DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.08.005

强磁场下钢中析出相演变规律研究进展

张　东[1,2],侯廷平[1,2],郑一航[1,2],冯　勇[1,2],吴开明[1,2]

(1. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室,湖北 武汉 430081; 2. 武汉科技大学 高性能钢铁材料及其应用省部共建协同创新中心,湖北 武汉 430081)

摘　要:碳化物是钢中主要的强化析出相,而析出强化可以有效改善钢的强韧性。强磁场作为调控钢中微观组织(包括碳化物)的重要手段已普遍应用到材料领域。目前,关于强磁场下钢中复杂碳化物的结构、磁性及稳定性演变机制取得了一些成果。本文综述了析出相的演变规律,重点介绍了常规条件以及强磁场下碳化物的结构、磁性与稳定性的演变规律;从动力学和热力学角度分析了磁场诱导碳化物析出行为的演变规律,探讨了强磁场作用下碳化物对材料力学性能的影响。最后,针对强磁场调控相析出过程中存在的问题,展望了未来的发展方向。

关键词:钢; 强磁场; 固态相变;析出相

中图分类号:TG141; TG111.5　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2022)08-0615-10

Research Progress on Evolution of Precipitate Phases in Steel under High Magnetic Field

ZHANG Dong[1,2], HOU Tingping[1,2], ZHENG Yihang[1,2], FENG Yong[1,2], WU Kaiming[1,2]

(1. State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Steels, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Carbide is the main precipitated phase in steel, and precipitated strengthening can effectively improve the strength and toughness of steel. High magnetic field has been widely used in the field of materials as an important means to regulate the microstructure (including carbides) in steel. At present, some achievements have been made on the evolution mechanism of structure, magnetism and stability of complex carbides in steel under high magnetic field. In this paper, the evolution of precipitates is reviewed, with emphasis on the evolution of structure, magnetism and stability of carbides under conventional conditions and high magnetic field. The evolution of carbide precipitation induced by magnetic field was analyzed from the perspectives of dynamics and thermodynamics, and the effect of carbide on the mechanical properties of materials under strong magnetic field is discussed. Finally, the problems in the process of phase precipitation controlled by high magnetic field are discussed and the future development direction is prospected.

Key words: Steel; high magnetic field; solid-state phase transformation; precipitation

不同的合金元素 M(如Cr、Mn、Ti、Zr、W、Fe、Nb、V、Mo 等)与 C 或 N 结合形成析出相[1-2],可以获得理想的微观结构，进而制备出不同性能的合金钢。M/C 的比含量不同导致钢中形成不同的过渡金属碳化物,比如合金碳化物 $M_{23}C_6$、M_7C_3、M_6C 和纯Fe-C 型碳化物 MC、M_3C、M_3C_2、M_5C_2 等[1,3]。这些细小的析出相在促进晶粒细化、相变强化和沉淀硬化等方面发挥着重要作用。此外,由于析出相具有与金属相类似的性质,被广泛应用于机械切削、矿物开采、制造抗磨和高温部件以及核反应堆等领域[4-5]。

随着社会的发展，各个领域对钢铁材料性能的要求越来越严格，如何制造出满足各种使用性能要求的钢材成为钢铁材料研究的重点。为了调控微观结构,改善钢材机械性能,磁场作为温度和压力的重要热力学参数被引入金属材料特别是 Fe-C 基合金的相变中。固态相变过程中伴随着磁性状态(磁性)转变,如马氏体相变[6-7],贝氏体相变[8],铁素体相变[9-10],

收稿日期:2022-07-31

基金项目:国家自然科学基金 (12174296,U1532268,U20A20179);湖北省重点研发计划项目 (2021BAA057);2019 年度湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队(T201903);111 计划项目(D18018)

作者简介:张　东(1994—),博士研究生.研究方向:磁场调控金属材料相变.电话:15387033964,
Email: m17612771593@163.com

通讯作者:侯廷平(1979—),博士,教授.研究方向:金属材料相变.电话:02768893246,
Email: houtingping@wust.edu.cn
吴开明(1966—),博士,教授.研究方向:高性能钢铁材料组织调控及应用性能.电话:02786862219,
Email: wukaiming@wust.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

珠光体相变[11]或具有不同磁化行为的几个新相[12-13]析出，例如马氏体分解期间碳化物的析出。传统理论认为，合金碳化物为顺磁性物质，磁场对其无影响。然而研究表明，强磁场作用下 Fe 原子置换碳化物中部分金属原子 M(Cr、Mo、W 等)后，合金碳化物表现出惊人的磁性。如合金碳化物 $(Fe, M)_{23}C_6$ 的磁矩高达 46.73 $\mu_B/f.u.$，是纯铁磁矩的 20 多倍[14-15]。复杂碳化物 $(Fe, M)_xC_y$ 是低活化钢中的重要组成相。中温和强磁场极端服役条件下的组织演变将严重影响活化钢的服役寿命(可使蠕变断裂时间缩短约 4倍)，进而影响聚变堆的安全[16]。

因此，本文主要综述了常规条件以及强磁场下碳化物的结构、磁性与稳定性的演变规律；从动力学和热力学角度论述了磁场诱导碳化物析出行为的演变规律以及强磁场作用下碳化物对材料力学性能的影响。最后针对目前强磁场调控析出行为过程中部分存在的问题提出未来的发展方向。

1 碳化物的结构、磁性与稳定性的演变规律

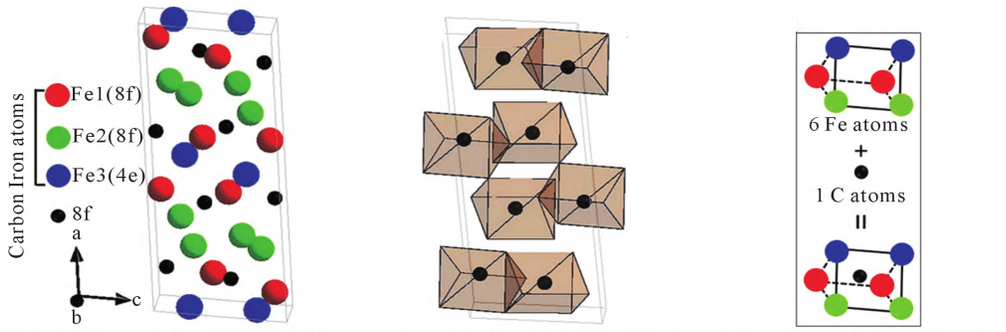
近 20 年来，人们对常规条件下钢中 Fe-C 型碳化物[3,14,17-18]和合金碳化物[19-20]的结构与磁性进行了大量研究。Fe-C 型碳化物包括正交晶系的 Fe_2C 和 Fe_3C(空间群 *Pnma*)，六方晶系 Fe_7C_3(空间群 $P6_3/mmc$)，单斜晶系 Fe_5C_2(空间群 $C2/c$)(图 1(a))，立方晶系 $Fe_{23}C_6$(空间群 $Fm\bar{3}m$)等。纯的 Fe-C 型碳化物的相关物性如表 1 所示。第一性原理计算结果表明[3,21]，Fe-C 型碳化物的形成焓几乎均为正值，表明 Fe-C 型碳化物具有不稳定性。合金元素 Cr，Mo，V，W 及 Ta 等通过扩散进入 Fe-C 型碳化物，置换部分或全部的 Fe 元素形成合金碳化物，所以合金碳化物 M_xC_y 的晶体结构更为复杂。常见的稳定复杂合金碳化物有立方晶系的 $M_{23}C_6$ 和 M_6C(空间群 $Fm\bar{3}m$)，M_7C_3(正交、六方晶系，空间群分别为 *Pnma* 和 $P6_3/mmc$)。

Henriksson 等[27]发现 Fe 取代魏科夫 4a 位置处 Cr 原子时，$M_{23}C_6$ 的稳定性最高。Zheng 等[22]发现 Mo 原子倾向于占据魏科夫 48f 位置，而 Fe 原子倾向于占据魏科夫 16d 和 32e 位置。所有的 M_6C 中，碳化物 Fe_3Mo_3C-Ⅱ (Mo 在 48f 位置，Fe 在 16d 和32e 位置)的稳定性最好。与此同时，Zheng 通过研究魏科夫位置以及 Fe 含量对合金碳化物 $Fe_{6-x}Mo_xC$ 磁性的影响后，发现 Fe 含量为 0.5 会激发磁转变，表明在顺磁性和铁磁性之间存在一个临界值。其中，这个临界点对应的晶体结构非常特殊，即 Fe 或者 Mo 原子占据晶胞的魏科夫 48f 位置。值得注意的是在 48f 位置的 Fe 原子比 16d 和 32e 位置处的 Fe 原子具有更强的磁性。Zhang 和 Wang 等[19,28]研究表明 M_7C_3 碳化物的总磁性与 Fe 和 Cr 原子的魏科夫位置和 Fe-(Fe，Cr 或 C)键长有密切关系。Cr 原子替换不同魏科夫位置的 Fe 原子后 $(Fe, Cr)_7C_3$ 碳化物表现出不同的

表 1 Fe–C 型碳化物的晶胞参数(Å)、密度(g/cm³)、体积(Å³)、形成焓(eV/atom)以及单位 Fe 原子的磁矩(μ_B/Fe atom)
Tab.1 The lattice parameters (Å), density (g/cm³), volume (Å³), formation enthalpy (eV/atom) and magnetic moment/Fe atom (μ_B/Fe atom) for iron carbides

碳化物	空间群	晶格常数			密度	体积	形成焓	磁矩	参考文献
		a	*b*	*c*					
γ-FeC	$Fm\bar{3}m$	3.92	3.92	3.92	7.51	59.99	0.52	1.323	[3]
γ-Fe_4C	$Pm\bar{3}m$	3.74	3.74	3.74	7.48	52.23	0.05	1.255	[3]
η-Fe_6C	$Fd\bar{3}mS$	10.48	10.48	10.48	8.79	1151.02	0.15	1.980	[22]
		10.06	10.06	10.06	7.40	1018.11	1.34	-	[20]
γ-$Fe_{23}C_6$	$Fm\bar{3}m$	10.38	10.38	10.38	8.08	1118.39	0.05	2.03	[23]
		10.47	10.47	10.47	7.87	1147.73	0.02	2.32	[24]
η-Fe_2C	*Pnnm*	4.70	4.27	2.82	7.26	56.59	0.017	1.61	[25]
		4.70	4.28	2.82	7.26	56.73	0.017	1.290	[21, 26]
θ-Fe_3C	*Pnma*	5.03	6.72	4.48	7.87	151.55	0.024	1.863	[25]
		4.81	6.52	4.31	8.81	135.36	0.03	1.374	[3]
Fe_3C_2	*Pnma*	5.62	2.59	10.75	8.15	156.12	0.12	1.362	[3]
o-Fe_7C_3	*Pnma*	4.52	6.86	11.72	7.83	363.23	0.03	1.711	[25]
		4.52	6.86	11.73	7.83	363.40	0.022	-	[21]
ε-Fe_2C	*P*312	4.76	4.76	4.28	7.33	84.02	-0.002	1.189	[3]
h-Fe_7C_3	$P6_3mmc$	6.83	6.83	4.49	8.59	165.17	0.03	0.2	[19]
		6.86	6.68	4.28	8.59	199.91	0.03	1.368	[3]
χ-Fe_5C_2	$C12/c1$	11.53	4.46	4.98	7.89	256.09	0.08	1.634	[本工作]
		11.57	4.51	4.99	7.75	260.38	0.018	-	[21]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) 三个不等价金属位点组成的χ-Fe_5C_2晶体结构(包括魏科夫位置的Fe1 (8f), Fe2 (8f) 和Fe3 (4e) 以及位于8f位的C原子)　(b) 基本结构单元-三棱镜　(c) 三棱镜由2个Fe1、2个Fe2和2个Fe3原子组成，此外还包括位于内部的C原子

图 1 χ-Fe_5C_2 晶胞结构及其基本结构单元[26]

Fig.1 The unit cell structure of χ-Fe_5C_2 and basic structural units[26]

磁性，同时 Cr 原子替换 Fe 原子后导致 Fe-Cr 原子间的共价键增强。此外，Hou 等[26]通过第一性原理计算 Fe-C 型碳化物的形成焓后发现，稳定性满足以下规律：η-Fe_2C >χ-Fe_5C_2 >θ-Fe_3C >ε-Fe_2C。单斜晶系 χ-Fe_5C_2 中 Fe 原子的磁矩除了考虑来自其 *d* 电子轨道外，Fe 原子的周围环境也同等重要。因此最近邻的 Fe 原子 *d* 轨道之间，以及 Fe 原子 *d* 轨道与 C 原子的 *p* 轨道之间杂化对磁性的影响也应该考虑。结果表明，χ-Fe_5C_2 的自身磁结构特征起源于三棱镜结构单元，三棱镜由 6 个 Fe 原子(2 个 Fe1 (8f)原子、2 个 Fe2 (8f)原子和 2 个 Fe3 (4e)原子)以及位于在三棱镜内部的碳原子组成(图 1 (b~c))。因此，金属原子对于不同魏科夫的选择会影响碳化物的磁性演化。

2　强磁场下碳化物结构和磁性演变

目前为止，关于强磁场下碳化物结构和磁性演变的研究较少。Li 等[29]研究发现，居里温度(T_C) 随着四方晶系表征参数 *c*/*a* 的增加而降低，晶格变形破坏了磁序的稳定性，如图 2 所示，从而导致晶格在远低于 T_C^0 温度时意外软化。此外，Liu 等[30]研究发现，强磁场明显提高了 α-Fe 的居里温度，说明强磁场可明显改变磁性演变规律。Hou 等[26,31]相关研究同样证实了强磁场可以扩大合金碳化物的铁磁性相区，提高居里温度。磁转变温度变化可能会伴随着铁磁性物质结构的改变，而碳化物的结构决定其磁场影响下析出稳定性。因此从原子结构出发研究碳化物磁性，进而研究磁场下析出相的稳定性变得十分关键。

Zhang 等[32]研究发现强磁场作用下 Fe-C 型碳化物的磁致伸缩不同于铁素体，磁致伸缩的差异增加了两者间的应变能，从而影响碳化物的析出形貌。日本研究者 Fujii 等[33]提出，当施加磁场时，α-Fe

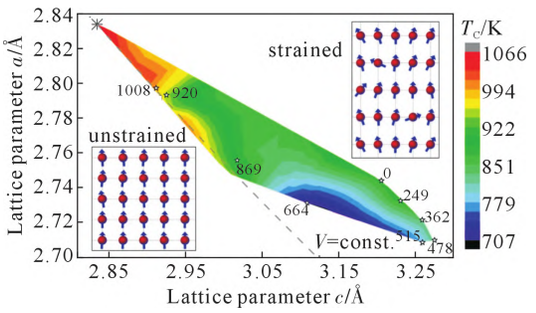


图 2 bct-Fe 的 T_C 与晶胞参数 *a* 和 *c* 的关系等高线图。图中显示，T_C 区域被 bcc 基态 (黑色星号) 和不同 *T* (星星，数字表示 *T*) 下的失效点 (ε_m) 所限制。每个失效点对应的居里温度 ($T_C^{\varepsilon_m}$)可以从图例中读到。在图中所示区域，基态 bcc 结构拥有最高的计算温度。虚线代表恒定体积的双曲线，等于 bcc 平衡体积。插图分别表示未经受应变诱导以及经过应变诱导的原子局部自旋。说明磁性无序度随拉伸应变的增加而增加[29]

Fig.2 Contour plot of T_C of bct-Fe as a function of the lattice parameters *a* and *c*. The region where T_C is shown is confined by the bcc ground state (black asterisk) and the failure points (ε_m) at different *T* (stars, numbers denoting *T*). The Curie temperature corresponding to each failure point ($T_C^{\varepsilon_m}$) can be read from the legend. The ground state bcc structure possesses the highest calculated T_C in the region shown. The dashed line represents the hyperbola of constant volume equal to the bcc equilibrium volume. The insets sketch local spins for the unstrained parent lattice and for the strained lattice at high temperature, illustrating the magnetic disorder increase with tensile strain [29]

中 <100> 方向的体积磁致伸缩常数为正值，意味着晶格沿着 <100> 方向延长。因此，磁场作用下的 α-Fe 中，C 原子占据八面体中心时 Fe-C 体系能量最低，结构更加稳定。上述研究结果表明，磁场影响磁致伸缩的本质是磁场影响了 Fe-C 组成的多面体结构。Fe-C 型碳化物结构由众多的 Fe-C 多面体组成，在磁场作用下，碳化物磁致伸缩的微观机制可以通过分析磁场对碳化物多面体结构的影响而获得。Wang 等[34]的最新研究发现，强磁场增加了合金碳化物中 Fe 元素含量，从而影响了合金碳化物的磁性。然而其并未探究不同 Fe 含量的复杂合金碳化物磁

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

性参数的变化规律。Hou 等[35]以 $Fe_{23-x}Cr_xC_6$ 为研究对象，系统分析了 Fe、Cr 和 C 原子之间的相互作用如何在磁性特征中发挥重要作用。$Fe_{22}CrC_6$ 的结构中，Fe、Cr 和 C 原子分别占据魏科夫位置 48h /32f /8c、4a 和 24e。基于此，Hou 等[32]通过 48h/32f/8c 位点构建 $Fe_{23-x}Cr_xC_6$ 的结构单元，同时比较了铁磁性 $Fe_{20}Cr_3C_6$ 和 $Fe_2Cr_{21}C_6$，发现将 Fe 原子和 Cr 原子对应魏科夫位置进行取代后所对应的晶胞结构单元总体不变。$Fe_{20}Cr_3C_6$ 和 $Fe_2Cr_{21}C_6$ 结构单元中的磁矩是 Fe 和 Cr 原子协同作用的结果。由于 Cr 的局部磁矩与 Fe 原子的磁矩反平行排列，因此 Cr 原子替换 Fe 原子后会降低碳化物的总磁化强度。计算结果表明，$Fe_{23-x}Cr_xC_6$ 中 Cr 含量越高导致总磁矩变小，基本上与铁含量越高，合金碳化物的磁矩越高的结论相吻合。

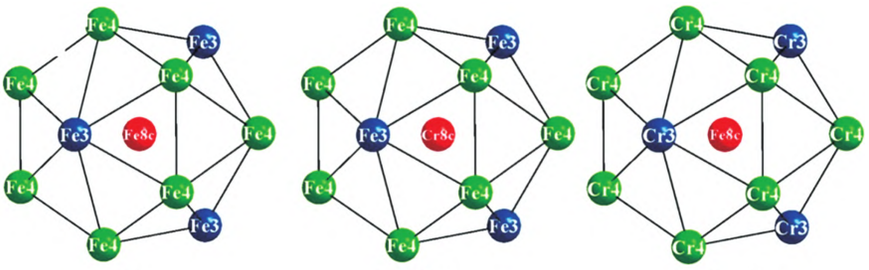


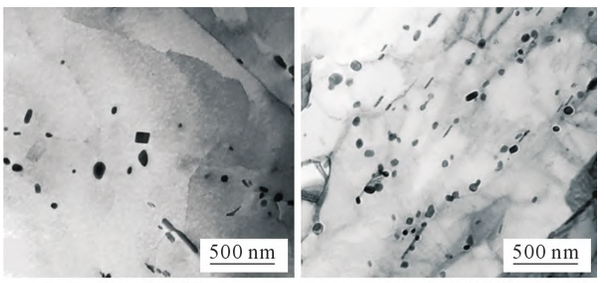
图 3 $Fe_{23-x}Cr_xC_6$ 中 48h/32f/8c 位点处的原子形成的结构单元。中心的红色原子代表 8c 魏科夫位置，Fe4(绿色)和 Fe3(蓝色)原子分别代表 Fe 和 Cr 原子的 48h 和 32f 魏科夫位置[35]

Fig.3 The framework of the 48h/32f/8c sites in $Fe_{23-x}Cr_xC_6$. the red atom in the centre represents the 8c Wyckoff position, and the green and blue atoms represent the 48h and 32f Wyckoff sites for Fe and Cr atoms, respectively[35]

3 磁场诱导碳化物形核动力学

温度、磁场等因素是影响形核的关键因素，主要影响形核过程中 Gibbs 自由能，从而对形核造成影响[33-35]。Wang 等[34]从微观组织转变上研究了强磁场对 M50 轴承钢回火组织中碳化物析出的影响。300 ℃回火后试样经过透射电子显微镜(TEM)观察发现，常规热处理回火 60 min 后许多超细短棒状析出相沿同一方向分布在马氏体内。选区电子衍射鉴定析出相为 ε-碳化物(ε-Fe_2C)，长度约为 150 nm，宽度约为 20 nm。施加强磁场后，除超细 ε-Fe_2C 外，板条马氏体内出现一些长度为 500 nm 的条状碳化物，通过选取电子衍射分析确认条状碳化物为渗碳体(θ-Fe_3C)。结果表明，强磁场诱导部分 ε-型碳化物转变为 θ-Fe_3C。

Hou 等[36]研究发现 200 ℃磁场回火处理 10 min 后，板条状碳化物(ε-Fe_2C)面积分数从约 0.30%增加 2.4%。同样，磁场回火 60 min 后获得的片状碳化物(η-Fe_2C)的面积分数明显高于未经磁场回火处理的碳化物。因此，实验结果表明施加强磁场导致析出的碳化物总量增加。Wu 等[37]研究了 12 特斯拉(T)强磁场对高铬钢回火过程中微观组织的影响。结果表明，外加磁场显著增加碳化物(Fe, Cr)$_3$C 的数量密度和位错密度。外加强磁场降低了(Fe, Cr)$_3$C 的吉布斯自由能，进而降低成核势垒。因此，(Fe, Cr)$_3$C 的数密度增加约 2.42 倍(图 4)。通过以上分析可知引入强磁场可以促使碳化物的形核，进而有利于碳化物的析出。



(a) 无磁场　　(b) 12 T磁场

图 4 700 ℃无和有磁场回火 3 600 s 后试样钢中析出相形貌[37]

Fig.4 Microstructure of the precipitated phase in the specimen tempered at 700 ℃ for 3 600 s without and with magnetic field [37]

根据经典的形核理论及强磁场对碳化物的作用机理，可将经典的形核理论[38]扩展，以此研究强磁场下形核速率[36-37]：

$$N=N_0\exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)\exp\left[\frac{-(\Delta G^*+\Delta G_M^*)}{RT}\right] \quad (1)$$

式中，N_0 为常数；Q 为扩散活化能；R 为气体常数；T 为绝对温度；ΔG^* 和 ΔG_M^* 分别表示与磁场无关的成核势垒和由磁场诱导的成核势垒。

$$\Delta G^*+\Delta G_M^*=C\cdot\sigma^3/(\Delta G_V+\Delta G_M)^2 \quad (2)$$

式中，C 是常数；σ 是碳化物和基体之间的界面能；ΔG_V 表示两相之间的 Gibbs 体积自由能差或转变驱动力；ΔG_M 是磁自由能改变量[30](式 3)。ΔG_M 和 ΔG_V 的值均为负值[39]。施加磁场时，ΔG_V 保持不变，ΔG_M 导

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

致总 Gibbs 自由能的改变量减小，进而导致总成核势垒($\Delta G^{*}+\Delta G_{M}^{*}$)减小。更低成核势垒对应着高的形核率，因此应用外加磁场导致析出相的数密度增加。

$$\Delta G_{M}(T,B)=-\int_{0}^{B}M(T,B)dB \tag{3}$$

4　磁场诱导碳化物形貌

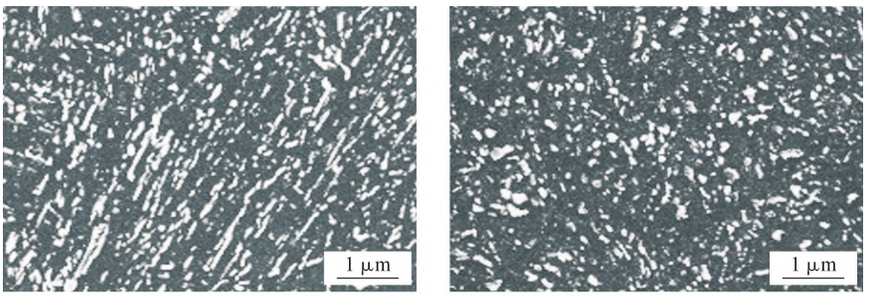
强磁场(10 T)显著抑制长杆状碳化物 $M_{23}C_6$ 沿奥氏体晶界和原马氏体板条界的定向长大并使之球化。强磁场使得 $M_{23}C_6$ 和 MN 析出相的密度降低，平均尺寸增加。在 10 T 磁场 650 ℃ 时，MN 相和 $M_{23}C_6$ 相是顺磁性，Gibbs 自由能基本不受磁场影响，但铁素体基体在外加磁场时 Gibbs 自由能降低，外加磁场后碳化物/基体间界面能增大是磁场下碳化物长大行为发生改变的主导因素[40-41]。Zhang 等[32]研究了 600 ℃以及 650 ℃时有无磁场下 42CrMo 结构钢的组织形貌。研究发现，无磁场回火 1 h 后，碳化物 (θ-Fe_3C) 主要是以条状和颗粒状的形貌为主平行排列(图 5(a))；施加 14 T 磁场后，θ-Fe_3C 无明显取向且形貌变为短棒状或粒状(图 5(b))。在磁场作用下 θ-Fe_3C 发生球化，且球化程度随着回火温度的提高而增强。强磁场下 θ-Fe_3C 球化是因为磁场使 θ-Fe_3C/铁素体界面能升高。根据相变理论，磁致伸缩产生应变能与析出相的形貌相关，析出物的硬度高于铁素体基体时，球状析出相有更小的应变能。正是由于球状 θ-Fe_3C 析出相具有最低界面能以及最小的磁致伸缩应变能，因此磁场作用下 θ-Fe_3C 析出相更多的以球状析出。

Qiu 等[42]分析强磁场时效处理后，纳米级富铜析出相(CRPs)和 Ni(AlMn)的共沉淀的形貌、分布频率、成分分布和结构演变规律，发现强磁场相较于无磁场时效处理(图 6(a))，无论磁场方向平行于(图 6(b))或垂直于(图 6(c)) 试样，试样钢微观结构均呈现非均匀分布的析出相(CRPs 和富 Ni(AlMn)的共析出)。析出相的形态几乎是球形且无方向性。相较于非磁场处理的试样(图 6(d))，通过 3DAP 发现在 12 T 强磁场处理后(图 6(e))的试样中存在高密度小尺寸和少量大尺寸的 CRPs 和富 Ni(AlMn)析出。粒径统计结果表明，强磁场导致 CRPs 和富 Ni(AlMn)相的尺寸小于 3 nm，少量析出相粒径可达到 9~13 nm (图 6(g))。未经强磁场处理的样品中，CRPs 和富 Ni(AlMn)相的半径几乎分别低于 6 nm 和 8 nm(图 6(f))。因此，强磁场促进了富 Cu 和 Ni(AlMn)析出相的分层结构形成。

此外，研究表明强磁场可以改变钢中合金碳化物的析出顺序。Zhou 等[12,43]研究发现常规热处理条件下，Fe-0.28C-3.0Mo (wt.%)合金中的析出相主要为针状或板条状(Fe, Mo)$_2$C型碳化物和等轴型 (Fe, Mo)$_3$C 碳化物；而强磁场热处理后析出相只观察到等轴的 (Fe,Mo)$_6$C 型碳化物。Hou和 Zhang 等[26,44]都证实了相较于 200 ℃常规热处理后的 ε-Fe_2C 和 η-Fe_2C 析出相，磁场回火处理可以有效地促进单斜 χ-Fe_5C_2 析出。此外，Hou 等[15]研究发现施加的强磁场有效促进碳化物 $M_{23}C_6$ 在低温(200 ℃)提前析出以及中温 (550 ℃) 磁场回火导致碳化物 M_7C_3 和 $M_{23}C_6$ 提前析出。

5　温度、强磁场耦合作用下碳化物稳定性

高温和强磁场条件下钢中析出相的稳定性影响极端条件下材料服役寿命。Chuang 等[45]依据实验数据，基于外斯分子场理论提出了纯金属比热中磁性贡献的经验方程。虽然结果符合磁性相变的二级相变特征，但是无法直接描述其在外加强磁场作用下的磁相变过程。温度、强磁场耦合作用下碳化物稳定性，其热力学本质归因于 Gibbs 自由能的改变量的大小。Zhang 等[44]解释磁场促进 χ-Fe_5C_2 析出的原因发现，与 α-Fe，Fe_2C 相比，χ-Fe_5C_2 磁化强度最大，即 χ-Fe_5C_2 具有最大的磁自由能改变量。Jaramillo 等[46]假定碳化物(θ-Fe_3C)为顺磁性物质，强

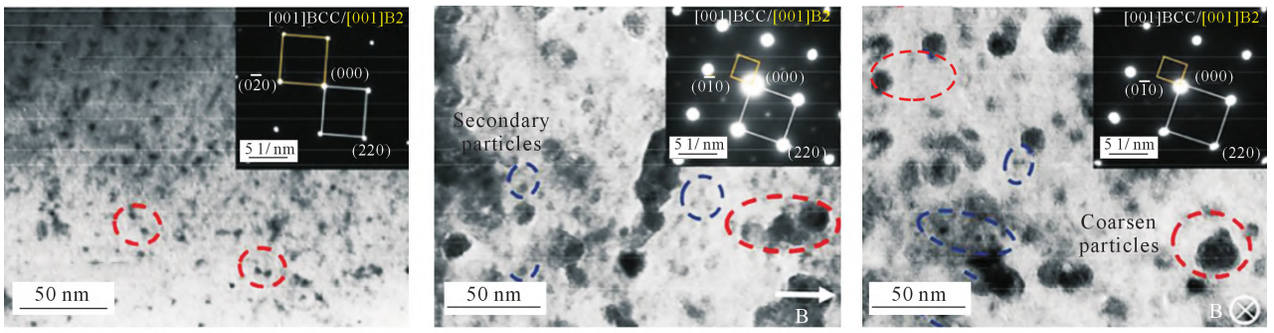


(a) 无磁场　　(b) 14 T磁场

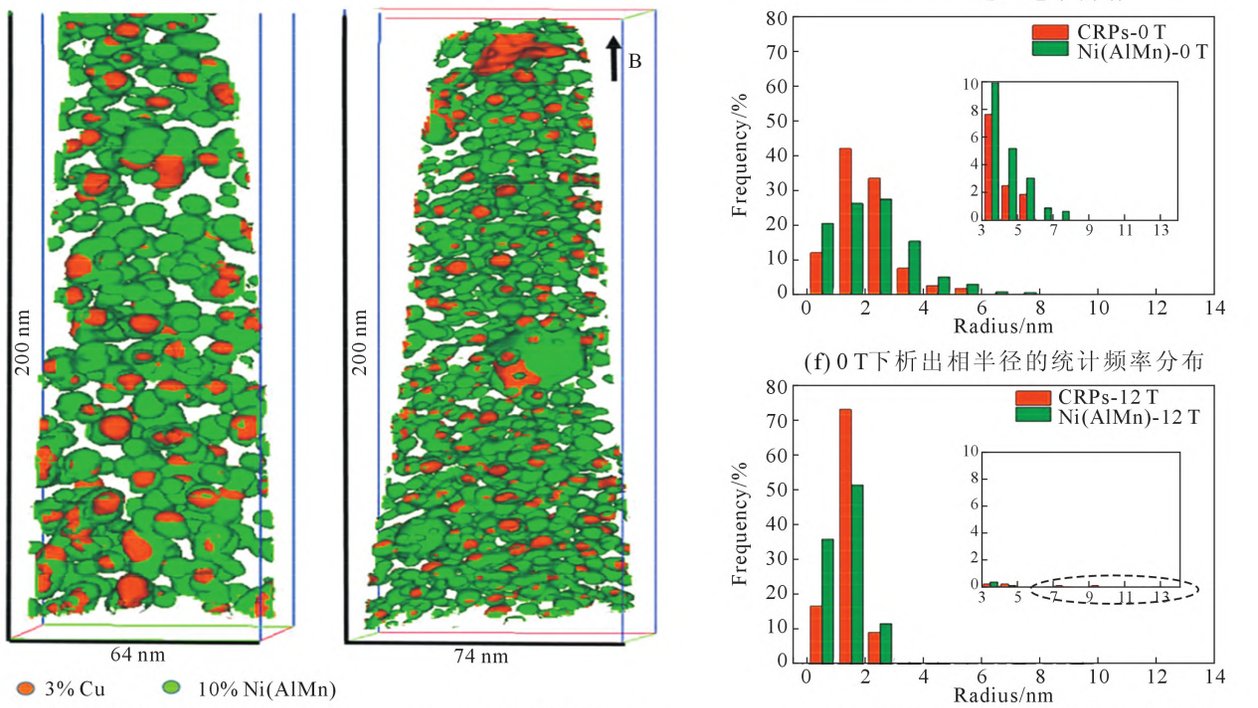
图 5　650 ℃回火 1 h 获得的碳化物的微观组织无磁场和 14 T 磁场[32]

Fig.5　Micrographs of carbides obtained by tempering at 650 ℃ for 1 h without and with a 14 T magnetic field[32]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a) 常规热处理时的TEM微观组织、形貌及相应选区电子衍射　(b) 平行于12 T强磁场方向时的TEM微观组织、形貌及相应选区电子衍射　(c) 垂直于12 T强磁场方向时的TEM微观组织形貌及相应的选区电子衍射



(d) 常规热处理后共析出的等浓度表面　(e) 12 T强磁场处理后Cu/Ni钢中共析出的等浓度表面以及相应的半径　(f) 0 T下析出相半径的统计频率分布　(g) 12 T下析出相半径的统计频率分布

图 6 Cu/Ni 钢中析出相的 TEM 以及三维原子探针实验分析[42]

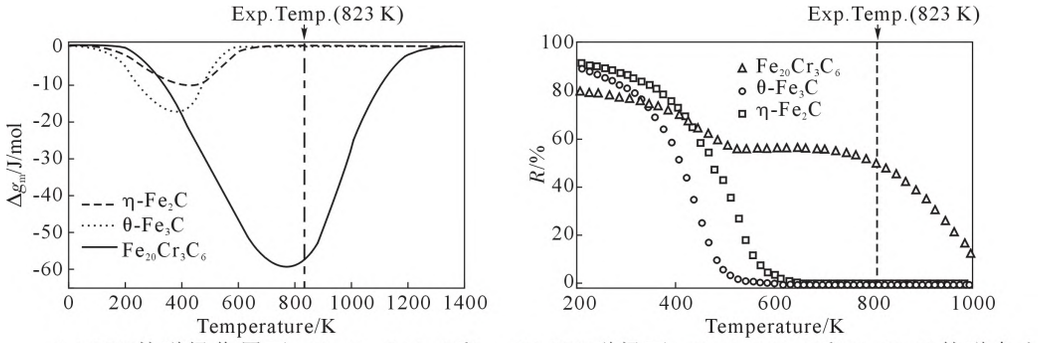
Fig.6 TEM micrographs of precipitated phases and 3D atom probe experimental analysis in Cu/Ni steels[42]

磁场对其磁自由能无影响。30 T 强磁场下对铁素体的磁自由能影响占绝对优势，铁素体磁自由能改变量约为 360 J/mol。但是，上述传统理论认为合金碳化物为顺磁性，磁场对其热力学稳定性无影响的观点，忽略了碳化物物性参量会随着强磁场发生改变的事实。

在此基础上，Li 和 Hou 等[23,26]将磁矩和居里温度扩展，研究磁矩随着磁场和温度的变化以及居里温度随着磁场和成分的变化(公式(4)~(7))，进而计算出碳化物 χ-Fe_5C_2 以及 $Fe_{20}Cr_3C_6$ 磁自由能以及化学自由能，揭示强磁场在铁磁性相区内合金碳化物析出的稳定性机制，发现磁自由能是具有大磁矩合金碳化物析出的决定性因素 (图 7)。此外，Wang 等[28]研究发现，纯 Fe 或合金碳化物的磁性随着磁性原子比例和磁场强度的增加而增加。他通过第一性原理和外斯分子场理论计算发现，实验温度下磁自由能改变量最大的碳化物为 $Fe_4Cr_3C_3$。即表明磁致磁性作用下 $Fe_4Cr_3C_3$ 是最稳定的相，理论计算与实验结果相互印证，最后解释了磁场诱导 M_7C_3 碳化物提前析出。在此基础上，Zhang 等[25] 除了考虑自身磁性和磁致磁性对磁 Gibbs 自由能的贡献外，同时考虑晶格振动和电子激发对总亥姆霍兹自由能的贡献来证明碳化物 $Fe_4Cr_3C_3$ 稳定性。研究发现实验温度下碳化物 $Fe_4Cr_3C_3$ 相较于碳化物 Fe_7C_3，η-Fe_2C 和 θ-Fe_3C 具有最低的总亥姆霍兹自由能。结果表明相较于碳化物 Fe_7C_3，η-Fe_2C 和 θ-Fe_3C，$Fe_4Cr_3C_3$ 具有最高的稳定性。

$$C_m(x,T,B)=\begin{cases}k_f(T,B)(T/T_C(x,B))\exp[-4(1-T/T_C(x,B))](T<T_C(x,B))\\ k_p(T,B)(T/T_C(x,B))\exp[8p(1-T/T_C(x,B))](T<T_C(x,B))\end{cases} \quad (4)$$

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) 12 T外磁场作用下η-Fe_2C、θ-Fe_3C和$Fe_{20}Cr_3C_6$的磁自由能改变量　(b) 12 T磁场下η-Fe_2C,θ-Fe_3C和$Fe_{20}Cr_3C_6$的磁自由能改变量与总自由能改变量的比值R

图 7 外磁场诱导下磁自由能改变量以及评估磁场贡献的因子 R[23]

Fig.7 The magnetic field-induced magnetic free energy change and the factor R for assessing the contribution of the magnetic field[23]

$$k_f(T,B)=4(1-f_s(B))R\ln[1+m(x,T,B)]/(1-\exp(-4)) \quad (5)$$

$$k_p(T,B)=8pf_s(B)R\ln[1+m(x,T,B)] \quad (6)$$

$$f_s(B)=1-\frac{\Delta S(T_c(B))}{\Delta S(\infty)} \quad (7)$$

式中，居里温度 $T_c(x,B)$ 被定义为温度与磁场强度(B)和合金碳化物中 Fe 原子含量(x)的函数。其中，$f_s(B)$ 为温度 T 时磁熵改变量与平衡状态时磁熵的比值；磁矩 $m(x,T,B)$ 被扩展且定义为 Fe 原子含量(x)、温度(T)及 B 的函数；p 为积分指数因子，p=1 或 2 分别对应体心和面心立方结构；R 为普适气体常量。

6　强磁场作用下碳化物对机械性能的影响

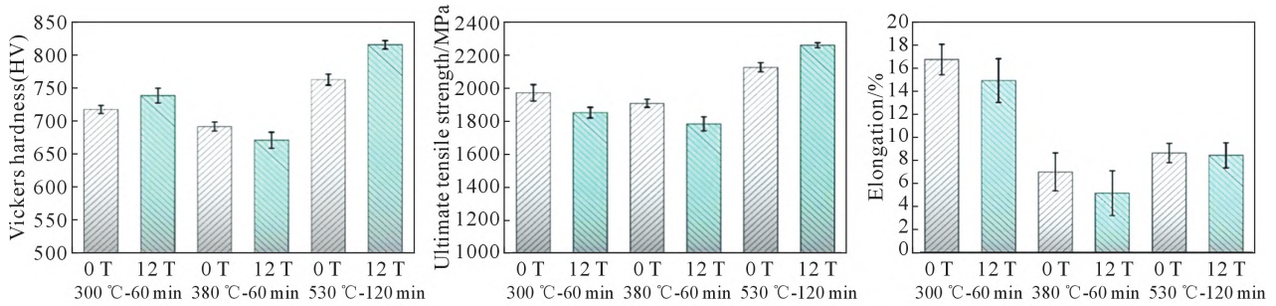
材料的性能决定材料的服役寿命，碳化物作为钢中的强化相会影响材料的宏观性能，强磁场下亦是如此。Zhang 等[44]在对中碳钢(42CrMo 钢)低温回火热处理实验试样的研究中发现，外加磁场作用下，试样钢的冲击韧性提高了约 9%，而维氏硬度和屈服强度没有明显变化。有无磁场热处理的冲击试样断口形貌均呈现韧窝和解理断裂的混合型特征，相较于无磁场常规热处理，强磁场回火使韧窝数量增多，冲击韧性提高。其主要原因是外加强磁场通过有效降低高磁化相的 Gibbs 自由能，改变过渡碳化物的析出顺序，导致 χ-Fe_5C_2 在相对较低的温度以较高的过冷度析出。χ-Fe_5C_2 的提前析出提供了额外的析出强化，从而在宏观上影响了材料的强韧性。

Wang 等[34]在研究强磁场对 M50 轴承钢回火过程中组织演变和力学性能的影响时提出磁场引起的力学性能差异主要与 3 个方面有关：①残余奥氏体的分解；②过渡 ε-碳化物转变为 θ-Fe_3C；③马氏体的固溶强化效应。研究已知残余奥氏体体积分数的显著降低有利于硬度的提高，而 θ-Fe_3C 析出相的增加和固溶碳的减少则不利于硬度的提高。因此施加强磁场后，300 ℃ 磁场回火热处理后维氏硬度增加及伸长率的降低(图 8(a)和(c))主要归因于磁场促进残余奥氏体的分解。而抗拉强度(图 8 (b))的明显降低是由于 ε-碳化物转变为 θ-Fe_3C，即表明 300 ℃回火期间，强磁场诱导的 θ-Fe_3C 形成对降低抗拉强度起着主导作用。

此外，380 ℃回火温度下 M50 试样钢出现马氏体回火脆性。力学性能降低，且施加磁场后性能更加恶化。其主要原因与 θ-Fe_3C(取代 ε-碳化物)的形成和残余奥氏体的分解密切相关。相较于 300 ℃和 380 ℃回火试样的力学性能，530 ℃回火试样力学性能的提高表明回火过程中产生了显著的二次硬化效应。研究表明，施加强磁场后导致马氏体基体中位错回复产生延迟效应，因此维氏硬度和抗拉强度的提高主要归因于位错强化。

Akhbarizadeh 等[47]对比研究常规热处理样品和磁场热处理(0.12 T)样品后发现，磁场处理后钢(1.2080 工具钢)中碳化物百分比降低，碳化物分布减弱，其试样的耐磨性和耐腐蚀性能减弱。赵海生等[48]研究发现 $W_6Mo_5Cr_4V_2$ 高速钢中碳化物的数量经过 10 Hz 磁化频率，30 s 磁化处理后显著增加。高速钢经脉冲磁化处理不仅析出了新的细小碳化物，而且磁化作用导致之前的块状碳化物被碎化成为细小碳化物。由于磁化使得原子的自磁方向趋于同向，因此晶格之间的平衡距离受到影响从而导致晶格畸变，与此同时，奥氏体受磁化影响发生小的形变。持久的脉冲磁场冲击下导致奥氏体不断产生小的形变。受形变压力影响，奥氏体对 C 的溶解度降低，因此导致奥氏体基体内碳化物弥散析出[49]。碳化物数密度的增加伴随着马氏体性能的提高，这也是为什么交变磁场使得高速钢刀具硬度提高的原因之一。此外，唐宜胜等[50]发现经过脉冲强磁场处理的高速钢硬度升高，球形碳化物数量弥散分布。而且局部马氏体板条上有明显的且密度较大的碳化物析出，这说明脉冲强磁场导致材料的强化。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a) 维氏硬度　(b) 极限抗拉强度　(c) 伸长率

图 8 有无磁场热处理试样的机械性能[34]

Fig.8 The mechanical properties of the specimens tempered without and with high magnetic field[34]

孙忠继等[51]对比研究了常规/磁场(磁场强度约为 7 000 A/m) 淬火+回火热处理工艺下 T10 钢的力学性能，实验结果表明磁场淬火后碳化物的弥散析出导致 T10 钢的力学性能优于常规淬火试样钢。相较于常规淬火+回火热处理试样钢,磁场淬火+高温回火热处理后 T10 钢的抗拉强度和断后伸长率分别提高了 28%和 8.6%,同时硬度提高约 8 HRC。

夏志新等[41,52]发现相较于常规热处理,高温强磁场热处理后低活化钢的屈服强度和抗拉强度均降低。通过屈服强度和析出相尺寸之间关系建立了三维立体修正模型，合理预测了强磁场下低活化钢服役性能的演变。实验发现施加磁场导致碳化物发生粗化,根据计算结果表明碳化物 $M_{23}C_6$ 平均尺寸从 110 nm 增加至到 140 nm，伴随着屈服强度减小 48 MPa。同时,磁场热处理导致 MN 相平均尺寸从 20 nm 长大到 25 nm,相体积分数降低,屈服强度减小 10 MPa。综上可知，外加磁场热处理后低活化钢的屈服强度下降约 30~40 MPa,理论计算结果与实验结果相吻合。

7 总结和展望

固态相变过程钢中析出相演变对 Fe 基材料的室温与高温服役过程中的性能有着密切的联系。国内外学者通过强磁场调控等方式改变其析出演变规律,提高能源用钢结构材料运行安全性及使用寿命。强磁场作用下,Fe 原子置换部分顺磁性原子，碳化物表现出一定，甚至是强烈的磁性。然而传统第一性原理无法模拟周期性体系对外磁场的响应。因此，严格求解材料物理性质对磁场的响应仍然是学术前沿的难题。

由于钢铁材料中析出相的种类繁多，目前磁场的施加对于纯析出相的结构、磁性、电子自旋等方面的研究几乎没有。因此后续关于碳化物的萃取提纯以及研究析出相磁致结构与稳定性如何相互作用等问题仍有待进一步研究和探讨。

强磁场调控析出相析出行为的研究为热处理工艺调整以及高性能钢铁材料的生产提供了参考。然而目前关于强磁场诱导的析出相与力学性能之间的系统研究较少。此外,强磁场调控后析出相与基体的共格匹配度,析出相的化学增量有待进一步研究。

参考文献：

[1] 李钊，吴润. 钢中强化析出相的理论基础及其应用研究进展[J]. 材料导报,2020, 34(72): 412-417.

[2] 韩荣,刘洪喜,尉文超,等. Ti-V-Mo 微合金化 22MnB5 钢中析出相及其强化作用[J]. 钢铁,2022, 57(2): 127-138.

[3] CHONG, X Y, JIANG, Y H, FENG J. Exploring the intrinsic ductile metastable Fe-C compounds: Complex chemical bonds, anisotropic elasticity and variable thermal expansion[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 745: 196-211.

[4] HEINO V, KALLIO M, VALTONEN K, et al. The role of microstructure in high stress abrasion of white cast irons[J]. Wear, 2017, 388-389: 119-125.

[5] XU H, SI S Y, LI Y P, et al. The effect of Laves phase on heavy-ion radiation response of Nb-containing FeCrAl alloy for accident-tolerant fuel cladding[J]. Fundamental Research, 2022, 2(3): 437-446.

[6] 吴光辉,侯廷平,李自华,等. 强磁场对钢中马氏体相变的影响及其研究展望[J]. 金属热处理,2020, 45(5): 236-242.

[7] KUDRYAVTSEV Y V, UVAROV N V, PEREKOS A E, et al. Effect of the temperature and magnetic field induced martensitic transformation in bulk $Fe_{45}Mn_{26}Ga_{29}$ alloy on its electronic structure andphysical properties[J]. Intermetallics, 2019, 109: 85-90.

[8] DONG B Q, HOU T P, WU K M, et al. Low-temperature nanostructured bainite transformation: The effect of magnetic field[J]. Materials Letters, 2018, 240: 66-68.

[9] ZHANG D, HOU T P, WU K M, et al. Thermodynamic mechanism of the high magnetic-field-induced morphology of ferrite[J]. Materials Science and Technology, 2021, 37(11): 951-957.

[10] ZHANG Y D, HE C S, ZHAO X, et al. New microstructural features occurring during transformation from austenite to ferrite under the kinetic influence of magnetic field in a medium carbon steel[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 284: 287-293.

[11] XIN R, WU K M, ZHANG G H, et al. Effect of high magnetic field on the pearlite transformation of Al-containing steel[J]. Materials Science and Technology, 2018, 34(7): 786-793.

[12] 周珍妮,侯廷平,张国宏,等. 强磁场条件下中碳低合金钢中碳

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化物的析出[J]. 材料工程，2009(7): 5-8.

[13] HOU T P, LI Y, WU K M. Effect of high magnetic field on alloy carbide precipitation in an Fe-C-Mo alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 527: 240-246.

[14] FANG C M, VAN HUIS M A, SLUITER M H F, et al. Stability, structure and electronic properties of γ-$Fe_{23}C_6$ from first-principles theory[J]. Acta Materialia, 2010, 58(8): 2968-2977.

[15] HOU T P, WU K M. Alloy carbide precipitation in tempered 2.25 Cr-Mo steel under high magnetic field[J]. Acta Materialia, 2013, 61(6): 2016-2024.

[16] YIN F S, JUNG W S, CHUNG S H. Microstructure and creep rupture characteristics of an ultra-low carbon ferritic/martensitic heat-resistant steel[J]. Scripta Materialia, 2007, 57(6): 469-472.

[17] FARAOUN H I, ZHANG Y D, ESLING C, et al. Crystalline, electronic, and magnetic structures of θ-Fe_3C, χ-Fe_5C_2, and η-Fe_2C from first principle calculation[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(9): 093508.

[18] FANG C M, VAN HUIS M A, ZANDBERGEN H W. Structural, electronic, and magnetic properties of iron carbide Fe_7C_3 phases from first-principles theory[J]. Physical Review B, 2009, 80: 224108.

[19] ZHANG D, HOU T P, LIANG X, et al. The structural, magnetic, electronic, and mechanical properties of orthogonal/hexagonal M_7C_3 (M=Fe and Cr) carbides from first-principles calculations[J]. Vacuum, 2022, 203: 111175.

[20] LV Z Q, WANG B, SUN S H, et al. Effect of atomic sites on electronic and mechanical properties of $(Fe,Mo)_6C$ carbides[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 649: 1089-1093.

[21] FANG C M, VAN HUIS M A, ZANDBERGEN H W. Structure and stability of Fe_2C phases from density-functional theory calculations[J]. Scripta Materialia, 2010, 63(4): 418-421.

[22] ZHENG P, HOU T P, ZHANG D, et al. Determination of the site preference on the structure, magnetism and mechanical anisotropy properties of Mo-containing alloy carbide M_6C (M=Fe, Mo)[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2022, 34: 285703.

[23] LI Z H, HOU T P, WU G H, et al. Thermodynamic analysis for the magnetic-field-induced precipitation behaviours in steels[J]. Metals, 2019, 9(8): 909.

[24] FANG C M, VAN HUIS M A, SLUITER M H F. Formation, structure and magnetism of the γ-$(Fe,M)_{23}C_6$(M=Cr, Ni) phases: A first-principles study[J]. Acta Materialia, 2016, 103: 273-279.

[25] ZHANG D, HOU T P, LIANG X, et al. Insights into the assessment of the magnetic-field-induced precipitation behavior of alloy carbides M_7C_3 in steels[J]. Materials & Design, 2022, 221: 111023.

[26] HOU T P, LI Z H, WU K M, et al. Role of external magnetic fields in determining the thermodynamic properties of iron carbides in steel[J]. Acta Materialia, 2019, 167: 71-79.

[27] HENRIKSSON K O E, SANDBERG N, WALLENIUS J. Carbides in stainless steels: Results from ab initio investigations[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93: 191912.

[28] WANG Y, HOU T P, LI Z H, et al. Structure, magnetism, electronic properties and high magnetic-field-induced stability of alloy carbide M_7C_3[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2021, 538: 168263.

[29] LI X Q, SCHÖNECKER S, SIMON E, et al. Tensile strain-induced softening of iron at high temperature[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 16654.

[30] LIU X J, FANG Y M, WANG C P, et al. Effect of external magnetic field on thermodynamic properties and phase transitions in Fe-based alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 459 (1-2): 169-173.

[31] HOU T P, LI Y, WU K M, et al. Magnetic-field-induced magnetism and thermal stability of carbides $Fe_{6-x}Mo_xC$ in molybdenum-containing steels[J]. Acta Materialia, 2016, 102: 24-31.

[32] ZHANG Y D, GEY N, HE C S, et al. High temperature tempering behaviors in a structural steel under high magnetic field[J]. Acta Materialia, 2004, 52(12): 3467-3474.

[33] FUJII H, TSUREKAWA S. Diffusion of carbon in iron under magnetic fields[J]. Physical Review B, 2011, 83: 054412.

[34] WANG F, QIAN D S, HUA L, et al. Effect of high magnetic field on the microstructure evolution and mechanical properties of M50 bearing steel during tempering[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 771: 138623.

[35] HOU T P, WU K M, LIU W M, et al. Magnetism and high magnetic-field-induced stability of alloy carbides in Fe-based materials[J], Scientific Reports, 2018, 8: 3049.

[36] HOU T P, LI Y, ZHANG J J, et al. Effect of magnetic field on the carbide precipitation during tempering of a molybdenum-containing steel[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, 324(5): 857-861.

[37] WU G H, HOU T P, WU K M, et al. Influence of high magnetic field on carbides and the dislocation density during tempering of high Chromium-containing steel[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 479: 43-49.

[38] 黄林军，曹慧玲，刘悦，等. 晶体形核理论的研究进展[J]. 材料导报，2014, 28(15): 17-31.

[39] ZHANG Y D, HE C S, ZHAO X, et al. A new approach for rapid annealing of medium carbon steels[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 310-313.

[40] XIA Z X, ZHANG C, LAN H, et al. Effect of magnetic field on interfacial energy and precipitation behavior of carbides in reduced activation steels[J]. Materials Letters, 2011, 65(6): 937-939.

[41] 夏志新，张弛，杨志刚. 强磁场对低活化钢中析出行为和力学性能的影响[J]. 金属学报，2011, 47(6): 711-717.

[42] QIU N S, YAN J C, ZUO X W. A novel strategy for hierarchical structure in multicomponent nano-precipitated steels by high magnetic field aging[J]. Scripta Materialia, 2021, 191: 137-142.

[43] ZHOU Z N, WU K M. Molybdenum carbide precipitation in an Fe-C-Mo alloy under a high magnetic field[J]. Scripta Materialia, 2009, 61(7): 670-673.

[44] ZHANG Y D, ZHAO X, BOZZOLO N, et al. Low temperature tempering of a medium carbon steel in high magnetic field[J]. ISIJ International, 2005, 45(6): 913-917.

[45] CHUANG Y Y, SCHMID R, CHANG Y A. Magnetic contributions to the thermodynamic functions of pure Ni, Co, and Fe[J]. Metallurgical Transactions A, 1985, 16(1): 153-165.

[46] JARAMILLO R A, BABU S S, LUDTKA G M, et al. Effect of

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

30 T magnetic field on transformations in a novel bainitic steel[J]. Scripta Materialia, 2005, 52(6): 461-466.

[47] AKHBARIZADEH A, AMINI K, JAVADPOUR S. Effects of applying an external magnetic field during the deep cryogenic heat treatment on the corrosion resistance and wear behavior of 1.2080 tool steel[J]. Materials & Design, 2012, 41: 114-123.

[48] 赵海生，刘政，张伟，等. 交变磁场对 $W_6Mo_5Cr_4V_2$ 高速钢刀具硬度的影响[J]. 钢铁研究学报，2018, 30(5): 368-372.

[49] 达传李，杨庚蔚，毛新平，等. 奥氏体形变对 50CrV4 钢相变行为的影响[J]. 钢铁研究学报，2017, 29(5): 411-419.

[50] 唐宜胜，刘为民，高翔，等. 脉冲强磁场处理高速钢刀具磨损机理的探讨[J]. 大连铁道学院学报，1989, 10(3): 50-53.

[51] 孙忠继. 经磁场淬火和高温回火的 T10 钢的力学性能[J]. 热处理，2007, 22(4): 47-48.

[52] 夏志新. 低活化钢中析出型相变及其对力学性能的影响[D]. 北京：清华大学，2011.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net