

硼在镍晶界上的偏聚及钼的影响^①

褚幼义^② 季平^③ 唐立^④ 柯俊^⑤

(北京科技大学)

摘 要

径迹显微照相试验结果表明, 硼在镍晶界上有明显的偏聚倾向。测得的硼晶界结合能为 18 ± 2 kJ/mol。加钼使硼的晶界偏聚减弱, 加 0.5% 和 3% 的钼分别使硼的晶界结合能降低到 14 ± 1 和 13 ± 1 kJ/mol。

关键词: 晶界, 偏聚, 径迹显微照相, 镍, 硼, 钼

1 引 言

早已发现, 在镍基高温合金中加入微量硼可以明显提高蠕变强度、韧性和使用寿命。据认这种有利作用的机制比较复杂, 而且很可能是由于硼在镍晶界上偏聚和通过下述途径强化晶界的结果: (1) 增强晶界结合; (2) 阻碍晶界扩散; (3) 减轻氧和硫等晶界杂质的有害作用; (4) 改善晶界析出物的形态^[1-5]。

关于硼在镍和镍基高温合金晶界的偏聚作用与机制报导较少。Walsh 和 Kear^[6]曾用二次质谱仪探测到, 含 0.03%B 的 Udiment 700 镍基高温合金的晶界上有含硼析出物和硼的偏聚现象。Suto 和 Sato^[7]分析了 Ni 和 Ni-B 合金晶界的内耗峰, 推测硼在镍晶界上有显著的偏聚。硼的径迹显微照相术是研究硼在金属中微观分布的一种有效方法^[8]。Jandeska^[9]曾用该法测定了含 7ppm 硼的低碳钢中, 硼在奥氏体晶界偏聚的结合能。我们也曾用该法系统地研究了硼在 Fe-30%Ni 合金奥氏体晶界上平衡与非平衡的晶界偏聚行为^[10,11]。为探明硼对镍基高温合金有利作用的机制, 本文采用径迹

显微照相技术, 重点研究了硼在工业纯镍晶界平衡偏聚的行为, 并对镍基高温合金常用合金元素钼的影响进行了考察。

2 实验材料和热处理

在 10kg 真空感应炉中, 用电解纯镍制备 Ni-B 和 Ni-Mo-B 合金。为了脱氧和固氮, 又在熔炼后期加入 0.01% 的 Mg 和 0.008% 的 Ti, 然后加入 0.5 和 3% 的 Mo 以及预计合金中含有 20 ppm B 所需的 Ni-B 中间合金。每炉铸一个 5Kg 的锭, 先将该锭加热到 1050℃ 均匀化保温 4h, 然后锻成直径 12mm 的棒材, 再分别加工成直径 10 mm、长 10 mm (1 号合金) 和 5 mm (2 号及 3 号合金) 的试样。试验合金的 Mo、B 含量见表 1, C、Mg、Ti、Co 含量均小于 0.01%。

为了消除晶粒尺寸的影响, 使硼析出物溶解、硼分布均匀, 将试样加热到 1050℃ 保温 0.5h; 再分别炉冷到不同温度 T_i : 1000、900、800、700、600、500、400℃, 保温 0.5h, 达到平衡晶界偏聚; 最后迅速用冰盐水

①于 1991 年 4 月 2 日收到; ②现任中国有色金属学会付秘书长, 中南工业大学兼职教授; ③硕士研究生, 现任中国科学院助理; ④硕士研究生, 现为美国加利福尼亚大学博士研究生; ⑤教授, 中国科学院学部委员

淬火,使不同温度下的平衡偏聚保留下来。

表1 试验合金中的 Mo、B
含量 (wt.-%)

炉号	合金	Mo	B
1	Ni-B		0.002
2	Ni-0.5Mo-B	0.46	0.0018
3	Ni-3Mo-B	2.83	0.0016

3 径迹显微照相技术

3.1 实验原理

天然硼含 19.8 at.-% 的 ^{10}B 同位素,能在热中子辐照下发生 $^{10}\text{B} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^7_3\text{Li}$ 的裂变反应。反应产物射入紧贴其上的探测薄膜,在其路径上造成损伤,腐蚀后显示为蚀坑。单位面积上的蚀坑密度 ρ 与材料相应部位上的硼含量 C 成正比;即

$$\rho = AC\Phi \quad (1)$$

式中 Φ 为热中子辐照通量; A 为与膜性质、蚀刻条件及待测材料成分有关的系数。这种方法的灵敏度达 1 ppm B; 其空间分辨率约为 $2\mu\text{m}^{[8]}$ 。

定量分析时,测定蚀坑所占面积比较方便。设 a 为单个蚀坑的面积,则蚀坑总面积百分数为

$$S = a\rho = aAC\Phi \quad (2)$$

由于蚀坑密度较高时会发生蚀坑重叠,故应对实测的蚀坑表观面积百分数 S' 进行修正

$$S = -\ln(1-S') \quad (3)$$

3.2 实验过程

将经过热处理的试样从中部用线切割法切开,镶样后进行金相抛光;用丙酮将三醋酸纤维探测薄膜紧贴在试样表面,在 120°C 烤箱中保持 12h 进行固化处理;然后放入原子能反应堆热中子通道进行辐照,积分通量为 2×10^{13} 个中子/ cm^2 。照毕放置二周后将膜揭下,用 50°C 、7.5N 的 NaOH 溶液(内含高锰酸钾 5g/100 ml)蚀刻,时间约 14 min。控制蚀坑尺寸在 $1\mu\text{m}$ 左右。薄膜浸蚀后用 50% HCl 溶

液和清水洗净。为提高衬度,对薄膜喷镀铬后,再用显微镜和 Cambridge Q-900 型图像分析仪进行观察和定量统计。

4 硼在镍晶界上的偏聚和钼的影响

我们的工作表明^[10,11],硼在奥氏体晶界上存在平衡和非平衡两类晶界偏聚。考虑到镍基合金要在高温条件下长期使用,因而重点研究硼在镍晶界上的平衡偏聚。经不同温度等温热处理的 Ni-B 和 Ni-3Mo-B 合金试样的典型结果如图 1 和图 2 所示,它们表明 B 在晶界偏聚具有随温度而变化的特点:在高温下硼在晶界的偏聚不明显;随温度降低偏聚增强,蚀坑断续勾画出晶界,直至能完整地显示出晶界;温度进一步降低,除晶界偏聚外,晶界上有明显的析出,同时晶内蚀坑密度相应地降低。

三种合金具有相同的趋势,只是在相同温度下,不含钼的合金硼的偏聚量比含钼合金的偏聚量大,在 800°C 时蚀坑就能完整地显示出晶界,低温下的晶界析出物也易于聚集长大。

溶质在晶界的平衡偏聚遵从 McLean 关系^[12]:

$$C_B = C_G e^{Q/RT} \quad (3)$$

$$\ln C_B / C_G = Q/RT \quad (4)$$

式中 C_B 和 C_G 分别为溶质在晶界和晶内的浓度; Q 为溶质与晶界的结合能。晶界平衡偏聚通常集中在晶界区较窄的范围内,设其宽度为 δ ,当用径迹显微照相技术进行测定时,晶界区蚀坑密集区展宽为 ω 。在此宽度范围内测得的晶界区蚀坑密度

$$\rho_B = A\Phi[\delta C_B + (\omega - \delta) C_G] / \omega \quad (5)$$

晶内的蚀坑密度

$$\rho_G = A\Phi C_G$$

取比值得

$$\rho_B / \rho_G = \delta / \omega (C_B / C_G - 1) + 1$$

当 $C_B \gg C_G$ 时,

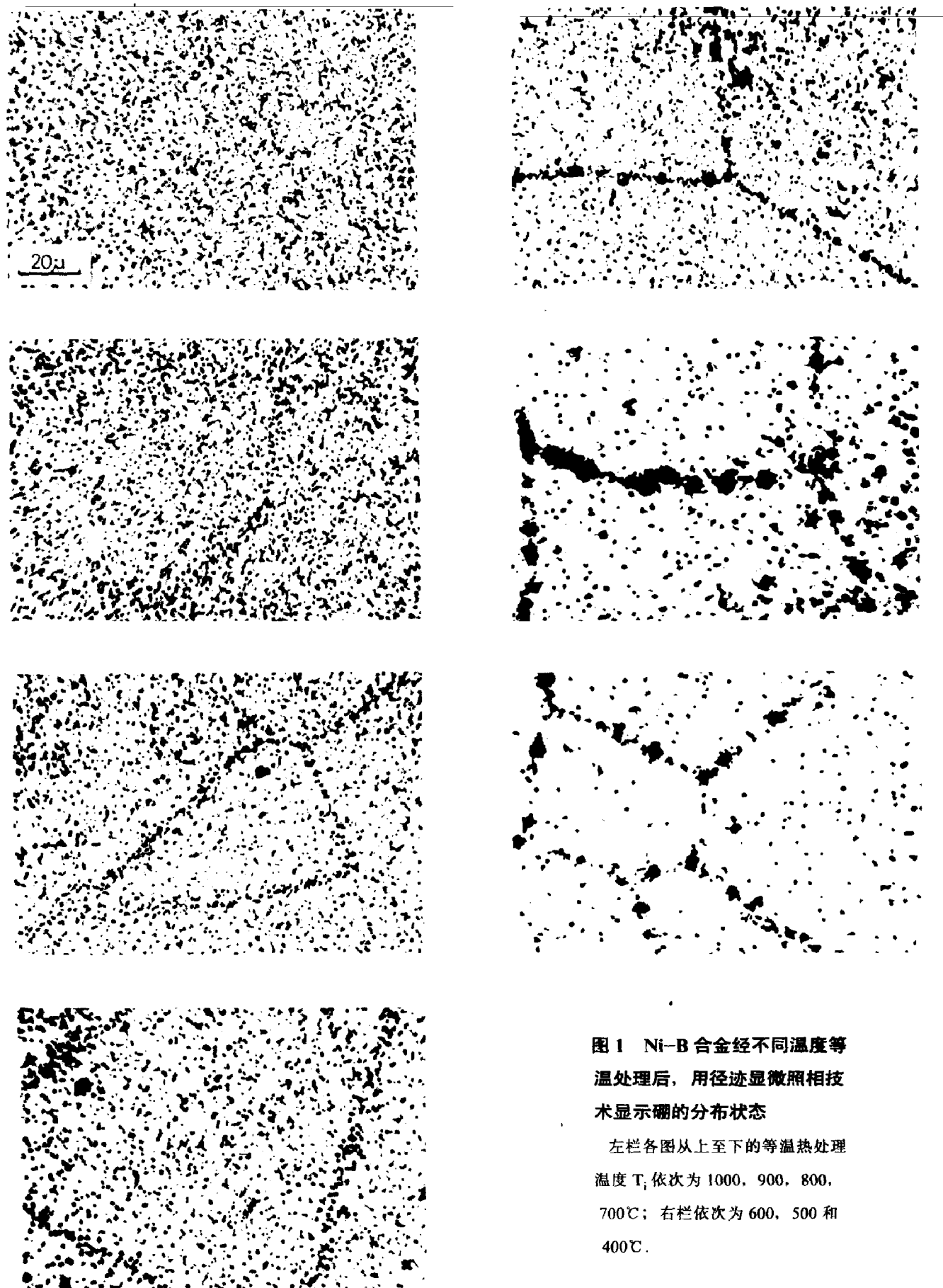


图1 Ni-B合金经不同温度等温处理后，用径迹显微照相技术显示硼的分布状态

左栏各图从上至下的等温热处理温度 T_i 依次为 1000, 900, 800, 700℃；右栏依次为 600, 500 和 400℃。

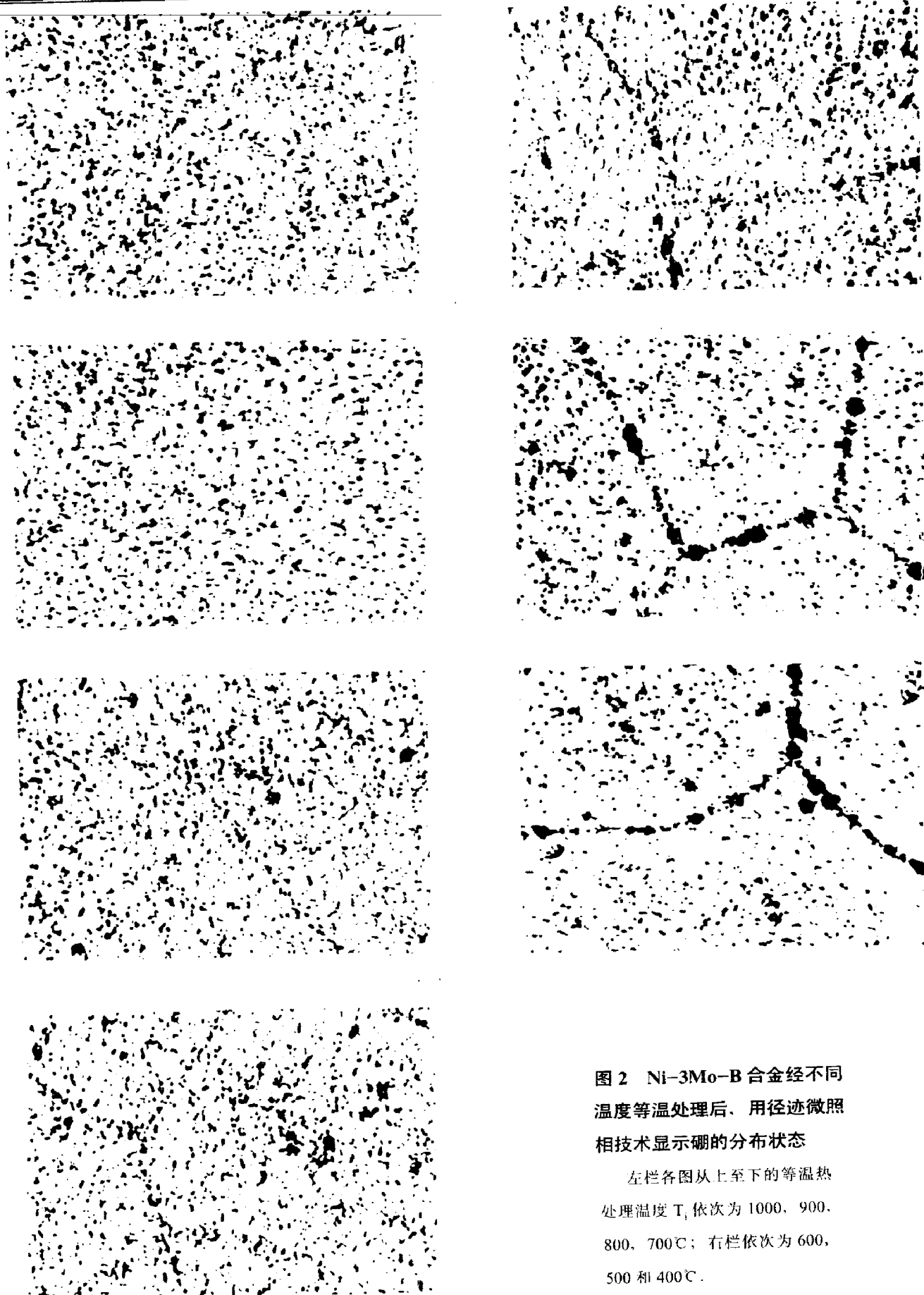


图2 Ni-3Mo-B合金经不同温度等温处理后, 用径迹微照相技术显示硼的分布状态

左栏各图从上至下的等温热处理温度 T_i 依次为 1000, 900, 800, 700℃; 右栏依次为 600, 500 和 400℃.

$$C_B / C_G = \omega / \delta(\rho_B / \rho_G - 1) \tag{6}$$

将式(6)代入式(4)得

$$\ln (\rho_B / \rho_G - 1) = Q / RT - \ln \omega / \delta \tag{7}$$

从能完整地显示出晶界的温度开始，直至晶界上有大量硼化物相析出为止，测量晶界蚀坑所占的面积百分数 S_B ，取沿晶界测量框的实际宽度 $\omega = 3.92\mu\text{m}$ ，对同一样品上的 10 条晶界进行统计平均；同时统计该样品晶内区蚀坑所占面积百分数 S_G ，用 $S_B/S_G = \rho_B / \rho_G$ 代入 (7) 式得

$$\ln (S_B / S_G - 1) = Q / RT - \ln \omega / \delta \tag{8}$$

以 $\ln (S_B / S_G - 1)$ 对 $1/T$ 作图，用最小二乘法与实验点拟合作直线，示于图 3，并相应地求出了实验合金中硼的晶界结合能，列于表 2。

表 2 试验合金中硼的晶界结合能

合 金	$Q \pm \delta_Q$ (kJ/mol)	δ_Q / Q
Ni-B	18 ± 2	11%
Ni-0.5Mo-B	14 ± 1	8.8%
Ni-3Mo-B	13 ± 1	9.7%

* δ 为标准偏差

试验结果表明，硼在镍晶界上有明显的晶

界偏聚，服从 Mclean 平衡晶界偏聚关系。在纯镍中硼的晶界结合能为 (18 ± 2) kJ/mol。加钼使硼的晶界偏聚呈减弱趋势。加入 0.5% 和 0.3% 的 Mo，使晶界结合能分别降低到 14 ± 1 和 13 ± 1 KJ/mol。对此可作如下解释。

从畸变能考虑，在原子半径 $R_{Ni} = 0.1246$ nm 的镍中，要溶入 $R_B = 0.097\text{nm}$ 的硼原子，所处的间隙或置换位置都不利。最近的实验结果表明^[13]，硼主要以间隙状态存在。镍的八面体间隙半径为 $0.414R_{Ni} = 0.05158\text{nm}$ 。硼原子进入后将造成很大的畸变。硼与晶界的结合能取决于它在晶内与晶界的畸变能之差。由于硼在晶内的畸变能高，故有强烈的晶界偏聚倾向。钼的原子半径比镍大 ($R_{Mo} = 0.1362\text{nm}$)，它单独处于置换位置上也会造成较大畸变。当一个钼原子与一个硼原子配对取代两个镍原子时，其畸变能降低，可增大硼在晶内的溶解，从而减小硼原子偏聚晶界趋势并使晶界能降低。

可以进一步做如下估计：硼和钼的原子量分别为 10.81 和 95.94，面心立方的配位数为 12，若镍中所有硼均为钼原子包围，对 wt.-% 为 0.002 的硼约需 wt.-% 为 0.2 的钼。

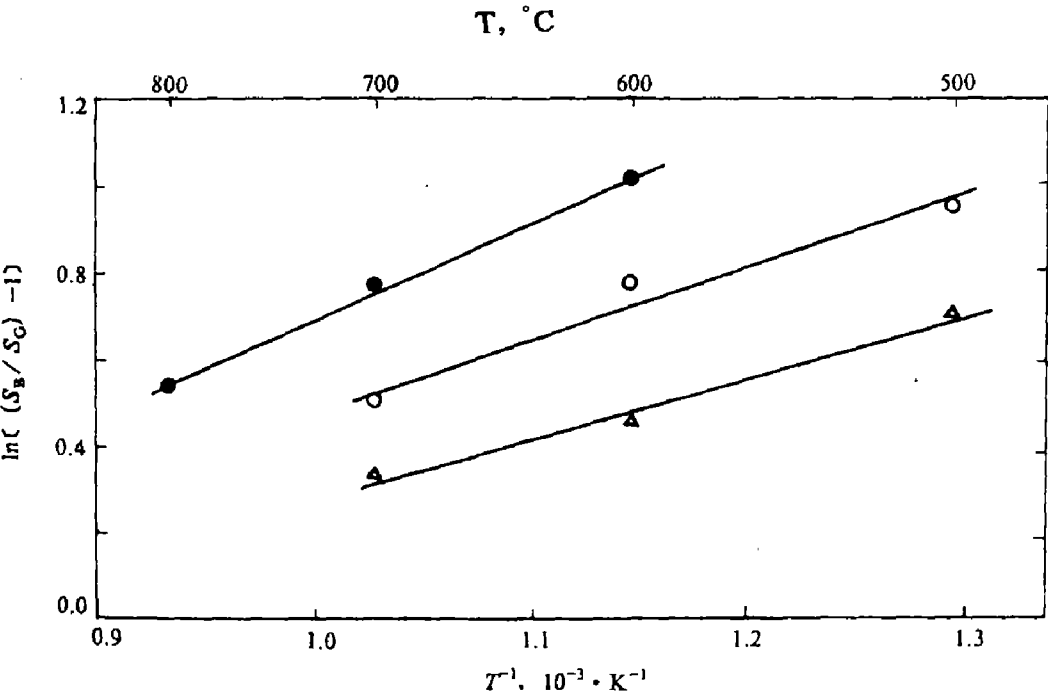


图 3 Ni-B、Ni-0.5Mo-B 和 Ni-3Mo-B 合金中晶界偏聚随温度的变化

故加入 0.5% 的钼是足够的, 过多并无进一步的明显影响。

5 结论

径迹显微照相试验结果表明, 硼在镍的晶界上有明显的偏聚倾向, 符合 Mclean 的平衡晶界偏聚规律。测得硼在纯镍中的晶界结合能为 (18 ± 2) kJ/mol。钼的加入使硼的晶界偏聚减弱。加入 0.5% 和 3% Mo, 晶界结合能分别降低到 (14 ± 1) 和 (13 ± 1) kJ/mol。

参 考 文 献

- 1 Holt R T, Wallace W. International Metals Reviews, (March) 1976: 1
- 2 Garosshen T J, Tillman T D, McCarthy G P. Metall. Trans. A, 1987, 18A: 69
- 3 Floreen S, Davidson J M. Metall. Trans. A, 1983, 14A: 895
- 4 Woodford D A, Bricknell R H. Metall. Trans. A. 1981, 12A: 1467
- 5 Tanabe T, Abe F, Sakac Y, Okada, M. Trans. ISIJ, 1986, 26: 968
- 6 Walsh J M, Kear B H. Metall. Trans. A. 1975, 6A: 226
- 7 Suto H, Suto S. Trans. JIM. 1980, 21: 83
- 8 Armyo J S, Rosenbaum H S. J. Appl. phys. 1967, 38: 2064
- 9 Jandeska W F, Monal J E. Metall. Trans. 1972, 3: 2933
- 10 褚幼义, 贺信荣, 唐立, 徐庭栋, 柯俊. 金属学报. 1987, 23: A169
- 11 贺信荣, 褚幼义, 唐立, 周振新, 柯俊. 金属学报. 1987, 23: A291
- 12 Mclean D. Grain Boundary in Metals. Oxford UK: Clarendon Press, 1957