



“十三五”普通高等教育本科规划教材

# 金属固态相变教程

郭英奎 编



化学工业出版社



## 内 容 提 要

本书介绍金属固态相变的基本原理,全书共分八章,即金属固态相变概论、奥氏体相变、钢的过冷奥氏体转变图、珠光体相变、马氏体相变、贝氏体相变、淬火钢的回火转变、合金的脱溶与时效。

本书可以作为金属材料工程专业本科教材,也可供从事金属材料研究和生产的科技人员参考。

# 金属固态相变

### 图书在版编目(CIP)数据

金属固态相变教程/郭英奎编. —北京:化学工业出版社, 2017.5

“十三五”普通高等教育本科规划教材

ISBN 978-7-122-29391-6

I. ①金… II. ①郭… III. ①金属-固态相变-高等学校-教材  
IV. ①TG111.5

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第065571号

责任编辑:王婧 杨菁

文字编辑:杨欣欣

责任校对:王素芹

装帧设计:王晓宇

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)

印刷:北京市振南印刷有限责任公司

装订:北京国马装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张12 字数300千字 2017年7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: 35.00 元

版权所有 违者必究

FOREWORD  
前言

本书是根据 2015 年新修订的教学大纲编写的,力求内容简练、深入浅出,着重阐述固态相变的基本原理、基本规律以及显微组织和力学性能之间的关系。全书共分为八章,包括金属固态相变概论、奥氏体相变、钢的过冷奥氏体转变图、珠光体相变、马氏体相变、贝氏体相变、淬火钢的回火转变、合金的脱溶与时效。

本书可作为金属材料工程专业大学本科教材,也可供从事金属材料工程专业的研究和生产的科技人员参考。

本书由哈尔滨理工大学郭英奎教授编写,承蒙全国热处理学会副秘书长、哈尔滨工业大学王玉金教授审阅,感谢哈尔滨理工大学图书馆甄丽萍老师做了部分资料及照片的收集与整理工作。

由于编者水平有限,书中难免存在疏漏,衷心希望读者批评指正。

编者

2016 年 8 月于哈尔滨

第 1 章 金属固态相变概论 / 1

- 1.1 固态相变的主要类型 / 1
  - 1.1.1 按平衡状态分类 / 1
  - 1.1.2 按热力学分类 / 3
  - 1.1.3 按原子迁移情况分类 / 4
  - 1.1.4 按相变方式分类 / 5
- 1.2 固态相变的一般特征 / 5
  - 1.2.1 相界面 / 6
  - 1.2.2 惯习面 / 8
  - 1.2.3 应变能 / 8
  - 1.2.4 晶体缺陷的影响 / 9
  - 1.2.5 溶质原子的扩散 / 9
  - 1.2.6 过渡相 / 9
- 1.3 固态相变热力学 / 10
  - 1.3.1 固态相变的热力学条件 / 10
  - 1.3.2 固态相变的形核 / 11
  - 1.3.3 晶核长大 / 13
- 1.4 固态相变动力学 / 15

第 2 章 奥氏体相变 / 18

- 2.1 奥氏体形成概述 / 18
  - 2.1.1 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图 / 18
  - 2.1.2 奥氏体形成的热力学条件 / 19
  - 2.1.3 奥氏体的组织、结构和性能 / 20
- 2.2 奥氏体的形成 / 21
  - 2.2.1 奥氏体的形核 / 22
  - 2.2.2 奥氏体的长大 / 22
  - 2.2.3 残余渗碳体溶解 / 24
  - 2.2.4 奥氏体成分均匀化 / 24
- 2.3 奥氏体等温形成动力学 / 24
  - 2.3.1 形核率 / 25
  - 2.3.2 长大速度 / 25
  - 2.3.3 奥氏体等温动力学曲线 / 26

- 2.4 影响奥氏体等温形成速度的因素 / 28
  - 2.4.1 加热温度的影响 / 28
  - 2.4.2 碳含量的影响 / 29
  - 2.4.3 原始组织的影响 / 29
  - 2.4.4 合金元素的影响 / 30
- 2.5 钢在连续加热时珠光体向奥氏体的相变 / 31
  - 2.5.1 相变在一个温度范围内进行 / 31
  - 2.5.2 临界点随加热速率的增大而升高 / 32
  - 2.5.3 相变速率随加热速率的增大而增大 / 32
  - 2.5.4 奥氏体成分不均匀性随加热速率的增大而增大 / 32
  - 2.5.5 奥氏体起始晶粒度大小随加热速率的增大而细化 / 33
- 2.6 奥氏体晶粒长大及控制 / 33
  - 2.6.1 奥氏体晶粒度 / 34
  - 2.6.2 晶粒度的表征 / 35
  - 2.6.3 奥氏体晶粒长大原理 / 36
  - 2.6.4 影响奥氏体晶粒长大的因素 / 38

### 第3章 钢的过冷奥氏体转变图 / 41

- 3.1 过冷奥氏体等温转变冷却图 / 42
  - 3.1.1 过冷奥氏体等温转变图的建立 / 42
  - 3.1.2 过冷奥氏体等温转变的组织 / 44
  - 3.1.3 过冷奥氏体等温转变图的类型 / 45
  - 3.1.4 影响过冷奥氏体等温转变图的因素 / 47
- 3.2 过冷奥氏体连续转变冷却图 / 50
  - 3.2.1 过冷奥氏体连续转变图的建立 / 50
  - 3.2.2 连续冷却转变图分析 / 51
  - 3.2.3 连续冷却转变图与等温转变图比较 / 53
- 3.3 钢的临界冷却速率 / 53

### 第4章 珠光体相变 / 55

- 4.1 珠光体的组织形态与晶体结构 / 55
  - 4.1.1 珠光体的组织形态 / 55
  - 4.1.2 珠光体分类 / 56
  - 4.1.3 珠光体的晶体结构 / 57
  - 4.1.4 珠光体的层片间距 / 58
- 4.2 珠光体的形成机制 / 59
  - 4.2.1 珠光体形成的热力学条件 / 59
  - 4.2.2 片状珠光体的形成机制 / 60
  - 4.2.3 粒状珠光体的形成机制 / 63
- 4.3 非共析钢的珠光体相变和组织形态 / 64
  - 4.3.1 先析相的转变及形态 / 64
  - 4.3.2 伪共析组织 / 65

- 4.3.3 魏氏组织 / 66
- 4.4 珠光体相变动力学 / 67
  - 4.4.1 珠光体的形核率和长大速度 / 67
  - 4.4.2 珠光体等温相变的动力学图 / 68
  - 4.4.3 影响珠光体相变动力学的因素 / 68
- 4.5 珠光体的力学性能 / 70
  - 4.5.1 共析成分珠光体的力学性能 / 71
  - 4.5.2 铁素体加珠光体的力学性能 / 72
  - 4.5.3 形变珠光体的力学性能 / 73
- 4.6 钢中碳化物的相间沉淀 / 74
  - 4.6.1 相间沉淀条件 / 74
  - 4.6.2 相间沉淀机理 / 75
  - 4.6.3 相间沉淀产物的形态与性能 / 77

## 第5章 马氏体相变 / 79

- 5.1 钢中马氏体的晶体结构 / 79
  - 5.1.1 马氏体的点阵常数与碳含量的关系 / 79
  - 5.1.2 新生成马氏体的异常正方度 / 80
  - 5.1.3 碳原子在马氏体点阵中的位置及分布 / 81
- 5.2 马氏体相变的主要特征 / 82
  - 5.2.1 切变共格和表面浮凸现象 / 82
  - 5.2.2 马氏体相变的无扩散性 / 83
  - 5.2.3 具有一定的位向关系和惯习面 / 83
  - 5.2.4 马氏体相变是在一个温度范围内进行的 / 85
  - 5.2.5 马氏体相变的可逆性 / 85
- 5.3 钢中马氏体的主要形态 / 86
  - 5.3.1 板条状马氏体 / 86
  - 5.3.2 片状马氏体 / 87
  - 5.3.3 其他形态马氏体 / 89
  - 5.3.4 马氏体形态及亚结构与成分的关系 / 91
  - 5.3.5 Fe-C合金片状马氏体显微裂纹的形成 / 91
- 5.4 马氏体相变的热力学 / 92
  - 5.4.1 相变的驱动力 / 92
  - 5.4.2  $M_s$ 点定义 / 92
  - 5.4.3  $M_d$ 点定义 / 93
  - 5.4.4 影响  $M_s$ 点的主要因素 / 94
- 5.5 马氏体相变的动力学 / 99
  - 5.5.1 马氏体的降温形成 / 99
  - 5.5.2 爆发式相变 / 101
  - 5.5.3 等温相变 / 101
  - 5.5.4 表面相变 / 104
- 5.6 马氏体相变机理 / 104

- 5.6.1 马氏体形核 / 104
- 5.6.2 马氏体的切变模型 / 106
- 5.7 马氏体的力学性能 / 109
  - 5.7.1 马氏体的硬度和强度 / 109
  - 5.7.2 马氏体的韧性 / 112
  - 5.7.3 马氏体的相变塑性 / 113
- 5.8 奥氏体的稳定化 / 114
  - 5.8.1 奥氏体的热稳定化 / 115
  - 5.8.2 奥氏体的机械稳定化 / 117

## 第6章 贝氏体相变 / 119

- 6.1 贝氏体相变的基本特征 / 120
- 6.2 钢中贝氏体的组织形态 / 120
  - 6.2.1 上贝氏体 / 120
  - 6.2.2 下贝氏体 / 121
  - 6.2.3 其他贝氏体 / 122
- 6.3 贝氏体相变的热力学条件及相变过程 / 124
  - 6.3.1 贝氏体相变的热力学条件 / 124
  - 6.3.2 贝氏体的形成过程 / 125
  - 6.3.3 贝氏体铁素体长大机制 / 126
- 6.4 贝氏体相变动力学及影响因素 / 127
  - 6.4.1 贝氏体相变的动力学特点 / 127
  - 6.4.2 贝氏体等温转变图 / 128
  - 6.4.3 影响贝氏体相变动力学的因素 / 129
- 6.5 钢中贝氏体的力学性能 / 132
  - 6.5.1 影响贝氏体力学性能的基本因素 / 132
  - 6.5.2 非贝氏体组织对力学性能的影响 / 133
  - 6.5.3 贝氏体的韧性 / 134

## 第7章 淬火钢的回火转变 / 136

- 7.1 淬火钢回火的组织转变概述 / 136
- 7.2 淬火钢的回火转变 / 137
  - 7.2.1 马氏体中碳的偏聚(回火前期阶段) / 137
  - 7.2.2 马氏体分解(回火第一阶段) / 138
  - 7.2.3 残余奥氏体转变(回火第二阶段) / 140
  - 7.2.4 碳化物转变(回火第三阶段) / 140
  - 7.2.5  $\alpha$ 相状态的变化及碳化物聚集长大 / 143
- 7.3 合金元素对回火转变的影响 / 145
  - 7.3.1 马氏体分解的影响 / 145
  - 7.3.2 残余奥氏体转变的影响 / 146
  - 7.3.3 碳化物转变的影响 / 146
  - 7.3.4 回火时的二次硬化与二次淬火 / 149



- 7.3.5 合金元素对  $\alpha$  相回复和再结晶的影响 / 151
- 7.4 淬火钢回火时力学性能的变化 / 152
  - 7.4.1 硬度 / 152
  - 7.4.2 强度和韧性 / 152
  - 7.4.3 钢的回火脆性 / 153
  - 7.4.4 非马氏体组织的回火 / 159

## 第 8 章 合金的脱溶与时效 / 161

- 8.1 脱溶过程和脱溶物的结构 / 162
  - 8.1.1 G. P. 区的形成及其结构 / 162
  - 8.1.2 过渡相的形成与结构 / 164
  - 8.1.3 平衡相的形成 / 165
- 8.2 脱溶热力学和动力学 / 166
  - 8.2.1 脱溶热力学分析 / 166
  - 8.2.2 脱溶动力学 / 167
  - 8.2.3 影响脱溶动力学的因素 / 168
- 8.3 脱溶后的组织 / 169
  - 8.3.1 连续脱溶及显微组织 / 169
  - 8.3.2 非连续脱溶及显微组织 / 170
- 8.4 合金时效过程中的性能变化 / 173
  - 8.4.1 硬度变化 / 173
  - 8.4.2 屈服强度的变化 / 174
  - 8.4.3 回归现象 / 175
- 8.5 铁基合金的脱溶与时效 / 176
  - 8.5.1 马氏体时效钢的脱溶及性能变化 / 176
  - 8.5.2 铁基合金的淬火时效 / 178
  - 8.5.3 应变时效 / 178
- 8.6 合金的调幅分解 / 179
  - 8.6.1 调幅分解的热力学条件 / 179
  - 8.6.2 调幅分解过程 / 180
  - 8.6.3 结构、显微组织和性能 / 181

## 参考文献 / 183

# 第 1 章

## 金属固态相变概论

同一种金属或合金的相在不同条件下可以发生不同的相变,获得不同的组织和性能。固态金属或合金在温度或压力改变时,晶体结构和显微组织相应也会发生变化,即发生了一种相状态向另一种相状态的变化,这种变化称为金属或合金的固态相变。一般地,金属或合金的晶体结构和显微组织发生变化,其性能特别是力学性能也将随之改变。例如共析钢平衡相变后获得粒状珠光体组织,硬度大约为 240HB;若快速冷却可获得马氏体组织,硬度高达 60HRC 以上。具有平衡组织的 Al-4%Cu 合金,抗拉强度  $\sigma_b$  仅为 150MPa 左右;通过非平衡脱溶沉淀处理后,抗拉强度  $\sigma_b$  升至 350MPa。可见,通过改变加热或冷却(工艺)方式,就会使金属或合金的显微组织和力学性能发生变化,而显微组织变化的原因是相变方式发生了变化,即共析钢在不同工艺条件下发生了固态相变。因此,掌握金属或合金固态相变的规律,就可以采取措施控制相变过程,获得预期的晶体结构和显微组织,进而获得预期的使用性能。这一点对金属或合金在工程领域的实际应用具有重要意义。

金属或合金中固态相变的类型很多,有些金属或合金在不同条件下会发生多种不同类型的相变。本章概要介绍金属固态相变的主要类型、固态相变的分类、固态相变的一般特征以及固态相变的热力学和动力学。

最后需要指出的是,在没有特别说明时,本书研究的固态相变涵盖的材料,一般是指工程实际大量使用的 Fe-C 合金钢的部分,也就是说,本书重点介绍钢在不同工艺条件下的固态相变。

### 1.1 固态相变的主要类型

金属或合金固态相变的种类很多,特点各不相同。为了很好地掌握其中的规律性,有必要对金属或合金固态相变进行分类。

#### 1.1.1 按平衡状态分类

##### 1.1.1.1 平衡相变

缓慢加热或缓慢冷却时所发生的符合相图平衡组织的相变称为平衡相变。金属或合金的平衡相变主要有以下几种:

(1) 纯金属的同素异构相变 某些固态纯金属随温度或压力的改变会发生晶体结构变化,即由一种晶格相变为另一种晶格的变化,称为同素异构相变。如 Fe、Co 和 Ti 等纯金属都会发生同素异构相变。

(2) 多形性相变 固溶体的同素异构相变称多形性相变。如钢中的  $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$  等。

多形性相变可以理解为重结晶相变，导致材料的相变丰富多彩。

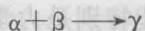
(3) 平衡脱溶沉淀 在缓慢冷却条件下，从过饱和固溶体中析出过剩相的相变称为平衡脱溶沉淀。其特点是相变过程中旧相不消失，随着新相的析出，旧相的成分和体积分数不断变化，新相的成分和结构与旧相始终不同。钢中二次渗碳体从奥氏体中析出等属于这种相变。从奥氏体中析出时先共析铁素体的相变，即可以看成是平衡脱溶沉淀，也可以看成是多形性相变。

(4) 共析相变 在冷却过程中一个固相分解为两个不同固相的相变称为共析相变，可以用反应式表示为：

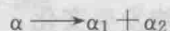


其中， $\alpha$  和  $\beta$  的成分和结构与  $\gamma$  不同，并且在加热时也可以发生  $\alpha + \beta \longrightarrow \gamma$  的逆向相变。

(5) 包析相变 在冷却过程中两个固相合并为一个固相的相变称为包析相变，可以用反应式表示为：



(6) 调幅分解 高温下某些均匀单相的固溶体冷却到某一温度范围时，可分解为两种结构与原固溶体相同但成分有明显差别的微区的相变称为调幅分解，可以用反应式表示为：



这种相变是通过上坡扩散完成的，使得均匀的固溶体变成不均匀的固溶体。

(7) 有序化相变 固溶体中各组元原子的相对位置由无序到有序的相变称为有序化相变。某些钢中马氏体亚点阵可以发生有序化相变，一些有色合金如 Cu-Zn 和 Au-Cu 等也可以发生此类相变。

### 1.1.1.2 不平衡相变

加热或冷却速率过快使得平衡相变受到抑制，固态金属或合金的相变在平衡状态图上不能得到反映，这样的相变称为不平衡相变。不平衡相变获得的相（组织）称为亚稳相（组织）。这种相变仍与平衡状态图密切相关，或者说根据平衡状态图可以判断所发生的不平衡相变。

#### 1.1.1.2.1 黑色金属或合金的不平衡相变

图 1-1 为 Fe-C 合金相图局部的左下角，当奥氏体从高温缓慢冷却到 GSE 线以下时，将

从奥氏体中析出先析相铁素体或渗碳体。同时奥氏体的碳含量将分别沿着 GS 线或 ES 线变化并最终指向 S 点，当奥氏体碳含量达到 S 点时将发生共析相变，最终相变为铁素体和渗碳体的混合物（珠光体）。

奥氏体从高温快速冷却时，共析相变来不及发生，奥氏体将在低温发生一系列不平衡相变。

(1) 伪共析相变 非共析钢奥氏体快速被过冷到 GS 线或 ES 线的延长线以下（图 1-1 的虚线区域）时，先析相铁素体或渗碳体来不及析出，将从过冷奥氏体中直接析出铁素体与渗碳体的混合物，这一相变称为伪共析相变，相变产物被称为伪共析组织，一般仍称为珠光体。值得注意的是伪共析相变产物中铁素体

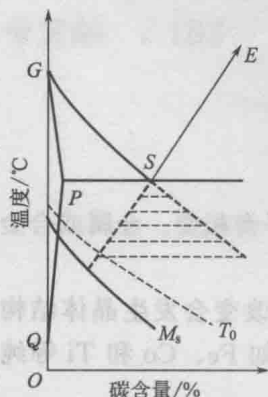


图 1-1 Fe-C 合金相图局部

量与渗碳体量的比值不是定值，而是随奥氏体碳含量而变。

(2) 马氏体相变 进一步提高冷却速率抑制伪共析相变，在更低的温度下过冷奥氏体（母相  $\gamma$ ）不能通过原子扩散的方式转变，而只能通过共格切变的方式相变为马氏体（新相  $\alpha'$ ），即  $\gamma \rightarrow \alpha'$ 。由图 1-1 可见，当奥氏体过冷到  $T_0$  以下某个温度达到相变开始温度点  $M_s$  时，马氏体相变就可以发生。这里  $T_0$  是奥氏体与马氏体自由焓相等对应的温度线（点）， $M_s$  是马氏体开始相变的温度线（点）。

除了 Fe-C 合金外，在许多其他合金如有色合金（Ti-Al 合金）甚至是陶瓷材料（ $ZrO_2$ ）中也发现了马氏体相变，通常将这种通过共格切变的无扩散方式获得的相变产物都称作马氏体，这种相变称作马氏体型相变。

(3) 块状相变 块状相变是一种中温相变，是介于马氏体相变和长程扩散型相变之间的中间型相变。块状相变的新旧两相化学成分不变，这与马氏体相变新旧两相的化学成分不变类似，但新相呈块状，其形态和界面结构完全不同于马氏体。除 Fe-C 合金外，纯 Fe 和 Cu-Zn 合金也可以发生块状相变。

(4) 贝氏体相变 过冷奥氏体在珠光体相变温度与马氏体相变温度之间发生相变，相变产物的组织形态兼有扩散型相变和非扩散型相变的特点，这种相变一般称为贝氏体相变或中温相变。之所以称其为不平衡相变，是因为获得贝氏体  $\alpha$  相的冷却速率相对较快（非平衡冷却），相变的过冷度较大， $\alpha$  相是通过切变完成的。贝氏体也是由  $\alpha$  相和碳化物组成的混合物，但  $\alpha$  相的碳含量、形态以及碳化物的形态与珠光体具有很大区别。

### 1.1.1.2.2 有色金属或合金的不平衡脱溶沉淀

图 1-2 为 A-B 二元合金相图左侧的局部图，当成分为  $b$  的合金加热到  $t$  温度时， $\beta$  相全部溶入  $\alpha$  相中形成单一的固溶体。如果从  $t$  温度缓慢冷却， $\beta$  相将沿着固溶度曲线  $MN$  不断析出，产生平衡脱溶沉淀。如果从  $t$  温度快速冷却抑制  $\beta$  相析出，冷却到室温将得到单相过饱和  $\alpha$  相，然后在室温或低于固溶度曲线  $MN$  的某个温度等温时，从  $\alpha$  相中析出结构与成分均与平衡脱溶沉淀不同的新相，称为不平衡脱溶沉淀。

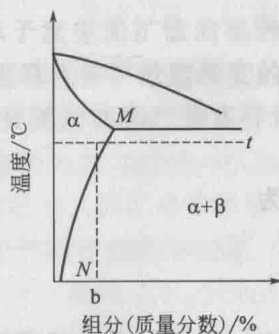


图 1-2 具有脱溶沉淀的二元合金状态图

从上面介绍的几种相变可以看出，尽管固态相变的种类繁多，但归纳起来，今后在研究金属或合金的固态相变时，无外乎需要关注新相与母相以下三方面的差别。

① 晶体结构变化：纯金属的同素异构相变、多形性相变、马氏体相变和块状相变等只有晶体结构变化。

② 化学成分变化：调幅分解只有化学成分变化。

③ 有序程度变化：有序程度变化只包含有序化相变的相变。

需要指出的是，共析相变、脱溶沉淀、贝氏体相变和包析相变等，既有结构变化也有成分变化。在涉及上述固态相变的具体相变时，本书将做进一步介绍。

## 1.1.2 按热力学分类

按照相变前后热力学函数的变化，可将固态相变分为一级相变和二级相变。相变时新旧两相化学位相等，但化学位的一级偏微商不等，称为一级相变。设  $\alpha$  为新相， $\beta$  为旧相，则：

$$\left. \begin{aligned} \mu^\alpha &= \mu^\beta \\ \left( \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} \right)_p &\neq \left( \frac{\partial \mu^\beta}{\partial T} \right)_p \\ \left( \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p} \right)_T &\neq \left( \frac{\partial \mu^\beta}{\partial p} \right)_T \end{aligned} \right\} \quad (1-1)$$

因为  $\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S$ 、 $\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V$ ，所以  $S^\alpha \neq S^\beta$ 、 $V^\alpha \neq V^\beta$ 。

式中， $\mu$  为化学位； $T$  为温度； $p$  为压力； $S$  为熵； $V$  为体积。

也就是说，相变前后新旧两相的熵  $S$  与体积  $V$  均不相等，因此，一级相变有热效应和体积效应。除了部分有序化相变外，固态相变均为一级相变。

相变时新旧两相化学位相等，并且化学位一级偏微商也相等，只是二级偏微商不相等，这样的相变称为二级相变。

$$\left. \begin{aligned} \mu^\alpha &= \mu^\beta \\ \left( \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} \right)_p &= \left( \frac{\partial \mu^\beta}{\partial T} \right)_p \\ \left( \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p} \right)_T &= \left( \frac{\partial \mu^\beta}{\partial p} \right)_T \\ \left( \frac{\partial^2 \mu^\alpha}{\partial T^2} \right)_p &\neq \left( \frac{\partial^2 \mu^\beta}{\partial T^2} \right)_p \\ \left( \frac{\partial^2 \mu^\alpha}{\partial p^2} \right)_T &\neq \left( \frac{\partial^2 \mu^\beta}{\partial p^2} \right)_T \\ \frac{\partial^2 \mu^\alpha}{\partial T \partial p} &\neq \frac{\partial^2 \mu^\beta}{\partial T \partial p} \end{aligned} \right\} \quad (1-2)$$

因为  $\left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T}$

$$\left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = V k, \quad k = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V \alpha, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

所以  $S^\alpha = S^\beta$

$$V^\alpha = V^\beta$$

$$C_p^\alpha \neq C_p^\beta$$

$$\alpha^\alpha \neq \alpha^\beta$$

式中， $k$  为压缩系数； $\alpha$  为膨胀系数； $C_p$  为热容。

可见，二级相变时没有熵和体积变化，只有热容的不连续变化以及压缩系数和膨胀系数的变化。

大多数的固态相变属于一级相变，一部分有序化相变、磁性相变以及超导态相变属于二级相变。

### 1.1.3 按原子迁移情况分类

按照相变时原子迁移情况，可将固态相变分为扩散型相变、非扩散型相变和半扩散型相变三类。

(1) 扩散型相变 相变依靠原子或离子扩散完成的称为扩散型相变。扩散型固态相变应满足温度足够高、原子或离子的活动能力足够强和扩散时间足够长这些条件。一般相变温度越高,原子或离子的活动能力越强,扩散距离也就越远。典型的扩散型相变如钢中的共析相变(珠光体相变)、平衡脱溶沉淀、调幅分解等。

扩散型相变的特点:a.相变过程中不仅有原子或离子扩散,而且相变的速率受扩散速度控制;b.母相和新相的化学成分不同;c.母相和新相的比体积不同导致体积变化,但宏观形状不变。

(2) 非(无)扩散型相变 相变过程中原子或离子不发生扩散,这种类型的相变称为非(无)扩散型相变。典型的非扩散型相变如钢中的马氏体相变, $ZrO_2$ 陶瓷中 $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ 的低温马氏体相变等。

非(无)扩散型相变的相变机理比较复杂,到目前为止还存在许多争议甚至是未知的难题。一般认为,非(无)扩散型相变的速率很快,相变温度又很低,新相的形核和长大不可能靠原子或离子的扩散来完成。

非扩散型相变的特点:a.相变过程中无原子或离子扩散,而且相变的速率极快;b.母相和新相的化学成分相同;c.相变过程中母相和新相存在确定的晶体学位向关系;d.母相和新相的比体积不同导致体积变化,同时也有切变导致的宏观变形。

(3) 半扩散型相变 相变过程中既有点阵原子或离子切变,也有溶质原子或离子扩散的相变,称为半扩散型相变。半扩散型相变一般发生在冷却相变温度区域的中温区,也称中温相变。

钢中贝氏体相变是典型的半扩散型相变,相变时点阵原子铁原子发生无扩散的某种切变,而溶质原子碳原子可以发生扩散。因此,一方面贝氏体相变既有珠光体扩散型相变的特征,又有马氏体共格切变的特征;另一方面也决定了贝氏体相变具有复杂性和产物多样性。正因为如此,到目前为止贝氏体相变机制还存在诸多争议。

### 1.1.4 按相变方式分类

按照相变方式可将固态相变分为有核相变和无核相变。

有核相变的新相是通过形核-长大方式进行的,新相的核可以在母相中均匀形成,也可以在母相的某些有利于形核部位(如相界、晶界或缺陷处等)形成,晶核形成后不断长大完成相变过程。大部分固态相变均属于有核相变。

无核相变从固溶体中的成分起伏开始,通过成分起伏形成无明显界限的高浓度区和低浓度区,依靠上坡扩散使浓度差增大,最终导致一个单相固溶体分解为成分不同而点阵结构相同的以共格界面相联系的两相,这种相变称为无核相变。调幅分解就是典型的无核相变。

综上,图1-3(见下页)给出了金属或合金固态相变的分类。

## 1.2 固态相变的一般特征

金属的固态相变与其凝固过程一样,也是以新相和母相的自由能差作为相变的驱动力。大多数金属固态相变都存在形核和核长大两个基本过程,并且遵循金属结晶过程的一般规律。所不同的是固态相变的新相是在固态下形成,因此具有不同于液态金属结晶过程的一系列特点。

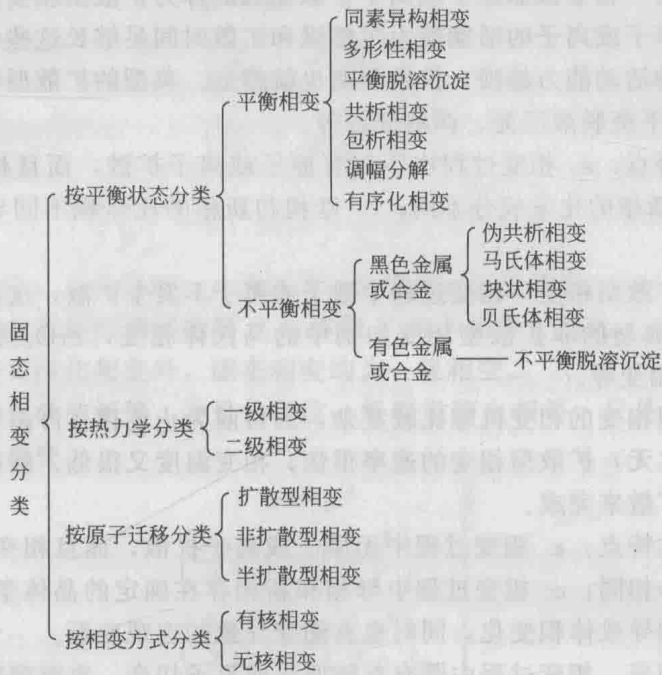


图 1-3 固态相变的分类

### 1.2.1 相界面

金属固态相变时，新相与母相的公共区域构成了两相的界面。由于新相和母相晶体结构不同，相界面处的原子排列必然比较混乱。相界面结构取决于相界面上晶体学匹配程度，它对新相的形核和核长大以及相变后材料的显微组织形态都有很大影响。与液态金属结晶时液-固相界面不同，固态金属或合金相界面按其结构不同可分为共格界面、半共格（部分共格）界面和非共格界面三类，如图 1-4 所示。

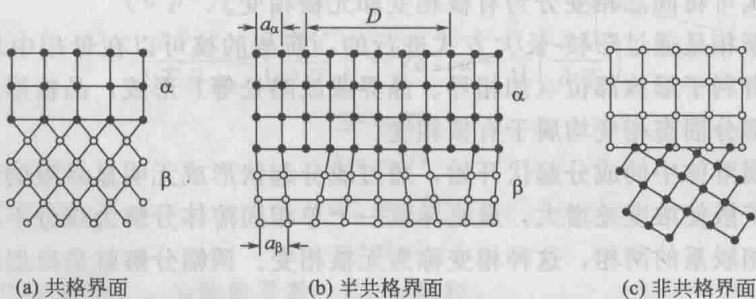


图 1-4 固态相变界面结构示意图

为了表征新相和母相相界面上的原子排列匹配程度，引入错配度的概念。错配度是指新相和母相相界面处原子间距的相对差值，用符号  $\delta$  表示。若以  $a$  表示其中一相沿平行于界面的晶向上的原子间距， $\Delta a$  表示两相在此方向上的原子间距之差，则错配度  $\delta$  可以表示为：

$$\delta = \frac{\Delta a}{a} \quad (1-3)$$

(1) 共格界面 共格界面是指新相和母相相界面上的原子排列完全匹配，此时相界面上的原子同时位于两相点阵的节点上并为两相所共有，这种界面称为共格界面，如图 1-4(a)

所示。一般地,只有孪晶面才是理想的共格界面。实际上,新相和母相的点阵总是有差别的,要么点阵结构不同,要么点阵参数不同,因此,一旦新相和母相完全共格,必将在相界面处产生弹性应变。若新相和母相之间的共格联系依靠正应变维持,则称为第一类共格;若以切应变来维持则称为第二类共格,如图1-5所示。

从图1-5中可以看出,共格界面两侧都有一定的畸变。图1-5(a)所示为正应变,界面处一侧受压缩,另一侧受拉伸;图1-5(b)所示为切应变,界面附近有晶面弯曲。

共格界面特点:a.共格界面的错配度 $\delta$ 相对较小,界面处原子匹配程度相对较好,界面能相对也较小;b.因界面附近有畸变,所以弹性畸变能较大;c.新相和母相有确定的晶体学位向关系,新相往往沿着母相一定晶面形核长大,这个晶面通常称为惯习面(惯析面)。

(2) 半共格界面 由式(1-3)可以看出,错配度 $\delta$ 越大,则弹性应变能也越大。当 $\delta$ 增大到一定程度时,也就是弹性应变能增大到一定程度时,超过了母相的屈服极限,将导致母相产生塑性变形。塑性变形的结果是母相中产生一定量的位错( $D$ 为一组刃型位错的间距),以降低界面的弹性应变能。位错的出现,必然导致新相和母相界面的原子由完全匹配的共格,变成部分地保持匹配,这种界面称为半共格界面,如图1-4(b)所示。

半共格界面特点:a.和共格界面比,半共格界面的错配度 $\delta$ 相对较大,界面处原子匹配程度相对较差,界面能相对也较大;b.因界面附近的畸变比共格界面相对减小,所以弹性畸变能也相对较小;c.新相和母相仍然有确定的晶体学位向关系,因此也有惯习面。

(3) 非共格界面 当新相与母相的错配度 $\delta$ 很大时,母相塑性变形产生大量的位错,导致相界面原子由完全匹配变成原子排列相差很大,只能形成非共格界面,如图1-4(c)所示。这种界面与大角晶界相似,是由原子不规则排列的很薄的过渡层构成的。

非共格界面特点:a.非共格界面的错配度 $\delta$ 很大,界面处原子完全不匹配,可以看做是两相原子不规则排列的过渡层,界面能相对也较大;b.界面附近也有一定的畸变,但弹性畸变能较小;c.新相在形核长大过程中,与母相无确定的晶体学位向关系和惯习面。

新相和母相若保持共格或半共格界面时,它们之间必然有确定的晶体学位向关系;反过来,有确定的晶体学位向关系的新相和母相,其界面不一定保持共格或半共格关系,但没有确定的晶体学位向关系的新相和母相,其界面一定是非共格界面。

一般认为:错配度 $\delta < 0.05$ 时新相和母相可以构成完全共格界面; $\delta > 0.25$ 时新相和母相构成非共格界面;错配度在 $0.05 < \delta < 0.25$ 范围时,则形成半共格界面。

固态相变时新相和母相的界面能与界面结构和界面成分有关。界面上原子排列不规则会导致界面能升高。共格界面的界面能约为 $0.1\text{J}/\text{m}^2$ ;半共格界面的界面能不超过 $0.5\text{J}/\text{m}^2$ ;非共格界面的界面能则为 $1.0\text{J}/\text{m}^2$ 左右。此外,界面还有吸附溶质原子的作用,因为溶质原子若在晶格中存在,会引起晶格畸变而产生应变能,而当溶质原子在晶界处分布时,则会使界面应变能降低,如图1-6(a)所示。因此,溶质原子总是趋向于在晶界处偏聚而不是均匀分布的,如图1-6(b)所示。由于界面的吸附作用,使总的界面自由能降低。

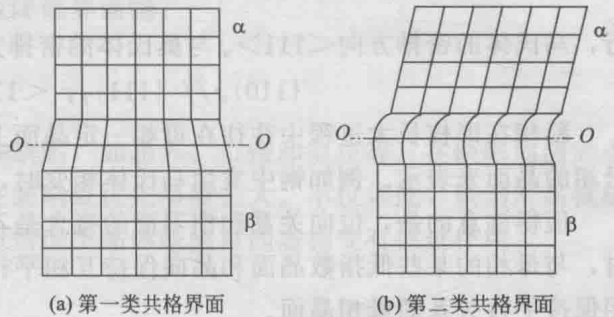


图1-5 第一类共格界面和第二类共格界面示意图



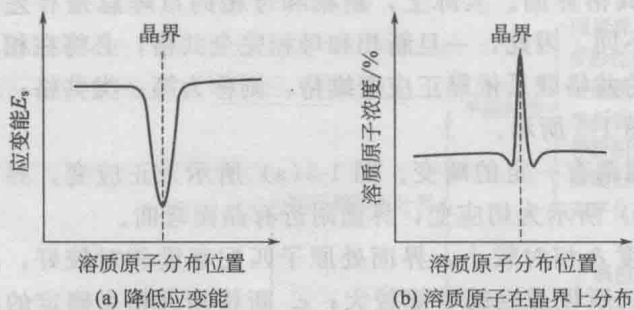


图 1-6 溶质原子在晶界上的不均匀分布

## 1.2.2 惯习面

为了减少新相与母相之间的界面能，新相在形核长大时通常和母相以原子密度大的低指数晶面保持互相平行，也就是与母相保持一定的晶体学位向关系。例如钢中马氏体相变时，新相马氏体与母相奥氏体有确定的晶体学位向关系，即马氏体的密排面  $\{110\}_\alpha$  与奥氏体的密排面  $\{111\}_\gamma$  平

行，马氏体的密排方向  $\langle 111 \rangle_\alpha$  与奥氏体的密排方向  $\langle 110 \rangle_\gamma$  平行，记为：

$$\{110\}_\alpha // \{111\}_\gamma; \langle 111 \rangle_\alpha // \langle 110 \rangle_\gamma$$

新相在形核长大过程中往往在母相一定晶面上开始形成，这个晶面称为惯习面，通常用母相的晶面来表示。例如钢中发生马氏体相变时，新相马氏体的惯习面为  $\{111\}_\gamma$ 。

值得注意的是，位向关系和惯习面的概念是不同的：位向关系强调的是新相在形核长大时，与母相的某些低指数晶面和晶向保持互相平行的这样一种关系；而惯习面强调的是与新相保持平行关系的母相晶面。

## 1.2.3 应变能

金属固态相变时，由于新相与母相的比体积不同，导致新相形成时的体积变化受到周围母相的约束而产生弹性应力和应变（图 1-7），导致系统额外产生一项弹性应变能。

除了因比体积不同产生的应变能之外，新相和母相还因形成共格界面或半共格界面产生弹性应变能。当然，共格界面的弹性应变能比半共格界面大，而非共格界面的弹性应变能可以忽略。之所以关注弹性应变能，是因为弹性应变能与界面能一样，都对相变起阻碍作用。因比体积差引起的弹性应变能与新相粒子的几何形状有关。若用  $E_0$  表示球状新相单位质量的弹性应变能， $E_s$  表示其他形状新相单位质量的弹性应变能，图 1-8 给出了新相形状与弹性应变能的关系。可见，球状新相的弹性应变能最大，盘（片）状新相的弹性应变能最小，针（棒）状弹性应变能居中。

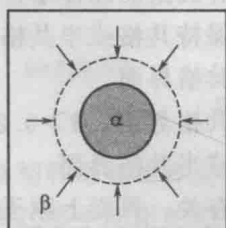


图 1-7 新相膨胀引起的应变示意图

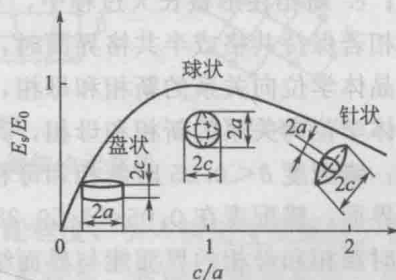


图 1-8 新相形状与应变能关系

由上述分析可知，固态相变的阻力应包括界面能和应变能两项，新相和母相的界面类型对应变能和界面能的影响是不同的。当新相和母相界面共格时，可以降低界面能，但导致共格应变能增大；当新相和母相界面不共格时，新相应变能最低，但界面能较高。一般认为，