

# Tech-Notes

*Using Microstructural Analysis to Solve Practical Problem*

## 铁基合金的显微组织



**摘要：**铁基合金的显微组织非常复杂，金相学的基本内容就是研究化学成分和处理工艺形成不同的显微组织的学科。为了保证钢铁产品的质量，金相工作者仅仅能够正确的辨别存在的相和组织是不够的，某些情况下还需要定量分析显微组织。这些都以正确的样品制备和样品侵蚀为前提。

### 简介：

铁基合金受到化学成分、均匀性、加工方法和截面尺寸等因素的影响，故具有各种各样非常复杂的金相组织。铸造显微组织与锻造就有很大区别。即便是化学成分相同，但是热处理方法不同其显微组织也不尽相同。通常热处理回火前的显微组织比较容易辨别。如：在淬火时形成的贝氏体和马氏体的混合组织比较容易辨别，但是回火后就难以辨别了，特别是当回火温度逐渐提高到临界温度附近时，要想辨别这种显微组织就变得非常困难了。此外，硝酸酒精溶液被广泛的应用于金相显微组织的侵蚀，但是硝酸酒精溶液并不能显示所有的显微组织。有些公司禁止使用苦味酸溶液作为侵蚀剂，这是因为苦味酸在特定条件下会发生爆炸。苦味酸侵蚀剂对于钢中的某些金相组织具有特殊的侵蚀效果，但是它不如硝酸酒精溶液使用安全。Vilella's 侵蚀剂也包含苦味酸，对于某些成分的金相组织有效果。10% 焦亚硫酸钠水溶液（10% SMB）对于钢而言是一种非常好的常用侵蚀剂，这种侵蚀剂使用时比硝酸酒精溶液和苦味酸侵蚀更安全，并且具备硝酸酒精溶液和苦味酸侵蚀剂的综合效果。

### 名词术语：

在此需要讨论一下用于描述铁基合金组分的名词术语，因为有些术语经常被混淆和误用。例如：索氏体和屈氏体在1937年的金相词典中已经被删除，因为使用它们描述金相组织不够准确。但是，现在这些术语仍然偶尔在使用。描述两相混合显微组织所使用的某些名词术语也不很准确，例如：珠光体和贝氏体。一个相组分被认为是均质的，从物理意义上讲是由不同物质组成。热处理淬火后的马氏体是一种相，但是回火后其组织从体心立方的马氏体转变为面心立方的铁素体和碳化物。在下面的文章中将描述和图解铁基合金中的各种相和组织的定义。

### 侵蚀剂：

如果检查钢中的夹杂物和氮化物，不需要侵蚀样品。显微组织的观察需要在侵蚀后进行。2%的硝酸酒精溶液是最常用的侵蚀剂。它对于马氏体组织的侵蚀效果非常好，侵蚀低碳钢中，马氏体组织上的铁素体和显示铁素体的晶界也很好。苦味酸溶液显示合金中的碳化物和铁素体与碳化物的混合组织很好，如：珠光体和贝氏体。苦味酸溶液和硝酸酒精溶液都能溶解铁素体，但是硝酸酒精溶液是溶解部

分晶体取向的晶粒，而苦味酸溶液确是均匀的溶解。焦亚硫酸钠水溶液侵蚀铁素体晶界并将某些铁素体晶界染色（有些仍旧是白色），对于珠光体和贝氏体的侵蚀效果类似于苦味酸溶液，但是侵蚀淬火后或回火后的马氏体的效果更好些。其他种类的侵蚀剂也在使用，特别是当对待高合金的钢种时，如工具钢和不锈钢，或者当有选择性的侵蚀某些显微组织，还有侵蚀奥氏体化前的晶界。在许多教科书、手册和 ASTM E 407标准中都能查到这些侵蚀剂。

也有些“彩色”侵蚀剂被用于钢中的某些特定组织的彩色侵蚀。在研究和辨别晶粒尺寸、显微组织辨别、显示成分偏析和残余应力方面更有用处。这些侵蚀剂既能彩色侵蚀铁素体也能彩色侵蚀奥氏体，不像普通侵蚀剂那样仅仅显示部分晶界，彩色侵蚀可以显示所有晶界。如果晶粒取向是随机的，那么各种色彩也随机出现。如果织构存在，那么只能观察到几种色彩。这是因为彩色侵蚀剂具有选择性的侵蚀，对于图像分析工作这些侵蚀剂则非常有用，它可以使得你想要测量的部分和不想测量部分的对比度最大。

### 显微组织结构：

#### $\alpha$ —铁和铁素体

严格意义上讲  $\alpha$ —铁是指面心立方纯铁（bcc），它在912 °C（1674 °F）温度以下非常稳定。而铁素体是一种或几种元素与bcc结构的铁形成的固溶体。通常这些名词会被混用，这是不正确的。铁素体是在一定冷却条件下，从奥氏体中析出的一种针状产物。严格的讲所谓针状是指在三维空间中像针一样，但是，实际上在三维空间中针状铁素体并不是针状。图1所示，低碳钢板材中铁素体晶粒的形貌。但是，由于受到晶粒取向的影响并非所有的铁素体晶界都被显示出来。如图 1a所示，可是如果使用彩色侵蚀剂，铁素体将被染色。注意所有的晶粒将被显示，参见1b。

在铁素体不锈钢中的铁素体具有高的Cr含量和较低的C含量。图2所示，电解侵蚀后，26-1铁素体不锈钢晶粒结构。使用普通擦拭侵蚀或浸蚀的方法要显示不锈钢中的铁素体那是非产困难。铁素体一种硬度低、塑性高的相，在一些临界温度下它的冲击韧性会下降。

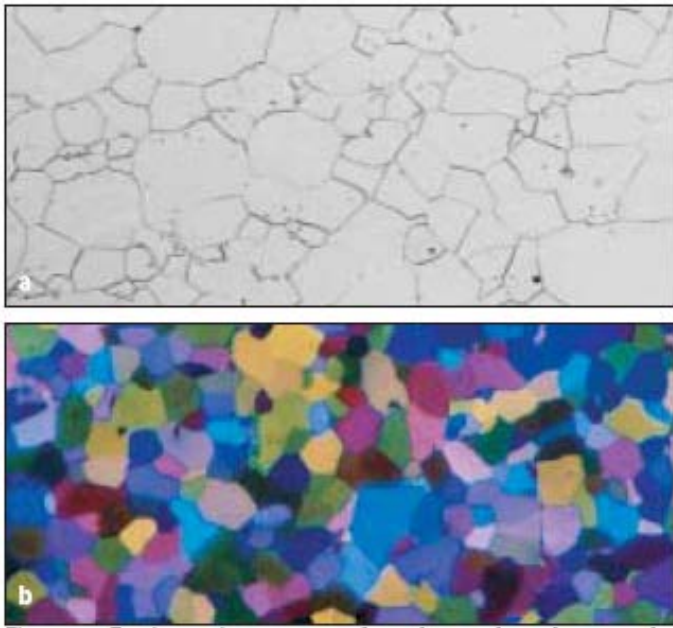


图 1. 在两种低碳钢钢板上的铁素体的显微组织:a) 侵蚀剂: 2% 硝酸酒精溶液 (500x) 和 b) 侵蚀剂 Klemm' s I 彩色侵蚀剂 (偏振光+灵敏色片, 100x)。

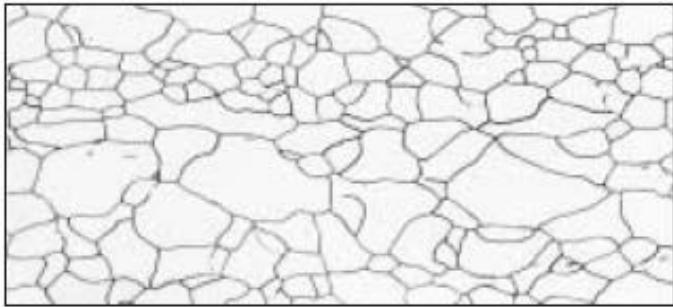


图2. 铁素体不锈钢(Fe — <0.01% C — 26% Cr — 1.2% Mo — 0.035% Nb — <0.015% N), 铁素体组织, 侵蚀: 电解侵蚀 60% 硝酸水溶液, DC 1.2 V, 时间: 15s (100x)。

### γ-铁和奥氏体

γ-铁与 α-铁一样在 912 °C—1394 °C (1674 °F—2541 °F) 温度范围内非常稳定, γ-铁是指面心立方纯铁 (fcc), 奥氏体是 fcc 的铁中固溶了一种或多种元素。混用这些名词术语是不正确。对于热处理钢, 奥氏体是所有转变产物的母相, 这也是铁合金具有广泛应用价值的原因之一。在普通的合金中, 奥氏体在室温下是不稳定的, 众所周知的 Cr-Ni 奥氏体不锈钢是不锈钢中非常重要的一类, 其中的奥氏体在室温下是稳定的。图 3 所示, 316 型奥氏体不锈钢的显微组织。图 3a 所示, 316 型奥氏体不锈钢, 侵蚀方法: 使用 Kalling' s No. 2 (无水的 Kalling' s 侵蚀剂) 擦拭侵蚀, 并非所有晶界被显示出来。

对于图 3 b 所示这种级别的奥氏体晶粒使用彩色侵蚀的方法, 可以显示所有的晶粒结构。还有一种铁基的奥氏体合金, 如: Hadfield 锰钢(图4a)和 Fe-Ni 磁性钢(见图4b)。奥氏体是一种软的、塑性高的相, 通过加工硬化可以提高其强度。对于渗碳硬化钢和高碳钢、高合金如: 工具钢在热处理时奥氏体化温度过高将会导致过多的碳化物溶解, 随着温度的降低开始向马氏体转变, 转变完成后, 在室温

下一些奥氏体仍旧存在 (但是不一定稳定, 我们称之为残余奥氏体)。图 5 所示, 在 D3 (Fe - 2.1% C - 12% Cr 0.5% Ni - 0.35% Mn) 工具钢样品中, 存在大量残余奥氏体的实例 (粗片状的马氏体), 奥氏体化温度: 1120 °C, 此样品加热温度在正常的奥氏体化温度之上, 过多的碳化物的溶解会导致局部硬化。请注意: 粗片状马氏体和未溶解的块状 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 碳化物, 在工具钢中如果存在过多的残余奥氏体将会影响其使用寿命, 这些残余奥氏体一旦转变成马氏体会导致裂纹产生。过多的残余奥氏体也降低零件的耐磨性。对于渗碳的齿轮如果不承受冲击负荷的话, 残余奥氏体的存在对于齿轮的使用没有影响的。这是因为残余奥氏体将转变成马氏体或者残余奥氏体稳定化后变成韧性较高的奥氏体, 实际上对于零件还有一定的好处。有些牌号的不锈钢化学成分均衡, 在室温下铁素体与奥氏体的数量几乎相当, 图 6 所示 2205 双相不锈钢的显微组织。

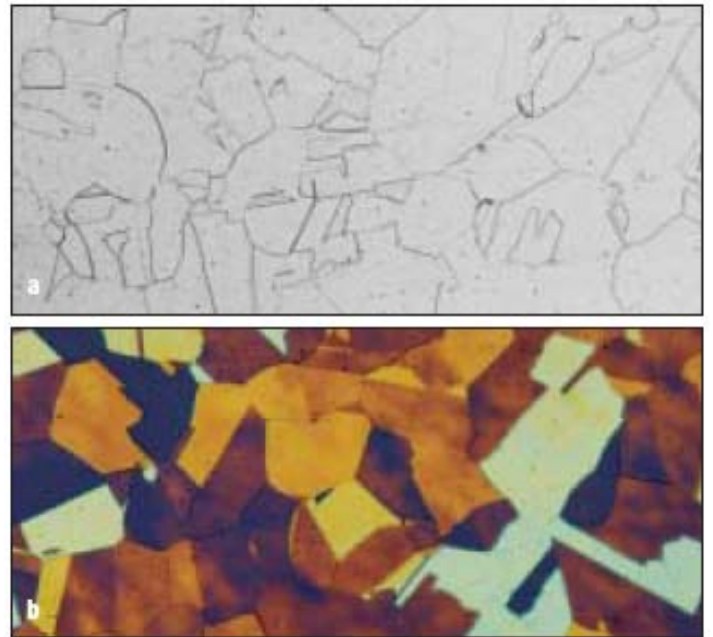
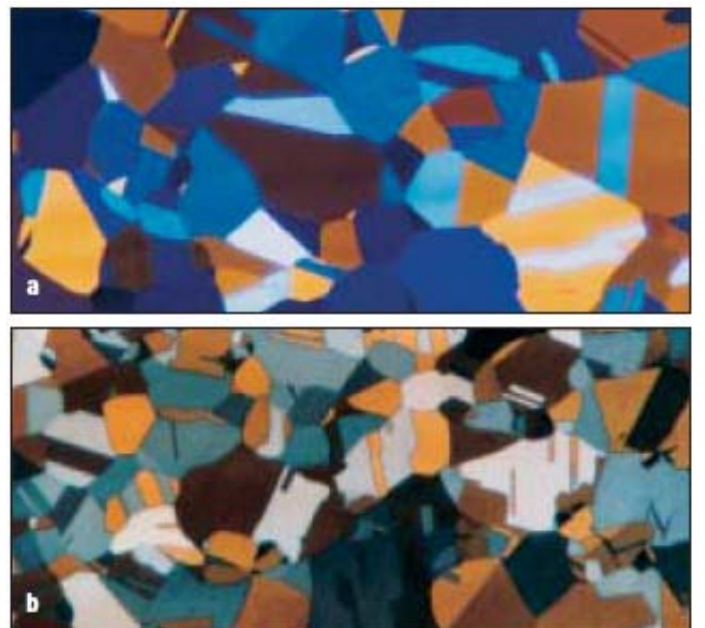


图 3. 不同材料中的奥氏体晶粒中的退火孪晶: a) 固溶退火 316 钢, 侵蚀方法: 使用 Kalling' s No. 2 侵蚀剂, 擦拭侵蚀 (100x); b) 固溶退火 316 钢, 彩色侵蚀方法: 使用 85 mL 水+15 mL HCl+1g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (100x)。



接上一页

图 4. 奥氏体晶粒结构: a) Hadfield 锰钢锻造固溶退火后的组织 (100x); 和 b) Fe-39% Ni钢锻造固溶退火后组织。侵蚀方法: 彩色Beraha' s氨基磺酸侵蚀剂, 偏振光+灵敏色片(100x)。

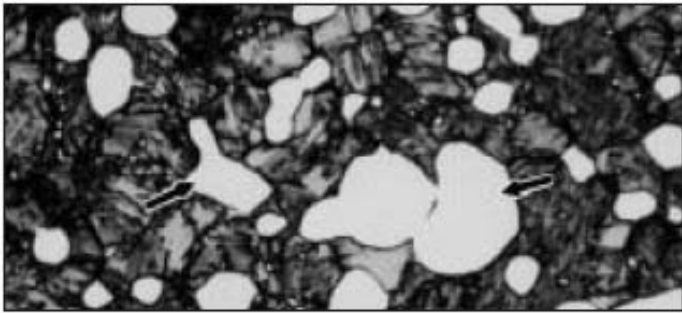


图 5. 所示D3工具钢“过奥氏体化”实例, 样品含有大量的残余奥氏体, 粗片状马氏体(黑色)和未溶解的原始的碳化物(箭头所示) 奥氏体化温度: 1120 °C, 侵蚀: 99 mL水+1 mL HCl + 1 g K2S2O5 (1000x)。

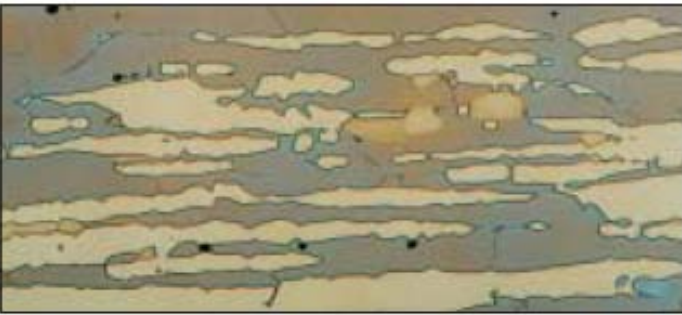


图 6. 2205双相不锈钢中, 铁素体(带颜色的) 奥氏体(白色的), 侵蚀: 在20% NaOH水溶液电解侵蚀, 电压: DC 3 V, 时间: 10 s (100x)。

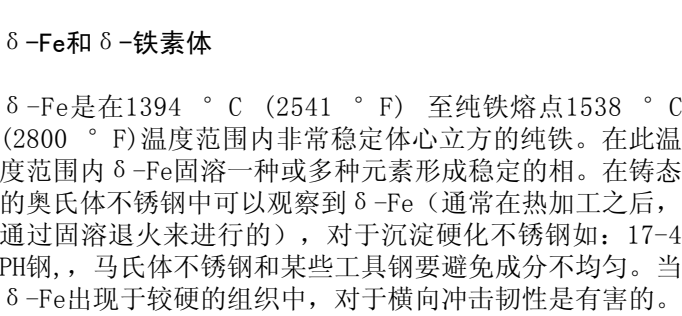
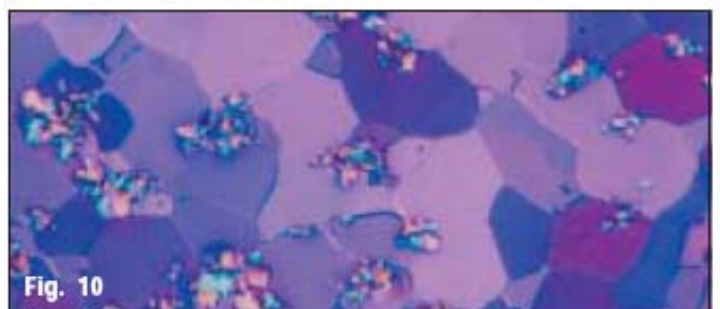


图 7. 在312焊材上(焊接后), 马氏体基体上的 $\delta$ -Fe(彩色的), 侵蚀剂: 改进后Murakami' 侵蚀剂(100 °C, 10 s, 500x)。

## 石墨和碳化物

碳在铁中以石墨和碳化物两种形式存在, 石墨是碳在铁中存在的稳定形式, 碳化物是亚稳定的, 当在高温长时间加热后碳化物可以转变成石墨。石墨在铸铁中主要有以下几种形态, 如灰口铸铁中各种尺寸和分布状态不同的片状石墨(图8), 球墨铸铁中的球形石墨(图9)。但是还有其它形态的石墨, 如可锻铸铁中的回火石墨(图10)和蠕墨铸铁中的短而粗的石墨。在钢中偶尔也会见到石墨, 有些石墨是特意保留的(工具钢中的石墨, 见图11), 有些是由于加热温度高保温时间长而产生。碳化物是Fe和C的化合物, 其近似分子式为 $Fe_3C$ , 它属于斜方晶系结构。C也可以与其他金属形成碳化物, 如Mn和Cr。因此更常见的分子式为 $M_3C$ , 其中M代表金属, 但是只有很少的碳化物形成元素在形成其他晶系结构的合金碳化物之前, 被碳化物所取代。

图12 所示, 白口铸态中的碳化物。苦味酸溶液可以很好的显示大块状碳化物的轮廓, 也能显示珠光体中的碳化物。有几种侵蚀剂能够择优使碳化物染色。碳化物的含碳量是6.67重量百分比, 通常这也是Fe-C相图横坐标的端点,  $Fe_3C$ 的硬度非常高(大约 800 HV, 有些高合金的 $M_3C$ 硬度高达 1400 HV), 而且还很脆。



接上一页

图 8. 过共晶灰口铸铁中的粗大片状石墨 (抛光态, 100x)。图 9. 等温淬火的球墨铸铁中的球形石墨 (抛光态, 偏振光+灵敏色片, 500x)。图10. 可锻铸铁中铁素体退火后的“小球”石墨, 采用彩色侵蚀: Beraha氨基磺酸彩色侵蚀剂, 侵蚀铁素体晶粒, 观察: 偏振光+灵敏色片(500x)。图11. 在06 石墨型工具钢球化退火后的球形石墨, 侵蚀剂: 4% 苦味酸溶液 (1000x)。

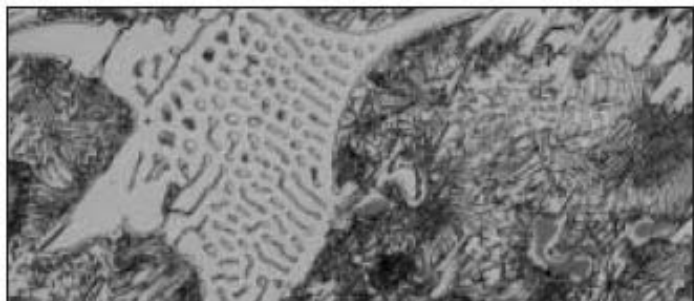


图 12. 白口铸铁中的碳化物和珠光体, 4% 苦味酸溶液显示出初生的碳化物轮廓 (白色); 珠光体中的碳化物, 看上去是黑色的 (500x)。

### 奥氏体转变产物

碳钢或合金钢都是在奥氏体状态下进行热加工的, 随着温度的降低奥氏体转变成其他的相或组分。如果碳钢或低合金钢在热轧后空冷, 扩散控制型转变导致铁素体颗粒先析出, 然后是珠光体。正火也是一种热处理工艺, 常用于细化碳钢或低合金钢的晶粒。钢在较高的温度下奥氏体化了淬火处理, 空冷后会产生细铁素体和珠光体。

珠光体是亚稳定的, 它是片状铁素体和碳化物的混合物, 形成于临界温度 (此温度就是铁素体和碳化物开始向奥氏体转变开始温度) 之下, 随着时间和温度的变化, 珠光体中的碳化物开始被球化, 从片状碳化物转变成球状。球状碳化物导致样品的硬度和强度降低, 但是塑性提高。合金中的碳含量变化对其影响甚微。珠光体的形成于共析反应, 共析转变是个等温转变, 而且是个可逆转变, 固溶体 (奥氏体) 转变成两种固态的相铁素体和碳化物混合组织。所有的共析转变的产物都是片状的, 即便是非铁合金也是如此。

当钢中的含碳量低于共析点时, 铁素体将在共析转变之前沉淀析出, 因此称之为先共析铁素体, 图13 所示, 一个钢板样品中的先共析铁素体和片状珠光体, 这个钢板是RMS Nomadic公司生产的, 它当年也参与Titanic邮船的投标。铁素体是白色的, 由于在此放大倍数下珠光体的片层间距太小, 所以珠光体显示是黑色的。图 14 所示4140合金完全退火后的粗片状珠光体, 珠光体层片非常明显。碳化物层片显示为黑色, 铁素体仍旧显示为白色。当钢中的含碳量高于共析点时, 碳化物将在共析转变之前在晶界处沉淀析出, 因此称之为先共析碳化物, 如图15所示。珠光体能够提高钢的强度。片层间距的减小有助于提高钢的强度和冲击韧性。对于含碳量为0.77%钢样品缓慢冷却后, 可以得到100% 的珠光体。共析钢的全部珠光体的硬度随着层片间距的减小而增加, 其硬度从250 ~ 400 HV。珠光体通过冷拔也能提高强度, 如钢琴丝也显示出超级的延展性。

如果冷却速度比空冷速度快或者钢中含有提高淬透性的合金元素, 钢中将出现两种完全不同的相, 我们称之为贝氏体。贝氏体是一种亚稳定组织, 它也是奥氏体转变的铁素体与珠光体的混合物, 它的形成温度是在珠光体形成温度和马氏体开始形成温度之间, 贝氏体的形貌随着转变温度的不同而各异, 较高温度转变的贝氏体是“羽毛状”, 较低温度转变的贝氏体是“针状”。羽毛状的“上”贝氏体的形成受到钢中的含碳量影响, 更容易在高碳钢中出现。针状贝氏体也被称之为“下”贝氏体, 这种叫法与其形态无关。图16 和 17 分别显示5160合金样品中的上、下贝氏体组织。

如果从奥氏体化温度上快速冷却——冷却速度足够快 (淬火截面尺寸小, 淬火冷却介质), 马氏体将形成, 马氏体是体心立方晶系, 它是由非扩散性转变形成的, 它的化学组分与其母相完全相同, 而且与母相保持特定的晶体学位相关系。马氏体形成的合金中, 溶质原子占据着间隙位置, 像C原子在Fe原子晶格中一样, 从而导致硬化、高应力和高脆性状态。但是在高Ni的无碳合金中, 如马氏体时效钢 溶质原子 (Ni) 可以替换溶剂原子位置, 这样可以得到软的有塑性的马氏体。在碳钢中, 当所有C都溶解到奥氏体中, 马氏体形貌随着碳原子在间隙位置的多少而改变。低碳钢中的“板条”马氏体和高碳钢中的“片状”马氏体, 也常常被错误的称之为“针状”马氏体。图18 所示板条马氏体。粗片状马氏体显示于图5。当采用正确的淬火温度, 合适数量的碳化物被溶解 (见下面的讨论) 晶粒尺寸非常细小, 在光学显微镜下看不到任何马氏体的特点, 如图 19 所示的52100轴承钢的显微组织。图 20, 为了比较之用, 显示接近无碳的马氏体时效钢18Ni250中马氏体的组织。

当钢中的含碳量在0.5%以下时, 马氏体的强度和硬度随着奥氏体的含碳量的增加而提高。当钢中的奥氏体含碳量超过0.5%时, 硬度和强度曲线开始变平, 然后下降, 这是由于奥氏体不能全部转变成马氏体 (残余奥氏体出现并开始增多)。因此, 高碳钢的奥氏体化温度确定, 只要使得奥氏体中的碳含量不要超过0.6% 即可。

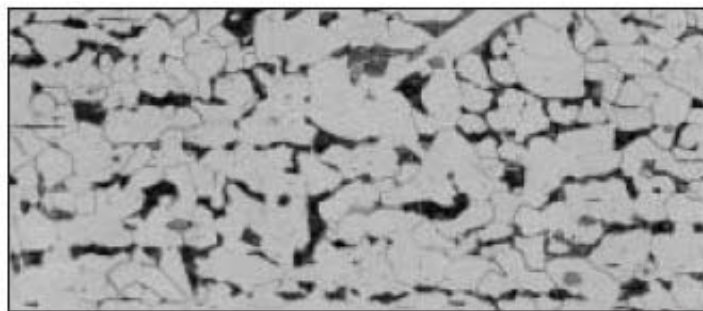


图 13. RMS Nomadic公司的钢板的显微组织, 先共析铁素体 (白色) 和珠光体 (黑色) 侵蚀剂: 2% 硝酸酒精溶液 (200x)。

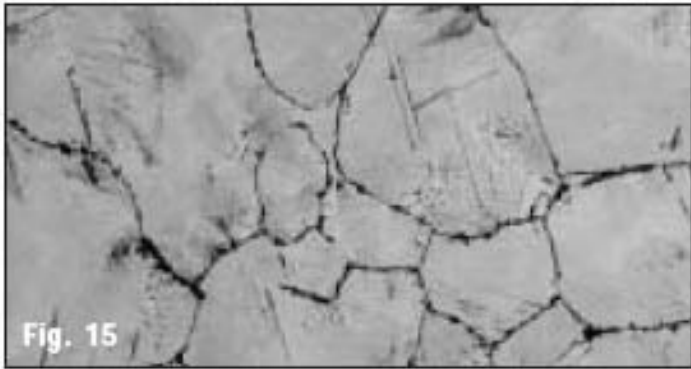
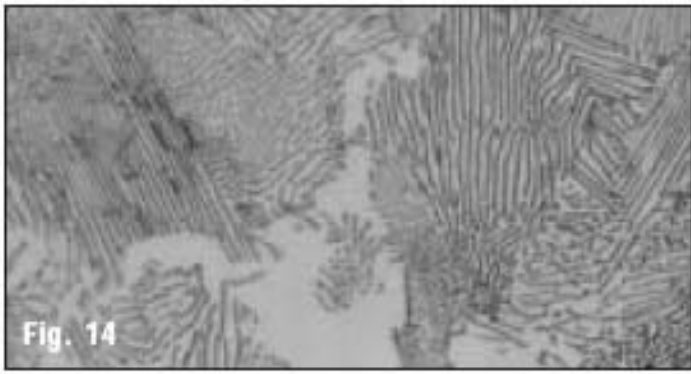


图 14. 所示4140合金完全退火后的粗片状珠光体和先共析铁素体, 侵蚀剂: 4% 苦味酸溶液, (1000x)。

图15. 所示轧制 Fe —1.31% C — 0.35% Mn — 0.25% Si 合金水淬后, 沿晶界析出的先共析碳化物 (黑色) 碱性苦味酸钠溶液 (90 ° C — 2 min., 500x)。



图 16. 5160合金样品(830 ° C — 30 min, 538 ° C 1 min, 水淬)后, 显微组织上贝氏体 (黑色) 和马氏体 (明亮的背地) 部分转变, 淬火 1min后奥氏体没有全部形成上贝氏体, 部分转变成马氏体。(2% 硝酸酒精溶液1, 1000x)。

图17. 5160合金样品(830 ° C — 30 min, 343 ° C 5 min, 水淬) 后, 显微组织下贝氏体 (黑色) 和马氏体 (明亮的) 部分转变, 淬火 5min后奥氏体没有全部形成下贝氏体, 部分转变成马氏体(2% 硝酸酒精溶液1, 1000x)。

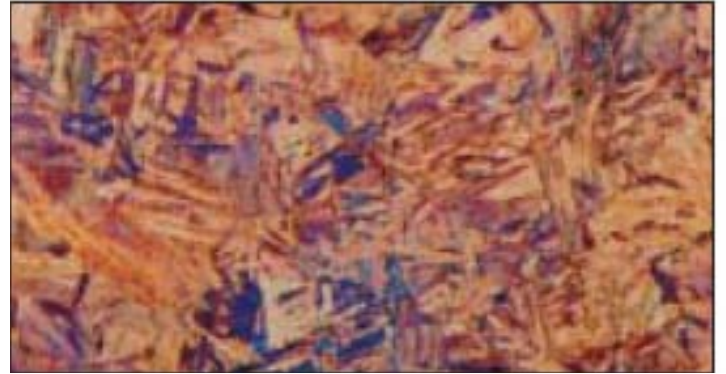


图 18. 淬火+回火后的4118合金中, 板条马氏体组织, 侵蚀剂: Beraha's 硫酸侵蚀 (500x)。

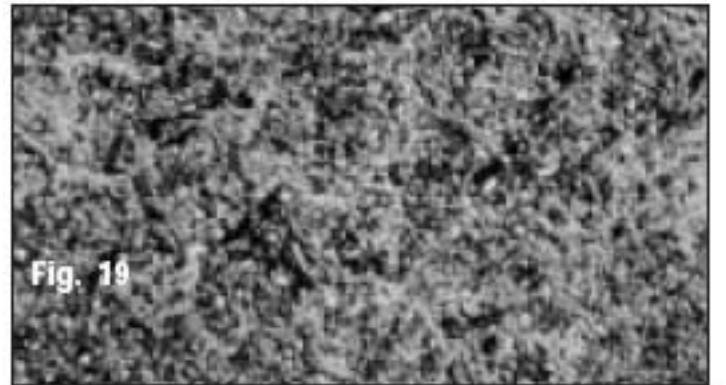


图 19. 52100轴承钢样品奥氏体化后, 细晶粒中的板条马氏体(白色, 球状的颗粒是未溶解的碳化物) 1000x (2% 硝酸酒精溶液)。与图5所示的粗片状马氏体相比, 该组织已经没有马氏体特征。

图20. 无残余应力的18Ni250马氏体时效钢中的无碳马氏体, 侵蚀剂: 改进的Fry' 侵蚀剂 (200x)。

## 其他相组分

钢中还有些含量很少的组分，如非金属夹杂物，氮化物，金属间化合物， $\sigma$  和  $x$  相。非金属夹杂物可分为两类：与熔融态的液态钢相比O和S在钢中固态相中的溶解度有限，这些杂质都来源于外部，如：在金属熔化时与之接触的耐火材料。前者是“固有的”，后者是“外来的”。只有很少的术语来描述这些夹杂物。当有一定数量的氮化物形成元素存在，将形成氮化物和碳氮化物，例如：Al, Ti, Nb and Zr元素。熔融态的钢中总是存在一些氮，其含量随着熔炼工艺不同而各异。通常的电炉钢的含氮量大约在100 ppm，如果采用氧气顶吹转炉炼钢则含氮量大约在60 ppm。氮化铝极其细小只能使用TEM萃取复型才能观察到。虽然氮化物是亚微观尺寸的，但是其他类型的氮化物在光学显微镜下可以观察到。某些不锈钢在高温下可以产生  $\sigma$  和  $x$  相，没有图示显示这些相。

## 总结:

铁基合金的显微组织非常复杂，在此介绍的钢的显微组织仅仅是些皮毛。金相学的基本内容就是研究化学成分和处理工艺形成不同的显微组织的学科，这些显微组织又影响材料的性能和使用性能。为了保证钢铁产品的质量，监测在生产过程中和测试和工作状态下出现的问题，必须对钢的显微组织进行研究，金相工作者仅仅能够正确的辨别存在的相和组织还是不够的，某些情况下还需要定量分析显微组织。这些都以正确的样品制备和样品侵蚀为前提。

如果你有问题希望得到解决，或者你有解决某一问题的办法并认为对我们的读者有帮助，请写信、打电话、或发传真到：

BUEHLER ASIA  
Benny Leung  
benny.leung@buehler.com.hk  
Room 3, 5/F Vogue Centre, 696 Castle  
Peak Road, Lai Chi Kok, Kowloon, HK  
Web Site: <http://www.buehler-asia.com>

BUEHLER Ltd.  
41 Waukegan Road, Lake Bluff,  
Illinois 60044  
Web Site: <http://www.buehler.com>

Chris Xu  
chris.xu@buehler.com  
Web Site: <http://www.buehler-asia.com>



**BUEHLER**

The Science Behind Materials Preparation & Analysis