

摘 要

外磁场下铁基合金的相变热力学及相变动力学已成为材料学的研究热点之一。大量的研究表明,在外磁场的作用下,铁基合金的微观组织会发生变化,通过控制外磁场强度及热处理温度,可以达到改善合金机械性能的目的。

到目前为止,外磁场下铁基合金的相变热力学及相变动力学的研究还很有限。本论文对外磁场下纯铁及铁基合金的磁学性能、相变热力学和相变动力学进行了理论计算,其主要研究结果如下:

(1) 采用分子场理论对不同外磁场下纯铁及铁基合金的磁化强度进行了计算,并定义磁化强度—温度曲线的拐点为居里温度,从而计算了外磁场下的居里温度。结果表明磁化强度及居里温度随外磁场强度的增加而提高。

(2) 考虑了外磁场对 α 相 Gibbs 自由能的影响,并计算了纯 Fe, Fe-C, Fe-Si, Fe-Mo, Fe-Cr 和 Fe-Mo-Si 各体系中的 α/γ 相平衡,结果表明 α 相随外磁场强度的增加越来越稳定,其相区越来越大。

(3) 根据无外磁场时的扩散系数计算模型,首次推导了外磁场下的扩散系数计算模型,并利用外磁场下的扩散系数计算模型对 α -Fe 自扩散系数及 Ni 和 Co 在 α -Fe 中的扩散系数进行了计算。计算结果表明扩散系数随温度的降低而减小,随外磁场强度的增加而减小,而且在居里点附近减小得较显著, $\lg D$ - T 曲线也变得圆滑。

(4) 利用经典形核理论及晶体生长模型,并考虑外磁场对相变驱动力的影响,计算了外磁场下纯铁及 Fe-1C (at. %) 合金中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的形核势垒、临界形核半径、形核率、晶体生长速度和 TTT 曲线。结果表明外磁场下形核势垒和临界形核半径减小,形核率与生长速度都增大,且形核率比生长速度增大得更明显,TTT 曲线的鼻温升高,相转变时间缩短。因此本研究的计算结果很好地符合晶粒细化的必要条件,从而解释了外磁场下 α 相晶粒能够得到细化的原因。

本论文的研究结果为外磁场下纯铁及铁基合金的居里温度、相平衡和相变动力学的实验研究提供了重要的理论指导。

关键词: 外磁场; 相变; 扩散系数

Abstract

Under the external magnetic field, the thermodynamics and kinetics of phase transition of Fe-based alloys have become a hot topic in the field of materials science. The previous research indicates that the microstructure of Fe-based alloys will change in the external magnetic field. Consequently, the mechanical properties of Fe-based alloys can be improved by controlling the strength of external magnetic field and the temperature of heat treatment.

So far, the thermodynamics and kinetics of phase transition of Fe-based alloys in external magnetic field were rarely studied. In this work, under the external magnetic field, the magnetic properties, the thermodynamics and kinetics of phase transition in pure iron and Fe-based alloys were calculated. The results are listed as following:

(1) Based on the Weiss molecular field theory, the magnetization of pure iron and Fe-based alloys were calculated under various external magnetic fields. The Curie temperature was defined as the inflexion of the M - T curve, then the Curie temperature in the external magnetic field can be obtained. The results indicate that both the magnetization and Curie temperature increase with increasing external magnetic field.

(2) Considering the influence of external magnetic field on the Gibbs free energy of α phase, the α/γ phase equilibrium of pure iron, Fe-C, Fe-Si, Fe-Mo, Fe-Cr and Fe-Mo-Si systems were calculated, respectively. The results indicate that the α phase become more stable in external magnetic field.

(3) Based on the diffusion coefficient model without external magnetic field, the diffusion coefficient model with external magnetic field was firstly deduced. Then the α -Fe self-diffusion coefficient and the diffusion coefficient of Ni and Co in α -Fe were calculated by the deduced model. The calculated results indicate that the diffusion coefficient decreases with the decreasing of temperature and the increasing of external magnetic field intensity, and near the Curie temperature, the diffusion coefficient decreases obviously and the $\lg D$ - T curve becomes smoothly.

(4) Based on the classical nucleation theory and grain growth model, and considering the influence of external magnetic field on the $\gamma \rightarrow \alpha$ phase transition driving force, the critical nucleation energy, critical nucleation radius, nucleation ratio, grain growth velocity and TTT kinetics curves of $\gamma \rightarrow \alpha$ phase transition in pure iron and Fe-1C (at. %) alloy were calculated. The results indicate that under the external

magnetic field, the nucleation potential energy and critical nucleation radius decrease; the nucleation ratio and growth velocity increase, and the nucleation ratio changes more obviously; the nose of the TTT curves increases and the time of phase transition shortens. These results are good fit with the condition of grain refinement, so they can explain the reason of grain refinement in external magnetic field.

The calculated results can provide a guidance for the experiments of the Curie temperature, phase equilibrium and phase transition kinetics of pure iron and Fe-1C (at. %) alloy.

Keywords: External magnetic field; Phase transitions; Diffusion coefficient

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

第一章 绪 论

1.1 概述

自从公元前 200 多年指南针在中国的出现,磁场的作用逐渐被人们所认识,随着人们不断对磁性本质地揭露,磁场的应用已经渗透到各个领域,包括生物、医学、化学、信息、交通运输、材料与冶金等。

20 世纪 60 年代发现了实用超导材料,80 年代出现了性质优良的钕铁硼永磁材料,使人们可以不耗费很大的电功率获得大体积持续的强磁场,尤其是强磁场发生装置的商品化使磁场的应用更加广泛,以此极端条件作为研究手段进行科学研究的范围不断扩大,而且日趋普遍。所以,近年来有关强磁场应用的学术论文越来越多,而且呈不断上升的趋势。

磁场作为一种新型的冷物理场,具有一个明显的优点,即磁场作用的非接触性,从而减少了对材料本身的污染,使其在材料科学方面的应用越来越多,不仅应用于金属材料,在高分子方面也有应用。其中将强磁场应用于材料的制备及固态相变过程已成为材料电磁处理研究领域中新研究热点。

1.2 外磁场在材料制备过程中的应用

1.2.1 外磁场在材料热处理过程中的应用

在外磁场的作用下用于改善各种金属材料力学性能的热处理方法称为磁场热处理,这种方法于 1959 年由美国 RDCA (美国的开发与研究公司)的总冶金师 Bassett 最先提出的,故称为贝氏法^[1]。

从 20 世纪 60 年代起我国研究人员就开始了开展磁场条件下相变的研究,其研究发现: (a) 磁场淬火能使马氏体嵌镶块碎化、马氏体针显著细化并形成明显的织构;采用交变纵向磁化、提高含碳量或提高磁场强度都能提高磁场淬火的效果^[2]; (b) 淬火过程中加入磁场可促进奥氏体向马氏体转变,并细化马氏体组织^{[3][4]}; (c) 在连续冷却过程中加磁场可以使铁素体转变的 CCT 曲线左移,淬透性

下降。在奥氏体化过程中加磁场,会降低奥氏体的稳定性,造成冷却过程中CCT曲线的左移^[5]; (d) 脉冲磁场等温淬火可以降低过冷奥氏体的稳定性,促进过冷奥氏体向贝氏体转变,缩短等温时间;并可改善组织,即增加贝氏体数量,并对贝氏体形态和残余奥氏体量有一定的影响^[6]; (e) 磁场淬火降低淬火形成的组织应力,残余奥氏体的数量减少有助于提高工件尺寸稳定性及淬火硬度^{[6][7]}; (f) 在高磁场强度下,磁场不仅改变了物质的电子状态,也改变了晶体结构,同时磁场可直接影响所生成马氏体组织的分布状况^{[8][9]}。

研究者们也在努力揭示磁场对变形铁基合金回复与再结晶行为的作用^[10-16],特别是对再结晶织构,晶界特征分布的影响,期望通过磁场退火能得到理想的织构以改善材料的机械性能。Martikainen和Lindroos^[12]首先研究了强磁场对冷轧Armco铁再结晶行为的影响,结果表明磁场可以明显地推迟再结晶过程,在相同的热处理条件下,磁场热处理试样仍处于回复阶段,而无磁场热处理试样却已经进入再结晶阶段,只有为数有限的区域还处于回复之中,而且认为由磁场诱发的磁有序状态有可能影响晶界迁移和晶粒长大,因为在铁磁材料中,扩散强烈地依赖于磁有序化程度。此外,磁畴壁也可能对晶界迁移产生阻碍作用,因此再结晶过程就会受到抑制。

最近日本《金属》杂志介绍了一种金属热处理新工艺“磁场形变热处理法”,简称MTMP (Magneto-Thermo-Mechanical Process) 法。该法是利用强磁场下热处理来获得超细晶粒组织金属材料的方法,首先将金属材料加热到单相固溶温度区,然后在未再结晶温度区进行压力加工,在磁场下两相区相变过程中形成取向组织,随后沿取向组织进行纵向压轧完成再结晶,最后可以获得超细晶粒组织。在形变热处理过程中所施加的压力加工负荷要求不大,重要的是要求沿着厚度方向必须施加2 T (T为磁场强度单位) 以上的强磁场^[17]。

1.2.2 外磁场下烧结对材料性能的影响

在材料的烧结过程中引入外部磁场会加速烧结过程 (活化烧结),从而起到控制和改变烧结体组织结构的作用。

张达明等人^[18]研究了含Co量为 (6.0~9.5 wt. %) 的WC-Co系合金磁场烧结行为,磁场处理后的WC-Co系合金的空隙度比无磁场时更低,只有 (0.01 -0.02)

%, 粘结相分布更均匀, WC晶粒平均尺寸减小, 硬度、密度提高。易丹青等人^[19]对Fe-22Cu (wt. %), WC-40Cu (wt. %) 合金在交变磁场下进行液相烧结进行了研究, 与无磁场情况下相比, 体系的相对密度明显提高, 固相颗粒更为分散, 轮廓更为清晰, 他们认为当在烧结过程中加入交变磁场时, 根据电磁感应原理, 其内部会感生出许多环行电流, 这种感生电流与外加磁场之间的电磁相互作用必然会对烧结动力学产生影响。

超导材料的一个重要性能指标就是临界电流密度值 (J_c), 要提高 J_c 值, 就有必要使材料纹理化, 控制材料的微观结构使晶粒充分接触。而在超导材料的烧结过程中施加磁场, 能促进晶粒的排列, 能够导致磁性纹理的生长过程。Holloway A等人^[20]研究了 $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的工业特性及 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Ho}$) 超导性的磁场效果。Holloway^[21]等对磁各向异性的HoBCO材料的晶粒长大过程进行了研究, 研究表明晶粒的方向由所加外部磁场的大小和方向控制, 晶粒排列的程度随外加磁场的增大而增大。

1.2.3 外磁场对金属凝固组织的影响

在金属凝固过程中施加磁场是改善组织结构、提高机械性能的有效方法之一。自从Vives^[22]用交流磁场细化了铝合金凝固组织以后, 不断有学者将电磁场应用与凝固过程。80年代以后, 掀起了磁流体力学在材料凝固领域内研究的热潮。到目前为止, 凝固过程中施加的磁场主要有交变磁场、旋转磁场和直流磁场两种, 另外也有其它的特殊磁场, 如移动磁场、脉冲磁场, 变幅磁场等。

(1) 直流磁场对金属凝固组织的作用

直流磁场分为两种: 由传统线圈产生的普通强度的直流磁场和由超导线圈产生的高强度直流磁场。直流磁场通常施加于金属的定向凝固过程中。目前认同的直流磁场对金属凝固过程的影响机理主要集中于两个方面^[23]: 一是自然对流引起的电磁制动效应; 二是热电流引起的热电磁对流效应。

王艳^[24]等发现在单独直流磁场的作用下, 过共晶Al-18Si (wt. %) 合金在定向凝固时形成富Si特殊表面。当磁感应强度为0.15 T左右时, 中心组织发生粗化现象。磁感应强度为0.24 T时, 发生Si的偏析现象。改变稳恒直流磁场的方向, Si的偏析方式不改变。Uhlmann等^[23]考察了0.2 T直流磁场对Al-Cu合金凝固组织的

影响,发现无磁场时凝固组织为等轴晶,而外加直流磁场后组织为完全的柱状晶。结果表明,直流磁场抑制了熔体的对流,使得枝晶臂的熔化和晶核被带入熔体中的机会大大减少,从而减少了等轴晶的数量。时海芳等^[25]研究了直流磁场下Al-Cu合金的定向凝固,发现与无磁场条件下相比,枝晶主干排列整齐且生长取向与热流方向一致,同时主干平均间距减小。这是因为电磁制动抑制了熔体对流,使得枝晶的横向生长及分支发展受到抑制,而平行于热流方向的纵向生长迅速^[26]。

(2) 强磁场对金属凝固组织的作用

近年来,由于低温超导技术的日益完善,强磁场变得较易获得,这为研究金属合金在强磁场下的凝固行为提供了可能。强磁场能够影响晶体的长大过程和约束晶体的排列方向,并可有效抑制导电熔体内的热对流,从而改变凝固过程中晶体的生长特性、晶体排列及溶质分布规律,组织结构具有一定取向等。Mikelson等^[27]将Al-Cu和Cd-Zn等合金置于1T磁场中缓慢凝固,观察到先共晶相呈现出明显的近似平行于磁场方向的组织。Ren^[28,29]和Yusuda^[30]在强磁场下对Bi-Mn合金的凝固行为进行了广泛深入的研究,发现Bi-Mn合金在固液两相区恒温时,MnBi晶体在磁场作用下沿磁场方向定向排列长大,定向排列因子随外磁场强度的增大而提高,在梯度磁场下,发现有形成环状凝固组织。李喜等^[31]做了强磁场对Bi-Mn合金355℃包晶相变点影响的研究,随着磁场强度的增大,相变温度逐渐增大,在10 T磁场下相变温度提高20℃左右,而且强磁场的磁化作用促进了Bi-Mn合金相变中MnBi相形态由块状向片状的转变。

(3) 旋转磁场对金属凝固组织的作用

王志华等^[32]认为旋转磁场对液体合金有3方面的作用,其一搅拌对合金液体起到散热作用;其二产生涡流热,对合金液体有加热作用;其三液态合金冲刷型壁,靠近型壁的枝晶被冲击、熔断、脱落,对枝晶生长有一定的减缓作用,但同时脱落的枝晶又作为合金液体的结晶晶核,促进了合金的凝固。

Ren等^[33,34]对旋转磁场下的Al-Si共晶合金进行了定向凝固研究,发现共晶两相出现了离异生长,共晶相中的(Si)相全部富集于样品的外表面。徐振湖^[35]研究旋转磁场对过共晶铝硅合金的作用时发现:(a) 旋转磁场对过共晶铝硅合金能使其初生硅细化,变质后再施加磁场作用效果更佳;(b) 旋转磁场使试样表面出现初生硅富集,并使初生硅破碎,使等轴晶数量增加。徐林等人^[36]通过研究旋转

磁场作用下 Sn_2Sb 合金的冷却曲线发现,在旋转磁场作用下的合金凝固冷却曲线较之在静置条件下合金液凝固冷却曲线有了十分明显的变化。

(4) 交变磁场对金属凝固组织的作用

20世纪60年代W.C. Johnson^[37, 38]对交变磁场作用下的金属凝固进行了研究,发现交变磁场可以减小等轴晶区内的晶粒尺寸和柱状晶区的相对体积。张伟强等^[39-41]还发现,在施加了交变磁场的Al-33.2% Cu共晶成分合金中出现了Al的初生相,分析表明,是由于流动导致界面前沿共晶两相生长速度不一致所造成的。

王志华等人^[32]认为熔体与交变磁场相互作用将产生感应电流,磁场与感应电流之间发生电磁作用,产生电磁力,其方向是沿径向将金属压向或拉离轴心,从而使凝固体系产生波动,使长大的晶粒破碎,形成新的细小晶核,进一步起到细化晶粒的作用。

1.3 外磁场对固态相变的影响

外磁场与传统能量场(温度场、应力场等)相比,外磁场的作用机理有所不同,它是通过影响物质中电子的运动状态使相变发生变化。材料的宏观性能和微观组织与材料中的电子运动状态有密切关系,因此温度场与磁场的共同作用,必会对材料的固态相变产生影响。

铁基合金中具有bcc结构的铁磁相的磁化率远大于fcc结构顺磁相的磁化率,磁场会改变具有不同磁化率相的平衡温度,即fcc与bcc相的平衡相变温度在磁场中会升高。

1.3.1 外磁场下的马氏体转变

1.3.1.1 外磁场对马氏体转变点 (M_s) 及其转变动力学的影响

在对磁场下相变规律研究的初期,大多数研究者们都是以马氏体转变作为研究对象的。这是由于马氏体与奥氏体的磁性差异较大,在奥氏体向马氏体转变的过程中,马氏体的 Gibbs 自由能将会在磁场下显著降低,而顺磁性的奥氏体的 Gibbs 自由能在磁场下则降低较小,因此具有铁磁性的马氏体在磁场下变得更稳定。如图 1.1 所示,由于磁场将马氏体 Gibbs 自由能由 G_a 降到 G_a^M ,而奥氏体的

自由能只从 G_γ 到 G_γ^M 发生很小的变化，于是两相的平衡温度就由 T_0 升高到 T_0^M ，即马氏体相变温度 M_s 随之升高。由于转变的驱动力取决于两相的 Gibbs 自由能差，因此，磁场可显著促进这一转变过程。

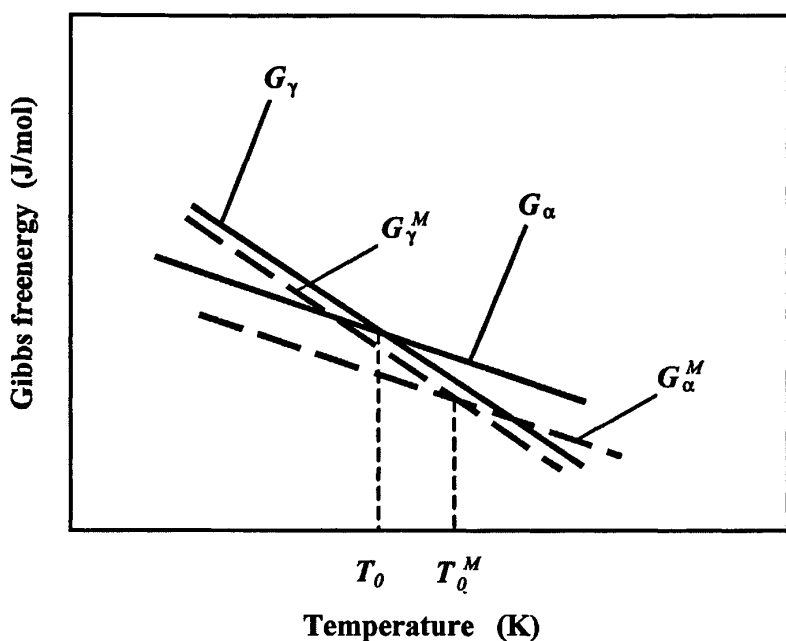


图 1.1 有、无外磁场时奥氏体和马氏体 Gibbs 自由能随温度的变化

α -马氏体； γ -奥氏体； M -外磁场

Fig. 1.1 The Gibbs free energy of austenite and martensite changes with temperature with and without external magnetic field

α -martensite; γ -austenite; M -external magnetic field

从 19 世纪 60 年代起就已有实验表明较小的外磁场能使马氏体的 M_s 点升高^[42]。以含镍量不同的合金 Fe-29.9Ni (at. %)、Fe-31.7Ni (at. %) 与 Fe-32.5Ni (at. %) 为研究对象，研究发现含 Ni 量越高，外磁场对合金 M_s 点的影响越小，当变化温度 ΔT 不变时，磁致马氏体生成量亦不变，但对于含 32.5 at. % Ni 的合金，磁致马氏体的量随磁场强度的增大而增加。Koch 同样提出^[43]磁场能促进 Cu-1.5Fe (wt. %) 合金中铁的马氏体的生成，包括在 4.2 K 时由反铁磁相到铁磁相的转变。

不加磁场时，生成大约 29%的马氏体，加磁场时生成大约 50%的马氏体。Bernshteyn 等研究者^[44]在 Fe-Ni-C 钢的马氏体转变过程中引入了 4000 Oe 的磁场，发现磁场可显著加快这一转变过程，经此处理后材料的屈服点升高 10-15%。但并没有观察到 M_s 点的变化，并将这一结果归结于所加的场强尚不足以对转变温度产生可观察到的作用。

自1980年起，日本的Kakeshita等研究者进行了更细致、系统的研究^[45-59]。他们将31.75 MA/m的脉冲磁场应用于多种铁基合金的马氏体转变过程中，并发现在 M_s 点以上诱发马氏体转变的磁场存在一个临界值 H_c ，低于此值磁场不能导致马氏体转变。该临界值随温度的升高而增大，并且提出了估算 M_s 点升高的精确公式^[55]：

$$\Delta G(M_s) - \Delta G(M_s') = -\Delta M(M_s') \cdot H_c - (1/2) \cdot \chi_h^p \cdot H_c^2 + \varepsilon_0 \cdot (\partial w / \partial H) \cdot H_c \cdot B \quad (1.1)$$

式中： $\Delta G(M_s)$ — M_s 温度时母相与新相的 Gibbs 化学自由能差；

$\Delta G(M_s')$ — M_s' 温度时母相与新相的 Gibbs 磁学自由能差；

M_s' — 磁场诱发马氏体转变点；

$\Delta M(M_s')$ — M_s' 温度时奥氏体与马氏体的自发磁化强度（磁矩）差；

H — 磁场强度；

H_c — 诱发马氏体转变的临界磁场强度；

χ_h^p — 母相奥氏体的高场磁化率；

ε_0 — 转变应变；

$(\partial w / \partial H)$ — 受迫体积磁致伸缩率；

B — 体积模量。

计算结果表明，对于 Fe-Pt 合金^[45]、Invar Fe-Ni 合金^[47]、非 Invar Fe-Ni-C 合金^[48] 和 Invar Fe-Mn-C 合金^[50]， $\Delta M_s (= M_s' - M_s)$ 与 H 的关系与实测结果十分符合，如图1.2所示。

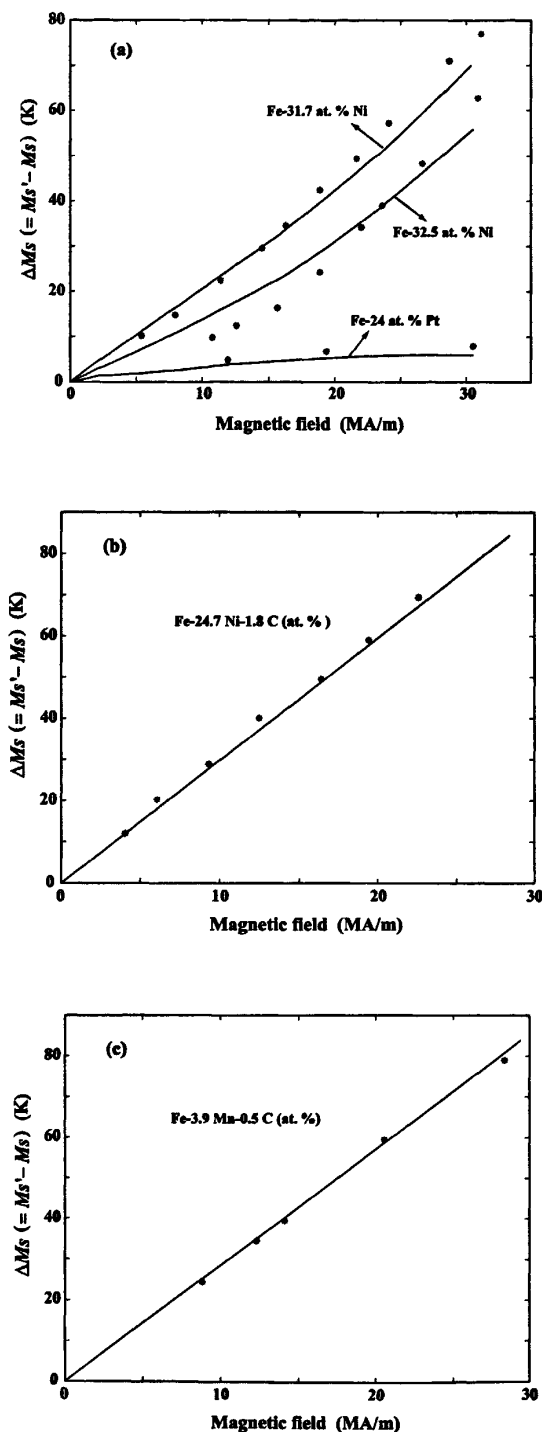


图 1.2 Kakeshita T 等计算得到的不同 H 时几种铁基合金马氏体转变点 (实线) 与实测数据 (点) 的比较^[55]

Fig. 1.2 Comparison between calculated (line) and measured (dots) martensitic start temperature increase vs H for several ferroalloys^[55]

磁场不仅对 M_s 点有影响，还对马氏体的转变动力学有影响。铁基材料中存在着两种马氏体转变，一种是变温转变；另一种是等温转变。对于前者，马氏体的转变量随转变温度的降低而增加；而对于后者，马氏体的转变量既随保温时间的延长而增加也随转变温度的降低而增加。Kakeshita等^[54]研究了磁场对Fe-24.9Ni-39Mn (wt. %) 和Fe-24.9Ni-3.9Mn (wt. %) 合金等温与变温马氏体相变动力学的影响规律，发现较高的脉冲磁场使Fe-24.9Ni-3.9Mn (wt. %) 马氏体生长加速，且使TTT曲线“鼻子”处的温度下降，孕育期缩短，如图1.3所示。

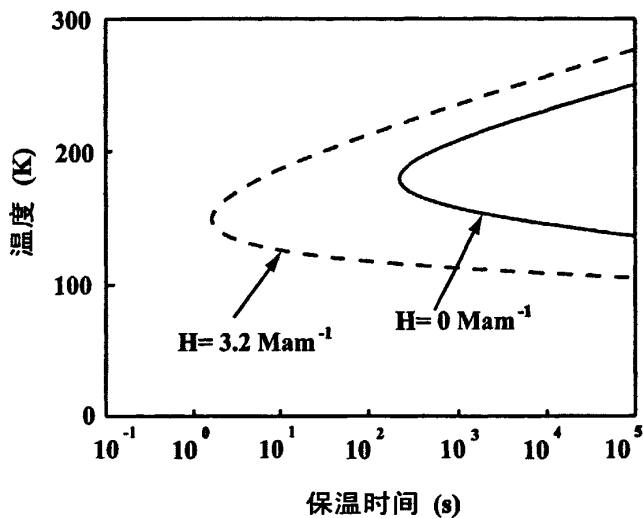


图1.3 外磁场对合金Fe-24.9Ni-3.9Mn (wt. %) 马氏体转变TTT曲线的影响^[44]
Fig. 1.3 The effect of external magnetic field on TTT curve of Fe-24.9Ni-3.9Mn (wt. %) martensitic transformation^[44]

1.3.1.2 外磁场诱发马氏体转变的转变量及形貌变化

由于外磁场可以明显提高奥氏体与马氏体之间的 Gibbs 自由能差，提高 M_s 温度，马氏体的转变量势必会受到影响，因为在大多数常规马氏体转变中，马氏体转变是不完全的，而马氏体的转变量又直接影响材料的最终性能，因此，研究磁场下马氏体的转变量既有理论意义，又有实际应用价值。

到目前为止，这方面的研究主要以热弹性马氏体和非热弹性马氏体为对象。就热弹性马氏体和非热弹性马氏体而言，磁场对马氏体转变量的影响有所不同。对于热弹性马氏体，在任何给定的 $\Delta M_s (= M_s' - M_s)$ 值，马氏体的转变量随场强

呈线性增加^[45-47, 49, 57, 60, 61]。其原因或源于已转变的马氏体的长大^[46], 或源于新马氏体的形成或两者兼而有之^[50]。而对于非热弹性马氏体, 尽管所加的磁场强度要比临界磁场强度高得多, 磁场诱发马氏体转变的转变量并不发生变化^[47, 49]。Kohno 等研究者^[61]也观察到在 SUS3040L 奥氏体不锈钢经重新加热后, 即便将磁场强度增加到 26 T 仍未发生马氏体转变量的明显增加。Shimozono 等研究者^[62]发现 Fe-25.5% Ni-3-5% Cr 奥氏体不锈钢在 26 Tesla 的强磁场下 α' 马氏体的转变量饱和于 10%。Kurita^[63]等研究者将磁场、弹性应力和塑性变形耦合引入 Fe-37.4 Ni (wt. %) 合金和 304L、316L 不锈钢的马氏体转变过程中, 结果发现在不同的材料中磁场的影响显现出不同的特点。研究结果表明, 对于 304L 和 316L, 在塑性变形诱发马氏体转变的条件下, 马氏体转变量随磁场强度的增强明显增加; 而对于 Fe-37.4Ni (wt. %) 合金, 磁场的作用则十分有限。

此外, 关于外磁场对各种铁基合金马氏体形貌的影响也进行了大量的研究。许多研究结果表明, 无论转变温度、磁场强度如何变化, 磁诱发马氏体的形貌和亚结构与热诱发马氏体的形貌和亚结构完全相同^[45-58, 64]。由于磁诱发马氏体的形成温度不同于热诱发马氏体的形成温度, 这一事实使“马氏体的形貌取决于其形成温度”的观点受到挑战。但 Kakeshita 等研究者^[49]同时也发现, 在单晶 Fe-Ni 合金中, 一些由外磁场诱发的马氏体沿着磁场的施加方向由母相单晶的一端横穿至另一端。至于这种定向生长的形成原因目前尚不清楚, 它可能与由形状决定的磁各向异性有关。

外磁场下马氏体转变的新现象对传统的马氏体转变理论提出了挑战, 而这一研究的深入必将有助于扩展马氏体转变理论, 使其更加完善。

1.3.2 外磁场下的铁素体转变

1.3.2.1 外磁场对奥氏体-铁素体相平衡的影响

与外磁场下马氏体转变一样, 奥氏体-铁素体相变也是由于在外磁场下铁素体自由能下降得比奥氏体快, 从而导致相平衡温度的变化。因此外磁场对奥氏体-铁素体相变的影响也成为了一个研究热点。

计算外磁场下相图的变化对指导实际生产十分必要, 20 世纪 90 年代末及本世纪初, 韩国及日本的研究者开始较深入、系统地研究外磁场下 Fe-C 二元系合

金相平衡^[65-67]，并进而展开了对 Fe-C-X 三元系合金相平衡的研究^[66]。

外磁场通过物质的磁化强度影响其能量变化，在外磁场下磁性材料的单位体积磁性势能 u 如图 1.4 所示，其表达式为：

$$u = -MH = -\int_0^M HdM - \int_0^H MdH \quad (1.2)$$

其中 $A_1 = \int_0^M HdM$ 外磁场使试样磁化至 M 状态所作的功；

$A_2 = -\int_0^H MdH$ 外磁场下试样磁性内能增量。

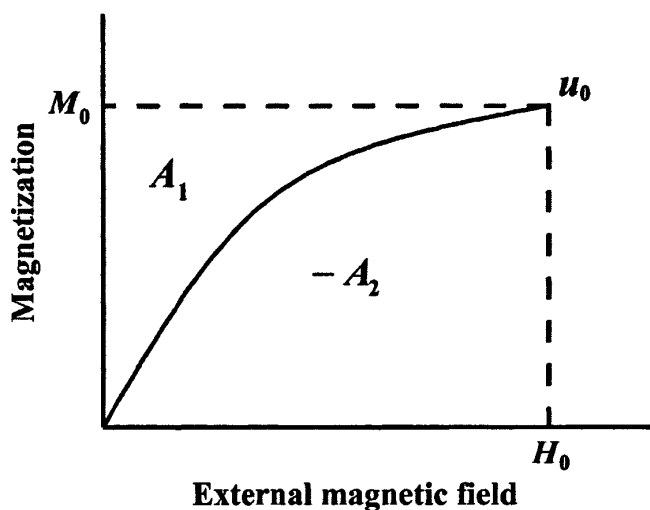


图 1.4 磁化强度与外磁场的变化关系

Fig. 1.4 The relationship of magnetization and external magnetic field

在把 $-A_1$ 和 A_2 哪个作为与磁场相关的磁自由能上，Joo 等人^[65]和 Guo 等人^[66]存在分歧。Joo 等人把磁性相 ϕ 的外磁场磁性自由能^[65]表述如下：

$$G_{\alpha}^{\phi} = -\int_0^M HdM \quad (1.3)$$

或

$$G_{\alpha}^{\phi} = -\frac{1}{2}\chi H^2 \quad (1.4)$$

式中： χ —磁化率

式 (1.3) 适用于铁磁态；式 (1.4) 适用于顺磁态。两式中的关键参数是 M 和 χ 。

对于 Fe-C 二元系合金, 奥氏体在所涉及的温度范围之内始终呈现顺磁性, 所以它的 χ 可直接由 Curie-Weiss 定律计算^[65]; 由于铁素体在顺磁态的磁化率计算值与实验值不相符, 而且在居里温度附近很难计算, 因此利用式 (1.4) 很难得到铁素体的磁自由能。Joo 和 Kim 等研究者^[65]利用 Weiss 模型计算磁化强度, 并利用式 (1.3) 计算全部温度范围内铁素体的 Gibbs 磁自由能, 并在不同的温度上根据 $M-H$ 曲线对式 (1.3) 进行积分并产生以外加磁场为自变量的 Gibbs 磁自由能函数。然后, 再将该自由能拟合成在几个给定外磁场强度下以温度为自变量的函数, 但是对于每一给定外磁场强度公式中的各参数均不同, 所以不能给出任意外磁场强度的自由能函数式, 因此使这一研究的范围变得很有限。尽管如此, 该研究却是模拟外磁场下相图的第一次尝试, 并得到了外磁场对 Fe-C 平衡相图影响的非常有价值的信息。计算结果表明, Ac_3 线移向高温及高含碳量区域, 而 Ac_m 线的位置则基本保持不变, 这样共析温度和共析成分均随外磁场强度的增大而升高和增大。

Guo 等人把磁性相 ϕ 的外磁场磁性自由能^[66]表述为:

$$G_{\alpha}^{\phi} = - \int_0^H M dH \quad (1.5)$$

即把磁性内能的增量当作外磁场磁性自由能, 而且他们也研究了外磁场对 Fe-C 系统中各相的自由能及奥氏体/铁素体相平衡影响, 同时将该研究扩大到 Fe-C-Si 和 Fe-C-Mn 系, 根据 Weiss 分子场模型计算了铁素体的磁化强度, 并由此计算了铁素体的偏摩尔自由能。对于 Fe-C-X 三元合金系, 通过考虑合金元素对居里温度及铁固溶体中铁原子磁矩的影响计算铁素体的磁化强度。因为外磁场对奥氏体作用不明显, 把奥氏体自由能视为不变, 其最终计算结果表明, 根据合金成分的不同, 磁场每升高 1 T (Tesla), 奥氏体/铁素体转变温度升高 1-3 °C; 而对于 δ 相/奥氏体转变, 外磁场每升高 1 T, 转变温度降低 0.4 °C, 并预计在 100 T 时 γ -Fe 稳定区将消失, α -Fe 将不经过 γ -Fe 直接转变成 δ -Fe。

但是对于强磁场下奥氏体—铁素体相变温度的实验研究比较少, 2000 年杨钢和冯光宏^[68]在 1.2 T 以下的稳恒磁场下对低碳锰铌钢 α/γ 相变温度进行了研究, 结果表明相变点随外磁场强度的增加而增加, 也就是说试样可以在较高的温度下完成铁素体的形核过程。2004 年 Hao 等人^[69]在 10 T 以下对 Fe-C 合金 α/γ 相变温

度做了研究,实验结果表明纯铁的 α/γ 相变温度随着外磁场强度呈线性增加,基本上每增加 1 T,相变温度就升高 0.8 °C。对于 Fe-0.8C 合金,其共析转变温度每特斯拉升高大约 1.5 °C。与利用 Weiss 模型计算的相变温度相比,实验值要明显高于计算值。

1.3.2.2 外磁场对铁素体转变动力学及微观形貌的影响

如上所述,磁场能显著影响 α/γ 相变过程,使得铁素体能在更高的温度下形核,形核率增加,最终晶粒得到细化。一般认为磁场的加入增加了铁素体转变的驱动力,并在临界形核势垒处增加一个磁场附加能项,使得临界形核势垒降低。临界形核势垒可以表述如下^[68, 70, 71]:

$$\Delta G^{\alpha} = \frac{8}{3} \pi V_{Fe}^2 \frac{\sigma^3}{(\Delta G + G^M)^2} \quad (1.6)$$

式中 V_{Fe} 为 α 铁的摩尔体积, ΔG 为形成新相时的摩尔Gibbs自由能变化值, G^M 为磁场附加能, σ 为界面能。

磁场下的形核率可以表示为^[68, 71]:

$$I = K_v \exp\left(-\frac{\Delta G^{\alpha}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (1.7)$$

式中 K_v 是与母相跳跃相关的量, Q 为母相扩散激活能, k 为波尔兹曼常数。从式(1.7) 中可以看出,形核率随着临界形核势垒的下降而增加。

铁素体的晶粒度与生长速度相关,生长速度 v 的表达式如下:

$$v = \frac{A_2 n v_1 V_m^2}{N_0 RT} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\alpha} - G^M}{2}\right) \frac{\Delta G}{V_m} \quad (1.8)$$

式中, A_2 为铁素体晶粒接纳原子的几率, V_m 为铁素体晶粒体积, n 为奥氏体晶粒中参与扩散的数量, v_1 为扩散速度,从中可以看出随着磁场的加入生长速度增大。

另外,比较外磁场作用下铁素体的形核率和其长大速度的计算公式,可以知道磁场能对铁素体形核率的影响比对晶粒长大速度的影响要大许多。而且相变时间随着磁通密度变化的实验结果表明相变时间随着磁场强度的增加而缩短。不同磁场下铁素体转变量与冷却时间的关系如图1.5^[70]所示:

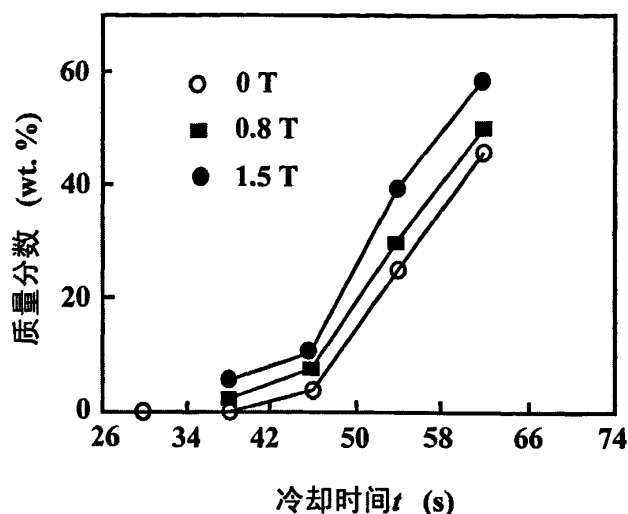


图1.5 冷却时间与铁素体转变量 (wt. %) 的关系

Fig. 1.5 The relationship of cooling time and mass percent of ferrite

70年代末, Pustovoi和Yu^[72]将1.2 T的磁场施加在高碳钢奥氏体的转变过程中, 发现由奥氏体转变为铁素体的数量明显增加。Palmai^[72]发现0.45 T的磁场可使0.6% C (wt. %) 钢的铁素体向奥氏体的逆转变受到抑制。Peters和Miodownik^[73]的实验结果表明, 磁场使Fe-Co合金的相平衡边界向高温移动。Ghosh等研究者^[74]发现外磁场可明显加快高碳高铬AISI D₃钢奥氏体到珠光体及奥氏体到贝氏体的等温转变过程。Enomoto及其合作者^[75]将7.5 T的磁场应用于Fe-C合金的先共析转变, 结果发现在居里温度以上及以下磁场均可明显加快其转变速度。

在磁场下钢的奥氏体/铁素体转变的形貌也产生了变化, 出现了链状组织。这种组织最初发现于外磁场 (8 T) 作用下 Fe-0.1% C 和 Fe-0.6% C 合金^[76, 77]的铁素体向奥氏体的转变过程中, 奥氏体呈链状沿磁场方向分布于铁素体基体内。Shimotomai 等研究者将其形成原因归结为顺磁态奥氏体晶核的磁偶相吸作用, 因为铁素体呈铁磁性, 奥氏体可视为铁素体基体内的磁空洞。进而将 12 T 的强磁场应用于 Fe-0.6% C 钢、Fe-0.1% C-0.2% Si-1.3% Mn-0.1% Ti 和 Fe-0.1% C-0.2% Si-2.0% Mn 钢由奥氏体向铁素体的转变过程中^[72, 78]。结果发现新生铁素体沿磁场方向呈链状分布且晶粒沿磁场方向伸长, 而且同样将链状组织的形成归结为铁素体晶核的磁偶极子作用, 该作用使铁素体晶核沿磁场方向排列时相互吸引导致能量降低, 而垂直磁场方向排列时相互排斥致使能量升高。而晶粒沿磁场方向的

伸长则是磁能与界面自由能相互抗衡的结果。同时还发现尽管磁场使铁素体呈链状沿磁场方向排列,但没有发现任何择优取向。

研究强磁场下铁基合金的高温相平衡及相变是材料电磁过程研究的新领域,这方面的研究仍处在初始阶段,有关的报道十分有限。由于磁性的基本理论还不能准确描述强磁场下材料磁性参数随温度变化的规律,这给磁场作用的定量描述带来了不确定性,使揭示磁场作用机理的研究十分困难。

1.4 外磁场对原子扩散的影响

由于大量原子的迁移引起的物质宏观流动现象,称为扩散。在固态金属中,扩散是唯一的迁移方式。在金属材料的生产和使用过程中,许多问题与扩散密切相关(如凝固、偏析、热处理、相变、氧化、烧结、焊接、粘结、高温蠕变等),扩散还对各种晶体缺陷的形成及其在晶体中的行为有重大影响,所以扩散是研究金属的基本理论之一。

对于铁基合金,在外磁场作用下,磁性原子排列的有序度增加,相互作用增强,原子振动幅度减弱,这就使得磁场必定会对原子的扩散产生影响。但是对于磁场下特别是强磁场下合金互扩散及自扩散的研究报道还比较少,还处于初步研究阶段。

A.V. Pokojev 和 V.M. Mironov^[79]研究了稳恒磁场下 Al 和 Ni 在 α -Fe 中的扩散行为。结果表明磁场的加入有可能影响原子浓度分布,从而影响原子的扩散速度,并且指出磁性原子的扩散系数在磁场的作用下减小了。

S. Nakamich 等人^[80]研究了稳恒磁场及磁场梯度对 C 和 Ti 在 γ -Fe 中扩散的影响,研究表明稳恒磁场阻碍了 C 在 γ -Fe 中的扩散,即其扩散系数下降,而磁场梯度使得 C 在 γ -Fe 中的扩散系数增大,如图 1.6 所示。对于 Ti 在 γ -Fe 中扩散,稳恒磁场及磁场梯度对其扩散的影响不大。

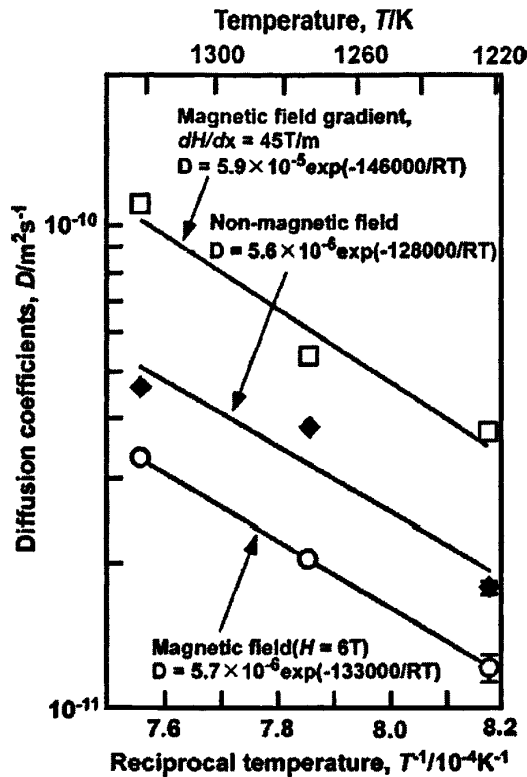


图1.6 在稳恒磁场及磁场梯度下，C在 γ -Fe中的扩散系数随温度的变化关系

Fig. 1.6 Temperature dependence of diffusion coefficients of carbon in γ -iron in the uniform magnetic field and magnetic field gradient

1.5 外磁场处理技术的展望与未来急需解决的问题

外加磁场技术在材料的制备过程中的研究已经取得了大量的进展，出现了一些新的现象和规律，尤其是强磁场的广泛应用，这为减少污染、开发新材料提供了新思路。但磁场处理技术也存在很多局限性，对磁场是以何种方式使得晶粒细化，原子扩散系数变化等还缺乏深入系统的认识，基础研究及磁场设备制造水平的不足制约了该技术的应用。

为了能使外磁场处理技术有更好的发展，我们还需在以下几方面作出努力：

- (a) 深入系统地研究外磁场作用下的相变机制、细化机制，扩散机制等；
- (b) 研究磁场、电场等复合场相互作用下材料的相变行为，并形成较完善的理论体系；

(c) 扩大研究领域, 不仅研究不同材料在外磁场中的相变行为, 而且研究外磁场对材料的加工过程的影响; (d) 研制可用于试验和生产的专用设备, 以便更安全、有效的在材料制备和加工过程中施加合乎要求的外磁场处理, 尤其是强磁场处理的设备。

1.6 本研究工作的内容, 目的及意义

外磁场材料学作为一门新兴学科, 已经成为材料工作者的研究热点, 但是由于在高温下强磁场的引入存在着较大的技术问题, 使得外磁场材料学仍处在起步阶段。直到 20 世纪末, 才有对扩散型相变 (如奥氏体和铁素体转变) 热力学有进行研究, 不过这方面的研究也还十分有限。对于外磁场下相变动力学的研究更是少之又少, 而且其影响机制尚未解明。因此该领域的研究存在着广阔的空间, 并需要不断扩大研究的深度和广度。

为了更全面地解释外磁场对固态相变的影响, 本论文重点开展了外磁场作用下纯铁及铁基合金扩散型相变热力学及动力学的计算, 其主要内容归纳如下:

- (1) 外磁场对纯铁及铁基合金磁化强度及居里温度的影响
- (2) 外磁场下纯铁及铁基合金 α/γ 相平衡的计算
- (3) 外磁场下纯铁及铁基合金扩散系数模型的推导, 并利用该模型计算了外磁场下 Co 和 Ni 在 α -Fe 中的扩散系数及 α -Fe 自扩散系数
- (4) 外磁场对纯铁及 Fe-1C (at. %) 合金中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的形核势垒, 形核率及 TTT 图的影响

第二章 外磁场对纯铁和铁基合金的磁化强度及居里温度的影响

磁化强度是指当磁性材料被均匀磁化时，每单位体积中磁矩的矢量和。本论文运用 Weiss 模型来计算外磁场下的纯铁及铁基合金的磁化强度，并通过定义磁化强度-温度曲线的拐点为居里温度，以确定不同外磁场下的居里温度。

2.1 分子场理论

1907 年, Weiss 提出了分子场的假说来说明铁磁物质的磁性, 按照这一假说, 在铁磁物质中存在一个很强的分子场, 使原子磁矩有序排列形成自发磁化; 而这种自发磁化又局限在一个个被称为畴的小区域中, 由于物体存在许许多多这样的小区域, 各个小区域的自发磁化方向又不尽相同, 因此在无外加磁场时它们相互抵消, 而显示不出宏观磁性。当施加外磁场时, 由于畴内自发磁化方向的改变或畴壁移动, 使得原子磁矩偏向外磁场方向, 从而说明了宏观铁磁性的各种表现。

Weiss 分子场理论^[81]是计算铁磁相磁化强度随温度变化的常用模型。该模型认为在一个自旋处的分子场系由该自旋与其近邻自旋的相互作用产生的, 如图 2.1 所示, 圆圈表示所产生的分子场。

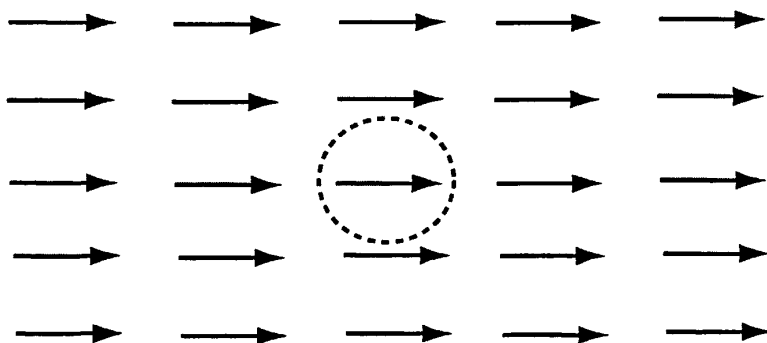


图 2.1 单个自旋与其近邻自旋相互作用所产生的分子场

Fig. 2.1 The molecular field is produced by the interaction of the self-spin and neighbour self-spins

假定分子场的强度 (H_m) 与磁化强度 (M) 成正比, 比例常数被称为分子场

系数 (λ)。

$$H_m = \lambda M \quad (2.1)$$

如果单位体积内的原子数为 N ，则磁场下该体积的相应磁化强度 M 为：

$$M = NmB_J(\alpha_J) \quad (2.2)$$

式中： N —Avogadro 常数

m —原子磁矩， $m = \beta\mu_B$ ；

β —磁子数；

μ_B —Bohr 磁子；

$B_J(\alpha_J)$ —Brillouin 函数，定义为：

$$B_J(\alpha_J) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\alpha_J\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{\alpha_J}{2J} \quad (2.3)$$

其中

$$\alpha_J = \frac{gJ\mu_B(H + \lambda M)}{kT} \quad (2.4)$$

式中： g —Landé 因子；

J —一个原子的总角动量；

H —外磁场的磁感应强度；

k —Boltzmann 常数；

T —绝对温度。

分子场系数 λ 可根据实测居里温度 T_C 值由下式计算得到：

$$\lambda = \frac{3JkT_C}{Nm^2(J+1)} \quad (2.5)$$

对于纯铁，在本计算工作中取 $\beta = 2.22$ ， $J=1$ ，因为它不仅在铁磁状态下符合得很好，而且也适合在顺磁状态下进行计算^[66]。

对于合金体系，根据"CALPHAD" (Calculation of Phase Diagrams) 的方法^[82]， T_C 和 β 可表示如下：

$$T_C = x_A^0 T_A + x_B^0 T_B + x_A x_B \sum_{i=0}^n {}^i T_{A,B} (x_A - x_B)^i \quad (2.6)$$

$$\beta = x_A^0 \beta_A + x_B^0 \beta_B + x_A x_B \sum_{i=0}^n {}^i \beta_{A,B} (x_A - x_B)^i \quad (2.7)$$

式中: 0T_A , 0T_B 和 ${}^0\beta_A$, ${}^0\beta_B$ 分别是纯组元 A 与 B 的居里温度和磁子数。 ${}^i T_{A,B}$ 和 ${}^i \beta_{A,B}$ 分别是 A 与 B 之间磁相互作用参数。

利用方程 (2.2) 就可以计算出该单位体积 N 个原子的磁化强度随温度的变化规律。

2.2 结果与讨论

2.2.1 纯铁及铁基合金的磁化强度随外磁场强度的变化

在外磁场下, 铁磁相的原子磁矩会沿着外磁场方向平行排列。随着磁场强度的增加, 磁矩平行排列的数量也增多。假设分子场系数不随外磁场而变化, 则分子场系数可由式 (2.5) 得到, 根据 Weiss 分子场理论^[81], 计算了不同磁场强度下纯铁及铁基合金富铁角处的磁化强度。对于纯铁, 实测居里温度为 1043 K, 不同磁场强度下, 其比磁化强度 (M/M_0) 随温度的变化趋势如图 2.1 所示。

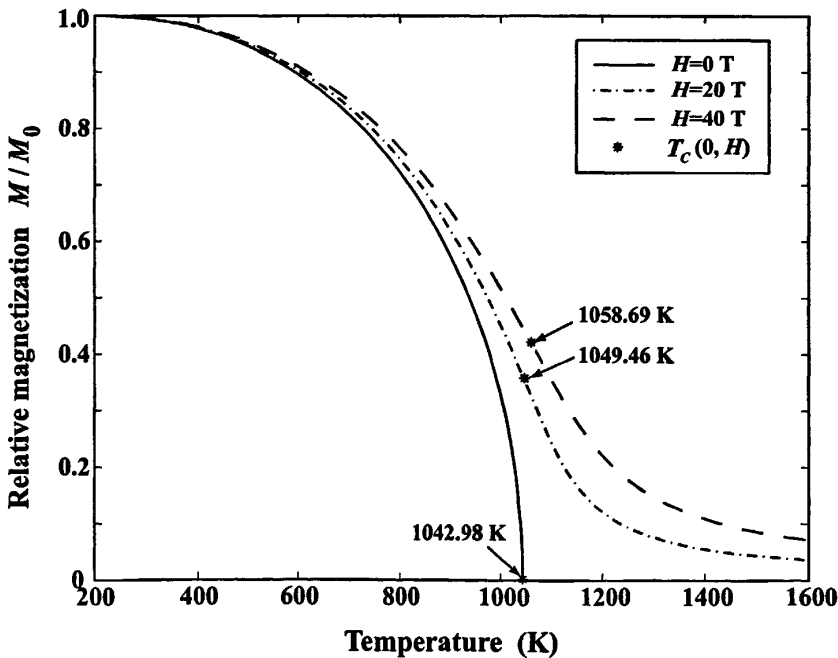


图 2.1 外磁场及温度对纯铁比磁化强度的影响

Fig. 2.1 Effect of external magnetic field and temperature on relative magnetization of pure iron

由图 2.1 可见, 磁化强度随温度的升高而迅速下降, 零磁场时磁化强度在居里温度附近迅速降为零, 但是在外磁场条件下, 磁化强度还保留着一定的值, 而且其磁化强度值随着外磁场强度增加越来越大, 磁化强度曲线向高温方向移动。这是因为外磁场通过对纯铁及铁基合金内部磁性原子磁矩的作用, 使得磁矩偏向外磁场方向, 排列变得更加有序化, 从而使磁矩矢量和增加, 即磁化强度增大。

2.2.2 纯铁及铁基合金的居里温度与外磁场的关系

磁性材料的居里点 (T_C) 是指铁磁态向顺磁态过渡时的转变点。但是要定量地判定居里点位置存在很大的困难, 目前较常用的有两种方法: 一是做磁化强度曲线的切线, 其交点定为居里点。还有一种方法是把磁化强度曲线的拐点作为居里点, 此时的温度被视为居里温度。本论文采用第二种方法, 因为这种方法可以更精确地进行定量计算, 能更好地描述其在外磁场下的变化趋势。其计算表达式如下:

$$\frac{\partial^2 M}{\partial T^2} = 0. \quad (2.8)$$

对于 Fe-X 二元系, 居里温度 (T_C) 是成分 (x) 和外磁场强度 (H) 的函数, 用 $T_C(x, H)$ 表示。

首先利用方程 (2.8) 计算了不同外磁场下纯铁的居里温度 ($T_C(0, H)$), 如图 2.1 所示。计算结果表明无外磁场时计算的纯铁居里温度 (1042.98 K) 与实测居里温度 (1043 K) 符合得很好。将不同外磁场下计算得到的纯铁居里温度进行拟合, 得到以下方程:

$$T_C(0, H) = 1043 + 0.14997H + 0.01530H^2 - 4.80113 \times 10^{-4}H^3 + 9.78289 \times 10^{-6}H^4 - 1.13517 \times 10^{-7}H^5 + 6.84763 \times 10^{-10}H^6 - 1.66395 \times 10^{-12}H^7 \quad (2.9)$$

利用方程 (2.9) 可以预测 0—100 T 下纯铁居里温度的变化值, 如图 2.2 所示。从图 2.2 中可以看出, 居里温度随着外磁场强度的增大而增大, 而且曲线的斜率也不断增大。这是由于平行磁矩之间的交换作用在外磁场下得到加强, 使得铁磁性区域扩大, 变得更加稳定, 从而导致铁磁顺磁的转变点向高温移动。

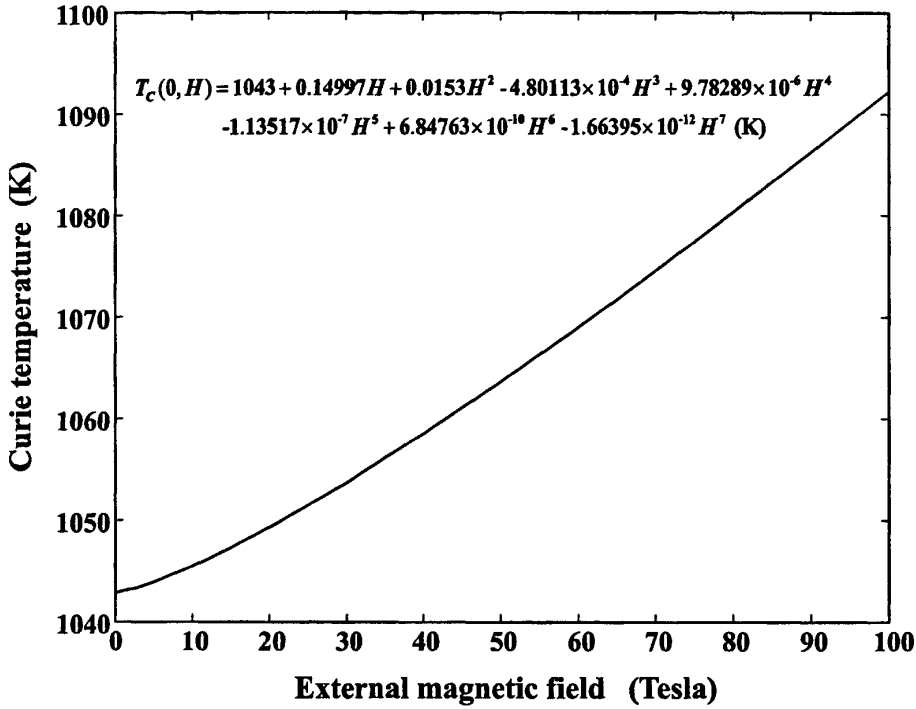


图 2.2 纯铁的居里温度随外磁场强度的变化趋势

Fig. 2.2 The change of Curie temperature of pure iron with various external magnetic fields.

本研究还对不同外磁场下 Fe-X 合金富铁角处居里温度 ($T_c(x, H)$) 进行了计算, 其中 X 为非磁性元素, 例如 C, Mo 和 Si 等。根据方程 (2.6) 和 (2.7), 对于纯铁, 居里温度 ${}^0T_{Fe} = 1043$ K, 磁子数 ${}^0\beta_{Fe} = 2.22$, 并假设 ${}^0T_X = 0$ K, ${}^0T_{Fe,X} = 500$ K, ${}^0\beta_X = 0$, ${}^0\beta_{Fe,X} = 0$, 平均磁矩可以表示为 $m(x) = \beta\mu_B$, 计算得到了居里温度随外磁场及浓度场的变化趋势, 如图 2.3 (a) 所示。

从图 2.3 (a) 中可见, 居里温度值随着 X 浓度的增加而减小, 随着磁场强度的增加而升高, 这是因为 X 浓度的增加使得平行磁矩之间的交换作用减弱, 即 $m(x)$ 减小, 而外磁场加入的作用恰恰是相反的, 它使得磁矩转向外磁场方向, 平行磁矩的数量增多, 加强了交换作用, 从而铁磁性区域扩大。

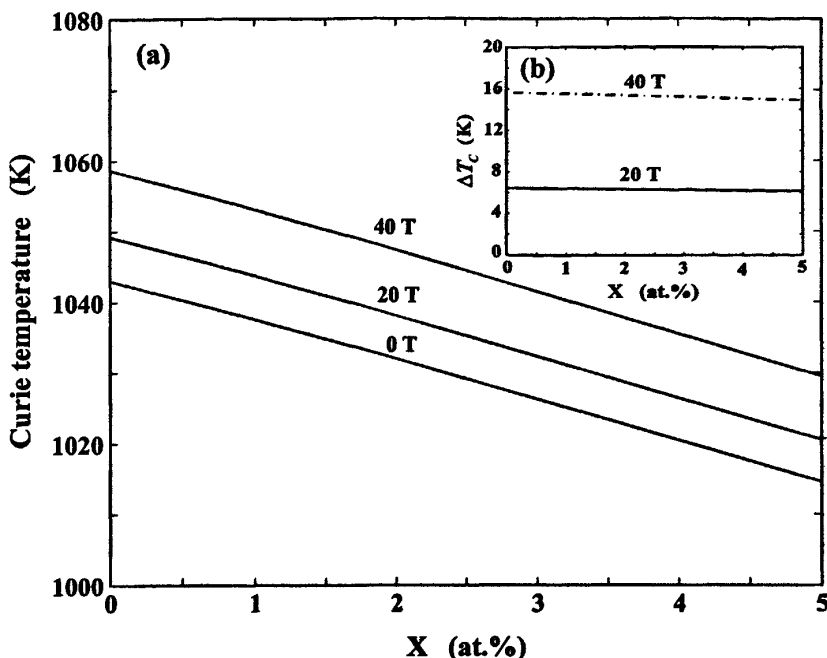


图 2.3 (a) 在外磁场强度 $H=0, 20, 40$ T 下, Fe-X 二元系富铁角处的居里温度随元素 X 浓度的变化趋势

(b) 有无外磁场时居里温度的差值随 X 浓度的变化趋势

Fig. 2.3 (a) The change of Curie temperature of Fe-X binary system with concentration of X element at $H=0, 20, 40$ T

(b) The change of difference of Curie temperature with concentration of X element at $H=20, 40$ T

不同X成分下居里温度的差值 (ΔT_c) 可以近似地表示为:

$$\begin{aligned}\Delta T_c &= (T_c(0, H) - T_c(0, 0)) \times (1 - x) \\ &= (T_c(0, H) - {}^0T_{Fe}) \times (1 - x)\end{aligned}\quad (2.10)$$

利用方程 (2.10) 计算了 20, 40 T 下的 ΔT_c 值, 如图 2.3 (b) 所示, 可以看出 ΔT_c 也是随着成分的增加而降低, 这一事实说明外磁场对居里温度的影响随着成分的增加而减小, 这是由于 X 元素的加入打乱了磁矩排列的有序性。

当 X 为非磁性元素, 即 ${}^0T_x = 0$ K 时, 根据方程 (2.6) 和 (2.10) 可以得到合金的居里温度与外磁场强度及浓度的函数关系式:

$$\begin{aligned}
T_C(x, H) &= {}^0T_{Fe}(1-x) + x(1-x) \sum_{i=0}^n {}^i T_{Fe, X}(1-2x)^i + \Delta T_C \\
&= (1-x)T_C(0, H) + x(1-x) \sum_{i=0}^n {}^i T_{Fe, X}(1-2x)^i.
\end{aligned} \tag{2.11}$$

利用方程 (2.11) 可以计算出Fe-X二元系富铁角处的居里温度随磁场和成分的变化值。

2.3 小结

- (1) 利用分子场理论计算了纯铁及铁基合金富铁角处的磁化强度，计算结果表明磁化强度随着外磁场强度的增加而增大。这是因为外磁场使得磁矩偏向外磁场方向，排列变得更加有序化，从而使磁矩矢量和增加，即磁化强度增大。
- (2) 通过定义纯铁磁化强度曲线的拐点为居里温度，计算了纯铁居里温度随外磁场强度的变化值，并拟合得到了 $T_C(0, H)$ 关于 H 的方程。与计算纯铁居里温度类似，同时计算了Fe-X二元系富铁角处居里温度在不同外磁场强度下随成分的变化值，并拟合得到了 $T_C(x, H)$ 关于 x 和 H 的方程。结果表明纯铁及铁基合金的居里温度都随着外磁场强度的增加而升高。

第三章 外磁场下纯铁及铁基合金的 α (bcc)/ γ (fcc) 相平衡

在外磁场的作用下, 纯铁及铁基合金的磁化强度增大, 居里温度随着外磁场强度的增大而提高, 磁性相 (α) 引入了一个外磁场自由能, 但对非磁性相 (γ) 的自由能影响可以忽略不计, 从而影响两相的相平衡。Joo 等人^[65]和 Guo 等人^[66]计算了外磁场下 Fe-C 合金的 α/γ 相平衡, 但是并没有考虑外磁场对 α 相内磁场自由能的影响, 使 α/γ 相转变点升高缓慢。

本研究在 Guo 等人^[66]的基础上, 同时考虑外磁场对 α 相内磁场自由能的影响, 计算了外磁场下纯铁及铁基合金的 α/γ 相平衡, 以此来预测不同外磁场下纯铁及各种铁基合金的相变温度和合金元素在 α 和 γ 两相中固溶度的变化。

3.1 相图热力学计算原理及模型

3.1.1 相图热力学计算原理

自从 20 世纪 70 年代 L. Kaufman、M. Hillert 等倡导相图热力学计算开始, 使得对相图的研究进入了一个崭新的发展阶段。相图研究的意义在与它对合金设计具有很强的指导意义, 我们可以根据需要来进行合金的设计, 而不需要再象以前那样得经过不断地尝试来满足我们对合金的性能要求, 这就大大的节省了时间。

相图计算, 必须选取一个热力学状态函数作为模型函数。由于实际相图数据和热力学数据多在恒温恒压下测得, 因此一般选 Gibbs 自由能作为模型函数。而根据 Gibbs 自由能法则: 对于物质一定的封闭体系, 其恒温恒压过程总是朝自由能降低的方向进行, 平衡状态下系统的自由能最低, 每一组元在各相中的化学势相等。如图 3.1 所示, 两相平衡的化学势相等条件也称作公切线法则, 平衡两相的摩尔自由能曲线的公切线的切点成分是两相平衡成分, 两切点之间成分的体系(合金) 处于两相平衡状态。根据这一原理, 若我们知道在研究温度范围内的 $G-x$ 曲线, 通过求解自由能最小或化学位相等方程, 就可以计算相图。Gibbs 自由能则成为联系相图与各种热力学数据的桥梁。

而要得到 Gibbs 自由能表达式, 需要对不同的相选择合适的热力学模型, 目前常用的热力学模型有理想溶体模型, 正规溶体模型, 亚正规溶体模型, 双亚点

阵模型等。

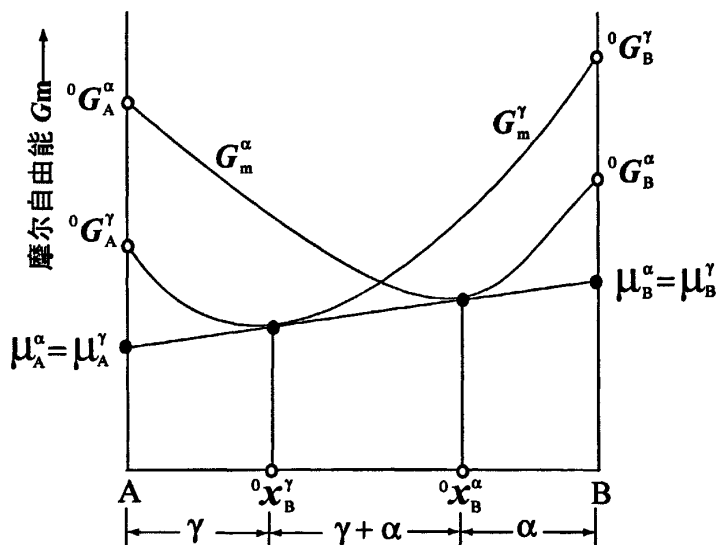


图 3.1 A-B 二元系相平衡的公切线法则

Fig. 3.1 Common tangent law of phase equilibrium in A-B binary system

3.1.2 热力学模型

热力学模型是对实际化合物和溶体相作了某些近似和假设, 描述其热力学特征函数 (通常为自由能) 的表达式。选择符合实际体系的热力学模型是进行相图计算的关键一步。

(1) 理想溶体模型^[83, 84]

如果原子在溶体中的分布完全无序, 各组元混合前的原子键能等于混合后的原子键能, 其特征为混合热为零, 混合体积变化为零, 则该溶体称为理想溶体, 可用理想溶体模型描述:

$${}^E G_m^\phi = 0 \quad (3.1)$$

$${}^{id} G_m^\phi = \sum_{i=1}^n x_i {}^0 G_i + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (3.2)$$

式中: ${}^E G_m^\phi$ 为过剩自由能, ${}^0 G_i$ 为纯组元自由能, x_i 为 i 组元的摩尔分数。

(2) 正规溶体模型

实际的合金溶体不可能是真正的理想溶体, 从统计理论而言, 熔体中的原子键能混合前后不可能不变, Hildebrand^[85]于1929年提出正规溶体模型。这个模型

是以理想溶体为参考态, 定义符合下面条件的溶体为正规溶体, 认为其摩尔自由能为理想溶体的摩尔自由能与过剩摩尔Gibbs自由能 $^E G_m^\phi$ 之和:

$$G_m^\phi = {}^{id}G_m^\phi + {}^E G_m^\phi$$

$${}^E G_m^\phi = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n L_{ij} x_i x_j \quad (3.3)$$

对于二元系:

$${}^E G_m^\phi = L_{1,2} x_1 x_2 \quad (3.4)$$

式中 $L_{1,2} = ZN(0.5\varepsilon_{ii} + 0.5\varepsilon_{jj} - \varepsilon_{ij})$

其中Z为配位数, $L_{i,j}$ 表示二元溶体 i - j 的相互作用能, ε 为每对原子的结合能。

(3) 亚规则溶体模型

正规溶体模型视相互作用能为常数, 使得该模型不能准确地描述实际溶体的摩尔自由能, Hardy^[86]1953年提出了亚规则溶体模型。它是在规则溶体模型的基础上, 考虑了次近邻原子之间的相互作用, 将亚规则溶体的相互作用参数表示为温度与成分的函数。

对于二元系, 相互作用参数可以表示为:

$$L_{ij} = [L_{ij}^0 + L_{ij}^1(x_i - x_j) + L_{ij}^2(x_i - x_j)^2 + \dots]$$

式中各 $L_{ij}^n = A + BT + CT \ln T + \dots$, A, B, C 为待定参数。

则二元系的过剩自由能可以表示为:

$${}^E G_m = x_i x_j [L_{ij}^0 + L_{ij}^1(x_i - x_j) + L_{ij}^2(x_i - x_j)^2 + \dots] \quad (3.5)$$

对于三元系, 相互作用参数可以表示为:

$$L_{ijk} = {}^0 L_{ijk} x_i + {}^1 L_{ijk} x_j + {}^2 L_{ijk} x_k$$

式中 L_{ijk} 是三个组元之间的相互作用参数, 是与温度和浓度有关的量。

则三元系的过剩自由能可以表示为:

$${}^E G_m = x_i x_j L_{ij} + x_i x_k L_{ik} + x_j x_k L_{jk} + x_i x_j x_k L_{ijk} \quad (3.6)$$

本研究中, Fe-Mo, Fe-Si二元系和Fe-Mo-Si三元系中的 α 相和 γ 相都采用亚规则溶体模型。

(4) 亚点阵模型

假设一间隙固溶体，一种原子位于阵点上，另一种原子位于阵点间隙中，则此时划分为两个亚点阵，每一种原子占据一个亚点阵。亚点阵是描述溶体相及化合物的有效的热力学模型^[87]。

双亚点阵模型 (Two sublattice model) 是20世纪70年代开始应用的模型^[88]，假设固溶体是由两个亚点阵组成，两个亚点阵的结点数目可以相同，也可以完全不同，每一种组元只能进入一个亚点阵，而不能进入另一个亚点阵。因此这种模型像是由两类亚点阵组成的一种“化合物”，可用分子式 M_aN_c 表示。这里 M_a 是一个亚点阵， N_c 是另一个亚点阵， a 和 c 表示两个亚点阵的结点数目的比例。

以Fe-C二元系为例，其 α 相的双亚点阵模型可以表示为： $(Fe)_1(C, Va)_3$ ， Va 是空位。则 α 相的Gibbs自由能可以表示如下：

$$G_m^\alpha = y_{Fe}y_C G_{Fe:C}^\alpha + y_{Fe}y_{Va} G_{Fe:Va}^\alpha + 3RT[y_C \ln y_C + y_{Va} \ln y_{Va}] + y_Cy_{Va} G_{Fe:C,Va}^\alpha \quad (3.7)$$

其中 y_{Fe} ， y_C 和 y_{Va} 分别为 α 相两个亚点阵中所占的原子百分数， $G_{Fe:C}^\alpha$ 和 $G_{Fe:Va}^\alpha$ 分别为不同亚点阵中 FeC_3 及纯Fe在 α 相中的自由能。 $G_{Fe:C,Va}^\alpha$ 为第一个亚点阵被Fe原子占据时，第二个亚点阵中C与Va之间的相互作用能。

Fe-C二元系中 γ 相的双亚点阵模型可以表示为： $(Fe)_1(C, Va)_1$ 。则 γ 相Gibbs自由能可以表示如下：

$$G_m^\gamma = y_{Fe}y_C G_{Fe:C}^\gamma + y_{Fe}y_{Va} G_{Fe:Va}^\gamma + RT[y_C \ln y_C + y_{Va} \ln y_{Va}] + y_Cy_{Va} G_{Fe:C,Va}^\gamma \quad (3.8)$$

其中 y_{Fe} ， y_C 和 y_{Va} 分别为 γ 相两个亚点阵中所占的原子百分数， $G_{Fe:C}^\gamma$ 和 $G_{Fe:Va}^\gamma$ 分别为不同亚点阵中Fe、C及纯Fe在 γ 相中的自由能。 $G_{Fe:C,Va}^\gamma$ 为第一个亚点阵被Fe原子占据时，第二个亚点阵中C与Va之间的相互作用能。

3.1.3 磁自由能模型

1970年 Hillert 等人^[82]在无外磁场条件下提出了磁性自由能模型，本研究中此项磁性自由能为内磁场磁性自由能。加入外磁场后，磁性自由能 ($^{mag}G^f$) 应包括内磁场磁性自由能 ($^{mag}G_m^f$) 和外磁场磁性自由能 ($^{mag}G_{ex}^f$)，表达式如下：

$${}^{mag}G^\phi = {}^{mag}G_{in}^\phi + {}^{mag}G_{ex}^\phi \quad (3.9)$$

其中内磁场磁性自由能可以表示为:

$${}^{mag}G_{in}^\phi = RT \ln(\beta + 1) f(\tau) \quad (3.10)$$

函数 $f(\tau)$ 可用多项式表示为,

$$\begin{aligned} f(\tau) &= 1 - \frac{1}{A} \left[\frac{79\tau^{-1}}{140P} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{P} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] & \tau \leq 1 \\ &= -\frac{1}{A} \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right) & \tau > 1 \end{aligned} \quad (3.11)$$

式中: $\tau = T/T_c$;

T 为绝对温度;

R 为气体常数;

$$A = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{P} - 1 \right);$$

P — bcc 结构其值为 0.4, 其它结构其值为 0.28。

在外磁场下, 铁磁材料的磁性内能增加, 在本论文中, 把磁性内能的增量视为外磁场磁性自由能, 表达式如下^[66]:

$$G_{ex}^\phi = - \int_0^H M dH \quad (3.12)$$

式中: M 是磁性相 ϕ 的磁化强度, H 是外磁场强度。

3.1.4 外磁场下的相平衡计算

根据热力学模型及磁性自由能模型, 可以得到外磁场下磁性相 (α 相) 的自由能表达式:

$${}^{Total}G^\alpha = {}^{chem}G^\alpha + {}^{mag}G^\alpha \quad (3.13)$$

式中: ${}^{chem}G^\alpha$ 为 α 相的化学自由能, ${}^{mag}G^\alpha$ 为 α 相的磁性自由能。

对于非磁性相 (γ 相), 由于在外磁场下很难被磁化, 其磁性自由能视为零, 因此其自由能仅为化学自由能, 表示如下:

$${}^{Total}G^\gamma = {}^{chem}G^\gamma \quad (3.14)$$

式中 ${}^{chem}G^\gamma$ 为 γ 相的化学自由能。

化学自由能可由热力学模型得到, 对于 Fe-C 二元系中的 α 相和 γ 相采用双

亚点阵模型, 对于 Fe-Mo, Fe-Si 二元系及 Fe-Mo-Si 三元系采用亚规则溶体模型。磁性自由能可由式 (3.9) 得到。

在外磁场下, α 和 γ 两相 Gibbs 自由能随成分的变化趋势如图 3.2 所示:

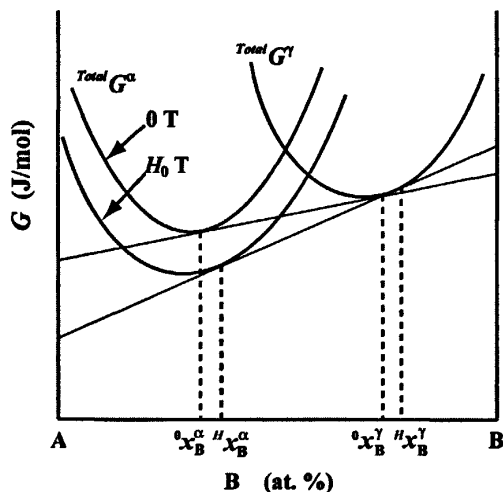


图 3.2 外磁场下 α 和 γ 相 Gibbs 自由能与成分的关系曲线

Fig. 3.2 The change of the Gibbs free energy of α and γ phases with concentration in external magnetic field

外磁场下相图计算流程如图 3.3 所示:

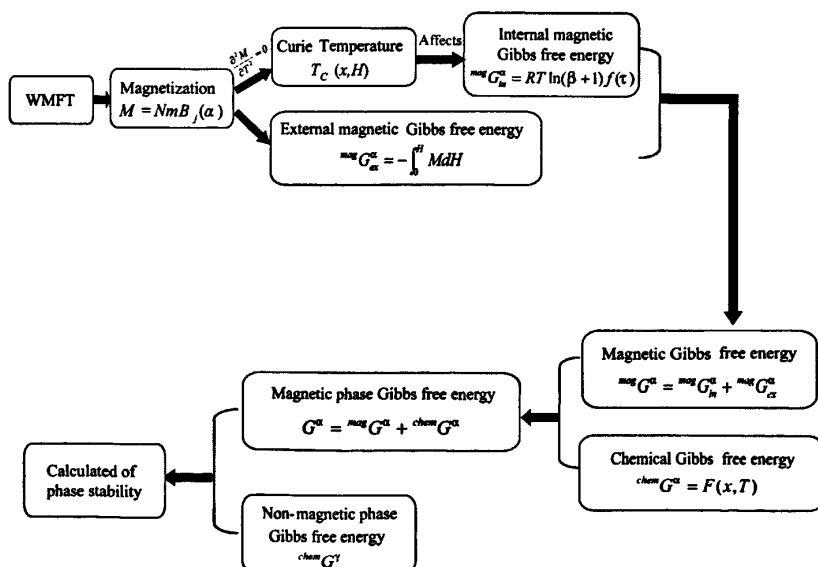


图 3.3 外磁场下相图计算流程

Fig. 3.3 The calculated process of phase diagram in the external magnetic field

3.2 结果与讨论

3.2.1 外磁场对纯铁 α 相的 Gibbs 自由能的影响

对于铁磁材料, Gibbs 自由能包括化学 Gibbs 自由能和磁性自由能。在本论文中, 因为纯铁 γ 相是非磁性相, 很难被磁化, 所以认为它的磁性自由能可以被忽略。但是在外磁场下, α 相不论是在铁磁状态还是顺磁状态都是容易被磁化的, 并且保留一定的磁化强度, 因此, 本研究考虑了外磁场对磁性自由能的影响。

随着外磁场的加入, α 相的磁化强度增大, 居里温度提高, 这就必定会影响内磁场磁性自由能。根据方程 (3.11) 和 (3.12), 分别计算了外磁场下纯铁 α 相的内磁场磁性自由能 (${}^{\text{mag}}G_{\text{in}}^{\alpha}$) 和外磁场磁性自由能 (${}^{\text{mag}}G_{\text{ex}}^{\alpha}$), 如图 3.4 所示, 可以看出 ${}^{\text{mag}}G_{\text{in}}^{\alpha}$ 和 ${}^{\text{mag}}G_{\text{ex}}^{\alpha}$ 随着温度的升高而增大, 随着磁场强度的增大而降低。这是因为温度的升高使得原子热运动加强, 搅乱了原子排列的有序性, 从而使体系变得不稳定, 磁性自由能增大。而磁场作为冷物理场的作用恰恰相反, 它能使原子排列更趋有序性, 加强原子磁矩之间的交换作用, 使体系变得更加稳定。

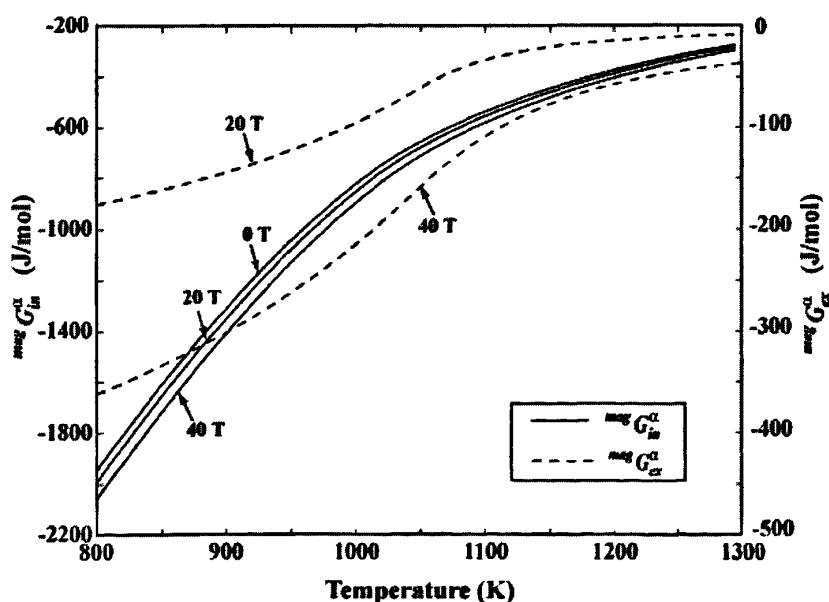


图 3.4 不同磁场下纯铁的内磁场自由能和外磁场自由能与温度的关系曲线

Fig. 3.4 The relationship of temperature and internal magnetic free energy (${}^{\text{mag}}G_{\text{in}}^{\alpha}$) and external magnetic free energy (${}^{\text{mag}}G_{\text{ex}}^{\alpha}$) of pure iron with various external magnetic field

利用方程 (3.13) 和 (3.14), 分别计算了纯铁 α 相 ($^{Total}G^\alpha$) 和 γ 相 ($^{Total}G^\gamma$) 的 Gibbs 自由能值。本论文中, 设 $^{Total}G^\gamma=0$, 并计算了两相 Gibbs 自由能的差值 ($\Delta G = ^{Total}G^\alpha - ^{Total}G^\gamma$), 如图 3.5 所示。

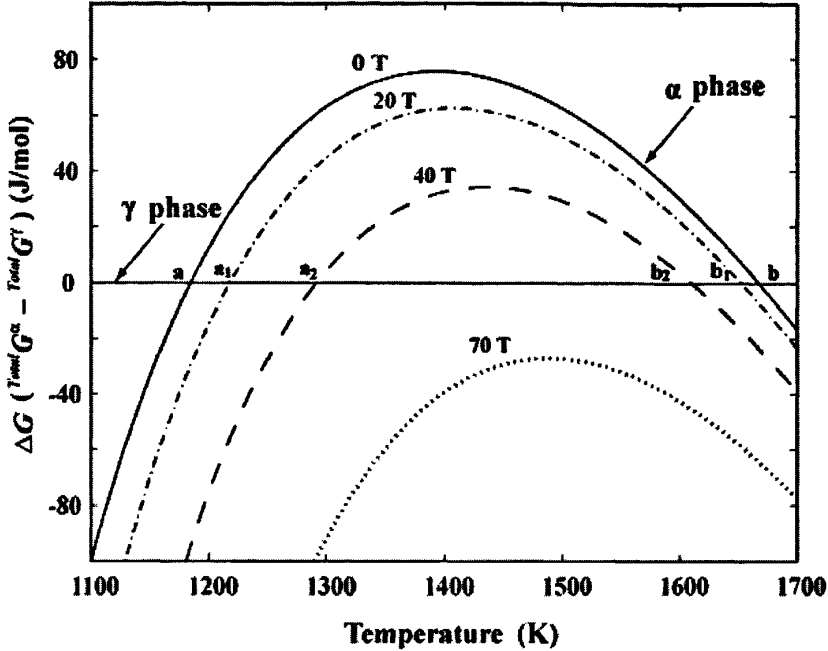


图 3.5 外磁场对纯铁 α 和 γ 相的 Gibbs 自由能之差的影响

Fig. 3.5 The influence of the external magnetic field on the differences of the Gibbs free energy of α phase and γ phase of pure iron

从图 3.5 中可见, 随着外磁场强度的增大, $^{Total}G^\alpha$ 值越来越低, α/γ 转变点 (a , a_1 , a_2) 和 (b , b_1 , b_2) 逐渐接近, 这说明磁性自由能的降低, 使得 α 相相区扩大, 变得更稳定。当磁场达到一定强度时, α 和 γ 两相已经没有转变点, γ 相消失, 如图 3.5 中 $H=70$ T 时的情况。

3.2.2 外磁场对纯铁及铁基合金的 α/γ 相平衡的影响

纯铁及铁基合金的 α/γ 相变是典型的固态相变, 受到金属材料研究者的普遍关注^[65-71], 而相图作为描述不同成分合金相的状态、相分数随温度变化的图解提供了相变的基本规律, 对实际热处理过程具有指导意义。因此, 研究磁场对相图的影响是磁场下相变研究的一个重要组成部分。

由于外磁场可以影响磁性相的自由能, 所以它也势必对高温下铁基合金从 fcc 到 bcc 结构的转变产生作用, 这也同样是因为母相和新相之间存在着较大的磁化强度差别所致。磁场对相平衡的影响可以表现为磁场下相变温度的变化, α 相区的扩大。Fe-C 相图的 α 和 γ 相平衡的计算结果已有报道^[65-67], 但都没有考虑外磁场对内磁场自由能的影响, 因此其计算结果会有所偏差。在 Guo H 等人^[66]的基础上, 本研究重新计算 Fe-C 二元系 α/γ 的平衡相图, 并计算纯 Fe, Fe-Mo, Fe-Si 及 Fe-Mo-Si 各体系的平衡相图。

3.2.2.1 外磁场对纯铁中 α/γ 相变温度的影响

纯铁是典型的磁性材料, 但是在通常情况下不显示其铁磁性, 是因为在居里温度以下虽然能够发生自发磁化, 但是从统计理论出发知道磁畴取向各个方向, 所以宏观表现无铁磁性。而在外磁场下, 其磁畴转向外磁场方向, 就会显示其强烈的铁磁性。

Hao 等人^[69]对纯铁在外磁场下的相变温度做了研究, 实验表明有无外磁场时的相变温度之差 ($\Delta T = T(H) - T(0)$) 随着磁场强度的增加有所提高, 并且利用分子场理论及居里-外斯方程的计算结果与实验值相比较, 结果变慢计算的相变温度要低于实验值。本研究根据图 3.3 所示的计算流程对有无外磁场时纯铁 α/γ 相变温度之差进行了计算, 计算结果如图 3.6 所示。从图中可以得知, 与 Hao 等人^[69]的计算结果相比, 本研究的计算结果更符合实验点, 这主要是因为本研究考虑了外磁场对 α 相内磁场自由能的影响, 促使相变温度提高, 而 Hao 等人^[69]恰恰忽略了这一点。

为了了解在磁场下纯铁 α/γ 的相平衡, 本研究计算了在更高外磁场强度下 α/γ 的相变温度, 如图 3.7 所示, 可以看出随着磁场强度的增加相变温度越来越接近, 这一现象同样表现在图 3.5 中。当外磁场强度超过 57.9 T 时, γ 相将会消失, 这意味着从高温向低温冷却的过程中, 不存在 α/γ 相变。

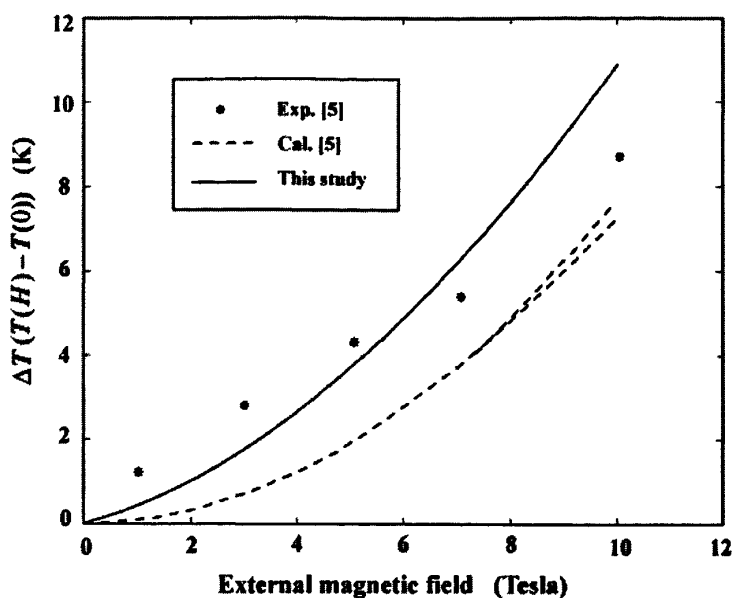


图 3.6 有无外磁场时计算的纯铁相变温度之差与 Hao 等人^[69]研究结果的比较
 Fig. 3.6 The calculated difference of transformation temperatures between with and without external magnetic fields was compared with the results reported by Hao et al^[69].

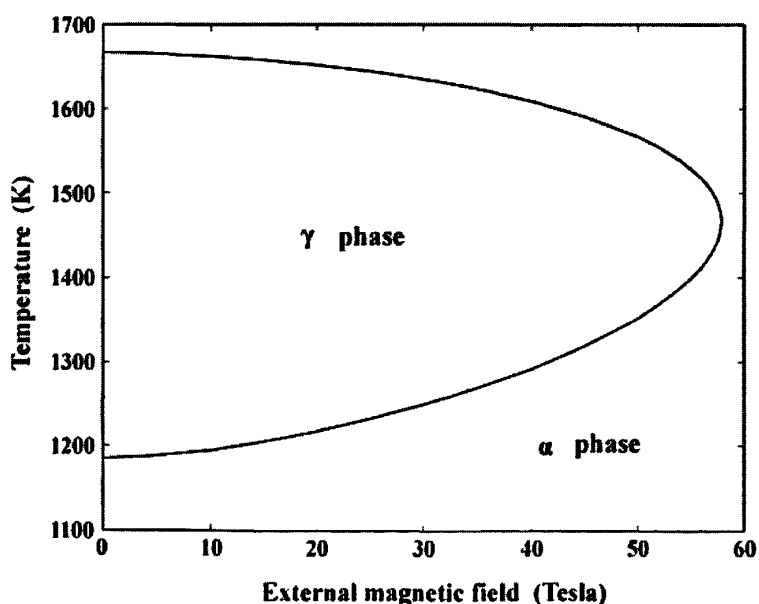
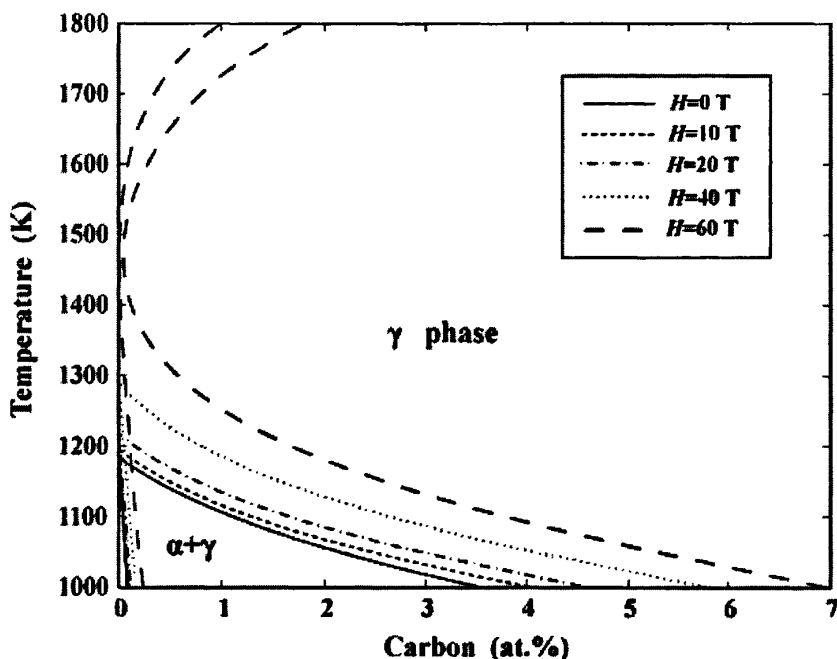


图 3.7 外磁场对纯铁 α/γ 相变温度的影响
 Fig. 3.7 Effect of external magnetic field on the α/γ phase transformation temperature of pure iron

3.2.2.2 外磁场对 Fe-C 二元系中 α/γ 相平衡的影响

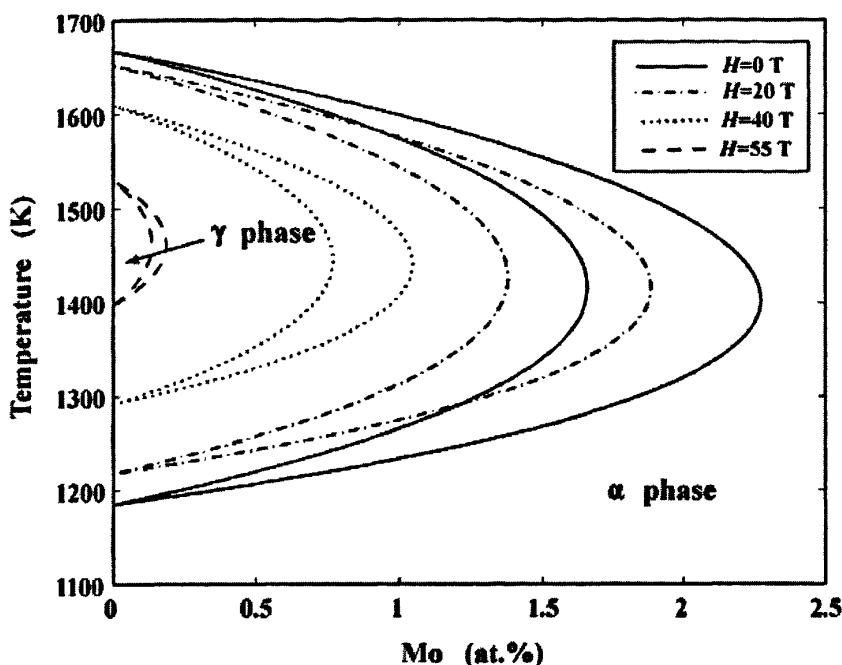
Fe-C体系即钢铁材料是最重要的基础体系,钢铁产业已成为诸多国家的支柱型产业,在现代化的进程中起着关键性的作用。为了改善钢的性能,一般的方法是在钢铁中加入合金元素,以改变其合金微观组织,从而改变它的实用性能和工艺性能。但是合金元素的加入在提高某些性能的同时也带来了一些负面影响,如产生偏聚现象,缺陷等等。近几年来,磁场在材料的制备及固态相变过程中的应用已成为材料电磁处理研究领域中新研究热点,而研究最多的当属钢铁材料。在钢的热处理过程中加入磁场,可以改变钢的微观组织,显著提高钢材强度,影响合金的相变过程^[51, 74, 89]。目前,国内外的研究集中在磁场对马氏体相变的影响以及磁场对合金元素碳化物析出的影响^[90-92]。但是关于磁场对钢铁素体-奥氏体转变的影响报道较少。

本研究根据图3.3所示的相图计算流程,计算了 $H=0, 10, 20, 40, 60$ T时Fe-C合金 α/γ 相平衡图,如图3.8所示。与文献^[65-67]报道的外磁场下Fe-C计算相图相比较可知,本研究计算的相变点要高于所报道的计算结果,而且在 $H=60$ T时 α 相从高温到低温已不再经过 γ 相区,而Guo和Enomoto^[66]报道的则需要100 T。这主要是因为前者忽略了外磁场对内磁场自由能的影响,仅考虑了外磁场自由能,而外磁场自由能强烈的依赖于磁化强度值,又由于在高温下利用分子场理论计算的磁化强度值偏低,使得磁性自由能降低缓慢。而本研究考虑了外磁场对内磁场自由能的影响,使得 α 相自由能降低更快,从某种意义上讲正好弥补了高温下磁化强度值偏低的不足。从图3.8中还可以看出, α/γ 相界向高碳区移动, α 相区扩大,从而C在 α 相里的溶解度增大,这就改变了铁素体的机械性能,例如:硬度、强度的增加,延展性的降低等。

图 3.8 外磁场对 Fe-C 二元系 α/γ 两相相平衡的影响Fig. 3.8 The influence of external magnetic field on the α/γ phase equilibrium of Fe-C binary system3.2.2.3 外磁场对 Fe-Mo 二元系中 α/γ 相平衡的影响

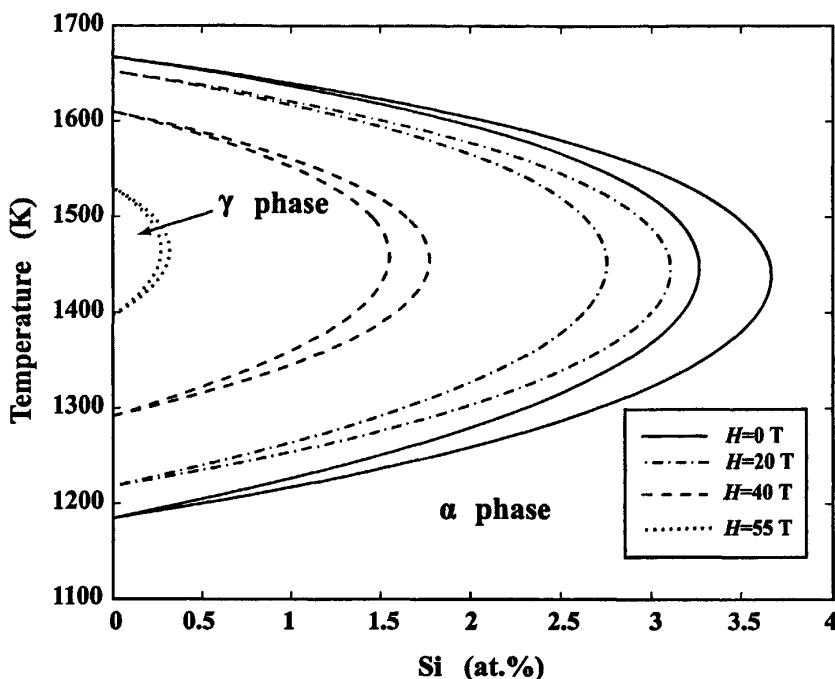
钼 (Mo) 是一种非常重要的金属材料, 具有硬度高、不易腐蚀、抗氧化等特殊物理性能, 在钢铁工业中具有重要的作用。Mo 作为钢的合金化元素, 是一种良好的碳化物形成元素, 可以提高钢的强度, 尤其是高温强度和韧性; 可以增强钢在酸碱溶液及液态金属中的抗腐蚀性; 还可以提高钢的耐磨性, 耐热性及焊接性等。

由于 Mo 在钢铁材料中的重要性, 研究外磁场下 Fe-Mo 相图就显得很有实际意义。本论文根据图 3.3 所示的相图计算流程, 计算了 $H=0, 20, 40, 55$ T 时 Fe-Mo 二元系 α/γ 相平衡图, 如图 3.9 所示。从图 3.9 可以看出, 随着外磁场强度的增加, γ 环越来越小, 而且只要外磁场强度足够大, γ 环将消失。这说明虽然其相变温度远高于居里温度, 但是强磁场所引发的剩余磁化强度还是对相变有很大影响, α 相区的扩大使 Mo 在 α 相中的溶解度大大增加。外磁场所带来的这些变化就有可能改变材料的一些物理性能, 如抗腐蚀, 抗氧化性能增加, 硬度提高等。

图 3.9 外磁场对 Fe-Mo 二元系中 α/γ 两相相平衡的影响Fig. 3.9 The influence of external magnetic field on the α/γ phase transition of Fe-Mo binary system3.2.2.4 外磁场对 Fe-Si 二元系中 α/γ 相平衡的影响

硅 (Si) 硬度高, 脆性大, 它是钢铁材料常用的固溶强化元素, 可以提高钢的强度与硬度, 但是由于其本身的特点, 硅含量一般不能超过 0.8%, 否则对塑性、韧性、冷弯性能和焊接性能不利。

本研究根据图 3.3 所示的相图计算流程, 计算了 $H=0, 20, 40, 55$ T 时 Fe-Si 二元系中 α/γ 相平衡图, 如图 3.10 所示。从图 3.10 可知, 与 Fe-Mo 二元系中的计算结果类似, 加入外磁场后, Fe-Si 二元系中的 γ 环也越来越小, α 相区扩大, Si 在 α 相中的溶解度增加。例如对于 Si 含量为 0.1% 的 Fe-Si 合金, 无外磁场情况下, 在 1200 K 时 Si 溶解于 γ 相中, 但是当加入外磁场 ($H=20$ T) 后, 在此温度下 γ 相已发生 α/γ 相变, Si 溶解于 α 相中。因此可以预测, 外磁场下在更高的温度时进行淬火, 可以改变 α 相的微观组织, 从而达到改善性能的要求, 其结果有待实验研究的进一步确定。

图 3.10 外磁场对 Fe-Si 二元系中 α/γ 两相相平衡的影响Fig. 3.10 The influence of external magnetic field on the α/γ phase transition of Fe-Si binary system3.2.2.5 外磁场对 Fe-Cr 二元系中 α/γ 相平衡的影响

纯铁在腐蚀介质中一般处于活化状态,是不耐蚀的。它只有在浓硝酸中才会产生钝化膜 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,但是这种膜的稳定性很容易被许多酸和离子破坏。因此要提高钢的耐腐蚀性,必须提高钝化膜的稳定性,即形成比 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 更稳定的合金元素的复合氧化膜。铬是缩小 γ 相区的铁素体形成元素,更是不锈钢中的必要元素。它在不锈钢中会形成一种复合氧化膜,具有尖晶石结构,在许多介质中不易被腐蚀,显著提高了钝化膜的稳定性。随着铬含量的增高,钝化时间延长,稳定性越高。

本研究根据图 3.3 所示的相图计算流程,计算了不同外磁场下 Fe-Cr 二元系中 α/γ 相平衡,如图 3.11 所示。与 Fe-Mo, Fe-Si 两个二元系的计算结果相比,除了合金元素在 α 相中的溶解度都有明显增加外,Fe-Cr 二元系中 γ 环的缩小程度明显变慢,这与 Cr 在 Fe 中的溶解度较大有关。在 Cr 含量较高时,在外磁场下合金 α 相的磁化强度增加量减弱,磁性自由能降低量减少,导致 γ 环缩小缓慢。从另一角度看, γ 环的缩小使得 Cr 在 γ 相中的溶解度减小,这对获得单一的奥氏

体组织是很不利的。

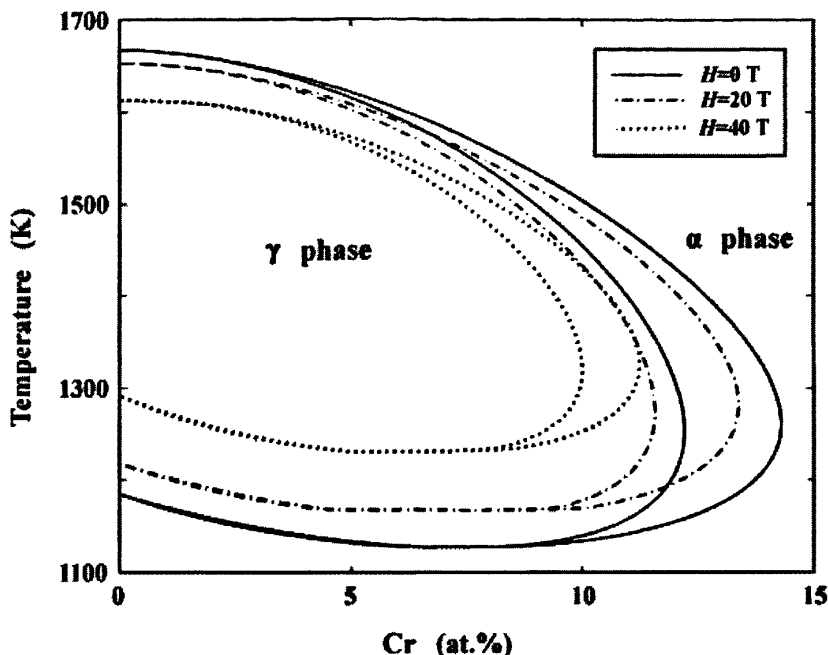


图 3.11 外磁场对 Fe-Cr 二元系中 α/γ 两相相平衡的影响

Fig. 3.11 The influence of external magnetic field on the α/γ phase transition of Fe-Cr binary system

3.2.2.6 外磁场对 Fe-Mo-Si 三元系中 α/γ 相平衡的影响

本研究根据图 3.3 所示的相图计算流程,还对 Fe-Mo-Si 三元系在外磁场下 α/γ 相平衡进行了计算,其中 Fe 和 Mo 的摩尔百分比为 $C_{\text{Mo}}/C_{\text{Fe}}=0.01$,如图 3.12 所示。从图 3.12 中可以看出, γ 相区也是随着外磁场强度的增大而缩小,而 α 相区扩大。而且随着外磁场强度的增加, γ 相区明显缩小。这是因为越靠近 Si 含量为 0 处,即富铁区,外磁场对体系的作用更加强烈, α 相自由能下降得更快。从图 3.12 中还可以看出,当 $H=38$ T 时其 γ 相区变得很小,可以预见磁场强度再增大, γ 相将消失,这与图 3.9 中的结果类似。

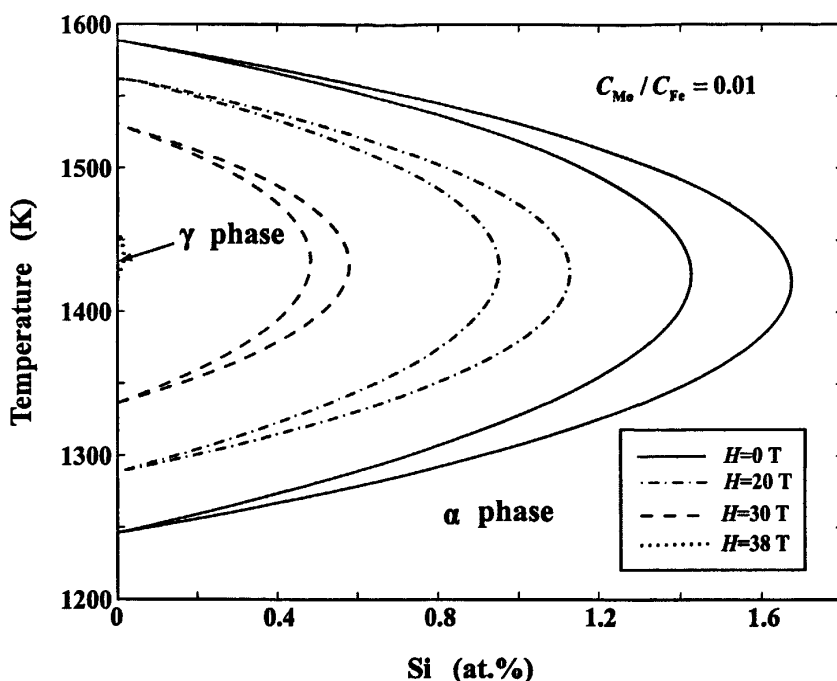


图 3.12 外磁场对 Fe-Mo-Si 三元系中 α/γ 两相相平衡的影响

Fig. 3.12 The influence of external magnetic field on the α/γ phase transition of Fe-Mo-Si ternary system

3.3 小结

(1) 本研究计算了外磁场下纯铁及铁基合金 α 相的磁性自由能，结果表明 α 相的磁性自由能随着外磁场强度的增加而降低，这是因为附加了外磁场自由能及外磁场对内磁场自由能的贡献。

(2) 本研究考虑了外磁场对 α 相磁性自由能的影响，计算了纯 Fe, Fe-C, Fe-Si, Fe-Mo, Fe-Cr 和 Fe-Mo-Si 各体系中的 α/γ 相平衡，结果表明两相相变温度升高，并且 α 相区会随着外磁场强度的增大不断扩大。当强度达到 57.9 T 以上时，纯铁的 γ 相将消失。这是因为加入外磁场后， α 相磁性自由能的降低导致 α 相 Gibbs 自由能降低，而 γ 相 Gibbs 自由能基本不变，从而影响纯铁及铁基合金中的 α/γ 两相平衡。

第四章 外磁场对磁性原子在 α -Fe 中扩散系数的影响

纯铁及铁基合金中的 α/γ 转变属于扩散型相变, 相变过程亦是原子进行扩散的过程, 使得原子重新组合, 转变为新的结构。外磁场的加入使得 α 相原子排列更加有序化, 扩散激活能增加, 阻碍了原子之间的扩散过程。

本研究根据文献^[93-95]中所述的无磁场作用下的扩散系数计算模型, 推导了外磁场作用下的扩散系数计算模型, 并将利用本论文推导出来的模型, 计算 α -Fe 自扩散系数及 Co、Ni 在 α -Fe 中的扩散系数。

4.1 固态扩散

4.1.1 固态扩散的分类及扩散条件

固态扩散分为互扩散和自扩散。在不均匀固溶体中进行的扩散称为互扩散。其特点是在扩散过程中伴随着浓度变化, 在扩散过程中异类原子相对扩散, 亦称为异扩散或化学扩散。互扩散又分为下坡扩散和上坡扩散。下坡扩散沿浓度降低的方向进行, 扩散结果使浓度趋于均匀。上坡扩散沿浓度升高的方向进行, 使浓度差别更大。在纯金属和均匀固溶体中发生的扩散称为自扩散, 在扩散过程中不发生浓度变化, 与浓度梯度无关。纯金属和均匀固溶体的晶粒长大过程就是由原子自扩散引起的。

固态扩散的本质是原子热激活过程, 即原子越过势垒而跃迁。在扩散驱动力(包括浓度场、应力场、电场等梯度)的作用下, 分子、原子或离子等微观粒子的定向、宏观的迁移。扩散是由无数个别原子的无规则热运动所产生的统计结果。由于相邻原子之间的碰撞, 产生能量起伏, 使得一个原子在某一时间间隔内接受了大于激活能的能量, 则这个原子就有可能从一个原子位置跃迁到邻近位置。

4.1.2 扩散基本定律

扩散第一定律适用于稳态扩散, 它是指单位时间内通过垂直于扩散方向的单位面积截面的扩散物质量, 即扩散通量 J , 与扩散物质的浓度梯度成正比, 数学表达式如下:

$$J = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) \quad (4.1)$$

其中, 负号表示扩散方向与浓度梯度增长方向相反; $\partial C / \partial x$ 为扩散物质的浓度梯度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}$; D 为扩散率或称扩散系数, 单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。在固态扩散中, D 值通常很小。在研究稳态扩散时, 应研究影响 D 值的各种因素, 并在此基础上求出 D 值。

在实际的扩散过程中, 稳态扩散是不存在的, 是理想化的。扩散第二定律适用于非稳态扩散, 它是从扩散第一定律中推导出来的。其基本思想是, 在一定体积内扩散物质的积累率等于进入与流出该体积的通量之差。在非稳态扩散过程中, 各处的浓度随时间 t 而变, 通过各处的扩散通量 J 随距离 x 而变。扩散第二定律的数学表达式为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (D \text{ 与 } C \text{ 有关}) \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (D \text{ 与 } C \text{ 无关}) \quad (4.3)$$

以上两式都是偏微分方程, 可以根据初始条件和边界条件求其解。

4.1.3 扩散机制

金属中原子的扩散可以通过不同的途径和方式进行, 但是扩散原子在晶体点阵中扩散的具体方式还不能直接观察到。从 20 世纪 30 年代开始, 逐步建立了几种扩散机制, 对扩散系数 D 的物理本质及其热力学参量进行了深入的分析。下面介绍几种主要的扩散机制。

(1) 间隙机制

间隙机制适用于间隙式固溶体中间隙原子的扩散。间隙机制认为直径相对基体原子比较小的扩散原子 (如 C, N, H, B, O 等) 通过在点阵间隙位置之间不断跳跃实现迁移。在间隙固溶体中, 间隙原子由于形成能较小, 扩散激活能也较小, 可在间隙之间进行跳跃式扩散, 如图 4.1 和图 4.2。如果间隙原子把邻近结点上的原子挤至另一间隙位置而由自己篡夺该结点的位置, 称为篡位式间隙扩散机制, 所需激活能较小。

(2) 换位机制

该机制认为可以通过邻近原子换位实现扩散过程。通过邻近两个原子进行换

位扩散，由于所需激活能很大，实际上是不可能的。如果通过处于同一平面上距离相等的几个原子轮换位置进行扩散，计算出的扩散激活能与实验值较为接近。

(3) 空位机制

空位机制模型适用于置换式固溶体的扩散，在置换式固溶体中由于原子尺寸相差不大，因此不能进行间隙扩散。它的基本原理是扩散原子依靠与邻近的空位换位来实现原子的迁移，如图 4.3。空位是热力学平衡缺陷，空位浓度与温度、辐照等因素有关，提高温度及辐照强度都会使空位浓度增大，从而使得扩散系数增大。纯金属中的自扩散，就是空位在晶格中迁移的结果。目前已公认，空位机制是具有面心立方点阵的金属中扩散的主要机制，同时在密排六方及体心立方点阵中起重要作用。

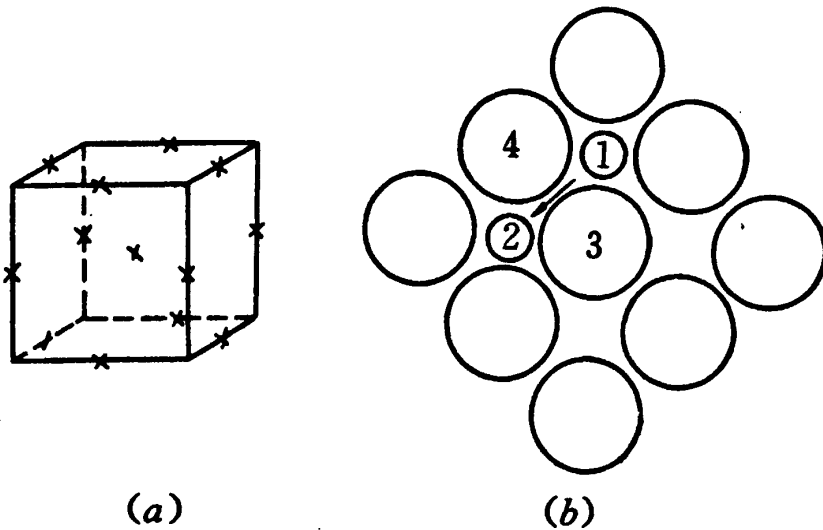


图 4.1 面心立方晶体的八面体间隙及 (100) 晶面

Fig. 4.1 The octahedron clearance and lattice plane (100) of fcc structure

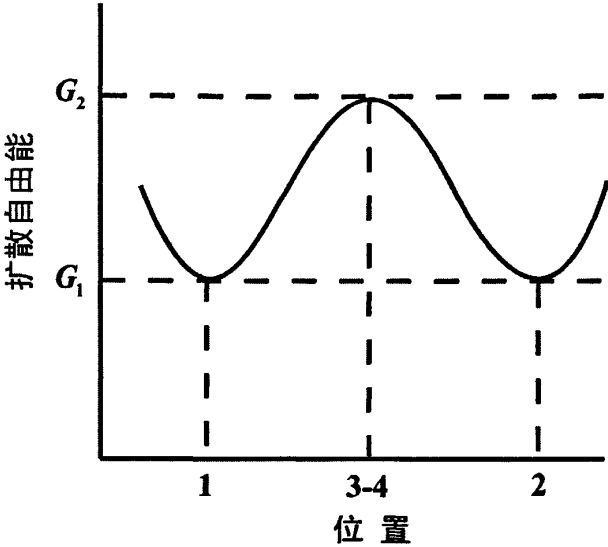


图 4.2 原子的自由能与其位置的关系

Fig. 4.2 The relationship of the free energy of atom and location

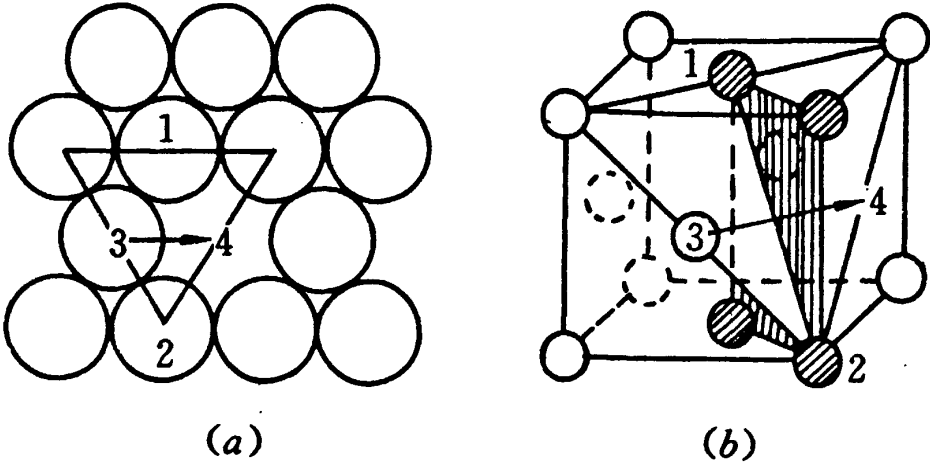


图 4.3 Fcc 晶体空位结构的扩散

Fig. 4.3 The diffusion of vacancy in fcc structure

4.1.4 影响扩散的因素

(1) 温度的影响

随着温度升高,借助于热起伏获得足够能量越过势垒进行扩散的原子数量增加,空位密度亦增大,有利于扩散进行,扩散系数与温度的关系可以用阿累尼乌斯 (Arrhenius) 公式表示:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (4.4)$$

式中, D_0 为频率因子, Q 为扩散激活能,随合金成分和扩散机制而变。由上式可见,扩散系数 D 随温度升高呈指数关系急剧增大。

(2) 扩散元素及其浓度的影响

一般说来,扩散元素与基体金属的性质(电化学性质、溶解度、熔点等)差别越大,则基体金属的晶体畸变程度也越大,晶体缺陷密度亦增大,扩散激活能降低,故有利于扩散进行,使扩散系数增大。

由于固溶体中的原子内聚力随固溶体的浓度而变,而扩散激活能与原子内聚力成正比,故固溶体浓度的变化将导致扩散系数的变化。应当注意的是,浓度的变化还将引起频率因子 D_0 的变化,应综合加以考虑。

(3) 晶体结构的影响

在具有同素异构转变的金属中,扩散系数随晶体结构的改变发生明显的变化,例如,锌在具有体心立方结构的 β 黄铜中的扩散系数大于同一温度下在具有面心立方结构的 α 黄铜中的扩散系数。这是因为前者的晶体致密度较小,原子具有较大的活性,因而易于扩散。此外,由于沿晶轴各个方向的原子间距不同,因而扩散系数将随晶轴方向的不同而改变,例如具有密集六方晶体结构的锌在垂直于底面方向的自扩散要比在平行于底面方向的扩散困难一些。在对称性很高的立方晶系中,扩散无明显的各向异性。

(4) 固溶体类型的影响

形成间隙固溶体时,溶质原子的扩散激活能比在同一溶剂中形成代位固溶体时小。在缺位固溶体中,由于存在着大量空位,原子扩散的激活能比较小,扩散比较容易。

(5) 杂质的影响

杂质对二元合金组元扩散的影响是复杂的,有些元素将加速扩散进行,而另

一些元素则延缓扩散进程,甚至同一元素在同一合金系中,当条件改变时其影响也会发生变化。有些杂质元素不仅影响扩散速度,还会影响扩散方向。杂质对扩散的影响尚缺乏严密的理论解释,但对实际问题(如固态相变、氧化、蠕变、热处理)有着重要的影响。

(6) 外磁场的影响

众所周知,磁性原子的扩散系数在居里点处有突变。当温度在居里点以下时,扩散系数随温度下降得比较快,其原因归结为合金在居里温度(以上是顺磁性的,以下是铁磁性的)上下磁化强度的差别,铁磁态情况下,磁性原子有序排列,使得原子的扩散更加困难,增加了扩散的激活能。

从分子场理论可知,加入外磁场后,磁矩转向外磁场方向,相互之间的交换作用增强,磁化强度得到增加,因此我们可以预测加入外磁场后,磁性原子的扩散系数会减小。

(7) 其它因素的影响

在金属固溶体中,如果存在应力场,电场等外场也会对扩散系数有所影响。在材料热处理及加工过程中,材料内部会引入应力场,增加或改变缺陷密度及其分布,从而影响扩散系数的大小。当金属两端存在电势差时,在电场力作用下就会对扩散系数产生影响。

4.2 外磁场下磁性原子在 α -Fe 中的扩散系数计算模型

4.2.2 无外磁场时的扩散系数计算模型

4.2.2.1 磁性对扩散激活能的贡献

在铁磁性合金中,磁性对扩散激活能有一定的贡献。根据 L.A. Girifalco 报道,在完全有序的铁磁态时 ($T=0$ K),磁性能可以表示为^[96]:

$$E_0 = -\frac{Nz}{2} J_0 \quad (4.5)$$

式中: $-J_0$ 是原子磁矩之间的相互作用, z 是中心原子最近邻的原子数目。

当温度高于 0 K 时,原子由于存在热运动,会搅乱原子排列的有序性,此时它的磁性能应该是一个与温度有关的函数,表示为:

$$E(T) = -\frac{Nz}{2} J(T) \quad (4.6)$$

而根据分子场平均理论，在完全有序的铁磁状态时，其磁性能还可以表示为：

$$E_0 = -\frac{1}{2}\lambda M_0^2 \quad (4.7)$$

式中 M_0 是饱和磁化强度， $M_0 = Nm$ 。

同理，在 $T > 0$ K 时，磁性能的表达式改为：

$$E(T) = -\frac{1}{2}\lambda M^2 \quad (4.8)$$

比较式 (4.7) 和 (4.8) 可知，这里是假定分子场系数不随温度改变的。根据方程 (4.5)-(4.8)，列出方程组：

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{Nz}{2}J_0 = -\frac{1}{2}\lambda M_0^2 \end{array} \right. \quad (4.9)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{Nz}{2}J(T) = -\frac{1}{2}\lambda M^2 \end{array} \right. \quad (4.10)$$

根据方程组可以得出 $J(T)$ 表达式：

$$J(T) = \left(\frac{M}{M_0}\right)^2 J_0 = J_0 B_J^2(\alpha) \quad (4.11)$$

在体心立方金属中，通过空位机制进行的扩散，其磁性对扩散激活能的贡献可以描述为：

$$\begin{aligned} Q_m &= \left(\frac{1}{2}z + z_v - z^*\right)J(T) \\ &= \left(\frac{1}{2}z + z_v - z^*\right)J_0 B_J^2(\alpha) \end{aligned} \quad (4.12)$$

式中 z_v 是最近邻原子中靠近空位的原子数目， z^* 是最近邻原子中处在激活位置上的原子数目。

4.2.2.2 扩散系数计算模型

根据文献的研究报道^[93-95]，磁性原子在 α -Fe 中的扩散系数计算表达式如下：

$$D = D_p^0 \exp\left(-\frac{Q_p + Q_m}{kT}\right) \quad (4.13)$$

式中： D_p^0 和 Q_p 分别是顺磁状态时的频率因子和激活能。 Q_m 是铁磁状态时磁性对扩散激活能的贡献，设 $a = \left(\frac{1}{2}z + z_v - z^*\right)J_0$ 为常数，则 $Q_m = aB_J^2(\alpha)$ 。另外假

设 $D_p^0 = D_f^0$ ，即顺磁状态向铁磁状态转变时，其频率因子不变。参数 D_p^0 ， Q_p 和 a 可以根据已报道的实验数据^[94, 95, 97, 98]拟合得到，拟合结果见表 4.1。其中 Co 在 α -Fe 中的扩散参数采用 H. Nitta 和 Y. Iijima 的拟合结果^[95]。

表 4.1 通过实验数据拟合得到的 Fe、Co 和 Ni 在 α -Fe 中的扩散参数

Table 4.1 The diffusion parameters of Fe, Co and Ni in α -Fe are fitted by the experiment data

扩散参数 元 素	频率因子 (D_p^0) $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	扩散激活能 (Q_p) eV	a eV
Fe	2.66×10^{-4}	2.60	0.47
Co	2.76×10^{-4}	2.605	0.599
Ni	8.5×10^{-4}	2.625	5.31

4.2.3 外磁场下扩散系数计算模型的提出

根据无外磁场时的扩散系数计算模型，本论文首次推导了外磁场条件下扩散系数的计算模型。

当加入外磁场后，由于外磁场使得原子排列更加有序化，磁化强度增大，因此可以肯定外磁场增加了磁性能。将磁性能分为内磁场磁性能 (E_1) 与外磁场对磁性能的贡献 (E_2)。在完全有序的铁磁态条件下，磁性能 (E_0) 可以写为：

$$E_0 = E_1 + E_2 = -\frac{1}{2} \lambda M_0^2 - H M_0 \quad (4.14)$$

当温度 $T > 0 \text{ K}$ 时，磁性能随温度变化的函数关系也要相应的增加外磁场对磁性能贡献这一项，如下式所示：

$$E(T) = -\frac{1}{2} \lambda M^2 - \int_0^H M dH \quad (4.15)$$

因为在完全铁磁状态下，通过分子场理论可知内磁场强度远大于外磁场强度，所以此时原子之间的相互作用主要是由内磁场提供的，即 J_0 值可以近似地看成不变。根据方程 (4.5)、(4.6)、(4.14) 和 (4.15)，同样地可以得出：

$$J(T) = \frac{\lambda M^2 + 2 \int_0^H M dH}{\lambda M_0^2 + 2 H M_0} J_0 \quad (4.16)$$

这样, 在外磁场下磁性对扩散激活能的贡献表示为:

$$Q_m = \left(\frac{1}{2}z + z_v - z^*\right)J(T) = b \frac{\lambda M^2 + 2 \int_0^H M dH}{\lambda M_0^2 + 2HM_0} \quad (4.17)$$

在这里, 设 $b = \left(\frac{1}{2}z + z_v - z^*\right)J_0$ 为常数 (假设 b 不随外磁场而变化), 当外磁场 H

为 0 时, $b = a$ 。另外设 $c = \frac{\lambda M^2 + 2 \int_0^H M dH}{\lambda M_0^2 + 2HM_0}$ 。

把方程 (4.17) 代入方程 (4.13) 中, 可以得到外磁场下铁基合金扩散系数的计算公式:

$$D = D_p^0 \exp\left(-\frac{Q_p + Q_m}{kT}\right) = D_p^0 \exp\left(-\frac{Q_p + bc}{kT}\right) \quad (4.18)$$

4.3 结果与讨论

4.3.1 外磁场对纯铁自扩散系数的影响

在外磁场条件下, 在 α -Fe 中的自扩散系数可以根据方程 (4.18) 计算得到, 如图 4.4 所示, 可以看出铁自扩散系数随着外磁场强度的增加而减小, 而且在居里点附近减小得比较显著, 曲线也变得圆滑。这是因为随着外磁场强度的增加磁化强度增加, 磁性对扩散激活能的贡献也相应增加, 又由于外磁场的加入使得在居里温度以上也被磁化, 有序性增加, 从而增加了扩散激活能, 使得在居里温度附近扩散系数曲线变得圆滑。此计算的结果趋势与文献^[79]报道的一致。

4.3.2 外磁场对 Co 和 Ni 在 α -Fe 中扩散系数的影响

Fe、Co 和 Ni 同属第八族元素, 具有很强的铁磁性, 原子尺寸大小也差不多, 因此, 它们之间进行的是空位机制扩散。原子的扩散过程会搅乱原子排列的有序化, 而磁场的加入使得原子排列更加有序, 这就有可能使得原子跳跃具有一定的方向性, 从而影响到扩散过程。

根据表 4.1 中给出的参数, 代入方程 (4.18), 可以计算 Co 和 Ni 在 α -Fe 中的扩散系数, 其计算结果如图 4.5 和图 4.6 所示, 可以看出 Co 和 Ni 在 α -Fe 中的扩散系数随磁场强度的增加而减小, 其趋势与铁在 α -Fe 中的自扩散相似。

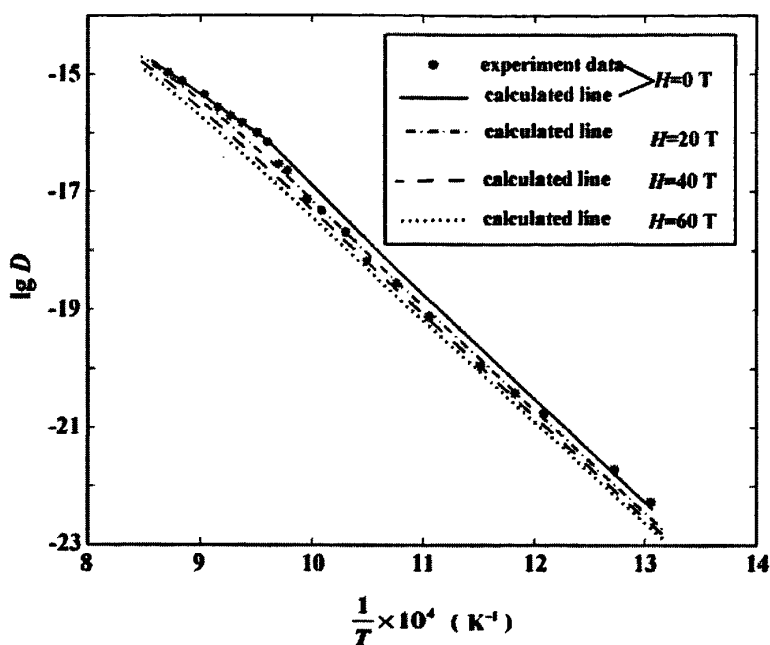


图 4.4 不同外磁场下 α -Fe 自扩散系数与温度的关系曲线

Fig. 4.4 The diffusion coefficient of α -Fe changes with temperature in various external magnetic field

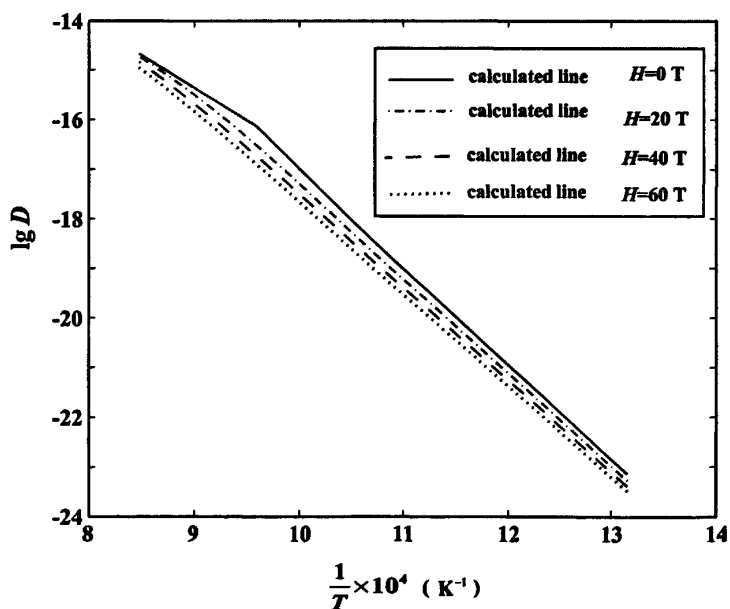


图 4.5 不同外磁场下 Co 在 α -Fe 中的扩散系数与温度的关系曲线

Fig. 4.5 The diffusion coefficient of Co in α -Fe changes with temperature in various external magnetic field

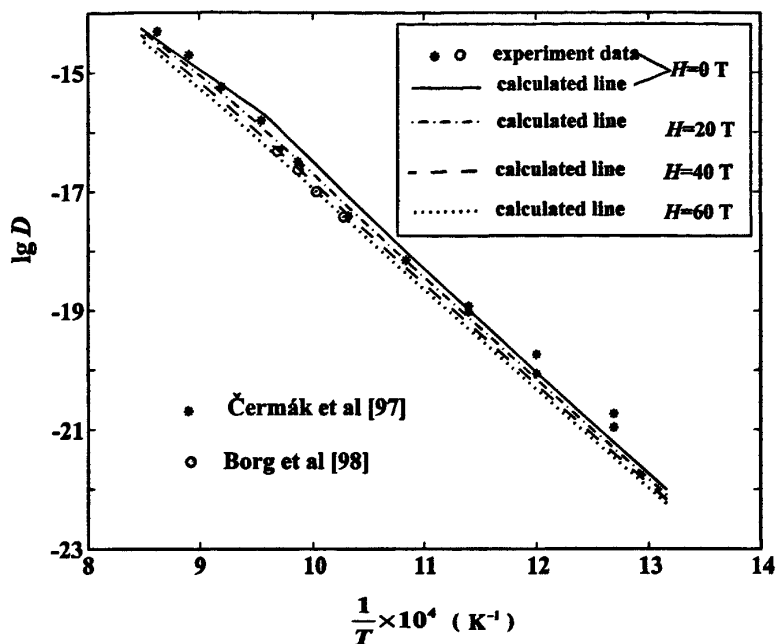


图 4.6 不同外磁场下 Ni 在 α -Fe 中的扩散系数与温度的关系曲线

Fig. 4.6 The diffusion coefficient of Ni in α -Fe changes with temperature in various external magnetic field

4.4 小结

(1) 根据无磁场时的扩散系数模型，本研究推导了外磁场下扩散激活能的计算模型，继而得到外磁场下扩散系数的计算模型。

(2) 根据外磁场下扩散系数的计算模型，计算了外磁场下的 α -Fe 自扩散系数及 Ni、Co 在 α -Fe 中的扩散系数。计算结果表明它们的扩散系数随磁场强度的增加而减小，即表明原子扩散变慢。这是因为在外磁场的作用下，使得原子排列更加有序化，从而影响到原子的扩散过程。

第五章 外磁场对纯铁及 Fe-1C (at. %) 合金中 α/γ 相变动力学的影响

相变的种类很多, 液固相变均为有核相变, 而固态相变存在有核相变与无核相变两种。有核转变又分为扩散型相变和无扩散型相变, 还可分为均匀形核与非均匀形核。纯铁及铁基合金中的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变属于扩散型固态相变, 且假设它是均匀形核, 本章只讨论均匀形核的情况。

众所周知, 相变产生的原因是由于母相与新相之间存在相变驱动力, 而纯铁及铁基合金中的 α 和 γ 两相存在较大的磁性差异, 外磁场的加入会使 α 相的自由能降低, 从而使两相之间的相变驱动力增大, 促进形核生长。

到目前为止, 研究者们针对磁场下铁基合金的奥氏体 $\rightarrow$ 马氏体转变做了大量研究^[44, 53, 54], 但是对于磁场下纯铁及铁基合金中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变报道较少^[70, 71], 其研究结果表明相转变速度加快, 以此来解释晶粒得到细化的原因, 但只是定性的对磁场作用进行了解释。

本章运用经典形核理论及晶体生长模型, 并考虑外磁场对相变驱动力的影响, 定量地计算不同外磁场下纯铁及铁碳合金的形核势垒, 形核率及生长速度, 继而计算纯铁及铁碳合金的 TTT 曲线, 以此来预见外磁场下晶粒细化的内在原因及机理。

5.1 外磁场下相变动力学的计算模型

5.1.1 无外磁场时相变动力学的计算模型

在某一温度下, 母相能否向新相转变, 主要取决于两相 Gibbs 自由能的相对大小, 两相之间的自由能之差称为相变驱动力。对于铁基合金, 当温度低于 α/γ 相转变点时, α 相的自由能低于 γ 相的自由能, 使得 γ 相变得不稳定, 通过向自由能较低的 α 相转变, 消耗了相变驱动力, 使整个体系自由能最低。

虽然在母相 γ 中存在相变驱动力, 但是能否生成新相, 首先要克服新相的形核势垒, 也就是说母相中的相变驱动力是否大于新相的形核驱动力是新相形成的先决条件。在新相形核之前, 母相中存在大量结构和成分与新相相同或相近的原

子集团,称之为晶胚,这些晶胚在新相形成的同时会形成新的界面,从而产生了界面能,阻碍相变的进行。在形核过程中,应变能的存在会阻碍原子的扩散,从而阻碍相变的进行。本研究中忽略应变能对相变驱动力的影响,因为纯铁及铁碳合金 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变温度较高,原子扩散相对比较容易。

如果将由于温度降低而产生的母相与新相之间的自由能差称之为体积自由能变化 (ΔG_v),那么体积自由能变化就为相变驱动力,而界面能 (σ) 则为相变阻力,因此相变前后整个体系自由能 ΔG 变化应为两者的代数和,当温度处于转变点以下的某一温度 T 时,它们三者之间的关系如图 5.1 所示。假设新相为球形,半径为 r ,则 ΔG 可以表示如下:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (5.1)$$

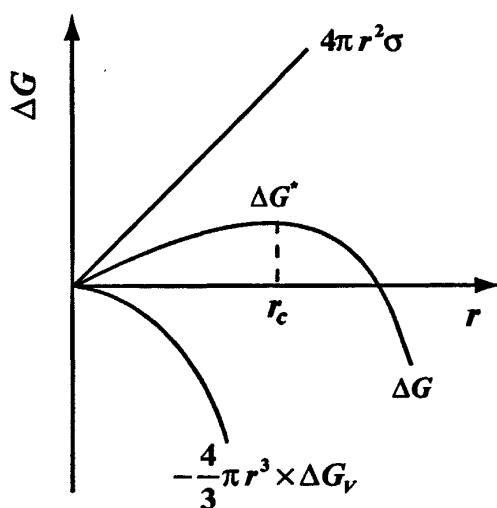


图 5.1 整个体系自由能变化 ΔG 与晶核半径 r 的关系曲线

Fig. 5.1 The relationship between ΔG and r

从图 5.1 中可以看出, ΔG 曲线具有一个最大值,这个值称为临界形核势垒 (ΔG^*),对应的晶核半径称为临界晶核半径 (r_c)。在无外磁场时,形核势垒 (ΔG_0^*) 及临界半径 (r_c^0) 表示如下:

$$\Delta G_0^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (5.2)$$

$$r_c^0 = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (5.3)$$

虽然在母相中存在大量的晶胚,但是只有当晶胚半径大于临界半径时,才能跃过形核势垒,晶胚才会继续长大使得驱动力不断减小,而形成稳定的新相晶核,否则晶胚将变得不稳定,直至消失。

单位时间单位体积母相中形成的新相晶核数称为形核率,以 I 表示。对于扩散型相变,它不仅与形核势垒有关,还与扩散激活能相关,表达式如下:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{\Delta G_0^*}{kT}\right) \exp\left(\frac{Q}{kT}\right) \quad (5.4)$$

式中 I_0 是与母相跳跃相关的量, k 是玻尔兹曼常数, Q 是扩散激活能。

纯铁晶体生长速度的计算与纯金属凝固的情况是一样的,可以认为与相变驱动力成正比^[99], 则有:

$$u = v \cdot \Delta G_m = (D_{Fe}^{\alpha/\gamma} / \delta RT) \cdot \Delta G_m \quad (5.5)$$

式中: u 为生长速度, v 为界面迁移速度, δ 为 α/γ 界面厚度 (0.75×10^{-9} m), ΔG_m 为形成新相时的摩尔自由能变化 (相变驱动力), $D_{Fe}^{\alpha/\gamma}$ 为 Fe 原子在 α/γ 界面处的晶界扩散系数 (不考虑其随外磁场变化), 表示如下:

$$D_{Fe}^{\alpha/\gamma} = 8.8 \times 10^{-4} \exp(-167000 / RT)$$

1939 年约翰逊, 迈尔和阿夫拉米 (W. A. Johnson, R. F. Mehl 和 M. Avrami) 等提出了相转化率 (x) 与相转变时间 (t) 相关的方程式 (简称 JMAK 式)^[99]:

$$x = 1 - \exp(-kt^n) \quad (5.6)$$

对于纯铁中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的 JMAK 式可以表示为:

$$x = 1 - \exp[-(\pi/3) I u^3 t^4] \quad (5.7)$$

对于铁碳合金中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的 JMAK 式, 可以表示为:

$$\begin{cases} x = 1 - \exp(-k_p t^{5/2}) \\ k_p = (16\sqrt{2}\pi/15) I (D_C^{\gamma/Fe})^{3/2} [(x_\gamma - x_0)/(x_\gamma - x_\alpha)]^{1/2} \end{cases} \quad (5.8)$$

上式中 x_γ 是相变温度下 γ 相的平衡成分, x_α 是 α 相的平衡成分, x_0 是铁碳合金中 C 的原子百分数, $D_C^{\gamma/Fe}$ 是 C 在 γ -Fe 中的扩散系数 (不考虑其随外磁场变化), 表示如下:

$$D_C^{\gamma Fe} = 4.7 \times 10^{-5} \exp(-155000/RT)$$

根据方程 (5.7) 和 (5.8), 我们可以计算出纯铁及铁碳合金中的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变过程的 TTT 动力学曲线。

5.1.2 外磁场下纯铁及铁碳合金中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变形核率及纯铁 α 相生长速度的计算

在纯铁及铁碳合金中的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变过程中引入外磁场, 当从母相 γ 中析出 α 相时, 相变驱动力应为无磁场时的相变驱动力与磁场附加的外磁场自由能之和 (因为磁场对 γ 相自由能变化可以忽略不计), 表达式如下:

$$\Delta G_m^H = \Delta G_m - G_{ex}^a \quad (5.9)$$

式中: ΔG_m^H 为磁场下的相变驱动力, $-G_{ex}^a$ 为外磁场附加自由能。

外磁场下纯铁及铁碳合金中的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变形核势垒的表达式^[68, 70, 71]如下:

$$\Delta G_H^* = \frac{8}{3} \pi V_{Fe}^2 \frac{\sigma^3}{(\Delta G_m^H)^2} \quad (5.10)$$

其中 ΔG_H^* 为磁场下的形核势垒, V_{Fe} 为 α 铁的摩尔体积。

外磁场下纯铁及铁碳合金中的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变临界形核半径的表达式如下:

$$r_c^H = \frac{2\sigma V_{Fe}}{\Delta G_m^H} \quad (5.11)$$

在外磁场下, 纯铁及铁碳合金中的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变驱动力与晶胚半径的关系如图 5.2 所示:

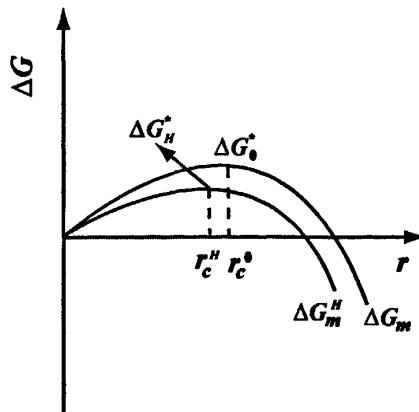


图 5.2 有无外磁场时相变驱动力与晶胚半径的关系曲线

Fig. 5.2 The relationship of phase transition driving force and radius with and without external magnetic field

外磁场下的形核率 I_H 可以用下式表示^[68, 71]:

$$I_H = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_H^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (5.12)$$

根据式 (5.5), 外磁场下纯铁的晶体生长速度 u_H 可以表示为:

$$u_H = (D_{Fe}^{\alpha/\gamma} / \delta RT) \cdot \Delta G_m^H \quad (5.13)$$

5.2 结果与讨论

5.2.1 外磁场对纯铁及 Fe-1C (at. %) 合金中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的临界形核半径和形核势垒的影响

根据相变动力学理论, 必须跃过形核势垒才能形成晶核, 否则母相中的晶胚将逐渐消失, 因此形核势垒的大小直接影响着能否从母相中析出新相。根据方程 (5.10), 本研究计算了外磁场下纯铁及 Fe-1C (at. %) 合金中的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的形核势垒, 如图 5.3 和 5.4 所示。

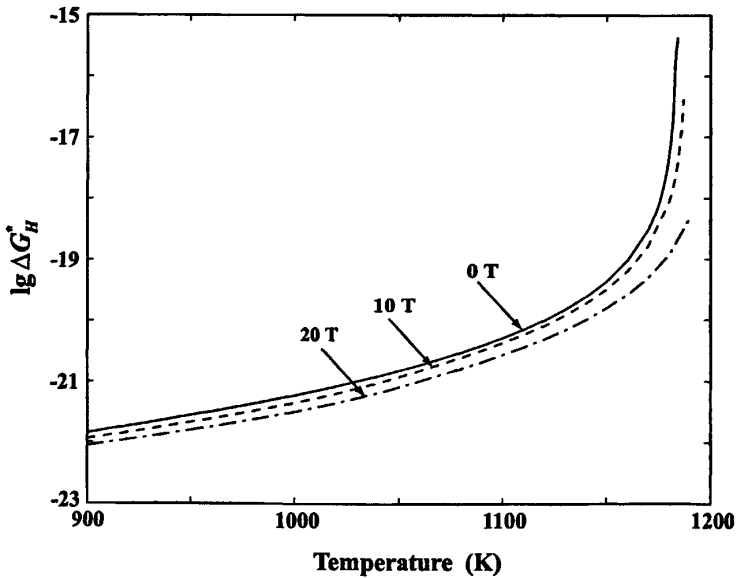


图 5.3 不同外磁场下纯铁中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的形核势垒对数与温度的关系曲线

Fig. 5.3 The critical nucleation energy of $\gamma \rightarrow \alpha$ transition of pure iron changes with temperature in external magnetic field

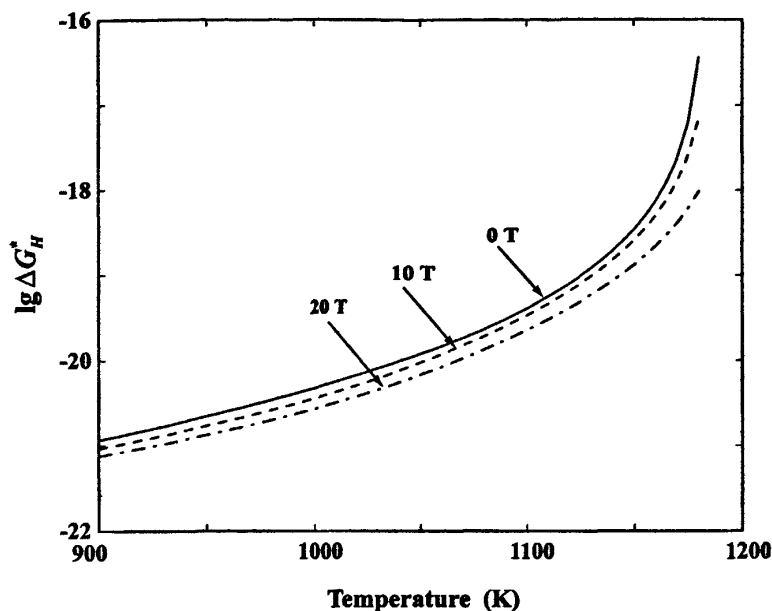


图 5.4 不同外磁场下 Fe-1C (at. %) 合金中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的形核势垒对数与温度的关系曲线

Fig. 5.4 The critical nucleation energy of $\gamma \rightarrow \alpha$ transition of Fe-1C (at. %) alloy changes with temperature in external magnetic field

从图 5.3 和 5.4 可见, 形核势垒随着温度的升高而增大, 随着外磁场强度的增大而减小。这是因为随着温度的升高, 相变驱动力减小, 使得形核势垒增大。而加入外磁场后, 母相 γ 中存在的大量晶胚与新相 α 的成分结构都相似, 因此比母相更易被磁化, 增加了一个外磁场附加能, 从而使相变驱动力增大, 减小了形核势垒。

根据方程 (5.11) 计算了外磁场下纯铁及 Fe-1C (at. %) 合金中的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的临界形核半径, 如图 5.5 和 5.6 所示。结果表明在一定温度下, 临界形核半径随外磁场强度的增大而减小。这是因为外磁场下相变驱动力增大所导致的。临界形核半径的减小使得更小的晶胚也可以跃过形核势垒形成晶核。

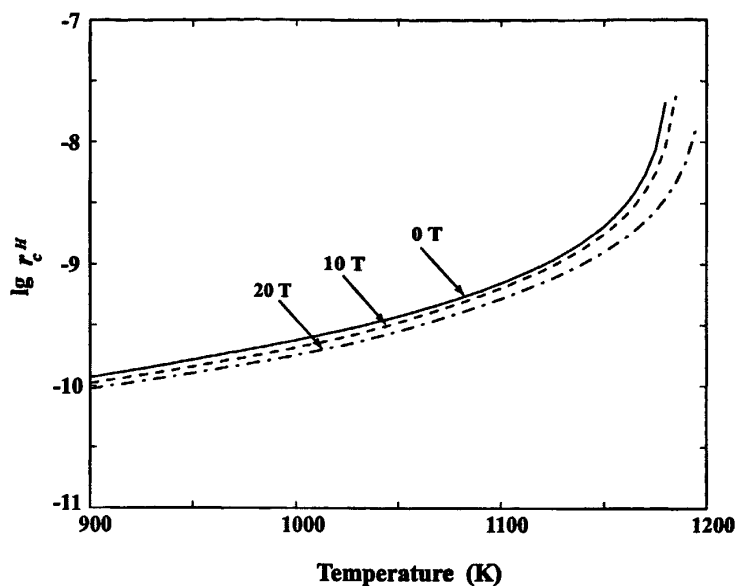


图 5.5 不同外磁场下纯铁中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的临界形核半径对数与温度的关系曲线
 Fig. 5.5 The critical nucleation radius of $\gamma \rightarrow \alpha$ transition of pure iron changes with temperature in external magnetic field

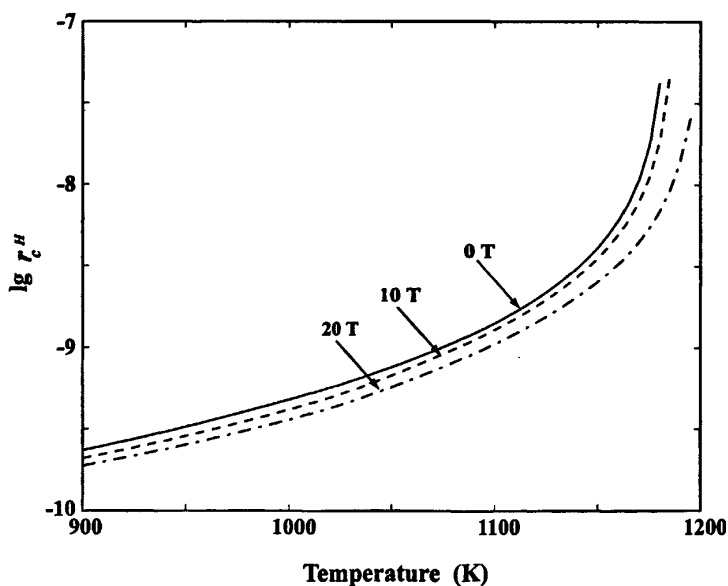


图 5.6 不同外磁场下 Fe-1C (at. %) 合金中的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的临界形核半径对数与温度的关系曲线

Fig. 5.6 The critical nucleation radius of $\gamma \rightarrow \alpha$ transition of Fe-1C (at. %) alloy changes with temperature in external magnetic field

5.2.2 外磁场对纯铁及 Fe-1C (at. %) 合金中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的形核率的影响

根据方程 (5.12) 和 (5.13), 分别计算了外磁场下纯铁及 Fe-1C (at. %) 合金中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的形核率, 如图 5.7 和 5.8 所示。

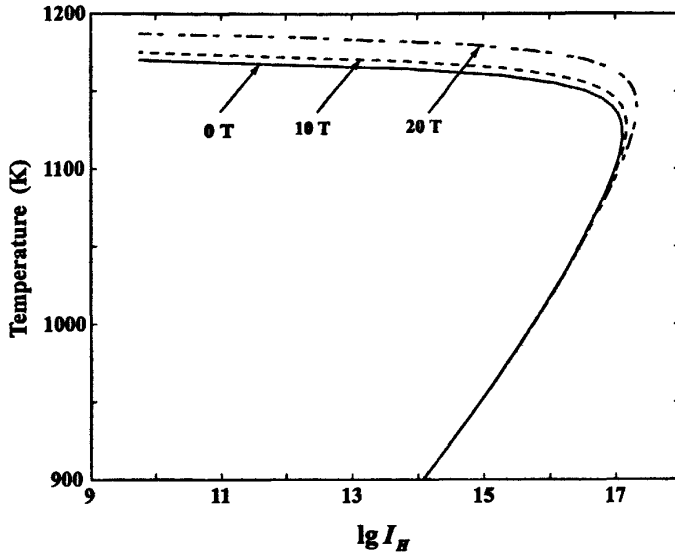


图 5.7 外磁场对纯铁中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的形核率的影响

Fig. 5.7 The influence of external magnetic field on the nucleation ratio of $\gamma \rightarrow \alpha$ transition of pure iron

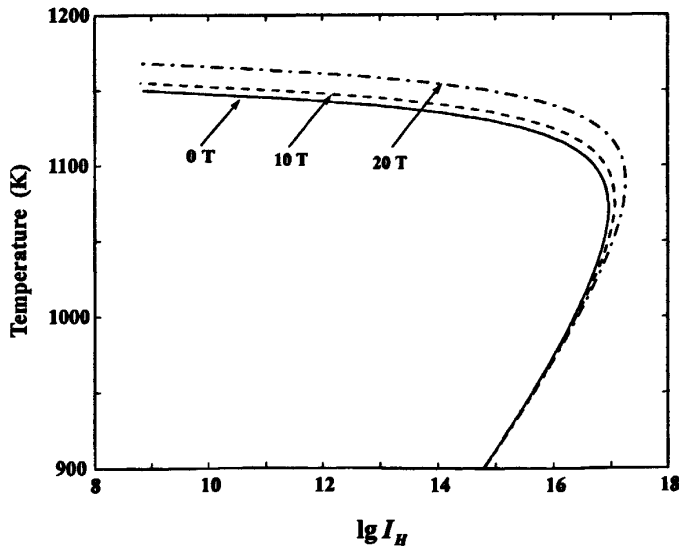


图 5.8 外磁场对 Fe-1C (at. %) 合金中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的形核率的影响

Fig. 5.8 The influence of external magnetic field on the nucleation ratio of $\gamma \rightarrow \alpha$ transition of Fe-1C (at. %) alloy

从图 5.7 和 5.8 可见, 形核率随温度升高先增后减, 在某一温度下, 形核率达到最大值。形核率还随外磁场强度的增大有所增大, 特别是在高温区有明显增大。这是因为相变驱动力与扩散激活能都是随温度的升高而减小, 这就使得形核率会存在一个最大值。又由于在低温时磁场附加能相对于原来的相变驱动力较小, 但是随着温度的升高, 原来的相变驱动力减小得很快, 这一附加能项起的作用就越来越明显, 所以形核率就增大得较明显。

5.2.3 外磁场对纯铁中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的晶体生长速度的影响

根据方程 (5.13), 计算了不同外磁场下纯铁中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的晶体生长速度 (u_H), 如图 5.9 所示。

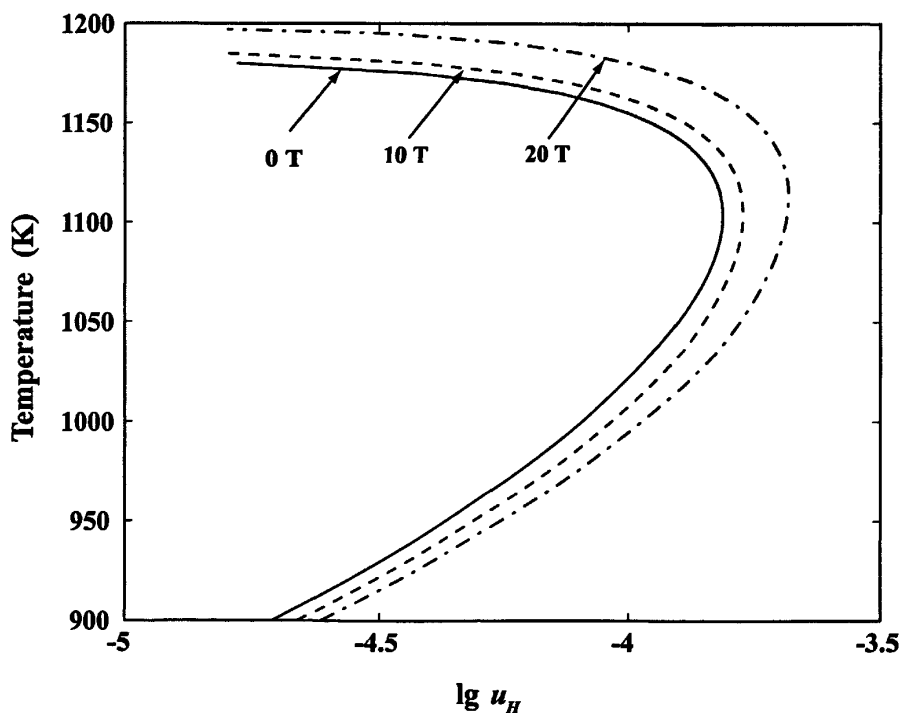


图 5.9 外磁场对纯铁中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的晶体生长速度的影响

Fig. 5.9 The influence of external magnetic field on the grain growth rapidity of $\gamma \rightarrow \alpha$ transition of pure iron

从图 5.9 可见, 在一定的温度下, 纯铁中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的晶体生长速度随外磁场强度的增大而增大。这是由外磁场下相变驱动力增大所导致的。从方程 (5.13)

中可知, 晶体生长速度与外磁场下的相变驱动力呈线性关系增大, 但从方程 (5.12) 中可知, 形核率是随外磁场下的相变驱动力呈指数关系增大, 并比较图 5.7 和 5.9 可见, 外磁场下形核率比晶体生长速度增加得更明显。

5.2.4 外磁场对纯铁及 Fe-1C (at. %) 合金中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的 TTT 曲线的影响

把方程 (5.12) 和 (5.13) 代入方程 (5.7) 及 (5.8), 分别计算了相转化率 $x=0.01$ 时, 外磁场下纯铁及 Fe-1C (at. %) 合金中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的 TTT 曲线, 如图 5.10 和 5.11 所示。

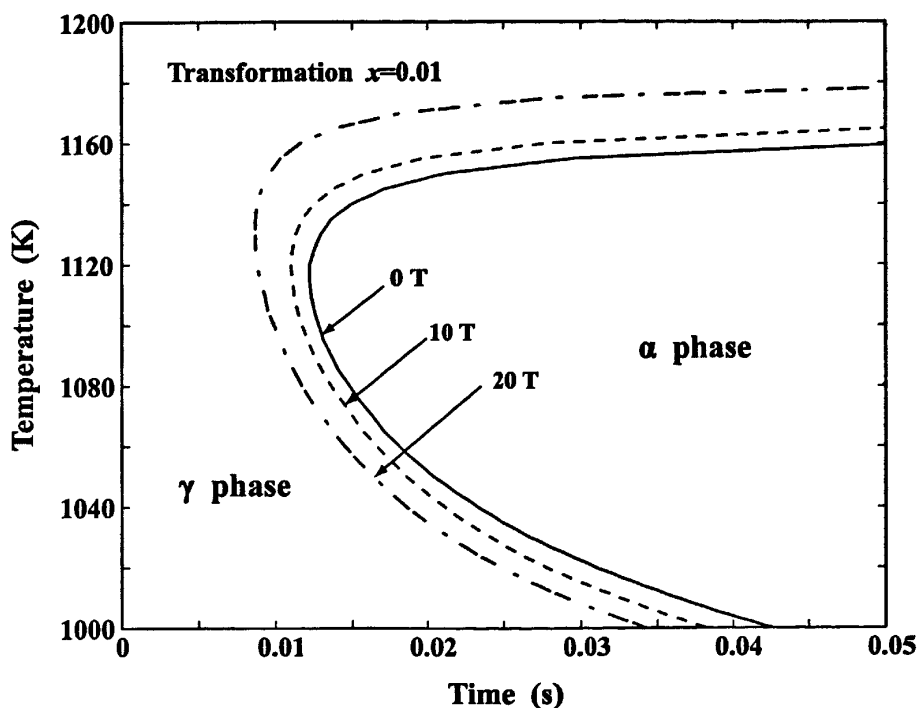


图 5.10 外磁场对纯铁中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的 TTT 曲线的影响

Fig. 5.10 The influence of external magnetic field on TTT kinetics curve of $\gamma \rightarrow \alpha$ transition in pure iron

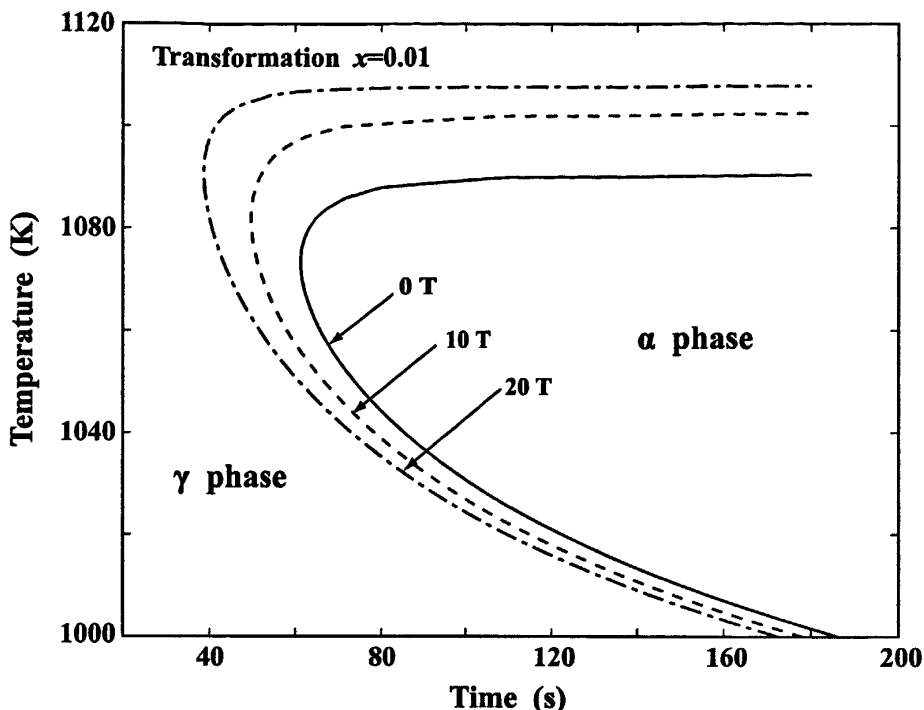


图 5.11 外磁场对 Fe-1% C (at. %) 合金中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的 TTT 曲线的影响

Fig. 5.11 The influence of external magnetic field on TTT kinetics curve of $\gamma \rightarrow \alpha$ transition in Fe-1% C (at. %) alloy

从图 5.10 和 5.11 可知, 在外磁场下, 动力学曲线的鼻温升高且转变时间缩短, 而且外磁场强度越大, 相转变时间越短。比较图 5.10 和 5.11 可知, Fe-1C (at. %) 合金中的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变比纯铁中的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变慢得多。

实验研究^[68,70,71]表明, 外磁场的加入会促使铁素体晶粒细化, 而晶粒细化的必要条件是需要形核率与生长速度有适当的比例和较短的相转变时间。本研究的计算结果表明外磁场下形核率与生长速度都增大, 且形核率比生长速度增大得更明显, 相转变时间缩短。因此本研究的计算结果正好符合晶粒细化的必要条件, 从而解释了外磁场下 α 相晶粒能够得到细化的原因。

5.3 小结

(1) 在外磁场下, 纯铁及 Fe-1C (at. %) 合金中的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的临界形核半径及形核势垒减小, 从而使具有更小半径的晶胚能够跃过形核势垒形成稳定的晶核。这

是因为加入外磁场后,母相 γ 中存在的大量晶胚与新相 α 的成分结构都相似,比母相更易被磁化,外磁场以附加能的形式增大了相变驱动力。

(2) 在外磁场下,纯铁及 Fe-1C (at. %) 合金中的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的形核率增大,而且纯铁的晶体生长速度也增大。比较外磁场下纯铁形核率及晶体生长速度的计算结果可知,形核率增大得更明显,导致晶核数目大量增加。

(3) 外磁场使得纯铁及 Fe-1C (at. %) 合金中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的 TTT 曲线鼻温升高,转变时间缩短。

(4) 本研究的计算结果表明外磁场下形核率与生长速度都增大,且形核率比生长速度增大得更明显,相转变时间缩短。因此本研究的计算结果正好符合晶粒细化的必要条件,从而解释了外磁场下 α 相晶粒能够得到细化的原因。

结 论

本论文对外磁场下纯铁及铁基合金的磁学性能、相变热力学和相变动力学进行了计算,取得的主要研究结果如下:

(1) 利用分子场理论计算了外磁场下纯铁及铁基合金富铁角处的磁化强度,并定义磁化强度曲线的拐点为居里温度,计算了居里温度随磁场强度的变化值。计算结果表明,磁化强度随着外磁场强度的增大而增大,居里温度随着外磁场强度的增大而提高。这是因为在外磁场的作用下,铁磁性合金内部原子排列有序性增加,原子磁矩转向外磁场方向,导致磁化强度与居里温度随着外磁场强度的增加而提高,即铁磁性区域扩大。

(2) 考虑外磁场对 α 相 Gibbs 自由能的影响,计算了纯 Fe, Fe-C, Fe-Si, Fe-Mo, Fe-Cr 和 Fe-Mo-Si 各体系中的 α/γ 相平衡,结果表明 α 相随着外磁场强度的增加越来越稳定,其相区越来越大。这是因为铁基合金富铁角处的 α 和 γ 两相的磁性差异很大, α 相极易被磁化,而 γ 相很难被磁化,加入外磁场后,外磁场就对 α 和 γ 两相的磁性自由能影响不同,导致 α/γ 两相的相平衡发生变化。

(3) 根据无磁场时的扩散系数模型推导出外磁场下的扩散系数模型,并利用外磁场下的扩散系数模型计算了外磁场下的 α -Fe 自扩散系数及 Ni、Co 在 α -Fe 中的扩散系数。计算结果表明扩散系数随外磁场强度的增加而减小,即表明原子扩散变慢。这是因为外磁场下铁基合金磁化强度的增加使得磁性原子热运动变弱,原子扩散激活能增加,导致扩散过程变慢,即扩散系数减小。

(4) 利用经典形核理论及晶体生长模型,并考虑外磁场对相变驱动力的影响,计算了外磁场下纯铁及 Fe-1C (at. %) 合金中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的形核势垒、临界形核半径、形核率、晶体生长速度和 TTT 曲线。计算结果表明,在外磁场下,纯铁及 Fe-1C (at. %) 合金中 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的临界形核半径及形核势垒减小,形核率与生长速度增大,且形核率增大得更明显,TTT 曲线的鼻温升高,转变时间缩短。外磁场对纯铁及 Fe-1C (at. %) 合金中的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变动力学的影响很好地解释了外磁场下铁素体晶粒细化的原因。

本论文的研究结果为外磁场下纯铁及铁基合金的居里温度、相平衡和相变动力学的实验研究提供了重要的理论指导。

参考文献

- [1] 孙忠继, 磁场淬火强韧化原理 [J], 热处理, 2002, 17(1): 37-40.
- [2] 戚正风, 钢的磁场热处理, 中国机械工程学会第一届热处理年会论文集[C], 1986: 160-167.
- [3] 龚方岳等, 磁场淬火对碳钢组织的影响 [J], 机械工程材料. 1987, (11): 45-50.
- [4] 梁龙飞等, 临界区磁场热处理双相钢组织及性能的研究 [J], 热加工工艺. 2001, (5): 15-17.
- [5] 区定容等, 静磁场对32CrMnNbV淬透性及耐蚀性能的影响 [J], 金属学报. 2000, 36(3): 275-278.
- [6] 任福东等, 9SiCr钢磁场等温淬火新工艺的研究 [J], 金属热处理. 1993, (5): 23-27.
- [7] 胡正前等, 碳钢磁场淬火的工艺效果及其热力学动力学分析 [J], 武汉冶金. 1990 (2): 27-29.
- [8] 挂下知行, 高强磁场设备和物质在高强磁场中的物理化学性能 [J], 金属材料研究. 2000, 26 (3): 52-55.
- [9] D. R. Ou, H. H. Zhou, G. Y. Tang, J. Zhu. Magnetic field induced twins in martensite and their effect on subsequent cementite precipitation in Fe-0.32 wt. % C steels. Materials Science and Technology [J], 2003(19): 87-90.
- [10] Smoluchowski R and Turner R W, Influence of magnetic field on recrystallization [J], J. Appl. Phys., 1949 (20): 745-749.
- [11] Bhandary V S and Cullity B D, The texture and mechanical properties of iron wire recrystallized in a magnetic field [J], Trans. Met. Soc. AIME, 1962, 224: 1194-1196.
- [12] Martikainen H O and Lindroos V K, Observations on the effect of magnetic field on the recrystallization in Ferrite [J], Scand. J. Metall., 1981 (10): 3-8.
- [13] Watanabe T, Suzuki Y, Tani S and Oikawa H, The effects of magnetic field annealing on recrystallization and grain-boundary character distribution (GBCD) in iron-cobalt alloy polycrystals [J], Philosophical Magazine Letters, 1990, 62(1): 9-17.
- [14] Masahashi N, Matsuo M and Watanabe K, Development of preferred orientation in annealing of Fe-3.25%Si in a high magnetic field [J], J. Mater. Res., 1998, 13(2): 457-461.
- [15] He C S, Zhang Y D, Zhao X, Zuo L, He J C, Watanabe K, Zhang T, Nishijima G and Esling C, Effect of a high magnetic field on microstructure and texture evolution in a cold-rolled interstitial-free (IF) steel sheet during annealing [J], Advanced Engineering Materials, 2003, 5(8): 579-583.
- [16] Harada K, Tsurekawa S, Watanabe T and Palumbo G, Enhancement of homogeneity of grain boundary microstructure by magnetic annealing of electrodeposited nanocrystalline nickel [J], Scripta Mater., 2003, 49(5): 367-372.

- [17] 日刊《金属》, 2001, 71(6): 566.
- [18] 张达明, 谭映国, 周洛三 CN85 1 00351A.
- [19] 易丹青, 林炳, 黄培云, 粉末冶金技术, 1992, 10(4): 248.
- [20] Holloway A, McCallum R W, Arrasmith S R. J Mater Res. 1993, 8(4): 727.
- [21] Holloway A. J Appl Phys. 1991, 70(10): 5716.
- [22] Vives C. Elaboration of semisolid alloys by means of new electromagnetic rheocasting processes. Metall Trans, 1992, 23B(3): 189.
- [23] 昔炳涛等, 电磁场在材料凝固过程中的应用, 天津冶金, 2002, 5:5.
- [24] 王艳, 边秀房, 徐昌业, 等, 直流磁场作用下Al₂18Si合金的凝固行为 [J], 金属学报, 2002, 36 (2): 1592161.
- [25] 时海芳, 等, 直流磁场对Al-Cu合金定向凝固组织的影响, 有色金属学报, 2003, 55(1): 13.
- [26] 林鑫, 等, Al-4.5Cu单晶定向凝固的一次枝晶间距研究, 金属学报, 1997, 33(11): 14.
- [27] 马娟萍, 等, 强磁场对定向凝固Pb-Sn共晶生长影响的初步研究, 自然科学进展, 2004, 14(7): 837.
- [28] 李喜, 任忠鸣, 王晖, 强磁场对Bi-Mn 合金包晶反应的影响, 金属学报, 2004, 40 (1): 40.
- [29] 王晖, 任忠鸣, 邓康, 静磁场对Bi-Mn合金MnBi相凝固组织的影响, 金属学报, 2002, 38(1): 41.
- [30] H. Yasuda, I. Ohnaka, Y. Yamamoto. Alignment of BiMn Crystal Orientation in Bi-20 at % Mn alloys by Laser Melting under a Magnetic Field. Mater. Trans. 2003, 44(10): 2207-2212.
- [31] 李喜, 任忠鸣, 高云, 邓康, 壮云乾, 徐匡迪, 强磁场对Bi-Mn合金355 ℃包晶相变点的影响, 中国有色金属学报, 2005, 15(3): 397-403.
- [32] 王志华, 谢辉, 磁场在材料制备中的应用, 铸造技术. 2006, 27(9): 1002-1004.
- [33] 任忠铭, 等, 合金在电磁场中凝固时生成的特殊表面, 金属学报, 1990, 26(5): 374.
- [34] Ren. Z.M. et al. The formation of a separated eutectic in Al-Si in eutectic alloy, Mater Sci, 1992, 27: 4663.
- [35] 徐振湖, 对旋转磁场作用下的Al₂Si合金的研究 [J], 铸造, 2000, 49(2): 115-117.
- [36] 徐林, 张金山, 宿忠望, 旋转磁场及其对合金凝固冷却曲线的影响 [J], 铸造设备研究, 1995, (6): 36-43.
- [37] Asai Shigeo, Birth and Recent Activities of Electromagnetic Processing of Materials, ISIJ International, 1989, 29(12): 981-992.
- [38] 周根树等, 深过冷Ni基合金在电磁场中的凝固, 稀有金属材料科学与工程, 1996, 25(2): 38.
- [39] 张伟强, 金属凝固电磁原理与技术, 北京:冶金工业出版社, 2004. 84.
- [40] Zhang W Q, et al. Effect of forced flow on morphology of Al-CuAl₂ eutectic solidified with electromagnetic stirring. J Mater Sci Lett, 1997, (11): 1955.
- [41] Zhang W Q, et al. Structural transition and macro-segregation of Al-Cu eutectic alloy

- solidified in the electromagnetic centrifugalcasting process Metall Mater Trans A, 1998, 29A(1): 466.
- [42] 王西宁, 陈铮, 刘兵, 磁场对材料固态相变影响的研究进展, 材料导报, 2002, 16(2): 25-27.
- [43] Koch C C, Experimental Evidence for Magnetic or Electric field Effects on Phase Transformations [J], Mater Sci Eng, 2000, A287: 213.
- [44] Bernshteyn M L, Granik G I and Dolzhanskiy P R, Effect of magnetic field on the phase transformations in nickel steels [J], Fiz. Metal. Metalloved., 1965, 19(6):77-83.
- [45] Kakeshita T, Shimizu K, Funada S and Date M, Magnetic field-induced martensitic transformations in disordered and ordered Fe-Pt Alloys [J], Trans. JIM, 1984, 25(12): 837-844.
- [46] Kakeshita T, Shimizu K, Maki T, Tamura I, Kijima S and Date M, Magnetoelastic martensitic transformation in an ausaged Fe-Ni-Co-Ti alloy [J], Scripta Metall., 1985, 19(8): 973-976.
- [47] Kakeshita T, Shimizu K, Funada S and Date M, Composition dependence of magnetic field-induced martensitic transformations in Fe-Ni alloys [J], Acta metall., 1985, 33(8): 1381-1389.
- [48] Kakeshita T, Shimizu K, Kijima S, Yu Z H and Date M, Magnetic field-induced martensitic transformations in Fe-Ni-C invar and non-invar alloys [J], Trans. JIM, 1985, 26(9): 630-637.
- [49] Kakeshita T, Furikado S, Shimizu K, Kijima S and Date M, Magnetic field-induced martensitic transformation in single crystals of Fe-31.6 at% Ni alloy [J], Trans. JIM, 1986, 27(7): 477-483.
- [50] Kakeshita T, Shirai H, Shimizu K, Sugiyama K, Hazumi K and Date M, Magnetic field-induced transformation from paramagnetic austenite to ferromagnetic martensite in an Fe-3.9Mn-5.0C (at%) alloy [J], Trans. JIM, 1987, 28(11): 891-897
- [51] Kakeshita T, Shimizu K, Ono M and Date M, Magnetic field-induced martensitic transformations in a few ferrous alloys [J], J. Magn. & Magn. Mat., 1990, 90&91: 34-36.
- [52] Kakeshita T, Shirai H, Shimizu K, Sugiyama K, Hazumi K and Date M, Effect of magnetic fields on martensitic transformations in alloys with a paramagnetic to antiferromagnetic transition in the austenitic state [J], Trans. JIM, 1988, 29(7): 553-560
- [53] Kakeshita T, Kuroiwa K, Shimizu K, Ikeda T, Yamagishi A and Date M, Effect of magnetic fields on athermal and isothermal martensitic transformations in Fe-Ni-Mn alloys [J], Mat. Trans. JIM, 1993, 34(5): 415-422.
- [54] Kakeshita T, Yamamoto T, Shimizu K, Sugiyama K, and Endo S, Effects of static magnetic field and hydrostatic pressure on the isothermal martensitic transformation in an Fe-Ni-Mn alloys [J], Mat. Trans. JIM, 1995, 36(8): 1018-1022.
- [55] Kakeshita T, Saburi T, Kindo K and Endo S, Effect of magnetic field and hydrostatic pressure on martensitic transformation and its kinetics [J], Jpn. J. Appl. Phys., 1997, 36(12A): 7083-7094.
- [56] Kakeshita T, Fukuda T, Saburi T, Kindo K and Endo S, Effect of Magnetic Field and Hydrostatic Pressure on Martensitic Transformation Process in Some ferrous Alloys [J], Phys. B,

1997, 237-238(12A): 603-604.

[57] Kakeshita T, and Fukuda T, Martensitic transformation in some ferrous and non-ferrous alloys under high magnetic field [C], Proc. The 3th International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials, Nagoya: ISIJ, 2000, 584-589.

[58] Kakeshita T, Takeuchi T, Fukuda T, Saburi T, Oshima R, Muto S and Kishio K, Magnetic field-induced martensitic transformation and giant magnetostriction in Fe-Ni-Co-Ti and ordered Fe₃Pt shape memory alloys [J], Mat. Trans. JIM, 2000, 41(8): 882-887.

[59] Kakeshita T, Saburi T and Shimizu K, Effects of hydrostatic pressure and magnetic field on martensitic transformations [J], Materials Science and Engineering 1999, A273-275: 21-39.

[60] Satyanarayan K R, Elias W and Miodownik A P, The effect of a magnetic field on the martensite transformation in steels [J], Acta Metall., 1968, 16: 877-887.

[61] Kohno Y, Konishi H, Shibata K, Watanabe K and Awaji S, Effect of reheating after solution treatment and magnetic fields on α' martensite formation in SUS324L steel during isothermal holding at cryogenic temperature [J], Materials Science and Engineering, 1999, A273-275: 333-336.

[62] Shimozono T, Kohno Y, Konishi H, Shibata K, Ohtsuka H and Wada H, Effect of pre-strain, heat treatments and magnetic fields on α' martensite formation in Fe-25.5% Ni-3-5% Cr alloys [J], Materials Science and Engineering, 1999, A273-275: 337-341.

[63] Kurita Y, Emura S, Fujita K, Nagai K, Ishikawa K and Shibata K, Effects of magnetic fields on martensitic transformation and serration of austenitic Fe-Ni and Fe-Cr-Ni steels at 4 K [J], Fusion Engineering and Design, 1993, 20(1): 445-450.

[64] Shibata K, Shimozono T, Kohno Y and Ohtsuka H, Effects of heat treatment, pre-strain and magnetic field on the formation of α' martensite in Fe-25.5Ni-4Cr and 304L steels [J], Mat. Trans. JIM, 2000, 41 (8): 893-901.

[65] Joo H D, Kim S U, Shin N S and Koo Y M, An effect of high magnetic field on phase transformation in Fe-C system [J], Materials Letters, 2000, 43(5-6): 225-229.

[66] Guo H and Enomoto M, Influence of magnetic fields on α/γ equilibrium in Fe-C (-X) alloys [J], Mat. Trans. JIM, 2000, 41 (8): 911-916.

[67] Choi J-K, Ohtsuka H, Xu Y and Choo W-Y, Effects of a strong magnetic field on the phase stability of plain carbon steels [J], Scripta Mater., 2000, 43(3): 211-226.

[68] 杨钢, 冯光宏, 稳恒磁场对低碳锰铌钢 α/γ 相变的影响, 钢铁研究学报, 2000, 12(5): 31-35.

[69] Xin Jiang Hao and Hideyuki Ohtsuka, Materials Transactions, 2004, 45(8): 2622-2625.

[70] 冯光宏, 谢建新, 磁场处理对微合金钢相变过程的影响, 北京科技大学学报, 2001, 23(3): 262-264.

[71] 王亚男, 廖代强, 武战军. 稳恒磁场对铁素体转变的影响. 材料热处理学报, 2005, 26(5): 105-108.

[72] Shimotomai M, Maruta K, Mine K and Matsui M, Formation of aligned two-phase micro-

- structure by applying a magnetic field during the austenite to ferrite transformation in steels [J], *Acta Mater.*, 2003, 51: 2921-2932.
- [73] Peters C T and Miodownik A P, The effect of magnetic fields on phase equilibria in the iron-cobalt system [J], *Scripta Metall.*, 1973, 7(9): 955-958.
- [74] Ghosh A K and Roy M N, Phase transformation of steel in magnetic field [J], *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 1987, 40 (4): 329-333.
- [75] Enomoto M Guo H, Tazuke Y, Abe Y R and Shimotomai M, Influence of magnetic field on the kinetics of proeutectoid ferrite transformation in iron alloys [J], *Metall. Mater. Trans.*, 2001, 32A: 445-453.
- [76] Maruta K and Shimotomai M, Alignment of two-phase structures in Fe-C alloys by application of magnetic field[J], *Mat. Trans. JIM*, 2000, 41 (8): 902-906.
- [77] Shimotomai M and Maruta K, Aligned two-phase structures in Fe-C alloys [J], *Scripta Mater.* 2000, 42(5): 499-503.
- [78] Maruta K and Shimotomai M, Magnetic field-induced alignment of steel microstructures [J], *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237-239: 802-1805.
- [79] A.V. Pokojev and V.M. Mironov, defect and diffusion forum, 1989, 66-69: 401-408.
- [80] S. Nakamich, S. Tsurekawa et al, Diffusion of carbon and titanium in γ -iron in a magnetic field and a magnetic field gradient, *Journal of Materials Science*, 2005, 40: 3191-3198.
- [81] Jile D, Introduction to magnetism and magnetic materials [M], London: Chapman & Hall, 1991, 259-260.
- [82] M. Hillert, M. Jarl, *CALPHAD*. 1978, 2: 227-238.
- [83] HAJ. Oonk, *Phase Theory*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1981.
- [84] H. Kohler and A.D. Pelton, *CALPHAD*, 1982, 6: 39.
- [85] J.H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, 51: 66.
- [86] H.K. Hardy, *Acta Metall.*, 1953, 1: 202, 1954, 2: 348.
- [87] M. Hillert, *Phase Transformation*, 1970, 181.
- [88] M. Hillert, L.I. Staffansson, *Acta. Chem. Scand.* 1970, 24: 3618-3626.
- [89] Shimisu K, Kakeshita T. Effect of magnetic field on martensitic transformation in ferrous alloys on steels [J]. *ISIS International*, 1989, 29 (2): 97-98.
- [90] Kakeshita T, Effect of magnetic field on successive $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ martensitic transformation in a $\text{Fe}_2\text{Mn}_2\text{C}$ alloy [J], *Materials Transactions*, 1992, 33 (5): 461-465.
- [91] Kakeshita T, A new model explainable for both the athermal and isothermal natures of martensitic transformation in $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{Mn}$ alloys [J], *Materials Transactions*, 1993, 34(5): 423-428.
- [92] Xu B J, Effect of tempering in pulsed magnetic field on microstructure and mechanical properties of high speed steel [J], *Acta Metall (China)*, 1989, 25 (5): A352-358.
- [93] M. Lübbehusen, H. Mehrer, *Acta Metall. Mater.* 1990, 38 (2): 283-292.
- [94] Y. Iijima, K. Kimura and K. Hirano, Self-diffusion isotope effect in α -Fe, *Acta metall*, 1988, 36(10): 2811-2820.

- [95] H. Nitta and Y. Iijima, Influence of magnetization change on solute diffusion in iron, *Philosophical Magazine Letters*, 2005, 85(10): 543–548.
- [96] L.A. Girifalco, *J. Phys. Chem. Solids*, 1962, 23: 1171.
- [97] Čermák, J., Lübbekhusen, M., Mehrer, M., *Z.metallkde*, 1989, 80: 213.
- [98] Borg, R.J., Lai, D.Y.F., *Acta Metall.*, 1963, 11: 86.
- [99] 西澤泰二, ミクロ組織の熱力学, 日本金属学会, 2005.

附 录

1 Matlab 软件的介绍

Matlab 是近几年来在国外广泛流行的一种科学计算可视化软件,其特点是语法结构简单,数值计算高效,图形功能完备,因而备受那些以完成数据处理与图形图像生成等科研或者以教学任务为主要目的的非专业的计算机编程人员的特别青睐,高校学生(包括硕士生与博士生)也将 Matlab 作为必须掌握的基本程序设计语言。Matlab 语言是由美国 MathWorks 公司推出的计算机软件,经过十几年的研究、开发、升级更新,已经成为可以在 Windows 操作系统下使用,影响广泛的数值分析软件和不可多得的程序设计语言。利用 Matlab 可以方便、快速、简易地实现各种工程问题的数值计算与分析,在科学和工程中广泛使用,现已成为国际公认的最优秀的科学计算数学应用软件之一。下面重点介绍一下与本文有关的 Matlab 主要功能及技术特点。

1.1 Matlab 的主要功能

Matlab 之所以成为世界顶尖的科学计算与数学应用软件,是因为它随着版本的升级与不断完善而具有愈来愈强大的功能。

(1) 数值计算功能

Matlab 出色的数值计算功能是使之优于其他数学应用软件的决定性因素之一,尤其是 Matlab 5.3 以后的版本,其数值计算功能可谓十分完善了。

(2) 符号计算功能

科学计算有数值计算与符号计算之分,仅有优异的数值计算功能并不能满足解决科学计算时的全部需要。在数学科学、应用科学和工程计算领域,常常会遇到符号计算问题。1993 年,Matlab 公司从加拿大 Waterloo 大学购买了 Maple 的使用权,并以 Maple 的“内核”作为符号计算功能的“引擎”,依靠 Maple 已有的库函数,开发出了在 Matlab 环境下实现符号计算功能的系统组件。

(3) 数据分析功能

Matlab 不但在科学计算方面具有强大的功能,而且在数值计算结果的分析 and 数据可视化方面也有着其他同类软件难以匹敌的优势。在科学计算和工程应用中,技术人员经常会遇到大量的原始数据和数值计算结果需要进行分析,而对数

据的分析并非易事。Matlab 能将这些数据以图形的方式显示出来, 不仅使数据间的关系清晰明了, 而且对于揭示其内在本质往往有着非常重要的作用。

1.2 Matlab 的技术特点

(1) 界面友好, 编程效率高

Matlab 是一种以矩阵为基本变量单元的可视化程序设计语言, 语法结构简单, 数据类型单一, 指令表达方式非常接近于常用的数学公式。即使对于那些不太熟悉计算机编程的用户, 只要有一点 Windows 操作的经验, 在短时间内就能快速掌握 Matlab 的主要内容和基本操作, 甚至能解决大量复杂的手工难以完成的工作。Matlab 不仅能使用户免去大量经常重复的基本数学运算, 收到事半功倍之效, 而且其编译和执行速度都远远超过了采用 C 和 Fortran 语言设计的程序。可以说, Matlab 在科学计算与工程应用方面的编程效率远远高于其他高级语言。

(2) 图形功能, 灵活且方便

Matlab 具有灵活的二维与三维绘图功能, 在程序的运行过程中, 可以方便迅速地用图形、图像、声音、动画等多媒体技术直接表述数值计算结果, 可以选择不同的坐标系, 可以设置颜色、线型、视角等, 可以在图中加上比例尺、标题等标记, 可以在程序运行结束后改变图形标记、控制图形句柄等, 并且还可以将图形嵌入到用户的 Word 文件中。

(3) 在线帮助, 有利于自学

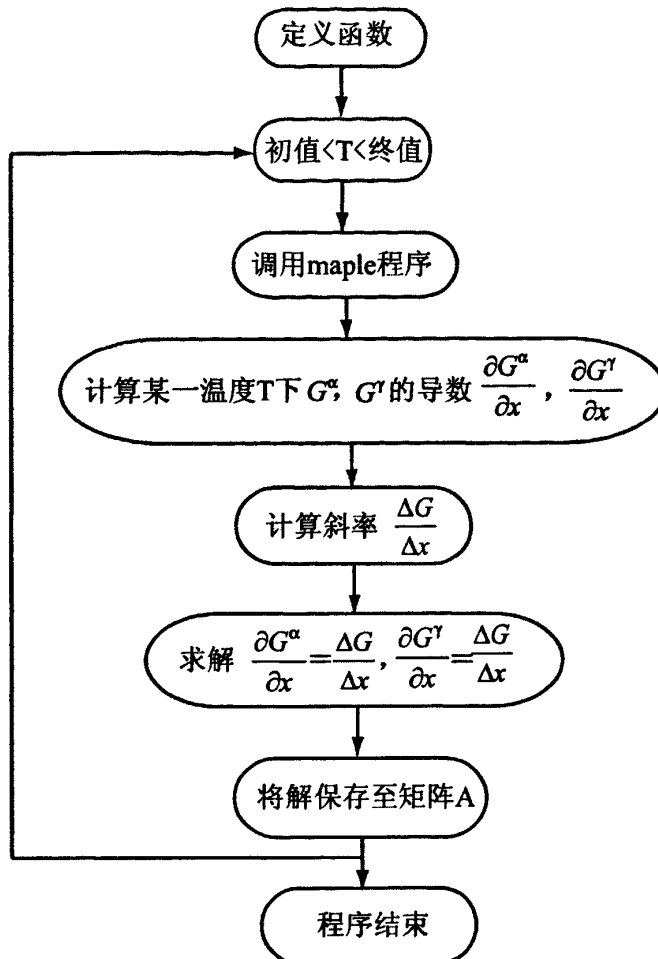
Matlab 提供了丰富的库函数, 用户可以借助于 Matlab 环境下的“在线帮助”学习各种函数的用法及其内涵。对于 Matlab 5.3 以后的版本, 用户还可以用 HTML 方式查询更为详细的参考资料。

2 Matlab 软件在相图计算中的应用

在相图计算的过程中, 其自由能方程中存在对数及指数形式, 还要对其求导等, 如果用 C 或 Fortran 语言将会很复杂, 鉴于 Matlab 的强大符号计算及数据处理功能, 本文利用它对 Fe 基合金的相图进行了计算。

相图可以利用自由能公切线法则计算得到, 如图 3.1。因此我们只要知道各个相的自由能曲线方程, 就可以求出它们的公切线, 并得到两个公切点, 此两个公切点表现在相图上就是一定温度下的相平衡点, 由此可以计算出整个相图。下

面是纯铁及铁基中 α/γ 相平衡的计算流程图:



硕士期间发表的学位论文

(1) Y. M. Fang, C. P. Wang, X. J. Liu, D.L. Peng. The influence of an external magnetic field on the thermodynamic properties and phase transition in iron-based systems. (第十三届全国相图会议暨中日双边相图、材料设计及其应用研讨会, 中国 厦门: 2006 年 11 月 8-11 日)

(2) X.J. Liu, Y.M. Fang, C.P. Wang, Y.Q. Ma and D.L. Peng. Effect of external magnetic field on thermodynamic properties and phase transitions in Fe-based alloys. (Journal of Alloys and Compounds, Apr 26, 2007, JALCOM-D-07-00395).

致 谢

本文是在刘兴军教授和王翠萍教授悉心指导下得以完成的，恩师们严谨的工作作风和对学术研究的热情及激情深深地影响着我，将使我受益终身。在我读硕士研究生期间，在学术上他们给了我许多建设性的意见及指导，在生活上给了我无私的关心和帮助，在这里我要对恩师们表示衷心的感谢和诚挚的敬意。在我以后的生涯中，我将以他们为榜样，尽最大努力发挥出自己的价值。

我的论文得以完成也离不开其它很多老师和师兄师弟（师妹）及同学热心的帮助。首先要感谢施荣沛同学和李月婵师妹，在我工作遇到困难时，能给予及时的帮助和支持。感谢彭栋梁教授和马云庆副教授对我工作上的指导及帮助，感谢张锦彬、黄艺雄和施展老师在工作中的帮助。在学习期间，张伟，李贻甫，温明忠，陈星，余鹏，高峰，王见等同学及师兄师弟（师妹）们都给了我很多帮助和宝贵的意见，在此向他们表示由衷的感谢。

我也要感谢我的家人及朋友一直以来对我的支持和鼓励，是他们培养了我自信，乐观积极对待一切困难的心态。

衷心地谢谢大家！

方宇明

2007年6月