



“十三五”高等学校专业教材建设工程

# 固态相变教程

GUTAI XIANGBIAN JIAOCHENG

主 编 李 强

副主编 王 冰 刘 亮 商 剑



东北大学出版社  
Northeastern University Press



“十三五”高等学校专业教材建设工程

# 固态相变教程

主 编 李 强

副主编 王 冰 刘 亮 商 剑

东北大学出版社

· 沈 阳 ·

责任编辑：王 冰  
封面设计：王 冰  
版式设计：王 冰  
印刷制版：王 冰

© 李强 2016

图书在版编目 (CIP) 数据

固态相变教程 / 李强主编. —沈阳: 东北大学出版社, 2016

ISBN 978-7-5517-1264-4

I. ①固… II. ①李… III. ①固态相变—教材 IV. ①O414.13

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 098871 号

---

出版者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路三号巷 11 号

邮编: 110819

电话: 024-83687331 (市场部) 83680267 (社务室)

传真: 024-83680180 (市场部) 83680265 (社务室)

网址: <http://www.neupress.com>

E-mail: [neuph@neupress.com](mailto:neuph@neupress.com)

印刷者: 沈阳市第二市政建设工程公司印刷厂

发 行 者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 185mm × 260mm

印 张: 11.25

字 数: 281 千字

出版时间: 2016 年 6 月第 1 版

印刷时间: 2016 年 6 月第 1 次印刷

策划编辑: 王兆元

责任编辑: 李 佳

责任校对: 罗 鑫

封面设计: 刘江旻

责任出版: 唐敏志

---

ISBN 978-7-5517-1264-4

定 价: 25.00 元



## 前 言

本教材由辽宁工业大学教材出版基金资助出版。

本教材在经典相变理论的基础上，尽力将本领域的最新研究成果融入其中，如外能量场对相变的影响等；同时也对相变的常用研究方法进行介绍，从而进一步提高学生灵活运用相变基本原理分析和解决实际材料中相变问题的能力；在重点关注钢铁材料的相变问题的同时，也对特种材料中的固态相变与应用做了较为详细的介绍。

本书第1, 8, 9, 10章由李强撰写，第2, 6章由刘亮撰写，第3, 5, 7章由王冰撰写，第4章由商剑撰写，全书由李强统稿定稿。本书较广泛地从国内外近期出版的有关固态相变的专著、教科书和期刊论文等文献中选材，这些文献给予本书作者诸多的启示。本书还选用了文献中的一些插图和照片，在此向有关文献的作者表示衷心感谢。

本教材具有较高的参考价值，适用于材料类硕士研究生“固态相变”课程及相关内容的教学，也可作为材料科学与工程等专业的本科高年级学生及相关科研人员学习和参考。由于时间和水平所限，书中一定存在着不妥或错误之处，恳请读者批评指正。

作者

2016年3月

## 目 录

<b>第 1 章 固态相变引论</b> .....	<b>1</b>
1.1 相变及其分类 .....	1
1.1.1 相与相变 .....	1
1.1.2 相变分类 .....	2
1.2 固态相变特点 .....	5
1.2.1 相变问题的要点 .....	5
1.2.2 固态相变的特点 .....	6
<b>第 2 章 钢中奥氏体的形成</b> .....	<b>10</b>
2.1 奥氏体 .....	10
2.1.1 奥氏体的组织结构 .....	10
2.1.2 奥氏体成分的不均匀性 .....	11
2.1.3 奥氏体的性能 .....	12
2.2 奥氏体的形成机制 .....	12
2.2.1 奥氏体形成的热力学条件 .....	12
2.2.2 奥氏体晶核的形成 .....	13
2.2.3 奥氏体晶核的长大 .....	14
2.2.4 剩余碳化物的溶解 .....	16
2.2.5 奥氏体成分的相对均匀化 .....	16
2.2.6 非共析钢平衡组织的奥氏体化 .....	16
2.2.7 非平衡组织的奥氏体化 .....	17
2.3 奥氏体形成动力学 .....	17
2.3.1 奥氏体的形核率和长大速度 .....	17
2.3.2 奥氏体等温形成动力学曲线 (TTA 曲线) .....	19
2.3.3 连续加热时奥氏体形成的 TTA 曲线 .....	20
2.3.4 影响奥氏体形成速度的因素 .....	21
2.4 奥氏体晶粒的长大 .....	23

2.4.1	奥氏体晶粒长大现象	23
2.4.2	奥氏体晶粒长大机理	23
2.4.3	影响奥氏体晶粒长大的因素	24
<b>第3章</b>	<b>珠光体转变</b>	<b>26</b>
3.1	珠光体的组织特征	26
3.2	珠光体转变机制	28
3.2.1	珠光体转变时的领先相	28
3.2.2	珠光体的形成过程	29
3.2.3	亚(过)共析钢的珠光体转变	31
3.3	珠光体转变动力学	33
3.3.1	珠光体的形核率 $I$ 和长大速度 $G$	33
3.3.2	珠光体转变动力学图	34
3.3.3	先共析相的长大动力学	34
3.3.4	影响珠光体转变动力学的因素	35
3.4	珠光体转变产物的机械性能	36
3.4.1	珠光体的机械性能	36
3.4.2	铁素体加珠光体的机械性能	37
3.4.3	形变珠光体的机械性能	38
<b>第4章</b>	<b>马氏体相变</b>	<b>40</b>
4.1	马氏体相变的主要特征	40
4.1.1	切变共格和表面浮凸	40
4.1.2	无扩散性	40
4.1.3	特定位向关系和惯习面	41
4.1.4	在一个温度范围内完成相变	41
4.1.5	可逆性	42
4.2	马氏体相变热力学	42
4.2.1	马氏体相变热力学条件	42
4.2.2	影响钢中 $M_s$ 点的主要因素	43
4.3	马氏体相变晶体学的经典模型	44
4.3.1	马氏体相变的形核理论	44
4.3.2	马氏体相变的切变模型	45
4.4	马氏体相变的动力学	46

4.4.1	降温瞬时形核、瞬时长大	46
4.4.2	等温形核、瞬时长大	47
4.4.3	自触发形核、瞬时长大	47
4.4.4	表面马氏体相变	47
4.5	钢中马氏体的晶体结构	48
4.5.1	马氏体点阵常数和碳含量的关系	48
4.5.2	马氏体的点阵结构及其畸变	48
4.6	钢及铁合金中马氏体的组织形态	48
4.6.1	板条状马氏体	48
4.6.2	片状马氏体	50
4.6.3	其他马氏体形态	50
4.6.4	影响马氏体形态及内部亚结构的因素	51
4.7	奥氏体的稳定化	52
4.7.1	奥氏体的热稳定化	52
4.7.2	马氏体的机械稳定化	53
4.8	马氏体的机械性能	54
4.8.1	马氏体的强度和硬度	54
4.8.2	马氏体的韧性	55
4.8.3	马氏体的相变诱发塑性	55
4.9	有色金属和陶瓷材料中的马氏体相变	56
4.9.1	有色金属合金中马氏体相变特点	56
4.9.2	陶瓷材料中的马氏体相变	57
<b>第5章 贝氏体相变</b>		<b>58</b>
5.1	简介	58
5.1.1	贝氏体的定义	59
5.1.2	贝氏体的分类	60
5.2	贝氏体的组织形态	61
5.2.1	上贝氏体	61
5.2.2	下贝氏体	62
5.2.3	其他类型贝氏体	64
5.3	贝氏体相变机理	66
5.3.1	切变机理	66
5.3.2	台阶机制	68

5.4	贝氏体相变动力学及其影响因素 .....	69
5.4.1	贝氏体等温相变动力学 .....	69
5.4.2	贝氏体相变时碳的扩散 .....	70
5.4.3	影响贝氏体相变动力学的因素 .....	70
<b>第6章</b>	<b>淬火钢的回火转变 .....</b>	<b>72</b>
6.1	铁-碳马氏体的回火 .....	72
6.1.1	新鲜马氏体在低温回火时性能的变化 .....	73
6.1.2	碳原子的偏聚 .....	74
6.1.3	$\theta$ -FeC 的过渡相 .....	75
6.1.4	$\theta$ -FeC 的形成 .....	77
6.2	合金马氏体中碳化物析出 .....	78
6.2.1	Fe-M-C 马氏体脱溶时析出的碳化物的平衡相 .....	78
6.2.2	Fe-M-C 马氏体的脱溶贯序 .....	79
6.3	合金马氏体的回火二次硬化 .....	81
6.3.1	回火二次硬化现象 .....	81
6.3.2	二次硬化机制 .....	82
6.4	回火时 $\alpha$ 相和残留奥氏体的变化 .....	84
6.4.1	$\alpha$ 相的变化和碳化物的聚集长大 .....	84
6.4.2	残留奥氏体的转变 .....	85
<b>第7章</b>	<b>脱溶与时效 .....</b>	<b>88</b>
7.1	脱溶沉淀过程 .....	89
7.1.1	G. P. 区的形成及其结构 .....	89
7.1.2	过渡相的形成及其结构 .....	90
7.1.3	平衡相的形成及其结构 .....	90
7.2	脱溶后的显微组织 .....	91
7.2.1	连续脱溶及其显微组织 .....	91
7.2.2	非连续脱溶及其显微组织 .....	92
7.2.3	脱溶过程中显微组织的变化序列 .....	92
7.3	脱溶热力学与动力学 .....	93
7.3.1	脱溶热力学 .....	93
7.3.2	脱溶动力学及其影响因素 .....	94
7.4	固溶和时效处理后合金的性能 .....	95



7.4.1	固溶处理后合金的性能	95
7.4.2	时效处理后合金的性能变化	96
7.5	固溶和时效处理工艺规范	99
7.5.1	固溶处理工艺规范	99
7.5.2	时效处理工艺规范	99
7.6	调幅分解	100
7.6.1	调幅分解的热力学条件	100
7.6.2	调幅分解过程	101
7.6.3	调幅分解的组织结构和性能	102
7.7	第二相强化的应用	103
7.7.1	有色合金	103
7.7.2	铁基合金	103
<b>第8章</b>	<b>常用的相变研究方法</b>	<b>105</b>
8.1	物相类型分析	105
8.1.1	物相种类分析的原理	105
8.1.2	X射线衍射分析方法	107
8.1.3	电子衍射方法	109
8.2	微观组织分析	115
8.2.1	光学显微镜(OM)	116
8.2.2	扫描电子显微镜(SEM)	117
8.2.3	透射电子显微镜(TEM)	121
8.3	相变过程的分析方法	123
8.3.1	热分析方法	124
8.3.2	电阻分析法	125
8.3.3	磁性分析法	126
8.3.4	原位金相观察	127
<b>第9章</b>	<b>外场对固态相变的影响</b>	<b>128</b>
9.1	温度-时间-力对相变的综合作用	128
9.1.1	形变热处理	128
9.1.2	微合金化与控轧(锻)控冷一体化技术	130
9.1.3	超低温下应力诱发相变	132
9.2	辐照条件下的相变	133

9.2.1	辐照作用下的缺陷 .....	133
9.2.2	辐照作用下的相变 .....	135
9.3	磁场下的固态相变与转变 .....	137
9.3.1	概述 .....	137
9.3.2	磁场下的马氏体转变 .....	137
9.3.3	磁场下的扩散型相变 .....	141
9.4	激光作用下的相变 .....	143
9.4.1	激光冲击奥氏体不锈钢表面的亚结构变化 .....	144
9.4.2	奥氏体不锈钢表面激光冲击组织超细化 .....	144
9.4.3	激光冲击材料宏观力学效应 .....	145
9.5	冲击作用下的相变 .....	148
9.5.1	冲击相变概述 .....	148
9.5.2	相变塑性和剪力影响 .....	148
9.5.3	相变后行为的研究 .....	150
9.5.4	冲击相变的理论和本构模型 .....	152
9.5.5	相变机理和微观瞬态测量 .....	153
<b>第 10 章</b>	<b>新型功能材料中的固态相变及应用 .....</b>	<b>155</b>
10.1	概述 .....	155
10.2	热驱动马氏体相变与新型高温形状记忆合金 .....	155
10.3	宽相变滞后与高阻尼形状记忆合金 .....	157
10.4	磁性转变与磁致伸缩材料 .....	160
10.5	马氏体相变增韧与热障涂层材料 .....	162
10.6	其他功能材料中的相变 .....	165
<b>参考文献</b>	<b>.....</b>	<b>166</b>

# 第1章 固态相变引论

## 1.1 相变及其分类

### 1.1.1 相与相变

相 (phase) 在物理化学领域内定义为系统中的任一均匀部分。所谓均匀部分是指化学成分 (composition)、结构 (structure) 和性能 (property) 相同的部分。

材料中有各种各样的相, 如纯组元、固溶体、化合物等, 绝大多数材料是多相的。相与相之间以界面分隔, 称为相界面。相的种类、形状、大小与分布的总和构成组织。材料的组织是决定其性能的因素之一。

相与相之间的转变称为相变 (phase transformation), 或者说母相到新相的变化过程称为相变。一般的相变过程包括下面三方面的变化: ①晶体结构的变化(包括原子、离子或电子位置和位向改变); ②化学成分的变化; ③某种物理性质的跃变(或有序程度的变化, 包括原子的配位、电子结构的变化)。在这三个变化中, 只要发生了一种变化, 就可以认为发生了相变。如有序→无序相变发生了原子排列的有序程度的变化, 顺磁→铁磁相变发生了电子自旋的有序化, 马氏体相变只发生了结构的变化, 而调幅分解只发生了成分的变化。也有同时发生成分和结构变化的, 如共析相变、沉淀相变、贝氏体相变等。另外还有一种广义上的相变, 它和一般相变的区别在于把组织形态变化归为相变, 如孪生出现了孪晶带, 再结晶发生了组织形态的变化, 所以它们都是相变。不过, 在一般文献中使用的都是一般相变的定义。

相变是材料科学中的一个重要问题, 相当普遍, 也具有实际意义。人造雨是用干冰或 AgI 撒在云层中促使气液转变。制备非晶态合金、制备单晶等都要严格控制液固转变。另外, 各种热加工工艺都应用了液固相变和固态相变。随着材料科学与技术的发展, 人们发现, 凡是金属及合金中发生的相变在无机非金属材料中几乎都能发生, 就是在高分子材料中, 大多数相变也能神奇地发生。而且在它们之中, 有相当一部分相变已经得到开发和应用。相变已涉及各种各样的材料, 而各种各样的相变使材料科学更加丰富多彩。

相变理论要解决的问题主要有以下三个:

- (1) 相变为什么发生, 朝着什么方向进行?
- (2) 相变是如何进行的, 它的途径和速度如何?
- (3) 相变产物的结构转变有什么特征?

这三个问题分别属于相变热力学、相变动力学和相变晶体学(或结构学), 它们分别回答了相变的方向、途径和结果。相变是朝着能量降低的方向进行的, 相变是选择阻力最小、

速度最快的途径进行的,相变可以有不同的终态,获得不同的相,其中只有最合适结构环境的新相才易于生存下来。

相变常常赋予材料以技术上有用的形态和微观结构,如金属与合金的高强度依赖于多相结构,同样的原理已被用来改进陶瓷和复合材料的塑性和韧性。

### 1.1.2 相变分类

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. 按结构学分类

固态金属及其合金中发生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。

#### 2. 按热力学分类

根据相变前后的热力学函数的变化,可以分为一级相变和二级相变。

##### (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

$$G = U - TS + pV \quad (1.1)$$

$$G^\alpha = G^\beta \quad (1.2)$$

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial T}\right)_p \quad (1.3)$$

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial p}\right)_T$$

因为

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (1.4)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

所以

$$S^\alpha \neq S^\beta, \quad V^\alpha \neq V^\beta \quad (1.5)$$

一级相变的特点:熵与体积呈现不连续变化,即相变时有相变潜热和体积的突变。如图 1.1 所示,  $S, V$  值是不连续函数,可以有两相平衡共存。在相变点  $T_c$  处,两相平衡共存。一级相变往往又属于结构上的重构型相变,在动力学上常出现相变滞后的现象。

大量研究结果表明,发生于自然界中的相变大部分属于一级相变,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不像一级相变那样普遍,但其丰富的物理内容一直吸引着众多研究工作者的兴趣。

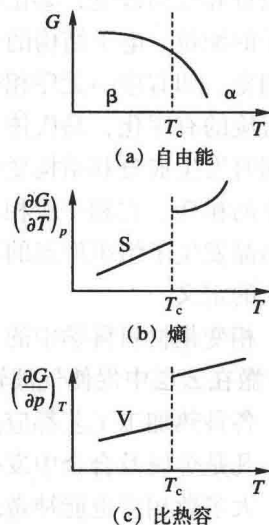


图 1.1 一级相变中有关热力学函数的变化特点

## (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

$$G^\alpha = G^\beta \quad (1.6)$$

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial p}\right)_T \quad (1.7)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial T^2}\right)_p \neq \left(\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial T^2}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial p^2}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial p^2}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial T \partial p}\right) \neq \left(\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial T \partial p}\right) \quad (1.8)$$

因为

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} \quad (1.9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = KV \quad (1.10)$$

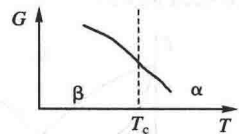
$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V \quad (1.11)$$

式中:  $K$ ——等温压缩系数,  $K = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ ;

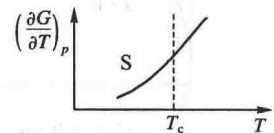
$\alpha$ ——等压膨胀系数,  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 。

所以, 二级相变的特征也可表示为:  $S^\alpha = S^\beta$ ,  $V^\alpha = V^\beta$ ,  $c_p^\alpha \neq c_p^\beta$ ,  $K^\alpha \neq K^\beta$ ,  $\alpha^\alpha \neq \alpha^\beta$ , 二级相变没有热效应和体积突变; 在相变时, 物理量发生变化。热容、压缩系数、膨胀系数有突变; 二级相变不可能有两相平衡共存, 如图 1.2 所示。一级相变和二级相变在相图上的几何规律还有如下区别: 在二元系中, 一级相变只在极大或极小点上, 两平衡相成分才相同, 通常两单相是由两相区隔开的; 而二级相变两单相区之间只被一条虚线隔开(图 1.3), 在任一平衡温度、平衡浓度下, 两平衡相的成分相同。

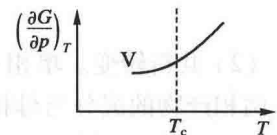
大部分固态相变属于一级相变, 只有一部分属于二级相变, 例如, 某些合金的有序—无序转变, 磁性转变, 超导态转



(a) 自由能



(b) 熵



(c) 比热容

图 1.2 二级相变中有关热力学函数的变化特点

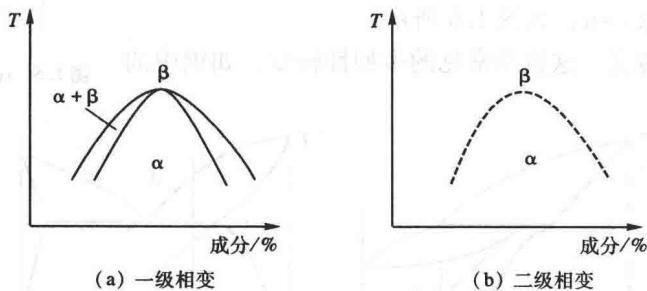


图 1.3 一级相变和二级相变的区别

变。在有些相图中可看到这种图形, 如 Fe-C 合金的居里转变, Fe-Cr, Fe-V 等合金以及许多有色金属合金的相图都有类似的虚线形状。



### 3. 按动力学分类

根据相变过程中原子迁移的情况,可分为扩散型相变及无扩散型相变两大类。

无扩散型相变是通过切变方式使相界面迅速推进的。从相变开始到完成,单个原子的移动小于一个原子间距,例如马氏体转变。这种转变因为不需要破坏原子之间的化学键,原子是通过切变位移或整体协调运动的,所以速率快,一旦发生,难以抑制。马氏体转变不仅在金属材料中发生,而且在其他非金属材料中也能发生。如  $ZrO_2$  (四方)  $\rightarrow$   $ZrO_2$  (单斜) 相变、在  $120^\circ\text{C}$  时  $BaTiO_3$  (立方)  $\rightarrow$   $BaTiO_3$  (四方) 转变和卤素铵盐及钾盐中的结构转变等,都属于马氏体转变。即使在有机固体中也存在马氏体转变,如环己烷的同素异构转变、聚乙烯中应力诱发的正交  $\rightarrow$  单斜相变等。

扩散型相变是通过单个原子的热激活扩散来进行的。扩散型相变可分为以下五种。

(1) 脱溶沉淀。它一般是从过饱和固溶体  $\alpha'$  内沉淀析出稳定或亚稳定的新相  $\beta$ , 使固溶体接近平衡浓度的低饱和固溶体。这有以下三种情况,如图 1.4 所示:  $\alpha' \rightarrow \beta + \alpha$ ;  $\beta' \rightarrow \beta + \alpha$ ;  $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ 。后两种情况与第一种情况的主要区别在于析出第二相后,母相的溶质浓度是升高的。

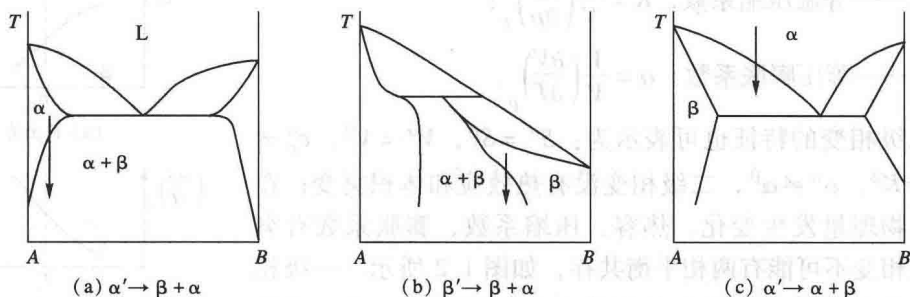


图 1.4 脱溶沉淀

(2) 共析转变。单相  $\gamma$  分解为两相的混合物,即  $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ 。两相产物的成分与母相成分有较大的差异;一般情况,这个过程需要原子做长程扩散。如钢中的珠光体转变。

(3) 有序化转变。 $\alpha$  (有序)  $\rightarrow$   $\alpha'$  (无序),如图 1.5 所示。

(4) 块型转变。母相转变为一种或多种成分相同而晶体结构不同的新相,即  $\beta \rightarrow \alpha$ ,如图 1.6 所示。

(5) 同素异构转变。这就是常见的多型性转变,如钢中的  $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$  转变。

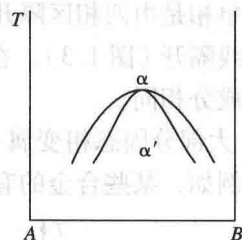


图 1.5  $\alpha$  (有序)  $\rightarrow$   $\alpha'$  (无序)

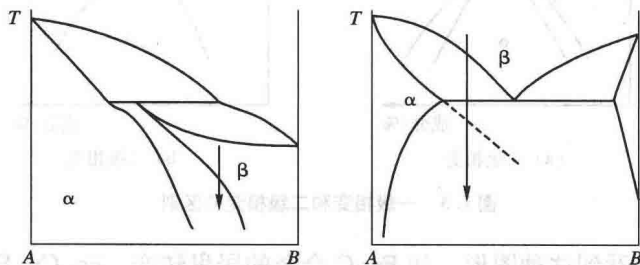


图 1.6 块型转变  $\beta \rightarrow \alpha$

其他还有一些分类,在此不再介绍。有些相变是比较难以归类的,如贝氏体转变,既有扩散,又具有无扩散相变的特点。实际上,对于相变的分类,无论从热力学、动力学,还是从结构学方面来分类,都有一定的局限性。因为几乎每一类相变都有这三类问题,并且是相互联系和相互影响的。但是,根据分类可帮助人们理解相变的共性问题。这就是下面要介绍的固态相变的特点。值得注意的是,相的性质和相图是研究的基础。

## 1.2 固态相变特点

### 1.2.1 相变问题的要点

相变的进行过程有热力学、动力学及相变产物等重要问题。这将涉及下面几个概念:失稳条件、过程速率、过程选择和平衡结构。

#### 1. 失稳条件

失稳条件也就是材料发生相变的热力学问题。在恒温恒压下,过程进行的必要条件是  $\Delta G < 0$ , 一般情况主要是指相变形核的可能性。结晶或脱溶形核时,当晶核达到临界晶核  $r^*$  后,才可能长大。对应于  $r^*$  的驱动力  $\Delta G$  称为临界形核功。

当  $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ ,  $\frac{d^2\Delta G}{dr^2} < 0$  时,  $\Delta G$  有极大值。晶核只有越过此位垒后才能存在及长大。在现象上表现为,只有当温度超过平衡温度  $T_c$  后,才有可能发生相变,因为这两相的自由焓差  $\Delta G < 0$ 。

#### 2. 过程速率

绝大部分扩散控制的相变过程都是原子热激活运动的过程,其相变速率符合 Arrhenius 方程  $V = V_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ ,  $Q$  为过程激活能。根据激活能数据,可计算过程速率,也可讨论长大机制。如对于扩散相变,由值可判断扩散是间隙型还是置换型,是体扩散还是晶界扩散及其他因素的贡献。Arrhenius 方程在实际中是比较有用的。

#### 3. 过程选择

从一种状态到另一种状态的过程如能发生,则往往有几种可能的途径。过程的进行总是选择阻力最小的途径,消耗的能量最少。例如,Al-Cu 合金的时效过程,有各种亚稳相可能出现,其最终产物是各种因素相互竞争的结果,是化学自由能、界面能和应变能综合作用的结果。如从自由焓的角度考虑,从母相中直接析出稳定相  $\theta$ ,其自由焓差最大,然而相变过程不是这样选择的,因为还有界面能和应变能因素的存在。为了使过程进行取得最小阻力,所以在不同的条件下分别产生了不同的亚稳相。在过程进行时,都是以有利条件来选择其途径和结果的,所以了解过程的机理对控制工艺、获得最佳组织是有重要意义的。

#### 4. 平衡结构

平衡结构也就是相变过程的限度问题。任一过程总是有限度的,过程限度就是平衡态。平衡态即体系达到的一种特殊状态。在没有外界影响的条件下,如体系的各部分在长时间内不发生变化,则称为平衡状态。当然,平衡态只是宏观上的相对静止,实质上是一种动

态平衡。对材料的相变来说,当各处的化学位相等时,即达到了化学平衡态。平衡态所得到的组织结构称为平衡结构。

平衡结构一般用能量分析法来研究。在封闭体系中,在恒温恒压、恒温恒容、恒压绝热及恒容绝热的条件下,可分别用自由焓  $G$ ,自由能  $F$ ,热焓  $H$  及内能  $U$  作为平衡的能量判据。设这些能量为  $Y$ ,所要研究的组织结构(包括成分)参量为  $X$ ,则求解平衡态结构问题的一般步骤如下。

首先,列出  $Y$  与结构参量  $X$ ,温度  $T$ ,压力  $p$  之间关系式的方程式:

$$Y=f(X, T, p) \quad (1.12)$$

其次,利用平衡条件,即能量最小原理求  $Y$  为最小的条件,令式(1.12)的导数为0,则有

$$\frac{dY}{dX}=f'(X, T, p) \quad (1.13)$$

从这些函数式可求出平衡时的结构参量  $X$  与  $T$  及  $p$  的关系。接着还要验证式(1.13)是否最小,可求其二阶导数,并检验其是否大于0:

$$\frac{d^2Y}{dX^2}=f''(X, T, p) > 0 \quad (1.14)$$

对于凝聚态,一般不考虑压力的影响。所以自由焓  $G$  和自由能  $F$  相等,并且即使在恒温恒压下也可以用自由能  $F$  来作为判据。

相平衡时,每一组元在各相中的化学位都相等:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots \quad (1.15)$$

利用上述方法可分析或求得相图中各相平衡时的界限。这是现代计算机设计或绘制相图的理论依据。

## 1.2.2 固态相变的特点

与液固相变相比,固态相变主要有如下一些特点。

### 1. 相界面及界面能

固态相变时,新相和旧相之间存在界面,不同界面有不同的结构及界面能。主要有以下三种。

(1) 完全共格界面。两相界面上原子排列完全吻合,晶格共同连接,或者说界面上的原子为两相所共有,如图1.7所示。当两相完全共格时,会产生弹性应变能,但很大的弹性应变能是不大可能存在的。由于点阵结构吻合得很好,所以两相之间的界面能比较小。

(2) 半共格界面。两相界面上分布有位错,有部分晶格点阵为共格,如称为小角度晶界的就属于半共格界面。

图1.8所表示的是具有刃型位错的半共格界面。如新相形成时体积胀大,则形成的界面也会产生弹性应变能,但比完全共格的要小。实际情况的共格界面大多是半共格界面。

(3) 非共格界面。两相界面上原子排列完全不吻合,界面上存在许多位错等缺陷,这种界面为非共格界面。非共格界面可以有各种类型的位错或缺陷存在,很复杂,一般也可

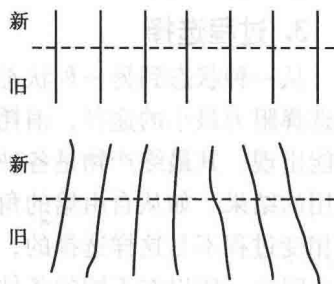


图1.7 理想的共格界面

以称为大角度晶界。这种界面的弹性应变能比前两种要小得多,但是总的界面能为最高。

为了说明界面上的点阵匹配程度,可引入错配度  $\delta$ :

$$\delta = \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \quad (1.16)$$

$\Delta\alpha$  表示两相在此共同方向上的原子间距之差,也可近似认为是两类原子半径之差; $\alpha$  表示其中一相沿平行于界面的晶向上的原子间距。

界面上的弹性应变能决定于错配度  $\delta$ 。错配度  $\delta$  越大,则应变能也越大。大到一定程度时,界面上不能维持共格关系了,于是将在界面上产生一些位错,以便调节界面关系,降低界面的应变能。当  $\delta$  很大时,只能形成非共格界面。一般来说, $\delta < 0.05$ ,可以完全共格; $\delta > 0.25$ ,形成非共格界面; $0.05 < \delta < 0.25$ ,形成半共格界面。

界面能主要来自结构和化学两方面的因素,即界面上原子不规则排列引起的能量和两相成分差异或化学键不同所产生的化学能。可描述为相界面能  $\sigma_{\text{相界}} = \sigma_{\text{C}} + \sigma_{\text{S}}$ ,其中, $\sigma_{\text{C}}$  为化学项,是原子化学结合键变化的贡献; $\sigma_{\text{S}}$  为结构项,是两相不同结构的贡献,可以通过计算和实验得到。一般情况下,Fe-C 合金共格界面能约为  $0.1\text{J/m}^2$ ,半共格界面能少于  $0.5\text{J/m}^2$ ,非共格界面能约为  $1.0\text{J/m}^2$ 。由铜基及铁基合金的 16 套数据归纳得到;相界面能  $\sigma_{\text{相界}}$  小于晶界面能; $\sigma_{\text{相界}}/\sigma_{\text{晶界}} = 0.78 \pm 0.11$ 。

## 2. 位向关系和惯习面

相变时形成新相界面,就产生了多余的表面能。界面能和应变能是相变的阻力,会抵消部分相变驱动力。如新相为两相组织,则产生的界面能就更多。过程的进行总是力图少消耗能量,为了减小表面能,一般以低指数的原子密排面互相平行,这样使形成的表面能比较小。相变时,新相往往在母相的一定结晶面上形成,这个晶面称为惯习面。例如,先共析铁素体的惯习面为  $(111)_{\gamma}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  析出的惯习面为  $(112)_{\alpha}$ 。

## 3. 应变能

### (1) 两相非共格

两相间因比体积差及弹性畸变而引起的应变能对形核、长大及新相的形状都是有影响的。Nabarro 较早地研究了此问题。他假定较硬的新相在较软的基体中析出,两相不共格时,基体承担全部的应变,析出相的形状由轴长  $a$  及  $c$  来描述。当  $a = c$  时,为球状;当  $c/a$  很大时,呈针状;当  $c/a$  较小时,呈片状或圆盘状。单位体积应变能为

$$U_e = K(\Delta V)^{\frac{2}{3}} f(c/a) \quad (1.17)$$

式中, $K$  为基体相的压缩系数; $\Delta V$  为两相的体积差; $f(c/a)$  和  $c/a$  的关系如图 1.9 所示。

$c/a = 0$ , 则  $f(c/a) = 0$ ;  $c/a \rightarrow \infty$ , 则  $f(c/a) \rightarrow 3/4$ , 析出物呈针状;当  $a = c$ ,  $f(c/a) = 1$  时,析出物呈球状; $c/a \ll 1$ ,  $f(c/a) = 0.75\pi(c/a)$ ,析出物呈片状。由此可知,当析出相为片状或针状时,应变能比较小。实际上,析出相的形状除了取决于弹性应变能外,还应考虑表面能。片状的表面能最大,而球状的表面能最小。当两相间的错配度很小、弹性应变能较小时,新相往往呈平直界面。

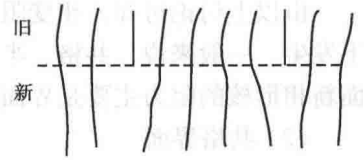


图 1.8 半共格界面

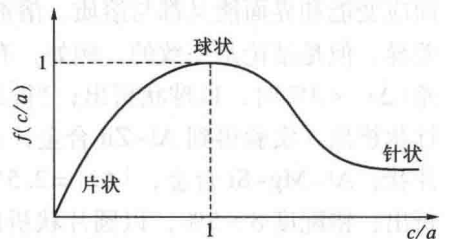


图 1.9  $f(c/a)$  和  $c/a$  的关系