

马氏体相变研究的一些进展

徐祖耀

(上海交通大学材料科学系)

【摘要】 综述作者在马氏体相变研究中的一些新进展,包括:无扩散相变中存在间隙原子的扩散,铁基合金马氏体相变热力学,奥氏体状态对马氏体相变的影响,淬火钢中等温马氏体的形成,回火马氏体致脆的新机制,热弹性马氏体相变热力学,以及马氏体相变晶体学等。其中部分工作得到国家自然科学基金委员会的资助。

一、序 言

相变是材料科学的一个重要组成部分,马氏体相变则在结构相变中占主要地位。我国早在西汉时期就已应用马氏体相变,如将钢剑淬火,以求强化。1895年法国学者将淬火钢的组织命名为马氏体,钢在淬火中的相变过程就称为马氏体相变。1924年 Bain 首先发现,在预先抛光钢试样的表面上形成马氏体后出现皱纹(浮突),并提出著名的 Bain 应变。30年代后期发现一些铜合金中具有和钢中类似的马氏体相变。含高碳(0.6%以上)、中碳(0.3—0.6%)钢中马氏体的强度很高,但前者较脆,低碳钢中马氏体具有相当强度,兼有良好的韧性。淬火钢在工业上的大量应用促使马氏体相变研究的蓬勃开展,研究成果又推动了新材料和热处理新工艺的发展。如马氏体相变诱发塑性的实验和理论指导了相变塑性钢在60年代的问世,采用相变塑性钢制作的工件,使用寿命大大提高。30年代发现 Cn-Zn 合金的热弹性马氏体相变,70年代利用热弹性马氏体相变开发了形状记忆合金,这些合金随温度的改变呈现不同的形状,正钦誉于工业界。在陶瓷材料中,利用 ZrO_2 的马氏体相变改善陶瓷的脆性已为举世所瞩目。由于不少金属材料和非金属材料中存在马氏体相变,利用马氏体相变的规律可以控制一些材料的性能,因此,马氏体相变研究具有重要的理论价值和实用意义,受到各国的重视。国际马氏体相变学术会议自1976年在日本召开以来,已相继在苏联、美国、比利时、日本、澳大利亚等国共召开了六届。1992年又将在美国加州召开第七届会议。我国自1984年以来也已先后召开了三届全国马氏体相变讨论会。研究的内容遍及马氏体相变热力学、动力学、形核和长大,形态学、晶体学和预相变等,近年来涌现出大量对形状记忆材料的研究成果。本文仅概述作者近期的工作结果,其中部分工作得到国家自然科学基金资助。

二、无扩散相变中存在间隙原子的扩散

马氏体相变是主要的无扩散型相变。经典概念认为,在含间隙原子(如碳)的合金中(如 Fe-C),当马氏体相变时,铁和碳都是不扩散的。我们在 Thomas 等实验的基础上,证明低碳马氏体形成时同时可能存在碳的扩散^[1,2]。这不但揭示了马氏体相变的本质,而且能清晰地论

证低碳钢经淬火后存在马氏体和残余奥氏体(富碳)组织,从而呈现良好的韧性,这对低碳马氏体组织钢在工业中的应用具有指导意义。

Thomas 等以电子显微镜及原子探针的精细实验得到:在含 0.27% 碳的合金钢中,马氏体条间的残余奥氏体含碳量增至 0.4—1.04%。这是一项很重要的实验结果,但不能由此断定,碳的扩散是在马氏体形成的同时,还是马氏体形成以后进行的。我们以理论计算结合电镜实验做出以下结果:以化学势梯度估算了含 0.27% 碳的钢中形成条状马氏体时,条间残余奥氏体富碳至 1.04% 所需的时间为 10^{-4} 秒(在马氏体内位错分布有利碳扩散的极端情况下约为 2×10^{-7} 秒);以溶质原始均匀分布、界面浓度保持恒值的边界条件,对扩散方程求解,较准确地求出马氏体内碳原子均匀化为 0.22% 所需扩散的时间为 7.25×10^{-3} 秒,奥氏体内碳分均匀化达 1.04% 所需的时间为 2×10^{-2} 秒;条状马氏体长大时碳向界面扩散,使界面浓度达 1.04% 的时间为 3.2×10^{-4} 秒(在极端情况下为 10^{-7} 秒)。将马氏体内碳原子扩散所需的时间 7.25×10^{-3} — 10^{-7} 秒和条状马氏体形成的时间 10^{-3} — 10^{-6} 秒作比较,可见碳的扩散跟得上或稍落后于条状马氏体的形成,证明低碳马氏体形成时可能存在碳的扩散。在含低碳(0.1% C)的低 Ni-Cr 钢中,在条状马氏体形成的同时,还出现由高碳奥氏体转变而成的孪晶马氏体,也说明马氏体相变时存在碳由马氏体向奥氏体的扩散。

我们的工作配合 Thomas 等漂亮的实验结果,较严格地揭示了无扩散相变中存在间隙原子的扩散。因此在定义马氏体相变时,应着重指明:仅仅置换原子为无扩散的^[3];并由于碳的扩散有力地论证了马氏体条间存在富碳的残余奥氏体,而这些条间奥氏体正是条状马氏体组织呈现良好韧性的主要原因;要使低碳钢淬火后(形成低碳马氏体)保持其良好的韧性,就必须注意奥氏体的稳定化。这些为低碳钢的有效应用指明了理论依据和可靠途径。

三、马氏体相变热力学

热力学研究能判定自然界某些过程在一定条件下能否发生。马氏体相变热力学研究的主要任务在于理论上求出材料开始发生马氏体相变的温度 M_s 。这个温度不但是制定材料热处理工艺的一个主要参数,也往往表征材料经淬火后的性能(如脆性)。一般, M_s 决定于材料的成分、材料的颗粒大小和淬火前材料的状态(内部缺陷以及原子排列)。因此马氏体相变热力学的研究不但能揭示材料相变(以及由此而引起的内部组织改变和性能改变)的一些自然规律,解释一些实验现象,更重要的是为新材料的成分设计和加工工艺设计提供基础。铁基合金马氏体相变热力学在 40 年代已具雏形,但不能由热力学直接计算出 M_s ;铜基合金马氏体相变的热力学问题仅在 1979 年略有涉及,很不成熟。近 10 年来我们对铁基和铜基合金马氏体相变热力学研究取得了重要进展,可由热力学计算出铁碳合金、铁合金(如 Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Cr, Fe-Si)、三元合金钢(如 Fe-Ni-C, Fe-Mn-C)、多元合金钢以及铜基合金(如 Cu-Zn, Cu-Al 和 Cu-Zn-Al)的 M_s ,并与实验值很好符合。还能预测(实验方法目前还无法胜任的)钢经渗碳后在渗层中不同部位的 M_s (以及残余奥氏体的含量),以及铜合金在热弹性马氏体相变中,母相原子的有序状态对 M_s 的影响。

对于在铁基合金中,面心立方奥氏体变为体心立方(或四方)马氏体的热力学研究,以往由于对非化学自由能项估算困难,以致不能成功地由热力学直接求得 M_s ,几十年来这项研究停

滞不前。作者根据新近研究结果,提出非化学自由能以母相的屈服强度 σ 和马氏体内储存能(后者几乎为常数项)为参数,即以 $(2.1\sigma+900)$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)表述^[4];改进和发展了热力学模型(包括 Fisher 模型、KRC 模型和 LFG 模型^[5,6]以及中心原子模型^[7],得到了满意的结果^[4-8]。

对 β -Cu 基合金的研究,解决了有序化热力学,利用相图或原子间交换作用可建立规则溶液模型,奠定了热弹性马氏体相变热力学的基础。发展了 Cu-基合金马氏体相变中测定非化学自由能的实验方法^[9-12],丰富了相变学科的内容,也对发展和应用形状记忆材料大有裨益。例如,Cu-Zn-Al 形状记忆合金的 M_s 温度和成分的关系目前有几种不同的经验公式,在工业使用上莫衷一是,本工作证明,这是由于所用不同淬火方法所造成的。Cu-Zn-Al 高温母相可呈现不同的原子有序状态,可由热力学求出不同的 M_s 温度。国内外研究工作得出 Cu-Zn-Al 在略低于 M_s 等温时,会形成所谓“等温马氏体”。我们的工作证明,这绝不是等温马氏体,而是在等温时母相的有序态改变,使 M_s 不断升高,继续形成变温马氏体。形状记忆合金中 M_s 是一个重要的参量,热力学研究不但阐明 M_s 不仅与母相和马氏体相中近邻原子间的作用力常数有关,还和这两相的相对能量有关,并可由郎道理论中自由能方程的参数来定量表述^[13]。通过热力学计算可直接求出工程界所需要的 M_s , 判别和解释现有的实验现象和数据,以及定量预测不同淬火态时 M_s 的变化。这些对铜基形状记忆合金的成分设计、热处理工艺的制定至关重要。

四、奥氏体状态对马氏体相变的影响

研究母相(奥氏体)状态对马氏体相变开始发生温度 M_s 和对所得马氏体的形态的影响,能揭示相变的本质,也为材料的工艺设计提供基础。以往由于实验方法不尽妥善,或由于理论分析不够深入,对一些主要影响因素(如母相晶粒大小)迄未能得出明确的概念。近年来我们在淬火空位、奥氏体固溶强化及晶粒大小对马氏体相变的影响方面作出了实验结果和理论上的定量阐释。

我们引用点缺陷与位错交互作用的理论,分析了 Fe-Ni 合金淬火温度(空位浓度)对 M_s 的影响。从实验得到,Fe-Ni 合金在 900℃ 以上淬火,随淬火温度的提高, M_s 下降。 M_s 的下降值可由空位集团(空位对)形成能、空位与位错交互作用能和淬火温度为参数的方程式表示,据此所求得的 Fe-Ni 中单空位形成能是合理的^[14]。因此,得到一个明确的结论:随淬火温度的升高,当晶粒大小恒定时,材料中淬火空位浓度增高,淬火空位集团钉扎位错,使奥氏体强化,从而使 M_s 下降。工作还证明,在 800℃ 附近,奥氏体内原子呈现短程有序态,出现屈服强度的峰值,呈现有序强化, M_s 也呈谷值。

测得 Fe-Ni-C^[3,15]和 Fe-Mn-C 合金^[3]中,奥氏体固溶强化和 M_s 的线性关系,这与热力学研究工作所导得的关系一致;并得到奥氏体固溶强化对马氏体亚结构的影响,推得基体的屈服强度与滑移和孪生临界分切应力的关系,并由此导得奥氏体由滑移机制改变为孪生机制的临界 M_s 值。

由 Cu-Zn-Al 实验明确得到:母相晶粒直径的负 1/2 次方与 M_s 呈线性关系^[13],这与母相晶粒大小与其屈服强度的关系相似;可以认为细化晶粒由于提高屈服强度而使切变困难, M_s 下降。

五、淬火钢中的等温马氏体相变

有些钢经淬火,进行了变温马氏体相变以后,还能再进行等温马氏体相变,但对其动力学、机制及对钢的性能影响未作详细研究。我们的早期金相研究发现,1.4C-1.4Cr 钢经淬火后,其中残余奥氏体会发生等温马氏体相变,可由变温马氏体继续长大,或在残余奥氏体内重新进行马氏体形核及长大。近年研究揭示^[16],GCr15 钢中残余奥氏体内形成等温马氏体的动力学的 TTT 曲线也呈字母“C”形特征。等温马氏体相变分两个阶段:在第一阶段,形成量较少,但速率较大,其长大速率与温度的倒数($1/T$)呈线性关系(而形核速率与 $1/T$ 不呈线性关系),其激活能为 $91.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与碳在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的扩散激活能相当。此时,变温马氏体点阵常数改变, c/a 值减小,证明第一阶段是由变温马氏体内碳的扩散和碳化物的沉淀,减低了相界面的应变能,使变温马氏体在等温过程中长大;在第二阶段,其形核率与 $1/T$ 呈线性关系,得到激活能为 $130\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,认为是基体中缺陷(包括位错)组态改变,使马氏体重新形核并长大。

淬火钢中等温马氏体的形成,使残余奥氏体受压应力,这就提高了残余奥氏体在降低温度、或在受到反复应力作用时诱发马氏体相变的稳定性,因此可以提高轴承钢的尺寸稳定性,并且使接触疲劳寿命同步增长^[16]。

这项工作揭示了淬火钢中等温马氏体相变的动力学特征,以及形核和长大机制;还指出轴承钢工件在热处理流程中,增加等温过程便可提高使用寿命。

六、回火马氏体致脆的新机制

早在 40 年代就已发现高强度钢淬火后,在回火时出现的马氏体致脆现象,但致脆机制迄无定论,主要有自马氏体析出碳化物及自奥氏体析出碳化物为基础的两种不同观点。作者研究表明^[17]:含 0.27% 碳钢在 400—1000K 间回火时,奥氏体分解的总驱动力大于马氏体的分解(在 600K 时约大 1 个数量级);但自马氏体析出渗碳体的形核(长大)驱动力远大于自奥氏体析出的,前者的长大速率比后者的约大两个数量级;渗碳体自马氏体析出的孕育期比自奥氏体析出的约小 1 个数量级。由此可以推断,在回火时渗碳体先由马氏体内析出,当回火时间较长时,由于奥氏体分解的总驱动力较大,同时由于析出一定数量的渗碳体后,马氏体的收缩将使条间奥氏体受到张应力,促使条间奥氏体分解,使马氏体被脆性的渗碳体所包围。因此提出,回火马氏体致脆的新机制为马氏体分解和奥氏体分解先后互相关连的过程,杂质在原始晶界的偏聚并非回火马氏体致脆的先决条件。机制的进一步阐明,有利于低碳淬火钢的合理应用,以避免致脆。例如,短时间经致脆温度回火不会引起脆性;低碳淬火钢在致脆温度下工作(如炮弹),需在钢中添加奥氏体稳定元素(如镍)以避免脆裂等。

七、马氏体相变晶体学

30 余年来马氏体相变晶体学表象理论被广泛应用,它对 Au-Cd 合金及铁基的(3, 10, 15)

马氏体中马氏体相变晶体学参数的预测与实验值相符,这证明了理论的正确性;但对 Cu-Zn 和 Cu-Al-Ni 合金则需加以发展。我们应用 W-L-R 理论于 Cu-Zn-Al 合金,求得其热弹性马氏体的惯习面为 $(\bar{1}, 7.71, 9.32)$ 与实验值 $(\bar{1}, 6.88, 7.90)$ 相差仅 1.6° , 吻合得较好^[18], 证明原始的表象理论有其生命力。

马氏体相变过程中,新、旧相之间具有对称联系。在 Cu-Zn-Al 形状记忆合金中马氏体呈自协作,每组自协作组织之间也具对称联系。应用群论可以深入分析马氏体相变中的对称关系。我们尝试以群论计算 Cu-Zn-Al 合金中马氏体的变态数,取得了成功^[18]。群论对马氏体相变晶体学的应用还有待延伸和深化。

八、一些希望

自 1924 年 Bain 开始研究马氏体相变迄今已历 60 余载,但人们对马氏体相变的认识还远不够深入,很多问题有待解决,其中包括形核和长大、动力学上不同特征的本质和联系、惯习面的成因等等,这些问题在实际应用中也有重要意义。例如目前工程上大量应用淬火钢,其中都含有残余奥氏体,制成工件后,在使用过程中复杂应力状态下的残余奥氏体将转变为马氏体。人们如能掌握这些相变的规律,就能加以利用,对工件作适当控制,以延长工件的使用寿命,取得巨大的效益。因此,对于这类具有重要应用前景的问题,我国材料科学界还应给予关注。我们也诚挚希望科学基金会等有关部门,重视相变学科的作用,扶植我国已拥有的一支具有相当工作基础和研究水平的相变研究队伍,不失时机地创造条件,以继续提高我国的相变研究工作和发展我国的材料科学。

参 考 文 献

- [1] 徐祖耀,李学敏,金属学报,19(1983),A83,A505.
- [2] T. Y. Hsu (徐祖耀),Li Xuemin,Scripta Metall.,17(1983),1285.
- [3] 徐祖耀,金属学报,27(1991),(3),A161.
- [4] T. Y. Hsu (徐祖耀),J. Mat. Sci.,20(1985),23.
- [5] T. Y. Hsu (徐祖耀),et al.,J. Mat. Sci.,18(1983),3026.
- [6] T. Y. Hsu (徐祖耀),Chang Hongbing,Acta Metall.,32(1984),343.
- [7] 徐祖耀,潘牧,金属学报,25(1989),A250.
- [8] Hongbing Chang,T. Y. Hsu (徐祖耀),Acta Metall.,34(1986),333.
- [9] Zhox Xiaowang,T. Y. Hsu (徐祖耀),Acta Metall.,37(1989),3085.
- [10] T. Y. Hsu (徐祖耀),Zhon Xiaowang,Acta Metall.,37(1989),3091.
- [11] X. W. Zhou, T. Y. Hsu (徐祖耀),Acta Metall. Mater.,39(1991),1041;1045.
- [12] T. Y. Hsu (徐祖耀),et al.,Scr. Metall. Mater.,25(1991),165.
- [13] Wu Jianxin, Jiang Bohong, T. Y. Hsu (徐祖耀),Acta Metall.,36(1988),1521.
- [14] T. Y. Hsu (徐祖耀),Yan Linfah, J. Mat. Sci.,18(1983),3213; Metallography,17(1984),397.
- [15] T. Y. Hsu (徐祖耀),et al.,Metallography,19(1986),305.
- [16] T. Y. Hsu (徐祖耀),et al.,Metall. Trans.,18A(1987),1389;1531.
- [17] T. Y. Hsu (徐祖耀),Cao Siwei,Mat. Sci. Technol.,1(1985),1025.
- [18] Zhu Weijuang, Chen Weiye, T. Y. Hsu (徐祖耀),Acta Metall.,33(1985),2075.

SOME ASPECTS OF PROGRESS IN MARTENSITIC TRANSFORMATION

Xu Zuyao (T. Y. Hsu)

(Shanghai Jiao Tong University)

Abstract

some aspects of progress in martensitic transformation are summarized from the author's work, including: an existence of diffusion of interstitial atoms accompanying the diffusionless transformation, thermodynamics of martensitic transformation in ferrous alloys, effects of austenite condition on martensitic transformation, the formation of isothermal martensite in a quenched steel, a new mechanism suggested for the temper martensite embrittlement, thermodynamics of the thermoelastic martensitic transformation and crystallography of martensitic transformation. A part of these works was supported by NSFC.

· 简讯 ·

国家自然科学基金委员会 1991 年度又资助承担基金项目的科研人员 182 人次 出国参加了国际学术会议

为了给承担国家自然科学基金项目的科研人员创造良好的国际交流的机会,使他们能有走出国门,直接和各国科学家之间进行广泛接触,从 1987 年起,我委每年有重点地资助一批科研人员出国参加国际学术会议,继 1987 年资助 75 人次、1988 年资助 95 人次,1989 年资助 188 人次、1990 年资助 203 人次的科研人员出国参加国际学术会议之后,1991 年我委员会又资助 182 人次出国参加国际学术会议。通过参加国际学术会议,使这批从事基金项目研究的科研人员能及时获取有关学科领域发展前沿的最新信息和动态,开阔了研究思路,有的还落实了合作研究项目,对推进我委资助的有关基金项目的完成起到了促进作用;同时,也向国际科技界宣传了我国的科研成果,提高了我国科研人员在国际学术界的地位。

(国际合作局 汤锡芳、王丽汴 供稿)