

低碳钢应变时效过程模拟*

赵九洲

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

B. C. De Cooman

(Laboratory for Iron and Steelmaking, Ghent University, Technologiepark 9, B-9052 Ghent, Belgium)

摘要 在考虑渗碳体粒子影响和位错过饱和度及碳浓度变化条件下, 提出了描述在低碳钢时效过程中位错周围 Cottrell 气团形成过程的数学模型, 并以超低碳钢为实验材料进行了应变时效实验, 以验证提出的数学模型, 并分析了渗碳体粒子对 Cottrell 气团形成过程的影响。

关键词 低碳钢, 位错, 应变时效, 渗碳体粒子

中图分类号 TG142.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)01-0027-04

MODELLING OF THE STRAIN AGING PROCESS OF LOW CARBON STEELS

ZHAO Jiuzhou

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

B. C. De Cooman

Laboratory for Iron and Steelmaking, Ghent University, Technologiepark 9, B-9052 Ghent, Belgium

Correspondent: ZHAO Jiuzhou, professor, Tel: (024)23843531-55143, Fax: (024)238891320,

E-mail: zhao_jiuzhou@hotmail.com

Manuscript received 2001-04-30, in revised form 2001-08-07

ABSTRACT A model has been developed to describe the formation of the carbon atmosphere around dislocations during aging of a low carbon steel by taking into account the effects of the pre-existing cementite particles and the saturation of the dislocations. Strain aging experiments have been carried out with an ultra low carbon steel. The experimental results have been compared successfully with the theoretical calculations. The effect of the pre-existing cementite particles on the formation of the Cottrell atmosphere has been discussed.

KEY WORDS low carbon steel, dislocation, strain aging, cementite particle

位错钉扎是导致钢在时效过程中屈服强度升高的主要原因。Cottrell 等分析了碳原子向位错偏聚的动力学过程, 并在忽略了时效过程中自由碳原子浓度变化以及位错过饱和度影响的条件下, 提出了描述 Cottrell 气团形成过程的理论^[1]。实际上, Cottrell 理论仅适用于时效的初始阶段。随着时效的进行, 一方面位错的过饱和度不断增加, 碳的反向扩散增强, 另一方面, 位错线附近的应力场不断松弛, 碳向位错扩散的驱动力下降, 因此当位错过饱和度 (单位体积内偏聚至位错的碳原子数 $N(t)$ 与位错密度 N_0 之比) 大于 0.3 时, Cottrell 理论过高地估计了碳原子偏聚速度。

另外, 碳化物和晶界也会影响钢的时效过程^[2-5]。

研究表明当晶粒直径大于 $16 \mu\text{m}$ 时, 晶界的影响可以忽略^[6]。实验显示渗碳体粒子对时效过程影响很大^[7]。本文拟在 Cottrell 理论上, 通过考虑时效过程中位错过饱和度和自由碳原子浓度变化及预存在渗碳体的影响, 开发了能描述低碳和超低碳钢应变时效过程的数学模型, 分析碳向预存在渗碳体粒子偏聚对时效过程的影响, 并将数值模拟结果与实验结果进行对比分析。

1 数学模型

Cottrell 等^[1]分析了位错周围的应力场, 认为处于刃型位错受张应力一侧的碳原子能降低位错附近的应变能, 因此, 钢中碳原子向位错偏聚。对刃型位错, 碳原子与位错之间的作用能可由下式给出 (分析表明对于螺形位错, 亦存在着相当的作用能^[8])

$$V = A \frac{\sin \alpha}{r_{\text{dis}}} \quad (1)$$

* 收到初稿日期: 2001-04-30, 收到修改稿日期: 2001-08-07

作者简介: 赵九洲, 男, 1962 年生, 满族, 研究员, 博士

式中, $A = \Delta V \frac{G\lambda}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{\sin \alpha}{r_{dis}}$ (其中, λ 为 Burgers 矢量模, G 和 ν 分别为弹性模量和 Poisson 比, ΔV 为在基体中引入一个碳原子导致的体积变化); r_{dis} 和 α 分别为碳原子相对于位错线的径向与角度坐标, α 自位错滑移方向度量。

在此作用能的作用下, 碳原子垂直于 V 的等势面向位错迁移, 在 t 至 $t + \Delta t$ 时间内能向位错供应碳原子的总面积为

$$S(t) = V_{dis} \frac{\Delta t}{t^{1/3}} \quad (2)$$

式中, $V_{dis} = 2(\frac{\pi}{2})^{1/3} (\frac{AD}{kT})^{2/3}$, D 为碳的扩散系数, k 为 Boltzmann 常数, T 为热力学温度。

Cottrell 等认为, 一个由位错线所穿过的原子面最多只能偏聚 1—2 个碳原子, 1 个碳原子可以偏聚到距位错中心线 1 nm 的范围之内。对于正刃形位错, 最有利于碳原子偏聚的位置为位错线下方应变最大的位置。Cottrell 气团的中心部分由处于该位置的一列平行于位错线的碳原子组成。在距位错中心线 1—2 nm 的区域内, 由位错导致的总应变又相当于在每个原子面内加入一个碳原子, 但由于该体积变化较均匀的分布于相对较大的晶体体积内, 因此, 即使不考虑已偏聚至位错线附近的碳原子对位错应力场的松弛作用, 碳原子亦无法在此处再排成一列。所以, Cottrell 气团可以用位错线下方的一列中心碳原子和环绕其下方的由式 (3) 决定的 Maxwell-Boltzmann 型碳原子分布来描述:

$$n(r_{dis}, \alpha) = n_0 \exp(-A \sin \alpha / r_{dis} kT) \quad (3)$$

式中, n_0 为自由碳浓度, m^{-3} 。

通常, 为了保证钢具有较理想的应变时效能力, 碳原子的浓度 (质量分数) 应控制在 $(5—15) \times 10^{-6}$ 范围内。假设位错与碳原子间的相互作用参数 $A = 3 \cdot 10^{-29} \text{ N} \cdot \text{m}^2$ [1], 计算表明, 初始碳原子质量分数 $w_s = 15 \times 10^{-6}$ 的钢在 100 °C 时效时, 距位错中心线 1—2 nm 范围内碳的平衡摩尔分数不大于 0.024。这表明在时效过程中仅有一小部分碳原子能偏聚至此区域, 同时也表明, Cottrell 气团的中心部分约占偏聚至位错的碳原子总量的 98%, 它对位错钉扎起着关键作用。就 Cottrell 气团形成而言, 当一个碳原子偏聚至位错时, 该位错即失去了吸引其它碳原子的能力, 因此, 在 t 时刻的有效位错长度 $L(t) = L_0 - \lambda N(t)$, 其中, L_0 为初始位错长度, 碳原子向位错偏聚的瞬时速度应与有效位错长度 $L(t)$ 和碳原子浓度 $n(t)$ 成正比, 即

$$dN(t) = L(t)n(t)S(t)dt = L(t)n(t)V_{dis} \frac{dt}{t^{1/3}} \quad (4)$$

在时效过程中, 碳原子同时向位错和渗碳体粒子偏聚, 假设位错均匀分布 [3], 并且, 预存在渗碳体粒子也均匀分布, 在两种偏聚机制共同作用下, 基体内碳的浓度

满足

$$-V_{dis} \frac{Ln}{t^{1/3}} - 4n_p \pi N_A \bar{R}_p^2 \frac{x_{Fe_3C}}{\Omega_{Fe_3C}} \frac{d\bar{R}_p}{dt} = \frac{dn}{dt} \quad (5)$$

式中, Ω_{Fe_3C} 为渗碳体的摩尔体积, x_{Fe_3C} 为渗碳体中碳原子的摩尔分数, \bar{R}_p 为渗碳体粒子的平均半径, n_p 为预存在渗碳体粒子的数量密度, N_A 为 Avogadro 常数。

平均渗碳体粒子的长大速度由下式给出

$$\frac{d\bar{R}_p}{dt} = D \frac{\Omega_{Fe_3C}}{\Omega_\alpha} \frac{x - x^{int}}{x_{Fe_3C} - \frac{\Omega_{Fe_3C}}{\Omega_\alpha} x^{int}} \frac{1}{\bar{R}_p} \quad (6)$$

$$x^{int} = x_\infty \exp \left[\frac{2\sigma \Omega_{Fe_3C}}{R_g T} \frac{1}{\bar{R}_p} \right] \quad (7)$$

式中, x 为基体中碳原子的摩尔分数, x_∞ 为基体中的平衡碳原子的摩尔分数, x^{int} 为粒子 / 基体界面上基体中碳原子的摩尔分数, σ 为界面张力, R_g 为气体常数, Ω_α 为铁素体的摩尔体积。

2 超低碳钢应变时效实验及模拟

以超低碳钢为实验材料进行了应变时效实验, 钢的成分 (质量分数, %) 如下: Mn 0.09, P 0.045, S 0.003, Al 0.049, Ti 0.007, N 0.0016。钢中加 Ti 用于固定氮, 以保证碳原子为唯一的应变时效元素。实验过程如下: 首先对该钢进行 75% 变形的冷轧, 然后在 850 °C 退火 60 s, 再在 400 °C 过时效 180 s, 此后以 10 °C /s 的冷却速度将其冷却至室温。处理后的钢板经 1.3% 的冷轧后加工成 80 mm 标准长度的应力试样, 将这些试样沿轧制方向拉伸 2%, 在不同温度的硅油内时效, 油温控制精度为 ± 1.5 °C, 钢的平均晶粒直径约为 16 μm 。内耗实验表明, 初始自由碳原子浓度为 6.4×10^{-6} , TEM 分析显示试样内没有渗碳体粒子。

实验结果表明, 时效过程中钢的屈服强度分两步增加 (图 1), 此处 $\Delta\sigma$ 为屈服强度的增加值, 被定义为时效处理时间 t 后试样的上屈服强度与时效处理前试样的下屈服强度之差。这种现象在文献中也有报道, 研究者认为这是时效的 Cottrell 机制与碳化物沉淀析出共同作用的结果 [9]。进一步分析表明, 在本实验给出的 $\Delta\sigma - t$ 曲线上, 这两步增加是明显分开的, 见图 1。这说明在这些实验中这两种时效机制互不影响, 屈服强度的第一步增加完全是由 Cottrell 气团形成导致的, 因此可以与理论预测结果相比较。

图 2 为 $\Delta\sigma / \Delta\sigma_{max}$ 随时效时间的变化曲线, $\Delta\sigma_{max}$ 为 Cottrell 气团刚形成时的 $\Delta\sigma$, 在本实验中, $\Delta\sigma_{max}$ 几乎恒为 30 MPa (见图 1)。

在没有渗碳体粒子时, 时效过程中位错的过饱和度可通过积分式 (4) 得到

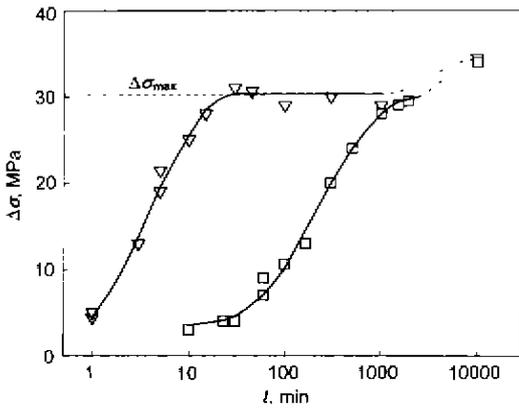


图 1 2% 预应变试样在 100 和 50 °C 时效时屈服强度随时间增加

Fig.1 Increase in yield strength $\Delta\sigma$ vs aging time t for 2% prestrained specimens aged at 100 °C (triangle) and 50 °C (square)

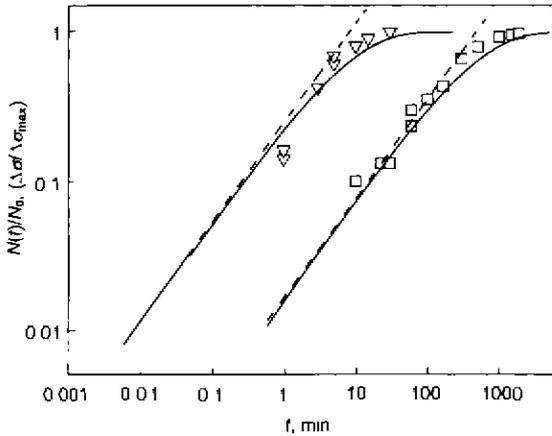


图 2 2% 预应变试样在 100 和 50 °C 时效时 $N(t)/N_0$ 或 $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{max}$ 随时间增加

Fig.2 Fraction increases in $N(t)/N_0$ or $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{max}$ for 2% prestrain specimens aged at 100 °C (triangle) and 50 °C (square). The solid lines and the dashed lines are the dislocation saturation levels predicted with Eq.(8) and Cottrell theory, respectively

$$\frac{N(t)}{N_0} = \frac{1 - \exp\left[\frac{3}{2}(L_0 - n_0\lambda)V_{dis}t^{2/3}\right]}{1 - \frac{N_0}{n_0} \exp\left[\frac{3}{2}(L_0 - n_0\lambda)V_{dis}t^{2/3}\right]} \quad (8)$$

取 $A = 3 \times 10^{-29} \text{ N}\cdot\text{m}^2$ [1], $D = 2 \times 10^{-6} \cdot e^{84018/R_g T} \text{ m}^2/\text{s}$ [9], 根据 Kozeschnik 等 [10] 的研究结果, 预应变 2% 试样的位错密度 N_0 取为 $1.01 \times 10^{13} \text{ m}^3$, 用 Cottrell 理论和本文发展的数学模型预测了试样在时效过程中的位错过饱和度 $N(t)/N_0$, 结果亦示于图 2. 它表明与 Cottrell 理论相比, 本模型给出的 $N(t)/N_0 - t$ 曲线能更好地预测时效过程中 $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{max}$ 随时效时间的变化关系, 尤其是在 Cottrell 气团形成的后期. 实际上, 考虑到先扩散到位错的碳原子比后扩散到位

错的碳原子能更有效地钉扎位错, 本模型给出的结果非常合理. 这可通过以时效时间为联系, 将 $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{max}$ 表示为 $N(t)/N_0$ 的函数进一步显示出来. 从图 3 可见, 本模型给出的 $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{max} - N(t)/N_0$ 曲线由两部分组成, 在时效的初始阶段, $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{max}$ 随时间线性增加, 直线的斜率大于 1. 反映了先到达位错的碳原子能更有效地钉扎位错. 当位错过饱和度 $N(t)/N_0 > 0.60$ 时, 屈服强度的增加速度减慢. 本模型的计算结果表明, 随着 $N(t)/N_0$ 趋向于 1, $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{max}$ 逐渐逼近于 1. 这与 Cottrell 的观点一致, 即拖动一位错的力几乎完全取决于位错与 Cottrell 气团的中心碳原子列之间的相互作用. 因为: (1) 这些碳原子距位错线很近, 因此与位错的作用很强. (2) 需克服位错与碳原子间相互作用而拖动位错的力在位错自平衡位置移动很小距离时即达到它的最大值. 在如此小的移动条件下, Cottrell 气团的中心碳原子列以外的碳原子对此力的贡献很小. 与本文发展的模型相比, 虽然 Cottrell 提出的公式也预测在 Cottrell 气团形成的前期屈服强度随 $N(t)/N_0$ 线性增加, 此直线的斜率较小, 并且根据该公式的预测, 只有在 $N(t)/N_0 \approx 3$ 时, 屈服强度才能达到其最大值.

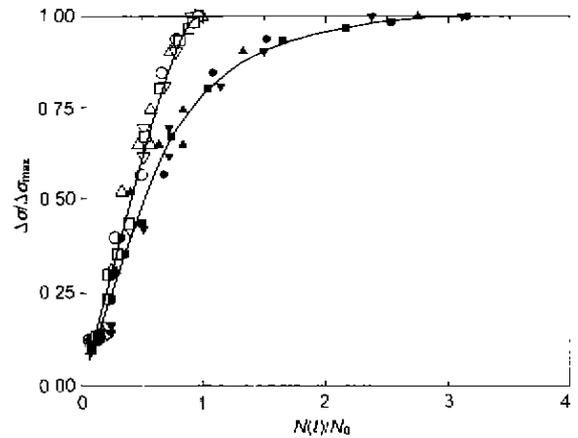


图 3 2% 预应变试样在 50, 75, 100 和 140 °C 时效时 $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{max}$ 随由式 (5) 预测的位错过饱和度和由 Cottrell 理论预测的位错过饱和度变化曲线

Fig.3 Fraction increases in yield stress as dislocation saturation levels predicted with present model (hollow symbol) and Cottrell model (solid symbol) for 2% prestrain specimens aged at 50 °C (square), 75 °C (circle), 100 °C (down triangle) and 140 °C (up triangle)

3 渗碳体粒子对 Cottrell 气团形成过程影响的分析

求解式 (5) 可以分析渗碳体粒子对 Cottrell 气团形成过程的影响. 假定晶界厚度为 3 个原子 [11], 渗碳体粒子为球形 (当钢中碳的质量分数 $w_0 < 2 \cdot 10^{-4}$ 时这一

假设合理), 对于普通碳钢, 由碳的守恒关系, 预存在渗碳体粒子的数量密度可由下式计算^[6]

$$n_p = \frac{(1 - \frac{6\lambda}{d_g})\rho_m(w_0 - w_s) - \frac{2\lambda}{d_g}\rho_m w_0}{\frac{4}{3}\pi\bar{R}_{p0}^3\rho_{Fe_3C}w_{Fe_3C}} \quad (9)$$

式中, ρ_m 和 ρ_{Fe_3C} 分别为基体和渗碳体的密度; w_s , w_0 和 w_{Fe_3C} 分别为基体、晶界和渗碳体内碳原子的浓度 (质量分数); d_g 为晶粒平均直径; 当钢中碳的浓度 (质量分数) $w_0 < 0.02\%$ 时, $w = w_0$, 否则 w 取为 0.02% ; \bar{R}_{p0} 为渗碳体粒子的初始平均半径.

假设位错密度 $N_0 = 8.6 \times 10^{12} \text{ m/m}^3$, 钢的碳浓度为 200×10^{-6} , 初始自由碳浓度 $w_s = 10 \times 10^{-6}$, 晶界内

的碳原子浓度为在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时与碳浓度为 10×10^{-6} 的基体相平衡的碳浓度^[6], 取粒子 / 基体间的界面张力 $\sigma = 0.7 \text{ J/m}^2$ ^[13]. 图 4 示出渗碳体粒子的长大和基体中的自由碳原子浓度的关系. 图 5 给出在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时效 120 s 后位错过饱和度 $N(t)/N_0$ 与渗碳体粒子初始平均半径 \bar{R}_{p0} 的关系. 从图可见, 当 $\bar{R}_{p0} < 2.5 \text{ nm}$ 时, 与其基体的平衡碳浓度 (质量分数) $w^{int} > 10 \times 10^{-6}$, 因此, 渗碳体粒子将溶解而使基体的碳浓度增加, 导致 Cottrell 气团的形成速度加快, 这一现象已为实验证实^[7]. 当 $\bar{R}_{p0} = 2.5 \text{ nm}$ 时, 与渗碳体粒子平衡基体的碳的质量分数 $w^{int} = 4.7 \times 10^{-5}$, 与基体的初始自由碳浓度 w_s 相近, 因此渗碳体粒子几乎不影响 Cottrell 气团的形成. 当 $\bar{R}_{p0} > 2.5 \text{ nm}$ 时, 碳向渗碳体偏聚. 图 5 亦示出此偏聚对 Cottrell 气团的形成速度的影响. 计算表明, 当 $\bar{R}_{p0} > 10 \text{ nm}$ 时, 碳向渗碳体粒子的偏聚对 Cottrell 气团形成的影响很小.

4 结论

(1) 在考虑渗碳体粒子和位错过饱和度影响条件下, 提出了描述在低碳钢时效过程中位错周围 Cottrell 气团形成过程的数学模型, 以超低碳钢为实验材料进行了应变时效实验, 实验结果与理论预测相比较表明所提出的模型能很好地描述 Cottrell 气团的形成过程.

(2) 计算表明当预存在渗碳体粒子尺寸很小时, 时效过程中渗碳体粒子由于界面能的作用而溶解, 基体的碳浓度增加, Cottrell 气团形成速度加快; 当渗碳体粒子尺寸较大时, 与其相平衡的基体碳浓度小于基体的平均浓度, 时效过程中渗碳体粒子长大, 基体的自由碳浓度下降, Cottrell 气团形成速度减慢.

参考文献

- [1] Cottrell A H, Bilby B A. *Proc Phys Soc.* 1949; 62A: 783
- [2] Pradhan R. *Metallurgy of Vacuum-Degassed Steel Products*. Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society, 1990: 309
- [3] Snick A V, Lips K, Vandeputte S, De Cooman B C, Dilewijns J. In: Bleck W ed. *Modern Low Carbon and Ultra Low Carbon Sheet Steels for Cold Forming: Processing and Properties*, Vol.2, Aachen: Verlag Mainz Wissenschaftsverlag, 1998: 413
- [4] Messien P, Leroy V. *Steel Res*, 1989; 60: 320
- [5] Hanai S, Takemoto N, Tokunaga Y, Mizuyama Y. *Trans Iron Steel Inst Jpn*, 1984; 24: 17
- [6] Zhao J Z, De A K, De Cooman B C. *ISIJ Int.* 2000; 40: 725
- [7] Hinchliffe C E, Smith G D W. *Mater Sci Technol*, 2001; 17: 148
- [8] Baird J D. *Iron Steel*, 1963. 36. 368
- [9] Wert C A. *Phys Rev*, 1950: 79: 601
- [10] Kozeschnik E, Buchmayr B. *Steel Res*, 1997: 68: 224
- [11] McLean D. *Grain Boundaries in Metals*. Oxford: Clarendon Press, 1957: 116
- [12] Ray S K. *Metall Trans*, 1991; 22A: 35

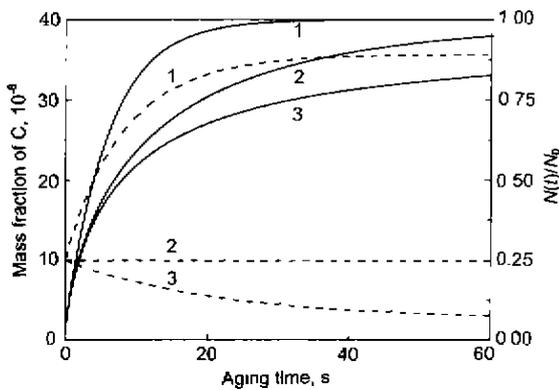


图 4 位错过饱和度和自由碳原子浓度随时效时间变化曲线

Fig.4 Changes of the saturation of dislocation (solid line) and free carbon concentration (dashed line) with aging time for different initial average particle radii (1 — $\bar{R}_{p0} = 2 \text{ nm}$, 2 — $\bar{R}_{p0} = 2.5 \text{ nm}$ or $\bar{R}_{p0} > 1$, 3 — $\bar{R}_{p0} = 4 \text{ nm}$)

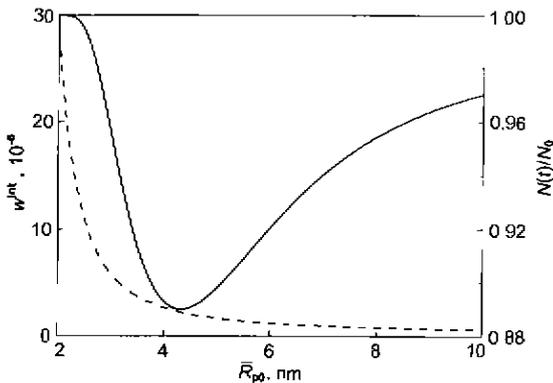


图 5 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时效 120 s 后位错过饱和度及 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时粒子 / 基体界面上基体中的碳原子浓度 w^{int} 随渗碳体粒子初始平均半径 \bar{R}_{p0} 变化曲线

Fig.5 Saturation $N(t)/N_0$ of dislocations vs the initial radius \bar{R}_{p0} of cementite particle for specimen aged at $150 \text{ }^\circ\text{C}$ for 120 s (solid line) and carbon atom concentration in matrix at interface of particle/matrix w^{int} , vs \bar{R}_{p0} at $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (dashed line)