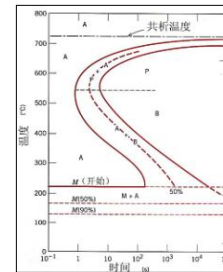


Ch4 马氏体转变（相变）



§ 4-1 马氏体相变的特征

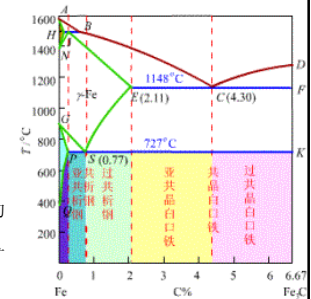
- **定义:**马氏体相变是无扩散相变,相变过程中只有晶格的改变而没有成分的变化,新相总是沿一定的晶体学面(惯析面)形成,新相与母相之间有严格的位向关系(取向关系),靠切变维持共格联系。



一、无扩散性

- $A \rightarrow M$
- 马氏体相变时无须原子的扩散,没有原子的混合与再混合过程。新相M与母相A的化学成分完全相同。

- 实验依据:
- (1) 在新相M的显微组织中未发现第二相;
- (2) 以碳钢为例,实测的M的 C_M 与A的 C_A 相同,即 $C_M = C_A$ 。
- (3) 有些马氏体的有序结构与母相相同。
- 在马氏体转变中,原子的移动距离很小,小于一个原子间距,与扩散型相变的长距离扩散混合形成了鲜明的对比。

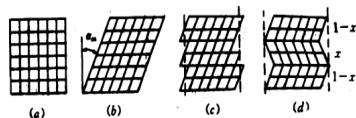


无扩散性是马氏体相变的基本特征。

二、切变性

(1) 相变的协调一致性: $A \rightarrow M$ (FCC \rightarrow BCC)

- 通过原子的整体协调运动(切变),晶体结构从FCC变成BCC。原子的移动距离小于原子间距。
- 切变过程见网络教程。
- 固溶的C原子位于体心立方晶格的八面体间隙中,由于在BCC中,八面体间隙是扁平八面体,尺寸远小于C原子尺寸,因此,过饱和的C原子,将使晶格沿Z轴拉长,变成BCT结构(体心正方结构)。M是过饱和的铁素体。固溶的C原子越多,晶格常数 c/a 越大。

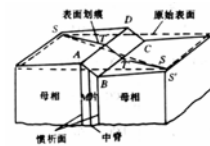


一个晶体区域的马氏体转变(a)至(d),它的外形可以通过滑移(c)或孪生(d)而近似地恢复。

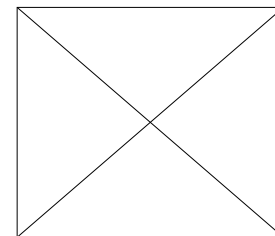
(2) 表面浮凸效应

在经过抛光的表面,若发生马氏体转变,在切变时,将产生表面浮凸效应。这是由于点阵形变在转变区域中产生形状改变。

浮凸效应产生过程见网络教程。



马氏体片形成引起的表面浮凸
(表面上的裂纹直线SS在马氏体转变中被切移成曲线STT'S',表明由于切变产生了表面浮凸)



(3) 惯析面

- M总是在母相的特定晶面上析出,伴随着M相变的切变,一般与此晶面平行,此晶面为基体与M相所共有,称为惯析面。
- 惯析面只是宏观上无畸变、无转动,并且一般不属于有理指数的晶面。它是一个半共格的、具有高度灵活性的晶界面。惯析面通常以母相的晶面指数来表示。
- 钢中马氏体的惯析面随着含碳量的增加、形成温度的变化以及形成的先后次序不同而变化。

$C\% < 0.4\%$ 时为 $\{111\}_\gamma$;
 $C\% = 0.5 \sim 1.4\%$ 时为 $\{225\}_\gamma$;
 $C\% > 1.4\%$ 时为 $\{259\}_\gamma$ 。
 随着形成温度下降,惯析面向高指数方向变化。
 即使是相同成分的钢,也会因M析出的先后,而使惯析面有所不同。
 实测表明:
 惯析面具有一定的分散性。

表 12-1 马氏体相变中晶体学关系

合金	转变类型	取向关系	惯析面	马氏体亚结构
Fe-(0~0.4)%C	FCC → BCT	(111) _A // (011) _M (101) _A // (111) _M	(111) _A	位错
Fe-(0.5~1.4)%C	FCC → BCT	(111) _A // (011) _M (001) _A // (111) _M	(225) _A	位错
Fe-(1.5~1.8)%C	FCC → BCT	(111) _A // (011) _M (112) _A // (011) _M	(259) _A	孪晶
Fe-(27~34)%Ni	FCC → BCC	(111) _A // (101) _M (111) _A // (101) _M	~(259) _A	孪晶
Fe-(11~19)%Ni	FCC → BCT	(111) _A // (011) _M (101) _A // (111) _M	(259) _A	孪晶
Fe-(7~10)%Al -2%C	FCC → BCT	(111) _A // (011) _M (101) _A // (111) _M	(3,10,15) _A	孪晶

(4) 新相与母相之间存在确定晶体学位向关系

- 两种著名的取向关系 (钢的M转变), 即K-S关系和西山关系。实际材料的马氏体转变, 一般与上述关系存在几度的偏差。

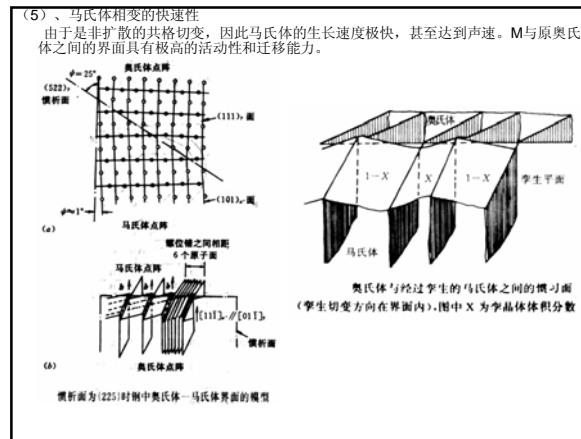
K-S关系: Kurdjumov and Sachs

Fe-1.4%C: (111)_A // (110)_M; [110]_A // [111]_M

西山关系: Nishiyama and Wassermann

Fe-30%Ni: (111)_A // (110)_M; [111]_A // [110]_M

马氏体转变时形成的惯析面、浮凸效应以及特定的晶体学取向关系, 为马氏体相变的切变机理提供了有力的实验证据。



三、马氏体相变时伴随有点阵畸变

对于C钢: A (FCC) → M (BCT)

BCT--体心正方晶体, c/a取决于C%。
FCC的A中的C%完全被保留在α-Fe中, 形成过饱和的α'(M), 在FCC的A中, C原子位于A的八面体间隙中。

A {四面体间隙: d₄ = 0.225D, D为Fe原子直径,
八面体间隙: d₆ = 0.414D, d为间隙最大直径。

BCC的α {四面体间隙: d₄ = 0.291D,
八面体间隙: d₆ = 0.155D} (扁八面体间隙)

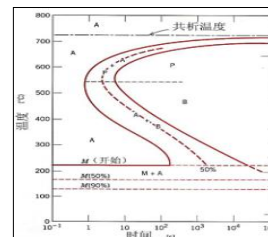
但实际上, C在α-Fe中的位置为八面体间隙, 这样导致α-Fe点阵严重畸变、歪扭变成BCT结构。

c/a ≈ 1.005 + 0.045C。

上述结果表明: 在A → M过程中, 碳原子发生了重排, 即发生了短程扩散, 并形成了一定的长程有序。

四、马氏体转变存在开始温度和终了温度

- 与扩散型相变不同, M相变存在一定 (各种材料各不相同) 的起始温度M_S和终了温度M_f (或M₂)。几乎与冷却速度无关。
- 影响M点的内因是母相的成分与组织结构, 外因是冷却过程、压力、应力、磁场等。
- 对于中碳钢存在如下两个经验公式。



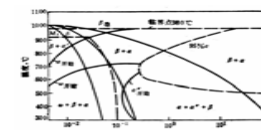
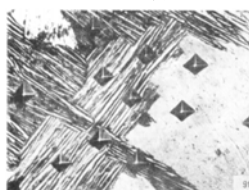
$M_S = 550 - 350C - 40Mn - 35V - 20Cr - 17Ni - 10Cu$

$M_F = 539 - 423C - 30.4Mn - 17.7Ni - 12.1Cr - 7.5Mo$

上述各元素符号代表该组元的质量分数, 只有溶解于母相 (A) 中的合金元素才能代入上述公式。

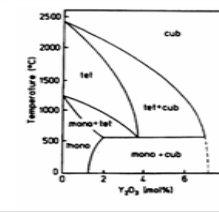
有色金属和陶瓷材料中也存在马氏体转变。

• Cu-Zn-Al合金



• 部分稳定的ZrO₂陶瓷

单斜结构 ↔ 四方结构 ↔ 立方结构 ↔ L



§ 4-2 影响马氏体相变的因素

一、奥氏体的热稳定化

- 定义：淬火时，因缓慢冷却或在冷却过程中停留（ M_s 点附近），引起奥氏体稳定性提高而使马氏体转变迟滞的现象。
- 研究表明：热稳定化现象有一个温度上限 M_c ，在 M_c 以上温度等温停留并不产生热稳定化。
- 影响奥氏体热稳定化的因素：
 - 等温温度。 M_c 为临界温度
 - 已转变的M的体积分数。M%增多，热稳定倾向明显。
 - 等温时间越长，热稳定化倾向越严重。
 - 化学成分，特别是C、N原子。

例如Fe-Ni合金中(C+N)%>0.01%，才出现热稳定化。碳化物形成元素Cr,Mo,W,V等有促进热稳定化的作用。

二、塑性变形对马氏体相变的影响

1、形变诱发马氏体相变

- 定义：在 M_s 点以上对奥氏体进行塑性变形，也能引起通常的马氏体相变，变形量越大，马氏体转变量越多，这一现象叫做形变诱发马氏体相变(转变)。
- 存在一形变马氏体点 $M_d(>M_s)$ ，在 M_d 以上温度塑变不能诱发马氏体形成。
- 同样，变形也能降低 $M \rightarrow A$ 的转变开始温度，即存在 $A_d(<A_s)$ 。
- 总之，形变使 $A \leftrightarrow M$ 转变温区变窄。
- 少量塑性变形促进 $A \leftrightarrow M$ 的原因：
 - 主要是由于内应力集中所造成的。内应力集中有利于M(或A)晶胚的形成，或促进已形成晶胚的长大。
 - 从形核自由能角度，应变提供了额外的形核驱动力，促进了相变。

马氏体转变及逆转变的范围

正常的 $A \leftrightarrow M$ 温度，为 M_s 、 A_s

由于塑性变形导致 $A \leftrightarrow M$ 相变温度变为 M_d 、 A_d

2、奥氏体的机械稳定化

- 大量的塑性变形会对马氏体相变产生相反的作用。
- 在 M_d 温度以上对奥氏体进行塑性变形，会使随后的M转变发生困难， M_s 点降低，引起奥氏体稳定化----机械稳定化。
- 这是因为M与A之间存在共格切变关系，大量变形形成的晶体缺陷破坏了这种有机联系，并造成A加工硬化，使马氏体转变时的原子运动发生困难。

§ 3-3 马氏体逆转变和形状记忆效应

一、马氏体逆转变

Fe-30%Ni 和 Au-Cd 合金马氏体可逆转变曲线

- 上图为两种典型合金：Fe-30%Ni、Au-Cd 的马氏体可逆转变曲线。
- 转变时形成一热滞环，即 $M_s \neq A_s$ 。
- Au-Cd: $A_s-M_s=16^\circ\text{C}$ Fe-30%Ni: $A_s-M_s=420^\circ\text{C}$
- 74-58 = 16°C 390-(-30) = 420°C

- 上述两种合金的马氏体转变机理上还是存在差别。
- 对于Fe-30%Ni合金来说，在连续冷却过程中，新的马氏体片不断形成，每片马氏体都是突然出现，并迅速长大到极限尺寸。这是因为，Fe-Ni合金马氏体相变的驱动立很大，马氏体片长大速度极快，而马氏体在成核长大过程中界面必须保持共格，所以当成长马氏体片周围的奥氏体产生塑性变形并导致共格破坏时，片的长大便会停止。这是若继续降温，虽然相变驱动立增大，但由于界面共格关系不能继续发展，故原有马氏体片的生长停止，只有在母相上其他位置形成新的马氏体核心并迅速长大。在加热时，马氏体片不是由于收缩而消失，而常常是转变成更小的片状碎块。在一个马氏体晶粒内形成几个奥氏体晶粒。这个过程也需要成核和长大。

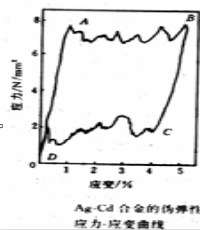
- 而对于Au-Cd合金来说，虽然马氏体晶胚也是突然形成并迅速长大到一定尺寸，但这并不是片的最后尺寸。新相和母相间始终保持共格关系，但由于新相与母相比容不同以及马氏体片的形状改变，新相和母相间产生了弹性变形。这种弹性变形是随着马氏体片的长大而增大的。由于形变未超过弹性极限，若温度继续下降，则因相变驱动力增加，马氏体片又继续长大；反之，当温度升高相变驱动力减小时，马氏体片又会连续收缩而缩小。
- 这是另一形式的马氏体可逆相变，其特点是：其形状变化完全由弹性变形来协调，其平衡是弹性应变能、界面能与化学自由能的平衡。

二、热弹性马氏体和伪弹性

- 具有热弹性马氏体相变的合金有：Cu-Al-Ni, Au-Cd, Cu-Al-Mn, Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Au, Ni-Ti, Ni-Ti-Cu, Fe-Ni-Ti-Co等。

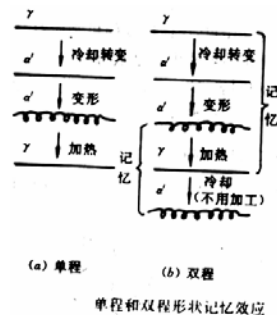
- **伪弹性：**具有热弹性马氏体相变的合金，在Ms点以上，Md点以下施加应力，会诱发马氏体相变，并产生宏观应变，而得到的马氏体为亚稳定相，当应力减少或撤除时，立即发生逆转变，同时宏观应变恢复。这种现象称为伪弹性或相变伪弹性。

- 伪弹性又称超弹性、铁弹性或橡皮状行为。它是一种非线性弹性。
- 伪弹性与热弹性的不同，只是用应力的变化代替了温度的变化。
- 特点：非线性、应变量大、储存能大

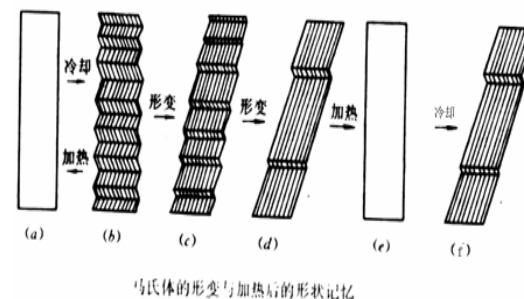


三、形状记忆效应

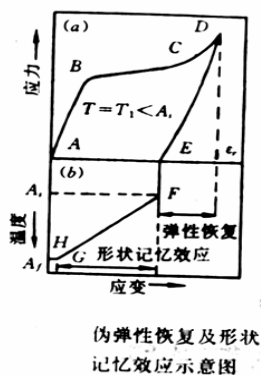
- 形状记忆效应是指发生马氏体相变的合金形变后，被加热到逆相变终了温度以上，使低温的马氏体逆变为高温母相而回复到形变前固有形状，或在随后的冷却过程中，通过内部弹性能的释放又返回到马氏体形状的现象。



下图表示一个单晶体的形状记忆效应及其记忆过程



- 在应力诱发马氏体相变的逆转变滞后，当外力降低为零时，不能完全逆转变。
- 这时剩余的马氏体可以通过加热使其发生逆转变，同时宏观应变得以完全恢复，也可实现形状记忆效应。如右图所示。

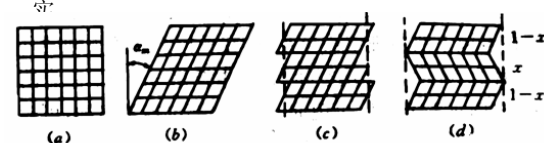


呈现形状记忆效应的合金应具备以下三个条件：

- 1、马氏体相变只限于驱动力极小的热弹性型，即马氏体与母相之间的界面的移动是完全可逆的；
- 2、合金中的异类原子在母相与马氏体中必须为有序结构；
- 3、马氏体相变在晶体学上是完全可逆的： $A \leftrightarrow M$

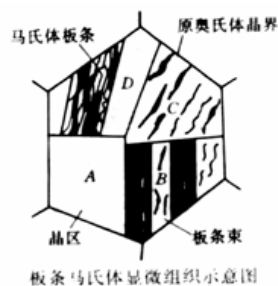
§ 4-4 马氏体的形貌

- 下图为切变形成马氏体时，一个晶体的形状是如何维持不变的。说明了马氏体相变时，将在马氏体内形成大量的位错或孪晶。这已被实验所证实。



一个晶体区域的马氏体转变(a)至(d)。它的外形可以通过滑移(c)或孪生(d)而近似地恢复。

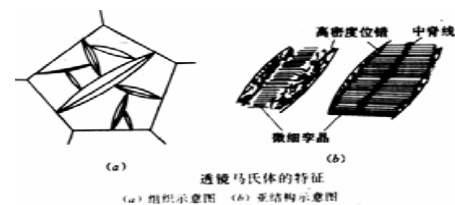
- 右图为板条马氏体结构与位错分布示意图。

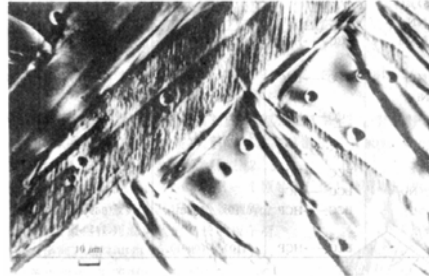
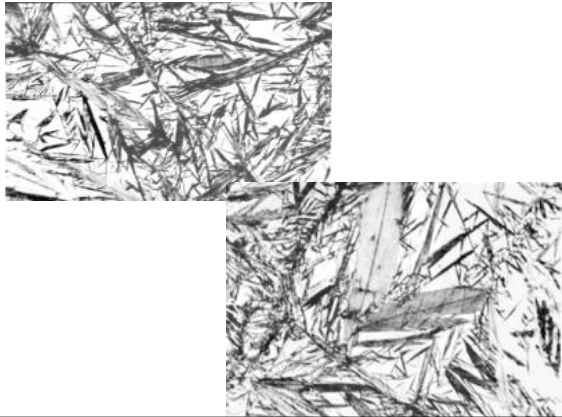


下图为低碳钢的板条马氏体金相组织。



下图是透镜状马氏体（针状）形成及其亚结构（孪晶）





Fe-33.2% Ni 中马氏体片的显微结构

马氏体相变形核时能量的变化:

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

前两项为正，是相变阻力；

后两项为负，是相变驱动力。

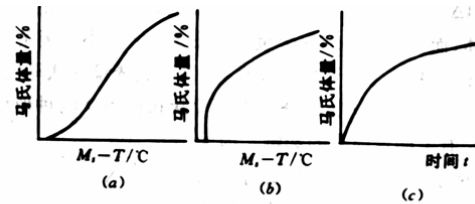
当 $|V \cdot \Delta G_v|$ 较大时，将形成透镜状（针叶状、椭球状）（ c/r 较大）；

反之，当 $|V \cdot \Delta G_v|$ 较小时，将形成板条状马氏体（ c/r 较小）。

表 12-2 两种马氏体特征的比较

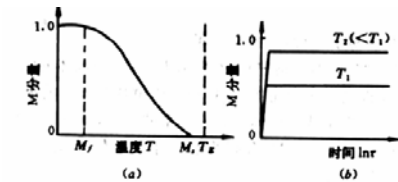
类别	透镜片状马氏体	条板状马氏体
形状	透镜片状	板条状
组织方向	多方向，交叉	单方向，平行
溶质含量	高（高 C 或 Ni > 30%）	低（低 C 或 Ni < 25%）
转变温度	低（约 < 200℃）	高（约 > 200℃）
转变速度	高（约为 10 ³ mm/s）	低（约为 10 ² mm/s）
亚结构	孪晶	位错胞块

马氏体相变动力学



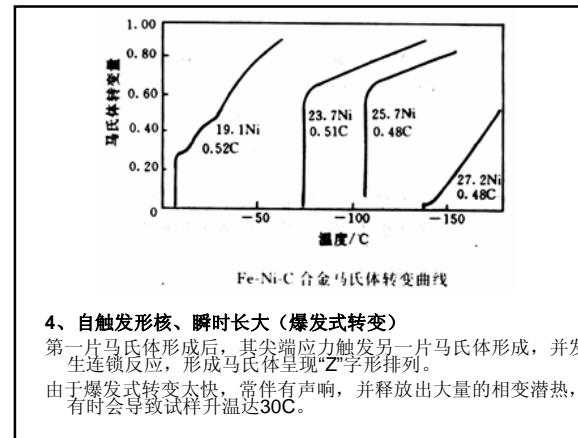
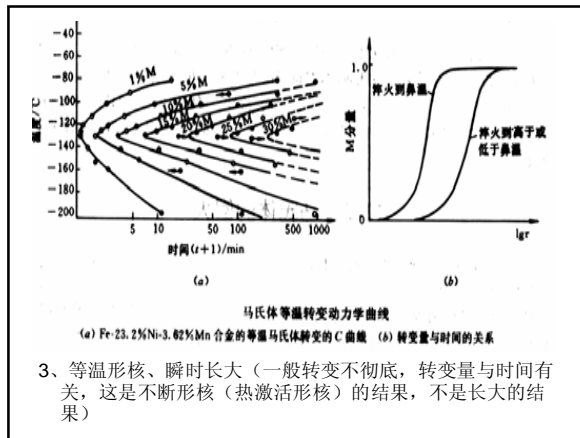
马氏体转变曲线

(a) 变温转变 (b) 爆发转变 (c) 恒温转变



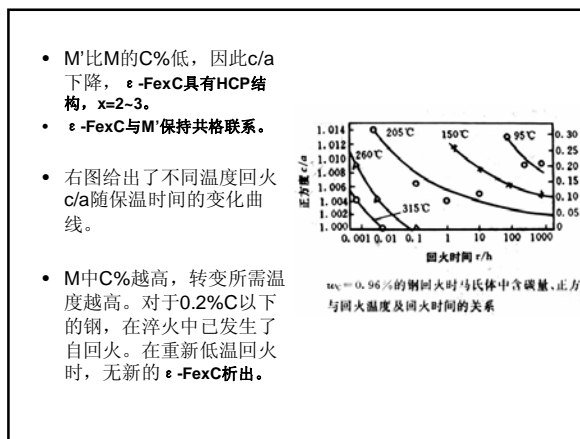
马氏体变温生核、瞬时长大动力学曲线

- 1、变温形核、瞬时长大（大都数马氏体相变，如碳钢、合金钢等）；
- 2、变温形核、变温长大（热弹性马氏体，形状记忆合金SMA）（曲线同1）



§ 4-5 马氏体的回火

- 定义：所谓回火就是将淬火钢加热到低于A1温度以下某一温度保温、冷却的一种热处理工艺。
- 淬火钢的组织为M+A'，均为亚稳状态，它们都有向室温平衡组织F+Cm转变的趋势。这一趋势在加热时得以逐步实现，同时导致钢性能的改变。
- 一、淬火钢回火过程中的组织转变
- 1、M中C的偏聚并导致M发生分解，析出ε-碳化物
- 这是回火的第一阶段，低温回火，80~200℃
- 得到的组织为： $M_{\text{回}} = M' + \epsilon - \text{Fe}_x\text{C}$



- 2、残余奥氏体的转变
- 回火第二阶段转变。淬火的中、高碳钢中，含有较多的A'，A'在200~300℃范围内回火时，将发生分解，即

$$A' \rightarrow M_{\text{回}}(\alpha'(M') + \epsilon - \text{Fe}_x\text{C}) \text{ 或 } B_{\text{下}}$$

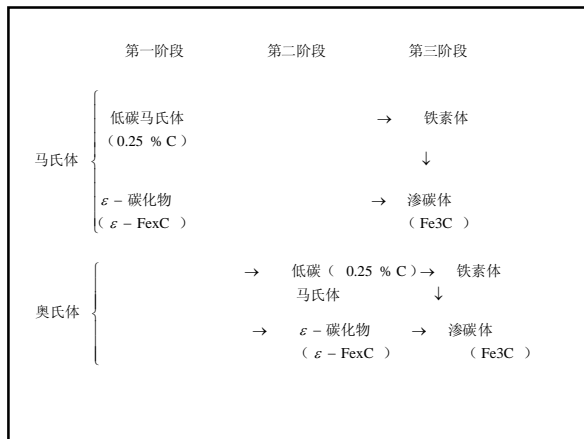
$$\alpha' \text{ 与 } \epsilon - \text{Fe}_x\text{C} \text{ 共格}$$
- 3、碳化物的转变
- 回火第三阶段转变。中温回火。
- 回火温度升高到250~400℃，碳钢中过饱和的C几乎全部脱溶，并形成比ε-Fe_xC更稳定的碳化物。

$$\alpha' + \epsilon - \text{Fe}_x\text{C} \Rightarrow T_{\text{回}}(\alpha + \text{Fe}_3\text{C})$$

$$\alpha - \text{保持原 } M \text{ 的形状不变，但 } c\% \text{ 接近平衡。}$$

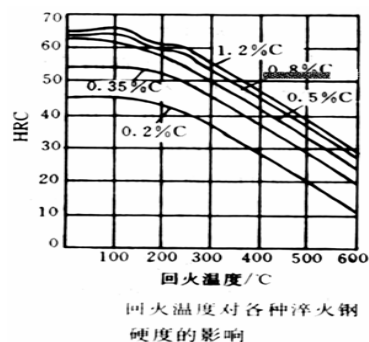
$$\text{Fe}_3\text{C} - \text{为细小粒状。}$$
- 中温回火组织称为回火屈氏体。T_回

- 4、碳化物的聚集长大及α相的回复和再结晶
- 高温回火，400~600℃。
- 回火温度再升高，直到A1温度以下，将发生Fe₃C聚集长大，α发生回复与再结晶。
- 驱动力：弹性能、界面能、而非化学自由能差。
- 片状Fe₃C→粒状Fe₃C。（降低界面能）
- α：回复、再结晶。（以消除内应力、缺陷密度）。形成等轴状α。
- 回火索氏体（等轴α+粒状Cm）
- 650~700℃加热，粒状珠光体（回火珠光体）：粗大α+粗大Cm颗粒。



二、淬火钢在回火时的性能变化

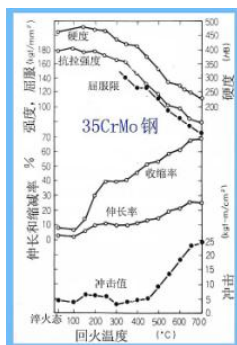
- 一般来说, 回火温度升高, 强度、硬度下降, 塑性、韧性上升, 弹性极限先上升后下降。
- 对于高碳钢或高合金钢, 由于在低温回火时, 残余A转变为M回, 反而在开始升温时, 强度、硬度升高。



- 1、低碳马氏体, 低温回火, 具有较好的综合力学性能;
- 2、中碳钢在300~400°C回火时, σ_E 最高, 弹簧钢一般中温回火。
- 3、中碳钢在500~600°C回火时, 得S回, 具有很好的综合力学性能。如果再采用表面淬火, 可获得整体强韧、表面硬而耐磨的优良性能。 淬火+高温回火==调质处理。
- 4、高碳钢低温回火, 得M回, 消除了应力和A'。具有极高的硬度和耐磨性, 可作模具钢。
- 5、对于高碳钢或高合金钢, 为了获得尽量多的马氏体, 在回火前应进行冷处理。(Mf低于室温)
- 6、回火组织与直接冷却转变的S、T、P有较大的性能差别。主要是韧性有极大提高, 脆性降低。

三、回火脆性

- 定义: 钢在回火过程中, 在某些温度区间出现韧性下降(脆化)的现象。
- 1、第一类回火脆性
 - 或称低温回火脆性。在200~350°C之间出现, 不能消除, 与冷却速度无关, 称为不可逆回火脆性。
 - 唯一的方法就是在高于回火脆性温度以上回火, 将不再出现第一类回火脆性。
 - 造成回火脆性的原因: (1) Fe3C或 χ -Fe5C2在M条间形成; (2) 杂质(S, P, Sb, As)在晶界、亚晶界偏聚。



- 2、第二类回火脆性
 - 或称高温回火脆性。在450~650°C之间出现。但可以通过快冷减轻甚至消除。在产生脆性时, 对强度和塑性不产生影响。另一个特点是可逆性: (1) 在脆性温度范围回火, 可反复产生或消除(快冷消除、慢冷形成); (2) 高温(>脆化温度)消失后, 再在脆化温度回火, 又会产生脆性。
 - 第二类回火脆性的影响因素: Sb, Sn, P, Mn, Cr在原奥氏体晶界偏聚是产生第二类回火脆性的主要因素。
 - (1) 当C%达到一定值, 才产生回火脆性;
 - (2) Mn、Cr、P、As、Sb促进脆性(晶界偏聚);
 - (3) Mo、W能减小回火脆性;
 - (4) 奥氏体温度升高, 奥氏体晶粒尺寸变大, 脆性增加。(晶界面积减小, 偏聚增加)

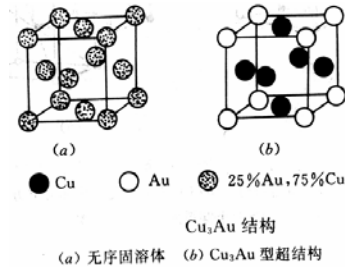
§ 4-6 有序—无序转变**

- 定义: 固溶体中溶质原子在晶格中处于完全有序排列的状态, 这种固溶体称为有序结构或有序固溶体。
- 固溶体从无序转变为有序的过程叫做有序化。
- 有序化的驱动力是: 原子之间的交互作用能差。即:

$$E_{AB} < \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})$$
 这里 E_{AB} 、 E_{AA} 、 E_{BB} 分别表示 A-B、A-A、B-B 原子间的交互作用能。
- 有序化的阻力是组态熵的降低。(G=H-T.S)

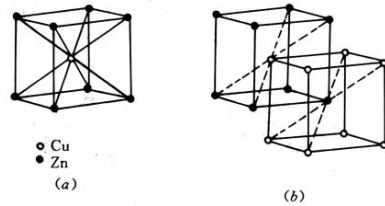
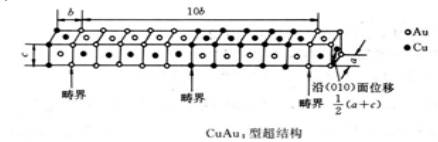
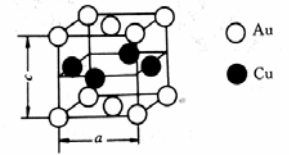
- 温度升高，熵对自由能的贡献加强，达到某个临界温度以上，则混乱无序分布的固溶体将比有序固溶体更为稳定，有序固溶体小时变为无序固溶体。
- 有序固溶体在X-ray衍射图上会出现附加线条，称为超结构线，所以有序固溶体又称为超结构或超点阵。
- 各个有序区之间的原子排列位置恰好相反，每一个区域称为有序畴或反相畴，其界面称为畴界或反相畴界。

常见的一些有序结构和有序固溶体



- Cu_3Au 型：FCC结构，390C以下，Cu占据六个面心，Au占据八个顶点。

- CuAu_1 型：FCC结构 385C以下变成正方点阵，Au占据晶胞的8个顶角和上下底面中心，Cu占据4个柱面的中心。
- CuAu_2 型：在 385~410C之间， CuAu_1 型排列每隔5个晶胞Cu、Au原子交换位置形成超结构。



(a) CuZn 型超结构 (b) CuZn 有序化后由体心立方点阵变为两个穿插的简单立方点阵

- CuZn 型：BCC结构，470C以下 β 黄铜 CuZn 形成有序固溶体，Cu占据体心，Zn占据晶格节点。