

马氏体相变

Martensite Transformation

刘宗昌 任慧平 安胜利 等 著



科学出版社

内 容 简 介

本书是 21 世纪以来国内外第一本关于马氏体相变的理论专著。本书共 14 章,内容包括金属整合系统,相变过程中原子的移动方式,马氏体相变的特征和定义,过冷奥氏体转变产物的表面浮凸,马氏体组织形貌,马氏体的晶体结构、亚结构,相变热力学,相变动力学,切变机制及其误区,马氏体相变形核-长大机制,有色金属马氏体和陶瓷中的马氏体相变,马氏体的力学性能,淬火开裂理论及应用等。本书采用继承与创新相结合的方法,综合国内外的最新研究成果,应用科学技术哲学的理论,通过大量的试验观察和理论分析,对马氏体相变从实践上、理论上多方面指出马氏体相变切变机制的误区,阐述马氏体的新概念、马氏体组织、亚结构的形成机理,并提出马氏体相变形核-长大新机制。本书注重理论与实践的统一,具有创新性、可读性、实用性。

本书可供从事冶金、轧钢、铸造、锻压、焊接、热处理、粉末冶金以及材料开发研究等行业的科研人员、工程技术人员参考,也可作为教学参考书,供金属材料专业及相关专业的本科生、研究生学习。

图书在版编目(CIP)数据

马氏体相变/刘宗昌等著. —北京:科学出版社,2012. 5
ISBN 978-7-03-033998-0

I. ①马… II. ①刘… III. ①马氏体相变 IV. ①O414. 21

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 063234 号

责任编辑:牛宇锋 / 责任校对:宋玲玲
责任印制:张 倩 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 4 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2012 年 4 月第一次印刷 印张:24 1/4

字数:466 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

作者简介



刘宗昌，男，1940年生，河北省玉田人，内蒙古科技大学教授。1965年毕业于北京钢铁学院（现北京科技大学）金属学系。曾任中国热处理学会理事，内蒙古热处理学会理事长，现任《金属热处理》编委会高级顾问，《材料热处理学报》、《热处理》、《热处理技术与装备》等杂志编委会委员。

从事教学工作47年，讲授“金属学”、“金属热处理”、“金属材料学”、“固态相变”、“自然辩证法”等本科生和研究生课程，并编写本科生、研究生教材7部。获得多项省部级教学改革成果奖、教学优秀奖、教学名师奖等。

1991年享受政府特殊津贴，1992年被评为冶金部高校先进科技工作者，1993年获全国优秀教师称号，2007年被评为内蒙古教学名师。

多年从事新金属材料、固态相变理论和热处理新技术研究，完成横向、纵向课题共计30多项，为企业创造了显著的经济效益，获省部级科技进步奖10项，专利2项。在教学、科研实践中深入研究了金属固态相变理论，淘汰了过时的知识，修正了不正确的概念和学说，整合了贝氏体两派的学术观点，批驳了马氏体相变的切变学说，提出了共析分解（珠光体转变）、贝氏体相变、马氏体相变新机制和新理论，发表各类学术论文260余篇。

出版的学术专著以及高等院校本科生、研究生教材有《冶金类热处理及计算机应用》、《钢件淬火开裂及防止方法》、《金属材料工程概论》、《珠光体转变与退火》、《过冷奥氏体扩散型相变》、《金属固态相变教程》、《材料组织结构转变原理》、《金属学与热处理》、《贝氏体与贝氏体相变》、《奥氏体形成与珠光体转变》、《冶金厂热处理技术》、《固态相变》等共14部。

Email: lzchang75@163.com

前 言

传承文明，科技创新，是永恒的主题。

固态相变理论是金属热处理、铸造、焊接、锻压、轧钢、冶金等金属材料工程的技术理论基础，是材料科学的重要支柱。金属固态相变原理是材料科学与工程学科的技术基础理论，极为重要。本书内容仅涉及马氏体相变，内容包括金属整合系统，相变过程中原子的移动方式，相变热力学、动力学、组织学、晶体学、性能学，形核-长大机制，淬火开裂理论及应用等。本书是采用继承与创新相结合的方法，综合国内外的最新研究成果，并补充、完善、更新内容，为建设 21 世纪创新型社会，培养材料科学创新型人才而撰写的。

20 世纪以来，金属固态相变理论得到了显著的发展。20 世纪上半叶进行了奥氏体的形成、共析分解、马氏体相变、脱溶等相变理论研究，但是由于当时试验设备条件的限制，研究不够深入，理论欠成熟。随着科研仪器设备的发明、应用和试验条件的改善，人类对自然事物的认识和科学研究不断深化，通过科学抽象，逐渐弄清了事物的本质和内在规律性，应当与时俱进，更新概念，完善理论。

科学是以范畴、定理、定律形式反映现实世界多种现象的本质和运动规律的知识体系。科学是沿着“经验事实→假说→理论”的途径而发展的。

马氏体相变是材料中重要的固态相变之一，其研究具有重要的理论意义和实际价值。认识马氏体的物理本质，熟悉马氏体相变的基本规律，对于开发新材料、提高钢件的内在质量和优化性能具有重要意义。根据近年来对其物理内涵和演化规律的深入研究，本书对马氏体相变理论中的概念、相变机制等作了修改、补充和创新。

1864~1870 年，Sorby 对钢做了大量研究，并首先用金相显微镜观察到淬火钢中的“硬相”。1878 年，Martens 应用光学显微镜观察到钢中的高碳马氏体组织，从此，淬火工艺技术开始走向科学。马氏体相变机制的研究始于 20 世纪 20 年代。1924 年，Bain 提出了马氏体相变机制的第一个模型，即压缩应变模型。从 1930 年开始科学家提出了一系列切变模型，到 70 年代，已为改进切变模型而提出了 8 个模型。这以后，国内外的材料科学工作者普遍认为马氏体相变是切变过程，其似乎已经是成熟的理论。但是，时至今日，马氏体相变机制的研究，仍然假说多，模型多。虽然解释了部分位向关系，但是所有切变模型，尤其是钢中的马氏体相变基本上与实际不符，马氏体相变的形核长大、马氏体形貌、缠结位

错、精细孪晶、微细层错、位向关系、表面浮凸等试验现象均不能用切变机制作出明晰而合理的解释。切变耗能太多、阻力过大，相变驱动力无力支付切变能耗，无力克服切变应变能，因此切变机制缺乏热力学可能性。实践是检验真理的唯一标准，马氏体相变的切变学说无论实践检验还是理论检验都是不合格的，因此，马氏体相变的切变机制不能称为“理论”，而是不完整、不成熟的学说（或假说）。20 世纪 80 年代以后对马氏体相变的研究没有新突破。

造成切变学说误区的第一个原因是没有采用系统科学的方法进行研究。因珠光体组织和马氏体组织发现最早，故于 20 世纪上半叶，材料科学家首先研究了珠光体转变和马氏体相变，他们分别孤立地进行了共析分解机理和马氏体切变机理的研究。而贝氏体组织发现较晚（约晚 60 年），贝氏体相变机制开拓者借用了马氏体的切变机制来解释贝氏体的成因。20 世纪 70 年代，扩散学派利用共析分解理论解释了贝氏体相变。但他们都忽视了贝氏体相变的过渡性，都没有把过冷奥氏体转变贯序作为一个整合系统来研究，忽略了共析分解、贝氏体相变、马氏体相变三者的整体性、过渡性和交叉性。无扩散型相变是当原子在某些条件下难以扩散或丧失扩散能力时，材料的母相通过自组织，以无扩散方式进行的相变，完成的晶格改组。低温区的马氏体相变与中温区的贝氏体相变存在密切的联系，而以往的研究割裂了这一联系，使马氏体相变机制的研究陷入了重重误区。因此，马氏体相变切变机制的研究，孤军深入，“未成正果”。

造成切变学说误区的第二个原因是缺乏试验基础。20 世纪上半叶，材料研究的观察设备主要是光学显微镜，而电子显微镜（如 SEM、TEM、HRTEM）、扫描隧道显微镜（STM）、原子力显微镜（AFM）等均应用于 20 世纪下半叶或末期，因此，对马氏体相变和马氏体组织结构的物理本质缺乏深入细致的试验观察，缺乏全面深刻的认识。在此情况下，把表面浮凸看成“有力的试验证据”，提出切变机制并进行系列研究，具有盲目性，难免出现纰漏。

尽管如此，一百多年来，马氏体及马氏体相变的研究依然取得了显著的进步，马氏体在国民经济中的应用取得了辉煌的成就。马氏体相变热力学、组织学、性能学、应用马氏体组织的工艺技术、各种马氏体材料的开发应用等均获得了显著进展，促进了人类社会文明的发展。徐祖耀在《马氏体相变与马氏体》这一专著中较为全面地阐述了国内外学者在 20 世纪的研究成果，对马氏体相变的研究和应用起了积极作用。

21 世纪以来，刘宗昌等与时俱进，应用科学技术哲学的理论，研究了过冷奥氏体整合系统的扩散型相变和无扩散型相变，纠正了以往文献中的错误概念，淘汰了某些过时的知识，修正了共析分解机理，对贝氏体两派的学术观点进行了整合，提出了贝氏体相变中原子非协同热激活跃迁新机制。通过大量的试验观察和理论分析，从多方面指出了马氏体相变切变机制的误区，阐述了马氏体新概

念、组织、亚结构的形成，并提出了马氏体相变形核-长大新机制。

本书的主要特点：

(1) 应用系统科学理论，通过大量的试验论证、详尽的理论分析，研究马氏体的组织结构和转变机制，指出马氏体切变机制的误区，修正过时的概念，并提出新理论。

(2) 理论与实际相结合，注重将理论创新和生产技术应用相结合。

(3) 理论阐述通俗易懂，注重内容的创新性、可读性和实用性。

本书可作为冶金、轧钢、铸造、锻压、焊接、热处理、粉末冶金以及材料开发研究等相关行业科研人员、工程技术人员的参考书，也可作为金属材料专业及相关专业的本科生、研究生的学习教材。

本书反映 21 世纪以来马氏体相变研究的科学成果，是该学科领域的新书。参加本书撰写和科研工作的有任慧平、安胜利、李文学、刘宗昌、李涛、王海燕、计云萍、张萍（东南大学）、王玉峰、段宝玉以及众多的研究生。本书内容由刘宗昌教授策划，第 1、2、5、6、8、9、10、14 章由刘宗昌撰写，第 3、4 章由任慧平撰写，第 7 章由李涛撰写，第 11 章由王海燕、刘宗昌合作撰写，第 12 章由安胜利撰写，第 13 章由计云萍撰写。刘宗昌教授负责全书的统稿。

在本书的撰写过程中参考、引用了国内外许多书刊、论文中的相关内容，谨此致谢。

作 者

2011 年 8 月

目 录

前言

第 1 章 导论	1
1.1 马氏体相变的研究历程	1
1.2 过冷奥氏体转变贯序	4
1.2.1 高温区→中温区→低温区相变的演化	6
1.2.2 从两相共析形核向单相形核的演化	7
1.2.3 相变动力学的演化	8
1.2.4 组织形貌的演化	11
1.2.5 亚结构的演化	11
1.3 过冷奥氏体转变热力学	14
1.3.1 过冷奥氏体共析分解热力学	14
1.3.2 贝氏体相变热力学	16
1.3.3 $\gamma \rightarrow \alpha_B + \gamma_1 \rightarrow \text{BF} + \gamma_1$ 计算模型和分析	20
1.3.4 相变热力学与贝氏体相变机制的关系	23
1.3.5 马氏体相变热力学	25
1.4 相变过程中原子移动方式的演化	25
1.4.1 相变过程中原子迁移的热力学	26
1.4.2 实际金属中的扩散	27
1.4.3 过冷奥氏体相变过程中原子的迁移方式	28
1.4.4 成分不变原子热激活跃迁位移	29
1.4.5 原子位移方式不同是区别相变机制的重要判据	30
1.5 马氏体相变的分类	30
1.5.1 按相变驱动力分类	30
1.5.2 按马氏体相变动力学特征分类	31
1.5.3 表面马氏体	33
1.6 马氏体相变的特征和定义	33
1.6.1 马氏体相变的基本特征	34
1.6.2 马氏体相变的定义	38
1.6.3 马氏体的定义	39
1.6.4 马氏体相变与贝氏体相变的联系和区别	40

参考文献	41
第 2 章 过冷奥氏体转变产物的表面浮凸	44
2.1 珠光体表面浮凸	45
2.1.1 珠光体表面浮凸的发现	45
2.1.2 SEM 观察	45
2.1.3 STM 观察	46
2.1.4 金相显微镜观察	47
2.1.5 珠光体表面浮凸的尺度	48
2.2 魏氏组织表面浮凸	48
2.2.1 钢中的魏氏组织形貌	48
2.2.2 魏氏组织表面浮凸现象	50
2.3 贝氏体表面浮凸	51
2.3.1 贝氏体表面浮凸的 SEM 观察	51
2.3.2 STM 观察	52
2.4 马氏体表面浮凸	55
2.4.1 板条状马氏体表面浮凸	55
2.4.2 中碳马氏体表面浮凸	58
2.4.3 高碳马氏体表面浮凸	59
2.4.4 马氏体表面浮凸线膨胀的理论计算	61
2.4.5 N 形切变与实际不符	62
2.5 浮凸形成机理及其与相变机制的关系	64
2.5.1 各类相变产物表面浮凸的比较	64
2.5.2 各相比容不同是产生浮凸的根本原因	65
2.5.3 表面浮凸和相变机制	69
参考文献	71
第 3 章 马氏体的组织形貌	72
3.1 工业用钢的马氏体组织形貌	72
3.1.1 超低碳钢淬火马氏体	73
3.1.2 低碳钢淬火马氏体	73
3.1.3 中碳钢淬火马氏体组织	78
3.1.4 高碳钢淬火马氏体组织	82
3.1.5 铸铁的淬火马氏体组织	87
3.2 铁基马氏体物理本质和典型形貌	88
3.2.1 钢中马氏体的物理本质	88
3.2.2 体心立方马氏体	89

3.2.3 体心正方马氏体	91
3.2.4 Fe-M 系合金马氏体	99
3.3 奥氏体的稳定化及残留奥氏体	102
3.3.1 奥氏体的热稳定化	102
3.3.2 热稳定化机制	104
3.3.3 奥氏体的机械稳定化	105
3.3.4 残留奥氏体的形成	106
3.3.5 残留奥氏体的转变	108
参考文献	110
第 4 章 马氏体的晶体结构和位向关系	111
4.1 钢中马氏体的晶体结构和碳原子的位置	111
4.1.1 钢中马氏体的晶体结构	111
4.1.2 马氏体中碳原子的分布	114
4.1.3 马氏体中碳原子的偏聚	116
4.2 位向关系和惯习面	119
4.2.1 以往的测定结果	120
4.2.2 位向关系的 XRD 测定	122
4.2.3 位向关系和惯习面的成因	123
4.3 ϵ 马氏体相变	124
4.3.1 ϵ (hcp) 马氏体形貌	124
4.3.2 ϵ 马氏体相变驱动力	125
4.3.3 ϵ 马氏体相变机制	126
4.4 马氏体的比体积	127
4.4.1 钢中马氏体的比体积	127
4.4.2 有色金属合金马氏体相变时体积的变化	129
参考文献	129
第 5 章 马氏体的亚结构及成因	131
5.1 马氏体中的位错亚结构及形成机制	131
5.1.1 板条状马氏体亚结构的观察	132
5.1.2 切变机制不能解释高密度缠结位错的形成	134
5.1.3 关于高密度位错的形成	135
5.2 马氏体中的孪晶亚结构及形成	137
5.2.1 形变孪晶和相变孪晶	137
5.2.2 马氏体组织中的孪晶形貌	137
5.2.3 马氏体孪晶的形成机制	143

5.3 马氏体中的层错亚结构	144
5.3.1 层错和层错能	144
5.3.2 合金元素对层错能的影响	145
5.3.3 钢中马氏体的层错	146
5.3.4 铜合金马氏体的层错	149
5.3.5 马氏体层错成因的探讨	150
5.4 马氏体中脊及成因	150
5.4.1 马氏体中脊的形貌特征	150
5.4.2 中脊形貌的观察	151
5.4.3 马氏体中脊的孪晶结构	152
5.4.4 马氏体中脊的成因	153
参考文献	155
第6章 马氏体相变热力学及马氏体点	157
6.1 马氏体相变驱动力	157
6.1.1 Fe-C 合金马氏体相变热力学条件	158
6.1.2 Fe-C 合金马氏体相变驱动力的计算	159
6.1.3 相变驱动力典型模型的计算结果	160
6.1.4 Fe-Ni 合金马氏体相变驱动力	161
6.1.5 铁基合金 $\text{fcc} \rightarrow \text{hcp}$ (ϵ) 马氏体相变驱动力	162
6.1.6 有色金属合金马氏体相变驱动力	162
6.2 马氏体相变的阻力	163
6.2.1 马氏体相变自由焓的变化	163
6.2.2 马氏体相变阻力 $\Delta G^{\alpha \rightarrow M}$	164
6.2.3 有色金属合金马氏体相变的阻力	167
6.2.4 切变过程的能耗和切变阻力	168
6.3 马氏体点及应用	170
6.3.1 马氏体点的定义	170
6.3.2 马氏体点与化学成分关系	170
6.3.3 奥氏体化条件对 M_s 点的影响	172
6.3.4 形变和应力对 M_s 的影响	173
6.3.5 马氏体点在生产实际中的应用	174
参考文献	174
第7章 马氏体相变动力学	176
7.1 变温马氏体相变动力学	176
7.2 等温马氏体相变动力学	180

7.3 爆发型马氏体转变动力学	183
7.4 热弹性马氏体相变	185
7.5 表面马氏体	187
参考文献	189
第8章 马氏体相变的切变机制及其误区	190
8.1 马氏体相变切变机制的研究历程及评价	191
8.1.1 马氏体相变切变机制的研究历程	191
8.1.2 对切变机制的评价	193
8.2 马氏体相变晶体学的经典模型	194
8.2.1 马氏体相变的 K-S 切变模型和西山模型	195
8.2.2 马氏体相变的 G-T 模型	199
8.2.3 马氏体相变的 B-B 双重切变模型	201
8.2.4 依据位向关系设计切变模型的片面性	203
8.3 马氏体相变的唯象学说及评价	204
8.3.1 不变平面应变的概念	205
8.3.2 贝茵应变不是不变平面应变	206
8.3.3 不畸变平面的产生	207
8.3.4 简单切变	208
8.3.5 刚性转动	209
8.3.6 矩阵式描述	210
8.3.7 对表象学说的评价	210
8.4 马氏体相变切变机制的误区	211
8.4.1 误区一: 切变过程缺乏热力学可能性	212
8.4.2 误区二: 马氏体相变晶体学切变模型与实际基本上不符	213
8.4.3 误区三: 切变机制缺乏试验依据	215
参考文献	219
第9章 马氏体相变的形核	221
9.1 马氏体相变形核模型	221
9.1.1 以往的试验观察	221
9.1.2 马氏体相变的形核学说	222
9.2 马氏体相变形核的新观察	225
9.2.1 在晶粒界上形核	225
9.2.2 在孪晶界上形核	226
9.2.3 在相界面上形核	227
9.2.4 在晶界、晶内均能形核	227

9.2.5 马氏体在表面上形核	229
9.2.6 隐晶马氏体的形核	230
9.3 马氏体形核机制	231
9.4 马氏体临界晶核及形核功	234
9.4.1 以往马氏体晶核的计算	234
9.4.2 马氏体晶核临界尺寸和形核功	235
9.4.3 晶核尺寸和形核功的具体计算	238
参考文献	242
第 10 章 马氏体长大、马氏体组织的形成	244
10.1 纯铁 $\gamma \rightarrow \alpha$ 马氏体相变机制	244
10.1.1 纯铁 α 马氏体的产生	244
10.1.2 $\gamma \rightarrow \alpha$ 马氏体的形核	245
10.1.3 马氏体晶核的长大	247
10.2 钢中的马氏体转变机制	249
10.2.1 含碳量对马氏体组织结构的影响	249
10.2.2 非切变长大	250
10.2.3 原子集体协同位移	251
10.3 马氏体的长大	253
10.3.1 钢中马氏体长大的试验观察	255
10.3.2 马氏体的长大过程	255
10.3.3 应变能对马氏体长大的影响	258
10.4 马氏体组织形貌的形成	259
10.4.1 马氏体组织形貌的演化	259
10.4.2 马氏体组织呈现不同形貌的学说	263
10.4.3 应变能是主导马氏体形貌演化的主要因素	265
10.5 隐晶马氏体组织及形成	267
10.5.1 工业用高碳钢隐晶马氏体形貌	267
10.5.2 隐晶马氏体组织的成因	270
10.5.3 隐晶马氏体的形核长大	275
参考文献	275
第 11 章 有色金属及合金中的马氏体相变	278
11.1 有色合金马氏体形貌及物理本质	278
11.1.1 晶体学特征	278
11.1.2 铜合金中的马氏体形貌	279
11.1.3 Ti 及其合金中的马氏体组织	282

11.2 有色合金中马氏体晶体结构特点	283
11.2.1 晶体结构的多样性	283
11.2.2 铜合金马氏体的晶体结构类型	284
11.2.3 Ni-Ti 合金马氏体的晶体结构	286
11.3 有色金属合金中的马氏体相变	287
11.3.1 Ti-Ni 合金中的马氏体相变	287
11.3.2 铜合金中的马氏体相变	288
11.3.3 Cu-Zn-Al 合金中的马氏体相变	292
11.3.4 Cu-Al 合金中的马氏体相变	293
11.4 热弹性马氏体和形状记忆效应	296
11.4.1 热弹性马氏体的组织转变	296
11.4.2 超弹性	299
11.4.3 形状记忆材料及应用	302
参考文献	307
第 12 章 氧化锆陶瓷中的马氏体相变	309
12.1 ZrO_2 的晶体结构	309
12.2 ZrO_2 体系的相关系	311
12.3 部分稳定 ZrO_2 中的相变	314
12.4 四方相多晶 ZrO_2 的相变	319
参考文献	320
第 13 章 马氏体的力学性能及应用	322
13.1 钢中马氏体的力学性能	322
13.1.1 马氏体的强度和硬度	322
13.1.2 马氏体的韧性和脆性	324
13.1.3 马氏体相变超塑性	330
13.2 马氏体的应用	331
13.2.1 形变热处理	331
13.2.2 应变时效热处理	334
13.2.3 马氏体时效钢	335
参考文献	336
第 14 章 马氏体的微裂纹与钢件淬火开裂	337
14.1 淬火马氏体显微开裂	337
14.1.1 马氏体显微裂纹的形态	337
14.1.2 马氏体显微裂纹的形成机理	342
14.1.3 影响淬火显微开裂的因素	343

14.1.4	显微裂纹对钢力学性能的影响	347
14.2	马氏体沿晶裂纹及形成机理	349
14.2.1	马氏体沿晶裂纹和断口的观察	349
14.2.2	马氏体中杂质元素的分布	351
14.2.3	淬火马氏体沿晶断裂机制	352
14.3	钢件淬火开裂机理	355
14.3.1	淬火马氏体脆性是钢件开裂的主要原因	355
14.3.2	淬火显微开裂及显微局部应力是钢件宏观淬裂的先导	356
14.3.3	宏观内应力是钢件淬裂的应力条件	357
14.3.4	裂纹形状与应力的关系	359
14.3.5	正常加热温度下钢件淬裂分析	359
14.4	影响淬火开裂的因素	360
14.4.1	钢材冶金质量的影响	360
14.4.2	含碳量及合金元素的影响	362
14.4.3	原始组织的影响	364
14.4.4	零件尺寸和形状的影响	366
14.4.5	加热不当的影响	367
14.4.6	淬火冷却的影响	369
	参考文献	371

第 1 章 导 论

1.1 马氏体相变的研究历程

我国在西汉时期就已进行了钢的淬火，河北易县出土的战国钢剑、辽宁出土的西汉钢剑，都具有淬火马氏体组织。我国是世界上钢淬火技术先进的国家，具有领先的淬火工匠手艺，但长期对其内部组织结构缺乏科学认识。人类认识淬火组织的变化规律则是 19 世纪以后的事情，从那时开始进入材料科学时代。

1878 年，德国冶金学家 Martens 等用金相显微镜观察到淬火钢中的这种“硬相”，首先发现的是高碳针状马氏体。1895 年，法国人 Osmond 将其命名为马氏体 (Martensite)^[1]。

20 世纪，马氏体相变是材料科学中研究最活跃的学科之一，科学家发现钢、有色金属及合金、陶瓷材料中均有马氏体相变发生。

1924 年，Bain 发现淬火钢表面存在浮凸（浮雕），并提出了马氏体相变的应变模型，称为贝茵应变模型^[2]。

1926~1927 年，Fink 和库尔久莫夫等分别用 X 射线技术测得钢中马氏体为体心正方结构，测得回火马氏体正方度的变化，并且认为马氏体是碳在 α -Fe 中的过饱和固溶体^[3]。

1929 年，周志宏等首先将电解铁淬入水银，获得马氏体组织^[2]。此举证明，马氏体也可以是体心立方结构，不为碳所过饱和。

1930 年，库尔久莫夫和 Sacks 首先测得 Fe-C 合金马氏体与母相奥氏体保持一定的晶体学位向关系，即 K-S 关系^[2]，提出了 K-S 切变模型。

1933 年，Mehl 测得在中、高碳钢中马氏体在奥氏体的 $\{225\}_\gamma$ 晶面上形成，被称为惯习面^[2]。

1934 年，西山测得 Fe-Ni 合金马氏体相变时存在西山关系^[2]，依此设计了西山切变模型。

1937 年，Johansson 开始处理 Fe-C 合金马氏体相变热力学，试图计算马氏体点 (M_s)^[2]。

1938 年，Greninger 和 Mooradian 发现在 Cu-Zn、Cu-Sn 合金中存在马氏体^[2]。

20 世纪 30~50 年代，科学家发现高碳钢、Fe-Ni 合金中形成马氏体的速率

极大, 一片马氏体的生成时间为 $(0.5 \sim 3) \times 10^{-7} \text{ s}$, 速率相当于 1100 m/s 。

1949 年, Greninger 和 Troiano 测定了 $\text{Fe-22}\%^{①}\text{Ni-0.8}\%\text{C}$ 合金中的马氏体位向, 发现了 G-T 关系^[2]。

1951 年, Christian 首先提出了马氏体相变的层错形核模型^[2]。

1952 年, 张经录首先用金相显微镜观察到 Au-Cd 合金马氏体的孪晶。

1953 年, Frank 首先提出 $\text{Fe-C} \{225\}_\gamma$ 马氏体与母相间的位错界面模型, 促成了 K-D 位错胞核胚模型的提出。

1953~1954 年, 由 Wech 等和 Bowles 等分别提出了马氏体相变的表象学假说, 其一称为“W-L-R 理论”, 另一个称为“B-M 理论”^[2]。

1949~1970 年, 一些学者研究了马氏体相变动力学方程, 定量地得出了变温马氏体转变量与温度的关系。

1963 年, Wolten 首先指出 ZrO_2 中正方相 (t) $\rightarrow$ 单斜相 (m) 的转变成为马氏体相变^[2]。

1964 年, Bogers-Burgers 双切变模型被提出。

1966 年, ЛБІсак 等提出了 $\gamma \rightarrow \epsilon' (18R) \rightarrow (\text{hcp}) \rightarrow K' (\text{斜方马氏体}) \rightarrow \alpha' (\text{立方或正方 M})$ 的四步切变机制, 称为 ЛБІсак 模型。

1976 年, Olson、Cohen 提出了一个机制, 与 K-N-V 机制相似, 但强调马氏体依靠密排面上的缺陷形核的观点。

1977 年, 藤田等设计了一个 $\gamma' \rightarrow \Phi (6R) \rightarrow K' \rightarrow \alpha' \text{ M}$ 的模型, 称为藤田模型。

20 世纪 60 年代末 70 年代初, 马氏体相变的协作形变“理论”和范性协作模型, 以及多次切变模型先后被提出。

20 世纪 70 年代, Ross 等提出复切变模型, 但该模型与实际不符^[2]。

20 世纪 70 年代, 科学家开发了形状记忆合金, 开展了热弹性马氏体相变的研究, 测得 Au-Cu-Zn 合金马氏体的长大速率较小, 仅为 0.32 cm/s , Cu-Al-Ni 合金的速率仅 $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ m/s}$ 。

20 世纪 70 年代末, Cahn 等应用群论阐述相变中母相与马氏体之间的对称关系。1988 年, 徐祖耀在《相变原理》一书中叙述了群论在相变中应用的一般原理。

1999 年, 徐祖耀在总结马氏体相变机制时指出: 原始表象学说、现代表象学说、复切变模型、范性协作模型等均远不够成熟^[2]。

马氏体相变极为复杂, 具有多种晶体结构、亚结构和丰富多彩的组织形貌, 尤其是对马氏体相变切变机制科学家进行了大量的研究工作。到 20 世纪末, 科

① 无特殊说明时, 元素含量均指质量分数, 全书同。

学家就马氏体相变机制已经提出十余种模型,但均不能与实际完全相符,应属假说,不是成熟的理论。

一百多年来,马氏体及马氏体相变的研究取得了显著的进步,马氏体在国民经济中的应用取得了辉煌的成就。马氏体相变热力学、马氏体相变动力学、马氏体相变组织学、马氏体的性能学、应用马氏体的工艺技术、各种马氏体材料的开发应用等方面的研究均获得了显著进展,促进了人类社会文明的进步。但是,至今没有形成马氏体相变完整的理论体系,尤其是马氏体相变机制的研究,马氏体晶体学的研究不够成熟,仍是学说(假说、模型)较多。马氏体的概念尚不确切,马氏体相变的概念尚存在缺点,因此,需要科学抽象使其更加正确。马氏体相变机制的研究尚未见到“佛祖”,未取得“真经”。马氏体相变的自组织机制尚需要进一步地深入研究。

无扩散型相变是当原子在某些条件下难以扩散或丧失扩散能力时,材料的母相通过自组织,以无扩散方式进行相变,完成晶格改组。马氏体相变与中温区的贝氏体相变存在密切的联系,以往的研究割裂了这一联系使马氏体相变机制的研究陷入了误区。

近年来,刘宗昌等应用 SEM、TEM、STM 等设备进行了大量试验观察并结合理论分析指出,马氏体相变切变机制缺乏试验依据,相变驱动力不足以进行切变过程,切变机制难以解释惯习面、位向关系、组织形貌变化、亚结构等试验现象^[4,5],并提出马氏体相变的新机制^[6~10]。

马氏体相变是材料科学中的重要转变之一,其研究具有重要的理论意义和实际价值。材料科学家对马氏体相变机理的研究开始于 20 世纪 20~30 年代,马氏体切变机制于 1930 年被提出,但电镜等研究手段是在 50 年代后出现的,因此,当时尚未搞清马氏体组织形貌、结构和亚结构的变化规律,切变机制的提出缺乏试验基础,出现“理论”偏差在所难免。

材料科学的研究包括马氏体相变的研究,离不开先进的检测设备,设备不断更新,科研成果也不断创新,只有搞清马氏体的微观实质,才能把转变机制理论化、科学化。在此将显微镜的研制应用历程介绍如下。

第一台显微镜是 1590 年由荷兰密得尔堡一个眼镜店的老板詹森和他的父亲罕斯发明的。当然,这台显微镜只能称为显微镜家族中的“始祖”,无论是放大倍数,还是分辨能力都是相当低的。经过不断改进,到 1886 年,德国科学家蔡斯等制作了马蹄形底座的显微镜(1878 年德国冶金学家 Martens 用金相显微镜观察到淬火马氏体组织)。普通光学显微镜通过提高和改善透镜的性能,放大率达到 1000~1500 倍,但不能超过 2000 倍。

德国柏林工科大学的年轻研究员卢斯卡在 1932 年制作出第一台电子显微镜——它是一台经过改进的阴极射线示波器,成功地得到了铜网的放大像——第