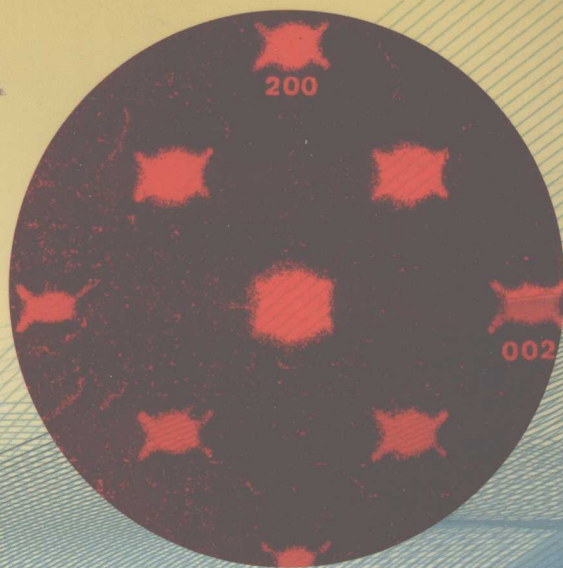
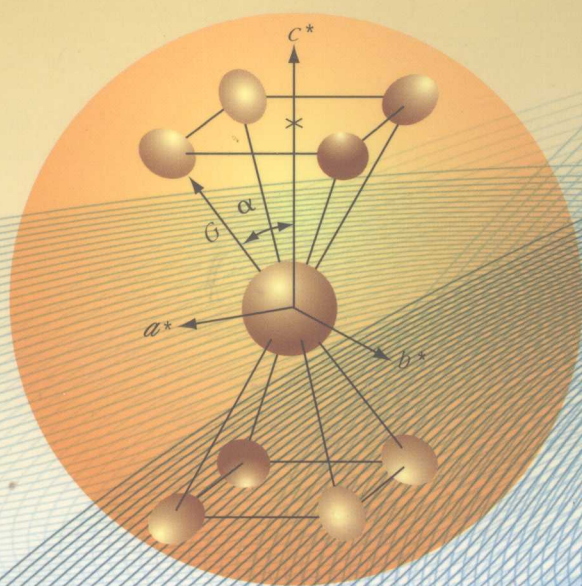


铁基马氏体

时效-回火转变理论及其强韧性

俞德刚 / 著



上海交通大学出版社

内容简介

铁基马氏体时效-回火 转变理论及其强韧性

俞德刚 著

Theory of Aging-Tempering Iron-based Martensites and
The Effects on Strength-Toughness of Their
Microstructures

Yu Degang

上海交通大学出版社

内 容 简 介

本书共有四部分内容。主要阐述:有关 Fe-C、Fe-N 马氏体的时效 A1、A2、A3 转变包含时效马氏体的间隙原子丛聚、周期富化到长程有序相(γ' -Fe₄C(II)、 α'' -Fe₁₆C₀ 或 Fe₆C)的形成和回火 T1、T2、T3 转变包含 γ' -Fe₄C(II)或 α'' , Fe₆C $\rightarrow$ 过渡碳化物 $\epsilon(\epsilon'\eta)\rightarrow\theta_2, \theta_3, \theta_4\rightarrow\theta(\theta_1)$ -Fe₃C, 以及 $A_R\rightarrow\alpha+\theta$ -Fe₃C 转化的机制、动力学和热力学理论;低、中碳结构钢淬火马氏体在回火时组织结构改变及其与力学性能间的函数关系,其中力学性能涉及静强度,塑性、韧性指标,一次和多次冲击断裂抗力,高周疲劳长裂纹和短裂纹断裂抗力,低周疲劳断裂抗力,不同介质环境疲劳抗力,以及抗磨损性能和接触疲劳抗力等;并扼要论述 Fe-N 马氏体回火转变过程及相关的硬度改变。

本书可供大专院校材料科学与工程学院教学人员、研究生、学生和有关科研机构科技人员参阅,以及生产工厂技术人员分析、设计和制订钢件淬火回火规程参考之用。

图书在版编目(CIP)数据

铁基马氏体时效:回火转变理论及强韧性 / 俞德刚
著. —上海:上海交通大学出版社, 2008
ISBN 978-7-313-04944-5

I. 铁... II. 俞... III. 马氏体转变 IV. TG151.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 134273 号

铁基马氏体时效—回火 转变理论及其强韧性

俞德刚 著

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路 877 号 邮政编码 200030)

电话:64071208 出版人:韩建民

常熟市华通印刷有限公司印刷 全国新华书店经销

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:24.5 字数:603 千字

2008 年 1 月第 1 版 2008 年 1 月第 1 次印刷

印数:1—2050

ISBN 978-7-313-04944-5/TG·058 定价:48.00 元

版权所有 侵权必究

目 录

绪 论 / 1

I-II 铁基马氏体时效-回火转变理论 / 3

I. 铁基马氏体时效转变理论 / 4

I.1 引言 / 4

I.2 Fe-C 马氏体组织结构与形态概要 / 5

I.3 Fe-C 马氏体时效转变阶段 / 8

I.3.1 初期时效转变阶段 / 8

I.3.2 碳原子调幅分解的丛聚阶段 A1 / 9

I.3.3 时效调幅分解的第二阶段 A2 / 12

I.3.3.1 基体斑点漫散射 / 12

I.3.3.2 基体斑点的卫星斑点 / 13

I.3.3.3 时效斑点卫星理论分析与 Khachaturyan“浓度驻波方法” / 16

I.3.4 时效碳原子有序化阶段 A3 / 18

I.3.5 二元置换固溶体点阵波与衍射波的关系 / 25

I.3.6 Fe-C 马氏体调幅分解热力学 / 27

I.3.7 调幅分解和有序化的共存及其理论分析 / 30

I.3.7.1 调幅分解和有序化的确定及其间关系 / 31

I.3.7.2 原子弹性交互作用析疑(Cahn 理论及其相对立的诸多论点) / 33

I.3.7.3 原子弹性交互作用与有序化 / 35

I.3.7.4 原子尺寸因子的弹性交互作用与调幅分解和有序化 / 36

I.3.7.5 化学交互作用的影响 / 36

I.4 马氏体时效动力学 / 37

I.5 Fe-Ni-C 钢和 Fe-C 钢马氏体时效 X 光衍射图解说 / 38

I.5.1 Fe-Ni-C 钢和 Fe-C 钢马氏体时效 X 光衍射图解说 / 38

I.5.2 Fe-Ni-C 钢和 Fe-C 钢马氏体时效的 α'' -Fe₁₆N₂ 和 α'' -Fe₁₆C₂ 的 XRD 分析 / 40

I.5.3 有序相 α'' -Fe₁₆N₂ 转变行为及其理论分析 / 46

I.5.4 铁原子位移 $\overline{\mu^2}(\Delta Z)$ 与反射强度的函数关系和铁原子位移(ΔZ)值的确定 / 50

I.5.5 333 K 时效不完全 α'' 和 373 K 时效完全 α'' 析出驱动力 / 54

I.5.6 以 α -Fe 和马氏体 α' 作为基体, α'' 析出的化学自由能 / 55

I.6 Fe-N 钢马氏体时效转变 / 59

I.6.1	Fe-N钢和Fe-N-C钢马氏体组织结构 / 59
I.6.2	Fe-N钢和Fe-N-C钢马氏体时效过程 / 62
I.7	关于 Mößbauer 谱时效分析和应用 / 65
I.7.1	关于 Mößbauer 谱 / 65
I.7.2	Fe-C钢和Fe-N钢马氏体时效的 Mößbauer 谱分析 / 68
I.7.3	时效的 Fe 原子局域环境组态组元 / 71
I.7.4	铁原子局域环境组态组元形成机制 / 74
I.7.5	马氏体时效 Mößbauer 谱分析概要 / 78
I.7.6	马氏体时效 NMR 线型分析 / 85
I.7.7	按 Mößbauer 谱分析判定时效进展阶段 / 87
I.7.8	依据 Mößbauer 谱分析论述时效动力学 / 88
I.7.9	时效转变激活能 E 值的确定 / 89
II.	铁基马氏体回火转变理论 / 95
II.1	引言 / 95
II.2	碳化物析出阶段 T1[$\gamma'(\text{II}), \alpha'', \text{Fe}_6\text{C} \rightarrow \epsilon(\epsilon'\eta)$] / 95
II.2.1	T1 阶段电阻改变测定 / 95
II.2.2	过渡碳化物选区电子衍射图 / 96
II.2.3	碳化物析出的类型及其晶体结构 / 97
II.2.4	$\epsilon(\eta)$ -碳化物晶体结构 / 99
II.2.5	$\epsilon(\eta)$ -碳化物组织形态 / 100
II.2.6	$\epsilon(\eta)$ -碳化物析出运动学 / 103
II.2.7	碳化物变体取向与不均匀形核 / 109
II.2.8	$\epsilon(\eta)$ -碳化物的非形核形成 / 112
II.2.9	碳化物析出动力学 / 113
II.2.10	在 T1 阶段中应力松弛 / 115
II.3	残余奥氏体分解阶段 T2[$A_R \rightarrow B_L + \theta$] / 116
II.4	亚稳碳化物的 θ -碳化物转化 T3[$\epsilon(\epsilon', \eta) \rightarrow \chi(\theta_2), \theta_3, \theta_4 \rightarrow \theta(\theta_1)$] / 119
II.4.1	过渡碳化物 $\epsilon(\eta)$ 向 θ -亚稳碳化物转化 / 119
II.4.2	过渡碳化物 χ -碳化物 / 120
II.4.3	回火碳化物类型改变的 Mößbauer 谱 / 122
II.4.4	$\epsilon(\eta)$ -碳化物 $\rightarrow \theta$ -碳化物转化的 XRD 图分析 / 129
II.5	θ -碳化物形态和 α 相状态改变 / 129
II.6	Fe-C 钢马氏体时效-回火内涵的扼要归纳 / 133

II.7	Fe-N钢和Fe-C-N钢马氏体回火转变 / 138
II.7.1	初识Fe-N钢马氏体回火转变 / 138
II.7.2	Fe-C-N钢马氏体回火转变 / 143
II.7.3	Fe-C钢、Fe-N钢和Fe-C-N钢马氏体回火转变研究结果的不相 一致 / 148
II.8	急冷淬火钢件的内应力与回火处理制度 / 152
II.9	α 相回复与再结晶 / 155
III.	铁基马氏体时效-回火组织结构与强韧性 / 161
III-(I)	Fe-C钢的回火马氏体硬化规律 / 161
III.1	引言 / 161
III.2	Fe-C钢马氏体基体相的强韧性 / 162
III.2.1	α -Fe的流变行为 / 162
III.2.2	奥氏体的屈服和流变行为 / 173
III.2.3	Fe-C钢马氏体组织硬度改变图 / 173
III.3	Fe-C钢回火马氏体硬化规律 / 175
III.3.1	马氏体的硬度和强度 / 181
III.3.2	马氏体 α' 间隙均匀固溶强化机制 / 182
III.3.3	亚结构强化所用 / 183
III.3.4	第二相析出强化作用 / 184
III.4	回火Fe-C马氏体强韧性结合概论 / 188
III-(II)	低碳结构钢马氏体的时效-回火组织与强韧性 / 194
III.5.1	引言 / 194
III.5.2	低碳钢淬透性及其改善途径 / 194
III.5.3	低碳马氏体钢的可淬硬性与固溶碳硬化作用的增强和互消 / 195
III.5.4	低碳马氏体的组织结构 / 196
III.5.5	低碳马氏体的时效、回火和自回火 / 200
III.5.6	低碳钢和低合金低碳钢马氏体的强韧性 / 202
III.5.7	低碳马氏体韧度及其冷脆转化温度 / 207
III.5.7.1	低碳马氏体缺口冲击值 / 207
III.5.7.2	低碳马氏体强度的低温敏感性 / 207
III.5.8	低碳马氏体断裂韧性 / 208
III.5.8.1	低碳马氏体断裂韧性回火变化规律 / 208
III.5.8.2	低碳合金结构钢断裂韧性与电子断口特征关系 / 209

Ⅲ.5.8.3	低碳 Si-Mn 钢马氏体裂纹扩展 J_R 和扩展阻力 $\frac{dJ}{da}$	/ 215
Ⅲ.5.8.4	低碳马氏体的平面应变断裂韧性	/ 218
Ⅲ.5.9	低碳马氏体疲劳强度	/ 221
Ⅲ.5.10	低碳结构钢的低温低周疲劳	/ 233
Ⅲ-(Ⅲ)	中碳结构钢回火马氏体的组织与强韧性	/ 241
Ⅲ.6.1	引言	/ 241
Ⅲ.6.2	中碳马氏体结构钢调质处理的强韧性组合	/ 241
Ⅲ.6.3	中碳结构钢淬火低中温回火处理的强韧性组合	/ 243
Ⅲ.6.4	中碳结构钢淬火低温回火处理的强韧性组合	/ 243
Ⅲ.7	低温回火高碳钢马氏体的强韧性组合	/ 257
Ⅲ.8	中碳结构钢淬火回火态组织的断裂韧性 K_{IC} 值	/ 260
Ⅲ.9	中碳结构钢在交变载荷下的抗疲劳性能	/ 263
Ⅲ.9.1	机器零件疲劳破坏特点	/ 263
Ⅲ.9.2	中碳马氏体疲劳裂纹扩展规律	/ 270
Ⅲ.9.3	疲劳裂纹的闭合效应	/ 273
Ⅲ.9.4	疲劳裂纹门槛值本质和中碳钢 ΔK_{th} 表达式	/ 275
Ⅲ.9.5	中碳马氏体钢微观短裂纹的扩展规律	/ 276
Ⅲ.10	中碳结构钢残余奥氏体转变及其对强韧性的作用	/ 284
Ⅲ.11	中碳马氏体组织 ($\alpha' + A_R$) 弹性极限低的原因	/ 288
Ⅲ.12	塑性在工程上的意义	/ 289
Ⅲ.13	中碳结构钢回火马氏体脆性	/ 293
Ⅲ.13.1	引言	/ 293
Ⅲ.13.2	残余奥氏体热失稳分解与回火马氏体脆性	/ 295
Ⅲ.13.3	残余奥氏体机械失稳分解与回火马氏体脆性	/ 301
Ⅲ.13.4	杂质元素磷硫晶界偏聚与回火马氏体脆性	/ 307
Ⅲ.13.5	碳化物晶界沉积与回火马氏体脆性	/ 316
Ⅲ.13.6	中碳结构钢回火马氏体脆性研究结果综述	/ 324
Ⅲ.14	中碳合金结构钢淬火马氏体态组织的回火脆性	/ 327
Ⅲ.15	杂质偏聚晶界脆化机制探讨	/ 338
Ⅲ.16	中碳结构钢在低中性水溶液中疲劳裂纹扩展	/ 339
Ⅲ.17	淬硬中碳结构钢耐磨损行为和氮化层耐接触疲劳性抗力	/ 342
Ⅲ.17.1	关于钢材耐磨损性能	/ 342
Ⅲ.17.2	中碳结构件磨损行为和耐磨性能	/ 343

III. 17.3	离子氮化层接触疲劳抗力薄壳效应析疑和接触疲劳失效判据 / 346
III. 18	在等强(硬)度条件下,中碳结构钢回火马氏体与下贝氏体强韧性的对比 / 348
IV.	Fe-N 马氏体时效回火转变及其硬度改变 / 357
IV. 1	引言 / 357
IV. 2	Fe-N 马氏体形态学和晶体学 / 357
IV. 3	Fe-N 马氏体时效和回火转变 / 360
IV. 3.1	概述 / 360
IV. 3.2	时效和回火转变过程 / 360
IV. 3.2.1	-160~-40℃温区残余奥氏体的马氏体转化 / 361
IV. 3.2.2	在室温时效时,“a/b”型间隙位氮原子向“c”型间隙位的转移 / 361
IV. 3.2.3	室温和 40~100℃时效,氮原子的晶体缺陷(位错晶粒界)集聚(集聚量远低于 0.20 wt%) / 364
IV. 3.2.4	在室温时效时含氮马氏体固溶氮原子局域富化的丛聚和有序化 / 364
IV. 3.2.5	于 75℃一小时时效 Fe-N 马氏体有序化丛聚与有序相 α'' -Fe ₁₆ N ₂ / 365
IV. 3.2.6	在 100~225℃(加热速率 20℃/分)回火温度区内(或室温时效 20 天)含氮马氏体(α')内出现非共格过渡氮化物 α'' -Fe ₁₆ N ₂ 小片 / 366
IV. 3.2.7	残余奥氏体转变 / 371
IV. 3.2.8	过渡氮化物 α'' -Fe ₁₆ N ₂ 的稳定氮化物 γ' -Fe ₄ N 转化 / 372
IV. 4	α'' -Fe ₁₆ N ₂ → γ' -Fe ₄ N 间消长经程的电镜观察及其转变机制 / 373
IV. 5	含氮马氏体(α')时效和回火转变程序 / 375
IV. 6	Fe-N 马氏体回火转变动力学分析 / 375
IV. 7	含氮马氏体时效和回火转变的硬度改变 / 378
	著后散记 / 381

绪 论

在机械制造工程上,马氏体淬火是使钢变硬难以替代的有效方法。1878年,德国冶金学者 Adolph Martens 利用光学显微镜观察到淬火钢的针状组织。自 1895 年将这种组织命名为马氏体以来^[1],马氏体相变和马氏体的研究受到国内外学者普遍关注,倾注大量研究力量,取得了非凡丰硕成果,这项研究必将持续发展。不过通常碳钢马氏体的性能特征是硬而脆,这个现象在中、高碳钢中就表现得更加突出,这便限制了马氏体在实际生产上的直接应用。但马氏体的硬而脆是能够转化为强又韧的。马氏体过饱和固溶的碳原子,在热力学上倾向于自发脱溶,从而马氏体本身可自发地转化为强又韧的组织,即马氏体具有转化为强又韧相配合的组织的潜在性能,关键在于碳原子过饱和固溶量的调节。然而在常温条件下,碳原子过饱和固溶量的自发调节速率太小,只有依靠外加回火加热的热激活,加速碳原子固溶量的调节,才能达到生产的需求。因此,在生产上时效和回火处理,特别是回火处理,是淬火处理后不可或缺的工序。鉴于钢件实际服役条件复杂多样,亦只有通过对应建立起的多样回火处理规程和回火处理,才能使钢件取得对应于服役条件所需求的多样强韧性配合。一般回火处理是钢件热处理的最终工序,对钢件强韧性配合的优劣、服役寿命、使用安全可靠乃至产品经济效益及其外在表现起决定性作用。回火处理关系到钢件应用前途的命运,因此在生产上钢件热处理规程,其中包括回火规程受到格外严密保护。显然所有关于回火处理重要意义的评价是不过分的。

淬火马氏体的存在为回火处理和回火马氏体的出现提供先决条件,过饱和固溶碳原子的马氏体这个过渡相的获得就是淬火处理所要追求的目标。回火马氏体是淬火马氏体的衍生产物,马氏体作为过渡相是第一位重要的。回火马氏体可以针对服役条件贡献出多样合理配合的强韧性,这是硬而脆的马氏体在生产上难以直接应用的绝好补偿,淬火马氏体潜在力学性能的发挥寄托于回火马氏体(经回火后发生分解的马氏体)的发生,因而回火马氏体亦是重要的,这就是所称的淬火马氏体和回火马氏体各自在生产上重要性的简约概括。部分低碳马氏体钢淬火件可直接取得服役状态,别无其他。

初步查阅,鉴于生产需求,回火转变理论研究开展得早些,这要追溯到 20 世纪 20 年代。当时的马氏体和残余奥氏体在低温加热时体积效应改变规律的研究^[2,3],为回火转变阶段的划分提供了依据。系统的回火转变理论研究约起源于 20 世纪 40 年代^[4],高碳钢马氏体正法度 $\left(\frac{C}{a}\right)$ 值的随回火温度变化规律^[5],为回火转变理论研究奠定了基础。自 20 世纪 50 年代以来,高分辨率电子显微镜和高测量精度、多功能材料强度试验机的应用,以及先进测试技术的引用,使钢回火转变的组织结构和它与强韧性间函数关系研究和生产上的应用取得了蓬勃的发展,其进展趋势迄今依然高涨不衰。时效研究开展得晚些,直到 20 世纪 60 年代末,才在钢马氏体经时效后的选区衍射斑点图中,观察到基体斑点的角状畸变(diffuse spike)现象、超结构斑点与它的分裂^[6]。自此以后,发展迅速,20 世纪 80 年代得到了较完整的高碳钢马氏体时效的调幅分解组织结构及其转变机制、动力学和热力学分析。马氏体时效转变理论研究开展

较迟的原因,可能是由于时效处理在生产上应用较少,因而重视不够;此外,Mößbauer 谱分析在工程技术的广泛应用是 20 世纪 70 年代的事,但这方面的各部分工作都做得很快,很出色,既系统又透彻。现在明白回火转变的 $\epsilon(\eta)$ -过渡碳化物析出,是由调幅分解和长程有序相演绎而成的,因而有关著名的高碳钢马氏体在低温回火时碳化物析出的两相分解模型的现实意义^[7],以及低碳马氏体($C \leq 0.20 \text{ wt}\%$)在低温回火时全部碳原子偏聚位错亚结构普遍存在的观点^[8],是有待质疑和讨论的。显然钢的马氏体时效理论研究和生产上的应用同样是非常重要的。

目前出版多种有关马氏体相变和贝氏体相变等材料固态相变专著,但鲜见有关钢马氏体时效-回火转变的书籍。本书定名为“铁基马氏体时效-回火转变理论及其强韧性”,包括以下四部分内容,即 I. 铁基马氏体时效转变理论,II. 铁基马氏体回火转变理论,III. 铁基马氏体时效-回火组织结构与强韧性,IV. Fe-N 马氏体时效回火转变及硬度改变。由于高碳钢少有用于结构件,故有关这方面资料未加以收集。

当今钢件应用领域日渐拓展,所处介质环境时有转换,这就要求及时调整材料组分,改革热处理方案,提高钢件强韧性和外载荷抗力。此外,近年来,我国在发挥材料强度潜力方面工作,虽已取得可喜成就,但尚待完善和改进。希望对这些领域探索工作的筹划和启动能有所激励,这是著述本书的主要目的。

参考文献

- [1] Osmond F. Bull. Soc. d'Encour. l'Ind. Nat[J]. 1895, 10:480.
- [2] Ganemen G, Trager T. "Stahl und Eisen"[M], 1926, 46.
- [3] Гуляев А П. "Вестник Инженерии и Техников"[M], 1938, 3.
- [4] Курдюмов Г В. "К Теории Закалки и Отпуска" Сборник Научных Докладов Отпуска Секуан Металловедении и Термическоц Обработки, изд. ВНИТО[M]. Металлургии, 1940.
- [5] Курдюмов Г В, Лысак Л И, ЖТФ[J], 1946, 10:1307.
- [6] Izotov V I, Utevskiy L M, Fiz. Metal Metalloved [J] 1967, 26:198.
- [7] Лысак Л И. Волпрс фпзики Металлов и Маталловедения АНСССР[G]. 1956, 7:20.
- [8] Speich G R, Leslie W C. Metall. Trans. [J], 1972, 3:1043.

I - II 铁基马氏体时效-回火转变理论

Fe-C 合金马氏体为铁素体过饱和间隙固溶碳原子的固溶体。我国辽阳三道壕出土西汉时代钢剑大概是因为其具有神奇的高强度和高硬度,而被视作为举世难得的珍品,特意留传给后代。金相检验证明,这神奇就在于剑淬上现代所称的淬火马氏体组织。长期以来在工程上,好些机械零件构件和刀、模具等并不直接应用淬火马氏体,为充分发挥其力学性能潜力,钢件获得新鲜马氏体以后,务必将它进行 A_1 以下温度重新加热和恒温的处理。传统上,293~423 K (20~150℃) 温区恒温或加热保温的热处理规程,称为时效处理;423~523 K (150~250℃), 623 K (350℃) 附近和 673~823 K (450~550℃) 温区的加热保温的热处理规程,分别称为低、中和高温回火处理。因此好些钢件,根据其服役条件的强韧性配合需求,实施马氏体淬火并时效或回火的双重热处理规程。碳原子在晶体点阵内实现扩散位移的外在条件一为时间,二为加温;常温恒温和 523 K 以下温度的加温和恒温的时效,碳原子的扩散位移将囿于马氏体点阵 bct 的范畴内,而 523~823 K 温区内的加温和恒温的回火,碳原子将被激活而跳出马氏体点阵范畴。因此 Fe-C 合金马氏体时效处理实质上为调整碳原子在马氏体 bct 点阵内部局域富化和贫化,以及在点阵 a 、 b 和 c 间隙位的无序或有序阵列,而回火处理实质上为调整碳原子在马氏体点阵内部和外部,即在铁素体低微固溶碳的铁素体。固溶基体上以碳化物方式的沉淀,以及铁 α 基体状态的改变,此外尚调整未转变奥氏体的残存量,基体亚结构以及各类内应力,所以实用钢件的使用组织为时效马氏体或回火马氏体组织。时效马氏体或回火马氏体均来源于淬火马氏体,是淬火马氏体的变体,是淬火马氏体更具使用价值的组织体现。好些实用机械钢件和刀模具等的使用组织不直接选择淬火马氏体,而选择时效马氏体或回火马氏体,这是机械制造工程上的创造和发展,是淬火马氏体有价值的应用。有必要指出,马氏体的时效-回火转变是统一连贯发展的。

Fe-N 和 Fe-C-N 合金马氏体时效回火转变过程与 Fe-C 合金的相类似。

时效或回火处理是钢件的最终热处理工序、最终决定钢件的强韧性耦合。马氏体时效回火转变研究具有极其重要的实践和理论意义,这项研究已取得很重要的巨大成果,还将继续发展。

I. 铁基马氏体时效转变理论

I.1 引言

马氏体时效是马氏体淬火的进一步发展,时效处理温度自 123 K (-150°C) 到 293 K (20°C) $\sim$ 393 K (100°C),乃至 77 K (-196°C),较长的恒温的时间效应对时效转变的进展起关键作用。盖因低的时效温度,在时效过程中,马氏体固溶的间隙原子(C 或 N)活动半径不超越 bct 点阵范畴。点阵位 Fe 原子与 C、N 间隙原子间的弹性作用,造就间隙原子沿固定晶面局域周期性的富化与贫化,铁原子和间隙原子的最邻近和次邻近,多种类型的铁原子局域环境的超精细结构,以及间隙原子短周期和长周期有序化,回火转变起始阶段的过渡碳化物胚胎等。因此可以认为马氏体时效转变是个间隙原子在马氏体 bct 点阵内的位移和布阵行为,所有上述转变细节、形成机制、动力学、驱动力以及力学性能效果等都是时效转变研究的内容,以达到认识和掌握转变过程的目的。

为很好的研究马氏体时效转变,首先务必使试样在常温时的淬火组织是新鲜的马氏体,且具有不同的组织形态。钢中的 1.80 wt% C 可使钢的 M_s 点温度降低至 0°C 以下,但其组织形态仅局限于片状孪晶马氏体。C 与 Ni 配合起来可以获得不同的 M_s 点和不同形态的马氏体(图 I-1)。因此常采用 Fe-C-Ni 合金作为研究的材料。合金 Ni 的加入影响马氏体时效转变行为。在 Fe-N 合金中,在平衡相 γ' -Fe₄N 析出前,出现所称的亚稳氮化物 α'' -Fe₁₆N₂,而在 Fe-N-Ni 合金中,却未发现类 α'' (FeNi)₁₆N₂;又 Fe-N-Ni 马氏体时效转变所形成的富 N 区中的 N 原子为无序的,显然 Ni 影响 Fe-N 马氏体时效分解行为,Fe-N-Ni 合金比较适合于马氏体时效早期转变的研究。

马氏体时效常用的研究手段有电子衍射图、电阻率改变 Mößbauer 谱和 X 射线衍射图的分析等。

马氏体时效时 bct 点阵内间隙原子分布状态的细微改变在电阻率-温度(或时间)关系上有明显反映,固溶体电阻率增高表明间隙原子固溶量富化,从而引起基体点阵畸变,增加电子的散射,电阻率高度是随马氏体间隙原子固溶量增多而线性增高的^[2]。当马氏体时效时,有可能出现几个类型的电阻率改变,晶体的位错缺陷对其电阻率的改变有着明显作用,Basinski^[3]

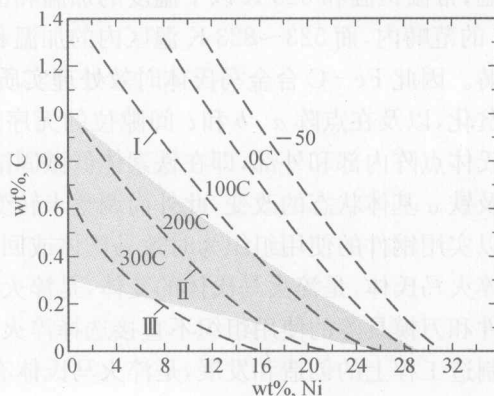


图 I-1 Fe-Ni-C 马氏体组态和 M_s 点与钢成分关系^[2]

I—片状 II—混合 III—条状

指出,位错应变场可引起铁原子平均静位移 $\overline{\mu^2}$ 的改变,从而改变铁的电阻率。同样,Hoffman^[4]比较了碳间隙固溶和热效应引起的 $\overline{\mu^2}$,指出铁点阵扭曲造成的电阻率增高是与其中碳原子掺入密切相关的,因此马氏体点阵结构中碳原子的局域丛聚是它的电阻率改变的根本原因。

马氏体时效出现间隙原子在 a 、 b 和 c 轴的间隙位上分布的多种方式,即出现多种类型的铁和间隙原子邻近方式,局域环境的超精细结构,应用 Mößbauer 谱分析这种原子级的精细结构的变化是无以替代的。

TEM 给出的马氏体时效的格子式花纹图像,选区电子衍射花样的基体斑点的角状畸变,超点阵斑点的出现以及这斑点的分裂就形象地反映出马氏体点阵内部间隙原子的局域丛聚,短周期和长周期有序化。电子显微镜就成为马氏体时效研究的基本设备。

在研究方法上,长期以来,决定固溶体宏观性质的原子微观分布的研究,沿用了实空间法,近年来,Khachaturyan^[5]建议的倒易空间研究法是以 Fourier 级数变换(展开)作为中介的,事实上 Fourier 级数变换代表了一系列波的叠加,固溶体的溶质加入引起实空间点阵位的原子占领几率改变,这是因浓度波改变引起的,或者实空间点阵点发生相对位移,这是因溶剂与溶质间原子尺寸差造成的,可以将它们视作为一系列不同波矢(振幅)的点阵驻波的叠加,这个理解是很重要的;Fourier 级数变换是中介,说明,一方面实空间与点阵驻波有定量关系,另一方面点阵驻波的振幅又与倒易空间中的振幅有简单关系;这样倘若能从实验固溶体电子衍射强度的分布计算得点阵驻波,再由点阵驻波与实空间的关系,便可找到实空间固溶体中原子分布的定量结果。

马氏体时效研究晚于回火转变探索,时效转变的调幅分解结构的发现使研究顺利进展,取得了非常好的结果。

I.2 Fe-C 马氏体组织结构与形态概要

Fe-C 马氏体相变是一种形核长大,铁原子通过不变平面均匀切变使面心体点阵转变为体心体点阵的无扩散相变,其中间隙位碳原子部分或全部的遗留下来,因此 Fe-C 马氏体相变具有诸多的特征:

(1) Fe-C 马氏体是体心体点阵间隙过饱和固溶碳原子的 α 固溶体,表以 α' (或 M),相变的无扩散涵义就体现于 fcc 对应 bcc 和成分保持不变,铁和碳原子位移间距小于点阵参量,碳原子可位于 α 固溶体中的八面体亚点阵间隙位或 $[001]$ 间隙位,两者的分量比等于 1:2,点阵参量 $c/a = 1.000 + 0.46\text{wt}\%\text{C}$ 。碳原子在四面体间隙位的占领没有得到实验的证实。

(2) 马氏体形成在抛光的试样表面上构成相同它空间形态的表面有规则隆起,即构成表面浮雕,这是点阵变形中未被点阵不变切变抵消的那部分变形的宏观表现。点阵变形造就马氏体点阵结构,点阵不变切变主要作用在于补偿点阵变形的不变平面应变性质的欠缺,它亦就此造成马氏体内的相变位错或孪晶亚结构。

(3) 新旧相间迥然的比容差异引起共格相界面弹性畸变和相界张应力,只依靠协调塑性形变以松弛畸变和应力,于是在相界局域出现位错或孪晶,构成位错或孪晶亚结构。

(4) 马氏体的半共格相界由不全螺位错和刃位错混合组成,片状马氏体宽面上共格位错接近于半孪生切变位错的 $a_f/12[1\bar{2}1]_f$,端面即垂直于切变面的位错为共格位错的攀移分量,属反共格位错,这共格位错分量的攀移分量也是能作保守运动,刃型位错的运动速率远高于螺位错的。

(5) 马氏体相变遵循相变能量消耗最少原则、新旧相间密排取向与晶面自动互相对应,当

今正确的测定为 GT 关系: $(111)_f \approx (011)_b$, $[\bar{1}01]_f \approx 11[\bar{1}1]_b$ 约偏 4° , 通常报道的取向关系有 KS, NW 和西山关系。惯析面因成分而异。

(6) 马氏体的形成是个形核长大过程, 形核非均匀的, 位错形核, 母相的晶体缺陷如 Shockley 不全位错就很可能成为核胚, 其伸长速率远高于加厚速率, 伸长速率不一, 高的如可达 $1\,000\text{ m/s}$, 慢的可目测。

(7) Fe-C 马氏体组织中总包含着未转变的奥氏体, 相变的不完全很可能是由于伴随新相的形成, 未转变母相相变临界温度下降这个热力学的原因所导致, 板条马氏体相界间的奥氏体的碳量较原始量有明显增高, 这说明碳原子的超越相界扩散并没有破坏半共格相界结构, 低碳马氏体相变属切变-扩散耦合机制, 高碳马氏体组织出现更多残留奥氏体, 其碳分没有改变, 符合无扩散相变。

(8) 马氏体相变存在原子位对应性, 更富表征意义是原子对应性的存在; 相变前后原子间始终保持近邻关系, 穿过相界保持新旧两相间的原子面全面的连续性。

(9) 传统的 $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}$ 说明的 Bain 畸变没有体现马氏体切变性质, 原始的表象理论没有能说明 $(225)_f$ 型马氏体相变, 然而切-转理论可以很好解决这个问题。

(10) 无扩散位移相变的相变动力学和形态由应变能决定, 于是将相变动力学及形态违背这变化关系以及相变存在长程扩散并成分改变的相变叫作膺马氏体相变。 $(575)_f$ 型低碳板条马氏体相变过程中铁原子的活动范围总是囿于 α 点阵内, 最后 Fe-C 马氏体相变的新旧两相化学位相等, 化学位的一级偏导商也相等, 亦即存在热效应和体积效应, 故属一级相变。

(11) 不同碳量的淬火马氏体组织总存在着一定量未转变的奥氏体。综上所述可以简称 Fe-C 马氏体相变的铁原子无扩散切变, 相变产物为 α' , 过饱和固溶于八面体间隙位和正方体 C 位碳原子的 α 固溶体。

对应于 Fe-C 碳量的不同, Fe-C 马氏体出现以下不同类型惯析面为特征的马氏体。通常遇到和应用的 Fe-C 马氏体组织为:

1. $(575)_f$ 型条状马氏体

板条马氏体组织结构:

(1) 板条晶三维形态呈板条状, 长宽厚度之比约为 $30:10:1$, 如板厚约为 $(0.1 \sim 0.3) \times 10^6\text{ nm}$, 通常多个条晶集成束, 束内条晶排列方式可有①各条晶同属一取向变体, 称此为同类变体束, 束内条晶间仅有小角度之差; ②束内各条晶间以不同角度相界, 条晶似乎是围绕共同晶向如 $[110]_{\alpha'}$ 方向旋转的; ③板条间以 $70^\circ 53'$ 相夹, 这就板条马氏体结构出现独特格式, 即条晶间存在孪晶关系; ④束内存在几组同类变体束, 它们可以小角度或大角度相间界。在一个母相晶粒内, 可有多条束。

(2) 条晶间可能残留着 $3 \sim 10\text{ nm}$ 薄膜奥氏体, 在一般低碳 α 中它富化碳而可高达 $0.4 \sim 1.04\text{ wt}\% \text{C}$ 。这意味着, 铁原子切变是可溶碳原子扩散的。

(3) 条晶内存在 $10^{10} \sim 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ 数量级位错亚结构和孪晶亚结构, 前者源于点阵不变切变, 为相变亚结构, 后者出于协调相变体积效应的塑性形变、为协作亚结构, 相变结构是直接 with 低碳马氏体机制相关连的, 因此称低碳马氏体的位错马氏体, 体内的位错主要集聚于板条的不平稳后形成的边界上, 在低碳的 Ni-Mn 钢中查明位错布氏矢量为 $\frac{1}{2}[\bar{1}1\bar{1}]_{\alpha'}$, 属一组螺位错, 与相变孪晶相比较协调, 孪晶较粗, 不很平整, 分布更为不均, 它的发生依靠体积效应的累积,

常见条边界上,当孪晶面为 $\{112\}_\alpha$ 面族中的 $(112)_\alpha$ 时,孪生方向为 $\pm[1\bar{1}1]_\alpha$,这与板条马氏体的理论协调体积塑性形变方向相符合。随着相变的发展,因为体积应变效应致使条晶内 $\pm\frac{1}{2}[1\bar{1}1]_\alpha$ 位错密度逐次增高,当这位错密度达到某数值后,孪生作为协调体积应变必然应运而活跃起来,出现协调孪晶^[85]。低碳 Ni 钢(Fe-31Ni-0.23C)马氏体的相变亚结构以孪晶代位错,这与 Ni 降低 M_s 点,提高层错层有关,这也说明低碳马氏体的相变亚结构与外界条件有关。

(4) 早期测定的低碳马氏体的惯析面为 $(111)_f$,当今取 $(575)_f$ 或 $(232)_f$,取向关系在 KS 与西山关系之间,确切的应为 GT 关系。形状应变 $d_1: d_1^{(1)} \simeq [01\bar{1}]_f$, $d_1^{(2)} \simeq [\bar{1}10]_f$, 切-转点阵变形 $[11\bar{1}]_f = [10\bar{1}]_f + [01\bar{1}]_f$ 。

理论推断和实验观察结果表明,低碳马氏体的亚结构与固溶碳量, M_s 温度和淬火冷却速率有关,点阵不变的切变构成体内的相变位错亚结构或相变孪晶亚结构,均匀的分布体内部,为松弛容积效应出现相界共格畸变和共格应力而发生的协调塑变构成协调位错亚结构或协调孪晶亚结构,不均匀的分布于相界区域。分析认为, <0.1 的微碳马氏体相变的容积效应非常小,以致不存在,不出现协调亚结构,只存在相变位错亚结构,实验观察到^[86],在 M_s 温度高于 300°C 的钢(如 20.15 MnB, 18 CrMnTi 和 18Cr2Ni4W 钢等)的马氏体中,出现高密度的缠结位错,以及少量分布相界上的孪晶,其量随淬火冷速提高而增多,形态呈竹笋状和透镜状,孪晶较宽,相互间距较大,有的不相互平行,与典型孪晶马氏体的相变孪晶亚结构不相类似,而在 M_s 温度低于 300°C 的钢(如 25SiMn2CrNiMoV)的马氏体中,出现平直细长的孪晶,与典型孪晶马氏体的相变孪晶的形态基本相类似。不规则形态的孪晶量因淬火冷速提高而有所增多,提高淬火冷速可减少以至阻止低碳马氏体自回火,保持 α' 的碳固溶量,增大相变容积效应,引起更大的松弛塑性协调形变,出现更多协调亚结构;不相平行的孪晶的存在,说明有非 $\{112\}_\alpha$ 孪晶,而 $\{110\}_\alpha$ 孪晶仅出现于极高碳量(如 1.82wt% C)的马氏体,马氏体的相变孪晶系为 $\{112\}$ 孪晶,观察到马氏体的形变孪晶宽度和相互间距远大于相变孪晶。相变孪晶不触及相界,因此可以认为,不规则孪晶亚结构属于形变孪晶范畴,平直细长的规则的孪晶亚结构为相变孪晶。另外,在低碳马氏体的相界区域内分布着低密度的位错亚结构,这些位错亚结构显然与协调容积塑性形变有关,乃协调位错亚结构,从而可以认为,超低碳马氏体存在相变位错亚结构,低碳马氏体存在相变位错亚结构、相变孪晶亚结构以及协调位错亚结构、协调孪晶亚结构。超低碳马氏体为条状位错马氏体,低碳马氏体为条状位错—孪晶马氏体。

2. $(259)_f$ 型马氏体

$(259)_f$ 型马氏体空间形态呈凸透镜片状,它带有密集薄孪晶的中脊,与中脊相交角 50° 方向,出现平行排列的 $(112)_\alpha$ 孪晶,它是点阵不变切变的产物;在孪晶与相界之间的非孪晶区,呈现高密度位错,分析认为,这类马氏体是由中脊领先的高速形成,既而慢速厚化的。孪晶亚结构的体积分量(即孪晶区厚与马氏体片厚之比)与马氏体相变温度有关,随着相变温度的降低,孪晶分量线性上升,当孪晶区扩展到一定量后,将释放出潜热,这相变放热可使局部区域升温,从而可使点阵不变切变的孪生切变改为滑移切变,孪晶亚结构便为位错亚结构所代替,因此这类马氏体的相变亚结构既为孪晶亦可以是位错。马氏体形成温度越高,孪晶向位错转化的临界温度越易达到,孪晶亚结构分量越少,在非孪晶区内,存在两组位错线,方向分别为 $[1\bar{1}1]_\alpha$ 和 $[111]_\alpha$,通常马氏体晶体的滑移方向为 $[111]_\alpha$,这滑移方向与体内位错线的方向相一致,两组位错均属纯螺位错。 $(259)_f$ 型马氏体相变温度比较低,它的塑性协调形变是孪生形

变,构成协调孪晶亚结构,片内 $(011)_\alpha$ $[111]_\alpha$ 孪晶为协调孪晶, $(112)[111]_\alpha$ 孪晶相变孪晶,两者的切变量有着明显的不同,分别为 0.154 和 0.71。沿相界分布的少量孪晶可能即为协调 $(011)_\alpha$ 孪晶,因此 $(259)_f$ 型马氏体除开孪晶中脊外存在相变孪晶,相变位错以及协调孪晶,随其碳份的提高,亚结构由孪晶-位错逐步为孪晶。 $(259)_f$ 型马氏体的生长速率高于加厚速率。生长受到应力诱发作用,于是片的排列方式有呈 N 型的。 $(259)_f$ 型马氏体相变服从 GT 相变位向关系。

3. $(225)_f$ 型马氏体

$(225)_f$ 型马氏体空间形态呈凸透镜片状。多向分布,首先形成的片,常横贯母相晶粒,片尺寸依次变小,以往以为它有中脊,但不明显,实验表明,这类马氏体的形状应变 α_1 存在两个分量: $d_1^{(1)} \simeq [01\bar{1}]_\gamma$, $d_1^{(2)} \simeq [\bar{1}10]_\gamma$, 表面浮雕证实,其表面浮雕呈双面倾动,双面倾动晶体相接触的间界显现中脊形态,可能这类马氏体生长方式不是从中脊率先开始突破的,它的中脊就不那么耀眼,其相变亚结构为 $(112)_\alpha$ 孪晶,协调塑变亚结构为螺位错和 $(011)_\gamma$ 孪晶。连同 $(259)_\gamma$ 马氏体可称为孪晶-位错马氏体。观察到 Fe-7.9Cr-111C(wt%)的 $(225)_f$ 型马氏体片是由多个四边形亚单元连接组成的,亚单元以 $(011)_\alpha$ (即 $(111)_\gamma$) 面相交。这交接面可以视为奥氏体层错 $(111)_f$ 的面缺陷的遗痕,因为奥氏体的 $(111)_f$ 于相变后就转换为马氏体的 $(011)_\alpha$ 。 $(225)_f$ 型马氏体可视作为 $(259)_f$ 型是假定如全孪晶亚结构马氏体的 $(575)_f$ 型(假定的全位错亚结构)马氏体的中间态。低碳马氏体中出现局部孪晶现象可能和 $\{225\}_f$ 型马氏体形成的亚单元的交接合过程相类似。 $(225)_f$ 型马氏体由亚单元组成。板条马氏体很可能亦是由亚单元组成的,现今已经证实,上贝氏体超条铁素体是由亚单元组成的。 $(225)_f$ 型马氏体的各个亚单元内不均匀地分布着孪晶区,非孪晶区出现位错。 $(225)_f$ 型马氏体内出现 $(011)_\alpha$ 孪晶,这位错与 $(011)_\alpha$ 孪晶可能均为协调塑变的结果。

曾经因为原始表象理论不能解释 $(225)_f$ 型马氏体的形成称它的形成为非常规的转变,这只能说明原始表象理论尚不完善,而不是 $(225)_f$ 型马氏体的相变行为不常规。应用切-转理论可以很好地说明 $(225)_f$ 型马氏体的转变。

大致上,在碳量不足 0.4% 工程用 Fe-C 钢,正常淬火组织呈板条马氏体,0.4~0.8 wt% C 由 $(575)_\gamma$ 型与 $(225)_f$ 型混合组成。0.8~1.4 wt% C 出现 $(225)_f$ 型马氏体。1.4~1.8 wt% C 产生 $(259)_f$ 型马氏体。而工业用碳钢的碳含量低于 1.30 wt%,所以 $(259)_f$ 马氏体成为鲜见的淬火组织,只有在高 Ni 的铁合金淬火组织才可观察到全孪晶的 $(259)_f$ 型马氏体。

I.3 Fe-C 马氏体时效转变阶段

I.3.1 初期时效转变阶段

Fe-21Ni-0.4C 合金马氏体时效的电阻率改变^[2],在 178 K (-95℃) 条件下,约在 1 分钟内,原始电阻率 ρ_0 便显示下降,以致达到最低值 $\Delta\rho_I$ (图 I-2),这可以说明,开始试验的马氏体是处于新鲜的纯洁状态,否则倘若已发生自回火或不

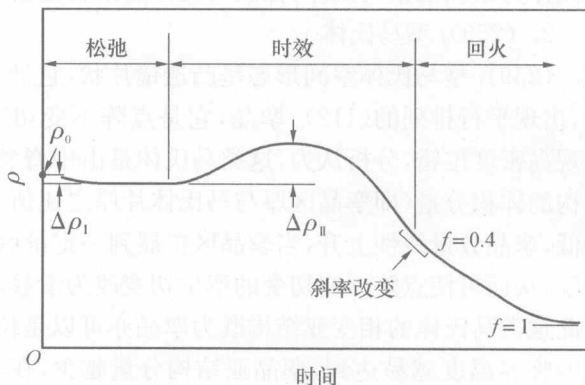


图 I-2 电阻率改变曲线(-196℃测定), 纯马氏体结构改变区域

留意的受热而造成时效,那开始试验时的原始电阻率下降便将难以解释。

纯马氏体初期时效阶段伴随着电阻率的下降 $\Delta\rho_I$,似乎与微量残余奥氏体等温分解有关,然在此温度条件下($<233\text{ K}(-40^\circ\text{C})$),不存在点阵原子和间隙原子扩散。X 射线分析表明,由液氮温度 $77\text{ K}(-196^\circ\text{C})$ 升到 $223\text{ K}(-50^\circ\text{C})$,纯马氏体受热,出现其正方度微小的收缩^[6]。这个改变只能解释为某些处于非常高能量位置的点阵原子,受到力学的内应力的驱动,产生细微位移,呈现松弛;所以马氏体时效的初期转变阶段为时效松弛过程^[2]。马氏体产生较小的结构改变,正方度的细微缩小。

I. 3.2 碳原子调幅分解的丛聚阶段 A1

一般以为, $233\text{ K}(-40^\circ\text{C})$ 为钢的间隙碳原子开始扩散的温度。

FeNiC 马氏体时效温度在 $233\text{ K}\sim 373\text{ K}(-40\sim 100^\circ\text{C})$ 之间,出现电阻率上升,并在 50°C 附近显示电阻率峰 $\Delta\rho_{II}$ (图 I-3, I-4),出现峰的最短时效约为 15 秒。 $\Delta\rho_{II}$ 随马氏体固溶碳浓度线性的增高(图 I-5),而与时效时间无系统的变化关系。当今将这电阻率开始上升至出现电阻率峰的时效阶段划归属 A1 过程的前期(小丛聚形成)。

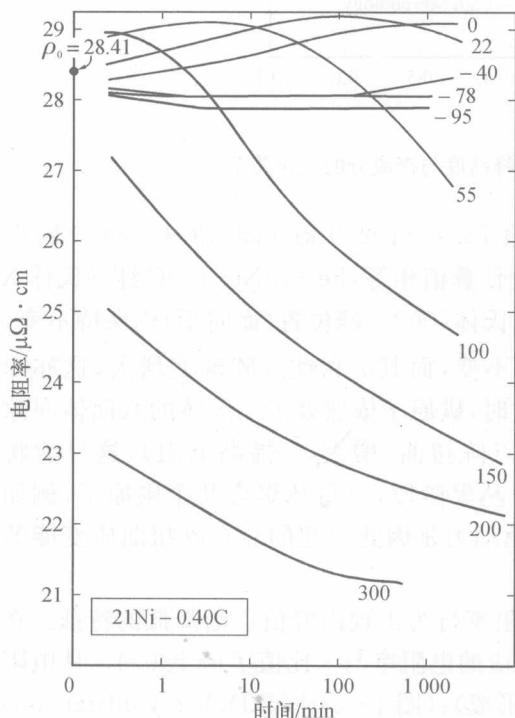


图 I-3 Fe-21Ni-0.40C 的不同温度形成的片状马氏体于 -196°C 时效不同时间与电阻的关系^[2]

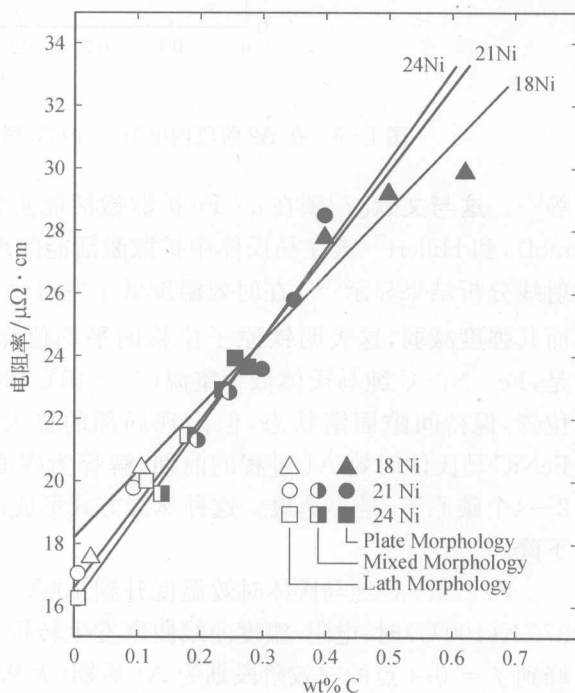


图 I-4 $M_s >$ 常温和 $M_s <$ 常温马氏体的原始电阻率 (在 -196°C 测定) 与钢成分变化关系^[2]

A1 后期的能量消耗或其激活能可依据 $\log t$ 与 $1/T$ (t 为时效保温时间, T 为时效温度) 关系求得,假定电阻率攀高度的分量等价于时效全过程的分量。在电阻率上升阶段,激活能为 $75 \pm 4\text{ kJ/mol}$ ($18 \pm 1\text{ kcal/mol}$),于峰绝顶时,达到 88 kJ/mol (21 kcal/mol),在后继阶段伊始时,升到 100 kJ/mol (24 kcal/mol)。几乎所有试验用钢 A1 过程的激活能均大致相