

高 等 学 校 教 材

金属组织控制原理

戴起勋 主编
程晓农 主审



化学工业出版社

高等学校教材

金属组织控制原理

戴起勋 主编
程晓农 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是材料类本科专业主干课程的教材。

本书内容分为9章,主要包括金属固态组织演化概述、铁合金奥氏体化与奥氏体、共析分解与珠光体、控轧控冷过程的组织演化、马氏体相变与马氏体、贝氏体相变与贝氏体、钢的回火转变、非铁合金的固溶(淬火)与分解、合金的时效与脱溶等内容。

根据学科专业的内涵,在内容编写上尽可能地凸现材料组织演化规律及其性能特点的课程主线,最小能量原理和自组织理论的课程“思想”,材料组织演化热力学、动力学和结构学的课程核心。

本书既可以作为材料类本科专业的教材,也可以供研究生和从事材料科学与工程技术人员参考。

主 编 戴起勋
审 主 杨 静

图书在版编目(CIP)数据

金属组织控制原理/戴起勋主编. —北京:化学工业出版社, 2008. 11
高等学校教材
ISBN 978-7-122-03646-9

I. 金… II. 戴… III. 金属学-高等学校-教材
IV. TG11

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 136977 号

责任编辑: 彭喜英 杨 静
责任校对: 陈 静

文字编辑: 颜克俭
装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装: 北京白帆印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张15¼ 字数383千字 2009年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

前言

材料科学与工程类有关专业的名称和内涵有了很大的变化。各高校根据自己的定位和人才培养模式,制订本科专业教学计划,并不断地修订和完善。根据我国工业发展水平和对人才的需求,大部分企业迫切地需要工程创新人才。因此我国大部分设置材料类专业的高校,应着力培养社会急需的工程应用创新型人才。与人才培养目标相应的,在教学计划、课程体系、课程内容和实践性环节等方面都要进行一系列改革。该教材适用于以工程人才为培养目标的高校材料类本科专业的教学。

本教材是金属材料工程等材料类专业的主干课程教材,也是材料成型与控制等材料类其他专业的必修(选)课程教材。现在,金属材料工程等新专业的内涵拓宽了。近20年来,材料学科无论是在理论上还是在工程技术上都取得了很大的成就,得到了长足的发展。因此,课程体系与教材的内容也应相应地改变。现在的教材取名为《金属组织控制原理》。

因为金属材料研究较早,发展最成熟,所以就本科专业的教学而言,无论是体系还是内容都是较经典的。“金属组织控制原理”课程在学科专业知识体系中起着—个承上启下的桥梁作用。在多年的讲稿和教学经验及体会的基础上,我们根据原有一些教材的体系进行新编。本教材编写的主要原则是保持科学的体系,简化繁杂的内容,增加新颖而成熟的理论。由于控轧控冷制备微合金钢无论在理论上还是在应用上都取得了巨大的成功,因此在教材中增加了“控轧控冷过程的组织控制”的内容。随着国民经济的迅速发展,有色金属合金的应用日益增多,因此新增了“非铁合金的固溶与分解”一章。考虑到非铁合金固溶处理后,过饱和固溶体分解有沉淀析出第二相和调幅分解等性质不同的情况,将晶体结构无同素异构转变的调幅分解、有序化等内容在第8章“非铁合金的固溶与分解”中介绍,而时效和沉淀析出的内容作为第9章的内容。其他各章内容根据新发展,结合原有各教材取长补短,进行补充和修改。在内容的取舍上兼顾了前后专业课程的知识衔接,在某些章节的深度方面也考虑了与研究生学位课程“材料固态相变”的分工。

学科专业的素质教育应使学生学会以学术的方式来思考问题,以哲学的观点来理解知识,在知识的基础上培育智慧。材料科学是自然科学中很有“思想”的一门学科,其主要特征是辩证与创新。在教学中抓住组织演化的主线,纲举目张;围绕课程内容的核心,举一反三;明晰矛盾运动的内在“思想”,辩证分析。根据学科专业的内涵,材料各种相变的组织演化过程规律-组织特征是该课程的主线,材料的最小能量原理和自组织理论是该课程的“思想”,材料各过程组织演化的热力学、动力学和结构学是课程的核心。为有助于学生不断熟悉专业英文术语,在介绍和讨论各章内容时,一些关键术语一般都在第一次出现时标出了英文名称。为了有利于学生对课程内容的深入理解和进行自主式学习,在每章结束后从辩证法哲学原理角度精写了小结,并以框图形式概括了本章的内容要点及其相互之间的关系。每章最后都编写或精选了习题与思考题。

根据修订后的教学计划,金属组织控制原理课程的教学一般在45学时左右。在实施教学计划时,教材中各章内容可有所侧重,学时数也可相应地调整。课程教学计划中可设置4~8学时的实验(含综合性或设计性实验),进行1~2次的课堂讨论。各校根据具体情况可灵活安排。

本教材由江苏大学戴起勋教授主编，全书由程晓农教授主审。其中，第1、2、5、6、7章和全书各章小结及习题与思考题由戴起勋教授编写，第3章由邵红红教授编写，第4章由王安东博士、戴起勋教授和霍向东博士编写，第8章由王树奇教授编写，第9章由戴起勋教授和王树奇教授编写，吴晶高级实验师组织提供金相组织照片（除有注明的外）。

本教材为江苏省金属材料工程品牌专业二期建设的项目，是江苏大学金属材料优秀教学团队教学改革与建设的内容之一。江苏大学全面实施的教学质量工程对教学改革和课程建设给予了大力的支持。我们向所有在本教材中引用的参考文献的作者和有关资料的提供者，也一并表示感谢。

该教材不但是金属材料工程等本科专业学生的教材，而且也可以作为从事材料工作技术人员的参考书。限于编者的水平，书中难免有不当之处，恳请同行和读者批评指正，以利于今后的修改和完善。

2008年8月

目

录

1 金属固态组织演化概述	1
1.1 固态组织演化的辩证观与自组织	1
1.1.1 金属材料系统组织演化的复杂性	1
1.1.2 固态组织演化的辩证观	3
1.1.3 固态组织演化过程的自组织	5
1.2 组织演化过程的基本原理	7
1.2.1 演化过程的方向	7
1.2.2 演化过程的途径	7
1.2.3 演化过程的结果	8
1.3 固态相变的分类	9
1.3.1 按结构学分类	9
1.3.2 按热力学分类	9
1.3.3 按动力学分类	10
1.3.4 按相变方式分类	12
1.4 固态相变的特点	12
1.4.1 相界面及界面能	12
1.4.2 位向关系和惯习面	14
1.4.3 应变能	14
1.4.4 过渡相	15
1.4.5 共格相的稳定性	16
1.5 固态相变的形核与长大	16
1.5.1 均匀形核	16
1.5.2 非均匀形核	17
1.5.3 晶核的长大	19
1.5.4 相变宏观动力学	21
1.6 第二相颗粒的粗化	23
本章小结	24
思考题与习题	25
2 铁合金奥氏体化与奥氏体	26
2.1 奥氏体组织与性能	26
2.2 奥氏体形成机理	27
2.2.1 奥氏体晶核的形成和长大	27
2.2.2 残留碳化物的溶解与奥氏体均匀化	30
2.3 奥氏体形成动力学	30
2.3.1 奥氏体等温形成动力学	31
2.3.2 连续加热时奥氏体形成特点	35
2.3.3 非平衡组织加热时奥氏体形成特点	37

2.4 奥氏体晶粒长大及控制	40
2.4.1 奥氏体晶粒长大现象	40
2.4.2 奥氏体晶粒长大机理	42
2.4.3 第二相颗粒对奥氏体晶粒长大的影响	43
2.4.4 消除粗大组织的措施	45
本章小结	46
思考题与习题	47
3 共析分解与珠光体	49
3.1 珠光体组织形态与性质	49
3.1.1 珠光体组织形态	49
3.1.2 珠光体组织的晶体结构与层间距离	50
3.1.3 珠光体组织的力学性能	52
3.2 珠光体组织形成机制	54
3.2.1 珠光体组织形成热力学	54
3.2.2 片状珠光体组织形成机理	56
3.2.3 粒状珠光体组织形成机理	57
3.2.4 亚(过)共析钢的珠光体转变	59
3.3 珠光体转变动力学	61
3.3.1 珠光体形核率和长大速度	61
3.3.2 珠光体等温转变动力学	62
3.3.3 影响珠光体转变动力学的因素	63
3.4 过冷奥氏体转变动力学图	64
3.4.1 过冷奥氏体等温转变动力学图	64
3.4.2 过冷奥氏体连续转变动力学图	65
3.4.3 过冷奥氏体 TTT 图与 CCT 图的关系	67
3.5 非铁合金中的共析分解	69
3.5.1 铜合金中的共析转变	69
3.5.2 锌合金中的共析转变	70
3.5.3 钛合金中的共析转变	70
本章小结	71
思考题与习题	72
4 控轧控冷过程的组织演化	74
4.1 概述	74
4.1.1 控轧控冷工艺的基本过程	75
4.1.2 微合金元素对强韧化的贡献	77
4.1.3 获得最佳强韧化的工艺和组织	

因素	78	5.6.3 马氏体的爆发式转变	120
4.2 高温形变与奥氏体的回复再结晶	79	5.6.4 过冷奥氏体的稳定化	120
4.2.1 奥氏体状态调节原理	79	5.7 马氏体转变理论	122
4.2.2 第二相质点阻止再结晶的作用	80	5.7.1 马氏体转变的形核理论	122
4.2.3 微合金钢再结晶的机制	82	5.7.2 马氏体转变的切变模型	124
4.3 第二相质点在奥氏体中的溶解和析出规律	83	5.8 热弹性马氏体与形状记忆效应	126
4.3.1 第二相质点的溶解规律	83	5.8.1 有色合金马氏体转变特点	126
4.3.2 第二相质点阻止奥氏体晶粒长大的贡献	84	5.8.2 热弹性马氏体相变	127
4.3.3 第二相质点在奥氏体中沉淀析出规律	85	5.8.3 形状记忆效应	128
4.3.4 第二相质点在奥氏体中的长大规律	87	5.8.4 应力诱发马氏体与超弹性	129
4.4 微合金钢 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的控制	88	5.8.5 形状记忆合金及应用	130
4.4.1 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变细化晶粒	88	本章小结	131
4.4.2 第二相质点在铁素体中的沉淀析出	89	思考题与习题	132
本章小结	92	6 贝氏体相变与贝氏体	133
思考题与习题	93	6.1 贝氏体组织基本特征与性质	133
5 马氏体相变与马氏体	94	6.1.1 贝氏体组织基本特征	133
5.1 马氏体组织形态	94	6.1.2 贝氏体组织的力学性能	136
5.1.1 钢中马氏体形态	94	6.2 贝氏体相变热力学与动力学	139
5.1.2 影响马氏体形态及其亚结构的因素	100	6.2.1 贝氏体相变热力学	139
5.2 马氏体组织的性能特性	102	6.2.2 贝氏体等温转变动力学	140
5.2.1 马氏体的强度与硬度	102	6.2.3 贝氏体相变过程的碳扩散	141
5.2.2 马氏体的韧度	103	6.2.4 贝氏体转变动力学的影响因素	143
5.2.3 马氏体的相变塑性	104	6.3 贝氏体相变的过渡性与主要特征	145
5.2.4 马氏体的物理性能	105	6.3.1 贝氏体相变的过渡性	145
5.3 马氏体相变主要特征	106	6.3.2 贝氏体相变的主要特征	147
5.3.1 马氏体相变的切变共格性	106	6.4 贝氏体相变机制	150
5.3.2 马氏体相变的无扩散性	107	6.4.1 贝氏体相变的切变机制	150
5.3.3 马氏体相变的非恒温性	108	6.4.2 贝氏体相变的台阶扩散机制	153
5.3.4 马氏体相变的可逆性	108	6.4.3 类平衡切变长大机制	154
5.4 马氏体结构的晶体学	109	6.5 非铁合金中的贝氏体	155
5.4.1 马氏体晶体结构	109	6.6 钢中的魏氏体组织	158
5.4.2 位向关系与惯习面	111	6.6.1 魏氏体组织的形成条件及基本特征	158
5.4.3 ϵ 马氏体相变晶体学	112	6.6.2 魏氏体组织的转变机理	159
5.5 马氏体相变热力学	114	6.6.3 魏氏体组织的力学性能	159
5.5.1 马氏体相变热力学条件	114	本章小结	160
5.5.2 马氏体相变临界点	116	思考题与习题	161
5.6 马氏体相变动力学	119	7 钢的回火转变	162
5.6.1 马氏体的降温形成	119	7.1 淬火钢的回火组织	162
5.6.2 马氏体的等温转变	119	7.2 马氏体的分解	165
		7.2.1 马氏体中碳的偏聚	165
		7.2.2 马氏体分解	166
		7.3 残留奥氏体的转变	168
		7.3.1 残留奥氏体回火转变的特点	168
		7.3.2 回火时的二次淬火和稳定化	

催化现象	169	8.4.2 有序畴长大动力学	202
7.4 碳化物的析出与转变	170	8.4.3 无序-有序转变机制	203
7.4.1 碳素钢马氏体中碳化物的析出 ..	170	8.4.4 无序-有序转变对性能的影响	205
7.4.2 合金元素对碳化物析出的影响 ..	171	本章小结	206
7.4.3 碳化物的聚集长大	174	思考题与习题	207
7.5 α 相的回复、再结晶及内应力的		9 合金的时效与脱溶	208
消除	174	9.1 脱溶过程析出物组织特征	209
7.5.1 α 相的回复与再结晶	174	9.1.1 各种脱溶相结构特征	209
7.5.2 内应力的消除	175	9.1.2 各种脱溶相的形状	210
7.6 淬火钢回火时力学性能的变化	176	9.1.3 Al-Cu 合金的脱溶相	211
7.6.1 淬火钢回火时的力学性能	176	9.2 脱溶过程中材料性能的变化	213
7.6.2 二次硬化现象	178	9.2.1 各类沉淀相的强化机理	213
7.6.3 钢的回火脆性	180	9.2.2 硬度的变化规律	215
本章小结	184	9.2.3 电阻的变化	216
思考题与习题	185	9.3 脱溶过程热力学和动力学	217
8 非铁合金的固溶(淬火)与分解	187	9.3.1 脱溶过程热力学	217
8.1 非铁合金的均匀化处理	187	9.3.2 脱溶析出过程动力学	218
8.1.1 铸态合金的组织特征	187	9.3.3 影响沉淀析出过程的因素	220
8.1.2 均匀化处理时合金组织的变化 ..	188	9.4 脱溶沉淀析出过程	221
8.2 非铁合金的固溶(淬火)处理	190	9.4.1 脱溶沉淀过程的一般序列	221
8.2.1 无同素异构转变的固溶处理	190	9.4.2 脱溶沉淀析出类型与析出相	
8.2.2 有同素异构转变的固溶淬火及其		特征	222
组织	194	9.5 铁基合金的脱溶析出	227
8.3 合金的调幅分解	197	9.5.1 马氏体时效钢的时效强化	227
8.3.1 调幅分解热力学	198	9.5.2 铁基合金的沉淀析出	228
8.3.2 调幅分解过程	199	9.5.3 低碳钢的时效现象	230
8.3.3 调幅分解组织与性能	200	本章小结	231
8.4 合金的有序化转变	201	思考题与习题	232
8.4.1 有序化概念	201	参考文献	233

1 金属固态组织演化概述

(Introduction to Solid-state Structure Evolution in Alloy)

在一般情况下，金属合金是一种具有晶体结构的材料，它是由各种不同相所组成的系统。金属合金材料在温度、压力等外界环境条件发生改变时，往往会发生晶体结构的转变和组织状态的变化，也就是常说的相变或组织演化。材料的组织演化进行的类型和程度，决定了最终的产物，即组织状态。而材料的性能是取决于组织状态的。为了使材料得到所希望的性能，我们必须在加工、制备等过程中控制材料的宏观与微观组织状态。因此，必须理解和掌握材料在不同环境条件下发生的相变或组织演化过程的规律及其产物特性。

1.1 固态组织演化的辩证观与自组织

1.1.1 金属材料系统组织演化的复杂性

1.1.1.1 一般概念的内涵与外延

(1) 系统与要素 材料是一个开放的复杂系统。钱学森从控制论角度，强调了系统的功能：“系统是由相互依赖的若干组成部分结合而成的、具有特定功能的有机整体”。特定功能类似于材料的性能，组成部分就是材料的组织结构或组成相。材料系统所具有的主要特性描述如下^[1]。

① 目的性 材料是作为某些性能为人类服务的。因此研究材料系统，就是希望能获得一定的性能或功能。

② 结构性 由于材料系统的组元之间是相互联系和相互作用的，因此系统内部是由各组元构成的有机整体。

③ 环境性 材料是开放的系统。在材料的制备、加工和使用等流程中，系统与环境之间都有输入与输出的关系，因此必须重视环境对材料系统的影响，从而达到控制材料组织和性能的目的。

④ 整体性 对于系统的功能，特别是系统的最优化功能，必须从系统的整体来考虑问题和进行研究。有些系统中的每个组元并不是很完善，但由于组织结构较好，可以综合成为具有良好功能的系统。反之，系统中的组元虽然都很好，但因为组织结构欠佳，系统的整体功能仍是不好的。这就是材料组织控制的重要性。

组织控制的最优化目的，就是通过一定的方法与途径，合理安排材料中合金元素的存在形式与分布，获得所期望的组织结构及其状态，使材料的潜力得到充分的发挥。

在一般情况下，材料在制备、加工和使用过程中都会涉及组织演化 (evolution) 的问题。材料组织演化有四个共性问题：能量、过程、结构和性能。

材料的能量既包括了材料的内能，也包括了材料与环境交换的能量。材料的过程表明材料在给定外界条件下从始态到终态的变化。材料的结构表明材料的组元及其排列和运动的方式。材料的性能是一种参量，用于表征材料在给定外界条件下的行为。

根据能量、过程、结构和性能之间的有机联系，可以得出一些主要的思路：①从外界环

境条件引起材料系统内部变化的过程去理解新的组织结构及其性能，演化过程是理解性能和结构的重要环节；②系统的能量控制了组织结构的演化过程及其相变产物；③性能是材料重要的状态参量，组织结构决定了性能；④组织结构特征是深入理解能量变化和性能的依据。

(2) 成分与组元 一般用材料中元素的种类及其数量来表示材料的成分，这里也可以称为化学组元，例如，每一种钢都有一定的合金元素及其含量。材料中的几何组元是指晶界、位错、空位等各种晶体缺陷，材料中的几何组元是普遍存在的。合金中的化学组元和几何组元也可以组成不同的相^[1]：不同化学组元之间可形成各种相，如钢中的碳化物、氧化物等所谓的第二相；化学组元和几何组元之间可形成广义的相，如钢中的原子偏聚区、柯氏气团等；几何组元之间也可形成广义的相，如合金中的空位片、位错胞等。将组元的概念扩大到几何组元，是近代材料科学的一个重要进展^[1]。

(3) 组织与结构 在材料科学与工程领域内，人们应用了不同的名词来表示材料内部的组织结构，如化学成分、显微组织、晶体结构、相等。在习惯上，结构是表示原子排列方式的晶体结构，电子排列方式的原子结构。而组织的尺度则比较大，如泛指显微组织、宏观组织，具体的如珠光体组织、贝氏体组织、马氏体组织等名称。在某种意义上，习惯意义上的结构与组织概念主要是层次上的不同含义，它们都是“structure”的译名。将习惯上的成分、结构和组织一并称为结构，这是广义的结构^[1]。但在许多情况下，为讨论问题的方便，仍然可将它们分开，也可称为狭义上的结构。在这里，因为主要是在微观尺度（即传统意义上的组织层次）上讨论问题，因此，采用广义上的组织外延。所以组织演化既包括了有晶体结构转变的各类相变（如马氏体相变、贝氏体相变等），也包含了基体无晶体结构转变的各类组织变化（如晶粒长大，过饱和固溶体的脱溶，淬火组织的回火，调幅分解、有序化、第二相长大等）。这些组织因素都在一定程度上影响了材料的性能。

(4) 相与相变 通常，我们把在材料系统内化学组元所形成的各种结合键的晶体称为“相”。许多物质的固态在一定的环境条件作用下也可获得不同的相，因此就有固态相变的问题。相是宏观热力学中引入的概念。相是系统中任一均匀的部分，相内每一个小体积内的成分和结构都是一样的。既然相是系统中的子系统，肯定具有界面。相具有一定的热力学性质。固态相一般都具有一定的晶体结构，习惯上将基体晶体结构发生转变的变化称为相变。在广义上，相是材料系统的子系统，它的成分或结构与系统的其他部分不同。这个定义既包括了各种尺度的平衡相或亚稳相，也包括了化学组元与几何组元、几何组元之间形成的广义的相^[1]。显然，根据以上组织的外延意义，组织演化的含义比狭义上的相变概念要广。

在金属合金领域内，相及相变的概念也在不断地发展和变化^[2]。从结构变化和组织变化角度来看，相、GP区、脱溶相、短程有序区等不同的名称没有什么实质上的区别，它们的主要区别在于存在形式、尺寸及稳定性。因此，相变也可以是广义上的相变，不仅是指具有基体点阵结构变化的转变，也可以是组织发生的变化，如第二相的脱溶析出与长大、调幅分解、有序化转变、晶粒粗化、晶体缺陷的变化、回火或时效过程中的转变等。在这里，根据不同的场合，我们同时使用组织演化和相变的概念。

这些概念的延伸或内涵的扩展，有利于人们从材料系统思路的角度来理解组织-性能之间的有机联系；而仍然使用狭义上的概念，即能反映其特征的专业术语，则有助于我们分析讨论问题的方便和对问题更确切的理解。组织演化是材料中最基本的过程和现象。因此，每一个材料科学工作者都应理解和掌握有关材料中的一些组织演化规律。

1.1.1.2 组织演化的复杂性

要深入理解和有效地控制材料性能，就必须了解材料内部的组织结构特性及其在外界条

件下的演化规律。金属合金是复杂的整合系统，原子、晶体点阵、相、组织等是组成系统的各个层次的要素。这些要素不是混合，而是有机的结合、有序的配合，是一个自组织的有机整体^[3]。在组织演化过程中，材料系统各要素之间是相互联系、相互作用和相互制约的，具有自组织功能和非线性作用，这就使其产物具有了复杂的物理实质和规律性。作为复杂系统的金属与合金，根据文献^[3]的要点，材料系统组织演化的基本特征描述如下。

(1) 组成要素的多体性 金属合金是由具有各自的结构与性能的子系统所组成的有机整体，如珠光体是由体心立方的铁素体和斜方晶格的渗碳体或特殊碳化物所组成。

(2) 空间结构的层次性 例如，复杂系统的钢具有明显的层次性。钢中由 Fe、C、Si、Mn、Cr、V 等元素的原子构成了各类晶格；由不同成分和晶格的区域组成了相；由铁素体、碳化物（包括渗碳体）、奥氏体等相组成了各种组织产物，如珠光体、马氏体、贝氏体等转变产物；从显微组织角度来看，不同的钢具有各种不同的组织、具有不同的性能，如结构钢、工具钢、不锈钢等。描述或研究的内容不同，所涉及的层次也不同。

(3) 非线性相互作用 金属合金是由许多要素非线性相互作用构成的不可积系统。它是系统复杂性的根源。如在相变过程中，它使金属合金在外界环境条件变化时，将微观的随机起伏（如能量起伏、结构起伏、成分起伏等）予以放大，形成有效晶核并长大，发生相变。各元素、各个相在组织演化过程中的有机配合，其相互作用是非线性的。

(4) 组织演化的多样性 不同元素形成的合金，具有不同的相图。从二元到三元，相图就变得很复杂，多元相图的建立则更为困难。而实际的材料系统中，往往又都是多元合金系统。随着温度、应力的变化，合金的组织演化行为表现了多样性和复杂性。例如，在常压下，钢经奥氏体化后，采用不同的冷却条件，过冷奥氏体会发生珠光体分解、贝氏体相变、马氏体相变等一系列复杂的相变过程。各个相变都具有各自的热力学与动力学条件、相变规律和形形色色的相变产物，很是复杂、多样。

金属合金中的固态相变是极为复杂的。在元素周期表中有 12 种纯金属具有晶格点阵的多型性转变，当形成合金和化合物后，晶型则更为复杂。例如，铁具有 $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta$ 多型性转变。当铁中溶入合金元素后，相变就变得非常丰富多彩；钢中存在碳化物等第二相时，与母相相互作用，组织演化过程就变得很复杂。因此，尽管人们已进行了很多的研究，但至今仍然有许多相变过程和机制尚未真正搞清楚。最典型的是贝氏体相变，有切变机制、扩散机制等不同学术观点的理论，但每个理论都还存在不少未解决的问题。淬火马氏体在回火过程中的组织演化也是一个很复杂的过程。从合金元素的偏聚、脱溶过渡相的形成到碳化物的析出、转变等过程，从马氏体分解到回复再结晶的演化，还有二次硬化、二次淬火、回火脆性等现象的产生，都还需要深入地进行研究。

1.1.2 固态组织演化的辩证观

从自然科学辩证法理论来说，系统的结构与性能间的关系是辩证的。结构决定功能，功能以结构为基础^[4]。材料结构要素不同，系统的性能也不同；结构要素相同，但结构不同，性能也不同；系统的要素和结构都不同，但有可能有相似的性能；系统结构稳定性是保持性能的必要条件^[5]。这些自然科学辩证理论在材料科学中也是表现得非常充分的。

材料的组织结构决定了性能，而材料成分和工艺过程又决定了组织，其基本思想是材料中强化矛盾的辩证关系和转化^[6]。组织结构的变化是多因素的，组织参数的变化也是相互联系、相互制约、相互转化的^[7]。例如，钢中第二相和基体之间的关系，对于一定成分的钢，在淬火加热时碳化物的溶解量决定了基体的含碳量和合金度^[7]。第二相溶解越多，

固溶体中的合金度愈高。特别是在过共析钢中，碳化物和固溶体之间有着相互联系、相互制约的关系，控制碳化物的溶解量就可以控制基体中的含碳量和其他合金元素。根据具体的性能要求就可设计钢经淬火后最佳的碳化物类型及数量和基体成分，从而来确定钢的总体成分。组织结构演化过程遵循了量变与质变的自然规律，最典型的是各种相变临界点^[8]。性能的变化是各组织因素共同作用的结果。材料的演化过程是理解组织和性能的重要环节。

组织结构的秘密，只有从它的形成过程去理解^[1]。因此，对于材料科学工作者来说，了解和掌握材料在各种状态下的组织结构演化规律及其影响因素是非常重要的，这是设计与开发新材料的必须，也是对材料通过工艺实施组织控制以达到所需性能要求的基本。金属材料的固态相变与组织控制的主要过程如图 1.1 所示。

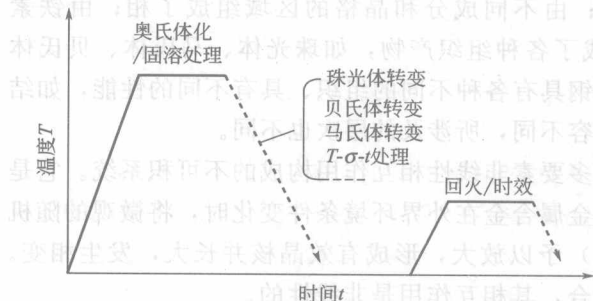


图 1.1 金属材料固态相变与组织控制的主要过程

对高温加热，大部分有色金属合金和少量的合金钢无同素异构转变，所以相对较为简单。具有同素异构转变的合金，其高温奥氏体化就比较复杂。金属合金的高温加热转变直接影响了后续的相变过程及其产物，因此高温加热重点是介绍钢铁材料的奥氏体化过程。

随冷却过程的不同，过冷高温相的转变方式很多。对一般的钢铁材料来说，其组织产物主要有珠光体、贝氏体、马氏体等。但由于演化过程的不同，即使是同类组织，也因其组织的大小、分布、形态和成分等状态的不同，所得到的性能也是有很大的差别。因此，理解了组织演化规律，就可以通过工艺来控制最终组织。

如果在传统的“温度 T -时间 t ”二元处理基础上再复合应力 σ ，则其组织演化过程就更为复杂。在人们对“ $T-\sigma-t$ ”复合处理组织演化过程研究的基础上，发展了复合相变过程的理论，成功地开发了新的工艺技术和微合金化钢新材料，使材料性能得到了突破性的提高。这在材料科学发展史上是一个新的成就。

第二相的溶解和析出或固溶与分解虽说是逆过程，但绝不是等同的演化过程。在合金中使第二相溶解往往是为了析出，而析出绝不是原第二相的复出。沉淀或析出过程涉及类型、形状、数量、大小和分布等组织参量，这些参量都直接影响了材料的性能。所以，控制回火或时效过程是非常重要的。在一般情况下，回火常常是钢铁材料的最后处理工艺，时效是有色合金强化工艺不可缺少的环节。合金元素在钢中的存在形式主要是形成化合物（主要是碳化物）和固溶于基体中，在组织演化过程中，合金元素在两者间的分配也是严格遵循碳化物形成规律和固溶规律的，这是合金化和工艺设计所必须掌握的知识。就其本质来说，最佳的组织演化过程的控制是在合金化基础上合理地安排合金元素的位置，充分发挥合金元素的作用，从而也充分挖掘了材料的潜力^[6]。

物质系统的结构是物质系统整体性的内在依据，物质系统的功能则是物质系统整体性的外在表现。事物的量在度的范围内变化，事物不会发生质变，量变超出度的范围，事物就会发生质变。量变也称为渐变，是一种渐进的、不显著的变化，是在原有度的范围内的变化，它不改变事物的根本性质^[4]。渐变和突变是自然界物质系统演化的两种基本形式。量变、质变及其相互转化构成了事物发展的基本过程。在材料科学中，理论上相变临界点就是量变到质变的拐点，如钢中的 A_1 、 A_3 相变临界点。钢的过冷奥氏体在相变过程中一般都有一个

孕育期,孕育期的物理本质是在进行能量起伏、结构起伏和成分起伏的形核准备,一旦时机成熟,即涨落被放大,就发生相变,产生突变^[8]。

因为过程演化的最小阻力原理,在新、旧物质演化过程中,系统之间往往存在过渡状态或中介类型。其特点首先反映了新旧系统的相互包含,即原有系统结构已经被破坏,但未完全改变,新的系统结构还处在萌芽状态,又尚未产生。这样,它既包含旧系统的内容,又包含新系统的内容^[5]。在材料的组织演化过程中,存在过渡相或过渡状态是比较普遍的,钢的回火过程和铝合金时效过程中的组织结构变化是最典型的例子。

材料组织结构的演化过程遵循最小阻力原理(最小自由能原理)、能量守恒、量变与质变等自然科学的一般原理。材料一般都处于非平衡状态,而且是一个开放的复杂系统,因此也处处表现了自然界中的自组织、自协调现象。

1.1.3 固态组织演化过程的自组织

1.1.3.1 自组织理论的基本概念

自组织(self-organization)是自然界物质系统自行有序化、组织化和系统化的过程。自组织理论是指:一个系统的要素按照彼此的相干性、协同性或某种默契而形成特定结构与功能的过程。开放性、远离平衡态、非线性相互作用和随机涨落,是自然系统演化的自组织机制。自组织过程是系统在一定的外部条件下,依靠自身的某种机制形成系统的有序结构和功能^[9]。自组织理论从普里高津(Prigogine)提出的耗散结构理论开始,逐步形成了系统科学的核心理论,包括协同学、突变理论、非线性科学等^[10]。

诺贝尔奖获得者普里高津于1970年在国际理论物理和生物学会议上正式提出了耗散结构(dissipative structure)理论。所谓的耗散结构是指从环境输入能量或(和)物质,使系统转变为新型的有序状态,即这种形态是依靠不断地耗散能量或(和)物质来维持的。

对于无生命的材料,热力学第二定律的观点认为它们是一个孤立系统,即它们与环境没有能量和物质的交换,通常可以用下列函数关系来表达^[11]:

$$P=f(C,S,M) \quad (1.1)$$

式中, P 为材料的服役性能; C 为材料的成分; S 为材料的结构; M 为材料的组织形貌。因此,它们的系统内部就不可能呈现生命的活性。

但如果通过众多的途径,如化学的、物理的以及生物的手段为材料提供物质和能量的输运,就可以用下列函数关系来表达:

$$P=\varphi(C,S,M,\theta) \quad (1.2)$$

式中, θ 为环境变量,它意味着环境向材料提供能量和物质就可使“死”的材料变成“活”的材料。材料的制造及使用过程一般都不是一个孤立系统,应用耗散结构的概念,可以解释许多材料科学中已知的现象,并且能给人以新思路的启示。

自组织过程不是按系统内部或外部指令完成的,而是系统各要素协同运动的结果。自组织不依靠外部命令,不等于说不需要外部条件,没有一定的外部条件,自组织行为也不会发生^[9]。外部条件只是提供系统进行自组织的条件,至于系统自身如何进行以及形成怎样的有序结构,决定于系统内部的动力学过程和随机性行为。即使在有外界干预的条件下,系统也会在内因和外因的协调下,发生自组织的组织结构演化过程。自组织理论所描述揭示的耗散结构、协同、循环、突变等过程,从不同侧面科学而深刻地揭示了系统从无序走向有序的条件和机理,以及在远离平衡条件下系统形成有序结构的过程。自然界中系统的演化、物质结构的形成和有序化都是自组织的。金属合金是一个比较复杂的系统,任何系统的出现都是

一个组织化和有序化的过程。

生物品种的存在取决于它们的动态能力,这些能力是自培育(新陈代谢)、自诊断、自修复、自调整、自繁殖等,这些能力的产生是为了适应环境的变化,所以通称为自适应。在材料中也有类似的现象,材料的自组织现象也称为自适应性。这种特性在功能材料科学中被归纳为所谓的“S特性”^[11],即自诊断(self-diagnosis)、自调整(self-tuning)、自适应(self-adaptive)、自恢复(self-recovery)和自修复(self-repairing)等。

1.1.3.2 产生自组织的条件

自组织必须具备一定的环境和条件,主要有:开放系统、远离平衡态、随机性涨落、非线性相互作用^[9,10,13]。这四个方也是相互关联的,是自组织的必要条件和充分条件。体系远离平衡态和体系内存在某种非线性动力学机制是产生自组织的两个必要条件^[12]。非线性机制和随机涨落的存在是远离平衡态开放系统失稳和新结构产生的内部依据,而非线性机制的发挥和随机涨落的放大又必须以系统开放和远离平衡态为前提条件^[13]。材料的固态相变或组织演化并不例外,也是一个自组织的过程。

(1) 开放是系统演化的先决条件 只有开放系统(open system)才有可能实现自组织。开放系统是系统维持有序性或演化的必要条件。决定系统演化及其方向的条件是多方面的,必须考察系统与环境的依存关系对其动态行为的影响^[13],如系统的热力学。系统开放的外界输入和输出要达到一定的阈值,即系统得到的负熵流要大于系统的熵产生,系统才有可能向耗散结构转变。材料是一个典型的开放系统,在将金属材料进行加热、冷却等过程中,其过程一般都是偏离平衡态,与外界发生能量交换或物质交换。在材料实际应用的一般情况下,在有外界一定能量干预的条件下,材料系统往往又都是发生了非平衡转化或呈现了非线性作用关系。

(2) 远离平衡态是有序之源 普里高津的耗散理论侧重于阐明非平衡是有序之源。处于热力学平衡状态的系统没有系统演化的驱动力,缺少组织发展的活力,因此就不能自组织。当外界条件的输入达到一定程度时,使材料系统偏离了平衡状态,甚至远离了平衡态时,系统处于非平衡状态(non-equilibrium state),就遵循自然界的普遍规律而产生自组织过程。例如,根据热力学条件,将钢加热或冷却,使系统偏离临界点,具有一定的过热度或过冷度时,系统新旧两相的自由焓差小于零,相变才能自发地进行^[9]。

(3) 非线性相互作用(non-linear interaction)是系统演化的内在根据 非线性是有序之本。非线性具有相干效应、分岔效应和临界效应,这是系统存在和演化的基本机制,是导致系统失稳、旧结构瓦解、新的有序结构得以产生的内在根据^[13]。由于各作用因素是相互关联的,关联使线性叠加失效,使整体不是等于部分之和,这就是相干效应。线性和非线性是数学名词。从数学的观点来看,描述系统演化过程的方程如果是非线性的,一般都有多重解,既有不稳定的解,也有一个或多个稳定的解,即分岔效应。在临界点上,不仅使系统演化面临着多种可能的选择,而且在系统对外界影响和系统内参数变化的响应上特别敏感,参数的微小变化都有可能引起系统状态的突然改变,这就是临界效应,如材料相变的微区涨落和有效晶核的形成。

(4) 随机性涨落(random rise and fail)是系统演化的直接诱因 涨落是统计物理学中的术语,是指系统宏观状态参量在平均值附近的随机变动^[9],涨落是有序之胚^[13]。材料中组织结构微区出现涨落是对系统稳定状态的偏离,例如材料发生系统演化时往往都存在一定范围的浓度起伏、结构起伏、能量起伏等涨落。涨落是随机的,是系统演化的契机或预备。将合金加热或冷却时,超过临界点形成了一定的过热度或过冷度时,合金原有系统已是不稳

定的，处于亚平衡状态，但如果没有微区的成分或结构涨落，也不会发生相变^[3]。在实际过程中，总是存在着一定程度的涨落或起伏。一旦出现了相对较稳定的涨落微区，这些微区就会被迅速放大，使系统离开原来状态，从而发生所谓的相变，形成新的结构，这就是相变的形核与长大。

自组织理论使系统自身具有选择的机制，竞争是选择实现的保证。系统之间、系统的各要素之间都充满了各种形式的斗争^[10]。竞争是协同论的基本概念，是协同的基本前提和条件，是系统演化最活跃的动力^[9]。由于系统失稳，各种变量的涨落此起彼伏，彼此之间有竞争。非线性机制规定了系统失稳后有哪些新结构可能出现并能稳定存在，规定了系统演化可能的途径和方向。在材料科学中，就是热力学和动力学的综合作用，如 Fe-C 和 Fe-Fe₃C 双重相图、碳的石墨化和形成渗碳体的竞争。竞争的结果使胜者随时间而往往呈指数规律增长，并成为系统演化过程中的支配因素。这在协同论中称为支配原理。

非线性作用可以把微小的涨落迅速放大，使原系统失稳而形成在能量上有利的系统、新结构。例如，钢中奥氏体形成、珠光体分解、贝氏体与马氏体相变以及回火等过程都是系统自由焓非线性变化的结果，都是一个涨落-形核-长大的自组织相变过程^[3]。根据不同的外部条件和内在因素（相对于发生相变区域而言），系统自己“能动”地组织而形成各种各样组织结构形态。如珠光体组织有片状、细片状、粒状、针状等多种形态；马氏体有板条状、片状、蝶状、薄板状、薄片状、凸透镜状等，这些都是材料系统自组织的杰作。

1.2 组织演化过程的基本原理^[1,14]

材料的制备或加工过程决定了组织结构。了解材料过程的原理和分析方法，才能正确控制所要得到的组织结构。材料的组织演化过程描述了材料在给定的外界条件下从始态到终态的变化。材料的组织演化过程有三个共性的问题：方向、途径和结果。即过程是沿着什么方向发生的？过程是遵循什么途径进行的？过程进行的结果是什么？

1.2.1 演化过程的方向

热力学（thermodynamics）第一定律和第二定律都是从大量的事实归纳得到的普遍定律。爱因斯坦给它以高度的评价，认为“在它的基本概念适用的范围内，绝不会被推翻”。合并热力学第一定律、热力学第二定律，利用焓（ H ）、自由焓（ G ）、自由能（ F ）和内能（ U ）的定义，可以得到材料过程自发进行的方向是：

$$(dU)_{S,V} < 0 \quad (1.3)$$

$$(dH)_{S,p} < 0 \quad (1.4)$$

$$(dF)_{T,V} < 0 \quad (1.5)$$

$$(dG)_{T,p} < 0 \quad (1.6)$$

U 、 H 、 F 、 G 都是能量。因此从热力学定律得到了自发过程（spontaneous process）的第一原理，即材料相变过程进行的方向原理：“自发过程总是沿着能量降低的方向进行的。”

应用该原理时，要区分采用什么能量作判据，这就要注意式(1.3)~式(1.6)中的下标。绝热恒容条件下用内能 U ，绝热恒压条件下用焓 H ，在恒温恒容条件下用自由能 F ，恒温恒压条件下用自由焓 G 。

1.2.2 演化过程的途径

材料组织演化过程以什么途径进行，就是一个动力学（kinetics）的问题。我们可以用

归纳法总结自发过程进行途径的规律。在物理界，可以观察到许多物理变化的过程，都是从能量高的状态趋向于能量低的状态，并且易沿着阻力比较小的途径进行。例如，水总是从高处向低处流，降低了位能，而且是阻力比较小的渠道流量比较大，这是“水向低处流”的自然规律。

利用最小作用原理可以导出物体的运动方程。材料的变形加工、相变等过程也有最小阻力原理或最小自由能原理。

在化学和材料热力学方面，一个重要的问题是化学反应过程的速度和途径。反应速度 V 与温度 T 之间有著名的阿累尼乌斯 (Arrhenius) 方程：

$$V = A \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad (1.7)$$

式中， Q 为过程激活能 (activation energy)，是激活态能量与始态能量之差； A 为待定系数。从式 (1.7) 可知，反应速度随温度的升高而加快。在适当的激活能和温度范围，就可以解释温度升高 10°C 使反应速度增加 1 倍的经验规律；对于不同的反应途径，如 A 值相差不多，则 Q 越小， V 将会越大，即反应趋向于激活能比较小的途径进行。化学动力学的进展，有可能阐明化学反应过程中原子、分子及离子的行为，从而了解确定反应产物和反应产物的各种途径。尽管计算比较复杂，但其基本思路仍然是寻求激活能最小的途径为最可能的反应途径。

研究材料的过程途径时，不管是制备和处理材料的过程，或是材料性能的表现过程，人们都接受了化学动力学的观点，即激活能最小的途径为最可能的反应途径。

材料的变形断裂途径的选择、不均匀形核等，也都是选择阻力最小的途径。从上面的叙述可知，自发过程总是趋向于尽可能快地进行，从而尽可能快地降低能量。因此，它们总是选择阻力最小的途径，阻力最小，则过程进行最快；激活能最小，在一般情况下，也是速度最大，过程进行得最快；速度最快，则所需时间最短，这与光程最短时间原理符合；如能量守恒，又与力学中最小作用原理符合。所以自发过程第二原理，即途径原理为：“自发过程总是遵循阻力最小的途径进行的”或“自发过程总是选择速度最大的途径进行的”。

1.2.3 演化过程的结果

生物的进化过程的规律是物竞天择，适者生存。也就是说：在生物界，这种宇宙过程的最大特点之一就是生存斗争，每一种和其他物种的相互竞争，其结果就是选择。这就是说，那些生存下来的类型，总体来说，都是最适应于某一个时期所存在的环境条件的。因此，在这方面，也仅仅在这方面，它们是最适者。

在合金中，也有不同过程的相互竞争，产生了过程产物适者生存的现象。例如，Al-4%Cu 合金的时效脱溶产物有 GP 区、 θ' 、 θ'' 及 θ 。曾经有顺序论和阶段论之争，用竞争论可以得到统一。在适当的温度下，各种脱溶产物都可能出现，即能由亚稳相转变为比较稳定的相，如 $\theta' \rightarrow \theta$ ；而较稳定的相也可以独立形核，如 θ 相在晶界可独立形成。这种竞争论，同样适用于其他环境过程。自然过程总是在特定的条件和空间内进行的。材料科学的进展，使我们对于材料的结构有了逐渐深入的了解，对于过程进行的环境有了逐渐明确的图像。生物学中“适者生存”的观点，在材料科学中也可得到应用。只有那些最适合于环境的过程，才是最容易发生的。不同的过程相应于不同尺度的环境条件，显然不同的过程就会得到不同的产物。因此，自然过程的第三原理是：“自然过程的结果是适者生存。”

材料组织演化过程的这三条原理分别对应于材料热力学、动力学和结构学问题。热力学

分析过程的可能性；动力学分析过程的速率和途径；结构学分析过程进行的微观环境，提出过程的结果。

以上讨论的材料过程方向、过程途径和过程结果，其原理和规律符合材料的自组织特性，生物界中的自组织现象也同样存在于材料科学和工程的各个过程中。

1.3 固态相变的分类

任何事物的分类都不是绝对的，都是以一定的特性来区分的。材料的相变类型也是如此，可以从不同的角度分类，根据分类可理解各类相变的概念与特征。

1.3.1 按结构学分类

在温度、压力等外界条件改变的情况下，金属及其合金可能发生的传统意义上的固态相变主要包括下列三种基本变化：

① 点阵结构的变化，如金属及其合金的同素异构转变等；

② 化学成分的变化，如固溶体均匀化、调幅分解等；

③ 有序化程度的变化，如合金的有序化。

有的相变只是一种变化，但有时可包含了两种以上的变化，例如脱溶沉淀、共析转变及钢中的其他转变，既有化学成分的变化，又有点阵结构的变化。广义的相变或组织演化还有晶粒长大、第二相长大、晶体缺陷（空位、位错等）的变化等。

1.3.2 按热力学分类

根据相变前后的热力学函数的变化，可分为一级相变（first-order phase transformation）和二级相变（second-order phase transformation）。

1.3.2.1 一级相变

在临界点处新旧两相的自由焓相等，但自由焓的一次偏导不同，即

$$G=U-TS+pV \quad (1.8)$$

$$G^{\alpha}=G^{\beta} \quad (1.9)$$

$$\left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial G^{\beta}}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial G^{\beta}}{\partial p}\right)_T \quad (1.10)$$

$$\text{因为} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (1.11)$$

$$\text{所以} S^{\alpha} \neq S^{\beta}, V^{\alpha} \neq V^{\beta} \quad (1.12)$$

一级相变的特点：熵与体积呈不连续变化，即相变时有相变潜热和体积的突变。如图1.2所示，在 T_1 处 S 、 V 值是不连续函数；可以有两相平衡共存。在相变点 T_1 处，两相平衡共存，当 $T \neq T_1$ 时，两相非平衡共存。一级相变往往又属于结构重构型相变，在动力学上常出现相变滞后的现象。

大量研究表明，发生于自然界中的相变大部分是属于一级相变，在金属或非金属材料中所涉及的相变也大部分为一级相变。二级相变的存在往往没有一级相变那样普遍，但其丰富的物理内容一直吸引着众多研究工作者的兴趣。

1.3.2.2 二级相变

相变时，自由焓相等，自由焓的一次偏导也相等，但其二次偏导不等。即：

$$G^{\alpha}=G^{\beta} \quad (1.13)$$