

一种实验确定多晶材料晶界区弹性模量的方法*

郑磊 徐庭栋

钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081

摘要 基于张应力作用引起的溶质非平衡晶界偏聚理论模型, 提出了通过测量张应力引起的溶质非平衡晶界偏聚量, 求多晶材料晶界区弹性模量的方法, 并借助于 Misra 的实验结果求得 2.6 Ni-Cr-Mo-V 钢 883 K 温度下晶界区的弹性模量为 $E_{gb} = 2.03 \times 10^9$ Pa. 所得结果与 Kluge 等理论计算的晶界区弹性模量在数量级上(定性)一致, 证实了多晶材料晶界区具有比通常认为的更低的弹性模量.

关键词 空位 晶界 应力 偏聚 弹性模量

多晶材料的弹性模量是作用应力与相应应变的比值, 很多方法可以测量或计算出其弹性模量. 由于多晶材料既包含基体又包含晶界, 这些方法得到的弹性模量都是反映基体和晶界区综合贡献的弹性模量. 但在许多情况下还需要了解晶界区的弹性行为. 比如, 在晶界断裂的连续体弹性理论(continuum elasticity theories of grain-boundary fracture)中, 晶界区弹性行为的掌握将极大促进裂纹前端应力场的研究和计算^[1]. 对纳米材料而言, 由于晶界在材料中所占比例远高于普通多晶材料, 晶界区的弹性性能在更大程度上影响着纳米材料的弹性行为. 因此, 晶界区弹性模量的研究对于深入了解纳米材料弹性性能极为重要^[2,3]. 但是, 迄今为止, 几乎还没有关于晶界区弹性模量的实验结果. Kluge 等^[1]利用原子模拟计算了 $\Sigma 5(001)$ 扭转晶界的弹性模量, 但其模型没有考虑晶界区的点缺陷、偏聚杂质原子和空隙等几何结构, 所以所得结果是理想晶界的弹性模量, 与多晶材料实际晶界有一定差别. 因此, 通过实验结果求得晶界区的弹性模量是非常必要的.

本文以应力作用下非平衡晶界偏聚理论为基础^[4-8], 提出一种通过实验结果计算晶界区弹性模

量的方法, 并求得 2.6 Ni-Cr-Mo-V 钢在 883 K 晶界区的弹性模量.

1 模型和方法

Xu^[4-8]首先建立了作用应力引起的溶质非平衡晶界偏聚或贫化理论模型及其动力学方程, 并获得与实验结果的极好符合. 此模型假定晶界区相对于晶粒基体而言是弹性软区(elastically softer region), 因此, 当多晶体受到外加张应力作用时, 晶界区将优先弹性变形, 晶界附近基体中的空位将移入晶界区变为空隙, 使晶界区的平均原子间距增加. 此时, 晶界作为阱吸收空位. 原子间距的增加使原子间相互吸引力随之增加. 原子间吸引力平衡外加张应力时晶界停止吸收空位. 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. 假定此情况下 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 引起的应变, 则晶界上的弹性应变能可由(1)式给出^[5-8]:

$$W = \frac{1}{2} \sigma_n \epsilon_n = \frac{1}{2} \sigma_n^2 / E_{gb}, \quad (1)$$

2003-10-15 收稿, 2003-11-26 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50331020)

E-mail: xutingd@hotmail.com

由于晶界法线方向相对于外加应力方向随机分布, 因此, 引进系数 K_0 表征晶界法线方向相对于应力方向的随机分布, 则

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

假定外加张应力对晶界所作的功全部被用来吸收空位, 则单位体积晶界吸收的空位量为

$$\frac{W}{F_v} = \frac{(K_0/2)\sigma^2}{E_{gb}F_v}, \quad (3)$$

其中 F_v 是晶界区空位形成能. 实际上, $(K_0/2)\sigma^2/(E_{gb}F_v)$ 是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

$$C_{v(\sigma=\sigma)} = C_{v(\sigma=0)} + (K_0/2)\sigma^2/(E_{gb}F_v), \quad (4)$$

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 引起的晶界区的最大空位浓度. 这是除现在已公认的 5 种固体中产生和消除过饱和空位之外的第 6 种基本物理过程^[6-8]. 同样, 一个压应力作用在晶界区时, 一些空隙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. 这时, 晶界作为源发射空位. 随着原子间距的降低, 平均原子间排斥力增加. 对于一个恒定的外加压力, 确定量的空位将从单位体积晶界区发射出来^[4-8].

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^[4-8]. 因此, 张应力引起的晶界附近空位浓度的降低促使复合体分解成空位和溶质原子, 使得晶界附近复合体浓度降低, 从而在晶界和晶内之间产生一个复合体的浓度梯度, 此梯度驱动复合体扩散至晶界, 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. 在复合体扩散到晶界的同时, 溶质会沿着它自己的浓度梯度由晶界扩散回晶内. 应力作用初期, 复合体的扩散是主要的, 并随应力作用时间的延长而减弱, 而反方向的溶质扩散将随时间延长而增加. 因此, 必然存在一个应力时效时间, 溶质向晶内的扩散流等于复合体向晶界的扩散流, 晶界偏聚浓度达到极大值. 此时间称为临界时间. 图 1 表明 Misra 的

观察证实在张应力和 883 K 温度下硫在钢中的非平衡晶界偏聚的临界时间为 3 h^[9]. Shinoda 等的实验结果也证实了张应力和压应力引起的磷非平衡晶界偏聚和贫化临界时间的存在^[5-8,10].

假设一个空位和一个溶质原子形成一个复合体, 在张应力作用下向晶界扩散, 引起溶质非平衡晶界偏聚. 应力时效至临界时间, 张应力引起的溶质最大非平衡晶界偏聚浓度可由(5)式获得^[5-8]

$$C_{b(\sigma=\sigma)} - C_{b(\sigma=0)} = (K_0/2)\sigma^2/(E_{gb}F_v), \quad (5)$$

其中, $C_{b(\sigma=0)}$ 是无应力作用时晶界溶质平衡浓度, $C_{b(\sigma=\sigma)}$ 是张应力 σ 引起的溶质在晶界区最大非平衡浓度.

文献[5~8]在平衡关系式(5)基础上建立了张应力引起的溶质非平衡晶界偏聚动力学方程, 并完好地模拟了 Misra 等的硫在钢中张应力时效实验结果, 符合极好, 这就证实了(5)式的有效性和准确性(见图 1). 将(5)式整理如下:

$$E_{gb} = (K_0/2)\sigma^2/((C_{b(\sigma=\sigma)} - C_{b(\sigma=0)})F_v), \quad (6)$$

由(6)式可知, 若实验测量出张应力引起的溶质非平衡晶界偏聚浓度差值 $C_{b(\sigma=\sigma)} - C_{b(\sigma=0)}$ 、晶界区空位形成能 F_v 和外加作用张应力 σ , 则可求出晶界区的弹性模量 E_{gb} .

2 弹性模量的计算

2.1 计算参数的确定

2.1.1 张应力引起的硫非平衡晶界偏聚浓度差 $C_{b(\sigma=\sigma)} - C_{b(\sigma=0)}$ Misra^[9]预先在无应力和 883 K 温度下对 2.6 Ni-Cr-Mo-V 钢试样恒温时效 2160 ks, 使晶界区的空位和硫原子均达到平衡浓度, 然后在同一温度进行张应力时效, 载荷为 460 kg(应力约 35 kg/mm²). 试样在此载荷下最长保持至 25 h, 时效试样去除载荷后迅速水淬, 测得晶界区硫与铁(703 eV)的 Auger 谱峰高比值随应力时效时间的变化曲线, 如图 1 中 APR 曲线所示.

图 1 中的 APR 曲线表明在应力时效的开始, 硫

的晶界偏聚量迅速增加, 至 3 h 达到极大值 $C_{b(\sigma=\sigma)}$ ^[9]. 应力时效超过 3 h, 晶界偏聚量逐渐降低, 最终在 20 h 达到无应力作用下的平衡晶界浓度 $C_{b(\sigma=0)}$. Misra 实验证明了 883 K 温度下无应力作用时效 2160 ks 后硫的晶界平衡偏聚量, 与应力时效 20 和 25 h 的偏聚量一致^[9]. 可见, 图 1 中应力时效过程中晶界上硫含量的增加 $C_{b(\sigma=\sigma)} - C_{b(\sigma=0)}$, 是完全由张应力作用引起的晶界区硫的非平衡偏聚浓度的增加. 由图 1 的 APR 曲线可以确定^[5-8], $C_{b(\sigma=\sigma)}$ 和 $C_{b(\sigma=0)}$ 分别为 0.68 at. % 和 0.48 at. %. 所以, 张应力引起的晶界硫浓度的增加应为 $C_{b(\sigma=\sigma)} - C_{b(\sigma=0)} = 0.20 \text{ at. \%}$.

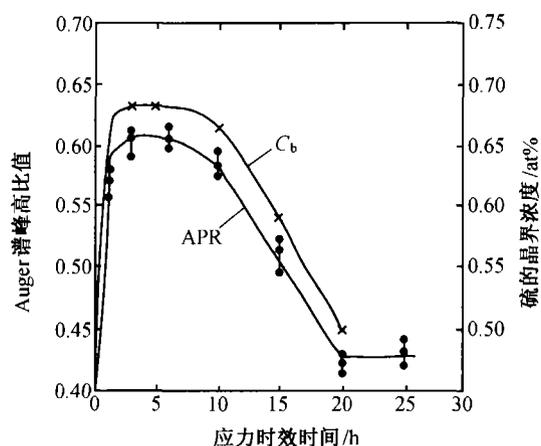


图 1 无应力条件下时效 2160 ks 后在作用应力及 883 K 温度下试样中硫晶界偏聚量随时效时间变化的 APR 曲线^[9]
图中硫的晶界浓度 C_b 曲线是用动力学方程模拟的 APR 曲线的结果^[5-8]

这里假定硫在晶界区的最大溶质浓度 $C_{b(\sigma=\sigma)}$ 与临界时间 3 h 晶界上硫的偏聚量 $C_b(t_c)$ 相等. 对实验数据的动力学模拟表明^[5-8], 张应力作用下硫原子和空位形成的复合体扩散系数是 $2.06 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 比单个硫原子向晶内扩散的扩散系数 $1.86 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 高 10 个数量级, 因此, 时效时间短于 3 h 的偏聚过程中, 硫原子的反向扩散对复合体向晶界扩散的抵消作用可以忽略. 可见, 用 $C_b(t_c)$ 代替 $C_{b(\sigma=\sigma)}$ 是合理的.

2.1.2 晶界区摩尔体积 平衡关系式(5)表示的是单位体积内作用应力引起的原子数目的增加, 图 1

中得到的晶界上浓度的增加是用原子百分含量表示的. 所以, 要利用晶界区的摩尔体积将硫原子百分含量的增加, 换算为单位体积内硫原子数目的增加. 用小角度 X 射线和中子散射方法对纳米 Pd 试样研究的结果表明, 晶界区原子平均密度是基体晶格原子密度的 50%^[11], 这一点也被 Mössbauer 谱对纳米铁的研究所证实^[12]. 忽略基体晶格(不含晶界)和多晶铁(含晶界)密度的不同, 可以认为晶界区密度是多晶铁密度的 50%. 多晶铁的摩尔体积为 $7.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, 因此, 晶界区摩尔体积为 $1.42 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$. 这样, 1 m^3 体积的晶界区含有 $1/1.42 \times 10^{-5} = 7.04 \times 10^4$ 摩尔原子. 所以 3 h 时应力时效引起的 1 m^3 体积的晶界区硫原子数目的增加是 $6.02 \times 10^{23} \times 7.04 \times 10^4 \times 0.20\% = 8.52 \times 10^{25}$.

2.1.3 晶界区空位形成能 F_v Simonen 等^[13]估算了奥氏体不锈钢中辐照引起的晶界偏聚缺陷动力学参数, 结果表明晶界区空位形成能为 1.5 eV. Chisholm 等^[14]通过揭示出硅倾侧晶界上电子束引起损伤的择优成核规律, 进行原子尺度的模拟, 得到了晶界上单空位、空位对, 以及单空位链、双空位链、三空位链的空位形成能均在 0.8 和 1.8 eV 之间. 因此, 本文在计算中将选择 1.5 eV 作为晶界区的空位形成能.

2.2 计算结果

图 1 所示的 Misra 的张应力时效实验的作用应力 σ 是 $35 \text{ kg/mm}^2 = 3.43 \times 10^8 \text{ Pa}$ ^[9]. 在多晶材料中, 外加张应力方向与晶界法线方向所成的角度在 $0 \sim 90^\circ$ 之间随机分布. 这里取 45° 作为外加张应力相对于多晶材料中大量不同取向的晶界所成角度的统计平均. 因此, $K_0 = \cos 45^\circ = 0.707$. 依据上述讨论中所确定的参数, 通过(6)式, 可求得晶界区弹性模量 E_{gb} 值:

$$E_{gb} = (0.707/2) \times (3.43 \times 10^8)^2 / (8.52 \times 10^{25} \times 1.5 \times 1.60219 \times 10^{-19}) = 2.03 \times 10^9 \text{ Pa}.$$

3 讨论

Kluge 等^[1]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 bicrystal), 用原子嵌

入势(embedded-atom potential), 模拟了(001)扭转晶界的弹性模量 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , 所得结果列于表1.

比较表1和本文中883 K温度下晶界区弹性模量 $E_{gb} = 2.03 \times 10^9$ Pa 可以发现, E_{gb} 比表1中模拟的晶界弹性模量 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} 低2个数量级, 比 C_{66} 低1个数量级, 但却比 C_{44} 高1个数量级. Kluge 等还对Cu的理想无缺陷双晶, 用Lennard-Jones势, 模拟了(001)扭转晶界的弹性模量, 证实弹性模量 C_{44} 亦急剧降低至晶粒基体弹性模量的10%以下(见文献[1]图9). Kluge 等通过对其他大角度晶界的模拟得出结论, 认为 C_{44} 的剧烈降低是多晶材料大角度晶界的一种普遍现象^[1]. 可见, 由于晶界区弹性性质的各项异性, 即使用原子模拟方法所得的各弹性模量之间也存在3个数量级的差别, 如 C_{11} , C_{12} 等和 C_{44} 之间. 本文中通过非平衡晶界偏聚实验结果计算的弹性模量 E_{gb} 值, 应该是晶界各弹性模量 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{66} 和 C_{44} 的综合贡献, 且最低的弹性模量 C_{44} 比其他较高的弹性模量加权贡献于弹性模量 E_{gb} . 因此, E_{gb} 的数值处于理论计算的各弹性模量 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{66} 和 C_{44} 之间, 并更接近于最低的弹性模量 C_{44} , 说明本文从实验结果求得的晶界区弹性模量与Kluge等的理论计算结果在数量级上是一致的, 属于定性一致.

表1 Kluge 等用原子嵌入势模拟的Au晶界区一个平面和两个平面的弹性模量及与理想晶体的比较^[1]

弹性常数	1P(一平面局域弹性常数)	2P(二平面局域弹性常数)	B(块状理想晶体) / 10^9 Pa	1P/B	2P/B
	/ 10^9 Pa	/ 10^9 Pa			
C_{11}	139	160	196	70.92%	81.63%
C_{12}	108	127	142	76.06%	89.44%
C_{13}	125	141	157	79.62%	89.81%
C_{33}	172	180	181	95.03%	99.45%
C_{44}	0.2	0.3	44	0.455%	0.682%
C_{66}	17.9	23.2	29.2	61.30%	79.45%

另一方面, 表1还表明, 当对于晶界最近邻一个原子平面计算时, 扭转晶界弹性模量 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{66} 是晶粒基体完整晶体弹性模量的60%~90%,

C_{33} 改变较小, 但 C_{44} 仅为晶粒基体完整晶体弹性模量的0.455%(见表1的1P/B). 当考虑两个平时, C_{44} 也仅为完整晶体的0.682%(见表1的2P/B值). 用本文计算的晶界区弹性模量 E_{gb} 与单晶 α 和 γ 铁完整晶体的弹性模量比较并列于表2. 从表2可以看出, E_{gb} 相对于单晶铁弹性模量的比值处于0.883%~2.636%之间(表2的 $E_{gb}/E_{\alpha-Fe}$ 和 $E_{gb}/E_{\gamma-Fe}$), 它高于理论计算的晶界区弹性模量 C_{44} 相对于晶粒基体完整晶体弹性模量的比值0.455%和0.682%(表1的1P/B和2P/B), 但低于理论计算的晶界其他弹性模量相对于晶粒基体完整晶体弹性模量的比值60%~90%(表1的1P/B和2P/B). 所以, 本文计算的晶界区弹性模量 E_{gb} 相对于完整晶体弹性模量的比值, 也处于Kluge等理论计算的晶界区各弹性模量相对于晶粒基体完整晶体弹性模量的比值之间. 这一结果再次说明本文基于实验求得的晶界区弹性模量与Kluge等理论计算的晶界区弹性模量在趋势上是符合的.

表2 室温单晶 α 铁和1428 K单晶 γ 铁的弹性模量及与计算的晶界区弹性模量 E_{gb} 值的比较

弹性常数	单晶 α -Fe (室温 ^[15])	单晶 γ -Fe (1428 K ^[16])	$E_{gb}/E_{\alpha-Fe}$ /%	$E_{gb}/E_{\gamma-Fe}$ /%
C_{11}	230	154	0.883	1.318
C_{12}	135	122	1.504	1.664
C_{44}	117	77	1.735	2.636

本文计算的是883 K温度下晶界区弹性模量^[5~9], 而Kluge等是模拟计算0 K下晶界区弹性模量^[1]. 众所周知, 材料加热至熔点的过程是一个体积膨胀并弹性软化的过程, 温度升高会增加原子间距并削弱原子间作用力, 降低晶界区的弹性模量. 另外, Kluge等计算晶界区弹性模量时, 是以完整晶界为模型的, 没有考虑晶界区的结构无序性(structural disorder), 即晶界上存在点缺陷、偏聚杂质原子或空隙引起的缺陷团簇等对弹性模量的影响^[1], Kluge等也认为这种晶界结构无序性会大大降低晶界区的弹性模量. 本文在实验基础上计算的真正晶界的 E_{gb} 包含了所有这些晶界结构无序因素的影响. 因此, 本文计算的883 K温度下并包含了真正晶界的结构无序性的晶界区弹性模量 E_{gb} , 远

低于 Kluge 等在 0 K 模拟计算的完整晶界弹性模量 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{66} , 仅高于 C_{44} , 且更接近于这个最低晶界弹性模量 C_{44} 是合理的.

最近, Lu 等^[3]用非晶晶化法制备了不同晶粒尺寸的纳米硒, 测得它们的弹性模量约为普通多晶硒的 30%, 并认为此结果是晶界和纳米尺寸晶粒基体的弹性模量综合作用的表象值 (apparent value), 其大幅降低是由于晶界和三角结点非常低的弹性模量引起的. 此实验结果说明晶界区弹性模量应远低于多晶材料中晶粒基体弹性模量的 30%, 而不是一般认为的 70%^[17]. 只有这样, 随着界面数目的增加和晶粒基体尺寸的减小, 两者综合作用的弹性模量值才有可能降低至普通多晶材料弹性模量的 30%. 因此, Lu 等的实验结果预示了多晶材料晶界区应具有较一般认为的更低的弹性模量, 这是与本文计算的晶界区弹性模量 E_{gb} 在趋势上是一致的.

公式(6)是基于二元或三元系溶质偏聚模型建立起来的, 而计算依据的 Misra 实验中所用 2.6 NiCrMoV 钢, 是包含有 Fe 和 C 在内的复杂的多元系, 各种溶质原子与空位的交互作用, 会影响硫与空位的交互作用. 假若其他溶质原子与空位形成复合体, 在张应力作用下也偏聚到晶界上, 会影响硫在晶界上的偏聚量, 从而影响本方法计算晶界弹性模量的精度. 若在 Misra 的实验中不但测量了由应力引起的硫的偏聚量, 而且考察了其他溶质在应力作用下的偏聚情况, 对发生偏聚的元素亦进行测量, 并在计算中加以补偿, 就可以提高本方法计算晶界区弹性模量的精度.

4 结论

本文提出了通过张应力时效引起溶质(硫)非平衡晶界偏聚的测量结果, 计算多晶材料晶界区弹性模量的方法, 并求得 2.6Ni-Cr-Mo-V 钢在 883 K 温度下晶界区弹性模量是 $E_{gb} = 2.03 \times 10^9$ Pa. 此结果与 Kluge 等理论计算结果在数量级上是一致的.

参 考 文 献

- 1 Kluge M D, et al. Formalism for the calculation of local elastic constants at grain boundaries by means of atomistic simulation. *J Appl Phys*, 1990, 67: 2370
- 2 Gleiter H. Nanocrystalline materials. *Prog Mater Sci*, 1989, 33: 223
- 3 Lu K, et al. Grain size dependence of mechanical properties in nanocrystalline selenium. *J Mater Res*, 1997, 12: 923
- 4 Xu Tingdong. A model for intergranular segregation/dilution induced by applied stress. *J Mater Sci*, 2000, 35: 5621
- 5 Xu Tingdong. Kinetics of non-equilibrium grain-boundary segregation induced by applied tensile stress and its computer simulation. *Scripta Mater*, 2002, 46: 759
- 6 Xu Tingdong. Creating and destroying vacancies in solids and non-equilibrium grain-boundary segregation. *Philos Mag*, 2003, 83: 889
- 7 Xu Tingdong. Kinetic equations for non-equilibrium grain boundary segregation induced by applied tensile stress. *Mater Sci Technol*, 2003, 19: 388
- 8 Xu Tingdong, et al. Kinetics of non-equilibrium grain-boundary segregation. *Prog Mater Sci*, 2004, 49: 109
- 9 Misra R D K. Issues concerning the effects of applied tensile stress on intergranular segregation in a low alloy steel. *Acta Mater*, 1996, 44: 885
- 10 Shinoda T, et al. The effects of applied stress on the intergranular phosphorus segregation in a chromium steel. *Acta Metall*, 1981, 29: 1631
- 11 Jorra E, et al. Small-angle neutron scattering from nanocrystalline Pd. *Phil Mag*, 1989, 60B: 159
- 12 Herr U, et al. Investigation of nanocrystalline iron materials by Mossbauer spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 1987, 50: 472
- 13 Simonen E P, et al. Radiation-induced segregation: A microchemical gauge to quantify fundamental defect parameters. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1995, 373: 95
- 14 Chisholm M F, et al. Vacancy formation and vacancy-induced structural transformation in Si grain boundaries. *Mater Sci Forum*, 1999, 294~296: 161
- 15 Hearmon R F S. *The Elastic Constants of Crystals and Other Anisotropic Materials*. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 559~560
- 16 Zarestky J, et al. Lattice dynamics of γ -Fe. *Phys Rev*, 1987, 35B: 4500
- 17 Shen T D, et al. On the elastic moduli of nanocrystalline Fe, Cu, Ni, and Cu-Ni alloys prepared by mechanical milling/alloying. *J Mater Res*, 1995, 10: 2892