

高等学校试用教材

金属热处理原理

戚正风 主编

GAODENG XUE
XIAO JIAO CAI

机械工业出版社

高等学校试用教材

金属热处理原理

戚正风 主编

6-80/21



机械工业出版社



B 11002.

内 容 简 介

本书共分八章，包括金属固态相变概论，钢中奥氏体的形成，珠光体转变，马氏体转变，贝氏体转变，过冷奥氏体转变动力学图，淬火钢在回火时的转变，合金的时效。

本书是根据1983年高等学校金属材料及热处理专业教材分编审查委员会制订的教学计划和教学大纲编写的。作为金属材料及热处理专业本科生教材，也可供从事金属材料及热处理工作的工程技术人员、研究人员参考。

金属热处理原理

戚正凤 主编

*

责任编辑：丁孝模

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业许可证出字第117号）

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ · 印张 $13\frac{1}{4}$ · 字数 318 千字
1987年6月北京第一版·1987年6月北京第一次印刷
印数 0,001—7,500 · 定价：2.25 元

*

统一书号：15033·0875

前 言

本书是根据1983年11月高等工业学校金属材料及热处理专业教材分编审委员会制订的教学计划和教学大纲编写的,它是高等学校本科金属材料及热处理专业金属热处理原理课程的一本同名教材。

《金属热处理原理》是金属材料及热处理专业的主要专业课,历来受到重视。为这门课程编写的教材已有好几本,其中有的是在六十年代前编写的,现在看来,内容已显陈旧;有的是在七十年代以后编写的,内容又失之过多。还有个分工问题,即本课程与硕士研究生学习的固态相变课程之间的关系。因此,在修订大纲时,本着精选内容的原则,对本课程的内容作了新的规定和安排。不仅充实了一些指导热处理生产有实际意义的新内容和删去一些陈旧的内容。同时也注意到与固态相变课程的分工。

由于在各类相变中还存在着许多悬而未决的问题,故在编写本教材时首先着重说清楚基本现象和规律,然后在此基础上讨论转变机制,最后介绍转变所得产物的性能。为帮助学生复习和思考,每章附有思考题及参考文献。

本书的第三章由史守烱编写,第六章由荀文礼编写,其余各章由戚正凤编写。在编写过程中,太原工业大学侯增寿教授为第一章以及史守烱为第五章提供了素材。全书由戚正凤主编,由上海交通大学俞德刚教授主审。各章思考题由天津大学机电分校刘春梅提供。

西北工业大学康沫狂教授、上海交通大学俞德刚教授、北京航空学院谢希文副教授、清华大学方鸿生副教授提供了珍贵的金相照片;上海交通大学、太原工业大学、河北工学院、合肥工业大学等兄弟院校的有关同志以及大连铁道学院的许多同志为金相照片的准备给予了很多支持,孙滨同志为本书稿描了大部分图;特此表示感谢。

由于我们水平有限,缺点和错误在所难免,诚恳希望同行和读者批评指正。

戚正凤

1986年5月

常用符号

a	点阵参数	N	单位体积原子(粒子)数, 奥氏体晶粒度
A	奥氏体	N_V	单位体积中马氏体片数目
A	晶界界面面积	P	珠光体
A_i	在晶界形核的形核功与均匀形核的形核功之比	P	压力, 推动晶界移动的驱动力
A_s	马氏体逆转变开始点	Q	热量, 激活能
A_f	马氏体逆转变终止点	Q_D	扩散激活能
A_d	形变能引起马氏体逆转变的下限温度	Q_F	空位形成的激活能
B	贝氏体	R	半径、曲率半径、气体常数
b	点阵参数, 柏氏矢量	r	半径
C	浓度(成分), 溶解度	S	面积, 焔
c	点阵参数	S_K	正断强度
c_{em}	渗碳体	S_s	片状珠光体片间距
D	扩散系数, 直径, 稀释因子	S_{opt}	最佳片间距
d	直径	S_V	单位体积马氏体中出现的显微裂纹的面积(mm^{-1})
E	弹性应变能, 弹性模量	t	温度, 渗碳体片厚度
E_a	网球状新相单位质量应变能	T	绝对温度
E_s	新相单位质量应变能	T_K	冷脆转化温度
F	铁素体	T_0	两相自由焓相等的温度
F	阻止晶界移动的阻力	v	速度, 线长大速度
f	频率, 体积分数	V	体积
G	自由焓, 切变模量	$\bar{V}$	平均体积
ΔG	自由焓增值	V_m	摩尔体积
ΔG^*	临界形核功	X	界面能比值
ΔG_V	每个原子自由焓差值	$\bar{X}$	沉淀物平均断面直径
ΔG_D	晶体缺陷提供的能量	Y	单位面积界面能
$\Delta G_V \rightarrow s$	马氏体转变所必须的驱动力	δ	晶界厚度, 单原子层厚度残余奥氏体增量
I	形核率	η	形状系数, 单位体积内界偶数
k	玻尔兹曼常数, 比例系数	θ	马氏体转变滞后温度
l	晶粒直径, 界面长度	μ	化学位
M	马氏体	ν	泊松比, 原子振动频率
M	分子量	ρ	马氏体碳含量, 奥氏体晶粒半径, 密度
M_s	马氏体转变开始点	τ	时间, 切应力
M_f	马氏体转变终止点	τ_f	转变终止时间
M_d	形变能引起马氏体转变的上限温度		
M_c	能引起热陈化稳定的上限温度		
n	原子数, 摩尔数		

目 录

第一章 金属固态相变概论	1	§ 2-3 奥氏体等温形成动力学	21
§ 1-1 金属固态相变的主要类型	1	一、共析碳钢奥氏体等温形成动力学	21
一、平衡转变	1	二、亚共析钢奥氏体等温形成动力学	24
二、不平衡转变	2	§ 2-4 连续加热时奥氏体的形成	27
§ 1-2 金属固态相变的分类	3	§ 2-5 非平衡组织加热时奥氏体的形成	28
一、按热力学分类	3	一、影响非平衡组织加热转变的因素	28
二、按原子迁移情况分类	4	二、加热速度对非平衡组织加热转变的影响	30
三、按相变方式分类	4	三、原始组织对非平衡组织加热转变的影响	32
§ 1-3 金属固态相变的一般特征	4	四、颗粒状奥氏体 A_g 的形成	35
一、界面及惯习面	4	五、针状奥氏体 A_n 的形成	35
二、位向关系	5	§ 2-6 奥氏体晶粒长大及其控制	36
三、弹性应变能	5	一、晶粒度概念及奥氏体晶粒长大现象	36
四、晶内缺陷的影响	6	二、奥氏体晶粒长大机制	38
§ 1-4 固态相变的形核	6	三、影响奥氏体晶粒长大的因素	41
一、均匀形核	6	§ 2-7 过热、过烧及其校正	41
二、晶界形核	7	一、过热及其校正	41
三、位错形核	9	二、过烧及其校正	42
四、空位及空位集团	10	第三章 珠光体转变	46
§ 1-5 晶核的长大	10	§ 3-1 珠光体的组织形态	46
一、固态相变时晶核的长大过程	10	一、珠光体形态	46
二、相界面上位错的滑移	11	二、珠光体的晶体学	48
三、晶核长大的控制因素	11	§ 3-2 珠光体形成机制	49
四、受界面过程控制的晶核长大	12	一、珠光体形成的热力学	49
五、受扩散控制的晶核长大	12	二、片状珠光体形成机制	49
§ 1-6 固态相变动力学	13	三、粒状珠光体形成机制	52
第二章 钢中奥氏体的形成	15	§ 3-3 亚(过)共析钢的珠光体转变	54
§ 2-1 奥氏体的结构、组织与性能	15	一、伪共析转变	54
一、奥氏体的结构	15	二、亚共析钢中先共析铁素体的析出	54
二、奥氏体的组织	16	三、先共析渗碳体的形成	57
三、奥氏体的性能	16	§ 3-4 珠光体转变动力学	57
§ 2-2 奥氏体的形成	17	一、珠光体转变的形核率 I 及级长大速度 v	57
一、奥氏体形成的热力学条件	17		
二、奥氏体核的形成	18		
三、奥氏体核的长大	19		
四、渗碳体的溶解	20		
五、奥氏体的均匀化	21		

二、珠光体等温转变动力学曲线	58	一、马氏体的硬度与强度	99
三、珠光体等温转变动力学图	59	二、马氏体的韧性	102
四、影响珠光体转变动力学的因素	60	三、马氏体转变超塑性	102
§ 3-5 珠光体转变所得产物的力学性能	64	四、马氏体的物理性能	103
一、共析成分珠光体的力学性能	64	五、含碳马氏体的显微组织	103
二、亚共析钢珠光体转变产物的力学性能	67	§ 4-8 热弹性马氏体及形状记忆效应	106
§ 3-6 钢中碳化物的相间析出	68	一、形状记忆效应	106
一、相间析出产物的形态和性能	68	二、热弹性马氏体	106
二、相间析出机制	70	三、伪塑性	107
三、相间析出条件	71	四、形状记忆效应本质	108
第四章 马氏体转变	74	五、形状记忆合金应用实例	109
§ 4-1 马氏体转变主要特征	74	第五章 贝氏体转变	111
一、马氏体转变的非恒温性	75	§ 5-1 贝氏体转变基本特征	111
二、马氏体转变的共格性和表面浮凸现象	75	一、贝氏体转变温度范围	111
三、马氏体转变的无扩散性	77	二、贝氏体转变产物	113
四、马氏体转变的位向关系及惯习面	77	三、贝氏体转变动力学	114
五、马氏体转变的可逆性	77	四、转变的不完全性	114
§ 4-2 马氏体转变的晶体学	77	五、贝氏体转变的扩散性	114
一、马氏体的晶体结构	77	六、晶体学特征	114
二、马氏体的异常正方度	79	§ 5-2 贝氏体组织形态和晶体学	114
三、惯习面与位向关系	79	一、无碳化物贝氏体	114
§ 4-3 马氏体的组织形态	81	二、上贝氏体	115
一、马氏体的形态	81	三、下贝氏体	117
二、影响马氏体形态及其内部亚结构的因素	83	四、粒状贝氏体	119
§ 4-4 马氏体转变的热力学	86	五、其它类型贝氏体	119
一、马氏体转变热力学条件	86	§ 5-3 贝氏体转变动力学	120
二、马氏体转变的驱动力 ΔG^*	88	一、贝氏体等温转变动力学	120
三、影响钢的 M_s 点的因素	88	二、贝氏体转变时碳的扩散	121
§ 4-5 马氏体转变动力学	90	三、影响贝氏体转变动力学的因素	123
一、变温瞬时形核、瞬时长大	90	§ 5-4 贝氏体转变热力学及转变机制	126
二、等温形核、瞬时长大	90	一、贝氏体转变热力学	126
三、自触发生形核、瞬时长大	91	二、贝氏体转变的切变机制	127
四、表面马氏体	92	三、贝氏体转变的台阶机制	130
五、奥氏体稳定化	92	§ 5-5 贝氏体的力学性能	131
§ 4-6 马氏体转变机制	94	一、贝氏体的强度(硬度)	132
一、马氏体转变的形核理论	95	二、贝氏体的韧性	133
二、马氏体转变的切变模型	96	第六章 过冷奥氏体转变动力学图	137
§ 4-7 马氏体的性能	99	§ 6-1 过冷奥氏体等温转变动力学图	137

一、过冷奥氏体等温转变动力学图的基本形式	137
二、影响过冷奥氏体等温转变动力学图形状的因素	141
三、TTT 图的测定方法	142
四、过冷奥氏体等温转变动力学图的应用	143
§ 6-2 过冷奥氏体连续转变动力学图	143
一、常见的过冷奥氏体连续转变动力学图的基本形式	144
二、过冷奥氏体连续转变动力学图的另一种形式	144
三、过冷奥氏体连续转变动力学图的测定	147
四、过冷奥氏体连续转变动力学图的应用	148
§ 6-3 过冷奥氏体等温转变动力学图与连续转变动力学图的关系	148
一、过冷奥氏体孕育期消耗的数学处理	149
二、计算过冷奥氏体连续转变动力学图	150
三、计算理想冷却条件	150
第七章 淬火钢在回火时的转变	154
§ 7-1 马氏体的分解	155
一、马氏体中碳原子的偏聚	155
二、马氏体的分解	156
三、碳化物的析出、转变及聚集长大	159
四、 α 相状态的变化	165
§ 7-2 残余奥氏体的转变	168
一、残余奥氏体向珠光体及贝氏体的转变	169
二、残余奥氏体向马氏体的转变	169
§ 7-3 淬火钢回火时力学性能的变化	171
一、低碳钢回火后的力学性能	172
二、高碳钢回火后的力学性能	173
三、中碳钢回火后的力学性能	174
四、二次硬化现象	175
五、回火脆性	176
第八章 合金的时效	187
§ 8-1 脱溶沉淀过程的热力学	188
§ 8-2 脱溶沉淀过程	189
一、G. P. 区的形成	189
二、 θ'' 的形成	191
三、 θ' 的形成	191
四、 θ 的形成	192
§ 8-3 脱溶沉淀后的显微组织	192
一、脱溶沉淀类型	192
二、脱溶过程中显微组织变化序列	195
三、无析出区	196
§ 8-4 脱溶沉淀过程动力学	196
一、脱溶沉淀等温动力学图	196
二、影响等温脱溶沉淀动力学图的因素	197
三、综合动力学	198
§ 8-5 脱溶沉淀时性能的变化	198
一、冷时效与温时效	198
二、时效硬化机制	199
§ 8-6 调幅分解	201
一、调幅分解热力学	201
二、调幅分解过程	202
三、组织与性能	203

第一章 金属固态相变概论

固态金属（包括纯金属和合金）在温度和压力改变时，组织和结构会发生变化，这种变化统称金属固态相变。金属中固态相变的类型很多，有的金属在不同条件下会发生几种不同类型的转变。掌握金属固态相变的规律，就可以采取措施控制相变过程以获得预期的组织，从而使之具有预期的性能。常用的措施便是特定的加热与冷却，即热处理。本章将扼要介绍金属固态相变的主要类型，固态相变的特点以及固态相变的形核与长大。

§ 1-1 金属固态相变的主要类型

一、平衡转变

在缓慢加热或冷却时所发生的能获得符合于状态图平衡组织的相变都是平衡转变。金属在固态下发生的平衡转变主要有以下几种：

（一）纯金属的同素异构转变

纯金属在温度和压力改变时，由一种晶体结构转变为另一种晶体结构的过程叫做同素异构转变。铁、钛、钴、锡等都是会发生同素异构转变的纯金属。

（二）多形性转变

固溶体的同素异构转变被称为多形性转变。这种转变与结晶时的匀晶转变相似，不过反应相不是液相，而是固相。

（三）平衡脱溶沉淀

在缓慢冷却的条件下，由过饱和固溶体析出过剩相的过程称为平衡脱溶沉淀。其特点是旧相不消失，但随着新相的析出，旧相的成分和体积分数不断变化，新相的结构和成分始终与旧相不同。二次渗碳体从奥氏体中析出，便属于这种转变。由奥氏体析出铁素体的过程，可以算做多形性转变，也可以算做平衡脱溶沉淀。

（四）共析转变

冷却时由一个固相分解为两个不同固相的转变称为共析转变，可以用反应式 $\gamma \longrightarrow \alpha + \beta$ 表示。共析转变生成的两个相的结构和成分都与反应相不同。共析转变相当于合金结晶时的共晶反应。在加热时也可以发生 $\alpha + \beta \longrightarrow \gamma$ 转变。

（五）包析转变

冷却时由两个固相合并为一个固相的转变称为包析转变，可用反应式 $\alpha + \beta \longrightarrow \gamma$ 表示。包析转变相当于合金凝固时的包晶反应。

（六）调幅分解

某些在高温下具有均匀单相固溶体组织的合金，冷却到某一温度范围内时，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转变称为调幅分解，可用反应式 $\alpha \longrightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ 表示。这种转变的特点是通过上坡扩散，使均匀的固溶体变成不均匀的固溶体。

（七）有序化转变

固溶体（包括以中间相为基的固溶体）中，各组元原子的相对位置由无序到有序的转变过程叫有序化转变。铜-锌、金-铜等许多合金系中都可发生有序化转变。

二、不平衡转变

由于加热与冷却速度过快，平衡转变受到抑制，固态金属可发生某些状态图上不能反映的不平衡转变获得不平衡或称亚稳组织。这种转变仍与状态图密切相关。根据合金状态图，可以判断可能发生那些不平衡转变。

（一）铁碳合金中的不平衡转变

图 1-1 是 Fe-Fe₃C 状态图的左下角。当奥氏体自高温缓慢冷却到 GSE 线以下时，将从奥氏体析出铁素体或渗碳体。与此同时，奥氏体含碳量将向 S 点靠拢，当达到 S 点时，将通过共析转变转变为铁素体与渗碳体的混合物。但如果奥氏体自高温以较快速度冷却，共析转变来不及进行，奥氏体将在低温下发生一系列不平衡转变。

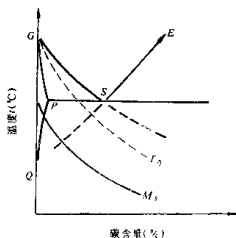


图 1-1 Fe-Fe₃C 状态图左下角

1. 伪共析转变

当奥氏体以较快的速度冷却，被过冷到 ES 与 GS 的延长线以下时（图 1-1 中的影线部分），将从奥氏体中同时析出铁素体与渗碳体。这一转变过程类似于共析转变，但转变产物中铁素体量与渗碳体量的比值不是定值，而是随奥氏体碳含量而变。故称为伪共析转变。又称珠光体转变。转变产物称为珠光体。近年来才弄清楚的相界面沉淀是一种特殊的伪共析转变。

2. 马氏体转变

进一步提高冷却速度，使伪共析转变来不及进行而将奥氏体过冷到更低温度。由于在低温下铁原子与碳原子都已不能或不易扩散，故奥氏体只能通过不需要铁、碳原子扩散就能进行的，不引起成分改变，只有点阵通过切变由 γ 点阵改组为 α 点阵的所谓马氏体转变，转变为马氏体。由图 1-1 可见，当奥氏体过冷到 T_0 以下时，就可以发生马氏体转变。因为 T_0 是成分相间的 α 相与 γ 相自由焓相等的曲线。低于 T_0 ， α 相的自由焓低于同成分 γ 相的自由焓。故 γ 相（即奥氏体）应转变为同成分的 α 相（马氏体）。但实际上由于种种原因，钢的马氏体转变不在 T_0 发生而在比 T_0 约低 250°C 的 M_s 点发生。

除铁-碳合金外，在许多其它合金中也能发生马氏体转变。不仅在冷却时，在加热时也可以发生马氏体转变。习惯称加热时所发生的马氏体转变为逆转变。

3. 块状转变

冷却速度不够快时， γ 相可能通过块状转变转变为 α 相。块状转变与马氏体转变不同，虽转变前后新旧相成分相同，但新相形态及界面结构均不同于马氏体，块状转变时新相与旧相交界面处原子有短距离扩散，转变所得新相呈块状。除纯铁及铁碳合金外，铜锌合金等也可以发生块状转变。

4. 贝氏体转变

在珠光体转变与马氏体转变温度范围之间还存在一个贝氏体转变。此时，铁原子扩散已极困难，但碳原子还能进行扩散。由于铁原子已不能扩散，故不能发生珠光体转变。由于碳原子还可以扩散，故不必按马氏体转变方式转变。因此出现了一种独特的有碳原子扩散的不

平衡转变称为贝氏体转变，又称中温转变。转变产物也为 α 相与碳化物的混合物。但 α 相的碳含量与形态以及碳化物的形态与分布均与珠光体不同。称为贝氏体。

(二) 不平衡脱溶沉淀

如 $A-B$ 二元合金具有如图 1-2 所示的状态图，当成分为 b 的合金加热到 t_1 时， β 相将全部溶入 α 相中而形成单一的固溶体。如自 t_1 缓冷， β 相将沿固溶度曲线 MN 不断析出，发生所谓平衡脱溶沉淀。但如自 t_1 快冷，在冷却过程中 β 来不及析出，故冷到室温时将得到过饱和固溶体。在室温或在低于固溶度曲线 MN 的某一温度下等温时将自 α 析出成分与结构均与平衡沉淀相不同的新相，称为不平衡脱溶沉淀。

从前面介绍过的几种转变可以看出，尽管固态相变类型繁多，但归纳起来，相变过程中所发生的变化却不外乎三个方面：（1）结构；（2）成分；（3）有序程度。同素异构转变、多形性转变、马氏体转变、块状转变等只有结构上的变化；调幅分解时只有成分上的变化；共析转变、脱溶沉淀、贝氏体转变、包析转变等，既有结构上的变化，又有成分上的变化；有序化转变则属于只有有序程度变化的相变。

同一金属或合金，在不同条件下可以发生不同的转变，获得不同的组织和性能。共析碳钢平衡转变后可具有粒状珠光体组织，硬度大约为 HB240；采用淬火的办法，使奥氏体由高温快速冷却转变为马氏体，硬度可达 HRC60 以上。具有平衡组织的 Al-4%Cu 合金，抗拉强度 σ_s 仅为 150MPa；使之发生不平衡脱溶沉淀后，抗拉强度可达 350MPa。由此可见，可以用改变加热与冷却方法使之发生某种转变，获得一定的组织，就可在很大的程度上改变金属与合金的性能。

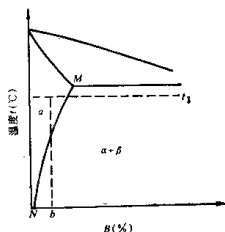


图1-2 有脱溶沉淀的二元合金状态图

§ 1-2 金属固态相变的分类

金属固态相变类型很多，特征各异，甚难以归类。目前常见的分类方法有以下几种。

一、按热力学分类

根据相变前后热力学函数的变化，可将固态相变分为一级相变及二级相变。

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 α 为新相， β 为旧相，则：

$$\left. \begin{aligned} \mu^\alpha &= \mu^\beta \\ \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} \right)_P &\neq \left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial T} \right)_P \\ \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial P} \right)_T &\neq \left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial P} \right)_T \end{aligned} \right\}$$

式中 μ ——化学位；

T ——温度；

P ——压力。

$$\text{因} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V$$

$$\text{故} \quad S^a \neq S^b \\ V^a \neq V^b$$

意即新旧相的熵 S 与体积 V 均不等，亦即一级相变有热效应与体积效应。除部分有序化转变外，固态金属相变均为一级相变。

相变时，新旧两相化学位相等，且化学位一级偏微商也相等，只是二级偏微商不相等，称为二级相变。由于一级偏微商相等，故相变时，无明显热效应及体积效应。部分有序化转变，磁性转变均为二级相变。

二、按原子迁移情况分类

按相变过程中原子迁移情况可将固态相变分为扩散及无扩散相变两大类。

相变依靠原子或离子的扩散来进行的称为扩散型相变。温度足够高，原子（或离子）活动能力足够强时，才能发生扩散型相变。温度愈高，活动能力愈强，扩散距离也就愈远。此时，对于合金来说，相变的结果可以改变相的成分，如钢中的加热转变及珠光体转变等。温度不够高，活动能力差时，原子（或离子）只能在新旧相相界面附近作短距离扩散，故相变结果不会导致成分的改变，如块状转变。

相变过程中原子（或离子）不发生扩散，称为无扩散相变，无扩散相变时原子（或离子）仅作有规则的迁移以使点阵发生改组。迁移时，相邻原子相对移动距离不超过原子间距，相邻原子的相对位置保持不变。马氏体转变即为无扩散相变，这类相变均在原子已不能扩散的低温下发生。

三、按相变方式分类

按相变方式可以将固态相变分为有核相变和无核相变。

有核相变通过形核—长大进行。新相的核可以在旧相中均匀形成，也可以在某些有利地位形成；核形成后，不断长大使相变过程得以完成。新相与旧相之间有界面隔开。大部分固态相变均属此类。

无核相变时无形核阶段。无核相变以固溶体中的成分起伏作为开端，通过成分起伏形成了高浓度与低浓度区，但两者之间没有明显的界线，成分由高浓度区连续过渡到低浓度区。以后依靠上坡扩散使浓度差愈来愈大，最后导致一个单相固溶体分解成成分不同而点阵结构一样的以共格界面相联系的两个相。如调幅分解即为无核相变。

§ 1-3 金属固态相变的一般特征

绝大多数金属固态相变与结晶过程一样，属有核相变。个别相变为无核相变，如调幅分解。相变的根本动力也是新相与旧相的自由能差。但固态相变有许多不同于结晶过程的特点。这些特点是由固态相变的特定条件所决定的。

一、界面及惯习面

固态相变时，新旧相都是固相，它们之间的界面与液-固界面有本质的不同，且与一般晶粒边界也不尽相同。在金属学课中已经指出，根据结构上的特点，固相间的界面可以分为共格界面、半共格界面、非共格界面等三种。固态相变产物可以是颗粒状，也可以是针状或

片状。观察结果表明, 针状新相的长轴以及片状新相的主平面常平行于旧相的某一晶面。例如共析碳钢中的透镜片状马氏体片的主平面恒与奥氏体的 $\{225\}$ 或 $\{259\}$ 晶面平行。这类晶面叫做惯习面。由于一个晶面族包括若干在空间互成一定角度的晶面, 故沿惯习面形成的针状及片状新相将互成一定角度或互相平行。

在有的情况下, 可以把惯习面看作是新旧相的主要界面。

二、位向关系

实验确定, 金属面态相变时, 新相的某些低指数晶面与旧相的某些低指数晶面平行; 新相的某些低指数晶向与旧相的某些低指数晶向平行, 表现出新旧相间一定的晶体单位向关系。碳钢中 α 相的 $\{110\}$ 晶面常与 γ 相的 $\{111\}$ 晶面平行; α 相的 $\langle 111 \rangle$ 晶向又常与 γ 相的 $\langle 110 \rangle$ 晶向平行。这种晶体学位向关系可记为

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

应该指出, 位向关系与惯习面是两个完全不同的概念。惯习面是指与新相主平面或主轴平行的旧相晶面; 位向关系指的是新相、旧相某些低指数晶面、晶向的对应平行关系。

新相与旧相呈共格或半共格联系时, 它们之间必然存在一定的晶体学位向关系。但反过来, 存在一定晶体学位向关系的新相和旧相, 却不一定存在共格或半共格联系。

三、弹性应变能

金属发生固态相变时, 新、旧相的比容一般不会相同, 故转变时必将发生体积变化。由于受到周围旧相约束, 新相不能自由胀缩, 因此新相与其周围的旧相之间必将产生弹性应变和应力(图1-3), 使系统额外地添加一项弹性应变能 E_s 。

形成一定质量的新相时, 由上述原因而产生的应变能的大小与新相的形状有关。图1-4给出由于比容不同所产生的应变能相对值与其形状之间的关系。图中曲线是纳巴罗(Nabarro)通过计算得出的。他把各种不同形状的新相看作旋转椭球体。横坐标中的“ a ”代表旋转椭球体的赤道直径, “ c ”代表旋转轴两极间的距离。比值 c/a 便可以反映旋转椭球体的具体形状。(图1-5)为旋转椭球体形成示意图 $c \ll a$ 时为圆盘; $c = a$ 时为圆球; $c \gg a$ 时为圆棒(针)。纵坐标中 E_s/E_0 代表不同形状新相的单位质量应变能, E_0 代表圆球状新相的单位质量应变能。从图中可以

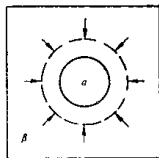


图1-3 新相膨胀引起的应变

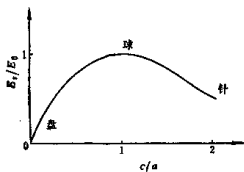


图1-4 新相形状与应变能的关系

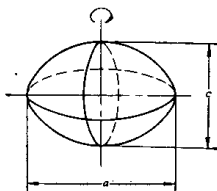


图1-5 旋转椭球体形成示意图

看出, 新相呈球状时应变能最大, 圆盘(片)状新相应应变能最小, 棒(针)状新相应应变能居中。

除因比容不同而产生的应变能外, 还可因强行匹配形成共格或半共格界面产生应变能。形成半共格界面时, 这种应变能较小。

弹性应变能与界面能一样, 对相变起阻碍作用。

四、晶内缺陷的影响

与液态金属不同, 面态金属存在空穴、位错、晶界等各种缺陷。在缺陷周围, 点阵有畸变, 储存有畸变能。故极易在这些地区形成晶核, 提高不均匀形核的形核率, 加快转变速度, 故晶内缺陷的存在对固态相变起促进作用。

§ 1-4 固态相变的形核

一、均匀形核

固态相变中均匀形核的可能性很小。我们讨论均匀形核, 是因为均匀形核比较简单, 而由此所导出的结果, 却完全可以作为进一步讨论非均匀形核的基础。

固态相变均匀形核的驱动力亦然是新、旧相间自由焓的差值, 而形核的阻力则包括界面能和应变能。晶核界面能总值与界面面积成正比, 应变能总值则与晶核质量成正比。固态相变均匀形核时自由焓总增值可写为:

$$\Delta G = -n\Delta G_v + \eta n^{\frac{2}{3}}\gamma + nE \quad (1-1)$$

式中 n 代表晶核中的原子数, ΔG_v 代表新、旧相每个原子的自由焓差值, η 为形核系数, 其值决定于晶核形状, $\eta n^{\frac{2}{3}}$ 等于晶核界面面积。 γ 为单位面积界面能, E 为晶核中每个原子的平均应变能。

由上式可以导出固态相变时均匀形核的临界形核功 ΔG^* 为

$$\Delta G^* = \frac{4}{27} \frac{\eta^3 \gamma^3}{(\Delta G_v - E)^2} \quad (1-2)$$

式 (1-2) 表明, η 、 γ 及 E 减小, 均可使临界形核功变小, 易于形成晶核。共格或半共格新相的 γ 较小, 故应变能是形核的主要阻力。新相倾向于呈片状或针状。非共格新相的界面能是形核的主要阻力, 以便使界面面积减小 (η 变小)。当然, 这些都不是绝对的。当新相具有半共格界面而新旧相比容差很小时, 应变能可能退居次要地位, 此时新相可能呈球状。反之, 与旧相比容差很大的新相, 即使不与旧相共格, 应变能也可能跃居主要地位, 晶核将呈片状。

与液面转变相似, 固态相变均匀形核时, 形核率与临界形核功、过冷度(转变温度)之间的函数关系, 可表达为下式。

$$I = N\nu \exp\left(-\frac{Q + \Delta G^*}{kT}\right) \quad (1-3)$$

式中 I 为形核率, N 为单位体积旧相中的原子数, ν 为原子振动频率, Q 为原子扩散激活能。

面态原子扩散激活能较大, 固态相变应变能又进一步增大了形核功。故与液固转变比

较, 在驱动力相同的条件下, 固态相变均匀形核的形核率要小得多。同时, 固态金属中大量存在的晶体缺陷可以提供能量, 帮助形核。因此, 非均匀形核便成为固态相变时的主要形核方式。

二、晶界形核

(一) 晶界

多晶体中两个相邻晶粒的边界叫做界面; 三个晶粒的共同交界是一条线, 叫做界棱; 四个晶粒交于一点, 构成一个界隅。界面、界棱、界隅都不是几何的面、线和点, 它们都占有一定体积。用 δ 代表边界厚度, L 代表晶粒平均直径, 可以粗略地估出界面、界棱、界隅在多晶体中所占的体积分数分别为 (δ/L) 、 $(\delta/L)^2$ 、 $(\delta/L)^3$ 。

(二) 晶界形核率的数学表达式

界面、界棱、界隅都可以提供它们本身所储存的畸变能形核。在界面形核时, 只有一个界面可供晶核吞食; 在界棱形核时, 可有三个晶面供晶核吞食; 在界隅形核时, 被晶核吞食的界面是六个。所以从能量的角度看, 界隅提供的能量最大, 界棱次之, 界面最小。然而从三种形核位置所占体积分数看来, 界面反居首位, 界隅最小。全面考虑这两个因素, 晶界不同位置非均匀形核率可综合表达为下式

$$I = Nv \left(\frac{\delta}{L} \right)^{3-i} \exp(-Q/kT) \exp(-A_i \Delta G^*/kT) \quad (1-4)$$

式中 $i = 0, 1, 2, 3$, 分别表示界隅、界棱、界面和均匀形核。 A_i 为在晶界不同位置形核的形核功与均匀形核的形核功之比值。 $A_0 < A_1 < A_2 < 1$, $A_3 = 1$ 。

(三) 三种形核位置在能量贡献上的差别

如果只是简单地考虑晶核局部吞食的界面个数, 则界隅在能量上的贡献应是界棱的 2 倍, 界面的 6 倍。但还需考虑在不同位置形核时晶核的形状和实际被吞食掉的界面的面积。

非共格形核时, 为使界面面积减小, 晶核的各界面均将呈半球冠形。界面、界棱和界隅上的非共格晶核应分别呈双凸透镜片、两端尖的曲面三棱柱体和球面四面体等形状, 如图 1-6 所示。

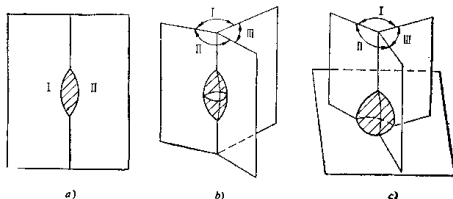


图1-6 晶界上的非共格晶核的形状

a) 界面形核 b) 界棱形核 c) 界隅形核

① 只是一个粗略的估计。假如把晶粒都想象成边长为 a 的立方体, 它应有 6 个侧面, 12 个棱边和 8 个角。如果它们都构成界面、界棱和界隅, 则其体积应分别为 $\frac{6}{2} \times a^2 \times \delta = 3a^2\delta$ 、 $\frac{1}{3} \times 12 \times a \times \delta^2 = 4a\delta^2$ 、 $\frac{1}{4} \times 8 \times \delta^3 = 2\delta^3$ 。所占体积分数则为 $3(\delta/a)$ 、 $4(\delta/a)^2$ 、 $2(\delta/a)^3$ 。

共格、半共格界面一般呈一平面。前已述及, 界面两侧的新相与旧相存在一定晶体学位向关系。大角晶形核时, 因为不能同时与晶界两侧的晶粒都具有一定的晶体学位向关系。所以形成的核只能与一侧的晶粒共格或半共格, 而与另一侧的晶粒非共格。结果将使晶核形状发生改变, 一侧为球冠形, 另一侧由平面组成 (图 1-7)。

晶形核自由能的总增值可表达为

$$\Delta G = -n\Delta G_V + \eta n^{3/2}\gamma_{\alpha\beta} + nE - \eta' n'^{3/2}\gamma_{\alpha\alpha} \quad (1-5)$$

式中 n' 为被晶核吞食的旧相晶界中的原子数, $\eta' n'^{3/2}$ 等于这部分晶界的面积, $\gamma_{\alpha\alpha}$ 代表旧相晶界单位面积界面能, $\gamma_{\alpha\beta}$ 代表新旧相界面单位面积界面能。将式 (1-5) 整理为

$$\Delta G = -n(\Delta G_V - E) + \eta n^{3/2}\gamma_{\alpha\beta} \left(1 - \frac{\eta' n'^{3/2}}{\eta n^{3/2}} \cdot \frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{\gamma_{\alpha\beta}} \right)$$

由此可导出晶形核的形核功 ΔG^* 为

$$\Delta G^* = \frac{4}{27} \frac{\eta^3 \gamma_{\alpha\beta}^3 \left(1 - \frac{S_{\alpha\alpha}}{S_{\alpha\beta}} X \right)^3}{(\Delta G_V - E)^2} \quad (1-6)$$

式中 $S_{\alpha\alpha}$ 、 $S_{\alpha\beta}$ 分别代表被吞食掉的旧相晶界界面总面积及晶核的表面积, 令 $\gamma_{\alpha\alpha}/\gamma_{\alpha\beta} = X$ 。

由界面张力的平衡 (图 1-8 a) 可知, 界面能之间存在下列关系:

$$\begin{aligned} 2\gamma_{\alpha\beta} \cos \theta &= \gamma_{\alpha\alpha} \\ X = \frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{\gamma_{\alpha\beta}} &= 2 \cos \theta \end{aligned} \quad (1-7)$$

若晶核为双球冠形, 则

$$S_{\alpha\alpha} = \pi R^2 \sin^2 \theta = \pi R^2 (1 - \cos^2 \theta)$$

$$S_{\alpha\beta} = 4\pi R^2 (1 - \cos \theta)$$

$$\frac{S_{\alpha\alpha}}{S_{\alpha\beta}} = \frac{1}{4} (1 + \cos \theta) = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{1}{2} X \right) \quad (1-8)$$

由式 (1-6), 当 $1 - \frac{S_{\alpha\alpha}}{S_{\alpha\beta}} X = 0$ 时, ΔG^* 为零。当满足这一条件时, 由式 (1-8) 得:

$$\frac{1}{2} X^2 + X - 4 = 0$$

该二次方程的解为 $X = 2$ 、 $X = -4$ 。由此可知, 界面形核时, 只要 $X \geq 2$, 形核便不再需要额外的能量。

为了计算方便, 界面形核时可将晶核看成四面体 (图 1-8 b)。令该四面体的棱边长度为 L , 四面体中心 O 至顶点的距离为 r 。图中 OA 的延长线与 BEF 平面相交于 D 点, D 点应是 $\triangle BEF$ 的中心, $BD \perp AD$ 。由 O 作 AB 的垂线 OC 。面 $\triangle AOC \sim \triangle ABD$, 故

$$\frac{OC}{BD} = \frac{AC}{AD}$$

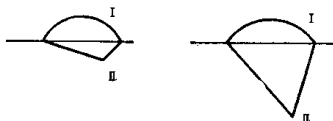


图1-7 一侧共格的界面晶核

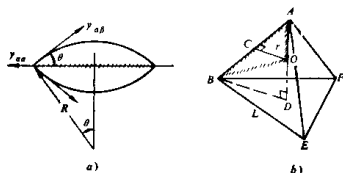


图1-8 界面、界面晶核表面面积及被吞食晶界面积

a) 界面晶核 b) 界面晶核

$$\text{又因: } AC = \frac{1}{2}L \quad BD = \frac{2}{3} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}L = \frac{1}{\sqrt{3}}L \quad AD = \sqrt{L^2 - \frac{1}{3}L^2} = \sqrt{\frac{2}{3}}L$$

$$\text{故: } OC = \frac{AC \cdot BD}{AD} = \frac{1}{2\sqrt{2}}L$$

$\triangle OAB$ 便是六个被吞食的界面之一, 其面积 S_1 为:

$$S_1 = \frac{1}{2}L \cdot OC = \frac{1}{4\sqrt{2}}L^2$$

被吞食的总面积 S_{ss} 为:

$$S_{ss} = 6S_1 = \frac{3}{2\sqrt{2}}L^2$$

四面体晶核的表面面积 S_{sp} 为

$$S_{sp} = 4 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}L^2 = \sqrt{3}L^2$$

$$S_{ss}/S_{sp} = \sqrt{3}/2\sqrt{2}$$

代入式 (1-6), 当 $\Delta G^* = 0$, 即 $1 - \frac{S_{ss}}{S_{sp}}X = 0$ 时,

$$1 - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}X = 0$$

$$X = 2\sqrt{2}/\sqrt{3}$$

即 $\gamma_{ss}/\gamma_{sp} \geq 2\sqrt{2}/\sqrt{3}$ 时, 界隔形核无能量障碍(按球面四面体计算出来的结果与此相同)。

对于晶棱形核, 必须按曲面棱锥计算。计算结果表明, 当 $X = \gamma_{ss}/\gamma_{sp} \geq \sqrt{3}$ 时, 界棱形核无能量障碍^[5]。

上述分析表明, 界隔形核的能量障碍较其他位置小。然而, 界隔能否成为最优先形核的位置, 还要看过冷条件和 γ_{ss}/γ_{sp} 的数值。当过冷度较大时, 形核驱动力增大, 形核功减小, 无论哪种位置, 能量障碍都不大。在这种情况下, 体积分数较大的界面对形核的贡献必然较大。当 $\gamma_{ss}/\gamma_{sp} \geq 2$ 时, 所有位置都没有能量障碍, 界面也就将成为对形核贡献最大的位置。

三、位错形核

位错从以下几方面促进形核:

1. 围绕位错形核后, 位错消失, 释放出畸变能。
2. 对于半共格晶核, 原有的位错可作为补偿错配的界面位错, 使形核时的能量增值减小。
3. 溶质原子常在位错线上偏聚, 当新相中溶质含量较高时, 这里容易满足成分上的要求。

围绕位错形成的晶核, 形状大致如图 1-9 所示。图中的中心线是原来的位错线所占的位置。

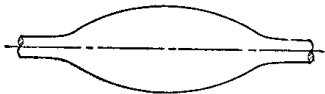


图 1-9 沿位错形成的晶核的形状

如果近似地把这种晶核看成半径为 r 的圆柱, 则每单位长度由于位错的消失而释放的畸变能应为