

硼在超低碳钢铁素体相变中的行为^{*}

杨善武 贺信莱

(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

摘要 用显微组织与硼的自射线径迹显微照相(PTA)定位对照方法,研究了超低碳钢铁素体相变中微量硼的行为.发现在等温铁素体相变发生前,硼已偏聚在奥氏体晶界上.沿晶界长出的小块铁素体中硼浓度明显高于奥氏体,但随铁素体长大,其硼含量逐渐与母相持平.在铁素体/奥氏体,铁素体/铁素体边界上没有形成明显的硼偏聚.这些现象表明,铁素体长大不受硼在奥氏体中扩散的控制.

关键词 硼, 偏聚, 铁素体相变, 超低碳钢

中图法分类号 TG146.31, TG111.51

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)01-0023-26

THE BEHAVIOUR OF BORON DURING FERRITE REACTION IN AN ULTRALOW CARBON STEEL

YANG Shanwu, HE Xinlai

Department of Materials Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: YANG Shanwu, lecturer, Tel: (010) 62332435, Fax: (010) 62327283

Manuscript received 1998-04-06, in revised form 1998-07-09

ABSTRACT By contrast of microstructure and boron distribution in the same area of samples, the behaviour of trace boron during ferrite reaction in an ultralow carbon steel was investigated. It was found that the boron atoms had segregated to original austenite boundaries before ferrite reaction started during isothermal holding. The concentration of boron in small pieces of ferrite which form along austenite boundaries may be remarkably higher than that in austenite matrix, but it will reduce gradually and homogenize when the ferrite continuously grows. There is no obvious boron segregation formed along boundaries of ferrite/austenite and ferrite/ferrite. These results indicate that the growth of ferrite is not controlled by diffusion of boron in austenite.

KEY WORDS boron, segregation, ferrite reaction, ultralow carbon steel

根据钢中合金元素在铁素体相变中的行为,通常将其分为两类.一类主要是金属元素,在钢中难以扩散,相变时一般不发生重分布^[1],或者只在相界面发生富集^[2-4];另一类以碳为代表,它们在钢中扩散很快,相变时将在相间发生重分布.

硼在钢中的扩散能力与碳接近^[5,6],但由于与钢中其它合金元素的相互作用,使硼在热处理中的行为受到影响^[7].本实验借助于硼自射线径迹显微照相(PTA)与显微组织定位对照方法,研究了硼在含铌的超低碳钢铁素体相变之中的分布.

1 实验方法

实验材料由宝山钢铁公司提供.实验用钢的化学成分

(质量分数,%)为: C 0.028, Mn 1.56, S 0.0054, P 0.016, Nb 0.046, B_t 0.0007, B_s 0.0004 (B_t为总硼含量, B_s为酸溶硼含量).在 300 t 顶底复合吹转炉冶炼,通过真空脱气、微 Ti 处理、连铸、热轧、控冷等工艺制备成超低碳贝氏体钢板(厚 7 mm).

钢板切成 20 mm × 10 mm × 3 mm 的薄片,置于 1200 的盐浴中奥氏体化处理 15 min,然后立即转入 700 的锡浴中分别等温处理不同时间再淬入冰盐水中.以样品的宽面为观察面.机械磨抛后,用丙酮紧密地贴上一层三醋酸纤维素探测膜,置于反应堆的热柱中进行中子活化处理,使样品所含的¹⁰B 发生¹⁰B(n, γ)⁷Li 反应,反应产物在探测膜中造成损伤而被记录,其原理见文献[8].

辐照后的样品揭膜,揭下的膜用 NaOH 水溶液侵蚀,然后镀 Cr 以提高衬度,即可在光学显微镜下观察硼的径迹蚀坑,各区域蚀坑密度直接反映该区域硼的浓度.当对应界面处的蚀坑密度增高,蚀坑间连成一体将界面勾画出

^{*}收到初稿日期:1998-04-06,收到修改稿日期:1998-07-09

作者简介:杨善武,男,1963年生,讲师,博士

来,而晶内蚀坑密度低,仍呈离散分布时,即认为该界面上发生了可察觉的硼偏聚。

揭膜后的样品用 0.5% 硝酸无水乙醇溶液侵蚀出金相组织,与相应探测膜上硼的径迹定位对照,即可找出硼在不同组织中的分布规律。金相组织与相应的硼径迹显微照相呈镜面对称,为便于对比,现将径迹显微照相底片反印在相纸上,使其与金相组织方向一致。

2 实验结果

2.1 相变前硼在奥氏体中的分布

径迹显微照相表明,在 1200 °C 保温 15 min 后直接淬入冰盐水中的样品内,晶界上基本不存在硼偏聚(图 1a)。这表明在经过奥氏体化处理后,样品内硼分布基本均匀,并且由于试样薄、冷速快,在淬火冷却过程中来不及发生硼在晶界的非平衡偏聚,故在等温处理的样品中观察到的硼偏聚及硼分布的变化,都应在等温过程中产生的,因而可以通过淬火冷却研究淬火前瞬间样品内的硼分布状况。在 1200 °C 奥氏体化处理后,淬入 700 °C 锡浴等温处理的样品,在等温 5 s 时,硼已在奥氏体晶界上产生明显的偏聚(图 1b)。但金相观察表明,在等温 15 s 时,样品的淬火组织均为马氏体及贝氏体,可见在这时铁素体相变尚未开始。这表明在 700 °C 等温时,硼偏聚是先于相变而发生的。

2.2 硼在铁素体相变中的重分布

随 700 °C 等温时间延长,沿晶界逐渐有铁素体生成。等温 120 s 的样品的径迹显微照相与相应的金相组织定位对照如图 2, 3。

图 2a 中, A, B 为钢中两个含硼夹杂物,它们在金相及 PTA 照片上的位置可以作为图像的定位标准。由图可见,原始奥氏体晶界上,仍有清晰的连续硼偏聚网络(如 C, D 处),但出现了明显的高硼偏聚区(E, F, G 处),以及比 E, F, G 处含硼量略低而失去原晶界形态的区域(如 H, K 处)。对照图 2b 金相照片可见, C 及 D 处对应于比较完整的原始奥氏体晶界,在等温过程中此晶界上尚未发生铁素体转变;在 E, F, G 区域,沿晶界生成了小块(或片状)先共析铁素体,它们基本沿晶界或三晶粒交界处分布,图 2a 中高硼区的形态与这类细小铁素体形态基本一致; H, K 处则对应于较大的铁素体块。

图 3 为等温 120 s 时的另一组对应照片,此视场中铁素体转变比图 2 区域发生得早,沿晶小块铁素体已连成一片,有的区域铁素体已长成大块。图中 A 为用来定位的含硼夹杂, B, C, D 区相当于图 2 中的 H, K 区,这些区域铁素体已长得较大,晶界偏聚已不明显,出现一个对应的比较富硼的区域。由图还可看到,当铁素体进一步长大时(如图中 E, F 区域),该区域中硼的晶界偏聚完全消失,并且铁素体

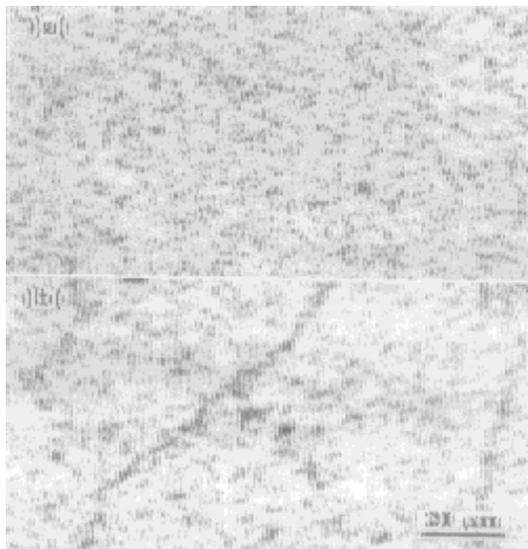


图 1 等温前及 700 °C 等温 5 s 后样品内的硼分布
Fig. 1 The distribution of boron in the specimen before isothermal hold (a) and quenched after isothermally treated at 700 °C for 5 s (b)

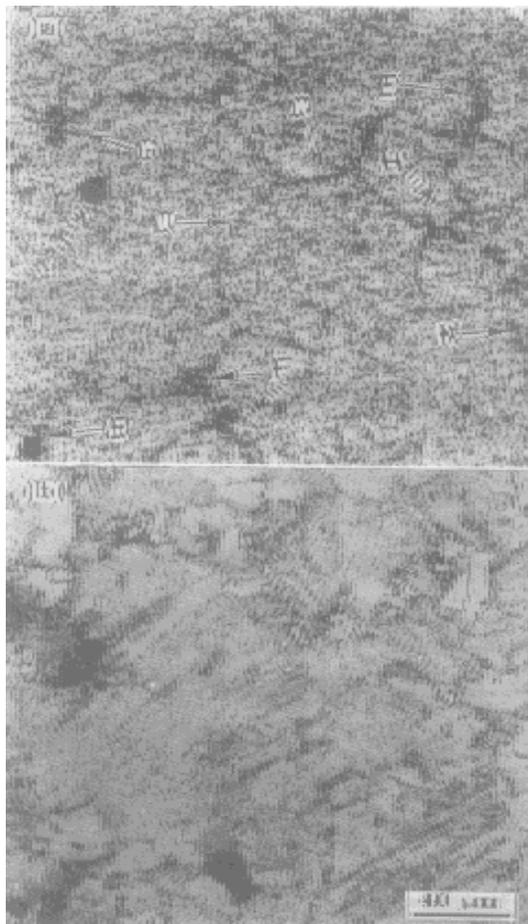


图 2 在 700 °C 等温 120 s 样品的径迹显微照相及对应的金相组织
Fig. 2 Boron distribution revealed by PTA in a specimen isothermally treated at 700 °C for 120 s (a) and optical metallograph of same area (b)

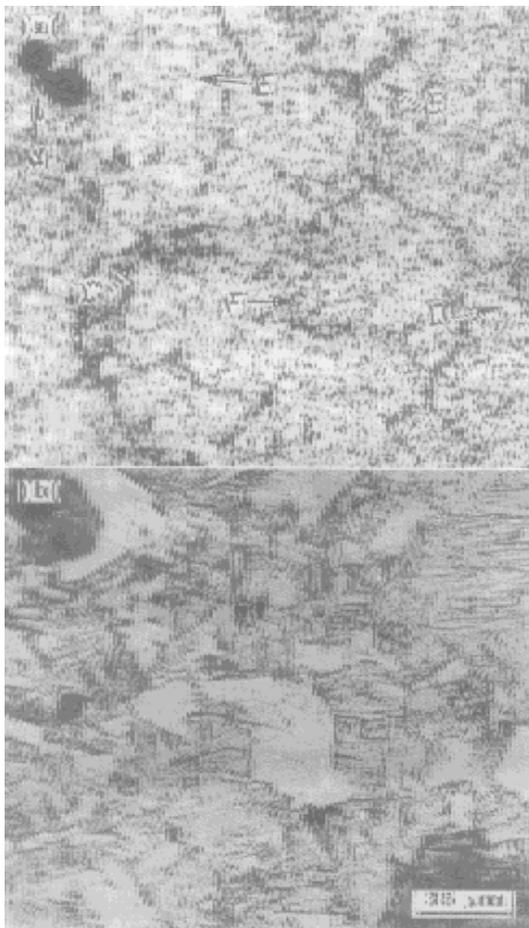


图3 硼在奥氏体和铁素体间的分布

Fig. 3 Boron distribution between austenite and ferrite

(a) image of PTA

(b) optical metallograph of same area

与周围马氏体或贝氏体区的硼浓度也已达到基本一致。

图2, 3的结果可以表达如下:在等温过程早期,硼就会以非平衡偏聚方式很快地在奥氏体晶界形成明显的硼偏聚带。当铁素体转变开始后,在没有被铁素体占据的奥氏体晶界上,保持连续的硼偏聚带,而当在其一侧或两侧有铁素体形成时,连续的硼偏聚带逐渐消散。当沿晶界形成的铁素体较小时(垂直晶界方向尺度 $< 10 \mu\text{m}$),该铁素体区的硼浓度明显高于周围区域(如图2a中E, F, G),当这些小块铁素体长大并相互连接时,该区域硼浓度比小块铁素体略低,但仍明显高于基体,直到这些铁素体继续长大时(如图3中E, F区域),这种硼富集现象基本消除。此外,在铁素体/奥氏体的边界上及新生铁素体/铁素体的边界上,均未观察到的硼偏聚。

3 讨论

3.1 偏聚在奥氏体晶界的硼的存在状态

Morral认为,钢中加硼对铁素体形核有强烈的抑制作用,但它对铁素体长大并无影响^[9]。大量实验表明,硼通过偏聚在奥氏体晶界来阻碍铁素体形核。对于偏聚在奥氏

体晶界的硼,目前尚无有效手段能够分辨是以固溶状态还是以细小的析出相存在,因此对阻碍机制至今仍存在不少争议。但可以预期的是,在晶界上有铁素体长出时,固溶的硼可能受到扰动,而已析出的硼相则不会有多大变化。

本实验表明,在相变发生前,硼已偏聚到奥氏体晶界,铁素体的生成会使原有偏聚减弱以致消失。这样看来,偏聚在晶界的硼大部分是处于固溶状态。本实验也表明,当晶界及其附近总体上硼浓度还很高时,铁素体已可以形核,晶界硼浓度的持续降低主要发生在铁素体长大过程中。

3.2 铁素体相变初期硼分布与相平衡的关系

从已发表的铁-微量硼平衡相图^[10]来看,本实验钢(含酸溶硼量 B_s 为0.0004%)在两相共存时,铁素体内硼含量应明显低于母相奥氏体。当实验钢从高温缓慢冷却(0.5 /s)时,在755—700发生铁素体相变,660以下发生贝氏体相变。径迹显微照相观察表明,沿原奥氏体晶界呈网状析出的铁素体内贫硼。看来在这类钢中,硼在铁素体内的溶解度低于奥氏体,然而前面实验结果又给出,在700等温时,奥氏体中析出的小块铁素体内硼含量明显高于母相奥氏体,只是在长大过程中,铁素体内硼含量才逐渐降低,到较长时间后才与奥氏体持平,这表明铁素体生长不以硼在两相间达到平衡为先决条件。

由于铁素体在奥氏体晶界形核并使原有偏聚消散,看来小块铁素体内富集的硼来自相变前晶界上的原有偏聚。从相变前奥氏体晶界上硼偏聚形成之快(不到5s)来看,这种偏聚主要是淬火诱导的非平衡偏聚,它来源于淬火造成的晶内过饱和空位带着硼原子(空位-硼原子复合体)向晶界的流动^[11],在非平衡偏聚的同时存在硼自晶界向晶内的反向扩散。新相在晶界的形成挡住或减少了流向晶界的空位,反向扩散将会使硼分散到新相之中,导致原有偏聚减弱以至不可见。

3.3 铁素体中富硼的原因

造成初生铁素体中富硼,一种可能是铁素体相变不受硼扩散控制(若铁素体相变受硼扩散控制,硼将首先向奥氏体中富集);另一种可能是,铁素体生长前沿按相图要求,硼含量低于奥氏体,而实验中观察到的富硼现象是由于硼在铁素体中的反向扩散速度低于铁素体生长速度,奥氏体晶界原有偏聚在铁素体生长过程中只来得及在铁素体中分散,而不能赶上并超过移动中的相界扩散到奥氏体中。

已有工作^[1,2]表明,虽然铁素体相变对扩散慢的金属元素的分布可能影响较小,但扩散快的碳将按相平衡要求向奥氏体中偏聚,铁素体相变受碳扩散控制。碳扩散控制生长时,碳在奥氏体中的扩散速度必须大于相界推移速

度. 碳在 α -Fe 中的扩散系数^[12]为

$$D_{C-\text{Fe}}^C = 7 \times 10^{-6} \exp[-(1.34 \times 10^5)/RT] (\text{m}^2/\text{s})$$

根据 Wang 等最近结果^[13], 硼在 α -Fe 中的扩散系数

$$D_{B-\text{Fe}}^B = 1.5 \times 10^{-7} \exp[-(8.86 \times 10^4)/RT] (\text{m}^2/\text{s})$$

700 °C 时, $D_{B-\text{Fe}}^B$ 为 $D_{C-\text{Fe}}^C$ 的 5 倍以上, 因此, 在铁素体中扩散的硼足以追上受碳扩散控制的相界迁移. 实验中看到, 相变前偏聚在原奥氏体晶界的硼, 在铁素体生长过程中不按平衡相图的要求扩散到奥氏体一侧, 而是富集在初生铁素体中, 只能是因为铁素体相变不受硼扩散控制.

对于扩散能力与碳接近的硼在铁素体相变中截然不同的表现, 一种可能的原因是硼和扩散慢的金属元素, 如铌的相互作用, 虽然碳与铌也有很强的相互作用, 但由于硼的浓度远低于碳, 所受影响会大得多.

在铁素体的形核长大过程中, 空位-硼原子复合物将流向铁素体/奥氏体相界, 但由于在实验的相变温度下, 硼的平衡偏聚已很弱, 并且相界是移动界面, 硼不能在其上大量积累, 因此在这类界面上观察不到明显的硼偏聚.

铁素体/铁素体边界或是由原奥氏体晶界转化而来, 或是两块铁素体长到一起而形成, 由以上讨论可知, 在这类界面上也不可能形成偏聚.

4 结论

(1) 在奥氏体晶界偏聚的硼大部分以固溶状态存在, 推迟沿晶铁素体生成, 但当铁素体在奥氏体晶界形成, 它将使晶界上原有偏聚趋于消散, 在铁素体/奥氏体与铁素体/铁素体界面上不发生明显的硼偏聚.

(2) 在单块铁素体的生成与长大过程中, 铁素体中的硼含量可以明显高于奥氏体, 这说明先共析铁素体相变过程并不按相图要求进行, 它不受硼浓度控制.

参考文献

- [1] Hultgren A. *Trans ASM*, 1947; 39: 915
- [2] Ohtsuka H, Ghosh G, Nagai K. *Iron Steel Inst Jpn*, 1997; 37: 296
- [3] Honeycombe R W K. *Met Sci*, 1980; 14: 201
- [4] Militzer M, Pandi R, Hawbolt E B. *Metall Mater Trans*, 1996; 27A: 1547
- [5] Busby P E, Warga M E, Wells C. *Trans AIME*, 1953; 197: 1463
- [6] Busby P E, Wells C. *Trans AIME*, 1954; 200: 972
- [7] Tanaka H, Shibata K. In: Tamura I ed., *Heat & Surface '92, Proc 8th Int Congress of Heat Treatment of Materials*, Kyoto, Japan, 17 - 20 Nov., 1992, Japan Technical Information Service, 1992: 101
- [8] He X L, Chu Y Y. *J Phys*, 1983; 16D: 1145
- [9] Morral J E, Cameron T B. In: Banerji S K, Morral J E eds., *Boron in Steel, Proc Int Symp on Boron Steel*, Warrendale: TMS-AIME, 1979: 19
- [10] Sun Z B, Zhu P F, Lin H G, Yu T S. *A Handbook of Alloyed Steel*, Beijing: The Metallurgical Industry Press, 1984: 185 (孙珍宝, 朱谱藩, 林慧国, 俞铁珊. 合金钢手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 185)
- [11] Williams T W, Stoneham A M, Harries D R. *Met Sci*, 1976; 10: 14
- [12] LeClaire A D. In: Brandes E A ed., *Smithells Metals Reference Book* London: Butterworths, 1983: 13
- [13] Wang W D, Zhang S H, He X L. *Acta Metall Mater*, 1995; 43: 1693