

硼在金属间化合物 Ni₃Al 晶界的平衡偏聚^①

孙 坚 林林梁 杨春生
(上海交通大学材料科学系, 上海 200030)

摘 要

应用扫描俄歇探针研究了硼在金属间化合物 Ni₃Al 晶界的平衡偏聚特性。研究表明, 硼在 Ni₃Al 晶界的偏聚符合 Langmuir-McLean 平衡偏聚理论; 实验得到硼在 Ni-24 at.-%Al 合金中晶界偏聚自由能 $\Delta G = -22\,159 - 24.74T$ (J/mol); 硼在 Ni₃Al 晶界的偏聚受晶界结构和晶界化学环境的影响。不同结构的晶界存在着硼偏聚的不均匀性, 硼在富镍晶界的偏聚比在富 Al 晶界更为显著, 合金元素对硼在 Ni₃Al 晶界偏聚的影响与其在 Ni₃Al 中占据的亚阵位置有关。

关键词: Ni₃Al 金属间化合物 晶界偏聚 俄歇电子能谱

Aoki 和 Izumi^[1]首先发现硼元素对多晶金属间化合物 Ni₃Al 的微合金化可以显著提高其室温塑性, 抑制多晶 Ni₃Al 强烈的沿晶脆性断裂倾向。Liu 等人^[2]进一步揭示硼对多晶 Ni₃Al 的韧化作用与硼在 Ni₃Al 晶界的偏聚有关, 并受 Ni₃Al 化学计量比所控制。关于硼在 Ni₃Al 晶界的偏聚问题已有一些研究者分别应用俄歇电子能谱仪(AES), 原子探针(FIM/AP)以及 α 粒子径迹自照相(PTA)等方法进行了研究。研究表明硼在 Ni₃Al 晶界的几个原子层范围偏聚; 热历史对硼在晶界偏聚的影响是可逆的^[2-4]。本文应用扫描俄歇探针着重研究温度与硼在 Ni₃Al 晶界偏聚的定量关系; 并进一步考察硼在不同位向晶界偏聚的差异, 以及不同化学计量 Al 与合金元素 Mn、Zr 所造成晶界化学环境的变化对硼偏聚的影响。

1 实验方法

所用材料为再结晶态的 Ni₃Al, 晶粒尺寸在 60~150 μm 之间, 其化学成分如表 1 所示。
加硼的 Ni-24 at.-%Al 合金分别进行以下

表 1 合金的化学成分

合金	成分
1	Ni-24 at.-%Al+0.328 at.-% B
2	Ni-25 at.-%Al+0.328 at.-% B
3	Ni-26 at.-%Al+0.328 at.-% B
4	Ni-24 at.-%Al+9 at.-%Mn+0.328 at.-% B
5	Ni-24 at.-%Al+1 at.-%Zr+0.328 at.-% B

热处理: 850 $^{\circ}\text{C}$ 、800 $^{\circ}\text{C}$ 、750 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 保温 4 h 淬入冰盐水。含 Mn 和 Zr 合金元素的合金在 900 $^{\circ}\text{C}$ 保温 4 h 淬入冰盐水。全部材料加工成 $d\ 3\times 20$ 带 V 型缺口的标准俄歇试样。为了尽可能获得沿晶断口, 部分材料进行了预充氢处理。采用 2 mol/L H₂SO₄ 与 0.7 mol/L NaNO₂ 混合溶液、室温下电流控制在 40 mA/cm², 充氢时间为 5 h。

实验在扫描俄歇探针 Scanning Auger Microprobe PHI 610 上进行, 其真空度被保持在 6.7×10^{-8} Pa 以上, 此时有足够的分析时间, 而断口不至于被 C、O 元素所污染。电子束加速电压为 5 kV, 束流为 40 mA, 电子束斑直径为 3 000~5 000 $\text{\AA}$, 远小于材料的晶粒尺寸, 因此具有足够的横向空间分辨率。试样在超高真空室中打断以获得新鲜沿晶断口供分析。每

① 收稿日期: 1993 年 10 月 27 日

个试样沿晶断口上被分析的晶粒数不少于 3 个,分析的点数大于 6 点,取平均值作为最终结果。根据俄歇谱上各元素的峰高比及相应的相对灵敏度校正因子进行定量分析。并结合氩离子剥层方法分析各元素在晶界的分布情况。

2 实验结果及讨论

2.1 温度对硼在 Ni₃Al 晶界偏聚的影响

由于加入硼的 Ni-24at-%材料是以沿晶断裂方式为主的混合断口,形貌上很容易区分断口上沿晶或穿晶区域(图 1(a))。应用俄歇电子元素成像方法可以直观地反映出硼在 Ni₃Al 晶界的偏聚(图 1(b)),其中亮区对应的是沿晶部分,而暗区则对应穿晶部分,说明硼确实存在 Ni₃Al 晶界。

已有的研究表明,硼在晶界偏聚的范围只限于晶界核心结构^[2];热历史对硼在晶界偏聚的影响是可逆的^[3,4]。因此硼在 Ni₃Al 晶界的偏聚被认为是一种平衡性质的偏聚,由 Langmuir-McLean 平衡偏聚理论,偏聚量与温度的关系应满足以下公式:

$$\frac{x_b}{x_b^0 - x_b} = \frac{x_c}{1 - x_c} \cdot \exp(-\Delta G/RT) \quad (1)$$

其中 x_b 为硼在晶界的原子百分浓度; x_b^0 为硼在晶界的极限溶解度; x_c 为硼在 Ni₃Al 晶内的浓度; ΔG 为偏聚自由能。本文以经过淬火处理

的 Ni-24 at.-%Al 材料为研究对象(热处理的目的是使淬火温度下硼在晶界的平衡偏聚量冻结,使之可以在室温下进行分析),研究硼在晶界偏聚与温度的定量关系。硼在晶界的原子百分浓度采用下式进行计算:

$$x_b = \frac{I_B/S_B}{I_{Ni}/S_{Ni} + I_{Al}/A_{Al} + I_B/S_B} \quad (2)$$

式中 I_i 为各元素的相对强度; S_i 为各元素的相对灵敏度校正因子,其中 $S_{B(178)} = 0.12$ 、 $S_{Ni(848)} = 0.27^{[5]}$ 。由于采用 Al(1396 eV)峰来计算晶界 Al 含量误差较大,因此晶界 Ni、Al 的原子配比近似为 Ni₃Al 的理想化学计量比(所引起的成份误差最大不超过 2%)。计算得到的各温度下的 x_b 为表 2 所列:

表 2 不同淬火温度下晶界硼浓度					
T / K	873	973	1023	1073	1123
x_b (at.-%)	8.15	7.16	6.62	6.2	5.77
标准误差 (σ _{rel})	1.20	1.03	0.84	0.97	0.92

公式(1)中硼在晶界的极限溶解度 x_b^0 作如下估算^[4]:假定硼间隙在 Ni₃Al 晶界的八面体间隙位置,这种间隙位置占晶界原子的百分数为 14.2 at.-%;晶内硼的原子百分数为 0.328 at.-%。硼在晶界的平衡偏聚量与温度的关系如图 2 所示。图 2 表明硼在 Ni₃Al 晶界的偏聚完全满足 Langmuir-McLean 平衡偏聚公式。对实验数据作最小二乘法处理,可以得出硼在 Ni-24 at.-%Al 合金中晶界偏聚的自由能:

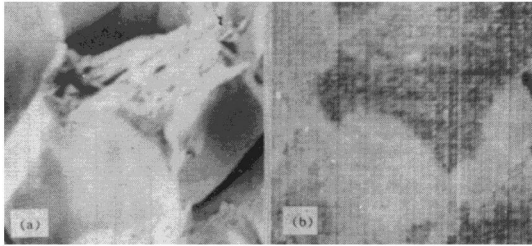


图 1 Ni-24 at.-%Al 合金断口的二次电子像(a)及;
俄歇电子硼元素成分像(b)

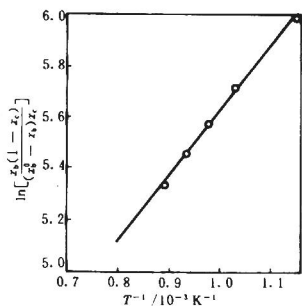


图2 硼在Ni-24at.-%Al晶界偏聚与温度的关系

$$\Delta G = -22159 - 24.74T(\text{J/mol}) \quad (3)$$

该式表明偏聚自由能与温度成线性关系。在McLean最初推导的平衡偏聚公式中采取的是规则溶液模型,只考虑了溶质在晶界偏聚所引起体系组态熵的变化,因此公式中的偏聚能与温度无关。Sea和Lea考虑了溶质偏聚在晶界对体系振动熵及非简谐熵等的影响(这些影响起源于晶界结构与晶内点阵结构的差异,如密度和周期性等性质),并进一步指出体系振动熵的变化在其中占主要地位。对于简单物质体系,振动熵的变化被近似为 $3.3R = 27.44 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。该理论估计值为实验测得的结果提供一个参考的依据。因此根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$,硼在Ni-24at.-%Al合金中晶界偏聚引起体系能量的变化 $\Delta H = -22159(\text{J/mol})$,体系

熵的变化(除组态熵以外) $\Delta S = 24.74(\text{J/mol} \cdot \text{K})$ 。文献[4]实验得出加入0.14at.-%硼的Ni-24at.-%Al合金在1150℃时,硼在晶界偏聚自由能为0.55eV,根据本文结果,该温度下 $\Delta G = 0.569\text{eV}$,两者基本一致。

2.2 硼在不同位向晶界偏聚的不均匀性

在研究硼在晶界偏聚时发现俄歇测试数据有一定的分散性。为了分析断口上不同位向的晶面上及同一晶面上数据的分散性,选择了断口上一个区域,各晶粒面间倾斜角尽量小,其形貌如图3(a)所示。

图中A、B、C、D表示被分析的4个晶粒面,每个晶粒面作3点分析,仍以B(178)/Ni(848)峰高比表示硼在晶界偏聚量作一简单统计分析,结果如图3(b)所示。图中表明每个晶面上各点的B/Ni峰高比之间差别较小,其最大偏差为10%,而晶粒之间的平均峰高比存在着较大的差异,其最大偏差可达到27%。Briant^[7]分析了造成俄歇测试结果误差的各种因素,并指出被分析表面与分析器角度变化 $\pm 25^\circ$ 对测试数据不会有明显的误差。因此可以排除晶界存在的成分起伏或实验测量上的系统误差等因素带来的影响,不同位向晶界硼偏聚存在较大差异可能是晶界本身结构所造成的。硼在Ni₃Al晶界偏聚的计算机原子模拟结果也证实了硼原子处于晶界某些间隙位置,晶界结构如晶界取向、 Σ 值,影响硼在晶界的偏聚^[8]。

由硼在不同位向晶界偏聚的不均匀性,可以推测硼在不同位向晶界上的偏聚自由能也必

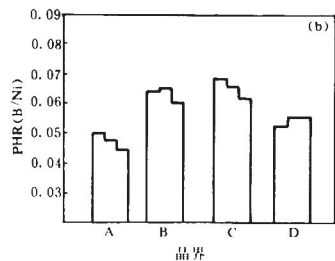
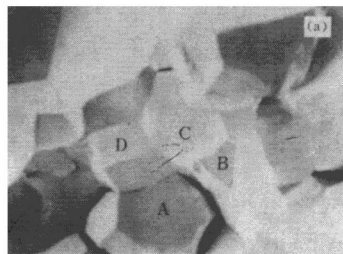


图3 Ni₃Al被分析区域的形貌(a)和硼在不同位向晶界偏聚的不均匀性(b)

然存在着差异。而且硼在不同位向晶界偏聚的差异性可以由其偏聚自由能来表征。需要指出的是本文2.1节得到的偏聚自由能是一种宏观意义或平均性质的能量。关于晶界结构对溶质原子在晶界偏聚的自由能的影响尚需进一步研究。

2.3 晶界化学环境对硼在晶界偏聚的影响

硼在 Ni₃Al 的极限溶解度不受 Ni₃Al 化学计量的影响，但是硼在晶界的偏聚却因 Ni₃Al 化学计量的改变而发生明显的变化。图4是 Ni₃Al 不同 Al 含量与室温时硼在晶界偏聚的变化关系。从图1可见随着 NiAl 中 Al 含量的增加，晶界 Al 含量随之升高，同时硼在晶界的偏聚却明显降低。硼在富镍晶界的偏聚更为显著，这与文献[2]的结果一致。关于硼在 Ni₃Al

晶界偏聚的化学计量效应，有些学者认为是由于富 Al 的 Ni₃Al 基体存在高浓度的组份空位，与硼发生交互作用从而减少了硼在晶界的偏聚^[9]。但有关 Ni₃Al 基体点缺陷的研究结果表明 Ni₃Al 不存在所谓组份空位，不同 Al 含量 Ni₃Al 中空位的浓度变化不足以影响硼在晶界的偏聚^[10]。晶界成分(Al 含量)才是决定硼在晶界偏聚的主要因素。

上述观点可以进一步得到证实，表3是硼分别在含 Mn 及含 Zr 元素的 Ni₃Al 晶界偏聚的实验结果。已有的研究表明，Mn 占据 Ni₃Al 中 Ni 亚阵位置，同时也占据一部分 Al 亚阵位置；而 Zr 则完全占据 Al 的亚阵位置^[11]，使得 Ni₃Al 中的 Al 当量升高。与 Ni-24 at.-% 比较，对于含 Mn 元素的 Ni₃Al，硼的晶界偏聚变化大，同时 Mn 在晶界也存在一定程度的偏聚。含 Zr 元素的 Ni₃Al，硼的晶界偏聚量则明显降低。对900℃淬火试样的俄歇测试结果还表明温度对硼在含 Mn 元素 Ni₃Al 晶界偏聚的影响较对含 Zr 元素 Ni₃Al 晶界偏聚的影响更为显著。上述结果表明除了晶界结构因素之外，晶界化学环境也是影响硼在晶界偏聚的重要因素；同时含金元素还影响硼在 Ni₃Al 晶界偏聚的自由能。

3 结 论

(1) 硼在 Ni₃Al 晶界的偏聚是平衡性质的偏聚。对 Ni-24at.-%Al 合金，硼在晶界偏聚与温度的关系满足 Langmnr-McLean 公式，偏聚自由能 $\Delta G = -22\,159 - 24.74T$ (J/mol)。

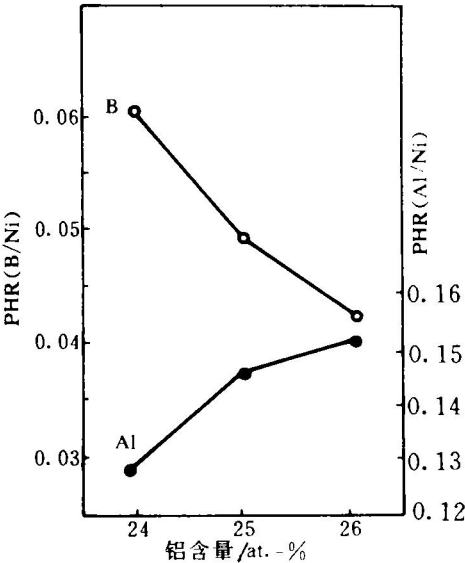


图4 硼在 Ni₃Al 晶界偏聚
与其 Al 含量的关系

表3 硼在含合金元素 Ni₃Al 晶界偏聚的俄歇试验结果

材料	晶界元素峰高比(PHR)	晶界溅射后元素峰高比(PHR)	淬火试样晶界元素峰高比(PHR)
Ni-24Al+9Mn+0.328B	B/Ni	0.056	0
	Mn/N	0.199	0.054
Ni-24Al+1Zr+0.328B	B/Ni	0.043	0
	Zr/Ni	0.043	0.041
Ni-24Al+0.328B	B/Ni	0.061	0

* 由公式(1)计算得到

(2) 硼在 Ni_3Al 不同位向晶界的偏聚存在着不均匀性, 这种不均匀性可能是由于不同位向晶界结构的差异所决定的。

(3) 硼在 Ni_3Al 晶界的偏聚随其 Al 含量的升高而降低; Mn、Zr 合金元素对硼在晶界偏聚的影响与其占据 Ni_3Al 中的亚阵位置有关。因此晶界化学环境也是影响硼在 Ni_3Al 晶界偏聚的重要因素。

参考文献

- 1 Aoki K, Izumi O. J Japan Inst Metals, 1979, 45: 1190.
- 2 Liu C T *et al.* Acta Metall, 1985, 33: 213.
- 3 Lin T L, Chen Da, Lin Hu. Acta Metall, 1991, 39: 523.
- 4 Choudhury A, White C L, Brooks C R. Scripta, Scripta Metall, 1986, 22: 1061.
- 5 Davis L E *et al.* Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries, Eden Prairies, Minn. 1970.
- 6 Sea M P, Lea, C. Philo Mag, 1975, 31: 627.
- 7 Briant C L. Acta Metall, 1983, 31: 257.
- 8 孙 坚. 博士学位论文, 上海交通大学, 1992.
- 9 Dasgupta A, Smedskjar L C, Legnini D G *et al.* Mater Lett, 1985, 3: 457.
- 10 孙 坚, 林栋梁. 金属学报, 1993, 29A: 171.
- 11 Ochiai S, Oya Y, Suzuki T. Acta Metall, 1984, 32: 289.

•企业简介•

株洲选矿药剂厂

株洲选矿药剂厂是中国有色金属工业总公司所属最大的浮选药剂生产厂, 位于京广、浙赣、湘黔三条铁路线交汇的湖南省株洲市, 320、107国道公路从旁经过, 还有专用铁路线通向厂内, 交通十分便利。

我厂有二十多年的生产历史, 产品主要有草酸、黑药、松醇油、硫氮九号、Z-200以及各种黄药(乙基钠黄药、丁基钠黄药、异丁基钠黄药等)。

1993年研制开发了安达 AW-1型润滑油添加剂, 该项产品通过了交通部的评审并荣获首届科技博览会金奖。

我们的产品畅销国内外, 如日本、香港、东南亚、西欧、美国、加拿大。我们的宗旨是“质量第一、用户第一”。欢迎您使用我们的夜明珠牌产品, 竭诚为您服务。

厂长: 徐林坤

地址: 湖南省、株洲市北区响石西路

电话: 0733-331241

传真: 0733-331291

邮编: 412005