

Nucleation Mechanism of Pearlite, Bainite and Martensite*

Zongchang Liu, Yunping Ji, Huiping Ren

Material and Metallurgy School, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou
Email: lzchang75@163.com

Received: Dec. 1st, 2012; revised: Dec. 16th, 2012; accepted: Dec. 28th, 2012

Abstract: It is significant theoretically to study the nucleation mechanism of the phase transformation products of the supercooled austenite. 20MnCrMo, 60Si2CrV and other material were respectively austenized and isothermal quenched at the different temperature to obtain pearlite, bainite and martensite. The nucleation of the phase transformation products was observed by QUANTA-400 environmental scanning electron microscope and JEM-2100 transmission electron microscope. It is found that pearlite, bainite and martensite can all nucleate at the crystal grain boundary of austenite preferentially, moreover, lower bainite and martensite can nucleate in the austenite crystal grain interior. The pearlite crystal nucleus consists of two phases of eutectoid ferrite and eutectoid cementite, which can coexist. At the temperature range of 700°C - 650°C, the dimension of the pearlite critical nucleus is about 150 - 70 nanometer and the critical nucleation energy is 155 - 292 J/mol. Bainite nucleates in carbon-poor region and the bainite crystal nucleus is single phase (BF). The dimension of the bainite ferrite critical nucleus is 16.7 - 25 nanometer and the critical nucleation energy is 2.7×10^2 J/mol. The dimension of the martensite critical nucleus is 17 - 20 nanometer and the critical nucleation energy is 200 - 600 J/mol. The results show that, with the decrease of the transformation temperature, the dimension of the critical nucleus is becoming smaller and smaller and the critical nucleation energy is getting larger and larger. The nucleation of the phase transformation products of the supercooled austenite is a gradual evolutionary process, which accords with the general rule of the phase transformation nucleation.

Keywords: Supercooled Austenite; Pearlite; Bainite; Martensite; Interface; Crystal Nucleus; Heat Activation Transition

珠光体、贝氏体、马氏体相变的形核*

刘宗昌, 计云萍, 任慧平

内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头
Email: lzchang75@163.com

收稿日期: 2012年12月1日; 修回日期: 2012年12月16日; 录用日期: 2012年12月28日

摘要: 研究过冷奥氏体转变产物的形核规律具有重要理论价值。采用 20MnCrMo、60Si2CrV 等材料, 奥氏体化后在不同温度进行等温处理, 得珠光体、贝氏体、马氏体等产物, 应用 QUANTA-400 型扫描电镜、JEM-2100 透射电镜等观察各种相变的形核。发现: 珠光体、贝氏体、马氏体均优先在奥氏体晶界处形核, 下贝氏体、马氏体也在晶内形核。珠光体晶核由共析铁素体+共析渗碳体两相组成, 共析共生, 在 700°C~650°C, 珠光体临界晶核尺寸 $r^* = 150\sim 70$ nm; 临界形核功 $\Delta G^* = 155\sim 292$ J/mol。贝氏体在奥氏体的贫碳区形核, 晶核是单相(BF), 其临界尺度 $a^* = 16.7\sim 25$ nm, 临界形核功 $\Delta G^* = 2.7 \times 10^2$ J/mol。马氏体的临界晶核尺寸约为 17~20 nm, 形核功约为 200~600 J/mol。表明随着温度的降低, 临界晶核尺寸越来越小, 而形核功越来越大。过冷奥氏体转变产物的形核是一个逐渐演化的过程, 符合相变形核的一般规律。

关键词: 过冷奥氏体; 珠光体; 贝氏体; 马氏体; 界面; 临界晶核; 热激活跃迁

*基金项目: 内蒙古自治区科技引导计划项目(20071911)。

1. 引言

过冷奥氏体是一个整合系统，按照其转变贯序：共析分解→贝氏体相变→马氏体转变，完成这些相变是一个逐渐演化的过程。珠光体、贝氏体、马氏体相变的形核规律一直缺乏深入细致的观察和研究，其形核机制并没有真正搞清。应用扫描电镜、透射电镜等仪器观察了各种钢铁材料中过冷奥氏体转变产物的形核情况，研究了形核机理，计算了临界晶核大小和形核功。本文是近年来作者们固态相变形核规律研究成果^[1-6]的一个总结。

2. 试验用钢和方法

采用 35CrMo 等多种钢和合金，切取 4 mm 厚度试样，加热奥氏体化，然后冷却到 A_{C1} 以下不同温度等温，等温时间控制在孕育期附近，然后淬火。试样经磨光、抛光、浸蚀，在 QUANTA-400 型扫描电镜、JEM-2100 透射电镜下观察其转变的形核情况。

3. 珠光体转变的形核

3.1. 珠光体形核的观察

图 1 所示为 20MnCrMo 钢珠光体在奥氏体晶界处形核并长大扫描电镜照片，可见，珠光体在原奥氏体晶界形核并长大。珠光体晶核尺寸很小，约 0.2 μm 。珠光体晶核由铁素体片和渗碳体片两相组成，白亮色条片为渗碳体，其旁边为铁素体片(图的圆圈内)。

珠光体(P)是过冷奥氏体共析分解的产物，由两相(F + Fe₃C)构成，是一个整体，作为分解反应的产物是

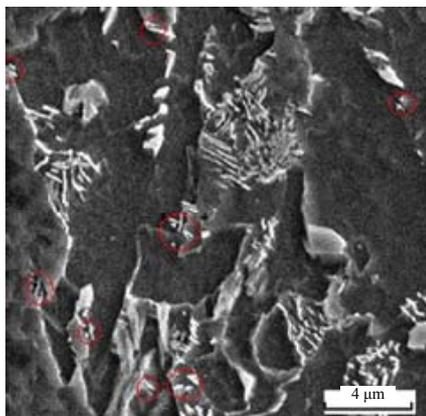


Figure 1. SEM image of nucleation and growth of pearlite along crystal grain boundary of austenite in 20MnCrMo steel
图 1. 20MnCrMo 钢的珠光体在晶界形核并长大(SEM)

同时同步生成的，即共析共生，不存在领先相^[1,7]。钢中的珠光体是过冷奥氏体共析分解得到的共析铁素体和共析碳化物的整合组织。铁素体和渗碳体是有机结合，有序配合的，且存在位向关系。

珠光体晶核在奥氏体晶界处形成。在孕育期中，晶界处易于出现涨落，涨落是相变的诱因，晶界扩散是有利通道，是形核的有利地点。按照系统科学的自组织理论^[8]，远离平衡态，必出现浓度涨落，形成贫碳区和富碳区。晶界处是最容易形成贫碳区和富碳区的地方。加上晶界上也容易出现结构涨落和能量涨落，这些微小的随机涨落经过连续的相互正反馈作用而逐级增强，一旦满足形核条件，则在贫碳区建构铁素体的同时，在紧邻的富碳区也建构渗碳体(或碳化物)，二者是同时同步，一分为二，共析共生，非线性相互作用，互为因果，形成一个珠光体的晶核(F + Fe₃C)。

3.2. 珠光体临界晶核尺寸和形核功^[6]

根据界面形核情况，珠光体(P)在奥氏体 γ_1 、 γ_2 的界面上形核。设晶核形貌为一个球冠状，球冠半径为 r ，如图 2 所示。

图 2(a)中的 γ 为母相奥氏体，P 为珠光体晶核， γ 的晶界能为 σ_γ 。界面能($\sigma_{核}$)为 $\sigma_{\gamma P}$ ，接触角为 θ (图 3(b)实测 $\theta = 60^\circ$)。令 $t = \cos\theta$ ，当界面张力平衡时，有 $\sigma_\gamma = \sigma_{\gamma P} \cdot t$ 。令晶核中单位体积的应变能为 U_v 。球冠

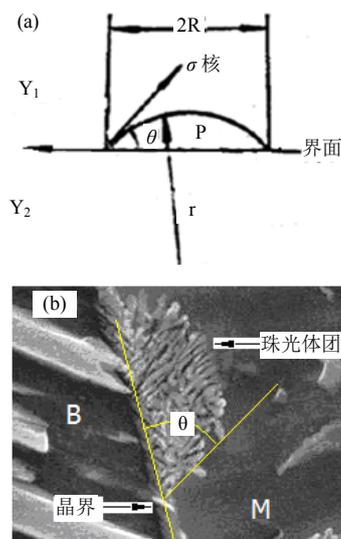


Figure 2. Sketch map of pearlite nucleation along austenite crystal grain boundary
图 2. 在奥氏体晶界上形成珠光体晶核示意图

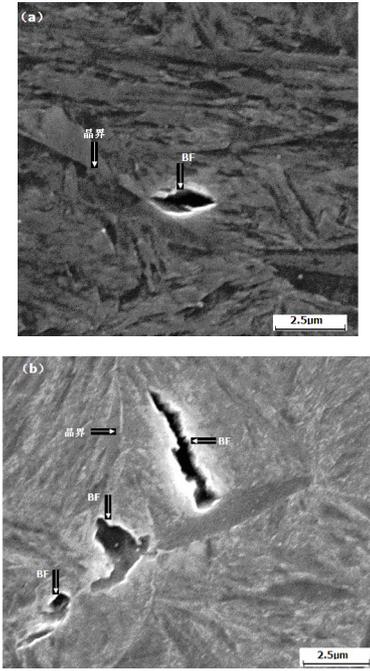


Figure 3. SEM morphology of bainite ferrite nucleation along the crystal grain boundary in 60Si2CrV steel
图 3. SEM 60Si2CrV 钢贝氏体铁素体在晶界形核的情形

的体积为 $V = \pi r^3 [S]$ ，一个 Fe 原子的体积为 \bar{V}_p 。则珠光体晶核形成时引起的自由焓变化为：

$$\Delta G = \frac{\pi r^3 [S]}{\bar{V}_p} \Delta G_A + \pi r^3 [S] U_V + [2\pi r^2 (1-t) \sigma_{\gamma p} + \pi r^2 (1-t^2) \sigma_{\gamma p} - \pi r^2 (1-t^2) \sigma_\gamma] \quad (1)$$

式中 ΔG_A 是一个原子的自由焓变化，对(1)式求导，并令 $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$ ，则可得临界晶核尺寸和形核功的表达式：

$$r^* = \frac{2\sigma_{\gamma p}}{\frac{\Delta G_A}{\bar{V}_p} + U_V} \left(\frac{t^2 - 1}{2 - 3t + t^3} - 1 \right) \quad (2)$$

$$\Delta G^* = \frac{4\pi\sigma_{\gamma p}^3}{3 \left(\frac{\Delta G_A}{\bar{V}_p} + U_V \right)^2} \frac{(1-t)^3 (3-t^2)^3}{(2-3t+t^3)^2} \quad (3)$$

$$\text{令: } U_V = \frac{3}{2} E \left(\frac{\Delta l}{l_i} \right)^2; [S] = \left[\frac{2-3t+t^3}{3} \right]$$

式中的 $\frac{\Delta l}{l_i}$ 是奥氏体转变为珠光体时的线膨胀率^[9]。

将各项数据分别代入(2)、(3)式，计算得：

过冷奥氏体于 700℃ 共析分解时，珠光体的临界

晶核半径 $r^* = 152 \text{ nm}$ ，临界形核功 $\Delta G^* = 292 \text{ J/mol}$ ；650℃ 时的临界晶核半径 $r^* = 70 \text{ nm}$ ，临界形核功 $\Delta G^* = 155 \text{ J/mol}$ 。此临界半径值与实际吻合。临界形核功也是合理的。

4. 贝氏体相变的形核

4.1. 贝氏体铁素体的形核

过冷奥氏体到中温区将转变为贝氏体，贝氏体晶核是单相(BF)。观察表明，贝氏体铁素体优先在奥氏体晶界处形核，下贝氏体有时在晶内形核。

图 3 所示为 60Si2CrV 钢在 450℃ 盐浴中等温 3 min 获得的晶界形核的情形。图 3(a)为贝氏体铁素体亚单元在晶界形核的情形，可见其已经长大为两个亚单元，亚单元的二维形貌呈平行四边形。图 3(b)是 BF 形核并长大的情景。

过冷奥氏体在孕育期中，由于浓度涨落可以形成贫碳区，结构涨落可以形成体心核坯，能量涨落可以提供核坯和临界晶核所需要的能量上涨。三种涨落的非线性正反馈相互作用，使得奥氏体贫碳区的结构失稳瓦解，形成贝氏体(BF)晶核^[2,7,10,11]。

在贫碳区中形成贝氏体铁素体晶核，相当于 $fcc \rightarrow bcc$ 多形性转变。 γ/α 相界面两侧的原子交互的非协同地热激活跃迁。Fe 原子或替换原子由 γ 转移到 α 核胚上需要越过位垒 Q ，而原子由 α 相转移到 γ 相时，则需要越过较高的位垒 $(Q + \Delta G_\gamma)$ 。 Q 为激活能， ΔG_γ 是 $\gamma-\alpha$ 两相的自由焓差。由于 γ 相 $\rightarrow \alpha$ 相的转变是个自发过程。原子在相界面上的热激活跃迁的驱动力是相界面两侧 α 、 γ 两相的自由焓的落差，原子只需热激活跳跃并跨越相界面，就能够转移到贝氏体铁素体核胚上。

当一部分原子跃迁进入新相点阵后，余下的原子所占空间相对增大，相界面的熵值增大，自由焓降低，这使靠近界面处的原子容易进入相界面，其位移量也小于一个原子间距。这样一来，原子就接踵而至，相界面不断迁移。

4.2. 贝氏体铁素体(BF)临界晶核及形核功^[4]

依据观察，贝氏体铁素体在奥氏体晶界上形核，贝氏体铁素体片由亚单元组成，二维形状为四边形，立体形态似一个长方体。据此设贝氏体铁素体晶核为

长方体，如图 4 所示。晶核尺寸为 $a \times a \times b$ 。该晶核由若干个 *bcc* 晶胞堆垛而成，小于亚单元尺度，并与母相奥氏体保持 K-S 位向关系，晶核在相界面 MNKL 上形成，与 γ_1 具有半共格关系，即长方体的 5 个面与 γ_1 保持共格连接，但晶核与 γ_2 不可能存在共格关系，即 DEFG 面上不共格。晶核形成时引起系统自由焓的变化为：

$$\Delta G = \frac{a^2 \times b}{V_p} \Delta G_A + a^2 \times b U_v + (2a^2 + 4ab) \sigma_{\alpha\gamma} - ab \sigma_\gamma \quad (4)$$

式中， a 、 b ：晶核的边长； V_p ：Fe 的克原子体积，晶核中的原子数 $n = \frac{a^2 \times b}{V_p}$ ； ΔG_A ：晶核中每个原子的自由焓变化，恒为负值； U_v ：晶核中单位体积应变能，为相变阻力； $\sigma_{\alpha\gamma}$ ：BF 晶核表面能； σ_γ ：奥氏体界面能。

(4) 式中存在两个未知数，即 a 和 b ，为简化计算，依据观察取 $b = 1.5a$ 。则整理得：

$$\Delta G = 1.5a^3 \left(\frac{\Delta G_A}{V_p} + U_v \right) + a^2 (8\sigma_{\alpha\gamma} - 1.5\sigma_\gamma) \quad (5)$$

对(5)求导，并令 $\frac{\partial \Delta G}{\partial a} = 0$ ，求得临界晶核尺寸 a^* 和形核功 ΔG^* 为：

$$a^* = \frac{2(3\sigma_\gamma - 16\sigma_{\alpha\gamma})}{9 \left(\frac{\Delta G_A}{V_p} + U_v \right)} \quad (6)$$

$$\Delta G^* = \frac{2(16\sigma_{\alpha\gamma} - 3\sigma_\gamma)^3}{243 \left(\frac{\Delta G_A}{V_p} + U_v \right)^2} \quad (7)$$

将相关数据带入(6)、(7)式得贝氏体临界晶核尺

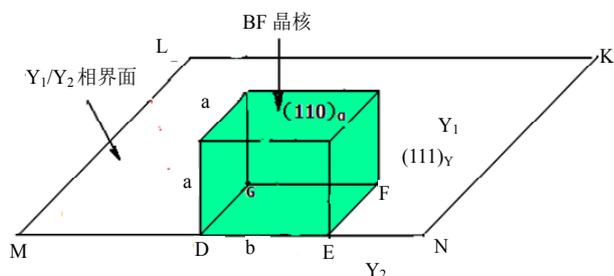


Figure 4. Sketch map of formation of bainite ferrite crystal nucleus at the phase interface of austenite
图 4. 贝氏体铁素体晶核(BF)在奥氏体相界面上形成示意图

寸和形核功为： $a^* = 16.7 \text{ nm}$ ； $b^* = 1.5 \times a^* = 25 \text{ nm}$ 。 $\Delta G^* = 270 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

可见，贝氏体铁素体临界晶核尺寸 a^* 和形核功 ΔG^* 均与界面能、相变驱动力、畸变能有关。贝氏体相变温度越低，相变驱动力越大、畸变能也越大，均影响临界晶核尺和形核功。按照相变的一般规律，相变温度越低，形核率越高，临界晶核尺寸越小。贝氏体相变温度越低，晶核尺寸越小。

理论上临界晶核形核功均为正值。计算得贝氏体铁素体形核功 $\Delta G^* = 270 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该值与相变驱动力相适应，是合理的。它是依靠能量涨落来达到的，它是相变驱动力作用下的反映，因此其值必小于相变驱动力的绝对值。

5. 钢中马氏体相变的形核

5.1. 马氏体形核的新观察

采用 1Cr13、60Si2CrV、Mn13、Fe-1.2C 合金、Fe-15Ni-0.6C 合金、Fe-1.4C 合金、球墨铸铁等材料，试样加热奥氏体化后淬火，得马氏体组织。试验观察表明，马氏体相变优先在晶界形核，也可在晶内形核。图 5 中列举了几幅能够显示马氏体形核地点的照片，图(a)为 60Si2CrV 钢马氏体片沿着奥氏体晶界形核长大的照片(OM)；图(b)所示为 1Cr13 钢的马氏体片在界面上形核并且向晶内长大的情况(TEM)；图(c)为铸铁淬火时马氏体片在石墨 - 奥氏体相界面上形核的情形(OM)；图(d)为 20Cr2Ni4 钢试样加热到 1200℃，保温后淬火，扫描电镜观察马氏体组织的照片(SEM)。从这些观察中可见，马氏体片优先在晶界、相界面形核，沿着奥氏体晶界长大或向晶内长大，也可以在晶内形核并长大。说明马氏体相变的形核符合相变的一般规律。

5.2. 关于马氏体形核机制

自 20 世纪 40 年代至今，外国学者对马氏体相变的形核机制的研究已近 70 多年，从均匀形核到非均匀形核的近代模型，尚未形成完整的与实际相符合的形核机制。主要有：1956 年~1972 年提出了 K-D 位错圈晶核等模型、层错形核模型、应变核胚模型等非均匀形核机制^[12]。这些晶核模型均假定在母相中预先存在由位错或层错组成的核胚。但是迄今未得到实验证

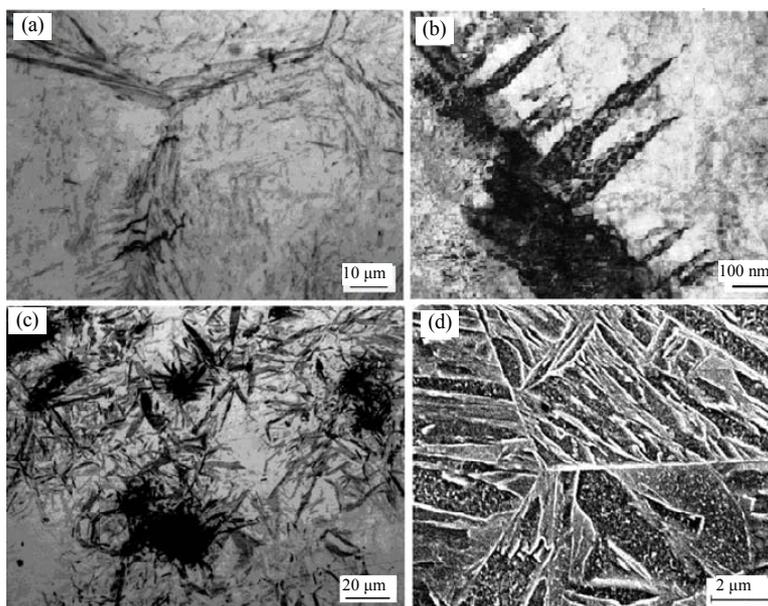


Figure 5. Morphology of martensite nucleation and growth along the crystal grain boundary
图 5. 马氏体在晶界形核 - 长大的形貌

明，理论上也难以成立，因为在高温下的母相中，如奥氏体中不存在那么高的位错密度。

过冷奥氏体在 M_s 点以下，在奥氏体的晶体缺陷处出现随机涨落，马氏体相变无成分变化，因此不需要浓度涨落。母相晶体缺陷处有利于产生结构涨落和能量涨落。结构涨落、能量涨落二者非线性的正反馈相互作用把微小的随机性涨落迅速放大，使得原结构失稳，于是建构一种新结构，即马氏体晶体结构。以界面、位错等晶体缺陷为起点出现结构上的涨落，在能量涨落的配合下进行晶格改组，形成马氏体晶核。因此，马氏体的形核是以缺陷促进形核的过程，符合相变形核的一般规律。

以往认为马氏体相变是共格切变形核，在晶体中以不同的切变角进行切变，如 K-S 模型进行 $19^\circ 28'$ 和 $10^\circ 32'$ 两次切变；G-T 模型的切变角为 $12^\circ \sim 13^\circ$ 。完成这些切变需要极大的能量，如按照 G-T 切变模型计算切变所消耗的功为 $25.3 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ [13]。这是相变驱动力远远达不到的。另外用位错滑移和孪生来说明马氏体相变的切变过程也是不正确的，因为马氏体中的高密度位错和精细孪晶不是形变所致，而是相变位错和相变孪晶 [14]。

5.3. 马氏体的临界晶核及形核功 [3,5,14]

由于马氏体与母相保持共格界面或半共格界面，

形状呈板条状、片状、薄片状、薄板状等形貌，因此马氏体的晶核不可能为球状。马氏体晶核较小，由若干个 bcc (或 bct) 的马氏体晶胞堆砌而成，设为立方体形状，晶核的 $[111]_\alpha$ 与 γ_1 晶粒的 $[110]_\gamma$ 平行，保持 K-S 关系，具有较低的共格界面能。这样的晶核长大时，为了降低应变能，将沿着奥氏体的 $\{111\}_\gamma$ 长大成片状、板条状、薄板状等形貌。

钢中马氏体的形核是奥氏体到马氏体的晶格改组过程 ($fcc \rightarrow bcc$ 或 bct)。理论上一个奥氏体晶胞 (每个晶胞平均含有 4 个铁原子) 转变为 2 个马氏体晶胞 (每个晶胞含 2 个铁原子)。设马氏体晶核由若干个 bcc (或 bct) 晶胞组成的，尺度较小，形状为立方体，边长为 a 、 b 、 c ，设晶核的 $a = b = c = h$ ，为一个正立方体，如图 6 [3]。

该立方体晶核中有一个面平行于 $\{111\}_\gamma$ 。在界面上形成马氏体晶核，立方体的 5 个面与母相保持共格连接，而晶核的第 6 个面，是原奥氏体的晶界面，晶核与相邻奥氏体不可能存在共格关系。

形核引起自由焓的变化 (ΔG):

$$\Delta G = h^3 \left(\frac{\Delta G_A}{V_P} \right) + h^2 (6\sigma_{\alpha\gamma} - \sigma_\gamma) \quad (8)$$

式中， ΔG_A : 晶核中每个原子的自由焓变化，恒为负值； $\sigma_{\alpha\gamma}$: 晶核表面能； σ_γ : 奥氏体的表面能； h :

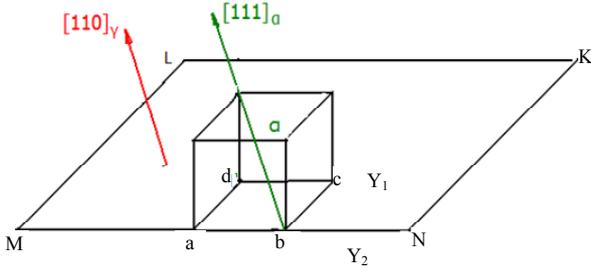


Figure 6. Sketch map of the formation of martensite crystal nucleus at the austenite crystal grain boundary
图 6. 在奥氏体晶界面上形成马氏体晶核的示意图

马氏体晶核的边长， $6h^2$ 为晶核表面积； h^3 为晶核体积； V_p 为Fe的克原子体积。

式中的第1项为相变驱动力；第2项为相变阻力，表面能 $6h^2\sigma_{ay}$ 中有5个面是共格界面，共格界面能极低。而 $abcd$ 面为非共格界面。它原本是奥氏体的晶界面，其表面能 σ_γ 贡献给形核功，即奥氏体晶界能对形核的贡献，起促进形核的作用。

对(8)求导，并令 $\frac{\partial \Delta G_D}{\partial h} = 0$ ，求得临界晶核尺寸 h^* 和形核功 ΔG^* 为：

$$h^* = \frac{2\sigma_\gamma - 12\sigma_{ay}}{3\left(\frac{\Delta G_A}{V_p} + U_V\right)} \quad (9)$$

$$\Delta G^* = \frac{4(6\sigma_{ay} - \sigma_\gamma)^3}{27\left(\frac{\Delta G_A}{V_p} + U_V\right)^2} \quad (10)$$

当1.2%C的 γ -Fe转变为 α 马氏体，晶界形核时，将相关数据带入计算得临界晶核尺寸： $h^* = 7.9 \text{ nm}$ ；临界形核功： $\Delta G^* = 5.33 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

试验表明，马氏体也可在奥氏体晶粒内部的位错线上形核，位错线上的原子排列发生畸变，存在位错储存能，易于通过结构涨落、能量涨落形成马氏体核胚。位错是线缺陷，在位错线上形核，马氏体的其晶核由若干个晶胞所组成，晶核尺寸很小，形状也为立方体形貌，边长为 $a = b = c = h$ 。

晶核形成时引起系统自由焓的变化为：

$$\Delta G_D = h^3 \left(\frac{\Delta G_A}{V_p} + U_V \right) + 6h^2\sigma_{ay} - he \quad (11)$$

式中 U_V 是体积应变能，属于相变阻力； e 为单位长度位错应变能， $e = k_0 G b^2$ 。其中 $k_0 \approx 0.5 \sim 1.0$ 。 G 为切

变模量； b 为布氏矢量。

对(11)求导，并令 $\frac{\partial \Delta G_D}{\partial h} = 0$ ，求得临界晶核尺寸 h^* ，临界晶核的形核功 ΔG_D^* 。对于0%C的 γ -Fe转变为 α 马氏体，位错形核时，计算得临界晶核尺寸： $h^* = 21.32 \text{ nm}$ ；临界形核功： $\Delta G^* = 2.74 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

对于1.2%C的 γ -Fe转变为 α 马氏体，位错形核时，计算得临界晶核尺寸： $h^* = 10.32 \text{ nm}$ ；临界形核功： $\Delta G^* = 5.77 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

6. 分析讨论

过冷奥氏体从高温区到低温区的转变，即从珠光体转变 \rightarrow 贝氏体相变 \rightarrow 马氏体相变是一个复杂的整合系统，是一个逐级演化的过程。以往的研究，不注意它们之间的关联性，因而理论体系不够完善。近年来，以系统整合的方法研究了过冷奥氏体转变的形核-长大过程。

1) 试验表明，过冷奥氏体转变产物的形核规律既具有普遍性，又有特殊性。普遍性是指所有相变的形核均遵循省能原则，在晶体缺陷处形核，优先在界面上形核；特殊性是指下贝氏体可在晶内形核，而马氏体也可在位错、层错等晶内形核。各类相变的形核过程中，原子移动方式均不同。

试验观察表明，珠光体在奥氏体界面上形核；贝氏体优先在晶界形核，有时在晶内形核；马氏体优先在界面上形核，也可在晶内形核。可见，新相优先在界面上形核是普遍遵循的规律，然而，随着温度的降低，过冷奥氏体相变的形核地点逐渐向晶内缺陷转移，是一个逐渐演化的过程。各类形核均符合相变形核的一般规律。

2) 从高温区到低温区，过冷奥氏体转变产物的晶核发生了本质上的变化：珠光体晶核由两相构成(铁素体 + 碳化物)；马氏体晶核是单相(马氏体)；贝氏体晶核有过渡性：贝氏体铁素体(BF)领先形成，碳化物后析出，也可能不析出(无碳贝氏体)。

珠光体晶核中的共析铁素体是平衡相或准平衡相，含碳量极低(低于0.0218%wt)；马氏体晶核中的碳含量是完全过饱和的(无扩散)；贝氏体铁素体晶核中的碳含量降低，过饱和度不大^[2]。是个逐级演化的过程。

3) 理论计算表明，珠光体的临界晶核半径

$r^* = 70 \sim 152 \text{ nm}$ ($650^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$); 贝氏体临界晶核尺寸 $a^* = 16.7 \sim 25 \text{ nm}$; 马氏体在晶界形核时, 临界晶核尺寸约为 $8 \sim 16 \text{ nm}$ 。

过冷奥氏体转变产物的临界晶核尺度随着转变温度的降低, 晶核尺寸变小。这与显微组织随着转变温度的降低而细化相适应。与相变时原子的每次移动距离有关, 对于共析分解, 是扩散型相变, 原子每次移动距离为一个原子间距; 贝氏体相变时, 界面原子非协同热激活跃迁。每次位移矢量不等, 但均小于一个原子间距; 马氏体相变时, 原子集体协同位移, 每次移动距离最小, 如奥氏体最密排晶向上铁原子移动到马氏体的(111)晶向上, 位移间距仅仅 0.0095 nm , 远远小于一个原子间距^[3,14]。

随着相变温度的降低, 临界晶核形核功逐渐增大。理论上形核功等于表面能增量的 $1/3$, 理论计算值吻合得较好。形核功是相变驱动力作用下的反映, 因此其值必小于相变驱动力的绝对值。因此, 计算值均小于相应的相变驱动力, 理论上是合理的。这说明转变温度降低, 相变阻力增加, 需要更大的相变驱动力, 形核功也随之增加。

4) 涨落是自然事物演化的契机或诱因^[8]。共析分解依靠浓度涨落形成贫碳区和富碳区, 在结构涨落、能量涨落的配合下, 铁素体和渗碳体共析共生, 共享台阶机制^[15]; 贝氏体相变依靠涨落形成贫碳区, 在贫碳区形成贝氏体铁素体晶核; 马氏体是在缺陷处依靠结构涨落、能量涨落形核, 是晶格改组、重构的过程。切变耗能大大超过相变驱动力, 切变过程缺乏热力学可能性, 同时也不能解释马氏体在晶界、相界面处形核长大的现象, 因此马氏体相变不是共格切变过程^[13]。

5) 研究表明过冷奥氏体转变产物的形核机制是逐渐演化的。珠光体转变是扩散型的形核过程, 共析铁素体和共析碳化物共析共生; 贝氏体相变是半扩散型相变, 铁原子非协同热激活跃迁位移形成贝氏体铁素体; 马氏体相变的形核是无扩散型的原子集体协同位移过程。

6) 珠光体组织中位错密度较低, 亚晶块较大; 贝氏体中存在亚单元、位错密度较高^[16]、偶尔有孪晶^[17]; 马氏体中存在极高的缠结位错密度, 精细孪晶, 细微层错等亚结构。这些亚结构从形核就开始产生了。转变温度越低, 相变应变能越大, 系统必须调整应变能,

以形成相变位错、相变孪晶、层错等亚结构来维持半共格界面, 以便马氏体形核 - 长大^[5,18]。这是系统自组织或称自协调的过程。

7. 结论

1) 试验发现: 珠光体、贝氏体、马氏体均优先在奥氏体晶界处形核, 下贝氏体、马氏体也在晶内形核。

2) 珠光体晶核由共析铁素体 + 共析渗碳体两相组成, 共析共生, 在 $700^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$, 珠光体临界晶核尺寸 $r^* = 150 \sim 70 \text{ nm}$; 临界形核功

$\Delta G^* = 155 \sim 292 \text{ J/mol}$ 。贝氏体在奥氏体的贫碳区形核, 晶核是单相(BF), 其临界尺度 $a^* = 16.7 \sim 25 \text{ nm}$, 临界形核功 $\Delta G^* = 2.7 \times 10^2 \text{ J/mol}$ 。马氏体的临界晶核尺寸约为 $7 \sim 20 \text{ nm}$, 形核功约为 $200 \sim 600 \text{ J/mol}$ 。

3) 过冷奥氏体转变产物的形核是一个逐渐演化的过程, 符合相变形核的一般规律。珠光体在奥氏体界面上形核; 贝氏体优先在晶界形核, 个别情况下在晶内形核; 马氏体优先在界面上形核, 也在晶内形核。随着温度的降低, 临界晶核尺寸越来越小, 而形核功越来越大。

4) 从高温区到低温区, 过冷奥氏体转变产物的晶核发生了本质上的变化: 珠光体晶核由两相构成(铁素体+碳化物); 马氏体晶核是单相(马氏体); 贝氏体晶核有过渡性: 贝氏体铁素体(BF)领先形成, 碳化物后析出, 也可能不析出(无碳贝氏体)。

参考文献 (References)

- [1] 刘宗昌, 任慧平著. 过冷奥氏体扩散型相变[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [2] 刘宗昌, 任慧平. 贝氏体与贝氏体相变[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- [3] 刘宗昌, 袁长军, 计云萍, 任慧平. 马氏体的形核及临界晶核的研究[J]. 金属热处理, 2010, 35(11): 18-22.
- [4] 刘宗昌, 计云萍, 任慧平. 贝氏体铁素体的形核[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(10): 74-79.
- [5] 刘宗昌, 计云萍, 段宝玉, 任慧平. 板条状马氏体的亚结构及形成机制[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(3): 56-62.
- [6] 刘宗昌, 袁长军, 计云萍, 任慧平. 珠光体转变形核的研究[J]. 金属热处理, 2011, 36(2): 14-17.
- [7] 刘宗昌, 任慧平, 王海燕. 奥氏体形成与珠光体转变[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [8] 陈昌曙. 自然辩证法概论新编[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 2001: 60-71.
- [9] 刘宗昌. 钢件淬火开裂及防止方法(第2版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [10] 刘宗昌, 王海燕, 任慧平, 李文学, 王玉峰. 贝氏体铁素体形核长大的热激活迁移机制[J]. 金属热处理, 2007, 32(11): 1-5.

珠光体、贝氏体、马氏体相变的形核

- [11] Z.-C. Liu, H.-Y. Wang, Y. F. Wang, W. X. Li and H.-P. Ren. Thermal activation move mechanism of bainitic ferrite nucleation and growth. *Heat Treatment of Metals*, 2007, 32(11): 1-5.
- [12] 徐祖耀. 马氏体相变与马氏体(第 2 版)[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [13] 刘宗昌, 计云萍, 林学强, 王海燕, 任慧平. 三评马氏体相变的切变机制[J]. *金属热处理*, 2010, 35(2): 118-123.
- [14] 刘宗昌, 任慧平, 安胜利. 马氏体相变[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [15] S. A. Hackney, G. J. Shiflet. The pearlite-austenite growth interface in an Fe-0.8C-12Mn alloy. *Acta Metallurgica*, 1987, 35(5): 1007-1017.
- [16] H. K. D. Bhadeshia. *Bainite in steels* (2nd Edition). London: IOM Communications Ltd., 2001.
- [17] 敖青, 秦超, 孟凡妍, 孟祥敏, 李凤照. 贝氏体铁素体精细结构孪晶及纳米结构[J]. *材料热处理学报*, 2002, 23(3): 20-23.
- [18] Y. P. Ji, Z. C. Liu and H. P. Ren. Morphology and formation mechanism of martensite in steels with different carbon content. *Advanced Materials Research*, 2011, 201-203: 1612-1618.