

Cu 在贝氏体钢铁素体中的比界面能及熟化速率计算

李广敏^{1,2} 颜慧成² 仇圣桃² 雍岐龙² 项金钟¹

(1 云南大学材料系,昆明 650091;

2 钢铁研究总院先进钢铁流程及材料国家重点实验室,北京 100081)

摘要 0.06C-0.40Cu 贝氏体钢铁素体中析出 ϵ -Cu 与基体保持 Kurdjumov-sachs 半共格关系,错配位错理论计算出 ϵ -Cu 与基体的比界面能随温度升高而增大,Cu 在 823 K 的扩散速率比在 723 K 大 1 000 倍, ϵ -Cu 熟化速率提高 10 倍左右。当 ϵ -Cu 析出尺寸为 4.5 nm,520 °C 熟化速率 $0.3127 \text{ nm}^{-1/3}$,得出 ϵ -Cu 颗粒尺寸为 9.92 nm,钢的屈服强度提高 142.8 MPa。

关键词 铁素体 ϵ -Cu 比界面能 熟化速率

Calculation of Specific Interfacial Energy and Ripening Rate for Cooper in Ferrite of Bainite Steel

Li Guangmin^{1,2}, Yan Huicheng², Qiu Shengtao², Yong Qilong² and Xiang Jinzhong¹

(1 Department of Material, Yunnan University, Kunming 650091;

2 State Key Laboratory of Advanced Iron and Steel Process, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract ϵ -Cu precipitated in ferrite of 0.06C-0.40Cu bainite steel is kept with matrix in semi-coherent Kurdjumov-sachs relation, according to the theory of mismatch dislocation, with increasing temperature the calculated specific interfacial energy between ϵ -Cu and ferrite matrix increases, the coefficient of diffusion of Cu at 823K is 1 000 times more than that at 723 K, and the ripening rate of ϵ -Cu increases approximately by 10 times. As ϵ -Cu precipitated size is 4.5 nm, ripening rate at 520 °C is $0.3127 \text{ nm}^{-1/3}$, the ϵ -Cu particle size is 9.92 nm, yield strength of steel increases by 142.8 MPa.

Material Index Ferrite, ϵ -Cu, Specific Interfacial Energy, Ripening Rate

在 Fe-Cu 合金的研究中发现其固溶体中常存在铜原子富集区,称之为“序筹”,这种序筹就成为铜的较好析出场所。一般认为在时效析出过程中,最初形成体心立方(bcc)结构的铜偏聚区,然后是 9 R 和 3 R 结构的亚稳定相,最后是面心立方(fcc)结构的 ϵ -Cu 平衡相。大量的研究发现铜同样会在晶界处发生偏聚,并会在样品的时效过程提供析出的优先位置,导致回火过程中的时效硬化现象发生。本文在理论上对贝氏体钢中铜的析出后发生粗化,即铜的熟化速率进行了计算;这种粗化后的晶粒对钢材起到了强化作用,估算了其强化效果。

为了计算 ϵ -Cu 在铁素体中的 Ostwald 熟化机制,首先来计算 Cu 与铁素体的比界面能。

1 Cu 与铁素体的比界面能

在贝氏体钢生产中,经奥氏体区轧制弛豫后将快冷到 550 °C 左右进行保温;在时效过程中,将从固溶态的过饱和铁素体中析出 ϵ -Cu 过渡相而引起强化,同时保持钢的高塑性。

由于 Cu 的切变弹性模量为 48.3 GPa,远小于 α -铁的 80.65 GPa,铁素体的室温点阵常数为

0.286 645 nm,Cu 的点阵常数为 0.361 509 nm;因此从系统能量最低的原则考虑,界面错配位错应存在于切变弹性模量和可能出现的柏格斯矢量的乘积较低的相中;显然界面位错将存在于 Cu 中。Cu 与铁素体之间存在 Kurdjumov-sachs 关系^[1]:

$$(\bar{1}\bar{1}1)_{\epsilon\text{-Cu}} // (0\bar{1}1)_{\alpha\text{-Fe}} \quad (1)$$

$$[011]_{\epsilon\text{-Cu}} // [11\bar{1}]_{\alpha\text{-Fe}} \quad (2)$$

因此,半共格界面的错配度分别为 δ_1 、 δ_2 ,则有:

$$\delta_1 = \left| \frac{\sqrt{3}a_{\text{Cu}} - 3\sqrt{2}a_{\alpha}}{3\sqrt{2} \cdot a_{\alpha}} \right| \quad (3)$$

$$\delta_2 = \left| \frac{\sqrt{2}a_{\text{Cu}} - \sqrt{3}a_{\alpha}}{\sqrt{3} \cdot a_{\alpha}} \right| \quad (4)$$

a_{Cu} 和 a_{α} 分别为 Cu 和 α -Fe 的晶格常数。 $\delta_1 = 0.484$, $\delta_2 = 0.0297$ 在 $[\bar{1}\bar{1}1] // [0\bar{1}1]$ 方向错配度严格来说不属于半共格界面范围,但在 $[011] // [11\bar{1}]$ 方向的错配度为 0.0297 较小的典型半共格面,只要第 3 个方向 ($[011] // [11\bar{1}]$) 不超过 0.5^[2],则可以近似的利用错配位错理论来估算其比界面能。将错

配度值代入错配度函数 $f(\delta)^{[2]}$:

$$f(\delta) = \delta \left[\frac{2}{1 + \frac{1}{4\delta^2}} - \ln(2\delta) \right] \quad (5)$$

可算出 $f(\delta_1) = 0.484$; $f(\delta_2) = 0.0836$; $f(\delta_1)$ 和 $f(\delta_2)$ 分别为 δ_1 、 δ_2 的错配度函数。

由微合金碳氮化物与奥氏体之间半共格界面比界面能的计算公式和切变弹性模量随温度的变化关系:

$$\sigma = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} f(\delta) \quad (6)^{[2]}$$

$$G = 87880 - 24.67 T \quad (7)^{[2]}$$

泊松矢量 $\nu = 0.291$, 并引入 10^{-3} 因子^[2], 求得的界面能为:

$$\sigma_1 = \frac{Ga_{Cu}}{2\sqrt{3}\pi(1-\nu)} f(\delta_2) = 0.344 - 0.104 \times 10^{-3} T \quad (8)$$

$$\sigma_2 = \frac{Ga_{Cu}}{4\pi(1-\nu)} \left[\frac{1}{\sqrt{3}} f(\delta_1) + \frac{1}{\sqrt{2}} F(\delta_2) \right] = 1.201 - 0.337 \times 10^{-3} T \quad (9)$$

平均界面能计算公式为:

$$\bar{\sigma} = \frac{3}{\frac{1}{\delta_1} + \frac{2}{\delta_2}} \quad (10)^{[2]}$$

式中: σ_1 - 底面界面能; σ_2 - 侧面比界面能; $\bar{\sigma}$ - 平均界面能。

贝氏体钢终轧后分别快冷到 550, 520, 500, 480, 450 °C 保温时产生 ϵ -Cu 时效析出, 表 1 给出了不同温度比界面能的计算结果。

表 1 看出 ϵ -Cu 的底面界面能 σ_1 约 0.260 0 J/m², 侧面的比界面能 σ_2 约 0.924 0 J/m², 平均界面能 $\bar{\sigma}$ 在 0.510 J/m² 左右, 这和 Goodman^[3] 得出的界面能 0.6 J/m² 非常接近。

表 1 Cu 与铁素体之间的比界面能的计算结果

Table 1 Results of calculation for specific interfacial energy between Cu and ferrite

T/K	$\sigma_1/(J \cdot m^{-2})$	$\sigma_2/(J \cdot m^{-2})$	$\bar{\sigma}/(J \cdot m^{-2})$
823	0.260 0	0.924 0	0.499 0
793	0.261 5	0.933 8	0.502 5
773	0.263 6	0.940 5	0.507 0
753	0.265 7	0.947 2	0.511 0
723	0.268 8	0.957 0	0.517 0

2 Cu 的熟化速率 m 及最终晶粒尺寸

ϵ -Cu 优先在位错上和铁素体晶界上形核, 并可通过相间沉淀方式在奥氏体/铁素体界面上形核^[4]。随后的长大过程也受 Cu 原子沿晶界、位错以及两相界面的短程扩散所控制。根据 Ostwald 熟化理论, 对 ϵ -Cu 在特定温度条件下保温时其熟化速率及最终尺寸进行计算。第二相在 Ostwald 熟化过程中的平均颗粒尺寸的熟化速率为^[2]:

$$m = \left(\frac{8\sigma V_p^2 D c_o}{9V_B c_p RT} \right)^{1/3} \quad (11)$$

式中: m - 平均颗粒尺寸的熟化速率; σ - 界面能; V_p - 第二相摩尔体积; D - 溶质原子在基体中的扩散系数; c_o - 溶质原子在基体中的平衡浓度; V_B - 控制性溶质元素的摩尔体积; c_p - 控制性元素在第二相中的平衡浓度, 一般归一化为 1; 气体常数 $R = 8.314$ J/(mol · K); 各项计算方法如下:

(1) Cu 在铁素体中的扩散系数^[2]:

$$D_{Cu-\alpha} = 300 \exp\left(-\frac{284000}{RT}\right) \quad (12)$$

(2) ϵ -Cu 第二相摩尔体积 V_p 和控制性元素 Cu 的摩尔体积 V_B 是相同的, 由 Cu 的室温点阵常数 0.361 509 nm 和线膨胀系数 $16.5 \times 10^{-6}/K$, ϵ -Cu 为 fcc 结构, 可算出其摩尔体积为:

$$V_{Cu} = \{0.361509 \times [1 + 16.5 \times 10^{-6} \times (T - 293)]\}^3 \times 6.022 \times 10^{-4} \times \frac{1}{4}$$

温度对于 Cu 的摩尔体积影响不大, 在 520 °C 时可取摩尔体积为:

$$V_{Cu} = 0.73 \times 10^{-5} m^3 \cdot mol^{-1}$$

(3) Cu 在基体中的原子浓度为:

$$c_o = \frac{[Cu] \bar{A}_{Fe}}{100A_{Cu}} = \frac{10^{2.983 - 3.093/T} \bar{A}_{Fe}}{100A_{Cu}} \quad (13)$$

上式中固溶量 [Cu] 可由 Cu 在铁素体中的固溶度公式求得:

$$\lg[Cu]_{\alpha} = 2.983 - 3.093/T \quad (14)^{[2]}$$

在实验研究中设计钢的主要成分为 (%): 0.06C, 1.50Mn, 0.30Si, 0.02Ti, 0.04Nb, 0.40Cu。

Cu 在奥氏体中一般都不会析出, 针对贝氏体试验钢中 Cu 含量为 0.4%, 当终轧后分别快冷到 550, 520, 500, 480, 450 °C 保温时, Cu 在铁素体中析出量

表 2 Cu 在铁素体中的固溶和析出量/%

Table 2 Solution and precipitation amount of Cu in ferrite /%

T/K	固溶量 [Cu] _α	析出量 Cu-[Cu] _α
823	0.167 8	0.232 0
793	0.121 0	0.279 0
773	0.095 9	0.304 0
753	0.075 0	0.324 9
723	0.051 0	0.349 0

表 3 ε-Cu 在铁素体中的熟化速率

Table 3 Ripening rate of ε-Cu in ferrite

T/K	D/(m ² ·s ⁻¹)	c _v	m/(nm·s ^{-1/3})
823	2.830 × 10 ⁻¹⁶	0.001 475	0.582 0
793	5.833 × 10 ⁻¹⁷	0.001 060	0.312 7
773	1.910 × 10 ⁻¹⁷	0.000 842	0.201 9
753	5.916 × 10 ⁻¹⁸	0.000 659	0.127 3
723	9.001 × 10 ⁻¹⁹	0.000 448	0.060 8

计算见表 2。Cu 在铁素体中的扩散系数 D 、原子浓度 c_v 和熟化速率计算结果如表 3。

铁素体基体中存在大量位错等晶体缺陷,这些缺陷为 Cu 的析出提供高能量区和扩散通道,较高温度时,会加速铜在钢中的扩散,823 K 比 723 K 的扩散速率大 1 000 倍,熟化速率是其 10 倍左右。随温度降低,Cu 在铁素体中的熟化速率不断减小(图 1)。

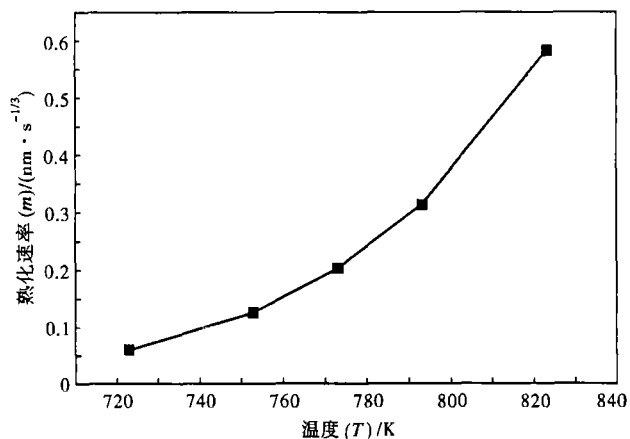


图 1 温度对 ε-Cu 在铁素体中的熟化速率的影响

Fig. 1 Effect of temperature on ripening rate of ε-Cu in ferrite

对于铜从 bcc-9 R 结构转变为 fcc 结构,存在一临界尺寸,经典形核理论计算为 1.6 nm^[5],试验观测分别为 4.5 nm^[6]和 2.5 nm^[3]。

当终轧后快冷到 520 °C 并保温 30 s 时,取 ε-Cu 析出尺寸为 4.5 nm,熟化速率为 0.312 7 nm·s^{-1/3},则 ε-Cu 颗粒尺寸为:

$$d_{30s} = \sqrt{d_0^3 + (2m)^3 t} = \sqrt{4.5^3 + (2 \times 0.3127)^3 \times 30} = 9.92 \text{ nm} \quad (15)$$

如果考虑体积分数的影响,尺寸还将更大。根据第二相强化公式,屈服强度计算公式^[2]:

$$YS_p = \frac{Gb}{\pi K} \times \frac{f^{1/2}}{(0.854 - 1.2f^{1/2})d} \ln\left(\frac{1.2d}{2b}\right) \quad (16)$$

式中:K-对刃型位错为 1-ν;G-80 650 MPa;ν-泊松比为 0.291;b-0.248 24 nm;d-颗粒尺寸。

ε-Cu 在钢中所占的体积份数为(520 °C 为例):

$$f = (\text{Cu} - [\text{Cu}]_{\alpha}) \cdot \frac{\rho_{\text{Fe}}}{\rho_{\text{Cu}}} = 0.279 \times 7.875 \div 8.934 \div 100 = 0.2459\%$$

将体积份数 0.245 9% 代入(16)式可得屈服强度 $YS_p = 142.8 \text{ MPa}$ 。

这只是一个估算结果,因为实际中 Cu 冷却到 520 °C 保温时,有可能正处于 bcc 富集团簇到 bcc-9 R 的转化期,而且 30 s 的时间有可能还没有达到向 fcc 的转化临界点。一旦在实际中确定了 ε-Cu 析出尺寸,就可以根据(15)和(16)式计算出 ε-Cu 增加的屈服强度大小。

3 结论

(1) 铁素体基体中的位错等晶体缺陷为 Cu 的析出提供高能量区和扩散通道,温度升高会加速铜的扩散,823 K 比 723 K 的扩散速率大 1 000 倍。

(2) Cu 在铁素体中的熟化速率随着温度的下降,熟化速率不断减小,823 K 比 723 K 时的熟化速率大 10 倍左右。

(3) 取 ε-Cu 析出尺寸为 4.5 nm,在 520 °C 熟化速率为 0.312 7 nm·s^{-1/3},这样得出的颗粒尺寸为 9.92 nm,提高强度 142.8 MPa。

参考文献

- Ozbaysal K, Inal O T. Age-hardening Kinetics and Microstructure of PH 15-5 Stainless Steel After Laser Melting and Solution Treating. Materials Science 1994(29):1471
- 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相. 北京:冶金工业出版社,2006
- Goodman S R, Brenner S S, Low J R. An FIM-Atom Probe Study of the Precipitation of Copper From Iron - 1.4 at Pct Copper. Metallurgical and Materials Transactions, 1973(4):2363
- Howell P R. Microstructural Development in HSLA-100 Steel. Weld Metals, 15 Oct, 1990:6
- Osamura, Okuda H, Asano K, et al. Sans Study of Phase Decomposition in Fe-Cu Aooly with Ni and Mn Addition. ISIJ International, 1994 (34):346
- Hornbogen E, Glenn R C. A Metallographic Study of Precipitation of Copper From Alpha Iron. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1960, 218(6):1064

李广敏(1982-),男,硕士,贝氏体钢研究。

收稿日期:2008-03-03