

溶质非平衡晶界偏聚的研究进展(I): 热循环引起的非平衡偏聚和晶间脆性断裂

徐庭栋^{①*}, 王凯^①, 宋中华^②

① 钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081;

② 哈尔滨工业大学深圳研究生院, 深圳 518055

* E-mail: xutingd2002@yahoo.com.cn

收稿日期: 2008-11-22; 接受日期: 2009-01-13

国家自然科学基金(批准号: 50771036)资助项目

摘要 评述了溶质非平衡晶界偏聚理论的近20年来的发展, 包括非平衡偏聚的临界时间概念和公式, 热力学关系式和恒温动力学方程. 作为这个理论体系的重要应用, 讨论了钢的回火脆性和金属与合金的中温脆性的非平衡偏聚机理.

关键词
晶界偏聚
回火脆性
中温脆性

1 引言

多晶材料的晶界结构和成分, 显著地影响材料的性能, 特别是结构材料的力学性能, 比如晶界的强韧性等. 关于晶界成分, 20 世纪 50 年代, 英国学者 McLean 提出了平衡偏聚理论^[1]. 由于晶界区和晶内区的结构不同, 有些溶质原子占据晶界位置比占据晶内位置, 使体系自由能降低, 因此, 当体系处于热平衡状态时, 这些溶质的晶界区浓度高于晶内浓度, 这就形成了溶质的平衡晶界偏聚. 这种偏聚的浓度随温度降低而增加. 晶界偏聚的研究一直与晶界脆性机理的研究密切联系. 自 1877 年发现金属与合金的中温脆性, 1883 年发现钢的回火脆性以来, 这两种晶界脆性的发生机理一直是困扰材料学界的科学难题. 20 世纪 60 年代, McLean 的平衡偏聚理论被用于解释这两种晶界脆性, 但并不成功^[2,3]. 主要是一些著名的回火脆性的经典试验结果和中温脆性的一些基本性质, 不能从平衡偏聚理论得到解释.

20 世纪 60 年代末, Aust 等人发现另一种晶界偏

聚现象^[4,5]. 固溶处理温度越高, 冷却后晶界偏聚浓度越高. 这种偏聚浓度与固溶处理温度的依存关系, 相反于 McLean 的平衡偏聚理论, 因此称为非平衡晶界偏聚. Aust 等人推测, 非平衡偏聚的发生是由于空位在冷却过程中要消失于晶界, 空位和某些溶质原子形成复合体向晶界扩散, 将溶质原子带到晶界区, 形成超过平衡晶界偏聚浓度的溶质原子聚集在晶界处, 形成非平衡偏聚. 此后国际上又报告了许多实验结果, 证实非平衡偏聚现象的存在^[6,7]. 于是, 自 20 世纪 70 年代, 国际上有许多学者都企图建立一个非平衡偏聚理论, 但都处于理论发展的初级阶段, 还很不完备. 徐庭栋等人^[3]于 20 世纪 80 年代初开始, 在前人已有工作的基础上, 逐步建立了一个较完备的非平衡偏聚动力学理论体系, 并成功地解释了中温脆性和回火脆性的发生机理.

本文将综述上述有关晶界非平衡偏聚问题的研究进展, 尤其是我国学者在这个领域所作出的贡献, 从中可以看出, 我国学者的贡献形成了这个学科领域近 30 年来研究进展的主体.

2 非平衡晶界偏聚的理论模型

2.1 临界时间现象及其解析表述

如前所述, 非平衡偏聚的发生是由于空位和某些溶质原子形成复合体向晶界扩散, 在晶界处形成超过平衡晶界偏聚浓度的溶质原子的聚集. 由此人们会自然推想到, 这些超过平衡晶界浓度的溶质原子在晶界处是不稳定的, 会从晶界返回晶内, 使晶界浓度降低. 因此, 当Aust等人提出非平衡偏聚的空位-溶质原子复合体扩散机制时, 人们就推测, 金属或合金从高温冷却后在较低温度恒温, 如果有Aust等人提出的非平衡偏聚现象存在, 就必然在低温的恒温过程中存在一个恒温时间, 使非平衡晶界偏聚浓度达到极大值, 超过此时间, 会由于过量溶质原子离开晶界使晶界浓度逐渐降低, 并趋近于晶界平衡浓度, 称此恒温时间为临界时间^[3]. 显然, 临界时间是非平衡偏聚的核心概念, 它的存在直接决定了非平衡偏聚现象的存在. 但是临界时间的推测, 自它被提出后的 20 多年的时间里, 一直没有得到实验证实. 徐庭栋等人经过 8 年的实验研究, 于 1988 年用中子活化方法首次实验证实 Fe-30%Ni 合金中的 B 的确存在一个恒温时间, 使 B 的晶界偏聚浓度达到极大值, 如图 1 所示^[8], 并证实这是非平衡偏聚的临界时间现象. 第二年, 贺信莱等人也用相同的方法, 在含 B 的碳钢和 Mn-Mo-B 钢中实验证实 B 的这一现象的存在^[9]. 值得指出的是, 徐庭栋和贺信莱等采用的中子活化方法, 都是用试样表面同一视场内已偏聚的晶界长度与晶界总长度之比来表征晶界偏聚程度. 随着俄歇谱技术的发展, 在徐庭栋证实钢中 B 的临界时间

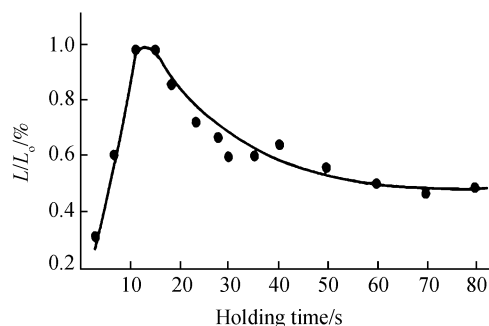


图 1 用中子活化方法(PTA)测量的 Fe-30%Ni(B)合金中硼晶界偏聚随 1050℃恒温时间的变化(纵坐标是视区内发生偏聚的晶界总长 L 与同一视区内晶界总长度 L_0 之比)^[8]

11 年之后, 1999 年 Gay 等人^[10]用俄歇谱测量直接测量晶界成分, 在 Fe40-Al-B 合金中证实了 B 临界时间的存在.

20 世纪 90 年代发现钢中最主要的杂质磷, 具有非平衡晶界偏聚的临界时间特征, 应该是晶界偏聚研究上的最重要的进展之一. 1978 年, 美国材料学家 Briant 等人将 HY130 钢在 1200℃固溶处理后在 480℃时效不同的时间, 最长达 3000 h, 俄歇谱测量各个时效时间对应的磷的晶界浓度, 发现随恒温时效时间的延长, 磷的晶界浓度先增加, 在恒温 100~400 h 附近, 达到一个极大值, 然后随时效时间的继续延长而降低^[11]. 发表这些实验结果时, Briant 等人不能解释这些实验现象^[11]. 20 多年后, 徐庭栋等在文献[3]中重新分析了 Briant 等人的这一实验结果, 通过临界时间计算, 证实了这是磷在钢中的临界时间现象, 从而证实了钢中主要杂质磷具有非平衡偏聚特征. 美国学者 Misra 等人于 1989 年对 2.6Ni-Cr-Mo-V 钢高温固溶处理后分别在 773 K, 823 K, 853 K 和 883 K 长时间恒温, 最长时间达 1000 ks(约 278 h), 用俄歇谱测量各个恒温时间磷的晶界浓度, 在 4 个温度下都获得与 Briant 等人相同的实验结果, 磷晶界浓度极大值出现的时间也随恒温温度升高而提前, 对这些实验现象也没有能给出合理的解释^[12]. 十几年后徐庭栋与 Misra 讨论了这些实验结果, 都认为这是钢中磷的临界时间现象^[3]. 看来关于晶界偏聚的研究, 由于理论发展落后于实验研究, 20 世纪七、八十年代材料学界对磷的晶界偏聚性质的认识处于盲目阶段, 这种盲目性不仅影响了晶界偏聚研究的进展, 也直接限制了人们对钢的回火脆性的认识. 关于这一点我们还要在后面分析.

本世纪初, 英国学者 Knott 研究组在 2.25Cr-1Mo 钢中^[13], 我国学者 Li Q F 等人在 12Cr1MoV 钢中^[14], Zhang Z L 等人^[15]在中碳 Cr 钢中, 都用俄歇谱测量出磷的临界时间现象, 并都用非平衡偏聚的理论, 分析和确证了钢中磷的这一现象的非平衡偏聚本质.

1999 年美国 Ames 实验室的 Kameda 和 Bloomer^[16]在铁合金中发现, 辐照后退火和没有经过辐照直接退火的样品, S 的晶界偏聚浓度都在恒温退火过程中出现峰值. 他们用徐庭栋等人提出的动力学理论分析了这些实验结果, 证实这是 S 的非平衡偏聚的临界时

间现象^[16]. 其实早在 1977 年^[17], 法国著名材料学家 Guttman 等人将一种 Cr-Ni-Mo 钢高温固溶处理后在 600℃ 恒温时效, 俄歇谱测量表明在恒温时效过程中 Cr, Ni, Mn, Cu, P 均有临界时间现象^[17]. 临界时间现象在如此多的合金体系中普遍存在, 说明非平衡偏聚现象的普遍性, 也引起了学术界对非平衡偏聚现象的重视.

1981 年临界时间现象被实验证实之前, 英国学者 Faulkner 教授就试图建立一个表述临界时间的公式, 可惜的是, 由于他的推导错误, 令他获得的公式在应用分析实验数据时, 将短于临界时间的偏聚过程错误地判断为长于临界时间的反偏聚过程^[18]. 徐庭栋^[19]指出了他的这一错误, 并根据非平衡偏聚在临界时间的瞬态平衡特征, 即在临界时间复合体向晶界的扩散流等于溶质原子从晶界返回的扩散流, 推导出临界时间 t_c 的解析表达式:

$$t_c = [r^2 \ln(D_c/D_i)] / [\delta(D_c - D_i)], \quad (1)$$

这里 D_i 和 D_c 分别是溶质原子和复合体在基体里的扩散系数, r 是平均晶粒半径, δ 是临界时间常数. 现在, 公式(1)已被国内外文献引用百次以上, 成为普遍接收的关系式. 不过 Faulkner 为建立临界时间公式所提出的基本思路是正确的, 为公式的建立提供了重要的基础, 这一点是不容置疑的.

图2是以钢中磷为例, 用(1)式计算的临界时间随恒温温度的变化, 恒温温度越高, 临界时间越短, 这是临界时间的普遍特性. 因为温度越高, 复合体向晶界的扩散速率和溶质原子离开晶界的扩散速率都会增快, 达到两者平衡的时间, 即临界时间, 也越短.

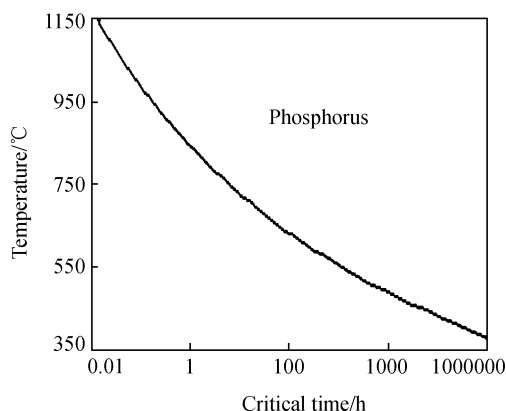


图2 以钢中磷为例用(1)式计算的临界时间随恒温温度的变化^[3]

2.2 热力学基础

非平衡偏聚发生的热力学基础是什么? 这在 20 世纪 80 年代是不清楚的. 我们通过实验发现, 非平衡偏聚发生的量与冷却前后的温度差、冷却速率、以及冷却后在低温恒温时间长短有关. 可见影响非平衡偏聚量的三个因素中, 只有温度差是两个温度之间的热力学状态决定, 是热力学因素. 由此我们给出了由温度 T_i 冷至 T_{i+1} 可能产生的最大非平衡晶界偏聚浓度的解析表达式, 即非平衡偏聚的热力学关系式:

$$C_m(T_{i+1}) = KC_g(E_b/E_f) \exp \{ [(E_b - E_f)/(kT_i)] - [(E_b - E_f)/(kT_{i+1})] \}, \quad (2)$$

其中 C_g 是基体溶质浓度, E_b 是溶质原子-空位复合体形成能, E_f 是空位形成能, K 是常数. 由(2)式可以看出, $C_m(T_{i+1})$ 只依赖于高温和低温之间的温度差, 而与冷却速率、恒温时间无关^[19,20].

图3是以钢中B为例, 用(2)式计算的晶界最大偏聚浓度与冷却温度差之间的关系^[3]. 它表明冷却前后的温度差越大, 在低温恒温达到的最大非平衡偏聚浓度越高. 这是非平衡偏聚的另一个最基本的特征. Zheng 等人^[21]用俄歇谱测量 Inconel 718 合金中 P 的晶界偏聚规律, 并用(2)式证实了 P 在此合金中发生了非平衡偏聚.

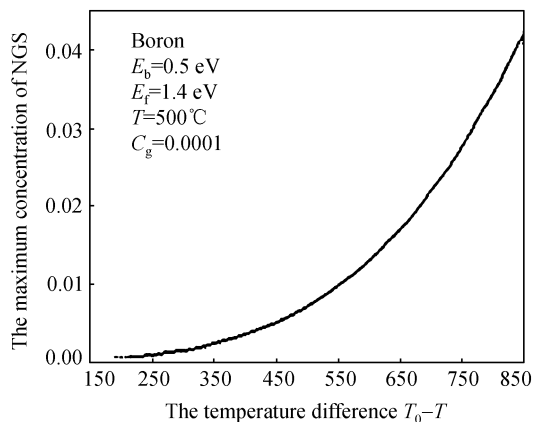


图3 用(2)式计算的硼在钢中最大偏聚浓度与冷却的温度差之间的关系^[3]

2.3 动力学方程及其图示

(2)式表述了非平衡偏聚发生的必要条件. 这就是说, 材料必须从高温冷至低温, 才可能在低温发生非平衡偏聚. 临界时间概念指出, 在低温的恒温时间,

决定着非平衡晶界偏聚的浓度, 这也显示了非平衡偏聚除了由热力学因素决定外, 还由动力学因素决定. 因此, 自 20 世纪 60 年代末发现非平衡偏聚现象以来, 国际上许多学者都试图建立一个恒温动力学理论, 描述材料从高温冷至低温后在低温恒温, 晶界非平衡偏聚浓度随恒温时间的变化. 但都不成功^[3].

20 世纪 80 年代末, 徐庭栋等人^[19,20]根据临界时间概念, 将非平衡偏聚的整个过程分为短于临界时间的偏聚阶段, 和长于临界时间的反偏聚阶段, 发现利用(2)式, 给出偏聚方程的边界条件, 能用Carlslaw的数学方法和Gauss方法解偏聚方程, 获得描述非平衡偏聚恒温动力学的解析方程. 对于偏聚阶段($t < t_c$)获得:

$$\frac{[C_{bs}(t) - C_m(T_i)]/[C_m(T_{i+1}) - C_m(T_i)]}{1 - \exp(4D_c t / \alpha_{i+1}^2 d^2)} \operatorname{erfc}[2(D_c t)^{1/2} / \alpha_{i+1} d], \quad (3)$$

对于反偏聚阶段($t > t_c$)获得:

$$C_{bd}(t) = C_g + \left\{ [C_{bs}(t_c) - C_g] / 2 \right\} \cdot \left\{ \operatorname{erf}[d / \sqrt{16D_i(t - t_c)}] - \operatorname{erf}[-d / \sqrt{16D_i(t - t_c)}] \right\}, \quad (4)$$

其中 $C_m(T)$ 由(2)式给出. (3)和(4)式表明, 材料在高温 T_i 固溶处理后冷至低温 T_{i+1} , 然后在低温 T_{i+1} 恒温, 晶界非平衡偏聚浓度随恒温时间的变化, 称为非平衡偏聚恒温动力学方程.

图 4 是以钢中磷为例, 用临界时间关系式((1)式)、热力学关系式((2)式)、动力学关系式((3)和(4)式)计算并绘制的, 样品在 1050℃ 固溶处理后淬火, 然后分别在 600, 620, 640, 660, 680℃ 恒温时效的非平衡偏聚动力学曲线^[22]. 从图 4 可以看出, 在偏聚的开始阶段, 即恒温时间短于临界时间阶段, 时效温度越高, 溶质向晶界的扩散速率越快, 偏聚速率也越快, 此时高温时效的偏聚浓度要高于低温时效的偏聚浓度; 当恒温时效时间长于临界时间时, 即在反偏聚阶段, 时效温度低的非平衡晶界偏聚浓度, 最终要高于时效温度高的非平衡偏聚浓度. 这是非平衡晶界偏聚一个基本的恒温动力学特征.

假如试样在 1050℃ 固溶处理后淬火, 然后在 600, 620, 640, 660, 680℃ 各个温度恒温时效相同的时间, 比如都时效 70 h, 那么试样在各个温度的非平衡偏聚浓度, 就是图 4 中 70 h 的垂直线与各个温度的动力学

曲线的交点所对应的浓度 C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 . 用恒温时效温度为横坐标将这些浓度表示出来, 就得到图 5. 由图 4 和 5 可以看出, 在 640℃ 的临界时间最接近于 70 h, 因此晶界非平衡偏聚浓度最高, 高于其它所有温度. 因此, 从图 4 和 5 可以得出这样一个普遍结论: 样品从高温固溶处理后淬火, 然后在各个温度恒温时效一定的时间, 必存在一个恒温温度, 其临界时间最接近于所采取的恒温时间, 此温度的非平衡晶界偏聚浓度最高.

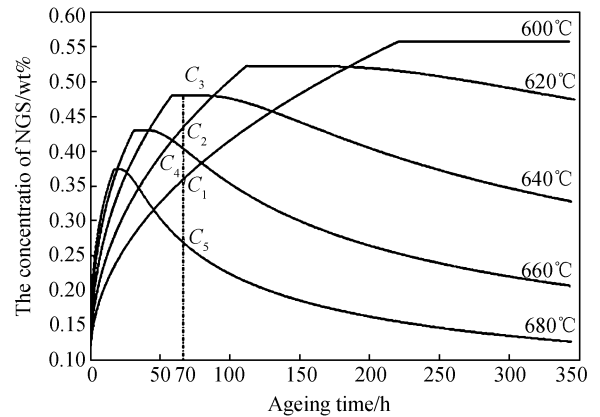


图 4 以钢中磷为例, 在 1050℃ 固溶处理, 淬火后在 600, 620, 640, 660, 680℃ 恒温时效的非平衡偏聚动力学曲线^[22]

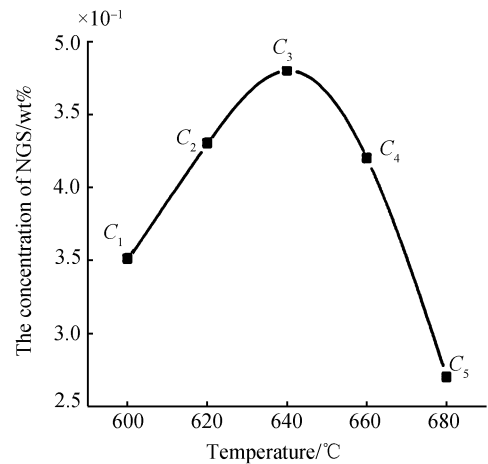


图 5 图 4 中各个时效温度下恒温 70 h, 磷的非平衡偏聚浓度与时效温度的关系曲线^[22]

图 6 和 7 是 Briant 于 1985 年^[23]和 1987 年^[24]发表的 304L 不锈钢中磷晶界偏聚的两套俄歇谱测量结果. 图 6 表示 304L 钢先在 1100℃ 固溶退火 1 h, 淬火后分别在 600, 650, 700℃ 恒温时效不同的时间, 最长

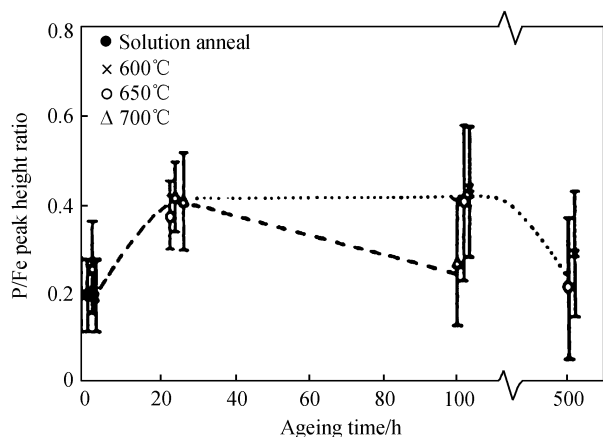


图 6 Briant 俄歇谱测量的 304L 钢 1100℃ 固溶处理, 淬火后在 700, 650 和 600℃ 恒温时效, 磷晶界偏聚浓度随时效时间的变化(误差棒表示 $\pm 1\sigma$ 偏差)^[23]

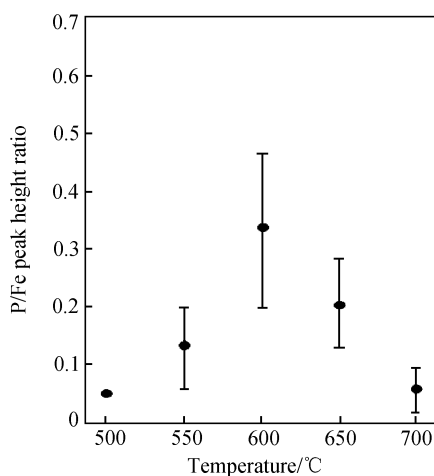


图 7 Briant 俄歇谱测量的 304L 钢 1100℃ 固溶处理, 淬火后在 700, 650, 600, 550 和 500℃ 都时效 100 h, 磷晶界偏聚浓度随时效温度的变化(误差棒表示 $\pm 1\sigma$ 偏差)^[24]

达 500 h, 俄歇谱测量的磷的晶界浓度随时效时间的变化. 图 7 表示 304L 钢先在 1100℃ 固溶退火 1 h, 淬火后分别在 500, 550, 600, 650, 700℃ 都恒温时效 100 h, 俄歇谱测量磷的晶界浓度随时效温度的变化. 在发表这些结果时, Briant 承认不能解释这些实验现象, 尤其是图 6 所表示的磷的偏聚浓度随恒温时间的延长先增加, 达到一个极大值, 然后随恒温时间的延长而降低.

Wang 等人^[22]在 Briant 的实验结果发表 20 多年之后, 根据 Briant 的实验条件, 用(1)~(4)式计算, 获得了由 Briant 的实验条件确定的与图 4 和 5 相似的图示^[22], 从而用非平衡偏聚的动力学理论确切地解释了

Briant 在图 6 和 7 中的实验结果. 他们的计算结果和图示都表明, 700℃ 的临界时间是 8 h, 650℃ 的临界时间是 27 h, 600℃ 的临界时间是 108 h. 当恒温时效超过 100 h, 600℃ 的偏聚浓度高于 650℃ 的偏聚浓度, 650℃ 的偏聚浓度高于 700℃ 的偏聚浓度^[22]. 这些计算结果都与图 6 测量结果符合. 他们计算了 500℃ 和 550℃ 的临界时间分别是 2645 h 和 493 h^[22]. 所以, 只有 600℃ 的临界时间 108 h, 最接近 Briant 所采用的在各个温度的恒温时间 100 h, 因此, 在各个温度都恒温 100 h, 只在 600℃ 磷的晶界偏聚浓度最高, 高于其它各个温度. 随着温度从 600℃ 降低或升高, 因临界时间都越来越长于或短于 100 h, 越来越远离 100 h, 相应的晶界偏聚浓度也降低. 这就确切地解释了图 6 和 7 中 Briant 不能解释的实验现象, 证实 304L 不锈钢中的磷具有非平衡晶界偏聚特征, 也实验证实了图 4 和 5 所图示的非平衡偏聚动力学规律^[22].

朱强等人 1987 年采用与 Briant 相同的热处理循环, 俄歇谱和透射电镜测量了 Ni-Cr-Co 合金中 Mg 的晶界偏聚, 获得了与 Briant 图 6 和 7 相同的实验结果^[25]. 他们将 Ni-Cr-Co 合金先在高温固溶后冷却, 在 900℃ 恒温时效不同时间, 最长达 100 h, 结果在 70 h 附近 Mg 的晶界偏聚浓度达到极大值. 另一套试样在 800℃, 900℃ 和 1000℃ 都恒温时效 100 h, 结果 Mg 的晶界偏聚浓度在 900℃ 达到极大值. 徐庭栋分析了朱强等人的这些实验结果^[26], 计算证实, Mg 在 800℃, 900℃ 和 1000℃ 的临界时间分别是 670 h, 70 h, 11 h, 只有 900℃ 的临界时间最接近朱强等人采用的 100 h, 因此, Mg 偏聚浓度的最大值在 900℃, 再次实验证实了本文图 4 和 5 所表述的非平衡偏聚的基本规律.

3 晶界脆性的非平衡偏聚机理

金属与合金的中温脆性, 以及钢的回火脆性, 其发生机理都是已经存在 100 多年没能解决的晶界脆性科学难题. 非平衡晶界偏聚理论体系的建立, 为这两个科学难题的解决提供了统一的理论基础.

3.1 金属与合金的中温脆性

金属与合金普遍存在着在中温区, 大约在 0.5 至 0.8 熔点温度, 延伸率和断面收缩率降低, 同时呈现沿晶界断裂, 在温度-塑性曲线图上存在塑性极小值, 此现象称为金属和合金的中温脆性或中温低塑性

现象(intermediate temperature brittleness, ITB或intermediate temperature ductility minimum, ITDM)^[27,28]. 1877年,人们最先在铜合金中发现这一现象,后来发现这一现象存在于镍基、铁基和钴基的高温合金中,存在于金属间化合物和钛合金中.最近发现也存在于Al-Mg合金中^[29-35].钢铁材料连续铸造胚多发生横向开裂(transverse cracking)问题,也是由于钢的中温脆性引起的,通常称为热韧性(hot ductility)^[36].由于这种现象在金属与合金中普遍存在,且低塑性发生的温度往往处在服役的温度范围内,引起韧性降低脆断(ductility-dip cracking (DDC))^[29,30],从而限制了合金的生产、加工和应用.因为中温脆性是金属与合金最普遍的特性,所以最初人们是从金属的最普遍性质研究这一问题,如1912年Bengough提出等强温度概念(equi-cohesive temperature)说明这一现象^[37],后来发现这一机理不对(1961年)^[27].此后人们的研究出发点倒退了,提出的机理多与某一合金的特殊性质相关,如钢的铁素体机理,各种晶界析出相机理等.这就出现了铁素体机理不能说明奥氏体合金,晶界析出相机理不能说明无晶界析出相的合金,使这一难题始终无法解决^[32-35].

金属与合金的中温低塑性现象,是试验材料从一定的原始状态(铸造状态或固溶状态等)冷却后,在各个不同的温度(20~1100℃)拉伸所表现出来的晶界强韧性随拉伸温度的变化.金属材料高温拉伸试验,按照国家标准(GB/T 4338—2006)或国际标准(ISO783:1999, MOD)^[38],试验材料以铸态或高温固溶处理后冷却,一般以不超过1 h时间加热到试验温度,并规

定在试验温度至少保温10 min,然后以应变速率在每分钟0.001至0.005之间保持恒定拉伸.金属材料高温拉伸试验也经历了从高温(铸造温度或固溶处理温度)冷却后,试样在各个拉伸温度都恒温10 min以上的时间,再加上试样加载拉伸至断裂所用的时间,本文统称此为拉伸恒温时间,它相当于一个恒温回火过程.可见,金属材料高温拉伸试验过程,从热循环的角度看,与本文图5和7所描述的热处理循环过程相同.因此,徐庭栋提出^[39]中温低塑性现象的发生,是合金拉伸试验的恒温过程中发生杂质元素的非平衡晶界偏聚引起的.出现中温塑性极小值的拉伸温度,其临界时间对应着高温拉伸试验的拉伸恒温时间.低于或高于出现中温塑性极小值的拉伸温度,因其临界时间将长于或短于拉伸恒温时间,如图5和7所表示的,非平衡偏聚浓度都将降低,引起晶界脆性的降低;随着拉伸试验温度进一步高于或低于出现中温塑性极小值的拉伸温度,对应的临界时间将越来越远离(长于或短于)拉伸恒温时间,杂质晶界偏聚浓度都将进一步降低,脆性也将进一步降低.这样就形成了一个存在塑性极小值的中温低塑性区.

1956年,美国通用电器公司的研究人员Powers^[40]对含Mo或W的九种不同成分的钢,从高温淬火后在各个不同温度都回火1000 h,然后用韧-脆转变温度测量钢的晶界脆性,发现在中间温度482℃(890°F)附近晶界脆性达到极大值,高于或低于此温度,晶界脆性都将急剧下降,在350℃至552℃形成低塑性区,在此温度范围以外,晶界呈完全的韧化状态,见图8,这一现象一直不能得到正确的解释.直到1999年

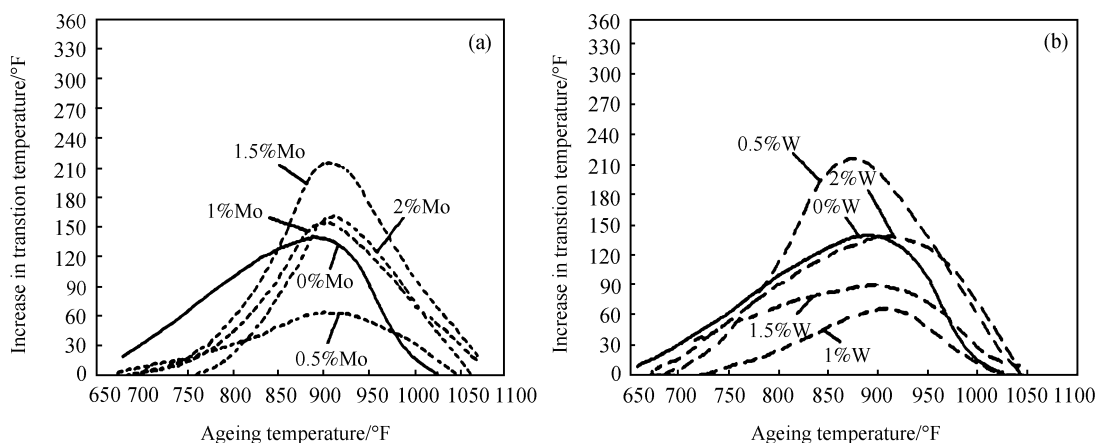


图8 Powers九种钢各温度回火1000 h脆-韧转变温度的增加随回火温度的变化^[40]

徐庭栋^[39]依据上述非平衡偏聚的中温脆性机理,给出如下解释:经临界时间计算(见表1),发现 Powers 实验用钢的磷在 482℃(890°F)的临界时间是 1008 h,与实验采用的恒温时间 1000 h 最接近,因此磷的晶界偏聚浓度和相应的脆性在 482℃(890°F)附近达到最大值(Powers 测量的是 900°F). 随着回火温度升高或降低,对应的临界时间变短或变长,都远离 1000 h (见表1),因此偏聚量都将降低,相应的脆性也降低,形成一个在 482℃(890°F)附近的脆化区. Powers 当初是以钢的回火脆性报告他的上述实验结果,现在看来这也是钢的中温脆性,因为不仅是在中间温度出现晶界脆性区,从热循环的角度看, Powers 的热处理过程与金属材料高温拉伸实验的热循环过程,以及图5和图7表述的热循环过程一致,所不同的只是测量晶界脆性的手段不同.

表1 用临界时间公式(1)式计算得钢中P偏聚得临界时间^[39]

回火温度/°F	750	800	850	890	900	950	1000	1050
临界时间/h	29613	8120	2558	1008	840	298	114	47

从图2和4可以看出,在各个温度的恒温时间延长,出现晶界脆性极大值的温度将降低;恒温时间缩短,出现晶界脆性极大值的温度将升高. 这一点徐庭栋^[39]通过分析 Bush 和 Siebert 的实验结果得到证实. Bush 和 Siebert 的韧-脆转变温度实验证实,对于他们的实验用钢,高温固溶处理淬火后,所有恒温时效 1000 h 的样品,晶界脆性极大值的温度也在 900°F (482℃)附近,与 Powers 实验结果相同;对于所有恒温时效 3000 h 的样品,晶界脆性极大值的温度降低至 850°F (454℃)附近;对于所有恒温时效 100 h 的样品,晶界脆性极大值的温度升高至 950°F (510℃)附近^[39]. Powers 实验用钢的中温脆性发生的温度,比一般认为的钢的中温脆性发生的温度要低,这是因为 Powers 采取的恒温时间 1000 h,远长于金属材料高温拉伸试验标准规定的拉伸恒温时间(约 10 min).

如果拉伸的速率变慢,从开始拉伸到试样断裂的时间要延长,从而使拉伸恒温时间变长,韧性极小值出现的温度也会降低. Otsuka 的实验证实^[34,41]. 对于 Al-5.2%Mg 合金,当以约 10^{-1} s^{-1} 速率拉伸时,韧性极小值出现的温度在 380℃;当以约 10^{-5} s^{-1} 拉伸时,

韧性极小值出现的温度在约 230℃.

(2)式以及图3和4都表明,冷却前后的温度差越大,最大非平衡偏聚浓度越高. 由此可以推测,相应引起的韧性槽(ductility trough)将变宽,谷底也变深. Yasumoto 等人^[42]研究低碳奥氏体钢的热韧性(ductility trough)时发现,当试样在 1473 K 以上固溶处理时,拉伸试验的断面收缩率(reduction-in-area (RA))的降低能很清楚的在 1073~1393 K 范围内测量出来. 当依次升高固溶处理温度从 1473 K 到 1523 K, 1573 K 和 1623 K, 测量的在 1073~1393 K 范围的韧性槽依次明显变宽且变深. 但是当在 1423 K 以下(即在 1173 或 1273 K)固溶处理时,在 1073~1393 K 范围只有很轻微的韧性降低. 文献[42]的图1清楚地显示了这些实验结果.

如果在韧性极小值出现的温度附近充分延长恒温时效时间,根据图4可知,在此温度的非平衡偏聚浓度将降低并趋于消失,相应的韧性极小值会消失. He 等人实验证实^[43], M963 合金在 1210℃固溶处理 4 h 后空冷至室温,然后在 20~1100℃温度范围内作常规拉伸,发现在 800℃出现延伸率的极小值. 但试样在 1210℃固溶处理后,先在 850℃恒温 16 h 再在各个温度拉伸,在 800℃的延伸率极小值消失了,在所有其它温度也没有出现延伸率的极小值^[43].

可见,上述所有实验结果都与非平衡偏聚中温脆性机理的预期符合. 而且这些实验结果表明,金属与合金的中温脆性是由动力学因素决定的,不是热力学平衡的结果.

3.2 钢的回火脆性

钢的回火脆性是指高温固溶处理后,慢冷通过或在 350~550℃恒温引起的脆性. 脆性通常是指韧-脆转变温度的升高,断裂沿晶界发生,并有杂质偏聚到晶界上. 钢铁材料的回火脆性是一个重大的生产实际问题,引起过严重的工程事故. 自 1883 年它被发现以来的 100 多年里,关于它的发生机制,亦经历了不同的历史发展阶段. 20 世纪 50 年代之前,曾认为是由于沿晶界析出的脆性相引起的. 后来电子显微镜观察到没有晶界析出相的样品也有回火脆性. 于是 McLean 于 1957 年提出了溶质平衡晶界偏聚理论^[1], Seah 于 1977 年提出可逆回火脆性的平衡偏聚机理^[2],认为是脆性杂质原子平衡偏聚到晶界上脆化了晶界引

起的. 在此理论基础上, 美国于 20 世纪 70 年代, 日本于 20 世纪 80 年代, 都曾先后集中人力和物力, 对钢的回火脆性从事重点研究, 虽也取得一些结果, 但没有突破性进展, 没有从根本上解决问题. 这主要表现在还有若干回火脆性的经典性实验结果, 不能从平衡晶界偏聚机理得到解释. 这正如 Hickey 和 Bulloch 于 1992 年指出的: 虽然已知了大量的关于可逆回火脆性的实验现象, 而且为提出合适的理论解释这些现象的不断努力已经持续了 50 多年, 一个完全满意的关于可逆回火脆性的理论仍然没有出现, 现在的平衡晶界偏聚模型仍然不是解释可逆回火脆性的完全有效的理论^[44].

在这样的科学背景下, 徐庭栋等人分析了自 20 世纪 50 年代至 90 年代的几乎所有关于回火脆性的实验结果后指出^[3,39,45]: 决不是只有钢中磷的平衡晶界偏聚可以引起回火脆性, 非平衡偏聚亦是引起回火脆性的重要原因, 并且指出非平衡偏聚的临界时间, 会引起恒温回火脆化过程中的临界时间, 在此时间晶界脆性达到极大值. 恒温(或服役)超过此时间, 晶界会自动韧化. 这应该是回火脆性认识上的突破性进展.

Li 等人^[46]报告, 他们对 12Cr1MoV 钢在 1050℃ 固溶处理 2 h 后水淬, 在 540℃ 恒温回火不同的时间, 俄歇谱测量磷的晶界成分, 获得图 9 所示的磷偏聚动力学曲线. 他们又对恒温 0, 100, 500, 800 h 的样品测量其韧-脆转变温度(ductility brittleness transition temperature, DBTT)随恒温时间的变化, 也列于表 2 和图 9 中. 他们发现, 在磷晶界偏聚浓度出现极大值的恒温时间 500 h 左右, 韧-脆转变温度也出现了极大

表 2 韧-脆转变温度随 540℃ 恒温时效时间的变化^[46]

恒温时间/h	DBTT/℃
0	-36.18
100	-39.87
500	-32.16
800	-73.18

值, 这就最确切地证实了磷的非平衡偏聚的临界时间, 引起了恒温回火脆性的临界时间, 在此时间钢的回火脆性达到极大值.

Zhang 等人^[47]实验发现, 他们的实验用钢先在 870℃ 奥氏体化 1 h 后水淬, 在 538℃ 恒温时效的前 25 h, 脆性(50%断裂转变温度)随恒温时间增加, 25 h 以后脆性随恒温时间明显降低, 在 25 h 附近存在一脆性峰值. 他们用 SEM 观察断裂表面发现, 在断口上沿晶断裂的面积分数, 在 25 h 附近也达到一个极大值, 与 50%断裂转变温度的变化趋势很好的一致. 他们还 对 538℃ 分别恒温 80, 114 和 1000 h 样品的晶界断裂表面进行了俄歇谱分析, 发现随着恒温时间的延长, 磷的晶界偏聚浓度降低, 在恒温 1000 h 磷的晶界偏聚几乎完全消失. 这表明磷晶界偏聚的浓度极大值, 出现在 80 h 之前, 从恒温 80 h 开始, 随时间的延长已开始降低. 根据他们的实验条件, 用临界时间公式(1)估算实验用钢在 538℃ 的临界时间是 21 h, 与测量的脆性出现极大值的时间符合得很好.

Li 等人和 Zhang 等人报告的上述回火脆性实验现象, 就是通常所说的“过时效现象”, 是平衡偏聚理论不能解释的回火脆性经典实验现象之一. 他们的这一系列实验测量和计算分析表明, 磷的非平衡晶界偏聚浓度极大值, 引起晶界脆性极大值, 即“过时效现象”是非平衡偏聚的临界时间引起的.

回火脆性分为从奥氏体化温度淬火后, 直接在 350~550℃ 回火引起的脆化, 称为一步回火脆(OSTE); 以及从奥氏体化温度淬火后, 在 350~550℃ 回火之前, 先在 600~700℃ 回火, 称为二步回火脆(TSTE). 实验证实, 一步回火脆处理的样品, 比二步回火脆处理的样品有较高的回火脆性^[48,49], 这也是平衡晶界偏聚理论无法说明的实验现象之一^[50]. 徐庭栋以 Bush 和 Siebert 的二步回火脆实验为例^[51], 用回火脆性的非平衡偏聚机制解释了这一现象^[39]. 根据临界时间公式((1)式)计算, Bush 和 Siebert 的实验用钢中磷在

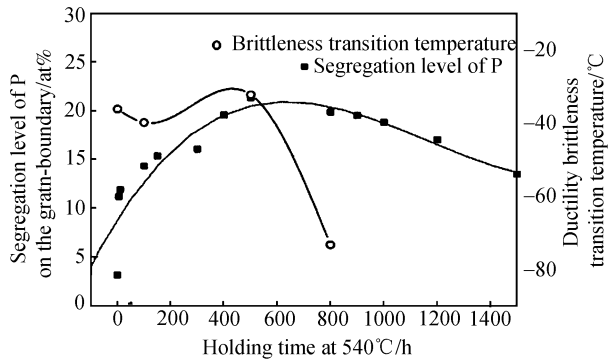


图 9 12Cr1MoV 钢在 540℃ 时 P 的晶界偏聚动力学和韧-脆转变动力学曲线^[46]

1275°F(690°C)的临界时间是 1.2 h, 而Bush和Siebert的实验在此温度恒温 5 h, 这就足以移除从 1600°F(832°C)淬火所引起的磷的非平衡晶界偏聚量. 这也与Bush和Siebert测量的经这样处理的样品表现为完全的韧化状态相一致^[51]. 因此可以推断, Bush和Siebert的二步回火脆化主要是从 1275°F(690°C)水淬引起的. 可见, 二步回火脆从中间温度 1275°F(690°C)淬火至脆化温度 350~550°C 的温度差, 比一步回火脆直接从奥氏体化温度 1600°F(832°C)淬火至 350~550°C 的温度差要小得多, 根据非平衡偏聚的热力学关系式((2)式)和图 3, 一步回火脆将引起较高的磷的晶界非平衡偏聚浓度, 因而产生较高的晶界脆性.

Briant等人的实验表明, 经一步回火脆处理的样品具有较高的屈服强度, 二步回火脆处理的样品有较低的屈服强度. 这也是平衡晶界偏聚理论无法解释的实验现象之一^[50]. 徐庭栋等人指出^[3], 位错也是空位的阱, 位错也会像晶界一样由于复合体的扩散引起溶质的非平衡偏聚, 即位错周围的溶质气团, 称为Cottrell气团. 屈服强度是使位错脱离这些溶质气团的力. 按照上述同样的道理, 一步回火脆处理引起的溶质气团的浓度, 高于二步回火脆处理, 因此需要更大的力使位错脱离这些高浓度的溶质气团, 表现为更高的屈服强度. 值得指出的是, 这里实际上提出了非平衡Cottrell气团的概念, 当然这还需要进一步的实验观察.

产生回火脆性的热处理循环一般是高温固溶处理后, 慢冷通过或在低温区域恒温一段时间(冷却通过一个温度区间, 在动力学效果上等同于在区间的某一温度恒温一段时间^[3]). 如果高温淬火后, 在各个不同的温度都恒温回火一定的时间, 就像Powers的实验一样, 这个热循环过程与高温拉伸实验引起中温脆性的热循环过程相同, 表现出的晶界脆性, 既可以认为是回火脆性, 也可以看作是中温脆性. 因此, 钢的回火脆性和金属与合金的中温脆性本质上是一致的, 都是杂质非平衡晶界偏聚引起的晶界脆性.

4 非平衡晶界共偏聚理论模型

1976 年Ohtani等人^[52,53]报告Ni-Cr钢中Ti通过Sb对回火脆性的影响. 最让他们感兴趣的实验结果是, 不加Ti的Ni-Cr钢淬火后在 480°C 或 520°C 恒温

回火, 随着恒温时间的延长, 俄歇谱测量的Sb和Ni的晶界浓度增加, 最后达到一个稳定的浓度值. 而加Ti的相同成分的钢, 在恒温回火开始, Ti, Sb和Ni的晶界浓度均增加, 回火时间达到某一时刻, 出现三元素晶界浓度的极大值, 然后随恒温时间延长晶界浓度都降低. 在三元素浓度极大值的恒温时刻, 也出现了韧-脆转变温度的极大值. Ohtani等人说: 他们面临着一个瞬态过程, 其本质仍然是不清楚的^[53]. 简言之, Ohtani等人的实验结果表明, 不含Ti的钢, Ni和Sb发生平衡晶界偏聚, 加Ti的钢, 使Ti, Ni和Sb三元素都出现了临界时间现象, 发生了非平衡偏聚. 那么, 这里的非平衡偏聚是如何发生的呢? 在Ohtani等人的实验结果发表20多年后, 徐庭栋^[54]发展和推广了Guttman^[55]的共偏聚理论模型, 提出了非平衡晶界共偏聚模型(non-equilibrium grain-boundary co-segregation (NGCS)), 解释了这一实验现象.

徐庭栋^[54]在晶界层模型上提出热力学局域平衡的概念, 分析晶界、溶质和空位的交互作用, 发现一些具有非平衡偏聚特征的溶质, 可以诱发另一些本来没有非平衡偏聚特征的溶质, 也发生非平衡偏聚, 并给出了表述这一现象的热力学关系式:

$$N_i^{\phi} = \{N_i^B \exp(\Delta G_i / RT)\} / \left\{ 1 + \sum_{j=1}^{n-1} [N_j^B (\exp(\Delta G_j / RT) - 1)] \right\}, \quad (i=1, 2, 3, \dots, n-1), \quad (5)$$

这里能量项 ΔG_i 表示为: $\Delta G_1 = \Delta G_1^0 + \alpha' N_2^{\phi}$, $\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + \alpha' N_1^{\phi}$, 其中 $\alpha' = \alpha_{12}^{\phi} - \alpha_{13}^{\phi} - \alpha_{23}^{\phi}$, $\alpha_{ij}^T = Z^T N_0 \{ \epsilon_{ij}^T - [(\epsilon_{ii}^T + \epsilon_{jj}^T) / 2] \}$, $T = \phi$ 或 B , ϕ 和 B 分别表示晶界相和基体相; ϵ_{ij} 是元素 i 和 j 的相互作用系数; N_i^{ϕ} 是杂质和合金元素在晶界上的偏聚浓度; N_i^B 是基体的浓度; ΔG_i^0 是相应的二元系中溶质的偏聚自由能, 亦即McLean 偏聚自由能; Z^T 为原子在 T 相的配位数(coordination number); N_0 是阿佛伽德罗常数. (5)式表明, 由溶质 1 或 2 与溶剂 3 形成的二元系合金中, 假若 2 在溶剂 3 中仅仅是弱表面活性元素, 而且 2 与空位的结合能超出了适合发生非平衡晶界偏聚的范围, 那末在 2-3 二元系合金中极少或没有溶质 2 的非平衡晶界偏聚发生. 假若溶质 1 与空位的结合能适合于在

溶剂 3 中发生非平衡晶界偏聚, 并且溶质 1-2 的吸引作用强于 1-3 和 2-3 之间的吸引作用, 那末在由溶质 1, 2 和溶剂 3 形成的三元系合金中, 溶质 2 也将随着溶质 1 发生非平衡晶界偏聚. 由溶质、空位之间的相互作用引起的这种偏聚现象, 称为溶质非平衡晶界共偏聚(NGCS)^[54]. 徐庭栋计算了Ti, Ni和Sb在Fe中的相互作用能, 以及他们与空位在Fe中的结合能, 证实了Ti在Fe中有非平衡偏聚特征, Ni和Sb在Fe中没有非平衡偏聚特征, 根据(5)式表述的Ti, Ni和Sb在Fe中的相互作用关系, 证实Ti诱发Ni和Sb在钢中发生了非平衡偏聚^[54].

Misra等人的实验结果指出^[12], 在 700~900 K温度范围内, NiCrMoV钢中Cr和N之间发生了晶界共偏聚, 但未指明是平衡共偏聚, 还是非平衡共偏聚. Zheng和Xu^[56]分析了Cr, N和空位在Fe中的相互作用系数, 根据(5)式, 确切证实了Misra等人实验测量的Cr和N的晶界共偏聚是非平衡共偏聚.

Misra^[57]用俄歇谱测量了 2.6NiCrMoV钢经 1223 K固溶处理 1 h后水淬, 然后在 700~900 K范围内时效不同的时间, 俄歇谱测量其晶界成分. 他们发现晶界上Sn和Ni的成分随恒温时效时间的延长先增加, 达到一浓度峰值后, 又随恒温时间的延长而降低, 两元素的晶界浓度比值保持不变, 接近 1.1^[57]. 对于这样的实验结果, Misra等认为是两种元素发生了共偏聚. 但为什么在恒温过程中出现浓度峰值, Misra没有能给出解释. Wang等人^[58]根据徐庭栋的非平衡共偏聚理论模型, 分析Misra等人的实验结果, 用(5)式, 在恒温的各个时刻, 由Misra实验测量的晶界Sn浓度值, 计算Ni浓度值, 所得结果绘于图 10. 图 10 中表示当相互作用系数 $\alpha'_{\text{Ni-Sn}}$ 变化时, 由测量的Sn的晶界浓度, 通过(5)式计算的Ni 偏聚浓度的变化情况, 得到了与Misra实验数据相同的结果, 证实了Sn的非平衡偏聚诱发了Ni在钢中的非平衡偏聚, 并与实验测量结果比较, 求出钢中 Sn和Ni的相互作用系数是 65000 J/mol.

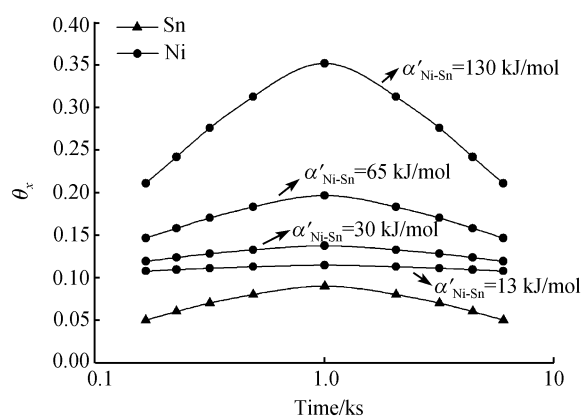


图 10 钢中Ni和Sn的非平衡晶界共偏聚模拟^[58]

5 结束语

非平衡晶界偏聚领域经过近 20 年来的发展, 尤其是我国学者在此领域的贡献, 已经形成了一个完备的动力学理论体系. 这个理论体系的最主要应用, 是成功地解释了钢的回火脆性和金属与合金的中温脆性发生机理问题, 这是困扰材料学界百年以上的关于晶界脆性的科学难题. 非平衡偏聚理论表明这两种晶界脆性是由恒温时间、冷却速率等动力学因素决定的, 因此不是材料的本征脆性, 可以通过改变动力学因素将其消除, 并为我们提出消除这两种晶界脆性的技术方案指明了方向.

另外, 现行的金属材料高温拉伸试验的国家和国际技术标准, 在制定时没有认识到中温脆性的动力学本质, 因此, 按照这些标准测试出来的材料的中温脆性, 不是材料的本征脆性. 为此, 必须在中温脆性的非平衡偏聚机理的基础上, 通过充分的实验, 为制定新的金属材料高温拉伸试验的技术标准, 提供理论和数据支持.

非平衡晶界共偏聚理论模型的建立, 使非平衡偏聚理论在完备性上, 达到由 McLean, Guttman 和 Seah 建立的平衡偏聚理论的水平. 这个理论也指明了溶质元素非平衡偏聚的复杂性, 为通过微合金化技术, 获得具有新性能的合金, 开辟了技术发展空间.

参考文献

- 1 McLean D. Grain Boundaries in Metals. Oxford: Oxford University Press, 1957. 116—136
- 2 Seah M P. Grain boundary segregation and the $T-t$ dependence of temper brittleness. Acta Metall, 1977, 25(3): 345—357^[DOI]
- 3 Xu T, Cheng B. Kinetics of non-equilibrium grain boundary segregation. Prog Mater Sci, 2004, 49(2): 109—208^[DOI]

- 4 Aust K T, Hanneman R E, Niessen P, et al. Solute induced hardening near grain boundaries in zone refined metals. *Acta metal*, 1968, 16(3): 291—302[DOI]
- 5 Anthony T R. Solute segregation in vacancy gradients generated by sintering and temperature changes. *Acta metall*, 1969, 17(5): 603—609[DOI]
- 6 Williams T M. The segregation and effects of boron in austenitic stainless steel. *Metal Sci J*, 1972, 6(1): 68—69
- 7 Williams T M, Stoneham A M, Harries D R. The segregation of boron to grain boundaries in solution-treated Type 316 austenitic stainless steel. *Met Sci*, 1976, 10(1): 14—19
- 8 Xu T. The critical time and critical cooling rate of non-equilibrium grain-boundary segregations. *J Mater Sci*, 1988, 7(3): 241—242
- 9 He X L, Chu Y Y, Jonas J J. The grain boundary segregation of boron during isothermal holding. *Acta Metallurgica*, 1989, 37(11): 2905—2916[DOI]
- 10 Gay A S, Fraczekiewicz A, Biscondi M. Mechanisms of the intergranular segregation of boron in (B2) FeAl alloys. *Mater Sci Forum*, 1999, 294-296: 453—457[DOI]
- 11 Briant C L, Feng H C, McMahon C J Jr. Embrittlement of a 5 Pct nickel high strength steel by impurities and their effects on hydrogen-induced cracking. *Metall Mater Trans A*, 1978, 9(5): 625—633[DOI]
- 12 Misra R D K, Balasubramanian T V. Co-operative and site-competitive interaction processes at the grain boundaries of a Ni-Cr-Mo-V steel. *Acta Metall*, 1989, 37(5): 1475—1483[DOI]
- 13 Ding R G, Rong T S, Knott J F. Phosphorus segregation in 2.25Cr-1Mo steel. *Mater Sci Technol*, 2005, 21(1): 85—92[DOI]
- 14 Li Q F, Yang S L, Li L, et al. Experimental study on non-equilibrium grain-boundary segregation kinetics of phosphorus in an industrial steel. *Scri Mater*, 2002, 47(6): 389—392[DOI]
- 15 Zhang Z L, Xu T D, Lin Q Y, et al. A new interpretation of temper embrittlement dynamics by non-equilibrium segregation of phosphorus in steels. *J Mater Sci*, 2001, 36(8): 2055—2059[DOI]
- 16 Kameda J, Bloomer T E. Kinetics of grain-boundary segregation and desegregation of sulfur and phosphorus during post-irradiation annealing. *Acta Mater*, 1999, 47(3): 893—903[DOI]
- 17 Guttman M, McLean D. Grain boundary segregation in multicomponent systems. In: *A Seminar of the Materials Science Division of the American Society for Metals*. Metals Park: American Society for Metals, 1977
- 18 Faulkner R G. Non-equilibrium grain-boundary segregation in austenitic alloys. *J Mater Sci*, 1981, 16(2): 373—383[DOI]
- 19 Xu T. Non-equilibrium grain-boundary segregation kinetics. *J Mater Sci*, 1987, 22(1): 337—345[DOI]
- 20 Xu T, Song S. A kinetic model of non-equilibrium grain boundary segregation. *Acta Metall*, 1989, 37(9): 2499—2506[DOI]
- 21 Zheng L, Xu T D, Deng Q, et al. Experimental study on the characteristic of grain-boundary segregation of phosphorus in Ni-base superalloy. *Mater Lett*, 2008, 62(1): 54—56[DOI]
- 22 Wang K, Wang M Q, Si H, et al. Critical time for non-equilibrium grain boundary segregation of phosphorus in 304L stainless steel. *Mater Sci Eng A*, 2008, 485(1-2): 347—351[DOI]
- 23 Briant C L. Grain boundary segregation of phosphorus in 304L stainless steel. *Metal Mater Trans A*, 1985, 16(11): 2061—2063[DOI]
- 24 Briant C L. Grain boundary segregation of phosphorus and sulfur in types 304L and 316L stainless steels and its effect on intergranular corrosion in the Huey test. *Metall Mater Trans A*, 1987, 18(5): 691—699[DOI]
- 25 徐志超, 马培立, 主编. 高温合金中微量元素的作用与控制. 北京: 冶金工业出版社, 1987
- 26 Xu T. Critical time for Mg grain-boundary segregation in Ni - Cr - Co alloy. *Philos Mag Lett*, 2006, 86(8): 501—510[DOI]
- 27 Rhines F N, Wray P J. Investigation of the intermediate temperature ductility minimum in metals. *T ASM*, 1961, 54(1): 117—128
- 28 Ramirez A J, Lippold J C. High temperature behavior of Ni-base weld metal. Part 1: Ductility and microstructural characterization. *Mater Sci Eng A*, 2004, 380(1-2): 259—271[DOI]
- 29 Dave V R, Cola M J, Kumar M, et al. Grain boundary character in alloy 690 and ductility-dip cracking susceptibility. *Weld J*, 2004, 83(1): 1S—5S
- 30 Collins M G, Lippold J C. An investigation of ductility dip cracking in nickel-based filler materials-part 1. *Weld J*, 2003, 82(2): 288S—295S
- 31 Pike L M, Liu C T. Environmental effects on the tensile properties of two Ni₃Si-based alloys. *Scri Mater*, 2000, 42(3): 265—270[DOI]
- 32 Feng T, Satoshi E, Masuo H. Tensile properties of tungsten-modified orthorhombic Ti-22Al-20Nb-2W alloy. *Scri Mater*, 2001, 44(4): 671—676[DOI]
- 33 Horikawa K, Kuramoto S, Kanno M. Intergranular fracture caused by trace impurities in an Al-5.5 mol% Mg alloy. *Acta Mater*, 2001,

- 49(19): 3981—3989 [\[DOI\]](#)
- 34 Lynch S P, Horikawa K, Kuramoto S, et al. Comments on: Intergranular fracture caused by trace impurities in an Al-5.5 mol% Mg alloy. *Scr Mater*, 2002, 47(2): 125—129 [\[DOI\]](#)
- 35 Horikawa K, Kuramoto S, Kanno M. Reply to comments on: Intergranular fracture caused by trace impurities in an Al-5.5 mol% Mg alloy. *Scr Mater*, 2002, 47(2): 131—135 [\[DOI\]](#)
- 36 Mintz B, Yue S, Jonas J J. Hot ductility of steels and its relationship to the problem of transverse cracking during continuous casting. *Int Mater Rev*, 1991, 36(5): 187—217
- 37 Bengough G D. A study of the properties of alloys at high temperatures. *J Inst Met*, 1912, 7(2): 123—174
- 38 ASTM International. Standard test methods for elevated temperature tension tests of metallic materials. ASTM Standard, Designation: E21-03a. 2003
- 39 Xu T. Critical time and temper embrittlement isotherms. *Mater Sci Technol*, 1999, 15(6): 659—665
- 40 Powers A E. The influence of molybdenum and tungsten on temper embrittlement. *T ASM*, 1956, 48: 149—164
- 41 Otsuka M, Horiuchi R. Ductility loss of Al-Mg alloys at high temperatures (in Japanese). *J Jpn Inst Met*, 1984, 48(4): 688—692
- 42 Yasumoto K, Machara Y, Ura S, et al. Effects of sulphur on hot ductility of low-carbon steel austenite. *Mater Sci Tech*, 1985, 1(2): 111—117
- 43 He L Z, Zheng Q, Sun X F, et al. Low ductility at intermediate temperature of Ni-base superalloy M963. *Mater Sci Eng A*, 2004, 380(1-2): 340—348 [\[DOI\]](#)
- 44 Hickey J J, Bulloch J H. The role of reverse temper embrittlement on some low and high temperature crack extension processes in low carbon, low alloy steels: A review. *Int J Pres Ves Pip*, 1992, 49(3): 339—386 [\[DOI\]](#)
- 45 Song S, Xu T. Combined equilibrium and non-equilibrium segregation mechanism of temper embrittlement. *J Mater Sci*, 1994, 29(1): 61—66 [\[DOI\]](#)
- 46 Li Q, Li L, Liu E, et al. Temper embrittlement dynamics induced by non-equilibrium segregation of phosphorus in steel 12Cr1MoV. *Scr Mater*, 2005, 53(3): 309—313
- 47 Zhang Z, Xu T, Lin Q, et al. A new interpretation of temper embrittlement dynamics by non-equilibrium segregation of phosphorus in steels. *J Mater Sci*, 2001, 36(8): 2055—2059 [\[DOI\]](#)
- 48 Wada T, Hagel W C. Effect of trace elements, molybdenum, and intercritical heat treatment on temper embrittlement of 2-1/4Cr-1 Mo steel. *Metall Mater Trans A*, 1976, 7(8): 1419—1426 [\[DOI\]](#)
- 49 Ucisik A H, McMahon C J, Feng H C. The influence of intercritical heat treatment on the temper embrittlement susceptibility of a P-doped Ni-Cr steel. *Metall Mater Trans A*, 1978, 9(4): 321—329 [\[DOI\]](#)
- 50 Briant C L, Banerji S K. Intergranular failure in steel-role of grain-boundary composition. *Int Metall Rev*, 1978, 23(4): 164—199
- 51 Bush S H, Siebert S A. Temper embrittlement of 5140 steel. *T AIME*, 1954, 200: 1269—1271
- 52 Ohtani H, Feng H C, McMahon C J, et al. Temper embrittlement of Ni-Cr steel by antimony I. Embrittlement at low carbon concentration. *Metall Mater Trans A*, 1976, 7(1): 87—101 [\[DOI\]](#)
- 53 Ohtani H, Feng H C, McMahon C J. Temper embrittlement of Ni-Cr steel by antimony II. Effects of addition of titanium. *Metall Mater Trans A*, 1976, 7(1): 1123—1131 [\[DOI\]](#)
- 54 Xu T. Non-equilibrium cosegregation to grain boundaries. *Scr Mater*, 1997, 37(11): 1643—1650 [\[DOI\]](#)
- 55 Guttman M. Equilibrium segregation in a ternary solution: A model for temper embrittlement. *Surf Sci*, 1975, 53(1): 213—227 [\[DOI\]](#)
- 56 Zheng L, Xu T. Nonequilibrium grain-boundary co-segregation of nitrogen and chromium in NiCrMoV steel. *Metall Mater Trans A*, 2005, 36(12): 3311—3315 [\[DOI\]](#)
- 57 Misra R D K. Grain boundary segregation and fracture resistance of engineering steels. *Surf Int Anal*, 2001, 31(7): 509—521 [\[DOI\]](#)
- 58 Wang M Q, Wang K, Deng Q. Non-equilibrium grain boundary cosegregation of nickel and tin in 2.6NiCrMoV steel. *Mater Sci Technol*, 2008 [\[doi\]](#)