

# Ni<sub>3</sub>Al 的德拜温度及物理性质<sup>①</sup>

张迎九 谢佑卿 李为民<sup>†</sup> 唐仁正 高坤元\* 吕维洁

(中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

(† 广州工学院材料系, 广州 510090)

(\* 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

**摘要** 用两种 X 射线衍射法确定了金属间化合物 Ni<sub>3</sub>Al 的德拜温度  $\Theta_D$  为 550 K, 并利用新发展的“固体中多原子相互作用的新势能函数”和测定的 Ni<sub>3</sub>Al 合金的德拜温度, 计算了 Ni<sub>3</sub>Al 合金的结合能、形成热、体弹性模量以及比热和线热膨胀系数随温度变化的曲线。

**关键词** Ni<sub>3</sub>Al X 射线衍射 德拜温度 物理性质

Ni<sub>3</sub>Al 合金是一种很有实用前景, 较具代表性的金属间化合物, 由于它具有高温比强度高、抗氧化性能好等一系列优异的高温性能, 所以受到材料研究者的极大关注。金属与合金的德拜温度是金属材料的一个重要物理性质, 它不但直接表征材料原子间的相互作用力的大小, 而且与原子间相互作用势能、体弹性模量、比热、膨胀系数等一系列物理量密切相关, 因此确定 Ni<sub>3</sub>Al 合金的德拜温度十分必要。一般而言, 德拜温度可以用室温 X 射线衍射法、高温 X 射线衍射法、比热温度曲线的测量、膨胀温度曲线的测量几种方法求得。本文利用前两种方法确定了 Ni<sub>3</sub>Al 合金的德拜温度, 并利用确定的德拜温度和新发展的势能函数<sup>[1]</sup>, 求得了 Ni<sub>3</sub>Al 的结合能、形成热、体弹性模量、比热及膨胀温度曲线等一系列物理性质。

## 1 测量原理

第一种方法采用 X 射线室温衍射法。根据 X 光衍射原理, 在同一温度下, 不同衍射峰温度因子不同, 所以受原子热振动的影响也不同, 因此可以根据室温下各衍射峰强度测定来

测定德拜温度。在一定的温度  $T$  时衍射峰的强度<sup>[2]</sup>可按如下公式计算:

$$I_p = C \cdot F_{HKL} \cdot P \cdot N \quad (1)$$

式中  $I_p$  为衍射峰相对积分强度,  $C$  为系数,  $P$  为多重因子, 而  $N = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin 2\theta \cos \theta)$  为角因子,  $F_{HKL}$  为主峰(HKL)晶面结构因子, 对于 LI<sub>2</sub> 型 Ni<sub>3</sub>Al 金属间化合物有:

$$F_{HKL} = 4 \cdot (x_{Al} f_{Al, 0K} \exp(-M_{Al}) + x_{Ni} f_{Ni, 0K} \exp(-M_{Ni})) \quad (2)$$

式中  $x_{Al}$ ,  $x_{Ni}$  分别是 Al、Ni 原子的原子百分比,  $f_{Al, 0K}$ ,  $f_{Ni, 0K}$  分别为  $T = 0K$  时 Al 原子和 Ni 原子的原子散射因子,  $\exp(-M)$  为德拜因子, 其中:

$$M = \frac{6h^2 T}{m'_a K_B \Theta_D^2} \left\{ \phi(x) + \frac{x}{4} \right\} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (3)$$

式中  $m'_a$  为原子质量,  $h$  为普朗克常数,  $K_B$  为玻尔兹曼常数,  $\Theta_0$  为合金德拜温度,  $\Theta(x)$  为德拜函数,  $x = \Theta_D / T$ ,  $\lambda = 1.55054 \text{ \AA}$  为衍射波长。

由于  $M$  一般小于 1,  $\exp(-M) \approx 1 - M$ , 由式(1)和式(2)可得:

$$\begin{aligned} F_{HKL} &= (1/4) [I_p / (C \cdot P \cdot N)]^{1/2} \\ &= (x_{Al} f_{Al, 0K} + x_{Ni} f_{Ni, 0K}) - \end{aligned}$$

① 收稿日期: 1995-05-31; 修回日期: 1995-10-13 张迎九, 男, 26岁, 助教

$$(x_{Al}f_{Al,0K}M_{Al} + x_{Ni}f_{Ni,0K}M_{Ni}) \quad (4)$$

等式两边同除以  $(x_{Al}f_{Al,0} + x_{Ni}f_{Ni,0})$ , 并将式(3)代入, 式(4)可改写为:

$$\frac{F_{HKL}}{x_{Al}f_{Al,0} + x_{Ni}f_{Ni,0}} = \frac{y}{\sqrt{C}} = 1 - bx \quad (5)$$

式中:

$$y = [I_p / (P \cdot N)]^{1/2} / [4 \cdot (x_{Al}f_{Al,0K} + x_{Ni}f_{Ni,0K})] \quad (6)$$

$$x = \frac{x_{Al}f_{Al}/m_{Al} + x_{Ni}f_{Ni}/m_{Ni}}{x_{Al}f_{Al,0} + x_{Ni}f_{Ni,0}} \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (7)$$

$$b = \frac{6h^2 T \{ \Phi(x) + x/4 \}^2}{m_a K_B \Theta_D^2} \quad (8)$$

式中  $m_a$  为平均原子质量,  $m_{Al}$ 、 $m_{Ni}$  分别为 Al、Ni 原子的原子量, 显然式(5)为一元一次线性方程, 如果依据不同衍射峰的  $x$ 、 $y$  值, 利用最小二乘法确定系数  $b$ , 就可求得合金的德拜温度。

第二种方法是高温 X 射线衍射法, 是利用不同温度下同一衍射峰的温度因子不同而求得合金的德拜温度, 此为常用方法。依据式(1)、(2), 温度  $T_1$  和  $T_2$  下同一衍射峰强度之比为:

$$\frac{I_{T1}}{I_{T2}} = \frac{P_{T1} \cdot N_{T1} \cdot (F_{HKL})_{T1}^2}{P_{T2} \cdot N_{T2} \cdot (F_{HKL})_{T2}^2} = \frac{N_{T1} \cdot (x_{Al}f_{Al,0K} \exp(-M_{Al}) + x_{Ni}f_{Ni,0K} \exp(-M_{Ni}))_{T1}^2}{N_{T2} \cdot (x_{Al}f_{Al,0K} \exp(-M_{Al}) + x_{Ni}f_{Ni,0K} \exp(-M_{Ni}))_{T2}^2} \quad (9)$$

将 Al、Ni 原子的温度因子用式(3)代入, 用计算机尝试法解上述超越方程, 就可以求出合金的德拜温度, 实际上, 只要几次尝试, 德拜温度就可很快求得。

## 2 实验方法

采用室温 X 射线衍射法时, 为了消除晶粒取向的影响, 采用粉末样品, 其成分(摩尔分数)为 Ni: 76.22%、Al: 23.16%、B: 0.62%, 粒度-320目。测试温度为 298K, 测试仪器为 D-500 全自动 X 射线衍射仪, 采用 Cu 靶, 石墨单色器, 光阑为  $1^\circ$ 、 $1^\circ$ 、 $1^\circ$ 、 $0.15^\circ$ 、 $0.6^\circ$ , 管电压、管电流分别为 35 kV、30 mA。步进扫描

方式, 步长  $0.02^\circ$ 。为了消除超结构谱线强度的影响, 只选用主峰, 又根据衍射强度精度与测试条件的要求<sup>[3]</sup>, 采用步进时间为 12s, 由于测量时间较长, 故只选择了六个主峰。测试后, 用衍射仪所带 Apply 软件扣除背底, 并计算得到各衍射峰的积分强度。

采用高温 X 射线衍射法时, 所采用的样品为一号电解镍 ( $\geq 99.98\%$ )、A00 高纯铝 ( $\geq 99.97\%$ ) 于真空下熔炼的 Ni<sub>3</sub>Al 铸锭。铸锭经 1150 °C、50h 均匀化退火缓冷至室温后, 线切割为 20 mm × 16 mm × 3 mm 试样。测试仪器为理学 3014 高温 X 射线衍射仪, 采用 Cu 靶, 石墨单色器, 光阑为  $1^\circ$ 、 $1^\circ$ 、 $1^\circ$ 、 $0.3^\circ$ 、 $0.8^\circ$ , 管电压、管电流分别为 35 kV、20 mA。测试温度分别为 290 K 及 423 K, 利用 423 K 温度测量时, 升温速度为 5 °C/min, 达到设定温度后保温 20 min, 测试后, 同样利用衍射仪所带软件扣背底, 计算衍射积分强度。

## 3 实验结果与分析

室温 X 射线衍射各衍射峰的实验结果如附表所示。

由最小二乘法, 可求得  $b = 12.024$  (负号不计)。由此, 利用式(8)可求得德拜温度为 560 K。

利用高温 X 射线衍射法求德拜温度的实验结果为: (200) 晶面室温下峰强为 5 027 (CPS), 峰位  $2\theta = 51.26^\circ$ ; 423K 时峰强为 4 975, 峰位  $2\theta = 51.18^\circ$ 。代入式(9), 可求得德拜温度为 547 K。

需要指出的是, 一般求合金的温度因子时, 常常将式(3)中的原子质量直接用合金的平均原子质量代替<sup>[4]</sup>, 所求得的  $M$  则作为整个合金的温度因子, 因此, 对 Ni<sub>3</sub>Al 合金主峰而言, 其结构因子为:

$$F_{HKL}^2 = 16 \cdot (x_{Al}f_{Al,0K} + x_{Ni}f_{Ni,0K}) \cdot \exp[-2q / (x_{Al}m_{Al} + x_{Ni}m_{Ni})] \quad (10)$$

附表 Ni<sub>3</sub>Al 合金各衍射峰实验结果

HKL	2θ	<i>f</i> <sub>Ni0</sub>	<i>f</i> <sub>Al0</sub>	<i>I</i> <sub>p</sub>	<i>F</i> <sub>HKL</sub>	<i>X</i>	<i>Y</i>
111	44.021	8.43	15.70	1 185 111	28.190 9	1 182.1	2.023 0
200	51.274	8.00	14.45	1 058 687	36.574 4	1 581.6	2.838 0
220	75.403	6.60	11.16	468 180	26.047 1	3 187.0	2.590 8
311	91.588	5.90	9.34	600 828	23.667 6	4 418.0	2.782 6
400	119.604	4.90	7.75	128 975	20.143 8	6 423.3	2.853 8
420	150.077	4.30	6.71	436 552	12.507 3	8 040.6	2.041 9

其中  $q = M/m'_a$ ,  $M$  的意义见式(3)。显而易见,它与式(2)所得的  $F_{HKL}$  的平方  $F_{HKL}^2$  不同。从数学分析可知,如果合金组成元素的原子质量相近,两种计算方法结果近似,在本文中也可以如此做;反之,如果两种元素原子质量不可比拟,相差很大,则两种结果相差就会较大。由于温度是通过影响各个原子振动进而影响合金结构因子的,所以本文方法更为合适。由于硼的加入,可提高 Ni<sub>3</sub>Al 合金的单、多晶强度<sup>[5]</sup>,所以用室温不同谱线的强度所得到的德拜温度偏高。同时,依文[3],步进时间 12s 还是显得有点短,试样表面光洁度也影响谱线强度,相对而言,用不同温度同一谱线强度计算时,同一试样、同一谱线对克服系统误差有帮助,因此结果也更准确;并联系到下文其他物理量的计算,可将 Ni<sub>3</sub>Al 合金德拜温度大致定为 550 K。

依据普遍承认的 Grüneisen 热膨胀公式<sup>[6]</sup>,热膨胀系数可如下表示:

$$a = \frac{C_V}{3Q \cdot [1 - K(U/Q)]^2} \quad (11)$$

其中  $Q, K$  为常数,  $C_V$  为等容热容,  $U$  为晶格振动能。在任一温度下的  $C_V, U$  为:

$$C_V = 3R[12(T/\Theta_D)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{y^3 dy}{e^y - 1} - 3 \cdot \frac{\Theta_D/T}{\exp(\Theta_D/T) - 1}] \quad (12)$$

$$U = \int_0^T C_V dT \quad (13)$$

其中  $y = h\omega/K_B T$ ,  $\omega$  为晶格振动频率;  $\Theta_D$  为合金德拜温度;  $R$  为气体常数。

根据新发展的势能函数<sup>[1]</sup>,可确定  $Q, K$

如:

$$W(r) = E_c[-n(r_0/r)^x] + (n-1)(r_0/r)^{nx/(n-1)} \quad (14)$$

$$B = 4\Theta_D^2 K_B^2 r_0^2 m \cdot (1-2\varepsilon) / (9V_0 h^2 \cdot j^2) \quad (15)$$

$$x^2 = 4\Theta_D^2 K_B^2 r_0^2 \cdot (n-1) / (h^2 E_c \cdot j^2 \cdot n) \quad (16)$$

$$K = (1/6)[(2n-1)/(n-1)] \cdot [x + (1/2)] \quad (17)$$

$$Q = V_0 B / \gamma \quad (18)$$

$$\gamma = (1/6)[n/(n-1)] \cdot x + (1/3) \quad (19)$$

其中  $W(r)$  为势能,  $r_0$  为平衡状态时晶体内最短键长,  $r$  为非平衡状态最短键长, ( $r = r_0$  时,  $W(r) = -E_c$ ,  $E_c$  为合金结合能),  $B$  为晶体弹性模量,  $\varepsilon$  为晶体体应变量(取为 0 或 0.01)。  $x, n, j$  为势能函数中的系数,  $m, V_0$  为合金平均原子质量和体积。根据此势能函数,在  $E_c, \Theta_D$  已知的情况下,只要知道两个温度下的线热膨胀系数,或已知一个线热膨胀系数和一个体弹性模量,就可确定合金晶体势能函数,进而求出合金一系列性质,而在实际求解中,如果已知两个线热膨胀系数和德拜温度,可反算出  $E_c$  与势能函数。

如果选用文献[7]中 X 射线衍射所得的两个线热膨胀系数(因为高温下膨胀所得结果包括空位贡献,而上述公式不包括此项,所以用 X 射线衍射法所得结果),可以求得势能函数中的系数和合金的一系列物理性质。当  $\varepsilon = 0$  时,  $n = 1.2751, j = 7.9100, Q = 134.307$

3,  $x = 2.2595$ ,  $K = 2.6261$ ,  $E_c = 445.39$  kJ/mol,  $B = 174.7$  GPa, 而合金的线热膨胀温度曲线和比热温度曲线可见图 1 和图 2, 其中图 2 中 A, B 两点为拟合时所用的线热膨胀系数。从文[8],[9] 中可查得弹性模量分别为 175 和 171 GPa, 这与本实验用德拜温度求得的弹性模量结果大致相等; 虽然 Ni<sub>3</sub>Al 合金的结合能无实验数据, 但 Ni、Al 的结合能分别为 428.73 kJ/mol、326.97 kJ/mol<sup>[10]</sup>, 如此, 可求得 Ni<sub>3</sub>Al 合金的形成热为  $445.39 - (0.75 \times 428.73 + 0.25 \times 326.97) = -42.09$  kJ/mol (这里用化学计量比的 Ni<sub>3</sub>Al 计算, 实际成分略有差异), 根据有关资料, Ni<sub>3</sub>Al 合金的形成热实验值分别为 -42.10 和 -42.0 kJ/mol<sup>[11,12]</sup>, 用

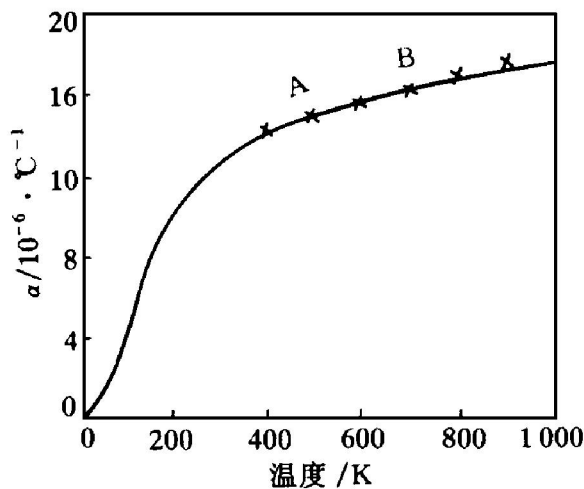


图 1 Ni<sub>3</sub>Al 合金的线热膨胀系数随温度的变化

其中“x”点为实验值<sup>[7]</sup>, A(473 K), B(673 K)

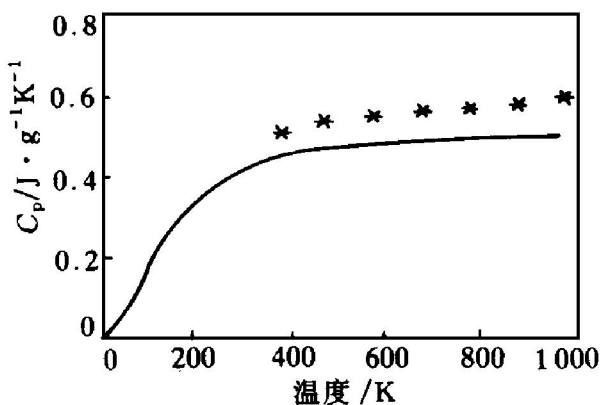


图 2 Ni<sub>3</sub>Al 合金的热容随温度的变化

其中“\*”点为实验点<sup>[9]</sup>

LMTO 方法计算为 -46.90 kJ/mol<sup>[13]</sup>, 用 Cluster Variation 方法计算为 -43.10 kJ/mol<sup>[14]</sup>, 与本文所得结果较为相近。从比热和线热膨胀温度曲线来看, 线热膨胀温度曲线与实验结果符合得很好, 而比热温度曲线比实验值略低, 这是因为没有考虑高温下的空位形成能。这说明新势能函数的合理性, 也说明了所得的 Ni<sub>3</sub>Al 合金德拜温度较为合理。

## 4 结论

(1) 用室温和高温 X 射线衍射法求得 Ni<sub>3</sub>Al 合金的德拜温度为 550 K;

(2) 利用实验所得的 Ni<sub>3</sub>Al 合金德拜温度, 采用新势能函数计算了 Ni<sub>3</sub>Al 合金的线热膨胀和比热随温度变化曲线, 理论值和实验值符合较好, 同时求出了与实验值较为接近的弹性模量;

(3) 用新势能函数确定了 Ni<sub>3</sub>Al 的结合能为 445.39 kJ/mol, 形成热为 -42.09 kJ/mol。

## 参考文献

- 1 谢佑卿. 中国科学, A 辑, 1992, 23(8): 880.
- 2 李树棠. 晶体 X 射线学基础. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 78.
- 3 高坤元. 硕士论文. 长沙: 中南工业大学, 1995.
- 4 王沿东等. 中国有色金属学报, 1992, 2(2): 45.
- 5 郭建亭等. 见: 仲增墉, 叶恒强主编, 金属间化合物—全国首届高温结构材料金属间化合物学术讨论会论文集. 北京: 机械工业出版社, 1992: 10.
- 6 American Institute of Physics Physics Handbook, 3rd ed. New York, Toronto, London: Mc Graw-Hill Book Company, 1992: 4-119.
- 7 Mohan Rao P V *et al.* J Phys Condens Matter, 1989, 1(3): 5357.
- 8 Yoo M H, Fu C T. ISIJ International, 1991, 31(10): 1049.
- 9 Yasuda H *et al.*, Acta Metall Mater, 1992, 40(2): 381.
- 10 Kittel C. Solid State Physics. New York: John Wiley and Sons Inc, 1976: 74.
- 11 Hultgren R *et al.* Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. American Society for Metals,

- Metals Park, OH, 1973. 14 Carlsson A E, Sanchez J M. Solid State Commun, 1988, 65  
 12 Desai P D. J Phys Chem Ref Date, 1987, 16(1): 109. (6): 52.  
 13 Xu J H *et al.* Phys Rev B, 1987, 36(8): 4187.

## DEBYE TEMPERATURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF Ni<sub>3</sub>Al

Zhang Yingjiu, Xie Youqing, Li Weimin, Tang Renzheng, Gao Kunyuan, Lü Weijie

*Department of Materials Science and Engineering,  
Central South University of Technology, Changsha 410083*

**ABSTRACT** The Debye temperature( $\Theta_D$ ) of intermetallic compound Ni<sub>3</sub>Al has been determined as 550 K by two X-Ray diffraction ways. The cohesive energy, formation heat, bulk modulus of elasticity and the curve of specific heat and linear coefficient of thermal expansion as a function of temperature have been calculated, using the newly developed potential function of interactions of many atoms in solids and by measuring Debye temperature of Ni<sub>3</sub>Al alloy.

**Key words** Ni<sub>3</sub>Al X-Ray diffraction Debye temperature physical properties

(编辑 朱忠国)

(上接 113 页)

## TiAl MATRIX COMPOSITES REINFORCED BY Ti FIBER COATED WITH Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> OR Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

He Guiyu, Hu Shiping, Chu Shuangjie, Li Liefeng

*Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072*

Zhang Taixian, Cai Xuezhong

*Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710076*

**ABSTRACT** The interface and properties of  $\gamma$ -TiAl intermetallic matrix composites reinforced by single Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coat Ti fiber were investigated. The surfaces of Ti fibers were coated with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by physical vapor deposition (PVD), then the Ti/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -TiAl or Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -TiAl composites were prepared by near lamination. The results indicate that the bending strength of the composites not only increases from 449 MPa to 562 MPa (Ti/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -TiAl) or 573 MPa (Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -TiAl), but also is larger than that of TiAl matrix composites reinforced by pure Ti fiber. The thickness of interface of fiber matrix decreases from 30  $\mu$ m (Ti/ $\gamma$ -TiAl) to 14  $\mu$ m (Ti/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -TiAl) or 20  $\mu$ m (Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -TiAl).

**Key words** Ti fiber TiAl matrix composite Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coat

(编辑 黄劲松)