'_1 + I'_2} \end{cases} \quad (1)$$

对强度重新归一化。第二寿命组分 τ_2 是正电子在微观缺陷态中的寿命, 而正电子在缺陷态的湮没率 λ_2 由下式给出

$$\lambda_2 = \tau_2^{-1} \quad (2)$$

根据正电子标准两态捕获模型^[9], 求出正电子在基体中的湮没率 λ_b 和正电子在基体中的寿命 τ_b

$$\begin{cases} \lambda_b = I_1 \tau_1^{-1} + I_2 \tau_2^{-1} \\ \tau_b = \lambda_b^{-1} \end{cases} \quad (3)$$

表 1 给出了实验合金的正电子寿命谱的特征参数。

表 1 实验合金的正电子寿命谱特征参数

Table 1 Parameters of positron lifetime spectra for tested alloys

Alloy	τ_1 /ps	τ_2 /ps	$I_1/\%$	$I_2/\%$	τ_b /ps
1	116.5±1	265±8	77.2±1	22.8±1	133.6
2	186.9±2	380±46	93.1±2	6.9±2	193.7

从正电子寿命参数计算出正电子在合金基体和缺陷态中的湮没率 λ_b 和 λ_d 。根据 λ_b 和 λ_d 的值, 按 Brandt 等^[10] 给出的经验公式 $n = (\lambda - 2)/134$, 估算出合金基体和缺陷态的电子密度 n_b 和 n_d 值(表 2)。

表 2 实验合金基体和缺陷态的电子密度

Table 2 Electronic densities of bulks and defects in tested alloys

Alloy	λ_b (ns ⁻¹)	λ_d (ns ⁻¹)	n_b ($\times 10^{-2}$ a.u.)	n_d ($\times 10^{-3}$ a.u.)
1	7.49	3.77	4.10	13.2
2	5.16	2.63	2.36	4.70

3 讨论

为了便于讨论 Al 对 Fe-Al 合金缺陷组态和电子密度的影响, 我们把正电子在纯 Fe 和 Al 金属基体中的寿命值列于表 3^[11, 12]。它们的电子构型、晶体结构以及原子半径列于表 4。

表 3 正电子在纯 Fe 和 Al 晶格基体中的寿命值

Table 3 Positron bulk lifetimes of pure Fe and Al metals

Elem.	τ_b (ps)	λ_b (ns ⁻¹)	n_b ($\times 10^{-2}$ a.u.)
Fe	106	9.43	5.54
Al	166	6.02	3.00

表 4 金属 Fe 和 Al 晶体结构、电子构型、原子半径和电负性

Table 4 Lattice structure, atomic radii, electronic configurations and electronegativities of Fe and Al metals

Elem.	Structure of lattices	Atomic radii ($\times 10^{-10}$ m)	Electronic configurations	Electronegativities
α -Fe	bcc	1.24	3d ⁶ 4s ²	1.8
Al	fcc	1.43	3s ² 3p ¹	1.5

对于一个独立的粒子系统, 正电子湮没率一般可表达为^[13]:

$$\lambda = \pi C r_0^2 \int |\psi(\vec{r})|^2 n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4)$$

对于由简单金属 A、B 组成的二元合金, (4) 式可由局域密度近似表示^[14]:

$$\begin{aligned} \lambda &= \pi C r_0^2 \int |\psi(\vec{r})|^2 n(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \sum_j \int_{\Omega_j} |\psi(\vec{r}_j)|^2 \lambda[n(\vec{r}_j)] d\vec{r}_j \end{aligned} \quad (5)$$

式中 j 表示第 j 个原胞, (5) 式将对整个体积的积分变成了对各个原子的维格纳-赛兹单胞的积分。为了进一步简化(5)式, 假定正电子在合金中同一元素原子单胞内的分布相同, 则对于一个二元合金系统, (5) 式可近似表示为:

$$\lambda = f_A \lambda_A + f_B \lambda_B \quad (6)$$

其中权重因子 f_i ($i = A, B$) 表示原子单胞 A、B

中找到正电子的几率, $\lambda_i (i = A, B)$ 是相应原胞中的湮没速率。Stott 和 Kubica^[15] 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的百分比浓度 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。

对二元 Fe-Al 合金, 当 Fe 和 Al 原子组成 Fe-Al 合金时, 如果 Fe 和 Al 的价电子和离子之间能明确分开并形成单一的金属键, 则可把(6)式用于 Fe-Al 合金中, 从理论上计算出正电子在 Fe-Al 合金基体中的湮没率 $\lambda_{cb}(Fe-Al)$ 为

$$\lambda_{cb}(Fe-Al) = f_{Fe}\lambda_b(Fe) + f_{Al}\lambda_b(Al) \quad (7)$$

将 $\lambda_b(Fe) = 9.43 \text{ ns}^{-1}$, $\lambda_b(Al) = 6.02 \text{ ns}^{-1}$ (表 3) 和 $f_{Fe} = 0.72$, $f_{Al} = 0.28$ 代入(7)式, 得

$$\lambda_{cb}(Fe-28Al) = 8.48 \text{ ns}^{-1}$$

据此得到 Fe-28Al 合金的基体电子密度

$$n_{cb}(Fe-28Al) = 4.84 \times 10^{-2} \text{ a.u.}$$

同理, 把 $f_{Fe} = 0.60$ 和 $f_{Al} = 0.40$ 代入(7)式, 可计算出正电子在 Fe-40Al 合金基体中的湮没率 $\lambda_{cb}(Fe-40Al)$ 为

$$\lambda_{cb}(Fe-40Al) = 8.07 \text{ ns}^{-1}$$

Fe-40Al 合金基体价电子密度 $n_{cb}(Fe-40Al)$ 为:

$$n_{cb}(Fe-40Al) = 4.53 \times 10^{-2} \text{ a.u.}$$

实验测得二元 Fe-28Al 合金基体中的价电子密度 $n_{Eb}(Fe-28Al) = 4.10 \times 10^{-2} \text{ a.u.}$ (表 2), 比 $n_{cb}(Fe-28Al)$ 小。同样, 实验测得 Fe-40Al 合金基体的价电子密度为 $n_{Eb}(Fe-40Al) = 2.36 \times 10^{-2} \text{ a.u.}$ (表 2), 不但比 $n_{cb}(Fe-40Al)$ 小, 而且也小于纯 Al 或纯 Fe 金属基体的价电子密度 $n_b(Al) = 3.00 \times 10^{-2} \text{ a.u.}$ 或 $n_b(Fe) = 5.54 \times 10^{-2} \text{ a.u.}$ 。因此, 当 Fe 和 Al 组成 Fe-28Al 或 Fe-40Al 时, 在 Fe-Al 间不是形成单一的金属键。

Fe 原子中存在一些尚未配对的 3d 电子 (Fe 的电子构型如表 4 所示), 当 Fe 和多价 Al 原子成键时, Al 原子提供电子与 Fe 的 3d 电子将形成局域的共价键, 导致参与形成金属键的价电子数量减少。因此, 二元 Fe-28Al 和 Fe-40Al 合金基体中的价电子密度较低。而且, Fe-40Al 合金基体的价电子密度比 Fe-28Al 的更低。Fe-40Al 晶内金属键合力较弱, 因而表现出很低的解理强度^[4]。

正电子在 Fe-40Al 合金缺陷态中的寿命 $\tau_2(Fe-40Al) = 380 \pm 46 \text{ ps}$ (表 1), 它大于正电子在 Fe 空位的寿命 ($\tau_v(Fe) = 148 \text{ ps}$) 或 Al 空位的寿命 ($\tau_v(Al) = 240 \text{ ps}$)^[12], 也大于正电子在 Fe-28Al 合金

缺陷态中的寿命 $\tau_2(Fe-28Al) = 265 \pm 8 \text{ ps}$ (表 1)。Fe-40Al 合金中存在大开空间的缺陷。Fe-40Al 合金缺陷态的价电子密度 $n_d(Fe-40Al) = 4.70 \times 10^{-3} \text{ a.u.}$ 比 Fe-28Al 合金缺陷态的价电子密度 $n_d(Fe-28Al) = 1.32 \times 10^{-2} \text{ a.u.}$ 低较多。这表明与 Fe-28Al 相比, Fe-40Al 合金晶界处的键合力较弱。因此, 在室温下 Fe-40Al 比 Fe-28Al 合金更容易产生沿晶断裂^[3]。这一结果与郭建亭等人对合金的力学性能的研究结果相一致。表 5 给出了 Fe-Al 合金的室温力学性能^[7]。

表 5 Fe-Al 合金的室温力学性能^[7]

Table 5 Room temperature mechanical properties of Fe-Al alloys

Alloy	σ_B / MPa	σ_0 / MPa	$\delta / \%$	$\psi / \%$
Fe-40Al	450	360	1.2	2.4
Fe-28Al	455	424	2.0	2.6

从表 5 看出: Fe-40Al 合金的拉伸延伸率和面缩率比 Fe-28Al 合金的小, 即 Al 含量高的 Fe-40Al 合金, 其塑性较 Fe-28Al 合金差。

4 结论

(1) 当 Al 原子和 Fe 原子结合形成 Fe-28Al 或 Fe-40Al 合金时, Al 原子提供价电子与 Fe 原子的 3d 电子形成局域的共价键。Fe-28Al 和 Fe-40Al 合金中金属键和共价键共存; (2) Fe-28Al 和 Fe-40Al 合金晶界缺陷的开空间大于 Fe 空位或 Al 空位的开空间; 晶界缺陷处的价电子密度比相应合金基体的低, 晶界处的键合力较弱; (3) Fe-40Al 合金基体的价电子密度比 Fe-28Al 的低。Fe-40Al 合金晶界缺陷的开空间大于 Fe-28Al 合金的开空间; (4) Al 含量高的 Fe-40Al 合金, 其塑性较 Fe-28Al 合金差。

参考文献

- Mendiratta M G, Ehlers S K, Dimiduk D M et al. A review of recent developments in iron-aluminides. In: Stoloff N S, Koch C C, Liu C T eds. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II, MRS, Pittsburgh PA, 1987. 393.
- Vedula K, Stephens J R. B2 aluminides for high temperature application. In: Stoloff N S, Koch C C, Liu C T eds. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II, MRS, Pittsburgh PA, 1987. 381.
- Seybolt A U, Westbrook JH. Oxygen-induced grain boundary hardening in NiGa. Acta metall, 1964, 12: 449~460.
- Liu C T, Lee E H, McKamey C G. An environmental

(下转第 186 页 Continue on page 186)

性, 定容。分离了 Cu(II)、Cr(VI)、V(V) 浓度分别为表 1 共存离子影响

Table 1 Effect of coexistence elements

共存离子 Coexistence element	共存离子量/铜量 Coexistence element/ copper	相对误差 Relative standard deviation (%)
CO ₃ ²⁻	480	+1.6
Mg ²⁺	200	+2.5
SO ₄ ²⁻	200	+4.5
Ca ²⁺	100	+4.5
F ⁻	100	+4.3
PO ₄ ³⁻	60	+4.2
Cd ²⁺	10	+1.9
K ⁺	20	-2.6
NO ₃ ⁻	20	+4.43
Zn ²⁺	4	+0.19
Ni ²⁺	8	+0.6
Cr ³⁺	10	+1.9
I ⁻	3	+2.56
Fe ³⁺	2	-1.32
Mn ²⁺	1	<-5
Cr(VI)	1	<-5
Al ³⁺	1	<-5
Ag ⁺	1	>+5
Co ²⁺	1	>+5
Mo(VI)	1	>+5
V(IV)	1	+4.6
Sb ³⁺	1	>+5
Pb ²⁺	1	>+5

0.5 μg/mL、0.1 mg/mL、0.1 mg/mL 的标准混合液, 平行测定 2 次, Cu(II) 回收率分别为 107%、99%, 分离结果令人满意。

2.8 样品分析

准确移取环境水样 500 mL, 萃取分离后定容于 50 mL 容量瓶中。再吸取一定量的试液按实验步骤进行测定, 并做加标回收实验, 结果见表 2。从表 2

中的分析结果看, 本方法的准确度、精密度均较好。

表 2 水样中 Cu(II) 的测定结果

Table 2 Determination of Cu(II) in water samples

样品 Sample	取样量 Sample taken (mL)	Cu(II)			RSD (%)
		加入量 Added (μg)	测得值 Found (μg)	回收率 Recovery (%)	
漓江水 Lijiang water	10.0	0	0.313*	—	6.42
	10.0	0.1	0.422	109%	
	10.0	0.2	0.527	107%	
杉湖水 Shanhu water	10.0	0	0.337*	—	1.88
	10.0	0.1	0.440	103%	
	10.0	0.2	0.539	101%	
榕湖水 Ronghu water	5.0	0	0.314*	—	1.14
	5.0	0.1	0.419	105%	
	5.0	0.2	0.521	104%	
东江水 Dongjiang water	1.0	0	0.378*	—	1.44
	1.0	0.1	0.485	107%	
	1.0	0.2	0.569	95.5%	

* n = 5; RSD: 相对标准误差 Relative standard deviation.

参考文献

- 1 陈国树等. 分析化学, 1986, 14 (12): 936~937.
- 2 陈恕华. 分析化学, 1992, 18 (8): 478~481.
- 3 赖兴华等. 分析化学, 1992, 20 (2): 169~172.
- 4 陈运生. 分析化学, 1992, 26 (4): 494.
- 5 孙国英. 分析实验室, 1992, 11 (4): 44~45.
- 6 黄选忠. 分析化学, 1990, 18 (3): 304.
- 10 Brandt W, Reinheimer J. Theory of semiconductor response to charged particles. Phys Rev B, 1970, 2: 3104~3112.
- 11 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, Singapore, New Jersey, Hong Kong: ICPA-8 1988. 419~421.
- 12 Brandt W, Dupasquier A. Positron solid-state physics. North Holland, Amsterdam, New York; Oxford 1983, 200.
- 13 Lack D G, West R N. Positron annihilation in disordered binary alloys. J Phys F: Met Phys, 1974, 4: 2179~2188.
- 14 West R N. Positron studies of condensed matter. Adv Phys, 1973, 22: 263~383.
- 15 Statt M J, Kubica. New approach to the positron distribution in metals and alloys. Phys Rev B, 1975, 11: 1~10.

(责任编辑: 黎贞崇 蒋汉明)

(上接第 183 页 Continue from page 183)

- effect as the major cause for room-temperature embrittlement. Scripta Metall. 1989, 23: 875~880.
- 5 Liu C T, McKamey C G, Lee E H. Environmental effects on room-temperature ductility and fracture in Fe₃Al. Scripta Metall. 1990, 24: 385~398.
 - 6 McKamey C G, Horton J A, Liu C T. Effect of chromium on room-temperature ductility and fracture mode in Fe₃Al. Scripta Metall. 1988, 22: 1679~1681.
 - 7 郭建亭, 孙超, 谭明晖等. 合金元素对合金力学性能的影响. 金属学报, 1990, 26A: 20~25.
 - 8 Kirkegaard P, Eldrup M. Positronfit Extended: a new version of a program for analysing positron lifetime spectra. Comput Phys Commun, 1974, 7: 401~409.
 - 9 Brandt W, Paulin R. Positron diffusion in solid. Phys Rev B, 1972, 5: 2430~2435.