



面心立方金属材料晶界结构调控的研究现状及展望

孙 强¹, 汪 政¹, 葛 林¹, 张宇鹏¹, 陈劲松², 冯 文¹

(1. 江苏海洋大学 机械工程学院, 连云港 222005;

2. 江苏海洋大学 工程训练中心, 连云港 222005)

摘 要: 沿晶失效行为是金属多晶材料中常见的一种现象, 在不改变材料化学成分的基础上, 利用基于退火孪晶的晶界工程技术对材料的晶界结构进行调控是实现材料晶界相关性能改善的有效途径。本文首先对典型退火孪晶的形貌和形成理论进行了阐述, 然后对比分析了晶界特征分布优化的五种微观机制; 其次, 系统地归纳了晶界工程的主要实现途径及关键影响因素, 并评述了不同随机晶界网络连通性表征方法的特点; 最后总结了晶界工程技术在改善面心立方金属材料晶界相关性能方面的应用, 同时指出了晶界工程研究领域面临的挑战, 并展望了未来的研究方向。

关键词: 面心立方金属; 晶界工程; 晶界特征分布; 随机晶界网络连通性

文章编号: 1004-0609(2022)-08-2297-19

中图分类号: TG111.7

文献标志码: A

引文格式: 孙 强, 汪 政, 葛 林, 等. 面心立方金属材料晶界结构调控的研究现状及展望[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(8): 2297-2315. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42070

SUN Qiang, WANG Zheng, GE Lin, et al. Current research status and perspectives of regulation of grain boundary structure of face-centered cubic metal materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2297-2315. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42070

晶界是多晶材料微观组织结构的重要组成部分, 对材料的力学、物理和化学等性能具有显著的影响。大量研究表明多晶材料的许多行为如沿晶析出、腐蚀、氧化、断裂等与晶界结构密切相关^[1-5]。低 Σ 重合位置点阵(Coincident site lattice, CSL)($1 \leq \Sigma \leq 29$)晶界表现出对腐蚀、敏化、断裂和溶质偏聚等行为具有强烈的抑制作用, 某些情况下甚至能够实现完全免疫, 而随机晶界($\Sigma > 29$)因具有较低的结构有序度、较大的自由体积和较高的界面能, 常成为裂纹萌生的核心和扩展的通道。因此, 通过对多晶材料的晶界结构进行控制和优化以改善材料的

晶界相关性能, 是一种行之有效的方法。基于对不同晶界结构存在性能差异的理解, WATANABE^[6]于1984年首次提出了“晶界设计与控制”的思想, 随后被发展为“晶界工程”(Grain boundary engineering, GBE)研究领域。晶界工程的中心思想是通过一定的形变热处理工艺来调控材料的晶界特征分布(Grain boundary character distribution, GB CD), 即提高材料微观组织中低 Σ CSL晶界的比例和隔断随机晶界网络的连通性, 从而达到改善材料性能的目的。

关于晶界工程的研究多围绕着中低层错能面心

基金项目: 江苏省高等学校自然科学研究项目(18KJB430008); 江苏省先进材料功能调控技术重点实验室开放课题项目(JSKLFCTAM202011); 江苏省研究生科研与实践创新计划资助项目(KYCX20_2928)

收稿日期: 2021-07-20; **修订日期:** 2021-10-13

通信作者: 冯 文, 讲师, 博士; 电话: 15295584325; E-mail: wenfeng0327@163.com

立方金属材料开展(如奥氏体不锈钢^[7-8]、镍基合金^[9-10]、铅合金^[11]和铜合金^[12]等),这是由于此类材料在形变热处理过程中容易形成大量的退火孪晶,通过选择适当的形变热处理工艺参数在随机晶界网络中引入大量低 Σ CSL晶界,特别是 $\Sigma 3$ 晶界及其几何相关的 $\Sigma 9$ 和 $\Sigma 27$ 晶界,以打断随机晶界网络的连通性,最终实现材料GBCD的优化。本文综述了面心立方金属材料晶界结构调控的研究进展,主要包括晶界特征分布优化的微观机制、晶界工程的实现途径及影响因素、随机晶界网络连通性的表征以及晶界结构调控对材料晶界相关性能的影响,在此基础上提出了当前晶界工程研究领域存在的问题,并展望了其未来的发展趋势。

1 晶界特征分布调控机制

根据晶界特征分布优化原理的不同,可以将晶界工程大致分为“基于退火孪晶”、“基于织构”、“基于合金化”和“基于原位自协调”四种类型,其中以基于退火孪晶的晶界工程应用最为广泛^[13]。基于退火孪晶的晶界工程与退火孪晶密切相关,而探明晶界特征分布调控机制可为晶界工程形变热处理工艺参数的选择提供理论基础。本节将先介绍退火孪晶的形态和形成理论,然后对现有的晶界特征分布调控机制进行评述比较。

1.1 退火孪晶的形态

退火孪晶作为实现晶界工程的关键,可分为共格孪晶和非共格孪晶两种。退火孪晶与基体晶粒之间的取向差为 $\langle 111 \rangle / 60^\circ$,在CSL模型中对应为 $\Sigma 3$ 晶界^[14]。退火孪晶具有多种形态特征^[15],如图1所示。A型为形成于晶界角边界的角孪晶,其与基体的MN晶界为共格孪晶;B型为长条状共格孪晶,其贯穿于整个晶粒;C型为一端中止于晶粒内部的孪晶,其厚度相比于B型更厚;D型为内部孪晶,沿OP线与基体晶界存在一定的倾斜角。需要指出的是,分布在晶粒内部的退火孪晶对随机晶界网络连通性的打断无法产生作用,一般将其称为“中性孪晶”,而位于晶界处的退火孪晶则为“有效孪晶”^[16]。

1.2 退火孪晶的形成理论

目前,关于退火孪晶的形成理论尚未达成共识,普遍接受的形成理论主要有以下几种。1)生长“事故”理论,即孪晶的形成是一种原子重排的结果,并不涉及形核与长大过程。在晶界迁移过程中,为了使前沿晶界的界面能降低,原子会滑移至“错误”的位置,后续的原子会占据必要位置而形成孪晶。GLEITER^[17]在此基础上提出了原子团簇模型,即在退火过程中假设一部分晶粒消失而另一部分晶粒逐渐长大,消失晶粒晶界上的原子在驱动力的作用下逐渐向逐渐长大晶粒的晶界上扩散,致

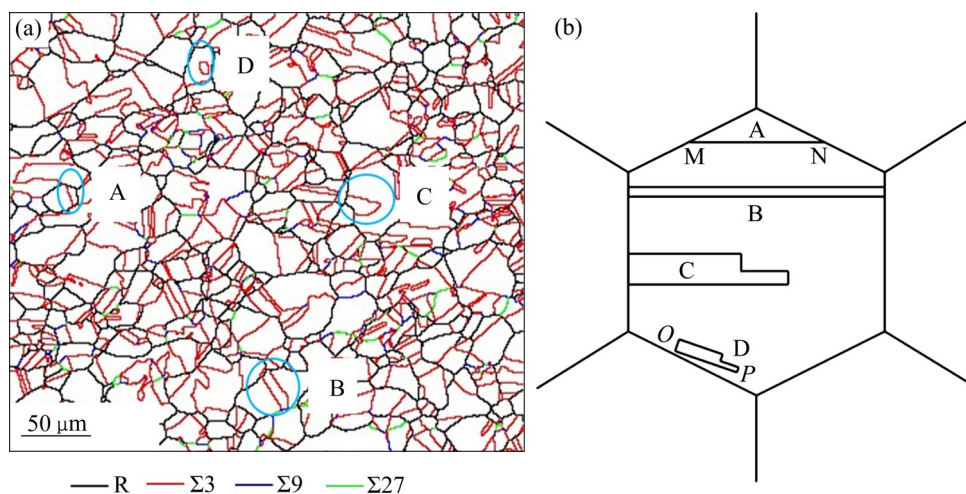


图1 纯铜晶界重构图和面心立方金属材料中退火孪晶形貌示意图^[15]

Fig. 1 Reconstruction of pure copper grain boundaries(a) and schematic diagram of typical annealed twin shape of face-centered cubic metallic material(b)^[15] (Red, blue, green and black lines represent $\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27$ and random boundaries, respectively)

使长大晶粒的晶界上多出一个原子层面的距离,循环此过程会形成一个面积更大的原子面,促使新界面的形成。该模型优化了生长“事故”理论,但仍不能很好地解释内部孪晶的形成。2) 堆垛层错形核理论^[18],该模型认为孪晶的形成是形核与长大的过程,在非共格晶界的迁移过程中,其表面凸起的层错胞会逐渐长大形成孪晶。MAHAJAN等^[15]进一步综合了生长“事故”理论与堆垛层错形核理论,指出退火孪晶的形成源于界面的迁移。原子的堆垛易在平行于 $\{111\}$ 密排面的界面上发生错排,而這些在退火过程中形成的层错会提高体系的自由能, $\{111\}$ 密排面上的原子堆垛顺序在后续晶界迁移过程中需要通过层错呈镜面对称的方式来降低自由能,即孪晶形成于 $\{111\}$ 密排面的迁移过程。这一理论可以很好地解释不同形态退火孪晶的形成。3) MEYERS等^[19]提出的晶界分解模型,不同于上述两种理论,该模型认为退火孪晶的形成不一定需要界面发生迁移,可通过具有高能量的普通大角度晶界分解形成。这些退火孪晶的形成理论都有一定的实验支撑,而且在同种材料中不同的退火孪晶形成机制可能会同时作用,究竟是何种因素主导着退火孪晶的形成机制有待进一步研究。

1.3 退火孪晶诱发 GBCD 优化的微观机制

经晶界工程处理后材料微观组织中形成高比例的低 Σ CSL晶界,特别是 $\Sigma 3^n$ ($n=1, 2, 3$)晶界是中低层错能面心立方金属材料的一个典型特征。 $\Sigma 3$ 晶界及其几何相关的 $\Sigma 9$ 和 $\Sigma 27$ 高阶孪晶界的演化过程对实现材料GBCD的优化具有重要影响,是晶界工程领域研究的热点内容。关于这些晶界是如何在

晶界工程处理过程中形成的,目前主要有以下几种观点。

RANDLE^[20]的“ $\Sigma 3$ 再激发模型”认为,含有共格 $\Sigma 3$ 晶界的再结晶晶粒在长大过程中相遇时会形成 $\Sigma 9$ 晶界,并在A点处形成一个 $\Sigma 3$ - $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$ 三叉界角,如图2(a)~(b)所示。由于 $\Sigma 9$ 晶界的可动性高于共格 $\Sigma 3$ 晶界, $\Sigma 9$ 晶界在迁移过程中会与其他共格 $\Sigma 3$ 晶界反应形成可动性更高的非共格 $\Sigma 3$ 晶界,并于B点处形成一个新的 $\Sigma 3$ - $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$ 三叉界角,如图2(c)所示。非共格 $\Sigma 3$ 晶界在迁移过程中与已有的 $\Sigma 3^n$ ($n=1, 2, 3$)晶界相遇继续发生交互反应,形成大量的低 Σ CSL晶界,最终实现了材料的晶界特征分布优化。但只有在材料经大变形后形成强织构时才能满足此模型所需再结晶晶核之间取向一致或者相近的前提条件。此外,该机制无法解释当只存在共格 $\Sigma 3$ 晶界时材料晶界特征分布未能实现优化的原因。

SHIMADA等^[21]提出的“特殊片段模型”认为晶界特征分布的优化是通过在随机晶界上引入低能特殊晶界片段实现的,而这些低能特殊晶界片段则是退火孪晶发散作用的结果。如图3所示,孪晶界在随机晶界迁移的过程中因发散作用转化为 $\Sigma 9$ 晶界(见图3(a'))与 $\Sigma 29a$ 晶界(见图3(b')),并打断了随机晶界网络的连通性。此模型虽能较好地说明合金抗晶间腐蚀性能提高的原因,但未能对退火孪晶是如何与随机晶界作用产生特殊晶界片段给出解释。

KUMAR等^[22]通过观察变态材料退火过程中晶界结构的演变建立了“高 Σ CSL晶界分解模型”,同样指出低 Σ CSL晶界是由晶界反应形成的,该模型认为中低层错能面心立方金属材料中的高 Σ CSL

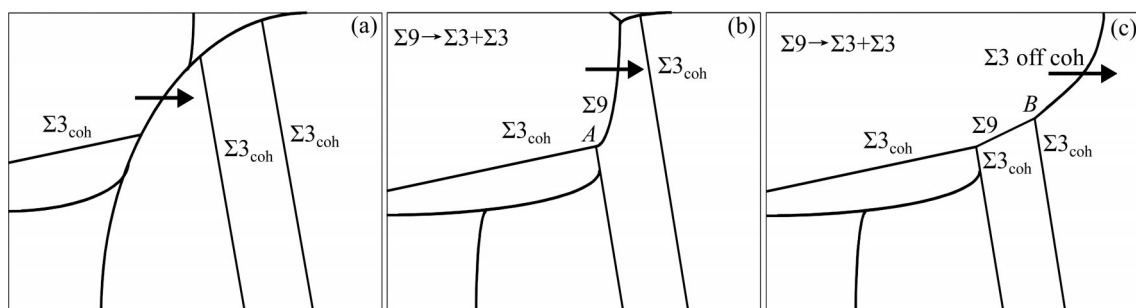


图2 $\Sigma 3$ 再激发模型示意图^[20]

Fig. 2 Schematic diagram of $\Sigma 3$ regeneration model^[20]: (a) Twinned portion of left-hand grain created most mobile boundary; (b) $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$ - $\Sigma 3$ junction labelled A; (c) New $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$ - $\Sigma 3$ junction labelled B

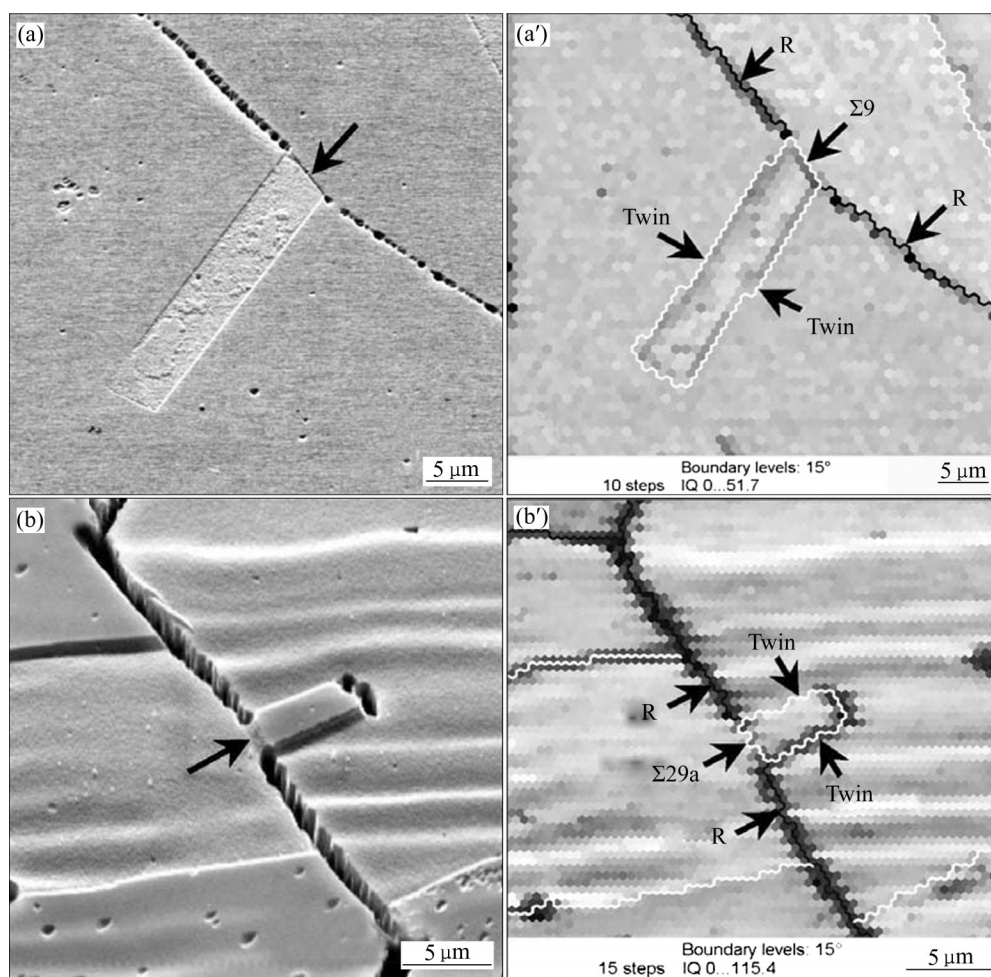


图3 随机晶界上退火孪晶的SEM像和晶界重构图^[21]

Fig. 3 SEM images((a), (b)) and grain boundary reconstruction diagrams((a'), (b')) of annealed twins on random boundaries^[21]: (a), (a') Random boundaries transformed by twin emission to $\Sigma 9$ boundary; (b), (b') $\Sigma 29a$ boundary

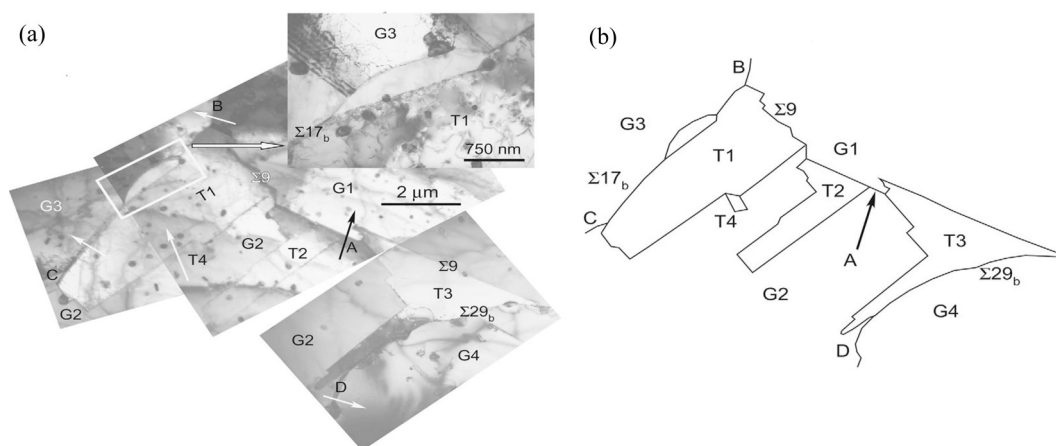


图4 高 Σ CSL晶界分解为低 Σ CSL晶界^[22]

Fig. 4 Decomposition of high Σ CSL boundaries into low Σ CSL boundaries^[22]: (a) TEM images; (b) Schematic diagram

晶界在中等形变高温退火过程中会分解形成 $\Sigma 3$ 晶界和可动性较高的特殊晶界(比如 $\Sigma 87 \rightarrow \Sigma 3 + \Sigma 29$, $\Sigma 51 \rightarrow \Sigma 3 + \Sigma 17$ 等)。如图4所示,退火孪晶T1在晶

粒G1和G2向晶粒G3的迁移过程中形核长大,晶粒G3与退火孪晶T1之间的随机晶界 $\Sigma 51$ 分解形成 $\Sigma 17b$ 晶界,打断了随机晶界B、C的连通;晶粒

G1、G2迁移至晶粒G4位置时,晶粒G2和G4之间的 $\Sigma 87$ 晶界分解为退火孪晶T3和 $\Sigma 29b$ 晶界,这些高可动性的晶界会继续迁移分解形成大量的低 Σ CSL晶界从而实现晶界特征分布的优化。但很难理解的是材料经20%~30%下压量变形后再在 $0.6\sim 0.8T_m$ 高温下退火发生的是应变诱发晶界迁移而不是再结晶形核长大。此外,对于晶界特征分布优化了的材料中只存在 $\Sigma 3$ 特殊晶界的原因,该模型无法给出合理的解释。

WANG等^[23]提出了“非共格 $\Sigma 3$ 晶界的迁移与反应模型”,与“ $\Sigma 3$ 再激发模型”不同的是,该模型认为在再结晶退火过程中,具有高迁移率的非共格 $\Sigma 3$ 晶界会优先形成。非共格 $\Sigma 3$ 晶界在迁移过程中与其他晶界反应形成低 Σ CSL晶界,大量低 Σ CSL晶界打断了随机晶界网络的连通性,从而优化了材料的晶界特征分布。如图5所示,当两个非共格 $\Sigma 3$ 晶界相遇时会形成 $\Sigma 9$ 晶界, $\Sigma 9$ 晶界会继续与非共格 $\Sigma 3$ 晶界反应形成 $\Sigma 27$ 晶界。值得注意的是,该模型虽然能较好地解释晶界结构优化的合金中只存在 $\Sigma 3$ 特殊晶界的实验事实,但同样需满足

再结晶晶核之间取向相近或一致的前提条件。

XIA等^[24-25]提出了“晶粒团簇的形核与长大模型”,该模型认为晶界工程处理不仅提高了低 Σ CSL晶界的比例,而且形成了大尺寸“互有 $\Sigma 3$ 取向关系”的晶粒团簇。由于小变形量退火过程中再结晶形核密度低,晶核有足够的生长空间,在其长大过程中会发生多重孪晶构成孪晶链,最终形成大尺寸的晶粒团簇,同时也提高了低 Σ CSL晶界比例。与其他模型多为对晶界的迁移反应形成低 Σ CSL晶界过程的描述不同,该模型的侧重点在于单个晶粒团簇内部互有 $\Sigma 3$ 取向关系孪晶链的形成过程,即晶粒团簇内部任一孪晶都是由初始晶粒通过多重孪晶反应形成,这也解释了晶粒团簇外部都为随机晶界而内部皆由 $\Sigma 3$ 类型晶界构成的原因,具体如图6所示。

关于退火孪晶诱发GBCD优化的机制一直是晶界工程领域关注的重点科学问题,而探明该机制对进一步完善晶界工程理论具有重要意义。上述五种模型对GBCD优化机制的解释均有一定的理论支撑和实验依据,但这些模型的建立都是基于对材料某一时刻的微观结构进行表征而推演得出的,存在一

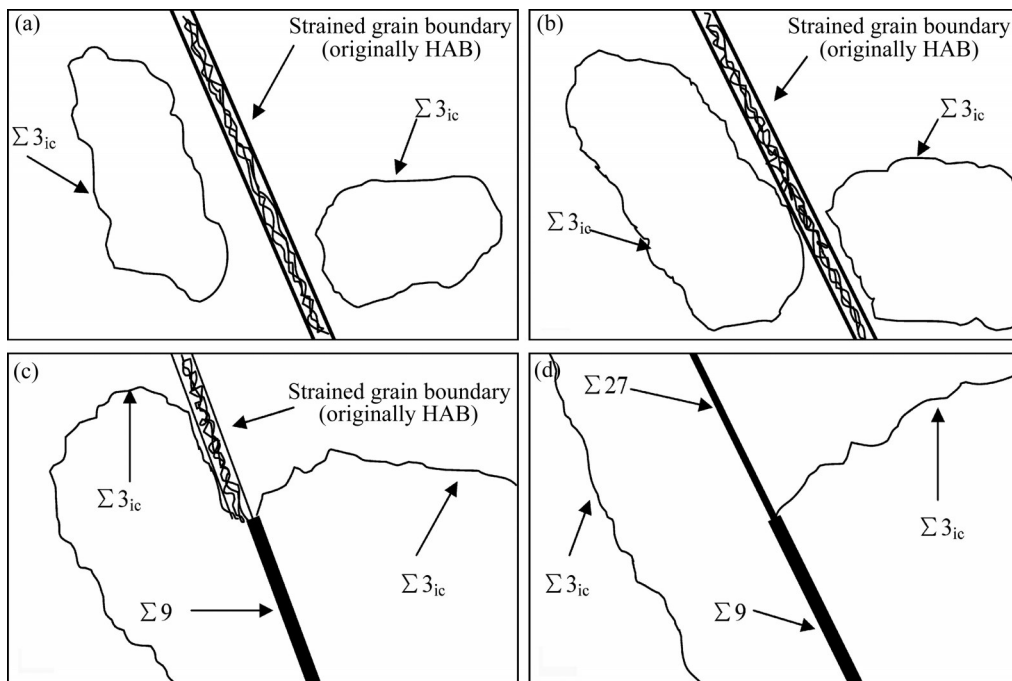


图5 非共格 $\Sigma 3$ 晶界迁移反应模型示意图^[23]

Fig. 5 Schematic diagram of incoherent $\Sigma 3$ boundary migration and reaction model^[23]: (a) $\Sigma 3_{ic}$ boundaries distributed on both sides of strain grain boundary; (b) $\Sigma 3_{ic}$ boundary gradually moving towards strain boundary; (c) Any two moving $\Sigma 3_{ic}$ producing a $\Sigma 9$; (d) Another moving $\Sigma 3_{ic}$ meeting with part of $\Sigma 9$ producing a $\Sigma 27$ (or $\Sigma 3_{ic}$)

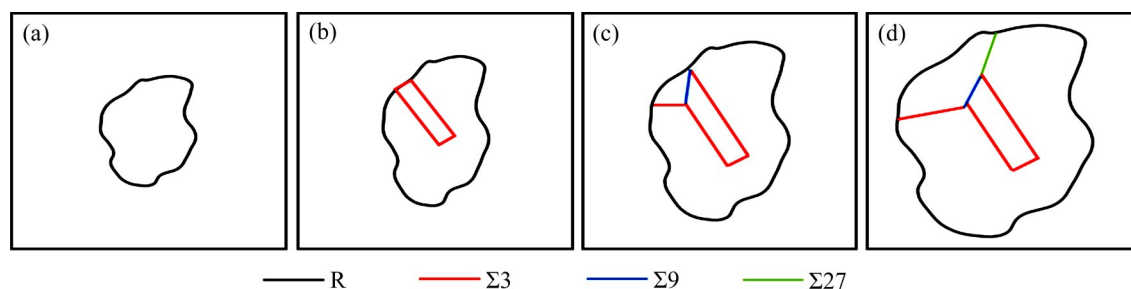


图6 多重孪晶构成孪晶链示意图

Fig. 6 Schematic diagram of multiple twins form twin chain

定的片面性。采用原位表征技术对材料形变热处理过程中的微观组织演变进行原位观察与分析可能是阐明 GBCD 优化机制的有效手段。

2 晶界工程的实现途径

形变热处理工艺方法因操作简单, 便于工业化生产, 是基于退火孪晶晶界工程的主要实现途径。根据形变热处理过程中发生再结晶行为或形变诱发晶界迁移行为的不同可分为两大类: 应变再结晶工艺和应变退火工艺。应变再结晶工艺是对材料进行 (20%~30%) 预应变之后进行 $0.7T_m$ 以上温度的再结晶退火, 利用此工艺材料在提高低 Σ CSL 晶界比例的同时可以获得较小的晶粒尺寸。WANG 等^[23]对 Pb-Ca-Sn-Al 合金进行 30% 冷轧变形后在 543 K 下退火 7 min, 合金中低 Σ CSL 晶界比例由 38% 提高到了 80%。KUMAR 等^[26]对 Inconel 600 合金采用预应变再结晶处理工艺, 通过施加 20% 的预应变, 在 1273 K 下退火 15 min, 使合金的低 Σ CSL 晶界比例由 35% 增加至 65%。应变退火工艺是对材料施加 (2%~8%) 小变形后, 进行短时高温退火或者数十小时的低温退火处理, 由于较小的变形量不足以驱动再结晶行为的发生, 该工艺为一种回复过程。韩永明等^[27]对 Inconel 690TT 合金进行 5% 的冷轧变形后, 在 1373 K 下进行 5 min 退火处理, 材料中低 Σ CSL 晶界比例提升至 70% 以上。THOTA 等^[28]对 CoCrFeMnNi 高熵合金进行了 5% 轧制并在 1223 K 下退火 1 h 后, 将合金中低 Σ CSL 晶界比例提高至 71%。GUAN 等^[29]对 AL6XN 超级奥氏体不锈钢进行了 7% 的冷轧, 随后在 1323 K 退火 12 h, 材料中低 Σ CSL 晶界的比例提高了 28.4%。

由于传统的形变热处理工艺方法存在一定的局限性, 如常用的轧制变形方式仅适用于板材, 无法对形状复杂的构件进行变形处理。国内外研究者探究了提高材料低 Σ CSL 晶界比例和打断随机晶界网络连通性的其他方法。IRUKUVARGHULA 等^[30]对 316L 不锈钢粉末在 1393 K 下进行了 103 MPa 热等静压处理, 材料中低 Σ CSL 晶界比例由 14% 提升至了 60% 以上。GAO 等^[31]利用选择性激光熔化技术(激光功率为 60 W、扫描速度为 400 mm/s)制备了 316L 不锈钢样品, 随后在 1323 K 下退火 30 min, 材料中孪晶比例从 3.9% 增加至 35.9%。YANG 等^[32]利用 2 kW Nd:YAG 激光器对 304 奥氏体不锈钢进行激光表面重熔处理, 退火后加工区的低 Σ CSL 晶界比例由母材的 57.6% 提升至了 84.1%。TOKITA 等^[33]对 304 不锈钢进行了激光喷丸处理, 在 1260 K 下退火 48 h 后使合金的低 Σ CSL 晶界比例提高至 80%, 显著改善了合金的抗腐蚀性能。

3 晶界工程的影响因素

迄今为止, 尚未有一种固定的形变热处理工艺参数可以实现所有材料的晶界特征分布优化, 其原因在于影响晶界结构演变的因素有很多, 如材料的初始状态、变形量、变形方式、退火温度、退火时间以及加工道次等。下文将针对不同因素对材料晶界结构演变的影响规律进行介绍, 为形变热处理工艺参数的有效选择提供指导。

3.1 初始状态

材料的初始状态是影响晶界迁移行为的关键因素, 而后者对实现材料 GBCD 的优化具有重要作用。方晓英等^[34]对固溶处理后的 304 奥氏体不锈钢

在 923 K 下进行 2 h 时效处理,发现时效处理样品中因碳化物的析出阻碍了后续形变热处理过程中低 Σ CSL 晶界的形成,导致其低 Σ CSL 晶界比例和晶粒团簇尺寸均小于未时效处理样品。可见,时效处理过程中形成的第二相会对后续形变热处理过程中晶界的迁移反应产生钉扎作用,导致材料的 GBCD 无法得到优化。

LIU 等^[35]对镍基 690 合金的初始晶粒尺寸与 GBCD 关系的研究中发现,经过形变退火处理后,较小晶粒尺寸样品中孪晶界密度增加但却难以形成大尺寸的晶粒团簇,不利于提高低 Σ CSL 晶界比例;较大晶粒尺寸样品中晶粒团簇的大小有所增加但孪晶界密度较低,同样无法优化 GBCD。FENG 等^[36]探究了初始晶粒尺寸对 304 不锈钢 GBCD 的影响。在对不同晶粒尺寸样品进行无应变热处理后,指出当初始晶粒尺寸为 10.6 μm 时,异常长大晶粒密度的增加提高了材料内部低 Σ CSL 晶界比例,但其随机晶界网络连通性依然完好;当初始晶粒尺寸为 34.9 μm 时,低 Σ CSL 晶界比例的提高则是由晶粒发生异常长大行为所造成的,从而打断了随机晶界网络的连通性;当初始晶粒尺寸为 48.7 μm 时,晶粒会处于正常长大状态,此时低 Σ CSL 晶界比例无明显变化。一般而言,过小的晶粒尺寸样品在冷变形时加工硬化率高,变形材料内部具有的变形储能过高,使得在后续退火过程中有大量的再结晶晶粒可以发生迁移长大,当这些再结晶晶粒相遇时会相互抑制而无法进一步长大,导致大尺寸互有 $\Sigma 3^\circ$ 取向关系的晶粒团簇难以形成,从而不利于 GBCD 的优化。而过大的初始晶粒尺寸样品经变形处理后获得的变形能过低、难以为晶界的迁移与交互反应提供足够的驱动力,同样无法实现 GBCD 的优化。因此,在选择形变热处理工艺参数以优化材料 GBCD 时需要选择适中的初始晶粒尺寸。

3.2 变形量

变形量是影响材料后续退火过程中低 Σ CSL 晶界形成的重要因素。高钰璧等^[37]利用形变热处理工艺研究了 GH3625 合金 GBCD 演变的过程,结果显示在相同退火条件下,晶粒尺寸和低 Σ CSL 晶界的占比随着变形量(35%、50%和 65%)的增加均显著降低。蔡正旭等^[38]在研究不同变形量对工业纯铜高温退火后 GBCD 的影响时发现,在 923 K 对材料进

行 5 min 退火后,小变形量(10%)处理的样品中低 Σ CSL 晶界的比例提升至 75.9%,而经中等变形量(20%~40%)处理的样品中低 Σ CSL 晶界的比例显著降低。大量研究表明,当变形量较小时变形储能较低,在退火过程中材料发生的是形变诱发晶界迁移行为而不是再结晶行为。因变形储能较低使得具有特定取向的晶粒可以在退火过程中优先发生迁移与反应形成 $\Sigma 3^\circ$ 晶界,且有足够的空间生长形成大尺寸的晶粒团簇,从而提高了材料中低 Σ CSL 晶界比例。当变形量较大时储存能较高,材料在后续退火过程中易发生再结晶行为,大量再结晶晶粒的长大相遇使得晶界的迁移距离较短,导致晶粒团簇尺寸较小,最终无法有效提高低 Σ CSL 晶界的比例。因此,需要引入尽可能高的变形量,从而为后续退火过程中材料发生形变诱发晶界迁移提供足够的驱动力,但需低于材料发生再结晶行为的临界变形量。

3.3 变形方式

不同的变形方式会导致变形材料的微观组织结构存在显著差异,在后续退火过程中势必会对晶界特征分布的演化产生影响。FENG 等^[39]探究了变形方式对奥氏体不锈钢 GBCD 的影响,指出在低应变水平下,轧制样品中形成的 $\langle 110 \rangle // \text{ND}$ 织构比拉伸样品中形成的 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 织构更有利于在退火过程中形成低 Σ CSL 晶界,但在高应变水平下,晶界网络的演变在退火过程中主要受到储能的影响,此时拉伸样品中低 Σ CSL 晶界比例高于轧制样品。DETROIS 等^[40]利用不同的变形方式对镍基合金进行预应变联合退火处理,研究发现在相同的应变与退火条件下,由于双向冷轧样品中形成的 Goss 织构更有利于 $\Sigma 3^\circ$ 晶界比例的提高,使其比单向冷轧样品获得更高比例的低 Σ CSL 晶界。方晓英等^[41]对多向锻造和单向轧制下 304 不锈钢晶界面的演化进行了探究,结果表明在相同的退火状态下,多向锻造样品中的 $\langle 110 \rangle / 50^\circ$ 晶界不同于单向轧制,前者主要为分布在 $\{112\}$ 、 $\{113\}$ 、 $\{115\}$ 等晶面上,而后者则分布在 $\{001\}$ 和 $\{111\}$ 晶面的对称或非对称倾侧晶界以及 $\{012\}$ 晶面上的混合晶界。可见,晶界特征分布的演变与变形方式密切相关,然而,变形方式的种类很多,这使得建立变形方式与晶界特征分布的关系变得十分困难。事实上,变形方式对晶界特征分布的影响其本质归因于应力状态的不

同,可从应力状态角度研究变形方式对晶界结构演变规律的影响及其作用机制,这对于精确控制形变热处理工艺,实现材料晶界特征分布的优化是十分有意义的工作。

3.4 退火工艺

退火工艺参数的选择主要是由材料中引入的预应变量大小所决定的,小应变量材料可以结合低温长时间退火或者高温短时间退火,对于大应变量则一般需要进行高温短时间退火处理。张弘斌等^[42]对镍基高温合金进行了50%的冷轧后在不同的温度下(973~1173 K)退火10 min,研究发现 $\Sigma 9$ 和 $\Sigma 27$ 晶界的比例随温度的提高而降低, $\Sigma 3$ 晶界比例随着温度的提高呈先增加后降低的趋势。姜英等^[43]对H68黄铜进行6%轧制变形后,在不同温度条件下进行退火,结果显示在相同退火时间(10 min)下,高温退火(923 K)比低温退火(513 K)能形成更高比例的低 Σ CSL晶界。WANG等^[44]指出CoCrFeMnNi高熵合金在相同的应变量(10%轧制)和退火温度(1073 K)下,低 Σ CSL晶界比例会随着退火时间的增加(5~96 h)呈先增加后减少的趋势,在退火10 h时合金中的低 Σ CSL晶界比例达到最高。退火时间过短或退火温度较低时,晶界的迁移与反应不能充分进行,此时需延长退火时间或提高退火温度,低 Σ CSL晶界的形成概率因退火时间的延长或退火温度的提高而逐渐增加。但当退火时间过长或退火温度过高时,为降低材料体系的界面能,晶粒会发生进一步长大,此时随机晶界将会取代低 Σ CSL晶界,最终导致材料中低 Σ CSL晶界的比例降低。总之,退火温度过高或过低,退火时间过长或过短,都不利于低 Σ CSL晶界的形成和随机晶界网络连通性的打断。

3.5 加工道次

大量研究表明采用单道次形变热处理工艺可以有效地提高低 Σ CSL晶界的比例,而多道次形变热处理工艺相较于前者能进一步打断随机晶界网络的连通性。GUYOT等^[45]研究了加工道次对纯镍晶界特征分布的影响,发现三道次加工可以获得更高比例的低 Σ CSL晶界并打断随机晶界网络的连通性。JONES等^[46]对304不锈钢分别进行了单道次和三道次的形变热处理加工,结果表明三道次加工获得的

$\Sigma 3$ 晶界比例更高。单道次形变热处理加工后材料中形成了大量的退火孪晶,增加加工道次会在这些退火孪晶处堆积大量的位错,进而促进了晶界的迁移与反应,最终获得了高比例的 $\Sigma 3$ 晶界。可见,与单道次形变热处理工艺相比,多道次形变热处理工艺更有利于材料晶界结构的优化,但多道次形变热处理工艺较为复杂、加工效率低,不利于工业化生产。如果在单道次形变热处理过程中引入磁场或电场将有望达到多道形变热处理工艺的优化效果,从而实现短流程加工。

4 随机晶界网络连通性的表征

关于GBCD是否得到优化,不能仅以低 Σ CSL晶界比例的高低来评判,还需考虑这些低 Σ CSL晶界能否有效地打断随机晶界网络的连通性,如果低 Σ CSL晶界大多位于晶内则无法对GBCD的优化产生有益作用^[47-48]。LEHOCKEY等^[49]指出只有当随机晶界网络的连通性被低 Σ CSL晶界隔断时,材料的沿晶失效抗力才能得到提高。因此,如何有效地表征随机晶界网络的连通性,对预测和评价材料的沿晶失效抗力具有重要意义,目前主要的表征方法包括以下几种方式。

4.1 三叉界角特征分布

根据三叉界角(Triple-junction, TJ)中所含低 Σ CSL晶界数量的不同,可以将三叉界角分为四种类型,分别为J0(0-CSL)、J1(1-CSL)、J2(2-CSL)和J3(3-CSL)型三叉界角(“ n -CSL”中“ n ”所指的是三叉界角中低 Σ CSL晶界的数量),具体如图7所示。KUMAR等^[26]通过研究形变热处理工艺对无氧纯铜晶界结构演变的影响,提出了三叉界角有效阻止晶界失效的条件:

$$f_{2\text{CSL}}/f_{(1-3\text{CSL})} \geq 0.35$$

其中: $f_{2\text{CSL}}$ 和 $f_{(1-3\text{CSL})}$ 分别为J2型和微观组织中可动三叉界角数量占三叉界角总数的百分比。一般来说,裂纹的萌生和扩展会随着J2和J3型这类特殊三叉界角比例的增加而明显降低,这是由于特殊三叉界角对裂纹的萌生和扩展具有强烈的抑制作用。当裂纹与J0型三叉界角相遇时,裂纹沿着随机晶界即可继续扩展,但当三叉界角中存在两条及以上的低 Σ CSL晶界时,裂纹的扩展将会被阻止在低

Σ CSL 晶界处。此外, 三叉界角中两条晶界的结构会决定第三条晶界的特征^[50], 依据 Σ 组合规则, 当三叉界角中的两条晶界为 $\Sigma 3$ 和 $\Sigma 9$ 晶界时, 另外一条晶界必为 $\Sigma 3$ 或 $\Sigma 27$ 晶界。基于上述理论, 三叉界角特征分布^[51-52](Triple junction character distribution, TJCD)也被研究者们所关注, FORTIER 等^[53]研究总结了 TJCD 与 GBCD 之间的关系, 发现 $\Sigma 1$ 和 $\Sigma 3$ 等低 Σ CSL 晶界比例的提高会促进特殊三叉界角的形成。值得注意的是, 由三叉界角中的三条晶界构成的三叉交线, 因其与晶界的性质不同且影响着晶界的迁移反应, 三叉交线也是影响材料微观结构演变的重要因素^[54]。

4.2 晶粒团簇模型

晶粒团簇是由相互之间具有 $\Sigma 3^n$ 取向关系晶粒构成的区域, 晶粒团簇内部都是由 $\Sigma 3$ 晶界及其几何相关晶界($\Sigma 9$ 、 $\Sigma 27$)组成, 而外部则由随机晶界

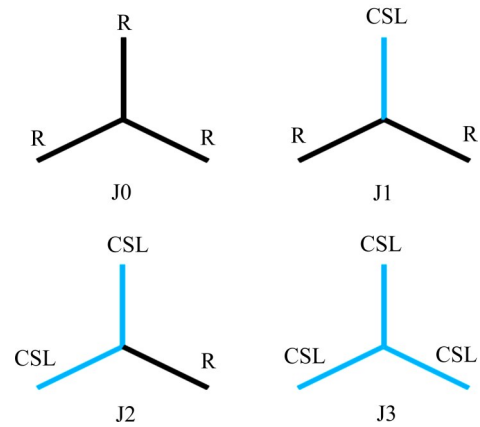


图7 不同类型的三叉界角示意图

Fig. 7 Schematic diagram of different types of triple-junction: random boundary(R); low Σ CSL boundary(CSL)

所构成。图 8(a)所示为一个包含大量低 Σ CSL 晶界的晶粒团簇, 再结晶晶核在退火过程产生退火孪晶并通过发生多重孪晶过程形成孪晶链(见图 8(b)),

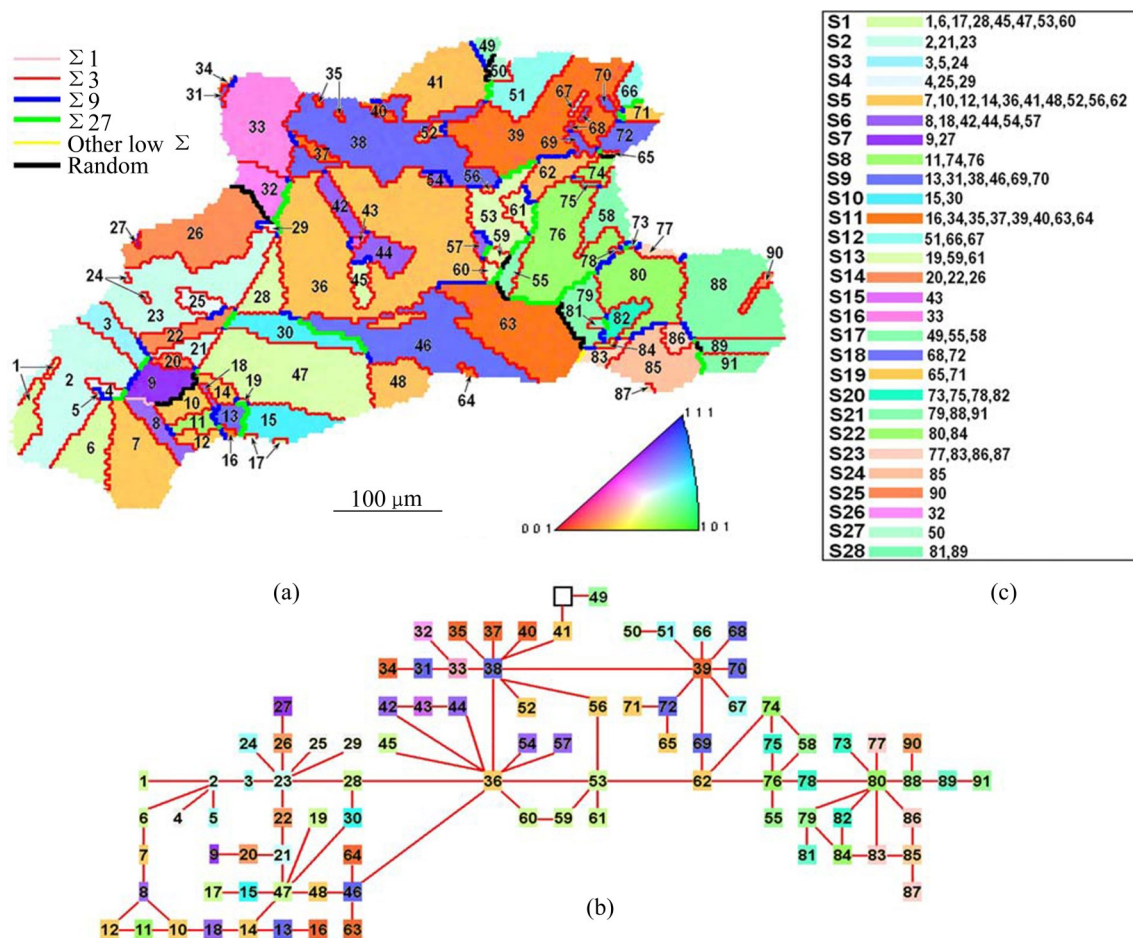


图8 经 GBE 处理的 690 合金中的一个大尺寸晶粒团簇^[25]

Fig. 8 Analysis of one large-size grain cluster in GBE-treated alloy 690^[25]: (a) Grain cluster tested by EBSD; (b) Twin chain consisting of all grains inside cluster; (c) Orientation of grains inside cluster

与确定相统一的一种方法论。有关多晶材料的磨损表面、断裂表面、腐蚀行为和微观结构等研究, 可以通过分形方法来建立分形维数与材料性能之间的关系^[62]。KOBAYASHI 等^[63]利用分形方法分析了晶界结构对掺硫多晶镍抗断裂性能的影响, 并提出了基于分形分析的最大随机晶界网络连通性 (Maximum random boundary connectivity, MRBC) 概念, 指出多晶镍中随机晶界网络的连通性是分形的, MRBC 的分形维数随着低 Σ CSL 晶界比例的增加而降低。该研究者还对基于分形分析的晶界工程改善 SUS316L 奥氏体不锈钢耐晶间腐蚀性能进行研究, 验证了利用 MRBC 分形维数与 GBCD 之间的关系预测材料耐腐蚀性能的准确性^[64]。PRADHAN 等^[65-66]为了建立分形维数与材料抗敏化性能之间的关系, 利用网格划分法对晶界工程处理后奥氏体不锈钢晶界网络中的最大晶粒团簇 ($D_{\max}$) 进行了分形计算, 如图 11 所示。结果表明, 高的 MRBC 分形维数意味着随机晶界网络连通性没有被

打断, 不利于改善材料的耐晶间腐蚀性能。利用分形方法对随机晶界网络连通性进行数学层面的分析, 可以在充分考虑几何构型影响因素下对材料的微观组织结构进行表征, 能够实现材料性能的精准预测。

5 晶界工程的应用

晶界结构对多晶材料的沿晶析出、腐蚀、断裂、氧化等行为具有显著的影响, 这为改善材料的使用性能提供了新的思路。自晶界工程概念提出以来, 国内外研究者们针对通过设计和控制材料的晶界结构以改善材料晶界相关性能开展了大量研究, 并取得了一系列研究成果。

5.1 材料耐腐蚀性能的改善

相较于随机晶界, 低 Σ CSL 晶界可以有效地抑制晶间腐蚀行为。DEEPAK 等^[67]指出, 高比例的 J3

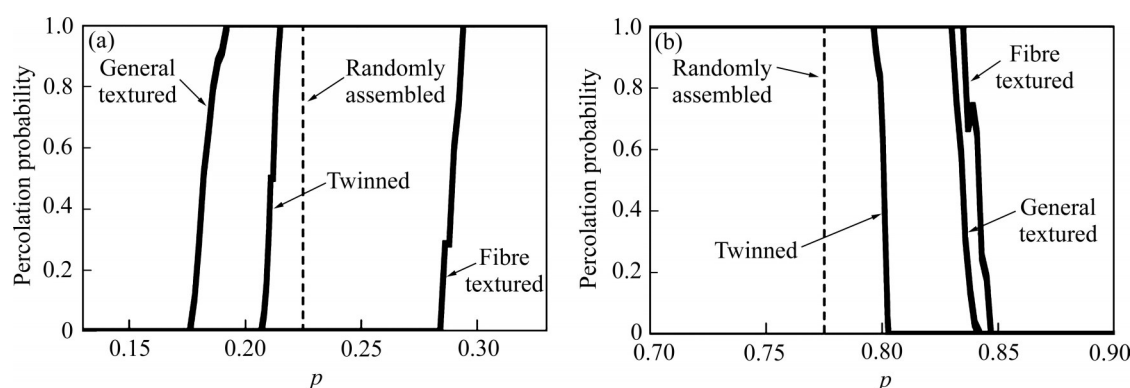


图 10 逾渗概率的三维模拟结果^[61]

Fig. 10 3D simulation results for percolation probability^[61]: (a) Low Σ CSL boundary; (b) Random boundary

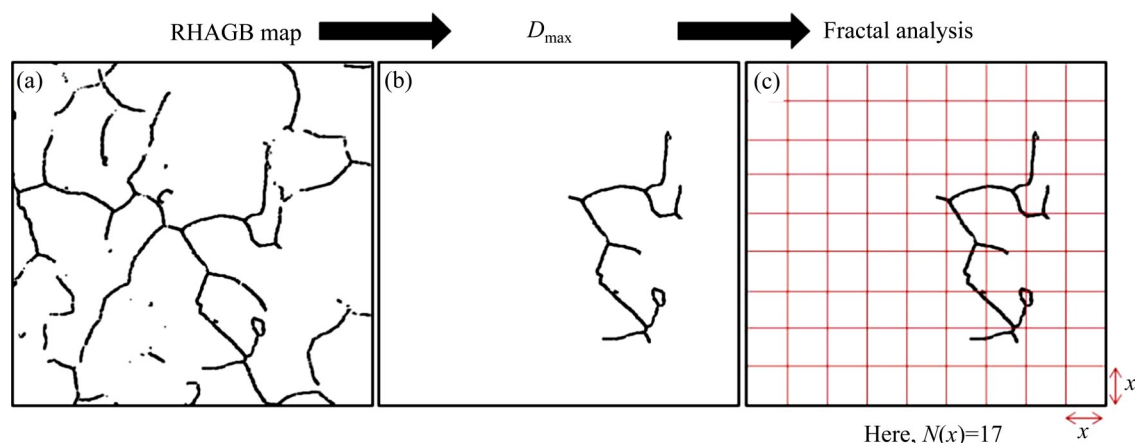


图 11 网格划分法计算 MRBC 的分形维数示意图^[65]

Fig. 11 Schematic diagram of fractal dimension of MRBC calculated by grid division method^[65]

型三叉界角能够有效地打断随机晶界网络的连通性,抑制合金的高温沿晶偏析行为,进而改善了合金的耐热腐蚀性能。DAI 等^[68]研究发现 Incoloy 800H 合金经晶界工程处理后材料中 $\Sigma 3$ 晶界的比例大幅度提高且形成了大尺寸的晶粒团簇,有效地抑制了晶界贫铬现象的产生,材料抗晶间腐蚀性能得到了显著改善。LIU 等^[69]研究了奥氏体不锈钢三维晶界网络对应力腐蚀开裂的影响,发现由低 Σ CSL 晶界构成的三叉界角和四叉界角对应力腐蚀开裂有很强的抵抗力。材料在形变热处理过程中,退火孪晶的迁移与交互反应将提高低 Σ CSL 晶界的比例, $\Sigma 3$ 晶界与后续形成的 $\Sigma 3^n$ 晶界相遇时会形成 $\Sigma 3$ - $\Sigma 3$ -

$\Sigma 9$ 、 $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$ - $\Sigma 27$ 等特殊三叉界角,由特殊三叉界角构成的大尺寸晶粒团簇可以有效地打断随机晶界网络的连通性,裂纹扩展至晶粒团簇内部时必然会因遇到特殊三叉界角而受到抑制,最终使得材料的耐腐蚀性能得以改善。值得注意的是,并不是所有类型的低 Σ CSL 晶界都对晶间腐蚀裂纹有较为强烈的抑制作用^[70]。如图 12(a)~(b)所示,样品在经腐蚀液浸泡后,随机晶界发生了严重的腐蚀,但几乎所有的 $\Sigma 3_c$ (共格 $\Sigma 3$)晶界都没有发生腐蚀。然而腐蚀裂纹可以沿着 $\Sigma 9$ 和 $\Sigma 27$ 晶界扩展,但当遇到由两个 $\Sigma 3_c$ 晶界组成的三叉界角时则会受到抑制,如图 12(c)~(e)所示。

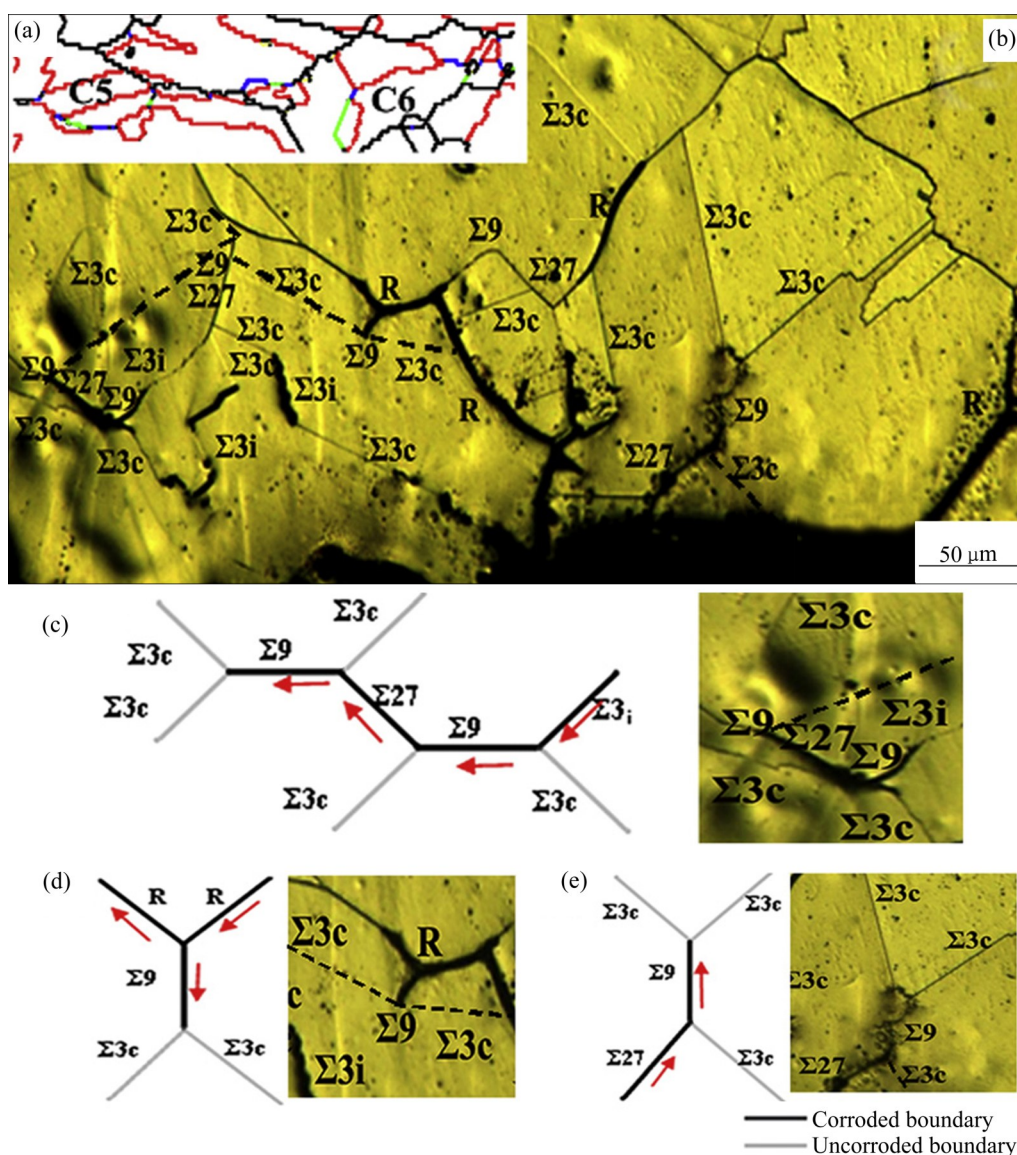


图 12 C5 和 C6 晶粒团簇、晶间腐蚀的传播以及 $\Sigma 3$ - $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$ 三叉晶界处晶间腐蚀裂纹停止的示意图^[70]

Fig. 12 Schematic diagrams of C5 and C6 grain clusters(a), propagation of intergranular corrosion(b) and intergranular corrosion cracking stop at $\Sigma 3$ - $\Sigma 3$ - $\Sigma 9$ triple-junction((c)~(e))^[70]

5.2 材料力学性能的改善

通过对材料的 GBCD 进行优化, 可以显著提升材料的塑性、抗氢脆和抗蠕变等力学性能。SPIGARELLI 等^[71]研究了 304 不锈钢中低 Σ CSL 晶界对材料蠕变性能的影响, 指出有害元素会在随机晶界处偏聚, 从而导致沿晶失效行为的发生。低 Σ CSL 晶界可以有效地抑制碳化物的析出, 大量保留在晶粒内部的碳化物对蠕变过程中位错的滑移产生钉扎作用, 从而降低了蠕变速率。HU 等^[72]对 Fe-Ni 基合金抗氢脆性能的研究表明, 晶界工程处理后材料中形成的高比例 J2 和 J3 型三叉界角以及弥散分布的随机晶界网络, 是改善材料抗氢脆性能的关键。

如图 13 所示, 氢致裂纹沿着随机晶界扩展至 $\Sigma 3$ - $\Sigma 3$ -R 三叉界角时被抑制在孪晶处。DETROITS 等^[73]在高温环境下对镍基合金进行了压缩试验, 研究表明材料的抗压强度随着 $\Sigma 3$ 晶界比例的提升而增加。王小艳等^[74]在 GBCD 对哈氏合金力学性能的影响研究中发现 GBE 处理后材料内部的一次碳化物以链状形式析出, 在形变过程中这种类型碳化物的周围会比母材样品更易产生均匀排列的微孔, 避免了应力集中, 从而提升了材料的力学性能。GUAN 等^[75]对比研究了 GBE 处理前后铜铝合金样品的室温拉伸性能, 发现 GBE 样品比母材样品具有更高的塑性变形能力。图 14 所示为拉伸样品外

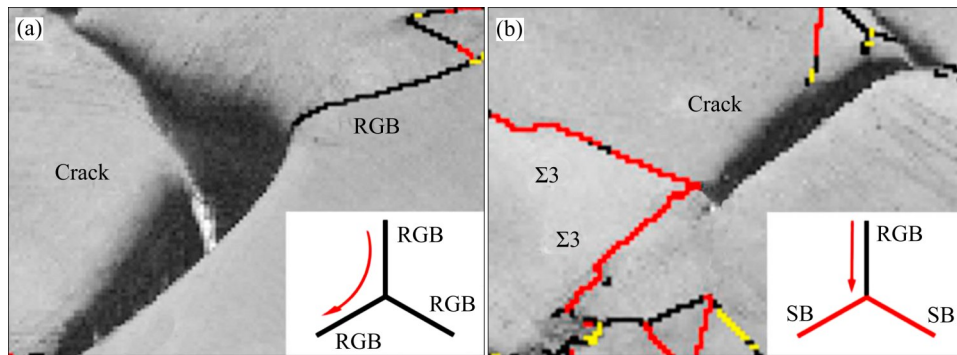


图 13 不同三叉界角对氢脆裂纹扩展的影响^[72]

Fig.13 Effect of different triple-junction on hydrogen embrittlement crack extension^[72]: (a) Crack extension along RGB; (a) Crack extension along RGB; (b) Crack inhibited at SB

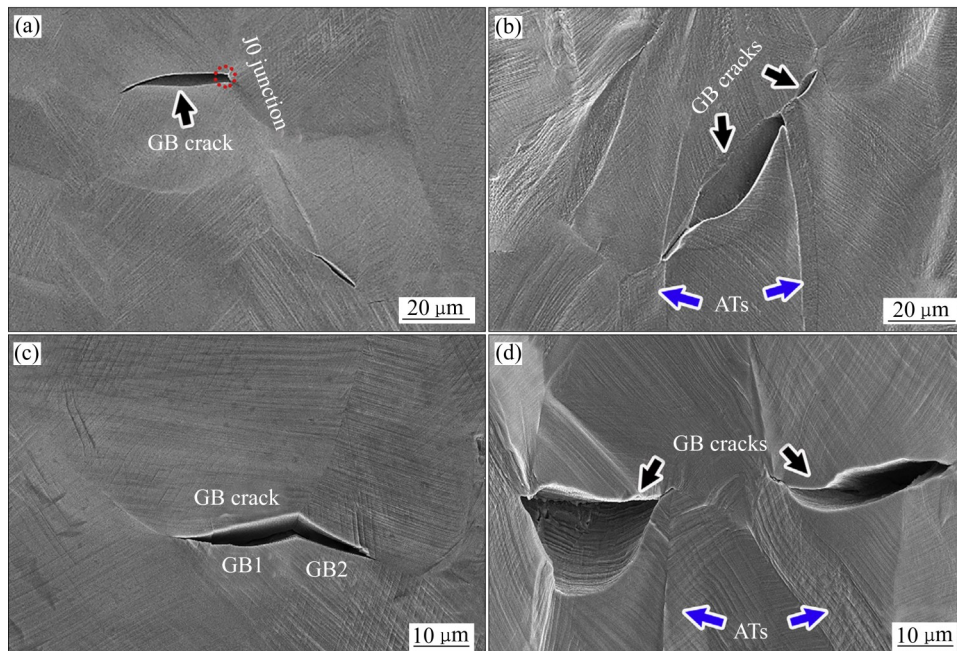


图 14 拉伸至断裂的母材样品和 GBE 样品外侧表面变形和开裂的特征^[75]

Fig. 14 Deformation and cracking characteristics of lateral surface of BM samples((a), (b)) and GBE samples((c), (d)) stretched to rupture^[75]: (a), (c) GB cracks in BM samples; (b), (d) GB cracks in GBE samples

侧表面的裂纹形态。由图14可知,母材样品与GBE样品中的裂纹皆在随机晶界处萌生,母材样品中的裂纹会沿着随机晶界扩展至J0型三叉界角(见图14(a))或其他随机晶界处(见图14(c)),而GBE样品中形成的低 Σ CSL晶界会阻碍裂纹间的相互渗透(见图14(b)和(d)),从而延缓了裂纹的扩展。

5.3 材料抗氧化性能的改善

晶间氧化是导致材料高温服役过程中发生脆性断裂的重要原因,其是一个受扩散控制的过程。晶界作为原子扩散的快速通道会优先被氧化,但不同结构晶界的原子扩散速度会存在明显差异。与低 Σ CSL晶界相比,随机晶界因具有高的界面能更易发生晶间氧化。ATHREYA等^[76]的研究表明,GBE处理后的617合金样品中形成的高比例低 Σ CSL晶界可以显著改善合金的循环氧化性能。XU等^[77]研究了690合金在超临界水中的晶间氧化行为,指出通过控制材料的晶界结构可以有效抑制晶间氧化物的形成。如图15所示,690合金中的Cr等元素由材料内部迁移至材料表面而形成的 Cr_2O_3 等氧化物主要分布在随机晶界处,而 $\Sigma 3$ 晶界几乎不受影响。LIM等^[78]研究发现在模拟压水堆一回路水环境下镍基600合金的随机晶界处形成了纳米级的 Cr_2O_3 氧化物,而 $\Sigma 3$ 和 $\Sigma 9$ 晶界处氧的扩散不明显甚至被完全抑制。

6 结语及展望

本文总结了晶界特征分布优化机制、晶界工程

的实现途径和关键影响因素、随机晶界网络连通性表征以及晶界结构调控改善材料性能方面的研究现状。经过三十多年的发展,晶界工程在改善中低层错能面心立方金属材料晶界相关性能方面发挥了重要作用,但仍然有以下问题有待进一步研究。

1) 关于晶界特征分布的优化机制尚未明确,现有的微观机制都是建立在对不同形变热处理工艺参数处理后材料的微观组织状态分析的基础上推理和猜测提出的,虽有一定的理论基础和实验依据,但只能解释某些特定的实验结论。仅通过建立低 Σ CSL晶界比例与形变热处理工艺参数之间的关系很难从根本上认识晶界特征分布的优化过程,利用原位EBSD和TEM技术对材料形变热处理过程中晶界结构的演变进行研究,有望成为探明晶界特征分布优化机制的重要途径。

2) 影响晶界特征分布优化的因素较多(如变形方式、变形量、变形温度、退火温度和时间等),对于形变热处理工艺参数的选择主要是通过试错法和研究者的经验获得的,具有一定的盲目性,如何确定不同工艺参数之间的最优组合以实现材料晶界特征分布的优化对进一步推广晶界工程在多晶材料性能改善方面的应用至关重要,是推进晶界工程大规模工程化应用亟待解决的问题。

3) 在表征材料中随机晶界网络连通性方面,当前多集中于利用晶粒团簇模型和逾渗理论模型进行评价,但上述方法都存在一定的不足,如晶粒团簇模型无法做到定量分析,而逾渗理论模型的精准性仍有待提高。分形分析为材料的晶界特征分布研究提供了数学层面的表征方法,可以对材料的性能进

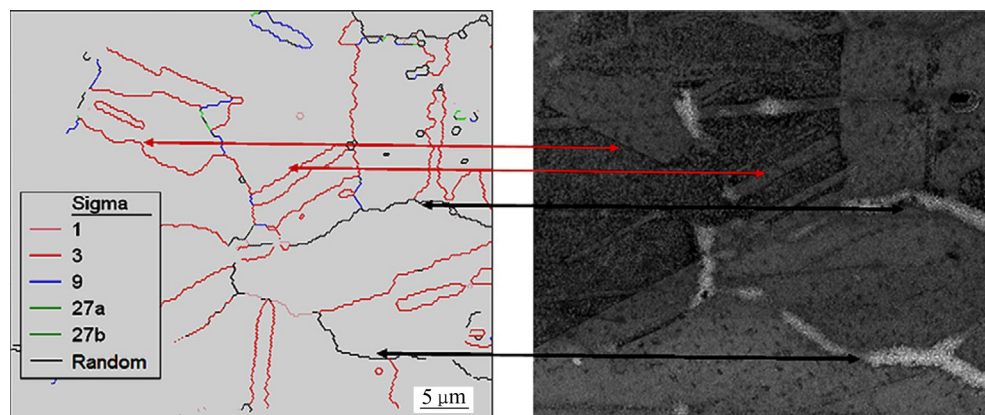


图15 GBE样品在超临界水中浸泡两周后的晶界特征分布图^[77]

Fig. 15 Grain boundary character distribution of GBE samples after 2 week supercritical water exposure^[77] (Red arrows represent corresponding $\Sigma 3$ grain boundaries, black arrows represent corresponding random grain boundaries)

行精准预测, 有望成为今后随机晶界网络连通性研究的有力工具。

4) 晶界作为一种面缺陷, 需要五个微观自由度(两个晶界面自由度和三个取向关系自由度)才能被完全定义。目前绝大多数研究都是围绕着晶界取向差中的三个自由度展开, 而忽略了晶界面的影响, 导致基于二维层面的随机晶界网络连通性研究方法难以应用到三维微观组织表征中。例如, 与三叉界角相比, 四叉界角能更有效地阻止晶间腐蚀的产生, 但对于四叉界角的研究只能在三维空间中进行; 在逾渗模型中, 二维与三维的逾渗阈值存在着很大的差异。目前, 常用的三维表征方法, 如3D-XRM和FIB-EBSD等都存在一定程度的不足, 前者虽可以在不破坏材料的情况下获取三维组织信息, 但其分辨率较低且难以对晶粒进行取向分析; 后者具有高精度和高分辨率, 但会受到表征区域的限制, 难以进行大尺寸微观数据的统计分析。随着材料三维显微组织表征技术及分析方法的不断发展, 利用三维表征方法对晶界结构和随机晶界网络连通性进行研究将是今后晶界工程领域重要的研究方向。

REFERENCES

- [1] PRITHIV T S, BHUYAN P, PRADHAN S K, et al. A critical evaluation on efficacy of recrystallization vs. strain induced boundary migration in achieving grain boundary engineered microstructure in a Ni-base superalloy[J]. *Acta Materialia*, 2018, 146: 187–201.
- [2] GUPTA A, SRIVASTAVA C. Temperature driven texture and grain boundary engineering of electrodeposited β -Sn coatings and its effect on the coating corrosion behaviour: Five-parameter grain boundary character distribution analysis study[J]. *Scripta Materialia*, 2021, 196: 113763.
- [3] FU H, CHEN X, WANG W, et al. Statistical study on the effects of heterogeneous deformation and grain boundary character on hydrogen-induced crack initiation and propagation in twinning-induced plasticity steels[J]. *Corrosion Science*, 2021, 192: 109796.
- [4] KUANG W J, WAS G S. The effect of grain boundary structure on the intergranular degradation behavior of solution annealed alloy 690 in high temperature, hydrogenated water[J]. *Acta Materialia*, 2020, 182: 120–130.
- [5] DEMOTT R W, KERNION S, LEFF A C, et al. Mitigation of hydrogen embrittlement in alloy custom age 625 PLUS® via grain boundary engineering[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2021, 818: 141377.
- [6] WATANABE T. An approach to grain boundary design for strong and ductile polycrystals[J]. *Res Mechanica*, 1984, 11(1): 47–84.
- [7] TOKITA S, KOKAWA H, SATO Y S, et al. In situ EBSD observation of grain boundary character distribution evolution during thermomechanical process used for grain boundary engineering of 304 austenitic stainless steel[J]. *Materials Characterization*, 2017, 131: 31–38.
- [8] FENG W, YANG S. Thermomechanical processing optimization for 304 austenitic stainless steel using artificial neural network and genetic algorithm[J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(12): 1–10.
- [9] 刘廷光, 夏 爽, 白 琴, 等. U弯变形及退火处理对690合金晶界网络分布的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(12): 2486–2493.
LIU Ting-guang, XIA Shuang, BAI Qin, et al. Effects of U-bending and annealing on grain boundary network in alloy 690[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(12): 2486–2493.
- [10] ZHANG J Y, XU L Y, HAN Y D, et al. New perspectives on the grain boundary misorientation angle dependent intergranular corrosion of polycrystalline nickel-based 625 alloy[J]. *Corrosion Science*, 2020, 172: 108718.
- [11] 王卫国, 周邦新, 冯 柳, 等. 冷轧变形Pb-Ca-Sn-Al合金在回复和再结晶过程中的晶界特征分布[J]. *金属学报*, 2006, 42(7): 715–721.
WANG Wei-guo, ZHOU Bang-xin, FENG Liu, et al. Grain boundary character distributions (GBCD) of cold-rolled Pb-Ca-Sn-Al alloy during recovery and recrystallization[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2006, 42(7): 715–721.
- [12] HUANG W J, CHAI L J, LI Z J, et al. Evolution of microstructure and grain boundary character distribution of a tin bronze annealed at different temperatures[J]. *Materials Characterization*, 2016, 114: 204–210.
- [13] WATANABE T. Grain boundary engineering: Historical perspective and future prospects[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(12): 4095–4115.
- [14] RANDLE V. Mechanism of twinning-induced grain boundary engineering in low stacking-fault energy materials[J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(15/16): 4187–4196.
- [15] MAHAJAN S, PANDE C S, IMAM M A, et al. Formation of annealing twins in fcc crystals[J]. *Acta Materialia*, 1997, 45(6): 2633–2638.
- [16] SHI F, TIAN P C, JIA N, et al. Improving intergranular

- corrosion resistance in a nickel-free and manganese-bearing high-nitrogen austenitic stainless steel through grain boundary character distribution optimization[J]. *Corrosion Science*, 2016, 107: 49–59.
- [17] GLEITER H. The formation of annealing twins[J]. *Acta Metallurgica*, 1969, 17(12): 1421–1428.
- [18] DASH S, BROWN N. An investigation of the origin and growth of annealing twins[J]. *Acta Metallurgica*, 1963, 11(9): 1067–1075.
- [19] MEYERS M A, MURR L E. A model for the formation of annealing twins in FCC metals and alloys[J]. *Acta Metallurgica*, 1978, 26(6): 951–962.
- [20] RANDLE V. Twinning-related grain boundary engineering [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(14): 4067–4081.
- [21] SHIMADA M, KOKAWA H, WANG Z J, et al. Optimization of grain boundary character distribution for intergranular corrosion resistant 304 stainless steel by twin-induced grain boundary engineering[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(9): 2331–2341.
- [22] KUMAR M, SCHWARTZ A J, KING W E. Microstructural evolution during grain boundary engineering of low to medium stacking fault energy fcc materials[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(10): 2599–2612.
- [23] WANG W, GUO H. Effects of thermo-mechanical iterations on the grain boundary character distribution of Pb-Ca-Sn-Al alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 445/446: 155–162.
- [24] XIA S, ZHOU B X, CHEN W J. Effect of single-step strain and annealing on grain boundary character distribution and intergranular corrosion in Alloy 690[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(9): 2990–3000.
- [25] XIA S, ZHOU B X, CHEN W J. Grain cluster microstructure and grain boundary character distribution in alloy 690[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, 40(12): 3016–3030.
- [26] KUMAR M, KING W E, SCHWARTZ A J. Modifications to the microstructural topology in fcc materials through thermomechanical processing[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(9): 2081–2091.
- [27] 韩永明, 韩俊玲, 辛 龙, 等. 晶界工程处理对 Inconel 690TT 合金微动磨损行为的影响[J]. *材料工程*, 2020, 48(10): 123–132.
- HAN Yong-ming, HAN Jun-ling, XIN Long, et al. Effects of grain boundary engineering treatment on fretting wear behavior of Inconel 690TT alloy[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(10): 123–132.
- [28] THOTA H, JEYARAAM R, BAIRI L R, et al. Grain boundary engineering and its implications on corrosion behavior of equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 888: 161500.
- [29] GUAN X J, SHI F, JIA Z P, et al. Grain boundary engineering of AL6XN super-austenitic stainless steel: Distinctive effects of planar-slip dislocations and deformation twins[J]. *Materials Characterization*, 2020, 170: 110689.
- [30] IRUKUVARGHULA S, HASSANIN H, CAYRON C, et al. Evolution of grain boundary network topology in 316L austenitic stainless steel during powder hot isostatic pressing[J]. *Acta Materialia*, 2017, 133: 269–281.
- [31] GAO S B, HU Z H, DUCHAMP M, et al. Recrystallization-based grain boundary engineering of 316L stainless steel produced via selective laser melting[J]. *Acta Materialia*, 2020, 200: 366–377.
- [32] YANG S, WANG Z J, KOKAWA H, et al. Reassessment of the effects of laser surface melting on IGC of SUS 304[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 474(1/2): 112–119.
- [33] TOKITA S, KOKAWA H, KODAMA S, et al. Suppression of intergranular corrosion by surface grain boundary engineering of 304 austenitic stainless steel using laser peening plus annealing[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 25: 101572.
- [34] 方晓英, 蔡正旭, 王卫国. 预处理状态对轧制退火后奥氏体不锈钢晶界特征分布的影响[J]. *热加工工艺*, 2011, 40(8): 162–165.
- FANG Xiao-ying, CAI Zheng-xu, WANG Wei-guo. Effect of pre-treatment on grain boundary characteristic distribution of cold-rolled and annealed austenitic stainless steel[J]. *Hot Working Technology*, 2011, 40(8): 162–165.
- [35] LIU T, XIA S, ZHOU B, et al. Effect of initial grain sizes on the grain boundary network during grain boundary engineering in alloy 690[J]. *Journal of Materials Research*, 2013, 28(9): 1165–1176.
- [36] FENG W, YANG S, YAN Y B. Dependence of grain boundary character distribution on the initial grain size of 304 austenitic stainless steel[J]. *Philosophical Magazine*, 2017, 97(13): 1057–1070.
- [37] 高钰璧, 丁雨田, 陈建军, 等. 形变及热处理对 GH3625 合金晶界特征分布的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2019, 48(11): 3585–3592.
- GAO Yu-bi, DING Yu-tian, CHEN Jian-jun, et al. Effect of thermo-mechanical processing on grain boundary character distribution of GH3625 superalloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2019, 48(11): 3585–3592.

- [38] 蔡正旭, 王卫国, 方晓英, 等. 不同变形量冷轧工业纯铜高温退火的晶界特征分布[J]. 中国体视学与图像分析, 2010, 15(1): 32–36.
CAI Zheng-xu, WANG Wei-guo, FANG Xiao-ying, et al. Grain boundary character distributions of pure copper annealed at elevated temperature after cold rolled with varied strain[J]. Chinese Journal of Stereology and Image Analysis, 2010, 15(1): 32–36.
- [39] FENG W, YANG S, YAN Y B. Effects of deformation mode and strain level on grain boundary character distribution of 304 austenitic stainless steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2018, 49(6): 2257–2268.
- [40] DETROIS M, GOETZ R L, HELMINK R C, et al. The role of texturing and recrystallization during grain boundary engineering of Ni-based superalloy RR1000[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(11): 5122–5138.
- [41] 方晓英, 刘志勇, TIKHONOVA M, 等. 多向锻造和单向轧制 304 不锈钢高温退火后的晶界面分布[J]. 金属学报, 2012, 48(8): 895–906.
FANG Xiao-ying, LIU Zhi-yong, TIKHONOVA M, et al. Grain boundary plane distributions in 304 steel annealed at high temperature after a parallel processing of multiple forging and direct rolling[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2012, 48(8): 895–906.
- [42] ZHANG H B, ZHOU H P, ZHANG C C, et al. Influence of thermo-mechanical processing parameters on grain boundary character distribution evolution of cold-rolled Ni-based superalloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(11): 3683–3691.
- [43] 姜 英, 方晓英, 王友林, 等. 不同温度轧制 H68 黄铜样品退火后的晶界特征分布[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(1): 40–44.
JIANG Ying, FANG Xiao-ying, WANG You-lin, et al. Grain boundary character distributions of brass H68 annealed after cold rolling at different temperatures[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(1): 40–44.
- [44] WANG H, GUO K K, LIU X Q, et al. Effect of two-step thermomechanical processing on grain boundary character distribution of CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. Materials Characterization, 2019, 149: 105–110.
- [45] GUYOT B M, RICHARDS N L. A study on the effect of cold rolling and annealing on special grain boundary fractions in commercial-purity nickel[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 395(1/2): 87–97.
- [46] RANDLE V, JONES R. Grain boundary plane distributions and single-step versus multiple-step grain boundary engineering[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 524(1/2): 134–142.
- [47] RANDLE V. Grain boundary engineering: An overview after 25 years[J]. Materials Science and Technology, 2010, 26(3): 253–261.
- [48] BASINGER J A, HOMER E R, FULLWOOD D T, et al. Two-dimensional grain boundary percolation in alloy 304 stainless steel[J]. Scripta Materialia, 2005, 53(8): 959–963.
- [49] LEHOCKEY E M, BRENNENSTUHL A M, THOMPSON I. On the relationship between grain boundary connectivity, coincident site lattice boundaries, and intergranular stress corrosion cracking[J]. Corrosion Science, 2004, 46(10): 2383–2404.
- [50] JEYARAAM R, VEDANTAM S. On the significance of misorientation axes of CSL boundaries in triple junctions in cubic materials[J]. Materials Characterization, 2019, 152: 276–281.
- [51] SHEN Y F, ZHONG X T, LIU H, et al. Determining grain boundary energies from triple junction geometries without discretizing the five-parameter space[J]. Acta Materialia, 2019, 166: 126–134.
- [52] JEYARAAM R, SARMA V S, VEDANTAM S. Phase field modelling of annealing twin formation, evolution and interactions during grain growth[J]. Computational Materials Science, 2020, 182: 109787.
- [53] FORTIER P, MILLER W A, AUST K T. Triple junction and grain boundary character distributions in metallic materials [J]. Acta Materialia, 1997, 45(8): 3459–3467.
- [54] ZHAO B, SHVINDLERMAN L S, GOTTSTEIN G. The line tension of grain boundary triple junctions in a Cu-Ni alloy[J]. Materials Letters, 2014, 137: 304–306.
- [55] LIU T G, XIA S, WANG B S, et al. Grain orientation statistics of grain-clusters and the propensity of multiple-twinning during grain boundary engineering[J]. Materials & Design, 2016, 112: 442–448.
- [56] LIU T G, XIA S, LI H, et al. The highly twinned grain boundary network formation during grain boundary engineering[J]. Materials Letters, 2014, 133: 97–100.
- [57] GERTSMAN V Y, JANECEK M, TANGRI K. Grain boundary ensembles in polycrystals[J]. Acta Materialia, 1996, 44(7): 2869–2882.
- [58] PALUMBO G, KING P J, AUST K T, et al. Grain boundary design and control for intergranular stress-corrosion resistance[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1991, 25(8): 1775–1780.
- [59] GERTSMAN V Y, TANGRI K. Modelling of intergranular damage propagation[J]. Acta Materialia, 1997, 45(10): 4107–4116.

- [60] SCHUH C A, MINICH R W, KUMAR M. Connectivity and percolation in simulated grain-boundary networks[J]. *Philosophical Magazine*, 2003, 83(6): 711–726.
- [61] FRARY M, SCHUH C A. Connectivity and percolation behaviour of grain boundary networks in three dimensions [J]. *Philosophical Magazine*, 2005, 85(11): 1123–1143.
- [62] VIKRAM R J, GADDAM S, KALSAR R, et al. A fractal approach to predict the oxidation and corrosion behavior of a grain boundary engineered low SFE high entropy alloy[J]. *Materialia*, 2019, 7: 100398.
- [63] KOBAYASHI S, MARUYAMA T, TSUREKAWA S, et al. Grain boundary engineering based on fractal analysis for control of segregation-induced intergranular brittle fracture in polycrystalline nickel[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(17): 6200–6212.
- [64] KOBAYASHI S, KOBAYASHI R, WATANABE T. Control of grain boundary connectivity based on fractal analysis for improvement of intergranular corrosion resistance in SUS316L austenitic stainless steel[J]. *Acta Materialia*, 2016, 102: 397–405.
- [65] PRADHAN S K, PRITHIV T S, MANDAL S. Through-thickness microstructural evolution during grain boundary engineering type thermomechanical processing and its implication on sensitization behavior in austenitic stainless steel[J]. *Materials Characterization*, 2017, 134: 134–142.
- [66] KAITHWAS C K, BHUYAN P, PRADHAN S K, et al. Microstructure evolution during low-strain thermo-mechanical processing and its repercussion on intergranular corrosion in alloy 600H[J]. *Materials Characterization*, 2018, 145: 582–593.
- [67] DEEPAK K, MANDAL S, ATHREYA C N, et al. Implication of grain boundary engineering on high temperature hot corrosion of alloy 617[J]. *Corrosion Science*, 2016, 106: 293–297.
- [68] DAI Q L, YE X X, AI H, et al. Corrosion of Incoloy 800H alloys with nickel cladding in FLiNaK salts at 850 °C [J]. *Corrosion Science*, 2018, 133: 349–357.
- [69] LIU T G, XIA S, DU D H, et al. Grain boundary engineering of large-size 316 stainless steel via warm-rolling for improving resistance to intergranular attack[J]. *Materials Letters*, 2019, 234: 201–204.
- [70] HU C L, XIA S, LI H, et al. Improving the intergranular corrosion resistance of 304 stainless steel by grain boundary network control[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(5): 1880–1886.
- [71] SPIGARELLI S, CABIBBO M, EVANGELISTA E, et al. Analysis of the creep strength of a low-carbon AISI 304 steel with low- Σ grain boundaries[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 352(1/2): 93–99.
- [72] HU H L, ZHAO M J, CHEN S H, et al. Effect of grain boundary character distribution on hydrogen embrittlement in Fe-Ni based alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2020, 780: 139201.
- [73] DETROIS M, ROTELLA J, GOETZ R L, et al. Grain boundary engineering of powder processed Ni-base superalloy RR1000: Influence of the deformation parameters[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 627: 95–105.
- [74] 王小艳, 韩俊杰, 孙道锋, 等. 晶界特征分布对哈氏合金力学性能的影响[J]. *金属热处理*, 2021, 46(6): 205–209.
- WANG Xiao-yan, HAN Jun-jie, SUN Dao-feng, et al. Effect of grain boundary character distribution on mechanical properties of Hastelloy alloy[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2021, 46(6): 205–209.
- [75] GUAN X J, SHI F, JI H M, et al. Grain boundary character distribution optimization of Cu-16at.% Al alloy by thermomechanical process: Critical role of deformation microstructure[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 765: 138299.
- [76] ATHREYA C N, DEEPAK K, KIM D I, et al. Role of grain boundary engineered microstructure on high temperature steam oxidation behaviour of Ni based superalloy alloy 617[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 778: 224–233.
- [77] XU P, ZHAO L Y, SRIDHARAN K, et al. Oxidation behavior of grain boundary engineered alloy 690 in supercritical water environment[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, 422(1/2/3): 143–151.
- [78] LIM Y S, KIM S W, HWANG S S, et al. Intergranular oxidation of Ni-based alloy 600 in a simulated PWR primary water environment[J]. *Corrosion Science*, 2016, 108: 125–133.

Current research status and perspectives of regulation of grain boundary structure of face-centered cubic metal materials

SUN Qiang¹, WANG Zheng¹, GE Lin¹, ZHANG Yu-peng¹, CHEN Jin-song², FENG Wen¹

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China;

2. Engineering Training Center, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China)

Abstract: The intergranular failure behavior is a common phenomenon in metallic polycrystalline materials. It is an effective way to improve the grain boundary-related properties of materials by using grain boundary engineering technology based on annealing twins without changing the chemical composition of materials. In this paper, the morphology and formation theory of typical annealed twins were firstly described, and then five microscopic mechanisms for optimizing the grain boundary character distribution were compared and analyzed. Secondly, the main implementation approaches and key influencing factors of grain boundary engineering were systematically summarized, and the characteristics of different methods for characterizing the connectivity of random boundary networks were also reviewed. Finally, the applications of grain boundary engineering technology in improving the grain boundary-related properties of face-centered cubic metal materials were summarized, while the challenges in the field of grain boundary engineering research were pointed out and future research directions were also expected.

Key words: face-centered cubic metals; grain boundary engineering; grain boundary character distribution; connectivity of random network

Foundation item: Project(18KJB430008) supported by the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China; Project(JSKLFCTAM202011) supported by Open Project of Key Laboratory of Function Control Technology for Advanced Materials in Jiangsu Province, China; Project(KYCX20_2928) supported by the Research and Practice Innovation for Postgraduate in Jiangsu Province, China

Received date: 2021-07-20; **Accepted date:** 2021-10-13

Corresponding author: FENG Wen; Tel: +86-15295584325; E-mail: wenfeng0327@163.com

(编辑 李艳红)