

晶界迁移研究进展及其在 TiAl 合金中的原位分析

杨劼人^{1,2}, 张立腾¹, 高子彤¹, 胡 锐^{1,2}

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

(2. 陕西省高性能精确成形技术与装备重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 金属材料中晶粒形态的演变是晶界迁移的结果, 而晶粒形态又是决定材料性能的一个重要因素, 因此, 通过调控晶界迁移以获得目标组织成为工程研究关注的问题。本文综述了金属晶界迁移问题的研究, 并给出了作者关于 TiAl 合金相关的研究进展: 首先介绍了晶界迁移的现象及物理模型, 然后分析了晶界迁移的驱动力, 并着重说明扩散和应力驱动下的晶界迁移现象。其次, 讨论了晶界迁移中的各种影响因素, 包括取向差、晶界结点、曲率、温度和温度梯度等。最后, 对晶界迁移调控在工程上的一些应用进行了介绍, 特别讨论了其在 TiAl 合金中的应用, 并结合作者的原位观察工作, 对 2 种 TiAl 合金在高温单相区的晶界迁移现象进行了分析。

关键词: 金属材料; 晶界迁移; 驱动力; 迁移机制; TiAl 合金

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)02-0699-10

晶界即两个不同取向晶粒之间的边界。多晶体的晶界会形成一个晶界网络, 晶界网络上的元素成分以及物理构成与晶体内部存在着一定的差别。这些晶界网络会在很大程度上影响材料的性能, 如强度、硬度、塑性、耐腐蚀性和导电性等^[1,2]。晶界迁移是一个相当复杂的过程, 很多因素都可以驱动晶界进行迁移, 如曲率、应力、磁力、化学驱动力等^[3,4]。同时, 温度、晶界取向差、晶界结点等因素也会通过不同方式影响晶界迁移^[5,6]。这些因素的变化还会使得晶界迁移的机制发生改变^[7]。材料工程中关注的再结晶、晶粒长大以及晶体塑性变形等组织的微观演化问题, 如通过调控再结晶或者固态相变中的晶界迁移方向制备定向柱状晶甚至单晶, 都是以晶界迁移的物理原理为基础^[8,9]。因此, 深入理解晶界迁移问题对预测以及调控材料的微观组织特别是晶粒形态, 具有十分重要的意义。

本文基于前人研究中有关晶界迁移的现象和经典物理模型, 进行了系统的综述分析, 对晶界迁移的主要驱动形式以及晶界迁移的物理机制进行了介绍, 重点关注了取向差、温度等因素对晶界迁移的影响, 最后对晶界迁移在工程上的一些应用进行了实例讨论, 特别展示了一些本文作者在 TiAl 合金晶界迁移方面的最新研究结果, 从而为相关研究人员提供一定的认识和思考。

1 晶界迁移的现象

晶界迁移是多晶材料再结晶以及晶粒长大等过程中决定微观组织演化的重要因素, 深度地认识晶界迁移对控制金属材料的组织以及性能具有重要意义。1969 年, Gleiter^[10,11]通过高分辨透射电子显微镜观察到晶界是由一系列的小台阶叠加而成, 如图 1 所示, 这些小台阶由晶体密排面与晶体边缘相交形成, 并指出晶界的迁移就是晶界两侧的台阶不断释放和吸收原子的过程。其它著名的晶界迁移机制还有小岛模型^[12]

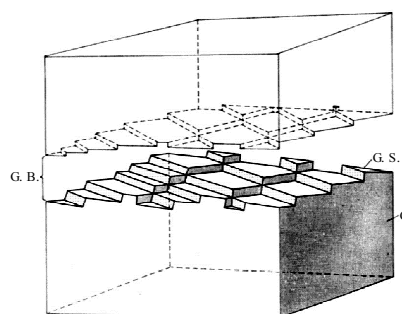


图 1 晶界台阶模型

Fig.1 Model of a migrating grain boundary^[10]

收稿日期: 2020-03-01

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51774238, 51971176); 2018 年装备预先研究教育部联合基金 (6141A020332)

作者简介: 杨劼人, 男, 1984 年生, 博士, 副教授, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88460361, E-mail: yangjiere@nwpu.edu.cn

和二次晶界位错理论^[13,14]等。后来, Li 等^[15]通过电镜原位观察, 发现高温合金中正在迁移的晶界周围存在大量的位错滑移特征, 表明在一定条件下, 晶界的迁移可能是由晶界区域位错的大量滑移所造成的。

晶界迁移是一个相当复杂的物理过程, 化学成分、应力、温度、曲率等因素都会对晶界迁移造成影响。早在 1972 年, Broeder^[16]发现了 Cr 和 W 之间会发生扩散反应, 在 2 种金属界面处形成一种新相。在 Fe-Zn 系统中, 这种扩散反应会在晶界附近产生明显的凸起, 如图 2 所示。后续很多研究者在 Cu-Zn、Al-Cu、Ag-Cu 等合金体系中也观察到这一现象^[17,18]。在密排六方晶体中也发现了伴随扩散的晶界迁移现象, 且晶界的迁移过程还呈现出一定的规模。这些晶界迁移现象被称为扩散诱导的晶界迁移(diffusion-induced grain migration, DIGM), 化学驱动力是其最主要的驱动力^[19]。

应力对晶界迁移的影响也被很多研究者所关注。20 世纪 50 年代就已经发现晶界可以在应力作用下发生迁移^[20, 21], 且机械应力可以作为晶界迁移的唯一驱动力来促使晶界运动^[22]。目前, 应力驱动晶界迁移是实验研究中最广泛的一种方法。晶界互相交叉, 结构复杂, 不同晶界的运动方式也不同, 不仅仅局限在迁移、滑动和旋转, 更多的是在多种方式耦合作用下进行迁移^[3,22,23]。

除化学驱动力和外加应力之外, 磁力、曲率、温度梯度等因素影响下的晶界迁移也被实验所观察到^[4,24,25], 比如孪晶晶界的迁移^[26]、晶界上小台阶的往复循环运动^[27]等, 这些新的结果都在不断地丰富着晶界迁移理论。

2 晶界迁移的物理机制

2.1 扩散诱导的晶界迁移机制

扩散诱导晶界迁移是 2 种化学性质不同的物质沿

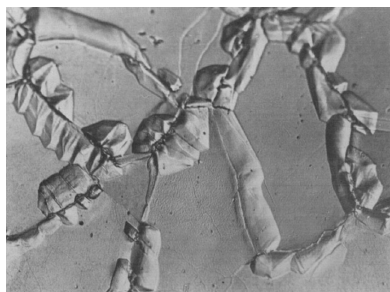


图2 600 °C下铁在富锌气氛中放置4 h发生的扩散诱导晶界迁移
Fig.2 OM image of the surface relief of DIGM of an iron foil heated in Zn vapour at 600 °C for 4 h with interference contrast ×200^[17]

晶界相互扩散所引起的晶界横向位移。这一现象的发生温度通常低于 $0.5T_m$, 此时原子在晶界上的扩散速率远大于在晶格中的扩散速率, 自由表面处晶界的扩散速度更大, 由此可见, 该现象是由晶界扩散所主导^[28], 故称为扩散诱导的晶界迁移。DIGM 呈现出 3 点重要特征^[29]: 1) 在化学势梯度下, 不同的元素以不同的速率沿晶界扩散; 2) 不同的扩散系数导致了晶界位错在晶界上进行攀移; 3) 晶界上位错的攀移促使晶界上的台阶运动, 进而使得晶界迁移。这 3 点特征也解释了 DIGM 的自维持机制, 即在确定的浓度梯度下, 不同成分的 2 种晶粒之间边界上台阶的移动, 造成了成分梯度, 成分梯度导致晶界上位错进行攀移, 使得该成分梯度持续下去。

晶界迁移的可能驱动力有很多种, 最开始认为 DIGM 的主要驱动力是晶界运动前方溶质扩散而产生的体积变化和应变能^[30]。然而这种应变所产生的驱动力明显小于晶界扩散系数差异所产生的驱动力^[31], 故这种应变能并不是 DIGM 的主要驱动力。现在较为统一的认识是: 多种驱动力同时在 DIGM 中起作用, 而化学驱动力应该是最主要的^[32]。

此外, 扩散过程中如果在晶界处形成新的晶核, 晶核随晶界处原子的扩散不断长大, 这一类似于 DIGM 的现象叫做扩散诱导再结晶, 扩散诱导再结晶主要在高温下出现^[33-35], 并被应用于薄膜制造领域。若新的晶核与母相不同, 则称为扩散诱导相变^[31]。

2.2 应力作用下的晶界迁移机制

位错在应力作用下会发生移动, 而晶界正是位错的聚集区域, 因此应力也会诱导晶界发生迁移。实验观察到迁移中的晶界周围有大量如图 3 所示的位错滑移特征。蠕变过程中, 大量位错通过滑移堆积在晶界处所引起的局部应力是晶界迁移的驱动力^[36]。早在 1952 年, Washburn 等^[20]就观测到了小角度晶界在应力作用下的晶界迁移。随后, 研究者们也通过实验、分子动力学模拟等方式证实了应力还可以驱动大角度晶界进行迁移^[3,37]。

相比于 DIGM 中晶界迁移的驱动力, 学界对应力作用下晶界迁移驱动力的认识较为统一。在一定条件下, 晶界迁移速率与应力成线性关系^[23], 根据 Nernst-Einstein 方程可知晶界迁移速率^[4]为:

$$v = MF \quad (1)$$

其中, F 为晶界迁移的驱动力。 M 是晶界的迁移率, 可以用温度的热激活关系来描述^[4]:

$$M = M_0 \exp\left(\frac{-Q}{k_B T}\right) \quad (2)$$

其中, Q 是晶界迁移的激活能, k_B 是玻尔兹曼常数。

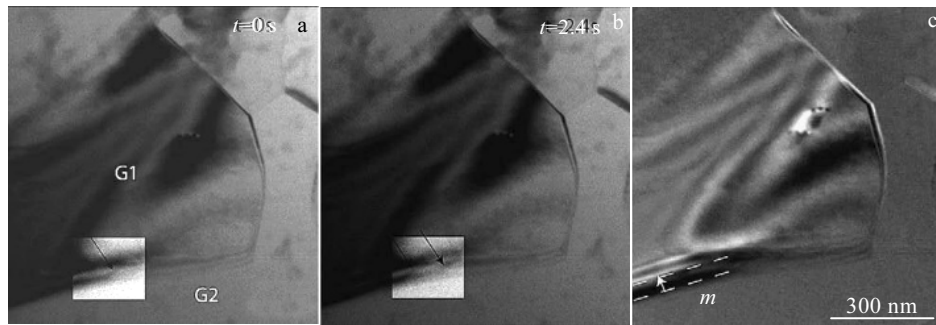


图3 纯铝在应力作用下晶界迁移中的位错运动

Fig.3 Dislocation movement in grain boundary migration of pure aluminum under stress: (a, b) dislocation motions in a moving GB plane; (c) image superimposition showing the amplitude (m) of GB migration^[36]

晶界迁移系数 M_0 只与晶界本身的性质有关。可以看出, M 在温度一定时为常数, 因此应力 F 是晶界迁移的驱动力之一。进一步, 在低温下, 晶界迁移激活能很小时, 依然可以通过施加应力来驱动晶界迁移, 说明存在完全机械驱动晶界迁移的机制^[22]。

晶界迁移的4种基本方式为^[38]: 沿晶界切线方向运动的滑移; 沿晶界法线方向运动的迁移; 正常迁移与滑动共同运动的耦合迁移; 晶粒的旋转。在应力作用下, 多晶体中晶界的耦合迁移是必然发生的。由于晶界迁移是一个动态过程, 随着晶界的运动, 晶界网的状态发生了变化, 晶界迁移的主要机制也会不断发生变化^[7, 39]。

2.3 纳米晶体中的晶界迁移机制

纳米晶体因其极细小的晶粒尺度和错综复杂的晶界结构, 具有极其优异的物理和力学性能, 如超高的强度和硬度, 但纳米晶体的延展性通常很差^[40-42]。近年, 一些研究者成功制备出具有优异延展性和强度的纳米晶体, 且证明了这些材料延展性的提高和纳米晶体中独特的塑性变形机制有关^[43-45]。为了更好地解释这一现象, 研究人员对纳米晶中的晶界迁移做了深入研究。

纳米晶体在变形中, 晶界迁移和晶粒旋转是纳米晶材料微观结构演化的重要机制, 晶粒的旋转会减少相邻晶粒之间的取向差, 同时与相邻晶粒结合而长大, 从而增大了晶粒尺寸^[46]。纳米晶体在应力作用下, 有些晶粒会发生异常长大, 这一现象可能就是应力作用下晶界的旋转和迁移耦合运动所造成的^[23, 47], 晶界旋转、迁移处存在着位错运动, 这也再次证明晶界的运动可以通过位错迁移来实现^[48]。一定条件下, 纳米孪晶也同样可以促进晶界迁移^[26, 49], 这意味着纳米晶体在晶界迁移中的微观结构演化存在着更加复杂的机

制。Bobylev 等^[50]提出了一种晶界滑动和应力驱动的晶界迁移协同变形模型(cooperative grain boundary sliding and stress-driven grain boundary migration, CGBSSGBM), 如图4所示。b→c→d 为纯晶体滑动过程, b→e→f 为 CGBSSGBM 过程。这种新的变形机制在能量角度上比“纯”晶界滑动模式更加有利于晶体的变形, 并会大幅度地提高纳米晶体的延展性。类似地, 还有滑动-剪切耦合的晶界迁移(cooperative grain boundary sliding and shear-coupled migration, CGBSSCM)模型^[51]等。

3 影响晶界迁移的因素

3.1 取向差及晶界结构

在晶界台阶模型中, 两晶体之间的取向差会影响晶界上台阶的密度, 台阶密度越大, 台阶上的原子越不稳定, 晶界就越容易发生迁移^[11]。晶界的能量会随着两晶粒间取向差的改变而改变, 小角度晶界取向差越大, 则晶界能越大, 大角度晶界的晶界能相对变化不大, 晶界会通过旋转的方式来使自身进入能量更低的状态^[52, 53]。晶界迁移的激活焓也会随着取向差的变化而变化。比如在纯铝中, 小角度平面晶界迁移的激活焓与体内扩散的激活焓相近, 而大角度平面晶界迁移的激活焓与晶界扩散的激活焓相近, 大小角度晶界的迁移机制不同正是由激活焓的不同所导致的^[54]。

在一些小角度倾侧晶界中, 不同的取向差造成了不同的区域位错结构, 这些位错会对施加的机械应力作出不同的反应, 就可能使不同取向差的晶界在相同应力条件下有相反的运动方向。以 Al 的<100>对称倾侧晶界为例, 在相同外应力作用下, 取向差小于 31° 的界面迁移方向与大于 36° 的界面相反^[55]。而且取向差不同时, 应力作用下晶界的迁移机制也会发生变化。

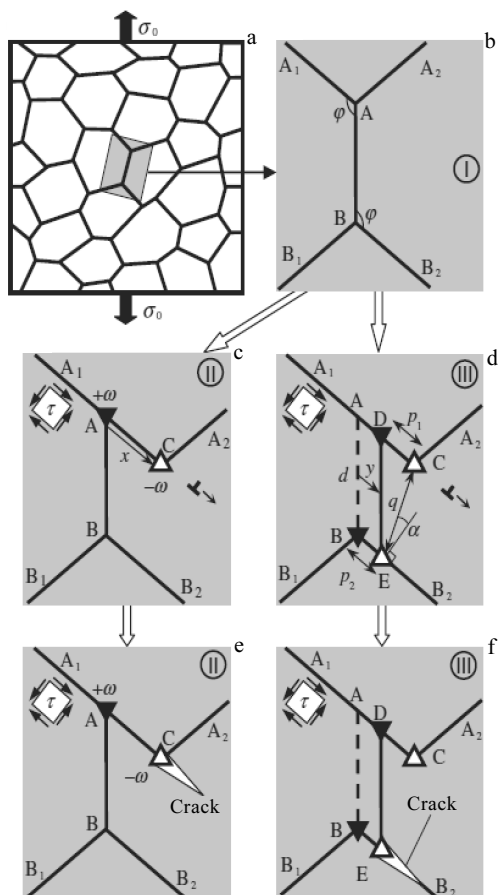


图 4 纳米晶体的晶界迁移和晶粒变形过程

Fig.4 Grain boundary migration and grain deformation processes in nanocrystalline specimen: (a) general view; (b) initial configuration I of grain boundaries; (c) configuration II results from “pure” grain boundary sliding; (d) crack forms and grows into the grain interior; (e) configuration II results from cooperative grain boundary sliding and migration process; (f) crack forms and grows along grain boundary fragment EB₂^[50]

如图 5 所示, 在 360 °C 时, 纯 Al 中取向差为 28.2° 的 <100> 对称倾侧晶界在应力作用下, 晶体运动为纯滑动, 而取向差为 30.5° 时, 晶体运动方式为滑动和迁移耦合运动^[7,55]。

3.2 晶界结点

多晶体中必然存在着晶界相交的结点, 晶界结点在一定程度上影响着晶界的迁移。在 20 世纪 90 年代前, Von Neumann-Mullins 关系^[56]成为晶界迁移理论及其实验研究的主要共识以及二维微观结构演化的模拟基础^[57], 但是这种关系的前提是假定晶界结点不影响晶界的迁移。随后一些实验^[2]、动力学的分析^[58]以及模拟^[59]都证明了这一前提是不严谨的, 因为晶界结点

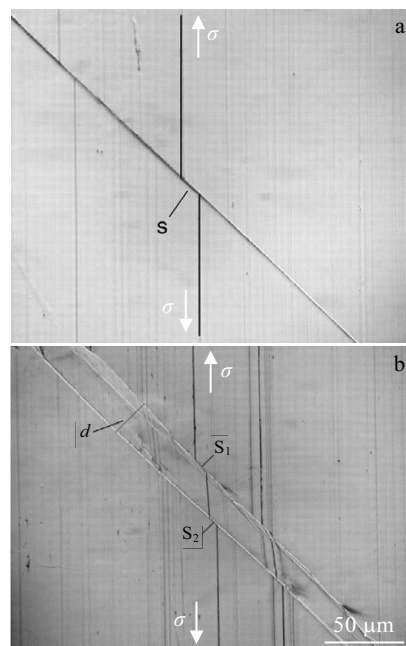


图 5 360 °C 时纯铝中不同取向差的 <100> 对称倾侧晶界在应力作用下的晶界迁移

Fig.5 Grain boundary migration along <100> symmetrical tilt boundary at 360 °C under tensile stress: (a) misorientation at 28.2° and tensile stress at 0.45 MPa; (b) misorientation at 30.5° and tensile stress at 0.42 MPa^[55]

会对晶界产生一定的钉扎作用, 在运动中滞后于普通晶界, 晶界继续迁移则会发生弯曲变形, 晶界的张力以及总体的晶界能都会增加。当晶界迁移的驱动力以曲率为主时, 晶界结点在很大程度上会限制晶界运动, 此时 Von Neumann-Mullins 关系就不再成立^[60]。且在小晶粒尺寸、低温和近高对称晶粒取向时, 晶界结点对晶界迁移的阻力尤其明显。纳米晶体的高强度也有一部分是源于材料总高密度的晶界结点^[59]。

3.3 晶界曲率

晶界曲率会驱动晶界进行迁移, 根据 Gibbs-Thomson 公式可知, 晶界迁移的驱动力 F 与曲率 k 之间的关系^[61]为:

$$F = \gamma k = \frac{\gamma}{R} \quad (3)$$

其中, γ 表示单位面积上的晶界自由能, R 为曲率半径。晶界迁移的驱动力 F 与曲率 k 成正比, 随曲率的增大而增大。Upmanyu 等人^[62]使用分子动力学模拟了半环晶界的迁移。模拟发现在曲率、温度及压力等条件恒定时, 晶界进行稳态迁移。当曲率作为主要驱动力时, 晶界迁移方向指向晶界的曲率中心, 晶粒的自

由长大大多都表现出这一现象。另一方面, 曲率驱动的晶界迁移在迁移过程中会吸收晶体中的空位和位错等缺陷, 也会减少系统中晶界的数量, 增加了晶粒的密度, 从而降低了晶体体系中的自由能^[63]。

3.4 加热温度

温度的升高会提升原子运动的活性, 从而对晶界迁移的速率、方式造成影响。在晶界台阶模型中, 晶界迁移是由于一侧的台阶不断地释放出原子, 并被另一侧的台阶所接收。而温度升高使得原子运动速率加快、台阶上的扭着密度增加, 从而增加了晶界迁移速率。在高温下晶体会自发地长大来减小系统的能量, 通常表现为晶粒被吞并^[10,11]。如图 6 所示, 晶界迁移率与温度之间存在 Arrhenius 关系, 这一关系在实验及模拟中已得到证实^[5,64]。

在低温时, 晶界处的扩散远大于晶体内的扩散, 晶界处因扩散产生的应变会在晶界迁移的过程中得

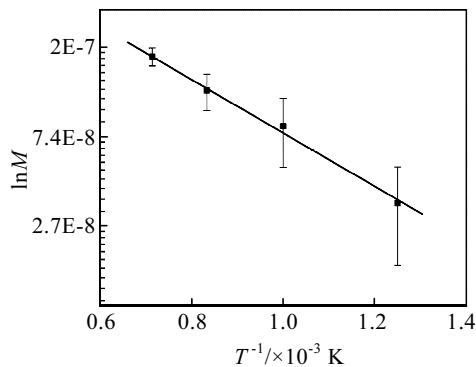


图 6 纯镍的晶界迁移率与温度的 Arrhenius 关系

Fig.6 Arrhenius relationship between grain boundary mobility and temperature of pure Ni^[5]

到释放, 即扩散诱导晶界迁移。但在高温下, 晶体内原子的扩散也逐渐开始发挥作用, 扩散产生的应变不仅仅局限在晶界周围, 此时产生的应变会通过晶界迁移和再结晶 2 种方式同时进行稀释^[64]。

如果是在应力作用下, 低温时原子活性较低, 应力作用下的塑性变形主要由位错滑移来完成, 晶界很少发生迁移。而在高温时, 晶界的迁移成为塑性变形的机制, 有时还会发生动态再结晶^[40]。温度的升高使原子运动更加剧烈, 也导致晶界能越来越大, 比如纳米晶体中晶粒会自发长大以减少晶界能来维持自身的稳定, 同时晶界结构也会发生转变, 从而使得晶界迁移的耦合机制发生变化^[6]。

3.5 温度梯度

Gottstein^[65]总结了驱动晶界迁移的驱动力来自于材料各种物理场、化学场的梯度, 其中就包括温度梯度, 温度梯度对晶界迁移的驱动力 F 为:

$$F = \Delta S \cdot \frac{2\lambda}{\Omega_a} \cdot \frac{dT}{dz} \quad (4)$$

其中, ΔS 为晶界和晶体之间的熵差, λ 为晶界的厚度, Ω_a 为晶界上的分子量, dT/dz 为温度梯度。但这一公式的前提是: 晶界上原子与晶格中原子之间的自由能差和激活焓差与温度无关。

金属较高的导热率和高温下很大的晶界迁移速率, 使得实验难度很大。Bai 等^[4]选取热导率较小的二氧化铈为实验材料, 通过分子动力学模拟, 结合公式 (2) 和公式 (4) 研究了该晶界的迁移率, 并与实验结果做对比, 证明了公式 (4) 在一定程度上的正确性。温度梯度一定时, 沿材料温度梯度方向存在着显著的温差, 晶界的迁移速率会发生变化。如图 7 所示, 晶界迁移过程中, 越靠近中心高温区域, 迁移速率越快^[4]。因

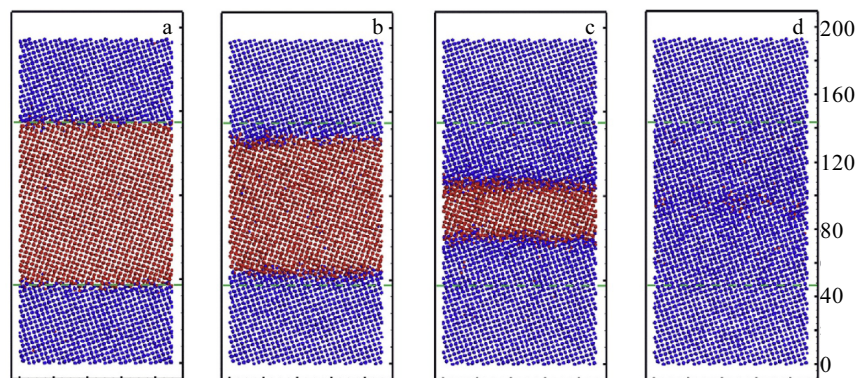


图 7 分子动力学模拟温度梯度驱动的二氧化铈中 $\Sigma 5$ 晶界迁移, 中心热区温度为 3300 K, 边缘温度为 2300 K

Fig.7 Four representative snapshots of GB positions at different simulation time for the migration of $\Sigma 5$ tilt GB driven by a thermal gradient^[4]: (a) $t=0.0$ ns, (b) $t=0.8$ ns, (c) $t=1.6$ ns, and (d) $t=1.8$ ns

此, 可以通过调控温度梯度来调控晶界迁移在不同位置的迁移速度, 定向再结晶技术就是利用的这一原理。但温度梯度的驱动力比曲率驱动力要小 3 个数量级^[66], 因此在具有各向同性的多晶体中, 温度梯度对晶界迁移的影响还需要进一步深入评估。

4 工程应用中的晶界迁移问题

4.1 塑性变形调控

晶界迁移是塑性变形的主要机制, 因此深入理解晶界迁移, 通过控制晶界迁移机制、方向以及速率, 有助于更好地调控材料的组织及性能。Zhu 等人^[27]结合电镜原位技术和分子动力学模拟, 从原子尺度揭示了切应力作用下晶界中的小台阶往复循环机制主导的晶界迁移行为, 进一步发展和完善了晶界变形理论。Cahn 等^[7]通过分子动力学模拟, 制作出了 Cu 中[001]对称倾斜晶界在剪切力作用下的温度-角度响应图, 如图 8 所示, 直观地表明了剪切应力、温度和拉伸方向同晶界迁移机制之间的关联, 这一结果对工艺制定有重要指导意义。

4.2 定向迁移与再结晶

定向再结晶是指通过调控热区温度和移动速度来控制再结晶晶界的迁移速率和方向, 从而获得定向晶

粒或单晶的一种技术。相比于定向凝固, 这种技术可以在没有液相、较低温度下获得定向晶粒, 因此在工艺、能耗、成本等方面都有着很大优势^[67]。定向热处理及再结晶技术已经在钢^[68]、高温合金^[8,69]和铜^[70]等多种材料中得到了应用。如图 9 所示, Ni 基高温合金

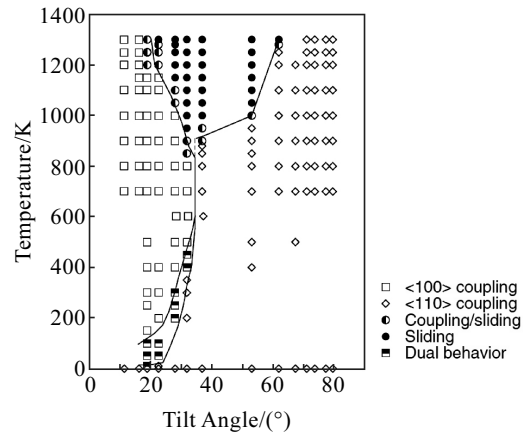


图 8 Cu 的[001]对称倾斜晶界在剪切力作用下的温度-角度响应图

Fig.8 Diagram of temperature-tilt angle responses of [001] symmetrical tilt GBs in Cu under shear force^[7]

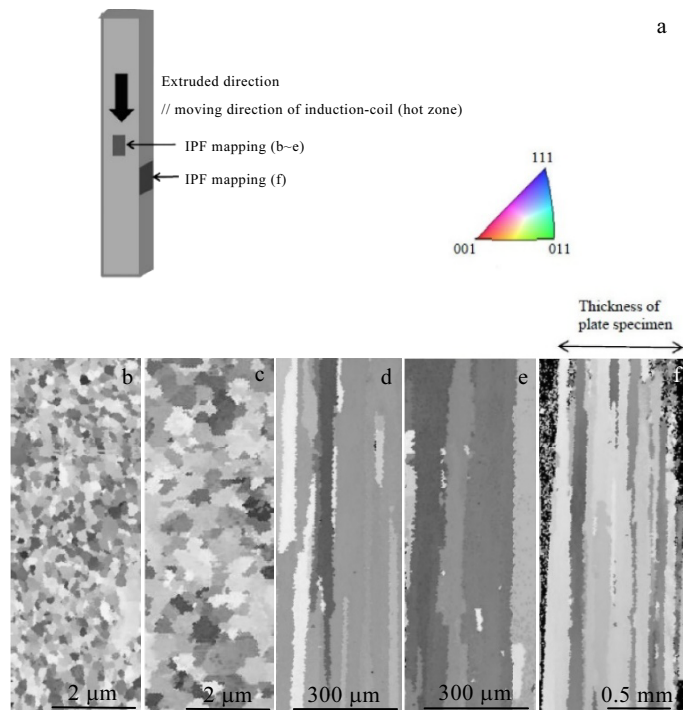


图 9 Ni 基高温合金定向再结晶组织的反极图

Fig.9 Inverse pole figures (IPF) of directional recrystallization structure of Ni-based superalloy: (a) general IPF mapping location; (b) as-extruded location; after zone annealing at 1523 K and hot zone velocity of 0.005 mm/min (c), 0.01 mm/min (d), 0.05 mm/min (e), and 0.05 mm/min (f)^[71]

可通过定向再结晶获得柱状晶组织^[71]。

此外, Liu 等^[72]利用定向再结晶方法, 将非晶态有机薄膜和无机薄膜成功转化为单晶材料。该技术对提高薄膜光电器件的性能具有重要价值。Zhang 等^[73]采用定向再结晶方法, 通过织构控制改善了 Fe-6.5%Si (质量分数) 合金的磁性能。Jayaraman 等^[9]也提出了一种纳米晶永磁合金织构的制备方法。定向晶粒以及单晶因优异的高温力学性能、物理性能, 被应用在航空航天、电子器械、医疗器械等高端领域, 随着对晶界迁移认识的不断深入, 定向再结晶技术也将会迎来新的突破。

4.3 TiAl 合金的晶界迁移与组织控制

TiAl 合金由于其密度低 (约 4.0 g/cm^3) 和良好的综合高温性能, 被认为是 $650\sim 1000^\circ\text{C}$ 范围内取代高温合金的唯一候选结构材料, 如何提升 TiAl 合金高温性能成为研究热点^[74,75]。研究发现, 细晶组织在高温不发生相变的情况下, 合金断裂方式主要表现为沿晶断裂^[76]。这是因为高温条件下晶界上的原子运动加剧, 晶界厚度增加, 多晶 TiAl 合金的塑性变形不再由位错的滑移主导, 而是通过晶界的迁移和旋转来完成^[77]。

4.3.1 TiAl 合金中的定向晶界控制

晶界会显著影响 TiAl 合金的高温性能, 具有定向晶界组织的 TiAl 合金因其优异的高温性能, 展现出巨大的工程应用潜力。哈工大采用冷坩埚定向凝固技术, 率先开展了工业级尺寸 TiAl 合金定向柱状晶的制备研究, 在复杂物理场条件下, 通过控制热流、界面形貌、熔体流动、过热等因素, 可以实现晶界连续迁移和晶粒定向生长, 如图 10 所示^[78,79]。Chen 等^[80]通过定向凝固控制晶界迁移及片层取向, 制备出 PST-TiAl

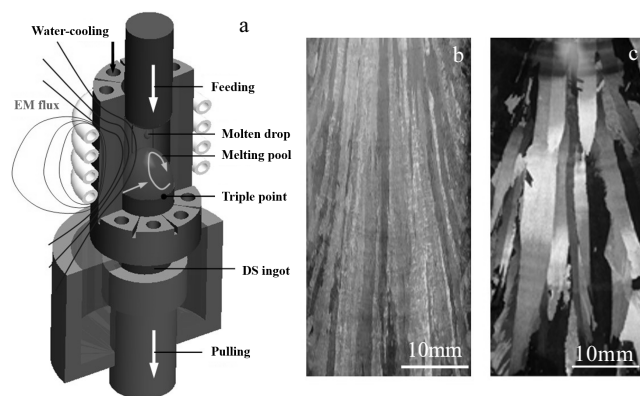


图 10 冷坩埚定向凝固 TiAl 合金柱状晶控制

Fig.10 Columnar grain control of TiAl alloys in cold crucible directional solidification: (a) processing principle; directional columnar microstructures with fine (b) and coarse (c) grains^[78,79]

单晶合金, 在 900°C 时的拉伸屈服强度达到 637 MPa , 同时具有优异的抗蠕变性能, 有望将 TiAl 合金的承温能力提高 200°C 。

4.3.2 β 单相区的晶界迁移

在 TiAl 合金凝固及热处理过程中, 高温单相区是进行组织调控的重要温度区间。 β 单相区保温可以起到有效降低偏析、成分均匀化的作用^[81,82]。

本文作者使用高温激光共聚焦显微镜, 原位观察了 Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y) 合金在 1510°C 时 (β 单相区) 的晶界迁移现象, 如图 11 所示。合金在 1510°C 保温 10 s 到 40 s 的过程中, 大晶粒 G1 的晶界向小晶粒 G2、G3 的方向移动, 保温 70 s 时, G3 已经完全被 G1 吞并。这是因为高温下晶界的迁移率增加, 系统通过大晶粒向小晶粒生长以及吞并小晶粒的方式来降低其自由能, 表现为晶粒的正常长大。热蚀沟的存在会影响晶体表面的晶界迁移, 硼化物和 Y_2O_3 也对晶界存在着一定的钉扎作用^[83,84], 这是某些晶界没有发生迁移的主要原因。

4.3.3 α 单相区的晶界迁移

具有包晶凝固特征的 TiAl 合金在凝固及冷却过程中会经过高温 α 单相区。 α 单相区是 TiAl 合金进行全片层、近片层组织调控的预处理温度区间^[85,86], 其保温过程会影响后续的组织及相变。作者进一步观察了 Ti-48Al-4Nb-2Cr 合金在 1423°C 时 (α 单相区) 的晶界迁移现象, 如图 12 所示。因加热导致合金发生相变,

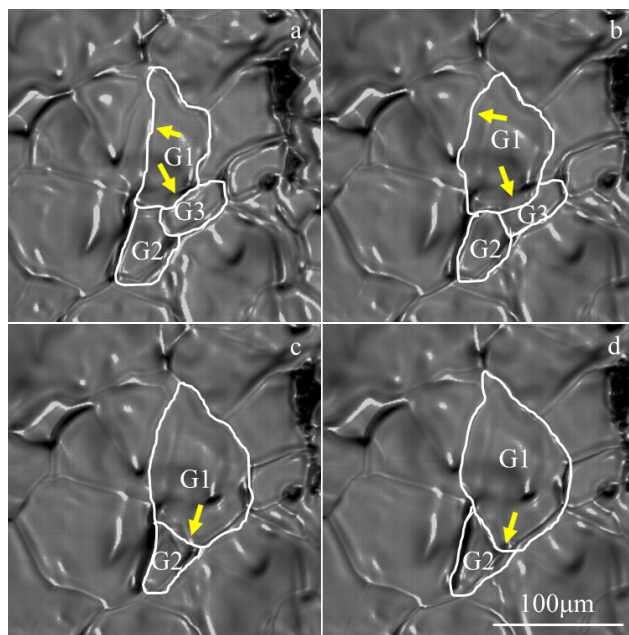


图 11 Ti-45Al-8.5Nb 合金在 1510°C 时的晶界迁移现象

Fig.11 Grain boundary migration of Ti-45Al-8.5Nb alloy at 1510°C for 10 s (a), 40 s (b), 70 s (c), and 100 s (d)

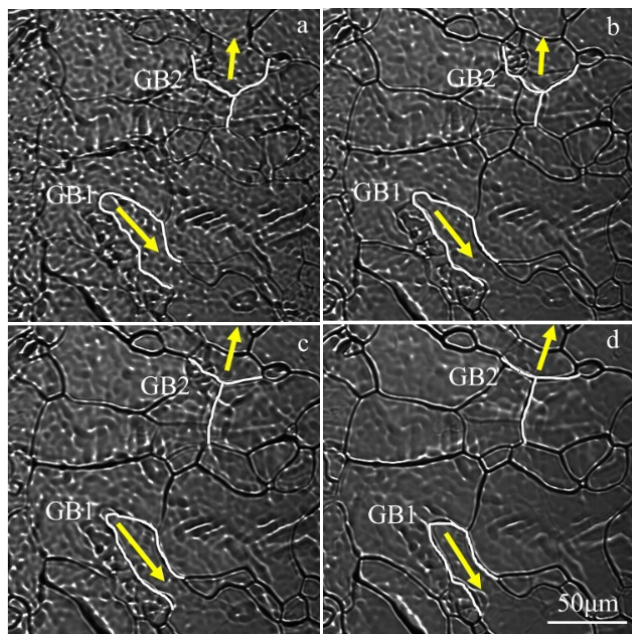


图 12 Ti-48Al-4Nb-2Cr 合金在 1423 °C 时的晶界迁移现象

Fig.12 Grain boundary migration of Ti-48Al-4Nb-2Cr alloy at 1423 °C for 30 s (a), 70 s (b), 100 s (c), and 150 s (d)

故刚开始保温时表面不太平整,随保温时间的延长,表面越加光滑。晶界 GB1 在保温 30 s 到 150 s 的过程中发生了明显的迁移,GB1 箭头末端弯曲部分的曲率较大,此处晶界迁移的驱动力更大,促使晶界向曲率中心方向进行迁移。在此迁移过程中,该晶界曲率也未发生明显改变,晶界迁移呈稳态运动。相对箭头末端弯曲部分来说,GB1 其余部分曲率很小,缺乏迁移所需的驱动力,故该段较为平直的晶界几乎没有发生迁移。三叉晶界 GB2 在保温 30 s 到 150 s 的迁移过程中,弯曲的晶界形态展现出逐渐平直化的趋势,这是减少晶界面积从而降低系统总能量的另一种方式。

5 结 语

1) 晶界模型主要为晶界台阶模型和小岛模型等,在化学扩散、应力等的作用下,材料中均可观察到晶界迁移现象。

2) 化学驱动力作用下,晶界处原子扩散激发了晶界处位错的攀移,从而诱导晶界发生了迁移。应力作用下,晶界处的位错运动也会促使晶界发生迁移。在纳米晶体中晶界之间相互影响,迁移机制更为复杂。

3) 晶界迁移的影响因素有取向差、晶界结点、曲率及温度等,取向差会影响晶界迁移的方式,晶界结点对晶界迁移具有阻碍作用,曲率是晶界迁移的驱动

力之一,温度越高晶界迁移的速度越快,且当具有一定温度梯度时,晶界迁移会获得额外的驱动力。

4) 通过对晶界迁移的方式、速度及方向的控制,可以调控金属的塑性变形及微观组织演化,使工件获得目标组织及性能。

5) 结合高温原位观察分析,Ti-45Al-8.5Nb-(W, B, Y)合金在 1510 °C (β 单相区),Ti-48Al-4Nb-2Cr 合金在 1423 °C (α 单相区),发生了明显的晶界迁移和晶粒长大。

参考文献 References

- [1] Zhang Mingyi(张明义), Yang Kun(杨 坤), Chen Zheng(陈 铮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(7): 1531
- [2] Zhang L, Han J, Xiang Y. *Physical Review Letters*[J], 2017, 119(24): 246 101
- [3] Molodov D A. *5th International Conference on Recrystallization and Grain Growth*[C]. Zürich: Trans Tech Publications Ltd, 2013: 101
- [4] Bai X M, Zhang Y, Tonks M R. *Acta Materialia*[J], 2015, 85: 95
- [5] Zhang H, Mendelev M I, Srolovitz D J. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(9): 2569
- [6] Zhang L, Lu C, Michal G *et al. Physica Status Solidi B*[J], 2016, 254(4): 1 600 477
- [7] Cahn J W, Mishin Y, Suzuki A. *Acta Materialia*[J], 2006, 54(19): 4953
- [8] Greaves M S, Bate P S, Roberts W T *et al. Material Science and Technology*[J], 1996, 12(9): 730
- [9] Jayaraman T V, Rogge P, Shield J E. *Journal of Physics D Applied Physics*[J], 2010, 43(27): 272 004
- [10] Gleiter H. *Acta Metallurgica*[J], 1969, 17(5): 565
- [11] Gleiter H. *Acta Metallurgica*[J], 1969, 17(7): 853
- [12] Mott N F. *Proceedings of the Physical Society of London*[J], 1948, 60(340): 391
- [13] Babcock S E, Balluffi R W. *Acta Metallurgica*[J], 1989, 37(9): 2367
- [14] Kronberg M L, Wilson F H. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*[J], 1949, 185(8): 501
- [15] Li H, Ye F, Zhao J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 714: 172
- [16] Broeder F J A. *Acta Metallurgica*[J], 1972, 20(3): 319
- [17] Hillert M, Purdy G R. *Acta Metallurgica*[J], 1978, 26(2): 333
- [18] Cahn J W, Pan J D, Balluffi R W. *Scripta Metallurgica*[J],

- 1979, 13(6): 503
- [19] Liang L, King A H. *Acta Materialia*[J], 1996, 44(7): 2983
- [20] Washburn J, Parker E R. *JOM*[J], 1952, 4(10): 1076
- [21] Li C H, Edwards E H, Washburn J *et al.* *Acta Metallurgica*[J], 1953, 1(2): 223
- [22] Renk O, Pippan R. *Scripta Materialia*[J], 2018, 154: 212
- [23] Bhattacharyya S, Heo T W, Chang K *et al.* *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*[J], 2011, 19(3): 17
- [24] Shvindlerman L S. *Interface Science*[J], 1998, 6(1-2): 7
- [25] Gunster C, Molodov D A, Gottstein G. *Acta Mater*[J], 2013, 61(7): 2363
- [26] Skiba N V. *Reviews on Advanced Materials Science*[J], 2018, 55(1-2): 21
- [27] Zhu Q, Cao G, Wang J *et al.* *Nature Communications*[J], 2019, 10(1): 156
- [28] Brenner E A, Temkin D E. *Acta Mater*[J], 2002, 50(7): 1707
- [29] Balluffi R W, Cahn J W. *Acta Metallurgica*[J], 1981, 29(3): 493
- [30] Sulonen M S. *Acta Metallurgica*[J], 1964, 12(6): 749
- [31] Beke D L, Kaganovskii Y, Katona G L. *Progress in Materials Science*[J], 2018, 98: 625
- [32] Hillert M. *Scripta Metallurgica*[J], 1983, 17(2): 237
- [33] Ma C Y. *Scr Metall Materialia*[J], 1994, 30(6): 769
- [34] Baither D, Kim T H, Schmitz G. *Scripta Materialia*[J], 2008, 58(2): 99
- [35] Liu Tao(刘 涛), Yang Mei(杨 梅), Wang Gang(王 刚) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(9): 2864
- [36] Mompou F, Caillard D, Legros M. *Acta Mater*[J], 2009, 57(7): 2198
- [37] Winning M, Gottstein G, Shvindlerman L S. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 317(1-2): 17
- [38] Cahn J W, Taylor J E. *Acta Mater*[J], 2004, 52(16): 4887
- [39] Rupert T J, Gianola D S, Gan Y *et al.* *Science*[J], 2009, 326(5960): 1686
- [40] Li J, Soh A K. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*[J], 2012, 20(8): 1
- [41] Meyers M A, Mishra A, Benson D J. *Progress in Materials Science*[J], 2006, 51(4): 427
- [42] Dao M, Lu L, Asaro R J *et al.* *Acta Mater*[J], 2007, 55(12): 4041
- [43] Cheng S, Zhao Y, Guo Y *et al.* *Advanced Materials*[J], 2009, 21(48): 5001
- [44] Fang T H, Li W L, Tao N R *et al.* *Science*[J], 2011, 331(6024): 1587
- [45] Gianola D S, Van Petegem S, Legros M *et al.* *Acta Mater*[J], 2006, 54(8): 2253
- [46] Vuppuluri A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 713: 118
- [47] Jin M, Minor A M, Morris J W. *Thin Solid Films*[J], 2007, 515(6): 3202
- [48] Farkas D, Mohanty S, Monk J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 493(1-2): 33
- [49] Lu Lei(卢 磊), You Zesheng(尤泽升). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(2): 129
- [50] Bobylev S V, Morozov N F, Ovid'ko I A. *Physical Review Letters*[J], 2010, 105(5): 55 504
- [51] Li J J, Soh A K. *Acta Mater*[J], 2013, 61(14): 5449
- [52] Upmanyu M, Srolovitz D J, Lobkovsky A E *et al.* *Acta Materialia*[J], 2006, 54(7): 1707
- [53] Zhang Keshi(张克实), Shi Yanke(石艳柯), Xu Lingbo(许凌波) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(10): 1292
- [54] Winning M, Gottstein G, Shvindlerman L S. *Acta Materialia* [J], 2002, 50(2): 353
- [55] Gorkaya T, Molodov D A, Gottstein G. *Acta Materialia*[J], 2009, 57(18): 5396
- [56] Mullins W W. *Journal of Applied Physics*[J], 1956, 27(8): 900
- [57] Lucke K, Heckelmann I, Abbruzzese G. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1992, 40(3): 533
- [58] Gottstein G, Shvindlerman L S, Zhao B. *Scripta Materialia*[J], 2010, 62(12): 914
- [59] Upmanyu M, Srolovitz D J, Shvindlerman L S *et al.* *Acta Materialia*[J], 2002, 50(6): 1405
- [60] Gottstein G, Shvindlerman L S. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(4): 703
- [61] Sheikh-Ali A D. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(12): 1043
- [62] Upmanyu M, Smith R W, Srolovitz D J. *Interface Science*[J], 1998, 6(1-2): 41
- [63] Xu Yang(徐 洋), Bao Siqian(鲍思前), Zhao Gang(赵 刚) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(5): 539
- [64] Denbroeder F J A, Nakahara S. *Scripta Metallurgica*[J], 1983, 17(3): 399
- [65] Gottstein G. *Interface Science*[J], 1998, 6(1-2): 7
- [66] Tonks M R, Zhang Y F, Bai X M *et al.* *Materials Research Letters*[J], 2014, 2(1): 23
- [67] Zhang Zhongwu(张中武), Chen Guoliang(陈国良), Chen Guang(陈 光) *et al.* *Heat Treatment of Metal*(金属热处理

- 理)[J], 2007, 32(2): 1
- [68] Sha W, Bhadeshia H. *Journal of Materials Science*[J], 1995, 30(6): 1439
- [69] Baloch M M, Bhadeshia H. *Materials Science and Technology* [J], 1990, 6(12): 1236
- [70] Baker I, Li J. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(4): 805
- [71] Ukai S, Taya K, Nakamura K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 744: 204
- [72] Liu C Y, Bard A J. *Applied Physics Letters*[J], 2003, 83(26): 5431
- [73] Zhang Z W, Chen G, Bei H *et al. Applied Physics Letters*[J], 2008, 93(19): 379
- [74] Yang Rui(杨锐). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(2): 129
- [75] Kim Y W, Kim S L. *JOM*[J], 2018, 70(4): 553
- [76] Kim Y W. *Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 192: 519
- [77] Ding J, Tian Y, Wang L S *et al. Computational Materials Science*[J], 2019, 158: 76
- [78] Fu Hengzhi(傅恒志). *Directional Solidification Processing of Aero-High Temperature Materials*(航空航天材料定向凝固)[M]. Beijing: Science Press, 2016: 363
- [79] Yang J R, Chen R R, Su Y Q *et al. Energy*[J], 2018, 161: 143
- [80] Chen G, Peng Y B, Zheng G *et al. Nature Materials*[J], 2016, 15(8): 876
- [81] Chen G L, Xu X J, Teng Z K *et al. Intermetallics*[J], 2007, 15(5-6): 625
- [82] Yang J R, Wang X Y, Cao B *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2017, 48A(10): 5095
- [83] Zhao R F, Zhou H, Zhang T B *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(10): 2927
- [84] Yang G, Kou H C, Yang J R *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 663: 594
- [85] Gao Z T, Yang J R, Wu Y L *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2019, 50(12): 5839
- [86] Kim Y W. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1992, 40(6): 1121

Research Progress of Grain Boundary Migration and Its In-situ Study on TiAl Alloys

Yang Jieren^{1,2}, Zhang Liteng¹, Gao Zitong¹, Hu Rui^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Shaanxi Key Laboratory of High-Performance Precision Forming Technology and Equipment, Xi'an 710072, China)

Abstract: The evolution of grain morphology is accompanied with grain boundary (GB) migration, and the grain morphology significantly determines the properties. Therefore, the key problem in engineering research is to obtain expected microstructures by controlling GB migration. The understanding on GB migration in metals was reviewed and the current study on TiAl alloys was given in this paper. Firstly, the phenomenon and physical model of GB migration were introduced. Then the driving force, especially the diffusion and stress, was analyzed. Secondly, the influence factors of GB migration were discussed, including misorientation, grain boundary triple junctions, curvature, temperature and thermal gradient. Finally, some applications of the regulation of GB migration were introduced. Combined with in-situ observation of the author, the GB migrations of TiAl alloys in single-phase regions at high temperatures were analyzed.

Key words: metal materials; grain boundary migration; driving force; migration mechanism; TiAl alloy

Corresponding author: Yang Jieren, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88460361, E-mail: yangjieren@nwpu.edu.cn