



華夏英才基金學術文庫

徐庭栋 著

非平衡晶界偏聚动力学 和晶间脆性断裂



科学出版社

www.sciencep.com



华夏英才基金学术文库

非平衡晶界偏聚动力学 和晶间脆性断裂

徐庭栋 著

科学出版社
北 京

内 容 简 介

本书的论述从理论上分为两个部分：第一部分是热循环引起的溶质原子的非平衡晶界偏聚动力学，包括非平衡偏聚的临界时间、偏聚热力学、偏聚恒温动力学、冷却过程偏聚动力学和临界冷却速率概念、非平衡晶界共偏聚，平衡偏聚和非平衡偏聚之间的关系、钢的可逆回火脆的非平衡偏聚机理——作为非平衡偏聚动力学理论的重要应用。第二部分是弹性应力引起的非平衡晶界偏聚和贫化动力学，包括力平衡下的晶界结构和成分方程、偏聚和贫化动力学方程。作为论述上述内容的知识平台，在第1章中讨论了晶界的基本特性，尤其是平衡晶界偏聚。

本书在各个章节贯彻的论述重点是上述新理论、新概念和新模型的内容、意义和提出它们时的科学背景，以及它们在国内外实验证实中的情况和在解决材料科学和工程问题中的应用。

本书可作为高等学校关于材料科学与工程、材料物理与化学、晶体缺陷与力学性质等课程的教学参考书或辅助读物，也可供有关领域的研究生和科学工作者阅读或查阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

非平衡晶界偏聚动力学和晶间脆性断裂/徐庭栋著. —北京：科学出版社，2006

(华夏英才基金学术文库)

ISBN 7-03-017208-6

I. 非… II. 徐… III. 非晶态-晶粒间界-研究 IV. O751

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 044657 号

责任编辑：郑德平 于宏丽/责任校对：朱光光

责任印制：安春生/封面设计：陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006 年 9 月第 一 版 开本：B5 (720×1000)

2006 年 9 月第一次印刷 印张：10 3/4

印数：1—2 000 字数：201 000

定价：30.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换〈路通〉)

前 言

1978 年, 我考入北京钢铁学院 (现北京科技大学) 攻读金属物理专业的硕士研究生, 研究的题目是钢中硼的晶界偏聚. 当时的实验手段是用硼 10 同位素的显微径迹照相技术, 探测硼在晶界上的分布. 这种技术的空间分辨率与光学显微镜差不多, 用它来研究晶界微偏聚只能是半定量的. 钢中的硼是最早发现具有非平衡偏聚特征的元素, 英国学者 Williams 已于 1976 年用显微径迹照相技术, 确切证实钢中的硼有非平衡晶界偏聚特征. 我在北京科技大学导师们的带领下, 也开始接触到非平衡晶界偏聚这个材料科学研究的前沿领域, 研究方向就是硼的平衡偏聚和非平衡偏聚之间的关系.

我应该特别感谢北京科技大学的老师, 他们在我刚开始接触研究工作时, 就把我带入一个研究的前沿领域, 这可能就是研究生导师应该起的最重要的作用吧. 我对非平衡偏聚的研究立刻产生了特别浓厚的兴趣, 直至将近 30 年后的今天, 这个兴趣也没有减弱, 一直在从事这方面的研究. 但是, 晶界微偏聚的研究需要大量准确测量晶界上元素的浓度, 最先进和最有效的技术是俄歇谱测量. 当时国内俄歇谱仪屈指可数, 我几乎没有可能充分利用这种测量技术实现对非平衡偏聚的有效研究, 且不说国内仪器的设备运行水平与国际之间的差距和高昂的测试费了. 于是我陷入了这样一个矛盾之中: 对最前沿研究课题的浓厚兴趣和缺乏研究它的有效实验手段之间的矛盾. 这个矛盾一直困扰我 20 多年, 同时这个矛盾也逼迫我形成了自己的研究特色.

没有实验手段能否从事晶界偏聚的研究, 这是我 20 多年前开始从事独立研究时所思考的第一个问题. 在材料科学这门实验性很强的学科中实验无疑是十分重要的. 但是, 实验不是科学研究的终极目的, 实验应该是手段, 通过它获得新的认识、新的概念和新的理论, 然后通过这些新认识去改造自然, 才是最终目的. 当时我想, 我能否不通过做实验也达到这终极的目标呢? 支持我往这个方向走下去的一个重要因素是我在北京科技大学研究生阶段所受的严格的查找、分析和综述文献能力的训练. 我开始用大量的时间仔细阅读文献, 看看国内外学者们在此领域已做了些什么, 正在做什么, 还需要做什么; 各家所做的工作在整个领域所处的地位和作用, 以及他们工作的成功与失败等. 仔细研究了英国学者 McLean 的平衡偏聚动力学理论后, 我也想在非平衡偏聚领域建立一个相应的动力学理论, 而且 McLean 建立平衡偏聚动力学的思路, 也一直引领着我构筑非平衡偏聚动力学理论的架构; 在我从文献上见到美国学者 McMahan 研究组对加 Ti 和不加 Ti 的钢中, Ni、Sb 和 Ti 的晶界偏聚俄歇谱测量结果的巨大差别时, 由

于我在文献上已仔细研究了法国学者 Guttman 的平衡共偏聚理论, 我立刻产生了非平衡共偏聚的观念, 解释了 McMahon 等长期不能解释的上述实验现象; 我从文献上发现, 其实从 20 世纪 50 年代以来大量的关于回火脆性的实验研究, 尤其是 70 年代俄歇谱测量技术用于晶界成分测量以来, 已有若干重要的实验结果都充分说明非平衡偏聚对回火脆性的影响, 而且许多实验结果都表明, 非平衡偏聚的临界时间引起了恒温晶界脆化的临界时间, 即著名的“过时效现象”(overaging), 这是非平衡偏聚引起回火脆性的最重要的证据。但是由于人们受平衡偏聚理论的束缚, 始终没有能正确地解释这些现象。我仔细研究了上述实验结果, 并清楚地分析了平衡偏聚机理在解释回火脆性的若干重要实验结果时所遇到的困难, 认识到非平衡晶界偏聚对回火脆性的重要影响, 提出了晶界脆性的非平衡偏聚机理。我从文献上读到日本学者 Shinoda 和 Nakamura 于 1981 年报告的应力引起溶质晶界偏聚和贫化的实验结果后, 立即对这种现象产生了极大的兴趣, 查阅与此相关的几乎所有文献, 发现英国学者 Hondros 和 Seah 在解释这些现象时遇到了困难。我重新分析了这些实验现象, 提出了弹性应力引起的非平衡晶界偏聚和贫化的理论模型及其动力学方程。

上面扼要地叙述了 20 多年来我的研究历程。查阅和分析文献在我的研究中起着至关重要的作用。但是, 我并不认为我的研究经历应该普遍提倡, 因为这与特定的历史条件和学科领域发展的特定阶段有关。现在, 我国的经济发展了, 国家对科学研究的资金投入加大了, 建立了若干国家重点实验室和各种省部级重点实验室, 设备水平有的已达到国际先进水平。可以期望这些实验室会做出国际一流的实验结果, 它们也必将成为我国材料科学发展的主要推动力量。

最后, 我要特别感谢国家自然科学基金委员会, 以及支持过我的评审专家们, 使我连续 10 年不断地获得国家自然科学基金项目的资助, 没有这些资助, 就不会有这些研究。我要感谢华夏英才基金资助本书的出版。我还要感谢我的工作单位钢铁研究总院, 因为它为我提供了从事研究的条件, 它所长期形成的一种科学研究的文化氛围令我能够在市场竞争的纷杂中, 静下心来从事基础研究。

徐庭栋

2006 年 2 月 28 日于钢铁研究总院

目 录

前言

0 绪论	1
参考文献	4
1 晶界的结构和性质以及平衡晶界偏聚	6
1.1 晶界的结构和性质	6
1.1.1 概述	6
1.1.2 结构	8
1.1.3 能量	13
1.1.4 强度	14
1.1.5 晶界滞弹性弛豫	16
1.2 平衡晶界偏聚	18
1.2.1 概述	18
1.2.2 理想二元系偏聚热力学——McLean 热力学模型	18
1.2.3 多元系偏聚热力学——Guttman 模型	20
1.2.4 偏聚动力学——McLean 动力学模型	21
1.2.5 钢的回火脆性的平衡偏聚机理	23
参考文献	24
2 临界时间：非平衡晶界偏聚的最主要特征之一	26
2.1 引言	26
2.2 临界时间概念和公式	27
2.3 实验证实	28
2.3.1 硼偏聚的临界时间	29
2.3.2 磷和硫偏聚的临界时间	32
2.3.3 镍基高温合金中镁偏聚的临界时间	41
2.4 临界时间计算	44
2.4.1 临界时间与温度的关系	44
2.4.2 复合体扩散系数的实验测定和计算	45
参考文献	49
3 非平衡晶界偏聚热力学关系式	51
3.1 热力学关系式	51
3.2 基于热力学关系式的计算	53
3.2.1 晶界偏聚浓度与温度差的关系	53
3.2.2 复合体结合能对偏聚浓度的影响	54

参考文献	55
4 非平衡晶界偏聚恒温动力学	57
4.1 引言	57
4.2 Xu Tingdong 恒温动力学模型	57
4.3 表象扩散系数和恒温动力学计算	61
4.3.1 表象扩散系数讨论	61
4.3.2 恒温动力学计算	61
4.4 钢中磷偏聚的实验证实	65
参考文献	68
5 连续冷却过程的非平衡偏聚动力学和临界冷却速率	69
5.1 引言	69
5.2 连续冷却过程动力学	69
5.2.1 等效时间方法	69
5.2.2 修正因子法	75
5.3 INCONEL 718 焊接热影响区微裂纹预报	78
5.4 临界冷却速率	83
5.4.1 临界冷却速率概念	83
5.4.2 钢中 Sn、B 偏聚的临界冷却速率及其工程应用	84
5.5 其他动力学分析和实验研究	85
5.5.1 动力学分析	86
5.5.2 实验研究	89
5.6 修正因子推导	89
参考文献	91
6 非平衡晶界共偏聚	93
6.1 引言	93
6.2 模型	94
6.2.1 Guttman 模型对非平衡偏聚的有效性	94
6.2.2 空位与溶质原子结合能	95
6.3 模型与实验数据的比较	96
6.3.1 钢中 Ti、Sb 和 Ni 的非平衡共偏聚	96
6.3.2 钢中 Cr 和 N 的非平衡共偏聚	100
6.3.3 钢中 Mn 和 Sb 的非平衡共偏聚	104
6.4 非平衡晶界共偏聚的表述及其意义	107
6.5 非平衡晶界共偏聚的热力学表述	108
参考文献	110
7 应力诱导非平衡晶界偏聚和贫化	112
7.1 引言	112

7.2	实验现象和理论上遇到的困难	112
7.3	模型	115
7.3.1	弹性应力作用下的晶界行为	115
7.3.2	应力平衡下晶界区的空位浓度	117
7.3.3	应力平衡下非平衡晶界偏聚和贫化	118
7.3.4	临界时间公式和作用应力的影响	119
7.3.5	晶界区弹性模量的实验测定	120
7.4	偏聚动力学方程	123
7.4.1	偏聚过程	124
7.4.2	反偏聚过程	125
7.5	贫化动力学方程	126
7.5.1	贫化过程	126
7.5.2	反贫化过程	128
7.6	动力学模拟	129
7.6.1	钢中磷的偏聚	129
7.6.2	钢中硫的偏聚	131
7.6.3	钢中磷的贫化	133
7.7	小结	135
	参考文献	136
8	平衡偏聚和非平衡偏聚之间的关系	138
8.1	实验方法	138
8.1.1	实验合金和热处理	138
8.1.2	PTA 法探测硼和半定量分析	138
8.2	概念	139
8.2.1	最小偏聚温度	139
8.2.2	转换温度	140
8.3	应用	142
8.3.1	INCONEL 718 合金中硼的最小偏聚温度	142
8.3.2	钢中硼的最小偏聚温度及其对淬透性的影响	144
8.3.3	0.2%碳钢中硼偏聚的转换温度	145
	参考文献	145
9	可逆回火脆性的非平衡偏聚机理	146
9.1	引言	146
9.2	恒温可逆回火脆化过程中的临界时间	147
9.2.1	临界时间模型	147
9.2.2	实验证实	147
9.2.3	小结	155
9.3	Powers 实验结果的解释	156

9.4 一步回火脆和二步回火脆现象的解释 157

9.5 可逆回火脆性动力学 158

参考文献..... 160

10 结束语 162

参考文献..... 164

0 绪 论

大多数技术上重要的材料是多晶的，它们由小晶体组合而成。这些小晶体称为晶粒，是由网状的内界面将它们相互分开。这些内界面称为晶界。晶界是一个狭窄的区域，大约只有几个原子直径的厚度。晶界区是弱化区或脆化区，材料发生断裂时，往往灾难性地沿晶界断裂。这种断裂每年给社会造成的损失达百亿美元。比如，大尺寸工件如飞机机体、压力容器、核反应堆以及飞机汽车发动机部件等的断裂。小的工件如计算机电线线路的断裂，也往往追溯到电连接线的沿晶界断裂。这些连接线比人的头发丝还细，计算机工作时会达到很高的温度，会引起连线的断裂。预报和控制这类断裂仍然是材料科学家和工程师当前面临的最急切和令人不安的挑战。Low (1963) 已经指出，这种断裂可以分为两大类：①晶界沉淀相引起的断裂；②溶质原子的晶界偏聚引起的断裂。最近，Naoya 等 (2004) 用相差 (aberration) 修正的 Z 衬度扫描透射电子显微镜，观察到掺杂的 La 原子偏聚到 Si_3N_4 晶界上的非晶区和晶化区的原子像 (图 0-1 和图 0-2)。这就首次实现了原子晶界偏聚的直接观察，并且证明了 La 原子的晶界偏聚引起 Si_3N_4 晶粒拉长，获得韧化了的微结构 (Naoya et al. 2004)。他们认为，对于现在通过微观尺度结构设计改进陶瓷材料的力学性能而言，这一发现代表了向下

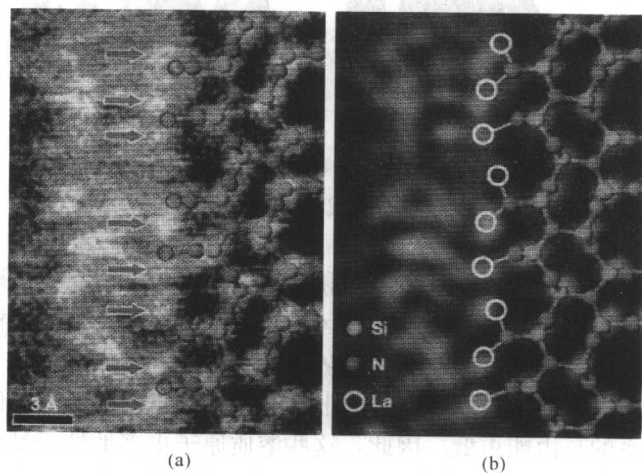


图 0-1 用高角度环形暗场透射电镜 (HAADF-STEM)，在晶间膜和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒棱镜面之间内界面上的原子成像 (Naoya et al. 2004)

一代陶瓷所需要的原子水平的结构工程迈进了重要的一步 (Naoya et al. 2004). 这就是说, 溶质原子微偏聚到晶界上不但是引起沿晶界脆断的重要原因, 并且是改进材料性能的重要途径. 因此长期以来晶界微偏聚的研究一直是材料科学和工程中最活跃的领域之一.

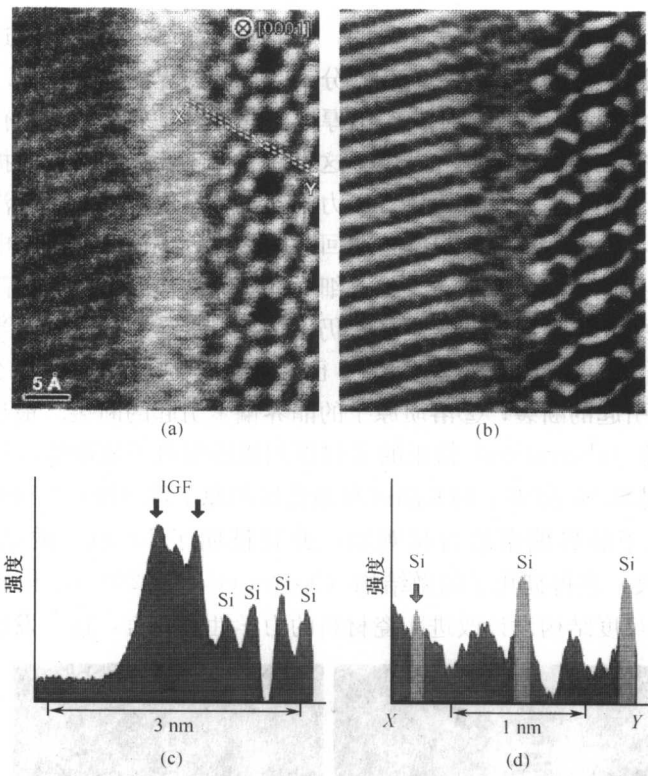


图 0-2 添加 La 的 β - Si_3N_4 的晶间膜的原子分辨率的扫描透射电子显微镜成像 (Naoya et al. 2004)

晶界微偏聚有两种方式: 平衡偏聚和非平衡偏聚. 平衡晶界偏聚是由于材料内部结构的不均匀性引起的. 由于晶界区相对于基体完整点阵在结构上不同, 原子排列在有些区域是无规则的, 有的晶界位置原子排列比较疏松, 有空隙存在, 有的比较紧密. 这样使溶质原子在晶界上某些位置的自由能低于基体点阵位置的自由能, 使体系的自由能更低. 因此, 这些溶质原子更多地处于晶界的位置, 使晶界浓度高于基体浓度, 并且对于一定温度, 溶质的晶界浓度是一定的, 称为平衡晶界偏聚. 材料只有在恒温时间趋于无限时, 才在扩散速率的控制下单调地趋近晶界的平衡偏聚浓度.

1957 年, 英国著名学者 McLean (1957) 提出了平衡晶界偏聚的热力学和恒

温动力学方程,描述了平衡晶界偏聚发生的热力学条件和恒温动力学规律,至今仍然作为平衡晶界偏聚的经典理论而被广泛应用。

1975年,法国材料学家 Guttman (1975) 为了解释合金元素对脆性杂质晶界偏聚的影响,以及偏聚引起的工程材料沿晶界断裂的问题,在多组元系统中发展了 Fowler 理论,考虑两种偏聚组元之间发生的反应,提出了一组方程描述不同溶质原子晶界共偏聚现象,称为平衡共偏聚理论。此理论指出由于两种溶质元素之间的相互吸引作用,一种元素发生晶界偏聚可以促使另一种元素的晶界偏聚,反之亦然。此理论成功地解释了某些合金元素对晶界脆性的影响。

英国材料物理学家 Seah 于 1977 年在当时平衡晶界偏聚理论发展的最新成果——McLean 平衡偏聚理论基础上,提出某些晶界脆性,尤其是可逆回火脆性,是由脆性杂质原子平衡偏聚到晶界上引起的。自此以后平衡晶界偏聚理论一直是理解可逆回火脆性以及其它类型晶界脆性的基础。

20 世纪 60 年代后期,加拿大的 Aust (1968) 和美国的 Anthony (Anthony 1969, Hanneman et al. 1969) 发现在淬火冷却过程中会引起溶质的晶界偏聚。而且发现这种晶界偏聚不同于上述平衡晶界偏聚之处在于它的不稳定性,可以在充分退火过程中令其消失。同时他们提出了如下后来被普遍接受的非平衡偏聚机理:基体中的空位和溶质原子可以发生反应,形成空位-溶质原子复合体。像一般化学反应一样,基体里的空位 V 、溶质原子 I 和两者形成的复合体 C 的浓度之间处于热力学平衡

$$V + I = C \quad (0-1)$$

当材料从固溶处理温度淬火冷却至某一低温,然后在此低温恒温,由于对应固溶处理温度的基体中空位的热平衡浓度高于低温对应的空位平衡浓度,晶界附近基体里的空位将在淬火冷却过程和低温恒温过程消失于晶界,以降低空位浓度。晶界附近空位浓度的降低破坏了上述平衡,使晶界附近复合体分解为空位和溶质原子,使复合体浓度降低。这样就产生了晶界附近和远离晶界区之间的复合体浓度梯度,此梯度驱动复合体自晶内扩散至晶界,引起超过晶界平衡浓度的溶质原子富集在晶界区,形成溶质非平衡晶界偏聚。

1972 年,英国学者 Williams 等 (1976, 1972) 用中子活化的方法 (particle tracking autoradiography, PTA), 直接观察到硼在晶界的偏聚,确证了溶质非平衡晶界偏聚现象的存在。自此开始,国际上许多学者参与了非平衡晶界偏聚的研究,成为材料科学和工程的一个研究热点,也取得了巨大的进展。从研究的深度上讲,已逐步建立了非平衡晶界偏聚的热力学和动力学理论 (Xu et al. 2004, 1989, Xu 1987); 非平衡共偏聚理论 (Xu et al. 2004, Xu 1997), 平衡偏聚和非平衡偏聚关系的理论模型 (Xu et al. 2004, 1990); 从研究的广度上讲,发现了更多的元素,如 P、S、Sb、Sn、Cr、Ti、Al 等元素均有非平衡偏聚特征 (Yuan 2003, Li et al. 2002, Vorlicek et al. 1994, Faulkner 1989, 1987,

1981, Misra et al. 1989, Doig et al. 1987, 1981), 而且发现了作用应力以及高能粒子辐照也会产生非平衡晶界偏聚 (Faulkner et al. 1996a, Rehn et al. 1983, Shinoda et al. 1981); 从理论应用上讲, 非平衡偏聚理论已用于可逆回火脆性机理的研究, 并提出了晶界脆性的非平衡偏聚机理, 是对回火脆性的平衡晶界偏聚机理的重要突破和补充 (Xu 1999a, 1999b), 并开始用于预报材料的晶界脆性问题 (Chen 2001, Sevc 1995). 经过国内外学者 30 多年的努力, 现在非平衡晶界偏聚领域的理论完备程度已从总体上达到或超过平衡晶界偏聚的理论水平. 值得指出的是, 在此领域近 20 多年的发展过程中, 我国学者的研究工作起着重要的作用.

本书将集中讨论热循环引起的和应力作用引起的非平衡晶界偏聚, 至于高能粒子辐照引起的非平衡晶界偏聚, 因为已有 Rehn 和 Okamoto (1983) 以及 Faulkner (1996b) 著作的详细评述, 本书不包括这部分内容. 全书分 11 章, 第 0 和第 10 章分别是绪论和总结. 第 1 章综述晶界结构, 性能和平衡晶界偏聚的基本知识, 为本书的论述重点——非平衡晶界偏聚动力学, 提供背景材料. 因此已熟悉这部分内容的读者可以不读这部分内容. 在第 2~5 章将集中讨论热循环引起的非平衡晶界偏聚动力学, 其中包括临界时间概念和公式 (Xu 1988, Song et al. 1989); 热力学和恒温动力学方程 (Xu 1989, 1988, 1987); 连续冷却过程动力学 (Xu 1989); 临界冷却速率概念等 (Xu 1989, Song et al. 1989); 同时讨论了这些新概念、新理论模型在分析试验结果和材料科学和工程问题上的应用. 第 6 章讨论了非平衡共偏聚概念、它的热力学解析表述和实验证实 (Zheng et al. 2005, Xu 1997). 第 7 章给出了弹性应力引起的非平衡晶界偏聚或贫化理论模型及其实验证实 (Xu et al. 2004a, 2004b, Xu 2003a 2003b, 2002, 2000, 徐庭栋 2003). 第 8 章讨论了平衡偏聚和非平衡偏聚的关系, 通过实验发现最小偏聚温度和转换温度概念, 并讨论了这两个概念在解决钢和高温合金的热处理工程问题上的应用 (Huang et al. 1997, Taylor 1992). 在第 9 章集中讨论了可逆回火脆性的非平衡偏聚机理, 并着重叙述这一新机理如何解释原来平衡晶界偏聚机理不能解释的若干关于晶界脆性的经典性实验结果 (Zhang et al. 2000).

参 考 文 献

- 徐庭栋. 2003. 中国科学, E 辑, 33 (3): 199
Anthony T R. 1969. Acta Metall., 17: 603
Aust K T, Hanneman R E, Niessen P, Westbrook J H. 1968. Acta Metall., 16: 291
Chen W, Chaturvedi M C, Richards N L. 2001. Metall. Mater. Trans., 32A: 931
Doig P, Flewitt P E J. 1981. Acta Metall. 29: 1831., Doig P, Flewitt P E J. 1987. Metall. Trans., 18A: 399
Faulkner R G. 1981. J. Mater. Sci., 16: 373

- Faulkner R G. 1987. *Acta Metall.* , 35: 2905
- Faulkner R G. 1989. *Mater. sci. tech.* , 5: 1095
- Faulkner R G, Song S H, Flewitt P E J. 1996a. *Inter. Mater. Rev.* , 41: 198
- Faulkner R G, Song S H, Flewitt P E J. 1996b. *Metall. Mater. Trans.* , 27A: 381
- Guttmann M. 1975. *Surf. Sci.* , 53: 213
- Hanneman R E, Anthony T R. 1969. *Acta Metall.* , 17: 1133
- Huang X, Chaturvedi M C, Richards N L, Jackman J. 1997. *Acta Mater.* , 45: 3095
- Li Q, Yang S, Li L, Zheng L, Xu T. 2002. *Scr. Mater.* , 47: 389
- Low Jr J R. 1963. *Prog. Mater. Sci.* , 12: 1
- McLean D. 1957. *Grain Boundaries in Metals*. Oxford Univ. Press
- Misra R D K, Balasubramanian T V. 1989. *Acta Metall.* , 37: 1475
- Naoya Shibata, Stephen J, Pennycook, Tim R, Gosnell Gayle S, Painter William A, Paul F Becher. 2004. *Nature*, 428: 730~733
- Rehn I E, Okamoto P R. 1983. *In Phase Transformations During Irradiation*. London: Applied Science Publ.
- Seah M P. 1977. *Acta Metall.* , 25: 345
- Sevc P, Janovec J, Lucas M, Grabke H J. 1995. *Steel Res.* , 66: 537
- Shinoda T, Nakamura T. 1981. *Acta Metall.* , 29: 1631
- Song S, Xu T, Yuan Z. 1989. *Acta Metall.* , 37: 319
- Taylor K A. 1992. *Metall. Trans.* , 23A: 107
- Vorliceck V, Flewitt P E J. 1994. *Acta Metall. Mater.* , 42: 3309
- Williams T M. 1972. *Metal Sci. Journal*, 6: 68
- Williams T M, Stoneham A M, Harries D R. 1976. *Mater. Sci.* , 10: 14
- Xu T. 1987. *J. Mater. Sci.* , 22: 337
- Xu T. 1988. *J. Mater. Sci. Lett.* , 7: 241
- Xu T. 1997. *Scr. Mater.* , 37: 1643
- Xu T. 1999a. *Mater. Sci. Technol.* , 15: 659
- Xu T. 1999b. *J. Mater. Sci.* , 34: 3177
- Xu T. 2000. *J. Mater. Sci.* , 35: 5621
- Xu T. 2002. *Scripta Materialia*, 46: 759
- Xu T. 2003a. *Philos. Mag.* 83 (7): 889
- Xu T. 2003b. *Mater. Sci. Technol.* , 19 (3): 388
- Xu T, Cheng B. 2004a. *Prog. Mater. Sci.* , 49: 109~208
- Xu T, Song S. 1989. *Acta Metall.* , 37: 2499
- Xu T, Song S, Yuan Z, Yu Z. 1990. *J. Mater. Sci.* , 25: 1739
- Xu T, Zheng L. 2004b. *Philos. Mag. Lett.* , 84 (4): 225
- Yuan Z X. 2003. *Scr. Mater.* , 48 (2): 203
- Zhang Z L, Lin Q Y, Yu Z S. 2000. *Mater. Sci. Technol.* , 16: 305
- Zheng L, Xu T. 2005. *Metall. Mater. Trans.* , 36A: 3311

1 晶界的结构和性质以及平衡晶界偏聚

在我们叙述本书的主要内容非平衡晶界偏聚和晶间脆性断裂之前，先简略地叙述一下有关晶界的结构、基本性质，晶界在弹性应力作用下的滞弹性弛豫行为，平衡晶界偏聚的基本概念和理论，其目的是为非平衡偏聚理论的叙述提供一些背景材料。读者从中可以看到非平衡晶界偏聚理论，包括热引起的和应力引起的非平衡晶界偏聚或贫化，是在什么样的基础上发展出来的。这会对加深理解非平衡偏聚理论有所帮助。

1.1 晶界的结构和性质

1.1.1 概述

所有固体材料都是由原子、离子或分子组成。在固体状态，这些粒子的绝大多数是处于规则的周期性排列。比如，原子的大小和形态以及相邻原子间键合的性质，会导致一种最低能量的单晶组态，决定了原子在晶体中的规则的周期性排列。结果，大多数晶体结构是由 14 种可能的晶体点阵（Bravais 点阵）构成。由于这些原因，同一种材料，因经受的温度和压力不同，会有不同的晶体结构（Flewitt et al. 1994）。

当固体从液体中形成时，遍布于整个液体中的随机取向的无数个小晶体形成核，并随着液体的凝固而长大。这些小晶体持续长大，直到相邻的小晶体相遇接触。一般地讲，这些相邻的小晶体，既不会有相同的取向，也不会有相同的排列。它们相遇的地方就形成了界面，这就是晶界。晶界处原子的排列通过扭曲和形成间隙来调和相邻两晶体之间在取向上的错配。假若一块固体材料被抛光出一个平面，然后用适当的弱酸腐蚀，这些界面就被显示出来，并可以用光学显微镜或扫描电镜观察（图 1-1）。这种跨越相邻晶粒的对晶体结构完整排列的破坏，类似于 Lomer 和 Nye 观察的二维泡筏模型中的高角度界面的结构（图 1-2）（Lomer et al. 1952）。在晶体材料里这些错配区只有很少的几个原子直径厚，低于相邻晶体的有序度，是整体材料中力学性能上的弱区。界面的能量将随相邻两晶体之间的取向差的增加而变化，图 1-3 示意地表示了这种变化。

晶界结构是决定材料物理、力学、电学和化学性能的一个主要因素。但是，许多材料是由多相组成的，每个相可以有非常不同的成分和晶体结构，虽然在某些情况下这些差别是很小的。一相被一个界面与另一个相隔开，此界面称为相界，由于它与晶界的类似性，本书将它看作是晶界概念的延伸，不作专门的

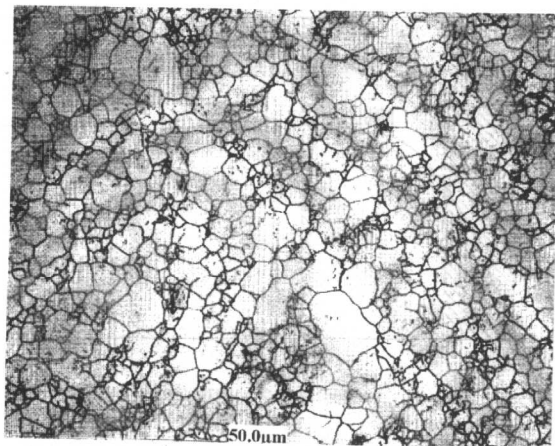


图 1-1 抛光和腐蚀后金属所显示出的晶界

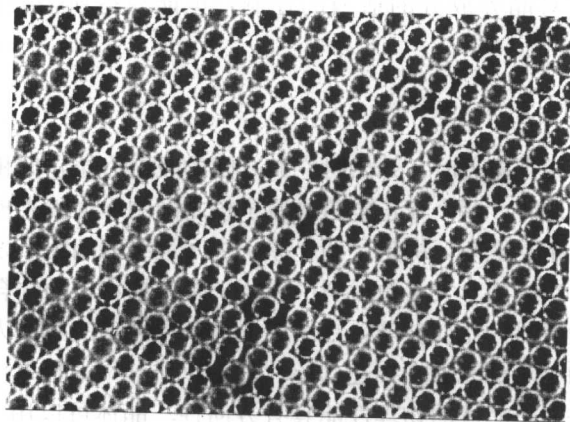


图 1-2 二维泡沫模型的高角度界面 (Lomer et al. 1952)

讨论.

即使对于纯元素或纯化合物的情况, 材料的晶界上也几乎总是包含一些杂质元素, 有时尽管仅仅是百万分之几或十亿分之几. 但是, 某些工程材料, 通常是金属合金、陶瓷或高分子材料, 生产时专门加入微量元素, 以达到所需要的物理、化学、电学和力学性质. 而许多工程材料, 特别是金属合金, 除了主要的合金元素外, 杂质原子也往往存在. 因为占据晶界上的位置会使能量降低, 原子易于跑到晶界上去, 从而影响了材料的整体性能. 另外, 无论是在单相合金还是复相合金中, 成分并不总是均匀分布的, 通常某些元素将在晶界上富集或贫化. 虽然这些局部的化学成分的变化仅只发生在纳米尺度上, 但它会对材料的整体性能

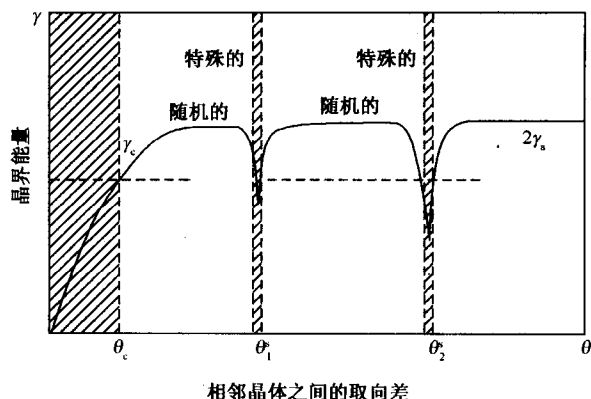


图 1-3 晶界能量随相邻晶体之间取向差的变化

产生重要影响。这些晶界局部成分的变化往往与材料在工程应用中性能的降低相联系，同时通过对晶界成分的适当的控制，也能获得所需要的对材料性能的改进。

1.1.2 结构

当两个原子相互接近时，开始时它们之间的吸引力拉它们相互靠近，可是当两者相互充分靠近时，两个带正电荷的原子核之间的斥力就表现出来了。这两个相反的力之间的相互平衡，决定了两个原子之间最终的间距，以及原子在固体中所采取的（晶体）结构。大多数材料中，原子是依据特定的结合键形成规则排列的，但也有某些情况，比如玻璃，在结构上是长程无序的，称为非晶态。晶体结构的规则性借助于对称元素来描述（Barrett et al. 1986, Kelly et al. 1970），而这些对称元素决定了晶体的物理性能具有方向性。晶体可以用三个矢量 a 、 b 、 c 描述的单胞来定义，这三个矢量给出了三个结晶学轴。图 1-4 给出了晶体材料可能的 14 种点阵排列（Bravais 点阵）。

图 1-5 表示了五种不同的原子间的结合键。它们是：①离子键；②共价键；③金属键；④分子键；⑤氢键。在离子键的情况，每一个原子要么失去电子，要么得到电子，使它们的外层电子成为完全的壳层。结果原子被电离，要么带正电，要么带负电，正负离子相互吸引。这就产生了很强的非方向性并具有高熔点的结构。对于共价键，原子对共同分享外层电子使它们外层电子填满，这种结构具有很强的方向性，也具有高熔点。对于金属键，所有原子共同分享价电子，结果产生高密度的非方向性的结构，这些结构具有导电性，且熔点在一个较宽的温度范围内。分子键（也称为 van der Waals 键）产生于电中性的原子或分子的电荷位移，形成了它们之间弱的吸引力。它类似于金属，熔点在一个较宽的温度范