

高锰钢的价电子结构及其本质特性

朱瑞富 吕宇鹏 李士同 张福成

(山东工业大学材料学院, 济南 250061)

(燕山大学, 秦皇岛 066004)

关键词 高锰钢 价电子结构 特性

合金元素在固溶体中以 C—Me 形式呈短程有序偏聚分布的理论研究近年来取得了一定进展^[1-3]. 这一理论已从电子探针¹⁾和 Mössbauer 谱²⁾等实验中得到了证明. 本文采用 EET 理论^[4]对高锰钢的价电子结构进行计算, 并结合我们近期的研究结果, 试图从电子层次上揭示高锰钢异常高的奥氏体稳定性、冲击韧度、加工硬化能力和抗冲击耐磨性等特性的本质原因.

1 高锰钢的价电子结构

高锰钢(C 原子质量分数为 1.2%, Mn 原子质量分数为 12%)奥氏体是由 C 原子溶入面心立方结构的 γ -Fe 的八面体间隙, Mn 原子置换 Fe 原子而形成的 Fe—Mn—C 合金固溶体. 计算表明, 平均约 3~4 个奥氏体晶胞中含有 1 个 C 原子, 2 个奥氏体晶胞中含有 1 个 Mn 原子. Mössbauer 谱测定结果证明, 高锰钢中含 C 奥氏体占 35%, 无 C 奥氏体占 65%¹⁾. 电子探针分析结果证明, C, Mn 原子在高锰钢奥氏体中均呈微观不均匀分布, 且富 C 处亦富 Mn, 贫 C 处亦贫 Mn^{1), 2)}.

按文献[4, 5]的思想和上述结果可以认为, 高锰钢奥氏体是由不含 C 晶胞、含 C 晶胞和含 C—Mn 晶胞堆垛而成. 利用余瑞璜的固体与分子经验电子理论^[4]计算得到的各类晶胞的价电子结构主要数据汇总于表 1. 其中 C—C、Fe—Fe、Fe—Mn 原子之间的最大共价电子对数 n_A 值均在 0.005 3~0.329 9 之间. 由计算结果可见, 在所有原子组合当中, C—Mn ($n_A^{C-Mn} = 1.207 8$) 和 C—Fe^f ($n_A^{C-Fe^f} = 0.930 0$) 之间的键力远大于 C—C、Fe—Fe 和 Fe—Mn 之间的键力 (n_A). 近代固溶体的微观不均匀性理论指出: 当异类原子之间的结合力大于同类原子之间的结合力时, 溶质原子将呈短程有序分布^[6]. 因此, 高锰钢奥氏体中应存在 C—Mn 原子的短程有序偏聚区.

表 1 12Mn-1.2C 钢奥氏体中各种结构单元价电子结构的主要数据

结构单元	原子杂化状态	最强共价键	n_A	偏聚区成分
不含 C	Fe ^e 11, Fe ^f 11	$D_{n_A}^{Fe^e-Fe^f}$	0.329 9	Fe ^e —Fe ^f
含 C	C6, Fe ^e 13, Fe ^f 14	$D_{n_A}^{C-Fe^f}$	0.030 0	C—Fe ^f
含 C—Mn	C6, Fe ^e 14, Fe ^f 17, Mn11	$D_{n_A}^{C-Mn}$	1.207 0	C—Mn

1995-07-31 收稿, 1995-10-26 收修改稿

1) 朱瑞富. 变质系列锰钢耐磨机理的研究. 哈尔滨工业大学博士学位论文, 1994

2) 张福成. 介稳奥氏体锰钢磨料磨损与拉伸变形行为及其组织变化. 哈尔滨工业大学博士学位论文, 1992

在面心立方结构的奥氏体晶胞中, Mn 原子可能置换的 Fe 原子类型只有两种:一是晶胞角顶上的 Fe^c 原子;二是晶胞面心上的 Fe^f 原子. 根据 C 原子对共价电子的需求和哑对电子对 Mn 原子的排斥作用^{[3], 1)}, Mn 原子应置换晶胞面心上的 Fe^f 原子而处于 C 的第一近邻位置. 由此可提出下述模型:在高锰钢奥氏体中存在 C—Mn 原子的偏聚区,在偏聚区内 C— Fe^f 原子之间较强的键力导致的共价键使 C 原子与其周围的 6 个第一近邻的 Fe^f 原子牢固地联系在一起,形成了“坚硬”的八面体,而取代 Fe^f 原子的 Mn 原子以与 C 更强的键力形成了一 C—Mn—C—Mn—强键络,将这些八面体进一步牢固地联系在一起,从而形成了由强键络相联结的 Fe—Mn—C 原子团偏聚区(见图 1). 这些原子团偏聚区散乱地分布在奥氏体中,将强烈地影响原子和位错的运动行为,从而导致了高锰钢组织和性能的一系列特点.

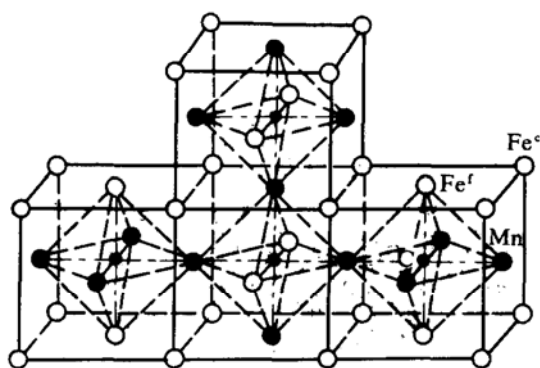


图 1 Fe—Mn—C 偏聚区的原子结构模型

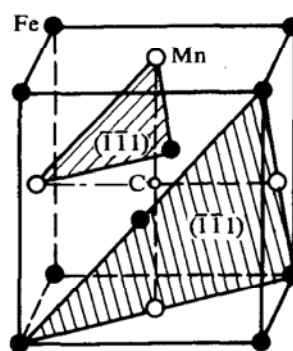


图 2 含 C—Mn 晶胞模型

2 高锰钢的特性及其本质

2.1 高的奥氏体稳定性

高锰钢的 M_s 点低于 -196°C ¹⁾. 由面心立方结构的奥氏体转变成体心正方结构的马氏体需要进行晶格重构,但由于 Fe—Mn—C 原子团中 C—Mn 间的强键力导致的强键络有效地束缚了原子的运动,使相变时晶格重构的阻力剧增,因而奥氏体具有极高的稳定性.

2.2 高的冲击韧度

高锰钢的冲击韧性值高达 $150 \sim 300 \text{ J/cm}^2$ ¹⁾. 材料的韧度是材料从塑性变形到断裂全过程中吸收能量的能力^[7]. 高锰钢变形时需拆散若干强 C—Mn 键,并降低 Fe—Mn—C 原子团偏聚区的有序度;断裂时要破坏大量强 C—Mn 键. 这都需要吸收很多能量,宏观上表现出高的韧度.

2.3 高的加工硬化能力

高锰钢的加工硬化指数值高达 0.45 以上¹⁾. 由图 2 可见, C 原子位于晶胞中八面体间隙的中心位置,并同时位于两个相邻的滑移面 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 之间;置换 Fe 原子的 Mn 原子位于六面体面的中心位置,并同时位于两个滑移面上. 发生滑移时需拆散若干强 C—Mn 键和次强 C— Fe^f 键,因而 Fe—Mn—C 原子团会表现出对滑移系启动的强烈阻滞效应. 这在高锰钢拉伸变形时没有明显的屈服点和塑变开始阶段就表现出高的加工硬化能力等实验结果¹⁾中得到了反映.

1) 见 1336 页脚注 1)

在变形过程中,当运动的位错与散乱分布在奥氏体基体中的 Fe—Mn—C 原子团偏聚区相遇时,C 原子会陷入位错中心区,由于 Mn—Fe^f 原子对 C 原子的强烈牵制作用,将有效地限制 C 原子随位错的运动,从而对运动位错产生强烈的拖曳作用;当运动位错切过 Fe—Mn—C 原子团偏聚区时,在拆散许多强 C—Mn 键的同时,还会使滑移面两侧最近邻的原子发生改组,降低短程有序程度,这必然要消耗能量,亦会产生强化效应. 故高锰钢在变形过程中表现出异常高的加工硬化能力.

Fe—Mn—C 原子团偏聚区造成的流变应力增量 $\Delta\tau$ 和溶质原子 C, Mn 的摩尔分数 M_C 与 M_{Mn} 及其二者的键力 n_A 之间的关系可用下式表示:

$$\Delta\tau = KM_C M_{Mn} n_A \alpha_1 / a^3,$$

式中 K 是比例系数, α_1 是短程有序参数, a 是点阵常数.

2.4 优异的抗冲击耐磨性

高锰钢中 Fe—Mn—C 原子团偏聚区阻滞滑移系启动和阻碍位错运动造成的异常高的加工硬化能力可获得高的磨面硬度,从而使切削和变形磨损量减少;—C—Mn—C—Mn—强键络及其由此而导致的高韧度,可有效地阻滞裂纹的产生、扩展和基体材料的剥离,从而使疲劳剥落磨损量减少,因而高锰钢具有优异的抗冲击磨料磨损性能.

3 结束语

由高锰钢的价电子结构计算和多种实验结果可知,在高锰钢奥氏体中存在—C—Mn—C—Mn—强键络,并形成了 Fe—Mn—C 原子团偏聚区. 这种偏聚区对原子和位错运动行为的强烈影响是导致高锰钢具有异常高的奥氏体稳定性、冲击韧度、加工硬化能力和抗冲击耐磨性等特性的根本原因.

致谢 本文得到王世清、雷廷权、陈寿祖、陈 岗、张瑞林、余瑞璜等教授的热情指教,特此致谢.

参 考 文 献

- 1 刘志林. Fe-C-Si 合金 C-Si 偏聚理论研究. 科学通报, 1987, 32(23):1 787~1 790
- 2 刘志林. 40CrNiMo 的价电子结构及其对相变动力学的影响. 中国科学, A 辑, 1989, (1):92~102
- 3 刘志林. 合金价电子结构与成分设计. 长春:吉林科技出版社, 1990. 45~64
- 4 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论. 科学通报, 1978, 23(4):217~224
- 5 余瑞璜. A_1 型多元固溶体价电子结构的计算. 金属科学与工艺, 1988, 7(2):1~7
- 6 侯增寿, 卢光照. 金属学原理. 上海:上海科学技术出版社, 1990. 54
- 7 肖纪美. 热处理与韧化. 金属热处理, 1993, (增刊):5~15