

中等专业学校教学用书

钢铁热处理

冶金工业出版社



中等专业学校教学用书
钢 铁 热 处 理
沈阳冶金机械专科学校 刘春阳 主编

冶金工业出版社出版

(北京市百万庄大街24号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张 19 1/4 字数 454 千字

1982年11月第一版 1982年11月第一次印刷

印数 00,001~3,800 册

统一书号: 15062·3905 定价1.55元

前 言

本书系根据1978年冶金部中等专业学校教材会议制订的教学计划和1979年专业会议制订的金相及热处理专业《钢铁热处理》课程教学大纲编写的。

《钢铁热处理》是金相及热处理专业的一门主要专业课。根据课程性质和教学大纲的要求,本书从实际出发,系统地阐述了钢铁热处理有关的相变理论,讨论了各种工艺因素对组织和性能的影响,探讨了改善材料性能、提高产品使用寿命、充分发挥材料潜力的有效工艺途径,并概括地介绍了热处理工艺设计及工艺分析的方法。对于近年来发展起来的新工艺也作了适当的介绍。

全书共分五篇,其中第一、五篇及第三篇中第十四、十八章由沈阳冶金机械专科学校刘春阳编写,第二、四篇由包头钢铁学院魏国智编写,第三篇第十五、十六、十七章由上海冶金专科学校王克敬编写。全书由刘春阳担任主编。

本书在编写过程中,承蒙不少教学、科研单位和工厂的热情支持,并为本书提供了很多宝贵的资料与图片,在此谨向热情关怀和帮助过本书编写的单位和同志们表示最诚挚的谢意。

本书的编写力求做到内容精练、概念明确、条理清晰、语言通顺,但是由于编者能力所限,缺点、疏漏、不妥和谬误之处在所难免,殷切期望广大读者批评指正。

编 者

1982年2月25日

目 录

前言

绪论 1

第一篇 钢的热处理原理

第一章 钢的热处理总论

第一节	热处理的一般概念	3
第二节	相变的概念及其条件	6
第三节	固态相变的特点	9
第四节	金属中的扩散	12

第二章 奥氏体的形成

第一节	奥氏体及其形成过程	17
第二节	影响奥氏体等温形成动力学的因素	22
第三节	连续加热时奥氏体的形成	26
第四节	奥氏体的晶粒度	26

第三章 过冷奥氏体的等温转变

第一节	研究钢冷却转变的意义	32
第二节	过冷奥氏体等温转变动力学图	32

第四章 珠光体相变

第一节	珠光体的本质、形态和性能	38
第二节	珠光体的相变机理	39
第三节	珠光体相变动力学	42
第四节	亚共析钢和过共析钢中的珠光体相变	44

第五章 马氏体相变

第一节	马氏体的本质、形态、结构和性能	47
第二节	马氏体相变特点	54
第三节	马氏体相变机理及动力学特征	58

第六章 贝氏体相变

第一节	贝氏体的本质、形态和性能	68
第二节	贝氏体相变机理	74
第三节	影响贝氏体相变动力学的因素	77

第七章 钢在连续冷却时的相变

第一节	过冷奥氏体连续冷却时转变的动力学图	80
第二节	过冷奥氏体转变图的应用	83

第八章 钢的回火转变

第一节	回火的目的及回火转变	86
第二节	回火转变产物的组织形态	87
第三节	钢在回火时的相变	90
第四节	钢在回火时机械性能的变化	96
第五节	钢的回火脆性	99
第六节	非马氏体组织的回火转变	101
第七节	回火产物与过冷奥氏体转变产物的性能对比	102

第九章 钢的时效

第一节	时效原理	104
第二节	淬火时效和应变时效	108

第二篇 钢的热处理工艺方法

第十章 钢的退火与正火

第一节	钢的加热	113
第二节	完全退火和不完全退火	118
第三节	球化退火	119
第四节	扩散退火和低温退火	123
第五节	再结晶退火	124
第六节	正火	124

第十一章 钢的淬火与回火

第一节	钢的淬火概述	126
第二节	淬火工艺参数的确定	126
第三节	淬火介质	129
第四节	淬火方法	136
第五节	钢的淬透性	140
第六节	淬火缺陷	148
第七节	钢的回火	155
第八节	钢的冷处理简介	157

第十二章 钢的表面淬火

第一节	表面淬火的作用	159
第二节	感应加热表面淬火	159

第三节	高频感应加热表面淬火法	166
第四节	中频、工频感应加热简介	174
第五节	感应器的设计和制作简介	175
第六节	其它表面淬火法	180

第十三章 钢的其他热处理方法

第一节	低碳马氏体淬火	185
第二节	结构钢的高温淬火与亚温淬火	187
第三节	奥氏体超细化处理	191
第四节	碳化物的超细化处理	193
第五节	钢的形变热处理	194
第六节	相变超塑性的应用	198

第三篇 化学热处理

第十四章 化学热处理的基本原理

第一节	化学热处理的特点	201
第二节	化学热处理的基本过程	202
第三节	化学热处理过程的控制因子	208

第十五章 钢的渗碳

第一节	渗碳的基本原理	210
第二节	气体渗碳工艺	214
第三节	钢的固体与液体渗碳	220
第四节	渗碳后的热处理	222
第五节	渗碳工件的质量检验	224
第六节	渗碳件的组织缺陷	225
第七节	渗碳后的机械性能	227

第十六章 钢的氮化(渗氮)

第一节	氮化的特点	229
第二节	氮化的基本原理	229
第三节	气体氮化工艺	232
第四节	缩短氮化周期的途径	235
第五节	离子氮化	236
第六节	氮化零件的质量检查与分析	239

第十七章 碳氮共渗

第一节	碳氮共渗及其特点	241
第二节	气体碳氮共渗	242
第三节	液体碳氮共渗工艺简介	244
第四节	共渗后的组织和性能	245

第五节 钢的软氮化	246
-----------------	-----

第十八章 其它化学热处理

第一节 渗硼处理	249
第二节 碳氮硼三元共渗	254
第三节 渗金属	258

第四篇 铸铁热处理

第十九章 灰口铸铁和可锻铸铁的热处理

第一节 铸铁热处理的基本原理	264
第二节 灰口铸铁的热处理	266
第三节 可锻铸铁的热处理	268

第二十章 球墨铸铁的热处理

第一节 概述	271
第二节 球墨铸铁的热处理工艺	274

第五篇 热处理工艺设计及典型件工艺分析

第二十一章 热处理工艺设计概论

第一节 热处理工艺设计的依据和要求	282
第二节 热处理工艺设计	283
第三节 热处理符号及硬化层深度标准规定	288

第二十二章 典型工件热处理工艺分析

第一节 汽车后半轴的热处理	289
第二节 冷轧工作辊的热处理	291
第三节 凿岩机钎尾的热处理	297

绪 论

热处理是通过一定的加热、保温和冷却工序（有时还配合适当的塑性变形或一定的化学介质），以改变金属及合金的内部组织，使材料获得人们所预期的各种良好性能的一种综合工艺方法。但是作为热处理学科而言，它不仅仅是一种强化金属及合金的工艺手段，更重要的是它已经成为具有完整的理论和研究方法的一门现代科学。其主要内容是揭示金属及合金在固态下成分-热处理-组织-性能之间的相互关系，研究金属及合金在各种热处理条件下的相和组织转变规律及理论，运用金属及合金的相变规律及理论去寻求能够充分发挥金属及合金性能潜力，提高金属材料使用性能的有效途径和工艺方法，以及为了研究热处理的理论和控制热处理质量所必需的检测手段等。

热处理在国民经济各部门中具有重要的作用。例如，在现代机床工业中，60~70%的零件需要进行热处理，汽车和拖拉机工业中有70~80%的零件需要热处理，而各种滚动轴承零件和工模具等几乎100%都需要进行热处理。尤其是近年来，航天、航空、航海、国防等工业的迅速发展，对于金属材料的性能又提出了更多更高的要求。不仅要求材料具有更高的强韧性、耐磨性、耐腐蚀、耐高温、耐疲劳等性能，而且要求能适应超高温、超高压、超高速、超真空……等特殊条件下工作的要求，因此，作为强化金属材料手段的热处理就更显得重要了。

我国古代劳动人民在热处理方面积累了很丰富的经验，作出了许多贡献。早在春秋战国时代，就已经熟练地使用了淬火方法。在两千年前的东汉时期，班固所著的《汉书》中就有“清水淬其锋”的记载，指明了淬火的目的是方法。到了五代十国时，綦母怀文在造刀时就已经掌握了选择淬火介质的技术。当时已有“淬以五牲之脂”及“淬以五牲之溺”的提法，说明当时已掌握了水、油、尿等不同淬火介质的性能。在三百年前的明代，类似现代的退火、淬火、回火、渗碳等热处理方法已经被广泛地运用了。在宋应星的《天工开物》一书中，对于诸如退火、淬火、回火、渗碳等热处理方法均作了进一步的总结和详细描述，给热处理科学的发展奠定了坚实的基础。然而，由于几千年来封建统治，尤其是近百年来帝国主义的入侵和国内官僚军阀的反动统治，使我国工业和科学技术长期处于落后的状态，也使热处理科学的发展受到了极大的压抑和摧残。

解放以后，我国的热处理事业得到了迅速的发展，经过三十多年来的艰苦努力，我国已经建立起相当规模的、完整的独立工业体系，摆脱了解放前的那种落后状况。全国各大、中型厂矿普遍建立了独立的热处理车间，安装了先进的设备，配备了专门的工程技术人员，并且正在不断地向着高度机械化、自动化的方向发展，使产品质量不断提高。应当指出，虽然我国的热处理事业有了很大的进步，但与世界先进水平相比，在某些方面还存在很大的差距。因此，作为热处理工作者必须奋发图强，急起直追，迎头赶上，为实现热处理科学技术的现代化做出贡献。特别是当前，热处理学科正处在一个新的飞跃发展时期，加上近代金属物理理论的研究和发展，以及现代测试技术及精密仪器的不断出现，给热处理的研究工作开辟了更广阔的道路。现在，需要我们认真学好基本理论，勇于实践，大胆创新，为发展我国的热处理事业作出新的贡献。

第一篇 钢的热处理原理

第一章 钢的热处理总论

第一节 热处理的一般概念

一、热处理的含义

钢是现代工业、农业、交通、国防及生活中应用最广泛的一种金属材料。钢之所以获得如此广泛地应用，主要是它具有许多良好的性能。例如，从机械性能的角度来看，钢不仅有较高的强度和硬度，而且还具有良好的塑性和韧性，除此之外还具有良好的加工工艺性能。但是，应该看到，随着科学技术的不断发展，对各种材料的要求也不断提高，不仅要求数量多，更重要的是要求质量好。因此，提高钢的性能是现代材料科学与工程中的一项重要任务。

当前改善钢的性能主要是通过两个途径：其一是调整钢的化学成分，即合金化的办法；其二是热处理或形变与热处理相结合的办法。本书主要是讨论改善钢性能的热处理方法。

所谓热处理是通过改变外界条件，主要是通过一定的加热、保温和冷却，或在冷却过程中与塑性变形相结合等手段，使金属（或合金）的组织、结构和化学成分发生预期的变化，从而改善金属（或合金）性能的一种热循环工艺方法。

热处理之所以能够改善钢的组织、结构和性能，其内在原因主要是钢中存在着一系列固态转变，如钢中原子的扩散、相变以及固溶体中溶质溶解度的变化等，它是热处理的根据。而加热、保温和冷却等则是促使钢转变的手段。当钢的成分一定时，钢的性质取决于钢的组织，而钢的组织又取决于钢所承受的热处理条件。总之，可以认为热处理是为了改善钢的性质，对钢的内部组织进行有目的地改造所采取的一种热循环工艺方法。

二、热处理工艺曲线

从热处理的含义不难看出，任何热处理过程都是由加热、保温和冷却三个阶段所组成。为了表示热处理过程，通常是将热处理的三个阶段用曲线形式绘于 T （温度）- τ （时间）坐标图内，即得到如图 1-1 所示的热处理工艺曲线。也就是说，热处理工艺曲线是在 T - τ 图上表征热处理过程及工艺参数的曲线形式。

从图 1-1 所示的最简单的热处理工艺曲线上可以看出，热处理工艺过程是由加热温度（ T ）、加热速度（ $V_{\text{加}}$ ）、保温时间（ τ ）和冷却速度（ $V_{\text{冷}}$ ）等主要工艺参数确定的。尽管热处理过程可能是复杂的，但还是可以在 T - τ 坐标图上用热处理工艺曲线来表征的，只不过实际的热处理工艺曲线的形式更复杂一些罢了。

热处理工艺曲线是指导热处理操作的重要文件，对提高钢的性能，充分发挥钢材的最大潜力是十分重要的。为了正确地设计热处理工艺曲线，必须充分地掌握钢在各种条件下的相变规律，以及影响相变的各种因素。

三、热处理与相图的关系

1. Fe-Fe₃C 相图在热处理中的用途 金属学中已知，Fe-Fe₃C 相图表示铁-碳合金

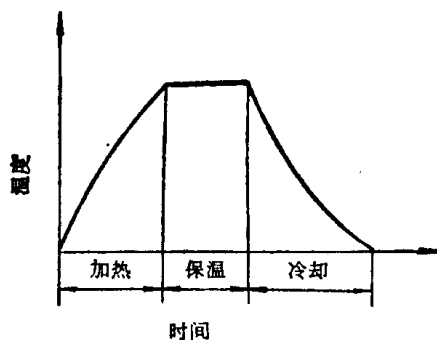


图 1-1 热处理工艺曲线示意图

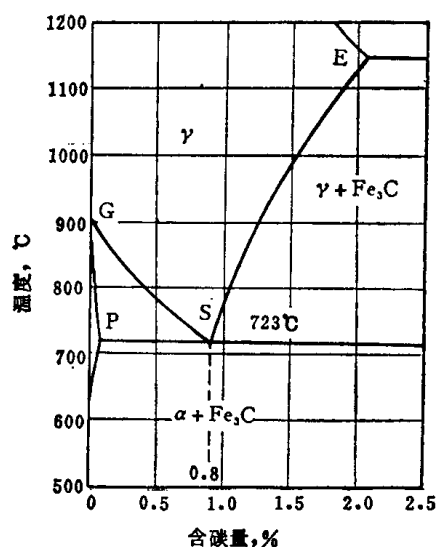
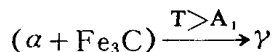


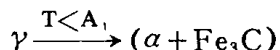
图 1-2 Fe-Fe₃C 相图的左下角 (钢的部分)

在热力学达到平衡状态时，合金的成分、温度和平衡相之间的关系。相图可以表示不同成分的合金在不同温度下的平衡相状态，并可计算其含量。

图1-2为 Fe-Fe₃C 相图的左下角，从图上可以看出，对于共析钢来说，当缓慢加热到临界点 A₁ (723°C) 以上时，将发生珠光体向奥氏体的转变，即



此过程称为奥氏体的形成或奥氏体化。假如将共析钢再从 A₁ 以上的奥氏体状态缓慢冷却到临界点 A₁ 以下时，则发生过冷奥氏体向珠光体的转变，即



此过程称为奥氏体的共析分解。上述两种相转变是钢中最基本的固态相变。

对于亚 (过) 共析钢来说，由于室温组织中除了珠光体之外尚有游离的铁素体 (或渗碳体) 相。所以，除了发生奥氏体的形成与分解这一组可逆相变之外，还存在着游离相的转变。也就是说，当亚 (过) 共析钢加热到 A₁ 以上，先发生珠光体向奥氏体的转变。当珠光体全部转变成奥氏体之后，组织中尚存在一些游离的铁素体 (或渗碳体) 相。这些游离相将随着温度的升高，不断地向奥氏体中溶解，直到温度超过 A₃ (或 A_{cm}) 时，游离的铁素体 (或渗碳体) 才完全溶解于奥氏体中。当亚 (过) 共析钢再从奥氏体状态冷却到 A_{r3} (或 A_{rcm}) 以下时，将首先从奥氏体中析出先共析铁素体 (或渗碳体)，随着温度的下降，先共析铁素体 (或渗碳体) 相不断增加，直到温度降至 A₁ 以下时，奥氏体的成分已变成共析成分，将发生奥氏体向珠光体的转变，即奥氏体的共析分解。亚 (过) 共析钢缓慢冷却至室温后的组织仍为珠光体加铁素体 (或二次渗碳体)。

总之，从 Fe-Fe₃C 相图上可以看出，在缓慢加热和冷却时，钢中可能发生的三组可逆固态相变，即

- (1) 奥氏体的形成与分解；
- (2) 铁素体的溶解与析出；
- (3) 二次渗碳体的溶解与析出。

其中奥氏体的形成与分解是钢中最基本的固态相变，许多热处理方法都是以加热时奥

氏体的形成，冷却时奥氏体的转变为基础的，因此，Fe-Fe₃C相图是研究碳钢相变和热处理的重要依据之一。它可以告诉人们各种碳钢在缓慢加热时奥氏体的形成温度，也可以给出缓慢冷却时奥氏体的分解温度与趋势，还可以指出钢可能进行的热处理的类型和进行热处理的温度区间。

应该指出，随着冷却条件的不同，奥氏体不仅可以分解为珠光体，还可能转变成贝氏体、马氏体等非平衡组织。所有这些平衡与非平衡的固态转变都是热处理的理论基础。

2. Fe-Fe₃C相图在热处理应用中的局限性 如前所述，相图是在热力学上达到平衡状态时合金的成分、温度和相之间的关系图。在宏观上它是一种静的状态图，其中并未考虑时间和速度因素。然而热处理时的相和组织转变却都是伴随着一定的时间和速度来进行的，因此热处理过程的相和组织转变，以及热处理后的组织状态往往会偏离于相图，所以不能把相图对热处理的指导意义估价到不恰当的地位上去。为了充分发挥热处理的作用，还必须着重考虑时间和速度以及其它各种因素对相和组织转变的影响。同时需要指出相图在热处理中应用的局限性。这种局限性主要表现在以下几个方面：

(1) 滞后现象与相变临界温度：由于扩散和相变都需要时间，在连续加热和冷却时，转变的开始和进展实际上都存在一定的滞后现象，这就是通常所说的加热时的过热和冷却时的过冷。随着加热或冷却速度的增加，这种滞后现象愈明显，这就造成了钢的实际相变临界温度与相图上临界点的偏离。图1-3是加热和冷却速度为每分钟0.125°C时对临界点A₁和A₃的影响。

为了表示钢在热处理时的实际临界温度，将相图中的主要临界点A₁、A₃和A_{cm}的A字后加注角“c”字成为A_{c1}、A_{c3}和A_{cm}代表加热时的临界点；在A字后加注角“r”字成为A_{r1}、A_{r3}和A_{rcm}代表冷却时的临界点。在生产实际中经常应用的加热临界点（A_{c1}、A_{c3}、A_{cm}）和冷却临界点（A_{r1}、A_{r3}、A_{rcm}）都是以30~50°C/小时的加热和冷却速度下测得的相变速度最快时的温度。应该指出，各种资料所给出的临界点值可能出现某些差异，这是由于测试条件的误差所造成的。

(2) 相图中所示组织的局限性：从相图中无法判断双相区的分布情况，更没有表示出不同的加热和冷却时可能出现的一些亚稳定组织，如贝氏体、马氏体等。然而，组织中各相的形态、大小、含量和分布情况，以及贝氏体、马氏体等许多亚稳定组织正是热处理用以强化钢的重要组织。

尽管相图在热处理应用中存在着局限性，然而，它在热处理的理论与实践仍不失其重要价值，因为研究热处理过程亚稳定组织的形成、发展与转变规律等问题，没有平衡相图的基础也是很难设想的。

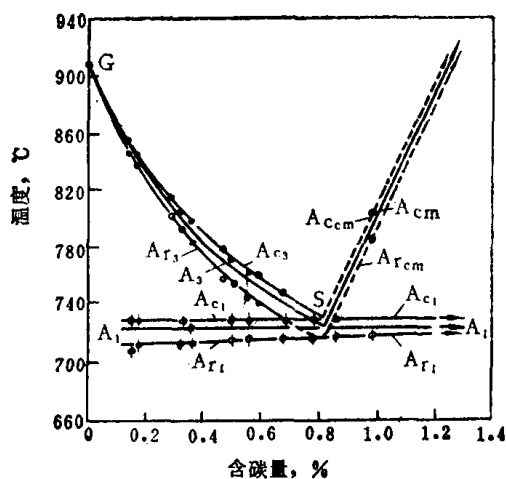


图 1-3 加热和冷却速度对临界温度A₁和A₃的影响（加热和冷却速度为0.125°C/分）

第二节 相变的概念及其条件

一、相变的基本概念

相变是指系统中原子从一种相状态到另一种相状态的转变。例如物质三态的互相转变和从一种固态到另一种固态的转变都属于相变的范畴。固态金属中从一种相到另一种相状态的变化也是相变。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。

一般来说，相变有两种类型：一种叫做一级相变（或一阶相变），在这种相变中，能量、体积和晶体结构的变化是不连续的；另一种叫做二级相变（或称较高阶相变），它在转变中能量、体积及晶体结构的变化是连续的。例如，物质三态间的转变以及固态金属中的同素异晶转变等多数相变都属于一级相变。而磁性转变、有序化转变和超导态转变等则属于二级相变。一般地说，二级相变与热处理关系不大，所以下面所讲的相变都只限于与热处理密切相关的一级固态相变。

在一级固态相变中又可分为扩散型相变与非扩散型相变两类。例如淬火处理时发生的马氏体相变是非扩散型相变。发生这类相变时，相邻原子间的相对位移不超过一个原子间距。而扩散相变在热处理过程中甚为普遍，如奥氏体的形成与分解，过饱和固溶体的沉淀与析出等都属于扩散型相变。这类相变过程是依靠原子扩散来实现的。

二、相变条件

1. 相变热力学条件 固态相变是进行热处理的基础。热处理时钢中发生的固态相变和液态结晶一样，是一种不需要借助外力而自动进行的自发转变。液态结晶的热力学理论同样适用于固态相变，例如相变为什么能发生？其驱动力与进行方向又是怎样？同样取决于相变的热力学条件。

相变热力学指出，状态的稳定性是由其自由能的高低来决定的。系统内自由能最低的状态是该条件下的最稳定状态。一切系统都有降低自由能力求达到稳定状态的自发趋势。如果具备引起系统自由能降低的条件，则系统将自发地从高能状态向低能状态转变，这种转变称为自发转变。相变就是这种自发转变，因此只有当新相状态的自由能低于原来旧相自由能的时候相变才可能发生。新、旧相的自由能差和新相自由能较低是旧相自发转变为新相的驱动力，这就是所谓的相变热力学条件。可见，为了在固态金属及合金中引起相变，必须在系统中造成新旧相之间负的自由能差的条件，否则相变是不可能发生的。从金属学中还知道，自由能是温度的函数，所以通过改变温度是可以获得相变的热力学条件的。例如某一合金在加热或冷却时，使其在相变临界温度附近有必要的过热或过冷以获得相变所必要的自由能差（即满足相变热力学的能量条件），才可能发生相变，这是发生相变的必要条件。显然，随着过热度 and 过冷度的增加相变的驱动力也增大，而相变的方向总是朝着自由能降低的方向进行（如图1-4所示）。

2. 相变动力学条件 要使系统从不稳定的旧相转变为较稳定的新相，只具有热力学的必要条件尚不够，还必须满足以下动力学条件：

（1）相变势垒：所谓相变势垒（或称能垒）是指相变时改组晶格所必须克服的原子间引力。为了理解势垒的概念，可参看图1-5的示意图。图中A代表不稳定的旧相，自由能较高；B代表较稳定的新相，具有较低的自由能。根据热力学条件，B相比A相的自由能低，存在自由能差 ΔF ，并且 $\Delta F_{B-A} < 0$ ，A相有转变为B相的自发趋势。但是要进行这

个相变还必须首先克服因原子间引力所引起的势垒（Q）。所以为了进行相变不仅应具有自由能差 ΔF ，而且应具有克服相变势垒的能量。

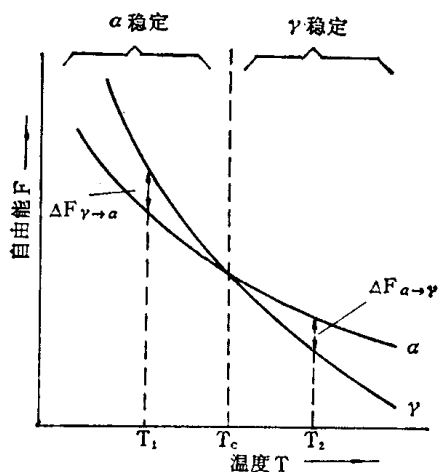


图 1-4 系统内相的自由能与温度的关系示意图

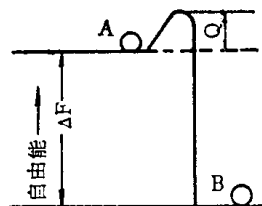


图 1-5 相变势垒示意图

在晶体中原子怎样才能获得克服相变势垒的能量呢？一般来说，这种附加能量有两个来源：第一个来源是来自原子热振动的不均匀性，它使个别原子或原子群可能具有很高的热振动能量，以致可以克服原子间的引力而离开平衡位置，即获得了克服势垒的能量。附加能量的第二个来源是机械应力，如塑性变形而造成晶体排列规律性的破坏，在晶体中产生了内应力，这种内应力可以强制某些原子离开平衡位置，即获得较高的能量作为克服相变势垒的附加能量。

势垒的高低可近似地用激活能来表明。所谓激活能就是使原子离开平衡位置而迁移到另一个新的平衡或不平衡位置上去所需要的能量。显然，激活能愈高，说明相变势垒亦愈高。激活能大小与温度有关，温度愈高，激活能愈低，这是由于原子间距离增大，引力减小所致。所以，温度愈高相变愈容易进行。在更多的情况下，势垒的大小是用自扩散系数来表明的，自扩散系数 D 随温度的下降将按指数关系下降：

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1-1)$$

式中 D_0 ——系数（频率因子）；

R ——气体常数；

T ——绝对温度；

Q ——激活能。

可见，自扩散系数愈大，克服势垒的能力愈强，相变愈容易进行。

（2）形成新相临界晶核所需要的能量：固态相变也是由形核和晶体长大两个过程组成的。从图1-4可以看出，假如 α 相处于临界温度 T_c 以上， γ 相的自由能较 α 相为低，同时又具有克服势垒的能量，那么如上所述，系统应该从 α 相转变为 γ 相。当 α 相中的某些地区出现 γ 相的小晶体时，将引起系统自由能变化。即一方面将因新相 γ 的出现使系统的自由能降低，另一方面由于出现新相 γ ，产生了 γ 相与 α 相的界面，又使系统增加了界面能，从而使系统的自由能增加。系统的总自由能变化将同时受这两个因素的作用，其结果可用下式表示：

$$\Delta F = -V\Delta F_v + S\sigma \quad (1-2)$$

式中 ΔF ——系统总的自由能变化；

V ——新相的体积；

ΔF_v ——旧相和新相在该温度时单位体积自由能之差；

S ——新相的表面积；

σ ——旧相和新相界面上的单位界面能，即单位面积的比表面能。

如果将 ΔF 用曲线表示，可得图1-6的形式。图中横坐标表示新相晶核半径 r ，纵坐标表示系统总自由能的变化量。

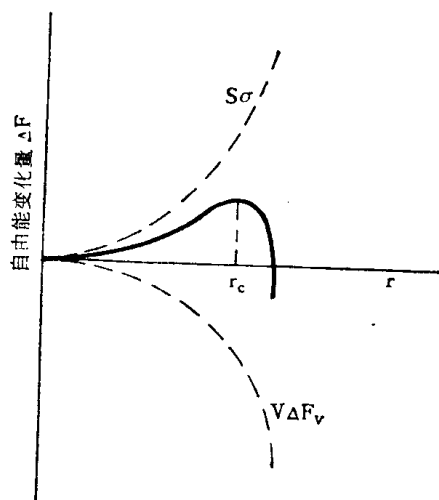


图 1-6 新相形成的系统自由能变化量与新相半径的关系

从公式(1-2)和图1-6可以看出，从等式右边第一项看，因新相的出现使体积自由能下降（如图1-6下边的虚线），这是形成新相的动力；从等式右边第二项看，因新相的出现，使界面能增加（图1-6中上边的虚线），两种因素合成的结果，使系统自由能总变化曲线出现了一个极大值。对应于极大值的晶核半径叫临界晶核半径 r_c 。很明显，当新相晶胚半径小于临界晶核半径时，新相的表面能使系统自由能升高起主要的作用，所以小于临界晶核半径的新相是不稳定的，它们形成之后又可能消失，相变不能自发地进行下去。只有当新相晶胚半径大于临界晶核半径时，新相的出现才能使系统总的自由能下降，相变才能自发地进行。可见，只有超过临界晶核半径 r_c 的新相晶胚才是稳定的，才能发展为

稳定的晶核。

实践证明，要使新相晶核达到临界晶核尺寸，外界还必须给以足够的能量。通常用形核功 A 来表明使新相尺寸达到临界晶核半径时所需要的能量。

假设新相晶核为球形（半径为 r ）时，则

$$\Delta F = -\frac{4}{3}\pi r^3 n \Delta F_v + 4\pi r^2 n \sigma \quad (1-3)$$

$$\text{令} \quad \frac{d\Delta F}{dr} = 0$$

$$\text{得} \quad -4\pi r^2 n \Delta F_v + 8\pi r n \sigma = 0$$

由此可得新相晶核的临界半径 r_c 为

$$r_c = -\frac{2\sigma}{\Delta F_v} \quad (1-4)$$

可见临界晶核半径值是由比表面能和单位体积自由能差两个因素决定的。

将公式(1-4)代入公式(1-3)，便可求出形核功 A 为

$$\Delta F_{\max} = A = \frac{1}{3} \cdot 4\pi r_c^2 \cdot n \sigma = -\frac{1}{3} S \sigma \quad (1-5)$$

式中 r_c ——新相晶核的临界半径；

n ——新相晶核的总数;

σ ——单位界面的界面能。

从公式(1-5)可以看出, 形核功等于临界晶核界面能的 $\frac{1}{3}$ 。临界晶核半径 r_c 和形核功 A 都是自由能差的函数, 因此, 它们也将随过冷度(或过热度)而变化。过冷度(或过热度)增加, 临界晶核半径 r_c 和形核功 A 都随之减小。因此, 只有在一定的温度滞后条件下, 系统才可能发生相变。并且过冷度(或过热度)越大, 形成新相的几率也越大, 形核的数目也越多, 也就是说相变越容易发生。形核功所需要的能量来源也和克服势垒的能量来源一样, 来自两个方面: 一是依靠旧相内存在的能量起伏来提供; 二是依靠形变等因素引起的内应力来提供。

第三节 固态相变的特点

固态相变也是一个形核和晶核长大的过程。因此, 液态结晶理论及其基本概念, 原则上说对于固态相变仍是适用的。但是必须考虑到固态晶体的特点, 即原子呈有规则的排列, 并具有一些缺陷, 因此固态相变具有一系列特点。

一、相变应变

在固相中形成新相时, 由于新、旧两相比容以及晶体结构的不同, 因而产生了应变能和界面能, 所以, 当固相中出现新相时, 系统的总自由能变化应比公式(1-2)多一项, 即

$$\Delta F = -V\Delta F_v + S\sigma + V\varepsilon \quad (1-6)$$

式中 ε 为单位体积新相形成时的弹性应变能, 其余符号与前节相同。这里出现的应变能就是由于新旧两相比容和结构不同, 相界面的点阵畸变使原子不能处于平衡位置所引起的。

在液相结晶过程中, 由于液相容易适应出现新相时体积和形状的变化, 所以弹性应变能很小, 可以忽略不计。但是在固态相变时弹性应变能却起重要作用, 不能忽视。

当新相为球形(半径为 r)时, 系统自由能总变化 ΔF , 临界晶核半径 r_c 和新相的形核功 A 分别为:

$$\Delta F = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta F_v + 4\pi r^2 \cdot \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \varepsilon \quad (1-7)$$

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta F_v - \varepsilon} \quad (1-8)$$

$$A = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3}{(\Delta F_v - \varepsilon)^2} \quad (1-9)$$

可以看出, 当单位体积自由能差 ΔF_v 增大, 单位界面能 σ 及单位体积弹性能 ε 减小时, 临界晶核半径 r_c 及形核功 A 值均减小, 则相变容易发生。由于固态相变往往产生较大的应变能, 所以固态相变所需的形核功是很大的。

在固态相变时, 产生的相变应变, 一般只能通过旧相中的扩散, 旧相的塑性变形, 旧相和新相间的弹性应变三个途径来使之适应。

研究证明, 在完整晶体中, 由于相变而引起的单位体积应变能不仅与新、旧相比容差和弹性模量有关, 而且还随新相的形状而改变。其关系如下式所示:

$$\varepsilon = E \cdot \Delta V^{1/3} \cdot f(a/b) \quad (1-10)$$

式中 ϵ ——单位体积应变能；

E ——弹性模量；

ΔV ——单位体积膨胀量（即新旧相的比容差）；

$f(a/b)$ ——形状因子函数。

可见，若 E 和 ΔV 一定时，则单位体积应变能只取决于新相形状因子函数。假设新相为椭球形， a 和 b 分别表示其长轴和短轴（假设 c 轴随 a 或 b 轴而定）。 $a/b=1$ 时（ $c=a=b$ ）新相晶核为球体， $a/b \rightarrow 0$ 时（ $c=b$ ）为近似碟形， $a/b \rightarrow \infty$ 时（ $c=b \rightarrow 0$ ）为近似针形。

根据形状因子函数的进一步计算指出，在新旧相不共格的情况下，新相呈碟形时，其应变能最小；新相呈球形时，其应变能最大；而新相呈针状时，应变能居中。所以单从相变引起的应变能大小来看，形成碟形新相时的应变能最小，应该最容易形成；形成球形新相的应变能最大，最不容易形成；而形成针状新相的应变能居中，所以形成针状新相的可能性也居中。但是在体积相同的情况下，碟形的表面积最大，球形表面积最小，针状表面积居中。然而形成新相所需的表面能无疑将正比于表面积，因此，受到表面能的限制，碟形晶核也不可能成为无限薄的薄片。在新相与母相有共格界面时，虽然界面能可能明显降低，但应变能却又增加。由此看来，相界面能、相界共格程度、应变能等同新相晶核的几何形状之间的关系是很复杂的。究竟相变时能获得何种形态的新相，要视具体的相变条件而定。这里包含着相变本身的内在因素，也包含着发生相变的外界条件。一般地讲，形成椭球状晶核可能是最容易的。

二、相界面的结构

固态相变是在晶体中进行的，由于新相与旧相之间的比容或结构不同而产生的应变能及界面能的影响，形核时相界面的结构可以有以下几种情况：

1. 非共格界面 当新相与母相的晶体点阵完全不同时，形核所产生的相界面结构与一般的大角度晶界很相似，此类相界称非共格界面。其性质也相当于大角度晶界，如图1-7所示。在新相与母相互相面对的晶面上，它们各自的原子排列（组态）和原子间距有很悬殊的差别。两个晶体的晶面之间不存在任何匹配关系，此时，界面能与相界面面积成比例，而且晶核趋向于成球形。这种相变与经典的形核理论最为接近。

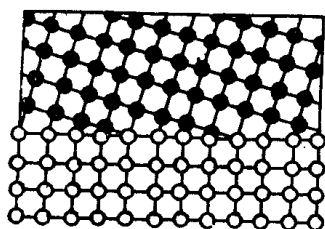


图 1-7 非共格界面示意图

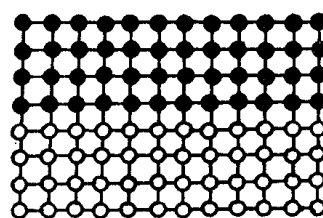


图 1-8 完全共格界面示意图

应该说明，新、旧二相晶体结构差别愈大， σ 值也愈大，当 S 一定时， $S \cdot \sigma$ 值（界面能）就愈大。所以，新旧二相结构差别愈大者，相变就愈困难。在形成非共格界面时，如果新旧二相比容差不大，则弹性应变能很小，有时也可以忽略不计。

2. 共格界面 共格界面有两种情形，即完全共格与切变共格。

当新相和母相的晶格结构和位向都相同时，可以形成完全共格界面，如图1-8所示。