

D. A. 波特 K. E. 伊斯特林 著 李长海 余永宁 译

金属和合金中的 相变

冶金工业出版社

金属和合金中的相变

D.A. 波 特 著
K.E. 伊 斯特林
李长海 余永宁 译

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书从热力学基础出发,从能量的角度深入浅出地全面论述了金属和合金中相变的基本理论,还列举了若干物理冶金中的实例,内容详尽而丰富,是当代相变领域中的一部权威性著作。本书内容包括热力学基础、各类相图、扩散理论、界面在相变中的作用,重点阐述了金属和合金的凝固及两大类型的相变:扩散型转变和非扩散型转变。作者力图用转变动力学来定量地描述相变过程的速率以说明相变过程的控制因素。书中还附有阅读文献题目和大量习题,以帮助读者巩固所掌握的知识。

本书可供高校物理冶金或材料专业的高年级学生、研究生和从事金属材料研究、生产和应用的科学技术人员阅读和参考。

金属和合金中的相变

D.A.波特 著

K.E.伊斯特林

李长海 余永宁 译

责任编辑 赵公台

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷33号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张16 1/2字数435千字

1988年7月第一版 1988年7月第一次印刷

印数00,001~3,650册

ISBN 7-5024-0245-4

TG·44 定价5.90元

译 者 序

本书系根据瑞典吕勒奥大学D.A. Porter博士和K.E. Easterling教授所著的“Phase Transformations in Metals and Alloys” (Van Nostrand Reinhold Co. 1981) 一书译出的。正象作者之一K.E. 伊斯特林教授在致中国读者的序言中所指出的, 这本书是当前在一些国家里广泛使用的专业教科书, 并且对这一领域里的专题研究工作者也有实用价值。

本书各章后都列有习题, 习题的答案附于全书的后面, 这对学习各章的内容会有很大的帮助。如果读者想对某些问题作进一步的更为深入的了解, 可以查阅各章后面所列出的阅读资料和参考文献。

本书由北京钢铁学院的李长海和余永宁翻译。其中第一、二、三章和习题解答由余永宁翻译; 第四、五、六章由李长海翻译。由于译者水平所限, 错误或不妥之处在所难免, 恳切希望读者批评指正。

1984年10月

致中国读者

我很高兴而荣幸地为我们这本书的中国版写下这一短小的前言。近日对中国的访问使我清楚地知道，中国在金属研究方面是高水平的，中国的学生和研究工作者都对这项事业怀有巨大的兴趣和热情。

这本书是作为大学高年级的教科书而写的。我很荣幸地说，在全世界范围内已有不少的大学和工学院采用了这一教本。这本书写好之后，我们又把每章后面所列练习题的完整解答补充给出，我们希望这将进一步提高本书作为大学教科书的价值。有人告诉我们，这本书的特别成功之处还在于：许多研究工作者觉得，这也是一本可供作查阅有关课题新进展资料的实用书籍。

当这本书就要译成中文出版时，我是非常高兴的，谨以这篇短小的前言与中国同行们见面。

K.E. 伊斯特林

于吕勒奥

1983年1月

前 言

这本书主要是为冶金、材料科学或工程材料专业的高年级学生用作相变课程的教材而写的，研究生也可以用来查阅这一领域的知识，作者在给吕勒奥大学（瑞典）工程材料专业学生讲授课程的基础上写成了这本书。我们发现在这一重要的领域里，竟然还没有更新的著作适合于用作教科书，而较近期的著作则是P.G. 休蒙著的“Transformations in Metals”（McGraw-Hill, 1969）。然而最近的十年在这一领域里，特别是在相间界面、界面迁移、析出物生长动力学和析出物稳定性等方面已经取得了明显的进展。另外，还有一些以相变为基础的重要的技术进展，这包括TRIP（塑性变形诱发相变）钢的出现，定向排列共晶复合物，以及具有优良可焊性与成型性的新型优质结构钢等等，这里所提到的只是少数的例子。再者，连续铸造和高速高能熔化焊作为凝固的重要生产应用近年来也进展很快。这一课程的目的在于按照热力学和原子机理的基本原理来解释这些新进展，并以此来讨论相变问题。

这本书实际上分成两部分。1~3章的内容是为了理解相变所必备的基础知识：热力学、动力学、扩散理论及界面的结构和性质。4~6章的内容涉及到凝固、固态中的扩散型相变和非扩散型相变。在有关凝固、扩散控制相变和马氏体相变这些章末尾，我们有选择地给出了一些工程合金的研究实例，以说明在本章所讨论的某些原则。我们希望这本书能以这种方式把理论和实际联系在一起。我们认为应当把这一课程和一定量的试验工作相结合。在每一章的后面还列出了一些练习题。

在讲授这门课程和撰写这本书的过程中，工程材料系的同事和学生不断地给予了我们支持和鼓励。我们更是感谢A.恩格福斯，感谢她耐心而熟练地打印手稿并帮助编排。

D.A.波特和K.E.伊斯特林

于吕勒奥

1980年2月

目 录

1 热力学与相图	1
1.1 平衡	1
1.2 单元系	4
1.2.1 作为温度函数的吉布斯自由能	4
1.2.2 压力的作用	8
1.2.3 凝固的驱动力	9
1.3 二元溶液	11
1.3.1 二元溶液的吉布斯自由能	11
1.3.2 理想溶液	12
1.3.3 化学势	14
1.3.4 规则溶液	16
1.3.5 活度	21
1.3.6 真实溶液	22
1.3.7 有序相	24
1.3.8 中间相	25
1.4 非均匀系统中的平衡	28
1.5 二元相图	33
1.5.1 简单相图 ✓	33
1.5.2 具有溶解度间隙的系统	34
1.5.3 有序合金	36
1.5.4 简单共晶系 ✓	36
1.5.5 包含中间相的相图 ✓	36
1.5.6 吉布斯相律	37
1.5.7 温度对固溶度的影响	39
1.5.8 平衡空位浓度	41
1.6 界面对平衡的影响	43
1.7 三元平衡	46
1.8 二元溶液的其它热力学关系	52
1.9 相变动力学	54

I 目 录

参考文献	55
阅读资料	55
练习题	56
2 扩散	58
2.1 扩散的原子机理	59
2.2 间隙式扩散	62
2.2.1 作为无规跳动过程的间隙式扩散	62
2.2.2 温度的作用——热激活	65
2.2.3 平衡态扩散	67
2.2.4 非平衡态扩散	68
2.2.5 扩散方程的解	69
2.3 置换式扩散	74
2.3.1 自扩散	74
2.3.2 空位扩散	78
2.3.3 在置换式合金中的扩散	78
2.3.4 在稀置换式合金中的扩散	90
2.4 原子迁移率	91
2.5 在二元合金中的示踪原子扩散	93
2.6 在三元合金中的扩散	96
2.7 高扩散率通道	98
2.7.1 沿晶界和自由表面的扩散	98
2.7.2 沿位错扩散	101
2.8 在多相二元合金中的扩散	102
参考文献	105
阅读资料	106
练习题	106
3 晶体的界面和显微结构	109
3.1 界面自由能	109
3.2 固—气界面	111
3.3 单相固溶体中的晶界	116
3.3.1 小角度及大角度晶界	117
3.3.2 特殊大角度晶界	121

3.3.3 在多晶体材料中的平衡	125
3.3.4 晶界的热激活迁移	130
3.3.5 晶粒长大动力学	139
3.4 固体中的相界面	143
3.4.1 共格界面	143
3.4.2 第二相的形状: 界面能的影响	149
3.4.3 第二相形状: 错配应变的影响	157
3.4.4 共格的丧失	162
3.4.5 可滑动界面	165
3.4.6 固-液界面	171
3.5 界面迁移	175
3.5.1 扩散控制及界面控制长大	178
参考文献	184
阅读资料	185
练习题	186
4 凝固	188
4.1 纯金属中的形核	188
4.1.1 均匀形核	188
4.1.2 均匀形核率	193
4.1.3 非均匀形核	195
4.1.4 熔化形核	200
4.2 纯净固相的长大	201
4.2.1 连续长大	201
4.2.2 侧向长大	202
4.2.3 热流和界面稳定性	206
4.3 合金的凝固	210
4.3.1 单相合金的凝固	211
4.3.2 共晶凝固	221
4.3.3 非共晶成分合金	232
4.3.4 包晶凝固	234
4.4 铸锭和铸件的凝固	235
4.4.1 铸锭的组织	236

IV 目 录

4.4.2 铸锭和铸件内的偏析	239
4.4.3 连续铸造	240
4.5 熔化焊的凝固	246
4.6 一些铸件和焊件的研究实例	252
4.6.1 碳钢和低合金钢铸件	252
4.6.2 高速钢铸件	253
4.6.3 不锈钢焊接金属	257
参考文献	263
阅读资料	264
练习题	264
5 固态中的扩散型相变	267
5.1 固相中的均匀形核	269
5.2 非均匀形核	275
5.2.1 非均匀形核的速率	280
5.3 析出物的长大	283
5.3.1 以平直非共格界面为前沿的长大	283
5.3.2 片状和针状物的扩散控制增加长度	287
5.3.3 片状析出物的增厚	290
5.4 综合转变动力学——TTT图	292
5.5 时效硬化合金中的脱溶	295
5.5.1 铝—铜合金中的脱溶	296
5.5.2 铝—银合金中的脱溶	303
5.5.3 淬火引入的空位	303
5.5.4 时效硬化	309
5.5.5 调幅分解	313
5.5.6 颗粒粗化	318
5.6 铁素体在奥氏体中的析出过程	322
5.7 胞状脱溶	327
5.8 共析转变	331
5.8.1 Fe—C合金中的珠光体反应	331
5.8.2 贝氏体转变	339
5.8.3 合金元素对淬透性的影响	343

5.8.4 连续冷却图	347
5.8.5 合金钢中的纤维和相间沉淀	354
5.9 块型转变	354
5.10 有序转变	363
5.11 研究实例	373
5.11.1 锻造钛合金	373
5.11.2 低碳微合金轧制钢的可焊性	377
参考文献	384
阅读资料	385
练习题	385
6 无扩散型转变	388
6.1 无扩散型转变的特点	389
6.1.1 碳在铁中的固溶体	391
6.2 马氏体晶体学	395
6.2.1 fcc→bct转变的贝茵模型	396
6.2.2 晶体学理论与实验结果比较	402
6.3 马氏体形核理论	404
6.3.1 马氏体共格核心的形成	405
6.3.2 位错在马氏体形核过程中的作用	408
6.3.3 促进转变的位错应变能	412
6.4 马氏体生长	416
6.4.1 板条马氏体的生长	417
6.4.2 片状马氏体	419
6.4.3 稳定化	422
6.4.4 外加应力的影响	422
6.4.5 晶粒尺寸的作用	423
6.5 预马氏体现象	423
6.6 铁基马氏体的回火	424
6.7 研究实例	434
6.7.1 淬火与回火的低合金碳钢	435
6.7.2 可控转变钢	436
6.7.3 双相钢	440

VI 目 录

6.7.4 “形状记忆”金属: Nitinol	442
参考文献	444
阅读资料	445
练习题	446
附录: 练习题解答	447

1 热力学与相图

本章介绍一些基本的热力学概念，这些概念对深入理解相图和相变是必需的。我们假设学生已经熟悉基本的热力学，所以，书中只总结有关相变方面的最重要的结论。读者可在本章后面列出的参考资料中找到有关热力学的更完整的论述。

热力学在物理冶金学中的主要用途就是判断合金是否处在平衡状态。在研究相变问题时，我们总是牵涉到朝平衡方向的变化。因此，热力学是一个很有效的工具。但是，必须注意到，仅靠热力学还无法确定达到平衡的速率。在后面的几章中就会明白这个道理。

1.1 平 衡

在论述热力学的这一章的开始，我们有必要定义几个以后会经常用到的名词。在研究相变时，我们将会涉及到给定系统内发生的变化。在这里的系统就是能以一个或几个相的混合体形式存在的合金。相可定义为系统的一个部分，它具有均匀的性质和成分，并且在物理上与系统的其它部分截然不同。一个给定系统中的组元是构成系统的各种不同的化学元素或化合物。一个相或一个系统的成分可由各组元的相对量来描述。

顾名思义，研究相变就是研究一个合金（系统）中的一相或多相如何转变成一个新相或混合的几个新相。之所以发生相变完全是因为相对于终态来说合金的始态是不稳定的。但是，怎样量度相的稳定性呢？热力学回答了这个问题。对于在恒温恒压条件下发生的相变，系统的相对稳定性由它的吉布斯自由能(G)决定。

系统的吉布斯自由能由下式定义：

$$G = H - TS \quad (1.1)$$

式中， H 是系统的焓， T 是系统的绝对温度， S 是系统的熵。焓是系统热容的度量，由下式确定：

$$H = E + PV \quad (1.2)$$

式中， E 是系统的内能， P 是压力， V 是体积。系统的内能来自系统中原子的总动能和总势能。动能来自固体或液体中原子的振动以及液体或气体中原子和分子的位移能和转动能；而势能则来源于系统内的原子之间的相互作用，即来源于原子之间的键。发生相变或反应时，吸收或放出多少热量取决于系统内能的变化，但是，吸收或放出的热量还取决于系统的体积变化，体积变化所引起的热量变化表示在 PV 项中。因此，在恒压下吸收或放出的热量由 H 的变化决定。当涉及凝聚相（固体或液体）时，与 E 相比， PV 项一般很小，所以， $H \approx E$ 。本书在处理问题时常采用这个近似。在 G 的表达式中，另一个函数是熵(S)，它是系统无规性的量度。

当系统处于最稳定的状态，即永远不再有变化时，我们就说该系统处于平衡状态。经典热力学定律的一个重要结论是：在恒温恒压下，如果系统的吉布斯自由能取得最低的可能值，从数学上说，就是当

$$dG = 0 \quad (1.3)$$

时，一个封闭系统（即质量与成分不变的系统）就处于稳定平衡。从方程1.1中的 G 的定义可以看到，具有最高稳定性的状态是低焓和高熵间最佳配合的状态。在低温下，由于固相的原子键合最强，从而具有最低的内能(焓)，因此，固相很稳定。但是，在高温下， $-TS$ 项是主要的。这样，原子运动更自由的相，即液相和气相变得很稳定。如果考虑到压力的变化，则从方程1.2可见，体积小的相在高压下更稳定。

方程1.3定义的平衡可以用图说明如下。假如能估算一个给定系统的所有可能组态的自由能，我们就会发现稳定平衡的组态具有最低的自由能。这可用图1.1来说明，图中假定各种原子组态可用横坐标上的点表示。组态A是稳定平衡状态。在这一点，原子排列的小小变化（一级近似）并不引起 G 的变化，即方程1.3成立。然而，常常会有另一种组态，例如B，这种组态位于

自由能的局部最低值处，因此也满足方程1.3，但它并不具有可能的最低 G 值。为了区别于稳定平衡态，把这种组态称作亚稳平衡状态。 $dG \neq 0$ 的中间状态是不稳定的，实际上，这样的状态仅会瞬时存在。如果热扰动使原子排列成中间状态，它们就会迅速地重新排列成具有自由能极小值的状态。例如，由于温度或压力的变化，系统从稳定状态移到亚稳状态，则在一定的时间后，系统又会变到新的稳定平衡状态。

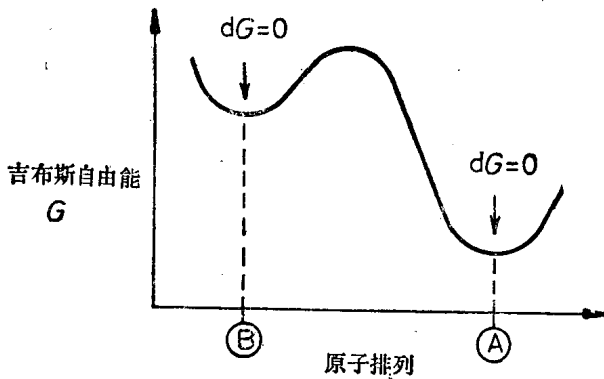


图 1.1 吉布斯自由能随原子排列变化的示意图。组态“ A ”的自由能最低，因此是系统稳定平衡时的排列。组态“ B ”是亚稳平衡

在室温与常压下的石墨和金刚石是稳定和亚稳平衡的例子。因此，在这样的条件下，经一定的时间之后，所有金刚石都会变成石墨。

所有引起吉布斯自由能降低的转变都是可能发生的。因此，任何相变的必要判据是

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (1.4)$$

式中， G_1 和 G_2 分别是始态和终态的自由能。相变不一定要直接转变到稳定平衡状态，而可以经由全部的一系列中间亚稳态而到达平衡态。

经典热力学不能回答“相变进行得多快？”这个问题。亚稳

4 1 热力学与相图

态有时寿命很短，而有时它又几乎可以无限长地存在，就象室温常压下的金刚石一样。这些差别的原因是在亚稳态与稳定态之间存在着如图1.1所示的自由能峰。物理化学中研究的转变速率属于动力学范畴。一般来说，较高的能峰或能垒导致较低的转变速率。在研究相变时，动力学显然起着重要作用，贯穿本书会找到许多动力学过程的例子。

本节提到的各种热力学函数可分成两类：强度性质的和容量性质的。强度性质是指与系统的大小无关的性质，如 T 和 P ；而容量性质直接正比于系统中物质的量，如 V 、 E 、 H 、 S 和 G 。通常用在系统中包含的物质的摩尔数来量度系统的大小。这样，容量性质就是摩尔量，即以每摩尔单位表示的量。系统中某一给定组元的摩尔数等于该组元质量（以克为单位）除以它的原子量或分子量。

1摩尔物质中的原子数或分子数等于阿伏伽德罗常数(N_A)即 6.023×10^{23} 。

1.2 单元系

我们先研究在恒压下(比如说在1大气压下)，由温度变化引起的单组元中的相变。单元系是包含一种纯元素或一种在所研究的温度范围内不分解的分子的系统。为了预测在不同温度下稳定的相或平衡的混合相，必须能计算 G 随 T 的变化关系。

1.2.1 作为温度函数的吉布斯自由能

大多数物质的比热都是易测的，并可迅速得到。通常，比热随温度变化的关系如图1.2a所示。比热是使物质的温度升高1K（绝对温度1度）所需的热量(以焦耳为单位)。恒压下的比热记作 C_P ，可由下式得出

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1.5)$$

因此，知道了 C_P 随 T 的变化关系就可以得到 H 随 T 的变化关系。研究相变或化学反应时，我们仅仅关心热力学函数的变化。因

此，可以相对于任何一个参考态来量度 H 。经常选择的参考态是：定义纯元素在298K(25°C)的最稳定状态时的 $H=0$ 。 H 随 T 的变化关系可通过对方程1.5求积分计算，即

$$H = \int_{298}^T C_p dT \quad (1.6)$$

这种关系如图1.2b示意表示。 $H-T$ 曲线的斜率是 C_p 。

熵随温度的变化关系也可由比热 C_p 导出。根据经典热力学，

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (1.7)$$

令绝对零度时的熵为零，对方程1.7求积分即可得

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (1.8)$$

如图1.2c所示。

最后，利用方程1.1和综合图1.2a和b就可得到 G 随 T 变化的关系，如图1.3所示。当温度和压力改变时，对质量和成分不变的系统根据经典热力学的下述结论就可得到吉布斯自由能的变化：

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.9)$$

在恒压下 $dP=0$ ，所以

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (1.10)$$

这说明随着 T 的增高， G 以 $-S$ 的速率下降。固相和液相的自由能的相对位置如图1.4所示。在全部温度范围内液相的焓（内能）均比固相的高。因此，在低温下 $G^L > G^S$ 。但液相的熵比固相的高，所以，随着温度升高，液相的吉布斯自由能比固相的吉布斯自由能下降得更快。在 T_m 以下温度，固相的自由能最低，因而是稳定的平衡相；而在 T_m 以上，液相是系统的平衡状态。在 T_m 温度，固相和液相的 G 值相同，因而两相能平衡共存。所以， T_m 是在该压力下的平衡熔化温度。

如果纯组元从绝对零度开始加热，则所提供的热量会使焓沿