

GUTAI
ZHUANBIAN

固态转变



YZLI 0890092168

席慧智 傅宇东 万双全 编著
金 国 主审



国防工业出版社

National Defense Industry Press

固态转变

席慧智 傅宇东 方双全 编著
金国 主审



Y7LI 0890092168

國防工業出版社

· 北京 ·

· 北京 ·

内 容 简 介

固态转变是材料学、材料物理与化学、材料加工工程等学科硕士研究生的一门专业基础课。

通过本课程的教学,学生应掌握材料中相变及组织转变的基本理论、影响因素和内在规律,能够运用固态转变理论分析和研究材料成分、组织与性能之间的关系,具有一定的研制、开发新材料的基础理论知识,同时具有改进和提高现有材料性能的工程实践能力。

本书分为6章,包括固态转变基础、奥氏体转变、珠光体转变、马氏体相变、贝氏体相变以及合金的脱溶与时效。

本书可作为材料学、材料物理与化学、材料加工工程等学科研究生的教材,也可作为教师、科研人员和工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

固态转变 / 席慧智, 傅宇东, 方双全编著. —北京:
国防工业出版社, 2011. 1

ISBN 978-7-118-07094-1

I. ①固... II. ①席... ②傅... ③方... III. ①计算机
辅助计算—软件包, MATLAB IV. ①TP391. 75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 218818 号

※

国防工业出版社出版发行
(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 12½ 字数 320 千字

2011 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 31.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前言

材料科学与工程是研究材料成分、组织结构、材料合成制备与加工以及材料性质与性能各个要素之间内在联系和影响规律的一门科学,而固态转变则是材料科学与工程的中心课题。

固态转变包括固态相变和组织转变,是各种工程材料、功能材料乃至智能材料在合成、制备与加工过程中普遍发生的现象,是控制材料组织结构的关键因素,进而决定了材料的性质、性能和功能。因此,“固态相变”是材料学、材料物理与化学以及材料加工工程专业硕士研究生必修的一门专业基础理论课。

材料科学的不断发展,已经使金属材料、陶瓷材料和高分子材料逐渐融为一体。本书以金属材料为主,在马氏体相变、贝氏体相变、合金的脱溶与时效等各章中,不同程度地讲述了其他材料中的固态相变,对扩展学生的知识视野、增强知识创新能力将有积极的促进作用。

本书共6章,由哈尔滨工程大学席慧智教授主编并编写第1章和第2章,傅宇东副教授编写第3章和第4章,方双全副教授编写第5章和第6章。全书由金国主审。

由于编者的学识水平和文字驾驭能力有限,书中的疏漏、不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

编者

2010年8月

目 录

第1章 固态转变基础	1
1.1 固态转变概述	1
1.1.1 固态转变的分类	1
1.1.2 固态转变的特点	5
1.2 固态转变的形核	7
1.2.1 固态转变的扩散形核	7
1.2.2 固态转变的无扩散形核	16
1.3 固态转变的长大	19
1.3.1 固态转变的长大类型	19
1.3.2 成分不变的协同型转变	20
1.3.3 成分不变的非协同型转变	21
1.3.4 成分改变的协同型转变	23
1.3.5 成分改变的非协同型转变	23
1.3.6 界面溶质原子与异相的影响	30
1.4 固态转变的粗化	33
1.4.1 弥散析出相的粗化	33
1.4.2 纤维状及片状组织的粗化	35
1.4.3 晶粒粗化	37
第2章 奥氏体转变	40
2.1 奥氏体的组织结构及性能	40
2.1.1 奥氏体的组织与晶体结构	40
2.1.2 奥氏体的性能	41
2.2 奥氏体形成机制	42
2.2.1 奥氏体形成的热力学条件	42
2.2.2 奥氏体形核及其长大	43
2.2.3 碳化物溶解及奥氏体均匀化	45
2.3 奥氏体形成动力学	45

2.3.1	等温加热奥氏体转变动力学	46
2.3.2	连续加热奥氏体转变动力学	51
2.4	奥氏体晶粒长大及控制	53
2.4.1	奥氏体晶粒度	53
2.4.2	奥氏体晶粒长大机理	55
2.4.3	奥氏体晶粒长大的影响因素	57
2.4.4	钢的过热现象及组织遗传	60
第3章	珠光体转变	63
3.1	珠光体的组织特点及性能	63
3.1.1	珠光体的组织形态及亚结构	63
3.1.2	珠光体转变的位向关系	66
3.1.3	珠光体的性能	67
3.2	珠光体的转变机制	68
3.2.1	珠光体形成的热力学条件	68
3.2.2	珠光体的形成过程	69
3.3	珠光体转变动力学	72
3.3.1	珠光体转变的形核率及长大速度	72
3.3.2	珠光体等温转变的动力学方程	73
3.3.3	片状珠光体的扩散长大模型	75
3.3.4	碳钢的珠光体转变动力学图	79
3.3.5	合金钢的珠光体转变动力学图	82
3.3.6	影响珠光体转变动力学的因素	84
3.4	合金元素对珠光体转变的影响	88
3.4.1	合金元素对 A_1 点和共析点碳浓度的影响	88
3.4.2	合金元素对珠光体转变动力学的影响	89
3.4.3	合金元素对珠光体体积转变的影响	91
3.5	钢中碳化物的相间析出	92
3.5.1	相间沉淀条件	92
3.5.2	相间沉淀过程及强化机制	93
第4章	马氏体相变	98
4.1	马氏体相变的定义及转变特征	98
4.1.1	马氏体相变的定义	98
4.1.2	马氏体相变的特征	98

4.2	马氏体相变热力学	101
4.2.1	马氏体相变热力学条件	101
4.2.2	影响 M_s 点的因素	103
4.3	马氏体相变晶体学	107
4.3.1	马氏体相变的经典模型	107
4.3.2	马氏体相变晶体学表象理论	110
4.4	马氏体相变动力学	111
4.4.1	马氏体的形核	111
4.4.2	马氏体转变动力学	115
4.5	马氏体的晶体结构及组织形态	117
4.5.1	钢及铁合金中的马氏体	117
4.5.2	有色合金中的马氏体	120
4.5.3	非金属材料中的马氏体	124
4.6	钢中马氏体的性能	126
4.6.1	钢中马氏体的硬度与强度	126
4.6.2	钢中马氏体的韧性	129
4.6.3	回火马氏体的性能	130
第5章	贝氏体相变	134
5.1	贝氏体定义及转变特征	134
5.1.1	贝氏体转变的定义	134
5.1.2	贝氏体转变的基本特征	135
5.2	钢中贝氏体转变热力学及组织形态与性能	137
5.2.1	贝氏体相变热力学	137
5.2.2	钢中贝氏体组织形态及其转变过程	139
5.2.3	钢中贝氏体力学性能	145
5.3	钢中贝氏体转变动力学及转变机制	146
5.3.1	贝氏体转变动力学特点	146
5.3.2	贝氏体相变的形核	146
5.3.3	贝氏体长大机制	147
5.4	有色合金贝氏体转变及组织形态	152
5.4.1	Cu-Zn 合金中的贝氏体转变	152
5.4.2	Cu 基合金贝氏体相变模型	156
5.4.3	Ag-Cd 合金中的贝氏体转变	159

第6章 合金的脱溶与时效	162
6.1 概述	162
6.1.1 脱溶、固溶处理及时效	162
6.1.2 脱溶分类	162
6.2 脱溶热力学与动力学	164
6.2.1 脱溶热力学	164
6.2.2 脱溶动力学	167
6.3 有色合金中的脱溶	167
6.3.1 脱溶过程及脱溶产物晶体结构	167
6.3.2 等温脱溶动力学及影响因素	170
6.3.3 脱溶后的显微组织	173
6.3.4 脱溶过程中的显微组织变化	176
6.3.5 脱溶过程中的性能变化	177
6.4 钢及耐热合金的脱溶与时效	180
6.4.1 马氏体时效钢的脱溶	180
6.4.2 沉淀硬化不锈钢的时效	181
6.4.3 热强钢及耐热合金的时效	183
6.4.4 低碳结构钢的时效	185
6.5 合金的调幅分解	186
6.5.1 概述	186
6.5.2 调幅分解热力学	186
6.5.3 调幅分解动力学	188
6.5.4 调幅分解与形核—长大型沉淀的区别	190
6.5.5 调幅分解的结构、组织和性能	190
参考文献	192

第 1 章 固态转变基础

1.1 固态转变概述

自然科学范畴研究的材料,是指具有一定的种类、数量和性能,能够制造实际可用的构件、器件或物品的固体物质。由物理化学知识已知,某一热力学体系的状态,是体系的物理性质和化学性质的综合表现。因此,当材料体系,例如二元、多元合金体系以及某些二元陶瓷(如 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$) 体系等,在固态下从一种热力学状态转变到另一种状态时,不但内部组织或结构会发生变化,其物理、化学性质和加工、使用性能也随之发生变化。材料体系在固态下发生的这种状态转变,称为固态转变。固态转变既包括各种相变化,也包括机械孪生和再结晶等组织转变。转变前的相称为母相或旧相,转变后的相称为新相。

1.1.1 固态转变的分类

材料中的固态转变类型很多,分类方法各不相同。主要分类方法有如下几种。

1. 按热力学分类

根据相变前后热力学函数的变化,可将固态转变分为一级相变、二级相变以及高级相变。

1) 一级相变

相变时,新、旧两相的化学势相等,但化学势的一级偏微商不等的相变称为一级相变。设 α 代表母相, β 代表新相, μ 代表化学势, T 为温度, P 为压力,则有

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}$$
$$\left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial T}\right)_P \neq \left(\frac{\partial \mu_{\beta}}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial P}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_{\beta}}{\partial P}\right)_T$$

已知

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V$$

所以

$$S_{\alpha} \neq S_{\beta}, \quad V_{\alpha} \neq V_{\beta}$$

因此,在一级相变时,熵 S 和体积 V 将发生不连续变化,即一级相变有相变潜热和体积变化。材料的凝固、熔化、升华以及同素异构转变等,均属于一级相变。几乎所有伴随晶体结构变化的金属固态相变都是一级相变。

2) 二级相变

相变时,新、旧两相的化学势相等,且化学势的一级偏微商也相等,但相化学势的二级偏微商不等的相变称为二级相变,即

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \mu_{\beta}}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_{\beta}}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial T^2}\right)_P \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_{\beta}}{\partial T^2}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial P^2}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_{\beta}}{\partial P^2}\right)_T$$

$$\frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial T \partial P} \neq \frac{\partial^2 \mu_{\beta}}{\partial T \partial P}$$

已知

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P = \left(-\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -VK$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\lambda$$

式中: $K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ 为等温压缩系数; $\lambda = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 为等压膨胀系数; $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ 为等压比热容。

可见, 相变时 $S_{\alpha} = S_{\beta}$; $V_{\alpha} = V_{\beta}$; $C_{\alpha, P} \neq C_{\beta, P}$; $K_{\alpha, T} \neq K_{\beta, T}$; $\lambda_{\alpha, P} \neq \lambda_{\beta, P}$ 。即在二级相变时, 无相变潜热和体积变化, 只有比热容 C_p 、压缩系数 K 和膨胀系数 λ 的不连续变化。材料的部分有序化转变、磁性转变以及超导体转变均属于二级相变。

2. 按平衡状态分类

按热力学状态, 可将固态转变分为平衡转变和非平衡转变。

1) 平衡转变

平衡转变是指在极为缓慢的加热或冷却条件下, 能够获得平衡状态图中各种平衡相或平衡组织的转变。平衡转变主要包括以下几种。

(1) 纯金属的同素异构转变。当环境的温度、压力改变时, 纯金属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, 纯铁在不同温度下可以是体心立方的 α -Fe、面心立方的 γ -Fe 和体心立方的 δ -Fe。锰、钛、钴、锡等金属也都具有同素异构转变。

(2) 固溶体的多型性转变。固溶体随环境温度、压力变化而发生的晶体结构的改变, 称为多型性转变。例如, 钢在加热或冷却时发生的铁素体向奥氏体或奥氏体向铁素体的转变, 即属于多晶型转变。

同素异构转变和多晶型转变是固态转变的主要类型。

(3) 共析转变。合金在冷却时由一个固相分解为两个固相的转变称为共析转变, 共析转变的一般反应式为 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ 。共析转变生成的两个新相彼此之间或与母相之间相比, 其成分和晶体结构均不相同。例如, 共析成分的碳钢在低于临界温度发生 $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 转变后, γ 相、 α 相和 Fe_3C 之间的成分和晶体结构均不相同。加热时发生的共析转变的逆过程, 称为逆共析转变, 一般反应式为 $\alpha + \beta \rightarrow \gamma$ 。钢中的逆共析转变按 $\alpha + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \gamma$ 的方式进行。

(4)有序化转变。成分接近一定原子比的某些固溶体或缺位固溶体(以中间相为基的固溶体),在较高温度区域的原子排列为短程有序;当缓慢冷却到一定温度时,其原子排列将由无序状态转变为完全有序状态。这种原子排列由无序到有序的转变过程,称为有序化转变,有序化转变的产物称为有序固溶体。 $\text{Fe}-\text{Al}$ 、 $\text{Au}-\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}-\text{Ni}$ 、 $\text{Ti}-\text{Ni}$ 等许多合金都可发生有序化转变。

(5)平衡脱溶。多数固溶体的固溶度随温度的降低而减少。高温固溶度比低温固溶度高的有限固溶体,在缓慢冷却时溶解度下降,将从过饱和固溶体中析出新相,这一过程称为平衡脱溶。平衡脱溶形成的新相,是相图中热力学稳定的平衡相。在平衡脱溶过程中,新相的形状、大小、分布和体积分数不断变化;平衡脱溶转变结束后,母相和新相同时共存,但新相的成分、结构与母相不同。碳钢在冷却过程中从奥氏体中析出 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$,从铁素体中析出 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$,即属于平衡脱溶。

(6)调幅分解。某些合金在高温下为均匀的单相固溶体,当冷却到某一温度范围时,通过上坡扩散的方式分解成为结构与母相一样、但成分不同的两个微区,例如 $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$,这种转变称为调幅分解。调幅分解的特点是无需形核过程,且两微区之间无明显的界面和成分突变,只有溶质原子的浓度差异。

2)非平衡转变

若快速加热或快速冷却,平衡转变受到抑制,固体材料将发生平衡状态图不能反映的某些转变类型,导致形成非平衡组织或亚稳态组织,这种转变称为非平衡转变。非平衡转变在钢、有色金属、陶瓷等固体材料中均可发生。非平衡转变主要包括以下几种。

(1)伪共析转变。在非平衡冷却条件下,与共析成分接近的亚共析合金或过共析合金,由于过冷母相的冷速较快,使先共析相的析出受到抑制而发生类似于共析成分合金的共析转变。这种非共析成分的合金在非平衡冷却条件下发生的共析转变,称为伪共析转变。伪共析组织与平衡冷却的共析组织不同。对碳钢而言,亚共析钢的伪共析组织中铁素体的比例较高,过共析钢的伪共析组织中渗碳体的比例较高。

(2)马氏体相变。将有溶解度变化的合金在一定温度下加热,形成具有最大溶解度的单一固溶体。然后对固溶体以较大的冷速进行冷却,抑制其扩散分解,在室温下得到晶体结构与母相不同的过饱和固溶体。这种以无扩散的方式得到晶体结构与母相不同的非平衡组织(过饱和固溶体)的相变,称为马氏体相变,马氏体相变产物称为马氏体。

原则上讲,只要冷速大到足以抑制扩散发生,在钢、有色合金、陶瓷或化合物中都可出现马氏体相变。

钢中的马氏体相变是原子通过共格切变的方式,由面心立方点阵重构为体心正方点阵的相变,或原子无扩散、切变位移呈不变平面应变特征的一级相变。经奥氏体化的碳钢,以 $V_{\text{冷却}} > V_{\text{临界}}$ 的冷速进行冷却,在 M_s 点以下发生马氏体转变,得到板条状马氏体、片状马氏体、蝶状马氏体等组织形态。

钢中的马氏体相变,是钢的主要强化方式。但有色金属或陶瓷材料中发生的马氏体相变,并不一定伴随硬化现象,例如钛合金中发生的 $\beta \rightarrow \alpha'$ 的马氏体相变,陶瓷材料 ZrO_2 中发生的 $t \rightarrow m$ 的马氏体相变,以及 $\text{Au}-\text{Cd}$ 合金中发生的马氏体相变等。

(3)贝氏体转变。钢中的奥氏体过冷到马氏体转变与珠光体转变之间的温度区,由于温度较低,虽然碳原子具有一定的扩散能力,但铁原子及半径较大的置换式合金元素原

子已不能扩散,因此发生碳原子扩散、铁原子及半径较大的置换式合金元素原子不扩散的非平衡转变,这种转变称为贝氏体转变。贝氏体转变产物称为贝氏体,贝氏体的组织形态多种多样,但基本上是 α 相与碳化物的混合物。

(4)非平衡脱溶。非平衡冷却得到的过饱和固溶体,在室温放置或在低于固溶度曲线的某一温度下加热,若原子具有一定的扩散能力,也将从过饱和固溶体中析出(脱溶)新相。但脱溶初期,新相往往不是相图中的平衡相,而是溶质原子的聚集区或亚稳相,因此,这一过程称为非平衡脱溶。过饱和的Al-Cu合金固溶体,时效时GP区、过饱和相 θ'' 和 θ' 的形成过程,即为非平衡脱溶。

将淬火碳钢在临界点 A_{C1} 以下某一温度等温加热(回火),过饱和的马氏体将析出与 Fe_3C 不同的新相,如 $\epsilon-Fe_{2.4}C$ 、 $\eta-Fe_2C$ 、 $\chi-Fe_5C_2$ 等非平衡相。这种在回火初期出现的过饱和固溶体的脱溶过程,也属于一种非平衡转变,通常称为马氏体分解。

(5)块状转变。钢和合金中的块状转变,也属于非平衡转变。当冷却速度不足以形成马氏体时,A体(γ 相)可能通过块状转变的机制转变为 α 相。块状转变与马氏体转变不同,虽然转变前后的新相与母相成分相同,但新相形态和界面结构均不同于马氏体。块状转变时,在新相与母相的交界处原子有短距离的扩散,转变产物呈块状。纯铁、铜锌合金中均可发生块状转变。

3. 按原子迁移特征分类

按相变过程中的原子迁移情况,可将固态转变分为扩散型转变和非扩散型转变。

固态转变过程中发生的相的晶格重构或化学成分的调整,需要原子迁移才能完成。若原子迁移破坏了原有原子之间的相互关系,则转变属于扩散型转变;反之,若原子位移不超过原子间距,原有原子之间的关系未被破坏,则为非扩散型转变。

1) 扩散型转变

相变时,在新、旧两相的相界面处,母相原子在化学位驱动下越过界面进入新相;在新相中,原子打乱重排,新、旧两相原子的排列顺序不同。母相原子不断进入新相及其之后的重排过程,使界面不断向母相推移。这种通过原子扩散使界面移动的转变,称为扩散型转变。扩散型转变受原子扩散控制,因此,界面迁移速率是扩散激活能和温度的函数。

同素异构转变、多晶型转变、脱溶转变、共析型转变、调幅分解和有序化转变等均属于扩散型转变。

扩散型转变的基本特点是:①转变过程中发生原子扩散,相变速率受原子扩散速度控制;②新相和母相的成分往往不同;③只有因新相和母相比容不同而引起的体积变化,并无宏观的形状改变。

2) 非扩散型转变

相变过程中原子不发生扩散,参与转变的所有原子的运动是协调一致的,这种转变称为非扩散型转变,也称为协调型转变。非扩散型转变时,原子仅作有规则的迁移,以使晶体点阵发生改组。迁移时,相邻原子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。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非扩散型转变,这类固态转变均在原子不易或不能扩散的低温条件下发生。

非扩散型转变的一般特征是:①发生均匀切变引起的宏观形状改变,在试样表面出现

浮现现象;②相变时无原子扩散,因此相变时亦无成分变化,即新相与母相的化学成分相同;③新相与母相之间存在一定的晶体学位向关系;④某些材料发生非扩散型转变时,相界面的移动速度极快,可接近声速。

4. 按相变方式分类

按相变方式可将固态转变分为有核转变和无核转变。

1) 有核转变

通过形核—长大方式发生的转变,称为有核固态转变。新相晶核既可在母相中均匀形成,也可在母相中的某些部位优先形成。新相与母相之间有界面分开。新相的不断形核以及晶核的持续长大,使转变过程得以完成。大部分的固态转变均属于有核转变。

2) 无核转变

无需形核过程的转变,称为无核转变。无核转变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。之后,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为晶体结构相同但成分不同的两个相,两相之间为共格界面。合金中的调幅分解即为无核转变。

尽管固态转变的类型繁多,但就转变过程的实质而言,大致可归结成以下 3 种变化:结构变化、成分变化和有序化程度的变化。有些转变只有上述 3 种变化中的一种,而有些转变则可能同时兼有两种或两种以上的变化。例如,同素异构转变只有结构变化而无成分变化;调幅分解却只有成分变化而无结构变化;共析转变和脱溶转变,则既有成分变化又有结构变化。

1.1.2 固态转变的特点

除调幅分解外,大多数固态转变都是通过形核和长大的方式完成的。因此,凝固理论及其基本概念原则上仍适用于固态转变。但由于固态转变是在固态条件下由一种状态转变为另一种状态,固态晶体的原子排列具有规则性,同时也存在许多晶体缺陷,因此,固态转变具有许多不同于凝固过程的特点。

1. 相界面

固态转变时,新旧两相都是固体。根据界面上新旧两相原子的晶体学匹配程度,可分为共格界面、半共格界面和非共格界面,如图 1.1 所示。

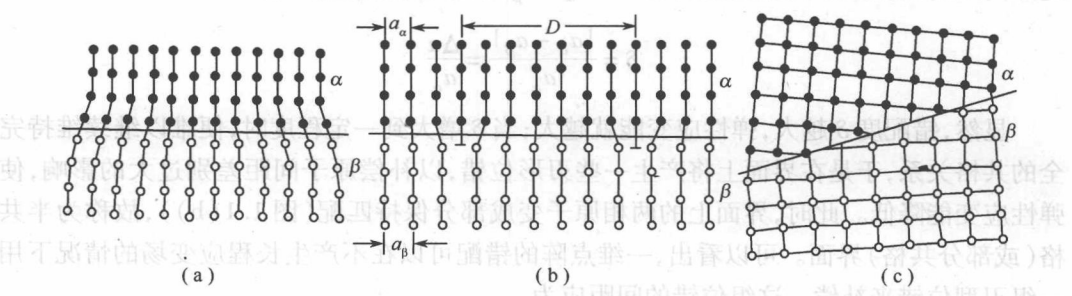


图 1.1 固态转变相界面结构示意图
(a) 共格界面; (b) 半共格界面; (c) 非共格界面。

1) 共格界面

若两相晶体结构相同且点阵常数相等,或者两相晶体结构和点阵常数虽有差异,但存在一组特定的晶体学平面可使两相原子之间产生完全匹配。此时,界面两侧的原子具有一一对应的关系(参见图 1.1(a)),或者原子所占的位置恰好是两相点阵的共有位置(图 1.2(b)),界面上的原子为两相所共有,这种界面称为共格界面。

在理想的共格界面条件下,例如孪晶,其弹性应变能和界面能均接近零。实际上,两相点阵总有一定的差别,或者点阵类型不同,或者点阵参数不同,因此两相界面完全共格时,界面附近必将产生弹性应变。

当两相之间的共格关系依靠正应变来维持时,称为第一类共格;而以切应变来维持时,称为第二类共格。这两类共格的晶界两侧都有一定的晶格畸变,如图 1.2 所示。图 1.2(a)为第一类共格界面,靠近晶界处一侧受压,另一侧受拉;图 1.2(b)为第二类共格界面,晶界附近有弯曲。

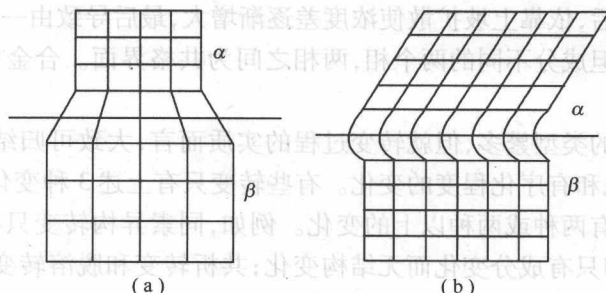


图 1.2 第一类共格界面和第二类共格界面

(a)第一类共格界面; (b)第二类共格界面。

一般来说,共格界面的特点是界面能小,但因界面附近有畸变,所以弹性应变能较大。共格界面必须依靠弹性畸变来维持,当新相不断长大而使共格界面的弹性应变能增大到一定程度时,可能超过母相的屈服极限而产生塑性变形,使共格关系遭到破坏。

2) 半共格界面

共格界面上弹性应变能的大小,取决于相邻两相界面上原子间距的相对差值 δ , δ 称为错配度。若以 a_α 和 a_β 分别表示两相沿平行于界面晶向上的原子间距,并且 $a_\alpha > a_\beta$,在此方向上的两相原子间距之差以 $\Delta a = |a_\alpha - a_\beta|$ 表示,则错配度 δ 为

$$\delta = \frac{|a_\alpha - a_\beta|}{a_\alpha} = \frac{\Delta a}{a_\alpha}$$

显然,错配度 δ 越大,弹性应变能就越大;当 δ 增大到一定程度时,便难以继续维持完全的共格关系,于是在界面上将产生一些刃形位错,以补偿原子间距差别过大的影响,使弹性应变能降低。此时,界面上的两相原子变成部分保持匹配(图 1.1(b)),故称为半共格(或部分共格)界面。可以看出,一维点阵的错配可以在不产生长程应变场的情况下用一组刃型位错来补偿。这组位错的间距应为

$$D = \frac{a_\beta}{\delta}$$

界面上除了位错核心部分以外,其他地方几乎完全匹配;而在位错核心部分,晶格结构严重扭曲,并且点阵面也不连续。

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,两相原子之间的匹配关系便不能维持,这种界面称为非共格界面(图 1.1(c))。非共格界面结构与大角晶界相似,由原子不规则排列的很薄的过渡层组成。

一般认为,错配度小于 0.05 时两相之间可构成完全的共格界面;错配度大于 0.25 时易形成非共格界面;错配度介于 0.05 ~ 0.25 之间时,则易于形成半共格界面。

固态转变时,两相的界面能与界面结构和界面成分的变化有关。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,溶质原子总是趋向于在晶界处偏聚,使总的能量降低。

2. 位向关系与惯习面

在许多情况下,固态转变时新相与母相之间往往存在一定的位向关系,而且新相通常在母相一定的晶面上开始形成,这个晶面称为惯习面,一般以母相的晶面指数来表示。例如,钢中发生马氏体相变时,奥氏体密排面 $\{111\}_{\gamma}$ 与马氏体密排面 $\{110\}_{\alpha}$ 相平行;奥氏体密排方向 $\langle 110 \rangle_{\gamma}$ 与马氏体密排方向 $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ 相平行。这种位向关系称为 K-S 关系,可表示为

$$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}; \langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 111 \rangle_{\alpha}$$

一般说来,当新相与母相之间为共格或半共格界面时,必然存在一定的位向关系;但反过来,有时两相之间虽然存在一定的位向关系,但未必具有共格或者半共格界面,这可能是在新相长大过程中,界面的共格或半共格关系已经遭到破坏所引起的。

1.2 固态转变的形核

材料的性能除了与材料的成分直接有关外,还与材料的组织结构有关,对于成分一定的材料而言,可以通过相变来改变其组织和结构,从而使性能得到改善。因此,固态转变在材料科学中占有重要地位。

固态转变分为有核转变与无核转变两大类。除调幅分解等少数转变外,绝大多数都是有核转变。有核转变时的形核,又可分为扩散形核与无扩散形核。

1.2.1 固态转变的扩散形核

扩散形核理论最早是由 Gibbs 针对蒸汽的凝聚而提出的,但 Gibbs 的形核理论同样也适用于固态转变。所不同的是,固态转变时,除考虑体积自由能的变化 ΔG_v 及表面能的变化 ΔG_s 外,还须考虑弹性应变能 ΔG_e 以及缺陷能的变化 ΔG_d 对形核的影响,即

$$\Delta G = -V \cdot \Delta G_v + A \cdot \Delta G_s + V \cdot \Delta G_e - \Delta G_d$$

式中: V 为新相体积; A 为新相表面积。

当 $\Delta G_d = 0$ 时,称为均匀形核;当 $\Delta G_d > 0$ 时,将在缺陷处形核,称为不均匀形核。

第1章 均匀形核

1) 液滴理论

均匀形核时,新相晶核的成分可以与母相相同,也可以不同。为简便起见,仅讨论成分相同的情况。

如图 1.3 所示,已知某合金的 α 相与 β 相的自由能为 G_α 和 G_β , G_α 和 G_β 均随温度的升高而下降。由于下降速率不同, G_α 和 G_β 必交于某一温度 T_0 , T_0 为临界温度。低于 T_0 温度时, $G_\alpha < G_\beta$, β 相将转变为 α 相;高于 T_0 温度时, $G_\alpha > G_\beta$, α 相将转变为 β 相。

设 $T < T_0$ 温度,则有

$$\Delta G_v = G_\beta - G_\alpha = H_\beta - TS_\beta - H_\alpha + TS_\alpha = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

当 $T = T_0$ 时,

$$\Delta G_v = 0, \quad \Delta H = L_v (\text{潜热})$$

代入式(1.1),得到

$$L_v - T_0\Delta S = 0 \quad (1.2)$$

$$\Delta S = \frac{L_v}{T_0}$$

可以近似认为,当 ΔT 不大时, ΔH 与 ΔS 均与温度无关,为一常数。将 ΔH 与 ΔS 代入式(1.1)中,可得

$$\Delta G_v = L_v - T \frac{L_v}{T_0} = L_v \frac{T_0 - T}{T_0} = L_v \frac{\Delta T}{T_0} \quad (1.3)$$

式(1.3)表明 $T < T_0$ 时, $\Delta G_v > 0$ 且与 ΔT 成正比。 ΔG_v 即为由 β 相向 α 相转变的驱动力。

新相通常为多面体对称,为便于讨论,设新相为球形,半径为 r ,用 α 相与 β 相之间的比界面能 γ 代表 ΔG_s ,则由新相形成所引起的自由能变化 ΔG 为

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta G_v - \Delta G_E) + 4\pi r^2 \gamma \quad (1.4)$$

式中: ΔG_v 及 ΔG_E 分别为形成单位体积新相而引起的自由能下降和弹性应变能的增加。

ΔG 与 r 之间的关系如图 1.4 所示。

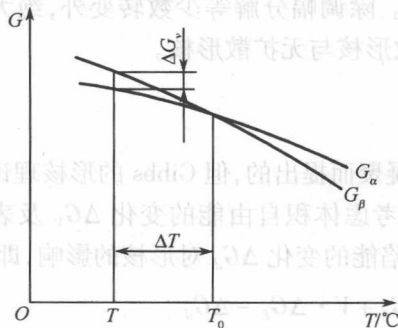


图 1.3 $G-T$ 曲线

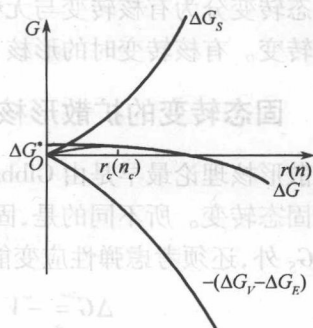


图 1.4 ΔG_s 、 $-(\Delta G_v - \Delta G_E)$ 及 ΔG 与 r 和 n 的关系

取 $\frac{d(\Delta G)}{dr}=0$, 可得新相的临界晶核半径 r_c (或临界原子数 n_c) 以及与 $r_c(n_c)$ 对应的临界形核功 ΔG^*

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_v - \Delta G_e} \tag{1.5}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi r}{3(\Delta G_v - \Delta G_e)^2} \tag{1.6}$$

将式(1.3)代入式(1.5)、式(1.6), 可以得出

$$r_c = \frac{2\gamma}{\left(L_v \frac{\Delta T}{T_0} - \Delta G_e\right)}, \quad \Delta G^* = \frac{16\pi r}{3\left(L_v \frac{\Delta T}{T_0} - \Delta G_e\right)^2}$$

通过能量起伏及结构起伏, 可在母相 β 的任何位置形成大小不一的具有 α 相结构的小区域。 $r < r_c$ (或 $n < n_c$) 的小区域处于热力学不稳定状态, 称为核胚; $r > r_c$ (或 $n > n_c$) 的小区域能够自发长大, 称为晶核。

2) 原子集团理论

如果用 A 代表原子, 角标代表原子数, 则 A_1 为一个原子, A_n 为 n 个原子。

原子数为 n 的核胚形成后, 如果 $n < n_c$, 核胚进一步长大引起的 ΔG 的变化如图 1.5 (a) 所示。每增加一个原子需要克服的势垒, 包括扩散激活能 Q 以及原子由 n 到 $n+1$ 引起的自由能增量 $\Delta g_{n \rightarrow n+1}$, 而核胚失去一个原子所需克服的势垒是 Q 。故 $A_n + A_1 \rightarrow A_{n+1}$ 的几率小于 $A_{n+1} \rightarrow A_n + A_1$ 的几率, 因此, 核胚将瓦解。

当 $n > n_c$ 时, 如图 1.5 (b) 所示, 增加一个原子需要克服的势垒是扩散激活能 Q , 而失去一个原子需要克服的位垒是 $Q + \Delta g_{n+1 \rightarrow n}$, 故核胚将长大。

当 $n = n_c$ 时, 增加原子与失去原子的几率相等, 处于平衡状态。

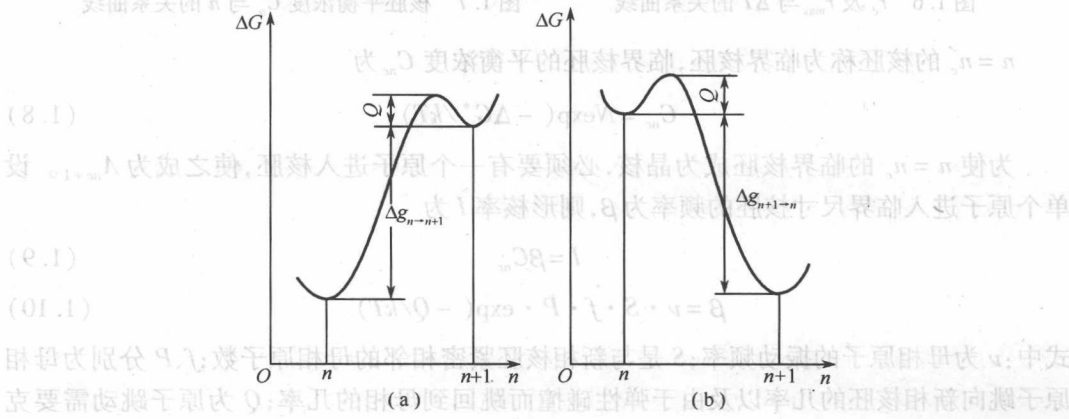


图 1.5 核胚 A_n 变为 A_{n+1} 所需克服的位垒

(a) $n < n_c$; (b) $n > n_c$ 。

X 射线结构分析表明, 结晶时在液相中存在着各种尺寸的具有固相结构的原子集团, 且不同温度下原子集团的最大半径 r_{max} 随温度的升高和过冷度 ΔT 的下降而下降, 如图 1.6 所示。这是因为温度愈高, 原子振幅愈大, 原子间结合愈弱, 愈不易在大范围内形成固相结构。