

Fe-C- X_i 多元合金系 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变中 PLE/NPLE 转变温度的计算*

盛 广 杨志刚

(清华大学材料科学与工程系先进材料教育部重点实验室, 北京 100084)

摘 要 根据局部平衡模型, Fe-C- X_i 合金系铁素体生长模式可以分为合金元素 X_i 扩散控制的再分配局域平衡模式 (partition local equilibrium, PLE) 和 C 元素扩散控制的不分配局部平衡模式 (no partition local equilibrium, NPLE). 在基本热力学模型的基础上, 建立了简便计算 Fe-C- X_i 合金系 PLE/NPLE 转变温度的方法. 代入合金原始成分, 即可准确计算这一成分对应的 PLE/NPLE 转变温度. 应用这一方法计算了多种 Fe-C- X_i 合金系的 PLE/NPLE 转变温度.

关键词 Fe-C- X_i 合金系, 铁素体, 热力学, PLE/NPLE 转变温度

中图分类号 TG111.3, TG111.5 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2007)04-0349-04

A CALCULATION METHOD OF PLE/NPLE TRANSITION TEMPERATURE OF $\gamma \rightarrow \alpha$ TRANSFORMATION IN Fe-C- X_i SYSTEM

SHENG Guang, YANG Zhigang

Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Key Laboratory for Advanced Materials, Ministry of Education, Beijing 100084

Correspondent: YANG Zhigang, professor, Tel: (010)62783848, E-mail: zgyang@tsinghua.edu.cn

Supported by Program for New Century Excellent Talents Ministry of Education of China

Manuscript received 2006-08-23

ABSTRACT According to the local equilibrium model, the ferrite growth in Fe-C- X_i system could be divided into the partition local equilibrium (PLE) model and no partition local equilibrium model (NPLE). A method was developed to calculate the PLE/NPLE transition temperature in Fe-C- X_i system according to the thermodynamic models. Using this method, the PLE/NPLE transition temperature in Fe-C- X_i system were calculated.

KEY WORDS Fe-C- X_i system, ferrite, thermodynamics, PLE/NPLE transition temperature

奥氏体-先共析铁素体相变是钢中最基本和最重要的转变之一, 长期以来, 在 Fe-C- X_i 多元合金系 ($i=2, 3, 4, 5, 6, 7$ 分别代表 Mn, Si, Cr, Ni, Mo, Cu 等一种或多种合金元素) 中, 合金元素在奥氏体-先共析铁素体转变中的作用受到普遍关注, 从上世纪六十年代建立相关的热力学模型开始^[1-3], 有关研究表明^[4], 合金元素在奥氏体的转变中有可能发生扩散和偏析, 并直接影响铁素体的生长.

置换合金元素应该按照热力学平衡的需要在铁素体和奥氏体之间分配, 但是由于 C 元素和合金元素 X_i 扩

散能力的巨大差异 (前者是后者的 10^4-10^5 倍^[5]), 铁素体存在两种不同的长大模式. 长大动力学可以根据局域平衡模型 (local equilibrium model) 得到较好的解释. 这一模型首先认为 Fe-C- X_i 中所有元素在奥氏体/铁素体相界面达到完全的局部平衡 (local equilibrium), 即正平衡 (ortho-equilibrium). 也就是说, Fe-C- X_i 系中所有组元在奥氏体和铁素体中的偏摩尔自由能均相等, 满足下面的关系式^[6]:

$$\overline{G}_i^\alpha = \overline{G}_i^\gamma \quad (1)$$

式中, $i=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ 分别代表 Fe, C, Mn, Si, Cr...; \overline{G}_i^α 和 \overline{G}_i^γ 分别代表第 i 种组元在铁素体和奥氏体中的偏摩尔自由能.

在相对高温或者较低过冷度下, 铁素体的生长由合金元素的分配来控制, 铁素体长大过程中伴随着置换元素

* 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目

收稿日期: 2006-08-23

作者简介: 盛 广, 男, 1982 年生, 硕士生

的再分配. 这种模式就是所谓再分配局域平衡模式 (partition local equilibrium, PLE). 而在较低温度或者较大的过冷度下, 铁素体生长由 C 原子的扩散控制. 在铁素体长大过程中, 几乎没有置换元素的再分配, 这就是所谓的不分配局域平衡模式 (no partition local equilibrium, NPLe), PLE/NPLE 转变线在 Fe-C 相图上表现为 A_{e3} 温度以下的另一条临界转变线, 如果计算出这一临界转变温度随成分的变化曲线, 可以根据已知合金成分判断某一温度下的转变处于哪种模式. 因此, 计算 PLE/NPLE 转变温度十分重要.

传统计算 PLE/NPLE 转变温度的方法着眼于计算铁素体长大系数^[7,8], 当铁素体生长模式从高温的 PLE 模式转向低温的 NPLe 模式时, 长大系数有数量级的升高, 这一临界转变温度就是 PLE/NPLE 转变温度. 但这种方法计算量大, 应用于四元以上多元合金系中尤其复杂繁琐. 本文基于基本的热力学模型, 推导了直接计算 PLE/NPLE 转变温度的方法, 并与传统算法的结果进行了比较.

1 Fe-C- X_i 系的 PLE/NPLE 模型

Coates^[9-12] 建立了 Fe-C-X 三元系中的局部平衡热力学模型 (local equilibrium). PLE 和 NPLe 的基本热力学关系可以用下式表达:

$$\Omega_1 = f(\eta_1) - \Omega_2 m_{21} \frac{D_{12}}{D_{11} - D_{22}} \left[1 - \frac{f(\eta_1)}{f(\eta_2)} \right] \quad (2)$$

$$\Omega_2 = f(\eta_2) \quad (3)$$

$$s^* = \eta_i (D_{ii}^\gamma t)^{1/2} = \alpha t^{1/2} \quad (4)$$

式中, η_i 是确定铁素体生长距离和时间关系的系数, s^* 为长大距离, α 被称作抛物线长大系数 (parabolic growth constant)

$$\eta_i = \frac{\alpha}{\sqrt{D_{ii}}} \quad (5)$$

式中, D_{ik} 是扩散系数, 表示在第 k 个组元的影响下第 i 个组元在奥氏体铁中的扩散能力. 因此 D_{11} 和 D_{22} 分别代表在不受其它元素的作用影响时, C 和 X 在奥氏体中的扩散系数; 而 D_{12} 代表在合金元素 X 影响下 C 的扩散系数, 称为交互扩散系数, 可以根据以下热力学关系确定:

$$\frac{D_{12}}{D_{11}} = \frac{\varepsilon_{12}^\gamma x_1^\gamma}{1 + \varepsilon_{11}^\gamma x_1^\gamma} \quad (6)$$

$$D_{11}^\gamma = \{0.5 \exp(-38 \times 10^3/RT) [\exp(A - 30)x_1^\gamma - \exp(A - 30)x_1^0] / [(A - 30)(x_1^\gamma - x_1^0)] \quad (7)$$

式中, ε_{ik}^γ 是第 i 种组元和第 k 组元之间在奥氏体中的 Wagner 系数; $A = 150 \times 10^3/RT$ ^[13].

式 (2), (3) 中 $f(\eta_i)$ 是铁素体生长函数, 按照长大模式的不同具有不同的形式^[10]:

平面生长模式 (plana growth) 为

$$f(\eta_i) = \sqrt{\pi} \frac{\eta_i}{2} \exp\left(\frac{\eta_i^2}{4}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta_i}{2}\right) \quad (8)$$

圆柱生长模式 (circular cylindrical growth) 为

$$f(\eta_i) = \frac{\eta_i^2}{4} \exp\left(\frac{\eta_i^2}{4}\right) E_1\left(\frac{\eta_i^2}{4}\right) \quad (9)$$

球形生长模式 (spherical growth) 为

$$f(\eta_i) = \frac{\eta_i^2}{2} \left[1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \eta_i \exp\left(\frac{\eta_i^2}{4}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\eta_i}{2}\right) \right] \quad (10)$$

后续计算中均采用最普遍的平面生长模式 (plana growth).

Ω_i 和 m_{kj} 表征了各组分的浓度关系, 由下式给出:

$$\Omega_i = \frac{x_i^\gamma - x_i^0}{x_i^\gamma - x_i^\alpha} \quad (11)$$

$$m_{kj} = \frac{x_k^\gamma - x_k^\alpha}{x_j^\gamma - x_j^\alpha} \quad (12)$$

Tanaka 等^[8] 将这一模型扩展到 Fe-C- X_1 - X_2 四元系

$$\Omega_1 = f(\eta_1) - \Omega_2 m_{21} \frac{D_{12}}{D_{11} - D_{22}} \left[1 - \frac{f(\eta_1)}{f(\eta_2)} \right] - \Omega_3 m_{31} \frac{D_{13}}{D_{11} - D_{33}} \left[1 - \frac{f(\eta_1)}{f(\eta_3)} \right] \quad (13)$$

在 PLE 模式下, 由于铁素体生长被合金元素扩散控制, C 原子扩散的作用可以忽略, $f(\eta_1) \approx 0$ 成立, 式 (13) 简化为

$$\Omega_1 + \Omega_2 m_{21} \frac{D_{12}}{D_{11} - D_{22}} + \Omega_3 m_{31} \frac{D_{13}}{D_{11} - D_{33}} = 0 \quad (14)$$

在 NPLe 模式下, $\Omega_2 \approx f(\eta_2) \approx 1$, $\Omega_3 \approx f(\eta_3) \approx 1$, 则式 (13) 简化为

$$\Omega_1 = f(\eta_1) - m_{21} \frac{D_{12}}{D_{11} - D_{22}} [1 - f(\eta_1)] - m_{31} \frac{D_{13}}{D_{11} - D_{33}} [1 - f(\eta_1)] \quad (15)$$

2 传统计算 PLE/NPLE 转变温度的方法

在 Fe-C-X 三元系中, 在给定温度 (在 PLE 区域内) 下, 所对应的 PLE 模式下的抛物线长大系数可以由式 (2), (5)~(8), (11), (12) 联立求出, D_{22} 是合金元素 X 在奥氏体中的扩散系数, Mn 和 Si 等常见合金元素的扩散系数可以根据文献 [14] 中的数据计算. 根据联立的方程组同时可以计算出奥氏体和铁素体中各组分的浓度.

由于 NPLe 模式下合金元素几乎不发生扩散, 因此假设合金元素在铁素体中的浓度与基体中的浓度相等, 即 $x_i^\alpha = x_i^0$ ($i \geq 2$). NPLe 模式下的抛物线长大系数可以由式 (3), (5), (8) 和 (11) 求出, 计算方法与

PLE 模式类似, 由于 NPLE 模式下的铁素体长大系数曲线在 PLE/NPLE 转变临界温度会急剧下降, 实际只计算 NPLE 模式下的长大系数即可确定 PLE/NPLE 转变温度. 图 1 是根据这一方法计算的成分为 Fe-0.56C-2.83Mn-3.02Si(质量分数, %) 合金的铁素体长大系数随温度的变化曲线. 从图中可以看出, 随着温度升高, 长大系数缓慢下降, 但在接近 715 °C 时突然下降. 因此可以判断在高于这一温度时将进入生长速度较慢的 PLE 模式, 这一合金的 PLE/NPLE 转变温度 ($\theta_{P/N}$) 在 715 °C 左右, 与 Tanaka 等 [8] 的结果一致.

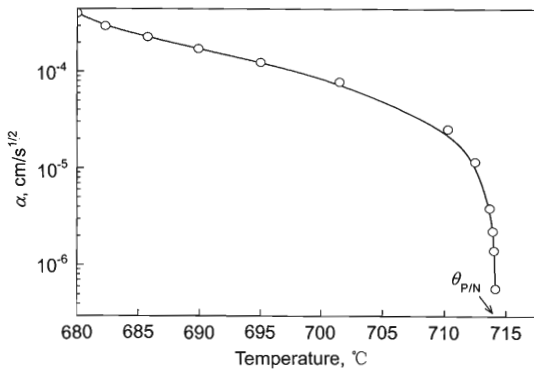


图 1 Fe-0.56C-2.83Mn-3.02Si 在 NPLE 模式下铁素体长大系数与温度的关系

Fig.1 Calculated parabolic growth constant (α) for ferrite under the NPLE model in the Fe-0.56C-2.83Mn-3.02Si alloy

3 PLE/NPLE 转变温度的计算方法

根据铁素体长大系数的变化温度来确定 PLE/NPLE 转变温度的方法计算量较大, 且不够准确, 本文从基本热力学模型出发, 讨论 PLE/NPLE 转变温度的直接算法.

在 PLE/NPLE 边界上各组元的成分必须同时满足 PLE 和 NPLE 的热力学条件, 同时, 各组元在 γ/α 边界上的奥氏体和铁素体中的浓度需要满足正平衡的热力学关系. 下面以 Fe-C-X₂-X₃ 四元系为例讨论计算方法.

由于 D_{21} 和 D_{33} 远小于 D_{11} , 因此在计算中可以忽略不计. 将式 (6) 代入式 (14), 得到

$$\Omega_1 + \Omega_2 m_{21} \frac{\varepsilon_{12}^\gamma x_1^\gamma}{(1 + \varepsilon_{11}^\gamma x_1^\gamma)} + \Omega_3 m_{31} \frac{\varepsilon_{13}^\gamma x_1^\gamma}{(1 + \varepsilon_{11}^\gamma x_1^\gamma)} = 0 \quad (16)$$

将式 (11), (12) 陆续代入式 (16), 得到

$$\frac{(1 + \varepsilon_{11}^\gamma x_1^\gamma)}{x_1^\gamma} (x_1^\gamma - x_1^0) + \sum_{i=2} (x_i^\gamma - x_i^0) \varepsilon_{1i}^\gamma = 0 \quad (17)$$

同时在 NPLE 模式下, $\Omega_2 \approx f(\eta_2) \approx 1$, $\Omega_3 \approx f(\eta_3) \approx 1$ 成立, 所以有 $x_i^\alpha = x_i^0 (i \geq 2)$ 成立.

在奥氏体 / 先共析铁素体相界面上, 所有元素的成分满足局部平衡 (正平衡) 的热力学关系, 有式 (1) 成立.

Fe-C-X_i 系中, 第 i 种组元在铁素体和奥氏体中的偏摩尔自由能可以写成以下形式 [6]:

$$\overline{G}_i^\alpha = G_i^{0\alpha} + RT(\ln x_i^\alpha + \ln \gamma_i^\alpha) \quad (18)$$

$$\overline{G}_i^\gamma = G_i^{0\gamma} + RT(\ln x_i^\gamma + \ln \gamma_i^\gamma) \quad (19)$$

式中, $i=0, 1, 2, 3$ 分别代表 Fe, C, X₂, X₃; $G_i^{0\gamma}$, $G_i^{0\alpha}$, x_i^γ , x_i^α , γ_i^γ , γ_i^α 分别是组元 i 在奥氏体和铁素体中的标准 Gibbs 自由能、摩尔浓度和活度系数 (activity coefficient).

根据式 (1), (18) 和 (19), Fe-C-X_i 的正平衡热力学关系可以表示成以下形式:

$$\frac{\Delta^0 G_i^{\alpha-\gamma}}{RT} + \ln x_i^\gamma + \ln \gamma_i^\gamma = \ln x_i^\alpha + \ln \gamma_i^\alpha \quad (20)$$

式中, $\Delta^0 G_i^{\alpha-\gamma}$ 是第 i 个组元的标准 Gibbs 自由能. 在合金元素浓度较低的情况下, $\ln \gamma$ 可以用 Taylor 级数展开成 Wagner 系数和摩尔浓度乘积的和 [6].

将所有组元的成分分别代入式 (20), Fe, C, X₂, X₃ 的正平衡方程组有 4 个方程, 加上式 (17), 共有 5 个方程, 合金原始成分 x_i^0 已知, 而未知数是 x_1^γ , x_1^α , x_2^γ , x_3^γ , T , 由此可以求解出 PLE/NPLE 转变温度和所有组元的成分.

4 计算结果和讨论

图 2 是根据这一方法计算的 Fe-C-2.83Mn-3.02Si 四元系的正平衡、准平衡 A_{e3} 温度和 PLE/NPLE 转变温度, 其中 Fe-0.56C-2.83Mn-3.02Si 的 PLE/NPLE 转变温度是 715 °C, 与计算结果相同. 图 3 是这一方法在更加复杂的合金体系中的应用. 根据计算结果, 不但可以判断某一合金成分所对应的 PLE/NPLE 转变温度, 还可以判断这一合金在某一温度下处于哪种长大模式.

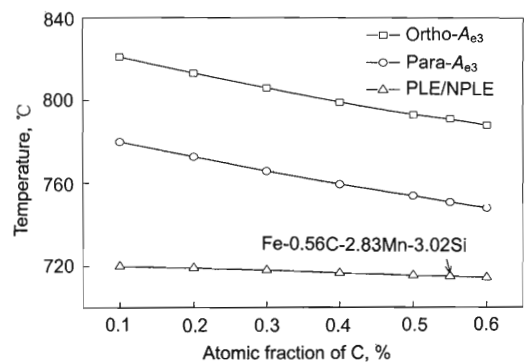


图 2 Fe-C-2.83Mn-3.02Si 合金体系中的正平衡、准平衡 A_{e3} 和 PLE/NPLE 转变温度

Fig.2 Calculated ortho- A_{e3} , para- A_{e3} and PLE/NPLE transition temperatures as a function of carbon concentration in the Fe-C-2.83Mn-3.02Si alloy

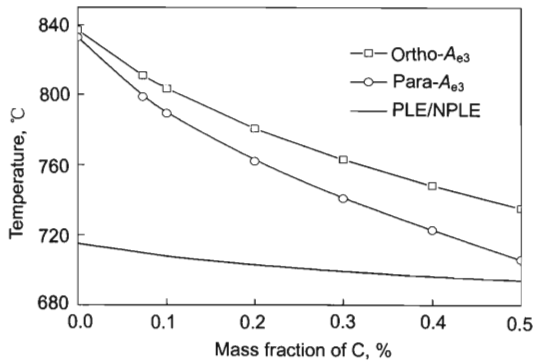


图3 Fe-C-2.17Mn-0.80Si-0.88Cr合金体系中的正平衡、准平衡 A_{e3} 和 PLE/NPLE 转变温度

Fig.3 Calculated ortho- A_{e3} , para- A_{e3} and PLE/NPLE transition temperatures as a function of carbon concentration in the Fe-C-2.17Mn-0.80Si-0.88Cr alloy

5 结论

根据 PLE 和 NPLE 模式的基本热力学模型, 传统计算 PLE/NPLE 转变温度的方法是计算两种模式下铁素体长大速度和温度的关系曲线, 长大速度的突变温度就是 PLE/NPLE 转变温度。

本文提出的计算 PLE/NPLE 转变温度的方法, 将 PLE/NPLE 的边界条件和正平衡的热力学平衡方程联立, 可以直接解出 PLE/NPLE 转变温度和 α/γ 相界面所

有组元的成分. 因此根据已知合金成分, 不用计算铁素体长大系数也能直接判断 PLE/NPLE 转变温度, 还可以判断某一固定温度下的铁素体转变是 PLE 模式还是 NPLE 模式. 在热力学参数齐备的前提下, 这一方法可以应用于 Fe-C- X_i 任意多元合金系。

参考文献

- [1] Purdy G R, Weichert D H, Kirkaldy J S. *TMS-AIME*, 1964; 230: 1025
- [2] Aaronson H I, Domain H A, Pound G M. *TMS-AIME*, 1966; 236: 753
- [3] Aaronson H I, Domain H A, Pound G M. *TMS-AIME*, 1964; 236: 768
- [4] Aaronson H I, Domian H A. *TMS-AIME*, 1966; 236: 781
- [5] Enomoto M. *Metall Mater Trans*, 1995; 25A: 1947
- [6] Gilmour J B, Purdy G R, Kirkaldy J S. *Metall Trans*, 1972; 3: 1455
- [7] Enomoto M. *Trans ISIJ*, 1988; 28: 826
- [8] Tanaka T, Aaronson H I, Enomoto M. *Metall Mater Trans*, 1995; 26A: 561
- [9] Coates D E. *Metall Trans*, 1973; 4A: 2313
- [10] Coates D E. *Metall Trans*, 1972; 3A: 1203
- [11] Coates D E. *Metall Trans*, 1973; 4A: 1077
- [12] Coates D E. *Metall Trans*, 1973; 4A: 395
- [13] Trivedi R, Pound G M. *J Appl Phys*, 1967; 38: 3569
- [14] Shi D K. *Essentials of Materials Science*. Beijing: China Machine Press, 1999: 214
(石德珂. 材料科学基础. 北京: 机械工业出版社, 1999: 214)