

## 利用经验电子理论(EET)分析Al对Fe-Cr高温合金冲击韧性的影响

高雪云<sup>1</sup> 陈守良<sup>2</sup> 王海燕<sup>2,3</sup> 侯景利<sup>3</sup> 任慧平<sup>3</sup>

(1 中冶东方工程技术有限公司长材事业部,包头 014010; 2 北京科技大学材料科学与工程学院,北京 100083;  
3 内蒙古科技大学材料与冶金工程学院,包头 014010)

**摘要** 采用 Thermal calc 热力学软件,计算了新型含铝 Fe-Cr 合金(1.60C, 26.00Cr, 5.50Al, 0.50Ni, 0.12Y)的相图,结合 X 射线衍射分析,确定了该合金的相组成。在此基础上,运用固体与分子经验电子理论(EET),分析了普通高铬铸铁和含铝 Fe-Cr 合金的价电子结构、共价键键能以及晶格电子数,从电子层面揭示含铝 Fe-Cr 合金冲击韧性下降的微观机理。结果表明,添加 5.50% Al 后,Fe-Cr 合金中出现了含铝结构单元,这些单元中最强键共价电子对数从 0.486 40 降低为 0.450 31,次强键共价电子对数也从 0.199 83 降低到 0.118 88,同时晶格电子数有所减少,从而导致其冲击韧性下降。含 5.50% Al 的 Fe-Cr 高温合金冲击韧性的 EET 预测结果与实测结果吻合良好。

**关键词** 铝 Fe-Cr 合金 冲击韧性 经验电子理论

## An Analysis on Effect of Al on Impact Toughness of Fe-Cr High Temperature Alloy by Empirical Electron Theory (EET)

Gao Xueyun<sup>1</sup>, Chen Shouliang<sup>2</sup>, Wang Haiyan<sup>2,3</sup>, Hou Jingli<sup>3</sup> and Ren Huiping<sup>3</sup>

(1 Long Product Division, Zhongye East Engineering Technology Co Ltd, Baotou 014010;  
2 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083;  
3 School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010)

**Abstract** The phase diagram of a new aluminium-bearing Fe-Cr alloy (1.60C, 26.00Cr, 5.50Al, 0.50Ni, 0.12Y) is calculated by using thermodynamics software Thermal calc, and combined with X-ray diffraction analysis the phase composition of the new alloy is defined. On this basis, the valence electron structure, covalent bond energy and lattice electrons of conventional high chromium cast iron and aluminum-bearing Fe-Cr alloys are analyzed by using solid and molecule empirical electron theory (EET) to reveal the mechanism for impact toughness decreasing of aluminum-bearing Fe-Cr alloy at electronic level. Results show that with adding 5.50% Al, the aluminum-bearing structure units occur in Fe-Cr alloy, the strongest bond covalent electron pairs in the units decrease from 0.486 40 to 0.450 31, second strong bond covalent electron pairs also decrease from 0.199 83 to 0.118 88, while the number of lattice electrons decreases led to the impact toughness lowering. The EET predicting results for impact toughness of Fe-Cr alloy containing 5.50% Al nicely coincide with the test measured results.

**Material Index** Aluminium, Fe-Cr Alloy, Impact Toughness, Empirical Electron Theory

高铬 Fe-Cr 合金是在矿山、冶金、电力等行业广泛使用的耐磨耐高温材料,为了进一步提高其热强性与高温抗氧化性能,满足实际生产需求,一般采用添加 Al 元素的方法。该元素的加入可以使铸件在高温下形成更加致密的保护膜,减缓合金腐蚀失效进程<sup>[1,2]</sup>。同时,Al 还可以提高铸铁的相变温度,使铸铁在使用温度范围内不发生固态相变,以减少由此而造成的体积膨胀,即具有抗生长能力<sup>[3]</sup>。但是,随着 Al 含量的增加,材料冲击韧性会有一定下降,因此,Al 的添加量一般应控制在 3% ~ 7%<sup>[4]</sup>。国内外研究者对于 Al 元素增加导致铸铁脆性增加的微观结构机理研究少有报道。

然而,建立材料的微观结构与其宏观性能之间的关系是进行材料研究设计的基础。课题组前期开

发的新型含铝高铬铸铁合金,在 900 °C 含 S、F 高温气氛中具有良好的抗氟腐蚀和硫腐蚀性能,当添加铝元素后,冲击韧性会有所降低。本研究将利用“固体与分子经验电子理论”(简称 EET)<sup>[5]</sup>,将合金成分、结构、性能关系的研究由原子层次深化到电子层次。通过 EET 理论的键距差(BLD)方法<sup>[6]</sup>,借助相图分析,结合实验研究,计算含铝高铬铸铁的原子组态和价电子结构,从电子层面上揭示含铝高铬铸铁冲击韧性下降的微观原因,分析 Fe-Cr 系高铬铸铁中 Al 元素的作用机理,为高铬铸铁中 Al 含量的控制提供理论依据,加快新型含铝高铬铸铁的工业生产实用化进程。

### 1 实验材料及计算方法

实验所用材料为普通 Fe-Cr 合金和本研究前期

设计的新型含铝 Fe-Cr 合金,其合金成分如表 1 中 No1 和 No2 所示。将两种成分合金各制作 3 个 (mm)10 × 10 × 50 冲击试样,利用 JB-5 型冲击试验机测试两种成分合金室温下的冲击韧性,计算其平均值。

表 1 实验合金化学成分/%  
Table 1 Chemical composition of test alloys /%

合金	C	Si	Cr	Al	Mn	P	S	Ni	Y
No1	1.60	≤ 0.50	26.00	0	≤ 0.50	≤ 0.030	≤ 0.030	0.50	0.12
No2	1.60	≤ 0.50	26.00	5.50	≤ 0.50	≤ 0.030	≤ 0.030	0.50	0.12

固体与分子经验电子理论的核心为原子的杂化状态和键距差法 (BLD)<sup>[6]</sup>。利用已知的晶格参数求得晶体中各原子的杂化状态和它们之间的共价电子分布,建立晶体或分子的价电子结构。进行 BLD 计算的前提是必须知道晶体结构类型、晶格常数和原子坐标参数的具体数值。该计算所用的基本理论工具是共价键的键距公式。即:

$$D_{\alpha}^{u-v}(n_{\alpha}) = R_u(l) + R_v(l) - \beta \lg n_{\alpha} \quad (1)$$

式中: $D_{\alpha}^{u-v}(n_{\alpha})$ - 原子  $u$  和  $v$  间共价键  $n_{\alpha}$  间的键距; $\alpha$ - 两个原子之间不可忽略的价键, $\alpha = A, B, C, D \dots$ ;  $R(l)$ - 原子在某杂阶状态时的单键半距; $n_{\alpha}$ -  $\alpha$  价键上

的共价电子数; $\beta$ - 常数,这里选择  $\beta = 0.0710 \text{ nm}$ 。

余氏理论认为,在一个结构单元内的全部共价键上的总共价电子数等于该结构单元内全部原子的总共价电子数:

$$n_A \sum I_{\alpha} r_{\alpha} = \sum n_c \quad (2)$$

式中: $n_A$ - 最短共价键上的共价电子数; $I_{\alpha}$ -  $\alpha$  键的等同键数; $r_{\alpha}$ - 各共价键上分布的共价电子数与最短共价键上电子数的比值; $n_c$ - 单元内各原子贡献的共价电子对数。将式(1)与(2)联立,根据已知的原子杂化表,对所涉及原子的各个杂阶的单键半距  $R(l)$ 、共价电子数  $n_c$  代入方程组进行试算,这样对不同原子的每个杂阶组合可以计算出相应的  $n_{\alpha}$  值。将  $n_{\alpha}$  值代入键距方程,得出理论键距  $\bar{D}_{\alpha}^{u-v}$ 。当所取的杂阶符合原子所处的实际状态时,计算出的理论键距  $\bar{D}_{\alpha}^{u-v}$  应与实验键距  $D_{\alpha}^{u-v}$  一致,根据经验,在一级近似下,两者之差的绝对值小于  $0.005 \text{ nm}$  即满足条件。

## 2 价电子理论模型

根据实验合金成分,采用 Thermal calc 热力学软件,计算了该材料的相图,如图 1(a) 所示。相图计算结果显示,常温下该合金的组织为铁素体基体,以及  $M_{23}C_6$  与  $M_7C_3$  碳化物。需要说明的是,由于浇铸过程属于不平衡冷却,在常温下碳化物应以  $M_7C_3$  为主,图 1(b) 中的 XRD 分析也证明了这一点。

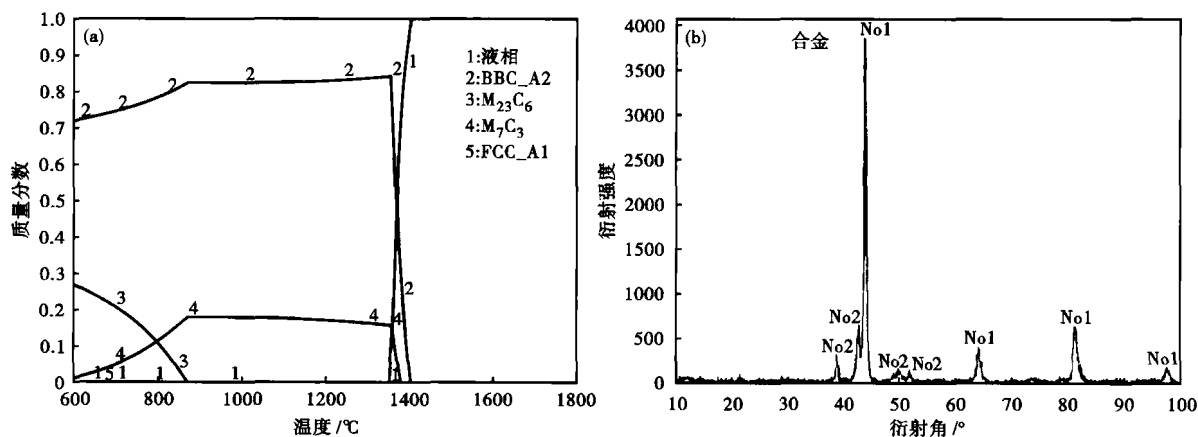


图 1 实验合金相图(a)和 X 射线衍射图谱(b)  
Fig. 1 Phase diagram (a) and X-ray diffraction analysis (b) of test alloys

本实验含铝高铬铸铁由铁素体基体和碳化物组成,根据余氏理论的平均晶胞模型,该合金基体中的价电子结构为  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\alpha\text{-Fe-C}$ ,  $\alpha\text{-Fe-Cr}$ ,  $\alpha\text{-Fe-Al}$ ,  $\alpha\text{-Fe-Cr-Al}$  等晶胞价电子结构的混合。 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\text{Fe-Cr}$  等晶胞的价电子结构已做过计算<sup>[7]</sup>,由于 C 在铁素体中溶解度很低,室温下仅为  $0.007\%$ ,因此本次计算省

去 Fe-C 价电子计算。随着 Al 含量增加,高铬铸铁脆性增大,作为决定性因素,Al 必须纳入计算范围。同时,Cr 的固溶强化效果也是不容忽视的,所以选择 Fe-Cr-Al 价电子结构进行计算。Cr 元素的晶体结构为 A2 (BCC) 结构,含铝高铬铸铁的基体也是 A2 型结构。由于 Cr 与  $\alpha\text{-Fe}$  的晶格常数相近,置换

固溶与  $\alpha$ -Fe 后,其晶格常数基本保持不变。在进行价电子结构计算时,Cr 取代体心立方结构的体心位置和顶角位置是等效的<sup>[7]</sup>。Al 在室温下固溶于 Fe 形成无序固溶体,也是随机占据体心立方点阵的体心和顶角位置<sup>[8]</sup>。同时,考虑到该成分合金不可能在同一晶胞中溶入两个合金元素的原子,因此,含 Al、Cr 的  $\alpha$ -Fe-Al-Cr 的计算模型如图 2(a) 所示。图 2(b) 为未溶入 Al 原子的  $\alpha$ -Fe-Cr

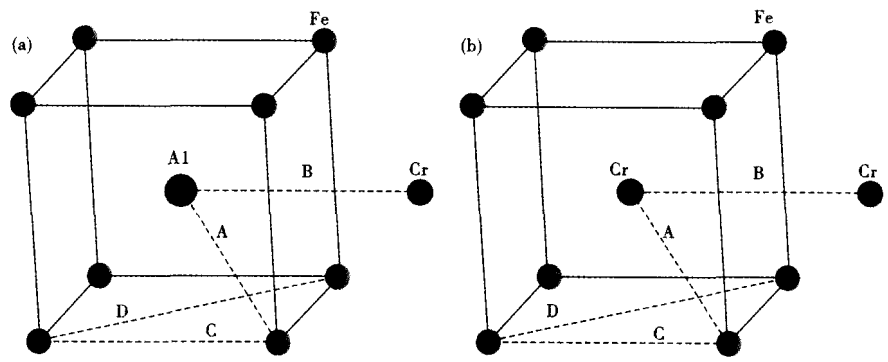


图 2 计算单元模型:(a)  $\alpha$ -Fe-Al-Cr; (b)  $\alpha$ -Fe-Cr  
Fig. 2 Calculation unit model: (a)  $\alpha$ -Fe-Al-Cr; (b)  $\alpha$ -Fe-Cr

Fe-Cr 模型。根据键距差 (BLD) 方法,在确定晶体结构和原子位置之后,还需确定晶格常数。在溶入 Al 原子后, $\alpha$ -Fe 的晶格常数( $c$ )随 Al 的增加,呈线性变化,可由(3)式求得:

$$c = 0.286\ 63 + 0.000\ 163\ 5x \quad (3)$$

式中: $x$ -合金中含 Al 的原子百分数; $c$ -晶格常数(nm)。

### 3 结果与讨论

根据原子杂化表<sup>[9]</sup>,Fe 原子在  $\alpha$ -Fe 中处于甲种( $a$ 种)杂化,甲种杂化共有 18 种杂化状态;Cr 原子甲种杂化也有 18 种杂化状态;Al 原子有 6 种杂化状态。根据张建民和刘志林<sup>[8,10]</sup>等人的报道,并结合余氏理论常用的试算方法,选择 Fe 处于甲种 11 阶( $a11$ ),Al 处于 4 阶,Cr 处于甲种 11 阶。按照 BLD 算法把以上已知数据代入进行计算,并根据

$\Delta D_{n\alpha} = |\overline{D_{n\alpha}^{u-v}} - D_{n\alpha}^{u-v}| < 0.005\ \text{nm}$  判断所设原子状态是否与实际符合,计算参数和结果如表 2 所示。

表 2 中的左侧为  $\alpha$ -Fe-Al-Cr 价电子结构,右侧为  $\alpha$ -Fe-Cr 价电子结构,在每部分中列出了计算时选取的各原子杂阶的相应参数  $\sigma$ 、 $C_{i\sigma}$ 、 $n_c$ 、 $n_l$ 、 $n_{T\sigma}$ 、 $R(l)$  等。其中  $\sigma$  为原子的杂化状态, $C_{i\sigma}$  为原子在  $\sigma$  阶杂化状态时含  $l$  态的成分, $n_c$ 、 $n_l$ 、 $n_{T\sigma}$  表示原子第  $\sigma$  杂阶的共价电子数、晶格电子数和总价电子数, $E_\alpha$  为结合键能。

由表 2 可以看出,加入 Al 元素的  $\alpha$ -Fe-Cr 结构模型中,最强键为  $D_{nA}^{\text{Al-Fe}}$  键(键能 175.011 27 kJ/mol),共价键为 16 条,每条键上分布着 0.450 31 对共价电子;次强键为  $D_{nB}^{\text{Al-Cr}}$ ,共价键为 12 条,每条键上分布着 0.118 88 对共价电子;最弱的  $D_{nD}^{\text{Fe-Fe}}$  键有 12 条,每条键上分布着 0.001 80 对共价电子。

通过未溶入 Al 元素的  $\alpha$ -Fe-Cr 价电子结构计

表 2  $\alpha$ -Fe-Al-Cr 和  $\alpha$ -Fe-Cr 价电子结构  
Table 2 Valence electron structure of  $\alpha$ -Fe-Al-Cr and  $\alpha$ -Fe-Cr

原子	$\alpha$ -Fe-Al-Cr						$\alpha$ -Fe-Cr						
	$\sigma$	$C_{i\sigma}$	$n_c$	$n_l$	$n_{T\sigma}$	$R(l)/\text{nm}$	$\sigma$	$C_{i\sigma}$	$n_c$	$n_l$	$n_{T\sigma}$	$R(l)/\text{nm}$	
Fe	a11	0.478 9	4.207 5	0.873 0	5.563 5	0.107 51	a11	0.478 9	4.207 5	0.873 0	5.563 5	0.107 51	
Cr	a11	0.708 6	3.293 2	0.586 5	3.879 7	0.118 48	a11	0.708 6	3.293 2	0.586 5	3.879 7	0.118 48	
Al	4	0.764 8	2.529 6	0.470 4	3	0.119 0							
键名	$I_\alpha$	$D_{n\alpha}/\text{nm}$	$\overline{D_{n\alpha}}/\text{nm}$	$n_\alpha$	$\Delta D_{n\alpha}/\text{nm}$	$E_\alpha/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	键名	$I_\alpha$	$D_{n\alpha}/\text{nm}$	$\overline{D_{n\alpha}}/\text{nm}$	$n_\alpha$	$\Delta D_{n\alpha}/\text{nm}$	$E_\alpha/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$D_{nA}^{\text{Al-Fe}}$	16	0.249 75	0.251 11	0.450 31	0.001 4	175.011 27	$D_{nA}^{\text{Cr-Fe}}$	16	0.248 24	0.248 21	0.486 40	0.000 03	237.197 44
$D_{nB}^{\text{Al-Cr}}$	12	0.287 52	0.288 89	0.118 88	0.001 4	72.093 95	$D_{nB}^{\text{Cr-Cr}}$	12	0.286 64	0.286 61	0.199 83	0.000 03	95.376 32
$D_{nC}^{\text{Fe-Fe}}$	6	0.288 39	0.289 75	0.088 61	0.001 4	30.867 61	$D_{nC}^{\text{Fe-Fe}}$	6	0.286 64	0.286 61	0.098 10	0.000 03	34.382 14
$D_{nD}^{\text{Fe-Fe}}$	12	0.407 85	0.409 21	0.001 80	0.001 4	0.480 82	$D_{nD}^{\text{Fe-Fe}}$	12	0.405 37	0.405 34	0.002 09	0.000 03	0.550 14

算结果,得出最强键为  $D_{nA}^{\text{Cr-Fe}}$  键(键能 237.197 44 kJ/mol),共价键为 16 条,每条键上分布着 0.486 40 对共价电子;次强键为  $D_{nB}^{\text{Cr-Cr}}$ ,共价键为 12 条,每条键上分布着 0.199 83 对共价电子;最弱的  $D_{nD}^{\text{Fe-Fe}}$  键有

12 条,每条键上分布着 0.002 09 对共价电子。

在固溶入 Al 后,晶格中原来的最强键  $D_{nA}^{\text{Cr-Fe}}$  键被  $D_{nA}^{\text{Al-Fe}}$  代替,键能由 237.197 44 kJ/mol 降低到 175.011 27 kJ/mol;次强键  $D_{nB}^{\text{Cr-Cr}}$  键被  $D_{nB}^{\text{Al-Cr}}$  键所代

替,键能也从 95.376 32 kJ/mol 降低到 72.093 95 kJ/mol。同时,最强和次强键上的共价电子数也随着 Al 的溶入而减少,如表 2 所示。根据计算的键上共价电子对数,可判断键的强弱,共价电子对数越多,表明成键的两个原子结合得越强<sup>[10,11]</sup>。由表 2 的价电子结构数据可知,与普通高铬铸铁相比,加入 Al 元素后的高铬铸铁键上共价电子对数减少,表明其原子键作用减弱,原子间结合力减小,从而导致基体强度降低,冲击韧性下降。

晶格电子为多个原子组成的固体体系内,由 3 个或更多的原子所围绕的空间内的价电子<sup>[12]</sup>。EET 理论认为,同一结构中,晶格电子数越多,塑性越好。晶格电子之所以引起塑性,是因为晶体内原子间的键络断开之前,键上的共价电子起主要作用。而在外力作用下,当晶体滑移或解理时,共价键断开的瞬间,晶格电子将起到维系原子间结合的作用,使晶体不宜分开,表现为塑性变形<sup>[13]</sup>。在  $\alpha$ -Fe 体心中溶入 Al 原子后,其平均晶格电子数为 0.832 7,而溶入 Cr 原子后,晶格电子数则为 0.890 75,也就是说,含 Al 晶格比含 Cr 晶格的晶格电子数少,可以认为在高铬铸铁中溶入部分 Al 原子后,基体中会出现韧性较差的含 Al 晶胞,这部分晶胞将会成为抵抗冲击载荷的薄弱环节,使得含铝高铬铸铁冲击韧性降低。

本实验测得,表 1 中 No1 合金即传统 Fe-Cr 合金的冲击韧性平均值为 6.2 J/cm<sup>2</sup>,而 No2 合金也即

添加 5.5% Al 之后的合金,其冲击韧性下降为 3.5 J/cm<sup>2</sup>。

前期研究工作表明,普通 Fe-Cr 合金的冲击断口形貌主要为韧窝形貌,韧性相较多,而含铝新型 Fe-Cr 合金的冲击断口具有扇形花样和舌状花样等解理形貌特征,属于脆性断裂。

由此看来,使用 EET 理论预测冲击韧性结果与实验所测结果是相吻合的,这对于 Fe-Cr 合金中 Al 含量的控制具有重要意义,可为含铝高铬铸铁的实用化研究提供理论依据。

#### 4 结论

(1) Al 元素固溶入高铬铸铁后,在原有  $\alpha$ -Fe 晶胞组成的固溶体基体中增加了  $\alpha$ -Fe-Al 单元,使得部分 Cr-Cr 键被 Al-Cr 键代替,价电子对数由 0.199 83 降低为 0.118 88;同时,原来的 Cr-Fe 键被 Al-Fe 键部分代替,价电子对数也从 0.486 40 降低为 0.450 31,这样的变化降低了基体的原子结合力。

(2) Cr 原子固溶于  $\alpha$ -Fe 晶胞中后,晶格电子数为 0.890 75;而 Al 原子固溶后,晶格电子数降低为 0.832 7,晶格电子数减少导致在受外力作用下共价键断开时,维系原子间结合的能力减弱,从而造成材料的冲击韧性下降。

(3) 使用 EET 理论预测冲击韧性结果与实验所测结果吻合良好,这可为含铝高铬铸铁的研究提供理论依据,具有一定的有效性与预见性。

#### 参考文献

- Nie X, Meletis E I, Jiang J C, et al. Abrasive Wear/Corrosion Properties and TEM Analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings Fabricated using Plasma Electrolysis. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 149 (2-3): 245
- Herrmann J, Inden G, Sauthoff G. Deformation Behavior of Iron-Rich Iron-Aluminum Alloys at High Temperatures. *Acta Materialia*, 2003, 51: 3233
- Guo Erjun, Wang Liping, Huang Yongchang, et al. Effects of Rare Earths and Al on Structure and Performance of High Chromium Cast Iron Containing Wolfram. *Journal of Rare Earths*, 2006, 24: 238
- 符寒光, 洪桃生, 胡玉平. 多元合金高铬铸铁篦条的研制和应用. *现代铸铁*, 2004 (5): 32
- 孙志平, 沈保罗, 王均, 等. 利用 EET 理论预测 Fe-C-Cr 系高铬铸铁的淬硬性. *四川大学学报(工程科学版)*, 2004, 36(6): 71
- 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
- 师瑞霞, 杨瑞成, 尹衍生, 等. 合金元素对 12Cr1MoV 钢中 Fe 的自扩散和 C 的扩散能力的影响. *钢铁研究*, 2004(2): 34
- 张建民, 张瑞林, 郑伟涛, 等. Al 含量对 Fe-Al 无序固溶体性能的影响. *材料科学与工艺*, 1995, 3(3): 20
- 刘志林. 合金电子结构参数统计值及合金力学性能计算. 北京: 冶金工业出版社, 2008
- Fu Baoqin, Liu Wei, Li Zhilin. Calculation of the Surface Energy of Fcc-metals With the Empirical Electron Surface Model. *Applied Surface Science*, 2010, 256: 6899
- Gao Yingjun, Hou Xianhua, Mo Qifeng, et al. Atomic Bonding of Precipitate and Phase Transformation of Al-Cu-Mg Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 441: 241
- 彭可, 易茂中, 冉丽萍. MoSi<sub>2</sub> 和 WSi<sub>2</sub> 的价电子结构及性能分析. *金属学报*, 2006, 42(11): 1125
- 范润华, 尹衍升, 毕见强, 等. Fe-25Al 铝化物的电子结构及其本质脆性. *人工晶体学报*, 2002, 31(5): 468

高雪云(1980-),男,硕士,助理工程师,2011年北京科技大学毕业,稀土高温材料和轧制工艺研究。

E-mail: gaoxueyun126@163.com

收稿日期: 2012-02-03