

# 中碳钢过冷奥氏体形变过程中碳的分布与扩散\*

陈国安 杨王玥

孙祖庆

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083) (北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

张湘义

(燕山大学材料科学与工程学院, 秦皇岛 066004)

**摘要** 利用热模拟压缩变形实验以及 SEM、XRD 和热磁法, 研究了中碳钢过冷奥氏体变形时组织演变过程中碳原子的分布与扩散. 结果表明, 动态相变过程中碳的有效扩散系数与等温过程相比明显增大, 相变完成时间显著缩短. 在随后的片层状珠光体的球化过程中, 相界以及形变过程中产生的高密度位错和空位等缺陷促进了间隙碳原子的扩散, 使得球化动力学过程与等温退火相比显著缩短. 渗碳体的溶解和铁素体中碳的过饱和现象得到证实, 其中过饱和碳原子高度聚集在铁素体晶界和位错核心处, 而不是均匀地分布在铁素体点阵的间隙位置.

**关键词** 中碳钢, 碳原子, 扩散系数, 位错核心

中图法分类号 TG142.3, TG111.7 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2007)08-0785-06

## DISTRIBUTION AND DIFFUSION OF CARBON ATOMS DURING DEFORMATION OF UNDERCOOLED AUSTENITE IN MEDIUM CARBON STEEL

CHEN Guoan, YANG Wangyue

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

SUN Zuqing

State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

ZHANG Xiangyi

School of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004

Correspondent: YANG Wangyue, professor, Tel: (010)62334919, E-mail: wyyang@mater.ustb.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50471092)

Manuscript received 2006-10-30, in revised form 2007-04-02

**ABSTRACT** The distribution and diffusion of carbon atoms during deformation of undercooled austenite in the medium carbon steel were investigated by means of uniaxial hot compression simulation experiment, SEM, XRD and thermomagnetic methods. The experimental results showed that the effective diffusion coefficient of the carbon atoms during dynamic transformation of undercooled austenite increased significantly compared with that during the isothermal transformation at the same temperature, as a result the completion of ferrite and pearlite transformation was shortened. During the subsequent spheroidization process of lamellae pearlite, high density dislocations and vacancies introduced during hot deformation promoted the diffusion of the carbon atoms, therefore the cementite spheroidization kinetics was accelerated dramatically as compared to isothermal annealing treatment. The dissolution, re-precipitation of cementite, and supersaturation of carbon inside the ferrite grains were confirmed. The supersaturated carbon atoms were not located at interstitial sites within the iron lattices homogeneously, but highly segregated at ferrite grain boundaries and dislocation cores.

**KEY WORDS** medium carbon steel, carbon atom, diffusion coefficient, dislocation core

\* 国家自然科学基金项目 50471092 和教育部博士点基金项目 20050008017 资助

收到初稿日期: 2006-10-30, 收到修改稿日期: 2007-04-02

作者简介: 陈国安, 男, 1979 年生, 博士生

近年来的研究表明, 铁素体基体上弥散分布渗碳体颗粒的复相组织可以有效的改善超细晶粒钢的加工硬化能力, 提高均匀延伸率. 在强加工技术 (SPD)<sup>[1-6]</sup> 和形变强化相变 (DEFT)<sup>[7]</sup> 等工艺中, 塑性变形对获取超细组织复相钢的作用主要表现为细化组织以及加速片层状珠

光体的球化过程. 而在研究超细晶粒钢组织演变的过程中, 如低碳钢的等通道挤压<sup>[1,2]</sup>、中碳钢的温轧<sup>[3,4]</sup>、高碳钢的高压扭转<sup>[5]</sup>和冷轧<sup>[6]</sup>等, 发现碳的扩散在其中扮演着非常重要的角色. 然而碳原子在变形过程中的分布与扩散还有待于进一步观察, 形变对间隙碳原子的扩散和分布的作用, 进而对动态相变和珠光体球化过程的影响尚不清楚. 中碳钢中探索制备亚微米级铁素体晶粒和颗粒状渗碳体颗粒弥散分布的复相组织过程中, 发现其过冷奥氏体形变过程中的组织演变同样是一个以间隙碳原子扩散为基础并受扩散所控制的过程. 组织演变过程中所发生的动态铁素体相变、动态珠光体相变、片层状珠光体团的球化、渗碳体的再分配等阶段均涉及到间隙碳原子的分布与扩散<sup>[8]</sup>. 因此研究清楚碳原子在中碳钢过冷奥氏体形变过程中的分布及扩散情况, 有助于更深入的了解珠光体球化以及组织超细化的微观机理. 而目前研究间隙碳原子分布的方法<sup>[9]</sup>主要有 X 射线衍射 (XRD) 法、Mössbauer 谱法、热磁法、中子衍射法以及能量损失谱法.

本文利用扫描电镜 (SEM)、XRD 和热磁法等手段研究中碳钢过冷奥氏体在 650 °C 变形时的组织演变过程, 力图阐述碳原子在动态相变、珠光体球化以及渗碳体分布等过程中的分布和扩散.

## 1 实验方法

实验用钢为商用碳素结构钢, 其化学成分 (质量分数, %) 为: Fe-0.48C-0.35Si-0.68Mn-0.028P-0.025S. 坯料改锻后机加工成圆柱试样. 锻造温度为 1100—900 °C, 锻后正火工艺为 900 °C, 保温 20 min, 空冷. 为保证试样被淬透, 以研究高温形变后的组织特征, 热模拟变形试样采用较小尺寸, 规格为直径 6 mm、长 15 mm.

压缩实验是在 Gleeble1500 热模拟机上进行的. 实验试样在 950 °C 保温 5 min (其原始奥氏体晶粒尺寸为  $57.74 \pm 5.34 \mu\text{m}$ ), 然后以 30 °C/s 的冷速快冷至 650 °C 进行变形 ( $A_{r3} < 650 \text{ °C} < A_3$ , 其中,  $A_{r3}$  为连续冷却时的相变点,  $A_3$  为平衡相变点), 形变速率 ( $\dot{\epsilon}$ ) 为  $0.1 \text{ s}^{-1}$ , 真应变从 0.16 增加到 1.61. 为保留高温形变后的组织, 试样变形后立即用冰水冷却.

形变后的试样从中心沿压缩轴方向剖开, 用 3%—4% 的硝酸酒精溶液浸蚀, 在 Zeiss-SUPRA55 型场发射 SEM 上观察剖面中心位置的金相组织. 采用日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪 ( $\text{CuK}\alpha$ ) 分析相结构. 饱和磁化强度的测量是在美国 LakeShore 公司生产的 7400 型振动样品磁强计上进行, 外加磁场为 0.5 T, 加热以及冷却速率均为  $1 \text{ °C/s}$ , 真空约为  $1.2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ .

## 2 实验结果和分析

动态相变和随后的片层状珠光体球化过程中形变对间隙碳原子的分布与扩散所起的作用不尽相同, 因此分别讨论动态相变和片层状珠光体球化过程中碳的分布与扩散情况.

### 2.1 动态相变过程中碳的分布与扩散

中碳钢过冷奥氏体形变作用下的动态相变过程包含动态铁素体 (长程扩散) 相变和动态珠光体 (短程扩散) 相变<sup>[8]</sup>. 形变过程中未转变奥氏体的平均碳含量  $w_\gamma$  为

$$w_\gamma = \frac{w_0 - \varphi_\alpha w_\alpha}{1 - \varphi_\alpha} \quad (1)$$

式中,  $w_0$  为相变前奥氏体的碳含量, 本文中为 0.48%;  $w_\alpha$  为铁素体的碳含量, 等于 0.0218%;  $\varphi_\alpha$  为铁素体的体积分.

实验用钢在 650 °C 和  $0.1 \text{ s}^{-1}$  变形至 0.36 时, 根据式 (1) 计算出未转变奥氏体的平均碳含量约为 0.54%. 然而应当指出的是铁素体析出时扩散排出的碳并不是均匀的分布在未转变奥氏体中, 而是高度富集在铁素体和未转变奥氏体的界面前沿处. 在 650 °C 中碳钢过冷奥氏体变形至真应变 0.36 (相当于动态相变 3.6 s) 和等温相变 5 s 时的淬火组织如图 1 所示. 铁素体前沿的奥氏体区中形成一富碳区, 其形态表现为片层状珠光体. 与无形变条件相比, 等温过程中富碳区的面积明显要小. 碳浓度在界面前沿处的分布情况如图 2 所示. 在过冷奥氏体的动态相变

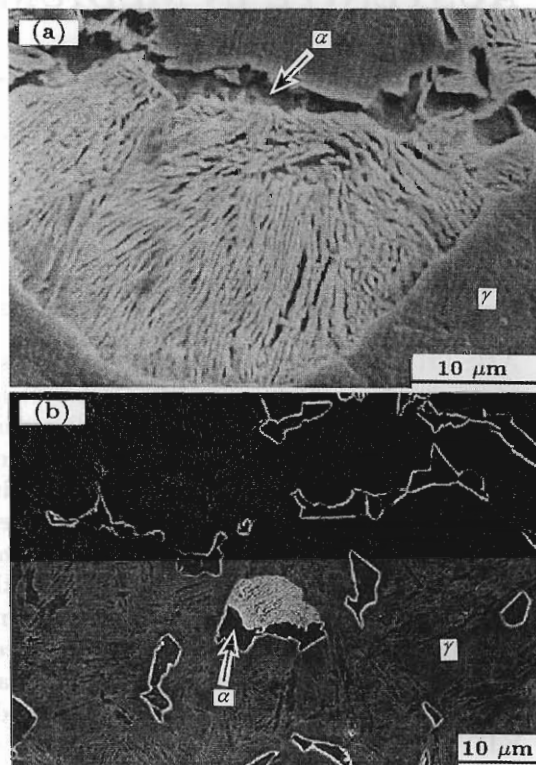


图 1 实验用钢在 650 °C、 $0.1 \text{ s}^{-1}$  动态相变 3.6 s 和 650 °C 等温相变 5 s 时的淬火组织形貌

Fig.1 Morphologies of C rich zone (pearlite) in the microstructure of the tested steels quenched after dynamic transformation at 650 °C and  $0.1 \text{ s}^{-1}$  for 3.6 s ( $\epsilon=0.36$ ) (a) and isothermal transformation at 650 °C for 5 s (b), obvious large C rich zone for the former

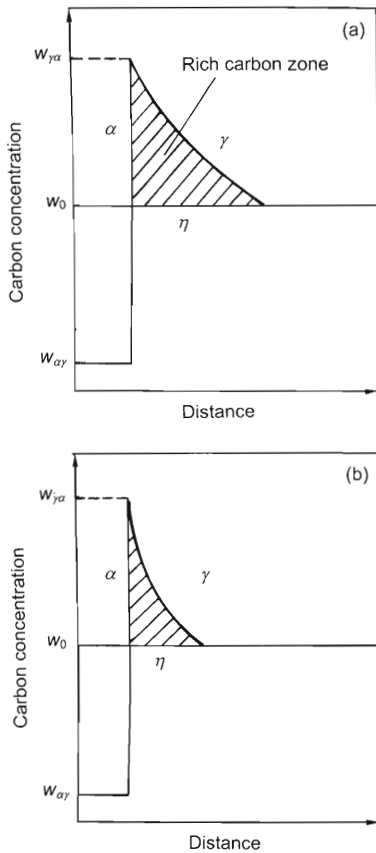


图 2 过冷奥氏体形变作用下动态相变过程中铁素体 / 奥氏体相界前沿碳浓度的分布和等温相变过程中相界前沿碳浓度的分布

Fig.2 Carbon concentration profiles along the direction perpendicular to the austenite/ferrite interface during dynamic transformation under deformation of undercooled austenite (a) and isothermal transformation (b)

过程中，铁素体形核析出的瞬间，在奥氏体 / 铁素体相界面处的奥氏体富集碳，相界浓度  $w_{\gamma\alpha}$  达到甚至超过共析成分 (0.77%)，明显高于奥氏体晶内浓度  $w_0$ 。铁素体相变是长程扩散型相变，是由碳的扩散所控制。因此无论形变条件下还是等温过程中，界面的碳浓度均满足于热力学平衡条件，即形变和等温过程中的  $w_{\gamma\alpha}$  和  $w_{\alpha\gamma}$  值均可由相图计算得出，只与温度有关。

依据碳的浓度梯度分布以及富碳区的长度  $\eta$ ，可以估算出过冷奥氏体形变作用下动态相变过程以及等温相变过程中碳原子在奥氏体中的有效扩散系数  $D_\gamma$ 。富碳区的宽度  $\eta$  可表示为 [10]

$$\eta = 2a_1\sqrt{D_\gamma t} \quad (2)$$

式中， $a_1$  是速度系数，满足以下方程：

$$a_1 = \frac{(w_{\gamma\alpha} - w_0)\exp(-a_1^2)}{\sqrt{\pi}(w_{\gamma\alpha} - w_{\alpha\gamma})[1 - \text{erf}(a_1)]} \quad (3)$$

式中， $\text{erf}(x)$  为误差函数。由于形变条件以及等温过程

中界面上的  $w_{\gamma\alpha}$  和  $w_{\alpha\gamma}$  值均由平衡相图计算所得，因此可以认定两种条件下的  $a_1$  相同，则两种条件下碳原子在奥氏体中的有效扩散系数  $D_\gamma$  与富碳区的宽度密切相关。经过估算可以得出中碳钢过冷奥氏体在 650 °C、0.1 s<sup>-1</sup> 变形条件下动态相变过程以及等温相变过程中间隙碳原子在奥氏体中的有效扩散系数分别为  $1.06 \times 10^{-4}$  和  $2.98 \times 10^{-6}$  mm<sup>2</sup>/s。

与等温过程碳在奥氏体中的扩散系数 (文献 [11] 中给出了等温过程碳的有效扩散系数  $D_\gamma = 1.14 \times 10^{-6}$  mm<sup>2</sup>/s，本文的计算值与之接近，表明此种估算方法是可靠的) 相比，中碳钢过冷奥氏体形变作用下动态相变过程中相应的扩散系数显著增大。由组织演变观察 [8] 可知，实验用钢过冷奥氏体在 650 °C、0.1 s<sup>-1</sup> 变形条件下仅用约 9.2 s 的时间便完成动态相变 (动态铁素体相变以及动态珠光体相变)，而 650 °C 等温时间达到 300 s 时相变过程才结束。也就是说形变极大的缩短了相变完成时间。形变过程中产生的大量高密度位错以及空位等缺陷促进了间隙碳原子的扩散，使碳的有效扩散系数显著增大，完成相变所需时间也相应缩短。

## 2.2 片层状珠光体球化过程中碳的分布与扩散

随着动态相变过程的完成，当应变继续增加时，片层状珠光体的球化过程开始进行。等温过程中片层状珠光体球化的驱动力来自于铁素体 / 渗碳体界面能的降低，其转变机制是间隙碳原子从碳化物尖角等高能处向低能处的扩散，这是一个非常缓慢的过程。因此渗碳体片的完全球化一般需要几百个小时的时间。由球化动力学曲线 [8] 可知，在相同温度、相同片层间距的条件下形变过程中珠光体的球化速率比等温过程快得多。这是因为，形变过程中产生了大量的高密度位错、空位等缺陷以及相界，它们均为碳原子的扩散提供了高速率扩散通道。并且由于应变的不均匀性，部分碳化物片出现扭折、弯曲甚至断裂，显然这种组织状态更易于球化。

由中碳钢过冷奥氏体形变过程中的组织演变分析 [8] 可知，在片层状珠光体的球化过程中随着应变量的增加，组织的均匀性得到了一定的改善。渗碳体粒子弥散分布在铁素体基体上，而不是聚集在原片层状珠光体区域。因此渗碳体在铁素体基体上出现重新分布的过程，其中涉及到渗碳体的溶解、再析出以及铁素体中碳的过饱和问题。间隙碳原子过饱和程度一般可通过 XRD 测得  $\alpha$  相的点阵常数予以测定。

图 3a 给出了中碳钢原始状态与过冷奥氏体 650 °C、0.1 s<sup>-1</sup> 变形 1.61 时样品的 XRD 谱，难以看出两种状态下存在 Fe<sub>3</sub>C 的衍射峰。将原始态的 XRD 谱进行局部放大，如图 3b 所示，渗碳体的 020, 110 及 111 等衍射峰出现。

两种状态的  $\alpha$  相点阵常数如图 4 所示 (以  $\cos^2\theta$  为外推函数，用外推法计算铁素体相的精确点阵常数以消除

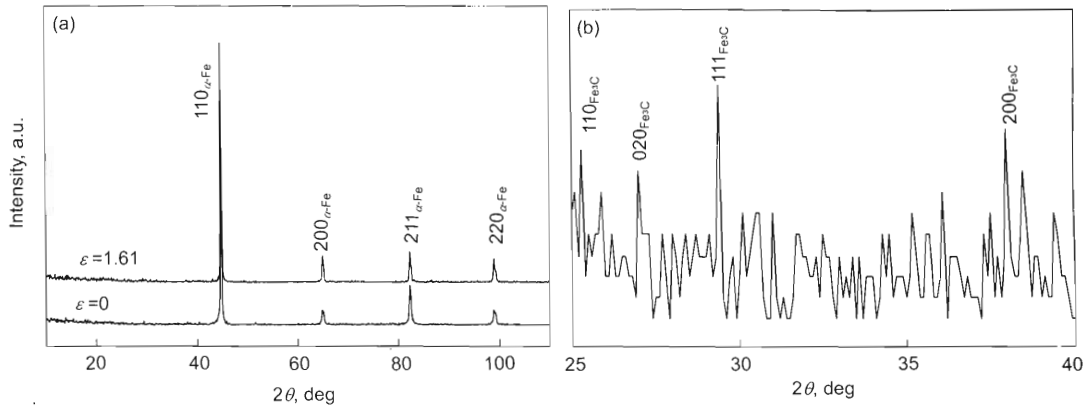


图 3 实验用钢原始状态与过冷奥氏体  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0.1\text{ s}^{-1}$  变形至 1.61 时样品的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of the tested steels in initial state and after deformation of undercooled austenite at  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0.1\text{ s}^{-1}$  and  $\varepsilon=1.61$  (a) and the magnified pattern of  $\varepsilon=0$  in Fig.3a, showing diffraction peaks of cementite (b)

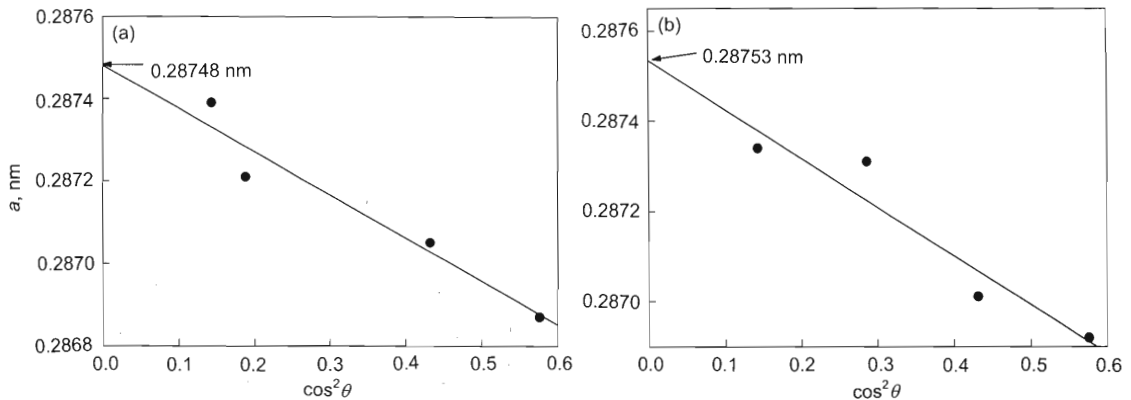


图 4 实验用钢原始状态和过冷奥氏体  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0.1\text{ s}^{-1}$ 、 $\varepsilon=1.61$  变形时  $\alpha$  相精确点阵常数的测定

Fig.4 Determinations of the accurate lattice parameter of ferrite phase for the tested steels in the initial state (a) and after deformation of undercooled austenite at  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0.1\text{ s}^{-1}$  and  $\varepsilon=1.61$  (b)

系统误差<sup>[12]</sup>。可以很明显地看出变形铁素体和原始态铁素体点阵常数基本相同(仅相差  $0.00005\text{ nm}$ )，点阵常数的变化远小于实验误差  $0.0003\text{ nm}$ 。但不能据此否定铁素体中碳是过饱和的。其原因是间隙碳原子只有均匀地位于铁素体的点阵中并引起点阵的畸变时， $\alpha$  相点阵常数的变化才能在 XRD 谱中反映出来。

以上 XRD 的分析结果无法明确铁素体中碳的过饱和，因此也就无法确定渗碳体的溶解过程。而利用 TEM 和 SEM 观察到渗碳体片的平直界面变得凹凸不平，并且过冷奥氏体在  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0.1\text{ s}^{-1}$  变形至 1.61 时铁素体晶内有大量细小 ( $10\text{--}20\text{ nm}$ ) 的渗碳体粒子出现<sup>[8]</sup>。晶内的细小渗碳体粒子只可能是渗碳体溶解和再析出的结果。

利用热磁法可进一步确定中碳钢过冷奥氏体变形过程中渗碳体的溶解和铁素体中碳的过饱和情况，此种方法中渗碳体的形状、尺寸以及微观应力的影响可以忽略。采用热磁法测定渗碳体溶解量的原理是通过测量钢中渗碳体 Curie 点附近饱和磁化强度 ( $M_S$ ) 的变化幅度，它反映

了该温度下渗碳体相的体积分数。因此渗碳体相的溶解度  $A$  与饱和磁化强度的下降程度 ( $\Delta M_S$ ) 成正比<sup>[5]</sup>。对比原始状态 ( $\Delta M_{S0}$ ) 和变形状态 ( $\Delta M_{S1}$ ) 下渗碳体 Curie 点温度附近的饱和磁化强度的下降幅度，可测定渗碳体的溶解度  $A = (\Delta M_{S0} - \Delta M_{S1}) / \Delta M_{S0}$ 。

图 5 给出了中碳钢原始状态以及过冷奥氏体  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0.1\text{ s}^{-1}$  变形至 1.61 时样品的磁化强度变化率随温度的变化曲线。可以看出每条曲线中均出现了 2 个拐点。在  $760\text{ }^{\circ}\text{C}$  附近，饱和磁化强度明显下降，发生了铁磁性铁素体向顺磁性奥氏体的磁性转变现象；而在  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右，磁化强度同样也出现了变化，意味着此时渗碳体由铁磁性向顺磁性转变。

图 6 给出了 2 种状态下样品的饱和磁化强度随温度的变化曲线图。与原始状态相比，变形状态下的饱和磁化强度有所提高。依据在渗碳体 Curie 点处(本实验中为  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  附近)饱和磁化强度变化幅度  $\Delta M_S$  的测量，得出变形状态下渗碳体的溶解量  $A=8.76\%$ ，过饱和碳含量约

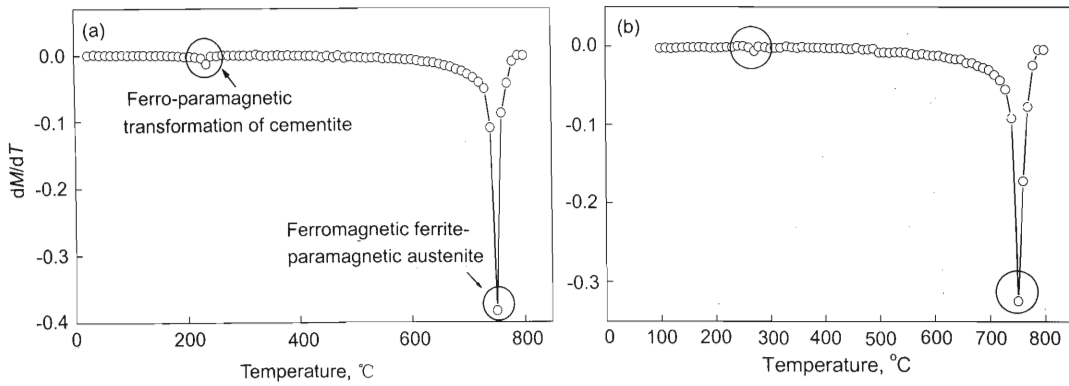


图 5 实验用钢在原始和变形 (650 °C、0.1 s<sup>-1</sup>、ε=1.61) 状态时的磁化强度变化率随温度的变化

Fig.5 Temperature dependencies of magnetisation change rate for the tested steels in the initial state (a) and after deformation of undercooled austenite at 650 °C, 0.1 s<sup>-1</sup> and ε=1.61 (b)

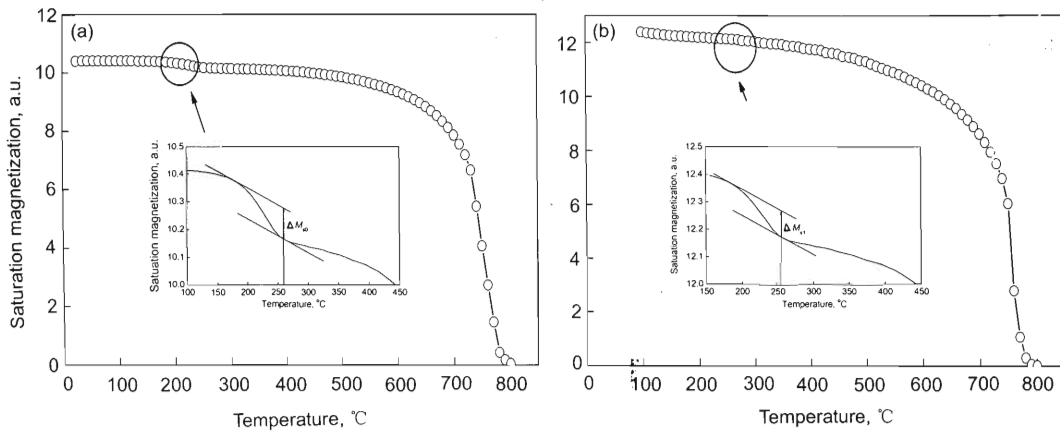


图 6 实验用钢在原始和变形 (650 °C、0.1 s<sup>-1</sup>、ε=1.61) 状态时的饱和磁化强度随温度的变化

Fig.6 Temperature dependencies of saturation magnetisation for the tested steels in the initial state (a) and after deformation of undercooled austenite at 650 °C, 0.1 s<sup>-1</sup> and ε=1.61 (b), the locally magnified maps near the Curie point of cementite were also given, respectively

为 0.07%。由 XRD 的分析结果可知，过饱和碳原子并没有均匀地分布于铁素体空间点阵的间隙位置；而热磁法证实了渗碳体的溶解以及铁素体中碳的过饱和。因此碳原子可能高度聚集的地方只能是位错核心处以形成 Cottrell 气团或者铁素体的晶界处。根据文献 [13] 的理论估算，位错密度为  $10^{13} \text{ m}^{-2}$  时铁素体晶界和位错可固溶 1% 的碳原子，而热变形过程中所产生的位错密度范围为  $10^{12} \text{—} 10^{16} \text{ m}^{-2}$ ，因此过饱和碳原子完全可固溶于铁素体晶内。

在热变形过程中，随着变形量的增加铁素体发生动态回复乃至再结晶。此时，位错密度将减少而导致细小渗碳体粒子在铁素体晶内再次析出，如图 7 中箭头所指处。因此，过冷奥氏体在 650 °C、0.1 s<sup>-1</sup>、ε=1.61 时渗碳体的溶解度  $A=8.76\%$ ，是此变形状态下溶解的渗碳体量与再次析出的渗碳体量之差。实验用钢过冷奥氏体在 650 °C、0.001 s<sup>-1</sup> 的变形过程中同样观测到了渗碳体的溶解，其  $A$  值约为 9.80%。这表明，渗碳体的溶解和再析出现象在中碳钢过冷奥氏体形变作用下的组织演变过程中是普遍

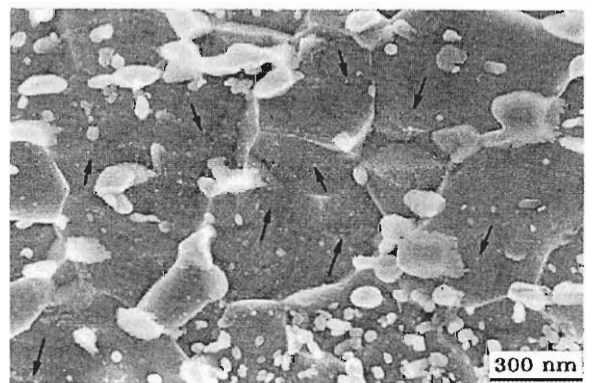


图 7 实验用钢过冷奥氏体在 650 °C、0.1 s<sup>-1</sup> 变形至 1.61 时的显微组织

Fig.7 Microstructure of the tested steel deformed at 650 °C, 0.1 s<sup>-1</sup> and ε=1.61, arrows showing fine re-precipitation of θ particles inside the ferrite matrix

存在的。

### 3 结论

(1) 中碳钢形变作用下的动态相变过程中, 碳的有效扩散系数与等温相变过程相比显著增大, 使得相变完成的时间明显缩短.

(2) 对渗碳体 Curie 点附近饱和磁化强度变化幅度的测量以及计算, 证实了中碳钢过冷奥氏体形变过程中存在渗碳体的溶解以及铁素体中碳的过饱和.

(3) 综合 XRD 和热磁法的实验结果表明, 过饱和碳原子只可能高度聚集在铁素体晶界以及位错核心处.

#### 参考文献

- [1] Shin D H, Park K T, Kim Y S. *Scr Mater*, 2003; 48: 469
- [2] Shin D H, Kim B C, Park K T, Kim Y S. *Acta Mater*, 2000; 48: 2247
- [3] Song R, Ponge D, Raabe D, Kaspar R. *Acta Mater*, 2005; 53: 845
- [4] Storojeva L, Ponge D, Kaspar R, Raabe D. *Acta Mater*, 2004; 52: 2209
- [5] Ivanisenko Y, Lojkowski W, Valiev R Z, Fecht H J. *Acta Mater*, 2003; 51: 5555
- [6] Furuhashi T, Mizoguchi T, Maki T. *ISIJ Int*, 2005; 45: 392
- [7] Yang W Y, Qi J J, Sun Z Q, Yang P. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 135  
(杨王玥, 齐俊杰, 孙祖庆, 杨平. 金属学报, 2004; 40: 135)
- [8] Chen G A, Yang W Y, Sun Z Q. *Acta Metall Sin*, 2007; 43: 27  
(陈国安, 杨王玥, 孙祖庆. 金属学报, 2007; 43: 27)
- [9] Gavriljuk V G. *Mater Sci Eng*, 2003; A345: 81
- [10] Yu Y N. *The Principle of the Metallurgy*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 169  
(余永宁. 金属学原理. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 169)
- [11] van Leeuwen Y, Sietsma J, van der Zwaag S. *ISIJ Int*, 2003; 43: 767
- [12] Li S T. *The Experimental Method of X-ray Diffraction*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 56  
(李树棠. X射线衍射实验方法. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 56)
- [13] Rice J K, Wang J. *Mater Sci Eng*, 1989; A107: 23