第 19 卷第 10 期 中国有色金属学报 2009 年 10 月
Vol.19 No.10 The Chinese Journal of Nonferrous Metals Oct. 2009
文章编号：1004-0609(2009)10-1829-06

B 对无序态和有序态 Ni_3Fe 合金环境氢脆的影响

洪　波，程晓英，陈宏源，马　杰

(上海大学 材料研究所，上海 200072)

摘　要：为了阐明金属间化合物中 H_2 所致脆性的机理及 B 在抑制这类氢脆的作用，研究了 B 对无序态和有序态 Ni_3Fe 合金氢脆的影响及其预渗氢后断口沿晶深度的影响。结果表明：B 能同时降低 H 在无序态和有序态 Ni_3Fe 合金中的表观扩散系数，而且不管是否添加 B，H 在无序态 Ni_3Fe 合金中的表观扩散系数始终大于 H 在有序态 Ni_3Fe 合金中的表观扩散系数。因此，不能简单地从 B 影响 Ni_3Fe 合金中 H 扩散来解释 B 能明显抑制有序态 Ni_3Fe 合金在 H_2 中的环境氢脆。

关键词：Ni_3Fe 合金；硼；环境氢脆；无序态；有序态
中图分类号：TG172; TG146.1　　文献标识码： A

Effect of B doping on environmental embrittlement of disordered and ordered Ni_3Fe alloys

HONG Bo, CHENG Xiao-ying, CHEN Hong-yuan, MA Jie

(Institute of Materials Science, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: In order to understand the mechanism of H_2-induced environmental embrittlement and boron effect on inhibitting this kind of embrittlement in intermetallics, the effects of boron doping on the sensitivity to environmental embrittlement of disordered and ordered Ni_3Fe alloys and on its intergranular depth after hydrogen charging were investigated. The results show that boron can similarly reduce hydrogen diffusion along grain boundary in both disordered and ordered Ni_3Fe alloys. The hydrogen diffusion coefficient in disordered Ni_3Fe alloy is always larger than that in ordered Ni_3Fe alloy with or without boron. This suggests that the effect of boron on suppressing H_2-induced environmental embrittlement in ordered Ni_3Fe alloys can not be simply attributed to the fact that boron retards hydrogen diffusion along grain boundaries.

Key words: Ni_3Fe alloy; boron; environmental embrittlement; disordered state; ordered state

1979 年 AOKI 和 IZUMI[1]首次发现 B 可以显著提高 Ni_3Al 合金的室温塑性。随后大量研究[2−6]认为，B 在 Ni_3Al 中主要是抑制环境氢脆，其机理为：B 偏聚在 Ni_3Al 晶界，占据晶界上的有效位置，导致 H 原子无位可占，影响了 H 原子沿晶界的扩散，从而抑制了合金的环境氢脆。TAKASUGI 等[7]研究了 B 在与 Ni_3Al 有类似结构的 Ni_3Si 合金中的作用，认为加入 B 抑制环境氢脆是由于 B 和 H 竞争占位的结果，与 B 在 Ni_3Al 中的作用相同。而同样是在 $L1_2$ 型结构的 Co_3Ti 合金中加 B，其中的 B 并没有抑制环境氢脆，这是因为 B 在 Co_3Ti 的晶界上不偏聚或仅有极微弱的偏聚[8]。Ni_3Fe 合金易于得到完全无序的面心结构和有序状态的 $L1_2$ 型结构，在 H_2 环境中，无序态 Ni_3Fe 合金不存在 H_2 诱发的环境氢脆，与之具有相同化学成分的有序态 Ni_3Fe 合金在 H_2 环境中严重脆化，万晓景等[9−13]认为这和金属间化合物表面对 H_2 的催化裂解能力有关，

基金项目：国家自然科学基金资助项目(50671057)
收稿日期：2008-06-17；修订日期：2009-04-28
通讯作者：程晓英，副研究员，博士；电话：021-56336532；E-mail: chengxy@staff.shu.edu.cn

但 B 在 Ni_3Fe 合金中的作用还不是非常清楚。添加 0.03%B(质量分数)能够有效地抑制有序态 Ni_3Fe 合金的环境氢脆，推测是 B 偏聚在有序态 Ni_3Fe-0.03%B 晶界的结果[14]。为此，本文作者研究不同 B 含量对无序态、有序态 Ni_3Fe 合金环境氢脆的影响以及 B 对无序态、有序态 Ni_3Fe 合金中 H 的扩散系数的影响，以期从氢扩散入手，阐明 Ni_3Fe 合金中 B 的作用。

1 实验

实验所用材料成分如下：Ni-24%Fe(摩尔分数)，Ni-24%Fe-0.01%B(质量分数)，Ni-24%Fe-0.03%B(质量分数)，Ni-24%Fe-0.07%B(质量分数)。用纯度高于 99.9%的 Ni、Fe 和 Fe-19.75%B(摩尔分数)合金，经真空电弧炉熔炼，铸成直径为 44 mm 的铸锭，铸锭在真空炉中经过(1 000 ℃, 35 h)的均匀化退火后，在 1 050 ℃温度下热轧成厚度为 2 mm 的板材，经去应力退火后再把板材冷轧至 1 mm 左右。用线切割沿轧制方向切标距尺寸为 10 mm×2 mm×0.9 mm 的拉伸试样。拉伸试样经(800 ℃, 2 h)处理后，空冷得到无序态试样。再取其中一部分试样封入真空石英管中，经(470 ℃, 200 h)有序化处理后随炉冷却得到有序态试样。所有试样用砂纸打磨以除去氧化膜。拉伸实验在带有环境室的 MTS-810 电−液压伺服材料实验机上进行，形变速率为 $2\times10^{-3}s^{-1}$。当在 H_2 中拉伸时,首先将环境室抽成 2.0×10^{-2}Pa 的真空，再充入高纯 H_2，如此重复两次，试验中 H_2 压力为 101 kPa。用 S−570 扫描电镜观察拉伸试样的断口形貌。

预充氢是在不同温度的0.5 mol/L H_2SO_4+0.05 mg/L $NaAsO_4$溶液中电解渗氢5 h，渗氢电流密度为45 mA/cm^2，充氢后将试样迅速用丙酮及酒精清洗，干燥后投入液氮中冷冻，目的是防止H的再扩散。预充氢的试样均在空气中以$2.0\times10^{-2}s^{-1}$速率拉伸。利用扫描电镜上的标尺测量沿晶断口深度，随机测定两侧沿晶断口深度10个点然后取平均值作为沿晶断口深度。由公式$D_A=d^2/6\tau$计算氢的表观氢扩散系数D_A，其中d为沿晶断口深度，cm；τ为渗氢时间，s。

2 实验结果

2.1 合金的力学性能

图1所示为无序态和有序态Ni_3Fe合金在H_2和真空中的应力—应变曲线。由图1(a)可知，在H_2中，不

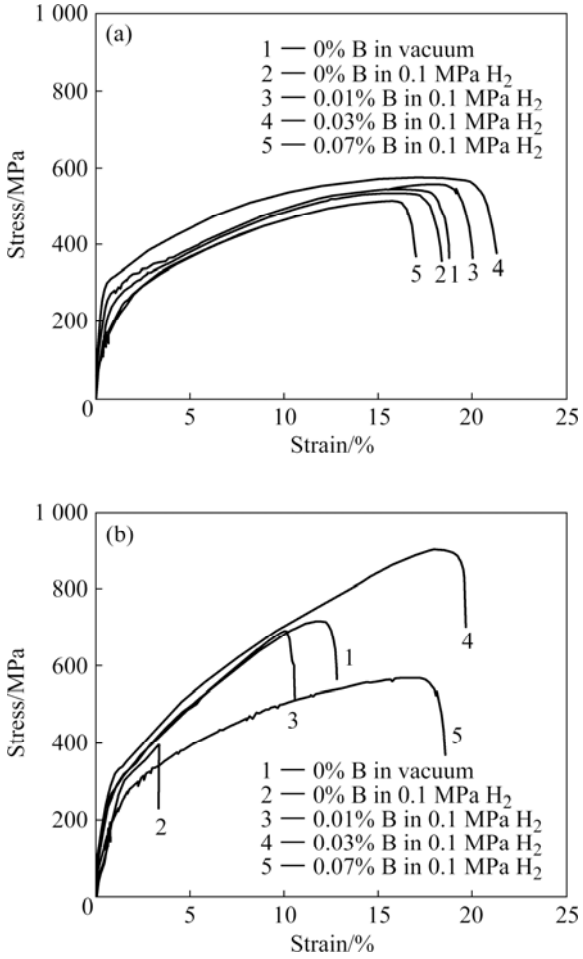

图1 Ni_3Fe合金在真空和H_2中的应力—应变曲线

Fig.1 Stress—strain curves for Ni_3Fe alloy with different B content tested in vacuum and H_2: (a) Disordered; (b) Ordered

加B的无序态Ni_3Fe合金没有出现塑性损失(对比图1(a)中曲线1与曲线2)，在无序态Ni_3Fe中加入0.01%B和0.03%B，无序态Ni_3Fe合金的抗拉强度略有提高，伸长率也略有提高(对比图1(a)中曲线1与曲线3和4)。不加B的有序态Ni_3Fe合金在H_2中拉伸的伸长率和抗拉强度严重损失(对比图1(b)中曲线1与曲线2)，在有序态Ni_3Fe合金中加入0.01%B，其在H_2中拉伸的伸长率明显提高(对比图1(b)中曲线3与曲线2)，当加入0.03%B后，在H_2中拉伸的伸长率和抗拉强度有更进一步提高(对比图1(b)中曲线4与曲线2)。无序态和有序态Ni_3Fe合金中B含量达到0.07%时，其在H_2中抗拉强度有一定下降，而伸长率下降并不明显(见图1(a)中曲线5和图1(b)中曲线5)。这表明无论无序态Ni_3Fe合金中是否含B，均不存在环境氢脆；而有序态Ni_3Fe合金在H_2中存在严重的环境氢脆，随着有序态Ni_3Fe合金中B含量的增加，氢脆程度急剧下降，加入0.03%B，已经完全消除了环境氢脆，加入0.07%B，虽然抗拉强度有所下降，

但是伸长率并没有明显下降。

2.2　断口形貌

图2所示为无序态和有序态Ni_3Fe合金在H_2中拉伸断口形貌。在H_2中，无序态Ni_3Fe合金的断口为韧性穿晶断口(见图2(a))，同样表明无序态Ni_3Fe合金不存在由H_2诱发的环境氢脆；有序态Ni_3Fe、Ni_3Fe-0.01%B以及Ni_3Fe-0.03%B合金断口形貌由脆性沿晶断口(见图2(b))→穿晶和沿晶的混合断口(见图2(c))→韧性穿晶断口(见图2(d))，这与性能具有很好的一致性。

2.3　预渗氢拉伸法测 **H** 的扩散系数

图 3 和 4 所示分别为在不同温度下充氢 5 h 后无序态和有序态 Ni_3Fe-0.03%B 合金拉伸断口形貌，与无序态和有序态 Ni_3Fe、无序态和有序态 Ni_3Fe-0.01%B 合金拉伸的断口形貌类似，其断口总是表层为沿晶，而中心为穿晶，其间存在一个较明显的界限，表面的沿晶深度随渗氢温度增加而增加。

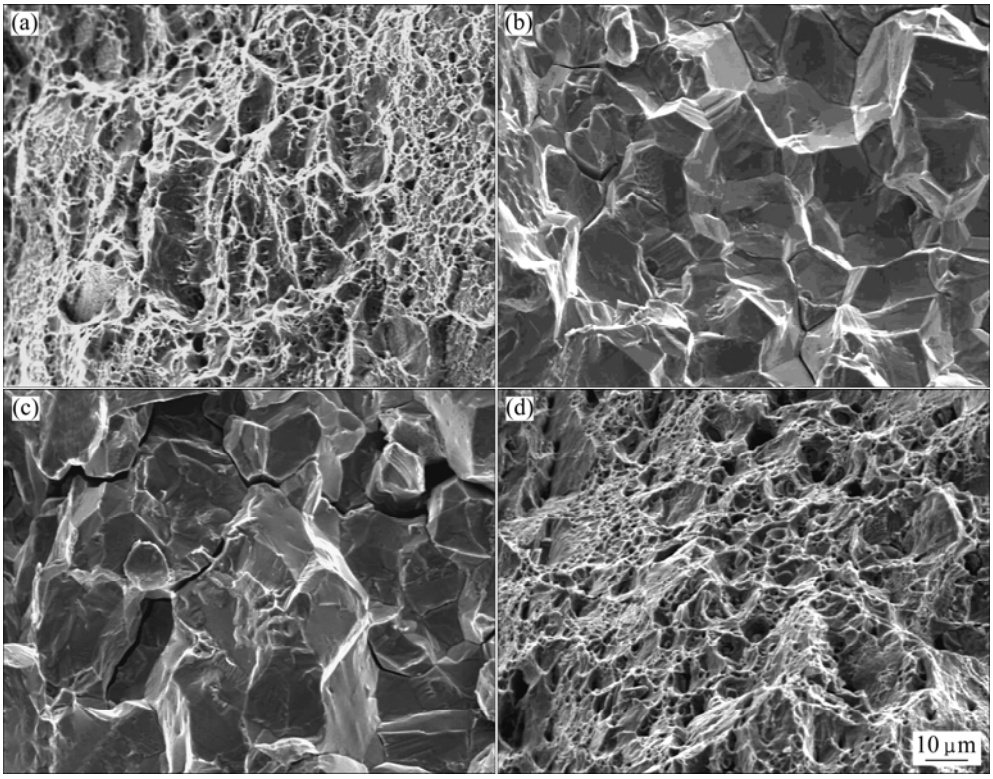

图 **2**　无序态和有序态 Ni_3Fe 合金在 H_2 中的拉伸断口 SEM 像

Fig.2　SEM fractographs of disordered and ordered Ni_3Fe alloys tested in H_2: (a) Disordered Ni_3Fe; (b) Ordered Ni_3Fe; (c) Ordered Ni_3Fe-0.01%B; (d) Ordered Ni_3Fe-0.03%B

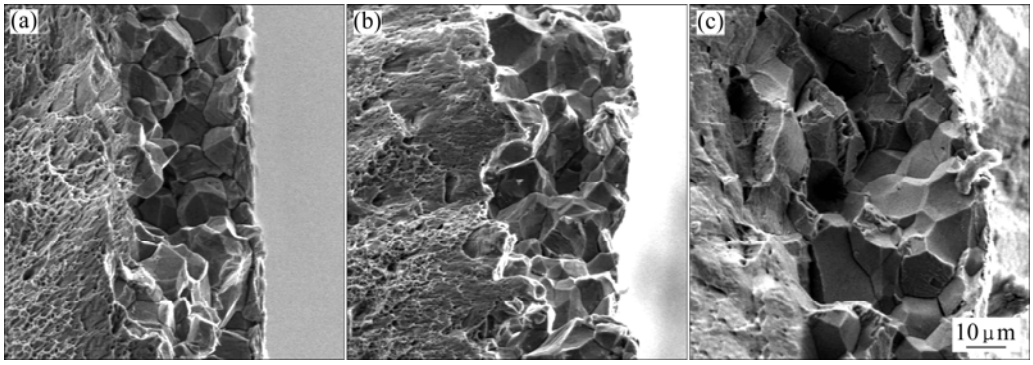

图 **3**　无序态 Ni_3Fe-0.03%B 合金充氢 5 h 后的拉伸断口 SEM 像

Fig.3　SEM fractographs of disordered Ni_3Fe-0.03%B alloy pre-charged H_2 for 5 h at different temperatures: (a) 15 ℃; (b) 30 ℃; (c) 45 ℃

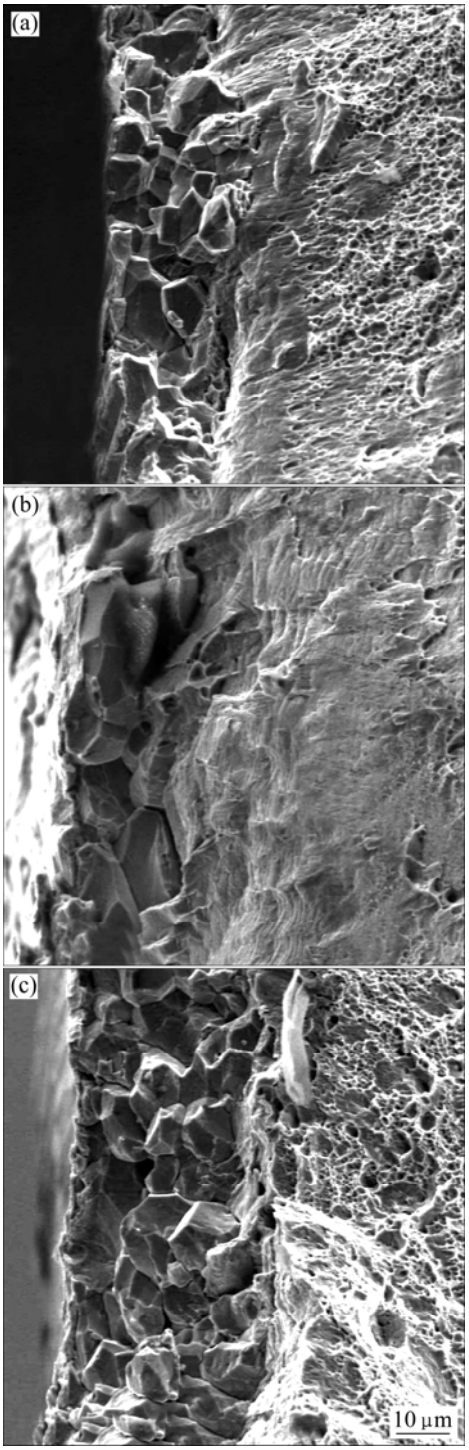

图 **4** 有序态 Ni_3Fe-0.03%B 合金充氢 5 h 后的拉伸断口 SEM 像

Fig.4 SEM fractographs of ordered Ni_3Fe-0.03%B alloy pre-charged H_2 for 5 h at different temperatures: (a) 15 ℃; (b) 30 ℃; (c) 45 ℃

根据测得的沿晶断口深度 d，由公式 $D_A=d^2/6\tau$ 求出 H 的表观扩散系数，其扩散系数与渗氢温度的关系曲线如图 5 所示，两者关系符合 Arrhenius 方程：

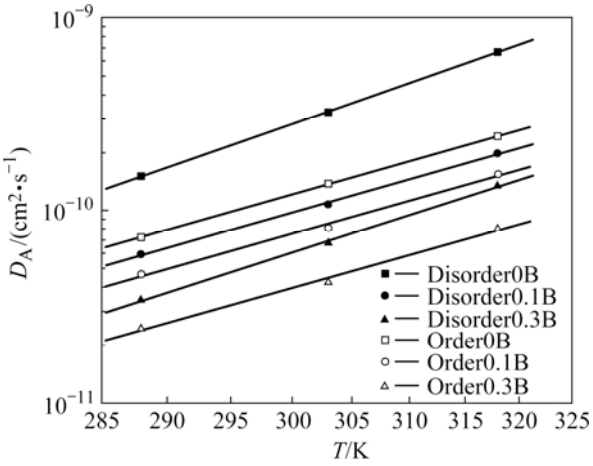

图 **5** 无序态和有序态 Ni_3Fe 合金表观氢扩散系数与温度的关系

Fig.5 Apparent hydrogen diffusivity vs temperature for disordered and ordered Ni_3Fe alloys

对于无序态、有序态 Ni_3Fe 合金：

$$D_{\text{disorder}} = 9.2\times10^{-4}\exp(\frac{-37.4}{RT}) \quad (1)$$

$$D_{\text{order}} = 2.5\times10^{-5}\exp(\frac{-30.6}{RT}) \quad (2)$$

对于无序态、有序态 Ni_3Fe-0.01%B 合金：

$$D_{\text{disorder}} = 2.0\times10^{-5}\exp(\frac{-30.5}{RT}) \quad (3)$$

$$D_{\text{order}} = 1.3\times10^{-5}\exp(\frac{-30.1}{RT}) \quad (4)$$

对于无序态、有序态 Ni_3Fe-0.03%B 合金：

$$D_{\text{disorder}} = 5.9\times10^{-5}\exp(\frac{-34.5}{RT}) \quad (5)$$

$$D_{\text{order}} = 6.5\times10^{-6}\exp(\frac{-30.0}{RT}) \quad (6)$$

在相同渗氢温度下，H 在无序态 Ni_3Fe 合金中的扩散系数大于在有序态中的扩散系数，加 B 能同时减小无序态与有序态中 H 的表观扩散系数；但有序度及 B 对 H 的扩散激活能影响不大。

3 讨论

B 在相同结构的 Ni_3Al 和 Co_3Ti 合金中具有不同的作用[15−18]。万晓景等[15−17]用电化学预渗氢的方法研究了 Ni-21%Al-0.1%B、Ni-23%Al-0.012%B、Ni-24%Al-0.04%B 和 Ni-24%Al-0.1%B 合金中 H 的扩散系数，发现在相同条件下，含有 0.012%B 的 Ni_3Al 合金中 H 的

扩散系数分别是含有 0.04%B 或 0.1%B 的 Ni_3Al 合金中 H 的扩散系数的 20 倍及 40 倍，他们认为 B 抑制 Ni_3Al 合金环境脆性的机理是 B 原子在晶界处的聚集，降低了 H 原子沿晶界的扩散系数，从而抑制了 Ni_3Al 合金的环境氢脆。但是，B 并不影响 Co_3Ti 合金的环境氢脆，即使在 Co_3Ti 合金中加入 0.1%B 甚至 0.2%B 也不能抑制 Co_3Ti 合金的环境氢脆。有无加 B 的 Co_3Ti 合金断口，在真空中均为穿晶韧窝断口，在空气中均为穿晶与沿晶的混合断口。他们认为 B 不能抑制 Co_3Ti 合金环境氢脆的机理是 B 原子不在晶界处聚集，因而不能有效降低 H 原子沿晶界的扩散系数，抑制 Co_3Ti 合金中的环境氢脆[8, 18]。

Ni_3Fe、Ni_3Al 和 Co_3Ti 合金中，B 所起到的作用各不相同。Ni_3Fe 合金中的 B 能有效抑制有序态 Ni_3Fe 合金中 H_2 诱发的环境氢脆，但在降低 H 在无序态和有序态 Ni_3Fe 合金中的表观扩散系数方面，其作用并没有像 Ni_3Al 合金中的 B 的作用那么明显。另外，完全无序态的 Ni_3Fe 合金中 H 的扩散系数大于有序态 Ni_3Fe 合金中 H 的扩散系数，但完全无序态的 Ni_3Fe 合金并不存在由 H_2 诱发的环境氢脆。这似乎说明，H 的表观扩散系数大小并没有与 H_2 诱发的环境氢脆直接相关。所以，B 降低 H 在 Ni_3Fe 合金中的表观扩散系数并不是 B 抑制合金环境氢脆的主要原因，不能简单地从 B 影响 H 的扩散来解释 B 抑制有序态 Ni_3Fe 合金在 H_2 中的环境氢脆。

在采用三维原子探针研究时，本文作者没有发现 B 原子在无序态或有序态 Ni_3Fe 合金中晶界的偏聚。透射电镜的研究表明：Ni_3Fe-0.03%B 合金和 Ni_3Fe-0.07%B 合金中析出的硼化物并不都分布在晶界上[19]，说明 Ni_3Fe 合金中的 B 并不像 Ni_3Al 合金中的 B 那样强烈偏聚于晶界，所以，Ni_3Fe 合金中的 B 也不能像 Ni_3Al 合金中的 B 那样大大降低 H 沿晶界的表观扩散系数。然而，Ni_3Fe 合金中的 B 却能像 Ni_3Al 合金中的 B 那样有效抑制有序态 Ni_3Fe 合金在 H_2 中的环境氢脆，这是值得思考和进一步研究的。

4　结论

1) 无序态Ni_3Fe合金不存在由氢气诱发的环境脆性，在无序态Ni_3Fe合金中加入0.01%B和0.03%B，合金的抗拉强度和伸长率都略有提高；有序态Ni_3Fe合金在H_2中却表现出强烈的环境氢脆，在有序态Ni_3Fe合金中加入0.03%B，能有效消除环境氢脆。

2) B 能同时降低 H 在无序态和有序态 Ni_3Fe 合金中的表观扩散系数，而且 H 在无序态 Ni_3Fe 合金中的表观扩散系数大于 H 在有序态 Ni_3Fe 合金中的表观扩散系数，所以不能简单地从 B 影响 H 的扩散来解释 B 抑制有序态 Ni_3Fe 合金在 H_2 中的环境氢脆。

REFERENCES

[1] AOKI A, IZUMI O. Improvement in room temperature ductility of the $L1_2$ type intermetallic Ni_3Al by boron addition[J]. Nippon Kinzoku Grakkaishi, 1979, 43: 1190−1196.

[2] LIU C T, WHITE C L, HORTON J A. Effect of boron on grain-boundaries in Ni_3Al[J]. Acta Metall, 1985, 33: 213−219.

[3] TAUB A I, BRIANT C L, HUANG S C, CHANG K M, JACKSON M R. Ductility in boron-doped, nickel-base $L1_2$ alloys processed by rapid solidification[J]. Scripta Metall, 1986, 20(1): 129−134.

[4] CHOUDHURY A, WHITE C L, BROOKS C R. The effect of thermal history on intergranular boron segregation and fracture morphology of substoichiometric Ni_3Al[J]. Scripta Metall, 1986, 20(7): 1061−1066.

[5] LIU C T. Environmental embrittlement and grain-boundary fracture in Ni_3Al[J]. Scripta Metall Mater, 1992, 27(1): 25−28.

[6] GEORGE E P, LIU C T, POPE D P. Environmental embrittlement: The major cause of room-temperature brittleness in polycrystalline Ni_3Al[J]. Scripta Metall Mater, 1992, 27(3): 365−370.

[7] TAKASUGI H, SUENAGA H, IZUMI O. Environmental-effect on mechanical-properties of recrystallized $L1_2$-type $Ni_3(Si, Ti)$ intermetallics[J]. J Meter Sci, 1991, 26(5): 1179−1186.

[8] TAKASUGI T, HONO K, SUZUKI S. Environmental embrittlement and grain boundary segregation of boron in $Ni_3(Si,Ti)$ and Co_3Ti alloys[J]. Scripta Metall Mater, 1993, 29(12): 1587−1591.

[9] 陈爱萍, 陈业新, 万晓景, 王建国, 程晓英. 有序度对 Ni_3Fe 合金环境氢脆的影响[J]. 材料研究学报, 2003, 17(1): 74−78.
CHEN Ai-ping, CHEN Ye-xin, WAN Xiao-jing, WANG Jian-guo, CHENG Xiao-ying. Effect of degree of order on the environmental embrittlement of Ni_3Fe intermetallics[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2003, 17(1): 74−78.

[10] 陈业新, 陈爱萍, 万晓景, 闫世润. Ni_3Fe 的有序化及合金环境脆性的作用[C]// 2004 年中国材料研讨会论文摘要集, 2004: 758−763.
CHEN Ye-xin, CHEN Ai-ping, WAN XIAO-jing, YAN Shi-run. Effect of ordering on environmental embrittlement for Ni_3Fe alloy[C]// Paper abstracts of the New Progress on Material

Science and Engineering, 2004: 758−763.

[11] WAN Xiao-jing, CHEN Ye-xin, CHEN Ai-ping, YAN Shi-run. The influence of atomic order on H_2-induced environmental embrittlement of Ni_3Fe intermetallics[J]. Intermetallics, 2005, 13(5): 454−459.

[12] ZHONG Xiao-yan, ZHU Jing, ZHANG Ai-hua. H_2-induced environmental embrittlement in ordered and disordered Ni_3Fe: An electronic structure approach[J]. Intermetallics, 2007, 15(4): 495−499.

[13] WAN Xiao-jing, CHENG Xiao-ying, CHEN Ai-ping, CHEN Ye-xin. Effect of order/disorder transformation on the sensitivity to environmental embrittlement of intermetallics[J]. Journal of Shanghai University (English edition), 2007, 11(3): 197−204.

[14] SHI Dan-dan, CHEN Ye-xin, WAN Xiao-jing, LIU C T. The influence of boron-doping on the H_2-induced environmental embrittlement of Ni_3Fe intermetallics[J]. Journal of Shanghai University, 2007, 11(2): 102−105.

[15] WAN Xiao-jing, ZHU Jia-hong, JING Kai-liang. Hydrogen diffusivity in boron-doped polycrystalline Ni_3Al[J]. Scripta Metall Mater, 1994, 31(6): 677−681.

[16] WAN Xiao-jing, ZHU Jia-hong, JING Kai-liang. Environmental embrittlement in Ni_3Al+B[J]. Scripta Metall Mater, 1992, 26(3): 473−479.

[17] WAN Xiao-jing, ZHU Jia-hong, JING Kai-liang, CHEN Wen-jie, WU Yue. Environmental embrittlement in A_3B-type intermetallic alloys[J]. Journal of Materials Science and Technology, 1994, 10(1): 39−53.

[18] CHENG Xiao-ying, WAN Xiao-jing, CHEN Ye-xin. Environmental embrittlement and hydrogen diffusion in Co_3Ti alloys[J]. Scripta Mater, 1997, 37(7): 1065−1069.

[19] 洪 波. 硼对无序态和有序态 Ni_3Fe 合金在氢气气氛中氢脆的影响[D]. 上海: 上海大学, 2008.
HONG Bo. Effect of boron on the H_2-induced environmental embrittlement of disordered and ordered Ni_3Fe alloys[D]. Shanghai: Shanghai University, 2008.

(编辑 何学锋)