中国科学（A 辑）
第23卷 第2期 SCIENCE IN CHINA (Series A) 1993年2月

利用界面偏析控制沿晶断裂*

——II. 晶界偏析与晶间脆性的预测

梁成广 张 瑗 佘冬苓 朱逢吾 肖纪美
（北京科技大学材料失效研究所，北京 100083）

摘 要

本文采用准化学方法，对于二元合金系导出晶界偏析对沿晶断裂功W影响的表达式，并引入沿晶断裂参量P. 当$P>0$和$P<0$的杂质分别为脆化及韧化杂质；$|P|$愈大，脆化或韧化趋势愈大. 同时在 Seah 理论的基础上，提出了4点改进，解决了若干错划问题.

关键词 晶界偏析、沿晶断裂、晶间脆性

由于杂质在晶界的偏析可以导致不少许多引人重视的沿晶断裂现象，如回火脆性、液态金属脆化、氢脆等，使人们易于误解：杂质在晶界偏聚总是促进沿晶断裂. 在铁基及镍基合金中，人们发现硼、稀土元素等在晶界的偏聚，反而可阻止沿晶断裂. 这就促使人们思考，对于沿晶断裂，如何区分脆化及韧化杂质？也就是偏析在晶界的杂质对晶界结合有什么影响. 本文的目的在于探寻这方面规律，然后利用已有知识估算必要的参量，为建立专家系统提供规则，以便控制沿晶断裂.

1 理论分析

1.1 能量分析

沿晶断裂产生两个新的表面，若考虑单位晶界面积，并令 γ_b 和 γ_s 分别表示单位面积的晶界能和表面能，则金属和合金的断裂功为

$$W=2\gamma_s-\gamma_b. \tag{1}$$

对于 B-A 合金，溶质原子A在基体B的晶界有偏析. 对于低温快速断裂，总的偏析量不变，可以得到[1~4]

$$W=2\gamma_s^{B0}-\gamma_b^{B0}+\Gamma(\Delta G_s-\Delta G_b-RT\ln 2), \tag{2}$$

式中等号右边的第三项表示界面偏析对断裂功W的影响，若暂时忽略 $RT\ln 2$，可以发现：

(1) 若 $\Delta G_s<\Delta G_b$，即溶质较易在表面偏析，则（ ）内为负值，合金的W较纯B为小，这类杂质为脆化杂质；

1991-03-27 收稿，1992-09-01 收修改稿.
* 国家科委资助的高技术新材料项目.

(2) 若 $\Delta G_s > \Delta G_b$，即溶质较易在晶界偏析，则( )内为正值，合金的W较纯 B 为大，这类杂质为韧化杂质。

1.2 准化学处理

Seah 等[3,4]利用准化学处理分析了晶界偏析对晶界断裂功的影响，得到如下关系式：

$$W(0) - W(C_b) = \frac{Z_g}{a_b^2}\left[\frac{C_b}{2}(\varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}) + \omega C_b(1 - C_b)\right], \tag{3}$$

式中 a_b^2 是一个基体 B 原子的面积，$1/a_b^2$ 是单位表面积上的 B 原子数，Z_g 是横过晶界的配位数，ω 为交互作用参数。可由电负性 (χ_i) 获得：

$$N_0\omega = -96.5(\chi_A - \chi_B)^2 \ (\mathrm{kJ/mol}). \tag{4}$$

ε_{AA}，ε_{BB} 和 ε_{AB} 分别是 AA，BB 和 AB 原子对间的结合能，ε_{ii} 可从元素的升华热 ΔH_i^{sub} 计算：

$$\Delta H_i^{sub} = -\frac{1}{2}N_0 Z\varepsilon_{ii}, \tag{5}$$

N_0 为 Avogadro 常数，Z 为配位数。

若 $W(0) - W(C_b) > 0$，则晶界偏析使断裂功下降；反之，若 $W(0) - W(C_b) < 0$，则晶界偏析使断裂功升高；这两种情况的杂质 A 分别是脆化及韧化杂质。

对于理想溶体 ($\omega = 0$) 的情况[3]，为了简化处理，近似地认为 $a_B = a_A$，则(3)式为

$$W(0) - W(C_b) = \frac{Z_g C_b}{2}\left[\frac{\varepsilon_{AA}}{a_A^2} - \frac{\varepsilon_{BB}}{a_B^2}\right]. \tag{6}$$

将(5)式代入得

$$W(0) - W(C_b) = \frac{C_b Z_g}{N_0 Z}\left[\frac{\Delta H_B^{sub}}{a_B^2} - \frac{\Delta H_A^{sub}}{a_A^2}\right]. \tag{7}$$

令单位面积的升华热为

$$\Delta H_i^{sub*} = \frac{\Delta H_i^{sub}}{N_0 a_i^2}, \tag{8}$$

代入(7)式：

$$W(0) - W(C_b) = \frac{Z_g}{Z}C_b(\Delta H_B^{sub*} - \Delta H_A^{sub*}). \tag{9}$$

这种简化处理得出这样简单的结论：单位面积升华热较基体金属 B 为低的杂质 A，是脆化杂质；反之，则为韧化杂质。

Seah 结果[3,4]存在如下不足(参见文献[3]中图 3)：(1)将对铁起韧化的 RE、对镍起韧化的 RE，Be，Zr，Hf 等均错化为脆性杂质；(2) 文中未说明横坐标采用 a 的理由。Seah 认为，忽略 ω，只使(9)式中等号右边的常量项相差约 $1\mathrm{J/m^2}$。若考虑了这种校正，只使靠近基体例如 Fe 的杂质原子的位置有所更动，例如使 Ti，Zr 上升，但并不能解决许多错划问题。

2 改进的分析

在当代，由界面偏析所导致的断裂，还不能从基本原理"从头计算"(ab-inito calculation)。我们认为，材料界广泛采用的演绎与归纳相结合的方法是可取的。即在已有的成熟理论指导

下，演绎出表象方程，然后借助于大量实验结果所归纳的规律估算方程中的参量，从而应用表象方程达到预报的目的.

Seah 在文献[3]所提出的"新理论"，正是采用上述的演绎与归纳相结合的方法：从能量观点导出关系式，采用准化学处理及实验数据估算参量 ε_{ij}，ω 等，获得一定的成功，但仍有不少重要的错划. 错划的原因在于过分简化，特别是忽略了杂质（或叫作合金元素）A 的特性，因而我们改进的分析包括了如下 4 点：

(1) 杂质原子成键的数目不同，不是所有的都能形成 AB 键. 设断裂两面之间的 AB 键数为

$$N_{AB} = \alpha_{AB} Z_g, \tag{10}$$

α_{AB} 为校正系数，因杂质特性而异，$\alpha_{AB} < 1$.

(2) 设断裂两面之间 AA 和 BB 键数分别为 N 和 N，因原子的特性不同而分别有校正系数 α_{AA} 和 α_{BB}：

$$N_{AA} = \alpha_{AA} Z_g, \tag{11}$$

$$N_{BB} = \alpha_{BB} Z_g. \tag{12}$$

(3) ω 不能忽略不计.

(4) C_b 也因杂质特性而有很大差异.

2.1 α_{ij}

首先，分析原子对数目 N_{AB}，N_{AA}，N_{BB} 和校正系数 α_{AB}，α_{AA}，α_{BB}. Hume-Rothery 将元素分为 3 类[7]：

第 I 类元素　在长周期表中，从 IA 族锂族到 IB 族铜族，形成以金属键为主的晶体. 金属键的结合是由于公有化电子与离子之间的静电引力. 正是由于电子公有化这一特点，结合键便没有方向性. 为了增加系统的稳定性，即降低系统的内能 U，都是选择密堆程度高，配位数高，对称性高的晶体结构. 除锰和铀的某些同素异形体外，其余的金属为了满足上述要求，都选择面心立方（fcc）、密排 6 方（hcp）或体心立方（bcc）结构. bcc 晶体结构的 6 个次近邻原子间距（a_0）仅较最近邻 8 个原子间距（$\sqrt{3}\,a_0 = 0.866a_0$）大 13.4%；fcc 晶体的相应数值为 a_0 和 $0.707a_0$，大 29.3%；当 hcp 的相应数值 $c_0/a_0 = 1.633$ 时，与 fcc 晶体一样. 配位数的分配见表 1.

表 1

晶体结构	fcc	hcp	bcc
层内配位数（Z_1）	6	6	(4)[a]
与上层之间配位数（Z_v）	3	3	4+(1)
与下层之间配位数（Z_L）	3	3	4+(1)
总配位数（Z）	12	12	8+(6)

a) (　)内数字为次近邻的原子数.

若 A 与 B 都是金属，可忽略这种校正，即 $\alpha_{AB} = \alpha_{AA} = \alpha_{BB} = 1$.

第 II 类元素　包括 IIB（锌）族，IIIB（镓）族和白锡，铅共 8 个元素，其晶体结构介于 I 类和 III 类之间. 其中锌及镉的 c_0/a_0 分别为 1.856 和 1.886，远大于密排的 1.633，即可

以认为 $Z=6$ (即层内6个最近邻原子);但它们又是金属元素。第 IIIB 族的镓为复杂正交结构,铟为面心4方结构 ($c_0/a_0=1.075$),铊为 hcp 结构 ($c_0/a_0=1.598$),作为简化处理,将 IIB 族和 IIIB 族元素均作为第 I 类元素。

第 III 类元素　在长周期表中,从 IVB(碳)族到 VII (氟)族,形成共价键晶体,所形成的键数,即配位数遵循 $8-N$ 规律:

$$Z=8-N, \tag{13}$$

式中N为族序,例如硫的N为6,则Z为2,即需要两个最近邻原子成键。这两个最近邻同类或异类原子可以来自层内或层间,没有其它的选择理由,只能用统计的几率来计算,当基体元素B为金属时,第 III 类元素的校正系数为

$$\alpha_{AB}=\alpha_{AA}=\frac{8-N}{12}. \tag{14}$$

对于间隙型元素,例如铁中的碳和氮,一般位于8面体间隙。这是由于该间隙的空间较大,所导致的应变能较小;在另一方面,这种间隙的最近邻有6个原子,结合键较多。这种配位数为6的情况,类似于第 II 类元素的 Zn, Cd, Hg, Ga 等,可忽略键数的校正,即 $\alpha_{ij}=1$ 氢原子很小,只需获得一个电子,便形成稳定的饱和键,类似于卤族元素,故 $\alpha_{ij}=1/12=0.0833$。

2.2 断裂功 ΔW

为了计算的方便,假定溶质原子A集中在一个原子面上(图 1(a)),沿虚线的平面(晶界)断开,所破坏的键数如图 1(b) 所示。

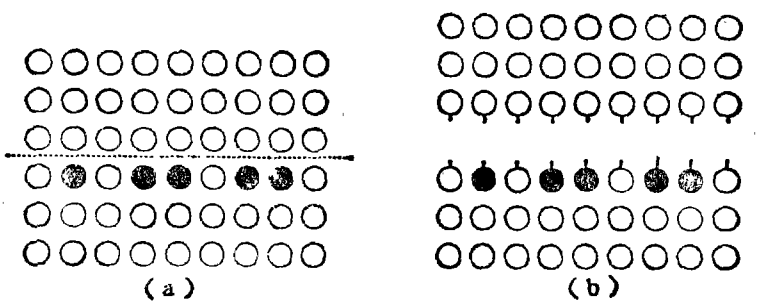

图1　沿晶断裂的能量分析示意图

(a) 断裂前, (b) 断裂后;

● 表示杂质原子, ○ 表示基体原子

采用本文以前所使用的符号,对于纯金属,其断裂功如下式所示:

$$W(0)=-\alpha_{BB}\left[\frac{Z_g}{a_{BB}^2}\right]\varepsilon_{BB}. \tag{15}$$

若晶界溶质浓度以原子分数计,设为 C_b, 则

$$W(C_b)=-\frac{Z_g}{a_B^2}[(1-C_b)\alpha_{BB}\varepsilon_{BB}+C_b\alpha_{AB}\varepsilon_{AB}]. \tag{16}$$

从(15)和(16)式得到

$$W(0)-W(C_b)=-\frac{Z_g}{a_B^2}[(1-\alpha_{BB})\varepsilon_{BB}+C_b\alpha_{BB}\varepsilon_{BB}-C_b\alpha_{AB}\varepsilon_{AB}]. \tag{17}$$

若基体元素B为 IA 至 IIIB 族元素，则$\alpha_{AB}=1$，上式简化为

$$W(0)-W(C_b)=-\frac{Z_g}{a_B^2}[C_b\varepsilon_{BB}-C_b\alpha_{AB}\varepsilon_{AB}]$$

$$=\frac{Z_g}{a_B^2}C_b[\alpha_{AB}\varepsilon_{AB}-\varepsilon_{BB}]. \tag{18}$$

若杂质元素为 IA 至 IIIB 族元素，则 $\alpha_{AB}=1$，并将后面（21）式代入：

$$W(0)-W(C_b)=\frac{Z_g}{a_B^2}C_b[\varepsilon_{AB}-\varepsilon_{BB}]$$

$$=\frac{Z_g}{a_B^2}C_b\left[\omega+\frac{1}{2}(\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB})\right]. \tag{19}$$

若杂质元素为 IVB 至 VIIB 族元素，则从(14)式得到

$$W(0)-W(C_b)=\frac{Z_g}{a_B^2}C_b\left[\frac{8-N}{12}\varepsilon_{AB}-\varepsilon_{BB}\right]. \tag{20}$$

上列两式中的 ε_{AB} 可从下式计算：

$$\varepsilon_{AB}=\omega+\frac{1}{2}(\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}), \tag{21}$$

而ω则从（4）式中的组元的电负性差计算。

若杂质偏析在晶界，使沿晶断裂功 $W(C_b)$ 较纯金属的沿晶断裂功 $W(0)$ 小，则这种杂质为脆化杂质，这时，(19)和(20)式等号右边(　)数值为正；反之，若这个(　)数值为负，则这些杂质为韧化杂质。

2.3 ε_{ij}

对于金属，一般采用（5）式从升华热（ΔH_i^{sub}）计算每摩尔的结合键能：

$$D=N_0\varepsilon_{ii}=-\frac{2\Delta H_i^{sub}}{Z}. \tag{22}$$

一般采用三维空间的总配位数作为 Z，即 fcc 和 bcc 的Z值分别为 12 和 8。Vijh[9] 用这种方法计算出的 ε_{ii} 值太低，仅有 Pauling 值的 1/4 或 1/3（文献[6]，表 3-2），这种系数因元素的族序而异。

从物理图象来看，升华从表面开始，逐层气化。而表面在原子尺度是不平的，有平台（Terrace）、突壁（Ledge）、扭折（Kink）（这种表面结构的 TLK 模型可参见文献[7]）、孤立原子、表面空位等缺陷，不能用三维的总配位数作为 Z。为了与 Pauling 的数据一致，Kaelble（文献[6]，p.83）提出用化学配位数C来代替 Z：从 IA 族到 VIA 族元素，$C=4$；从 VIIA 族到 VB 族元素，$C=3$。本文采用 Kaelble 所列关于金属的D值[6]。

对于非金属的D值，则采用 Pauling 关于化学键的数据[8]。

关于 ε_{AB}，Seah 在文献[3]曾建议用二元系混和热（ΔH_m）的实验数据按下式计算 ω：

$$\Omega=N_0\omega=\frac{\Delta H_m}{ZC_AC_B}, \tag{23}$$

表 2 铁基合金的沿晶断裂参量（P）的周期关系[a)]

周期＼族	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	VIIIB	VIIIC	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
1	H 175.4																
2	Li −23.7	Be −19.0											B −29.3	C −122.5	N −120.3	O 132.7	F 151.2
3	Na −14.3	Mg 26.9											Al −6.1	Si 139.5	P 147.6	S 159.2	Cl 170.2
4	K −24.5	Ca −22.5	Sc −48.8	Ti −38.6	V −70.4	Cr −20.3	Mn 22.4	Fe —	Co −8.9	Ni −5.1	Cu 15.5	Zn 65.8	Ga 33.5	Ge 142.0	As 157.9	Se 160.4	Br 176.3
5	Rb −22.9	Sr −25.7	Y −71.4	Zr −95.1	Nb −146.1	Mo −124.0	Tc −66.51	Ru −79.2	Rh −80.0	Pd −8.2	Ag 29.5	Cd 72.0	In 42.3	Sn 144.8	Sb 160.0	Te 173.4	I 182.8
6	Cs −25.3	Ba −39.8	La −73.9	Hf −161.6	Ta −187.0	W −206.1	Re −97.5	Os −93.7	Ir −85.7	Pt −57.5	Au −40.1	Hg 83.7	Tl 53.9	Pb 144.6	Bi 163.9		

a) $P>0$，脆化杂质；$P<0$，韧化杂质；$|P|$ 愈大，则脆化或韧化效应愈大．P 值的计算采用了文献[6]，[8]和[10]中的数据．

然后代入(21)式，求 ε。应该指出，ΔH_m 的实验值不仅反映化学键能，还包括了弹性应变能，因此，需由(4)式计算 ω。

2.4. C_b

(19)和(20)式等号外的系数 $Z_g C_b/a_B^2$ 则表示脆化或韧化的程度。当基体金属选定后，这个系数中的 Z_g/a_B^2 为常数，而晶界浓度 C_b 可随杂质的平均浓度 C_0 而变。

我们的分析工作[9]指出，晶界富集系数 β 与固溶度有着如下的经验关系：

$$\lg\beta = -0.868\ \lg C_m + 0.898. \tag{24}$$

从二元相图查出 C_m，代入上式，计算 β；从合金中杂质 A 的平均浓度计算 C_b：

$$\begin{cases} 若 C_0 \geqslant C_m，则\ C_b = C_m\beta, \\ 若 C_0 < C_m，则\ C_b = C_0\beta. \end{cases} \tag{25}$$

2.5 示例计算及预测

利用上面的理论，对 Fe 基合金进行计算和预测。将(19)和(20)式改写为

$$W(0) - W(C_b) = \frac{Z_g}{N_0 a_B^2} C_b(N_0\alpha_{AB}\varepsilon_{AB} - N_0\varepsilon_{BB}). \tag{26}$$

定义上式等号右边(　)内的量为 P，当 P 为正及负时，则分别为脆化及韧化杂质。各元素的 P 值标明在周期表(表2)中，所预测的结果与报道的结果完全符合，值得指出如下4点：

(1) 60年代后期，对于电站转子钢的大量研究结果[11]指出，Si 和 Mn 能促进高温回火脆性，因而在钢的成分标准中降低了 Si 和 Mn 的含量。例如英国当河工厂对 30 Cr Ni 3 MoV 钢的成分规定作了更动(表3)。美国对于这种钢(ASTM-A 471)的 Si 量规定在 ≤10%。Si 和 Mn 的有害作用与表2中的 P 值有关，Si 和 Mn 的 P 值分别为 +139.4 和 +22.4。

表 3

	Si	Mn
1970 年后	0.30%	0.50—0.80%
1970 年前	0.15%	0.30%

(2) 表2中的预报结果与文献中已报道的结果一致：脆化杂质：O, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cu 等；韧化杂质：Be, B, C, N, La 等。

(3) 值得重视下列预报结果：脆化杂质：Hg, Cd, Ag, In 等；韧化杂质：Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W 等。

(4) 已有报道，Mg 能改进 Ni 基高温合金的沿晶断裂，而 Mg 在 Fe 基合金中的 P 值为 +26.9，这种可能出现的错划原因，有待查明。

3 结　语

本文采用演绎与归纳的多次结合，从界面偏析来控制沿晶断裂，也就是从界面偏析来设计抗沿晶断裂的合金材料。这种设计需要解决：(1) 如何从元素的基本参量导出划分脆化及韧化的参量？(2) 如何定量地评价脆化及韧化趋势？

从已有的知识归纳出脆化杂质大多是低溶点元素，并且集中在靠 sp 电子结合的 B 族元

素，这对随后的分析是有帮助的。

在前人，特别是 Seah-Hondros 工作的基础上，先进行演绎的能量分析，采用准化学处理的方法，获得晶界偏析对沿晶断裂功 ΔW 影响的表达式。然后从元素的基本参量计算表达式中的各种参量，并引入沿晶断裂参量 P。若晶界偏析使W下降，则这种杂质为脆化杂质，$P>0$；反之，为韧化杂质，$P<0$。

在建立 ΔW 的表达式时，在 Seah-Hondros "新理论"的基础上，提出如下4点实质性的改进：(1) 依据杂质的特性及结合键的规律，引入了键数的较正系数 α_{ij}；(2) 采用化学配位数从升华热数据计算结合键能参量 ε_{ii}；(3) 未忽略交互作用参量 ω 的作用，不采用包括应变能的混合热实验数据计算 ω，而是用电负性差的平方来计算 ω；(4) 应用已建立的二元合金晶界偏析的规律，从合金的成分计算晶界的溶质浓度 C_b。

采用铁基合金为例，进行了计算，获得正确的预报，解决了 Seah-Hondros 过分简化处理的若干错划问题。

本文所提出的预报方法也适用于其他二元合金，并尝试延伸到多元合金系、金属间化合物及陶瓷材料。

参 考 文 献

[1] Seah, M. P., Lee, C., *Phil. Mag.*, 1975, 31: 627.
[2] Seah, M. P., *J. Catal.*, 1979, 57: 450.
[3] Seah, M. P., *Acta Metall.*, 1980, 28: 955.
[4] Hondros, E. D., Seah, M. P., in: *Physical Metallurgy* (eds. Cahn, R. W., Hassen, P.), Elsevier Sci. Pub., 1983, 855—931.
[5] Vijh, A. K., *J. of Mater. Sci.*, 1975, 10: 3981.
[6] Kaelble, D. H., *Computer Aided Design of Polymers and Compounds*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
[7] 肖纪美，合金能量学，上海科学技术出版社，1985，245；471.
[8] Pauling, L., *Nature of Chemical Bonds*, 3rd ed., 1961，卢嘉锡译，化学键的本质，上海科学技术出版社，1966.
[9] 张瑷、余冬苓、梁成广等，中国科学，A辑，1992，(6)：665—672.
[10] Hultgren, R. *et al.*, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, ASM, 1985.
[11] 肖纪美，金属的韧性与韧化，上海科学技术出版社，1980，436.