

沉淀强化钢中两相区 NiAl 相和富 Cu 相的析出特点

王晓姣, 沈琴, 严菊杰, 邱涛, 汪波, 李慧, 刘文庆

(上海大学微结构重点实验室, 上海 200444)

摘要 沉淀强化钢在 900℃ 固溶 2h 后淬火, 500℃ 时效 1h, 利用原子探针层析技术 (APT) 研究了残余奥氏体和马氏体两相区强化相的析出特点。结果表明, 残余奥氏体中没有析出相, 马氏体和马氏体/残余奥氏体界面处均有强化相析出, 马氏体中靠近界面处有一层析出贫化区。界面处强化相的等效半径和间距均大于马氏体中的强化相, 界面处富 Cu 相和 NiAl 相中 Cu, Ni 和 Al 的含量均大于马氏体中的富 Cu 相和 NiAl 相, 而且界面处富 Cu 相和 NiAl 相的分离趋势要大于马氏体, 这是因为界面处存在大量缺陷, 促进了强化相的长大, 使得界面处和马氏体中的强化相处于长大的不同阶段。

关键词 残余奥氏体, 马氏体, 相界面, 强化相, 原子探针层析技术

中图分类号 TG142.1 文献标识码 A 文章编号 0412—1961(200×)×—××—×

PRECIPITATION CHARACTERIZATION OF NiAl AND Cu-RICH PHASES IN DUAL-PHASE REGION OF PRECIPITATION STRENGTHENING STEEL

WANG Xiaojiao, SHEN Qin, YAN Jujie, QIU Tao, WANG Bo, LI Hui, LIU Wenqing

Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444

Correspondent: LIU Wenqing, professor, Tel: (021)66135027, E-mail: wqliu@staff.shu.edu.cn

Supported by the Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (No. U1460103)

Manuscript received 200*—**—**, in revised form 200*—**—**

ABSTRACT Precipitation strengthening plays an important role on improving the mechanical properties of steels, NiAl and Cu-rich phases are two kinds of common precipitates. This work aims to reveal the precipitation characteristics of these two phases in martensite and retained austenite in precipitation strengthening steel by atom probe tomography (APT). The hot rolled samples were aged at 500 °C for 1 h after solution treatment at 900 °C for 2 h, followed by microstructure analysis. The results show that NiAl and Cu-rich phases form in martensite phase as well as at martensite/austenite phase boundaries, while no precipitate develops in retained austenite. Precipitation was not observed near the phase boundaries in martensite. Equivalent radius, spacing, and concentration of the strengthening phases at phase boundary are larger than that inside martensite. In addition, NiAl phase tend to separate from Cu-rich phase, and the separated tendency becomes stronger at phase boundaries than in martensite. Besides, the growth of NiAl and Cu-rich phases at phase boundary differs from that within martensite, which should be induced by the defect density difference between them.

*基金项目: 国家自然科学基金钢铁联合基金培育项目 U1460103, 上海市重点学科建设项目 S30107 和浙江省工量刀具重点实验室开放基金 ZD201310 资助

收到初稿日期: 200*—**—**, 收到修改稿日期: 200*—**—**

作者简介: 王晓姣, 女, 1986 年生, 博士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00118

KEY WORDS retained austenite, martensite, phase boundary, strengthening phase, atom probe tomography

析出强化是钢铁材料中重要的强化方式之一, 富

Cu 相和 NiAl 相是沉淀强化钢中常见的 2 种析出强化相。含 Cu 沉淀强化马氏体钢时效过程中, 首先形成与基体共格亚稳的 bcc 结构的富 Cu 相, 随着时效时间的延长, 富 Cu 相逐渐长大最终转变为稳定的 fcc 结构^[1-7]。含 Cu 沉淀强化奥氏体钢时效过程中的富 Cu 相则直接形成稳定的 fcc 结构的 ϵ -Cu^[8-10]。含有 Ni 和 Al 的沉淀强化马氏体钢在高于 400°C 时效之后, 会析出具有 B2 结构的与基体共格的 NiAl 相^[11-14]。

在同时含有 Ni, Al 和 Cu 的马氏体钢中, 时效处理后会使得富 Cu 相和 NiAl 相同时析出。Zhang 等^[15]利用原子探针层析技术 (atom probe tomography, APT) 研究了同时含有 Ni, Al 和 Cu 的钢在 500°C 时效 10h 后的析出特点, 观测到富 Cu 相和 NiAl 相在相近邻的位置析出。Isheim 等^[6]和 Vaynman 等^[6]同样运用 APT 研究了在 500°C 时效不同时间后 NUCu 系列马氏体钢中的富 Cu 相和 NiAl 相, 发现随着时效时间的延长, 形成了以富 Cu 相为核心, Ni_{0.5}(Al_{0.5-x}Mn_x) 相在其外层的核壳结构。

向红亮等^[17]运用扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 研究了富 Cu 相在铁素体-奥氏体双相不锈钢中的析出特点, 在 540-580°C 时效过程中, 发现只在铁素体及铁素体/奥氏体界面处有富 Cu 相形成。由于富 Cu 相尺寸只有几个纳米, 且 SEM 和 TEM 分辨率较低, 因此未对这 2 个位置富 Cu 相的特点做进一步研究。

上述工作分别研究了马氏体 (或铁素体) 中富 Cu 相、马氏体 (或铁素体) 中 NiAl 相、马氏体中同时存在富 Cu 相和 NiAl 相、以及铁素体和奥氏体双相钢中富 Cu 相的析出特点, 但并未涉及富 Cu 相和 NiAl 相在马氏体 (或铁素体)-奥氏体两相共存时的析出行为。本工作选取含有 Ni, Al 和 Cu 的析出强化型钢, 采用 APT 研究富 Cu 相和 NiAl 相在马氏体和残余奥氏体两相区的析出特点。

1 实验方法

实验用沉淀强化钢化学成分如表 1 所示。将其在 900°C 固溶 2h 后水淬, 500°C 时效 1h。用 LEAP3000TM HR 型原子探针研究残余奥氏体、马氏体内部和残余奥氏体/马氏体界面处强化相的析出特点。原子探针样品用电火花切割成断面尺寸为 0.5mm×0.5mm 的方形小棒, 然后通过两步电解抛光的方法制得^[18]。原子探针采集数据时, 温度冷却至 50K, 脉冲电压频率为 200 kHz, 脉冲分数为 15%, 所得数据由 IVAS 3.6.2 软件分析。通过 MSEM (maximum separation envelope method) 方法^[18]计算出强化相的等效半径 R_p , 其中, SP (separation distance) 和 MN (minimum number) 分别取 0.3nm 和 60。

表 1 实验用沉淀强化钢的化学成分

Table 1 Chemical compositions of the precipitation-hardening steel

Composition	Ni	Al	Cu	Mn	C	V	Cr	Mo	Si	Fe
Mass fraction/%	3.13	1.09	0.95	1.87	0.15	0.18	0.13	0.32	0.24	Bal.
Atomic fraction/%	2.93	2.22	0.82	1.87	0.69	0.19	0.14	0.18	0.47	Bal.

2 实验结果与讨论

图 1 是利用 APT 得到的各种合金元素原子的三维空间分布图。可以看出, C 原子在探测的范围内分为 2 个区域: 富 C 区和贫 C 区 (图 1a)。为了准确判断这 2 个区域, 沿着图 1a 中箭头方向做 C 的一维浓度分布, 如图 2a 所示, 得出富 C 区中平均 C 含量为 $(2.3 \pm 0.6)\%$ (原子分数, 下同), 高于材料中的平均含量 0.69%, 应为残余奥氏体 (retained austenite, RA) 区域, 且残余奥氏体区域的厚度约为 16 nm; 贫 C 区中碳含量为 $(0.4 \pm 0.3)\%$, 低于材料中的平均 C 含量, 应为马氏体 (martensite, M) 区域。

从图 1b 可以看出, Mn 在马氏体/残余奥氏体 (M/RA) 界面处富集, 为了研究 Mn 的富集程度, 沿着图 1b 中箭头方向做一维浓度分布, 如图 2b 所示。可以看出, Mn 偏聚的峰值浓度为 $(5.7 \pm 0.6)\%$ (原子分数), 此时马氏体和残余奥氏体中 Mn 的含量分别为 $(1.0 \pm 0.8)\%$ 和 $(2.3 \pm 0.4)\%$ 。Dmitrieva 等^[19]运用 APT 研究了高 Mn 相变诱导塑性 (TRIP) 钢在 450°C 时效 48h 的样品, 也发现在马氏体和残余奥氏体两相界面处 Mn 的片层偏聚的现象。这是因为虽然残余奥氏体中合金元素的浓度较高, 马氏体中合金元素的浓度较低, 但是在化学势梯度的作用下, 马氏体中 Mn 以较快的扩散速率扩散至相界面处时, 密排程度较高的奥氏体短时间吸收不了如此多的 Mn 原子, 致使 Mn 原子在界面处富集^[19], 而且相界面处 Mn 的富集可以降低体系的总能量。

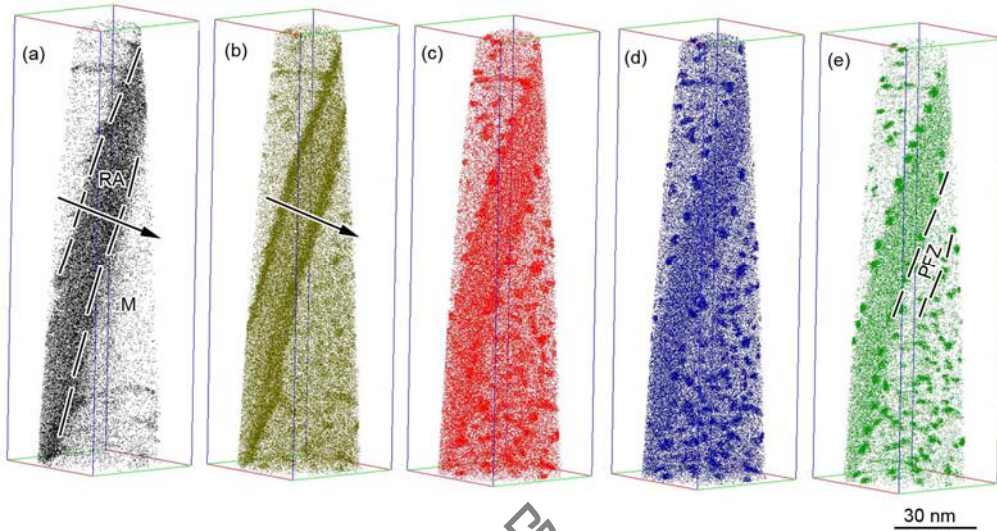


图 1 500°C 时效 1h 沉淀强化钢中原子的三维空间分布图

Fig.1 Three-dimensional APT maps of alloying elements C(a), Mn(b), Ni(c), Al(d) and Cu(e) after aging at 500°C for 1h (M is Martensite, RA is retained austenite, PFZ is precipitate free zone)

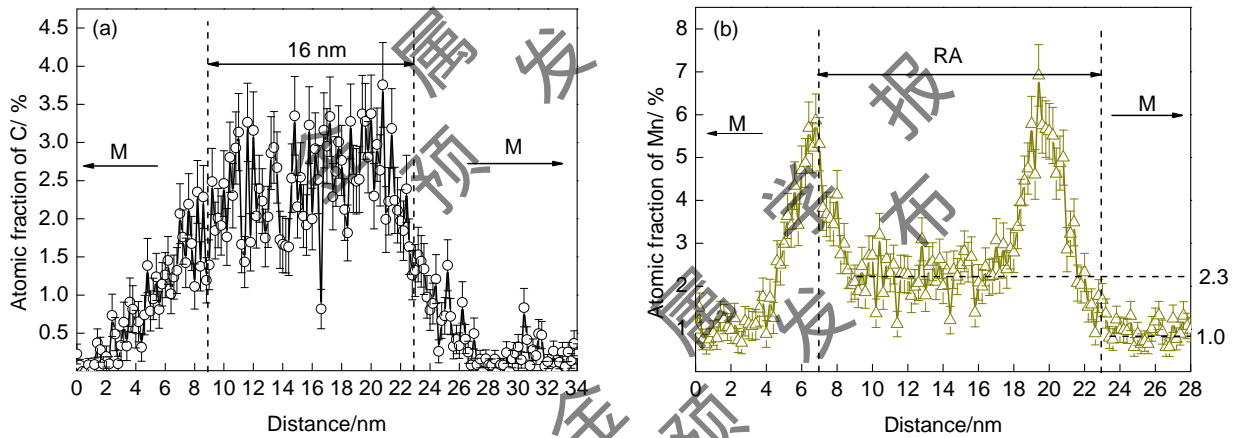


图 2 沿着图 1a 和图 1b 中箭头所示方向的一维浓度分布图

Fig.2 One-dimensional concentrations along the arrows marked in Fig.1a (a) and 1b (b)

从图 1c-e 还可以看出, Ni, Al 和 Cu 在马氏体和 M/RA 界面处均形成了球形偏聚, 而且在相同的位置偏聚, 说明形成了 NiAl 相和富 Cu 相, 文献[11,12,20]也发现了类似的现象。残余奥氏体中没有观察到元素偏聚, 文献[17,19]也观察到类似的现象, 这是因为 Ni, Al 和 Cu 在残余奥氏体中的溶解度比较高, 没有达到过饱和的状态。在靠近 M/RA 界面的马氏体内有一 NiAl 相和富 Cu 相都未析出的片层区域, 这是因为界面处强化相的析出, 消耗了周围的溶质原子, 造成了界面附近的马氏体中 Ni, Al 和 Cu 含量的减少, 达不到一定的过饱和度, 形成了析出贫化区 (precipitate free zone, PFZ)。

为了研究 M/RA 界面处和马氏体中强化相的析出特点, 计算了强化相的等效半径和平均距离。结果表明, M/RA 界面处强化相的半径 (1.8 ± 0.6 nm) 比马氏体中的 (1.4 ± 0.4 nm) 大, 其原因是界面处存在大量缺陷, 这有利于强化相的形核, 同时可以促进合金元素的扩散, 加快溶质原子在晶核上的堆砌, 因此界面处强化相的长大速度要大于马氏体中的强化相。界面处强化相的平均间距 (6.2 nm) 比马氏体中强化相的平均间距 (1.6 nm) 大, 其原因是合金元素在界面靠近残余奥氏体一侧固溶度较大, 过饱和程度要小于马氏体基体, 强化相的形核点较少; 另一方面, 界面处强化相的长大速度要大于马氏体中的强化相, 也将导致界面处强化相的间距要大于马氏体中强化相的间距。

图 3a 是等浓度面方法得到的 2 种强化相三维分布图，绿色颗粒是用 Cu 含量为 5%（原子分数）的等浓度面得到，红色颗粒是用 Ni+Al 含量为 20% 的等浓度面得到。可以看出，两相区中 NiAl 相和富 Cu 相的析出特点不同，界面处富 Cu 相靠近残余奥氏体一侧，NiAl 相靠近马氏体一侧。为了进一步研究界面处和马氏体中 NiAl 相和富 Cu 相的析出特征，分别选取界面处析出物 ppt1, ppt2 和马氏体中析出物 ppt3, ppt4 进行分析（图 3a 中箭头所示）。图 3b-e 分别是析出相 ppt1-ppt4 的放大图。

4 个析出物中 NiAl 相和富 Cu 相中合金元素的含量如表 2 所示。可以看出，不论是界面处还是马氏体中，NiAl 相中 Ni:(Al+Mn)≈1:1，即 Mn 取代了 Al 原子，形成了 Ni(Al,Mn)相。还发现界面处强化相中 Cu, Ni 和 Al 的含量均高于马氏体，尤其是界面处富 Cu 相中 Cu 的含量明显高于马氏体中的富 Cu 相，这是由于界面处存在大量缺陷，这些缺陷加快了强化相的析出和长大速度，导致界面处强化相中 Cu, Ni 和 Al 的富集程度要高于马氏体。

沿着图 3b-e 中箭头方向做一维浓度分布，如图 4 所示。可见，界面处析出物 ppt1（图 4a）和 ppt2（图 4b）中富 Cu 相和 NiAl 相浓度峰值的中心距离均约为 1.5 nm，显示富 Cu 相与 NiAl 相呈分离趋势，这与该钢在 500°C 时效 4h 的现象类似^[21]。而马氏体基体中析出物 ppt3（图 4c）和 ppt4（图 4d）的 NiAl 相和富 Cu 相的浓度峰值基本重合，表明两相还未发生分离。

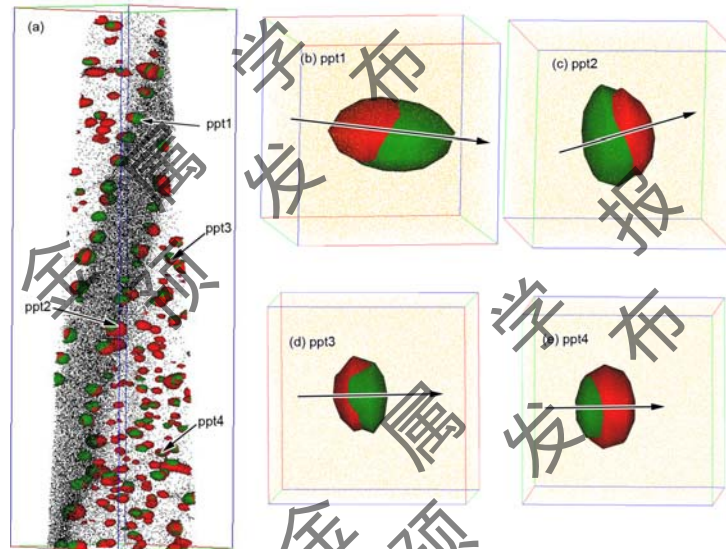


图 3 等浓度面方法得到的 2 种析出相的三维分布图和析出相 ppt1~ppt4 的放大图

Fig. 3 Two types of precipitates obtained by using iso-surface methods (the green regions containing Cu isosurface at 5 at.%; the red regions containing Ni+Al isosurface at 20 at.% with analyzed volume of $52 \times 52 \times 165 \text{ nm}^3$) and enlarge figures of precipitates ppt1~ppt4 (each with an analyzed volume of $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$)

表 2 4 个强化相中 NiAl 相和富 Cu 相中主要合金元素的平均含量

Table 2 Average concentrations of main alloying elements in NiAl-rich phases and Cu-rich phases (atomic fraction/%)

precipitate	NiAl-rich phase			Cu-rich phases
	Ni	Al	Mn	Cu
ppt1	44.3 ± 6.4	30.8 ± 6.4	12.9 ± 4.6	41.5 ± 5.4
ppt2	41.7 ± 14.2	36.4 ± 14.5	16.7 ± 10.8	38.9 ± 8.2
ppt3	34.0 ± 6.9	27.0 ± 5.6	5.4 ± 3.0	21.3 ± 5.2
ppt4	33.3 ± 10.3	25.6 ± 7.0	17.2 ± 6.4	25.5 ± 6.4

时效早期，马氏体基体中形成的富 Cu 相为 bcc 结构，与具有 B2 结构 NiAl 相的点阵常数接近^[22,23]，因此不论富 Cu 相或 NiAl 相先形核，其与基体共格的界面都会为另一种析出相的析出提供形核质点和能量，

从而使另一种析出相在其附近形核, 因此 NiAl 相和富 Cu 相总是在一起形成。随着时效时间的延长, 马氏体基体中富 Cu 相在长大过程中一般要经历 $\text{bcc Cu} \rightarrow 9\text{R Cu} \rightarrow 3\text{R Cu} \rightarrow \text{fcc } \varepsilon\text{-Cu}$ 的结构转变^[24], 最终形成 fcc 结构的 $\varepsilon\text{-Cu}$, 而 NiAl 相仍然保持 B2 结构, 此时不同结构的富 Cu 相和 NiAl 相必然分离。界面处存在大量缺陷加快了富 Cu 相的这种结构转变过程, 同时由于界面一侧为 fcc 结构的残余奥氏体, 界面处形成的富 Cu 相就更容易转变为 fcc 结构的 $\varepsilon\text{-Cu}$, 甚至直接形成 fcc 结构的 $\varepsilon\text{-Cu}$, Thompson 等^[25,26]和 Ricks 等^[27]在研究高强度低合金(HSLA)钢连续冷却过程中发现奥氏体/铁素体两相界面处直接形成了 fcc 结构的 $\varepsilon\text{-Cu}$ 。 $\varepsilon\text{-Cu}$ 更容易向 fcc 结构的残余奥氏体一侧长大, 而 B2 结构的 NiAl 相与马氏体基体的错配度较小, 长大时自然更靠近马氏体一侧, 因此导致界面处 NiAl 相和富 Cu 相的分离。

本工作试验样品虽然处于 500°C 时效 1h 的状态, 但是界面处和马氏体中的强化相则是处于长大的不同阶段, 界面处的 NiAl 相和富 Cu 相的长大速度要快于马氏体中的强化相, 因此界面处的富 Cu 相已经转化为 $\varepsilon\text{-Cu}$, 而马氏体中的富 Cu 相仍然为 bcc 结构, 同时, 界面处 Cu, Ni 和 Al 的富集程度要高于马氏体, 且界面处 NiAl 相和富 Cu 相呈分离趋势。

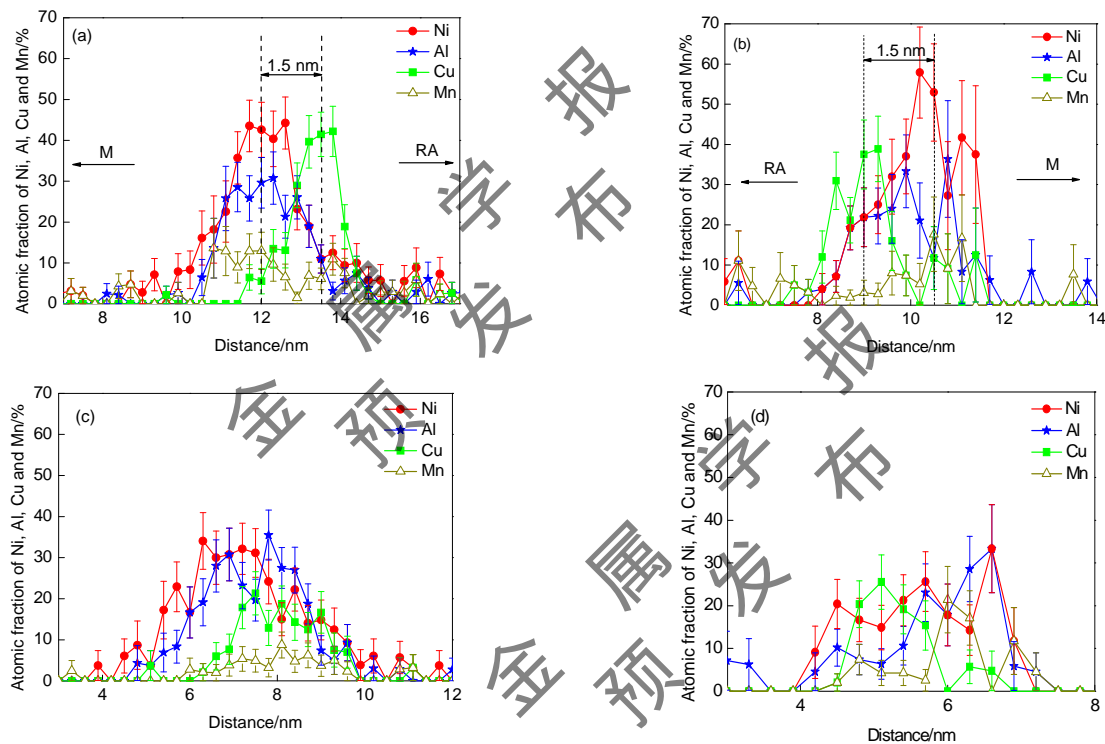


图4 沿着图 3b-e 中箭头所示方向的一维浓度分布图

Fig. 4 One-dimensional concentration along the arrows marked in Fig. 3b-e, (a) ppt1, (b) ppt2, (c) ppt3, (d) ppt4

3 结论

- (1) 同时含有 Ni, Al 和 Cu 的沉淀强化钢淬火后在 500°C 时效 1h, 利用 APT 观测到马氏体和残余奥氏体两相共存, 残余奥氏体中没有析出相, 马氏体/残余奥氏体界面处和马氏体中均有强化相的析出, 靠近界面处的马氏体存在析出贫化区。
- (2) 马氏体/残余奥氏体界面处的缺陷促进了溶质原子的扩散和堆砌, 加速了强化相的长大, 因此界面处强化相的尺寸和间距均大于马氏体中的强化相, 同时界面处强化相形成元素的含量高于马氏体中的强化相。
- (3) 相界面处富 Cu 相和 NiAl 相的分离程度要大于马氏体中富 Cu 相和 NiAl 相, 这是因为界面处强化相长大速度快, 富 Cu 相在 fcc 结构的残余奥氏体一侧容易直接长大形成稳定的 fcc 结构的 $\varepsilon\text{-Cu}$, NiAl 相为 bcc 结构, 容易在马氏体一侧长大。

参考文献

- [1] Monzen R, Iguchi M, Jenkins M L. *Philos Mag. Lett*, 2000; 80: 137
- [2] Lee T -H, Kim Y -O, Kim S -J. *Philos Mag*, 2007; 87: 209
- [3] Othen P J, Jenkins M L, Smith G D W, Phythian W J. *Philos Mag Lett*, 1991; 64: 383
- [4] Othen P J, Jenkins M L, Smith G D W. *Philos Mag*, 1994; 70A: 1
- [5] Xu G, Chu D F, Cai L L, Zhou B X, Wang W, Peng J C. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 905
(徐刚, 楚大锋, 蔡琳玲, 周邦新, 王伟, 彭剑超. 金属学报, 2011; 47: 905)
- [6] Isheim D, Kolli R P, Fine M E, Seidman D N. *Scr Mater*, 2006; 55: 35
- [7] Miller M K, Russell K F. *J. Nucl. Mater*, 2007; 371: 145
- [8] Sen I, Amankwah E, Kumar N S, Fleury E, Oh-ishi K, Hono K, Ramamurty U. *Mater Sci Eng*, 2011; 528A: 4491
- [9] Chi C Y, Dong J X, Liu W Q, Xie X S. *Acta Metall. Sin.*, 2010; 46: 1141
(迟成宇, 董建新, 刘文庆, 谢锡善. 金属学报, 2010; 46: 1141)
- [10] Isheim D, Vaynman S, Fine M E, Seidman D N. *Scr Mater*, 2008; 59: 1235
- [11] Burnett H C, Duff R H, Vacher H C. *J Res Natl Bur Stand Sect C* 1962; 66: 113
- [12] Irvine K J. *J Iron Steel Inst*, 1962; 200: 820
- [13] Guo Z, Sha W, Vaumousse D. *Acta Mater*, 2003; 51: 101
- [14] Ping D H, Ohnuma M, Hirakawa Y, Kadoya Y, Hono K. *Mater Sci Eng*, 2005; 394A: 285
- [15] Zhang Z W, Liu C T, Miller M K, Wang X L, Wen Y, Takeshi F, Akihiko H, Chen M W, Chen G, Bryan A C. *Sci Rep*, 2013; 3: 1
- [16] Vaynman S, Isheim D, Kolli R P, Bhat S P, Seidman D N, Fine M E. *Metall Mater Trans*, 2008; 39A: 363
- [17] Xiang H L, Fan J C, Liu D, Guo P P. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 1081
(向红亮, 范金春, 刘东, 郭培培. 金属学报, 2012; 48: 1081)
- [18] Miller M K. *Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000; 11,160
- [19] Dmitrieva O, Ponge D, Inden G, Millán J, Choi P, Sietsma J, Raabe D. *Acta Mater*, 2011; 59: 364
- [20] Kolli R P, Mao Z G, Seidman D N, Keane D T. *Appl Phys Lett*, 2007; 91: 241903
- [21] Wang X J, Zhou C B, Zhang W R, Liu W Q. *Shanghai Metals*, 2012; 34: 20
(王晓姣, 周昌兵, 张伟荣, 刘文庆. 上海金属, 2012; 34: 20)
- [22] Bacon D J, Harry T. *Acta Mater*, 2002; 50: 195
- [23] Miracle D B. *Acta Metall Mater*, 1993; 41: 649
- [24] Kolli R P, Seidman D N. *Acta mater*, 2008; 56: 2073
- [25] Thompson S W, Krauss G. *Metall Mater Trans*, 1996; 27A: 1573
- [26] Thompson S W, Krauss G, Tseng C -C. *J Mater Sci Lett*, 1998; 17: 2075
- [27] Ricks R A, Howell P R, Honeycombe W K. *Met Sci*, 1980; 14: 562