

钢铁材料组织超细化机理的电子理论研究*

张国英^{1)†} 刘春明²⁾ 张 辉¹⁾

¹⁾ 沈阳师范大学物理科学与技术学院, 沈阳 110034)

²⁾ 东北大学材料冶金学院, 沈阳 110006)

(2004 年 4 月 7 日收到, 2004 年 6 月 22 日收到修改稿)

通过计算机编程建立奥氏体相中的 $1/2[110]$ 刃位错, 用实空间的递推方法计算碳、氮及合金元素在完整晶体及位错区引起的环境敏感镶嵌能, 进而讨论碳、氮及合金元素在位错区的偏聚及交互作用. 计算结果表明: 分立的轻杂质 C, N 易偏聚在位错区, 它们在刃位错上方形成柯氏气团, 合金元素在完整的奥氏体晶体中趋于均匀分布, 强、中碳化物形成元素 (Ti, V, Nb, Cr) 易在刃位错区偏聚, 它们在位错上方形成柯氏气团, 而非碳化物形成元素 Ni 偏聚于位错线下方, 或分布于非缺陷区, 轻杂质加剧强碳化物形成元素在刃位错区的偏聚. 当温度下降使得 C, N 及合金元素的浓度超过其最大固溶度时, 在钢的奥氏体刃位错区将有 C, N 化合物脱溶, 这些化合物可作为奥氏体再结晶的异质晶核, 细化晶粒.

关键词: 电子结构, 位错, 超细化

PACC: 7120, 6172, 8140

1. 引 言

钢铁材料是一种传统的结构材料, 多年来人们为提高其使用性能开展了广泛的研究工作. 材料的强度和韧性往往是相互矛盾的, 一般的强化手段 (如固溶强化, 第二相粒子强化) 不能同时提高材料这两方面的性能. 研究表明影响材料强度和韧性的主要因素是其化学成分和组织结构, 组织细化处理是同时提高材料强度和韧性的最有效途径. 因此 20 世纪 90 年代以来, 国内外的材料工作者对超细晶粒钢组织超细化研究表现出极大的兴趣. 日本、韩国及我国都投重金用各种现代技术对传统钢铁材料进行处理, 意在使强韧性和使用寿命比现有材料有所提高, 以充分挖掘钢铁材料的潜力^[1].

钢铁材料的晶粒细化技术包括形变诱导相变细化, 循环加热淬火细化, 形变热处理细化, 磁场或电场处理细化及合金化细化. 合金化可以有效细化钢铁材料的晶粒, 但单纯的合金化细化有较大的局限性, 它与热加工工艺相结合能得到较好的效果. 其原因是微合金化元素 (Nb, Ti, V) 在热加工过程中优先偏聚于钢铁奥氏体晶界、亚晶界、变形带和位错

线, 由于形变诱导析出其碳、氮化物粒子, 这些碳氮化物粒子一方面可以成为奥氏体再结晶的核心, 另一方面能有效地阻止晶界、亚晶界和位错的运动, 抑制再结晶过程的进行和晶粒长大, 从而起到细化晶粒的作用^[2]. 钢铁材料奥氏体晶界、亚晶界、变形带主要是由位错形成的, 微合金元素的碳、氮化物在这些缺陷处的优先沉淀, 究其原因位错对碳氮和微合金元素的俘获, 可见钢铁材料的超细化与位错的性质有着本质的联系. 本文通过计算机编程建立钢铁材料奥氏体相中的 $1/2[110]$ 刃位错, 用实空间的递推方法讨论碳、氮及合金元素在位错区的偏聚及交互作用, 以期从电子层次揭示钢铁材料的超细化机理.

2. 刃位错模型的建立及理论方法

2.1. 钢铁材料奥氏体相中刃位错的建立

位错是晶体中一类重要的结构缺陷, 其几何特征及运动行为, 决定着多种材料的特性. 牛原等^[3]建立了体心立方 Fe $[100]$ 刃位错模型, 用 DMOL 团簇方法研究了刃位错对轻杂质 (C, N, P) 的俘获, 反映

* 教育部重点项目 (批准号 2001055) 和沈阳师范大学实验中心项目资助的课题.

† E-mail: zguigui@sina.com

了柯氏气团的量子力学效应. 我们也预期钢铁的超细化与位错的性质密切相关, 因此通过计算机编程

建立奥氏体相内 $b = \frac{1}{2}[110]$ 刃位错模型 ($b = \frac{1}{2}[110]$ 刃位错是面心立方结构中最稳定的位错), 其构造过程如下.

1) 首先建立钢铁材料奥氏体相晶胞(含 4 个原子)将晶胞沿正负 X 轴、正负 Y 轴、正负 Z 轴平移得 $4 \times 4 \times 4$ 原子团(含 1372 个原子).

2) 通过计算机编程将上述原子团旋转, 使 X' 轴沿 $[1\bar{1}0]$ 方向, Y' 轴沿 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向, Z' 轴沿 $[111]$ 方向.

3) 根据位错的弹性理论建立 $b = \frac{1}{2}[\bar{1}10]$ 刃位错, 即对旋转后的原子坐标进行修正^[4], 得含刃位错的原子团, 原子团沿 Z' 轴的投影见图 1, 图中不同大小实心球代表不同层原子.

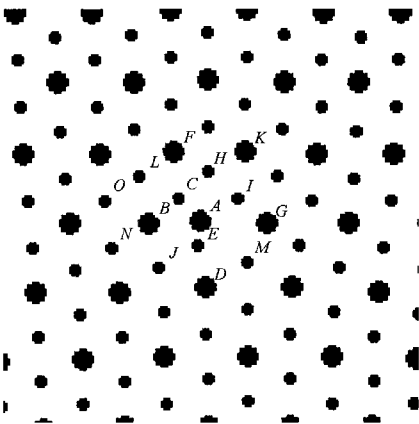


图 1 奥氏体刃位错模型

4) 对于含 C, N 偏聚的刃位错原子团的建立方法是, 在上述第一步建立了 $4 \times 4 \times 4$ 原子团后, 在中心区奥氏体晶胞的中心加入一个(或数个)C(或 N)原子, 然后进行二、三步操作, 得 C 或 N 原子位于位错线上且处于间隙位置, 在图中与标号 A 的 Fe 原子重合; 对于合金元素偏聚的刃位错原子团是将位错芯区数个 Fe 原子替位换为合金元素(如 Nb, Ti, V); 对于 C, N 和合金元素共同偏聚的刃位错原子团构造方法是在含 C, N 偏聚的刃位错原子团的基础上, 再将位错芯区部分 Fe 原子替位换为合金元素(如 Nb, Ti, V).

进行总能计算时, 选位错芯区沿位错线的一圆柱体进行, 包括 15 个原子(含 C, N 偏聚时为 15 个原

子加 C 或 N 原子数).

2.2. 理论方法

本文应用实空间的递推方法, 它不同于其他的电子结构计算方法^[5], 其基本思想是根据紧束缚近似建立哈密顿矩阵, 然后把系统的哈密顿做一次么正变换, 变换后的哈密顿矩阵是三对角化的. 由此定义实空间局部格林函数为

$$G(E) = (E - H)^{-1}, \quad (1)$$

格点态密度可由初态格林函数的虚部求出, 即

$$\rho_0 = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle u_0 | \frac{1}{E - H} | u_0 \rangle, \quad (2)$$

对于任意一个格点都可以得到相应的(2)式, 同时总态密度为各格点的态密度之和, 而局部态密度即是合金元素处的格点态密度.

由上面的推导可知, 递推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^[6,7]. 计算过程中, 哈密顿对角矩阵元——原子轨道自能取自 Fischer (1972) 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^[8], 链长取为 30. Fe, Ti, V, Nb, Ni, Cr 的价电子组态取为 $4s^2 3d^6$, $4s^2 3d^2$, $4s^2 3d^3$, $5s^2 4d^3$, $4s^2 3d^8$, $4s^2 3d^4$, C, N 的价电子组态取为 $2s^2 2p^2$, $2s^2 2p^3$.

在递推法和紧束缚框架下, 体系的结构能 U_s ^[8] 为

$$U_s = \sum_l U_{ll}, \quad (3)$$

$$U_{ll} = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{E_f} E n_{\alpha}(E) dE, \quad (4)$$

其中费米能级由下式给出

$$Z = \sum_{\alpha l} \int_{-\infty}^{E_f} n_{\alpha l}(E) dE, \quad (5)$$

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 (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^[9,10]可表示为

$$E_{\text{ESE}} = \frac{1}{n} (E^a - E^{\text{cl}} - nE_i^a + nE_i), \quad (6)$$

对于间隙式轻杂质元素 (C, N) 环境敏感镶嵌能^[8,9]可表示为

$$E_{\text{ESE}} = \frac{1}{m} (E^i - E^{\text{cl}} - mE_i^i), \quad (7)$$

式中 m, n 分别是偏聚于刃位错区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_f, E_f^i (或 E_f^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理.

表 1 轻杂质 C, N 在完整晶体中及位错区引起的环境敏感镶嵌能

环境 E_{ESE}/eV	完整晶体		刃位错线上方 (包括位错线)		刃位错线下方	
	分立	形成原子团	分立	形成柯氏气团	分立	形成柯氏气团
C	-27.54	-27.28	-38.94	-40.48	-31.16	-26.05
N	-24.24	-24.44	-32.28	-34.65	-27.38	-23.57

晶体中要小, 尤其是在位错线上, 说明 C, N 轻杂质一般偏聚在位错区, 且优先偏聚于位错线. 轻杂质在位错上方形成柯氏气团引起的环境敏感镶嵌能比在完整晶体中形成原子团时引起的低, 但在位错下方却较高, 说明轻杂质 (C, N) 只在刃位错上方 (包括位错线) 形成柯氏气团.

3.2. 合金元素在奥氏体刃位错区的偏聚性质

类似于上面轻杂质的讨论, 我们计算了合金元素 (强碳化物形成元素 (Ti, V, Nb), 中等碳化物形成元素 Cr, 和非碳化物形成元素 Ni) 在位错区的偏聚性质. 由于这些合金元素是替位式固溶, 故环境敏感镶嵌能利用 (6) 式计算, 结果见表 2. 合金元素在

表 2 合金元素在完整晶体或刃位错区引起的环境敏感镶嵌能

环境 E_{ESE}/eV	完整晶体		刃位错线上方 (包括位错线)				刃位错线下方			
	分立	形成原子团	分立		形成柯氏气团		分立		形成柯氏气团	
			F(A), F(B), F(C)	F(A, B, C, H, L)	F(D), F(E), F(J)	F(D, E, J, N)				
Ti	-3.24	-1.60	-13.36	-10.51	-7.36	-3.29	-0.69	-0.79	-0.01	1.24
V	-0.75	0.90	-9.14	-6.93	-3.68	-2.64	1.55	1.48	2.04	3.33
Nb	-16.60	-12.12	-30.99	-26.59	-22.69	-16.97	-12.87	-13.09	-17.83	-7.81
Cr	0.80	1.80	-4.91	-3.47	-1.11	-0.99	2.12	8.07	2.41	3.08
Ni	-0.97	-0.88	4.94	3.62	1.47	1.45	-1.00	-0.96	-1.19	-0.89

3.3. 轻杂质 (C, N) 与合金元素在奥氏体相刃位错区共同偏聚与钢铁的细化机理

由 3.1, 3.2 的讨论可知, 当铁中掺入轻杂质 (C, N) 时, C, N 优先占据刃位错的位置, 当铁中掺入合

3. 结果分析与讨论

3.1. 轻杂质在位错区的俘获

根据 (3)–(5) 式, 分别计算了分立的轻杂质及形成原子团 (或柯氏气团) 的轻杂质在完整晶体及位错区的总结构能, 然后由 (7) 式计算了它们引起的环境敏感镶嵌能 (E_{ESE}), 结果见表 1. 从表 1 可以看出, 分立的轻杂质在刃位错区引起的 E_{ESE} 比在完整

完整晶体中形成原子集团引起的 E_{ESE} 比分立时略高, 说明合金元素趋于均匀分布; 强、中碳化物形成元素 (Ti, V, Nb, Cr) 偏聚于刃位错上方 (包括位错线) 时 E_{ESE} 比在完整晶体时低, 说明合金元素位于刃位错区时稳定, 所以它们易在此区偏聚, 尤其是位错线上. 强、中碳化物形成元素在位错上方形成柯氏气团时, E_{ESE} (平均每个原子) 虽比单独原子在位错上方引起的高, 但低于在完整晶体中 (分立或形成原子团), 可见当合金元素加入量足够大时, 它们能够在位错上方形成柯氏气团. 非碳化物形成元素 Ni 的情况与上述元素相反, 它偏聚于位错线下方或分布于非缺陷区.

表 3 合金元素在掺杂 (C, N) 刃位错区引起的环境敏感镶嵌能 E_{ESE}/eV

	Ti	V	Nb	Cr
C	-5.04152	-2.46252	-19.048	-0.5089
N	-3.7855	-1.29606	-18.672	0.2232

金元素时,强或中等碳化物形成元素也优先偏聚于位错处,但非碳化物形成元素(Ni)偏聚于位错线下方或存在于完整晶格区.比较表1,表2可知,当C,N与合金元素(Ti,V,Nb,Cr)共存时,C,N引起的环境能更低,因此更容易偏聚于位错.那么此时合金元素是否还能偏聚于刃位错区呢?为此在C,N偏聚于刃位错的模型基础上,将位错线上方(包括位错线)5个Fe原子由合金元素替换,构造出C,N与合金元素共同偏聚的刃位错模型,并计算合金元素引起的环境敏感镶嵌能,见表3.比较表3与表2发现在掺杂C,N的刃位错区,合金元素引起的环境敏感镶嵌能更低,说明合金元素能够偏聚于掺杂的刃位错区.或者说轻杂质加剧了合金元素(强碳化物形成元素)在刃位错区的偏聚,且C的效果比N要好.对合金元素而言,Nb的效果最好,细化能力从强到弱的顺序为Nb,Ti,V.由此可知,当温度下降使得C,N及合金元素的浓度超过其最大固溶度时,在钢的奥氏体刃位错区将有C,N化合物脱溶,而这些化合物又可作为奥氏体再结晶的异质晶核.异质晶核多,变形引起的位错密度高,则晶粒便可细化.由此可以解释通过形变再加入细化晶粒元素可使钢超细化的机理.铌、钛、钒是钢中常加的微合金化元素.在控轧时,铌产生显著的晶粒细化,在钢中加Nb并采用再

结晶控轧可使铁素体的晶粒尺寸细化到 $6\mu\text{m}$;钛的晶粒细化作用中等,钒的晶粒细化作用较弱^[2].以上实验结果与表3的理论结果一致,说明我们的理论计算是合理的、可靠的.

4. 结 论

1. 分立的轻杂质C,N一般偏聚在位错区,且优先偏聚于位错线.轻杂质(C,N)只在刃位错上方(包括位错线)形成柯氏气团.

2. 合金元素在完整钢铁材料的晶体中趋于均匀分布.强、中碳化物形成元素(Ti,V,Nb,Cr)位于刃位错区时稳定,它们易在此区偏聚,尤其是位错线上.强、中碳化物形成元素加入量足够大时,它们能够在位错上方形成柯氏气团.非碳化物形成元素Ni偏聚于位错线下方或分布于非缺陷区.

3. 轻杂质加剧合金元素(强碳化物形成元素)在刃位错区的偏聚,且C的效果比N要好.对合金元素而言,Nb的效果最好.当温度下降使得C,N及合金元素的浓度超过其最大固溶度时,在钢的奥氏体刃位错区将有C,N化合物脱溶,这些化合物可作为奥氏体再结晶的异质晶核,细化晶粒.

[1] Chen Y B, Zhang F C, Chu Z M, Zhang J M, Cao G H and Wu Y P 2003 *Eng. Sci.* **5**(1)74 (in Chinese) [陈蕴博、张福成、作明、张继明、曹国华、吴玉萍 2003 中国工程科学 **5**(1)74]

[2] Li X C, Chen G, Zhang K H 2002 *Hot Working Technology* **6** 54 (in Chinese) [李新城、陈光、张开华 2002 热加工技术 **6** 54]

[3] Niu Y, Zhao D L and Wang C Y 2001 *Acta Metallurgica Sinica* **37** 239 (in Chinese) [牛原、赵栋梁、王崇愚 2001 金属学报 **37** 239]

[4] Zhang G Y, Liu G L, Zeng M G and 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]

[5] Zhang G Y, Liu G L and Zeng M G 2001 *J. Iron and Steel Res.* **8** (2)51

[6] Liu G L and Li R D 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2264 (in Chinese) [刘贵立、李荣德 2003 物理学报 **52** 2264]

[7] Liu G L and Li R D 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3482 (in Chinese) [刘贵立、李荣德 2004 物理学报 **53** 3482]

[8] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* (San Francisco: Freeman) p551

[9] Xiao S X, Wang C Y, Chen T L 1998 *The Application of the Discrete Variational Method in the Density Functional Theory to Chemistry and Materials Physics* (Beijing: Science Press) p92 (in Chinese) [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学中的应用(北京:科学出版社)第92页]

[10] Wang L G and Wang C Y 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **234-236** 521

Electronic theory for the refinement mechanism of ultrafine steel^{*}

Zhang Guo-Ying^{1,2,†} Liu Chun-Ming²⁾ Zhang Hui¹⁾

¹⁾ College of Physics Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

²⁾ College of Material Metallurgy, Northeast University, Shenyang 110006, China)

(Received 7 April 2004 ;revised manuscript received 22 June 2004)

Abstract

The model of $1/2[110]$ edge dislocation in austenite phase was set up with computer programming. The environment-sensitive embedding energy (ESE) of C, N and alloy elements in grains or in the area of edge dislocation was calculated by using recursion method. The enrichment and interaction of C, N and alloy elements in the area of dislocation were discussed. Calculation results show that: discrete light impurities C and N tend to aggregate in the dislocation area, forming Caldwell air mass above the edge dislocation; the alloy element is liable to distribute in perfect austenite grains. Ti, V, Nb and Cr, which are strong or middling strong elements for carbide formation, are easy to aggregate in the edge dislocation area. They can also form the Caldwell air mass above the edge dislocation like C or N. But Ni, which is non-carbide formation element, aggregates below the dislocation line or distributed in the perfect grains. The light impurity can enforce the aggregation of strong carbide forming elements in the edge dislocation area. When the temperature is decreased, and when the concentration of C, N and alloy elements reach the high limit of concentration, the C, N compound of alloying elements will precipitate from the matrix in the edge dislocation area of austenite in the steel. These compounds can act as heterogeneous nuclei of austenite phase in the course of recrystallization, leading to the refinement of austenite grains.

Keywords: electronic structure, dislocation, super-refinement

PACC: 7120, 6172, 8140

^{*} Project supported by the Foundation Ministry of Education, China (Grant No. 2001055) and the Experiment Center of Shenyang Normal University.

[†] E-mail: liuguili@sina.com