

# 钢铁材料中形变诱导相变超细化机理研究<sup>\*</sup>

张国英<sup>1)2)</sup> 张 辉<sup>1)</sup> 刘春明<sup>2)</sup> 周永军<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 沈阳师范大学物理科学与技术学院 沈阳 110034

<sup>2)</sup> 东北大学材料冶金学院 沈阳 110006

(2004 年 10 月 10 日收到 2005 年 1 月 21 日收到修改稿)

通过计算机编程建立奥氏体相中  $\frac{1}{2}[110]$  刃位错、奥氏体相中非形变区和形变区奥氏体/铁素体相界模型. 用实空间的连分数方法计算了非形变区和形变区奥氏体/铁素体相界面能, 计算了碳、氮及微合金元素在完整晶体及位错区引起的环境敏感镶嵌能, 进而讨论形变过程中铁素体形核的难易程度. 碳、氮及合金元素在位错区的偏聚及析出与铁素体细化的关系. 计算结果表明  $\alpha$ -Fe 易于在高密度位错区(形变带、亚晶界、晶界)形核. 在奥氏体形变过程中, 就会大大提高  $\alpha$ -Fe 形核率, 细化铁素体晶粒. 碳、氮和微合金元素易于单独或共同偏聚于位错区, 致使碳氮化合物在刃位错区(形变带、亚晶界、晶界)区析出, 阻碍  $\alpha$ -Fe 晶粒的长大, 使铁素体组织进一步细化.

关键词: 奥氏体/铁素体相界, 刃位错, 形变, 晶粒细化

PACC: 7125P, 6848, 8140E

## 1. 引 言

为了进一步提高钢铁材料的使用性能, 挖掘钢铁材料的应用潜力, 国内外形成了一股研究新型钢铁材料的热潮. 如: 中国的新一代钢铁材料重大基础研究项目、日本的超级钢研究项目和韩国的高性能结构钢研究项目<sup>[1]</sup>. 长期的研究和生产实践表明, 具有高强度兼有高韧性的钢铁材料是最理想的材料, 晶粒细化处理是同时提高材料强度和韧性的有效途径<sup>[2]</sup>. 因此, 中、日、韩等国都集中力量研究钢的超细晶粒技术. 经过几年的研究和发展, 现比较成熟的微米级超细晶技术有形变诱导相变技术、循环加热淬火处理技术、形变热处理技术、合金化细化和电磁场处理细化技术.

形变诱导相变是将低碳钢加热到稍高于奥氏体相变温度以上, 对奥氏体施加连续快速大压下量形变, 从而获得超细的铁素体晶粒. 形变诱导铁素体相变技术主要应用于钢铁材料的控轧控冷生产过程中. 研究表明, 通过低温轧制变形和形变诱导铁素体相变, 可在碳素结构钢中获得晶粒尺寸小于  $5\mu\text{m}$  的超细晶粒, 对于微合金钢应用此技术可得到晶粒尺

寸约为  $1\mu\text{m}$  的  $2\text{mm}$  厚超细晶粒钢带<sup>[3]</sup>. 如韩国的 Lee 等<sup>[4]</sup>利用应变诱导技术将 C-Mn-Ni-Nb 钢的铁素体晶粒细化到  $1\mu\text{m}$  以下, Hodgson 等<sup>[5]</sup>利用该技术将普通的复合微合金钢的铁素体晶粒尺寸细化至  $1\mu\text{m}$ . 刘清友等<sup>[6]</sup>将应变诱导轧制技术与常规控轧工艺相结合, 通过实验室模拟轧制, 获得体积分数为 97%, 晶粒尺寸达  $0.92\mu\text{m}$  的亚微晶组织. 那么形变诱导相变细化铁素体晶粒的机理是什么呢? 研究表明, 为最大限度地细化晶粒和形成亚结构, 在控轧过程中, 控轧温度可由  $\gamma$  区扩展到  $\gamma + \alpha$  两相区, 且在轧控钢中加入微合金元素 Nb, V 或 Ti. 这样控制轧制过程就包括三个阶段. 第一阶段是在奥氏体再结晶区形变通过再结晶使奥氏体晶粒细化. 第二阶段是在非再结晶区形变, 使奥氏体晶粒拉长且在奥氏体晶粒内形成形变带, 形变诱导铁素体在晶界和形变带形核, 增大了形核率(主要由于形变带), 同时形变还诱导碳氮化合物粒子( $\text{Ni}(\text{CN})$ )析出, 阻碍晶粒长大, 从而形成细小的铁素体. 第三阶段是在  $\gamma + \alpha$  两相区继续变形, 奥氏体变形后冷却转变为细小的等轴  $\alpha$  晶粒, 铁素体发生变形形成亚结构. 以上是从实验研究得出的形变诱导相变细化铁素体晶粒的机理, 但对机理研究尚不够深入, 比如: 铁素体为什么

<sup>\*</sup> 辽宁省教育厅科学研究计划(批准号:2004C008) 中国博士后科学基金(批准号:2004036112) 国家高技术研究发展计划(批准号:2003AA331170)和沈阳师范大学材料实验中心资助的课题.

容易在奥氏体晶界和形变带形核?实际上在奥氏体晶界和形变带区存在大量的位错,因此形变诱导相变细化主要是位错对铁素体形核及碳化物析出的作用.本文通过计算机编程,构造奥氏体中刃位错模型及奥氏体/铁素体相界(在完整和存在位错的非完整区)通过电子理论计算探讨铁素体在位错区形核及碳化物在此区的析出,意在从电子层次揭示形变诱导铁素体相变细化机理.

## 2. 钢铁材料奥氏体相 $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$ 刃位错、奥氏体/铁素体相界模型的建立及理论方法

### 2.1. 钢铁材料奥氏体相中刃位错、奥氏体/铁素体相界模型的建立

为了从电子层次研究钢铁材料中形变诱导铁素体相变细化机理,通过计算机编程分别构造了奥氏体相 $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$ 刃位错、非形变区和形变区奥氏体/铁素体( $\gamma/\alpha$ )相界模型.

#### 2.1.1. 奥氏体相 $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$ 刃位错模型的构造

有关奥氏体相中纯净和掺杂(C和微合金元素 Nb, Ti, V 等) $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$ 刃位错模型的构造参见文献[7].图1为奥氏体相中刃位错原子结构模型, A 为位错芯位置.

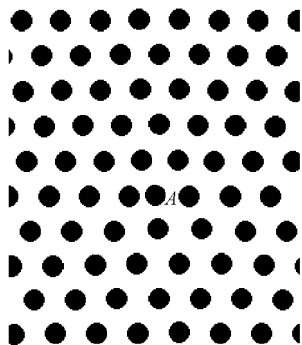


图1 奥氏体相中刃位错模型

#### 2.1.2. 非形变区奥氏体/铁素体( $\gamma/\alpha$ )相界模型的构造

(1)首先建立钢铁材料奥氏体相、铁素体相晶胞(分别含4个、2个原子),将晶胞沿正负 X 轴、正负 Y 轴、正负 Z 轴(Z 轴沿[001]方向)平移得 $11 \times 11 \times 11$ 原子团.

(2)因奥氏体向铁素体相变其代表的位向关系是 K-S<sup>[8]</sup>位向关系,即 $(111)_\gamma / (110)_\alpha$ ,  $[110]_\gamma / [111]_\alpha$ .故通过计算机编程将上述 $\gamma$ -Fe 和 $\alpha$ -Fe 的原子团旋转,使 $\gamma$ -Fe 原子团的 X' 轴沿 $[\bar{1}10]$ 方向, Y' 轴沿 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向, Z' 轴沿[111]方向;使 $\alpha$ -Fe 的原子团的 X' 轴沿 $[\bar{1}10]$ 方向, Y' 轴沿[001]方向, Z' 轴沿[110]方向.旋转后 $\gamma$ -Fe 的(111)面与 $\alpha$ -Fe 的(110)面平行,即满足 K-S 方位关系.

(3)为了使 $\gamma$ -Fe 和 $\alpha$ -Fe 两相在界面区共格生长,再将 $\gamma$ -Fe 原子团绕 Z' 轴旋转 $30^\circ$ ,此时 $\gamma$ -Fe 的 $[\bar{1}01]$ 方向与 $\alpha$ -Fe 的 $[\bar{1}11]$ 方向平行.

(4)在奥氏体 $\gamma$ -Fe 中心处通过计算机编程去掉一长方体内的原子,并将 $\alpha$ -Fe 中心相同体积的 $\alpha$ -Fe 原子放入到 $\gamma$ -Fe 原子团中,通过调整长方体的大小可使 $\gamma$ -Fe 和 $\alpha$ -Fe 各界面原子尽量匹配,使(111) $_\gamma / (110)_\alpha$ 界面共格生长.图2是( $\gamma/\alpha$ )相界沿 X', Y', Z' 方向原子结构图(只画出一层原子).

#### 2.1.3. 形变带上( $\gamma/\alpha$ )相界模型的构造

形变带上( $\gamma/\alpha$ )相界模型的构造与非形变区( $\gamma/\alpha$ )相界的构造类似,只是在得到 $\gamma$ -Fe 和 $\alpha$ -Fe 原子团后,按文献[7]的方法在 $\gamma$ -Fe 中构造出一刃位错,然后按非形变区( $\gamma/\alpha$ )相界构造的(2)(3)(4)步构造出( $\gamma/\alpha$ )相界,图3给出了 $\alpha$ -Fe 在刃位错上方形核的( $\gamma/\alpha$ )相界模型.图3中方框内为铁素体区, A 为位错芯位置,图3(c)相对图1绕垂直纸面的轴旋转 $30^\circ$ .

### 2.2. 理论方法

本文应用的是实空间的连分数方法,其基本思想参见文献[8].连分数方法在计算过程中不要求系统具有周期性,故此方法在处理非周期性或准周期性材料方面具有优越性<sup>[9-11]</sup>.计算过程中,哈密顿对角矩阵元——原子轨道自能取自 Fischer 用 Hartree-Fock 近似计算的结果,哈密顿非对角矩阵元——原子间的跃迁积分取为 Slater-Koster 积分,普适参数取自固态表<sup>[12]</sup>,链长取为 30. Fe, Ti, V, Nb 的价电子组态分别取为 $4s^2 3d^6$ ,  $4s^2 3d^2$ ,  $4s^2 3d^3$ ,  $5s^2 4d^3$ , C 的价电子组态取为 $2s^2 2p^2$ .

在连分数法和紧束缚框架下,体系的结构能 $U_s$ <sup>[9]</sup>为

$$U_s = \sum_l U_l, \quad (1)$$

$$U_l = \sum_\alpha \int_{-\infty}^{E_F} E n_{\alpha l}(E) dE, \quad (2)$$

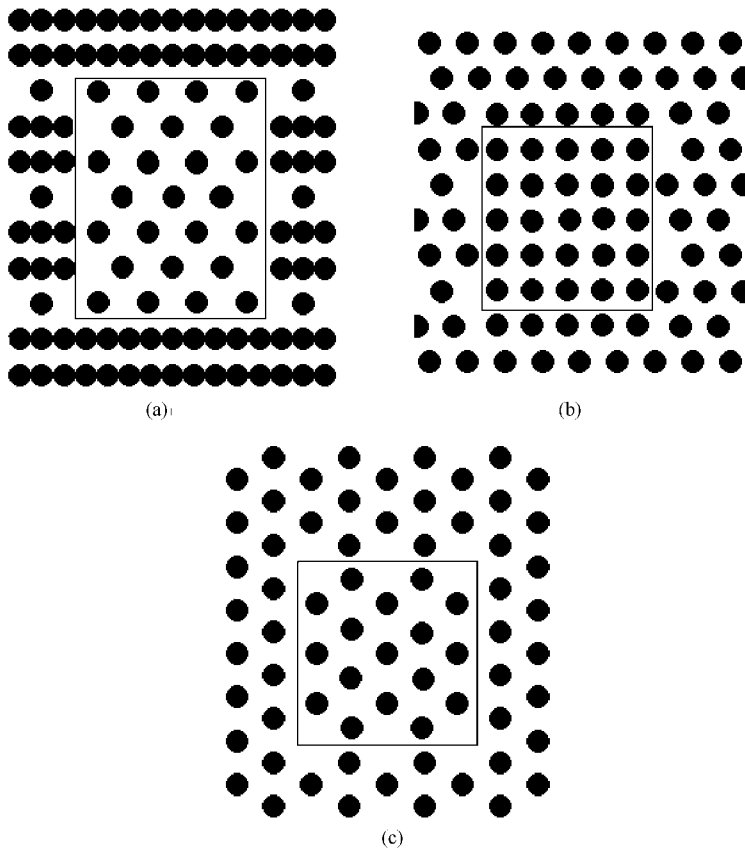


图 2 奥氏体 / 铁素体相界模型 (a)沿  $X'$  方向的投影 (b)沿  $Y'$  方向的投影 (c)沿  $Z'$  方向的投影

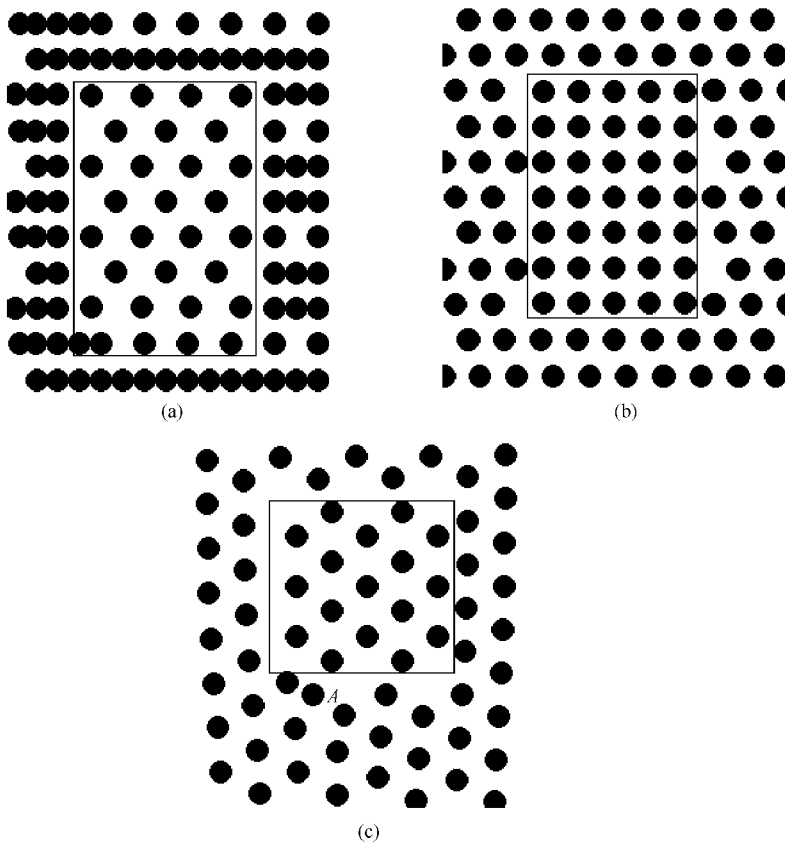


图 3 形变带上奥氏体 / 铁素体相界模型 (a)沿  $X'$  方向的投影 (b)沿  $Y'$  方向的投影 (c)沿  $Z'$  方向的投影

其中费米能级由下式给出：

$$Z = \sum_{ad} \int_{-\infty}^{E_F} n_{ad}(E) dE, \quad (3)$$

式中  $Z$  为结构中所有原子在孤立状态时的总价电子数.

环境敏感镶嵌能<sup>[13]</sup>  $E_{ESE}$  是合金元素在不同典型原子环境中的能量,利用它可以比较元素在不同环境中的相对稳定性.对于替位式合金元素,环境敏感镶嵌能可表示为

$$E_{ESE} = \frac{1}{n} (E^a - E^{cl} - nE_i^a + nE_i), \quad (4)$$

对于间隙式轻杂质元素(C, N),环境敏感镶嵌能<sup>[8]</sup> 可表示为

$$E_{ESE} = \frac{1}{m} (E^i - E^{cl} - mE_i^i), \quad (5)$$

式中  $m, n$  分别是偏聚于刃位错的轻杂质和合金原子数,  $E^i$  (或  $E^a$ ),  $E^{cl}$  分别是在某个典型环境中(完整晶体或含刃位错的晶体)包含和不包含掺杂轻杂质原子(或合金元素)时计算出的总结构能,  $E_i$ ,  $E_i^i$  (或  $E_i^a$ ) 分别是基体和掺杂轻杂质原子(或合金元素)孤立时的原子能.环境敏感镶嵌能越高掺杂原子对周围环境影响越大,该原子就越不稳定,它有向环境敏感镶嵌能低的位置扩散趋势.利用环境敏感镶

嵌能,可以讨论轻杂质及合金元素在刃位错区的偏聚性质,从而揭示钢铁材料的超细化机制.

### 3. 结果讨论与分析

#### 3.1. $\gamma/\alpha$ 相界面能与 $\alpha$ -Fe 形核率

在固态  $\gamma$ -Fe 中产生新相  $\alpha$ -Fe(晶核),由于母相( $\gamma$ -Fe)点阵与新相( $\alpha$ -Fe)比容积和晶体结构不同会产生应变能及界面能( $E_{inf}$ ),这样匀质形核的难易就与应变能及界面能有关,应变能及界面能大形核就难.但在小角晶界和形变带上,位错高度集中,那么  $\gamma$ -Fe 内有位错的区域形成半共格的  $\alpha$ -Fe 晶核所需消耗的界面能可能会降低,这些部位形核就比较容易.为了证明这一点,我们根据(1)~(3)式计算了非形变区  $\gamma$ -Fe 相内和  $\gamma/\alpha$  相界、形变区  $\gamma$ -Fe 相内和  $\gamma/\alpha$  相界相同体积内的总结构能,由此求出在不同区域形成  $\gamma/\alpha$  相界的界面能(界面能(包括应变能)等于  $\gamma/\alpha$  相界区的总结构能减去  $\gamma$ -Fe 相的总结构能).计算时体积取半径为 0.33 nm,  $Z'$  方向高度为 0.22 nm 的圆柱体,即垂直界面取两个原子层(对于  $\gamma/\alpha$  相界,  $\gamma$  相一层原子,  $\alpha$  相一层原子).计算结果列于表 1.

表 1 形变带和非形变带区  $\gamma/\alpha$  相界面能

	非形变区		形变区	
	$\gamma$ 相内	$\gamma/\alpha$ 相界区	$\gamma$ 相内	$\gamma/\alpha$ 相界区
总结构能 $E_s/eV$	-1776.56	-1357.34	-1848.27	-1492.06
界面能 $E_{inf}/eV$	419.21		356.21	

由表 1 可知,在非形变区形成  $\alpha$ -Fe 晶核所需的界面能比在形变区形成的界面能要高,因此  $\alpha$ -Fe 容易在形变带上形核.这就从电子层次解释了形变诱导铁素体相变致使  $\alpha$ -Fe 形核率上升,从而使  $\alpha$ -Fe 细化的机制.

#### 3.2. 碳氮化物在形变带上析出与 $\alpha$ -Fe 晶粒细化

碳氮化物在形变带上析出,首先 C, N 和微合金元素要在形变带位错区偏聚.当偏聚的 C, N 及微合金元素达到一定浓度便会在位错上析出碳氮化物.为了从电子层次上解释这一过程,我们根据(1)~(3)式分别计算了 C, N 和微合金(Nb, Ti, V)在完整晶体及在刃位错线上方形成原子集团(柯氏气团)时的总结构能,然后由(4)(5)式计算了它们引起的环

境敏感镶嵌能,结果见表 2.

表 2 C, N 及微合金元素在完整晶体和刃位错上方引起的环境敏感镶嵌能

$E_{ESE}/eV$	完整晶体中	刃位错上方	掺 C 刃位错上方	掺 N 刃位错上方
C	-27.283	-40.477		
N	-24.440	-34.653		
Nb	-12.122	-16.970	-19.048	-18.672
Ti	-1.604	-3.288	-5.042	-3.786
V	0.903	-2.639	-2.462	-1.296

由表 2 可知, C, N 及微合金元素 Nb, Ti, V 单独在刃位错线上方(包括位错线)形成柯氏气团时引起的环境敏感镶嵌能比在完整晶体中要低,即它们在此区域比在完整晶体中稳定,说明 C, N 和微合金化

元素单独存在时要向位错区偏聚. 另外, 在已存在 C 或 N 偏聚的刃位错区( 掺 C, N 刃位错上方) Nb, Ti 的环境敏感镶嵌能比在纯净位错区低, Nb, Ti 可与 C 或 N 同时偏聚于刃位错上方( 包括位错线). 这样, 当它们的偏聚达到一定程度, 就会在位错区( 形变带、亚晶界) 析出碳化物. 由上述讨论可知, 铁素体在刃位错上方易于形核, 而铁素体晶核在长大过程中遇到析出的碳化物, 其长大速度就会减慢, 因此进一步细化了钢铁材料的组织结构.

## 4. 结 论

形变会拉长奥氏体晶粒并形成形变带和亚晶界, 而这些区域都是位错高度集中的区域. 本文通过建立奥氏体相内刃位错、 $\gamma/\alpha$  相界、形变带( 刃位错上方)  $\gamma/\alpha$  相界模型, 用电子理论计算了这些区域的电子结构, 得出下述结论.

1) 完整晶体及刃位错上方  $\gamma/\alpha$  相界面能计算表明  $\alpha$ -Fe 易于在高密度位错区( 形变带、亚晶界、晶界) 形核, 这样, 当对奥氏体进行形变( 如进行控轧处理) 时, 形变就会诱导铁素体相变, 提高  $\alpha$ -Fe 形核率, 细化铁素体晶粒.

2) 完整晶体及刃位错区 C, N 和微合金元素的环境敏感镶嵌能的计算表明, C, N 和微合金元素单独存在时容易向位错区偏聚. 当 C, N 偏聚到刃位错以后, Nb, Ti 仍易偏聚于位错区, 这样碳氮化物就会在刃位错区( 形变带、亚晶界、晶界) 析出, 它们的析出会阻碍  $\alpha$ -Fe 晶粒的长大, 进一步细化铁素体组织. 这就从理论上解释了钢铁材料控轧过程中加入微合金元素细化钢铁材料组织的机理.

总之, 本文的电子理论研究从  $\alpha$ -Fe 形核率和铁素体晶粒长大两方面解释了形变诱导相变细化钢铁材料的机理.

- [ 1 ] Chen Y B, Zhang F C, Chu Z M *et al* 2003 *Eng. Sci.* **5** 74 (in Chinese) [ 陈蕴博、张福成、 作明等 2003 中国工程科学 **5** 74 ]
- [ 2 ] Hickson M R, Gibbs R K, Hodgson P D 1999 *ISIJ Int.* **39** 1176
- [ 3 ] Zhao Z Y 1999 *The Design of Alloying Steels* ( Beijing: National Defence Industry Press ) ( in Chinese ) p84 [ 赵振业 1999 合金钢设计( 北京: 国防工业出版社) 第 84 页 ]
- [ 4 ] Lee S, Kwon D 1995 *MMT. A* **26** 1093
- [ 5 ] Hodgson P D, Hickson M R 1999 *Scripta Mater.* **40** 1179
- [ 6 ] Liu Q Y 2000 Symposium of the Fundamental Research on New Iron and Steel( Beijing: University of Science and Technology Beijing ) ( in Chinese ) p140 [ 刘清友 2000 新一代钢铁材料重大基础研究论文集( 北京: 北京科技大学) 第 140 页 ]
- [ 7 ] Zhang G Y, Liu C M, Zhang H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 875 ( in Chinese ) [ 张国英、刘春明、张 辉 2005 物理学报 **54** 875 ]
- [ 8 ] Yu D G, Tan Y X 1983 *The Morphology and Strength of Steels* ( Shanghai: Shanghai Science and Technology Press ) ( in Chinese ) p83 [ 俞德钢、谈育熙 1983 钢的组织强度学( 上海: 上海科学技术出版社) 第 83 页 ]
- [ 9 ] Zhang G Y, Liu G L, Zeng M G *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1344 ( in Chinese ) [ 张国英、刘贵立、曾梅光等 2000 物理学报 **49** 1344 ]
- [ 10 ] Zhang H, Zhang G Y, Li X *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3152 ( in Chinese ) [ 张 辉、张国英、李 星等 2004 物理学报 **53** 3152 ]
- [ 11 ] Liu G L, Li R D 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3482 ( in Chinese ) [ 刘贵立、李荣德 2004 物理学报 **53** 3482 ]
- [ 12 ] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* ( San Francisco: Freeman ) p216
- [ 13 ] Xiao S X, Wang C Y, Chen T L 1998 *The Application of Discrete Variational Method Based on Density Functional Theory in Chemistry and Materials Physics* ( Beijing: Science Press ) ( in Chinese ) p142 [ 肖慎修、王崇愚、陈天朗 1998 密度泛函理论的离散变分方法在化学和材料物理中的应用( 北京: 科学出版社) 第 142 页 ]

# The study on the ultrafine mechanism of steels : strain-induced phase-transformation from austenite to ferrite<sup>\*</sup>

Zhang Guo-Ying<sup>1,2)</sup> Zhang Hui<sup>1)</sup> Liu Chun-Ming<sup>2)</sup> Zhou Yong-Jun<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> College of Physics Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

<sup>2)</sup> College of Material Metallurgy, North-east University, Shenyang 110006, China)

( Received 10 October 2004 ; revised manuscript received 21 January 2005 )

## Abstract

The models of interphase boundaries of austenite/ferrite ( $\gamma/\alpha$ ) in the undeformed austenite and deformed austenite, and the model of  $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$  edge dislocation in austenite matrix were set up with computer programming. The interfacial energy of  $\gamma/\alpha$  interphase boundaries in the undeformed austenite and deformed austenite, the environment sensitive embedding energies ( $E_{ESE}$ ) of C, N and microalloying elements Nb, Ti or V (in the form of air mass) in the area of edge dislocation in austenite were calculated by using recursion method. The refinement mechanism of steels in the deformation process was discussed. Interfacial energy calculation results show that the most preferred ferrite nucleation sites are the area of high density dislocations such as deformation bands, the austenite grain boundaries and subboundaries, which leads to a considerable increase in the nucleation rate. This is why ferrite grains formed in the deformed austenite are far more smaller than those in undeformed austenite. The  $E_{ESE}$  calculation results show that C, N microalloying elements (Nb, Ti or V) in form of the air mass, C, N together with microalloying elements (Nb or Ti) in the form air mass are all easy to aggregate to the area of edge dislocations, which results in the carbonitride precipitation in there (deformation band, grain boundary or grain subboundary). The growth of ferrite grains is considerably suppressed by deformation due to impingement with carbonitride particles and other ferrite grains, which leads to the further refinement of ferrite grains.

**Keywords** : interphase boundary, edge dislocation, deformation, refinement of grain

**PACC** : 7125P, 6848, 8140E

<sup>\*</sup> Project supported by the Science Research Program of Education Bureau of Liaoning Province, China (Grant No. 2004C008), the Science Foundation for Postdoctor of China (Grant No. 2004036112), the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2003AA331170), and the Material Experiment Center of Shenyang Normal University, China.