

## 超高碳钢中枣核状马氏体形态及亚结构\*

张占领

(河南科技大学材料科学与工程学院, 洛阳 471003)

柳永宁 于光 朱杰武 何涛

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

**摘要** 超高碳 (1.58%C) 钢中的马氏体相变产物除了板条马氏体、片状马氏体外, 还发现枣核状马氏体. HRTEM 观察表明, 枣核状马氏体的亚结构是高密度位错, 位错密度高达  $10^{13}/\text{cm}^2$ , 未观察到孪晶. 基于盘片状马氏体的理论分析表明, 应变能与马氏体片的临界厚度 ( $2t_0^*$ ) 无关, 而与其临界直径 ( $2r_0^*$ ) 有关; 临界形核功 (相变能垒)  $\Delta G^*$  与马氏体晶核临界厚径比  $t_0^*/r_0^*$  的二次方成反比.  $t_0^*/r_0^* < 1$  时, 马氏体核呈圆片状;  $t_0^*/r_0^* > 1$  时, 晶核呈枣核状; 当  $t_0^*/r_0^* \gg 1$  时, 晶核呈棒状.

**关键词** 超高碳钢, 马氏体相变, 马氏体形态, 位错, 孪晶, 碳化物

中图法分类号 TG142

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2009)03-0280-05

## MORPHOLOGY AND SUBSTRUCTURE OF JUJUBE-STONE-LIKE MARTENSITE IN ULTRAHIGH CARBON STEEL

ZHANG Zhanling

School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003

LIU Yongning, YU Guang, ZHU Jiewu, HE Tao

State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

Correspondent: ZHANG Zhanling, associate professor, Tel: (0379)64231269,

E-mail: zhling@stu.xjtu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50571077 and 50774029) and Science Fund for Distinguished Young Scholars of Henan Province (No.074100510011)

Manuscript received 2008-08-22, in revised form 2008-11-23

**ABSTRACT** In the martensitic transformation of an ultrahigh carbon steel (UHCS) containing 1.58%C, a kind of jujube-stone-like martensite has been observed in addition to lath and twinning martensites. The substructure of the jujube-stone-like martensite is high density dislocation with  $10^{13}/\text{cm}^2$  and no twin has been found. Theoretical analysis based on a disc-like martensite grain shows that the strain energy is not relative to the critical thickness of the disc ( $2t_0^*$ ) but relative to the critical diameter of the disc ( $2r_0^*$ ), and the critical nucleation energy  $\Delta G^*$  is inversely related to the square of the critical aspect ratio,  $t_0^*/r_0^*$ , of martensitic grains. When  $t_0^*/r_0^* < 1$ , martensitic nucleus is disc shape,  $t_0^*/r_0^* > 1$ , the nucleus is jujube-stone-like and  $t_0^*/r_0^* \gg 1$ , the nucleus is rod shape.

**KEY WORDS** ultrahigh carbon steel, martensite transformation, martensite morphology, dislocation, twinning, carbide

钢中马氏体一般分为位错亚结构的板条马氏体和孪晶亚结构的片状马氏体<sup>[1]</sup>. 决定马氏体形态和亚结构的因素是含 C 量. 含 C 量低于 0.60% (质量分数, 下同) 时形成板条马氏体; 高于 1.05% 时形成片状马氏体; 介于这

两者之间时组织是板条马氏体和片状马氏体的混合物, 而没有过渡形态的马氏体<sup>[2-6]</sup>. 然而, 这个规律也有例外. Sunana 等<sup>[7]</sup> 在超高碳钢 (ultrahigh carbon steel, UHCS) 淬火组织中发现大量板条马氏体. Zhu 等<sup>[8]</sup> 在含 1.4%C 的钢中也发现类似现象, 并解释为晶粒尺寸的影响. 超高碳钢含 C 量很高 (1.2%—2.0%), 组织中有大量未溶碳化物. 这些碳化物阻止奥氏体化时晶粒长大, 因而超高碳钢奥氏体化后晶粒超细. 随着晶粒尺寸减小, 位错滑移和孪生剪切应力都升高, 但孪生剪切应力升高速率大于位错滑移剪切应力升高速率, 导致在细晶粒高碳钢中

\* 国家自然科学基金项目 50571077 和 50774029 及河南省杰出青年基金 074100510011 资助

收到初稿日期: 2008-08-22, 收到修改稿日期: 2008-11-23

作者简介: 张占领, 男, 1967 生, 副教授

形成位错亚结构的马氏体<sup>[8]</sup>。有实验表明,随着晶粒尺寸从几百微米减小到几微米,马氏体数量减少,残余奥氏体数量增加<sup>[9-11]</sup>。以 Fe-31.5Ni 钢为例,随晶粒尺寸从 60  $\mu\text{m}$  减小到 0.6  $\mu\text{m}$ ,残余奥氏体量从 5%(体积分数)增加至 74%<sup>[11]</sup>。应力诱导马氏体相变研究表明,奥氏体晶粒超细时,开动马氏体相变需要更高的驱动力<sup>[12,13]</sup>。NiTi 型形状记忆合金马氏体相变的实验和理论研究表明,晶粒尺寸小于 50 nm 后,不能形成马氏体<sup>[14]</sup>。理论计算表明,存在一个临界晶粒尺寸,当晶粒尺寸小于此临界值时,相变阻力急速升高,以致不能发生马氏体相变。以上研究表明,奥氏体晶粒尺寸对马氏体相变终了时的马氏体量有很大影响。然而,鲜有文献报道奥氏体晶粒尺寸细化到一定范围后,马氏体形态和亚结构也会改变<sup>[15]</sup>。本文报道了在超高碳钢中发现的一种亚结构为位错的枣核状马氏体。

## 1 实验方法

实验所用的超高碳钢化学成分(质量分数,%)为 C 1.58, Cr 1.49, Al 1.65, Si 0.40, Mn 0.43, Fe 余量。选用超高碳钢的目的是利用其含有的大量未溶碳化物阻碍奥氏体化时晶粒长大。合金中加入 Cr 可以防止石墨化;加入 Al 有利于抑制网状碳化物生成。超高碳钢研究的创始人 Sherby 研究过类似成分的超高碳钢,见文献[7]。用真空感应炉熔炼超高碳钢,钢锭先锻造成截面  $50 \times 50 \text{ mm}^2$  的方坯,然后热轧成直径 18 mm 的棒条,再经过球化退火处理使碳化物球化。退火工艺为 815  $^{\circ}\text{C}$  (略高于加热时奥氏体转变开始温度  $A_1$ ) 保温 20 min,然后以 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的冷却速率冷至 750  $^{\circ}\text{C}$  出炉空冷。把球化的超高碳钢加工成直径 15 mm  $\times$  15 mm 圆柱试样。试样在 860  $^{\circ}\text{C}$  加热 50 min 奥氏体化后油冷淬火获得马氏体组织。860  $^{\circ}\text{C}$  介于  $A_1$  和完全奥氏体化温度  $A_{\text{cm}}$  之间,处于奥氏体加渗碳体两相区,组织中有大量未溶碳化物可阻碍奥氏体晶粒长大。因此,高碳钢通常在此温度区间淬火。淬火后测得晶粒尺寸为 4—5  $\mu\text{m}$ 。用扫描电镜(SEM)和高分辨透射电子显微镜(HREM, JEM-2100F)观察马氏体形态和亚结构。

## 2 实验结果与分析

超高碳钢经过热轧和球化处理后的组织如图 1 所示。可见,组织为超细等轴铁素体基体上分布着球状碳化物。用截线法测得铁素体的晶粒尺寸为 4—5  $\mu\text{m}$ ,晶界和晶粒内部碳化物颗粒的平均尺寸分别为 0.7 和 0.3  $\mu\text{m}$ ,碳化物颗粒间距 0.3—2.0  $\mu\text{m}$ 。试样在 860  $^{\circ}\text{C}$  淬火的组织如图 2 所示。图中 C 为未溶碳化物, T 为孪晶马氏体, L 为板条马氏体,看上去像枣核样的马氏体用 J 表示。图 2 中有大量未溶碳化物,马氏体被限制在碳化物围成的区域内,马氏体长度为 0.5—1  $\mu\text{m}$ 。通常认为最长的马氏体片长度等于原始奥氏体晶粒直径,而在 860  $^{\circ}\text{C}$  淬火组织中

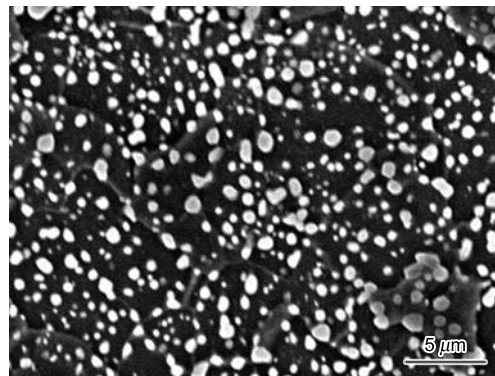


图 1 超高碳钢球化退火后组织形貌

Fig.1 SEM micrograph of the ultrahigh carbon steel containing 1.58%C (UHCS) after spheroidizing at 815  $^{\circ}\text{C}/20 \text{ min}$ , 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  cooling to 750  $^{\circ}\text{C}$ , A.C., carbide particles distributed in ferrite matrix

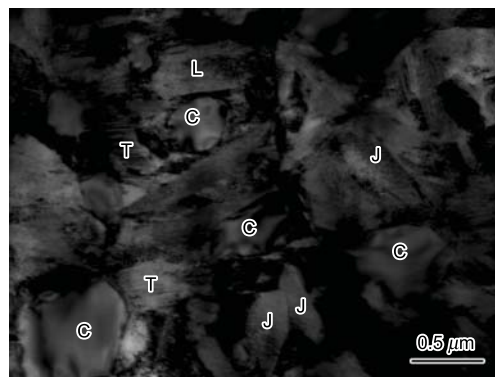


图 2 含 1.58%C 超高碳钢 860  $^{\circ}\text{C}$  淬火组织 TEM 形貌

Fig.2 TEM micrograph of the UHCS oil-quenched after austenitizing at 860  $^{\circ}\text{C}$  (C—undissolved carbides, T—twin martensites, L—lath martensite, J—jujube-stone-like martensites)

的马氏体晶粒长度(0.5—1  $\mu\text{m}$ )远小于奥氏体晶粒尺寸(约 5  $\mu\text{m}$ )。这是由于大量均匀分布的未溶碳化物限制了马氏体晶粒尺寸。

未溶碳化物与片状马氏体是常见的高碳钢显微组织,形成板条马氏体和枣核状马氏体是高碳钢马氏体相变的反常组织。文献[7, 8]曾报道过超高碳钢中出现板条马氏体,认为这种现象与晶粒细化有关。文献[15]报道了含(0.5%—1.2%)C的碳钢淬火组织中出现了枣核状马氏体,受当时实验条件所限,未观测枣核状马氏体的亚结构。此后再没有关于此问题的进一步研究报道。本实验发现的枣核状马氏体的二维形态像如图 3 所示。可见,枣核状马氏体的长径比小于传统片状马氏体的长径比,而且没有中脊,与通常高碳钢中的片状马氏体不同。为了进一步弄清枣核状马氏体的三维形态,在透射电镜下大角度范围内倾转样品观察其形态。图 3a 和 b 中标记为 J 的枣核状马氏体为同一马氏体,后者相对于前者绕长轴转了 22 $^{\circ}$ ,马氏体形态保持不变,表明枣核马氏体的三维形态是一个长的椭球体,而不是透镜状或板条状。

图 4a 是枣核状马氏体的高分辨电镜 (HREM) 像, 插图是 HREM 像的 Fourier 变换图, 入射电子束的方向平行于马氏体的 [001] 方向. 为使晶格像更清楚, 只选择 Fourier 变换图中的 4 个基本衍射点 (图 4a 的插图中圆圈标记) 进行 Fourier 逆变换, 生成再生像, 如图 4b 所示, 插图是再生像的 Fourier 变换图. 晶向指数标记在 HREM 像和再生像中. 可以看出, 再生像的衍射图与 HREM 像的衍射图相同 (说明在用 HREM 像的基本衍射点进行 Fourier 逆变换生成再生像的过程中, 相结构保持不变, 只是去除了噪声, 再生像是 HREM 像的真实反映). 从图 4b 可以看出, 再生像中晶格条纹不直, 且有许多灰暗、模糊的区域, 这些区域中晶格条纹严重扭曲; 每个模糊区域中都有一个或多个位错. 绝大多数位错都是刃型位错, 插入的半原子面是 (110) 和  $\bar{1}\bar{1}0$ , 这些面都是 bcc 晶体的原子密排面. 图 4b 中 A 区是由于在  $\bar{1}\bar{1}0$  滑移面上

的 2 个异号位错滑移, 使插入半原子面移动到同一平面而形成的一个空位串; 空位串周围原子缩陷, 晶格严重扭曲. 图 4b 中 B 区是一个晶格扭折, 扭折与  $\bar{1}\bar{1}0$  方向成  $45^\circ$  角. 这种扭折看上去不像是由位错或孪晶引起. 图 4b 视域里可识别位错共有 49 个, 位错密度约  $10 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ , 与晶体剧烈变形后的位错密度相当<sup>[16,17]</sup>, 远高于通常板条马氏体中的位错密度  $(0.3-0.9) \times 10^{12}/\text{cm}^2$ <sup>[18]</sup>; 整个视域中看不到孪晶. 这可能是由于位错密度太高导致应变能太高, 使得孪生不能发生.

为了更清楚地观察位错排列, 将图 4b 中 C 区、D 区放大并描绘成网格, 分别如图 5a 和 b 所示. 从图 5a 可以看出, 位错 1, 2 和 3 排列在与  $\bar{1}\bar{1}0$  方向夹角接近  $45^\circ$  的方向上, 在这个方向上的正位错对、负位错对的相互作用能都是最低的<sup>[19]</sup>. 位错 1 和 3 位于  $\bar{1}\bar{1}0$  滑移面上, 是一对异号位错, 形成位错偶. 位错 2 位于 (110) 面上,

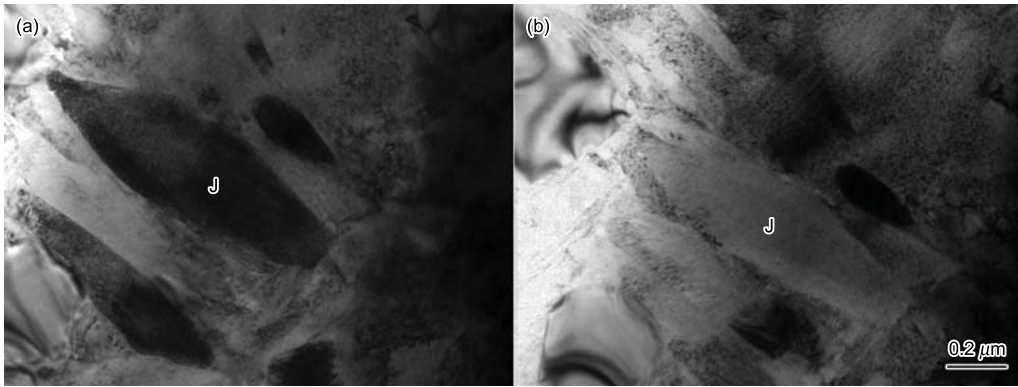


图 3 含 1.58% C 超高碳钢 860 °C 淬火组织中枣核状马氏体旋转前后的 TEM 形貌

Fig.3 TEM photographs of a jujube-stone-like martensite grain in the steel quenched at 860 °C before (a) and after (b) rotating 22° about its long axis

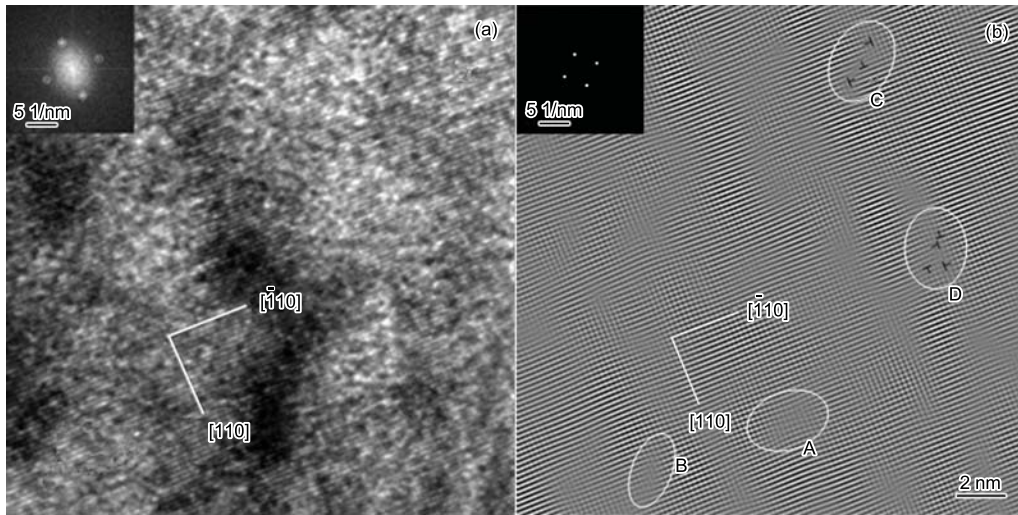


图 4 枣核状马氏体 HREM 像及其 4 个基本衍射作 Fourier 逆变换得到的再生像

Fig.4 HREM image of jujube-stone-like martensite (shown by J in Fig.3) with [001] orientation and its Fourier diffractogram (a) and processed image obtained by inverse Fourier transformation of the four spots marked in the inset of Fig.4a and its Fourier diffractogram (b) (A—vacancy string, B—kink band, analysis of C and D see Fig.5)

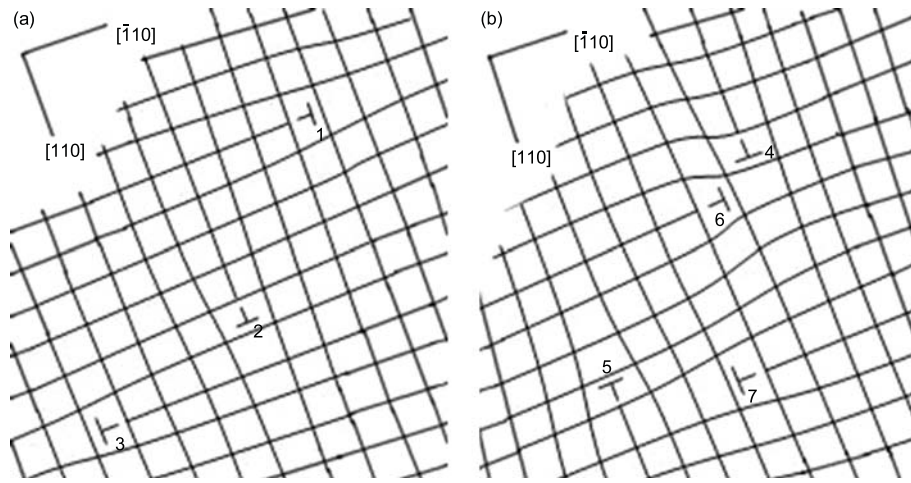


图 5 根据图 4 中 C, D 区描绘的位错分布示意图

Fig.5 Schematic drawings of the dislocation arrangements corresponding to the marked regions C (a) and D (b) in Fig.4

停留在位错 1 和位错 3 的应力场中, 进一步降低这个位错偶的应变能. 图 5b 中有 2 个位错偶: 位错 4 和 5, 位错 6 和 7; 2 个位错偶都与  $[\bar{1}10]$  方向成  $45^\circ$  夹角. 这种排列使 2 个位错偶的应变能低于它们相互独立时的应变能.

### 3 讨论

本实验所用的钢含 C 量高达 1.58%, 在  $860^\circ\text{C}$  保温 60 min 后奥氏体中的 C 含量可高于 1.0%<sup>[20]</sup>. 根据传统金属学知识, 此时淬火形成的马氏体的亚结构应是 100% 孪晶<sup>[1]</sup>. 而本实验在此条件下观察到一种枣核状马氏体, 长径比为 3 : 1—5 : 1, 远低于高碳钢中常规处理条件下 (加热温度较高、时间较长) 片状马氏体的长径比<sup>[1,11]</sup>; 此外, 枣核状马氏体的亚结构是高密度位错, 而普通高碳钢中片状马氏体的亚结构是孪晶. 超高碳钢淬火前的组织与其它高碳钢的重要区别是奥氏体晶粒超细且含有大量未溶碳化物. 淬火时马氏体被限制在碳化物之间, 马氏体晶粒非常细, 为  $0.5\text{--}1.0\ \mu\text{m}$ . 这是马氏体相变产生新现象的主要原因.

假设马氏体核是一个直径  $2r_0$ , 厚度  $2t_0$  的圆片, 相变时在圆片中有一个剪切应变  $\gamma$ . 根据热力学定律, 形成圆片状马氏体核时, Gibbs 自由能表达式为<sup>[1]</sup>

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r_0^2 t_0 \Delta G_v + 2\pi r_0^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r_0 t_0^2 \gamma^2 \mu \quad (1)$$

式中:  $\Delta G_v$  是单位体积马氏体相变的化学驱动力, 由奥氏体与马氏体的 Gibbs 自由能的差值决定;  $\sigma$  是单位面积界面能;  $\gamma$  是切应变;  $\mu$  是剪切模量. 式中右边第一项是驱动力, 第二项是表面能, 第三项是应变能, 后两项是马氏体相变阻力. 对式 (1) 中变量  $r_0$  和  $t_0$  分别求偏导数, 并令其等于零, 整理后得到临界值  $r_0^*$  和  $t_0^*$

$$r_0^* = \frac{4\sigma\mu\gamma^2}{(\Delta G_v)^2} \quad (2)$$

$$t_0^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (3)$$

将式 (2) 和 (3) 带入式 (1), 形成马氏体所需的最小能量为

$$\Delta G^* = \frac{32\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(\Delta G_v)^4} \gamma^4 \mu^2 \quad (4)$$

与凝固和沉淀析出时形成球形晶核不同, 马氏体相变的临界能  $\Delta G^*$  与剪切应变  $\gamma$ 、表面能  $\sigma$  和自由能差  $\Delta G_v$  有关. 式 (3) 除以式 (2) 可得厚径比

$$\frac{t_0^*}{r_0^*} = \frac{\Delta G_v}{2\mu\gamma^2} \quad (5)$$

将式 (5) 带入式 (4) 得

$$\Delta G^* = \frac{8\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2 (t_0^*/r_0^*)^2} \quad (6)$$

由式 (6) 可以看出, 片状马氏体临界形核功  $\Delta G^*$  与马氏体片的厚径比有关, 即与厚径比的二次方成反比. 由于初生马氏体片尺寸限制在奥氏体晶粒内, 晶粒尺寸减小时  $r_0^*$  也将减小. 如果厚径比不变, 奥氏体晶粒减小至一定程度时, 圆片的厚度将非常小, 其限度为 1 nm. 若厚径比为  $1/40$ <sup>[1]</sup>, 则  $r_0^*$  为 40 nm, 奥氏体晶粒直径为 80 nm. 这个尺寸可能是形成马氏体的最小奥氏体晶粒尺寸, 但几乎从未观察到如此薄的马氏体圆片. 由式 (3) 可以看出, 临界厚度  $t_0^*$  由表面能  $\sigma$  和自由能差  $\Delta G_v$  决定, 而与应变能无关. 这意味着厚度  $t_0^*$  是与材料有关的常数, 仅由材料的属性和过冷度决定; 当 C 含量和过冷度一定时,  $t_0^*$  就是确定的. 当奥氏体晶粒尺寸减小时,  $t_0^*/r_0^*$  的值将增大, 根据式 (6), 临界形核功  $\Delta G^*$  将降低, 即马氏体相变的能垒将降低, 马氏体相变容易进行. 当  $t_0^*/r_0^* < 1$  时, 晶核呈圆片形,  $\Delta G^*$  较高; 当  $t_0^*/r_0^* > 1$  时,  $\Delta G^*$  较低, 晶核呈枣核状; 当  $t_0^*/r_0^* \gg 1$  时, 晶核呈棒状. 另一方面, 由式

(2) 可以看出,  $r_0^*$  与应变有关. 对于圆片状, 当  $r_0^*$  在各个半径方向同时减小时, 圆片将保持圆形. 然而, 马氏体相变时存在惯习面和孪生有利方向或滑移有利方向, 即便在同一个平面内, 在各个方向上的变形也会是不相等的. 因此,  $r_0^*$  不是在所有方向等量减小, 而会形成椭圆 (半轴长  $r_1$  和  $r_2$ ), 最终形成的形状为  $t_0^* < r_1 < r_2$ . 当  $r_1$  减小至接近  $t_0^*$ , 形状变成长椭球体, 即是实验中观察到枣核状马氏体.

#### 4 结论

(1) 高碳钢中马氏体形态和亚结构除与 C 含量有关外, 还与奥氏体晶粒尺寸有关. 当晶粒尺寸减小至约  $5 \mu\text{m}$ 、未溶碳化物间距约  $1 \mu\text{m}$  时, 淬火组织中除了板条和片状马氏体, 还发现了枣核状马氏体.

(2) 枣核状马氏体的亚结构是高密度位错; 多数位错结合成位错偶, 位错连线与滑移面法线成  $45^\circ$  角. 枣核状马氏体中位错密度高达  $10^{13}/\text{cm}^2$ , 未出现孪晶.

(3) 临界形核功 (相变能垒)  $\Delta G^*$  与马氏体晶核厚径比  $t_0^*/r_0^*$  的二次方成反比.  $t_0^*/r_0^* < 1$  时, 马氏体核呈圆片状,  $\Delta G^*$  较高;  $t_0^*/r_0^* > 1$  时, 晶核呈枣核状;  $t_0^*/r_0^* \gg 1$  时, 晶核呈棒状,  $\Delta G^*$  较形成其它形态晶核的低.

#### 参考文献

[1] Porter D A, Easterling K E. *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2nd Ed., London, New York: Chap-

- man & Hall, 1992: 383
- [2] Marder A R, Krauss G. *Trans Am Soc Met*, 1967; 60: 651
- [3] Magee C L, Davies R D. *Acta Metall*, 1971; 19: 345
- [4] Speich G R, Leslie W C. *Metall Trans*, 1972; 3: 1043
- [5] Xu Z Y. *Acta Metall Sin*, 1979; 15: 329  
(徐祖耀. 金属学报, 1979; 15: 329)
- [6] Krauss G. *Mater Sci Eng*, 1999; A40-57: 273
- [7] Sunana H, Wadsworth J, Lin J, Sherby O D. *Mater Sci Eng*, 1979; 38: 35
- [8] Zhu J W, Xu Y, Liu Y N. *Mater Sci Eng*, 2004; A385: 440
- [9] Hayzelden C, Cantor B. *Acta Metall*, 1986; 34: 233
- [10] Kajiwara S, Ohno S, Honma K. *Philos Mag*, 1991; 63A: 625
- [11] Durlu T N. *J Mater Sci Lett*, 1997; 16: 320
- [12] Guimaraes J R C. *Scr Mater*, 2007; 57: 237
- [13] Guimaraes J R C. *Mater Sci Eng*, 2008; A475: 343
- [14] Waitza T, Antretter T, Fischer F D, Simhad N K, Karnthaler H P. *J Mech Phys Solids*, 2007; 55: 419
- [15] Tan Y X, Li G, Zhu R H, Wang J Y. *Met Sci Technol*, 1992; 3: 37  
(谈育煦, 李刚, 朱蕊花, 王静宜. 金属科学与工艺, 1992; 3: 37)
- [16] Christian J W. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Oxford: Pergamon Press, 1965: 294
- [17] Saha P, De M, Kajiwara S. *J Alloys Compd*, 2002; 346: 158
- [18] Speich G R. *Metall Trans*, 1972; 3: 1043
- [19] Haasen P. *Physical Metallurgy*, 2nd Ed., Cambridge: Cambridge University Press, 1986: 255
- [20] Eric M T, Chol K S, Donald R L, Sherby O D. *Metall Mater Trans*, 1996; 27A: 111