

# 合金元素淬透性系数的经验电子理论分析

宋月鹏<sup>①②\*</sup>, 刘国权<sup>③</sup>, 李志林<sup>④</sup>, 冯承明<sup>①</sup>

① 山东农业大学机械与电子工程学院, 泰安 271018;

② 中国科学院理化技术研究所, 北京 100080;

③ 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083;

④ 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029

\* E-mail: [ustbsong@tom.com](mailto:ustbsong@tom.com)

收稿日期: 2006-05-24; 接受日期: 2006-11-20

国家自然科学基金项目(批准号: 50271009, 50334010)和中国博士后科学基金项目(批准号: 20070420540)资助

**摘要** 研究了含合金元素奥氏体中各结构单元出现几率的影响因素及其对相变过程的影响, 建立了各结构单元实际出现几率的计算模型, 定义了合金元素相变作用因子  $HL$ , 并对其进行了理论分析及实验验证. 研究了合金元素相变作用因子  $HL$  与其淬透性系数的关系, 表明两者在变化规律、意义及数值上是一致的, 说明淬透性系数实质上反映了含合金元素结构单元在过冷奥氏体内的相对数量, 从而给出了淬透性系数的本征解释.

## 关键词

淬透性系数  
固体与分子经验电子理论  
含合金元素奥氏体结构单元

合金元素是材料淬透性主要的影响因素之一, 20 世纪 40 年代 Grossmann 提出的合金元素淬透性系数(淬透性倍乘系数或硬化系数等)已成为衡量钢中元素对淬透性影响的主要参量. 长期以来, 人们对于各种合金元素的淬透性系数进行了研究和修正, 并应用于材料成分设计、钢材选用、冶金控制等方面<sup>[1,2]</sup>, 但对该系数的本征问题, 至今仍然没有得到很好的解决.

20 世纪 80 年代, 刘志林及其合作者利用固体与分子经验电子理论(the empirical electron theory of solids and molecules, 简称 EET 理论)对钢的相变动力学进行了研究<sup>[3-6]</sup>. 众多研究者在此基础上又进行了大量的工作, 取得了较好成果<sup>[7-9]</sup>. 但这些研究也仅仅是通过对 Fe-Me-C 晶胞价电子结构参数的计算, 探讨该晶格价电子结构参数对相变的影响, 而没有建立起合金元素 Me 对淬透性影响的定量关系, 因此还未从根本上解决淬透性系数的本征问题.

合金元素溶于奥氏体后, 存在着不同类型的晶胞形式. 20 世纪 80 年代, Kamenove 和 Banov<sup>[10]</sup> 通过理论分析, 给出了合金固溶体晶胞中含置换及间隙原子八面体结构单元模型, 同时通过对实验数据进行数理统计分析, 给出了各类晶胞单元分布几率的计算公式. 而 Cook<sup>[11]</sup> 将 Kamenove 和 Banov 的数学统计公式更进一步应用到材料的微观研究中, 取得了较好效果.

为建立合金元素含量与价电子结构参数的关系, 进而利用EET理论对材料宏观性能及相变等现象进行分析, 研究者进行了大量的工作, 如郑丽平等<sup>[12,13]</sup>以Cook公式为基础, 结合晶胞结构单元中的最强键 $n_A$ , 经过归一化处理后, 得到奥氏体中结构单元分布几率的计算方法, 并由此分析了合金元素含量对锰钢微观综合性能的影响. 李志林等人<sup>[14]</sup>也曾利用C-Me偏聚结构单元权重, 建立了合金成分与合金相变鼻温、最短孕育期的关系. 刘艳等人<sup>[15]</sup>也进行了这方面的工作. 但这些研究均存在一定的缺陷, 如郑丽平在进行归一化处理时, 采用的是碳元素含量的质量百分数(wt%), 而李志林、刘艳等没有考虑含合金元素 $\gamma$ Fe晶胞对性能及相变的影响作用等.

本文通过分析含合金元素奥氏体中各结构单元出现几率的影响因素, 采用合理的归一化处理, 建立了各结构单元实际出现几率的计算模型, 而后提出合金元素相变作用因子, 研究其与淬透性参数的关系, 从电子层次上解释合金元素淬透性参数的本征实质.

## 1 奥氏体中各结构单元分布几率计算模型的建立

### 1.1 奥氏体中各结构单元出现几率的影响因素

近代固溶体理论指出, 对于fcc结构所形成的间隙及置换固溶体出现的概率是不相同的, 根据Cook给出的计算公式, 奥氏体中各结构单元统计分布几率 $P_i$  ( $i$ 为晶胞类型)越大, 对应的实际结构单元出现的几率 $W_i$ 也应越大, 即 $W_i \propto P_i$ <sup>[10,11]</sup>. 需要说明的是, Cook给出的模型中, 固溶体晶胞置换及间隙原子的位置与经验电子理论给出的相一致. 但是还应注意, 该公式并没有考虑到元素之间的相互作用对实际单元出现几率的影响, 这种单纯的数学统计几率与实际原子组态的分布有一定的差异. 也就是说, 结构单元出现的几率还与该单元中原子之间的键合力有直接的关系. 键合力越强的结构单元越稳定, 达到平衡时的数量也越多. 而EET理论关于单元结构的价电子参数中, 相结构因子 $n_A$ 值(单元结构中最强键的共价电子对数)正好是表征键合力大小单元结构稳定性的参数<sup>[6,7,15,16]</sup>. 对一定成分的固溶体, 可以认为 $n_A$ 值越大, 结构单元越稳定, 出现的几率也越高<sup>[12-15]</sup>, 即 $W_i \propto n_{Ai}$ . 综合以上两个方面, 可以认为, 奥氏体中各单元结构出现的实际几率 $W_i \propto P_i \cdot n_{Ai}$ .

### 1.2 奥氏体中各结构单元出现几率的归一化处理

由于奥氏体中各单元结构出现的实际几率  $W_i \propto P_i \cdot n_{Ai}$ , 因此有

$$W_i = k_j P_i \cdot n_{Ai}, \quad (1)$$

式中  $k_j$  为  $j$  元素的归一化因子.

同时, 奥氏体中结构单元晶胞由各种原子构成, 如 $\gamma$ Fe晶胞有4个Fe原子, 而对于Fe-Me-C晶胞则由1个碳原子+1个Me原子+3个Fe原子构成, 奥氏体中各结构单元晶胞出现的几率 $W_i$ 必须进行归一化处理才可得到. 其各原子出现的实际几率总和应等于合金奥氏体该类原子的原子百分含量, 即应满足

$$\sum W_i = 1, \quad (2)$$

$$k_C \cdot \sum P_i n_{Ai} = A_C, \quad (3)$$

$$k_{Mej} \cdot \sum P_j n_{Aj} = A_{Mej}, \quad (4)$$

式中,  $k_C$  和  $k_{Mej}$  分别为碳和第  $j$  种 Me 元素的归一化因子,  $P_i$  和  $n_{Ai}$  分别是含碳原子结构单元晶胞的统计分布几率和最强键共用电子对数.  $P_j$  和  $n_{Aj}$  分别是含合金原子结构单元晶胞的统计分布几率和最强键共用电子对数.  $A_C$  和  $A_{Mej}$  分别为 C 原子及第  $j$  种 Me 元素的原子百分含量(at%).

对于 Fe-C 奥氏体, 只有 2 种结构单元:  $\gamma$ -Fe 和 Fe-C, 而对于含单合金元素的奥氏体中, 则会有 6 种结构单元: 即  $\gamma$ -Fe, Fe-Me, Fe-Me-Me, Fe-C, Fe-Me-C 和 Fe-Me-Me-C 晶胞, 除了  $\gamma$ -Fe 和 Fe-C 晶胞外, 其余 4 种晶胞都含有 Me 原子, 也即 Me 元素对相变产生影响的结构单元. 如果含有两种合金元素  $Me^x$  和  $Me^y$ , 则会有 12 种晶胞结构单元, 除了  $\gamma$ -Fe 和 Fe-C 晶胞外, 还有  $Me^x$  和  $Me^y$  元素对相变产生影响的结构单元, 此外还存在同时含有两种元素的晶胞  $\gamma$ -Fe- $Me^x$ - $Me^y$  及 Fe- $Me^x$ - $Me^y$ -C, 这两种晶胞是  $Me^x$  和  $Me^y$  元素对相变产生交互作用影响的结构单元. 若含有 3 种合金元素, 则有 22 种结构单元之多, 因此, 奥氏体中含合金元素的种类越多, 其可能存在的结构单元也越多.

## 2 经验电子理论中合金元素相变作用因子的定义

### 2.1 奥氏体中结构单元晶胞价电子结构对相变的影响

合金的相变过程实质上就是原有的晶格形式被打破而新的晶格形式重新构成的过程, 在这个过程中, 原子的扩散移动能力对相变进程具有极其重要的作用. 合金结构钢过冷奥氏体发生扩散型相变时, 其晶格结构的变化形式为  $\gamma$ -Fe  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe 的同素异构转变;  $\gamma$ -Fe-C  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe+Fe<sub>3</sub>C; 此外还应有含合金元素的  $\gamma$ -Fe-C  $\rightarrow$  含合金元素  $\alpha$ -Fe+(Fe, Me)<sub>3</sub>C, 以及含合金元素的  $\gamma$ -Fe 晶胞从 fcc 结构重构成 bcc 结构的过程<sup>[17,18]</sup>. 一般认为, 马氏体相变以切变形式进行, 晶体内位错及原子的移动对其进程具有显著的影响<sup>[19]</sup>.

合金元素可以提高过冷奥氏体的稳定性, 对奥氏体内各晶胞的价电子结构计算表明, 含合金元素奥氏体内各结构单元晶胞种类增加, 且晶胞价电子结构中最强键共用电子对数  $n_A$  均比 Fe-C 奥氏体内晶胞的高. 需要说明的是, 由于各晶胞单元尚无诸如原子磁距、单键半径等资料可资借鉴, 因此在确定各原子杂阶时, 均取键距差最小为判据, 文献<sup>[6,7,20]</sup>也采取了相同的处理方法.

对于含 0.4wt%C 的 Fe-C 奥氏体内  $\gamma$ -Fe 和  $\gamma$ -Fe-C 晶胞, 其价电子结构中最强键共用电子对数  $n_A$  值分别为 0.9796, 0.3299. 表 1 给出的是合金元素原子溶于这两类晶胞后形成结构单元  $n_A$  值, 进一步研究奥氏体中其他含合金元素结构单元晶胞的价电子结构表明, 其各自的  $n_A$  值均有不同程度的增加.

表 1 奥氏体内不同含合金元素晶胞的  $n_A$  值(0.4 wt%C)

晶胞单元	$\gamma$ -Fe-Mn	Fe-Mn-Cr	Fe-Mn-Mn	Fe-Mn-C	Fe-Mn-Mn-C	Fe-Mn-Cr-C
$n_A$ 值	0.4281	0.4431	0.5708	1.2315	1.2521	1.1477

同时研究还表明, 在含合金元素的  $\gamma$ -Fe 及  $\gamma$ -Fe-C 晶胞的价电子结构中, 还存在着由强键形成的一系列八面体结构, 由于碳及合金元素在奥氏体中存在微观不均匀性, 因此这些八面

体在空间中将形成铰链结构, 将原子牢牢“铰接”在一起, 构成了含合金元素奥氏体内各晶胞的核心或骨架, 该结构对合金元素的扩散迁移产生较大影响, 也必将影响到合金的相变过程. 对奥氏体中含合金元素晶胞的价电子结构进行计算, 通过对其进行分析, 图 1 给出了 3 种晶胞中由强键所形成的八面体结构及空间铰链结构.

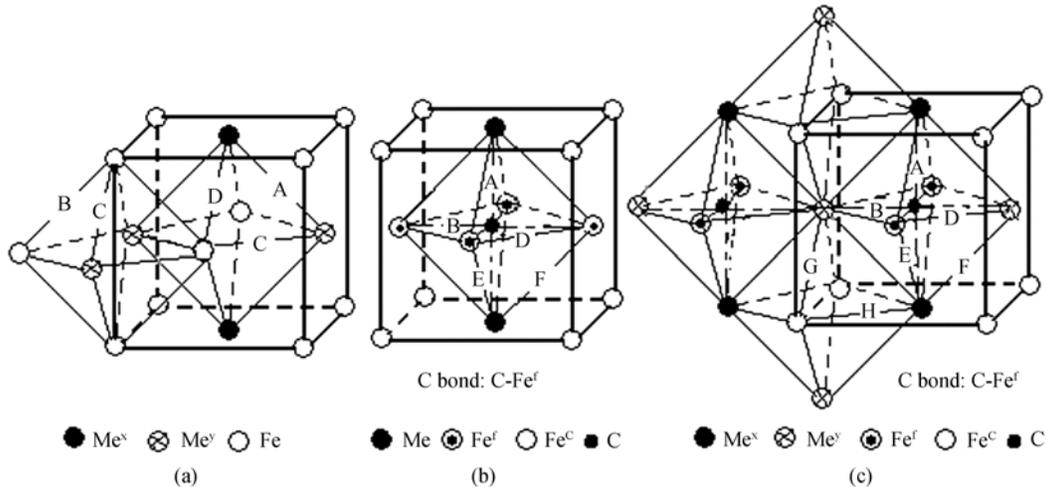


图 1 含合金元素奥氏体晶胞单元形成的八面体结构

(a)  $\gamma\text{-Fe-Me}^x\text{-Me}^y$ ; (b)  $\gamma\text{-Fe-C-Me}$ ; (c)  $\gamma\text{-Fe-Me}^x\text{-Me}^y\text{-C}$

含合金元素过冷奥氏体发生扩散型相变过程中, 除了C原子的扩散外, 在一定温度下, 合金元素还会发生再分配. 1974年Razik等人对Fe-Mn-C合金进行研究, 发现 1.03 Mn合金(即含锰 1.03%的合金, 下文类同)的温度高于  $683^\circ\text{C}$  和 1.80 Mn合金的温度高于  $650^\circ\text{C}$  时, 合金元素均发生了再分配 [21]. 对于  $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$  同素异构转变时, 温度为  $912^\circ\text{C}$ , 而对于Fe-Mn合金系, 当含 1%~15%Mn时, 转变点温度已经降到  $860\sim 180^\circ\text{C}$  [22]. 这说明, 合金元素对过冷奥氏体的稳定性具有极为显著的影响, 合金元素含量越高, 奥氏体内含合金元素晶胞单元的数量也越多, 由此所形成的八面体空间铰链结构越多, 对原子的扩散迁移束缚越大, 合金发生相变时, 则需更大的相变驱动力.

众所周知, 淬透性是反映材料过冷奥氏体稳定性的性能指标, 而合金元素对材料淬透性影响是通过其对过冷奥氏体稳定性的影响加以体现的, 因此深入研究奥氏体内含合金元素晶胞单元的价电子结构及其数量可以给出淬透性系数的本征意义.

## 2.2 合金元素相变作用因子的定义

Grossmann在研究合金元素淬透性系数时, 认为其对淬透性的影响是相乘的, 因此在提出钢的理想临界直径计算公式中, 采用的是各合金元素淬透性系数连乘积形式, 因此给出的每种合金元素的淬透性系数最小值为 1 [23,24]. 由于合金元素对材料淬透性的影响程度与合金元素含量和奥氏体内含合金元素各晶胞可能出现的数量有关, 因此借鉴Grossmann定义合金元素淬透性系数的方法, 给出经验电子理论中表征合金元素对材料淬透性影响的参数—合金元素相

变作用因子 $HL$ 参数为

$$HL_i = 10000 \times A_i \times \Sigma W_j + 1, \quad (5)$$

式中,  $HL_i$  为合金结构钢中第  $i$  种元素的相变作用因子,  $A_i$  为第  $i$  种元素原子百分含量(at%),  $\Sigma W_j$  为所有含该合金元素晶胞出现的实际几率之和. (5)式中第 1 项反映了奥氏体中含某种合金元素晶胞结构单元出现的相对数量, 因此该参数也反映出合金元素对过冷奥氏体稳定性的影响程度, 它在表征合金元素对材料淬透性影响方面与淬透性系数是一致的.

### 3 合金元素淬透性系数的经验电子理论分析

进一步研究合金元素相变作用因子 $HL$ 与合金元素含量之间的关系(0.4 wt%C), 可以发现, 该参数与合金元素的淬透性系数的变化规律极为吻合. 图 2 给出Mn元素的相变作用因子 $HL$ 与其含量的变化关系曲线(图 2(a)), 同时图 2(b)为文献 [1,23]给出的Mn元素的淬透性系数曲线.

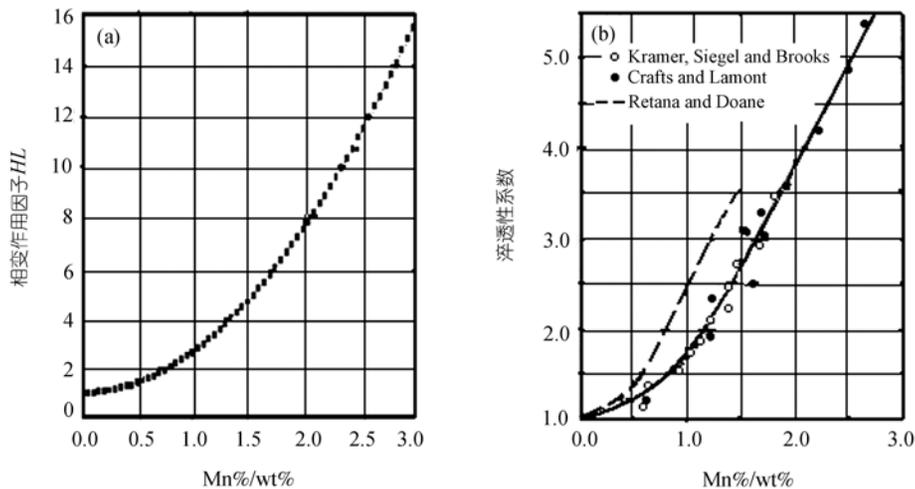


图 2 锰元素相变作用因子  $HL$  与其淬透性系数比较

从图 2 中可以清楚地看出, 利用EET理论得到的合金元素相变作用因子 $HL$ 随含量的变化规律与其淬透性系数的极为吻合, 但其数值有一定的差距. 需要说明的是, 不同文献给出的锰元素的淬透性系数是不相同的, 有的还相差非常大. 对此, Grossmann早已指出 [24], 如从碳的  $D_{IB}$ 和锰的淬透性系数的乘积来看, 两者相去无几.

同样, 图 3 分别给出了Ni和Si元素的相变作用因子随含量的变化规律(图 3(a)), 与文献 [1,23]给出的淬透性系数随含量的变化规律(图 3(b))非常吻合. 对其他元素(如Cr和Mo等)进行研究也可以得到相似的结论.

进一步研究发现, 合金元素相变作用因子  $HL$  与其含量间均符合幂指数关系, 即  $HL=Ae^{f(x)}$ , 其相关性系数可达 99% 以上. Eldis 利用多元回归分析方法, 分析了 126 个过冷奥氏体转变图的数据, 提出了计算低合金结构钢过冷奥氏体相变孕育时间  $Km(s)$  的经验公式, 其与各合金元素

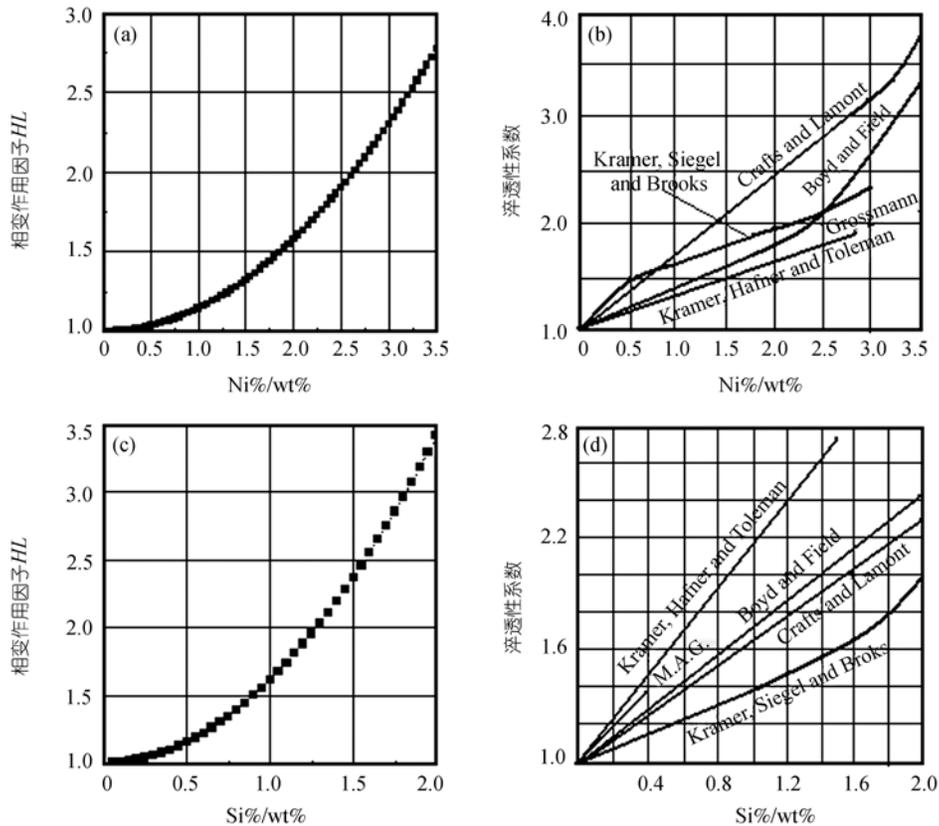


图 3 镍、硅元素相变作用因子  $HL$  与其淬透性系数比较

含量之间呈指数关系 [11]

$$\log Km = 1.094C + 0.321Si + 1.407Mn + 1.772Mo + 1.05Cr + 0.632Ni - 1.849, \quad (6)$$

其最小显著性水平为 0.025, 多元相关系数为 0.898, 标准差为 0.468.

相变孕育期  $Km$  反应了奥氏体的稳定程度, 其经验公式与各合金元素间也成幂指数关系, 这就为通过 EET 理论计算得到的合金元素相变作用因子  $HL$  提供了实验证明, 因此有理由认为, 该参数具有一定的实验基础与理论基础, 反应出过冷奥氏体内不同结构单元对其稳定性的影响, 其意义与淬透性系数是相同的.

由上分析可以看到, 合金元素淬透性系数与相变作用因子  $HL$  在变化规律、意义及数值上是一致的, 因此可以认为, 当合金元素溶于奥氏体后, 以置换固溶体形式存在, 价电子结构分析结果表明, 固溶体中由于异种原子间(A-B)比同种原子间(A-A, B-B)的键合力大, 所以固溶体内存在微观不均匀性 [12], 使得成分微区偏聚. 而原子间键合力的大小与合金元素种类及含量有关, 在固溶体内, 各类晶胞结构单元的相对数量也相应发生变化, 相应的影响了合金的相变进程, 其淬透性系数也会发生变化, 因此淬透性系数实质上反映了含合金元素结构单元在过冷奥氏体内的相对数量, 这就从电子层次上给出了 Grossmann 提出的淬透性系数的本征实质,

为我们利用EET理论从价电子结构方面进行合金的相变研究提供了一条新的思路。

需要指出的是, 相变作用因子 $HL$ 目前还只是适用于合金元素完全溶于奥氏体内的情形, 对于V, Ti, Nb等强碳氮化物形成元素, 含量较高而未完全溶于奥氏体中时, 其淬透性系数反而降低<sup>[1,2,23]</sup>, 而对于B和P等元素, 其提高材料淬透性的主要原因是由于富集于奥氏体晶界, 降低了晶界的表面能, 阻碍相变的形核过程<sup>[17,23]</sup>, 因此这些元素对相变过程的影响, 相变作用因子参数还有待做进一步的研究探讨。

## 4 结论

(i) 分析了含合金元素奥氏体中各结构单元出现几率的影响因素, 通过归一化处理, 建立了各结构单元实际出现几率的计算模型。

(ii) 通过研究含合金元素奥氏体中各结构单元晶胞价电子结构对相变的影响, 定义了合金元素相变作用因子 $HL$ , 该参数与合金元素含量及奥氏体中含该元素晶胞结构单元出现的几率有关, 反映了含某种合金元素结构单元在过冷奥氏体内的相对数量。

(iii) 通过研究合金元素相变作用因子 $HL$ 与其淬透性系数的关系, 表明淬透性系数实质上反映了含合金元素结构单元在过冷奥氏体内的相对数量, 同时也反映出过冷奥氏体内不同结构单元对其稳定性的影响。

## 参考文献

- 1 吴季恂, 周光裕, 荀毓民. 钢的淬透性应用技术. 北京: 机械工业出版社, 1994. 79—225
- 2 项程云. 合金结构钢. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 79—102
- 3 Liu Z L, Dai T S, Qu Y B. The model of valence electron theory of drag-like effect. Chin Sci Bull, 1989, 34(12): 979—983
- 4 Liu Z L, Liu C H, Zhao L M, et al. Valence electron structure of 40CrNiMo and its influences on phase transformation. Sci China Ser A-Math, 1989, 32(7): 867—872
- 5 Liu Z L. C-Mn segregating theory in solid alloys. Chin Sci Bull, 1989, 34(23): 2006—2010
- 6 刘志林. 合金价电子结构与成分设计. 长春: 吉林科学技术出版社, 1990. 7—44
- 7 刘志林, 李志林, 刘伟东. 界面电子结构与界面性能. 北京: 科学出版社, 2002. 14—17, 30—84
- 8 Dai T S, Liu Z L, Qu Y B, et al. The valence electron structure of austenite in low alloy ultrahigh-strength steels and its influences on kinetics of phase transformation. Sci China Ser A-Math, 1990, 33(9): 1132—1137
- 9 Zhu R F, Li S T, Liu Y X, et al. C-Mn of Fe-Mn-C alloying segregation and its influence on phase transformation. Sci China Ser E-Tech Sci, 1997, 27(3): 193—198
- 10 Kamenove T, Banov R. Moessbauer spectroscopy of carbon and nitrogen chromium-nanganese and chromium-nickel austenite steels. Bulg J Phys. 1982, 9(2): 138—150
- 11 Cook D C. Strain induced martensite formation in stainless steel. Metall Trans A, 1987, 18A(2): 201—210
- 12 郑丽平, 杨瑞成, 羊海棠, 等. 合金元素含量对锰钢微观综合性能的影响. 钢铁研究学报, 2004, 16(1): 53—56
- 13 郑丽平, 杨瑞成, 羊海棠, 等. 奥氏体中结构单元分布几率及其应用. 甘肃工业大学学报, 2003, 29(3): 29—31
- 14 李志林, 刘志林, 孙振国, 等. Cr, Mn 低合金结构钢的相结构因子与 C-曲线特性点的关系. 自然科学进展, 2000, 10(1): 74—79
- 15 刘艳, 刘志林, 刘伟东, 等. 应用相结构因子研究合金元素的固溶强化. 自然科学进展, 2002, 12(11): 1172

—1176

- 16 张瑞林. 固体与分子经验电子理论. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993. 231—240
- 17 章守华. 合金钢. 北京: 冶金工业出版社, 1981. 20—42
- 18 刘宗昌, 任慧平, 宋义全. 金属固态相变教程. 北京: 冶金工业出版社, 2003. 36—57
- 19 徐祖耀. 马氏体相变与马氏体. 北京: 科学出版社, 1980. 156—170
- 20 Li Z L, Xu H B, Gong S K. Texture formation mechanism of vapor-deposited fcc thin film on polycrystal or amorphous substrate. *J Phys Chem B*, 2004, 108(39): 15165—15171 [\[DOI\]](#)
- 21 王笑天. 金属材料学. 北京: 机械工业出版社, 1991. 19—34
- 22 周如松. 金属物理(下册). 北京: 高等教育出版社, 1992. 195—200
- 23 郝伯泰 C A, 著. 卢光照, 赵子伟, 译. 钢的淬透性——原理、冶金因素的影响和工业应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1984. 78—90
- 24 Grossmann M A. Elements of Hardenability. Cleveland: ASM, 1952. 10—50