

高等教育“十二五”规划教材
中国矿业大学新世纪教材建设工程资助教材

材料热处理与 表面工程

Cailiao Rechuli Yu Biaomian Gongcheng

沈承金 王晓虹 冯培忠 编著

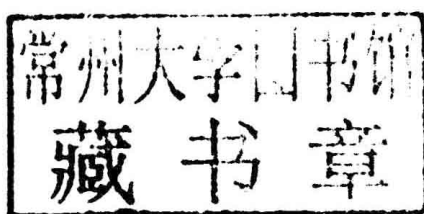
中国矿业大学出版社

高等教育“十二五”规划教材

中国矿业大学新世纪教材建设工程资助教材

材料热处理与表面工程

沈承金 王晓虹 冯培忠 编 著



中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书从理论上论述了金属固态相变基本原理、组织结构、转变机理、性能和特征,与此同时,为适应国际材料热处理与表面工程方向的融合,增加了材料表面工程技术原理、性能和特点等,主要内容包括固态相变基础、奥氏体转变、珠光体相变、马氏体相变、贝氏体相变、合金时效与脱溶、淬火与回火、退火与正火、化学热处理、表面热处理、热喷涂与重熔、高能束表面改性、表面气相沉积等部分。本书加强理论性、突出先进性,并将近年来热处理与表面工程新成果编入本书。

本书是材料科学与工程、材料成型与控制工程或相关专业的本科生或研究生基础课程教材,也可以作为从事材料热处理与表面工程领域科研人员或工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料热处理与表面工程 / 沈承金, 王晓红, 冯培忠编著. —2 版.

徐州: 中国矿业大学出版社, 2017. 7

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3398 - 1

I. ①材… II. ①沈… ②王… ③冯… III. ①热处理②金属表面处理
IV. ①TG156②TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 006349 号

书 名 材料热处理与表面工程

编 著 沈承金 王晓虹 冯培忠

责任编辑 杨 洋

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 江苏淮阴新华印刷厂

开 本 787×1092 1/16 印张 22 字数 543 千字

版次印次 2017 年 7 月第 2 版 2017 年 7 月第 1 次印刷

定 价 33.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

为了培养基础厚、知识宽、能力强的材料专业高素质人才,体现教学内容的系统性、基础性、先进性和广泛性,适应材料热处理与表面工程的融合,按照“打好基础、精选内容、逐步更新、利于教学、服务产业”的原则,结合近年来教学和科研实践经验,作者编写了《材料热处理与表面工程》这本教材。材料热处理原理和工艺相对成熟和经典,作者侧重对金属相变的基本原理和相变机理的论述;材料表面工程应用越来越广泛,在提高工业产品可靠性应用中具有不可替代的作用,作者侧重对表面工程技术基本原理、特点和性能进行阐述,满足读者学习材料热处理、材料表面改性、材料表面强化及经济且合理地选择材料等知识的需求。

本书共分十三章,包括固态相变概论、奥氏体与钢的加热转变、珠光体转变、马氏体相变、贝氏体相变、合金时效与脱溶、钢的淬火与回火、钢的退火与正火、钢的化学热处理、钢的表面热处理、热喷涂与重熔、高能束表面改性、表面气相沉积等,着重介绍金属材料在加热和冷却过程中相变条件、相变原理、组织特征、转变机理、主要性能和钢铁材料表面热处理、表面加工的基本原理及特性。

本书既可以作为材料科学与工程、材料成型与控制工程或相关专业的本科生或研究生基础课程教材,也可以作为从事材料热处理与表面工程领域科研人员或工程技术人员的参考书。

本书由中国矿业大学沈承金、王晓虹和冯培忠编写,其中沈承金编写第9章至第13章,王晓虹编写第1章至第5章,冯培忠编写第6至第8章,全书由沈承金统稿,由中国矿业大学孙智教授审阅。

由于本书内容涉及学科较多且受作者水平所限,书中难免存在疏漏和错误之处,敬请读者批评指正。

作 者

2011年4月

目 录

第 1 章 固态相变概论	1
1.1 固态相变的主要特点	1
1.2 固态相变的分类	4
1.3 固态相变的热力学条件	7
1.4 固态相变的形核	9
1.5 固态相变的晶核长大	11
1.6 固态相变动力学	15
第 2 章 奥氏体与钢的加热转变	17
2.1 奥氏体概述	17
2.2 奥氏体的形成条件	18
2.3 奥氏体的形成机理	20
2.4 奥氏体的等温形成动力学	23
2.5 连续加热时奥氏体的形成	29
2.6 奥氏体晶粒大小及其控制	30
2.7 非平衡组织向奥氏体的转变	34
第 3 章 珠光体转变	37
3.1 过冷奥氏体的等温转变	37
3.2 珠光体的组织和性能	39
3.3 珠光体的转变机制	43
3.4 先共析转变	47
3.5 珠光体等温转变动力学	48
第 4 章 马氏体相变	52
4.1 马氏体的晶体结构和相变特征	52
4.2 马氏体的组织形态及亚结构	56
4.3 马氏体相变热力学	61
4.4 马氏体相变机制	64
4.5 马氏体相变动力学	69
4.6 奥氏体稳定化	72
4.7 马氏体的性能	75

4.8 热弹性马氏体与形状记忆效应用	79
第5章 贝氏体相变	83
5.1 贝氏体相变的基本特征	83
5.2 贝氏体的组织形态及分类	84
5.3 贝氏体相变机制	88
5.4 贝氏体相变动力学	94
5.5 贝氏体的性能及应用	97
5.6 过冷奥氏体的连续转变	100
第6章 合金时效与脱溶	104
6.1 概述	104
6.2 脱溶热力学及脱溶贯序	105
6.3 合金脱溶过程及脱溶物结构	107
6.4 脱溶动力学及其影响因素	110
6.5 脱溶时效的显微组织	111
6.6 脱溶时效时性能的变化及应用	114
6.7 钢的脱溶与时效	118
6.8 合金脱溶的调幅分解机制	121
第7章 钢的淬火与回火	125
7.1 淬火及工艺参数	125
7.2 淬火介质	130
7.3 钢的淬透性	136
7.4 淬火工艺曲线	142
7.5 淬火缺陷及其防治	143
7.6 回火	152
第8章 钢的退火与正火	164
8.1 退火工艺的分类及基本原则	164
8.2 扩散退火	167
8.3 球化退火	169
8.4 退火规范对钢的组织的影响	176
8.5 退火对钢中残余应力的影响	180
8.6 钢的正火	181
8.7 退火、正火后的组织性能及选用	182
第9章 钢的化学热处理	187
9.1 化学热处理基础	187

9.2 钢的渗碳	194
9.3 钢的渗氮	208
第 10 章 钢的表面热处理	226
10.1 感应加热表面热处理	226
10.2 火焰加热表面热处理	234
10.3 电接触加热表面淬火	238
10.4 电解液加热表面淬火	239
10.5 少无氧化热处理	239
第 11 章 热喷涂与重熔	251
11.1 热喷涂及其发展	251
11.2 热喷涂的一般原理	254
11.3 热喷涂工艺	258
11.4 涂层重熔技术	272
11.5 热喷涂材料	275
11.6 热喷涂涂层应用	287
第 12 章 高能束表面改性	292
12.1 离子注入表面改性	293
12.2 电子束技术	303
12.3 激光束表面改性	304
第 13 章 表面气相沉积	319
13.1 物理气相沉积(PVD)	320
13.2 化学气相沉积(CVD)	331
13.3 PVD 和 CVD 两种工艺的对比	335
13.4 膜/基体系的选择	336
参考文献	339

第1章 固态相变概论

材料热处理是采用适当方式将固态金属(合金)或陶瓷加热、保温和冷却,以获得所需要的组织结构与性能的加工方法。热处理之所以能够获得这样的效果,是因为固体材料在温度和压力改变时,其内部组织和结构会发生变化,统称为固态相变。

固体从一种固相转变成另一种固相,其中至少伴随下述三种变化之一:① 晶体结构变化;② 化学成分变化;③ 固溶体有序程度变化。有些相变只具有某一种变化,而有些相变同时兼有两种或以上的变化。同一种材料在不同条件下可发生不同的相变,从而获得不同的组织和性能。掌握材料固态相变的规律,就可以通过改变加热与冷却条件控制固态相变过程以获得所预期的组织和结构,从而使之具有所预期的性能,最大限度地发挥现有材料的潜力,并可以根据性能要求开发出新型材料。

1.1 固态相变的主要特点

金属固态相变和结晶过程的一些规律是相同的,如相变驱动力都是新、旧两相的自由能差;大多数相变(除调幅分解)都经历形核和长大两个基本过程。但金属固态相变的母相和新相都是晶体,其原子呈一定的规则排列,原子间有较强的键合力,并且含有空位、位错和晶界等大量晶体缺陷。因此,金属固态相变具有许多不同于液态结晶过程的特点。

1.1.1 相界面多样化

固态相变时,由于母相和新相都是晶体,其相界面结构比较复杂。根据界面上两相原子在晶体学上匹配程度不同,可分为共格界面、半共格界面和非共格界面,如图 1-1 所示。

(1) 共格界面

界面上的原子同时处于两相晶格的结点上,并为两相所共有,这种界面称为共格界面[图 1-1(a)]。形成共格界面要求新、旧两相晶体结构与位向相同、点阵常数相等,或是晶体结构和点阵常数有差异,但两相存在一组特定的晶体学平面可使原子间完全匹配。

在理想的共格界面条件下(如对称孪晶界),其界面能和弹性应变能都能接近于零。实际上,两相点阵总会有些差别,因此在共格界面上将产生弹性应变,如图 1-1(a)所示,其中 α 相收缩, β 相膨胀。共格界面的界面能较低,但因界面附近有弹性畸变,所以弹性应变能较高,其大小取决于相邻两相界面上原子间距的相对差值(称为错配度 δ)。若以 a_α 和 a_β 分别表示两相沿平行于界面的晶向上的原子间距,则错配度 $\delta = \frac{|a_\alpha - a_\beta|}{a_\alpha}$ 。 δ 越大,造成界面上的弹性应变能越大。

(2) 半共格界面

当错配度 δ 大到不能借助弹性应变保持界面上的共格关系时,界面上将产生一些刃型

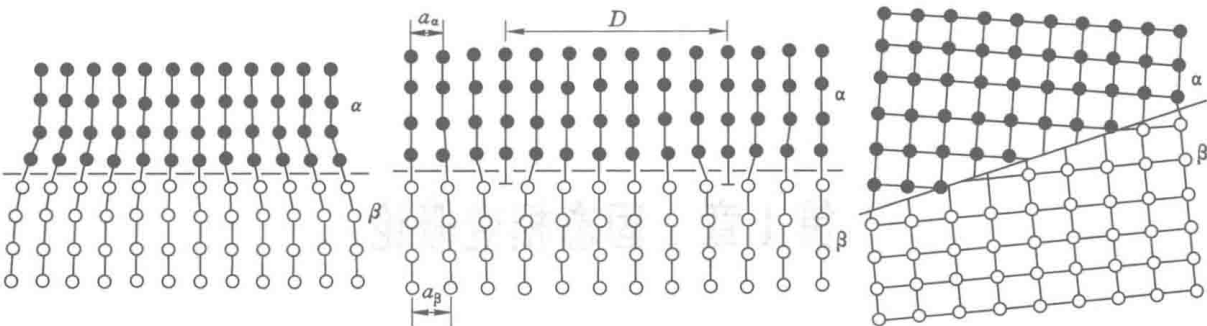


图 1-1 固态相变界面结构示意图
(a) 共格界面；(b) 半共格界面；(c) 非共格界面

位错，以补偿原子间距差别过大的影响，使界面弹性应变能降低，此时界面上的两相原子变成部分保持匹配，称为半共格（或部分共格）界面[图 1-1(b)]。在界面上除了位错核芯部分以外，其他地方几乎完全匹配。在位错核心区结构是严重扭曲的，并且点阵面不连续。由于位错的引入，半共格界面的界面能高于共格界面。

(3) 非共格界面

当两相界面处的原子排列差异很大，即错配度 δ 很大时，界面上的失配既不能由弹性应变调整，也不能通过形成位错来协调，两相界面上原子排列混乱、无序、完全不匹配，这种界面称为非共格界面[图 1-1(c)]。此时的界面能很高，但失配的应变能较低。

三种界面的错配度和界面能大致范围见表 1-1。两相界面上原子排列的不规则性将导致两相界面能升高，同时两相界面也有吸附溶质原子的作用。由于溶质原子在晶格中存在时会引起晶格畸变而产生晶格应变能，而当溶质原子在界面处分布时，则会使界面应变能降低。因此，溶质原子总是趋于在界面处偏聚，而使总的能量降低。

表 1-1 界面结构与界面能及 δ 的关系

界面结构	共格界面	半共格界面	非共格界面
δ	<0.05	$0.05 \sim 0.25$	>0.25
界面能/(J/m ²)	0.1	0.5	1.0

1.1.2 新、旧相之间的晶体学关系(位向关系与惯习面)

固态相变中，为了减少新、旧两相之间的界面能，新相与母相之间往往存在一定的晶体学位向关系，通常是以低指数、原子密度大且匹配较好的晶面或晶向彼此平行。例如，一定温度下 γ -Fe 转变为 α -Fe 时，新相 α 和母相 γ 存在如下晶体学位向关系： $\{111\}_{\alpha} // \{111\}_{\gamma}$ ， $\langle 111 \rangle_{\alpha} // \langle 110 \rangle_{\gamma}$ 。显然，当相界面为共格或半共格界面时，新相和母相必定有位向关系；如果没有确定的位向关系，则两相的界面肯定是非共格的。

为了维持界面上的尽可能的原子匹配，以降低界面能，减少形核和长大的阻力，新相往往在母相某一特定晶面上开始形成，这个晶面称为惯习面，通常以母相的晶面指数来表示。例如在亚共析钢中，先共析铁素体从粗大的奥氏体组织中析出时，除沿奥氏体晶界析出外，还沿奥氏体的 $\{111\}$ 晶面析出， $\{111\}_{\gamma}$ 便是先共析铁素体的惯习面。

1.1.3 相变阻力大(弹性应变能作用)

固态相变的阻力,除了来自新、旧相之间形成界面所增加的界面能,还有弹性应变能作用(包括界面应变能和体积应变能)。

界面应变能又称共格应变能,是新旧两相界面上失配的原子借助弹性变形进行协调以建立共格或半共格联系,导致在界面附近区域产生应变能。显然,这一项弹性应变能以共格界面为最大,半共格界面次之(因形成界面位错而使弹性应变能下降),而非共格界面为零。

体积应变能产生的原因是在母相中产生新相时,由于二者的比热容不同,会产生体积变化。但由于受到周围母相的约束,新相不能自由胀缩,因此新相与其周围母相之间必将产生弹性应变和应力,结果产生弹性应变能。这种弹性应变能不仅与新相、母相的比热容差和弹性模量有关,而且与新相的形状有关。图 1-2 表示新相粒子的几何形状对因比热容差而产生的相对应变能(相对值)的影响。

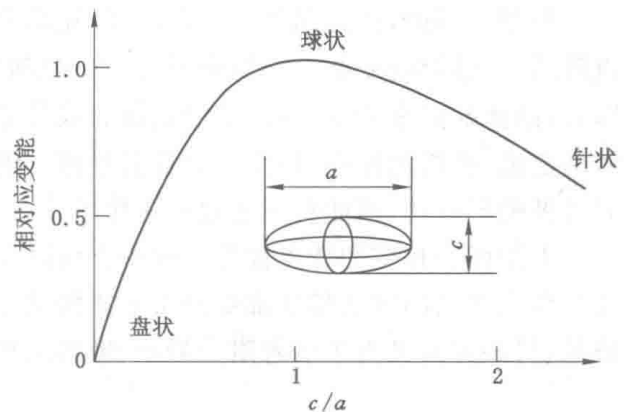


图 1-2 新相几何形状与相对应变能的关系

液—固相变时不存在弹性应变能,相比之下,固态相变的阻力更大。固态相变时界面能和弹性应变能共同作用,决定了析出新相的形状。在体积相同的条件下,新相呈盘状或针状时,应变能较低,界面能较高;新相呈球状时,应变能最高,但界面能最低。一般而言,共格和半共格新相晶核形成时的相变阻力主要是应变能,如果新、旧相体积差较大,新相通常呈盘状;非共格新相晶核形成时的相变阻力主要是界面能,新相通常呈球状。

1.1.4 原子迁移率低

固体材料中的原子键合比液态中牢固得多,所以原子扩散速度远低于液态,即使在熔点附近,原子的扩散系数也大约仅为液态扩散系数的十万分之一。因此扩散型固态相变的转变速度较慢,原子扩散速度对其有显著影响。同时,固态比液态更容易过冷,即相同制冷速度下,可获得更大的过冷度,随着过冷度的增大,相变驱动力增大,故转变速度增大。但由于转变温度降低,引起扩散系数降低,当过冷度增大到一定程度后,扩散系数降低的影响将会超过相变驱动力增大的效果,造成扩散型相变速度减慢。若进一步增大过冷度,也可使扩散型相变被抑制,在低温下发生无扩散型相变。例如,碳钢从奥氏体状态快速冷却时,扩散型相变被抑制,而在低温下以切变方式发生无扩散的马氏体相变,生成亚稳的马氏体组织。

1.1.5 易形成过渡相(降低形核功)

固态相变有时并不直接形成稳定的平衡相,而是先形成亚稳的过渡相。过渡相是指成分或结构,或者成分和结构都介于新相和母相之间的一种亚稳状态的相。因固态相变阻力大,原子扩散困难,特别是转变温度较低,新、旧相的成分和结构差别较大时,难以直接形成稳定相,过渡相是为了减小相变阻力而形成的一种协调性中间转变产物,这是因为过渡相在成分、结构上更接近于母相,两相间易于形成共格或半共格界面,以减小界面能,从而降低形

核功,使形核易于进行。

过渡相虽然在一定条件下可以存在,但其自由能仍高于平衡相,故有继续向平衡相转变的倾向,并且这种倾向随温度升高而增大。例如,钢中马氏体回火时,往往先形成与马氏体基体保持共格的 ϵ 碳化物(过渡相),随温度升高或时间延长, ϵ 碳化物有可能转变成与基体呈非共格关系的渗碳体。但有的过渡相向平衡相的转变慢得可以忽略不计,一般认为这种过渡相能稳定存在。

1.1.6 母相中晶体缺陷的促进作用

与液态不同,固态晶体中存在晶界、亚晶界、空位及位错等各种晶体缺陷,在其周围发生点阵畸变,储存畸变能。一般来说,固态相变时新相晶核总是优先在晶体缺陷处形成。这是因为,晶体缺陷是能量起伏、结构起伏和成分起伏最大的区域,在这些区域形核时,原子扩散激活能低,扩散速度快,相变应力容易松弛。例如,晶界就是引起非均匀形核的主要位置,具有较低的形核功,因此对相变起催化作用。

上述固态相变的特点都是由固态介质区别于液态介质的一些基本特性决定的。固态相变过程表现出的这些特征都受控于下述的基本规律:固态相变一方面力求使自由能尽可能降低,另一方面又力求沿着阻力最小、做功最少的途径进行。

1.2 固态相变的分类

目前,常见的固态相变主要分类方法有以下几种。

1.2.1 按平衡状态分类

根据相变时的平衡状态,可将固态相变分为平衡相变和非平衡相变。

(1) 平衡相变

平衡相变是指在缓慢加热或冷却时所发生的能获得符合相图的平衡组织的相变。金属材料在固态下发生的平衡相变主要有以下几种:

① 同素异构转变和多晶型转变。纯金属在温度、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称为同素异构转变。例如,纯铁加热到 $910\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,会从体心立方结构(α 相)转变为面心立方结构(γ 相);钢在冷却时发生的奥氏体向铁素体的转变。

② 平衡脱溶沉淀。在缓慢冷却条件下,由过饱和固溶体(α)中析出脱溶相(β)的过程称为平衡脱溶沉淀,特点是新相的结构和成分与母相均不同,随着新相 β 的不断析出,母相体积分数逐渐减少但不会消失,同时母相的成分沿其固溶度曲线不断变化,表示为: $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$ 。例如,奥氏体中析出二次渗碳体,铁素体中析出三次渗碳体都属于这种转变。

③ 共析转变。冷却时,固溶体同时分解为两个成分和结构不相同相的固态相变称为共析转变,相变的两个产物的结构和成分都与母相不同,表示为: $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ 。例如,钢冷却过程中,从奥氏体中同时析出铁素体和渗碳体的转变就是共析转变。加热时也可发生 $\alpha + \beta \rightarrow \gamma$ 转变,称为逆共析转变。

④ 调幅分解。调幅分解(也称为增幅分解),指过饱和固溶体冷却到某一温度范围时分解成为结构和母相相同,但成分不同的两个微区的过程,表示为: $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ 。调幅分解的特点是在转变初期形成的两个微区之间无明显界面和成分突变,但是通过上坡扩散,最终使原来的均匀固溶体变成不均匀固溶体。

⑤ 有序化转变。平衡条件下,固溶体中各组元原子在晶格中的相对位置由无序到有序的转变过程称为有序化转变。Fe-Al、Cu-Zn、Cu-Au、Mn-Ni、Ti-Ni 等许多合金系中都可以发生这种有序化转变。

(2) 非平衡相变

在快速加热或冷却的非平衡条件下,上述平衡相变会被抑制,可能发生某些平衡状态图上不能反映的非平衡转变,并获得不平衡或亚稳态的组织。固态材料中发生的非平衡相变主要有以下几种:

① 伪共析相变。接近共析成分的钢,在快速冷却至一定温度时,也可以同时析出铁素体和渗碳体,转变过程及转变产物类似于共析相变,但转变产物中铁素体和渗碳体的相对含量不固定,随奥氏体成分而变化,故称为伪共析相变。

② 马氏体相变。以 Fe-C 合金为例,若进一步提高冷却速度,使伪共析相变来不及进行而将奥氏体过冷至更低温度,由于低温下铁原子和碳原子都难以扩散,奥氏体将以无扩散方式将 γ 点阵改组为 α 点阵,这种转变称为马氏体相变,转变产物称为马氏体,其成分与母相奥氏体相同,但结构不同。

③ 贝氏体相变。钢中奥氏体过冷至珠光体转变和马氏体相变之间的温度范围时,由于温度较低,铁原子已不能扩散,但碳原子尚具有一定的扩散能力,因此出现了一种独特的碳原子扩散而铁原子不扩散的非平衡相变,这种相变称为贝氏体相变(或称为中温转变),其转变产物也是 α 相与碳化物的混合物,但 α 相的含碳量和形态以及碳化物的形态和分布均与珠光体不同,称其为贝氏体。

④ 非平衡脱溶沉淀。固溶体在快速制冷条件下来不及析出新相,冷却至室温便得到过饱和固溶体,然后在室温或加热到其溶解度曲线以下的温度进行恒温,将从过饱和固溶体中逐渐析出新相,但在析出的初期阶段,新相的成分和结构均与平衡脱溶沉淀相有所不同,这一过程称为非平衡脱溶沉淀。

1.2.2 按热力学分类

按相变时热力学参数变化的特征可将固态相变分为一级相变和二级相变。

(1) 一级相变

相变时新、旧两相的化学位相等,但化学位的一级偏微商不等的相变称为一级相变。设 α 为旧相, β 为新相,则有:

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta} \quad (1-1)$$

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial T} \right)_p \neq \left(\frac{\partial \mu_{\beta}}{\partial T} \right)_p \\ \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial p} \right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_{\beta}}{\partial p} \right)_T \end{cases} \quad (1-2)$$

式中 μ ——化学位;

T ——温度;

p ——压力。

因为有:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V \quad (1-3)$$

故有:

$$S_{\alpha} \neq S_{\beta}, \quad V_{\alpha} \neq V_{\beta} \quad (1-4)$$

这说明一级相变时,新、旧相的熵 S 和体积 V 均不等,即一级相变有相变潜热和体积改变。

(2) 二级相变

相变时,新、旧两相的化学位相等,且化学位的一级偏微商也相等,但化学位的二级偏微商不等的相变称为二级相变。

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta} \quad (1-5)$$

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu_{\beta}}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_{\beta}}{\partial p}\right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial T^2}\right)_p \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_{\beta}}{\partial T^2}\right)_p \\ \left(\frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial T^2}\right)_p \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_{\beta}}{\partial T^2}\right)_p \\ \frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial T \partial p} \neq \frac{\partial^2 \mu_{\beta}}{\partial T \partial p} \end{cases} \quad (1-6)$$

已知有:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} \\ \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T = -\frac{V}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -VK \\ \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\lambda \end{cases} \quad (1-7)$$

式(1-7)中, $K = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$,等温压缩系数; $\lambda = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$,等压膨胀系数; $c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$,等压比热容。可见相变时, $S_{\alpha} = S_{\beta}$, $V_{\alpha} = V_{\beta}$, $c_{p\alpha} \neq c_{p\beta}$, $K_{\alpha} \neq K_{\beta}$, $\lambda_{\alpha} = \lambda_{\beta}$ 。即在二级相变时,无相变潜热和体积改变,只有比热容 c_p 、压缩系数 K 和膨胀系数 λ 不连续变化。

材料的凝固、熔化和升华,金属及合金中的多数固态相变都属于一级相变。材料的部分有序化转变、磁性转变以及超导体转变属于二级相变。

1.2.3 按原子迁移特征分类

按相变过程中原子的迁移特征可将固态相变分为扩散型相变和非扩散型相变。

相变需要靠原子或离子的扩散来进行的,称为扩散型相变。温度足够高且原子(或离子)活动能力足够强时才能发生扩散型相变。温度越高,原子活动能力越强,扩散距离也就越远,原子扩散速度控制整个相变速率。扩散型相变使原有的原子相邻关系被改变,新相和母相成分往往不同。同素异构转变、多晶型性转变、脱溶相变、共析相变、调幅分解和有序化转变等均属于扩散型相变。

相变过程中原子或离子不发生扩散的,称为无扩散型相变。无扩散型相变时,原子仅有规则的迁移以使晶体点阵发生改组。迁移时,相邻原子的相对移动距离不超过一个原子间距,相邻原子的相对位置保持不变,故无扩散相变不会改变成分,新、旧相之间存在一定的晶体学位向关系。无扩散相变通过切变方式进行,存在宏观变形,相变速度也较快。马氏体相

变以及某些纯金属(如 Pb, Ti, Li, Co 等)在低温下进行的同素异构转变即为无扩散型相变,这类固态相变均在原子已不能(或不易)扩散的低温下发生。

1.2.4 按相变方式分类

按相变方式可将金属固态相变分为有核相变和无核相变。

有核相变是通过形核—长大方式进行,在母相中形成新相的核心,然后核心不断长大,形核—长大交替进行使相变过程得以完成。新相与母相之间有相界面隔开,界面两侧的成分和(或)结构不同,故又称为不连续相变。大部分的金属固态相变均属于此类。

无核相变时没有形核阶段,以固溶体中的成分起伏为开端,通过成分起伏形成高浓度区和低浓度区,但两者之间没有明显的界限,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逐渐增大,最后导致由一个单相固溶体分解成成分不同而点阵结构相同的以共格界面相联系的两个相,例如合金中的调幅分解即为无核相变。

固态相变的类型较多,但对金属和合金而言,从热力学角度是以一级相变为主;按相变时原子迁移特征考虑,以扩散型相变为主;按相变方式分类,以形核—长大型相变为主。固态金属中的相变还可根据新、旧相间的界面特征、新相长大过程的控制因素等进行更细致的分类,金属和合金中一级相变的分类汇总如图 1-3 所示。

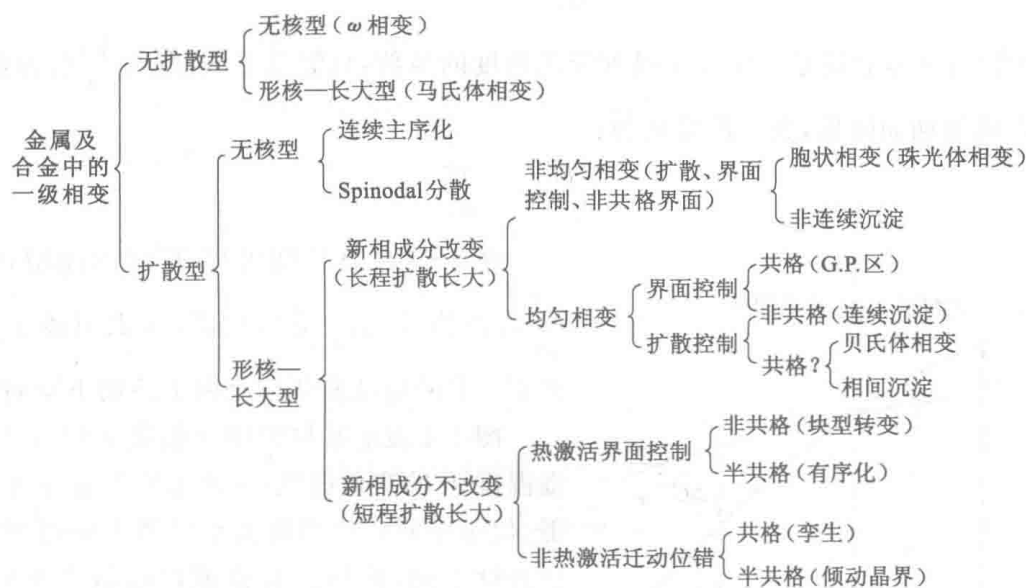


图 1-3 金属及合金中一级相变的分类

1.3 固态相变的热力学条件

热力学第二定律指出:在等温等压条件下,物质系统总是自发地从自由能较高的状态向自由能较低的状态转变。也就是说,固态相变伴随自由能降低的过程自发进行,固态相变过程能否发生,取决于新相的自由能是否低于旧相的自由能。如果新相的自由能低于旧相,那么旧相将自发地转变为新相,从而使系统的自由能降低,处于更为稳定的状态。而新、旧两相的自由能差和新相自由能较低是相变的驱动力,这就是相变的热力学条件。

热力学指出,物质的状态不同,其自由能也不同。状态的吉布斯自由能 G 定义为:

$$G = H - TS \quad (1-8)$$

式中, H 为焓, S 为熵, T 为绝对温度。

G 的全微分为:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (1-9)$$

由焓的定义 $H=U+pV$ 可得:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (1-10)$$

式中, U 为内能, p 为压力, V 为体积。

由热力学第一定律:

$$dU = TdS + pdV \quad (1-11)$$

将式(1-10)和式(1-11)代入式(1-9)可得:

$$dG = Vdp - SdT \quad (1-12)$$

由于固态相变一般在等压条件下进行, 即 $dp=0$, 故式(1-12)可写为:

$$dG = -SdT \quad (1-13)$$

或

$$\frac{dG}{dT} = -S \quad (1-14)$$

体系的熵 S 是表征系统中原子排列混乱程度的参数, 只能是正值, 所以 $\frac{dG}{dT}$ 总为负, 即 G 总是随 T 的增加而降低, 其二阶导数为:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T} \quad (1-15)$$

由于熵 S 总是随温度 T 增加而增加, 所以 $\frac{\partial S}{\partial T}$ 为正值, 因而 $\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$ 为负值, 这表明体系的自由能 $G-T$ 的特征曲线应是向上凸的下降曲线。

图 1-4 表示某材料中 α 相和 γ 相的自由能 G 随温度 T 的变化曲线, 自由能均随温度升高而降低, 但由于两相的熵值大小以及熵值随温度的变化程度不同, 两相的自由能曲线斜率不同, 因而两条曲线必然在某一温度相交, 如 T_0 处, 此时的两相自由能相等, 即 $G_\alpha = G_\gamma$, 表示两相处于热力学平衡状态, T_0 称为理论转变温度。

由图 1-4 还可以看出, 只有当温度低于 T_0 时, G_α 低于 G_γ , γ 相可以自发地转变为 α 相; 反之, 当温度高于 T_0 时, α 相自发转变为 γ 相。由此可见, 转变并不发生在理论转变温度处 T_0 , 只有通过冷却或加热, 产生必要的过冷 ($\Delta T = T_0 - T_1$) 或过热 ($\Delta T = T_2 - T_0$) 以获得相变所需的自由能差 ($\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ 或 $\Delta G_{\alpha \rightarrow \gamma}$), 即满足相变热力学的能量条件时才能发生 ($\gamma \rightarrow \alpha$) 或 ($\alpha \rightarrow \gamma$) 的相变。显然, 随着过冷或过热度 (ΔT) 增大, 相变驱动力也增大, 有利于相变的进行, 而相变总是朝着自由能降低的方向进行。

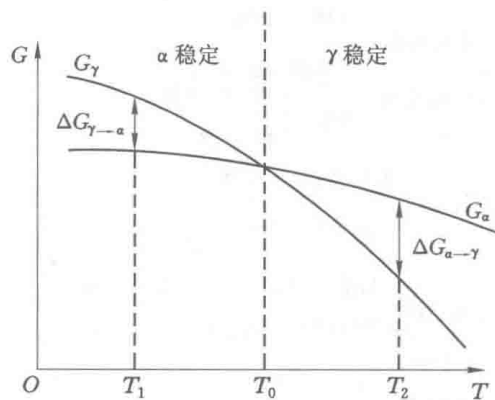


图 1-4 各相自由能与温度的关系

1.4 固态相变的形核

大多数固态相变都需经历形核和长大两个阶段。在无扩散型相变中为非热激活型形核,称为非热形核或变温形核,但其理论尚不完善,将在后面马氏体相变章节中再做介绍。扩散型相变的形核与凝固类似,符合经典的形核方式,即晶核的形成是靠热激活使晶胚达到临界形核尺寸,还有极个别相变,如调幅分解,是无核相变。

固态相变的形核可分为均匀形核和非均匀形核。如果核心不依附任何靠背自发形成,在均匀的母相中各处形成核心的概率相同,这称为均匀形核;如果核心依附母相中存在的某些靠背(如杂质、界面、位错等)形成,则称为非均匀形核。

1.4.1 均匀形核

固态相变中均匀形核的可能性很小,但其理论是讨论非均匀形核的基础。与液态结晶过程相比,固态相变均匀形核的驱动力亦是新、旧两相的自由能差 ΔG_V ,而形核的阻力除界面能 ΔG_S 外还增加了一项弹性应变能 ΔG_E 。按照经典形核理论,固态相变均匀形核时系统自由能的总变化 ΔG 为:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_E = V \cdot \Delta g_V + S \cdot \sigma + V \cdot \Delta g_e \quad (1-16)$$

式中 V ——新相体积;

Δg_V ——单位体积新相与母相的自由能差,为负值;

S ——新相表面积;

σ ——新相比界面能;

Δg_e ——新相单位体积应变能。

在等温、等压条件下,发生固态相变的必要条件是 $\Delta G < 0$,以球形晶核为例(半径为 r),式(1-16)可写为:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \epsilon = \frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta g_V + \Delta g_e) + 4\pi r^2 \sigma \quad (1-17)$$

从图 1-5 中可以看出, ΔG 曲线有极大值 ΔG^* , 称为临界形核功,临界形核功所对应的 r^* 称为临界晶核半径。当 $r > r^*$ 时,核胚的长大使 ΔG 减少;当 $r < r^*$ 时,核胚的长大反而使 ΔG 增加。因此,新相核胚半径必须大于临界晶核半径 r^* ,并且依靠母相内存在的能量起伏克服临界形核功 ΔG^* 的阻碍,才能完成形核。

新相的临界晶核半径 r^* 和形成临界晶核的形核功 ΔG^* 均可由 $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ 确定,分别为:

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta g_V + \Delta g_e} \quad (1-18)$$

$$\Delta G^* = \Delta G_{\max} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g_V + \Delta g_e)^2} \quad (1-19)$$

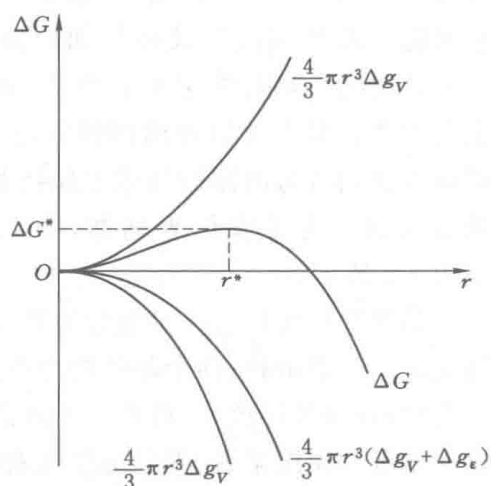


图 1-5 临界形核功和临界晶核半径

由式(1-14)和式(1-15)可知,由于存在应变能,使固态相变临界晶核半径和临界形核功

增大,因而需要更大的结构起伏和能量起伏达到形核的条件。

与金属结晶过程类似,固态相变均匀形核时的形核率 $\dot{N}$ 可用式(1-20)表示。

$$\dot{N} = nv \exp\left(-\frac{Q + \Delta G^*}{kT}\right) \quad (1-20)$$

式中 n ——单位体积母相中的原子数;

v ——原子振动频率;

Q ——原子扩散激活能;

k ——玻耳兹曼常数;

T ——相变温度,K。

由于固态下扩散激活能 Q 较大,且固态相变时的形核功 ΔG^* 也较高,所以与金属结晶相比,固态相变的均匀形核率要低得多。

1.4.2 非均匀形核

固态金属中存在大量的晶体缺陷,如晶界、位错、空位等,晶体缺陷处的能量高,结构和成分不均匀,因而在缺陷处进行非均匀形核,更易满足形核所需的结构起伏、能量起伏以及成分起伏,使形核容易,具体主要表现在以下几个方面:① 现成的基底可减小临界晶核体积,从而降低临界形核功;② 缺陷能可以释放出来弥补形核驱动力。③ 缺陷处扩散速率高于晶体内部的扩散速率;④ 相变引起的应变能可以通过位错和晶界进行松弛;⑤ 溶质原子易偏聚在晶界和位错处,这有利于有成分变化的固态相变形核。

当新相核胚在母相晶体缺陷处形成时,系统自由能的总变化为:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_E - \Delta G_D \quad (1-21)$$

式中 ΔG_D ——母相中的晶体缺陷能,是相变的驱动力, ΔG_D 越高的缺陷处越容易形核。

(1) 晶界形核

大角晶界具有高的界面能,在晶界形核时界面可以提供其所储存的畸变能来促进形核。因此,固态相变时晶界往往是形核的重要位置。晶界形核时,新相和母相的某一个晶粒有可能形成共格或半共格界面以降低界面能,减少形核功。这时共格的一侧往往呈平直界面,新相与母相间具有一定的取向关系。但大角晶界两侧晶粒通常无对称关系,故晶核一般不可能同时与两侧的晶粒都保持共格,而是一侧共格,另一侧非共格。为了降低界面能,非共格一侧往往呈球冠形,如图 1-6 所示。

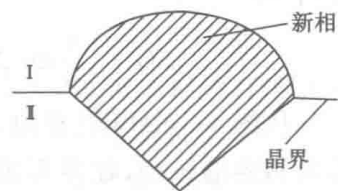


图 1-6 晶界形核时一侧为共格界面的晶核形状

晶界形核可以进一步细分为界面形核(两个相邻晶粒的边界)、界棱形核(三个晶粒的共同交线)、界隅形核(四个晶粒的交点),如图 1-7 所示。在界面形核时,只有一个界面可供晶核吞食;在界棱形核时,可有三个界面供晶核吞食;在界隅形核时,被吞食的界面是六个。所以从能量的角度来看,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的体积比例来看,界面反而最多,界隅最小。如果过冷度较大,相变驱动力较高,三种位置形核的能量障碍都不大,则体积分数最大的界面对形核贡献最大。

(2) 位错形核

位错可以多种方式帮助形核:① 新相在位错线上形核,新相形成处的位错线消失,释放