

**Introduction to
Phase Transformation**



上海科技专著出版资金资助

徐祖耀院士中文文选

相变导论



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

徐祖耀 著



上海科技专著出版资金资助

徐祖耀院士中文文选



相变导论

Introduction to
Phase Transformation

徐祖耀 著



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书是徐祖耀院士中文文选之一,包括《相变概述》、《共析分解》、《马氏体相变研究的进展》等论文16篇,稍作修改、完善。这些论文均在中文杂志上发表过。徐祖耀院士在相变研究领域是国内外公认的、首屈一指的专家、学者,在本书中,他从相变热力学、相变动力学、晶体学等多维度对相变的原理、过程展开论述,思路清晰,见解独特。

本书是学习材料相变读者的入门读物,是从事相变研究工作者的的重要参考书。

本书适合具有材料热力学基础的读者,包括材料科学与工程专业本科生、研究生等自学者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

相变导论/徐祖耀著. —上海:上海交通大学出版社,2014

ISBN 978-7-313-09841-2

I. ①相… II. ①徐… III. ①相变理论 IV. ①0414.13

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第118953号

相变导论

著 者:徐祖耀

出版发行:上海交通大学出版社

地 址:上海市番禺路951号

邮政编码:200030

电 话:021-64071208

出 版 人:韩建民

印 制:常熟市文化印刷有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:787mm×960mm 1/16

印 张:20.75

字 数:390千字

版 次:2014年7月第1版

印 次:2014年7月第1次印刷

书 号:ISBN 978-7-313-09841-2/O

定 价:58.00元

版权所有 侵权必究

告读者:如发现本书有印装质量问题请与印刷厂质量科联系

联系电话:0512-52219025

出版说明

科学技术是第一生产力。21 世纪，科学技术和生产力必将发生新的革命性突破。

为贯彻落实“科教兴国”和“科教兴市”战略，上海市科学技术委员会和上海市新闻出版局于 2000 年设立“上海科技专著出版资金”，资助优秀科技著作在上海出版。

本书出版受“上海科技专著出版资金”资助。

上海科技专著出版资金管理委员会

前 言

为了读者方便地研读本人发表的主要外文论文,上海交通大学材料科学与工程学院委托科学出版社出版了《徐祖耀文选(*The Selected Works of T. Y. HSi*)》(内载英文 86 篇)及《徐耀祖文选(续)(*The Selected Works of T. Y. HSi (Continued)*)》(内载论文 68 篇),颇受欢迎。

近年,美国政府拨巨款为“材料基因”科研立项。中国科学院准备组织力量,开展这个项目。已知材料的性质决定于成分和组织形态。由此可知材料基因不但决定于其成分,还决定于其经不同相变后的组织形态。可见材料相变和热处理(实行不同相变的处理手段)在材料科学中的重要性。为了向初学材料相变者提供中文参考资料,将本人的有关中文论文汇集成册,定名为《徐祖耀院士中文文选——相变导论》,即将由上海交通大学出版社出版。此次又取相变研究成果应用于热处理,发展新型材料,如研制超高强度钢,以及有关“材料形态学”研究综述等已发表的中文论文 16 篇,其中一篇有续篇,共 17 篇,汇编成册,名为《徐祖耀院士中文文选——相变与热处理》,即将出版问世。其中有些论文系几十年前之旧作,希望读者能从中吸取精髓,得到感悟和启发,或温故而知新,在工作中有所创新。希望我国学者日后为祖国的科技事业,为材料的更新作出更大贡献。

为了方便读者查阅外文资料,书中附上了导言译文。其中,第 1、13、15 导言译者为张骥华教授,戎咏华教授校。

本文选的顺利出版,多承蒙我组教授戎咏华、金学军和郭正洪等同志支持和匡助,以及上海交通大学出版社余志洪编辑等的精心援助,国家重点基础研究发展计划(973)项目 2010 CB630803 的支持,谨此表谢!

作者

2012 年 10 月

目 录

第 1 章 相变概述	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 相变的分类	(2)
1.3 一级固态相变过程及特征简述	(9)
1.4 相变研究及应用浅说	(13)
参考文献	(13)
导言译文	(15)
第 2 章 共析分解	(16)
2.1 概述	(16)
2.2 两新相合作形成及领先相	(17)
2.3 共析分解的形核与长大	(17)
2.4 珠光体相变晶体学	(19)
2.5 共析分解产物长大的体扩散和界面控制机制	(20)
2.6 台阶机制	(23)
2.7 共析分解研究新进展	(25)
2.8 珠光体形态学	(26)
2.9 结论	(27)
参考文献	(27)
导言译文	(31)
第 3 章 马氏体相变研究的进展	(32)
3.1 概述	(32)
3.2 马氏体相变热力学	(35)
3.3 马氏体相变动力学	(37)
3.4 马氏体相变晶体学	(39)
3.5 马氏体的形核和长大	(40)
3.6 马氏体相变的非线性物理模型	(43)
3.7 纳米材料的马氏体相变	(47)

3.8 形状记忆效应、伪弹性和伪滞弹性	(51)
3.9 马氏体相变续后研究和应用的展望	(55)
参考文献	(56)
导言译文	(60)
第4章 无机非金属材料的马氏体相变	(61)
4.1 概述	(61)
4.2 ZrO_2 的马氏体相变	(65)
4.3 CeO_2-ZrO_2 的马氏体相变	(68)
4.4 $Y_2O_3-ZrO_2$ 的马氏体相变	(77)
4.5 其他无机非金属材料的马氏体相变	(84)
4.6 含 ZrO_2 陶瓷马氏体相变的尺寸效应	(90)
4.7 等温 $t \rightarrow m$ 相变	(93)
参考文献	(97)
导言译文	(103)
第5章 马氏体相变的形核问题	(104)
5.1 概述	(104)
5.2 经典均匀形核理论	(104)
5.3 非均匀形核模型	(105)
5.4 对一些错误观点的剖析	(106)
5.5 研究马氏体相变形核的可能方向	(109)
参考文献	(110)
导言译文	(113)
第6章 贝氏体相变简介	(114)
6.1 概述	(114)
6.2 一些材料中的贝氏体相变及其新近应用	(115)
6.3 贝氏体相变的机制	(120)
6.4 贝氏体相变研究的展望	(140)
6.5 结论	(140)
参考文献	(142)
导言译文	(152)
第7章 块状相变	(153)
7.1 概述	(153)

7.2 块状相变热力学	(155)
7.3 块状相变中的相界结构及其相关现象	(163)
7.4 发生块状相变的相图	(165)
7.5 结论	(167)
参考文献	(168)
导言译文	(170)
第 8 章 Spinodal 分解浅介	(171)
8.1 概述	(171)
8.2 Spinodal 分解理论和动力学浅介	(175)
8.3 Spinodal 词的来由	(180)
参考文献	(181)
导言译文	(183)
第 9 章 相变研究的重要性	(184)
9.1 概述	(184)
9.2 铁素体不锈钢 400~500℃时效致脆原由	(184)
9.3 Fe-Mn-Al-C 钢的 Spinodal 分解	(188)
9.4 高强度型 Cu-Ni-Si 弹性合金的研究	(191)
9.5 铝合金时效中的 Spinodal 分解	(192)
9.6 经 Spinodal 分解所研发的巨磁阻薄膜	(193)
9.7 结语	(193)
参考文献	(193)
导言译文	(197)
第 10 章 Spinodal 分解始发形成调幅组织的强化机制	(198)
10.1 概述	(198)
10.2 现有调幅组织的强化机制	(198)
10.3 结论	(207)
参考文献	(209)
导言译文	(211)
第 11 章 应力作用下的相变	(212)
11.1 概述	(212)
11.2 应力作用下的铁素体和珠光体相变	(213)
11.3 应力作用下的贝氏体相变	(224)

11.4 应力作用下的马氏体相变	(225)
11.5 结论	(236)
参考文献	(238)
导言译文	(241)
第 12 章 纳米材料的相变	(242)
12.1 概述	(242)
12.2 纳米金属的结构	(243)
12.3 纳米材料的马氏体相变	(244)
12.4 纳米材料的扩散型相变	(249)
12.5 晶界对纳米材料相变的作用	(251)
12.6 纳米金属相变的理论模型	(251)
12.7 纳米晶体马氏体相变的形核能垒	(254)
12.8 纳米材料相变研究的展望	(256)
参考文献	(257)
导言译文	(261)
第 13 章 金属纳米晶的相稳定	(262)
13.1 概述	(262)
13.2 理论	(263)
13.3 计算实例——Co 纳米晶的相稳定	(266)
13.4 结论	(270)
参考文献	(271)
导言译文	(273)
第 14 章 材料的相变研究及其应用	(274)
14.1 概述	(274)
14.2 马氏体相变	(275)
14.3 贝氏体相变	(281)
14.4 有序化和 Spinodal 分解	(282)
14.5 纳米材料的相变	(282)
14.6 材料相变研究及其应用的展望	(285)
参考文献	(287)
导言译文	(294)

第 15 章 相变及相关过程的内耗	(296)
15.1 概述	(296)
15.2 马氏体相变内耗	(297)
15.3 共析分解(珠光体相变)和贝氏体相变内耗	(299)
15.4 贝氏体预相变	(301)
15.5 相变与模量反常	(303)
15.6 沉淀和孪晶引起的内耗	(303)
15.7 二级相变内耗	(304)
15.8 相变内耗的应用示例	(306)
参考文献	(308)
导言译文	(310)
第 16 章 相变内耗与伪滞弹性	(311)
16.1 引言	(311)
16.2 共析分解的内耗	(312)
16.3 贝氏体相变内耗	(314)
16.4 马氏体相变及软模	(315)
16.5 反铁磁相变对马氏体相变的影响	(317)
16.6 伪滞弹性	(317)
16.7 结论	(319)
参考文献	(319)
导言译文	(322)

第 1 章 相变概述

1.1 概述

拙作《相变原理》^[1]于 1988 年出版(2000 年第三次印刷),该书作为材料科学与基础专业研究生或更高水平的读者参考书,本书为本科生提供关于固体相变参考资料结论。

材料在环境(外场)作用下,由一相变为另一新相或若干新相(包括与另一相变为新相)的现象称为相变。例如:由蒸汽变为液相的沉积,由液相变为固相的凝固,其一般为单相凝固: $L \rightarrow S$,有的材料还有单液相相变为两新固相(固溶体 solid solution) $L \rightarrow \alpha + \beta$,称为共晶(eutectic)反应(或分解);一液相与另一固溶体变为一新相,即 $L + \alpha \rightarrow \beta$,即为包晶(peritectic)反应等。

固态时的相变,如同素异构(allotropic)相变及固溶体的多形型相变: $\alpha \rightarrow \beta$,单元素或固溶体的有序化(ordering) $\alpha \rightarrow \alpha'$ (一级相变有序化和二级相变有序化,请见下节),共析(eutectoid)分解 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$,包析(peritectoid)反应 $\gamma + \alpha \rightarrow \beta$ 。固溶体析出新相固溶体,如 $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1$ 等。不同材料中有一些不同的固体相变,请参见下节。

固体材料所呈现的“相”是无常的,它因环境场(应力场、温度场、磁场等)而变化。大多数材料中的相变具有晶体原子结构的改变,称为结构相变。也有一些相变,如磁性相变,材料的晶体结构没有改变或很小有改变,但电子结构或转向发生变化。相变往往引起显微组织的改变,而显微组织决定材料的物理性质、力学性质和化学性质。因此,人们追求以一定相变求得某一些性质。有些显微组织的改变并不源于相变,如再结晶。一定的应力(未经相变)存在,以及去应力(显微组织无明显变化)等,也会引起性能的变化,如细化晶粒引起的材料强韧化等。

基于相变能控制材料性能,材料工作者探求材料中一些相变的规律性有重要意义。

1.2 相变的分类

各类不同相变可以按热力学分类(Ehrenfest 分类)^[2], 归属一级相变和高级(二级、三级……)相变, 各有其热力学参数改变的特征^[2]; 也可以按不同的相变方式(Gibbs^[3]和 Christian^[4]分类)分属经典的形核-长大型相变和连续型相变; 按原子迁动方式又可分为扩散型相变和无扩散型相变。

1.2.1 按热力学分类

由 1 相转变为 2 相时, $G_1 = G_2$, $\mu_1 = \mu_2$, 但化学势的一级偏微商不相等的称为一级相变。即一级相变时

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p &\neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T &\neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

但

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p &= -S \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T &= V \end{aligned}$$

因此一级相变时, 具有体积和熵(及焓)的突变:

$$\left. \begin{aligned} \Delta V &\neq 0 \\ \Delta S &\neq 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

焓的突变表示为相变潜热的吸收或释放。

当相变时, $G_1 = G_2$, $\mu_1 = \mu_2$, 而且化学势的一级偏微商也相等, 只是化学势的二级偏微商不相等的, 称为二级相变。即二级相变时

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_2 \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T \\ \left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2}\right)_P &\neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2}\right)_P \\ \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial P^2}\right)_T &\neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial P^2}\right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T \partial P}\right)_P &\neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T \partial P}\right)_T \end{aligned} \right\} \quad (3) \end{aligned}$$

但

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P &= -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T} \\ \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T &= \frac{V}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V \cdot \beta \\ \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial P}\right)_P &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V \cdot \alpha \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式中： $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ ，称为材料的压缩系数； $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ，称为材料的膨胀系数。由式(4)可见，二级相变时

$$\left. \begin{aligned} \Delta C_P &\neq 0 \\ \Delta \beta &\neq 0 \\ \Delta \alpha &\neq 0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

即在二级相变时，在相变温度， $\frac{\partial G}{\partial T}$ 无明显变化，体积及焓均无突变，而 C_P 及 $\alpha(\beta)$ 具有突变。

一级和二级相变时，两相的自由能、焓及体积的变化分别如图 1 及 2 所示。

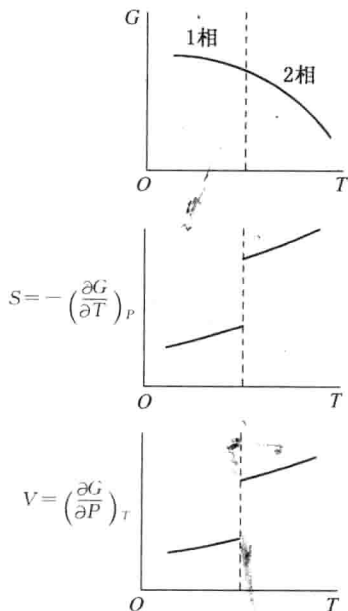


图 1 一级相变时两相的自由能、焓及体积的变化

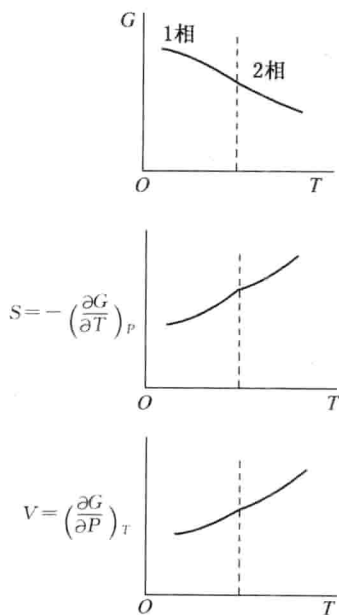


图 2 二级相变时两相的自由能、焓及体积的变化

二级相变时,在相变温度、 $\frac{\partial G}{\partial T}$ 无明显变化时,它在 $G-T$ 图中可以有两种情况,如图 3 所示。其中, I, II 分别表示 I 相和 II 相。在第一种情况下, I 相的自由能总比 II 相高,显示不出相变点上下的稳定相。在第二种情况下,在相变点附近未能显示二级偏微商不相等,只是三级偏微商不相等。可以认为, Ehrenfest 的分类还是正确的,但它不保证超过相变点的情况^[5,6]。一级相变时的自由能、焓及体积的变化如图 4 所示。二级相变时,焓及有序化参数的变化如图 5 所示。二元系相图中,具二级相变时,平衡两相的浓度相同,即单相区与单相区接触,不需由两相区分隔开,如图 6 所示。

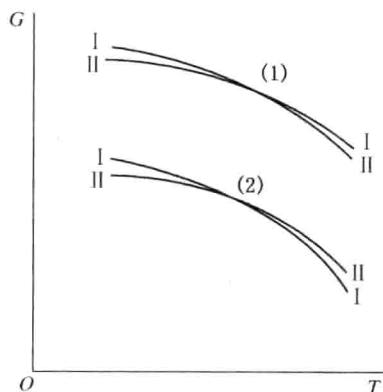


图 3 二级相变时两相的自由能变化

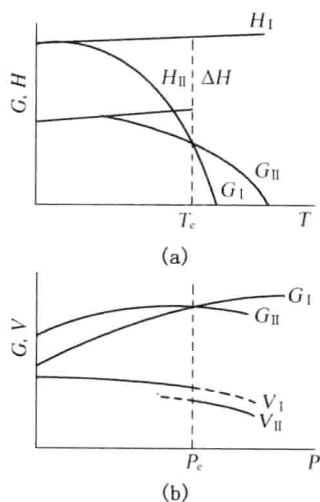


图 4 一级相变时两相的参数变化

(a) 焓及自由能变化; (b) 体积及自由能变化

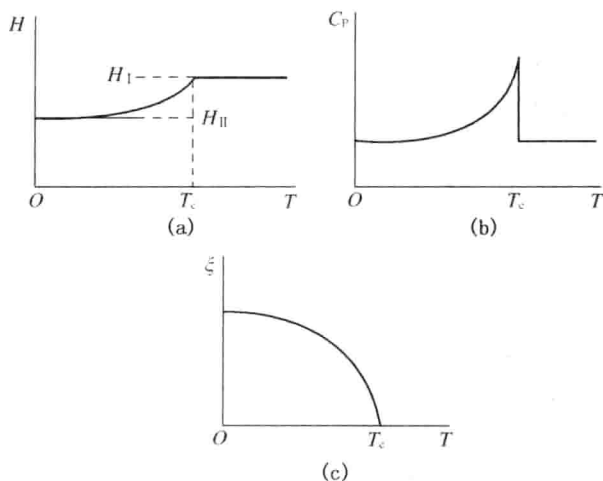


图 5 二级相变时参数的变化

(a) 焓; (b) 比热及有序参数

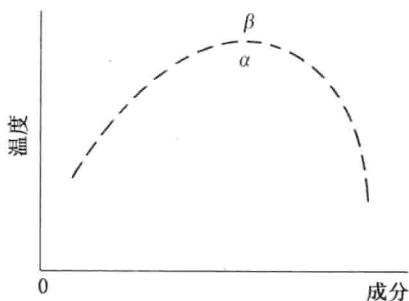


图 6 具有二级相变时的二元系相图

当相变时两相的化学势相等,其一级和二级的偏微商也相等,但三级偏微商不相等的,称为三级相变。依此类推,化学势的 $(n-1)$ 级偏微商相等, n 级偏微商不相等时称为 n 级相变。 $n \geq 2$ 的相变均属高级相变。

晶体的凝固、沉积、升华和熔化,金属及合金中的多数固态相变都属一级相变。超导态相变、磁性相变、液氮的 λ 相变以及合金中部分的无序—有序相变都为二级相变。量子统计爱因斯坦玻色凝结现象称为三级相变。二级以上的高级相变并不常见。

1.2.2 按相变方式分类

Gibbs^[3]把相变过程区分为两种不同方式:一种是由程度大、但范围小的起

伏开始发生相变,即形核—长大型相变;另一类相变却由程度小、范围广的起伏连续地长大形成新相,称为连续型(continuous)相变,如 Spinodal 分解和连续有序化。和 Gibbs 的分类相似,Christian^[4]把相变分为均匀相变和非均匀相变两类。均匀相变指整个体系均匀地发生相变,其新相成分和(或)有序参量系逐步地接近稳定相的特性,这一类相变是由整个体系通过过饱和或过冷相内原始小的起伏经“连续”地(相界面不明显)扩展而进行的,因此一般称为连续型相变。Christian 所称的非均匀相变是由母相中形核,然后长大来进行的,一般为形核—长大型相变。连续型相变不需形核过程,由起伏直接长大为新相。上述“范围小的起伏”也称为核胚,当核胚能稳定地长成新相时称为“核心”,由一个核心长大成为一颗晶粒,呈形核—长大型相变。当母相形核不需母相含晶体缺陷或夹杂物等帮助的称为均匀形核;当由母相内含晶体缺陷或夹杂物等并由这些及晶界帮助形核的称为非均匀形核,如一般马氏体相变由非均匀形核。

1.2.3 按原子迁动特征分类

在相变过程中,相变依靠原子(或离子)的扩散来进行的,称为扩散型相变;相变过程不存在原子(或离子)的扩散,或虽存在原子扩散,但不是相变所必需的或不是主要过程的,称为无扩散型相变。连续型、扩散型相变,包括 Spinodal 分解和连续有序化,Spinodal 分解系上坡扩散,图 7 示意比较了脱溶分解时的正常扩散和 Spinodal 分解的上坡扩散,详见文献[7]。形核—长大型的扩散型相变包括:新相经长程扩散长大的,如脱溶(沉淀);新相仅由短程扩散而长大的,如块状相变中新相通过界面短程扩散而长大。

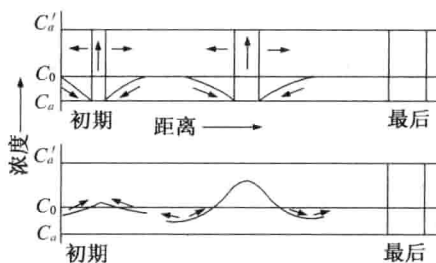


图 7 示意比较脱溶时的正常扩散和 Spinodal 分解时的上坡扩散

(a) 脱溶分解; (b) Spinodal 分解

Cohen, Olson 和 Clapp^[8]把位移型的无扩散相变分为点阵畸变位移,这是指相变时原子保持相邻关系进行有组织的位移和原子位置调整位移,原子只在晶胞内部改变位置,如图 8(a)(b)所示;前一相变中也可以包括原子只在晶胞内部的原子位置调整,但具有点阵畸变,并且原子位置调整并不决定相变动力学及

相变产物的形态。点阵畸变位移以应变能为主；而原子位置调整的位移以界面能为主，包括连续型的无扩散相变(ω 相变)和以界面能为主的其他相变。点阵畸变的无扩散型相变又分为：以正应力为主(无畸变线)的位移相变和以切应力为主的位移(具有畸变线)相变。后者又分为马氏体相变和孪马氏体相变。马氏体相变应变能决定相变的动力学及相变产物的形态；孪马氏体相变其应变能并不决定相变的动力学及相变产物的形态。图 9 列出了他们对位移型无扩散相变的分类简况。按此分类定义马氏体相变为：点阵畸变的、无扩散的、具有切变分力为主的结构改变并具形状改变、应变能决定相变动力学及形态的位移型相变。钢中马氏体相变的应变能较大，但非铁合金的马氏体相变的应变能很小。

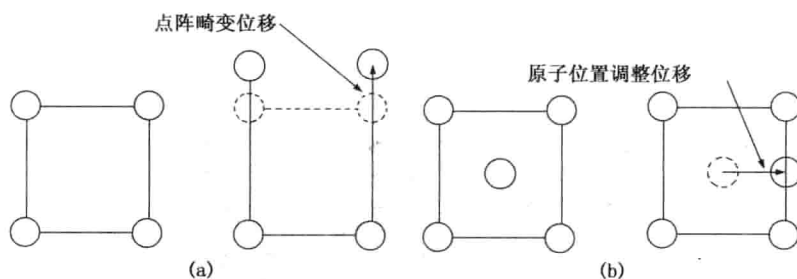


图 8 点阵畸变位移和原子位置调整位移

1.2.4 常见的一级固态相变的简明分类

形核、长大型相变中，当核心形成后，在核心长大过程中，新相和母相间存在明显的相界面。Christian^[4]将形核—长大型相变分为界面滑动(glissile)和界面非滑动(non-glissile)型两类：前者如马氏体相变，原子按规则迁动，其界面具滑动性，形成新相的长大过程；后者界面原子需经过较高自由能位置，需经热激活帮助迁动，因此高温时相变容易进行，而低温时相变将停止不前。他将马氏体相变认定为变温长大(athermal growth)滑动界面相变(见文献[4]中 P9, 表 1)。我们知道，马氏体相变也有等温相变，不一定非变温不可。为简明起见，我们把前者(马氏体型相变)称为无扩散相变，后者(经热激活帮助迁动的)为扩散型相变。

Christian^[4]把非滑动型界面相变又按动力学分为界面控制型相变和扩散控制型相变两类。新相和母相间无成分差别，相界面的原子迁动决定相变动力学的称为界面控制型，如同素异构相变及有序—无序相变；新相和母相间成分不同，相变时原子需做长程扩散的，原子的扩散决定相变动力学的称为扩散控制型相变。简单地说，前者为短程扩散(成分无变化)型，后者为长程扩散(成分改变)型。他将凝固归为热传导控制型相变。