

## 晶界设计和控制及其在 Fe-6.5 %Si 合金中的应用

宋洪伟<sup>1,2</sup>, 陈家光<sup>1</sup>, 王 聪<sup>1</sup>, 林栋梁<sup>2</sup>, 单爱党<sup>2</sup>, 姜东涛<sup>2</sup>,

(1. 宝钢股份公司 技术中心, 上海 201900;

2. 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030)

**摘要:** 简要介绍了界面工程的新概念“晶界设计和控制技术”, 并以 Fe-6.5 %Si 合金为例, 展示了这一技术的有效性和可操作性。对原始态快速凝固 Fe-6.5 %Si 合金薄带的成功分析表明, 作为晶界设计和控制强有力工具的 EBSD 分析技术在表征晶界结构方面具有独特的优势。采用适当的铸造、轧制或热处理工艺调整晶界的数量(晶粒尺寸)和特征分布, 不仅能够明显改善 Fe-6.5 %Si 合金的室温塑性, 而且还有可能将这种典型的脆性多晶体改造成具有良好柔韧性的新材料。

**关键词:** Fe-6.5 %Si 合金; 晶界设计和控制; 晶界特征分布; 电子背散射衍射

**中图分类号:** TG11 **文献标识码:** B **文章编号:** 1008 - 0716(2001)04 - 0040 - 05

### Introduction of Grain Boundary Design and Control and Its Application in Fe-6.5 %Si Alloys

1, 2. SONG Hong-wei; 1. CHEN Jia-guang; WANG Cong;

2. LIN Dong-liang; SHAN Ai-dang; JIANG Dong-tao

(1. Baosteel Technical Center, Shanghai China, 201900;

2. Shanghai Jiaotong University, Shanghai China, 200030)

**Abstract:** A new concept - grain boundary design and control, in the field of interfacial engineering is briefly introduced, while both the effectiveness and operability of this concept are demonstrated through an experimental example about Fe-6.5 %Si alloy. The successful analysis of the as-solidified Fe-6.5 %Si alloy prepared by rapidly solidification shows that as a powerful tool of grain boundary design and control, EBSD technique is of unique superiority for the characterization of grain boundary structure. Both the quantity (grain size) and character distribution of grain boundary can be modified by means of proper casting, rolling and heat treatment, which not only can improve the room temperature ductility of Fe-6.5 %Si alloy but also change this typical brittle polycrystal into a soft and ductile material.

**Key Words:** Fe-6.5 %Si alloy; Grain boundary design and control; GBCD; EBSD

#### 1 界面工程与晶界设计和控制概念

作为材料科学的一个新的分支, 界面工程(interfacial engineering) 不仅是改善现有材料使用性能的有效方法, 而且业已成为高性能材料创新

思想的源泉<sup>[1]</sup>。界面工程学涉及二维和三维两类最基本的界面。二维界面包括自由表面、相界和多晶体的晶界等, 三维界面包括异种材料接头以及复合材料中纤维与基体的界面等。二维界面的尺度只有几个原子层厚, 而三维界面的尺度在几个纳米与微米之间。与如此微不足道的尺度形成巨大反差的是, 界面对材料性能的影响往往非常显著。例如, 界面可以成为材料变形或扩散的捷

宋洪伟 博士 副教授 1962 年生 1999 年毕业于中国科学院金属研究所 现从事材料学专业 电话 56780880 - 2203

径,从而极大地改变材料整体的力学或动力学性质。

本研究的重点在于晶界。工程上应用的金属材料绝大多数是多晶体,晶界是这类材料最基本的结构组分之一。在正常情况下,晶界具有较高的强度并符合 Hall-Petch 关系。利用晶界这一性质的经典范例是通过晶粒细化改善金属的力学性能。应该指出的是,由于晶界的体积分数  $F_{gb}$  与晶粒的平均直径  $d$  成反比(对于等轴晶,  $F_{gb} \propto 1/d$ , 为平均晶界宽度),细化晶粒等价于增加晶界的相对数量。不过,晶界有时也会成为金属材料中的薄弱部位并有可能引起灾难性事故。低合金钢的回火脆性、高温合金的蠕变断裂、奥氏体不锈钢的晶间腐蚀以及环境(如氢、应力或液态金属等)辅助晶界脆化等,就是一些人所共知的晶界弱化实例。在某些特殊情况下,晶界能够赋予材料许多奇异的性能。一个极端的例子来自于最近引起世界各国极大关注的纳米材料( $d < 100 \text{ nm}$ ,  $F_{gb} > 3\%$ )。与普通多晶体相反,随着晶粒的细化许多纳米金属材料的强度逐渐降低并因此被冠之以“反 Hall-Petch 现象”<sup>[2]</sup>。晶界对多晶材料的性能影响之大,由此可见一斑。

大量的研究表明,对材料宏观性能有重要影响的基本晶界参数(如,晶界能量、晶界扩散和晶界结合力)以及基本晶界现象(如,晶界偏聚、晶界迁移、晶界滑动和晶界开裂)等,都强烈依赖于晶界的类型和结构。然而,通过控制晶界开发和生产多晶材料的努力长期以来一直还停留在“量”的水平,即主要是通过控制  $d$  来调整  $F_{gb}$ 。实际上,尽管对晶界认识和利用的历史已经长达一个多世纪,真正普遍接受晶界结构是影响材料性能重要因素这一观点,只是最近三十年间的事情。造成这种现象的重要原因之一是缺乏简便有效的晶界分析手段。众所周知,实际多晶体中通常包含大量的晶界,即便是在同一试样中晶界的结构和性质也处处不同。显然,仅仅测定少数晶界并据此探讨晶界对材料性能的影响是不可靠的。只有对足够多的晶界进行统计分析,才能得到晶界结构的正确信息。传统的晶界分析方法主要有透射电子显微镜(包括高分辨电子显微镜)、X-射线衍射和场离子显微镜。这些方法不仅样品制备工艺烦琐、分析过程复杂,最致命的弱点是几乎不可能对

实际晶体中的大量晶界作出统计分析。因此,有关晶界结构影响的研究多数局限于粗晶材料和双晶体。二十世纪 70 年代末发展起来的电子通道花样(ECP)技术可以对块状多晶体中的大量晶界进行表征<sup>[3]</sup>,但特殊的仪器要求和低的空间分辨率限制了其应用。得益于电子计算机突飞猛进的发展,一种重要的新技术——电子背散射衍射花样(EBSD)——于二十世纪 80 年代末应运而生<sup>[4]</sup>。该技术允许对尺寸较大的块状样品中的大量晶界进行分辨率为  $0.5 \mu\text{m}$  的快速统计分析。因此,几乎一问世就得到了广大研究人员的青睐并迅速成为晶界分析最强有力的工具。与此同时,一个全新的概念“晶界设计和控制(grain boundary design and control)”也由 Watanabe 首先提出<sup>[5]</sup>。这一概念突破了传统思想的藩篱,在充分考虑晶粒尺寸因素的前提下,更强调晶界“质”的因素,亦即晶界的类型和结构的重要作用。为此,特别构建了晶界特征分布(GBCD)这样一个表征晶界类型和结构的统计参数。从晶界设计和控制角度出发,多晶材料的晶界设计和控制应该而且能够依据材料的具体用途在量( $d$  或  $F_{gb}$ )和质(GBCD)两个层面同时进行,以最大限度地发挥晶界的有益作用,避免晶界的有害影响,从而获得高性能(甚至是新性能)的多晶材料。

晶界设计和控制概念一经提出就引起了广泛的关注。目前,这一概念已经发展成为一种极具潜力的实用技术并得到了日益广泛的应用。宝钢是我国的特大型钢铁生产企业,所生产的六大类钢铁产品除了满足国内的需求以外,还远销到世界各地。由于这些产品都是多晶材料,晶界设计与控制技术对宝钢的科研和生产具有特别重要的现实意义和十分明显的针对性(例如,业已确定该公司生产的 IF 钢二次冷加工脆化就与沿晶脆断现象有关)。实际上,宝钢在晶界设计与控制技术方面具有得天独厚的条件——拥有全国第一台 EBSD 分析设备以及相关的人才和技术优势。本研究正是依托宝钢集团公司,充分利用上述优越条件开展起来的。笔者以此为例展示这一技术的有效性和可操作性。选择 Fe-6.5 %Si 合金作为实例的原因在于,该合金对晶粒尺寸<sup>[6]</sup>以及晶界的类型和结构<sup>[3]</sup>高度敏感,利用晶界设计与控制技术有可能解决室温塑性差这一长期困

抗 Fe-6.5 %Si 合金的老大难问题。

## 2 EBSD 技术的独特优势

采用单辊快速凝固 (RS) 工艺成功地制备出宽 3~5 mm, 厚 30~60  $\mu\text{m}$  的 Fe-6.5 %Si 合金薄带。薄带表面平整、光洁, 具有良好的柔韧性, 可弯折 180 而不断裂。薄带的晶粒非常细小, 其  $d$  值只有十几微米,  $F_{\text{gb}}$  比普通合金高一两个数量级。显然, 采用任何常规的晶界分析手段都不可能对此大量的晶界作出可靠的统计。据本文作者所知, 迄今为止对 Fe-6.5 %Si 合金晶界的分析都是采用 ECP 技术进行的<sup>[3]</sup>。不过, ECP 技术的设备复杂、空间分辨率较低, 对试样的状态十分敏感。而原始态薄带由于快速凝固过程中的激冷作用而具有较高的残余应力。Watanabe 等人<sup>[3]</sup>曾经试图对原始态薄带进行 ECP 分析, 但没有成功, 最终只分析了退火态薄带。事实上, 尽管 RS Fe-6.5 %Si 合金薄带已经发明了二十余年<sup>[7]</sup>, 至今尚无人成功地测定过其原始组织的 (GBCD)。如图 1

和图 2 所示, 采用 EBSD 技术, 可以毫无困难地对原始态薄带晶界的类型和结构进行统计表征。这一结果充分显示了 EBSD 技术在晶界分析方面的独特优势。

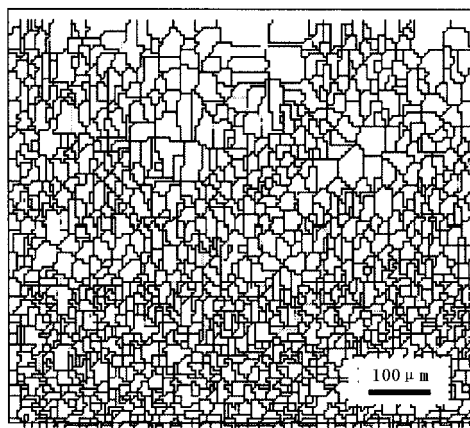
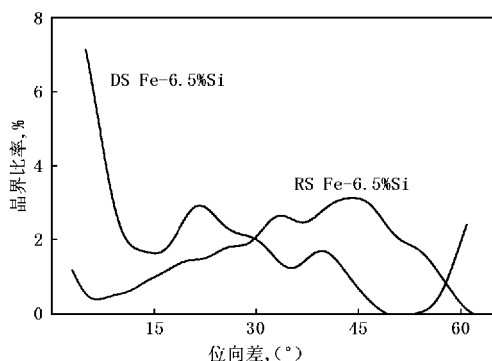
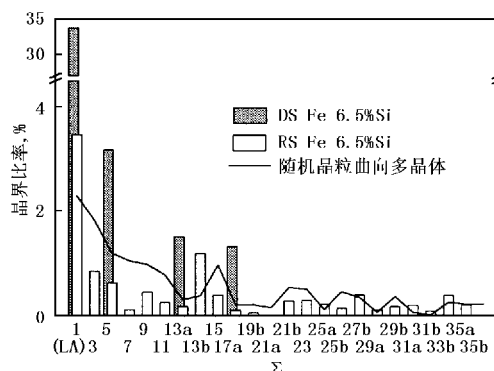


图 1 原始态 RS Fe-6.5 %Si 合金的真实晶粒组织

Fig. 1 True grain map on the surface of the as-solidified RS Fe-6.5 %Si ribbon



(a) 位向差分布



(b) 重位点阵晶界分布

图 2 原始态 DS 和 RS Fe-6.5 %Si 合金的晶界特征分布 (CIBD)

Fig. 2 CIBD of the as-solidified DS and RS Fe-6.5 %Si alloy

应该说明的是, 图 2 以及以下各图中, 小角晶界 (LA) 被定义为 1CSL 晶界。此外, 为了便于对比参考, 图中还给出了随机晶粒取向多晶体的 CSL 晶界的统计分布曲线<sup>[8]</sup>。

## 3 不同工艺手段对晶界的影响

### 3.1 铸造

在文献[9]中, 已经对定向凝固 (DS) Fe-6.5 %Si 合金的制备方法和显微组织观察的初步结果进行过报导。与 RS 合金的良好柔韧性形成鲜明对

照的是, DS 合金的塑性很低, 其室温拉伸延伸率为 0。可见铸造方法对室温塑性影响之大。

为了便于对比不同铸造方法对晶界特征的影响, 在图 2 中同时示出了 DS 和 RS 两种合金的 EBSD 分析结果。由图 2a 可见, 在 DS 合金中, 小角晶界占有晶界的三分之一左右; 而在 RS 合金中, 小角晶界很少, 只有不到 10%。由于 DS 合金由沿着  $\langle 001 \rangle$  方向生长的柱状晶所组成, 除了小角晶界 1 以外, 其余的 CSL 晶界只有转轴为  $\langle 001 \rangle$  的 5、13a 和 17a 三种; 而在 RS 合金

中,除了小角晶界 1 以外,比率异常高的是转轴为  $\langle 111 \rangle$  的 3 和 13b 两种 CSL 晶界(图 2b)。众所周知,体心立方的铁硅合金的滑移面可以是  $\{110\}$ 、 $\{112\}$  或  $\{123\}$ ,但滑移方向总是  $\langle 111 \rangle$ 。考虑到晶界在传递滑移方面的重要作用, $\langle 111 \rangle$  晶向直接穿越晶界几率较高的 RS 合金的滑移变形可能比 DS 合金更容易。因此,有理由相信,除了晶粒尺寸因素以外(DS 合金柱晶截面平均直径约为 3 mm,RS 合金  $d = 10 \mu\text{m}$ ),特殊的 CSL 晶界结构也是 RS 合金良好柔韧性的重要原因之一。

### 3.2 轧制

将部分 DS Fe-6.5 %Si 合金板在 1 000 °C 沿 DS 方向轧制成厚 1.5 mm 的薄板。硬度测定表明,热轧产生了一定程度的加工硬化,使硬度由原始

态的 HV382 增加 HV430。尽管如此,热轧仍然显著改善了室温塑性,使室温拉伸延伸率由 0 提高到 5 %左右。热轧板的真实晶粒组织和 GBCD 分别如图 3 和图 4 所示。由图 3a 可知,热轧产生了明显的晶粒细化作用(热轧态  $d = 0.2 \text{ mm}$ )。同时,热轧过程中形成了大量亚晶界(图 3a)从而使小角晶界占有晶界的 50 %以上(图 4a)。此外,热轧也使 CSL 晶界的分布发生了变化,除了小角晶界 1 以外,比率异常高的是转轴为  $\langle 111 \rangle$  的 3、19b 和 31a 三种特殊 CSL 晶界(图 4b)。由此可见,晶粒细化、极高比例的小角晶界以及特殊的 CSL 晶界结构都可能是影响热轧态 DS 合金室温塑性的重要因素。

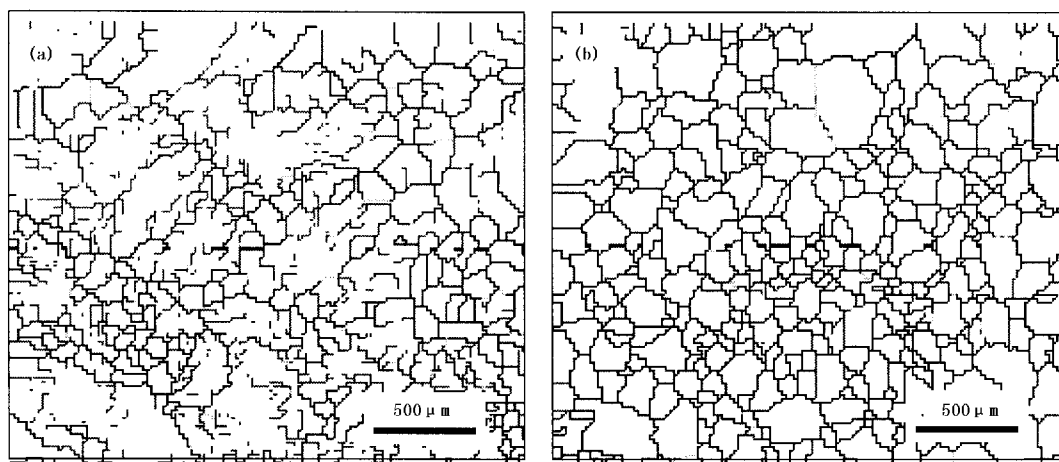


图 3 热轧态(a)和热轧后退火态(b)的 DS Fe-6.5 %Si 合金的真实晶粒组织

Fig. 3 True grain maps on surfaces of the as-rolled (a) and the annealed (b) DS Fe-6.5 %Si alloys

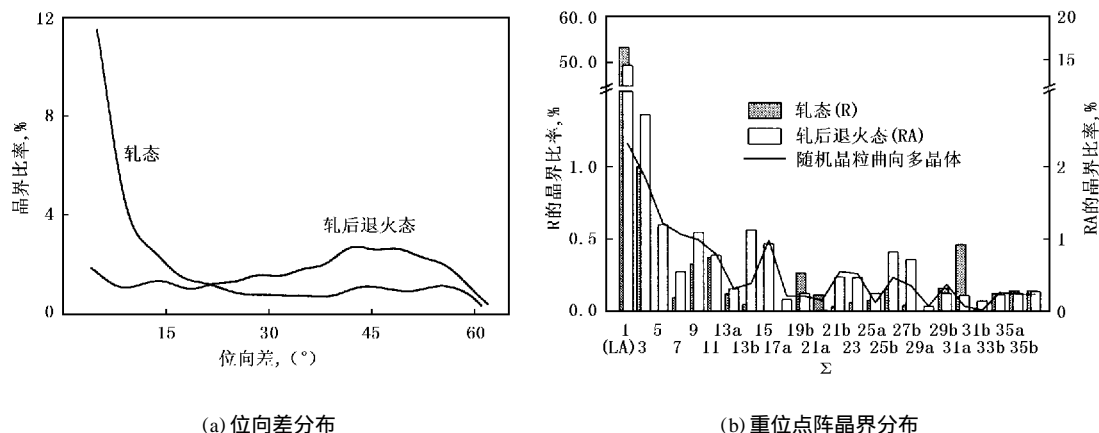


图 4 热轧态和热轧后退火态 DS Fe-6.5 %Si 合金的晶界特征分布 (GBCD)

Fig. 4 GBCD of the as-rolled and the annealed DS Fe-6.5 %Si alloys

### 3.3 热处理

对 DS Fe-6.5 %Si 合金热轧板进行了  $800\text{ }^{\circ}\text{C} \times 5\text{ h}$  退火处理,结果消除了热轧所造成的加工硬化,使硬度降低到 HV352。图 3b 示出了退火态合金的真实晶粒组织。与热轧态合金相比,退火态合金的晶粒尺寸略小( $d = 0.16\text{ }\mu\text{m}$ )、分布更加均匀且更接近于等轴晶。从硬度和晶粒尺寸角度考虑,退火态合金的室温塑性应该高于热轧态合金。出乎预料的是,退火态合金的室温拉伸延伸率却略低于热轧态合金,只有 3 % 左右。根据图 4a,退火态合金小角晶界的比率显著低于热轧态合金,大约只有热轧态合金的 1/3。而图 4b 表明,退火态合金 CSL 晶界的分布更接近于随机分布的多晶体。其中比率较高的有转轴为  $\langle 111 \rangle$  的 3 和 13b,也有转轴为其它晶向的 25b 和 27b。这些晶界因素的综合作用决定了 800  $^{\circ}\text{C}$  退火态合金的室温塑性高于铸态 DS 合金,但低于热轧态合金。

### 4 结论

晶界设计和控制技术是界面工程学的一个新概念。从晶界设计和控制角度出发,多晶材料的晶界设计和控制应该依据材料的具体用途在量(晶粒尺寸)和质(晶界的类型和结构)两个层面同时进行,以便最大限度地发挥晶界的有益作用,避免晶界的有害影响,最终获得高性能(甚至是新性能)的多晶材料。

最近问世的 EBSD 技术使得晶界特征分布的测定变得简便易行,从而成为晶界设计和控制强有力的工具。对原始态快速凝固 Fe-6.5 %Si 合金晶界的成功分析表明,EBSD 技术在表征晶界结构方面具有独特的优势。

将晶界设计和控制技术应用于典型的脆性材

料 Fe-6.5 %Si 合金中,通过采用快速凝固、热轧或适当的热处理工艺细化晶粒、增加小角晶界以及转轴为  $\langle 111 \rangle$  的特殊 CSL 晶界的比率,不仅能够使其呈现出一定的室温塑性(3 % ~ 5 %),而且还有可能从根本上改变其性质,获得具有良好柔韧性的新材料。

致谢:中国科学院金属研究所胡壮麒院士在本研究的材料制备方面提供了大力支持,在此表示最衷心的感谢!同时也感谢金属研究所张志亚、赵乃仁和郑启提供的帮助。

### 参 考 文 献

- 1 Hondros E D. Interfacial engineering [J]. Mater Sci Eng A, 1993; A166(1): 1 ~ 10
- 2 Song H W, Guo S R, Hu Z Q. A coherent polycrystal model for the inverse Hall-Petch relation in nanocrystalline materials [J]. Nanostruct Mater, 1999; 11(2): 203 ~ 210
- 3 Watanabe T, Fujii H, Oikawa H *et al.* Grain boundaries in rapidly solidified and annealed Fe-6.5 mass % Si polycrystalline ribbons with high ductility [J]. Acta Metall, 1989; 37(3): 941 ~ 952
- 4 Dingley D J. A Comparison of diffraction techniques for the SEM [J]. Scan Electron Microsc, 1981; 4(1): 273 ~ 277
- 5 Watanabe T. Grain boundary design and control for high temperature materials [J]. Mater Sci Eng A, 1993; A166(1): 11 ~ 28
- 6 Viala B, Degauque J, Fagot M *et al.* Mechanical properties of Fe-6.5 % Si ribbons produced by planar flow casting [J]. Key Eng Mater, 1994; 97 ~ 98: 49 ~ 58
- 7 Tsuya N, Arai K I. Magnetostriction ribbon-form amorphous and crystalline ferro-magnetic alloys [J]. J Appl Phys, 1979; 50(3): 1658 ~ 1663
- 8 Garbacz A, Grabski M W. Modeling of CSL boundaries distribution in polycrystals [J]. Scripta Metall, 1989; 23(8): 1369 ~ 1374
- 9 宋洪伟,林栋梁,单爱党等.定向凝固 Fe-6.5 %Si 合金显微组织的 EBSD 分析.宝钢技术, 2001; (2): 24 ~ 27

编辑 刘宏娟

(收稿日期:2000 - 11 - 07)