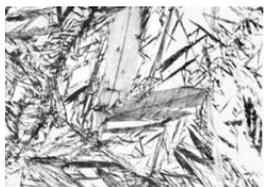
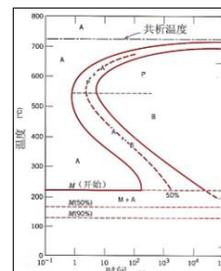


## Ch4 马氏体转变 (相变)



### § 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。

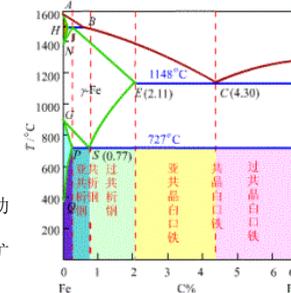


#### 一、无扩散性

- A → 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。

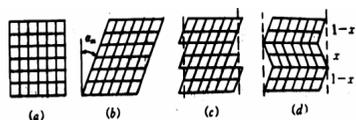


无扩散性是马氏体相变的基本特征。

### 二、切变性

#### (1) 相变的协调一致性: A → M (FCC → 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。

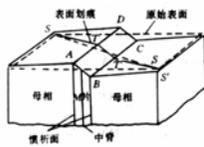


一个晶体区域的马氏体转变(a)至(d),它的外形可以通过滑移(c)或孪生(d)而近似地恢复。

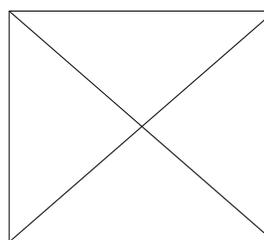
#### (2) 表面浮凸效应

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  
(表面上的短粗直线SS在马氏体转变中被切移成曲线S'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) <sub>A</sub> //(011) <sub>M</sub> (101) <sub>A</sub> // $\bar{c}$ (111) <sub>M</sub>	(111) <sub>A</sub>	位错
Fe-(0.5~1.4)%C	FCC → BCT	(111) <sub>A</sub> //(011) <sub>M</sub> (001) <sub>A</sub> // $\bar{c}$ (111) <sub>M</sub>	(225) <sub>A</sub>	孪晶
Fe-(1.5~1.8)%C	FCC → BCT	(111) <sub>A</sub> //(011) <sub>M</sub> (112) <sub>A</sub> // $\langle 011 \rangle_M$	(259) <sub>A</sub>	孪晶
Fe-(27~34)%Ni	FCC → BCC	(111) <sub>A</sub> //(101) <sub>M</sub> (111) <sub>A</sub> // $\bar{c}$ (101) <sub>M</sub>	~(259) <sub>A</sub>	孪晶
Fe-(11~19)%Ni -(0.4~1.2)%C	FCC → BCT	(111) <sub>A</sub> //(011) <sub>M</sub> (101) <sub>A</sub> //(111) <sub>M</sub>	(259) <sub>A</sub>	孪晶
Fe-(7~10)%Al -2%C	FCC → BCT	(101) <sub>A</sub> //(011) <sub>M</sub> (101) <sub>A</sub> //(111) <sub>M</sub>	(3,10,15) <sub>A</sub>	孪晶

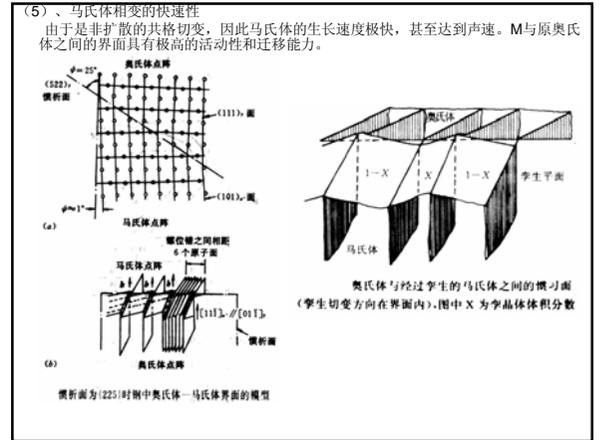
(4) 新相与母相之间存在确定晶体学位向关系

**K-S关系: Kurdjumov and Sachs**  
 $Fe-1.4\%C: (111)_A // (110)_M; [\bar{1}10]_A // [\bar{1}11]_M$

• 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。

**西山关系: Nishiyama and Wassermann**  
 $Fe-30\%Ni: (111)_A // (110)_M; [211]_A // [\bar{1}10]_M$

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。

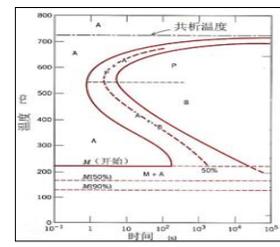


### 三、马氏体相变时伴随有点阵畸变

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 $\alpha'$ (M)中, 在FCC的A中, C原子位于A的八面体间隙中。  
 $A \begin{cases} \text{四面体间隙: } d_4 = 0.225D \\ \text{八面体间隙: } d_6 = 0.414D \end{cases}$  D为Fe原子直径, d为间隙最大直径。  
 $BCC \text{的 } \alpha' \begin{cases} \text{四面体间隙: } d_4 = 0.291D \\ \text{八面体间隙: } d_6 = 0.155D \end{cases}$  (扁八面体间隙)  
 但实际上, C在 $\alpha'$ -Fe中的位置为八面体间隙, 这样导致 $\alpha'$ -Fe点阵严重畸变、歪扭变成BCT结构。  
 $c/a \approx 1.005 + 0.045C$ 。  
 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 $M_2$ )。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。



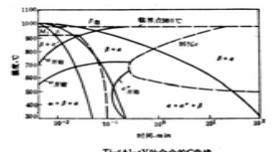
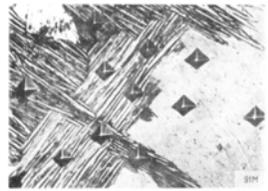
$$M_s = 550 - 350C - 40Mn - 35V - 20Cr - 17Ni - 10Cu$$

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

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。

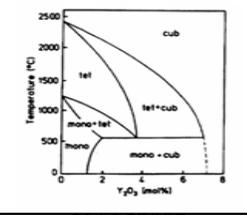
### 有色金属和陶瓷材料中也存在马氏体转变。

• Cu-Zn-Al合金



• 部分稳定的ZrO2陶瓷

单斜结构  $\xrightarrow{1170^\circ C}$  四方结构  $\leftrightarrow$  立方结构  $\xrightarrow{2300^\circ C}$  L  
 $5.56g/cm^3 \quad 6.10g/cm^3$





- 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。

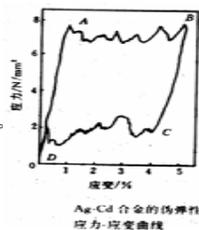
- 而对于Au-Cd合金来说，虽然马氏体晶胚也是突然形成并迅速长大到一定尺寸，但这并不是片的最后尺寸。新相和母相间始终保持共格关系，但由于新相与母相比容不同以及马氏体片的形状改变，新相和母相间产生了弹性变形。这种弹性变形是随着马氏体片的长大而增大的。由于形变未超过弹性极限，若温度继续下降，则因相变驱动力增加，马氏体片又继续长大；反之，当温度升高相变驱动力减小时，马氏体片又会连续收缩而缩小。
- 这是另一形式的马氏体可逆相变，其特点是：其形状变化完全由弹性变形来协调，其平衡是弹性应变能、界面能与化学自由能的平衡。

## 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。

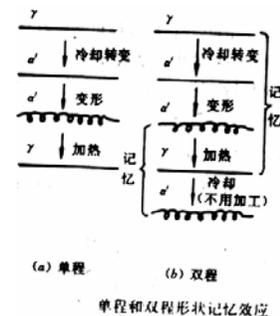
- **伪弹性：**具有热弹性马氏体相变的合金，在Ms点以上，Md点以下施加应力，会诱发马氏体相变，并产生宏观应变，而得到的马氏体为亚稳定相，当应力减少或撤除时，立即发生逆转变，同时宏观应变恢复。这种现象称为伪弹性或相变伪弹性。

- 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

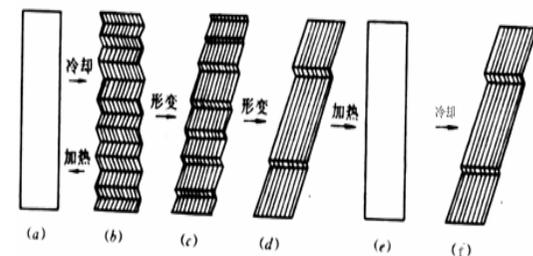


## 三、形状记忆效应

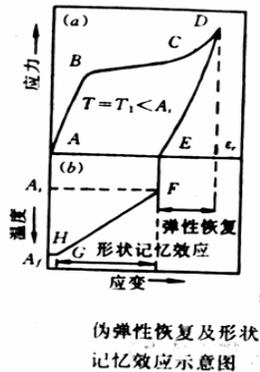
- 形状记忆效应是指发生马氏体相变的合金形变后，被加热到逆相变终了温度以上，使低温的马氏体逆变为高温母相而回复到形变前固有形状，或在随后的冷却过程中，通过内部弹性能的释放又返回到马氏体形状的现象。



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。

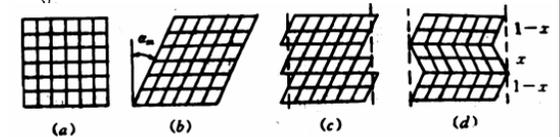


呈现形状记忆效应的合金应具备以下三个条件：

- 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： $A \leftrightarrow M$

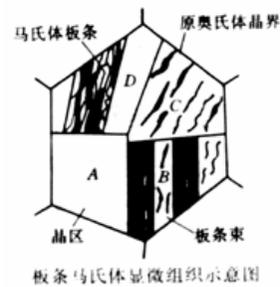
#### § 4-4 马氏体的形貌

- 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。

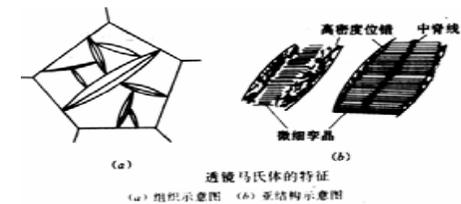
- 右图为板条马氏体结构与位错分布示意图。

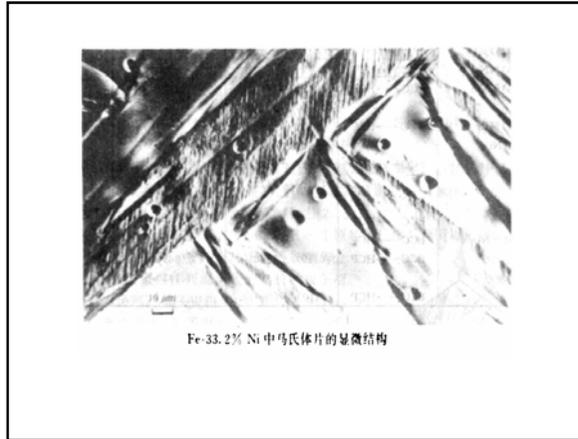
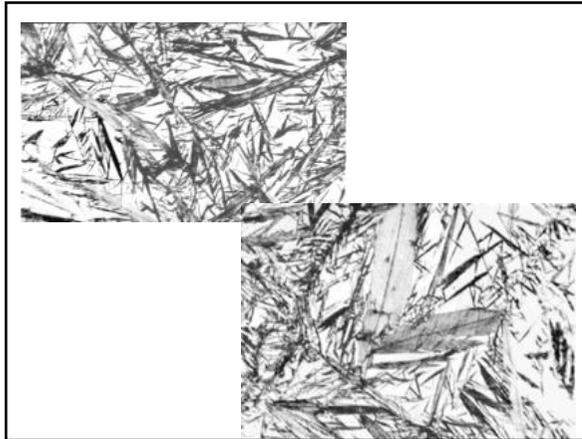


下图为低碳钢的板条马氏体金相组织。



下图是透镜状马氏体（针状）形成及其亚结构（孪晶）





### 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。

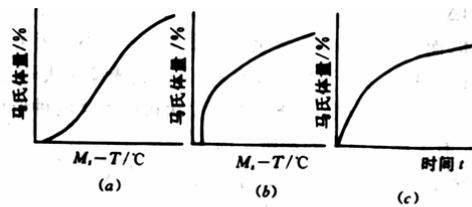
当  $|V \cdot \Delta G_v|$  较大时，将形成透镜状（针叶状、椭球状）（ $c/r$ 较大）；

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

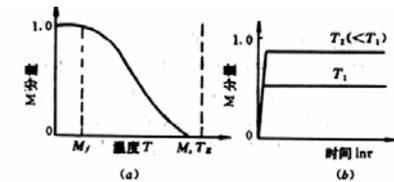
类别	透镜片状马氏体	条板状马氏体
形状	透镜片状	板条状
组织方向	多方向，交叉	单方向，平行
溶质含量	高(高C或Ni>30%)	低(低C或Ni<25%)
转变温度	低(约<200℃)	高(约>200℃)
转变速度	高(约为10 <sup>4</sup> mm/s)	低(约为10 <sup>2</sup> mm/s)
亚结构	孪晶	位错胞块

### 马氏体相变动力学



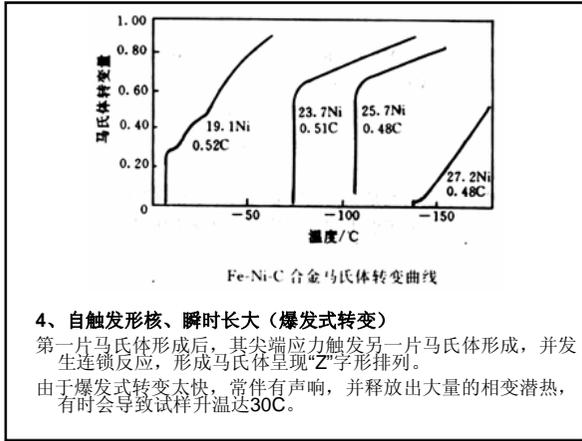
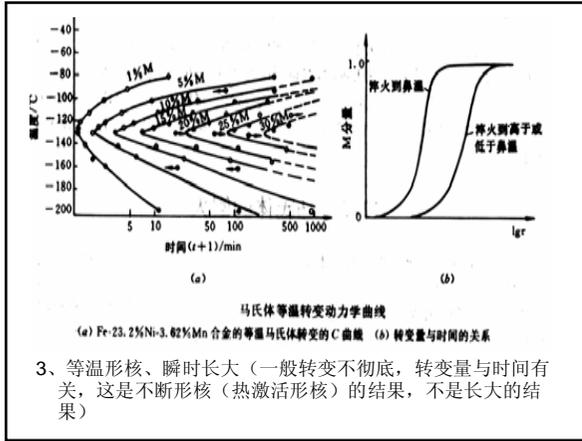
马氏体转变曲线

(a) 变温转变 (b) 爆发转变 (c) 恒温转变



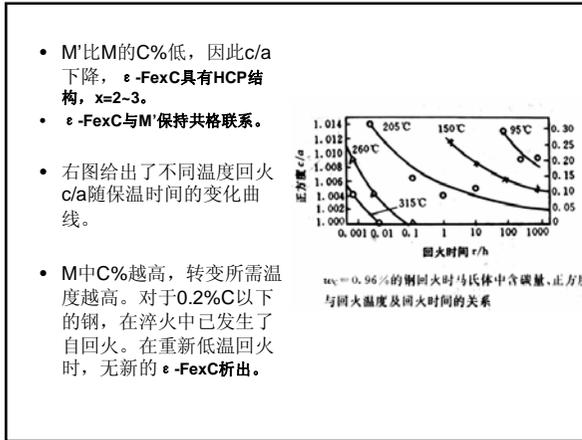
马氏体变温生核、瞬时长大动力学曲线

- 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）



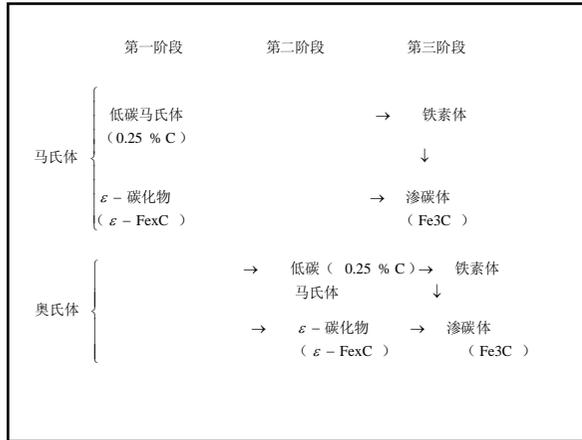
### § 4-5 马氏体的回火

- 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°C
- 得到的组织为： $M_{回} = M' + \epsilon - Fe_3C$



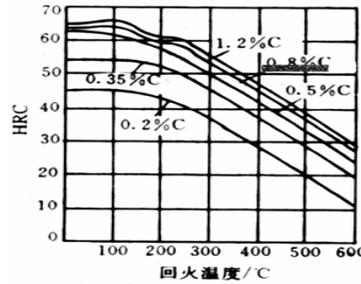
- 2、残余奥氏体的转变
- 回火第二阶段转变。淬火的中、高碳钢中，含有较多的A'，A'在200~300°C范围内回火时，将发生分解，即  
 $A' \rightarrow M_{回}(\alpha'(M') + \epsilon - Fe_3C)$  或  $B_{下}$   
α'与ε-Fe<sub>3</sub>C共格
- 3、碳化物的转变
- 回火第三阶段转变。中温回火。
- 回火温度升高到250~400°C，碳钢中过饱和的C几乎全部脱溶，并形成比ε-Fe<sub>3</sub>C更稳定的碳化物。  
 $\alpha' + \epsilon - Fe_3C \Rightarrow T_{回}(\alpha + Fe_3C)$   
α--保持原M的形状不变，但c%接近平衡。  
Fe<sub>3</sub>C--为细小粒状。
- 中温回火组织称为回火屈氏体。T<sub>回</sub>

- 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°C。
- 回火温度再升高，直到A1温度以下，将发生Fe<sub>3</sub>C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Fe<sub>3</sub>C→粒状Fe<sub>3</sub>C。（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°C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。

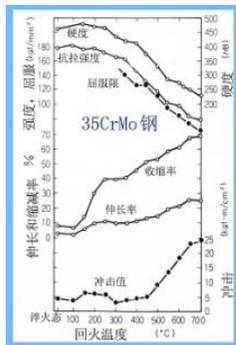


回火温度对各种淬火钢硬度的影响

- 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,  $\sigma_E$ 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 $\chi$ -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

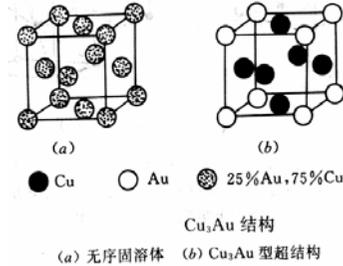
- 或称高温回火脆性。在450~650°C之间出现。但可以通过快冷减轻甚至消除。在产生脆性时,对强度和塑性不产生影响。另一个特点是可逆性:(1)在脆性温度范围回火,可反复产生或消除(快冷消除、慢冷形成);(2)高温(>脆化温度)消失后,再在脆化温度回火,又会产生脆性。
- 第二类回火脆性的影响因素: **Sb, Sn, P, Mn, Cr**在原奥氏体晶界偏聚是产生第二类回火脆性的主要因素。
- (1)当C%达到一定值,才产生回火脆性;
- (2)Mn、Cr、P、As、Sb促进脆性(晶界偏聚);
- (3)Mo、W能减小回火脆性;
- (4)奥氏体化温度升高,奥氏体晶粒尺寸变大,脆性增加。(晶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

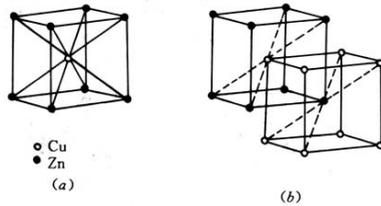
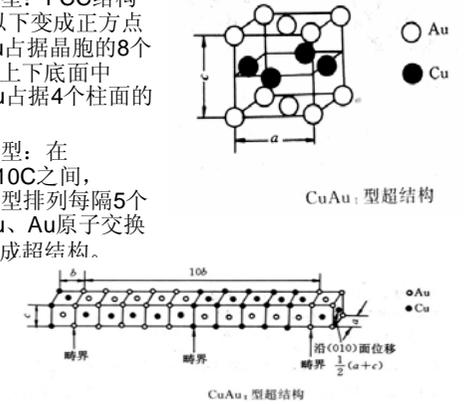
- 温度升高，熵对自由焓的贡献加强，达到某个临界温度以上，则混乱无序分布的固溶体将比有序固溶体更为稳定，有序固溶体小时变为无序固溶体。
- 有序固溶体在X-ray衍射图上会出现附加线条，称为超结构线，所以有序固溶体又称为超结构或超点阵。
- 各个有序区之间的原子排列位置恰好相反，每一个区域称为有序畴或反相畴，其界面称为畴界或反相畴界。

### 常见的一些有序结构和有序固溶体



- $\text{Cu}_3\text{Au}$ 型: FCC结构, 390C以下, Cu占据六个面心, Au占据八个顶点。

- $\text{CuAu}_1$ 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。
- $\text{CuAu}_2$ 型: 在 385~410C之间,  $\text{CuAu}_1$ 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)  $\text{CuZn}$  有序化后由体心立方点阵变为两个穿插的简单立方点阵

- $\text{CuZn}$ 型: BCC结构, 470C以下 $\beta$ 黄铜  $\text{CuZn}$ 形成有序固溶体, Cu占据体心, Zn占据晶格节点。