

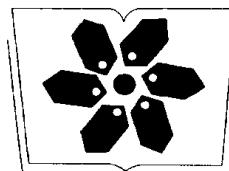
第二版

毛氏体相变与毛氏体

徐振耀 著

科学出版社

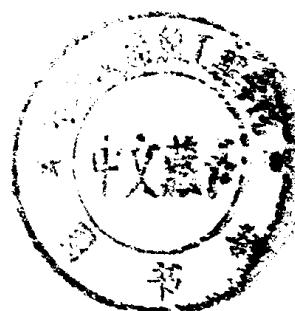
432632



中国科学院科学出版基金资助出版 国家自然科学基金委员会资助出版

马氏体相变与马氏体 第二版

徐祖耀 著



00452862

科学出版社

1999

内 容 简 介

本书是在第一版的基础上经扩充、改编、更新之后的第二版。本书共十二章。第一至五章主要论述铁基合金、有色合金、陶瓷及其他无机非金属材料中的马氏体相变，钢的马氏体结构、形态、性质及其应用；第六至八章重点介绍马氏体相变热力学、动力学及晶体学；第九至十二章主要阐述应力和形变对马氏体相变的影响、马氏体的形核和长大、马氏体相变中的非线性物理及形状记忆效应。

本书可供从事材料科学、金属学、冶金学等研究的科技人员及高等院校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

马氏体相变与马氏体 第二版 /徐祖耀著.-2 版.-北京：科学出版社，1999

ISBN 7-03-006748-7

I. 马… II. 徐… III. 马氏体相变 IV. TG151. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 12224 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980 年 3 月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1999 年 9 月第 二 版 印张：28 1/2

1999 年 9 月第三次印刷 字数：754 000

印数：13 061—14 460

定价：58.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换(科印))

再 版 前 言

本书初版(1980年第一次印刷,1981年第二次印刷,共万余册)由科学出版社出版后不久即脱销。近10余年来马氏体相变的研究和应用又有重要进展,本书作者及其合作者也作出了一些研究成果。为使本书在数量上和质量上更加满足读者的需要,作者于1991年开始着手对本书作进一步修订,准备再版,历时数载,终于成稿。

在再版中,增补了三章,即“铁基合金中的马氏体相变”(第二章),“陶瓷及其他无机非金属材料中的马氏体相变”(第五章)和“马氏体相变中的非线性物理”(第十一章);将初版中四章重新撰写,即原第二章“有色合金马氏体及弹性马氏体”改写成为第四章“有色合金中的马氏体相变”,原第四章“马氏体相变热力学”改为第六章,原第六章“马氏体相变晶体学”改为第八章,以及原第十章“形状记忆效应”全部重写;另外四章,即原第一章“马氏体相变综述”,原第五章“马氏体相变动力学”(改为第七章),原第七章“应力和形变对马氏体相变的影响”(改为第九章)和原第八章“马氏体的形核及长大模型”(改为第十章“马氏体的形核和长大”)作了大部分改写,取消了原第九章“催化作用和逆转变”。例如在第一章中增加了“马氏体相变的定义”、“马氏体相变研究的进展”和“马氏体相变的应用”等内容,将“马氏体相变的类型”一节重新改写,取消了“奥氏体的热稳定化”一节,将其及原第九章内容经精简并入第七章“马氏体相变动力学”,使其内容更加

充实,结构更趋合理.

在本书初版中曾初步总结了 1977 年 11 月以前已发表的有关文献,包括引用了第一届国际马氏体相变会议(1976 年在日本神户召开)论文集中的有关资料. 以后国际马氏体相变会议(ICOMAT)相继于 1978 年(前苏联)、1979 年(美国)、1982 年(比利时)、1986 年(日本)、1989 年(澳大利亚)、1992 年(美国)和 1995 年(瑞士)召开; 作者以国际顾问委员会成员的身份自 1986 年以来有幸参加历届会议,并应邀参加于 1996 年在美国伊利诺伊大学召开的国际切变相变会议,所获资料甚为丰硕(包括历届 ICOMAT 文集). 若以 1924 年 Bain 对马氏体的研究作为起点, 马氏体相变研究已历经 70 余年. 这一“古老”课题的研究至今不但经久不衰,且不断发展, 成果累累. 在本书再版中不可能覆盖有关文献的内容, 只能作必要的补缺, 如增加陶瓷及其他无机非金属材料中的马氏体相变, 择要增补作者自己工作的成果, 以及凭主观选取了一些新的、较重要的内容. 作者深感写书工作平添额外艰辛, 以古稀之年, 鼓足勇气和毅力, 甘受个中滋味; 但愿能为科教兴国尽力, 引为慰藉. 本书再版中未能尽善之处, 幸希读者指正.

徐祖耀

1999 年 6 月

前　　言

谨以此书献给为祖国四个现代化、在材料及热处理的科学战线上奋力征战的同业们。

本书概略地总结五十年来人们对马氏体相变及相变产物——马氏体的研究进展。全书分十章，前三章为综述，着重介绍基本规律并联系生产实际；后七章为分论，侧重理论分析和专题评述。在相变晶体学一章（第六章）内删略了需要较多晶体学知识的内容，只叙述晶体学梗概。鉴于目前对马氏体相变机制的研究尚不成熟，有关这方面的内容分别在晶体学（第六章）和形核模型（第八章）内讨论，不另立一章。各章之间互有联系但基本上各章又自成体系，可供独立阅读。全书引用文献（1977年11月以前）千余篇，有的仅一提而过，有的则较详转录；限于作者水平，取舍之间或有不当之处，评述难免有管窥之见；有待广采众议，再作补正。

写作此书虽酝酿已久，但起草于数年前条件困难之际，定稿于坎坷病患之中（有时甚至辗转挣扎勉强执笔），每以读者的殷切期望引为有力的鞭策。承出版社及朋友们的真诚鼓励与盛情帮助，金相照片的摄制和翻拍又得到多方面的支援，使书稿于1978年春如期完成；周济源同志为本书的出版付出了大量的劳动；均谨此致谢。

作者以本书能在伟大祖国国庆三十周年之际作为献

礼而出版感到无限欣幸，但又以本书水平未能满足读者的要求而深自惶愧。热忱地企望读者对本书多加教正，愿共同为壮丽的科学事业而奋发努力。

徐祖耀

一九七八年，上海

目 录

再版前言

前言

| | |
|--|-----|
| 第一章 绪论 | 1 |
| 1-1 概述 | 1 |
| 1-2 马氏体相变的特征 | 7 |
| 1-3 马氏体相变的开始和停止 | 16 |
| 1-4 马氏体相变的定义 | 40 |
| 1-5 马氏体相变的类型 | 46 |
| 1-6 马氏体相变研究的进展 | 62 |
| 1-7 马氏体相变的应用 | 69 |
| 参考文献 | 71 |
| 第二章 铁基合金中的马氏体相变 | 83 |
| 2-1 概述 | 83 |
| 2-2 低碳钢马氏体相变中碳的扩散 | 84 |
| 2-3 低碳条状马氏体组织及其韧性 | 89 |
| 2-4 奥氏体状态对 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 马氏体相变的影响 | 100 |
| 2-5 残余奥氏体的等温 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 马氏体相变 | 120 |
| 2-6 面心立方 $\gamma \rightarrow$ 密排六方 ϵ 相变 | 133 |
| 参考文献 | 139 |
| 第三章 钢中马氏体的结构、形态、性质及其应用 | 145 |
| 3-1 概述 | 145 |
| 3-2 钢中马氏体的晶体结构 | 146 |
| 3-3 一般钢中马氏体的形态 | 153 |
| 3-4 铬镍不锈钢及高锰钢马氏体的形态 | 188 |
| 3-5 Fe-Ni 及 Fe-Ni-C 合金的相变马氏体和形变马氏体 | |
| | 195 |

| | |
|---|------------|
| 3-6 马氏体的力学性质 | 213 |
| 3-7 高碳马氏体内的微裂缝 | 237 |
| 3-8 马氏体的应用 | 248 |
| 参考文献..... | 261 |
| 第四章 有色合金中的马氏体相变..... | 269 |
| 4-1 概述 | 269 |
| 4-2 铜合金中的马氏体相变 | 276 |
| 4-3 Ni-Ti 基合金中的马氏体相变..... | 321 |
| 4-4 其他合金中的马氏体相变 | 341 |
| 参考文献..... | 363 |
| 第五章 陶瓷及其他无机非金属材料中的马氏体相变..... | 374 |
| 5-1 概述 | 374 |
| 5-2 ZrO ₂ 的马氏体相变 | 379 |
| 5-3 CeO ₂ -ZrO ₂ 的马氏体相变 | 385 |
| 5-4 Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ 的马氏体相变 | 396 |
| 5-5 其他无机非金属材料的马氏体相变 | 405 |
| 5-6 含 ZrO ₂ 陶瓷马氏体相变的尺寸效应 | 414 |
| 5-7 等温 $t \rightarrow m$ 相变 | 419 |
| 参考文献..... | 424 |
| 第六章 马氏体相变热力学..... | 430 |
| 6-1 概述 | 430 |
| 6-2 Fe-C 合金马氏体相变热力学 | 433 |
| 6-3 Fe-X 系 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 马氏体相变热力学 | 460 |
| 6-4 纯铁马氏体相变($\gamma \rightarrow \alpha'$)热力学 | 476 |
| 6-5 Fe-X-C 合金马氏体相变热力学 | 479 |
| 6-6 铜基合金马氏体相变热力学 | 500 |
| 6-7 含 ZrO ₂ 陶瓷马氏体相变热力学 | 521 |
| 6-8 $fcc(\beta \text{ 或 } \gamma) \rightarrow hcp(\epsilon)$ 马氏体相变热力学 | 526 |
| 6-9 热弹性马氏体相变的一些热力学处理 | 534 |
| 参考文献..... | 546 |

| | |
|--------------------------------|-----|
| 第七章 马氏体相变动力学 | 556 |
| 7-1 概述 | 556 |
| 7-2 变温相变动力学 | 558 |
| 7-3 等温相变动力学 | 565 |
| 7-4 变温与等温相变动力学之间的相关性, 动力学的普适方程 | 582 |
| 7-5 爆发型相变动力学 | 588 |
| 7-6 表面马氏体 | 590 |
| 7-7 奥氏体的热稳定化 | 593 |
| 7-8 奥氏体的催化作用 | 611 |
| 参考文献 | 624 |
| 第八章 马氏体相变晶体学 | 630 |
| 8-1 概述 | 630 |
| 8-2 马氏体相变晶体学的经典模型 | 632 |
| 8-3 晶体学的矩阵处理 | 637 |
| 8-4 马氏体相变晶体学的原始表象(唯象)理论 | 652 |
| 8-5 马氏体相变晶体学的现代理论 | 673 |
| 8-6 群论的应用 | 681 |
| 参考文献 | 686 |
| 第九章 应力和形变对马氏体相变的影响 | 690 |
| 9-1 概述 | 690 |
| 9-2 应力和形变诱发马氏体相变 | 693 |
| 9-3 奥氏体的力学稳定化 | 700 |
| 9-4 相变塑性 | 704 |
| 9-5 应力和形变对逆相变的影响 | 710 |
| 9-6 氢致脆 | 718 |
| 参考文献 | 721 |
| 第十章 马氏体的形核和长大 | 725 |
| 10-1 概述 | 725 |
| 10-2 经典非均匀形核模型 | 729 |

| | |
|--------------------------------|------------|
| 10-3 层错形核 | 738 |
| 10-4 现代形核模型 | 750 |
| 10-5 外场对形核的影响 | 774 |
| 10-6 马氏体的长大 | 779 |
| 参考文献 | 790 |
| 第十一章 马氏体相变中的非线性物理 | 797 |
| 11-1 概述 | 797 |
| 11-2 孤立子理论及其应用 | 799 |
| 11-3 相界面模型 | 807 |
| 11-4 马氏体预相变 | 817 |
| 参考文献 | 820 |
| 第十二章 形状记忆效应 | 824 |
| 12-1 概述 | 824 |
| 12-2 材料中呈现形状记忆效应的条件 | 831 |
| 12-3 形状记忆合金的力学行为 | 838 |
| 12-4 影响形状记忆效应的因素 | 859 |
| 12-5 形状记忆效应的热力学和动力学 | 881 |
| 参考文献 | 892 |

第一章 绪 论

1-1 概 述

劳动人民在生产实践中很早就认识到,将钢淬火会使钢变硬。据历史记载和对出土文物的分析,我国最早在西汉时期就已进行了钢的淬火。河北易县武阳台村燕下都遗址出土的战国钢件,经检验得出其金相组织是经淬火处理的马氏体^[1]。辽阳三道壕出土的西汉钢剑^[2]、满城刘胜墓出土的部分刀剑^[3]都具有淬火马氏体组织。图 1-1 示出三道壕出土的西汉钢剑的显微组织——马氏体^[2]。《史记·天官书》载有“水与火合为淬”,《汉书·王褒传》也载有“巧冶铸干将之补,清水淬其锋”;三国时蒲元对淬火介质及淬火的规律已有所了解(《太平御览》三百五十卷〈蒲元传〉)^[3]。直至 19 世纪后期,人们才知道,钢经加热和冷却时,其内部组织改变,由一种相改变为另一种相。为了纪念对 Fe-C 相图的建立作出贡献的英国科

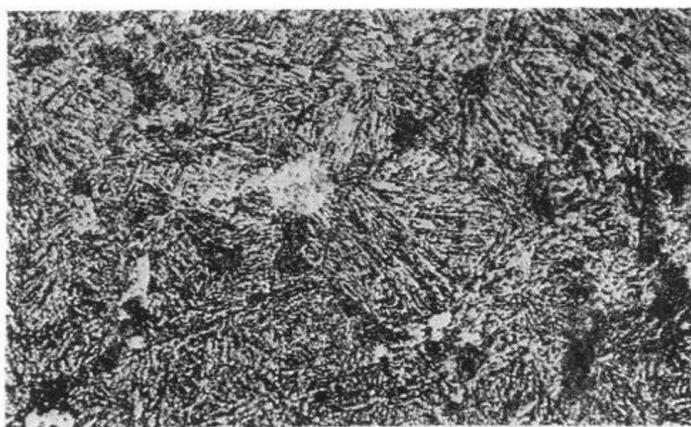


图 1-1 三道壕出土的西汉时代钢剑的显微组织——马氏体 450×

学家 Robert Austen, 将钢在高温时所呈现的相命名为奥氏体 (austenite). 1895 年法国学者 Osmond 为荣誉志念德国金相先驱者 Adolph Martens, 将钢经淬火冷却后的组织命名为马氏体 (martensite)^[4]. 美国学者 Howe 于 1888 年曾称钢的淬火组织为 “hardenite”, 但此专用术语未能流通^[5]. 1929 年 Sauveur 和周志宏将电解铁淬入水银, 得到马氏体组织(表层)^[6](以后的实验^[7]揭示, 纯铁必须以大于 10^5 °C/s 的冷速淬火, 才能淬成马氏体). 随后, 在铁合金(Fe-Ni, Fe-Mn)及在具有同素异构的有色金属, 诸如 Ce, Co, Hf, La, Li, Hg, Tl, Ti, Pu, U 及 Zr 等纯金属中发现马氏体相变^[8]. 1938 年, Greninger 和 Mooradian^[9]发现 Cu-Zn 合金中的马氏体, 以后在 Au-Cd, Cu-Al, Cu-Sn, In-Tl, Au-Mn, Ag-Cd, Ag-Zn, Ti-Ni 及 Ni-Al 金属间化合物中都确认具有马氏体相变^[10]. 1963 年 Wolten 首次建议 ZrO_2 中四角(正方)→单斜相变为马氏体相变^[11], 含 ZrO_2 陶瓷的马氏体相变逐步获得普遍认可^[12]. 钙钛矿型氧化物 $PbTiO_3$, $BaTiO_3$ 和 $K(Ta, Nb)O_3$ (KTN)^[13, 14], 超导化合物 V_3Si ^[13, 15], $V_{54-x}Ru_{46} \cdot OS_x$ 和 $V_{54}Ru_{46-x} \cdot OS_x$ ^[16], 水泥的重要组成 $2CaO \cdot SiO_3$ 及 $2SrO \cdot SiO_3$ ^[17], 一些无机化合物如 RbI, $RbNO_3$, KNO_3 , MnS , BaS , NiS , $MgSiO_3$, KNO_3 等^[18, 19], 以及高 T_c 超导氧化物 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ^[14] 和 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 等, 有的已被确认其中存在马氏体相变(如 $PbTiO_3$), 有的被认为可能存在马氏体相变, 但有待进一步确认. 迄今, 存在马氏体相变的材料已从高、中碳钢延伸到多种材料——纯金属、铁合金、低碳钢、有色合金(包括金属间化合物)、 ZrO_2 及含 ZrO_2 陶瓷、电介质、铁电材料、半导体、超导材料、非金属化合物, 甚至高压 He 及蛋白质等. 不同材料中的马氏体显示不同组织形态(有些颇有类似, 如内部孪晶)、特性和应用价值^[20].

由于工业生产中广泛地应用钢的淬火, 因此对钢中马氏体相变和马氏体形态与性能的研究首先得到重视, 并由此已积累了较丰富的知识. 人们对有色合金和陶瓷等马氏体相变的研究也多借鉴于此.

钢的淬火和马氏体相变具有密切的关系。在此需就下列问题先加以说明：

1) 钢的淬透性是表征钢淬成马氏体的能力，它和马氏体相变本身无关。

2) 钢在淬火时开始形成马氏体的温度(M_s)往往决定淬至室温时钢内含有马氏体及残余奥氏体的相对量。钢的淬透性较大的，其 M_s 温度往往较低(加硼能增加淬透性的， M_s 就不一定较低)。

3) 钢的淬火冷却速度不但和淬透性有关，也往往影响淬火后钢内的残余奥氏体量。

4) 钢件经淬火后的变形和开裂问题和工件在淬火加热及冷却时内部所形成的应力有关，而且和马氏体的形成也有关连。

在生产实践中，我们知道一定成分的钢经一定温度加热后具有一定的淬透性。在淬火冷却时，必须超过一定的冷却速度(临界冷却速度)才可能形成马氏体(淬至室温时不一定全部得到马氏体，可能还有部分残余奥氏体)，为淬成马氏体所需的临界冷却速度愈大，钢的淬透性就愈小。含碳在0.8%以下的钢，含碳量愈低，淬成马氏体所需的临界冷却速度愈大，即淬透性愈小。假如淬火时冷却速度小于临界冷却速度，如所用淬火介质的冷却能力不够大，或者在淬火冷却时在空中的预冷时间过长，淬火时在马氏体开始形成的温度(M_s)以上，就已先形成了部分或全部(当冷却速度过小时)非马氏体组织(铁素体、珠光体、贝氏体等扩散性相变产物)，则淬火后得到的马氏体数量就少，或者(当冷却速度过小时)得不到马氏体。所谓淬透性，即形成马氏体的能力，或者说避免形成珠光体等扩散性相变的能力，其和扩散性相变有关，但和马氏体相变本身无关。

钢在淬火时开始形成马氏体的温度(M_s)主要随奥氏体的成分(尤其是碳)而改变。含碳(及合金元素)愈高，其 M_s 温度愈低，见图1-2。同时，一般钢在淬火冷却时形成马氏体的数量随温度下降而增多；这样，钢的 M_s 温度愈高，淬火时由 M_s 冷至室温的温度范围愈大，淬至室温所形成的马氏体数量也就愈多，未经转变、因

而残留下奥氏体(残余奥氏体)的数量就愈少,见图 1-2.因此钢经淬火到室温时形成马氏体的数量就主要决定于钢的 M_s 温度(也即主要决定于奥氏体的含碳量).

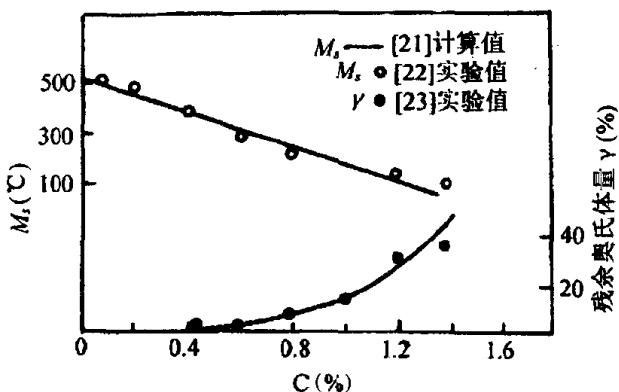


图 1-2 Fe-C 合金(碳钢)的 M_s 温度和淬至室温时的残余奥氏体量

淬透性较大的高碳高合金钢在空冷时就能避免产生珠光体而得到马氏体,但由于其 M_s 温度较低,淬至室温时的残余奥氏体含量可高达 20% 以上. 中等淬透性的钢,在不大的冷却速度淬火(如淬油)时也能避免形成铁素体和珠光体,而形成马氏体,其 M_s 温度不高,淬至室温时还有一些残余奥氏体未经转变. 含碳低于 0.4% 的钢,淬透性较小,需较大的淬火冷速(如 0.2% C 钢需很快淬至盐水)才能避免形成铁素体和珠光体,得到马氏体. 由于其 M_s 较高,淬至室温后只含很少量的残余奥氏体. 残余奥氏体可经冷处理或经一定温度回火(催化处理)后继续转变为马氏体. 含碳不高,但含合金量很高的钢,如 18Cr-8Ni 不锈钢,其 M_s 低于室温,淬至室温时仍保留全部奥氏体,故称奥氏体钢. 含碳很低的特殊高合金钢,其淬透性大而 M_s 较高,经不大冷速淬火至室温后,得到全部的马氏体. 因此在一些特殊合金钢中,因含有不同的合金元素及数量又有它特有的规律性.

淬火冷却速度除和钢的淬透性有关外,对马氏体相变本身也具有影响. 在保证能淬成马氏体条件下,即在大于临界冷速淬火的条件下,淬火冷速愈大,往往得到略多量的马氏体(较少的残余奥

氏体)；相反，淬火冷速愈小，往往形成略少的马氏体(较多的残余奥氏体)，这是由于在淬火过程中奥氏体经在不同温度停留后显示转变为马氏体的稳定化作用，也可能由于快速淬火时产生较大的内应力有助于马氏体的形成所致。

工件经淬火后有时会变形和开裂，这是由于工件的形状尺寸的关系(形状复杂或局部尺寸变化过大)，或工件内部存在组织的不均匀性(如存在大的夹杂物、碳化物或加工裂纹)，或由于设备和工艺上操作原因使工件在加热和冷却过程中各部分的温度很不均匀引起大的应力所致；部分地由于形成马氏体的先后不一，因而在工件内部产生应力所致。也和高碳马氏体的脆性以及高碳马氏体形成时产生显微裂纹(或在夹杂物、碳化物附近形成微裂纹)有关。当工件内保留略多的残余奥氏体时，就能减少变形和开裂，这是由于奥氏体的范性较大，能避免应力过分集中，也由于形成马氏体量较少，减少了应力、脆性(及微裂纹)的缘故。因此，除设法在加热和冷却时使工件各部分减小温度的不均匀性以外，利用增加奥氏体的含量，可以减少工件的变形和开裂；也可以由改变马氏体的成分和形态以增加马氏体的韧性和减少微裂纹的数目来避免或减少开裂。

1924 年美国学者 Edgar Bain 在他的经典性论文“马氏体的本质”中^[24]，阐述钢中形成马氏体时，表面呈折皱(浮突)，并提出面心立方-体心立方(当时他将钢中马氏体的晶体结构视作体心立方的铁素体结构)间晶体的对应关系——现称为“Bain 应变”(如图 1-3 所示)，已成为马氏体相变晶体学的重要基础。1926 年由 X 线衍射实验首次揭示钢内马氏体为单相的体心四角(正方)结构^[25](此前，有些学者还猜测钢内马氏体可能为铁素体和碳化物的混合物)。假如人类对马氏体相变的研究从 Bain 的上述工作开始，70 余年来，对马氏体相变的研究不绝如缕，逐步深入；在研究对象上已从铁基合金[包括钢(第二、三章)]、扩展到有色金属和合金(第四章)，以及陶瓷及其他非金属无机材料(第五章)；在研究方法上，以精密的近代设备，如透射电子显微镜(包括高分辨电子显微镜)、

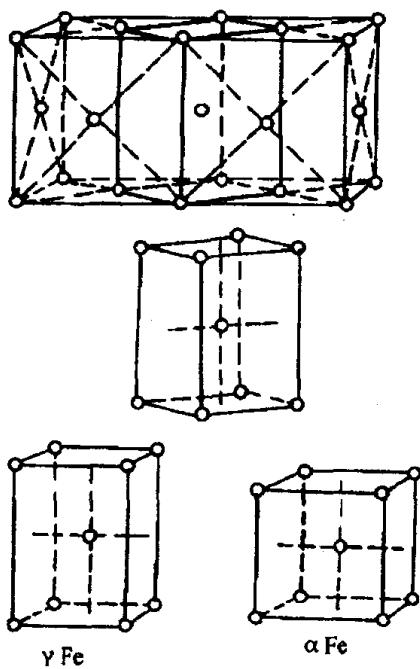


图 1-3 Bain 应变模型: 在面心立方 (γ Fe) 点阵中构成体心四角(正方)点阵(上图)、经 c 轴压缩(a 轴伸长)成为体心立方(α Fe)

分析电子显微镜(包括会聚束技术)、电子衍射仪、电子探针、俄歇谱仪、穆斯堡尔光谱仪、中子幅照及衍射仪、声发射仪、场离子显微镜、原子探针仪、离子探针仪、通道增强显微分析仪(利用电子通道效应测定原子位置的装置)、扫描隧道显微镜(利用量子隧道效应产生的隧道电流所设计的表面分析装置)、原子力显微镜(表面显微检测),以及其他检测物理性和力学性质的新型装置,逐步完善相变的动力学、晶体学、形核和长大的研究,建立了钢的马氏体相变形态学(阐明马氏体各种形态的成因以及对钢的性能的影响),还引入了数理理论,如统

计热力学、群论、孤立子理论研究相变热力学和形核理论,近来量子力学已开始介入马氏体相变的研究.

上述几方面研究既彼此联系,又互相促进.以实验结果为依据,建立物理模型和运用数学的定量处理;或提出数理模型设想对照实验结果,使马氏体相变的研究在更精细的实验基础上进入比较完整的、带有实质性探讨的新阶段.马氏体相变的应用除钢铁的强化外,还在材料的增韧、材料功能(阻尼、介电性等)的开发等方面有颇多建树.70年代利用马氏体相变(及其逆相变)所开发的材料形状记忆效应堪称异军突起,形状记忆材料已成为现代工业中一串光彩夺目的明珠.1976年在日本召开第一次国际马氏体相变会议以来,历届(1978年在前苏联,1979年在美国,1982年在比利