

第 1 章 绪 论

1.1 选题背景及意义

钢铁作为目前应用最广泛的金属材料之一,在建筑、能源、交通及军工等诸多行业扮演着举足轻重的角色。在钢铁产量方面,我国于 21 世纪初就已跻身世界钢铁产量大国的行列,但在钢铁质量方面依然与发达国家存在较大差距。可以预见,随着全球经济和社会的高速发展,未来钢铁行业必将朝着节能减排及智能自动的方向发展,这对钢铁材料的高性能化提出了更高要求。

钢铁材料的力学性能优化离不开对其微观组织(如相组成、含量、分布及形貌等参数)的精确调控和设计。固态相变作为理解钢中微观组织演变的重要依据,对其进行深入研究具有科学与应用的双重意义。通常,材料中的相变涉及热力学和动力学两个方面,其中热力学决定了相变方向,而动力学决定了相变路径与进程,两者相互耦合共同决定了最终相变产物。图 1.1 是碳素钢在不同热处理温度及 C 含量下的典型相变产物^[1],其中铁素体(α)、奥氏体(γ)和渗碳体(θ ,未标出)为平衡相,而贝氏体(B)与马氏体(M)为奥氏体的非平衡分解产物,一般不在相图中标出。珠光体为铁素体与渗碳体的机械混合物,根据形貌可分为层片状珠光体和退化珠光体。由这些相的自由搭配所形成的微观组织多样性为开发新型钢种提供了巨大潜力,尤其是在汽车钢领域,近年来涌现出如双相钢、相变诱导塑性钢、淬火-配分钢等一系列性能优异的先进高强钢^[2],极大地推动了汽车轻量化与安全性能的提高。

除了间隙型原子 C 外,商业用钢中通常会加入多种置换型合金元素 X 来调控奥氏体分解动力学,以期获得所需的微观组织和性能。例如,在普碳钢或仅含有非碳化物形成元素(如 Mn、Ni、Si)的钢中(见图 1.2(a)),贝氏体转变区域往往会被铁素体和珠光体转变区域重叠,使得整体的 TTT 曲

线呈现 C 形,进而能在较宽的冷速范围内得到铁素体、珠光体或马氏体;而当添加合金元素硼(B)或碳化物形成元素(如 Cr、Mo、Nb)时(见图 1.2(b)),铁素体和珠光体转变区域会被显著推迟,而贝氏体区域基本保持不变,进而形成了所谓的“海湾区”(bay)。海湾区的存在大幅提高了钢的淬透性,为工业厚板的组织调控及强韧化提供了保障。

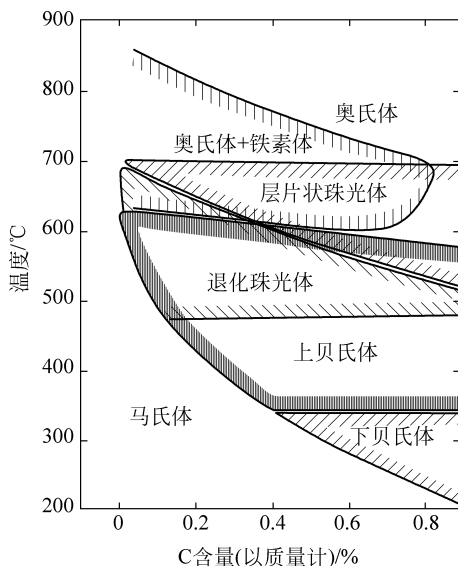


图 1.1 温度和 C 含量对中低碳钢奥氏体分解产物的影响^[1]

事实上,考虑到高温未转变奥氏体能直接影响低温的贝氏体及马氏体相变,研究合金元素对奥氏体向铁素体转变动力学的影响显得尤为重要。在热力学上,依据不同合金元素在奥氏体和铁素体中的稳定性可将其分为奥氏体稳定元素(如 Mn、Ni)与铁素体稳定元素(如 Si、Al、Mo)。这些元素的添加可改变相图上 $\alpha + \gamma$ 两相区的边界位置,从而改变相变驱动力。在动力学上,由于置换型合金元素的扩散速率比 C 小 4~5 个数量级,导致铁素体相变过程中存在着 C 扩散控制、合金元素扩散控制等诸多模式的转变,进而显著影响了铁素体生长动力学。此外,由于置换型溶质原子与铁原子的尺寸差异,前者更倾向偏聚至无序度更高的界面处,从而降低体系能量。元素与界面的结合能是衡量元素偏析能力的重要参数。表 1.1 列出了由第一性原理计算所得的常用合金元素的界面结合能,并与实验拟合值作对比^[3]。结果显示,结合能因元素种类而异,其中结合能较大的溶质原子(如

Nb、Mo)易在 α/γ 界面处强烈偏聚,从而诱发“溶质拖曳效应”(solute drag effect, SDE)^[4-5],阻碍界面迁移。此外,第一性原理计算值与实验拟合值在定量上并不总是吻合的,这是因为界面共格性及间隙原子与合金元素的交互作用(如 Mo-C)对溶质原子界面偏聚的实际结合能有着不可忽略的影响^[6-7]。综上,不难发现合金元素对界面迁移的作用是一个高度耦合的复杂热动力学过程。这也一直是过去半个多世纪物理冶金领域的难点及热点问题。目前国际上每年会举办“Alloying Element Effects on Migrating Interfaces”(ALEMI)学术研讨会,旨在增进与拓展人们对合金元素与界面迁移相互作用的理解。相关成果可参阅两篇重要综述^[8-9]。

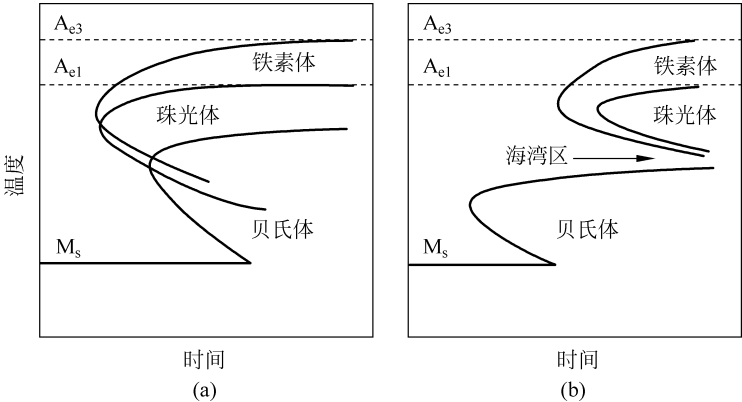


图 1.2 普碳钢或只含非碳化物形成元素钢的 TTT 曲线(a)与含硼或含碳化物形成元素钢的 TTT 曲线(b)

表 1.1 合金元素共格界面结合能的第一性原理计算值及其与实验拟合值的比较^[3]

合 金 元 素	有效结合能/eV	最大结合能/eV	实验拟合值/eV
Si	-0.06	-0.12	-0.12, -0.18
Cr	-0.03	-0.05	-0.03, -0.06
Mn	-0.10	-0.20	-0.06, -0.17
Ni	-0.05	-0.09	≈ 0
Mo	-0.15	-0.26	-0.16, -0.25
Nb	-0.23	-0.35	-0.50

不同于 Mn、Ni、Si 等非碳化物形成元素,有关 V、Ti、Nb 等强碳化物形成元素对铁素体相变影响的研究工作至今鲜有报道,这极大限制了人们对

低合金钢中固态相变的理解。向钢中添加微量碳化物形成元素,利用弥散细小合金碳化物的析出强化效果及其对变形组织再结晶的抑制作用可大幅提升钢铁的强韧性。相间析出是低合金钢在奥氏体向铁素体转变时的一类特殊产物。通过设计合金成分和调控热处理工艺,工业界已实现了全铁素体基纳米析出钢的制备。此类钢在拥有高强度的同时还具备卓越的扩孔性能,目前已被广泛应用于汽车的底盘、悬架等复杂工件部位^[10-13]。不同于过饱和析出^[14]和形变诱导析出^[15-16],相间析出型碳化物是在移动的 α/γ 界面内形成的,并成列地分布在铁素体基体内^[17]。遗憾的是,受到原位透射电子显微镜分辨率的限制,目前人们还无法捕捉到相间析出的发生过程,相关学者只能基于静态实验结果,提出各类模型来描述其背后的物理机制。揭示合金元素对相间析出的影响规律是该领域的棘手问题之一,其原因如下:①合金元素可通过在界面附近配分与偏聚来改变铁素体长大动力学,从而间接影响碳化物的界面析出过程;②合金元素通过改变碳化物的形核驱动力与界面能来直接改变其析出动力学;③相间析出可通过消耗界面内溶质原子的偏聚及诱导钉扎力来反向影响 α/γ 界面的迁移。三者相互耦合,最终形成一个周期性变化的复杂物理过程。相间析出钢的力学性能与碳化物片间距、尺寸、数密度等组织参数密切相关,深入探究相间析出机制,尤其是揭示碳化物析出、元素偏聚与移动 α/γ 界面间的交互作用,将有助于工业界对相间析出钢进行成分设计与组织调控。

综上所述,合金元素添加能显著改变钢中奥氏体向铁素体转变的热动力学,但所涉及的元素配分、溶质偏聚及碳化物析出等诸多物理过程还有待做进一步研究。本书将重点关注碳化物形成元素对 α/γ 界面迁移动力学的影响,并借由先进表征手段及热动力学计算来阐明其物理本质,以期对钢铁材料的微观组织调控和力学性能优化提供实验和理论基础。

1.2 Fe-C 二元体系中的铁素体相变

通常,新相的产生包括形核和长大两个阶段。对于前者,经典形核理论常被用来估算形核率,而计算过程所需的诸多参数(如界面能、频率因子、形核位置密度等^[18])难以通过实验测定,因此关于经典形核理论能否定量描述实际新相的形核过程目前仍不可知^[19];同时,由于受到表征手段的限制,形核的原位过程(包括核胚的结构、形貌和成分等信息)也有待揭示^[20]。

相比于形核,新相长大(更准确地说是新相/母相界面的迁移)占据了整个相变的主要进程,因此备受学术界关注。Fe-C 二元体系中的铁素体相变是钢中最简单的反应之一。早期人们对其进行了深入研究,所取得的丰硕成果为近代固态相变理论的建立奠定了基础。

根据热力学平衡理论,在给定温度和压力下,体系中各相平衡成分可通过最小化体系的吉布斯自由能来确定,对应到相图上则由通过两相吉布斯自由能曲线的公切线来获得^[21]。过去,为了定量描述 Fe-C 二元体系中的铁素体长大动力学,人们通常假设移动 α/γ 界面满足局域平衡条件,即扩散的边界浓度可依照公切线准则来唯一确定(见图 1.3(a))。由于铁素体生长受 C 在奥氏体中的长程扩散控制(见图 1.3(b)),因此通过求解元素扩散的非克(Fick)第二定律可获得界面迁移速率(v)。Zener 基于析出相在半无限宽体系的平界面长大模型及 C 在奥氏体中的线性扩散场假设^[22],提出了一种更为简洁和实用的近似长大速率方程:

$$v = \frac{1}{2} \alpha t^{-1/2} \quad (1-1)$$

$$\alpha = \sqrt{D\Omega^2 / (1 - \Omega)} \quad (1-2)$$

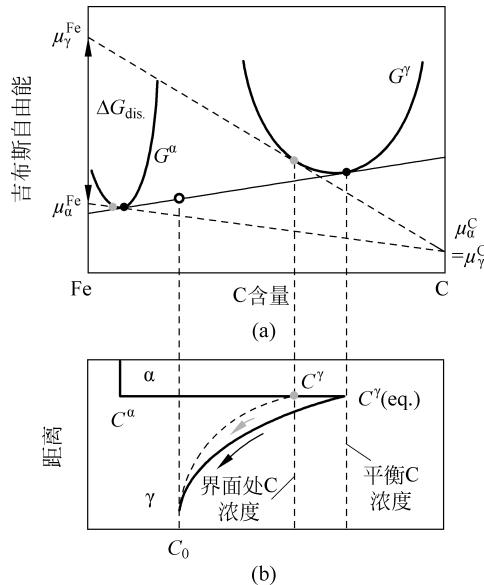


图 1.3 Fe-C 二元体系的吉布斯自由能曲线(a)及对应 α/γ 界面附近的 C 浓度分布(b)

实线:局域平衡条件下界面处 C 浓度;虚线:偏离平衡态时界面处 C 浓度及对应的能量耗散

$$\Omega = \frac{C_{\text{eq}}^{\gamma/\alpha} - C_0}{C_{\text{eq}}^{\gamma/\alpha} - C_{\text{eq}}^{\alpha/\gamma}} \quad (1-3)$$

其中, α 是抛物线长大系数; D 是 C 在奥氏体中的扩散系数; Ω 是过饱和度; $C_{\text{eq}}^{\gamma/\alpha}$ 和 $C_{\text{eq}}^{\alpha/\gamma}$ 分别是界面奥氏体一侧与铁素体一侧的平衡 C 浓度; C_0 是初始基体 C 浓度; t 为时间。值得注意的是, 界面处局域平衡条件的简单假设已经被许多作者成功用于解释 Fe-C 二元体系中铁素体的生长规律^[23-25]。Purdy 和 Kirkalady^[23] 早期利用扩散偶技术模拟了 Fe-C 合金中的晶界铁素体长大, 取得了与理论分析非常一致的实验结果。Zurob 等^[25] 则通过脱碳实验对铁素体长大动力学做了更精确的测量, 结果发现, 在选取了合适的扩散系数后, 所计算的抛物线长大系数与实验值符合较好。

随着研究的进一步深入, 人们发现铁素体长大动力学与 α/γ 界面的结构密切相关。大量实验结果表明, 晶界铁素体在原奥氏体晶界上形核, 其与一侧相邻奥氏体的界面呈平直状态, 可移动性较差, 而另一侧多呈弯曲状态, 可移动性较好。晶体学研究证实了铁素体与平直界面一侧的奥氏体晶粒多呈 Kurdjumov-Sachs(K-S)位向关系(有时也呈西山关系(Nishiyama-Wasserman)), 界面共格度高^[26-27]; 与生长界面一侧无特定的位向关系(non K-S), 界面共格度差^[18], 如图 1.4(a)所示。Hillert 指出^[28]: 无论是哪类界面, C 原子均可在界面两侧的铁素体和奥氏体之间发生配分, 但不可动界面处的 C 浓度要偏离平衡值(见图 1.4(b)), 这是因为 C 在不可动界面处的化学势比可移动界面处低, 从而驱动可移动界面一侧奥氏体中的 C 经铁素体内部扩散至不可动界面一侧。此外, Bradley 等^[29] 对 3 种不同 C 含量的 Fe-C 二元合金中晶界铁素体的垂直和横向生长动力学进行了系统研究。他们发现, 在不同温度或不同合金中测得的抛物线长大系数均小于用 Atkinson 分析方法^[30] 得到的理论计算值。通过扫描电子显微镜和透射电子显微镜观察, 他们将实际动力学缓慢的原因归结于 α/γ 界面上存在低能共格小面(facet)。此外, 当温度降至显著低于 A_{e3} 线时, 铁素体生长将仅通过 K-S 界面的迁移来完成, 这是因为较大过冷度可产生足够大的相变驱动力来克服切变反应过程带来的相变应变^[26]。此时铁素体的形貌将由高温时的仿晶界状(allotriomorphic)或等轴状(idiomorphic)向低温时的针状(acicular)或片状(plate)转变。比较典型的相变产物是魏氏体和贝氏体铁素体(见图 1.4(a))。Hillert 等^[31-32] 通过实验发现, 针状铁素体长大所需的临界碳含量要远低于热力学平衡值, 表明此类铁素体生长需克服较大的

相变阻力。

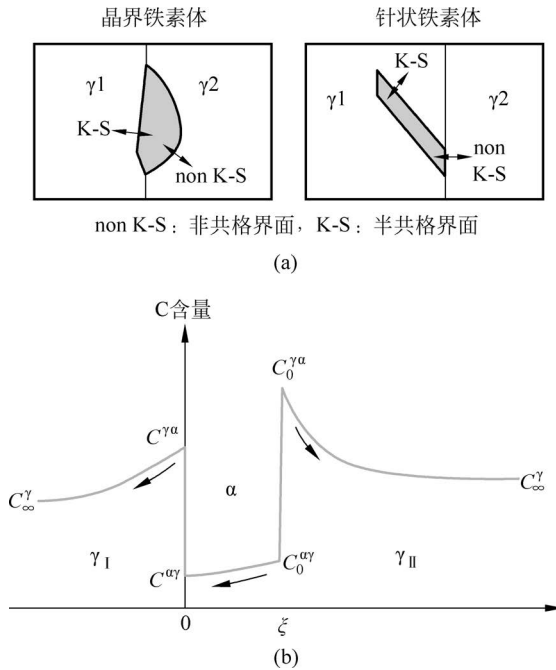


图 1.4 不同界面性质的铁素体长大示意图(a)与可移动和不可移动 α/γ 界面附近的 C 浓度分布示意图^[28] (b)

为了阐明实际铁素体长大动力学偏离理论计算值的原因,我们首先需要了解界面奥氏体一侧 C 浓度与铁素体长大速率间的关系。联立式(1-1)~式(1-3),并将 $C_{eq}^{\gamma/\alpha}$ 替换成实际 C 浓度 $C^{\gamma/\alpha}$,让 v 对 $C^{\gamma/\alpha}$ 求一阶偏导可得到恒大于 0 的导数值,表明界面移动速度与 $C^{\gamma/\alpha}$ 之间呈单调变化关系。因此由 $C^{\gamma/\alpha}$ 值的降低所引起 C 在奥氏体中的扩散梯度减小是造成铁素体长大变缓的直接原因(见图 1.3(b));而从能量的观点来看, $C^{\gamma/\alpha}$ 偏离于平衡值意味着界面移动过程中产生了能量耗散(energy dissipation)^[33]。图 1.3(a)描述了 Fe-C 二元体系中 $C^{\gamma/\alpha}$ 与能量耗散之间的关系。由于 C 的扩散速率远快于置换型原子,当界面处的 C 浓度偏离平衡值时,C 在两相界面处的化学势可依旧保持相等,即

$$\mu_C^\alpha = \mu_C^\gamma \quad (1-4)$$

此时,能量耗散值($\Delta G_{dis.}$)对应铁原子在界面奥氏体一侧和铁素体一侧的化学势差(灰色箭头所示):

$$\Delta G_{\text{dis.}} = \mu_{\text{Fe}}^{\gamma} - \mu_{\text{Fe}}^{\alpha} \quad (1-5)$$

在 Fe-C 二元体系中,总能量耗散主要由以下两个因素组成:

$$\Delta G_{\text{dis.}} = \Delta G_{\text{m}} + \Delta G_{\text{strain}} \quad (1-6)$$

其中, ΔG_{m} 是 FCC 结构的奥氏体向 BCC 结构的铁素体转变时因晶格摩擦导致的能量耗散; ΔG_{strain} 是由相变过程中产生应变而引起的能量耗散。 ΔG_{m} 可用如下公式估算:

$$\Delta G_{\text{m}} = vV_{\text{m}}/M_{\text{int}} \quad (1-7)$$

$$M_{\text{int}} = M_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1-8)$$

其中, v 是界面移动速率; V_{m} 是摩尔体积; M_{int} 是界面本征迁移率,其与温度满足式(1-8)的 Arrhenius 关系; M_0 是原子穿过界面的频率; Q 是界面迁移激活能; R 是理想气体常数; T 是开尔文温度。式(1-7)直观地反映了 ΔG_{m} 与界面移动速率成正比而与界面本征迁移率成反比的数学关系。因此,当界面移动速率很快时(如相变早期)或者本征迁移率很小时(如半共格界面,见第 2 章), ΔG_{m} 对体系总能量耗散的贡献将不可被忽略。此外,不同于魏氏体或贝氏体等切变型相变过程中产生的切应变,重构型相变的应变则由新相与母相的体积差造成,其能量耗散可通过界面附近空位的扩散来调节和释放,因此晶界铁素体生长过程中的 ΔG_{strain} 通常可被忽略。

1.3 合金元素对钢中铁素体相变的影响

合金元素的添加可通过不同方式影响铁素体相变动力学,这取决于它们的热力学性质及其与 α/γ 界面的交互作用。图 1.5 对比了 Fe-C 二元系与 Fe-C-X 三元系的 TTT 曲线图^[34]。从影响相变驱动力的角度来看,添加 Si、Al 等铁素体形成元素能增加铁素体相变驱动力,从而使 C 曲线向高温和短时间方向平移;而添加 Mn、Ni 等奥氏体形成元素则会降低相变驱动力,使 C 曲线向低温和长时间一侧平移;Co 在奥氏体与铁素体中的化学势相当,因此添加 Co 几乎不改变 C 曲线的位置。然而当添加碳化物形成元素如 Mo、Cr 时,C 曲线的形状和位置均发生了显著改变:“海湾区”的出现将 C 曲线划分为铁素体转变区与贝氏体转变区。显然这些实验现象无法再单纯地用合金元素对相变驱动力的影响来进行解释,而需进一步考虑它们在铁素体形核与长大中的作用。图 1.6 给出了强碳化物形成元素 V、

Nb 对铁素体相变影响的典型例子^[35]。相比于 Base 合金(见图 1.6(a)),Nb 的添加可显著抑制铁素体相变,而 V 的添加则对其几乎无影响,表明 Nb 是提高钢淬透性的有效元素。进一步实验表明,Nb 能通过显著抑制铁素体形核(见图 1.6(b))和长大(见图 1.6(c))来推迟铁素体相变总体动力学,而 V 的添加几乎不影响形核甚至还能促进其长大。

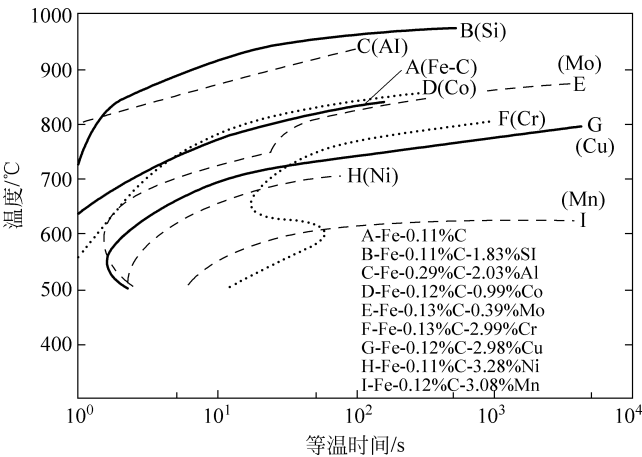


图 1.5 Fe-C 二元系与 Fe-C-X 三元系的 TTT 曲线^[34]

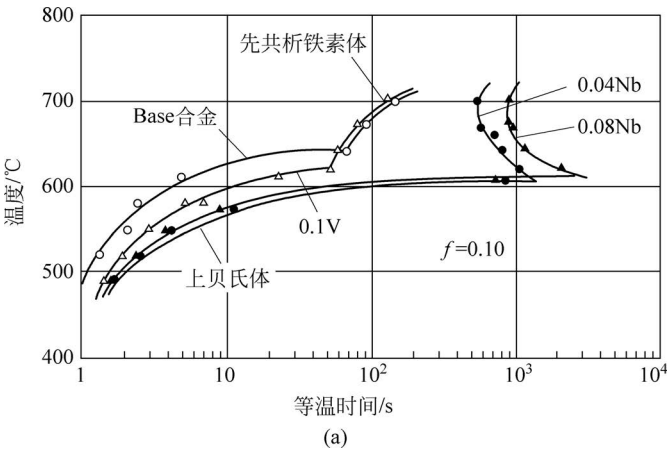


图 1.6 基体成分为 Fe-0.05C-0.3Si-1.75Mn 的 V、Nb 微合金钢的 TTT 曲线 (a)、各合金钢的形核率随温度的变化(b)与各合金钢中晶界铁素体厚度随平方根时间的变化^[35] (c)

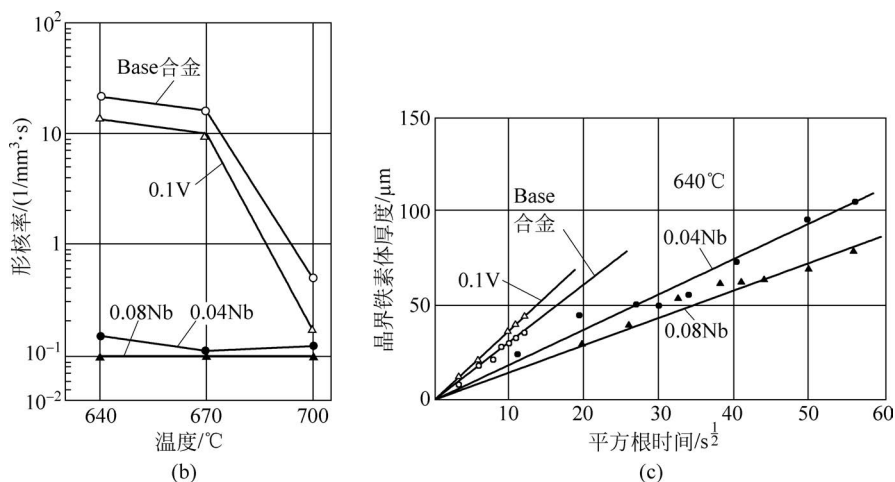


图 1.6(续)

1.3.1 合金元素对铁素体长大动力学的影响

1.3.1.1 合金元素的配分模型

因与 C 的扩散速率存在巨大差异,置换型合金元素(X)在铁素体相变中的扩散和配分行为可显著影响其生长动力学。

目前学术界根据 X 在界面处的配分特点,提出了以下两种理论模型,即准平衡(paraequilibrium, PE)模型^[36-38]与局域平衡(local equilibrium, LE)模型^[39-40]。根据 X 是否发生长程配分,后者又可分为配分局域平衡模型(partition local equilibrium, PLE)与不配分局域平衡模型(negligible partition local equilibrium, NPLE)。图 1.7 总结了不同生长模式下 C 与 X 在界面附近的浓度分布及对应的化学势。无论相变处在 PLE 模式还是 NPLe 模式, C 与合金元素在 α/γ 界面两侧的化学势被认为始终保持相等。不同的是, PLE 阶段通常发生在相变温度较高(低过冷度)的情况下,此时相变由 X 在母相中的长程扩散控制,相变速率极小接近停滞;而 NPLe 阶段通常发生在相变温度较低(高过冷度)的情况下,此时 X 不发生长程配分而仅在界面附近形成一个浓度尖峰(spike),相变由 C 扩散控制,反应较快。不同于 LE 模型, PE 模型则认为 X 在 α/γ 界面两侧不发生任何配分,相变动力学仅由 C 扩散控制,此时只有 C 在界面处的化学势维持相等。以 Fe-