文章编号：1000-5773(2004)02-0135-04

冷轧低碳钢高压相变组织的透射电镜分析*

张静武，缑慧阳，郑 飞，张新宇，张湘义

（河北省亚稳材料制备技术与科学重点实验室(燕山大学)，河北秦皇岛 066004；
燕山大学材料科学与工程学院，河北秦皇岛 066004）

摘要：对冷轧低碳钢在高压下进行再结晶，用透射电子显微镜(TEM)分析高压相变组织，发现压力可以使再结晶晶粒细化；压力升高，具有体心立方结构的普通低碳钢可形成 ε-马氏体，并根据电子衍射花样的计算确定 ε-马氏体的晶格参数。

关键词：相变；晶粒细化；ε-马氏体
中图分类号：O521.21 **文献标识码**：A

1 引 言

高压相变是材料研究的重要内容，例如在氧化镓、GeO_2[1,2]等功能材料的研究中得到广泛的应用和深入研究。在金属材料中，用高压晶化方法处理铁基非晶合金使晶粒尺寸细化到 6～8 nm[3,4]。对于钢铁材料，铁碳相图已经表明高压下纯铁可以形成六方结构。20 世纪 70～80 年代，Schmidtmann 等测量了压力对 0.5C-Cr-V 钢的影响，发现压力升高，这种钢的 F、P 及 Ms 点都随之降低。Dneis 等依据 Clausius-Clapeyron 方程解释了压力对临界温度影响的原因。目前，由于塑性成形和热处理一体化的提出，应力场下钢铁材料的相变研究已被提上日程[5]。显然开展钢铁材料的高压相变研究具有重要意义。

2 实验材料与方法

实验材料为普通 15 钢，其化学成分见表 1。采用淬火-冷变形-时效方法，首先使 15 钢中含有大量的低碳马氏体，在室温下进行大应变量变形。原尺寸为 0.2 μm 左右的马氏体板条束，在钢板侧面上达到纳米尺寸，钢板厚度保持在 3 mm 左右，成为具有纳米层状结构的低碳钢板。

表 1 15 钢的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of 15 steel (mass fraction)

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.16%	0.27%	0.50%	≤0.004%	≤0.040%	Bal.

冷轧后的试样，机械磨制成为 8 mm 的圆片，在瓷钵内研制氯化钠粉末，并在 769-YP 粉末压片机上把试样压制成直径是 10 mm 的由氯化钠包裹住的圆柱形的试样，放入六面体压机中实施压力退火。加热温度为 600 ℃，保温 30 min 后，以 20 ℃/s 的速度冷却。作为比较，取冷轧试样在常压下按 600 ℃ 退火处理。

高压处理后圆片试样最终试样磨到 30 μm，截取∅3 mm 的圆片在双喷电解抛光装置上进行电解抛光，制成 TEM 试样。抛光液为 10% 高氯酸酒精溶液，电流 100 mA，电压为 30 V。试样在

* **收稿日期**：2003-08-11；**修回日期**：2003-12-10
基金项目：国家自然科学基金(50371073)
作者简介：张静武(1950—)，男，教授，博士生导师，主要研究方向为金属材料物性及表征研究. E-mail:zjw@ysu.edu.cn

H-800TEM 透射电子显微镜上观察分析。

3 实验结果分析与讨论

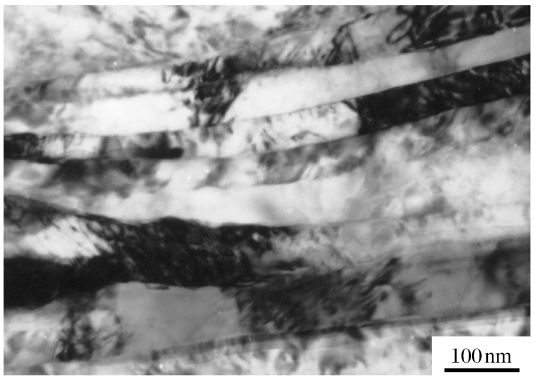


图 1 马氏体冷轧后形成层状纳米结构

Fig. 1 The lamellar structure of martensite after being cold-rolled

图 1 是板条马氏体冷轧后形成的纳米层状结构的 TEM 像。可以测量出层片平均宽度为 75 nm，从衬度上判别，各层片间的位向差较小。层片内的亚结构为位错。选区衍射分析表明，马氏体冷轧后其仍为体心立方结构[6]。

板条马氏体含碳量较低，韧性好可以实现较大变形量下的变形。板条束宽度一般在 0.1～0.2 μm，在较大的变形量下，可以形成纳米级宽度的层状结构。位错马氏体同一板条束中的马氏体束位向差较小，冷轧时随晶粒转动形成平行排列的层状结构。同一板条中的各板条束之间，位向差较小，所以在形成的纳米层状结构中，存在较多的小角晶界。这种层状结构的亚结构仍然是位错，并且大量位错和纳米晶界都可以在退火再结晶中，成为再结晶核心，增大形核率。

图 2 是冷轧低碳钢 4 GPa 退火和常压退火组织的 TEM 像。可以看出：两种条件下纳米层状结构都发生了再结晶，并有碳化物析出。通过光学金相测量，常压退火的晶粒尺寸约为 9.4 μm，4 GPa 退火晶粒的平均尺寸约为 7.6 μm，高压退火使晶粒尺寸减小了 20%左右。同时碳化物尺寸也有所减小，位错形态有明显区别。

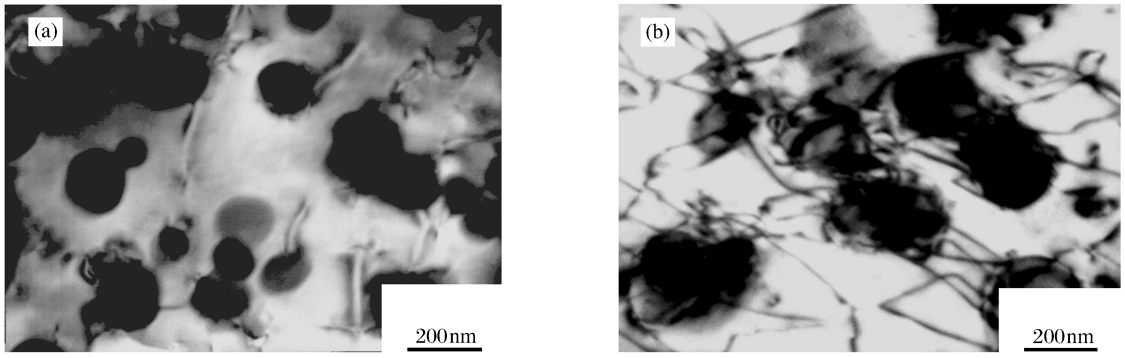


图 2 低碳钢 4 GPa 和常压下退火组织的 TEM 像

Fig. 2 TEM micrograph of annealed at 4 GPa (a) and at ambient pressure (b) of low carbon steel

按照合金热力学理论[7]，退火中晶体发生再结晶影响因素，除加热温度和保温时间之外，压力也是重要的影响因素。压力升高后，对于基体相而言，由于仅有晶粒尺寸变化而体积分数保持不变，系统自由能将随压力的增加而升高，从而降低了大角晶界的移动速率；对析出相而言，压力增加降低相平衡温度，析出相在较低温度下析出，尺寸更加细小、分布弥散，可以提高阻碍基体晶粒长大的能力。

图 3 是当压力达到 6 GPa 压力时，低碳钢 600 ℃退火组织的 TEM 像和 SADP。与 4 GPa 再结晶的形态完全不同。图 3(a)明场像中是典型的 ε-马氏体形貌。马氏体组织为四边形条带的组合，具有两个方向。同一方向上的各条带平行，大多数条带的衬度相同，表明各条带间的位向相同；少数条带间显现出衬度，表明条带间为小角晶界；条带中的亚结构为位错。选区衍射花样显示出各马氏体条带，只有两个相同的位向，与形貌衬度显示的相同。衍射花样经内标法测定，马氏体的晶格常数 $a=0.250$ nm，$c=0.728$ nm，$c/a=2.912$。

纳米层的体心立方结构在 6 GPa 下变为六方结构,其组织形态与形状记忆合金的 ε-马氏体一致[8,9]。按照相图纯铁在高压下可以形成六方结构,这里的低碳钢在高压下形成的 ε-马氏体与相图揭示的一致。但与一般 ε-马氏体(PDF＃50-1275)相比,其 a 值增加了 8%,c 值缩减了 5%,显然是高压下 C 原子溶入四面体间隙,引起了晶格常数的变化。低碳钢的这种高压相变机制有待进一步分析。

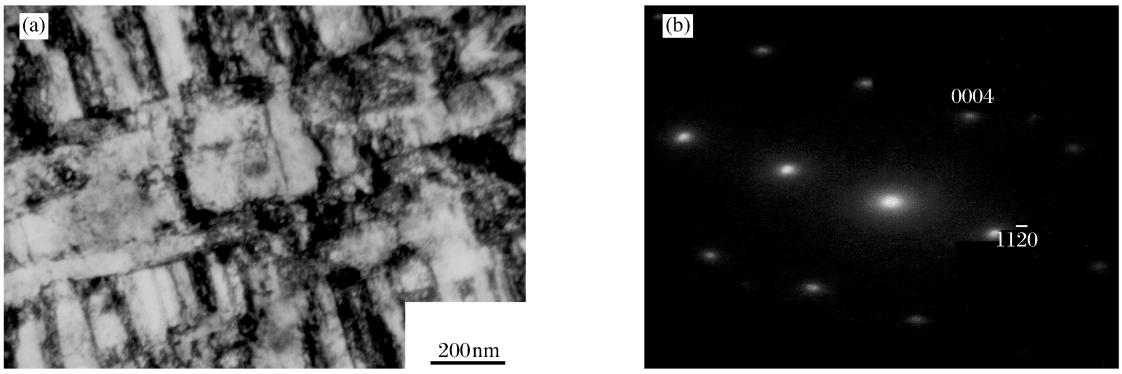


图 3　低碳钢 6 GPa 退火组织的明场像及 SADP $B=[110]$

Fig. 3　The bright-field (a) and SAD pattern (b) of low carbon steel under 6 GPa

图 4(a)是 6 GPa 退火试样经 7.2×10^3 h 的室温常压时效后的 TEM 像。可以看出,除局部仍保存着少量的条带特征和少量碳化物沿相界析出外,主体形貌上已为典型的 α-Fe 组织,选区衍射分析证实了这一点,见图 4(b)。

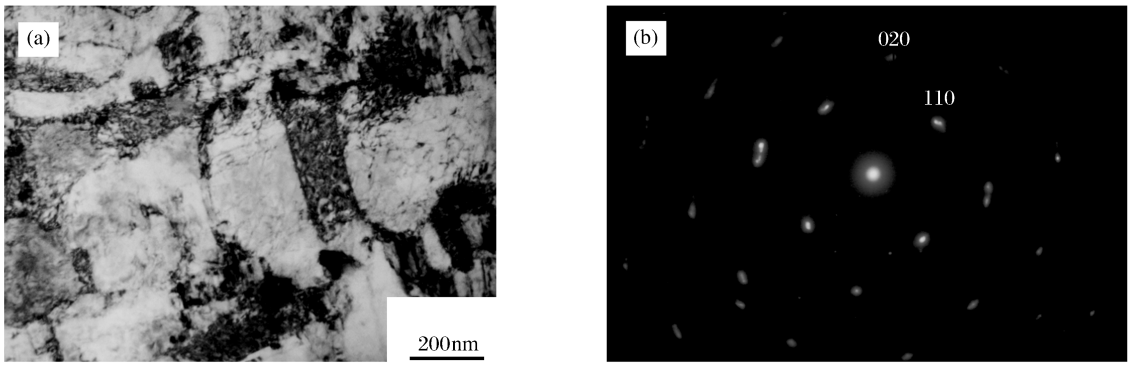


图 4　低碳钢高压退火后室温时效组织 TEM 像(a)和 SADP(b) $B=[101]$

Fig. 4　TEM micrograph (a) and SAD pattern (b) of aging structure at room temperature in low carbon steel annealed under high pressure

材料高压相变后的组织属于亚稳态。在高压卸载后,一般都有所转变。在常压下,低碳钢形成的六方结构向立方结构的转变,符合这一规律。

4　结　论

(1) 15 钢淬火冷轧后形成具有纳米尺寸的层状结构。经 4 GPa、600 ℃退火,纳米层状结构再结晶,与常压退火比较,晶粒尺寸和碳化物明显细化。

(2) 经 6 GPa、600 ℃退火,具有体心立方的纳米层状结构转变为具有六方结构的马氏体。低碳钢高压马氏体经 7.2×10^3 h 的室温常压时效,发生由六方结构向立方结构的转变。

References:

[1] Pan H B. A New Phase Transition of α-Quarts GeO_2 by Molecule Dynamics Simulation [J]. J Chem Phys, 2000, 13(6): 666－672. (in Chinese)
潘海波. α-Quarts GeO_2 高压相变的分子动力学研究 [J]. 化学物理学报, 2000, 13(6): 666－672.

[2] Cui Q L, Tu B Z, Liu J, et al. Synchrotron Diffraction of Gallium Oxide under High Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2002, 16(2): 81－84. (in Chinese)
崔启良, 涂宝招, 刘 景, 等. 氧化镓的同步辐射研究 [J]. 高压物理学报, 2002, 16(2): 81－84.

[3] Zhang X Y, Zhang J W, Wang W K, et al. The Form of the Nano-Crystallization Alloy of FeCuNbSiB under the High Pressure [J]. Science in China (Series A), 1998, 28(12): 1117. (in Chinese)
张湘义, 张静武, 王文魁, 等. 高压下 FeCuNbSiB 纳米晶合金的形成 [J]. 中国科学 (A 辑), 1998, 28(12): 1117.

[4] Zhang X Y, Zhang J W, Wang W K. A Novel Route for the Preparation Nanocomposite Magnets [J]. Advanced Materials, 2000, 12(19): 1441.

[5] Xu Z Y. Progress and Perspective in Material Heat Treatment [J]. Transaction of Material Heat Treatment, 2003, 24(1): 1. (in Chinese)
徐祖耀. 材料热处理的进展和瞻望 [J]. 材料热处理学报, 2003, 24(1): 1.

[6] Zhang J W, Zhang X Y, Pan Y, et al. TEM Analysis of Nanometer Multi-Layer Structure of Low Carbon Steel [A]. China-Russia Seminar on Nonegui Librium Phase Transitipn under Ultra Conditions NEPTUC [C]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2001.

[7] Feng D, Wang Y N, Qiu D R. Metal Physics [M]. Beijing: Science Press, 1975. 3－4. (in Chinese)
冯 端, 王业宁, 丘第荣. 金属物理 [M]. 北京: 科学出版社, 1975. 3－4.

[8] Zhang B, Peng Y H, Lu X, et al. Study of ε Martensite Transformation of Alloys [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(12): 1238－1242. (in Chinese)
张 斌, 彭颖红, 陆 兴, 等. Fe-24Mn-Ge 合金马氏体相变的研究 [J]. 金属学报, 2001, 37(12): 1238－1242.

[9] Wang X X, Zhao L C. The Stabilization of Deformed Stress-Induced Martensite and Its Effect on Shape Memory Effect in an Fe-Mn-Si-Ni-Co Alloy [J]. Functional Material, 1994, 25(5): 440－445. (in Chinese)
王小祥, 赵连城. Fe-Mn-Si-Ni-Co 合金中形变应力诱发 γ→ε 马氏体的稳定化及其对记忆效应的影响 [J]. 功能材料, 1994, 25(5): 440－445.

TEM Analysis of the Phase Transition in the Cold-Rolling Low Carbon Steel under High Pressure

ZHANG Jing-Wu, GOU Hui-Yang, ZHENG Fei, ZHANG Xin-Yu, ZHANG Xiang-Yi

(*Key Laboratory Metastable Material Science and Technology of Qinhuangdao* 066004, *China*; *College of Materials Science & Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao* 066004, *China*)

Abstract: In this paper we investigate the recrystallization of being cold-rolled low carbon steel under high pressure and analyzes the structure of phase transition under high pressure by TEM technique. It was found that the high pressure can make the recrystallized grains ultrafine; the structure of low carbon steel can change from the body-centred cubic (BCC) to ε-martensite(HCP) with the increase of high pressure. The lattice constant was calculated based on the electron diffraction pattern.

Key words: phase transition; ultrafine grain; ε-martensite