

## Ni<sub>3</sub>Al 中 B 和 Mg 的非平衡晶界共偏聚 \*

胡 静<sup>1,2)</sup> 张 云<sup>1)</sup> 林栋梁<sup>1)</sup>

1) 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030

2) 江苏石油化工学院机械工程系, 常州 213016

**摘 要** 在 1023—1373 K 的初始温度和 0.05—268.91 K/s 的冷速范围内, 用 Auger 剖层分析确定含 B 和 Mg 的 Ni<sub>3</sub>Al 合金中 B 和 Mg 的非平衡晶界共偏聚行为. 按照溶质 - 空位复合体迁移机制所导出的描述非平衡晶界偏聚的扩散速率方程解析表达式, 很好地模拟了本实验结果; 并确定了 Ni<sub>3</sub>Al-B-Mg 合金中 B 及 B-空位复合体、Mg 及 Mg-空位复合体的扩散系数及复合体激活能.

**关键词** 非平衡偏聚、硼、镁, 金属间化合物, Ni<sub>3</sub>Al

**中图法分类号** TG146

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2002)08-0829-06

## NON-EQUILIBRIUM GRAIN BOUNDARY CO-SEGREGATION OF BORON AND MAGNESIUM IN Ni<sub>3</sub>Al

HU Jing<sup>1,2)</sup>, ZHANG Yun<sup>1)</sup>, LIN Dongliang<sup>1)</sup>

1) School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

2) Department of Mechanical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016

Correspondent: LIN Dongliang, professor, Tel: (021)62932544, Fax: (021)62820892,

E-mail: dillin@mail.sjtu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.59895150)

Manuscript received 2001-11-19, in revised form 2002-02-24

**ABSTRACT** The non-equilibrium grain boundary co-segregation of boron and magnesium in Ni<sub>3</sub>Al alloys was determined by Auger electron spectroscopy (AES) in conjunction with ion sputtering in a cooling rate range of 0.05-268.91 K/s at temperatures of 1023, 1223 and 1373 K. Based on the concept of mobile solute-vacancy complexes migrating to grain boundaries the analytical expressions of diffusion rate equations describing non-equilibrium segregation process were used to simulate the experimental results. The diffusion coefficients for boron atoms, boron-vacancy complexes, magnesium atoms and magnesium-vacancy complexes were determined, and the binding energies of boron-vacancy and magnesium-vacancy complexes were estimated.

**KEY WORDS** non-equilibrium grain boundary segregation, boron, magnesium, intermetallics, Ni<sub>3</sub>Al

微量硼初化 Ni<sub>3</sub>Al 金属间化合物的作用直接与其偏聚晶界的行为相关联<sup>[1]</sup>. 已有的工作表明, 在 Ni<sub>3</sub>Al 中具有平衡晶界偏聚性质<sup>[2-4]</sup>. 然而进一步的研究表明, 除了平衡偏聚行为之外, 在 Ni<sub>3</sub>Al 中还具有非平衡偏聚行为<sup>[5]</sup>. 文献 [6] 报道, 在 Ni<sub>3</sub>Al 中复合添加 B 和 Mg 不但提高合金的室温塑性, 而且显著提高其高温塑性. 进一步研究知道, 在 Ni<sub>3</sub>Al 中 Mg 也有非平衡晶界偏聚行为, 在 Ni<sub>3</sub>Al-B-Mg 合金中 B 和 Mg 产生晶界共偏聚.

为了定量确定 B 及 Mg 原子的非平衡偏聚行为, 本工作利用 Auger 剖层分析方法测量了经不同热处理制度后 B 和 Mg 沿 Ni<sub>3</sub>Al 晶界垂向的浓度分布曲线. 按照溶质 - 空位复合体迁移机制所导出的描述非平衡晶界偏聚的扩散速率方程解析解, 通过模拟实测的偏聚曲线确定了非平衡偏聚的控制参数, 获得了 B 和 Mg 非平衡偏聚的定量描述.

### 1 实验方法

材料为 B 含量 (原子分数, 下同) 相同 (0.0944%B)、Mg 含量 (原子分数, 下同) 不同 (分别为 0.0210%Mg 和 0.0840%Mg) 的两种富镍 (Ni<sub>76</sub>Al<sub>24</sub> 型) 定向凝固 Ni<sub>3</sub>Al 合金板材, 分别记为 Ni<sub>3</sub>Al-0.0944%B-0.0210%Mg 和 Ni<sub>3</sub>Al-0.0944%B-0.0840%Mg. 合金板在 1373 K 空气

\* 国家自然科学基金资助项目 59895150

收到初稿日期: 2001-11-19, 收到修改稿日期: 2002-02-24

作者简介: 胡 静, 女, 1966 年生, 讲师, 博士生

介质中保温 48 h 后炉冷.

沿垂直于柱晶的方向截取圆棒状 Auger 分析试样. 为了确定温度对偏聚的影响, 将密封于石英管 (真空度为  $10^{-3}$  Pa) 中的试样分别在 1023, 1223 和 1373 K 保温 48 h 以实现平衡偏聚, 随后分别以水冷 (冷速为 268.91 K/s)、空冷 (4.48 K/s) 和炉冷 (0.05 K/s) 3 种方式冷却至室温. 冷速由附在石英管上的热电偶测量.

用 PHI600 型 Auger 谱仪进行晶界剖层分析. 主要测试条件为: 电子加速电压为 3 kV, 电子束流为  $(2.00-2.06) \times 10^{-7}$  A, 真空度为  $6.1 \times 10^{-8}$  Pa, 氩离子束加速电压为 4 kV, 离子束流密度为 218—220  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 电子入射角为  $30^\circ$ . 在上述条件下实测到氩离子溅射速率为 0.219 nm/s. 每个试样沿晶界选择 5—6 个面进行分析, 最终给出的数据为平均值. 采用含基体效应修正的 Auger 定量分析法<sup>[7]</sup>, 将测得的 Auger 微分谱上峰—峰值转换为分析用的浓度值.

## 2 非平衡偏聚扩散方程的解析表达式

根据被广泛采用的模型<sup>[8-11]</sup>, 可动溶质—空位对可向晶界迁移并在晶界分解 (空位在晶界上湮没), 从而认为该扩散方程的驱动力为合金在冷却过程中与温度降低伴生的平衡空位浓度的改变. 求解相应的扩散速率方程组即可得到如下描述非平衡偏聚的解析表达式<sup>[12,13]</sup>

$$C_s^f = \frac{A'(T_i) - K'(T)A(T_i)}{k'(T) + \sqrt{D_s^f/D_p}} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_s^f t}} + \frac{[A'(T_i) - K'(T)A(T_i)](\sqrt{D_s^f} - 1)}{[1 + K'(T)][K'(T) + \sqrt{D_s^f/D_p}]} \exp \left\{ \frac{2}{d} \frac{1 + K'(T)\sqrt{D_p/D_s^f}}{1 + K'(T)} x + D_s^f t \left[ \frac{2}{d} \frac{1 + K'(T)\sqrt{D_p/D_s^f}}{1 + K'(T)} \right]^2 \right\} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{D_s^f t}} + \frac{2}{d} \frac{1 + K'(T)\sqrt{D_p/D_s^f}}{1 + K'(T)} \sqrt{D_s^f t} \right\} + A(T_i) \quad (1)$$

$$C_p = \frac{[K'(T)A(T_i) - A'(T_i)]\sqrt{D_s^f/D_p}}{K'(T) + \sqrt{D_s^f/D_p}} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_p t}} + \frac{K'(T)A(T_p) - A'(T_p)]K'(T)(1 - \sqrt{D_s^f/D_p})}{[1 + K'(T)][K'(T) + \sqrt{D_s^f/D_p}]} \exp \left\{ \frac{2}{d} \frac{K'(T) + \sqrt{D_s^f/D_p}}{1 + K'(T)} x + D_p t \left[ \frac{2}{d} \frac{K'(T) + \sqrt{D_s^f/D_p}}{1 + K'(T)} \right]^2 \right\} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{D_p t}} + \frac{2}{d} \frac{K'(T) + \sqrt{D_s^f/D_p}}{1 + K'(T)} \sqrt{D_p t} \right\} + A'(T_i) \quad (2)$$

式中,  $C_s^f$ ,  $C_p$  和  $D_s^f$ ,  $D_p$  分别为自由溶质原子及溶质—空位复合体的浓度和扩散系数;  $t$  为时间;  $x$  为距离 (以晶界为原点);  $d$  为晶界宽度 ( $0.0681 \text{ nm}$ )<sup>[4]</sup>;  $T_i$  为初始平衡温度;  $T$  为扩散不显著的最低温度 (对  $\text{Ni}_3\text{Al}$  可取  $T=498 \text{ K}$  <sup>[14]</sup>);  $A(T_i)$  及  $A'(T_i)$  分别为溶质原子及复合体的初始浓度值;  $K'(T) = K(T)A''(T)$ , 其中  $K(T)$  为质量作用常数, 而  $A''(T)$  为在温度  $T$  下空位的平衡晶界浓度.

## 3 实验结果及理论模拟

### 3.1 沿晶界垂向的 B 及 Mg 的浓度变化

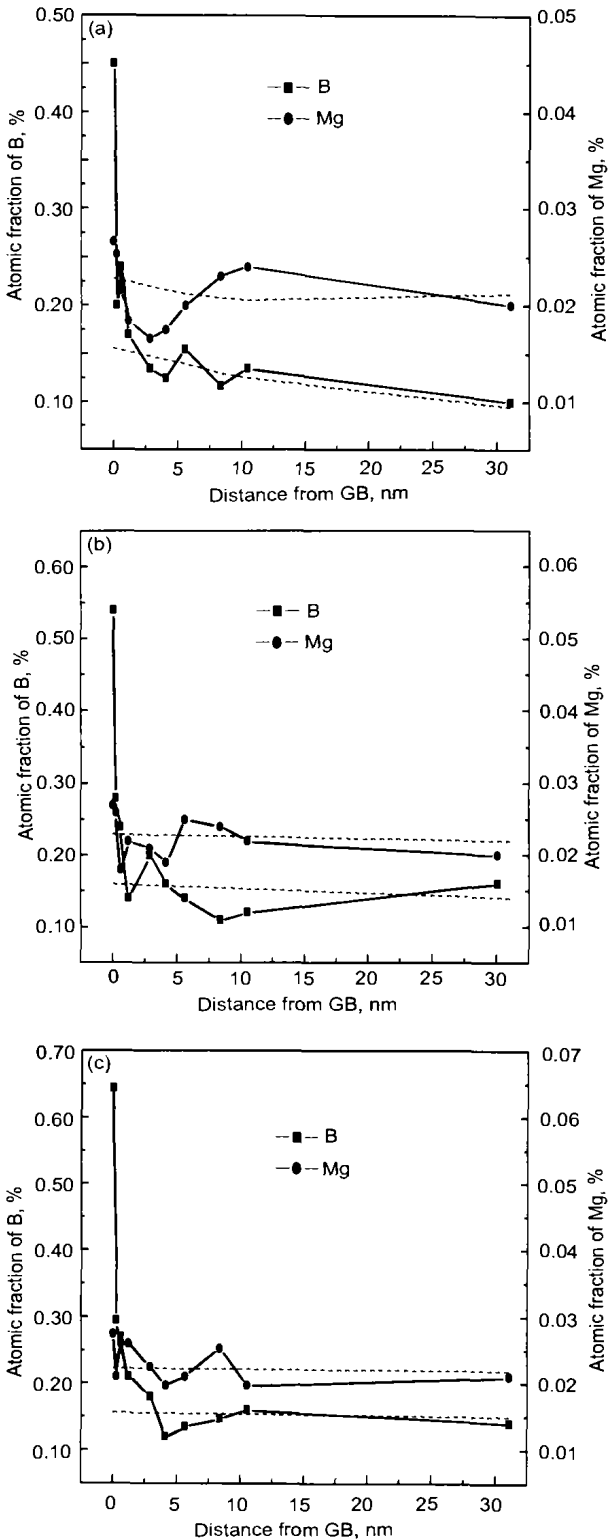
在不同温度 (1023, 1223 和 1373 K) 和冷速 (0.05, 4.48 和 268.91 K/s) 下,  $\text{Ni}_3\text{Al}-0.0944\% \text{B}-0.0210\% \text{Mg}$  和  $\text{Ni}_3\text{Al}-0.0944\% \text{B}-0.0840\% \text{Mg}$  两种合金中晶界垂向的 B 及 Mg 浓度变化分别表示在图 1—3 和图 4—6 上. 由图可知, 在上述所有情况下 B 和 Mg 都有显著地偏聚于  $\text{Ni}_3\text{Al}$  晶界的倾向. 从 B 的偏聚曲线看到, 它仍由与单独添加 B 时相似的两个特征的偏聚区构成<sup>[5]</sup>. 偏聚曲线由两个 B 浓度变化规律不同的区间构成. 在第一区间, B 浓度从晶界处的较高偏聚值在经氩离子剥去 2—3 个原子层 (0.6—1.0 nm) 后迅速降至较低的偏聚值. 紧接此区之后是 B 偏聚量随离开晶界距离平缓下降的第二区间, 其范围较宽 (在 1.2 nm 以上) 并形成较长的尾部. 这两种 B 浓度变化规律说明, B 在  $\text{Ni}_3\text{Al}$  晶界的偏聚是一种平衡与非平衡偏聚的叠加. 从图中偏聚曲线形状可以看出, Mg 在晶界的偏聚量较低, 并且随离开晶界距离增加而平缓下降, 从而形成长的浓度尾部. 这说明, Mg 的偏聚属于非平衡偏聚性质. 然而, 比较相同条件下的偏聚曲线 (图 7 与图 1—3 和图 4—6 比较) 可以看出, 添加 Mg 能显著提高 B 的平衡和非平衡晶界偏聚量. 这说明 B 和 Mg 原子存在非平衡性质的晶界共偏聚行为.

从图 1—6 还可以看出, 当冷速恒定时, 随温度的增高, B 和 Mg 的晶界偏聚量富集区增大. 另外, 在本实验所采用的冷速范围内, 随着冷速下降, B 和 Mg 的晶界偏聚量和富集区也增大. 比较图 1—3 和图 4—6 还可看出, 随着基体 Mg 含量的增加, B 的偏聚相对量增加, 但是 Mg 的偏聚相对量却下降. 上述这些 B 和 Mg 的晶界偏聚特征表明它们都属于非平衡偏聚性质.

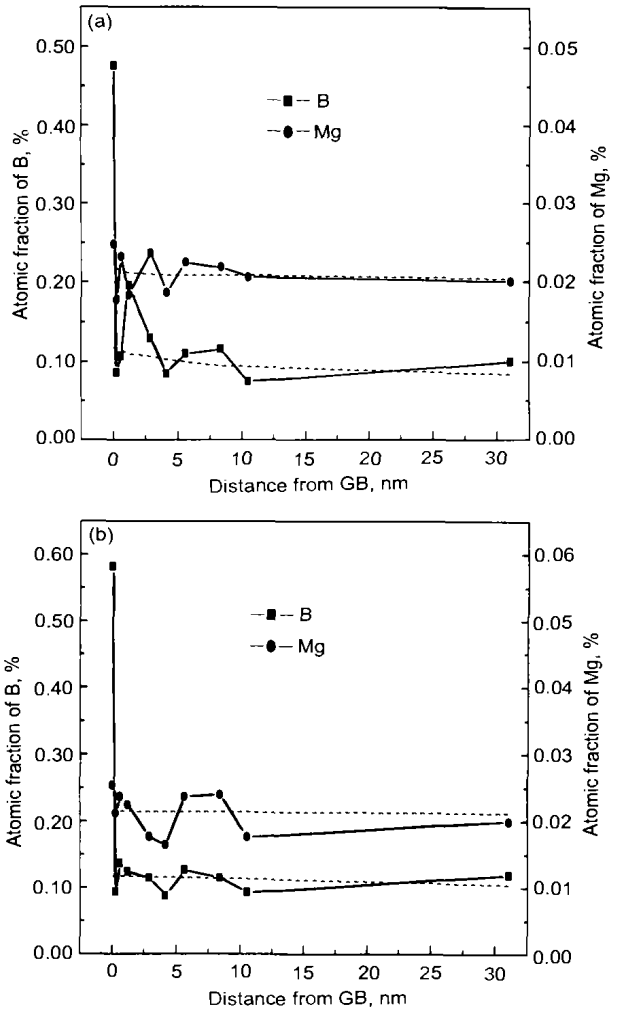
### 3.2 理论模拟及参数确定

将式 (1) 及式 (2) 相加拟合实验数据, 用以检验理论公式的正确性, 并确定相关参数, 对溶质原子的非平衡偏聚进行定量描述. 关于 B 在  $\text{Ni}_3\text{Al}$  中非平衡偏聚行为的理论模拟及参数确定业已在文献<sup>[5]</sup>中报道. B 在  $\text{Ni}_3\text{Al}$  中非平衡偏聚行为的理论计算曲线与实验数据很好地吻合 (参见图 7), 并且确定出  $\text{Ni}_3\text{Al}$  合金中 B 和 B—空位复合体的扩散系数分别为

$$D_B^f = 1 \times 10^{-6} \exp[-1.96(\text{eV})/kT] (\text{m}^2/\text{s})$$



**图 1** 在 Ni<sub>3</sub>Al-0.0944%B-0.0210%Mg 合金中 B 和 Mg 的实验(实线)和理论计算(虚线)偏聚曲线,起始温度为 1373 K  
**Fig.1** Experimental (solid line) and calculated (dashed line) segregation profiles of B and Mg in Ni<sub>3</sub>Al-0.0944%B-0.0210%Mg at starting temperature of 1373 K and cooling rates of 268.91 (a), 4.48 (b) and 0.05 K/s (c)



**图 2** 在 Ni<sub>3</sub>Al-0.0944%B-0.0210%Mg 合金中 B 和 Mg 的实验(实线)和理论计算(虚线)偏聚曲线,起始温度为 1223 K  
**Fig.2** Experimental (solid line) and calculated (dashed line) segregation profiles of B and Mg in Ni<sub>3</sub>Al-0.0944%B-0.0210%Mg at starting temperature of 1223 K and cooling rates of 268.91 (a) and 4.48 K/s (b)

$$D_{p(B)} = 1 \times 10^{-4} \exp[-1.96(\text{eV})/kT](\text{m}^2/\text{s})$$

以及 B-空位复合体的结合能

$$E_{b(B)} = 0.5 \text{ eV}$$

在理论模拟 B 和 Mg 在 Ni<sub>3</sub>Al 晶界偏聚时,假设 B 原子和 B 原子-空位对的扩散系数不受 Mg 合金化的影响,则待定参数有 Mg 原子的扩散系数  $D_{Mg}^f$  及其复合体的扩散系数  $D_{p(Mg)}$ , B 及 Mg 复合体的结合能  $E_{b(B)}$  及  $E_{b(Mg)}$ . 通过调整这 4 个参数使计算曲线逼近实验数据,得到的拟合曲线如图 1—6 中虚线所示. 计算曲线与

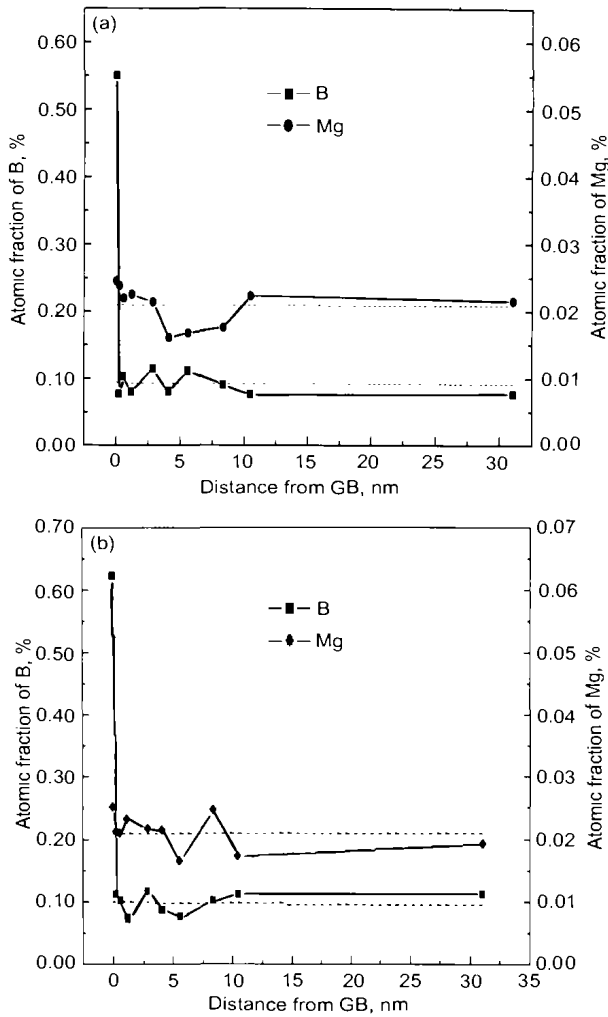


图3 在 Ni<sub>3</sub>Al-0.0944%B-0.0210%Mg 合金中 B 和 Mg 的实验 (实线) 和理论计算 (虚线) 偏聚曲线, 起始温度为 1023 K

Fig.3 Experimental (solid line) and calculated (dashed line) segregation profiles of B and Mg in Ni<sub>3</sub>Al-0.0944%B-0.0210%Mg at starting temperature of 1023 K and cooling rates of 268.91 (a) and 4.48 K/s (b)

实验数据很好吻合时确定出的参数为

$$D_{Mg}^f = 4.4 \times 10^{-6} \exp[-2.52(\text{eV})/kT] \text{ (m}^2/\text{s)}$$

$$D_{p(Mg)} = 1 \times 10^{-4} \exp[-2.52(\text{eV})/kT] \text{ (m}^2/\text{s)}$$

$$E_{b(Mg)} = 0.67 \text{ eV}$$

含 0.0210%Mg 时

$$E_{b(B)} = 0.66 \text{ eV}$$

含 0.0840%Mg 时

$$E_{b(B)} = 0.71 \text{ eV}$$

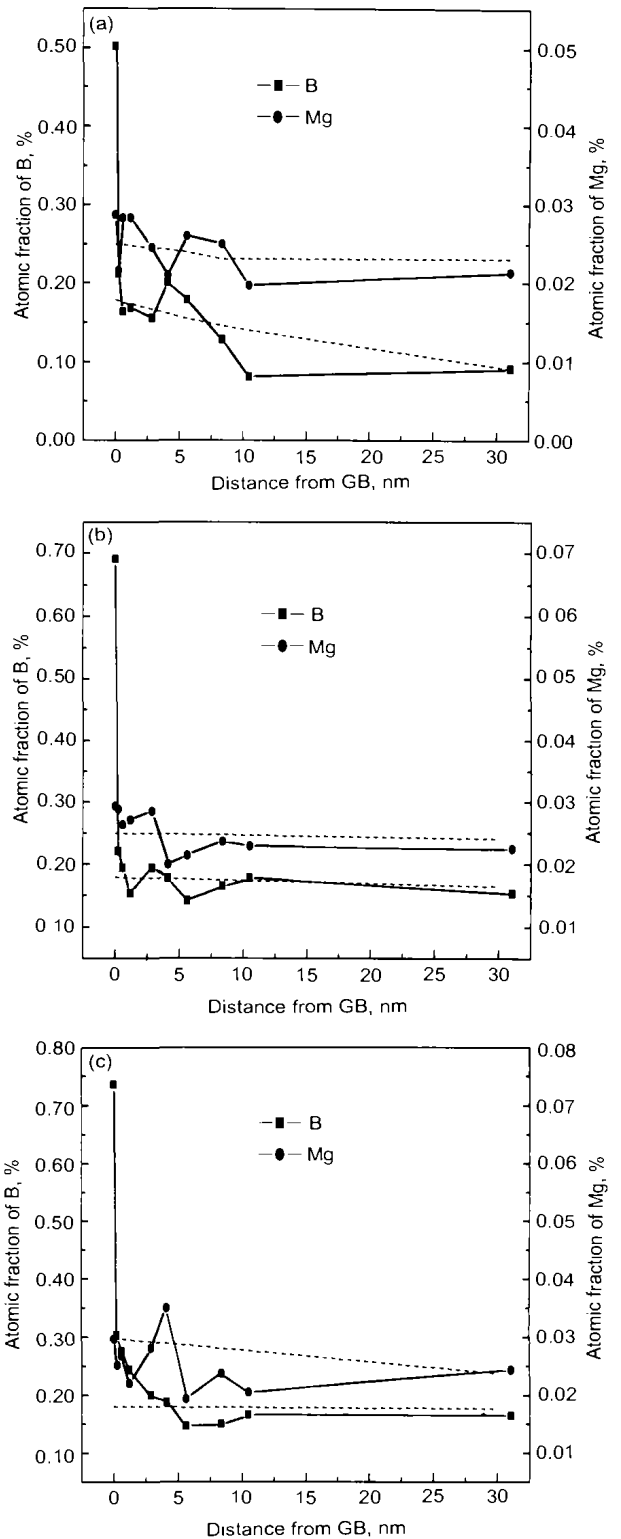


图4 在 Ni<sub>3</sub>Al-0.0944%B-0.0840%Mg 合金中 B 和 Mg 的实验 (实线) 和理论计算 (虚线) 偏聚曲线, 起始温度为 1373 K

Fig.4 Experimental (solid line) and calculated (dashed line) segregation profiles of B and Mg in Ni<sub>3</sub>Al-0.0944%B-0.0840%Mg at starting temperature of 1373 K and cooling rates of 268.91 (a), 4.48 (b) and 0.05 K/s (c)

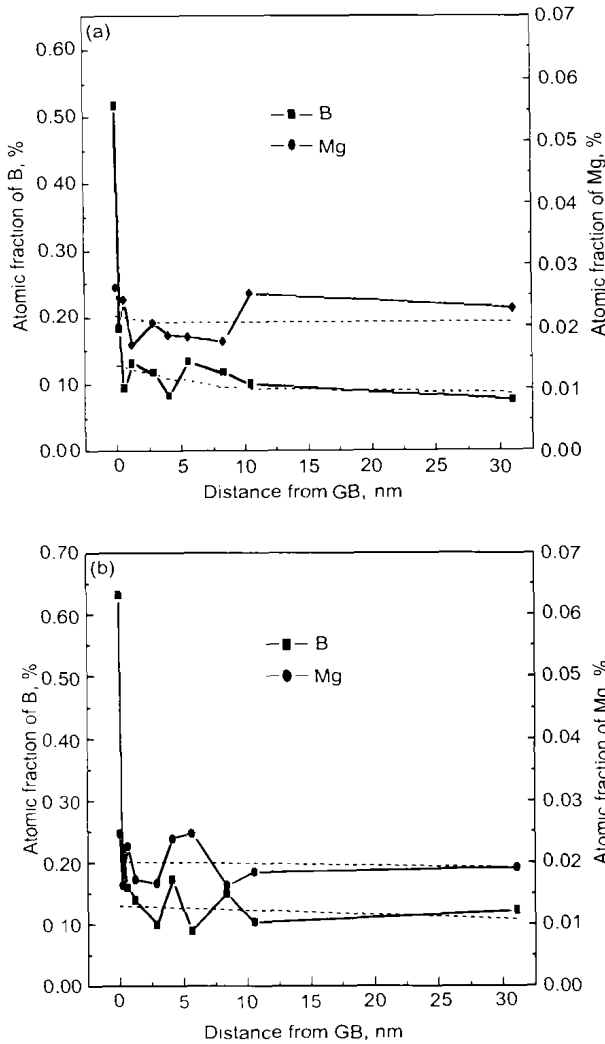


图 5 在  $\text{Ni}_3\text{Al}-0.0944\%\text{B}-0.0840\%\text{Mg}$  合金中 B 和 Mg 的实验 (实线) 和理论计算 (虚线) 偏聚曲线, 起始温度为 1223 K

Fig.5 Experimental (solid line) and calculated (dashed line) segregation profiles of B and Mg in  $\text{Ni}_3\text{Al}-0.0944\%\text{B}-0.0840\%\text{Mg}$  at starting temperature of 1223 K and cooling rates of 268.91 (a) and 4.48 K/s (b)

需要指出, Mg 扩散系数中的频率因子用的是 Mg 在纯镍中的数据, 即  $D_{0(\text{Mg})}^f = 4.4 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$  [15].

另外还应注意, 与不含 Mg 的  $\text{Ni}_3\text{Al}$  中 B-空位复合体的结合能  $E_{b(\text{B})} = 0.5 \text{eV}$  相比, 添加 Mg 是通过提高  $E_{b(\text{B})}$  来促使 B 的非平衡偏聚。

#### 4 讨论

文献 [5] 已经证明, B 在  $\text{Ni}_3\text{Al}$  晶界的偏聚兼具平衡及非平衡双重性质. B 在晶界的偏聚量是平衡和非平衡偏聚的叠加. 本研究结果证明, Mg 也具有显著的非平衡晶界偏聚特征, 同时 Mg 和 B 原子有很强的交互作用, Mg 的加入提高 B-空位的结合能, 从而促使 B 的

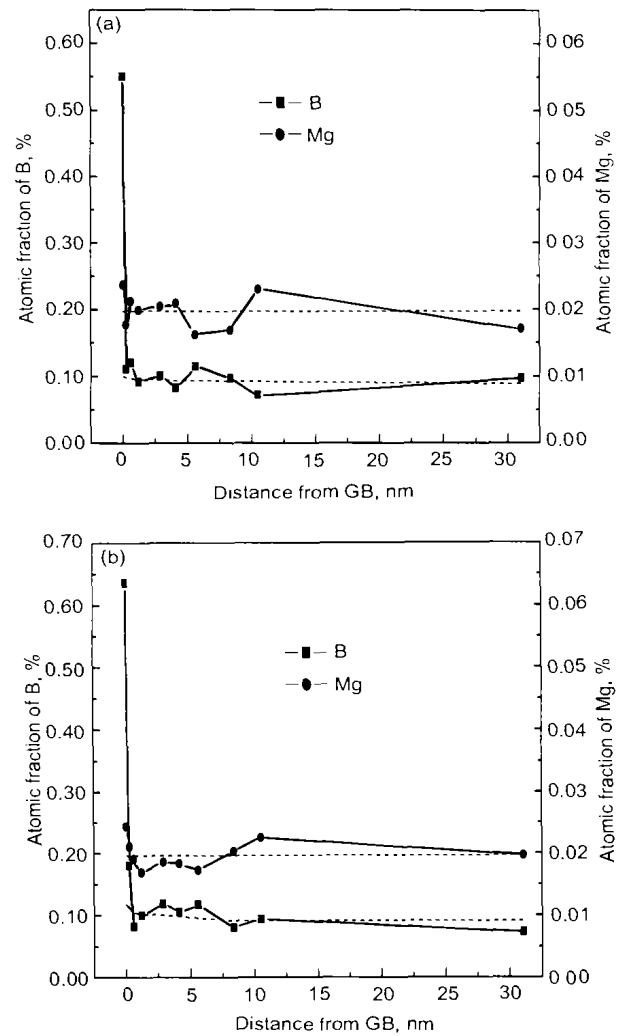


图 6 在  $\text{Ni}_3\text{Al}-0.0944\%\text{B}-0.0840\%\text{Mg}$  合金中 B 和 Mg 的实验 (实线) 和理论计算 (虚线) 偏聚曲线, 起始温度为 1023 K

Fig.6 Experimental (solid line) and calculated (dashed line) segregation profiles of B and Mg in  $\text{Ni}_3\text{Al}-0.0944\%\text{B}-0.0840\%\text{Mg}$  at starting temperature of 1023 K and cooling rates of 268.91 (a) and 4.48 K/s (b)

非平衡晶界偏聚作用。

对溶质原子的非平衡偏聚进行定量描述, 其准确性将主要依赖于对理论计算所需参数的确定. 如果用理论曲线来拟合实验曲线, 则在有完整的实测曲线条件下是可以唯一地确定有关的参数的. 数据完整性包括两方面: 一是偏聚曲线要有完整的溶质富集区; 二是在某一初始温度下不同冷速的偏聚曲线要完整, 这样可以确定偏聚向去除偏聚 (desegregation) 转换的临界冷速. 然而, 由于实验条件的限制, 所得到的偏聚曲线在完整性上往往不能满足上述要求. 在本文中, 采用了复合体是按与空位扩散相关的频率因子和与溶质原子扩散相关的扩散激活能来进行扩散的假设, 从而使确定参数的条件简化. 由此也可看出, 弄清

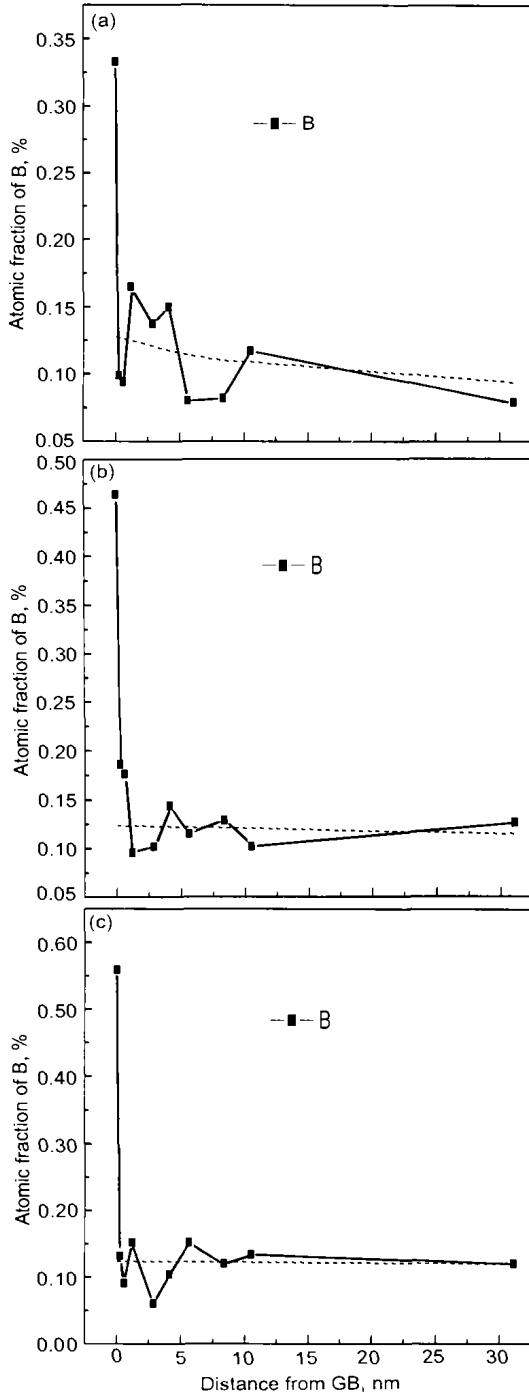


图7 在  $\text{Ni}_3\text{Al}-0.0944\%\text{B}$  合金中 B 的实验 (实线) 和理论计算 (虚线) 偏聚曲线, 起始温度为 1373 K

Fig.7 Experimental (solid line) and calculated (dashed line) segregation profiles of B in  $\text{Ni}_3\text{Al}-0.0944\%\text{B}$  at starting temperature of 1023 K and cooling rates of 268.91 (a), 4.48 (b) and 0.05 K/s (c)

复合体的扩散机制对非平衡偏聚的定量描述是必要的, 但目前在这方面仅开展了有限的工作<sup>[16,17]</sup>.

## 5 结论

(1) 用 Auger 深度剖层分析确定了在 1023—1373 K

的初始温度范围和 0.05—268.91 K/s 的冷速范围内, 在  $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{B}$  中 B 的非平衡晶界偏聚以及在  $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{B}-\text{Mg}$  合金中 B 和 Mg 的非平衡晶界共偏聚.

(2) B 或 Mg 的非平衡晶界共偏聚量和富集区宽度随初始温度上升或冷速下降而增大. 随着 B 或 Mg 的基体浓度的增高其非平衡晶界偏聚相对量则降低.

(3) 非平衡偏聚的理论计算曲线与实验数据很好地吻合. 确定出在  $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{B}$  合金中 B 及其复合体的扩散系数分别为:  $D_B^f = 1 \times 10^{-6} \exp[-1.96(\text{eV})/kT](\text{m}^2/\text{s})$  和  $D_{p(\text{B})} = 1 \times 10^{-4} \exp[-1.96(\text{eV})/kT](\text{m}^2/\text{s})$ ; B-空位复合体的结合能  $E_{b(\text{B})} = 0.5 \text{ eV}$ . 在  $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{B}-\text{Mg}$  合金中 Mg 及其复合体的扩散系数分别为:  $D_{\text{Mg}}^f = 4.4 \times 10^{-6} \exp[-2.52(\text{eV})/kT](\text{m}^2/\text{s})$  和  $D_{p(\text{Mg})} = 1 \times 10^{-4} \exp[-2.52(\text{eV})/kT](\text{m}^2/\text{s})$ , Mg 和 B 复合体的结合能分别为:  $E_{b(\text{Mg})} = 0.67 \text{ eV}$  和  $E_{b(\text{B})} = 0.66 \text{ eV}$  (含 0.0210% Mg 时) 及  $E_{b(\text{B})} = 0.71 \text{ eV}$  (含 0.0840% Mg 时).

## 参考文献

- [1] Liu C T, White C L, Horton J A. *Acta Metall*, 1985; 33: 213
- [2] Choudhury A, White C L, Brooks C R. *Scr Metall*, 1986; 20: 1061
- [3] Lin D L, Chen D. *Acta Metall Mater*, 1990; 38: 523
- [4] Choudhury A, White C L, Brooks C R. *Acta Metall Mater*, 1992; 40: 57
- [5] Zhang Y, Lin D L. *Trans Met Heat Treat*, 1996; 17(Suppl.): 32  
(张云, 林栋梁. 金属热处理学报, 1996; 17(增刊): 32)
- [6] Wang Y M, Lin D L, Zhang Y. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1997; 460: 511
- [7] Zhang Y, Lin D L. *Phys Test Chem Anal, Part A: Physiscal Testing*, 1997; 33(1): 22  
(张云, 林栋梁. 理化检验 (物理分册), 1997; 33(1): 22)
- [8] Williams T M, Stoneham A M, Harries D K. *Met Sci J*, 1976; 10: 14
- [9] He X L, Chu Y Y. *J Phys D: J Appl Phys*, 1983; 16: 1145
- [10] Chapman M A V, Faulkner R G. *Acta Metall*, 1983; 31: 677
- [11] Karsson L. *Acta Metall*, 1988; 36: 35
- [12] Lin D L, Zhang Y. In: Ishida Y, Morita M, Suga T, Ichimose H, Ohashi O, Echigoya J eds., *Interface Science and Materials Interconnection, Proc 8th Int Conf on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials*, Toyama, Japan, Tokyo: The Japan Institute of Metals, 1997: 53
- [13] Lin D L, Zhang Y. *Mater Sci Eng*, 1998; 256A: 39
- [14] Wang T M, Shimotomai M, Doyama M. *J Phys F: Met Phys*, 1984; 14: 37
- [15] Swalin R A, Martin A, Olsen R. *Trans AIME*, 1957; 209: 936
- [16] Schewmon P G. *Diffusion in Solids*. New York: McGraw-Hill Book Company Inc, 1990: 115
- [17] Yu Z S, Chen N. *Sci Chin*, 1992; (10)A: 1114  
(余宗森, 陈宁. 中国科学, 1992; (10)A: 1114)