

锰元素对 TWIP 钢层错能和变形机制的影响

The Influence of Manganese on the Stacking Fault Energy and Deformation Mechanisms of the TWIP Steel

代永娟, 唐 荻, 米振莉, 江海涛, 吕建崇
(北京科技大学 高效轧制国家工程中心, 北京 100083)

DAI Yong-juan, TAND Di, MI Zhen-li, JIANG Hai-tao, LU Jian-chong
(National Engineering Research Center for Advanced Rolling Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 根据层错能的热力学模型, 计算了 Fe-XMn-3Si-3Al 系高强度高塑性 TWIP 钢的层错能。计算结果表明, 随锰含量增加 Fe-XMn-3Si-3Al 系 TWIP 钢层错能增加, 在此基础上讨论了锰含量对 Fe-XMn-3Si-3Al 系 TWIP 钢变形机制、力学性能和微观组织的影响。在合金中 Mn 含量的提高使层错能增加, 而层错能的增加使 Fe-XMn-3Si-3Al 系钢表现出不同的变形机制, 即逐渐由 TRIP 效应变为 TWIP 效应; 同时随着 Mn 含量的提高, 合金的抗拉强度降低, 而塑性提高。
关键词: 层错能; TWIP 钢; 锰含量; 变形机制

中图分类号: TG139.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)07-0039-04

Abstract: The stacking fault energy of the Fe-XMn-3Si-3Al system alloys was calculated according to the thermodynamic model of stacking fault energy. The calculated results showed that the stacking fault energy of Fe-XMn-3Si-3Al system alloys increased with increasing manganese content. The influence of Manganese content on the deformation mechanisms, mechanical properties and microstructure of Fe-XMn-3Si-3Al system alloys was discussed based on above results. With the increasing of manganese content, the Fe-XMn-3Si-3Al system alloys show different deformation mechanisms from the TRIP effect turns to the TWIP effect. At the same time, the strength decreasing and the elongation increasing.

Key words: stacking fault energy; TWIP steel; manganese content; deformation mechanism

TWIP(Twinning Induced Plasticity) 钢是国外最近几年为满足 ULSAB 计划的需求开发的高强度、高塑性新型钢种, TWIP 钢的成分通常主要是 Fe, 添加质量分数为 15%~ 30% 的 Mn, 并加入一定量的 Al 和 Si, 也有再加入少量的 Ni, V, Mo, Cu, Ti, Nb 等。TWIP 钢的强度可以达到1000MPa 以上, 伸长率可达到 60%~ 95%^[1]。该钢在使用时如果无外载荷, 冷却到室温下的组织是稳定的奥氏体, 但是如果施加一定的外部载荷, 由于应变诱导产生机械孪晶, 会产生大的无颈缩延伸, 显示出非常优异的力学性能, 具有较高的应变硬化率、塑性和强度^[2]。该新钢种在国际上还处于实验室研究阶段, 加强对该新钢种的研究, 特别是加速成分优化设计和对 TWIP 效应的基础研究, 可以实现新型汽车结构钢领域的自主突破, 为解决汽车工业发展中兼具高强度和高塑性材料选择提供了新的途径。

室温下奥氏体钢中 TWIP 效应的发生主要通过

合金化调整钢的层错能, 使钢发生孪生变形, 因此层错能对 TWIP 钢来说是一个重要的参数, 因此研究化学成分对 TWIP 钢层错能的影响可以合理的设计成分, 为开发接近工业生产的高强度高塑性钢奠定基础。本工作通过热力学计算就重要的合金元素锰对 Fe-XMn-3Si-3Al 系 TWIP 钢层错能和变形机制影响进行了研究探讨, 希望对 TWIP 钢的成分设计提供理论参考。

1 热力学模型和层错能计算

1.1 热力学模型

在面心立方结构中, $\frac{1}{6}a\langle 112 \rangle$ 不全位错的滑移面为原子密排面{111}, 形成的层错破坏了密排面的正常堆垛顺序, 相当于在 FCC 中形成了一片包含两层 HCP 的结构。对于纯金属, 可以认为层错能是: 具有

两层 FCC 结构 γ 原子与具有两层 HCP 结构 ϵ 原子的 Gibbs 自由能差; 对于合金, 其 FCC 与 HCP 密排结构的 Gibbs 自由能之差并不严格地等于层错能, 因为元素在层错区的浓度与合金的平均成分不同, 特别是 C, N 间隙原子引起铃木效应, 使其在层错区和基体的浓度有明显的差别。因此, 根据文献[3]面心立方结构的层错能 γ_{SF} 表示为:

$$\gamma_{\text{SF}} = 2\rho_A \Delta G^{\gamma\epsilon} + 2\sigma^{\gamma\epsilon} \quad (1)$$

其中 $\Delta G^{\gamma\epsilon}$ 为面心立方与密排六方结构之间的自由能差, ρ_A 为面心立方结构中面堆积密度, V 为金属的摩尔体积, a 为合金的点阵参数, N 为阿佛伽德罗常数 6.02×10^{-23} 。

$$\rho_A = \frac{1}{16.8V^{\frac{2}{3}}} = \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{1}{a^2 N} \quad (2)$$

$\sigma^{\gamma\epsilon}$ 为相界面结合能, A dler 等^[4] 给出的值为 $(10 \pm 5) \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$, 本文取值为 $10 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ 。

为得到合金的层错能及合金元素对合金层错能的影响, 需要计算合金的 ΔG 以及合金元素对其影响。根据规则固溶体模型近似, 富铁的 Fe-Mn-Al-Si 系合金的面心立方与密排六方相之间自由能差表征为:

$$\Delta G = \sum X_X \Delta G_X + \sum X_X X_{\text{Fe}} \Delta \Omega_{\text{Fe}X} \quad (3)$$

式中: $\Delta G_X^{\gamma\epsilon}$ 为 Fe, Mn, Si, Al, C 等合金元素的面心立方与密排六方相间自由能差, X_X 为 Fe, Mn, Si, Al, C 等合金元素的摩尔分数, $\Delta \Omega_{\text{Fe}X}^{\gamma\epsilon}$ 为 Fe 与 Mn, Si, Al, C 等合金元素的交互作用参数差, 其中合金元素之间的交互作用差作为高阶无穷小, 这里设为零。

按照 Ericsson^[5] 和 Hirth^[6] 的分析, 纯金属的层错能几乎与其单原子层 fcc-hcp 相间自由能差相同, 即

$$\gamma = \frac{\Delta G_X^{\gamma\epsilon}}{N_0^{\frac{1}{3}} V^{\frac{2}{3}}} \approx \frac{\Delta G_X^{\gamma\epsilon}}{2V^{\frac{2}{3}}} \quad (4)$$

其中, V 为摩尔体积, N_0 为阿佛伽德罗常数。根据公式和文献[7-10]的结果, 300K 时, Fe, Mn, Si, Al, C 合金元素的 $\Delta G_X^{\gamma\epsilon}$ 分别为 -247, 3474, 2206, 6472 J/mol。

根据合金元素对面心立方与密排六方相相对稳定性的影响^[7], 合金元素 X 对 γ 和 ϵ 相相对稳定性的影响, $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon}$ 表示为:

$$\Delta G_{\text{Fe}X}^{\gamma/\epsilon} = \Delta G_X^{\gamma\epsilon} + \Delta \Omega_{\text{Fe}X}^{\gamma\epsilon} \quad (5)$$

其中 $\Delta G_{\text{Fe}X}^{\gamma/\epsilon}$ 可由合金元素 X 对 Fe-Mn 系合金马氏体转变温度 M_s 和 A_s 的影响估计, γ 和 ϵ 相自由能相等的温度 $T_0^{\gamma/\epsilon}$ 为:

$$T_0^{\gamma/\epsilon} = \frac{1}{2} [M_s + A_s] \quad (6)$$

若合金元素 X 加入使合金的 $T_0^{\gamma/\epsilon}$ 改变 $\Delta T_0^{\gamma/\epsilon}$, $\Delta G_X^{\gamma/\epsilon\text{Fe}}$ 可由式(7)估计:

$$\Delta G_X^{\gamma\epsilon} = \Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma\epsilon} - \frac{d\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma\epsilon}}{dT} \cdot \frac{(1 - \sum X_X) \Delta T_0^{\gamma\epsilon}}{X_X} \quad (7)$$

ΔT_0 是合金元素 X 加入 Fe-Mn 合金引起 $T_0^{\gamma\epsilon}$ 的变化量, 由文献[7]知 300K 时, $d[\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma\epsilon}]/dT = 0.936$ 。

1.2 层错能的计算

所计算的合金原子成分为表 1, 材料的制备及其质量成分见文献[2]。

表 1 合金的化学成分(原子分数/%)

Table 1 Chemical composition of TWIP steel used in experiment (atom fraction/%)

X_{Mn}	Mn	Si	Al	C	Fe
15Mn	15.26	5.55	5.83	0.16	73.20
20Mn	18.22	5.38	5.78	0.24	70.37
25Mn	22.21	4.63	6.0	0.22	66.98
30Mn	26.30	5.49	5.75	0.11	62.35

在 Fe-X-Mn-Al-Si 系合金中, 公式(5)展开即为:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\gamma\epsilon} = & X_{\text{Fe}} \Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma\epsilon} + X_{\text{Mn}} \Delta G_{\text{Mn}}^{\gamma\epsilon} + X_{\text{Al}} \Delta G_{\text{Al}}^{\gamma\epsilon} \\ & + X_{\text{C}} \Delta G_{\text{C}}^{\gamma\epsilon} + X_{\text{Fe}} X_{\text{Mn}} \Delta \Omega_{\text{FeMn}}^{\gamma\epsilon} + X_{\text{Fe}} X_{\text{Al}} \Delta \Omega_{\text{FeAl}}^{\gamma\epsilon} \\ & + X_{\text{Fe}} X_{\text{C}} \Delta \Omega_{\text{FeC}}^{\gamma\epsilon} + X_{\text{Fe}} X_{\text{Si}} \Delta \Omega_{\text{FeSi}}^{\gamma\epsilon} \end{aligned} \quad (8)$$

表 2 热力学计算所用数据取值表(公式(8)和(5))

Table 2 Numerical values and functions used for the calculations(Eqs. (8) and (5))

Parameter	Numerical values and functions used (units)	Reference
$\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma\epsilon}$	-247 J/mol	[7], [14]
$\Delta G_{\text{Mn}}^{\gamma\epsilon}$	3437 J/mol	[8], [14]
$\Delta G_{\text{Si}}^{\gamma\epsilon}$	2206 J/mol	[11]
$\Delta G_{\text{Al}}^{\gamma\epsilon}$	6472.2 J/mol	[12]
$\Delta G_{\text{C}}^{\gamma\epsilon}$	-22166 J/mol	[11]
$\Delta \Omega_{\text{FeMn}}^{\gamma\epsilon}$	(-12349 + 22898 X_{Mn}) J/mol	[9]
$\Delta \Omega_{\text{FeAl}}^{\gamma\epsilon}$	42500 J/mol	[9], [4]
$\Delta \Omega_{\text{FeC}}^{\gamma\epsilon}$	(-6498.2 + 4019 X_{Si}) J/mol	[11]
$\Delta \Omega_{\text{FeSi}}^{\gamma\epsilon}$	3339 J/mol	[12]

根据表 2 给出的数据和公式(8)计算四种合金 300K 时 γ 和 ϵ 相自由能差分别为:

$$\Delta G_{15\text{Mn}}^{\gamma\epsilon} = -238.83 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{20\text{Mn}}^{\gamma\epsilon} = -180.30 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{25\text{Mn}}^{\gamma\epsilon} = -30.99 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{30\text{Mn}}^{\gamma\epsilon} = 132.32 \text{ J/mol}$$

由参考文献[15]的公式(3)和公式(4)估计四种 Fe-Mn-Si-Al 合金的点阵参数为 0.3603, 0.3608, 0.3613, 0.3616 nm, 其原子面堆积密度 ρ_A 分别为 2.5583×10^{-9} , 2.5512×10^{-9} , 2.5441×10^{-9} , $2.5399 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ 。

由公式(1)和前面给出的数据, 计算表 1 中四种合金的层错能为:

$\gamma_{15Mn} = 7.78 \times 10^{-7} \text{ mJ/m}^2$
 $\gamma_{20Mn} = 10.80 \times 10^{-7} \text{ mJ/m}^2$
 $\gamma_{25Mn} = 18.42 \times 10^{-7} \text{ mJ/m}^2$
 $\gamma_{30Mn} = 26.32 \times 10^{-7} \text{ mJ/m}^2$

通过最小二乘法估计, Mn 对 Fe-XMn-3Al TWIP 钢层错能的影响可表示为:

$\gamma_{SF} = 2.619 - 0.484X_{Mn} + 0.053X_{Mn}^2 \quad (9)$

其拟合的曲线为图 1 所示, 与文献[16, 17] 报道的结果一致。

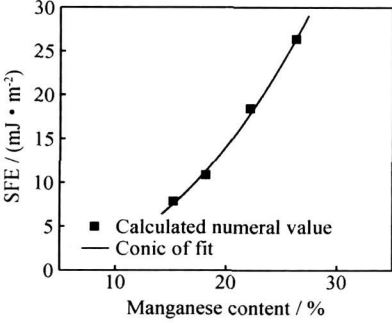


图 1 Mn 含量对 Fe-XMn-3Al-3Si 系 TWIP 钢层错能影响的拟合曲线

Fig. 1 Conic fit of manganese content on the SFE of Fe-XMn-3Al-3Si system TWIP steel

2 锰含量对合金钢性能和组织的影响

在 Fe-Mn 合金中, Mn 含量超过 16% (质量分

数,下同) 时, Mn 增加合金的层错能, 使奥氏体趋于稳定。通过计算四种不同含锰量的合金, 随着锰含量的增加层错能增加。表 3 是不同 Mn 含量合金的力学性能和变形后的相组成。由表 3 可见随着 Mn 含量的增加即层错能的增加, TWIP 钢的强度下降, 而延伸率提高, 最高在 Mn 含量为 30% 时, 延伸率达到了 81.4%。

表 3 不同 Mn 含量实验钢的力学性能和变形后的相组成
Table 3 Mechanical properties and phases observed after tensile testing of experimental steels

	U TS/MPa	EF/ %	SFE/ (mJ•m ⁻²)	Phases observed after testing
15Mn	1060	25	7.78	γ, ε, α'
20Mn	827	64.3	10.80	γ, ε, little α'
25Mn	651	70.1	18.42	γ
30Mn	637	81.4	26.32	γ

通过 X 射线检测和光学显微组织观察, 其变形后的相组成, Mn 含量在 15% ~ 20% 时的实验钢, 热力学计算层错能为 7.78mJ/m² 和 10.80mJ/m², 变形后存在 γ, ε, α', 即发生了 TRIP 相变。而 Mn 含量在 25% ~ 30% 时的实验钢, 层错能分别为 18.42mJ/m² 和 26.32mJ/m², 变形后只有单相奥氏体的存在, 由图 2c 和图 2d 的金相观察, 发现存在大量的变形条纹即变形孪晶。

Grassel 等^[18] 人发现, 对于 Fe-Mn-Al-Si 系材料, 当层错能低于 16mJ/m² 时, 在应力作用下高应变区会应变诱发马氏体相变, 发生 TRIP 效应, 由此显著延迟

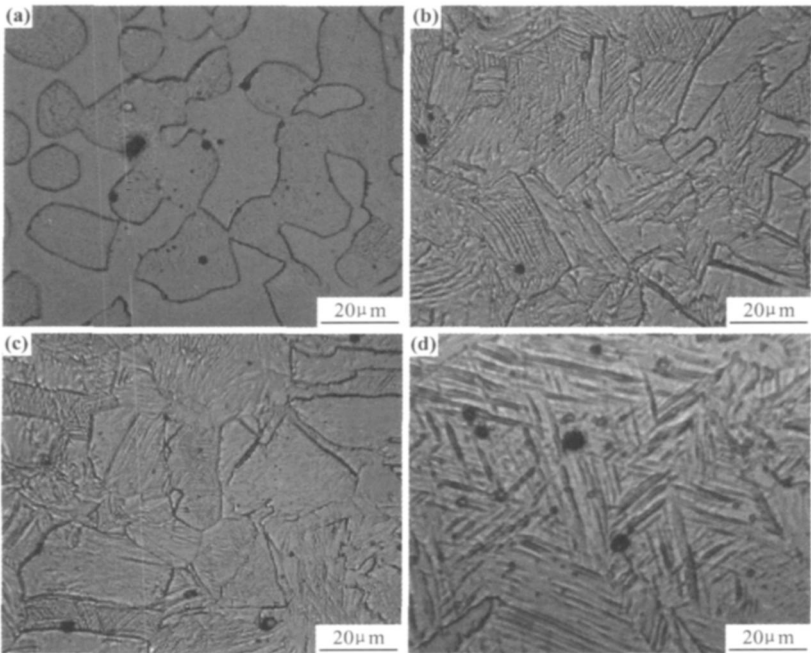


图 2 不同 Mn 含量的四种合金在拉伸变形后的组织 (a) 15Mn; (b) 20Mn; (c) 25Mn; (d) 30Mn

Fig. 2 Deformed microstructure of Fe-Mn alloys with different manganese (a) 15Mn; (b) 20Mn; (c) 25Mn; (d) 30Mn

钢的缩颈,从而极大提高了钢的塑性。而当层错能大约在 25mJ/m^2 时,在应力作用下发生 TWIP 效应,通过形变中孪晶的形成来延迟钢的缩颈。他们的研究表明,应变诱发的马氏体组织更有利于提高钢的抗拉强度,而应变诱发的孪晶,则更有利于提高钢的塑性,故 TWIP 钢的塑性远大于 TRIP 钢,而抗拉强度则低于 TRIP 钢。

由以上的计算结果和分析可见,对于 Fe-XMn-3Si-3Al 系钢,要想获得完全的 TWIP 效应,则 Mn 的含量必须控制在 25% 以上,以提高合金的层错能,控制其变形机制不发生 TRIP 效应,可使试验钢得到 70% 以上的断裂延伸率。

值得指出的是根据本工作建立的模型计算得到的层错能值与文献[18] 比较偏低,因为层错能是与材料力学和物理性能密切相关的一个重要参数,合金成分是影响层错能的主要因素,另外合金元素在层错处的偏聚、弹性应变、磁性转变等也影响着层错能的变化^[19,20],在本工作中没有考虑这些因素,因此本工作中的热力学计算模型还有待于进一步的完善。

3 结论

(1) 通过热力学模型计算, Fe-XMn-3Si-3Al TWIP 钢层错能随 Mn 含量的增加而增加。并拟合出 Mn 含量对层错能的影响公式,为 $\gamma_{\text{SF}} = 2.619 - 0.484X_{\text{Mn}} + 0.053X_{\text{Mn}}^2$ 。

(2) 对于 Fe-XMn-3Si-3Al 系 TWIP 钢, Mn 含量通过影响合金的层错能而影响着合金的变形机制,随着 Mn 含量的增加,合金的变形机制由 TRIP 效应逐渐过渡到 TWIP 效应。

(3) 根据不同 Mn 含量 TWIP 钢具有不同变形机制及对力学性能的影响,结果表明应变诱发的马氏体组织即发生 TRIP 效应更有利于提高钢的抗拉强度,而应变诱发的孪晶即发生的 TWIP 效应,则更有利于提高钢的塑性。

参考文献

- [1] 唐荻,米振莉,陈雨来. 国外新型汽车用钢技术要求及研究开发现状[J]. 钢铁, 2005, 40(6): 1-5.
- [2] MIZ L, TANG D, YAN L, et al. High-strength and high-plasticity TWIP steel for modern vehicle[J]. Material Science and Technology, 2005, 4(21): 451-454.
- [3] OLSON G B, COHEN M. A general mechanism of martensitic nucleation: Part 1. general concepts and the FCC HCP transformation[J]. Metall Trans, 1976, 7A: 1897-1904.
- [4] ADLER P H, OLSON G B, OWEN W S. Strain hardening of Hadfield manganese steel[J]. Metall Trans, 1986, 17A: 1725-1737.
- [5] ERICSSON T. On the Suzuki effect and spinodal decomposition

[J]. Acta Metall, 1966, 14: 1073-1084.

- [6] HIRTH J P. Thermodynamics of stacking fault[J]. Metall Trans, 1970, 1: 2367-2374.
- [7] STEPANOFF G L, KAUFMAN L. Thermodynamic properties of H. C. P iron and iron-ruthenium alloys[J]. Acta Metall, 1968, 16: 13-22.
- [8] BREEDIS J F, KAUFMAN L. Formation of hcp and bcc phase in austenitic iron alloys[J]. Metall Trans, 1971, 2: 2359-2371.
- [9] ISHIDA K, NISHIZAWA T. Effect of alloy element on stability of epsilon iron[J]. Trans JIM, 1974, 15: 225-236.
- [10] KATO T, FUKAI S, FUJIKARA M, et al. Structure stability and mechanical properties of Fe-Mn-Cr alloys[J]. Transactions ISIJ, 1976, 16: 673-679.
- [11] TIAN X. Effect of silicon content on the stacking fault energy in Fe-Mn-Si alloys[J]. Materials Science Progress, 1993, 7(3): 215-218.
- [12] YANG W S, WAN C M. The influence of aluminium content to the stacking fault energy in Fe-Mn-Al-C alloy system[J]. Journal of Materials Science, 1990, 25: 1821-1823.
- [13] ALLAIN S, CHATEAU J P, BOU AZIZ, et al. Correlation between the calculation stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe-Mn-C alloys[J]. Material Science and Engineering A, 2004, (387-389): 158-162.
- [14] DINSDAL A T. SGTE data for pure elements[J]. CALPHAD, 1991, 15: 317-425.
- [15] TIAN X, ZHANG Y S. Effect of aluminium, chromium and silicon on the lattice parameter for Fe-Mn-C austenite[J]. Materials Science Progress, 1991, 5(2): 48-51.
- [16] VOLOSEVICH P Y, GRINDNEV V N, PETROV Y N. Manganese influence on stacking-fault energy in iron-manganese alloys[J]. Phys Met Metall, 1976, 42(2): 126-130.
- [17] LEE Y K, CHOIC S. Driving force for $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation and stacking fault energy of γ in Fe-Mn binary system[J]. Metall Mater Trans A, 2000, 31: 355-360.
- [18] GRASSEL O, KRUGER L, FROMMEYER G, et al. High strength Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP steels development-properties-application[J]. International Journal of Plasticity, 2000, 16: 1391-1409.
- [19] PETROV Y N, YAKUBTSOV I A. Thermodynamic calculation of stacking fault energy for multicomponent alloys with fcc lattice based on iron[J]. Phys Met Metall, 1986, 62(2): 34-38.
- [20] WAN J F, CHEN S P, XU Z Y. Thermodynamical calculation of the stacking fault energy in Fe-30Mn-6Si-xN shape memory alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(7): 679-683.

基金项目: 国家自然科学基金(50575022); 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2008AA03E502)

收稿日期: 2008-05-04; 修订日期: 2009-06-01

作者简介: 代永娟(1975—), 女, 博士生, 主要研究方向: 高强度高塑性 TWIP 钢的开发与研究, 联系地址: 北京市海淀区学院路 30 号北京科技大学高效轧制国家工程研究中心(100083), E-mail: dai951236@163.com