

低合金马氏体钢中的 ω 相平德海¹⁾ 殷匠²⁾ 刘文庆³⁾ 宿彦京⁴⁾ 戎利建⁵⁾ 赵新青^{6)*}

1) 中国石油大学(北京)材料科学与工程系, 北京 102249

2) 江苏亚星锚链股份有限公司, 靖江 214533

3) 上海大学微结构重点实验室, 上海 200444

4) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

5) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

6) 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191

摘要 利用透射电子显微镜研究了一种低合金钢中马氏体的微结构. 研究发现, 淬火态的马氏体由铁素体基体和弥散于基体中的高密度纳米小颗粒组成, 这种小颗粒的晶体结构可标定为六角结构的 ω 相. ω 相与铁素体基体(α -Fe)的取向关系为: $[\bar{1}13]_{\alpha} // [2\bar{1}13]_{\omega}$, $(110)_{\alpha} // (\bar{1}10)_{\omega}$ 和 $(\bar{2}1\bar{1})_{\alpha} // (0\bar{1}10)_{\omega}$, 点阵常数 $a_{\omega} = \sqrt{2}a_{\alpha}$, $c_{\omega} = \sqrt{3}/2a_{\alpha}$. 马氏体中的 C 原子呈非均匀分布, 铁素体基体具有很低的 C 含量, 合金中的 C 原子主要富集在 ω 相中.

关键词 马氏体, ω 相, C, 微观结构, 透射电子显微镜(TEM)

中图分类号 TG113 文献标识码 A 文章编号

THE ω PHASE IN A LOW ALLOY MARTENSITIC STEELPING Dehai¹⁾, YIN Jiang²⁾, LIU Wenqing³⁾, SU Yanjing⁴⁾, RONG Lijian⁵⁾, ZHAO Xinqing^{6)*}

1) Department of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249

2) Jiangsu Asian Star Anchor Chain Co. Ltd., Jingjiang 214533

3) Key Laboratory for Microstructure, Shanghai University, Shanghai 200444

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

5) Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

6) School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191

Correspondent: ZHAO Xinqing, professor, Tel: (010)82338559, E-mail: xinqing@buaa.edu.cn

Supported by Natural Science Foundation of China (Nos.51271200 and 51271010)

Manuscript received , in revised form

ABSTRACT The microstructure of a low alloy martensitic steel has been investigated using transmission electron microscopy (TEM). It was indicated that the as-quenched plate and lath martensites consist of ferrite matrix and high density of nanometer-scaled ultrafine particles embedded in the matrix. These particles were designated to be ω phase with a primitive hexagonal crystal structure. The ω particles exhibit an orientation relationship with the ferrite (α -Fe) matrix as follows: $[\bar{1}13]_{\alpha} // [2\bar{1}13]_{\omega}$, $(110)_{\alpha} // (\bar{1}10)_{\omega}$ and $(\bar{2}1\bar{1})_{\alpha} // (0\bar{1}10)_{\omega}$, with lattice parameters of $a_{\omega} = \sqrt{2}a_{\alpha}$, $c_{\omega} = \sqrt{3}/2a_{\alpha}$. The results of the present study suggested that the carbon atoms in the steel are not homogenously distributed in the martensites. The ferrite matrix possesses very low content of carbon, and most of the carbon atoms are concentrated in the ω phase.

KEY WORDS martensite, ω phase, C, microstructure, transmission electron microscopy (TEM)

上世纪 50 年代, 在具有 bcc 结构的钛合金和锆合金中发现了 ω 相^[1]. 由于 ω 相对钛合金及锆合金力学性能的重要影响, 其析出特性一直受到材料科学工作者的广泛关注^[1-3]. 研究表明, 当钛合金或锆合金中含有较多的 β 稳定元素时, 快速冷却或中低温时效均可导致 ω 相析出^[3]. 由于 ω 相的亚稳特性及其对合金塑性和韧性的不利影响, 在 β 钛合金的工程应用中一般通过中高温退火使其分解. 近年来, 高度弥散分布的 ω 相也被用来强化 β 相基体, 以改善功能钛合金的超弹性^[4]. 尽管如此, 无论是结构钛合金还是功能钛合金, 当 ω 相含量达到较高的体积分数时, 合金的塑性将显著劣化, 甚至降低至 0^[3,5].

图 1 给出了钛合金中 ω 相的晶体结构示意图和结构参数^[3]. ω 相呈初基六方结构, 其晶体学单胞(粗线所示区域)内含 3 个原子, 它们的位置分别位于(0, 0, 0), (2/3, 1/3, 1/2)和(1/3, 2/3, 1/2). ω 相的点阵常数取决于 bcc 基体相, $a_{\omega} = \sqrt{2} a_{\text{bcc}}$, $c_{\omega} = \sqrt{3}/2 a_{\text{bcc}}$, $c/a \approx 0.612$, 空间群为 $D_{6h}^1 (P6/mmm)$, 其惯习面位于 bcc 基体相的 {112} 面. ω 相的形貌特征为纳米尺度的小颗粒, 根据 ω 相和基体相错配度不同, 其形态呈椭球形或近似立方体. ω 相可由冷却或应力诱发形成, 也可以在一定温度下通过时效或退火形成^[6].

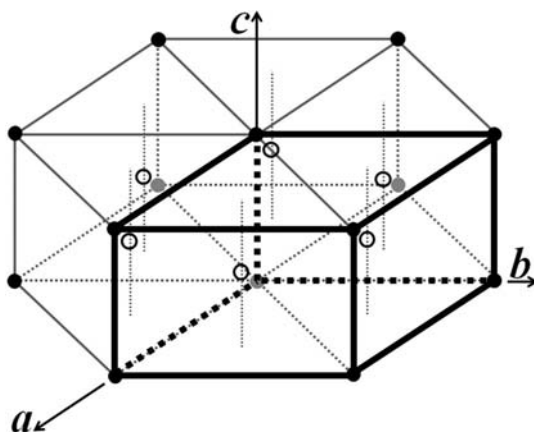


图 1 ω 相的晶胞结构模型

Fig.1 Structural model of the ω phase (Black dots and open circles represent the Ti atoms located at different c layers)

到目前为止, 已在多种具有 bcc 结构的过渡族金属及其合金中观察到了 ω 亚稳相, 如 Ti, Zr, Hf 单质及其合金, 铬合金, Mo, Ta 及铁基合金 (Fe-Ni-Co-Mo)^[6-11]. 众所周知, 在较低温度及室温下, 低合金钢和普通碳素钢的基体相一般呈 bcc 结构. 根据 Fe-C 合金热力学, 奥氏体具有较高的平衡 C 浓度(最大值可达 2.11%, 质量分数, 下同), 而铁素体在 1000 K 时的最高平衡 C 含量仅为 0.022%, 并随温度下降而降低^[12]. 这意味着, 对于具有一定碳含量(如 $\geq 0.2\%$)的低合金钢或碳素钢, bcc 结构中过饱和的 C 将导致其稳定性下降, 从而具有形成 ω 相的可能性. 但是, 到目前为止尚未在钢中观察到 ω 相. 最近, 作者采用电子显微观察和微结构分析手段, 在低合金马氏体钢中观察到了 ω 相. 本文报道了低合金钢中的 ω 相以及马氏体的微结构.

1 实验方法

本研究用低合金钢的成份(质量分数)如下: 0.58%C, 1.60%Si, 0.58%Mn, 1.10%Cr, 0.007%Al, 0.01%P, 0.005%S, 余为 Fe. 合金采用电弧炉熔炼, 经炉外精炼和真空脱气后连铸成 240mm 的方坯. 方坯经 1220°C,

6h 均匀化处理后热轧成直径为 24mm 的棒料, 棒料经 950°C 常化处理 and 910°C, 40 min 奥氏体化后, 经油淬至室温(25°C). 采用线切割方法切取微观结构观察和相组成分析试样. 采用 X 射线衍射仪(Rigaku 2500, Cu-K α)分析和测定合金样品的相组成和点阵常数, 由此方法测定的铁素体点阵常数 a 为 0.2872 nm. 微观结构观察和分析在 JEM-2100FX 和 JEM-4000EX 电子显微镜(TEM)上进行, 其工作电压分别为 200 和 400 kV. 样品通过机械研磨至 50–70 μ m 厚, 然后经电解双喷制备而成. 双喷温度为 -20 – -40°C, 电解液为 8%高氯酸和 92%乙醇的混合溶液.

2 实验结果

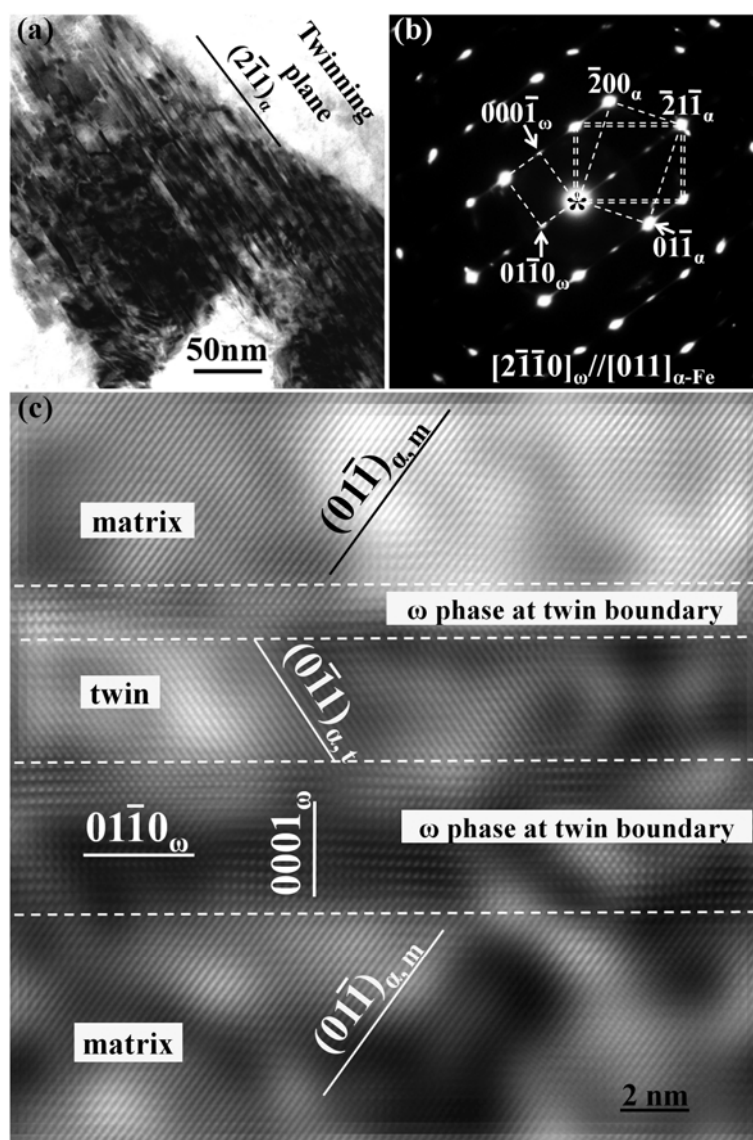


图 2 低合金钢的孪晶马氏体 TEM 观察

Fig.2 TEM observations of the twinned martensite in the low alloy steel

(a) bright-field image

(b) selected area electron diffraction pattern

(c) high-resolution lattice image of the twinned structure after Fourier-filtered transformation (FFT) and inversed FFT

淬火态孪晶马氏体的 TEM 观察结果如图 2 所示, 其中图 2a 和 b 分别为马氏体明场形貌像和选区电子

衍射谱. 从明场形貌像可以清楚地看到马氏体中的高密度孪晶, 孪晶宽度为数纳米. 选区电子衍射谱表明, 这些孪晶为 bcc 金属及合金中常见的 $\{112\}\langle 111\rangle$ 型孪晶. 对马氏体电子衍射谱的仔细分析发现, 除了基体(单虚线结点)和孪晶(双虚线结点)的衍射斑点外, 在 $1/3(\bar{2}\bar{1}\bar{1})_{\alpha}$ 及 $2/3(\bar{2}\bar{1}\bar{1})_{\alpha}$ 处显示出稍弱的衍射斑点. 有研究认为, 这些斑点由孪晶的二次衍射引起^[13]. 但将这些斑点标定为孪晶的二次衍射的证据并不充分, 因为在无孪晶的其他区域, 也都观察到了相同的衍射斑点. 由此可判定这些衍射斑点来自马氏体中的某种未知的组成相. 分析表明, 该相的衍射特征与 bcc 结构钛合金中的 ω 相具有高度一致性, 因此可将该相标定为六角结构 ω 相. ω 相与铁素体基体(α -Fe)的取向关系满足 $(\bar{1}13)_{\alpha} // (2\bar{1}\bar{1}\bar{3})_{\omega}$, $(110)_{\alpha} // (1\bar{1}01)_{\omega}$ 和 $(\bar{2}\bar{1}\bar{1})_{\alpha} // (0\bar{1}10)_{\omega}$, 点阵常数 $a_{\omega} = \sqrt{2}a_{\alpha}$, $c_{\omega} = \sqrt{3}/2 a_{\alpha}$. 从图 2c 给出的高分辨点阵条纹像可清晰地看到 $\{112\}\langle 111\rangle$ 型孪晶界上存在很薄的 ω 相.

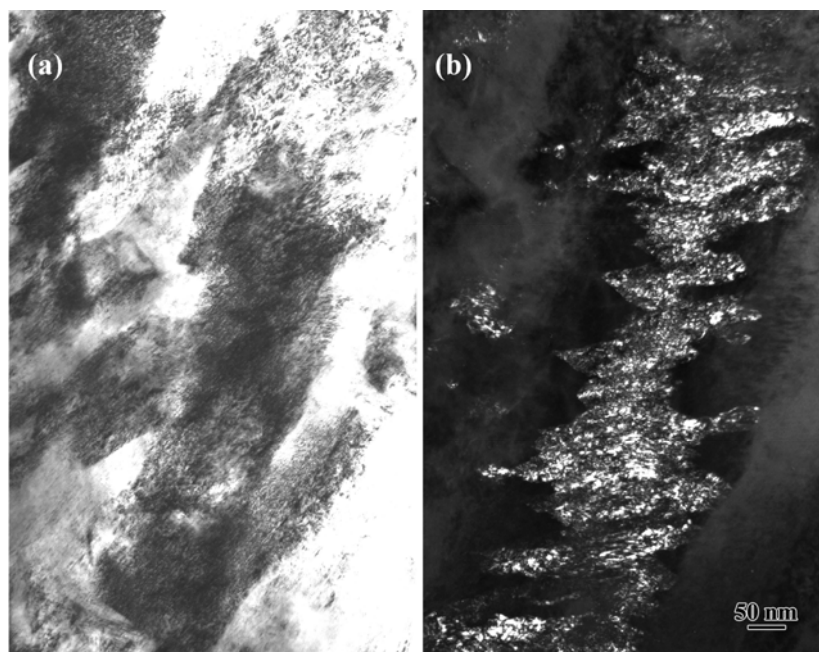


图 3 板条马氏体 TEM 形貌

Fig.3 TEM images of lath martensite in the low alloy steel

(a) bright-field image (b) dark-field image

除了孪晶马氏体之外, 在相同的 TEM 样品中还观察到了板条状马氏体, 其典型形态如图 3 所示. 从图 3a 所示的明场形貌像可以看到马氏体内部模糊的衍射衬度, 各马氏体板条由于取向不同, 其衍射衬度也不相同. 在以前的研究中, 往往将类似的衍射衬度视为高密度位错存在的主要证据, 板条马氏体也因此被称为位错马氏体^[14]. 尽管在较低放大倍数下未在马氏体板条中观察到第二相, 但选区电子衍射图却显示出两套电子衍射斑点, 如图 4a 所示. 其中较强的一套衍射斑点来自 bcc 的 $[120]$ 晶带轴; 而较弱的衍射斑点, 即位于基体 $(\bar{2}\bar{1}\bar{1})_{\alpha}$ 衍射斑点的 $1/3$ 和 $2/3$ 处, 其衍射特征与孪晶马氏体中 ω 相的电子衍射完全一致. 因此, 板条马氏体中的析出相也应该为 ω 相. 值得注意的是, 这两套衍射斑点的强度相差并不显著, 表明 ω 相含量具有可观的体积分数. 由于在明场模式下观察不清 ω 相, 表明 ω 与铁素体基体共格.

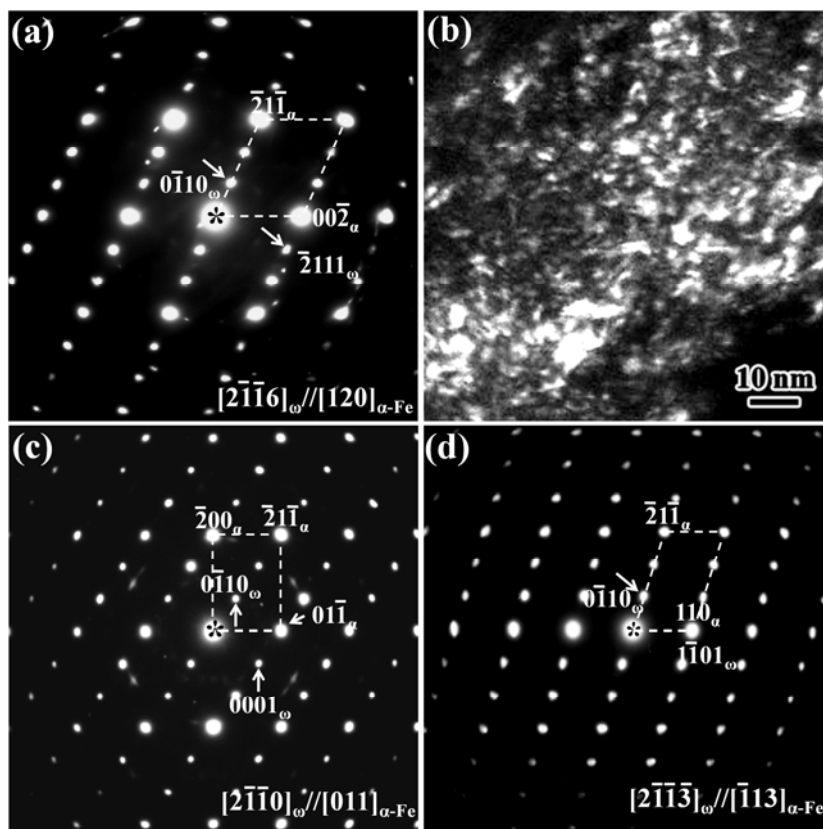


图 4 倾转图 3a 区域所获得的基于不同晶带轴的选区电子衍射图及图 3b 的局部放大图

Fig.4 Selected area electron diffraction patterns from the region shown in Fig.3a and enlarged dark-field image from the Fig.3b

(a) [120] zone axis

(b) enlarged dark-field image from the Fig.3b

(c) [011] zone axis

(d) $[\bar{1}13]$ zone axis

为了观察板条马氏体中 ω 相的形貌，以图 4a 中箭头所指的衍射斑点获得了相应区域的暗场像，如图 3b 所示。图 4b 是图 3b 暗场像的局部放大图，从中可以清楚地看到大量纳米尺度的 ω 相颗粒。由于这些细小的 ω 相颗粒与基体相之间具有严格相同的晶体学取向关系，从而在相应的选区电子衍射图中呈现出类似单晶的衍射特征。这些尺寸为数纳米的 ω 相颗粒沿着基体特定的晶体学方向析出，由此可导致马氏体呈现不同的形貌。据此推断，马氏体相形貌的多样性特征(如锯齿状和蝶状外观特征)可能与此有关。图 4c 和 d 给出了相同区域经倾转后基体和析出相的晶体取向关系。当基体的晶体学取向为 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 001 \rangle$ 时，由于在这两个方向上析出相和基体的衍射斑点完全重合，因此不出现额外的 ω 相衍射斑点。

图 5 给出了与图 4d 相对应的 TEM 高分辨点阵条纹像，从中可以清楚地看出 bcc 铁素体基体中的 ω 相(虚线围绕区域)。 ω 相的点阵条纹和基体相具有明显差异，由此可从高分辨点阵条纹像中将细小的 ω 相颗粒分辨出来。

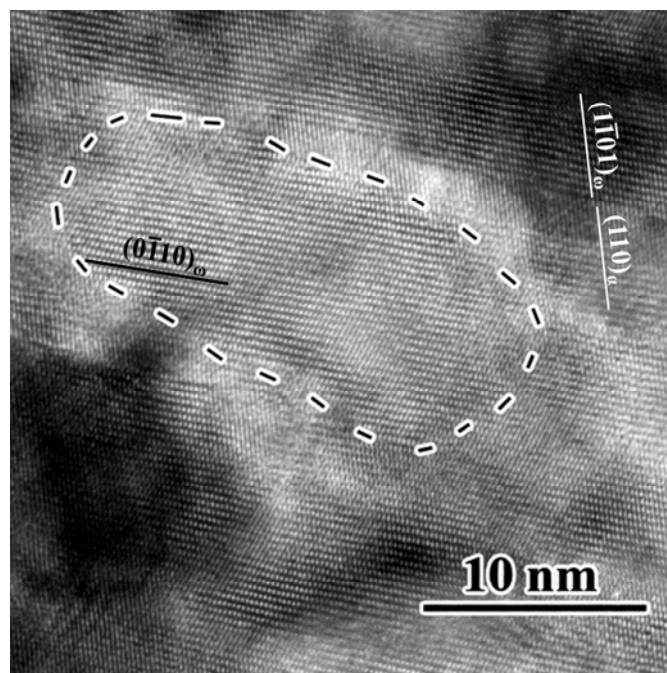


图 5 低合金钢淬火态马氏体中 ω 相颗粒的高分辨透射电子显微图片

Fig.5 High-resolution TEM image of the ω particles in as-quenched martensite in the low alloy steel

3 分析讨论

马氏体中的 ω 相尺寸仅为数纳米, 且与基体保持共格, 因此在普通分辨率的 TEM 图像上观察不到明显的 ω/α 相界面, 这可能是钢中的 ω 相一直未被确认的主要原因. 早期的研究者认为, 当奥氏体在快速冷却中发生马氏体相变时, 钢中的 C 原子由于来不及扩散而均匀分布在马氏体(含过饱和 C 的铁素体)中, 在中温或高温回火时才形成 hcp 结构的 $\epsilon\text{-Fe}_{24}\text{C}$ 或正交结构的 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 碳化物^[14]. 由于早期的研究中未在淬火态马氏体中观察到富 C 微区(团簇), 从而钢中的马氏体被认定为含有过饱和 C 的 bcc(或体心正方)单相结构. 但是, 一个与此相关的热力学问题一直未得到合理解释. bcc 晶格具有极低的平衡 C 浓度(1000 K 时仅为 0.02%, 室温下 < 0.00005%)^[15]. 以 C 含量为 0.5% 的碳素钢为例, 如果在室温下将这些 C 原子全部固溶入 bcc 晶格, 其固溶度将超过平衡 C 浓度 10000 倍以上. 因此, 如何克服如此之大的过饱和固溶度所产生的巨大能垒, 将构成热力学难题. 另外, 根据物理冶金学理论, 钢中的 C 原子占据 bcc 晶格的八面体间隙位置^[14,15]. 由于八面体间隙的半径仅为 0.019nm, 如果容纳大量的半径为 0.077nm 的 C 原子, 在动力学上也难以实现. 因此, C 原子在钢中的分布是理解钢的精细结构及其马氏体相变的关键科学问题.

由于 C 原子在钢中的存在形式(间隙原子)及其自身的化学特征, 普通的能量损失谱分析很难定量表征 C 原子在钢中的偏聚状况. 近年来发展起来的三维原子探针分析技术对研究微区的原子分布提供了新途径. 最近的三维原子探针分析表明, 淬火态马氏体中的 C 原子并非均匀分布在铁素体基体中, 马氏体中存在高密度的富 C 团簇(或微区)^[16,17], 而铁素体基体具有很低的 C 含量. 这些实验结果与 Fe-C 合金热力学理论相吻合, 即: 在低温和室温下, bcc 结构的铁素体具有极低的平衡 C 含量^[12,15]. 为了探求马氏体中高密度富 C 团簇的本征特性, 作者采用第一原理计算手段研究了碳原子和 ω 相的相互作用. 计算结果表明, 由于 C 原

子对 ω 相具有稳定作用, 因此 ω 相中可以容纳大量的碳原子^[17].

既然碳钢中的马氏体由铁素体基体和富 C 的 ω 相组成, 不难推断 ω 相对马氏体钢的强化具有至关重要的作用, 尽管 ω 相对钢的力学性能的影响机理还有待深入研究. 本研究的结果表明, ω 相具有尺寸细小和密集分布的特征(参见图 3b). 根据 β 钛合金中的研究结果, 如果 ω 相保持细小的尺度和较低的体积分数, 在强化合金的同时并不显著降低材料的韧性; 但是, 如果 ω 相长大或者其含量达到较高的体积分数 (>50%), 合金的塑性将显著降低, 并可导致材料脆断. 一般来说, 细小的 ω 相颗粒本身不易长大, 但由于其分布密集且取向一致, ω 相颗粒在外部因素 (如温度、应力等) 作用下可相互接近而达到粗化的效果^[5]. 从图 4 中电子衍射斑点的强度可以定性地看出, ω 相在低合金钢样品中占有相当大的体积分数. 有关 ω 相对低合金钢力学行为的影响将另撰文报道.

由于 ω 相的亚稳特性, 快速冷却中形成的 ω 相将在较高温度下分解. 事实上, 在马氏体钢的工业应用中, 广泛使用回火处理以消除淬火应力并提高钢的强韧性, 其机制应该与 ω 相的演化密切相关. 鉴于 ω 相的形成与 bcc 点阵的结构稳定性具有高度相关性, 任何改变 bcc 结构稳定性的因素均可能影响 ω 相的形成及其演化. 例如, 其它 bcc 合金中的实验结果已经证实, 高压以及电子束辐照会导致 ω 相与基体相之间的结构转变^[3,18,19]. 因此, 深入研究和理解钢中 ω 相的形成机制和演化规律, 对研究和开发高性能工业用钢 (如核电用钢和低温钢) 具有重要的学术意义和工程价值.

通过上述的微结构观察和分析, 可得出如下结论: 低合金钢的马氏体中存在一种密集分布的细小析出物, 其晶体结构可标定为初基六角结构 ω 相. 这个研究结果可修正钢中马氏体相变的传统认识, 马氏体并非固溶了过饱和 C 原子的铁素体, 而是由铁素体基体及弥散分布的细小 ω 相构成, 马氏体中的 C 主要富集在 ω 相中. 这意味着, 钢中的马氏体相变可能不是 fcc 晶格到 bcc 晶格的简单切变, 它既包括 fcc 奥氏体到 bcc 铁素体的晶格重构, 同时也涉及 C 原子的扩散(形成 ω 相). 事实上, 多年来的实验研究一直未能揭示钢中马氏体的相变机制. 因此, 对钢中 ω 相的形成及其演变的深入研究, 将有助于阐明钢中马氏体相变的物理机制.

4 结论

(1) 对一种低合金马氏体钢的电子显微观察研究表明, 淬火态的马氏体由铁素体基体和弥散分布的六角结构的 ω 相组成.

(2) 马氏体中的铁素体基体具有很低的 C 含量, C 原子主要富集在纳米尺度的 ω 相中.

参考文献

- [1] Frost P D, Parris W M, Hirsch L L, Doig J R, Schwartz C M. *Trans Amer Soc Met*, 1954; 46: 231
- [2] Hatt B A, Roberts J A, Williams G I. *Nature*, 1957; 180: 1406
- [3] Sikka S K, Vohra Y K, Chidambaram R. *Prog Mater Sci*, 1982; 27: 245
- [4] Al-Zain Y, Kim H Y, Koyano T, Hosoda H, Name TH, Miyazaki S. *Acta Mater*, 2011; 59: 1464
- [5] Cui C Y, Ping D H. *J Alloys Comp*, 2009; 471: 248
- [6] Lutjering G, Williams J C. *Titanium*. 2nd Ed, Berlin: Springer-Verlag, 2007: 15

- [7] Hatt B A, Roberts J A. Acta Metall, 1960; 8: 575
- [8] Shao G, Tsakiroopoulos P. Acta Mater, 2000; 48: 3671
- [9] Yedneral A F, Perkas M D. Phys Met Metall, 1972; 33: 89
- [10] Burakovsky L, Chen S P, Preston D L, Belonoshko A B, Mikhaylushkin A S, Simak S I, Moriarty J A. Phys Rev Lett, 2010; 104: 255702
- [11] Cheng G M, Yuan H, Jian W W, Xu W Z, Millett P C, Zhu Y T. Scr Mater, 2013; 68: 130
- [12] Baker H. Alloy Phase Diagrams. ASM Handbook, Vol.3, ASM International, 1992: 527
- [13] Lee H Y, Yen H W, Chang H T, Yang J R. Scr Mater, 2010; 62: 670
- [14] Leslie W C, Hornbogen E. In: Cahn R W, Haasen P eds., Physical Metallurgy. 4th Ed, Amsterdam: Elsevier Science B V, 1996: 1555
- [15] Bhadeshia H K D H, Honeycombe S R. Steel Microstructure and Properties. 3rd Ed, Amsterdam: Elsevier, 2006: 1
- [16] Lerchbacher C, Zinner S, Leitner H. Micron, 2012; 43: 818
- [17] Ping D H, Geng W T. Mater Chem Phys, 2013; 139: 830
- [18] Nuttall K, Faulkner D. J Nucl Mater, 1977; 67: 131
- [19] Banerjee S, Mukhopadhyay P. Phase Transformations: Examples from Ti and Zr Alloys. Amsterdam: Elsevier, 2007: 473

*国家自然科学基金项目 51271200 和 51271010 资助

收到初稿日期: , 收到修改稿日期:

作者简介: 平德海, 男, 1964 年生, 教授