

含 Zn, Ag 或 Sc 的 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金正电子寿命谱研究*

Positron Annihilation Lifetime Study of Al-Li-Cu-Mg-Zr Alloy with Doping Zn, Ag or Sc

吴伟明 高英俊 罗里熊 邓文 许少杰 钟夏平
Wu Weiming Gao Yingjun Luo Lixiong Deng Wen Xu Shaojie Zhong Xiaping

(广西大学物理系 南宁市西乡塘路 10号 530004)

(Dept. of Physics, Guangxi Univ., 10 Xixiangtang Road, Nanning, Guangxi, 530004)

摘要 在深低温到室温的不同温度下,测量了不同时效状态的 Al-Li-Cu-Mg-Zr合金和含 Zn, Ag 或 Sc 的 Al-Li-Cu-Mg-Zr合金的正电子寿命谱。对 τ 寿命谱特征参数的分析表明: 峰值时效使热空位大量回复, 缺陷的数目减少。在深低温下, 空位主要以单空位形式存在且随温度升高而激活并运动复合成多空位。Zn 或 Ag 的加入对空位的运动复合有束缚作用, 而 Sc 却有助于空位的运动复合。所有实验样品低温下基体电子密度都比室温的高, W' 相析出长大使合金基体的电子密度提高, 而 S' 相析出则使合金基体的电子密度降低。Zn, Ag 或 Sc 的加入都增加了基体电子密度, 有利于合金强度的提高。

关键词 深低温 正电子寿命谱 Al-Li-Cu-Mg-Zr合金 缺陷 基体电子密度

Abstract At the variant points from cryogenic to ambient temperature, the positron annihilation lifetime spectra of Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy and that added by Zn, Ag or Sc in different ageing conditions were measured. The analysis for characteristic parameters of τ lifetime spectra showed that a large number of thermal vacancies were recovered during the peak-ageing process, which made the amount of defects decrease greatly. At the cryogenic temperature the vacancies were mainly monovacancies and they became activated and moved to combine into multivacancies with increasing temperature. The doping of Zn or Ag hindered the movement and combination of monovacancies but that of Sc was available to it. In addition, the bulk electronic density in all samples at low temperature was higher than that at ambient temperature. The precipitation and growth of W' (AlLi) phase particles increased the bulk electronic density, but the precipitation of S' (AlCuMg) phase particles decreased the bulk electronic density. The adding of Zn, Ag or Sc increased the bulk electronic density, so it was available to improve the strength of alloys.

Key words cryogenic temperature, positron lifetime spectrum, Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy, defects, bulk electronic density

Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金具有高强度比, 良好的加工性和优良的低温性能, 有很好的应用前景。最近的工作表明 Zn, Ag 或 Sc 的加入能明显影响合金析出相的析出和长大, 明显改善合金的性能 (蒋晓军. 含 Zn, Ag 或 Sc 的 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金的显微结构及拉伸断裂机制 [博士学位论文]. 中国科学院金属研究所, 1993.) 该合金的力学性能在很大程度上受析

出相影响和控制。正电子湮没技术 (PAT) 对微观缺陷十分敏感。我们的工作, 是用正电子寿命谱仪测量 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金和含 Zn, Ag 或 Sc 的 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金的正电子湮没寿命谱, 通过寿命谱特征参数分析合金内部缺陷的性质、缺陷的运动规律、合金基体的电子密度以及析出相对缺陷和电子密度的影响, 以图揭示合金强化作用的微观机理。

本工作包括 3 组实验研究: (1) 对欠时效、峰值时效和过时效的 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金样品室温下正电子寿命谱的比较研究; (2) 对欠时效和峰值时效

的 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金样品从深低温到室温变温过程正电子寿命谱的比较研究; (3) 对峰值时效的 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金和分别含 Zn, Ag 或 Sc 的 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金样品从深低温到室温变温过程正电子寿命谱的比较研究。

1 样品

所用的 4 种实验样品为: 成分近似于 8090 的 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金以及在此基础上分别添加 Zn, Ag 或 Sc 元素所得的 3 种合金, 其成分如表 1 所示。

实验合金在真空感应炉中熔化精炼, 氩气保护下加 Li, Mg 和 Zr, 在石墨模中铸锭。经二级均匀化处理 (768 K, 18 h+ 798 K, 2 h), 除去表面氧化皮后在 723 K 保温 2 h, 然后挤压成直径为 30 mm 的棒材。在 723 K 保温 1 h, 经两道热轧成厚约 4 mm 的板材。在板材上取样。样品经 798 K 固溶 1 h, 冷水淬火, 再在 463 K 进行人工时效。对样品 I, 用不同的时效时间, 分别得到欠时效 (2 h)、峰值时效 (16 h) 和过时效 (48 h) 的 3 种样品, 记为样品 I^U、样品 I^P 和样品 I^O; 对样品 II、III、IV, 则分别进行峰值时效 (时效时间为 10 h~ 16 h 不等), 记为样品 II^P、III^P 和 IV^P。最后将板材做成厚约 0.8 mm 的薄片, 表面用金相砂纸抛光成实验样品。

用 TEM 观察样品 I^U、I^P、I^O 的显微组织^[1], 结果表明, 经 2 h 时效的样品 I^U 已有细小的球状 W' (Al₃Li) 相粒子析出, 直径 $d \leq 10$ nm; 经 16 h 时效

的样品 I^P W' 相显著长大变粗, $d \approx 30$ nm, 时效时间延长到 16 h 主要是使 W' 相长大; 时效时间继续延长, 则开始有 S' (Al₂CuMg) 相在晶界处优先形核。时效时间达 48 h 的样品 I^O 有大量的条状 S' 相在晶界和基体内析出, 呈均匀分布。而此时 W' 相长大不明显, 直径维持在 30 nm 左右。含 Zn, Ag 和 Sc 的合金情况有所不同。Zn, Ag 和 Sc 能有效地促进 S' 相的析出和均匀分布, 降低 W' 颗粒的长大速度。在峰值时效的样品 II^P、III^P 和 IV^P 中, 不仅有大量的 W' 相均匀分布在基体, 而且还分别存在条状 S' 相或粗大的球状 Al₃Li / Al₃Zr 或 Al₃Li / Al₃Sc 复合粒子析出相。

2 实验与解谱方法

实验用的正电子寿命谱仪是 ORTEC 公司的标准快-快符合谱仪。以 Kapton 膜 (第 1, 2 组实验) 或 Ni 膜 (第 3 组实验) 为衬底的 ²²Na 源, 夹在两块相同的样品间成“三明治”状, 两探头在两端成反平行排列。如果作变温测量, 源和样品还须置于密封的氦微致冷机的冷头样品架上。微致冷机冷头的真空罩经过改装, 使探头到样品的距离尽量近一些以提高探测效率。样品的温度用晶体二极管传感器检测, 并用控温器控制, 控温精度为 ± 0.1 K。实验时先把样品温度降到最低, 然后逐点升温测量。无论是作室温测量还是作变温测量, 每个谱的总计数都累积达 10⁶。解谱用 POSIFIT EX TEND 程序。

Table 1 The composition of samples (wt.%)

样品 Sample	元素 Element								
	Li	Cu	Mg	Zr	Sc	Ag	Zn	Fe+ Si	Al
I	2.49	1.22	0.61	0.08	-	-	-	< 0.4	bal.
II	2.57	1.35	0.67	0.09	0.13	-	-	< 0.4	bal.
III	2.44	1.30	0.64	0.08	-	0.11	-	< 0.4	bal.
IV	2.59	1.22	0.63	0.10	-	-	0.92	< 0.4	bal.

表 2 样品 I^U、I^P、I^O 的正电子寿命谱特征参数

Table 2 Characteristic parameters of e^+ lifetime spectra for samples I^U, I^P and I^O

样品 Sample	τ_1 / ps	τ_2 / ps	I_2	λ_b / ns ⁻¹	τ_2^{-1} / ns ⁻¹	τ_b / ps
I ^U	167 ± 6	286 ± 9	34 ± 5	5.14	3.50	194.5
I ^P	170 ± 3	323 ± 11	19 ± 3	5.35	3.10	186.8
I ^O	168 ± 3	319 ± 9	24 ± 3	5.28	3.13	189.5

用本谱仪在室温下测定经充分退火的纯 Fe, Al, Zn和单晶 Si标准样品的寿命谱,扣除源成分解谱得到单寿命 τ 分别为 110ps, 165ps, 154ps和 218ps,与郁伟中(郁伟中.正电子湮没寿命谱仪.北京:清华大学讲义,1989.)给出的这几种标准样品的体寿命 107ps, 166ps, 155ps和 228ps基本相符,说明谱仪和解谱参数正确无误。

样品的寿命谱用三寿命拟合,扣除源成分后得特征参数。特征参数中第三寿命 $\tau_3 \approx 1300$ ps 远大于正电子在合金内部湮没的寿命,强度 $I_3' \approx 0.7\%$ 也比较小,一般认为是正电子在源和样品表面湮没的贡献,故不予考虑。将第一寿命 τ_1 和第二寿命 τ_2 对应的强度 I_1', I_2' 重新归一化后记为 I_b, I_2 。根据标准两态捕获模型^[1]可求出正电子在合金基体中的湮没率 $\lambda_b = I_1 \tau_1^{-1} + I_2 \tau_2^{-1}$, 体寿命 $\tau_b = \lambda_b^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 合金中缺陷的类型及 W' 和 S' 相析出对合金缺陷的影响

表 2 给出了 3 种不同时效状态的 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金样品 I^U, I^P, I^O 的正电子寿命谱特征参数,其中 τ_2 对应的强度为 I_2 , τ_1 对应的强度为 $(1 - I_2)$ 。表中还给出了 τ_2^{-1} 和 τ_b 之值。

从表 2 可见,反映缺陷处电子密度的 τ_2^{-1} 的数值和反映缺陷浓度的 I_2 的数值均以欠时效的样品 I^U 为最大;峰值时效的样品 I^P 最小;过时效的样品 I^O 较之样品 I^P 又有所增加。

经固溶淬火再人工时效的 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金的内部缺陷有热空位、晶界和相界,其中包括由 3~4 个 W' 相粒子所包围的微空洞。从欠时效到峰值时效状态, I_2 下降,表明人工时效能使固溶淬火引入的热空位逐渐回复,且随着时效时间的延长,峰值时效样品较之欠时效样品回复的空位型缺陷的量更多,而尚未回复的缺陷中难于运动的晶界和相界所占的比重相对增大。更重要的是,由于 W' 相粒子的长大,使得由 W' 相粒子包围的微空洞的开空间增大了,从而使 τ_2 有较大幅度的上升。 I_2 从样品 I^U 的 34% 下降到样品 I^P 的 19%,表明峰值时效使大量的热空位回复。因此可以认为,在欠时效状态, Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金的热空位是 e^+ 的主要捕获陷阱,而到达峰值时效状态, e^+ 的主要捕获陷阱则是由 3 个或 4 个 W' 相粒子所包围的微空洞。从峰值时效到过时效状态, W' 不再明显长大,但 I_2 从 19% 增至 24%, τ_2 的数值亦略有下降,我们认为这是由于条状的 S' 相析出长大而成为正电子的捕获陷阱的结果。

3.2 从深低温到室温升温过程中缺陷的运动规律

图 1 给出样品 I^U 和样品 I^P 从深低温到室温升温过程中 τ_2 和 I_2 的变化(曲线为多项式拟合的结果)。可以看出,两种样品的 τ_2 随温度的升高均趋于增加。温度接近室温 ($T > 225$ K), τ_2 的增幅较大,而强度 I_2 则明显下降。而且在各个相应的温度点,样品 I^P 的 τ_2 值都比样品 I^U 的大,而 I_2 值却较小。

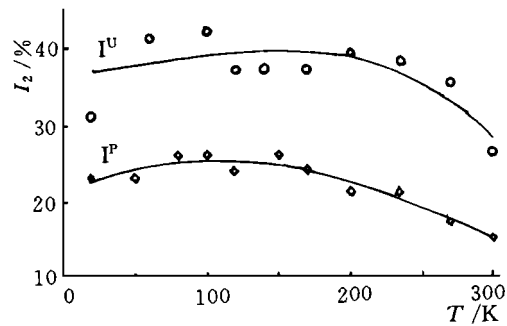
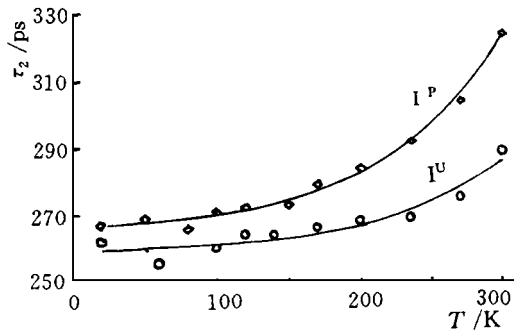


图 1 样品 I^U 和 I^P 的谱参数 τ_2 和 I_2 随温度的变化

Fig. 1 Spectra parameters τ_2, I_2 of samples I^U and I^P vs temperature

解谱得到的 τ_2 成分中,应包含了正电子在热空位、晶界和相界以及 W' 相粒子所包围的微空洞等各类缺陷上的湮没成分。究竟哪个因素占主导地位,要看哪个占的比重大。实际样品的 τ_2 取决于上述各因素的竞争。文献 [2] 给出正电子在 Al-Li 合金单空位的寿命约为 245 ps, 在双空位的寿命为 325 ps, 在晶界开空间的寿命为 290 ps~320 ps。我们认为,由于温度升高,单空位有个激活并运动相遇复合成双空位或多空位的过程,因此正电子在空位湮没的寿命对温度变化较敏感;而在没有相变发生的情况下,正电子在晶界相界等缺陷中湮没的寿命应基本上不随温度变化。因此 τ_2 和 I_2 的数值以及他们随温度的变化能反映出缺陷的状况和升温过程中缺陷的运动规律。

注意到在 20 K 的温度下,两样品的 τ_2 均在 260 ps~270 ps,表明在深低温时样品的空位主要以单空位形式存在且浓度较大(可以从 I_2 较高看出),但微空洞等开空间较大的缺陷对 τ_2 的影响也不能忽略。随着温度升高,开始时 τ_2 只是略有增加, I_2 基本不

变,说明空位的激活与复合基本相当。当温度进一步升高,复合开始变得明显, τ_b 开始上升, I_2 开始下降。当 $T > 225\text{K}$ 时,复合变得十分明显,于是 τ_b 和 I_2 的变化率很大。至于在所有各个温度点,样品I^P与样品I^U在 τ_b 和 I_2 上都有明显差别,则是与峰值时效能使热空位有效回复一致的。

3.3 Zn, Ag和 Sc的掺入对升温过程中缺陷运动的影响

图2给出样品I^P、II^P、III^P和IV^P从深低温到室温升温过程中 τ_b 和 I_2 的变化(曲线为多项式拟合的结果)。可以看出,样品II^P、III^P和IV^P的 τ_b 和 I_2 随温度的变化关系与样品I^P明显不同。对于样品III^P和IV^P, τ_b 先降(深低温区, $T = 25\text{K} \sim 100\text{K}$)后升(高温区, $T = 150\text{K} \sim 273\text{K}$),整个曲线呈凹状。在 $100\text{K} \sim 130\text{K}$, τ_b 值最小。 I_2 随温度变化的情况正好相反,为先升后降,整个曲线呈凸状。对于样品II^P,在深低温区($T = 28\text{K} \sim 150\text{K}$), τ_b 随温度升高而迅速增加,但在 200K 后基本不随温度而变,大体稳定在 328ps 。 I_2 随温度的变化关系则为先是较快下降,然后亦趋于稳定。

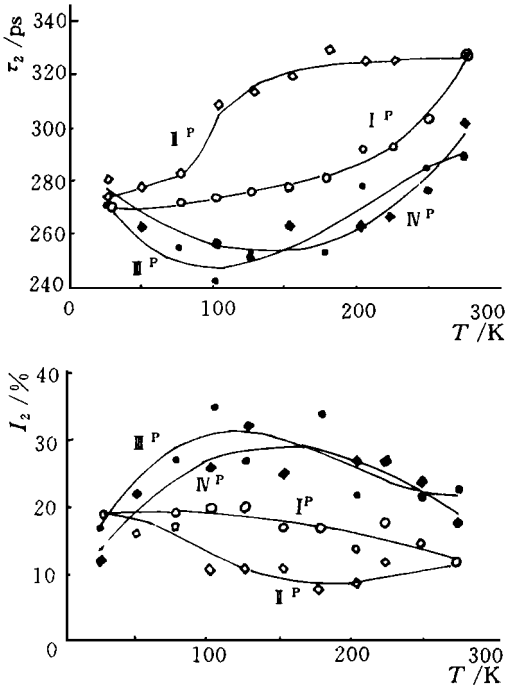


图2 样品I^P、II^P、III^P和IV^P的谱参数 τ_b 和 I_2 随温度的变化

Fig. 2 Spectra parameters τ_b , I_2 of samples I^P, II^P, III^P and IV^P vs temperature

上述情况表明 Zn, Ag和 Sc的掺入不但影响 W'和 S'相的析出长大,而且影响热空位的运动。对于样品IV^P,由于 Zn对空位有束缚作用^[3],使得空位不容易运动,在升温过程中便有一个明显的单空位数目增

加的过程。当温度较低时,空位通常以单空位形式存在。随着温度升高,单空位被热激活但又不易复合,于是单空位的数目增加,结果使 τ_b 下降, I_2 上升。当温度高到一定程度,单空位热激活的数目达到最大, τ_b 也就达到最小。从这时起,单空位不能完全被 Zn原子束缚,开始运动相遇,复合成双空位或多空位,空位的数目减少,于是 τ_b 开始上升, I_2 开始下降。温度进一步升高,复合变得明显,于是 τ_b 明显上升, I_2 明显下降。从而整个 $\tau_b - T$ 曲线呈凹状,而 $I_2 - T$ 曲线呈凸状。样品III^P的情况类似于样品IV^P,说明 Ag的作用与 Zn的作用是类似的。样品II^P的 τ_b 和 I_2 随温度的变化关系则表明它的单空位在较低温度下就易被激活复合成双空位和多空位。温度一旦升高,便使得 τ_b 迅速增加, I_2 较快下降。由此可以推测, Sc对空位的作用应与 Zn, Ag不同,它是有助于空位运动的。

3.4 析出相和温度对合金基体电子密度的影响

λ_b 的变化反映了合金基体中自由电子密度的变化。比较表2中3种不同时效状态样品的 λ_b ,可以看到时效初期 λ_b 较小;峰值时效状态 λ_b 最大;时效时间再延长到过时效状态, λ_b 反而变小。

据文献[1],正电子在金属 Li, Al, Cu的体寿命分别为 $\tau_b^{\text{Li}} = 293\text{ps}$, $\tau_b^{\text{Al}} = 166\text{ps}$ 和 $\tau_b^{\text{Cu}} = 122\text{ps}$ 。当他们组成合金时,单个 Cu原子对合金基体自由电子密度的贡献最大,Al次之, Li最小。由于 Li原子在合金样品基体中所占的原子百分数比它在 W' (Al-Li)中的原子百分数小,从时效初期到峰值时效阶段,随着 W'相粒子析出长大,基体中的 Li原子不断被消耗,从而使合金基体的自由电子密度升高。又由于 Cu原子在合金样品基体中所占的原子百分数比它在 S' (Al-Cu-Mg)中的原子百分数小,从峰值时效到过时效阶段,随着 S'相在晶界和晶内析出,基体中的 Cu原子不断被消耗,但 W'相不再明显长大,基体中的 Li原子基本维持不变,从而使合金基体的自由电子密度下降。

合金基体自由电子密度越高,金属键结合力越强。可见 W'相的长大有利于提高金属键强,会使合金的拉伸强度增加,而 S'相的析出不利于基体的金属键强,会使合金的拉伸强度变差。

图3给出样品I^P、II^P、III^P和IV^P从深低温到室温升温过程中 λ_b 的变化。可以看出,4种样品的 λ_b 均随温度降低而增大,表明随着温度降低,合金基体中自由电子密度增高,金属键结合力增强。这与 Al-Li-Cu-Mg-Zr合金的低温强度显著高于室温强度的实验结果一致。除个别点外,在各个相应的温度,样品II^P、III^P和IV^P的 λ_b 都大于样品I^P的,表明 Zn, Ag和 Sc

的加入使合金的体电子结构发生变化,增加了合金基体的自由电子密度,从而增加金属键结合力。在深低温区(77K以下),样品II^P的 λ_b 明显地比任一样品都高,可能预示掺Sc样品在深低温有着更优良的强度性能

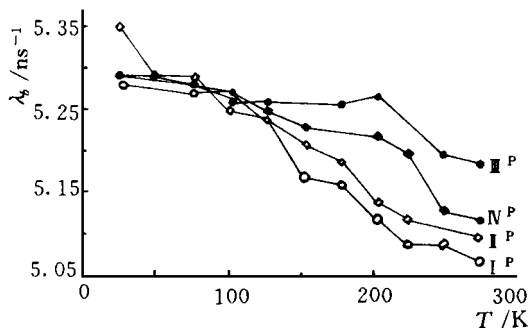


图3 样品I^P、II^P、III^P和IV^P的谱参数 λ_b 随温度的变化
Fig. 3 Spectra parameter λ_b of samples I^P, II^P, III^P and IV^P vs temperature

4 结论

(1) 人工时效能使 Al-Li-Cu-Mg-Zr合金固溶淬火引入的热空位逐渐回复。由于峰值时效使热空位大量回复,使W相粒子包围的微空洞成了主要的缺陷类型。过时效使正电子捕获陷阱增多,则是S'相析出

的结果

(2) 合金从深低温到室温的升温过程中,空位发生运动并复合成双空位或多空位。Zn或Ag的加入对空位的运动有束缚作用,而Sc的加入却有助于深低温下空位运动复合成双空位和多重空位

(3) W相析出使基体的电子密度升高,提高了合金基体的金属键强,会使合金的拉伸强度增加;而S'相析出则降低基体的电子密度,减弱了合金基体的金属键强,会使合金的拉伸强度变差

(4) 低温下合金基体的电子密度升高,金属键结合力较强,会使合金的低温拉伸强度增加。Zn, Ag和Sc的加入都使合金基体的电子密度增加而有利于合金强度的提高。

致谢

本工作进行中得到中国科学院金属研究所蒋晓军博士的支持帮助,深表谢意

参考文献

- 1 Brandt W, Dupasquier A et al. Positron Solid-state Physics. Amsterdam: North Holland Publish Co., 1983.
- 2 Dlubek G, Krause H et al. Positron Studies of Decomposition in Al-Li Based Alloys. Mater Sci Forum, 1992, 105-977.
- 3 蒋晓军, 邓文等. Zn对Al-Li-Cu-Mg-Zr合金时效过程的影响. 金属学报, 1993, 29(12): A528.

(责任编辑: 邓大玉 蒋汉明)

广西岑溪产八角精油化学成分简报

用气相色谱分析法对广西岑溪八角精油组分进行分析,分离出25个组分,鉴定出24个组分,占组分总量的99.8%。主要成分是反式-茴香醚,含量高达93.5%;顺式-茴香醚仅为0.13%。各组分的含量如下: α -蒎烯(α -pinene)为0.8064%; β -蒎烯(β -pinene)为0.0515%; α -水芹烯(α -phellandrene)为0.0738%; Δ^3 -葑烯(Δ^3 -carene)为0.2185%;对-伞华烯(*p*-Cymene)为0.0328%;柠檬烯(Limonene)为0.2589%;1,8-桉叶油素(1,8-cineole)为0.4028%; α -桉烯(Thujene)为0.0577%; α -蒎烯(Copaene)为0.1387%;茴香酮(Anisketone)为0.5840%;4-松油醇(4-Terpineol)为0.0999%; α -松油醇(α -Terpineol)为0.1870%;芳樟醇(Linalool)为0.1642%;草蒿脑(Estragole)为1.0775%;顺式-茴香醚(Cis-Anethole)为0.1339%;茴香醛(Anisaldehyde)为0.2752%;反式-茴香醚(Trans-Anethole)为93.5259%;倍半香芳萜烯(Sesquiteronellene)为0.0367%;石竹烯(Caryophyllene)为1.1430%; β -香柠檬烯(β -Bergamotene)为0.0560%; β -红没药烯(β -Bisabolene)为0.0735%;甲基异-香酚(Methyl-isoegenol)为0.0584%;橙花叔醇(Nerolidol)为0.1965%;对丙烯基苯酚异戊烯醚(Fenicoline)为0.3112%;

(桂林医学院药理学系 刘绍华)