

低合金超高强度钢奥氏体的价电子结构 及其对相变动力学的影响

戴天时 刘志林 屈庸博 杨双良 张百刚

(吉林工业大学应用物理系, 长春 130022)

王 斌

(北京钢铁研究总院, 北京 100081)

摘 要

本文依固体与分子经验电子理论^[1]建立了低合金超高强度钢 30 CrMnSiNi₂A, 40 CrMnSiMoVA 奥氏体的价电子结构。从价电子结构导致的 C-Me 偏聚讨论了各主加元素在相变动力学中的行为。从相变驱动力和偏聚力的交互作用讨论了合金元素对相变产物组织形态的影响。据此把超高强度钢的成份设计追溯到合金的价电子结构。

关键词: 低合金超高强度钢, 奥氏体价电子结构, 相变动力学

一、低合金超高强度钢奥氏体的价电子结构及 C-Me 偏聚

依文献[2]的思想, 多元合金奥氏体可认为由理想的不含 C 晶胞、含 C 晶胞、含 C-Me^x, C-Me^y, C-Me^z 晶胞、含 C-Me^x-Me^y, C-Me^x-Me^z, C-Me^y-Me^z 晶胞混合构成。各类晶胞的价电子结构均可依文献[1]按文献[2]的方法建立。30 CrMnSiNi₂A, 40 CrMnSiMoVA 奥氏体的各类代表晶胞 Fe-C, Fe-C-Cr, Fe-C-Mo-V 的价电子结构分别列于表 1—3。其余晶胞价电子结构的 σ , n_A , n_C^e 值列于表 4。不含 C 晶胞 $D_{(n_A)}^{Fe^C-Fe^f}$ 共价键上的 n_A 值为 0.3299^[3], 比表 4 中列出的 n_A 值小得多, 按文献[4], C-Me 原子应呈偏聚状态。表 4 列出了按 n_A 值大小排列出来的 C-Me 偏聚结构单元。

二、主加元素在相变动力学中的行为

如果认为过冷奥氏体的分解除有 $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ 的晶格重构外还有拆散各种偏聚结构单元的 $D_{(na)}$ 键重构 $(Me \cdot Fe)_3C$ 或 $\epsilon\text{-(Me} \cdot \text{Fe)}_3C$ 的 $D_{(na)}$ 键, 那么各种偏聚结构单元对相变动力学的贡献就可分别加以讨论。按文献[5, 6], 不含碳结构单元和含碳偏聚结构单元的 n_A , n_C^e 与不同温度下的相变驱动力构造了 40 钢的 C-曲线, 那么由于 Cr 的加入而增加了的

表 1 含 C 晶胞 BLD 分析*

A_C	1.8397	Fe^C		Fe^f		C	
		σ	Z_{13}	σ	Z_{13}	σ	δ
a_0	3.5602	n_C^{13}	4.4610	n_C^{13}	5.3709	n_C^a	4.0000
a	3.5732	$R_{(1)}^{13}$	1.1220 Å	$R_{(1)}^{13}$	1.0978 Å	$R_{(1)}^a$	0.7630 Å
a_C	3.7336						

$$\beta = 0.7100$$

键	I_a	$D_{na}(\text{Å})$	$\bar{D}_{na}(\text{Å})$	n_a	$\Delta D_{na}(\text{Å})$
$D_{(nA)}^{C-Fe^f}$	12	1.8668	1.8585	1.0075	0.0083
$D_{(nB)}^{Fe^C-Fe^f}$	24	2.6400	2.6317	0.2629	0.0083
$D_{(nC)}^{Fe^f-Fe^f}$	24	2.6400	2.6317	0.2431	0.0083
$D_{(nD)}^{C-Fe^C}$	16	3.2334	3.2251	0.0130	0.0083
$D_{(nE)}^{Fe^C-Fe^C}$	6	3.7336	3.7253	0.0089	0.0083
$D_{(nF)}^{Fe^f-Fe^f}$	12	3.7336	3.7253	0.0070	0.0083
$\sum I_a: 24.3909$		$\sum n_C: 24.5737$		$n_C^a: 1.0205$	

* n_C^a 为与碳成键的共价电子对之和。

表 2 含 C-Cr 晶胞 BLD 分析

A_C	1.8397	Fe^C		Fe^f		Cr		C	
		σ	Z_{13}	σ	Z_{13}	σ	Z_3	σ	δ
a_0	3.5602	n_C^{13}	4.4610	n_C^{13}	5.3709	n_C^3	3.9515	n_C^a	4.0000
a	3.5732	$R_{(1)}^{13}$	1.1220 Å	$R_{(1)}^{13}$	5.3709 Å	$R_{(1)}^3$	1.0751 Å	$R_{(1)}^a$	0.7630 Å
a_C	3.7336								

$$\beta = 0.7100$$

键	I_a	$D_{na}(\text{Å})$	$\bar{D}_{na}(\text{Å})$	n_a	$\Delta D_{na}(\text{Å})$
$D_{(nA)}^{C-Fe^f}$	8	1.8668	1.8677	0.9778	0.0010
$D_{(nB)}^{C-Cr}$	4	1.8668	1.8677	0.9084	0.0010
$D_{(nC)}^{Fe^f-Fe^C}$	16	2.6400	2.6410	0.2551	0.0010
$D_{(nD)}^{Fe^C-Cr}$	8	2.6400	2.6410	0.2370	0.0010
$D_{(nE)}^{Fe^f-Fe^f}$	8	2.6400	2.6410	0.2359	0.0010
$D_{(nF)}^{Fe^f-Cr}$	16	2.6400	2.6410	0.2191	0.0010
$D_{(nG)}^{C-Fe^C}$	16	3.2334	3.2343	0.0126	0.0010
$D_{(nH)}^{Fe^C-Fe^C}$	6	2.7336	3.7345	0.0080	0.0010
$D_{(nI)}^{Fe^f-Fe^f}$	8	3.7336	3.7345	0.0068	0.0010
$D_{(nJ)}^{Cr-Cr}$	4	3.7336	3.7345	0.0059	0.0010
$\sum I_a: 25.4902$		$\sum n_C: 23.1543$		$n_C^a: 1.8988$	

表 3 含 C-Mo-V 晶胞 BLD 分析

$A_C:1.8397 \quad a_0:3.5602 \quad a:3.5732 \quad a_C:3.7336$									
Fe ^C		Fe ^f		C		Mo		V	
σ	Z_{13}	σ	Z_{15}	σ	6	σ	丙 ₃	σ	Z_{14}
n_C^{13}	4.4610	n_C^{15}	5.3709	n_C^6	4.0000	n_C^3	4.9492	n_C^{14}	4.3106
$R_{(1)}^{13}$	1.1220 Å	$R_{(1)}^{15}$	1.0978 Å	$R_{(1)}^6$	0.7630 Å	$R_{(1)}^3$	1.0801 Å	$R_{(1)}^{14}$	1.0885 Å
$\beta = 0.7100$									
键		l_a	$D_{na}(\text{Å})$	$\bar{D}_{\mu\sigma}(\text{Å})$	n_a	$\Delta D_{na}(\text{Å})$			
$D_{(nA)}^{C-Fe^f}$		4	1.8668	1.8667	0.9810	0.0001			
$D_{(nB)}^{C-V}$		4	1.8668	1.8667	0.9519	0.0001			
$D_{(nC)}^{C-Mo}$		4	1.8668	1.8667	0.9263	0.0001			
$D_{(nD)}^{Fe^C-Fe^f}$		8	2.6400	2.6399	5.2560	0.0001			
$D_{(nE)}^{Fe^C-V}$		8	2.6400	2.6399	0.2484	0.0001			
$D_{(nF)}^{Fe^C-Mo}$		8	2.6400	2.6399	0.2417	0.0001			
$D_{(nG)}^{Fe^f-V}$		8	2.6400	2.6399	0.2296	0.0001			
$D_{(nH)}^{Fe^f-Mo}$		8	2.6400	2.6399	0.2235	0.0001			
$D_{(nI)}^{Mo-V}$		8	2.6400	2.6399	0.2168	0.0001			
$D_{(nJ)}^{C-Fe^C}$		16	3.2334	3.2333	0.0126	0.0001			
$D_{(nK)}^{Fe^C-Fe^C}$		6	3.7336	3.7335	0.0080	0.0001			
$D_{(nL)}^{Fe^f-Fe^f}$		4	3.7336	3.7335	0.0068	0.0001			
$D_{(nM)}^{V-V}$		4	3.7336	3.7335	0.0064	0.0001			
$D_{(nN)}^{Mo-Mo}$		4	3.7336	3.7335	0.0061	0.0001			
$\sum l_r:$		24.2597		$\sum n_C:$		23.0917		$n_C^D: 2.8718$	

表 4 奥氏体价电子结构中的 σ , n_A 及 n_C^D 值

30CrMnSiNi ₂ A				40CrMnSiMoVA			
偏聚结构单元	σ	n_A	n_C^D	偏聚结构单元	σ	n_A	n_C^D
Fe-C-Cr	$Fe_{10}^C, Fe_{15}^f, C_6, Cr_5$	1.0101	1.9990	Fe-C-Cr-V	$Fe_{10}^C, Fe_{16}^f, C_6, Cr_5, V_{14}$	0.9522	2.8186
Fe-C	$Fe_{10}^C, Fe_{15}^f, C_6$	1.0158	1.0289	Fe-C-V	$Fe_{10}^C, Fe_{15}^f, C_6, V_{14}$	0.9759	1.9354
Fe-C-Mn-Si	$Fe_{17}^C, Fe_{18}^f, C_6, Mn_{13}, Si_5$	1.1125	3.0474	Fe-C-Cr	$Fe_{10}^C, Fe_{15}^f, C_6, Cr_5$	0.9778	1.8989
Fe-C-Cr-Si	$Fe_{17}^C, Fe_{18}^f, C_6, Cr_{11}, Si_6$	1.2152	3.0070	Fe-C-Cr-Mo	$Fe_{10}^C, Fe_{15}^f, C_6, Cr_{14}, Mo_3$	0.9791	2.8392
Fe-C-Cr-Mn	$Fe_{17}^C, Fe_{18}^f, C_6, Cr_{11}, Mn_{18}$	1.2534	3.1379	Fe-C-Mo-V	$Fe_{10}^C, Fe_{15}^f, C_6, Mo_3, V_{14}$	0.9810	2.8718
Fe-C-Cr-Ni	$Fe_{10}^C, Fe_{17}^f, C_6, Cr_{14}, Ni_9$	1.2682	3.2024	Fe-C-Mo	$Fe_{10}^C, Fe_{15}^f, C_6, Mo_4$	1.0045	1.9930
Fe-C-Si	$Fe_{10}^C, Fe_{17}^f, C_6, Si_6$	1.2731	2.2460	Fe-C	$Fe_{10}^C, Fe_{15}^f, C_6$	1.0075	1.0205
Fe-C-Si-Ni	$Fe_{10}^C, Fe_{16}^f, C_6, Si_{10}, Ni_{11}$	1.2825	3.3074	Fe-C-Mn-Si	$Fe_{17}^C, Fe_{18}^f, C_6, Mn_{13}, Si_5$	1.1212	3.0710
Fe-C-Mn	$Fe_{17}^C, Fe_{18}^f, C_6, Mn_{13}$	1.3669	2.3446	Fe-C-Cr-Si	$Fe_{10}^C, Fe_{15}^f, C_6, Cr_{11}, Si_6$	1.2245	3.0298
Fe-C-Ni	$Fe_{10}^C, Fe_{17}^f, C_6, Ni_{10}$	1.3753	2.3689	Fe-C-Si	$Fe_{10}^C, Fe_{16}^f, C_6, Si_1$	1.2338	2.1825
Fe-C-Mn-Ni	$Fe_{10}^C, Fe_{17}^f, C_6, Mn_{12}, Ni_{18}$	1.4652	3.4571	Fe-C-Si-Mo	$Fe_{10}^C, Fe_{17}^f, C_6, Si_6, Mo_3$	1.2396	3.1127
				Fe-C-Si-V	$Fe_{10}^C, Fe_{17}^f, C_6, Si_6, V_{16}$	1.2563	3.0802
				Fe-C-Cr-Mn	$Fe_{10}^C, Fe_{17}^f, C_6, Cr_{11}, Mn_{16}$	1.2662	3.1016
				Fe-C-Mn-Mo	$Fe_{10}^C, Fe_{18}^f, C_6, Mn_{14}, Mo_3$	1.3016	3.1781
				Fe-C-Mn	$Fe_{10}^C, Fe_{17}^f, C_6, Mn_{11}$	1.3206	2.2659
				Fe-C-Mn-V	$Fe_{10}^C, Fe_{18}^f, C_6, Mn_{10}, V_{18}$	1.5969	3.1442

含 C-Cr 偏聚结构单元就应该使珠光体开始形成的温度范围上升。因为含 C-Cr 偏聚结构单元的 $n_A^{C-Fe^I}$ 比含碳偏聚结构单元的 $n_A^{C-Fe^I}$ 小, 在较小的过冷度下就可拆散含 C-Cr 偏聚结构单元的 $D_{(na)}$ 键重构 Fe_3C 的 $D_{(na)}$ 键, 而且孕育期变长。因为含 C-Cr 偏聚结构单元的 n_B^C 值比含碳偏聚结构单元的 n_B^C 值大, 碳的扩散需要更长的时间, 所以主加元素 Cr 的作用是使珠光体的鼻子上移, 在 C-曲线的上部形成河湾并使鼻子尖向右拖曳。

同理, Mo, V 的行为与 Cr 相同; 所差只是随着 n_A , n_B^C 值的不同使珠光体的鼻子上移和右移的程度有些差异。

主加元素 Mn, Si 构成的 C-Mn, C-Si 偏聚结构单元的 n_A 值比含碳偏聚结构单元的 n_A 值大得多, 按文献[5], 它们应使贝氏体形成的开始温度降低, 而且 n_A 值愈大, 温度降低得愈多。由于贝氏体转变是半扩散型的, 所以 n_B^C 向右的拖曳作用表现得不明显。

主加元素 Cr, Mo, V 之间的交互作用而形成的含 C-Cr-Mo, C-Cr-V 和 C-Mo-V 偏聚结构单元的 n_A 值也比含碳结构单元小, 因此它们对 C-曲线的影响与含 C-Cr, C-Mo 和 C-V 偏聚结构单元相同。但是, 它们的 n_B^C 值却大得多, 因此使珠光体的鼻子向右拖曳得更厉害。

结合表 4 的 n_A 与 n_B^C 可知 Mo, Cr 和 V 提高珠光体转变的温度和向右拖曳 C-曲线的程度依次递增, 它们都是提高淬透性的元素。

由主加元素交互作用而形成的含 C-Cr-Mn, C-Cr-Si, C-Mn-Si, C-Mn-Mo, C-Mn-V, C-Si-Mo 和 C-Si-V 偏聚结构单元中, 它们的 n_A 值与 n_B^C 值比含碳偏聚结构单元大得多, 因此需在更大的过冷度下才会发生贝氏体转变。

这样, 40 CrMnSiMoVA 的奥氏体中便出现二类偏聚结构单元, 一类偏聚结构单元的 n_A 值比含碳偏聚结构单元的 n_A 值小, 它们使珠光体开始转变的温度范围上升得很高; 另一类偏聚结构单元的 n_A 值比含碳结构单元的 n_A 值大, 它们使贝氏体开始转变的温度范围降得很低。于是 C-曲线中间便出现了一个过冷奥氏体的稳定区, 即河湾。而 C-曲线被向右拖曳完全是 n_B^C 和过冷度的贡献。合金元素的上述特征行为构造了图 1 所示的 C-曲线。也只有这种类型的 C-曲线, 才会有高的淬透性和超高强韧性。

对 30 CrMnSiNi₂A 钢来说, 它的奥氏体中只有一种比含碳偏聚结构单元 n_A 值小的含 C-Cr 偏聚结构单元。从 n_A 值和 n_B^C 值的关系上看, 它的珠光体转变温度范围上升得不会比 40 CrMnSiMoVA 高, 而且孕育期也不会比 40 CrMnSiMoVA 长。在比含碳偏聚结构单元 n_A 值大的 9 个偏聚结构单元中, Σn_A 也较 40 CrMnSiMoVA 小, 因此它的贝氏体转变开始的温度较 40 CrMnSiMoVA 高, 河湾的宽度较 40 CrMnSiMoVA 小。这种价电子结构关系决定了图

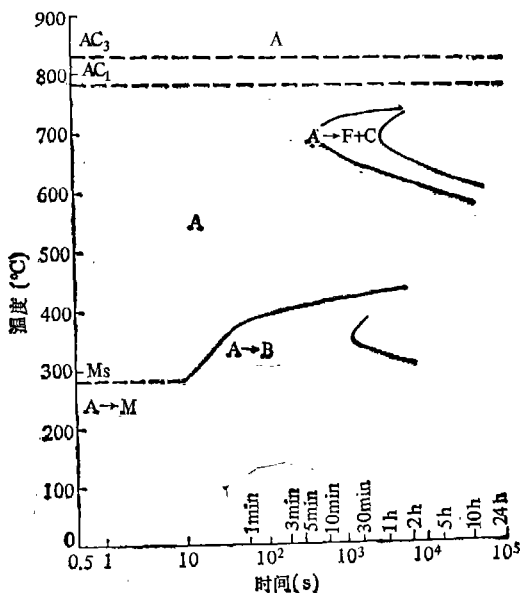
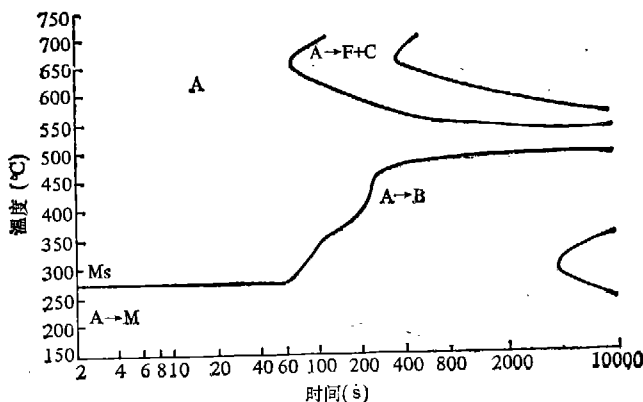


图 1 40 CrMnSiMoVA 钢的 C-曲线

图 2 30 CrMnSiNi₂A 钢的 C-曲线

2 中 C-曲线的形状。

三、主加元素对等温转变产物组织和性能的影响

按文献[6], 上贝氏体的形成可以认为是 $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ 的晶格重构和拆散奥氏体的含碳偏聚结构单元的 $D_{(na)}$ 键重构 Fe_3C 的 $D_{(na)}$ 键。而下贝氏体的形成温度下, 较大的过冷度足可使含碳偏聚结构单元发生 $\gamma\text{-Fe(C)} \rightarrow \alpha\text{-Fe(C)}$ 的同素异构转变。这是一种过饱和的 L_2' 型固溶体^[7], $D_{(na)}^{\text{C-FeI}}$ 共价键上的 n_A 值并不大, 碳仍有一定的扩散能力, 所以它可重构了 n_A 值为 0.8440 的 $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}$ 相。但要重构 n_A 值为 0.9792 的 Fe_3C 相, 驱动力尚嫌不足。而在含有 C-Me 偏聚的钢中, 这种典型的上、下贝氏体形态经常发生变异。

图 3 为 30 CrMnSiNi₂A 和 40 CrMnSiMoVA 钢等温淬火时的贝氏体形态。组织中占有绝大比例的是板条界与板条内沉淀了奥氏体的贝氏体。贝茵铁素体板条常带有中脊, 奥氏体呈条状、叉状分布在板条间或呈点列状分布在板条内, 很少见碳化物沉淀。等温温度在 300—350°C 之间时, 贝茵铁素体呈叉状; 低于 300°C 时以板条马氏体为主, 还有孪晶, 板条界夹持着条状、叉状的奥氏体; 高于 350°C 时有粒状贝氏体形成。

对 30 CrMnSiNi₂A 钢来说, 等温淬火的相变驱动力已足以把偏聚力较小的 C-Cr, C-Mn-Si 和 C-Cr-Si 等偏聚结构单元重构为过饱和的 $\alpha\text{-Fe(C, Me)}$ 固溶体, 而对那些偏聚力较大的 C-Mn 和 C-Mn-Ni 等偏聚结构单元则还不够。因而在贝茵铁素体板条间或板条内陈留了奥氏体(见图 3)。在 $\alpha\text{-Fe(C, Me)}$ 中, C-Me 间的结合力已不是原奥氏体中的结合力, 它的 n_A 值比 $n_A^{\text{C-FeI}}$ 大得多, 因此板条内很少有 $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}$ 沉淀。对于孕育期更长的 40 CrMnSiMoVA 钢, 那些偏聚力较小的偏聚结构单元更容易在等温淬火时形成过饱和的固溶体。文献[7]指出, Cr, Mo 和 V 在 L_2' 型固溶体中的 n_A 值很大。难怪 40 CrMnSiMoVA 等温甚至空冷时也很少有碳化物析出。

按文献[6], 30 CrMnSiNi₂A 钢 300°C 等温时陈留的奥氏体中应偏聚着 Ni 和 Mn, 而 Cr 和 Si 的含量应低一些; 40 CrMnSiMoVA 钢 300°C 等温时陈留的奥氏体中, Mn, Si 和 Mo 的含量应高一些。能谱分析印证了这一推断的准确性。

对于粒状贝氏体的解释可参阅文献[8]。

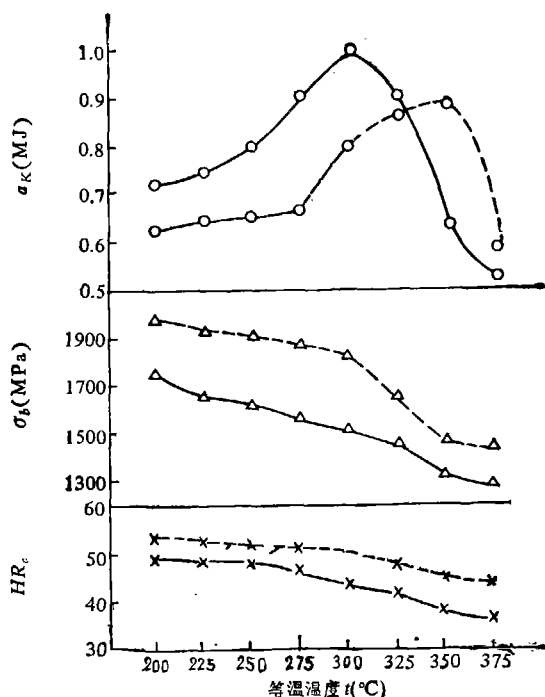


图4 GC-4 和 30CrMnSiNi₂A 贝氏体形态与强韧性的关系
(-----为 GC-4 钢, —为 30CrMnSiNi₂A)

C-Me偏聚导致的奥氏体陈留分割细化了原奥氏体的晶粒使后生成相的有效尺寸减小、软而韧的奥氏体对裂纹的钝化效应以及 M-B-A 复合组织的合理组份使 GC-4 和 30CrMnSiNi₂A 在超高强度下仍保持高韧性的特色 (见图 4), 300—350℃ 下的韧性峰值可用贝茵铁素体或奥氏体分叉增加裂纹传播所需要的功来解释^[4]; 高于 350℃ 时韧性下降可用粒状贝氏体边界平直裂纹易于扩展来解释^[8]。

四、结 论

1. 主加元素对相变动力学 C-曲线的影响由奥氏体的 n_A 及 n_C^0 值所决定。合金元素的含量影响 C-Me 偏聚结构单元的权重, 因此也影响 C-曲线的位置和形状;

2. 主加元素 Cr, Mo 和 V 在奥氏体中的 n_A 值比 C-Fe^f 偏聚结构单元的 n_A 值小, 但 n_C^0 值却较大。它们使珠光体的鼻子上移并向右拖曳, 在 C-曲线的上部形成“河湾”。它们交互作用时仍保持单个元素的特征行为;

3. 主加元素 Mn, Si 和 Ni 在奥氏体中的 n_A , n_C^0 值均较 C-Fe^f 偏聚结构单元大, 它们使贝氏体的鼻子下移并向右拖曳, 在 C-曲线的下部形成“河湾”。它们的交互作用也保持单个元素的特征行;

4. Cr, Mo, V 与 Mn, Si, Ni 交互作用时仍保持 Mn, Si, Ni 的特征行为且效果强于 Mn, Si, Ni。

参 考 文 献

- [1] 余瑞璜, 科学通报, **23** (1978), 4: 217.
- [2] 余瑞璜、刘志林, 金属科学与工艺, **7** (1988), 2: 1.
- [3] 余瑞璜、张瑞林, 吉林大学自然科学学报, 1984, 1: 51.
- [4] 刘志林等, 科学通报, **32** (1987), 23: 1787.
- [5] 刘志林、戴天时, 科学通报, **34** (1989), 1: 15.
- [6] 刘志林, 科学通报, **34** (1989), 14: 1055.
- [7] 刘志林、戴天时, 中国科学 A 辑, 1989, 8: 880--886.
- [8] 刘志林, 金属科学与工艺, **6** (1987), 3: 56.