

合金元素配分对珠光体相变 热动力学及其奥氏体化 影响的研究进展

Progress in effect of alloying element partition
on thermodynamics and kinetics of pearlite
transformation and its austenitization

杨泽南¹, 李 赛², 于俊杰³, 谢 强³, 王 祯¹,

张明达¹, 董浩凯², 张 强¹, 杨志刚²

(1 中国航发北京航空材料研究院 先进高温结构材料重点实验室,
北京 100095; 2 清华大学 材料学院 教育部先进材料重点实验室,
北京 100084; 3 中国航发四川燃气涡轮研究院, 成都 610500)

YANG Ze-nan¹, LI Sai², YU Jun-jie³, XIE Qiang³, WANG Zhen¹,
ZHANG Ming-da¹, DONG Hao-kai², ZHANG Qiang¹,
YANG Zhi-gang²

(1 Key Laboratory of Science and Technology on Advanced High Temperature
Structural Materials, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials,
Beijing 100095, China; 2 Key Laboratory of Advanced Materials
(Ministry of Education), School of Materials Science and
Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
3 AECC Sichuan Gas Turbine Research Establishment,
Chengdu 610500, China)

摘要: 珠光体相变及其奥氏体化作为涉及三相、两界面的复杂相变过程,其相变过程和物理本质仍有待探索和研究。本文综述了合金钢中珠光体的相变过程,阐述了间隙型合金元素 C 和置换型合金元素 M 在相变过程中的配分行为,并介绍了相场模拟在珠光体相变过程中的应用。基于本课题组前期大量的实验和计算结果,进一步讨论了组织与成分的不均匀性对于珠光体逆奥氏体化相变的影响,由于 C 与 M 在扩散系数上存在巨大差异,使得该过程中存在动力学发生显著变化的临界转变温度(PNTT)。在此基础上,本文创新性地提出了一种近共析成分含锰钢的热处理工艺,相比于传统 Q&P 工艺可极大地提高 Mn 在残余奥氏体中的富集程度,进而提高奥氏体稳定性,为更加系统深入地调控马氏体/奥氏体双相钢组织提供理论指导。

关键词: 珠光体相变;奥氏体化;热力学;动力学;合金元素配分

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000100

中图分类号: TG113;TG142;TG156 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)07-0061-11

Abstract: Pearlite transformation and its re-austenitization process, which involve triple phases and dual phase interfaces, have been considered difficult phase transformation processes. Thus, the mechanism and physical nature of them are waiting to be studied. The partition of carbon and substitutional alloying element *M* during transformation by integrating the previous results were clarified. Moreover, the application of phase field method in the pearlite transformation was introduced. Based on the large amount of the experimental and calculated results, the influence of the inhomogenous microstructure and composition on the re-austenitization from pearlite were further discussed. Partitional and non-partitional transformed temperature (PNTT), which is due to the large difference of diffusion coefficient between C and *M*, was further studied. Based on this, a new heat treatment of near-eutec-

toid Mn-contained steel has been put forward. The segregation of Mn in retained austenite can be significantly improved compared to the traditional Q&P treatment, and then the stability of the retained austenite can be enhanced and the guidance can be provided for controlling the martensite/austenite dual phase microstructure more systematically.

Key words: pearlite transformation; austenitization; thermodynamic; kinetics; alloying element partition

珠光体由于其金相具有珍珠般光泽而得名,同时层片状珠光体为铁素体(α)与渗碳体(θ)交替排列的复相组织,类似于蕴含珍珠的蚌类外壳。当层片状珠光体初始组织在较高温度下进行长时间保温时,渗碳体会发生球化以降低体系总能量,所得到的复相组织称为球化珠光体^[1-3]。珠光体相变为典型的共析分解转变,母相为单相奥氏体(γ),在珠光体中铁素体含碳量极低(约 0.02%,质量分数),而渗碳体中碳含量则接近固定化学计量比(约 6.67%),因此珠光体长大的前提条件是碳元素在渗碳体与铁素体间充分配分。相比于碳素钢,合金钢的珠光体相变过程较为复杂,置换型合金元素 M 在两相间的配分程度、相互匹配的 γ/α 及 γ/θ 界面迁移速率、珠光体层片间距(扩散距离)、界面迁移化学驱动力等相互耦合,造成了其相变热力学与动力学的复杂性。通常,合金元素 M 的配分程度随温度降低而下降,Hillert 将 M 充分配分的珠光体组织称为正平衡珠光体(ortho-pearlite),而将 M 不配分的组织称为准平衡珠光体(para-pearlite)^[4]。不同珠光体初始组织的奥氏体热动力学差异显著,而该领域的相关研究较少。本文基于简单 Fe-C- M 三元合金及 Fe-C- M_1 - M_2 四元合金体系,阐述珠光体转变及奥氏体化过程中合金元素的配分行为及其对相变动力学的影响规律,并介绍了相场模拟在研究珠光体等复杂组织转变的重要作用。与此同时,基于本课题组前期实验及理论工作,创新性地提出了一种近共析成分含锰钢的热处理工艺,进一步丰富了钢的组织调控理论与工艺方法。

1 珠光体相变合金元素配分的实验研究

置换型合金元素 M 在 θ 与 α 间的配分情况可通过分析电子显微镜(AEM)^[5-8]或萃取渗碳体成分分析^[9-10]等实验手段测量,但萃取法仅能获得 θ 中平均 M 含量,并通过杠杆定律反推 α 中平均 M 含量,而分析电子显微镜可直接测定 M 在 θ 与 α 内部的分布情况。为定量描述 M 的配分程度,将配分系数 $k^{\theta/\alpha}$ 定义为两相中质量分数比:

$$k^{\theta/\alpha} = \frac{w^\theta}{w^\alpha} \tag{1}$$

式中: w^θ 及 w^α 分别为珠光体中 M 在 θ 相及 α 相中的

质量分数。

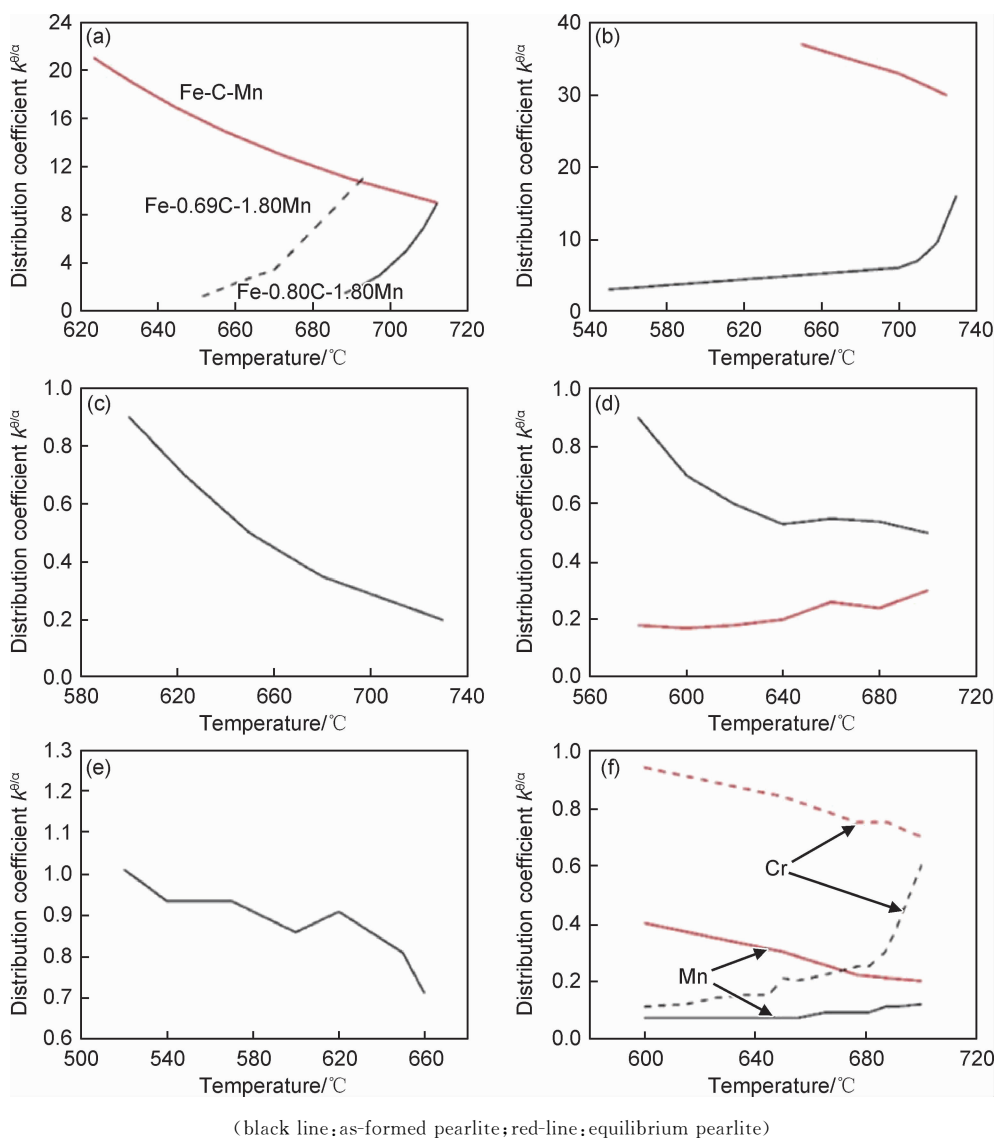
表 1 为 700 ℃ 奥氏体中置换型合金元素 M 的 Wagner 系数,根据该值的正负可推断其在铁素体与渗碳体间的配分倾向。具体而言,Cr 与 Mn 的 Wagner 系数均为负值,表现为奥氏体稳定元素,它们与 C 相互吸引,倾向于富集在珠光体的渗碳体内,与实验所测配分系数大于 1 相一致(见图 1(a),(b));而 Si 和 Co 的 Wagner 系数为正值,表现为铁素体稳定元素,倾向于富集在珠光体的铁素体内,与实验所测配分系数小于 1 相一致(见图 1(c),(d));Ni 的配分行为较为特殊,在奥氏体内具有强烈的富集趋势,而在铁素体与渗碳体间几乎不配分(见图 1(e))。在不形成复杂碳化物的情况下,四元合金中 M 的配分倾向与其单独添加的三元合金配分倾向相似,受 M_1 及 M_2 的耦合作用影响,其配分程度与单独添加有所不同(见图 1(f))。合金元素的配分程度与相变热、动力学均密切相关,通常将新生成的珠光体组织称为初始珠光体,其合金元素配分情况在图 1 中用黑线表示,而将初始珠光体在某一温度长时间等温后,合金元素在铁素体与渗碳体间的配分达到其平衡状态,所形成的珠光体组织称为平衡珠光体,其形貌甚至可能发生球化,配分情况见图 1 中红线。

表 1 奥氏体中不同合金元素 Wagner 相互作用系数 $\epsilon_c^M(T=700\text{ }^\circ\text{C})$ ^[11]

Table 1 Wagner interaction coefficient ϵ_c^M of various alloying element in austenite ($T=700\text{ }^\circ\text{C}$)^[11]

Substitutional alloying element M	ϵ_c^M
Mn	-5.2
Cr	-15.1
Si	12.4
Co	2.9
Ni	5.6

如上所述,合金元素配分程度不仅取决于珠光体相变的动力学,亦受后续等温过程中元素扩散的影响。将试样在 A_1 温度以下等温,合金元素在 θ 与 α 间的配分程度逐渐趋于平衡状态,图 2 为 Fe-0.82C-1.29Cr 合金在 700 ℃ 及 720 ℃ 等温过程中实验测得 Cr 元素配分程度随等温时间的演化规律^[14]。Cr 元素配分程度随等温时间的延长而加大,在保温初期配分系数增



(black line; as-formed pearlite; red-line; equilibrium pearlite)

图 1 实验测得等温珠光体相变温度对 M 配分系数 $k^{\theta/\alpha}$ 的影响

(a) Fe-0.80C-1.08Mn 和 Fe-0.69C-1.80Mn^[5]; (b) Fe-0.81C-1.41Cr^[6]; (c) Fe-0.84C-1.94Si^[12];
(d) Fe-0.82C-2.20Co^[7]; (e) Fe-0.70C-2.18Ni^[10]; (f) Fe-0.60C-1.02Mn-1.05Cr^[13]

Fig. 1 Influence of pearlite transformation temperature on the partition coefficient $k^{\theta/\alpha}$ of substitutional alloying

element M by experiments (a) Fe-0.80C-1.08Mn and Fe-0.69C-1.80Mn^[5]; (b) Fe-0.81C-1.41Cr^[6]; (c) Fe-0.84C-1.94Si^[12];
(d) Fe-0.82C-2.20Co^[7]; (e) Fe-0.70C-2.18Ni^[10]; (f) Fe-0.60C-1.02Mn-1.05Cr^[13]

大的速率较快,而当样品在较低温度保温时最终可获得更程度的合金元素配分。

2 珠光体相变经典热动力学模型

Coates^[15-16]以铁素体相变为研究对象,提出了碳或合金元素扩散控制的经典相界面处合金元素局域平衡模型(local equilibrium, LE)。在三元合金相图的等温界面上,存在一条横跨 $(\gamma + \alpha)$ 两相区的 PLE/NPLE 转变线(见图 3 中红线),当奥氏体成分位于该转变线右上方时,铁素体相变受合金元素 M 扩散控制,将其称为铁素体相变的 PLE 模式(partition local

equilibrium, PLE);而当奥氏体成分位于该转变线左下方时,铁素体相变仅需伴随 C 扩散,将其称为铁素体相变的 NPLE 模式(negligible partition local equilibrium, NPLE),上述两种模式在相变动力学上存在较大差异,相变产物合金元素含量亦有所不同。Hillert 在此基础上进一步提出了珠光体相变的 LE 模型^[2];针对渗碳体析出过程,同样存在一条位于 $(\gamma + \theta)$ 两相区的 PLE/NPLE 转变线(见图 3 中紫线),当奥氏体成分位于该转变线左上方,渗碳体析出的驱动力较低,该相变过程以合金元素 M 的配分为前提条件,将其定义为渗碳体析出的 PLE 模式;而当奥氏体成分位于该转变线右下方,渗碳体的长大过程受 C 扩散控

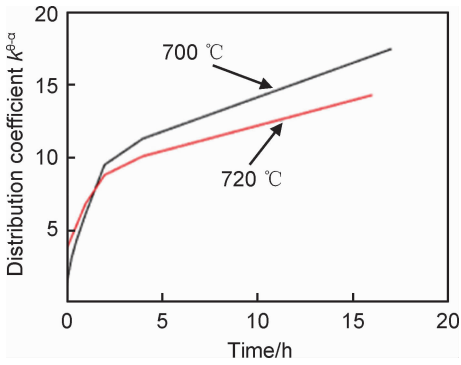


图 2 Fe-0.82C-1.29Cr 合金在 700 °C 及 720 °C 等温珠光体 M 元素配分系数 $k^{\theta/\alpha}$ 随等温时间变化关系^[14]

Fig. 2 Partition coefficient $k^{\theta/\alpha}$ of substitutional alloying element M vs pearlite transformation isothermal holding time at 700 °C and 720 °C for Fe-0.82C-1.29Cr alloy^[14]

制,即为渗碳体析出的 NPLe 模式。事实上,珠光体相变包含 α 及 θ 两相的协同生长,因此需分别针对 γ/α 及 γ/θ 界面的热力学平衡状态加以讨论。当合金成分位于图 3 中 A 区域时,两新相的长大均以 M 扩散为前提,其相变动力学较慢,合金元素配分程度较高;当合金成分位于图 3 中 B 区域时,仅需 C 扩散即可同时满足 α 及 θ 的生长条件,此时的相变动力学较快,所形成的珠光体称为准平衡珠光体;图 3 中 C 区域对应的铁素体相变极快而渗碳体析出较慢, γ/α 及 γ/θ 界面无法实现协同移动,需先以 NPLe 模式析出先共析铁素体,提高奥氏体 C 含量,提高渗碳体析出驱动力,直至奥氏体成分点右移至 A 区域或 B 区域,进而完成珠光体相变;D 区域的情况与 C 区域相似,不同之处在于先共析渗碳体率先析出。

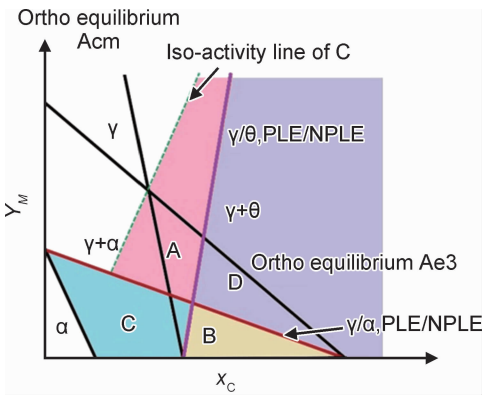


图 3 局域平衡理论下等温珠光体相变模式图^[2]
Fig. 3 Isothermal pearlite transformation mode based on local equilibrium theory^[2]

Coates 等所研究的铁素体相变 γ/α 界面通常为平直界面,元素扩散方向与界面移动方向相同(元素在母相与新相间配分,为长程扩散),故铁素体相变的

PLE 模式与 NPLe 模式在相变动力学方面差异显著;而珠光体相变过程中铁素体与渗碳体为共析协同生长,元素扩散方向通常垂直于界面移动方向(元素在两新相间配分,为短程扩散),元素扩散通道又可能包括沿 γ 基体、沿 α 基体及沿 γ/p 相界面,因此珠光体相变的 PLE 模式与 NPLe 模式动力学差异较小,难以通过动力学曲线确定其临界转变温度。

由于元素扩散是珠光体相变的前提条件,相关学者倾向于认为这一过程主要通过元素在奥氏体中的扩散实现,并提出了相应的 γ/p 界面迁移速率 v 方程^[17]:

$$v = \frac{2D^\gamma S}{S^\alpha S^\theta} \left(\frac{c_e^{\gamma/\alpha} - c_e^{\gamma/\theta}}{c_e^{\theta/\gamma} - c_e^{\alpha/\gamma}} \right) \cdot \left(1 - \frac{S_{Cr}}{S} \right) \quad (2)$$

式中: S^α, S^θ 分别为理想层片状珠光体中 α 与 θ 片层厚度; S 为单个珠光体片层厚度($S = S^\alpha + S^\theta$); S_{Cr} 为临界层片间距; $c_e^{\gamma/\alpha}$ 与 $c_e^{\gamma/\theta}$ 分别为 γ/α 及 γ/θ 界面处奥氏体一侧的元素平衡浓度; $c_e^{\theta/\gamma}$ 与 $c_e^{\alpha/\gamma}$ 分别为 θ/γ 及 α/γ 界面处珠光体侧的元素平衡浓度。为描述珠光体相变过程中生成 α/θ 界面所消耗的能量, Hillert 建议引入 $(1 - S_{Cr}/S)$ 项对界面迁移速率予以修正^[18]。式(2)可较好吻合 C 扩散控制的珠光体相变动力学,但对于合金元素充分配分的正平衡珠光体,式(2)所预测的长大速率较慢。Plus 等认为在高温下 γ/p 相界面可能成为合金元素 M 的主要扩散通道^[19]:

$$v = \frac{16D^B \delta}{S^\alpha S^\theta} \left(\frac{c_e^{\gamma/\alpha} - c_e^{\gamma/\theta}}{c_e^{\theta/\gamma} - c_e^{\alpha/\gamma}} \right) \cdot \left(1 - \frac{S_{Cr}}{S} \right) \quad (3)$$

式中: D^B 为合金元素沿 γ/p 相界面的扩散系数; δ 为界面半厚度。

Bhadeshia 等认为单一的扩散通道不足以描述珠光体相变的元素配分行为,进而提出了分别考虑 C 扩散与 M 扩散的混合控制模型^[20-23]:

$$v_C = \left(2D_C^\gamma + \frac{24kD_C^B \delta}{S} \right) \frac{S}{S^\alpha S^\theta} \left(\frac{c_C^{\gamma/\alpha} - c_C^{\gamma/\theta}}{c_C^{\theta/\gamma} - c_C^{\alpha/\gamma}} \right) \cdot \left(1 - \frac{S_{Cr}}{S} \right) \quad (4)$$

$$v_M = \left(2D_M^\gamma + \frac{24kD_M^B \delta}{S} \right) \frac{S}{S^\alpha S^\theta} \left(\frac{c_M^{\gamma/\alpha} - c_M^{\gamma/\theta}}{c_M^{\theta/\gamma} - c_M^{\alpha/\gamma}} \right) \cdot \left(1 - \frac{S_{Cr}}{S} \right) \quad (5)$$

式中: k 的取值与 C 或 M 在 γ/p 界面内的偏聚程度有关。

如前所述,C 扩散为珠光体相变的必要条件,因此式(4)中的 C 浓度为其在各界面处的平衡成分,而式(5)中 M 浓度是否达到该温度下平衡则取决于相变条件。需要注意的是,式(4)与式(5)中界面迁移速率相同,即满足 $v_C = v_M$,对于不同的珠光体相变温度,需确认合金元素 M 在该温度下的配分程度,进而联立求解界面迁移速率与珠光体层片间距。在较高的相变温度

下通常可获得正平衡珠光体,因此假设合金元素 M 在 γ/p 界面处于局域平衡状态,其浓度可通过热力学计算确定。Seo^[23]将在多个 Fe-C-M($M=\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$)合金钢中验证了混合控制模型,所计算的元素配分程度及 γ/α 界面移动速率均与实验结果相符,但对低温下所形成的准平衡珠光体组织,合金元素 M 能否在界面处达到局域平衡状态存在较大争议。另一方面,用于描述元素界面偏聚程度的系数 k 难以通过实验手段直接测量,而该参数的大小对于珠光体相变动力学至关重要。铁素体相变的溶质拖曳模型在界面处引入势阱,势阱深度可通过第一性原理计算确定,进而可定量描述元素在界面内的富集状态。因此,精细的珠光体相变动力学模型应至少包括 α, θ, γ 三相基体,以及 α/γ 与 θ/γ 相界面,界面能的大小对 α/γ 及 θ/γ 界面的凸凹性至关重要,进而显著影响珠光体前沿形貌及层片间距。另一方面,元素扩散方向与珠光体前沿形貌密不可分,这一复杂的热动力学过程唯有通过能量场与元素扩散场空间的耦合予以呈现。

武慧东通过对亚共析钢中奥氏体完全分解样品的研究,发现了先共析铁素体/奥氏体界面临界移动速率理论可以用来描述亚共析钢中珠光体的形成条件,根据该理论提出了一种预测亚共析钢奥氏体完全分解时先共析铁素体、珠光体体积分数的方法,并讨论了最终组织中先共析铁素体、珠光体体积分数的影响因素^[24]。

3 相场模拟在珠光体相变中的应用

相场模型将相界面假设为具有一定厚度(包含若

干层格点)的过渡区域,界面内各物理量在格点处的取值随格点位置单调变化,并在界面两侧与单相的对应值保持连续性。该模型对界面的简化处理可较好地避免数值错误,因此相场法被广泛用于模拟多相、多元的复杂体系,其相变过程的组织形貌演化与实验结果相近。另一方面,相场模拟中各物理量均通过场的方式呈现,适用于融合多个基本模型的多因素耦合动力学过程,相关学者迅速将其拓展至钢中固态相变的模拟,包括铁素体相变^[25],贝氏体相变^[26]、马氏体相变^[27]、珠光体相变^[28-29]以及奥氏体逆相变^[30]。

通过控制相场模拟中 C 的扩散通道,Nakajima 颠覆性地提出珠光体相变动力学主要受 C 在铁素体中的扩散控制,当同时考虑 C 在 γ 及 α 中扩散时,珠光体长大速率约为仅考虑 C 在 γ 中扩散情况的 4 倍^[28]。考虑两种扩散通道的模拟结果表明,已转变的珠光体中渗碳体片层厚度随相变进行而不断增大(见图 4(a)),与仅考虑奥氏体扩散通道的珠光体形貌演化有所不同(见图 4(b))。由于图 4(c)的模拟激活了 C 沿 α 基体的扩散通道,C 在 γ 中的浓度梯度明显小于图 4(d)中单扩散通道的情形。事实上,即使同时考虑 C 沿 γ 及 α 的扩散,其相变动力学亦与实验观测结果在低温区间呈现出 1 个数量级的差异,Steinbach 等^[29]进一步提出珠光体转变的应力可能提高 C 的扩散系数,将修正后的 C 扩散系数代入相场模型可加快相变动力学过程(见图 5)。然而,珠光体转变为典型扩散型相变,新相与母相内的应力影响较小^[20],Bhadeshia 等指出对 C 沿 γ/p 界面的扩散可能是低温下珠光体相变的关键控制因素,其沿 γ/p 界面的扩散激活能值为 97 kJ/mol^[20],小于其在铁素体中的 123 kJ/mol 及奥氏体中的 142 kJ/mol^[28]。

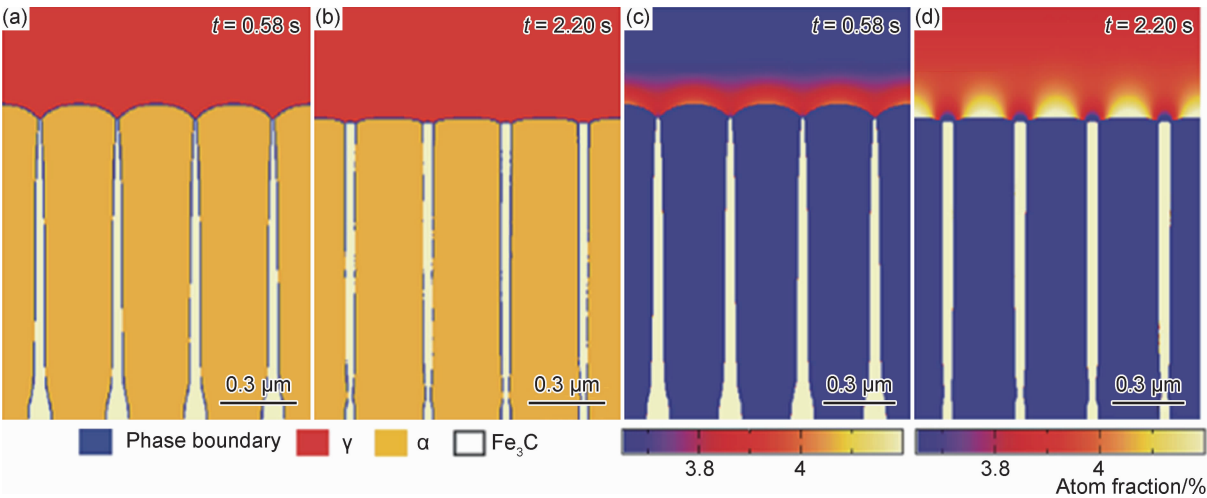


图 4 Fe-C 二元合金珠光体相变的组织演化(a),(b)与 C 扩散场(c),(d)^[28]($\Delta T=30\text{ }^{\circ}\text{C}, \lambda=0.3\text{ mm}$)
Fig. 4 Morphology evolution(a),(b) and C distributions(c),(d) of pearlite in Fe-C binary system^[28]($\Delta T=30\text{ }^{\circ}\text{C}, \lambda=0.3\text{ mm}$)

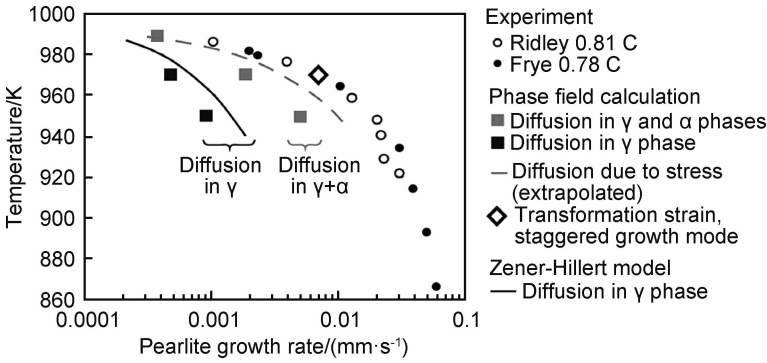


图 5 碳扩散对等温珠光体相变动力学的影响^[28]

Fig. 5 Effect of carbon diffusion route on the kinetics of pearlite transformation^[28]

4 铁素体/渗碳体双相初始组织的奥氏体逆相变

铁素体/渗碳体双相初始组织主要包括回火马氏体、层片状珠光体及球化珠光体，初始组织形貌、两相比比例及合金元素在两相间的配分程度均显著影响奥氏体化过程的热力学与动力学，进而关系着奥氏体分解转变的产物形态及元素分布情况^[31]。然而，相关学者在研究合金钢相变中常忽略奥氏体逆相变，仅侧重讨论奥氏体分解转变，可能形成某些错误认知。

学界通常认为在较低温度下的逆奥氏体相变为典型的扩散性相变过程，而高温下的铁素体至奥氏体转变为块状转变，无需元素扩散即可实现相变。Reed 等针对 Fe-0.4C 的奥氏体化实验研究表明，奥氏体形核无需孕育期^[32]，而 Shtansky 发现 Fe-1C-2.6Cr 合金的形核孕育期约为 8 s^[33]。针对奥氏体的形核位置亦存有争议，一般观点认为奥氏体倾向于在珠光体团界处形核，但 Shtansky 提出奥氏体也可能在珠光体团内部的 α/θ 界面处形核。事实上，SEM 或 TEM 照片仅呈现出所观测截面的组织形态，而奥氏体真实的形核位置可能偏离观测截面，因此无法仅通过某一张组织照片讨论形核位置。Kral 等采用自动磨抛机实现了等距截面的显微组织观察，通过软件重构了层片状珠光体三维形态^[34-35]，该方法可应用于奥氏体逆相变的形核位置研究，从而提供更为直接的实验证据。李昭东等通过对 Fe-0.6C-1Cr 合金奥氏体形核的研究，指出奥氏体更倾向于珠光体铁素体的大角度晶界处形核，并优先向邻近的铁素体生长^[36]。通过对高碳钢全珠光体组织的逆奥氏体化研究，他们也观察到珠光体逆奥氏体化的形貌演化过程并对其进行分类讨论^[37]。

初始组织中所含合金元素种类及含量对奥氏体化动力学具有显著的影响，李昭东等也在 Fe-0.6C 钢中单独添加质量分数为 1% 及 2% 的 Mn, Cr, Si 元素，

对所制备的层片状珠光体初始组织在 800 ℃ 等温，发现 Mn 略微加快其奥氏体化速率，而 Si, Cr 则可延缓奥氏体的长大^[38-40]。此外，他们进一步对回火马氏体复相组织进行了 800 ℃ 逆相变，结果表明 Mn, Si 对逆变动力学的延迟效应并不显著，而 Cr 的添加则使得奥氏体化进程明显减慢^[4,41]。Zhang 等则认为 Mn, Cr 的添加在一定程度上减慢渗碳体球化与溶解的速率，但 Si 则对逆转变动力学几乎没有影响^[42]，而 Mn, Si, Cr 联合添加的多元合金钢其奥氏体化速率则显著低于任何一种合金元素单独添加的情况^[43-44]。

事实上，仅基于某个温度下的等温实验讨论合金元素对奥氏体化动力学的影响是不充分的，逆相变在不同温度下的控制要素仍不明确。Molinder 对 Fe-1.27C-0.36Mn-0.19Cr 球化珠光体初始组织在 750~900 ℃ 范围内进行系列等温实验，发现高温下奥氏体化动力学极快，而低温下则较为缓慢^[45]。Hillert 指出逆相变亦存在两种模式，即 C 扩散控制的 NPLe 模式与 M 扩散控制的 PLe 模式，与 Molinder 不同温度下的实验结果具有对应性^[46]。从热力学角度出发，对于某特定成分的钢存在其 PLe/NPLe 两种模式的临界转变温度(PNTT)，夏苑等基于 ThermoCalc 热力学计算与 Dictra 动力学模拟揭示了三元系中不同合金元素对 PNTT 的影响规律^[47-48]。本文作者也通过对不同合金 PNTT 的研究，模拟并讨论了临界温度上下的动力学差异^[49]。然而，Dictra 软件仅适用于模拟一维界面，夏苑的计算结果仅反映出奥氏体垂直于珠光体片层方向的长大(见图 6)，与实验观察到的奥氏体主要沿珠光体片层方向长大的结果相悖(见图 7)。李赛等对比了 Fe-0.6C-2Mn 三元合金珠光体逆奥氏体化过程中不同温度下的等温动力学曲线，发现在 PNTT 温度上、下的奥氏体化长大速率的差异不及球化珠光体组织明显，这与初始珠光体组织片层状的形貌影响密不可分^[3]。此外，在该共析成分钢已发生奥

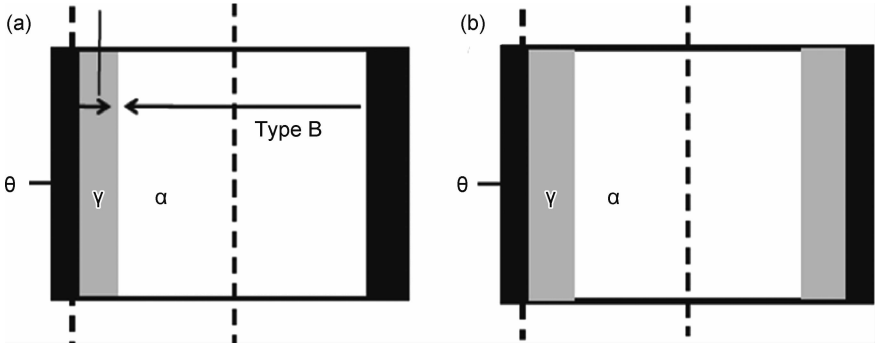


图 6 垂直于珠光体片层方向的奥氏体长大动力学模拟示意图^[49]
(a)单侧形核模式;(b)双侧形核模式

Fig. 6 Schematic illustration of austenite growth perpendicular to the direction of pearlitic lamellae^[49]
(a)nucleation from one side;(b)nucleation from both sides

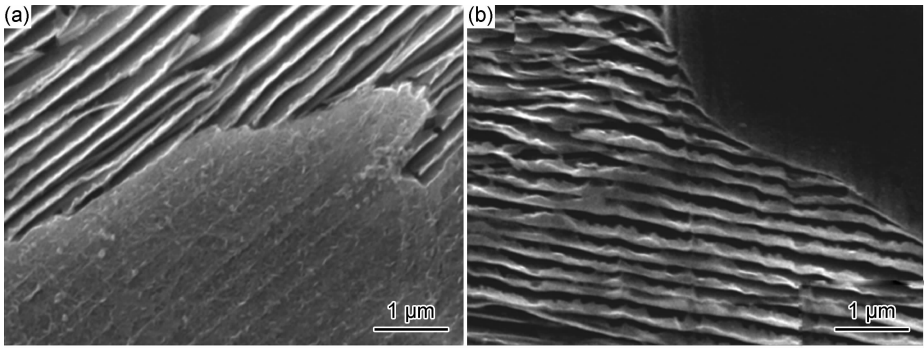


图 7 层片状珠光体在 800 °C 等温不同时间后奥氏体化 SEM 形貌^[54]
(a)Fe-0.6C-1Cr 合金, $t=4.6$ s;(b)Fe-0.6C-1Mn 合金, $t=1.1$ s

Fig. 7 SEM images of lamellar pearlite austenitization microstructure at 800 °C^[54]
(a)Fe-0.6C-1Cr alloy, $t=4.6$ s;(b)Fe-0.6C-1Mn alloy, $t=1.1$ s

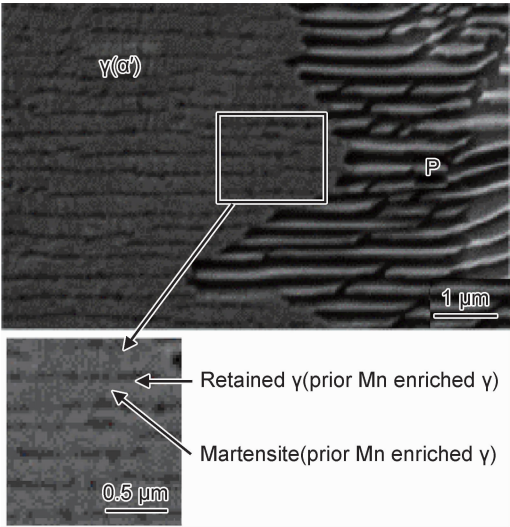
氏体化的区域内观察到较多未溶解的渗碳体颗粒,证实渗碳体溶解速率可显著低于铁素体溶解速率。赖清泉等则在亚共析成分钢中观察到渗碳体先于铁素体完成溶解的现象,因此夏苑等针对奥氏体化初始阶段的动力学讨论已不足以描述完整的奥氏体化动力学过程^[50]。事实上,铁素体与渗碳体中率先完成溶解的一相对另一相的后续溶解将产生较大影响,在 Fe-C-Mn^[51] 及 Fe-C-Cr^[33] 三元珠光体中均观察到逆相变由初期的 C 扩散控制转为后期单相溶解的 M 扩散控制。本文作者在此基础上提出了 PNTT-II 特征温度,即高于该温度时整个奥氏体化全过程受 C 扩散控制;而当温度低于 PNTT-II 温度但高于 PNTT 特征温度时,奥氏体化初期受 C 扩散控制,后期受 M 扩散控制;当温度低于 PNTT 温度时,奥氏体化全过程受 M 扩散控制。由于 PNTT-II 特征温度的计算方法较为复杂,在本文中不予赘述,详细推导过程参见文献^[52]。Enomoto 等对上述 PNTT 相关研究进行了整理与汇总,并对 PNTT-II 的相关概念进行了进一步讨论^[53]。

5 超强超韧近共析成分含锰钢的新型制备工艺

马氏体与奥氏体的复相钢具有较高的强韧性,目前工业中较常用的制备方法为 Speer 等提出的 Q&P 工艺:首先淬火(quench)获得板条马氏体组织,其后通过低温回火使马氏体中过饱和的碳配分(partition)至残余奥氏体,实现稳定奥氏体的目的^[55]。当该复相组织受较大外力作用时,残余奥氏体在变形过程中以相变的方式诱发塑性,即产生所谓的 TRIP 效应。因此,残余奥氏体的形态、分布、含量及元素配分程度(即稳定性)决定了其 TRIP 效应的程度,传统的 Q&P 工艺热处理对象一般为低碳钢,残余奥氏体中富 C 程度较低,且较低的配分温度无法实现置换型合金元素在奥氏体中的富集。为进一步提高钢的强韧性,兼顾成本控制需求,本文提出一种针对近共析成分含锰钢的新型热处理工艺,以实现 Mn,C 两种 γ 稳定元素在残余奥氏体内的富集。

由图 1(a)可知,随等温温度的升高,所得珠光体

中 Mn 元素在铁素体与渗碳体间的配分程度不断提高。将该初始组织在 PNTT-II 以上的温度完成快速奥氏体转变,由于此时的奥氏体长大受 C 扩散控制,Mn 元素继承了初始珠光体中的分布不均匀性,即在原渗碳体区域 Mn 含量较高而在原铁素体区域 Mn 含量较低,在奥氏体中形成了交替排列的富 Mn 区与贫 Mn 区。其后迅速淬火,由于合金元素含量导致的淬透性的差别,贫 Mn 区转变为马氏体,而富 Mn 区奥氏体稳定性更高被保留至室温。图 8 证实了上述热处理工艺的可行性,在 Fe-0.6C-2Mn 钢中珠光体部分奥氏体化后淬火所得组织照片中,P 为未转变层片状珠光体,而在已奥氏体化的区域淬火后呈现的深浅衬度分布与珠光体组织层片状形貌相对应,具有元素分布与组织形貌的继承性。具体而言,奥氏体内深色区域为残余奥氏体,对应珠光体内白色的富 Mn 渗碳体;奥氏体内浅色区域为淬火马氏体,对应珠光体内黑色的贫 Mn 铁素体。



(P:untransformed austenite;retained γ:prior Mn enriched austenite; martensite;prior Mn depleted austenite)

图 8 Fe-0.6C-2Mn 合金层片状珠光体 800 °C 奥氏体化 1.4 s 后淬火组织^[39]

Fig. 8 Microstructure of quenched samples after austenitization at 800 °C for 1.4 s from lamellar pearlite in Fe-0.6C-2Mn ternary alloy

本文所提出的新型热处理工艺适用对象为近共析成分的含锰钢。与传统 Q&P 工艺相比,本工艺的控制变量更多,对于组织形态、两相比例及元素配分程度的调控能力更强,下面简述工艺控制要点^[56]:

(1)根据杠杆定律,钢中 C 含量决定了铁素体与渗碳体两相含量,同时亦决定了残余奥氏体中富 C 程度,但根据传统经验珠光体生长条件对应相图中的伪

共析区,而最新成果表明珠光体可在伪共析区域外生长^[57]。

(2)钢中 Mn 含量调控作用在于稳定奥氏体,但高碳高锰合金可能析出复杂碳化物,其他合金元素的添加主要影响相变热力学与动力学。

(3)珠光体转变温度决定了层片间距,进而决定了残余奥氏体膜在马氏体中的分布情况,但珠光体相变温度同时决定了置换型合金元素 M 在铁素体与渗碳体间的初始配分情况。

(4)珠光体相变等温时间对合金元素 M 的配分程度具有一定影响,进而影响残余奥氏体稳定性。

(5)奥氏体化需以 C 扩散控制的 NPLe 模式进行,理论上应将逆转变温度控制在 PNTT-II 温度以上。

(6)奥氏体化时间主要用于调控 Mn 的富集程度,一方面决定了淬火后马氏体与残余奥氏体两相的含量,另一方面也可调控残余奥氏体稳定性。

(7)淬火温度也决定了马氏体与残余奥氏体两相的含量,与 Q&P 工艺相似。

(8)淬火后可进一步增加 Q&P 工艺中的配分热处理,使马氏体中过饱和 C 原子扩散至残余奥氏体中,进一步提高其稳定性。

本文作者在 2017 年 ALEMI 学术会议上首次报告该热处理工艺方法,同年澳大利亚莫纳什大学孙文文等在 Scripta 杂志发表了相似工作,在 Fe-0.51C-4.35Mn 钢中“获得遗传珠光体的马氏体/残余奥氏体复相组织,但未能指明该工艺的多重控制要点^[58]”。

6 结束语

珠光体两相内合金元素 M 的不均匀分布可在其奥氏体化过程被继承,造成逆转变奥氏体中 M 分布的不均匀性。本文以近共析成分含锰钢为例,阐述了一种组织调控能力优于传统 Q&P 工艺的新型热处理工艺,其中 Mn 的富集显著提高了淬火组织中残余奥氏体的稳定性。由于该工艺控制变量较多,珠光体及其逆相变的组织形貌与多通道扩散均呈现复杂性,实验与相场模拟相结合是未来重要的发展方向。为进一步改善组织性能,多种合金元素联合添加将成为未来发展趋势,因此围绕合金元素在珠光体相变及其逆相变中的耦合相互作用与配分行为应开展更为系统深入的研究。应予明确的是,近共析的成分条件是为了得到 M 不均匀分布的层片状珠光体初始组织,在奥氏体化过程中结合可控的脱碳处理即可显著降低合金 C 含量,与近些年关于低碳中锰钢的研究热潮不谋而合。

最后,并非所有珠光体均具有片层结构,通过热处理工艺控制可得到针状渗碳体或球化渗碳体,即使在片层状珠光体中渗碳体亦存在空洞、裂纹等缺陷,组织形貌的差别决定了 Mn 的不均匀分布特性,进而决定了残余奥氏体的形貌,因此该工艺对于更为精细化的组织设计具有重要意义。

参考文献

- [1] TIAN Y L, KRAFT R W. Mechanisms of pearlite spheroidization [J]. *Metallurgical Transactions A*, 1987, 18(8): 1403-1414.
- [2] LI S, YANG Z N, ENOMOTO M, et al. Study of partition to non-partition transition of austenite growth along pearlite lamellae in near-eutectoid Fe-C-Mn alloy [J]. *Acta Materialia*, 2019, 177: 198-208.
- [3] MIYAMOTO G, USUKI H, LI Z D, et al. Effects of Mn, Si and Cr addition on reverse transformation at 1073K from spheroidized cementite structure in Fe-0.6 mass% C alloy [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(13): 4492-4502.
- [4] HILLERT M. An analysis of the effect of alloying elements on the pearlite reaction [C]//*Proceedings of an International Conference on Solid to Solid Phase Transformations*. Warrendale: TMS-AIME, 1982: 789-806.
- [5] RAZIK N A, LORIMER G W, RIDLEY N. An investigation of manganese partitioning during the austenite-pearlite transformation using analytical electron microscopy [J]. *Acta Metallurgica*, 1974, 22(10): 1249-1258.
- [6] CHANCE J, RIDLEY N. Chromium partitioning during isothermal transformation of a eutectoid steel [J]. *Metallurgical Transactions A*, 1981, 12(7): 1205-1213.
- [7] RIDLEY N, BURGESS D. Partitioning of Co during pearlite growth in a eutectoid steel [J]. *Metal Science*, 1984, 18(1): 7-12.
- [8] HUTCHINSON C R, HACKENBERG R E, SHIFLET G J. The growth of partitioned pearlite in Fe-C-Mn steels [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(12): 3565-3585.
- [9] RIDLEY N, MALIK M A, LORIMER G W. Partitioning and pearlite growth kinetics in an Ni-Cr eutectoid steel [J]. *Materials Characterization*, 1990, 25(1): 125-141.
- [10] AL-SALMAN S A, RIDLEY N. Partitioning of nickel during pearlite growth [J]. *Scripta Metallurgica*, 1984, 18(8): 789-791.
- [11] KIRKALDY J S, THOMSON B A, BAGANIS E A. Hardenability concepts with applications to steel [M]. Warrendale, PA: AIME Transactions Press, 1978.
- [12] AL-SALMAN S A, LORIMER G W, RIDLEY N. Partitioning of silicon during pearlite growth in a eutectoid steel [J]. *Acta Metallurgica*, 1979, 27(8): 1391-1400.
- [13] AL-SALMAN S A, LORIMER G W, RIDLEY N. Pearlite growth kinetics and partitioning in a Cr-Mn eutectoid steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1979, 10(11): 1703-1709.
- [14] RAZIK N, LORIMER G, RIDLEY N. Chromium partitioning during the austenite-pearlite transformation [J]. *Metallurgical Transactions A*, 1976, 7(2): 209-214.
- [15] COATES D. Diffusion-controlled precipitate growth in ternary systems I [J]. *Metallurgical Transactions*, 1972, 3(5): 1203-1212.
- [16] COATES D. Diffusion controlled precipitate growth in ternary systems: II [J]. *Metallurgical Transactions*, 1973, 4(4): 1077-1086.
- [17] ZENER C. Kinetics of the decomposition of austenite [J]. *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, 1946, 167: 550-595.
- [18] HILLERT M. On theories of growth during discontinuous precipitation [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1972, 3(11): 2729-2741.
- [19] PULS M P, KIRKALDY J S. The pearlite reaction [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1972, 3(11): 2777-2796.
- [20] PANDIT A S, BHADOSHIA H K D H. Mixed diffusion-controlled growth of pearlite in binary steel [J]. *Proceedings of the Royal Society A*, 2011, 467: 508-521.
- [21] PANDIT A S, BHADOSHIA H K D H. Diffusion-controlled growth of pearlite in ternary steels [J]. *Proceedings of the Royal Society A*, 2011, 467: 2948-2961.
- [22] PANDIT A S. *Theory of the pearlite transformation in steels* [D]. Cambridge: University of Cambridge, 2011.
- [23] SEO S W. Pearlite growth rate in Fe-C binary and Fe-X-C ternary steels [D]. Pohang: Pohang University of Science and Technology, 2014.
- [24] 武慧东. Fe-Si-C 合金的奥氏体分解动力学和元素配分行为 [D]. 北京:清华大学, 2018.
WU H D. Transformation kinetics and element partitioning behavior during austenite decomposition in Fe-Si-C alloys [D]. Beijing: Tsinghua University, 2018.
- [25] LOGINOVA I, ÅGREN J, AMBERG G. On the formation of Widmanstätten ferrite in binary Fe-C phase-field approach [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(13): 4055-4063.
- [26] ARIF T T, QIN R S. A phase-field model for bainitic transformation [J]. *Computational Materials Science*, 2013, 77: 230-235.
- [27] LEVITAS V I, JAVANBAKHT M. Phase-field approach to martensitic phase transformations: effect of martensite-martensite interface energy [J]. *International Journal of Materials Research*, 2011, 102(6): 652-665.
- [28] NAKAJIMA K, APEL M, STEINBACH I. The role of carbon diffusion in ferrite on the kinetics of cooperative growth of pearlite: a multi-phase field study [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(14): 3665-3672.
- [29] STEINBACH I, APEL M. The influence of lattice strain on pearlite formation in Fe-C [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(14): 4817-4822.
- [30] AZIZI-ALIZAMINI H, MILITZER M. Phase field modelling of austenite formation from ultrafine ferrite-carbide aggregates in Fe-C [J]. *International Journal of Materials Research*, 2010, 101

- (4): 534-541.
- [31] ZHAO L, VERMOLEN F J, SIETSM A J, et al. Cementite dissolution at 860 °C in an Fe-Cr-C steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2006, 37(6): 1841-1850.
 - [32] REED R C, AKBAY T, SHEN Z, et al. Determination of reaustenitisation kinetics in a Fe-0.4C steel using dilatometry and neutron diffraction [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1998, 256(1/2): 152-165.
 - [33] SHTANSKY D, NAKAI K, OHMORI Y. Pearlite to austenite transformation in an Fe-2.6Cr-1C alloy [J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(9): 2619-2632.
 - [34] KRÁL M V, MANGAN M A, SPANOS G, et al. Three-dimensional analysis of microstructures [J]. *Materials Characterization*, 2000, 45(1): 17-23.
 - [35] GRAEF M D, KRÁL M V, HILLERT M. A modern 3-D view of an "old" pearlite colony [J]. *JOM*, 58(12): 25-28.
 - [36] LI Z D, MIYAMOTO G, YANG Z G, et al. Nucleation of austenite from pearlitic structure in an Fe-0.6C-1Cr alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2009, 60(7): 485-488.
 - [37] LI Z D, YANG Z G, PAN T, et al. Analytical modeling of austenite growth and phase evolution during reverse transformation from pearlite in high carbon steels[C]//*In Solid State Phenomena*. Avignon, France: Trans Tech Publications Ltd, 2011: 1201-1206.
 - [38] 李昭东, 宫本吾郎, 杨志刚, 等. Mn 和 Si 对 Fe-0.6C 钢中珠光体-奥氏体相变的影响[J]. *金属学报*, 2010, 46(9): 1066-1074.
LI Z D, MIYAMOTO G, YANG Z G, et al. Effects of Mn and Si additions on pearlite-austenite phase transformation in Fe-0.6C steel [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2010, 46(9): 1066-1074.
 - [39] 李昭东. 变形和合金元素对钢中奥氏体组织形成和分解相变的影响[D]. 北京:清华大学, 2012.
LI Z D. Effects of deformation and alloying elements on the formation and decomposition of austenitic structure in steels [D]. Beijing: Tsinghua University, 2012.
 - [40] LI Z D, MIYAMOTO G, YANG Z G, et al. Kinetics of reverse transformation from pearlite to austenite in an Fe-0.6 mass% C alloy and the effects of alloying elements [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2011, 42(6): 1586-1596.
 - [41] MIYAMOTO G, LI Z D, USUKI H, et al. Alloying effects on reverse transformation to austenite from pearlite or tempered martensite structures[C]//*In Materials Science Forum*. Berlin, Germany: Trans Tech Publications Ltd, 2010: 3400-3405.
 - [42] ZHANG G H, CHAE J Y, KIM K H, et al. Effects of Mn, Si and Cr addition on the dissolution and coarsening of pearlitic cementite during intercritical austenitization in Fe-1mass% C alloy [J]. *Materials Characterization*, 2013, 81: 56-67.
 - [43] KARMAZIN L, KREJČÍ J. The dependence of the austenitization kinetics on the type of initial spheroidized structure in low alloy steel [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1994, 185(1/2): 15-17.
 - [44] KARMAZIN L. Experimental study of the austenitization process of hypereutectoid steel alloyed with small amounts of silicon, manganese and chromium, and with an initial structure of globular cementite in a ferrite matrix [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1991, 142(1): 71-77.
 - [45] MOLINDER G. A quantitative study of the formation of austenite and the solution of cementite at different austenitizing temperatures for a 1.27% carbon steel [J]. *Acta Metallurgica*, 1956, 4(6): 565-571.
 - [46] HILLERT M, NILSSON K, TORNDAHL L E. Effect of alloying elements on the formation of austenite and dissolution of cementite [J]. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1971, 209(1): 49-66.
 - [47] XIA Y, ENOMOTO M, YANG Z G, et al. Effects of alloying elements on the kinetics of austenitization from pearlite in Fe-C-M alloys [J]. *Philosophical Magazine*, 2013, 93(9): 1095-1109.
 - [48] 夏苑. Mn、Mo 等合金元素对钢中奥氏体形成及分解动力学的影响[D]. 北京:清华大学, 2015.
XIA Y. Effects of Mn, Mo and other alloying elements on the formation and decomposition of austenite in steels [D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
 - [49] YANG Z N, XIA Y, ENOMOTO M, et al. Effect of alloying element partition in pearlite on the growth of austenite in high-carbon low alloy steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2016, 47(3): 1019-1027.
 - [50] LAI Q Q, GOUNÉ M, PERLADE A, et al. Mechanism of Austenite Formation from Spheroidized Microstructure in an Intermediate Fe-0.1C-3.5Mn Steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2016, 47(7): 3375-3386.
 - [51] GOUNÉ M, MAUGIS P, DRILLET J. A criterion for the change from fast to slow regime of cementite dissolution in Fe-C-Mn steels [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2012, 28(8): 728-736.
 - [52] YANG Z N, ENOMOTO M, ZHANG C, et al. Transition between alloy-element partitioned and non-partitioned growth of austenite from a ferrite and cementite mixture in a high-carbon low-alloy steel [J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2016, 96(7): 256-264.
 - [53] ENOMOTO M, LI S, YANG Z N, et al. Partition and non-partition transition of austenite growth from a ferrite and cementite mixture in hypo- and hypereutectoid Fe-C-Mn alloys[J]. *Calphad*, 2018, 61: 116-125.
 - [54] 杨泽南, 杨志刚, 夏苑, 等. 层片状珠光体组织奥氏体化速率的计算[J]. *金属学报*, 2013, 7(7): 890-896.
YANG Z N, YANG Z G, XIA Y, et al. Calculation of austenitization rate of lamellar pearlite [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2013, 7(7): 890-896.
 - [55] SPEER J G, EDMONDS D V, RIZZO F C, et al. Partitioning of carbon from supersaturated plates of ferrite, with application to steel processing and fundamentals of the bainite transformation [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004, 8(3/4): 219-237.
 - [56] 杨泽南. 合金元素配分与偏聚对钢中相变热力学及动力学的影响[D]. 北京:清华大学, 2017.

YANG Z N. Effects of alloying element partition and its interfacial segregation on the thermodynamics and kinetics of phase transformation in steels [D]. Beijing: Tsinghua University, 2017.

[57] LIU Z Q, MIYAMOTO G, YANG Z G, et al. Volume fractions of proeutectoid ferrite/pearlite and their dependence on prior austenite grain size in hypoeutectoid Fe-Mn-C alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 44 (12): 5456-5467.

[58] SUN W W, WU Y X, YANG S C, et al. Advanced high strength steel (AHSS) development through chemical patterning of austenite[J]. Scripta Materialia, 2018, 146: 60-63.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51771100)

收稿日期:2020-02-11;修订日期:2020-04-11

通讯作者:杨泽南(1990—),男,工程师,博士,主要研究方向为相变热力学与动力学,联系地址:北京市 81 信箱 1 分箱(100095),E-mail:yangzn719@126.com

(本文责编:齐书涵)