

普通高等教育“十二五”规划教材

# 固态相变

刘宗昌 袁泽喜 刘永长 编著

 机械工业出版社  
CHINA MACHINE PRESS



普通高等教育“十二五”规划教材

# 固态相变

刘宗昌 袁泽喜 刘永长 编著  
刘国权 主审



机械工业出版社

固态相变是材料类专业重要的专业理论课,兼有一般基础课的性质。本书共7章,包括固态相变导论、逆共析转变与奥氏体、共析分解与珠光体、马氏体相变与马氏体、贝氏体相变与贝氏体、淬火钢的回火转变和合金的脱溶。本书在全面、系统地阐述金属固态相变经典理论的基础上,综合近年来国内外的科研新成果,大幅更新了内容,展示了组织结构的新观察、新分析,与时俱进地提出了新概念、新理论,注重理论与实际相结合,推动理论和技术创新。

本书可作为高等院校材料科学与工程、材料加工工程、冶金工程等专业硕士研究生的学位课教材,也可以用于金属材料工程、材料成形及控制工程等专业本科生专业基础课的教学参考书,还可供热处理、铸造、焊接、锻压、轧钢、粉末冶金等行业工程技术人员以及科研人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

固态相变/刘宗昌,袁泽喜,刘永长编著. —北京:机械工业出版社, 2010.8

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-111-31114-0

I. ①固… II. ①刘…②袁…③刘… III. ①固体-相变-高等学校-教材 IV. ①O414.13

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第120212号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:冯春生 责任编辑:冯春生 丁昕祯

版式设计:张世琴 责任校对:常天培

封面设计:张静 责任印制:李妍

北京振兴源印务有限公司印刷

2010年9月第1版第1次印刷

184mm×260mm·16.5印张·409千字

标准书号:ISBN 978-7-111-31114-0

定价:28.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心:(010) 88361066

门户网:<http://www.cmpbook.com>

销售一部:(010) 68326294

教材网:<http://www.cmpedu.com>

销售二部:(010) 88379649

读者服务部:(010) 68993821

封面无防伪标均为盗版

# 前 言

传承文明，开拓创新，更新教学内容，是永恒的主题。

固态相变是材料科学与工程学科研究生的学位课，极为重要。本书是依据材料科学、材料加工工程专业硕士研究生教学要求和多年来的教学实践，采用继承与创新相结合的方法，综合国内外的最新研究成果，补充、完善、更新教学内容，为建设创新型社会，培养材料科学创新型人才而撰写的教材。

固态相变理论是金属热处理、铸造、焊接、锻压、轧钢、冶金等金属材料工程技术的理论基础，是材料科学的重要支柱。本书内容包括固态相变的一般规律、奥氏体的形成、共析分解、贝氏体相变、马氏体转变、淬火钢的回火转变、合金的脱溶等内容。涉及的科学问题有相变热力学、动力学、晶体学、组织学等，核心内容是组织结构及相变机理。本教材在继承以往成熟理论的基础上，及时总结了固态相变领域的新概念、新机制和新理论。

科学是以范畴、定理、定律的形式来反映现实世界多种现象的本质和运动规律的知识体系。科学是沿着“经验事实→假说→理论”的途径发展的。科学技术哲学指出：概念是科学理论的细胞。可见概念极为重要。但科学概念的形成往往有个过程。初期观察不充分，认识有片面性，则概念欠准确。随着科学研究的深入，通过科学抽象，澄清了事物的本质和内在规律性，则应当与时俱进，更新概念，促进理论进一步发展。本书就固态相变中常用的重要概念，根据其物理内涵和内在规律作了相应修改。

我国古代的材料热处理技术是世界领先的。但人类进入材料科学研究阶段始于19世纪60年代。1864年，Sorby首先在碳素钢中观察到片状珠光体和马氏体组织。1868年Чернов发现钢在加热和冷却过程中存在相变临界点。从此金属热加工技术才从工匠手艺（应用技术）走向科学，也即是材料科学研究的开端。

20世纪以来，金属固态相变理论得到了充分的发展。前半个世纪基本上完成了奥氏体的形成和共析分解的理论研究。Bain等人对钢、铝相变规律的研究，Debye等人对金属晶体结构的研究，Курдюмов等人对马氏体晶体结构的研究，均取得了辉煌成果。20世纪50年代后位错等晶体缺陷的发现及其对强度影响规律的研究，对于材料强度、热处理技术的开发，起到了非常大的促进作用。20世纪50年代初柯俊等人对贝氏体相变的研究作出了开创性贡献。20世纪60年代末，美国冶金学家Aaronson及其合作者从能量上否定贝氏体转变的切变可能性，认为贝氏体转变是共析转变的变种。半个世纪以来，贝氏体相变的切变学派和扩散学派进行了激烈的学术论争。从20世纪20年代开始，马氏体相变及其应用的研究取得了辉煌的成就，但对马氏体相变的切变机理的研究尚不够成熟。



21 世纪以来,刘宗昌等人与时俱进,应用科学技术哲学理论,阐述了过冷奥氏体整合系统扩散型相变的研究成果,纠正了以往书刊中的错误概念,淘汰了过时的知识,修正了共析分解机理,对贝氏体两派理论进行了整合,提出了贝氏体相变的原子非协同热激活跃迁机制。

本教材的主要特点为:

1) 在阐述传统成熟理论的同时,增加了近年来国内外研究发展的新发现、新知识、新理论,注重理论与实际相结合,教学内容得到了大幅度更新。

2) 运用科学技术哲学理论,修正了珠光体、贝氏体、马氏体等重要概念,阐述了相变中相关的新理论,有利于启发创新思维,培养创新型人才。

固态相变属于材料科学重要的应用基础理论,也是从事金属材料工程科技人员手中的一把钥匙,是材料类研究生的必读内容。本书还可供从事冶金、轧钢、铸造、锻压、焊接、热处理、粉末冶金以及材料开发研究等行业的科研人员、技术人员参考。也可做为教学参考书,供金属材料专业及相关专业的学生学习。

本书第 1 章以及第 5 章中的块状相变一节由天津大学刘永长教授、内蒙古科技大学刘宗昌教授合作撰写;第 2、3、4、5、6 章由刘宗昌撰写;第 7 章由武汉科技大学袁泽喜教授撰写。全书由内蒙古科技大学刘宗昌负责总纂,并由北京科技大学刘国权教授主审。研究生“固态相变”学位课一般安排 30~40 学时,各校可根据自身教学实际对内容进行增删。

随着教育事业的发展,教学改革深入,本书作者们在科研、教学实践中对教材内容几经修改和补充,但仍难免有疏漏和不完善之处,敬请读者批评和指正。本书在撰写时,参考并引用了一些书刊、论文资料的有关内容,向它们的作者表示感谢。

编著者

# 目 录

前言	
第1章 固态相变导论	1
1.1 金属及合金整合系统	1
1.1.1 复杂系统	1
1.1.2 整合系统	2
1.1.3 固态相变的复杂性及自组织现象	2
1.1.4 多形性是固态相变的根源	3
1.2 固态相变中原子的迁移	4
1.2.1 扩散理论概要	4
1.2.2 原子迁移的热力学分析	9
1.2.3 实际金属中的扩散	9
1.2.4 过冷奥氏体相变过程中原子的迁移方式	12
1.2.5 原子热激活跃迁	12
1.3 固态相变热力学基础	13
1.3.1 相变热力学分类	13
1.3.2 相变过程的能量变化	14
1.4 形核	16
1.4.1 形核模型	17
1.4.2 均匀形核	18
1.4.3 非均匀形核	19
1.5 新相的长大	23
1.5.1 成分不变原子协同型位移长大	24
1.5.2 成分不变原子非协同型位移长大	25
1.5.3 成分改变原子非协同型位移长大	25
1.6 相变动力学	27
1.6.1 形核率	27
1.6.2 等温转变动力学	29
1.6.3 相变动力学图	31
复习思考题	34
参考文献	34
第2章 逆共析转变与奥氏体	36
2.1 奥氏体	36
2.1.1 奥氏体的组织形貌	36
2.1.2 奥氏体的晶体结构	37
2.1.3 奥氏体成分的不均匀性	37
2.2 奥氏体的形成机理	38
2.2.1 奥氏体形成的热力学条件	38
2.2.2 奥氏体的形核	39
2.2.3 奥氏体的晶核长大	40
2.2.4 渗碳体的溶解和奥氏体成分的相对均匀化	44
2.2.5 针形奥氏体和球形奥氏体的形成	44
2.3 奥氏体等温形成动力学	45
2.3.1 共析碳素钢奥氏体等温形成动力学	46
2.3.2 亚共析碳素钢的等温TTA图	46
2.3.3 连续加热时奥氏体形成的TTA图	47
2.3.4 奥氏体的形核率和长大速度	48
2.3.5 影响奥氏体形成速度的因素	49



2.4 奥氏体晶粒长大 .....	51	内在因素 .....	82
2.4.1 奥氏体晶粒长大现象 .....	51	3.5 珠光体表面浮凸及其成因 ...	86
2.4.2 奥氏体晶粒长大机理 .....	52	3.5.1 珠光体表面浮凸 .....	86
2.4.3 硬相微粒阻碍奥氏体晶		3.5.2 浮凸的成因 .....	87
界的移动 .....	53	复习思考题 .....	89
2.4.4 影响奥氏体晶粒长大的		参考文献 .....	89
因素 .....	54	<b>第4章 马氏体相变与马氏体</b> .....	91
2.4.5 粗大奥氏体晶粒的遗		4.1 马氏体相变的基本特征 .....	92
传性 .....	54	4.1.1 马氏体相变的特征 .....	92
复习思考题 .....	56	4.1.2 马氏体的定义 .....	95
参考文献 .....	56	4.2 马氏体相变的分类 .....	96
<b>第3章 共析分解与珠光体</b> .....	58	4.2.1 按相变驱动力分类 .....	96
3.1 珠光体的形貌和物理		4.2.2 按马氏体相变动力学特征	
本质 .....	58	分类 .....	96
3.1.1 珠光体的组织形貌 .....	58	4.2.3 表面马氏体 .....	99
3.1.2 珠光体的片间距 .....	61	4.3 马氏体相变热力学 .....	100
3.1.3 珠光体的物理本质和		4.3.1 Fe-C 合金马氏体相变热	
定义 .....	61	力学 .....	101
3.2 共析分解机理 .....	62	4.3.2 马氏体点 .....	103
3.2.1 过冷奥氏体共析分解热		4.4 马氏体的物理本质及组织	
力学 .....	63	形态 .....	105
3.2.2 珠光体的形核机制 .....	64	4.4.1 钢中马氏体的物理	
3.2.3 珠光体晶核的长大 .....	68	本质 .....	105
3.2.4 钢中粒状珠光体的形成 .....	71	4.4.2 体心立方马氏体	
3.3 共析分解的特殊形式:		( $w_c < 0.2\%$ ) .....	106
“相间沉淀” .....	73	4.4.3 体心正方马氏体	
3.3.1 “相间沉淀”的热力学		( $w_c = 0.2\% \sim 1.9\%$ ) ...	106
条件 .....	73	4.4.4 Fe-M 系合金马氏体 .....	110
3.3.2 “相间沉淀”的组织		4.4.5 有色合金马氏体 .....	112
形貌 .....	74	4.4.6 钢中马氏体的比体积 .....	114
3.3.3 “相间沉淀”的机制 .....	75	4.5 马氏体相变动力学 .....	115
3.4 过冷奥氏体共析分解动		4.5.1 变温相变动力学 .....	115
力学 .....	77	4.5.2 等温相变动力学 .....	116
3.4.1 形核率及长大速度 .....	77	4.5.3 爆发型马氏体相变动	
3.4.2 过冷奥氏体的等温转变 C		力学 .....	117
曲线 .....	77	4.5.4 奥氏体的热稳定化及	
3.4.3 退火用 TTT 图 .....	79	残留奥氏体 .....	117
3.4.4 连续冷却转变图 .....	81	4.6 马氏体相变机制 .....	120
3.4.5 影响珠光体转变的动力学			





4.6.1 马氏体的形核	120	定义	175
4.6.2 马氏体切变长大的晶体学经典模型	123	5.6.2 纯铁中的块状相变	176
4.6.3 马氏体相变的唯象学说	127	5.6.3 二元铁基合金中的块状相变	178
4.6.4 对马氏体相变切变机制的评价	133	5.6.4 块状相变的形核和长大	181
复习思考题	134	5.7 贝氏体相变机制	183
参考文献	134	5.7.1 相变机制的各类学术观点	183
<b>第5章 贝氏体相变与贝氏体</b>	<b>136</b>	5.7.2 超低碳贝氏体的形成	184
5.1 贝氏体相变理论的研究进展	136	5.7.3 贫碳区	186
5.1.1 对贝氏体相变基本特征的共识	136	5.7.4 贝氏体相变受碳原子扩散控制	187
5.1.2 贝氏体相变论争的焦点	137	5.7.5 贝氏体铁素体的形核长大	188
5.1.3 贝氏体相变机制的整合	140	5.7.6 贝氏体碳化物的形成	189
5.2 贝氏体相变的特征和定义	140	复习思考题	192
5.2.1 贝氏体相变的过渡性	140	参考文献	193
5.2.2 贝氏体相变的其他特点	144	<b>第6章 淬火钢的回火转变</b>	<b>196</b>
5.2.3 贝氏体的定义	146	6.1 Fe-C 马氏体中碳化物的析出	197
5.3 贝氏体的组织结构	147	6.1.1 “新鲜”马氏体回火时性能的变化	197
5.3.1 铁基贝氏体的组织形貌	147	6.1.2 碳原子偏聚区	199
5.3.2 贝氏体铁素体的亚结构	154	6.1.3 $\theta$ -Fe <sub>3</sub> C 的过渡相	201
5.3.3 贝氏体碳化物的形貌	158	6.1.4 $\theta$ -Fe <sub>3</sub> C 的形成	203
5.3.4 有色合金中的贝氏体	161	6.2 合金马氏体中碳化物的析出及二次硬化	204
5.4 贝氏体相变热力学	163	6.2.1 Fe-M-C 马氏体脱溶时析出的碳化物平衡相	204
5.4.1 贝氏体相变的热力学条件	163	6.2.2 Fe-M-C 马氏体的脱溶贯序	206
5.4.2 相变驱动力的计算模型	164	6.2.3 回火二次硬化机制	208
5.5 贝氏体相变动力学	168	6.3 回火时 $\alpha$ 相和残留奥氏体的变化	211
5.5.1 对贝氏体相变动力学的不同认识	168	6.3.1 双相分解学说应当摒弃	212
5.5.2 贝氏体相变动力学图	170	6.3.2 $\alpha$ 相物理状态的变化	213
5.6 块状相变	175	6.3.3 残留奥氏体的转变	216
5.6.1 块状相变的发现和			





复习思考题 .....	217	的变化 .....	241
参考文献 .....	218	7.5.1 单时效处理 .....	241
<b>第7章 合金的脱溶</b> .....	<b>219</b>	7.5.2 双时效处理 .....	242
7.1 概述 .....	219	7.6 低碳钢的脱溶 .....	243
7.1.1 固溶和脱溶 .....	219	7.6.1 概述 .....	243
7.1.2 脱溶的分类 .....	220	7.6.2 Fe-N 系过饱和 $\alpha$ 固溶体 的脱溶 .....	244
7.2 脱溶热力学 .....	221	7.6.3 低碳钢脱溶相的固溶 度积 .....	245
7.3 调幅分解 (拐点分解) ...	223	7.6.4 低碳钢脱溶相最佳颗粒 大小 .....	246
7.3.1 调幅分解的合金系及 组织 .....	224	7.6.5 低碳钢的时效动力学 .....	247
7.3.2 调幅分解的驱动力 .....	224	7.7 含铜低碳钢的脱溶 .....	248
7.3.3 调幅分解的上坡扩散 .....	226	7.7.1 铜偏聚区 .....	248
7.3.4 调幅分解的阻力 .....	227	7.7.2 脱溶机理及贯序 .....	249
7.4 铝合金中的脱溶过程 .....	228	7.7.3 $\epsilon$ -Cu 的形成 .....	251
7.4.1 Al-Cu 合金的脱溶 .....	228	复习思考题 .....	253
7.4.2 晶体缺陷对时效的 影响 .....	234	参考文献 .....	254
7.4.3 脱溶相颗粒的粗化 .....	237		
7.5 合金脱溶 (时效) 时性能			

# 第 1 章 固态相变导论

## 1.1 金属及合金整合系统

### 1.1.1 复杂系统

在近代物理冶金研究中,由于多种条件的限制,往往将金属及合金视为简单性问题,或者将复杂问题进行简单化处理,从中确定出一定的规律。事实上,任何金属及合金都是一个复杂系统,它由许多子系统所组成,看做简单性问题的研究方法往往派不上用场,很难从中得到精确的结论,这就迫切需要我们采用系统科学的方法来研究金属的复杂性问题。

钢作为金属及合金复杂系统的代表,主要由以下子系统组成<sup>[1]</sup>:

#### 1. 溶质系统

主要有置换型溶质原子和间隙型溶质原子两大类型,各溶质原子在钢中的溶解度差别显著。

#### 2. 复相系统

钢中存在多种相结构,常见的有奥氏体、铁素体、渗碳体、碳化物、马氏体、固溶体和金属间化合物等。

#### 3. 组织系统

以基本相组成各种组织形态,其中有单相组织,如奥氏体、铁素体、马氏体组织等;也有复相组织,如珠光体、贝氏体、回火马氏体和魏氏组织等。

#### 4. 结构体系

钢在一般情况下以多晶材料的形式存在,所对应的晶体结构类型有面心立方结构、体心立方结构、密排六方结构和斜方结构等。使用服役状态下的钢常处于多种晶体结构的匹配状态。

作为复杂系统的金属及合金,它们一般具有如下基本特征:

#### 1. 多样化的组成要素

金属和合金均具有各自的组织结构特征,如珠光体就是由铁素体和渗碳体或特殊碳化物组成。

#### 2. 多层次的空间结构

溶质系统是复相系统的子系统,相却是组织系统的子系统,这充分表明复杂系统的钢包含多层次结构。



### 3. 非线性作用机制

金属和合金是由众多要素构成的不可积系统，在相变过程中发挥重要作用，当外部条件（参量）发生变化时，将通过微观扰动（如结构起伏、能量起伏和成分起伏）而发生相变，各要素之间的相互作用是非线性的。

### 4. 多样性的相变规律

随着金属合金中溶质子系统的增加，相变过程越来越复杂，多元相图的建立就是一个相当困难的事情。同时外部参量（如温度、压力和应力等）向极端条件变化时，许多平衡条件下的相变规律将会完全打破，从而出现多种多样的相变产物，这也是当前相变研究的热点问题。

## 1.1.2 整合系统

金属及合金是由多组元、多相、多组织形态、多晶体结构所构成，上述要素不是简单的组合，而是一个有序的配合体、有机的结合体，是整合系统，具有“整体大于部分之总和”的特性。

金属和合金体系中的组成相和组织形态不是简单的混合系统，而是整合系统。过去很多文献中将珠光体定义为铁素体和渗碳体的机械混合物。这不正确。因为珠光体是共析反应形成的铁素体和渗碳体的整合组织，它们以界面相结合，按一定比例配合，是一个相互关联的有机整体。因此，在研究固态相变机理时，应从整体的角度，从各组元、各相的多层次相互整合入手来揭示内在的特征和规律。

在混合体系中，各组成要素具有相对独立性，没有固定的定量关系，混合体系中的整体性是各个要素性质的简单线性叠加，而固态相变中各要素的作用是非线性相互作用的结果。整合系统的理念也体现在金属及合金的性能方面，这也构成了固态相变过程多样化的独特魅力。

## 1.1.3 固态相变的复杂性及自组织现象

金属及合金中的固相转变极其复杂，就纯金属而言，共有 11 种金属可以发生同素异构转变，见表 1-1。最常见的就是纯铁随着温度的变化将发生  $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe} \leftrightarrow \delta\text{-Fe}$  的多相转变。形成合金或金属间化合物以后，相应的晶体结构将更为多样化，相变过程也变得极为复杂。迄今为止，许多相变机理尚未完全澄清。如过冷奥氏体的贝氏体相变机理极为复杂，材料学家根据各自的实验结果提出了扩散-台阶机制、切变机制、复合机制、原子热激活跃迁机制等。又如块状相变研究中关于相变开始温度的争论一直没有停止过，恐怕目前很难断定是从两相自由能相等的  $T_0$  温度开始，还是在同成分相变产物固溶线温度开始。最新研究结果表明，随着碳质量分数的增加，块状相变发生的温度由铁素体单相区逐渐进入奥氏体和铁素体两相区内，如图 1-1 所示的 Fe-C 相图中的黑点。对上述科学问题亟需从复杂体系整合的高度去研究和思考。因此，材料相变规律的研究任重道远，迫切需要建立在科学事实的基础上进行系统研究。



表 1-1 纯金属的多型性转变

元素符号	晶体结构类型	元素符号	晶体结构类型	元素符号	晶体结构类型
Fe	$\alpha$ 体心立方 $\gamma$ 面心立方 $\delta$ 体心立方	Mn	$\alpha$ 复杂六方 $\beta$ 复杂立方 $\gamma$ 面心四方 $\delta$ 面心立方	W	$\alpha$ 体心立方 $\beta$ 复杂立方
Cr	$\alpha$ 体心立方 $\beta$ 密排六方	Co	$\alpha$ 密排六方 $\beta$ 面心立方	Ca	$\alpha$ 面心立方 $\beta$ 密排六方
Zr	$\alpha$ 密排六方 $\beta$ 体心立方	Sn	$\alpha$ 正交 $\beta$ 单斜	Np	$\alpha$ 正交 $\beta$ 四方 $\gamma$ 体心立方
Ce	$\alpha$ 体心立方 $\beta$ 密排六方	Hf	$\alpha$ 密排六方 $\beta$ 体心立方		

固态相变过程实现自组织过程的条件如下<sup>[1]</sup>：

### 1. 开放系统

钢铁材料因与外界能量和物质的交换而成为一个开放的复杂系统，没有与外界的交流就不可能实现转变过程，如外部冷却条件决定了相变的程度。

### 2. 远离平衡态

处于热力学平衡态的系统没有发展活力，只有在偏离平衡条件时，各种各样的相变过程才能得以进行。如图 1-1 所示的 Fe-C 合金块状奥氏体 $\rightarrow$ 铁素体相变，只有在偏离  $T_0$  时块状转变才能得以进行。

### 3. 涨落

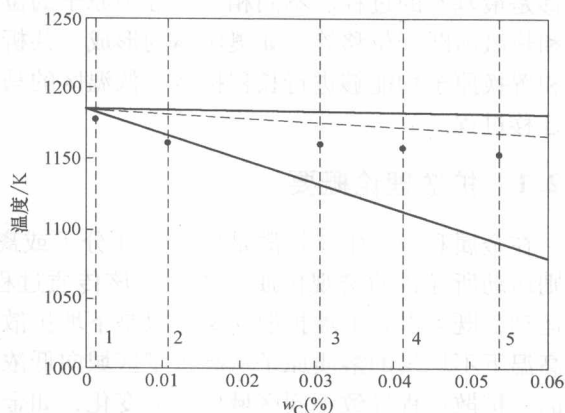
涨落是固态相变中的关键环节，如通过能量起伏来实现原子的热激活迁移过程，通过结构和成分起伏来形成可稳定长大的临界晶核等。各种涨落是随机的，同时是系统演化的契机，是相变过程进行的诱因。

### 4. 系统内部的非线性相互作用

非线性的正反馈作用可以把微小的扰动迅速放大，并使系统定态失稳而形成新相。如奥氏体化、珠光体分解、贝氏体相变、马氏体相变、回火转变和时效等都是系统非线性变化的结果，都对应一个涨落—形核—生长的自组织过程。

#### 1.1.4 多形性是固态相变的根源

金属材料组织决定其使用性能。由于金属及合金组织结构的多变性和复杂性，

图 1-1 二元超低碳 Fe-C 合金块状相变热力学条件<sup>[2]</sup>

(—为相界，·为测定的块状相变起始温度，  
---为  $\gamma$  相和  $\alpha$  相吉布斯自由能相等的  $T_0$  温度)

必然导致材料性能的千变万化。另一方面，从材料性能这一输出表象信息，可以推测了解材料内部的组织结构特征。如碳钢淬火后硬度达 60HRC 以上时，此时就可以判定内部为马氏体组织。

金属和合金组织的形成取决于凝固初期的相选择和后续冷却过程的固态相变。相析出与转变使得金属及合金的组织结构十分复杂，如钢中过冷奥氏体在进一步冷却过程中将转变为形态各异的珠光体、贝氏体和马氏体等组织，这些组织中存在着结构与成分不一的合金相，如残留奥氏体、铁素体、渗碳体、碳化物和金属间化合物等，上述合金相作为一个复杂体系构成了一个层次分明、配合有序的整合体系。

## 1.2 固态相变中原子的迁移

固态相变过程是晶格改组或重构的过程，依靠原子的位移来完成，因此原子的位移是最基本的过程。不同相变过程中原子的位移方式不同，有扩散位移、切变位移和热激活跃迁位移等。如奥氏体的形成、共析分解是扩散型相变，碳原子、铁原子和置换原子均能够进行长程扩散；低温区的马氏体相变是无需原子扩散的集体协同迁移过程。

### 1.2.1 扩散理论概要

在金属和合金中，扩散是指原子（分子或离子）在扩散力的作用下进行的无规则运动所导致的宏观传质过程<sup>[3]</sup>。该传质过程针对的是定向的、无规则的平民式运动，既可以是上坡扩散，又可以是下坡扩散。实际的钢锭扩散退火工艺就是通过高温下不均匀的溶质原子从高浓度区域向低浓度区域的宏观运动来实现成分均匀化的。扩散过程导致不同区域成分的变化，如金属氧化、烧结、均质处理、成分变化的固态相变过程以及金属蠕变等均与扩散密切相关。

#### 1. 菲克第一定律和稳态扩散

菲克（Fick）第一定律表示了物质的扩散通量  $J$  与浓度梯度  $\frac{\partial C}{\partial x}$  的关系，即在一维扩散条件下，在单位时间通过单位面积的扩散通量为：

$$J = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1-1)$$

在三维扩散条件下，其通式可写为：

$$J = -D \nabla C \quad (1-2)$$

式中，负号表示扩散方向与浓度梯度增长的方向相反； $D$  为扩散系数； $\nabla C$  为浓度梯度。需要指出的是，当  $\left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) = 0$  时， $J = 0$ ，表明在均匀的合金体系中，不存在原子的净迁移。

菲克扩散第一定律是由大量试验事实总结出来的，一般只在稳态扩散的情况下才能直接应用它测定扩散系数。所谓稳态扩散，是指体系中各点的浓度不随时间而变化，即  $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ ，因而各处的浓度梯度  $\frac{\partial C}{\partial x}$  有确定值，这时才有可能测量扩散通量  $J$ 。



需要指出的是, 固态扩散系数  $D$  较小, 体系达到稳态将需要较长的时间。

## 2. 菲克第二定律

在大多数情况下, 固态中各点的浓度随着时间变化而进行非稳态扩散。此时, 菲克第一定律仍然成立。但是, 由于扩散通量  $J$  不稳定, 则不能直接测得扩散系数。为此借助于质量守恒定律, 将菲克第一定律演变为更广泛的形式, 即菲克第二定律, 其表达式为:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) \quad (1-3)$$

当扩散系数与浓度无关时, 式 (1-3) 变为:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (1-4)$$

式中,  $C_A$  为组元 A 的浓度;  $D_A$  为组元 A 的扩散系数。

## 3. 扩散系数

原子在晶格中占据确定的位置, 但扩散是原子将从一个位置迁移到另一个位置。各个原子在其结点附近连续振动, 偶尔它及其近邻原子的振动变得十分剧烈, 足以使该原子跃迁到相邻位置上。研究表明, 原子即使跃迁到最近邻的位置上, 完成一次跃迁所需的能量也是很大的, 需要较大的能量起伏, 并且要求相邻的几个原子进行精确的同步运动, 较大距离的原子跃迁是不太可能实现的。

把原子无规则跃迁运动与菲克第一定律联系起来, 考虑两个面间距为  $a$  的原子平面, 其中一个平面上溶质的浓度为  $C_1$ , 另一个平面上的浓度为  $C_2$ 。令原子的平均跃迁频率为  $\Gamma$ , 它表示原子在单位时间内的跃迁次数。在平面 1 上单位面积溶质原子的数目为  $n_1 = C_1 a$ , 在平面 2 上的数目为  $n_2 = C_2 a$ 。在时间间隔  $\delta t$  内, 注意  $\delta t$  小于  $1/\Gamma$ 。在平面 1 上进行跃迁的溶质原子的总数是  $n_1 \Gamma \delta t$ 。

溶质原子可以跃迁到最近邻的位置, 对于不同的晶体点阵, 溶质原子最近邻的位置数目  $z$  是不同的。对应简单立方点阵  $z=6$ 。那么, 在  $\delta t$  时间内, 平面 1 上  $1/6$  的溶质原子将跃迁到平面 2。

在  $\delta t$  时间内, 从平面 1 跃迁到平面 2 上的净原子数目, 即为扩散通量, 若原子跃迁频率相同, 则有:  $J = \frac{1}{6} \Gamma (n_1 - n_2) = \frac{1}{6} \Gamma a (C_1 - C_2)$ 。选  $x$  轴垂直于此两个平面, 有  $C_2 = C_1 + a \frac{\partial C}{\partial x}$ , 此时, 扩散通量  $J$  为:  $J = -\frac{1}{6} \Gamma a^2 \frac{\partial C}{\partial x}$ 。它与菲克第一定律对比后可确定扩散系数:

$$D = \frac{1}{6} \Gamma a^2 \quad (1-5)$$

可见, 扩散系数的大小直接与原子的跃迁频率有关。式 (1-5) 的推导过程中没有假定任何机制, 仅仅指出在所有方向上的跃迁几率相等, 并且所有迁移距离  $a$  是相同的。这对所有立方点阵都是有根据的近似, 因而在所有方向上  $D$  是一样的。在非立方结构点阵中, 在不同方向上的  $D$  值是不同的。

在上述推导中, 假定原子平均跃迁频率  $\Gamma$  与原子所在的位置无关, 跃迁方向

是随机的。这时，只要  $n_1 > n_2$  (或  $C_1 > C_2$ )，就会有从平面 1 到平面 2 的扩散通量，即形成宏观物质流。即使不存在浓度梯度，原子也在作无规则运动。

900℃时，碳在  $\alpha$ -Fe 中的扩散系数约为  $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ，由式 (1-5) 可以估算碳原子的跃迁频率  $\Gamma \approx 10^{10}/\text{s}$ 。晶体中原子的振动频率为  $10^{12} \sim 10^{13}/\text{s}$ 。可见，碳原子在 900℃时，需要振动  $10^2 \sim 10^3$  次可能跃迁一次。

原子跃迁一次的距离  $\alpha$  与晶体结构有关。对于碳在  $\alpha$ -Fe 中的扩散，碳原子从一个间隙位置跃迁到相邻的间隙位置，若考虑体心立方晶体中的八面体间隙，晶格常数为  $a$ ，则距离  $\alpha = \frac{a}{2}$ ，代入式 (1-5)，间隙原子扩散系数与晶格常数的关系为：

$$D_{\text{bcc},i} = \frac{1}{24} a^2 \Gamma \quad (1-6)$$

对于体心立方晶体中的自扩散，原子从一个点阵位置跃迁到最近邻的位置，从体心到顶角， $\alpha = \frac{\sqrt{3}}{2} a$ ，代入式 (1-6) 得： $D_{\text{bcc}} = \frac{1}{8} a^2 \Gamma$ ；同理，对于面心立方晶体自扩散， $\alpha = \frac{\sqrt{2}}{2} a$ ，则： $D_{\text{fcc}} = \frac{1}{12} a^2 \Gamma$ 。

对于对称性较差的晶体，由于在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向跃迁一次的距离不同，扩散系数将表现为各向异性。

试验表明，金属中的扩散系数与温度的关系为：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1-7)$$

式中， $D_0$  为指前因子； $Q$  为扩散激活能； $R$  为理想气体常数。可见，随着温度的升高，扩散系数急剧增加。相反，在冷却过程中，扩散系数随着温度的降低急剧减小，扩散速度大幅度降低。

#### 4. 扩散机理

金属和合金具有相同的晶体结构，在这样致密的晶格中，原子通过什么方式从一个平衡位置跃迁到另一个平衡位置？目前还不能借助于任何仪器直接观察到晶体内部单个原子的运动。一般认为，原子迁移时所需克服的势垒（激活能）最小，则这种迁移方式将是主要的。从统计力学看，激活能越小的过程出现的几率越大。在多晶体金属中，扩散物质可以沿着金属表面、晶界、位错线进行迁移，称为表面扩散、晶界扩散、位错扩散。也可以在晶粒点阵内部发生迁移，称为晶格扩散或体扩散。

对于原子致密排列的晶体结构，已经提出几种不同的体扩散机制，如图 1-2 所示。

(1) 交换机制 图 1-2 中符号①所示是相邻两个原子的直接交换，对于密排金属，这种交换会引起很大的瞬时晶格畸变能，依靠能量起伏来克服这么大的晶格畸变能，理论上几率很小，也缺乏试验支持。图 1-2 中符号②所示的轮换方式需要  $N$  个原子集体运动，可能性也不大，也没有试验支持。

(2) 间隙机制 在间隙固溶体中，间隙原子从一个间隙位置跃迁到相邻的空





着的间隙位置（图 1-2 中符号③），称为直接间隙机制。小的间隙原子，例如钢中碳就是通过这种机制扩散的。

如果间隙原子较大，就很难从一个间隙位置跳到另一个间隙位置，因为跃迁过程中会造成相当大的瞬时晶格畸变能。如果以图 1-2 中符号⑤所示的扩散方式，位于间隙位置的原子把它最近邻的位于正常点阵位置的原子推入间隙位置，而自己占据该位置，这种机制称为推填机制。硅的自扩散和硅中某些置换型溶质的扩散可能通过这种机制来进行。

在致密排列的金属中，自间隙原子的形成能极大，在热平衡时，其浓度几乎可完全忽略。不过当材料处于非平衡态时，如经过塑性变形或辐照后，情况就不同，材料中产生不少 Frankel 缺陷，即相同数目的空位和自间隙原子，这些自间隙原子可通过推填机制扩散。在金属与合金中自间隙原子并不正好位于间隙位置的正中间，而是与最近邻的原子形成哑铃状形态。在面心立方晶格中，哑铃轴沿  $\langle 100 \rangle$  方向；在体心立方晶体中，哑铃轴沿  $\langle 110 \rangle$  方向。

低温经过辐照的金属，间隙原子可能形成挤列态，如图 1-2 中符号⑥所示。正常点阵中排  $N$  个原子的位置，挤进一个原子，容纳了  $N+1$  个原子。

(3) 空位机制 热力学计算表明，在一定温度下，晶体中总是存在一定的平衡空位浓度，这是因为一定数量空位的存在可以增加晶体的组态熵，从而降低体系自由能。

在熔点附近，金属中每  $10^3 \sim 10^4$  个点阵位置中就存在一个空位。空位最近邻的原子有可能和空位交换位置而迁移，如图 1-2 中符号③所示。空位机制引起的晶格畸变能（对应扩散激活能）相对较小。对于金属与合金中的溶剂原子和置换型溶质原子，空位机制是优先选择的方式。

除了单个空位外，还存在双空位、三空位等空位团簇，它们也对扩散有贡献。随着温度的升高，双空位与单空位数目的比值升高，双空位对扩散的贡献也增加。在稀合金中，溶质与空位之间存在相互吸引的作用，形成溶质-空位对（复合体），这会影晌溶质原子的扩散。

(4) 短路扩散机制 线缺陷（位错）和面缺陷（表面、晶界和相界等）中原子排列比较无序，原子在这些缺陷处的扩散比晶体内部更容易进行。近年来，纳米材料和薄膜材料迅速发展，迫切要求了解短路扩散机制。

关于晶界扩散机制，目前人们尚无一致的看法。不过有充分的证据表明，金属与合金中沿晶界的扩散主要是通过空位机制，但在某些情况下也不排除间隙机制和

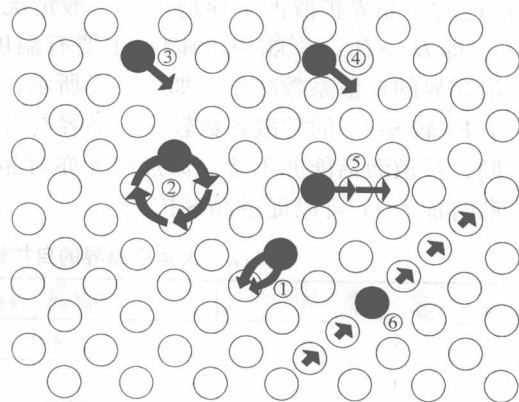


图 1-2 晶体中原子扩散机理示意图  
①—直接交换 ②—轮换 ③—空位 ④—间隙  
⑤—推填 ⑥—挤列



其他机制。晶界上某些原子的排列较为紧密，有些区域原子间距较远，这种不规则排列的原子可能比晶内原子更高的跃迁频率运动，具有较低的扩散激活能。在较低温度下，晶界扩散的相对贡献要增加得多。在发生固态相变时，最快的方式经常是晶界扩散。

沿着晶界、相界、位错的扩散，是扩散的快速通道，或称为短程扩散。因为这些缺陷处的扩散激活能远比点阵中的小，其扩散系数大得多，在接近熔点 ( $T_m$ ) 处约高 1000 倍，而在  $0.5T_m$  以下要高  $10^6$  倍。原子在晶界、相界、位错线上的快速扩散以及组元的偏聚具有重要意义，如低碳钢中 C、N 元素扩散偏聚到位错线上是应变时效和蓝脆的原因。溶质原子在晶界上的偏聚会引起回火脆性，影响晶界的迁移率，从而对再结晶、晶粒长大过程产生明显的影响。溶质原子在晶体缺陷处的偏聚对固态相变的形核与长大产生重要影响。

试验表明，沿着晶界的快速扩散使平均扩散速率增加，虽然在高温区晶界扩散和晶内扩散的差异不大，但是低温时晶界扩散将起主导作用，当温度低于 ( $0.75 \sim 0.8$ )  $T_m$  时，晶界扩散占主导地位。一般情况下，晶界扩散系数  $D_b$  大于体扩散系数  $D_L$ ，即  $D_b > D_L$ 。影响  $D_b$  的因素主要有温度、晶界结构、合金元素等。降低温度，沿晶界的扩散系数减小。如表 1-2 所示，晶体结构不同，晶界扩散的激活能不等， $\alpha$ -Fe 较  $\gamma$ -Fe 的扩散系数较大。晶界与  $[100]$  晶向之间的夹角称为倾角。倾角不同，扩散激活能亦不等。添加组元亦对晶界扩散产生不同的影响，如 Ag 在 Cu 中扩散时加入 Fe 可以促进晶界扩散。

表 1-2 大角度晶界的自扩散系数和激活能<sup>[3]</sup>

元 素	$D_b/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Co	4.0	163.0
Cr	—	192.3
$\gamma$ -Fe	$2.0 \times 10^{-4}$	127.9
	3.0 ~ 5.0	163.0
	1.0	167.2
$\gamma$ -Fe + 0.0018% B	$3.0 \times 10^{-3}$	201.8
$\alpha$ -Fe	1.2	139.6
	1.3	167.2
$\alpha$ -Fe + 0.0018% B	$7.8 \times 10^3$	221.9
Ni	$1.8 \times 10^{-2}$	108.6

位错也是扩散通道，位错中的原子比远离位错的原子具有较高的跃迁频率和较低的扩散激活能值。普遍认为：刃型位错明显地增强原子的运动，而且沿着刃型位错扩散的激活能与沿晶界扩散大约相当，这样，在低温区沿着位错扩散将更为重要。近年来的研究表明，不同位错结构的扩散激活能不同，以沿着不扩展位错的扩散最快，沿着扩展位错的扩散次之，沿着螺型位错的扩散最慢。

以上所讨论的扩散是在平衡态或亚稳态下进行的。如果在淬火冷却的情况下，过冷状态相变的晶界处于非平衡状态，这时，正在迁移的晶界中的扩散不同于静止