



普通高等教育“十三五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU “13·5” GUIHUA JIAOCAI

固态相变原理及应用

(第2版)

张贵锋 黄昊 编著



冶金工业出版社

www.cnmp.com.cn



普通高等教育“十三五”规划教材

固态相变原理及应用

(第2版)

张贵锋 黄昊 编著

北京
冶金工业出版社
2016

内 容 提 要

本书分三部分,共13章,主要介绍了固态相变的基本原理、金属材料中的固态相变、固态相变理论在实际生产中的应用。

本书既可作为高等院校材料科学与工程及相关专业的教材,也可作为从事材料研究、生产和使用的科研人员和工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

固态相变原理及应用/张贵锋,黄昊编著.—2版.—北京:
冶金工业出版社,2016.6

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-5024-7262-7

I. ①固… II. ①张… ②黄… III. ①固态相变—高等
学校—教材 IV. ①O414.13

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第155451号

出版人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 杨 敏 美术编辑 吕欣童 版式设计 吕欣童

责任校对 李 娜 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7262-7

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2011年11月第1版,2016年6月第2版,2016年6月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16; 11.75印张; 282千字; 172页

35.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

第2版前言

《固态相变原理及应用》一书自2011年11月出版以来,受到校内外读者及广大研究生考生的欢迎。令作者欣慰的是,从反馈的信息和使用效果来看,该书力求“简明扼要,通俗易懂,思路清晰,层次分明,重点突出”的目的基本达到。当然,教材中也存在一些不足之处,例如部分内容描述不够严谨,存在文字和图表的编排错误等。作者在对全书系统分析和综合教师及部分读者意见的基础上,对该书作了全面修订,主要对书中文字错误进行了更正,对部分插图及表格进行了修整和替换,对教学选修内容进行了注明(目录中带*号的章节为选修内容),同时给出了复习思考题等。

《固态相变原理及应用》(第2版)由张贵锋教授、黄昊教授编著。侯晓多参与了图表制作、校对工作,研究生吕春飞、李俊鑫和索妮参与了收集资料等工作。全书由张贵锋教授统稿。

本书的出版得到了高等学校本科教学改革与教学质量工程建设项目的赞助,在此表示衷心感谢!

由于作者水平所限,书中不足之处,恳望广大师生和读者斧正。

作者

2016年3月

第1版前言

材料科学与工程的基本路线的核心内容是：以赋予、改善和提高材料的性能使之满足使用要求为“中心”，以开发新材料和最大限度地挖掘现有材料的潜力为“两个基本点”。

性能是材料对外界能量场作用的一种表现行为，是材料在给定环境中的变化结果。性能由内因和外因两个方面的因素共同决定。内因是材料的微观结构，外因是材料所处的外部环境。

从材料学的角度，按微观尺度次序，微观结构有四个不同层次：

- (1) 化学键；
- (2) 组成物质的基本粒子或组元 (constituent element) 及其排列和运动方式；
- (3) 由组元构成方式所确定的相 (phase)；
- (4) 由相的种类、形态、大小和分布的总和构成的组织 (structure)。

它们之间的关系犹如字母—单词—短语 (句子)—文章的关系。

微观结构中，相占据极其重要的地位。相是物质存在的一种状态，外界环境可能导致相的数目和状态的变化，这就是相变。相变发生后，物质体系必然发生某些宏观变化，归根到底是性能的变化。因此，无论是研发新型材料，还是挖掘现有材料的潜力，其前提是必须弄清相变发生的条件、特征和规律。

固态相变原理是打开调控材料性能的一把金钥匙，在金属材料工程专业课中占有极其重要的位置。它是专业基础课 (材料科学基础) 和专业课 (工程材料学) 之间的桥梁，是材料专业基础和专业课程体系中的一个重要的支点，是金属材料强韧化的理论基石。

基于不断追求教学改革和教学创新的新形势，专业拓宽、课程内容增加而学时数减少的新情况，以及目前本科生的求学新特点，编著者力图做到简明扼要、通俗易懂、思路清晰、层次分明、重点突出，刻意挖掘固态相变原理中蕴藏的哲学思想，激发学生的学习兴趣，开拓学生的思维空间。

本书共分三个部分：固态相变理论基础、金属固态相变和固态相变的应用。始终围绕金属材料性能这个中心，以如何调控材料的性能为主线展开。每

章起始于教学大纲的基本要求，归结于理论基础知识的核心点。

本教材由大连理工大学张贵锋教授和黄昊副教授编著，西北工业大学杨延清教授审阅，侯晓多工程师参与了校对和部分插图的绘制。

本教材参考并引用了一些文献和资料的相关内容，大连理工大学教务处和大连理工大学材料科学与工程学院给予了资金上的支持，在此表示衷心感谢！

由于编者水平所限，书中疏漏之处，恳请读者提出宝贵意见和建议。

张贵锋

2011年9月

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	作 者	定价(元)
中国冶金百科全书·金属材料	编委会 编	229.00
现代材料表面技术科学	戴达煌 等编	99.00
物理化学(第4版)(本科教材)	王淑兰 主编	45.00
传热学(本科教材)	任世铮 编著	20.00
合金相与相变(第2版)(本科教材)	肖纪美 主编	37.00
镁钙系耐火材料(本科教材)	陈树江 等著	39.00
热工测量仪表(第2版)(国规教材)	张 华 等编	46.00
热工实验原理和技术(本科教材)	邢桂菊 等编	25.00
冶金物理化学(本科教材)	张家芸 主编	39.00
冶金与材料热力学(本科教材)	李文超 等编	65.00
钢铁冶金原理(第4版)(本科教材)	黄希祜 编	82.00
钢铁冶金原理习题解答(本科教材)	黄希祜 编	30.00
冶金工程实验技术(本科教材)	陈伟庆 主编	39.00
冶金过程数值模拟基础(本科教材)	陈建斌 编著	28.00
无机非金属材料研究方法(本科教材)	张 颖 等编	35.00
冶金原理(本科教材)	韩明荣 主编	40.00
金属学原理(第2版)(本科教材)	余永宁 编著	160.00
金属学原理习题解答(本科教材)	余永宁 编著	19.00
金属学与热处理(本科教材)	陈惠芬 主编	39.00
热处理工艺学(本科教材)	刘宗昌 编著	30.00
材料科学基础(本科教材)	李 见 主编	45.00
材料现代测试技术(本科教材)	廖晓玲 主编	45.00
相图分析及应用(本科教材)	陈树江 等编	20.00
冶金热工基础(本科教材)	朱光俊 主编	36.00
传输原理(本科教材)	朱光俊 主编	42.00
材料研究与测试方法(本科教材)	张国栋 主编	20.00
金相实验技术(第2版)(本科教材)	王 岚 等编	32.00
耐火材料(第2版)(本科教材)	薛群虎 主编	35.00
金属材料学(第2版)(本科教材)	吴承建 等编	52.00
金属材料与成型工艺基础(高职高专教材)	李庆峰 主编	30.00
金属材料及热处理(高职高专教材)	王悦祥 等编	35.00
工程材料基础(高职高专教材)	甄丽萍 主编	26.00
稀土永磁材料制备技术(高职高专教材)	石 富 编著	29.00
机械工程材料(高职高专教材)	于 钧 主编	32.00
一维无机纳米材料	晋传贵 等编	40.00
真空材料	张以忱 等编	29.00

目 录

第一部分 固态相变理论基础

1 固态相变概论	1
1.1 相变的共性	2
1.1.1 相变的必要条件	2
1.1.2 相变的内因与外因	2
1.1.3 孕育期	2
1.1.4 驱动力与阻力	2
1.1.5 相变的结果	3
1.2 固态相变的特性	3
1.2.1 相界面	3
1.2.2 弹性应变能	4
1.2.3 位向关系与惯习面	5
1.2.4 亚稳定过渡相	5
1.2.5 原子迁移率	5
1.3 固态相变的类型	6
1.3.1 按热力学分类	6
1.3.2 按相变方式分类	7
1.3.3 按原子迁移特点分类	7
1.3.4 按平衡状态分类	8
复习思考题	10
2 固态相变的热力学原理	11
2.1 固态相变的热力学条件	11
2.2 相变势垒	12
2.3 形核	12
2.3.1 均匀形核	13
2.3.2 非均匀形核	14
复习思考题	18

3 固态相变的动力学原理	19
3.1 形核率	19
3.1.1 形核率的热力学定义	19
3.1.2 临界核胚体积分数 C^* 的统计计算	20
3.1.3 临界核胚变成晶核的频率 f 的统计计算	20
3.1.4 均匀形核率	20
3.2 晶核长大	21
3.2.1 晶核长大机制	21
3.2.2 晶核长大速度	23
3.3 相变宏观动力学方程	25
3.4 相变动力学曲线	26
复习思考题	27
第二部分 金属固态相变	
4 扩散型相变 (I) ——奥氏体化	30
4.1 奥氏体及其组织结构	30
4.1.1 奥氏体	30
4.1.2 奥氏体的组织结构	30
4.2 奥氏体形成机理	31
4.2.1 共析钢平衡组织的奥氏体化	32
4.2.2 非共析钢平衡组织的奥氏体化	34
4.2.3 非平衡组织的奥氏体化	35
4.2.4 合金钢的奥氏体化	35
4.3 奥氏体形成动力学	35
4.3.1 奥氏体等温形成动力学	35
4.3.2 连续加热时奥氏体的形成	39
4.3.3 影响奥氏体形成速度的因素	40
4.4 奥氏体晶粒度及其控制	41
4.4.1 奥氏体晶粒度	41
4.4.2 影响奥氏体晶粒尺寸的因素	43
4.5 奥氏体的性能特点与奥氏体钢	44
4.5.1 奥氏体的性能特点	44
4.5.2 典型的奥氏体钢*	44
复习思考题	46
5 扩散型相变 (II) ——珠光体转变	47
5.1 珠光体的组织结构	47

5.1.1	片状珠光体	48
5.1.2	粒状珠光体	48
5.2	珠光体转变热力学条件与转变机理	49
5.2.1	珠光体转变的热力学条件	49
5.2.2	珠光体转变机制	50
5.2.3	具有先共析相析出的珠光体转变和伪共析转变	52
5.3	珠光体转变动力学	54
5.3.1	珠光体的形核率 N 和长大速度 G	54
5.3.2	珠光体转变动力学图	56
5.3.3	影响珠光体转变速度的因素	56
5.4	相间析出*	58
5.4.1	组织形态	58
5.4.2	相间沉淀的机理	59
5.4.3	相间沉淀钢的应用	59
5.5	珠光体的力学性能	60
5.5.1	片状珠光体的力学性能	60
5.5.2	粒状珠光体的力学性能	60
5.5.3	非共析钢的力学性能	61
5.5.4	形变珠光体的力学性能	61
5.6	珠光体钢*	62
5.6.1	钢轨钢	62
5.6.2	冷拔高强度钢丝用钢	62
5.6.3	珠光体耐热钢	62
	复习思考题	64
6	扩散型相变(Ⅲ)——脱溶沉淀	65
6.1	脱溶沉淀过程	66
6.1.1	G. P. 区的形成及其结构	66
6.1.2	过渡相的形成及其结构	67
6.1.3	平衡相的形成及其结构	68
6.2	脱溶后的显微组织	68
6.2.1	连续脱溶及其显微组织	69
6.2.2	非连续脱溶及其显微组织	69
6.2.3	脱溶过程中显微组织的变化序列	71
6.3	脱溶热力学与动力学	72
6.3.1	脱溶热力学	72
6.3.2	脱溶动力学及其影响因素	72
6.4	固溶和时效处理后的性能	74
6.4.1	固溶处理后合金的性能	74

6.4.2	时效处理后合金的性能变化	74
6.5	固溶和时效处理工艺规范	78
6.5.1	固溶处理工艺规范	78
6.5.2	时效处理工艺规范	79
6.6	调幅分解	79
6.6.1	调幅分解的热力学条件	79
6.6.2	调幅分解过程	80
6.6.3	调幅分解的组织结构和性能	82
6.7	第二相强化的应用	82
6.7.1	有色合金	83
6.7.2	铁基合金	83
	复习思考题	84
7	非扩散型相变——马氏体相变	85
7.1	马氏体相变的主要特征	85
7.1.1	非扩散性	85
7.1.2	切变共格和表面浮凸	85
7.1.3	位向关系和惯习面	86
7.1.4	马氏体相变的不彻底性	87
7.1.5	马氏体相变的可逆性	88
7.2	马氏体的晶体结构与组织形态	88
7.2.1	马氏体的晶体结构	88
7.2.2	马氏体的组织形态	89
7.2.3	影响马氏体形态及亚结构的因素	92
7.3	马氏体相变热力学	93
7.3.1	马氏体相变热力学条件	93
7.3.2	M_s 点的物理意义及其影响因素	94
7.3.3	马氏体相变形核理论*	97
7.4	马氏体相变动力学	98
7.4.1	变温马氏体相变	98
7.4.2	等温马氏体相变	98
7.4.3	爆发型马氏体相变	98
7.4.4	表面马氏体相变	99
7.4.5	热弹性马氏体*	99
7.4.6	奥氏体稳定化	100
7.5	马氏体相变晶体学	102
7.5.1	K-S切变模型	102
7.5.2	G-T切变模型	103
7.6	马氏体的力学性能	104

7.6.1	马氏体的物理性能	104
7.6.2	马氏体的强度与硬度	104
7.6.3	马氏体的韧性	106
7.7	马氏体钢*	106
7.7.1	马氏体不锈钢	107
7.7.2	马氏体耐热钢	107
7.7.3	马氏体沉淀硬化不锈钢	107
7.7.4	马氏体时效钢	107
7.7.5	相变诱发马氏体钢	107
7.7.6	形状记忆合金	108
	复习思考题	110
8	半扩散型相变——贝氏体相变	111
8.1	贝氏体相变的基本特征	111
8.1.1	贝氏体相变的温度范围	111
8.1.2	贝氏体相变的产物	111
8.1.3	贝氏体相变动力学	112
8.1.4	贝氏体相变的半扩散性	112
8.1.5	贝氏体相变的晶体学特征	112
8.2	贝氏体的组织形态	112
8.2.1	上贝氏体	112
8.2.2	下贝氏体	113
8.2.3	无碳化物贝氏体	114
8.2.4	粒状贝氏体	115
8.2.5	其他类型的贝氏体	115
8.3	贝氏体相变机理	115
8.3.1	贝氏体相变争论的焦点	115
8.3.2	经典的贝氏体相变假说	116
8.3.3	贝氏体形态与碳脱溶的关系	118
8.4	贝氏体相变动力学	119
8.4.1	贝氏体等温相变动力学	119
8.4.2	贝氏体相变速度与碳的扩散	119
8.4.3	影响贝氏体相变动力学的因素	120
8.5	有色金属及陶瓷中的贝氏体相变*	121
8.5.1	有色金属中的贝氏体相变	121
8.5.2	陶瓷中的贝氏体相变	122
8.6	贝氏体的力学性能	122
8.6.1	贝氏体的强度和硬度	122
8.6.2	贝氏体的塑性和韧性	122

8.6.3	其他相对贝氏体性能的影响	123
8.7	贝氏体钢及其应用*	123
8.7.1	低碳贝氏体钢	124
8.7.2	中碳贝氏体钢	124
8.7.3	高碳贝氏体钢	124
8.7.4	奥贝球铁	124
	复习思考题	125
第三部分 固态相变的应用		
9	制定热处理工艺的依据	127
9.1	过冷奥氏体等温转变动力学曲线的基本形式	128
9.2	测定 TTT 图的基本原理和方法	129
9.2.1	测定 TTT 图的基本原理	129
9.2.2	测定 TTT 图的基本方法	129
9.2.3	C 曲线的基本类型及其影响因素	130
9.3	过冷奥氏体连续转变动力学图	133
9.3.1	过冷奥氏体连续转变动力学图的测定	133
9.3.2	过冷奥氏体连续转变动力学图的基本形式	133
9.4	临界冷却速度	135
	复习思考题	135
10	退火与正火	136
10.1	退火	136
10.1.1	退火的目的及分类	136
10.1.2	退火工艺	136
10.2	正火目的与工艺	141
10.3	正火与退火的选用原则	141
	复习思考题	142
11	淬火	143
11.1	钢的淬火目的与分类	143
11.2	淬火加热温度与保温时间	143
11.2.1	淬火加热温度的确定依据	143
11.2.2	淬火加热时间的确定方法	144
11.2.3	加热介质的选择原则	145
11.3	淬火冷却介质	145
11.3.1	气态淬火介质	146

11.3.2	水及水溶液	146
11.3.3	淬火油	146
11.3.4	高分子聚合物淬火介质	146
11.3.5	盐浴	146
11.3.6	流态床	147
11.4	淬火工艺	147
11.4.1	单液淬火	147
11.4.2	双液淬火	147
11.4.3	分级淬火	148
11.4.4	等温淬火	148
11.4.5	其他淬火工艺	148
11.5	钢的淬透性和淬硬性	149
11.5.1	钢的淬透性	149
11.5.2	钢的淬硬性	149
11.6	冷处理	150
	复习思考题	150
12	回火	151
12.1	碳钢回火时的组织演变过程	151
12.1.1	马氏体中碳原子的偏聚	151
12.1.2	马氏体的分解	153
12.1.3	残余奥氏体的转变	154
12.1.4	渗碳体的形成	155
12.1.5	α 相状态变化及碳化物聚集长大	156
12.2	合金钢回火时的组织转变特点	157
12.2.1	合金元素对马氏体分解的影响	157
12.2.2	合金元素对残余奥氏体转变的影响	157
12.2.3	合金元素对碳化物转变的影响	157
12.2.4	合金元素对 α 相回复和再结晶的影响	158
12.3	回火时性能的变化	158
12.3.1	硬度和强度的变化	158
12.3.2	塑性和韧性的变化	160
12.3.3	回火脆性	161
12.4	回火工艺	163
12.4.1	回火的目的	163
12.4.2	回火温度的确定	164
12.4.3	回火保温时间的确定	165
	复习思考题	165

13 表面强化技术	167
13.1 表面淬火	167
13.1.1 表面淬火适用范围及热处理工艺规范	167
13.1.2 表面淬火类型	168
13.2 化学热处理	169
13.2.1 化学热处理基本原理	169
13.2.2 渗碳	169
13.2.3 渗氮	170
复习思考题	171
参考文献	172

固态相变理论基础

相变的基础理论涉及三个方面的共性问题——方向、路径和结果：(1) 相变能否进行及相变进行的方向，这是相变热力学 (thermodynamics) 要解决的问题；(2) 相变的路径 (途径及速度)，这是相变动力学 (dynamics) 要解决的问题；(3) 金属固态相变的结果，即相变时结构转变的特征，这是相变晶体学 (crystallogogy) 要解决的问题。

三个共性问题的答案是显而易见的：(1) 相变是朝着能量降低的方向进行；(2) 相变是选择阻力最小、速度最快的途径进行；(3) 相变可以有不同的终态，只有最适合结构环境的新相才易于生存下来，即“适者生存”。这就是相变的普遍规律。

第一部分分3章，主要介绍相变的共性及固态相变的特殊性、相变热力学和动力学的一般规律。

1

1 固态相变概论

目的与要求：掌握相变的共性与固态相变的特殊性；熟悉金属中常见的固态相变。

相 (phase) 是物质体系中具有相同化学成分、相同凝聚状态并以界面 (相界) 彼此分开的物理化学性能均匀的部分。“均匀”是指成分、结构和性能相同。微观上，允许同一相内存在成分、结构和性能上的某种差异。但是，这种差异必须呈连续变化，不能有突变。

当外界条件变化时，体系中相的性质和数目可能发生变化，这种变化称为相变 (phase transformation)。相变前后的凝聚状态不变且均为固态时，就是固态相变 (solid state phase transformation)。相变前的相状态称为母相或旧相，相变后的相状态称为新相。相变发生后，新相和母相之间必然存在某些差异。根据相的概念，这种差异可以表现在以下3个方面：(1) 晶体结构的变化；(2) 化学成分的变化；(3) 有序程度的变化，包括原子排列和电子自旋的有序化等。无论存在何种变化，最根本的变化是宏观性能。

材料显微组织的基本构成体是相，在相的性质和数目不变的情况下，相的形状、大小和分布不同会引起组织形态的变化，宏观性能也会产生差异。因此，从广义上讲，组织形态的变化也是一种相变，例如再结晶。

1.1 相变的共性

相变的普遍规律是：相变是朝着能量降低的方向进行；相变是选择阻力最小、速度最快的途径进行；相变可以有不同的终态，但只有最适合结构环境的新相才易于生存下来。

1.1.1 相变的必要条件

满足热力学条件是发生相变的必要条件。根据热力学第二定律，可以得出不同限制条件下相变进行的能量判据：

$$\text{绝热恒容：} \quad (dU)_{S, V} \leq 0 \quad (1-1)$$

$$\text{绝热恒压：} \quad (dH)_{S, P} \leq 0 \quad (1-2)$$

$$\text{恒温恒容：} \quad (dF)_{T, V} \leq 0 \quad (1-3)$$

$$\text{恒温恒压：} \quad (dG)_{T, P} \leq 0 \quad (1-4)$$

式中 U ——内能, J;

H ——焓, J;

F ——自由能, J;

G ——自由焓, J;

T ——热力学温度, K。

而：

$$H \equiv U + pV, \quad F \equiv U - TS, \quad G \equiv H - TS \quad (1-5)$$

1.1.2 相变的内因与外因

新相的形成犹如新生事物的产生，不是偶然的，也不是突然的。相变是内因和外因共同作用的结果，外因是变化的条件，内因是变化的依据。热力学条件由外因引起；材料内部存在的“三大起伏”——能量起伏、结构起伏和成分起伏是相变的内因，也是相变的充分条件。

1.1.3 孕育期

相变是一个量变到质变的过程，在一定外界条件下，宏观上体系处于“不变”状态，但微观上，体系内部一直存在“三大起伏”的变化。当宏观上能检测出相应的变化时，就发生了质变或相变，从满足热力学条件到宏观上确定相变开始，这段时间称为孕育期 (inoculated period)。相变需要孕育期是相变的第二个普遍规律，存在孕育期是绝对的，孕育期的长短是相对的。即使是无核相变的调幅分解，其初期也有形成高浓度和低浓度成分起伏区的过程。

1.1.4 驱动力与阻力

相变是驱动力与阻力竞争的结果，而驱动力和阻力是对立的统一体。体系中已存在的一切高能量状态都是“不稳定”因素，是诱发相变的内因；一切因新相形成而引起体系能量的增加，都是新相形成的阻力。