



非平衡晶界偏聚的研究进展(II): 晶界滞弹性弛豫的微观机制和解析表述

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: 2008-11-26; 接受日期: 2009-01-22

国家自然科学基金(批准号: 50771036)资助项目

摘要 内耗实验发现晶界滞弹性弛豫峰, 是上世纪内耗研究的重要进展之一, 但是晶界弛豫的微观机制仍然不清楚. 通过弹性应力引起溶质晶界偏聚或贫化实验, 提出晶界滞弹性弛豫的微观机制是: 弹性张应力引起晶界吸收空位, 压应力引起晶界发射空位, 并引起溶质的晶界偏聚或贫化. 建立了晶界滞弹性弛豫平衡下的晶界结构方程和成分方程, 以此为基础, 建立了弛豫过程的晶界偏聚或贫化的动力学方程.

关键词

晶界
偏聚
滞弹性弛豫
动力学

应力作用引起材料微观结构的改变, 一直是材料科学和工程的重要研究领域. 材料在应力作用下发生位错的滑移、攀移, 交割等, 会引起材料的塑性变形, 是材料力学性质研究的主要内容. 大量的工程实践已经证实, 金属结构材料在服役过程中, 即在弹性应力作用下, 会发生性能退化、脆化、疲劳和蠕变, 以及无任何疲劳和蠕变先兆的脆性断裂等, 频繁引起严重的工程事故, 是当今材料科学家和工程师面临的重大挑战. 材料在低于宏观屈服极限的应力作用下服役, 既是材料最通常的服役状态, 也是材料发生性能退化的力学阶段. 因此, 弹性应力作用下多晶材料会发生怎样的微观结构的变化, 这些变化对材料力学性能和服役行为有何影响, 是当今材料科学家面临的重要课题. Ge 于上世纪 40 年代发现晶界滞弹性弛豫的内耗峰, 即葛峰, 是上世纪关于弹性应力引起多晶材料微观结构变化研究领域里的主要成就

之一, 但是关于晶界弛豫的微观机制仍然是不清楚的^[1], 也引起了上世纪 70 年代关于葛峰是否是晶界滞弹性弛豫峰的争论^[2]. 最近徐庭栋发现^[3~5], 弹性应力作用下多晶材料发生的主要微观结构变化是, 晶界滞弹性弛豫引起晶界发射或吸收空位, 以及伴随这一过程的溶质非平衡晶界偏聚或贫化. 在此基础上, 建立了晶界滞弹性弛豫的平衡方程, 和晶界偏聚和贫化的动力学方程, 系统地和分析地表述了在弹性应力作用下多晶材料晶界滞弹性弛豫的微观机制. 本文将综述这方面的内容.

1 试验现象和逻辑困难

1981 年日本学者 Shinoda 和 Nakamura 报告了用俄歇谱观察应力场作用引起晶界成分改变的著名实验^[6]. 他们先将实验用钢在 773 K 应力状态下时效 1000 h, 以使晶界上的溶质达到平衡浓度. 然后再在

引用格式: 徐庭栋, 王 凯, 宋中华, 等. 非平衡晶界偏聚的研究进展(II): 晶界滞弹性弛豫的微观机制和解析表述. 中国科学 E 辑: 技术科学, 2009, 39(8): 1367—1374

Xu T D, Wang K, Song S H, et al. Theoretical progress in non-equilibrium grain-boundary segregation (II): Micro-mechanism of grain boundary anelastic relaxation and its analytical formula. Sci China Ser E-Tech Sci, 2009, 52(6): 1679—1687, doi: 10.1007/s11431-009-0143-z

同一温度 30 MPa 张应力作用下时效, 在时效开始阶段, 磷的晶界浓度急剧增加达到一个极大值, 然后随应力时效时间延长, 晶界浓度降低, 最后达到无应力作用下磷的晶界平衡浓度; 他们也将 773 K 无应力状态下时效 1000 h 样品, 在相同温度 30 MPa 压应力作用下时效, 磷的晶界浓度先降低(贫化), 达到一个浓度极小值, 然后随应力时效时间延长浓度增加, 最后也达到无应力作用下磷的晶界平衡浓度. 如图 1 所示. 1996 年, 美国 Misra 教授对于 2.6Ni-Cr-Mo-V 钢, 在 883 K 进行 343 MPa 的张应力时效, 俄歇谱测量时效过程中硫晶界成分的变化, 他的结果又一次支持了 Shinoda 和 Nakamura 的上述观察, 如图 2 所示^[7]. Misra 的实验证实, 张应力引起硫的晶界偏聚通过进一步延长应力时效时间会消失, 达到无应力状态下的晶界平衡浓度^[7]. 1996 年, 美国学者 Lee 和 Chiang 观察到在等静压下 Bi 在 ZnO 晶界的贫化. 他们发现在等静压下, Bi 在 ZnO 晶界的偏聚几乎完全被抑制, Bi 在 ZnO 晶界的偏聚和压应力引起的反偏聚是高度可逆的, 这些结果与 Shinoda 和 Nakamura 的压应力时效实验结果是一致的^[8].

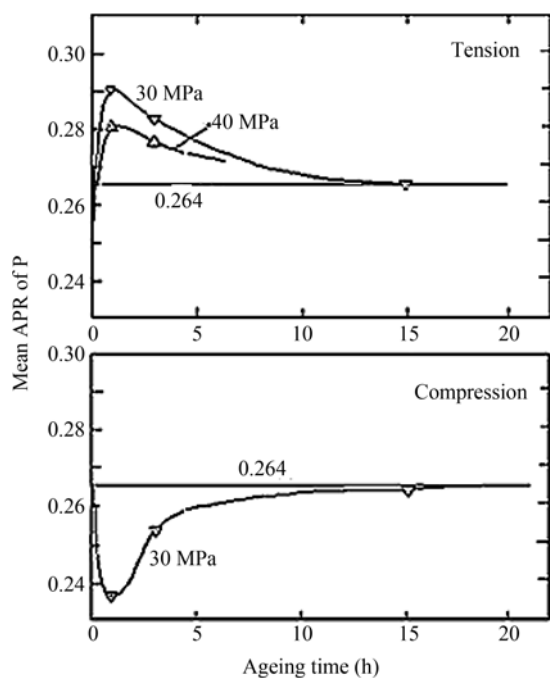


图 1 Shinoda 和 Nakamura 俄歇谱测量的在 773 K 张应力和压应力时效对钢中磷的晶界成分的影响^[6]

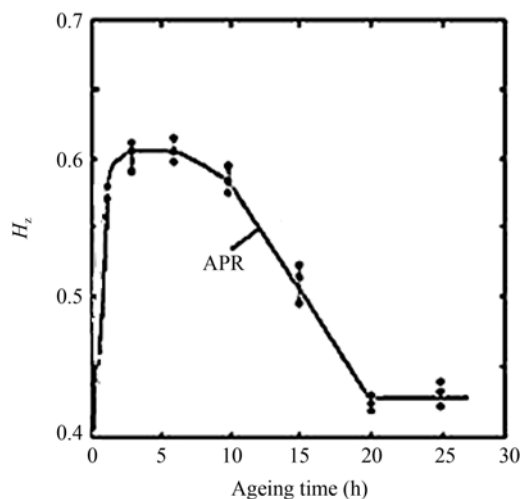


图 2 Misra 俄歇谱测量的 2.6Ni-Cr-Mo-V 钢中硫在 883 K 张应力下的晶界偏聚的 APR-实验曲线^[7]

英国学者 Hondros 和 Seah 在解释 Shinoda 和 Nakamura 的实验结果时遇到了困难. 他们认为 Shinoda 和 Nakamura 实验发现的晶界偏聚和贫化, 是磷原子沿晶界扩散引起的, 他们不认为有磷的体扩散发生^[9]. 但是, 没有体扩散发生, 试样中必然同时有磷的晶界偏聚, 又有磷的晶界贫化. 这样打断断口俄歇谱观察, 由于断口优先沿磷偏聚(富集)的晶界断裂, 是不会通过俄歇谱观察到磷的晶界贫化的. 但是 Shinoda 和 Nakamura 以及 Lee 和 Chiang 在压应力的情况分别用俄歇谱观察到了 P 和 Bi 的晶界贫化. 同样的理由, 这些观察也不能象 Misra^[7]那样理解为 Herring-Nabarro 蠕变和 Coble 蠕变效应引起的, 因为在这些蠕变中, 溶质也被认为是从某些晶界转移到另一些晶界上的, 富集在晶界上的溶质原子来自其他晶界, 不是来自基体点阵. 由此可以断定, 在弹性应力引起的晶界区滞弹性弛豫过程中, 必然有溶质原子参与的, 晶界和基体之间的体扩散, 这个扩散过程既可以使溶质原子从基体扩散到晶界上去, 又可以使它们离开晶界扩散到基体中.

2 晶界弛豫的微观机制

Shinoda, Nakamura 以及 Misra 的实验结果都表明, 弹性应力引起的溶质晶界成分的变化, 也如同热循环引起的非平衡偏聚一样, 都存在一个临界时间. 对于弹性张应力作用, 引起晶界溶质浓度的极大值; 对

于压应力作用,引起晶界溶质浓度极小值.徐庭栋通过对这些实验现象的分析提出了如下基本假设^[4,5,10]: Shinoda, Nakamura以及Misra的应力时效实验的初始状态,是晶界处于无应力作用下的平衡浓度状态.在弹性张应力作用下晶界在滞弹性弛豫过程中吸收基体中的空位,在空位向晶界扩散的过程中形成空位-溶质原子复合体,将过量的溶质原子带到晶界上,形成非平衡晶界偏聚.当晶界达到滞弹性弛豫平衡时,晶界吸收了一定量的空位后也会停止吸收,这意味着复合体向晶界的扩散流会逐步减弱.由于晶界上的过量溶质原子是不稳定的,会从晶界返回晶内,使晶界又回到无应力状态下的平衡浓度.在复合体和溶质原子形成的两个方向相反的扩散流相等时,晶界溶质浓度达到极大值,即张应力时效的临界时间.对于弹性压应力,晶界在滞弹性弛豫过程中会向基体发射空位,空位-溶质原子复合体将晶界上的溶质带到基体中,引起晶界区溶质的非平衡贫化(低于晶界平衡浓度).当晶界达到滞弹性弛豫平衡时,晶界发射一定量的空位后就会停止发射,这意味着自晶界向基体的复合体扩散流会逐步减弱.由于晶界上的非平衡贫化是不稳定的,会被从基体返回的溶质原子填补,使晶界又回到平衡浓度.在两个方向相反的扩散流相等时,晶界浓度达到极小值,即达到压应力时效的临界时间.

徐庭栋等人^[4,5,10]借用热循环过程中的临界时间表达式(1)式,表述弹性应力引起的晶界滞弹性弛豫过程中晶界溶质偏聚或贫化的临界时间,只是这里复合体扩散系数和溶质原子的扩散系数都是应力作用下的扩散系数:

$$t_c(T) = \left[R^2 \ln(D_c / D_i) \right] / \left[\delta(D_c - D_i) \right], \quad (1)$$

其中 D_c 是复合体扩散系数, D_i 是溶质扩散系数, R 是晶粒半径, δ 是扩散常数.

晶界区应力状态分析.大角度晶界是只有几个原子直径厚的区域,是一个弹性软区,多晶材料受弹性应力作用时,晶界将优先弹性变形^[11].晶界上原子的排列是无规则的,有许多空洞存在^[4,10],因此晶界上不同位置的原子间距是不同的.晶界的原子结构(通常用原子间距来表征)依赖于晶界两旁相邻晶体之间的取向关系^[12].晶界和晶界之间的原子结构是很

不相同的,因为临近晶体之间的取向是随机变化的^[13].依据Mott, von der Merwe和Smoluchowski的理论,晶界的匹配度在同一晶界的不同位置也是不同的,这一点也在皂泡筏模型实验中观察到^[14].晶界区原子间距的变化,引起晶界区各处的应力状态的不同.当一个外加应力作用到晶界区,晶界取向相对于外加应力方向也是变化的,引起晶界不同位置的受力状态不同.这些因素都使得一个外加应力作用时,晶界不同位置的应力状态是不同的,因而使晶界区的所有原子的间距整体统一变化(晶界两边晶体的整体相对滑动或迁动)几乎是不可能的.在外加张应力作用下,晶界上的某些位置的应力状态,可能易于或促使晶界吸收基体的空位;而另一些位置的应力状态,可能不易于或阻碍晶界吸收空位;在外加压应力作用下,晶界上的某些位置的应力状态,可能易于或促使向基体发射空位;而另一些位置的应力状态,可能不易于或阻碍向基体发射空位.

尺寸因素分析.实验已经证实晶界区比基体点阵有较低质量密度.例如,观测到的多晶铁的质量密度,从普通多晶铁的 7.9 g/cm^3 ,降至纳米多晶铁的 6 g/cm^3 ,主要是由于晶界具有较低的质量密度引起的.纳米铁的退火实验结果表明^[15]:纳米铁通过高温退火,晶粒长大将晶界消除,试样的质量密度又增加至 7.9 g/cm^3 .因此,晶界区具有比基体点阵较大的原子间距.空位的体积应该与相邻原子的原子间距有关,原子间距越大,空位体积越大.因此,晶界区内空位的平均体积大于基体点阵中的空位体积.

假设材料中空位总数目保持不变,在一个压应力下,空位由晶界跑到晶内,引起晶界体积降低,晶内体积增加.因为晶界区空位的体积大于晶内,使这个过程引起材料的总体积(晶界体积加晶内体积)降低.张应力作用下的情况正相反,空位自晶内跑到晶界区,晶界区体积增大,晶粒内部体积降低,材料总体积增加.这就是说,压应力作用使材料总体积降低,张应力作用使材料总体积增加.显然,这是一个合理的结论.

能量分析.应力作用下晶界发射或吸收一个空位,引起的整个体系的能量变化等于晶界区和晶内空位体积的差乘上作用应力.如果压应力作用使晶界区消灭一个空位,而不是通过上述转移空位的方法

式降低晶界区的空位, 则引起的能量变化等于晶界区空位体积乘上作用应力. 一般而言, 前者能量小于后者. 因此, 晶界在弹性压应力作用下的变形, 将优先采取发射空位这种低激活能的方式来实现, 不采取在晶界区内消灭空位这种高激活能的方式. 同样地, 晶界在张应力作用下的变形, 将优先采取吸收基体里空位的方式, 而不采取在晶界区创造空位来实现. 自然界的一切变化总是沿较低(激活)能量的过程发生的. 人们应该记住这个事实, 这正如 Balluffi, Chan^[16]和 Gleiter^[17]所说的, 大量的实验已经表明晶界作为空位的阱或源吸收和发射空位. 因此, 这样的建议是合理的: 在弹性压应力作用下晶界变形是通过发射空位而逐渐地发生, 不是通过晶界区原子间距瞬间的整体降低. 同样地, 在弹性张应力下, 晶界变形不是通过晶界区原子间距瞬间的整体增加来实现, 而是以吸收基体里的空位逐渐发生. 显然, 这种在应力作用下晶界体积的变化过程需要一定的时间来实现, 这一点已为晶界滞弹性弛豫实验所证实^[18,19].

3 晶界滞弹性弛豫的平衡方程

3.1 空位浓度方程

当多晶体受到外加弹性张应力作用时, 晶界附近基体中的空位将移入晶界区变为晶界区空位, 使晶界区的平均原子间距增加. 原子间距的增加使原子间相互吸引力增加. 当原子间平均吸引力增加到可以平衡(等于)外加张应力时, 晶界区处于力学平衡状态, 此时将停止吸收空位. 可见, 对于恒定的外加张应力, 一定量的空位将被吸收到单位体积的晶界上. 此情况下Hooke定律依然成立, $\sigma_n = E_{gb}\epsilon_n$, 其中 σ_n 是垂直于晶界的外加张应力, E_{gb} 是晶界区弹性模量, ϵ_n 是由应力 σ_n 引起的晶界区的应变, 则晶界上的弹性应变能可由下式给出

$$W = K_0\sigma^2 / (2E_{gb}), \quad (2)$$

由于晶界法线方向相对于外加应力方向随机分布, 引进了系数 K_0 统计地表征晶界法线方向相对于外加应力方向的随机分布.

在弹性张应力作用下晶界吸收空位的过程是一个绝热过程, 即在这个过程中晶界既没有损失也没有获得热量, 晶界与基体之间无热交换发生. 热力学

第一定律告诉我们, 这一过程只有外力做功引起了体系内能的改变, 无熵变发生, 即

$$TdS = 0, \quad (3)$$

这里 dS 是熵变. T 是温度. 因此, 单位晶界体积内能的改变 ΔU 等于外力对单位体积晶界所作的功

$$\Delta U = (1/2)K_0\sigma^2 / E_{gb}. \quad (4)$$

晶界内能的改变是由于晶界吸收空位引起晶界空位浓度增加. 假设单位体积的晶界吸收了 n 个空位(即晶界内单位体积空位增加的数目), F_v 是在晶界区空位形成能量, 因此有

$$\Delta U = nF_v, \quad (5)$$

$$nF_v = K_0\sigma^2 / (2E_{gb}), \quad (6)$$

$$\text{即: } n = K_0\sigma^2 / (2E_{gb}F_v). \quad (7)$$

实际上, $(1/2)K_0\sigma^2/EF_v$ 是外加张应力 σ 引起的晶界区空位浓度的增加. 因此, 张应力引起的晶界空位浓度增加可表示为

$$C_{v(\sigma=\sigma)} = C_{v(\sigma=0)} + K_0\sigma^2 / (2EF_v), \quad (8)$$

其中, $C_{v(\sigma=0)}$ 是无应力作用时晶界空位平衡浓度, $C_{v(\sigma=\sigma)}$ 是张应力 σ 引起的晶界区最大空位浓度, 亦即晶界区处于力学平衡状态下的空位浓度^[20].

同样, 一个压应力作用, 晶界区的一些空位移出晶界区变成基体的空位, 使晶界区内的平均原子间距减小. 随着原子间距的减小, 平均原子间排斥力增加. 对于一个恒定的外加压应力, 一个确定的平均原子间排斥力必然被达到, 它平衡了(等于)外加压应力, 此时晶界区处于力学平衡状态, 停止发射空位. 因此, 一个确定数目的空位将从单位体积晶界区发射出去^[4,5]. 压应力 σ_c 引起的晶界非平衡空位浓度 $C'_{v(\sigma=\sigma)}$ 的表达式可用类似方法表示为:

$$C'_{v(\sigma=\sigma)} = C_{v(\sigma=0)} - K_0\sigma^2 / (2EF_v). \quad (9)$$

(9)式表明在外加压应力作用下, 晶界达到滞弹性弛豫平衡时的空位浓度. 显然, 这是英国材料学家 Smallman 在文献^[21]中总结的 5 种之外的、第 6 种在固体中产生和消除非平衡空位的基本物理过程. 这 5 种过程是淬火、塑性变形、高能粒子辐照, 偏离分子式

配比的金属间化合物和氧化等.

3.2 溶质浓度方程

基体内的空位、溶质原子以及两者组成的复合体之间处于热力学平衡状态. 因此, 张应力作用使晶界附近空位浓度的降低引起复合体分解成空位和溶质原子, 这引起晶界附近复合体浓度的降低, 结果在晶界和晶内之间产生一个复合体浓度梯度, 此梯度驱动复合体由晶内扩散到晶界处, 引起超过平衡晶界浓度的溶质富集在晶界上, 形成非平衡晶界偏聚. 相反地, 压应力会引起晶界附近空位浓度增加, 进而导致复合体浓度增加, 从而引起与张应力作用相反的复合体浓度梯度, 导致复合体自晶界区扩散到晶内, 发生与张应力作用相反的扩散过程, 引起溶质非平衡晶界贫化.

我们假设: 1) 统计地讲, 一个复合体是由一个空位和一个溶质原子组成的; 2) 实验和理论计算都表明, 复合体的扩散速率一般要高于单个溶质原子的扩散速率 2 或 3 个数量级^[22]. 因此, 应力引起的溶质晶界偏聚或贫化, 几乎完全是由复合体向晶界或离开晶界的扩散引起的. 在这两个假设的前提下, 张应力引起的溶质最大非平衡晶界偏聚浓度 $C_{b(\sigma=\sigma)}$ 的表达式可由(8)式获得:

$$C_{b(\sigma=\sigma)} = C_{b(\sigma=0)} + K_0 \sigma^2 / (2EF_v), \quad (10)$$

其中 $C_{b(\sigma=0)}$ 是无应力状态下溶质晶界平衡浓度. (10) 式表明, 在外加张应力作用下, 晶界达到滞弹性弛豫平衡时的晶界溶质浓度. 同样地, 压应力引起的溶质最大非平衡晶界贫化程度的表达式可由(9)式获得:

$$C_{b(\sigma=\sigma)} = C_{b(\sigma=0)} - K_0 \sigma^2 / (2EF_v). \quad (11)$$

(11)式表明, 在外加压应力作用下, 晶界达到滞弹性弛豫平衡时的晶界溶质浓度.

为了从实验上证实上述物理过程的存在, 徐庭栋等人^[20]根据 Misra 的实验结果, 用力学平衡方程(10)式计算了晶界区弹性模量. Misra^[7]已经实验测量出在张应力 $\sigma = 3.43 \times 10^8$ Pa 作用下, 硫在 2.6Ni-Cr-Mo-V 钢在 883 K 的非平衡晶界偏聚浓度差值是 $C_{b(\sigma=\sigma)} - C_{b(\sigma=0)} = 0.20$ (原子分数)(见图 2). Simonen^[23]对于辐照引起的奥氏体不锈钢合金的晶界偏聚, 估算了点缺陷动力学参数,

他们的结果是, 晶界区空位形成能是 1.5 eV. Chisholm 等^[24]用原子分辨水平上 Z 衬度扫描透射电子显微镜, 研究了选区内硅晶界电子束损伤形核, 其结果通过原子模拟得到晶界上单空位, 双空位, 多空位链以及它们的各种组合的形成能在 0.8 至 1.8 eV 之间. 因此, 这里取 $F_v = 1.5$ eV; 反映晶界法线方向相对于外加应力方向的随机分布的系数取作 $K_0 = \cos 45^\circ = 0.707$. 将上述数据代入(10)式, 得到晶界区弹性模量是 $E_{gb} = 2.03 \times 10^7$ Pa^[20].

迄今为止还没有多晶材料晶界区弹性模量的实验数据. Kluge 等^[25]根据局部应力-应变关系, 提出了计算晶界区局部弹性模量的理论公式, 并对 Au 理想无缺陷双晶(an ideal defect-free bi-crystal), 用原子嵌入势(embedded-atom potential), 模拟了(001)扭转晶界的弹性常数 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} . Kluge 等人承认, 他们是用一个极简单的模型, 在绝对零度下, 模拟无缺陷双晶的理想晶界. 实际晶界包含着点缺陷、缺陷集团和空洞等. 这些缺陷对晶界区的弹性性质有重要影响. 因此, 他们自己也认为, 他们的结果不能直接代表实际晶界. 比较发现徐庭栋等人^[20]测量的晶界滞弹性模量 E_{gb} 的数值, 小于 Kluge 等人理论计算的各弹性常数 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{66} 和 C_{44} , 比最低的弹性模量 C_{44} 小一个数量级. 考虑到晶界区原子排列与基体点阵的差别, 以及晶界区缺陷的存在, 可以认为用(10)式计算的晶界区弹性模量能正确地反映晶界区的弹性性质, 说明本模型假定的晶界、空位、溶质原子之间交互作用的物理过程的确存在, 描述这些物理过程的解析关系式是正确有效的, 给出了实验测量晶界区弹性模量的迄今为止唯一的方法.

4 滞弹性弛豫的动力学方程

Shinoda, Nakamura 以及 Misra 报告的结果, 都通过实验测量描述了晶界在滞弹性弛豫过程中, 溶质晶界偏聚或贫化的动力学过程. 理论的发展必须能定量地表述这些动力学过程.

4.1 偏聚动力学方程

晶界区力学平衡方程(10)式的建立, 不仅定量地描述了在弹性张应力作用下晶界、空位、溶质原子之间的交互作用, 也能够给出偏聚方程的边界条件, 用

英国数学家Carlslaw和Jaeger于1947年处理固体热传导方程提出的数学方法, 和高斯松弛分析^[26]解偏聚方程, 获得弹性张应力引起的溶质非平衡晶界偏聚动力学方程^[10,27]. 对于偏聚阶段, 即张应力时效时间短于临界时间, 获得

$$\frac{[C_b(t) - C_{b(\sigma=0)}]}{[C_{b(\sigma=\sigma)} - C_{b(\sigma=0)}]} = 1 - \exp(4Dt/a_{i+1}^2 d^2) \cdot \operatorname{erfc}[2(Dt)^{1/2}/a_{i+1}d]. \quad (12)$$

对于反偏聚阶段, 即张应力时效时间长于临界时间, 获得

$$\frac{[C_b(t) - C_g]}{[C_b(t_c) - C_g]} = \left\{ \operatorname{erf}\left[d/\sqrt{16D_i(t-t_c)}\right] - \operatorname{erf}\left[-d/\sqrt{16D_i(t-t_c)}\right] \right\} / 2. \quad (13)$$

关系式(12)和(13)式解析地描述了在张应力作用下, 溶质的晶界偏聚浓度 $C_b(t)$ 随应力时效时间的变化, 即弹性张应力引起的非平衡晶界偏聚动力学方程.

徐庭栋等人^[4,5]根据Shinoda和Nakamura的实验条件, 用(12)和(13)式计算和模拟了Shinoda和Nakamura的实验结果, 获得很好的一致, 结果如图3. 模拟结果表明, 偏聚过程中空位-磷复合体扩散系数是 $3.14 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 反偏聚过程中磷原子的扩散系数是 $7.59 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 比较模拟得到的空位-磷复合体扩散系数, 与文献[28]报告的空位-磷复合体在无应力作用下的扩散系数 $9.0 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 可以发现张应力作用使空位-磷复合体的扩散系数增加3个数量级; 比较磷原子在无应力作用情况下的扩散系数 $7.4 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[29], 可以发现张应力使磷原子在反偏

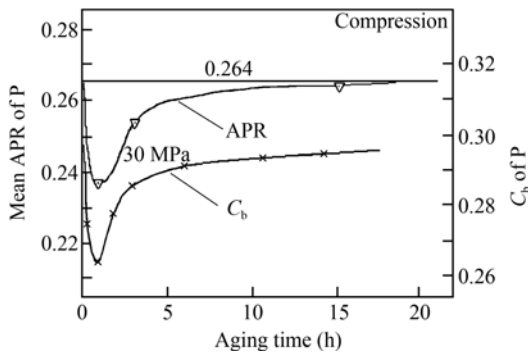


图3 在773 K张应力时效磷晶界偏聚的APR曲线^[6](C_b 曲线是用(12)和(13)式模拟APR曲线的结果^[4])

聚中的扩散系数降低3个数量级.

图4中的 C_b 曲线是Xu^[4,5]根据Misra的实验条件, 用(12)和(13)式模拟的Misra的张应力作用下硫偏聚的实验结果. 通过计算和模拟, 可以求得在张应力作用下硫原子-空位复合体在钢中的扩散系数是 $2.06 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 张应力作用下硫原子的扩散系数是 $18.6 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 模拟结果表明, 张应力作用下的复合体的扩散系数 $2.06 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 比无应力作用的复合体扩散系数 $1.35 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[30]大3个数量级. 张应力作用下硫原子的扩散系数 $1.86 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 比无应力作用下硫的扩散系数 $1.24 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[30]小5个数量级.

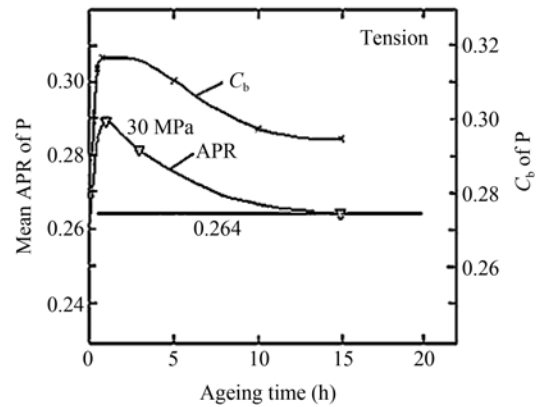


图4 Misra俄歇谱测量的2.6Ni-Cr-Mo-V钢中硫在883 K张应力下的晶界偏聚的APR实验曲线^[7](图中硫的晶界浓度 C_b 曲线是用方程(12)和(13)式模拟的APR实验曲线的结果^[4])

空位和溶质原子形成复合体向晶界扩散引起非平衡晶界偏聚是材料学界普遍采用的一个假设, 但至今没有实验上的证实. 从模拟结果可以看出, 向晶界扩散的扩散系数是 $2.06 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 向晶内扩散的扩散系数是 $18.6 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 两者相差10个数量级. 扩散速率上这样巨大的差别表明, 两个扩散过程是由不同的扩散体参与的. 但两者都只引起晶界硫浓度的改变, 这又说明两个扩散体都只与硫原子相关. 这就最确凿地证实了应力时效过程中空位-硫原子复合体向晶界扩散, 单个硫原子自晶界向晶内扩散, 从而首次实验证实了非平衡晶界偏聚的复合体扩散机制.

4.2 贫化动力学方程

同样地, 晶界区力学平衡方程(11)式的建立, 也

能够给出贫化方程的边界条件, 根据弹性应力引起溶质晶界偏聚过程和贫化过程的物理对称性, 用 Gauss 求解法和 Carlslaw 和 Jaeger 提出的数学方法解扩散方程, 建立起压应力引起溶质非平衡晶界贫化动力学方程. 对于贫化阶段, 即压应力时效时间短于临界时间, 有

$$\frac{(C_b(t) - C_g)}{(C_{b(\sigma=0)} - C_g)} = \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{d}{\sqrt{16Dt}} \right] - \operatorname{erf} \left[-\frac{d}{\sqrt{16Dt}} \right] \right\} / 2. \quad (14)$$

对于反贫化阶段, 即压应力时效时间长于临界时间, 有:

$$\begin{aligned} & (C_b(t) - C_{b(\sigma=\sigma)}) \\ &= (K_0 \sigma^2 / 2EF_v) \left\{ 1 - \exp \left[4D(t - t_c) / (\alpha_{i+1}^2 d^2) \right] \right. \\ & \quad \left. \cdot \operatorname{erfc} \left[2(D(t - t_c))^{1/2} / (\alpha_{i+1} d) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

(14)和(15)式解析地表述了材料在弹性压应力时效过程中, 晶界贫化程度随应力时效时间地变化规律.

图5是徐庭栋根据 Shinoda 和 Nakamura 的实验条件, 用(14)和(15)计算和模拟了 Shinoda 和 Nakamura 的压应力时效实验结果. 结果表明, 在压应力作用下复合体的扩散系数接近于 $D_{p-v} = 2.7 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 磷原子的扩散系数接近于 $D_p = 1.06 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 比较无应力作用下钢中空位-磷复合体扩散系数 $9.0 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[28], 可以发现空位-磷复合体的扩散系数在压应力作用下降低了3个数量级, 而相反地, 磷原子的扩散系数从无应力作用下的 $7.4 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[29] 增加至压应力作用下的 $1.06 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 增加大约6个数量级.

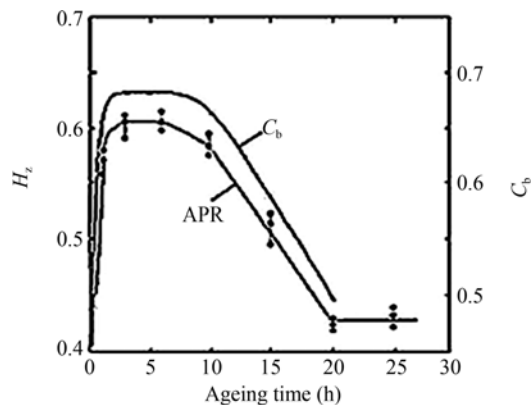


图5 在 773 K 压应力时效磷的晶界贫化APR实验曲线及其用方程(14)和(15)式的计算机模拟结果^[5]

比较溶质原子或复合体扩散系数在压应力和张应力作用下的变化是有趣的. 在 30 MPa张应力作用下, 钢中空位-磷原子复合体的扩散系数是 $3.14 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 比无应力作用下的空位-磷原子复合体的扩散系数 $9.0 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 高3个数量级. 可是相反的, 钢中磷原子的扩散系数, 从无应力状态的 $7.4 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 降低至张应力作用下的 $7.59 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 张应力使之降低3个数量级. 因此可以得出结论, 作用张应力将使复合体的扩散系数增加, 使溶质原子的扩散系数降低; 相反的, 作用压应力将使复合体的扩散系数降低, 使溶质原子的扩散系数增加.

空位-磷原子复合体可以看作是晶体点阵中处于张应力状态的单元, 点阵中处于间隙位置的磷原子可以看作是处于压应力状态的单元. 当复合体在张应力场中从点阵的 A 位置移至 A' 位置时, A' 位置的应力状态比在压应力场和无应力的情况更接近于复合体的应力状态, 因此复合体在张应力场中更易于移动到 A' 位置. 当处于间隙位置的溶质原子在一个压应力场中从 A 位置移至 A' 位置时, A' 位置的应力状态比在张应力场和无应力的情况更接近于溶质原子的应力状态, 因此溶质原子在压应力场中更易于移动到 A' 位置. 这就是张应力增加复合体的扩散速率, 降低溶质原子的扩散速率, 压应力降低复合体的扩散速率, 增加溶质原子的扩散速率的原因.

5 结束语

晶界滞弹性弛豫一直是材料力学性质研究的一个重要问题, 以往这个问题主要是通过内耗方法来研究. 本文从弹性应力引起晶界成分变化的实验现象入手, 最确切地证实了晶界滞弹性弛豫的存在, 提出了晶界滞弹性弛豫的微观机制, 并且建立了相应的弛豫平衡方程和动力学方程, 解析的表述了晶界滞弹性弛豫过程, 开辟了弹性应力作用下材料力学性质研究的一个新方向.

本文建立的描述晶界滞弹性弛豫的一系列解析关系式, 能通过计算模拟实验数据, 从实验上获得原来无法实验测量的物理参数, 如复合体扩散系数和晶界区弹性模量等, 并获得一些新认识、新概念, 比如晶界偏聚的复合体扩散机制, 应力对复合体和溶质原子扩散速率的影响等.

大量的工程实践已经表明, 金属结构材料在服役条件下, 即在弹性应力作用下, 会发生性能的退化、脆化和延迟断裂等. 是什么微观结构的变化引起材料服役性能的这些变化呢? 本文表明, 金属材料在弹性应力作用下, 在晶界滞弹性弛豫过程中, 由于

晶界、空位和溶质(杂质)原子的交互作用, 晶界会发射或吸收空位, 引发溶质的晶界偏聚或贫化. 金属结构材料在服役条件下微观结构的这些变化, 应该是引起材料服役性能退化的主要原因. 这是下一步应该进一步研究的课题.

参考文献

- 1 Ge T S. Contribution of internal-friction study on grain boundaries and dislocation substructures. *Adv Sci China Phys*, 1990, (3): 1—113
- 2 Woigard J, Amirault J P, Fouquet J. A dislocation model for grain boundary peaks in pure face centered cubic metals. In: *Proc ICI-FUAS-5*. Berlin: Springer-Verlag, 1975. 392—400
- 3 Xu T. Kinetics of non-equilibrium grain boundary segregation induced by applied tensile stress and its computer simulation. *Scr Mater*, 2002, 46(11): 759—763[DOI]
- 4 Xu T. Creating and destroying vacancies in solids and non-equilibrium grain-boundary segregation. *Phil Mag*, 2003, 83(7): 889—899
- 5 Xu T. Grain-boundary anelastic relaxation and non-equilibrium dilution induced by compressive stress and its kinetic simulation. *Phil Mag*, 2007, 87(10): 1581—1599[DOI]
- 6 Shinoda T, Nakamura T. The effects of applied stress on the intergranular phosphorus segregation in a chromium steel. *Acta Metall*, 1981, 29: 1631—1637[DOI]
- 7 Misra R D K. Issues concerning the effects of applied tensile stress on intergranular segregation in a low alloy steel. *Acta Mater*, 1996, 44(3): 885—890[DOI]
- 8 Lee J R, Chiang Y M. Pressure-thermodynamic study of Bi segregation at ZnO grain boundaries. *Mater Sci Forum*, 1996, 207-209(1): 129—133
- 9 Hondros E D, Seah M P. Interfacial and surface microchemistry. Cahn R W, Haasen P, eds. *Physical Metallurgy*. 4th revised and enlarged ed. New York: Elsevier Science Publication, 1996. 894—895
- 10 Xu T, Cheng B. Kinetics of non-equilibrium grain boundary segregation. *Prog Mater Sci*, 2004, 49(2): 109—208
- 11 Xu T. A model for intergranular segregation/dilution induced by applied stress. *J Mater Sci*, 2000, 35(22): 5621—5628
- 12 Gleiter H. On the structure of grain boundaries in metals. *Mater Sci Eng*, 1982, 52(1): 91—93
- 13 Herr U, Jing J, Birringer R, et al. Investigation of nanocrystalline iron materials by Mössbauer spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 1987, 50(8): 472—475[DOI]
- 14 McLean D. *Grain Boundaries in Metals*. Oxford: Oxford University Press, 1957. 42—100
- 15 Hort E. Diploma Thesis. Saarbrücken: Universitaet des Saarlandes, 1986. 1—55
- 16 Balluffi R W, Chan J W. Mechanism for diffusion-induced grain-boundary migration. *Acta Metall*, 1981, 29: 493—500[DOI]
- 17 Gleiter H, Hornbogen E, Baro G. The mechanism of grain boundary glide. *Acta Metall*, 1968, 16: 1053—1060[DOI]
- 18 Ke T S. Experimental evidence of the viscous behavior of grain boundaries in metals. *Phys Rev*, 1947, 71: 533—540[DOI]
- 19 Ke T S. Stress relaxation across grain boundaries in metals. *Phys Rev*, 1947, 72: 41—46[DOI]
- 20 Xu T, Zheng L. The elastic modulus in the grain-boundary region of polycrystalline materials. *Phil Mag Lett*, 2004, 84(4): 225—233
- 21 Smallman R E. *Modern Physical Metallurgy*. London: Butterworth & Co (Publishers) Limited, 1983. 258—259
- 22 Ning C, Yu Z. Anomalously fast diffusion mechanism of solute atoms in Pb. *J Mater Sci Letter*, 1995, 14(8): 557—560[DOI]
- 23 Simonen E P, Bruemmer S M. Radiation-induced segregation: A microchemical gauge to quantify fundamental defect parameters. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1995, 373(1): 95—100
- 24 Chisholm M F, Maiti A, Pennycook S J, et al. Vacancy formation and vacancy-induced structural transformation in Si grain boundaries. *Mater Sci Forum*, 1999, 294-296: 161—164[DOI]
- 25 Kluge M D, Wolf D, Lutsko J F, et al. Formalism for the calculation of local elastic constants at grain boundaries by means of atomistic simulation. *J Appl Phys*, 1990, 67(5): 2370—2375[DOI]
- 26 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]
- 27 Xu T, Song S. A kinetic model of non-equilibrium grain boundary Ssegregation. *Acta Metall*, 1989, 37(9): 2499—2506
- 28 Faulkner R G. Non-equilibrium grain-boundary segregation in austenitic alloys. *J Mater Sci*, 1981, 16(2): 373—383[DOI]
- 29 Sebel G. Diffusion of S and P in solid Fe. *Mem Sci Rev Met*, 1964, 61: 413—436
- 30 Zhang Z L, Lin Q Y, Yu Z S. Non-equilibrium intergranular segregation in ultra low carbon steel. *Mater Sci Technol*, 2000, 16(3): 305—308