

Atomic Displacement during Bainite Transformation

Zongchang Liu, Yunping Ji, Huiping Ren

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

Received: Sep. 9th, 2013; revised: Oct. 8th, 2013; accepted: Oct. 19th, 2013

Copyright © 2013 Zongchang Liu et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: It is significant theoretically to study the atomic displacement during bainite transformation. The atomic displacement mode during bainite transformation in medium temperature region was synthetically analyzed in theory. It is pointed out that, in incubation period, the carbon-poor areas come into being by carbon atoms diffusion displacement for the concentration fluctuation. In the carbon-poor area, the bainite ferrite crystal nucleus is generated by heat activation transition of the iron atoms under the driving force of the difference between the old and new phase chemical potential. From the view of thermodynamics, the formation of bainite ferrite is not shear. From the aspects of transformation kinetics and diffusion velocity, the formation of bainite ferrite is not diffusion either. In bainite transformation, the displacement mode of carbon atoms is diffusion, but that of the interface iron atoms is non-synergic thermal activation transition, which results in the formation of bainite ferrite and bainite carbide.

Keywords: Supercooled Austenite; Bainite Transformation; Carbon-Poor Area; No Diffusion; Heat Activation Transition

贝氏体相变时原子的位移

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: 2013年9月9日; 修回日期: 2013年10月8日; 录用日期: 2013年10月19日

摘要: 研究贝氏体相变过程中原子的位移具有重要理论意义。本文综合试验事实理论地分析了过冷奥氏体在中温区发生贝氏体相变时原子位移的方式, 并指出在孕育期内, 依靠浓度涨落, 碳原子扩散位移形成了贫碳区和富碳区。在贫碳区中原子以新旧相化学势之差为驱动力, 依靠热激活跃迁形成贝氏体铁素体晶核。从热力学上分析, 贝氏体铁素体的形成不是切变过程, 从相变动力学和扩散速度分析, 也非扩散过程。贝氏体相变中, 碳原子扩散, 界面铁原子以非协同热激活跃迁方式形成贝氏体铁素体和贝氏体碳化物。

关键词: 过冷奥氏体; 贝氏体相变; 贫碳区; 无扩散; 热激活跃迁

1. 引言

钢中发生的各类固态相变都涉及到原子的位移, 都是原子以不同方式迁移导致晶格改组的结果, 因此, 原子的位移是相变中最基本的动作。

过冷奥氏体作为一个整合系统, 从整体上认识原子在高温区、中温区和低温区各个温度区间的运动规

律, 有利于相变机制的研究。碳原子、铁原子和替换原子的位移方式不同导致不同类型的相变。珠光体转变是扩散型相变, 马氏体转变时原子是不需要扩散的, 但贝氏体相变中原子的位移方式较为复杂, 以往有“切变说”、“扩散说”, 且曾激烈论争 30 余年。21 世纪以来, 刘宗昌等人认为^[1,2]: 贝氏体相变时原子位

移方式表现出过渡性,存在界面扩散和非协同热激活跃迁两种方式,碳原子是进行长程扩散;而铁原子的位移是非协同热激活跃迁方式。

至今,相变过程中原子的位移方式尚难以应用设备直接试验观察。扩散型相变和无扩散相变都是依据成分有无变化等试验现象判定的。本文也是通过试验现象的分析,理论上地推定贝氏体相变中原子的位移方式。

2. 贝氏体铁素体形成时原子的位移

2.1. 贫碳区的形成

按照科学技术哲学的一般规律,随机涨落是相变的诱因,自然事物演化时首先出现随机涨落^[3]。在贝氏体相变孕育期内,在过冷奥氏体中必然通过随机的浓度涨落形成贫碳区和富碳区。

碳原子在高温区、中温区和低温区都能够进行扩散,但其扩散速度是随着温度的降低迅速减慢的。碳原子的扩散速度与相变动力学相关。钢中奥氏体转变为马氏体的速度较快,无需碳原子扩散即能完成晶格重构过程。而在中温区,碳原子的扩散则控制着贝氏体的相变速度。

Корган^[1]测定某一温度下贝氏体等温转变动力学曲线以及与之相对应的奥氏体点阵常数的变化,也即奥氏体含碳量的变化。如成分为 1.39 C, 2.74 Mn 钢,奥氏体在 400℃ 等温时,在转变的孕育期内,奥氏体的晶格常数变小,说明含碳量减少,即等温一开始奥氏体中就形成了贫碳区。贫碳区的形成为贝氏体铁素体形核作了准备。

2.2. 贝氏体铁素体的形核

钢的中温转变有一个较宽的温度范围。低碳低合金钢的贝氏体转变开始点(Bs)较高。而高碳高合金钢的 Bs 点较低。如 12Cr1MoV 钢的 Bs 点为 600℃;而高碳 Cr12 钢的 Bs 点为 380℃。贝氏体相变的终了温度可延续到 200℃ 以下。

贝氏体形成后,在贝氏体铁素体片附近或者铁素体片之间,碳处于过饱和状态。测定结果表明,贝氏体中的残留奥氏体的碳含量比平均值高。说明贝氏体相变过程中存在碳原子的长程扩散。

试验表明,贝氏体相变优先在晶界形核,如图 1

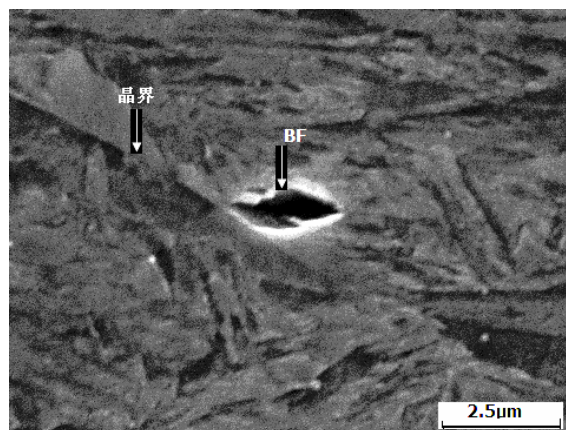


Figure 1. SEM morphology of bainite ferrite nucleation along the crystal grain boundary in 60Si2CrV steel
图 1. 60Si2CrV 钢贝氏体铁素体在晶界形核(SEM)

所示为 60Si2CrV 钢奥氏体在 450℃ 盐浴中等温 3 min 获得的晶界形核照片。可见晶核已经长大为两个亚单元,亚单元的二维形貌呈四边形,实际测定此四边形的高度为 609 nm。

在孕育期中存在涨落,浓度涨落可以形成贫碳区,结构涨落可建构体心核坯,能量涨落可提供形成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,迅速放大涨落,使得奥氏体贫碳区的 fcc 结构瓦解,建构贝氏体(BF)核胚。只有同时满足成分涨落、结构涨落、能量涨落三个条件的核胚才有可能成长为临界晶核。因此,涨落是种子,贫碳区是提供这三种涨落的有利地点,是贝氏体铁素体(BF)晶核发育的土壤。

在奥氏体贫碳区中形成铁素体晶核,相当于 $\gamma_{fcc} \rightarrow \alpha_{bcc}$ 多形性转变。 γ/α 核胚两侧的原子交互的非协同地热激活跃迁,但向 α 核胚中跃迁的原子数量占优势。 Fe 原子由 γ 转移到 α 核胚上需要越过一个位垒 Q ,如图 2(a)。而原子由 α 核胚转移到 γ 相时,则需要越过较高的位垒($Q + \Delta G_V$),越过较难。 Q 为激活能, ΔG_V 是 γ/α 两相的自由焓差,是相变驱动力, γ 相 \rightarrow α 核胚的转变是个自发过程。原子只需热激活跳跃并跨越相界面,就能成为 α 相的一员,使核胚成长为贝氏体铁素体晶核。

图 2(b)所示为 γ/α 两相界面处原子跃迁的示意图。可见相界面 γ 一侧的原子向 α 转移时,位移矢量不等,但均小于一个原子间距。当界面原子跃迁进入新相 α 点阵后,随即余下的原子所占空间相对增大,此时相界面的熵值将增大,自由焓降低,这使靠近界面处的

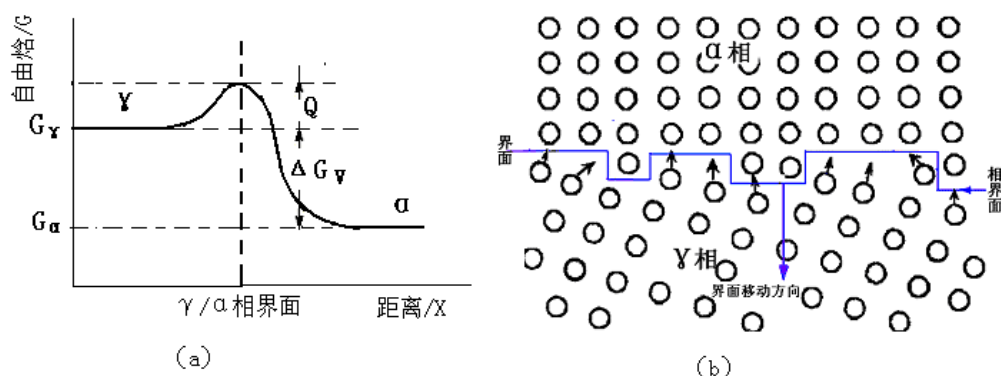


Figure 2. Sketch map of free enthalpy change during atoms transition through the interface
图 2. 原子越过界面时自由焓变化

原子容易进入相界面，其位移量也是小于一个原子间距，这样一来，原子就接踵而至，逐一逐层地微位移，相界面处于动态之中。相界面附近的原子连续接踵地热激活跃迁，实现 $\gamma \rightarrow \alpha$ 的相变，形成贝氏体铁素体 (BF)。

图 3 描绘了贝氏体铁素体晶核形成过程，3(a)为晶界处随机涨落形成贫碳 γ ，3(b)为形成 BF 晶核，3(c)为 α 晶核和贫碳 γ 两相界面结构示意图。由于奥氏体和铁素体晶格常数不等，存在失配度 δ ，计算得 $\delta = 0.216$ ，则相界面应当是半共格，在 γ/α 相界面上存在位错，如图 3(c)所示。

在贫碳区内，铁原子不存在浓度梯度，因此不满足菲克扩散定律，不能进行扩散， γ/α 两相成分相同，因此贝氏体铁素体形核属于无扩散过程。

贝氏体相变过程中，原子以新相与母相化学势之差为驱动力，依靠原子热激活跃迁越过界面能垒而实现相变过程。新相与母相界面的移动即对应界面控制的生长过程。而界面移动的速率取决于界面两侧原子的流动性。这种界面两侧原子的流动，既包括原子从母相中迁入新相中，还包括原子从新相中迁出进入母相，其总体效果是这两种迁移的平衡叠加的结果。

3. 贝氏体相变既非切变机制，也非扩散机制

3.1. 贝氏体铁素体的形成不是切变过程

20 世纪 70 年代，美国冶金学家 H. I. Aaronson 及其合作者从能量上否定贝氏体转变的切变可能性^[4]。他们认为：在贝氏体转变温度区间，相变驱动力不能满足切变所需要的能量水平。这一观点是有一定道理的。近年来刘宗昌等人研究认为马氏体相变的切变机

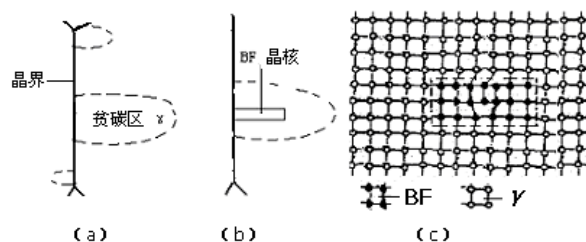


Figure 3. Sketch map of formation of bainite crystal nucleus
图 3. 贝氏体铁素体晶核形成过程示意图

制存在误区^[5]：1) 切变机制不能满足相变热力学条件，按照晶体学切变模型完成纯铁的马氏体相变($fcc \rightarrow bcc$)的切变过程需要极大的切变能量，远远大于相变驱动力，切变机制缺乏热力学可能性。2) 所有的晶体学切变模型均不能与实际完全符合，不能解释试验现象。3) 表面浮凸是试样表面的过冷奥氏体转变的一种普遍现象，马氏体表面浮凸均呈帐篷型(∧)，不具备切变特征^[6]。N 型浮凸缺乏试验依据。4) 切变机制不能解释马氏体组织结构的演化规律等。

如果说马氏体相变的切变机制不正确，那么切变学派所说的“贝氏体相变具有马氏体那样的切变机制”，也随之错误。皮之不存，毛将焉附？

3.2. 贝氏体铁素体的形成也非扩散过程

3.2.1. 从相变动力学分析

贝氏体相变动力学测定表明，大量合金钢的贝氏体铁素体的形成速度往往比高温区珠光体转变还要快，如图 4 所示为 23MnNiCrMo 煤机链条钢的 TTT 图。该钢化学成分为(wt%): 0.24C, 1.46Mn, 0.49Mo, 1.01Ni, 0.28Cr。从图中可见，高温区存在共析铁素体的析出线。在 $550^\circ\text{C} \sim 715^\circ\text{C}$ 的高温区仅发生 $A \rightarrow F$

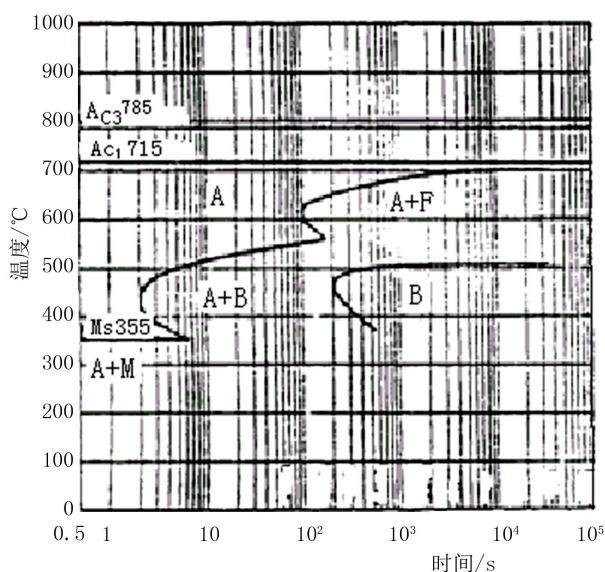


Figure 4. TTT chart of 23MnNiCrMo steel, AT: 830°C
图 4. 23MnNiCrMo 钢的 TTT 图, AT: 830°C

转变, 先共析铁素体的鼻子温度为 625°C, 孕育期约为 113 s。而在 450°C 形成贝氏体铁素体的孕育期(鼻温)却很短, 只有 2 s。共析铁素体和贝氏体铁素体均为体心立方晶格, 但形成贝氏体铁素体的速度却很快。即温度低, 转变反而快。以原子的扩散速度来衡量是矛盾的, 即如果高温区共析铁素体的析出是扩散机制, 那么中温区贝氏体铁素体的形成时, 由于原子扩散速度骤降, 则贝氏体形成速度应当大幅度减慢, 但是正好相反, 贝氏体铁素体形成速度反而大大加速了。

最近用激光共聚焦显微镜、Linkam TS1500 冷热台对于 20GrMnNi₂MnRe 钢的贝氏体相变进行了激光共聚焦显微图像的动态观察。在 600°C 时, 实际测得贝氏体铁素体生长平均线速度为 114 μm/s; 一片 BF 末端受激发形核并长大的生长线速度为 275 μm/s。这个速度比珠光体长大速度快得多。

Sundquist 测得^[7], 共析成分的碳素钢中珠光体为扩散型相变, 实测长大速度约为 50 μm/s。显然贝氏体长大速度比珠光体长大速度快一个数量级。这说明贝氏体相变不是扩散型相变。

3.2.2. 扩散系数急剧降低对贝氏体相变的影响

原子在不同温度下的扩散能力不同, 从菲克第一定律可知, 扩散通量 J 与浓度梯度成正比, 比例系数为扩散系数 D 。 D 与温度成非线性关系: $D =$

$$D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

按照此方程可以计算铁原子和碳原子在奥氏体中的扩散系数, 表 1 中列举了 700~200°C 之间碳原子和铁原子的扩散系数的变化。

从表 1 中可见, 铁原子和碳原子在奥氏体中的扩散系数与温度的关系十分敏感, 随着温度的降低, 扩散系数按照数量级跳跃式地急剧降低, 如铁原子在 600°C~700°C 之间(共析分解温度), 扩散系数 D 为 $10^{-14} \sim 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 之间; 而当温度降低到中温区(300°C~400°C)时, 扩散系数 D 降低到 $10^{-20} \sim 10^{-24} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 之间, 降低了 6~9 个数量级。已知扩散通量与扩散系数成正比, 如果说在高温区铁原子能够扩散的话, 而在中温区, 扩散通量则减少了百万倍到亿万倍, 这实际上是失去了扩散能力。因此以扩散机制来解释贝氏体铁素体的快速形成的试验现象是行不通的。

4. 贝氏体碳化物形成时原子的位移

贝氏体碳化物形成过程中需要碳原子、铁原子的迁移, 因为渗碳体的化学成分与过冷奥氏体的成分相差很大, 碳原子、铁原子必须经历位移过程, 才能完成晶格改组, 形成贝氏体渗碳体。

贝氏体碳化物(用 BC 表示)包括 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 和 $\varepsilon\text{-Fe}_{2.4}\text{C}$ 两种类型, 其含碳量分别为 6.67%C 和 7.9%C。显然, 在碳化物形成时, 碳原子必须向碳化物形核的区域富集, 在碳化物形核一长大过程中, 碳原子需长程扩散, 在中温区碳原子有扩散能力。在碳化物形核的区域, 碳原子扩散富集了, 而铁原子含量需要相对减少。故部分铁原子也要位移, 部分铁原子离开渗碳体占据的区域, 进入贝氏体铁素体中。然而, 上已叙及, 铁原子在中温区难以扩散。

如 Bhadeshia^[8]在 Fe-0.3C-4.08Cr (wt%) 合金的贝氏体相变时, 在 435°C 等温 30 分钟以上, 才能析出渗碳体。在多元合金的低碳钢中, 甚至长时间等温, 也不析出渗碳体, 如 Fe-0.06C-1.84Mn-2.48Ni-0.02Mo (wt%) 合金钢, 过冷奥氏体在 460°C 等温, 贝氏体铁素体析出后很长时间, 也没有发现 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 的形成。只能获得贝氏体铁素体+残留奥氏体的整合组织, 即无碳化物贝氏体组织。从 T11 钢的动力学 TTT 图中可见, 过冷奥氏体在 200°C 等温 1 小时以上才开始形成下贝氏体^[9]。

一方面铁原子难以扩散位移, 另一方面贝氏体碳

Table 1. Diffusion coefficient of iron and carbon atoms in γ -Fe
表 1. 铁原子和碳原子在 γ -Fe 中的扩散系数

温度/ $^{\circ}\text{C}$	绝对温度 T/K	碳原子在 γ -Fe 中的扩散系数 $D/\text{cm}^2\cdot\text{S}^{-1}$	铁原子在 γ -Fe 中的扩散系数 $D/\text{cm}^2\cdot\text{S}^{-1}$
700	973	6×10^{-7}	5.7×10^{-14}
600	873	8×10^{-8}	1.2×10^{-15}
500	773	6.8×10^{-9}	1×10^{-17}
400	673	2.8×10^{-10}	1.9×10^{-20}
300	573	3.4×10^{-12}	4.3×10^{-24}
200	473	6.8×10^{-15}	2.6×10^{-29}

化物(BC)的形成具有热力学可能性。显然奥氏体从高温区过冷到中温区时,铁原子的位移方式发生了演化,从每次移动一个原子间距的扩散过程向每次移动不超过一个原子间距演变。上已叙及,相界面原子非协同热激活跃迁位移是贝氏体相变中的原子位移方式。

在贝氏体相变过程中,贝氏体铁素体亚单元的不断形成,使碳原子不断扩散进入奥氏体中,奥氏体中的含碳量不断提高,从而为形成渗碳体或 ϵ -碳化物创造了条件。试验表明,贝氏体中的残留奥氏体薄膜,含碳量高,较为稳定,这也是碳原子在贝氏体相变时不断扩散的证明。同时说明,贝氏体相变受碳原子的扩散控制。

碳原子、铁原子均发生位移,才能完成渗碳体的晶格改组。但是,铁原子难以扩散,为了完成过冷奥氏体转变为自由焓更低的贝氏体组织,原子在化学位驱动力作用下,界面处的铁原子以非协同热激活跃迁方式,原子每次移动距离小于一个原子间距,但每个原子的移动矢量不一,从母相转入新相渗碳体中,实现晶格改组。

贝氏体铁素体(BF)在奥氏体的贫碳区中形核,其周围区域富碳,碳原子不断扩散进入奥氏体中。富碳的奥氏体中碳含量不断增加,这种奥氏体如果不能析

出碳化物而残留下来,则形成无碳贝氏体或“准贝氏体”;若析出渗碳体,则可羽毛状贝氏体(BF + θ -Fe₃C)。若形成 ϵ -Fe_{2.4}C,则得到下贝氏体组织。

总之,相界面原子非协同热激活跃迁位移是贝氏体相变中的原子位移方式。贝氏体铁素体的形核-长大和贝氏体碳化物的形成均采用这种方式。由于碳原子进行长程扩散,故贝氏体相变称为“半扩散型”相变,体现了贝氏体相变的过渡性。

5. 结论

1) 相变动力学和扩散理论分析,贝氏体铁素体的形成不是切变过程,也非扩散过程。

2) 涨落形成贫碳区,在奥氏体贫碳区中原子以新旧相化学势之差为驱动力,依靠界面原子热激活跃迁方式,在界面处形核并长大。

3) 贝氏体相变中,碳原子长程扩散,而铁原子以非协同热激活跃迁方式形成贝氏体铁素体(BF)和碳化物(Bc),体现了原子位移方式的过渡性,贝氏体相变是“半扩散型”相变。

参考文献 (References)

- [1] 刘宗昌,任慧平等 (2009) 贝氏体与贝氏体相变. 冶金工业出版社,北京.
- [2] 刘宗昌,任慧平 (2007) 过冷奥氏体扩散型相变. 科学出版社,北京.
- [3] 陈昌曙 (2001) 自然辩证法概论新编. 东北大学出版社,沈阳.
- [4] Aaronson, H.I. (1969) The mechanism of phase transformation in crystalline. Institute of Metals, London.
- [5] 刘宗昌,任慧平,安胜利等 (2012) 马氏体相变. 科学出版社,北京.
- [6] 方鸿生,王家军,杨志刚等 (1999) 贝氏体相变. 科学出版社,北京.
- [7] Sundquist, B.E. (1968) The edgewise growth of pearlite. *Acta Metallurgica*, **16**, 1413.
- [8] Bhadeshia, H.K.D.H. (2001) Bainite in steels. 2nd Edition, IOM Communications, London.
- [9] 林慧国,傅代直 (1988) 钢的奥氏体转变曲线. 机械工业出版社,北京.