

# 高温塑性变形引起的 P 非平衡晶界偏聚<sup>\*</sup>

陈贤森 宋申华<sup>†</sup>

(哈尔滨工业大学深圳研究生院材料科学与工程系,深圳 518055)

(2008 年 12 月 30 日收到,2009 年 3 月 5 日收到修改稿)

阐述了高温塑性变形引起的非平衡晶界偏聚的准热力学和动力学,并使用该模型预测了低合金结构钢中高温塑性变形导致的 P 在奥氏体晶界的非平衡偏聚.研究发现:当变形为 20% ,应变速率为  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  时,在 800 °C 左右会出现一个 P 的晶界偏聚浓度峰值.在 1000 °C 变形为 20% 时,晶界偏聚浓度随着应变速率的增加而增加.预测结果与现有的实验结果基本一致.

关键词:非平衡偏聚,晶界,塑性变形,磷

PACC:6630J

## 1. 引言

淬火冷却、高能粒子辐射和弹性应力场作用导致的晶界偏聚分别被称为热非平衡晶界偏聚、辐照引起的非平衡晶界偏聚和应力(或弹性变形)引起的非平衡晶界偏聚.金属在高温塑性变形(热轧或连铸坯矫直)过程中会产生大量的过饱和空位,它们与溶质原子的交互作用也会引起非平衡晶界偏聚.这就意味着在高温变形过程中的动力学再结晶之前或两次动力学再结晶之间都可能会产生明显的非平衡晶界偏聚.

在高温塑性变形过程中产生的横向裂纹会使得冶金质量下降,在奥氏体和铁素体双相区内出现明显的塑性低谷<sup>[1]</sup>.研究发现,先共析铁素体薄层以及碳化物、氮化物的析出对钢的热塑性有影响<sup>[1,2]</sup>.除此之外,Sn,Cu,P 等杂质元素在晶界处的偏聚对钢的热塑性也有着十分重要的影响<sup>[3-5]</sup>.Machtrab 和 Chou<sup>[3]</sup>发现,高温拉伸变形可以显著地提高杂质原子的晶界偏聚浓度,并且 Sn,Cu 和 Sb 的非平衡晶界偏聚会导致 C-Mn 钢热塑性的降低.Harada 等<sup>[6]</sup>通过研究发现,P 的晶界偏聚与横向裂纹的产生有密切的联系.降低 P 的晶界偏聚浓度可以改善连铸坯的热塑性和降低矫直过程中横向裂纹的产生<sup>[7]</sup>.在较低的应变速率( $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )下,Fe-0.2wt% C-13wt% Cr

添加 P 后,塑性低谷的温度区间变宽,同时热塑性的降低愈加明显<sup>[8]</sup>.

最近,我们系统地研究了材料高温塑性变形过程中的非平衡偏聚过程,得出了准热力学与动力学方程.在此理论上对钢中高温塑性变形引起 P 的非平衡偏聚进行预报,并将此与已有的实验结果进行了比较.

## 2. 理论模型

### 2.1. 平衡偏聚

金属结构材料通常在进行热加工之前就会发生平衡偏聚,即在非平衡偏聚发生前晶界已存在一平衡偏聚浓度.假设在高温塑性变形之前溶质已达到平衡偏聚浓度  $C_{\text{eq}}$ ,按照 McLean<sup>[9]</sup>的理论, $C_{\text{eq}}$  可由下式得出:

$$C_{\text{eq}} = \frac{C_g \exp\left(\frac{E_{\text{gb}}}{kT}\right)}{1 + C_g \exp\left(\frac{E_{\text{gb}}}{kT}\right)}, \quad (1)$$

式中, $E_{\text{gb}}$  为偏聚自由能, $C_g$  为基体溶质原子浓度(原子分数), $k$  为玻尔兹曼常数, $T$  为绝对温度.

### 2.2. 非平衡偏聚

非平衡晶界偏聚依赖于过饱和的点缺陷(空位

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 50671033)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: shsong@hitsz.edu.cn

或自间隙原子)以及溶质原子-点缺陷复合体的形成.过饱和的点缺陷可由淬火冷却、高能粒子辐照、弹性应力场作用和塑性变形产生.在一定的温度下,溶质原子、点缺陷及其复合体处于动态平衡状态.由于晶界是点缺陷的阱,过饱和的点缺陷在晶界湮没,致使晶界临近的点缺陷浓度随时处于热力学平衡状态.但是,在远离晶界处,点缺陷仍然保持原来的过饱和浓度,从而在晶内与晶界之间形成点缺陷浓度梯度.由于溶质原子、点缺陷及其复合体处于动态平衡状态,在点缺陷浓度梯度形成的同时,溶质原子-点缺陷复合体浓度梯度也随之形成.此复合体浓度梯度导致其由晶内向晶界扩散而产生非平衡晶界偏聚.高温塑性变形产生的过饱和点缺陷为空位,因此,所产生的非平衡晶界偏聚是由溶质原子-空位复合体向晶界扩散所致.

假设在高温塑性变形过程中,空位在晶内主要在位错处湮没.在这种情况下,晶内存在一稳态过量空位浓度  $C_{se}$ (原子分数).Miltizer 等<sup>[10]</sup>的研究表明,此浓度可表示为

$$C_{se} = \frac{\kappa^2 \mu^2 \Omega_0 A^{1/n}}{D_v} \exp\left(-\frac{Q_{def}}{nkT}\right) \times \left[ \frac{\chi b^2}{Q_f} \dot{\epsilon}^{(1-1/n)} + \frac{\xi C_j A^{1/n}}{4b} \right] \times \exp\left(-\frac{Q_{def}}{nkT}\right) \dot{\epsilon}^{(1-2/n)}, \quad (2)$$

式中  $\kappa$  为描述位错分布的结构常数,在均匀分布的情况下  $\kappa = 1$ ;  $Q_{def}$  为变形表观激活能;  $\mu$  为切变模量;  $\Omega_0$  为原子体积;  $D_v$  为空位的体积扩散系数;  $n$  为应力指数;  $A$  为经验常数;  $b$  为伯格矢量;  $Q_f$  为空位形成能;  $C_j$  为位错的热割阶浓度;  $\chi$  为与割阶产生有关的常数;  $\xi$  为描述发射空位和吸收空位割阶所产生中和效应的常数;  $\dot{\epsilon}$  为应变速率.位错的热割阶浓度  $C_j$  由下式给出<sup>[10]</sup>:

$$C_j = \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right), \quad (3)$$

式中  $E_j$  为割阶形成能.热平衡空位浓度为

$$C_{th} = B \exp\left(-\frac{Q_f}{kT}\right), \quad (4)$$

式中  $B$  是与空位周围原子振动熵有关的常数.平衡空位浓度  $C_{th}$  和过量空位浓度  $C_{se}$  之和为塑性变形导致的过饱和空位浓度.

根据(2)(4)式,我们分析了偏聚准热力学,即高温塑性变形过程中产生的最大偏聚浓度  $C_b^m$ .  $C_b^m$

可表示为<sup>[11]</sup>

$$C_b^m = C_{eq} + C_g \frac{Q_{sv}}{Q_f} \left\{ 1 + \frac{\kappa^2 \mu^2 \Omega_0 A^{1/n}}{D_v B} \exp\left(-\frac{Q_{def}}{nkT}\right) \times \left[ \frac{\chi b^2}{Q_f} \dot{\epsilon}^{(1-1/n)} + \frac{\xi C_j A^{1/n}}{4b} \right] \times \exp\left(-\frac{Q_{def}}{nkT}\right) \dot{\epsilon}^{(1-2/n)} \right\} \exp\left(\frac{Q_f}{kT}\right), \quad (5)$$

式中  $Q_{sv}$  为溶质-空位结合能.(5)式即为高温塑性变形过程中非平衡晶界偏聚的准热力学方程,它描述了在一定的温度和应变速率下能产生的最大非平衡偏聚量.

要达到最大非平衡偏聚量,需要一动力学过程.该过程是以复合体扩散来实现的.动力学方程可表示为<sup>[11,12]</sup>

$$\frac{C_b(t) - C_{eq}}{C_b^m - C_{eq}} = 1 - \exp\left(\frac{4D_c t}{\alpha^2 d^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{2\sqrt{D_c t}}{\alpha d}\right), \quad (6)$$

式中  $C_b(t)$  为变形时间为  $t$  时的溶质晶界浓度;  $D_c$  为复合体的体积扩散系数;  $d$  为晶界富集厚度;  $\alpha$  为最大富集比( $\alpha = C_b^m/C_g$ );  $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ ,  $\operatorname{erf}(x)$  为  $x$  的误差函数.此动力学方程描述了在一定的温度和应变速率下溶质晶界浓度与变形时间的关系.

采用(5)和(6)式就可预测高温塑性变形过程中的非平衡晶界偏聚,但是必须考虑下述情况:复合体向晶界扩散的同时,在相反的方向具有溶质扩散流.起初,复合体由晶内向晶界的扩散通量大于溶质原子由晶界向晶内的扩散通量,导致晶界偏聚量增加.随着偏聚量的不断增加,使得在某一时间复合体向晶界的扩散通量等于溶质原子向晶内的扩散通量,这一时间称为临界时间  $t_c$ .在临界时间之后,晶界偏聚量将不再增加.和辐照导致的非平衡偏聚一样,高温塑性变形导致的非平衡晶界偏聚也没有反偏聚现象.因为它们都存在一稳态点缺陷浓度,晶内能源不断地提供溶质-点缺陷复合体,使偏聚浓度在临界时间之后保持不变.因此,变形过程中的晶界偏聚量可能达不到利用(5)式计算的最大偏聚量,将在临界时间达到稳定值.临界时间  $t_c$  可由下式得出<sup>[11,12]</sup>:

$$t_c = \frac{\beta^2 \ln(D_c/D_s)}{4\alpha(D_c - D_s)}, \quad (7)$$

式中  $D_s$  为溶质原子的体积扩散系数,  $\beta$  为晶粒直径,  $\delta$  为临界时间常数.

### 3. 结果及讨论

为了研究 P 的晶界偏聚及其对钢热塑性的影响, 我们根据上述模型计算了高温塑性变形引起的 P 在奥氏体组织的非平衡晶界偏聚, 计算中所用的

数据如表 1 所列<sup>[10, 13-16]</sup>.

图 1 所示为 P 最大非平衡晶界偏聚及平衡晶界偏聚的偏聚比  $C_b/C_g$  随温度的变化关系. 从图 1 可以看出, 非平衡晶界偏聚浓度随着温度的升高而快速下降. 同时, P 的非平衡晶界偏聚浓度要明显高于平衡晶界偏聚浓度, 这表明在塑性变形过程中产生了大量的非平衡晶界偏聚, 温度越低就越明显.

表 1 理论计算所用的参量数据

参量	数 据	资料来源	参量	数 据	资料来源
$\mu/J \cdot m^{-3}$	$8.1 \times 10^{10}(1 - 0.9)(T - 300)/1810$	文献 10 ]	$Q_{def}/eV$	3.4	文献 10 ]
$\Omega_0/m^3$	$1.21 \times 10^{-29}$	文献 10 ]	$b/m$	$2.58 \times 10^{-10}$	文献 10 ]
$\xi$	0.5	文献 10 ]	$\kappa$	1	文献 10 ]
$\chi$	0.1	文献 10 ]	$D_v/m^2 \cdot s^{-1}$	$5 \times 10^{-5} \exp(-1.24/(kT))$	文献 13 ]
$Q_i/eV$	1.4	文献 13 ]	$D_c/m^2 \cdot s^{-1}$	$1.7 \times 10^{-5} \exp(-1.63/(kT))$	文献 13 ]
$Q_{sv}/eV$	0.41	文献 14 ]	$D_s/m^2 \cdot s^{-1}$	$2.83 \times 10^{-3} \exp(-3.03/(kT))$	文献 13 ]
$E_{gb}/eV$	$0.33 - 1.76 \times 10^{-4} T$	文献 15 ]	$\beta/\mu m$	100	
$d/nm$	1		$E_j/eV$	0.75	文献 10 ]
$\delta$	30	文献 16 ]	$A$	1	文献 16 ]
$B$	4	文献 16 ]	$n$	4.3	文献 10 ]

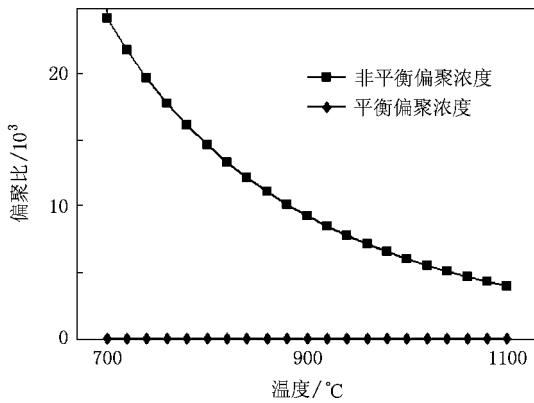


图 1 P 的最大非平衡偏聚比和平衡偏聚比随温度的变化关系

$\dot{\epsilon} = 10^{-3} s^{-1}$ ,  $C_g = 0.11at\%$

由以上所述可知, 在塑性变形过程中, 金属内部会产生大量的过饱和空位. 通过理论计算得到过饱和空位浓度和平衡空位浓度随温度变化的关系如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 两者均随着温度升高而增大, 且与平衡空位浓度相比, 过饱和空位浓度要大得多, 大约差 5 个数量级. 过饱和空位浓度是塑性变形产生的稳态过量空位浓度与热平衡空位浓度之和,

由此表明塑性变形产生了大量的稳态过量空位, 从而在晶界和晶内形成空位浓度差. 由于空位与溶质原子结合形成复合体, 使得晶界和晶内形成复合体浓度梯度, 驱动溶质原子向晶界偏聚.

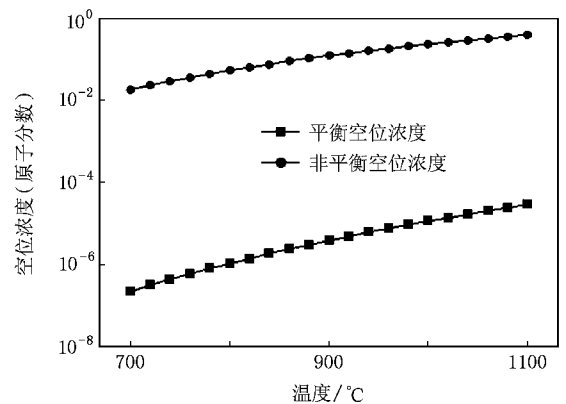


图 2 过饱和空位浓度和平衡空位浓度随温度的变化关系

$\dot{\epsilon} = 10^{-3} s^{-1}$

Guo 等<sup>[17]</sup>用 Gleeble 热机械模拟机对 P 含量为 0.06wt% (0.11at%) 的 2.25Cr1Mo 钢进行热拉伸实验. 他们首先将试样在 1320 °C 下进行 3 min 的固溶

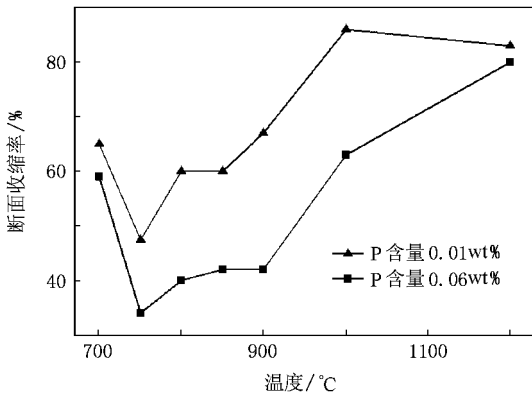


图 3 2.25Cr1Mo 钢热塑性随试验温度的变化关系<sup>[17]</sup>

处理,接着以 10 K/s 的速度冷却至 700—1200 °C,然后分别在不同温度下进行拉伸试验,实验中的应变速率为  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,断面收缩率随温度的变化关系如图 3 所示<sup>[17]</sup>.图 3 中的两条曲线对应的 P 含量分别为 0.01wt% 和 0.06wt%,非常明显的是,基体 P 含量越高其塑性降低也越多,对于 P 含量为 0.06wt% 的 2.25Cr1Mo 钢,在 750—900 °C 之间出现了一个明显的塑性低谷.

应变速率也对低合金钢的热塑性有着显著的影响.Suzuki 等<sup>[18]</sup>通过在 1000 °C 下采用不同的应变速率对 P 含量为 0.04wt% (0.067at%) 的 Fe-0.7% C 试样进行拉伸试验后发现,当应变速率较小时,低合金钢的断面收缩率随应变速率的升高而降低,即随着应变速率的升高,钢的热塑性变差,实验结果如图 4 所示<sup>[18]</sup>.

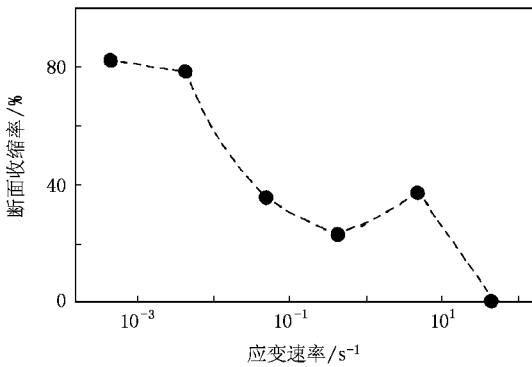


图 4 应变速率对 P 含量为 0.04wt% 的 Fe-0.7% C 试样热塑性的影响

根据 Xu 等<sup>[19]</sup>和 Song 等<sup>[20]</sup>的研究,在塑性变形之前的弹性变形阶段也会产生一定量的非平衡晶界偏聚,但是由于偏聚量较小,因此在计算时并没有考

虑在内.图 5 为变形速率为  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  时的偏聚比随温度的变化曲线.从图 5 中可以看出,在 800 °C 附近存在一个明显的 P 元素的晶界偏聚浓度峰值.这是因为温度较低时,虽然非平衡偏聚可能达到的最大偏聚量很大,但是由于复合体扩散困难,并不能使得晶界偏聚浓度达到一个很高的数值.当温度较高时,由于溶质原子扩散较快,非平衡偏聚的临界时间较短,比较容易达到稳定的偏聚浓度,但是达到准热力学平衡时的最大偏聚浓度也较小,所以非平衡偏聚浓度也较小.当动力学条件和热力学条件都比较满足的时候(800 °C 左右),会出现一个浓度峰值.Liu 等<sup>[21]</sup>通过计算后发现,杂质元素在晶界的偏聚可以引起晶界处电子密度的降低,造成晶界结合力降低,导致材料塑性下降.Seah<sup>[22]</sup>的研究也表明,P 的晶界偏聚使得钢的晶界断裂能大幅降低.因此,晶界处 P 的偏聚浓度越大,钢的塑性就越差.

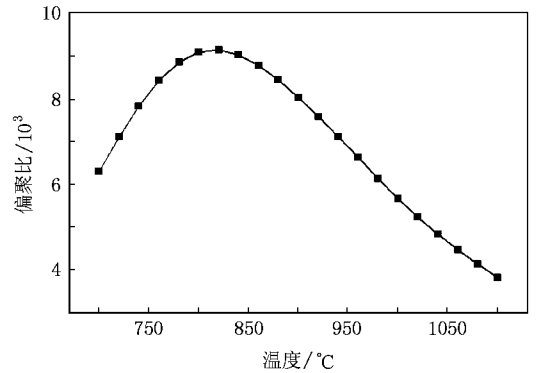


图 5 偏聚比随温度的变化 应变速率为  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,变形为 20%, $C_g = 0.11 \text{ at} \%$

图 6 是偏聚比随应变速率的变化关系.从图 6 可以看出,随着应变速率的升高,P 晶界偏聚的浓度也逐渐升高.从(2)式可知,应变速率越高,塑性变形

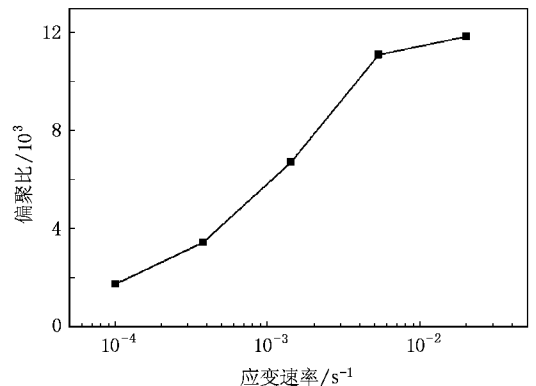


图 6 偏聚比随应变速率的变化 变形为 20%, $C_g = 0.067 \text{ at} \%$

导致的稳态过量空位浓度也越大,使得晶内晶界的复合体浓度梯度也越大,最终导致晶界处的非平衡偏聚浓度增大。

从实验结果(图3、图4)和理论计算结果(图5、图6)的对比可以看出,P元素晶界偏聚的浓度峰与低合金钢的塑性低谷在温度上比较符合.P晶界偏聚浓度越高,相应温度下的塑性也越差.Guo<sup>[17]</sup>在实验中发现,750℃才开始出现铁素体薄层,这些铁素体薄层在一定程度上也会影响试样的塑性。但是,在此温度之上,由于不存在铁素体薄层,P等杂质元素的偏聚起着更加重要的作用。

## 4. 结 论

本文通过理论计算分析了在高温塑性变形下的P非平衡晶界偏聚。计算表明,低合金钢在发生塑性低谷的温度区间内,其晶界出现了一个P的晶界偏聚浓度峰;在应变速率较小时,增加应变速率能使得P的晶界偏聚浓度变大。计算结果与实验结果对比后发现,P的晶界偏聚浓度越高,其塑性就越差,因此P的晶界偏聚是造成低合金钢在高温塑性变形过程中发生塑性降低的重要原因之一。

- [ 1 ] Mintz B ,Yue S ,Jonas J J 1991 *Int . Mater . Rev .* **36** 187
- [ 2 ] Maehara Y ,Yasumoto K ,Tomono H ,Nagamichi T ,Ohmori Y 1990 *Mater . Sci . Technol .* **6** 793
- [ 3 ] Machtrab W T ,Chou Y T 1984 *J . Mater . Sci .* **19** 2136
- [ 4 ] Matsuoka H ,Osawa K ,Ono M ,Ohmura M 1997 *ISIJ Int .* **37** 255
- [ 5 ] Zhang G Y ,Liu G L ,Zeng M G ,Qian C F 2000 *Acta Phys . Sin .* **49** 1344 ( in Chinese )[ 张国英、刘贵立、曾梅光、钱存富 2000 物理学报 **49** 1344 ]
- [ 6 ] Harada S ,Tanaka S ,Misumi H ,Mizoguchi S ,Horiguchi H 1990 *ISIJ Int .* **30** 310
- [ 7 ] Mintz B 1999 *ISIJ Int .* **39** 833
- [ 8 ] Lahreche M ,Bouzabata B ,Kobylanski A 1995 *J . Phys .* **IV** **5** 341
- [ 9 ] Melean D 1957 *Grain Boundaries in Metals* ( Oxford : Oxford University Press ) p25
- [ 10 ] Militzer M ,Sun W P ,Jonas J J 1994 *Acta Metall . Mater .* **42** 133
- [ 11 ] Song S H ,Zhang Q ,Weng L Q 2008 *Mater . Sci . Eng . A* **473** 226
- [ 12 ] Xu T D ,Song S H 1989 *Acta Metall .* **37** 2499
- [ 13 ] Song S H ,Weng L Q 2005 *Mater . Sci . Technol .* **21** 305
- [ 14 ] Faulkner R G ,Song S H ,Flewitt P E J 1996 *Mater . Sci . Technol .* **12** 904
- [ 15 ] Erhart H ,Paju M 1983 *Scripta Metall .* **17** 171
- [ 16 ] Zhang Q 2007 *M . S . Dissertation* ( Harbin : Harbin Institute of Technology )( in Chinese )[ 张 强 2007 硕士学位论文( 哈尔滨 : 哈尔滨工业大学 )]
- [ 17 ] Guo A M ,Wang Y H ,Shen D D ,Yuan Z X ,Song S H 2003 *Mater . Sci . Technol .* **19** 1553
- [ 18 ] Suzuki H G ,Nishimura S ,Nakamura Y 1984 *Trans . ISIJ* **24** 54
- [ 19 ] Xu T D ,Cheng B Y 2004 *Prog . Mater . Sci .* **49** 109
- [ 20 ] Song S H ,Wu J ,Wang D Y ,Weng L Q ,Zheng L 2006 *Mater . Sci . Eng . A* **430** 320
- [ 21 ] Liu L H ,Zhang Y ,Li G H ,Deng S H ,Wang T M 2008 *Acta Phys . Sin .* **57** 4428 ( in Chinese )[ 刘利花、张 颖、吕广宏、邓胜华、王天民 2008 物理学报 **57** 4428 ]
- [ 22 ] Seah M P 1980 *Acta Metall .* **28** 955

# Non-equilibrium grain boundary segregation of phosphorous during high temperature plastic deformation<sup>\*</sup>

Chen Xian-Miao Song Shen-Hua<sup>†</sup>

( *Department of Materials Science and Engineering , Shenzhen Graduate School , Harbin Institute of Technology , Shenzhen 518055 ,China* )

( Received 30 December 2008 ; revised manuscript received 5 March 2009 )

## Abstract

The quasi-thermodynamics and the kinetics of deformation-induced non-equilibrium grain boundary segregation are described. This model is used to predict non-equilibrium segregation of P during high temperature plastic deformation in an austenite microstructure. There is a segregation concentration peak of P near 800 °C for a strain rate of  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  and the deformation magnitude is 20%. When the deformation reaches 20% in magnitude at 1000 °C the segregation of P at grain boundaries increases with increasing strain rate. The predictions are generally consistent with some available experimental observations.

**Keywords** : non-equilibrium segregation , grain boundary , plastic deformation , phosphorus

**PACC** : 6630J

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50671033 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : shsong@hitsz.edu.cn