

第四章

固态相变

《材料科学基础》第八章

第四章第一节

固态相变总论

《材料科学基础》第八章 第一节

固态相变的定义：

固体材料的组织、结构在温度、压力、成分改变时所发生的转变统称为固态相变。

一、固态相变的特点

大多数固态相变是通过形核和长大完成的，驱动力同样是新相和母相的自由焓之差。
阻力：界面能和应变能

1. 相界面

- (1) 共格界面
- (2) 半共格界面
- (3) 非共格界面

2. 界面能

界面能依共格界面、半共格界面和非共格界面的顺序递增。

3. 应变能

共格应变能
体积应变能

4. 取向关系

界面结构为共格或半共格时，新相与母相之间必须存在一定的晶体学取向关系，反之不成立。

5. 惯习面

6. 晶体缺陷

新相极易在缺陷处非均匀形核

二、固态相变的分类

1. 按热力学分类

一级相变和二级相变

一级相变：

由 α 相转变为 β 相时， $G^\alpha = G^\beta$ ， $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ ，但自由焓的一阶偏导数不相等，称为一级相变。

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial T}\right)_p \quad \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial p}\right)_T$$

因为 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

所以 $S^\alpha \neq S^\beta, \quad V^\alpha \neq V^\beta$

一级相变有体积和熵的突变，

$$\Delta V \neq 0, \quad \Delta S \neq 0$$

二级相变：

若相变时， $G^{\alpha} = G^{\beta}$ ， $\mu^{\alpha}_i = \mu^{\beta}_i$ ，并且自由焓的一阶偏导数也相等，但自由焓的二阶偏导数不相等，称为二级相变。

$$\left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial G^{\beta}}{\partial T} \right)_p \quad \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial G^{\beta}}{\partial p} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial T^2}\right)_p \neq \left(\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial T^2}\right)_p \quad \left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial p^2}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial p^2}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial T \partial p}\right) \neq \left(\frac{\partial^2 G^\beta}{\partial T \partial p}\right)$$

由于

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = \left(-\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -\frac{c_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = -V\beta \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right) = V\alpha$$

其中 β 为材料的压缩系数， α 为材料的热膨胀系数

二级相变时无体积效应和热效应，材料的压缩系数、热膨胀系数及比定压热容均有突变。

磁性转变、有序—无序转变多为二级相变。

2. 按原子迁移情况分类

扩散型相变，非扩散型相变

扩散型相变

脱溶沉淀、调幅分解、共析转变等

非扩散型相变

原子（或离子）仅作有规则的迁移使点阵发生改组。

马氏体转变

固态相变不一定都属于单纯的扩散型或非扩散型。 见表8—1

3. 按相变方式分类

有核相变和无核相变

无核相变

通过扩散偏聚的方式进行的相变，为无核相变。

调幅分解

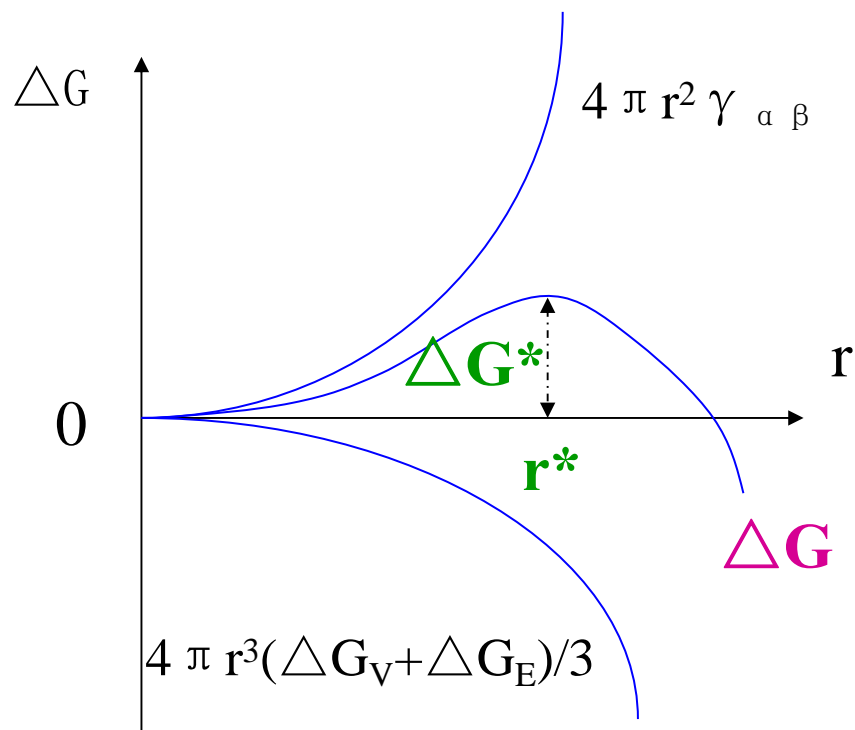
三、固态相变的形核

1. 均匀形核

形成半径为 r 的球形晶核时，系统自由焓的变化为：

$$\begin{aligned}\Delta G &= (4\pi/3)r^3\Delta G_V + 4\pi r^2\gamma_{\alpha\beta} \\ &\quad + (4\pi/3)r^3\Delta G_E \\ &= (4\pi/3)r^3(\Delta G_V + \Delta G_E) + 4\pi r^2\gamma_{\alpha\beta}\end{aligned}$$

ΔG 与 r 的关系曲线



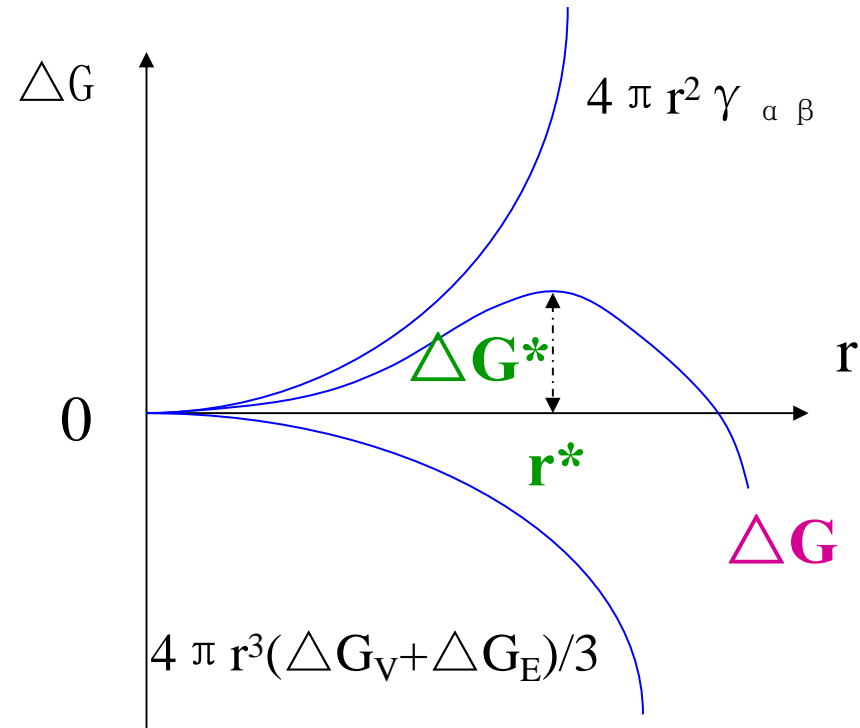
ΔG 在 $r=r^*$ 时达到极大值，这里

$$r^* = -2\gamma_{\alpha\beta} / (\Delta G_V + \Delta G_E)$$

形成临界晶核必须
首先克服形核势垒
 ΔG^* ， ΔG^* 称为
临界晶核的形核功

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{\alpha\beta}^3}{(\Delta G_V + \Delta G_E)^2}$$

$\gamma_{\alpha\beta}$ 、 ΔG_E 减小，
均可降低 ΔG^* ，有
利于新相形核。



临界形核功和临界晶核半径

形核率与临界晶核的形核功、相变温度之间的
函数关系：

$$I = \eta N \exp(-\Delta G^*/kT)$$

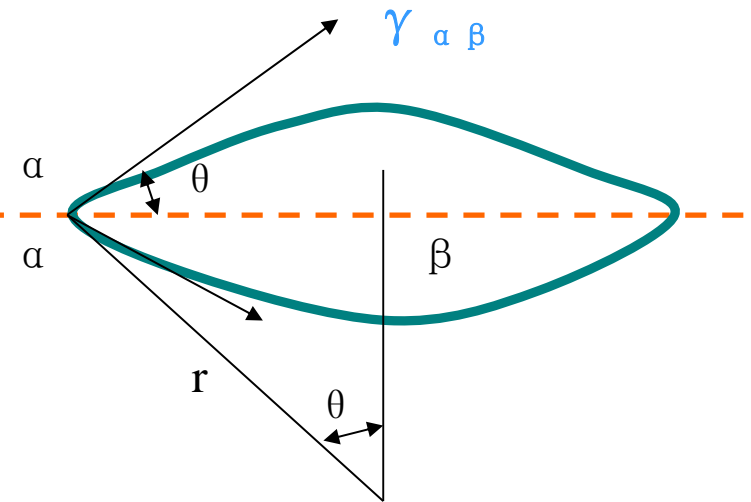
二、非均匀形核

非均匀形核通常是固态相变的主要形核方式。

(1) 晶界形核

设 α 为母相， β 为新相，
两相邻 α 晶粒间界面能为 $\gamma_{\alpha\alpha}$ ， $\alpha-\beta$ 界面为非共格界面，界面能为 $\gamma_{\alpha\beta}$ 。
球面半径为 r ，界面形核时
自由焓的变化为：

$$\Delta G = V\Delta G_V + A_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha}\gamma_{\alpha\alpha} + V\Delta G_E$$



界面形核示意图

推导出：

$$r^* = -2 \gamma_{\alpha\beta} / (\Delta G_V + \Delta G_E)$$

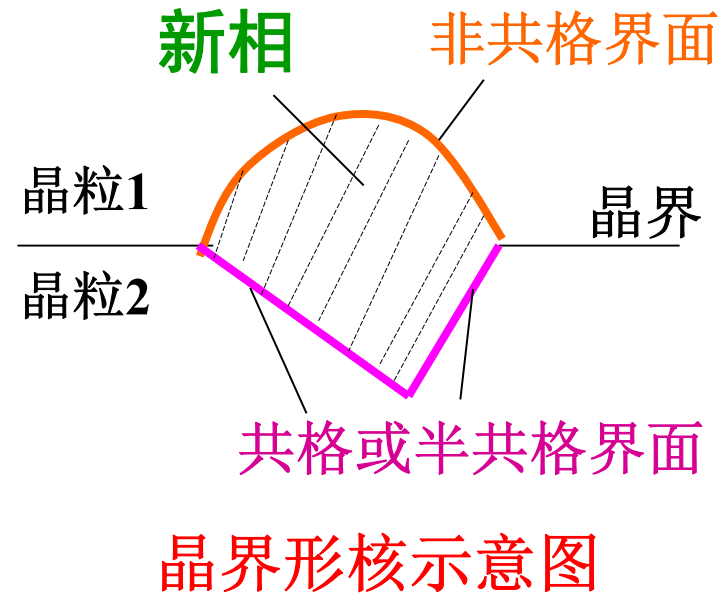
$$\Delta G^*_{\text{非}} = \Delta G^*_{\text{均}} f(\theta)$$

$f(\theta)$ 是形状因子

非均匀形核时，临界晶核半径 r^* 与晶界的存在无关，但形核功 ΔG^* 取决于 θ ， $\theta = 0^\circ$ 时 ΔG 降为0， $\theta = 90^\circ$ 时， $\Delta G^*_{\text{非}} = \Delta G^*_{\text{均}}$ 。在界棱或界隅处形核还可以进一步降低形核势垒。

晶核最易在界隅形成，其次在界棱，最后是界面。

只有晶界两侧界面都不共格时，晶核才类似球形。通常新相在大角度晶界形核时，一侧可能与母相具有一定的取向关系形成平直的共格或半共格界面，以降低界面能、减少形核功；另一侧必为非共格界面，为减少相界面面积，故呈球冠状。



(2) 沿位错形核

四、晶核的长大

1. 晶核长大的方式

“平民式”散漫无序位移
“军队式”有序位移

非协同型长大
协同型长大

2. 晶核长大类型

- 成分不变协同型长大
- 成分不变非协同型长大
- 成分改变协同型长大
- 成分改变非协同型长大

前两类无需溶质原子扩散，长大速度仅与界面点阵重构过程有关，故晶核长大速度很快。

3. 晶核长大控制因素

对于冷却过程中发生的相变，当相变温度较高时原子扩散速率较快，但过冷度和相变驱动力较小，晶核长大速率的控制因素是相变驱动力；相变温度较低时，过冷度和相变驱动力较大，原子的扩散速率将成为晶核长大的控制因素。

<1>受界面过程控制的晶核长大

过冷度较小时，新相长大速率 u 与驱动力 ΔG 成正比；过冷度较大时，长大速率随温度下降而单调下降。

<2>受扩散控制的晶核长大

β 相半径 r 随时间 τ 按抛物线规律长大。

五、固态相变动力学

固态相变速率决定于新相的形成速率和长大速率。

1. 动力学方程（给定温度下的等温转变）

均匀形核的形核率及受点阵重构控制的长大速率在恒温转变时均为常数，这类相变的动力学可用Johnson-Mehl方程描述：

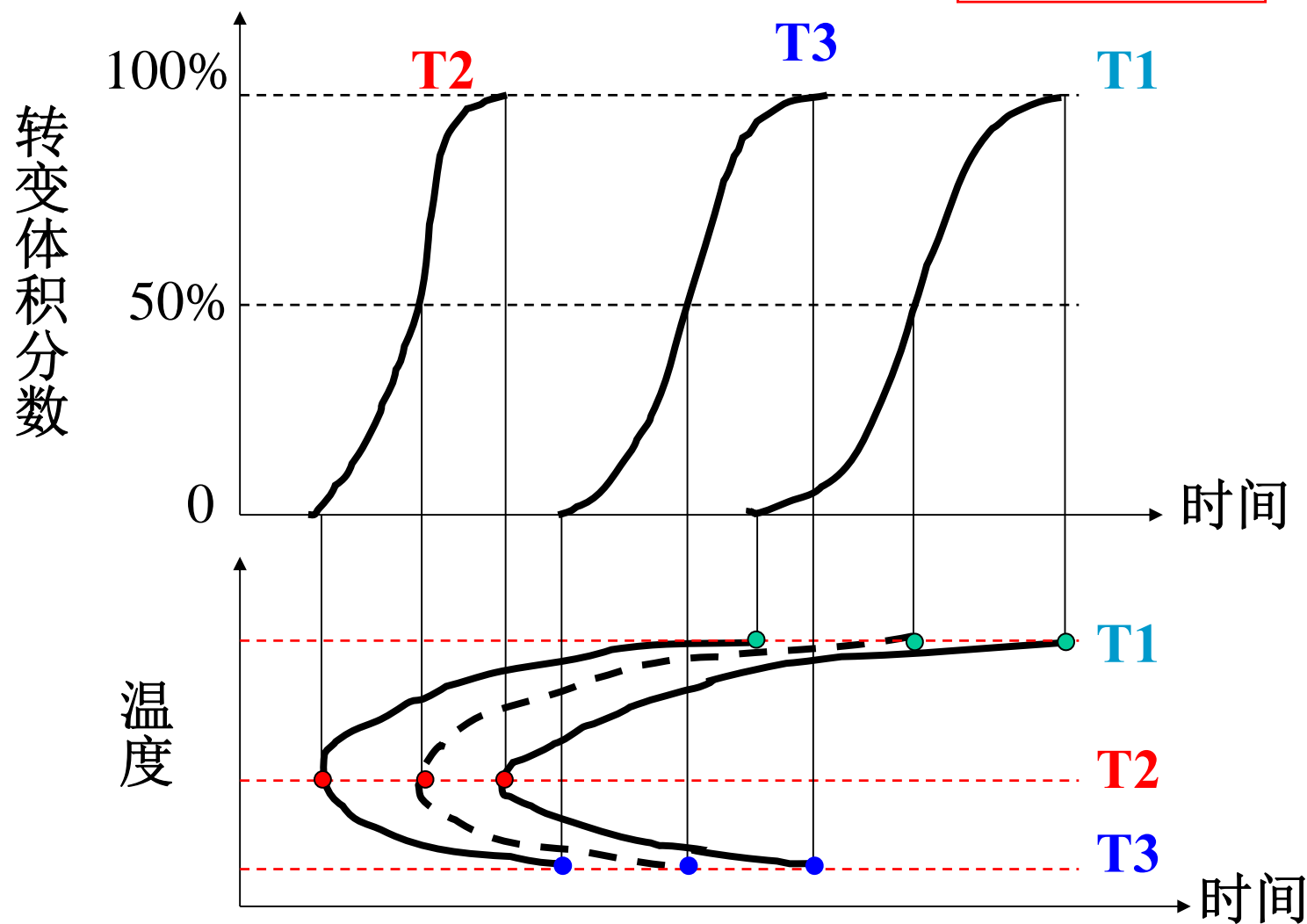
$$f(\tau) = 1 - \exp(-K I u^3 \tau^4 / 4)$$

非均匀形核的形核率及受扩散控制的长大速率随时间而变化，此类相变的动力学用Avrami方程描述：

$$f(\tau) = 1 - \exp(-B \tau^n)$$

2. 等温转变动力学图

$$T_1 > T_2 > T_3$$



通常取 $f=0.05$ 的时间($\tau_{0.05}$)为转变开始时间, 取 $f=0.95$ 的时间($\tau_{0.95}$)为转变终止时间。以纵坐标为温度, 横坐标为时间, 作 $\tau_{0.05}-T$ 及 $\tau_{0.95}-T$ 曲线便可得到等温转变动力学图, 也称TTT图。

由TTT图, 当温度较高时(如 T_1), 扩散速度快, 但相变驱动力小, 转变速度较慢; 当温度较低时(如 T_3), 相变驱动力大, 但扩散速度慢, 转变速度也较小; 而在中间温度(如 T_2)时, 相变驱动力和扩散速度都较大, 转变速度最快。

C曲线的鼻子温度

第四章第二节

成分保持不变的相变

《材料科学基础》 第八章第二节

固态相变

一、多型性转变

同素异构转变

二、块状转变

三、有序—无序转变

有序化判据为 固溶体中原子混合能参量 E_m

$$E_m = E_{AB} - (E_{AA} + E_{BB})/2 < 0$$

1. 有序度参量

(1) 长程有序

定义长程有序度 ω 在完全有序时等于1，在完全无序时等于0。如果合金的成分为m:n，则：

$$\omega = \frac{p_{\alpha} - x_A}{1 - x_A} = \frac{p_{\beta} - x_B}{1 - x_B}$$

式中： $x_A = m / (m+n)$ ， $x_B = n / (m+n)$ ； p_{α} 为A原子在 α 点阵中出现的几率， p_{β} 为B原子在 β 点阵中出现的几率。

(2) 短程有序

在一个A原子的周围出现B原子的几率为 q ，短程有序度 σ 对于 A_mB_n 型合金有

$$\sigma = (q - q_u) / (q_m - q_u)$$

q_u 为完全无序时的 q ， q_m 为最大有序时的 q 。

长程有序(10^4 原子范围)的固溶体称为超结构或超点阵。

要获得完全长程有序结构，则仅限于特定的化学成分比，例如 AB 、 A_3B 等，但为S.S。

2. 有序化过程

有序化过程需要原子的迁移，有序化不引起宏观的成分改变，仅仅是邻近亚点阵上原子的换位。

3. 有序强化

第四章第三节

过饱和固溶体的分解

《材料科学基础》 第八章第三节

概述

过饱和固溶体、溶解度

固溶处理

时效：过饱和固溶体在室温或较高温度保留一段时间，有第二相从基体中析出的过程。

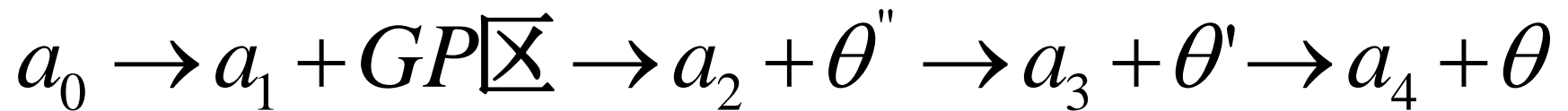
一、脱溶沉淀过程

脱溶沉淀过程受溶质扩散控制，在沉淀过程中可能形成一系列介稳定相（过渡相）。

Al-Cu合金

室温平衡组织为： $\alpha + \theta$ (Al_2Cu)

$\alpha \rightarrow \alpha + \theta$ 的实际过程要经过形成三个中间相来完成，在较低的温度下时效的脱溶沉淀顺序为：



(1) GP区

GP区是溶质原子(Cu)偏聚区，在{100}面上偏聚。此区内晶体结构与基体相同并**与基体共格，无明显界面**。

GP区是1938年Guinier和Preston各自独立用X射线衍射发现的，故称GP区。

(2) θ'' 相

随着时效时间的延长，将形成介稳相 θ'' ，成分接近于 Al_2Cu ，正方点阵。 θ'' 可能是GP区溶解再析出形成，亦可由GP区转化。呈盘状，与母相有一定取向关系。这种盘状共格沉淀物在基体内产生**较大弹性应变**，可使合金明显强化。

(3) θ' 相

随着时效温度的升高和时间的延长，将析出介稳相 θ' 。成分近似 Al_2Cu ，正方点阵，但轴比 c/a 相对于 θ'' 下降，与基体的界面为半共格关系。

(4) θ 相

经更高温度或更长时间的时效，将析出平衡相 θ ，成分为 Al_2Cu ，正方点阵，轴比 c/a 相对于 θ' 又下降。与基体非共格，界面能较高。

时效过程中，最大强化效果是在 θ'' 析出阶段，当 θ' 大量形成时，硬度开始下降，称为过时效。

回归现象：

时效强化后的Al—Cu合金，加热到稍高温，短时保温再迅速冷却，时效硬化效果基本消失，硬度和塑性基本恢复到固溶处理状态，称为回归。实质是GP区和 θ'' 的加热回溶。

二、沉淀方式

1. 连续沉淀

沉淀过程中邻近沉淀物的母相溶质浓度连续变化。多呈针状或条状，相互按一定交角分布。

2. 不连续沉淀

从过饱和固溶体中同时形成饱和的 α 固溶体与 β 相，两相耦合生长。饱和的 α 相和母相之间溶质浓度不连续。不连续沉淀物通常在界面形核。

三、沉淀强化机制

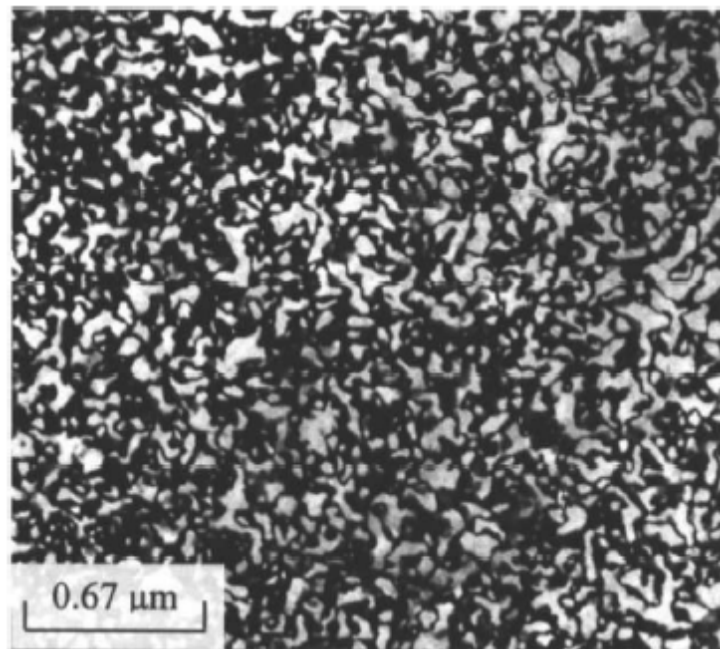
通过热处理实现的强化，称为沉淀强化、析出硬化或时效硬化；通过粉末烧结实现的强化，称为弥散强化、颗粒强化。本质上都是由于分散性颗粒与位错交互作用而产生的强化。

机制：

1. 切过机制
2. 绕过机制

四、调幅分解

分解时无形核阶段，是通过自发的成分涨落，通过上坡扩散是溶质成分的波幅不断增加，分解成结构均与母相相同，但成分不同的两种固溶体。



1. 热力学条件

非稳态区内，任何微量的成分起伏都会使系统的自由焓下降，意味着位于失稳分解线以内（非稳态区）的固溶体发生分解不存在热力学势垒，无需形核便会以调幅分解的方式使成分波幅不断增大。

位于失稳分界线之外（介稳态区）的固溶体，成分的微量起伏都会引起系统自由焓的上升，因而不能发生调幅分解。

2. 调幅结构与材料性能

在许多合金（如Al基、Ni基、Cu基和Fe基合金等）和玻璃系观察到了调幅分解。

将硬磁合金放在磁场中进行调幅分解处理，可获得方向性较强的调幅结构，使合金的硬磁性能提高。

第四章第四节

钢在加热时的转变及共析转变

《材料科学基础》 第八章第四节

固态相变

钢在加热时的转变

补充内容

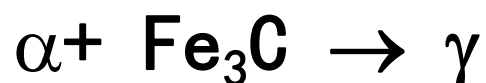
一、铁碳相图和临界点

加热时的临界点: Ac_1 , Ac_3 , Ac_{cm}

冷却时的临界点: Ar_1 , Ar_3 , Ar_{cm}

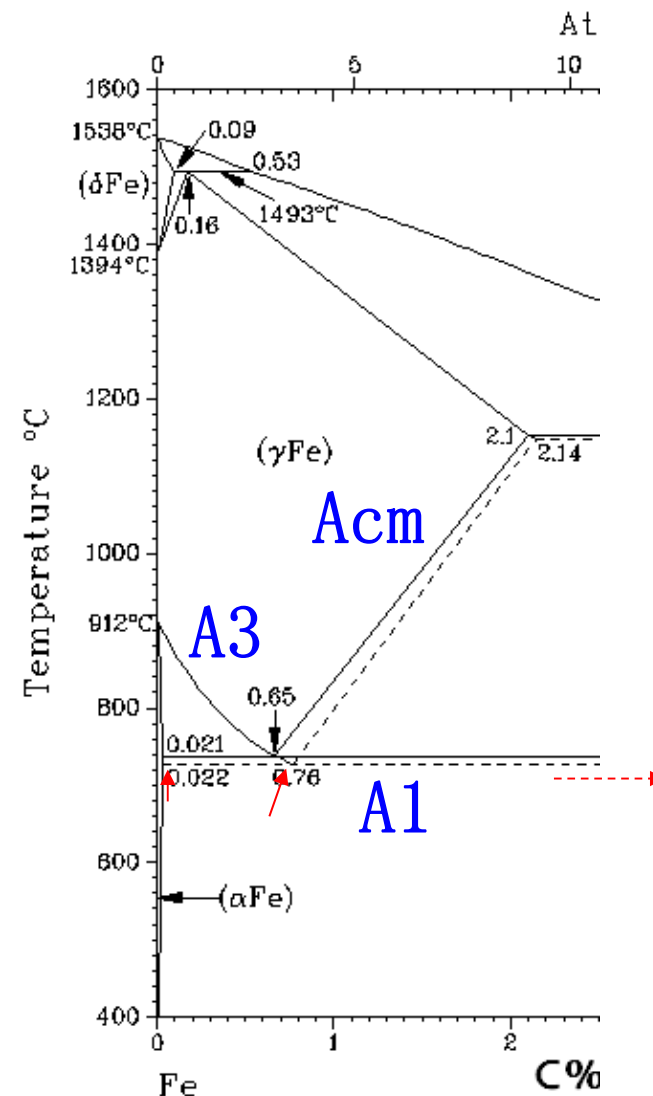
二、奥氏体的形成（奥氏体化）

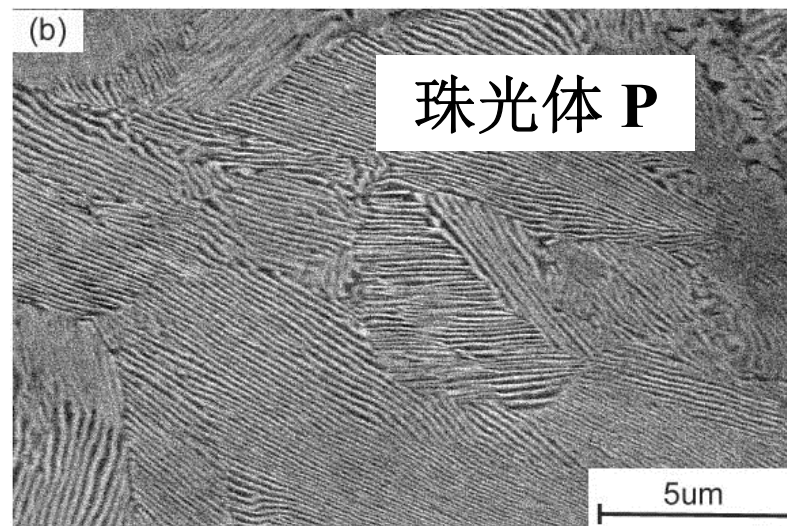
1. 共析钢的奥氏体化



各相成分

各相结构

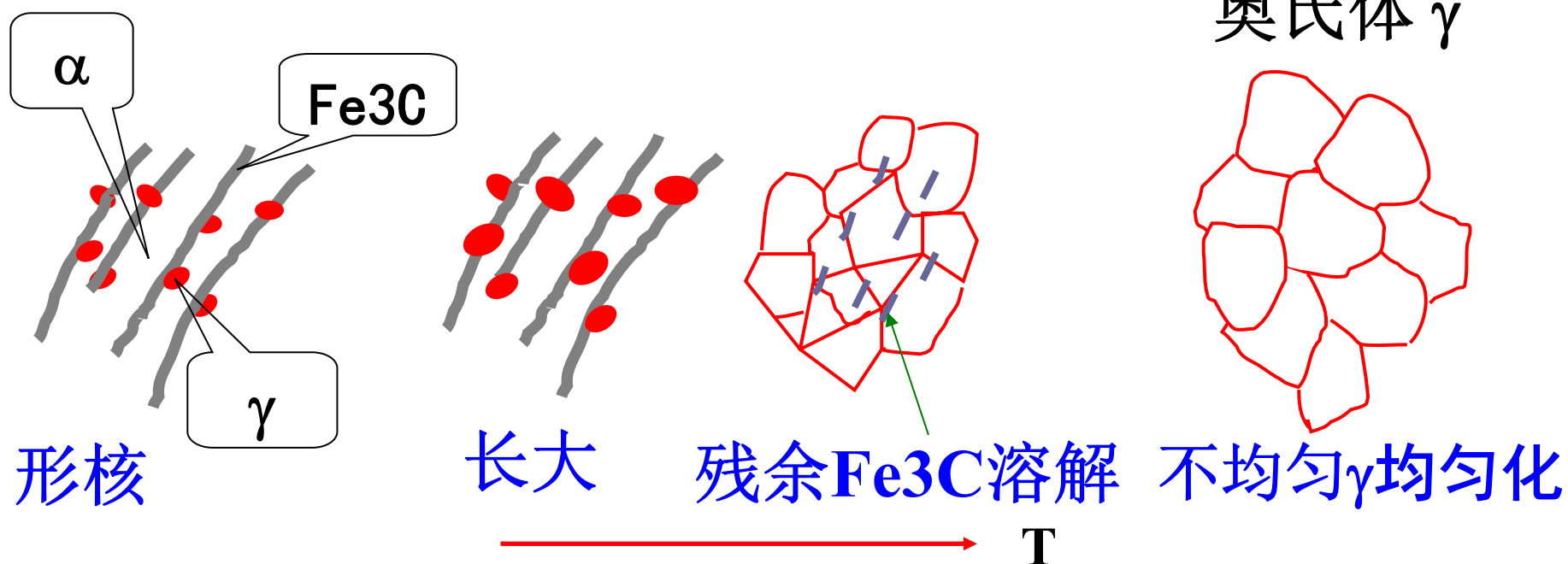




珠光体 P



奥氏体 γ



奥氏体化的过程是 α/γ 界面向 α 内、 $\text{Fe}_3\text{C}/\gamma$ 界面向 Fe_3C 内移动的过程。由长大速度决定，铁素体总是先消失。当残余 Fe_3C 全部溶解后， γ 达到P成分。 Fe_3C 刚消失时，C浓度不均匀，经过一段时间扩散后，达到成分均匀分布的 γ 相。

2. 非共析钢的奥氏体化

亚共析钢 ($P + \alpha$)

过共析钢 ($P + Fe_3C_{II}$)

(1) $P \rightarrow \gamma$

(2) 先共析相奥氏体化

3. 奥氏体化影响因素

(1)合金元素

第一点：改变奥氏体化温度

扩大 γ 区的元素，如Ni, Mn, 降低奥氏体化温度；
缩小 γ 区的元素，如Cr, Ti, Si, 提高奥氏体化温度

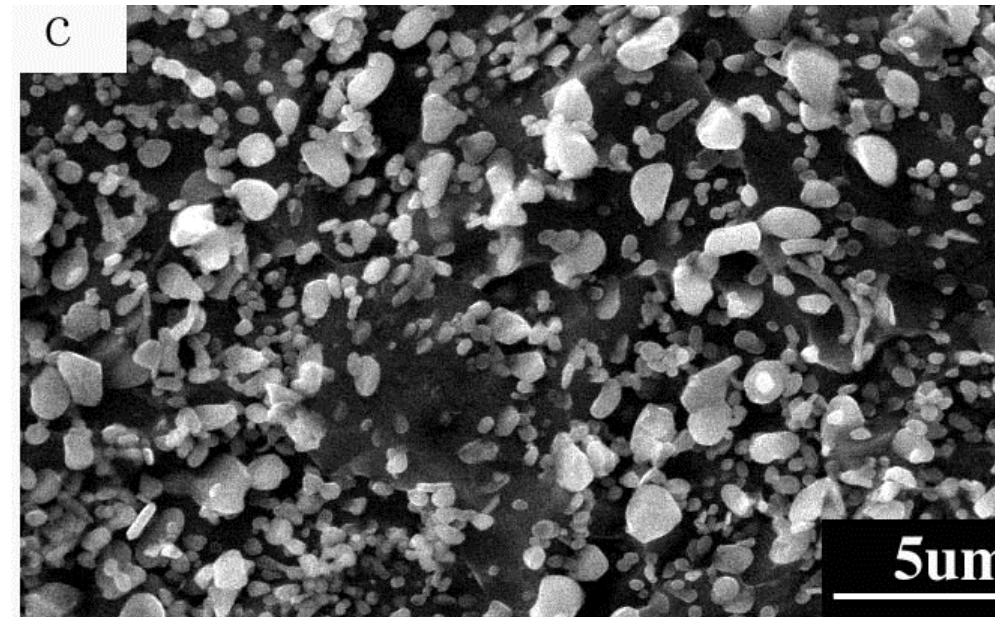
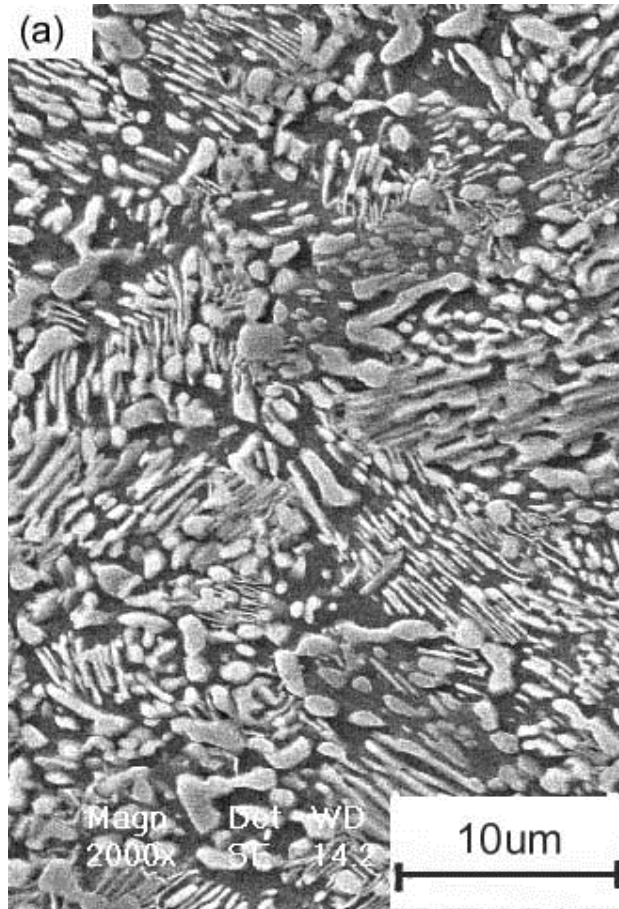
第二点:

Cr, Mo, W, V, Ti等C化物形成元素, ↓
C的扩散速度, ↓奥氏体化速率

Co, Ni等非C化物形成元素, ↑ C的扩散速
度, ↑奥氏体化速率

(2)原始组织

碳化物越弥散分布， Fe_3C 与 α 界面数目越多，C扩散距离越小，奥氏体化越快；
若为球状碳化物，奥氏体化速度最慢



奥氏体化温度需高些

二、奥氏体晶粒

1. 奥氏体晶粒度 (N)

$n=2^{N-1}$ n 为100倍下每平方英寸内晶粒数目

N 最大为8级，1级最粗，8级最细

晶粒度对照卡片

2. 奥氏体晶粒影响因素

(1) 加热温度和时间

(2) 加热速度

(3) 合金元素（碳化物形成元素）

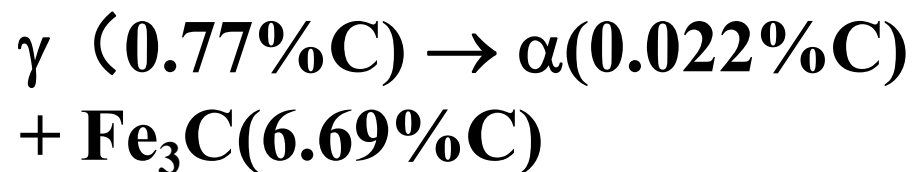
第四章第四节

共析转变

《材料科学基础》 第八章第四节

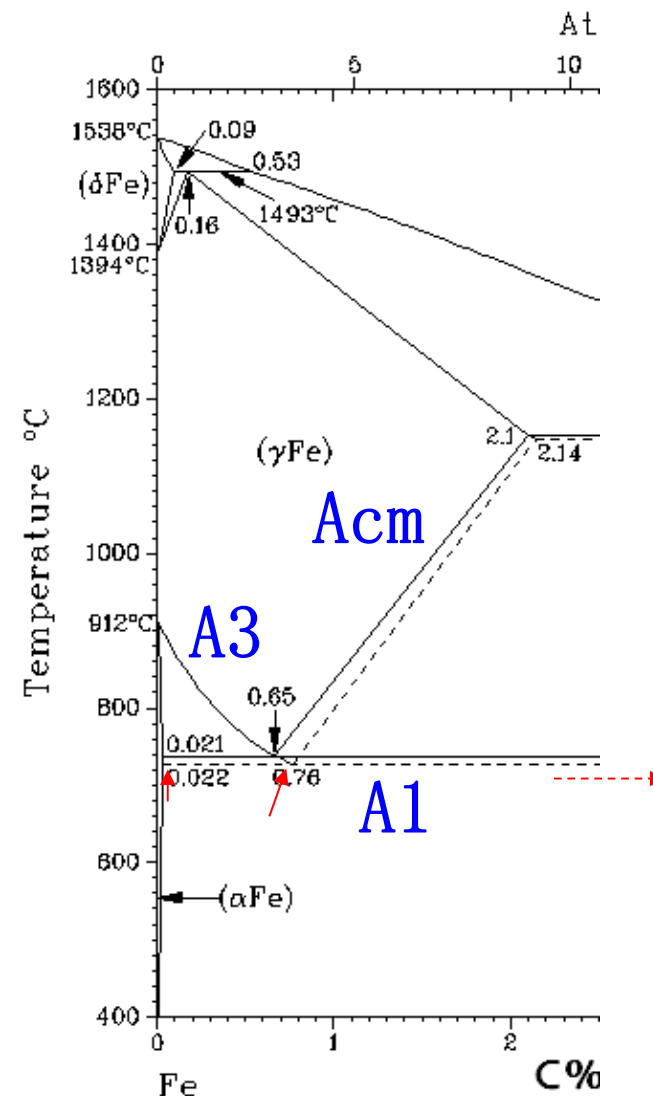
固态相变

共析转变是奥氏体冷却到**A1**
(**Ar1**) 以下发生的相变

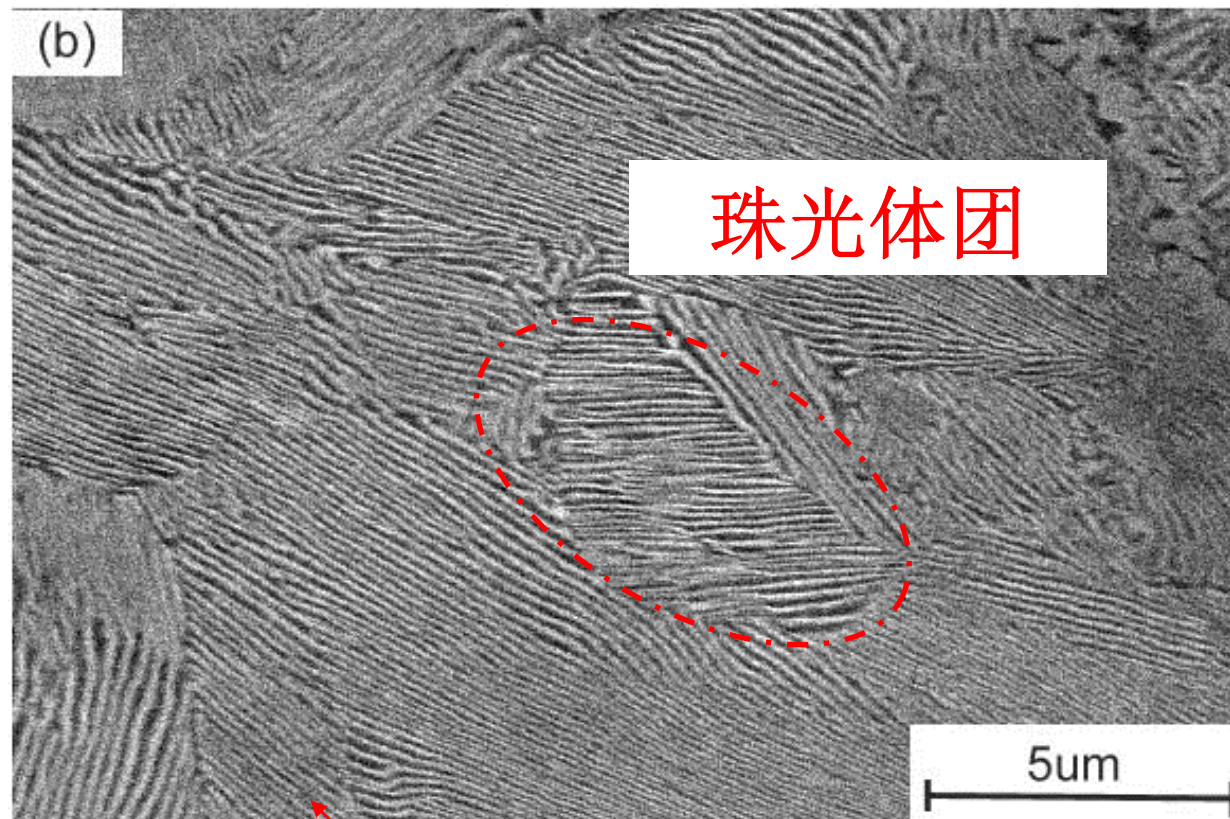


P为 α 和 Fe_3C 成交替分布的
片层状组织

P转变包含两个过程：**C**的扩
散和晶体点阵重构



珠光体 P



索氏体

650—600°C
下形成，片
间距 400—
200nm

屈氏体

600—500°C
下形成，片
间距 <200nm

一、珠光体的形成

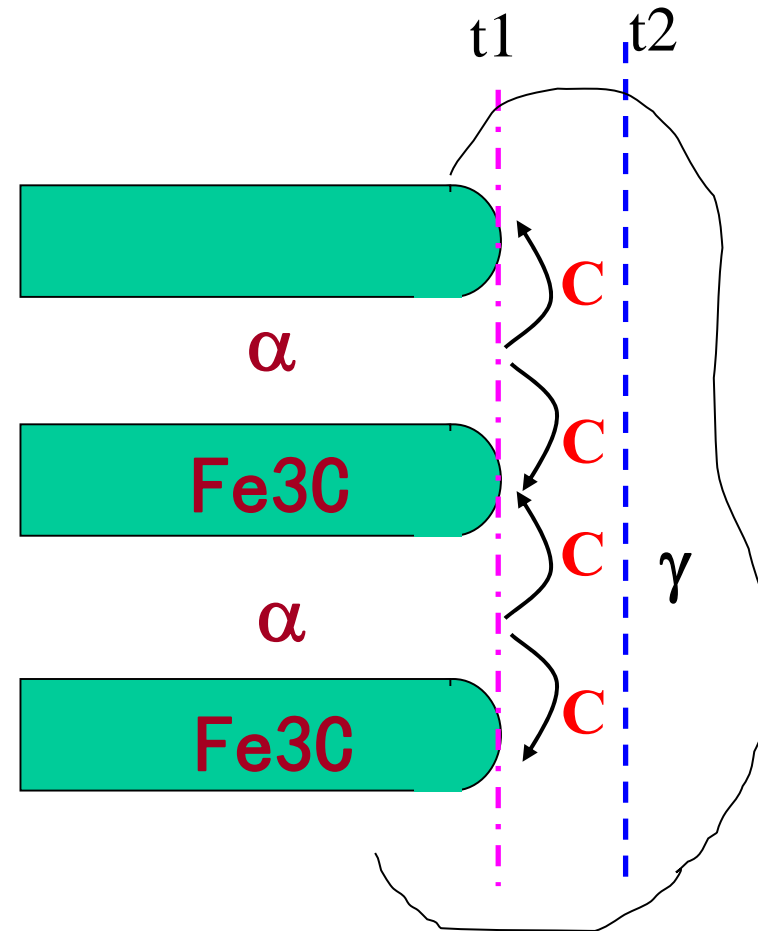
1. 形核

几乎都是晶界形核，非均匀形核

晶界处常富碳， Fe_3C 优先形核，消耗C，贫C区又促进 α 形核，由此构成P核心。

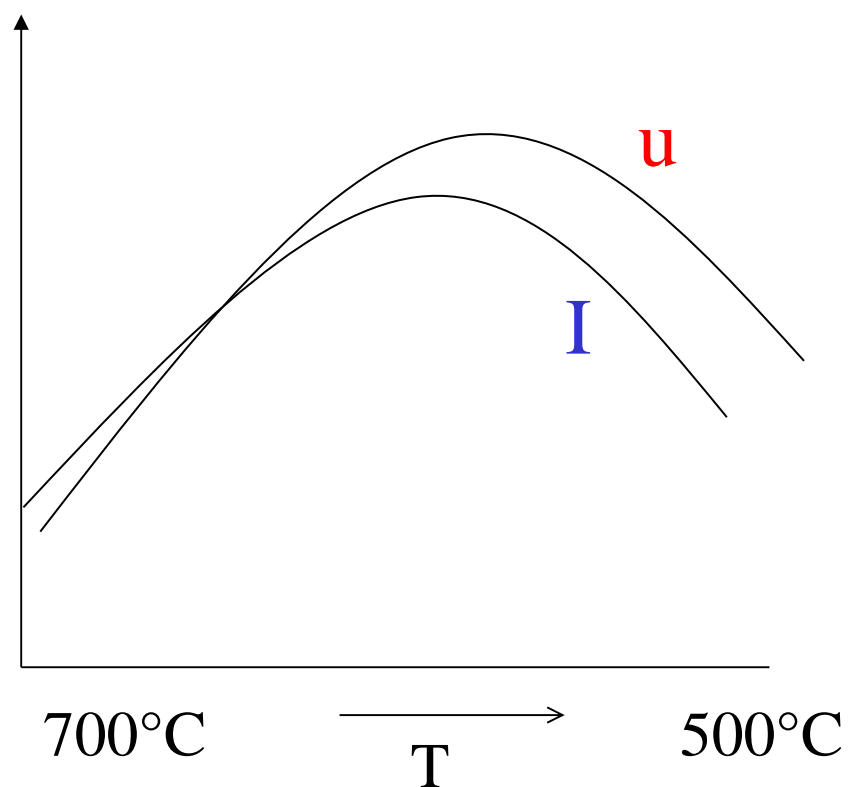
在一个珠光体团中， α 和 Fe_3C 之间存在一定晶体学取向关系。

2. 长大

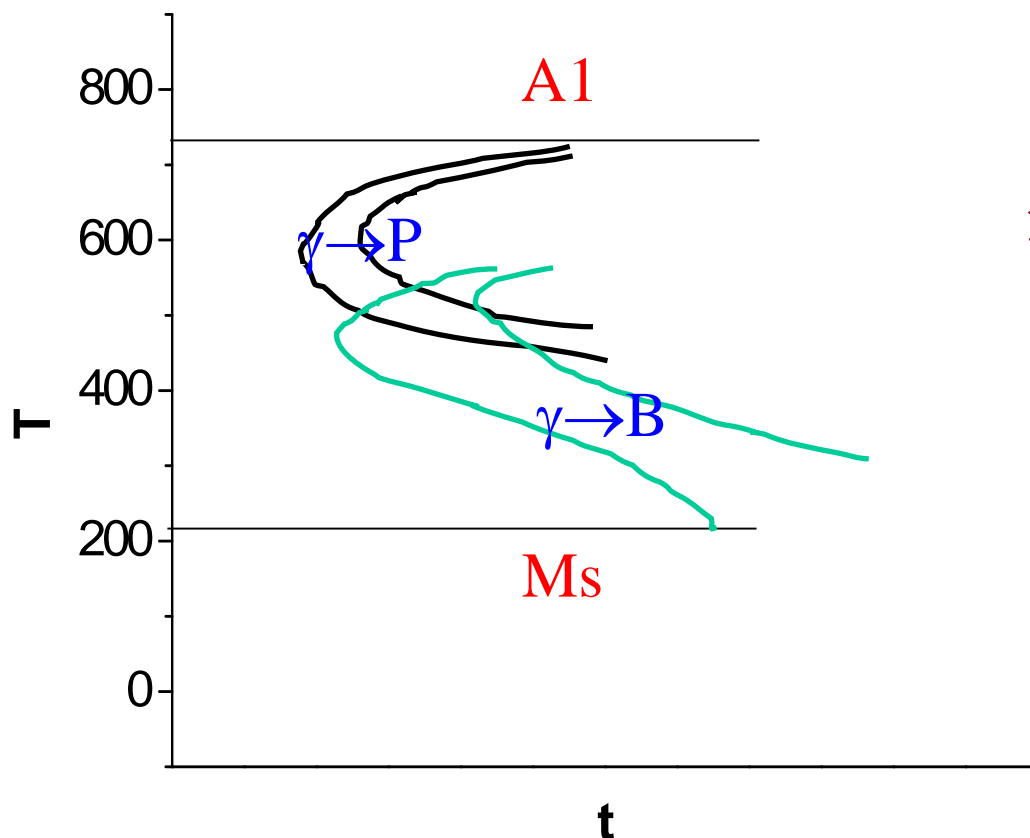


二、共析转变动力学

1. 形核率 I 和长大速率 u



2. 共析转变动力学图



共析转变特点:

- (1) 孕育期
- (2) 转变最快温度和时间的

三、先共析转变和伪共析转变

先共析转变

亚共析钢或过共析钢分别降温到 A_{r3} 和 $A_{r_{cm}}$ 以下温度时发生先共析相的析出。

伪共析转变

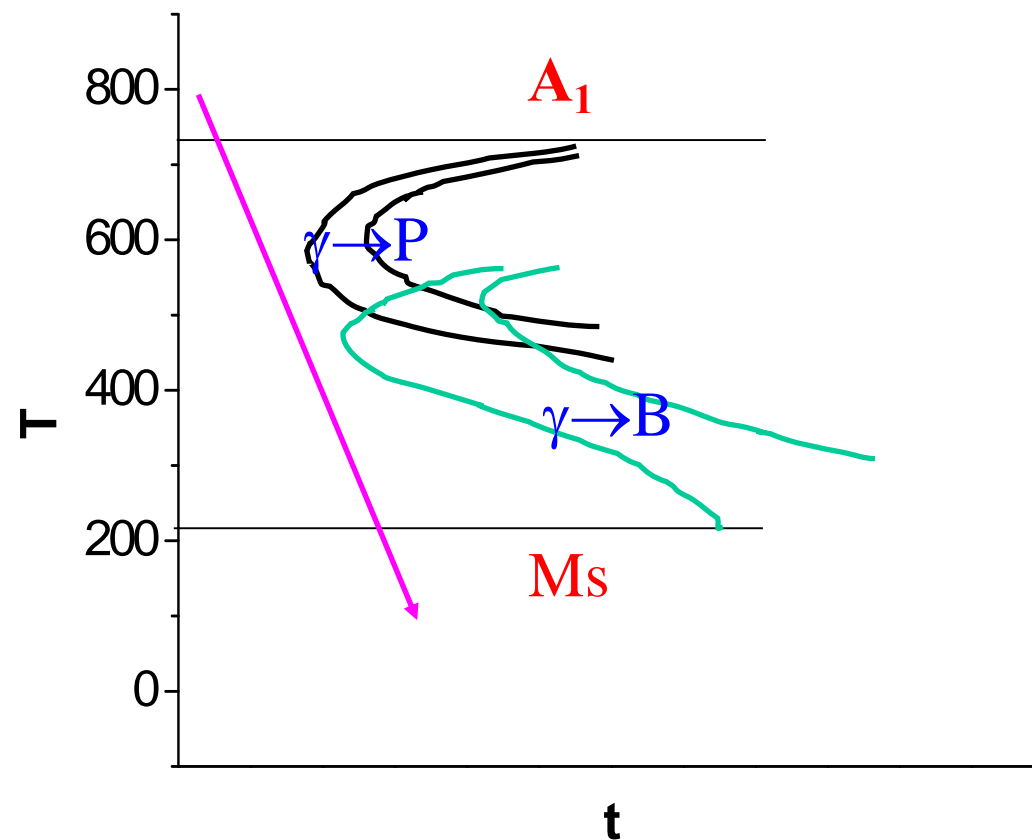
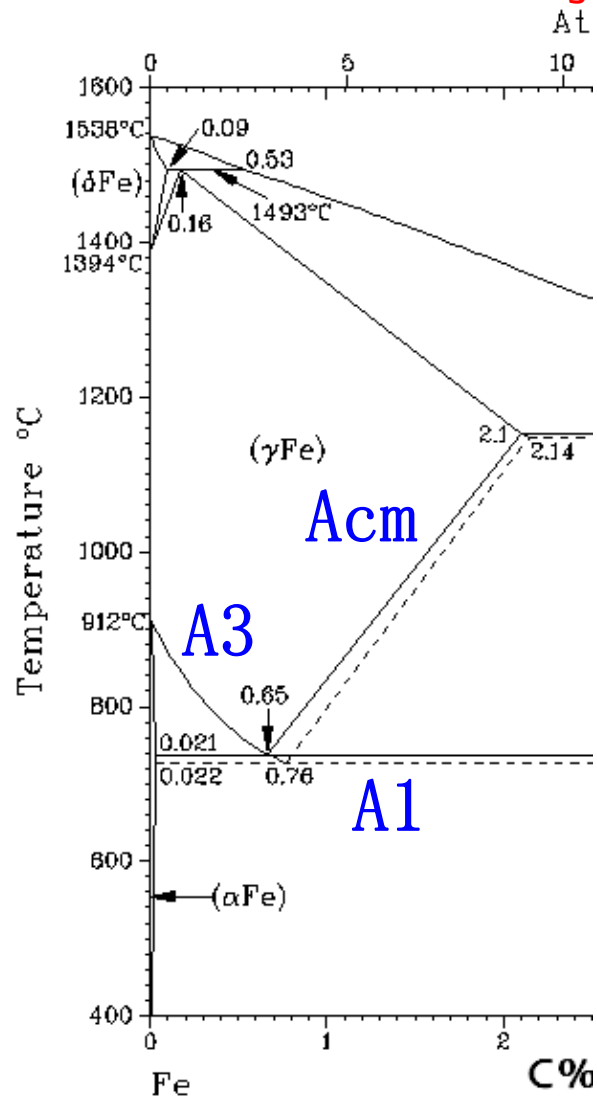
亚共析钢或过共析钢从奥氏体状态快速冷却到 A_{r1} 温度以下，先共析相来不及析出，奥氏体直接转变伪铁素体和渗碳体。

第四章第五节

马氏体转变

《材料科学基础》第八章第五节

固态相变



由马氏体型转变得到的生成相统称为
“马氏体”

一、马氏体转变的基本特征

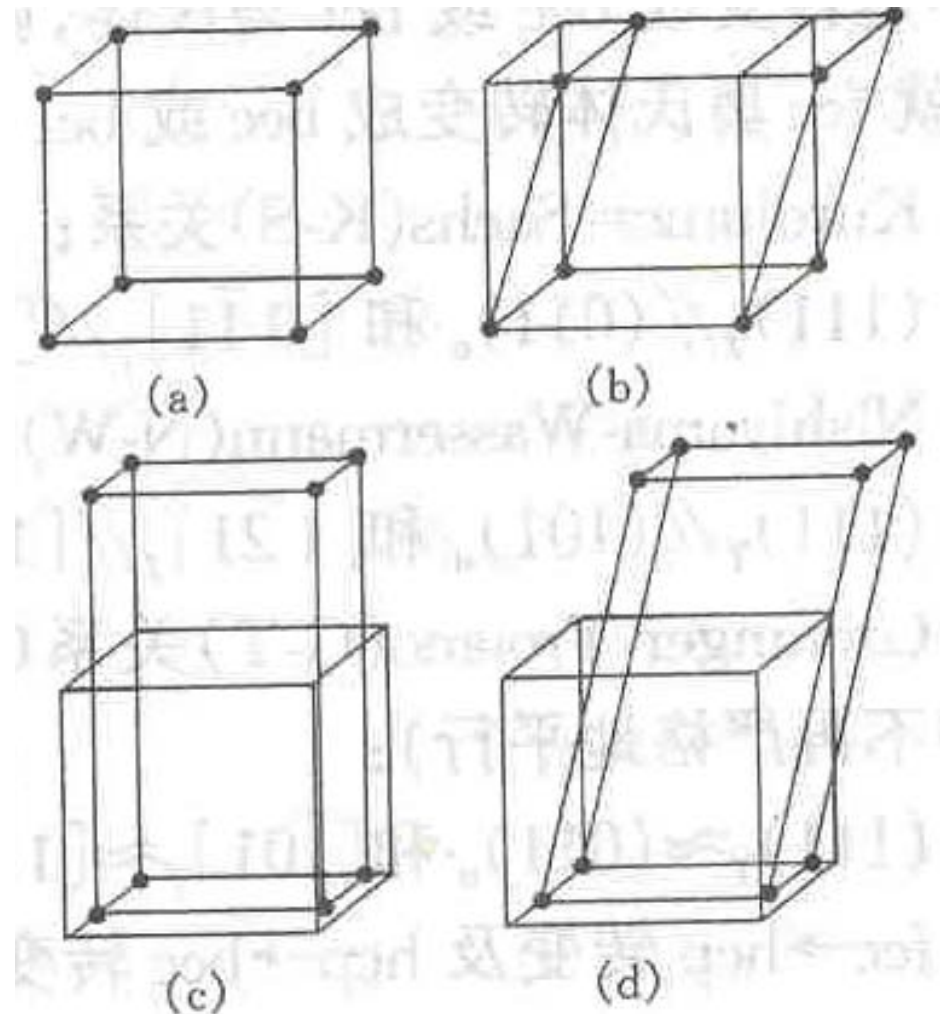
1. 转变不需要扩散

只需点阵改组，无需成分变化，转变速度极快
“军队式转变”

2. 点阵畸变式转变

$$Y = S X$$

母相中的任一平面在转变为生成相后，仍为一平面，这种在不变平面上所产生的均匀应变称为“不变平面应变”。

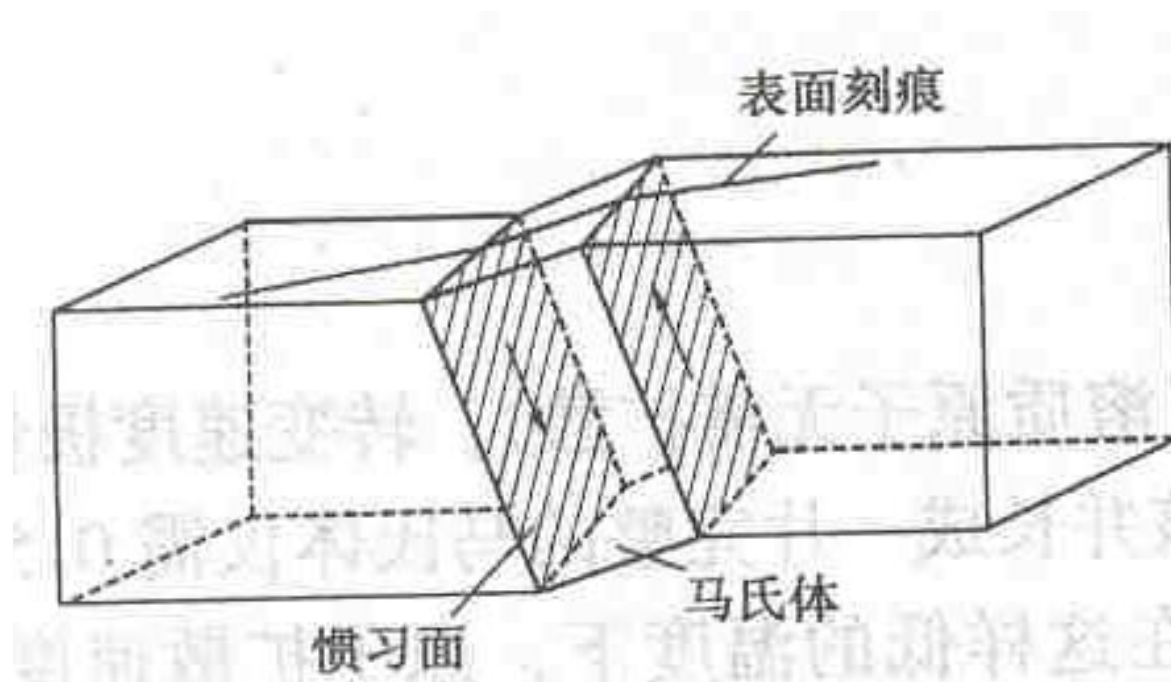


点阵畸变式转变形式

3. 弹性应变能控制作用

二、马氏体相变晶体学

1. 表面浮凸现象和惯习面



惯习面无旋转，
也无畸变：**M**
转变所引起的
宏观形状变化
是一种不变平
面应变

2. 晶体学取向关系

Kurdjumov-Sachs (**K-S**)关系:

$$(111)_f // (011)_b$$

24种变体

$$[\bar{0}1\bar{1}]_f // [1\bar{1}1]_b$$

Nishiyama-Wassermann (**N-W**, 西山)关系:

$$(111)_f // (101)_b$$

12种变体

$$[\bar{1}2\bar{1}]_f // [10\bar{1}]_b$$

Greninger-Troiano (**G-T**)关系:

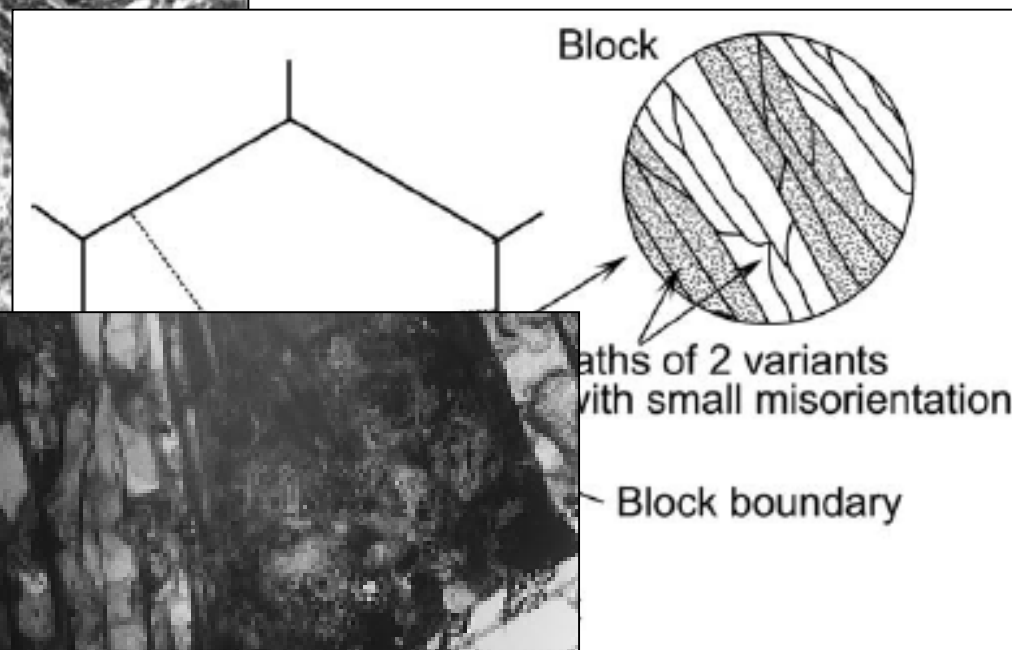
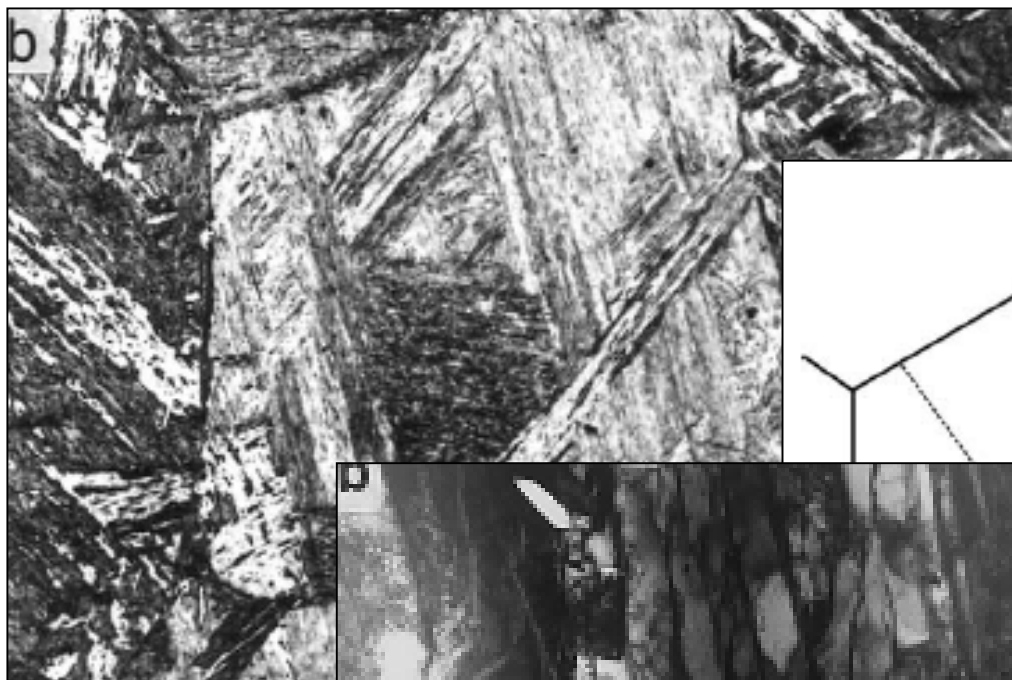
$$(111)_f \approx (011)_b \quad [\bar{1}01]_f \approx [1\bar{1}1]_b$$

三、马氏体相变形态学

1. 板条状马氏体

常见于低碳钢

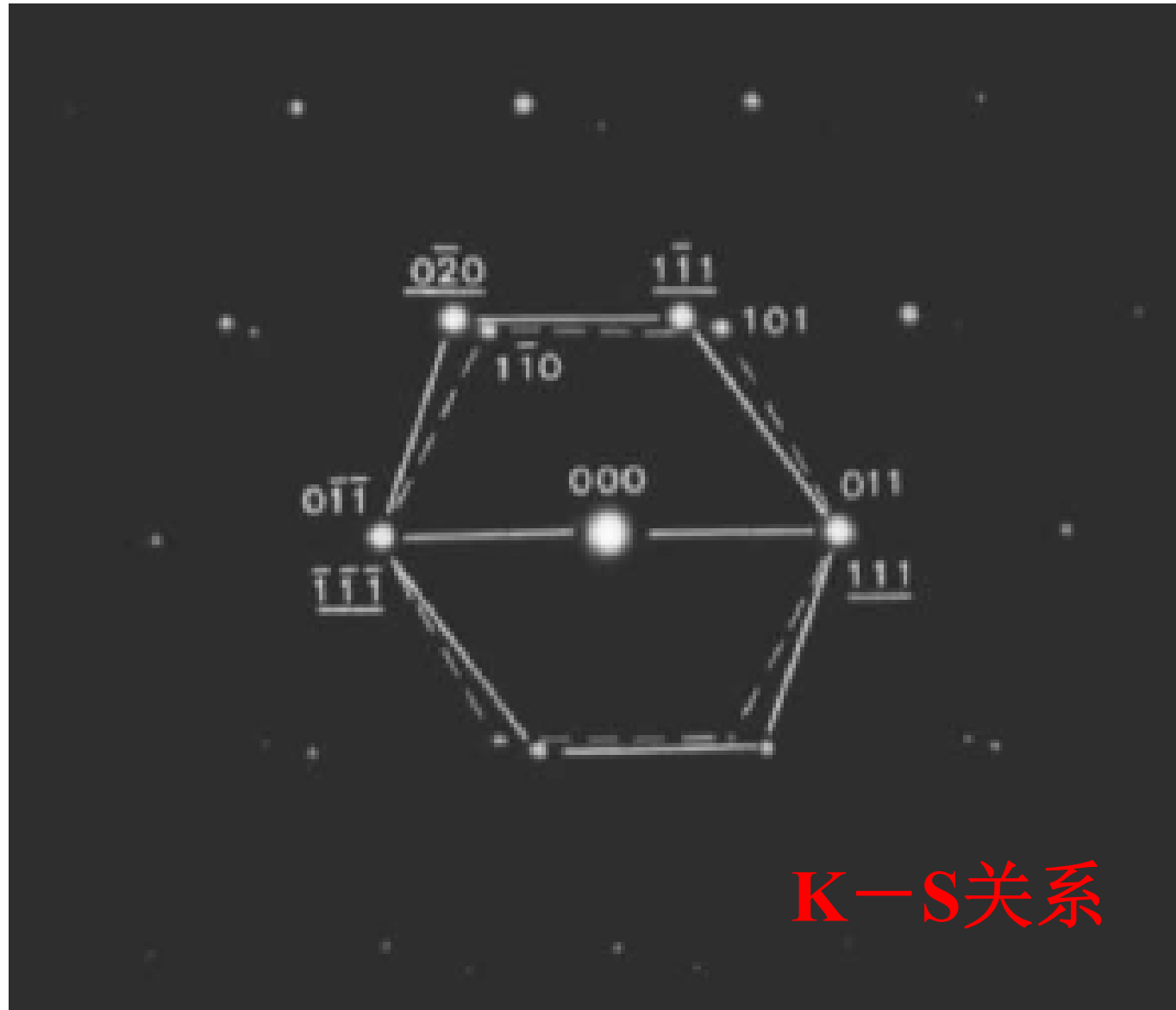
板条马氏体



位错型
马氏体



$\{111\}_f$ 惯习面
K-S关系

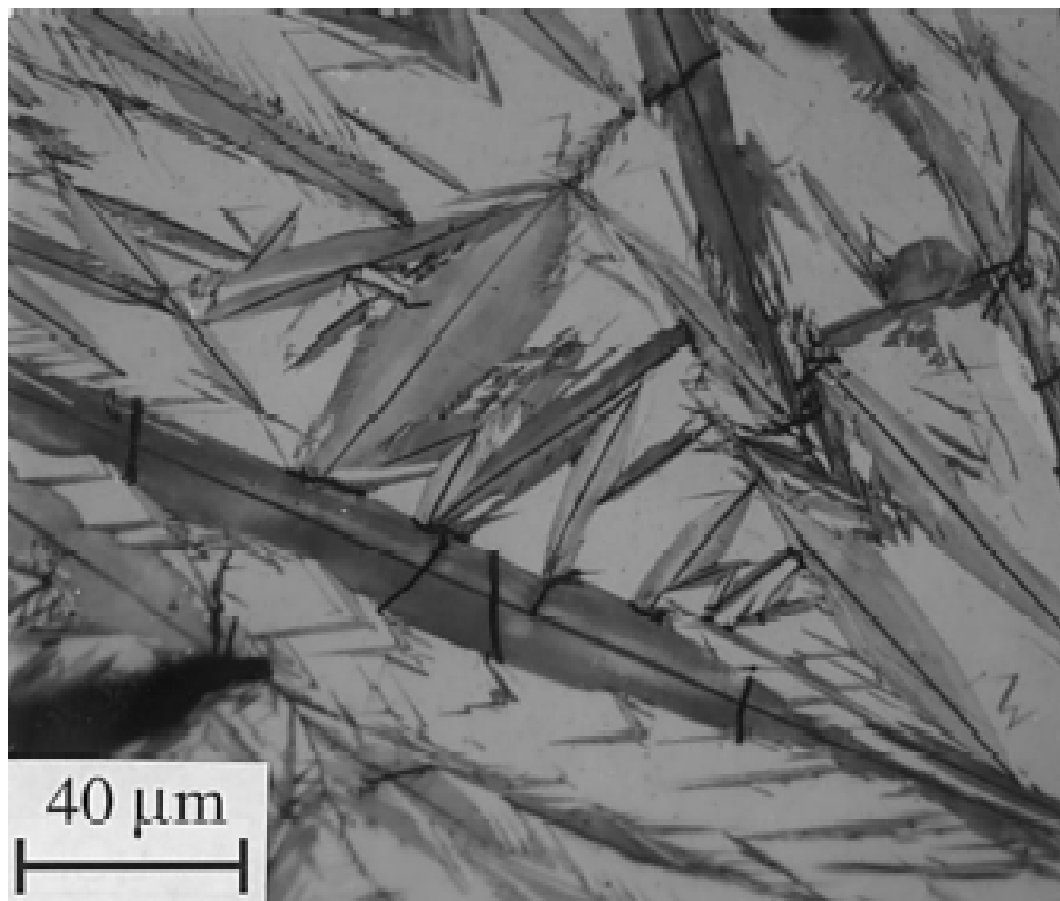


K-S关系

2. 片状马氏体

(225)_f片状马氏体，无“中脊”，形成温度稍高，多为K-S关系

(259)_f片状马氏体，三维为凸透镜状，有“中脊”，形成温度较低，为K-S或N-W关系



孪晶+位错

混合型亚结构

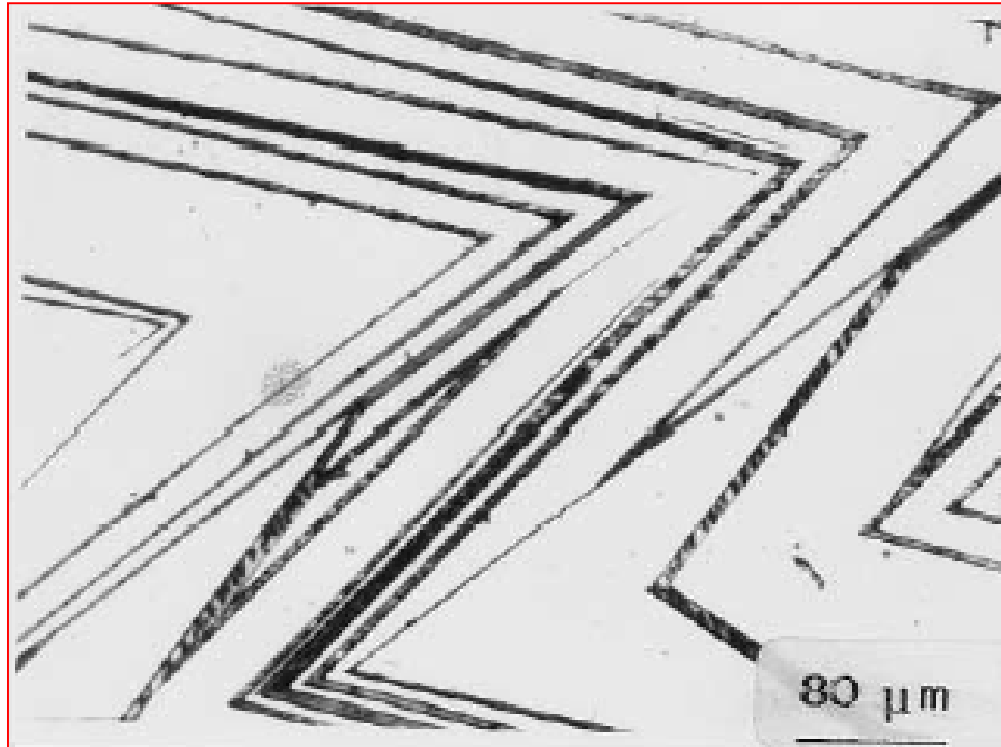
透镜状马氏体的亚结构主要为孪晶，在边缘区存在着高密度的位错，中脊为高密度微细孪晶

3. 蝶状马氏体

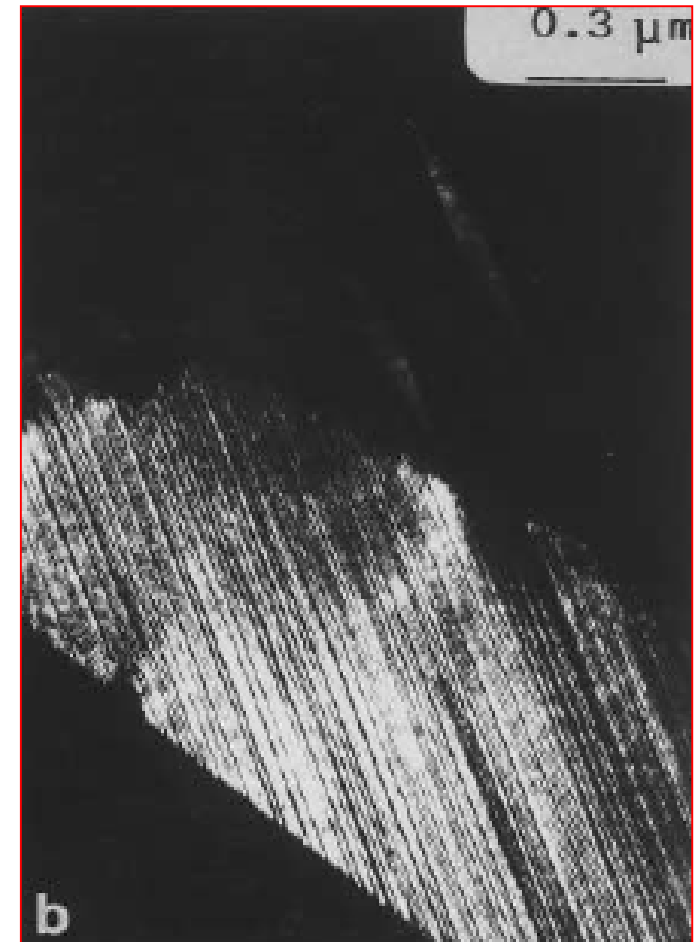
亚结构为高密度位错+孪晶

4. 薄片状马氏体

母相/新相界面平直，形成速度极快
亚结构全部为孪晶

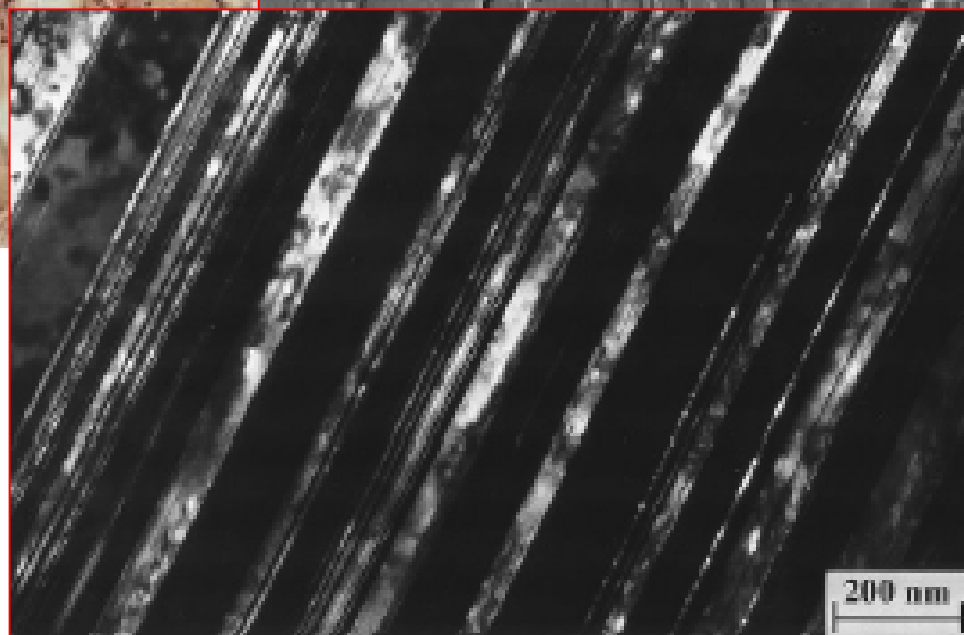
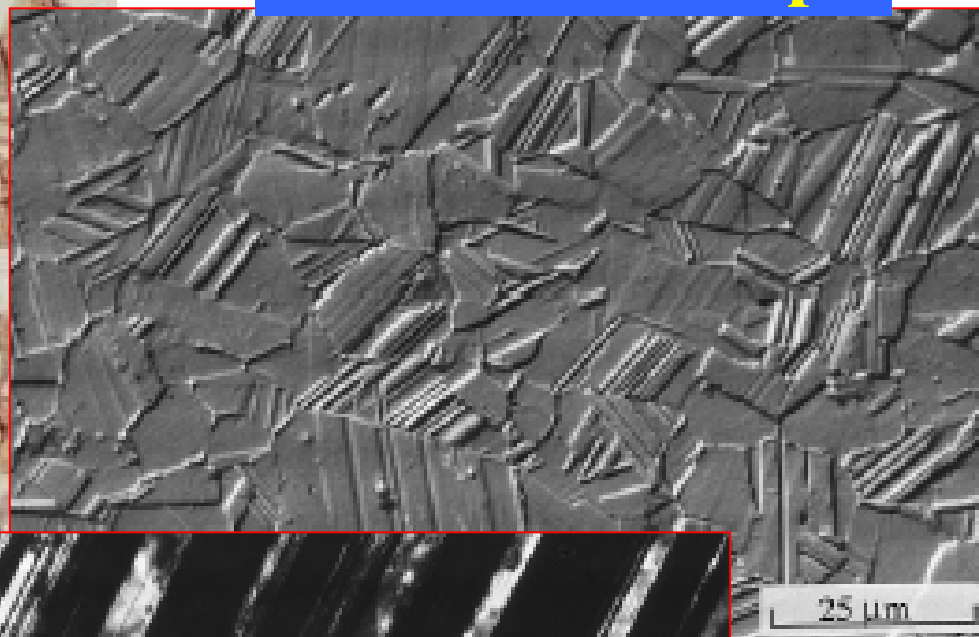
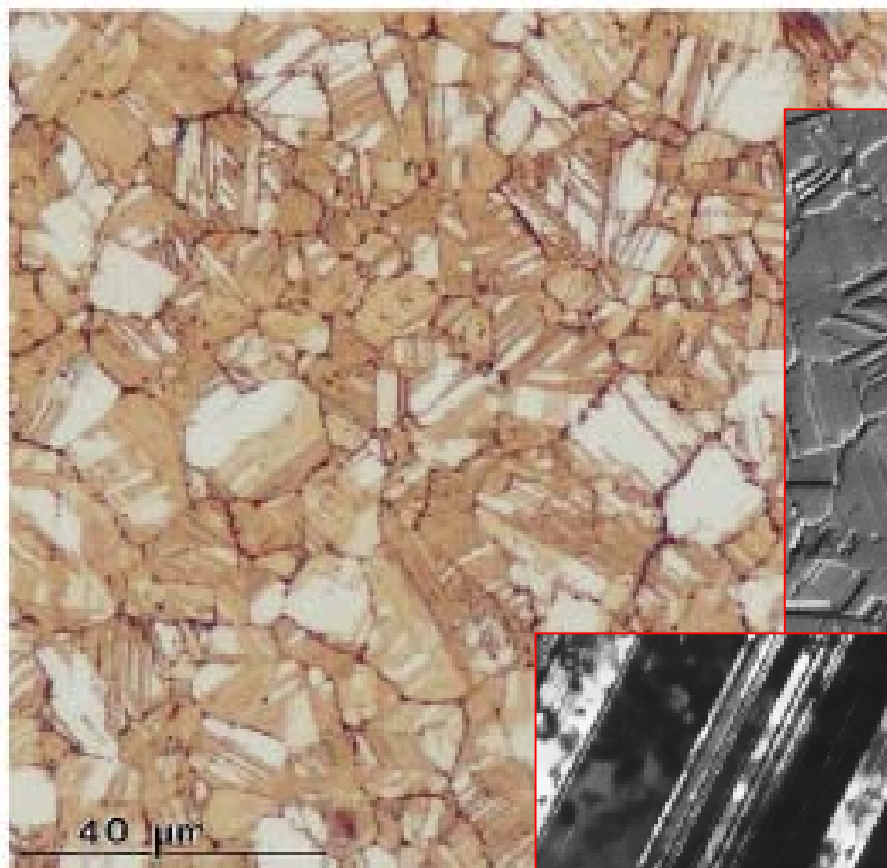


薄片状马氏体

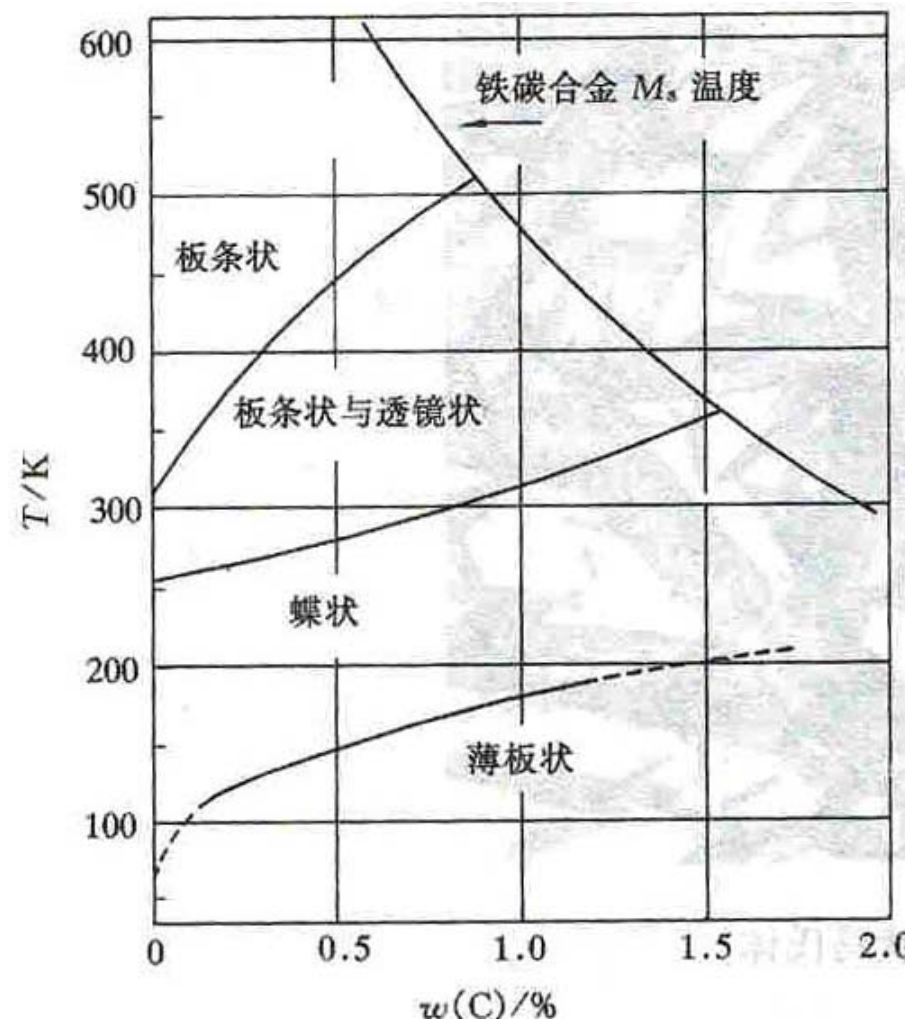


全孪晶 亚结构

ϵ -马氏体 (hcp)



Fe-Mn-Si
SMA中的全
孪晶马氏体



不同形态马氏体存在成分及温度范围

第四章第五节

马氏体转变

《材料科学基础》第八章第五节

四、马氏体转变热力学

1. 临界驱动力和转变温度

马氏体和奥氏体的自由能随温度变化曲线
临界化学驱动力：

$$\Delta G_{T=M_s} = \Delta S(T_0 - M_s)$$

马氏体转变在较大的过冷度下才能发生

原因：M转变将引起形状和体积变化，产生很高的应变能。只有相变驱动力大得足以克服因高应变能所造成的相变阻力，新相才有生长的机会。

2. 形核

ΔG_s : 单位体积的表面能

ΔG_e : 单位体积的应变能

ΔG_v : 单位体积的自由焓变化

G_d : 缺陷引起的自由焓

G_i : 晶核与缺陷相互作用能

M形核引起的总自由能变化:

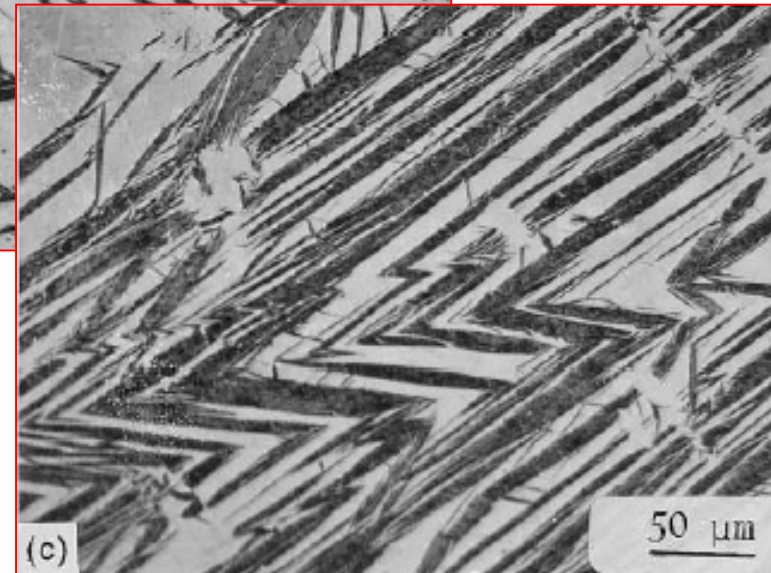
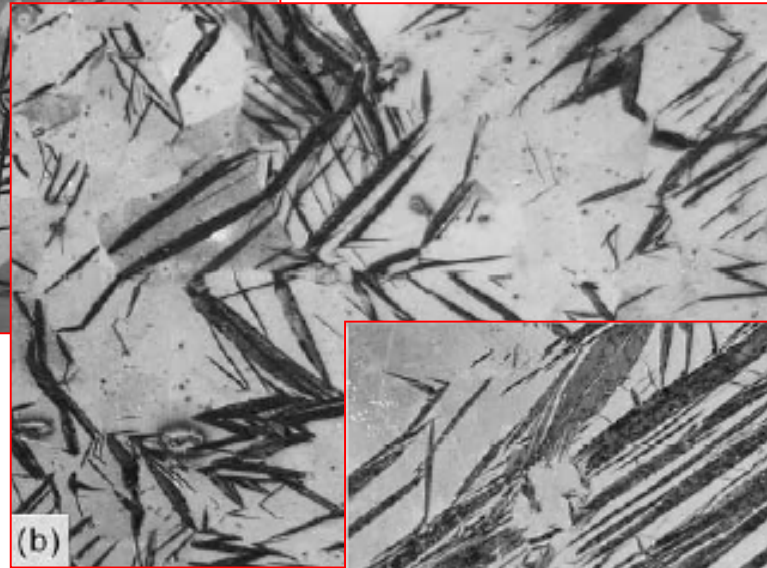
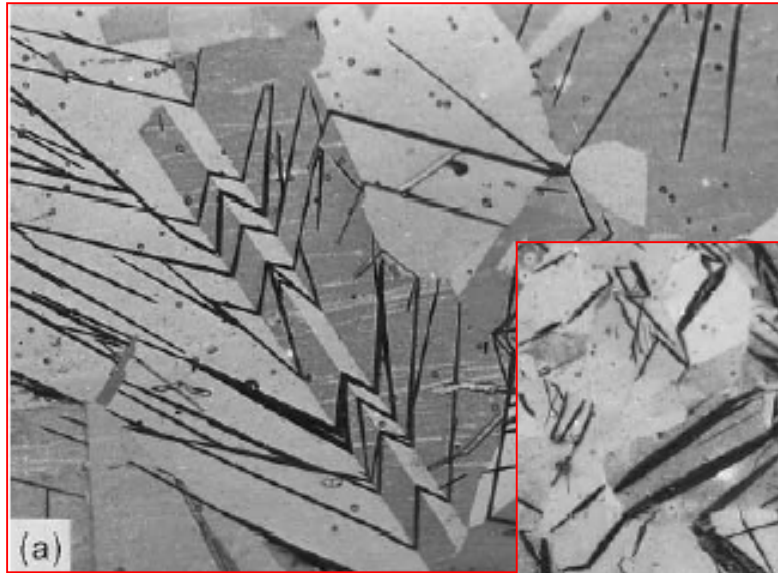
$$\Delta G(r, c) = G_d + G_i + V(\Delta G_v + \Delta G_e + \Delta G_s)$$

五、马氏体转变动力学

两类：变温马氏体和等温马氏体

1. 变温马氏体转变

马氏体片自催化形核，快速生长导致“爆发”



**变温M转变：随温度降低，
M片增厚**

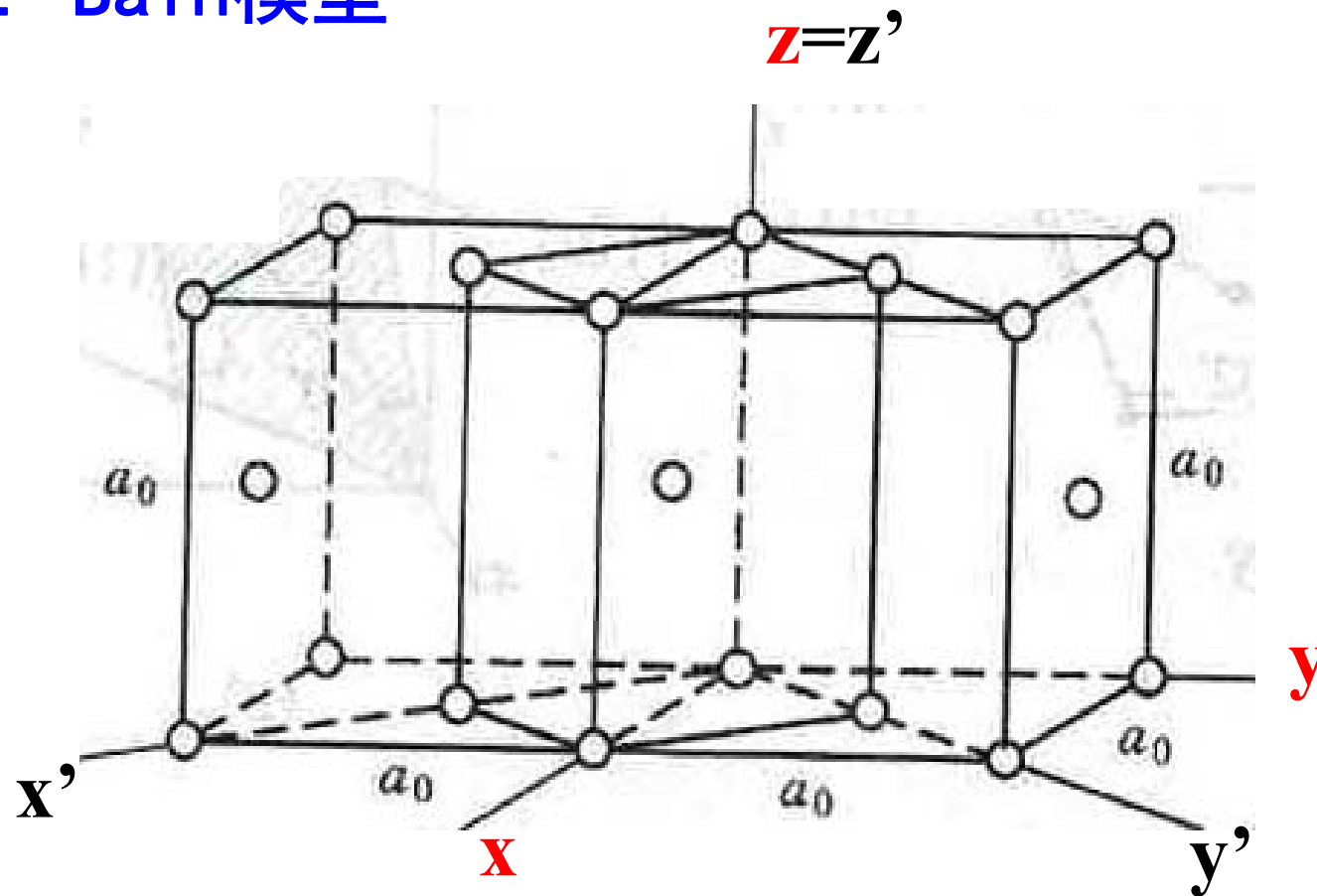
2. 等温马氏体转变

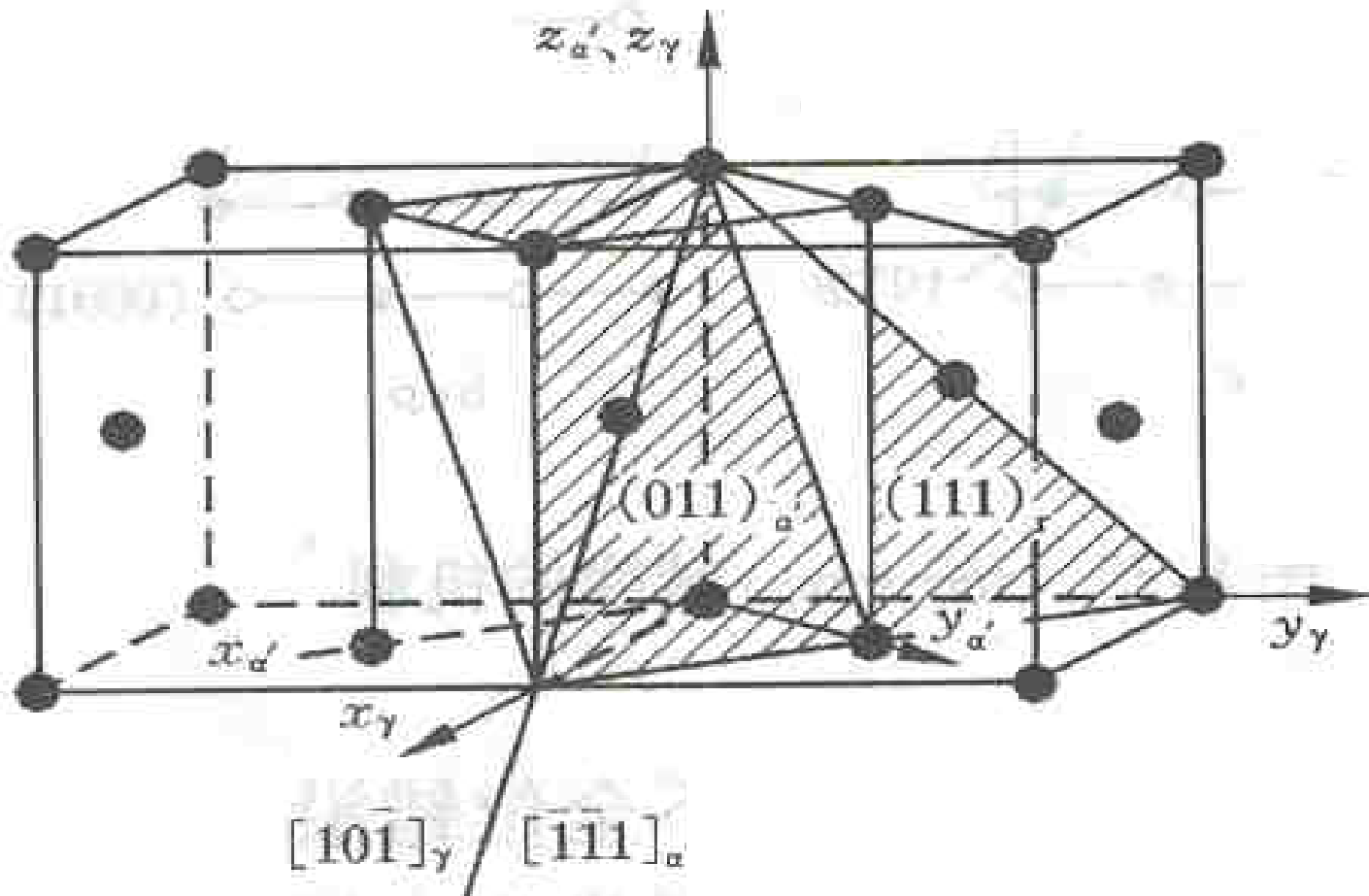
马氏体转变量随等温时间的延长而增多。

马氏体的等温转变一般都不能进行彻底，完成一定量的转变后即停止，原因是M转变产生的形变引起A变形，使未转变的A向M转变时的切变阻力增大。必须增大过冷度，使转变驱动力增大，才能使转变继续进行。

六、马氏体相变表象理论

1. Bain模型





K-S关系

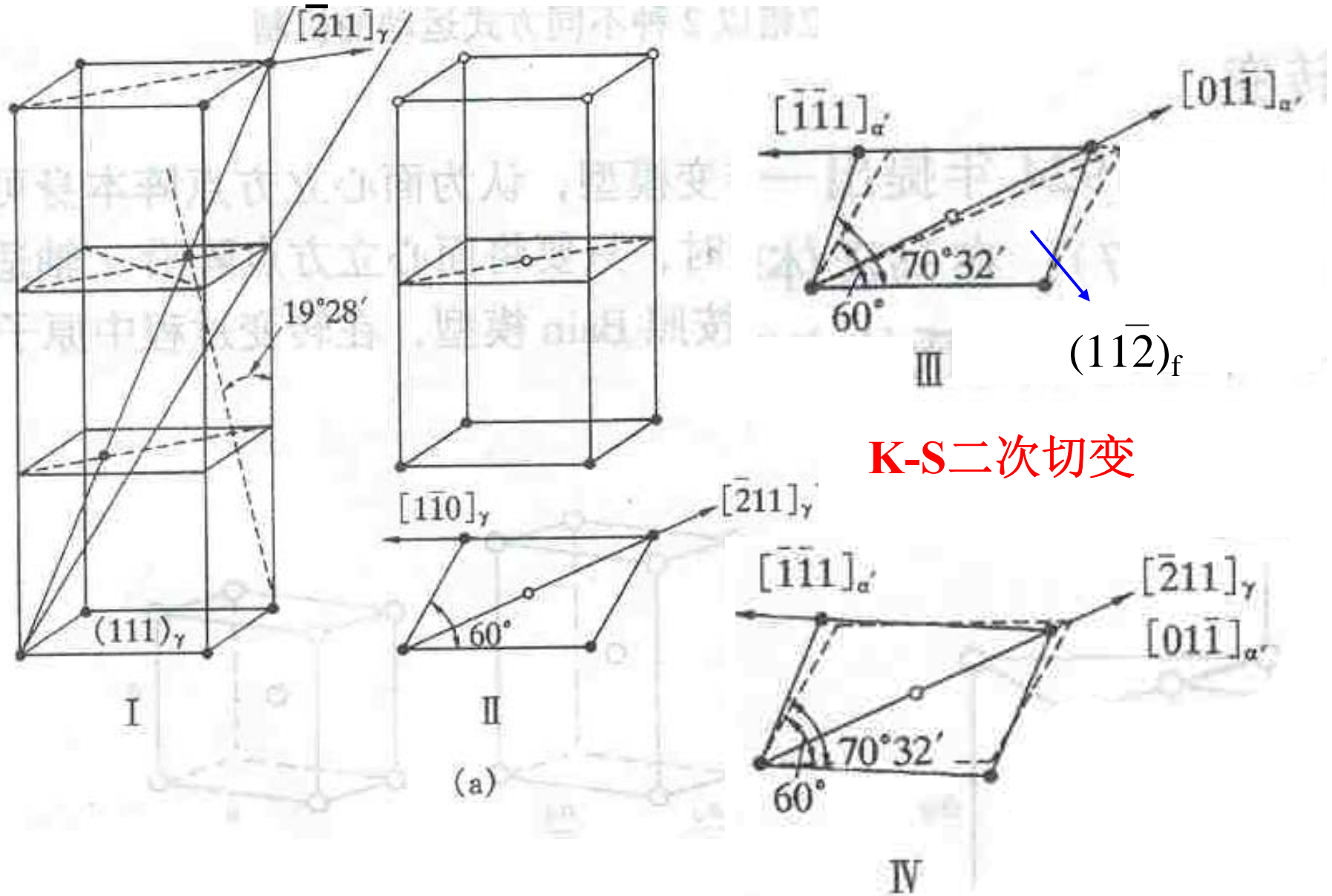
2. K-S和N-W机制

点阵以 $(111)_f$ 为底面，按ABCABC的次序自下而上堆垛。

切变进行步骤：

- (1) 第一次切变
- (2) 第二次切变
- (3) 点阵调整

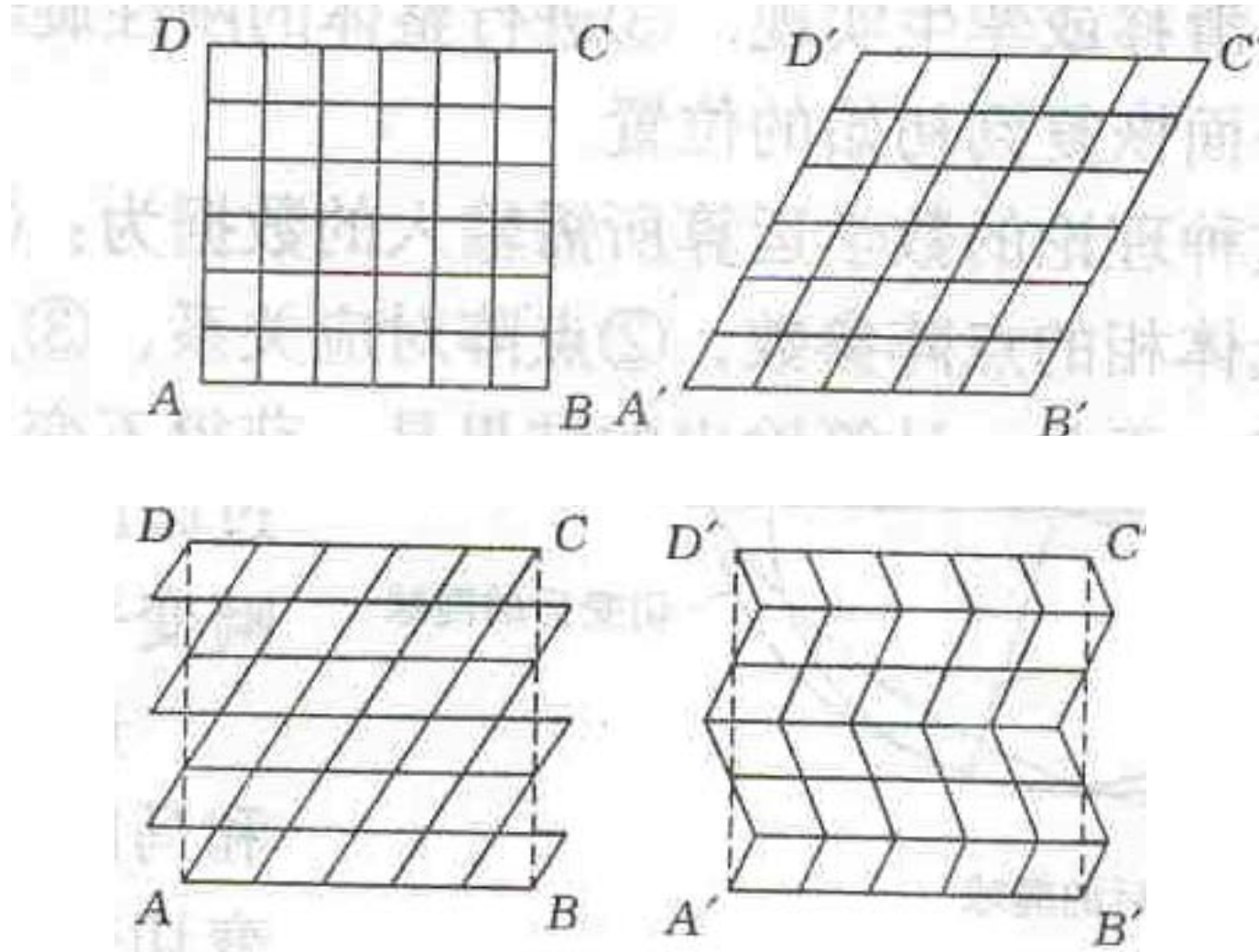
K-S和N-W切变机制成功导出了所测量到的点阵结构和取向关系，但惯习面预测与实际偏差较大。



K-S二次切变

N-W二次切变

3. G-T机制



4. 晶体学表象理论

(Wechsler-Read-Lieberman, WLR理论)

不解释原子如何移动导致相变，而只根据转变起始和最终的晶体状态，预测马氏体转变的晶体学参量。 **前提条件：惯习面为不变平面**

(1) 通过Bain形变得到马氏体点阵

(2) 为得到无畸变的惯习面，需引入一个适当的点阵不变切变，这种点阵不变切变可以通过微区滑移或孪生实现。

(3) 进行整体的刚性旋转使非畸变平面恢复到初始的位置。

七、不同材料中的马氏体转变

1. 金属材料中的M相变

铁基合金：见表8-6、8-7

有色合金

2. 非金属材料中的M转变

氧化锆陶瓷材料的四方相向单斜相的转变—
相变增韧

某些晶态聚合物材料中会出现同素异构转变，
认为是一种无扩散型转变或马氏体转变

八、马氏体的特殊性能及应用

1. 钢的硬化

最主要的特性就是**高硬度、高强度**。通过淬火得到马氏体是强化钢制工件的重要手段。

强化要素—C原子的固溶强化作用

A—C原子进入**正八面体**中心，点阵对称膨胀

M—C原子进入**扁八面体**中心，畸变偶极应力场

硬化要素

间隙固溶强化作用；晶界、位错、孪晶的强化作用；C原子团簇的位错钉扎作用

马氏体的塑性和韧性与其含碳量、组织形态及亚结构密切相关。一般地，铁碳合金中， $w(C) < 0.3\%$ ，形成板条M，塑性和韧性好； $w(C) > 1.0\%$ ，形成片状M，塑性和韧性差； $0.3 - 1.0\%C$ 之间形成板条M+片状M的混合组织，可能获得良好强韧性。

2. 热弹性马氏体与伪弹性

热弹性马氏体随温度升降而消长

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，M表示出类似特性。

3. 形状记忆效应(SME)

SME的获得：若应力诱发马氏体的逆转变滞后，以至当外加应力降低至零时，仍不能完全逆转变，这时剩余的马氏体可通过加热使之逐渐发生逆转变，使宏观应变恢复。

形状记忆效应被记忆的是**母相的形状**。
只有逆转变使形变完全消除时才能看到合金的记忆效应。

马氏体同母相间**界面的移动**体现为**M本身的长大和收缩**，即两者均以相界移动的方式产生形变，这种**界面的反向移动**容易实现原来位相的完全恢复，而产生形状记忆效应。

在低于 M_f 点的任一温度（即M状态下）进行变形，随后加热到高于 A_f 点的温度（A状态下），样品便恢复到形变前所具有的形状。

图8-90

*单向SME

*双向SME

第四章第六节

贝氏体转变

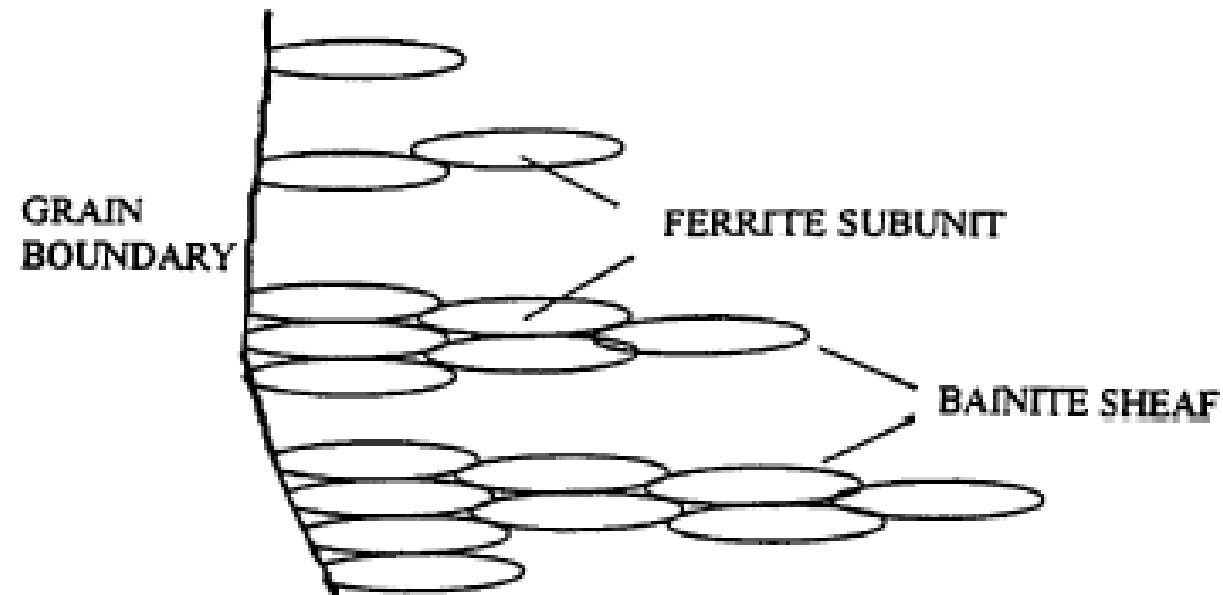
《材料科学基础》第八章第六节

贝氏体转变温度介于珠光体转变和马氏体转变之间，又称为中温转变，转变速率远比马氏体转变低。

一、贝氏体的形态及晶体学

- 上贝氏体 ➤ 下贝氏体 ➤ 粒状贝氏体
- 无碳化物贝氏体 ➤ 准贝氏体
- 柱状贝氏体 ➤ 反常贝氏体

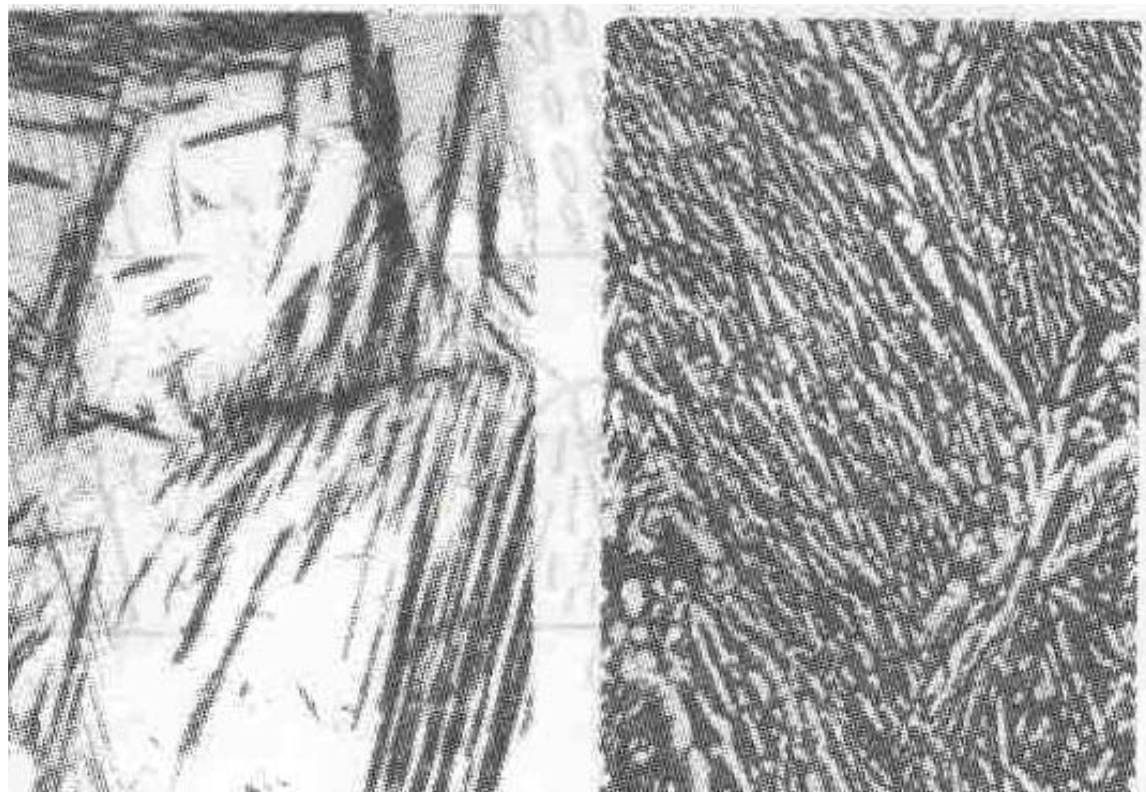
概念:



贝氏体铁素体
贝氏体片

1. 上贝氏体($B_{\text{上}}$)

形成温度较高，多在奥氏体晶界成核，自晶界的一侧或两侧向晶内长大，呈羽毛状特征。典型 $B_{\text{上}}$ 的贝氏体铁素体的惯习面为 $\{111\}_{\text{f}}$ ，符合K-S关系。



上贝氏体($B_{上}$)

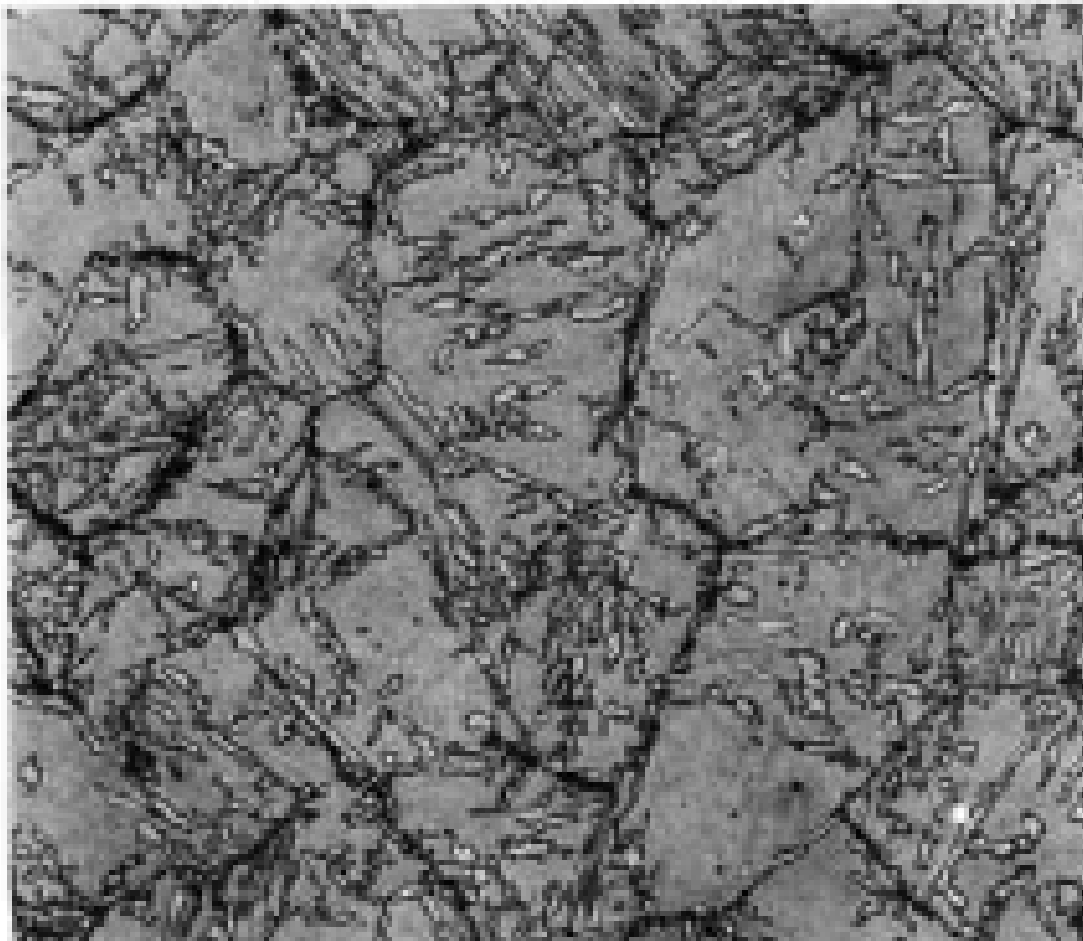
多在奥氏体晶界成核，自晶界的一侧或两侧向晶内长大，呈羽毛状特征。

2. 下贝氏体 ($B_{\text{下}}$)

针状或片状贝氏体铁素体内分布呈一定角度排列的 ε -碳化物，各下贝氏体之间都有一定的交角，立体形貌呈透镜片状。亚结构为位错，贝氏体铁素体与奥氏体的取向关系为 K-S 关系，惯习面有 $\{110\}_{\text{f}}$, $\{254\}_{\text{f}}$, $\{569\}_{\text{f}}$ 等。

3. 粒状贝氏体

一般是在稍高于上贝氏体的形成温度下形成，由条状贝氏体铁素体与岛状物组成，岛状物多为马氏体和奥氏体，称**M-A**岛。



粒状贝氏体： 贝氏体铁素体+岛状物（**M-A**岛）

4. 无碳化物贝氏体

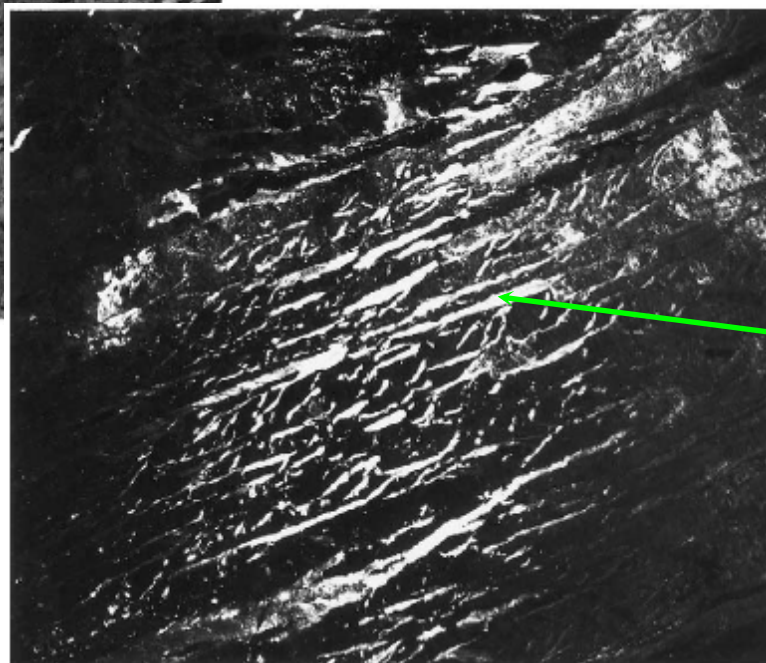
在上贝氏体转变区的上部温度范围内形成, 为一组大致平行的贝氏体铁素体条, 板条尺寸及间距较宽, 条间夹有富碳奥氏体。

5. 准上贝氏体

由条状贝氏体铁素体和条间的残余奥氏体薄膜组成。

6. 准下贝氏体

在其贝氏体铁素体内按一定角度排列着残余奥氏体。



残奥

准下贝氏体

在其贝氏体铁素体内按一定角度排列着残余奥氏体。

将钢中可能出现的九种贝氏体归类

以上贝氏体为代表：

- 无碳化物贝氏体、粒状贝氏体、反常贝氏体、准上贝氏体、上贝氏体；

以下贝氏体为代表：

- 柱状贝氏体、准下贝氏体、特殊下贝氏体、下贝氏体。

二、贝氏体的形成过程

1. 高温范围的转变

在较高温度范围内，碳过饱和度较小，贝氏体铁素体形成后，过饱和的碳可以通过界面迅速进入奥氏体，并迅速向纵深扩散。若奥氏体的碳含量不高，不会析出碳化物，于是得到贝氏体铁素体及碳富化的奥氏体，即无碳化物贝氏体。

2. 中间温区的转变

界面附近的奥氏体中的碳含量将伴随着贝氏体铁素体的生长而显著升高，当奥氏体中析出碳化物，形成羽毛状上贝氏体。

3. 低温范围的转变

初形成的贝氏体铁素体过饱和度较大，形态由板条状转变为凸透镜片状。

三、贝氏体转变的热力学和动力学

1. 贝氏体转变的热力学

贝氏体形成时应变能小于马氏体转变时的应变能，而大于珠光体转变时的应变能，贝氏体转变的上限温度 B_s 与 B_0 之间的温度差小于 T_0-M_s ，而大于 A_1-A_{r1} 。

2. 贝氏体转变动力学

贝氏体等温转变不能进行到终了（**B转变不完全性**）。贝氏体转变是在中温区发生的，转变依赖于碳原子的扩散。

四、贝氏体转变的学术争论

两大学派：切变机制与台阶机制

分歧包括：

1. 贝氏体的定义

切变学派认为，贝氏体是指在中温转变时切变形成的非片层状产物；台阶派认为，贝氏体为“共析分解的非片层状产物”。

2. 贝氏体转变动力学

3. 贝氏体转变的机制

五、贝氏体的力学性能

1. 贝氏体的强度

下贝氏体中碳化物颗粒小、数量多、分布均匀，对合金强化的贡献较大；上贝氏体的强度比下贝氏体的强度低。

2. 贝氏体的韧性

上贝氏体中存在粗大碳化物，裂纹扩展迅速。下贝氏体的韧性比上贝氏体高得多。

第五章

材料的强韧化

《材料科学基础》第十章

To a materials scientist or materials engineer, **design** can be taken in several contexts:

(1) **designing new materials** having unique property combinations.

(2) **selecting a new material** having a better combination of characteristics for a specific application;

choice of material cannot be made without consideration of necessary manufacturing processes (e.g., forming, welding, etc.)

(3) **developing a process** for producing a material having better properties.

材料强韧性的有关概念

一、强度

材料抵抗变形和断裂的能力

二、塑性

表示材料发生塑性变形的难易程度

三、韧性

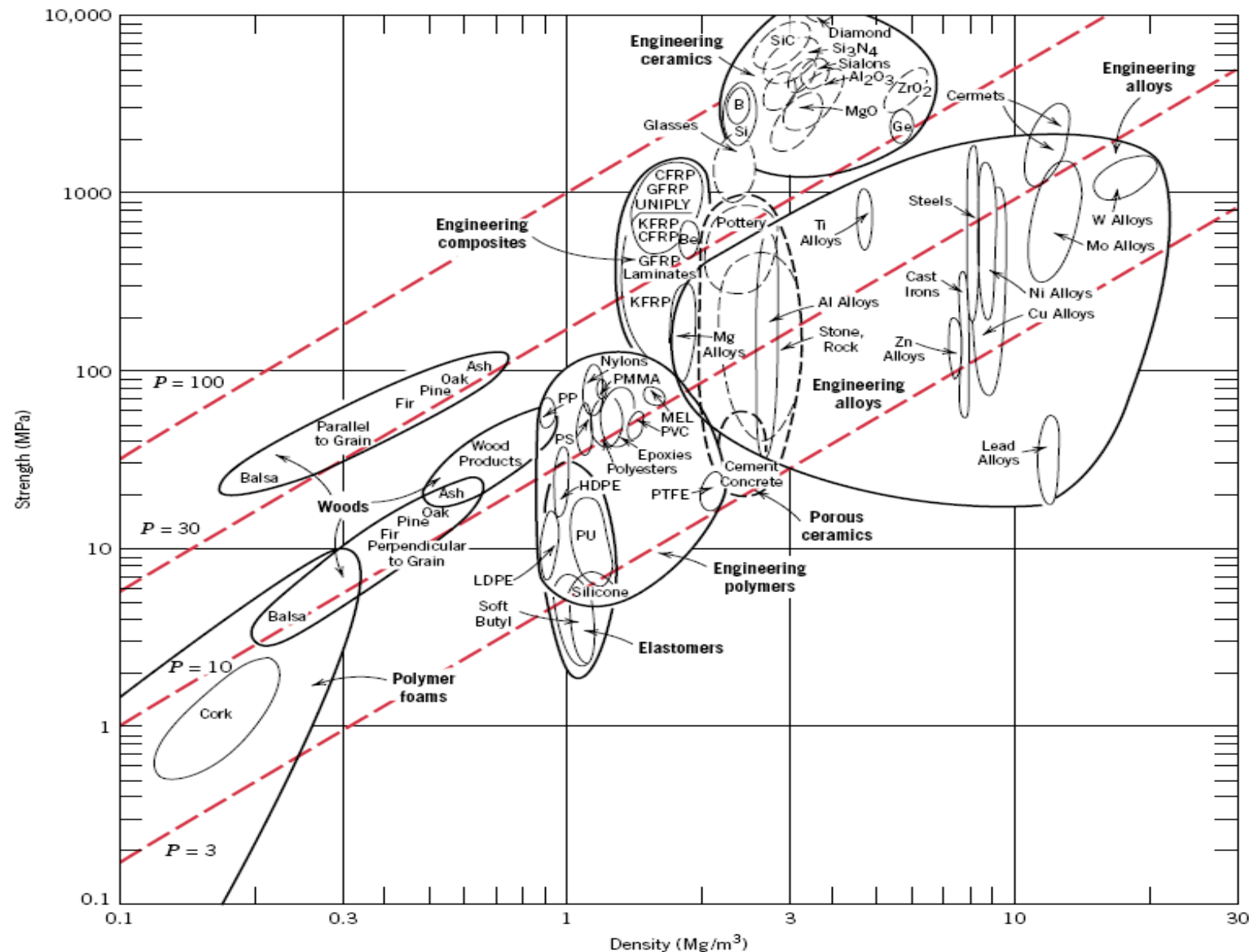
表示材料在变形和断裂过程中吸收能量的能力，是强度和塑性的综合表现。

材料强化基本原理

《材料科学基础》 第十章第一节

材料的强韧化

金属材料、陶瓷材料、高分子材料力学性能不同的根本原因是结合键和原子排列方式的不同。



金属材料、陶瓷材料、高分子材料力学性能不同的根本原因是结合键和原子排列方式的不同。
不同材料的强化机理不同。

一、金属材料的强化原理

1. 固溶强化

(1) 无序固溶强化

强化的实质是溶质原子的长程应力场与位错交互作用使位错运动受阻。

常温下推动受溶质原子强烈钉扎的位错所需临界切应力为：

$$\tau = (2U_0/b^3)C$$

即与溶质原子与位错的相互作用能 U_0 和溶质浓度 C 均成正比。

高温下临界切应力与溶质浓度 C 的平方根成正比，即： $\tau \propto C^{1/2}$

(2) 有序固溶强化

位错在具有有序结构的固溶体中运动时，因异类原子对构成的局部有序受到破坏，增加了系统能量，位错继续运动需要更高的能量，起到强化作用。

2. 细晶强化

机制：

塑性变形时粗大晶粒的晶界处塞积的位错数目多，形成较大的应力场能够使相邻晶粒内的位错源启动，使变形继续；相反，细小晶粒的晶界处塞积的位错数目少，要使变形继续，须施加更大的外部作用力，从而体现了细晶对材料强化的作用。

模型：

Hall-Petch公式： $\sigma_s = \sigma + K_y d^{-1/2}$ ，其中，溶质原子的钉扎作用越强， K_y 越大。

3. 位错强化

机制：

通过冷变形等方式提高位错密度，利用位错间的交互作用使位错运动受阻，来使强度提高。

模型：

流变应力和位错密度之间的关系（Bailey-Hirsch公式）：

$$\tau = \tau_0 + \alpha G b \rho^{1/2}$$

金属单晶体加工硬化曲线三阶段的分析：
位错运动及相互作用机制—参见前节内容

位错运动与材料力学性能之间的关系：
只要能阻碍位错滑移，就能提高金属材料的
强度，同时降低了金属的塑性。

4. 沉淀相颗粒强化

多相合金的强化机制：

位错与沉淀析出相的交互作用。弥散分布的沉淀相可以有效地阻碍位错运动。

(1) 可形变颗粒

通常与母相基体处于共格状态。与位错作用为“切过机制”，可有显著的强化作用。

(2) 不可形变颗粒

通常具有较高硬度和一定尺寸 ($>1\mu\text{m}$), 与母相基体处于半共格或非共格状态。与位错作用为“绕过机制”。强化作用的大小取决于粒子间距, 间距越小 (或同体积分数下数目越多), 强化越显著。

(3) 粗大的沉淀相群体

如两相组织为不同晶粒尺寸时，先形成相会制约后形成相的晶粒尺寸，可能引起另一相的细化。此外，硬、软相搭配，会发生其中一相加工硬化的强化效果。

5. 强化作用的叠加

叠加模型:

Hall-Petch公式: $\sigma_s = \sigma + K_y d^{-1/2}$

$$\sigma_s = \sigma_1 + \Delta\sigma_{\text{固溶}} + \Delta\sigma_{\text{沉淀}} + \Delta\sigma_{\text{位错}} + K_y d^{-1/2}$$

σ_1 与温度和形变速率有关。

二、高聚物的强化原理

1. 引入极性基
2. 链段交联
3. 结晶度和取向

退火后缓冷会使结晶度增加，并形成较大尺寸的球状晶，使高分子材料的密度增大，有利于强度提高。

4. 定向聚合

提高高分子材料的结构均一性

第五章三-四节

材料韧化基本原理

《材料科学基础》第十章第二节

一、金属材料的韧化原理

材料的韧性是强度和塑性的综合体现

改善材料的韧性的基本途径

- 1 减少诱发微裂纹的组成相
- 2 提高基体的塑性
- 3 增加组织的塑性形变均匀性（减少应力集中）
- 4 避免晶界弱化，防止裂纹沿晶界的形核和扩展

5 强化同时的增韧

(1) 位错强化与塑性和韧性

位错密度升高会提高强度而降低塑性和韧性。**可动的未被锁住的位错**对韧性的损害小于被沉淀物或固溶原子锁住的位错。故**提高可动位错密度**对塑性和韧性均有利。

(2) 固溶强化与塑性

固溶强化应在保证强度的同时提高塑性。通过**添加合适的合金元素**，如，**Ni**，可促进交滑移，改善塑性。

另外，**调整间隙原子的添加浓度**，实现强度和塑韧性的最佳配合。

(3) 细化晶粒与塑性

细化晶粒既能提高强度，又能同时优化塑性和韧性，是目前公认最佳的实现材料强韧化的途径。

(4) 沉淀相颗粒与塑性

沉淀颗粒会通过弥散强化提高基体的强度和硬度，但可能会明显降低塑性和韧性。尤其，条带状、片状析出物，以及沿晶界网状析出的沉淀相，均显著降低材料塑性。

减少沉淀相的析出数量，改善沉淀相的形状和分布状态，可改善材料塑性。

二、高聚物的韧化原理

(1) 增塑剂与冲击韧性

添加增塑剂使分子间作用力减小，链段以至大分子容易运动，使高分子材料的冲击韧性提高。

(2) 分子结构、相对分子质量与冲击韧性

如果大分子结构和分子间作用力的作用使高分子材料的堆砌密度小，玻璃化温度低时，冲击韧性则高。

如果大分子链的柔顺性好，可提高结晶性高分子材料的结晶能力，结晶度高则会使冲击韧性下降。

相对分子质量增大使分子链的缠结点增多，有利于伸长率和强度的提高，两者又使高分子材料的冲击韧性获得改善。

(3) 嵌段共聚与冲击韧性

在玻璃化温度高的链段之间嵌入玻璃化温度低的链段可发挥良好的配合作用，既保证高的强度和硬度，又又好的韧性。

(4) 共混与冲击韧性

与橡胶态高聚物掺混的树脂。橡胶颗粒的承载作用

三、无机非金属材料的热化机理

(1) 相变增韧

ZrO₂陶瓷中四方相的ZrO₂向单斜相的ZrO₂转变，伴随有体积膨胀。当有较大外应力作用时，基体的约束作用减弱，促进相变，会引发微裂纹，从而消除应力集中，吸收了主裂纹扩展的能量，提高断裂韧性。

(2) 微裂纹增韧

大多数情况下，陶瓷材料中存在裂纹。如果在主裂纹尖端存在相变诱导微裂纹区，由微裂纹吸收裂纹扩展过程中的能量，则可有效阻止主裂纹的扩展，起到增韧的目的。

材料强韧化方法示例

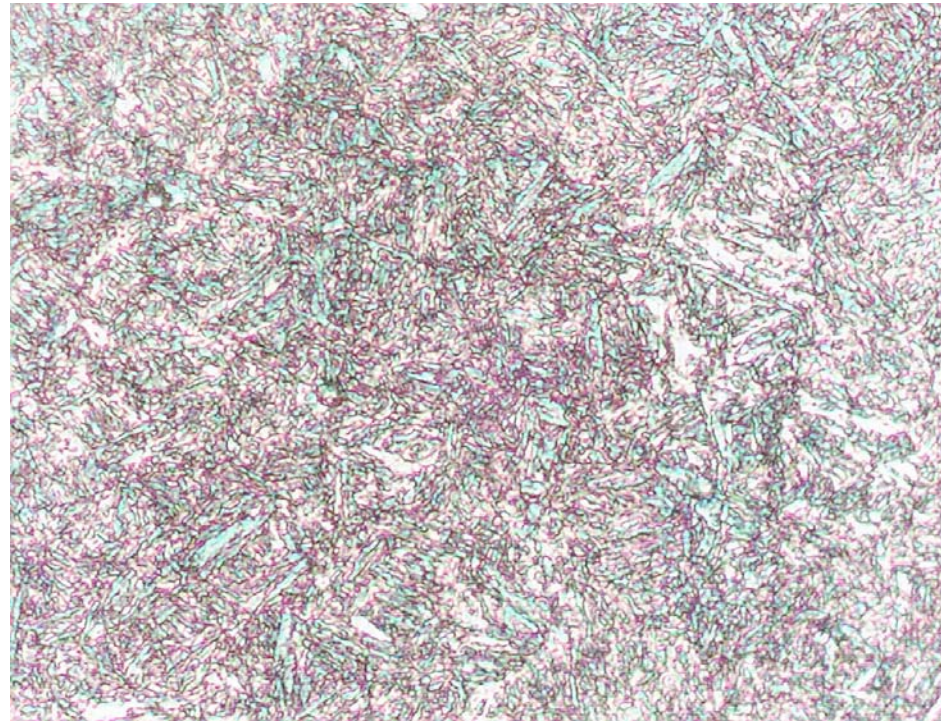
《材料科学基础》 第十章第三节

一、金属材料强韧化的例子

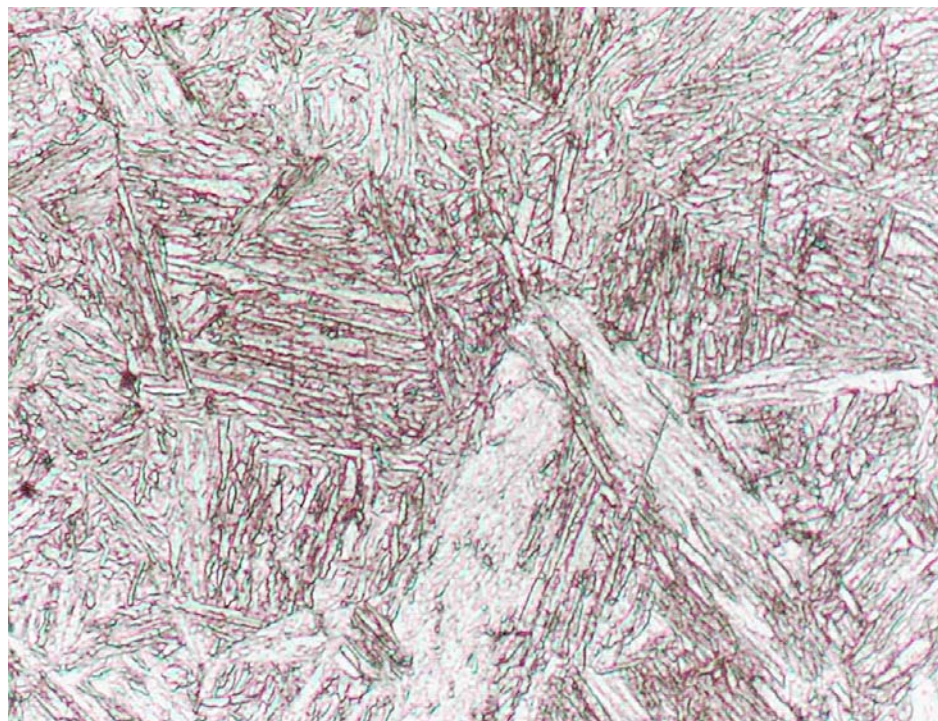
低碳马氏体钢的强韧化

(1) 碳的间隙固溶强化

(2) 碳化物(回火时产生)的沉淀颗粒强化



(3) 亚结构为高密度位错，位错强化作用



(4) 可动位错缓解局部应力集中，延缓裂纹产生，

(5) 残余奥氏体薄膜阻挡裂纹扩展，^{↑塑性和韧性}↑塑性和韧性

材料的强韧化

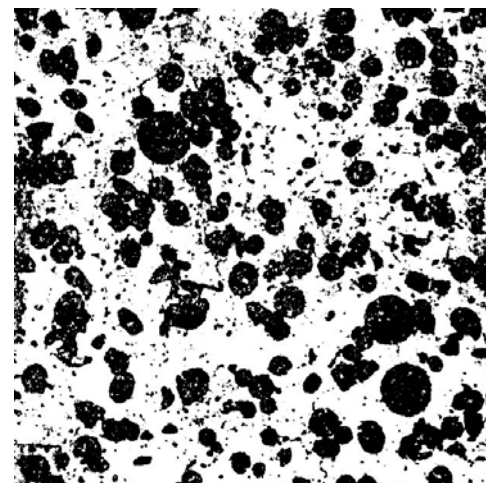
二、高分子材料强韧化的例子

三、陶瓷材料强韧化的例子

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ (ZTA) 陶瓷材料

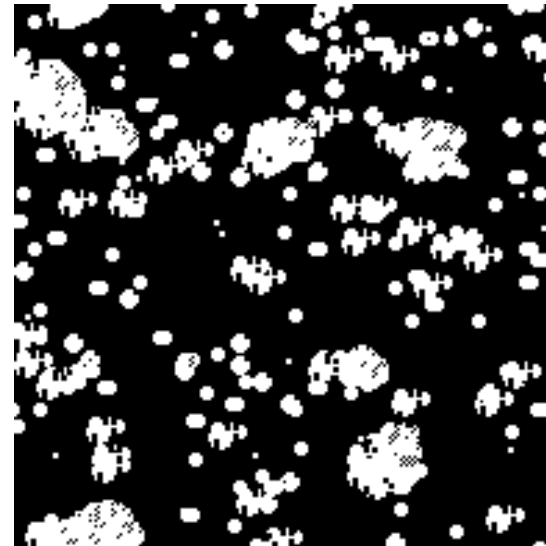
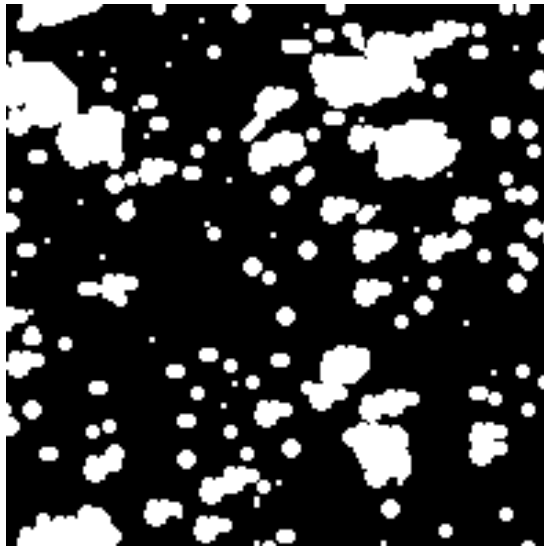
四、复合材料的强韧化

纤维增强复合材料



Al_2O_3 / Al-1.5Mg 复合材料棒材 (a) 纵向 (b) 横向

颗粒增强复合材料



粉末增强剂发生团聚;改善增强粉末聚合体与基体的润湿程度

材料的强韧化