

溶质非平衡晶界偏聚的临界时间*

王民庆 郑磊 邓群 徐庭栋**

钢铁研究总院 高温材料研究所, 北京 100081

摘要 临界时间现象是非平衡晶界偏聚区别于平衡晶界偏聚的最基本特征. 它的发现和提出是非平衡偏聚理论的重要进展. 文中综述了临界时间现象的发生机理、公式推导、实验证实以及相关工程应用, 并结合最新进展, 讨论了临界时间现象在非平衡晶界偏聚理论中的地位以及今后在材料脆性预报中的重要应用.

关键词 晶界 偏聚 临界时间 回火脆性 微合金化

溶质晶界偏聚是引起晶界性能变化的一个重要原因, 它可以显著降低晶界断裂强度^[1,2]. 晶界偏聚元素通常为基体内含量小于 10^{-4} 的微量杂质, 例如 P, S, As, Sb, N, Sn 等^[3]. 这些杂质虽然平均含量很低, 却有可能在晶界上产生很高的偏聚浓度. 例如对一个四级晶粒度的镍基高温合金, 当杂质含量只有 10^{-5} 时, 每个晶粒都可以包满一层杂质原子. 可以想象, 这种分布会严重影响晶界性能. 一般来说, 溶质晶界偏聚的有害作用常表现在回火脆性的产生^[1,4-8]、蠕变空洞^[9,10]、晶间应力腐蚀断裂^[10]等方面. 对某些材料而言, 溶质晶界偏聚还可以产生有益作用. 例如在高温合金中, 硼、锆、镁、铈等是微合金化技术中主要的晶界强化元素. 对某些功能材料, 如陶瓷材料及半导体材料, 晶界偏聚元素还可以显著改变它们的电学性质, 人们就曾利用溶质偏聚制造出既为电容器又为变阻器的材料^[11]. 因此, 溶质晶界偏聚的研究具有很强的理论意义和工程应用价值, 一直为材料学界所关注.

晶界偏聚方式可分为两种: 平衡偏聚和非平衡偏聚. 1957年, 英国著名学者 McLean^[12]提出了平衡偏聚模型, 后来法国材料学家 Guttman^[13]发展了这一理论, 建立了以三元规则溶液为基础的平衡晶界共偏聚理论. 在此基础上, Seah^[14]于1977年提出了回火

脆性的溶质平衡晶界偏聚机理. McLean, Guttman 和 Seah 的理论, 形成了较完整的平衡晶界偏聚理论体系, 至今仍然为学术界所公认并被广泛引用.

最早关于热循环引起的非平衡晶界偏聚现象是由 Aust^[15]和 Anthony^[16]等于20世纪60年代报告的, 这种晶界偏聚不同于平衡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, 因而这种偏聚具有非平衡性, 同时他们提出了被学术界接受的非平衡晶界偏聚机理. 1972年, Williams^[17]等通过实验, 进一步确证了非平衡晶界偏聚现象的存在. 自此, 非平衡晶界偏聚研究成为70年代以来材料学界研究的热点问题之一.

作为非平衡晶界偏聚最为显著的特征, 临界时间现象的发现是非平衡晶界偏聚研究的重要进展. 本文综述了临界时间概念的提出、公式的推导及其实验证实, 并结合目前临界时间在工程中的应用, 指明了其在非平衡晶界偏聚理论研究中的地位以及在工程实际应用中的重要作用.

1 临界时间的概念及公式推导

1.1 临界时间概念

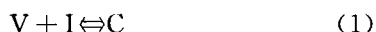
20世纪60年代后期, Aust 和 Anthony 最早提

2006-06-05 收稿, 2006-09-01 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50331020)

** 通信作者, E-mail: xudingd@hotmail.com

出了非平衡偏聚机理：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。如同一般的化学反应，基体里的空位 V、溶质原子 I 和两者形成的复合体 C 之间会达到热力学平衡^[15,16]：



试样在高温固溶处理之后，被迅速淬至室温，基体中将存在大量的过饱和空位。晶界是良好的空位阱，因而晶界附近的空位将被大量吸收。由于在局部要达到空位、溶质原子和复合体的平衡，因而空位浓度的下降必将导致复合体分解为空位和溶质原子，使晶界附近的复合体浓度下降。同时，在远离晶界的区域，因为要达到低温下的空位平衡浓度，过饱和空位将再次与溶质原子结合形成复合体，从而使得远离晶界区域中的复合体浓度增加。这样在晶内和晶界之间形成了复合体浓度梯度，此梯度驱动复合体向晶界扩散，从而引起超过平衡偏聚浓度的溶质原子富集在晶界处，形成非平衡偏聚。由于超过平衡偏聚浓度的溶质原子富集在晶界上，因而这些溶质原子是不稳定的，它们会沿着自己的浓度梯度，从晶界返回晶内。在恒温开始阶段，复合体向晶界扩散是主要的，随恒温时间的延长而减弱；同时溶质向晶内的反向扩散将随恒温时间的延长而增加。因此，必然存在这样一个恒温时间——反向溶质原子的扩散流等于复合体的扩散流，此时晶界偏聚浓度达到极大值，该恒温时刻称为临界时间(critical time)。其原理示意图如图 1 所示。若恒温时间超过临界时间，由于溶质扩散流大于复合体扩散流，晶界偏聚浓度将随恒温时间的延长而降低，最后趋近于它的平衡晶界浓度^[5,15,16]。

由临界时间现象的产生机理可知，临界时间现象实际上是一种亚稳态，它产生的本质是溶质原子的最大晶界偏聚量超过了平衡晶界偏聚量。若溶质最大偏聚量小于或等于该条件下的平衡偏聚量时，溶质偏聚依然会按照平衡偏聚机制进行，也就观察不到临界时间现象。临界时间现象被认为是非平衡晶界偏聚发生的最有效判据，是非平衡晶界偏聚的最基本特征。以临界时间作为分界点，非平衡晶界偏聚可以分为两个过程：偏聚过程和反偏聚过程。这为后来非平衡晶界偏聚恒温动力学方程的建立提

供了条件^[5]。

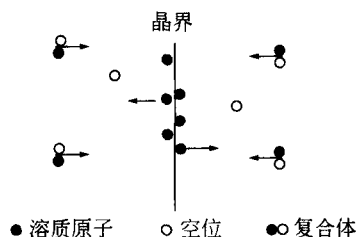


图 1 溶质-空位复合体向晶界扩散以及溶质原子向晶内反向扩散的原理示意图

1.2 临界时间公式推导

1981 年, Faulkner^[18]最先明确阐述了临界时间概念，并且给出了临界时间的解析表达式：

$$t_c = [r^2 \delta \ln(D_c/D_i)] / [(D_c - D_i)] \quad (2)$$

后来，我国学者徐庭栋^[19]对其进行了修正，并给出了最终表达式。

因为临界时间定义为在低温恒温过程中溶质原子自晶界返回晶内的扩散流与复合体向晶界的扩散流相等的时刻，用下式表示这一时刻的瞬态平衡过程：

$$D_i \Delta C_i / r = D_c \Delta C_c / r \quad (3)$$

这里 D_i 和 D_c 分别是溶质原子和复合体在基体里的扩散系数； ΔC_i 是晶界区和晶粒内部之间的溶质浓度差； ΔC_c 是晶粒内部和晶界区之间的复合体浓度差； r 是晶粒半径。

ΔC_i 和 ΔC_c 是随时间变化的，当复合体和溶质原子扩散的平均距离达到晶粒半径时，这些浓度差将降低，假设它们与恒温时间的关系有

$$\Delta C_c = \exp(-t/\tau_c) \quad (4)$$

和

$$\Delta C_i = \exp(-t/\tau_i) \quad (5)$$

这里 t 是时间， τ_i 和 τ_c 分别表示溶质原子和复合体扩散的平均距离达到晶粒半径所需的恒温时间，亦即晶界溶质浓度和晶内复合体浓度开始急剧降低的时间，因此根据扩散的基本关系式，可定义为

$$\tau_i = r^2 / \delta D_i \quad (6)$$

和

$$\tau_c = r^2 / \delta D_c \quad (7)$$

这里 δ 为数值常数。

将(4)至(7)式代入(3)式中, 解出时间 t , 即为临界时间 t_c 的表达式

$$t_c = [r^2 \ln(D_c / D_i)] / [\delta(D_c - D_i)] \quad (8)$$

这里, 获得临界时间公式(8)基于了如下两个重要假设: (1) 当平均扩散距离达到晶粒半径时, 溶质晶界浓度达到极大值, 而后随恒温时间的延长单调减小; (2) 假定溶质原子和复合体的扩散, 是在临界时间 t_c 的稳态扩散流, 它们分别是由各自的浓度梯度 $\Delta C_i / r$ 和 $\Delta C_c / r$ 引起的^[5,19]。

(8)式和(2)式相比只发生了微小变化, 但在(8)式中, δ 是爱因斯坦无规行走公式中的比例常数, 而在(2)式中没有这个意义。而且 Xu^[19,20] 指出, 由于 Faulkner 公式的错误, 使本来的偏聚过程, 被他错误地判断为反偏聚过程。现在人们已普遍接受(8)式作为临界时间表达式。

根据平衡晶界偏聚的热力学关系式和非平衡晶界偏聚机理, Faulkner 最先推导出了临界时间处溶质偏聚浓度的近似表达式。后来, 徐庭栋经过分析后将其转化为非平衡晶界偏聚的热力学关系式, 并以热力学关系式为边界条件, 最先推导出了非平衡偏聚过程的恒温动力学方程^[5,19,21]。

2 临界时间现象及临界时间公式的实验证实

临界时间概念从提出后只是作为一个理论推测而一直没有得到实验证实, 直到 1988 年徐庭栋^[20] 用中子活化 (particle tracking autoradiography, PTA) 实验, 最先发现硼在 Fe-30Ni(B) 合金中存在临界时间现象, 并首次做出了非平衡偏聚恒温动力学曲线(如图 2 所示)。在 13 s 左右, 硼在晶界的偏聚浓度达到极大值, 并明确指出了这是硼的非平衡偏聚的临界时间现象。Xu 还用临界时间公式计算了硼在该合金 1050℃ 的临界时间, 大约为 11 s, 这与实验结果基本相符。此实验的最大意义在于首次

从实验上发现和证实了非平衡偏聚的临界时间现象。后来, He 等利用 PTA 实验在 Mn-Mo-B 钢中^[22], 法国学者 Gay 等利用 Auger 谱在 Fe40Al-200B 合金中^[23] 均发现了 B 的临界时间现象; 美国 Ames 实验室的 Kameda^[24] 等利用 Auger 谱在加铜合金中利用辐照退火和(单纯)退火过程, 也均发现了硫的临界时间现象, 而且他们利用临界时间公式进行了计算, 所得结果与实验结果都符合得很好。自此以后, 临界时间现象和临界时间公式逐渐被国内外所证实并接受, 临界时间也因此成为了非平衡偏聚领域最基本的概念。

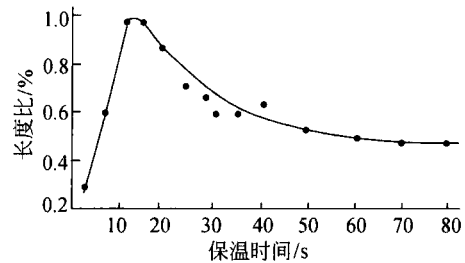


图2 用中子活化方法(PTA)测量的 Fe-30Ni(B)合金中硼晶界偏聚随在 1050℃ 恒温时间的变化
纵坐标表示视区内发生硼偏聚的晶界总长 L 与同一视区内晶界总长度 L_0 之比^[20]

虽然钢中硼的临界时间现象在 20 世纪 70 年代就被发现了, 但磷的临界时间现象直到 90 年代才被人们发现。1999 年, Xu 对 Briant^[25] 等 1978 年的实验结果分析后首次指出: 磷在钢中产生了临界时间现象, 并依据临界时间公式和等效时间^[5] 的概念, 计算了磷最大晶界偏聚量发生的时间, 与试验结果符合得很好^[7,8]。后来, 英国材料学家 Knott^[26] 教授、Li^[27] 等以及 Zhang^[28,29] 等均对临界时间现象以及临界时间公式进行了实验证实。

对于磷的临界时间现象发现较晚的原因, Xu 等^[5] 进行了解释: 在同一恒温温度, 磷的临界时间要远大于硼, 比如在 450℃, 磷的临界时间大约为 10000 h, 而硼的临界时间只有几小时, 因此它的非平衡偏聚性质不易在通常的冶金和热处理操作中显现出来。

Mg 作为高温合金的主要晶界强化元素之一而备受关注。最近, 徐庭栋^[30] 通过详细分析朱强等^[30,31] 1987 的试验结果后指出, Mg 在镍基高温合

金中同样具有临界时间特征. 并借助临界时间公式对其实验结果进行了解释. 这一发现有可能为人们深层次地认识 Mg 在高温合金的作用机理开辟一条新的途径.

以上试验结果及分析都确切证实了非平衡晶界偏聚中临界时间现象的存在以及临界时间公式的正确性. 迄今为止, 人们已发现 P, S, Sb, Sn, Cr, Ti, Al, Mg 等^[3,18,26,30,32-37]多种元素存在临界时间现象. 现在, 临界时间已成为了非平衡晶界偏聚领域的核心概念和最基本特征, 被国内外学术界所承认. 经研究还发现: 不仅材料经高温淬火, 然后恒温时效过程中存在临界时间现象, 低作用应力以及高能粒子辐照同样会引起临界时间现象^[5,38,39]. 这是因为3种方式都能导致过饱和空位的产生, 进而引起溶质最大晶界偏聚量超过平衡偏聚量.

3 临界时间现象在判断晶界偏聚形式中的作用

平衡偏聚是由于材料内部结构的不均匀性引起的, 其驱动力为元素偏聚后体系自由能的降低, 本质上是一种热力学平衡状态; 对应的动力学曲线如图3所示. 而非平衡偏聚是合金在冷却、应力和辐照等外界因素作用下, 由于材料晶内和晶界之间产生了溶质-空位复合体浓度梯度而引起的, 本质上是一种动力学过程, 对应的特征曲线如图2所示.

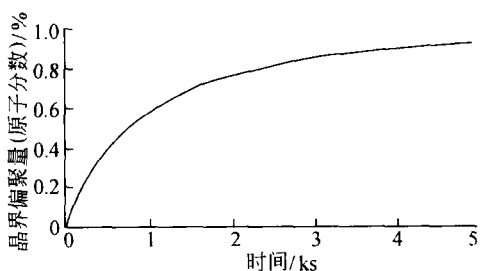


图3 平衡偏聚动力学公式描述的溶质晶界偏聚量随时间 \sqrt{t} 变化的动力学曲线示意图^[12]

图2和图3比较可以看出, 平衡偏聚动力学曲线呈现出随时间延长逐渐增大, 并最终趋向于一个平衡值的特征, 而非平衡偏聚动力学曲线呈现出先随时间延长而增大, 达到一个极大值后逐渐减小的特征. 所以非平衡偏聚与平衡偏聚最大区别就在

于: 非平衡偏聚动力学曲线存在一个超过平衡晶界偏聚量的浓度极大值, 即存在临界时间现象. 这也是非平衡偏聚的最基本特征. 我们知道, 对溶质晶界偏聚的研究只有在先判断出溶质偏聚特性的基础上, 才有可能做出进一步的深层次研究; 而要判断溶质的晶界偏聚形式, 必须借助临界时间现象来判断. 因此, 临界时间现象被认为是判断晶界偏聚形式的一把“标尺”.

4 临界时间对有关试验现象的解释及在材料晶界成分预报中的应用

4.1 可逆回火脆性的非平衡晶界偏聚机理

可逆回火脆性, 即高温回火脆性, 自1885年被发现以来, 关于它的发生机理, 人们一直没有给出满意的理论解释. 20世纪50年代之前, 人们曾认为它是由于沿晶界析出的脆性相引起的. 但是后来使用先进的电子显微镜, 人们观察到没有晶界析出相的样品也存在回火脆性. 1977年, Seah^[40]提出了可逆回火脆性的平衡偏聚机理, 认为是脆性杂质原子平衡偏聚到晶界上脆化了晶界引起的. 这在一定程度上促进了回火脆性的研究进展, 但是遗憾的是若干关于回火脆性的经典性实验结果, 平衡晶界偏聚机理并不能给出合理的解释.

后来, 在仔细分析了自20世纪50年代至90年代的几乎所有关于回火脆性的实验结果后, 徐庭栋和宋申华发现^[6-8]: 决不是只有溶质原子的平衡晶界偏聚可以引起回火脆性, 非平衡偏聚也是引起回火脆性的重要原因, 于是他们首次提出了回火脆性的非平衡偏聚机理: 杂质非平衡偏聚的临界时间, 会引起恒温回火脆化过程中的临界时间, 此时晶界脆性达到极大值. 恒温(或服役)超过此时间, 晶界会自动韧化. 这其中主要包括磷的非平衡晶界偏聚引起的材料(钢)脆性的发生. Xu还对Briant^[25]等1978年的试验进行了重新分析计算^[7,8], 结果发现, 计算的临界时间与实验测量的HY130钢P晶界偏聚浓度出现峰值的时刻正好相对应.

同样, 恒温回火脆性的过时效(overaging)问题自50年代发现以来, 关于它的发生机制人们也都不能给出合理的解释. 所谓过时效现象, 是指恒温回火过程中, 晶界的脆性程度随恒温回火时间的延

长而增加, 达到一个极大值后, 然后随回火时间的延长而降低. Xu^[7,8]对国内外大量关于这方面的试验结果分析后指出: 过时效现象的脆性极大值就发生在磷的非平衡偏聚的临界时间, 从而首次指出某些回火脆性的过时效现象就是磷的非平衡晶界偏聚的临界时间现象. 应用该理论, Xu还对 Siebert^[41]于1954年最初报告的钢的过时效现象的实验结果进行了成功解释.

由以上分析可知, 非平衡晶界偏聚引起可逆回火脆性的最主要的理由, 就是恒温回火脆化过程中存在临界时间现象; 当冷却引起的溶质最大偏聚浓度超过此温度下平衡晶界偏聚浓度时, 非平衡晶界偏聚将是引起可逆回火脆性的主要原因, 此时将出现恒温回火脆化的临界时间(过时效)现象. 这样的材料脆性可通过延长回火时间而慢慢降低直至消

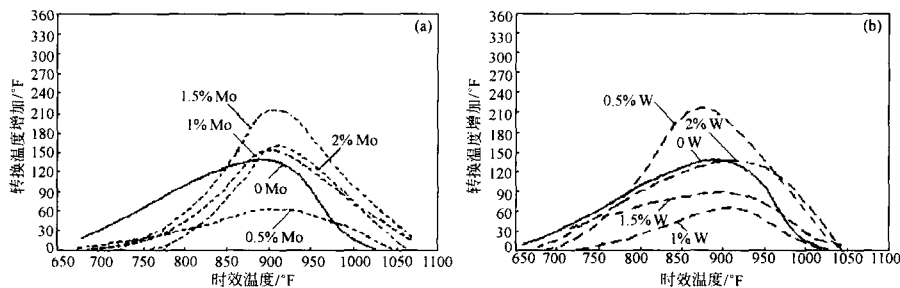


图4 Powers 9种钢在各温度回火1000h脆-韧转变温度的增加随回火温度的变化
(a) 含Mo钢; (b) 含W钢

后来, Xu^[7,8]根据 Powers 的试验条件, 用临界时间公式计算了磷在钢中各个温度下的临界时间(结果见表1), 进而对实验结果作出了如下解释: 试样在890°F(477°C)的临界时间是1008h, 最接近 Powers 所采用的1000h的恒温时间. 因此, 非平衡晶界偏聚量的极大值, 以及由此引起的脆性极大值发生在900°F¹⁾(482°C). 对恒温温度低于900°F的试样, 其临界时间会随恒温温度的降低而急剧增加. 在这种较低温度下保温1000h后, 溶质会处于非平衡晶界偏聚的偏聚阶段而达不到临界时间, 此时溶质的晶界偏聚量, 相对应的试样脆化程度会随恒温温度的降低而急剧降低. 同样, 对恒温温度高于900°F的试样, 其临界时间要随恒温温度的增加

除. 但是当冷却引起的溶质最大偏聚浓度没有超过此温度下的平衡晶界浓度时, 此时平衡晶界偏聚是引起回火脆性的主要原因. 这不会出现恒温回火脆化的临界时间现象, 即脆性一旦产生将不能消除^[42].

4.2 Powers 的实验结果解释

1956年, Powers^[43]研究了Mo和W对钢的回火脆性的影响, 得到了图4的著名结果. 利用9种不同成分的钢, 淬火后在各个不同温度都回火1000h, 结果发现只有在900°F(482°C)下达到脆性极大值, 而在高于和低于900°F的温度, 脆性都将急剧下降. 这是一个非常重要的试验结果, 但是包括 Powers 本人在内的几乎所有学者都不能给出合理的解释.

而越来越短于1000h, 现在恒温脆化温度依旧保持在1000h, 那么溶质会处于非平衡晶界偏聚的反偏聚阶段, 于是溶质的晶界偏聚量, 相对应试样的脆化程度会随恒温温度的升高而急剧降低. 最终 Xu 得出结论: Powers 的试验结果是由于磷的恒温回火脆化临界时间引起的.

表1 用(8)式计算的磷在各个温度的临界时间^[7]

时效温度/°F	750	800	850	890	900	950	1000	1050
临界时间/h	29613	8120	2558	1008	840	298	11447	

4.3 临界时间在预报材料脆性极大值方面的应用

因为临界时间对应着杂质元素在晶界的最大偏聚量, 而脆性杂质在晶界的最大偏聚量又与材料的

1) $x^{\circ}\text{F} = \frac{5}{9}(x - 32)^{\circ}\text{C}$

脆性极大值相对应。因此，临界时间可用于表征材料脆性极大值到来的时间，进而为预报和控制材料的韧脆性能提供依据。

Li 等^[44] 2005 年报告，他们对 12Cr1MoV 钢在 1050℃ 固溶处理 2 h 水淬，在 540℃ 恒温回火不同的时间，用 Auger 谱测量磷的晶界成分，获得图 5 磷的偏聚动力学曲线。他们又对恒温 0, 100, 500, 800 h 的样品测量其韧-脆转变温度 (ductility brittleness transition temperature, DBTT) 随恒温时间的变化，得到了图 5 样品韧-脆转变动力学曲线。通过比较发现，在磷晶界偏聚浓度出现极大值的恒温时间 500 h 左右，韧-脆转变温度也出现了极大值，这就确切证实了磷的非平衡偏聚的临界时间引起了恒温回火脆性的临界时间。他们还利用临界时间公式算得磷在 540℃ 的临界时间为 516 h，与实验结果 (500 h) 符合得很好。另外，Zhang 等^[45] 通过试验测定钢中磷的偏聚量和相应 50% 断裂转变温度 (50% fracture appearance transition temperature, FATT)，同样发现：磷的晶界偏聚浓度极大值，引起晶界脆性 (50% 断裂转变温度) 极大值，从而引起材料脆性极大值。

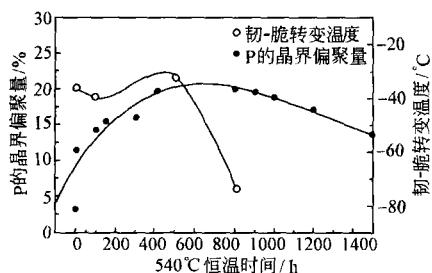


图 5 12Cr1MoV 钢在 540℃ P 的晶界偏聚动力学和韧-脆转变动力学曲线^[44]

以上试验结果是对晶界脆性 (回火脆性) 临界时间模型的最好证实，也为临界时间在预报材料脆性极大值的工程应用方面提供了实验支持。在文献 [44] 中作者还依据实验结果提出了防止服役材料出现脆性极大值的具体措施：依据临界时间公式计算出主要晶界脆性元素的临界时间。因为临界时间和材料的脆性极大值相对应，所以只要使这些晶界脆性元素在预先时效过程中超过临界时间，即达到溶质反偏聚阶段，就可以使材料在服役过程中逐渐远离脆性极大值，出现逐渐韧化的现象。

而我们对临界时间值较大的晶界脆性元素 (如钢中的磷) 应引起注意，因为受到生产效率以及低时效温度等因素的影响，在预先时效过程中，这种溶质很难达到临界时间，结果使临界时间现象在材料的服役过程中表现出来，从而有可能造成材料在不被人们知觉的情况下慢慢趋向脆性极大值，进而造成不可预知的事故发生。

5 结论

临界时间现象是非平衡晶界偏聚区别于平衡晶界偏聚的最基本特征，它表征了恒温状态下 (或服役状态下) 晶界偏聚量极大值出现的时间，与之对应的是材料脆性极大值出现的时间。因此，临界时间现象不仅是判断溶质晶界偏聚形式的最主要判据，也为人们提供了预报和控制材料韧脆性能的重要理论依据。

在此基础上，还可以通过控制溶质晶界偏聚量，进一步探索材料的韧脆机理，从而为今后热处理工艺的制定以及更方便、更经济地利用材料的微合金化技术提供必要的理论依据和技术支持。另外，依托该理论和实验数据，并结合相关知识和技术，有可能开发出具有独立知识产权的强韧化创新技术，从而实现技术上的突破。

参 考 文 献

- 1 Hondrobs ED, Seah MP. Segregation to interfaces. *Int Metall Rev*, 1977, 22(3): 262—301
- 2 McMahon CJ Jr. Solute segregation and intergranular fracture in steels: A status report. *Mater Sci Eng*, 1980, 42(3): 215—226
- 3 Misra RDK, Balasubramanian TV. Co-operative and site-competitive interaction processes at the grain boundaries of a Ni-Cr-Mo-V steel. *Acta Metall*, 1989, 37(5): 1475—1483
- 4 Seah MP. Grain boundary segregation and T-t dependence of temper embrittlement. *Acta Metall*, 1977, 25(3): 345—357
- 5 Xu TD, Cheng BY. Kinetics of non-equilibrium grain-boundary segregation. *Prog Mater Sci*, 2004, 49(2): 109—208
- 6 Song SH, Xu TD. Combined equilibrium and non-equilibrium segregation mechanism of temper embrittlement. *J Mater Sci*, 1994, 29(1): 61—66
- 7 Xu TD. Critical time and temper embrittlement isotherms. *Mater Sci Technol*, 1999, 15(6): 659—665
- 8 Xu TD. The critical time in temper embrittlement isotherms of phosphorus in steels. *J Mater Sci*, 1999, 34(13): 3177—3180

- 9 Tipler HR, Hopkins BE. The creep cavitation of commercial and high-impurity Cr-Mo-V steels. *Metal Sci*, 1976, 10(1): 47—56
- 10 Yu J, Grabke HJ. Effects of P addition on creep of 1Cr-Mo-V steels. *Metal Sci*, 1983, 17(8): 389—396
- 11 殷庆瑞, 祝炳和. 功能陶瓷的显微结构、性能与制备技术. 北京: 冶金工业出版社, 2004, 92
- 12 Mclean D. *Grain Boundaries in Metals*. Oxford: Oxford University Press, 1957
- 13 Guttman M. Equilibrium segregation in a ternary solution: A model for temper embrittlement. *Surf Sci*, 1975, 53(1): 213—227
- 14 Seah MP. Grain boundary segregation and T-t dependence of temper embrittlement. *Acta Metall*, 1977, 25(3): 345—357
- 15 Aust KT, et al. Solute induced hardening near grain boundaries in zone refined metals. *Acta Metall*, 1968, 16(3): 291—302
- 16 Anthony TR. Solute segregation in vacancy gradients generated by sintering and temperatures changes. *Acta Metall*, 1969, 17(5): 603—609
- 17 Williams TM. The segregation and effects of Boron in austenitic stainless steel. *Metal Sci J*, 1972, 6(2): 68—69
- 18 Faulkner RG. Non-equilibrium grain-boundary segregation in austenitic alloys. *J Mater Sci*, 1981, 16(2): 373—383
- 19 Xu TD. Non-equilibrium grain-boundary segregation kinetics. *J Mater Sci*, 1987, 22(1): 337—345
- 20 Xu TD. The critical time and critical cooling rate of non-equilibrium grain-boundary segregation. *J Mater Sci Lett*, 1988, 7(3): 241—242
- 21 Xu TD, Song SH. A kinetic model of non-equilibrium grain boundary segregation. *Acta Metall*, 1989, 37(9): 2499—2506
- 22 He XL, Chu YY, Jonas JJ. The grain boundary segregation of boron during isothermal holding. *Acta Metall*, 1989, 37(11): 2905—2916
- 23 Gay AS, Fraczekiewicz A, Biscondi M. Mechanism of the intergranular segregation of boron in (B2) FeAl alloys. *Mater Sci Forum*, 1999, 294—296: 453—456
- 24 Kameda J, Bloomer TE. Kinetics of grain-boundary segregation and desegregation of sulfur and phosphorus during post-irradiation annealing. *Acta Mater*, 1999, 47(3): 893—903
- 25 Briant CL, Feng HC, McMahon CJ Jr. Embrittlement of a 5 Pct nickel high strength steel by impurities and their effects on hydrogen-induced cracking. *Metall Trans A*, 1978, 9(5): 625—633
- 26 Ding RG, Song TS, Knott JF. Phosphorus segregation in 2.25Cr-1Mo steel. *Mater Sci Technol*, 2005, 21(1): 85—92
- 27 Li QF, Yang SL, Li L, et al. Experimental study on non-equilibrium grain-boundary segregation kinetics of phosphorus in an industrial steel. *Scripta Mater*, 2002, 47(6): 389—392
- 28 Zhang ZL, Lin QY, Yu ZS. Grain boundary segregation in ultra-low carbon steel. *Mater Sci Eng A*, 2000 291(1): 22—26
- 29 Zhang ZL, Lin QY, Yu ZS. Non-equilibrium intergranular segregation in ultra low carbon steel. *Mater Sci Technol*, 2000, 16(3): 305—308
- 30 Xu TD. Critical time for Mg grain-boundary segregation in Ni-Cr-Co alloy. *Phil Mag Lett*, 2006, 86(8): 501—510
- 31 徐志超, 马培立. 高温合金中微量元素的作用与控制. 北京: 冶金工业出版社. 1987, 33—39
- 32 Faulkner RG. Combined grain boundary equilibrium segregation in Ferritic/Martensitic steels. *Acta Met*, 1987, 35(12): 2905—2914
- 33 Faulkner RG. Influence of phosphorus on weld heat affected zone toughness in niobium microalloyed steels. *Mater Sci Tech*, 1989, 5(11): 1095—1101
- 34 Vorlicek V, Flewitt PEJ. Cooling induced segregation of impurity elements to grain boundary in Fe-3wt%Ni alloys, $2\frac{1}{4}$ wt% Cr-1wt%Mo steel and submerged arc weld metal. *Acta Metall Mater*, 1994, 42(10): 3309—3320
- 35 Doig P, et al. Segregation of chromium to prior austenite boundaries during quenching of a 2.25Cr1Mo steel. *Acta Metall*, 1981, 29(11): 1831—1841
- 36 Doig P, Flewitt PEJ. Nonequilibrium solute segregation to austenite grain boundaries in low alloy ferritic and austenitic steels. *Metall Trans A*, 1987, 18(3): 399—406
- 37 Yuan ZX, Jia J, Guo AM, et al. Cooling-induced tin segregation to grain boundaries in a low-carbon steel. *Scripta Mater*, 2003, 48(2): 203—206
- 38 Rehn LE, Okamoto PR. *Phase Transformations During Irradiation*. London: Applied Science; 1983, V: 247
- 39 Shinoda T, Nakamura T. The effects of applied stress on the intergranular phosphorus segregation in a chromium steel. *Acta Metall*, 1981, 29(9): 1631—1636
- 40 Seah MP. Grain boundary segregation and T-t dependence of temper embrittlement. *Acta Metall*, 1977, 25(3): 345—357
- 41 Bush SH, Siebert SA. Temper embrittlement of 5140 steel. *Trans AIME*, 1954, 200: 1269—1271
- 42 徐庭栋. 非平衡晶界偏聚和晶间脆性断裂的研究. *自然科学进展*, 2006, 16(2): 160—168
- 43 Powers AE. The influence of molybdenum and tungsten on temper embrittlement. *Trans ASM*, 1956, 48: 149—164
- 44 Li QF, Li L, Liu EB, et al. Temper embrittlement dynamics induced by non-equilibrium segregation of phosphorus in steel 12Cr1MoV. *Scripta Mater*, 2005, 53(3): 309—313
- 45 Zhang ZL, Xu TD, Lin QY, et al. A new interpretation of temper embrittlement dynamics by non-equilibrium segregation of phosphorus in steels. *J Mater Sci*, 2001, 36(8): 2055—2059