

低碳钢形变诱导铁素体相中碳原子的扩散与稳定性研究 *

赵河山 李殿中 刘朝霞 李依依
(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要 利用热模拟机 Gleeble-3500 在温度 A_{e3} - A_{r3} 之间对低碳钢进行了形变诱导铁素体相变的实验研究, 其应力-时间曲线表明, 形变诱导铁素体相变在很短时间内转变完全, 碳 (C) 得不到充分扩散. 电子探针分析表明, 诱导铁素体相中 C 含量远高于常规铁素体中的 C 含量. 扫描电子显微镜分析表明, 由于 C 含量的过饱和导致诱导铁素体是一种非稳定状态的过渡相, 在回火过程中, 诱导铁素体相中过饱和 C 将扩散逸出而最终向稳态铁素体相转变, 其硬度随之降低.

关键词 低碳钢, 形变诱导铁素体, C 原子扩散, 硬度

中图分类号 TG111.6

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)03-0286-05

INVESTIGATION ON DIFFUSION OF CARBON ATOMS AND STABILITY OF DEFORMATION INDUCED FERRITE IN A LOW CARBON STEEL

ZHAO Heshan, LI Dianzhong, LIU Zhaoxia, LI Yiyi

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: LI Dianzhong, professor, Tel: (024)23971973, E-mail: dzli@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50371082)

Manuscript received 2006-08-30, in revised form 2006-11-22

ABSTRACT A series of tests of deformation induced ferrite transformation (DIFT) in a low carbon steel was carried out by using Gleeble-3500 hot simulation machine at a temperature range of A_{e3} - A_{r3} . The time-stress curve indicates that the time of transformation is so short that the diffusion of carbon atoms is not sufficient. The results of EPM show that the carbon concentration in DIF is far higher than that of conventional ferrite, and SEM observation indicates that DIF is a quasi-stable phase. Therefore, the super-saturated carbon will precipitate from DIF, resulting in a transformation of DIF to stable ferrite phase and a decrease in its Vickers-hardness during the process of tempering.

KEY WORDS low carbon steel, deformation induced ferrite transformation (DIFT), diffusion of carbon atom, hardness

对于结构钢材料, 在不降低材料韧性的前提下细化晶粒一直都是提高材料强度的有效途径, 而控轧控冷工艺 (thermomechanical controlled processing, TMCP) 正是细化晶粒最常用的有效方法^[1]. 但是, TMCP 细化晶粒的程度很有限, 在不添加合金元素前提下, TMCP 只能将再结晶奥氏体晶粒尺寸细化到 10—20 μm , 将相变后的铁素体晶粒细化到 5—10 μm ^[2].

20 世纪 80 年代, Matsumura 等^[3] 提出形变诱导铁素体相变的概念, 并且在实验室模拟机上将 C-Mn 钢的铁素体晶粒细化到 2—3 μm . 90 年代中期, Hodgson 等人^[4] 利用近似的工艺将 Nb-Ti 复合微合金钢在实验

室将带材表面的铁素体晶粒细化到 1 μm . 通过超细晶粒钢的研究人们逐渐发现形变诱导铁素体工艺是一种比 TMCP 更有效的细化晶粒的途径, 并对该工艺作了大量的研究^[5-11]. 然而, 到目前为止, 形变诱导铁素体相变的转变机制仍然不十分明确. 文献 [12] 认为, 形变诱导铁素体相变是扩散型相变, 热变形过程产生的大量位错有利于 C 的扩散, 从而加速了相变形核长大的过程. 而文献 [13] 在 A_{e3} 温度之上的实验中发现所得到的形变诱导铁素体相中 C 是过饱和的, 并且认为在相变过程中 C 原子来不及向奥氏体扩散.

本文在 A_{e3} — A_{r3} 温度之间用 Gleeble-3500 热模拟实验机对低碳钢进行形变诱导铁素体相变的试验研究, 利用电子探针和场发射扫描电镜研究了诱导铁素体相变中 C 原子的扩散行为以及对诱导铁素体的微观组织所造成的影响, 并结合 Vickers 显微硬度的测量对诱导铁素体试

* 国家自然科学基金资助项目 50371082

收到初稿日期: 2006-08-30, 收到修改稿日期: 2006-11-22

作者简介: 赵河山, 男, 1984 年生, 硕士生

样在回火过程中的稳定性进行了研究。

1 实验方法

实验材料选用 Q235 低碳钢中间坯, 在 950 °C 正火处理 1 h, 然后机加工处理得到 8 mm×15 mm 的圆柱试样, 其化学成分 (质量分数, %) 为: C 0.13, Si 0.19, Mn 0.49, P 0.012, S 0.013. 利用 Thermo-Calc 热力学软件计算可知这种材料的奥氏体-铁素体相平衡温度为 848 °C. 在 Gleeble-3500 热模拟实验机上对样品进行形变诱导铁素体实验, 热变形步骤如图 1 所示, 在 950 °C 保温 5 min 完全奥氏体化以后, 以 15 °C/s 的冷却速率冷却至 800 °C ($A_{r3} \approx 760$ °C), 以应变速率 20 s⁻¹ 将其压缩变形 80% 后立即淬火处理, 以保留变形后的高温组织至室温进行实验观察分析。

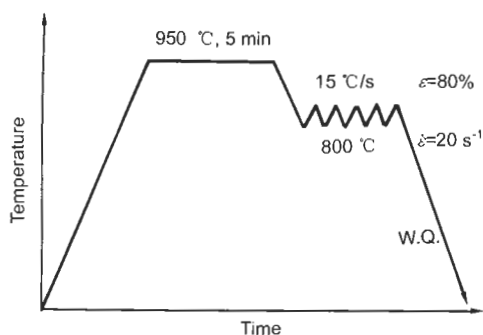


图 1 热变形及淬火过程图示

Fig.1 Schematic diagram of hot deformation and quenching process for the low carbon steel Q235 normalized at 950 °C for 1 h

将形变诱导铁素体试样沿垂直于压缩轴的方向从中间剖开, 研磨抛光后, 用 4% 的硝酸酒精溶液腐蚀, 利用 C 含量为 0.0075%—0.9780% 的一系列标准碳钢样品, 建立标定曲线, 采用灵敏度曲线法在岛津 EPMA-1610 型电子探针上对形变诱导铁素体试样进行 C 浓度分析. 利用场发射扫描电镜观察其组织形态. 将形变处理过的诱导铁素体样品在 600 °C 保温回火 1 h, 利用 Vickers 显微硬度计对其进行硬度测量, 表征其力学性能。

2 实验结果与讨论

2.1 时间-应力曲线分析

图 2 是样品变形过程中在 Gleeble-3500 热模拟试验机上记录下来的应力随时间变化的曲线. 从应力随时间变化的曲线中可以看出, 当对试样进行压缩变形时, 应力首先随时间迅速增加, 当应力达到一定程度以后, 试样的硬化速率变缓, 出现第一个应力平台, 由于形变温度远远低于动态再结晶温度, 这里并不会发生动态再结晶的软化效应, 为这里出现的应力平台是由于晶界处首先发生形变诱导铁素体的析出, 因为铁素体相较奥氏体相软, 析出铁素体的软化效应抵消了一部分应变的硬化效应, 从而导致试

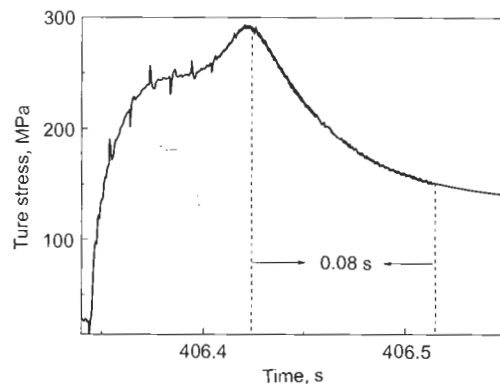


图 2 变形过程中时间-应力曲线

Fig.2 Time-stress curve during deformation of the tested steel

样整体的应力随时间变化的曲线上出现一个应力平台。

随着变形的继续发生以及晶界处相变形核位置的减少, 奥氏体晶粒内部的硬化效应再次占主导作用, 所以应力继续增加. 当应变达到一定程度, 试样内部的变形存储能达到某一临界值, 从而在奥氏体晶粒内部铁素体大量形核, 导致试样整体迅速软化. 从图中可以看出, 从试样在晶粒内部开始大量铁素体形核到试样整体抗力接近稳定即形核基本完成, 这个过程只有 0.08 s 的时间。

按照铁素体扩散型相变机制, 根据相界面的热激活长大理论^[14], 铁素体相界面移动速度 v 可由下式计算:

$$v = MF \quad (1)$$

式中, M 为等效相界面迁移率, F 为相界面移动驱动力. M 与绝对温度 T 的关系可表示为

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

式中 M_0 为界面可动性系数, Q 为相界扩散激活能, R 为普适气体常数. 相界扩散激活能取其在纯铁中的值 $Q \approx 140$ kJ/mol^[15], 界面可动性系数 M_0 可以通过下式得到:

$$M_0 = \frac{b^2 D_0}{kT} \quad (3)$$

式中, b 为 Burgers 矢量模, D_0 为晶界扩散常数, k 为 Boltzman 常数。

文献^[16]可知, 铁素体相变在 800 °C 的相界移动驱动力大约为 75 J/mol. 另外根据翁宇庆等人^[17]对变形储能计算, 可知变形储能在 10—40 J/mol 之间, 这里取 40 J/mol, 如果取比较小的值, 后面得到的时间会更长. 这样在本实验条件下的形变诱导铁素体相变的驱动力 F 可计算为 115 J/mol, 结合式 (2) 的计算结果代入式 (1) 可得 $v = 7.03 \times 10^{-8}$ m/s. 在本实验中诱导铁素体组织中的平均铁素体晶粒半径 $R_f \approx 2.5$ μm (按 GB/T 6394-2002), 据此可推出, C 原子从一个晶粒内扩散出

去所需时间 $R_f/V \approx 0.36$ s. 所以, 形变诱导铁素体相变在 0.08 s 这么短的时间里完成绝大部分 DIFT 转变, C 原子无法得到充分扩散而逸出诱导铁素体.

2.2 电子探针分析

利用电子探针对形变诱导铁素体相中的 C 的浓度分布作了进一步的研究. 对变形处理过的试样进行了 C 浓度分布的线分析扫描, 作为比较, 同时对一个常规铁素体试样进行了相同条件下的 C 浓度线对比分析.

由图 3a 可以看出, 在常规铁素体试样中, C 的浓度计数强度出现明显的波动, 这也符合对铁素体组织的常规理解, 铁素体晶粒内部 C 浓度较低, 其计数强度自然处于波谷处. 同时由于在铁素体形核长大的过程中一般同时伴随着碳原子的长程扩散, 从而导致晶界处或者珠光体区富集着高浓度的 C, 所以其计数强度均处于波峰处. 相比之下, 如图 3b 所示, 在形变诱导铁素体试样中, 虽然分析扫描距离跨度超过 6 个晶粒 (晶粒平均大小在 4—6 μm), 但是在 30 μm 的扫描距离上, C 浓度的波动却是很轻微的, 所有计数强度几乎都处在与常规铁素体珠光体区计数强度相当的高度处.

电子探针线分析中的 C 浓度计数强度只能直观地定性, 而比较 C 浓度高低, 可利用灵敏度曲线法对诱导铁素体相以及常规铁素体相中的 C 浓度作定量测量, 如图 4 所示, 实心菱形代表常规铁素体的测量数据点, 空心正

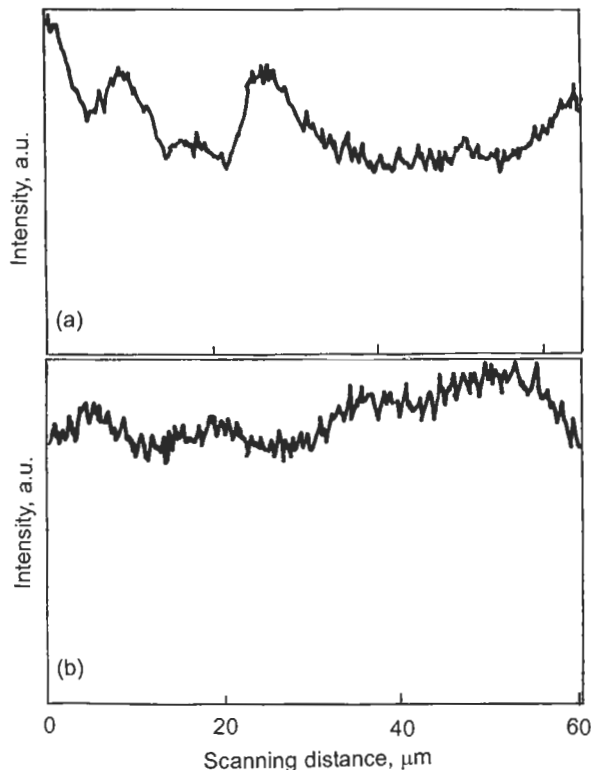


图 3 碳浓度的电子探针线分析

Fig.3 EPMA linear analyses of carbon concentration in pro-eutectoid ferrite (a) and DIF (average grain size 4—6 μm) (b)

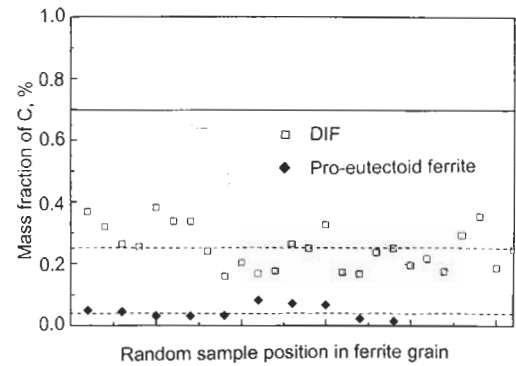


图 4 诱导铁素体相与常规先共析铁素体相中的碳浓度的比较

Fig.4 Comparison of carbon concentration between pro-eutectoid ferrite and DIF

方形代表诱导铁素体相的测量数据点. 从图中可以清楚地看出, 形变诱导铁素体相内的碳浓度远高于常规铁素体相内部的碳浓度. 因此, 从上面的数据可以得出结论, 形变诱导铁素体相变的转变过程中 C 元素没有得到充分的扩散, 诱导铁素体相内部的 C 相对于常规铁素体相内部的 C 浓度是过饱和的.

2.3 形貌观察

根据金属中的相变理论^[14], 发生铁素体相变时, 随着铁素体的形核长大, C 元素会从铁素体相内部向相边界扩散偏聚, 并最终会在共析点处转变为渗碳体和铁素体共存的珠光体组织. 但是在形变诱导铁素体相变中, 由于相变是在很短的时间内完成的, C 并没有得到充分的扩散, 所以淬火后得到的组织内部的珠光体含量很少, 在组织内部几乎找不到大块珠光体组织, 只有个别小片区域呈现出珠光体的片层形态. 另外, 常规铁素体中的 C 含量是很低的 (最大浓度为 0.0218%), 不再有 C 从铁素体相内向外扩散析出. 但是根据扫描电镜对诱导铁素体微观组织的观察发现, 如图 5a 扫描电镜照片所示, 不仅三叉晶界处、一般晶界处有渗碳体形成, 某些晶粒内部也出现渗碳体, 如图 5c 所示. 而且, 在形变诱导铁素体中的晶界并不明显, 而是有一层模糊的渗碳体膜, 如图 5b 所示. 综合之前电子探针的测量数据, 本文作者认为由于形变诱导铁素体内部的 C 含量严重过饱和, 是一种不稳定的过渡相, 总是存在着将相内 C 元素向外排出的驱动力, 并有向常规铁素体转变的趋势. 图 5 所示的析出现象即是 C 原子在形变诱导相变后的过程中发生的.

据此推论, 在条件合适的情况下, 诱导铁素体相内部过量的 C 要向外扩散, 并最终转变为稳定的铁素体相. 为了验证诱导铁素体过渡相的本质, 对形变诱导铁素体样品作了回火处理实验.

2.4 回火处理

将形变处理过的样品在 600 $^{\circ}\text{C}$ 保温回火 1 h, 然后将

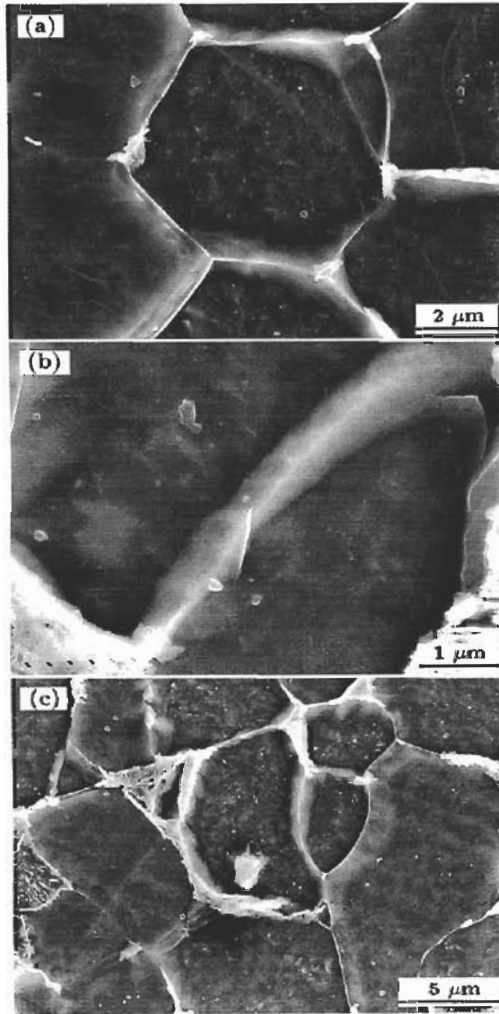


图 5 形变诱导铁素体三叉晶界、一般晶界及晶内析出渗碳体的 SEM 像
 Fig.5 SEM images showing the precipitations of cementite (white phase) at triple point (a), grain boundary (b) and inner grain (c) of DIF

回火过的样品研磨抛光处理后用 4% 的硝酸酒精溶液腐蚀，然后在场发射扫描电镜下观察其组织形态。

如图 6 扫描电镜照片所示，回火处理以后的形变诱导铁素体试样与未回火前相比较可以看出其中有大量渗碳体白色颗粒析出，甚至在铁素体晶粒内部也有许多渗碳体颗粒析出。这是由于在回火过程中非稳态的诱导铁素体相将其内过饱和的 C 向外排出的结果，同时发生了诱导铁素体相向常规铁素体相的转变。

值得注意的是，在回火以后，不仅组织上发生了变化，而且样品力学性能上也发生了很大的变化，对回火以后的诱导铁素体样品硬度进行测量，并与未回火样品以及常规铁素体的硬度相比较，如图 7 所示。可知诱导铁素体样品在 600 °C 回火 1 h 以后，其硬度值发生了明显下降，基本上等同于常规铁素体的硬度性能，这也表明经过 600 °C 1 h 的回火处理，诱导铁素体相从本质上已经转变成

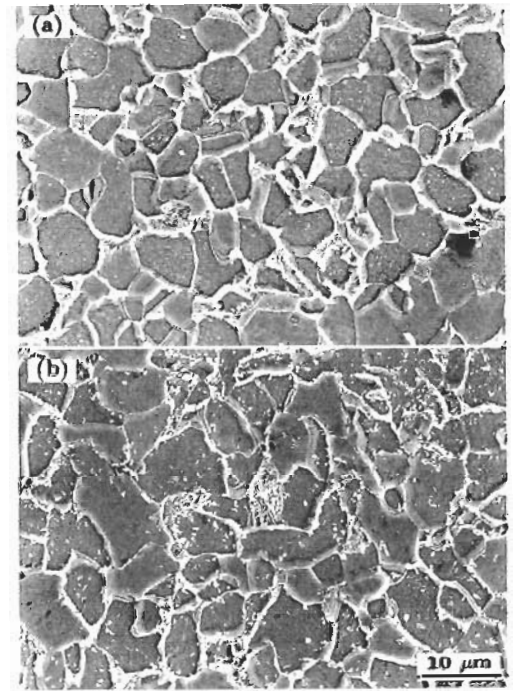


图 6 回火前及 600 °C 回火 1 h 前、后形变诱导铁素体的 SEM 形貌
 Fig.6 SEM micrographs of DIF before (a) and after (b) tempering for 1 h, tempering induced much more cementites (white particle) precipitated

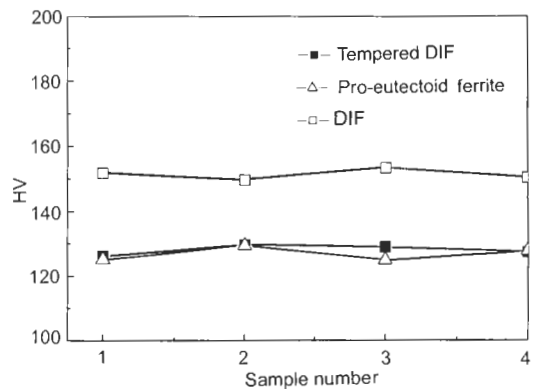


图 7 形变诱导铁素体、回火后的形变诱导铁素体和常规先共析铁素体之间的 Vickers 硬度比较
 Fig.7 Comparison of Vickers hardness among DIF, tempered DIF and pro-eutectoid ferrite

常规稳态存在的铁素体相。

3 结论

用 Gleeble-3500 热模拟实验对低碳钢的形变诱导铁素体相变研究表明：

(1) 形变诱导铁素体相变是在很短时间内转变完成的，按照常规铁素体扩散型相变机制 C 原子是无法完成其长程扩散的，它并不是一般的扩散型相变。

(2) 形变诱导铁素体相中的 C 含量明显比常规铁素体高, C 含量是过饱和的, 形变诱导铁素体相是一种非稳态的过渡相.

(3) 在回火条件下, 诱导铁素体相中过饱和的 C 向外扩散, 转变为稳定的常规铁素体相, 其硬度也随之降低到常规铁素体的状态.

本文的工作得到了中国科学院金属研究所乔桂文研究员的悉心指导, 谨致谢忱.

参考文献

- [1] Yang Z M, Wang R Z. *ISIJ Int*, 2003; 43: 761
- [2] Priestner R, Hodgson P D. *Mater Sci Technol*, 1992; 8: 849
- [3] Matsumura Y, Yada H. *Trans Iron Steel Inst Jpn*, 1987; 27: 492
- [4] Hodgson P D, Hickson M R, Gibbs R K. *Scr Mater*, 1999; 40: 1179
- [5] Hurley P J, Hodgson P D, Muddle B C. *Scr Mater*, 1999; 40: 433
- [6] Hodgson P D, Hickson M R, Gibbs R K. *Mater Sci Forum*, 1998; 284: 63
- [7] Choo W Y, Kor J. *Inst Met Mater*, 1998; 36: 1966
- [8] Hong S C, Lim S H, Lee K J, Shin D H, Lee K S. *ISIJ Int*, 2003; 43: 394
- [9] Hong S C, Lee K S. *Mater Sci Eng*, 2002; A323: 143
- [10] Li C M, Yada H, Yamagata H. *ISIJ Int*, 1999; 39: 209
- [11] Hickson M R, Gibbs R K, Hodgson P D. *ISIJ Int*, 1999; 39: 1176
- [12] Yang W Y, Qi J J, Sun Z Q, Yang P. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 135
(杨王, 齐俊杰, 孙祖庆, 杨平. 金属学报, 2004; 40: 135)
- [13] Liu Z X, Tong M M, Huang C J, Li D Z. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 930
(刘朝霞, 佟铭明, 黄成江, 李殿中. 金属学报, 2004; 40: 930)
- [14] Christian J W. *The Theory of Transformations in Metal and Alloys*. Oxford: Pergamon, 1981
- [15] Hillert M. *Metall Trans*, 1975; 6A: 5
- [16] Lan Y J. *Ph. D Theses*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2005:
(兰勇军. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2005)
- [17] Weng Y Q. *Ultrafine Grained Steel*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 119
(翁宇庆. 超细晶钢. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 119)