

硼含量对有序态 Ni₃Fe 合金中氢扩散的影响

陈 涛¹, 陈业新^{1,2}

(1. 上海大学 材料研究所, 上海 200072)

(2. 上海大学 微结构重点实验室, 上海 200444)

摘 要: 采用阴极充氢和真空拉伸方法, 研究了硼含量对氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金中扩散的影响。结果表明, 当合金中硼含量 $C_B \leq 0.06\%$ (质量分数) 时, 氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散系数随 C_B 的增加而逐渐降低, 而扩散激活能逐渐增大。当 $C_B > 0.06\%$ 后, 氢原子的扩散系数随 C_B 的增加而变化很小, 而扩散激活能略有减小。原子探针层析方法证实了硼原子在有序态 Ni₃Fe 合金中晶界处发生偏聚。对比研究硼含量对有序态 Ni₃Fe 合金中氢扩散系数及对合金在氢气环境中氢脆因子的作用, 确认硼原子降低有序态 Ni₃Fe 合金在氢气环境中的氢脆敏感性的机理, 是硼原子降低了氢原子在合金中的沿晶扩散系数。

关键词: 硼含量; 氢扩散; 晶界; 原子探针层析技术

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)07-2358-07

金属间化合物 Ni₃Fe 合金是典型的 L1₂ 型金属间化合物, 它不仅存在有序-无序转变, 而且 Ni 和 Fe 是具有相近的化学、物理性质及类似电子结构的过渡族元素。由于金属间化合物 Ni₃Fe 不含有活性原子, 而只含有过渡族元素, 因此有序态 Ni₃Fe 合金不存在由水汽诱发的环境氢脆, 而只存在由环境中氢气诱发的氢脆, 且随着合金有序度的增加, 有序态 Ni₃Fe 合金的氢脆敏感性也随之提高^[1-5]。金属间化合物在氢气环境中发生环境氢脆的机理是环境中的氢气分子与合金表面的过渡族元素发生多相催化反应, 氢气分子被催化裂解成为氢原子, 氢原子通过扩散进入合金, 并在裂纹尖端聚集, 导致合金发生早期脆断^[6-10]。已有实验证实^[11,12]硼原子可以抑制有序态 Ni₃Fe 合金中由环境中氢气诱发的氢脆, 硼原子抑制有序态 Ni₃Fe 合金中由氢气诱发的环境氢脆机理为: 硼原子偏聚在合金的晶界上, 降低了晶粒尺寸, 提高了合金的综合性能, 改变了合金的断裂模式^[12,13], 此外硼原子还显著降低了有序态 Ni₃Fe 合金中的氢原子沿晶扩散系数^[14], 导致添加在有序态 Ni₃Fe 合金中的足量硼原子可以完全抑制合金中由氢气诱发的环境氢脆。研究表明, 随着合金中硼含量的增加, 氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散系数连续降低, 扩散激活能则相应地增加^[14]。陈业新等人^[15-18]系统的研究了低硼含量对有序态 Ni₃Fe 合金在氢气环境中的力学性能和氢扩散系数的

作用, 发现硼原子的加入提高了有序态 Ni₃Fe 合金的晶界强度, 氢在有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散系数随着硼含量的增加而降低。高硼含量 (>0.07%, 质量分数) 对有序态 Ni₃Fe 合金中由氢气诱发的环境氢脆敏感性作用的研究结果表明: 硼含量在 0.06% 时, 有序态 Ni₃Fe 合金的力学性能最好, 氢脆因子是最低的, 当硼含量继续增加时, 有序态 Ni₃Fe 合金的力学性能有所下降, 氢脆因子也随之增加, 但都是维持在较低水平, 说明硼在有序态 Ni₃Fe 合金晶界处的偏聚存在极限值^[19]。但是, 高硼含量对有序态 Ni₃Fe 合金中氢原子的扩散行为的影响尚未见系统的研究。本工作通过研究高硼含量对有序态 Ni₃Fe 合金中氢扩散行为的作用, 揭示硼原子抑制有序态 Ni₃Fe 合金在氢气中环境氢脆的作用途径, 研究结果将有助于深入认识硼原子抑制有序态 Ni₃Fe 合金环境氢脆的机理。

1 实 验

实验所使用材料的名义成分为: Ni₃Fe、Ni₃Fe-0.03%B、Ni₃Fe-0.06%B、Ni₃Fe-0.10%B、Ni₃Fe-0.12%B、Ni₃Fe-0.14%B (质量分数, 下同)。使用纯度高于 99.9% 的 Fe、Ni 和 Fe-19.7%B 合金, 经电弧炉熔炼成尺寸为 25 mm×11 mm×100 mm 的板材。板材在真空石英管内经 1100 °C 均匀化退火 24 h 后, 在 1150 °C 热轧至厚度为 2.5 mm 的板材。热轧板经酸洗除去氧化皮

收稿日期: 2019-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(51271102)

作者简介: 陈 涛, 男, 1982 年生, 博士, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072, 电话: 021-66132135, E-mail: ctchen@shu.edu.cn

后,再冷轧至厚度约 1.0 mm。沿轧制方向经电火花线切割制备成标距段尺寸为 12 mm × 3 mm × 1 mm 的拉伸试样,试样在真空石英管内经 800 °C 保温 2 h 后再经空冷得到无序态样品。将无序态样品在真空石英管内经过 470 °C/200 h 处理后随炉冷却得到有序态样品。

所有试样都经过砂纸打磨至表面光滑。试样的预充氢采用阴极充氢法^[20],试样分别在 25、35、45 °C 下进行 5 h 充氢,预充氢后的试样均在真空中拉伸。拉伸试验在带有环境室的 MTS-810 电-液伺服材料试验机上进行,真空拉伸时环境室的真空度高于 2×10^{-2} Pa。拉伸后的试样断口形貌使用 SU-1510 扫描电镜进行观察,并测量断口上沿晶断口的深度。由于预充氢试样断口上表面层沿晶脆性断裂区的界面不平整,因此采用在界面上随机选取 15 个点来测量沿晶断裂区的深度,然后用此 15 个点的深度值的平均值作为预充氢试样沿晶断裂区的深度值。

将电解抛光、蚀刻出晶界的样品在聚焦离子束 (focus ion beam, FIB) 设备上切割得到含有晶界的原子探针层析技术 (atom probe tomography, APT) 测试所需要的针尖样品^[21]。用 CAMECA 4000X HR 型局部电极原子探针 (local electrode atom probe, LEAP) 的激光模式采集 APT 数据。采集 APT 数据时,分析室真空度 $< 10^{-8}$ Pa,样品的温度为 50 K,脉冲频率为 250 kHz,激光脉冲能量为 60 pJ,由计算机自动控制电压逐步升高使得平均每 100 个电脉冲能在位置敏感探头获得 1 个信号。使用 IVAS 3.6.2 软件对获得的 APT 数据进行分析。

2 结果与分析

首先将硼含量为 0%, 0.03%, 0.06%, 0.10%, 0.12% 和 0.14% (质量分数,下同)的有序态 Ni₃Fe 合金试样分别在 25、35、45 °C 和 45 mA/cm² 下充氢 5 h,然后将充氢后的试样在真空环境中进行拉伸试验。图 1 为不同硼含量有序态 Ni₃Fe 合金试样在 45 °C 阴极预充氢后的拉伸断口形貌。由图 1 可见,预充氢有序态 Ni₃Fe 合金的拉伸断口形貌均为:试样表面层为沿晶脆性断裂区,而试样的内层为穿晶韧性断裂区。随着合金中硼含量的增加,有序态 Ni₃Fe 合金试样表面层的沿晶脆性断裂区的深度逐渐变小,而试样内层的穿晶韧性断裂区的宽度逐渐增大。

根据预充氢的原理和扩散理论可知,当预充氢条件恒定时,氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散系数是恒定的。但是实验结果显示,在相同预充氢条件下,随着合金中硼含量的增加,试样断口上表面脆性断裂区的深度随之减小 (图 1)。由此可见,硼含量对氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散特性存在作用。为了研究硼含量

对氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金中扩散特性的影响,通过测量预充氢试样断口上沿晶脆性断裂区的深度,采用时间滞后法计算得到氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散系数 D ^[14],由此确认硼含量对氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金中扩散特性的作用。氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散系数 D 的计算公式为^[22]:

$$D = \frac{d^2}{6\tau} \quad (1)$$

式中, d 为预充氢试样表面层的沿晶断裂区深度, τ 为试样的预充氢时间。

根据不同温度下预充氢有序态 Ni₃Fe 合金试样拉伸断口上的沿晶断裂区深度,利用公式 (1) 计算得到了在不同预充氢温度下氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金试样中的扩散系数,其结果如表 1 所示。从表 1 中数据可见,在相同的预充氢条件下,氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散系数随着硼含量的增加而逐渐减小。随着预充氢温度的升高,氢原子在相同成分有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散系数逐渐增加。在相同的预充氢条件下,当合金中硼含量高于 0.1% 后,随着硼含量的增加,氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金中扩散系数降幅随之明显减小。

由图 1 可见,在预充氢不同硼含量的有序态 Ni₃Fe 合金的拉伸断口上均存在一条沿晶脆性断裂区和穿晶韧性断裂区的分界线。根据扩散理论,可知氢原子在预充氢试样中的分布为:试样表面浓度最高,随着离试样表面距离的增加,氢原子的浓度急剧降低。由预充氢有序态 Ni₃Fe 合金的拉伸断口上存在的脆性断裂区和韧性断裂区的分界线可以推断,在有序态 Ni₃Fe 合金中存在一个临界氢浓度,当合金中的氢浓度达到或超过此临界浓度后,合金的断裂方式就发生了质的变化^[12],即合金的断裂模式由穿晶韧性断裂转变为沿晶脆性断裂模式。由表 1 中的数据可见,随着合金中硼含量的增加,氢原子在有序态 Ni₃Fe-B 合金中的扩散系数随之降低,即氢原子在合金中的扩散行为被有效抑制,导致合金拉伸断口上的沿晶断裂深度越来越浅 (图 1),即硼原子有效降低了有序态 Ni₃Fe 合金在氢气环境中的氢脆敏感性。

从实验中还发现,当有序态 Ni₃Fe 合金中的硼含量 $C_B > 0.1\%$ 时,25 °C 下预充氢的有序态 Ni₃Fe 合金拉伸试样断口上几乎观察不到沿晶脆性断裂区;而在 35 和 45 °C 下预充氢时,在有序态 Ni₃Fe 合金的拉伸试样断口上可以观察到厚度较小的沿晶脆性断裂区 (图 1),且合金断口上的沿晶断裂区深度随硼含量的变化较小,这表明氢原子在合金中的扩散系数也随之变化很小 (表 1)。

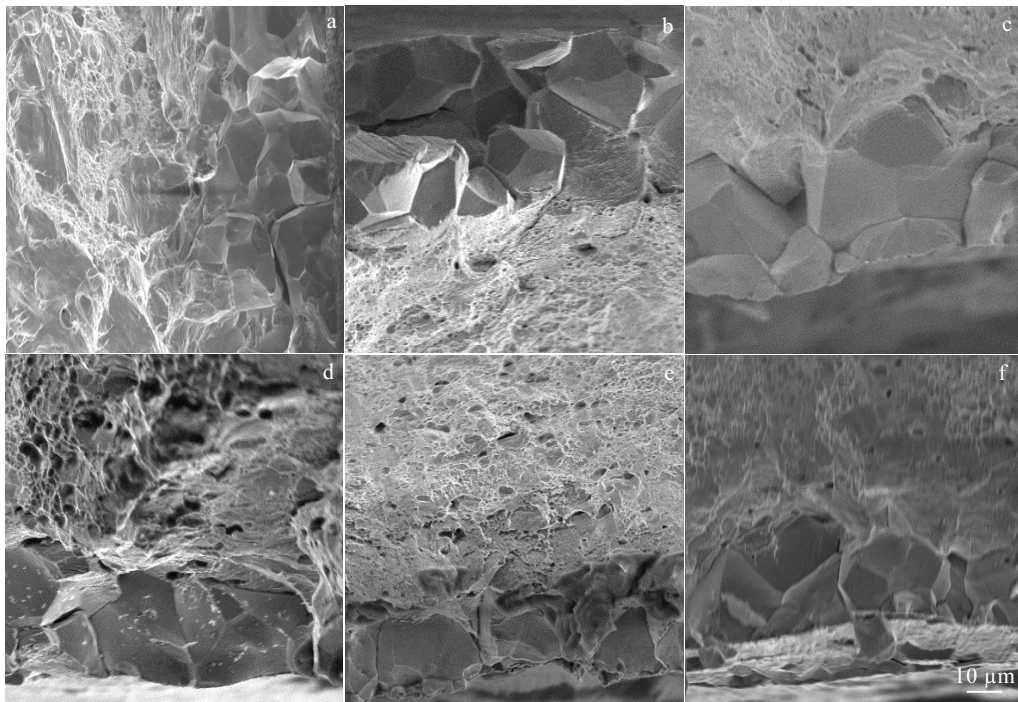


图 1 不同硼含量有序态 Ni₃Fe 合金在 45 °C 预充氢 5 h 后试样在真空中拉伸后的断口形貌

Fig.1 Fractographic fractures of ordered Ni₃Fe alloys with different boron contents precharged hydrogen at 45 °C for 5 h in vacuum: (a) 0%, (b) 0.03%, (c) 0.06%, (d) 0.10%, (e) 0.12%, and (f) 0.14%

表 1 不同硼含量有序态 Ni₃Fe 合金试样在不同温度下预充氢 5 h 后拉伸断口上的沿晶深度(*d*)及氢扩散系数(*D*)

Table 1 Intergranular depth of fracture and hydrogen diffusion coefficient of ordered Ni₃Fe alloys precharged hydrogen at various temperatures for 5 h

B mass fraction, C _B /%	25 °C		35 °C		45 °C		Q/kJ·mol ⁻¹
	<i>d</i> /μm	<i>D</i> /×10 ¹⁰ cm ² ·s ⁻¹	<i>d</i> /μm	<i>D</i> /×10 ¹⁰ cm ² ·s ⁻¹	<i>d</i> /μm	<i>D</i> /×10 ¹⁰ cm ² ·s ⁻¹	
0	50.6	2.37	60.4	3.38	71.3	4.71	28.55
0.03	25.1	0.58	31.5	0.92	37.2	1.28	32.9
0.06	15.9	0.23	20.7	0.40	25.8	0.62	41.22
0.10	14.2	0.19	17.8	0.29	21.1	0.41	31.98
0.12	-	-	15.8	0.23	18.6	0.32	-
0.14	-	-	13.9	0.18	16.7	0.26	-

图 2 是有序态 Ni₃Fe 合金中的氢原子扩散系数随合金中硼含量的变化曲线。由图 2 可见，在相同硼含量的条件下，预充氢的温度越高，氢原子在合金中的扩散系数越高。氢原子在合金中的扩散系数随硼含量的增加而连续降低，而且预充氢温度越高，氢扩散系数降低的幅度越大。而当 C_B>0.1%后，不同预充氢温度下的氢扩散系数随硼含量的增加而逐渐趋向于相同的值。在一定的预充氢温度下，当 C_B≤0.06%时，氢扩散系数随硼含量的增加而急剧降低；而当 C_B>0.06%后，氢扩散系数随硼含量的增加而缓慢降低；且趋向于一个恒定值。

图 3 为氢原子在不同硼含量的有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散系数与预充氢温度之间的关系。从图 3 中可见，氢原子在相同成分有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散系数的对数与预充氢温度倒数之间呈现良好的线性关系，即氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散系数与温度之间的关系符合阿累尼乌斯关系式：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

式中，D₀是常数，Q是氢原子在合金中的扩散激活能(kJ/mol)，R是气体常数，T是预充氢温度。

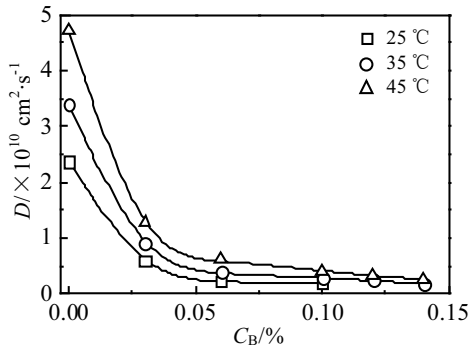


图 2 不同硼含量有序态 Ni₃Fe 合金在不同预充氢温度下氢扩散系数与硼含量的关系

Fig.2 Relationship between hydrogen diffusion coefficients and boron contents for the ordered Ni₃Fe alloys precharged hydrogen at different temperatures

对于不同的硼含量，用公式(2)拟合图 2 中的实验数据，可得有序态 Ni₃Fe 合金 lnD 与 1/T 的线性关系。由图中的直线斜率，根据公式(2)计算得到氢原子在不同硼含量有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散激活能。氢原子在不同硼含量有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散激活能也列于表 1 中。由表 1 可见，氢原子在不同硼含量的有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散激活能随合金中硼含量的增加呈现先增加，后降低的变化趋势。当 C_B 为 0.06% 时，氢原子在合金中的扩散激活能达到最大值。根据硼原子在 Ni₃Fe 合金中的存在位置^[13]及其对氢原子在合金中扩散的作用^[14]可知，当硼含量 C_B ≤ 0.06% 时，硼原子在合金晶界上的偏聚量随硼含量的增加而增加，导致合金的晶粒尺寸随之减小，从而提高了有序态 Ni₃Fe 合金的力学性能^[23]。同时，偏聚在晶界上的硼原子有效地降低氢原子沿晶界的扩散系数^[14]。实验结果也表明，当 C_B ≤ 0.06% 时，随着合金中硼含量的增加，合金的晶粒尺寸随之降低^[19]，表明合金晶界上的硼含量随之增加。而且硼原子对氢原子沿晶扩散的阻碍作用也随之增强，导致氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散激活能随之增加（表 1），氢原子在合金中的扩散系数随之大幅度降低（图 2）。而当 C_B > 0.06% 后，合金的晶粒尺寸不再随硼含量的增加而变化^[19]，这表明此时合金晶界上的硼偏聚量也不再随合金中的硼含量增加而增加。从而导致氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散系数降低幅度明显减小，并趋向一个恒定值（图 2），而氢原子的扩散激活能也略有降低（表 1）。

虽然，已有研究者用俄歇能谱仪发现在有序态 Ni₃Fe 合金的晶界上硼原子的浓度出现了升高^[13]，但

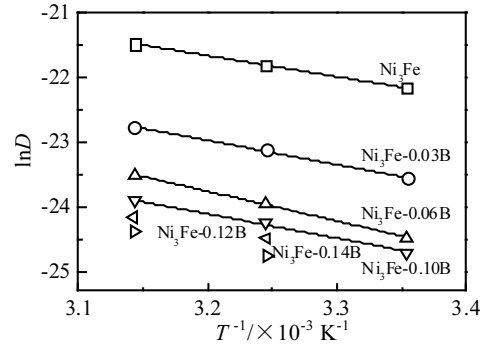


图 3 不同硼含量 Ni₃Fe 合金中 lnD 与温度 1/T 的关系

Fig.3 Relationship between lnD and 1/T of ordered Ni₃Fe alloys doped with various boron contents

未给出硼原子在晶界上发生偏聚的直接证据。为此，采用原子探针层析技术（APT）来揭示硼原子在有序态 Ni₃Fe 合金中的分布情况。首先，利用聚焦离子束（FIB）设备制备具有晶界的针尖试样，然后对针尖样品做进一步电解减薄，使之能作为 APT 分析的样品，且晶界处于样品尖端（图 4）。将此针尖样品在三维原子探针中进行试样中的合金元素分布测量，试样中晶界附近的合金元素分布如图 5 所示。

从图 5 可见，在试样的针尖区域内 Fe 和 Ni 原子的分布是均匀的，没有发生原子偏聚（图 5a、5b），

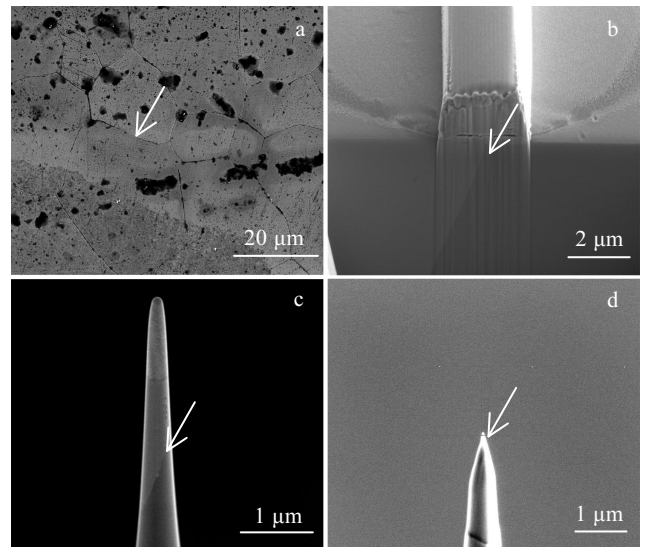


图 4 利用 FIB 制备含有晶界的针尖样品的形貌

Fig.4 Morphologies of needle tip samples containing grain boundaries by FIB: (a) grain boundary; (b) the grain boundary protected by Pt coating; (c) a needle contains grain boundary; (d) the grain boundary exist at the tip of the needle

但是能够发现硼原子发生了明显的偏聚 (图 5c)。经与针尖样品形貌 (图 4) 进行对比可知, 硼原子偏聚的区域为晶界处。为了对晶界附近各种元素的分布进行定量分析, 选取了 1%B(原子分数)的等浓度面以显示晶界位置, 再选取直径为 10 nm, 长度为 20 nm, 垂直穿越晶界区域进行一维浓度曲线分析 (图 5d)。图 5e 为 Fe、Ni 和 B 原子在晶界附近的 EDS 成分分布。从图中可见, 硼原子在晶界处出现了富集, 其浓度起伏最大可达 2%(原子分数)以上。而 Ni 和 Fe 原子的浓度在晶界处的起伏很小, 基本保持恒定。

已有的研究结果表明, 硼原子抑制有序态 Ni₃Fe 合金在氢气环境中的氢脆机理为: 硼原子偏聚在有序态 Ni₃Fe 合金的晶界上, 细化了晶粒, 提高了晶界强度, 改变了合金的断裂模式, 同时也显著降低了氢原子沿晶界扩散的系数^[10]。那么在这 2 个作用中, 哪一个为硼原子抑制有序态 Ni₃Fe 合金环境氢脆的控制因素呢? 已知金属间化合物的氢脆因子 (I_H) 是表征合金环境氢脆敏感性的参数, 有序态 Ni₃Fe 合金的氢脆因子越高, 表明合金在氢气环境中的氢脆敏感性越高, 即合金越容易发生环境氢脆。为此, 将有序态 Ni₃Fe 合金中的硼含量对合金氢脆因子的作用^[19]与硼含量对氢原子扩散系数的作用进行对比研究, 寻找两者之间的相关性。图 6 为在 25 °C 下, 有序态 Ni₃Fe 合金的氢脆因子 I_H 和氢原子在此合金中的扩散系数 D 随合金中硼含量 C_B 变化的曲线。由图 6 可见, 有序态 Ni₃Fe 合金中的 I_H 和 D 随

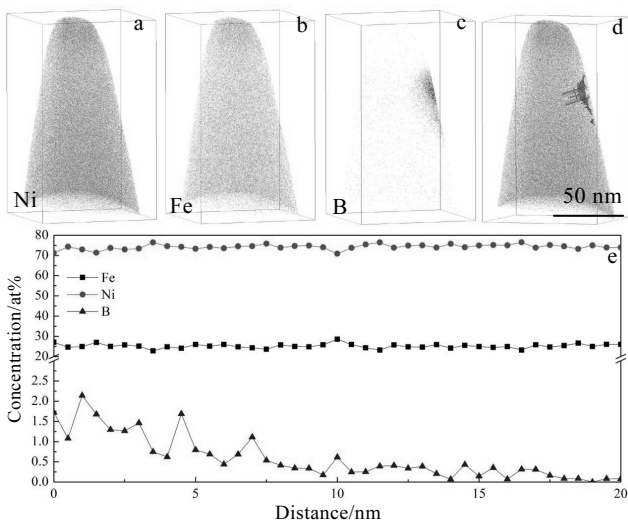


图 5 样品晶界附近原子的三维空间分布图及晶界附近的成分分布

Fig.5 Three dimensional distribution (a~d) and EDS element Ni, Fe, B distributions (e) of atoms near the grain boundary atoms Ni (a), Fe (b), B (c), and Ni-1%B (d)

C_B 的变化呈现完全相同的规律性。由此可见, 随着硼含量的增加, 有序态 Ni₃Fe 合金的环境氢脆因子 I_H 和氢原子在合金中的扩散系数 D 都是逐渐减小, 当硼含量大于某个临界值后, 两者都不再随着硼含量的增加而继续降低, 而是趋向于平衡值。有序态 Ni₃Fe 合金在氢气中的氢脆因子与硼原子在合金晶界上的偏聚量有关, 当硼原子在合金晶界上的偏聚量达到其偏聚极限值后, 硼原子在晶界上的偏聚量将不再随合金中硼含量增加而增加, 从而导致合金的氢脆因子也不再随合金中的硼含量的增加而发生变化。图 6 中 I_H 随 C_B 的变化说明硼原子在有序态 Ni₃Fe 合金晶界上的偏聚量存在极限值。已有实验证实^[24]硼原子在有序态 (Fe,Co)₃V 合金晶界上的偏聚量也存在极限值。此外, 有序态 Ni₃Fe 合金在氢气中发生氢脆的机理为: 合金中的过渡族元素 Ni 和 Fe 原子催化裂解氢气分子为氢原子, 氢原子通过扩散进入合金, 从而导致合金发生氢致脆断^[10]。由图 6 中的曲线表明, 有序态 Ni₃Fe 合金的氢脆因子及氢扩散系数随硼含量的变化规律一致。由此可以推论得到: 有序态 Ni₃Fe 合金在氢气中氢脆敏感性由氢原子在合金中的扩散行为所控制。即当氢原子在合金中的扩散系数较高时, 合金在氢气中的氢脆敏感性较高; 而当氢原子在合金中的扩散系数随合金中的硼含量增加而降低时, 合金在氢气中的氢脆敏感性也随之降低。当合金晶界上的硼偏聚量达到其极限值后, 合金晶界上的硼偏聚量不再随合金中的硼含量增加而增加时, 氢原子在合金中的扩散系数也不再降低, 从而导致合金在氢气中的氢脆敏感性也不随合金中的硼含量增加而发生变化 (图 6)。

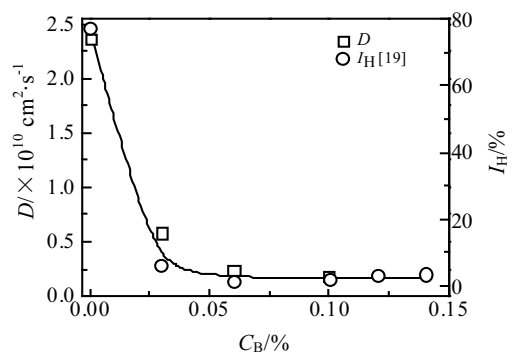


图 6 不同硼含量有序态 Ni₃Fe 合金氢脆因子和在 25 °C 预充氢气温度下氢扩散系数与硼含量的关系

Fig.6 Relationship of environmental hydrogen embrittlement factor and hydrogen diffusion coefficients under hydrogen precharging at 25 °C with boron contents for the ordered Ni₃Fe alloys

3 结论

1) 在相同预充氢温度下, 当 $C_B \leq 0.06\%$ 时, 氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散系数随硼含量的增加而逐渐减小。而当 $C_B > 0.06\%$ 后, 氢原子的扩散系数随硼含量的增加而变化很小。

2) 随着硼含量的增加, 氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散激活能先增加, 后降低。当 $C_B = 0.06\%$ 时, 氢原子在合金中的扩散激活能达到最大值。

3) 氢原子在有序态 Ni₃Fe 合金中的扩散行为是合金氢脆敏感性的控制因素。

致谢: 感谢上海大学微结构重点实验室在三维原子探针测试和分析上所给予的帮助。

参考文献 References

- [1] Camus G M, Stott N S, Duquette D J. *Acta Metallurgica*[J], 1989, 37(5): 1497
- [2] Wang Song(王松), Wan Xiaojing(万晓景), Yao Meiyi(姚美意). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1999, 35(12): 1262
- [3] Takasugi T. *Intermetallics*[J], 1996, 4(1): 181
- [4] Wan Xiaojing, Chen Yexin, Chen Aiping *et al. Intermetallics* [J], 2005, 13(5): 454
- [5] Chen Aiping(陈爱萍), Chen Yexin(陈业新), Wan Xiaojing(万晓景) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2003, 17(1): 74
- [6] Takasugi T, Nakayama T, Hanada S. *Materials Transactions JIM*[J], 1993, 34(9): 775
- [7] Lee K H, Lukowski J T, White C L. *Intermetallics*[J], 1997, 5(6): 483
- [8] Wan Xiaojing, Zhu Jiahong, Jing K L. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1992, 26(3): 473
- [9] Wan Xiaojing(万晓景), Chen Yexin(陈业新), Cheng Xiaoying(程晓英). *Progress in Natural Science*(自然科学进展)[J], 2001, 11(5): 458
- [10] Chen Yexin(陈业新). *Journal of Shanghai University, Natural Science*(上海大学学报, 自然科学版)[J], 2011, 17(4): 487
- [11] Wan Xiaojing, Chen Yexin, Shi Dandan *et al. Intermetallics* [J], 2008, 16(4): 550
- [12] Ma Jie(马杰), Chen Yexin(陈业新). *Journal of Nanjing University, Natural Sciences* (南京大学学报, 自然科学版)[J], 2009, 45(2): 241
- [13] Liu Y, Liu C T, Heatherly L *et al. Scripta Materialia*[J], 2011, 64(3): 303
- [14] Chen Yexin, Ma Jie, Liu C T. *Intermetallics*[J], 2011, 19(1): 105
- [15] Chen Yexin, Ma Jie. *Procedia Engineering*[J], 2012, 27: 1121
- [16] Chen Yexin, Zhu Zaifei, Wan Xiaojing. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2008, 37(12): 2109
- [17] Li Juan, Xie Yaoping, Chen Yexin *et al. Intermetallics*[J], 2014, 44: 64
- [18] Shi Dandan, Chen Yexin, Wan Xiaojing *et al. Journal of Shanghai University*[J], 2007, 11(2): 102
- [19] Chen Tao, Chen Yexin, Yang Biao *et al. Advances in Manufacturing*[J], 2019, 7(2): 221
- [20] Wan Xiaojing, Zhu Jiahong, Jing K L *et al. Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1994, 31(6): 677
- [21] Li Hui(李慧), Wang Bo(汪波), Liu Wenqing(刘文庆) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2014, 28(12): 919
- [22] Chen Yexin(陈业新), Ma Jie(马杰), Shi Dandan(石丹丹) *et al. Journal of Shanghai University, Natural Science*(上海大学学报, 自然科学版)[J], 2008, 14(5): 456
- [23] Ma Jie(马杰). *Effect of Boron on the Environmental Embrittlement of Ordered Ni₃Fe Alloys in Gaseous Hydrogen* (硼元素对金属间化合物 Ni₃Fe 氢气诱发环境氢脆敏感性的影响)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2008
- [24] Yang Biao(杨彪), Chen Yexin(陈业新), Li Shulong(李树龙). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(3): 976

Effects of Boron Content on Hydrogen Diffusivity in Ordered Ni₃Fe Alloys

Chen Tao¹, Chen Yexin^{1,2}

(1. Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(2. Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The effect of boron content (C_B) on the diffusion of hydrogen was investigated in the ordered Ni₃Fe alloy by the methods of the cathodic charging hydrogen and vacuum stretching. It can be found that the diffusion coefficient of hydrogen decreases while the diffusion activation energy increases with the increase of boron content when $C_B \leq 0.06\%$. The diffusion coefficient of hydrogen is subjected to negligible changes and the diffusion activation energy decreases slightly when $C_B > 0.06\%$. The atom probe chromatography reveals the boron atoms segregate at grain boundaries in the ordered Ni₃Fe alloys. Through the comparative study of the effect of boron content on hydrogen diffusion coefficient and hydrogen embrittlement factor, it is confirmed that boron atom can reduce the hydrogen embrittlement sensitivity of ordered Ni₃Fe alloy in hydrogen environment because boron atom decreases the intergranular diffusion coefficient of hydrogen in the alloy.

Key words: boron content; hydrogen diffusion; grain boundary; atom probe tomography

Corresponding author: Chen Yexin, Ph. D., Professor, Institute of Materials Science, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56337364, E-mail: yxchen@shu.edu.cn