

刘志林 林 成 著

合金电子结构参数统计值 及合金力学性能计算



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

合金电子结构参数统计值 及合金力学性能计算

刘志林 林 成 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2008

内 容 提 要

本书共分4章,第1章以相最强键上的共价电子对数 n_A 为例,介绍了统计值 n'_A 的计算方法;第2章以相界面上的电子密度差 $\Delta\rho$ 为例,介绍了统计值 $\Delta\rho'$ 的计算方法。第3、4章介绍了用 n'_A 、 $\Delta\rho'$ 、 $\sigma(\sigma')$ 计算非调质钢铁轧力学性能的方法,计算中选用了近年来科研、生产现场的实际例子。本书在附录中给出了已故中科院院士、国际知名物理学家余瑞璜教授的《固体与分子经验电子理论》中的4个基本假设、键距差(BLD)法、原子状态杂化表及原子屏蔽系数 b 值。

本书可供从事材料科学研究和合金成分设计的科学工作者使用,也可作为高等院校材料学、材料物理专业、研究生、本科生的教材及教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

合金电子结构参数统计值及合金力学性能计算/刘志林等著. —北京:冶金工业出版社, 2008. 9

ISBN 978-7-5024-4694-9

I. 合… II. 刘… III. ①合金—电子结构—参数—计算方法 ②合金—力学性能—计算方法 IV. TG113

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 130888 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 张媛媛 版式设计 葛新霞

责任校对 刘 倩 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4694-9

北京百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2008 年 9 月第 1 版, 2008 年 9 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 6.25 印张; 164 千字; 186 页; 1-2000 册

25.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010)65289081

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

作者曾在国家自然科学基金的资助下，用表征合金相强度的相最强共价键上的共价电子对数 n_A ，表征合金相界面强度的界面电子密度差 $\Delta\rho$ 及相界面上可能存在的原子状态组数 σ ，结合热连轧工艺计算了非调质钢的终轧力学性能。 n_A 、 $\Delta\rho$ 为合金中原子最可几组态上的电子结构参数。由于合金相可能存在的原子状态组数约为 $10^4 \sim 10^5$ 组，相界面上可能存在的原子状态组数约为 $10^7 \sim 10^8$ 组，从如此多的原子组态中确定唯一的最可几组态无疑是相当困难的。在非调质钢力学性能计算中，最可几组态的确定是根据余瑞璜、张瑞林给出的 γ -Fe、 α -Fe、 ε -Fe₃C、Fe₃C 及碳质量分数为 1.563% 的 Fe-C 奥氏体、碳质量分数为 1.70% 的 Fe-C 马氏体电子结构的最可几值推测的。尽管终轧力学性能的计算值与生产实际有较好的吻合，但可以肯定地说，不同的研究者用不同的方法去自洽，得到的最可几组态是不统一的，由此将造成计算结果的混乱。为了解决这个问题，我们依据“宏观物理量应是微观状态统计值”的思想，林成在他的“高强高韧钛合金电子结构及力学性能计算”的博士论文研究中尝试了电子结构参数 n_A 、键能 E_A 的统计值 n'_A 、 E'_A 的计算，用于钛合金共析转变的讨论中与实际符合较好。于是我们决定在合金力学性能的计算中用统计值代替最可几值，在非调质钢终轧力学性能计算中获得了令人满意的结果。

本书的第 1 章以相最强键上的共价电子对数 n_A 为例，介绍了统计值 n'_A 的计算方法；第 2 章以相界面上的电子密度差 $\Delta\rho$ 为例，介绍了统计值 $\Delta\rho'$ 的计算方法。第 3、4 章分别介绍了用 n'_A 、 $\Delta\rho'$ 、 σ (σ') 计算非调质钢终轧力学性能的方法，计算中选用了近年来科研、生产现场的实际例子。为了便于读者阅读，本书

在附录 A、B、C、D 中分别给出了《固体与分子经验电子理论》中的 4 个基本假设、键距差(BLD)法、原子状态杂化表及原子屏蔽系数 b 值。在附录 E 中给出了作者提出的杂质元素权重的计算方法。

本书可供从事材料科学研究和合金成分设计的科学工作者使用,也可作为高等院校材料学、材料物理专业、研究生、本科生的教材及教学参考书。

我们非常珍惜冶金工业出版社给我们提供向读者介绍合金电子结构参数统计值的机会。同时,也非常感谢国家自然科学基金的资助、辽宁工业大学材料与化学工程学院和科研处对我们工作的大力支持。

由于时间仓促,疏漏之处在所难免,诚恳欢迎批评指正。

辽宁工业大学教授 刘志林
2008 年 4 月

目 录

绪论	1
1 合金相电子结构参数统计值的计算	9
1.1 引言	9
1.2 Fe - C 合金相电子结构参数及其统计值的表示方法	14
1.2.1 Fe - C 合金相的电子结构参数	14
1.2.2 电子结构参数 n'_A 、 F'^D_C 、 S' 统计值的表示法	15
1.2.3 n'_A 计算的步骤	17
1.3 合金固溶体晶胞的 $D_{(n\alpha)}^{u-v}$ 、 $D_{n\alpha}^{u-v}$ 、 I_α 及 Σn_c	17
1.3.1 γ -Fe 晶胞	17
1.3.2 固溶体晶胞	18
1.4 合金化合物晶胞的 $D_{(n\alpha)}^{u-v}$ 、 $D_{n\alpha}^{u-v}$ 、 I_α 及 Σn_c	24
1.4.1 ϵ -Fe ₃ C 晶胞	24
1.4.2 θ -Fe ₃ C 晶胞	26
1.4.3 Ti(V、Nb)C(N) 晶胞	28
1.4.4 FeS 晶胞	29
1.4.5 MnS 晶胞	30
1.4.6 AlN 晶胞	30
1.5 Fe - C 合金相 n'_A 的计算模型	31
1.5.1 合金固溶体	31
1.5.2 合金化合物	33
1.6 n'_A 值的计算	33

1.6.1	用 BLD 法求解 n_A 值	34
1.6.2	用 BLD 法求解 σ_N 值	36
1.6.3	n_A 统计值 n'_A 的计算	37
1.7	原子最可几状态的确定	39
1.8	n'_A 在合金理论研究中的应用举例	41
1.8.1	锰降低 FeS 有害作用的机制	41
1.8.2	氮化物先于碳化物形成或共生的机理	41
1.8.3	高速钢抗回火性的机制	41
1.8.4	固溶强化机制	42
1.8.5	结构钢残余奥氏体膜的形成	42
2	合金相界面电子结构参数统计值的计算	44
2.1	引言	44
2.2	Fe - C 合金相界面电子结构参数及其统计值的表示法	45
2.2.1	Fe - C 合金相界面的电子结构参数	45
2.2.2	电子结构参数统计值的表示法	45
2.3	Fe - C 合金中的相界面	45
2.4	相界面上的 $D_{(n\alpha)}^{u-v}$ 、 $D_{n\alpha}^{u-v}$ 、 I_α 及 Σn_c	46
2.4.1	γ - Fe(111) 晶面	46
2.4.2	γ - Fe - C(111) 晶面	47
2.4.3	γ - Fe - C - M(111) 晶面	47
2.4.4	γ - Fe - M(111) 晶面	48
2.4.5	γ - Fe(100) 晶面	48
2.4.6	α - Fe(110) 晶面	49
2.4.7	α - Fe - C(110) 晶面	49
2.4.8	α - Fe - C - M(110) 晶面	50
2.4.9	α - Fe - M(110) 晶面	50
2.4.10	α - Fe(100) 晶面	51
2.4.11	α - Fe(112) 晶面	52

2.4.12	$\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}(0001)$ 晶面	52
2.4.13	$\varepsilon - (\text{Fe}, M)_3\text{C}(0001)$ 晶面	52
2.4.14	$\alpha - \text{Fe} - \text{C}(100)$ 晶面	53
2.4.15	$M_{\text{C}}\text{C}(\text{N})(100)$ 晶面	53
2.4.16	$\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 和 $\theta - (\text{Fe}, M)_3\text{C}(001)$ 晶面	54
2.4.17	$\text{MnS}(100)$ 晶面	56
2.4.18	$\text{AlN}(0001)$ 晶面	56
2.4.19	$\text{FeS}(0001)$ 晶面	57
2.5	等效平均晶面	58
2.6	电子密度差 $\Delta\rho$ 统计值 $\Delta\rho'$ 的计算	58
2.7	计算举例	59
2.7.1	$\gamma - \text{Fe}(100) // \text{VC}(100)$ 界面电子密度差统计值的计算	59
2.7.2	$\alpha - \text{Fe}(110) // \text{M} - \text{Fe} - \text{C}(110)$ 界面电子密度差统计值的计算	61
2.8	界面电子结构参数 $\Delta\rho'$ 、 σ 应用举例	62
2.8.1	溶质细化机理的解释	62
2.8.2	第二相粒子析出与再结晶关系的解释	63
2.8.3	微合金化元素 Ti、Nb、V 的弥散强化机理	64
2.8.4	微合金化元素 Ti、Nb、V 的析出强化机理	65
2.8.5	残留奥氏体膜增韧作用的机理	66
3	利用合金电子结构参数的统计值计算非调质钢的力学性能	68
3.1	引言	68
3.2	非调质钢相及相界面电子结构参数的统计值	69
3.2.1	相电子结构参数的统计值	69
3.2.2	相界面电子结构参数的统计值	70
3.3	电子结构参数统计值与非调质钢强化机制的关系	73
3.3.1	强化系数 S 的表征	74

3.3.2	强化权重 W 的表征	75
3.4	珠光体转变的强化系数及强化权重	77
3.5	下贝氏体转变的强化系数与强化权重	78
3.6	不同强化机制下力学性能表征	79
3.6.1	轧制细化	79
3.6.2	固溶强化	80
3.6.3	界面强化	80
3.6.4	弥散强化	82
3.6.5	析出强化	82
3.6.6	珠光体转变	83
3.6.7	下贝氏体转变	83
3.7	MnS、AlN 夹杂相对力学性能影响的表征	84
3.8	非调质钢力学性能计算公式	84
3.8.1	强度计算公式	84
3.8.2	伸长率计算公式	84
3.8.3	冲击功计算公式	85
3.9	非调质钢力学性能计算举例	86
3.9.1	低合金高强结构钢终轧力学性能计算	86
3.9.2	石油管线钢终轧力学性能计算	88
4	理论计算的准确性及在生产实际中的应用	101
4.1	理论计算结果与科学研究实验结果的比较	101
4.1.1	摩尔分数的计算	102
4.1.2	ZJ510L 钢相及相界面电子结构参数统 计值的计算	102
4.1.3	ZJ510L 钢的强化机制	103
4.1.4	强化系数及强化权重的计算	103
4.1.5	各种强化机制下力学性能改变量的计算	104
4.1.6	ZJ510L 钢在各种强化机制下力学性能改 变量计算汇总	105

4.1.7	终轧力学性能的计算	106
4.1.8	理论计算值与科学实验值的比较	107
4.2	理论计算结果与生产现场实测结果的对比	108
4.2.1	摩尔分数的计算	109
4.2.2	铁素体细晶强化的计算	109
4.2.3	固溶强化系数及强化权重的计算	109
4.2.4	珠光体转变的强化系数及强化权重的计算	109
4.2.5	界面强化的强化系数与强化权重的计算	110
4.2.6	沉淀强化的强化系数及强化权重的计算	111
4.2.7	力学性能改变量的计算	112
4.2.8	ZJ510L 钢终轧力学性能的计算	113
4.2.9	理论计算值与生产现场实测值比较	114
4.3	高强度船板钢力学性能的理论计算	114
4.3.1	实验研究的基本数据	115
4.3.2	实验用钢力学性能的理论计算	117
4.4	集装箱板 SPA-H 力学性能的理论计算	122
4.4.1	集装箱板 SPA-H 的化学成分及力学性能	122
4.4.2	集装箱板 SPA-H 力学性能的理论计算	123
4.4.3	理论计算与生产现场实测值比较	128
4.5	力学性能计算在生产中的应用	128
4.5.1	计算满足技术要求(1)的化学成分	129
4.5.2	计算满足技术要求(2)的化学成分	133
附录 A	《固体与分子经验电子理论》中的基本假设	136
附录 B	键距差(BLD)法	139
附录 C	EET 原子双态杂化参数及杂化表	142
附录 D	元素的屏蔽作用系数 b 值	181
附录 E	非调质钢力学性能计算中 S、P、N 元素 权重的计算	182
参考文献		184

绪 论

从 1905 年 Lorentz 把金属原子之间的结合设想为金属离子和自由电子之间的静电吸引并成功地阐述了金属的导电性和导热性以来,材料科学的研究进入电子结构层次已有 100 多年的历史。100 多年来,科学家们发展了诸多的电子理论计算方法。这些方法归结起来可分为两类:一类是基于体系能量理论计算;另一类是基于体系价键理论计算。体系能量理论计算的核心是构造原子间相互作用势,解 Schrödinger 方程,通过求解的总能量去认识金属与合金的各种问题。基于体系价键理论的计算放弃了 Sommerfeld、Bloch、Heitler - London 以及 Hund、Mulliken、Lennard-Jones、Slater 等科学家首先写出体系的 Schrödinger 方程、随后求解总能量的传统做法,而是强调应用量子力学原理和在简单体系中所得到的结论,分析实验资料、探索分子的电子结构、原子间排列和性质的整体规律。1929 年, L. Pauling 以离子的电荷和半径为基础,提出了一系列配位规则。1931 年应用状态叠加原理、电子云最大重叠原理以及轨道成键能力与状态函数角分布最大值的 关系建立了杂化轨道理论,总结出 u 和 v 两原子间键长与键上共价电子对数 n 的关系式:

$$D = R_u(1) + R_v(1) - \beta \lg n$$

并确定了各种原子的单键半径 $R(1)$ 。

1978 年,余瑞璜在 L. Pauling 原子状态杂化理论的基础上提出了固体或分子中原子价层电子分布的一种新的描述方法。这种方法将原子价层中的电子区分为哑对电子(两个自旋相反下沉于轨道上的电子) n_d 、磁电子 n_m 、共价电子 n_c 、晶格电子 n_l 、等效价电子 s' (p') 或 s'' , 并由此构造了原子的杂化双态,即原子的头态(h 态)和尾态(t 态)。由原子的头态和尾态杂化又

构成了一系列相对稳定的原子杂化状态，这些状态上都有确定的 h 态和 t 态的成分和由 h 态、t 态成分决定的总价电子数 n_T 、共价电子数 n_c 、晶格电子数 n_l ，磁电子数 n_m 及单键半径 $R(1)$ ，这些便构成了对原子价精细结构的描述。余瑞璜又利用 L. Pauling 的键距公式 $D = R_u(1) + R_v(1) - \beta \lg n$ 发展了一套由已知分子或晶体结构出发，具体计算分子或晶体的原子杂化状态以及其共价键上电子分布的方法，即键距差（BLD）法。

20 世纪后半叶，金属和合金的电子理论一方面从早期的自由电子理论、近自由电子近似和能带理论发展到以密度泛函为基础的多种计算方法；另一方面从 L. Pauling 的价键理论发展到以余瑞璜的原子双态杂化参数为基础，通过求解 L. Pauling 键距方程确定晶体原子各条共价键上电子分布和原子所处状态的键距差（BLD）计算方法。

以密度泛函为基础的计算起源于 Thomas 和 Fermi，后来不断地被多位科学家改进，于 20 世纪 80 年代获得了迅速发展和应用。我国以王崇愚院士为代表的一批学者利用密度泛函理论在材料缺陷能量学，原子间键合强度、掺杂、晶格振动、声子谱等诸多研究领域都有较大的影响。以构造原子的双态杂化为基础，通过解 L. Pauling 的键距方程确定晶体共价键上电子分布及原子所处状态的余氏 EET 理论，提出于 1978 年。这种电子理论计算方法，描述简单明了，给出实空间的电子分布，易于人们理解，只用初级运算，且计算量小，适于计算晶格常数确定的各种晶体或分子，计算结果简单明确，易于与材料的宏观性质联系。所有这些特点受到许多材料科学工作者的重视。

与宏观热力学理论、原子层次的各种理论相比较，尽管电子理论有着深刻的物理化学实质，但是应用中仍使科学家们感到力不从心。对于基于体系能量的计算，正如张邦维教授在《嵌入原子方法理论及其在材料科学中的应用——原子尺度材料设计理论》一书前言中所述的那样：实际上，一种固体系统总能量的严格计算是非常困难的，迄今尽管计算技术和计算机相当不错，

但进展仍然不大。这主要由于下列事实：第一，Schrödinger 方程只能对氢原子的两体问题有精确解，对于一般的固态体系，它包含了 10^{24} 个原子核和电子，要求解含有 24 个变量的 Schrödinger 方程，至少目前还是不可能的。第二，一个孤立原子的能量大约是 10^6 eV ，而固体中原子间的结合能都只有 $1 \sim 10 \text{ eV/atom}$ ，这样人们必须掌握能计算到 10^{-6} 或更高精确度的理论计算方法，才能计算出总能量。第三，人们对原子间相互作用的性质至今仍然不是很清楚，特别是准确地建立定量表达式仍存在困难。因此，尽管所采用的是物理学精深的量子力学第一原理计算方法，在实际计算中也必须近似处理，使得所得结果往往相距实验数据甚远，不如经验的或半经验的理论结果为好。这也是为什么热力学层次和原子层次的理论始终发达，继续受到重视而不衰，而电子理论在可预见的时期内无法一统天下的原因。由于在解 Schrödinger 方程时必须采用近似，不同的近似方法就形成了各自的理论方法，因此电子理论中有各式各样不同名称的电子理论，恐怕正因为如此。

L. Pauling 的价键理论在揭示化合物分子结构、纯金属的晶体结构及指导化合物设计方面是非常成功的。但处理成分随机的固溶体或化合物时却感到无能为力。在 L. Pauling 价键理论基础上发展起来的余氏“固体与分子经验电子理论”（EET）能把原子的外层电子分配到晶体或合金相的各条共价键上，并由此确定晶体或相中原子所处的状态，并可利用原子的状态参数去讨论晶体或合金中的各种理论问题，再次唤起科学家们对发展合金电子理论的兴趣。但是，EET 在应用的过程中，也有两点令人困惑之处。第一，EET 只运用适于晶格常数确定的晶体或合金相。实用合金相中，合金相的晶格常数随合金元素的种类与含量的变化而改变，因而键距差（BLD）计算无法进行。第二，EET 计算中给出的原子状态是多重解，对于纯元素，其解可达几十组至数百组；对于固溶体可达数千组至数万组，对于相界面，最多可达 10^8 组，因此确定原子最可几组态的难度颇大。余氏及其助手张

瑞林教授是通过已有的实验数据（比如磁性、导电性等）确定原子的最可几状态。如果某些结构的实验资料缺乏，结构中原子最可几组态的确定便是准确性欠佳或不可能。

20 世纪 80 年代，作者针对 EET 不能计算晶格常数随合金元素种类与含量改变而变化的合金相电子结构问题进行研究，认为晶格常数的改变本质上是原子单键半径的改变。在 EET 理论中，原子单键半径的改变将引起晶体中原子杂化状态的改变。原子杂化状态变化时，原子价层的总价电子数、共价电子数、晶格电子数、磁电子数等都将随之变化，于是晶体或合金的性质发生了变化。因此，晶格常数随合金元素种类与含量变化而改变的合金相的电子结构计算，可代入基体（如 γ -Fe、 α -Fe）或晶格常数已知的 Fe-C 相（如 Fe-C 奥氏体、Fe-C 马氏体、 Fe_3C 、 ϵ - Fe_3C ）的晶格常数，将合金元素加入后引起的晶格常数的改变，用合金相中原子状态的变化来反映，这正是合金元素在钢中的作用。由此，作者假设了点阵参数随合金元素种类和数量改变而变化的合金相价电子结构计算模型，系统地计算了工业实用合金相的价电子结构参数，把 EET 的应用推进了一步。

EET 应用的初期，不少人对 EET 计算的多重解也感到不理解，甚至认为是 EET 的错误之处。例如，对 Fe-C 马氏体，C 原子有 6 个杂阶，马氏体中的 Fe_1 、 Fe_2 、 Fe_3 原子各有 18 个杂阶，计算中 C 原子的 6 个杂阶上的状态参数、 Fe_1 、 Fe_2 、 Fe_3 原子的 18 个杂阶上的状态参数都需代入键距方程，需要运算次数为 6×18^3 ，因此得到的原子状态组数 σ 不是唯一的。从如此众多的原子状态组数 σ 中确定一个最可几原子组态，并非易事。当时由于计算条件的限制，很少有人去计算 Fe-C 合金相中原子的全部组态，就连 EET 的创始人余瑞璜及其助手张瑞林教授也无法做到。因此关于 EET 原子状态多重解的深刻物理内涵并未得到揭示。随着计算技术的进步和多元合金相电子结构计算模型的建立，计算多元合金相中原子可能存在的全部组数 σ 已成为可能。显然，合金相中可能存在原子组态 σ 越多，合金相越

稳定。如果合金相界面上可能存在的原子状态组数 σ 越多, 这个界面也越稳定。所以作者将 σ 定义为合金的电子结构参数, 这个参数在后来合金力学性能理论计算中竟是一个力学性能表征量。现在, 人们已经清楚地认识到, EET 计算中的原子状态多重解, 正是第一原理中波函数连续的量子力学条件的深刻内涵。

1993 年, 程开甲院士提出了改进的 TFD(thomas-fermi-dirac) 理论, 认为通常的“TFD”模型在涉及到与凝聚体边界有关的问题时总是失败, 似乎是在处理原子的条件中, 特别是在固体中原子的边界条件处理上有一些错误。程开甲院士认为固体中原子相互接触的表面上, 电子密度必须相等, 这是波函数连续的量子力学条件, 也是合金生成和制取的准则。1995 年, 作者在这一边界条件的启发下计算了 $w(C)$ 为 0.8% 的钢中 $A_{(111)} // M_{(110)}$ 界面上的电子密度。果然, 一级近似下, 奥氏体的 (111) 和马氏体 (110) (A/M) 界面上电子密度相等, 且界面上具有相同电子密度的原子状态组数 σ 多达 10^7 组。

据此, 作者于 20 世纪 90 年代末建立了基于价键理论的合金相界面电子结构的计算模型并系统地计算了合金相界面的电子结构参数。计算发现, 基体与固溶体的相界面上, 电子密度差 $\Delta\rho$ 较小, 一般都小于 10%, 即一级近似下, 相界面两侧相互平行的晶面上电子密度相等, 相界面上可能存在的原子状态组数最多可达 10^7 数量级; 基体与化合物的界面上, 电子密度差都大于 10%, 最高可大于 150% 或更大, 且可能存在的原子状态组数显著变少。在固溶体与化合物界面(如二次析出)上, 电子密度差 $\Delta\rho$ 大于 10% 的同时, 还具有极多的原子状态组数 σ 。如果认为相界面上电子密度差 $\Delta\rho$ 越小、界面应力越低, $\Delta\rho$ 越大、界面应力越高, 界面上可能存在的原子状态组数 σ 越多, 外界条件改变时界面的稳定性越不容易遭受破坏, 显然, $\Delta\rho$ 、 σ 可表征界面的力学性能。当界面的电子密度差大于 10% 时(即界面应力很高时), 如果界面上可能存在的原子状态组数 σ' 仍很多, 那将是更高级别的强韧化。据此, 作者提出了表征合金相力学性能的相

结构因子 n_A 、 σ_N 和表征相界面力学性能的界面结合因子 $\Delta\rho$ 、 σ 、 σ' 。其中, n_A 为合金相最强共价键上的共用电子对数, 是合金原子键合力的表征量; σ_N 为合金相中可能存在的原子状态组数, 是相稳定性的表征量; $\Delta\rho$ 为相界面的电子密度差, 是界面应力的表征量; σ 为 $\Delta\rho < 10\%$ 时(一级近似下)界面上可能存在的原子状态组数, 是界面稳定性(特别是韧性)的表征量; σ' 为 $\Delta\rho > 10\%$ 时界面可能存在的原子状态组数, 是更高强度下界面稳定性的表征量。

从此将 EET 的应用又推进到相界面电子结构的计算中。

柯垂尔早就提出过从原子电子结构的层次计算金属宏观性质的思想。1999 年, C. W. Lung 和 N. H. March 在《Mechanical Properties of Metals》一书中也曾预言, “未来的 10 年中, 在合金电子结构与力学性能的关系研究方面将有新的突破”。作者计算的合金相结构因子 n_A 、 σ_N , 合金相界面的界面结合因子 $\Delta\rho$ 、 σ 、 σ' 的数据也显示, 利用合金电子结构参数, 结合制备工艺, 从理论上计算合金力学性能的时期即将到来, 只要将表征原子键合力的合金相最强共价键上的共用电子对数 n_A 、表征合金相界面应力的电子密度差 $\Delta\rho$ 及表征合金相界面稳定性的原子状态组数 σ 值与制备工艺的关系转化为数值计算, 合金力学性能的理论计算便成为可能。这正是从合金的化学成分出发, 结合制备工艺, 从理论上给出合金性质的合金设计宗旨。于是从 2001 年, 作者便开始了非调质钢终轧力学性能理论计算的研究, 得到的结果是令人兴奋的。

作者首先研究了相结构因子 n_A 及界面结合因子 $\Delta\rho$ 与非调质钢轧制过程中的固溶强化、界面强化、弥散强化、析出强化、珠光体转变、贝氏体转变机制的关系, 用 n_A 、 $\Delta\rho$ 计算了各种强化机制的强化系数 S 及强化权重 W ; 接着以 α -Fe 的性能为基值, 用强化系数 S 及强化权重 W 计算了各种强化机制下力学性能的改变量; 最后给出非调质钢终轧力学性能的计算公式。一级近似下, 计算结果与生产实测值有较好的符合。

按 EET 理论的要求, n_A 、 $\Delta\rho$ 应该是合金相和相界面上原子最可几组态下的计算值。非调质钢中, 室温组织的 α -Fe-C、 α -Fe-C-M (M 为合金原子)、 α -Fe-M 固溶体中原子可能存在的原子状态组数 σ_N 为 $10^4 \sim 10^5$ 数量级; $(Fe, M)_3C$ 和 ε -(Fe, M)₃C 相中, σ_N 为 10^3 数量级。从这样多的原子状态组数中确定一种原子最可几组态, 是非常困难的。作者在以前的非调质钢力学性能计算中, 原子最可几组态的确定是根据 EET 确定的 $w(C)$ 为 1.7% 的 α -Fe-C 固溶体和 Fe_3C 、 ε - Fe_3C 的原子最可几组态自洽的。非调质钢的界面上, 基体 α -Fe 与 α -Fe-C、 α -Fe-C-M、 α -Fe-M 相界面上的原子状态组数可达 10^7 组, 从如此多的原子状态中在没有任何实验资料可参考的情况下, 原子最可几组态的确定是无法进行的。于是在以前的非调质钢力学性能的计算中, $\Delta\rho$ 值采用了相界面上的最小电子密度差。这显然和相界面上原子最可几组态的电子密度差存在差异, 因此非调质钢力学性能理论计算的准确度有待提高。

为了寻找合金相及相界面上原子最可几组态的确定方法, 林成在“钛合金价电子结构计算”中尝试了钛合金相原子最强键上共用电子对数 n_A 及键能 E_A 的统计值 n'_A 、 E'_A 的计算, 用以讨论钛合金的共析转变与实际符合很好。于是我们大胆地尝试了在合金力学性能计算中用电子结构参数的统计值代替 EET 最可几值的思想。

根据体系的宏观物理量应是体系微观状态统计值的思想, 按“等概率原理”计算了 α -Fe、 Fe_3C 、 ε - Fe_3C 和 α -Fe-C 马氏体 ($w(C)$ 为 1.7%) 相最强共价键共用电子对数 n_A 的统计值 n'_A 及磁矩的统计值。对上述 4 种结构, EET 根据磁矩的实验值已经确定了原子所处的最可几组态。计算发现, 磁矩的统计值与实测值是相符的, 由此可推测 EET 根据磁矩的实验值确定原子所处的最可几组态也是与磁矩统计值相当的原子组态。进一步计算又发现, 4 种结构的共价键上的共用电子对数 n_A 的统计值 n'_A 与 EET 根据磁矩的实验值确定的原子最可几组态的 n_A 值也是基本