



金属多晶体晶粒长大时晶界的迁移行为

毛卫民^{①②*}, 杨平^②

① 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083;

② 北京科技大学材料学系, 北京 100083

* E-mail: wmmao@ustb.edu.cn

收稿日期: 2014-05-26; 接受日期: 2014-07-15

国家自然科学基金(批准号: 51171019)和新金属材料国家重点实验室自主课题(批准号: 2014z-14)资助项目

摘要 为克服传统三维多晶体晶粒正常长大基本理论的缺陷, 以棱边或角隅迁移带动晶界迁移的方式推导出了新的晶粒长大关系式. 以凯尔文十四面体为晶粒的基本形状, 分析了多晶体晶粒长大时棱边及角隅密度的变化规律及其对晶粒长大速度和迁移激活焓的影响. 以实验 Fe-3%Si 合金为例, 用新关系式对其晶粒长大过程进行了模拟计算. 结果显示, 棱边或角隅迁移带动晶界迁移所反映出的规律, 尤其是角隅迁移, 更接近真实晶粒的长大过程, 传统关系式中的缺陷得到明显改进, 所推算激活焓的变化趋势也与实际观察相符. 新关系式尚未能考虑金属三维多晶体中第二相粒子及溶质原子的作用, 因此与实际观察结果尚存差异, 有待进一步完善.

关键词金属
多晶体
晶粒长大
晶界迁移
激活焓

1 多晶体晶粒长大基本理论的缺憾

三维多晶体内弯曲的晶界会产生晶界迁移的驱动力. 设想一个半径为 R 的等轴晶粒, 其晶界曲率半径约为 R , 则晶界承受的压力 Δp 为^[1]

$$\Delta p = \frac{2\gamma_b}{R}, \quad (1)$$

其中 γ_b 为单位面积的晶界能, Δp 即为晶界迁移的驱动力. 当多晶体内的晶界在 Δp 驱动下以速度 v 迁移时平均的晶粒尺寸就会在总晶界能降低的驱动下不断增长. 晶界迁移速度可表达为^[1]

$$v = m\Delta p, \quad (2)$$

其中 m 即为晶界的迁移率, 且受温度很大影响, 即有

$$m = m_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right), \quad (3)$$

其中 ΔH 为激活焓, k 是玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, 而 m_0 是与温度无关的迁移率常数^[1].

晶粒长大的速度 v 可表达为

$$v = \frac{dR}{dt}. \quad (4)$$

根据(1)~(4)式可推导出多晶体晶粒平均尺寸 R , 加热温度 T , 加热时间 t 之间的关系为

$$R^2 = R_0^2 + 4t\gamma_b m = R_0^2 + tA = R_0^2 + tA_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right), \quad (5)$$

其中 R_0 是加热前平均的初始晶粒尺寸, $A=4\gamma_b m$ 为广义迁移率, $A_0=4\gamma_b m_0$ 为广义迁移率常数^[2]. 然而在观察真实金属多晶体晶粒正常长大过程时常需对加热时间引入一个指数 n , 即有

$$R^2 = R_0^2 + t^n A = R_0^2 + t^n A_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right). \quad (6)$$

引用格式: 毛卫民, 杨平. 金属多晶体晶粒长大时晶界的迁移行为. 中国科学: 技术科学, 2014, 44: 911-916

Mao W M, Yang P. Migration behaviors of boundaries in polycrystalline metals during grain growth process (in Chinese). Sci Sin Tech, 2014, 44: 911-916, doi: 10.1360/N092014-00167

在铁^[3]、钼^[4]、铝^[5]、铜^[6]、镍^[7]、银^[8]、金^[9]、镁^[10]、钛^[11]、锌^[12]等金属多晶体或合金中人们一直采用推导(6)式的理论观察晶粒长大, 且实际观察到的 n 值或换算成(6)式中的 n 值都会明显低于1, $n=1$ 只能表达等轴多晶体晶粒按上述原理理想长大的情况。

金属多晶体晶粒长大的真实过程显示, 其 n 值通常明显低于1。这表明, 上述对于晶粒长大的理论描述并不完全正确^[13], 且近几年亦未获得实质性突破。因此有必要尝试完善上述理论、克服缺憾。

2 晶粒的棱边和角隅对晶界迁移的影响

近些年来, 人们越来越多地关注到相邻晶粒间3个晶界所构成棱边的迁移在晶粒长大过程的重要作用。然而, 目前尚没有观察三维多晶体内棱边迁移的适当技术手段, 因此相关研究往往仅局限于三晶体或二维多晶体^[13-15]。

对于三维多晶体材料, 大量的晶粒堆砌在一起构成了充满空间的连续体; 晶粒之间没有空隙、也没有重叠, 可借助凯尔文多面体来描述晶粒的形状^[16,17]。图1(a)给出了与实际多晶体晶粒形状更接近的 β 型凯尔文十四面体^[17], 其多边形表面包括了4个六边形, 8个五边形和2个四边形; 此外还有36条棱边, 以及以多个棱边交汇点为中心构成的24个角隅。这种形状的晶粒以14个多边形表面与其他晶粒面面相连, 每个棱边由该晶粒两个表面多边形共享, 并与邻接的其他两个晶粒连接, 即每个棱边由3个晶粒共享。每个角隅处会与邻接的其他3个晶粒构成的棱边连接, 即多晶体内每个角隅处有4个棱边汇集在一起, 造成4个晶粒共享一个角隅。

上述推导出的(5)式是基于多晶体所有晶界能同时驱动晶界迁移的结果^[1]。然而不论晶界能多高, 如果不存在晶界能以外的驱动因素, 一个平直的晶界不会在高温热激活条件下发生迁移。图1(a)的凯尔文十四面体表面远离棱边和角隅处的晶界比较平直, 因此这些部位的晶界难以迁移, 或其迁移会非常缓慢。

多晶体内晶粒间晶界的3个界面汇集在一起形成一个棱边(图1(b)), 在垂直于棱边的平面上3个晶界能相等的晶界间通常不呈两、两均 120° 夹角的稳定状态, 因而会发生迁移。其迁移行为首先集中在棱边附近的晶界明显弯曲处(图1(b)); 而远离棱边的晶界平直部位, 其迁移则很不明显。在多晶体晶粒长大

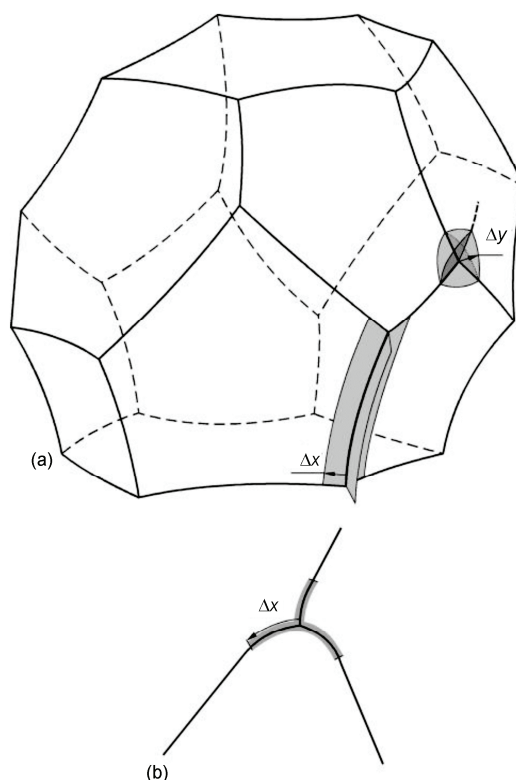


图1 β 型凯尔文十四面体(a)及相邻晶粒间三个晶界所构成棱边的几何形状(b)

过程中, 一些尺寸较小的晶粒会逐渐收缩; 当棱边迁移至这些收缩晶粒的较平直晶界部位并使其逐渐弯曲时, 这些部位才会迁移。由此可见, 多晶体晶粒长大过程中棱边的迁移是比晶界迁移更为重要的动态过程。在涉及薄膜材料的二维多晶体内棱边迁移则往往是晶粒长大的主要过程^[13-15]。

4个棱边汇集在一起形成1个角隅(图1(a))。在三维多晶体中棱边的两端往往都与角隅连接, 因此如果角隅不动, 则棱边也难以发生迁移。根据晶界张力的平衡条件可以证明, 当各晶粒间的晶界能相等且角隅的4个棱边间两两均成 $109^\circ 28'$ 夹角时该角隅是稳定的。但实际多晶体中的角隅并不能保持这种稳定的 $109^\circ 28'$ 夹角, 因而会发生位置迁移。在三维多晶体内角隅的迁移应是晶粒长大中更主要的过程。

3 棱边与角隅密度的演变及相应的晶粒长大规律

鉴于棱边与角隅在多晶体晶粒长大过程中的重

要作用,需分析棱边与角隅密度的演变规律.然而多晶体的空间结构过于复杂,只有设立简化的模型才有可能估算出金属多晶体内棱边与角隅密度在晶粒长大过程中的变化.

把所有晶粒形状都简化成平均半径为 R 的球形^[1],则一晶粒的表面积为 $4\pi R^2$;单位体积内所包含平均半径为 R 球形晶粒的数目约为球形晶粒体积的倒数,即 $3/4\pi R^3$.考虑到 2 个晶粒共享 1 个晶面,则单位体积内的晶界面积 S_b 大致为

$$S_b = \frac{4\pi R^2}{2} \frac{3}{4\pi R^3} = \frac{3}{2R}. \quad (7)$$

如果把晶粒形状设想为等轴 β 型凯尔文十四面体,且该十四面体由 14 个等轴多边形包围而成.粗略地用半径为 r 的圆形表示这些多边形,则每个等轴多边形的面积 πr^2 可简化为晶粒表面积 $4\pi R^2$ 的 $1/14$;等轴多边形的周长可简化为 $2\pi r$.由此可以根据推算出的 r 与 R 的关系及多个晶粒棱边共享的情况简化推算出多晶体单位体积内的棱边密度 ρ_{lig} 为^[18]

$$\rho_{lig} = \frac{\sqrt{14}}{2R^2}. \quad (8)$$

同理,可以根据每个凯尔文十四面体 24 个角隅及 4 个晶粒共享 1 个角隅的情况简化计算出单位体积内的角隅密度 ρ_{cor} 为^[18]

$$\rho_{cor} = \frac{24}{4} \frac{3}{4\pi R^3} = \frac{9}{2\pi R^3}. \quad (9)$$

由此可见,随晶粒的正常长大及平均晶粒尺寸的升高,晶界棱边密度及角隅密度以不同幅度逐渐下降.

设想多晶体晶界迁移过程主要由棱边的迁移带动,可简称棱边迁移.如图 1(b)和(a)所示,与棱边连接的 3 个晶面各有宽度为 Δx 的弯曲部随棱边迁移,则晶界迁移的分数 f_{lig} 为

$$f_{lig} = 3\Delta x \frac{\rho_{lig}}{S_b} = \frac{\sqrt{14}\Delta x}{R}. \quad (10)$$

与(1)式对比可知,由棱边带动晶界迁移的驱动力为 $\Delta p \cdot f_{lig}$.参照(1)~(6)式可推导出此时晶粒平均尺寸 R ,加热温度 T ,加热时间 t 之间的关系为

$$\begin{aligned} R^3 &= R_0^3 + t^n 6\sqrt{14}\gamma_b \Delta x m = R_0^3 + t^n B \\ &= R_0^3 + t^n B_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right), \end{aligned} \quad (11)$$

其中有 $B_0 = 6\sqrt{14}\gamma_b \Delta x m_0$, B 为广义迁移率.当晶粒

的尺寸足够大,以致相邻棱边的 Δx 范围互相没有影响地独立迁移时可以粗略地把 Δx 设想为常数,因此, B_0 为广义迁移率常数.

多晶体晶界迁移过程主要由角隅的迁移带动时可简称为角隅迁移.如图 1(a)所示,可设想与角隅连接的 6 个晶面上各有半径为 Δy 的 6 个完全相同的弯曲扇面晶界随角隅迁移,且扇面的圆心角均可简化设想为 $\arccos(-1/3)=109^\circ 28'$.如此,晶界迁移的分数 f_{cor} 为

$$\begin{aligned} f_{cor} &= 6 \frac{\arccos\left(-\frac{1}{3}\right)}{2\pi} \pi \Delta y^2 \frac{\rho_{cor}}{S_b} \\ &= \arccos\left(-\frac{1}{3}\right) \Delta y^2 \frac{9}{\pi R^2}, \end{aligned} \quad (12)$$

与(1)式对比可知,由角隅带动晶界迁移的驱动力为 $\Delta p \cdot f_{cor}$;参照(1)~(6)式可推导出此时晶粒平均尺寸 R ,加热温度 T ,加热时间 t 之间的关系为

$$\begin{aligned} R^4 &= R_0^4 + t^n 72\gamma_b \Delta y^2 \arccos\left(-\frac{1}{3}\right) \frac{m}{\pi} = R_0^4 + t^n C \\ &= R_0^4 + t^n C_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right), \end{aligned} \quad (13)$$

其中有 $C_0 = 72\gamma_b \Delta y^2 m_0 \arccos(-1/3)/\pi$, C 为广义迁移率.当晶粒的尺寸足够大,以致相邻角隅的 Δy 范围互相没有影响地独立迁移时可以粗略地把 Δy 设想为常数,因此 C_0 是角隅迁移的广义迁移率常数.

4 以角隅与棱边迁移为主的晶粒长大现象

选取实验材料为初始平均晶粒尺寸为 $14 \mu\text{m}$ 的 Fe-3%Si 合金(质量分数, 0.0052% C, 3.17% Si, 0.06% Mn, 0.0022% S, <0.01% Al, 0.0062% P, 0.0017% N, 余为 Fe), 将其在 30 h 范围分别于 700, 800, 900 和 1000°C 加热,并以统计检测的平均晶粒尺寸 d 为实验依据^[3].当温度不变时, n 值以及 A , B 和 C 等晶面、棱边或角隅迁移的广义迁移率数据均为常数.由此可分别按照(6), (11)和(13)式对不同温度的晶粒尺寸数据作回归拟合计算,其中用等轴晶粒平均尺寸 $d=2R$ 取代半径 R .统计检测的晶粒尺寸及相应的拟合曲线如图 2 所示.所获得的不同温度晶面、棱边和角隅迁移时的 n 值列于表 1.图 3 给出了不同温度的 A , B , C 等广义迁移率数据.

表 1 用不同迁移晶界模式回归计算出的 Fe-3%Si 实验合金晶粒长大参数

迁移部位	$n(700^{\circ}\text{C})$	$n(800^{\circ}\text{C})$	$n(900^{\circ}\text{C})$	$n(1000^{\circ}\text{C})$	广义迁移率常数($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	ΔH (kJ/mol)
晶界 ^[3]	0.424	0.373	0.352	0.345	$A_0^*: 3.13 \times 10^4$	57.72
棱边	0.618	0.577	0.521	0.513	$B_0: 4.30 \times 10^6$	84.01
角隅	0.820	0.766	0.694	0.682	$C_0: 6.09 \times 10^8$	110.46

*, A_0 等同于文献[3]中的 $4A_0$

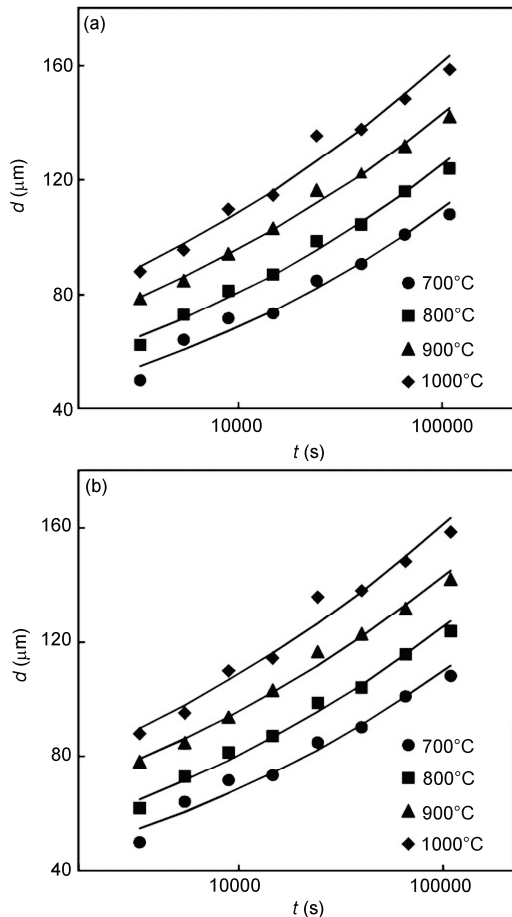


图 2 根据 Fe-3%Si 实验合金平均晶粒尺寸 d 的变化(黑符号)^[3]在棱边迁移(a)或角隅迁移(b)模式下回归拟合(实线)并计算出的不同温度晶粒长大指数 n 及相应的广义迁移率 B 或 C

根据图 3 所示不同温度的广义迁移率及关系式 $A=A_0\exp(-\Delta H/kT)$, $B=B_0\exp(-\Delta H/kT)$ 或 $C=C_0\exp(-\Delta H/kT)$, 可按图 3 显示的方式回归计算出相应广义迁移率常数 A_0 , B_0 和 C_0 和迁移激活焓 ΔH ; 并列于表 1. 图 3 中回归直线的斜率即对应着迁移激活焓 ΔH .

5 金属多晶体晶粒长大的实际行为

将晶界以棱边迁移模式或角隅迁移模式的设想

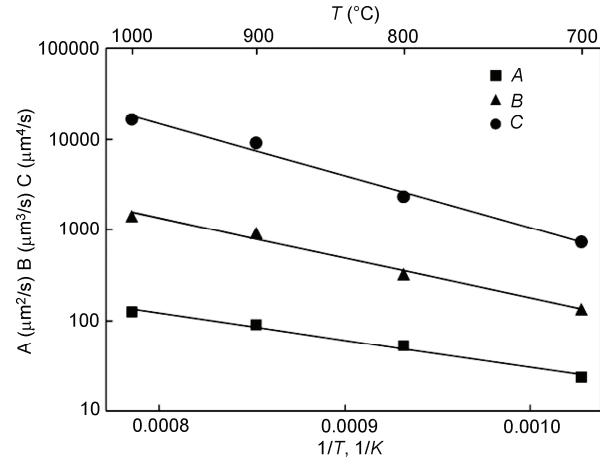


图 3 多晶体晶粒借助晶面迁移、棱边迁移或角隅迁移而长大时其激活焓 ΔH 和相应广义迁移率常数 A_0 , B_0 和 C_0 的回归计算结果(图中实心符号为分别在不同温度下根据长大晶粒的平均尺寸回归计算出的 A , B 或 C 值, 实线为对各 A , B 或 C 值的回归拟合)

用于模拟 Fe-3%Si 合金晶粒长大过程所获得的结果(图 2)与文献[3]报导晶界直接迁移的模拟结果对比可以发现, 三种迁移方式的模拟结果几乎完全一致, 看不出明显的差异. 因此, 晶界、棱边、角隅迁移都可以同样的准确度描述晶粒长大过程. 对比表 1 和图 3 的数据可以看出, 依晶界、棱边、角隅迁移的顺序指数 n 和广义迁移率都越来越高, 而 R 与 r' 的关系却依次为 2, 3, 4 次方. 前者使晶粒长大幅度提高, 而后者降低长大幅度; 在模拟计算过程中二者大体协调对应, 使模拟结果保持不变. 因此晶界用哪种方式迁移都可以较好地阐述所观察到的晶粒长大行为, 关键在于从基本原理出发那种模式更符合真实情况.

三维多晶体晶粒长大时所有晶界能并不能同时驱动晶界迁移^[1,3,17,18]. 因此(5)式所描述的过程不能反映出真实的晶粒长大过程, 需要借助(6)式中明显低于 1 的指数 n 来修正由此带来的偏差. 把晶界迁移改为棱边或角隅迁移后仍需要用 $n < 1$ 的指数来作修正. 可见, 真实晶界的迁移过程也不会仅仅是棱边或角隅的简单迁移. 表 1 显示, 依晶界、棱边、角隅迁

移的顺序指数 n 越来越接近 1, 即越来越接近相关晶界迁移模式所设定的理想条件. 从这一观察出发, 依晶界、棱边、角隅迁移的顺越来越接近真实晶界的迁移行为. 因此(5)和(6)式所设定的晶界整体迁移情况属于最不恰当的晶界迁移模式^[13,19].

在棱边迁移模式中 2 个晶界因向某一方向迁移而收缩时(如图 1(b)中向下迁移), 第 3 个晶界会因有所扩展而牵制棱边的整体迁移^[14,19], 致使棱边迁移的激活焓高于曲率半径相似的弯曲晶界. 一角隅区域共有 4 个棱边, 角隅的迁移会经受这 4 个棱边复杂的相互牵制作用, 因而其迁移的激活焓应高于棱边迁移的激活焓. 这一关系与表 1 所示晶界、棱边、角隅迁移激活焓的变化规律相符.

可以推断, 一定还存在上述所描述过程之外的某种影响晶界迁移的因素, 致使表 1 中所列 n 值不仅小于 1, 而且随温度升高逐渐降低. 首先可以想到的是金属多晶体中或多或少存在的第二相粒子, 并以齐纳力的形式阻碍晶界迁移^[1,17]; 如实验合金中就存在不少 MnS 粒子^[3]. 另一个可能的因素则是金属多晶体基体中少量固溶原子在高温随晶界一起移动时对迁移晶界造成的阻力, 即溶质拖曳力^[1,17]; 如实验合金中的 P 原子就可能造成溶质拖曳力. 随温度升高

或时间延长, 第二相粒子会因粗化而减少对晶界迁移的阻力, 因此 n 值随温度升高的降低, 及晶粒长大的速度的相应下降不应起因于齐纳力. 随温度升高, 溶质原子追随晶界的扩散速度加快, 有利于促进溶质拖曳力的提升并促使 n 值降低^[1]. 目前尚未能找出把齐纳力和溶质拖曳力与晶界驱动力结合在一起描述晶粒长大的解析表达式, 因而不能定量描述齐纳力和溶质拖曳力的效应. 相关的研究还有待更深入地开展.

6 总结

三维金属多晶体晶粒的正常长大过程并不是由弯曲晶界简单迁移造成. 根据晶粒可能的凯尔文十四面体形状建立了角隅迁移理论关系式, 以表达平均晶粒尺寸的变化规律, 且与实际观察 Fe-3%Si 合金的晶粒长大行为最为接近. 因此, 角隅迁移带动下的晶粒长大是最为可能的真实过程, 棱边迁移次之. 形成角隅的 4 个棱边互相牵制, 使其只能在较高的激活焓下迁移, 但更高的迁移率常数仍使角隅获得了较高的迁移率. 在后续研究中尚需进一步在定量描述晶粒长大的理论关系中适当体现金属多晶体内第二相粒子和溶质原子对晶界迁移造成的影响.

参考文献

- 1 Humphreys F J, Hatherly M. Recrystallization and Related Annealing Phenomena. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2004. 304–338
- 2 Furtkamp M, Gottstein G, Molodov D A, et al. Grain boundary migration in Fe-3.5%Si bicrystals with [001] tilt boundaries. *Acta Mater*, 1998, 46: 4103–4110
- 3 Mao W, Zhang M, Yang P. Behaviors of normal grain growth in polycrystalline Fe-3%Si alloys. *Steel Res Inter*, 2014, 85: 1215–1219
- 4 Majumdar S, Raveendra S, Samajdar I, et al. Densification and grain growth during isothermal sintering of Mo and mechanically alloyed Mo-TZM. *Acta Mater*, 2009, 57: 4158–4168
- 5 Huda Z, Zaharinie T. Kinetics of grain growth in 2024-T3: An aerospace aluminum alloy. *J Alloy Compd*, 2009, 478: 128–132
- 6 Gil F J, Guilemany J M, Fernández J. Kinetic grain growth in β -copper shape memory alloys. *Mater Sci Eng A*, 1998, 241: 114–121
- 7 Iordache M C, Whang S H, Jiao Z, et al. Grain growth kinetics in nanostructured nickel. *Nano Struct Mater*, 1999, 11: 1343–1349
- 8 Landry B K, Nadworny P L, Omotoso O E, et al. The kinetics of thermal instability in nanocrystalline silver and the effect of heat treatment on the antibacterial activity of nanocrystalline silver dressings. *Biomaterials*, 2009, 30: 6929–6939
- 9 Yevtushenko O, Natter H, Hempelmann R. Grain-growth kinetics of nanostructured gold. *Thin Solid Films*, 2006, 515: 353–356
- 10 Ma J, Yang X, Huo Q, et al. Mechanical properties and grain growth kinetics in magnesium alloy after accumulative compression bonding. *Mater Des*, 2013, 47: 505–509
- 11 Lee D G, Li C, Lee Y, et al. Effect of temperature on grain growth kinetics of high strength Ti-2Al-9.2Mo-2Fe alloy. *Thermochim Acta*, 2014, 586: 66–71
- 12 Xun Y, Lavernia E J, Mohamed F A. Grain growth in nanocrystalline Zn-22%Al. *Mater Sci Eng A*, 2004, 371: 135–140
- 13 Gottstein G, Ma Y, Shvindlerman L S. Triple junction motion and grain microstructure evolution. *Acta Mater*, 2005, 53: 1535–1544
- 14 Gottstein G, Shvindlerman L S, Zhao B. Thermodynamics and kinetics of grain boundary triple junctions in metals: Recent developments. *Scripta Mater*, 2010, 62: 914–917

- 15 Johnson A E, Voorhees P W. A phase-field model for grain growth with trijunction drag. *Acta Mater*, 2014, 67: 134–144
- 16 Jang W Y, Kraynik A M, Kyriakides S. On the microstructure of open-cell foams and its effect on elastic properties. *Int J Solid Struct*, 2008, 45: 1845–1875
- 17 毛卫民, 赵新兵. 金属的再结晶与晶粒长大. 北京: 冶金工业出版社, 1994. 230–232, 74–91
- 18 毛卫民, 杨平. 电工钢的材料学原理. 北京: 高等教育出版社, 2013. 464–466
- 19 Shvindlerman L S, Gottstein G. Grain boundary and triple junctions migration. *Mater Sci Eng A*, 2001, 302: 141–150

Migration behaviors of boundaries in polycrystalline metals during grain growth process

MAO WeiMin^{1,2} & YANG Ping²

¹ State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

² Department of Materials Science, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

New equations for grain growth process induced by migration of boundary ligaments and corners were deduced, in order to overcome the shortcoming of the conventional basic theory for normal grain growth in three dimensional polycrystals. The Kelvin's 14-sided polyhedron was assumed as basic shape of the grains. The evolutions of ligament density and corner density during grain growth as well as their influences on grain growth rate and migration activation enthalpy were analyzed. The grain growth process of an experimental Fe-3%Si alloy was simulated based on the new equations. It was indicated that the boundary migration driven by motion of ligaments and corners, especially the latter one, comes closer to the real grain growth process, and the shortcoming in conventional equation has been modified obviously. The evolution tendency of activation enthalpy for boundary migration calculated agrees with the actual observations. The new equations did not yet include the effects of second phase particles and solute atoms in three dimensional polycrystalline metals, and therefore could not describe the real process perfectly, which needs to be improved further.

metal, polycrystal, grain growth, boundary migration, activation enthalpy

doi: 10.1360/N092014-00167