

马氏体转变理论

邓永瑞 著

科学出版社

马氏体转变理论

邓永瑞 著

科学出版社

1993

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书叙述著者研究马氏体转变的一些结果。第一章评述现行形核理论的成就和不足,并建议一个崭新的形核理论。第二、三章以界面推移为中心建立动力学唯象理论。第四章讨论热弹性马氏体长大,着重微观应力状态和整体弹性能分析。附录 I 详述晶体学唯象理论的原理、应用和计算方法。附录 II 为必需的数学力学基础。本书可供材料科学领域大学生、研究生以及科学研究和工程技术人员参考。

马 氏 体 转 变 理 论

马 氏 体 转 变 理 论

责任编辑 林长青

科学出版社出版

北京黄城根北街16

邮政编码:100707

北京市怀柔县黄坎印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1993年1月第一版 开本:850×1168 1/32
1993年1月第一次印刷 印张:8 1/8 插页:精2
平1-770 字数:206 000
印数: 精1-500

ISBN 7-03-003215-2/O·584 (平)

ISBN 7-03-003216-0/O·585 (精)

定价: 压膜平装 9.80 元
纸面精装 11.20 元

前 言

本书的内容是笔者近几年研究马氏体转变的一些结果。早在撰写博士论文时,就企图把实验数据纳入一个理论体系,并受到当时走红的Landau理论的吸引。但很快认识到,尽管这一理论在二级相变上很成功,但一级相变并不存在真正的序参量,勉强使用“应变”或“结构参量”,既不能描述局域的转变状态,又不能描述整体的转变进程。转变体系清楚地分为两部分:“序参量”为1的马氏体和为0的母相,而两者相对量明白地表示转变进程。因而,采用再简单不过的马氏体百分数为自变量的动力学唯象理论,成为第二章的内容。

要使这种与实验“拟合”的理论有生命力,一方面要建立更深刻的理论基础,另一方面能应用于未知数值的定量计算。这个理论用于计算界面推移摩擦时,得到了肯定的定量结果;在物理基础方面,把摩擦函数的准焓和准熵与界面结构及其特征张量 $\mathbf{D}$ ——平面不变应变张量——联系起来,建立了更牢固的基础。从而,表征动力学特点的准焓和准熵,有可能从晶体学参量(通过张量 $\mathbf{D}$)算出,反之亦然。这种把动力学理论与晶体学理论结合起来的尝试,构成了第三章的内容。

马氏体转变就是相界面推移过程,马氏体形核自然被考虑为界面形成或其特征张量 $\mathbf{D}$ 出现并适当分布的过程。换言之,马氏体形核就是由张量为零的母相经骚动(变化的挠率张量表征的形核区)而达到张量规则分布的马氏体、相界面和母相共存状态的过程。张量 $\mathbf{D}$ 在马氏体转变中自始至终起关键作用,其可“稀释”的本质特点,使形核成为低能垒或无能垒过程,同时又提供了晶体学唯象理论的基础。这些讨论构成了第一章的内容。上述顺序是笔者的认识过程,但在介绍时的章节安排,却是马氏体转变的自然

顺序。

第四章讨论马氏体长大，基本上是实验结果的归纳和弹性理论数值计算的尝试。马氏体长大过程基本上受弹性能的控制，其大小、分布、不均匀性和变化趋势，均起重要作用。这一章对局部弹性能采用数值计算，对整体弹性能用实验数据分离求值，虽然各有进展，但这两者尚未完全沟通。将来需在力学家的指教和帮助下，再作深入的研究。

本书不是完善的理论著作，只是探索性理论思考，缺点错误必然甚多，任何批评指正都受欢迎。为勇于攀登的年青材料科学工作者提供一点参考或启发，是撰写本书的初衷。笔者的科学研究得到国家自然科学基金会（No.5860256和59071058）和冶金工业部（军工办和教育司）的大力支持，得到师友的指教和亲人的帮助，不胜感激。作为50年代的大学生和80年代的留学生，笔者是在新中国和党的阳光雨露下成长的，虽然材料科学的道路艰难，在跋涉中时感疲累不堪，时感寂寞难耐，但未敢自惜，总奋力前行，以报答祖国母亲的养育之恩，并无愧于献身科学前辈的侠骨与舍生异域学友的英灵。

本书的主要内容先以英文形式出版（1991.4），以后收到Cohen教授的来信，指教参考资料。对这位前辈大师的学术造诣、道德风范，笔者不胜景仰。在写书过程中弟子应世华和曹国英等同志给予了许多帮助，在此一并致谢。

邓永瑞

1991.12.北京

马氏体转变的基本特点

1. 相变无扩散（点阵对应性）
 2. 转变应变以切应变为主
 3. 两相的界面保持共格
 4. 两相有取向关系
 5. 新相有惯习关系
 6. 能量学有利（低形核能垒）
 7. 转变有可逆性（非经典热力学可逆平衡）
 8. 逆转变有热滞（界面推移摩擦）
- （7, 8为热弹性马氏体转变的特点）

本书主要公式

平面不变应变

$$D = I + d p'$$

$$D = RBS$$

自由能函数

$$F_n = a + b\Omega + c\Omega^2 + e\sigma\Omega$$

动力函数

$$F_d = A + B\Omega + C\Omega^2 + D\Omega^3 + \Omega^4$$

摩擦函数

$$F_r = H_r - TS_r$$

摩擦准熵

$$H_r = -V_m \varepsilon_d \sigma_d$$

摩擦准熵

$$S_r = k \ln \omega$$

$$\omega = (\sum a_i)! / \Pi(a_i!)$$

本书所用符号

R	刚体旋转张量, 正交矩阵
B	Bain畸变张量, 对角矩阵
S	简单切变张量, 行列式值为1的矩阵
I, δ_{ij}	单位矩阵, 单位张量
d	不变面位移矢量
n'	不变面法线矢量
Ω	马氏体百分数
σ	外加应力
H_c	摩擦准焓
S_c	摩擦准熵
V_m	摩尔体积
ε_d	界面中的转变应变
σ_d	界面中引起转变应变的应力
κ	界面熵常数
ω	晶体小面排列成界面的方式总数
M_s	马氏体转变的开始温度
M_f	马氏体转变的完成温度
A_s	逆转变的开始温度
A_f	逆转变的完成温度
T_0	母相与马氏体转变的平衡温度

目 录

前言

马氏体转变的基本特点

本书主要公式

本书所用符号

第一章 马氏体形核理论..... f

1.1 引言 1

1.2 经典形核理论..... 2

1.2.1 均匀形核理论的困难 2

1.2.2 Olson—Cohen模型, 非均匀形核 9

1.2.3 Ahlers模型, 非均匀形核 21

1.2.4 Suezawa—Cook模型, 非均匀形核..... 25

1.3 软模形核理论 27

1.3.1 软模的概念..... 27

1.3.2 Clapp的软模形核模型 28

1.3.3 评论..... 34

1.4 D形核理论 34

1.4.1 概述..... 34

1.4.2 平面不变应变..... 36

1.4.3 马氏体晶胚的弹性应变能..... 40

1.4.4 晶体学唯象理论的基础..... 45

1.4.5 形核模型..... 47

1.4.6 X域和Y偶的形成 49

1.4.7 Y偶的收缩与湮灭 52

1.4.8 X域的收缩与凝聚 55

1.4.9 形核概率..... 58

1.4.10 挠率张量与马氏体形核 63

1.5	预马氏体转变	65
1.6	评论和小结	68
	参考文献	70
第二章	马氏体转变动力学理论	77
2.1	引言	77
2.2	Landau理论和马氏体转变	79
2.2.1	Landau理论和Devonshire理论	79
2.2.2	Falk和Olson-Cohen的处理	82
2.2.3	$D(x)$ 张量和序参量	84
2.3	动力学理论的基本考虑	85
2.4	自由能函数	88
2.4.1	序参量和马氏体百分数	88
2.4.2	自由能函数和平衡态	89
2.5	摩擦函数	90
2.5.1	转变状态方程	90
2.5.2	摩擦力和摩擦函数	91
2.5.3	摩擦准熵和摩擦准熵	92
2.6	动力函数	93
2.6.1	动力函数的极小值和极大值	93
2.6.2	转变循环中的回转点	95
2.7	理论应用的例子: Cu-29%Zn-3%Al合金	97
2.7.1	实验结果	97
2.7.2	理论处理	99
	参考文献	103
第三章	马氏体转变的相界面理论	108
3.1	引言	108
3.2	马氏体转变的晶体学	109
3.3	相界面的推移摩擦	113
3.3.1	现行的理论	113
3.3.2	界面摩擦的本质	115
3.4	界面摩擦的计算	116

3.4.1	Cu-29%Zn-3%Al合金	116
3.4.2	Cu-14%Al-2.5%Ni合金 (Salzbrenner-Cohen)	118
3.4.3	Cu-39.5%Zn合金(Cornelis-Wayman)	119
3.4.4	讨论	122
3.5	相界面的构造	124
3.6	把界面看作弹塑性薄层	127
3.6.1	基本假定	127
3.6.2	准熵的计算	128
3.7	把界面看作晶体结构	129
3.7.1	基本假设	129
3.7.2	准熵的计算	131
3.8	小结	134
	参考文献	136
第四章	马氏体长大理论	140
4.1	引言	140
4.2	马氏体长大过程	141
4.2.1	第一阶段	141
4.2.2	第二阶段	146
4.2.3	第三阶段	149
4.3	弹性能的计算	152
4.3.1	Eshelby的弹性理论	152
4.3.2	计算方法	154
4.3.3	基本假定	156
4.4	自由长大的弹性能	157
4.4.1	总弹性能	157
4.4.2	局域弹性能	158
4.5	限制生长条件下的弹性能	161
4.5.1	厚度方向的长大	161
4.5.2	弹性能分布的不均匀性	162
4.6	分离弹性能	163
4.6.1	步骤	163

4.6.2 例子.....	165
4.7 小结.....	166
参考文献	167
附录 I 马氏体转变的晶体学唯象理论	169
I.1 概述	169
I.2 基本命题.....	171
I.3 求解问题.....	179
I.4 解题步骤.....	186
I.5 计算方法.....	190
I.6 W-L-R理论及B-M理论	200
I.7 B-B-S界面位错理论	203
参考文献	216
附录 II 张量、矩阵和应变	217
II.1 基本概念	217
II.2 矩阵的代数运算.....	220
II.3 线性变换	223
II.4 倒易矢量	228
II.5 不变线矢和不变法矢.....	232
II.6 平面不变应变.....	237
本书著者简介.....	245

第一章 马氏体形核理论

1.1 引言

早期的马氏体,是指钢中淬火得到的坚硬的组织状态,为碳在铁中的过饱和固溶体,呈体心四方点阵。现代的马氏体,是上述概念的推广,指通过马氏体转变机理而生成的产物。马氏体转变机理的最主要特点,是无扩散和切变,此外还有母相和马氏体的点阵有取向关系,马氏体的出现沿母相一定的晶面(惯习关系),以及母相和马氏体在界面上的共格关系等等。马氏体转变可以强化金属,可以细化陶瓷,还是新型合金形状记忆合金的基础,因而其理论和实践意义是巨大的。Cohen教授指出^[1],马氏体转变可能是自然界最为神奇美妙的过程之一。马氏体转变还可能在生理和生命过程中起重要作用^[2]。因而,马氏体转变自然被认为是材料科学中最重要的转变之一,也是研究工作最为活跃的领域之一^[3]。

马氏体转变由形核和长大两过程组成,由于转变的巨大速度(以 10^{-6} s度量),深入细致地观察和实验研究这一过程是很困难的,尤其是形核,因而透彻而系统的了解仍然甚少。相对于马氏体转变的形貌学、晶体学方面的众多实验结果和巨大进展,在热力学、动力学和机理方面的研究和成果相对薄弱。本章将专门研究形核过程,介绍原有的理论,加以分析评价,然后建议一个新的理论模型框架,作为可能的发展方向之一。

马氏体形核理论的现状是不能令人满意的。除早期Cohen等建议的,认为马氏体核是由高温时的晶胚“冻结”形成的观点,为多数材料学家认为不甚可能外,现在有两种流行的理论,一是Olson和Cohen为代表的经典形核理论,基于晶体中的缺陷(位

错、层错)的特殊组态^[4-11],一是Clapp等人的软模理论,基于点阵的热振动和弹性失稳^[12-18]。这两种理论都有缺陷,不能完全令人满意地说明形核过程。

本章的主要目的是介绍一种新的马氏体形核模型,能在一定程度上克服上述两理论的不足,并与两者兼容。这一新理论与马氏体转变的晶体学唯象理论^[19-25]有密切联系,其核心是平面不变应变,认为这一应变在形核和长大过程中均起控制作用。对这新的形核模型有如下的主要考虑:参与形核的是一个较大的原子范围,例如 10^6 个原子的区域,并采取集体的和规则的移动;母相和马氏体之间不是明锐的界面,而是一个渐变和漫散的过渡层,厚度可达上百个原子间距,此层为一低应变的平面不变应变层;马氏体片沿平面不变应变的不变面析出,而平面不变应变又可以“稀释”而降低弹性能,从而降低形核能垒。

本章将先介绍Olson-Cohen经典形核模型^[4],然后是Clapp的软模型核模型^[15],作为两类理论的代表;也简略地提到其他理论模型,最后介绍新形核理论。这仅仅是一个概略的框架,因为这一理论正在发展之中。

1.2 经典形核理论

1.2.1 均匀形核理论的困难

马氏体是一种介稳相,只有通过高温母相经快速冷却才能得到,在适当的温度下回火或时效可转变为平衡相或脱溶出第二相。马氏体作为一个独立的单相,其Gibbs自由能可写作

$$G_m = H_m - TS_m \quad (1.1)$$

其中 G , H 和 S 分别表自由能,焓和熵,下标 m 表马氏体。用下标 p 表母相,则母相的自由能

$$G_p = H_p - TS_p \quad (1.2)$$

在极低的温度下,例如近于绝对零度时, $H_p > H_m$,而在马氏

体转变的温度范围， $S_p > S_m$ 。于是 (1.1) 和 (1.2) 式将显示图1.1的自由能曲线。 T_0 是两相间的热力学平衡温度，但马氏体转变并不开始于 T_0 ，而开始于更低的温度 M_s ，因为需要一个温度间隙（过冷）以产生相变驱动力，来克服转变所伴随出现的两相界面能和弹性应变（畸变）能。

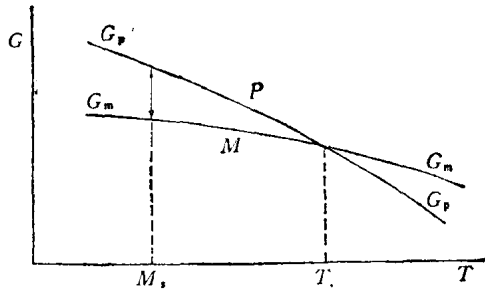


图 1.1 母相和马氏体的自由能曲线

按照Kaufman和Cohen^[7,26-28]的讨论，对于母相中出现一个扁球形的薄片马氏体，如图1.2所示，其自由能变化为

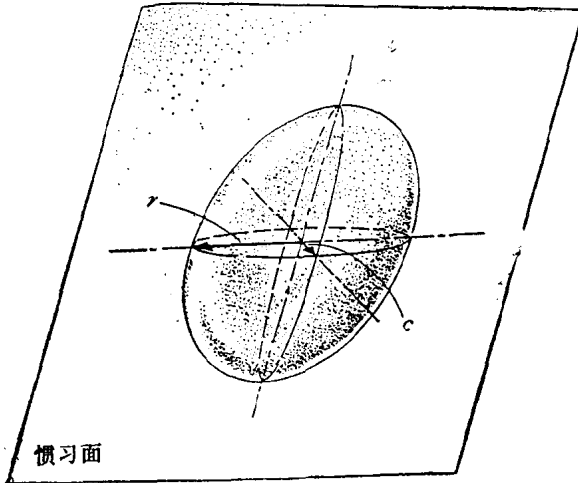


图 1.2 扁球状的马氏体晶胚^[7]

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^2 c \cdot \Delta g + \frac{4}{3} \pi r^2 c \left(\frac{Ac}{r} \right) + 2\pi r^2 \sigma. \quad (1.3)$$

$$A \approx \mu(\gamma^2 + \varepsilon_n^2) \quad (1.4)$$

其中 r 和 c 分别为扁球薄片的半径和半厚, Δg 是单位体积的两相 Gibbs 自由能差, σ 是单位界面面积的界面能, γ 和 μ 分别为转变的切应变量和切变模量, 而 ε_n 是转变的体积应变。(1.4) 式是 Cohen 教授 1980 年 5 月在北京航空学院讲课提出的, 见文献[27]. 更为准确的表示是

$$A = \frac{1}{2} \mu (y_{1z}^2 + y_{2z}^2 + y_{3z}^2) + \mu (\varepsilon_x^2 + \varepsilon_y^2 + \varepsilon_z^2) + \frac{1}{2} \lambda \Delta^2 \quad (1.5)$$

$$\Delta = (1 + \varepsilon_x)(1 + \varepsilon_y)(1 + \varepsilon_z) - 1 \approx \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$$

其中 λ 为 Lamé 常数。图 1.3 示出形核功 ΔG 随 r 和 c 的变化^[7], 可以看出, 一个鞍形点对应于临界核尺寸与临界核形功, 也即形核

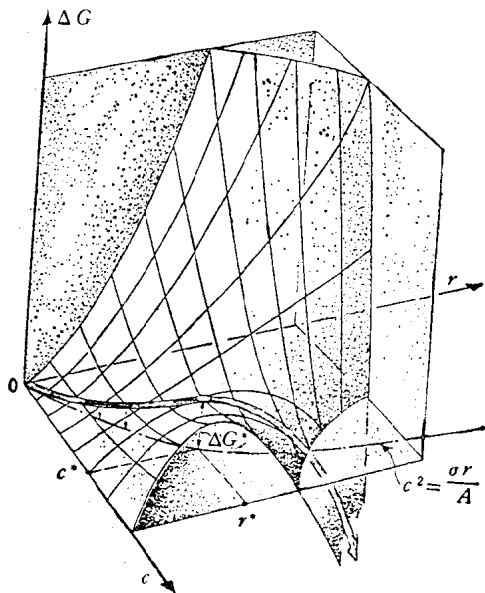


图 1.3 马氏体晶胚的自由能差 ΔG 随半径 r 和半厚 c 的变化
双线箭头示出最小能量途径^[7]

能垒。这一能垒可计算如下^[7]：

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Delta G}{\partial c} &= 0, \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \\ c^* &= -\frac{\partial \sigma_0}{\Delta g} \\ r^* &= \frac{4A\sigma}{\Delta g^2} = \frac{c^{*2}A}{\sigma_0} \\ \Delta G^* &= \frac{32}{3}\pi \left(\frac{A^2\sigma_0^3}{\Delta g^4} \right)\end{aligned}\tag{1.6}$$

由图1.2可以看到一个形核过程的最佳途径，也即保持单位体积晶胚的形成功 ΔG 相对于 r 和 c 为最小，可示于图1.4中，并得到 r 和 c 的关系为

这是 r 和 c 的最佳配合，以得到最低的界面能和畸变能的配合。换言之，如果 c 相对于 r 大于此值，即更近于球形，则弹性应变能会急剧上升；而如果 c 相对于 r 小于此值，即更近于薄片，则界面能会急

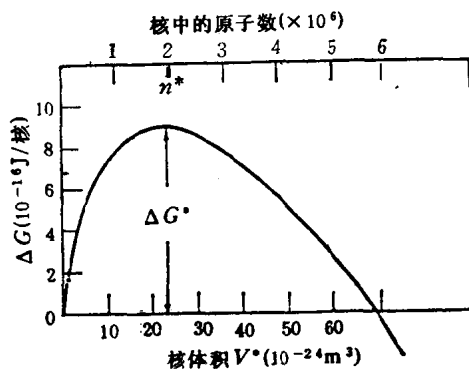


图 1.4 保持最佳形状下马氏体的自由能随体积的变化^[7]

$$\Delta G^* = 9 \times 10^{-16} \text{ J/核}$$

$$V^* = 22 \times 10^{-24} \text{ m}^3 = 1.8 \times 10^6 \text{ 个原子}$$

$$\frac{c^2}{r} = \frac{\sigma_0}{A}\tag{1.7}$$