

微合金化元素晶界偏聚与钢的超细化理论研究^{*}

张国英^{1)†} 张 辉¹⁾ 刘春明²⁾ 周永军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 110004)

(2005 年 6 月 28 日收到, 2005 年 8 月 7 日收到修改稿)

通过计算机编程建立钢奥氏体相中 $\Sigma 5$ 001 (210) 大角晶界模型, 用实空间的递推方法计算碳、氮及微合金元素在完整晶体及晶界区引起的环境敏感镶嵌能, 进而讨论碳、氮及微合金元素在晶界区的偏聚及交互作用. 计算结果表明, 轻杂质 C、N 易偏聚于晶界区, 且形成气团; 微合金元素在完整的奥氏体中趋于均匀分布, Ti、V、Nb 易占位于晶界三角棱柱的顶部(压缩区), 且其加入量足够大时, 它们能够在晶界区形成气团; 微合金元素能够偏聚于 C、N 掺杂的大角晶界区, 当温度下降使得 C、N 及微合金元素的浓度超过其最大固溶度时, 在钢的奥氏体晶界区将有 C、N 化合物脱溶, 这些化合物既可成为奥氏体再结晶的异质晶核, 又可以阻碍奥氏体晶粒长大, 故可起到细化晶粒作用. 在微合金元素中 Nb 的细化效果最好.

关键词: 电子结构, 晶界偏聚, 超细化

PACC: 7100, 6170N, 8140

1. 引 言

多年的研究表明, 材料组织的细化处理是同时提高材料强度和韧性的有效途径. 钢铁材料的强度与晶粒尺寸的关系可由 Hall-Petch 公式给出, 即

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}, \quad (1)$$

式中, σ 为材料的屈服强度, σ_0 , k 为与材料有关的常数, d 为晶粒尺寸. d 越小, 屈服强度 σ 越高, 故晶粒细化可提高钢的强度. 材料的韧性是材料断裂过程中吸收能量的能力, 是应力-应变曲线下的面积. 总冲击功由裂纹形成功和裂纹扩展功组成, 它们的大小, 即裂纹形成和扩展的难易, 决定着韧性的高低. 提高韧性就是使裂纹不易形成和扩展. 根据裂纹形成的断裂理论, 裂纹扩展临界应力 σ_f , 即单向拉伸时形成裂纹所需的拉应力为^[1]

$$\sigma_f \approx (2GV_p/k)d^{-1/2}, \quad (2)$$

其中, G 为切变模量, V_p 为比表面能, k 为 Petch 斜率. 由(2)式可知, 形成裂纹时所需的拉应力与晶粒

尺寸 $d^{1/2}$ 成反比, 可见, 细化晶粒可提高钢中裂纹形成的难度, 相应提高钢的韧性. 因此, 近年来国内外的材料科学工作者都纷纷研究钢铁材料的组织细化工艺和技术. 现较成型的超细化技术有形变诱导相变细化^[2], 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, 比如在钢铁材料的控轧控冷生产过程中, Nb、V 或 Ti 是必不可少的微加元素. 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^[3]. 可见钢铁材料的超细化与晶界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 $\Sigma 5$ 001 (210) 大角晶界模型, 用实空间的递推方法讨论碳、氮及微合金元素在晶界区的

^{*} 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: 2004036113), 国家高科技研究发展计划(批准号: 2003AA331120)和沈阳师范大学实验中心资助的课题.

[†] E-mail: Gyzhang1965@sina.com

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. 大角晶界模型的建立及理论方法

2.1. 钢铁材料奥氏体相大角晶界模型的建立

晶界属于固体中非常普遍的扩展缺陷,其结构和性质决定着多种材料的特性.为研究 C, N 及微合金元素在晶界区的偏聚性质与钢超细化的关系,我们利用重位点阵模型构造了钢铁材料奥氏体相 $\Sigma 5$ (001) (210) 大角晶界(见图 1).在考虑 C, N 及微合金元素偏聚时, C, N 加在完整晶体八面体间隙位置,即图 2 的 A, B, C 位置; Nb, V, Ti 替换 2, 3 或 1, 4 或 5 号 Fe 原子位置.

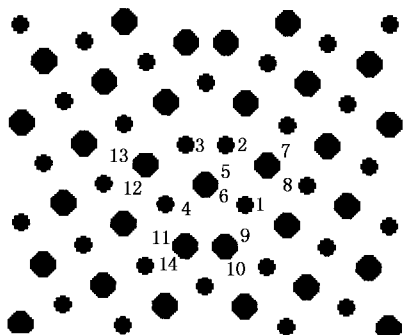


图 1 钢奥氏体相中 $\Sigma 5$ (001) (210) 大角晶界模型

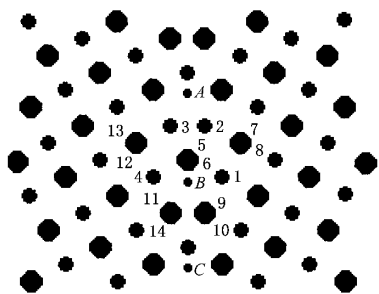


图 2 钢奥氏体相中 $\Sigma 5$ (001) (210) 掺杂大角晶界模型

在进行总能计算时,选晶界区一圆柱体进行,包括 14 个原子(含 C, N 偏聚时为 15(一个 C 或 N)或 16(两个 C 或 N)个原子).圆柱两底面为(001)面,与晶界面(210)面垂直,圆柱底面半径 0.32nm.圆柱轴线在(210)晶界面内,沿 001 方向,圆柱的高取 0.32nm.计算完整晶体总能时,圆柱体大小及取向与

在晶界区一致.

2.2. 理论方法

本文应用的是实空间的递推方法,其方法介绍见文献[4, 5].递推方法在计算过程中不要求系统具有周期性,故在处理非周期性或准周期性材料时此方法具有优越性^[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 的价电子组态取为 $4s^2 3d^6$, $4s^2 3d^2$, $4s^2 3d^3$, $5s^2 4d^3$, C, N 的价电子组态取为 $2s^2 2p^2$, $2s^2 2p^3$.

在递推方法和紧束缚框架下,体系的结构能 U_s ^[8]为

$$U_s = \sum_l U_l, \quad (3)$$

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

其中费米能级由下式给出:

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

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]可表示为

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

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

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

式中 m, n 分别是偏聚于晶界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,或含晶界的晶体)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_{free} , E_{free}^i (或 E_{free}^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的趋势.利用环境敏感镶嵌能,可以讨论轻杂质及微合金元素在晶界区的偏聚性质,从而揭示钢铁材料的超细化机理.

3. 结果分析与讨论

3.1. 轻杂质在奥氏体晶界区的偏聚

根据(3)~(5)式,分别计算了分立的轻杂质及形成原子团(或气团)的轻杂质在完整晶体及晶界区的总结构能,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,分立的轻杂质在晶界区引起的 E_{ESE} 比在完整晶体中要小,说明C、N轻杂质一般偏聚在晶界区;轻杂质在晶界区形成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,且比杂质处于分立状态还要低,说明轻杂质(C、N)不仅在晶界区偏聚且容易形成气团。

表1 轻杂质C、N在完整晶体中及晶界区引起的环境敏感镶嵌能 E_{ESE}/eV

元素	完整晶体		大角度晶界区	
	分立	形成原子团	分立	形成气团
C	-27.58	-26.24	-32.34	-44.92
N	-24.35	-23.43	-24.37	-33.78

表2 合金元素在完整晶体或晶界区引起的环境敏感镶嵌能 E_{ESE}/eV

元素	完整晶体		大角度晶界区				
	分立	形成原子团	分立		形成气团		
			Fc(1)或Fc(4),	Fc(2)或Fc(3),	Fc(5)	Fc(2)和Fc(3)	Fc(1)和Fc(4)
Ti	-3.26	-2.69	1.62	-13.24	0.97	-10.70	1.88
V	-0.74	-0.02	3.31	-9.63	2.87	-8.33	3.55
Nb	-16.60	-14.92	-10.27	-29.52	-11.17	-31.42	-9.22

3.3. 轻杂质(C、N)与微合金元素在奥氏体相晶界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优先占据晶界的位置,当铁中掺入合金元素时,微合金元素也优先偏聚于晶界处。比较表1、表2可知,当C、N与微合金元素(Ti、V、Nb)共存时,C、N引起的环境敏感镶嵌能更低,因此更容易偏聚于晶界。那么此时合金元素是否还能偏聚于晶界区呢?为此在C、N偏聚于晶界的模型基础上,将晶界区Fc(2)和Fc(3)由微合金元素替换,构造出C、N与微合金元素共同偏聚的大角晶界模型,并计算微

3.2. 合金元素在奥氏体晶界区的偏聚性质

类似于上面轻杂质的讨论,我们计算了微合金元素(Ti、V、Nb)在晶界区的偏聚性质。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;微合金元素(Ti、V、Nb)偏聚于晶界,分立状态处于Fc(1)、Fc(4)或Fc(5)位置时 E_{ESE} 比在完整晶体时高,说明微合金元素偏聚晶界时不会处于这些位置,而处于Fc(2)或Fc(3)位置引起的环境敏感镶嵌能较低,所以它们易在这些位置偏聚,即偏聚于晶界三角锥的上部(压缩区)。Ti、V元素在晶界形成气团时,代替Fc(2)和Fc(3)引起的 E_{ESE} (平均每个原子)虽比单独原子在晶界区的高,但明显低于完整晶体中(分立或形成原子团),可见Ti、V元素加入量足够大时,它们能在晶界区形成气团。微合金元素Nb代替Fc(2)和Fc(3)形成气团引起的 E_{ESE} (平均每个原子)比其单独偏聚于晶界和处于完整晶体中的都低,说明Nb容易在晶界区形成气团。微合金元素在晶界区代替Fc(1)和Fc(4)形成气团引起的 E_{ESE} 比在完整晶体中和单独偏聚晶界引起的都高,可见它们不在这些位置偏聚。

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的晶界区,合金元素引起的环境敏感镶嵌能比微合金元素单独偏聚于晶界时的高,但比在完整晶体中引起的低,说明当C或N偏聚于晶界后,微合金元素能够偏聚于掺杂的晶界区。另外从表3还可看出,微合金元素在大角晶界区引起的环境敏感镶嵌能从低到高的顺序为Nb、Ti、V,可见它们偏聚于晶界的难易顺序为V、Ti、Nb。这样当温度下降使得C、N及合金元素的浓度超过其最大固溶度时,在钢的奥氏体晶界区将有C、N化合物脱溶,且这些化合物可作为奥氏体再结晶的异质晶核;另外微合金元素的碳氮化物还可以阻碍奥氏体

晶粒的长大,因此晶粒便可以得到细化,且 Nb 的效果最好.由此可以解释加入细化晶粒元素可使钢超细化的机理.

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

	Ti	V	Nb
C	-7.99	-5.50	-18.14
N	-8.47	-4.75	-24.01

4. 结 论

1. 轻杂质 C,N 易于偏聚在晶界区,且形成

气团.

2. 微合金元素在完整钢铁材料的晶体中趋于均匀分布.在大角晶界区 Ti,V,Nb 占位于晶界三角椎体的上部(压缩区),且微加元素加入量足够大时,它们能够在晶界区形成气团.

3. 微合金元素能够偏聚于 C,N 掺杂的大角晶界区.当温度下降使得 C,N 及微合金元素的浓度超过其最大固溶度时,在钢的奥氏体晶界区将有 C,N 化合物脱溶.这些化合物既可成为奥氏体再结晶的异质晶核,又可阻碍奥氏体晶粒长大,故可起到细化晶粒的作用.在微合金元素中 Nb 的细化效果最好.

- [1] Chen Y B, Zhang F C, Chu Z M, Zhang J M, Cao G H, Wu Y P 2003 *Eng. Sci.* **5**(1)74 (in Chinese) [陈蕴博、张福成、褚作明、张继明、曹国华、吴玉萍 2003 中国工程科学 **5**(1)74]
- [2] Hickson M R, Gibbs R K, Hodgson P D 1999 *ISIJ International* **39** 1176
- [3] 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]
- [4] Zhang H, Zhang G Y, Li X, Liu S Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3152 (in Chinese) [张辉、张国英、李星、刘士阳 2004 物理学报 **53** 3152]
- [5] 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]
- [6] Zhang G Y, Zhang H, Liu C M, Zhou Y J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1771 (in Chinese) [张国英、张辉、刘春明、周永军 2005 物理学报 **54** 1771]
- [7] Zhang G Y, Zhang H, Hu Z Q, Lin R, Zhang H F 2005 *Rare Metal Materials and Engineering* **34** 389 (in Chinese) [张国英、张辉、胡壮麒、林榕、张海峰 2005 稀有金属材料与工程 **34** 389]
- [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]

The grain boundary segregation of microalloying elements and the ultra-refinement of steel^{*}

Zhang Guo-Ying^{1)†} Zhang Hui¹⁾ Liu Chun-Ming²⁾ Zhou Yong-Jun¹⁾

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

2) *College of Material Metallurgy, North-East University, Shenyang 110004, China*

(Received 28 June 2005 ; revised manuscript received 7 August 2005)

Abstract

A model of $\Sigma 5$ (001) (210) high angle grain boundary (GB) in austenite phase in steel was set up with computer programming. The environment-sensitive embedding energies (ESE) of C, N and microalloying elements in grains or in GB core are calculated by recursion method, respectively. The segregation and interaction of C, N and microalloying elements in the GB core were discussed. Calculation results show that: discrete light impurities C and N tend to segregate in the GB area, forming atomic clusters; microalloying elements are liable to distribute in perfect austenite grains. Ti, V, Nb occupy the top sites of the trigonal prism formed by iron in the GB core, and Ti, V, Nb can also form atomic clusters in GB core like C or N. When the temperature is decreased and the concentration of C, N and microalloying elements reach to the limit of solubility, the C, N compounds of microalloying elements precipitate from the matrix in GB core of austenite in steel. These compounds can act as heterogeneous nuclei of austenite phase in the course of recrystallization and retard the growth of austenite grains, leading to the refinement of austenite grains. Nb is the most efficient refiner of microalloying elements Nb, Ti, V.

Keywords : electronic structure, grain boundary, super-refinement

PACC : 7100, 6170N, 8140

^{*} Project supported by the Science Research Plan of Liaoning Province Education Bureau (Grant No. 2004C008), Postdoctor Science Foundation of China (Grant No. 2004036113), the National High Technology Research and Development 863 Plan (Grant No. 2003AA331120) and the Material Experiment Center of Shenyang Normal University.

[†] E-mail : Gyzhang1965@sina.com