

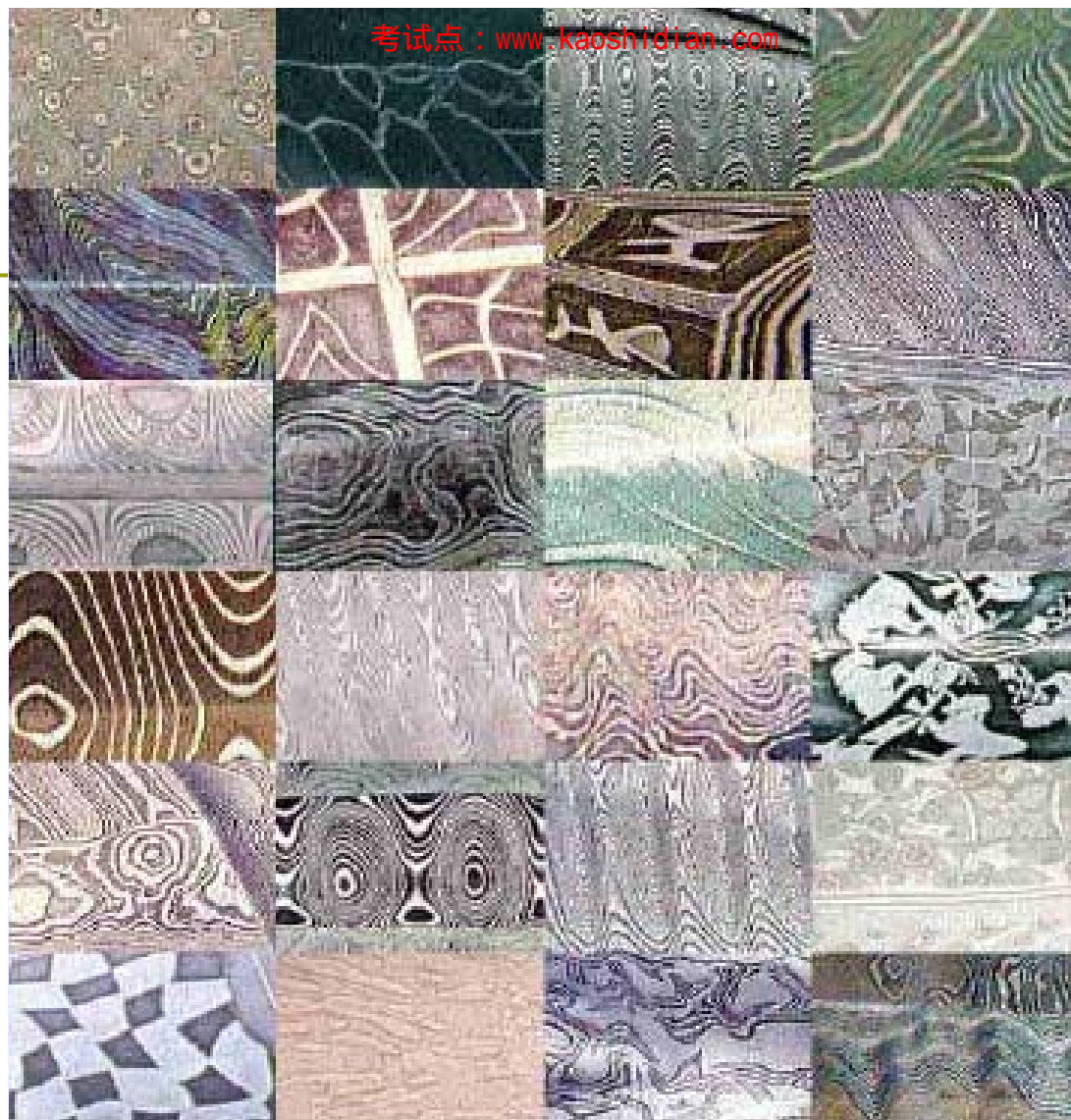
第一章 合金固态相变基础



本章主要内容

- ❖ 固态相变的类型及特点
- ❖ 相变热力学
- ❖ 经典形核理论及长大机制
- ❖ 相变动力学
- ❖ 扩散及非扩散型相变







越王勾践剑（菱形暗纹）

1999年，上海博物馆和上海宝钢材料研究所共同对越王勾践剑进行了研究，在三千倍的放大镜下，研究人员发现，越王勾践剑是由三种不同的金属合成，并且这三种金属在剑的不同位置合金配比不一样。

SCIENTIFIC AMERICAN 中文版

《科学美国人》



46

大马士革 钢刀之谜

John D. Verhoeven

好几个世纪以前，工匠们就锻造出了举世无双的钢刀。他们是怎样锻造的呢？笔者和一位铁匠已经找到了这个问题的答案。

刀面有梯子格和玫瑰花纹



一把好的钢刀是如何制作出来的呢？

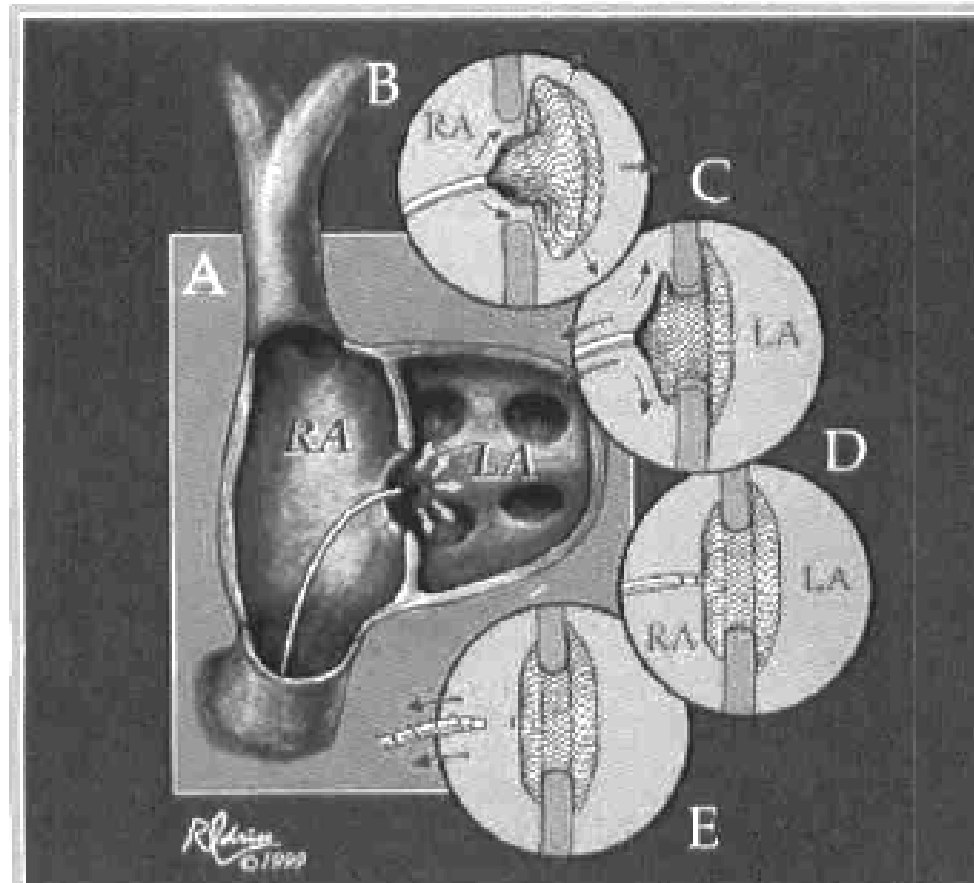




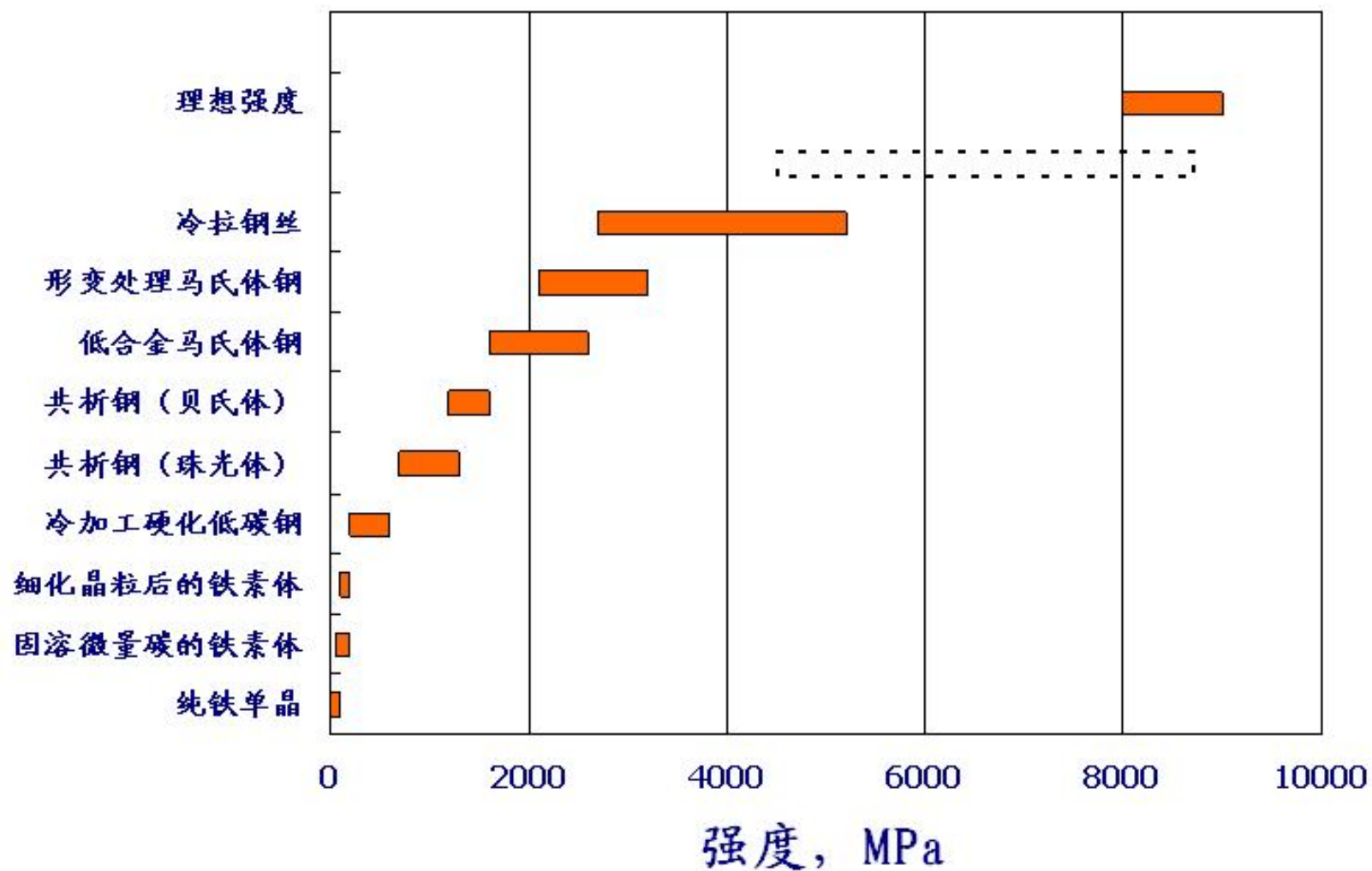


成品钢刀显示出
罕默德梯子状
玫瑰花纹图案。



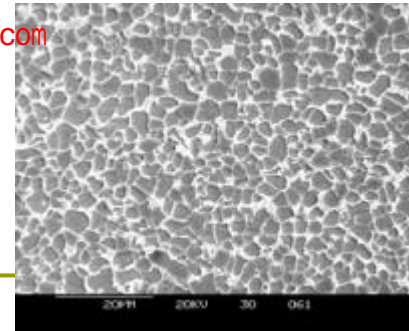


钢铁种类

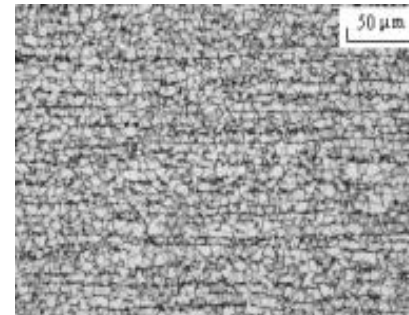




超细晶粒钢（超级钢）

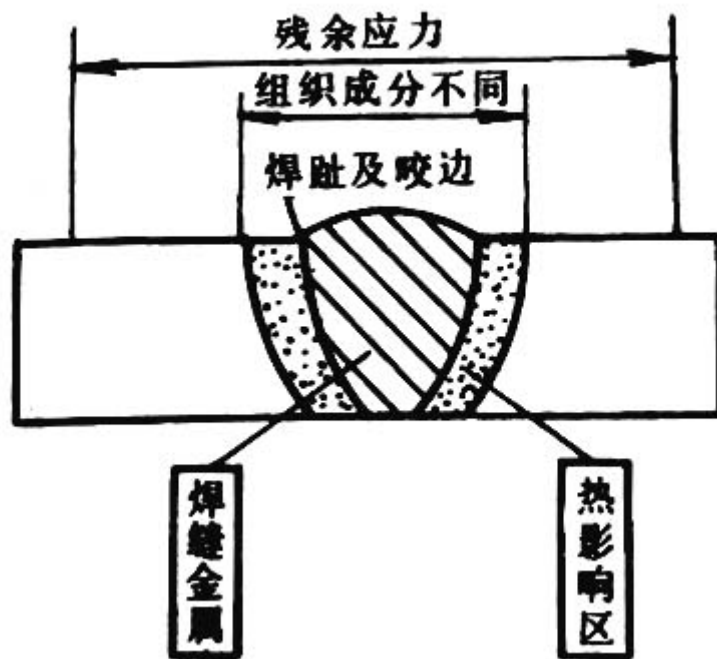
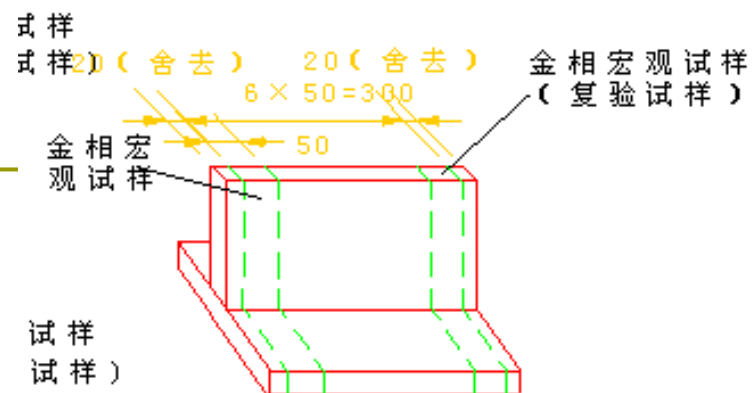


利用DIFT轧制细化晶粒组织

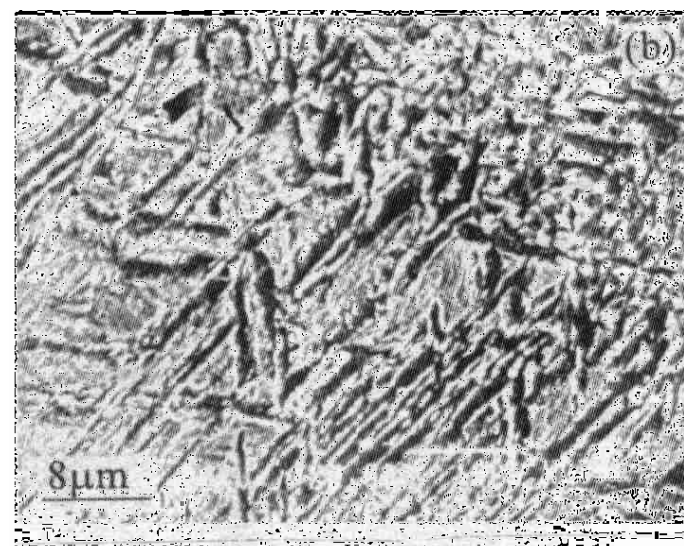


超细晶粒碳素钢金相组织

形变诱导铁素体相变**DIFT**（**deformation induced ferrite transformation**）理论和**DIFT**轧制是中、日、韩“超级钢”项目取得的标志性成就，**DIFT**是在奥氏体温度区在特定条件下由于大变形量产生铁素体相变，它与传统控轧控冷的不同点是其相变主要发生在轧钢过程中而不是轧后冷却过程中，产生**DIFT**的三个关键因素是：大过冷、大应变和轧制温度略高于 A_{r3} 点。利用**DIFT**轧制，可以获得晶粒尺寸细化的铁素体珠光体组织。



板状 T 形接头(角焊缝)试件金相宏观试样截取位置



钢焊接熔合区显微组织特征

1.1 固态相变分类及特点

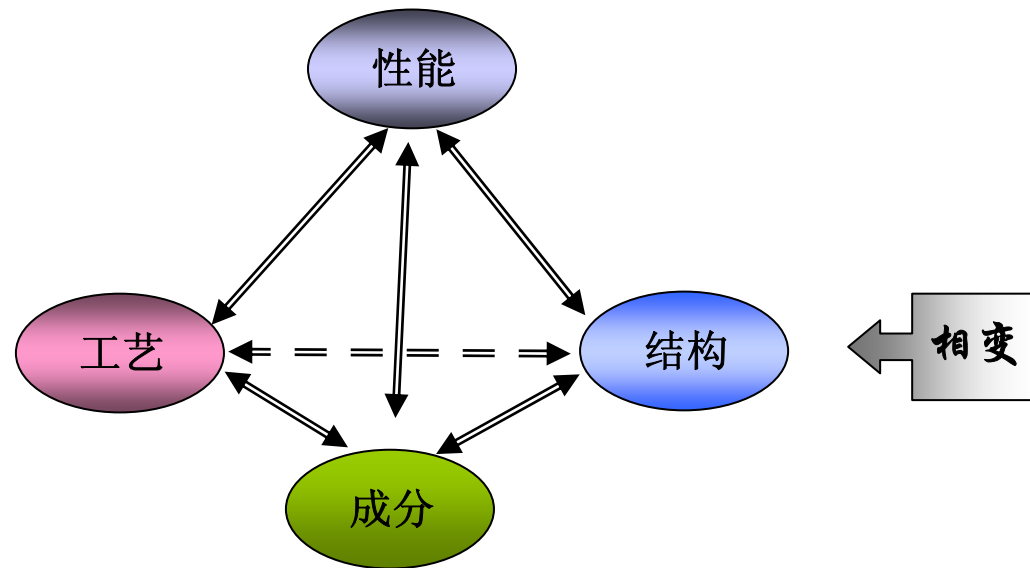
- 金属（包括纯金属与合金）和陶瓷等固态材料在温度和压力改变时，组织、结构的变化——**固态相变**。
-
-

什么是“**相**”？

合金微观结构中的一个组成部分，这一部分表现出均匀一致的成分和性能，并且与系统的其它部分具有物理上的明显差别和界面。

研究意义

□ 相变—组织变化—性能变化



掌握固态相变规律，采取措施，控制固态相变过程以获得预期的组织和结构，从而获得预期的性能，最大限度地发挥现有金属材料的潜力，并可以根据性能要求开发新型材料。

常用措施

□ 热处理

—加热：温度、速度，保温时间

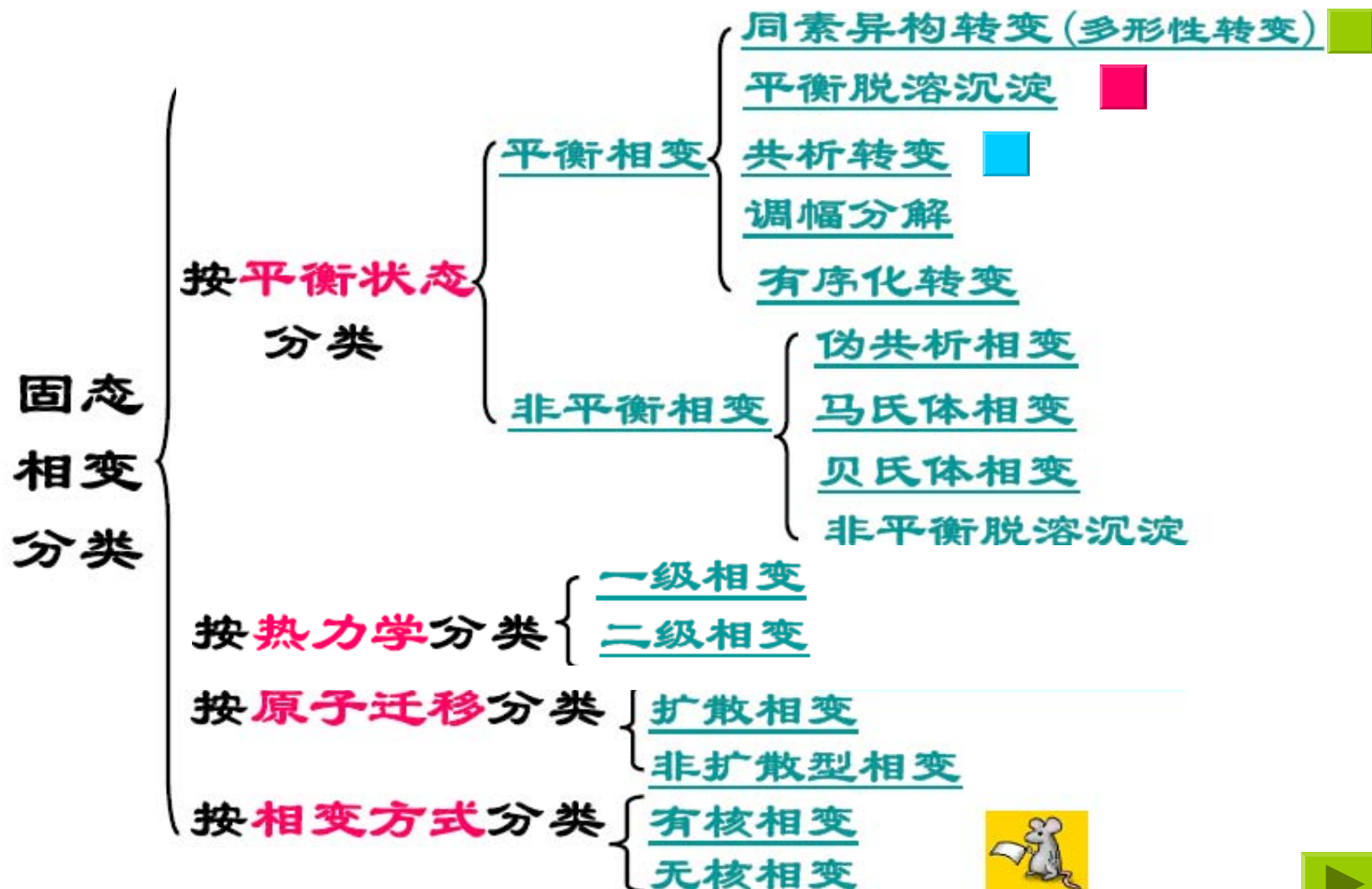
—冷却：速度

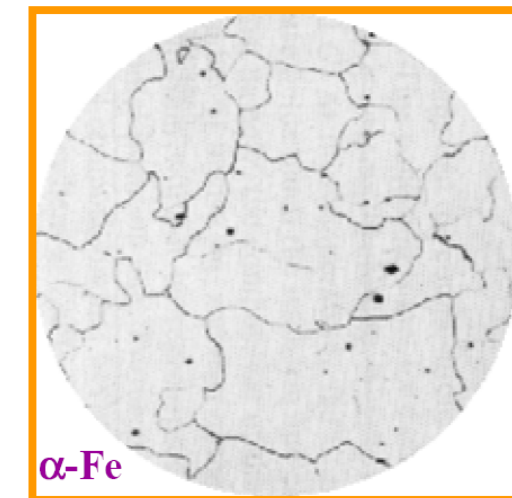
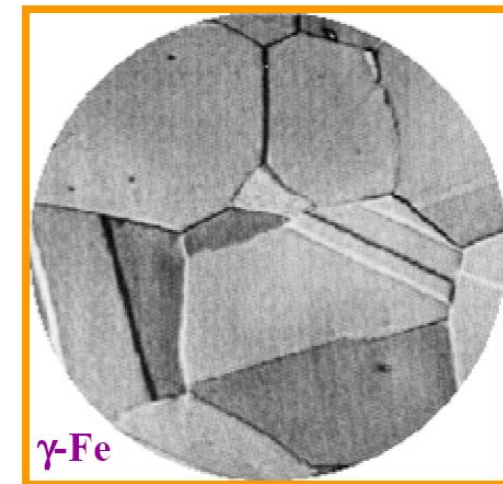
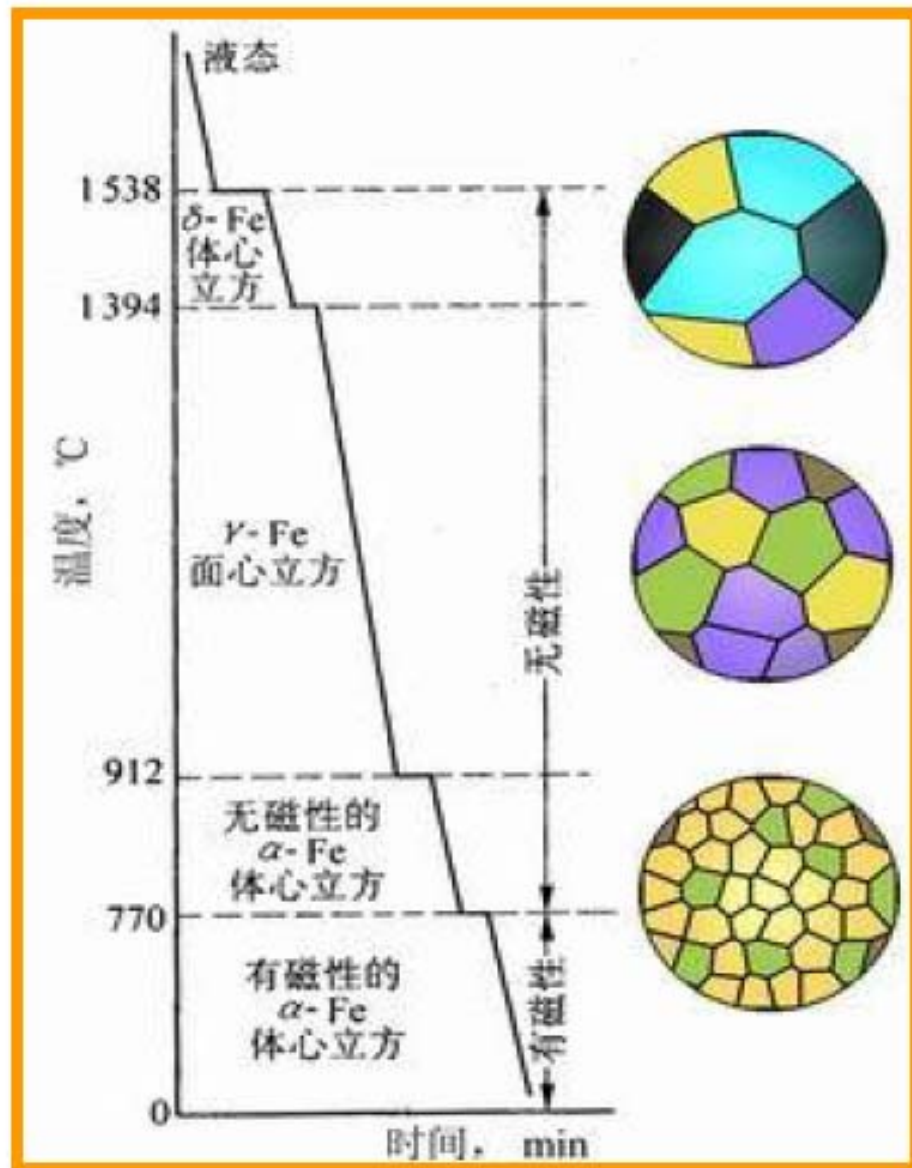
固态相变亦称热处理原理（工艺）

原理：解决有哪些相变，相变条件，机理及特征

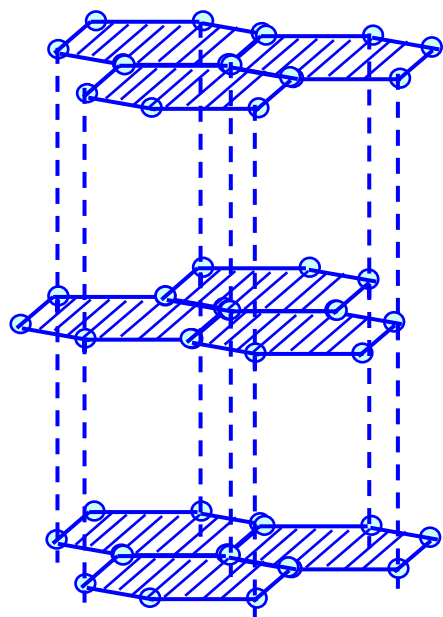
工艺：解决如何实现这些相变从而达到预期的性能

固态相变的分类

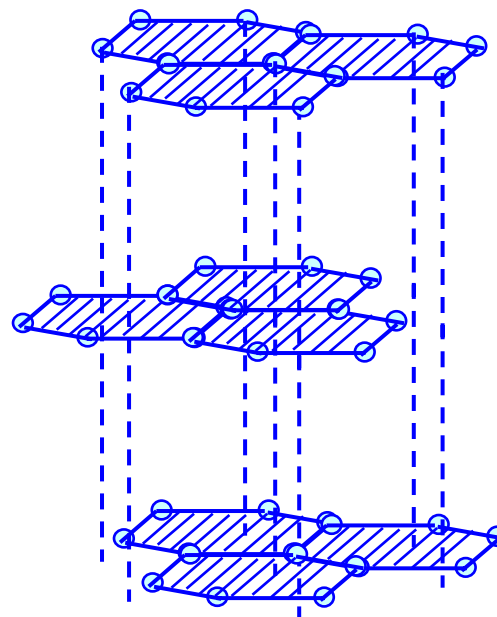




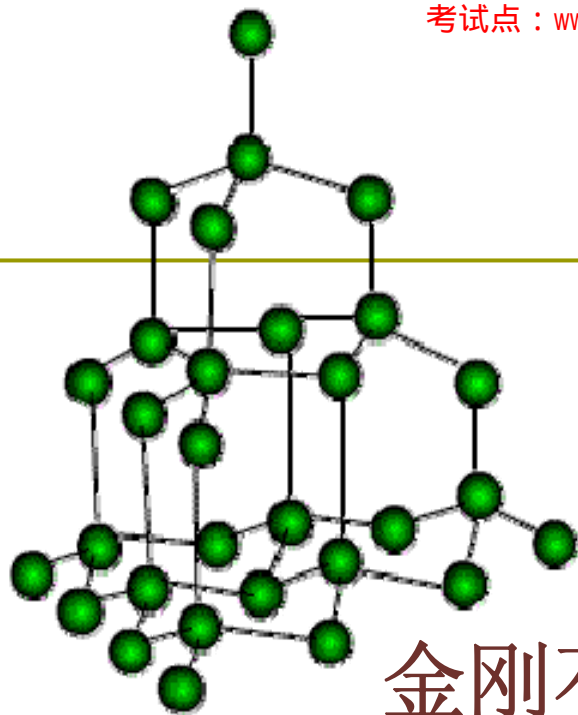
纯铁的同素异构转变



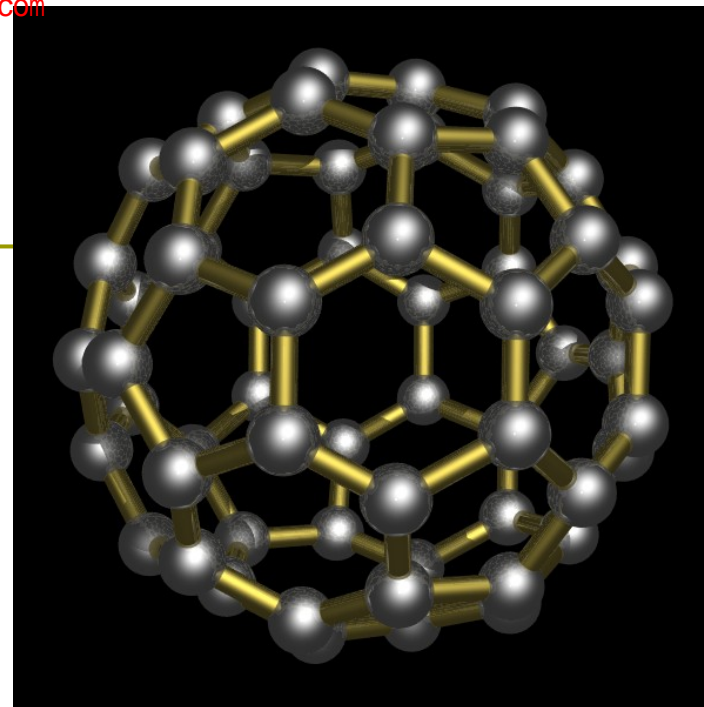
石墨的有序结构



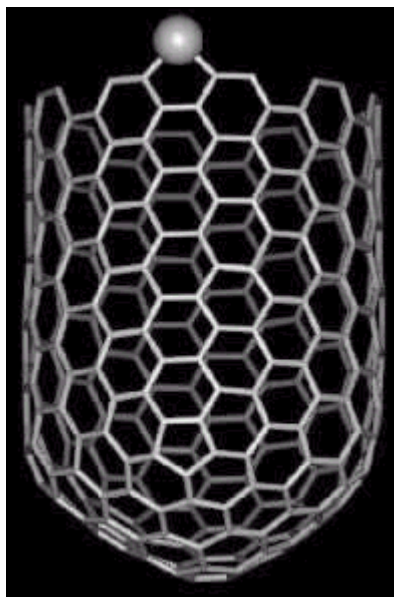
活性炭的无定形结构



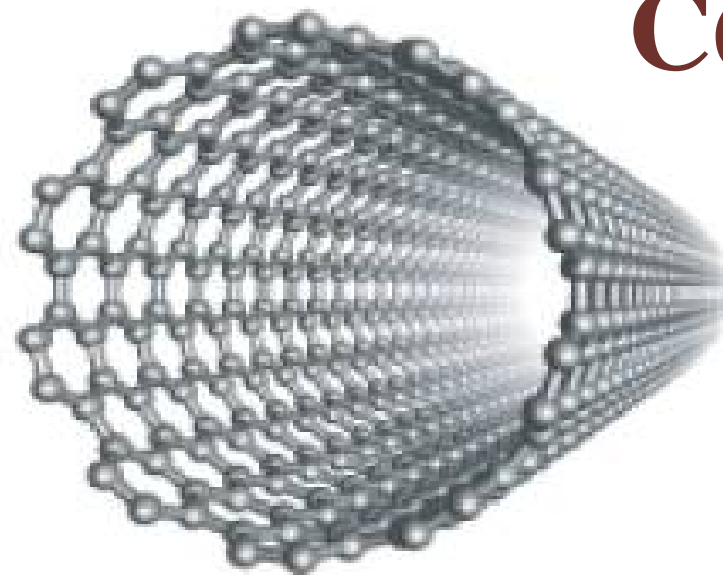
金刚石



C60

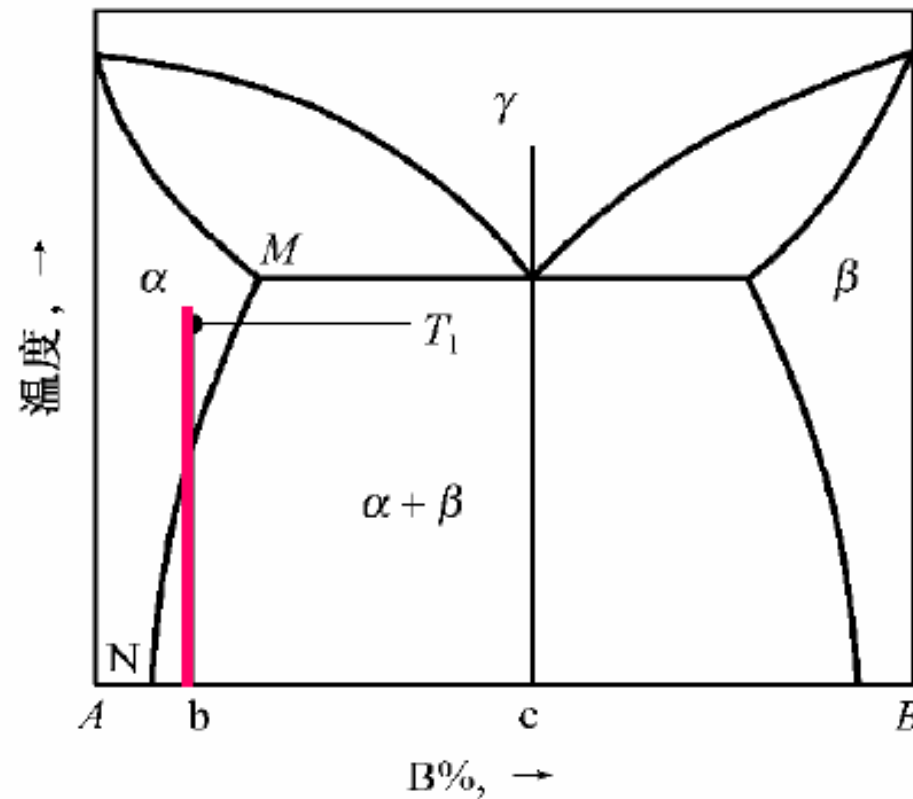


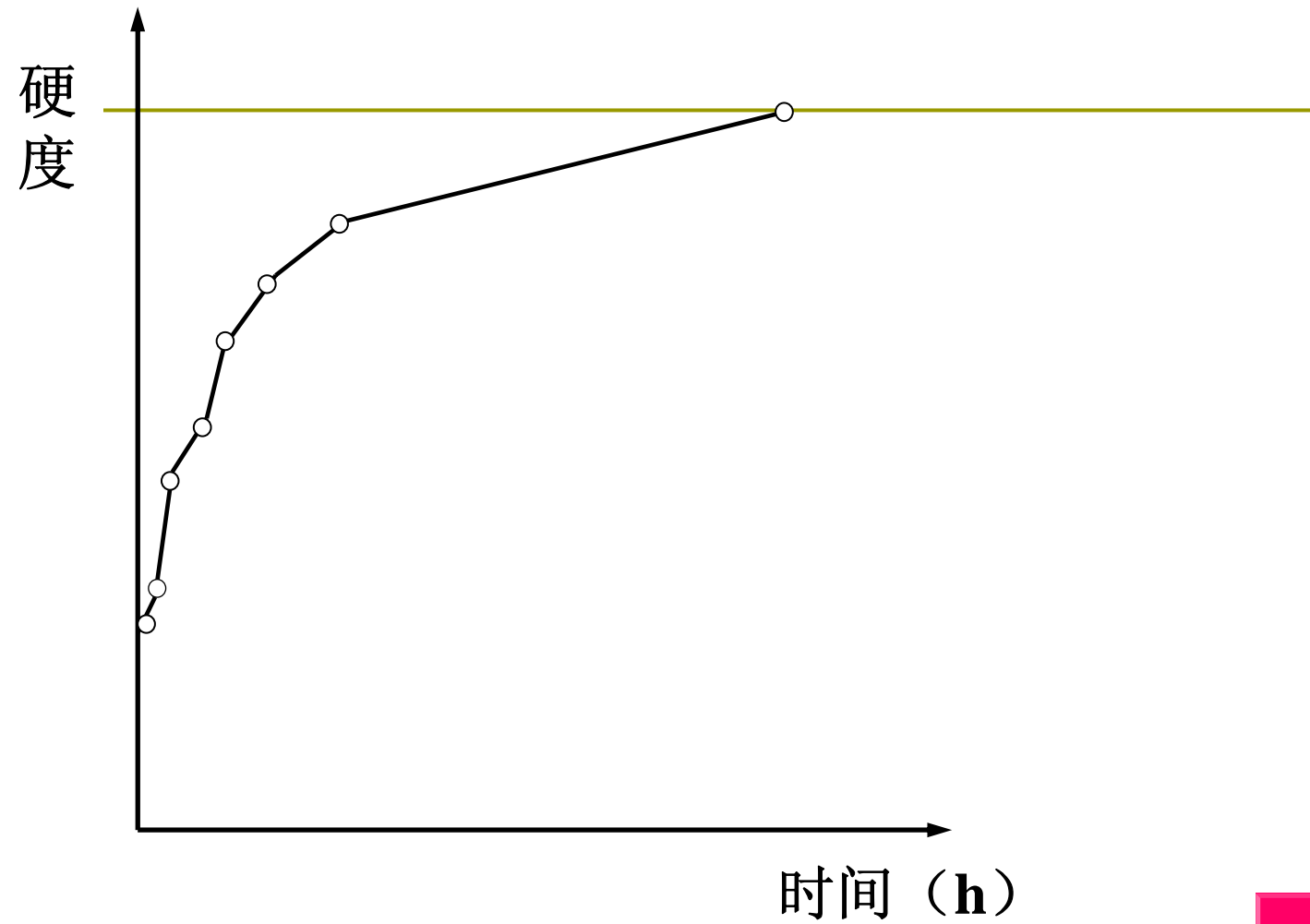
碳纳米管



在缓慢冷却条件下，由过饱和固溶体中析出过剩相的过程称为平衡脱溶沉淀

具有脱溶沉淀的二元合金平衡状态图

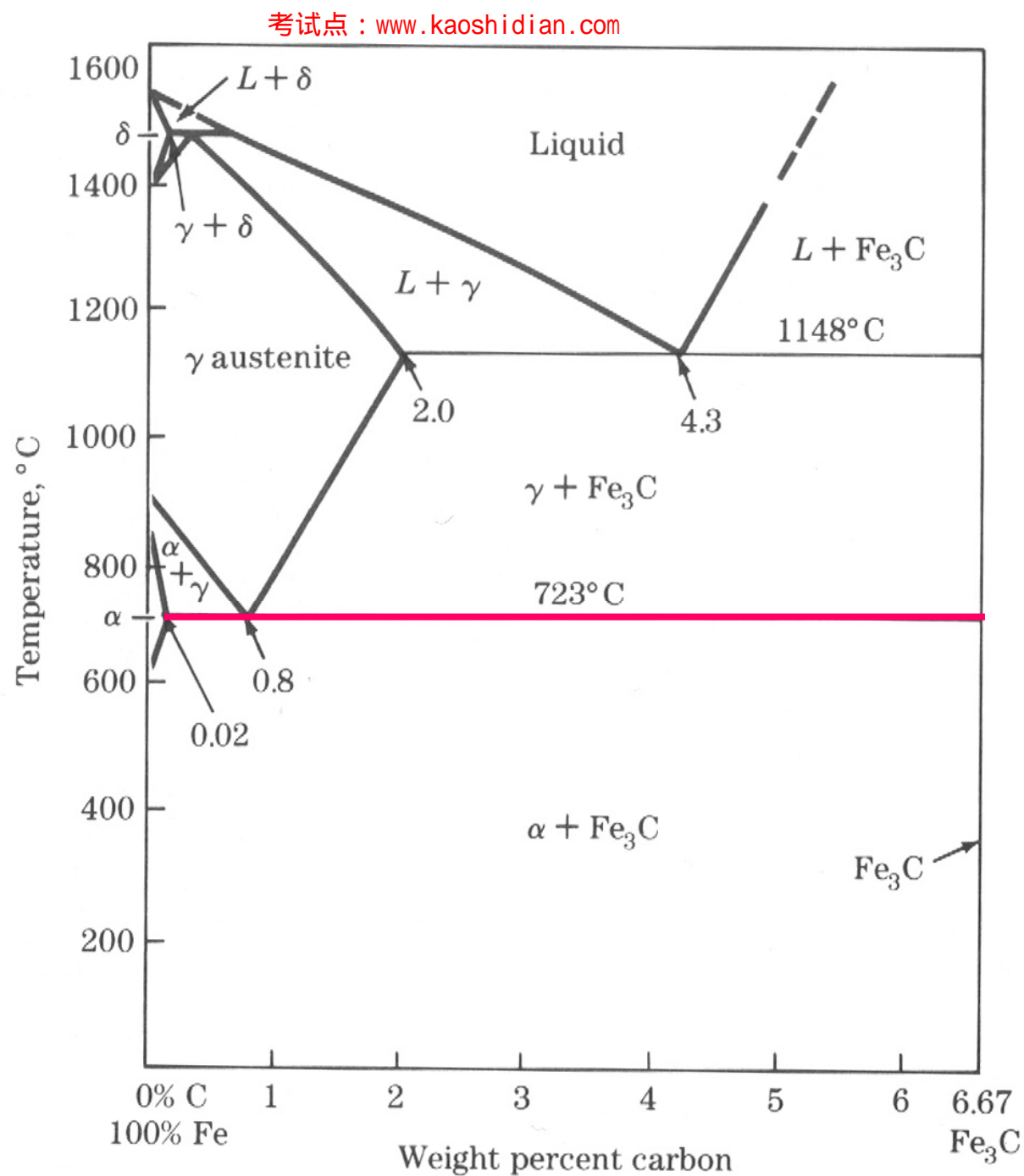




Al- 4% Cu合金固溶处理后静置硬度的变化

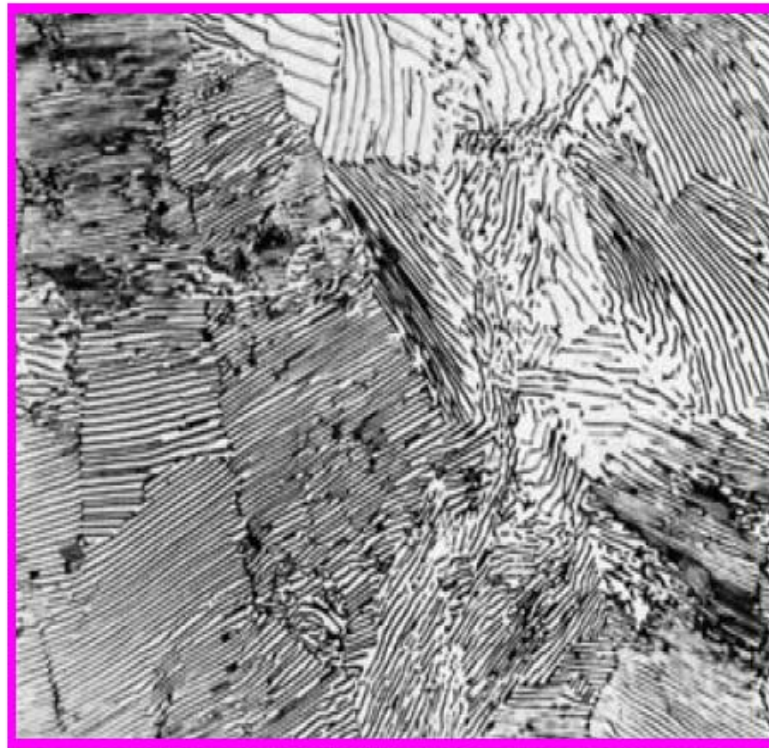


铁碳相图



共析转变

合金在冷却时由一个固相分解为两个不同固相的转变称为共析转变（如珠光体转变）



珠光体



相变过程的实质

所发生的变化：
结构
成分
有序化程度

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。



共析碳钢



平衡转变：珠光体组织，硬度约为HRc23；

快速冷却：马氏体组织，硬度达HRc60以上。

A1-4%Cu合金

平衡组织：抗拉强度仅为150MPa；

不平衡脱溶沉淀：抗拉强度可达350MPa。

由此可见，通过改变**加热**与**冷却**条件，使之发生某种转变继而获得某种**组织**，则可在很大程度上改变材料的**性能**。



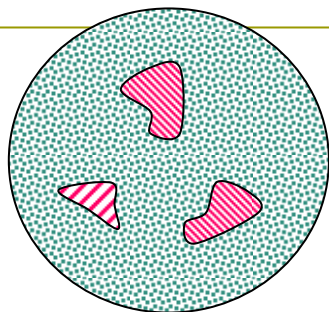
大多数固态相变（除调幅分解）都是通过形核和长大过程完成的。因此，液态结晶理论及其基本概念原则上仍适用于固态相变。但是，由于相变是在“固态”这一特定条件下进行的，固态晶体的原子呈有规则排列，并具有许多晶体缺陷，因此，固态相变具有许多不同于液态结晶过程的特点。



固态相变的主要特点

- (1) 相界面及惯习面
- (2) 位相关系
- (3) 弹性应变能
- (4) 晶内缺陷的影响

(1) 相界面和惯习面



相界面

共格界面

第一类共格

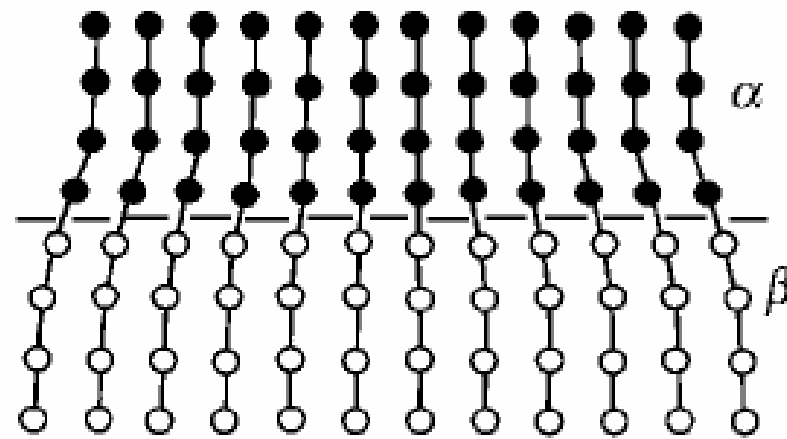
第二类共格

半共格界面

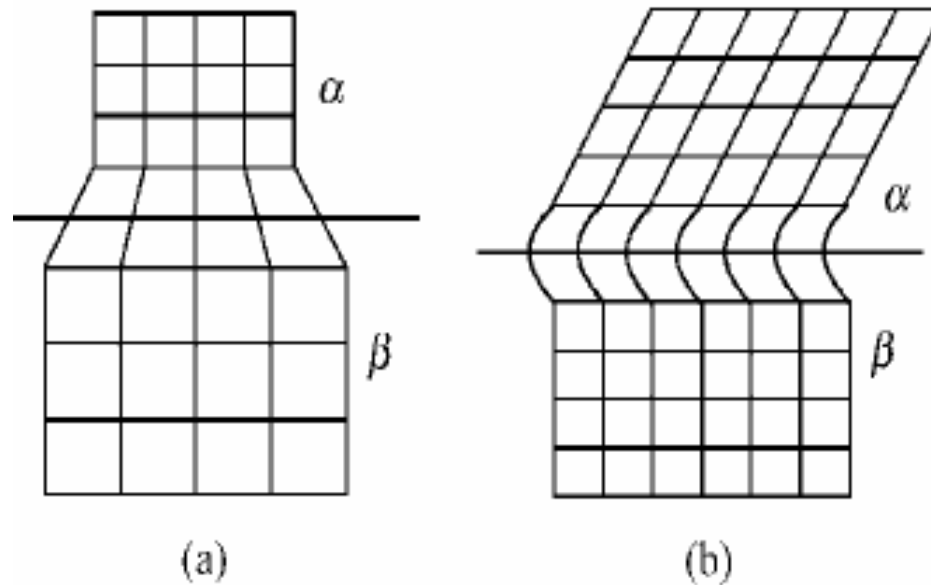
非共格界面



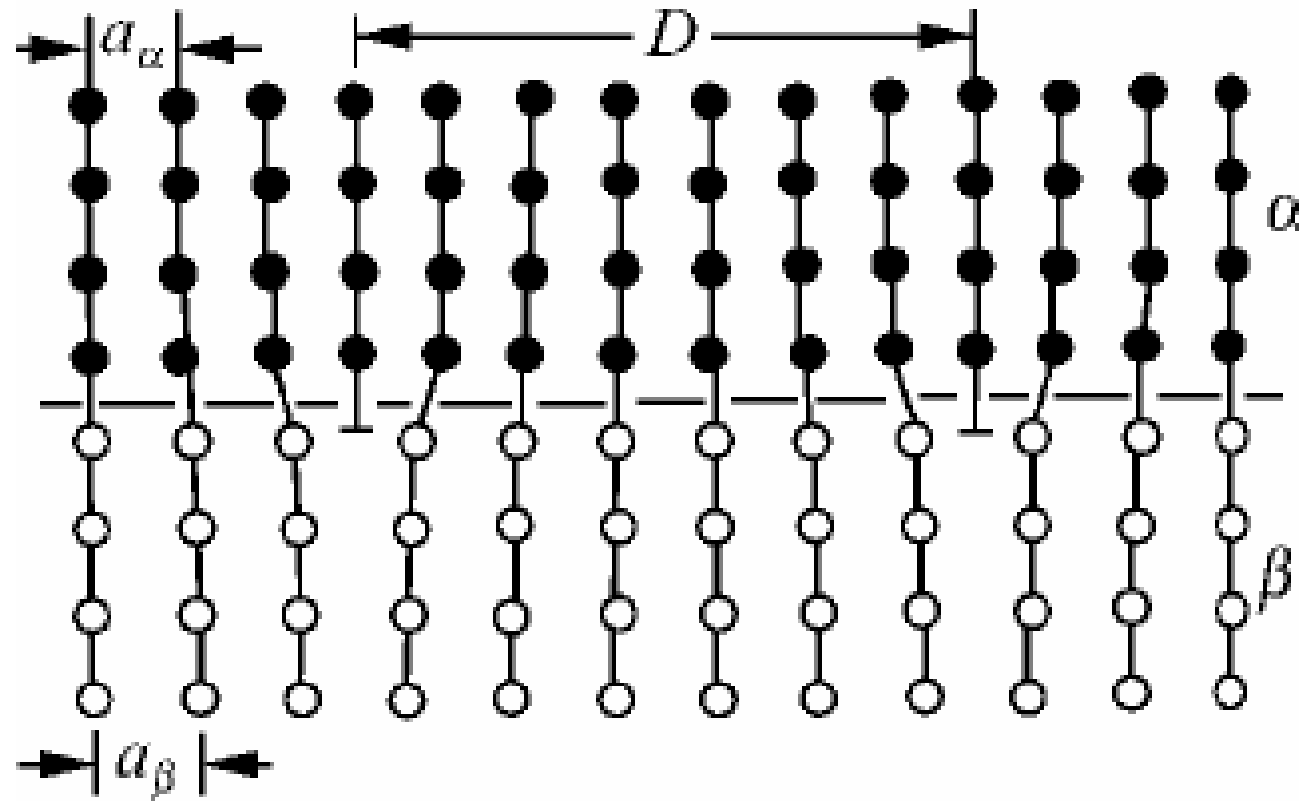
共格界面



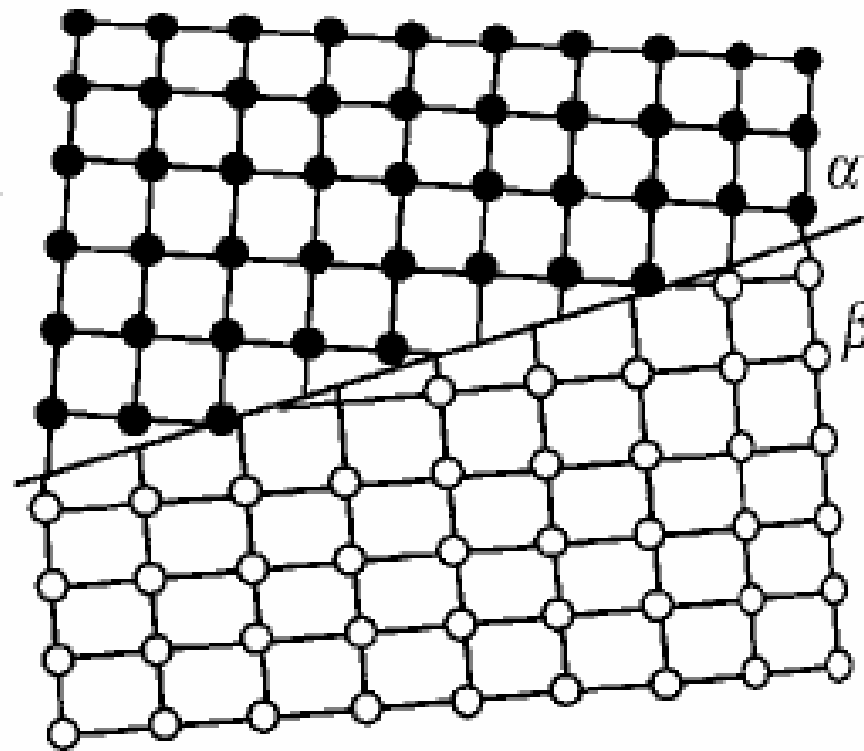
第一类共格界面 (a) 和 第二类共格界面 (b)



半共格界面



非共格界面



惯习面—新相往往在旧相的某一个特定晶面形成，该晶面即**惯习面**。通常用母相的晶面指数来表示。

(2) 位向关系

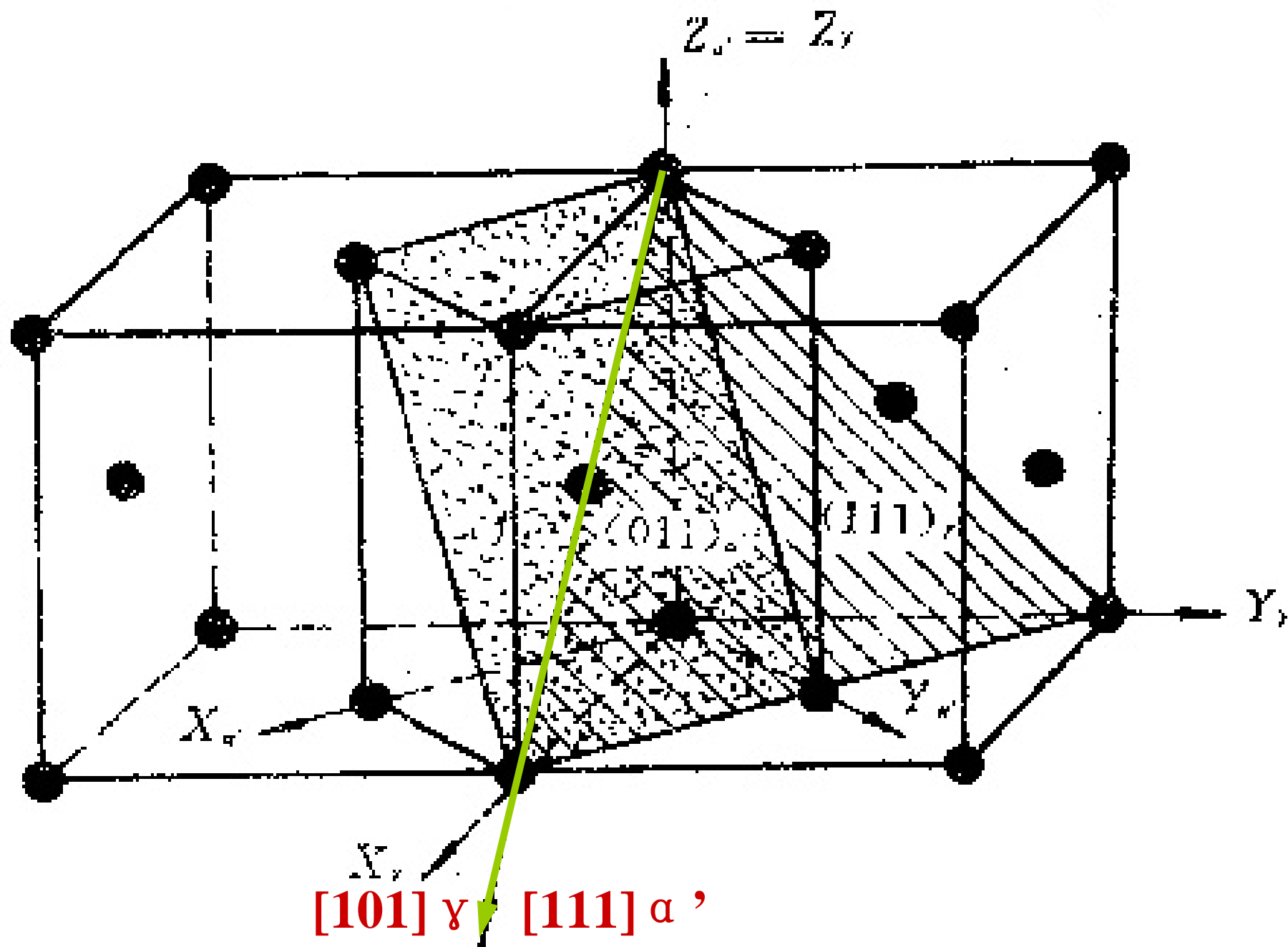
- 位向关系:

新旧相某些低指数晶面（晶向）相互平行。

K-S关系:

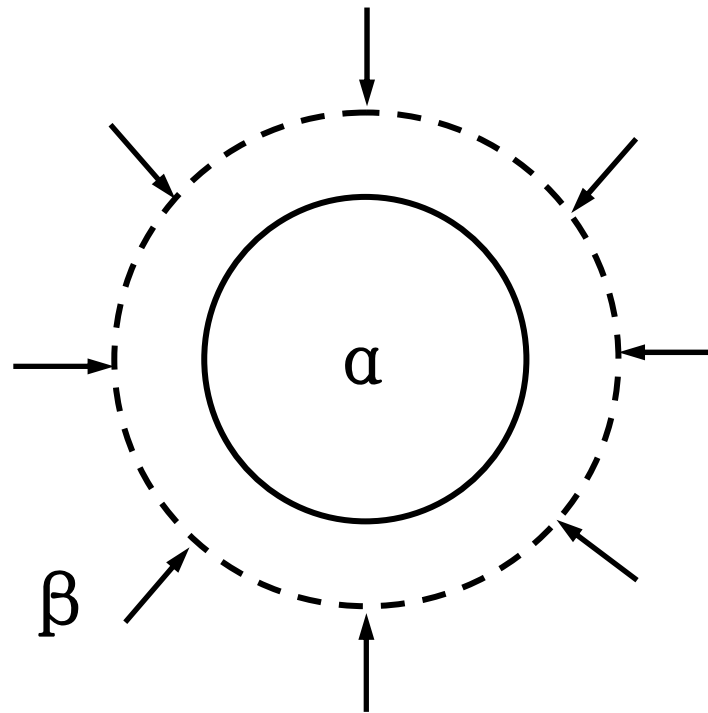
如钢中发生奥氏体（ γ ）向马氏体（ α ）的转变时，奥氏体的密排面 $\{111\}_{\gamma}$ 与马氏体的密排面 $\{110\}_{\alpha}$ 平行，马氏体的密排向 $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ 与奥氏体的密排方向 $\langle 110 \rangle_{\gamma}$ 平行。

记为： $\{110\}_{\alpha} \parallel \{111\}_{\gamma}$, $\langle 111 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 110 \rangle_{\gamma}$



(3) 弹性应变能

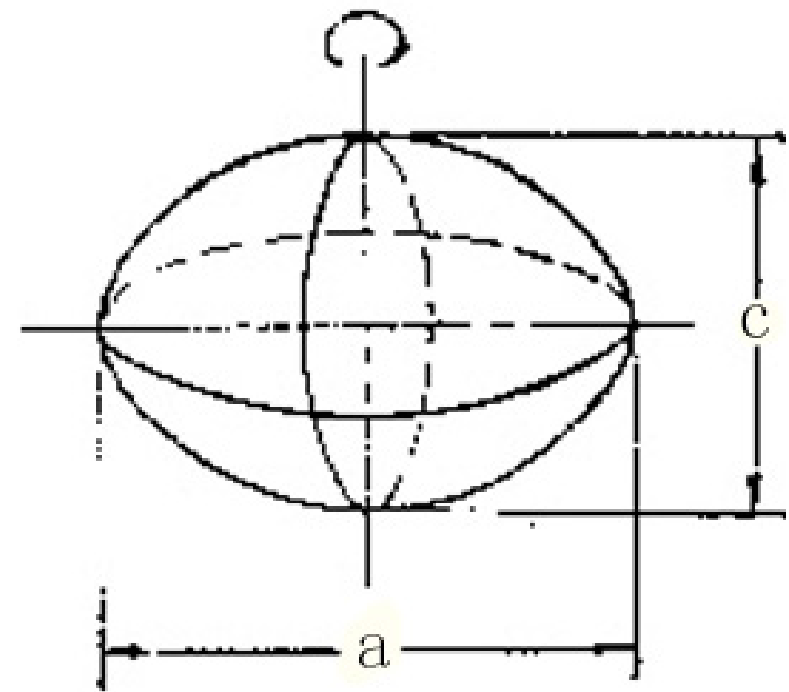
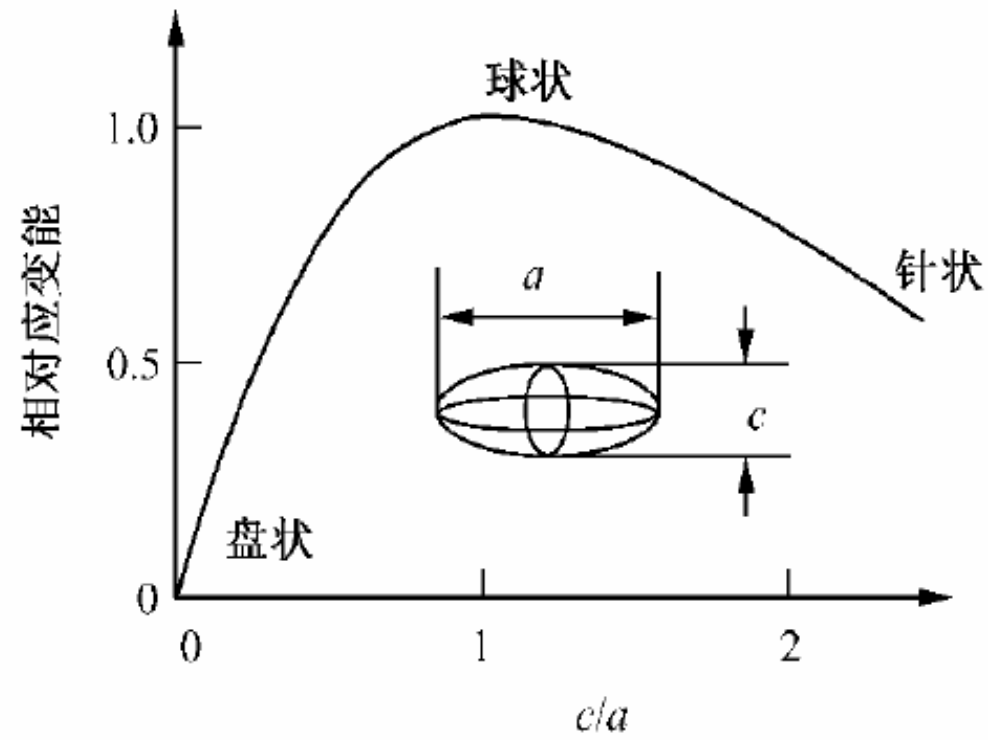
弹性应变能—新旧相比容→体积变化



弹性应变能的影响因素

完整晶体中相变产生的弹性应变能

- 新相和母相的比容差
- 新相和母相的弹性模量
- 新相的形状



- 界面共格时: 界面能 ↘ , 弹性应变能 ↗
- 界面不共格时:
 - 盘(片)状新相: 界面能 ↗ , 弹性应变能 ↓
 - 球状新相: 界面能 ↓ , 弹性应变能 ↑

(4) 晶内缺陷的影响

晶体缺陷

(晶界、亚晶界、空位、位错)



能量起伏、结构起伏、成分起伏最大



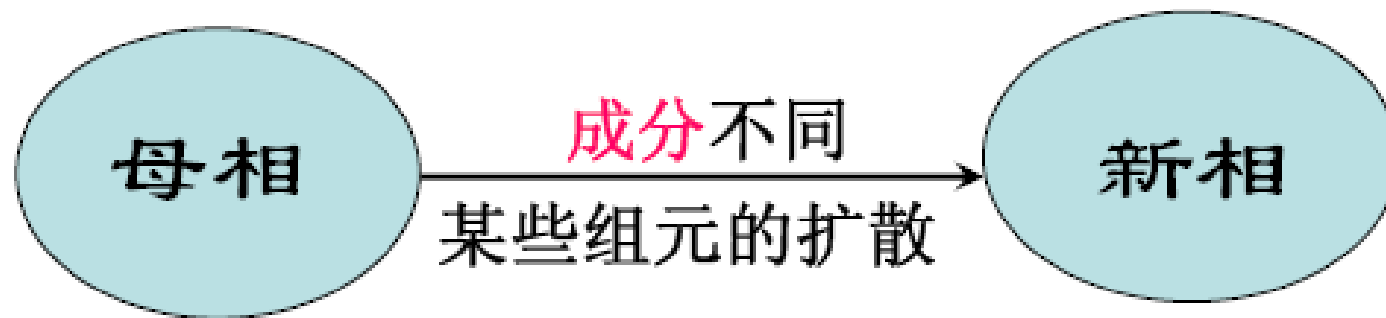
原子扩散速度快、相变应力容易被松弛



形核容易



原子的扩散



固态中原子的扩散速度远远低于液体原子，所以，原子扩散速度对固态相变影响很大。

1.2 相变热力学 (thermodynamics of phase transition)

$$\Delta G \begin{cases} =0 & \text{过程达到平衡} \\ <0 & \text{自发发生转变} \end{cases}$$

- 系统发生转变的热力学条件是 $\Delta G < 0$ ，同时 ΔG 的数值给出相变驱动力的大小。单组元系材料转变驱动力可由参加转变的两相的自由焓-温度曲线确定。
- 相变热力学分析为固态相变提供判据。

- 对所有的相变，在母相开始向新相转变的平衡温度（相平衡），母相与新相的吉布斯自由能(G)相等，组成元素在两相中的化学位(μ)相等，即 $G_1=G_2$ ， $\mu_1=\mu_2$ 。其中吉布斯自由能由系统的热焓（ H ）和熵(S)所决定，第 i 种原子的化学位定义为在一定温度(T)和压强(P)下，每摩尔原子数量 (n_i) 变化所引起的吉布斯自由能的变化，

$$G = H - TS$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P}$$

在相平衡条件下，两相自由能对温度和压强的一阶偏导数可以不相等，称为一级相变。即：

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_P \neq \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_P \quad \left(\frac{\partial G_1}{\partial P} \right)_T \neq \left(\frac{\partial G_2}{\partial P} \right)_T$$

注意到：

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

显然，在相变温度两相的熵(S)和体积(V)不相等，或者说熵和体积的变化不为零($\Delta V \neq 0$, $\Delta S \neq 0$)，表现出熵和体积的突变。熵的突变就是相变潜热的吸收或者释放。一级相变具有热效应和体积效应，因此可利用这两个效应通过差热分析和热膨胀测试的方法确定一级相变的相变温度。除了部分有序化转变之外，金属中的固态相变绝大多数为一级相变。

如**升华**、**凝固**、**熔化**、**沉淀**等均属于以及相变。

如果相平衡时，两相自由能对温度和压强的一阶偏导数相等，但二阶偏导数不相等，称为二级相变。

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P \quad \left(\frac{\partial G_1}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial G_2}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T^2}\right)_P \neq \left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial T^2}\right)_P \quad \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial P^2}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial P^2}\right)_T \quad \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial P \partial T}\right) \neq \left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial P \partial T}\right)$$

注意到：

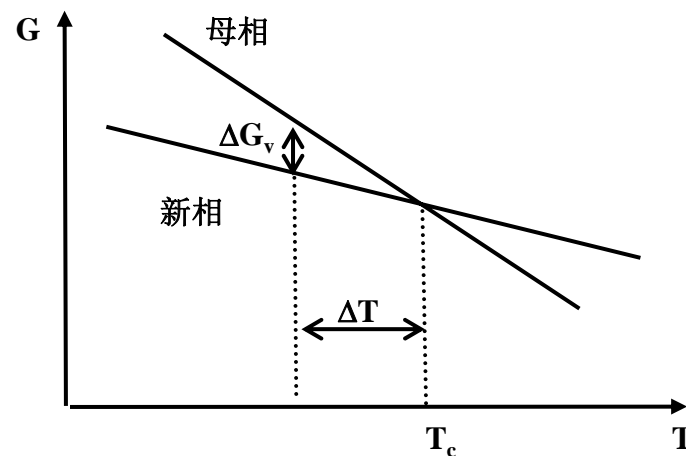
$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \left(-\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_p}{T}$$

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

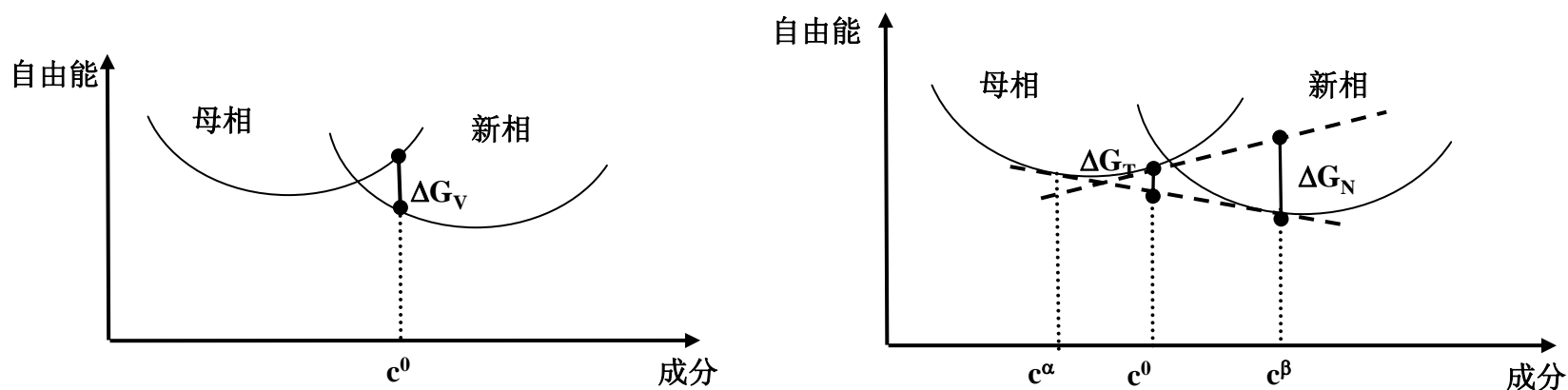
式中 C_p 称为材料的等压比热， β 称为材料的体积压缩系数， α 称为材料的热膨胀系数。可见，在二级相变的相变温度，熵和体积均无突变，但是比热、压缩系数和热膨胀系数具有突变（ $\Delta C_p \neq 0$ ， $\Delta \alpha \neq 0$ ， $\Delta \beta \neq 0$ ）。

1.2.1 相变驱动力

固态相变的驱动力来源于新相与母相的体积自由能的差 ΔG_V ，如图所示。在高温下母相能量低，新相能量高，母相为稳定相。随温度的降低，母相自由能升高的速度比新相快。达到某一个临界温度 T_c ，母相与新相之间自由能相等，称为相平衡温度。低于 T_c 温度，母相与新相自由能之间的关系发生了变化，母相能量高，新相能量低，新相为稳定相，所以要发生母相到新相的转变。



如果新相与母相成分完全一致，例如同素异构转变、马氏体相变、块状转变等，则在低于 T_c 的某一温度，相变驱动力直接可以表示为同成分(c^0)的两相自由能差，如左图所示。对于有成分变化的沉淀析出型固态相变，相变驱动力的计算则比较复杂，如右图所示。当相变达到平衡状态时，母相成分为 c^α ，新相成分为 c^β ，其相变驱动力为 ΔG_T ，称为总相变驱动力。但在相变刚刚开始时，母相成分基本保持原始状态(c^0)，新相成分为 c_β ，其相变驱动力为 ΔG_N ，称为形核驱动力。可见相变的形核驱动力远远大于总相变驱动力，随着新相的长大和母相的成分变化，相变的驱动力逐渐减小，最后达到平衡态为零。



1.2.2 相变阻力

$$\Delta G = -V\Delta G_V + \sum_i A_i \sigma_i + V\Delta G_S$$

- 新相与母相基体间形成界面所增加的界面能
- 新相与母相体积差所引起的弹性应变能
- 新相中亚结构的形成所需要的能量

1.3 相变的形核和长大

1.3.1 均匀形核和非均匀形核

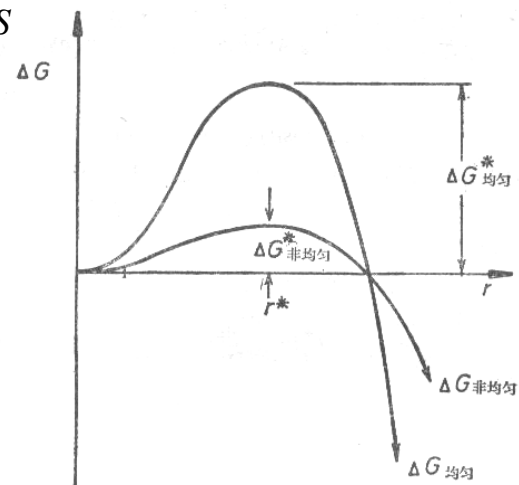
固态相变中的形核分为均匀形核和非均匀形核。对于在母相完整晶格位置上的均匀形核，假设新相核心是半径为 r 的球，而且界面能和应变能是各向同性的，则自由能 ΔG 与半径 r 的关系可以写成：

$$\Delta G_{\text{均匀}} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_S$$

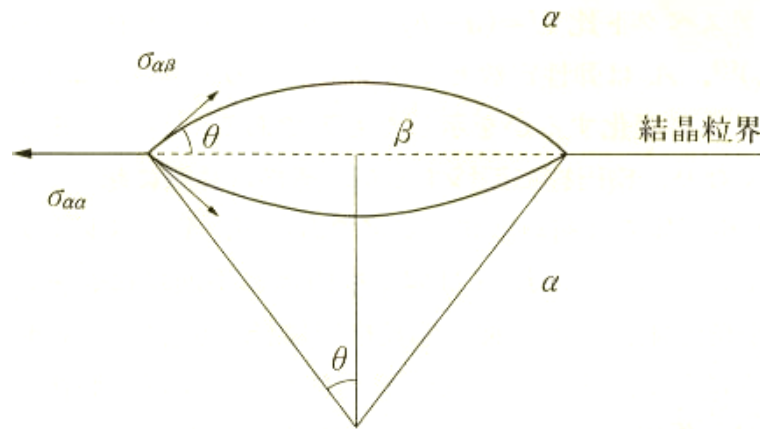
临界晶核的半径 r^* 必须满足：

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_V - \Delta G_S}$$

则： $\frac{\partial \Delta G_{\text{均匀}}}{\partial r} = 0$ $\Delta G_{\text{均匀}}^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V - \Delta G_S)^2}$



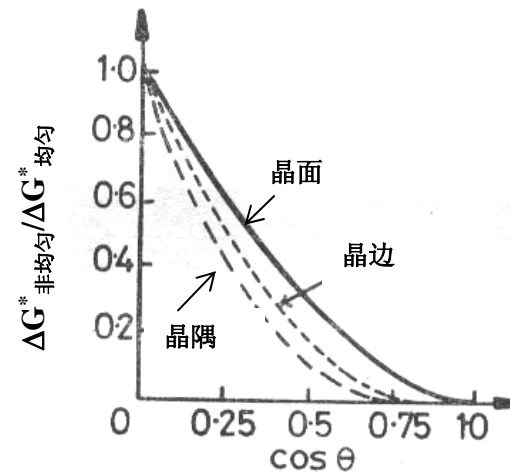
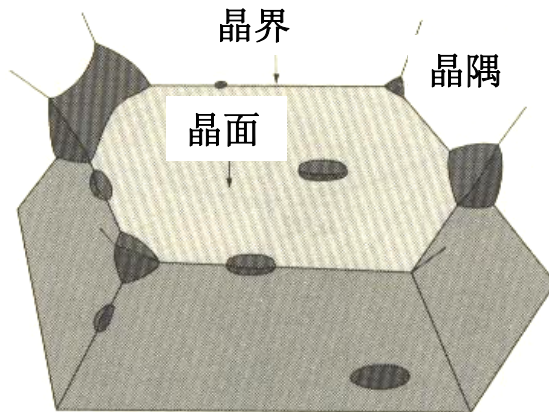
- 由于固体中大量的各种缺陷的存在，非均匀形核是普遍存在的，而均匀形核的可能性要小得多。
- 对于非均匀形核，临界晶核的半径不变，但形核的势垒将大为降低，为 $\Delta G_{\text{非均匀}}$ 。以常见的晶界形核为例（假设各向同性的界面能和应变能），获得最低界面能的晶核形状为两个相连接的球冠。



- 其润湿角 θ 表示为: $\cos \theta = \sigma_{\alpha\alpha} / (2\sigma_{\alpha\beta})$
- 与均匀形核相比，形核的势垒为:

$$\Delta G_{\text{非均匀}}^* = \Delta G_{\text{均匀}}^* S(\theta)$$

- 晶界形核可以进一步细分为晶面形核（两个晶粒的交面）、晶边形核（三个晶粒的交边）和晶隅形核（四个晶粒的交点）。晶面、晶边和晶隅形核与均匀形核形核势垒之间的比值与 $\cos\theta$ 之间的关系见右图。可见，在同样的润湿角时，晶隅形核比晶边形核容易，晶边形核比晶面形核容易；润湿角越小，非均匀形核越容易。从理论上分析，固态相变过程中的形核是按晶隅、晶边、晶面和均匀形核的顺序发生的。



对于其它类型的缺陷，形核势垒也会降低，但降低的程度各异，需要详细的分析。如果将各种可能的形核位置按照形核从难到易的程度排序，大体如下：

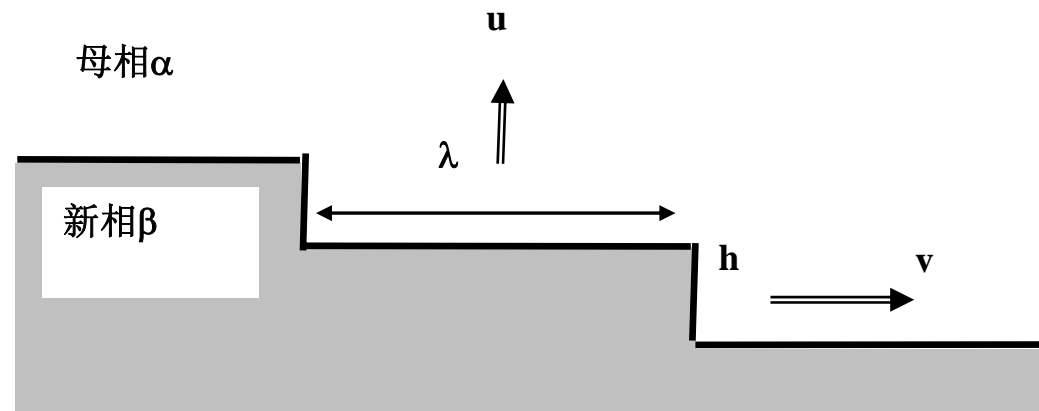
- 均匀形核
- 空位形核
- 位错形核（刃位错比螺位错容易）
- 堆垛层错
- 晶界形核（晶面、晶边、晶隅由难到易）
- 相界形核（与相界面能和相界成分关系很大）
- 自由表面

1.3.2 固态相变的长大

一、长大机制

(1) 半共格界面的迁移

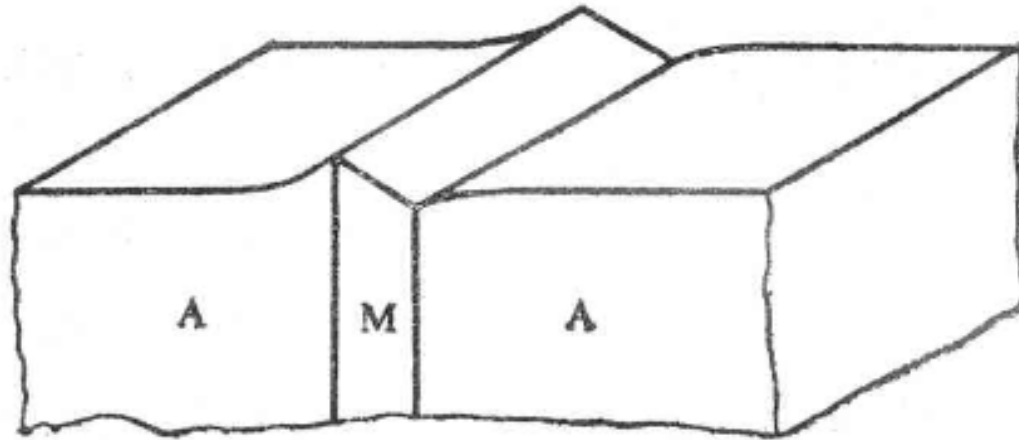
- 半共格界面上存在位错列
- 要随界面迁移，位错要攀移；台阶侧向移动，位错可滑移



(2) 协同型长大机制

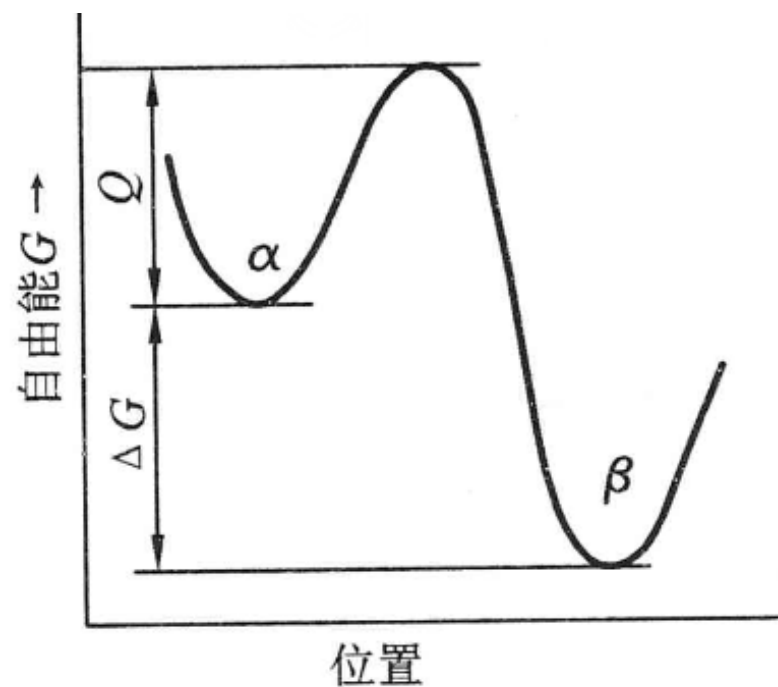
无扩散型相变，原子通过切变方式协同运动，相邻原子的相对位置不变

- 如马氏体相变，会发生外形变化，出现表面浮凸
- 新相与母相之间有一定的位向关系



二、新相长大速度

(1) 界面控制型长大（无成分变化的新相长大）



激活能示意图

- 原子在母相 α 和新相 β 间往返的频率分别为

$$f_{\alpha \rightarrow \beta} = \nu \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

$$f_{\beta \rightarrow \alpha} = \nu \exp\left(-\frac{Q + \Delta G_V}{kT}\right)$$

ν —— 原子振动频率, k —— 波尔兹曼常数

ΔG_V —— 新旧相自由能差

Q —— $\alpha \rightarrow \beta$ 激活能

$Q + \Delta G_V$ —— $\beta \rightarrow \alpha$ 激活能

- 设单原子层厚度为 δ , 则界面迁移速率为:

$$\begin{aligned} V &= \delta(f_{\alpha \rightarrow \beta} - f_{\beta \rightarrow \alpha}) \\ &= \delta \nu \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_V}{kT}\right)\right] \end{aligned}$$

- 过冷度较大时: $\Delta G_V \gg kT$

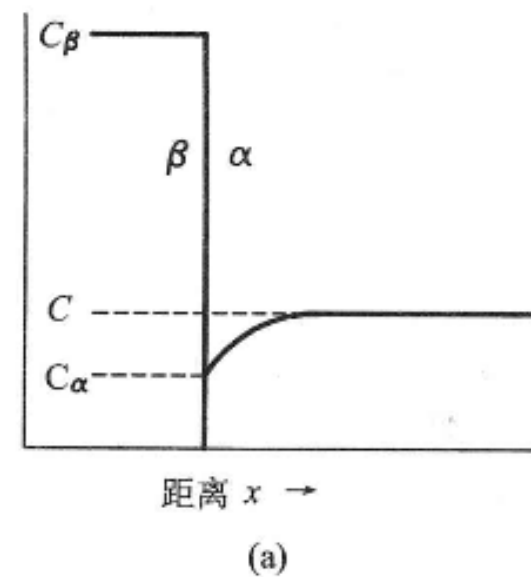
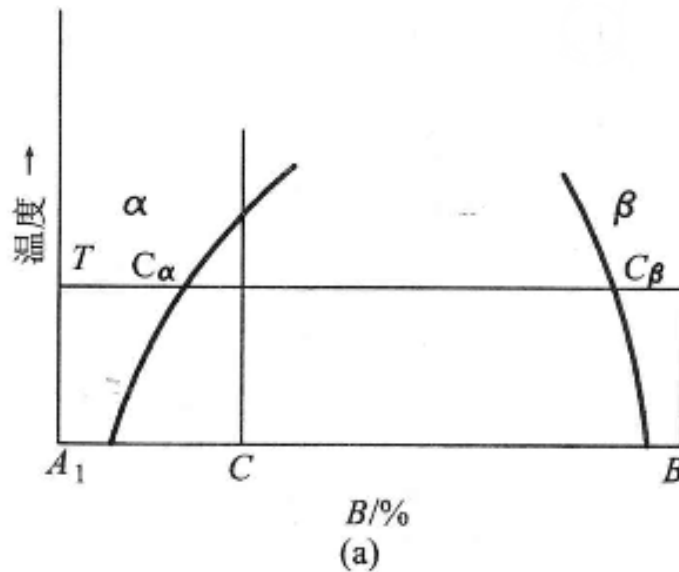
$$\exp\left(-\frac{\Delta G_V}{kT}\right) \rightarrow 0$$

$$V = \delta_V \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

- 随着温度降低, 新相长大速率按指数函数减小。

(2) 扩散控制型长大

成分发生改变的相变，受传质过程，也就是扩散速度所控制。



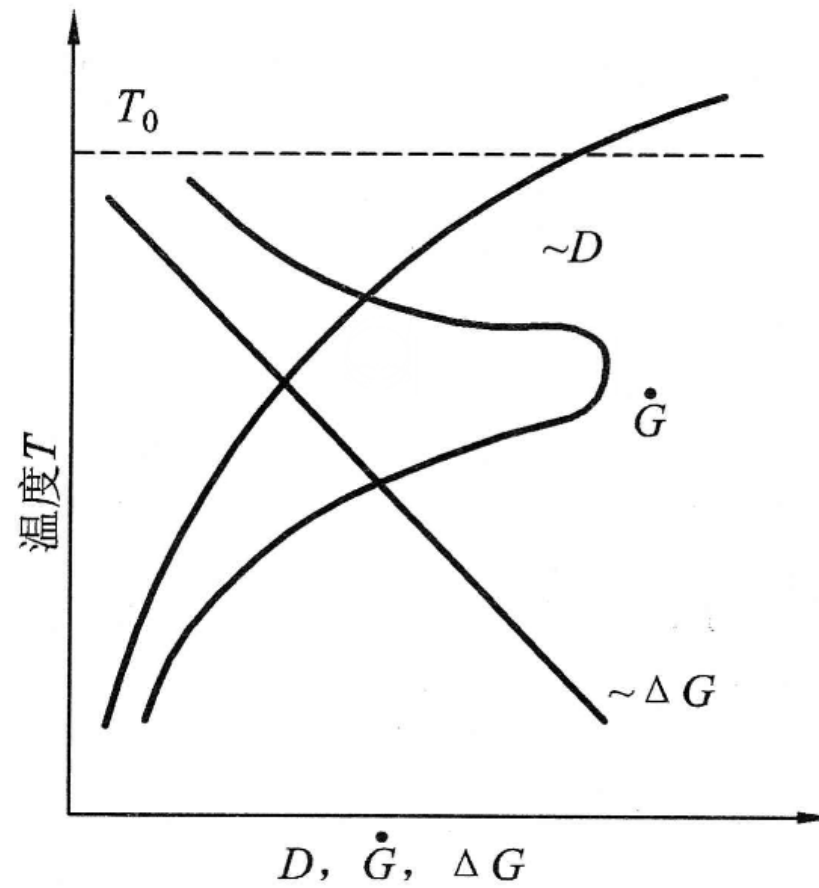
(a) 平衡相图 (b) 界面附近浓度分布

- 根据费克第一定律，扩散通量为： $D \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial x} \Big|_{x=x_0} d\tau$

$$(C_{\beta} - C_{\alpha})dx = D \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial x} \Big|_{x=x_0} d\tau$$

$$V = \frac{dx}{d\tau} = \frac{D}{C_{\beta} - C_{\alpha}} \frac{\partial C_{\alpha}}{\partial x} \Big|_{x=x_0}$$

- 随着温度的下降，溶质在母相中的扩散系数急剧减小，故新相的长大速率降低。



新相长大速度与过冷度之间的关系

1.4 相变动力学 (Dynamics of phase transformation)

- 从动力学教学研究相变速度问题
- 转变量取决于形核率、长大速度和转变时间
- 等温转变对相变研究的意义。

相变动力学实质：

相变温度-时间-转变量之间的关系

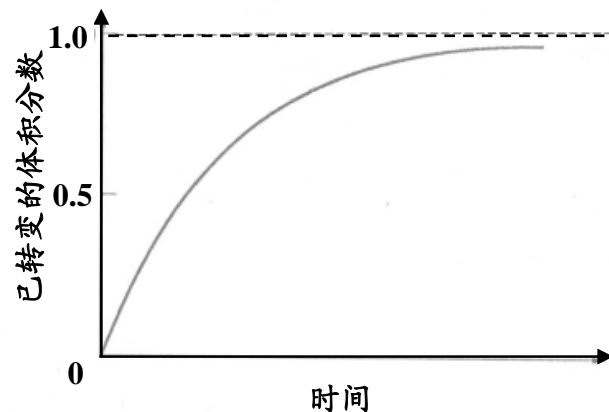
1.4.1 等温转变动力学

(1) 等温动力学方程 (Johnson-Mehl方程)

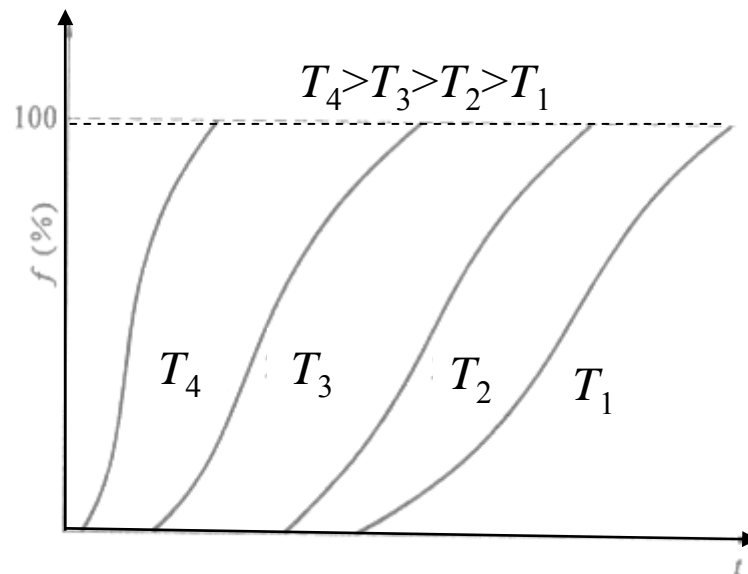
$$\frac{dV}{dt} = K(V - V_{\infty})$$

两端积分, 可得 $\frac{V}{V_{\infty}} = 1 - \exp(-Kt)$

新相转变体积分数与时间的关系:



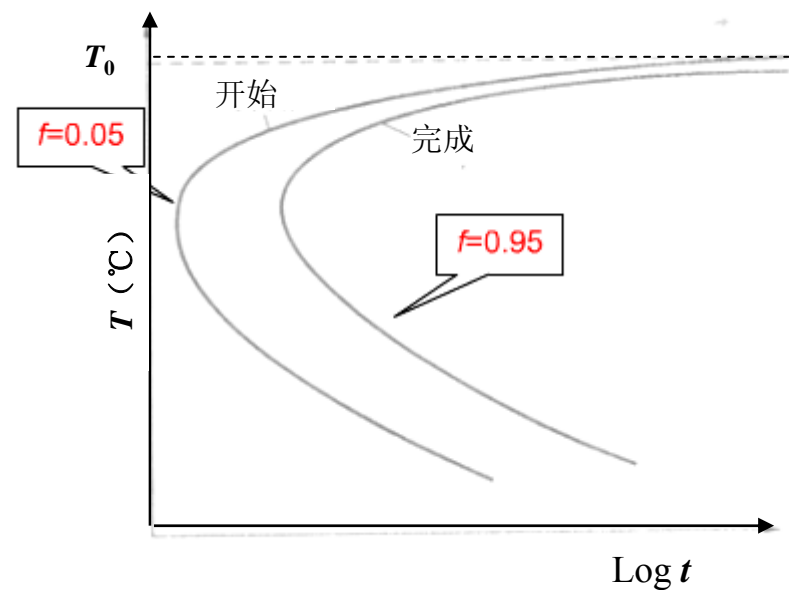
不同等温温度下的动力学曲线



特征:

- (1) 转变存在一孕育期，即加热到转变温度时，经过一段时间，转变才开始。
- (2) 等温形成动力学曲线呈S型，即在转变初期，转变速度随时间的延长而加快。当转变量达到50%时，转变速度达到最大，之后，转变速度又随时间的延长而下降。
- (3) 随着等温温度提高，等温动力学曲线向左移动，即孕育期缩短，转变速度加快。

(2)等温相变动力学图



反映了温度-时间-转变量之间的关系，但不能直观反映转变速度问题。

1.5 扩散及非扩散型相变

根据相变过程中质点运动的情况，可以将相变分为扩散型相变和无扩散型相变。

- 扩散型相变的特点是在相变过程中，存在着原子（或离子）的扩散运动。扩散型相变是通过热激活原子运动而产生的，要求温度足够高，原子活动能力足够强。如晶型转变、有序-无序转变、脱溶沉淀、共析转变、贝氏体转变等都属于扩散型相变。
- 无扩散型相变则在相变过程中不存在原子（或离子）的扩散运动。无扩散型相变的特点是相变中原子不发生扩散，原子作有规则的近程迁移，以使点阵改组；相变中参加转变的原子运动是协调一致的，相邻原子的相互位置不变，因此也被称为“协同性”转变。如在低温下进行的纯金属同素异构转变以及一些合金中的马氏体转变等。

小节

- 研究相变规律（相变的类型、条件、方式）及相变产物的组织
- 成分—工艺—组织—性能关系
- 固态相变的特点
- “相”的概念
- 相变热力学及动力学
- 扩散及非扩散相变特点

第二章合金固态相变的常用研究方法

引言

2. 1物相类型分析

2. 2微观组织分析

2. 3相变过程的分析方法

引言

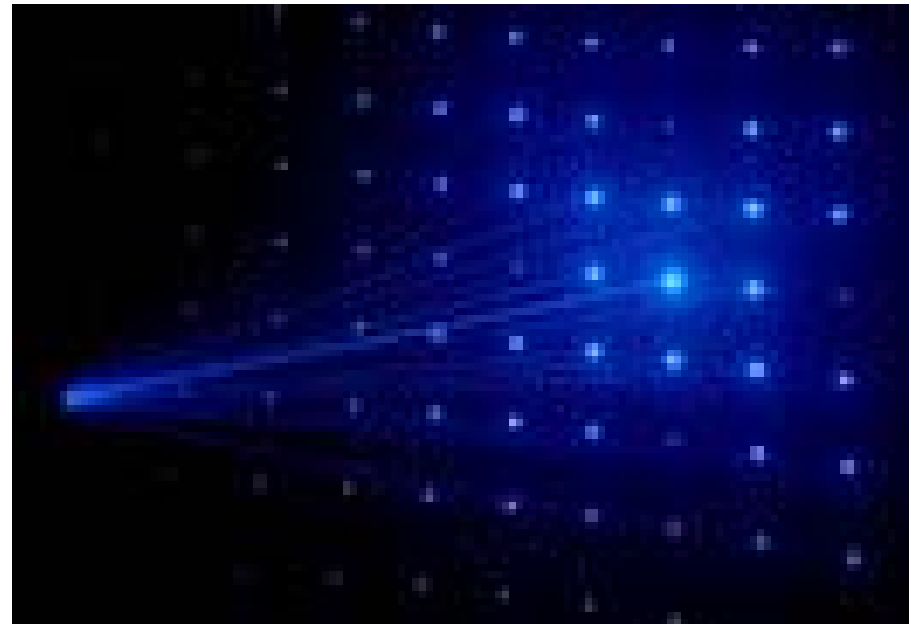
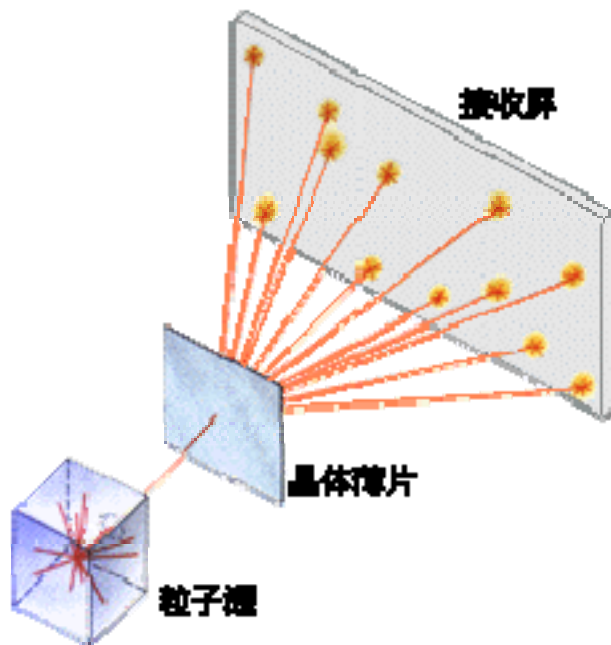
- 物相种类分析：X射线衍射、电子衍射及中子衍射。
- 组织观测手段：光学显微镜、扫描电子显微镜和透射电子显微镜。
- 相变过程研究：介绍热分析法、电阻分析法和磁性分析法。

2. 1 物相类型分析

- 物相种类分析可以获得物相种类，数量以及各种物相的含量的信息
- 主要利用衍射的原理获得材料内部原子排列的信息，进而重组出物质的结构。

2. 1. 1 物相种类分析的原理

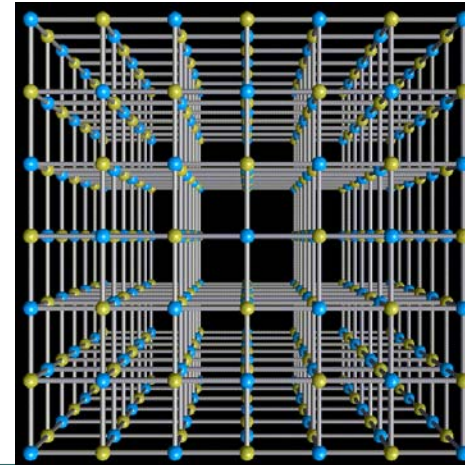
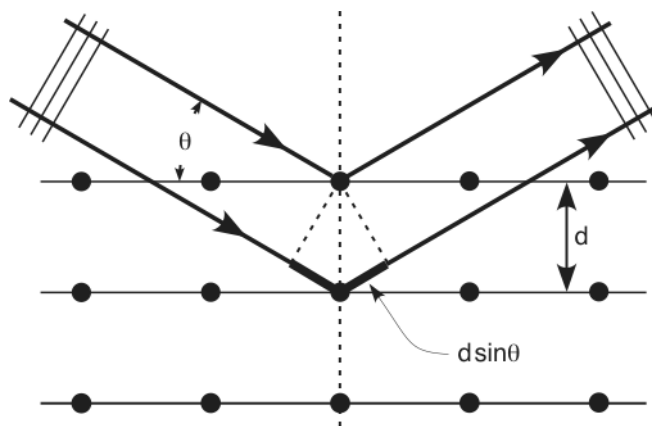
- 入射的电磁波（x射线）和物质波（电子波）与周期性的晶体物质发生作用，在空间某些方向上发生相干增强，而在其他方向上发生相干抵消，这种现象称为衍射。



X射线衍射产生的物理原因

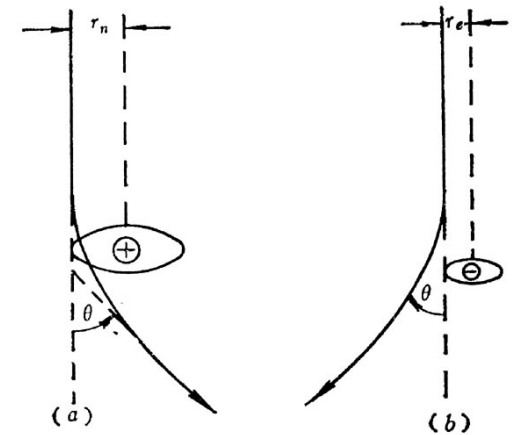
内层强束缚电子相干增强的机制

- 1) 内层电子对X射线的弹性散射: 电子受迫振动一发射入射波相同波长相同的电磁波
- 2) 原子对X射线的散射: 可以将原子中的电子简化为集中在原子中心, 只是其电子数不再是 Z , 而是 $f(\sin\theta/\lambda)$ 。
- 3) 晶体对X射线的相干衍射: 周期排列的原子, 在某些方向的散射波的位相差等于波长的整数倍, 形成相干散射。

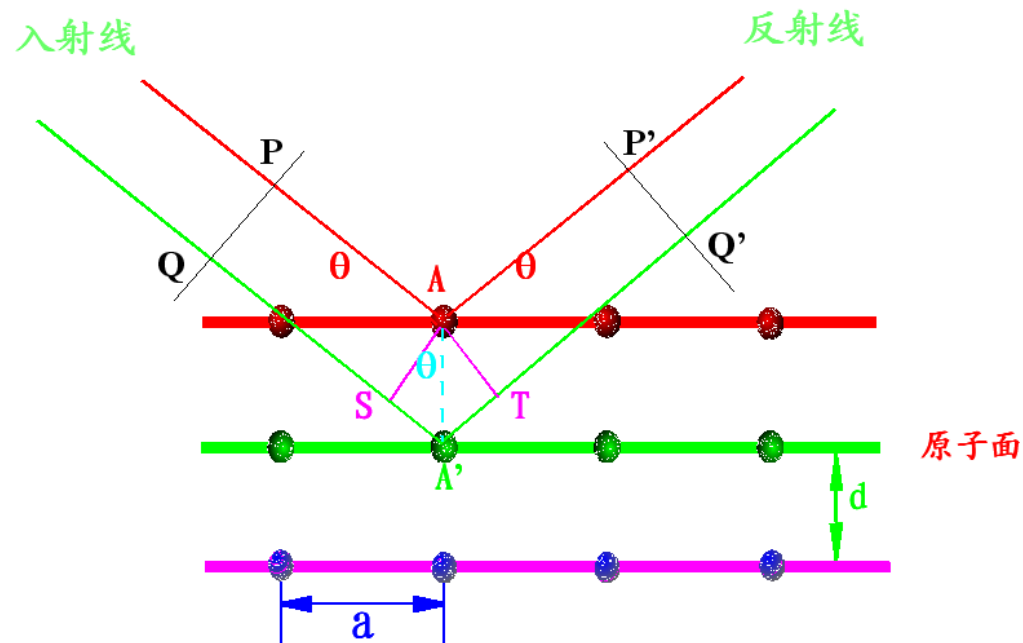


电子衍射产生的物理原因

- 电子与核质量相比是一个小量，可以认为当电子受原子核的散射作用时，原子核基本固定不动，电子不损失能量，发生弹性散射。
- 原子在晶体中周期排列，在某些方向的散射波的位相差等于波长的整数倍，形成相干散射。



衍射方向



- 布拉格公式
- $2d\sin\theta=n\lambda$
- $n=0,1,2,3,\dots$ 称为衍射级数

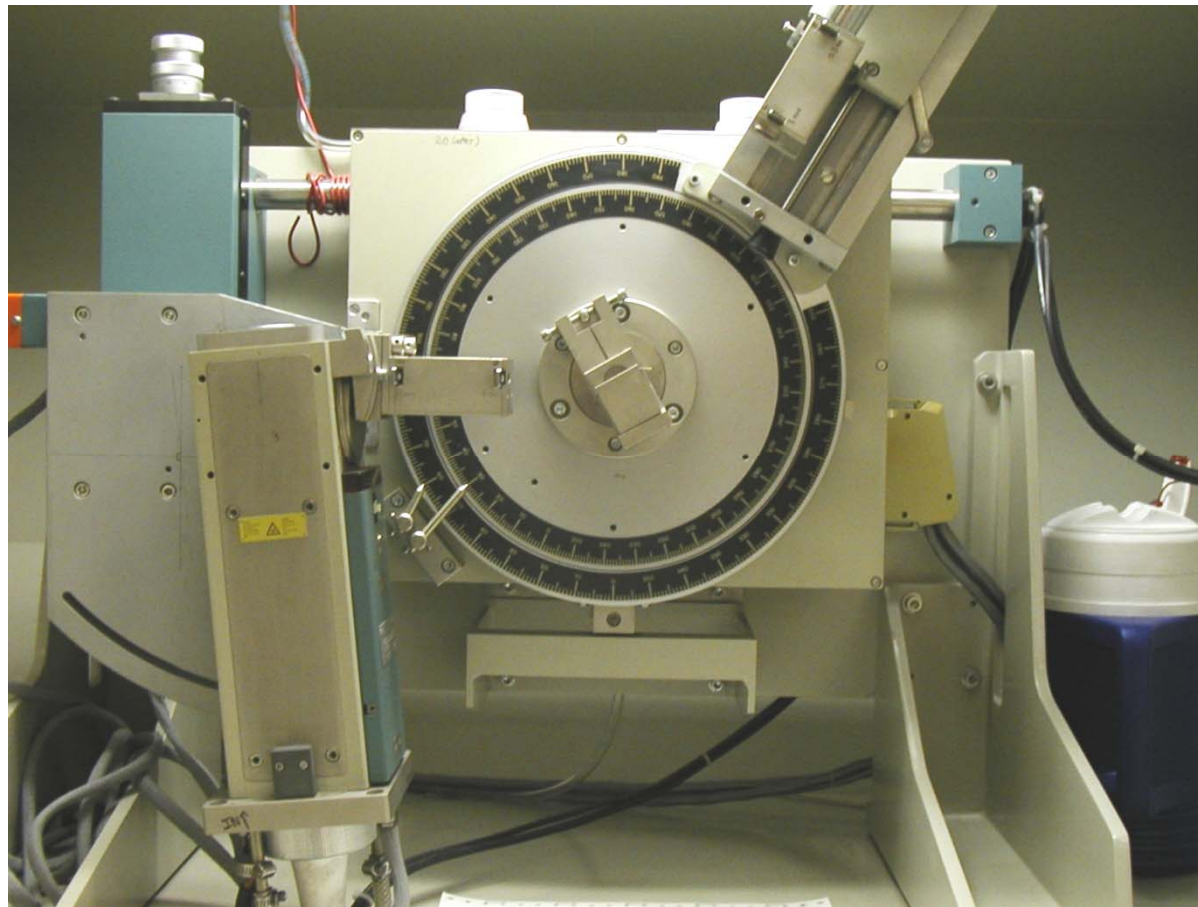
衍射强度

- 衍射波的强度与材料性质和结构的关系，是一个定量的问题。
- 一般从基元（单电子）散射强度开始，逐步进行处理。
- 1) 一个电子对入射波的散射强度（涉及偏振因子）
- 2) 将原子内所有电子的散射波合成，得到一个原子对入射波的散射强度（涉及原子散射因子）；将一个晶胞内所有原子的散射波合成，得到晶胞的衍射强度（涉及结构因子）；将一个晶粒内所有晶胞的散射波合成，得到晶粒的衍射强度（涉及干涉函数）；将材料内所有晶粒的散射波合成，得到材料（多晶体）的衍射强度。在实际测试条件下的材料的衍射强度还涉及到温度、吸收、等同晶面数因素对衍射强度的影响，相应地，在衍射强度公式中引入温度因子、吸收因子和多重性因子，获得完整的衍射强度公式。

完整的多晶体试样衍射强度公式

$$I_m = e^{-2M} A(\theta) P q \frac{\sin 2\theta}{2} d\theta |G|^2 F_{HKL}^2 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) I_0$$

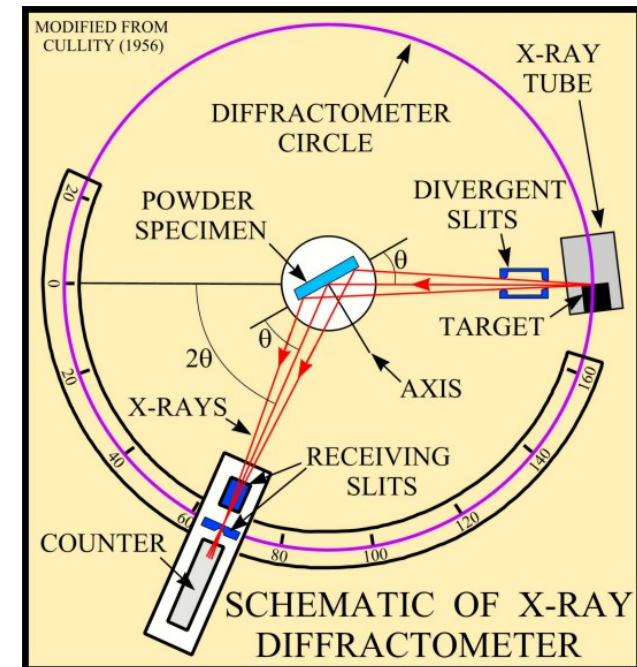
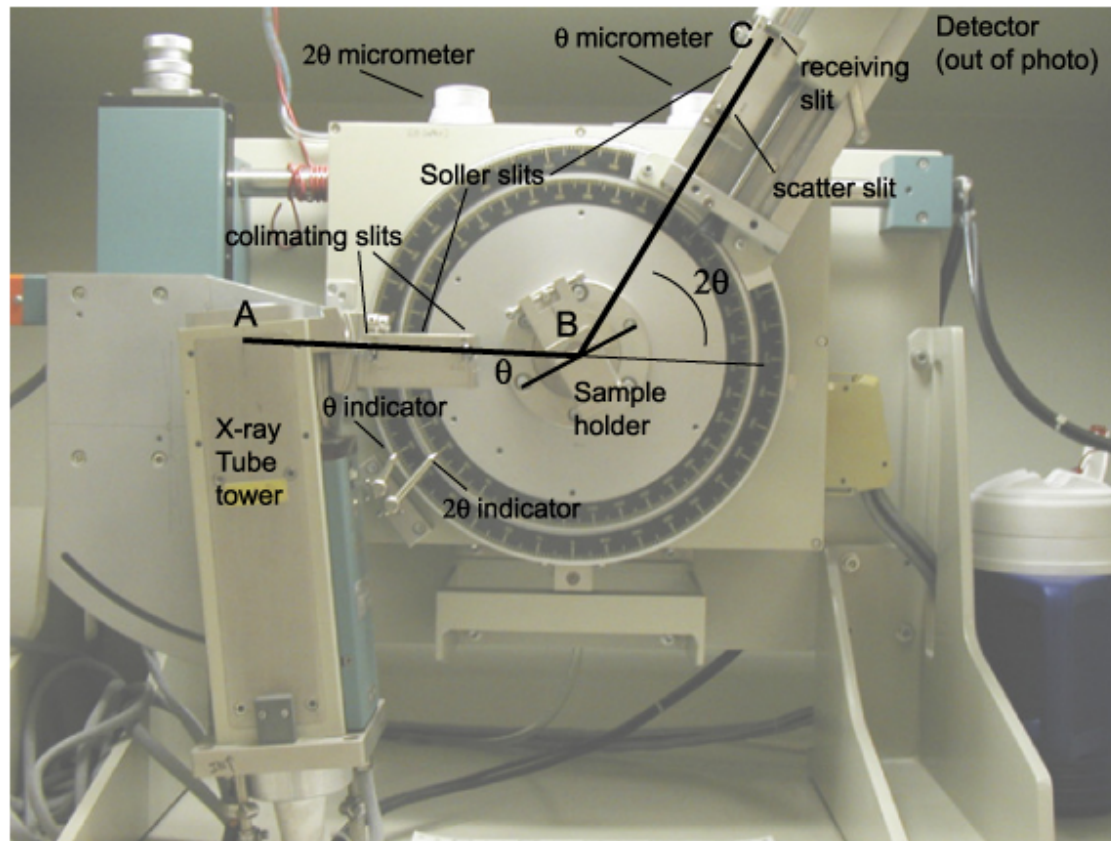
2. 1. 2 X 射线衍射分析方法



XRD装置

- 以特征X射线照射多晶体或粉末样品
- 用射线探测器和测角仪来探测衍射线的强度和位置
- 并将它们转化为电信号，然后借助于计算机技术对数据进行自动记录、处理和分析的仪器。
- 由X射线发生器、X射线测角仪、辐射探测器和辐射探测电路4个基本部分组成。

工作原理

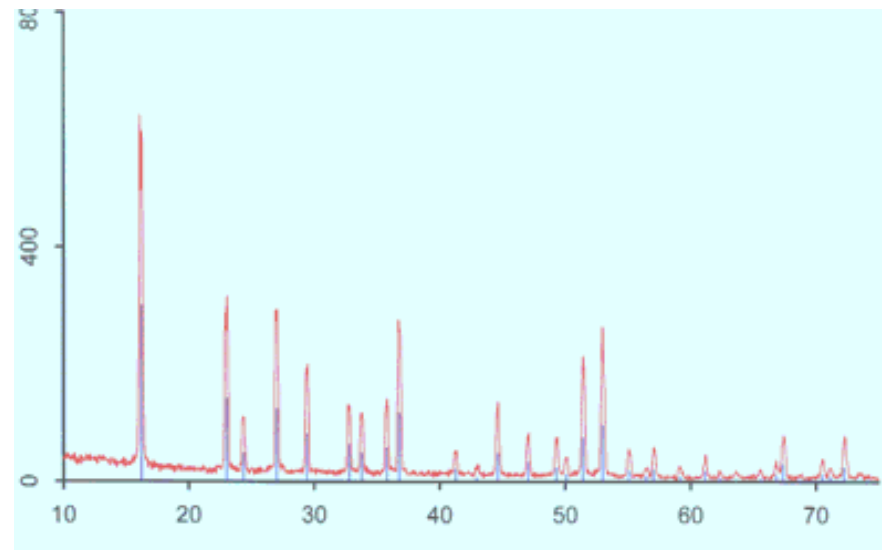
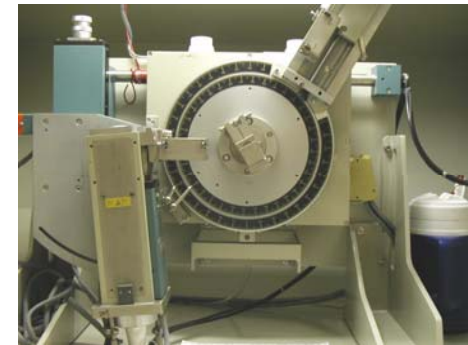
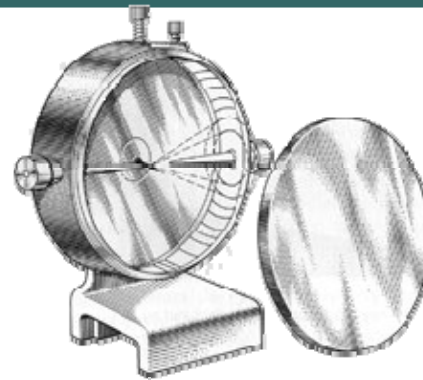
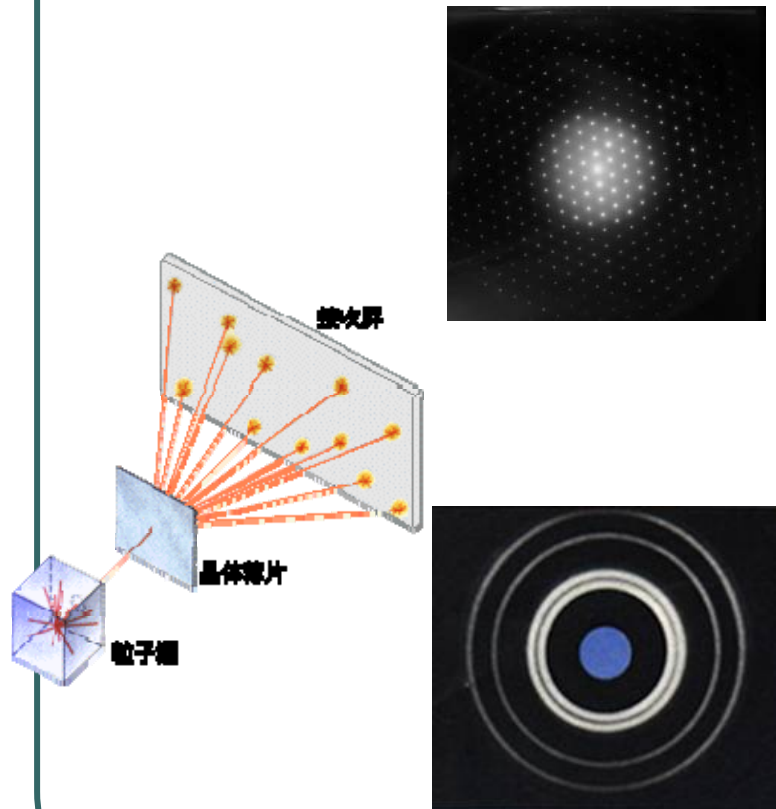
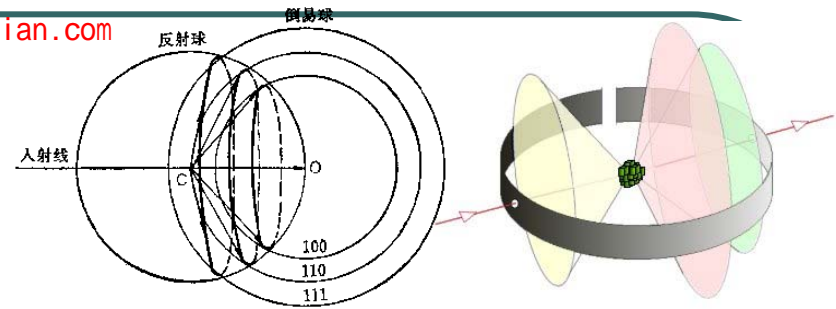


只测量平行于样品表面的晶面,试样和测角仪以1:2的角速度转动

XRD物相分析方法

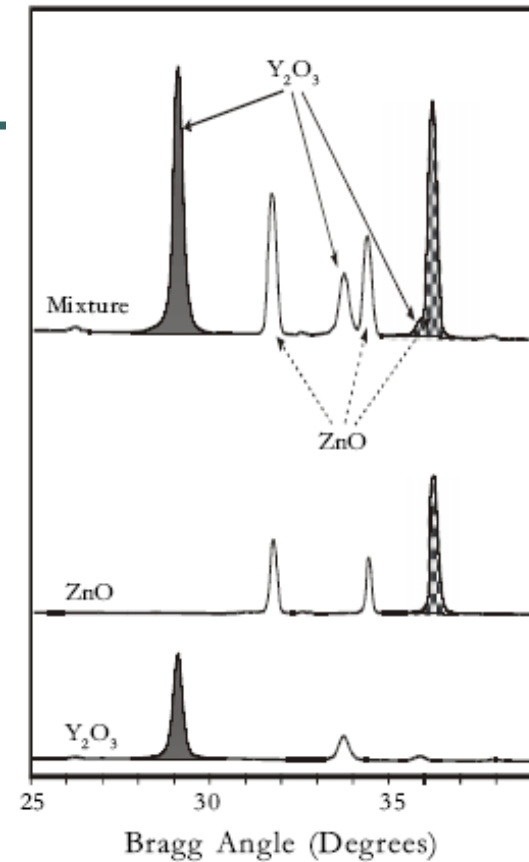
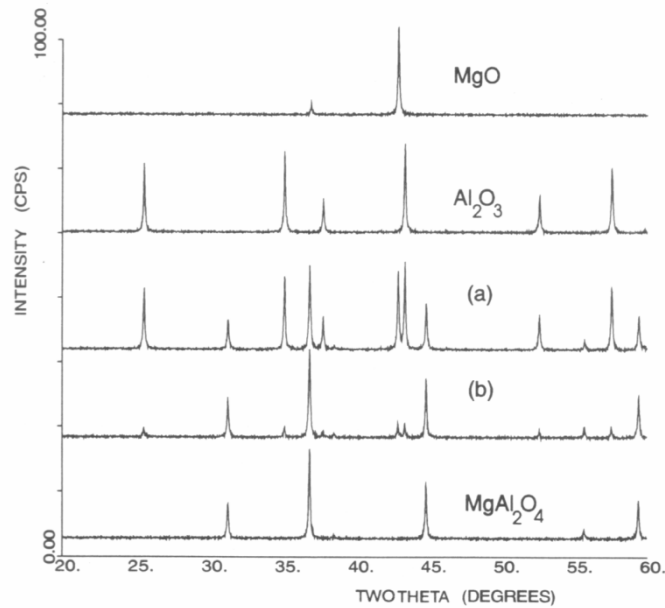
- X射线物相分析是以X射线衍射效应为基础的。任何一种晶体物质，都具有特定的结构参数(包括晶体结构类型、晶胞大小、晶胞中原子、离子或分子数目的多少以及它们所在的位置等)，它在给定波长的X射线辐射下，呈现出该物质特有的多晶体衍射花样。

从衍射花样到衍射谱图



定性分析原理

多相物质的衍射花样是各相衍射花样的机械叠加。



The reaction between two solids Al_2O_3 and MgO to form MgAl_2O_4 may be monitored by powder X-ray diffraction.



粉末衍射卡片 (PDF)

- 多晶体的衍射花样是鉴定物质的根据。
- Hanawalt早在30年代就开始搜集了上千种物质的衍射花样，保存为标准卡片——粉末衍射卡片 (PDF)。每年补充更新。
- 既包括实验测量的数据，又包括由计算得到的数据。

索引

- 编制索引，以便从数以万计的卡片中迅速取出所需卡片。
- 索引分为字母索引和数字索引两种。

单相物质的定性分析

- 根据待测相的衍射数据, 得们三条强线的晶面间距并估计它们的误差: $d_1 \pm \Delta d_1$, $d_2 \pm \Delta d_2$, $d_3 \pm \Delta d_3$
- 根据 $d_1 \pm \Delta d_1$ (或 $d_2 \pm \Delta d_2$, $d_3 \pm \Delta d_3$), 在数值索引中检索适当d组, 找出 与 d_1 、 d_2 、 d_3 值符合较好的一些卡片
- 把待测相的三条强线的d值和 I/I_1 值与这些卡片上各物质的三强线d值和 I/I_1 值 相比较, 淘汰不相符的卡片, 最后获得与试验数据吻合的卡片, 即为待测物相, 鉴定工作便告完成。

多相物质的定性分析

- 当被测物质由多个物相组成时会多套衍射峰交织在一起。
- 利用数字索引对各衍射强峰的不同组合进行检索核对，直至找到一种组分相。
- 从衍射图中减掉该相所有衍射峰的强度，对剩余峰的强度作标准化处理（最强峰为100）
- 重复以上两步，直至找到所有组分相。

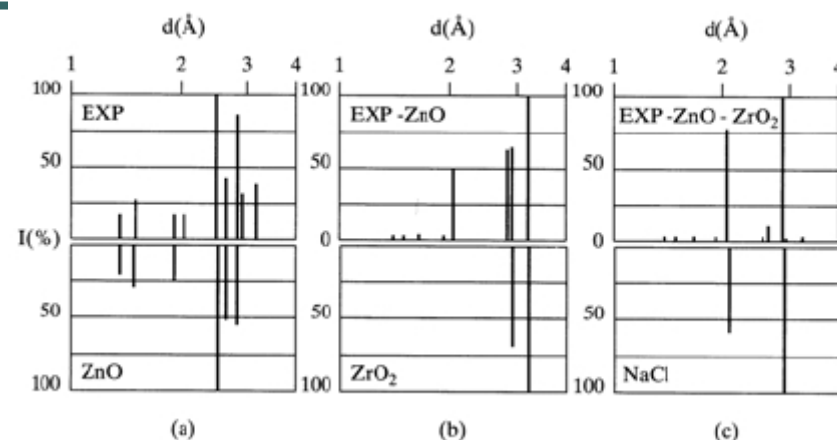
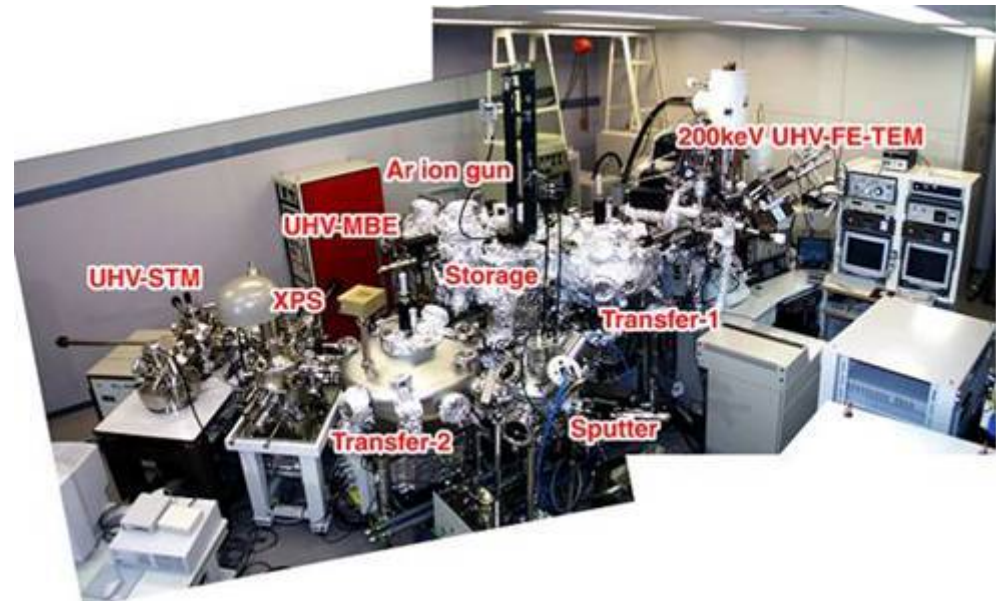


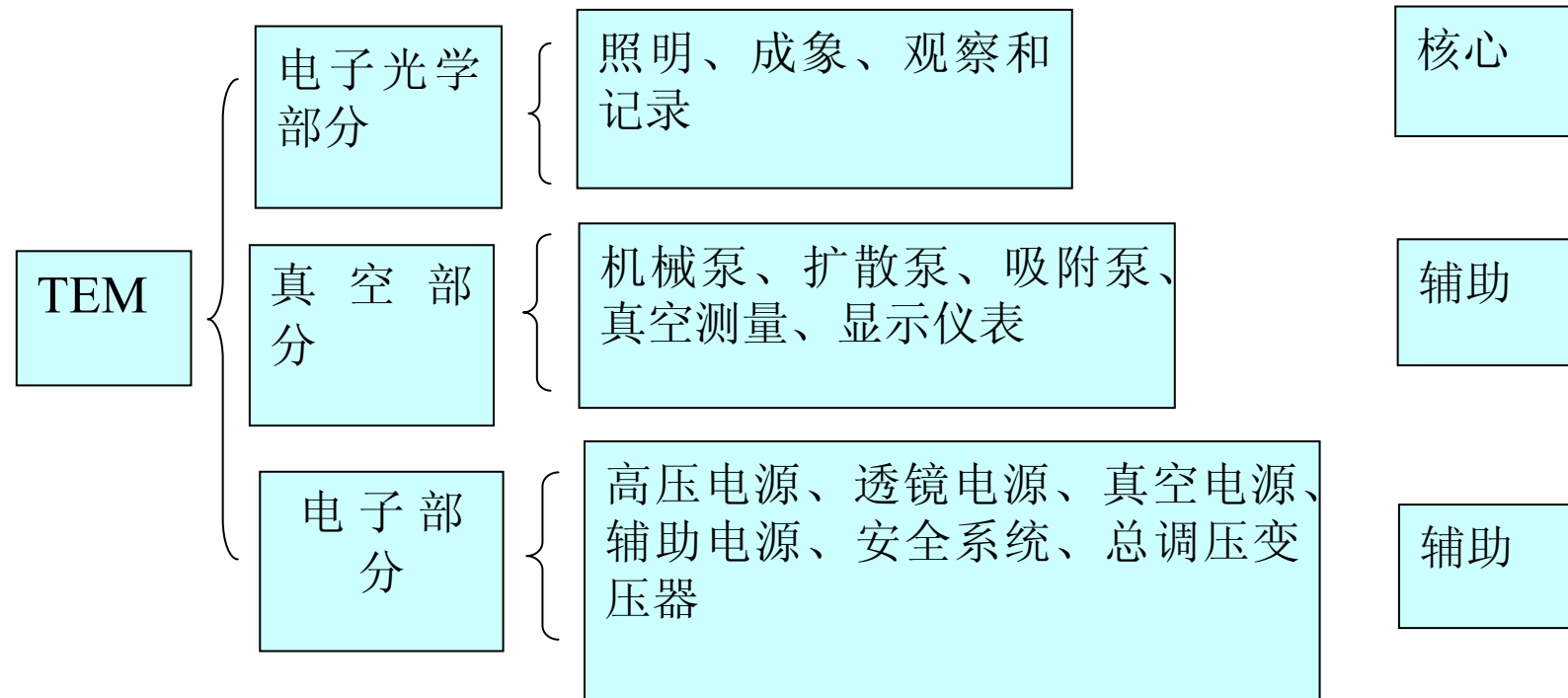
TABLE 9.7 NUMERICAL ILLUSTRATION OF THE GRAPHICAL SUBTRACTIONS IN FIG. 9-3*

Line	Unknown	36-1451	Remain.	Renorm.	37-1484	Remain.	Renorm.	5-628
10	2.47 _x	2.476 _x	0	-	-	-	-	-
6	2.80 ₈₃	2.814 ₅₇	26	2.80 ₆₅	-	65	2.80 _x	2.82 _x
8	2.60 ₄₆	2.603 ₄₄	2	2.60 ₀₅	-	5	2.50 ₀₈	-
4	3.15 ₄₀	-	-	3.15 _x	3.16 _x	0	-	-
27	1.62 ₃₁	1.625 ₃₂	-1	-	-	-	-	-
33	1.48 ₂₉	1.477 ₂₉	0	-	-	-	-	-
5	2.84 ₇₇	-	-	2.84 ₆₈	2.84 ₆₈	0	-	-
37	1.38 ₂₂	1.378 ₂₂	0	-	-	-	-	-
19	1.99 ₂₀	-	-	1.99 ₅₀	-	50	1.99 ₇₇	1.99 ₅₅
20	1.91 ₂₀	1.911 ₂₃	-3	-	-	-	-	-

2. 1. 3 电子衍射方法



3.透射电镜的结构



电子光学部分

A 照明系统

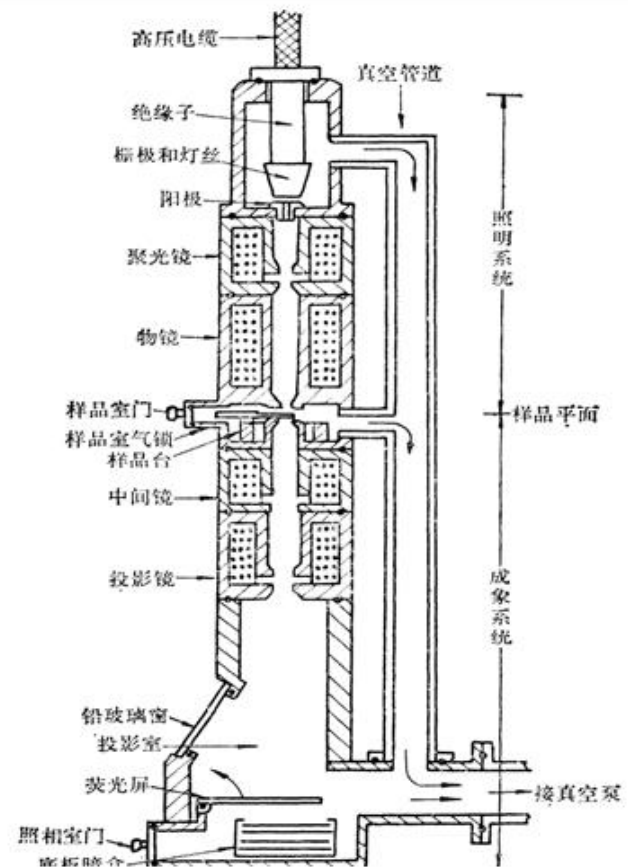
- 电子枪
- 聚光镜

B. 成像系统

- 物镜 (Objective lens)
- 中间镜 (Intermediate lens)
- 投影镜 (Projector lens)

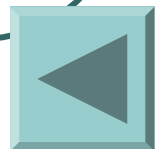
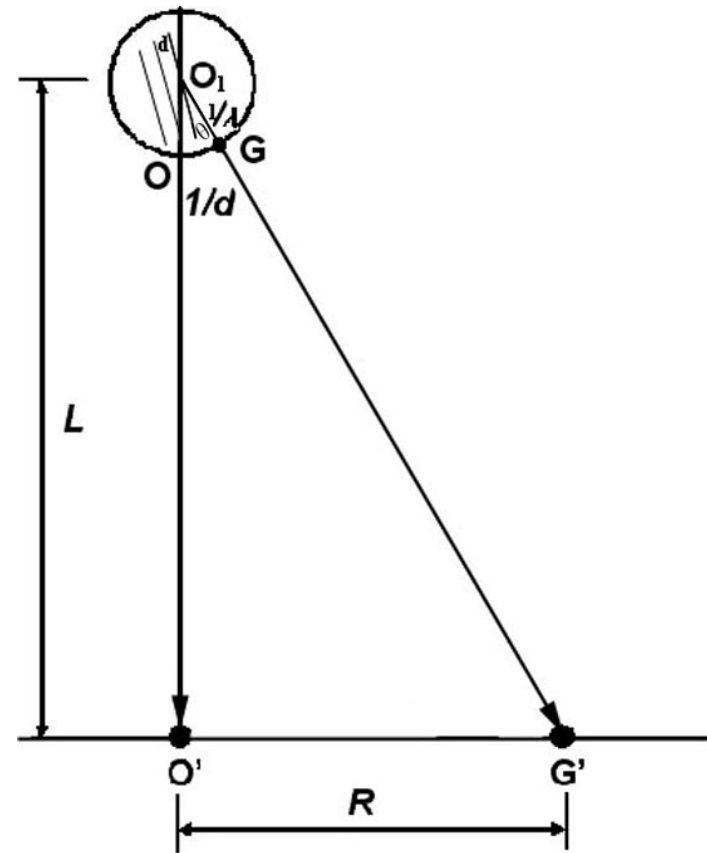
C. 观察和记录系统

阴极发射电子→阳极加速→聚光镜会聚→作用样品→物镜放大→中间镜放大→投影镜放大→荧光屏成像→照相记录



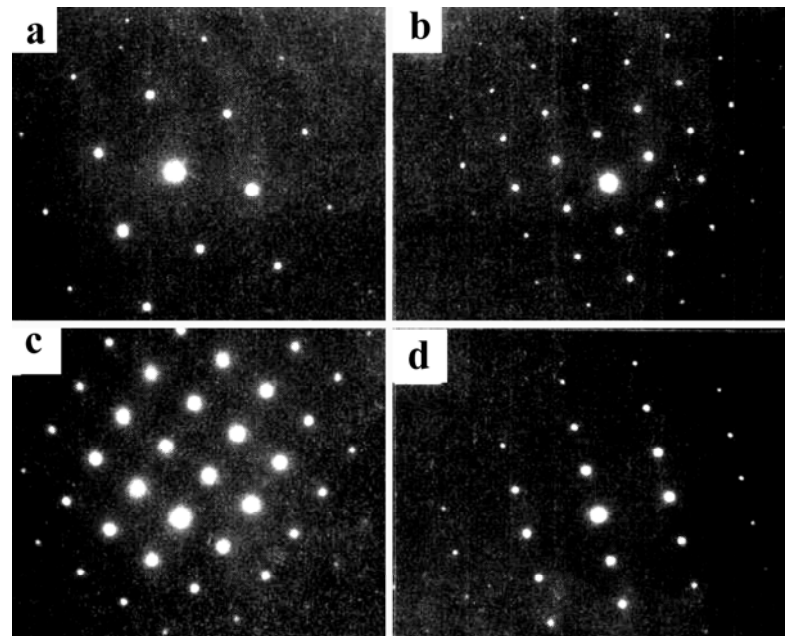
电子衍射花样的形成

- 电子衍射花样实际上是晶体的倒易点阵与衍射球面相截部分在荧光屏上的投影。
- 电子衍射图取决于倒易阵点相对于衍射球面的分布情况。



各种结构的衍射花样

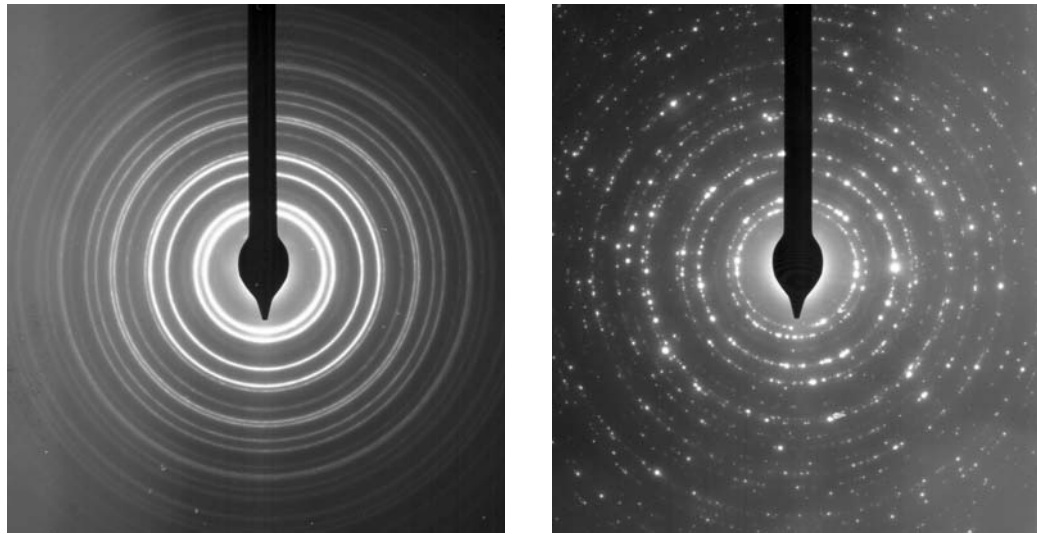
- 1) 单晶体的衍射花样。



不同入射方向的C—ZrO₂衍射斑点 (a)[111]; (b)[011]; (c) [001]; (d) [112]

各种结构的衍射花样

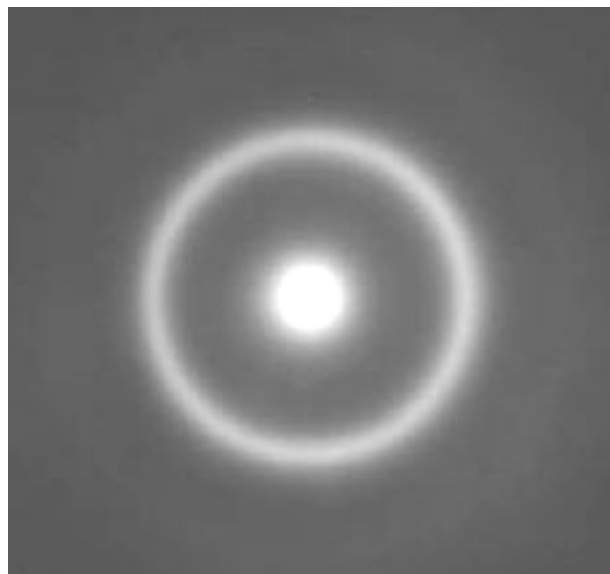
- 2) 多晶材料的电子衍射。



NiFe多晶纳米薄膜的电子衍射 (a) 晶粒细小的薄膜 (b) 晶粒较大的薄膜

各种结构的衍射花样

- 3) 非晶态物质衍射。



典型的非晶衍射花样



多晶衍射花样的标定

- 1)测量环的半径 R ;
- 2)计算及 R_i^2/R_1^2 其中 R_1^2 为直径最小的衍射环的半径,找出最接近的整数比规律,由此确定了晶体的结构类型,并可写出衍射环的指数;
- 3)根据 $L\lambda$ 和 R_i 值可计算出不同晶面族的 d_i 。根据衍射环的强度确定3个强度最大的衍射环的 d 值,借助索引就可找到相应的**ASTM**卡片。全面比较 d 值和强度,就可最终确定晶体是什么物相。

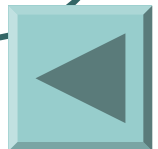
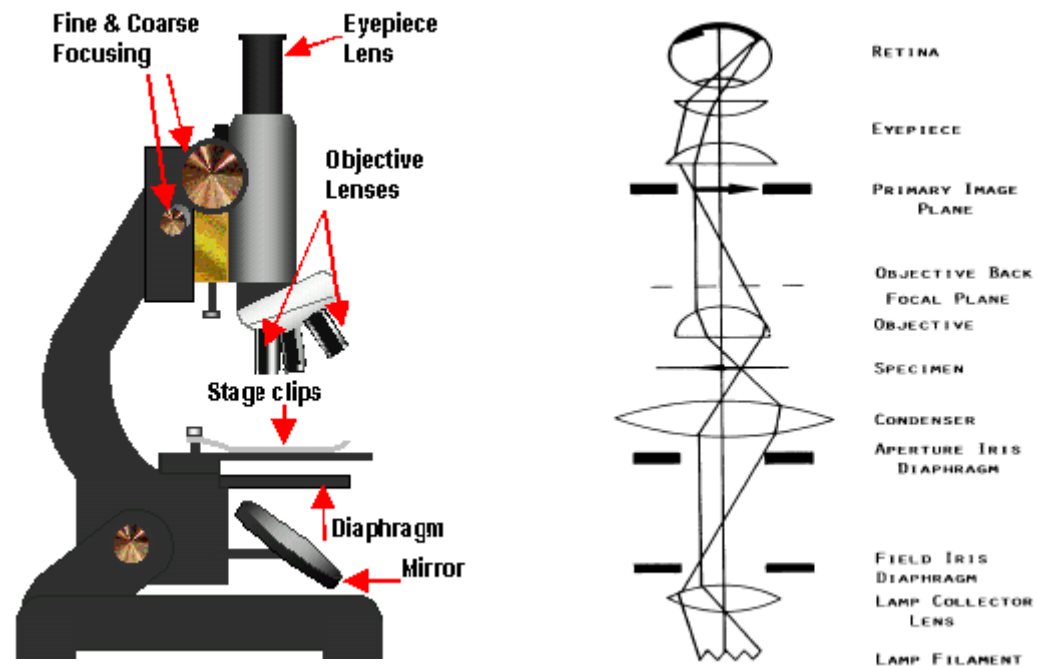
单晶体结构分析

- 单晶体结构分析的理论依据为：单晶电子衍射谱相当于一个倒易平面，每个衍射斑点与中心斑点的距离符合电子衍射的基本公式： $Rd = L\lambda$ ，从而可以确定每个倒易矢量对应的晶面间距和晶面指数；
- 两个不同方向的倒易点矢量遵循晶带定律： $HU + KV + LW = 0$ ，因此可以确定倒易点阵平面 (UVW) 的指数；该指数也是平行于电子束的入射方向的晶带轴的指数。

2. 2 微观组织分析

- 光学显微镜
- 扫描电子显微镜
- 透射电子显微镜

2.2.1 光学显微镜



分辨本领

- 此时, 样品上相应的两个物点间距离 Δr 。
定义为透镜能分辨的最小距离, 也就是透镜的分辨本领。
- $\Delta r_0 = R_0 / M$ $\Delta r_0 = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha}$
- 分辨本领是由物镜的NA值与照明光源的波长两个因素决定, NA值越大, 照明光线波长越短, 分辨率就越高。

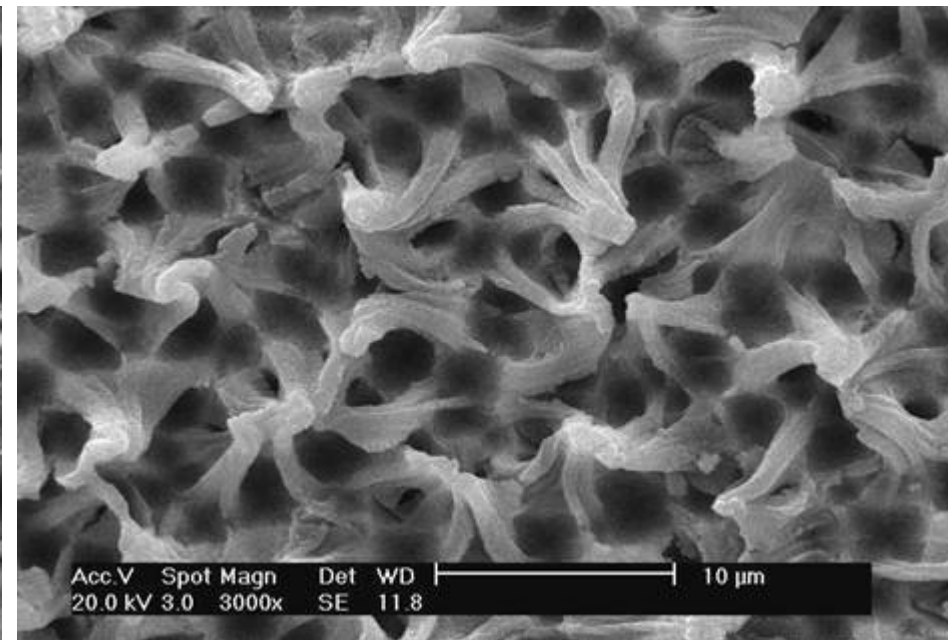
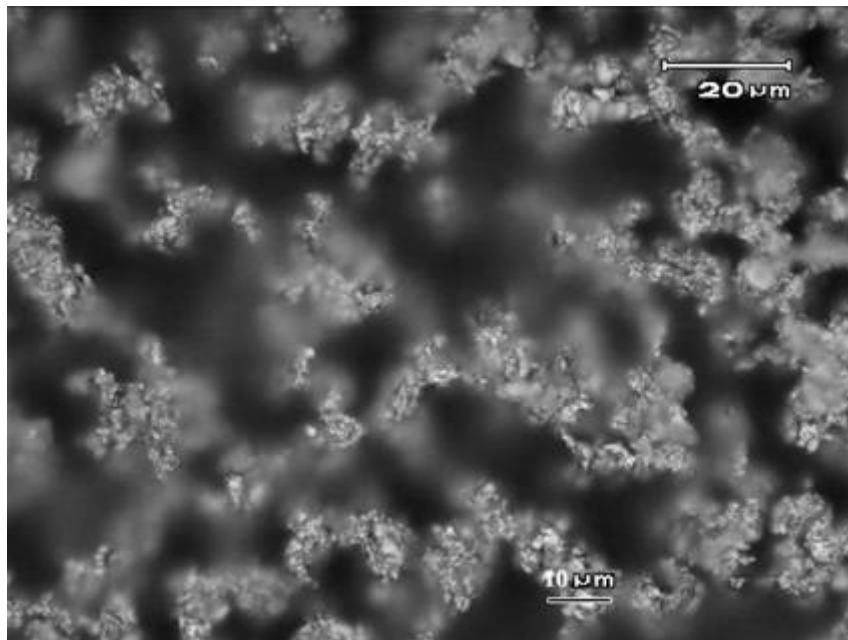
2.2.2 扫描电子显微镜



扫描电镜的优点

- 高的分辨率。由于超高真空技术的发展，场发射电子枪的应用得到普及，现代先进的扫描电镜的分辨率已经达到1纳米左右。
- 有较高的放大倍数，20-20万倍之间连续可调；
- 有很大的景深，视野大，成像富有立体感，可直接观察各种试样凹凸不平表面的细微结构
- 试样制备简单。
- 配有X射线能谱仪装置，这样可以同时进行显微组织性貌的观察和微区成分分析。

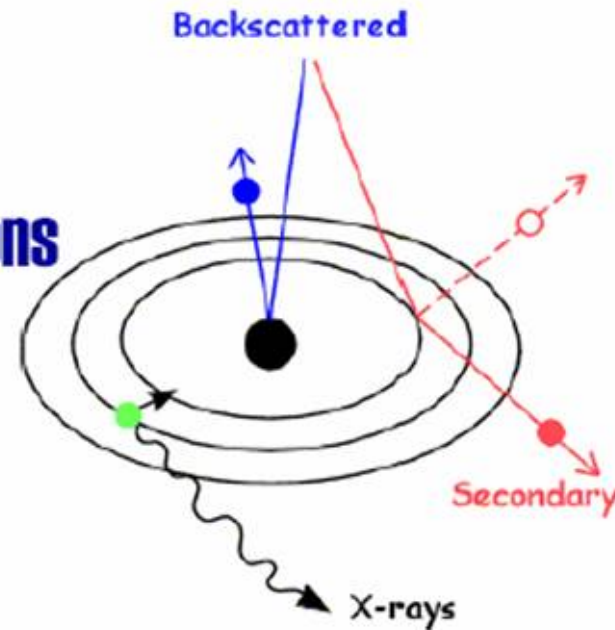
Optical Microscope VS SEM



SEM中的三种主要信号

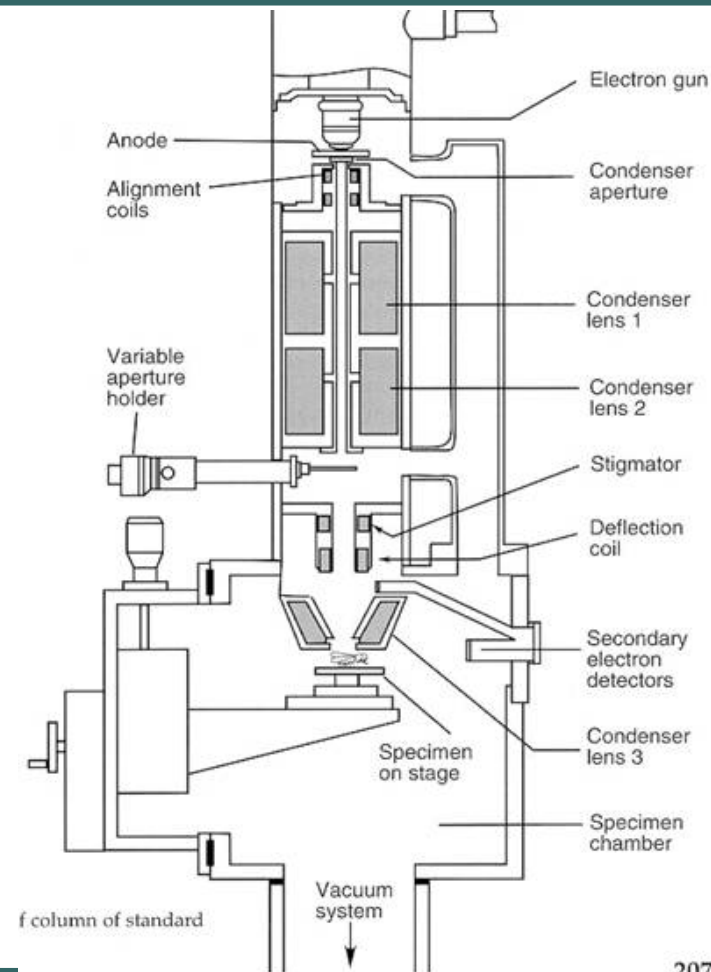
INTERACTION WITH MATTER

- **Secondary electrons**
 - topography
- **Back scatter electrons**
 - compositional
- **X-rays**
 - chemistry

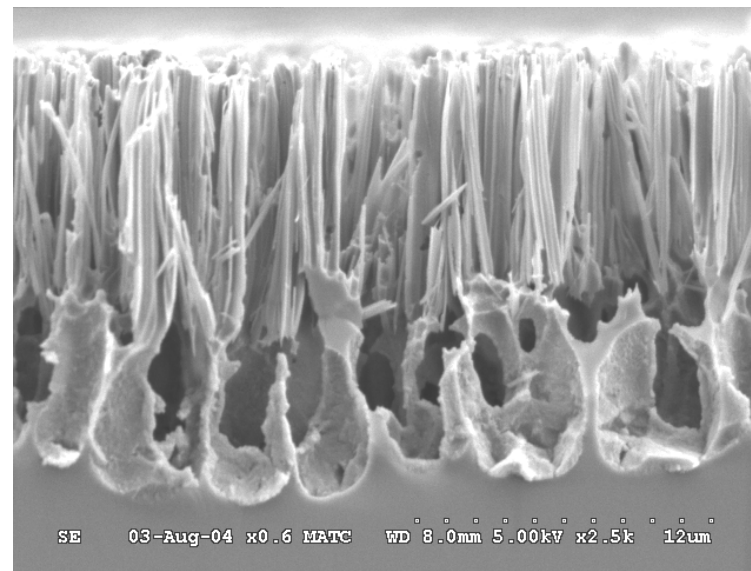
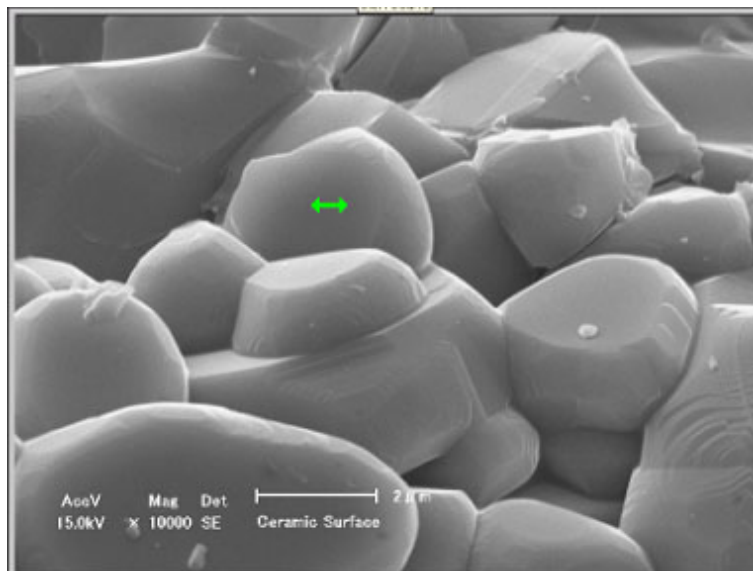


扫描电子显微镜的构造

- 电子光学系统
- 信号收集及显示系统
- 真空系统和电源系统

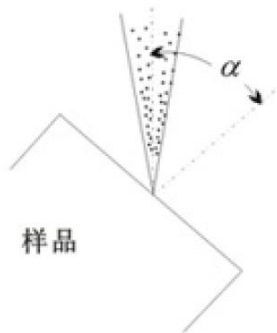


二次电子像

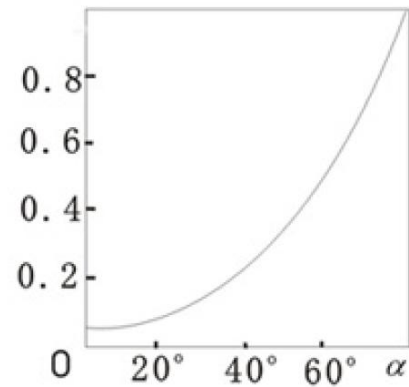


(a) 陶瓷烧结体的表面图像 (b) 多孔硅的剖面图

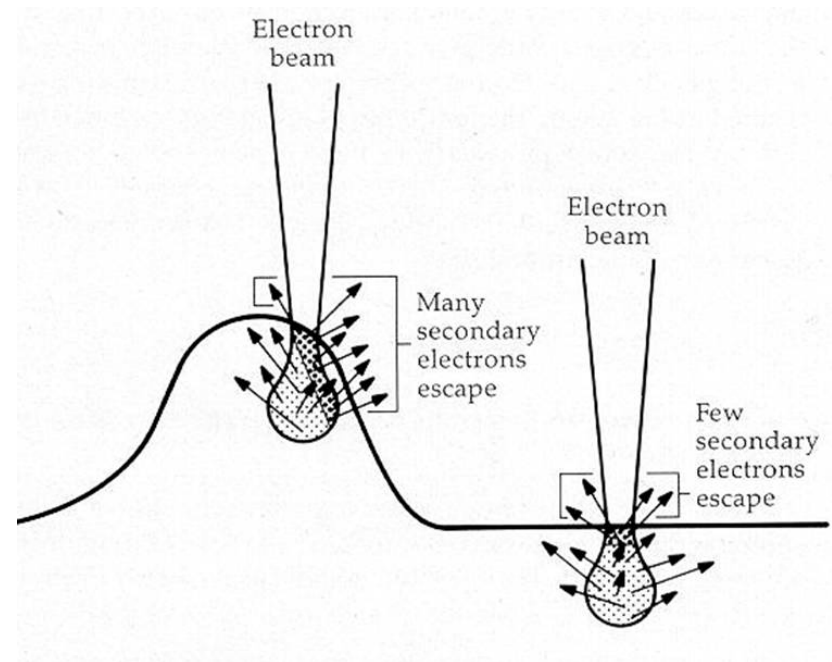
二次电子像



(a) 入射角 α



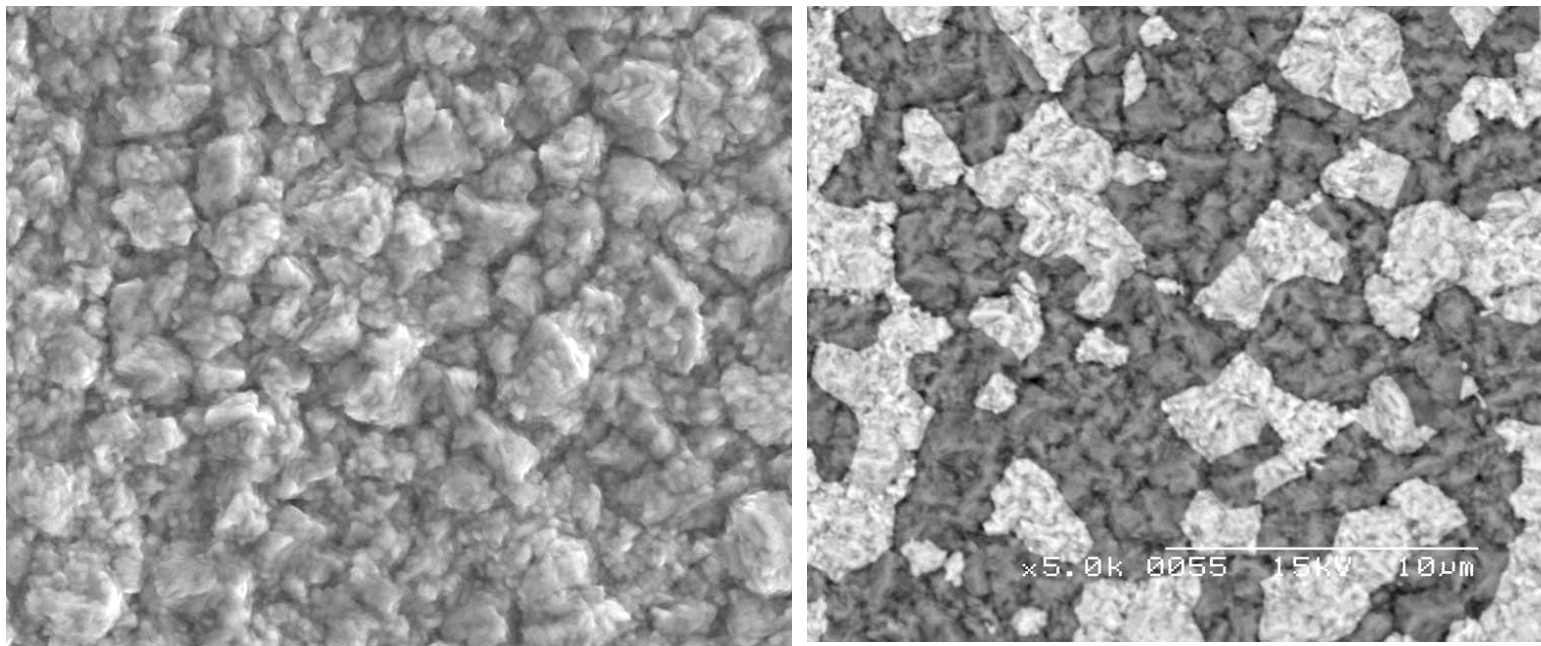
(b) δ - α 曲线



二次电子产额 δ 与二次电子束与试样表面法向夹角有关, $\delta \propto 1/\cos \theta$ 。

随 θ 角增大, 入射电子束作用体积更靠近表面层, 自由电子离开表层的机会增多。

背散射电子像



锡铅镀层的表面图像 (a) 二次电子图像 (b) 背散射电子图像

背散射电子像

1. 形貌衬度

- 用背反射信号进行形貌分析时，其分辨率元比二次电子低。
- 因为背反射电子时来自一个较大的作用体积。
- 此外，背反射电子能量较高，它们以直线轨迹逸出样品表面，对于背向检测器的样品表面，因检测器无法收集到背反射电子，而掩盖了许多有用的细节。

2. 成分衬度

- 背散射电子发射系数可表示为 $\eta = \frac{\ln z}{6} - \frac{1}{4}$
- 样品中重元素区域在图像上是亮区，而轻元素在图像上是暗区。利用原子序数造成的衬度变化可以对各种合金进行定性分析。
- 背反射电子信号强度要比二次电子低的多，所以粗糙表面的原子序数衬度往往被形貌衬度所掩盖。

2. 2. 3 透射电子显微镜 (TEM)

质厚衬度

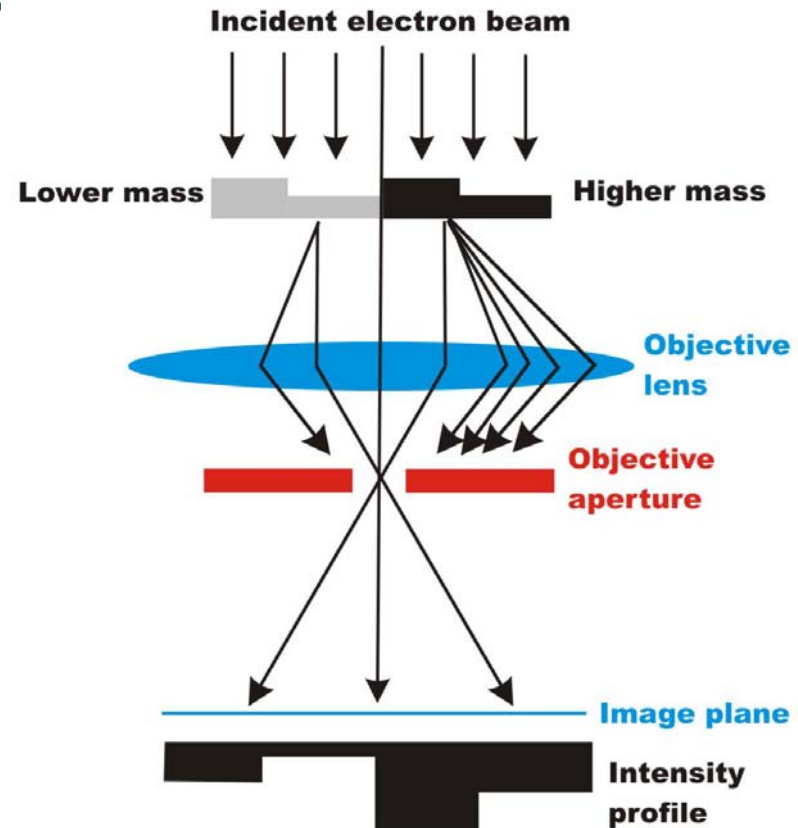
衍射衬度

相位衬度

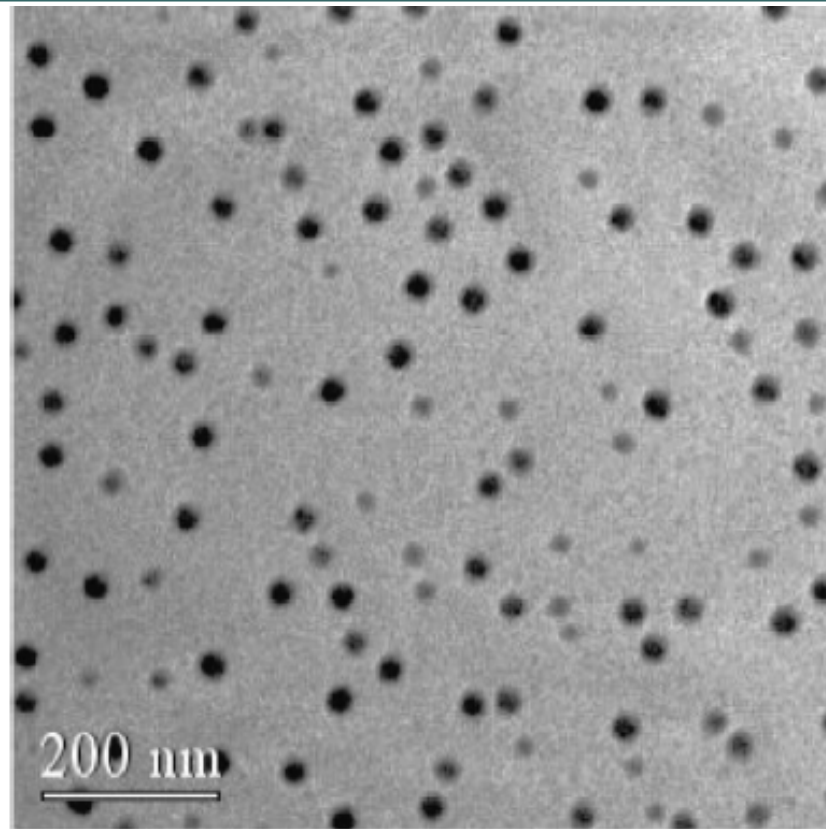
在合金组织观测中的应用

质厚衬度

- 质厚衬度的形成: 由于试样各部分对电子散射能力不同, 使得透射电子数目不同, 而引起强度差异, 形成衬度。
- 对于非晶样品, 入射电子透过样品时碰到的原子数目越多 (或样品越厚), 样品原子核库仑电场越强 (或原子序数或密度越大), 被散射到物镜光阑外的电子就越多, 而通过物镜光阑参与成像的电子强度就越低, 即衬度与质量、厚度有关, 故叫质厚衬度。

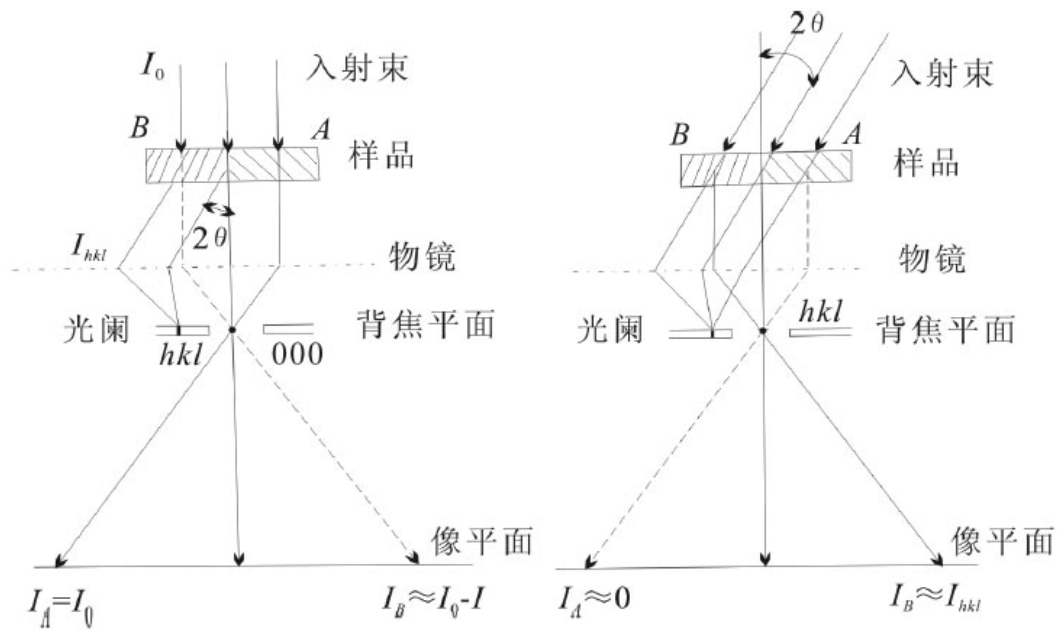


质厚衬度



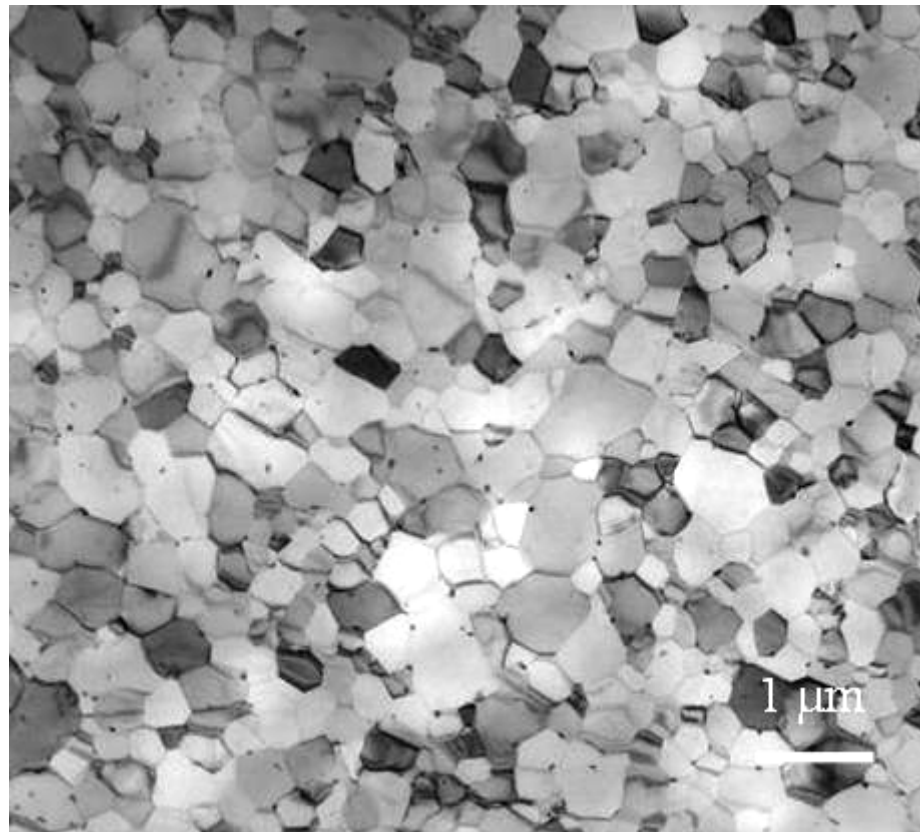
The mass and thickness contrast of $\text{In}_x\text{Ga}_{12-x}\text{As}$ QDs on a GaAs surface.

衍射衬度



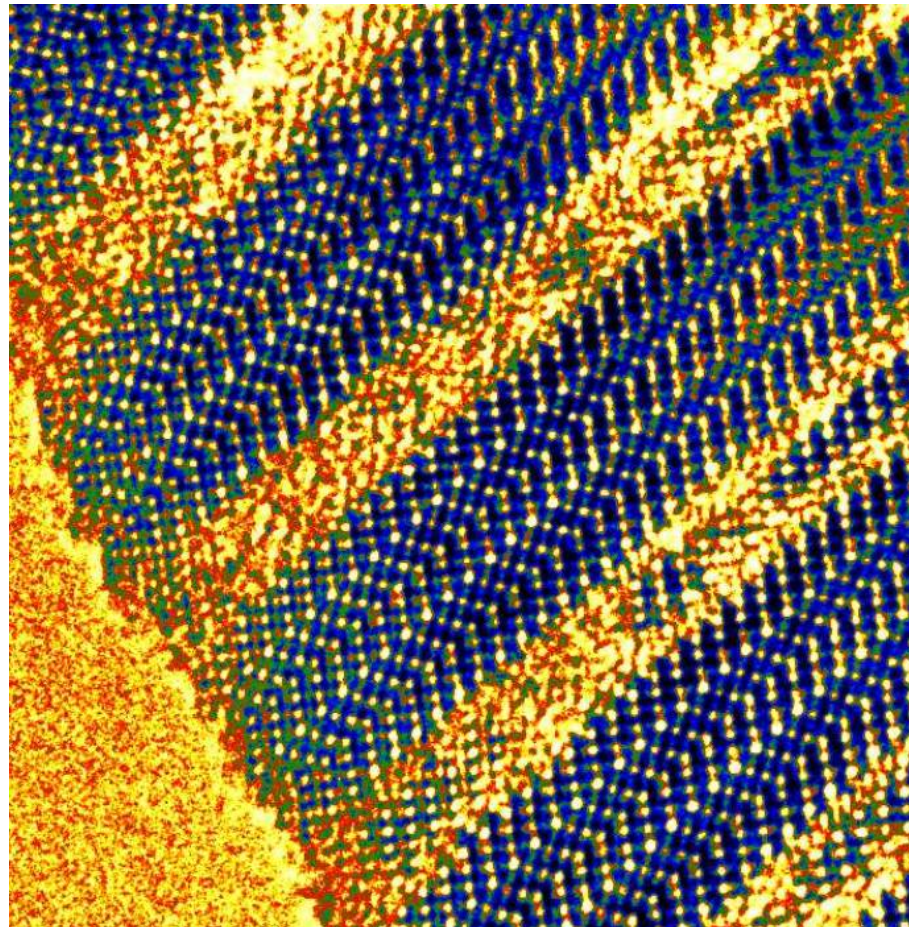
晶粒A与入射束不成布拉格角，不产生衍射，透射束强度 $I_A = I_0$
 晶粒B与入射束满足布拉格衍射，衍射束强度为 I_{hkl} ，透射束强度 $I_B = I_0 - I_{hkl}$
 如果让透射束通过物镜光阑，挡住衍射束，A晶粒比B晶粒亮(明场象)。
 如果让 hkl 衍射束通过物镜光阑，挡住透射束，B晶粒比A晶粒亮(暗场象)

衍射衬度



Al-Cu 合金的衍射衬度明场像

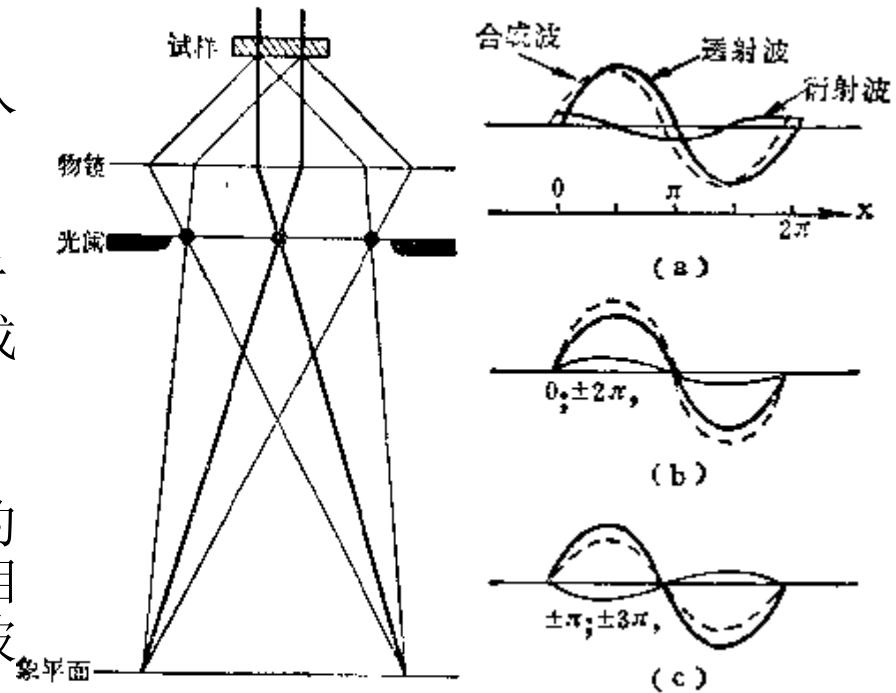
相位衬度—原子像



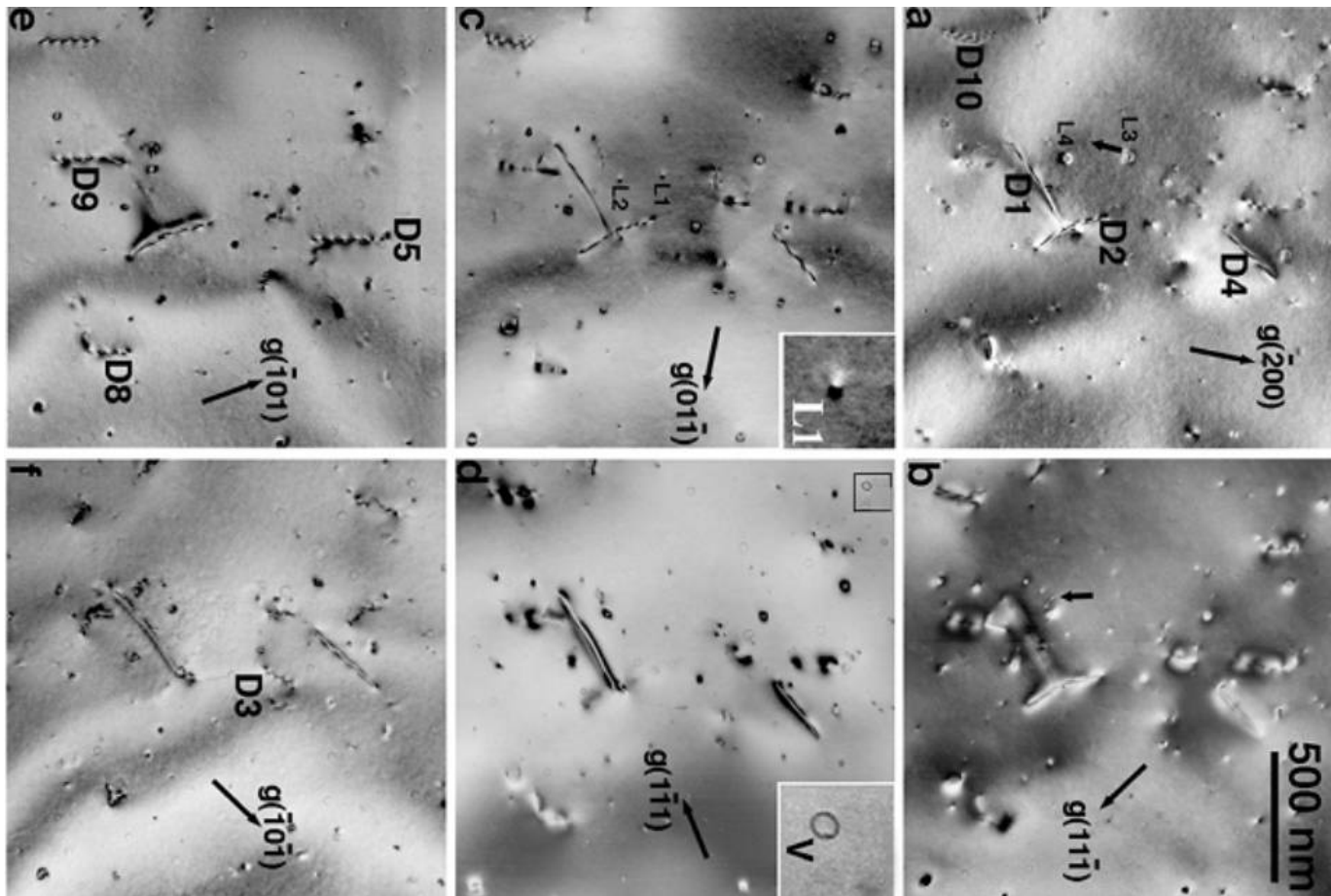
High resolution transmission electron microscopy of BaTiFeO natural magnetic multilayers:
The highly periodic Fe-rich layers (yellow) are separated by a Ba-rich phase (blue).

相位衬度—原子像

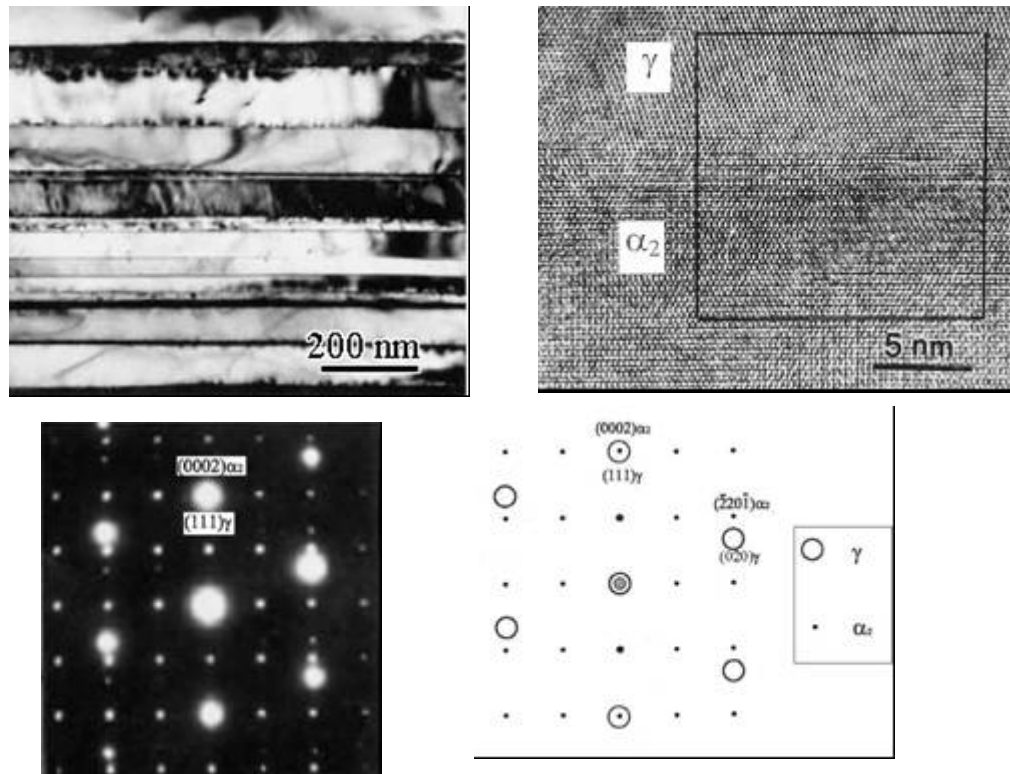
- 样品厚度 <100 纳米时，衍射波振幅甚小，透射波振幅几乎与入射波相同。
- 衍射波与透射波的相位差为 $\pi/2$ 。如果物镜没有象差，且处于正焦状态，光阑又足够大，合成波与入射波相位位置稍有不同，但振幅没变，没有衬度。
- 如果引入附加相位，使所产生的衍射波与透射波处于相等的或相反的相位位置，透射波与衍射波相干就会导致振幅增加或减少，从而使象强度发生变化，相位衬度得到了显示。



透射电镜在合金组织观测中的应用-位错



界面结构与位相关系的分析



TiAl合金中 γ 和 α_2 相的 (a) 组织形貌; (b) 高分辨的原子像 (c) 衍射花样。

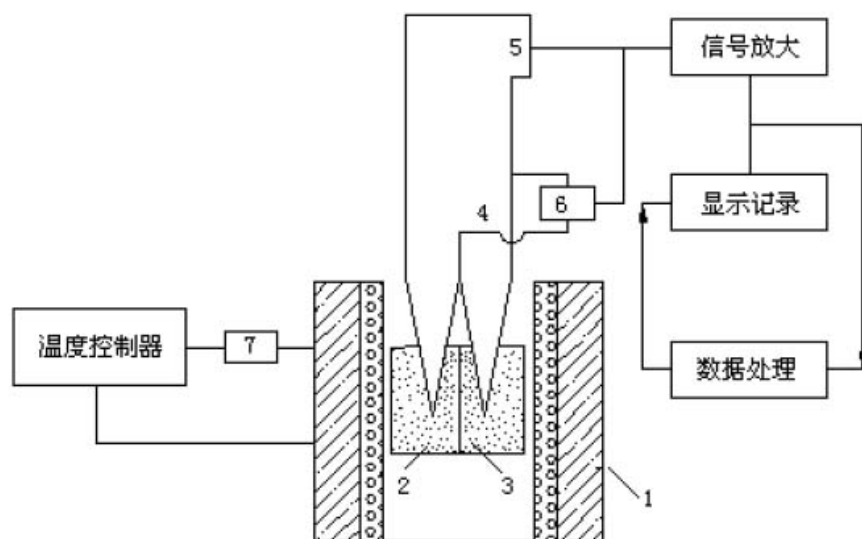
2. 3 相变过程的分析方法

- 热分析方法
- 电阻分析方法
- 磁性分析方法
- 原位金相观察

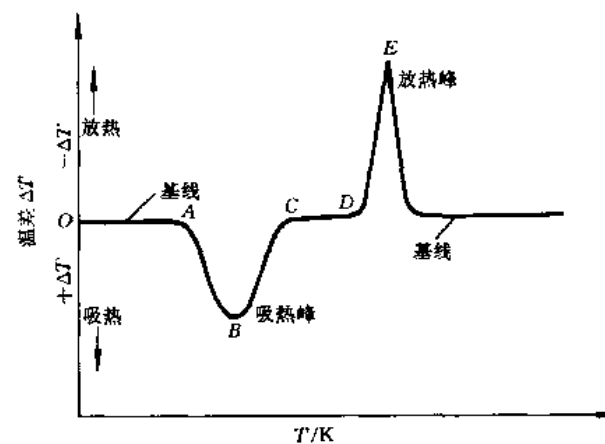
热分析方法

- 热分析是指在程序控制温度条件下，测量物质的物理性质随温度变化的函数关系的技术。
- 包括差热分析法（DTA），差示扫描量热法（DSC）、热重法（TG）等

差热分析法(DTA)



差热分析仪的结构示意图

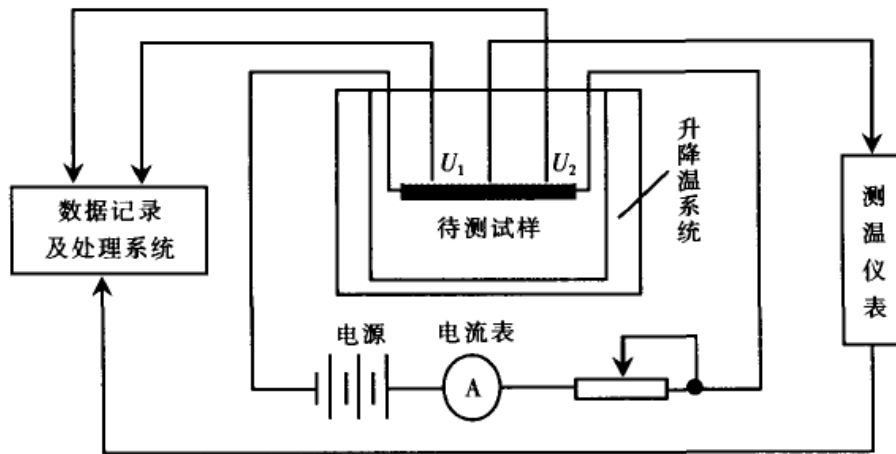


典型的差热分析曲线

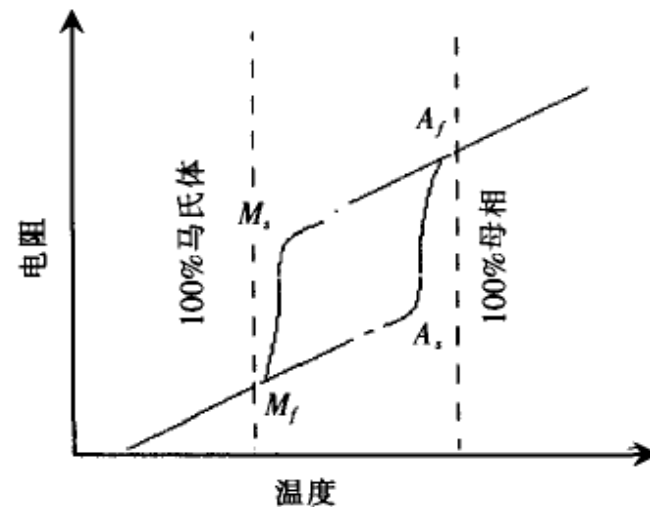
电阻分析法

- 合金的电阻率与其组织状态有关，是组织敏感参量。
- 特别是当固溶体合金中的溶质原子发生偏聚、有序一无序转变、沉淀析出及发生相变的时候，电阻的变化非常明显。

测试原理及分析



● 电阻分析法装置示意图

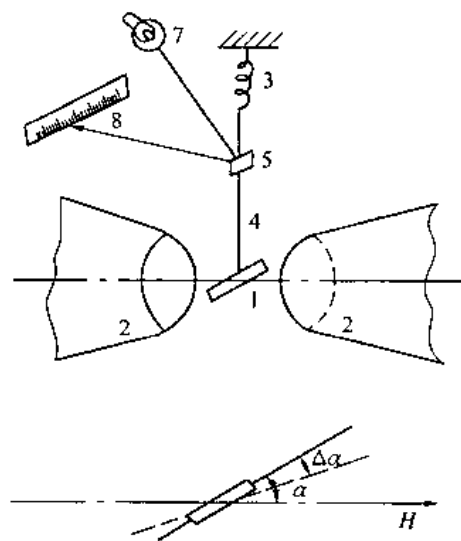


电阻法测TiNi相变点

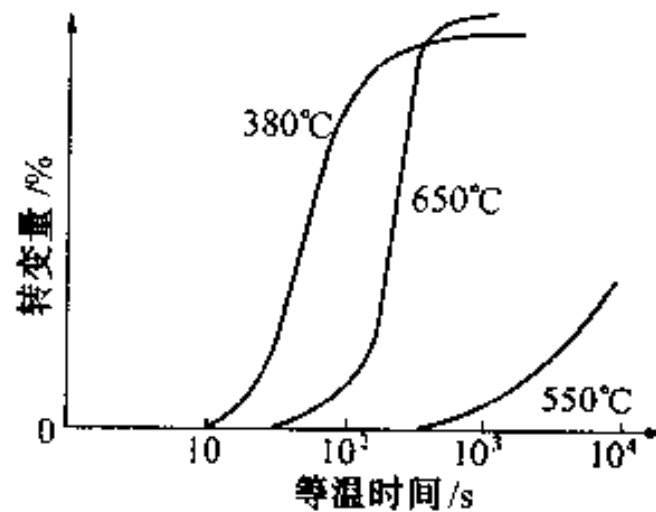
磁性分析法

- 金属及合金的磁性与金属的相组成和组织有着紧密的联系。
- 其中磁化率和矫顽力对组织敏感，而饱和磁化强度和居里点只和合金的相组成有关
- 通常根据合金的磁化率和矫顽力分析组织的变化，而根据饱和磁化强度和居里点对合金进行相分析，研究组织转变的动力学。

仪器及分析



热磁仪的示意图

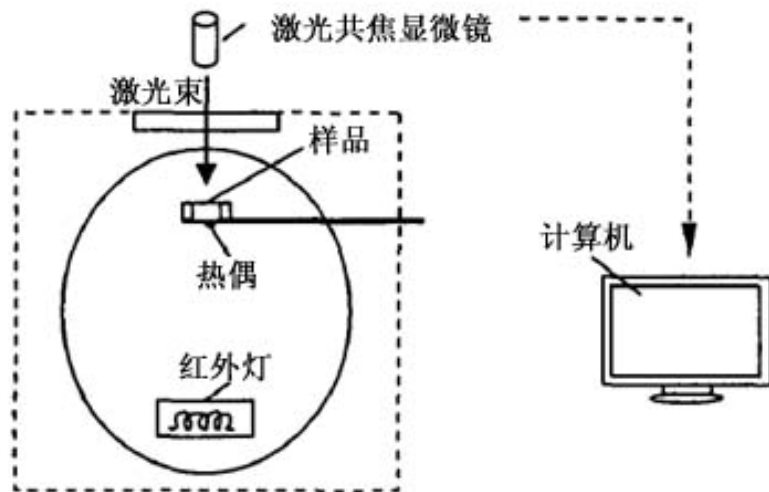


热磁法测得的过冷奥氏体等温转变动力学曲线

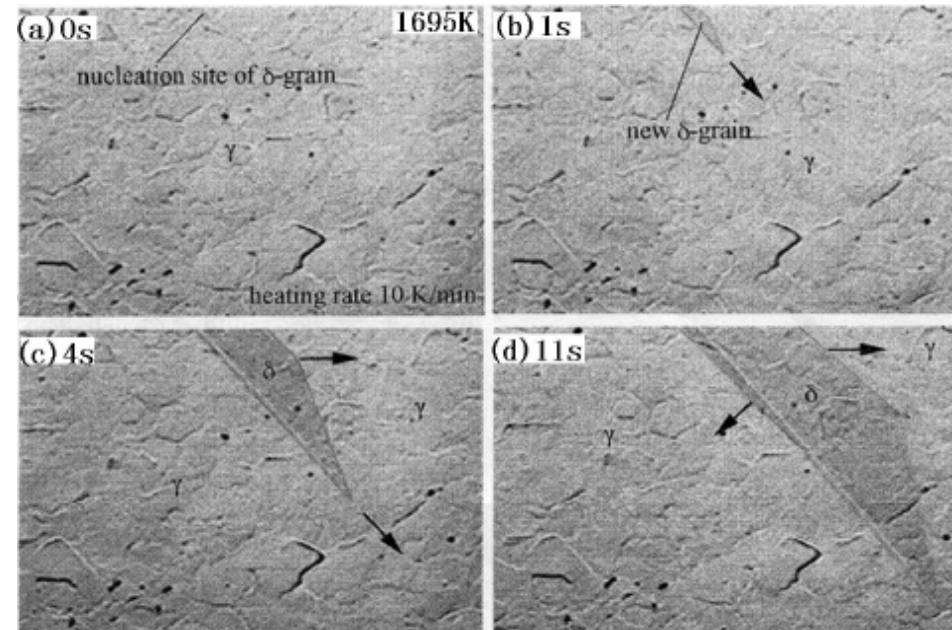
原位金相观察

- 在高温处理过程中对材料的组织进行原位观测是研究固态相变的更为直接的手段。
- 将显微镜与红外加热、拉伸等先进技术结合,可以方便地对组织演化进行原位观察。

测试原理及分析



原位金相观察系统结构示意图



低碳钢升温时 $\gamma \rightarrow \delta$ 相变过程的原位观察

第三章

奥氏体与钢在加热过程中的转变

本章主要内容

- 什么是钢中的奥氏体：结构、组织、性能
- 奥氏体如何形成的
- 奥氏体等温形成动力学（速度、影响因素）
- 连续加热时奥氏体的形成
- 非平衡组织加热时奥氏体的形成（加热速度、原始组织）
- A晶粒长大及控制

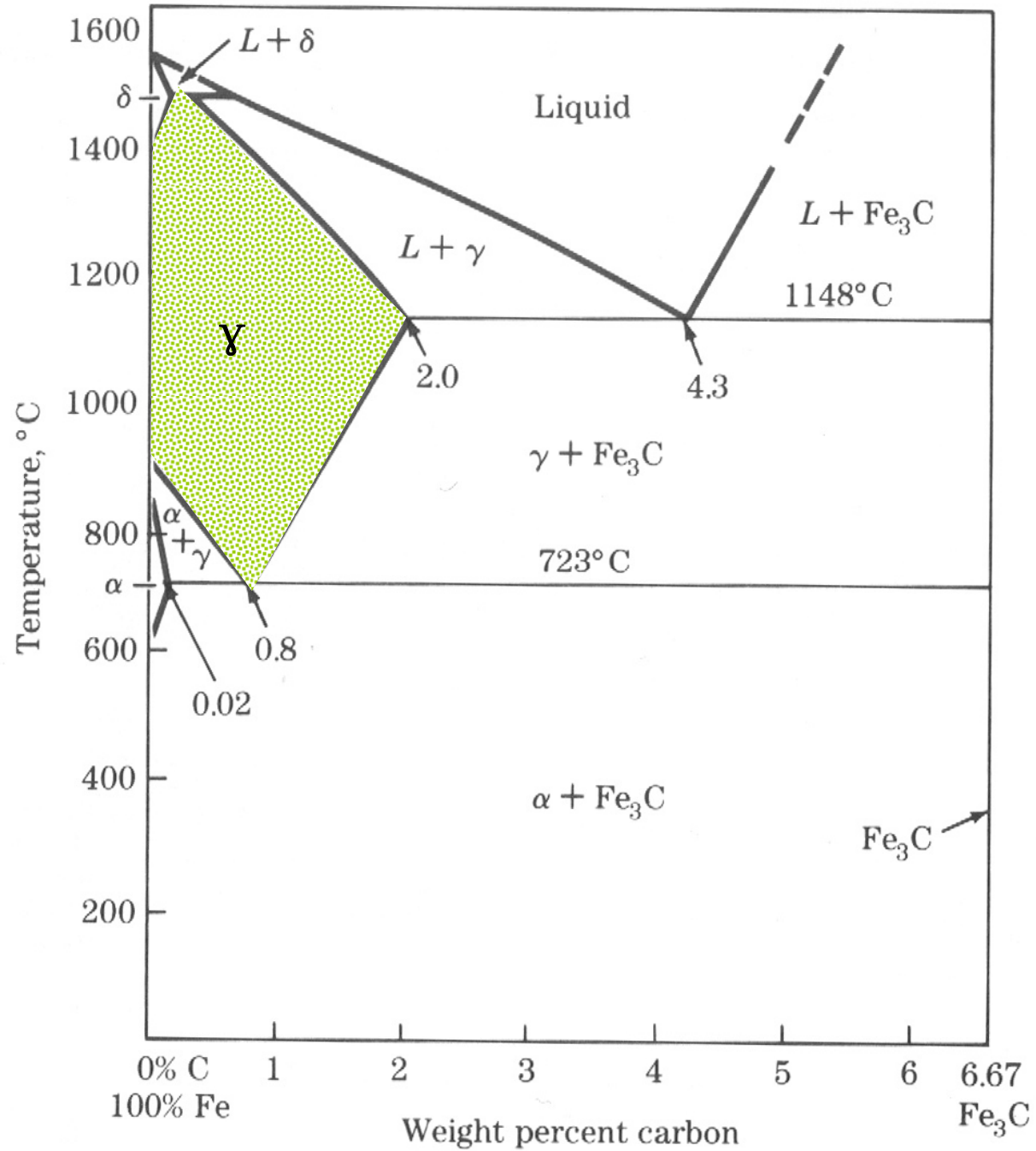
研究A转变的目的

- 热处理过程一般由**加热**、**保温**和**冷却**三个阶段组成，其目的在于改变金属内部组织结构使其满足服役条件所提出的性能要求。
- 欲使材料获得要求的性能，首先要把钢加热，获得A组织（奥氏体化），然后再以不同的方式冷却，发生不同转变，以获得不同的组织。
- 可以控制A转变的条件获得理想的A组织，为后续处理做好组织准备。

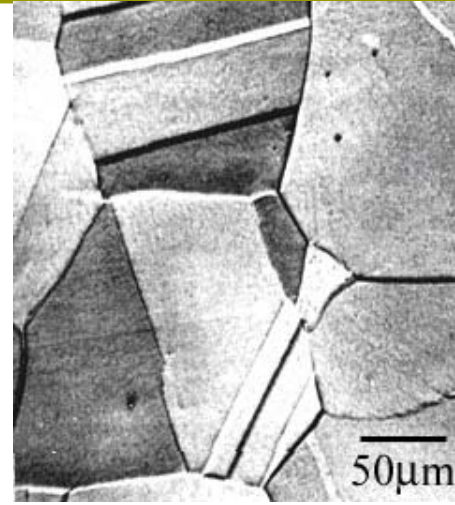
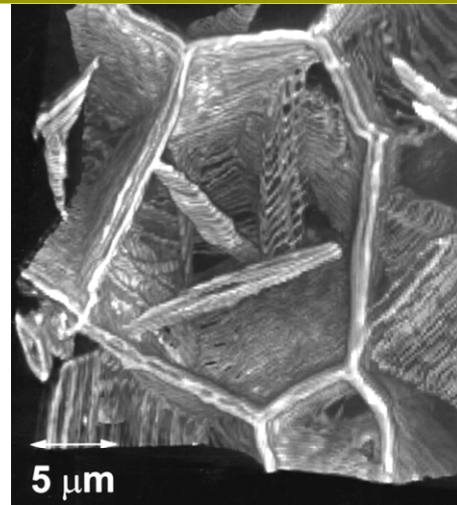
第一节

奥氏体及其特点

奥氏体形成温度范围

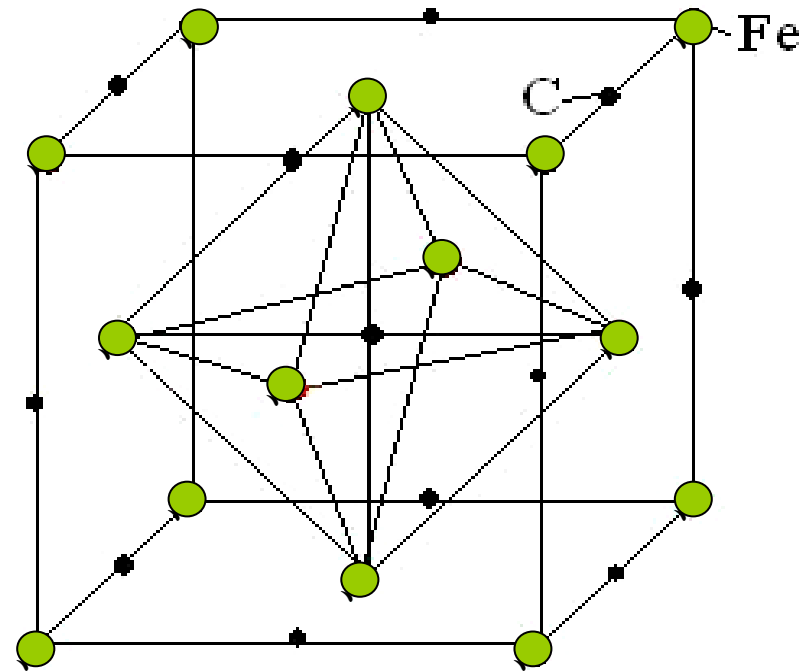


1、奥氏体定义

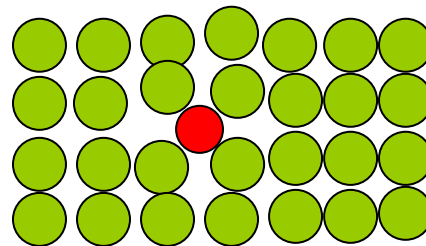


- ❑ **奥氏体**（Austenite）是碳溶于 γ -Fe 所形成的固溶体，存在于共析温度以上，最大碳含量为2.11%
- ❑ 奥氏体的组织形态多为**多边形等轴晶粒**，在晶粒内部往往存在孪晶亚结构

2、奥氏体的晶体结构



- C在 γ -Fe最大溶解度为2.11wt%，远小于理论值20wt%。（八面体间隙半径 $5.2 \times 10^{-2}\text{nm}$ ，C原子半径 $7.7 \times 10^{-2}\text{nm}$ ）
- C的溶入使晶格发生点阵畸变，使晶格常数增大。
- C在奥氏体中分布不均，有浓度起伏。

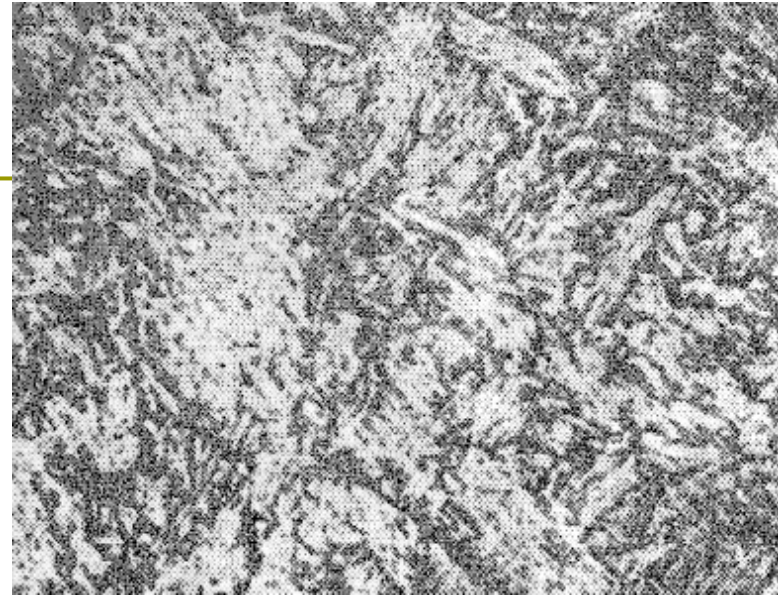
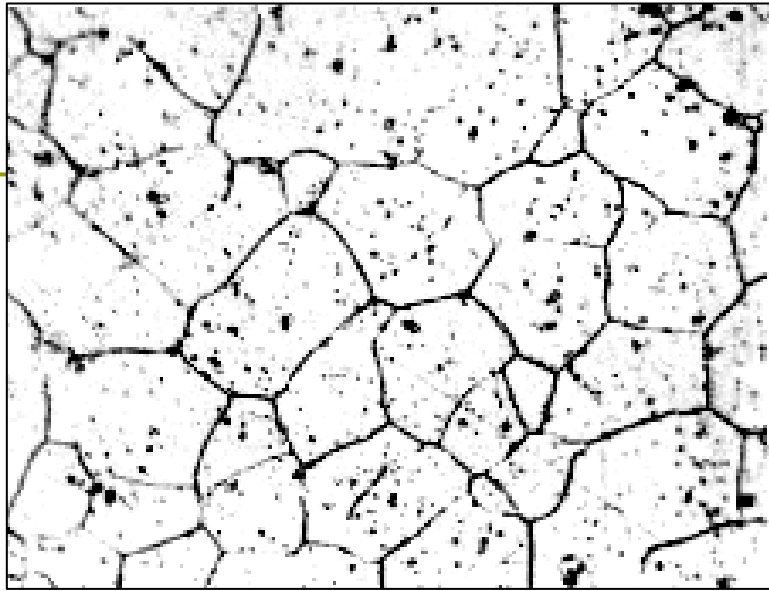


3、奥氏体的组织

与原始组织、加热速度以及加热转变程度有关

- **颗粒状**—经高温保温后，晶粒长大、边界变得平直化，呈等轴多边形，有些内部有孪晶
- **针状**—非平衡态含C量低的钢在两相区以适当速度加热

原始组织：加热之前的组织



4、奥氏体的性能

- 硬度、屈服强度均不高
- 塑性好（面心立方，滑移系多），易锻造加工。
- 比容小（**fcc**是最密排的点阵结构），利用此特性可用膨胀仪来测定奥氏体的转变情况。
- 扩散系数小，使热强性好，可用作高温用钢
- 导热性差，线膨胀系数较**F**和**Fe₃C**高一倍
- 顺磁性，可作为无磁性钢



小节

- A的结构（碳在 γ -Fe中的固溶体，面心立方结构）
- A的组织（颗粒状和针状）
- A的基本性能

第二节

钢的奥氏体等温转变

（讨论由平衡组织转变为A的过程）

问题：钢的平衡组织是什么？

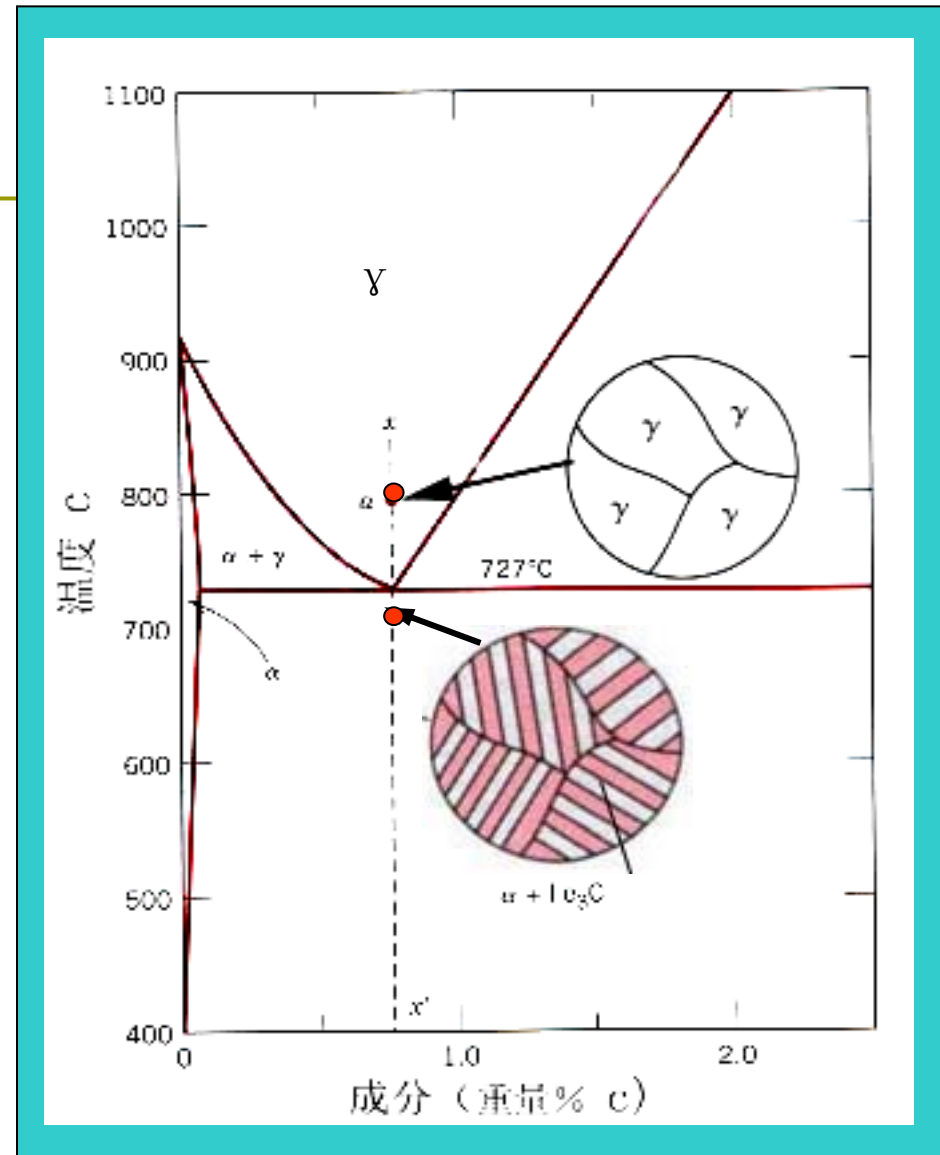
基本概念

- 原始组织
- 碳钢的平衡态组织
- 碳钢的非平衡态组织

平衡组织

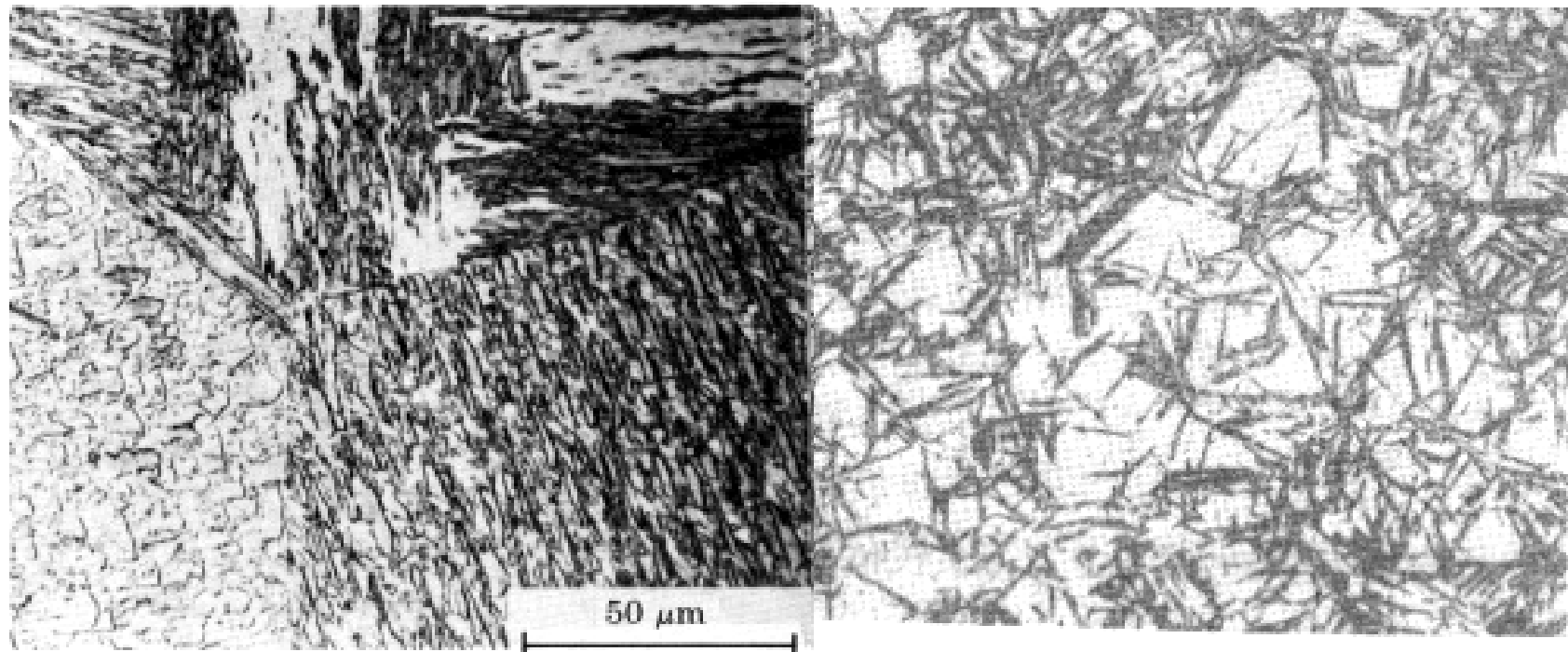
通过缓慢冷却所得到的珠光体以及先共析铁素体与渗碳体等组织

- P (pearlite)
- P + F (Ferrite)
- P + Fe_3C (Cementite)



不平衡组织

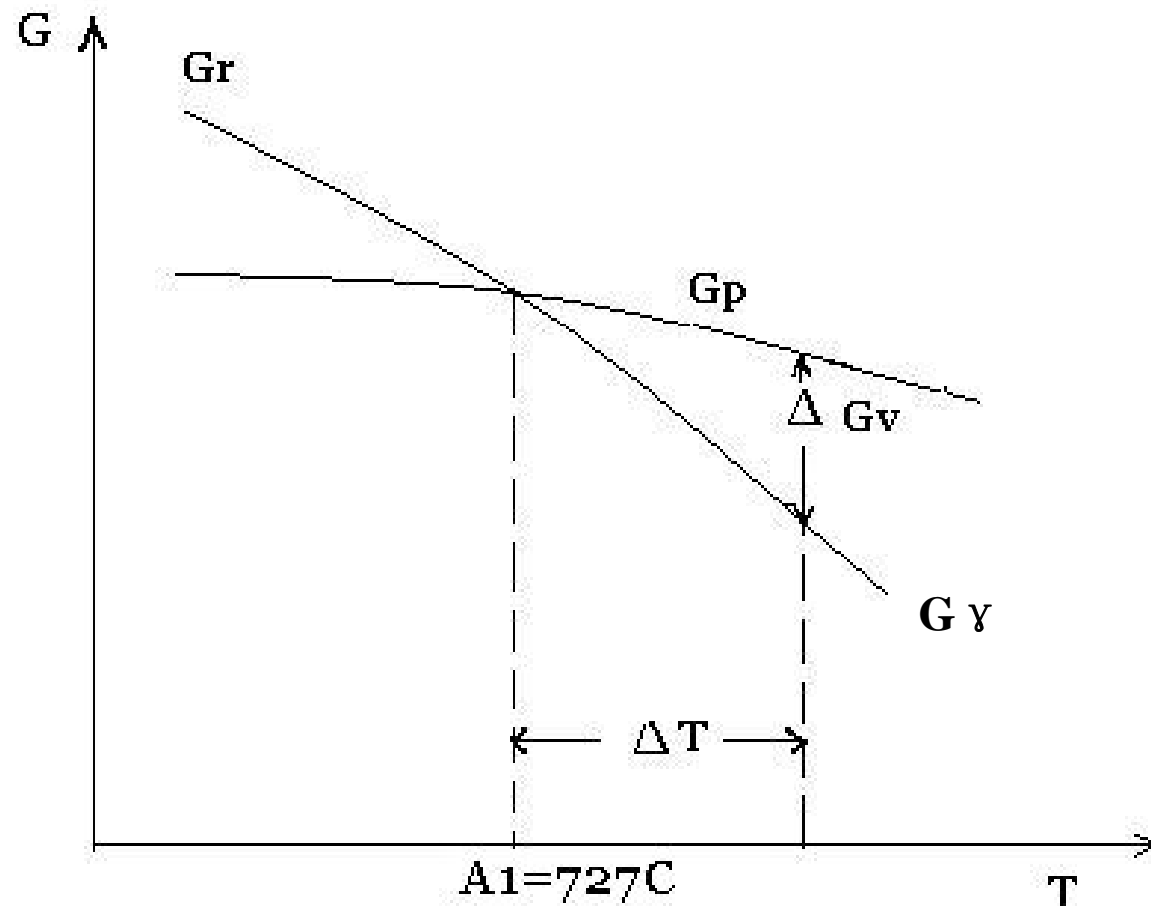
- 通过**较快的速度**进行冷却时获得的组织
如马氏体，贝氏体等。



马氏体

贝氏体

3.2.1 A形成的热力学条件



A形成热力学条件

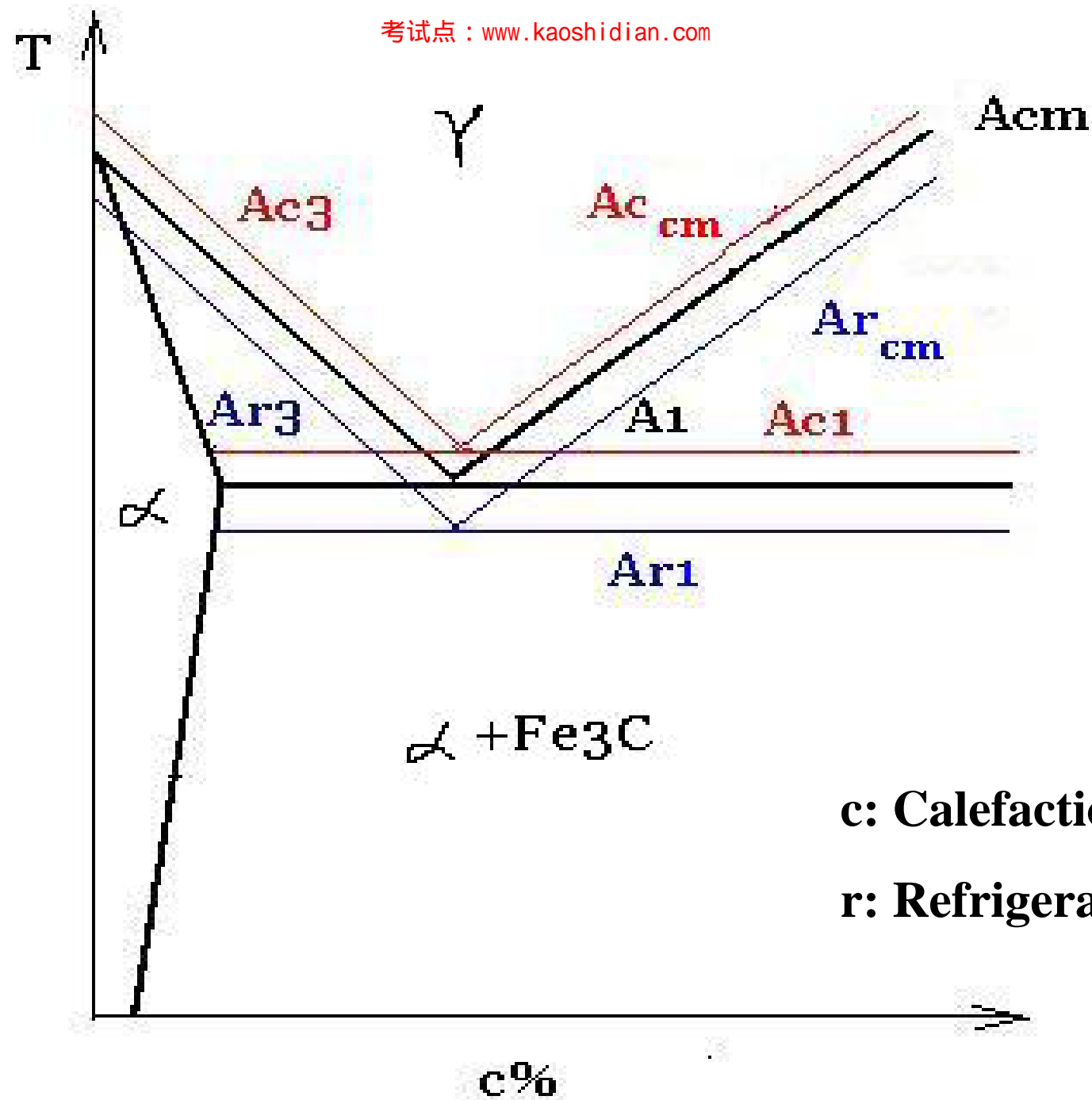
- **两相自由能差：** $\Delta G_v = G_v - G_p < 0$
P \longrightarrow A条件是：将P加热到A1以上

- **过热度：** 转变温度与临界点A1之差（ ΔT ）
过热度越大，驱动力越大，转变速度越快

加热速度极慢时：过热度 >0 即可发生转变，即A1

加热速度较快时：在较大的过热度下才能发生相变，好象临界点提高了。

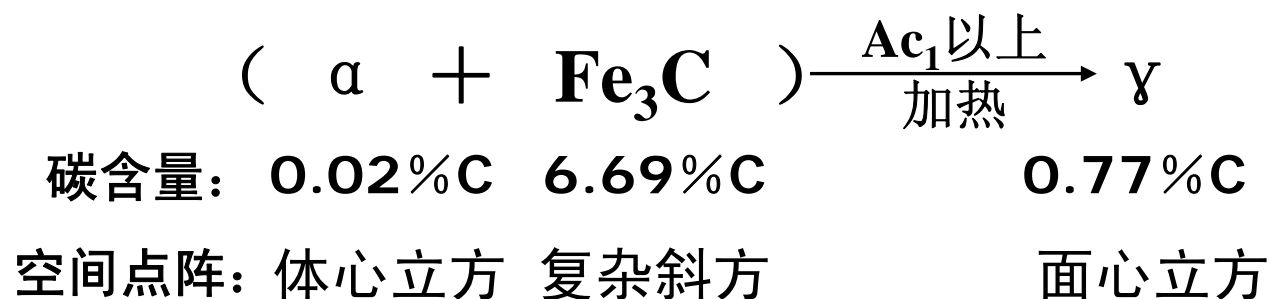
A_{c1}—在一定加热速度下（0.125°C/min）实际测得的临界点



3.2.2 转变机制

共析钢的A形成

当加热至 Ac_1 稍上温度时，由铁素体+渗碳体两相组成的珠光体转变为单相奥氏体，即：

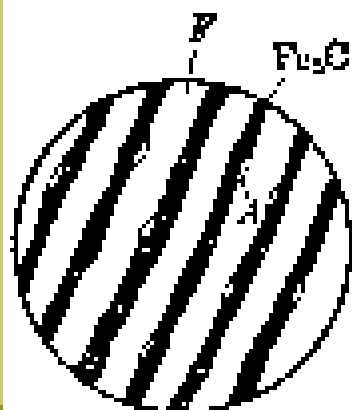


奥氏体的形成是一个渗碳体的溶解，铁素体到奥氏体的点阵重构以及碳在奥氏体中的扩散的过程

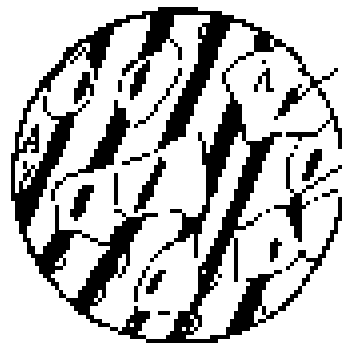
转变过程

共析钢转变四个阶段:

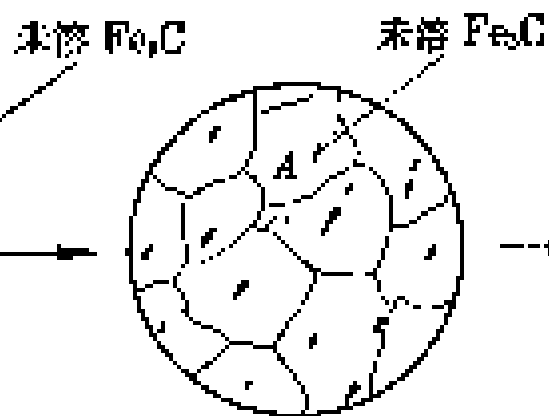
A形核



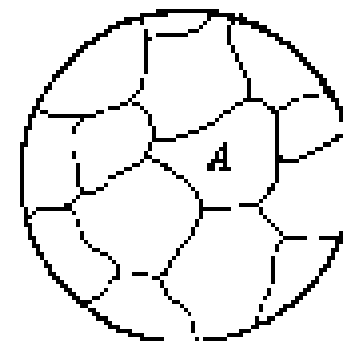
长大

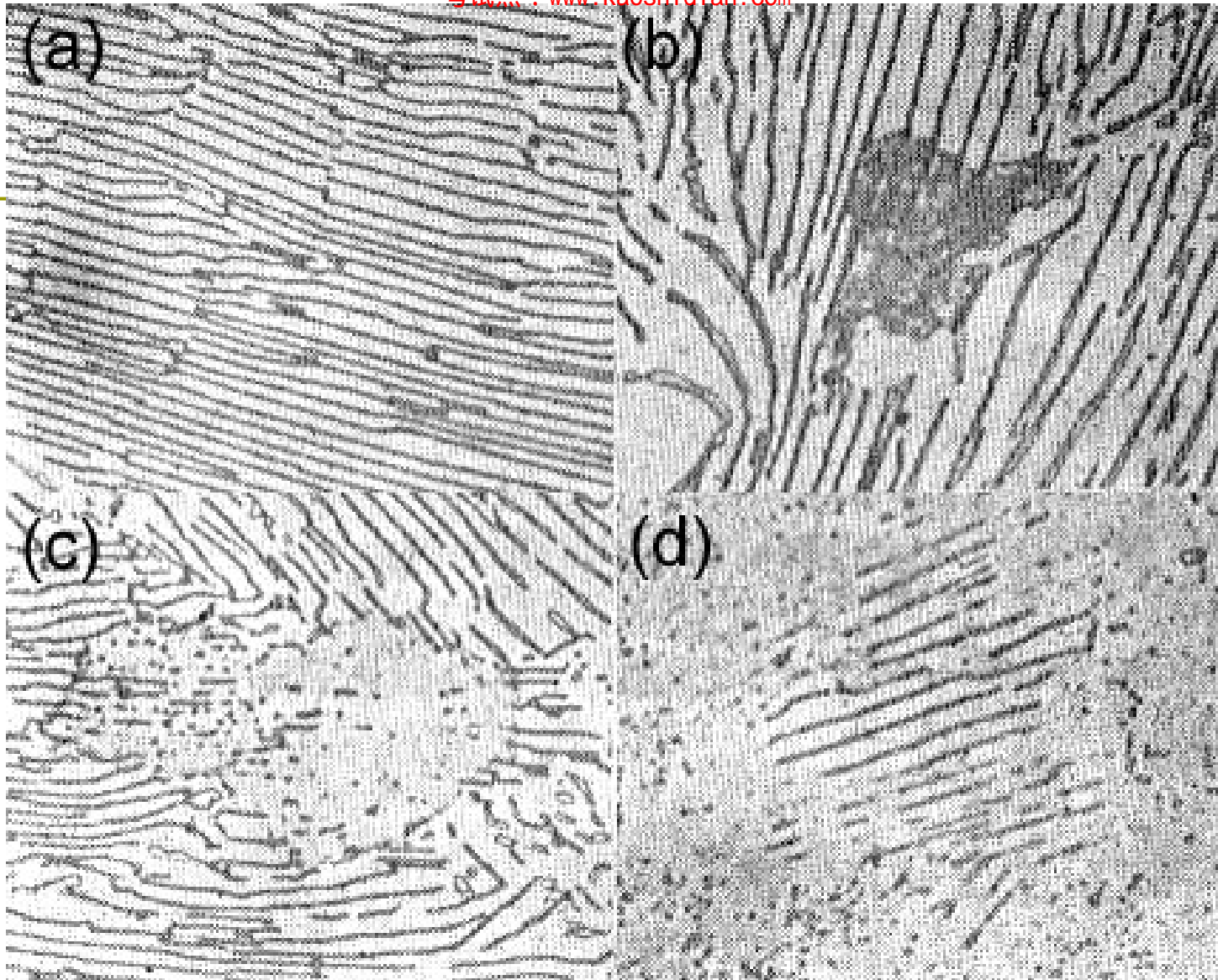


Fe₃C溶解



A均匀化





共析钢奥氏体的形核 (a) 20s (b) 25s (c) 26s (d) 30s

(1) 奥氏体的形核

固态相变的形核

1. 均匀形核

2. 非均匀形核

(1) 晶界形核

(2) 位错形核

(3) 空位形核



晶体缺陷

(晶界、亚晶界、空位、位错)



能量起伏、结构起伏、成分起伏最大



原子扩散速度快、相变应力容易被松弛



形核容易



奥氏体的形核

□ 形成位置: 在F和Fe₃C交界面上通过扩散机制形成。

□ 原因:

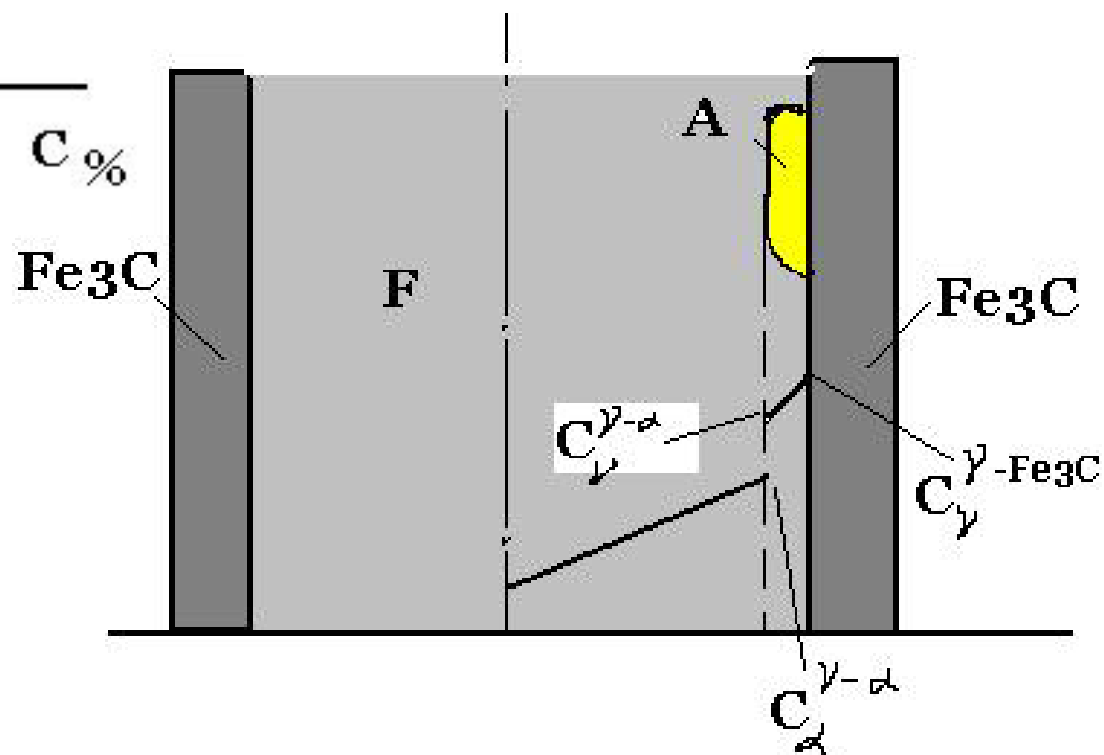
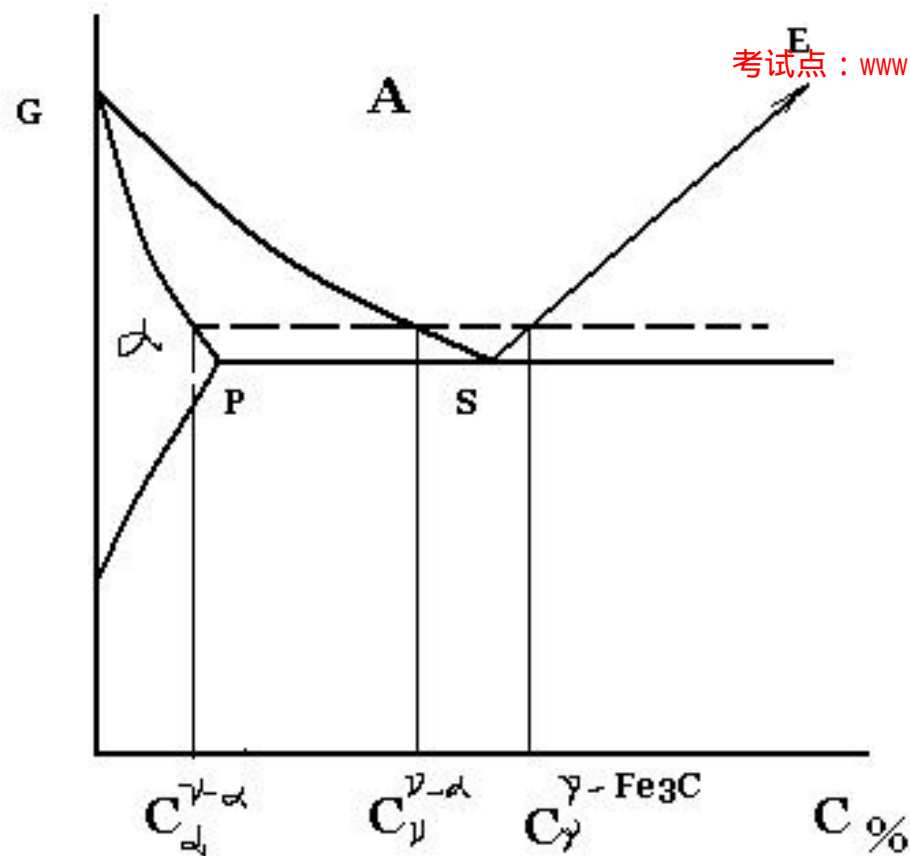
1) 成分上: 在相界面上容易形成A所需的浓度起伏

$$(C\%)_F = 0.02\%, \quad (C\%)_{Fe_3C} = 6.69\%,$$

$$(C\%)_A = 2.11\% \quad (\text{居于F和Fe}_3\text{C之间})$$

2) 能量上: 在相界上形核使界面能减小, 应变能减小, 使热力学条件更容易满足

$$\Delta G = -\Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_E$$



(2) A核的长大

- 通过渗碳体的**溶解**、碳原子的**扩散**（在A或F中）、A两侧的**界面推移**（向F和Fe₃C）来进行的。
- 注：碳原子的扩散根据原始组织的不同可能取两种形式：
 - 1) C在A中扩散
 - 2) C在F中扩散

(3) 残留渗碳体的溶解

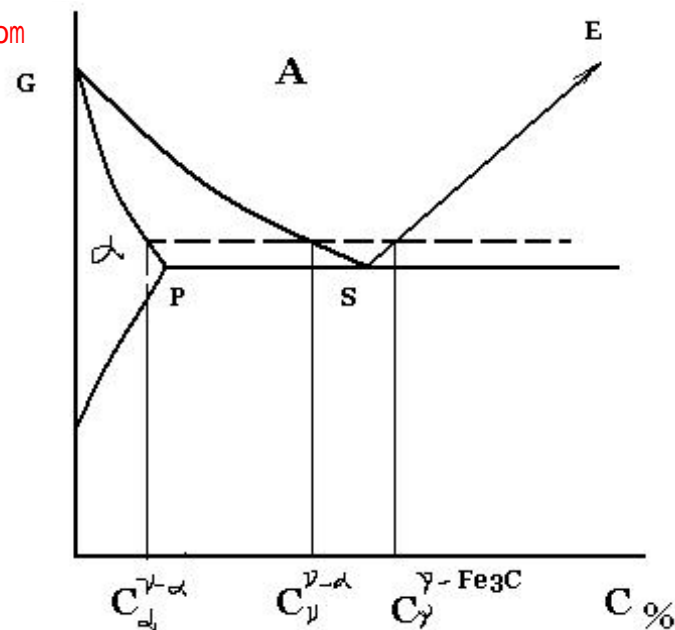
1.实验现象:

- 1) F消失时, 组织中的 Fe_3C 还未
- 2) 测定后发现A中含碳量低于

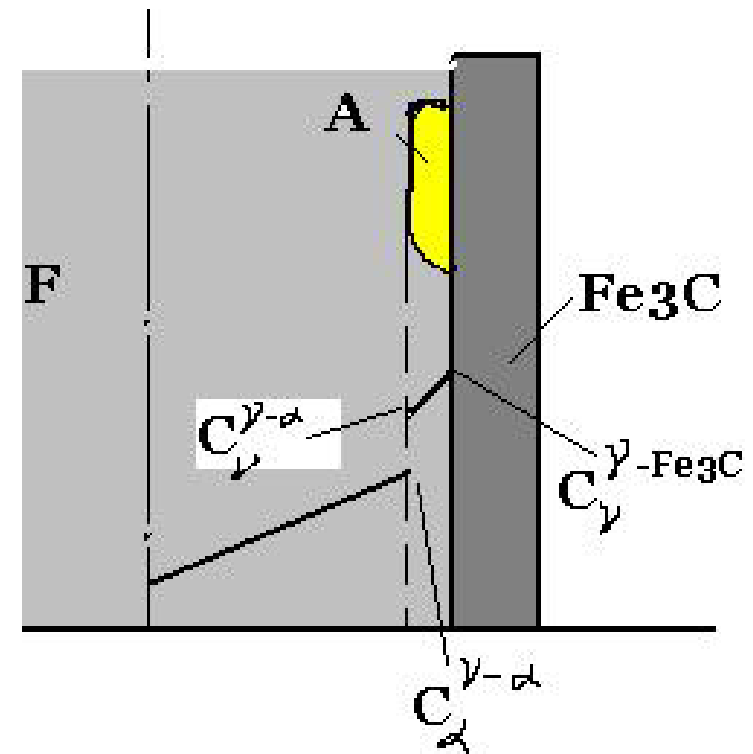
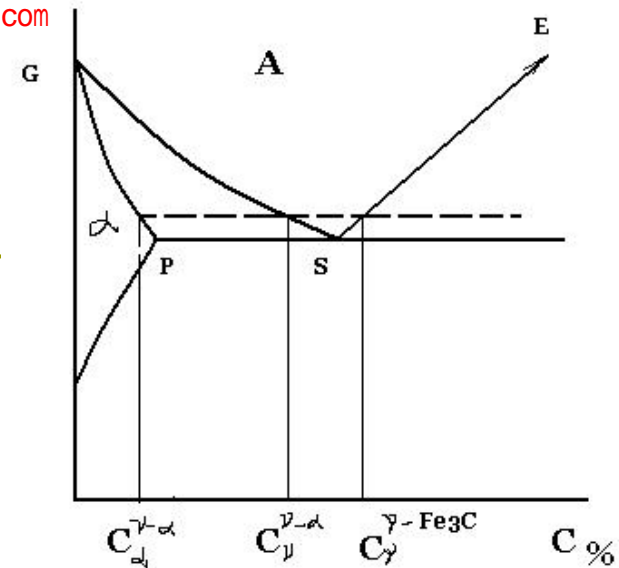
2.原因:

Fe- Fe_3C 相图上ES线斜度大于GS线, S点不在 $C_{\text{A-F}}$ 与 $C_{\text{A-Fe}_3\text{C}}$ 中点, 而稍偏右。所以A中平均碳浓度, 即 $(C_{\text{A-F}} + C_{\text{A-Fe}_3\text{C}})/2$ 低于S点成分。当F全部转变为A后, 多余的碳即以 Fe_3C 形式存在。

继续保温, 能使未溶碳渗体溶入A中!



A长大是通过 γ/α 界面和 $\gamma/\text{Fe}_3\text{C}$ 界面分别向 α 和 Fe_3C 迁移来实现的。由于 γ/α 界面向 α 的迁移远比 $\gamma/\text{Fe}_3\text{C}$ 界面向 Fe_3C 界面迁移来得快，因此当 α 已完全转变为 γ 后，仍然有一部分 Fe_3C 没有溶解，称为**残留 Fe_3C** 。



(4) A均匀化

渗碳体溶解完后，A成分是不均匀的，原来为渗碳体区域C含量高；原来为铁素体的区域含量低，保温通过C的扩散使A中C分布均匀。

小节

- A转变的热力学
- A转变的过程

3.2.3 转变动力学

□ 形成动力学—形成速度

即奥氏体的转变量与温度和时间的关系

本节讨论共析钢和亚共析钢的等温形成动力学

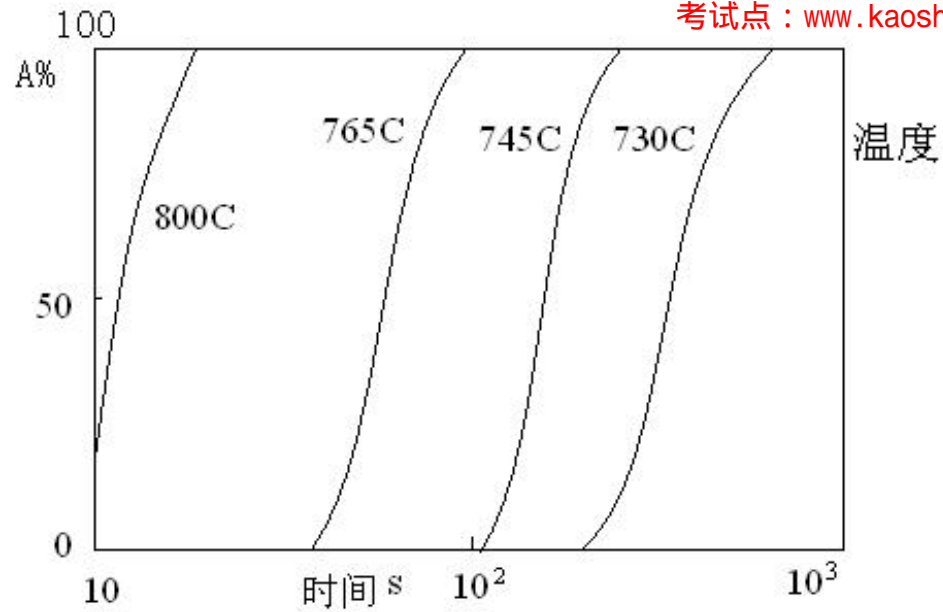
一、共析钢A等温形成动力学

1. 等温形成动力学曲线

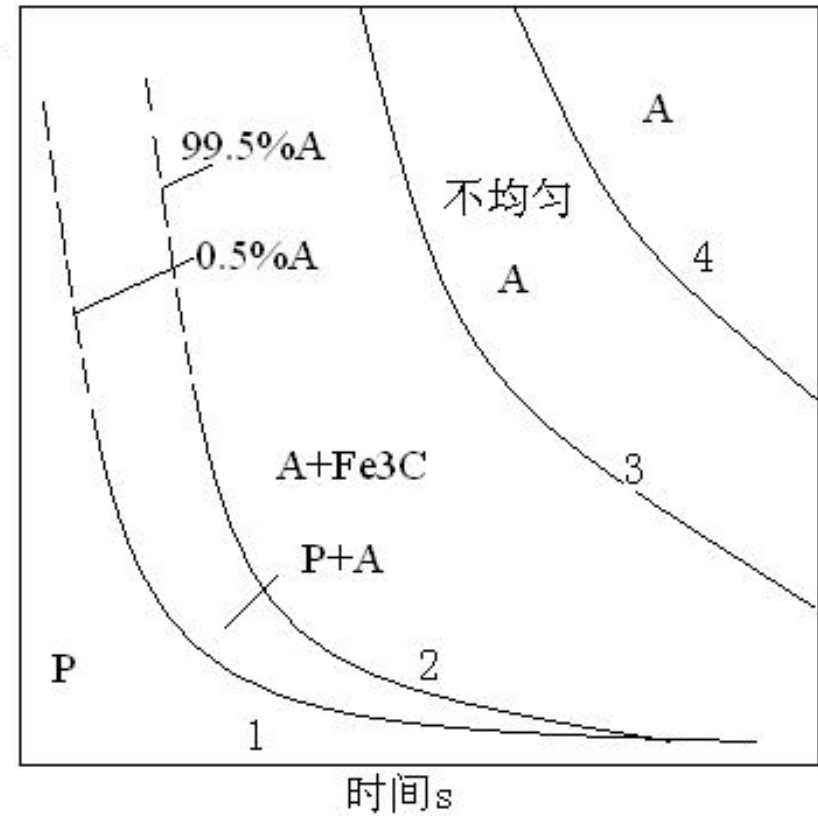
时间—转变量—温度 关系曲线

2. 等温形成动力学图

时间—温度—转变量 关系图



动力学曲线



共析钢等温形成动力学图

2. 共析钢等温转变动力学图特点

等温转变动力学曲线

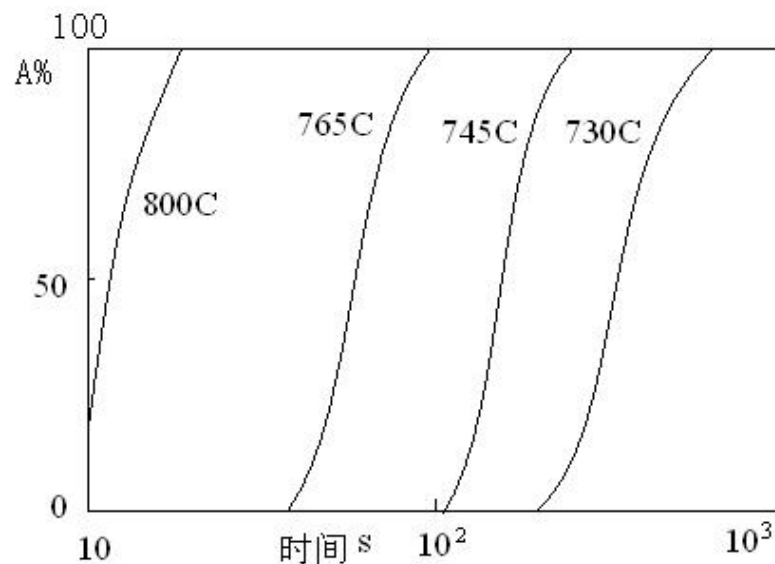
1) 转变需要孕育期

2) 曲线呈S型

初期: 速度随时间加快;

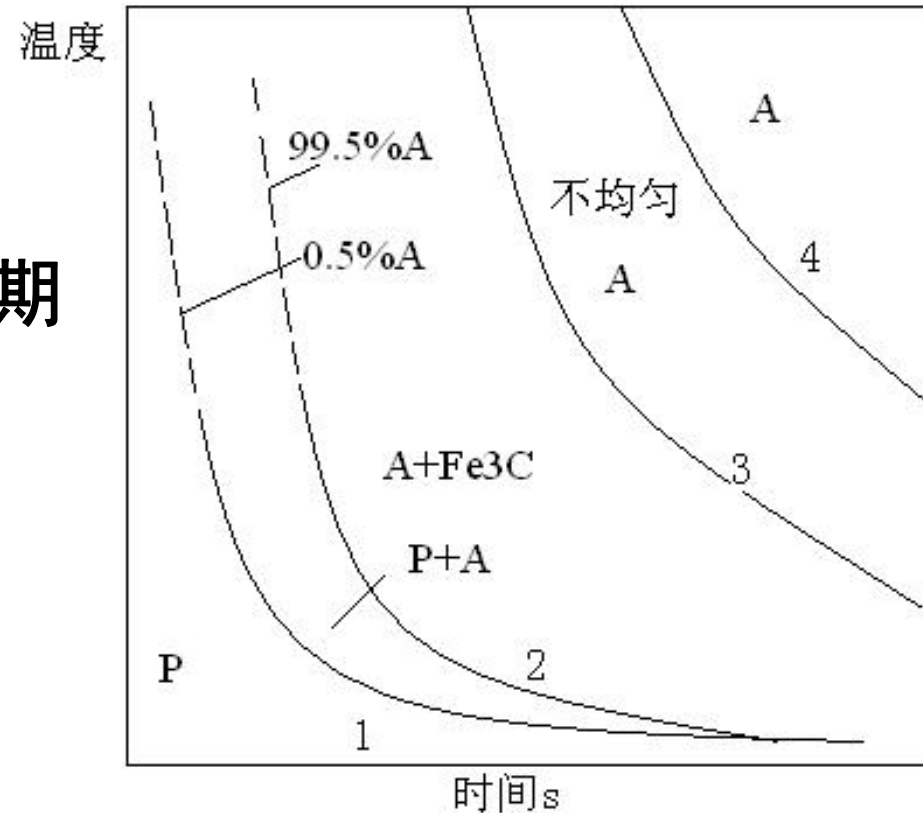
50%后: 速度下降

3) 随温度升高, 孕育期缩短, 速度加快



等温转变动力学曲线

- 1) 转变需要孕育期
- 2) 随温度升高, 孕育期缩短, 速度加快



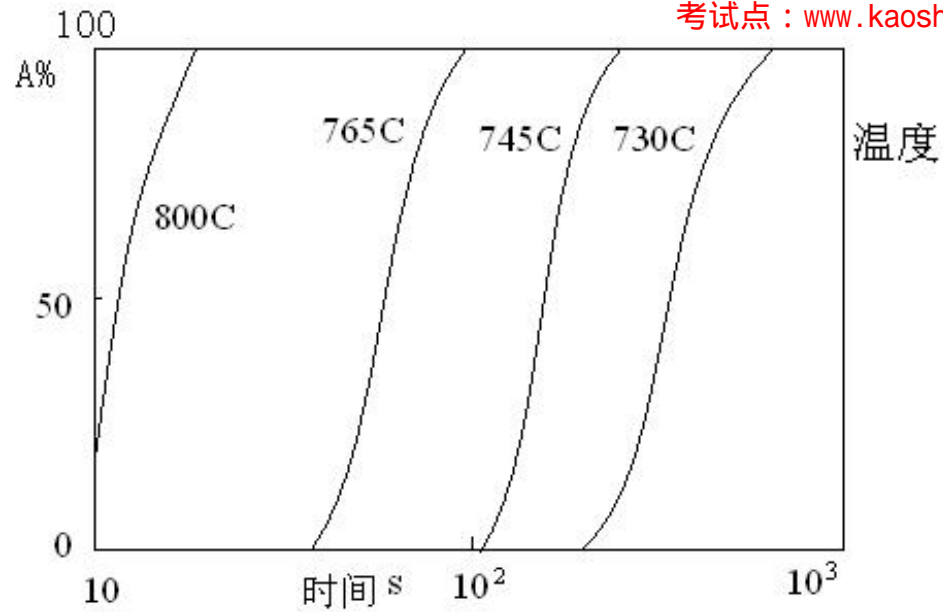
共析钢等温形成动力学图

3.影响P转变为A的因素

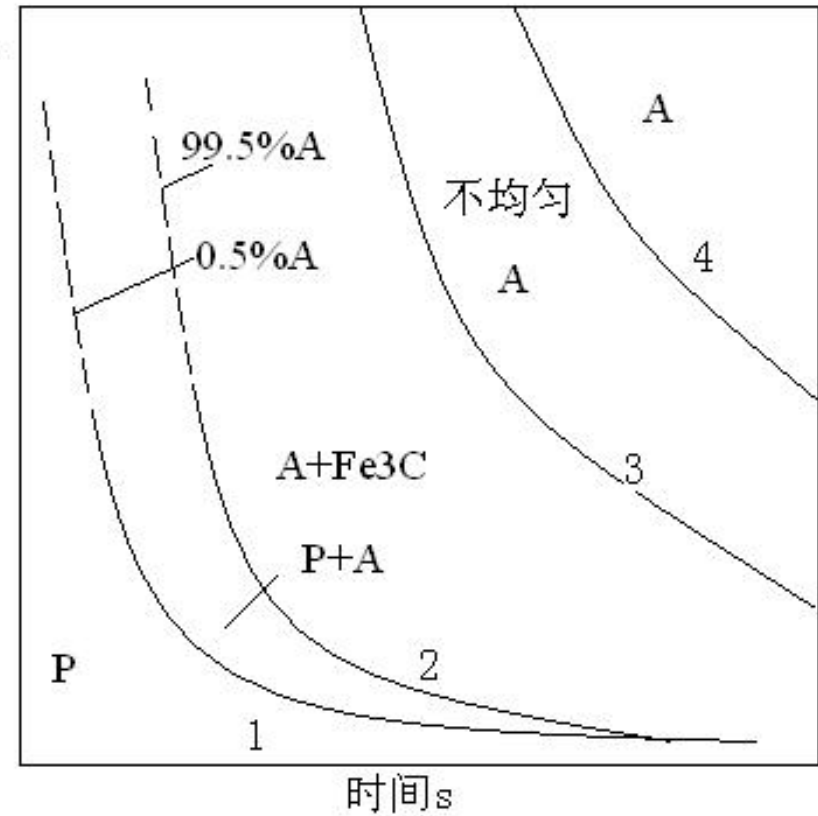
- **温度**：形核率与线长大速度随温度升高而增加
- **碳含量**：A形成速度随C%增加而增加
- **原始组织**：P中 Fe_3C 片厚度和颗粒大小影响A形成过程及形成速度。
片状大于颗粒状；片层越小，速度越大
- **合金元素**：改变临界点位置、影响C扩散速度；
形成各种碳化物（K）

上节内容回顾

- A转变的热力学
- A转变的过程
- A转变动力学曲线和动力学图



动力学曲线



共析钢等温形成动力学图

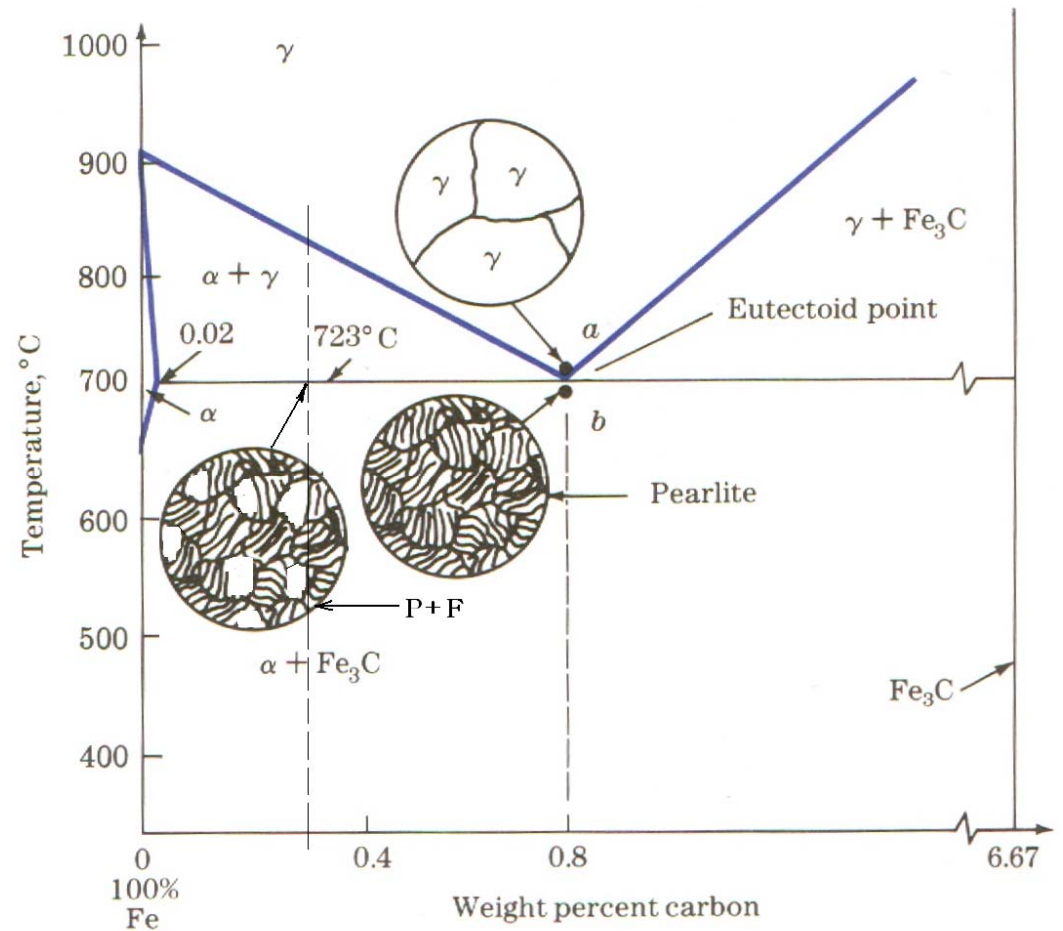
二、亚共析钢A等温形成动力学

共析钢

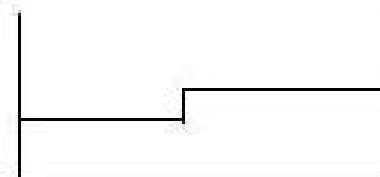
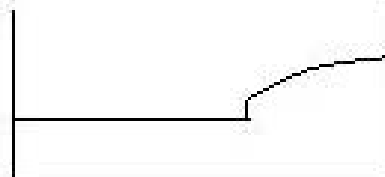
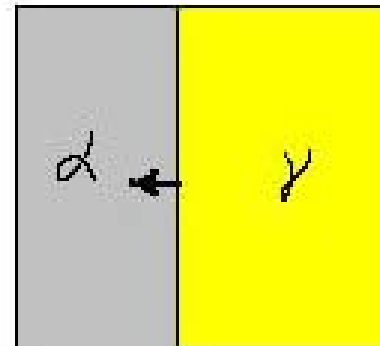
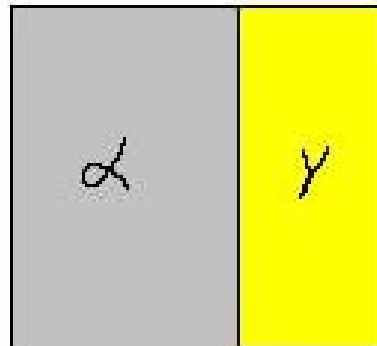
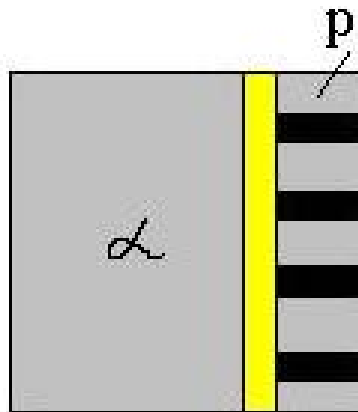
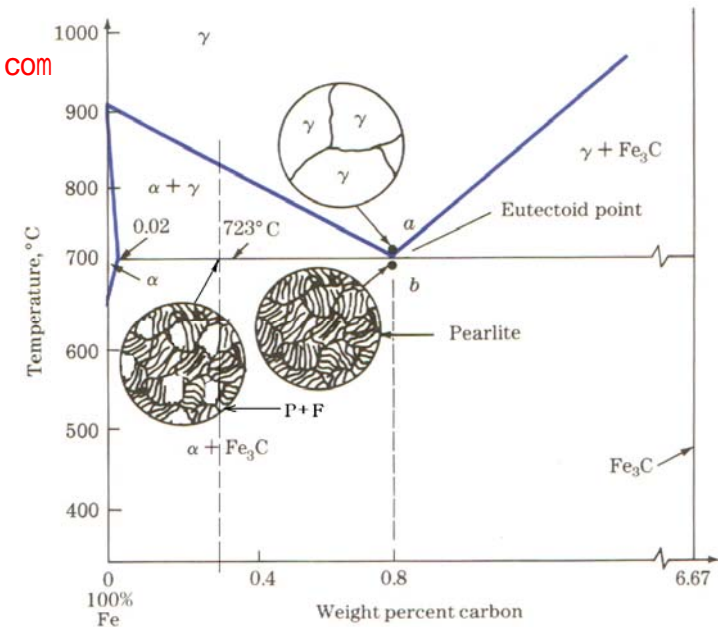
临界点以上为单相区
加热前组织为P

亚共析钢

临界点以上为两相区
加热前组织为F+P



亚共析钢两相区等温转变过程示意图



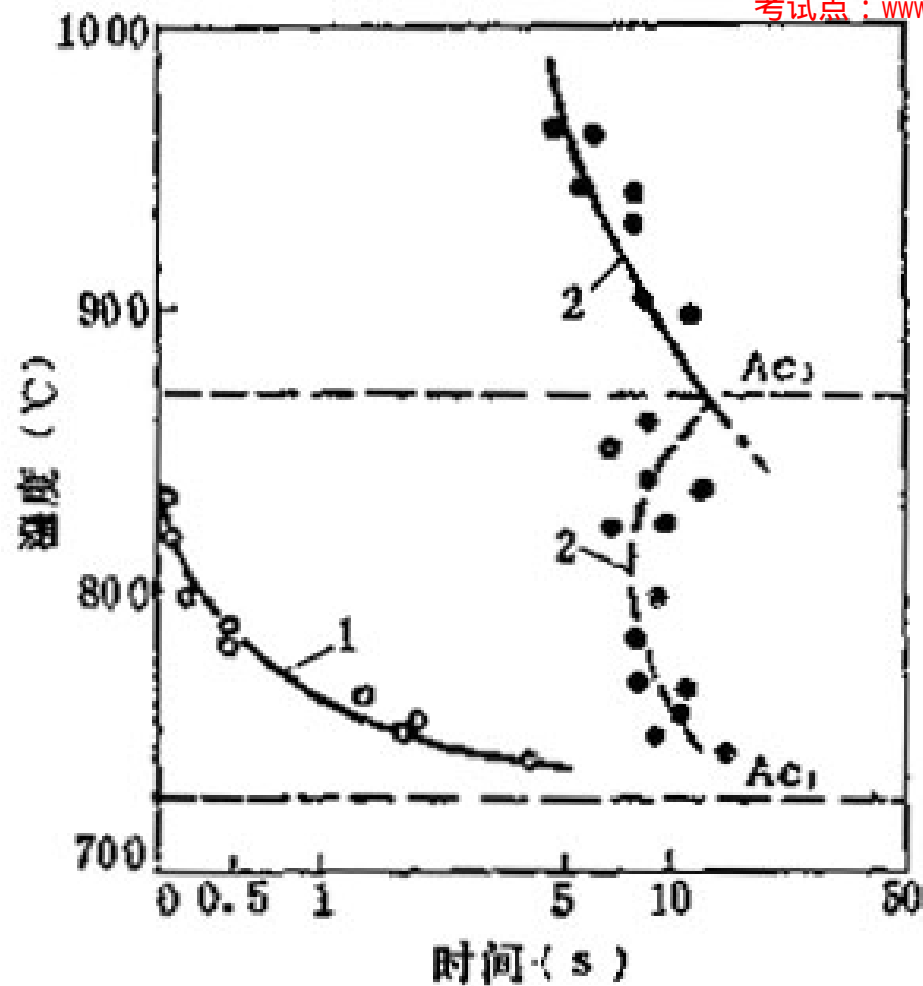
1.两相区转变的三个阶段

- A核在F与P交界面形成后，快速长进P直到P全部转变为A为止。
- A向先共析F慢速长进。转变停止时为两相组织，等温温度越高，未转变的F量越少。
- A与F间的最后平衡。

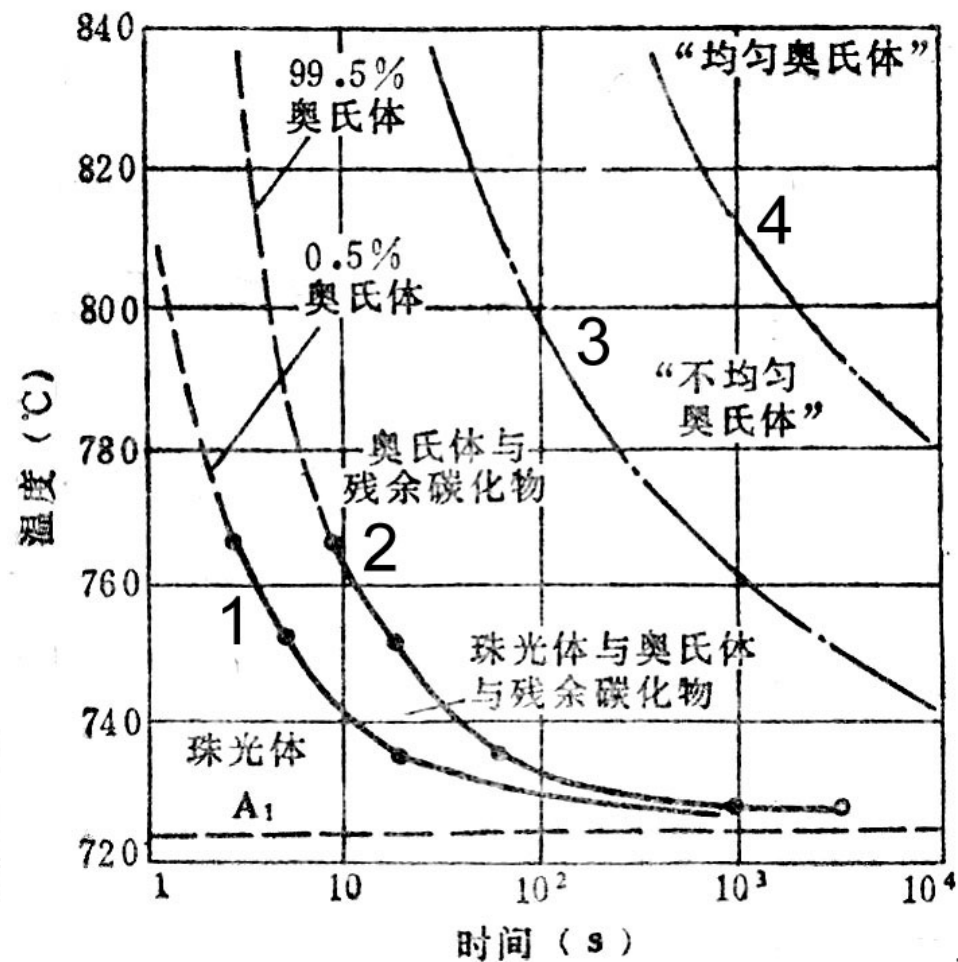
结论：亚共析钢在两相区的转变与共析钢相比在相同温度下的转变要慢得多。

2.亚共析钢A转变的特点

- 珠光体首先转变为A。受C在A中扩散控制，速度较快。
- A向F界面推移，使F慢慢转变为A。受C在F中扩散所控制。C原子作较长距离的扩散，形成速度极慢。
- 转变速度与碳含量有关，碳含量越高，转变速度越快。



0.1%C钢奥氏体等温形成图

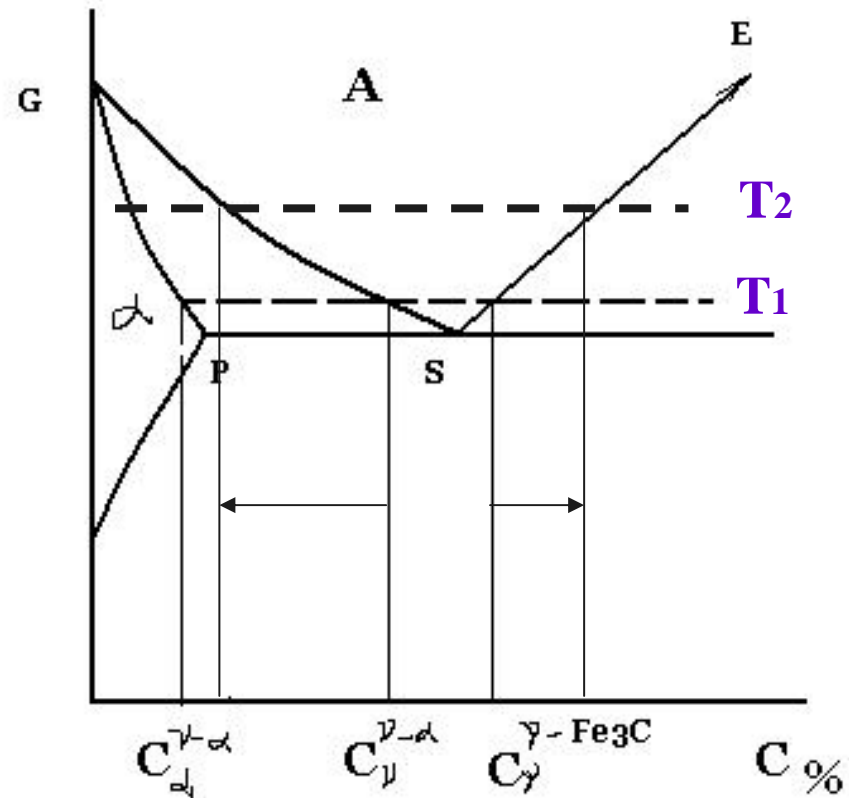


共析钢的等温形成图

3.3 连续加热时奥氏体的形成

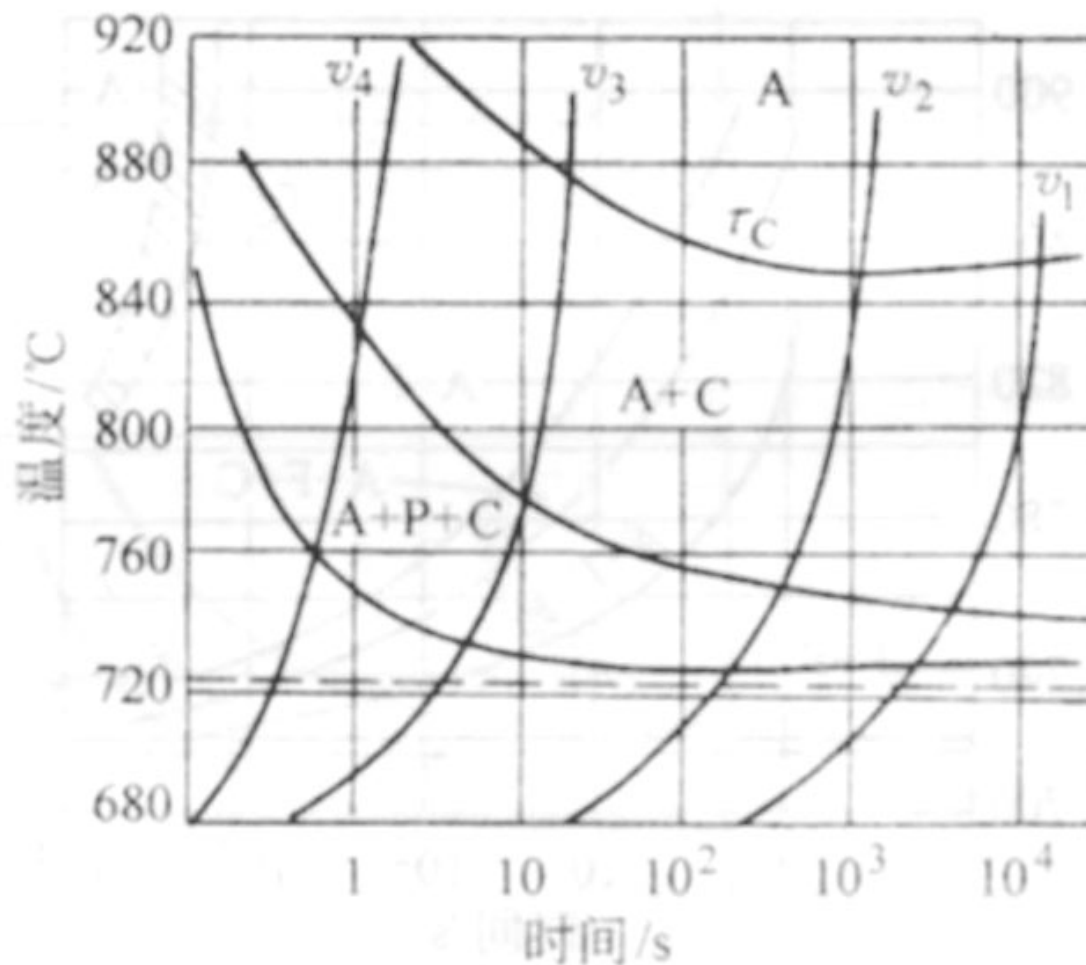
- 钢件在实际加热时，A是在连续加热过程中形成。即在A形成过程中，温度还将不断升高。

—叫做非等温转变
或连续加热转变



3.3.1 连续转变动力学图

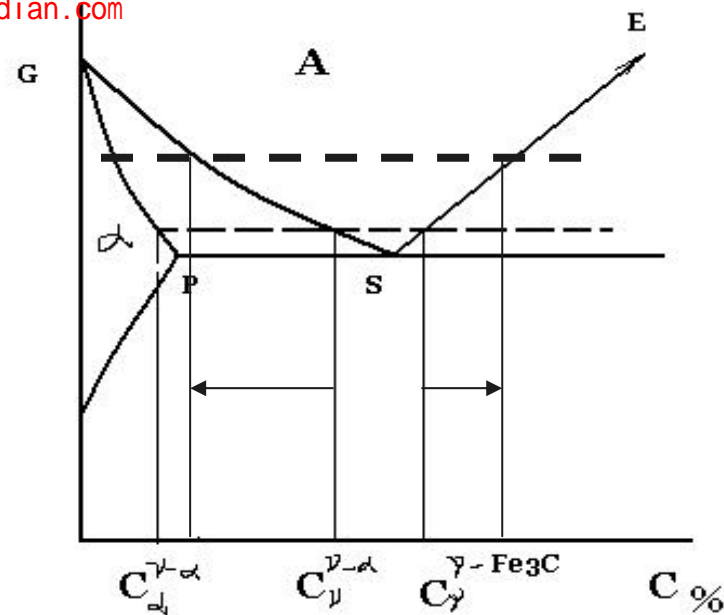
$$V_1 < V_2 < V_3 < V_4$$



共析钢连续加热时A的形成曲线

3.3.2 转变特点

- 在一定的加热速度范围内，大而升高
- 相变是在一个温度范围内（范围越宽）
- A形成速度随加热速度增加而加快
- 快速连续加热时形成的A成分不均匀性增大
- 可以获得超细晶粒（形核率和形核位置）



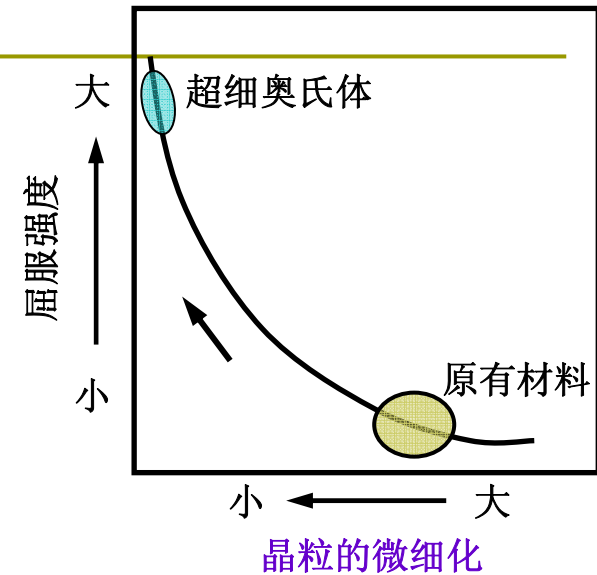
3.4 A晶粒长大及其控制

- A晶粒大小将影响冷却时的转变和转变所得的组织与性能。细小的A晶粒将有利于获得优良的性能

- **Hall-Petch**关系:

$$\sigma_s = \sigma_i + K_y d^{-1/2}$$

σ_s — 屈服强度, σ_i — 抵抗位错在晶粒中运动的摩擦阻力, K_y — 常数, d — 晶粒直径



超细奥氏体结构的应用

- 日本某钢铁公司开发出粒径约为 $2\sim 3\text{ }\mu\text{ m}$ 的高强度棒钢的疲劳强度比粒径为 $20\text{ }\mu\text{ m}$ 的钢的抗疲劳强度提高 $15\sim 30\%$ 。
- 通过晶粒微细化可提高钢材的强度。奥氏体晶粒维持微细状态，强度可高达 2500 MPa 。
- 细化晶粒还可显著提高钢材的耐蚀性。

3.4.1 晶粒度概念及晶粒长大现象

一) 晶粒度

设 n 为放大100倍时每平方英寸 in^2 面积内的晶粒数，则下式中 N 即为晶粒度。

$$n=2^{N-1}$$

晶粒越细， N 越大。

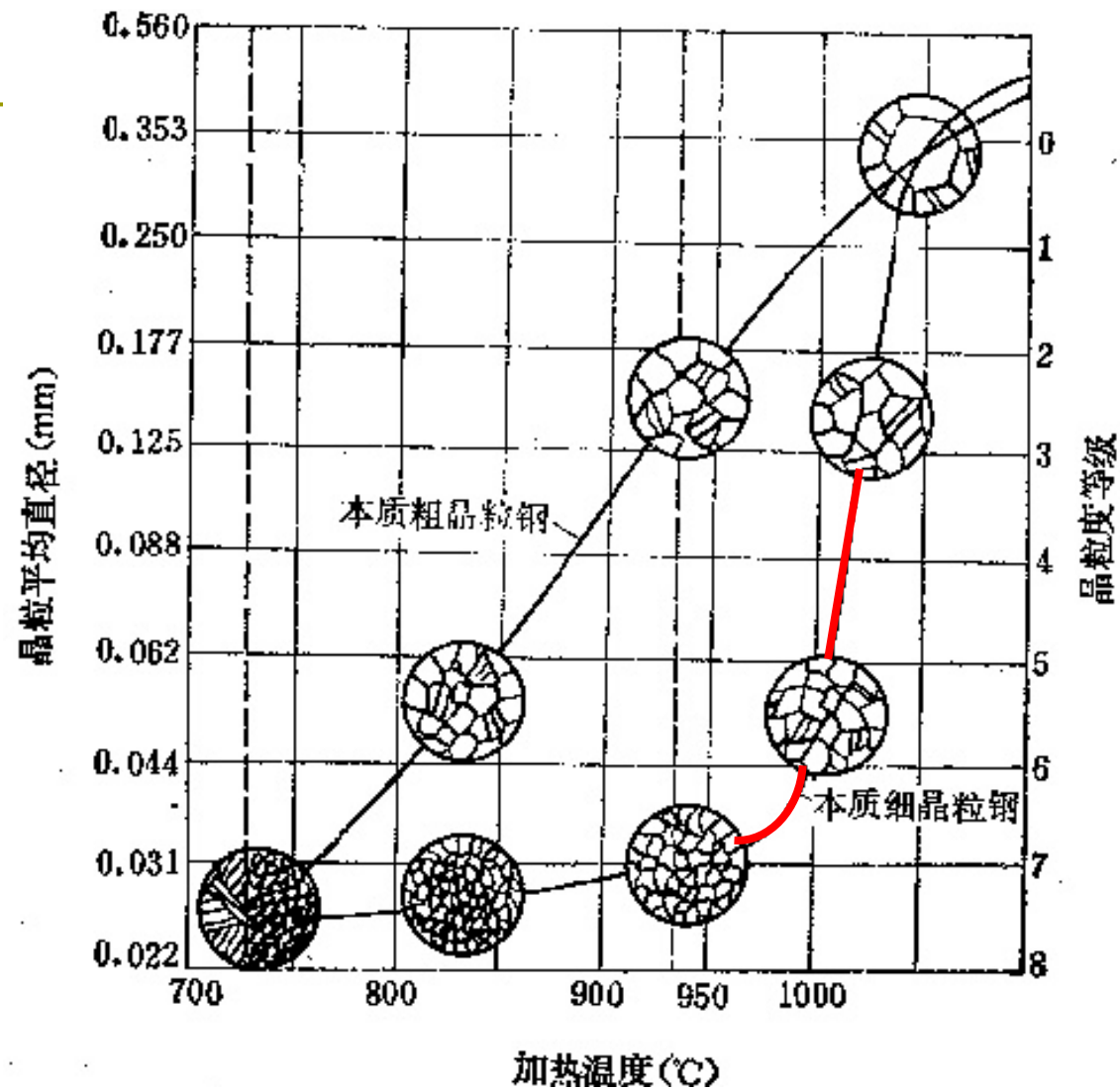
起始晶粒：加热转变终了时所得的A晶粒

实际晶粒：长大到冷却开始时的A晶粒

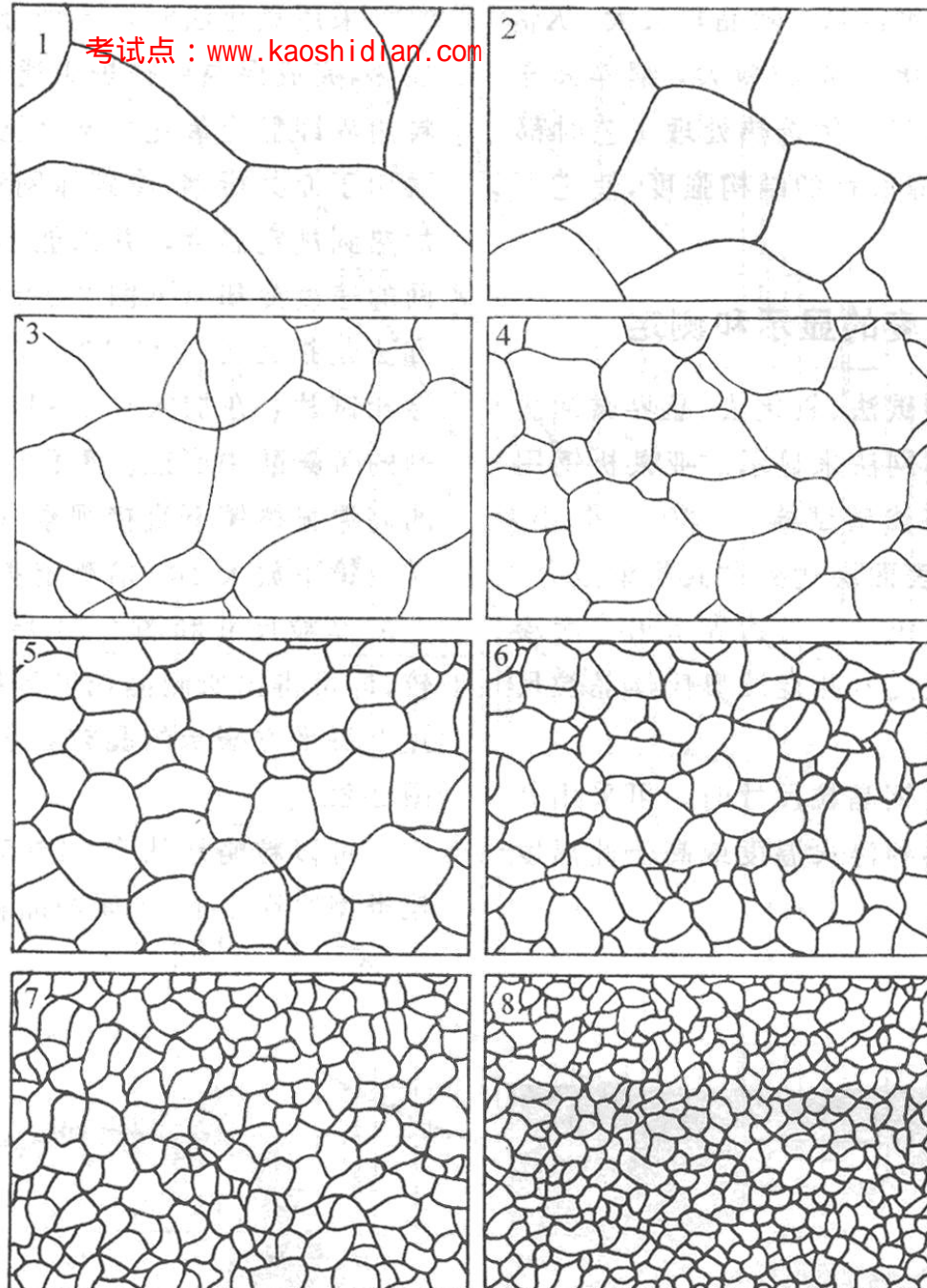
本质晶粒：930°C保温3~8小时所得的晶粒

1—4级：本质粗晶粒钢，5—8本质细晶粒钢

加热温度对A晶粒尺寸的影响

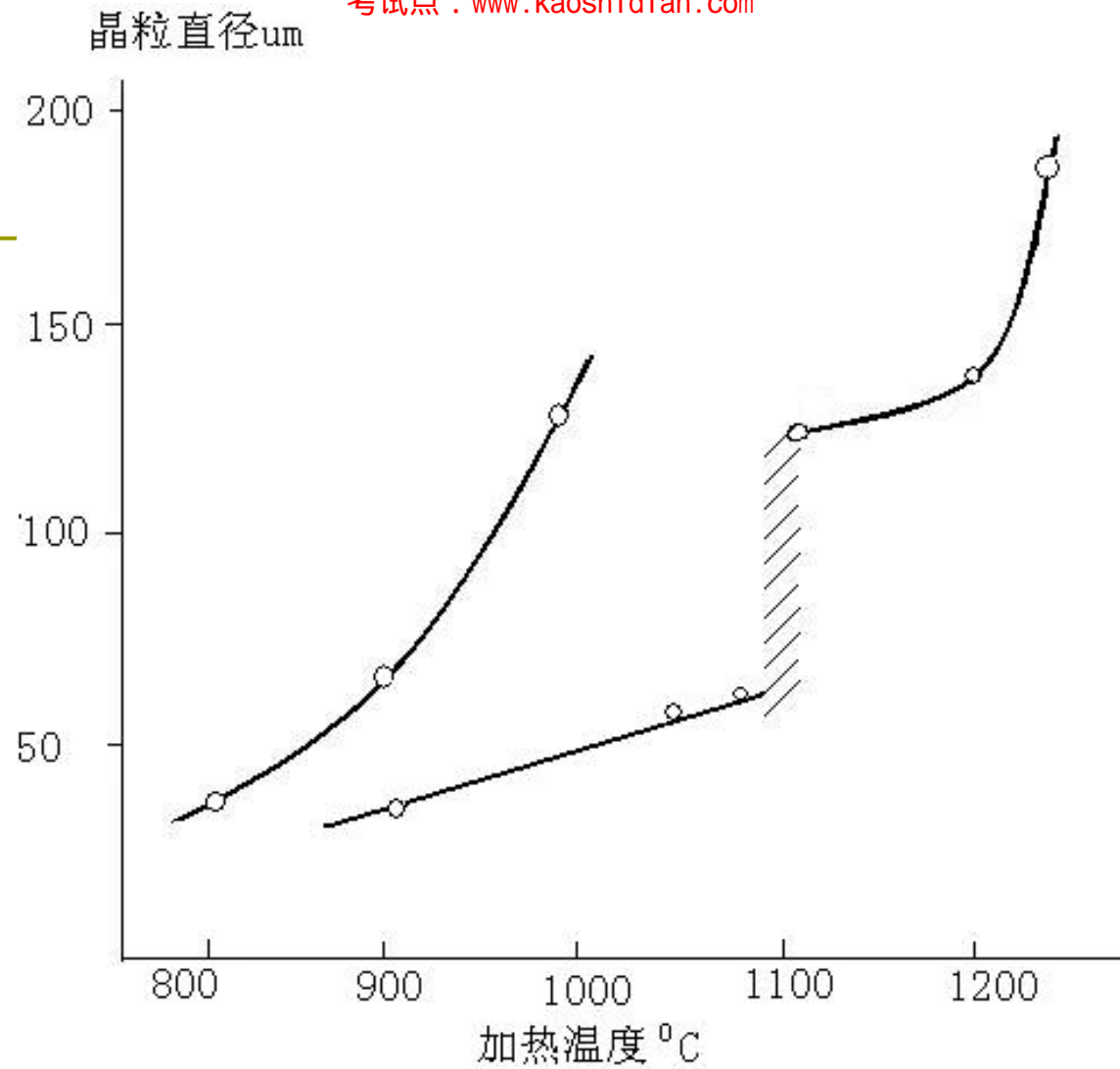


□ 晶粒度级别图
□ 1-8级

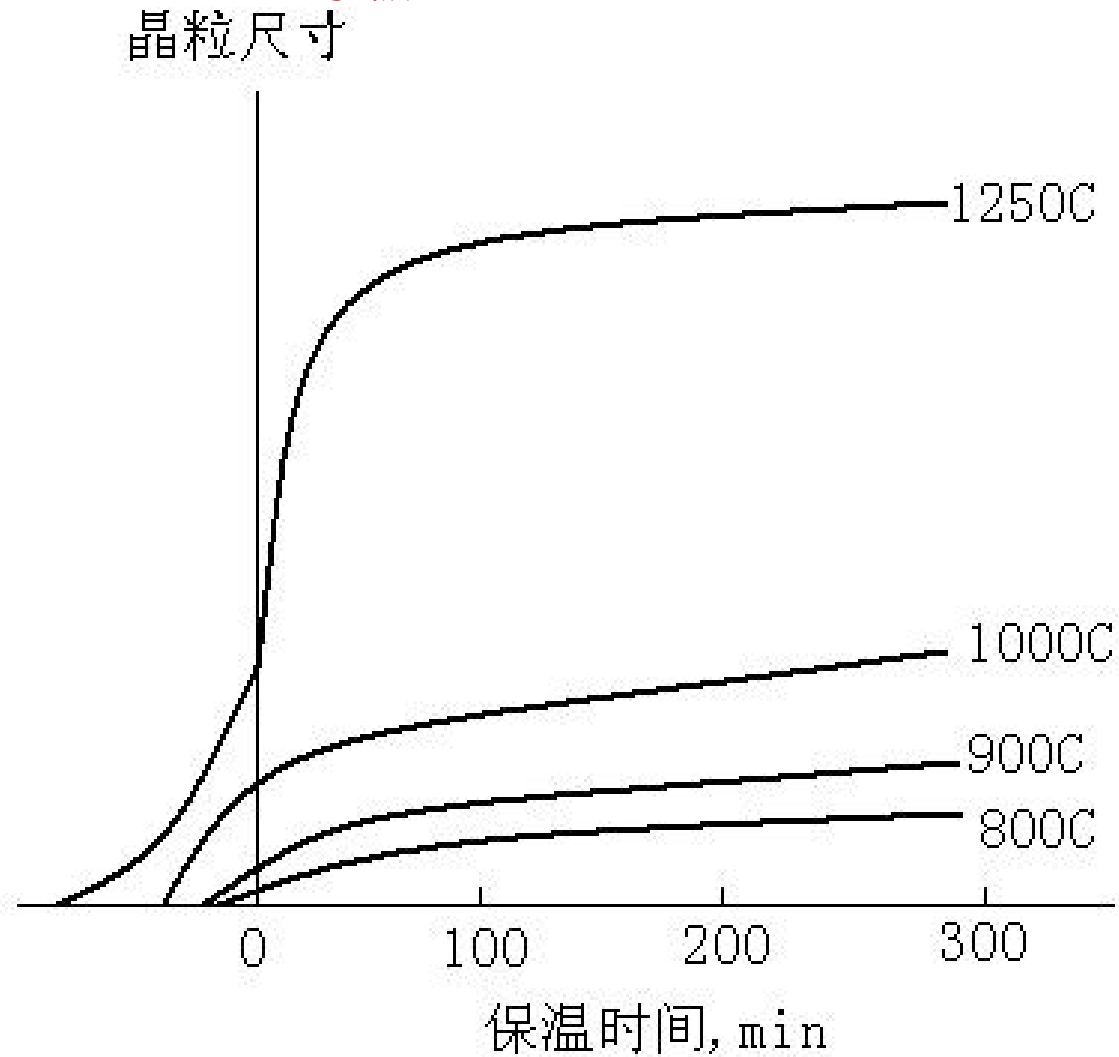


二) 晶粒长大现象

- 加热转变终了后，随温度进一步升高，时间继续延长，A晶粒将不断长大的现象。
- 晶粒长大是一自发过程。因为晶粒越大，单位体积内晶粒数越少，晶界面积越小，界面能越小。
- 正常长大：随温度升高，A不断长大
- 异常长大：当温度升高到超过某一定值后晶粒随温度升高急剧长大。



晶粒尺寸与加热温度关系



晶粒尺寸与保温时间关系

3.4.2 A晶粒长大机理

- 长大方式：通过界面迁移而长大
- 驱动力：来自A晶界的界面能。A晶粒的长大将导致界面能降低

$$P=2\gamma/R$$

P—驱动力，R—球面晶界曲率半径， γ —界面能
晶粒越小，界面能越大，长大驱动力越大

3.4.3 影响A长大的因素（I）

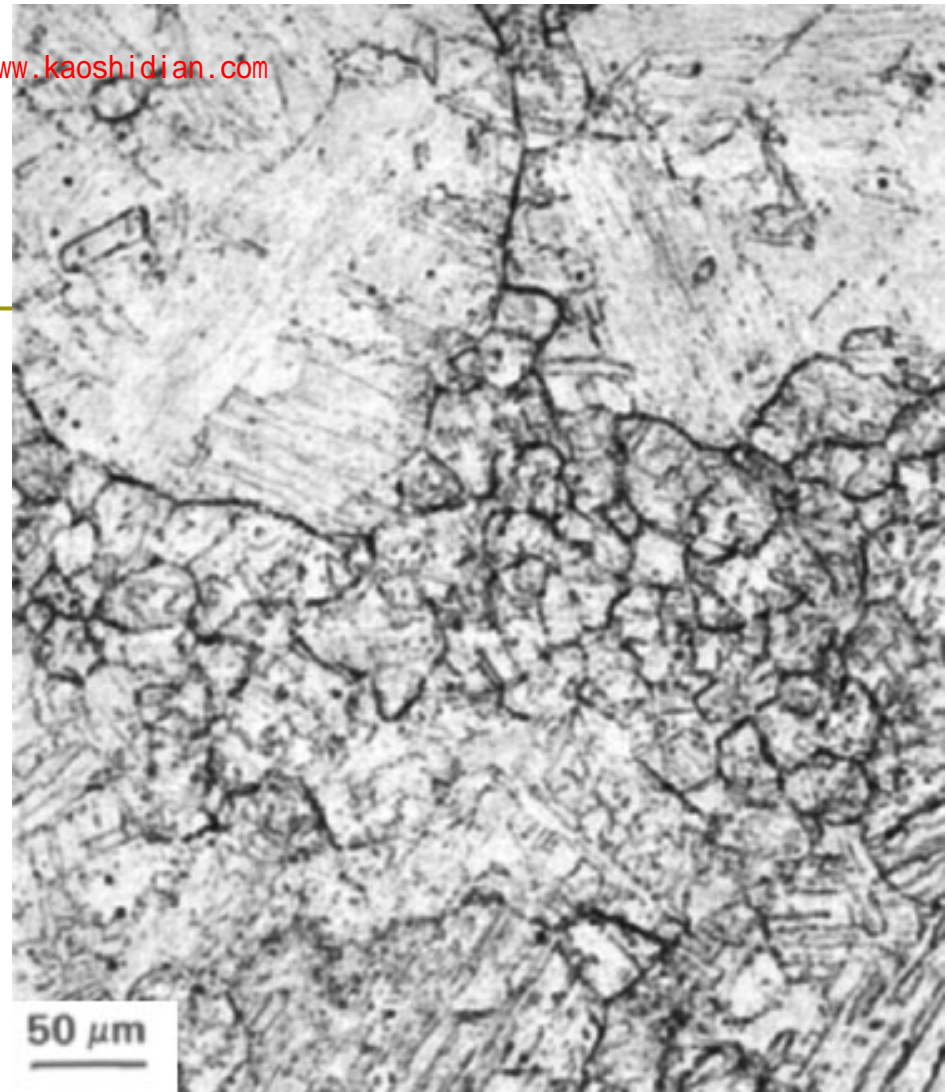
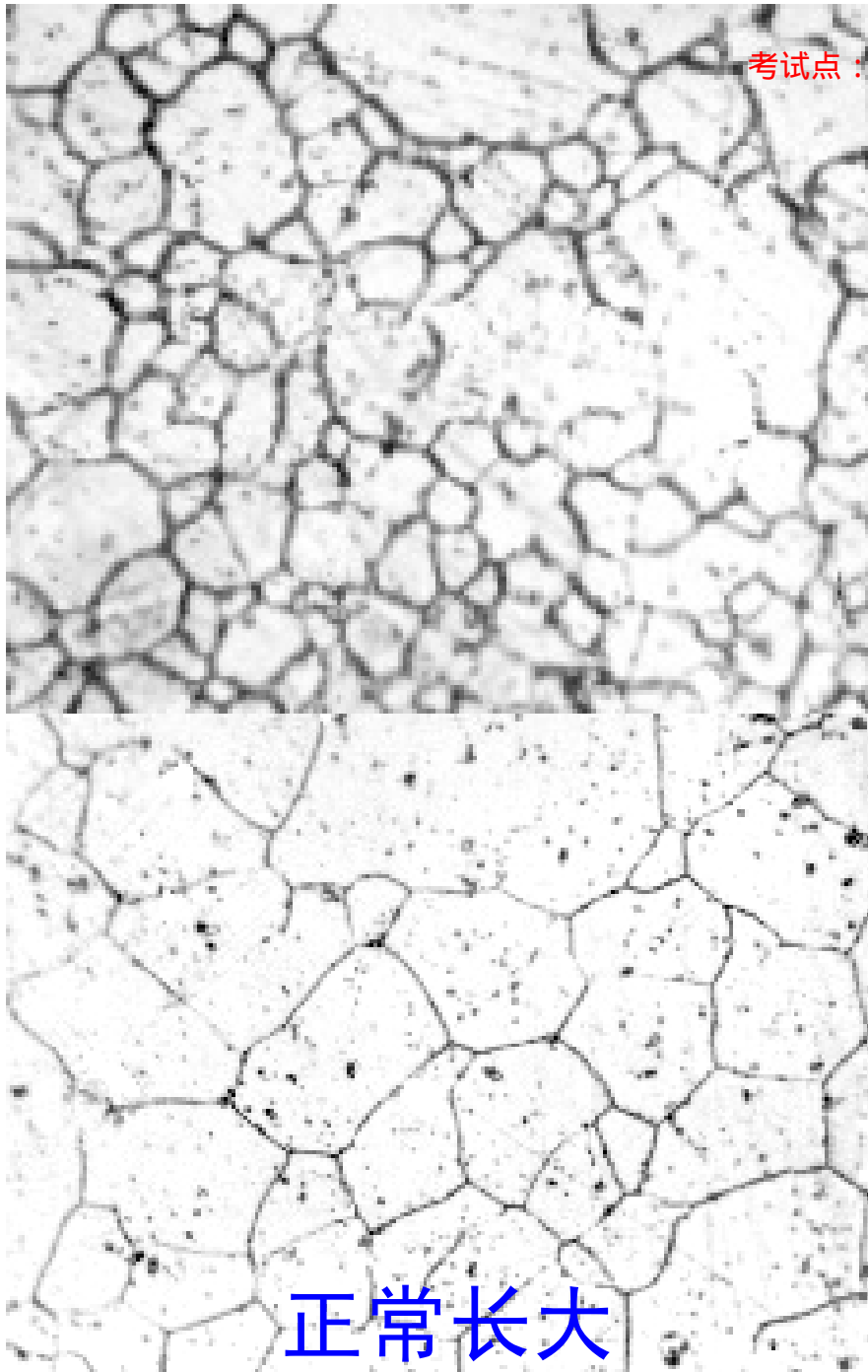
□ 一、温度、时间、加热速度

$$D=kt^{1/2}$$

D—晶粒平均直径，k—与材料和温度有关的常数，
t—加热时间

过热：晶粒过分长大（在晶界上未发生晶界弱化）
的现象

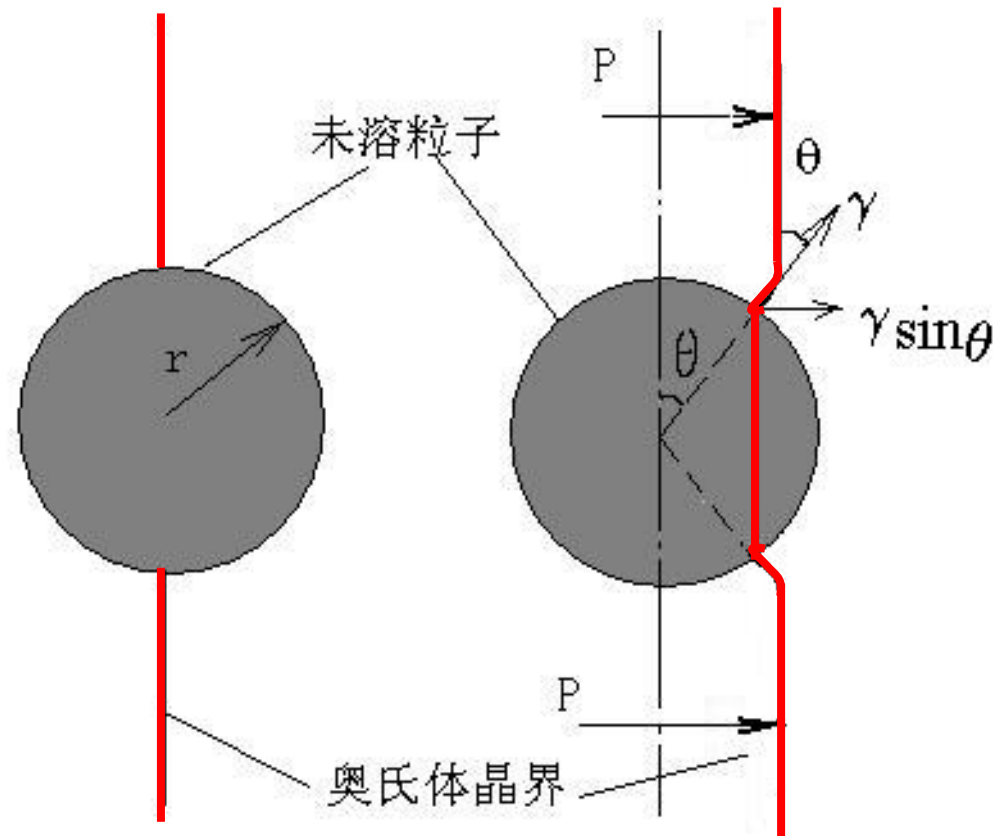
过烧：温度过高，A晶粒长大而且在晶界上发生了某些使晶界弱化的变化



混晶

影响A长大的因素 (II)

二、第二相颗粒



第二相粒子对晶界迁移的影响示意图

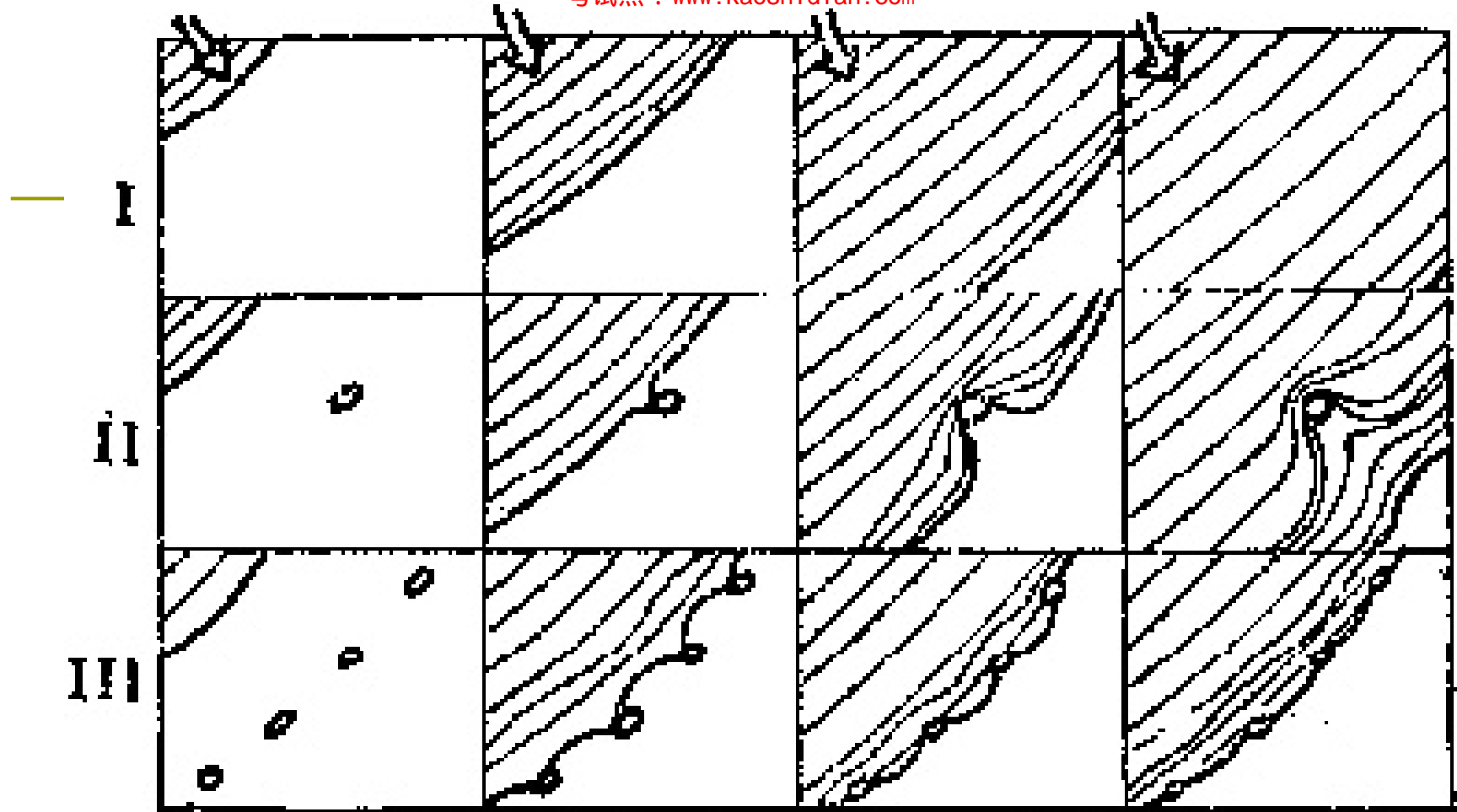


在实际材料中，晶界或晶内往往存在很多细小、难溶的第二相沉淀析出颗粒，**会阻止A晶粒长大，对晶界起钉扎作用。**

$$F_{\max}' = 3f \gamma / 2r$$

F_{\max}' — 单位面积的最大阻力, f — 粒子的体积分数
 r — 粒子半径, γ — 界面能

当 f 增大，阻力越大； f 一定时，粒子越细，阻力越大。



晶界移动与第二相颗粒间的交互作用

I - 没有颗粒 II - 有少量颗粒 III - 有大量颗粒

举例

- 以Al脱氧的钢为本质细晶粒钢。因为钢中含有大量难熔的AlN，弥散析出在晶界上，防止了晶粒长大。
- 高频表面淬火细化晶粒

3.4.4 非平衡组织加热时奥氏体转变

- 自学
- 掌握：针状及颗粒状奥氏体的形成过程

3.4.4 组织遗传现象及控制

- 合金钢构件在热处理时，常出现由于锻压、轧制、铸造、焊接等工艺而形成的原始有序粗晶组织。这些非平衡的粗晶有序组织（马氏体、贝氏体、魏氏组织等）在一定加热条件下所形成的奥氏体晶粒继承或恢复原始粗大晶粒的现象，称为**组织遗传**。
- **影响因素**
 - 原始组织（非平衡组织，马氏体、贝氏体等）
 - 加热速度（慢速或快速加热）
 - 奥氏体形态（针状和颗粒状）

组织遗传的控制

- （1）采用较快速度或中等速度加热可以避免组织遗传现象发生。对于不同钢种，非平衡组织加热时不发生组织遗传的加热速度相差很大，需要通过试验确定。
- （2）采用退火或高温回火，消除非平衡组织，实现 α 相的再结晶，获得细小的碳化物颗粒和铁素体组织。使针形奥氏体失去形成条件，可以避免组织遗传。
- （3）对于铁素体-珠光体的低合金钢，组织遗传倾向较小，可采用正火来校正过热组织。

本章重点

- A的结构、组织、性能
- A形成过程的四个阶段
- A等温形成动力学的特点，共析钢与亚共析钢对比。
- 晶粒长大及其影响因素
- 组织遗传

小 结

- A是C的固溶体，为面心立方结构，C位于面心立方结构的八面体间隙位置，最大固溶度2.11%
- A的形成过程为四个阶段：形核，长大， Fe_3C 溶解，A均匀化
- A形成受温度、化学成分、原始组织的影响，亚共析钢的转变过程比共析钢慢

作业

□ 2, 4, 6, 10

□ 补充：

- 1、共析钢中A在什么位置形成，为什么？
- 2、试讨论Fe-Fe₃C相图所给出的临界点与生产实际中加热冷却时的临界点之间的关系。

下周二课前交作业

形核率I:

$$I = C_h \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$$

Q-激活能, W-临界形核功

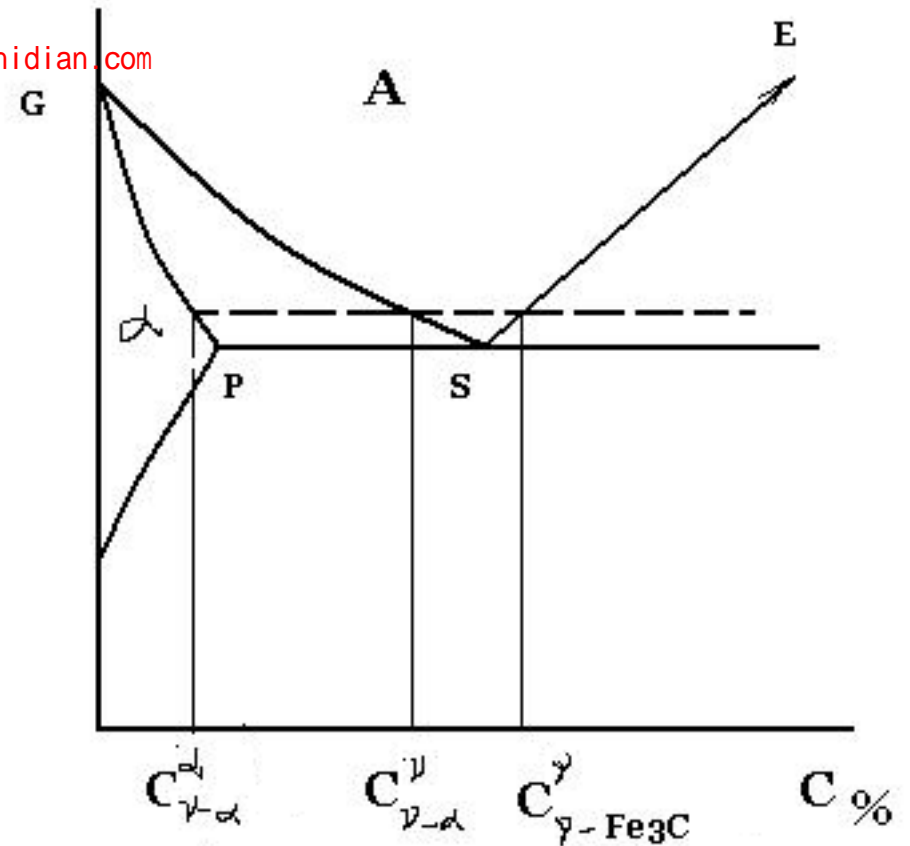
当忽略应变能时,

$$W = A \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2}$$

长大速率v:

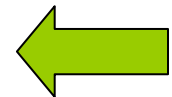
$$v_{\gamma \rightarrow \alpha} = -K \frac{D_C^\gamma \frac{dc}{dx}}{c_{\gamma-\alpha}^\gamma - c_{\gamma-\alpha}^\alpha}$$

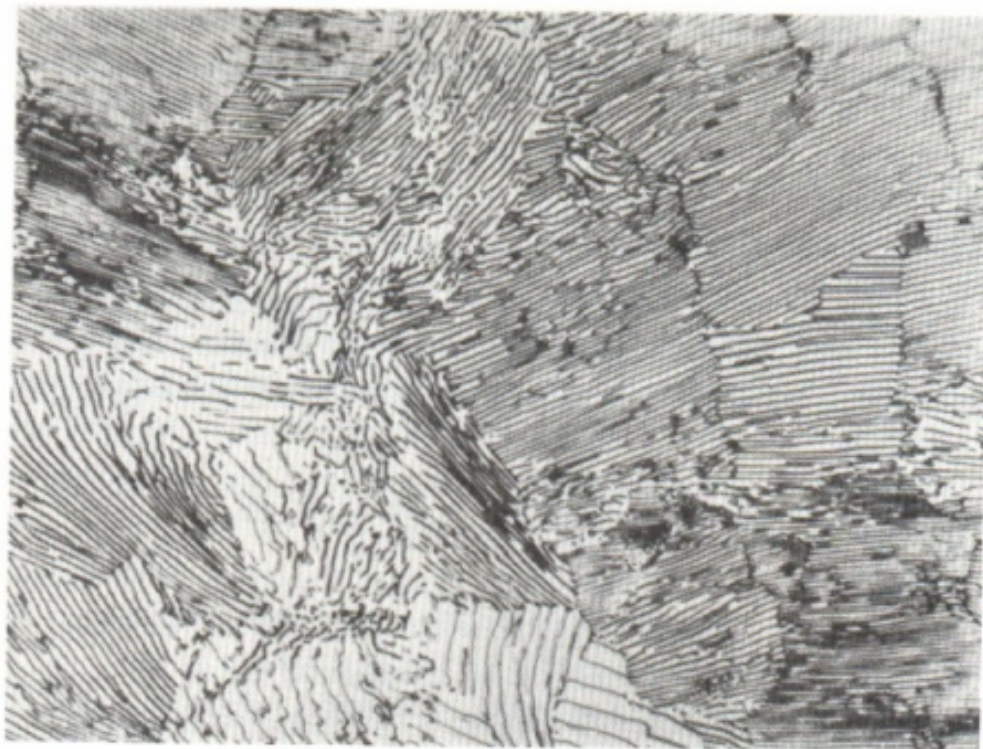
$$v_{\gamma \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}} = -K \frac{D_C^\gamma \frac{dc}{dx}}{6.67 - c_{\gamma-\text{Fe}_3\text{C}}^\alpha}$$



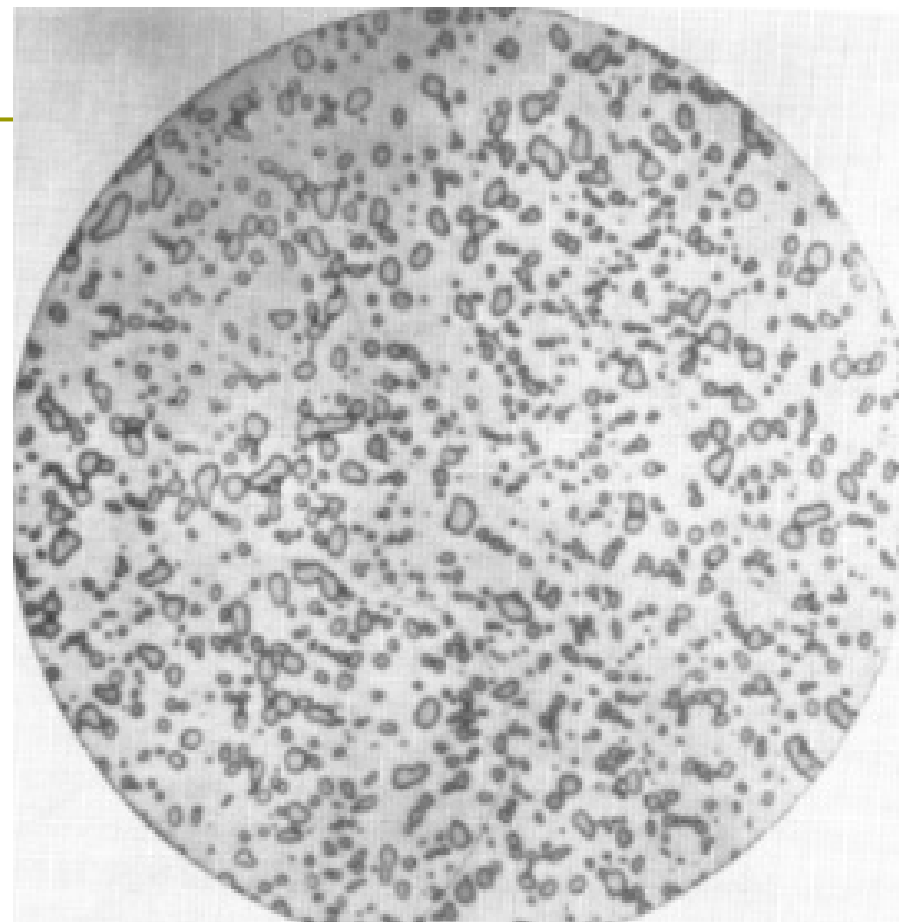
加热 温度 /°C	过热度 /°C	形核率 /N ^① · mm ⁻³ · s ⁻¹	晶核成 长速度 /mm · s ⁻¹	转变 50% 的时 间(体积分数) /s
740	17	2300	0.001	100
760	37	11000	0.010	9
780	57	52000	0.025	3
800	77	60000	0.040	1

① N 为晶核数。

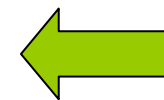




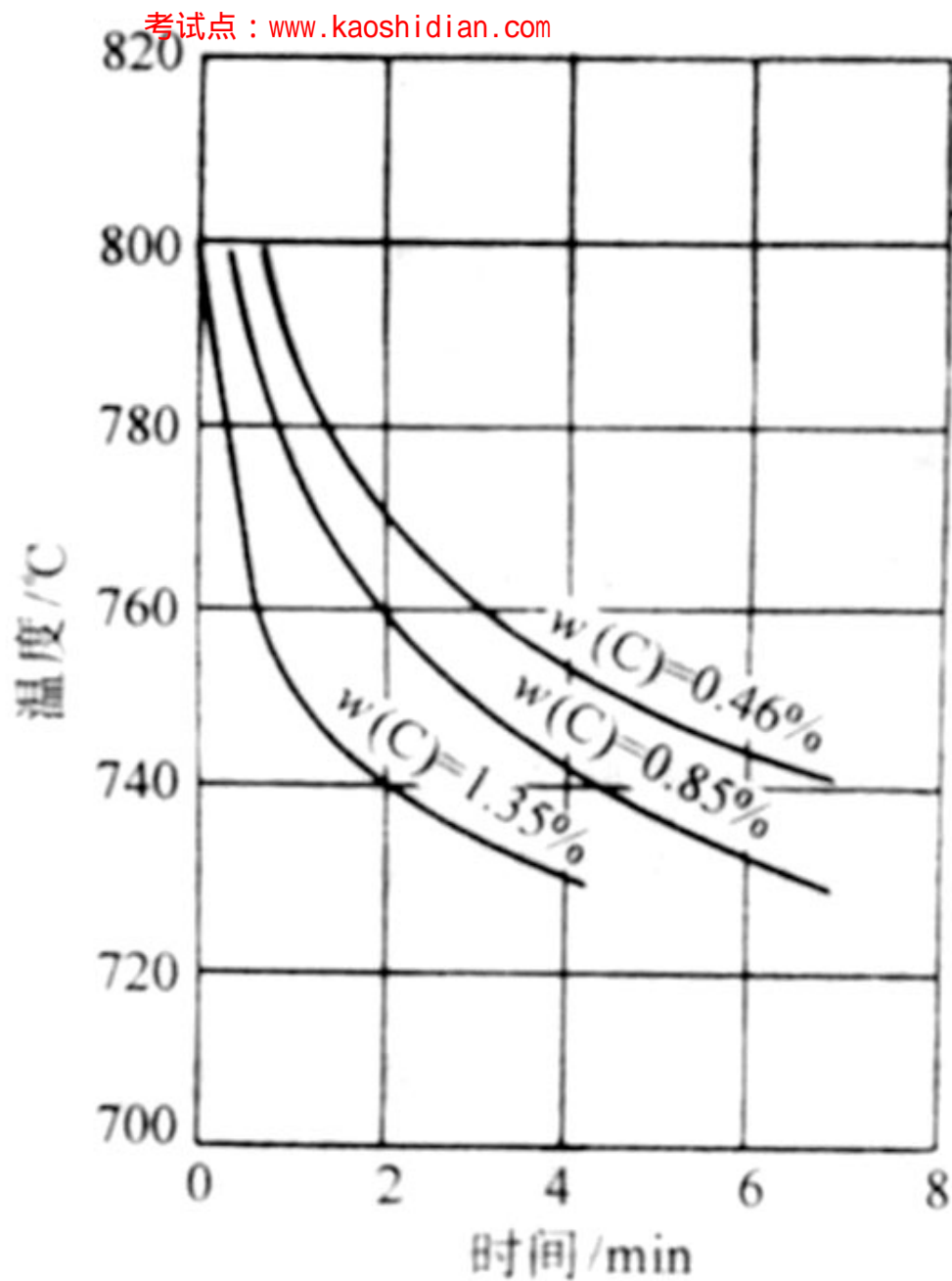
片状 $\text{Fe}_3\text{C} + \text{F}$ (基体)

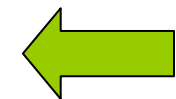
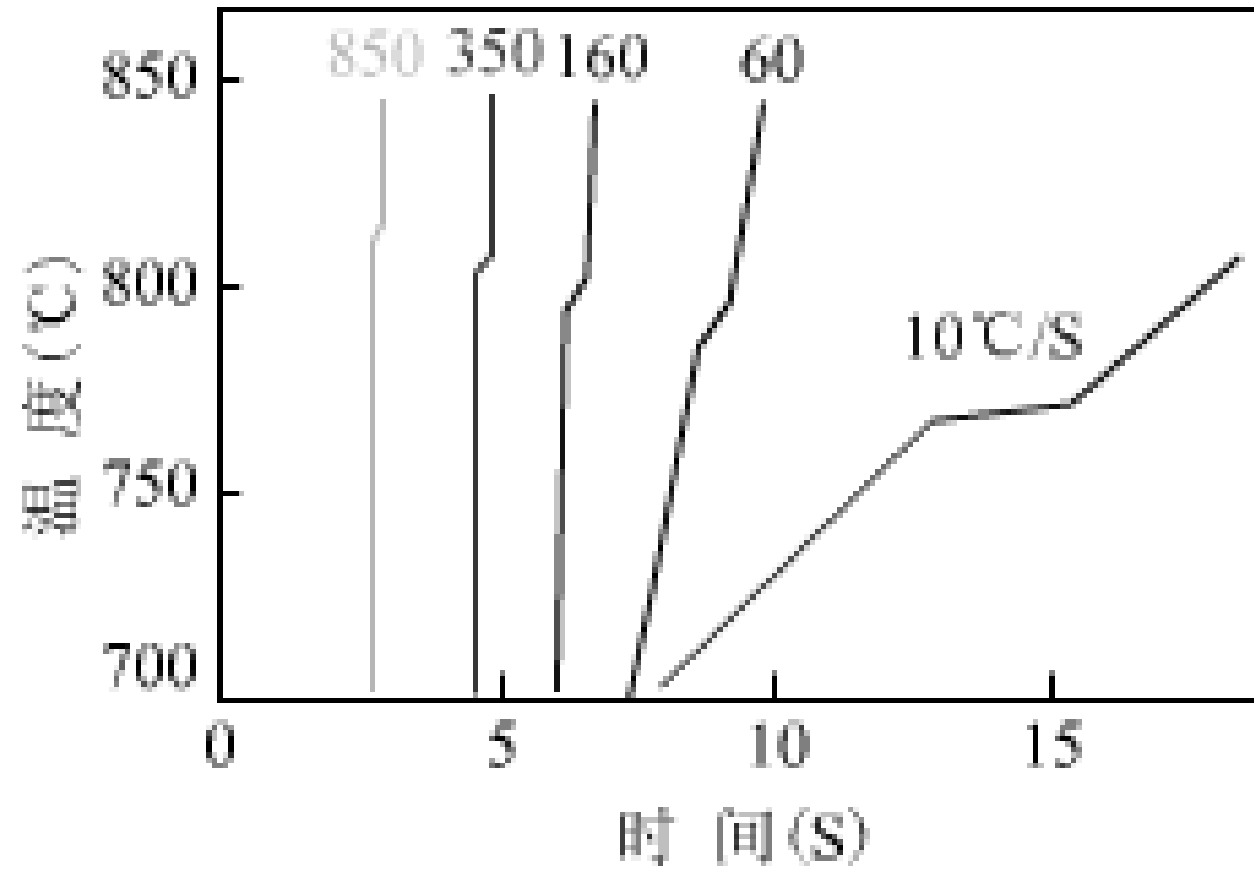


球状 $\text{Fe}_3\text{C} + \text{F}$ (基体)



钢碳含量 对A转变 50%时间的 影响





第四章

珠光体与钢在冷却时的高温转变

Pearlite in Steel

and the elevate temperature transformation

冷却过程中发生的转变

按发生转变的温度范围可分为：

- 高温转变：Fe，C原子能充分扩散
(珠光体转变)
- 中温转变：Fe难以扩散，C原子能扩散
(贝氏体转变)
- 低温转变：Fe、C原子均不能充分扩散
(马氏体转变)

珠光体的发现

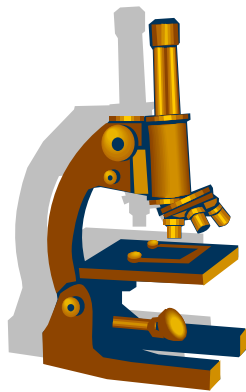


Henry Clifton Sorby

1864年，Sorby首先在炭素钢中观察到。



珠光体组织



主要内容

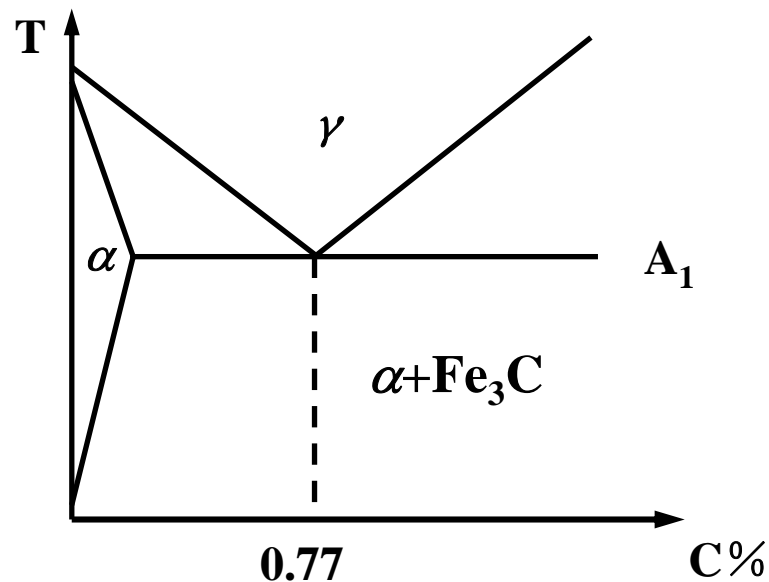
- 珠光体的组织形态
- 珠光体形成机制（片状和颗粒状）
- 珠光体转变动力学
- 珠光体的力学性能
- 相间析出与纳米结构

4.1 珠光体组织



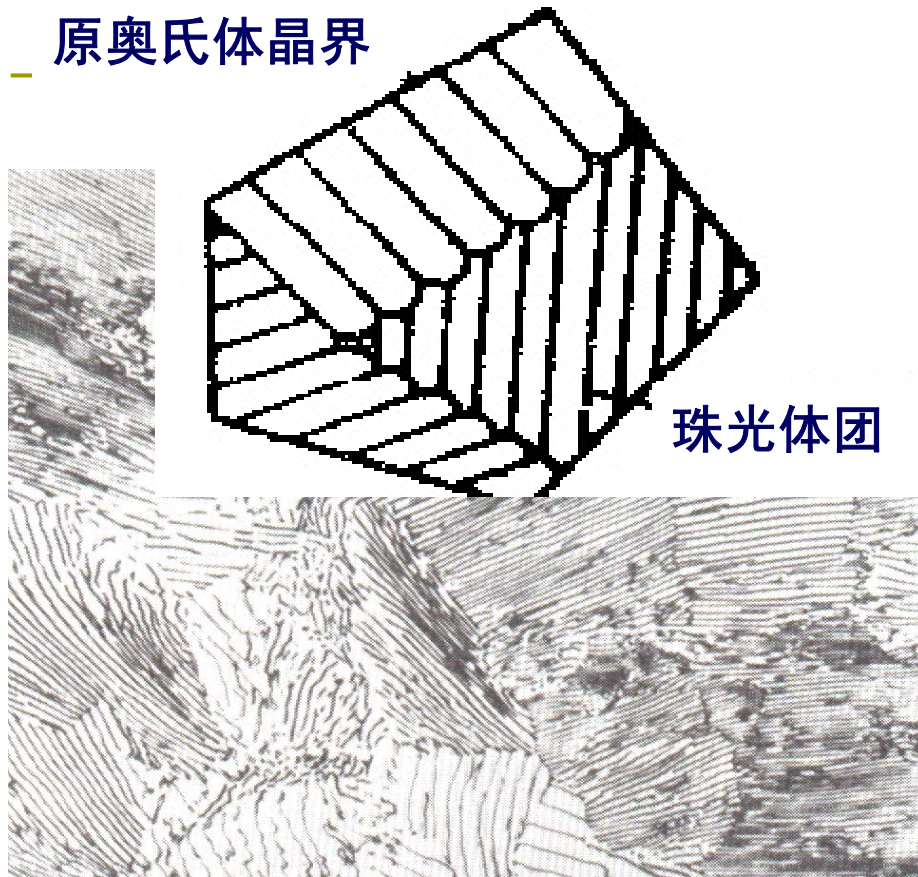
4.1.1 珠光体组织形态

共析成分的奥氏体冷却到 A_1 以下时，将分解为铁素体和渗碳体的混合物，称为珠光体 (*Pearlite*)。

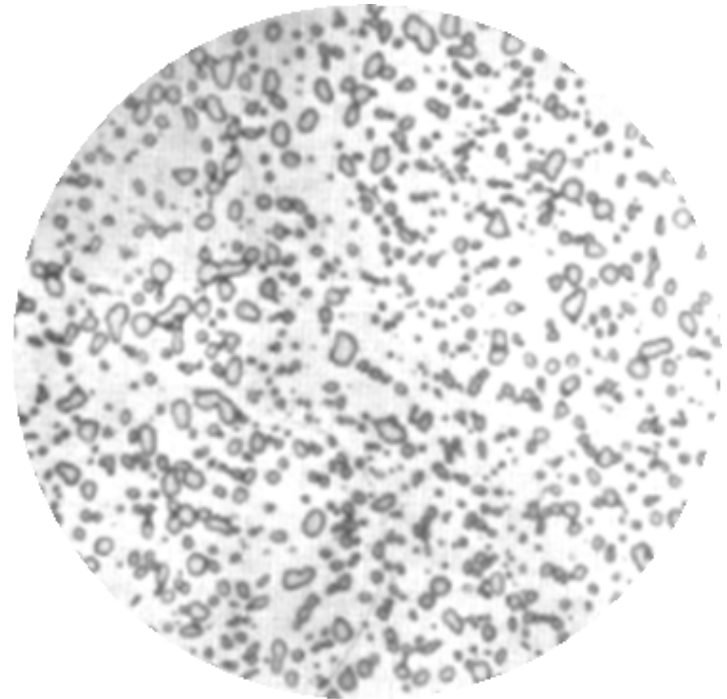


整合组织：
铁素体和渗碳体成比例
两相存在一定位相关系

原奥氏体晶界

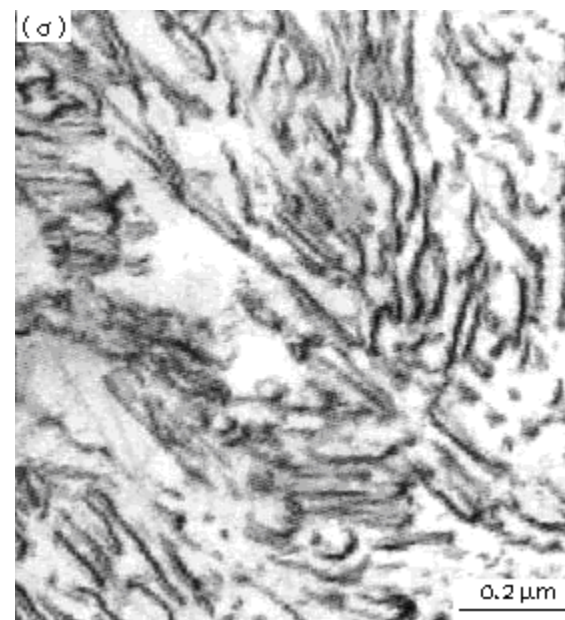
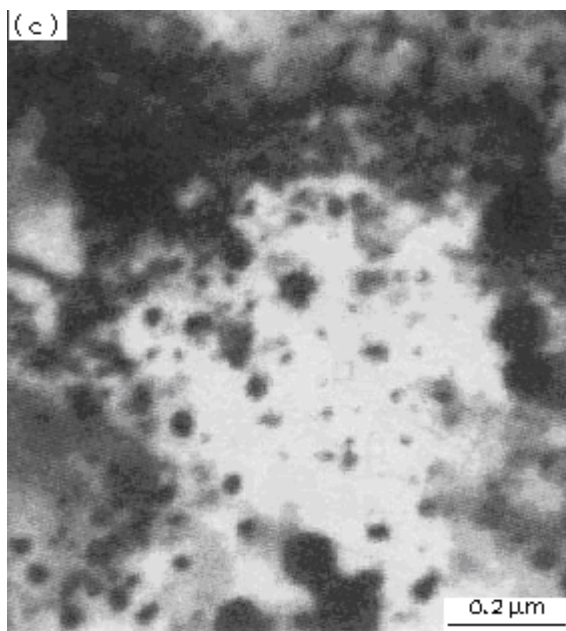
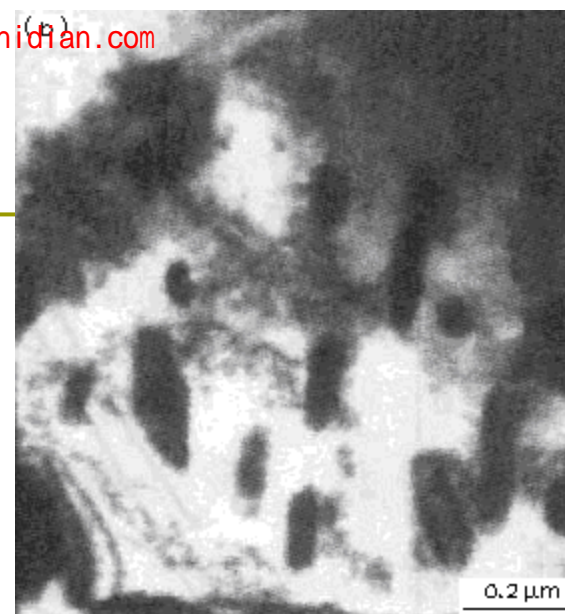
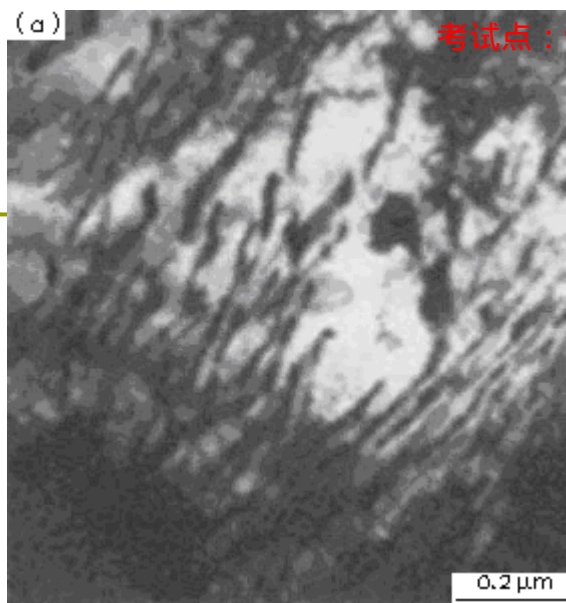


片状 (lamella)



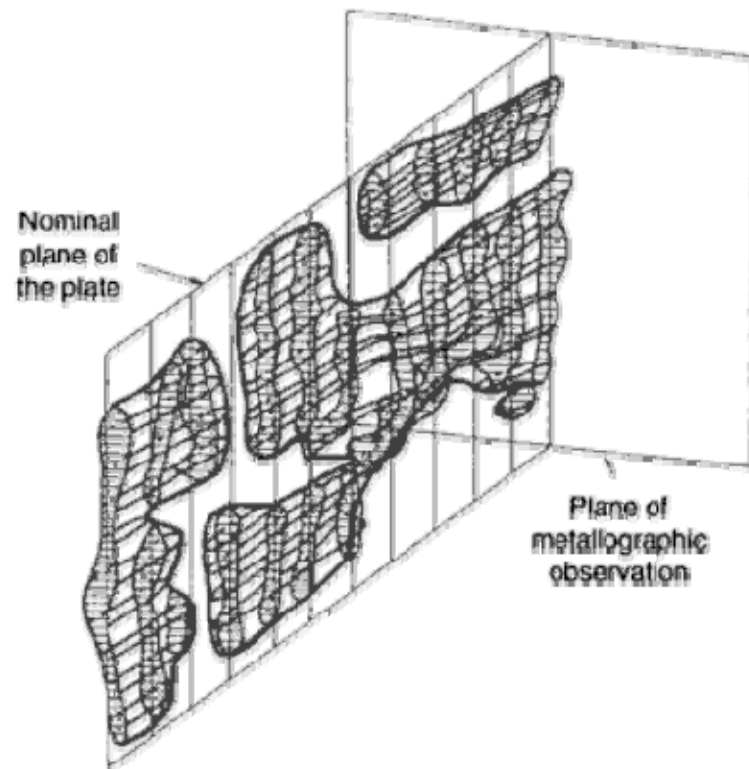
粒状(spheroid)

F (白色基底) + Fe_3C (黑)

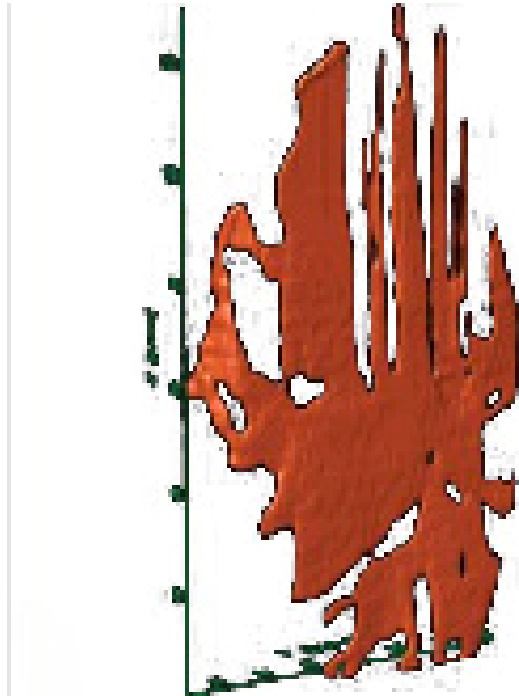
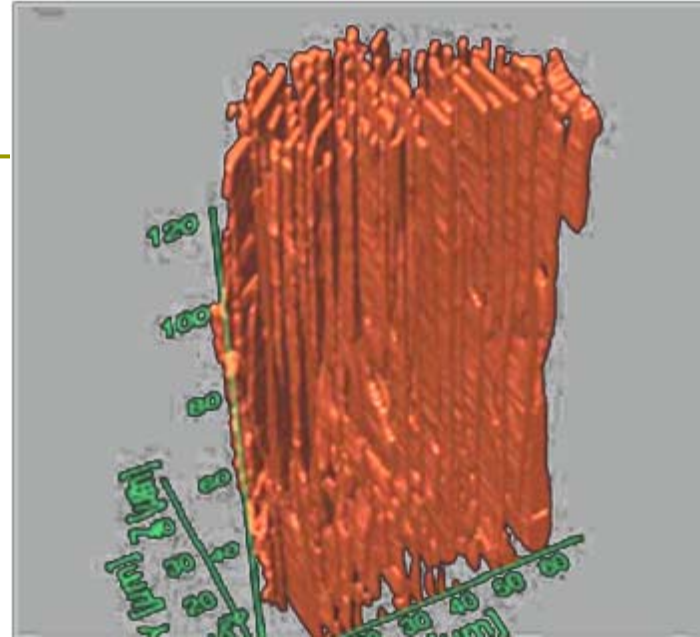


各类珠光体组织的电镜照片

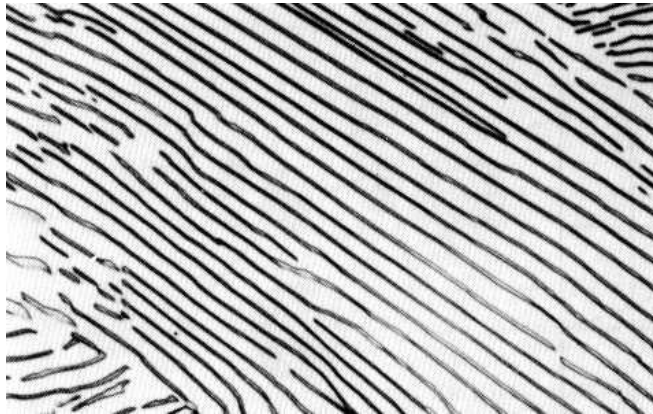
a—屈氏体； b—碳化物不连续； c—碳化物呈颗粒状； d—索氏体（复型）



M. De Graef, M.V. Kral, and M. Hillert, A Modern 3-D View of an “Old” Pearlite Colony, JOM, 2006

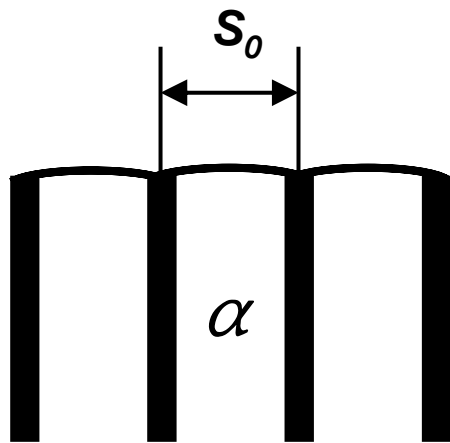


片层间距和过冷度的关系

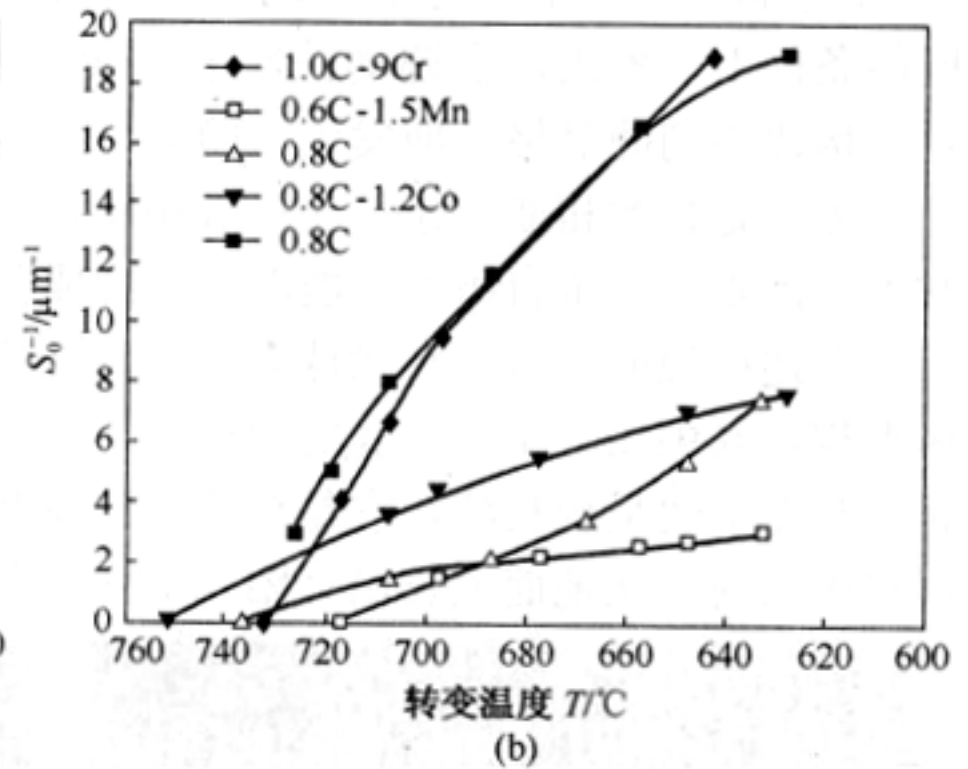
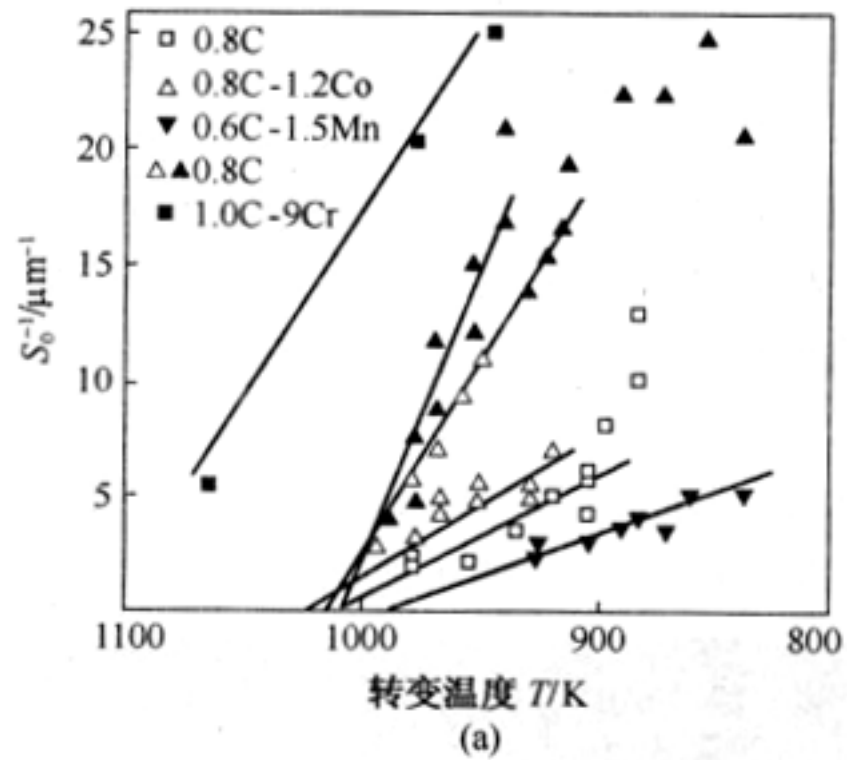


$$S_0 = \frac{c}{\Delta T} = \frac{8.02}{\Delta T} \times 10^3 \text{ nm}$$

层片间距由形成温度决定, 过冷度越大, 形成温度越低, 片间距越小。



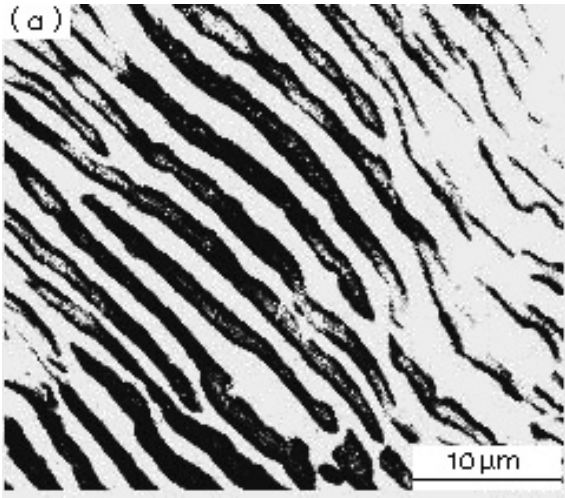
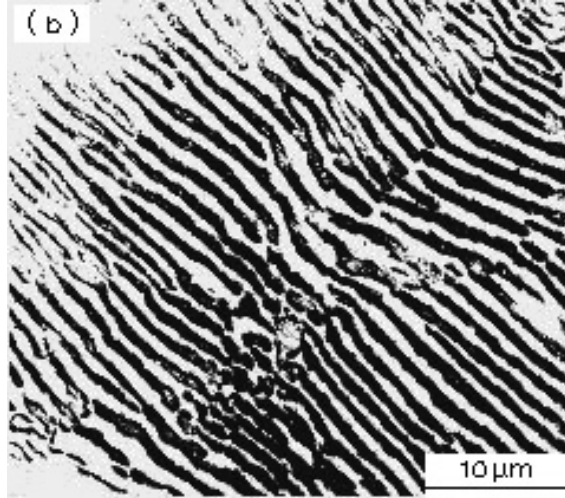
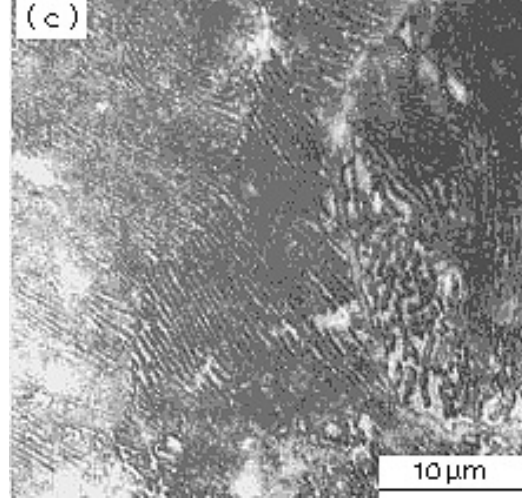
原因:
转变温度低, 碳原子扩散速度慢
过冷度增加, 形核率增大



珠光体片间距与形成温度的关系

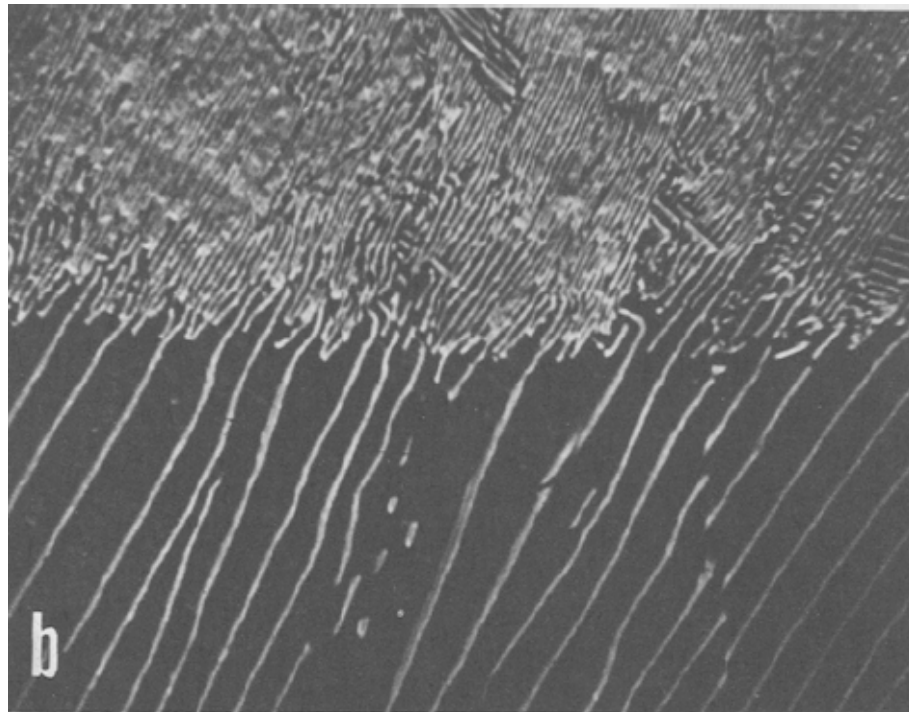
(a)线性关系 (b)非线性关系

片状珠光体的分类

150~450 nm	80~150 nm	30~80 nm
光学显微镜	高倍光学显微镜 电子显微镜	电子显微镜
 <p>(a)</p>	 <p>(b)</p>	 <p>(c)</p>
珠光体	索氏体	屈氏体
Pearlite	Sorbite	Troostite
700℃	650℃	600℃

共析钢过冷奥氏体在不同温度下分解的珠光体组织

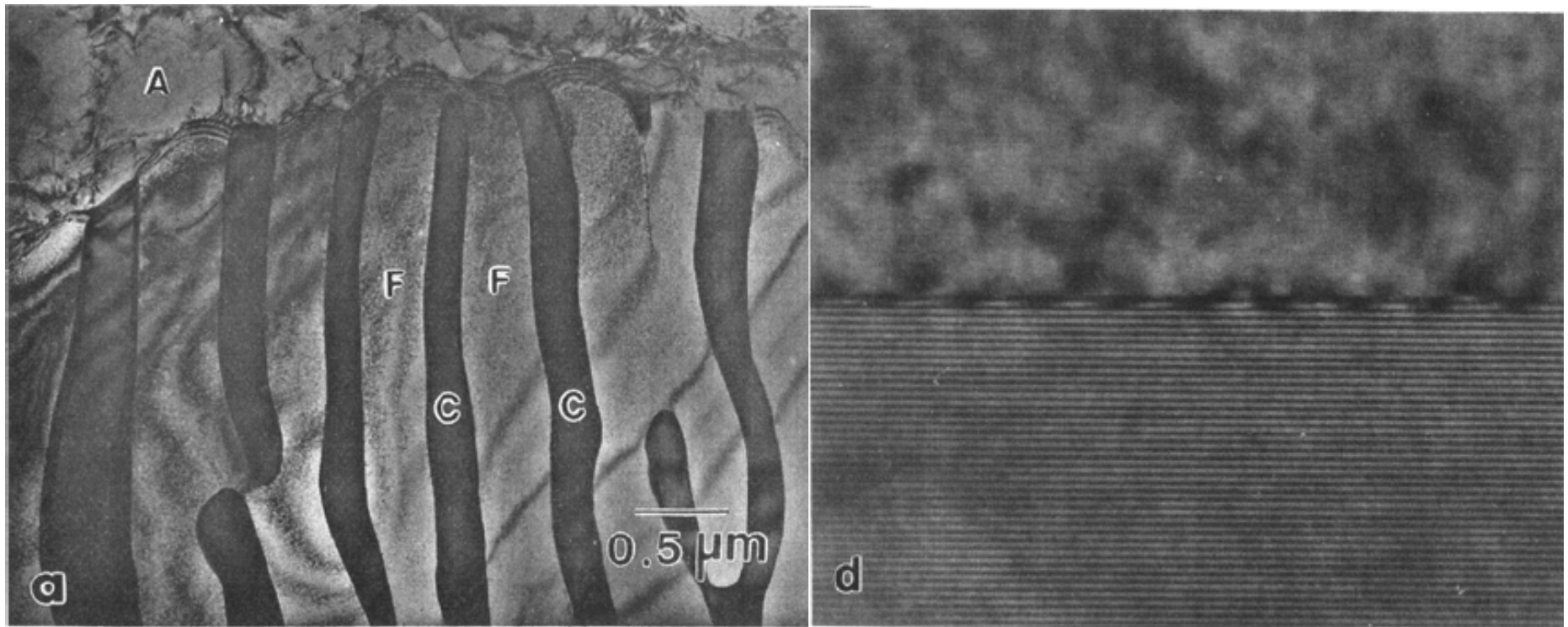
粗细不均匀的珠光体将引起机械性能不均匀，从而影响钢的切削加工性能。因此可采用在一个温度等温处理（等温正火或等温退火）的方法，获得粗细相近的珠光体，以提高钢的切削加工性能。



4.1.2 珠光体晶体学

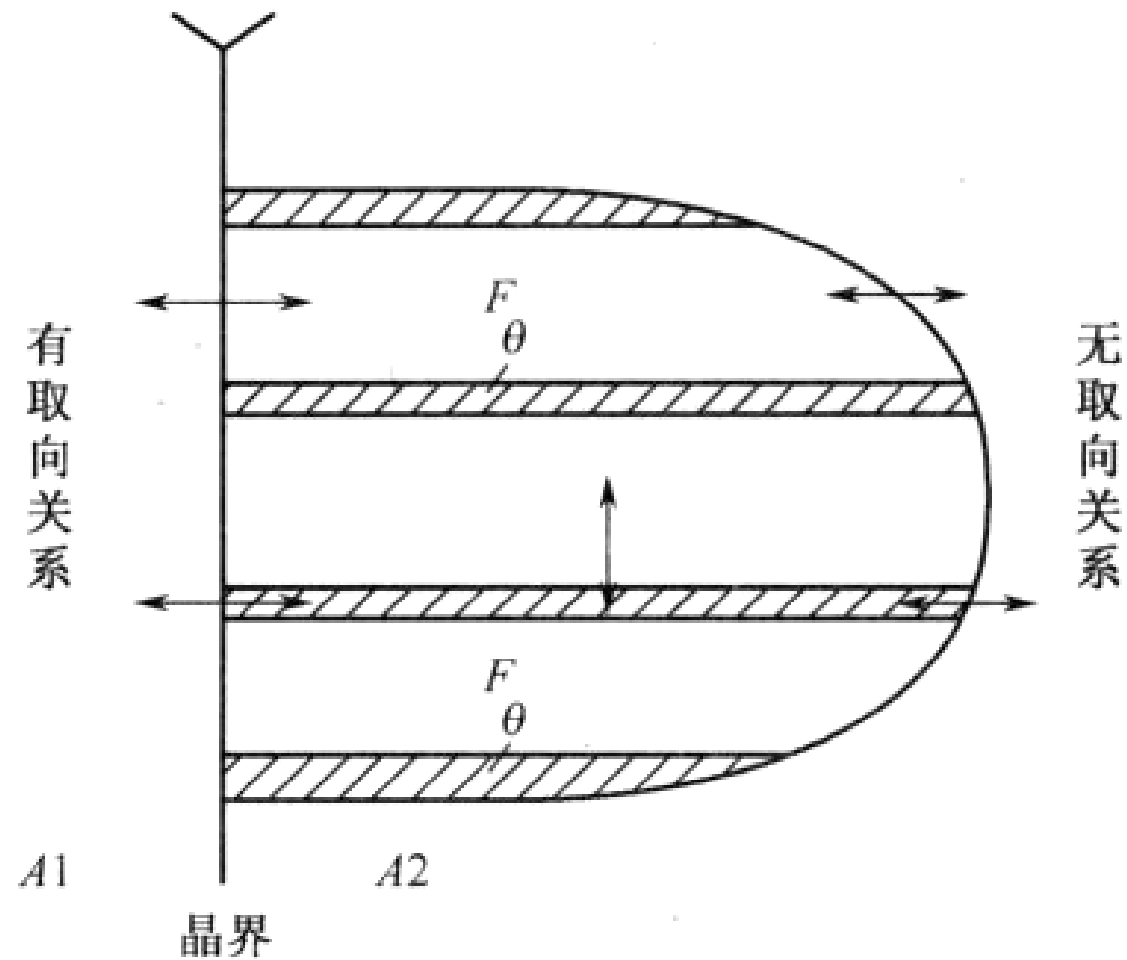
1、片状珠光体和粒状珠光体的结构

	晶体结构	碳原子位置	碳含量
奥氏体	面心立方	八面体间隙	<2.11%
铁素体	体心立方	八面体间隙	<0.0218%
渗碳体	复杂斜方		6.67%



片状珠光体的薄膜透射电镜照片

2、位向关系



□ 铁素体与奥氏体位向关系

$$\{110\}_{\alpha} // \{112\}_{\gamma} \quad <\bar{1}\bar{1}1>_{\alpha} // <0\bar{1}1>_{\gamma}$$

□ 亚共析钢中先共析铁素体与奥氏体位向关系 (K-S关系)

$$\{110\}_{\alpha} // \{111\}_{\gamma} \quad <111>_{\alpha} // <110>_{\gamma}$$

□ 渗碳体与奥氏体位向关系比较复杂

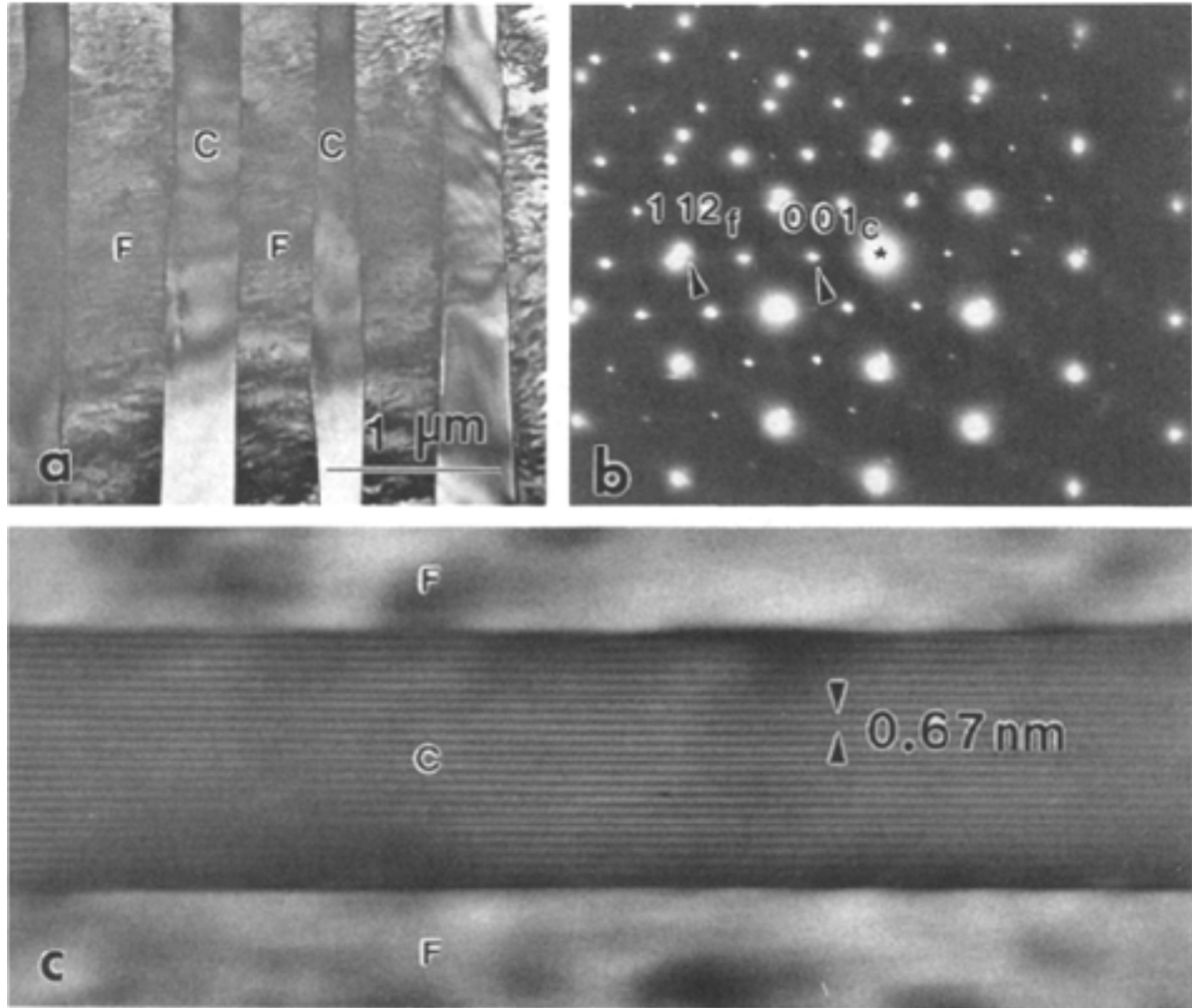
铁素体与渗碳体的晶体位向关系

第一类 Bagaryatsky关系

$$\{001\}_{cem} // \{2\bar{1}1\}_{\alpha}$$

$$\langle 100 \rangle_{cem} // \langle 01\bar{1} \rangle_{\alpha}$$

$$\langle 010 \rangle_{cem} // \langle 111 \rangle_{\alpha}$$



第二类 (Pitsch-Petch关系)

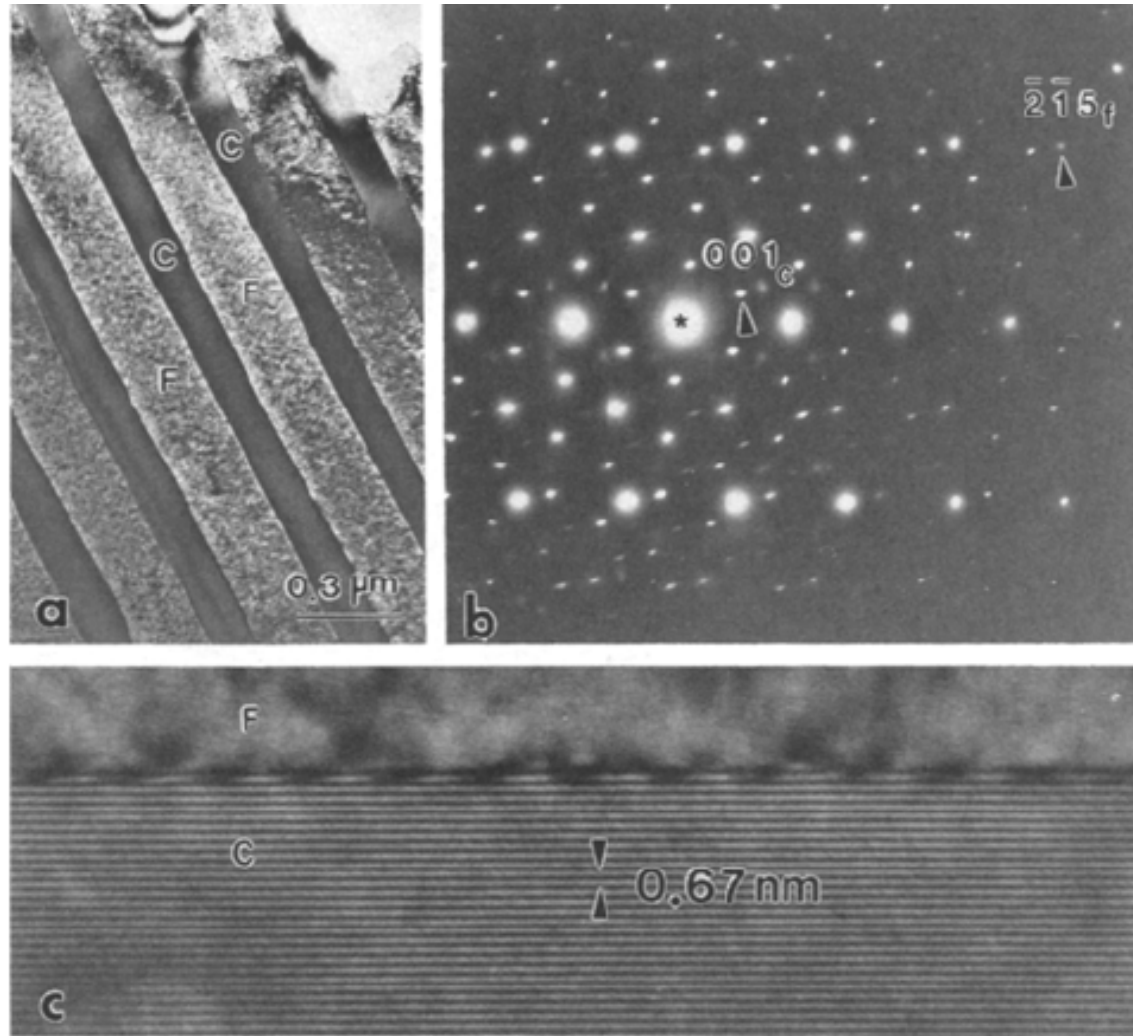
$$\{001\}_{cem} // \{5\bar{2}\bar{1}\}_{\alpha}$$

$$\langle 100 \rangle_{cem} // \langle 13\bar{1} \rangle_{\alpha}$$

(相差 $2^{\circ} 36'$)

$$\langle 010 \rangle_{cem} // \langle 113 \rangle_{\alpha}$$

(相差 $2^{\circ} 36'$)

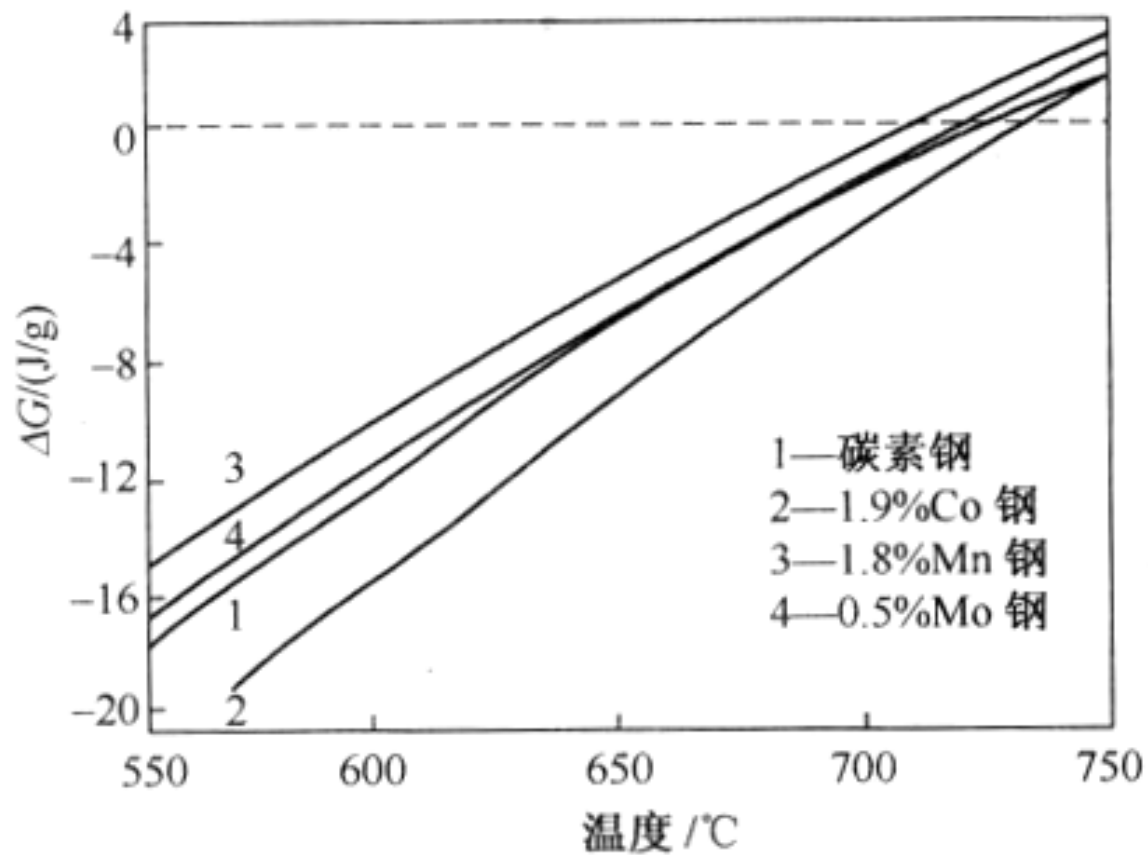


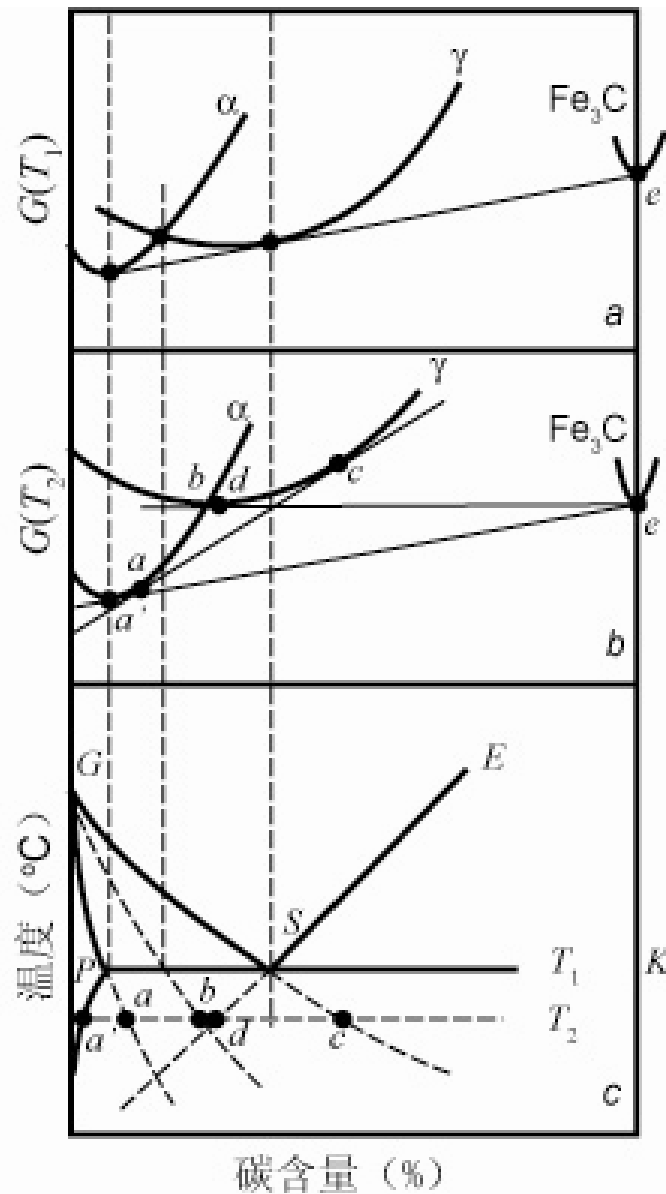
4.2 珠光体转变过程



4.2.1 珠光体转变热力学

□ 转变驱动力—新旧相的自由焓差





T_1 : γ 、 α 和 Fe_3C 三相平衡

T_2 : γ 、 α 和 Fe_3C 自由焓发生变化
三条公切线:

$$\gamma_c + \alpha_a$$

$$\gamma_d + \text{Fe}_3\text{C}$$

$\alpha_{a'} + \text{Fe}_3\text{C}$ (自由能最低, 作为最终产物的可能性最大)

4.2.2 片状珠光体形成机制

1、珠光体转变的领先相

- 决定于相变温度和钢的化学成分
- **亚共析钢**— $\underline{\text{F}}$ （因为P中的F与 $\text{F}_{\text{先}}$ 的位向相同）
- **过共析钢**— Fe_3C （因为P中 Fe_3C 和 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{先}}$ 位向相同且组织上连续）
- **共析钢**— Fe_3C （A中未溶 Fe_3C 将促进P的形成，而先共析F存在则无明显影响）
- 过冷度小，渗碳体是领先相；过冷度大，铁素体是领先相。
- 不存在领先相

2、片状P的形成机制



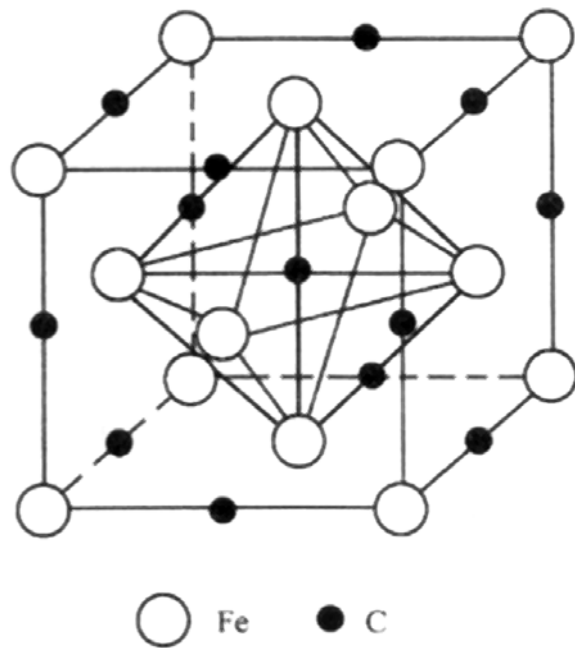
碳含量：	0.77%	0.02%	6.67%
空间点阵：	面心立方	体心立方	复杂斜方

可见珠光体形成有两个过程：

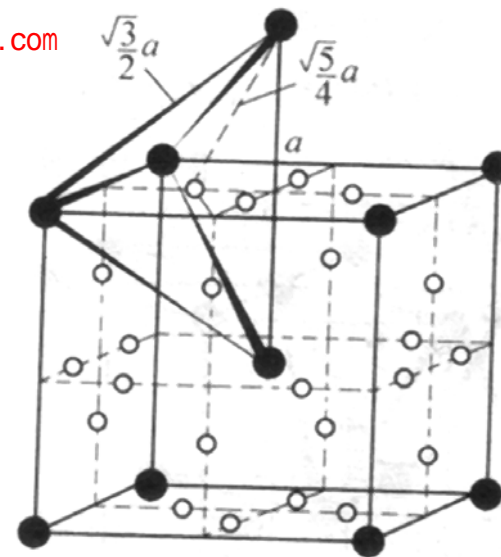
成分改变：碳原子扩散

点阵改组：铁原子自扩散

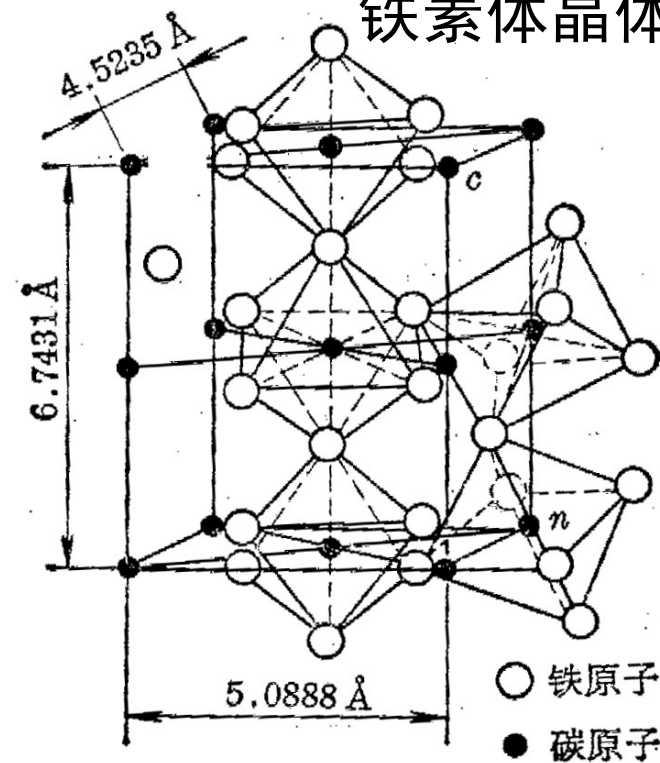
扩散型转变



奥氏体晶体结构



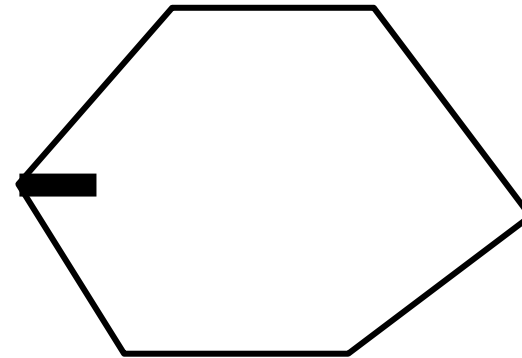
铁素体晶体结构



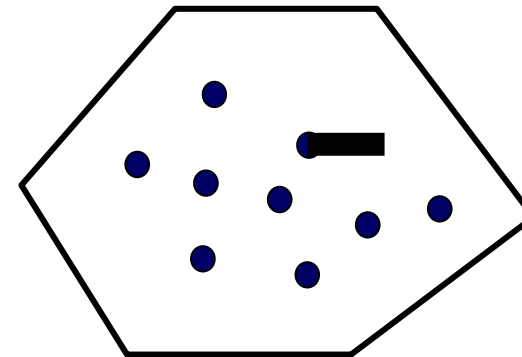
Fe₃C 晶体结构

3、 Fe_3C 形核位置

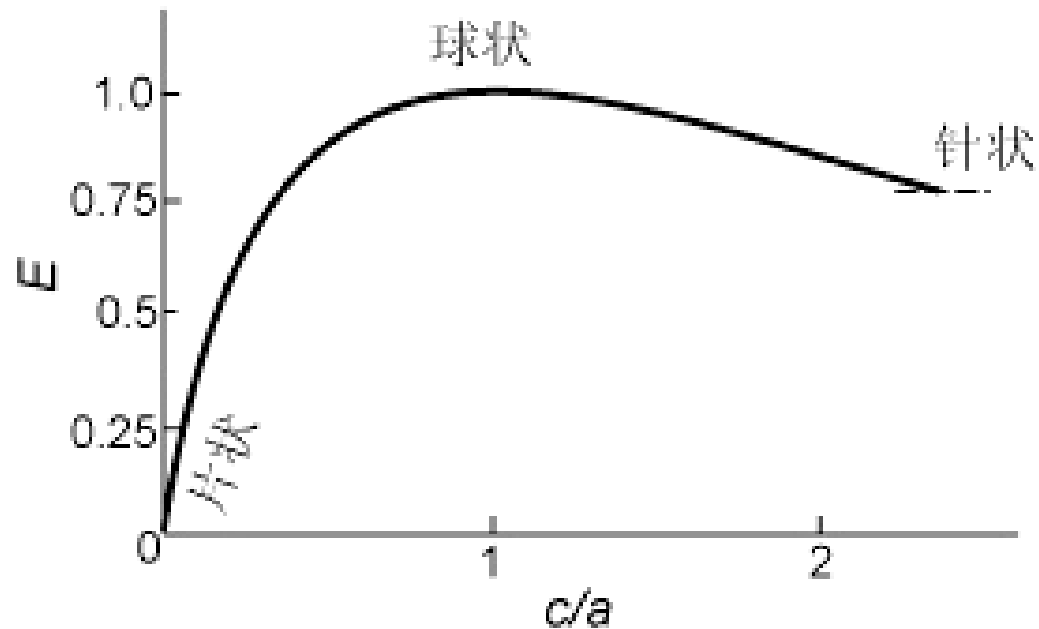
□ 一般情况下在奥氏体晶界处



□ 奥氏体化温度低时，
可在奥氏体晶内形核



- Fe_3C 形状: 小薄片 (应变能小, 表面积大, 容易接受到 C 原子)
- 长大方向: 纵向及横向

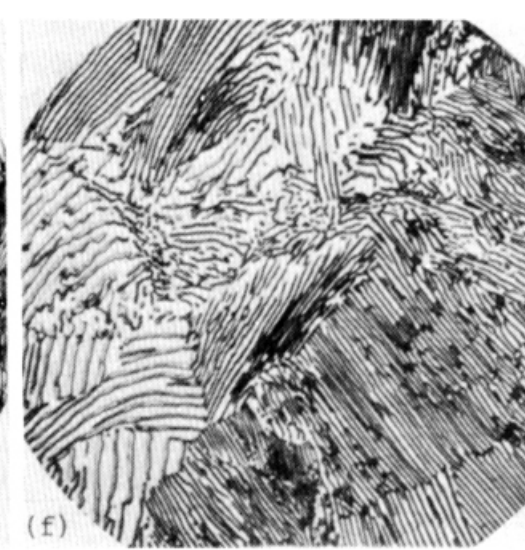
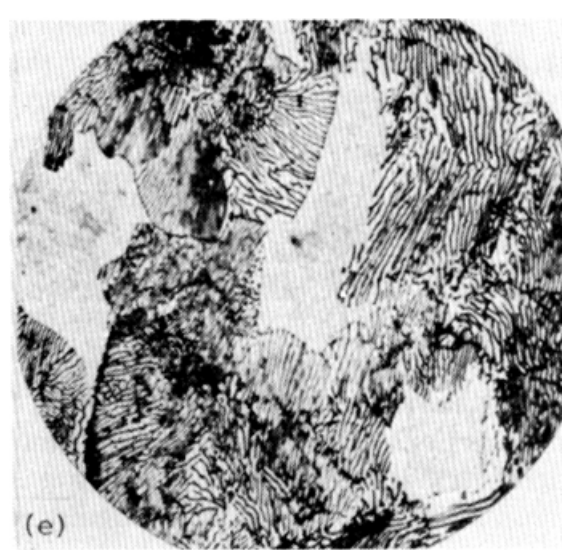
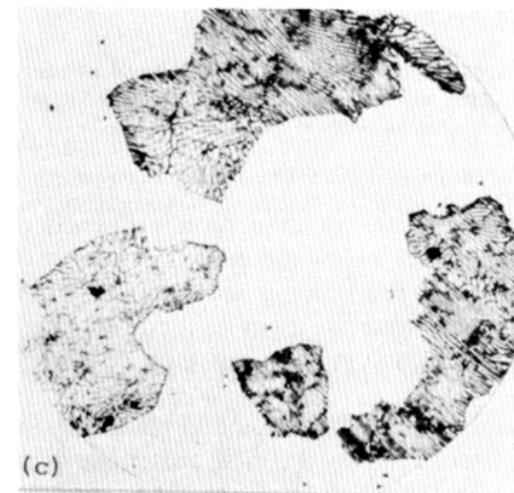
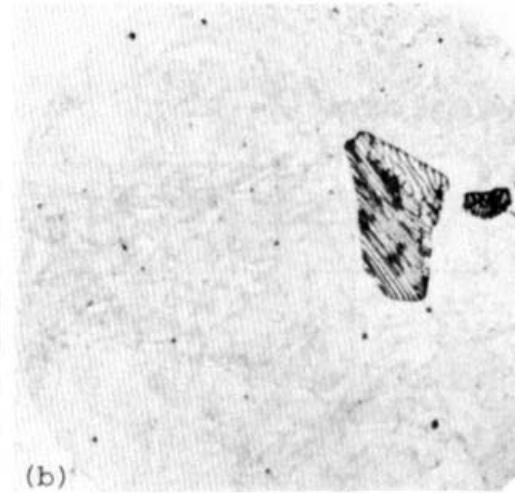
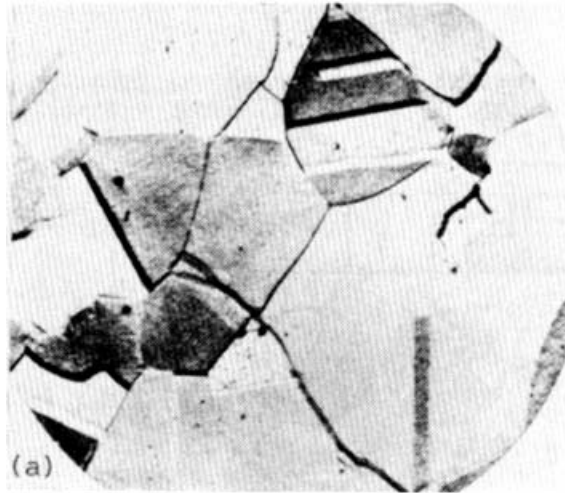


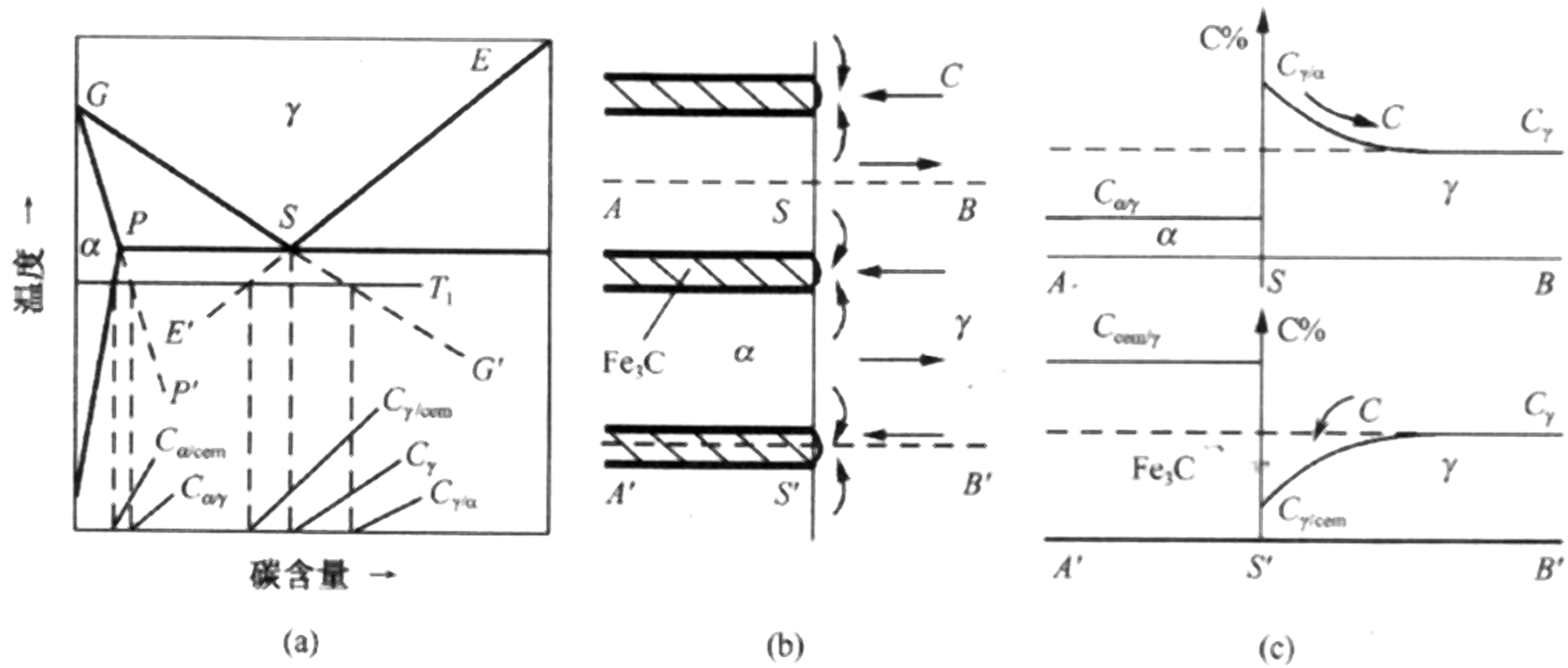
4、片状P形成过程示意图



片状珠光体的形成过程

综上，片状P团的形成是 Fe_3C 和F横向沿A晶或沿已形成的P的团界交替形核和纵向长大结果。

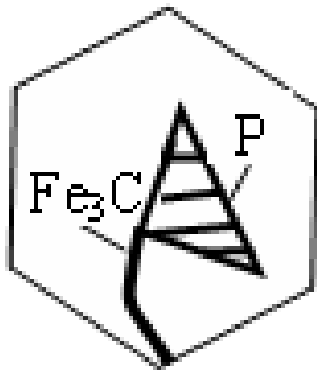




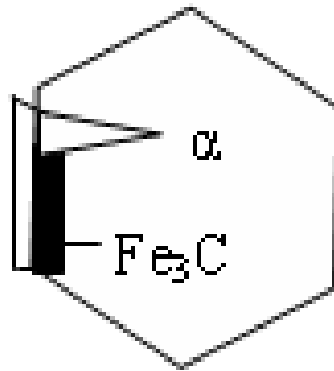
片状珠光体形成时碳的扩散示意图

5、珠光体分枝长大

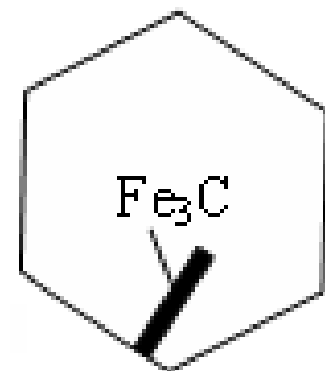
- 在位错区域形成渗碳体晶核，分枝长大
- 铁素体与渗碳体具有确定的晶体学位向关系



a



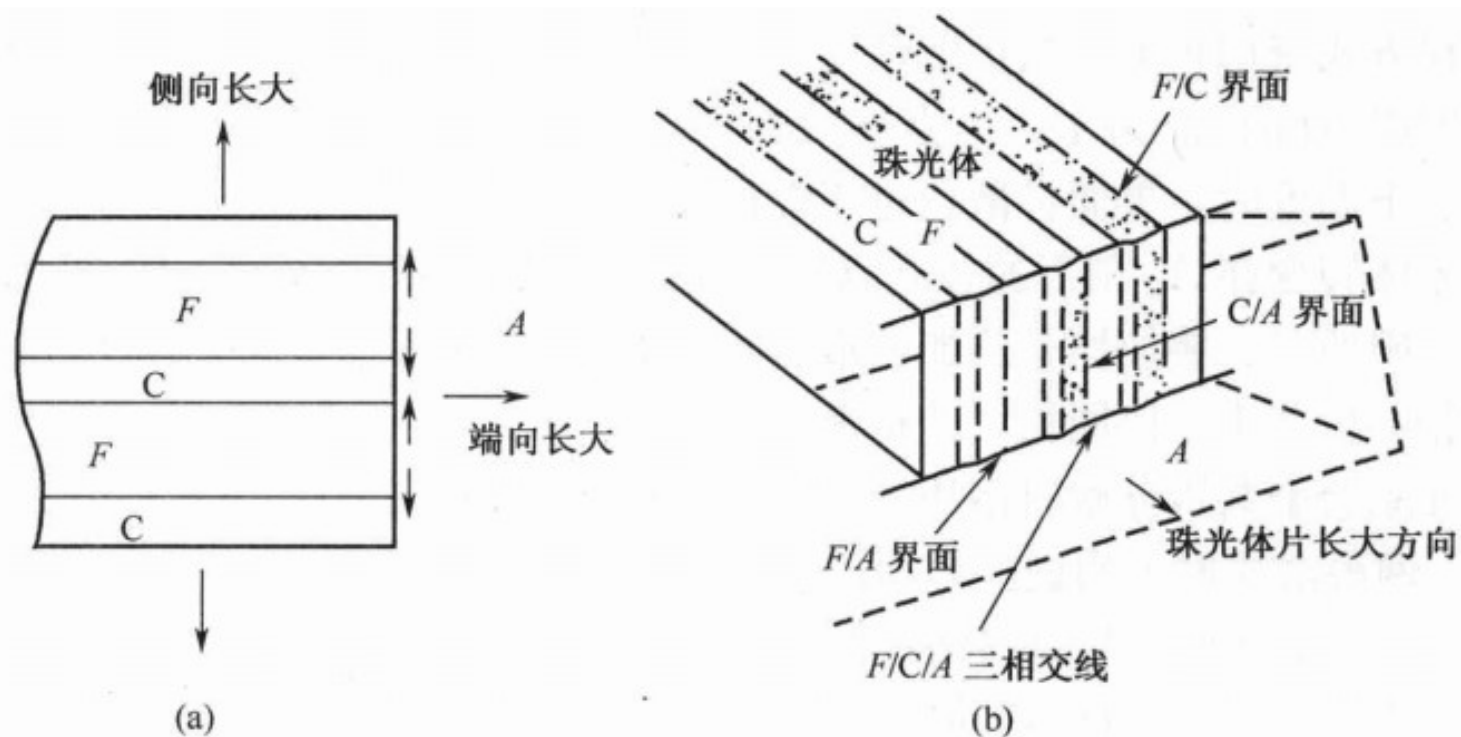
b



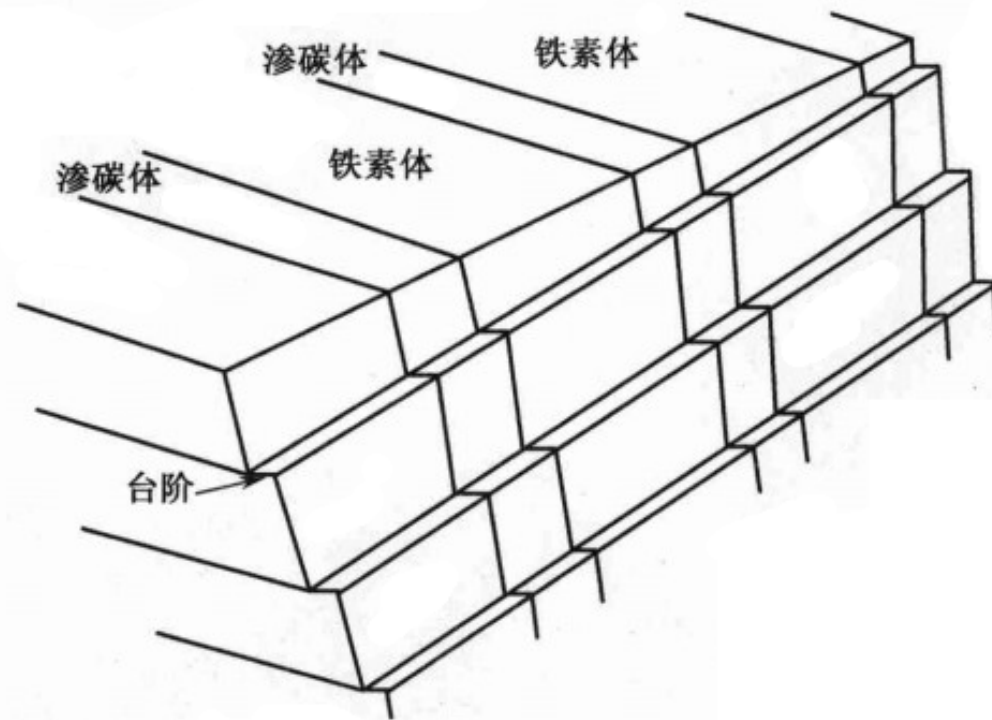
c

6、台阶机制长大

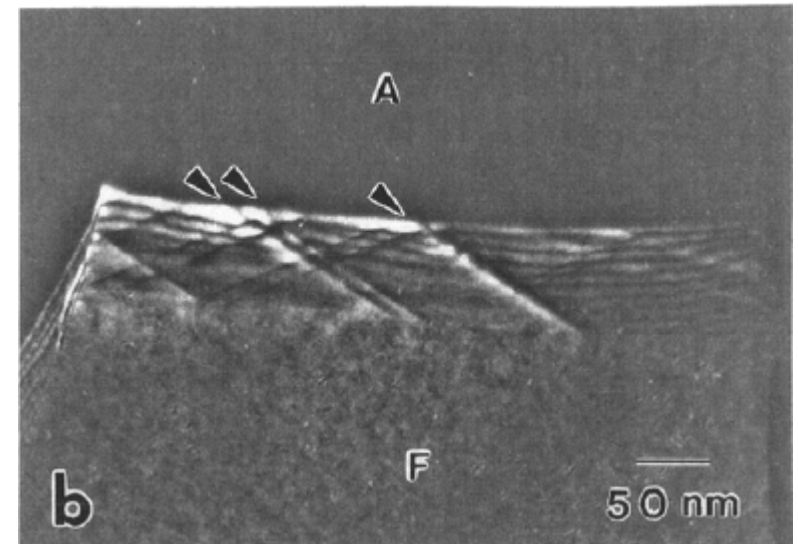
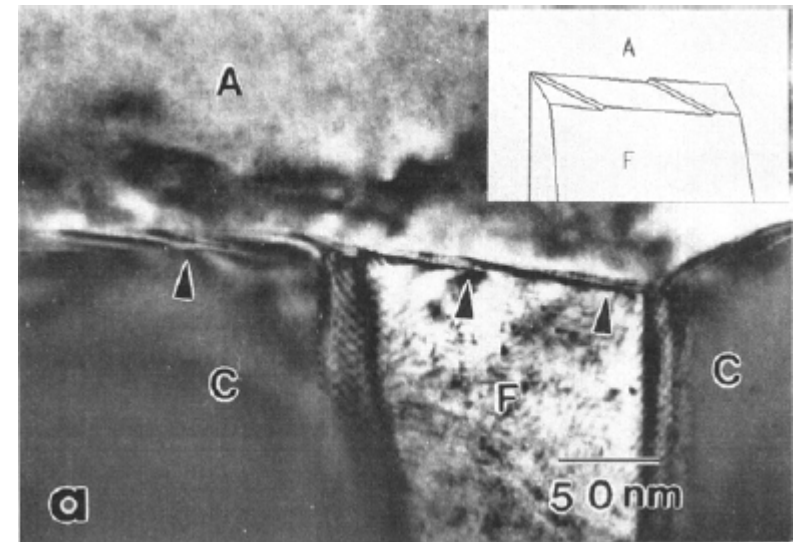
共析铁素体和共析渗碳体两相与母相奥氏体的相界面是由连续的长大台阶所调合，两相依靠台阶长大共析共生、协同生长。



珠光体转变时碳原子扩散方向 (a) 和各相界面位置 (b) 示意图

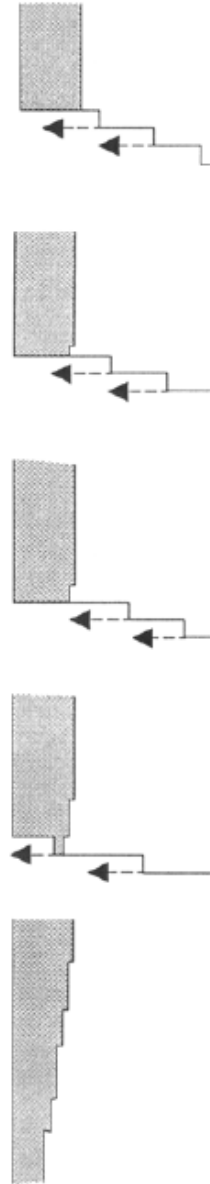


铁素体、渗碳体共析的共享台阶示意图

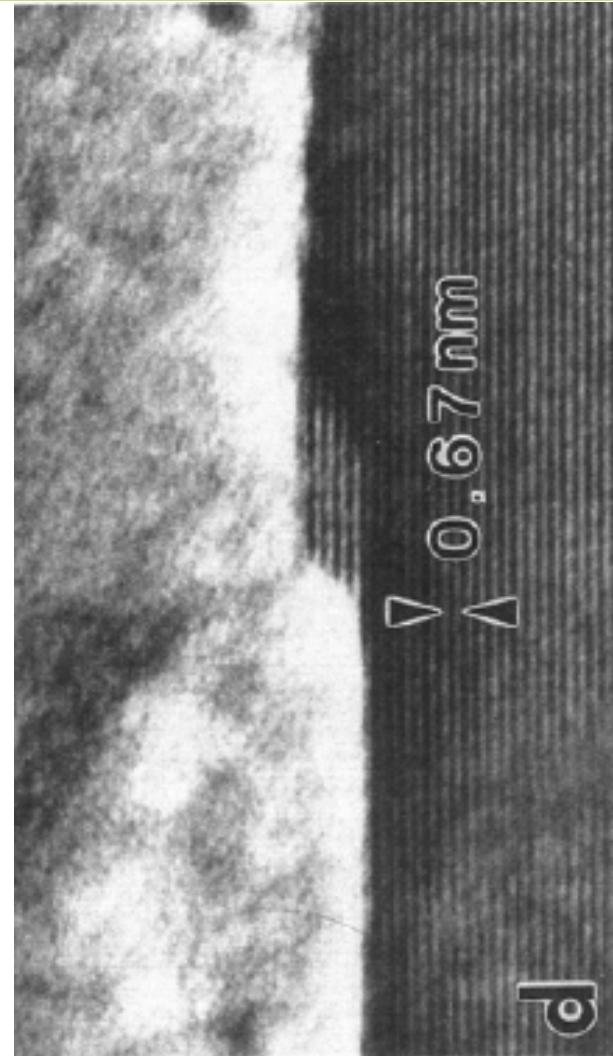


CEMENTITE
FERRITE

考试点: www.kaoshidian.com



TIME



4.2.3 粒状珠光体的形成机制

(一) 特定条件下过冷奥氏体分解

A_1 以上: 奥氏体化温度较低, 保温时间较短, 加热转变未充分进行, 奥氏体中有许多残留碳化物 (K) (组织愈不均匀愈容易得球状P)

A_1 以下: 转变为 P 的等温温度高, 等温时间长或冷速极慢

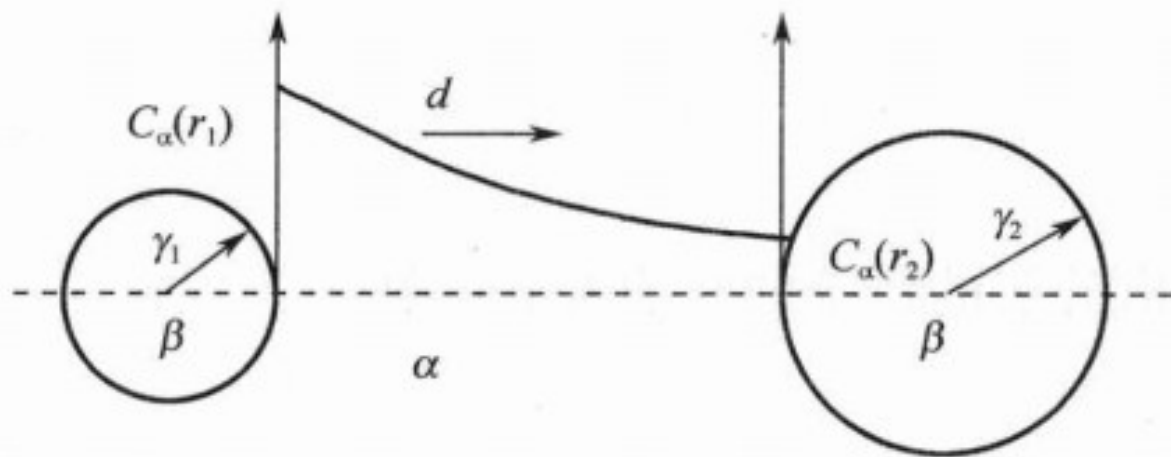
工具钢的球化退火

(二)片状珠光体低温退火

热力学条件

球化是自发过程: 界面能变化

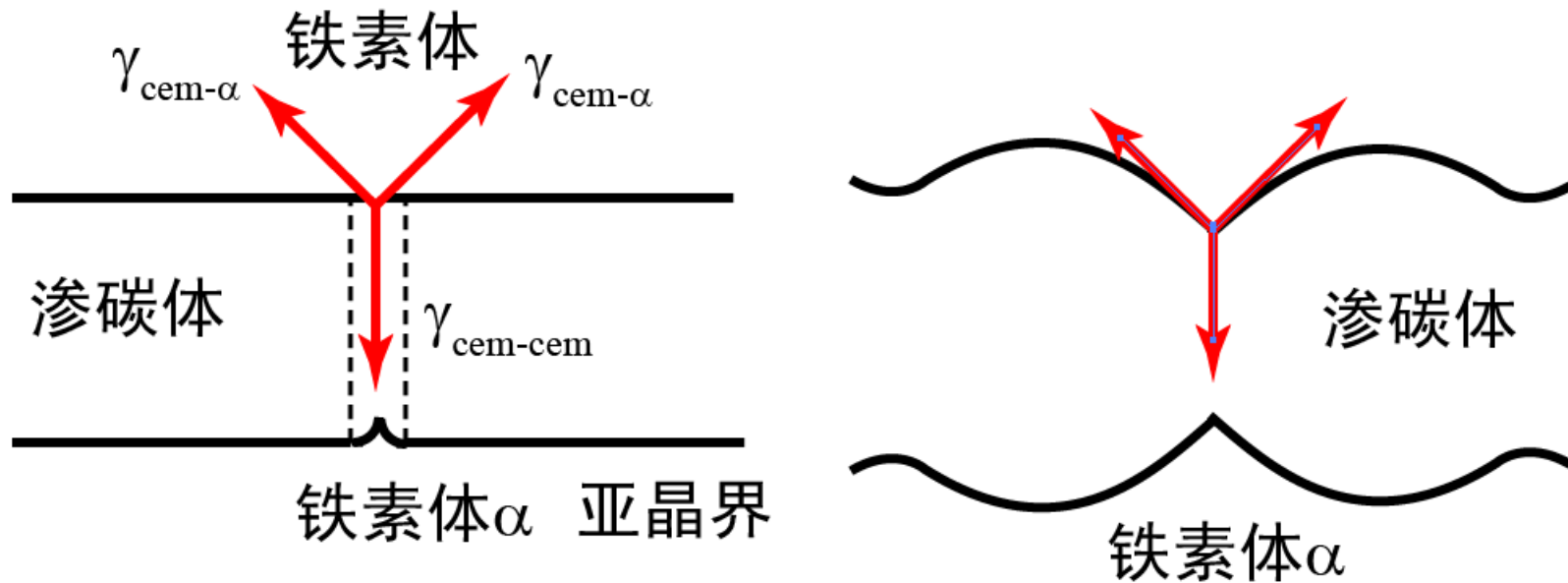
胶态平衡理论



析出相颗粒长大原理图解

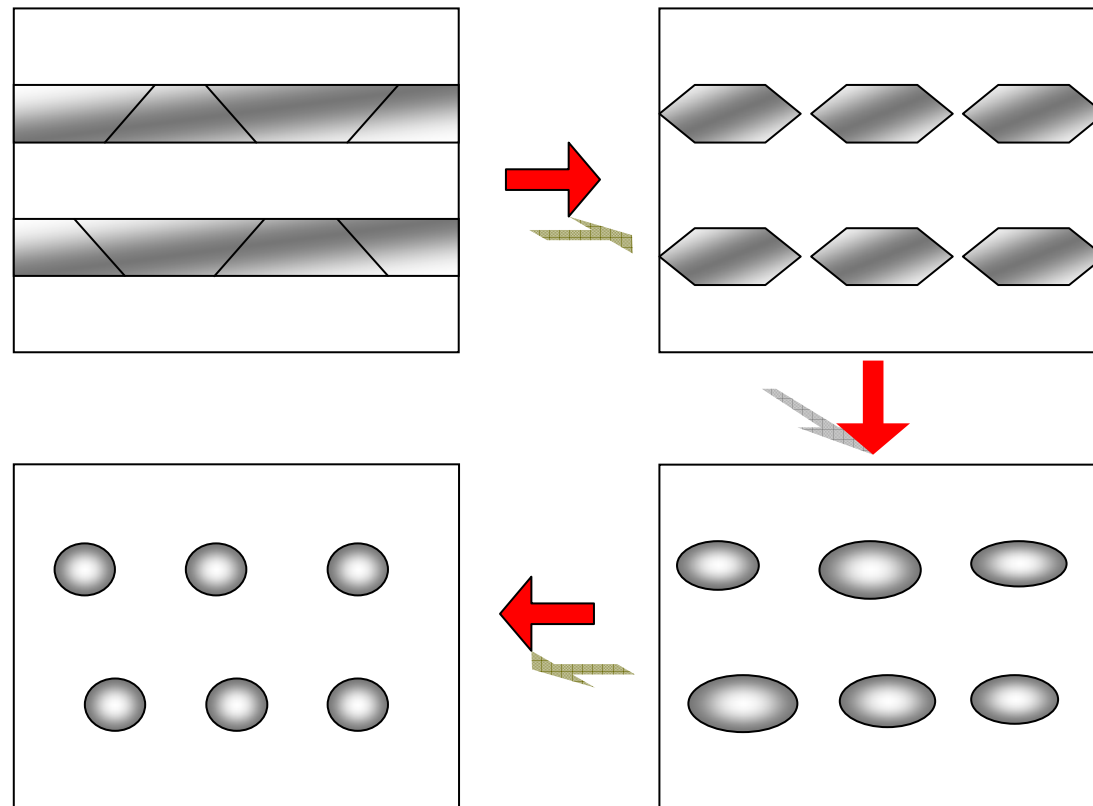
$$\ln \frac{C_a(r)}{C_a(\infty)} = \frac{2\gamma V_B}{kTr}$$

渗碳体片存在内部缺陷

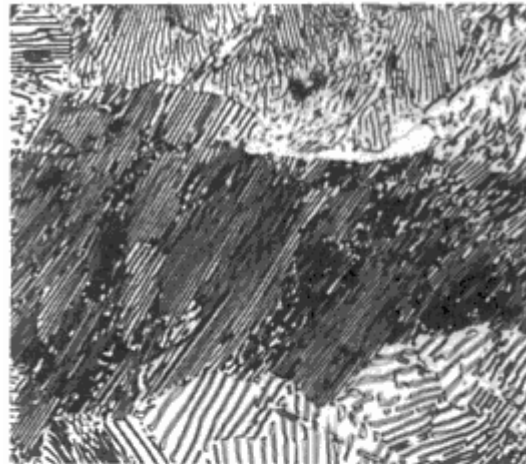


亚晶界存在将在Fe₃C内产生一界面张力，从而使片状Fe₃C在亚晶界处出现沟槽

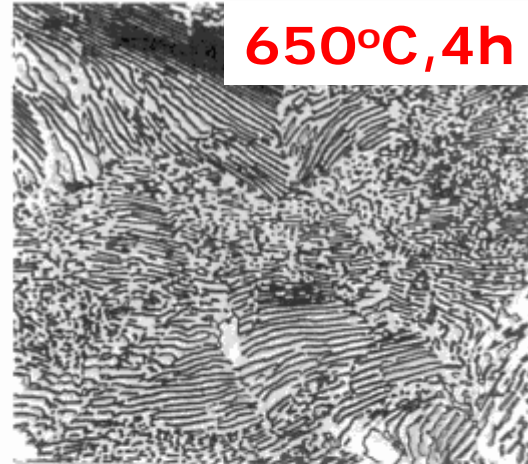
片状渗碳体破断、球化过程示意图



片状渗碳体破断、球化过程的SEM观察

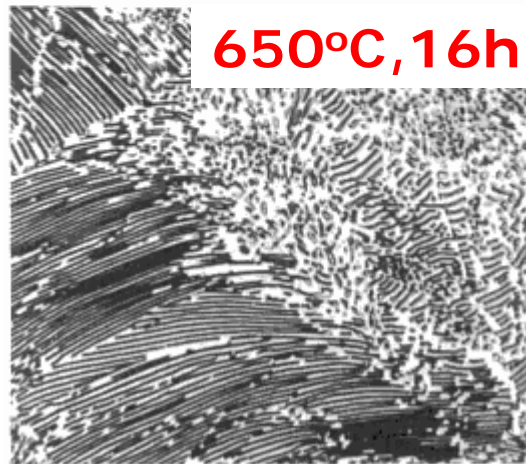


(a)



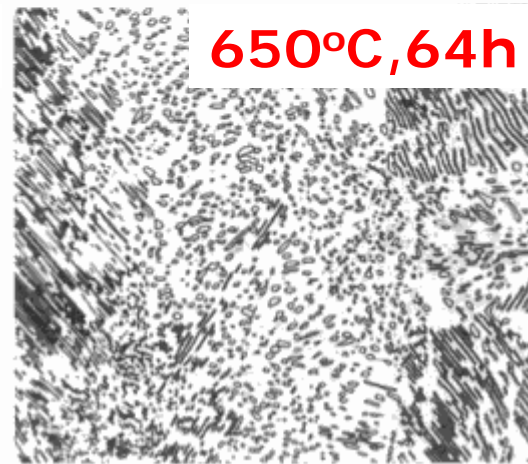
650°C, 4h

(b)



650°C, 16h

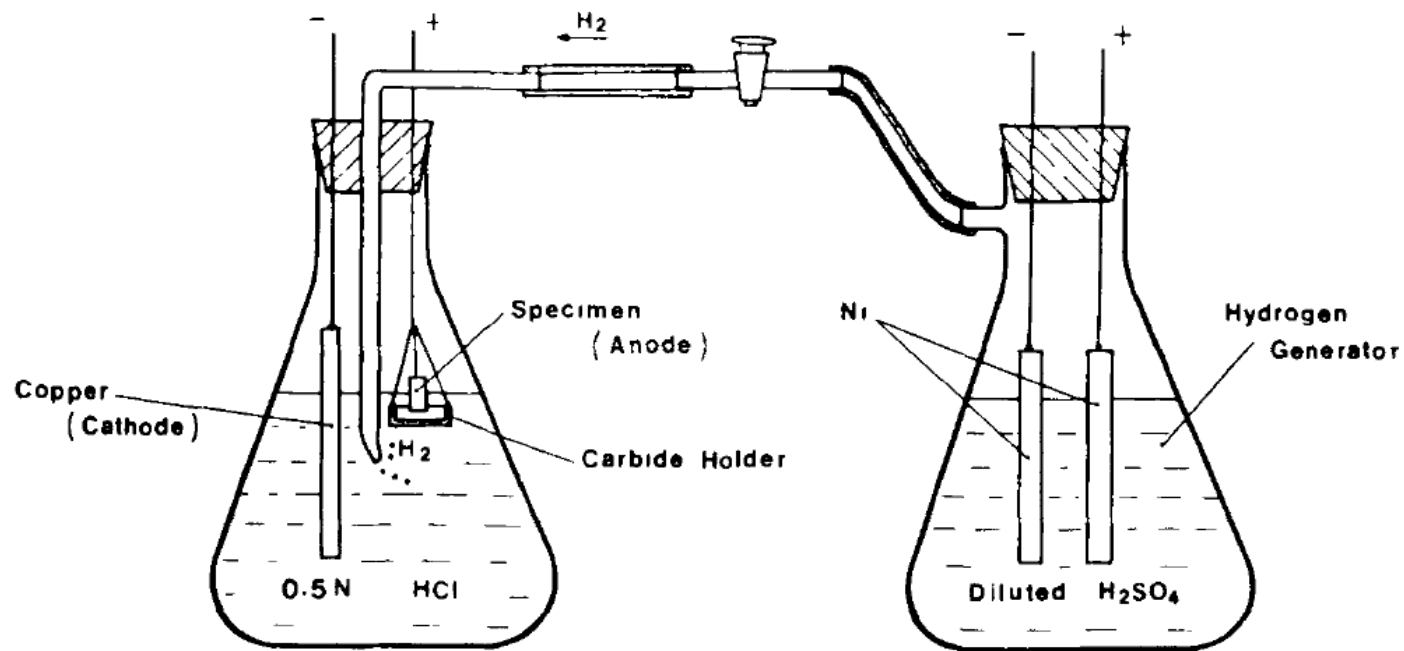
(c)



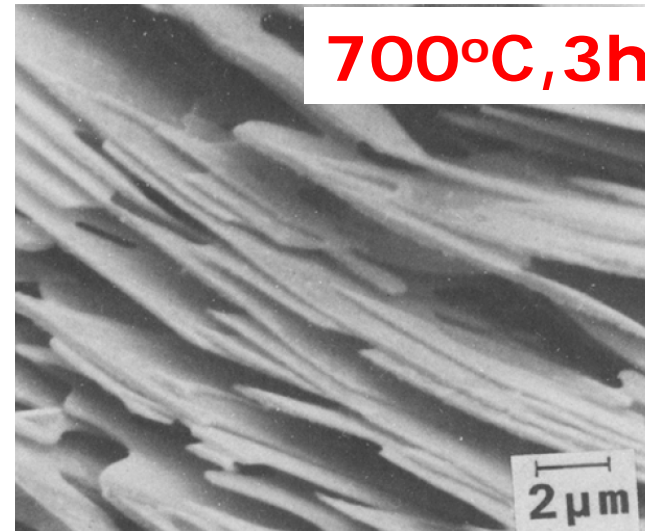
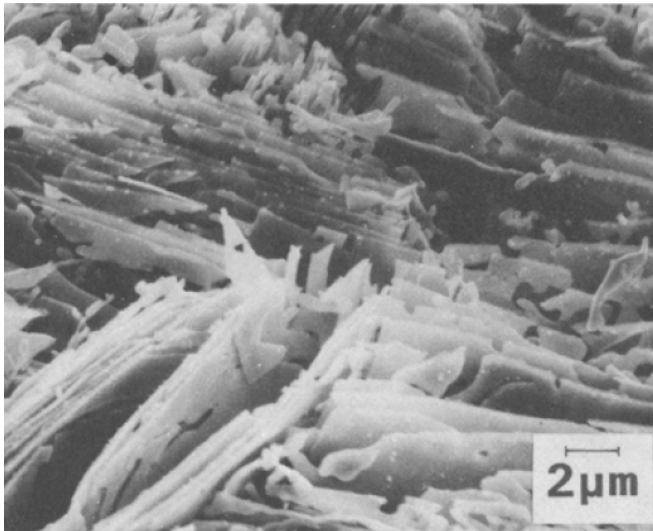
650°C, 64h

(d)

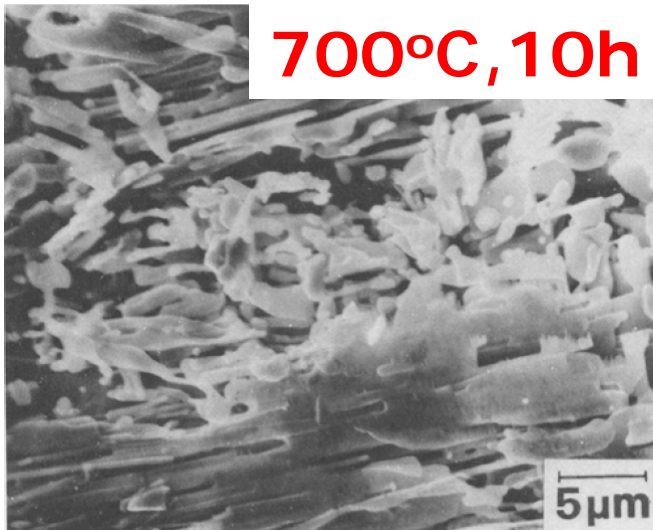
片状渗碳体破断、球化过程实验研究



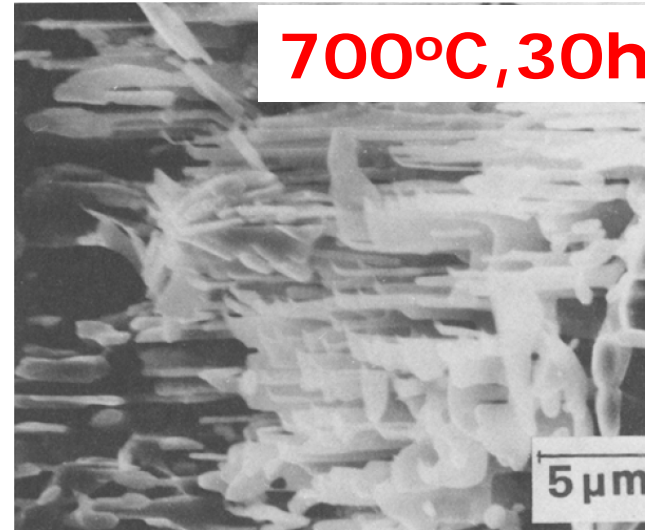
YL Tian, RW Kraft, Mechanisms of Pearlite Spheroidization
METALLURGICAL TRANSACTIONS A 1987, 18A:1403



700°C, 3h



700°C, 10h

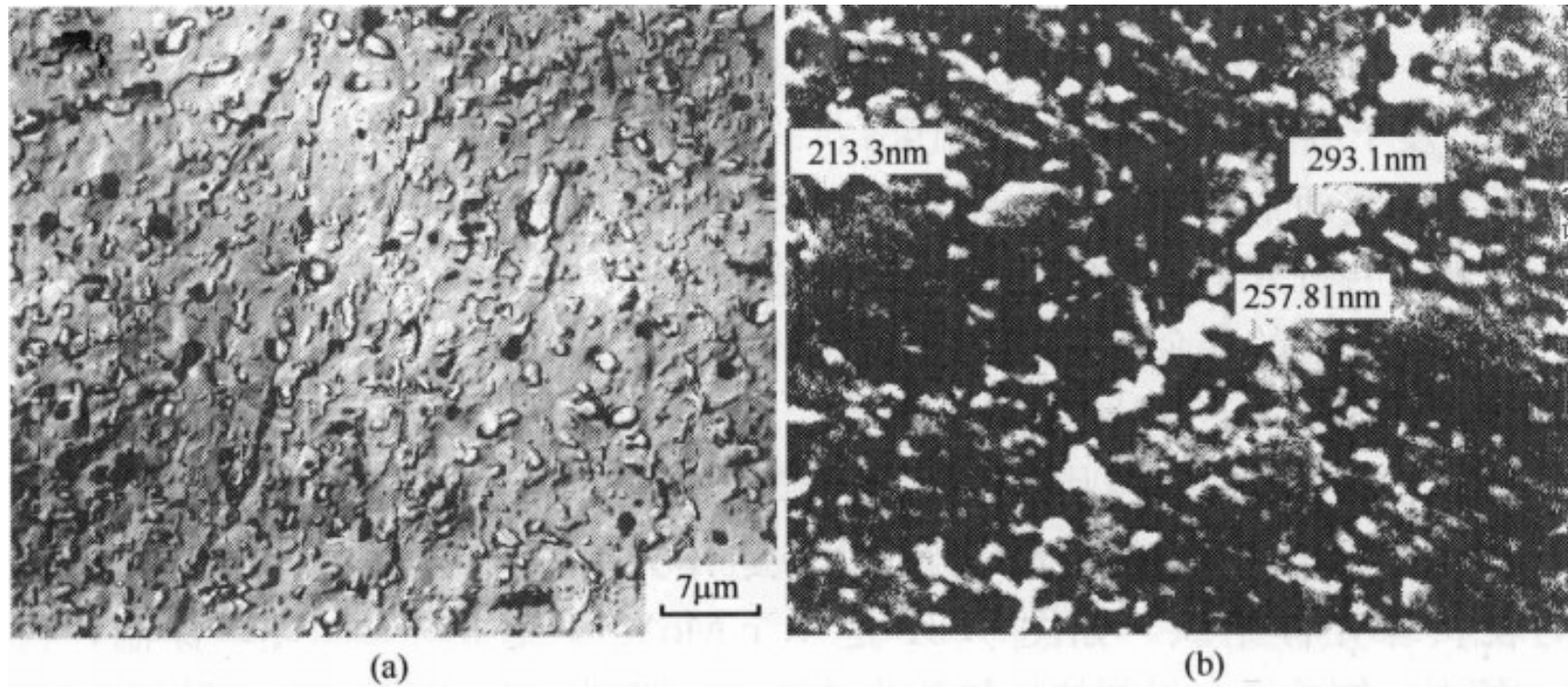


700°C, 30h

YL Tian, RW Kraft, Mechanisms of Pearlite Spheroidization METALLURGICAL TRANSACTIONS A 1987, 18A:1403

（三）高温回火

- 通过马氏体或贝氏体的**高温回火**来获得。
- 马氏体和贝氏体在中温区回火得到**回火屈氏体**组织，而高温区回火获得**回火索氏体**组织。
- 在 A_1 稍低温度回火，细小弥散的碳化物聚集粗化，成为**粒状珠光体**组织。

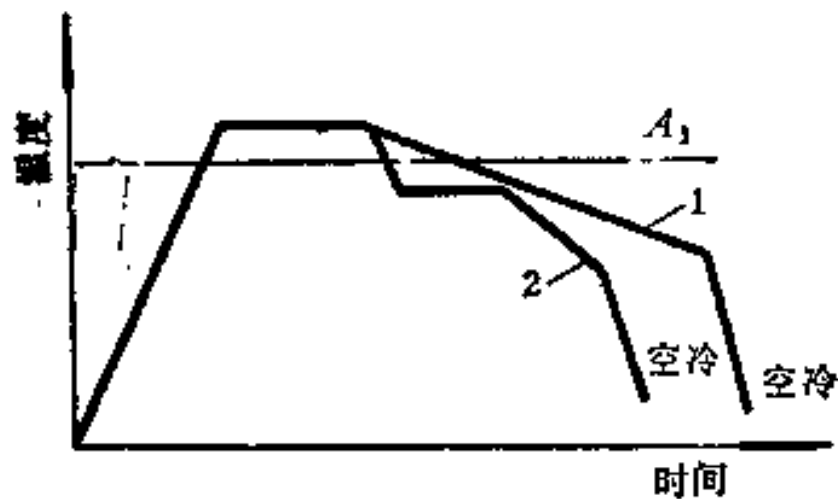


P20 钢的回火索氏体 (a) 和 H13 钢的回火索氏体 (b) (SEM)

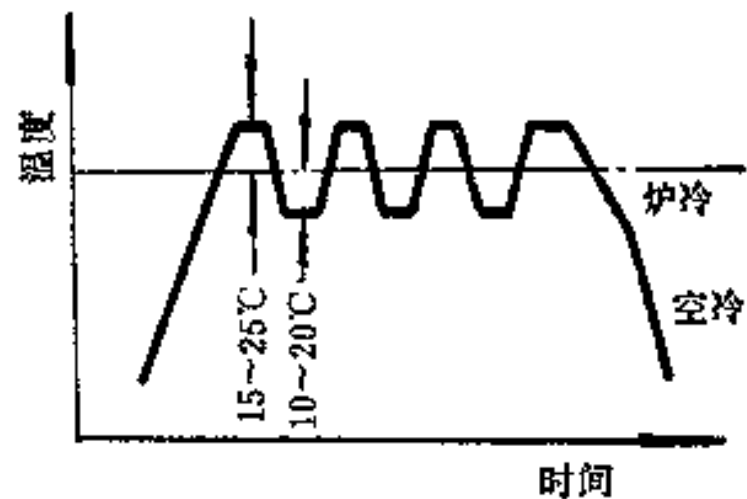
（四）形变球化

- 若在稍高于临界点 A_{r3} 施加大应变量形变，形变后等温或缓冷处理，可以直接获得铁素体加细小弥散渗碳体的球化组织。原因是由于在稍高于临界点 A_{r3} 施加大应变量形变，形变可诱导出超细的铁素体晶粒。

(五) 球化退火工艺曲线



1—普通球化退火
2—等温球化退火



周期球化退火工艺曲线

思考题

- 珠光体的片间距与什么因素有关？
- 根据片间距不同珠光体可分为哪几类？
- 球状珠光体可通过什么途径获得？

4.2.4 亚（过）共析钢的 P 转变



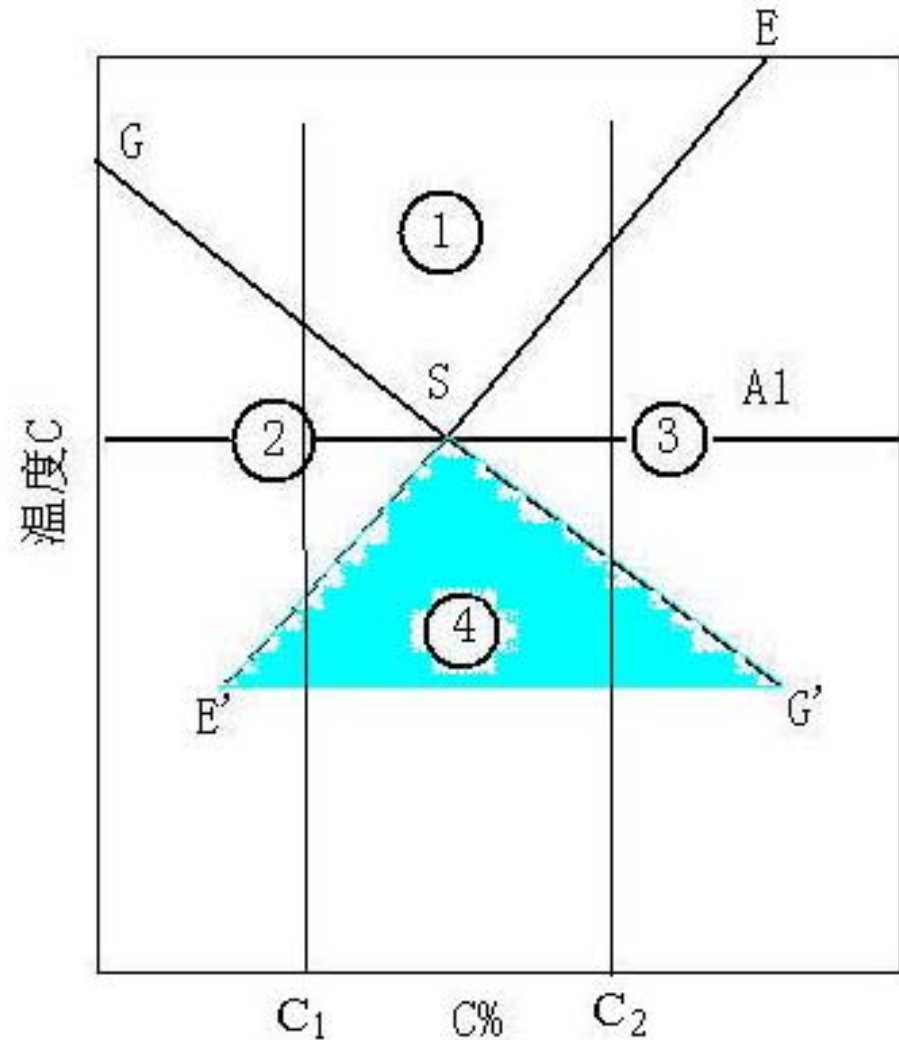
相图可划分为四个区:

GSE(1) :单相 γ 区

GSE' (2) :先共析 F 区

ESG' (3) :先共析 Fe_3C 区

G'SE' (4) :伪共析区

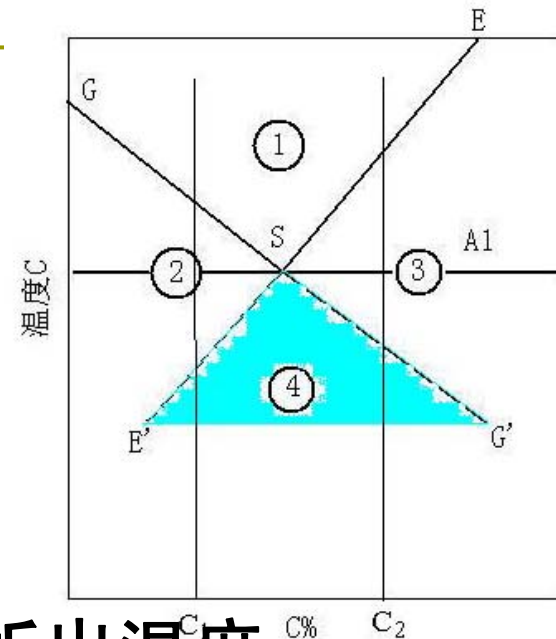


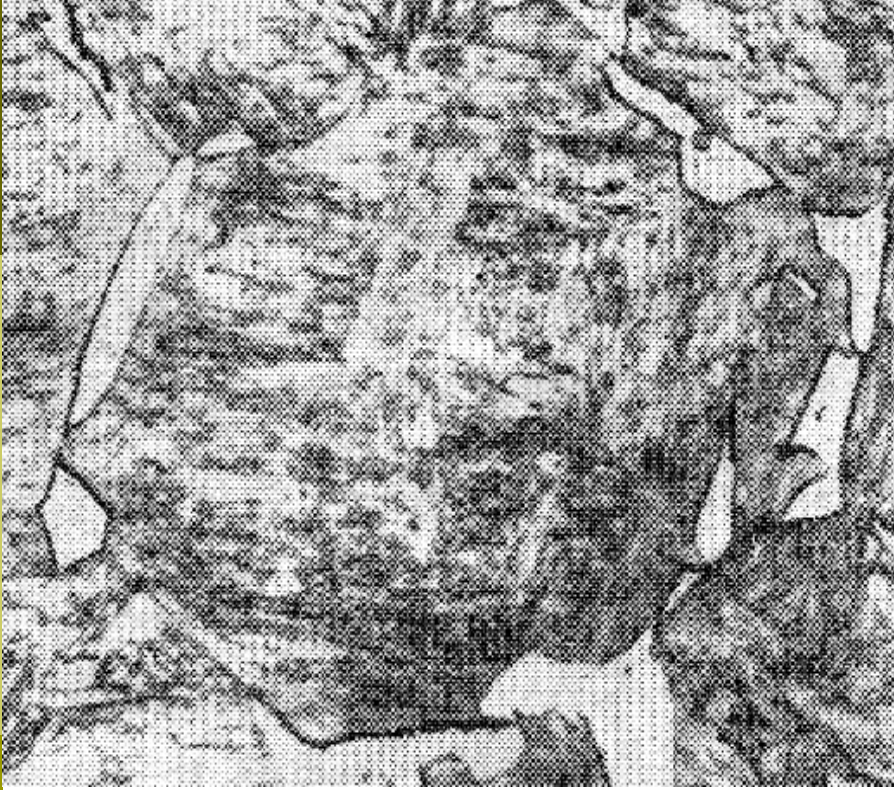
一、伪共析转变

- **定义：**非共析成分的 A 被过冷到（4）区后，可以不先析出先共析相而直接分解为 F 与 Fe_3C 混合物——与共析转变相似。
- **转变条件：**亚共析钢或过共析钢快冷并在（4）区保温
- **组织：**也称为 P
- **特点：**分解机制和分解产物的组织特征与 P 转变完全相同。但 F 和 Fe_3C 量与 P 不同，随 C % 升高， Fe_3C 量增加。

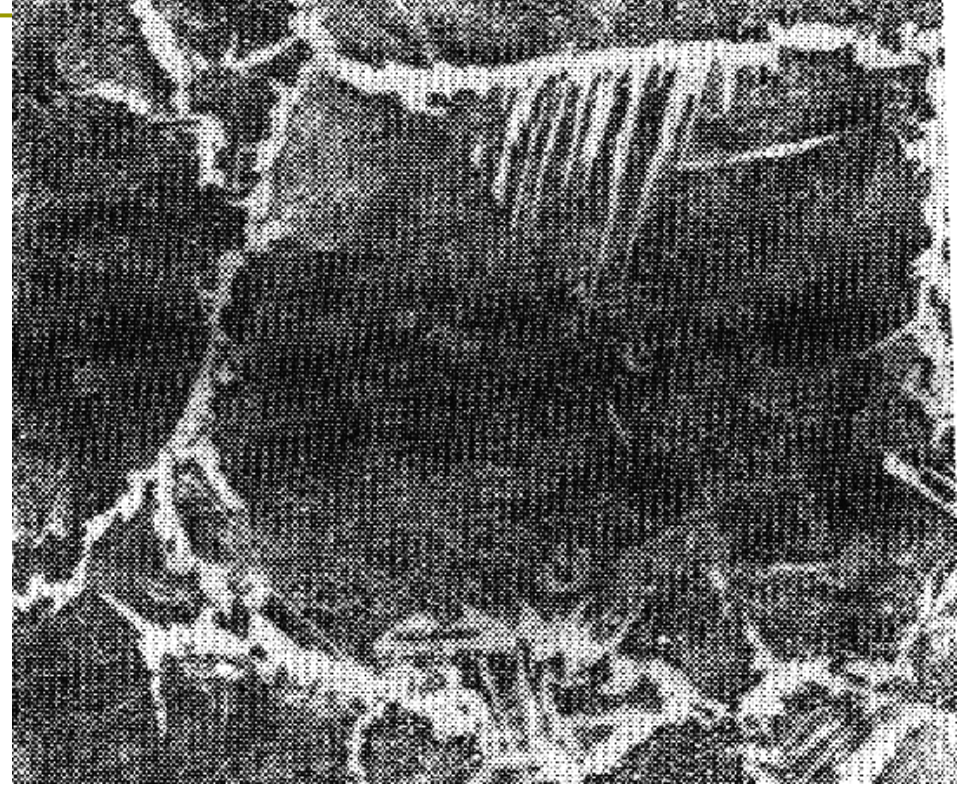
二、亚共析钢中先共析F的析出

- 亚共析钢在 (2) 区析出先共析F
- 形核位置：A晶界上形成
- 析出过程：形核、长大
- 析出形态：网状、片状、块状
- 析出量：决定于A中C含量和析出温度
- 共格关系：一侧共格，满足K-S关系；另一侧非共格





片状F

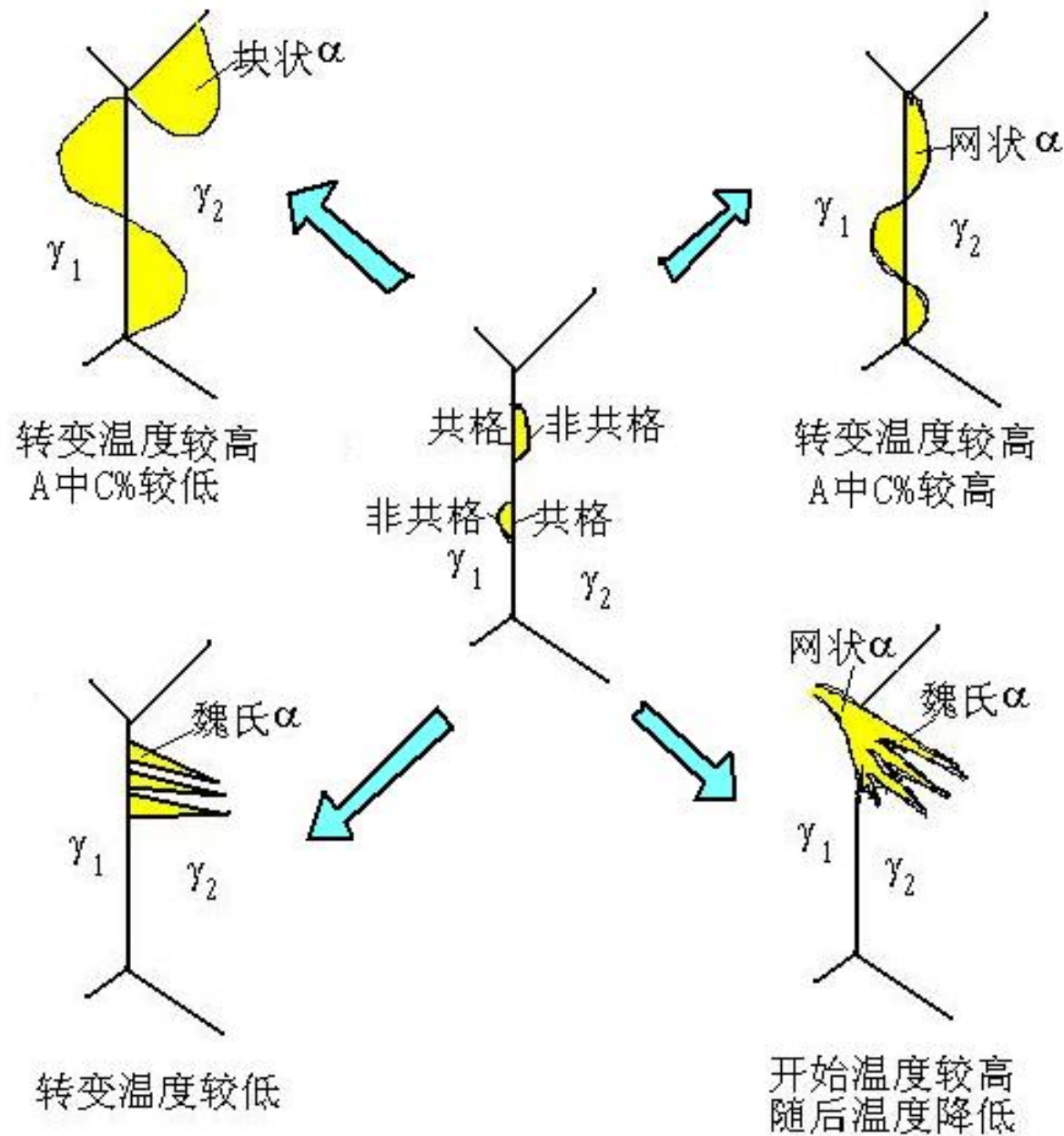


网状F

固态相变不同界面类型的对比

界面类型	界面迁移难易程度	界面能变化	形成温度
共格 (半共格)	困难 (针状，片状)	不形成新界面， 界面能不变	低
非共格	容易 (颗粒状，球冠状)	形成新界面，界 面能增加	高

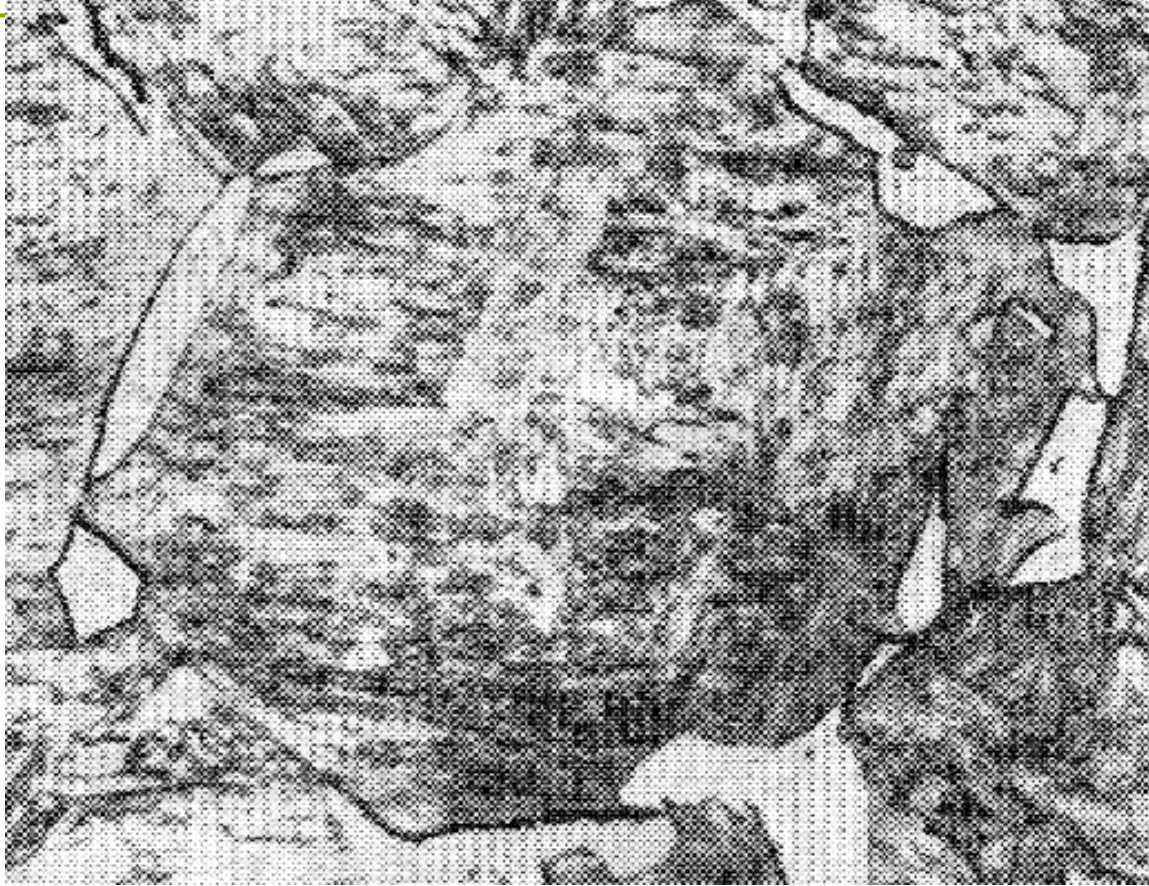
先共析F形成示意图



长大机制（1）

转变温度较高时：（形成网状或块状）

- 非共格界面迁移较容易，故 F 向 γ_2 晶粒一侧长大球冠状
- C % 高时，形成的先共析 F 呈网状
- C % 低时，形成的先共析 F 呈块状（等轴状）



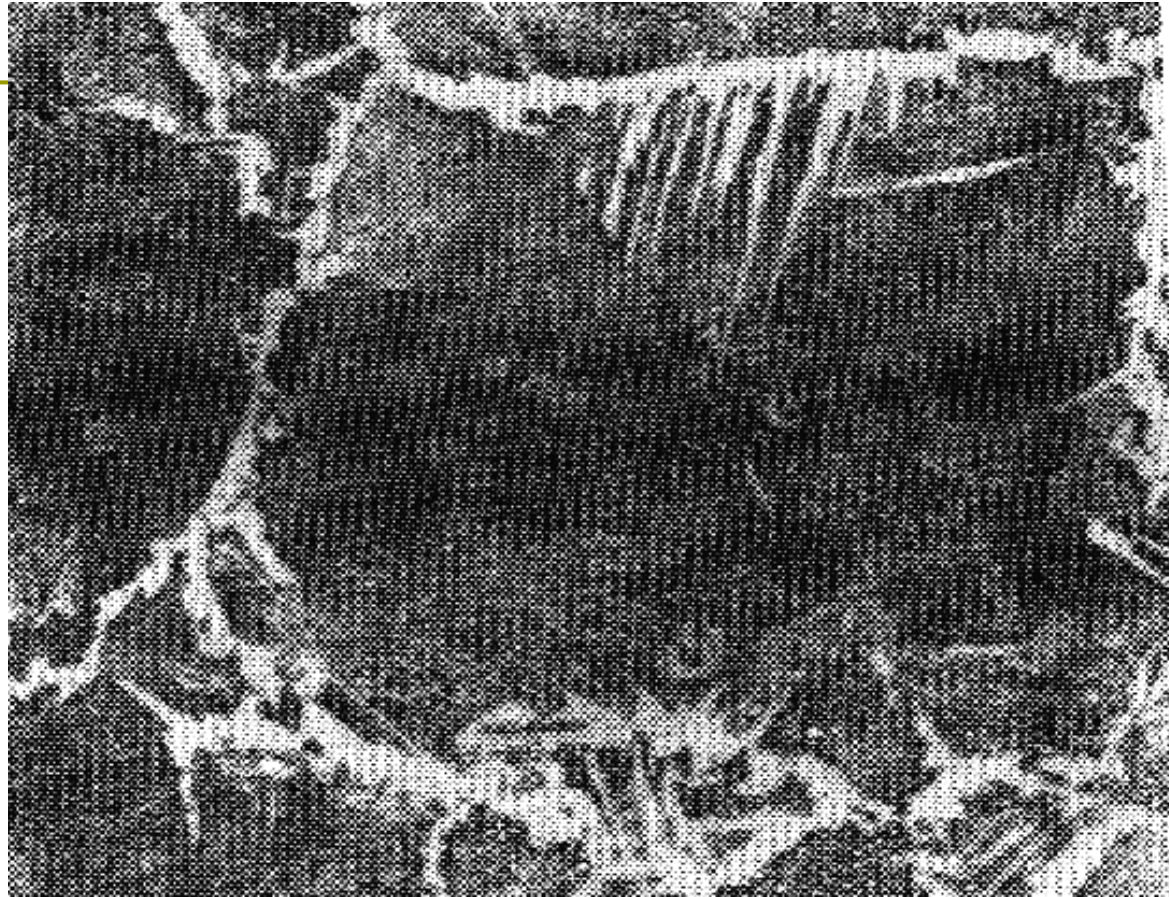
片状F

长大机制（2）

转变温度较低时：形成片状

非共格界面迁移不容易（因为Fe原子长距离扩散变难），以共格界面迁移为主，F向 γ_1 晶粒内长大，为减少弹性能，F将呈条片状沿A某晶面向晶粒内伸长，惯习面为 $\{111\}_\gamma$ 面。

- 因为同一晶粒内 $\{111\}$ 或相互平等，或相交一定角度，所以片状F常呈现彼此平行或互成 60° 、 90° 度，称为**魏氏组织铁素体**或**魏氏组织渗碳体**。



网状F

影响先共析 F 形态的因素

- **转变温度**：高→网状、块状；低→片状
- **碳含量**： $C\%$ 低，形成块状；
 $C\%$ 高，形成网状；
 $C\%$ 居中，形成魏氏组织（片状）
- **原始 A 晶粒大小**：粗大晶粒促使魏氏组织形成

三、过共析钢中先共析 Fe_3C 形成

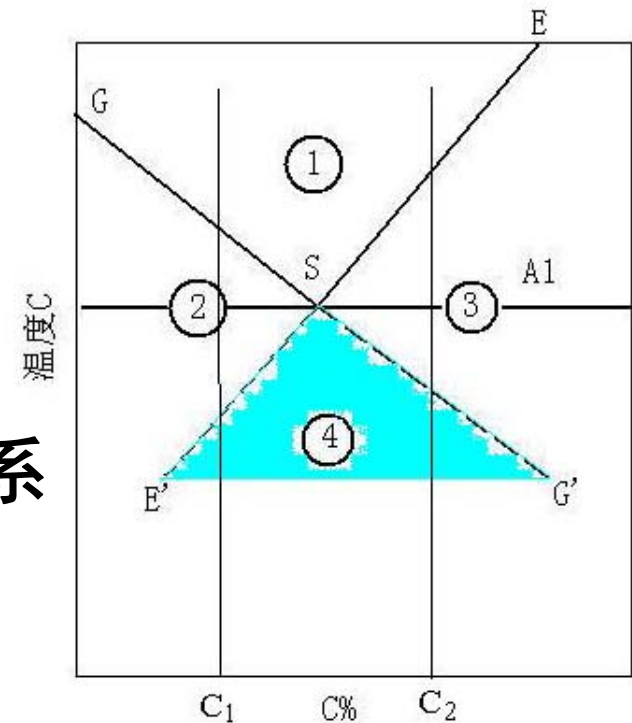
□ 过共析钢在 (3) 区会析出先共析 Fe_3C

□ 形态：

网状、片状（针）—魏氏组织

□ 晶体学关系：

Fe_3C 与 A 之间具有一定位向关系





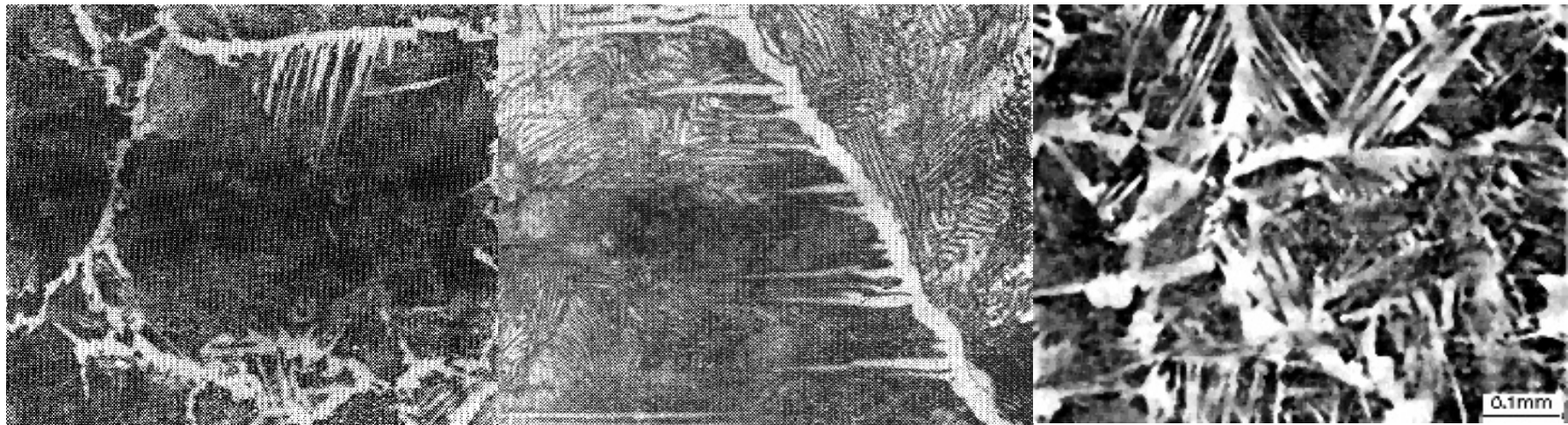
网状Fe₃C



片状Fe₃C
(魏氏组织)

四、钢中的魏氏组织

- 工业上将具有先共析片(针)状铁素体或针(片)状渗碳体加珠光体的组织，都称为魏氏组织。前者称为铁素体（ α -Fe）魏氏组织，后者称为渗碳体魏氏组织。



魏氏组织形成条件和基本特征

- 魏氏组织易在粗晶粒的奥氏体中形成，且魏氏组织的形成与钢的化学成分有关。当钢的碳含量超过0.6%时魏氏组织铁素体较难形成。钢中加入锰，会促进魏氏组织铁素体的形成，而加入钼、铬、硅等则会阻碍魏氏组织的形成。
- 在连续冷却时，魏氏组织只在一定冷却速度下才能形成，过慢或过快的冷却速度都会抑制它的产生。

魏氏组织的力学性能

- 魏氏组织对钢的力学性能的影响研究得还不充分。一般认为，魏氏组织以及经常与其伴生的粗晶组织，会使钢的力学性能，尤其塑性和冲击韧性显著降低。

组织状态	σ_b / MPa	σ_s / MPa	δ_5 / %	ψ / %	A_k / J·cm ⁻²
有严重魏氏组织	524	337	9.5	17.5	12.74
经细化晶粒处理	669	442	26.1	31.5	51.94

4.3 P 转变动力学



重点解决：

- P转变的速度问题；
- P转变也是通过形核和长大进行的，速度取决与形核率 I 和线长大速度 v ；
- P转变等温动力学曲线和动力学图，及其影响因素。

4.3.1 P 转变的形核率与长大速度

- **与温度的关系：** 随温度降低先增后减，550°C达最大值
- **与时间的关系：** I随等温时间增大而增大，随时间延长，晶界上形核位置达到饱和，I 急剧下降到零； v 与时间无关

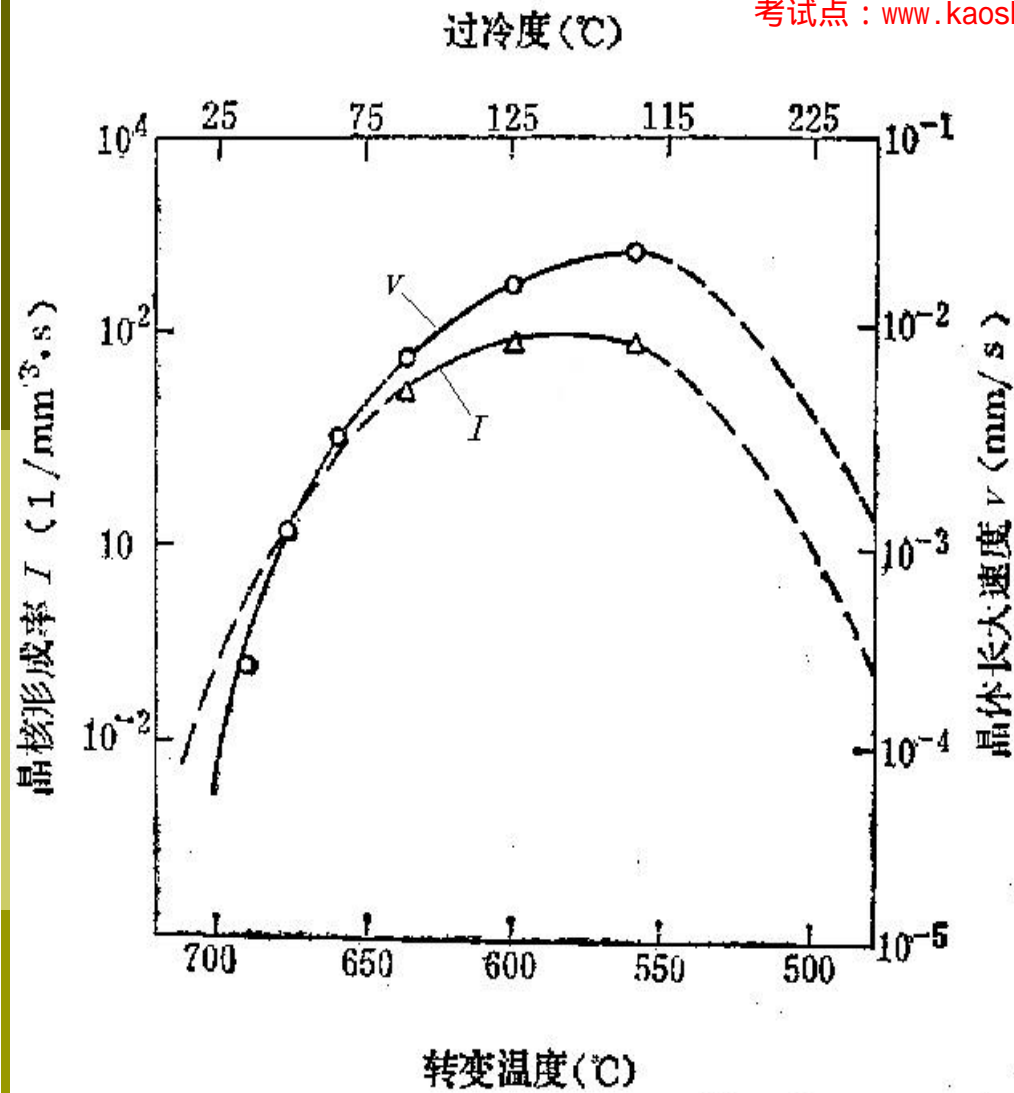
形核率

$$I = N \nu (\delta / L)^{3-i} \exp\left(-\frac{Q + \Delta G^*}{kT}\right)$$

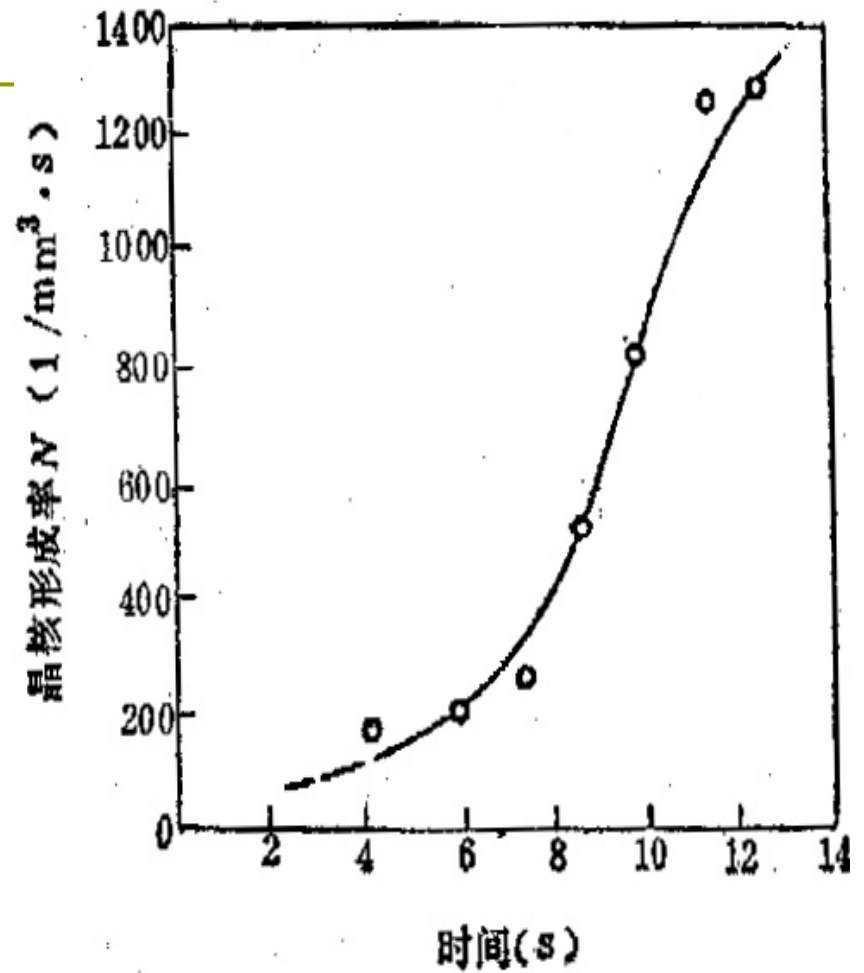
δ 为界面厚度， L 晶粒平均直径， $i=0,1,2$ 分别表示界隅，界线，界面， Q 为原子扩散激活能， ν 为原子振动频率

长大速度

$$v = \frac{\delta \nu \Delta G_v}{kT} \exp(-Q / kT)$$



共析钢P转变的形核率和长大速度与过冷度的关系



形核率与转变时间的关系

形核率与长大速度

- **与温度的关系：**随温度降低先增后减，550°C达最大值
- **与时间的关系：**I随等温时间增大而增大，随时间延长，晶界上形核位置达到饱和，I急剧下降到零；v与时间无关

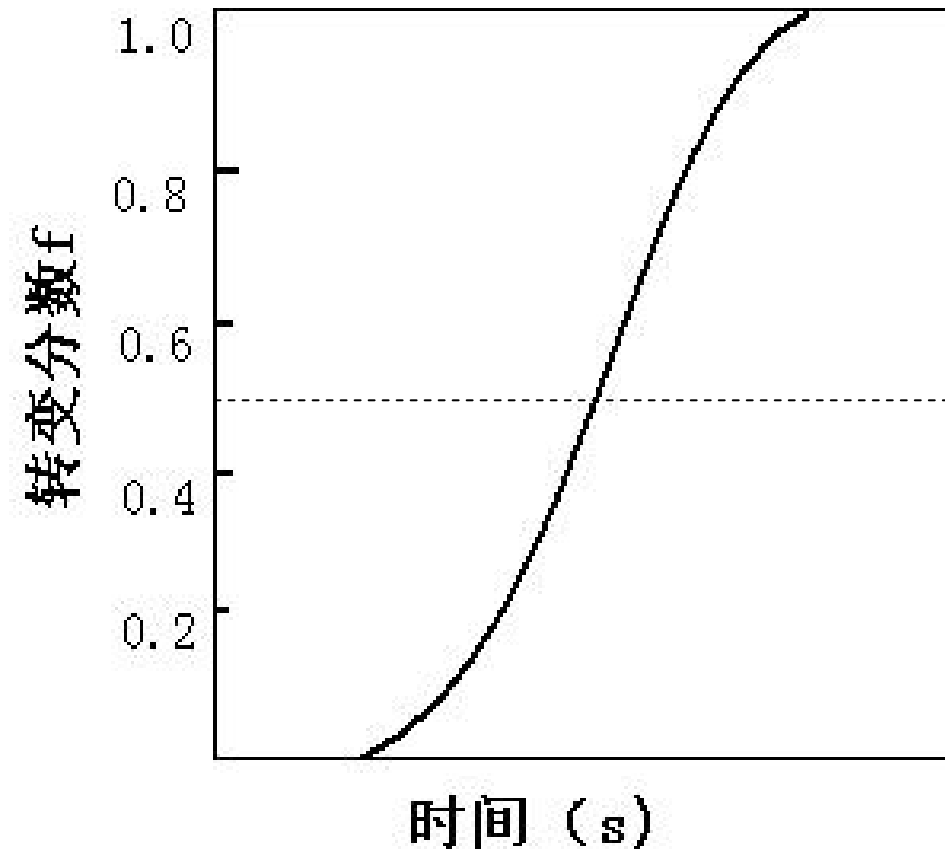
4.3.2 P 等温转变动力学曲线

- **等温转变**—将 A 过冷到某一温度保持
- **转变量**—Johnson-Mehl方程式

$$f = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I v^3 \tau^4\right)$$

- **恒温时I、 v 为常数，各方向的生长速度均相同。**

如图可见，转变开始前有一孕育期，刚开始转变慢，50%达到最大，然后逐渐减慢。



满足Johnson-Mehl公式的
等温转变动力学曲线

实际上, P转变时形核率不是常数, 则可用

Avrami 方程表示:

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

b, n为常数, 与形核位置有关

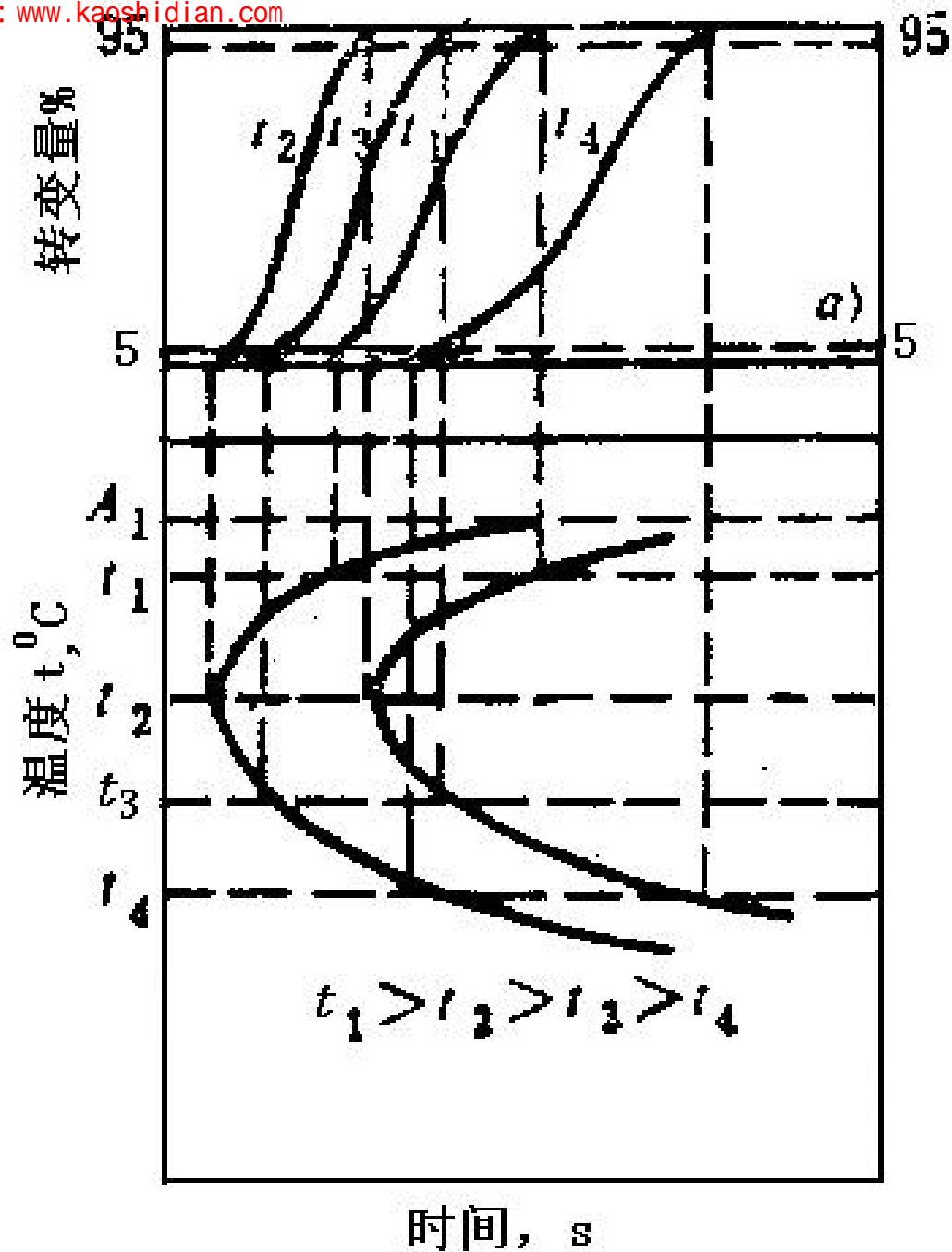
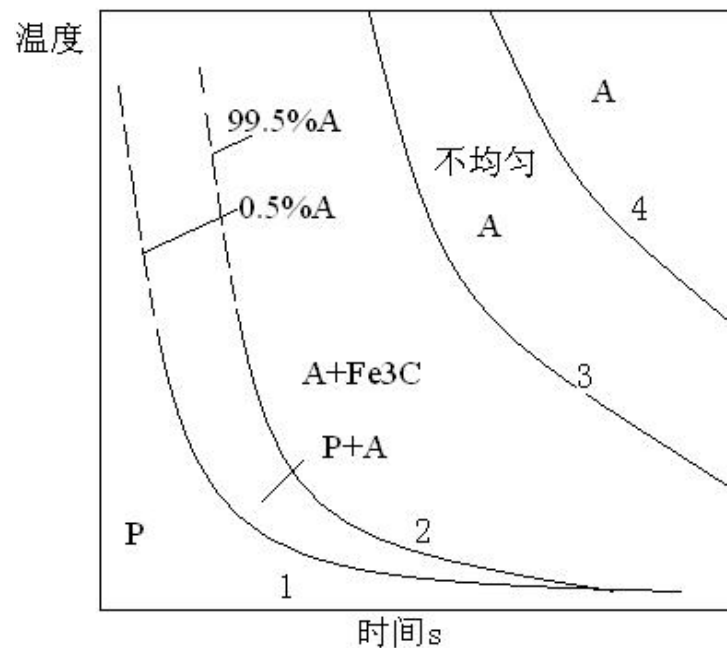
三、P 转变动力学图(TTT)

- 转变时间—转变温度—转变量关系图(转变开始线和终了线)。
- 称 **C 曲线**或 **T T T 曲线** (Time-Temperature-Transformation)。
- 获得方法：金相硬度法、膨胀法、电阻法。
- 用途：可供确定热处理工艺参数。

共析钢P转变动力学图



A转变动力学图



P转变动力学图特点

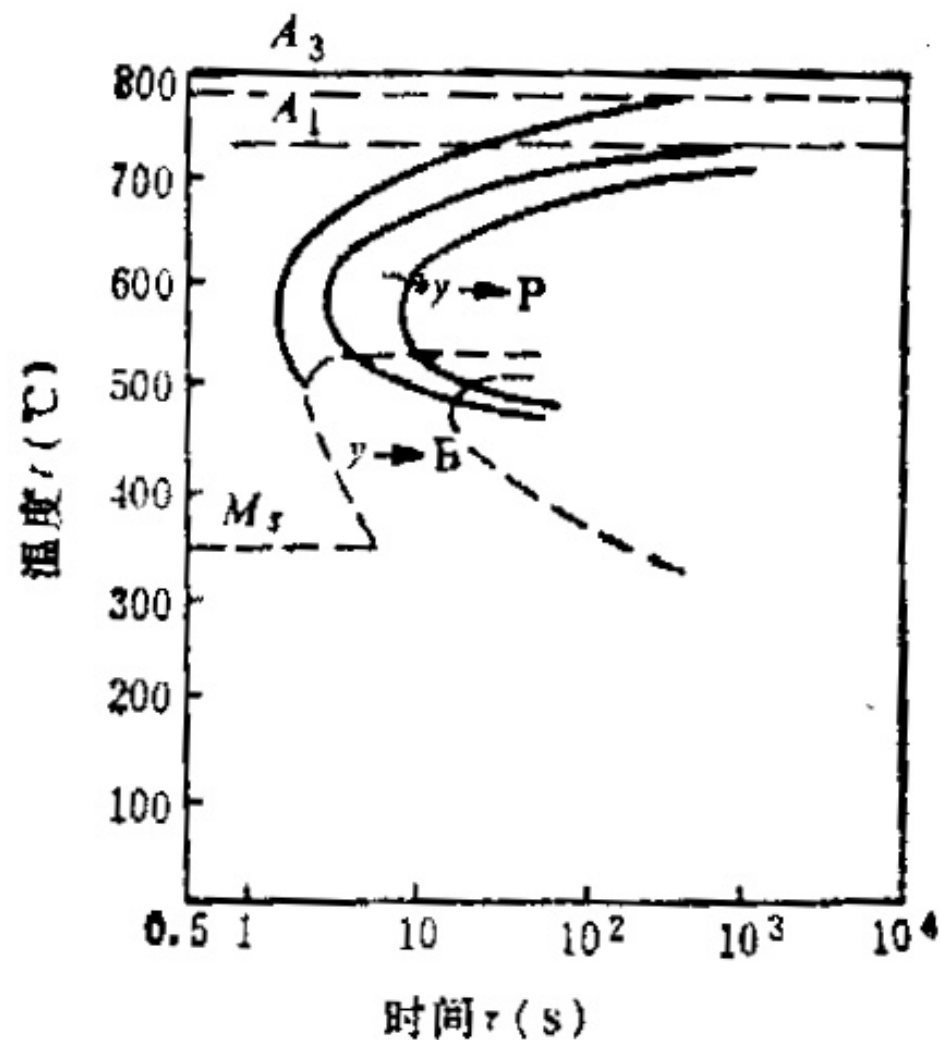
□ 特点：

- 1) 转变前有孕育期
- 2) 存在鼻子，即随 T 降低， V 增大，降到鼻子温度时， V 最大，随后降低。

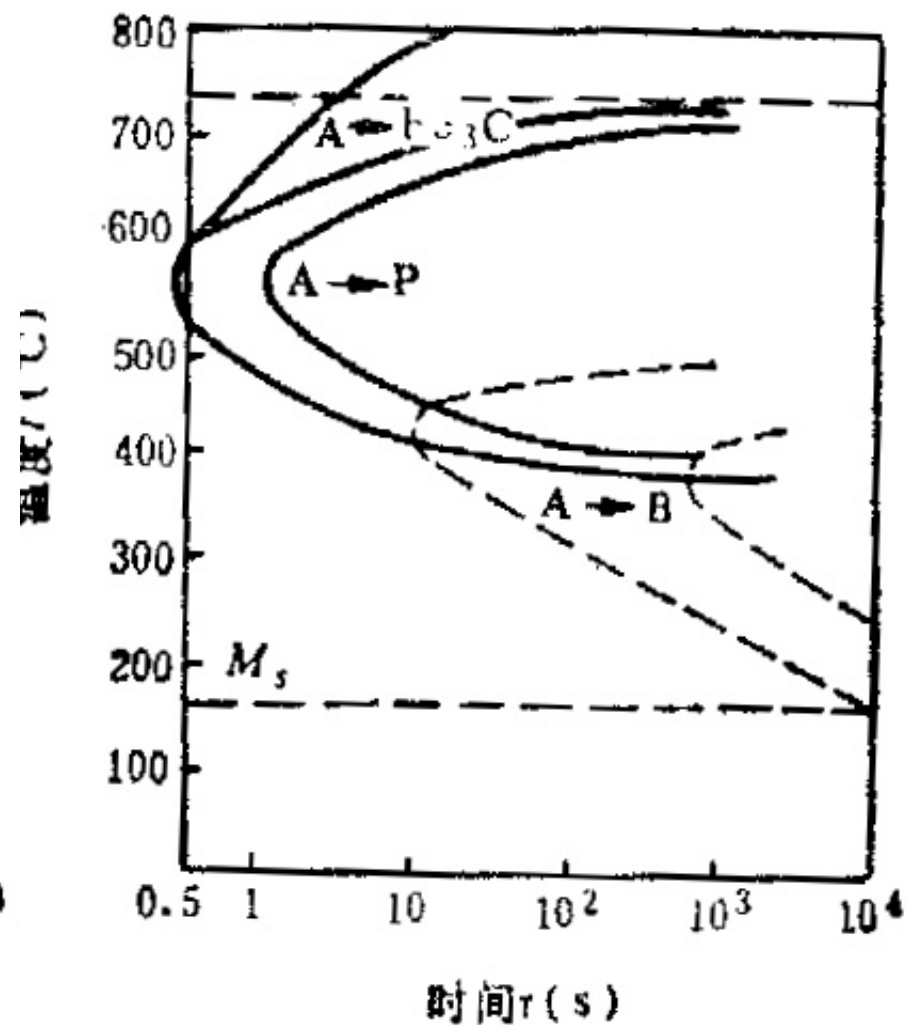
亚共析钢： P的C曲线的左上方有一先共析F析出线； $C\% \uparrow$ ，向右移

过共析钢： C曲线的左上方有一先共析 Fe_3C 析出线； $C\% \uparrow$ ，向左移

亚共析钢P等温转变 动力学图



过共析钢P等温转变 动力学图



四、影响P转变动力学因素

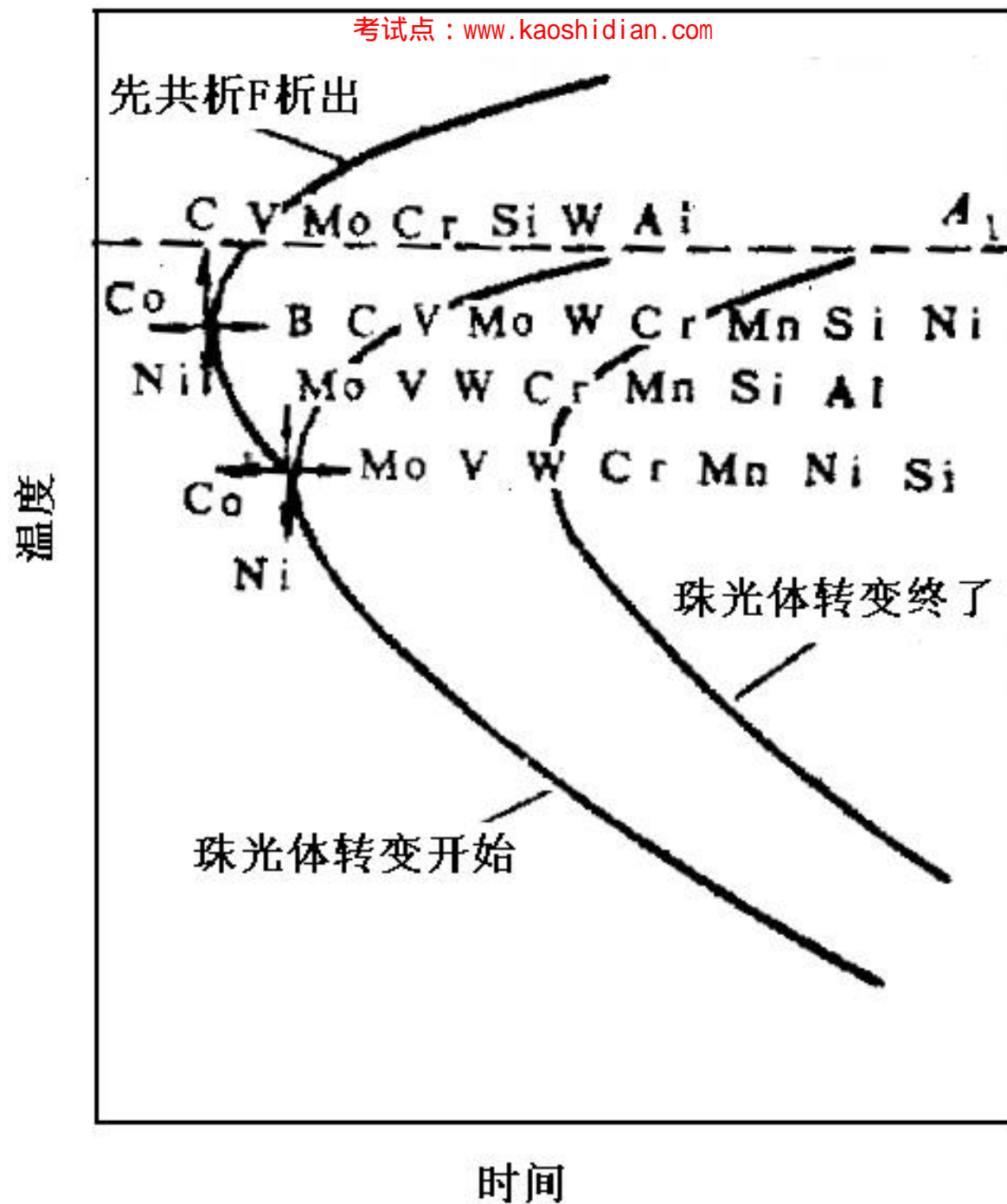
一）化学成分的影响

1 含碳量

- 亚共析钢：C↑，F_先孕育期↑，析出速度↓，P形成速度↓
- 过共析钢：C↑，Fe₃C_先孕育期↓，P形成速度↑

2 合金元素

- 除Co外，所有Me均使P的C曲线右移；
- 除Ni外，所有Me均使P的C曲线上移。



二) 加热温度和保温时间 (影响A成分和状态)

提高加热温度和延长保温时间会使冷却时P转变减慢 ($C\% \uparrow$, $Me\% \uparrow$, C曲线右移; A晶粒 \uparrow , 形核位置 \downarrow)

即: A化温度低, 时间短, 将加速P转变。

三) 原始组织

原始组织愈细, P形成速度愈慢
(K溶解快, C和Me含量高)

四) 应力与塑性变形

拉应力和塑性变形加速P转变

4.4 P转变产物的力学性能

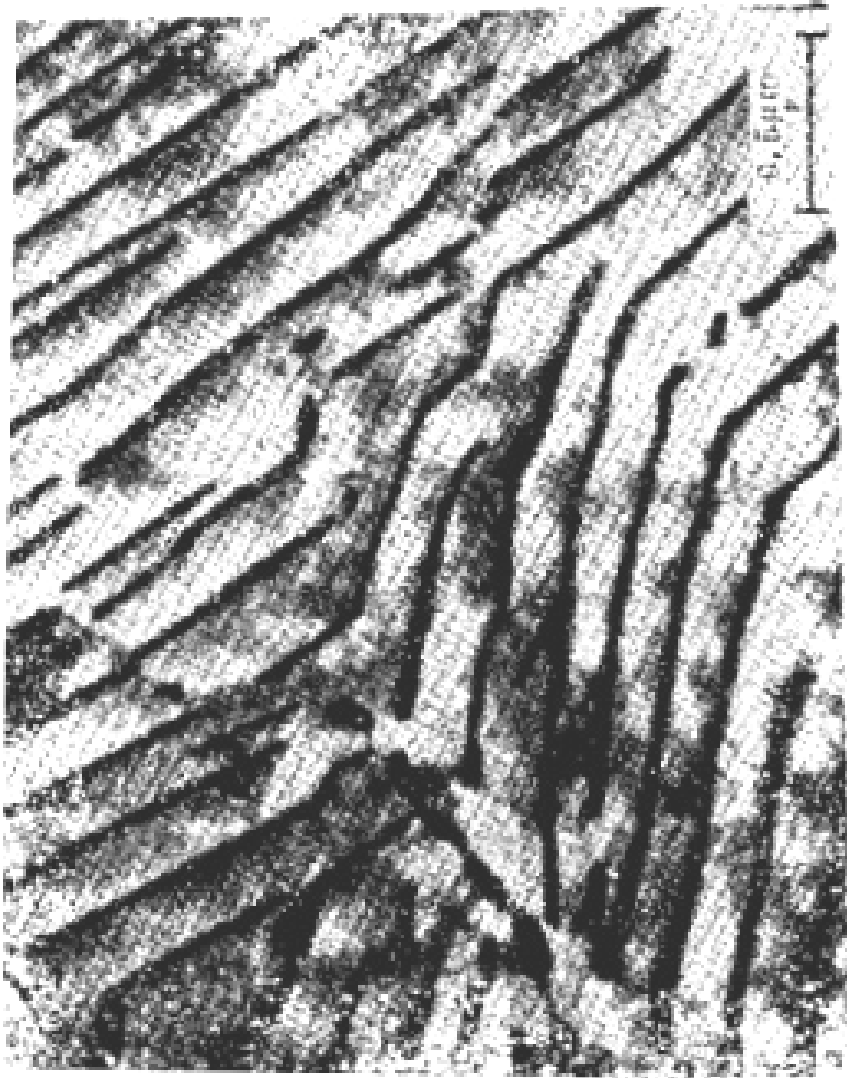


- 与成分和热处理工艺有关—各相的含量和组织形态；
- 对于片状P，由层片间距决定；
- 不同形态P，性能不同；
- 先共析F和 Fe_3C 含量不同，性能不同。

4.4.1 共析成分P的力学性能

(1)片状P

- 与P的片间距、P团直径、P中F的亚结构有关—由A化温度和P形成温度决定。
- P片间距越小，强度、硬度、塑性均升高（为什么？）
- P团直径越小，强度、塑性如何变化？
- 问题：连续冷却发生P转变时，是否对性能有利？



珠光体

索氏体

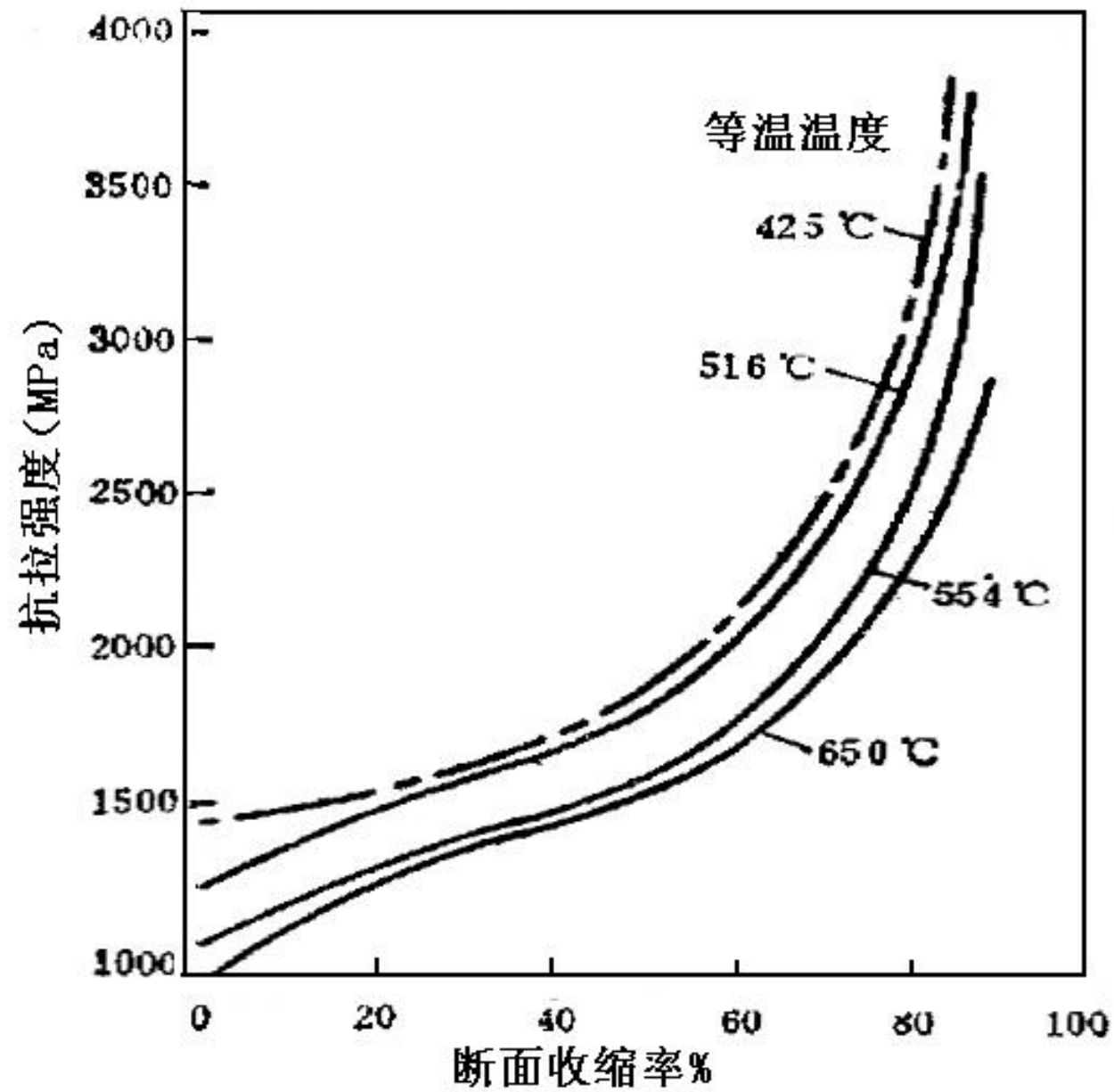
塑性变形后TEM照片

片间距小提高塑性的原因

- Fe_3C 很薄时，在外力的作用下可以滑移产生塑性变形，也可产生弯曲，使塑性升高。

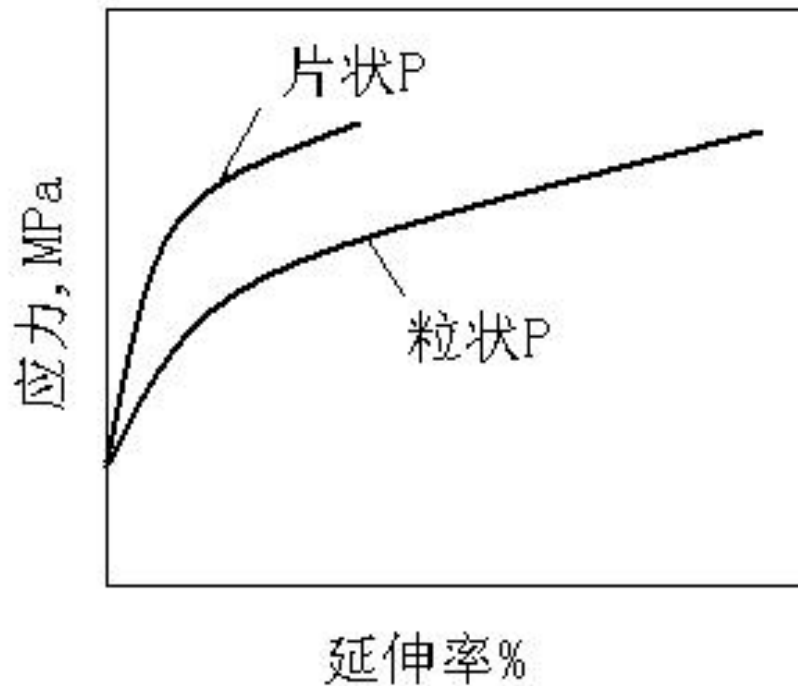
应用：派登处理（铅浴处理）

将高碳钢丝经铅浴等温处理得到片间距极小的**索氏体**，然后利用薄渗碳体片可以弯曲和产生塑性变形的特性进行深度冷拔以增加F片内的位错，而使强度显著提高。



(2)粒状P

- 强度、硬度稍低于片状P；塑性、可切削性好；
- K分布愈细，硬度强度愈高，分布愈均匀，韧性愈好。



P的组织形态对性能的影响

钢种	显微组织	极限强度 (MPa)	疲劳极限 σ_{-1}
共析钢	片状P	676	235
	粒状P	676	286
0.7% C钢	细片状P	926	371
	回火索氏体	942	411

4.4.2 亚、过共析钢珠光体转变产物的力学性能

1. 亚共析钢的珠光体转变产物的力学性能

- 亚共析钢完全奥氏体化后冷却，随着钢中碳含量下降，先共析铁素体量增加；当碳含量一定时，随着冷却速度的加大，或转变温度的降低，先共析铁素体量减少，珠光体量增加，但珠光体中的含碳量下降。
- 与珠光体和铁素体的相对含量有关。
- 为了获得最佳冲击性能，应使用细晶粒、含硅、含碳低的钢。细化铁素体晶粒、细化珠光体团对韧性是有益的，而固溶强化对韧性是有害的。

2. 过共析钢的珠光体转变产物的力学性能

- 过共析钢珠光体转变产物的力学性能与 $\text{Fe}_3\text{C II}$ 的形态有关。渗碳体为脆性相，沿晶界呈网状分布时，会造成晶界脆断，必须消除。在连续冷却过程中，应在二次渗碳体析出的温度区间快冷，这样可以减少渗碳体的析出量，从而避免二次渗碳体呈网状分布。

4.4.3 派登处理

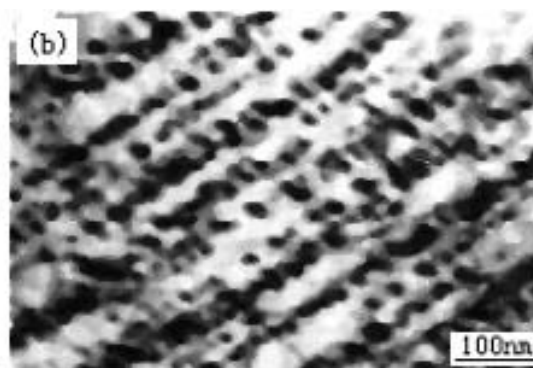
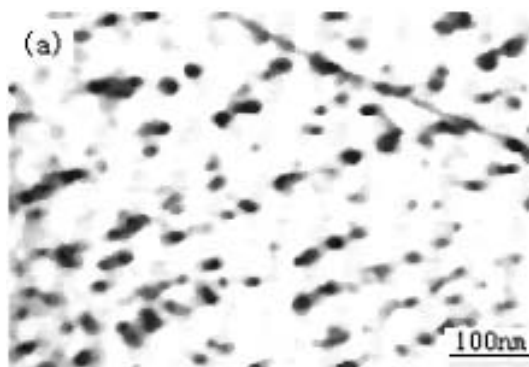
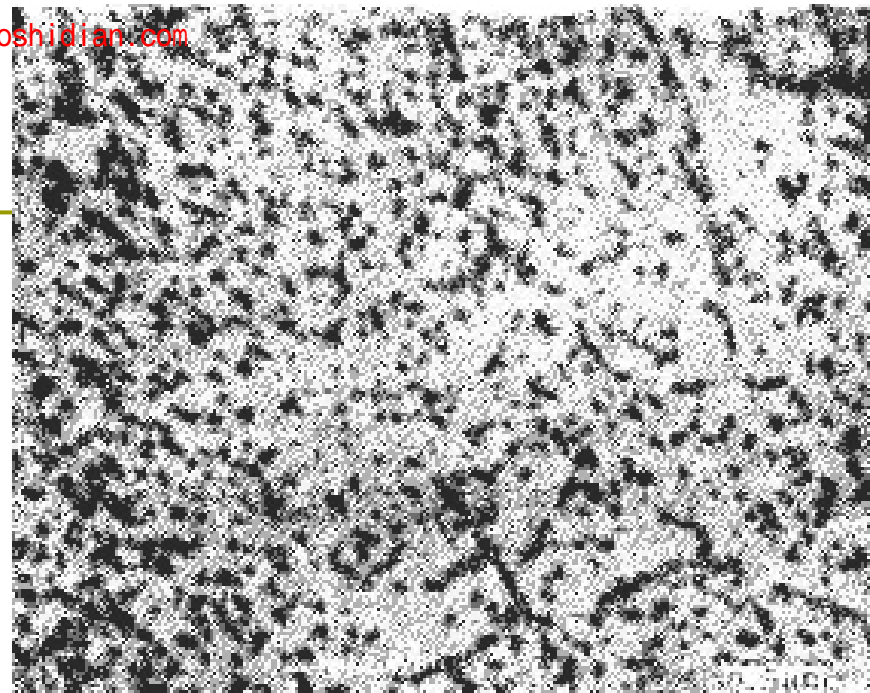
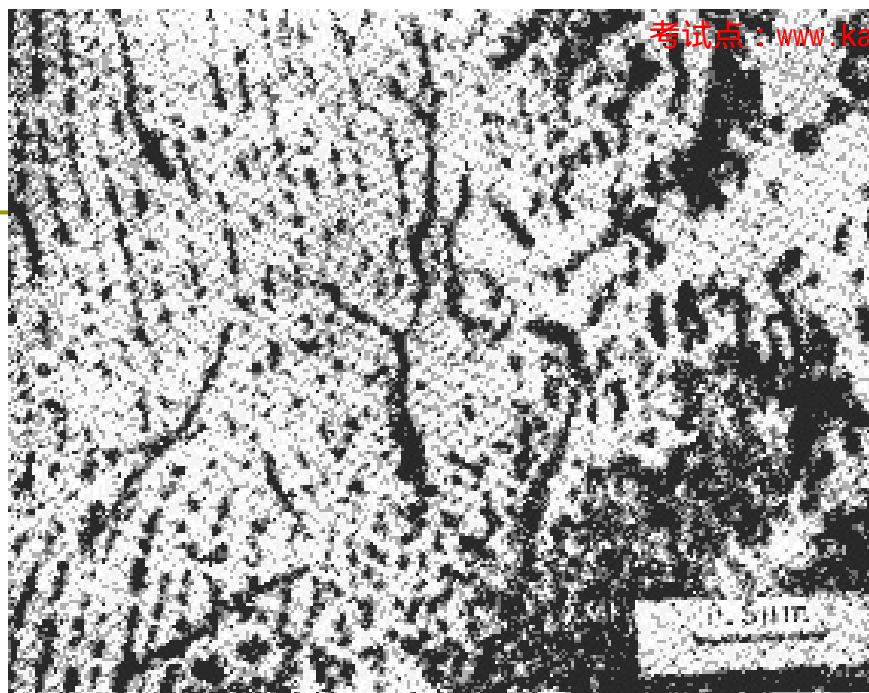
- 派登处理用于高碳钢的强韧化处理
- 具体步骤如下：高碳钢奥氏体化→铅浴等温(560℃)得到索氏体→冷拉(使铁素体内位错密度提高，强度上升，片间距下降，而使渗碳体不致脆断)。最终得到强烈变形后的细珠光体(索氏体)，具有极好的强度与塑性的配合。---铅浴处理
- 应用：绳用钢丝、琴钢丝和弹簧钢丝等

- 琴弦（钢丝）是发音的振动体，其材质至关重要，琴弦列：高、中音琴弦由钢丝制成；低音琴弦由钢丝加上紫铜缠丝制成。
- 具有较高的抗拉强度、适宜的弹性模量，良好的耐疲劳性、韧性和耐蚀性，低的内耗值。
- 琴钢丝直径通常为0.2 mm~1.6 mm，椭圆度小于0.005 mm。
- 琴钢丝材料的生产，必须严格选用原料，采用**炉外精炼**工艺，保证化学成分准确、均匀和质地纯净；还要使用高精度的模具和合理的金属热处理工艺。
- 瑞典的琴弦质量堪称世界之最，其核心诀窍是精确控制的热处理工艺，随后是拉拔加工延展。

- **钢液的炉外精炼**是把一般炼钢炉中要完成的精炼任务，如脱硫、脱氧、除气、去除非金属夹杂物、调整钢的成分和钢液温度等，炉外的“钢包”或者专用的容器中进行。
- 这样就把原来的炼钢工艺分成两步进行：第一，在一般炼钢炉中进行熔化和初炼，称为初炼炉；第二，在钢包或专用的精炼容器中进行精炼。
- 这些“钢包”或者专用的容器称为精炼炉。

4.5 相间析出与纳米结构



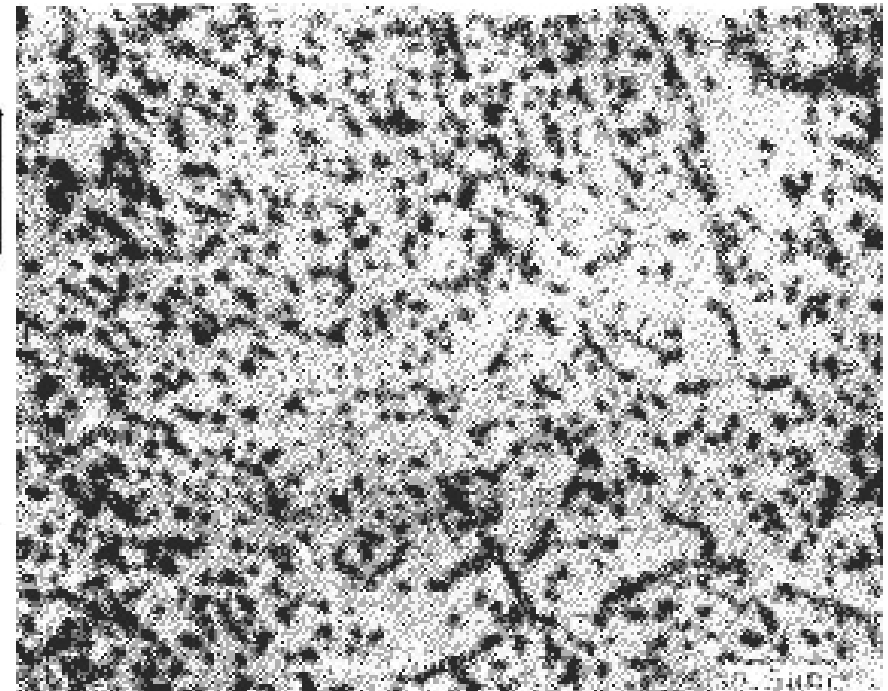
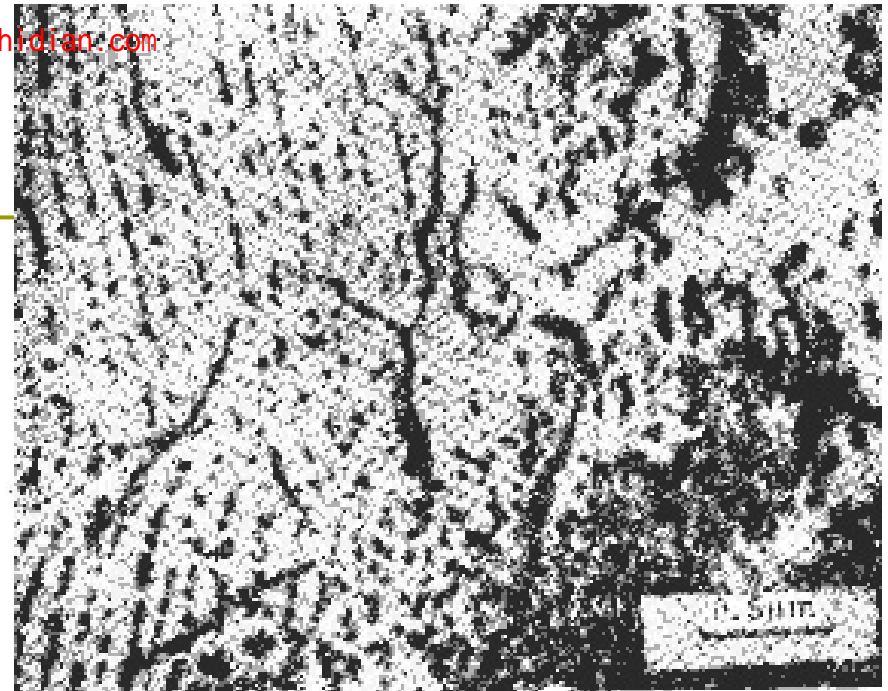
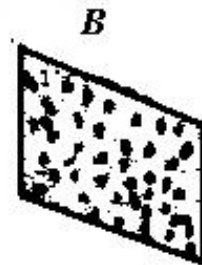
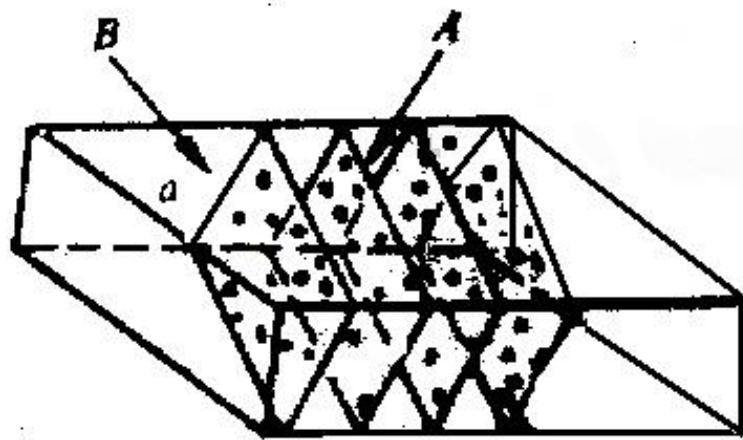


0.10%C-0.12%V钢中V (C, N) 相析出的典型形貌
a—0.0095%N; b—0.0257%N

4.5.1 析出产物形态

- **定义：**低碳合金钢中，含有强碳（氮）化物形成元素（V、Mo、W、Cr、Nb、Ti），冷却时可能首先发生碳化物的析出。由于析出是在 γ/α 相界面上，所以叫相间析出。
- **形态：**K呈极细颗粒状均匀成排分布（几纳米）
- **形态影响因素：**A化温度？ A化学成分、冷却条件
- **与F基体有位向关系：**如 $\{100\}_{\text{vc}} // (100)_{\alpha}$
 $\langle 110 \rangle_{\text{vc}} // \langle 100 \rangle_{\alpha}$

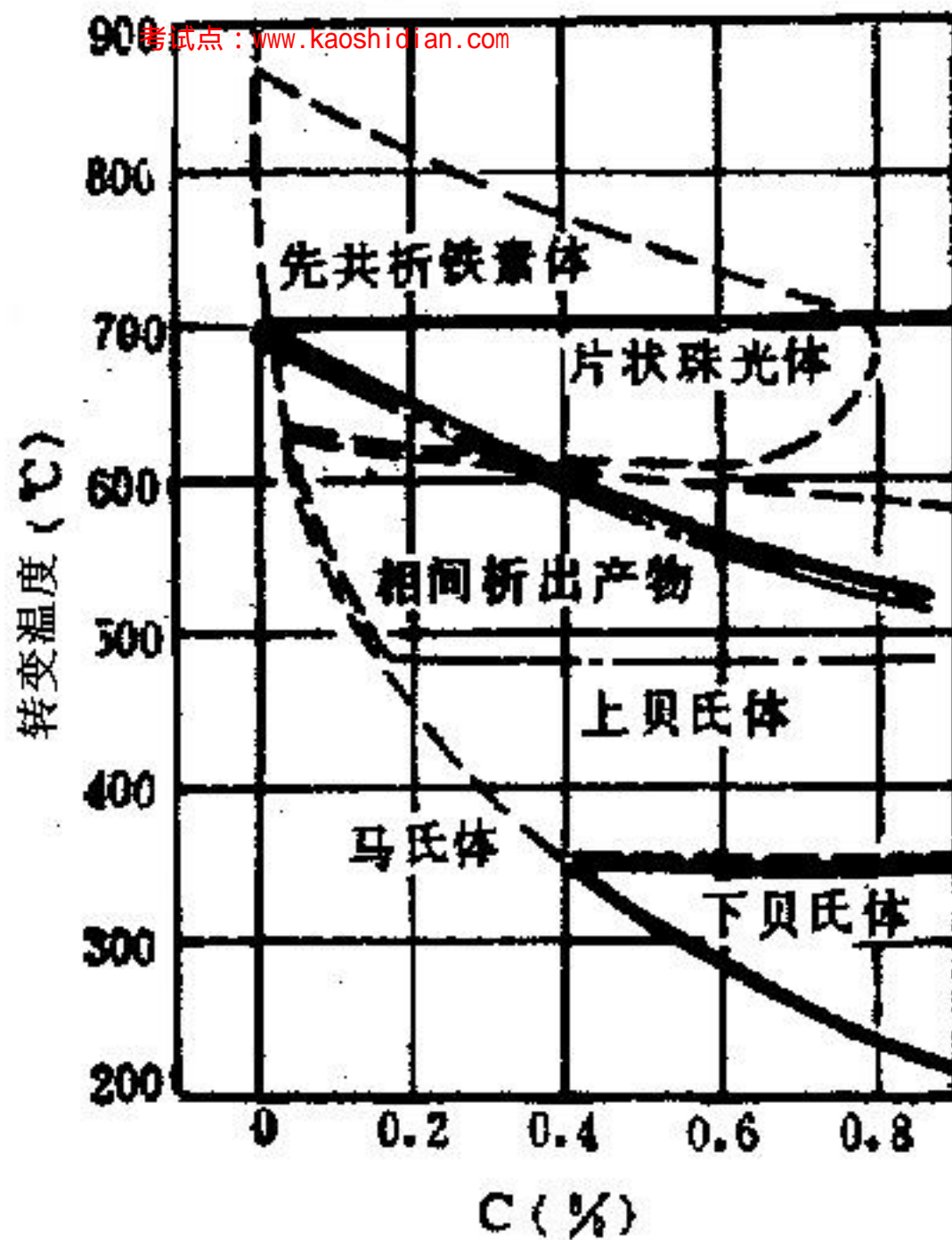
相间析出空间分布图



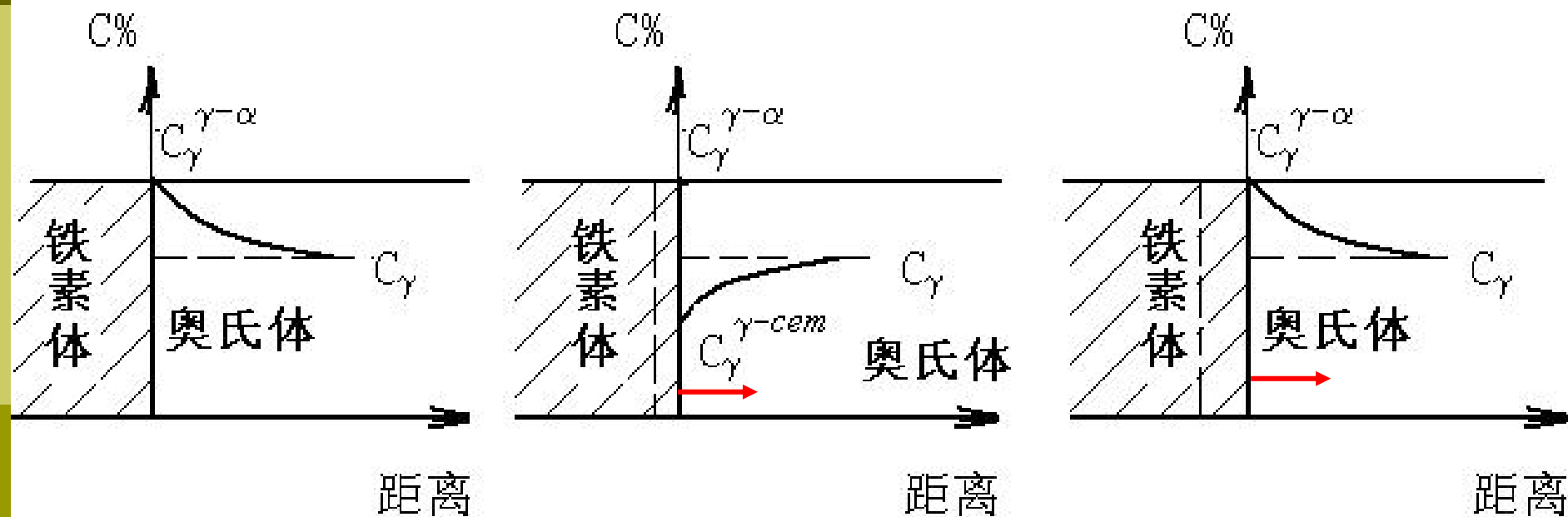
4.5.2 相间析出条件

- A化学成分
- 奥氏体化温度
- 温度:
 - C%低时, $800-450^{\circ}\text{C}$
 - C%高时, $520-450^{\circ}\text{C}$
- 连续冷却时取决于冷却速度

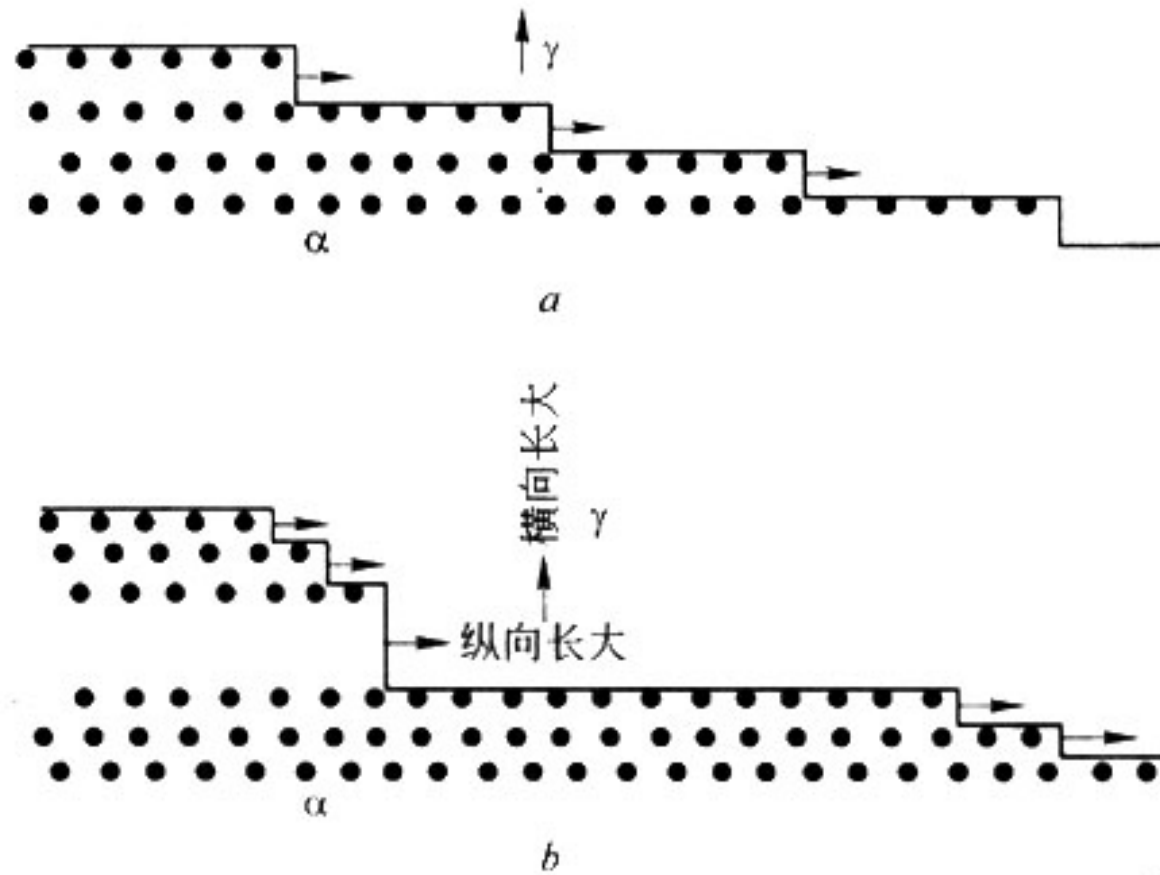
相变析出温度范围



4.5.3 相间析出机制



相间析出过程示意图



相间析出形核长大过程示意图

- 在 A_1 以下温度等温首先析出F；
- 在 γ/α 相界面上形成碳浓度 $C_{\gamma^{\gamma-\alpha}}$ ；
- 温度较低C原子很难作长距离扩散，在界面堆积达饱和；
- 析出K或氮化物；
- 界面浓度下降，F长大；
- 以上过程不断交替进行，形成K颗粒列状排列。

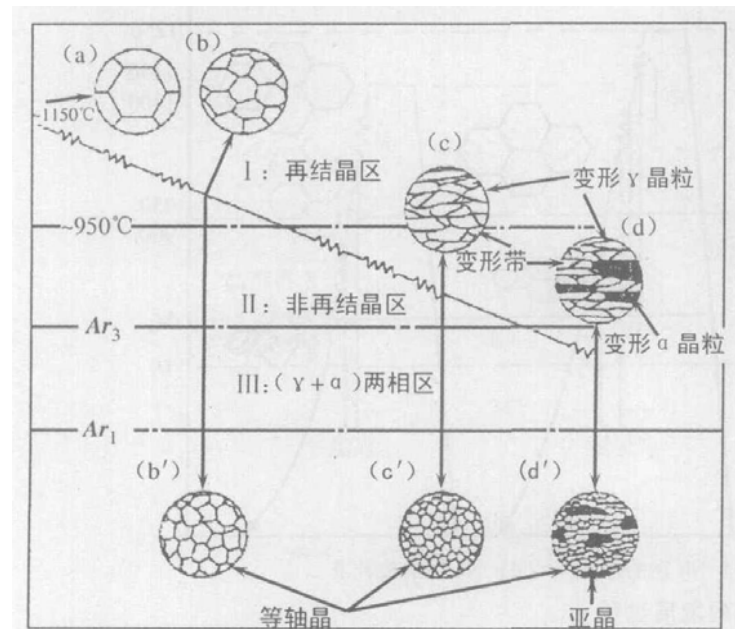
4.5.4 纳米相的一般析出及影响因素（自学）

作业

课后习题1、6、11

控轧控冷技术

- 控轧控冷技术的基本原理就是控制热轧条件，经过相变过程在奥氏体(γ)的基体上，形成高密度的铁素体(α)晶核，从而在相变后，达到细化钢材的组织结构。



控轧控冷工艺各个阶段的显微结构变化



第五章

马氏体与钢在冷却时的低温转变

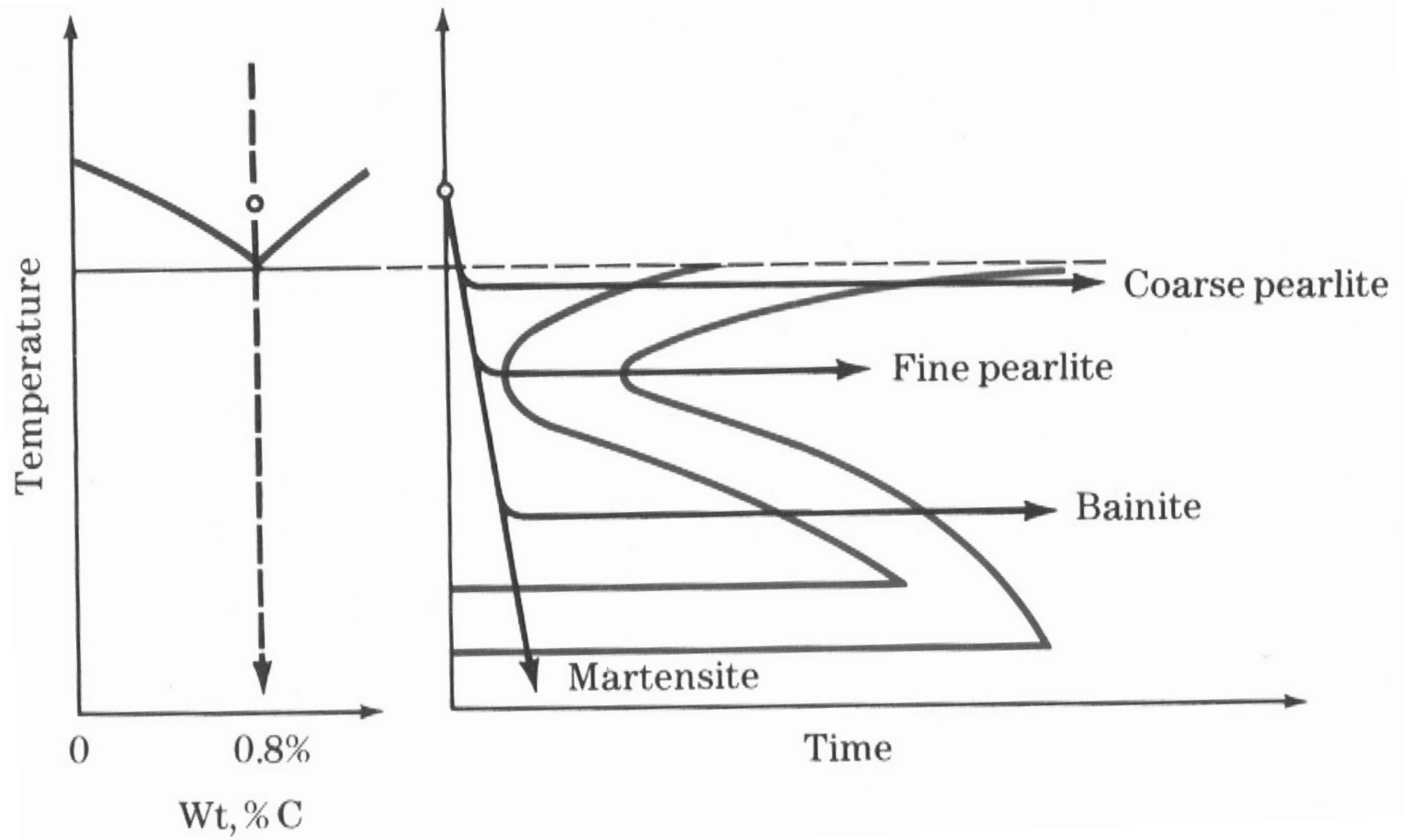
(Martensite in steel and the low temperature transformation)

主要内容

- M转变的晶体学
- M的组织形态*
- M转变的特点*
- M转变热力学、动力学*
- M转变机制
- M的性能与影响因素*

概述

- M转变是钢件热处理强化的主要手段，是通过淬火实现
- 化学成分不同，性能有极大差异
 - 低碳钢：M有较高强度和韧性
 - 高碳钢：硬度很高，塑性韧性极低
- 性能与组织形态有密切关系



5.1 M的晶体学

5.1.1 马氏体相变与马氏体的定义

马氏体相变—替换原子无扩散切变（原子沿相界面作协作运动）使其形状改变的相变。

马氏体—原子经无扩散切变的不变平面应变的晶格改组，得到的与母相具有严格晶体学关系和惯习面的含有高密度位错、层错或孪晶等晶体缺陷的组织。



徐祖耀（1921— ），长期从事材料科学的基础理论及应用研究，在马氏体相变、贝氏体相变、材料热力学和形状记忆材料等研究领域，获得了一系列国际领先水平的成果，是国际著名的材料科学专家。

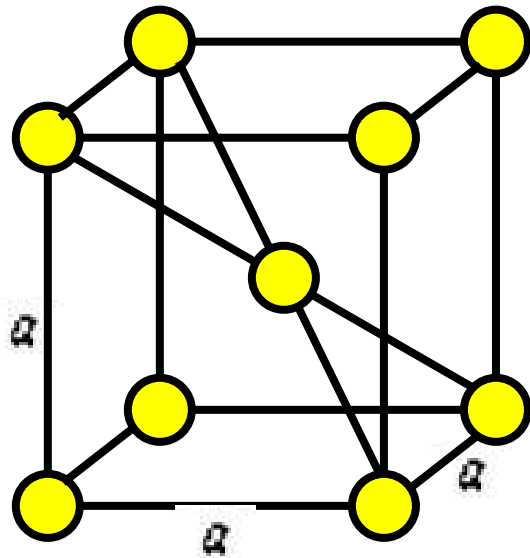
马氏体——冷却时**马氏体相变**的产物

Fe-C合金M，是碳在 α -Fe中的过饱和固溶体

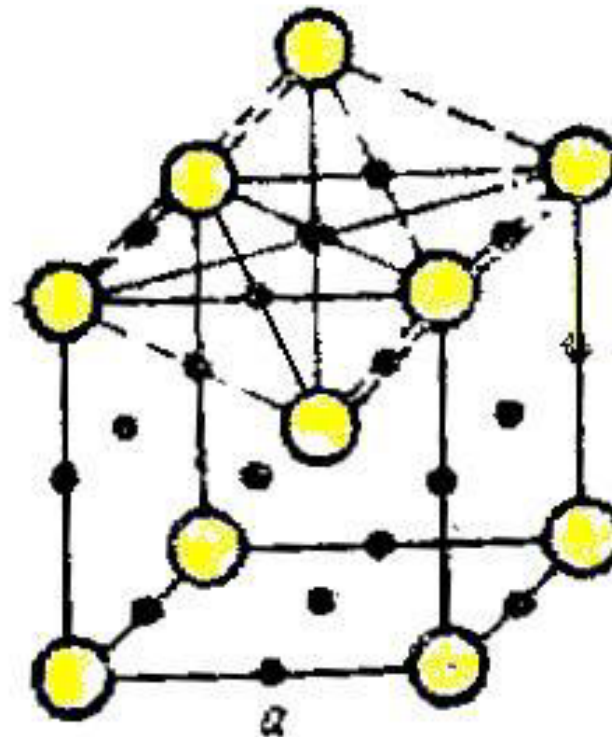
5.1.2 M的晶体结构

□ M的晶体结构:

Fe-C合金M是C在 α -Fe中的过饱和固溶体。
具有体心正方或体心立方点阵。



α -Fe点阵结构



M点阵结构



M的点阵常数与钢中含C量有关:

$$c=a_0+\alpha[\%C] \quad a=a_0-\beta [\%C] \quad c/a=1+\gamma [\%C]$$

$$a_0=2.861\text{\AA}$$

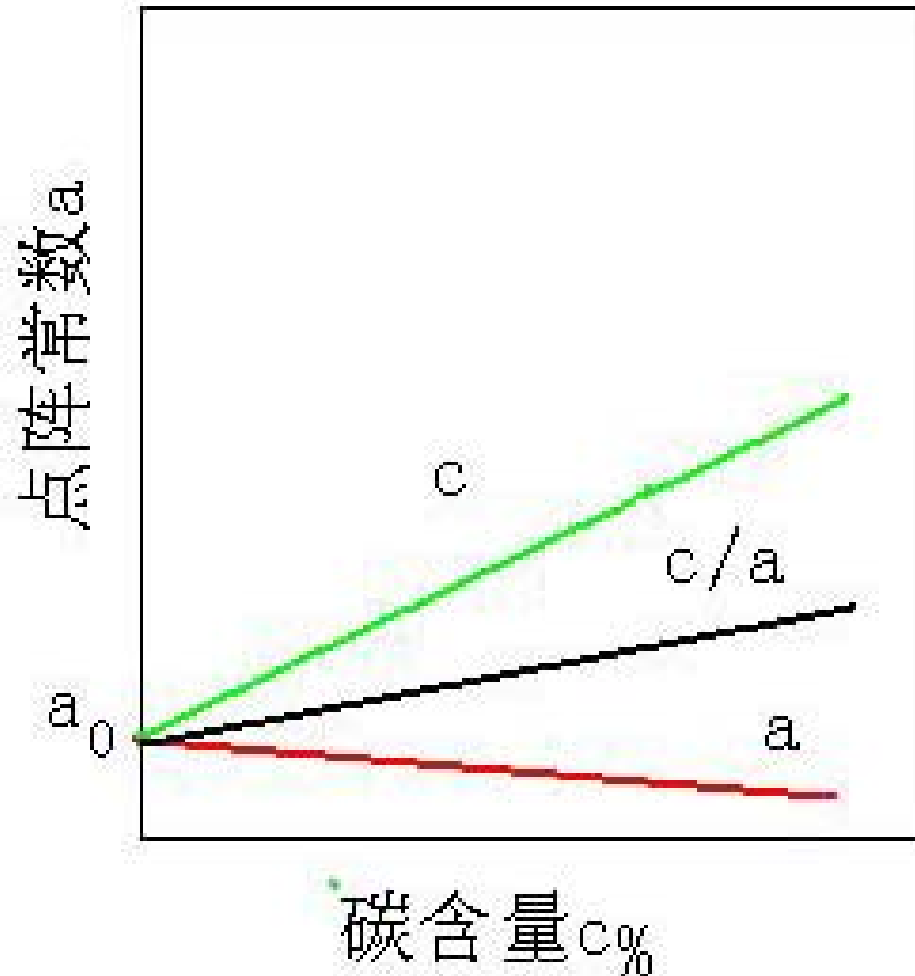
$$\alpha=0.116\pm 0.002 \quad \beta =0.113\pm 0.002 \quad \gamma=0.046\pm 0.001$$

正方度 c/a : 正方结构中 c 轴与 a 的比值

体心立方:

$$c/a=1$$

M的正方度与碳含量有关，总是大于1



5.1.3 M的位向关系

与珠光体转变类似，M与母相也存在位向关系，并且与合金成分有关

1) K—S关系:

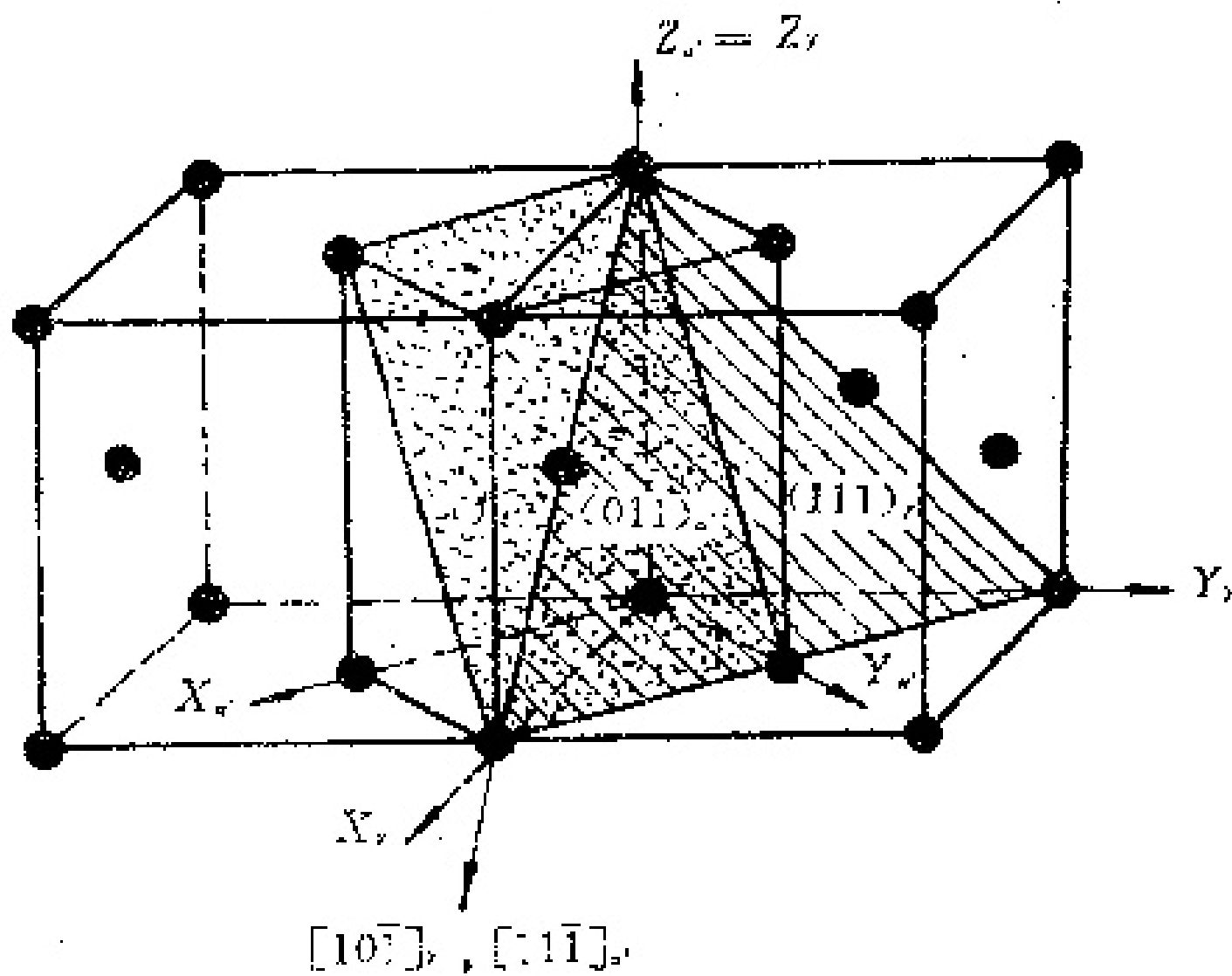
$$\{110\}_{\alpha'} \parallel \{111\}_{\gamma}, \quad \langle 111 \rangle_{\alpha'} \parallel \langle 110 \rangle_{\gamma}$$

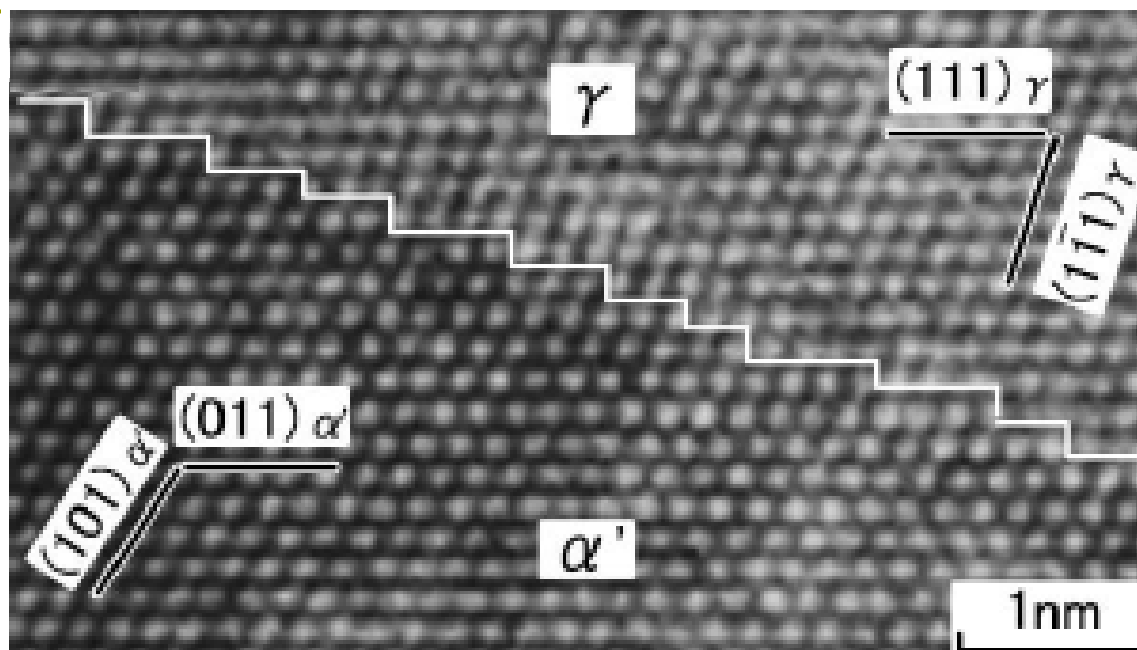
2) 西山关系:

$$\{110\}_{\alpha'} \parallel \{111\}_{\gamma}, \quad \langle 110 \rangle_{\alpha'} \parallel \langle 211 \rangle_{\gamma}$$

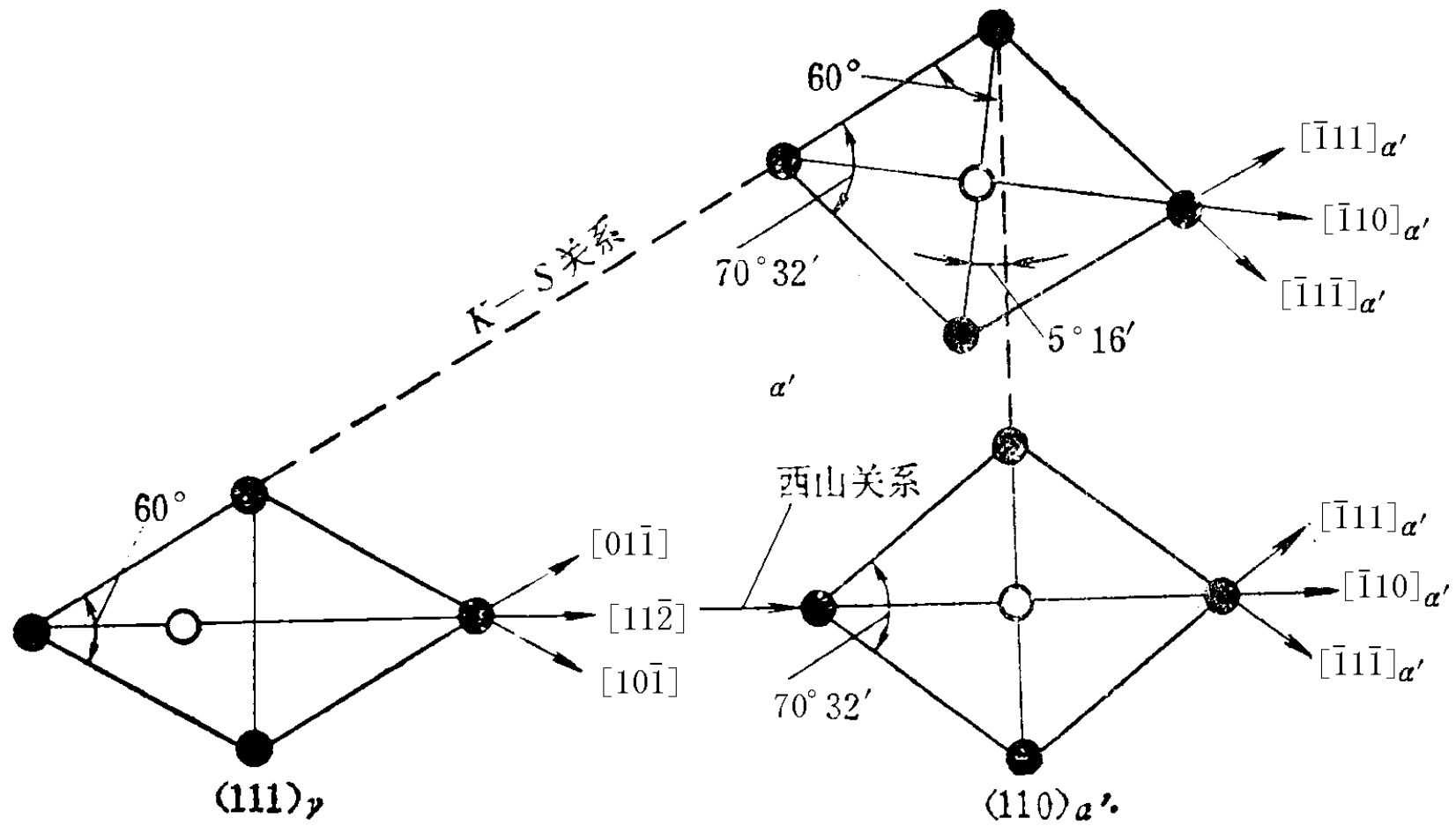
3) G—T关系:

$$\begin{aligned} \{111\}_{\gamma} &\parallel \{110\}_{\alpha'}, \quad \text{差} 1^\circ \\ \langle 110 \rangle_{\gamma} &\parallel \langle 111 \rangle_{\alpha'}, \quad \text{差} 2^\circ \end{aligned}$$

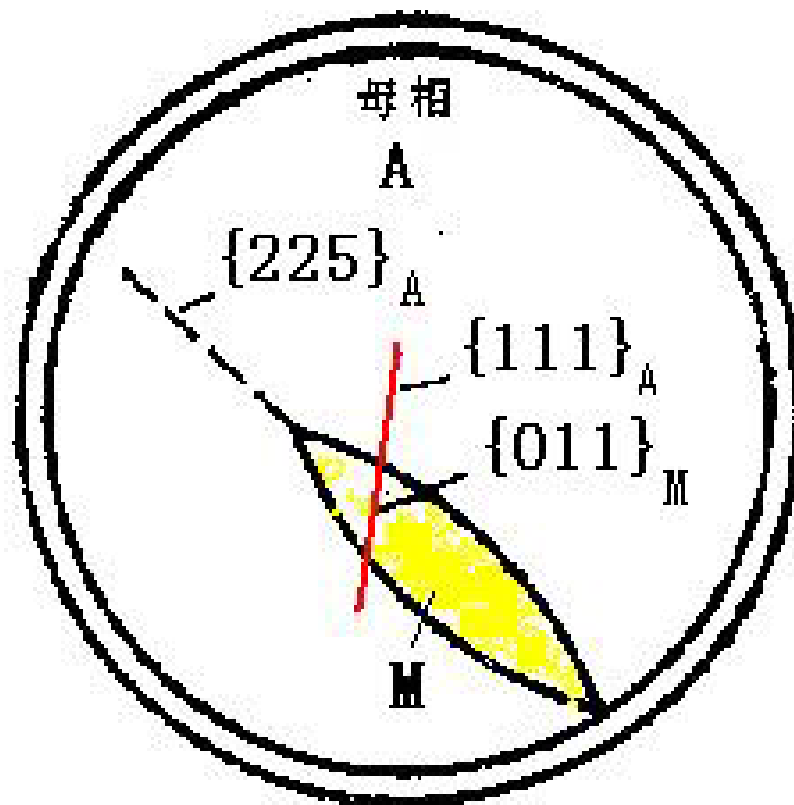




高分辨透射电子显微镜照片直观地看到K—S关系
 $(111)\gamma \parallel (011)\alpha'$; $[-101]\gamma \parallel [-1-11]\alpha'$



5.1.4 M的惯习面



$(111)_\gamma$

$(225)_\gamma$

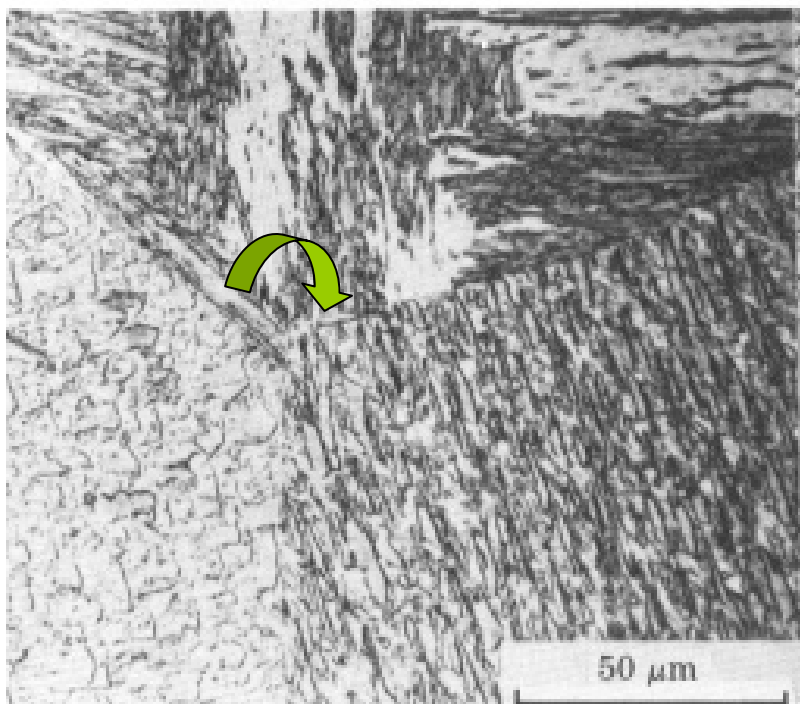
$(259)_\gamma$

M板条或片总是平行于母相A某个晶面

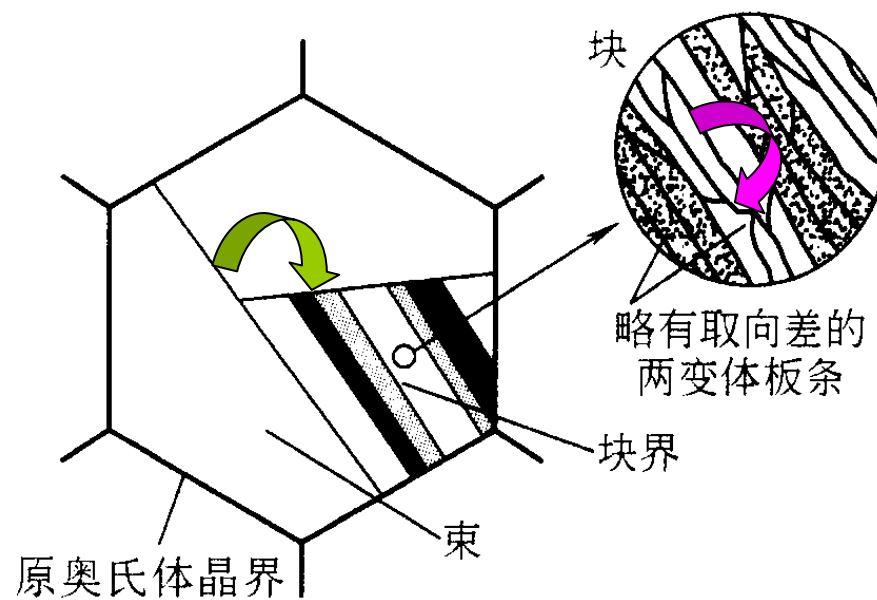
5.2 马氏体的组织形态

- 钢中马氏体根据成分（含碳量）和冷却条件呈现不同的形态
- 按照亚结构分为位错型马氏体、孪晶马氏体
- 根据形态分为板条马氏体、针片状马氏体、蝶状马氏体、薄板状马氏体、薄片状马氏体

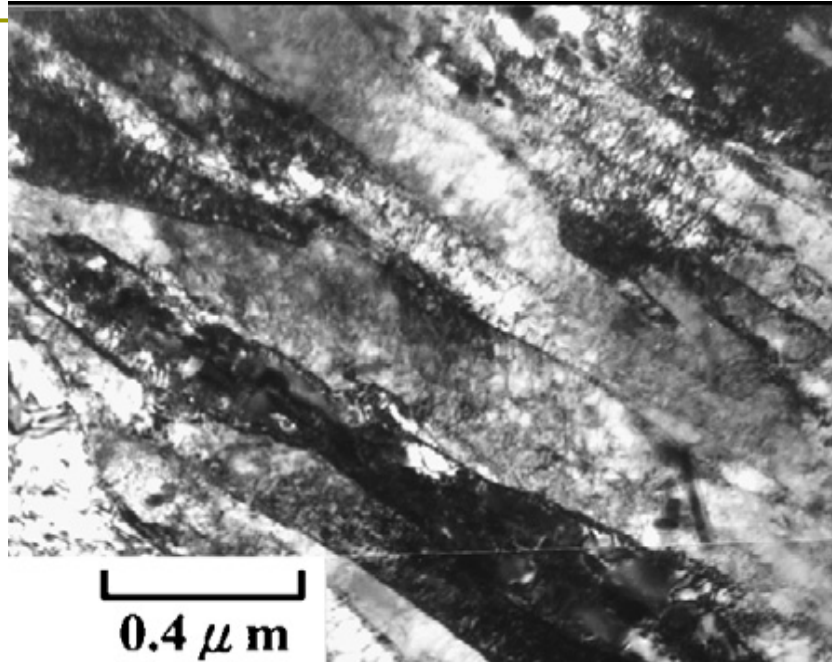
1、板条状（Lath）马氏体



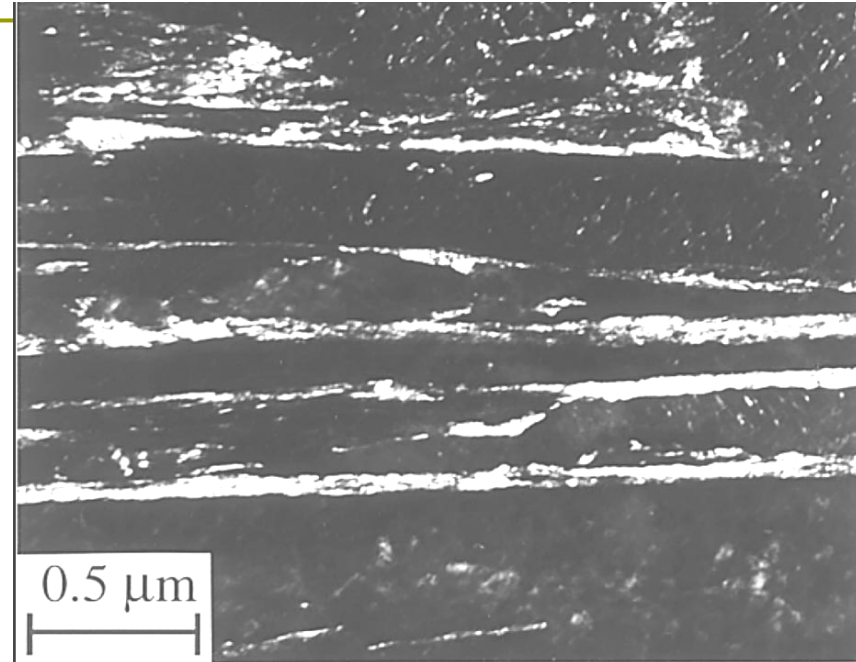
板条马氏体金相组织照片



马氏体板条组织结构示意图



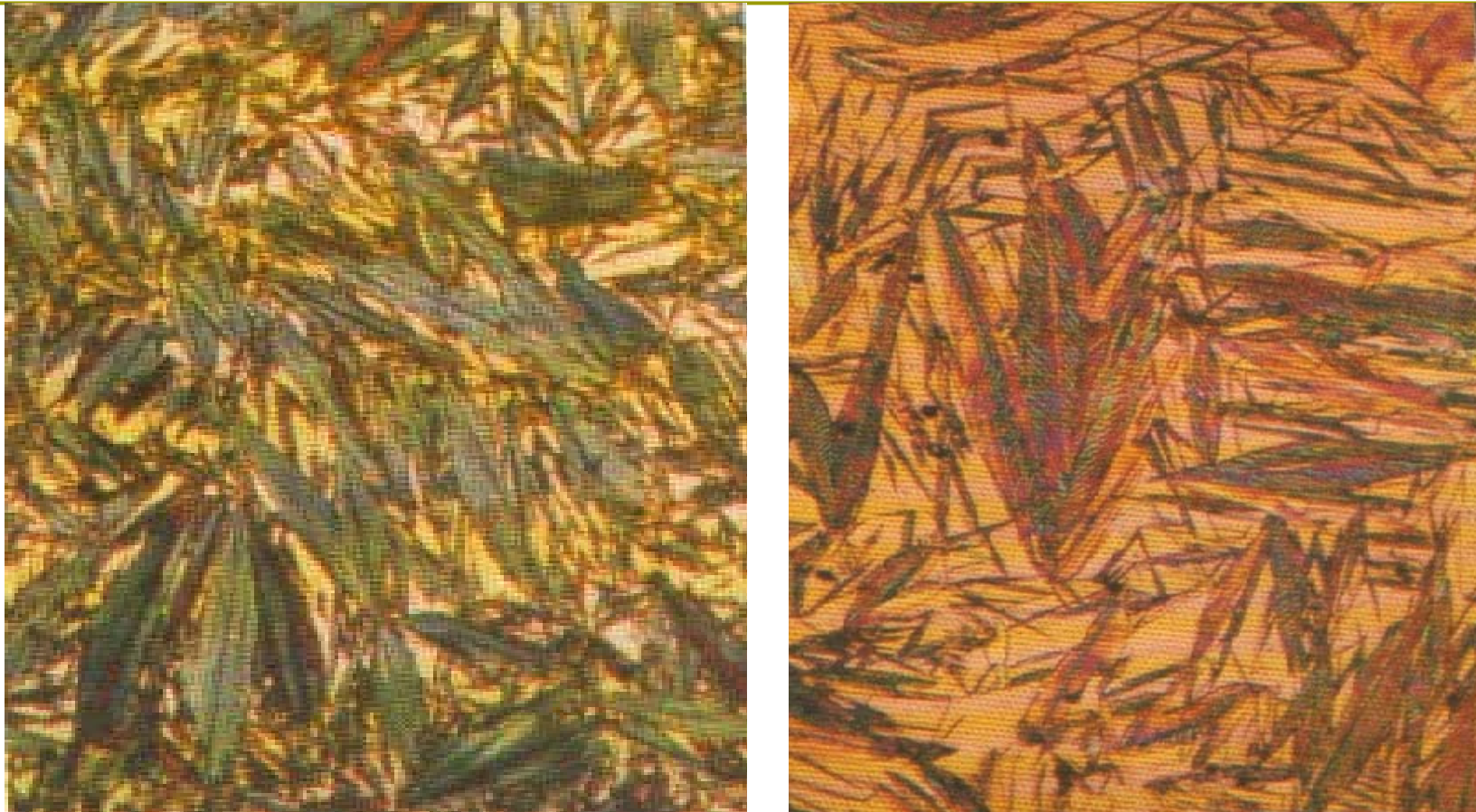
AISI440C不锈钢
板条马氏体中位错亚结构



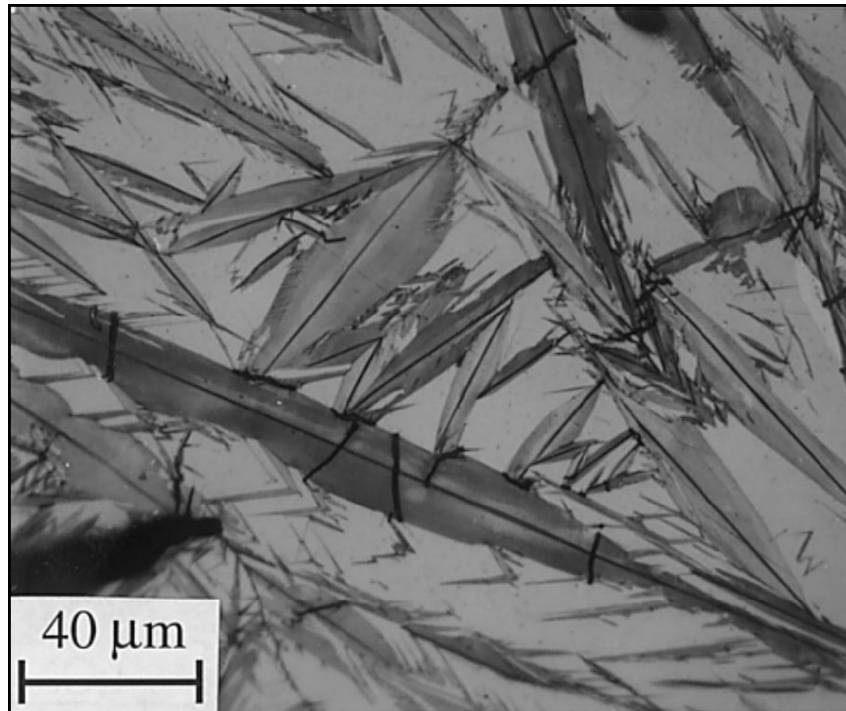
板条马氏体之间的残余奥氏体
(白亮部分)

- 一般存在于低、中碳钢和不锈钢中
- 亚结构：位错，故又称为位错马氏体
- 惯习面 $\{111\}_\gamma$ ，位向关系符合K-S关系

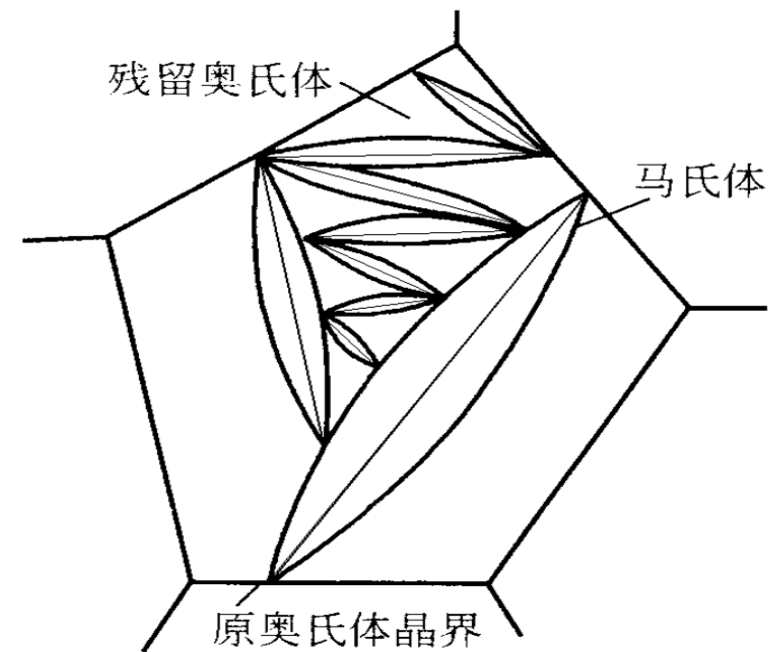
2、针状（透镜片状Lenticular）马氏体



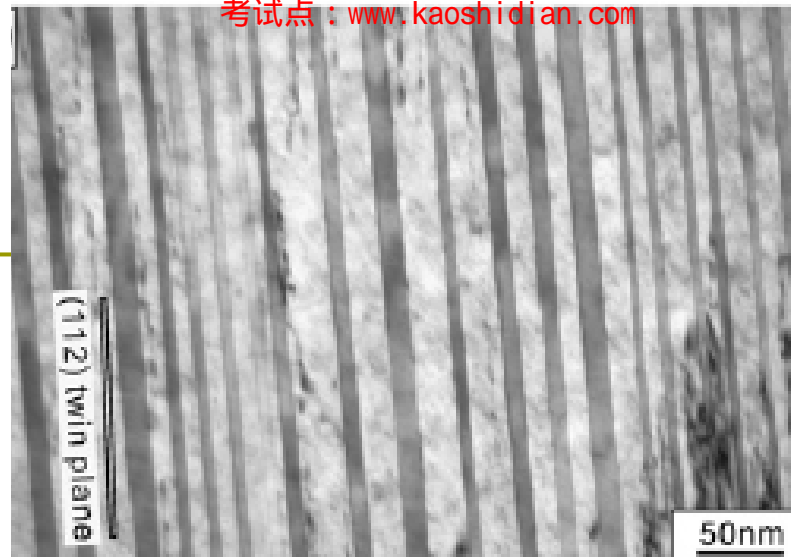
Fe-24Ni-0.8C针状马氏体 ×300



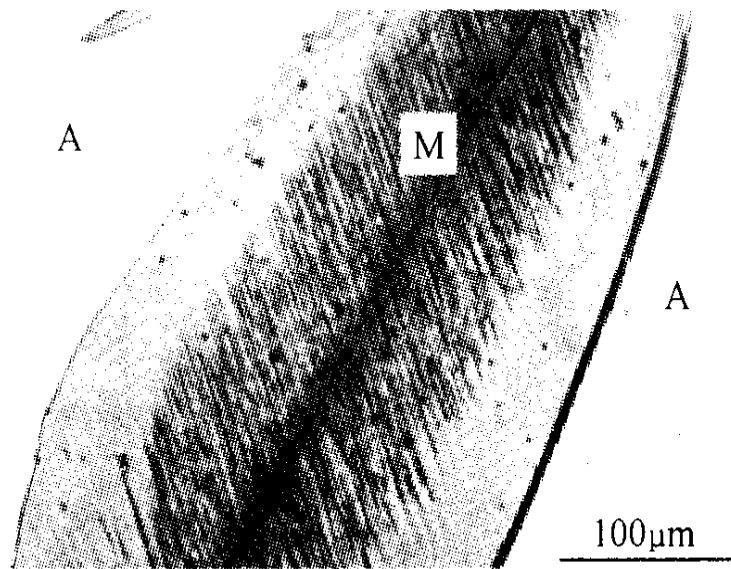
Fe-1.86%C合金中的针状马氏体



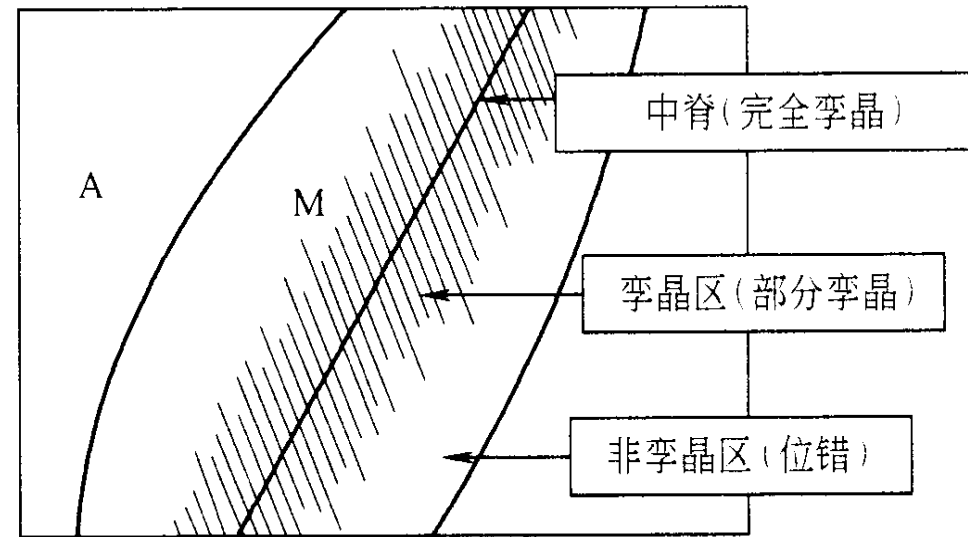
透镜片状马氏体示意图



中脊面附近孪
晶密度最高



a)

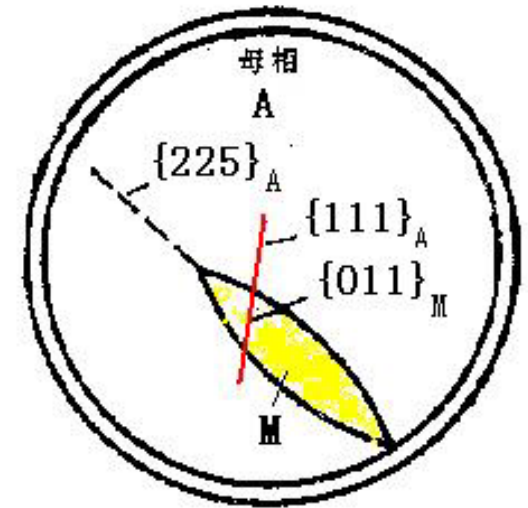


b)

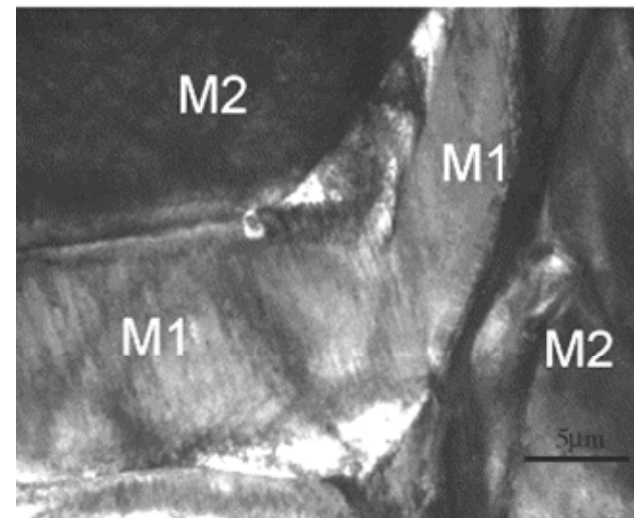
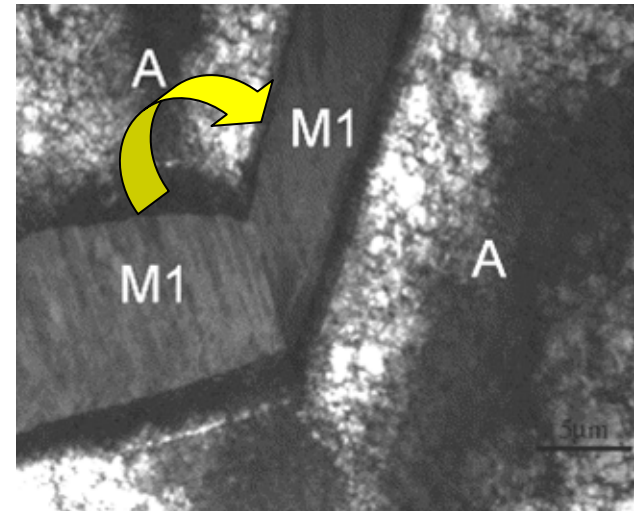
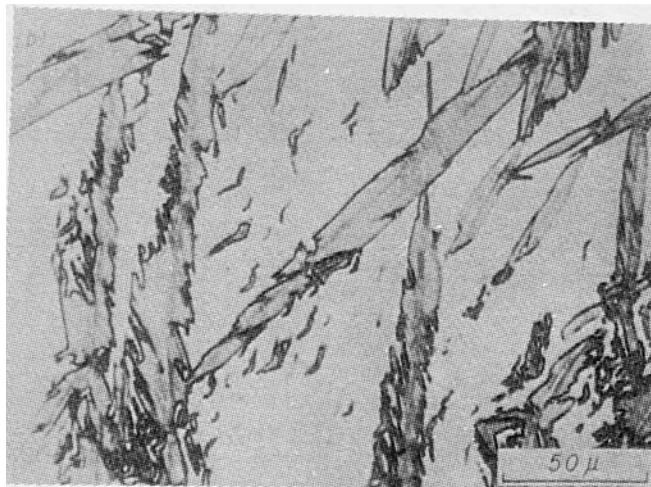
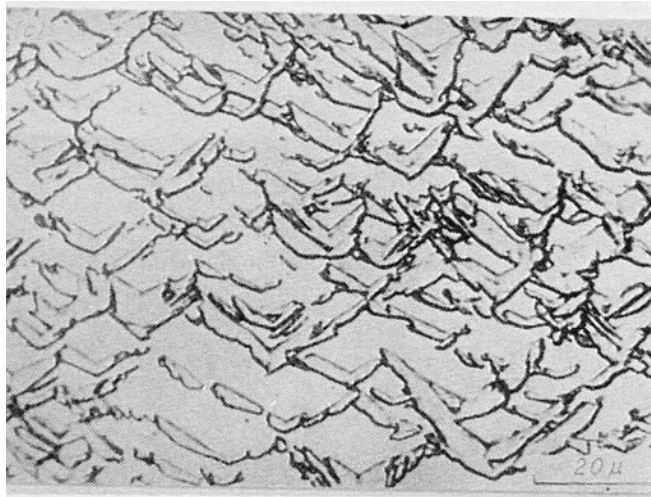
- 一般存在于中、高碳钢、Fe-Ni合金中
- 亚结构: 孪晶, 故又称为孪晶马氏体
- 惯习面: 中脊面
- 针状马氏体的惯习面与形成温度有关:

温度较高时为 $\{225\}_\gamma$, 位向关系符合K-S关系

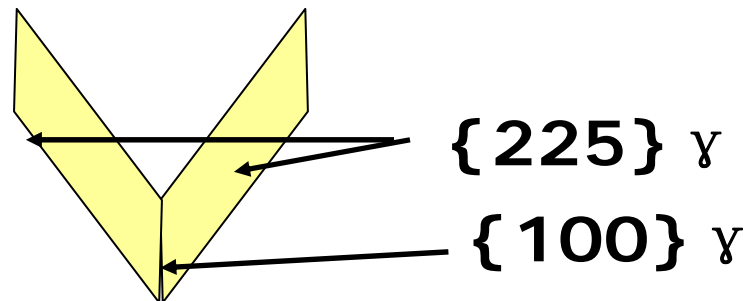
温度较低时为 $\{259\}_\gamma$, 位向关系符合西山关系



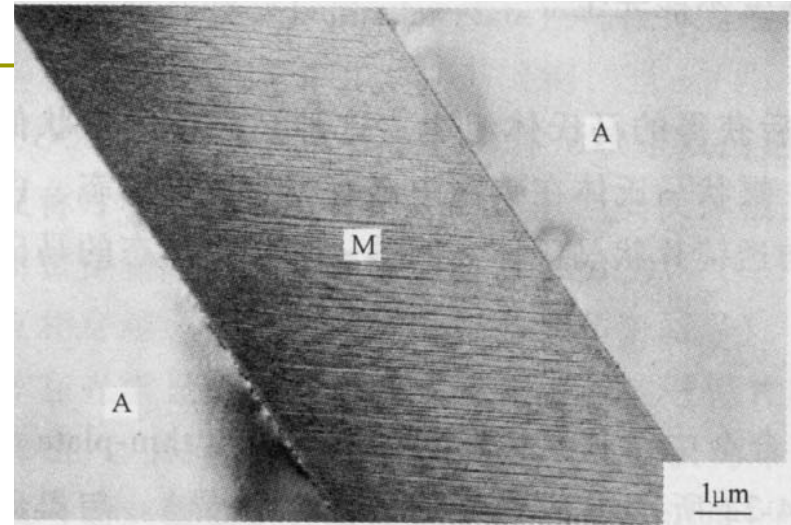
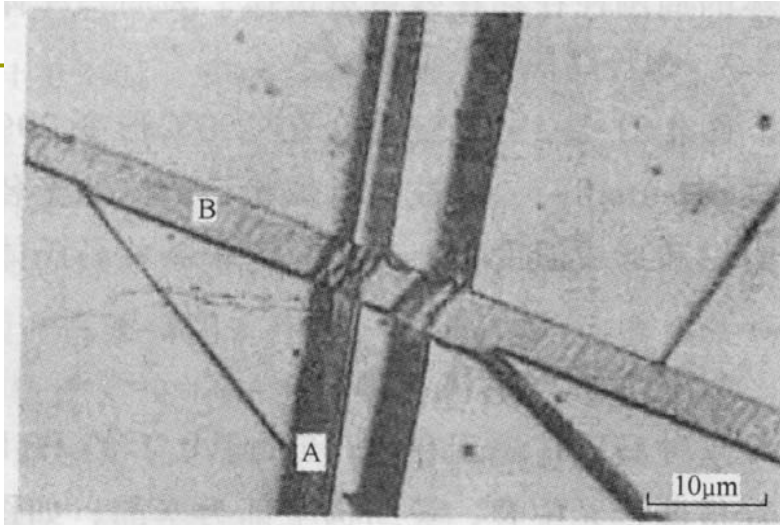
3、蝶状（Butterfly）马氏体



- 存在于Fe-Ni合金或Fe-Ni-C合金中
- 形成温度在板条和透镜马氏体形成温度之间
- 位向关系符合K-S关系
- 亚结构：以位错为主，有少量孪晶
- 惯习面：蝶状的两翼为 $\{225\}_{\gamma}$ ，两翼的结合面 $\{100\}_{\gamma}$



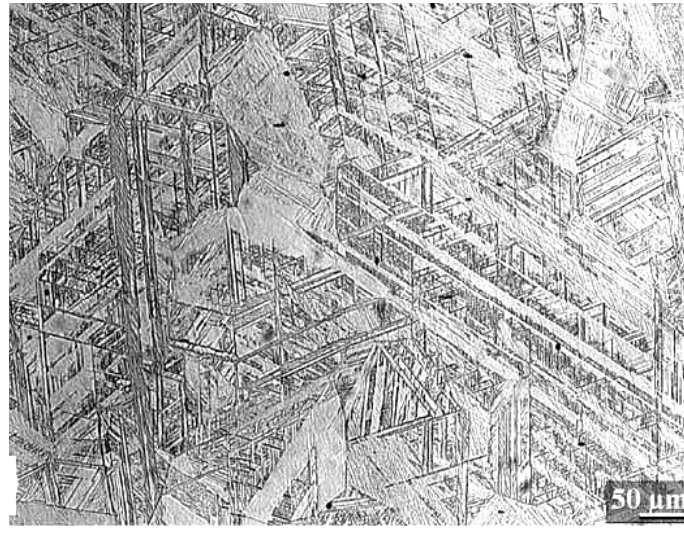
4、薄板状 (Plate) 马氏体



Fe-Ni-C合金薄片马氏体组织

- 一般出现在 M_s 为 -100°C 以下的Fe-Ni-C合金中
- 内部亚结构: 孪晶
- 惯习面: $\{259\}_{\gamma}$
- 位向关系: K-S关系

5、薄片马氏体 (ϵ' -马氏体)



- 出现在层错能低的Fe-Mn、Fe-Mn-C和Fe-Cr-Ni合金中
- 晶体结构: 密排六方结构
- 内部亚结构: 层错
- 惯习面: $\{111\}_{\gamma}$
- 位向关系: $\{111\}_{\gamma} // \{0001\}_{\epsilon'}$, $\langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 1120 \rangle_{\epsilon'}$
- ϵ' -马氏体沿着 $\{111\}_{\gamma}$ 呈魏氏组织分布

-
- 马氏体因成分和转变温度不同而形态各异，其中钢中最常见的是板条状马氏体和片状马氏体。

5.2.2 影响M形态和亚结构的因素

- 1、化学成分
- 2、马氏体形成温度 (M_s)
- 3、奥氏体的层错能
- 4、奥氏体的强度

1、化学成分

□ 碳含量是影响M形态的主要因素

$C < 0.3\%$ ，板条M

$C < 1.0\%$ ，透镜片状M

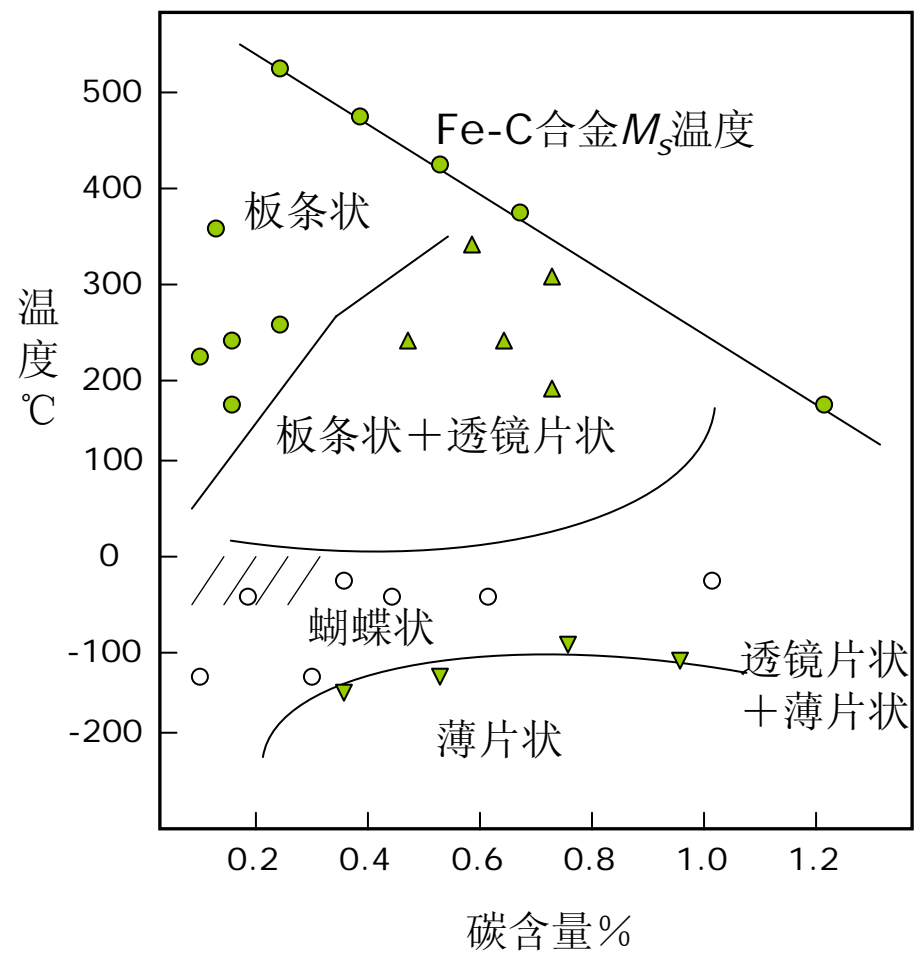
$C = 0.3 \sim 1.0\%$ ，板条和片状的混合结构

□ 合金元素

缩小 γ 区的元素利于形成板条M

扩大 γ 区的元素利于形成片状M

降低 γ 层错能的元素利于形成 ϵ' -M



Fe-Ni-C合金马氏体形貌与碳含量和转变温度的关系

2、 M_s 的影响

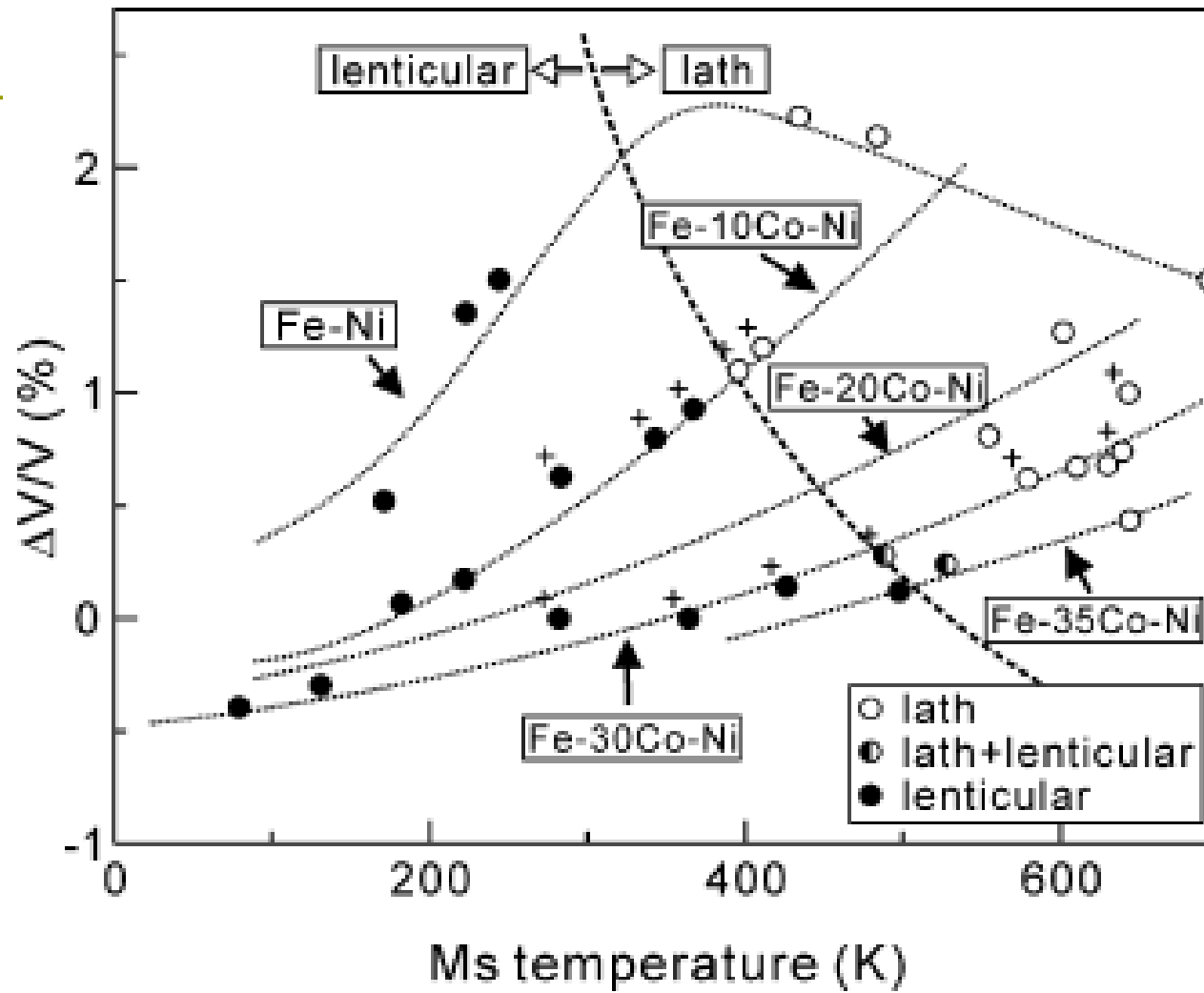
□ 随着 M_s 下降

马氏体形态转化顺序：

板条 \Rightarrow 蝶状 \Rightarrow 透镜片状 \Rightarrow 薄片状

亚结构的转化顺序：

位错亚结构 \Rightarrow 孪晶亚结构



Fe-Ni-Co合金马氏体形态和转变量与 M_s 点的关系

3、奥氏体的层错能

层错能低时，易于形成薄板状 ε' -M，层错能越低，越趋于形成位错板条M

4、奥氏体的强度

对Fe-Ni系列合金研究表明， σ_s 小于196MPa时，形成惯习面为 $\{111\}$ γ 的板条马氏体或惯习面为 $\{225\}$ γ 的透镜片状马氏体， σ_s 大于196MPa时，形成惯习面为 $\{259\}$ γ 的透镜片状马氏体。

□ 综上，影响M形态的主要因素是C%、Ms

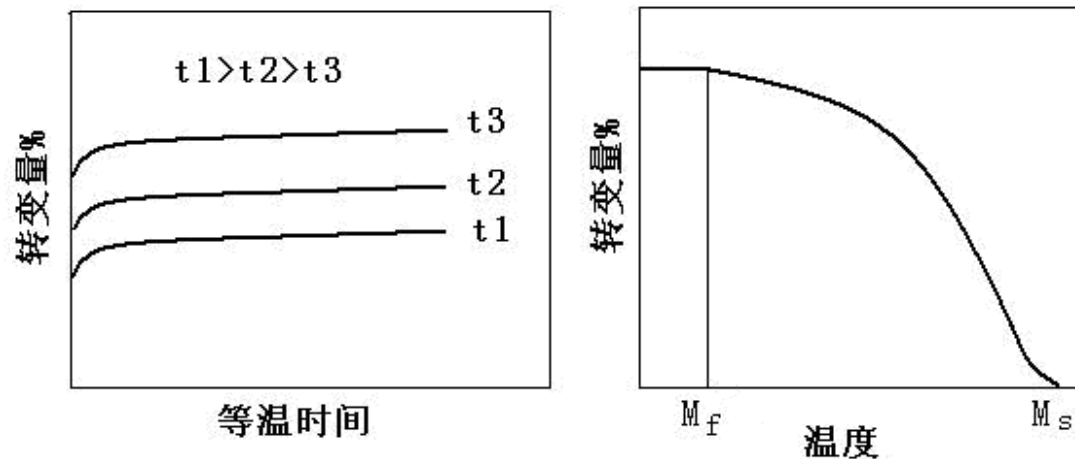
5.3 马氏体相变特点

- 非恒温性与不完全性
- 基体原子的无扩散性*
- 表面浮凸与界面共格*
- 马氏体可以发生可逆性转变

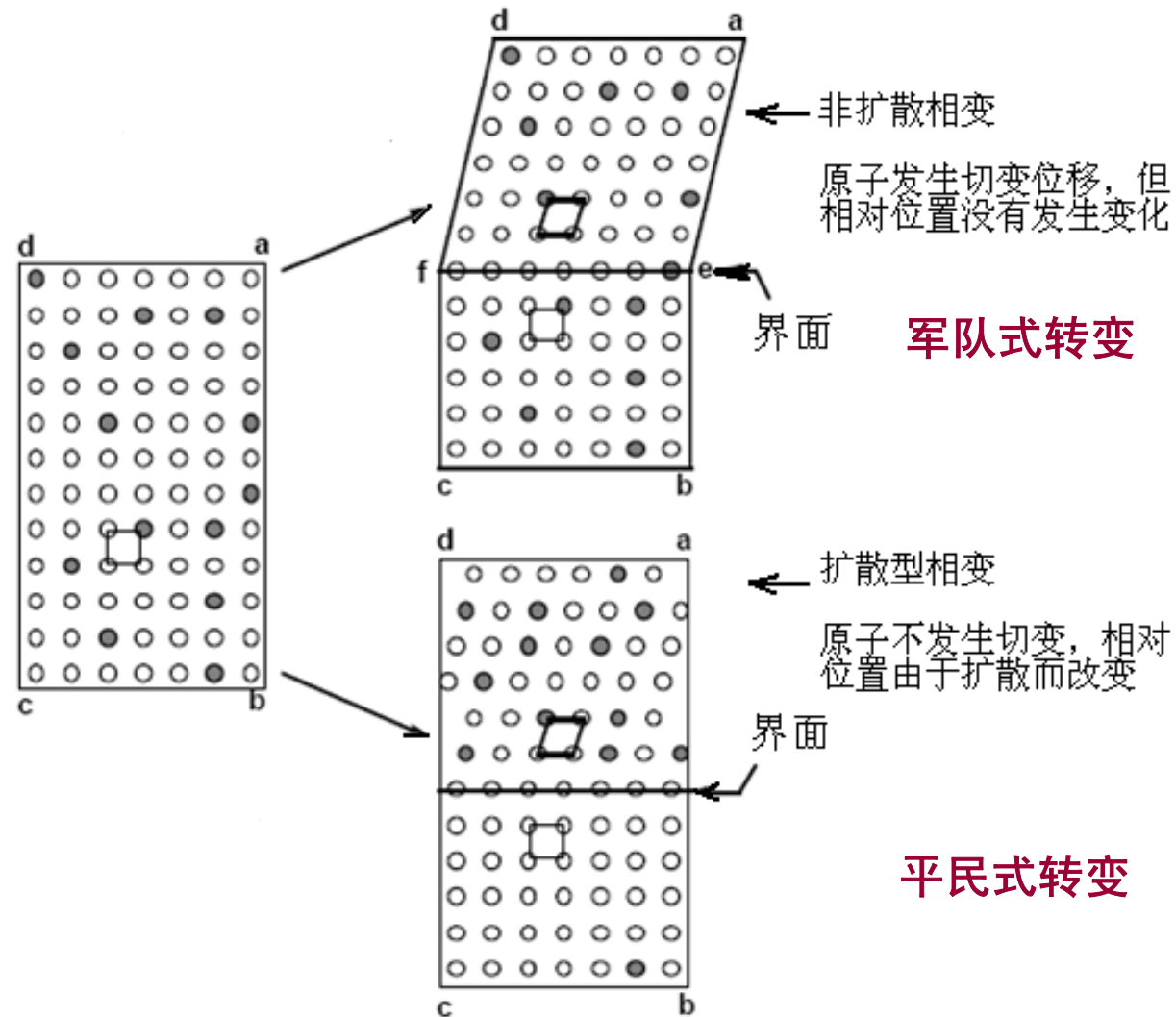
5.3.1 非恒温性与不完全性

?

1. 马氏体转变无孕育期，在一定温度下转变不能进行到底。
2. 马氏体转变有转变开始和转变终了温度。
3. 有些 M_s 在 0°C 以下的合金，可能爆发形成，有些可能等温形成，但不能转变完全。

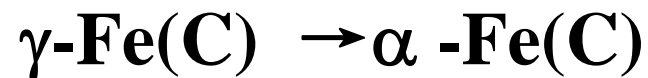


5.3.2 基体原子的无扩散性



实验证据

- 碳钢中M转变前后C的浓度无变化，A和M的成分一致，仅发生晶格改组：均匀切变



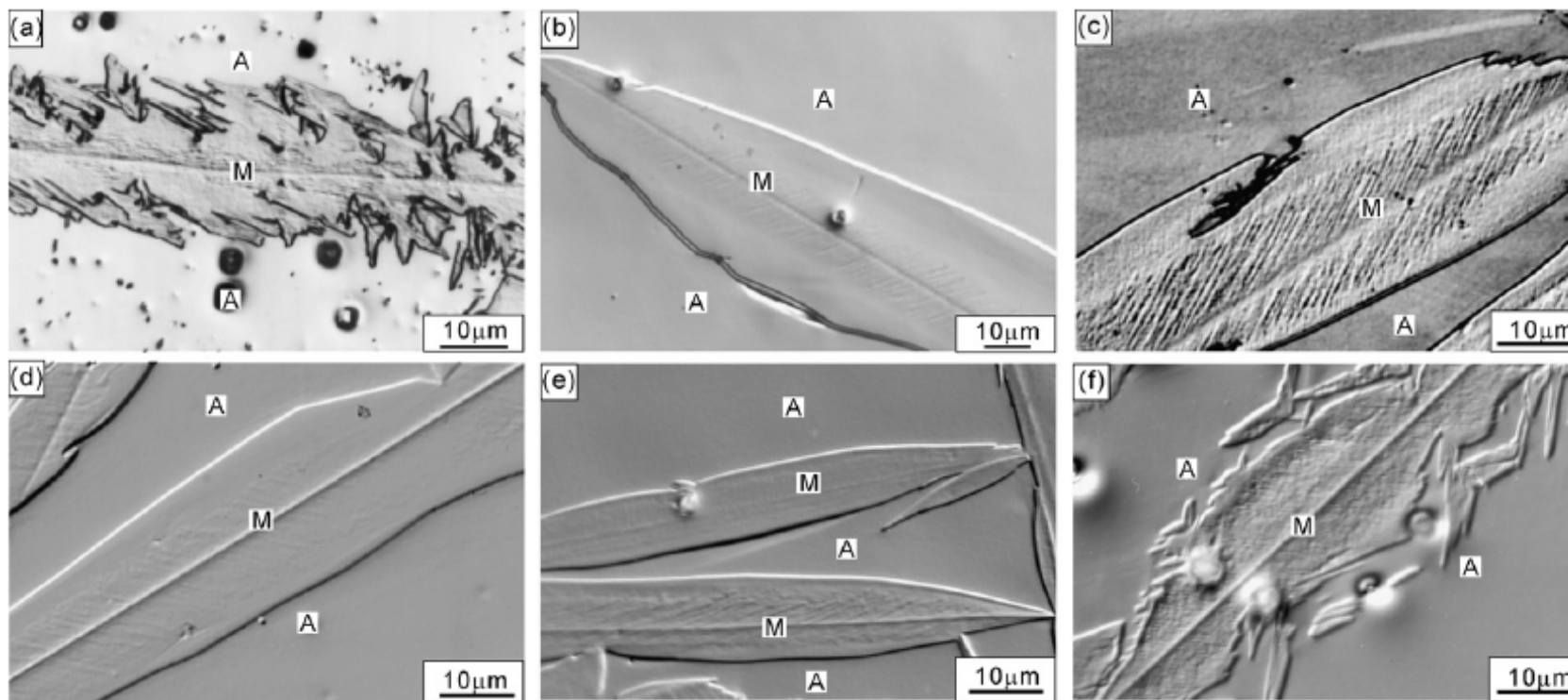
fcc

bcc

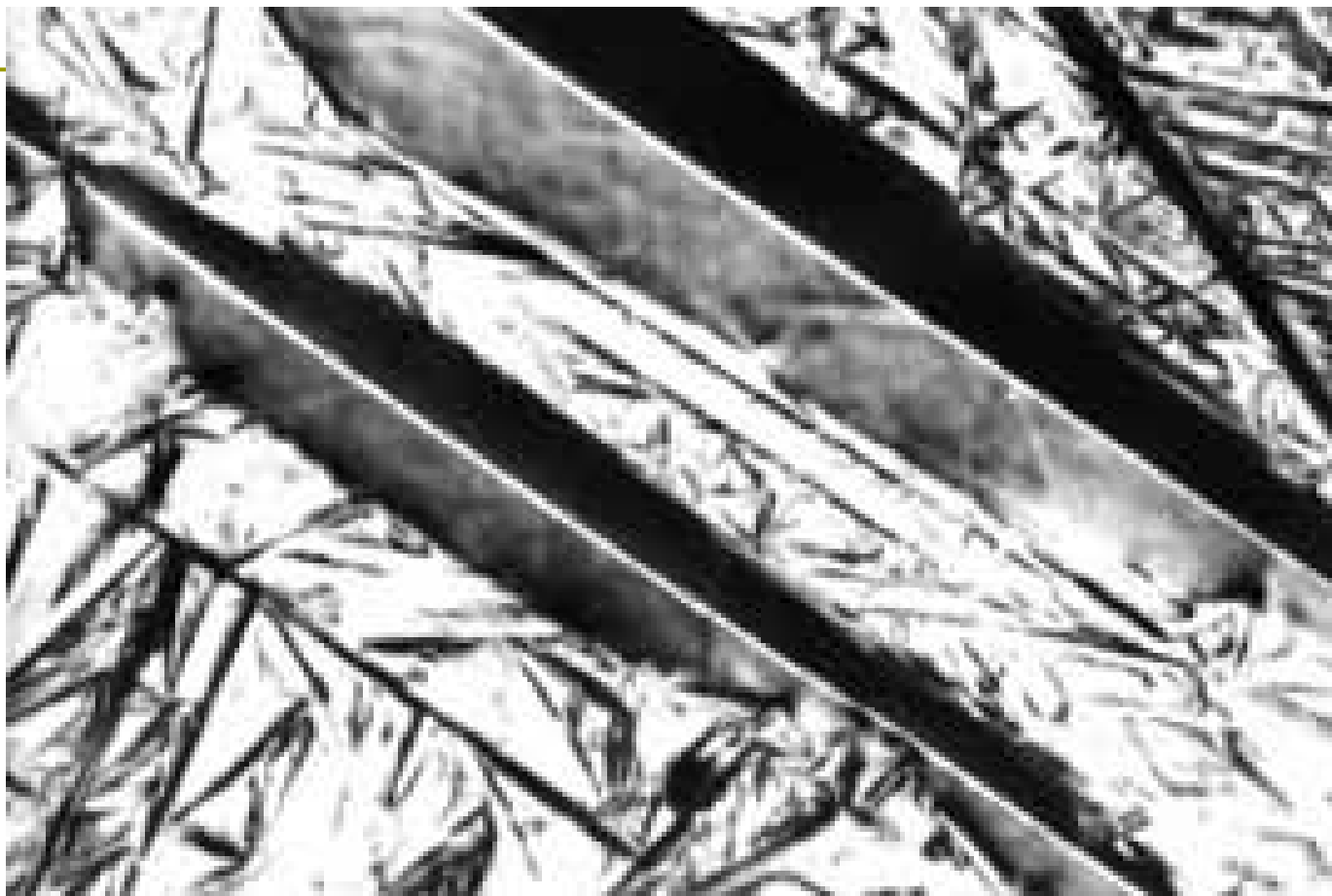
- M转变可在相当低的温度范围进行，并且转变速度极快。

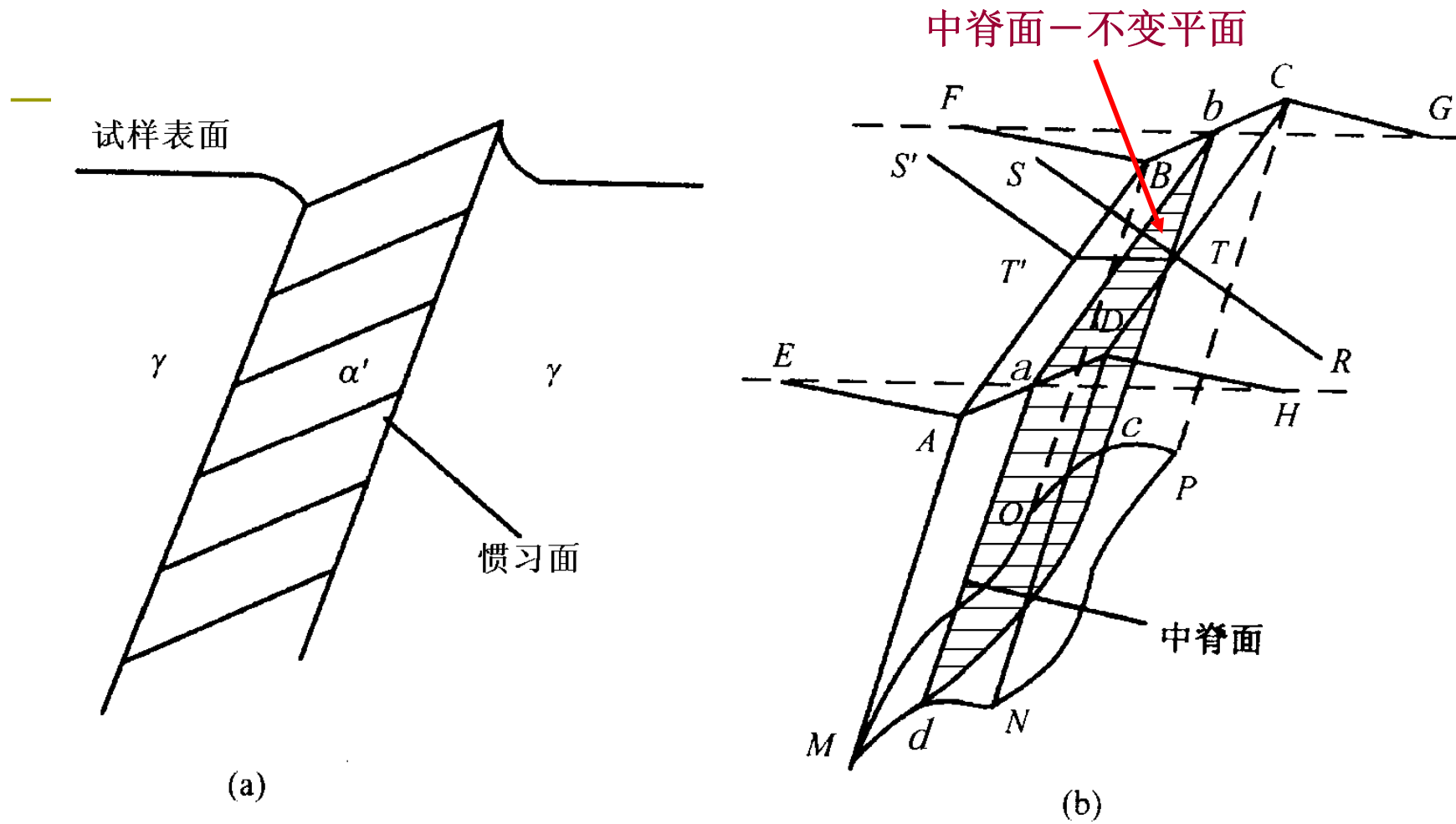
如：在-20~-196° C，每片M形成时间为 $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-7}$ s

5.3.3 表面浮凸与界面共格

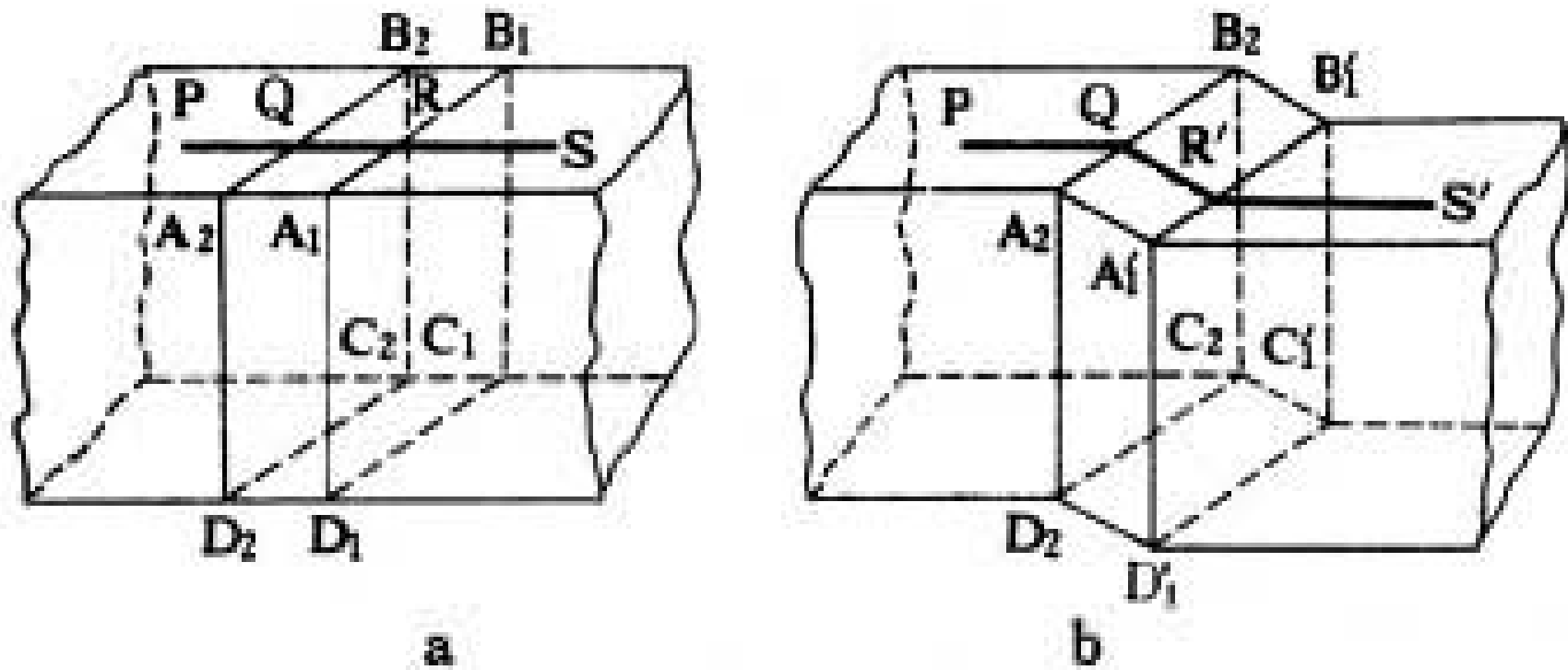


Fe-Ni-Co合金中的片状马氏体光学照片





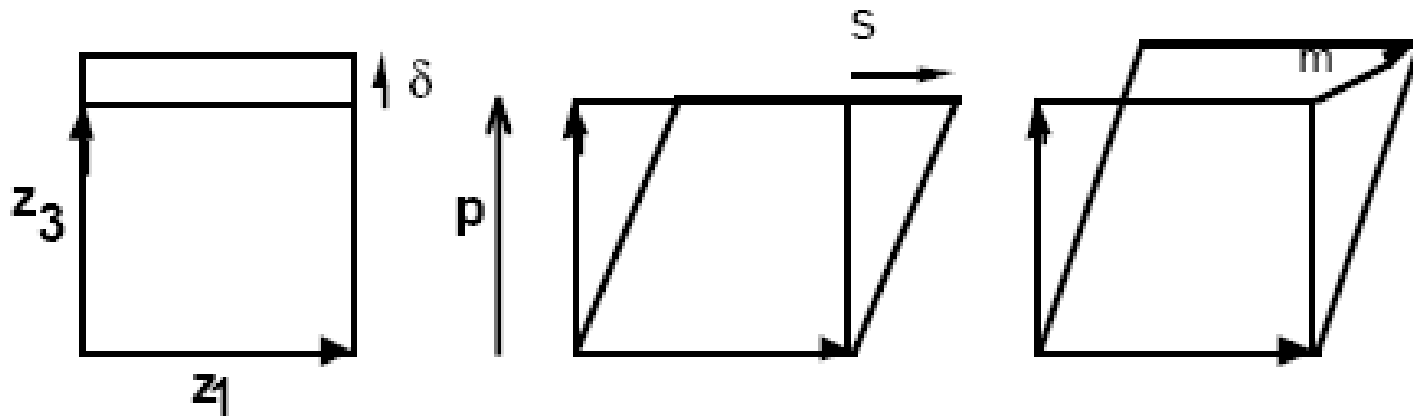
马氏体形成时引起的表面浮凸



马氏体相变时的形状改变

- 表面浮凸说明M是以切变方式进行的
- 是在不变平面上产生的均匀应变
 - 不变平面应变：任一点的位移与该点距不变平面的距离成正比
- 不变平面可以是相界面（孪晶面）或非相界面（中脊面）
- 界面上原子排列既同于M又同于A——共格界面（这种共格界面是以母相的切变来维持共格关系的，故称为第二类共格界面。）

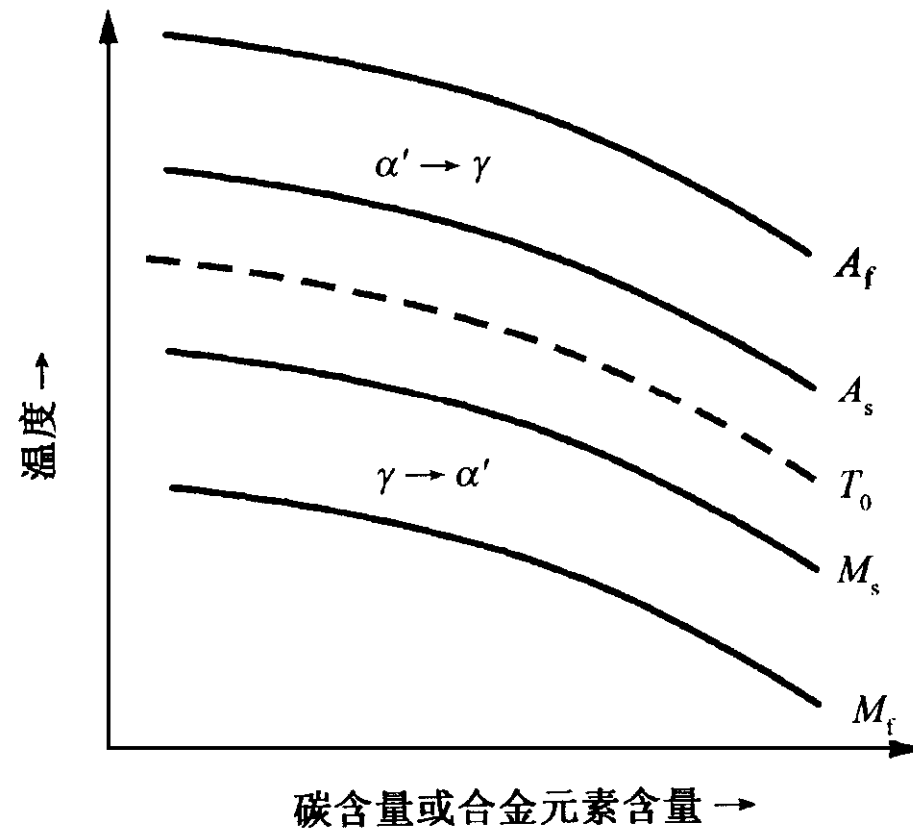
不变平面应变—任一点的位移与该点距不变平面的距离成正比的应变。



不变平面可以是相界面（孪晶面）或非相界面（中脊面）。界面上原子排列既同于马氏体又同于奥氏体，是两相共有的界面，所以为共格界面。

5.3.4 可逆性

- 冷却时，高温相可以通过马氏体相变机制转变为M，开始点 M_s ，终了点 M_f
- 加热时，马氏体可通过逆转变转变为高温相，开始点 A_s ，终了点 A_f
- 通常 $A_s > M_s$ ，二者之差取决于合金成分



T_0 、 M_s 、 M_f 和合金成分关系

综上：M相变主要特征

- 非恒温性：转变开始点 M_s , 终了点 M_f
- 共格性和表面浮凸
- 无扩散性
- 位向关系和惯习面
- 可逆性

思考题

- 什么是钢中的马氏体、珠光体和奥氏体？各自具有什么样的晶体结构？
- M转变与P转变相比有什么特点？
- 为什么M转变是非扩散转变？
- M有几种主要类型，具有什么样的特点？

5.4 马氏体转变机理

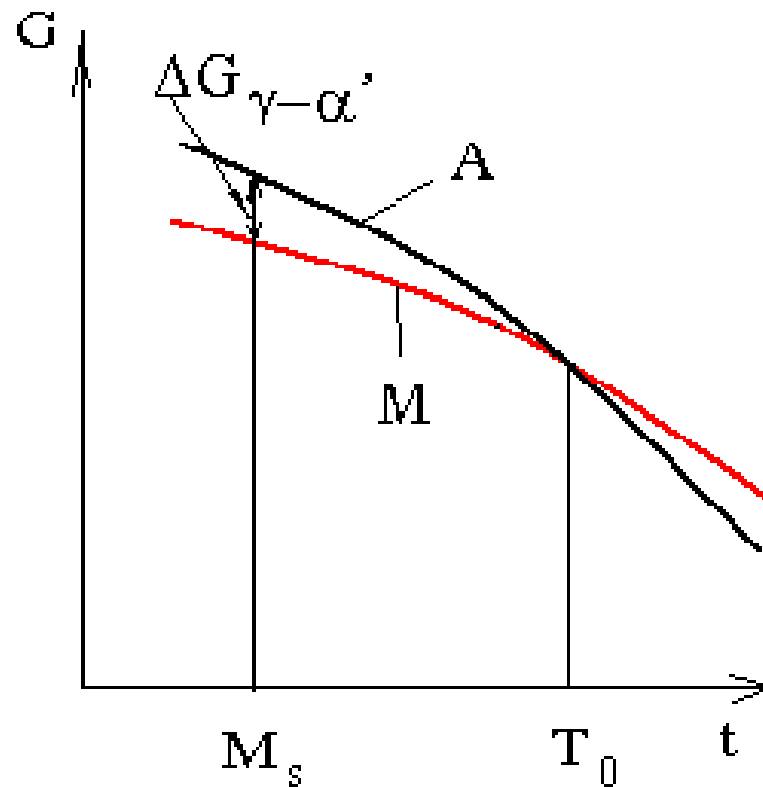
马氏体区别与其他相变的最基本的特点是：

- 1、相变以共格切变的方式进行
- 2、相变的无扩散性

这一特点决定了马氏体的转变机制具有特殊性

5.4.1 M转变热力学

M转变是热学性的，驱动力是 $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha'}$



马氏体与奥氏体自由焓随温度的变化曲线

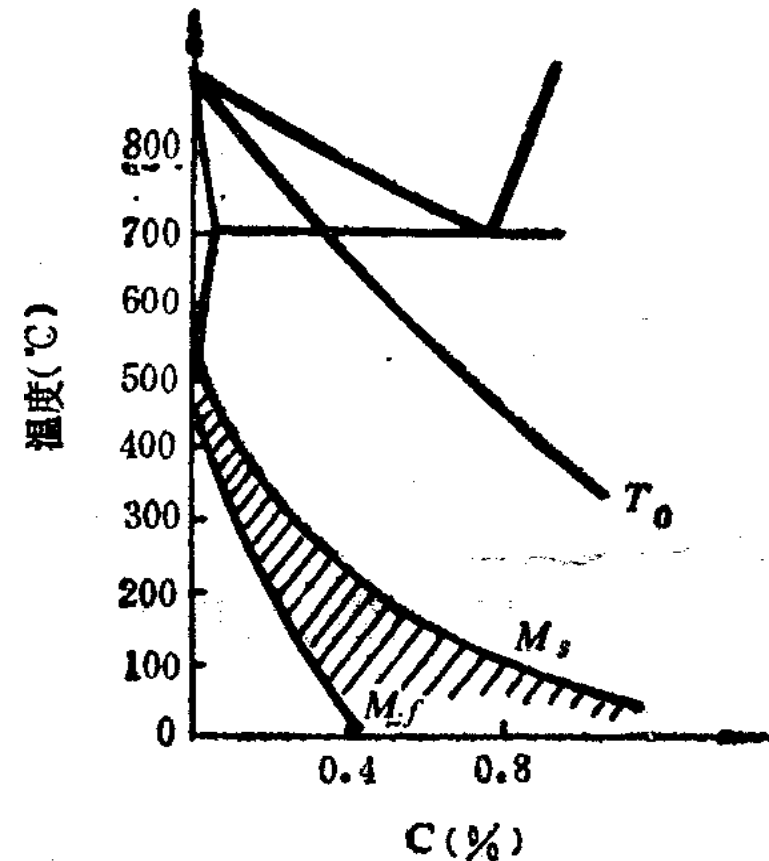
1、M转变的热力学条件

(1) 热滞:

温度必须过冷到 M_s 点以下才能发生M转变, 转变需要过冷度:

$$\Delta T = T_0 - M_s$$

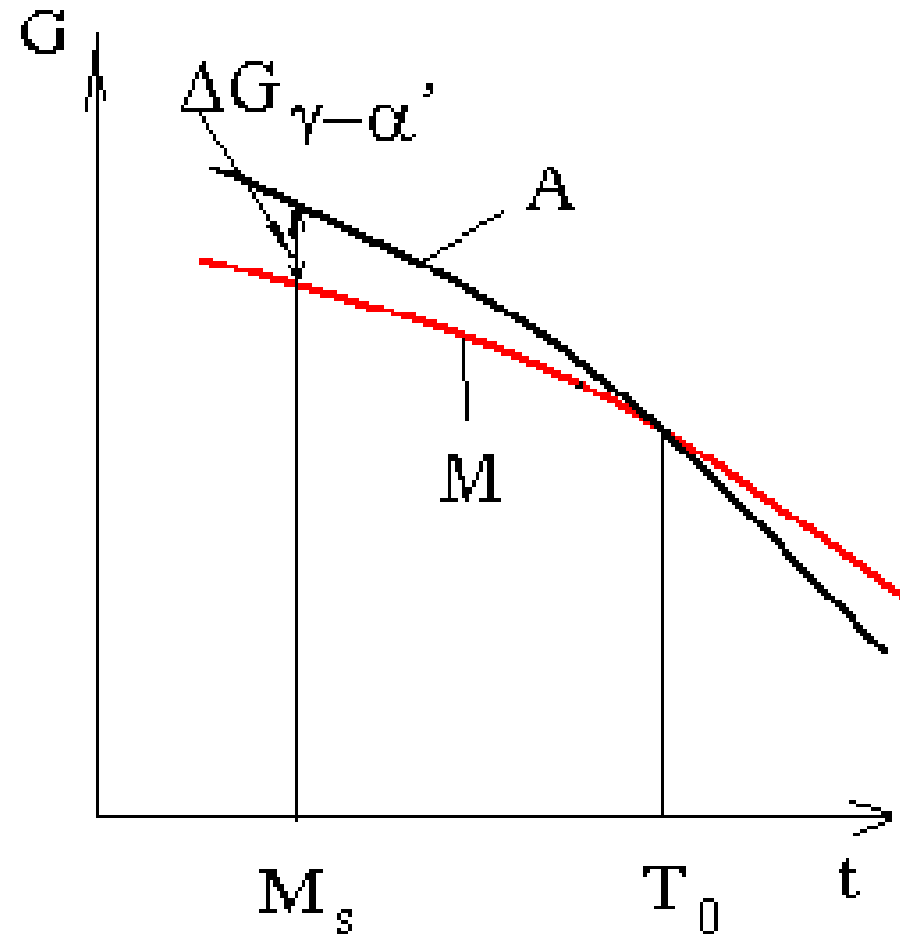
ΔT 也称热滞, 视合金成分而定, 几十度到几百度,
铁系合金M转变有很大热滞



为什么马氏体相变需要很大的过冷度??

驱动力:

- M与A的自由焓差 ΔG_v ,
过冷度越大, ΔG_v 越大
- A晶体缺陷所提供的
能量 ΔG_D



相变阻力

- M转变产生界面—晶面能 S_γ (不大)
 - M转变时比容变化产生弹性能— E (大:比容,共格)
 - M转变时克服切变抗力要消耗的功
 - 形成M时造成的大量位错、孪晶而升高的能量
 - 邻近M的A中产生塑变所消耗能量
- } ΣT

M转变时自由能的变化 ΔG

- $\Delta G = - (\Delta G_V + \Delta G_D) + S\gamma + E + \Sigma T$
- $t = M_s$ 时, $(\Delta G_V + \Delta G_D)$ 即为M转变所需的最小驱动力 $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha'}$

M_s 的物理意义

母相和马氏体两相之间的体积自由能之差达到相变所需的最小驱动力值时的温度。

□ 综上:

由于M转变时需要增加能量较多, 故阻力较大, 使转变必须在较大过冷度下才能进行。不同合金的M转变所增加的能量不同, 所以 $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha'}$ 及热滞不同。

2、 M_s 点的物理意义

M_s 的物理意义

母相和马氏体两相之间的体积自由能之差达到相变所需的最小驱动力值时的温度。

当 T_0 一定时，若 M_s 越低，则热滞 $(T_0 - M_s)$ 值越大，相变所需要的驱动力就越大

M_s 点处相变驱动力的大小对马氏体相变的特点产生影响

A_s 点的物理意义与 M_s 相同，并且逆转变的驱动力也和 $(T_0 - A_s)$ 成比例。

3、影响Ms点的因素

(1) A化学成分（最主要影响因素）

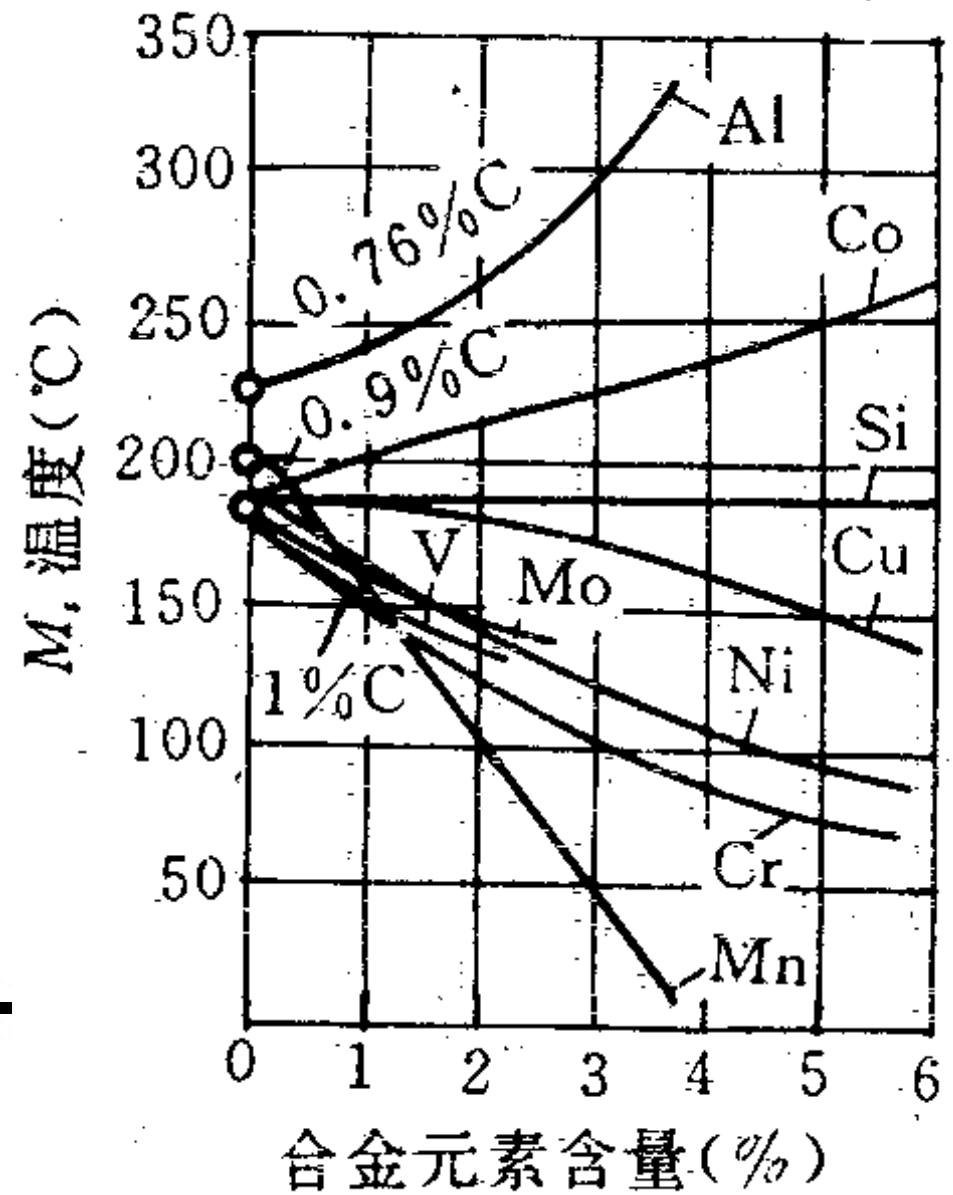
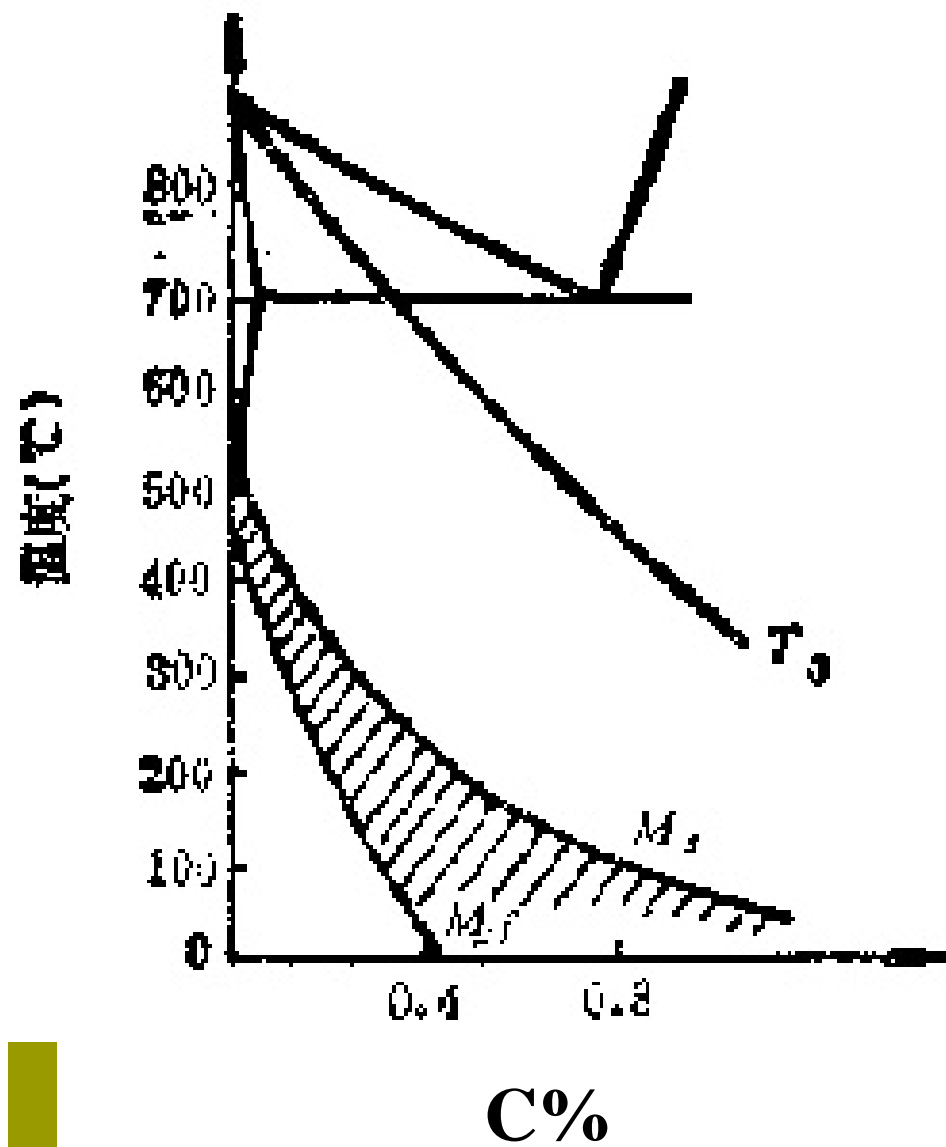
C: 是显著的影响因素

随C%↑, M_s , M_f ↓, 且 M_f 比 M_s 下降得快, 所以能扩大M的转变温度范围

N: 强烈降低 M_s 点

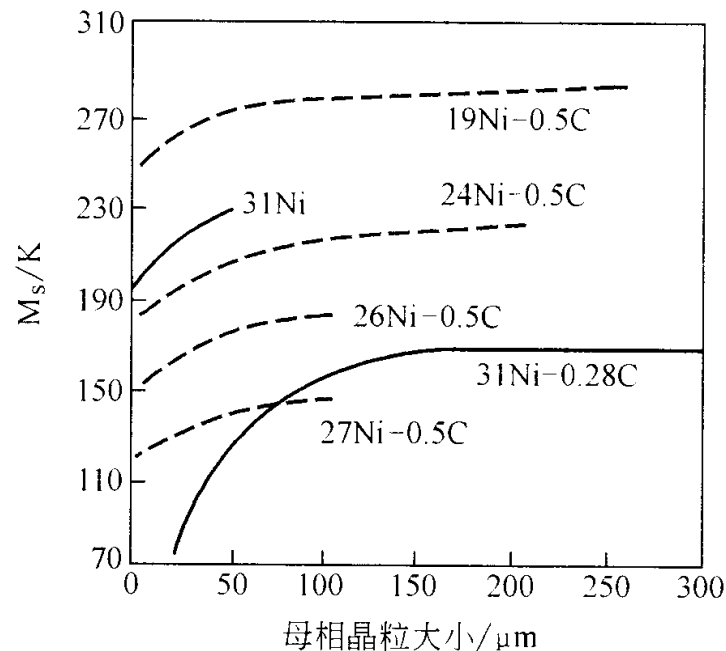
Al, Co: 提高 M_s 点,

其余Me: 使 M_s 降低



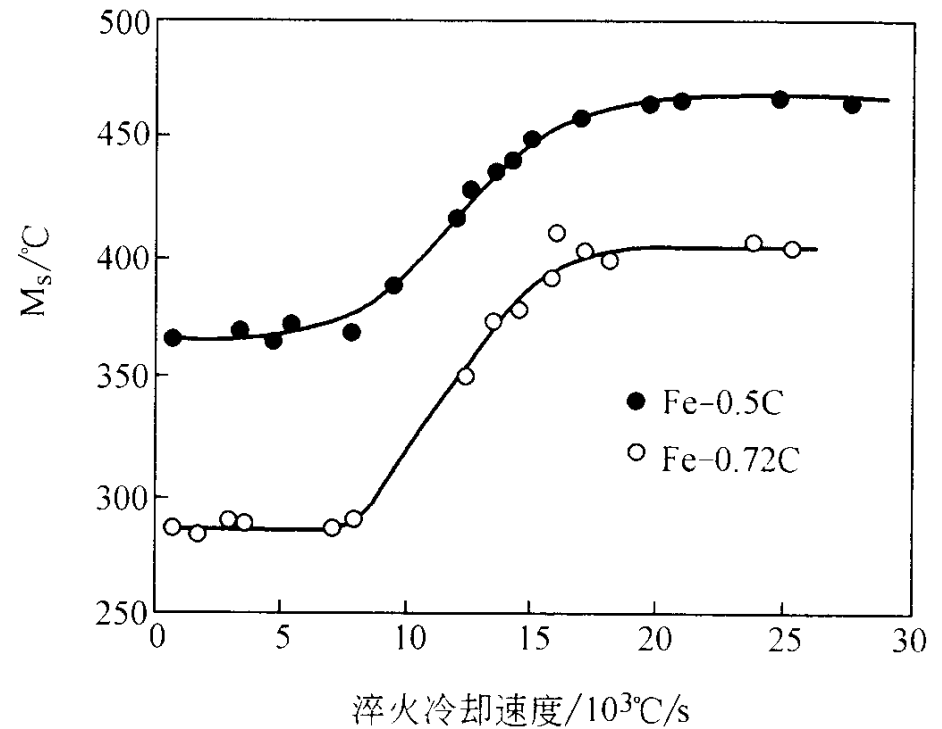
(2) 加热规程的影响

- 提高A区内加热温度或延长加热时间
- 可降低Ms点, 原因?
- 可提高Ms点, 原因可能与A晶粒长大, 或与A内缺陷减少有关



(3) 冷却速度的影响

- 一般工业生产用淬火介质所能达到的冷却速度对Ms一般没有影响
- C%越低, Ms出现跳跃式变化趋势越明显。



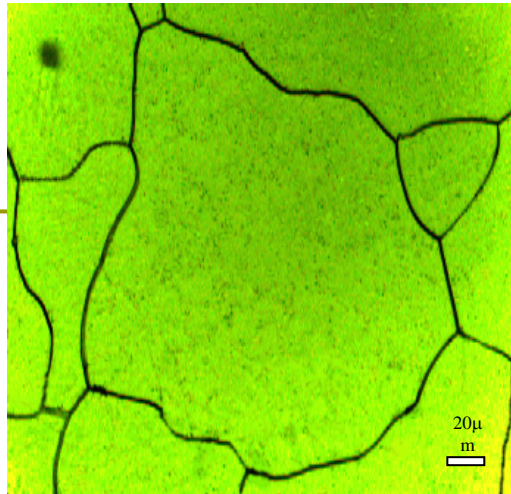
(4) 弹性应力的影响

- 单向拉应力、压应力能促进M的形成，使Ms点升高，所得M称为应力促发M。
- 三向压缩则使Ms点下降。

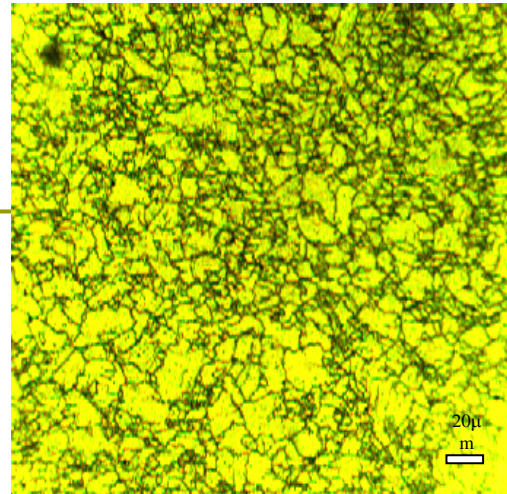
(5) 塑性变形的影响

在奥氏体状态下的塑性变形方式和变形量对马氏体相变 M_s 点有显著影响。

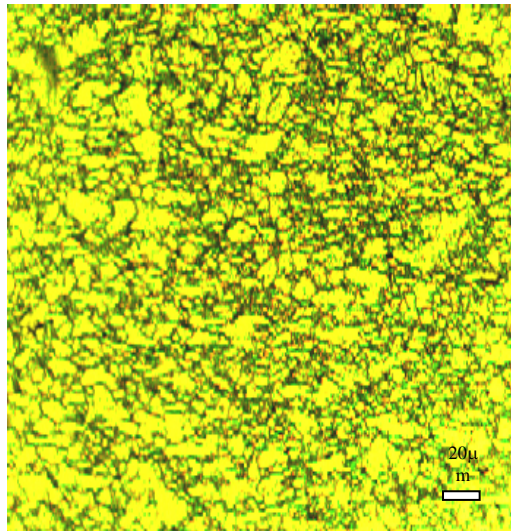
细化晶粒使 M_s 点降低，最终趋于恒定



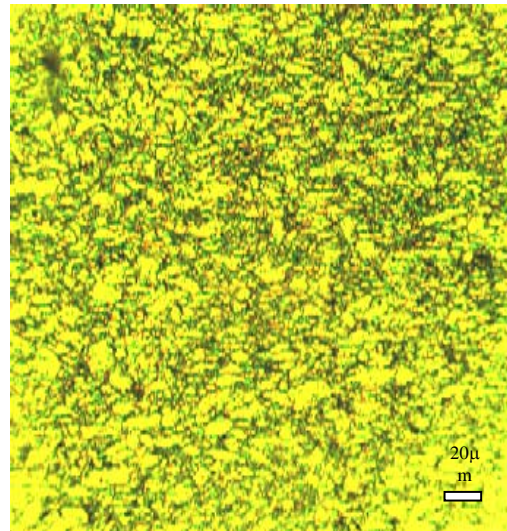
$\Sigma\varepsilon=0$



$\Sigma\varepsilon=1.6$

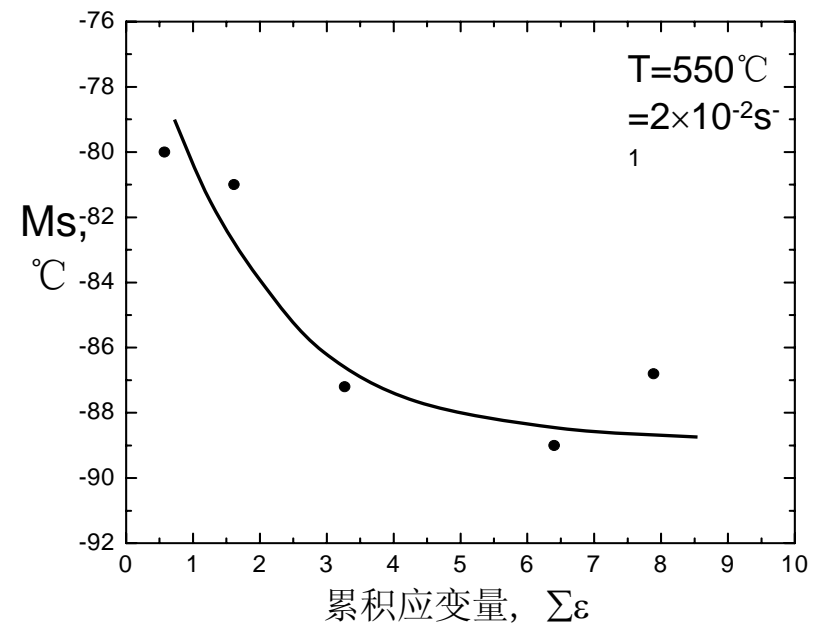
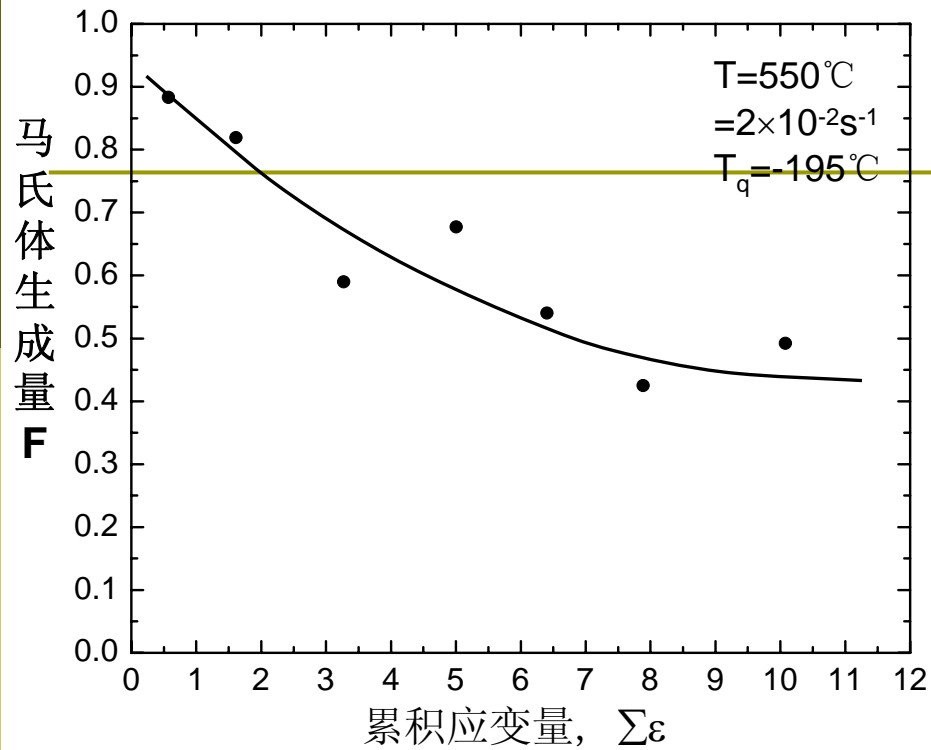


$\Sigma\varepsilon=5.0$



$\Sigma\varepsilon=7.9$

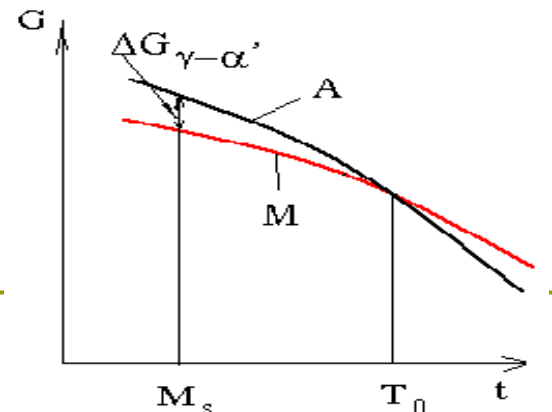
奥氏体变形量对晶粒大小的影响



(6) 磁场

外加磁场可使钢 M_s 点升高, 但不会影响最终 M 的转变量。

4. 形变诱发马氏体



形变诱发马氏体是指在 T_0 与 M_s 之间，由于奥氏体受到塑性变形的影响而形成的马氏体。

当高于某一温度，形变不再能诱发马氏体的形成，该温度称为形变马氏体点，用Md点表示。

同样塑性变形也能使马氏体向奥氏体的逆转变在 T_0 与 A_s 之间发生，其转变开始温度用Ad表示。形变诱发M逆转变而产生的A，称为**形变A**。

Md、Ad点的物理意义：

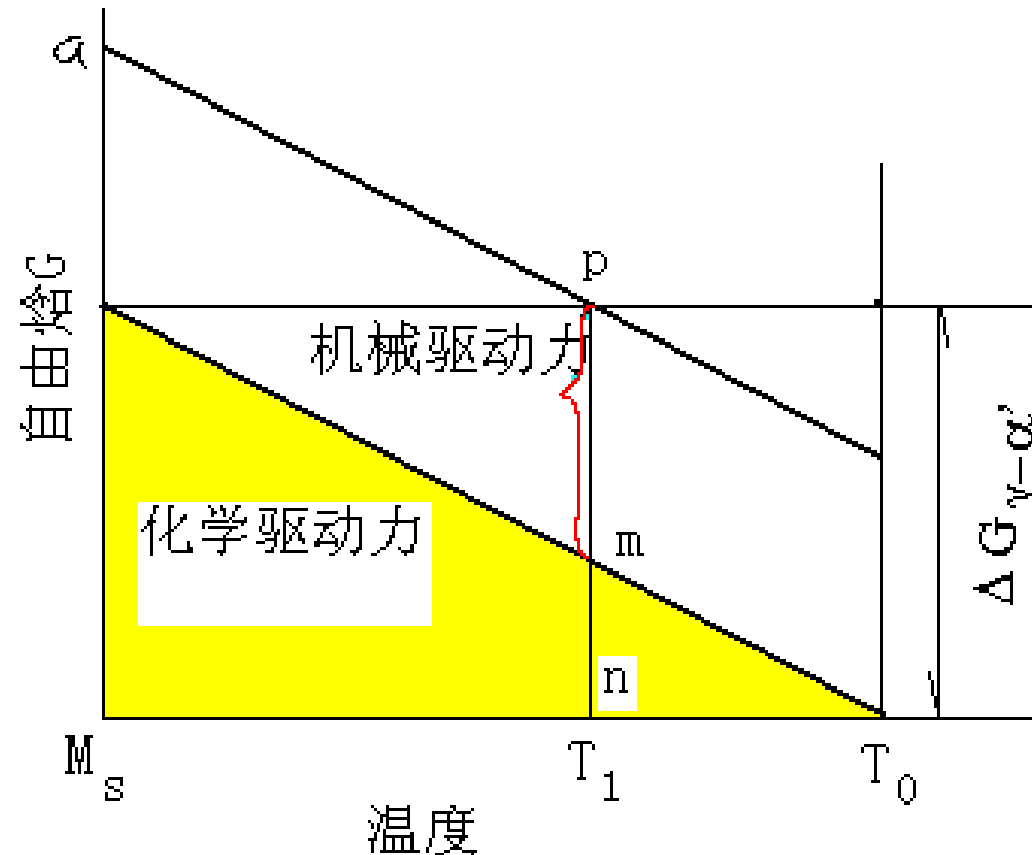
Md:可获得形变M的最高温度，若在高于Md点的温度对A进行塑性变形，就会失去诱发M转变的作用。

Ad:可获得形变A的最低温度。

按马氏体相变的热力学，Md的上限温度为 T_0 ，而Ad的下限温度也为 T_0 。

形变诱发M转变的原因:

形变能为相变提供一定的能量, 如果该能量与化学驱动力相互作用, 能够达到相变所需的最小驱动力, 则相变就可以提前发生。形变所提供的能量, 称为机械驱动力。



小结

M转变与液态金属凝固、加热转变等一样也是热学性的转变。驱动力也是自由焓差，不同之处是转变要有热滞，除少数合金外，M转变不能等温形成。

重点内容

- 为什么M转变有一定热滞？
- M_s 的影响因素有那些？
- M_d 和 A_d 的物理意义？
- 形变诱发M的定义以及产生的原因。

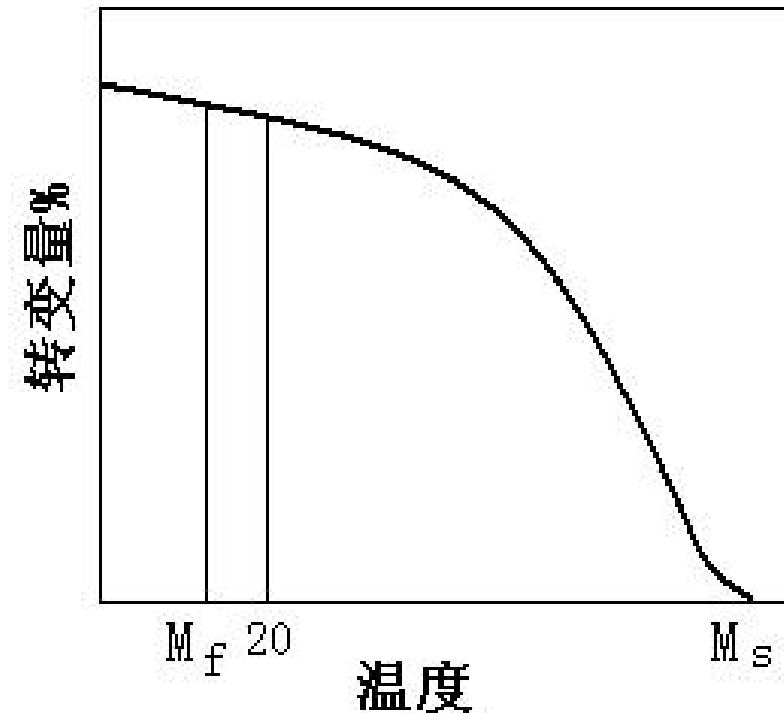
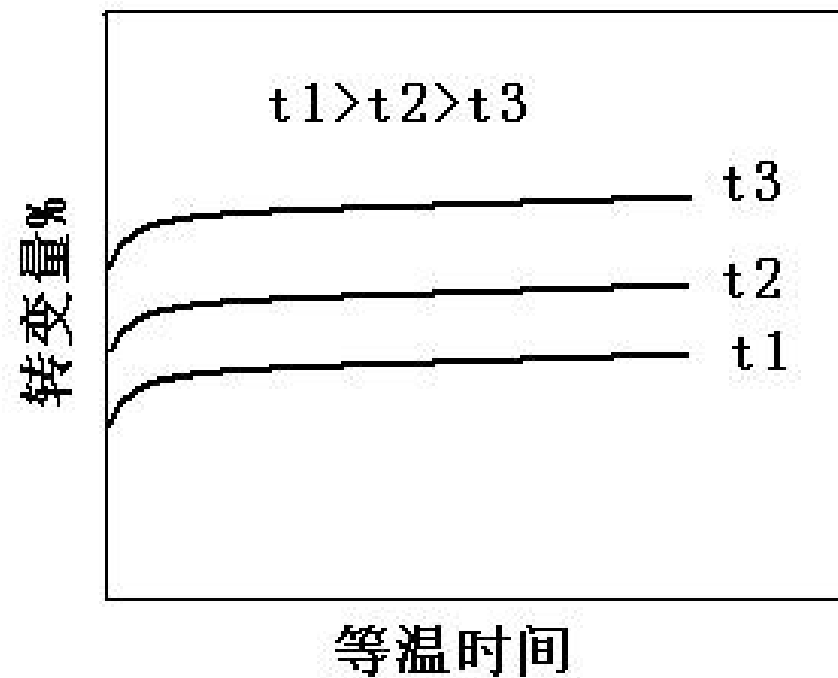
思考题

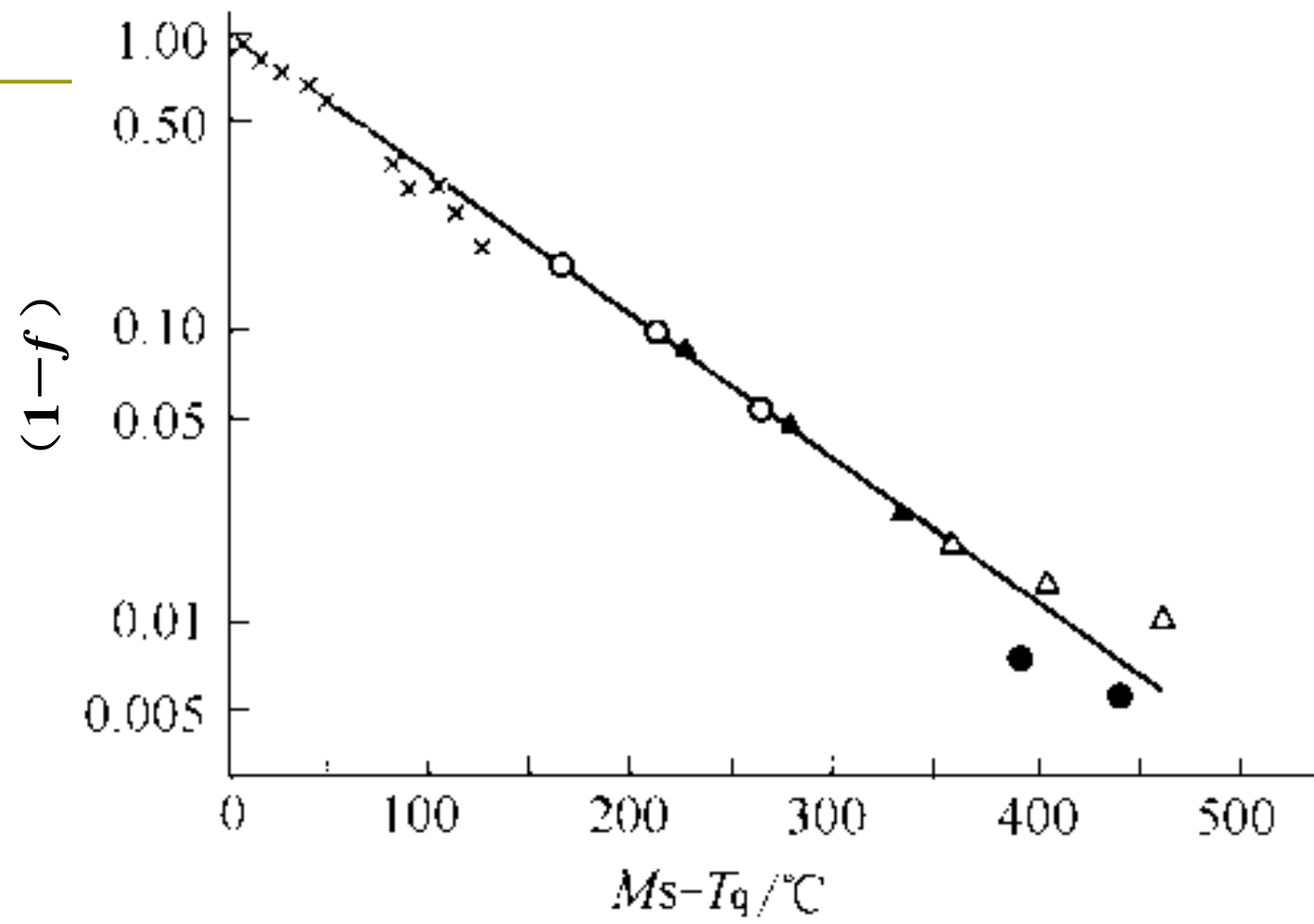
- 马氏体转变的驱动力是什么？阻力？
- 热滞？为什么马氏体转变需要很大过冷度？
- 形变诱发M？ M_d 和 A_d 的物理意义是什么？
- 低碳M和高碳M的主要形态各是什么？其亚结构？惯习面？

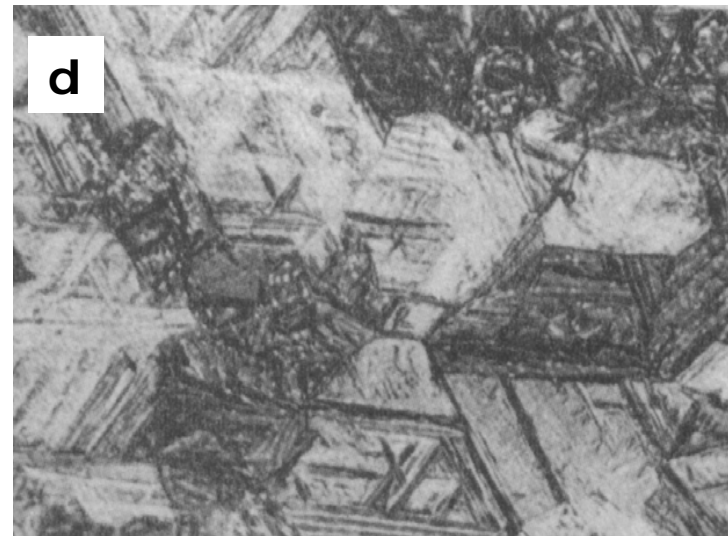
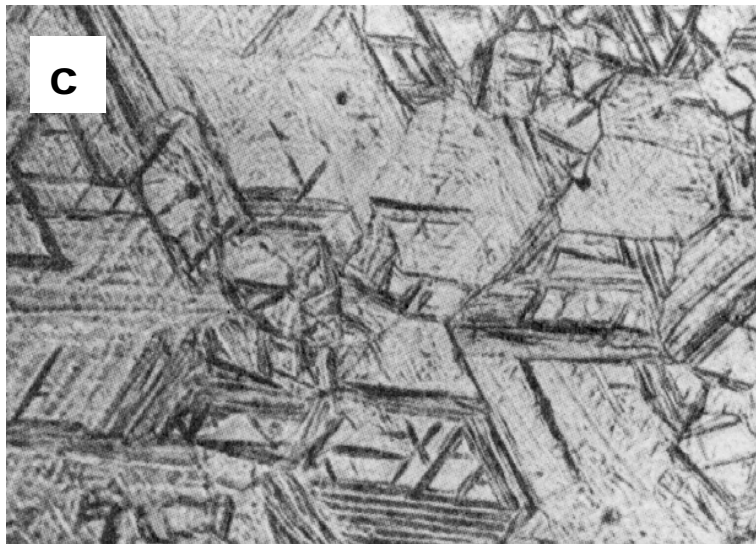
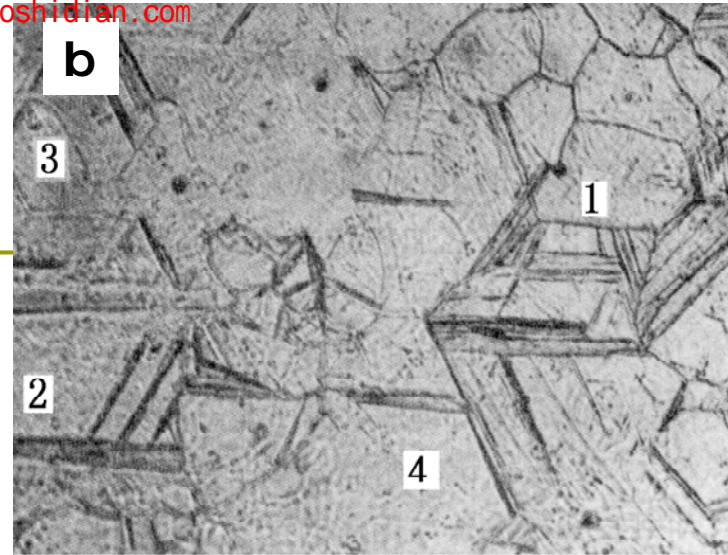
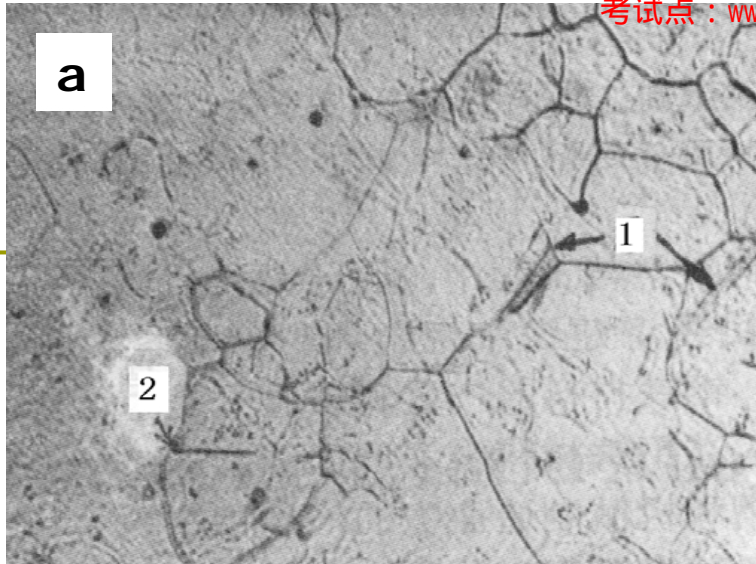
5.4.2 M转变动力学特点

- 一般相变速度取决于形核率与长大速度；
- 马氏体转变也是通过形核和长大过程进行的，因此马氏体转变速度也取决于形核率和长大速度。
- 按照驱动力大小和形成方式分为变温、等温、爆发式和热弹性相变

(1)变温瞬时形核，瞬时长大(变温M转变)

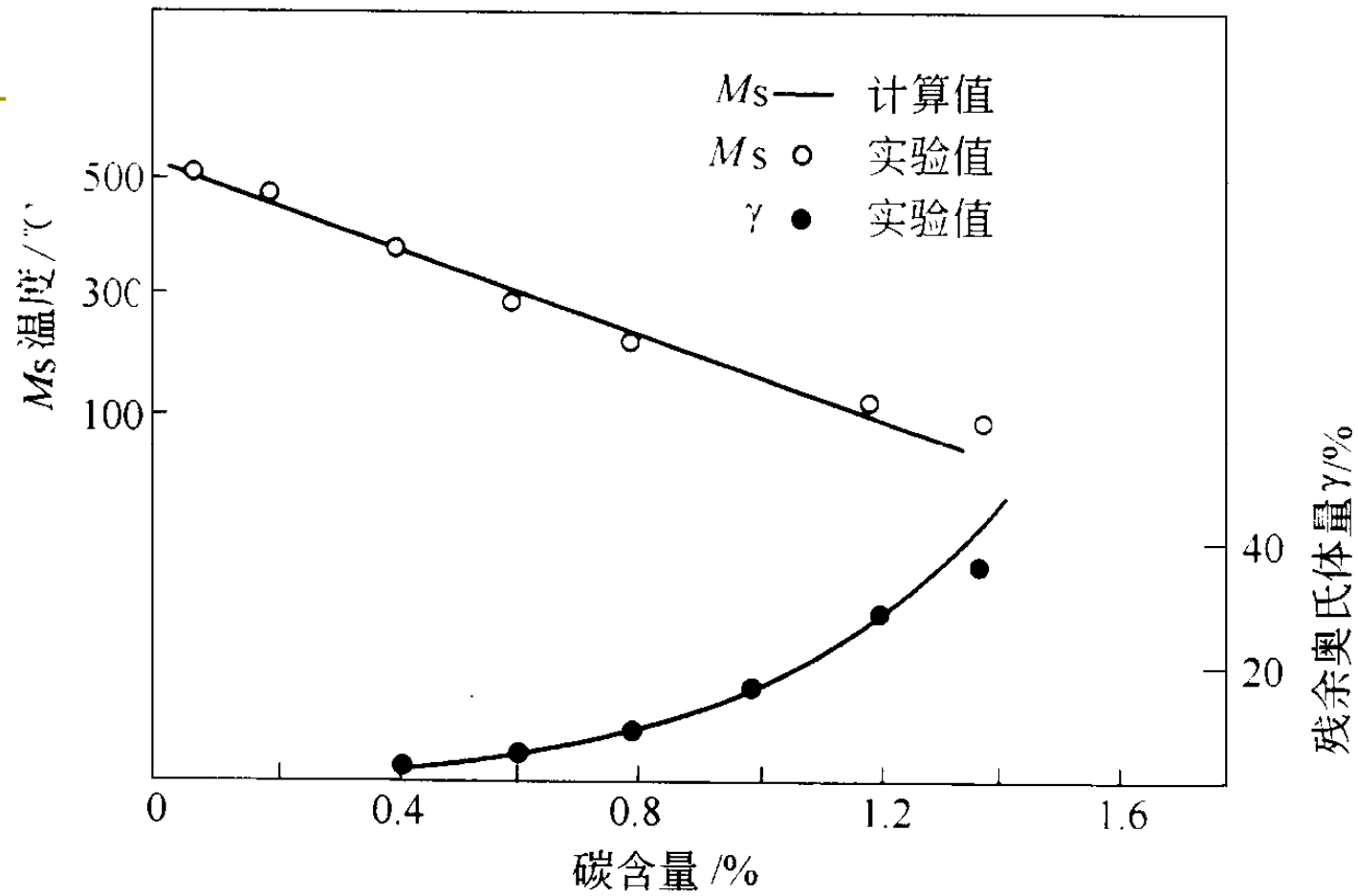






18CrNiWA钢的马氏体降温形态的动态观察

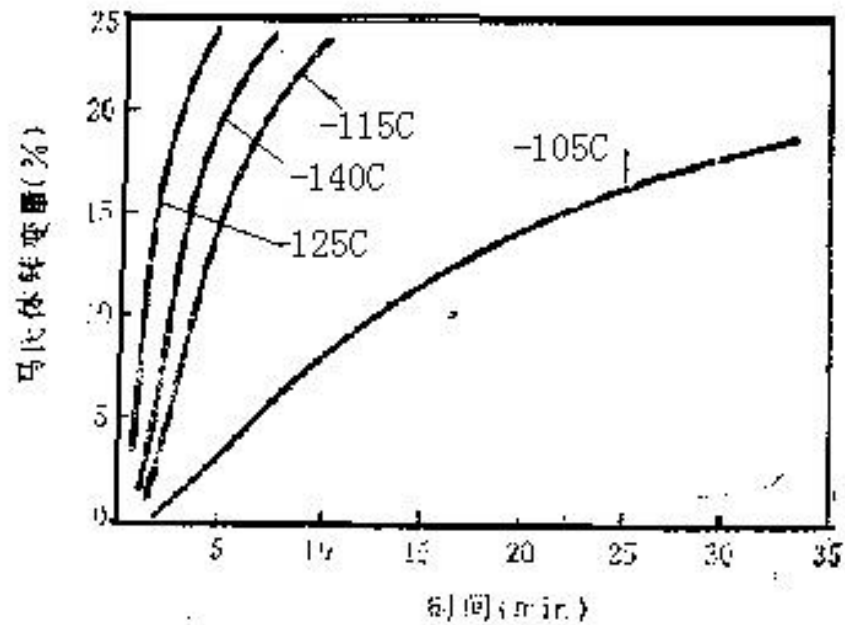
a) 冷至375℃, M=1% ; b)冷至345℃, M=30%; c)冷至310℃,M=95%;d)冷至240℃



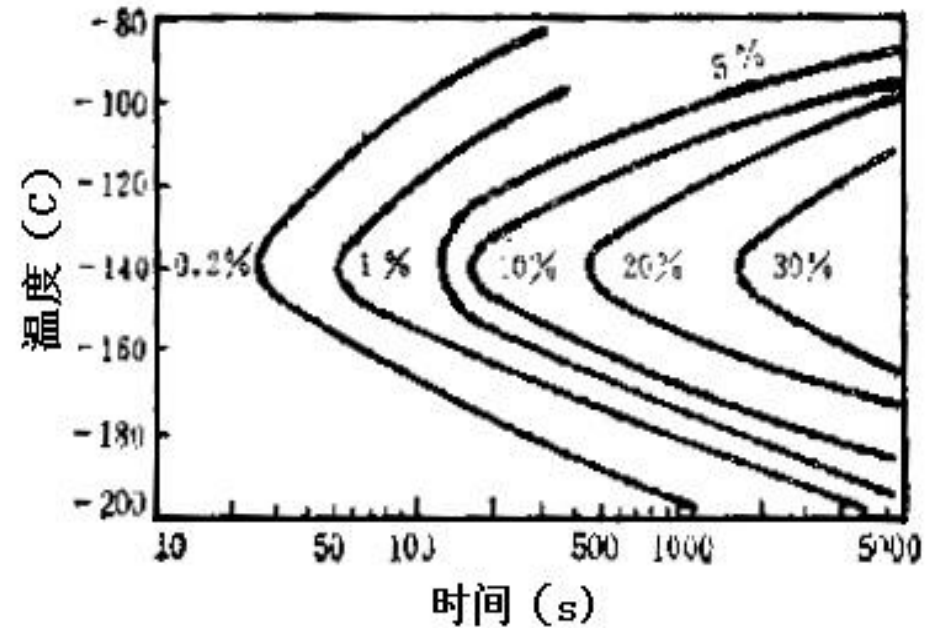
特点：

- M_s 以下必须不断降温，M核才能不断形成
 - **形核**速度极快，瞬时形成，称为瞬时变温形核
 - **长大**速率极快，在 -196°C 低温下仍以 105cm/s 长大
 - M单晶长大到一定大小后不再长大。
- ◎ M转变速度仅取决于形核率，而与长大速度无关

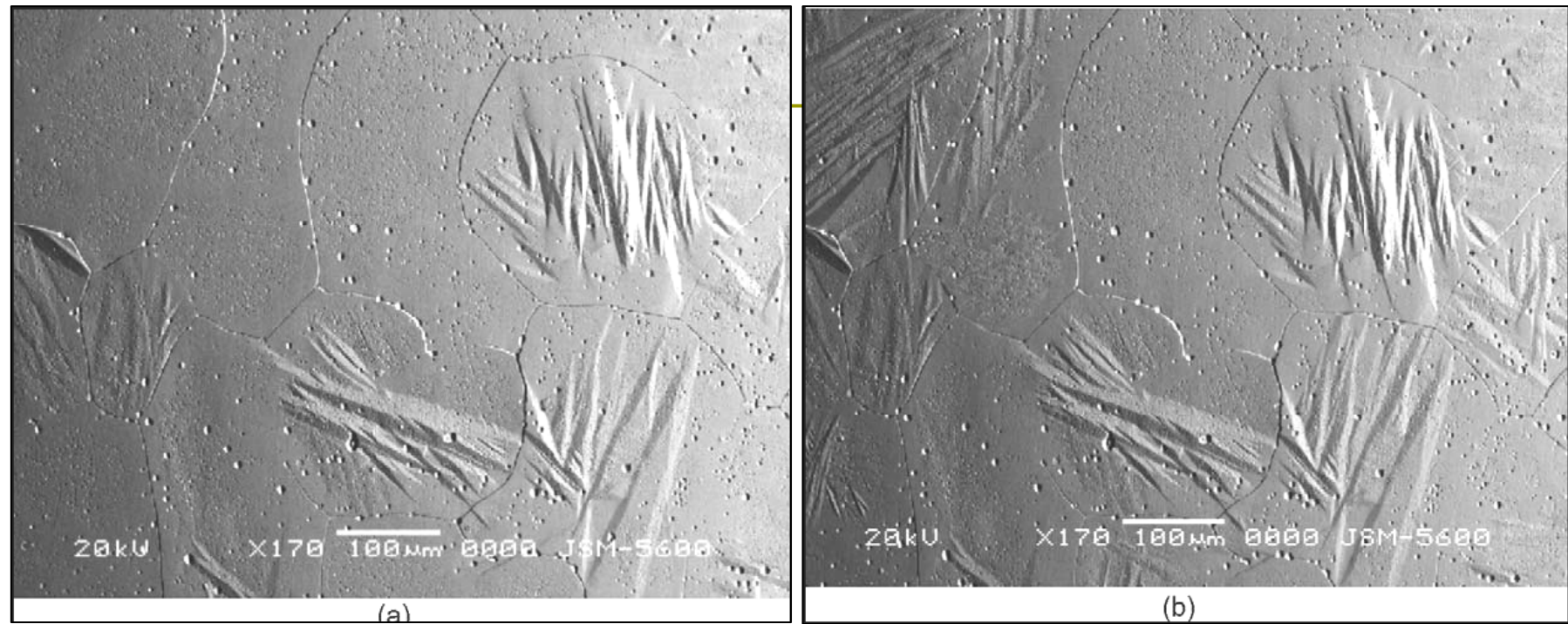
(2) 等温形核、瞬时长大(等温M转变)



等温M相变动力学曲线



等温M相变动力学图



奥氏体Fe-31%Ni-0.4%Cr合金的等温马氏体生长的背散射SEM照片(-196℃等温)
a) 等温3min, b) 等温6min

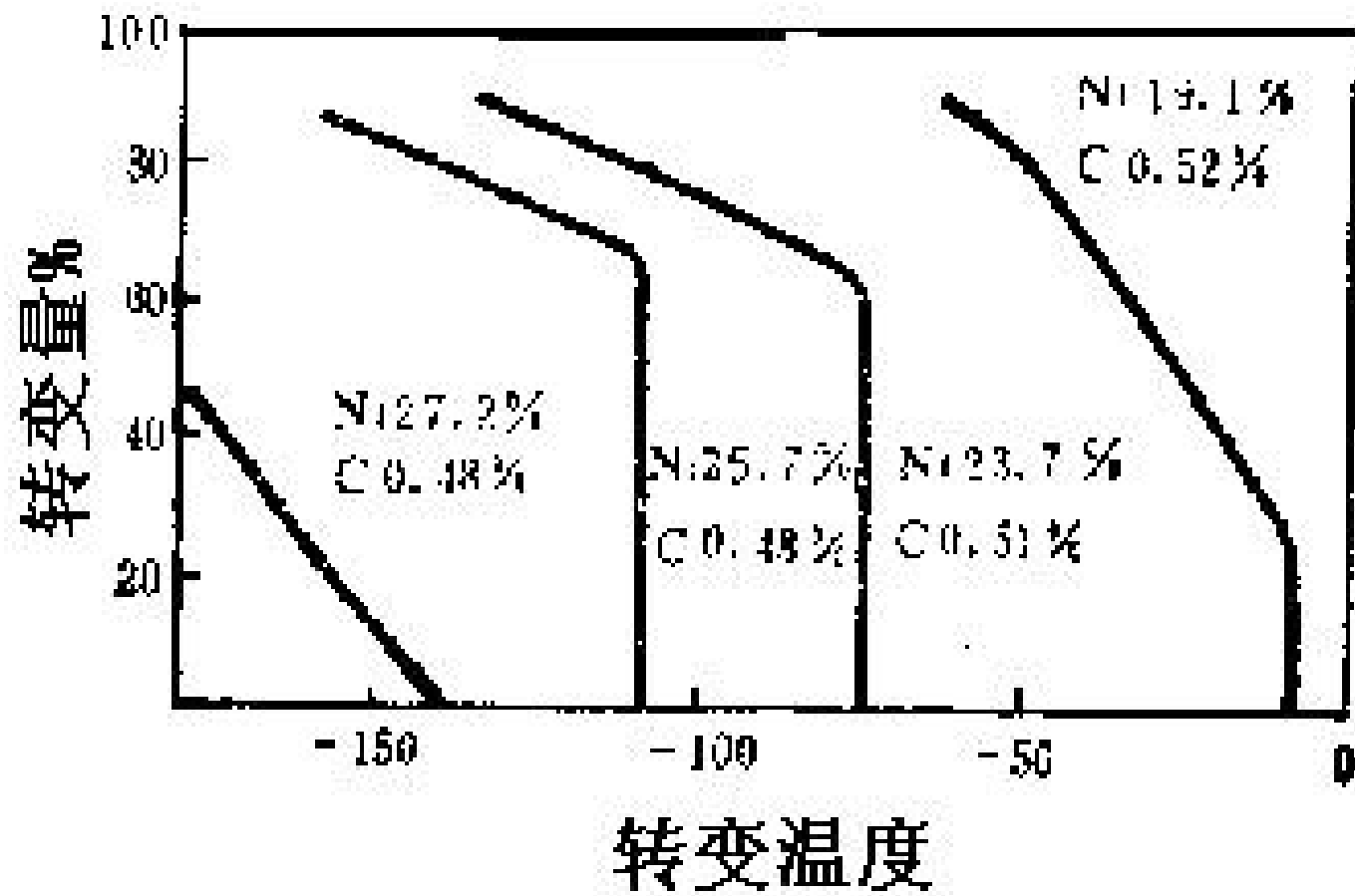
特点

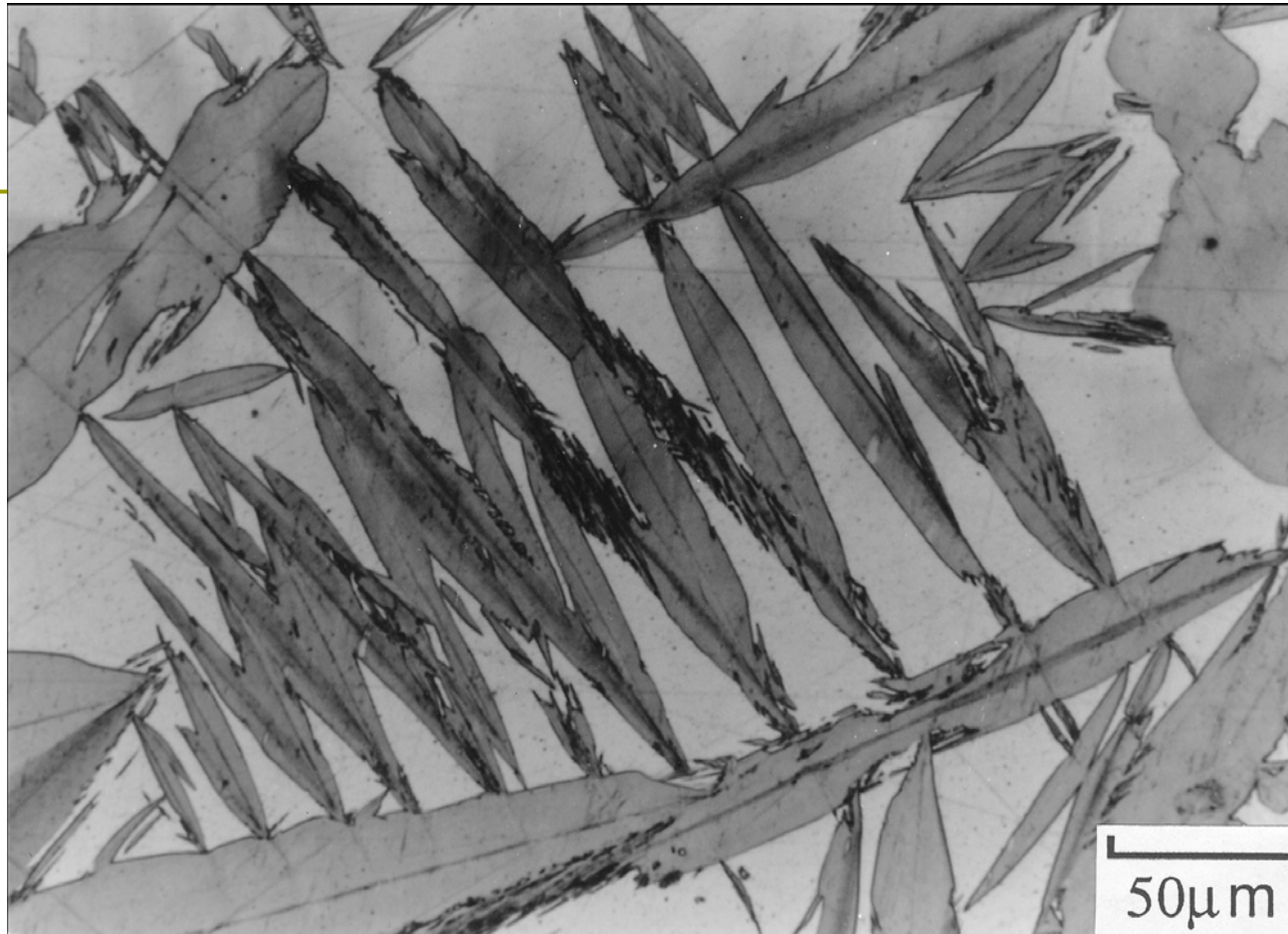
- M核可以等温形成，有孕育期，形核率随过冷度增加，先增后减
- 转变速度随过冷度的增加、时间的延长先增后减
- 快冷可抑制M转变
- 转变不能进行到底，只有部分A可以等温转变为M

(3) 爆发式转变（自触发形核）

- 当第一片M形成后，会激发出大量M而引起爆发式转变
- 爆发转变停止后，为使M转变继续进行，必须继续降低温度。

综上，三种方式长大速度均极大，主要差别是形核及形核率不同。



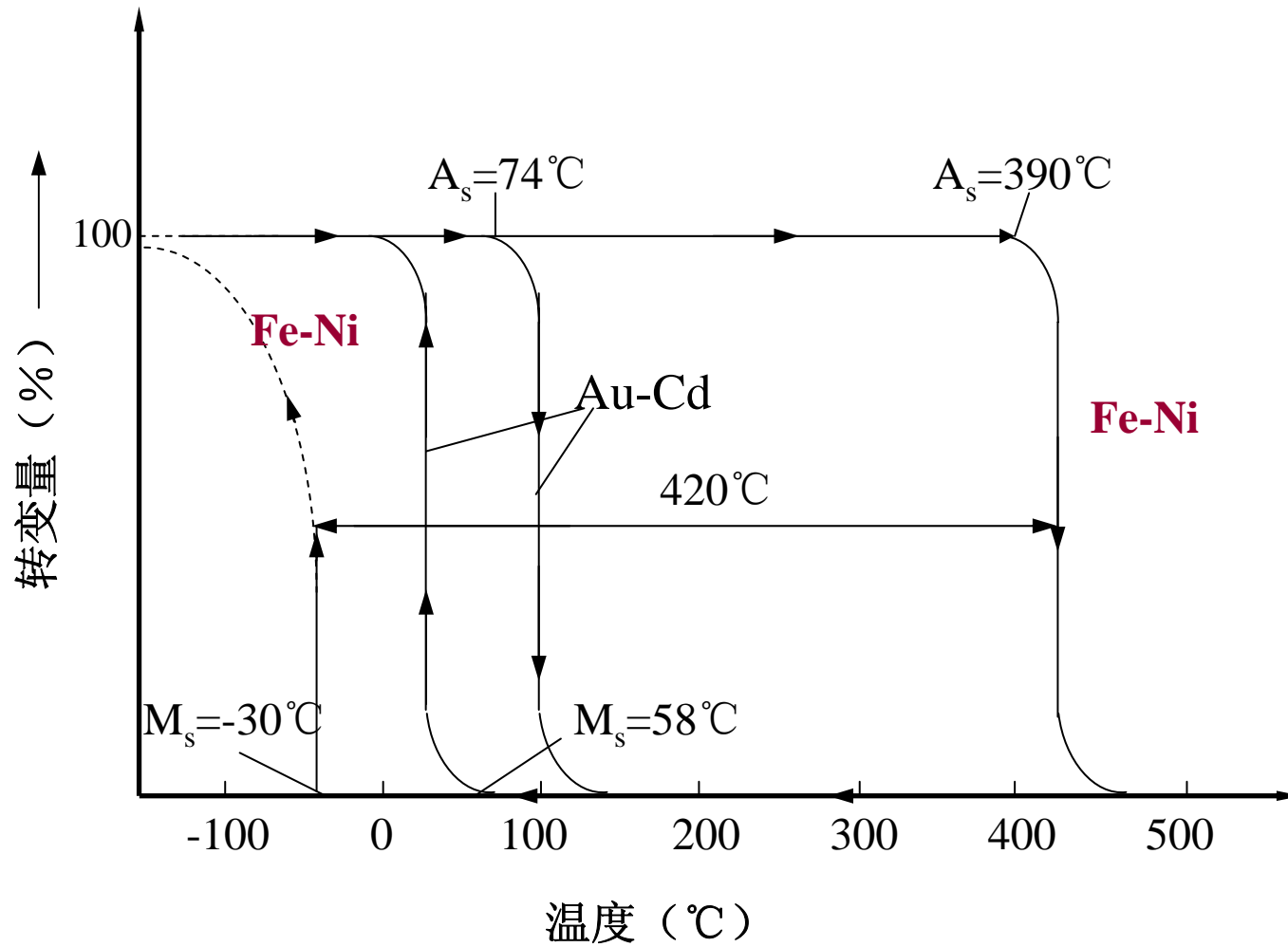


Fe-30Ni-0.31C中爆发型马氏体相变产物

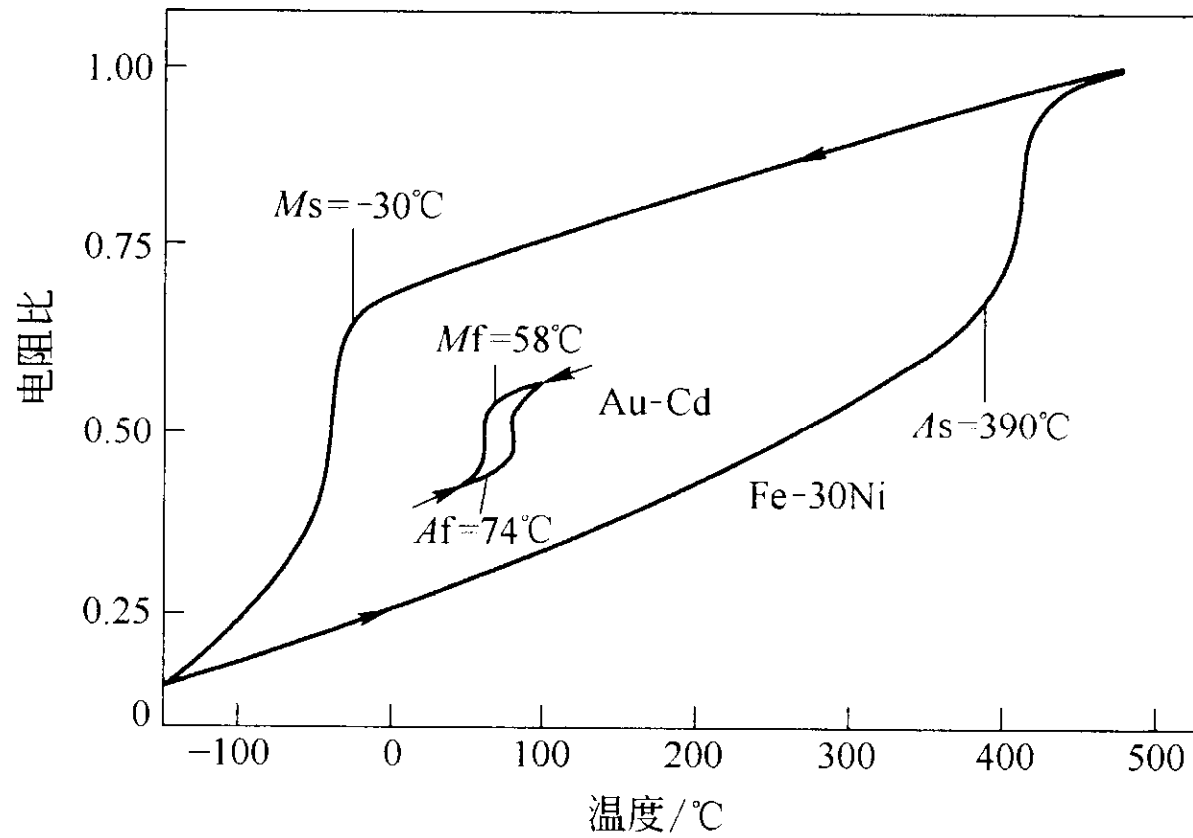
(4) 热弹性马氏体转变

一般M转变形核以后，M片迅速长大到一极限尺寸即停止，若要使转变继续进行，必须持续降温，产生新核，随后长大到极限尺寸，这一过程不可逆。

热弹性马氏体—在一些合金中的马氏体形成时，其产生的形状变化始终依靠相邻母相的弹性变形来协调，保持着界面的共格性。这样，马氏体片可随温度降低而长大，随温度升高而缩小，亦即温度的升降可引起马氏体片的消长。具有这种特性的马氏体称为热弹性马氏体。



Fe-30%Ni和Au-Cd合金马氏体可逆转变曲线的比较



连续加热、冷却时Fe-Ni和Ag-Cd合金电阻的变化

两种转变的区别

- ❑ 热滞大小不同，决定了二者转变驱动力大小不同；
- ❑ 连续冷却时，两种合金转变量随着温度的变化是连续的，即转变量都是转变温度的函数；
- ❑ Fe-Ni合金降温时形核，并迅速长大到极限尺寸，界面共格关系破坏，不能继续长大，为了使转变继续进行，必须有新核产生；
- ❑ Au-Cd合金降温时，M的尺寸随着温度降低而增加，转变所需热滞很小，共格关系未被破坏；

- 热弹性马氏体相界面推移速率受冷却速率控制，非热弹性马氏体则只和驱动力大小有关；
- 发生逆转变时，Au-Cd合金逆转变的热滞不大，同时M片是连续收缩的；而Fe-Ni合金逆转变热滞很大，M片不是连续收缩到消失，而是转变成若干小碎片，因此逆转变也需要形核长大的过程，加热到高温时，若使其发生完全转变则原来的单晶变成多晶体。

热弹性马氏体可逆转变特点

- 继续降温，原有马氏体片会继续长大；升温时发生体积收缩直至消失，呈现热弹性；
- 相界面始终维持共格关系；
- 具有完全可逆性—可回复到原来母相的点阵结构、位向关系。

已发现具有热弹性M相变的合金：

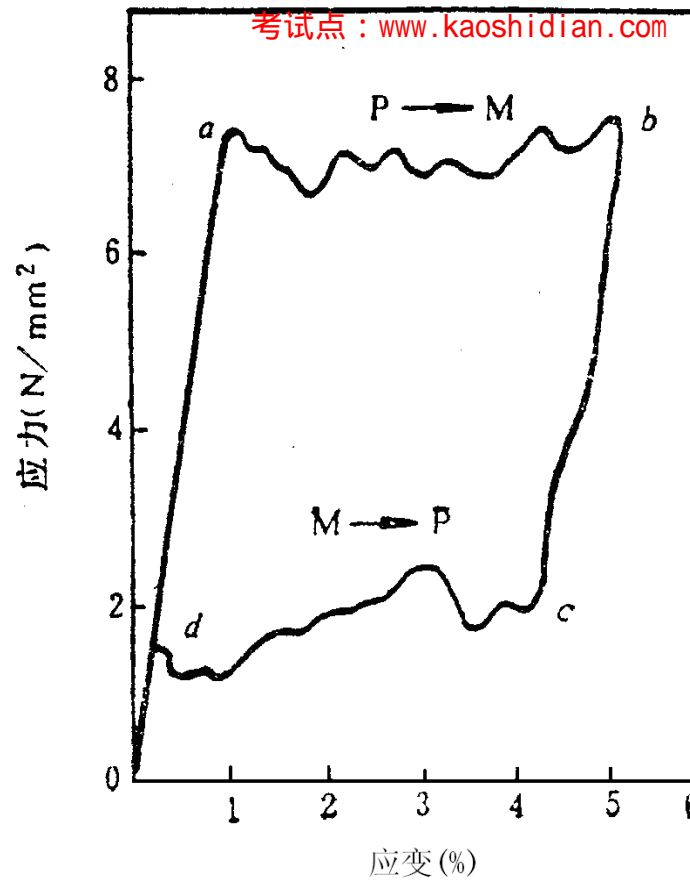
Cu-Al-Ni, Au-Cd, Cu-Al-Mn, Cu-Zn, Cu-Zn-Al,
Cu-Zn-Au, Ni-Ti等

出现热弹性马氏体的必要条件

- ①马氏体与母相的界面必须**维持共格关系**，为此，马氏体与母相的比容差要小，以便使界面上的应变减小而处于弹性范围内；
- ②母相应具有**有序点阵结构**，因为有序点阵中原子排列的规律性强，其对称性低。在正、逆转变中有利于使母相与马氏体之间维持原有不变的晶体学取向关系，以实现转变的完全可逆性

超弹性（伪弹性）

- 具有热弹性马氏体相变特征的合金在性能上表现出两个重要的特点：
 - 1、超弹性（伪弹性）（温度范围 M_s - M_d 之间）
 - 2、形状记忆效应（本章6.6）

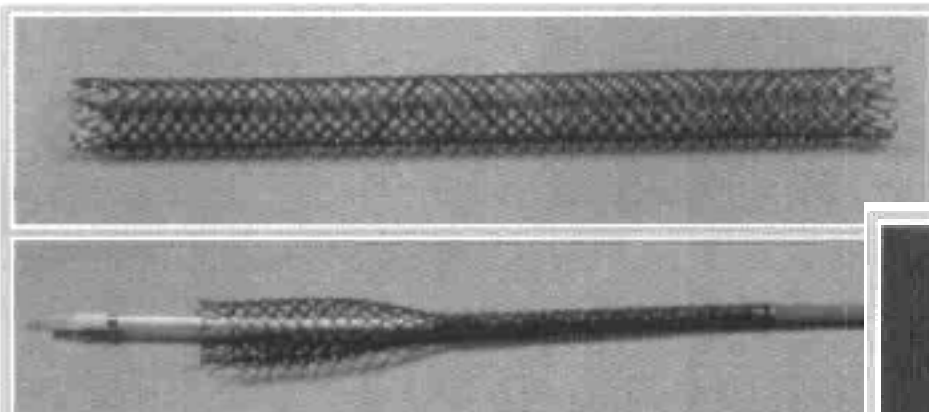


Ag-Cd合金在恒温下的拉伸应力—应变曲线

由应力变化引起的非线性弹性行为，称为伪弹性，又因其弹性应变范围较大(可达百分之十几)，也称为超弹性。与热弹性行为相比，其致变因素是应力，而不是温度。

超弹性合金的应用

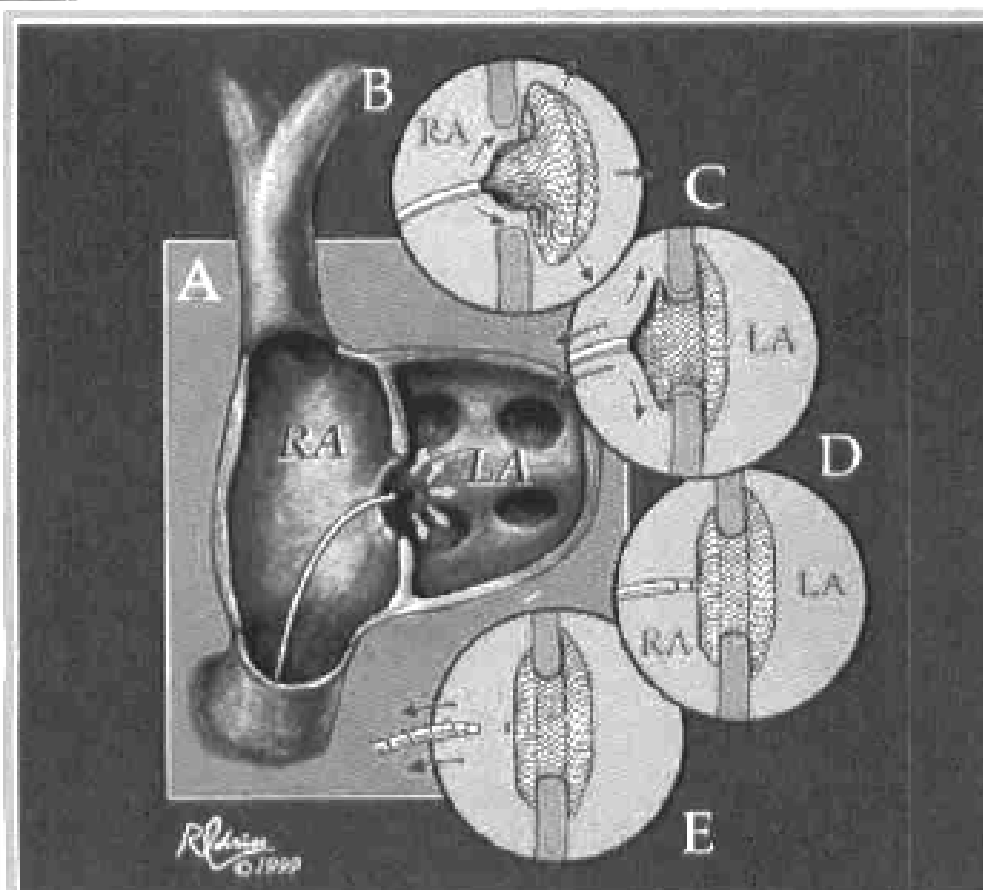
- 建筑物健康状况检测
- 工程结构减震装置
- 介入医疗器械
- 管路连接装置



胆道支架及释放

成,分裸支架与覆膜支架两种。支架事先处理到需要的尺寸,然后压握到输送鞘管内,由于材料具有优异的超弹性,支架在很小的鞘管内不会发生塑性变形。输送鞘管到达患者狭窄病变区后,撤鞘管释放支架,支架自行恢复其形状(图5),同时把狭窄的部位撑开。目前在临床上使用

品采用镍钛丝材编织成,定型成设计的不同盘状,中间缝制聚酯织物,一端焊有带内螺纹的套管。手术前产品装入装载鞘内,沿着股静脉通过输送鞘管到达病变位置,推出堵闭器,堵闭器恢复定型的形状并把缺损部位堵住后,旋转控制钢丝与螺纹套圈分开,撤出输送鞘管(图6)。



堵闭器治疗先天性心脏病示意图

(5) 表面M

- 在稍高于 M_s 点温度下等温，往往会在试样表面形成M，而内部仍为A。
- 表面M形成是等温转变，但长大速度极慢
- 惯习面： $\{112\}_\gamma$
- 位向关系：西山关系
- 形貌：呈条状

5.4.3 M转变形核理论

- 形核分为**均匀形核**和**非均匀形核**两种

几种形核学说：

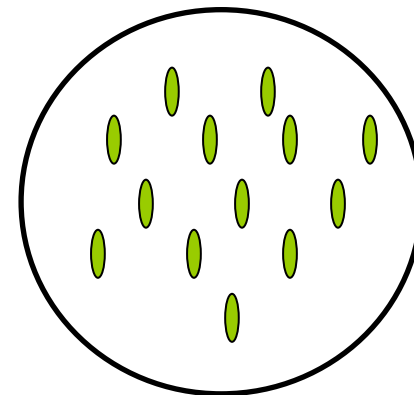
- 经典形核理论
- 非均匀形核理论
- 核胚冻结理论

5.4.3 M转变形核理论

1、M的形核位置

1) 经典形核理论：

M相变的形核是均匀形核

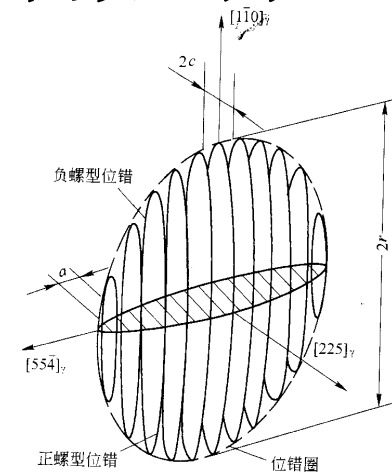


若设马氏体核胚呈凸透镜形状，中心厚度为 $2c$ ，片的半径为 r ， $r \gg c$ ，则核胚的体积近似等于 $(4/3)\pi r^2 c$ ，表面积为 $2\pi r^2$ 。因此核胚形成时，系统的自由能变化为：

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^2 c \Delta g + 2\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^2 c \left(A \times \frac{c}{r} \right)$$

- Δg —单位体积新相与母相的自由能差
- σ —单位体积表面能
- $A \times \frac{c}{r}$ —单位体积畸变能（ A —弹性能常数，为正比于奥氏体切变模量的常数）
- 核胚达到临界尺寸的条件为：

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} = 0 \quad \frac{\partial(\Delta G)}{\partial c} = 0$$



马氏体核胚模型图（K-D模型）

- 由此可求出临界晶核尺寸 r_c 和 c_c :

$$r_c = \frac{4A\sigma}{(\Delta g)^2} \quad c_c = \frac{2\sigma}{\Delta g}$$

- 形成临界大小的核胚时所需要的激活能 Q :

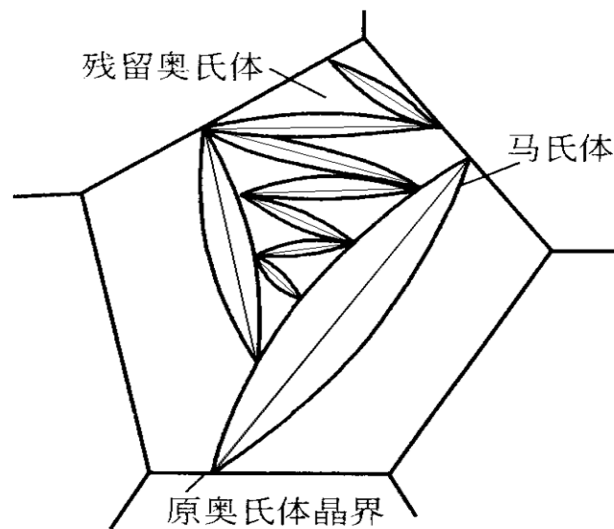
$$Q = \Delta G = \frac{32}{3} \pi \times \frac{A^2 \sigma^3}{(\Delta g)^4}$$

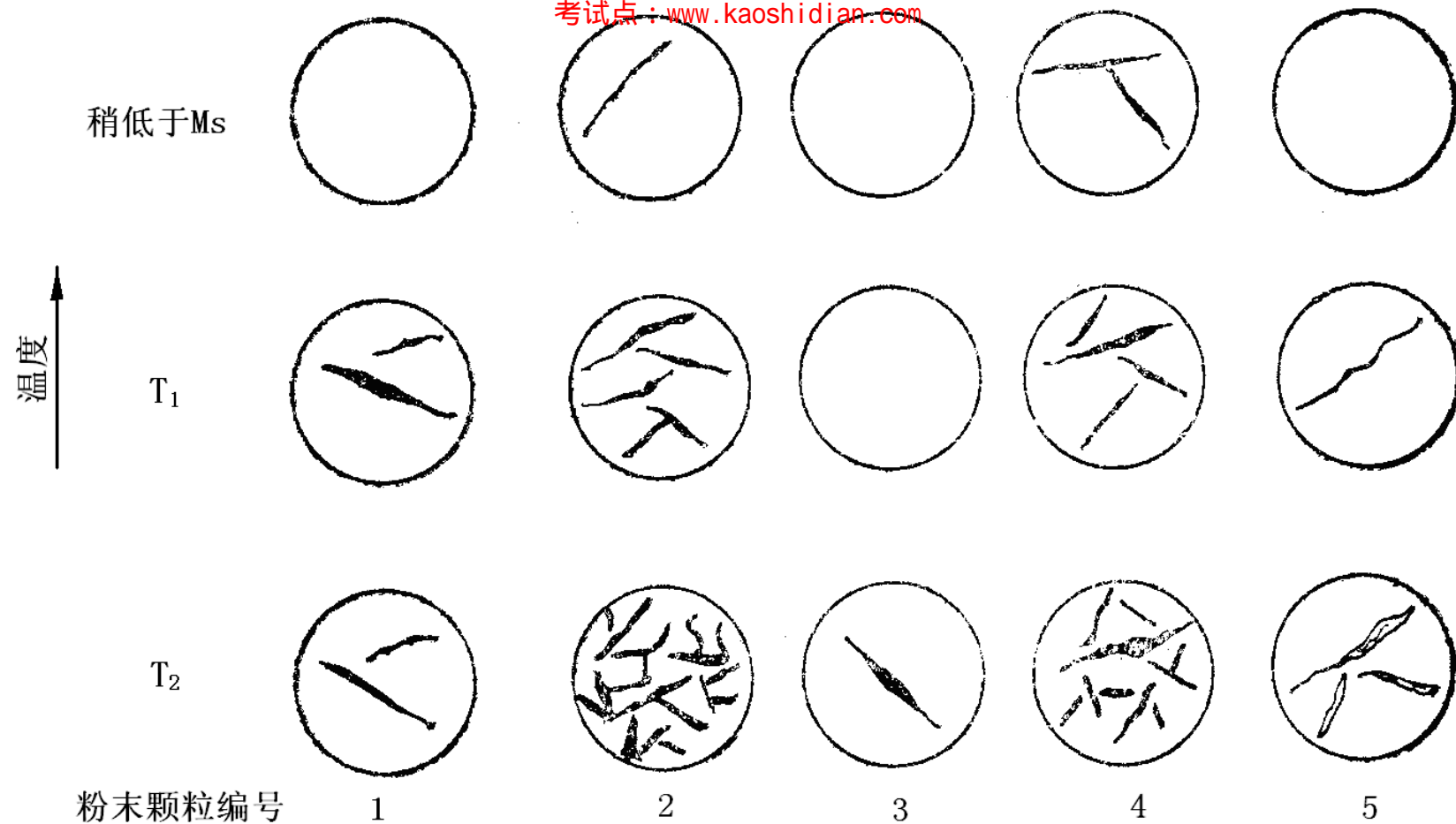
- 形核决定于形成临界尺寸核胚的激活能，即原子从母相转入新相所需克服的能垒，即临界形核势垒。

按照经典形核理论，形核功是由热起伏而来，这一理论与实际不符。

2) 非均匀形核（缺陷形核说）

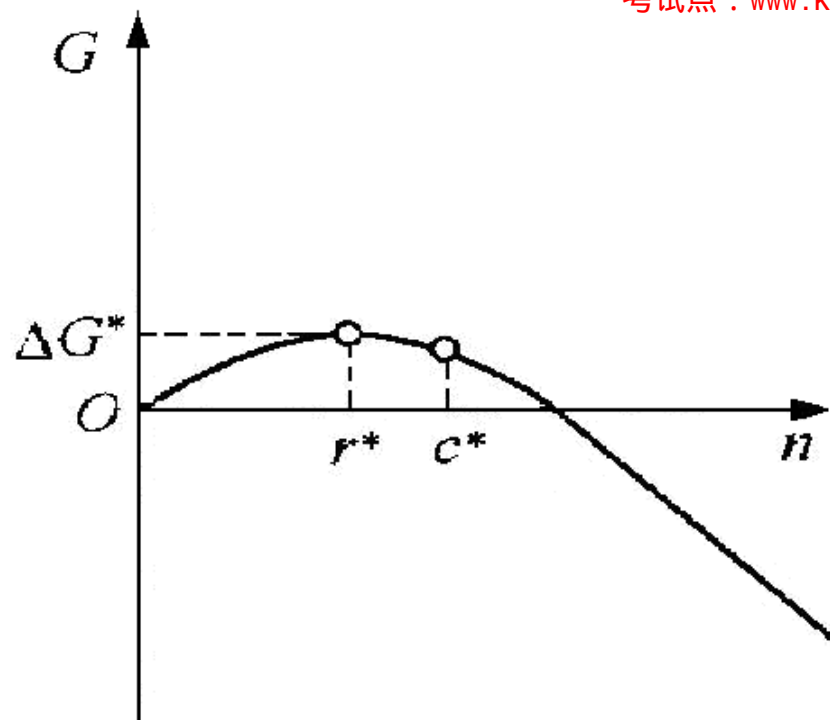
- 非均匀形核理论：
形核位置与母相中存在的缺陷有关
- M核胚在一些晶粒内部的缺陷处优先形成，如位错、层错等，而很少在晶界或相界面。



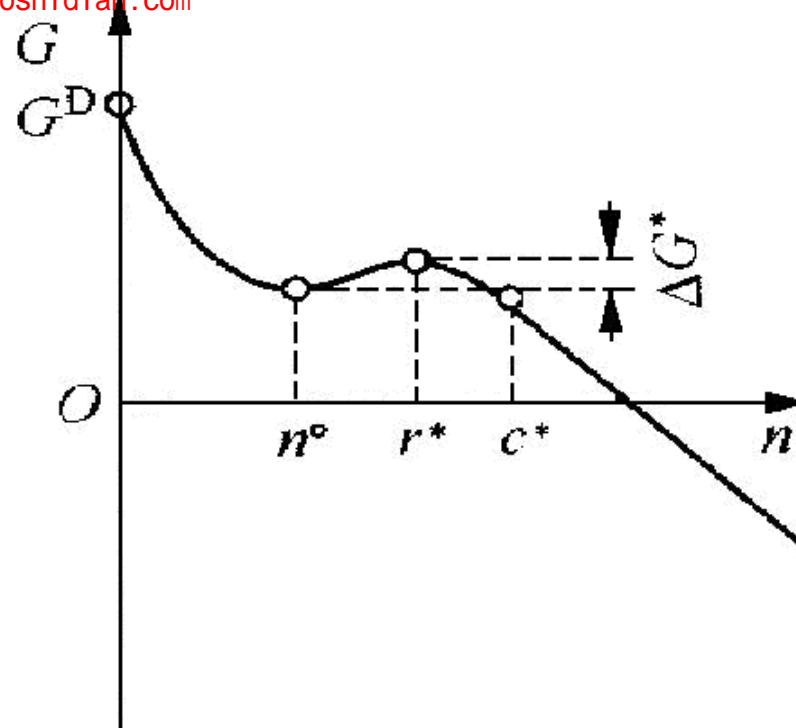


Fe-Ni-C合金粉末颗粒马氏体转变示意图

小颗粒合金M相变的金相研究



(a)



(b)

马氏体形核自由能曲线示意图
a) 均匀形核, b) 非均匀形核

-
- 非均匀形核所需的形核功小于均匀形核功，可以减小转变所需要的驱动力，故形核是不均匀的。
 - 可以说明形核的非均匀性，不能解释变温瞬时形核。

3) 核胚冻结理论

- 认为在A中已经存在具有M结构的微区，这些微区是在高温下母相A中的某些与晶体缺陷有关的位置，通过能量起伏及结构起伏形成的。它们随温度降低而被冻结到低温，可称为核胚。

● 可以说明变温瞬时形核

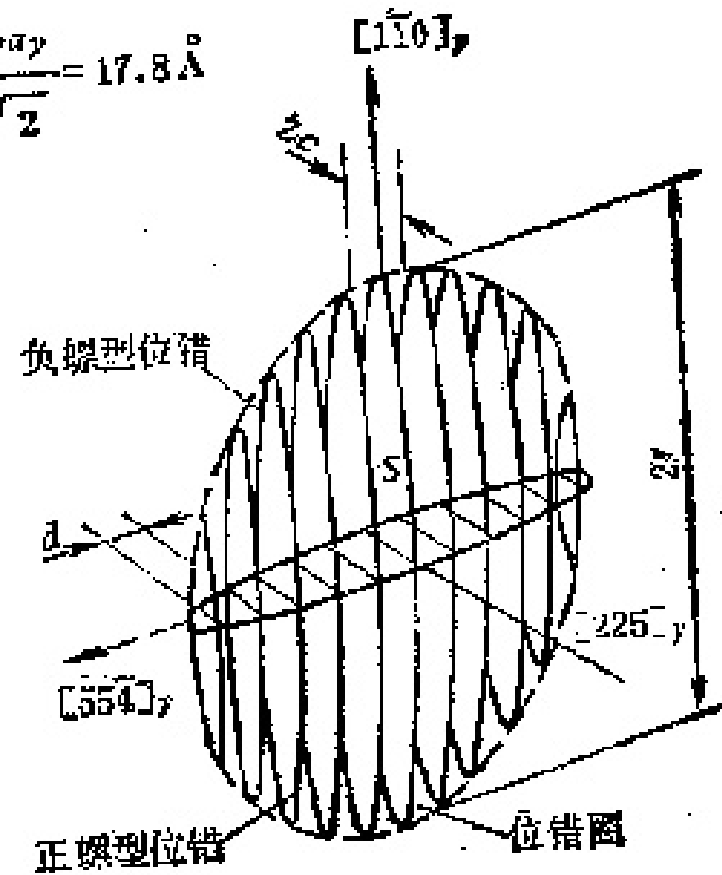
2、M核胚模型

□ K-D模型

(位错圈相界面模型)

设想M核胚预先存在于母相中，为扁球状，它与母相的交界面是位错圈，即一系列位错圈围绕成扁球状核胚。位错圈主要由螺形位错组成，在周边形成刃型位错 —— K-D模型

$$d = \frac{b_{xy}}{\sqrt{2}} = 17.8 \text{ \AA}$$



马氏体核胚的 K-D 模型

- 位错圈的螺型部分向外移动使核胚加厚，刃型部分的径向移动使尖端产生新圈，使核胚径向长大。在冷却过程中，当M与母相化学自由焓差足以补偿位错圈扩张以及形成新位错圈所增加的界面能、弹性能以及使点阵切变所需的能量时，位错圈就急剧扩张长成M。

K-D位错胞模型可以很好地说明核胚的结构和长大，但构成该核胚的位错组态过于奇巧，在实际中很难存在，所以尚未获得直接的实验证明。

5.4.4 M转变的切变机制

已经清楚的问题:

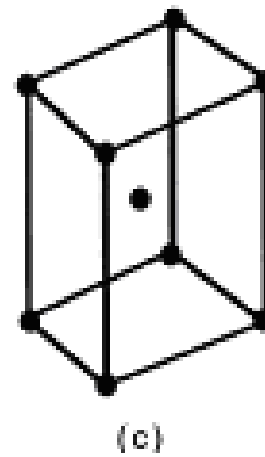
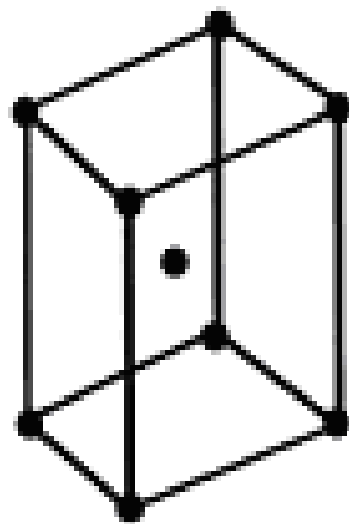
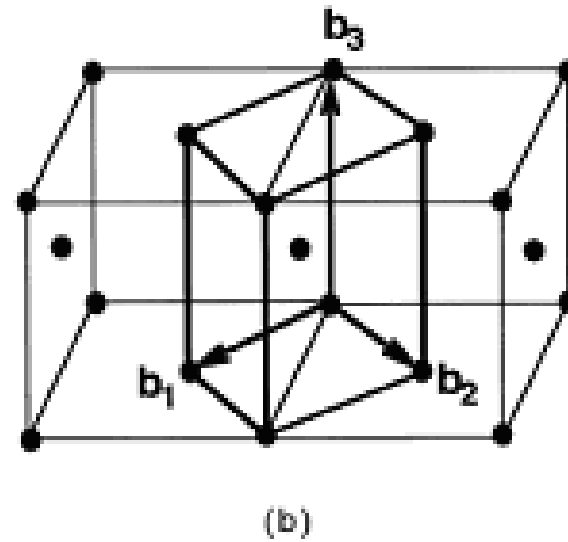
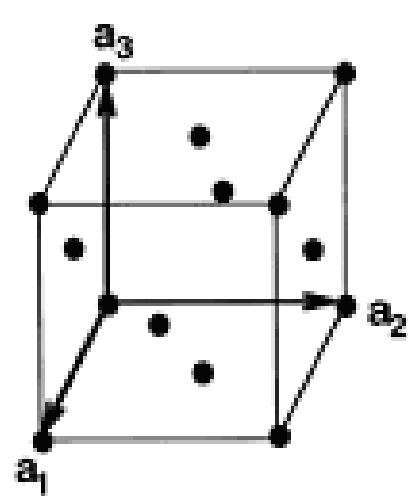
转变驱动力是两相自由能差

M在原子已不能扩散的低温下发生, 无扩散, 成分不变

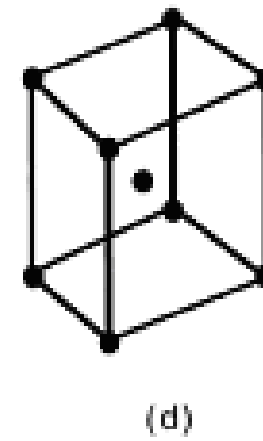
M转变是均匀切变的过程

- Bain模型 (1924年)
- K-S模型
- G-T模型 (1949年)

一) Bain 模型

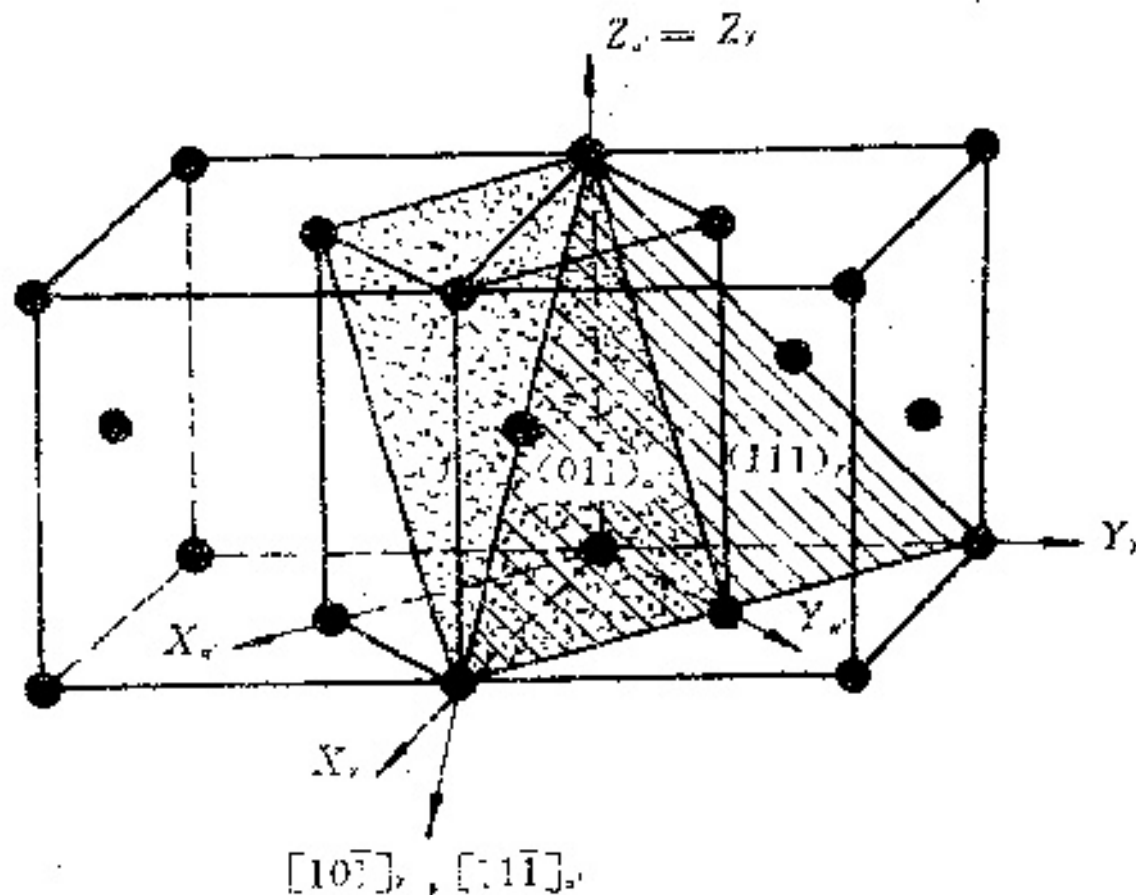


贝因转变

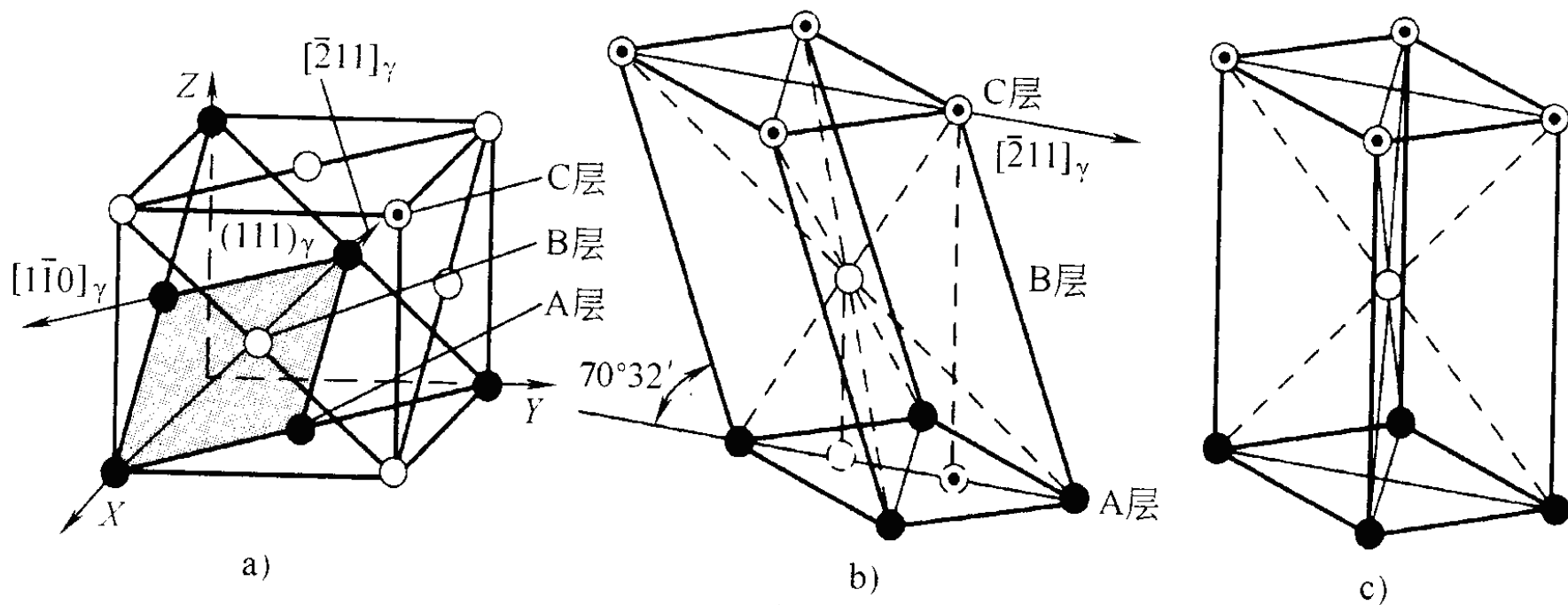


-
- Bain认为由fcc-A转变为M时，只要将面心立方点阵的Z轴压缩，而将垂直于Z轴的X'Y'轴拉长，使c接近于a、b，即可得到bct-M点阵。
 - 优点：说明点阵的改组
 - 缺点：不能说明转变时出现的表面浮凸、惯习面和M中出现的亚结构。

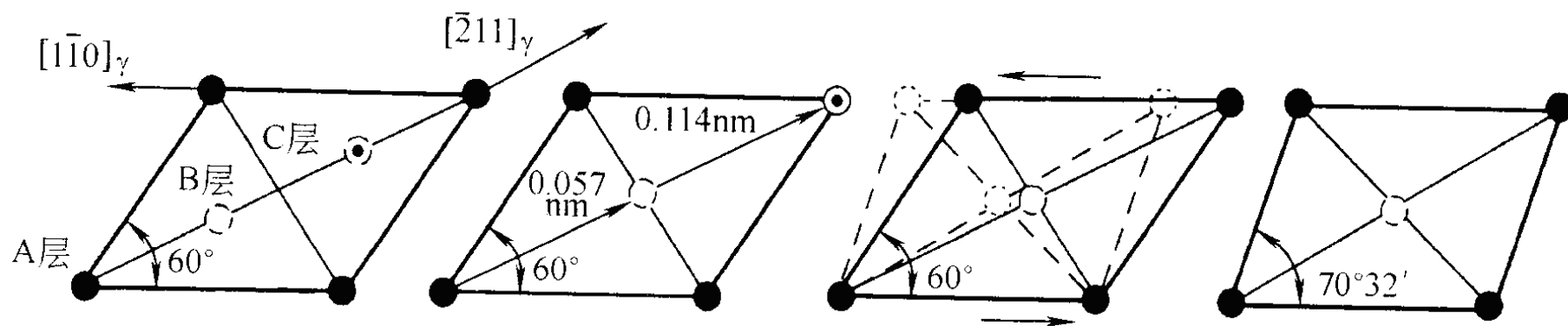
二) K-S (Kurdjumov-Sachs) 模型



$$\{110\}\alpha' \parallel \{111\}\gamma, \quad \langle 111 \rangle \alpha' \parallel \langle 110 \rangle \gamma$$



K-S 模型示意图



切变过程

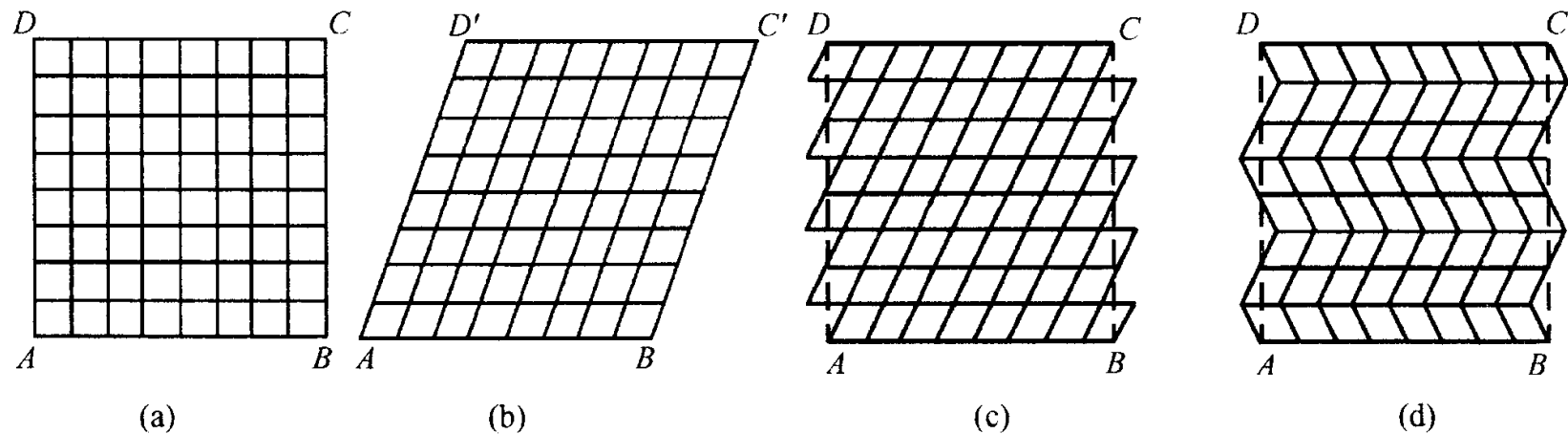
- **第一次切变**：令 γ -Fe点阵中各层(111) γ 晶面上的原子相对于其相邻下层沿 $[\bar{2}11]_{\gamma}$ 方向先发生第一次切变(原子移动小于一个原子间距，使第一、三层原子的投影位置重叠起来。
- **第二次切变**：在 $(11\bar{2})_{\gamma}$ 晶面上(垂直于(111) γ 晶面)沿 $[1\bar{1}0]_{\gamma}$ 方向发生第二次切变，使菱形面的夹角由 60° 变为 $70^{\circ} 32'$
- **线性调整**：使菱形面的尺寸作膨胀或收缩。

可见，转变是由母相中的许多原子对相邻晶面作协同的、有规律的、小于一个原子间距的迁移，即切变过程来实现的。

- K-S模型清晰展示了面心立方A改建为体心正方M的切变过程，并能很好地反映出新相和母相的晶体取向关系，但是按此模型，M的惯习面应为 $\{111\} \gamma$ ，这可以解释低碳钢中位错M的特征，而不能解释高碳钢惯习面是 $\{225\} \gamma$ 和 $\{259\} \gamma$ 的切变过程。

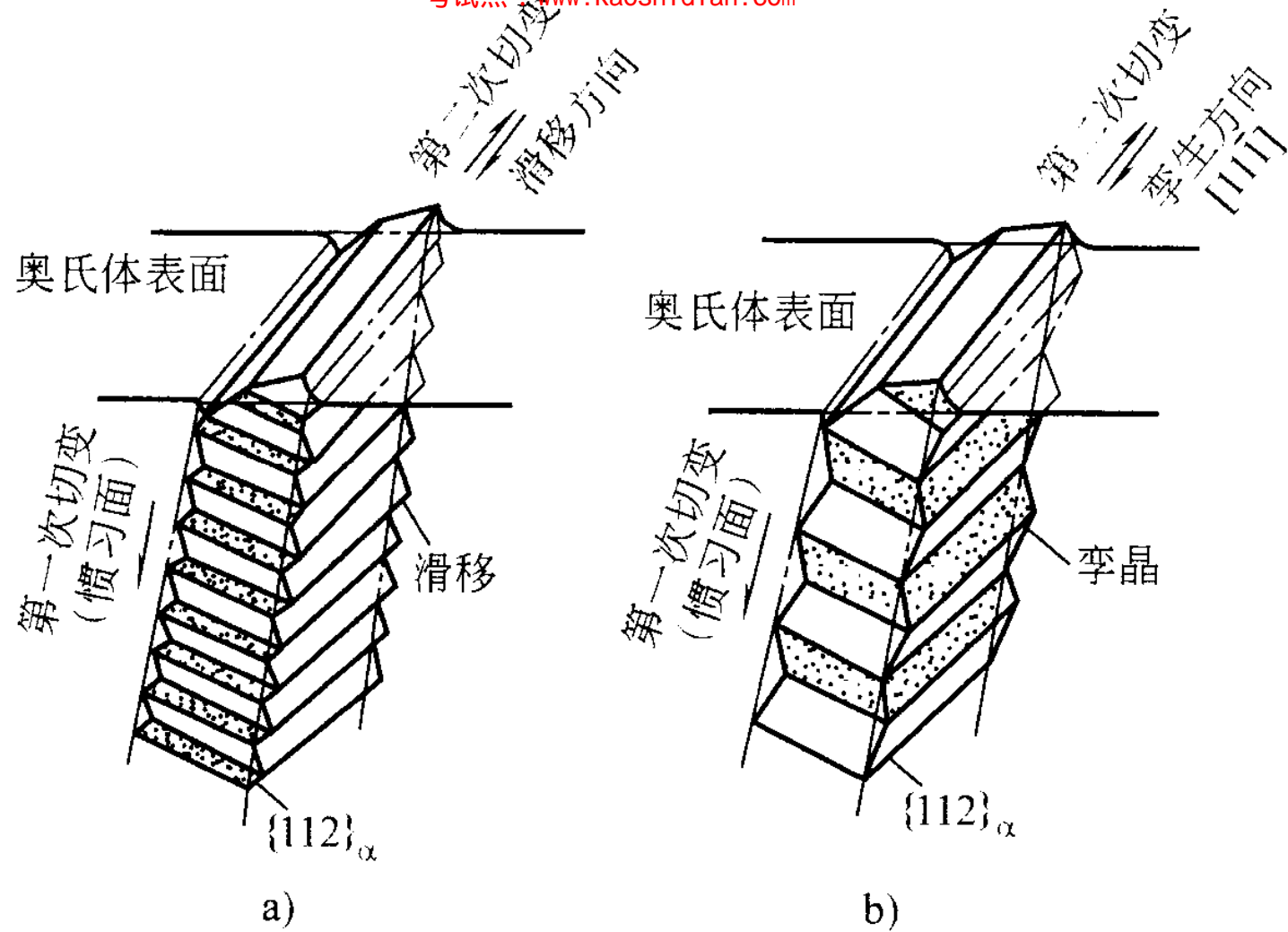
三) G-T (Greninger-Troiano) 模型

该模型提出M相变的切变过程经历了一次宏观均匀切变和一次宏观非均匀切变



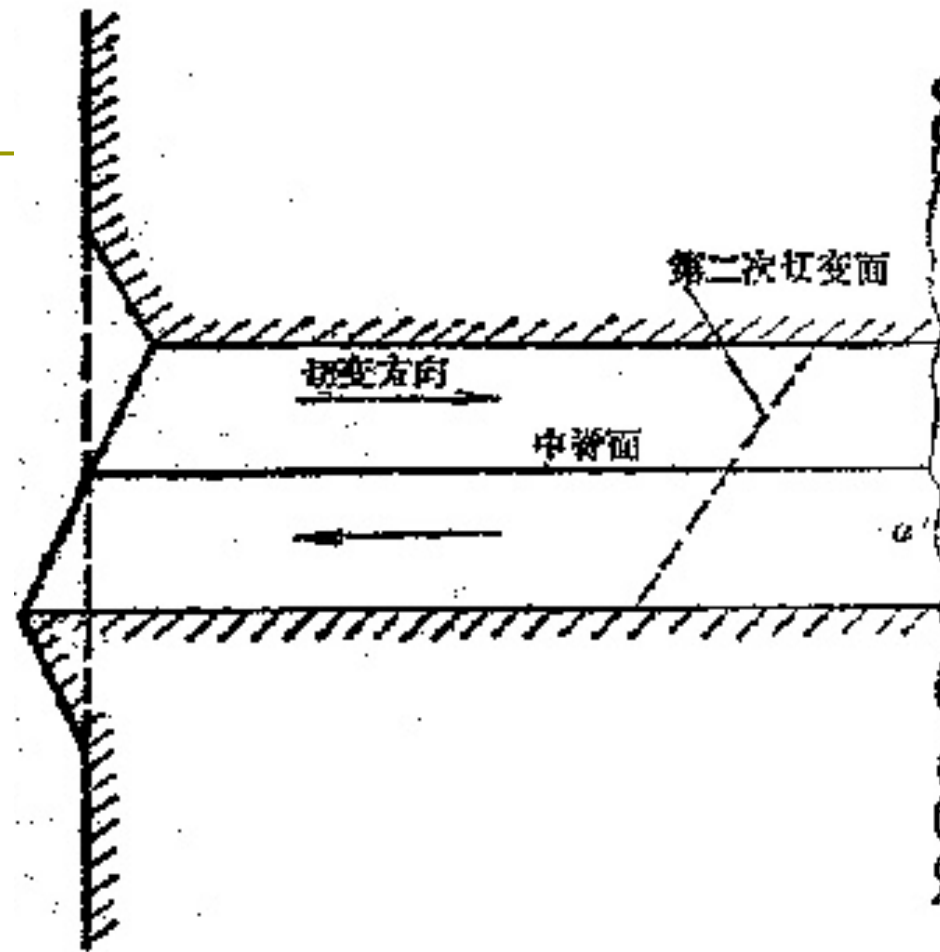
G-T 模型切变过程示意图

(a) 切变前 (b) 均匀切变 (宏观切变) (c) 滑移切变 (d) 孪生切变



G-T 模型立体示意图

a) 二次切变为滑移 b) 二次切变为孪生



切变过程

- 发生第一次切变，产生整体宏观变形，使表面浮凸—均匀切变
- 第二次切变，宏观不均匀切变，即它只是在微观的有限范围内保持均匀切变，以完成点阵改建，而在宏观上则形成沿平行晶面的滑移或孪生
- 最后作微小调整，使晶面间距符合实验结果
- 该模型较好解释了M转变的浮凸效应，惯习面、取向关系，特别是较好的解释了M内的两种亚结构的产生，但不能解释 $C < 1.4\%$ 的取向关系。

5.4.5 M的长大

- M核形成后，通过切变长成M片或条，为在M与A的交界面上维持共格关系，界面两侧的A与M必将产生切应变。由于靠近界面的A已经有了切应变，故M的长大只需要靠近界面的A中的原子作少量的协同性位移即可转移到M点阵，所以M转变可以有极高的长大速度。

-
- 随M长大，A的切应变愈来愈大，当超过A的 σ_s 时，发生塑性变形而使界面的共格破坏，这样A原子不可能再通过协同式短距离位移转移到M，而必须通过原子较长距离的扩散才能使长大继续进行，这样的转移实际上难以进行，使M停止长大。

5.5 M的性能与影响因素

高碳马氏体具有很高的强度和脆性；

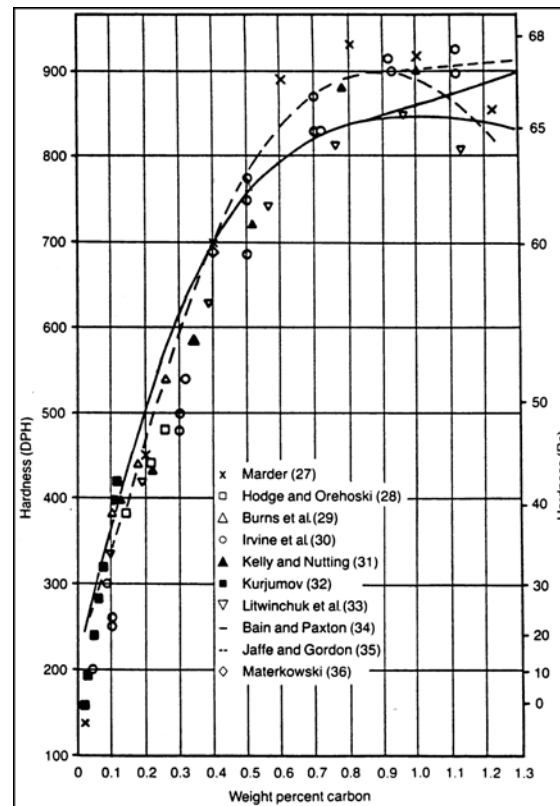
低碳马氏体既具有相当的强度，又有良好的韧性。

（屈服强度980-1274 MPa, 抗拉强度1176-1568 MPa,
冲击韧性 $a_k \geq 58.8 \text{ J/cm}^2$, $\delta_5 \geq 10\%$, $\varphi \geq 40\%$ ）

也可以利用低碳合金钢淬火后得到较多的残余奥氏体来提高材料的塑韧性。

5.5.1 M的硬度与强度

钢中M最主要的特点是高硬度和高强度。
硬度取决于M的碳含量，而与Me关系不大。

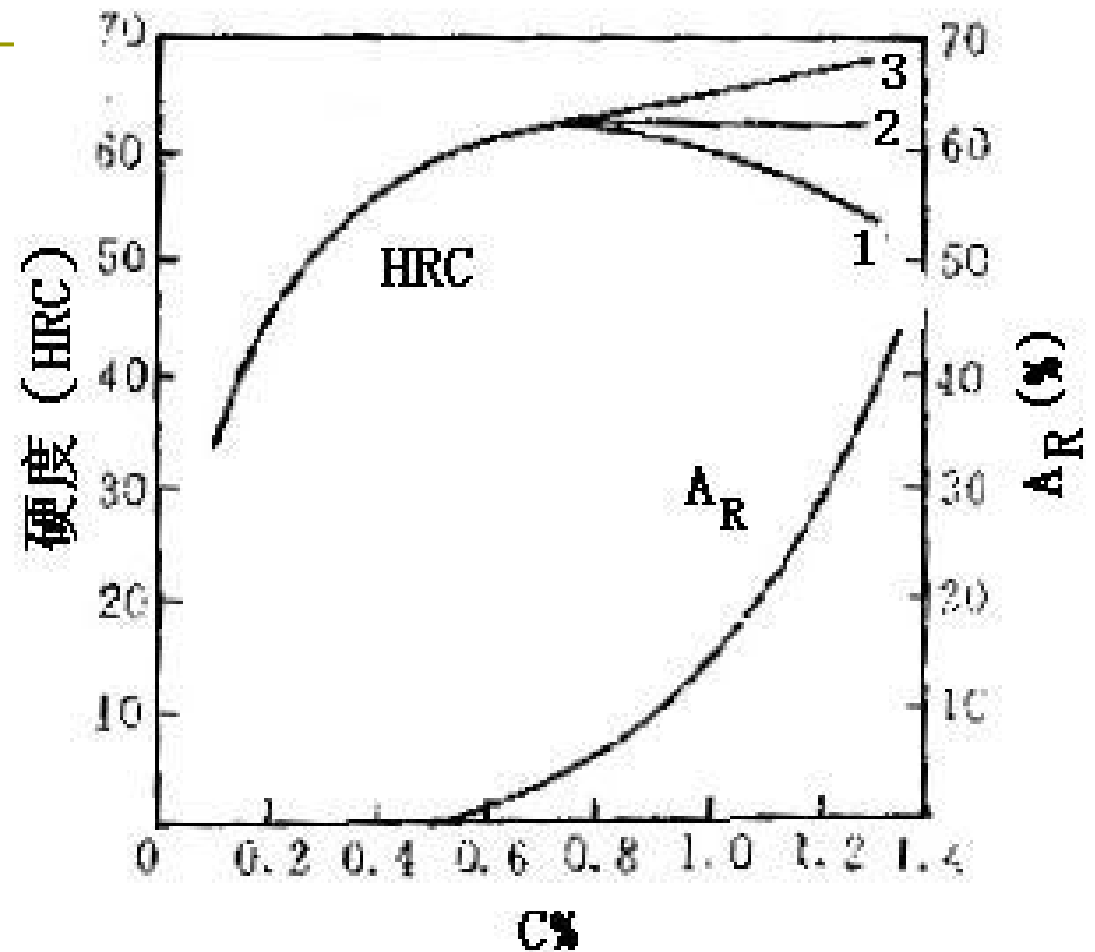


马氏体的硬度与钢中含碳量有关系

1—高于 Ac_3 及 Ac_m 淬火
(完全淬火)

2—高于 Ac_3 或 Ac_1 淬火
(不完全淬火)

3—完全淬火后深冷
得到完全M



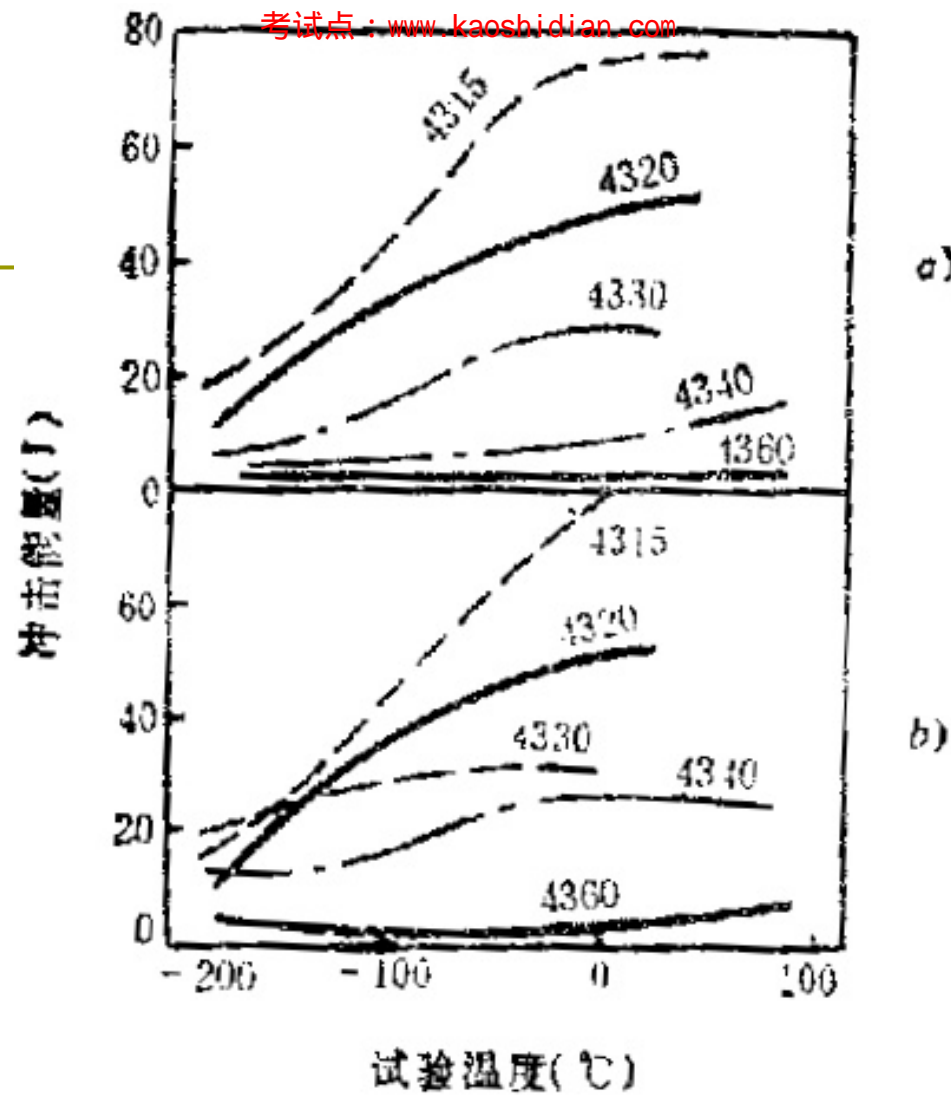
高强度与硬度的本质

强化机制

- 相变强化：不均匀切变产生大量缺陷（？）
- 固溶强化：碳原子溶入形成过饱和固溶体
- 时效强化(第二相弥散强化)：形成碳化物
- M形态和大小：孪晶和位错（孪晶高于位错），原始A晶粒和M板条愈细，强度愈高。
- 思考：为什么同为碳的固溶体，A中的固溶强化效果远低于M中的固溶效果？

二、M的韧性、塑性

- 韧性受C含量和亚结构的影响，可以在相当大范围内变化
- $C\% < 0.4$ 韧性较高
- $C\% > 0.4$ ，硬而脆

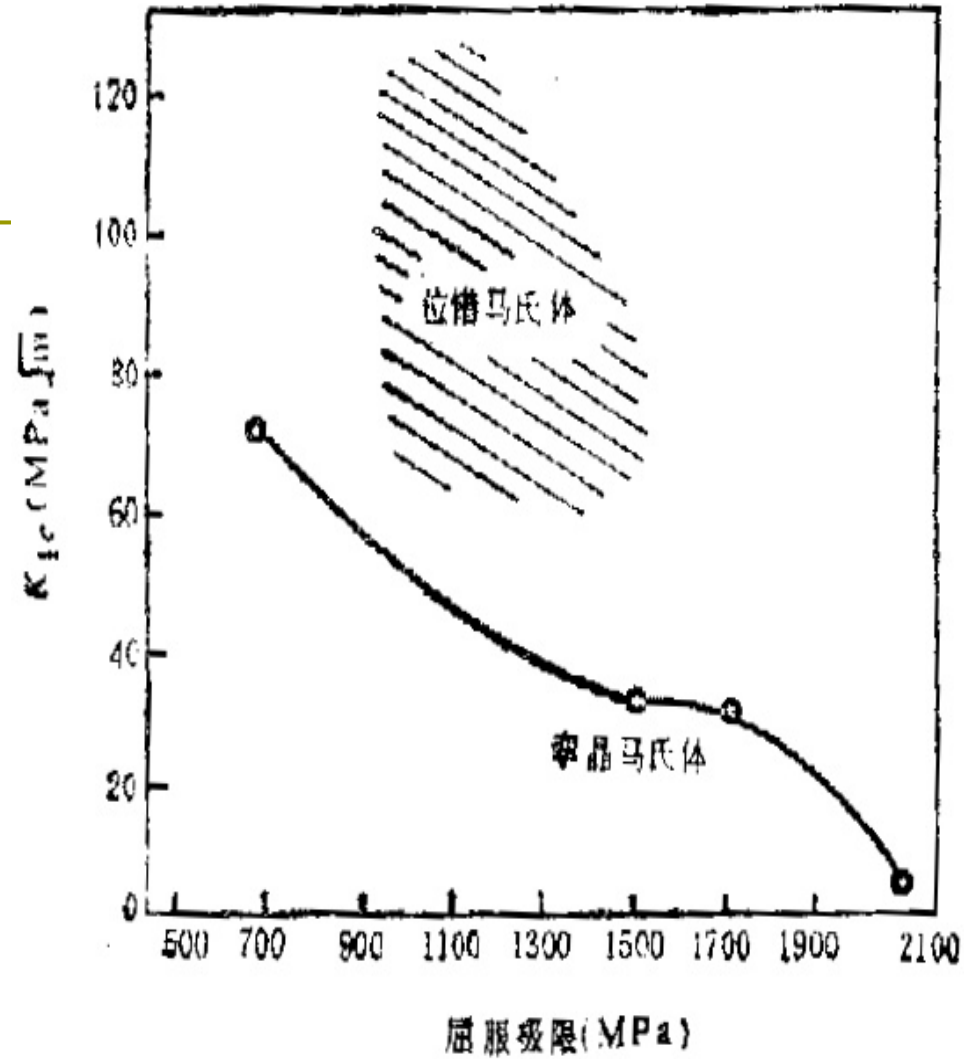


NiCrMo钢C含量对韧性的影响

a) 淬火M; b) 低温回火M

含碳量对塑性、韧性的影响

钢中C含量 %	延伸率 $\delta\%$	断面收缩率 $\psi\%$	冲击韧性 a_k (J/cm ²)
0.15	~15	30~40	778.4
0.25	5~8	10~20	19.6~39.2
0.35	2~4	7~12	14.7~29.4
0.45	1~2	2~4	4.9~14.7

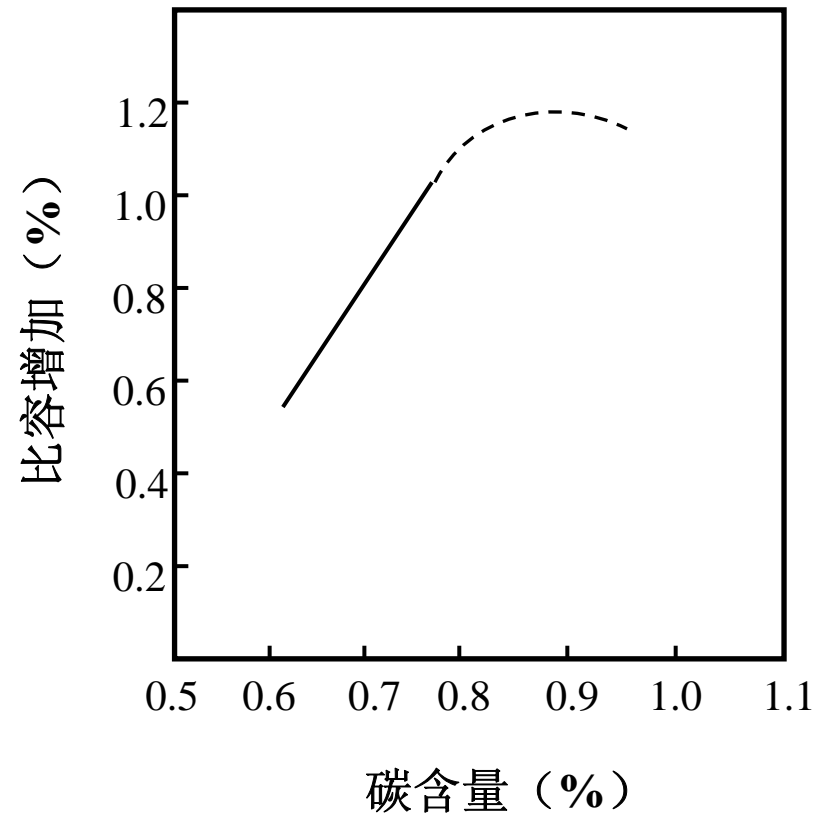


亚结构对韧性的影响

-
- 马氏体的韧性主要决定于它的亚结构
 - 强度相同时，位错M的断裂韧性显著高于孪晶M
 - 综上，位错型（板条）M具有相当高的强度、硬度和良好的塑性韧性；孪晶型（片状）M强度高，塑性、韧性很低。

三、M的物理性能（补充）

□ 比容

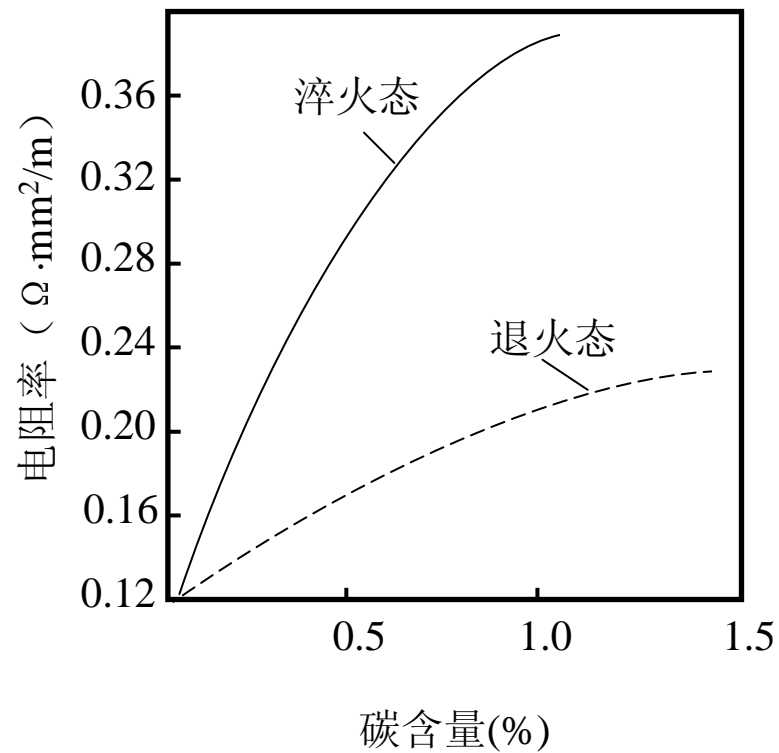


马氏体形成时比容的增加





磁性

奥氏体不具有铁磁性，马氏体具有铁磁性，因此可以用磁性法来测量马氏体的转变量和残余奥氏体的含量。

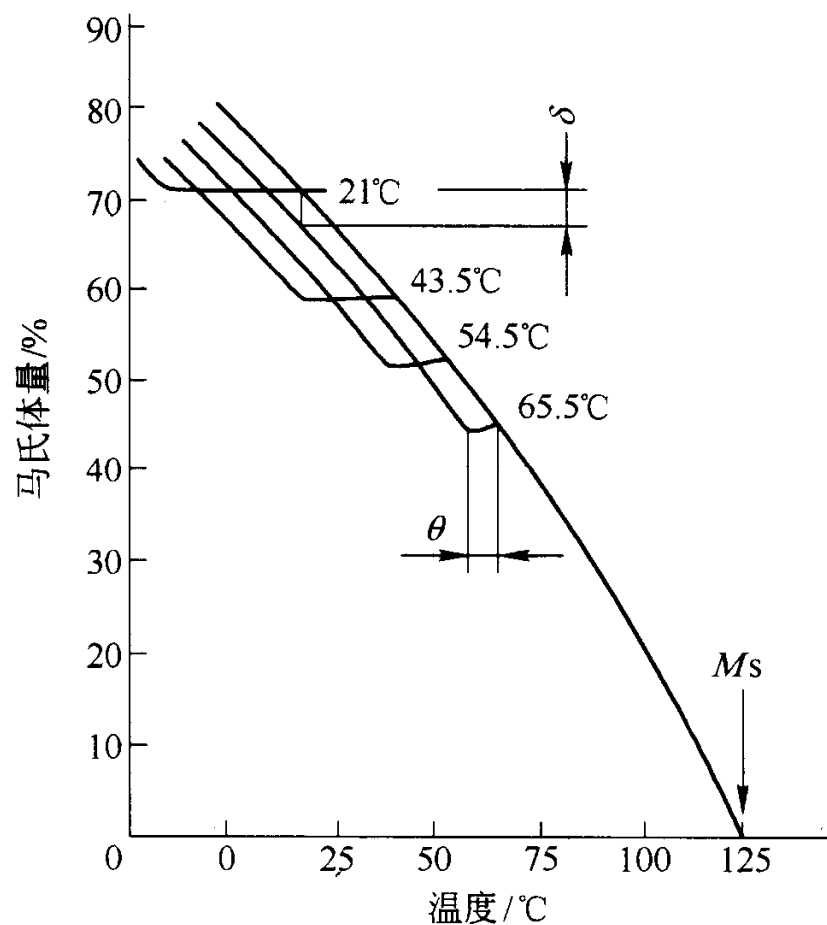
电阻



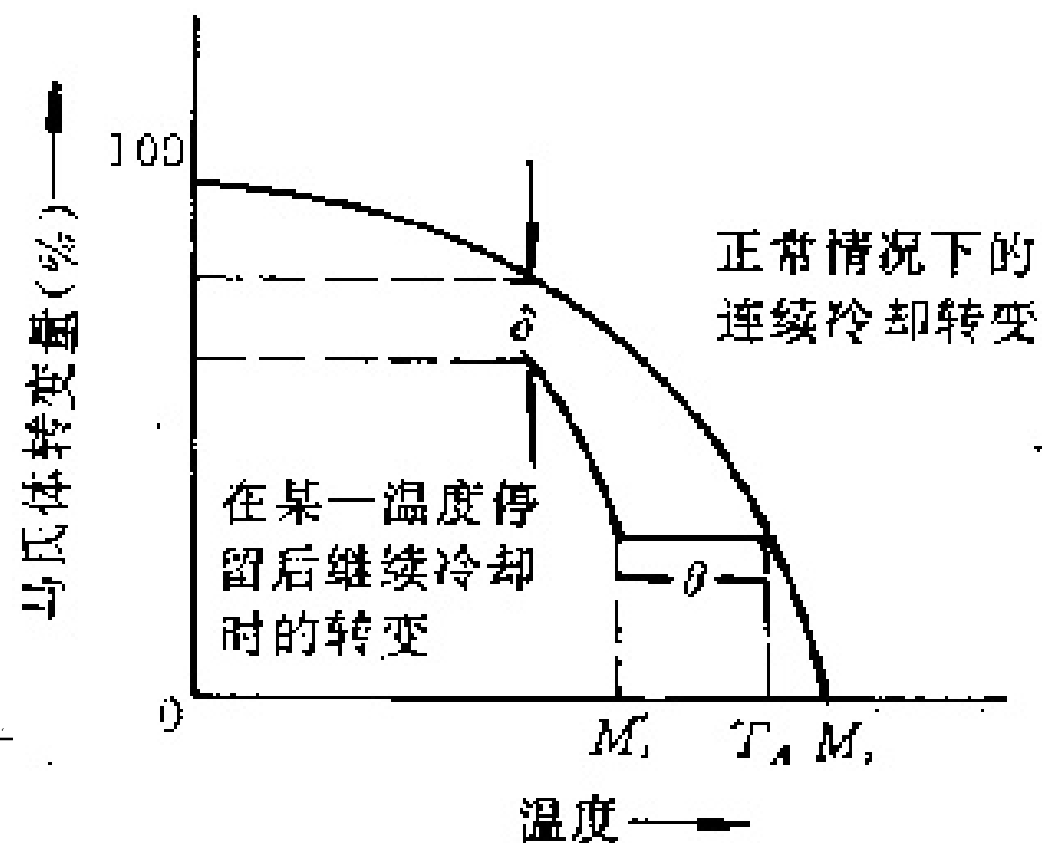
5.6 奥氏体稳定化

- 是M转变动力学中的一个特殊问题
- **稳定化**：指A在外界因素作用下，由于内部结构发生某种变化而使A向M的转变呈现迟滞现象。
- 结果：引起残余A($A_R\%$) ，使硬度 ，零件尺寸稳定性 ，抗接触疲劳能力 
- 奥氏体稳定化分为**热稳定化**和**力学（机械）稳定化**

5.6.1 热稳定化



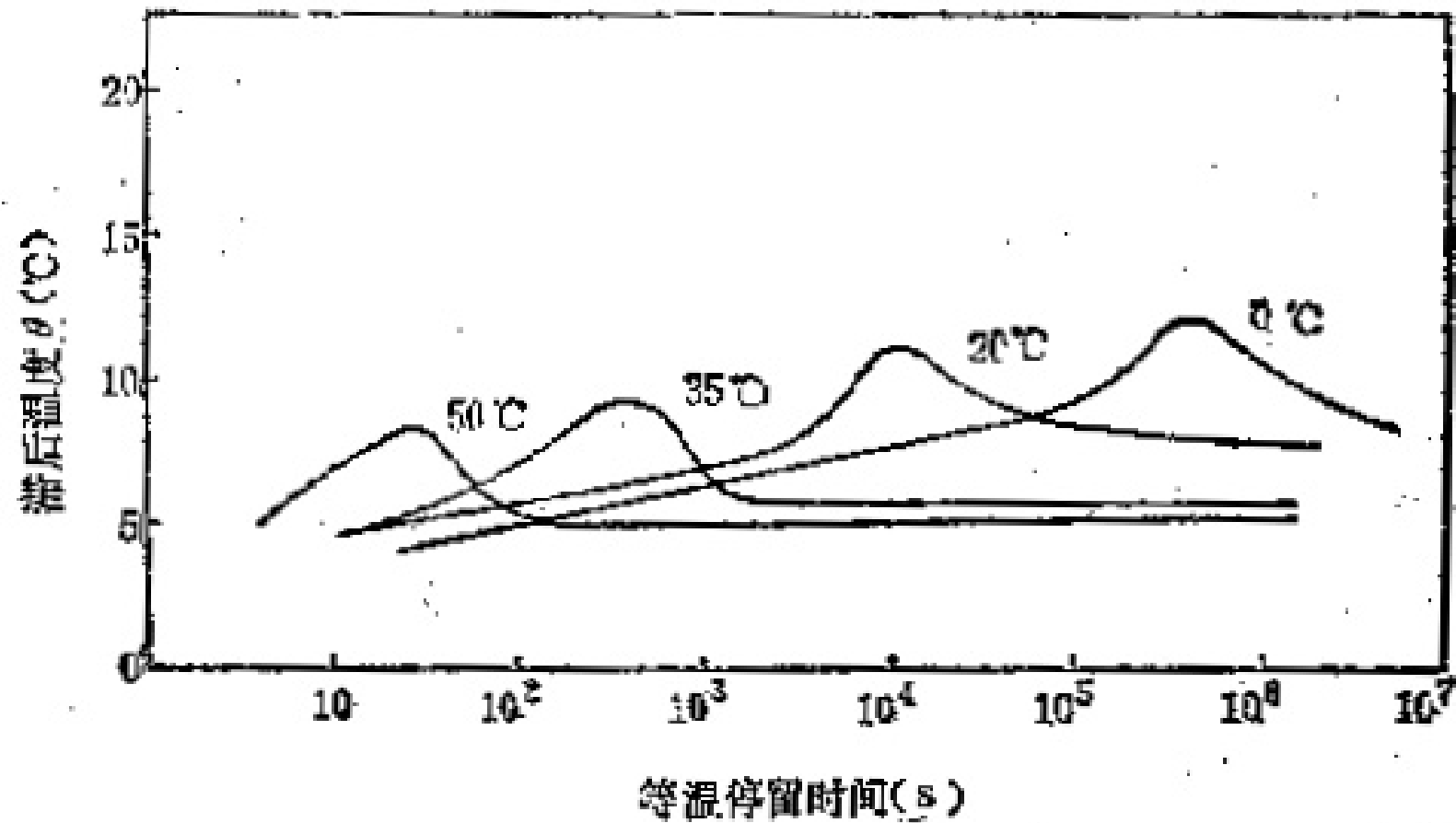
稳定化程度与温度的关系



奥氏体稳定化程度的表示方法



定义： 淬火时因缓慢冷却或在冷却过程中停留引起奥氏体稳定性提高，而使马氏体转变迟滞的现象。

- 淬火冷却时，冷却暂时中断会引起A稳定性 \uparrow ， M_s 点 \downarrow ， $A'\%$ \uparrow 。
- 在继续冷却时，转变要滞后一段温度 θ ，才能继续进行
- 冷却到室温时， $A'\%$ \uparrow ，增量为 δ
- 热稳定化程度：用滞后温度 θ 和残余A增量 δ 表示



等温温度和停留时间对 Fe-31%Ni-0.01%C 合金奥氏体热稳定化程

影响热稳定化的因素

- 必须有C、N存在
- 等温温度：热稳定化有一上限温度 M_c
当 $T < M_c$ 时，等温才能产生稳定化。 $T \uparrow$ ，达到最大热稳定化的时间越短 
- 等温时间：随等温时间先增后减，后达到稳定
- 已形成的M数量：M%愈多，最大稳定化程度愈高。 
- 合金元素：K形成元素 (Cr, Mo, V) 能促进热稳定化
非K形成元素 (Si, Ni) 影响不大

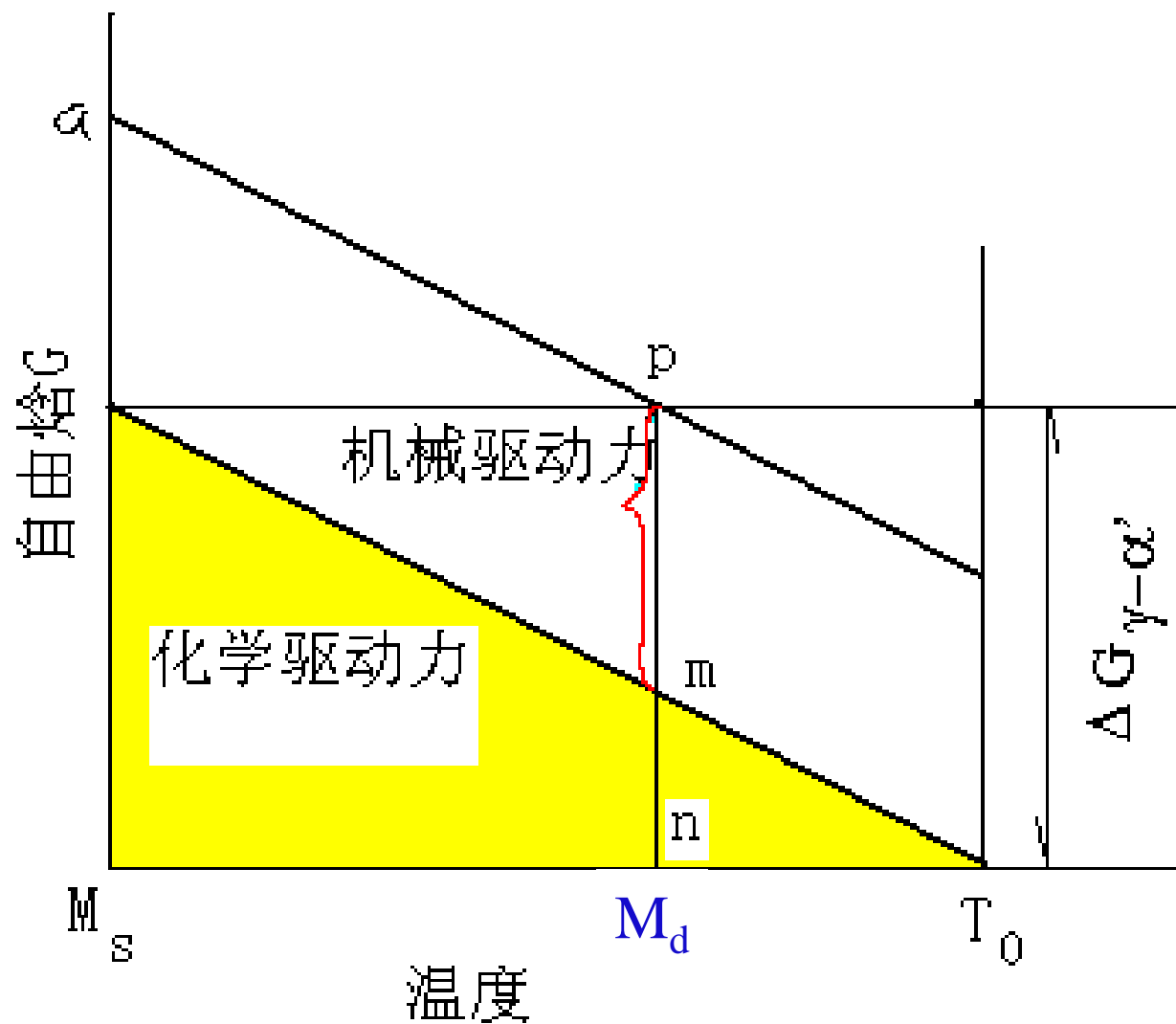
热稳定化机制

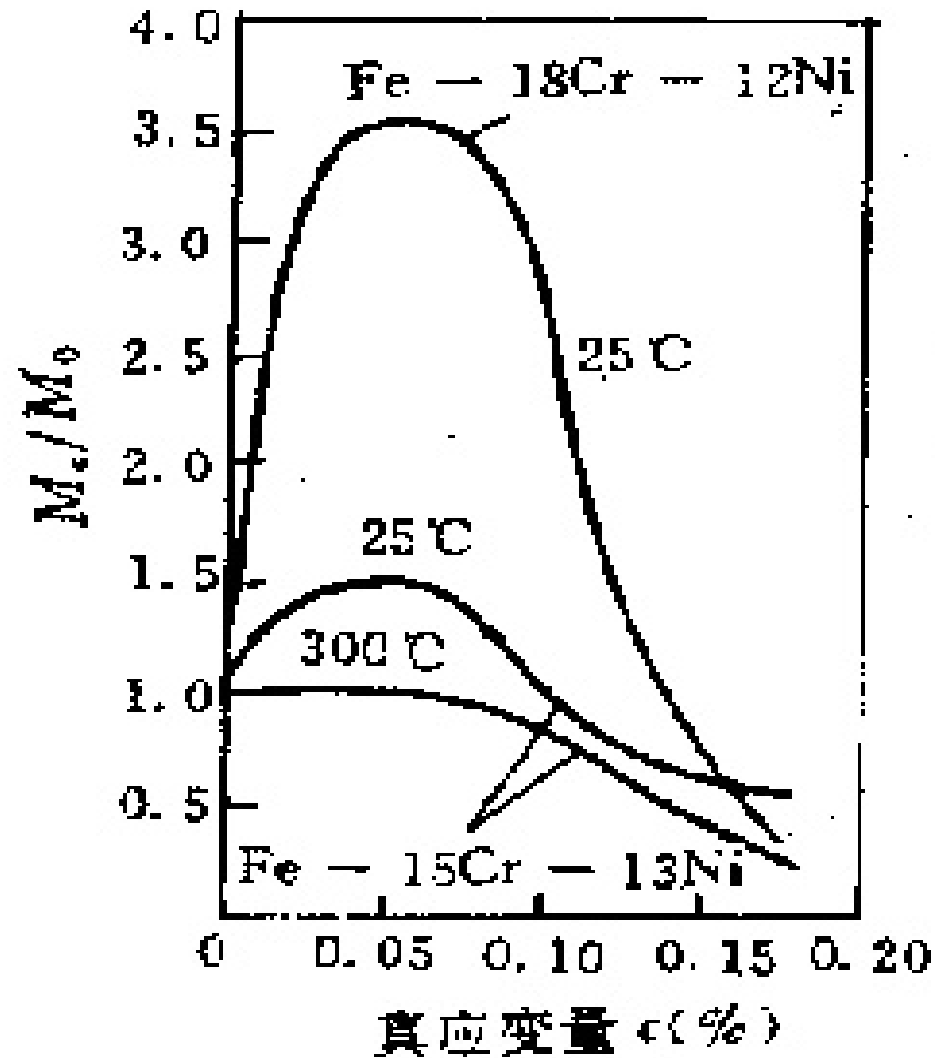
- C、N原子在等温停留过程中进入位错形成Cottrell气团，阻碍M转变进行，引起A热稳定化。
--柯俊提出的观点

柯俊，中国科学院院士。自1948年至今，一直从事合金中相变的研究，首次发现并提出贝氏体切变机制，在钢的过热性能及合金钢的贝氏体相变研究中取得突破性成果，发展成世界这一现象的主流学说。



5.6.2 力学（机械）稳定化





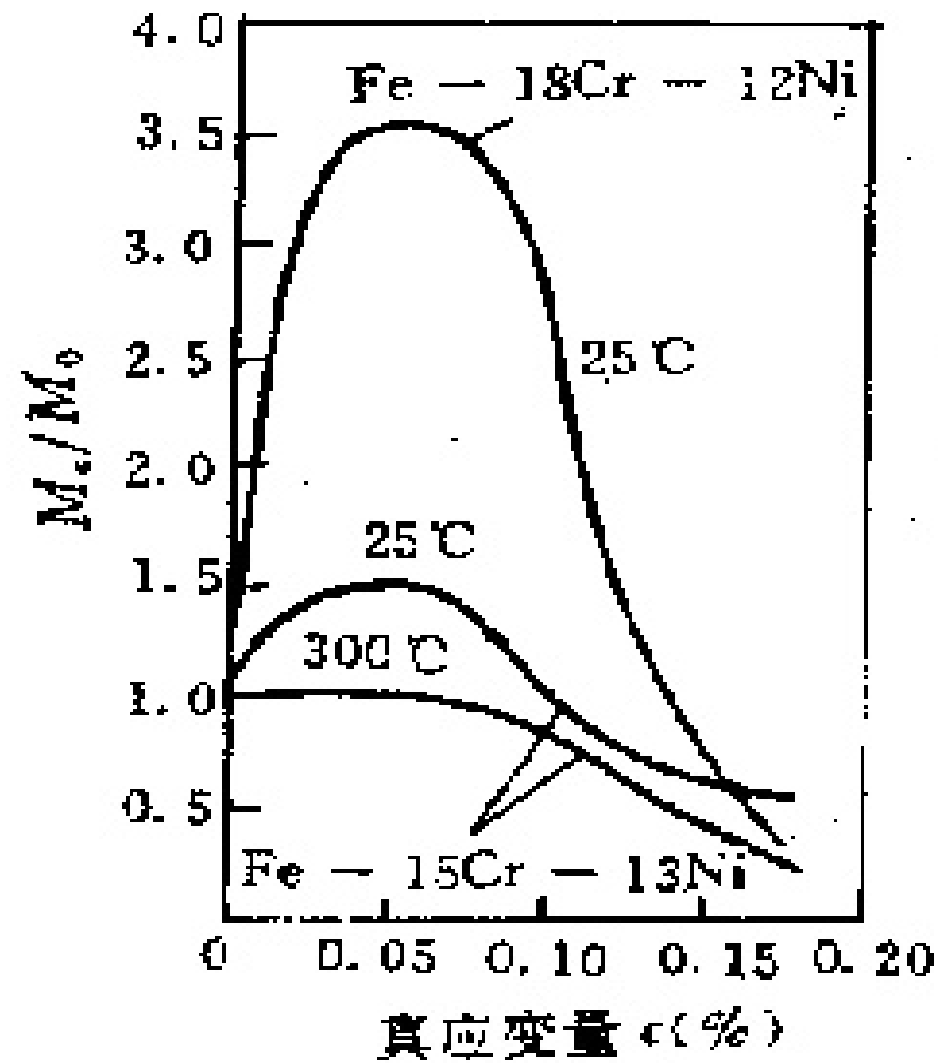
少量塑形变形不产生机械稳定化，反而对M转变有促进作用。

机械稳定化特点

- 在 M_d 点以上，对A进行塑性变形，形变量足够大时，可以引起A稳定性提高，使冷却时的M转变难以进行， $M_s \downarrow$ ， $A' \% \uparrow$

(M_d -形变马氏体点)

- M_d 以下变形可诱发M转变，但也使未转变A稳定
- 形变温度越高，稳定化程度越小
- 少量塑性变形不仅不产生稳定化，反而对M转变有促进作用。



机械稳定化原因

- 可能是塑性变形引入A晶体的各种缺陷，它会破坏新相和母相之间的共格关系，阻碍M核长大，这就增加了奥氏体的稳定化。后来由实验结果得到了验证。

5.7 马氏体相变的应用

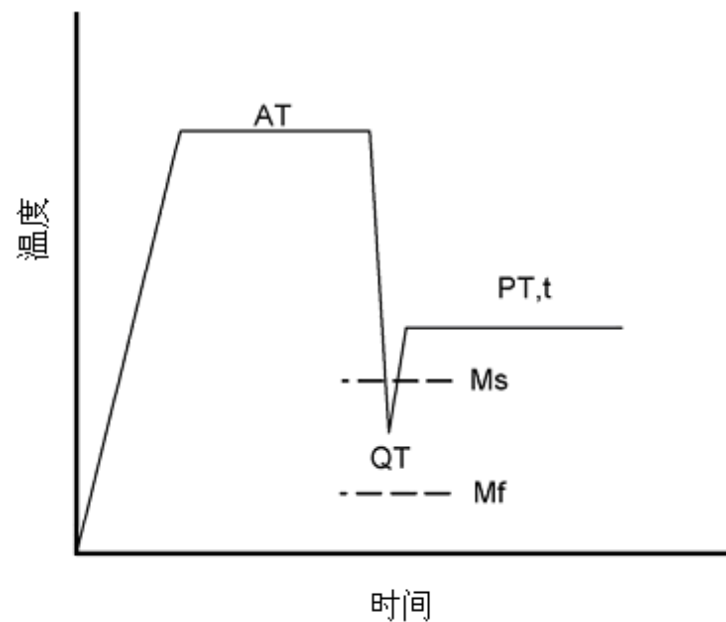
5.7.1 钢的强化

5.7.2 材料的韧化

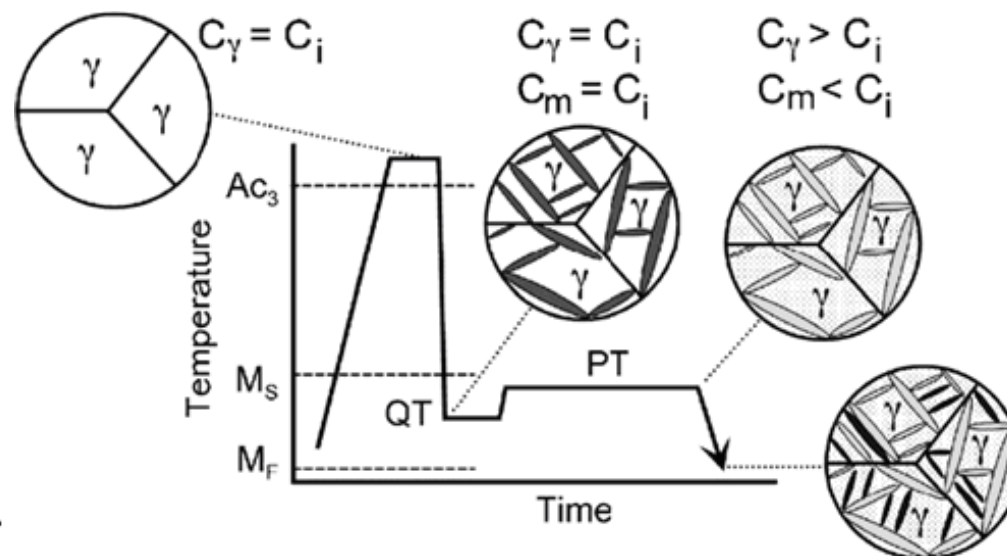
5.7.3 利用奥氏体稳定化提高尺寸精度

5.7.4 形状记忆效应

5.7.1 钢的强化



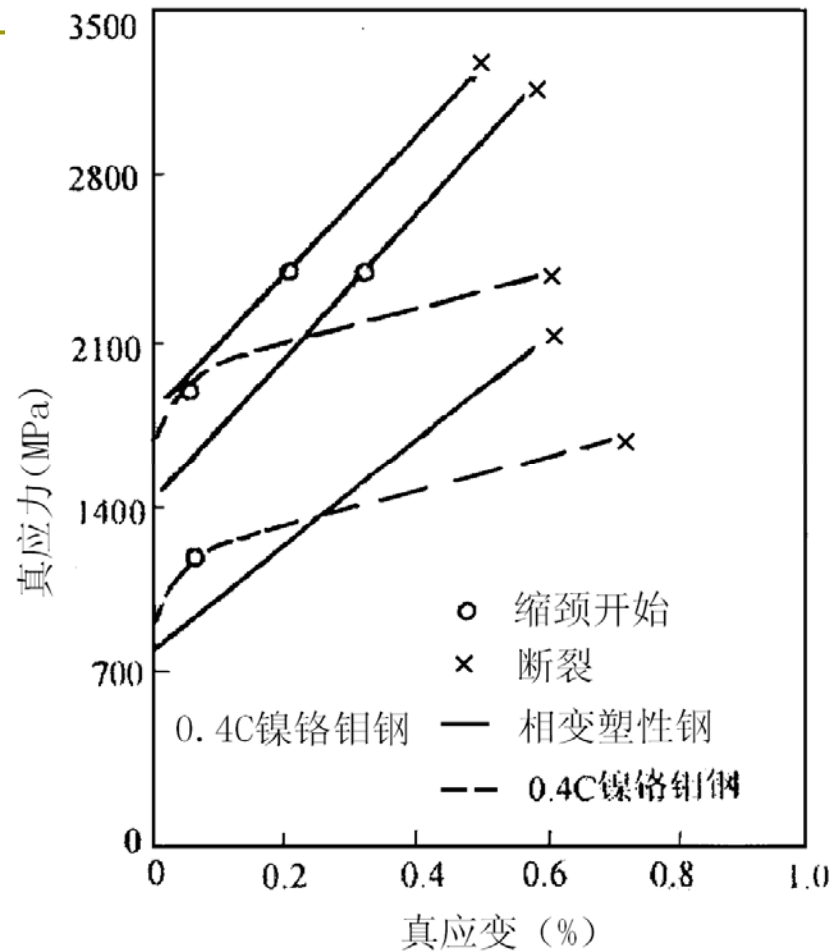
Q-P处理工艺曲线



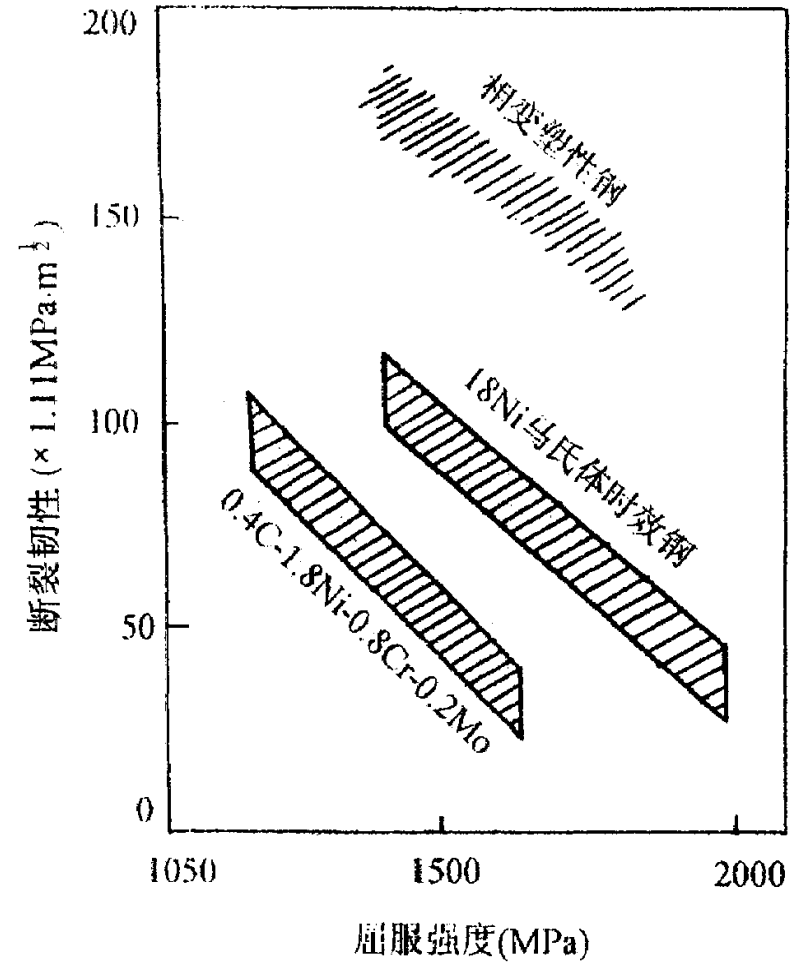
均匀奥氏体经淬火一分配(Q-P)处理示意图

5.7.2 材料的韧化

- 相变诱发塑性钢（TRIP）
- 相变诱导塑性是指钢中稳定存在的残余奥氏体在变形过程中向马氏体转变时引入了相变强化和塑性增长
- 本质：应力—应变诱发钢中残余奥氏体向马氏体相转变
- 实现方法：成分调节和热处理
主要集中在高强度低合金钢
稳定奥氏体的元素：Si、Mn、Nb、Mo、Ni、Cu等
热处理实现残余奥氏体、马氏体、贝氏体、铁素体的良好配合



相变塑性钢和0.4C镍铬钢的应力—应变图

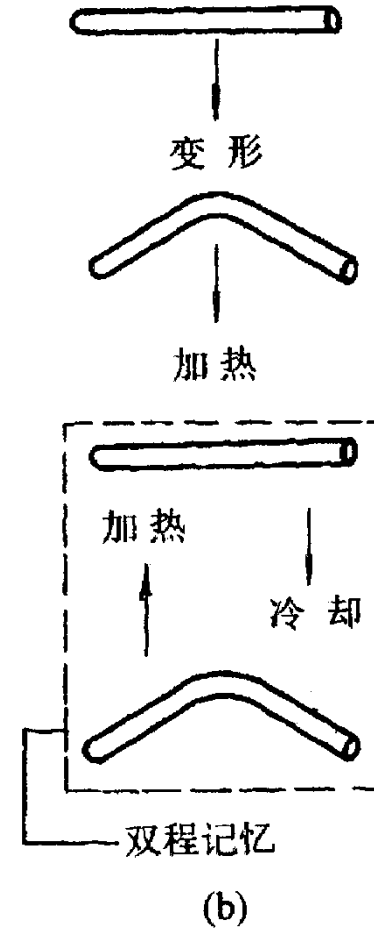
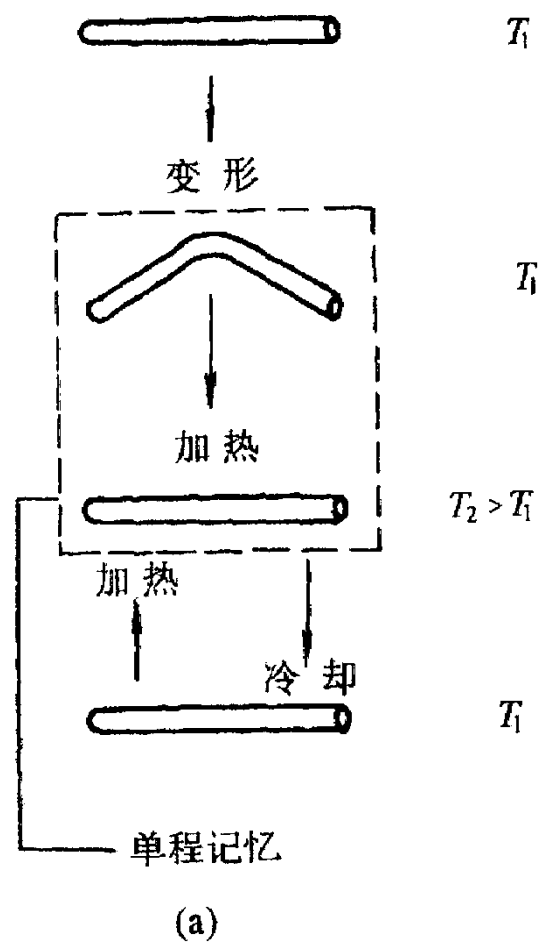


几种超高强度钢的断裂韧性

5.7.3 利用奥氏体稳定化提高尺寸精度

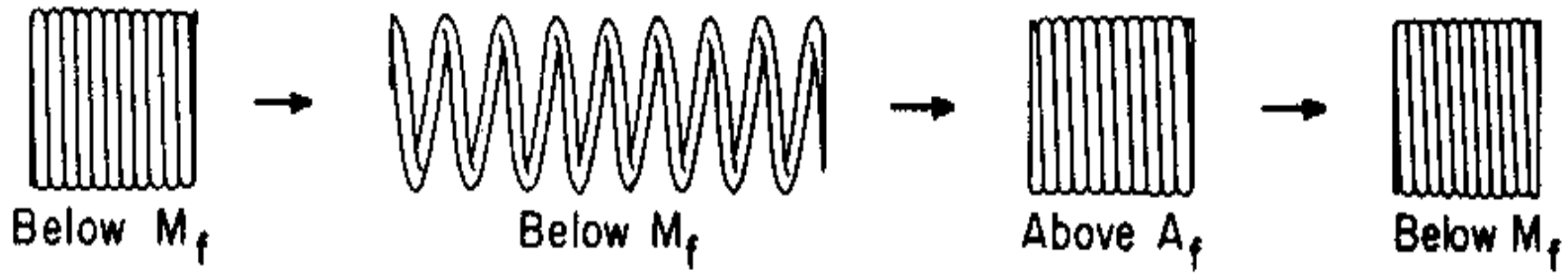


5.7.4 形状记忆效应

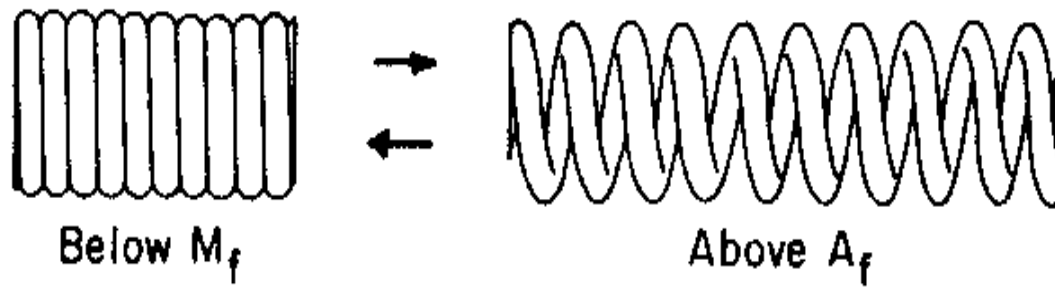


-
- **形状记忆效应：**将某些材料进行变形后加热至某一特定温度以上时，能自动回复原来形状的效应。
 - **分单程和双程记忆效应**
 - **热弹性M：**M片随温度降低而增大，随温度升高而减小。

One-way memory



Two-way memory



形状记忆合金种类

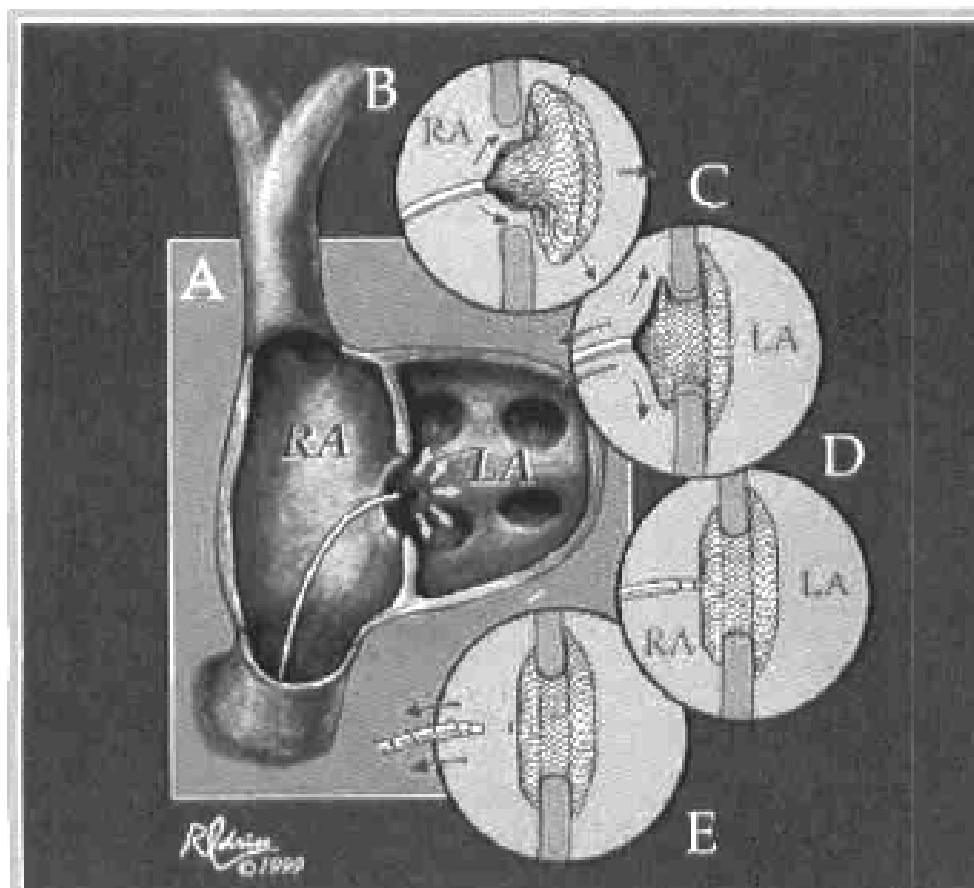
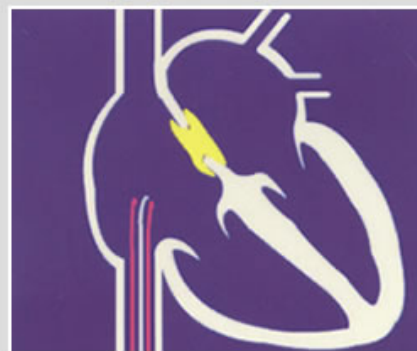
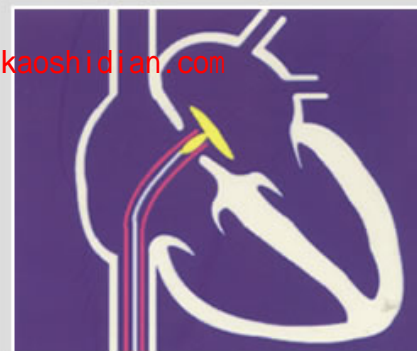
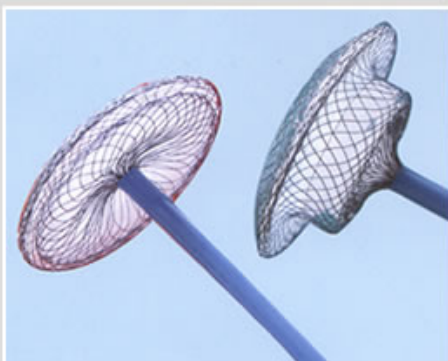
- 镍钛合金
- 铜基合金
- 铁基合金

工业应用：

- （1）利用单程形状记忆效应的单向形状恢复。如管接头、天线、套环等。
- （2）利用单程形状记忆效应并借助外力随温度升降做反复动作，如热敏元件、机器人、接线柱等。
- （3）利用双程记忆效应随温度升降做反复动作，如热机、热敏元件等。但这类应用记忆衰减快、可靠性差，不常用。
- （4）超弹性的应用。如弹簧、接线柱、眼镜架等。

医学应用：

TiNi合金的生物相容性很好，利用其形状记忆效应和超弹性的医学实例相当多。如血栓过滤器、脊柱矫形棒、牙齿矫形丝、脑动脉瘤夹、接骨板、髓内针、人工关节、心脏修补元件、人造肾脏用微型泵等。



应用展望

传感—集成电路—驱动是最典型的机械电子控制系统，但复杂而庞大。形状记忆材料兼有传感和驱动的双重功能，可以实现控制系统的微型化和智能化，如**全息机器人**、**毫米级超微型机械手**等。21世纪将成为材料电子学的时代。形状记忆合金的机器人的动作除温度外不受任何环境条件的影响，可望在**反应堆**、**加速器**、**太空实验室**等高技术领域大显身手。

本章小结

- M的结构类型随C含量的不同而变化。
C含量低时为板条M，位错亚结构，C含量高时为针片状M，孪晶亚结构。板条M有较高的强韧性，针片状M硬而脆。
- M转变是按切变方式进行，K-S，G-T模型不同程度说明了切变过程
- 由于M是以切变方式进行，所以M转变有一系列由切变造成的特点（表面浮凸，非恒温，非扩散，惯习面和位向关系，可逆性）

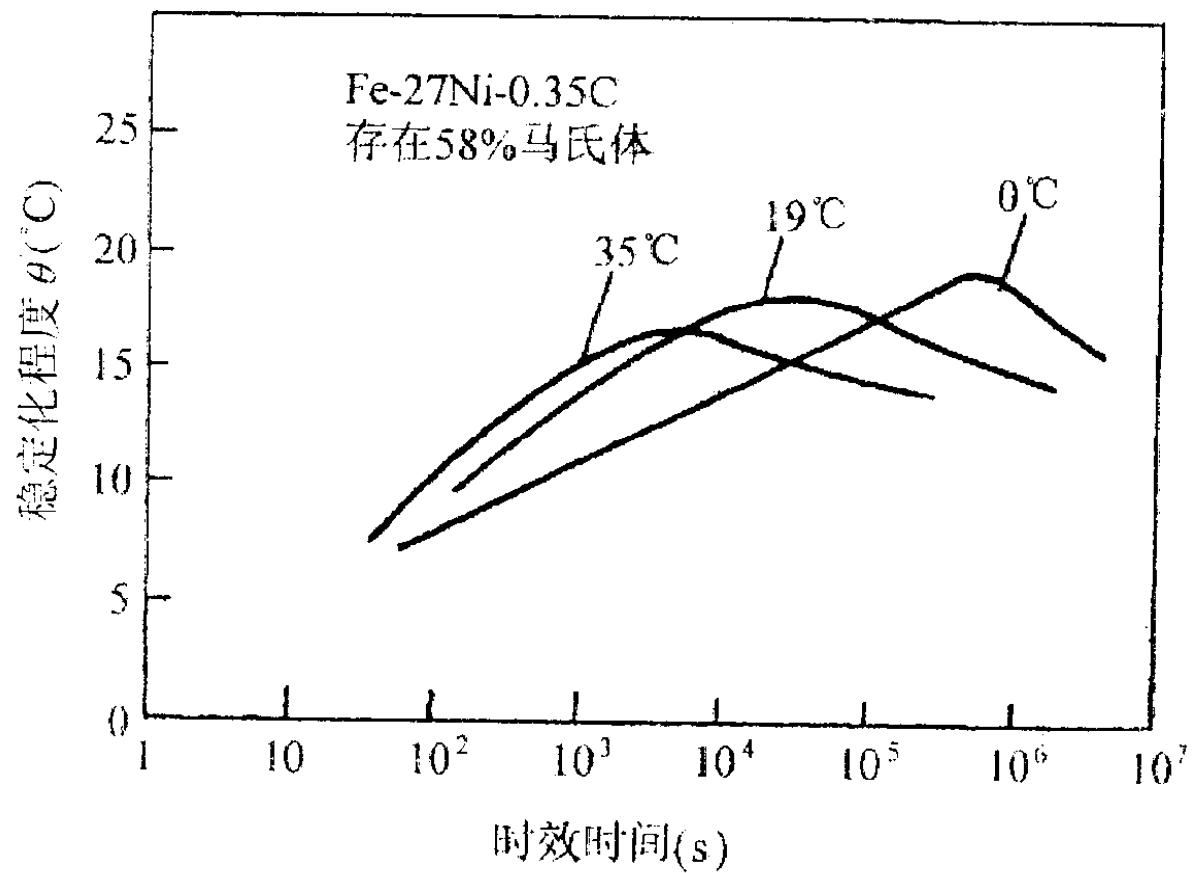
-
- 奥氏体热稳定化及机械稳定化的基本概念
 - 影响两种奥氏体稳定化的因素
 - 马氏体相变的典型应用，相变诱发塑性钢（TRIP）
 - 形状记忆效应的概念及应用

测 验

- (1) 影响钢的Ms点的最主要因素是____， Ms随____升高而____。
- (2) M转变的切变模型有____， ____， ____。
- (3) 马氏体转变时K-S关系是指____(晶面关系)， ____ (晶向关系)。
- (4) 通常亚共析钢的淬火加热温度是在____， 过共析钢为了减少变形开裂， 其淬火加热温度通常是在____。
- (5) 在Ms点以上由变形产生的马氏体为____。
 - (a)应力促发马氏体 (b)形变诱发马氏体
 - (c)淬火马氏体 (d)热弹性马氏体

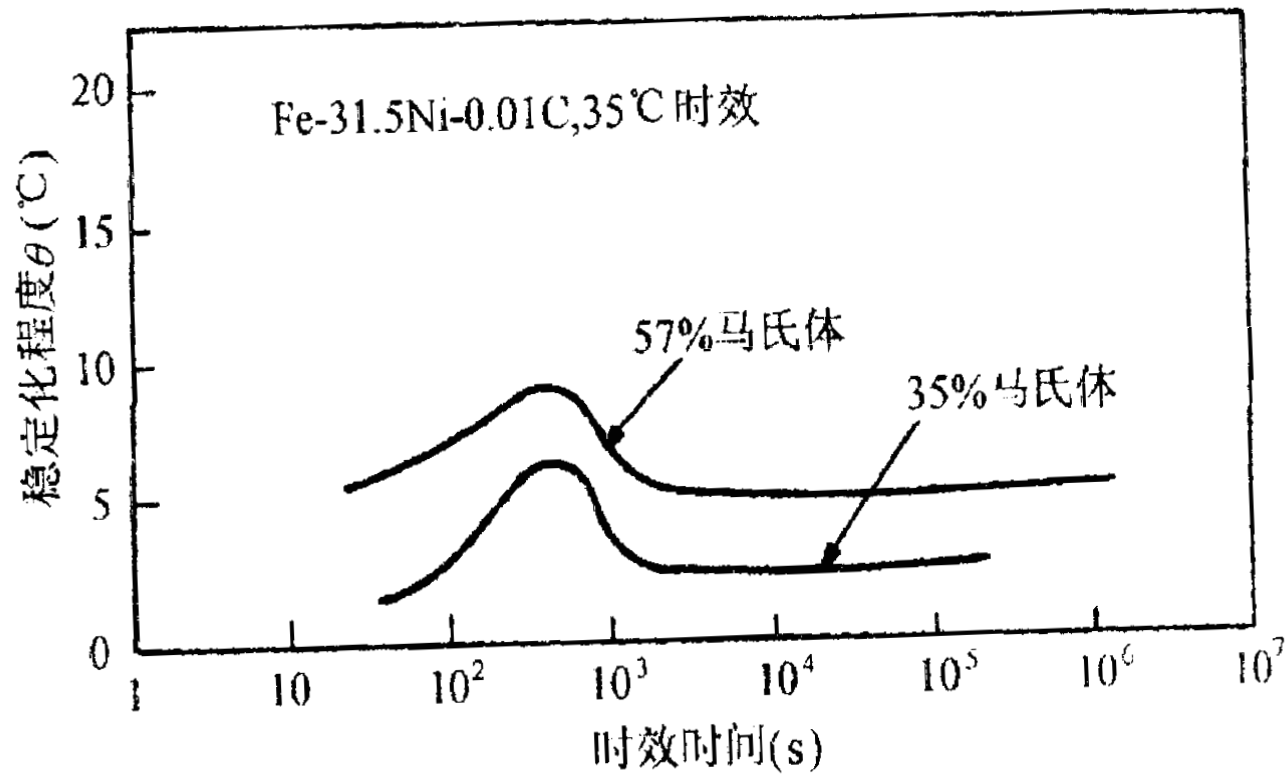
作业

- M强度高，硬度大的本质是什么？
- Md点的物理意义是什么？形变诱发M在什么条件下发生？在Md点以上对M进行塑性变形对M转变有何影响？
- 试分析M转变与P转变的异同点。
- 由GCr15钢制成的轴承在进行淬火处理时，由于操作失误，零件在略低于材料Ms点的温度下停留了20分钟，后继续在淬火介质中进行淬火，轴承使用过程中发现其接触疲劳强度显著下降，试分析其原因。

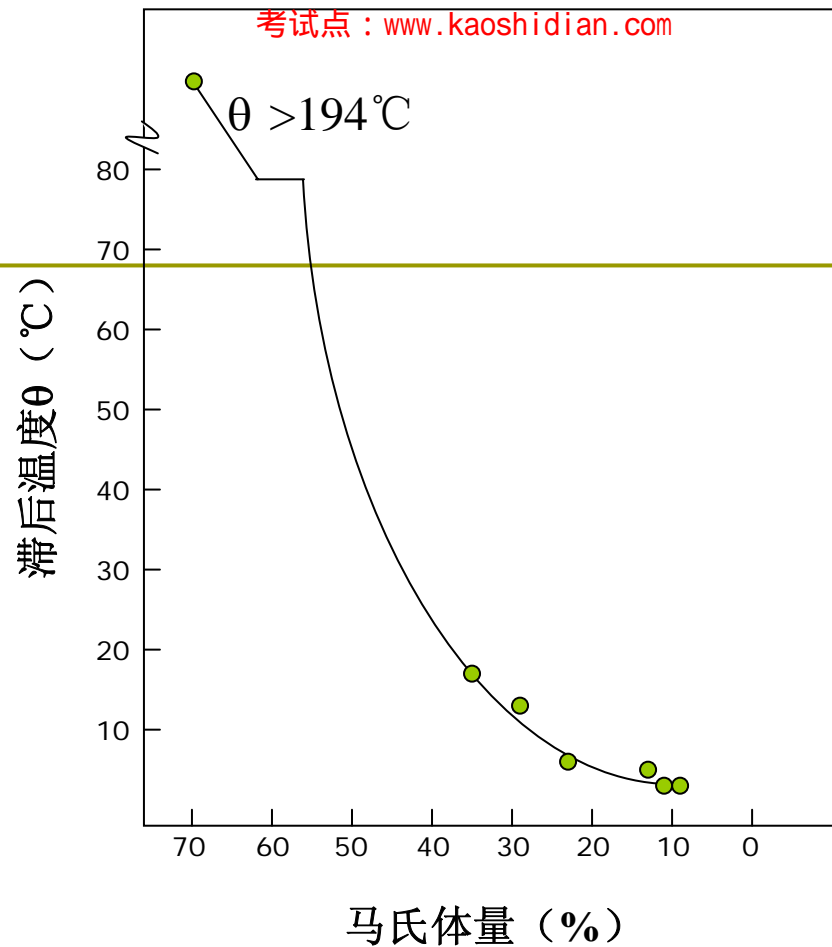


Fe-27Ni-0.35C合金时效温度和时间
与稳定化程度的关系





**Fe-31.5Ni-0.01C合金中马氏体含量
对稳定化程度的影响**

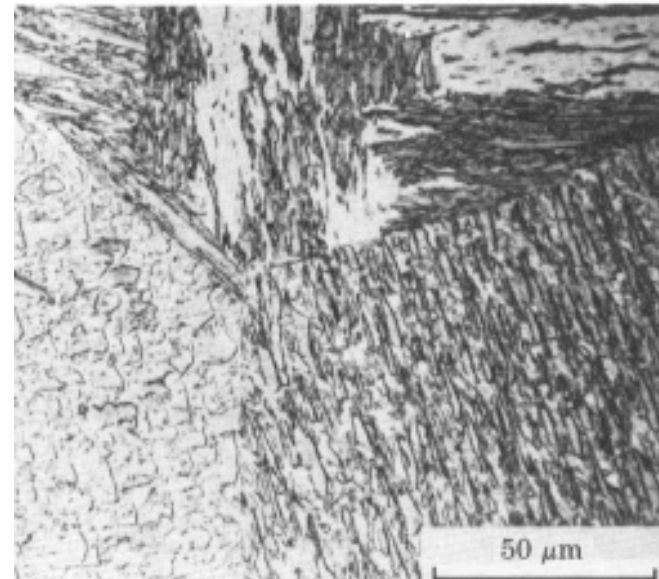
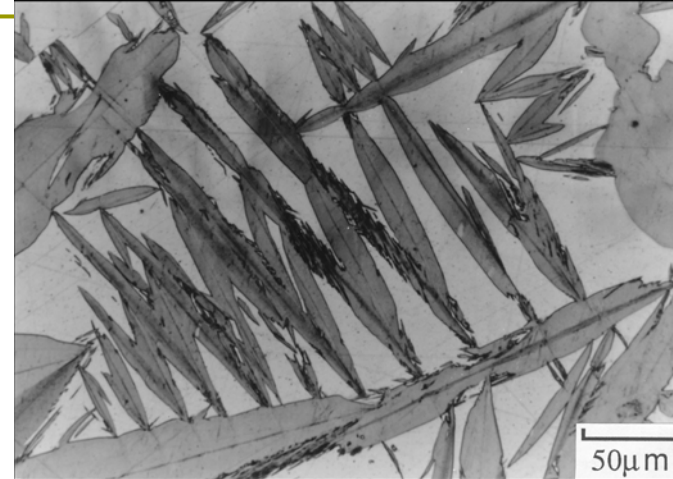
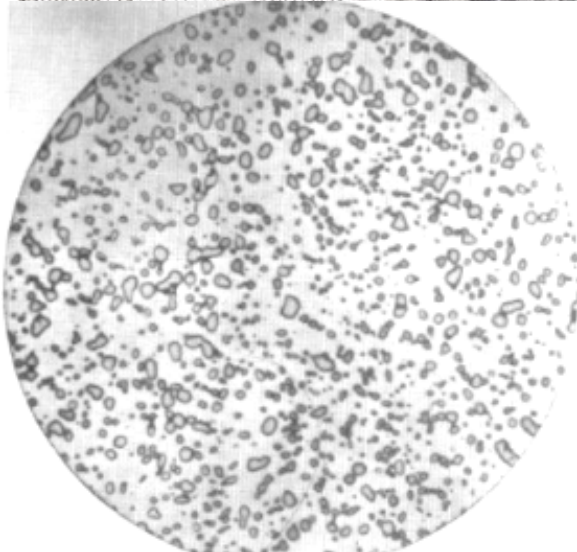
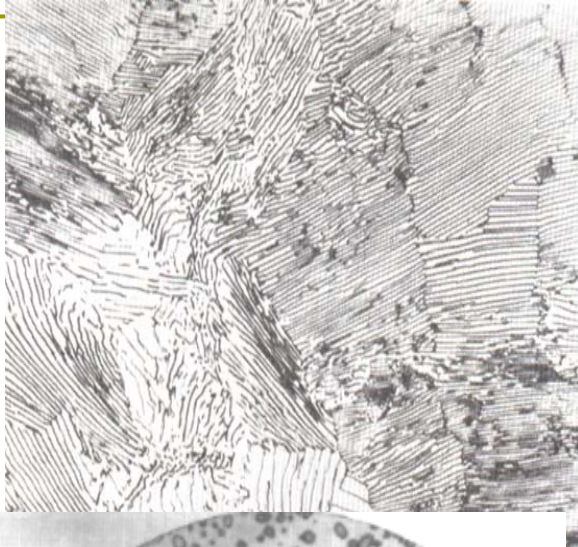


马氏体量对热稳定化的影响 (60°C等温停留1 h)

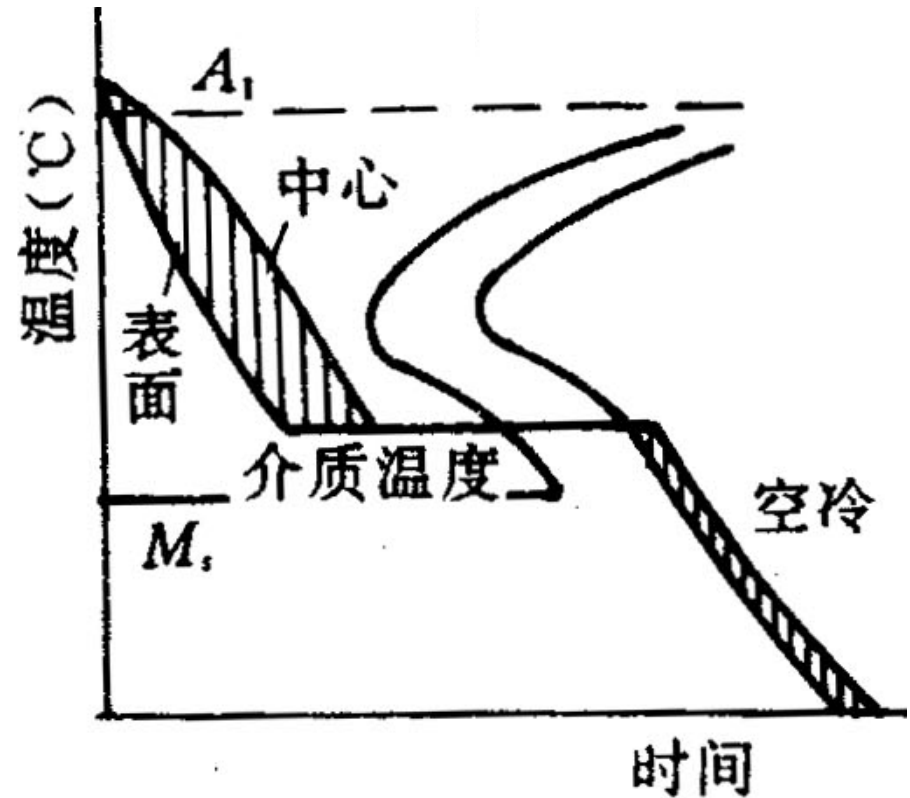
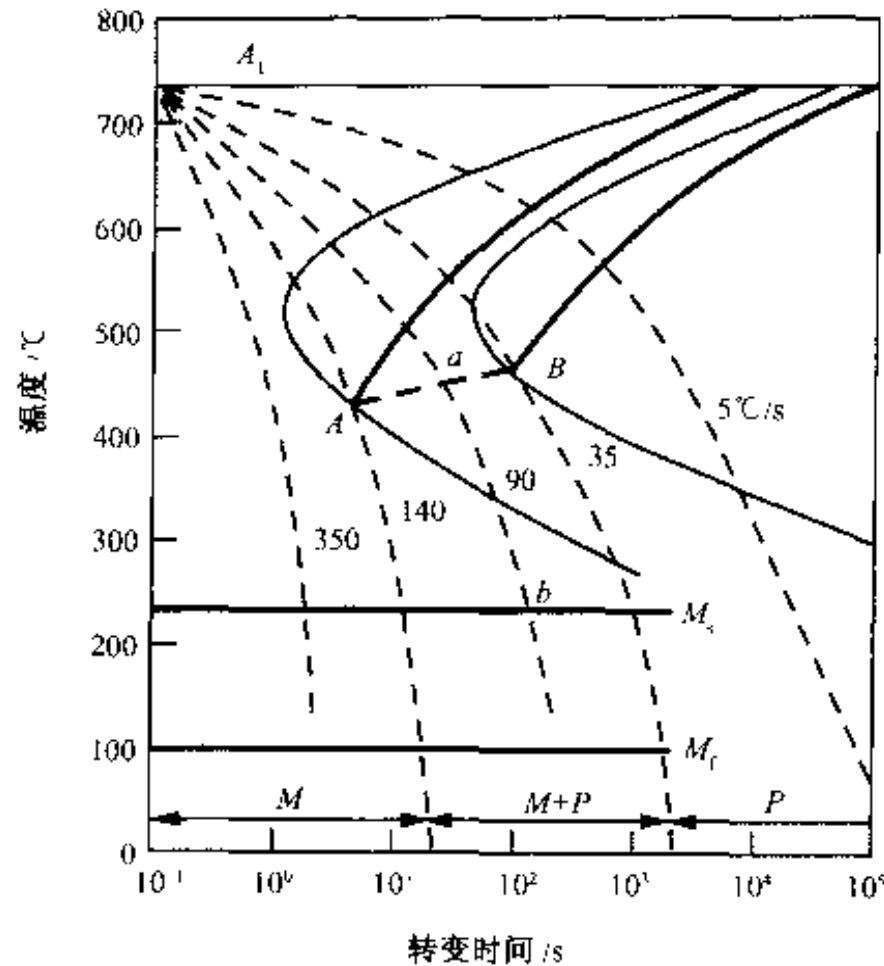
马氏体量越多，奥氏体稳定化程度就越大，同时以转变的马氏体量越多，稳定化程度增大越多。



如何采用尽可能简单的热处理工艺获得综合性能优异的金属材料?



将钢件奥氏体化，使之快冷到贝氏体转变温度区间等温保持，使奥氏体转变为贝氏体的淬火工艺----等温淬火。



第六章

贝氏体与钢在冷却时的 中温转变

研究B转变的意义

□ 贝氏体转变是中温转变。

优点：

- 1) 使钢得到良好的综合机械性能
- 2) 减少像一般淬火产生的变形和开裂倾向。

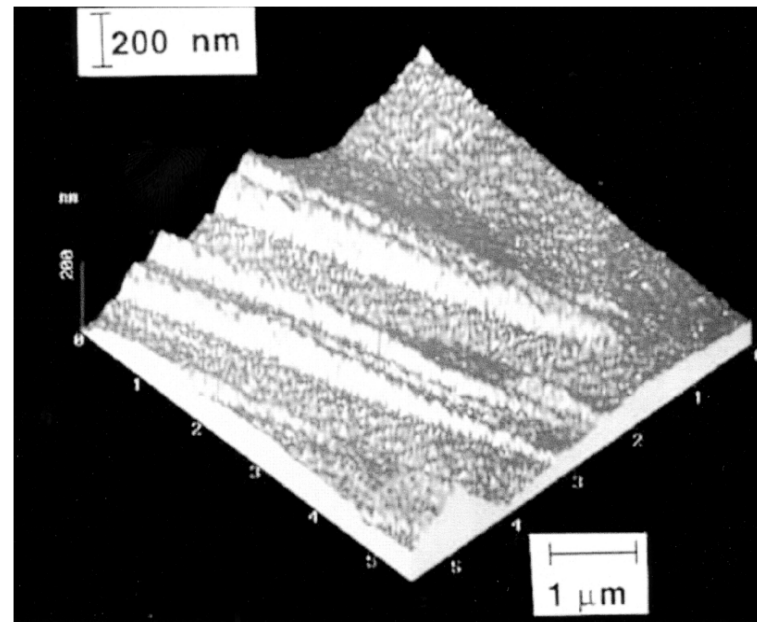
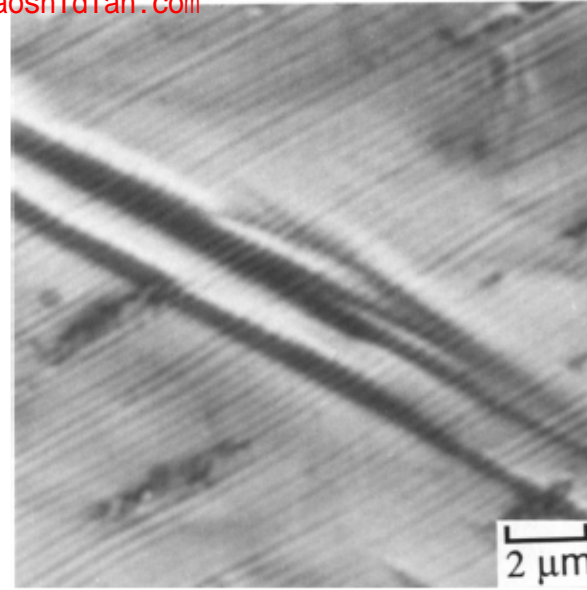
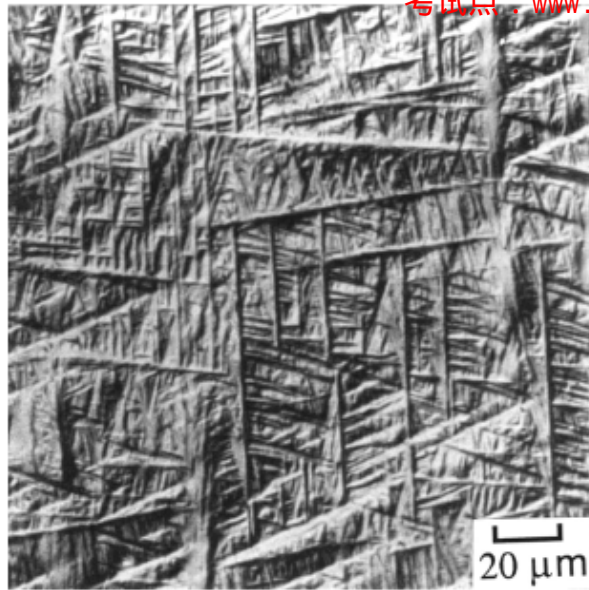
因此，研究贝氏体转变及其应用，对于改善钢的强韧性，具有重要的意义。

主要内容

- 贝氏体转变的基本特点和规律
- 转变产物的组织形态，性能及其影响因素等
- 转变机理（一般性介绍）
- 相变动力学
- 贝氏体力学性能

6.1 贝氏体定义及分类

- **显微组织定义**把贝氏体描述为共析分解竞争性机制的产物，即贝氏体是非层状、非协同的共析分解产物，由铁素体和碳化物组成。
- **贝氏体表面浮突特征**



上贝氏体表面浮凸

贝氏体的定义

“GB/T7232-1999金属热处理工艺术语”

贝氏体：贝氏体是钢铁奥氏体化后，过冷到珠光体转变温度区域与 M_s 之间的中温区等温，或连续冷却通过这个中温区时形成的组织。

《材料大辞典》—师昌绪

贝氏体：过冷奥氏体的中温转变产物，贝氏体转变处于珠光体转变和马氏体转变温度范围之间，被称为中温转变。

我国柯俊、徐祖耀、方鸿生、康沫狂、徐启昆、刘世楷、俞德刚、李承基、**刘文西**和李凤照等学者都对贝氏体相变研究和贝氏体钢的发展作出了重要的贡献。

贝氏体分类

分类依据	组织命名	说明
碳化物分布	上贝氏体 B_{II}	碳化物在铁素体板条之间
	下贝氏体 B_{III}	碳化物在铁素体内部 与铁素体长轴方向呈 $55-60^\circ$ 夹角
	无碳化物贝氏体 B_I 粒状贝氏体	无碳化物
金相形态	针状/针叶状贝氏体	铁素体为片状或透镜状
	羽毛状贝氏体	铁素体为板条状
	柱状贝氏体	铁素体为板条状
	粒状贝氏体	铁素体为板条状
碳含量	低碳贝氏体	
	中碳贝氏体	
	高碳贝氏体	
相变过程	反常贝氏体	碳化物优先析出
	其它贝氏体	铁素体优先析出

6.2 贝氏体组织结构和晶体学特征

6.2.1 贝氏体的显微组织特征

6.2.2 贝氏体铁素体的精细结构

6.2.3 贝氏体的表面浮凸

6.2.4 贝氏体中的碳化物

6.2.5 贝氏体相变晶体学（自学）

B转变的基本特征

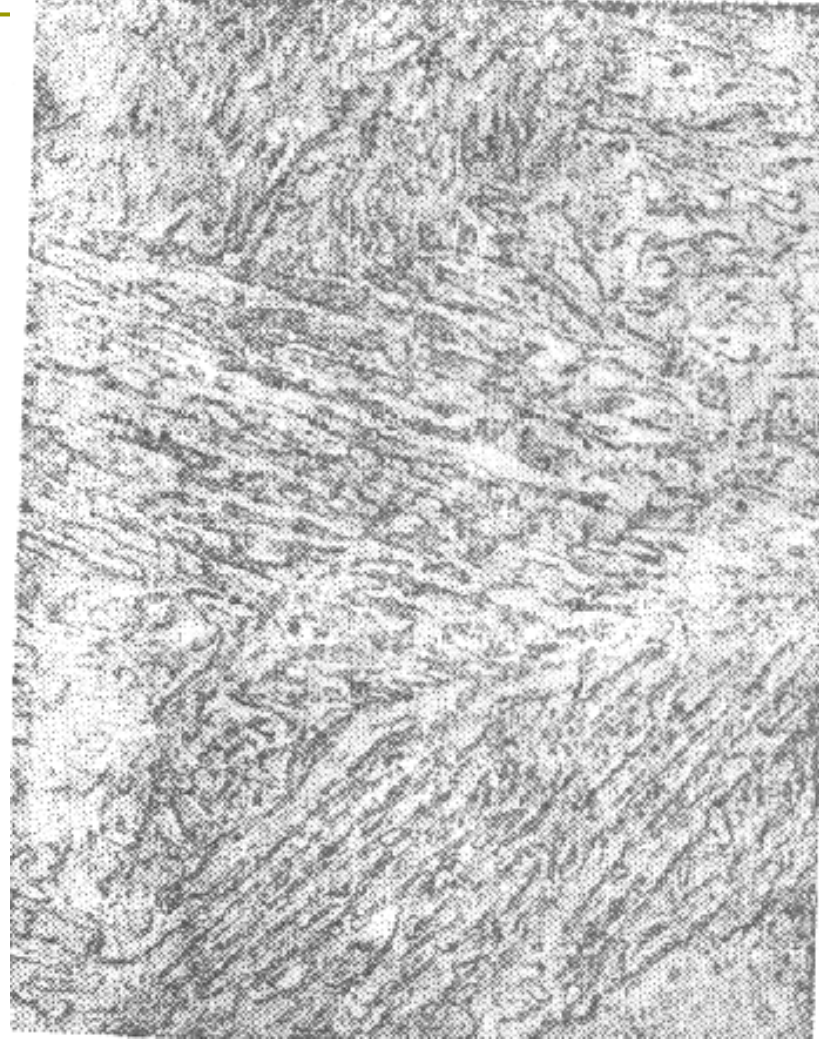
- **转变温度范围**：介于P转变与M转变之间—中温转变
- **转变产物**： α 相与K组成的两相混合物（非层状混合组织）
- **转变动力学**：动力学曲线呈S型，动力学图呈C型；转变不能进行到底
- **扩散性**：Fe原子不能扩散，C原子能扩散
- **晶体学特征**：有表面浮凸

6.2.1 B组织形态和亚结构

- 1) 上/下贝氏体
- 2) 无碳化物贝氏体(Carbide-free bainite)
- 3) 粒状B (Granular bainite)
- 4) 低碳合金钢中 B_I 、 B_{II} 、 B_{III}
- 5) 柱状B (Columnar bainite)
- 6) 反常B (Inverse bainite)

其中以 $B_{上}$ ， $B_{下}$ 最为常见，粒状B次之，其余较少见。

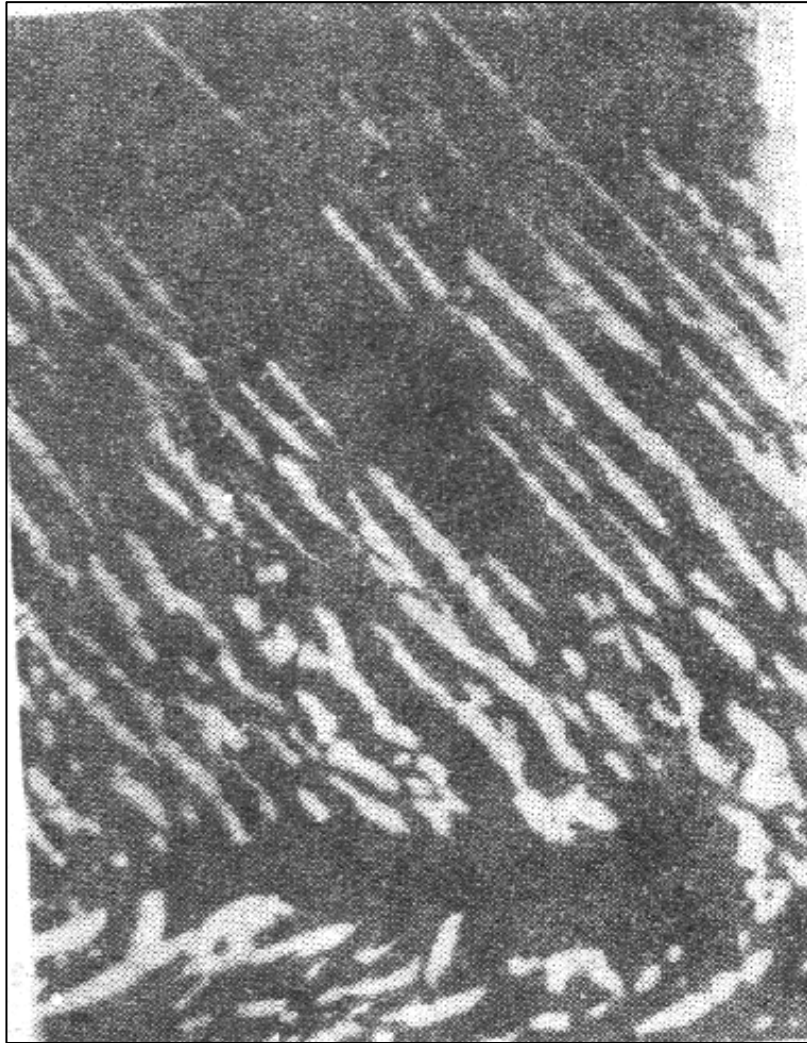
上贝氏体



上贝氏体

- **形成温度**：在B转变区较上部的温度范围内形成。中、高碳钢在 350°C ~ 550°C 之间形成。
- **F形态**：成束的、大体平行的板条状
- 当转变量不多时，在光镜下看到成束的条状铁素体自晶界向晶内生长，形成羽毛状，故有羽毛状B之称。随A中C% \uparrow ，F条变薄，随转变温度 \downarrow ，F变细小。
- **渗碳体分布**：分布在F条间，呈粒状或条状。

B中的碳化物

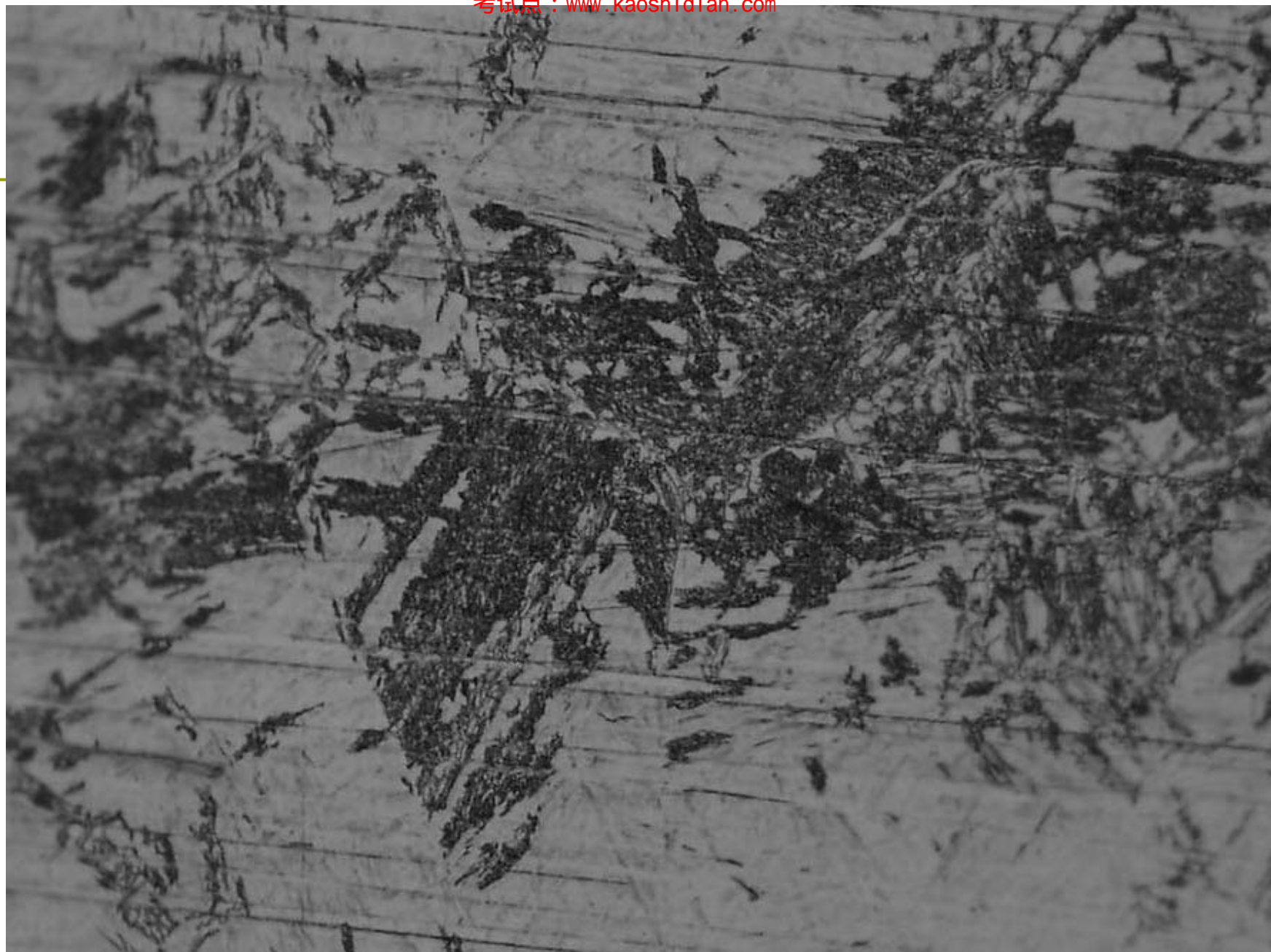


B中位错亚结构



特征

- 亚结构：铁素体中存在位错亚结构
- 晶体学关系：F与母相间接近K—S关系；
- 惯习面为 $\{111\}_{\gamma}$ ，
- 上贝氏体铁素体形成时具有浮凸效应，呈V或 \wedge
- 碳含量： $B_{\text{上}}$ 中铁素体的 $C < 0.03\%$ ，接近平衡浓度。



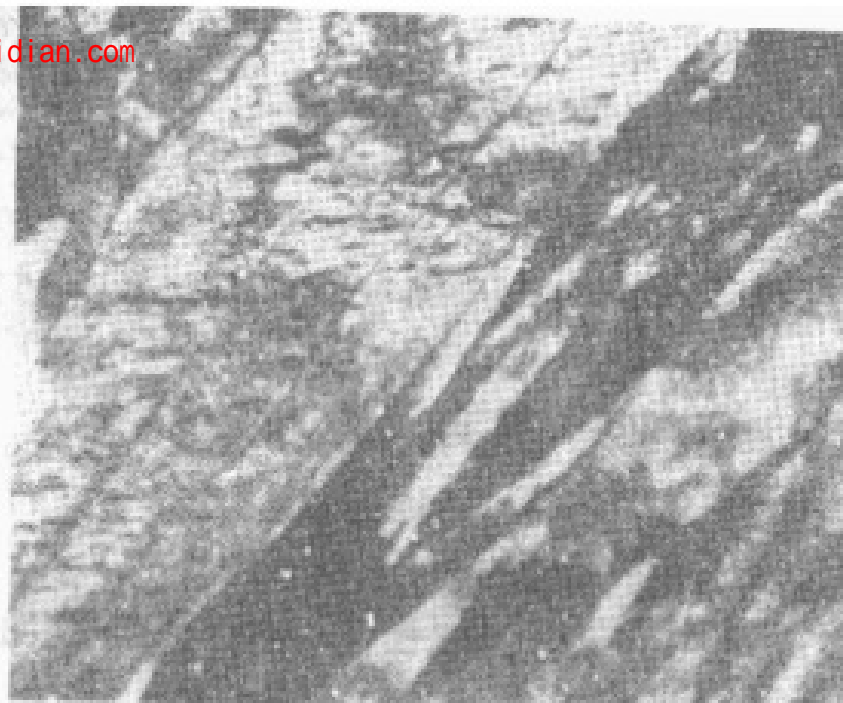
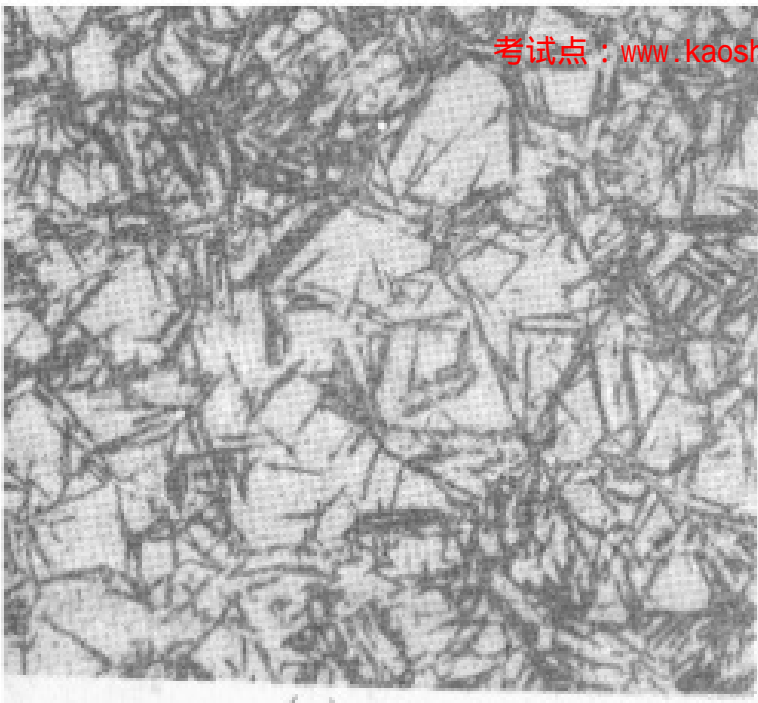
下贝氏体

- **形成温度**：在B转变区域的低温范围形成，约在350℃以下形成，C%低时，可能高于350℃
- **形态**：由F与K两相组成。F的形态和K的分布不同于B_上。
- **F形态**：与马氏体相似，亦与碳含量有关。
 - C%低时，呈板条状；
 - C%高时，呈透镜片状；
 - C%中等时两种形态兼有。



低碳钢

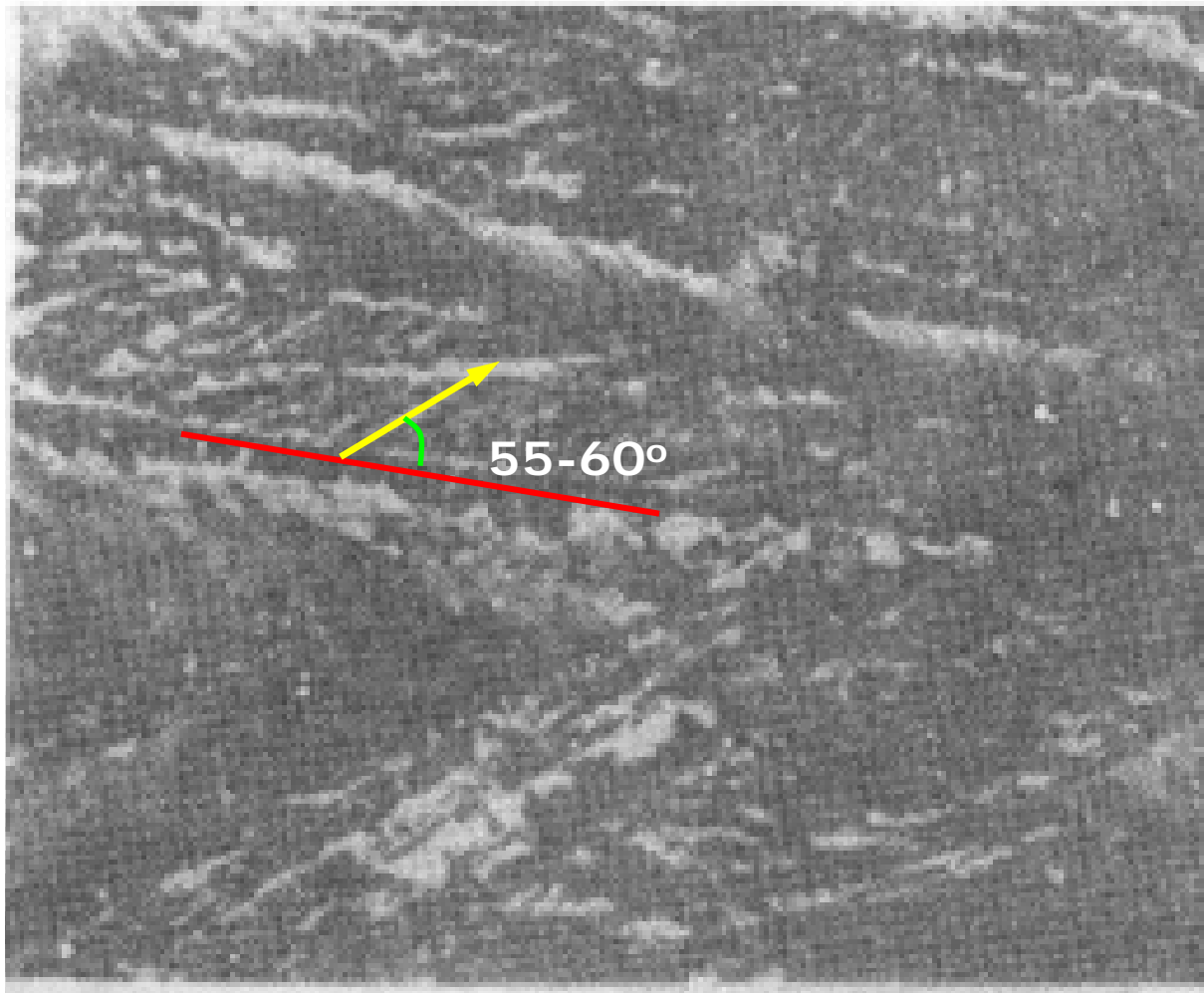
中
C
钢



高
C
钢



高C钢中的K分布



- **碳化物分布**：分布在F内，由于K极细，无法在光镜下分辨，电镜下呈短杆状，沿着F长轴成55—60°角的方向整齐排列。
- 下贝氏体铁素体形核于奥氏体晶界或晶内，相互之间呈60°或120°的夹角。经腐蚀后的下贝氏体在光学显微镜下呈黑色针状或针叶状形貌，故下贝氏体也称为针状或针叶状贝氏体



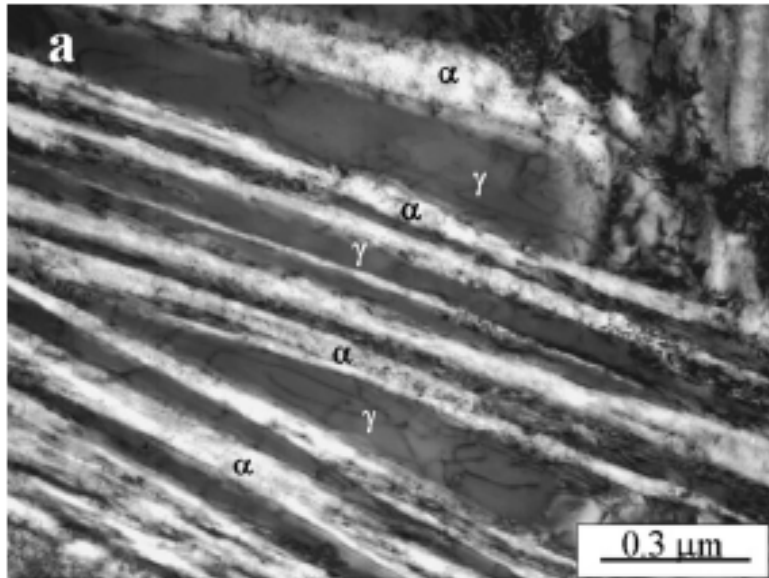
特征

- **亚结构**：位错，不存在孪晶（与M不同）
- **位相关系**：K—S关系
- **惯习面**：与转变温度有关
温度较高时为 $\{111\}_{\gamma}$ ，
温度降低， $\rightarrow \{110\}_{\gamma}$ ，
 $\{254\}_{\gamma}$ ， $\{569\}_{\gamma}$ 。
- **F形成时有浮凸**，呈V或 \wedge

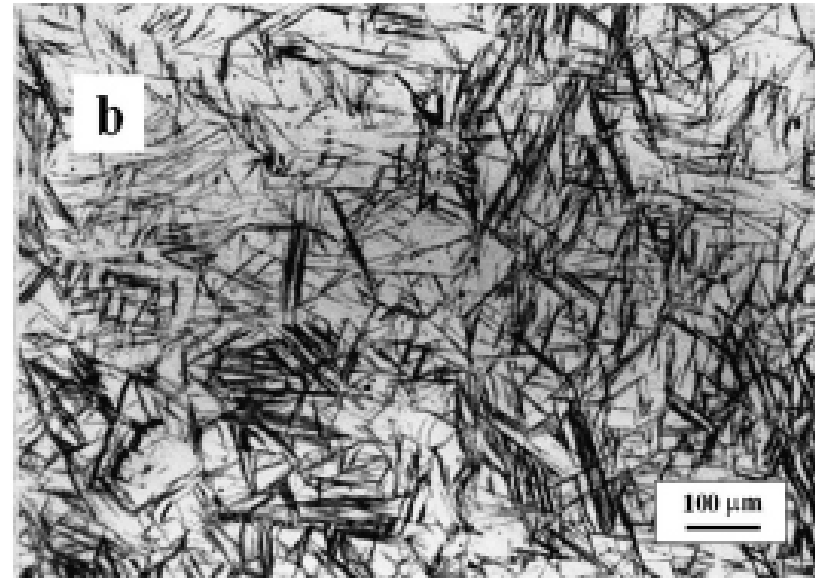
2) 无碳化物贝氏体

- 当钢中含有较多抑制碳化物析出元素，如Si和Al等，或钢中碳含量很低时，在转变初期和中期，碳化物来不及析出，贝氏体由铁素体和残余奥氏体或马氏体组成，称为**无碳化物贝氏体**
- **形成温度**：在中温区的上下部均可形成
- **形态**：由板条F束及未转变的奥氏体所组成，在F束之间为富C的奥氏体。F与A内均无碳化物析出，故称为无碳化物B。
- 继续冷却时， $A \rightarrow M$ ，P或其它类型B，或保留到室温。

无碳化物B

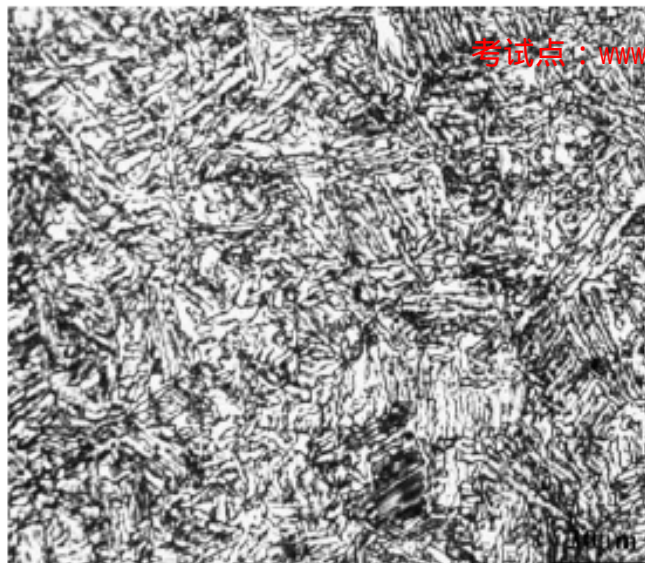


透射电子显微图像

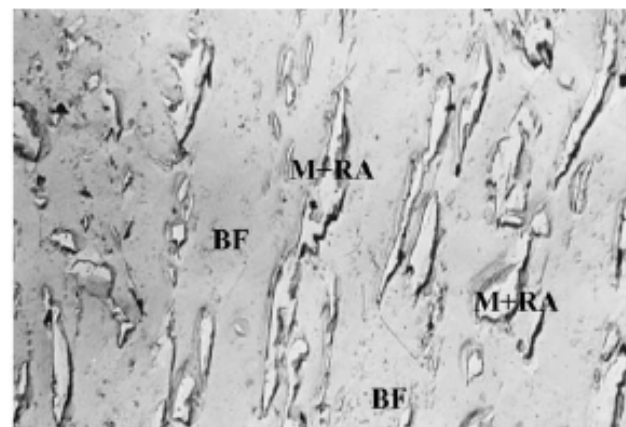
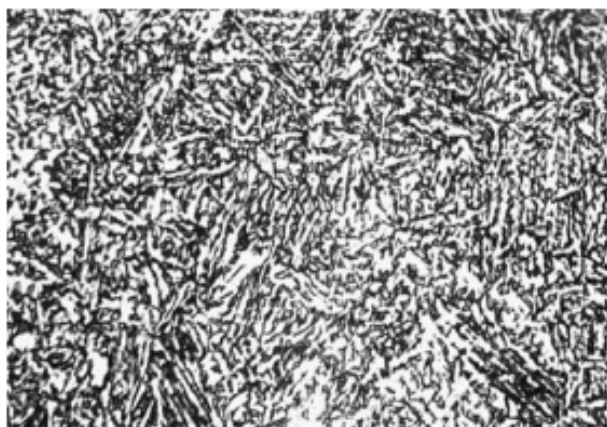
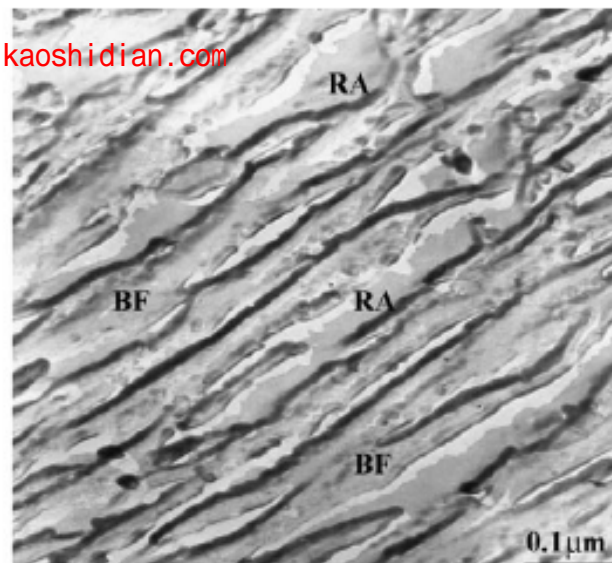


光学显微图像

无碳化物贝氏体



考试点: www.kaoshidian.com

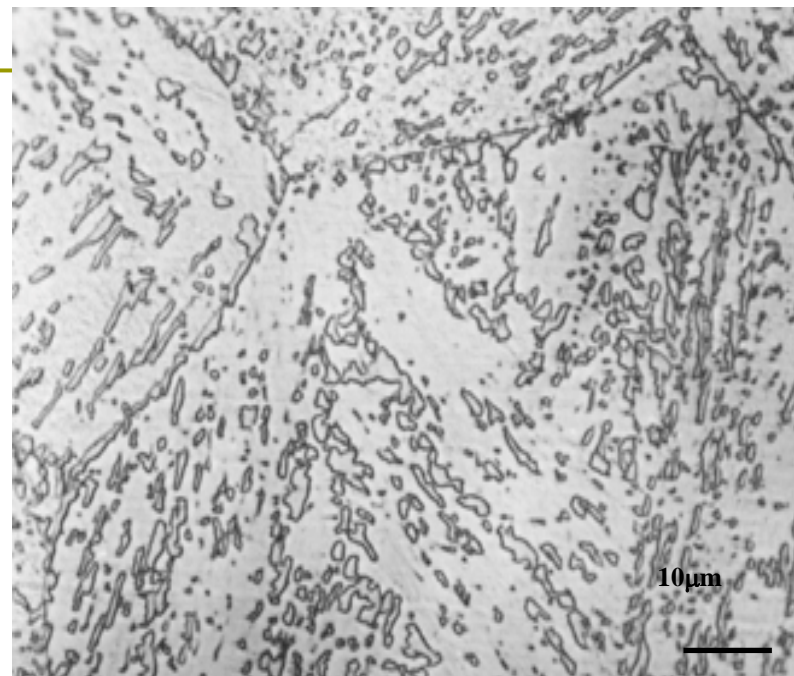
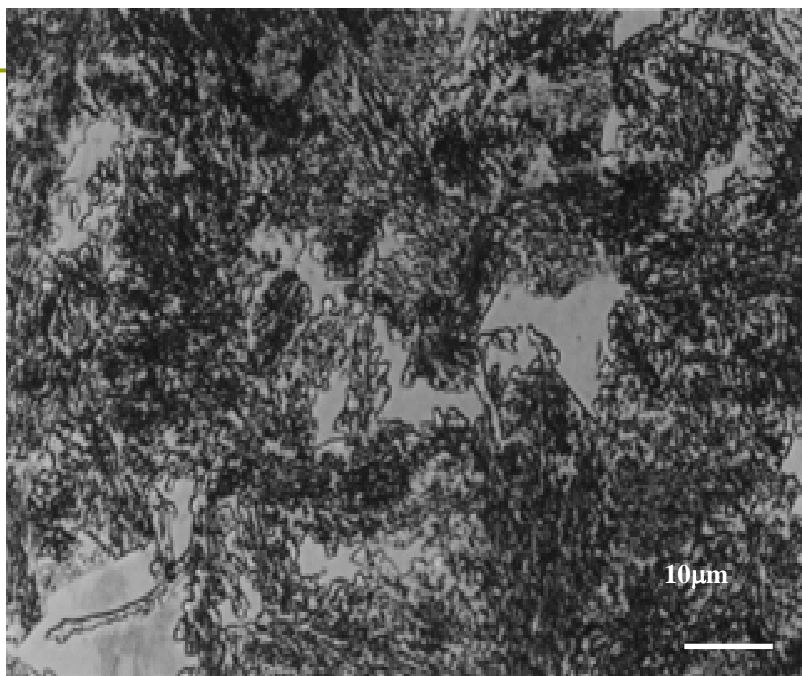


在较高温区域，等温时间较短时，残余奥氏体（ A_R ）呈连续的细长的薄膜。随等温时间延长，残余奥氏体量逐渐减少，奥氏体从连续的薄膜状逐渐演变为孤立分布的条状

3) 粒状贝氏体

- **形成条件**：低碳或中碳合金钢在一定的冷速范围内**连续冷却**时获得的
- **形态**：由F基体以及分布在基体上的颗粒状马氏体/奥氏体（M/A）小岛组成，小岛呈不连续条形，平行排列在F基体中。透镜下F呈针片状，小岛分布在针片界面。

粒状贝氏体：在板条铁素体基体上弥散分布着颗粒状的马氏体/奥氏体（M/A）小岛

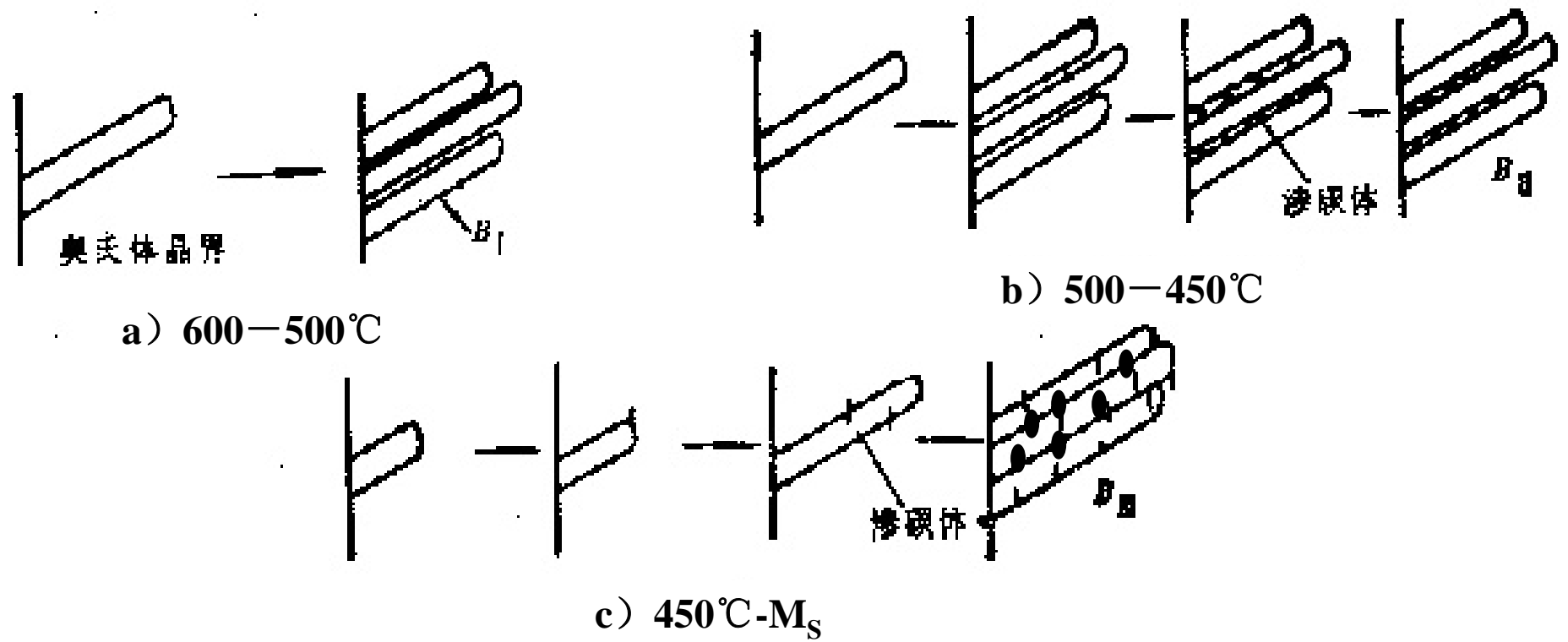


中碳合金钢小岛比较细小，分布也比较密集，大多数小岛呈小黑点；低碳合金钢小岛较粗大，有些呈长条形。通常沿奥氏体晶界也分布着许多M/A小岛，即使在等温转变后期组织中仍可明显显示出原奥氏体晶界

-
- **继续冷却**：富C的小岛会分解为F与K，或转变为M，或以奥氏体状态保留到室温。最可能的情况是部分A保留到室温，部分转变为M，形成两相混合物：称为**M—A组织**。

4) 低碳合金钢中 B_I 、 B_{II} 、 B_{III}

- 低碳低合金钢Ni-Cr-Mo钢观察到三种不同形态的中温转变产物。温度由高到低将B分为 B_I 、 B_{II} 、 B_{III} 。
- B_I 即无碳化物B， B_{II} 即 $B_{上}$ ， B_{III} 即 $B_{下}$ 。



B组织形态和亚结构

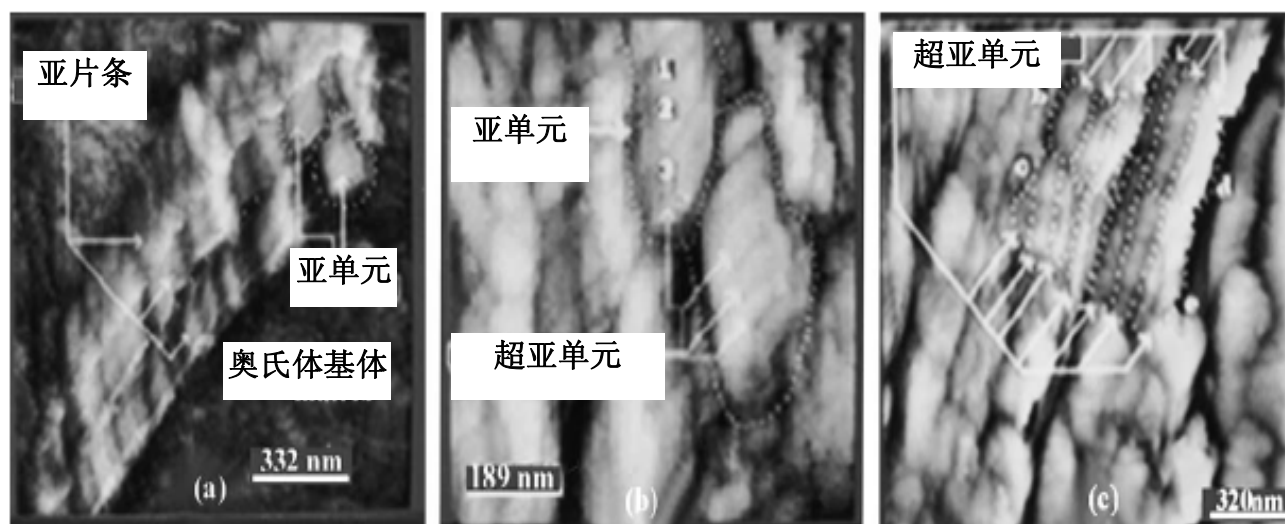
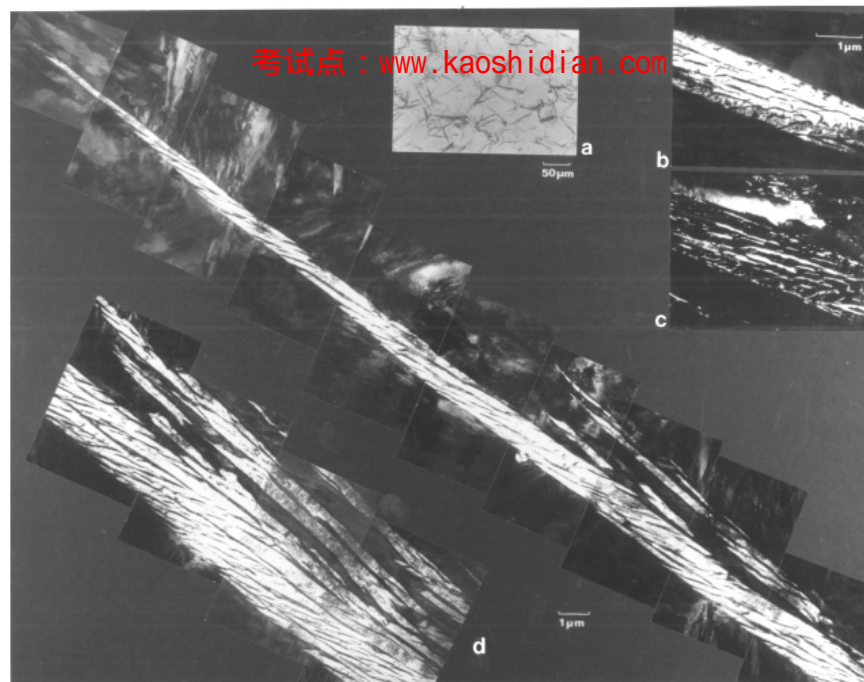
- 1) 上/下贝氏体
- 2) 无碳化物贝氏体(Carbide-free bainite)
- 3) 粒状B (Granular bainite)
- 4) 低碳合金钢中 B_I 、 B_{II} 、 B_{III}
- 5) 柱状B (Columnar bainite)
- 6) 反常B (Inverse bainite)

□ 综上：

与P转变一样，B转变产物也是由F与碳化物组成的两相混合物，但不是层片状组织，且形态与转变温度密切相关。其中F相的形态，大小及K的类型及分布等均随转变温度而异。

6.2.2 贝氏体铁素体的精细结构

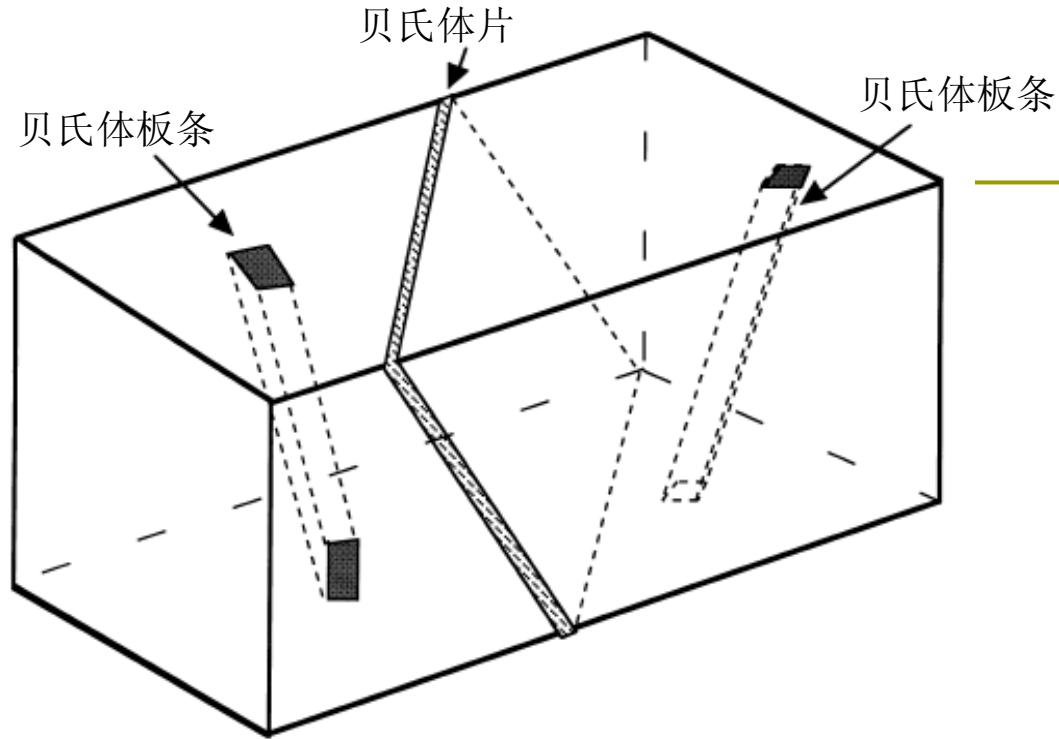




贝氏体铁素体亚片条、亚单元和超亚单元的扫描隧道显微图像

（1）贝氏体铁素体亚单元

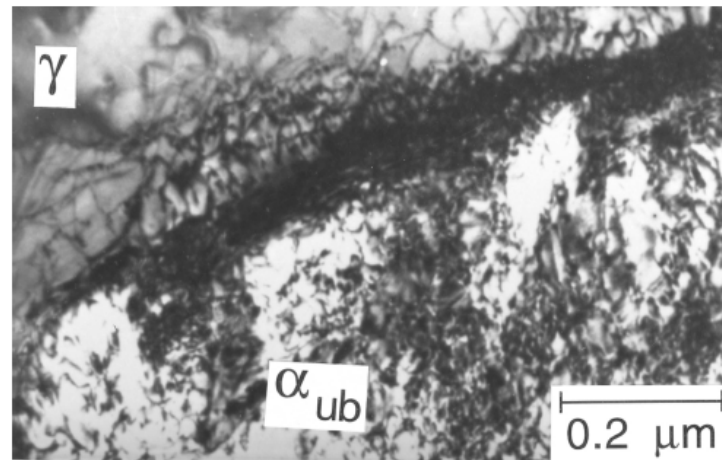
在贝氏体铁素体内部存在复杂的亚结构，在光学显微镜下显示的单个贝氏体铁素体实际上由许多铁素体亚片条（亚单元）构成铁素体束。这些亚单元之间的位向差别很小，亚单元之间的晶界为小角度晶界。



上贝氏体铁素体板条及其亚单元的三维空间形态为柱状，下贝氏体铁素体亚单元的空间形态为薄片状

(2) 贝氏体铁素体中的位错

- 贝氏体铁素体具有高位错密度
- 随温度升高，位错密度降低，导致点阵应变减少，下贝氏体铁素体中位错密度高于上贝氏体。
- 在贝氏体铁素体长大过程，在铁素体和奥氏体界面处和附近形成高密度的位错



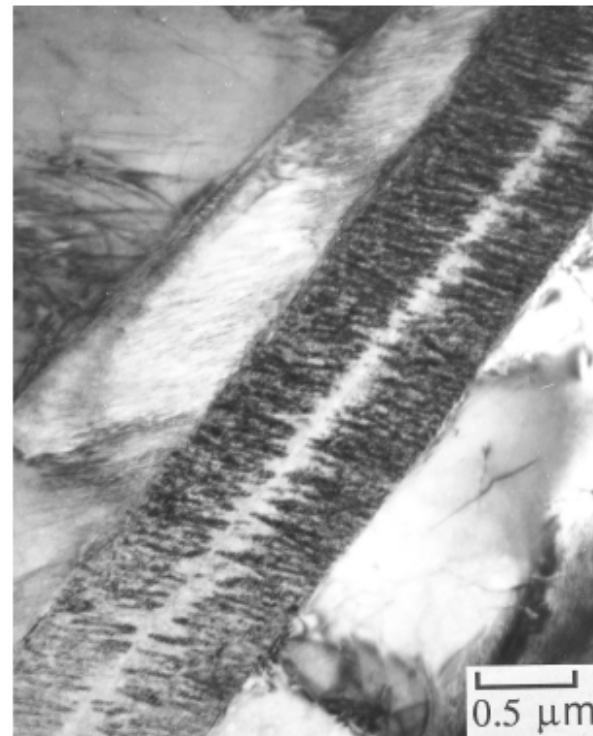
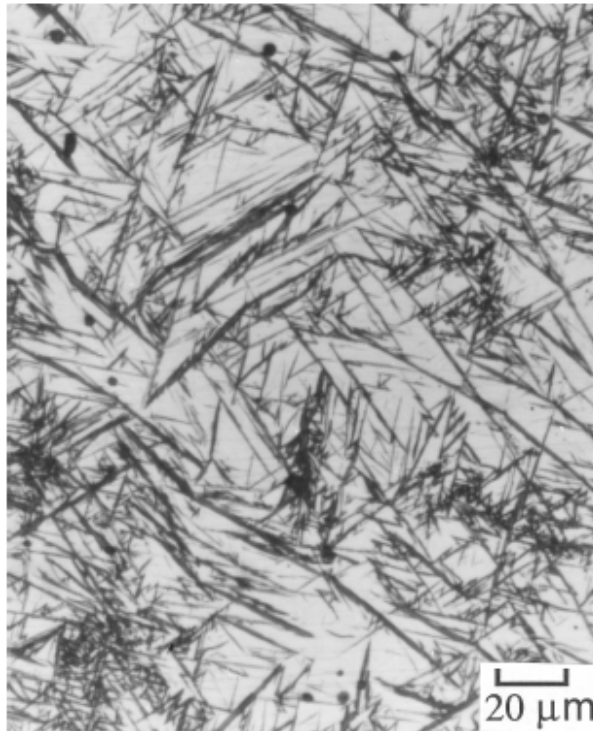
贝氏体铁素体和奥氏体界面处和附近的高密度位错

Bhadeshia等人认为贝氏体铁素体、针状铁素体以及魏氏铁素体都和马氏体一样，通过切变机制形成，由此得到以下位错密度随温度变化的经验公式：

$$\log \rho_d = 9.28480 \times \frac{6880}{T} - \frac{1780360}{T^2}$$

其中，位错密度 ρ_d 的单位为 m^{-2} ，T为绝对温度。

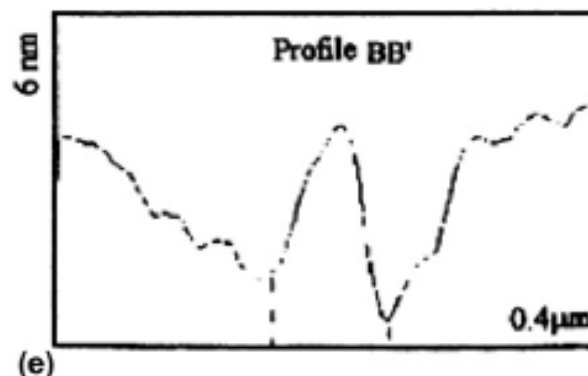
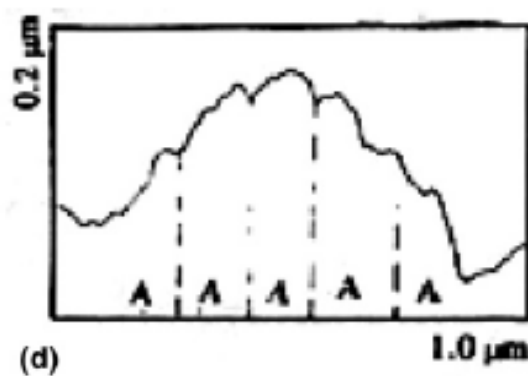
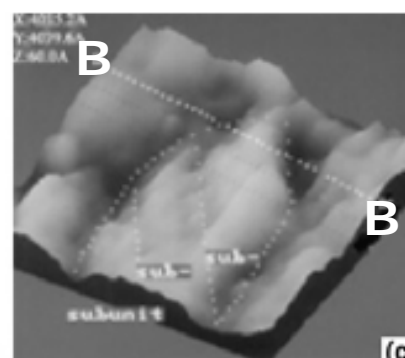
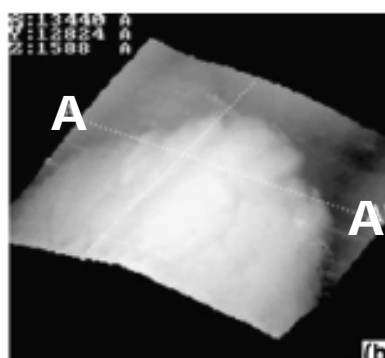
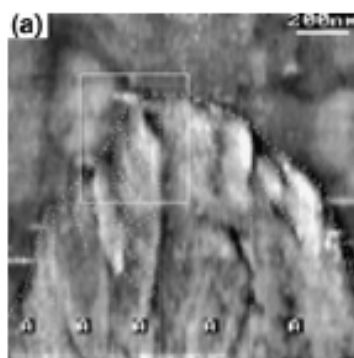
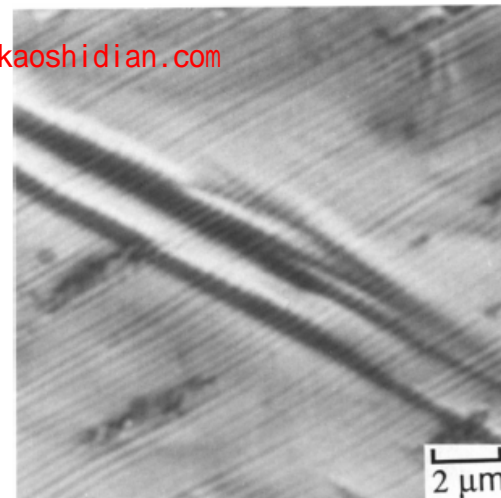
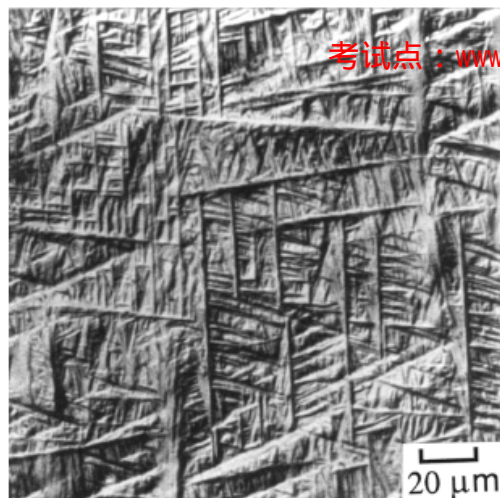
(3) 贝氏体中的中脊和边脊



普通高碳钢中的下贝氏体形态和中脊

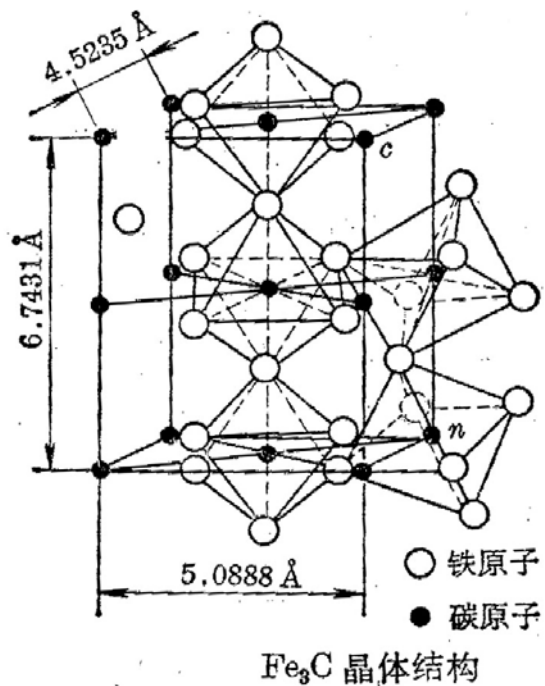
6.2.3 贝氏体的表面浮凸

- 相变表面浮凸具有两种形式，一种是单倾型（N型），也称为不变平面应变（IPS）型；另一种为帐篷型或倒V型，无不变平面应变特征。
- 贝氏体的表面浮凸主要为帐篷型或倒V型
- 贝氏体表面浮凸是贝氏体铁素体内部亚单元共同组成的浮凸群

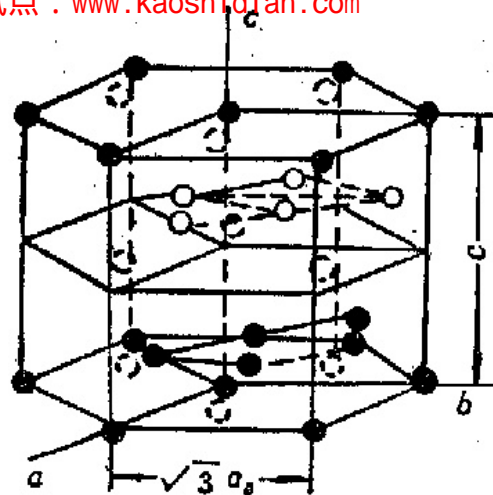


6.2.4 贝氏体中的碳化物

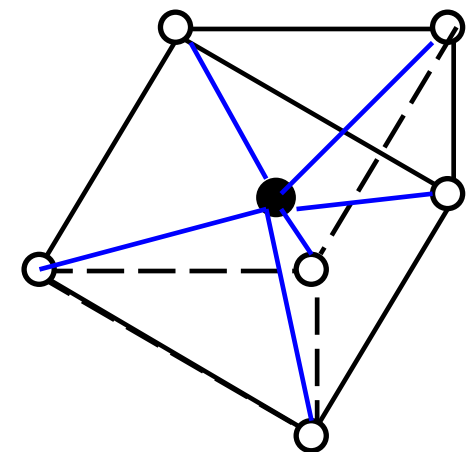
- 贝氏体中碳化物的类型、形态和数量取决于形成温度和合金的成分。通常上贝氏体中的碳化物主要为渗碳体，下贝氏体中的碳化物通常为渗碳体或 ϵ -碳化物。在一些中高合金钢中也有观察到其它类型的碳化物，如斜方晶系碳化物， ϵ -碳化物等。还有一些过渡碳化物，如 κ -碳化物等，这些碳化物容易形核，但最终演化为渗碳体。



考试点: www.kaoshidian.com



ε 碳化物晶格结构
密排六方点阵
成分: Fe₂C—Fe₃C



○ 铁原子
● 碳原子

× 碳化物
复杂斜方点阵
成分: Fe₅C₂

θ 碳化物
复杂斜方点阵
成分: Fe₃C

6.2.5 贝氏体相变晶体学（自学）

- 贝氏体铁素体晶体学关系
- 渗碳体的位向关系
- 三相晶体学关系

6.3 B转变热力学及转变机制

B转变特点：

1. 也是形核与长大过程；B形核需要一定的孕育期，转变的领先相是F；B转变速度远比M慢；
2. B形成时会产生表面浮凸；
3. B转变有一上限温度 B_s 和下限温度 B_f ；
4. B转变具有不完全性，随转变温度升高，不完全性愈强；
5. B转变时新相与母相A间存在一定的晶体学关系；
6. 转变过程中有C的扩散。

B转变热力学

- 热力学条件: $\Delta G = -V \Delta G_V + S \gamma + E + \Delta G_D < 0$
- 如何考虑上式各项, 和转变机制有关:
- i) 如果认为转变是共析转变的一种特殊形式, 就应按P转变的热力学来考虑;
- ii) 如认为转变是M转变进行, 则应按M转变的热力学来考虑。

B转变机制

□ B转变包括B中F的形成与K析出

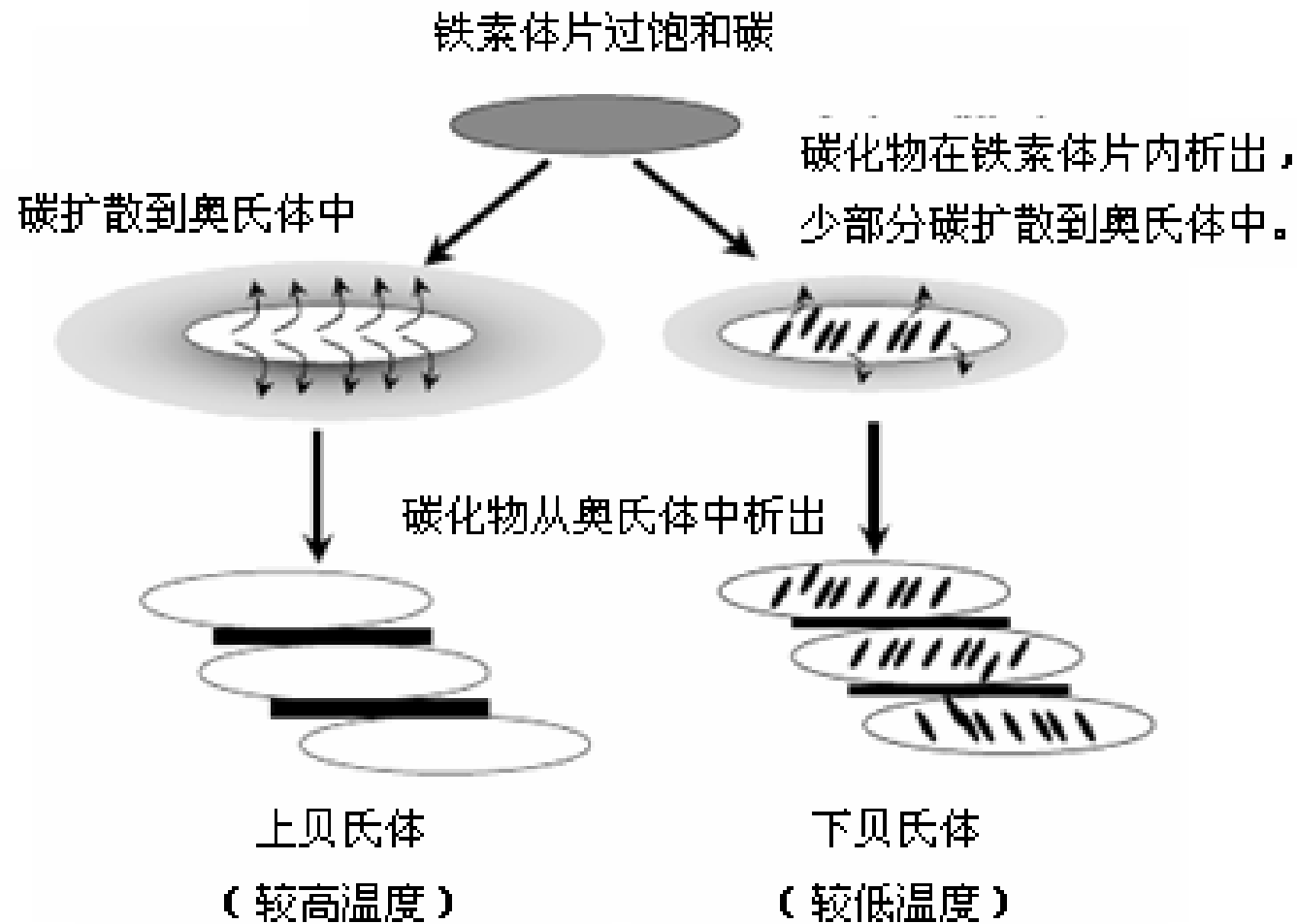
6.3.1 切变理论 { Hehemann模型
Bhadashia模型

6.3.2 台阶扩散理论 (Aaronson, 美国冶金学家)

6.3.1 贝氏体相变的切变理论

（一）Hehemann模型

- 在贝氏体形成过程，Fe和置换式原子不发生扩散，贝氏体铁素体以切变相变方式形核长大，完成面心立方结构向体心立方结构的点阵改组。
- 铁素体长大速度高于碳的扩散速度，导致碳在铁素体中过饱和。随后多余的碳以碳化物形式从过饱和的铁素体中析出，或扩散到奥氏体中，再从奥氏体中以碳化物析出。

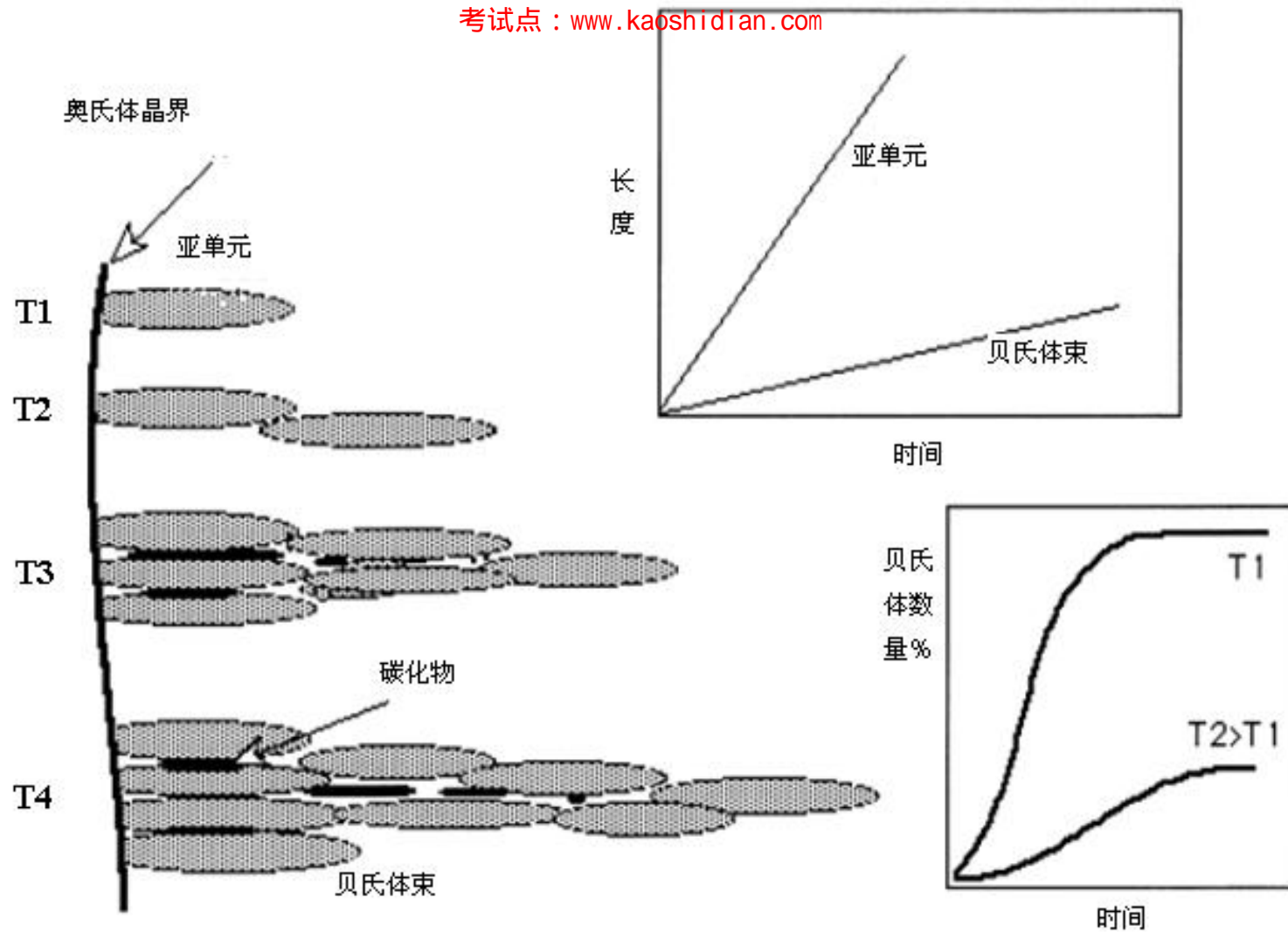


钢中贝氏体相变过程示意图 – Hehemann 模型

（二）Bhadeshia模型

观点：贝氏体铁素体通过亚单元的应力应变诱发形核和长大。贝氏体的形成经历了三个过程，即亚单元的**重复形核**、**长大**及**碳化物**的析出。

- 切变理论的一个重要推论是当合金中的碳含量足够高时不形成上贝氏体，而合金中的碳含量足够低时不形成下贝氏体。



贝氏体相变过程示意图 – Bhadeshia模型

切变机制不能解释的现象

- B转变的浮凸不同于M转变的浮凸
- B中F与A的位向关系不同于M与A的位向关系
- 透镜片状B的F中没有孪晶
- B中的K呈 $55-60^\circ$ 排列, M则在 α 相中均匀分布。
- 。 。 。 。 。

6.3.2 贝氏体相变的台阶扩散理论

- **核心思想**为：贝氏体是非层状共析产物，在贝氏体相变过程包括了铁和置换式原子及碳原子的扩散过程。
- 贝氏体铁素体的形核和长大通过台阶的激发形核-台阶长大机制进行，长大过程受碳的扩散控制。
- 在贝氏体铁素体宽面上存在生长台阶，在台阶前沿的残留奥氏体中碳富集程度高，碳化物在台阶前沿的富碳奥氏体中析出。

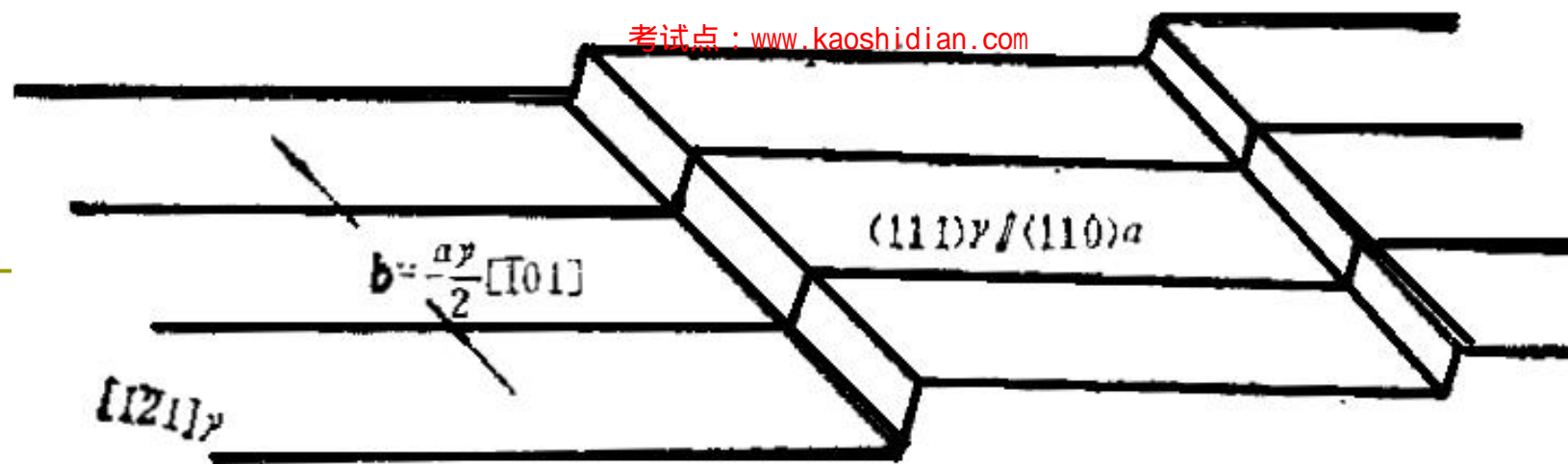


图5-33 魏氏铁素体与奥氏体交界面的台阶模型

台阶的水平面为 $\alpha - \gamma$ 的半共格界面，界面两侧的 α 、 γ 有一定的位向关系，在半共格界面上存在柏氏矢量与界面平行的刃形位错；台阶的端面（垂面）为非共格面，其原子处于较高的能量状态，因此有较高的活动性，易于实现迁移，使台阶侧向移动，从而导致台阶宽面向前推进。

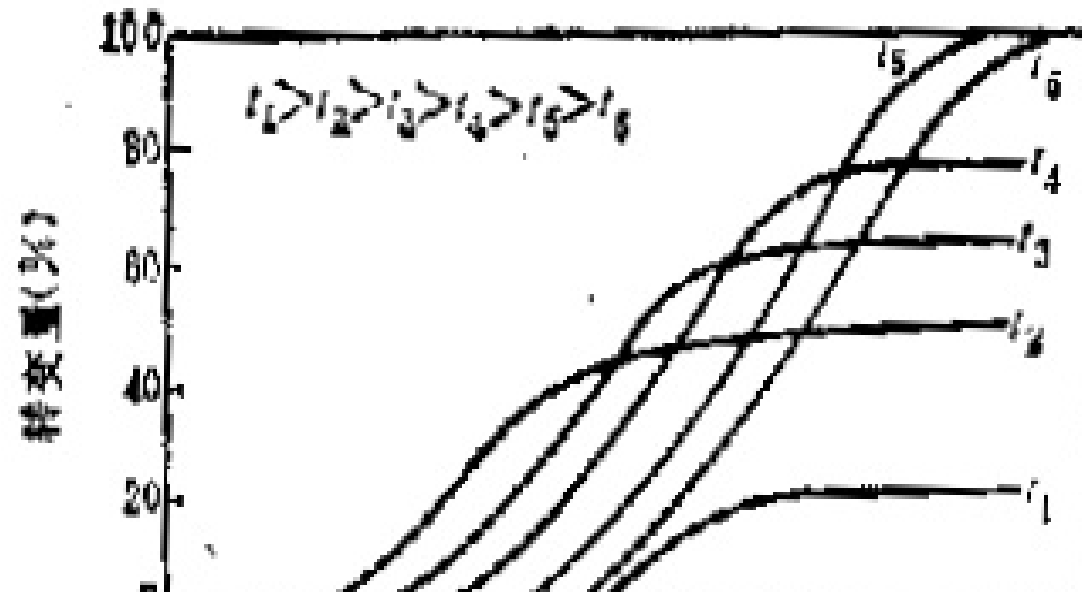
-
- 台阶移动的速度受碳原子的扩散控制。在原有台阶消失后，必须待新的台阶形成后，长大才能继续进行。
 - 关于台阶的来源至今还未完全弄清楚。
 - 《贝氏体相变理论》—俞德刚、王世道著
上海交通大学出版社，1998年出版。

6.4 B转变动力学

- **目的：**为弄清贝氏体转变机制提供线索，同时为制定与贝氏体转变有关的热处理工艺提供依据。

6.4.1 等温转变动力学

(一) 等温动力学曲线



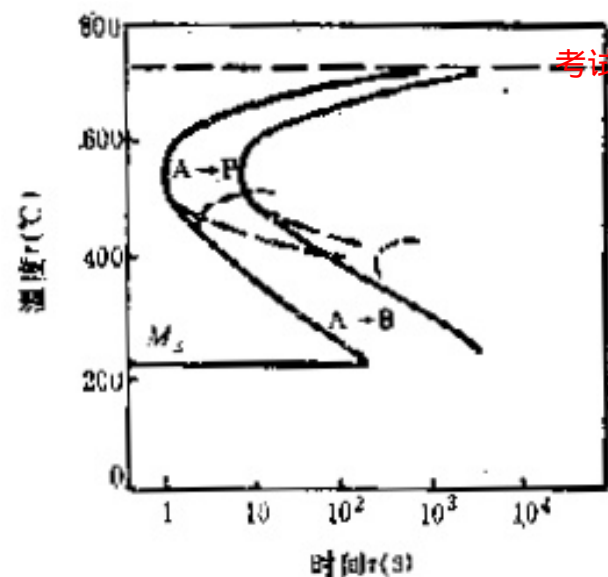
- (1) 等温温度愈高，转变量愈少。
- (2) 有孕育期。
- (3) 转变速度先增后减

B可以等温形成，动力学曲线也呈S形（与P同）；但转变不能进行到底（与P不同）。等温温度愈高，转变量愈少。

(二) 等温转变动力学图

□ 特点:

- 1) 也呈C形, (与P转变C曲线一样)
 - 2) 有B转变的上限温度 B_s 点 (对应于P— A_1 点, M— M_s 点),
 - 3) 也存在一鼻子, B_s 以下, 随温度的降低, 转变速度先增后减。
- 对碳钢, P转变与B转变的C曲线重叠在一起, 故合并成一个C曲线。
- B转变的C曲线实际由两个独立的C曲线合并而成的, 即 $B_{上}$ —C曲线与 $B_{下}$ —C曲线。说明 $B_{上}$ 与 $B_{下}$ 可能是通过两种不同机制形成的。



碳钢等温转变动力学图——珠光体转变与贝氏体转变合并成一条C曲线

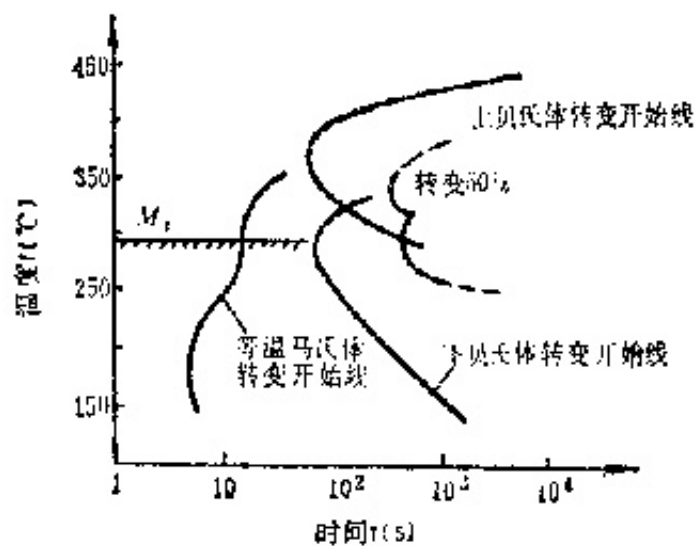
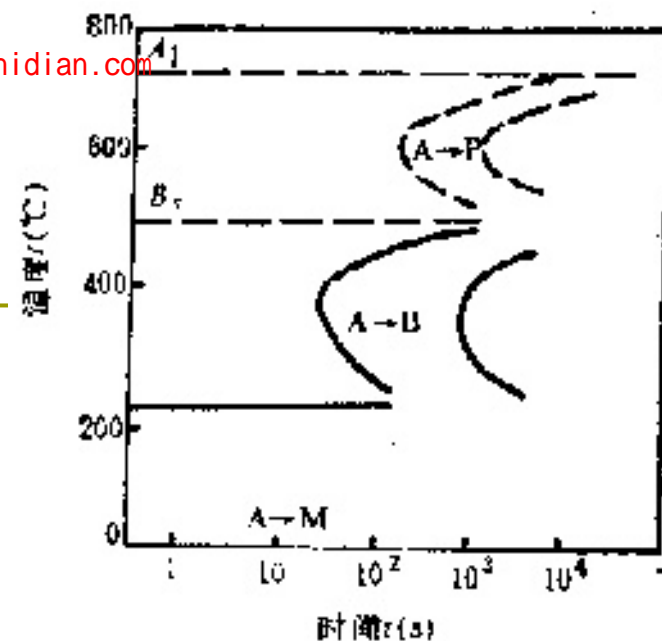


图5-16 40CrMnSiMoVA 钢等温转变动力学图⁽³⁾



合金钢等温转变动力学图——珠光体转变与贝氏体转变已分离

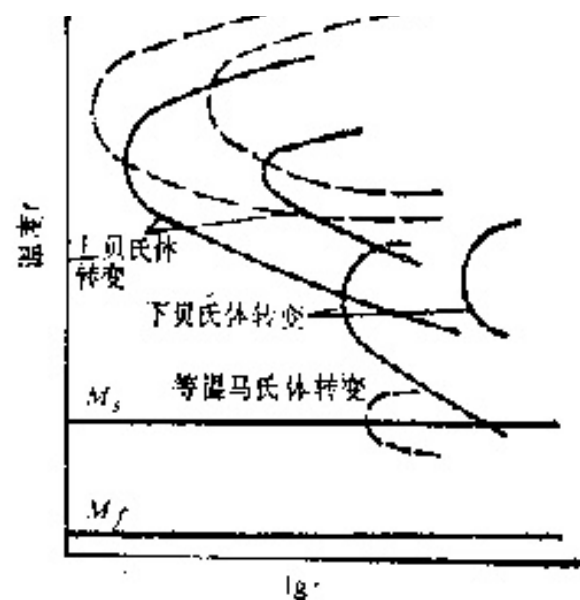
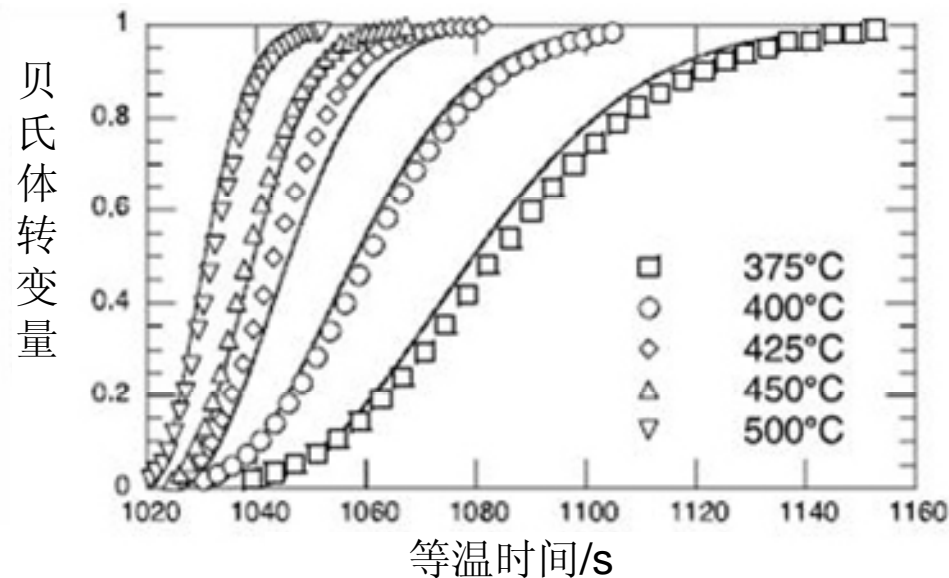


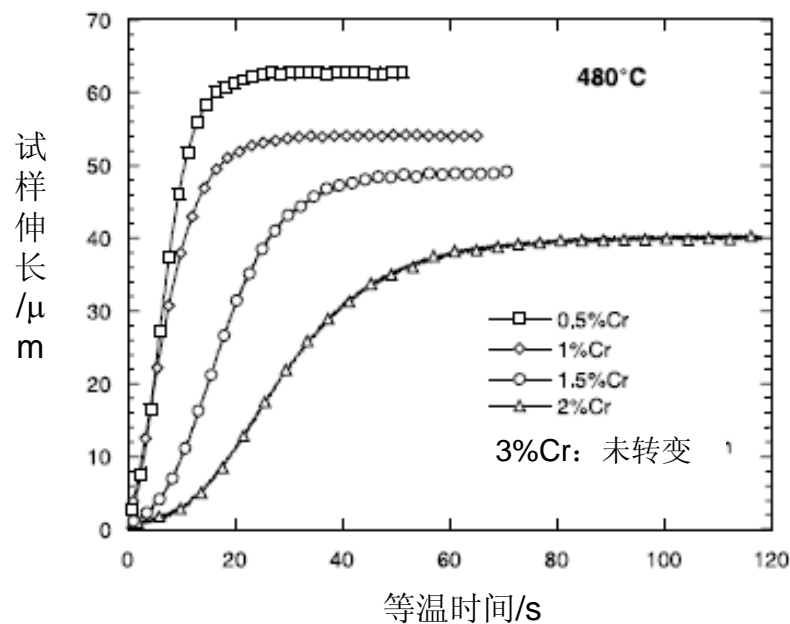
图5-17 共析碳钢等温转变

(三) 贝氏体相变不完全性

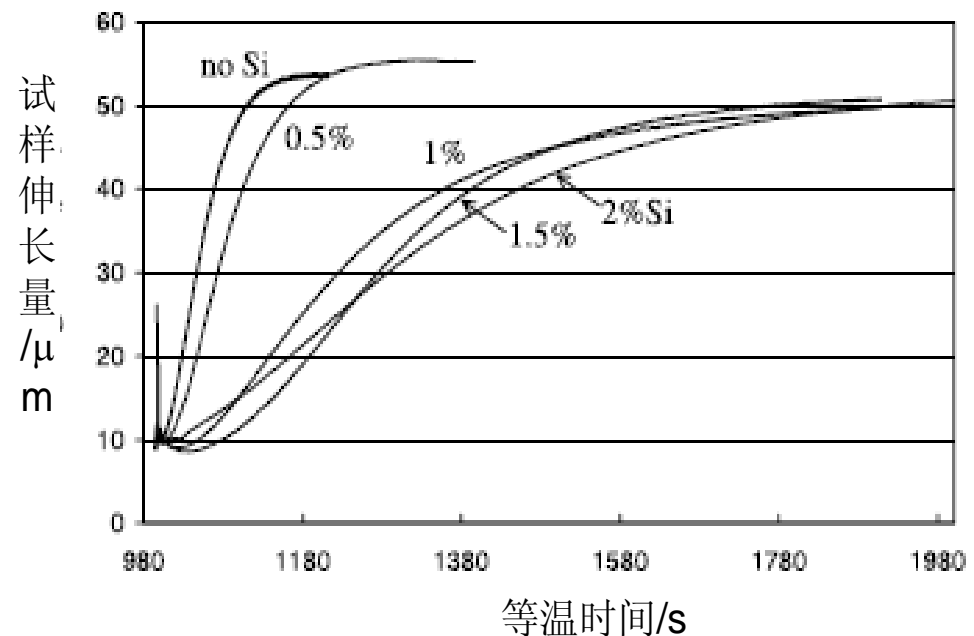
- 对于普通碳钢和低合金钢，贝氏体相变的不完全性不明显。
- 在TTT曲线图中，贝氏体转变没有独立的C曲线。在鼻尖温度以下，随等温温度升高，贝氏体相变孕育期缩短，转变速率增加。



- 在许多合金钢中贝氏体相变存在明显的不完全性。不仅在含有非碳化物形成的高硅和高铝合金中，而且在含有强碳化物形成元素Cr和Mo的合金中，都观察到贝氏体相变不完全性现象。



Cr对Fe-C合金贝氏体等温转变速率及转变量的影响

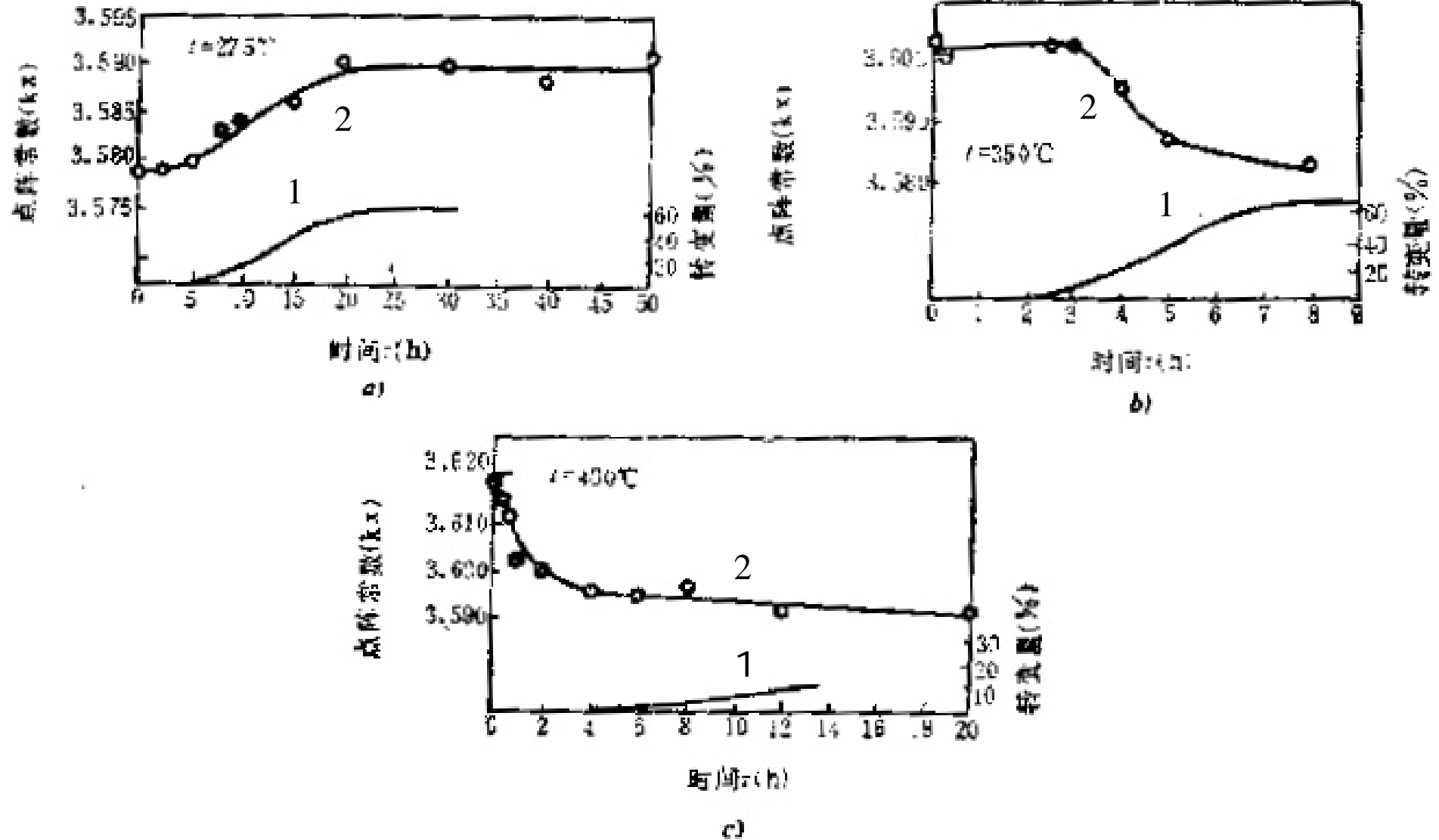


Fe-0.5C-5Ni-Si (wt%) 合金系中Si对贝氏体转变的影响, 400°C 等温, 等温膨胀量随等温时间的变化

（四）B转变时C的扩散（补充）

- 与M不同，B转变的进行依赖于碳原子的扩散。为了在A中形成低C的F，C必将向A富集，当A的C含量超过 Fe_3C 在A中的溶解度曲线ES及其延长线时，C又将以 Fe_3C 形式析出，使A含C量下降。

- 中碳时，等温开始后，B转变前，A中C含量就发生了明显变化，表明在A中已出现了局部小范围的低碳区，为形成低碳的B作好了准备。以后随B转变的进行，A碳含量不断升高。
- C为1.18%时，孕育期和转变初期，A中C含量基本不变，随后，C含量显著下降，因为自奥氏体中析出了碳化物。
- C为1.39%时，在孕育期，奥氏体碳含量就有了明显下降，表明自等温一开始就析出了碳化物。



等温转变量 (曲线1) 及奥氏体点阵常数 (曲线2) 与等温时间的关系

a) $C=0.48\%$; b) $C=1.18\%$; c) $C=1.39\%$

- 对于B转变，转变速度主要受C扩散所控制，故转变速度和温度之间存在下列关系：

$$v=v_0\exp(-Q/kT)$$

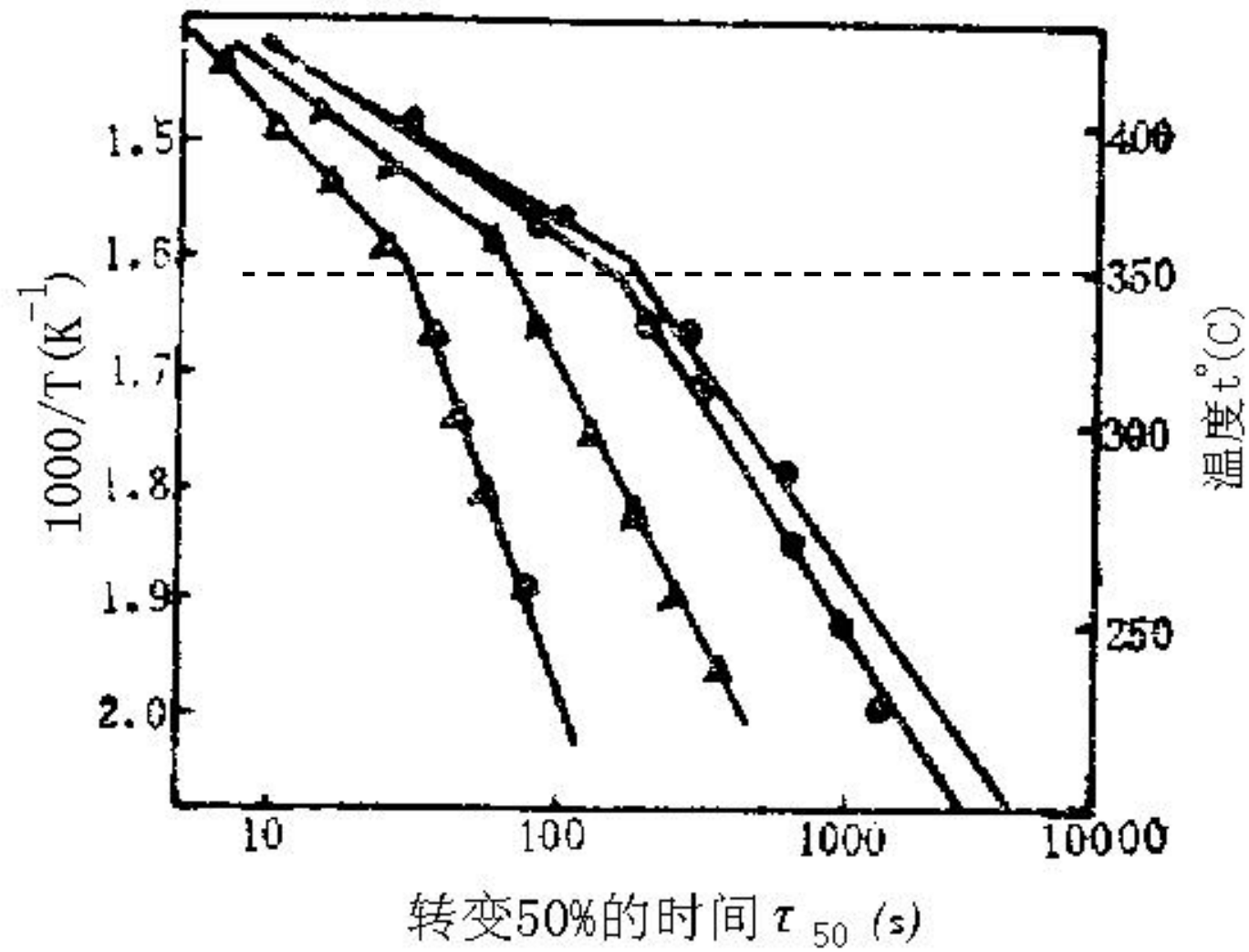
Q-扩散激活能， v_0 —常数

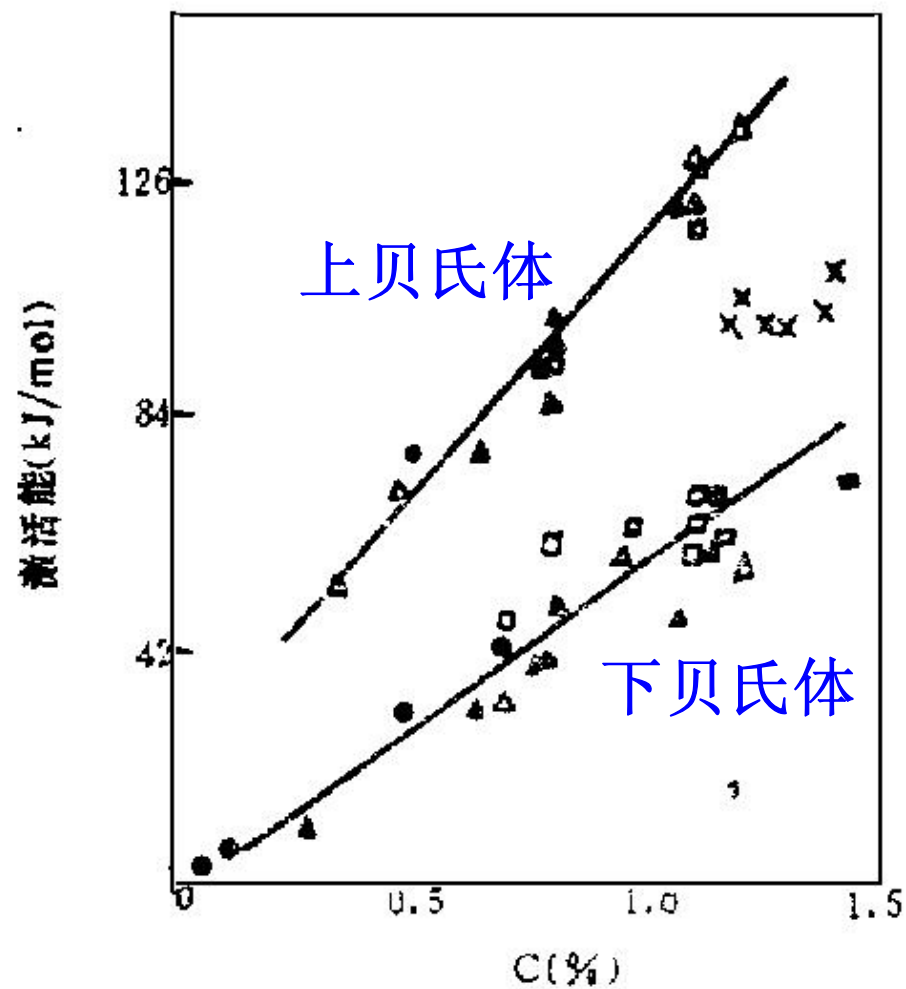
- **说明：**温度愈低，转变速度愈慢。
- 为达到某一转变量，所需的时间 τ 与温度T之间关系：

$$\tau = \tau_0\exp(Q/kT)$$

取对数得： $\lg \tau = \lg \tau_0 + Q/k(1/T)$

- **说明：**所需时间的对数与温度的倒数成正比。





形成 $B_{\text{上}}$ 和 $B_{\text{下}}$ 时激活能与C%关系

(五) 影响B转变动力学的因素 (补充)

1. 化学成份

□ 1) 碳含量

随A中C含量的增加, B转变速度下降。因为C含量高, 形成B时需要扩散的C原子量增加。

□ 2) 合金元素 (Me)

除Al、Co外, Me都或多或少地降低B转变速度, 同时使B转变的温度范围下降, 从而使P与B的C曲线分开。

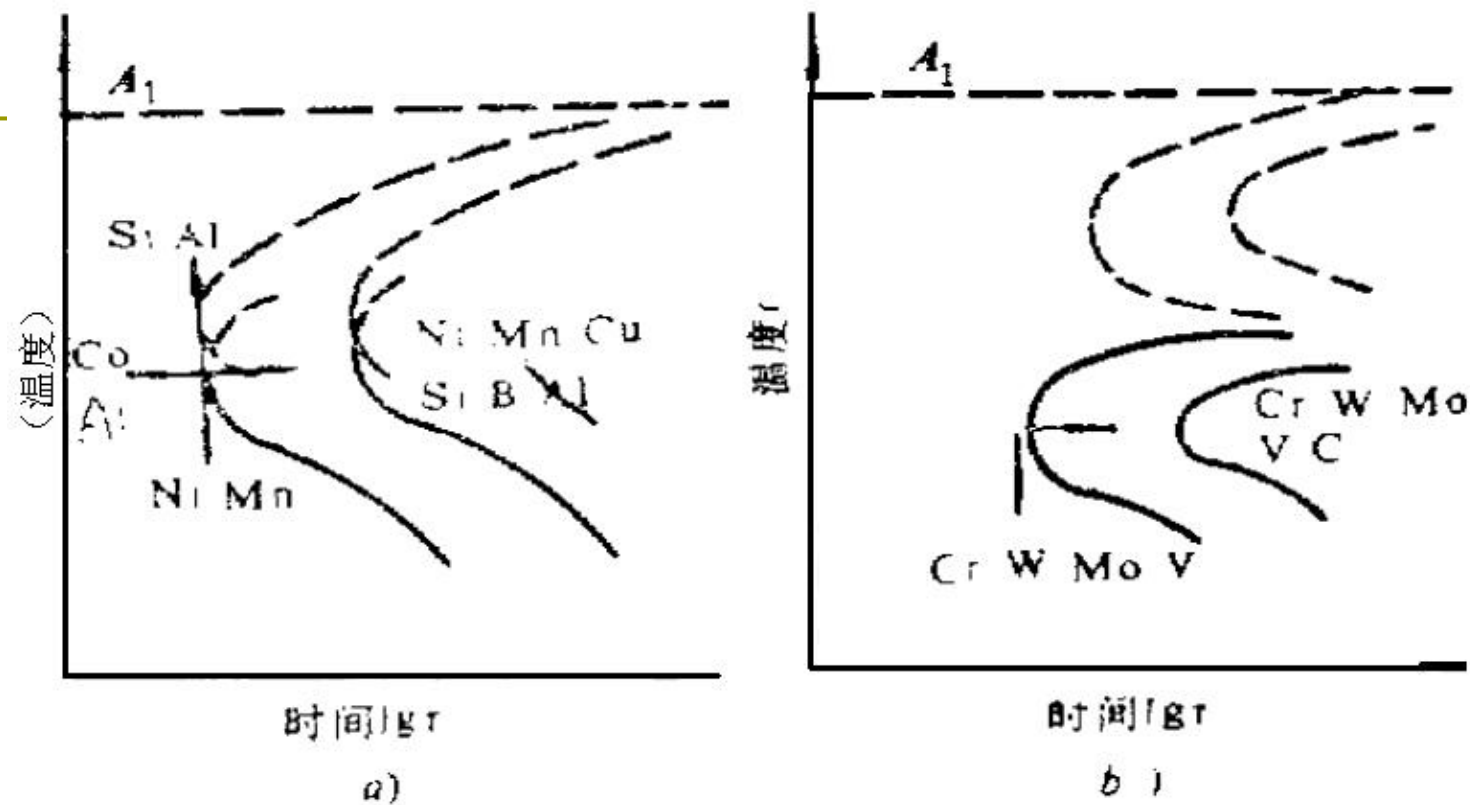


图5-21 合金元素对贝氏体等温转变动力学图的影响

a) 非碳化物形成元素 b) 碳化物形成元素

2. 外加磁场

- 外加磁场可以提高贝氏体转变温度

3. A晶粒大小与A化温度

□ 1) 晶粒大小

随A晶粒增大，B转变孕育期增长，转变速度变慢。
这表明A晶界是B形核的优先部位。

□ 2) A化温度和时间

在奥氏体成分均匀的前提下，
提高奥氏体化温度升高，时间延长，B转变速度??。

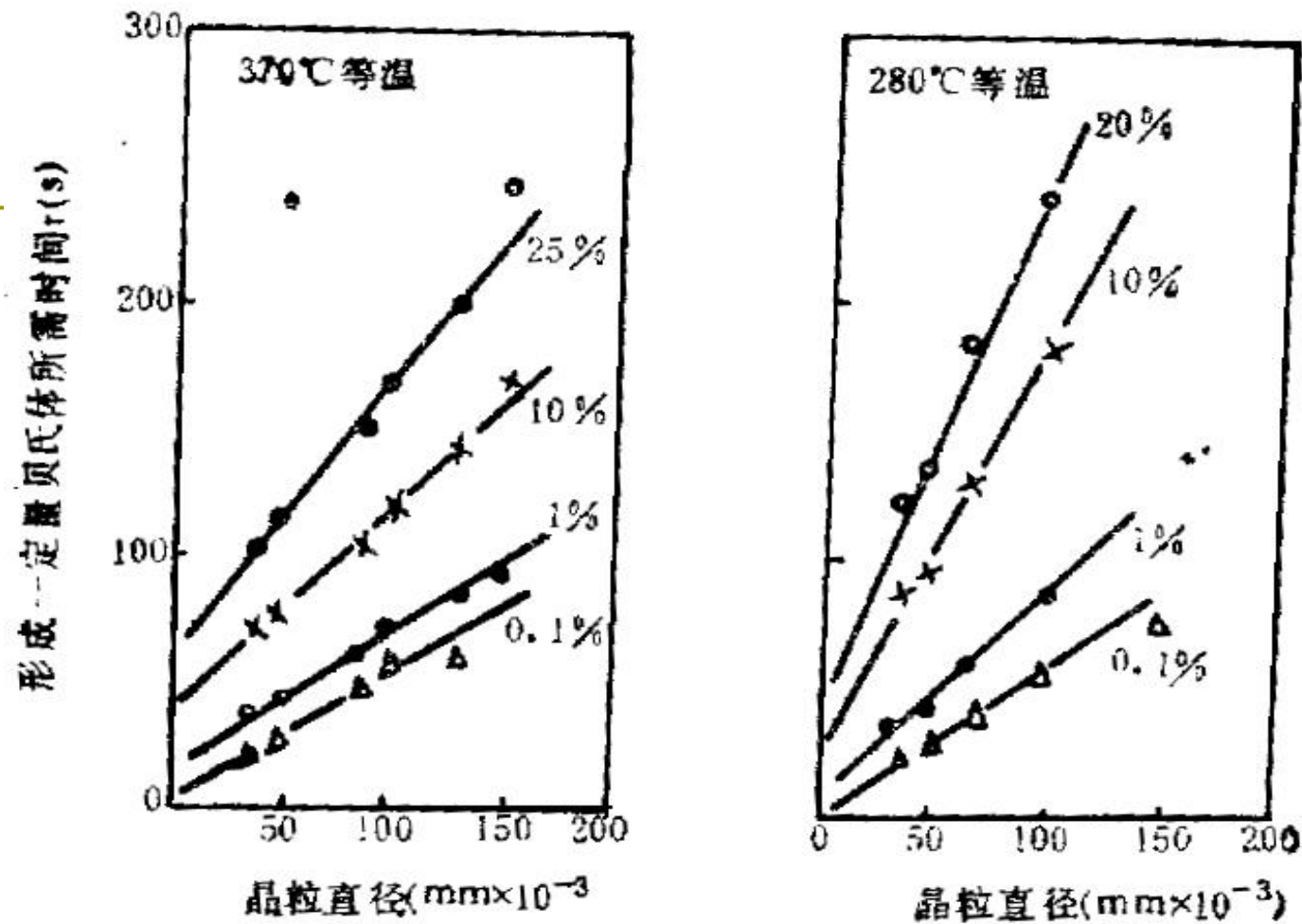


图5-22 奥氏体晶粒大小对贝氏体转变的影响
C 1.4%, Mn 1%; 1000~1250°C 奥氏体化冷待至
1000°C, 停留 5 min

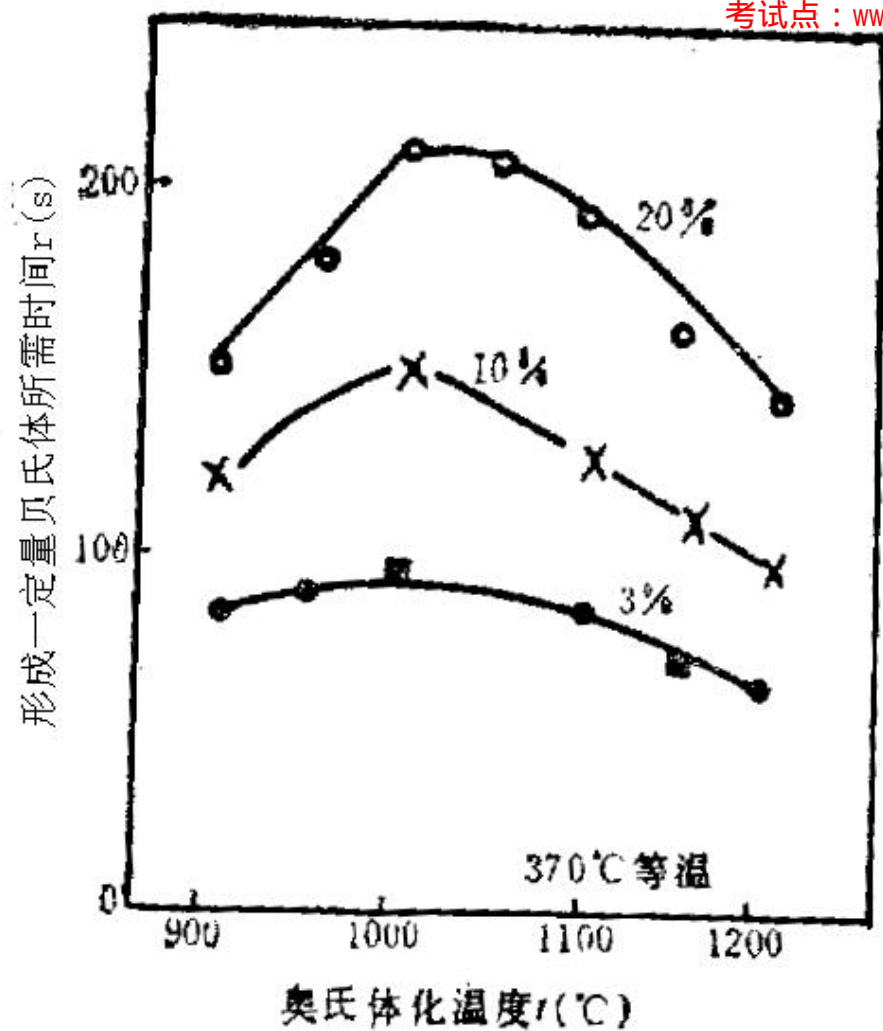


图5-23 奥氏体化温度对贝氏体转变速度的影响^[81]

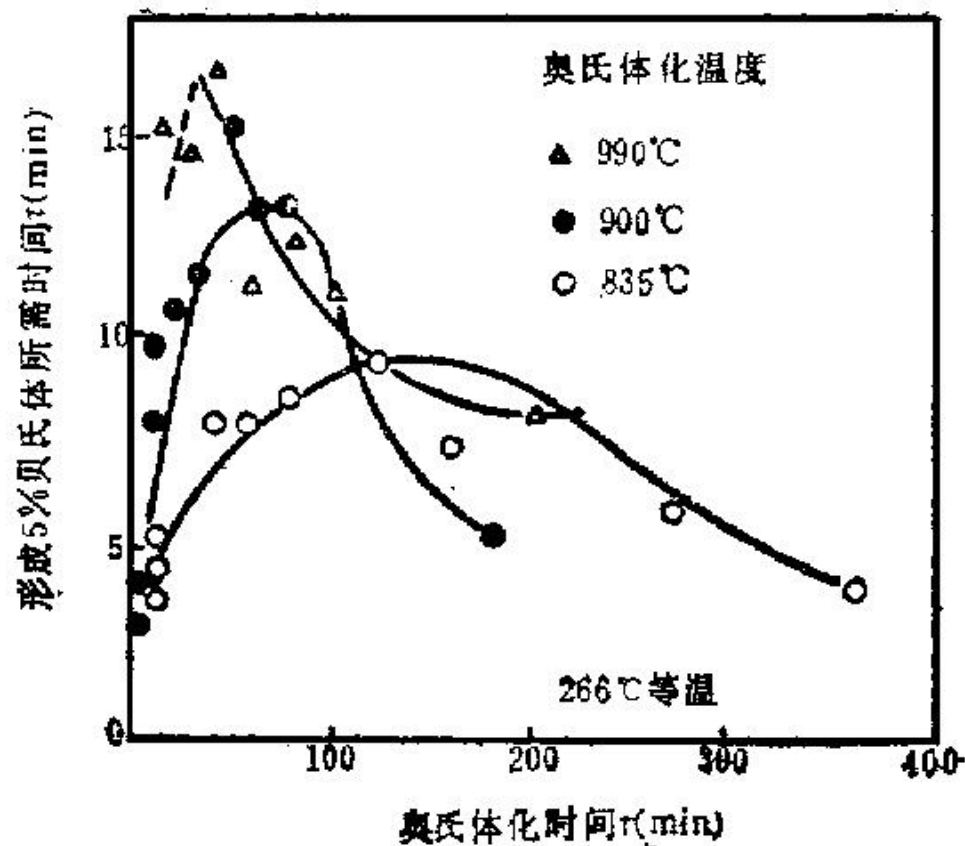


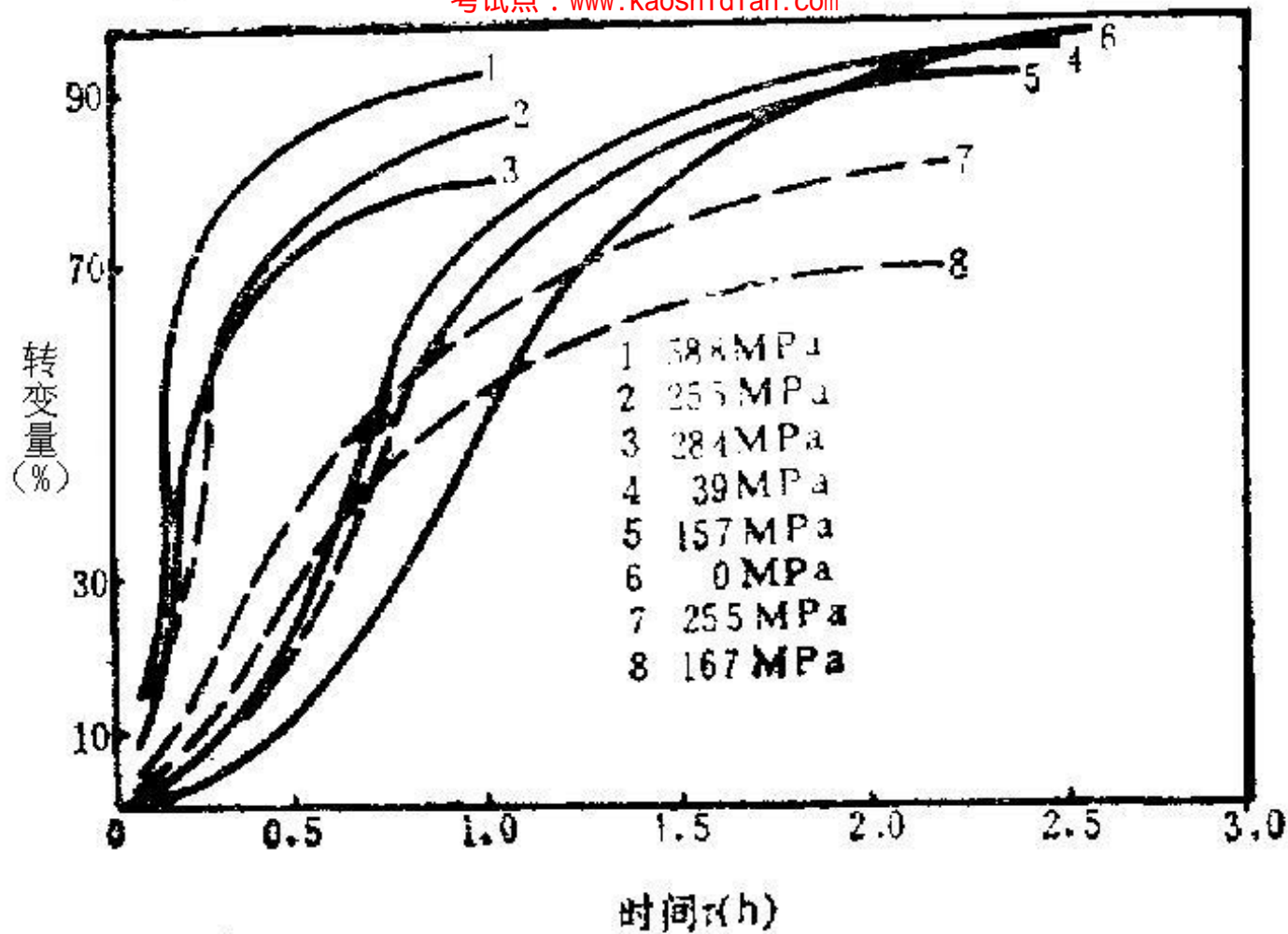
图5-24 奥氏体化时间对 T10 钢贝氏体转变速度的影响^[81]

□ 4. 应力

拉应力加快B转变。

□ 5. 塑性变形

在较高温度的形变，使B转变变慢；
在较低温度的形变，使B转变加快。

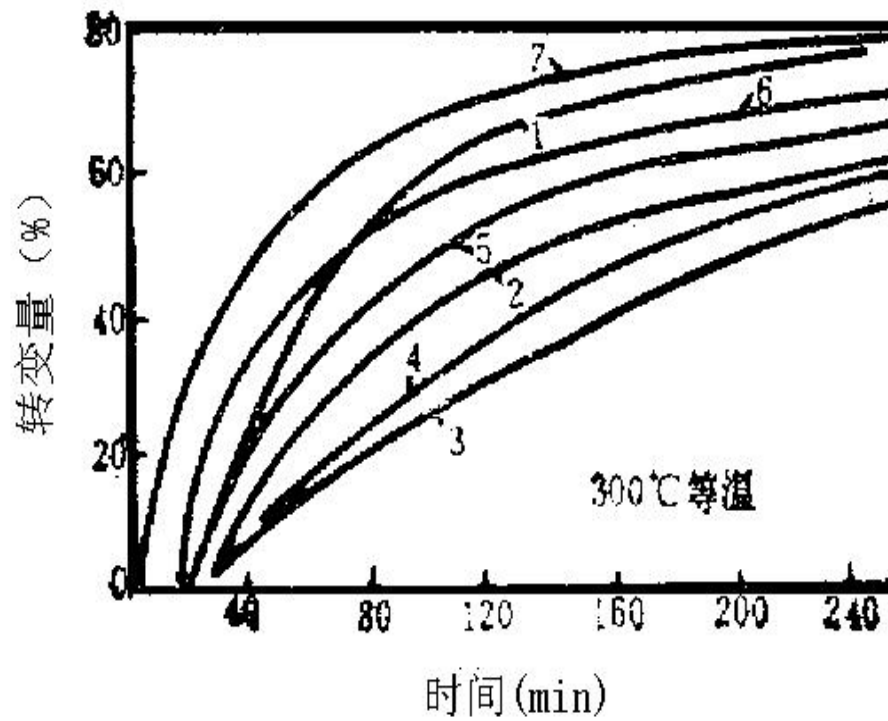


C0.37%, Cr1.81%, Ni4.77%, Si1.25%

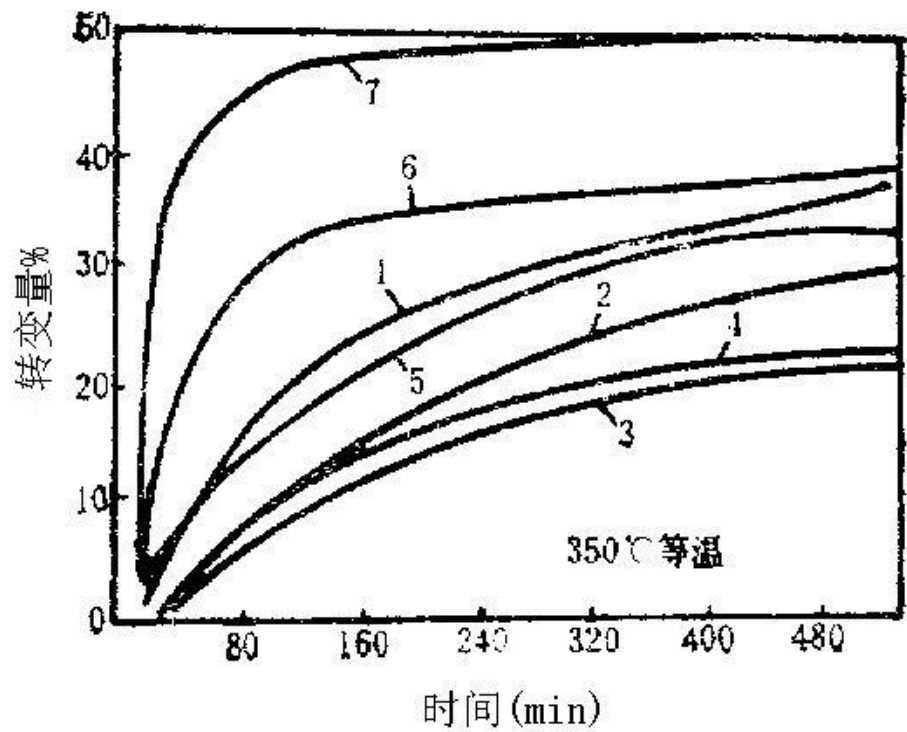
钢在 300°C 贝氏体转变与拉应力的关系

1—588MPa 2—255MPa 3—284MPa 4—39MPa

5—157MPa 6—0 7—255MPa 8—167MPa



a)



b)

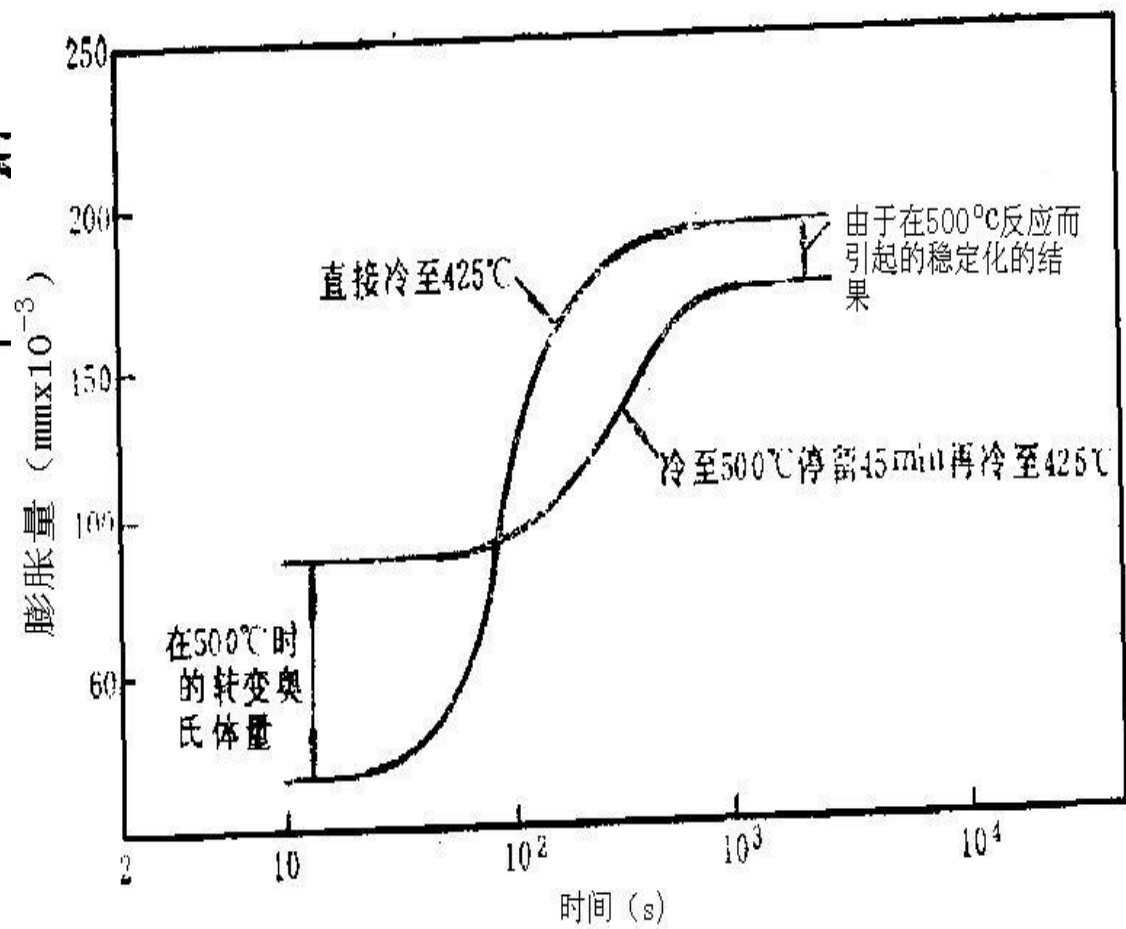
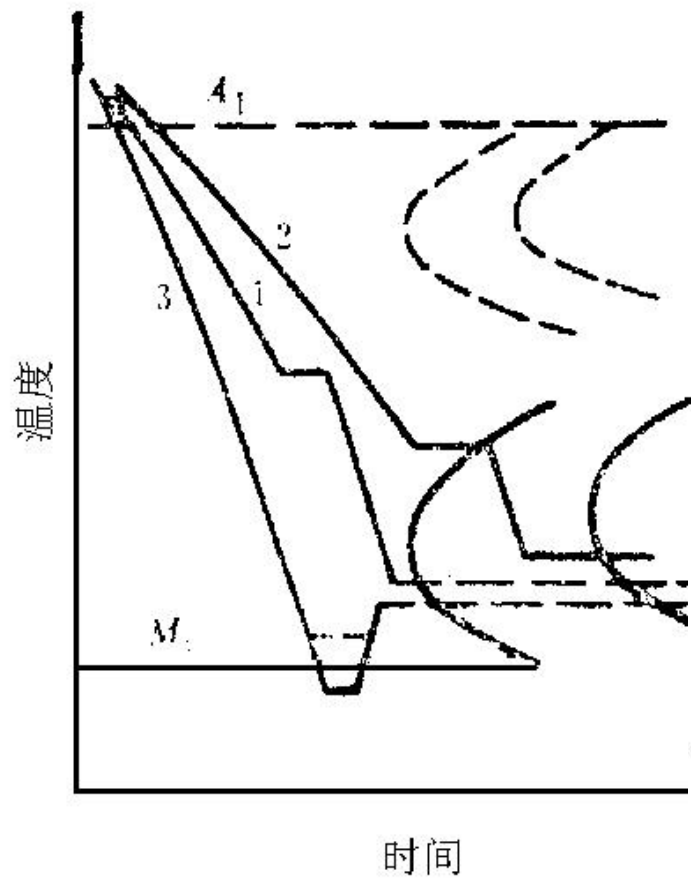
形变对B转变的影响

形变量: 1—0%, 2~7—形变30%

形变温度: 2—1000° C, 3—800° C, 4—600° C, 5—500° C, 6—350° C, 7—300° C

6. 冷却时在不同温度下的停留时间

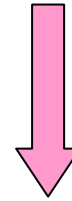
- 曲线1：在P与B转变区之间的稳定区域内的停留会加速随后的转变。因为析出了K，降低了A稳定性。
- 曲线2：在B形成温度区域的高温区停留，形成部分B上后再冷至低温区，先形成的B会降低B转变速度。
- 曲线3：先冷至 M_s 以下形成少量M或 $B_{\text{下}}$ 再升至较高温度，可使B转变速度加快。



固态相变规律



预期的组织



满意的性能

6.5 贝氏体的力学性能

由于贝氏体相变不完全性和高温转变的影响，大多数合金钢很难在等温和连续冷却条件下得到全部的贝氏体组织，通常得到的是混合组织，包含有高温转变组织或低温马氏体或残留奥氏体，这对评定贝氏体的性能造成很大的困难。Mo和B可以抑制、推迟高温转变，含有少量的Mo和B的低碳低合金钢可以在正火态下得到全部贝氏体组织。因此可以用于评估贝氏体组织的性能。

6.5.1 贝氏体的强度和硬度

6.5.2 贝氏体的塑性和韧性

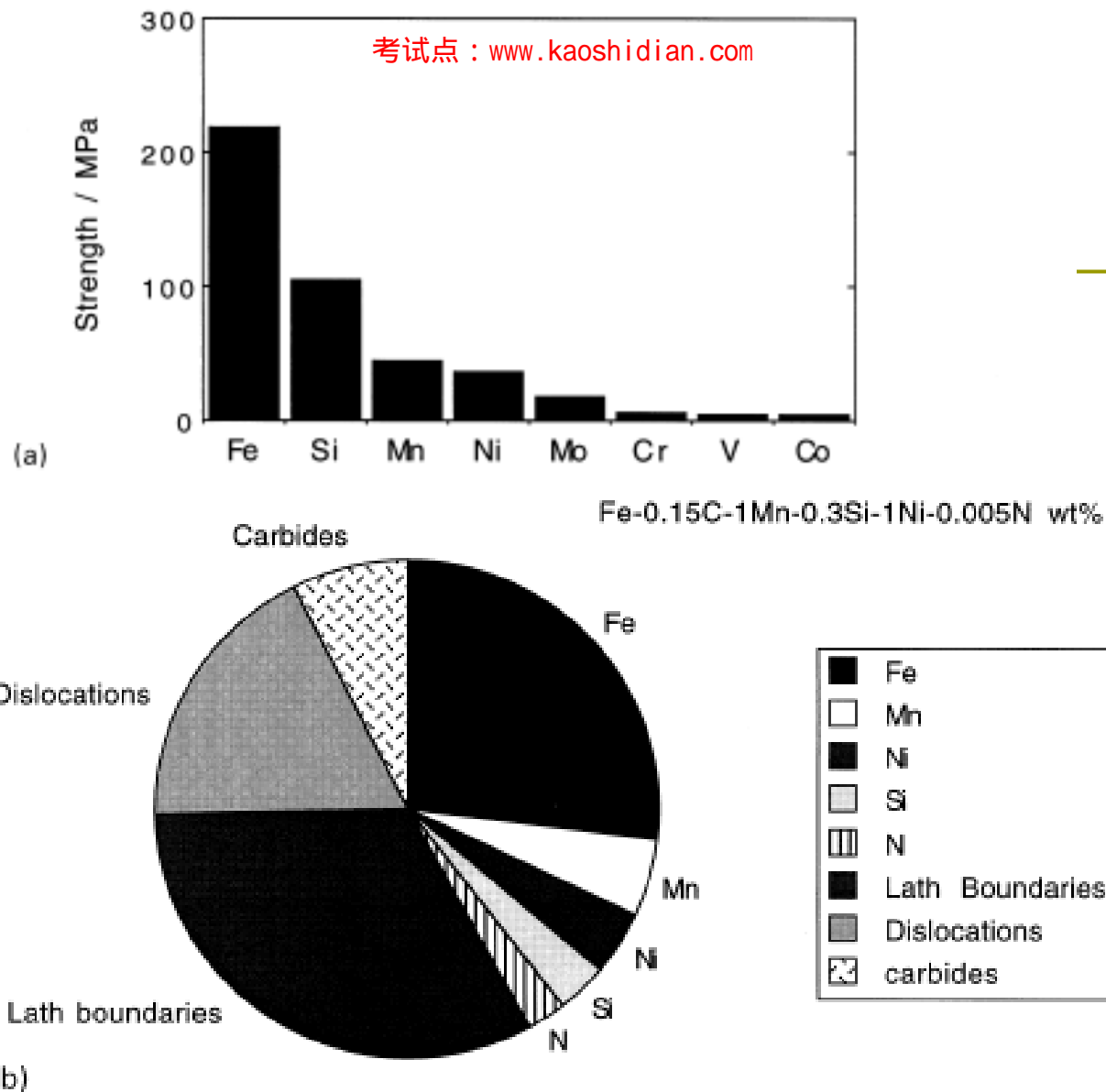
强化方式：

- **细晶强化**： Hall-Petch关系式 $\sigma_s = \sigma_i + Kd^{-1/2}$
- **固溶强化**： 溶质原子溶入基体晶格中形成过饱和固溶体。
- **第二相强化**： 第二相质点与位错的交互作用可以使合金强度提高， K的颗粒直径愈小， 数量愈多， 对强度的贡献愈大。
- **位错强化**： 位错密度越大， 强化效果越高。 如变形强化就是利用位错强化。

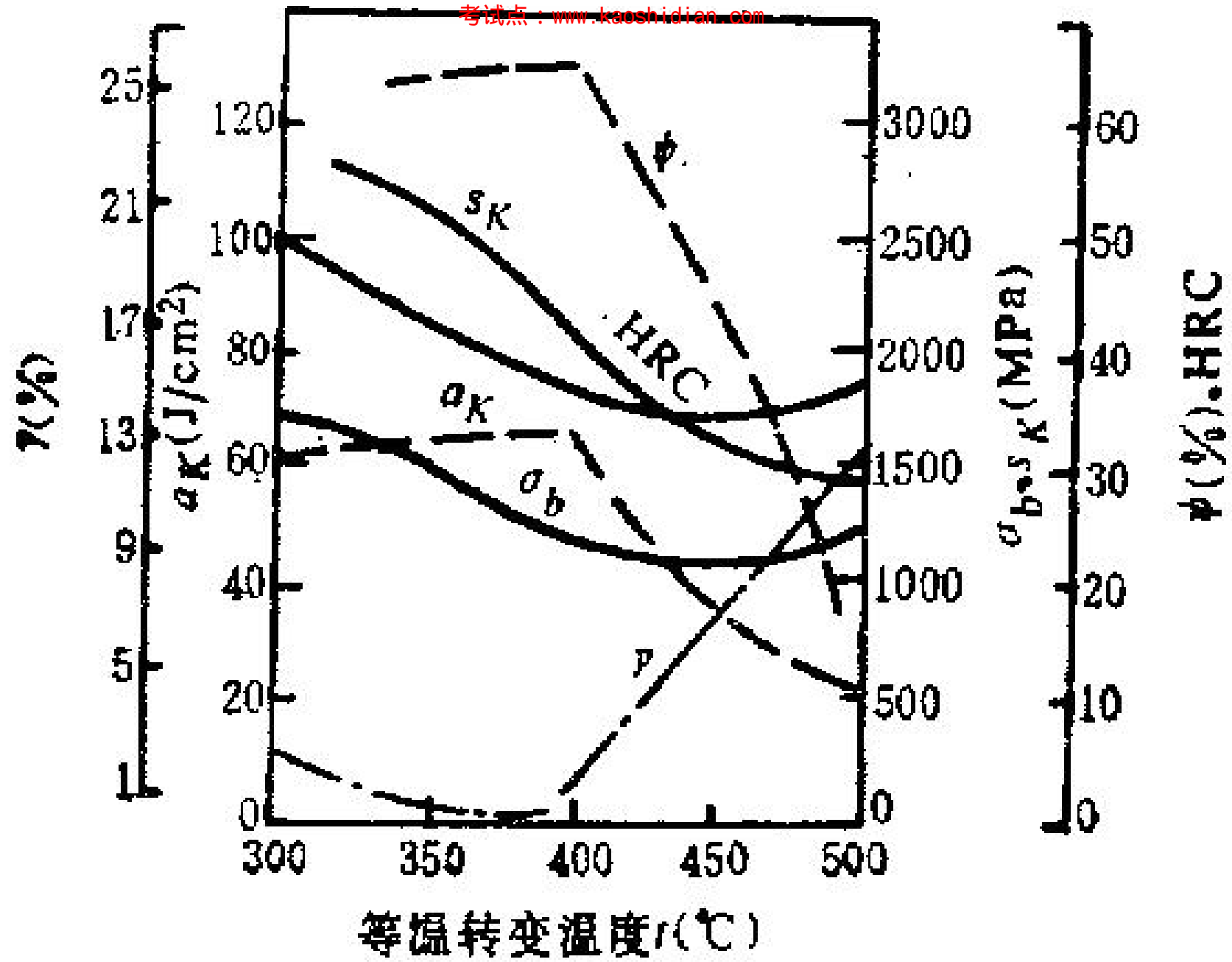
(1) 贝氏体的强度

- 贝氏体的强度可以看作是不同组织因素本征强度的总和，包括了纯铁的强度、碳和合金元素的固溶强化、碳化物粒子强化和位错强化的贡献，可以用下式表达：

$$\sigma = \sigma_{Fe} + \sum_i \sigma_{ss}^i + \sigma_C + k_\varepsilon (\bar{L}_3)^{-1} + k_p \Delta^{-1} + C_{10} \rho_d^{0.5}$$



在 25°C 下应变速率为 0.0025s^{-1} 时的拉伸强度
(a)合金元素固溶强化对强度的贡献; (b)贝氏体组织中各个部分对强度的贡献



B的强度的影响因素

□ 1. B的F条或片的粗细—晶粒细化

B晶粒（板条）直径愈小，强度愈高。强度决定于形成温度，温度愈低，强度愈高。



□ 2. 弥散K质点

$B_{\text{下}}$ 中K颗粒小，颗粒数量多，对 $B_{\text{下}}$ 的贡献大；

$B_{\text{上}}$ 中K颗粒粗，且分布在F条间，分布极不均匀，所以 $B_{\text{上}}$ 的强度比 $B_{\text{下}}$ 低得多。

□ 3. 其它因素的强化作用—固溶强化（程度低于M），位错强化（亚结构）

固溶强化

□ C的固溶强化

随着形成温度的降低，贝氏体（包括无碳B、上B和下B）铁素体中碳的过饱和程度增加，碳的固溶强化的作用也越来越显著。但与M相比，贝氏体铁素体中的碳含量要低许多，所以C的固溶强化对强度的贡献要小许多。

□ 合金元素的固溶强化

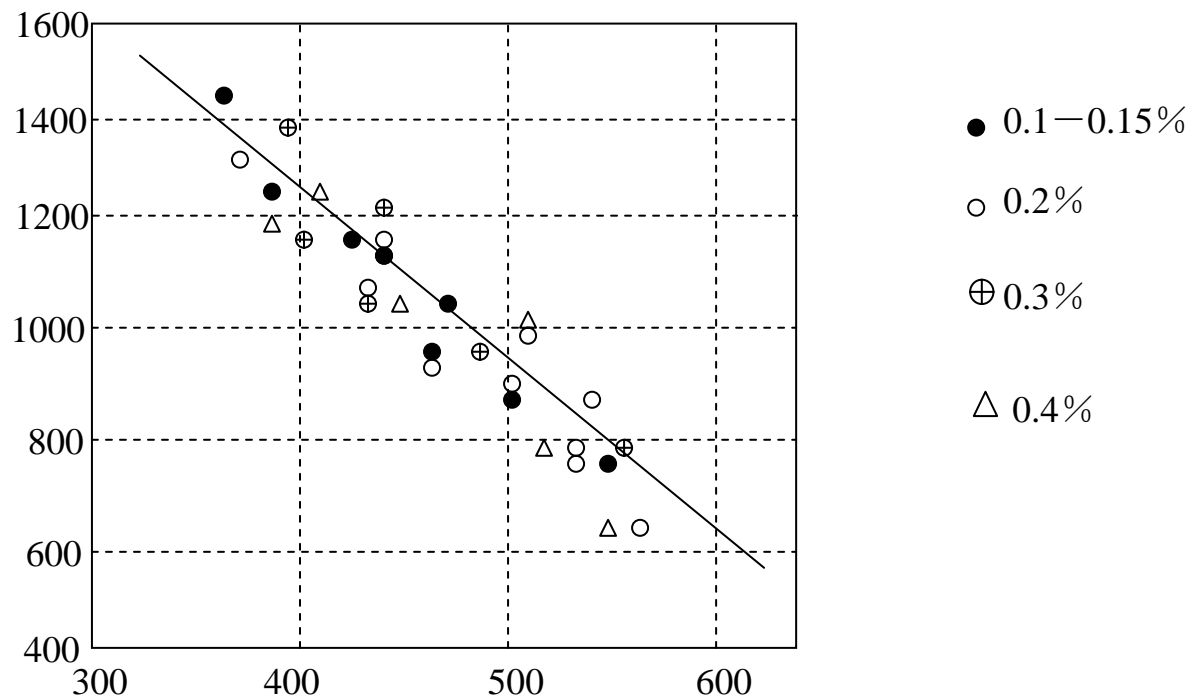
与碳的固溶强化相比作用小一些。

位错密度

- 与一般铁素体相比，无碳B、上B和下B的铁素体的位错密度都比较高，其中下B中铁素体的位错密度最大，因此强化效果最明显。

综上

- 随着贝氏体形成温度的降低，贝氏体铁素体晶粒变细，铁素体中碳含量增加，碳化物的弥散度增加，这三方面的因素均使贝氏体的强度增加。



贝氏体抗拉强度与形成温度的关系

(2) 贝氏体的硬度

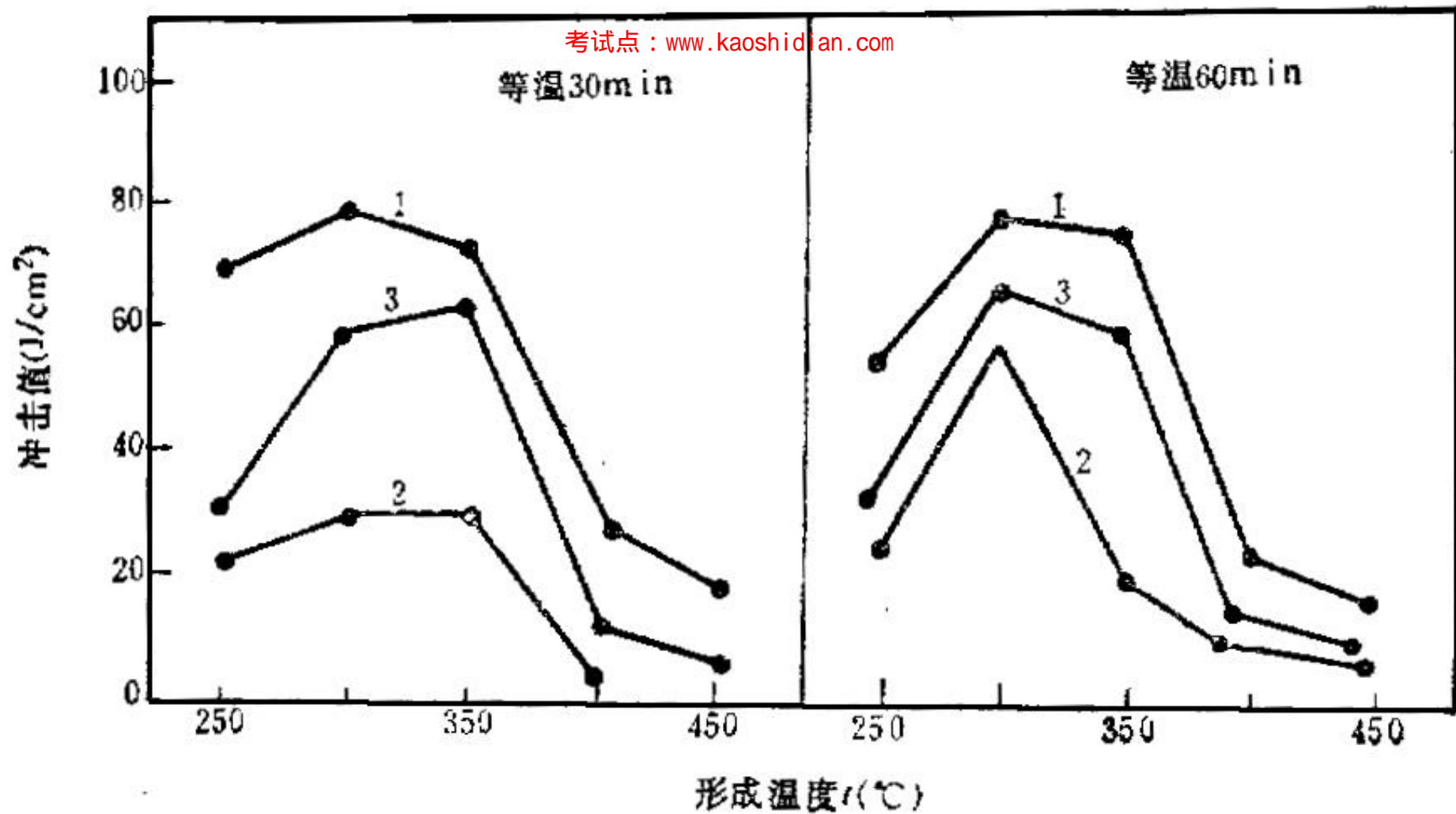
- 贝氏体的硬度与形成温度的关系与强度类似。
- 贝氏体的硬度随**碳含量**增加呈线性增加。
- **奥氏体晶粒尺寸**对贝氏体的硬度影响很小。

(3) 贝氏体的塑性

- 低碳贝氏体的塑性总是高于高碳贝氏体，即使在相同强度条件下。可以通过降低碳含量来提高贝氏体的塑性，而通过合金元素的置换固溶强化来保证强度。
- 当残余奥氏体**主要以薄膜形式**存在于贝氏体铁素体亚单元之间时，延伸率最大。

(4) 贝氏体的冲击韧性

- 合金组织为单相时，韧性主要决定于晶粒大小，当有第二相时，韧性还与第二相大小，形状和数量有关。
- 强度高的下贝氏体的韧性比上贝氏体高，**韧脆转变温度**也比较低，这是因为下贝氏体中碳化物比较细小、弥散造成的。
- 随着B形成温度的降低，强度的逐渐增加，韧性并不降低，反而有所增加—这是B组织力学性能变化的重要特点。



贝氏体冲击韧性与贝氏体形成温度的关系

- 1: Fe-0.27C-1.02Si-1.00Mn-0.98Cr wt%
- 2: Fe-0.40C-1.10Si-1.21Mn-1.62Cr wt%
- 3: Fe-0.42C-1.140Si-1.04Mn-0.96Cr wt%

-
- 一般： $B_{\text{下}}$ 强度较高，韧性也较好
 $B_{\text{上}}$ 强度低，韧性很差
 - 变化趋势：随着B形成温度的降低，强度和硬度提高，塑性和韧性也提高。

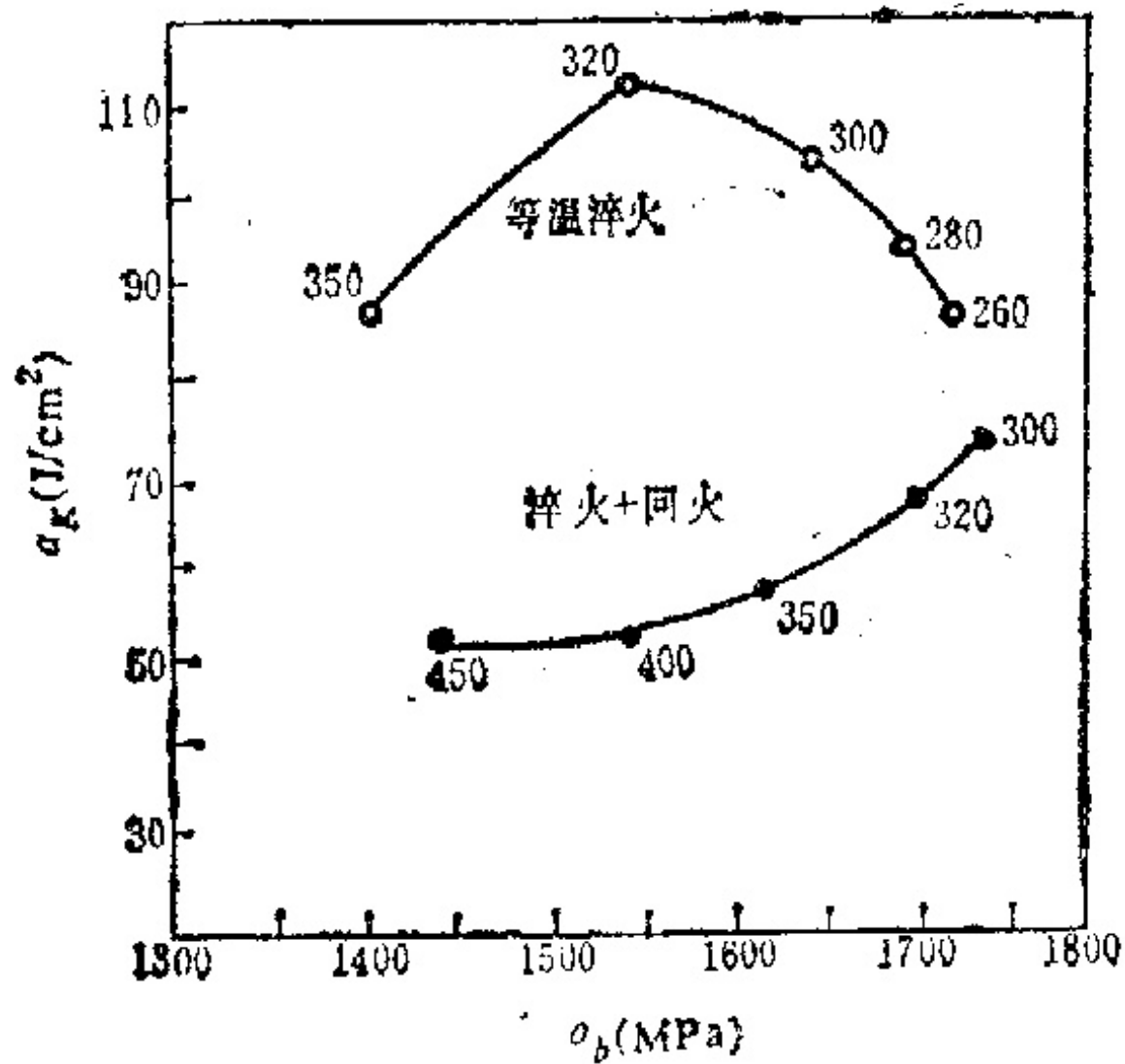


图5-39 30CrMnSi 等温淬火与普
通淬火回火的冲击值比较

强度相同时:

- 在下贝氏体形成温度范围的中、上区域形成的贝氏体韧性优于同强度M;
- 在高碳钢中, 回火M的韧性低于同强度贝氏体。

- 由于钢的淬透性不同，某些钢淬火时往往获得马氏体和贝氏体的混合组织。对这种混合组织的韧性研究表明：混合组织的韧性优于单一马氏体和单一贝氏体，这是因为优先形成的贝氏体对原奥氏体晶粒起到分割作用，因此使后续形成的马氏体条束变小——这已在实际生产当中得到应用

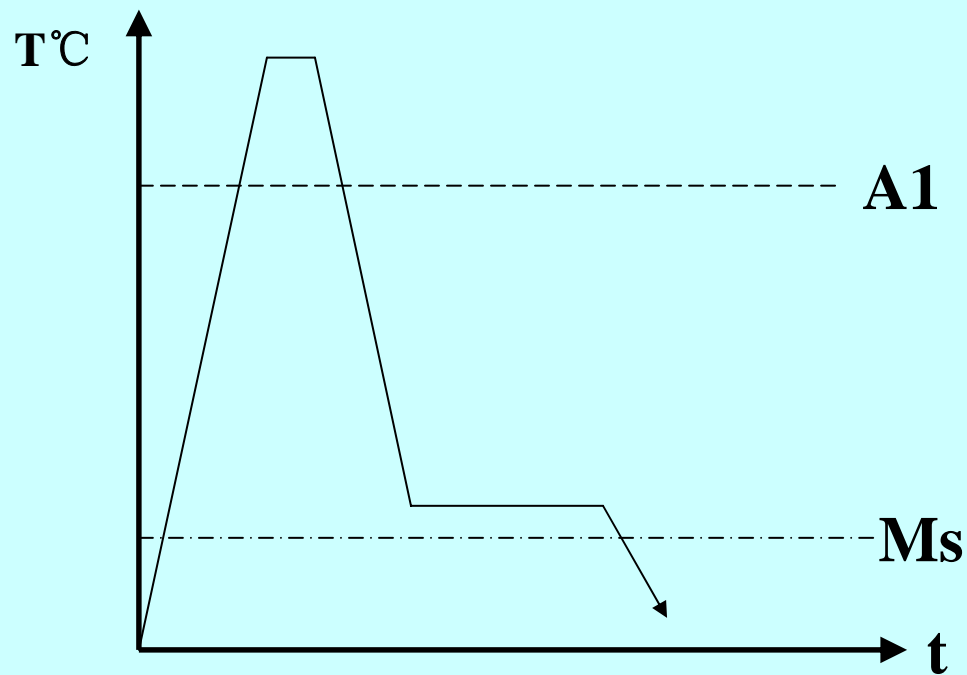
贝氏体转变应用

- 贝氏体—马氏体混合组织
- 低碳贝氏体钢

例1

- Cr12钢是一种应用广泛的冷作模具钢。这种钢具有较好的淬透性、微变形性、高热稳定性及良好的耐磨性。广泛用于制造负荷大、耐磨性要求高、热处理变形量要求小、形状复杂的模具。
- 但因其含有较多的残余碳化物，常规淬火、回火后往往韧性不足，使得制作的模具经常出现崩刃、碎裂、折损等现象，造成早期失效。

- 采用等温淬火后，获得下贝氏体+马氏体混合组织。与常规淬火、回火处理相比，除硬度有所降低外，抗弯强度提高40%，挠度提高37%、冲击韧性提高170%、耐磨性提高38%。



例2

- 低碳贝氏体钢作为近几十年来发展起来的新钢系，被誉为**环保型绿色钢种**，已广泛应用于工程机械、压力容器、桥梁、船舰、集装箱等诸多领域。它成分上采用低碳，复合加入合金元素（Si，Mn等），因此，钢的强度除了依靠碳含量以外，还通过位错强化和微合金强化来完成，获得高密度位错亚结构的均匀细小的贝氏体组织，具有高强度、超韧性和良好的焊接性能。

本章小结

- 贝氏体转变的特点
- 贝氏体的组织形态及特征
- 贝氏体转变机制
- 贝氏体转变动力学特点及影响因素
- 贝氏体的力学性能

M、B、P转变的比较

有试点: www.kaoshidiant.com

内容	P转变	B转变	M转变
形成温度范围			
转变上限温度			
领先相			
形核部位			
主要转变机制（模型）			
碳原子扩散			
铁及Me的扩散			
等温转变完全性			
动力学特点			
转变产物			
主要形态			
性能（强度、塑性）			

思考题

1、选出过冷奥氏体向贝氏体转变时的相变阻力 _____

- (a) 新相和母相的自由能差 (b) 两相间的表面能 (c) 弹性应变能
(d) 塑性应变能

2、一般认为共析钢的珠光体转变的领先相是_____, 贝氏体转变的领先相是_____。

- (a) 渗碳体 (b) 铁素体 (c) 奥氏体 (d) 渗碳体和铁素体

3、随着贝氏体形成温度的降低, 强度逐渐_____, 韧性_____。

- (a) 降低, 降低 (b) 增加, 增加 (c) 降低, 增加 (d) 增加, 降低

4、上贝氏体转变的形成温度范围是_____。

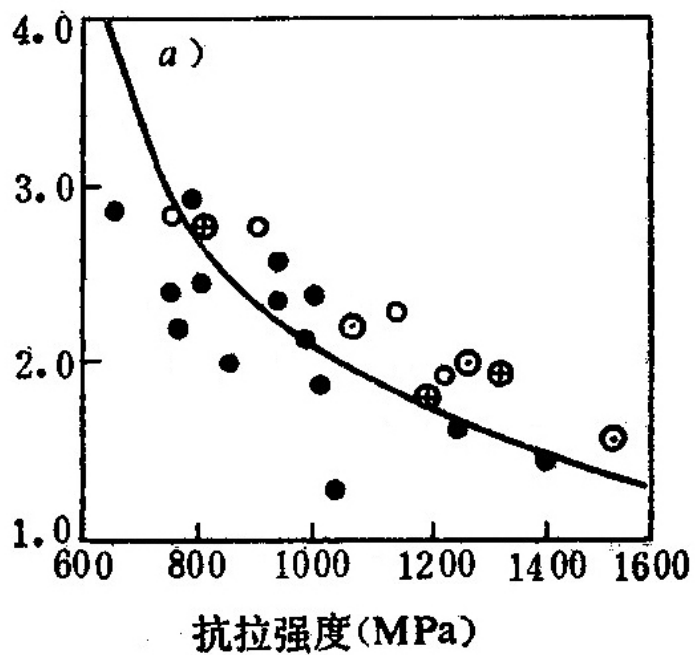
- (a) 550°C 以上 (b) 350~550°C (c) 350°C 以下 (d) Ms点以下

-
- 5、请画出普通碳钢的TTT图，并在其上标出上、下贝氏体的形成温度范围。
 - 6、影响贝氏体强度的主要因素是什么？上、下贝氏体的性能有何不同？

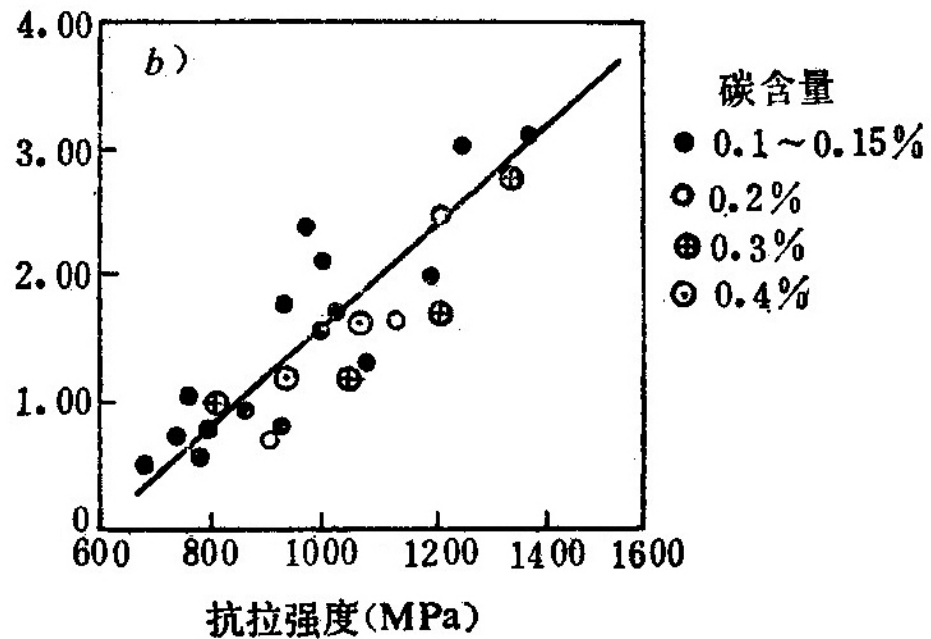
作业

- 从形成温度，微观组织形貌，F形态，碳化物分布，形核位置，晶体学（亚结构、惯习面、位向关系）等方面综合对比不同贝氏体组织，可列表。

铁素体板条平均直径(μm)



每 1mm^2 内碳化物数量 $\times 10^6$ (个)



第七章



热处理及化学热处理

内容提要

- 金属的加热
- 常见热处理工艺
- 化学热处理

7.1 金属的加热

工件在加热过程中，除了和周围介质发生热交换以外，还会发生其他的物理化学变化。

热源:

从邻近的发热体进行热交换而获得，如一般加热炉加热；

从其他形式的能量转变为共建的热能，如直接通电加热、离子轰击加热或者感应加热等；



一般加热炉加热



激光加热



感应加热

7.1.1 金属加热的物理过程

一、加热介质与传热过程

1、对流传热

对流传热时单位时间内加热介质传输给工件的热量有以下关系：

$$Q_c = \alpha_c F (t_{\text{介}} - t_{\text{工}})$$

式中： Q_c ——单位时间对流传热给工件传输的热量

α_c ——对流传热系数

F ——热交换面积

$t_{\text{介}}$ ——介质温度

$t_{\text{工}}$ ——工件表面温度

影响对流给热系数 α_c 因素：

- (1) 流体运动的情况：分为静止和强迫流动两种状态；
- (2) 流体的物理性质：导热系数、比热及密度越大，给热系数越大；
- (3) 工件表面形状及其在炉内放置的位置。

2、对流传热

物体在单位时间内表面积辐射的能量为：

$$E = c \left(\frac{T}{T_0} \right)^4 \text{ J / (m}^2 \cdot \text{h)}$$

式中： T ——物体的绝对温度
 c ——辐射系数

3、传导传热

热传导过程的强弱以单位时间内通过单位等温面的热量，即热流量密度， q 表示

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad \text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$$

式中： λ ——热传导系数

$\frac{dT}{dx}$ ——温度梯度

负号表示热流量方向和温度梯度方向相反

4、综合传热

实际工件加热过程中，上述三种传热方式一般同时存在。传热效果为三种效果之和。即

$$Q = Q_c + Q_r + Q_{cd}$$

二、工件内部的热传导过程

传热强度用比热流量表示： $q = -\lambda \frac{dT}{dx}$ J/(m²·h)

热传导系数的数值，对钢来说和它的化学成分、组织状态和加热温度有关。

热传导系数与温度关系近似呈线性关系：

$$\lambda = \lambda_0(1 + b \cdot t)$$

λ —— 温度为 t °C 时的热传导系数

λ_0 —— 温度为 0 °C 时的热传导系数

b —— 热传导温度系数

三、热处理加热时间的确定

· 加热时间包括两个部分：

- 工件达到热处理规范所要求的时间
- 完成组织转变及其他热处理目的所要求的组织结构状态变化所需要的时间

温度场表达式：

$$t=f(x,y,z,\tau)$$

式中 x, y, z 为所求点的位置, τ 为加热时间,
 t 为加热 τ 时刻后点 (x, y, z) 的温度。

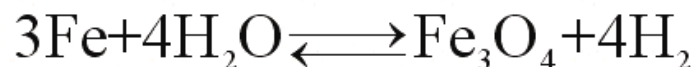
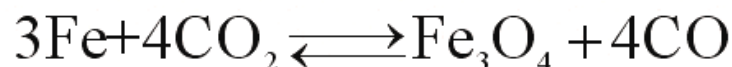
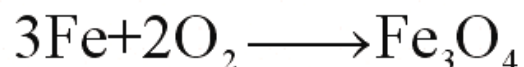
热处理所需要的加热时间可采用计算方法或者是经验公式计算, 而热处理时影响加热因素很多, 所以通常用的是经验计算方法, 可以通过实验来确定。

7.1.2 加热时常见的物理化学现象

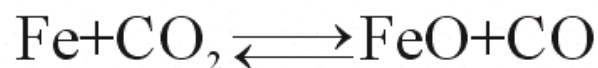
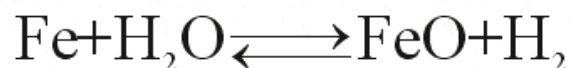
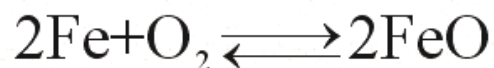
一、金属在加热时的氧化反应

工件在热处理加热时和氧化性气体发生作用，使表面氧化，并在表面形成氧化皮。

以钢为例，Fe在加热温度低于570℃时：



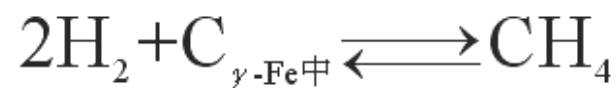
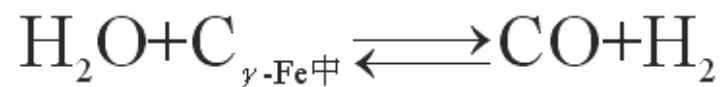
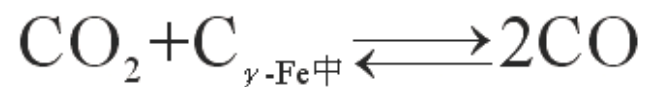
当加热温度高于570℃时：



二、钢在加热时的脱碳过程

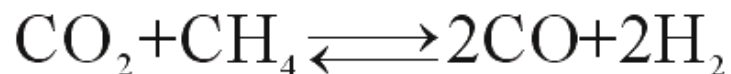
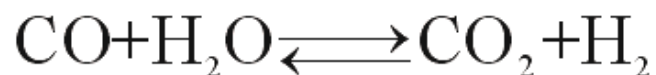
1、加热时的脱碳、增碳平衡

常见的反应有:



2、炉气碳势及其测定:

在吸热式气氛中, 影响碳势的主要成分有CO、H₂、CO₂、H₂O、CH₄等, 它们之间的反应有:



3、钢加热时的脱碳过程及脱碳层的结构

(1) 脱碳过程分为两个阶段：

- 钢件表面的碳与炉气发生化学反应，形成含碳的气体逸出。
- 工件表面与内部发生碳浓度差，从而发生碳有内部向表面的扩散。

(2) 根据脱碳程度可将脱碳层分为全脱碳层和半脱碳层。

- 全脱碳层：钢表面碳基本被烧毁，表层呈现全部铁素体晶粒。
- 半脱碳层：钢件表面的碳被部分烧毁，但表层含碳量低于刚才平均含碳量。

7.2 常见热处理工艺

✓ 锅炉输气管爆裂失效分析

某企业使用的锅炉输气导管，材料为12Cr1MoV钢，输气管内所通气体规定控制在400℃以下，预期寿命为1年，实际在更换新管使用不到1周后爆裂。断口位于弯管内侧，呈轴向分布，断口附近产生明显塑性变形，管壁变薄，断口表面被一层氧化物覆盖。通过实验分析找出输气管爆裂的原因。



问题：

- 钢硬度高，切削加工困难
- 大变形后强度硬度增加，使继续变形困难
- 成分不均匀，偏析
- 形成网状渗碳体
- 冷加工切削后存在较大应力

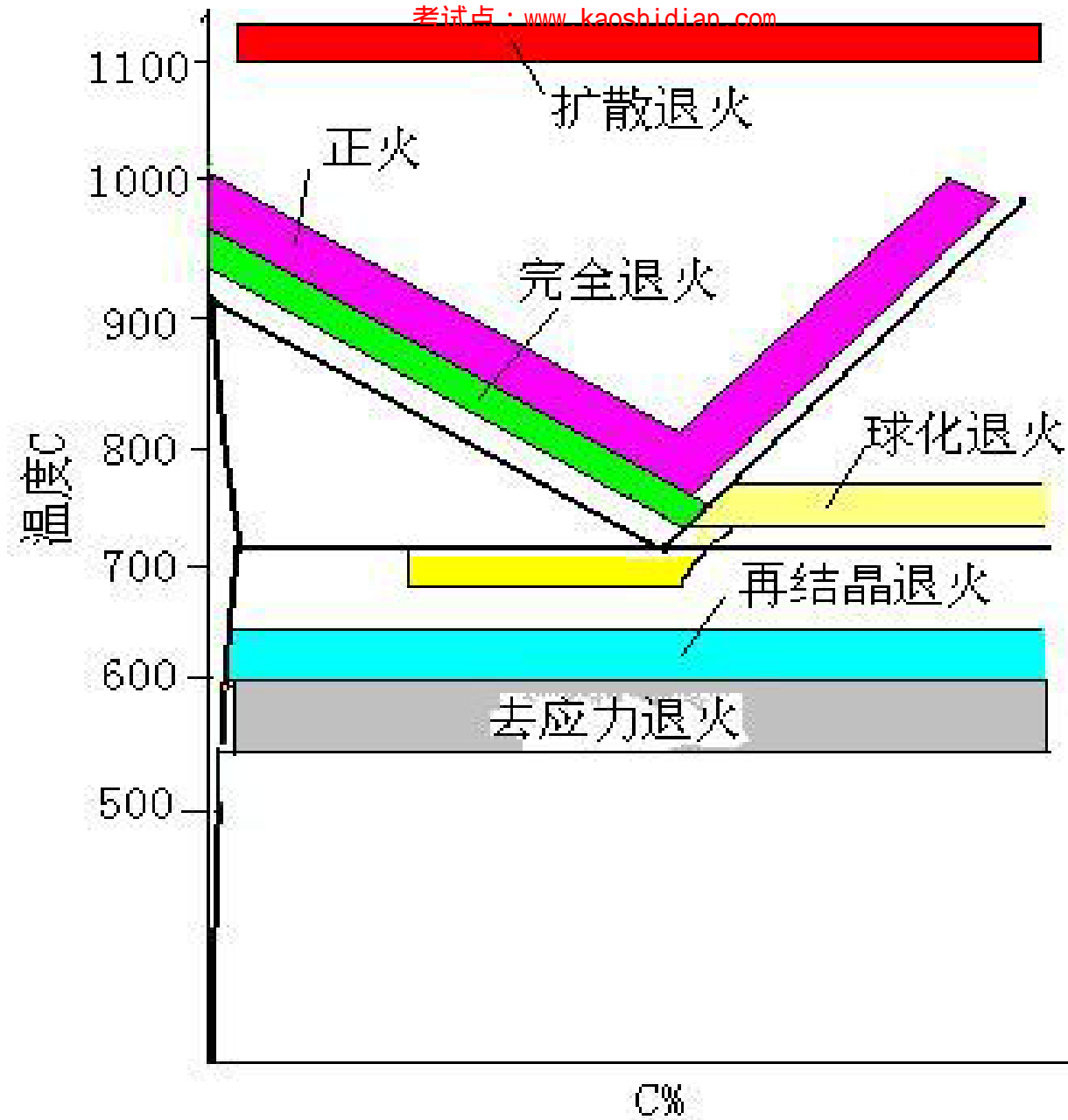
如何解决？

7.2.1 钢的退火（ Annealing ）

- 退火是钢的热处理工艺中应用最广，花样最多的一种工艺。
- 目的：降低硬度、改善组织、提高加工性能。
- 退火是将钢加热到适当的温度，经过保温后以适当的速度冷却的一种处理

退火的分类

- 完全退火
- 等温退火
- 球化退火
- 扩散退火（均匀化退火）
- 再结晶退火
- 去应力退火



完全退火和不完全退火

□ 完全退火：指加热使钢完全得到A后慢冷的工艺

亚共析钢 $T > A_{c3}$,

过共析钢 $T > A_{cm}$ — (不能采用?)

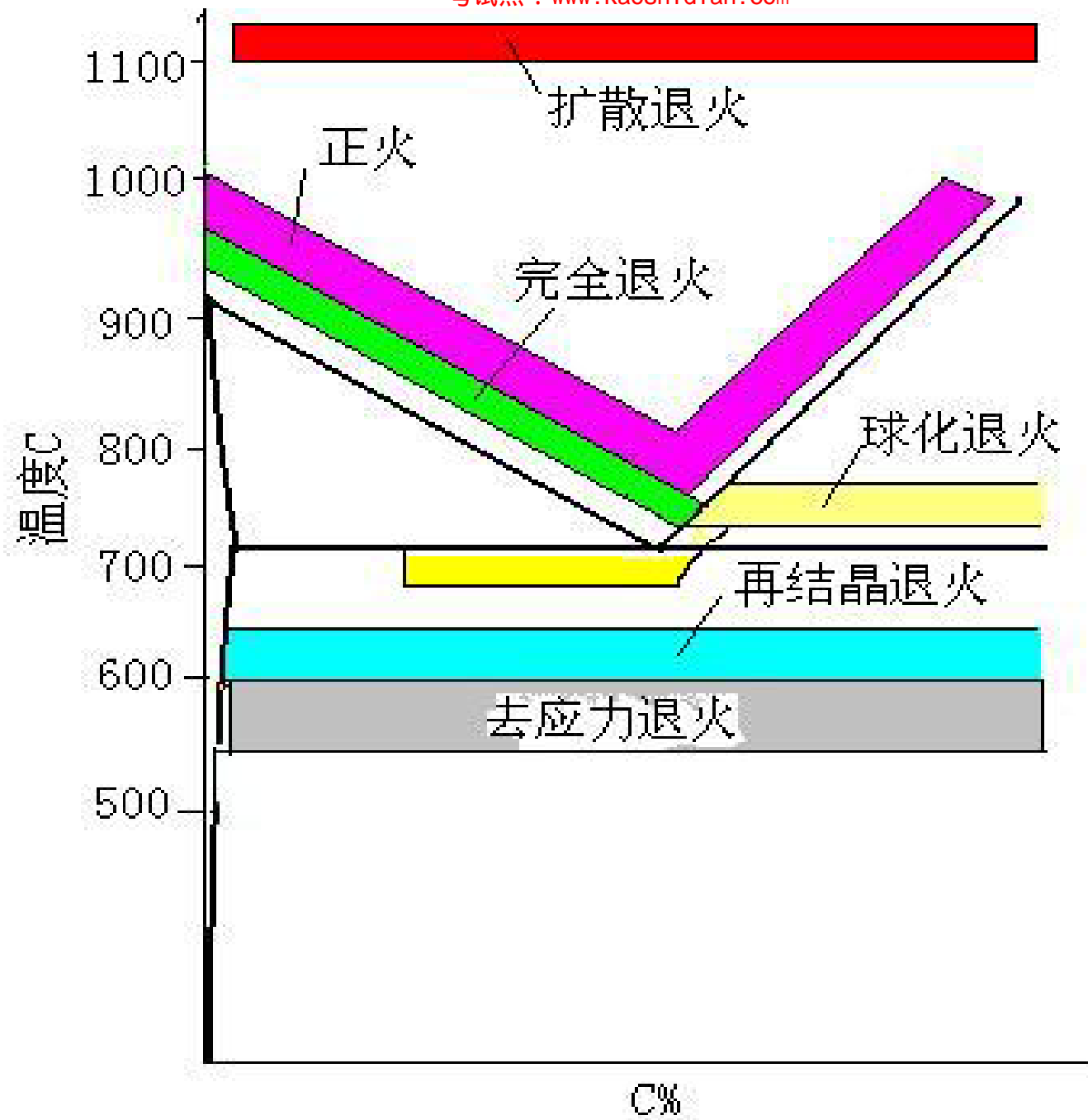
目的：获得低硬度，改善组织和切削加工性，消除内应力

□ 冷却方式：随炉冷却，冷速 $< 30^{\circ} \text{C/h}$

□ 组织：接近平衡状态的组织

□ 应用：中、低碳钢的铸件、焊接件、热轧或热锻件

-
- **不完全退火**：将钢件加热到 A_{c1} 与 A_{c3} 或 A_{cm} 之间的某一温度，经保温后缓冷下来的工艺。
 - 目的：减小组织的分散度，消除应力，降低硬度
 - 对于共析或过共析钢来说，不完全退火可以使片状珠光体变为粒状珠光体或球状珠光体，也称球化退火。



完全退火的工艺参数选择：

□ 加热温度

原则上碳钢选用 A_{c3} 以上 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，合金钢选用 A_{c3} 以上 $50\sim 90^{\circ}\text{C}$ 。

□ 加热速度

碳钢的加热速度常用 $150\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ ，合金钢加热速度常用 $50\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 。

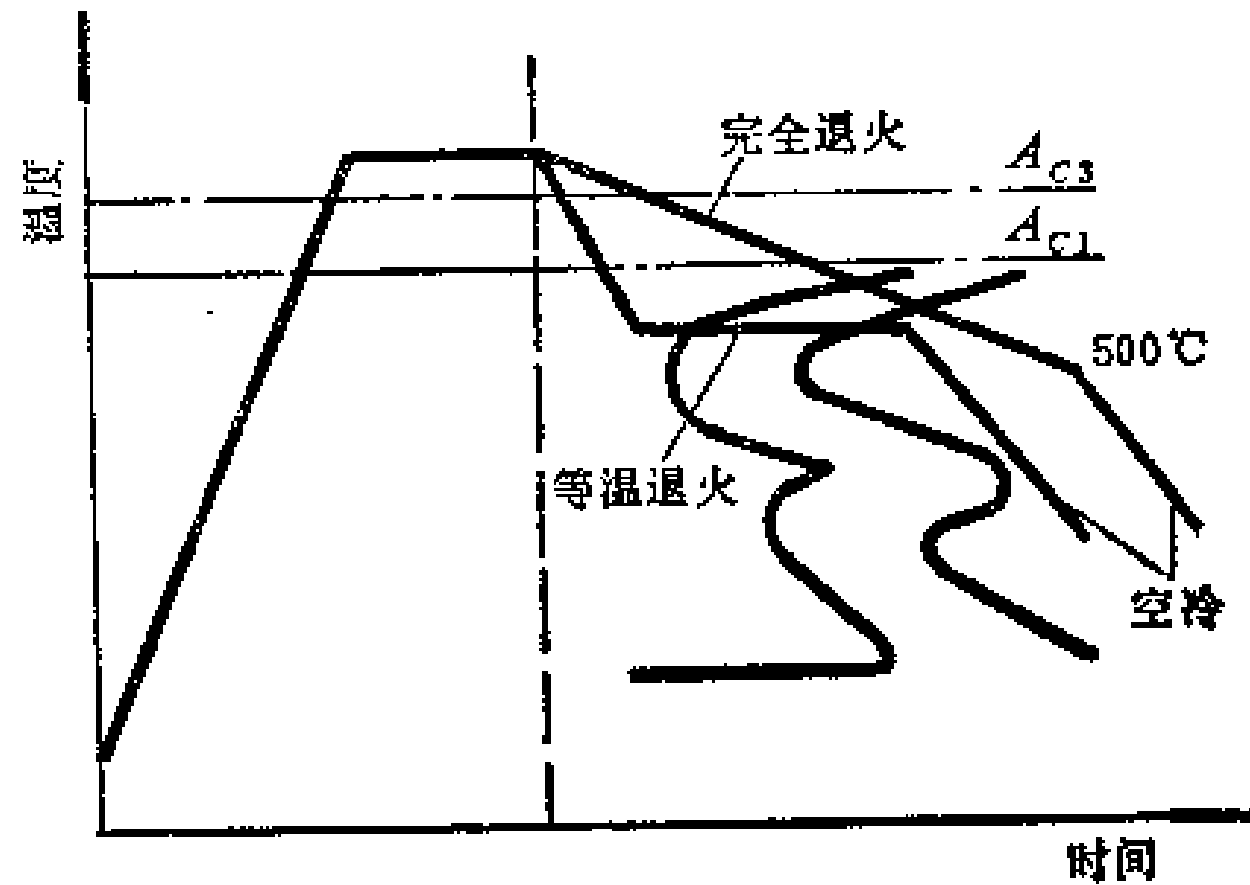
□ 保温时间

为了得到比较均匀的奥氏体。

□ 冷却速度

等温退火

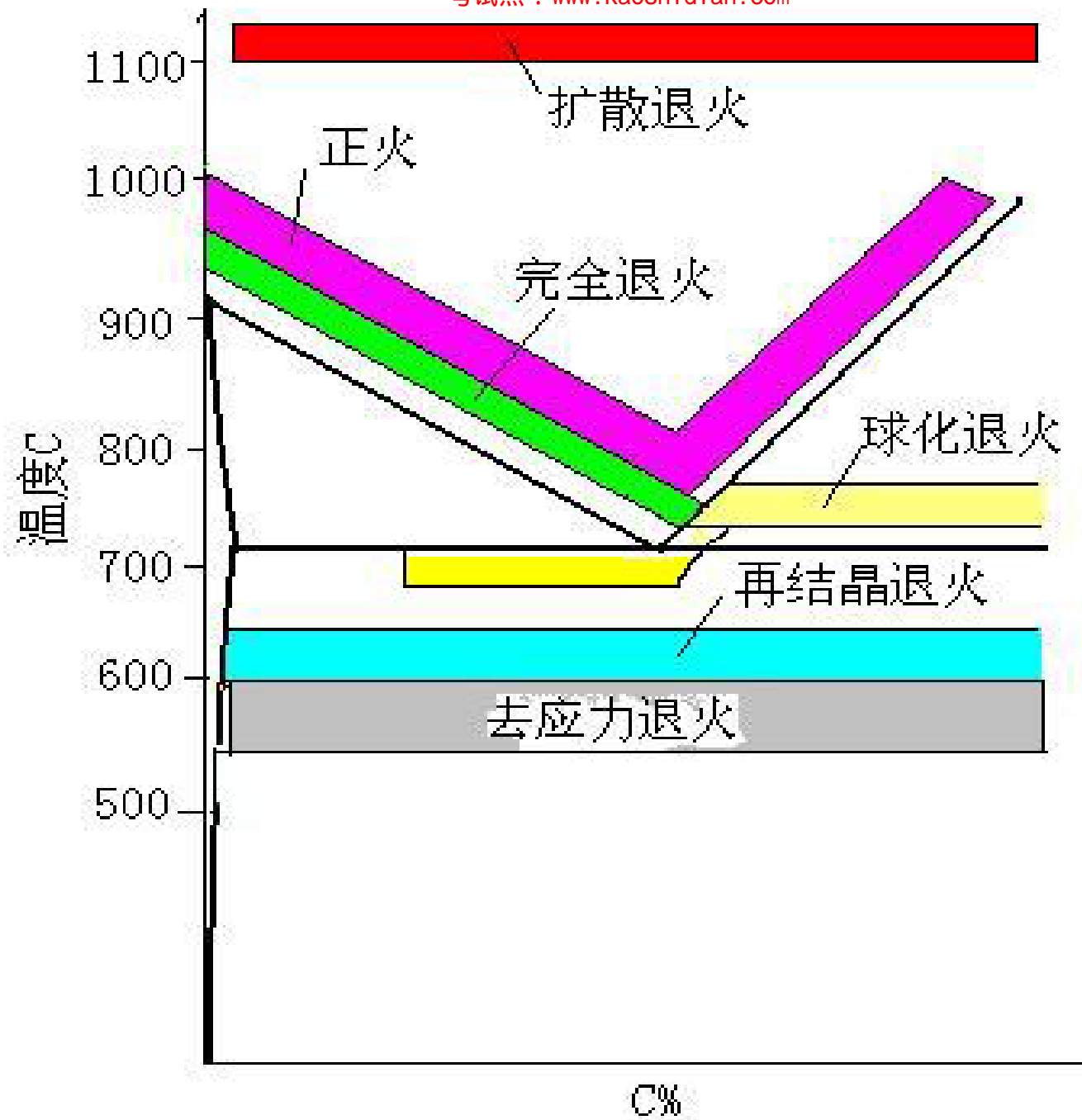
- 温度与完全退火相同，冷却时则在 A_{r1} 以下的某一温度等温，使之发生P转变，然后出炉空冷到室温。
- 特点：等温退火可缩短退火时间，所得组织更均匀
- 应用：合金结构钢，碳钢一般不采用



完全退火与等温退火工艺曲线比较

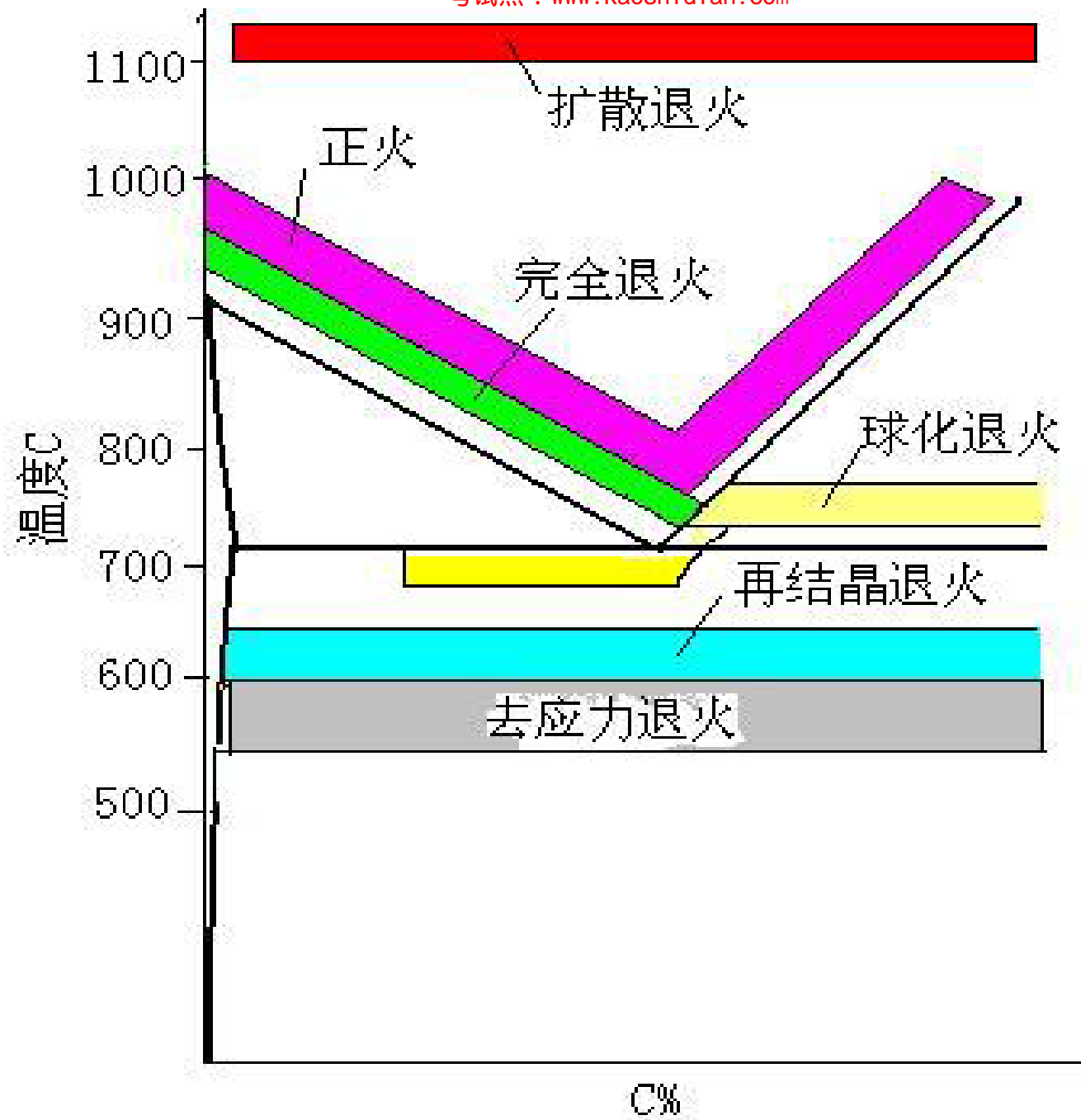
球化退火

- 目的：得到球化体组织—具有**最佳塑性、最低硬度**
- 应用：**塑性**-有利于低碳钢和中碳钢的冷成形
低硬度-有利于工具钢和轴承钢最终热处理前的切削加工。
- **获得球化体的途径：**
 - P的球化
 - 由A转化为球化体
 - M在高温下(低于A₁)分解—调质处理（回火索氏体）



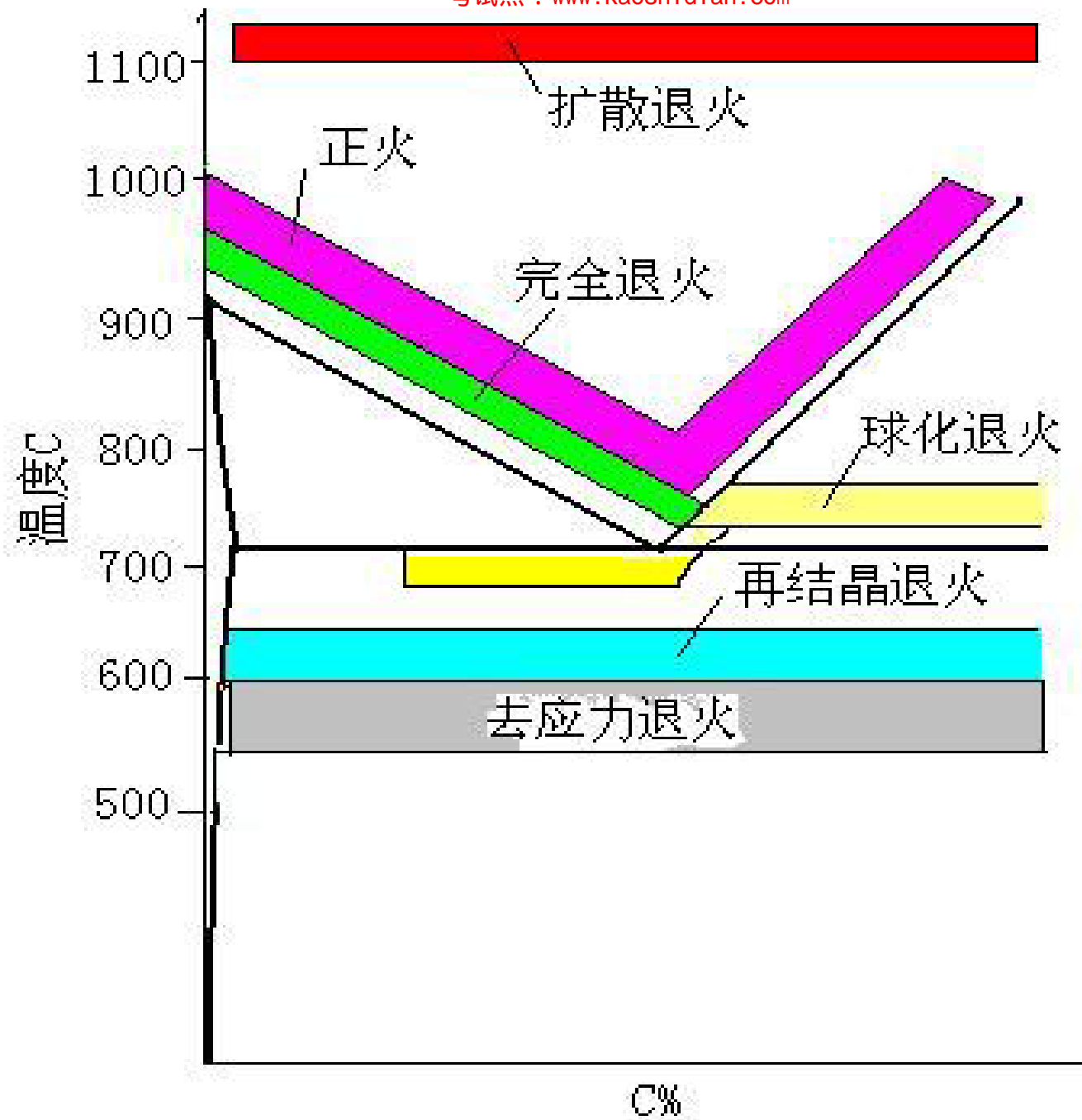
扩散退火（均匀化退火）

- 目的：消除钢锭钢铸件中不可避免的成分偏析
- 温度：远高于 A_{c3} ，一般为 $1100-1200^{\circ}\text{C}$
- 时间：1h/25mm截面厚
- 为了节省能耗，一般在钢开坯后锻轧加热时，适当延长保温时间



低温退火（消除应力退火）

- 目的：消除因冷加工或切削工以及热加工后快冷而引起的残余应力，避免变形、开裂或随后处理的困难
- 温度：碳钢、低合金钢 550—650° C
高合金钢 600—750° C
- 冷却：炉冷到500° C后再空冷



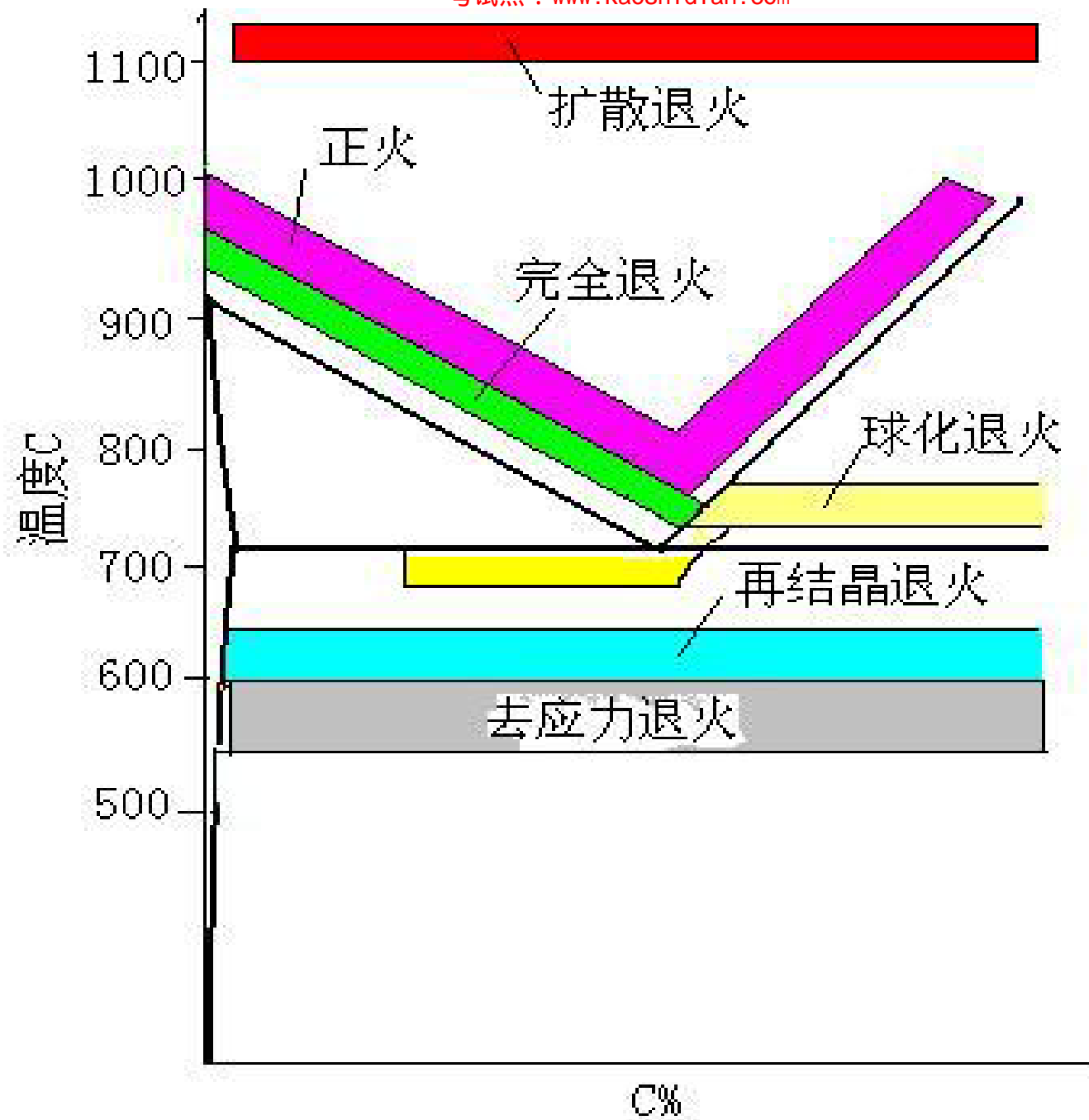
再结晶退火

□ 目的：使冷变形钢通过再结晶完全转变为均匀的等轴晶粒，而恢复塑性、降低硬度，以利于随后的再变形或获得稳定的组织。

□ 温度：650° C，0.5—1h

□ 工业纯金属的再结晶温度经验公式

$$T_{\text{再}} = (0.35 \sim 0.40) T_{\text{熔}}$$



7.2.2 钢的正火（Normalizing）

- 定义：将钢加热到 A_{c3} 或 A_{cm} 以上 $30-50^{\circ}\text{C}$ 保温，然后空气中自然冷却。获得细珠光体组织
- 目的：细化晶粒，使组织均匀化，改善铸件的组织和低碳钢的切削加工性
- 可作为预备处理，为随后的热处理作准备
- 可作为最终热处理，用以改善板、管、带材的力学性能

正火与退火的性能比较

项目	正火	退火
冷却方式	空冷	炉冷
$F_{\text{先}}$ 与P形成温度	低	稍高
F 晶粒尺寸和P层片间距	小	稍大
强度、硬度	高	稍低
塑性	低	高

正火工艺的选择

（1）正火温度

正火温度一般为 A_{c3} （或 A_{cm} ）+ 30~50℃。如果正火作为预先热处理，应采用上限温度，这样有利于组织均匀化。如果正火作为最终热处理，则应采用下限温度，可以得到较细小的奥氏体晶粒。

（2）正火的加热速度和保温时间

与完全退火相似，碳钢的加热速度常用150~200℃/小时，合金钢加热速度常用50~100℃/小时。

（3）正火的冷却方式应根据工件的成分和尺寸来确定。

中碳钢、低合金结构钢以及尺寸较小的钢件采用较慢的冷却速度。低碳钢或是尺寸较大的钢件应增大冷却速度。



考试点：www.kaoshidian.com



考试点: www.kaoshidian.com



7.2.3 退火和正火的选用

(1) 低碳钢

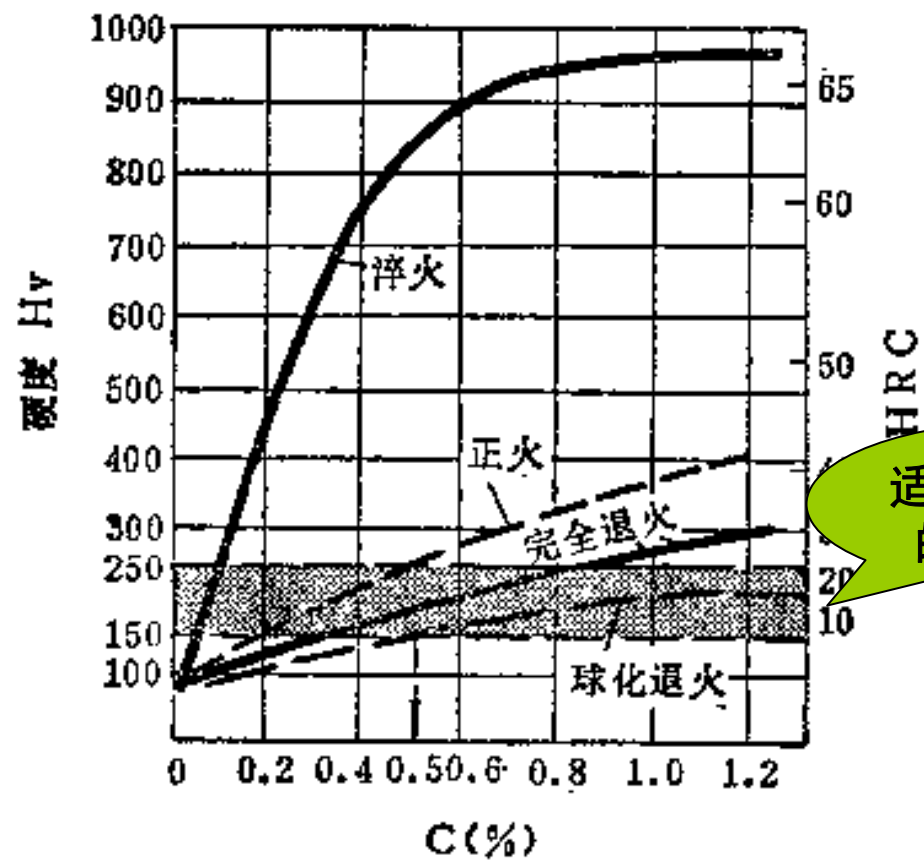
通过正火可以获得晶粒比较细小的铁素体和珠光体，使组织均匀，硬度适当，易于切削。

(2) 中碳钢

含碳量不超过0.45%的钢选用正火，含碳量超过0.45%的钢和一些合金含量较高的中碳结构钢，采用退火比较合适。

(3) 高碳钢

高碳钢采用退火最合适。高碳工具钢采用正火消除网状碳化物，一般还需进行球化退火处理。

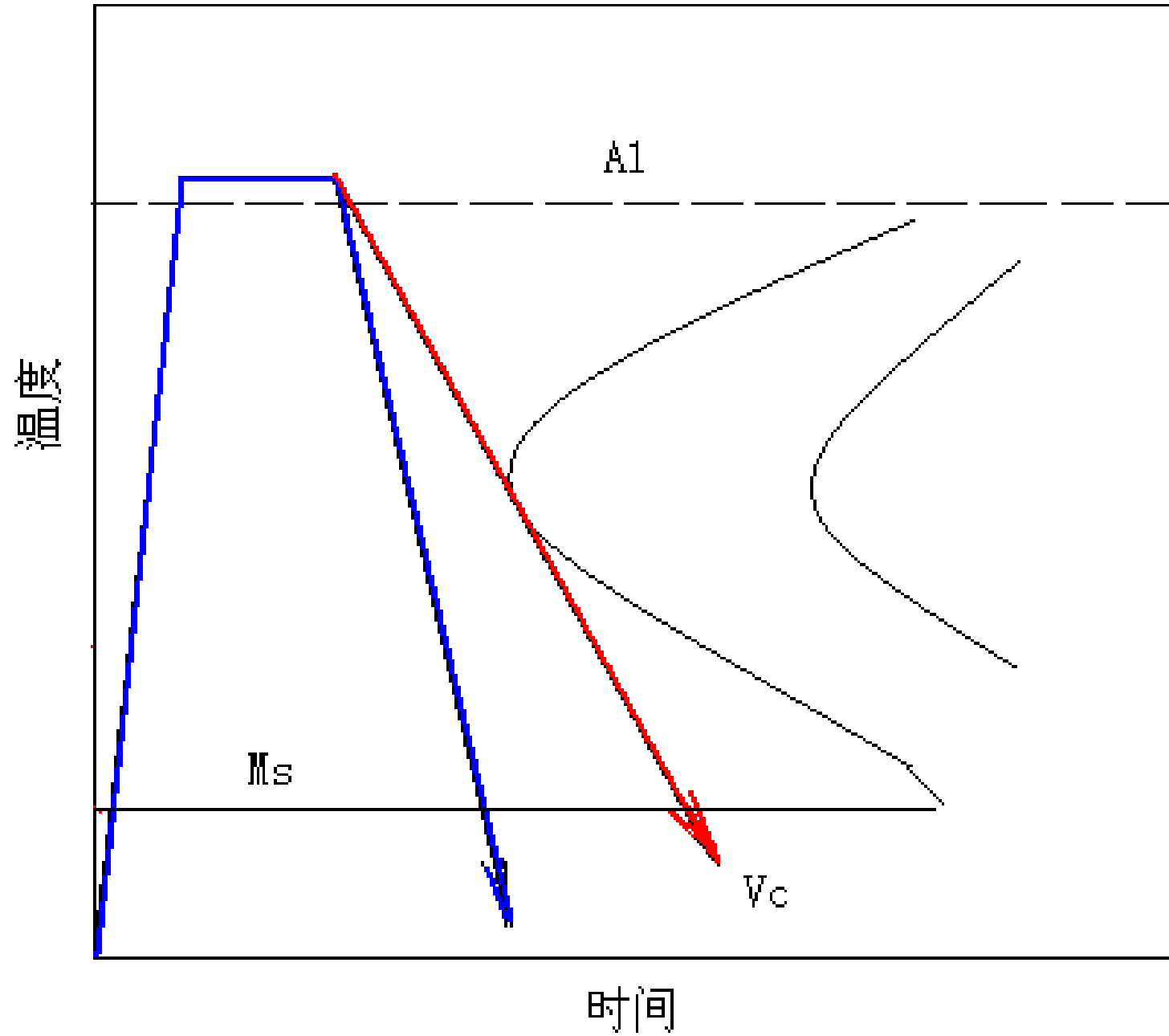


适合切削加工
的硬度范围

碳钢的硬度与热处理的关系

7.2.4 钢的淬火 (Quenching)

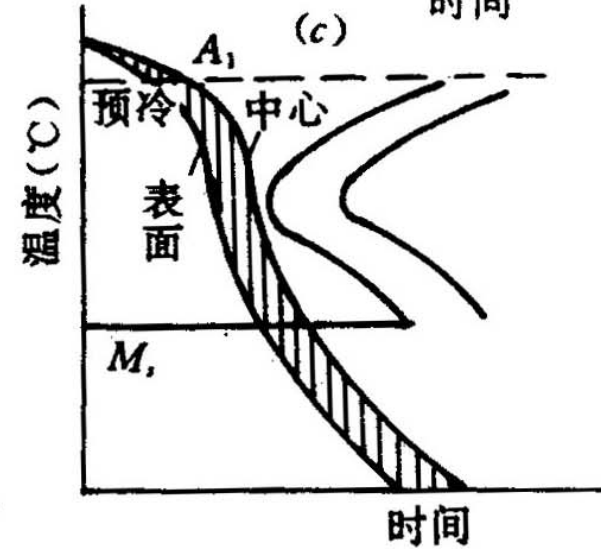
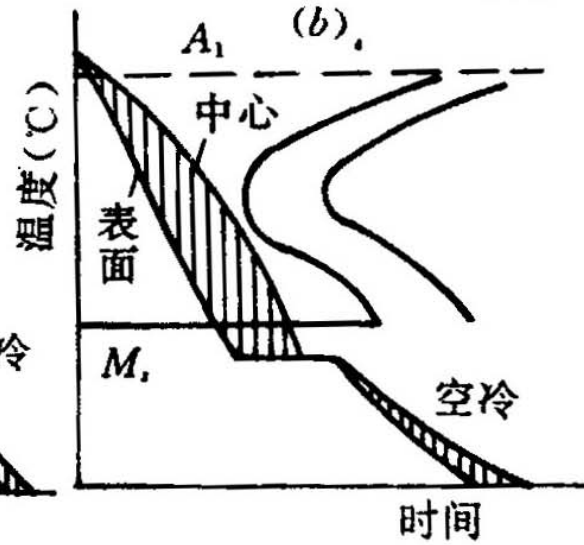
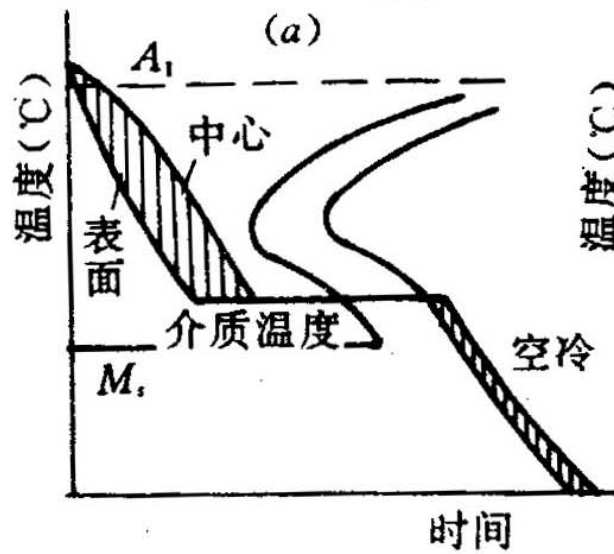
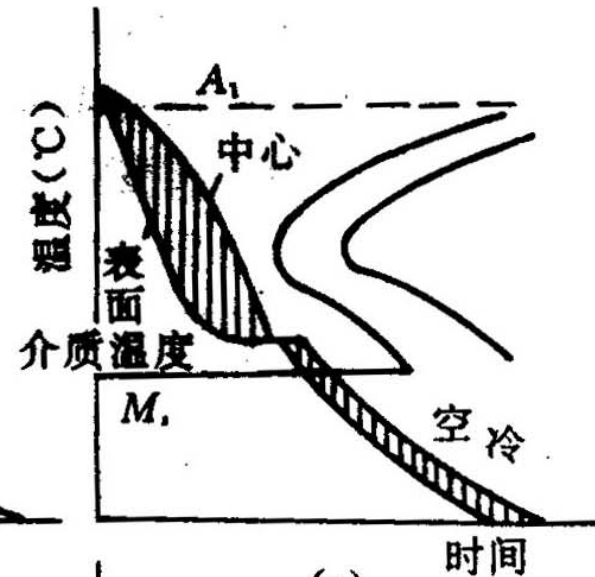
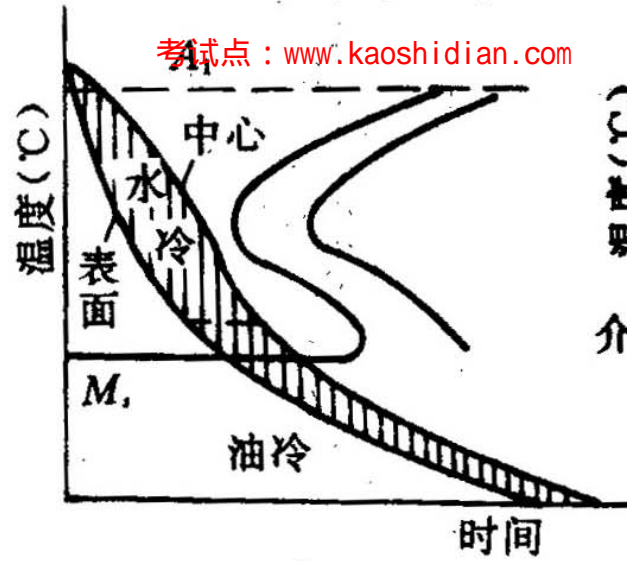
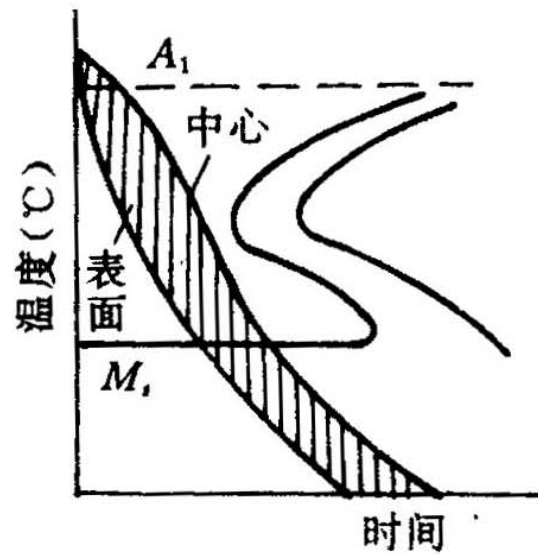
- 定义：将钢加热到临界温度以上，保温一定时间使之A化后，以**大于临界冷却速度**的冷速进行冷却的一种工艺过程。
- 组织：M，B或M+B混合物；少量残余和未溶的第二相。



目的（与回火配合）

- 提高强韧性，如各种机器零件
- 提高弹性，如弹簧
- 提高耐蚀性和耐热性，如不锈钢和耐热钢。
- 提高硬度和耐磨性，如刀具、量具、模具
- 提高硬磁性，如用高碳钢和磁钢制的永久磁铁

——淬火是使钢强化和获得某些特殊使用性能的主要方法



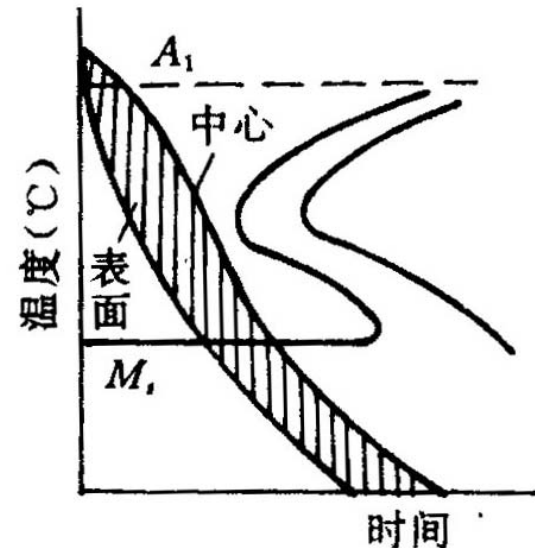
- (a) 单液淬火 (b) 双液淬火 (c) 分级淬火
(d) B等温淬火 (e) M等温淬火 (f) 预冷淬火法

一、淬火方法和工艺确定

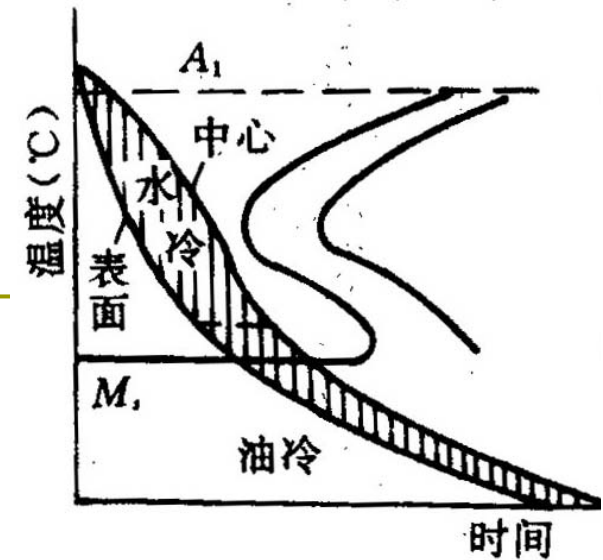
1. 各种淬火方法

□ 单液淬火

加热后，置于某一种淬火介质中冷却，在整个冷却过程中，表面与中心的温差较大，会造成较大的热应力和组织应力，从而引起变形和开裂。但该方法简便、经济，故广泛用于形状简单的工件淬火。

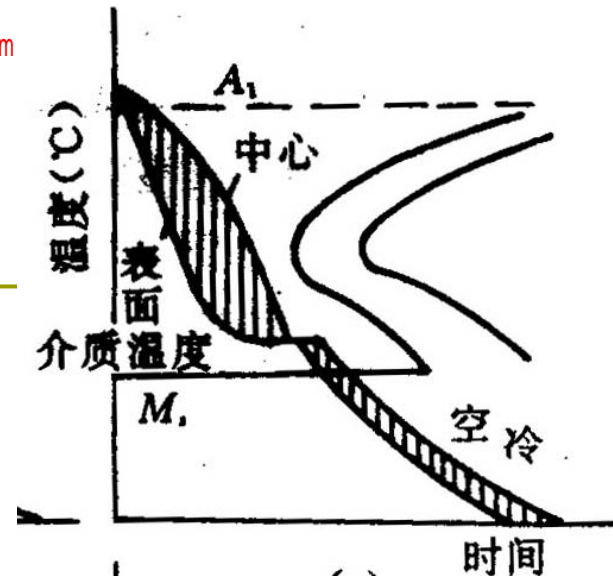


双液淬火法



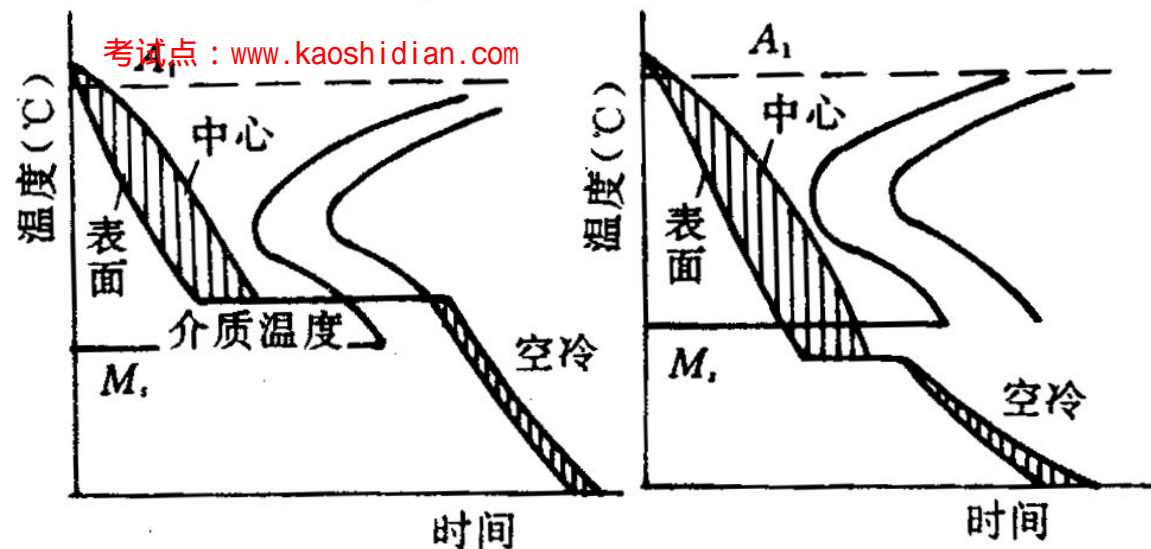
- 将加热好的工件，先于盐水中冷却至 400°C 左右，然后迅即转到油或其它介质中。
- 先快冷可避免过冷A分解，后慢冷可有较地降低变形和开裂倾向

分级淬火法



- 将加热好的工件置于温度稍高于 M_s 点的热态淬火介质中（如熔融硝酸盐、熔碱或热油），保持一定时间，待工件各部分的温度基本一致时，取出空冷（或油冷）。
- 可克服双液淬火难于操作的不足。

等温淬火



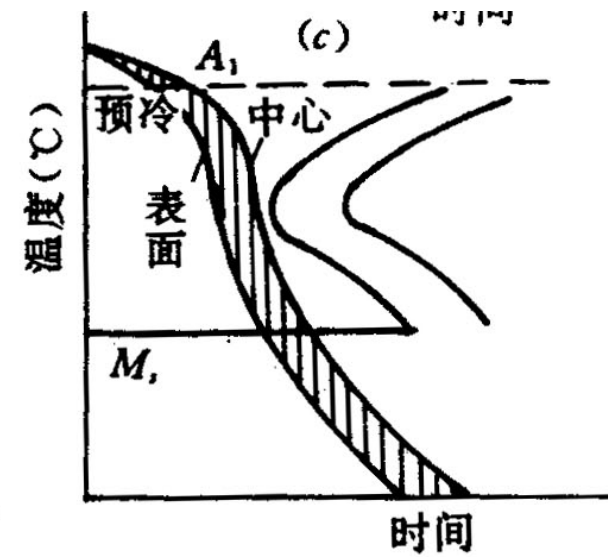
□ 贝氏体等温淬火法：将加热好的工件置于温度高于 M_s 点的淬火介质中，保持一定时间，使其转变成下贝氏体，然后取出空冷。

□ 特点：

在保证有较高强度的同时，还保持有较高的韧性；
淬火变形较小。因为等温停留可显著减少热应力和组织应力。

马氏体等温淬火

- 将加热好的工件置于温度稍低于 M_s 点的淬火介质中保持一定时间，使钢发生部分马氏体转变，然后取出空冷。
- 特点：由于形成的部分马氏体组织在随后的保温过程中转变为回火马氏体，使产生的组织应力减小，变形和开裂的倾向较小。
- 生产中常用的等温介质为熔融硝酸盐或碱。



预冷淬火

- 工件自炉中取出后在空气（或水、油）中预冷一定时间，再置于淬火介质中进行冷却的方法。
- 特点：可减小工件在随后快冷时各处之间的温度差，从而降低淬火变形和开裂的倾向。

(f)

2. 淬火工艺参数的确定

□一) 淬火加热温度:

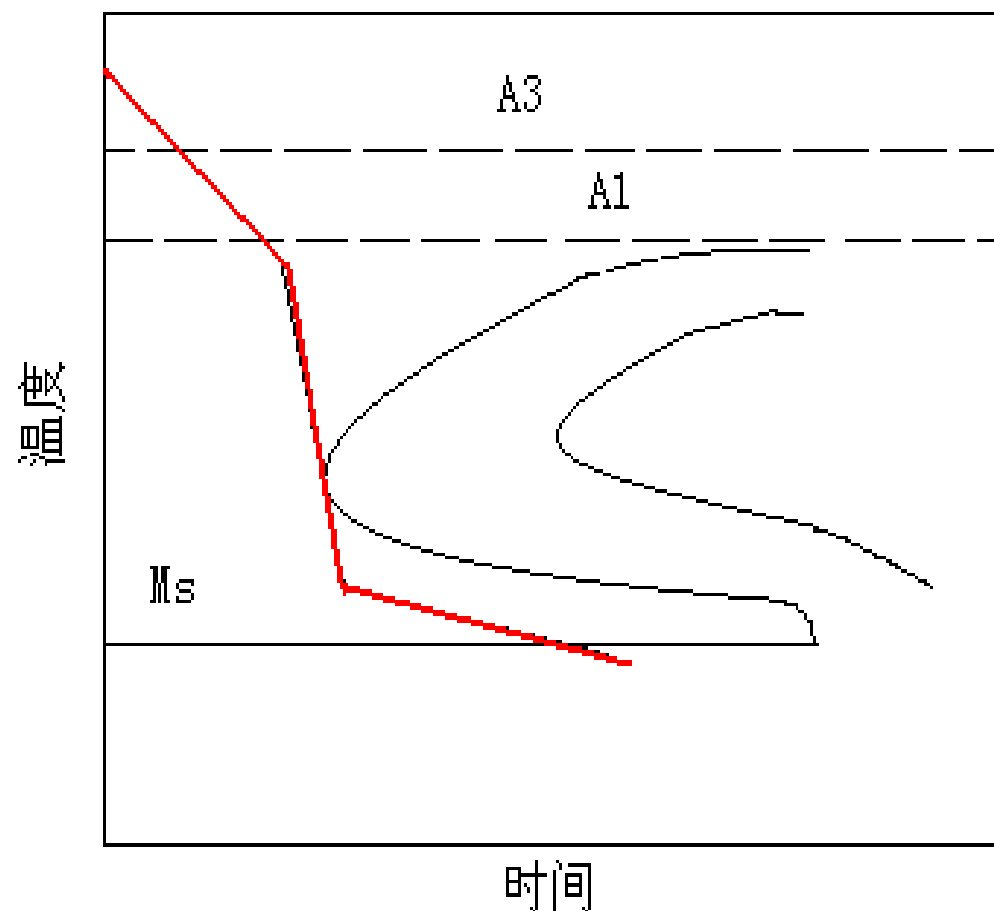
- 1) 亚共析钢: $A_{c3}+30\sim50^{\circ}\text{C}$: 可得到均匀细小的A晶粒, 淬火后即可得细小的M组织。温度过低会使组织残留F, 使淬火后强度、硬度都较低; 温度过高, 会引起A晶粒粗化, 使机械性能变坏。—完全淬火。
- 2) 过共析钢: $A_{c1}+30\sim50^{\circ}\text{C}$: 淬火前需进行球化退火, 故再加热时得到A和粒状渗碳体, 淬火后则变为M和粒状渗碳体, 使耐磨性提高; 同时由于加热温度低, 得到细小A, 淬火后得到细小M(隐针)。—不完全淬火

加热温度过高 ($>A_{cm}$) 的后果

- 由于K全部溶入A中，使淬火后钢的耐磨性降低；
- A晶粒粗化，淬火后得到粗大M，使形成显微裂纹的倾向增大；
- 使钢氧化、脱碳加剧，使淬火变形和开裂倾向增大。

二、淬火介质

□要求：在中温（鼻子附近）时有较强的冷却能力，在低温时冷却慢，有降低淬火变形和开裂的倾向。



理想淬火介质的冷却曲线

第一类：

- 淬火时发生物态变化：如水，油，水溶液。
- 介质的沸点大都低于工件的淬火加热温度，所以工件淬入时，会汽化沸腾，使工件强烈散热。
- 在工件与介质的界面上，还可以辐射、传导、对流等方式进行热交换。

第二类：

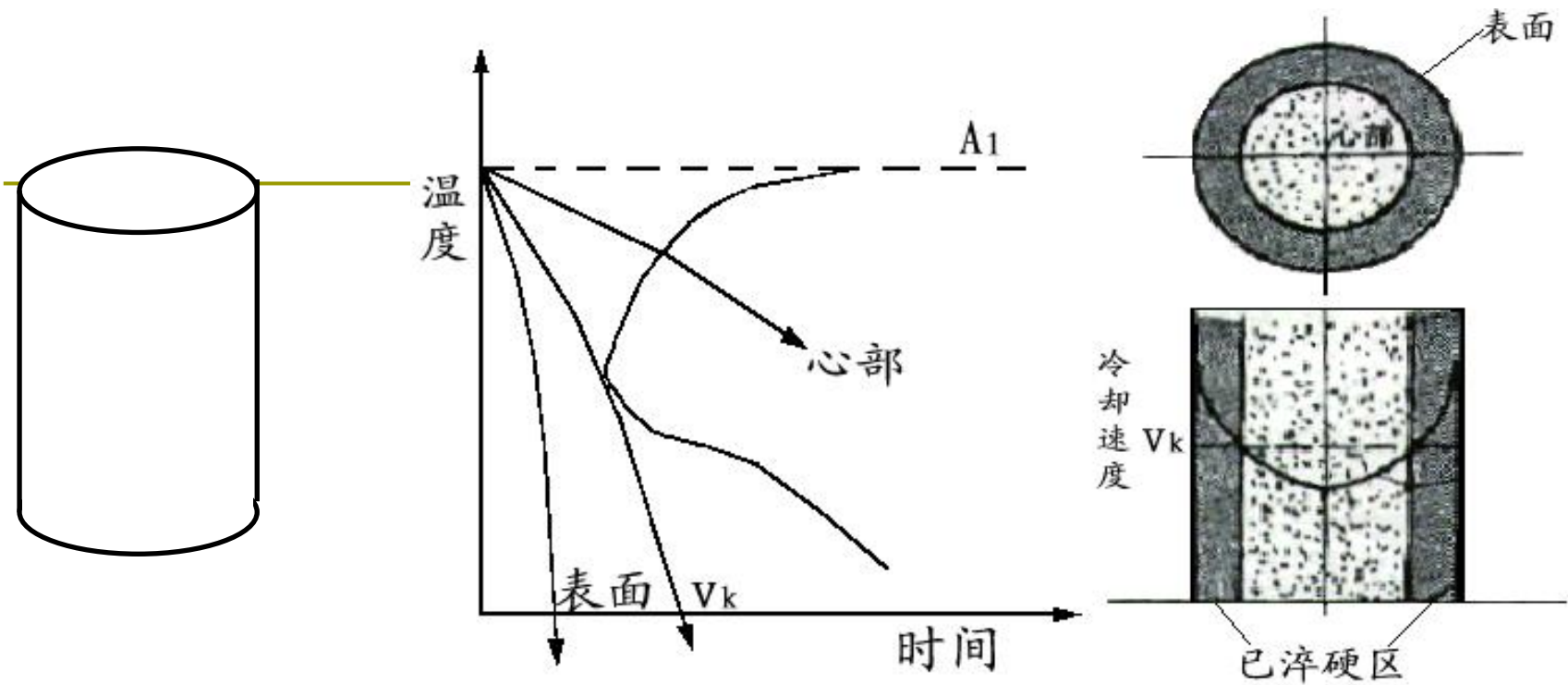
- 淬火时不发生物态变化：如熔盐、熔碱、融熔金属等。
- 介质沸点高于工件的加热温度，不会汽化，而只在工件与介质的界面上，以辐射、传导和对流的方式进行热交换。

常用淬火介质

- 水：使用最早的淬火介质。价廉易得，有较强的冷却能力。
- 盐水与碱水：在水中添加**5~10%**盐或碱，可大大提高冷却能力。
- 油：一般用矿物油，低温区的冷速远小于水，将有利于防止工件的变形与开裂。
- 熔盐、熔碱及金属：多用于分级淬火及等温淬火，当工件温度较高时，冷速很高；当工件接近于介质温度时，冷速迅速降低。

三、钢的淬透性（可淬性）

- 指钢在淬火时能够获得M组织的倾向（即钢被淬透的能力）。是钢固有的属性。
- 淬硬层：工件上的M组织层。
- 淬硬性（可硬性）：在正常淬火条件下，钢能达到的最高硬度。主要与C%有关，C%越高，淬火后M的硬度也愈高。
- 淬透性的实用意义：是正确选用钢材和制订热处理工艺的重要依据之一。

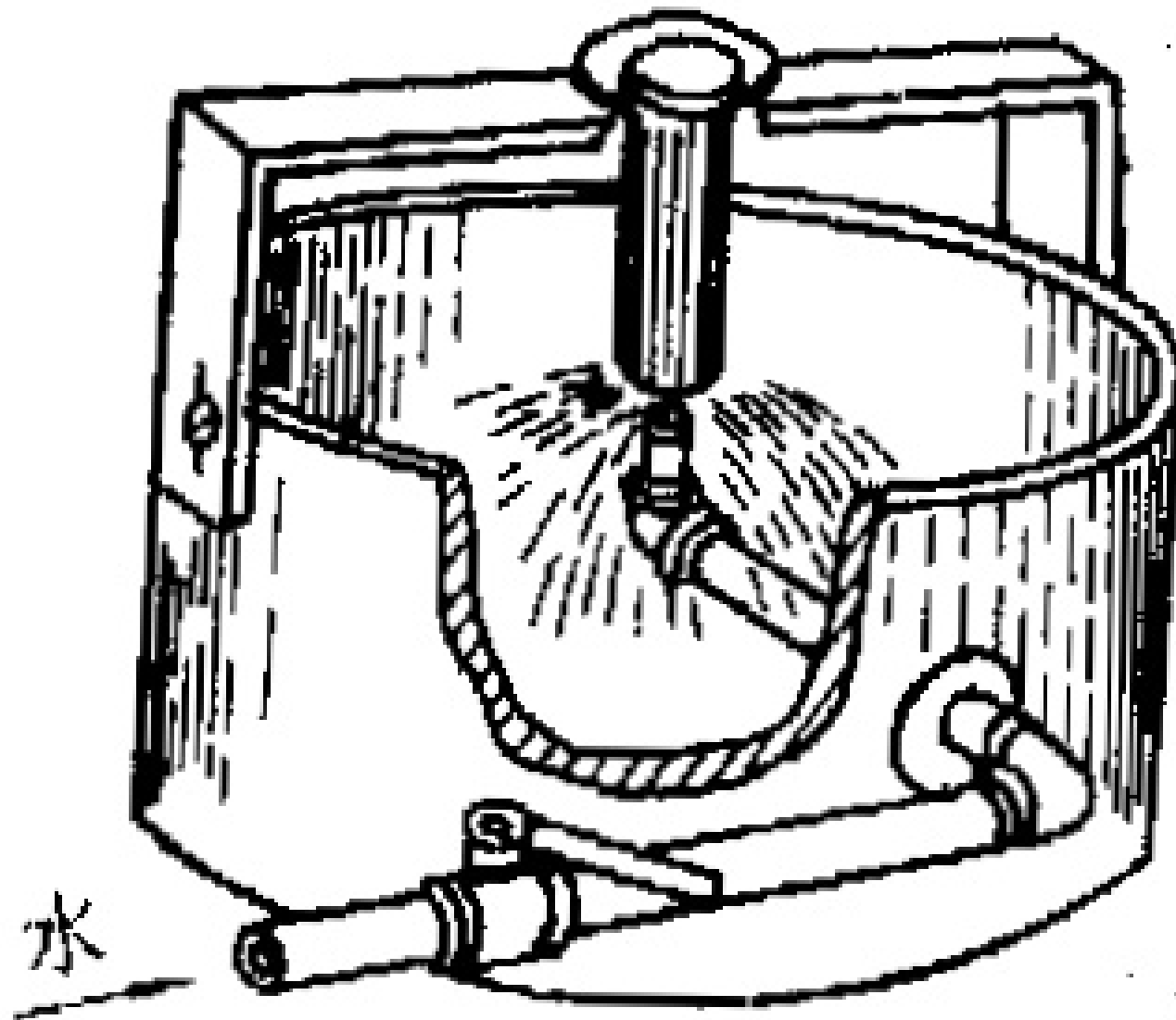


钢淬火时，表面的冷却速度最快，愈到中心冷却速度愈慢，在距表面某一深处的冷却速度小于该钢的马氏体临界冷却速度，则淬火后将有非马氏体组织出现。

- 钢的淬透性主要取决于钢的临界冷却速度，取决于过冷奥氏体的稳定性。钢的临界冷却速度越小，钢的淬透性愈好。过冷奥氏体越稳定，钢的淬透性愈好。
- **淬透性与淬硬性区别**：影响钢淬透性的主要因素是钢中合金元素的多少， M_e 越多，淬透性越好。
- 淬硬性：是指钢在理想条件下进行淬火硬化所能达到最高硬度的能力，它取决于马氏体中碳的含量。

淬透性的确定方法：

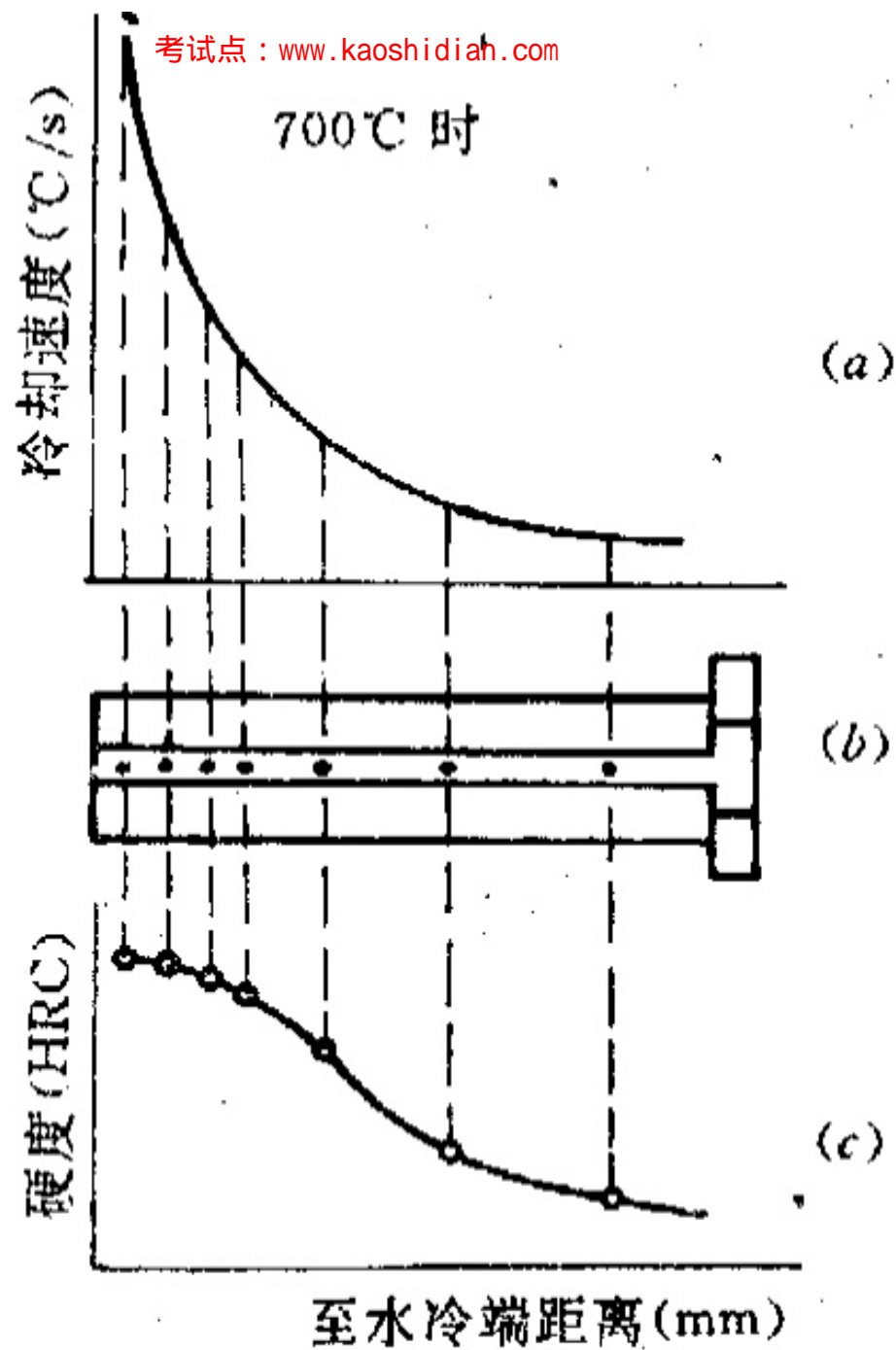
- 断口检验法
- U曲线法
- 临界直径法
- 末端淬火法——是目前世界上最广泛的淬透性试验法。



末端淬火设备

- 淬透性可用“末端淬火法”来测定（见GB225-63），
- 将标准试样（ $\phi 25 \times 100\text{mm}$ ）加热奥氏体化后，迅速放入末端淬火试验机的冷却孔中，喷水冷却。规定喷水管内径12.5mm，水柱自由高度 $65\text{mm} \pm 5\text{mm}$ ，水温 $20^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 。显然，喷水端冷却速度最大，距末端沿轴向距离增大，冷却速度逐渐减小，其组织及硬度亦逐渐变化。在试样侧面沿长度方向磨一深度 $0.2\text{mm} \sim 0.5\text{mm}$ 的窄条平面，然后从末端开始，每隔一定距离测量一个硬度值，即可测得试样沿长度方向上的硬度变化，所得曲线称为淬透性曲线

末端淬火法原理示意图



淬透性表示方法

□J(HRC)
d

□d为至水冷端距离；HRC—该处的硬度值），如J
(42/5)表示距水冷端5mm处试样的硬度值为
HRC42。

四 淬火缺陷及防止

- **淬火内应力**：是造成变形开裂的根本原因。
包括热应力，组织应力。
- **淬火变形**：几何形状和体积变化。
- **淬火开裂**：

减少淬火变形和防止淬火开裂的措施

- 1) 正确选择材料和合理设计工件形状
- 2) 正确地锻造和预备热处理
- 3) 采用合适的淬火加热温度，尽量选择淬火的下限温度。

五、淬火工艺的新发展

□ A晶粒的超细化处理

超快速加热法

快速循环加热淬火法

形变热处理法：把压力加工形变与热处理有效而紧密地结合起来进行，使工件获得很好的强度、韧性配合的方法称为形变热处理

□ K的超细化处理

□ 控制M、B组织形态及其组成的淬火

7.2.5 回火

- **回火：**将淬火钢加热到A1以下某一温度，经过保温，然后以一定的冷却方法冷至室温的工艺过程。
- **目的：**提高淬火钢的塑性和韧性，降低其脆性；降低或消除淬火引起的残余内应力，这对于稳定尺寸很重要。

按照加热温度的不同，回火可以分为低温、中温和高温回火三类

（1）低温回火

目的是为了降低淬火应力，减少脆性，尽量保持钢的高硬度、高强度和高耐磨性。组织为回火马氏体。主要用于各种刀具、量具、冷变形模具、滚珠轴承、渗碳件、高频淬火件等。

（2）中温回火

目的在于保持较高的硬度和强度，并具有高的弹性极限和足够的韧性，组织为回火屈氏体。主要用于各种弹簧钢。

（3）高温回火

习惯上将淬火加高温回火称为调质处理。调质的目的是要得到一定强度、硬度和良好的韧性、塑性相配和的综合力学性能。

7.3 化学热处理

- 化学热处理是通过改变金属和合金工件表层的化学成分、组织和性能的**金属热处理**。
- 化学热处理的工艺过程一般是：将工件置于含有特定介质的容器中，加热到适当温度后保温，使容器中的介质(渗剂)分解或电离，产生的能渗入元素的活性原子或离子，在保温过程中不断地被工件表面吸附，并向工件内部扩散渗入，以改变工件表层的化学成分。通常，在工件表层获得高硬度、耐磨损和高强度的同时，心部仍保持良好的韧性，使被处理工件具有抗冲击载荷的能力。

7.3.1 化学热处理分类

- 按渗入元素的性质，化学热处理可分为**渗非金属**和**渗金属**两大类。
- **渗非金属**包括渗碳、渗氮、渗硼和多种非金属元素共渗，如碳氮共渗、氮碳共渗、硫氮共渗、硫氮碳(硫氰)共渗等；
- **渗金属**主要有渗铝、渗铬、渗锌，钛、铌、钽、钒、钨等也是常用的表面合金化元素，二元、多元渗金属工艺，如铝铬共渗、钽铬共渗等均已用于生产。
- **金属与非金属元素的二元或多元共渗**工艺也不断涌现，例如铝硅共渗、硼铬共渗等。

7.3.2 化学热处理基本过程

- 化学热处理过程一般常把它看成由渗剂中的反应。渗剂中的**扩散**，渗剂与被渗金属表面的**界面反应**，被渗元素原子的扩散和扩散过程中**相变**等过程所构成。
- 如气体渗氮时，通入氨气与钢表面产生相界面反应
$$2\text{NH}_3 = 3\text{H}_2 + 2[\text{N}]$$
- 产生活性氮原子，渗入钢件表面进行渗氮。渗金属时也可以类似反应表示。
- 扩散是相界面反应产生的原子渗入金属表面后向钢件内部的迁移过程。
- 化学热处理过程有时可以只有扩散过程。例如用热浸法渗金属时，就是把工件浸在熔融的金属中，直接吸附金属原子并向内部扩散。

7.3.3 化学热处理渗剂及其化学反应机制

- 化学热处理的**渗剂**一般由含有欲渗元素的物质组成，有时还须按一定比例加入一种催渗剂，以便从渗剂中分解出含有被渗元素的活性物质。作为渗剂的物质应该具有一定的活性。所谓**渗剂的活性**就是在相界面反应中易于分解出被渗元素原子的能力。

例如普通气体渗氮就不能用 N_2 作为渗氮剂，因为 N_2 在普通渗氮温度不能分解出活性氮原子。

- **催化剂**是促进含有被渗元素的物质分解或产生出活性原子的物质，它仅是一种中间介质，本身不产生被渗元素的活性原子。例如因体渗碳时，除了炭粒以外，还尚须加碳酸钡和碳酸钠，这碳酸钡和碳酸钠就是催渗剂，碳酸钡和碳酸钠在渗碳前后没有变化，仅在渗碳过程中把炭粒变成活性物质CO。

化学热处理时分解出被渗元素的活性原子的化学反应有如下几类：

1. 分解反应

普通气体渗碳及气体渗氮都属于这一类。

例如用甲烷渗碳： $\text{CH}_4 = 2\text{H}_2 + [\text{C}]$

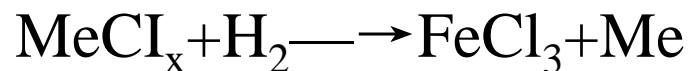
2. 置换反应

例如渗金属时，常按下列反应进行：



3. 还原反应

例如渗金属时有时按下列反应进行：



不论何种反应，其分解出被渗元素的能力均可根据质量作用定律确定。根据质量作用定律，每一反应的平衡常数，在常压下，取决于温度。而当温度一定时，平衡常数也一定，则主要取决于参加反应物质的浓度(液态反应)或分压(气态反应)。因此，影响渗剂活性的因素首先是渗剂本身的性质，在渗剂一定条件下，则影响渗剂活性的因素是温度和分解反应前后参与反应物质的浓度或分压。

7.3.4 化学热处理的吸附过程及其影响因素

- 化学热处理时，相界面反应是和金属表面对渗剂的吸附过程紧密相关的。
- 一般固体表面对气相的吸附分成两类，即物理吸附和化学吸附。
- 物理吸附是固体表面对气体分子的凝聚作用，吸附速度快，达到平衡也快。吸附大多数为多分子层，固体晶格与气体分子间没有电子的转移和化学键的生成。随着温度的升高，吸附在固体表面上的分子离开固体表面（即解吸现象）愈多。
- 化学吸附则不同，它在吸附过程中的结合力类似化学键力，而且有明显选择性。化学吸附只能是单分子层，吸附的发生需要活化能，吸附速度随着温度的提高而增大。一般化学热处理的吸附过程随着温度的提高而增大。

- 吸附能力还和工件表面活性有关。
- **工件表面活性**，也就是吸附和吸收被渗活性原子能力的大小。工件表面光洁度愈差，吸附和吸收被渗原子的表面愈大，活性愈大。工件表面愈新鲜，即工件表面既没有氧化也没有被沾污，则表面原子的自由键力场完全暴露，增加了捕获被渗元素气体分子的能力，因而增大了表面活性。
- 目前化学热处理常采用**卤化物作净化物**，在化学热处理过程中靠其对工件表面的轻微侵蚀作用，除去工件表面氧化膜等沾污物，降低工作表面光洁度，以提高表面活性，促进化学热处理过程。

7.3.5 化学热处理的扩散过程

- 金属表面溶入被渗元素的原子后，表面该种元素的浓度增加。因而表面与内部存在着浓度差，要发生原子迁移现象，被渗元素的原子由浓度高处向低处迁移，即发生了**扩散现象**。

1、纯扩散与反应扩散

在化学热处理中发生的扩散现象一般有下列几种：

(1) 纯扩散

- 渗入元素原子在母相金属中形成固溶体，在扩散过程中不发生相变或化合物的形成和分解。这种扩散过程称**纯扩散**。
- 这种扩散现象多数发生在化学热处理过程的初期，或发生在渗剂活性不足以使渗入元素在工件表面达到钢中饱和浓度的场合。

(2) 带来相变的扩散和反应扩散

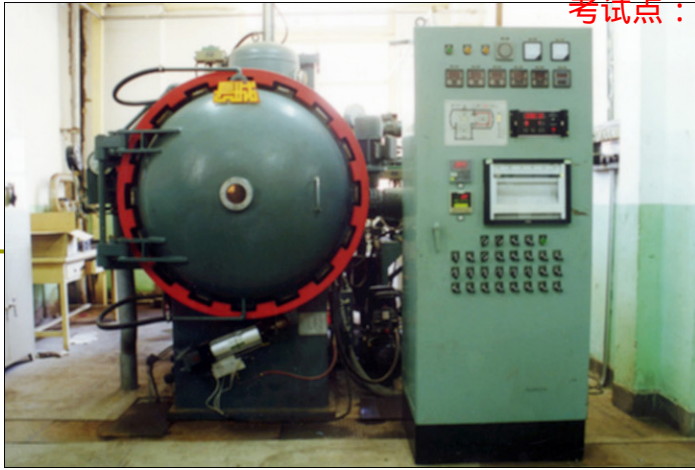
- 当纯铁渗铬时，在扩散过程中不可能出现 $\alpha + \gamma$ 的双相区。因为根据相律，在双相层的固溶体中，各固溶体内的浓度应该严格不变，在每一固溶体中浓度梯度都应该等于零。因此通过双相层的扩散是不可能的。所以，在1100℃渗铬时，在该温度虽有 $\alpha + \gamma$ 双相区，但在渗层中不出现该双相区，而在浓度分布曲线中有相当于b至c的浓度突变。
- 与渗剂平衡的浓度高于该温度固溶体的饱和极限时的另一种情况是，由溶解度较低的固溶体转变成浓度更高的化合物。这种扩散称为反应扩散。例如钢的渗氮形成 ϵ 相氮化物，Fe渗硼形成FeB都属于这一类。

- 第三种情况是合金钢渗碳或在铁中同时进行渗入碳、氮二元素的扩散过程。当合金钢渗碳时(例如铬钢)，若碳浓度超过该渗碳温度下碳在 γ 铁中的溶解度极限，则将出现碳化物。但此时碳化物可以从奥氏体(γ 铁)中析出而成奥氏体和碳化物二相共存状态存在于扩散层中，因为此时根据相律，尚允许奥氏体成分发生变化，即在奥氏体中存在浓度梯度，维持碳扩散的进行。因为渗碳温度一般较高，故碳化物呈球状分布于奥氏体基底上。随着碳浓度的提高，碳化物数量增加，直至与渗碳剂平衡的浓度。

7.3.6 加速化学热处理过程的途径

- 化学热处理过程的加速，可以从加速化学热处理的基本过程来达到。加速化学热处理基本过程的方法可以是物理的方法，也可以是化学的方法。因而出现所谓**物理催渗法**与**化学催渗法**。
- **物理催渗法**是利用改变温度、气压，或者利用电场、磁场及辐射，或者利用机械的弹塑性变形及弹性振荡等物理方法来加速渗剂的分解，活化工件表面，提高吸附和吸收能力，以及加速渗入元素的扩散等。化学催渗的方法是在渗剂中加入一种或几种化学试剂或物质，促进渗剂的分解过程，去除工件表面氧化膜等阻碍渗入元素吸附和吸收的物质，利用加入的物质与工件表面的化学作用，活化工件表面，提高渗入元素的渗入能力。
- 如：高温化学热处理、高压或负压化学热处理、高频化学热处理、弹性振荡加速化学热处理等。

- 一般来说，**化学催渗的方法**只能加速渗剂的分解，提高工件表面的吸收能力，从而提高工件表面渗入元素的浓度。它对扩散过程的加速作用，仅是工件表面渗入元素的浓度，对扩散过程起决定作用的扩散系数无直接作用。一般化学热处理对渗入元素表面的浓度均有一定要求，不能过高。故一般化学催渗方法常和物理催渗方法结合使用，即利用化学催渗方法提高渗入元素的表面浓度，利用物理方法提高扩散系数，加速扩散过程。
- 如：**卤化物催渗法、提高渗剂活性的催渗方法等。**



化学热处理设备



真空渗碳零件
(北京航空材料研究院)



碳氮共渗化学热处理炉



发辉光等离子氮化(渗氮)炉
(武汉首发表面工程有限公司)

习题与思考题

- 1、退火的目的是什么？
- 2、淬火介质如何选择？
- 3、化学热处理包括哪些基本过程，各个过程的主要作用是什么？
- 4、促进化学热处理效果的方法有哪些？

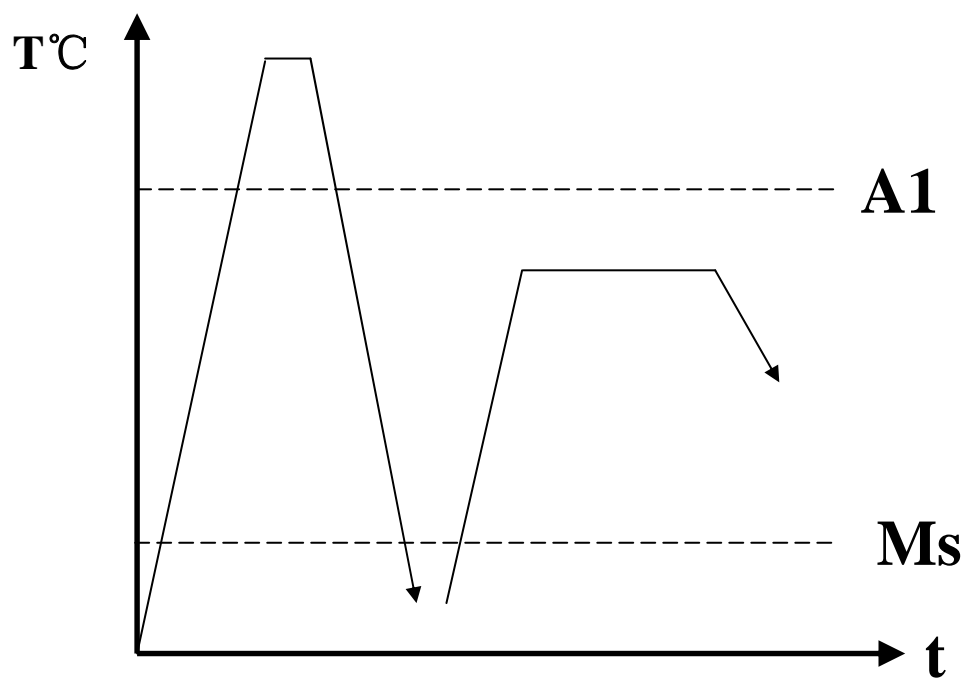
第八章 钢的回火转变

Tempering of Steel

- 回火时的组织变化
- 回火钢力学性能

回火定义：

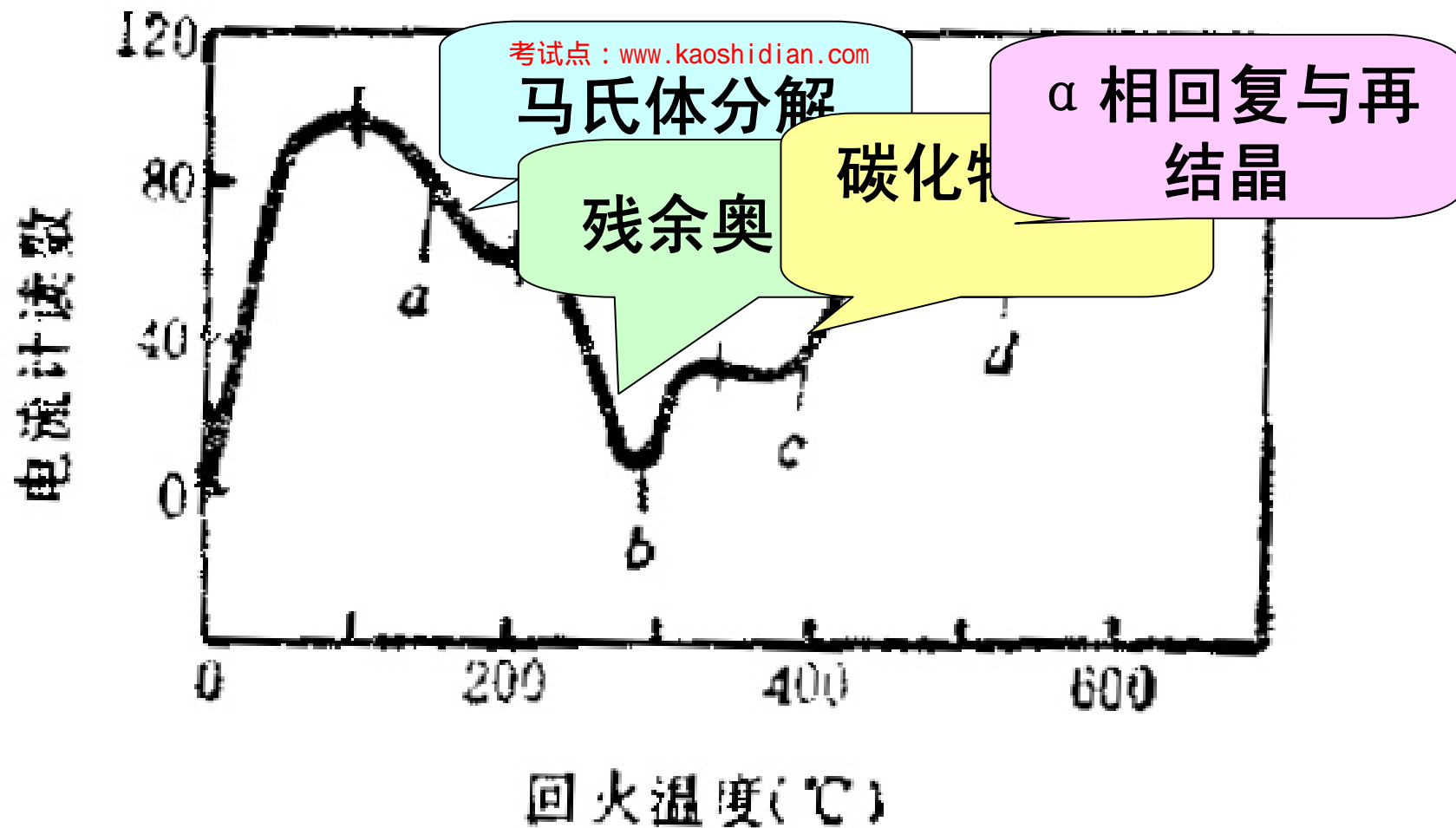
- 淬火钢加热到**低于 A_1** 点以下某一温度保温一段时间，然后进行冷却（空冷到室温）的工艺。



目的：

- 1) 提高钢塑性、韧性，达到硬度强度、塑性和韧性的配合；改善钢的切削加工性；
- 2) 消除或减少淬火钢件的内应力（热应力、组织应力），防止变形、开裂；
- 3) 稳定组织和尺寸；

回火作为控制零件性能的最后一道热处理工序，在钢制机械零件及工具、模具及量具等的生产过程中得到极其广泛的应用。



T10钢经850℃淬火后
在回火时发生的热效应

8.1 淬火钢回火时的组织变化

M回火加热时，五个主要过程：

- 室温~200℃ 碳的偏聚和聚集
- 100~ 250 ℃ M分解
- 200~ 300 ℃ A'分解
- 250~ 400 ℃ K类型变化
- 400~ 700 ℃ 相回复再结晶，Fe₃C球化粗化

一、碳的偏聚和聚集（室温~200℃）

Fe-0.21wt%C钢经过1000℃奥氏体化水淬获得马氏体组织，再经150℃回火10分钟，用原子探针可以测得 α 基体的碳含量为0.029%，但板条马氏体边界的碳含量则高达0.42%，比平均的碳含量提高了一倍。

Fe-0.78%C-0.65%Mn (wt%)钢，经过1200℃奥氏体化水淬获得马氏体组织，再经160℃回火一小时，用原子探针可以测得 α 基体的碳含量为0.32%，但孪晶界的碳含量则高达1.83%。

□ **低碳M**—在位错线偏聚

亚结构为位错

C原子倾向于偏聚在位错线附近的间隙位置

□ **高碳片状M**—在孪晶界面上聚集

亚结构为孪晶，C原子将在一定晶面上聚集，形成富C聚集区。

二、M的分解（考试点：www.kaozhidian.com 100~ 250 °C ）

- $>100^{\circ}\text{C}$ 时，M发生分解（固溶强化消失）
- 现象：随 $T\uparrow$ ，M中 $C\%\downarrow$ ，晶格常数 $c\downarrow$ ， $a\uparrow$
正方度 $c/a\downarrow$ —过饱和程度下降
- 实质：
—马氏体发生了分解

(1)高碳M分解

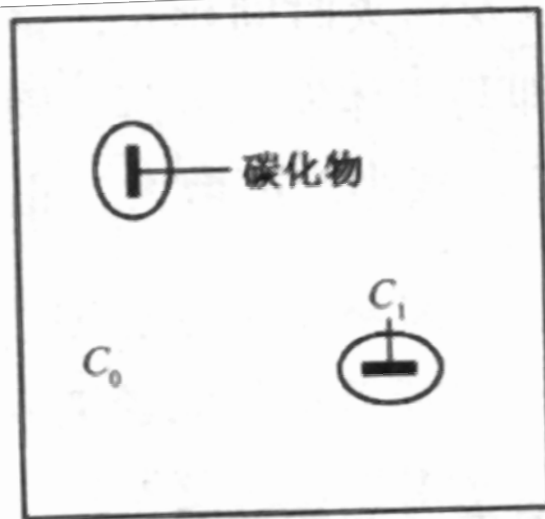
对高碳孪晶M，固溶在M中的过饱和C原子脱溶沉淀而析出 $\epsilon(\eta)$ -K，在 $\{100\}$ M上，与M共格。

分解方式有两种：双相分解（低于125—150℃）

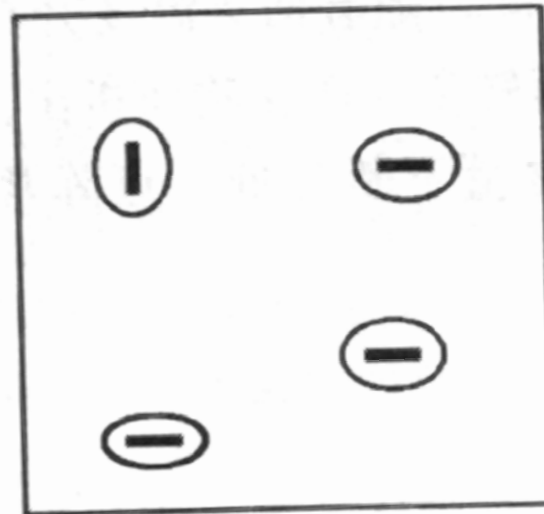
单相分解（高于150℃）

高碳 (1.4%C) 马氏体正方度和碳含量及回火温度的关系

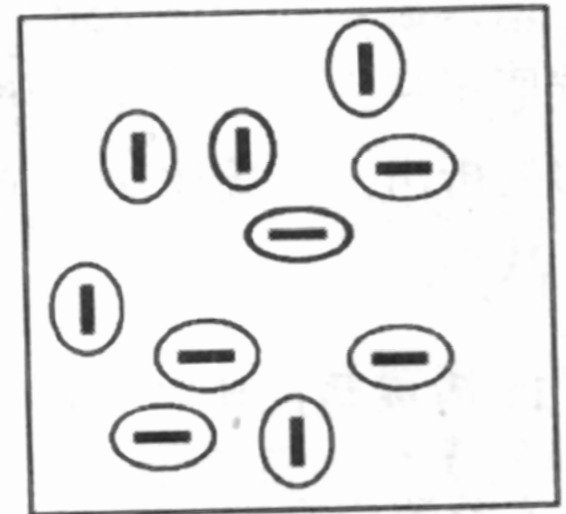
回火温度/℃	回火时间	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	C %
室温	10 年	2.846	2.880, 3.02	1.012, 1.062	0.27, 1.4
100	1h	2.846	2.882, 3.02	1.013, 1.054	0.29, 1.2
125	1h	2.846	2.886	1.013	0.29
150	1h	2.852	2.886	1.012	0.27
175	1h	2.857	2.884	1.009	0.21
200	1h	2.859	2.878	1.006	0.14
225	1h	2.861	2.872	1.004	0.08
250	1h	2.863	2.870	1.003	0.06



(a)

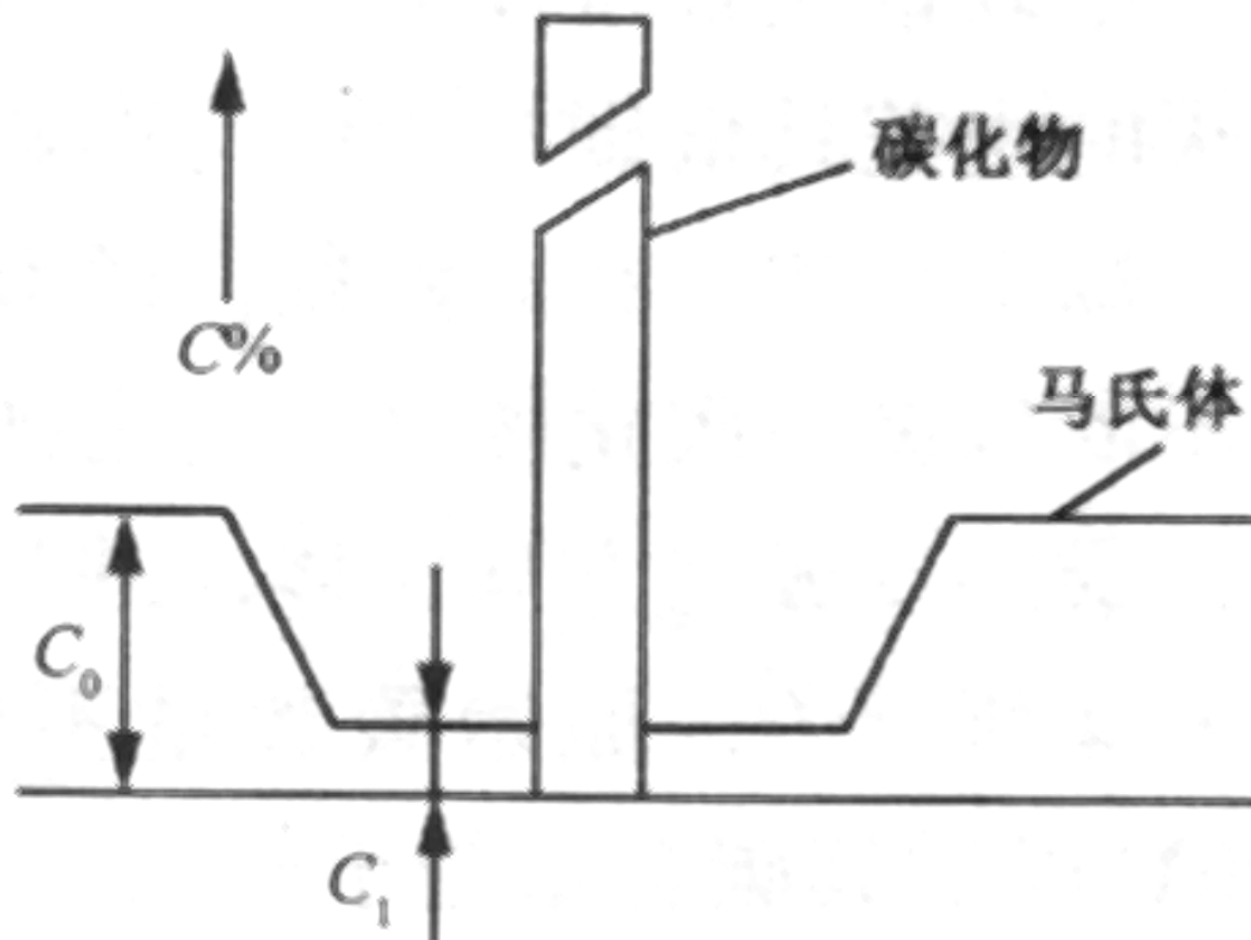


(b)



(c)

马氏体双相分解示意图

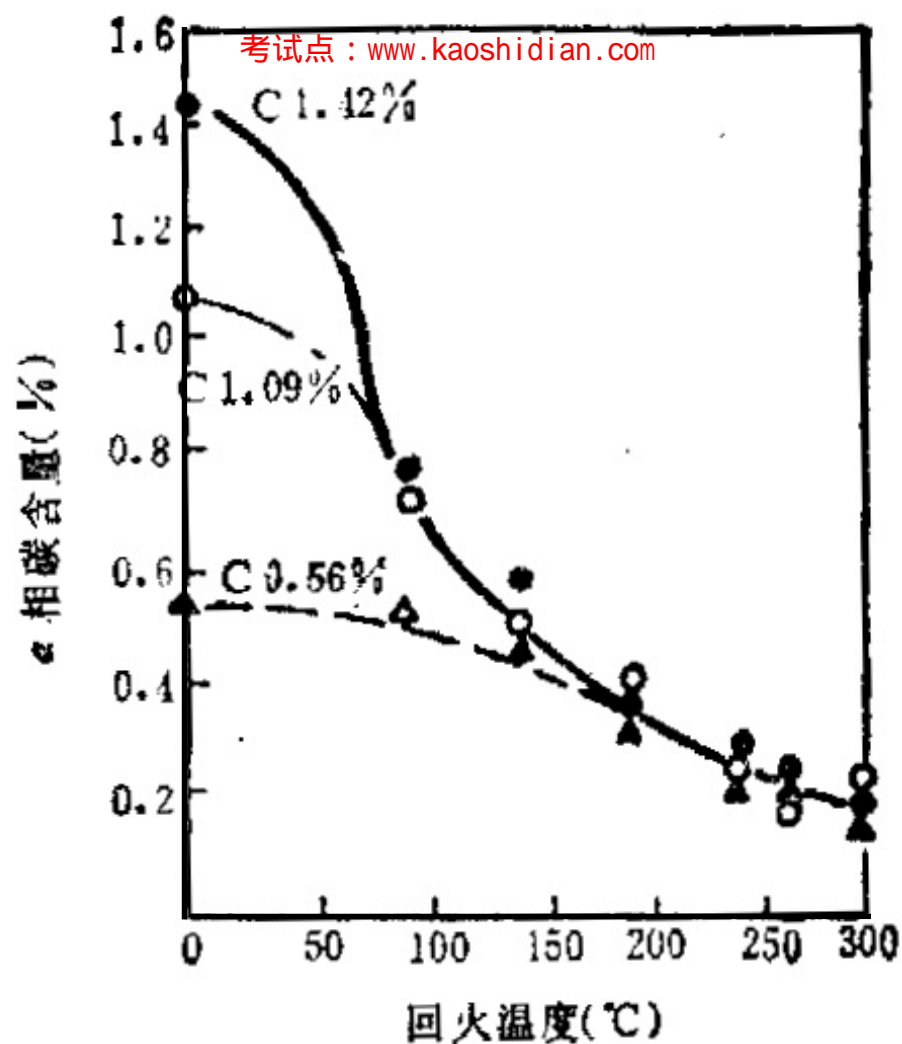


单相分解

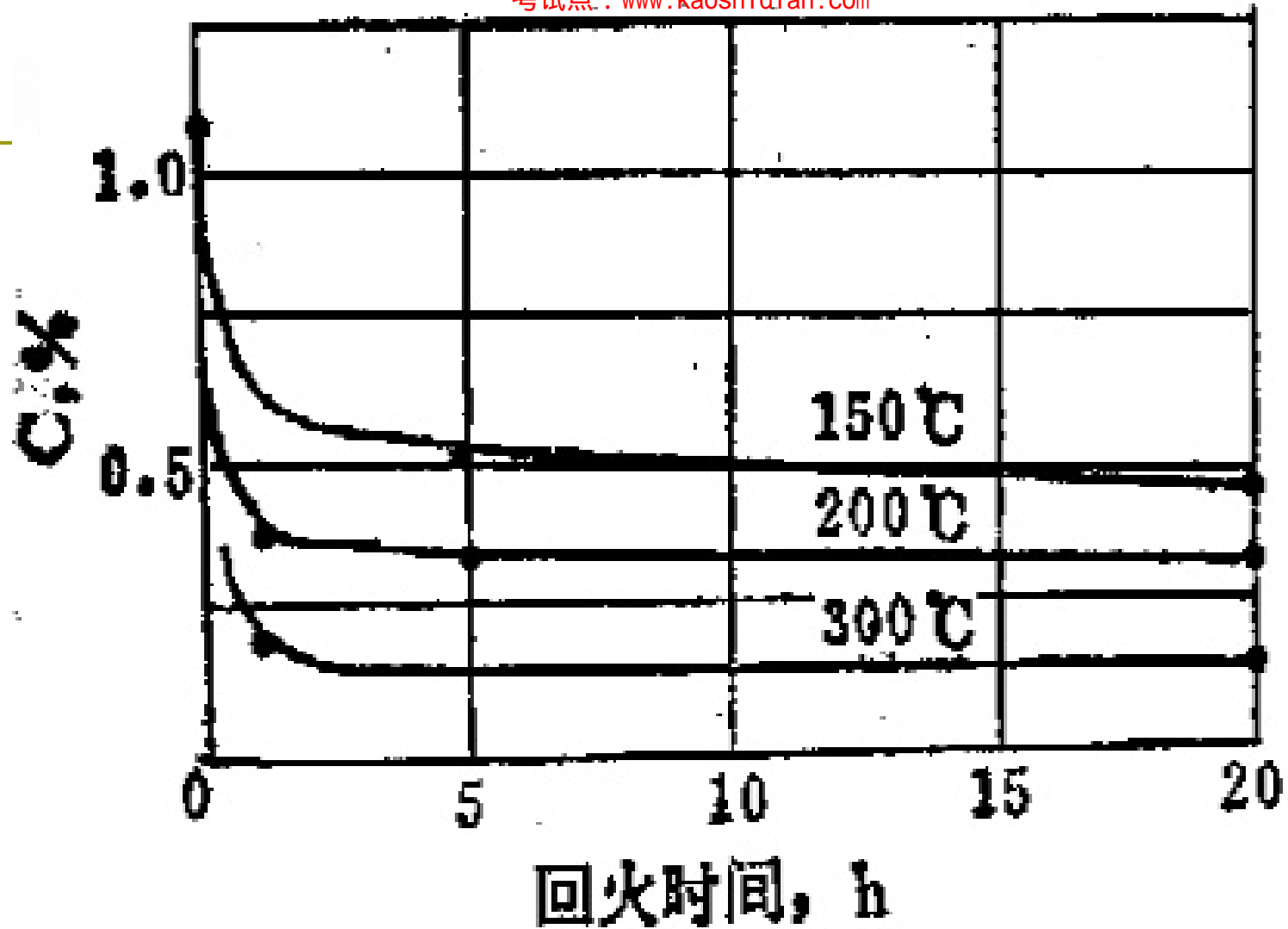
- 当温度高于 150°C 时，碳原子能够进行较长距离的扩散。析出的碳化物粒子可从较远处得到碳原子而长大， α 相中不同浓度可通过长程扩散消除。故在分解过程中，不再存在两种不同碳含量的 α 相，其碳含量和正方度不断下降，当温度达到 300°C 时，正方度 c/a 接近1。此时 α 相中的碳含量已基本接近平衡状态，马氏体脱溶分解过程基本上结束。

(2) 低碳及中碳M的分解

- 对于**低碳**板条M，在100—200℃以下回火不析出K，C原子几乎完全偏聚在位错线附近，只有当温度高于200℃，才有可能通过单相分解析出碳化物，使 α 基体的碳含量降低。
- 对于**中碳**马氏体，兼有低碳马氏体和高碳马氏体的分解特征。



不同碳含量马氏体回火
时碳浓度的变化



1.09% C钢回火时 α 相含碳量与回火时间的关系

回火M

- 马氏体经分解后, 原马氏体组织转化为由有一定过饱和度的立方马氏体和 ϵ -碳化物所组成的复相组织。

M回火加热时，五个主要过程：

- 20~100℃ 碳的偏聚和聚集
- 100~ 250 °C M分解
- 200~ 300 °C A'分解
- 250~400 °C K类型变化
- 400~700 °C 相回复再结晶， Fe_3C 球化粗化

三、残余奥氏体(A_R)转变 (200~ 300℃)

残余奥氏体的存在降低弹性极限和零件尺寸的稳定性，但也可能提高韧性和抗接触疲劳性能。

$C > 0.4\%$ 的钢，淬火后存在 A_R 。

A_R 不稳定，回火时将发生转变或分解。

1. $A_R \rightarrow M$ 转变 ($< 200^\circ \text{C}$)

□ 有些低合金钢在 M_s 升温过程中或等温时, A_R 发生马氏体的分解, 得到回火马氏体。

承受很高的交变载荷, 接触应力, 要求具有高的抗压强度和抗疲劳强度, 有一定的韧性、塑性、耐磨性和耐蚀性, 尺寸稳定性。

□ 如GCr15钢 (滚动轴承钢) $A_R = 17\%$, $M_s = 159^\circ \text{C}$ 。随着 A_R 增多, M 转变量增加。

高速钢是高合金刀具钢, 高速钢具有很高的热硬性, 高速切削中刃部温度达 600°C 时, 其硬度无明显下降。高速钢用来制造高速切削用车刀、刨刀、钻头、铣刀等。名称由此而来。

□ 再如W18Cr4V高速钢, 在 1280°C 淬火, $A_R = 23\%$, 通过3—4次在 560°C 回火再冷却的方法可使残余奥氏体全部转变为马氏体。

2. $A_R \rightarrow B$ 或P转变

1) A_R 转变为B

200~300°C 分解为 $B_{\text{下}}$ 。

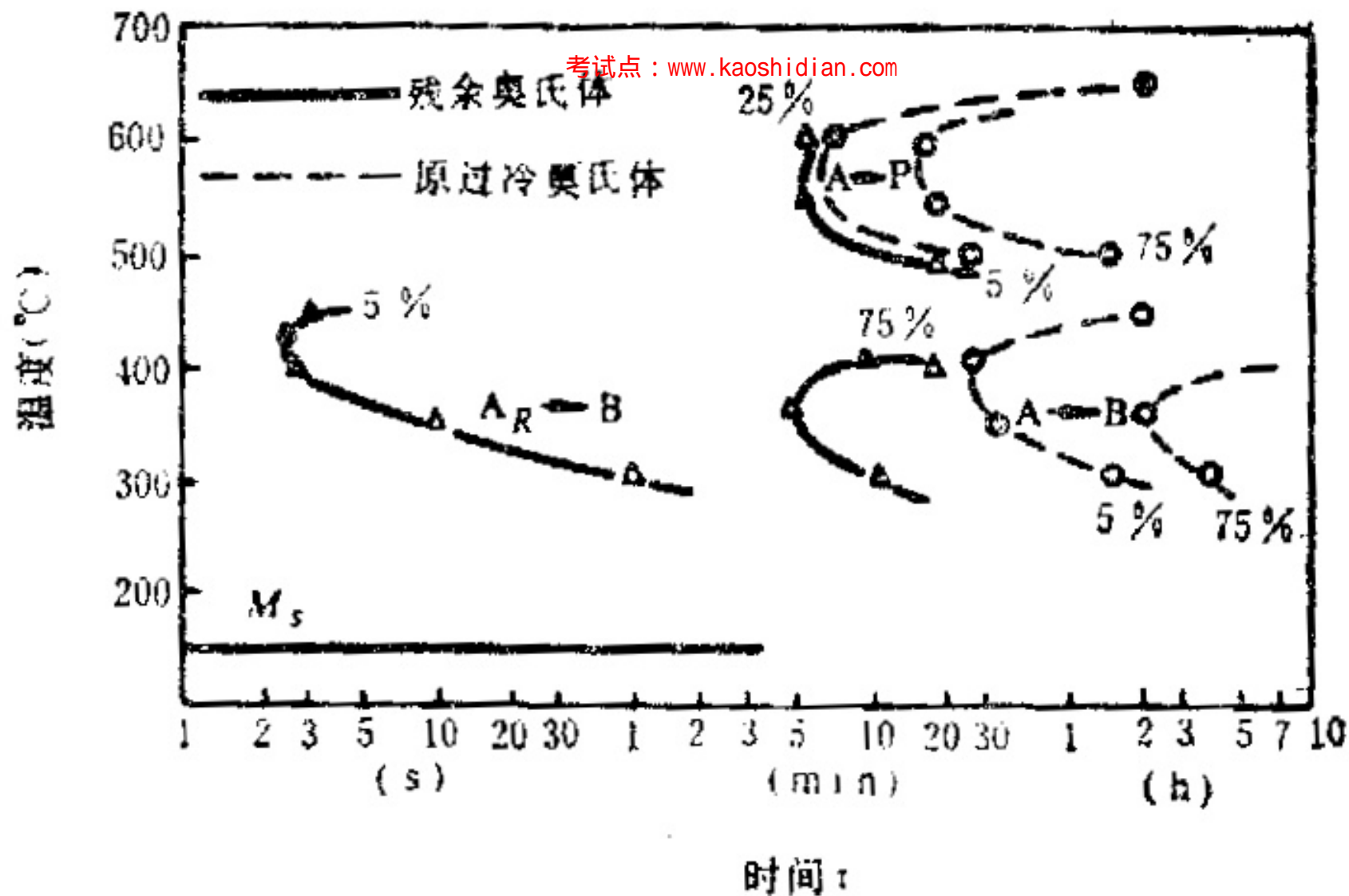
$\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ (片状F + $\varepsilon\text{-K}$) , K与 $\alpha\text{-Fe}$ 共格。

在较高温度向 $B_{\text{上}}$ 转变

2) A_R 转变为P

A_R 在快速加热到高温回火时向P转变

注: 一定量M的存在能促进残余奥氏体转变, 尤其使贝氏体转变加速。



Fe-0.7C-1Cr-3Ni钢奥氏体等温转变动力学图

回火时的催化和稳定化

- **稳定化**：淬火中冷却中断所致
- **催化**：通过回火使A稳定化消除的现象。

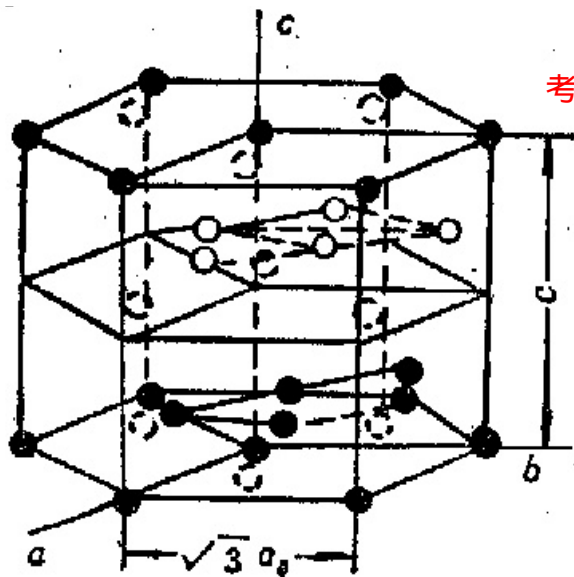
加热回火后的冷却时残余A将转变为M

原因：回火时残余A中有K析出，使 A_R 中C含量下降，从而使 M_s 点升高。

应用举例：高速钢W18Cr4V经过1280℃淬火到室温后残余奥氏体高达23%。经过在560℃回火3—4次后，可使残余奥氏体全部转变为马氏体。

四、K析出与类型变化

- 250~400℃, M内过饱和碳原子全部脱溶, 析出比 ε -K更稳定的K
- 1) 低C位错M: 偏聚在位错附近的C原子, 可直接析出 θ -K (Fe_3C)。位置: 析出在位错线附近或M条间界上, 呈细小片状
- 2) 高C孪晶M: 最先析出 ε -K, 当回火温度高于250℃析出 χ -K和 θ -K。位置: M孪晶面 $\{112\}$ M上。



ε 碳化物晶格结构

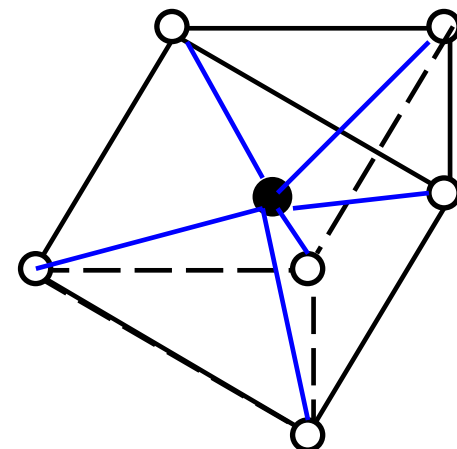
密排六方点阵

成分: $\text{Fe}_2\text{C} - \text{Fe}_3\text{C}$

χ 碳化物

复杂斜方点阵

成分: Fe_5C_2



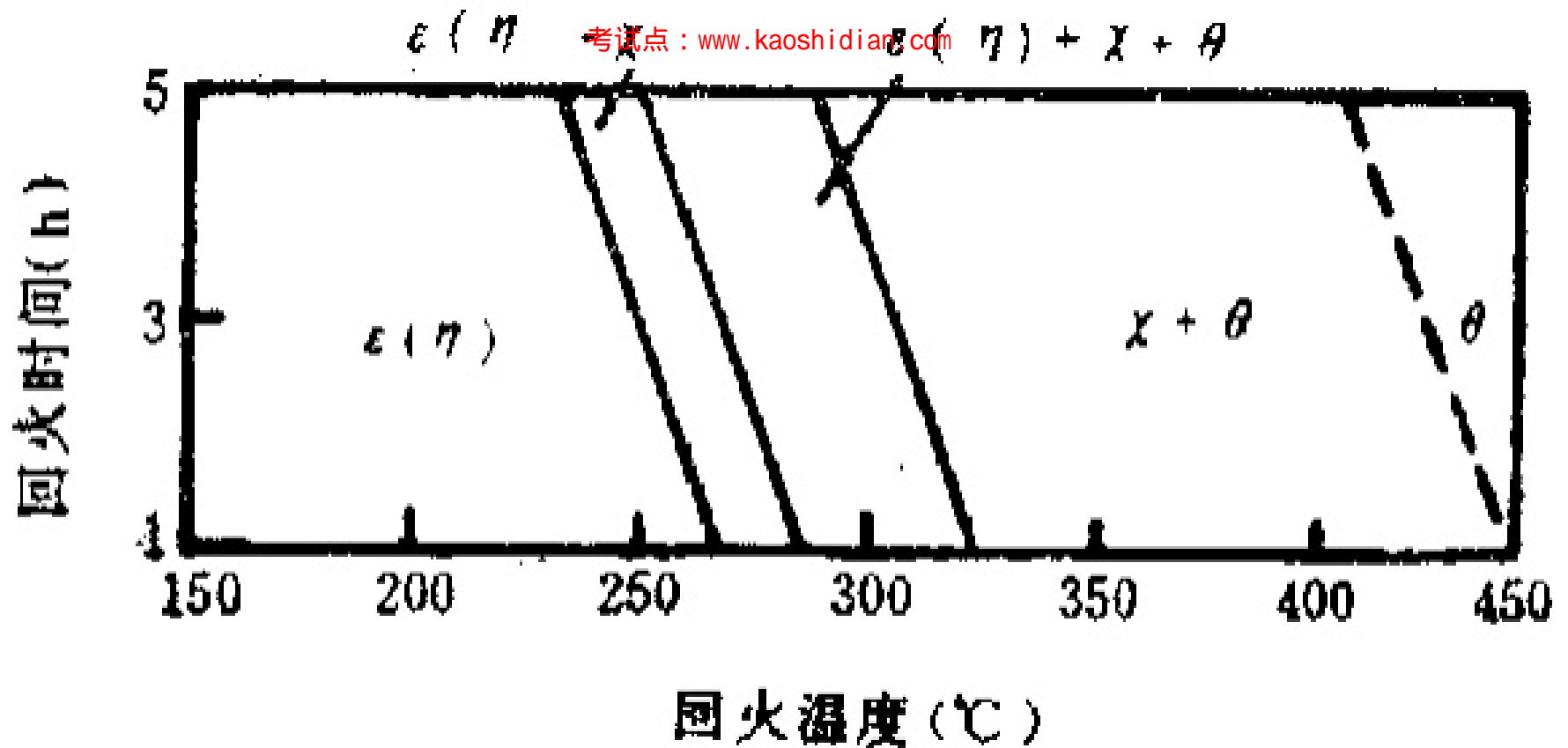
θ 碳化物

复杂斜方点阵

成分: Fe_3C

○ 铁原子

● 碳原子



淬火高碳钢回火时三种碳化物的析出温度范围

中碳M碳化物析出

考试点: www.kaoshidian.com

- 中碳M（0.2%—0.4%C）在200℃以下回火时先析出亚稳过渡碳化物。随着回火温度的提高，将转变为 θ 碳化物，但不析出 χ 碳化物。
- 中碳钢淬火后可能得到板条M和片状M的混合物。由片状孪晶M析出碳化物的过程和高碳M相同。

碳化物的转变方式：

- (1) **“原位”转变**—在旧碳化物的基础上通过成分改组和点阵改组逐渐转化为新的碳化物；
- (2) **“独立”转变**—新碳化物在其他部位通过形核和长大独立形成，即“独立”形核长大转变，此时由于新碳化物的析出使母相碳含量下降，故细小的旧碳化物将重新溶入基体当中，直至消失。

以何种方式转变，取决于新旧碳化物与母相的位相关系和惯习面。

五、K聚集球化和长大

- 回火 $T > 400^{\circ}\text{C}$ ，K逐渐聚集球化并长大，K颗粒尺寸取决于回火温度和时间。

$$\ln \frac{C_r}{C_{\infty}} = \frac{2M\gamma}{RT\rho r}$$

C_r —第二相粒子半径为 r 时的溶解度； C_{∞} 为第二相粒子半径为时的溶解度； M 为第二相粒子的相对分子质量； γ 为第二相粒子和基体界面的单位面积界面能； ρ 为第二相粒子的密度； R 为气体常数； T 为绝对温度

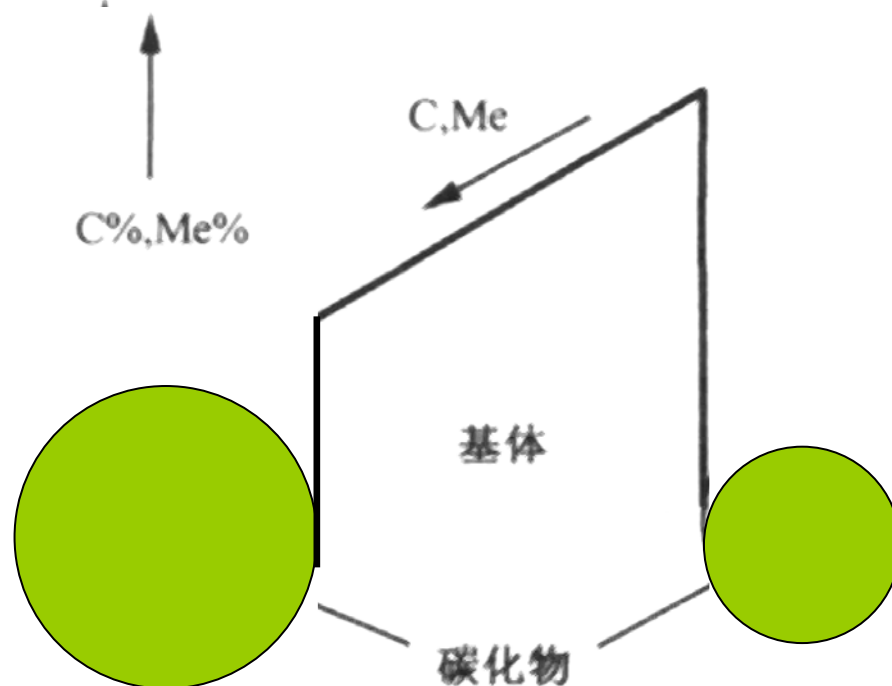


图 6.7 碳化物粗化机理示意图

六、 α 相的回复与再结晶

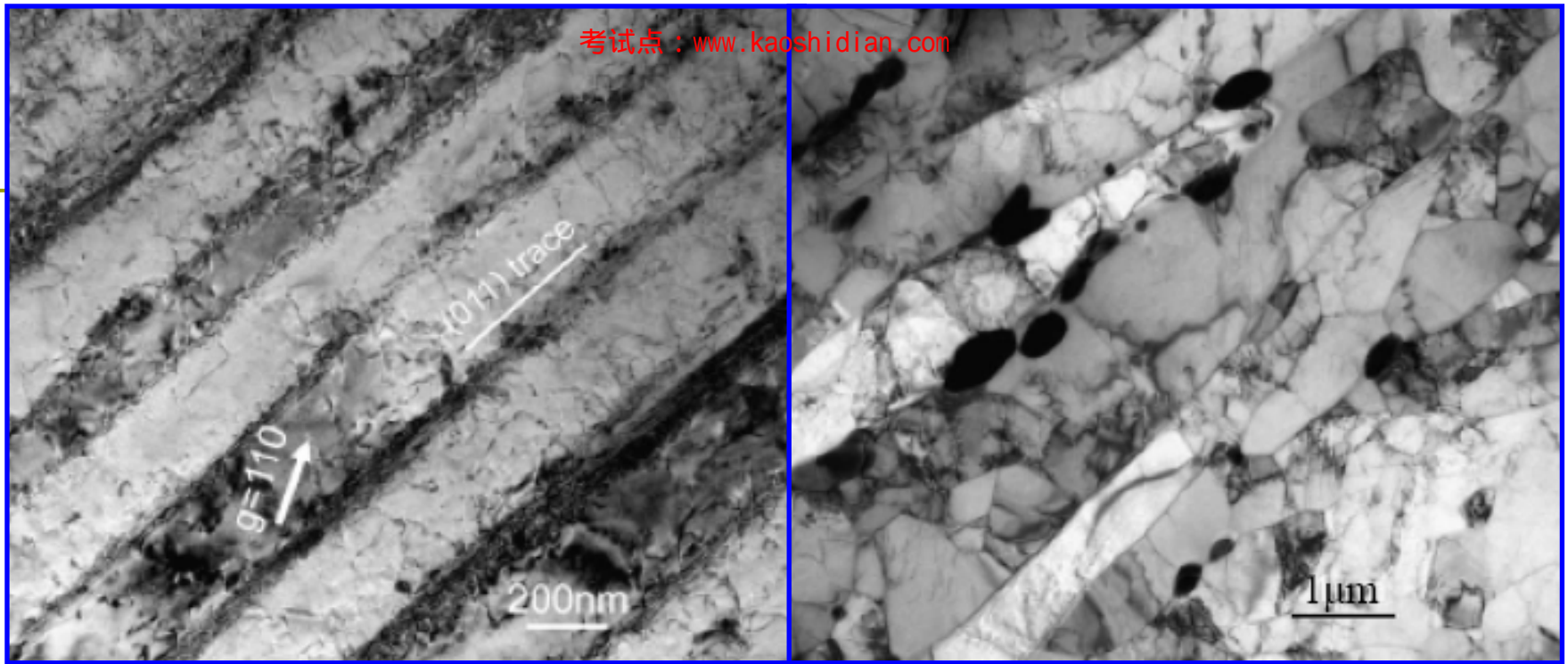
- 由于析出K，M中C% \downarrow ，正方度 \downarrow 。当M中C<0.25%时，变为体心立方 α 相。当T>400 $^{\circ}$ C， α 相中位错亚结构发生回复。

1、回复与再结晶

考试点: www.kaoshidian.com

(1) 低碳板条M

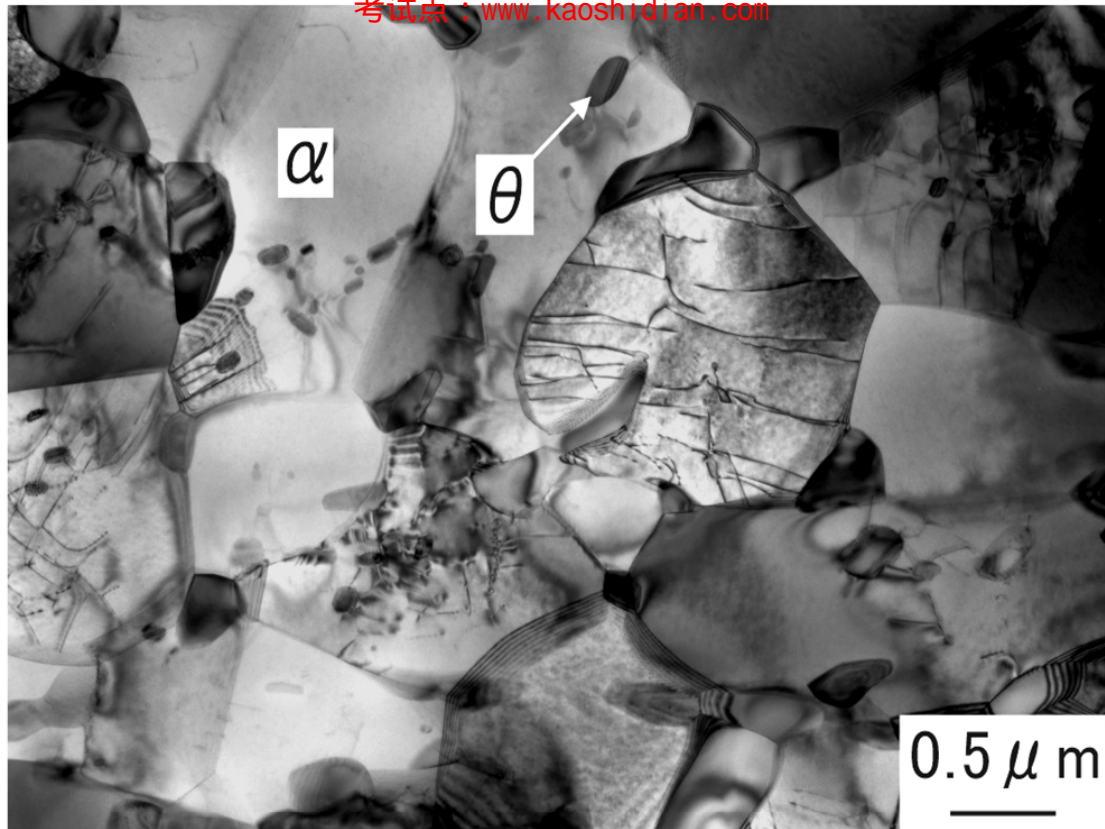
- 回复：位错线、位错胞逐渐消失，位错密度↓，剩余位错重新排成位错网络， α 晶粒被位错网络分割成亚晶粒。
- 回复后组织： α 相显微组织仍保持条状。
- 再结晶（600~700℃）：板条状 α 转变成等轴状晶粒，并逐渐长大。
- 高温长时间回火后，得到由多边形 α 相和均匀分布的球状K组成的完全再结晶组织。继续升高温度， α 晶粒和K将长大。



(a) (b)
Fe-0.2C钢在(a)水淬与(b)600℃回火3h后的组织

(2) 孪晶M

- $t > 250^{\circ}\text{C}$ 时，孪晶亚结构逐渐消失，而出现位错胞和位错线(可能是由于碳化物析出的体积变化引起)。
- 当 $t > 400^{\circ}\text{C}$ 时，孪晶全部消失， $t \uparrow$ ， α 相发生回复和再结晶（与位错M变化相同）



Fe-0.8C-2Mn合金水淬后在650℃回火后的等轴铁素体(α)和渗碳体(θ)组织

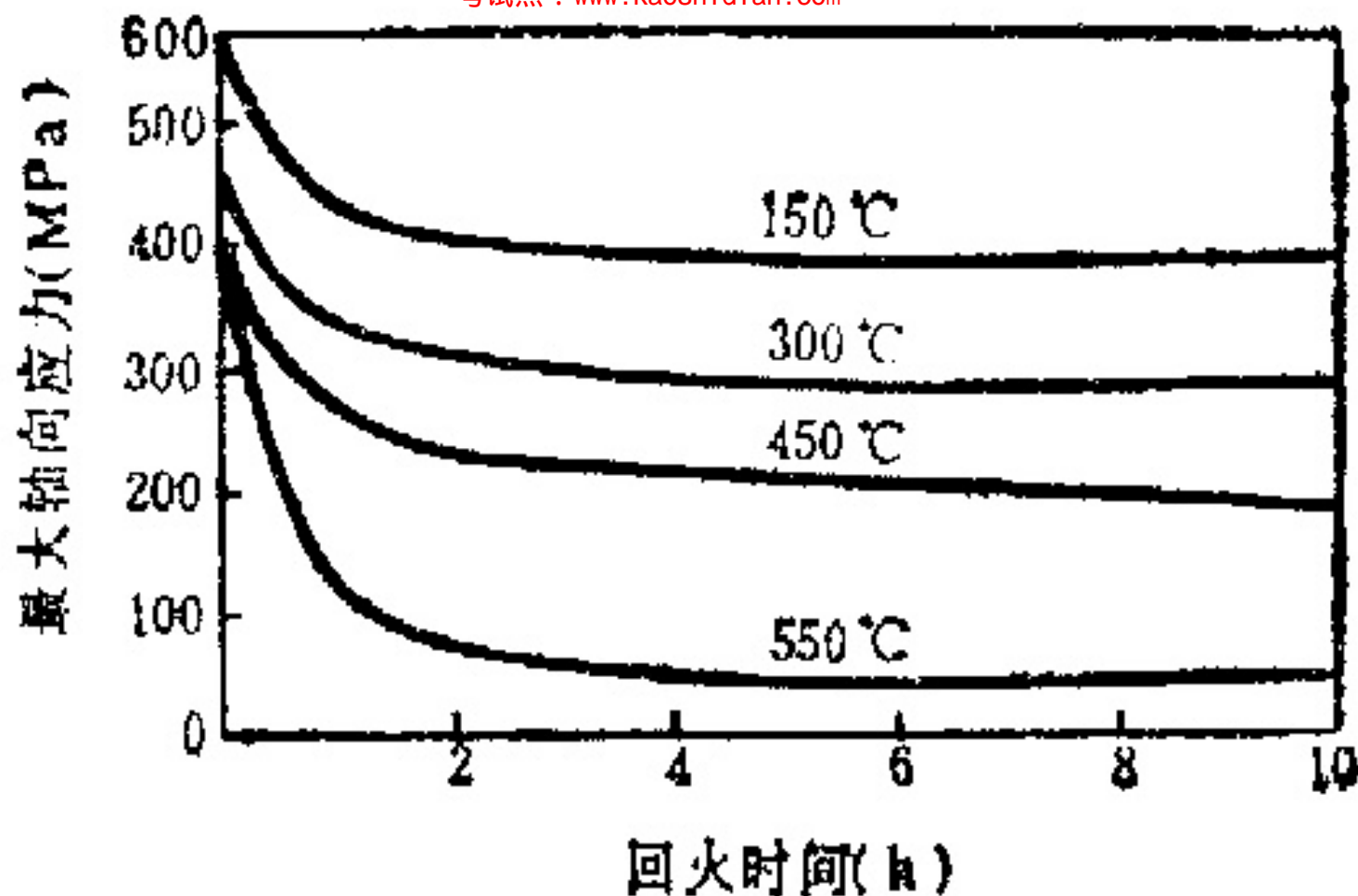
2.内应力的变化

- 淬火时，除了由于马氏体转变引起位错、孪晶等晶内缺陷外，还将由于表面和芯部的温差造成热应力和组织应力所引起的塑性变形而使晶内缺陷及各种内应力均有所增加。
- 回火时，随着回火温度的升高，原子活动能力增加，晶内缺陷及各种内应力将通过 α 相的回复与再结晶逐渐下降。

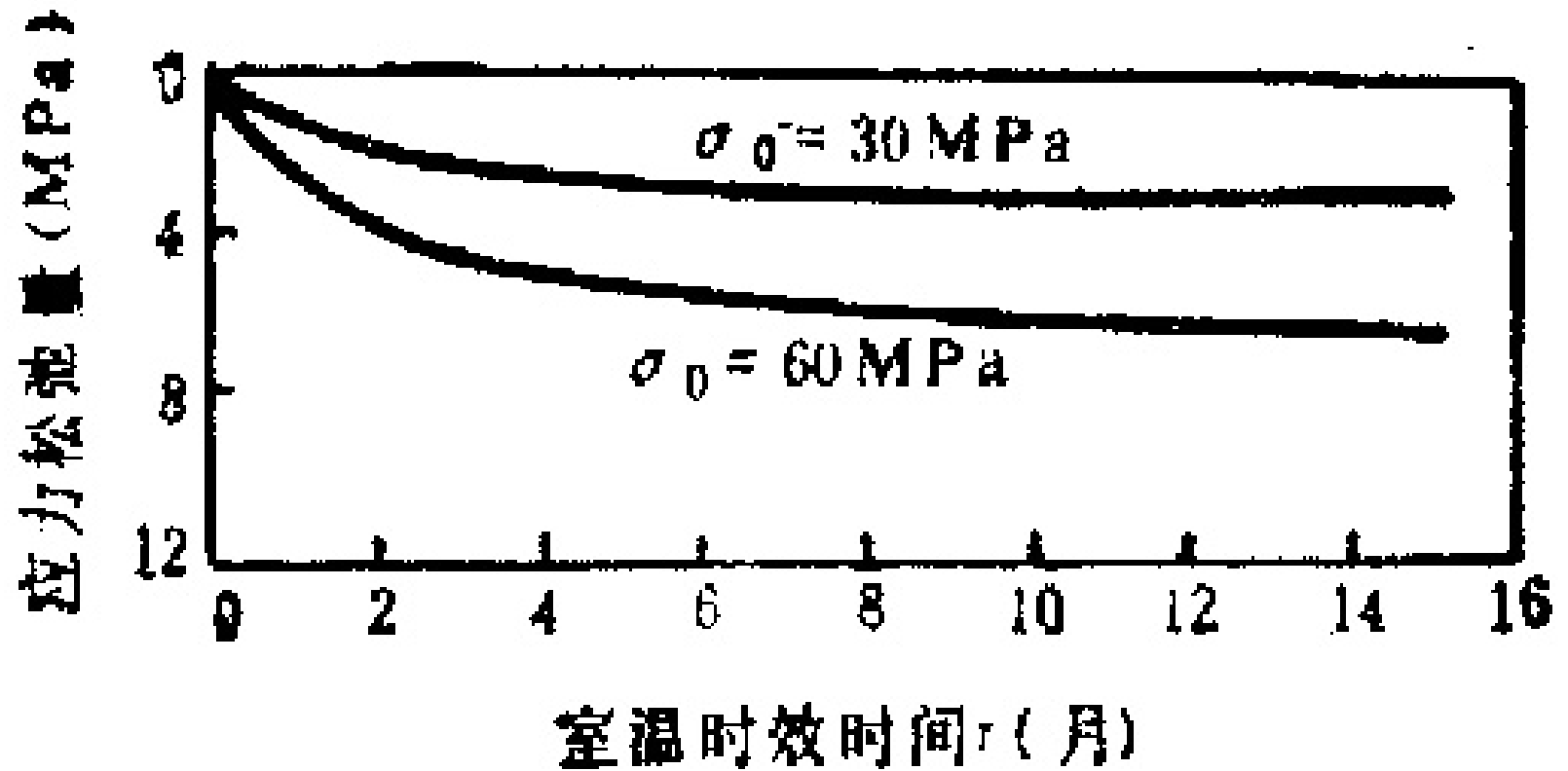
淬火产生三种应力：

- 第一类：冷却时工件内外温差造成的**宏观应力**——引起工件变形、开裂
- 第二类：由于工件中的几个晶粒内的温度不一致和相变的不同步，而造成**微观应力**
- 第三类：由于晶格畸变而引起的**内应力**（由C原子过饱和固溶、M相变停止后仍保持共格关系所致）

-
- 350° C时，第三类应力消除—由于C原子从基体 α 相中析出
 - >350° C时，第二类应力开始下降，到500° C基本消除—由 α 相回复所致
 - 500~600° C时，第一类应力接近完全消除(再结晶所致)

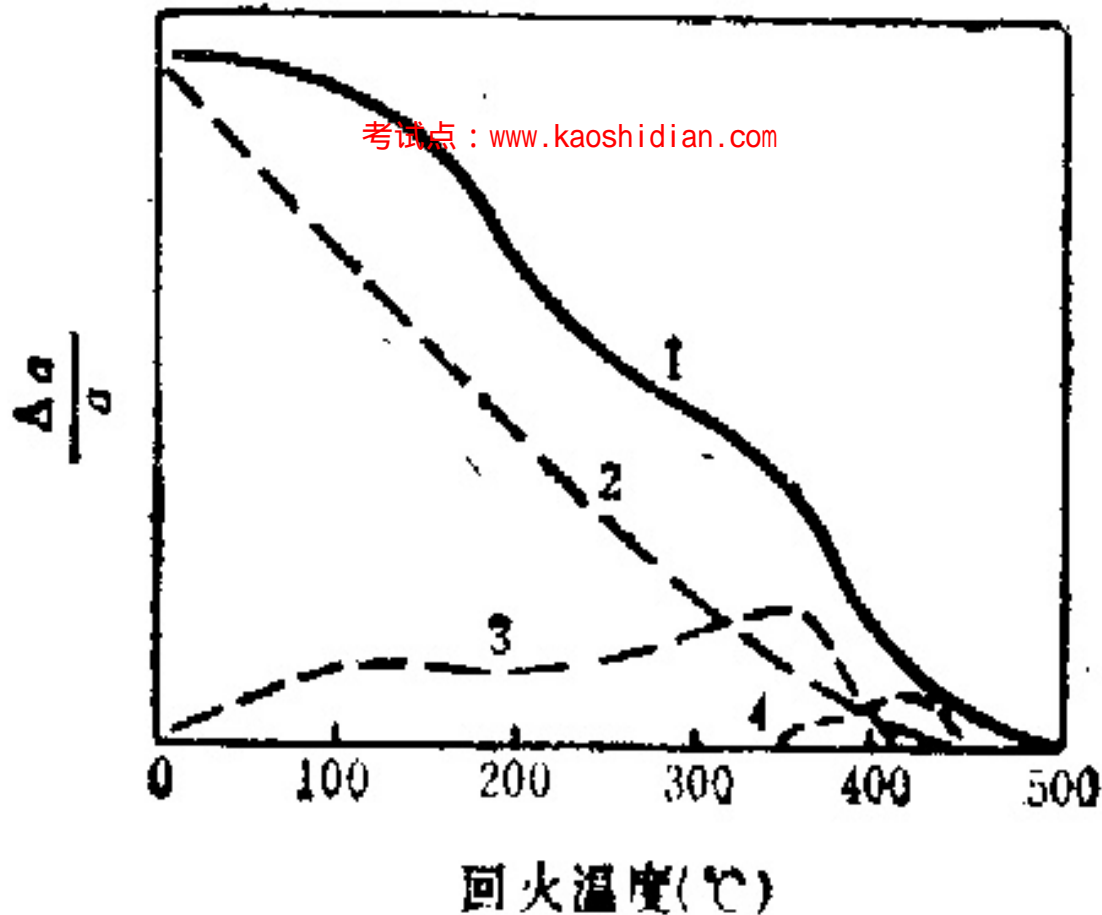


C 0.3% 钢回火时第一类内应力的变化



室温长时间时效对第一类内应力的影响

第二类 应力



高碳钢回火时 $\frac{\Delta a}{a}$ 的变化

1—综合变化, 2—淬火引起畸变, 3— ϵ -K (α 相) 引起共格畸变, 4— θ -K引起弥散畸变

淬火钢回火时组织变化

考试点：www.kaoshidian.com

回火温度 (°C)	组织转变 阶段	回火组织、结构变化	
		条状（位错M）	片状（孪晶）M
20~100	碳偏聚或聚集	碳原子偏聚在位错线附近间隙位置	碳原子聚集在M {100} M形成富碳聚集区域
100~250	M分解	250°C时碳原子几乎全部偏聚在位错线附近间隙位置	1)在M {100} M面上共格析出小片状 ϵ -K; 2)M正方度下降, 当C<0.25%时基体为过饱和碳的 α 相（体心立方）
200~300	残余A分解		
250~400	K类型变化	1)M 中 碳 原 子 脱 溶, 在M条内、条界或晶界直接析出小片状 θ -K, 即 Fe_3C ; 2) α 相保持条状形态	1) 250°C, ϵ -K重新溶解, 同时在孪晶面 {112} M析出 χ -K; 2)温度升高, {112} M面上的 χ -K转变为 θ -K, 同时在 {110} M面上也析出 θ -K; 3)>250°C孪晶亚结构逐步消失, 至400°C全部消失, 同时产生位错胞及位错线
400~600	α 相回复, Fe_3C 球化	1) 片状 Fe_3C 球化; 2) α 相回复, 位错亚结构逐步消失, 位错密度下降, 剩余的位错形成位错网络, 把 α 相分割成许多亚晶粒; 3) α 相基本上仍保持条状或针状形态	
600~720	α 再结晶, Fe_3C 粗化	1) 球状 Fe_3C 粗化; 2) α 相再结晶, 成为等轴状F; 3) F晶粒长大。	

3、淬火钢回火后的组织

1) 低温回火(150~250℃)一回火马氏体(M')

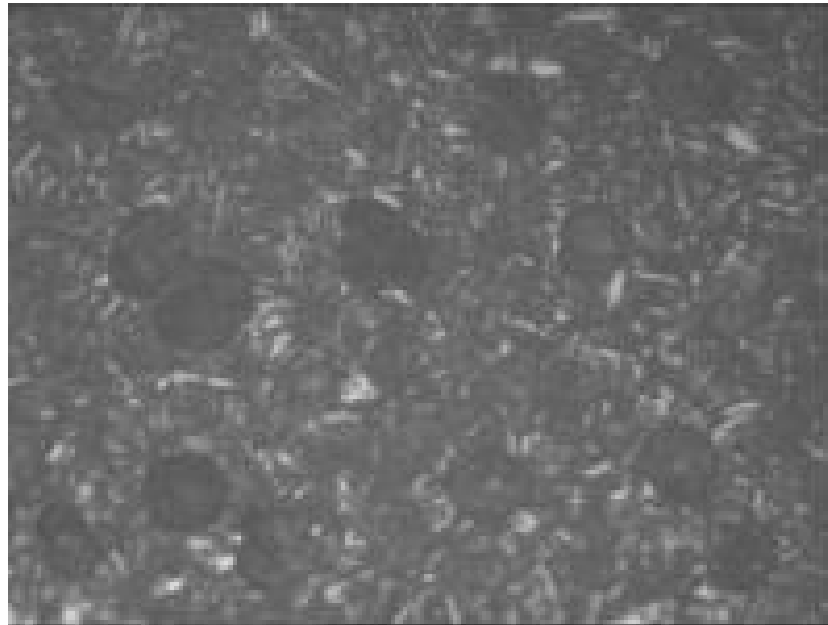
- 高碳钢: M'和A_R组织
- 低碳钢: 在低温回火后, M中只发生C原子的偏聚, 尚未析出K
- 中碳钢: 淬火后得到条状和片状M混合组织

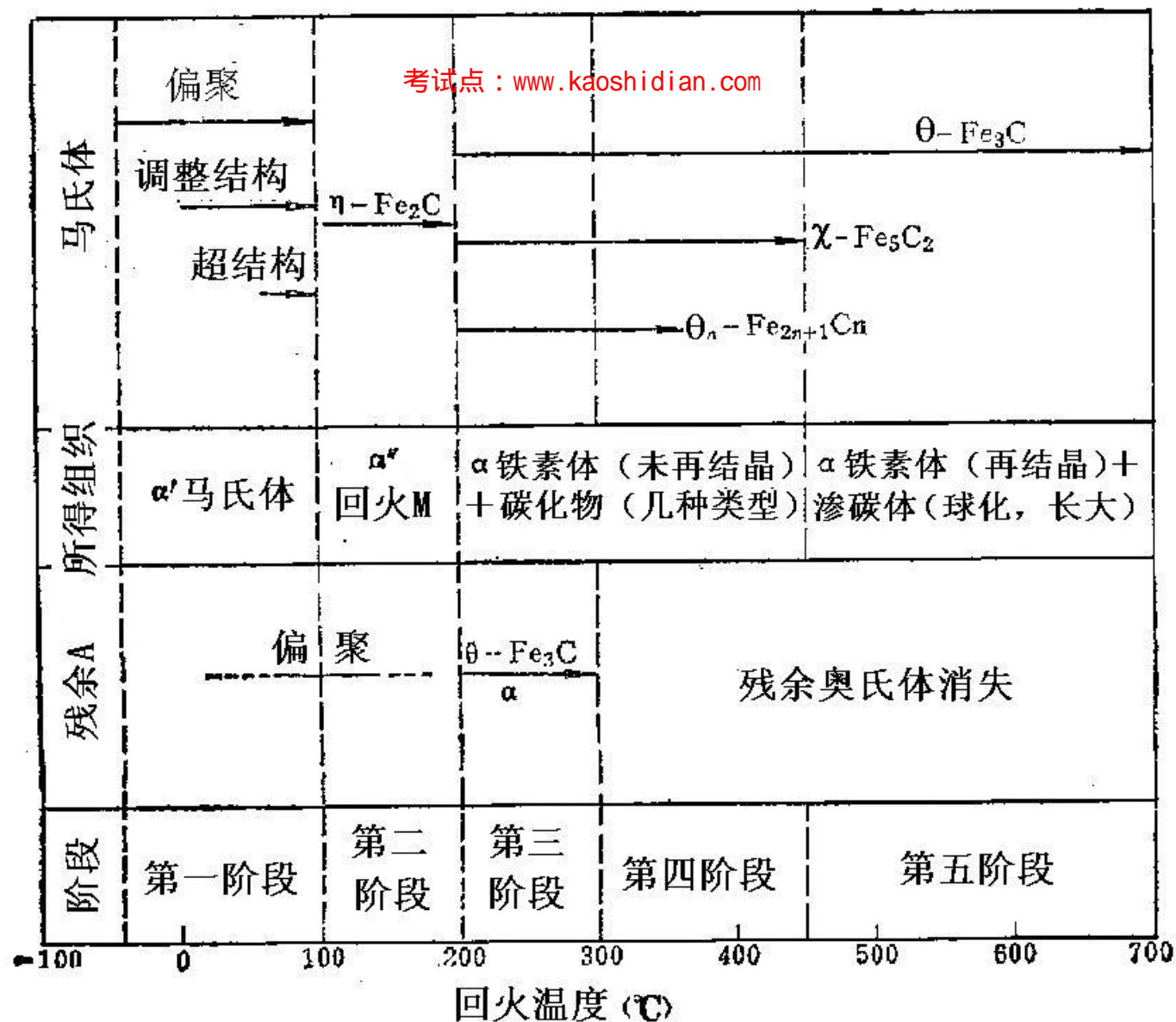
2) 中温回火 (350~500℃) — 回火屈氏体T'

- 金相组织特征：条状或片状M形态仍基本保持不变，T'中 Fe_3C 颗粒很细小，光镜下仍难分辨，电镜下 Fe_3C 颗粒已明显长大，呈颗粒状。
- T与T'区别：T'是淬火M中温回火产物， Fe_3C 呈颗粒状；T是A过冷时直接形成， Fe_3C 呈片状。形态、性质均不同。

3) 高温回火（500~650℃）一回火索氏体S'

- 金相组织特征：F和粒状Fe₃C
- 碳钢调质处理后S'中Fe₃C已成等轴状





淬火碳钢在回火时组织转变与回火温度的关系示意图

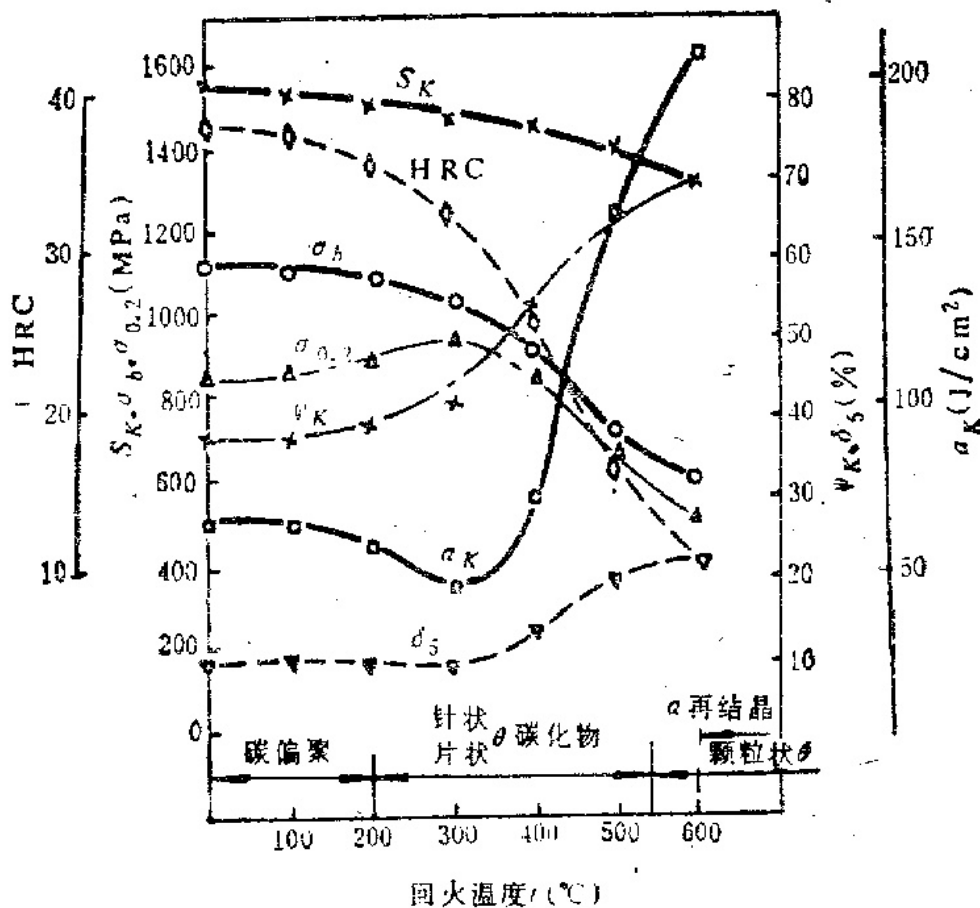
回火时的组织变化过程

- 20~100℃—碳的偏聚和聚集
- 100~ 250 °C— M分解
- 200~ 300 °C— A'分解
- 250~400 °C— K类型变化
- 400~700 °C— α 相回复再结晶

8.3 回火时力学性能的变化

- 室温~200° C 碳的偏聚和聚集—固溶强化
- 100~ 250° C M分解—固溶强化消失, 时效强化是主要因素
- 200~ 300° C A'分解—取决于转变性质及转变产物
- 250~400° C K类型变化
- 400~700° C 相回复再结晶, Fe₃C球化粗化—相硬化强化效应消除

一、低碳钢回火后的力学性能



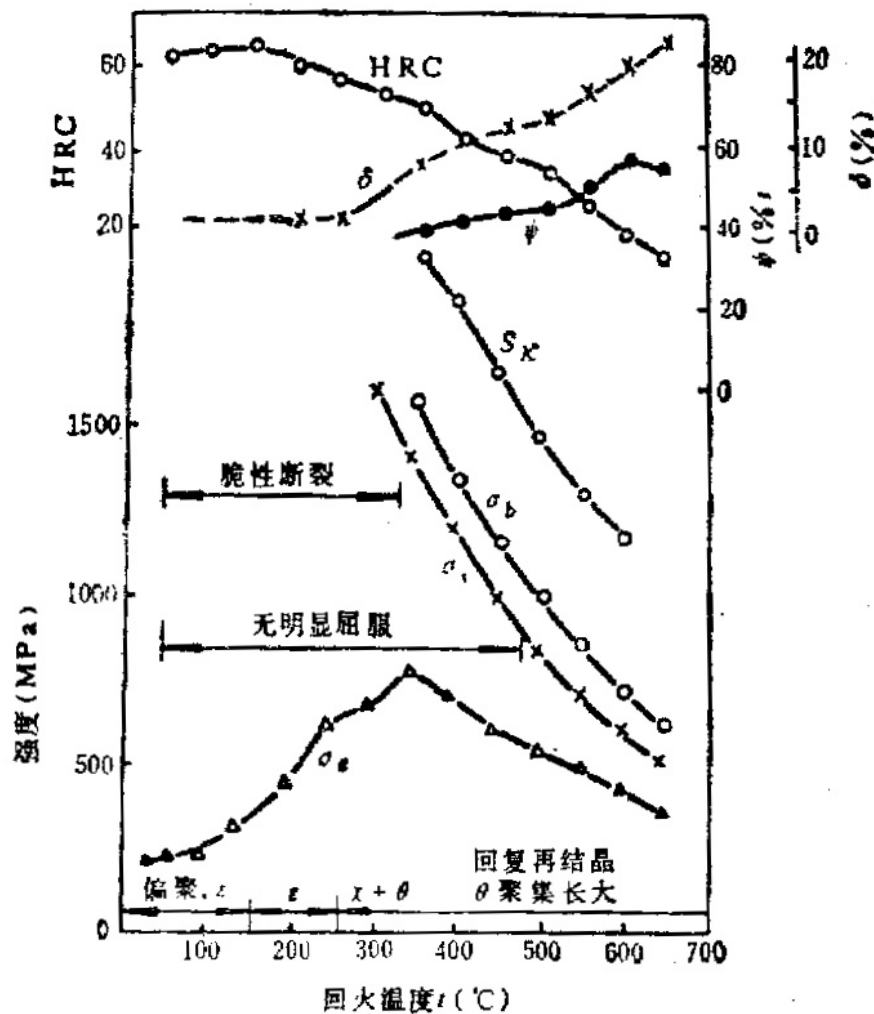
低碳M (C 0.15%)回火时力学性能变化

- $< 200^{\circ}\text{C}$ ，硬度强度下降不多，塑性基本不变， σ_s 有所升高—由于C原子偏聚于位错，起钉扎作用。
- $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ ， $\sigma_s \uparrow$ （针状 θ -K在位错缠结处析出，起钉扎位错作用）， $a_k \downarrow$ （板条M条界上析出了薄片状 θ -K）
- $> 300^{\circ}\text{C}$ ，硬度强度 \downarrow ，塑性 \uparrow （由于 θ -K充分析出，并随T升高而聚集长大， α 回复再结晶）

-
- 综上：低C钢淬火后，不经回火或经低温回火可获得良好的综合力学性能。因此近年来低碳M获得了广泛的应用。

二、高C钢回火后的力学性能

高碳钢回火时力学性能变化



C 0.82%, Mn 0.84%

二、高C钢回火后的力学性能

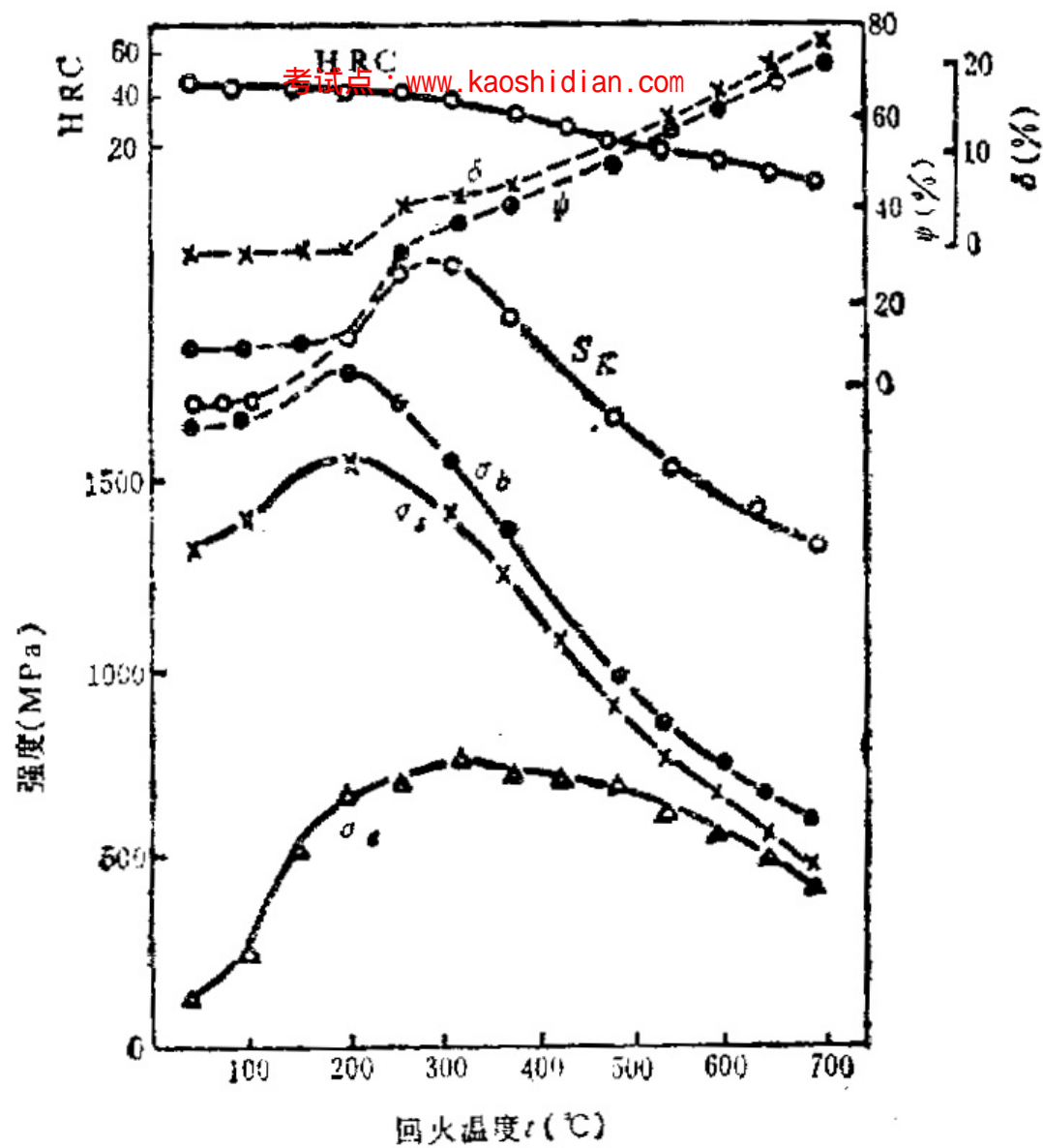
- $<100^{\circ}\text{C}$ 时，C原子扩散形成富C聚集区，使晶格发生更大畸变，硬度升高
- $200-300^{\circ}\text{C}$ ，硬度变化与钢中A'%有关。含较多A'时，硬度变化极少（A'分解为B，抵消了M随回火温度升高硬度的下降）
- $>300^{\circ}\text{C}$ 时，由于K析出及聚集，球化和再结晶，硬度强度下降，塑性韧性升高。

- 所以，高碳钢完全淬火时：
- 如果回火温度 $< 300^{\circ}\text{C}$ ，则仍处于脆性阶段；
- $> 300^{\circ}\text{C}$ ，综合力学性能并不比低碳M低温回火好，
- 故高碳钢一般采用**不完全淬火**，使溶入A中的C仅为0.5%左右，淬火后再低温回火，提高钢的C含量只是为了增加K数量以提高耐磨性和细化晶粒。

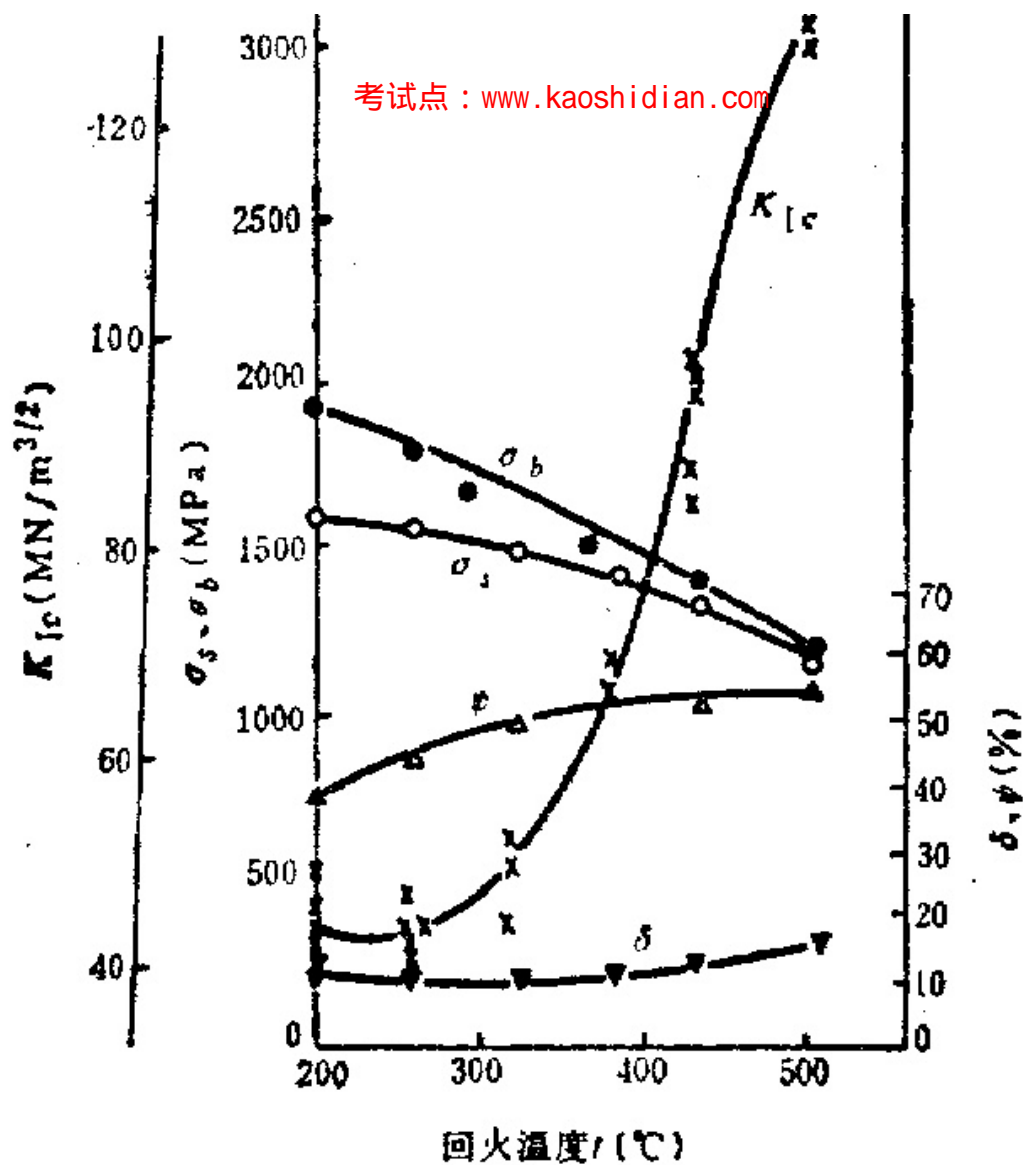
三、中碳钢的力学性能

- 组织：淬火后得板条M和片状M混合组织，性能变化介于低C和高C之间。
- $<250^{\circ}\text{C}$ 回火时，随 $T\uparrow$ 强度 \uparrow ，硬度 \downarrow ，塑性不变，宏观应力未消除，呈脆性断裂。
- $>300^{\circ}\text{C}$ 回火，变化与低C钢相似。

中碳钢回火时力学性能变化



C 0.41%, Mn 0.72%

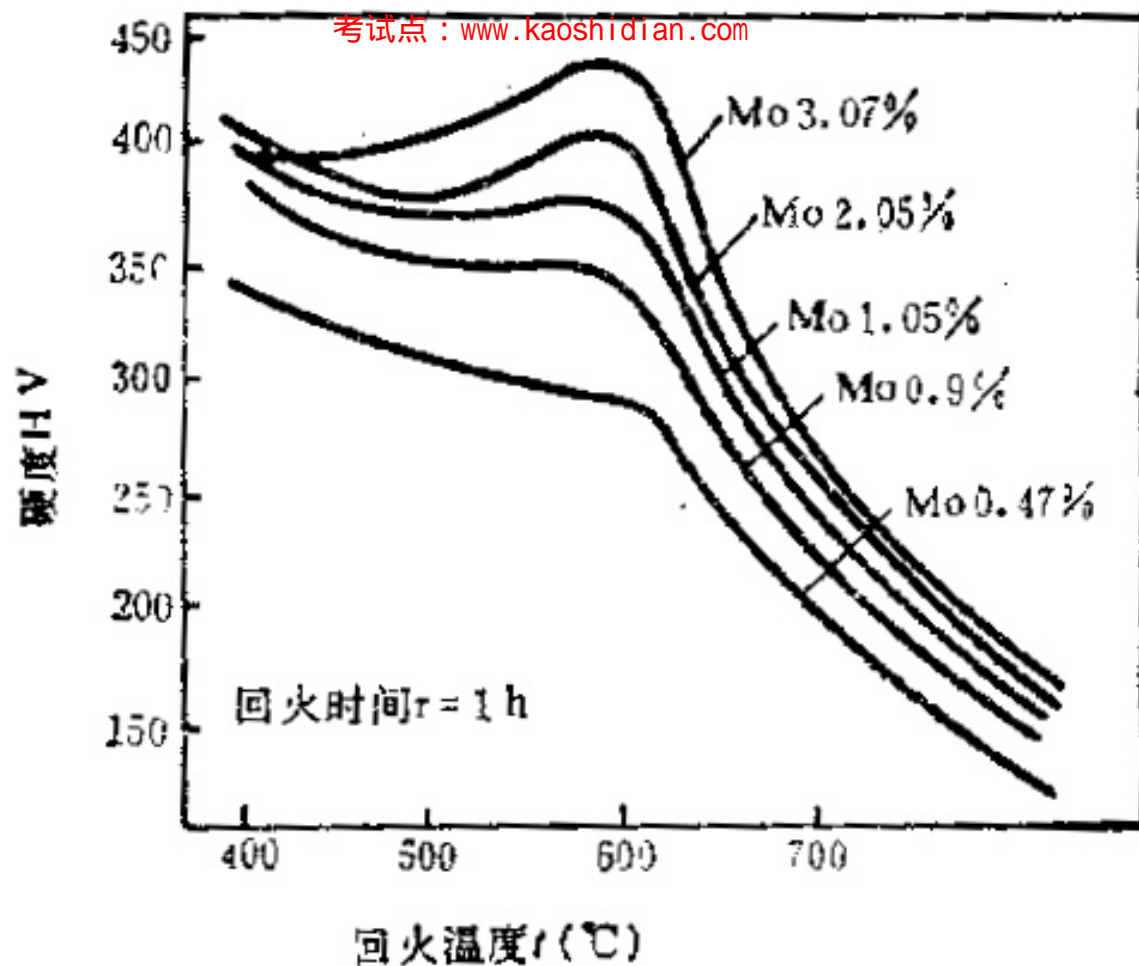


中碳合金钢(40CrNiMo)力学性能与回火温度的关系

- 由此，中碳钢经过中温回火后可以获得良好的综合力学性能，故中碳钢一般均在中温回火状态下使用。

四、二次硬化现象

- 当M中K形成元素含量足够多时， 500°C 以上回火会析出合金碳化物，细小的弥散分布的合金K将使已经因回火温度升高而下降的硬度重新升高，故称**二次硬化**。→
- 能引起二次硬化的合金K是 M_2C 及MC型K，主要有Mo、W、V、Ti、Nb等。
- 如**高速钢W18Cr4V**。→
- 二次硬化效应的大小取决于引起二次硬化的合金K的种类，数量，大小和形态。



回火温度及Mo含量对低碳Mo钢
($C \sim 0.1\%$) 马氏体回火后硬度的影响^[40]

五、回火脆性

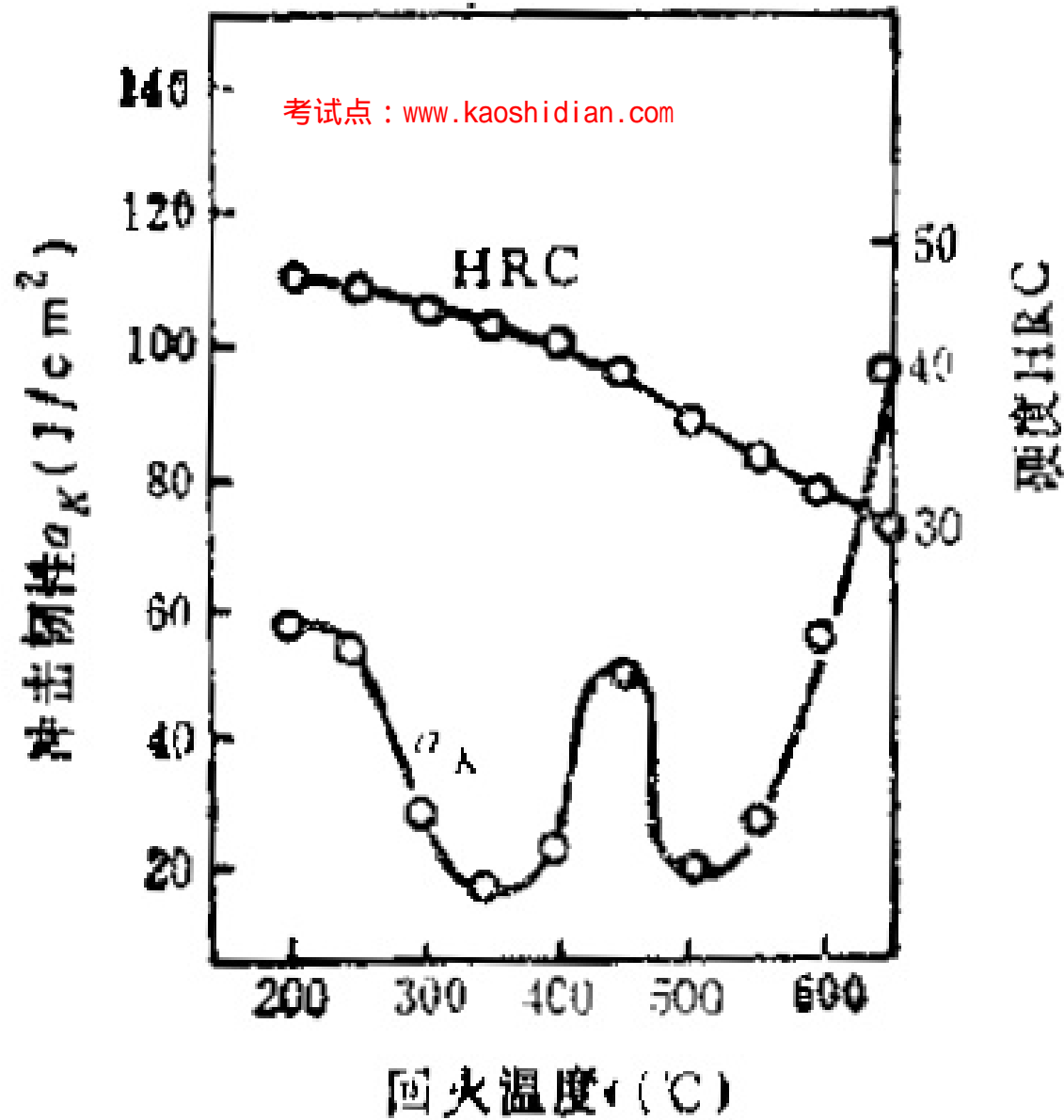
- 定义：随回火温度升高，一般是钢的强度、硬度降低，塑性升高，但冲击韧性不一定总是随回火温度升高而升高，有些钢在某些温度回火时，韧性反而显著下降的现象。

回火脆性有两类：

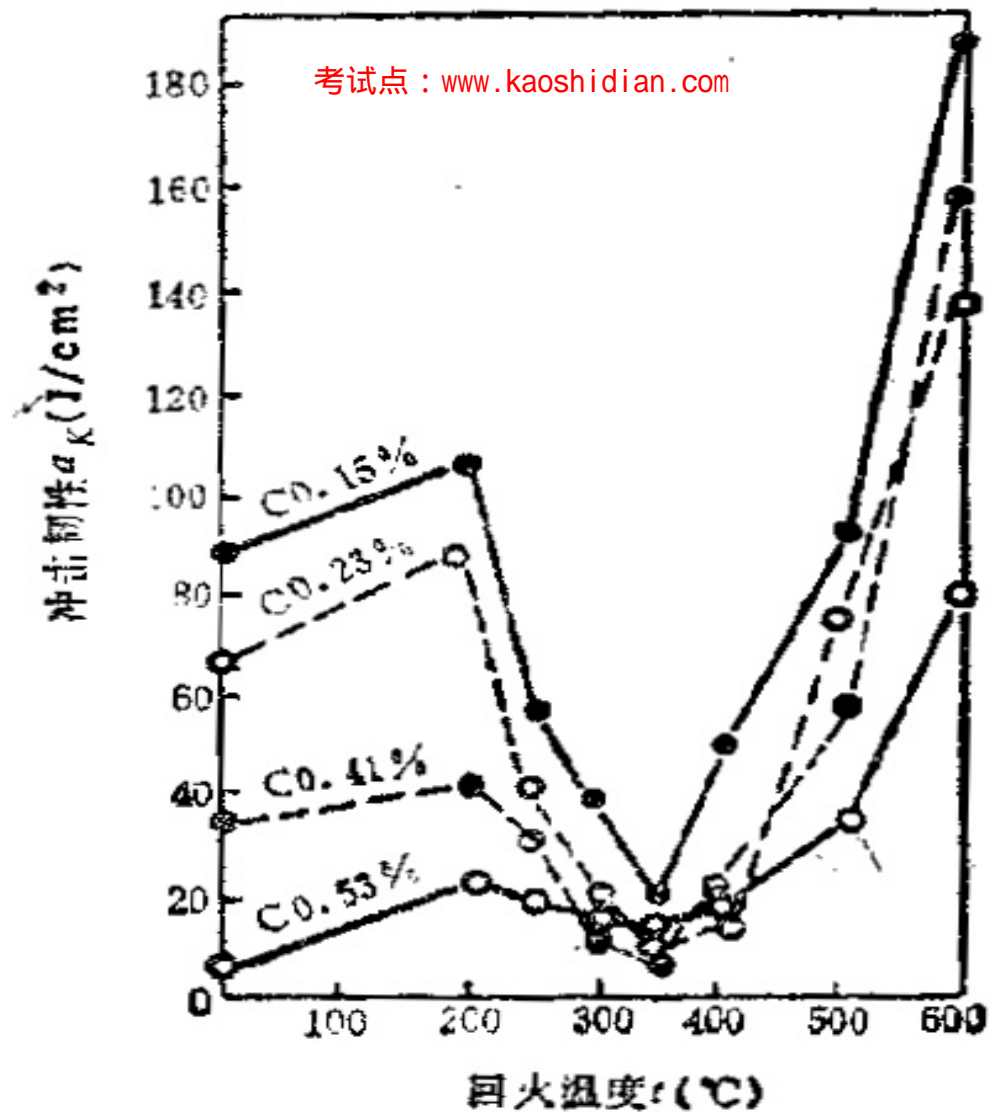
- 200~350℃，第一类回火脆性
- 450~600℃，第二类回火脆性

1. 第一类回火脆性及防止方法

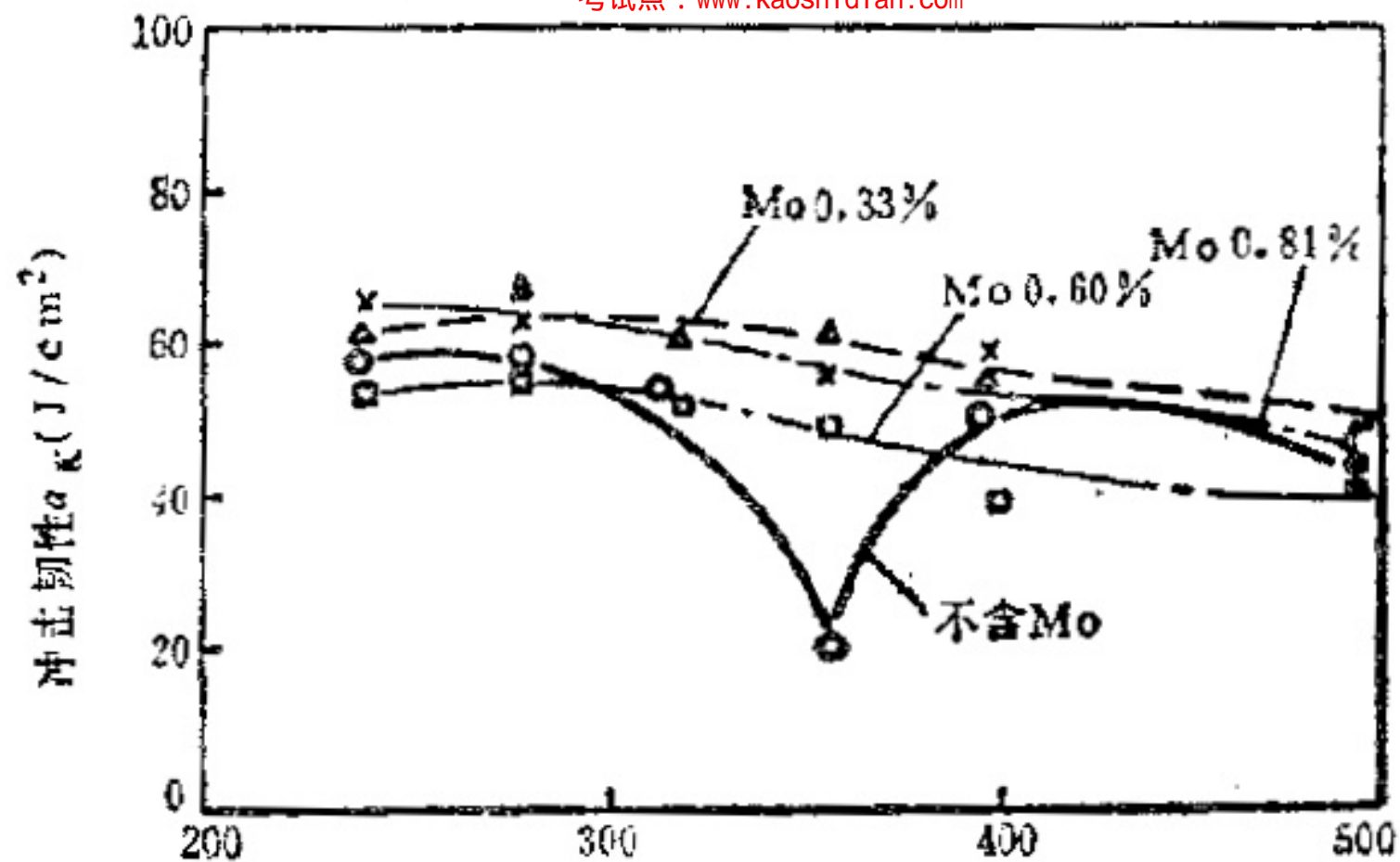
- 几乎所有的钢均有第一类回火脆性
- 特征：再加热到更高温度时脆性可消失，若再在200~350° C回火将不再出现——称为不可逆回火脆性



37CrNi3回火时硬度与冲击韧性的变化



含碳量对第一类回火脆性的影响



Mo对Si-Mn钢 (C0.36%, Si1.7%, Mn1.8%)

第一类回火脆性影响因素

1、化学成份

有害杂质元素：包括S、P、As、Sn、Sb、Cu、N、H、O

促进回火脆性元素：Mn、Si、Cr、Ni、V

减弱回火脆性元素：Mo、W、Ti、Al

2、奥氏体晶粒大小

奥氏体晶粒愈小，回火脆性愈弱

防止办法

- 降低杂质元素含量
- 用Al脱氧或加入Nb、V、Ti，细化奥氏体晶粒
- 加入减轻回火脆性元素（Mo、W）
- 用等温淬火代替淬火+低温回火
- 避开产生回火脆性的温度回火

2. 第二类回火脆性及防止办法

- 又称高温回火脆性
- 特点：在 $450\sim 650^{\circ}\text{C}$ 长时间等温加热或缓慢通过上述温度范围时
- 停留时间愈长，回火脆性愈大
- **可逆**：重新在 600°C 短时加热并随之快冷，可消除，还可再次发生
- 经脆性处理试样，总是沿A晶界断裂

影响因素

□ 化学成分

杂质元素：S、P、As、Sn、Sb、B

促进二类回火脆性元素：Ni、Cr、Mn、Si、C

(以上二类元素必须同时存在时才会产生)

抑制二类回火脆性元素：Mo、V、W、Ti

□ 热处理工艺参数

与回火温度、时间、冷却速度密切相关，缓冷使脆性增加

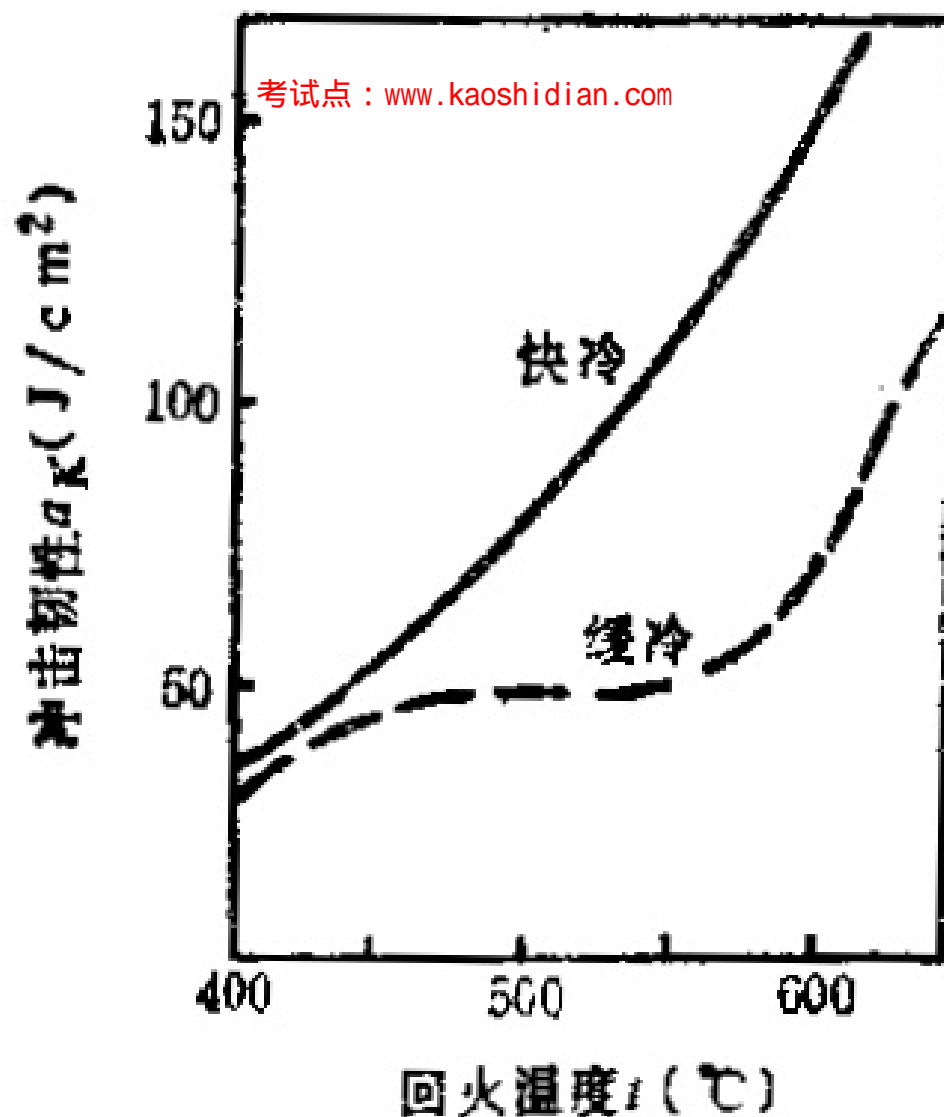
□ 组织因素：M回火脆性最严重，B次之，P最弱
晶粒愈细，回火脆性愈轻。

脆化机理

- 析出理论、偏聚理论
- 与碳化物、氧化物、磷化物等脆性相沿晶界析出及杂质元素的晶界偏聚有关

防止办法

- 降低钢中杂质元素
- 加入能细化A晶粒元素，如Nb、V、Ti
- 加入适量抑制二类回火脆性的元素：Mo、W
- 避开在450~650° C范围回火，650° C以上回火要快冷。



回火温度及回火后冷速对30Cr
钢冲击韧性的影响^{〔51〕}

8.4 回火工艺的制定及应用举例

8.4.1 回火工艺的制定

- (1) 回火温度的选择与确定
- (2) 回火时间的确定
- (3) 回火后的冷却
- (4) 回火方法

(1) 回火温度的选择与确定

考试点: www.kaoshidian.com

□ 低温回火 ($<250^{\circ}\text{C}$)

- 低温回火在生产中大量应用于工具、量具、模具和滚动轴承等工件，要求它们具有较高的强度、硬度、耐磨性以及足够的韧性。
- 工件大部分用高碳钢制造，淬火后具有较高的强度和硬度，其淬火组织为韧性极差的孪晶马氏体，同时有较大的淬火内应力和较多的微裂纹，如不及时回火，也容易产生开裂。

-
- 低碳马氏体经过低温回火以后强度和塑性都有一定的提高。
 - 精密量具和高精度配合的结构零件，在淬火后 $120\sim 150^{\circ}\text{C}$ 进行长时间低温回火，可尽可能使残余奥氏体稳定化，减少内应力，达到稳定尺寸防止变形的目的。

□ 中温回火（350—500℃）

- 主要用于弹簧钢，要求获得优良的弹性和强度，同时要有较好的塑性和韧性。
- 碳素弹簧钢碳含量一般在0.5-0.9%左右，合金弹簧钢碳含量在0.45-0.75%左右。
- 中温回火后，钢得到回火屈氏体组织。在>350℃温度回火后，第二类内应力迅速下降，钢的强度、疲劳极限和韧性配合较好。

□ 高温回火 ($>600^{\circ}\text{C}$)

- 高温回火后，钢的组织为回火索氏体，渗碳体聚集球化、弥散分布在基体中而起强化作用。
- 对于要求具有优良综合机械性能的结构零件，如发动机的曲轴、连杆、连杆螺钉、汽车拖拉机半轴、机床主轴、键、齿轮等，常采用淬火和高温回火处理，这种方法称为调质处理。
- 与正火处理相比较，钢经调质处理以后，在硬度相同的情况下，钢的屈服强度、塑性和韧性明显提高。所以对于承受较重载荷的重要零件一般都采用调质处理。

(2) 回火时间的确定

- 回火保温时间应使工件表里温度均匀，以保证组织转变充分进行，并尽可能降低或消除内应力。
- 对于不同有效厚度的工件，在低温、中温和高温回火的保温时间可参照表。
- 在确定回火保温时间时还应注意由于合金钢导热性差，回火时间应比碳钢长，取表中所列时间的上限；对于高合金钢，回火时间还可适当延长。为使内应力充分降低和松弛，低温回火时间延长；高精度零件低温时效处理，时间可长达几十小时；而中、高温回火所需时间，则相应可取下限。

(3) 回火后的冷却

- 一般回火后工件在空气中冷却，对于一些工模具回火后冷至室温之前不允许水冷，以防止产生开裂。
- 对于具有高温回火脆性的合金结构钢等工件，回火后应在油中冷却。
- 对于性能要求较高的工件，在防止开裂条件下，可进行水油冷却或水冷却，然后进行一次低温补充回火，以消除快冷产生的内应力。

(4) 回火方法

- 普通回火
- 局部回火
- 电热回火
- 自回火
- 带温回火

8.4.2 应用举例

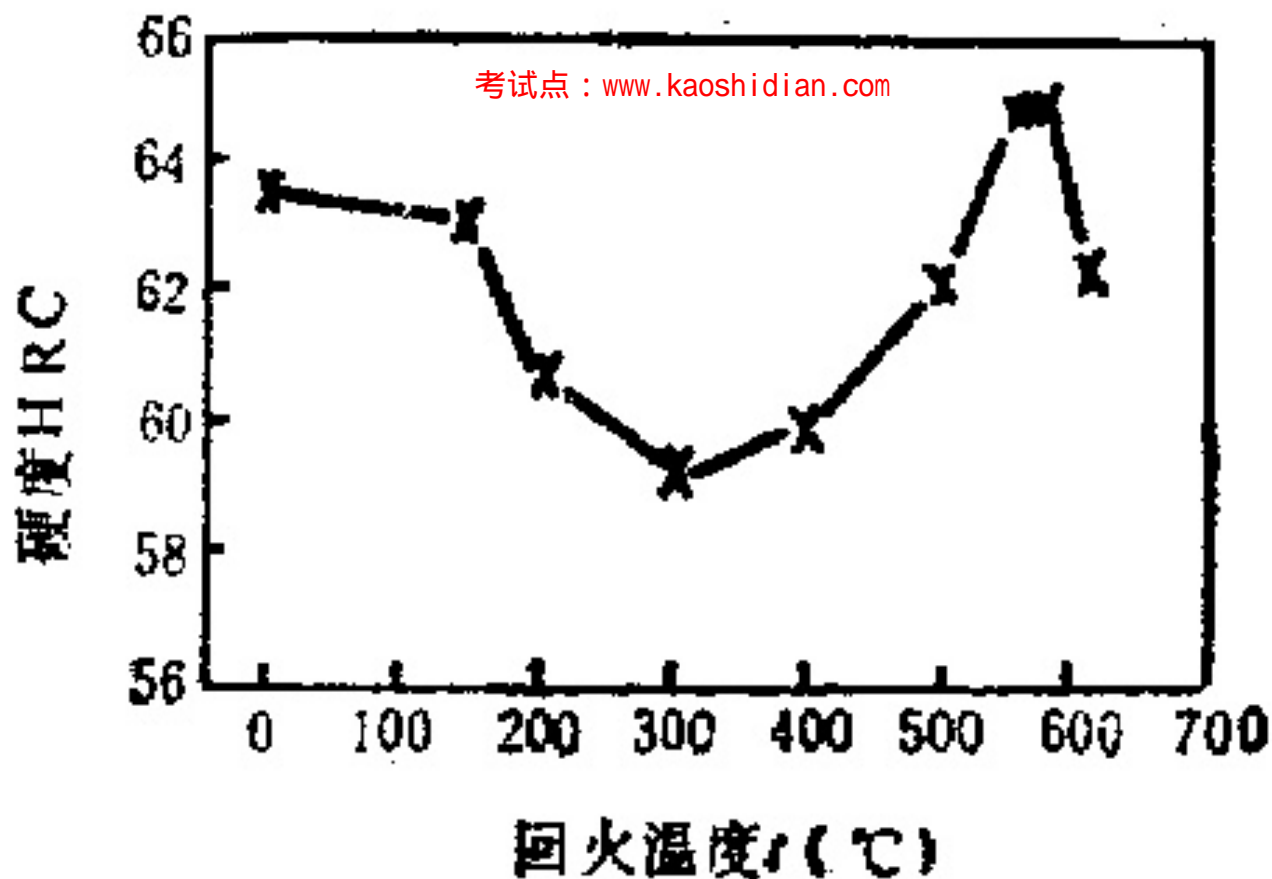
- (1) 多次回火的应用（高合金工模具钢）
- (2) 利用回火调整Cr12MoV钢冷冲模具的尺寸变化
- (3) 利用二次硬化提高高压铸造模具钢和锻造工具钢的使用寿命

讨论

一个切削加工车间所用车床的轴突然发生断裂，寻求技术支持，请问你帮助他们解决这个问题需要怎么做？

总结

- 回火处理的定义和目的
- 回火过程中的组织变化几个阶段
- 不同温度回火后的组织
- 回火后的力学性能
- 回火脆性和二次硬化



1280°C 淬火后的回火温度对
W18Cr4V 钢的硬度的影响

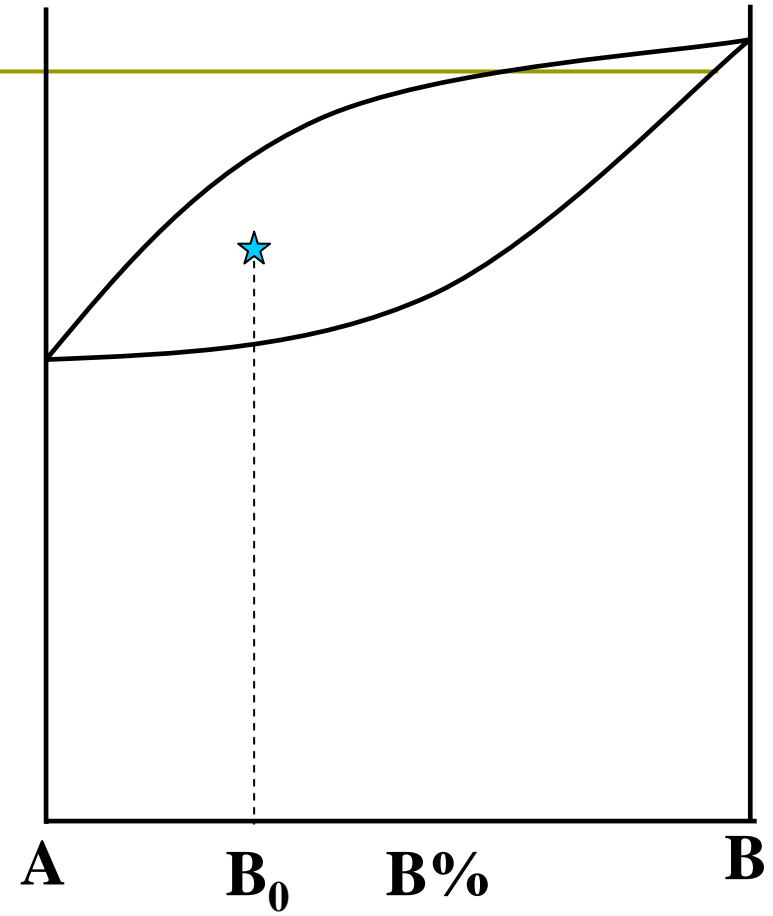
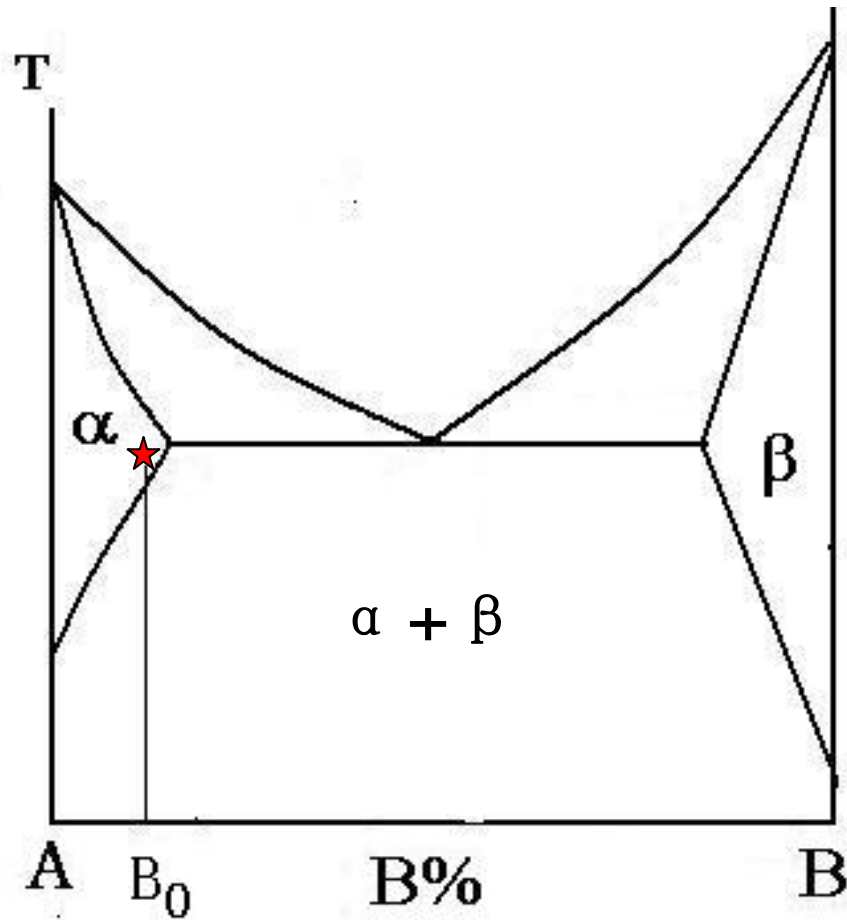


W18Cr4V

考试点：www.kaoshidian.com

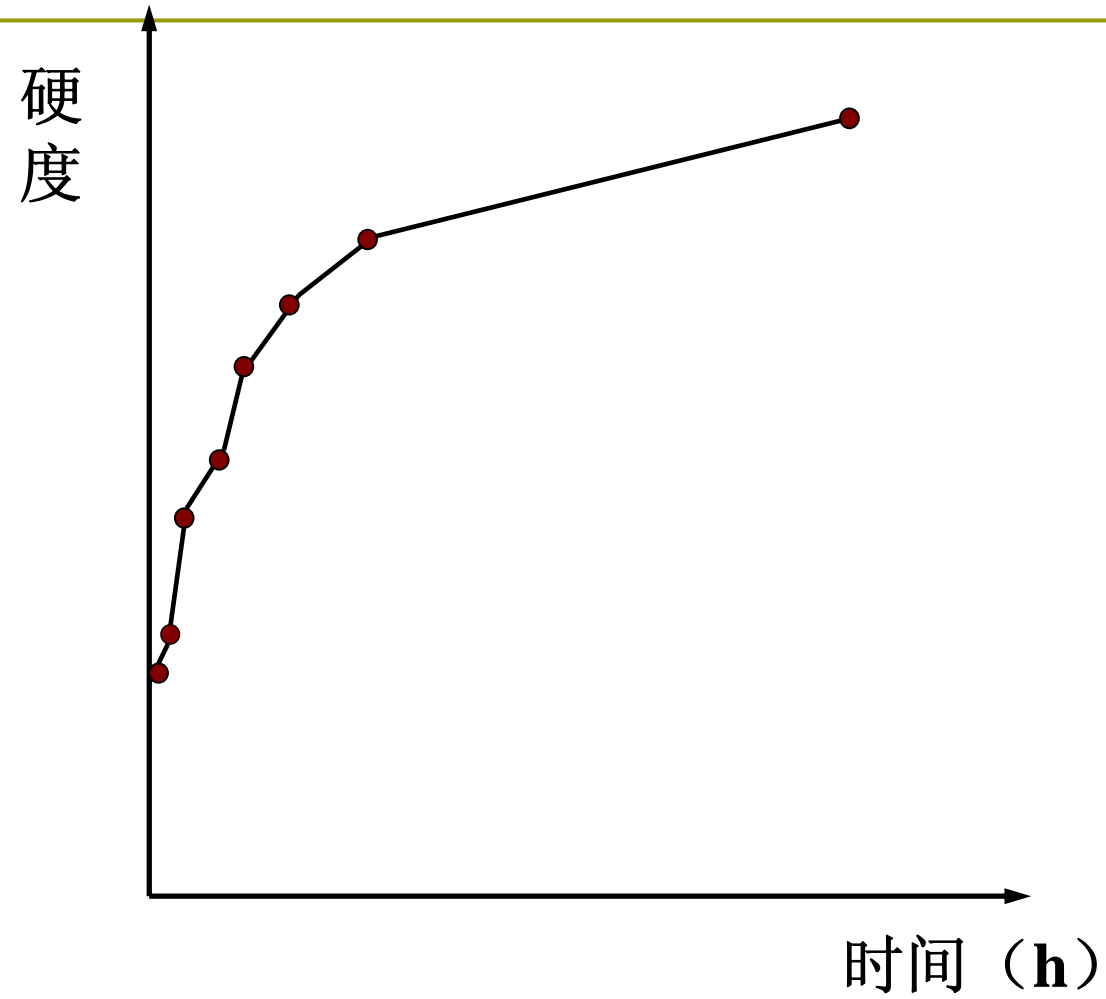
- ❑ 在钢中，碳主要与铬、钨、钼和钒(碳化物的形成元素)等形成碳化物，以提高硬度、耐磨性及**红硬性**。钨是提高红硬性的主要元素，它在钢中形成碳化物。加热时，一部分碳化物溶入奥氏体，淬火后形成含有大量钨及其他合金元素、有很高回火稳定性的马氏体。在回火时，一部分钨以碳化物的形式弥散析出，造成**二次硬化**。在加热时，未溶的碳化物则起到阻止奥氏体晶粒长大的作用。
- ❑ 钒能显著地提高高速钢的红硬性、硬度及耐磨性。钒形成的碳化物在加热时，部分溶入奥氏体，回火时以细小的质点弥散析出，造成二次硬化而提高钢的红硬性。铬在高速钢中主要是增加其淬透性，同时还能提高钢的抗氧化脱碳和抗腐蚀能力。钴也能显著提高钢的红硬性及硬度。





第九章

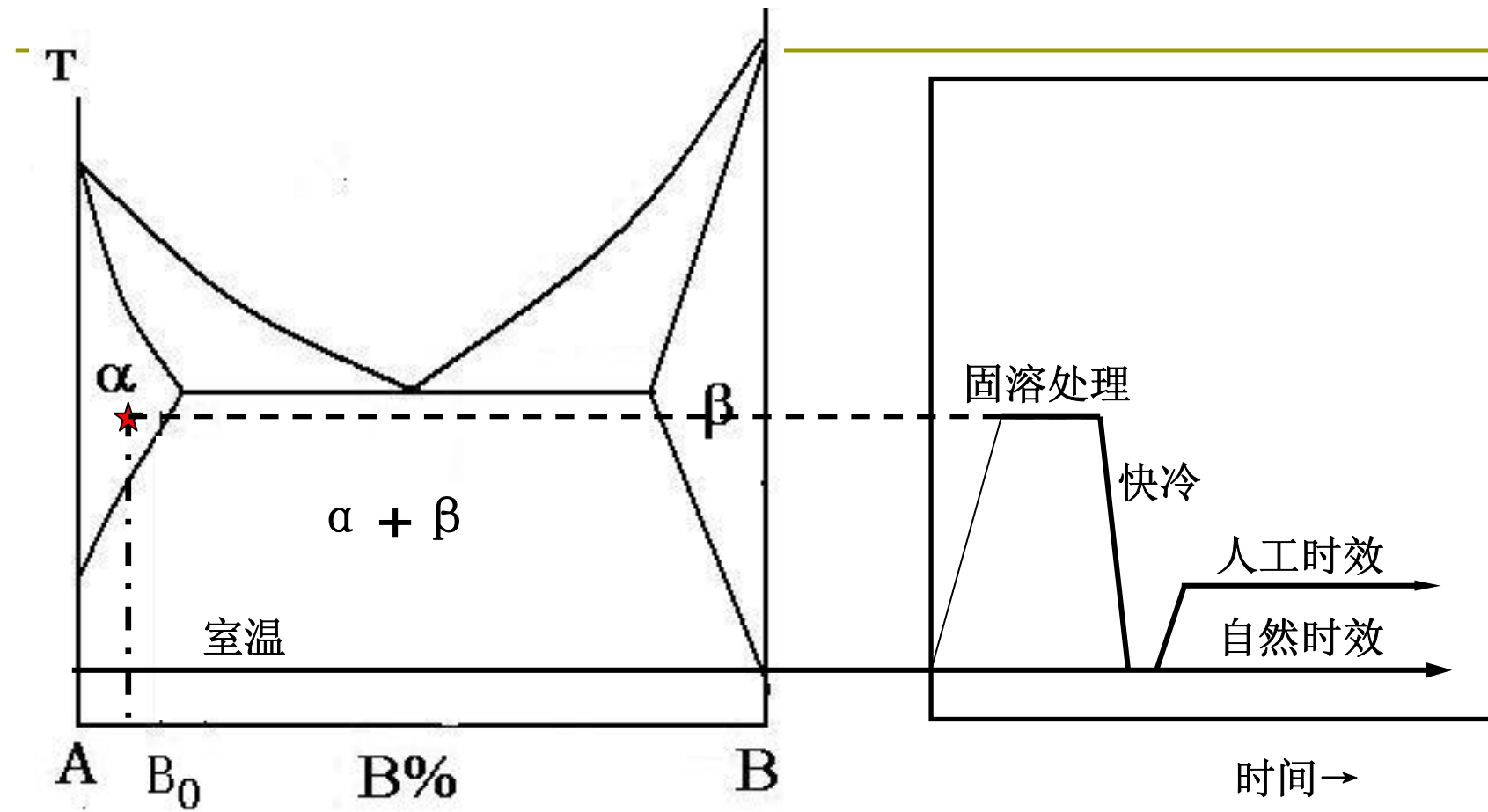
合金的脱溶沉淀与时效 (Aging)



- **时效：**指**淬火合金**在室温或较低温下放置一段时间后，硬度升高的现象.
- **条件：**组成合金的A、B两组元形成**有限固溶体**，且固溶度随着温度降低而减小，就出现时效硬化现象
- **时效的实质：**
过饱和固溶体的脱溶沉淀

时效工艺过程

- **固溶处理**：在固溶度曲线以上某一温度保持，让B充分溶入A中，迅速冷却使B来不及析出而形成过饱和固溶体。
- **时效**：经固溶处理后在室温放置或加热到溶解度曲线以下某一温度保温，使B组元从过饱和固溶体中析出的过程。
即：过饱和固溶体→饱和固溶体+析出相



- 强化机制：固溶强化
相变强化
时效强化（第二相强化/沉淀强化）
- 经过固溶处理的过饱和固溶体在室温或较高温度下等温保持时，将发生脱溶，使合金的强度和硬度显著提高，称为沉淀强（硬）化或时效强（硬）化。

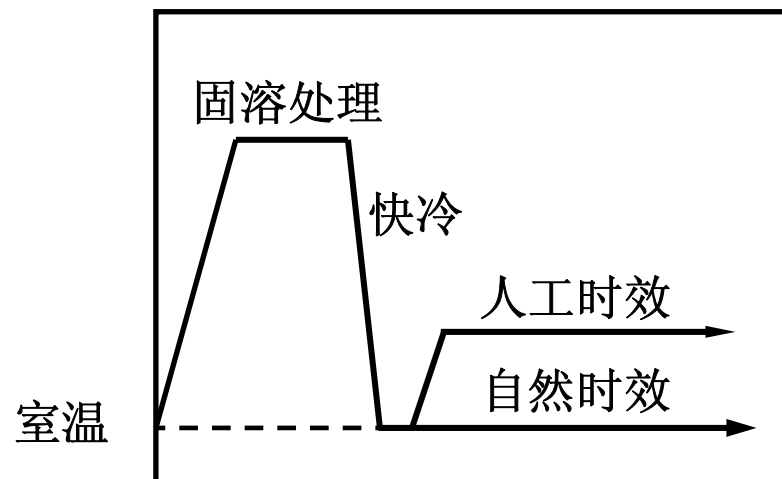
时效分类

时效硬化即是由脱溶沉淀引起的**沉淀硬化（弥散硬化）**。

时效分为：

自然时效—室温

人工时效—室温以上某一温度



第一节



合金的时效过程

9.1.1 合金时效过程的热力学

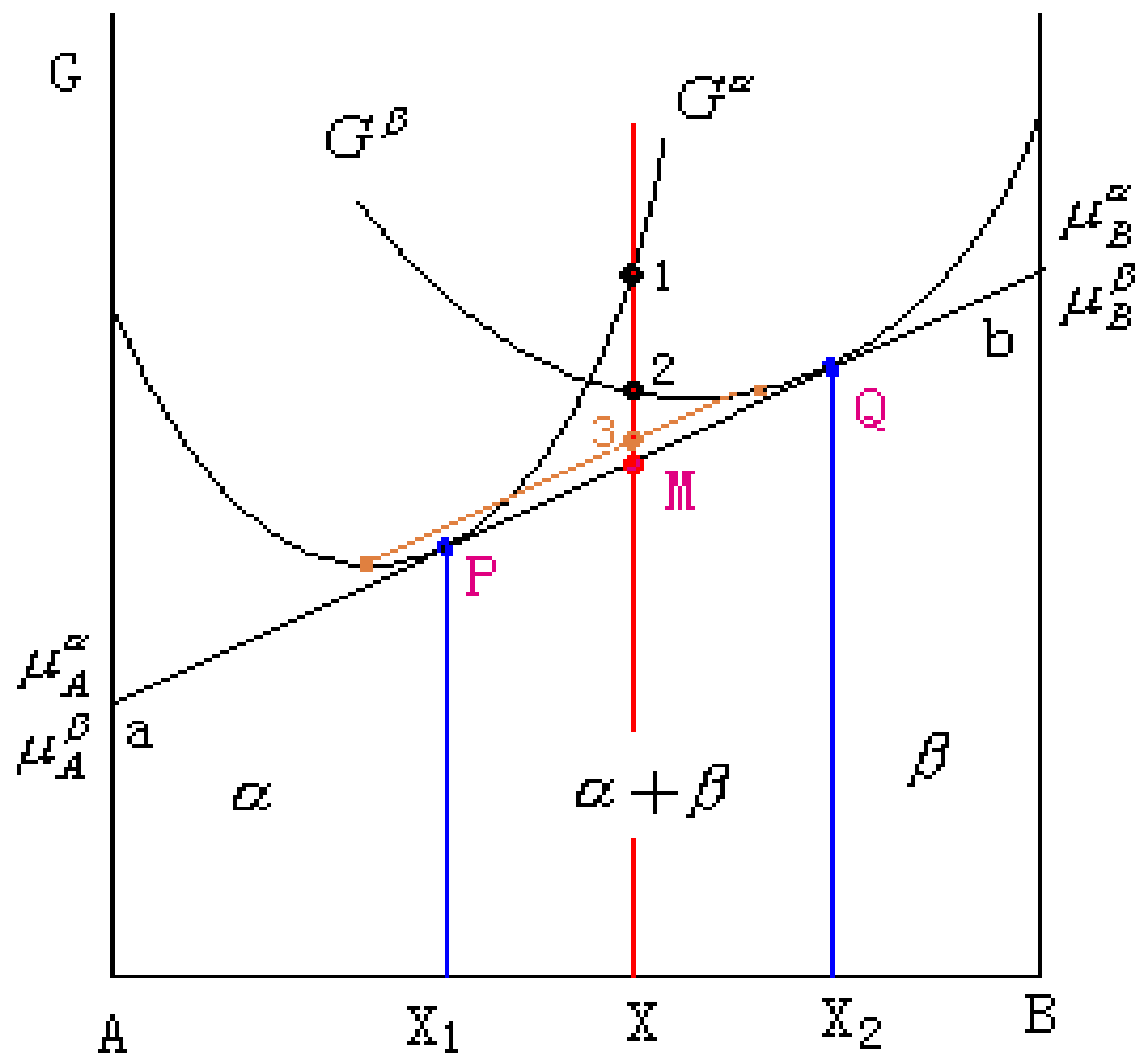
- 脱溶分解的能量变化符合一般的固态相变规律。也是通过形核、长大进行的。
- 脱溶的驱动力也是新/旧相的自由能差，阻力是形成脱溶相的界面能和应变能。

以Al- 4% Cu合金为例:

在固溶处理后时效, 结构变化过程:

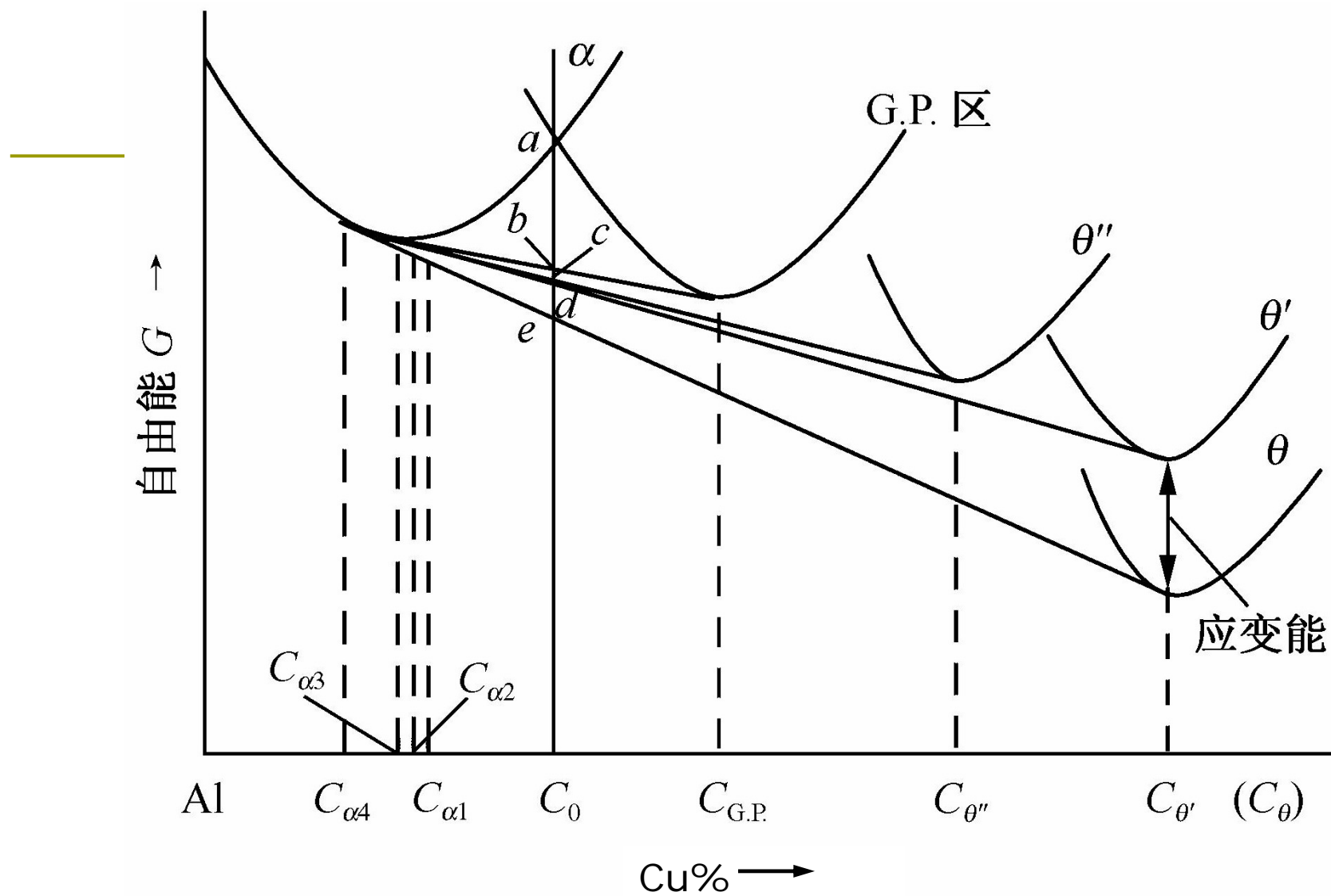
- 1) 最先形成的是铜原子的富集区(G.P区)
- 2) θ'' 相(G.PII区),
- 3) θ' 相,
- 4) θ 相, 即 CuAl_2

即: **G.P.区** \rightarrow **θ'' 相** \rightarrow **θ' 相** \rightarrow **θ 相**



杠杆定律

$$G^{\alpha+\beta} = G^{\alpha} n_{\alpha} / (n_{\alpha} + n_{\beta}) + G^{\beta} n_{\beta} / (n_{\alpha} + n_{\beta})$$



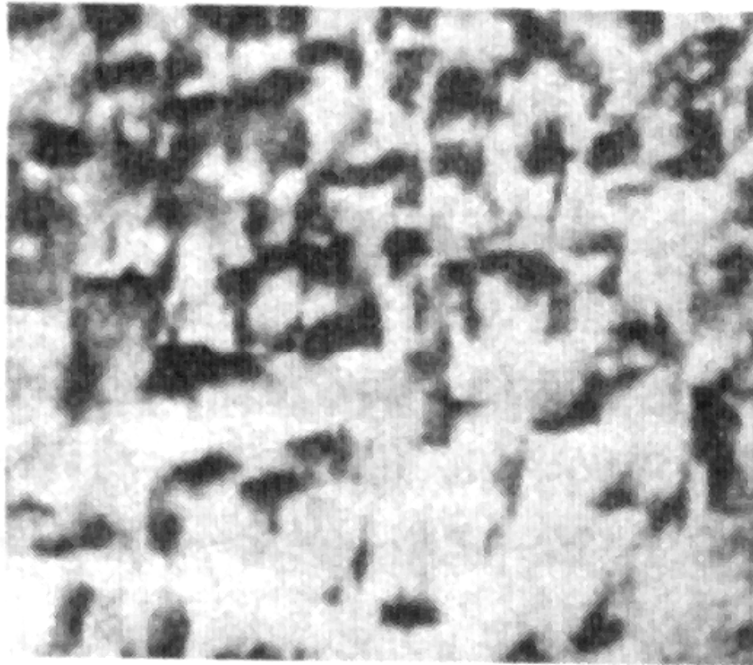
9.1.2 时效过程

以Al- 4% Cu合金为例：

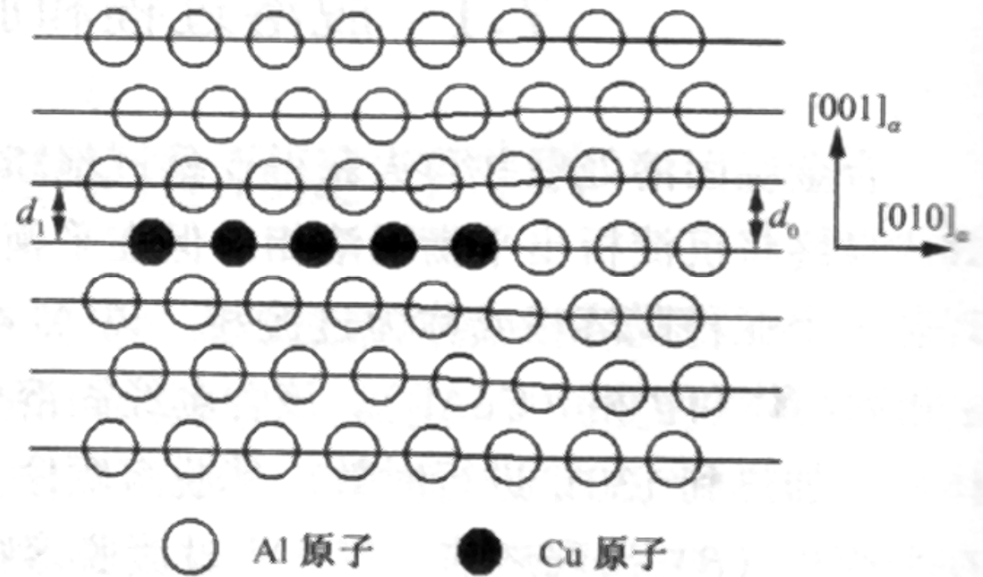
在固溶处理后时效，结构变化过程：

- 1) 最先形成的是铜原子的富集区(G.P区)
- 2) θ'' 相(G.PII区),
- 3) θ' 相,
- 4) θ 相, 即 CuAl_2
- G.P.区 \rightarrow θ'' 相 \rightarrow θ' 相 \rightarrow θ 相

1、G.P.区的形成及其结构



(a)



(b)

Al-Cu系合金中G.P.区显微组织及其结构模型

(a) G.P.区显微组织 (b) 结构模型

□ G.P.区是溶质原子（Cu）富集区。

形核：依靠浓度起伏均匀形核，形成速度很快

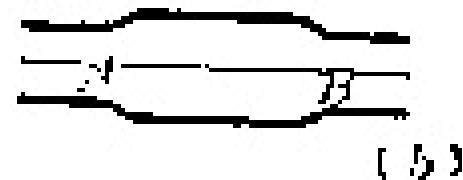
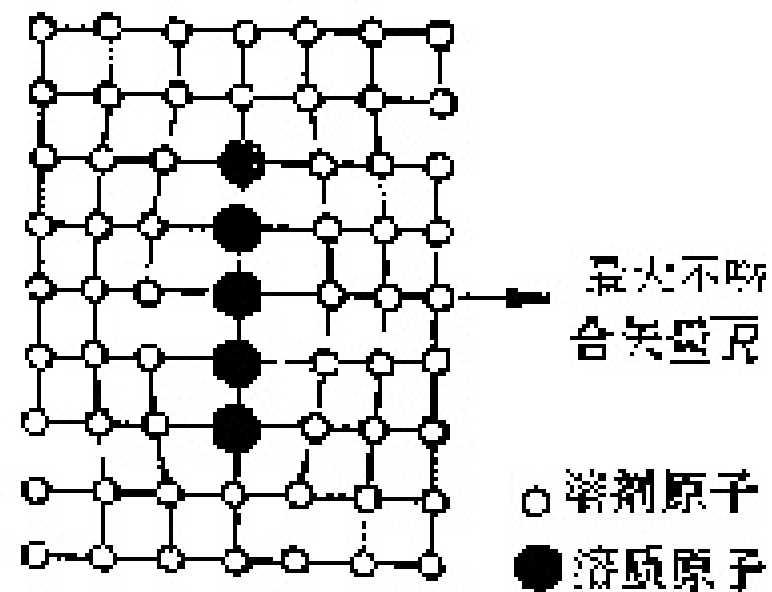
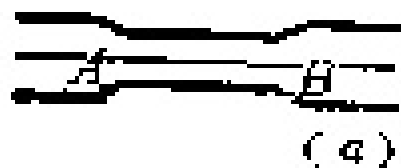
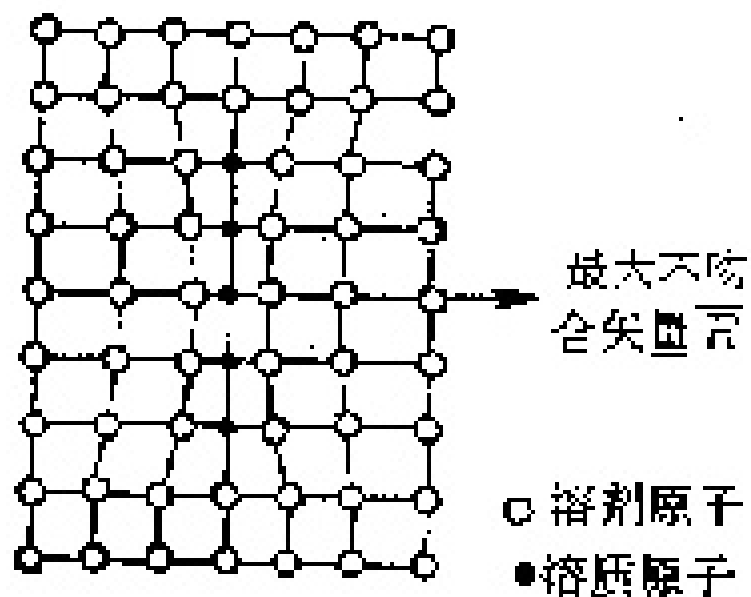
形态：为薄片状，含90%铜

与母相共格，平行于 $\{100\}_{\alpha}$ ，

分布：均匀分布在 α 基体上，形成弹性畸变能导致硬度升高。

形成温度：在室温或低温下，一般在 190°C 以下， 200°C 以上要瓦解，升高的硬度将下降。

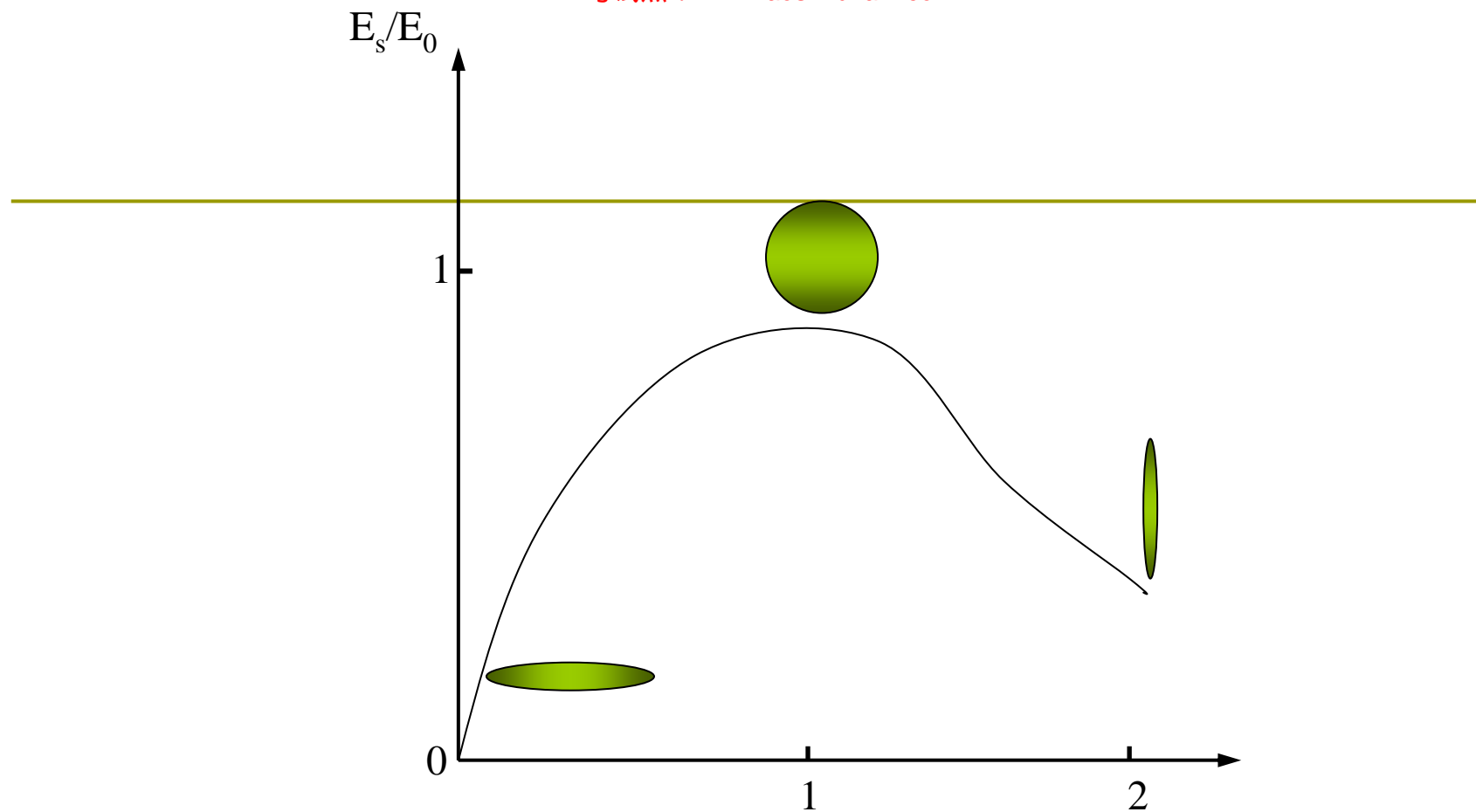
□ G.P.区的大小与合金成分、时效温度和时效时间有关。



原子尺寸因素大的合金系所形成的薄片G.P.区

(a) 溶质原子较小; (b) 溶质原子较大

- 由于G.P.区与母相保持共格，故其界面能较小，而弹性应变能较大。
- G.P.区的形状与溶质和溶剂的原子半径差有关，原子差别大时，G.P.区与基体的比容差别就大，因而引起的畸变能也大。
- 根据理论计算，当析出物体积一定时，其周围的弹性应变能按球状（等轴状）→ 针状 → 圆盘状（薄片状）的顺序依次减小，即球状脱溶相的界面能最小，圆盘状的应变能最小。



E_s 代表不同形状新相的单位质量应变能

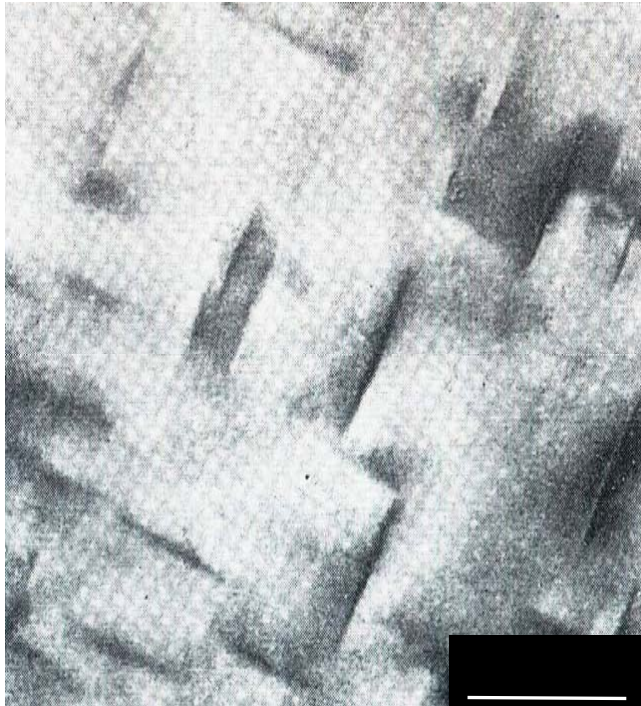
E_0 代表圆球状新相的单位质量应变能

-
- G.P.区的尺寸和密度与合金成分、时效温度和时效时间等因素有关。
 - 一般，温度低时，G.P.区的尺寸随温度升高而增大，密度会减小。

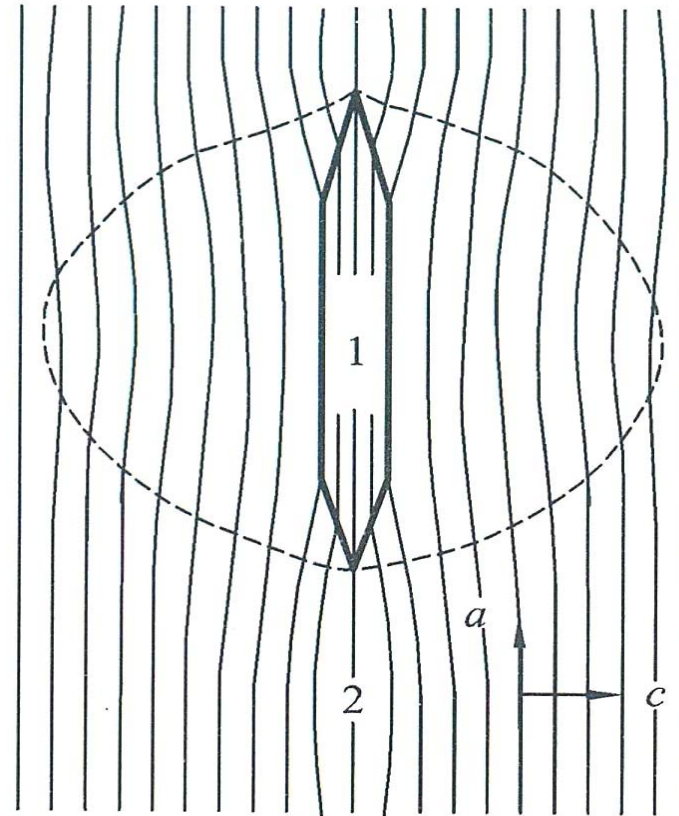
2、过渡相的形成及其结构

(1) θ'' 相的形成与结构

- 随时效时间的延长和时效温度的升高，已形成的G.P.区直径进一步扩大，原子发生有序化，形成较为稳定的 θ'' （G.P. II）
- **形成**：在G.P.区基础上演变（均匀形核）
- **形状**：薄片状，厚0.8-2 nm，直径15-40 nm
- **惯习面**： $\{100\}_\alpha$ ，与母相完全共格
- **结构**：正方结构， $a=b=0.404$ (与母相相同)， $c=0.788$ nm
- **性能**：为了保持与母相共格，产生更大弹性畸变区，使硬度升高（合金达到最大强化的阶段）。



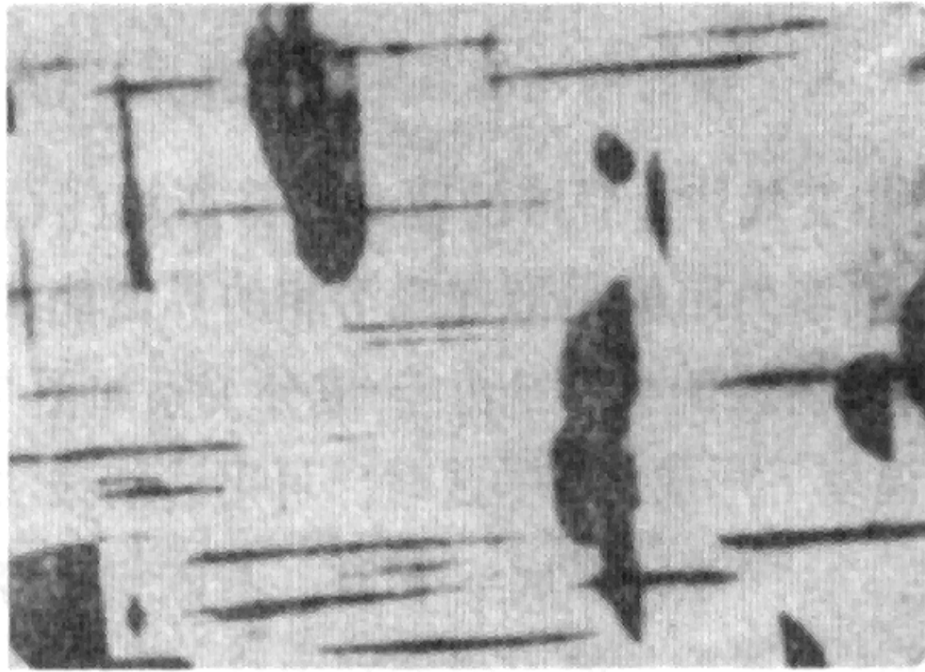
θ'' 相的TEM图像



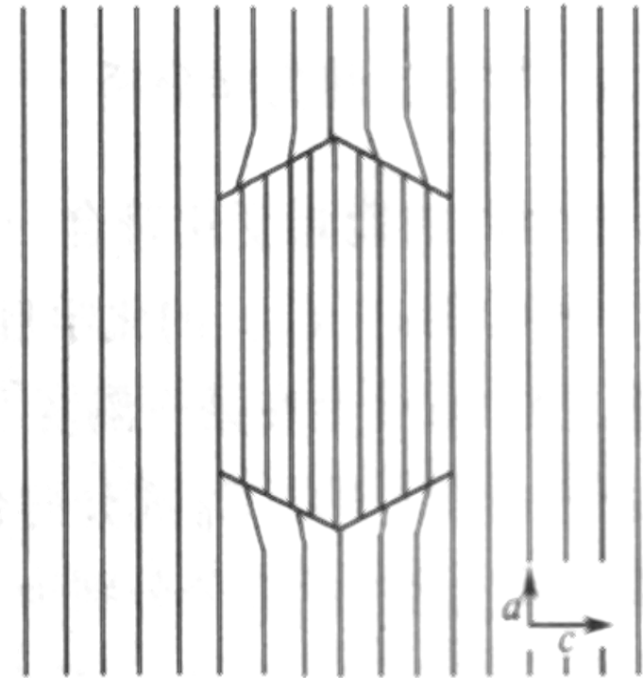
θ'' 相周围的弹性畸变区
(1— θ'' 相, 2— α 相)

(2) θ' 形成

- 时效温度进一步提高形成 θ' 。
- **形核**：不均匀形核（在位错及胞壁处）
- **形态**：薄片状（可用光学显微镜观察到）
- **惯习面**： $(001)_{\alpha}$
- **位向关系**： $\{100\}_{\theta} // \{100\}_{\alpha}$, $[100]_{\theta} // [010]_{\alpha}$,
在 (001) 面上与 α 保持**共格或半共格**
- **结构**：正方点阵 $a=b=0.404$, $c=0.58\text{nm}$
- **成分**：与 CuAl_2 相当。



(a)



(b)

Al-Cu合金的 θ' 相以及与基体的部分共格关系示意图

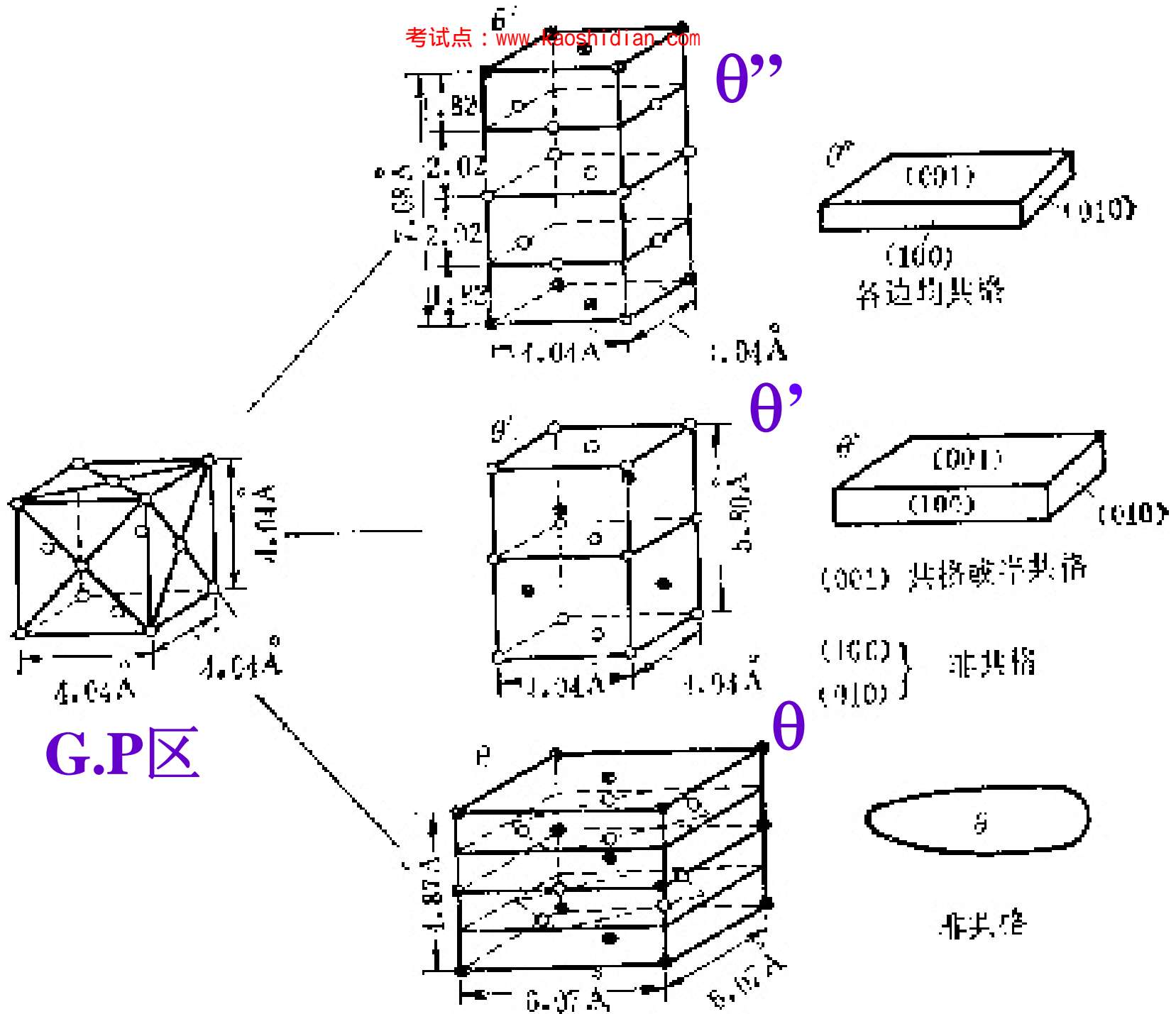
(a) θ' 相 (b) 与基体的部分共格关系

对位错运动的阻碍作用减小，合金的硬度开始降低

(3) θ 相形成

- 当 θ' 长大到一定程度，**共格破坏**， θ' 与 α 完全脱离而成为稳定的 θ 相(平衡相)。
- 结构：正方点阵， $a=0.607$ ， $c=0.487\text{nm}$ ，
- 成分： CuAl_2 ，
- 形成 CuAl_2 后性能下降(发生了过时效)

随着时效温度的提高何时间的延长， θ 相质点聚集长大，合金的强度、硬度进一步降低



	α	GPI	θ'' (GPII)	θ'	θ
晶格类型	面心立方	面心立方	正方	正方	正方
晶格常数nm	$a=b=c=0.404$	$a=b=c=0.404$	$a=b=0.404$ $c=0.788$	$a=b=0.404$ $c=0.58$	$a=b=0.607$ $c=0.487$
共格关系	(001) 与 α 完全共格	(001) 与 α 完全共格	(001) 与 α 完全共格，Z方向靠正应变保持共格	(001) 与 α 完全共格，Z方向靠正应变保持共格	共格破坏

9.2 合金时效动力学及其影响因素

-----自学

9.3 时效后的微观组织

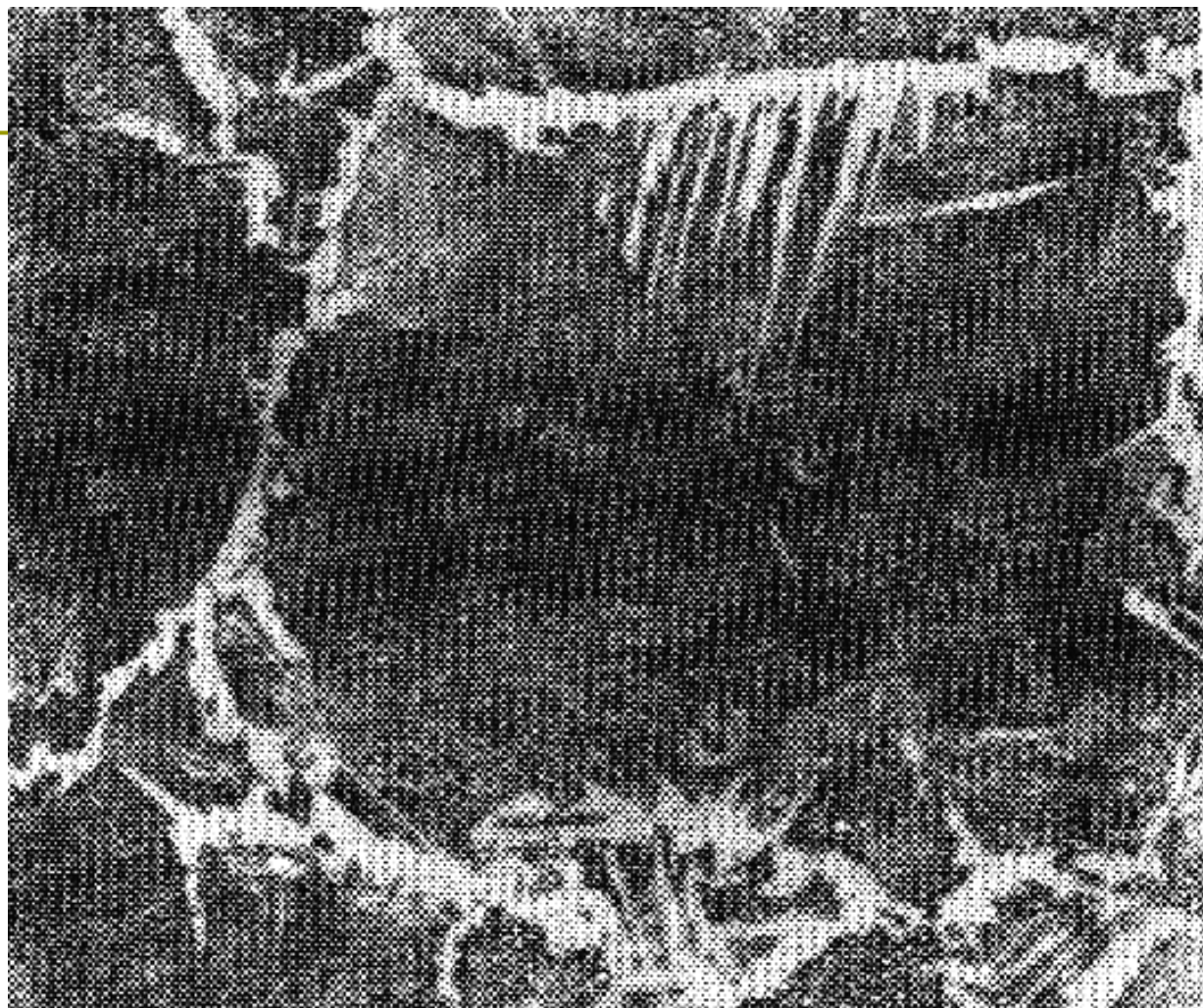
时效过程是过饱和固溶体的分解过程，时效过程往往具有多阶段性，各阶段脱溶相结构有一定的区别，因此会反映在微观组织不同。过饱和固溶体的分解是依靠原子的扩散过程，所以分解程度、脱溶相的类型、脱溶相的弥散度、形状与合金的成分及时效工艺有关，脱溶沉淀后的性能又与脱溶析出相的种类、形状、大小、数量和分布等有关。

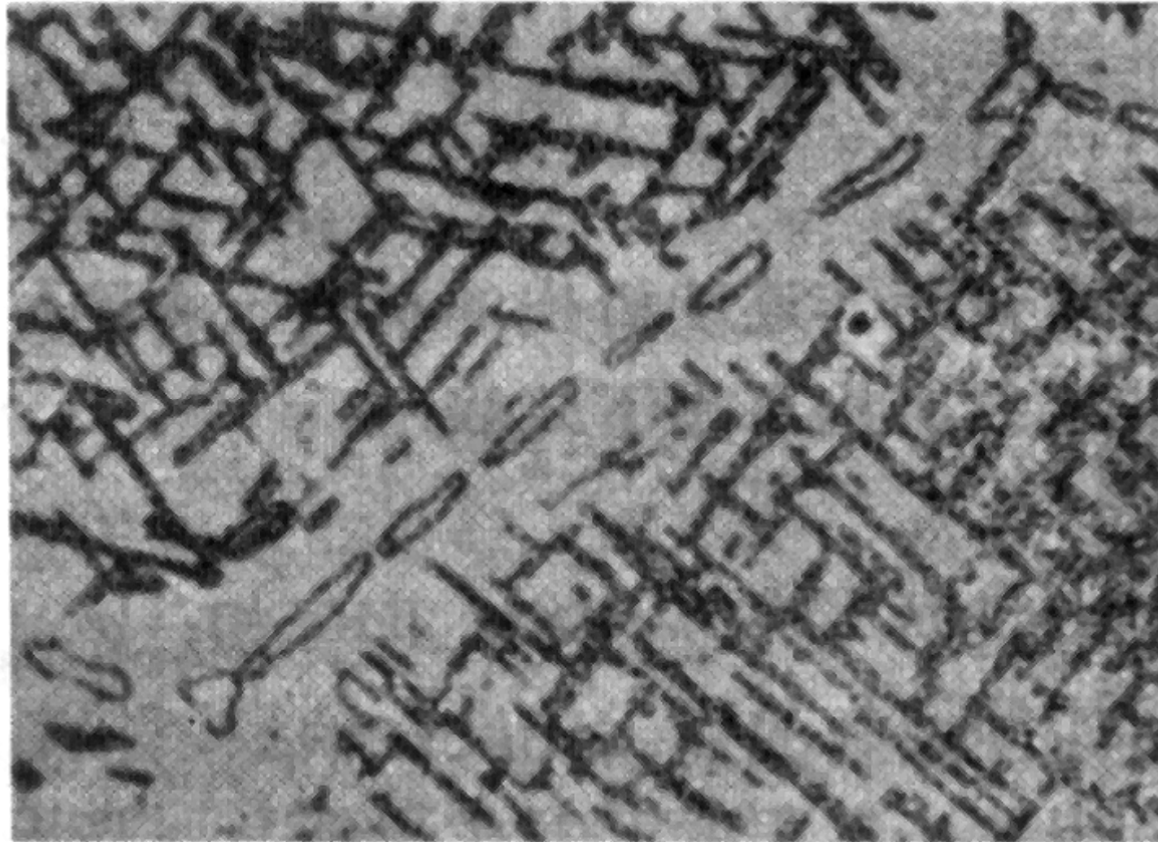
1、脱溶沉淀类型

- (1) 按照脱溶相的分布来分：普遍脱溶和局部脱溶
- (2) 按脱溶产物与母相的界面关系来分：共格脱溶和非共格脱溶
- (3) 按照脱溶方式和显微组织特征分：局部脱溶、连续脱溶、非连续脱溶

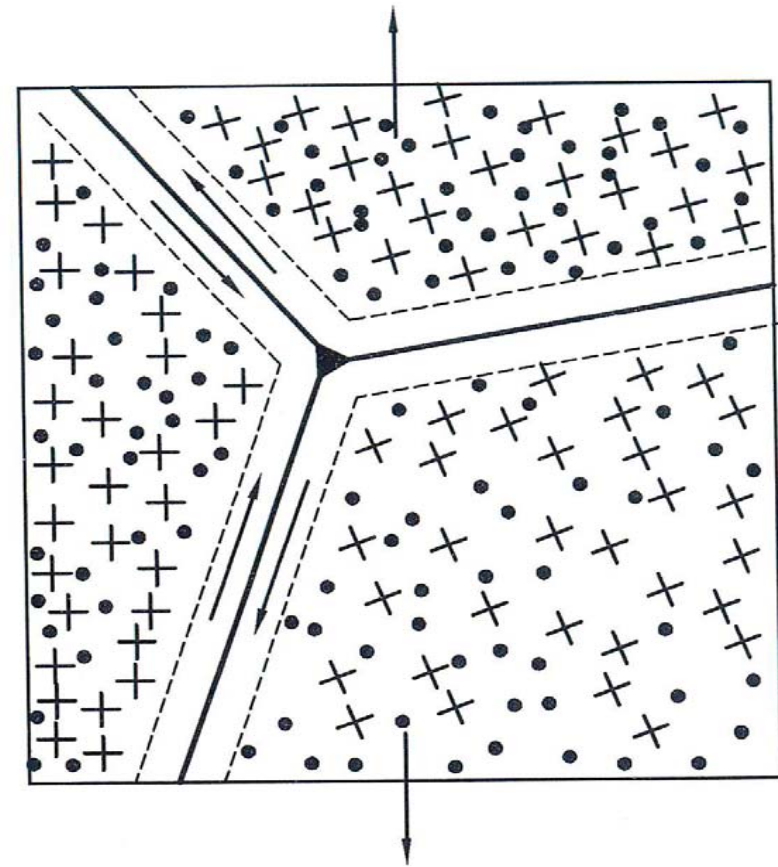
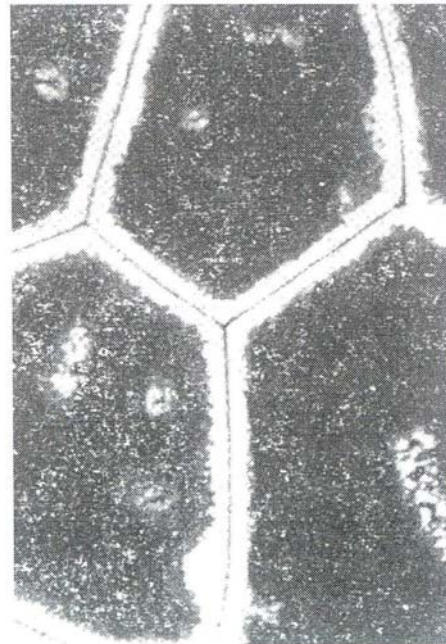
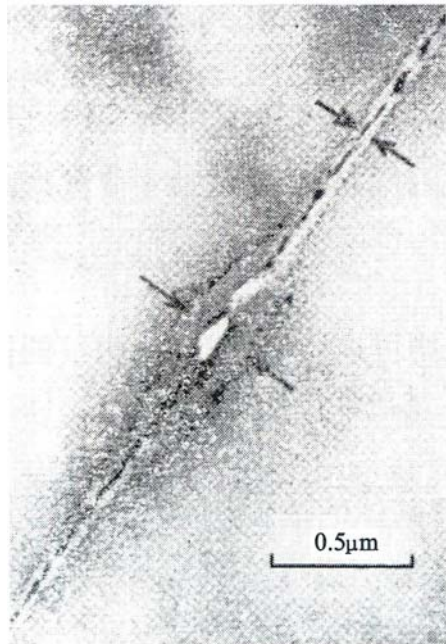
2、局部脱溶（晶界沉淀）

- **特征**：由不均匀形核引起、在晶界、亚晶界、孪晶界、滑移线等缺陷处形核
- **分布**：析出相沿滑移线和位错线析出时呈直线排列，与魏氏组织相近(但不是W)





Al-20%Ag合金的晶界析出及无析出区



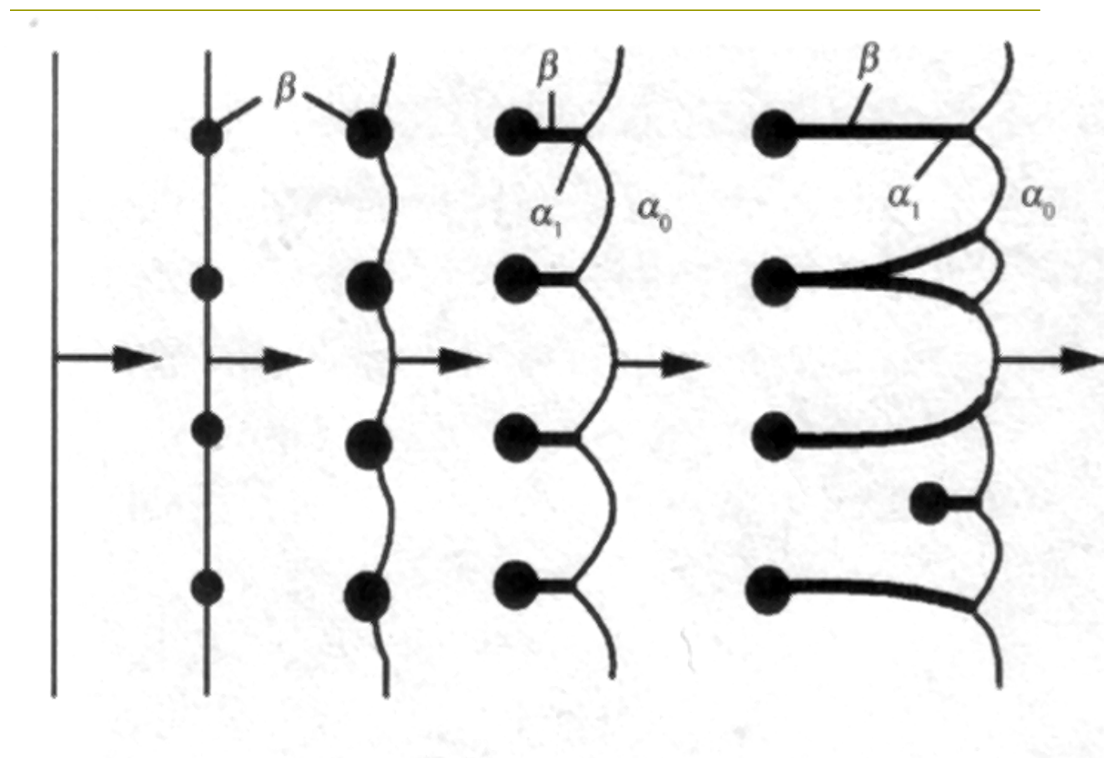
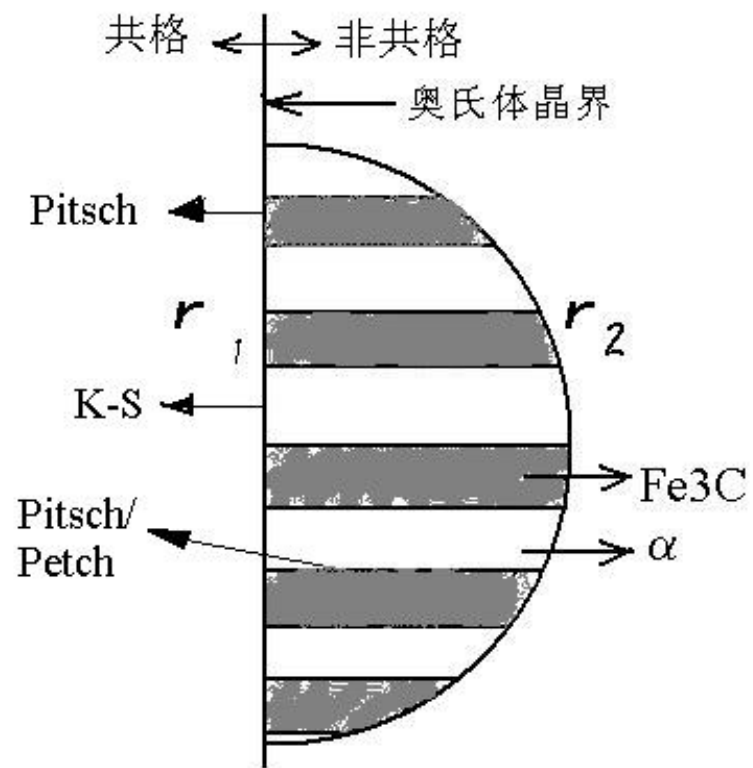
在应力作用下沿晶界无析出区开始破断的模型

(2) 连续脱溶(晶内沉淀)

- **特征**：新相析出时是均匀形核
- **分布**：均匀分布在基体中（与晶界、位错无关）。
- **共格关系**：析出相与母相共格，界面能较低
- **析出相形态**：片状或针状，沿一定惯习面析出，形成W。
- 随析出进行，共格关系破坏，析出相球化，W组织特征消失。

(3) 非连续脱溶(珠光体型沉淀)

- **形核**：沿晶界不均匀形核，逐步向晶内扩散
- 晶核与一侧母相保持位向关系，为共格界面，而与另一侧无位向关系，为非共格界面。
- 析出相呈片状长入无位向关系的母相，在片状析出两侧出现溶质贫化区，析出相向前长成薄片状，并与相邻的贫化区组成类似于P的组织。(内部为层片状，外形呈层瘤状)，并且内部发生再结晶。



不连续脱溶的机理示意图

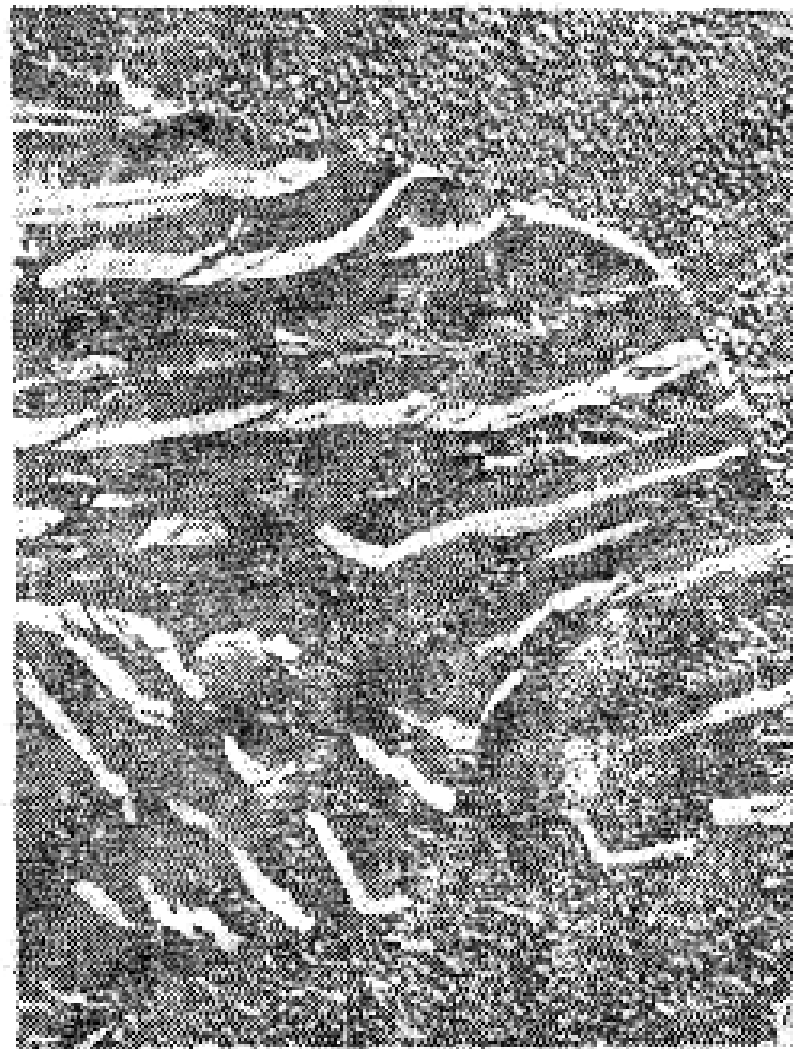
9.3.2 脱溶过程中显微组织的变化

(1) 局部脱溶加连续脱溶

- 首先在晶界，滑移面等能量高处形核—局部脱溶；
- 随后，沿晶界析出的相已长大，在晶界两侧显示出无析出区；
- 连续脱溶析出的相呈W组织特征；
- 析出相粗化、球化，W组织特征消失，局部脱溶及连续脱溶析出相已难以区别。

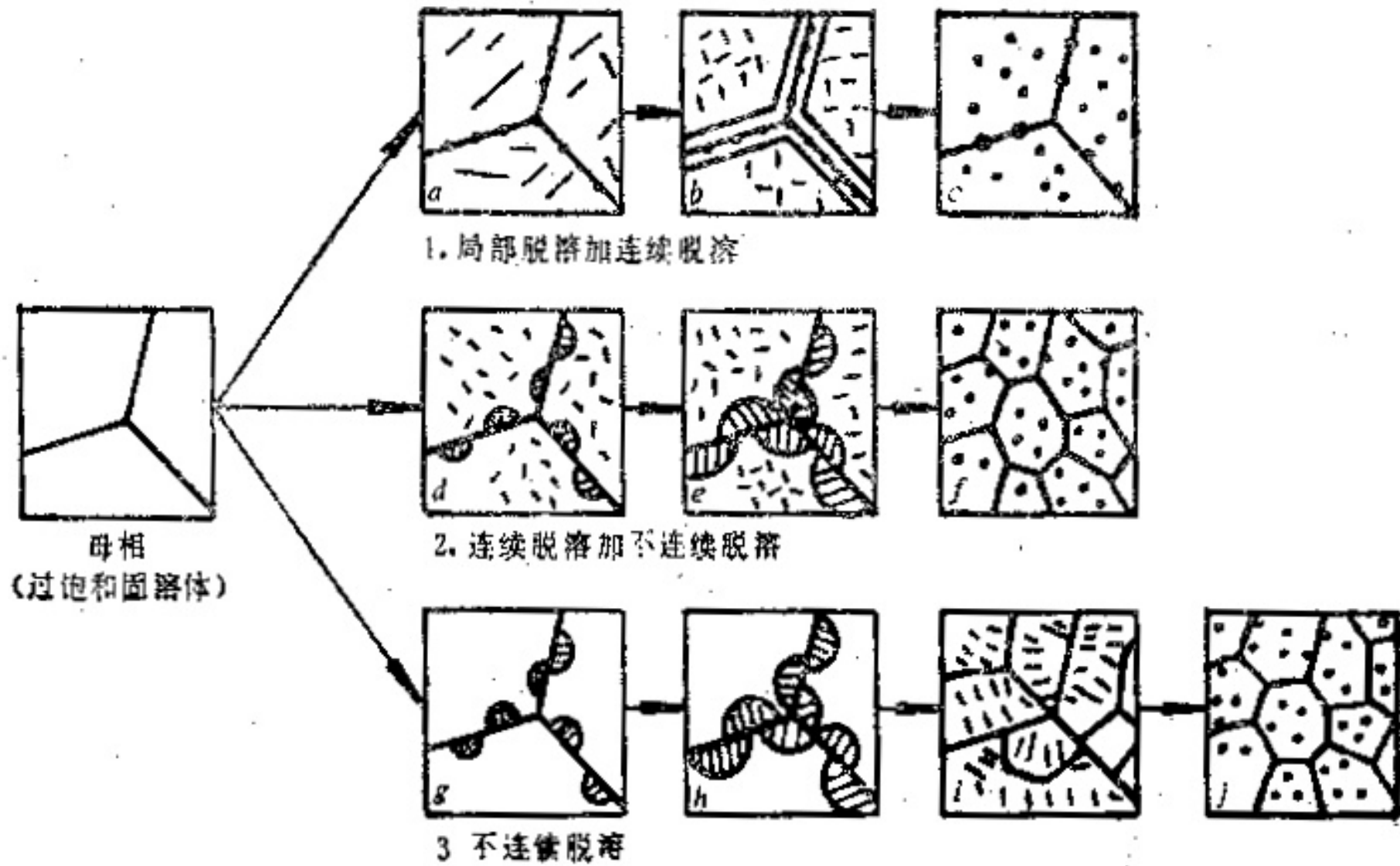
(2) 连续脱溶加非连续脱溶

- 晶内发生连续脱溶，晶界发生不连续脱溶，形成层瘤状组织
- 层瘤状组织不断扩大到整体，同时析出相也长大并发生球化。
- 母相发生再结晶



(3) 非连续脱溶

- 核在晶界形成后长成层瘤状组织，不断增大，扩大到整体，同时析出相长大并球化。



(4) 无析出区 →

- 脱溶沉淀时在母相晶粒边界常存在无析出区，既不形成G.P区，也不析出亚稳相及稳定相，一般认为，无析出区将使性能变坏。
- 原因：该区域内空位密度低，使溶质原子扩散困难，故G.P区、亚稳中间相难以析出。（空位浓度低是由于淬火冷却时靠近晶界的空位扩散到晶界消失所致）。

解决办法

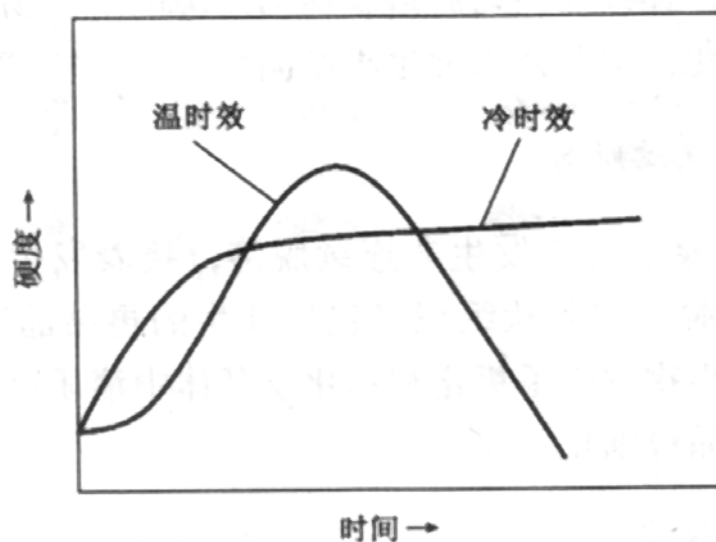
- 时效前进行变形来提高空位
- 提高淬火时冷却速度，以防止空位向晶界扩散。

9.4 合金时效过程中性能的变化

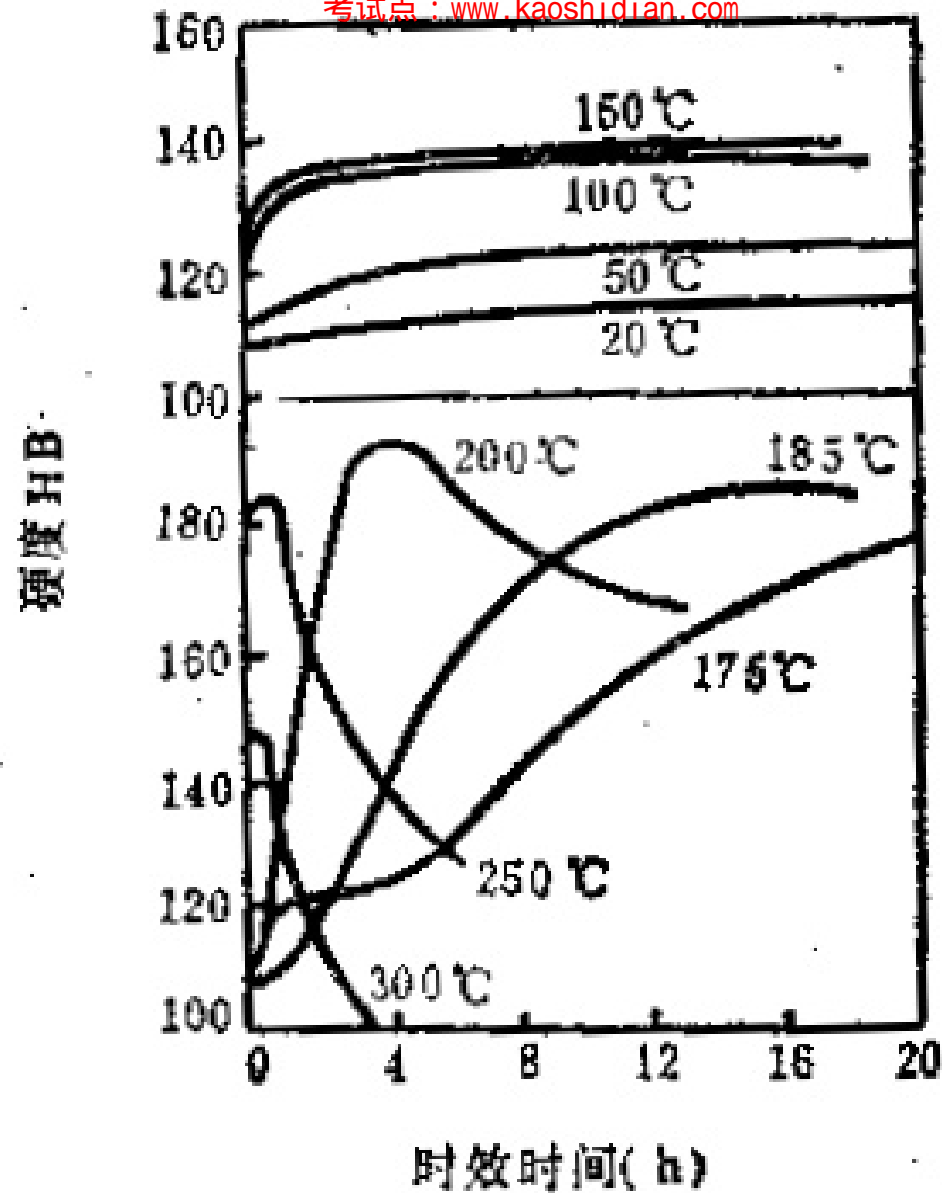
固溶处理所得的过饱和固溶体在时效过程中，组织和结构发生变化，其力学性能、物理性能和化学性能均随组织结构的变化而变化。对结构件用的合金而言，最主要的是硬度和强度，因此这里主要讨论硬度和强度在时效过程中的变化。

9.4.1时效硬化曲线及影响时效硬化的因素

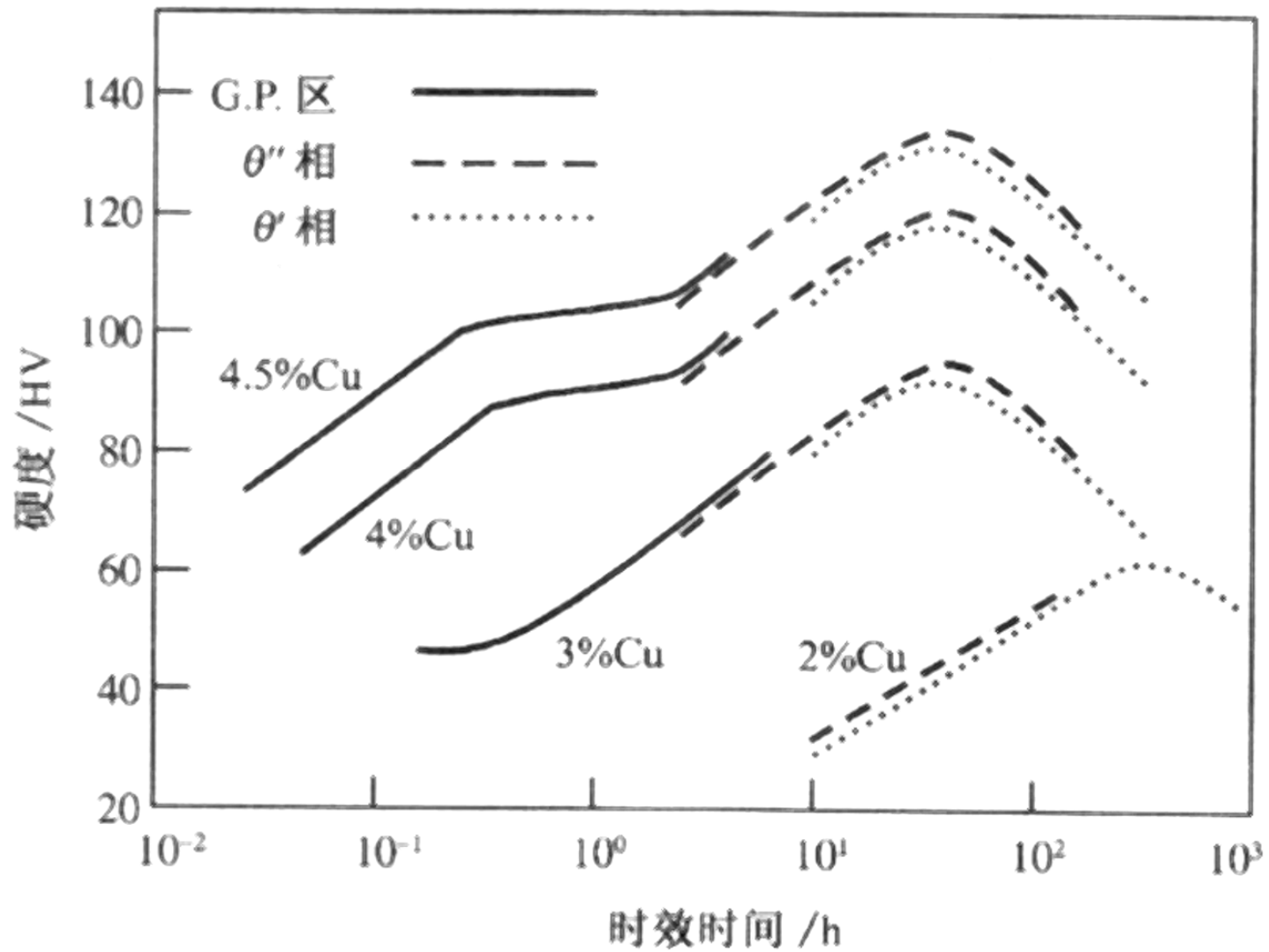
- 150°C以下时效，硬度随时效时间的延长迅速上升后保持不变—**冷时效**
- 150°C以上，随着时间延长，硬度增加，达到极大值后，硬度下降—**温时效**
- 超过极大值后硬度下降称为**过时效**



冷时效和温时效过程硬度变化示意图



Al-38%Ag合金在不同温度时效时硬度的变化

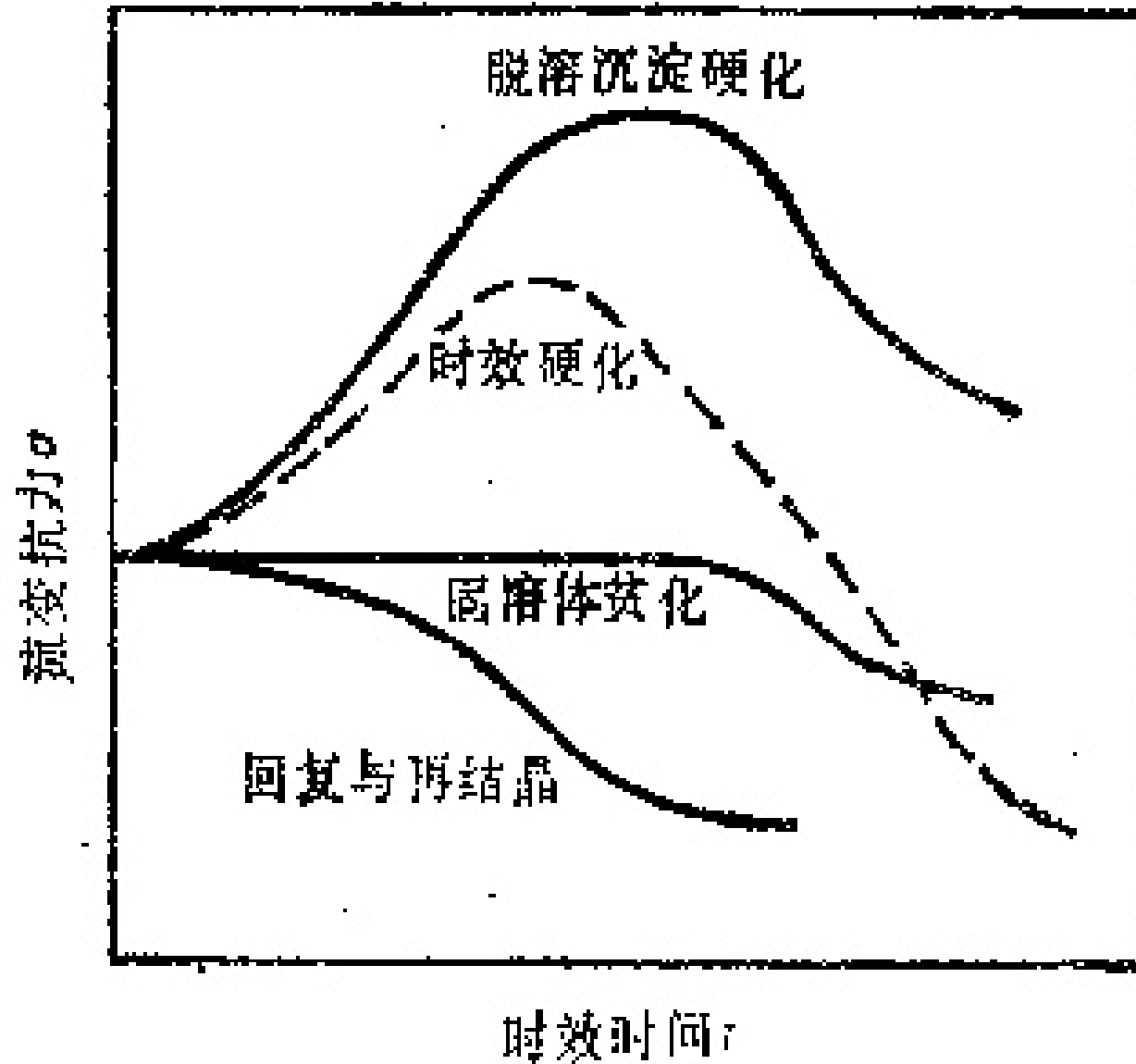


Al-Cu合金在130°C时效时的硬度和析出相的关系

1、硬度变化原因

- 新相析出→硬度 ↑
 - 固溶体贫化（溶质原子脱溶）
 - 基体回复与再结晶
- } 硬度 ↓

不同阶段取决于哪个因素起主要作用，从而表现为硬度的升高或下降。



各种因素对硬度的影响

2、影响时效硬化的因素

(1) 固溶处理工艺的影响

在保证合金不发生过热、过烧及晶粒长大的前提下，固溶处理温度尽可能提高，保温时间长些，有利于获得最大过饱和度的均匀固溶体。

(2) 时效温度和时效时间的影响

时效温度高，脱溶沉淀过程加快，合金达最高强度所需时间缩短，但过高时最高强度值会降低，强化效果不佳；若温度过低，如当**Al-Cu**合金时效温度低于室温时，原子扩散困难，时效过程极慢，效率低。

(3) 时效方法的影响

时效一般分为单级时效或分级时效。

(4) 合金化学成分的影响

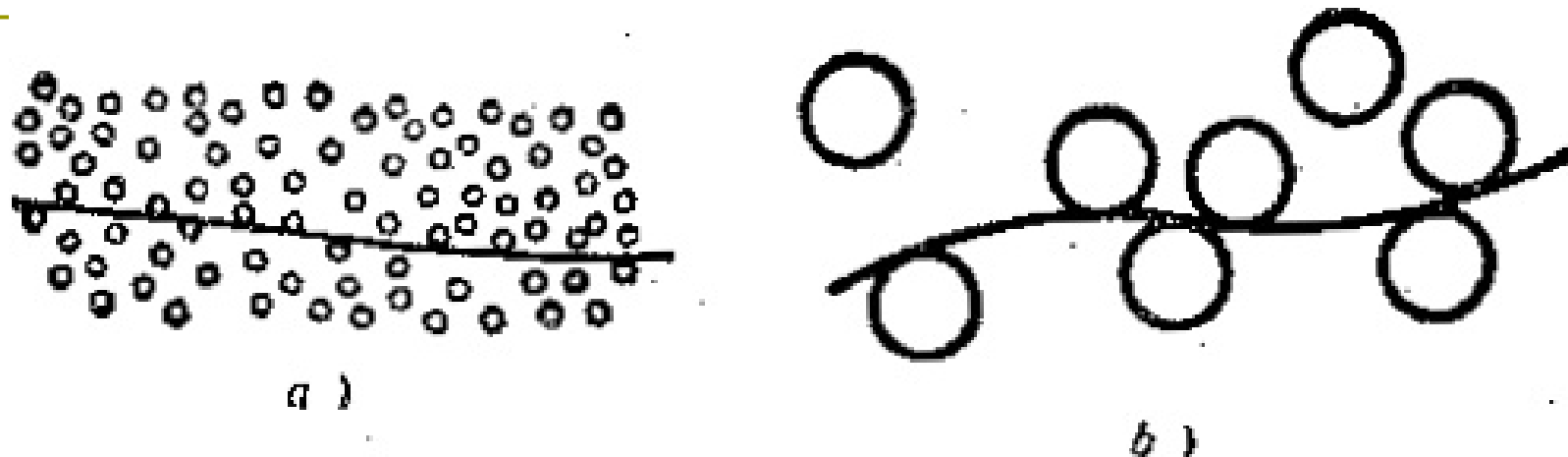
一种合金能否通过时效强化，首先取决于组成合金的元素能否溶解于固溶体以及固溶度稳定变化的程度。

9.4.2 时效硬化机制

- 时效硬化的本质是位错与析出相之间的交互作用，使位错运动受阻，使强度硬度提高。
- 按位错通过析出相的方式，硬化机制可分三类：
 - （1）内应变强化
 - （2）切过颗粒强化
 - （3）绕过颗粒强化

(1) 内应变强化

- 由于析出相点阵结构及点阵常数不同于母相，故析出相周围将产生不均匀畸变区，即形成不均匀应力场。



位错线在应力场中的分布

- a) 位错线在高度弥散应力场中直线通过
- b) 在间距较大的应力场中弯曲通过

固溶态与时效态强度对比

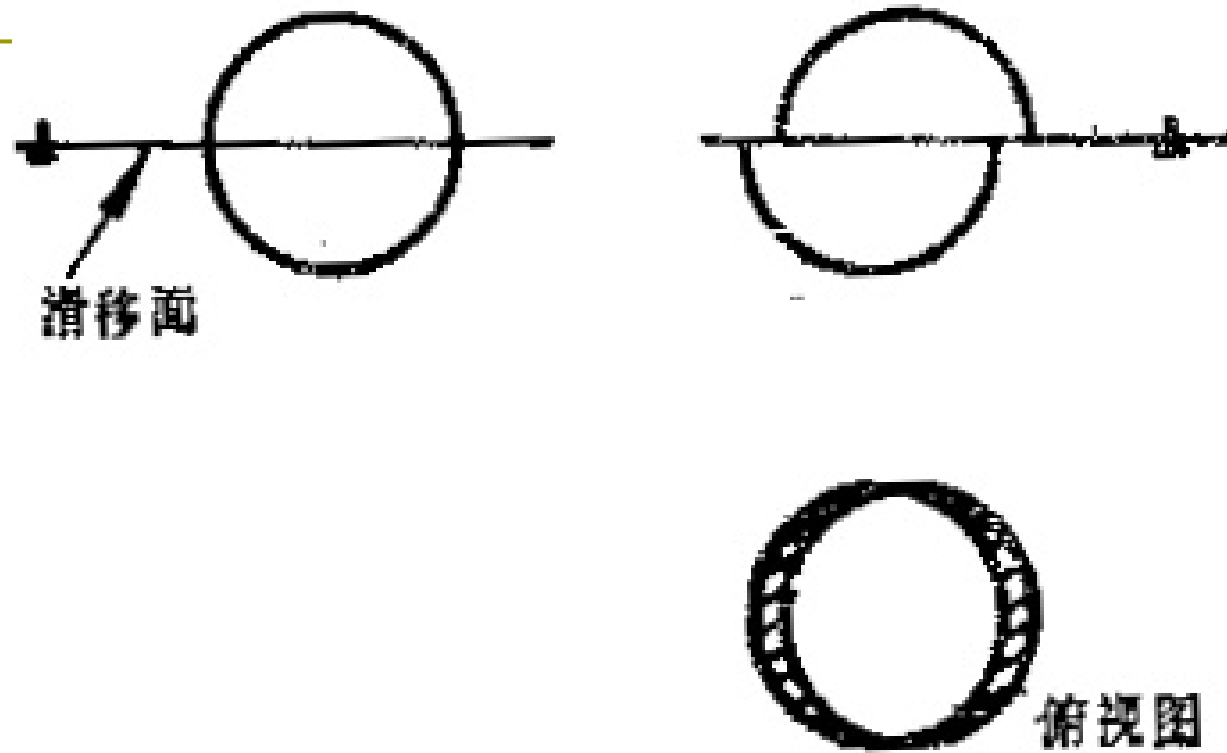
□ 固溶态强度低于时效态强度的原因

	固溶态	时效态
析出相原子间距	小	远大于固溶态
位错运动方式	位错不能绕过溶质	原子可绕过析出相颗粒
位错形态	基本保持平直，部分位于能谷 部分位于能峰	成为弯曲位错 各处均处于能谷
位错运动能量变化	阻力和推力相当	阻力
结论	形成的应力场不能阻止位错运动，强度较低	使位错运动受阻，强度硬度↑

(2) 切过颗粒强化

一位错切过析出相而强行通过

- 条件：析出相不太硬，并位于滑移面时
- 需克服的阻力：克服析出相造成的应力场；表面能的增加；改变了析出相内部两种原子之间的邻近关系



位错线切过析出相

(3) 绕过颗粒强化（Orowan机制）

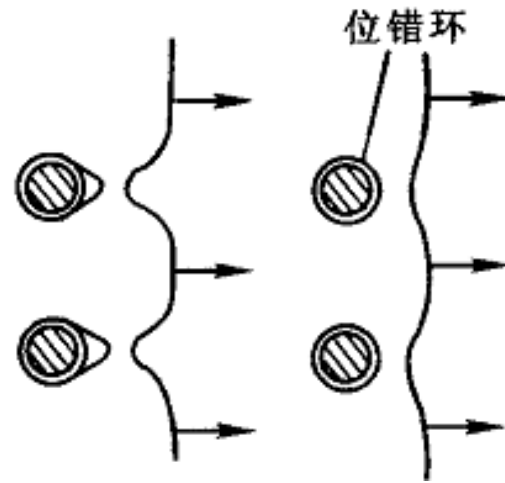
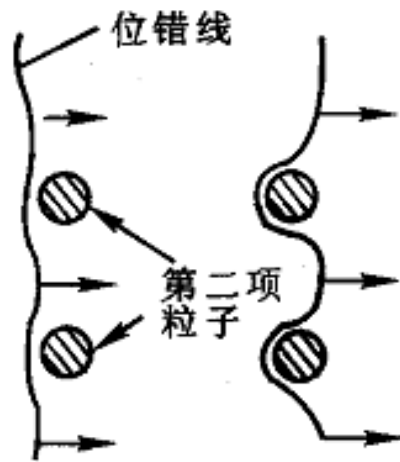
- 条件：析出相间距足够大，且非常硬
- 作用形式：外力作用下，位错线将在两颗粒间凸出，绕过颗粒继续向前扩展。在析出相周围留下位错圈。

$$\tau = 2Gb/l$$

τ —位错线前移切应力， G —切变模量，

b —柏氏矢量， l —颗粒间距

由上式可见，颗粒间距 \uparrow ，硬度强度 \downarrow ，导致过时效



位错线绕过析出相示意图

位错绕过某合金中第二相的TEM照片

★ 时效过程硬度变化原因

- 时效初期：G.P.区与母相共格，由内应变强化+切过强化，硬度↑，当G.P.所占体积份数达平衡时，硬度不变
- 中期： θ'' 与母相共格，内应变强化+切过强化，硬度↑
- 后期： θ'' 的体积份数变为恒定时，粗化使粒子半径增大，位错线能够绕过，硬度↓

9.4.3 回归现象

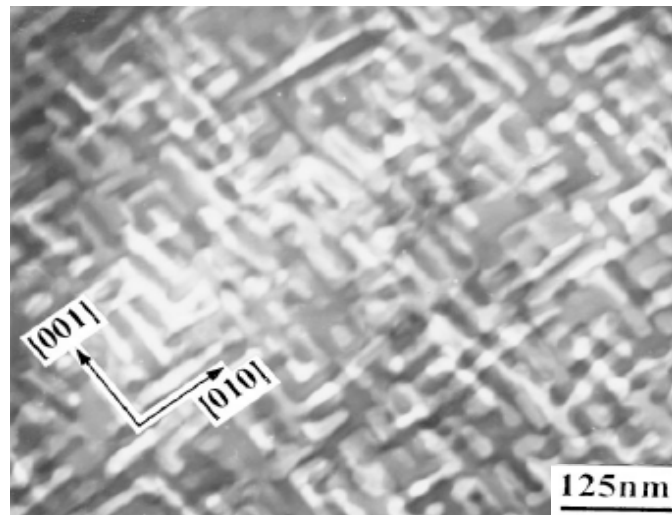
定义：

若将经过时效处理的合金放在低于固溶处理温度以下比较高的某一温度下短时间加热（几分之一秒至若干秒），并迅速冷却，那么时效硬化现象会立即消除，硬度基本上恢复到固溶处理状态，而塑性的指标（伸长率与截面收缩率）则上升，这种现象称为**回归**。

9.5 合金的调幅分解

定义:

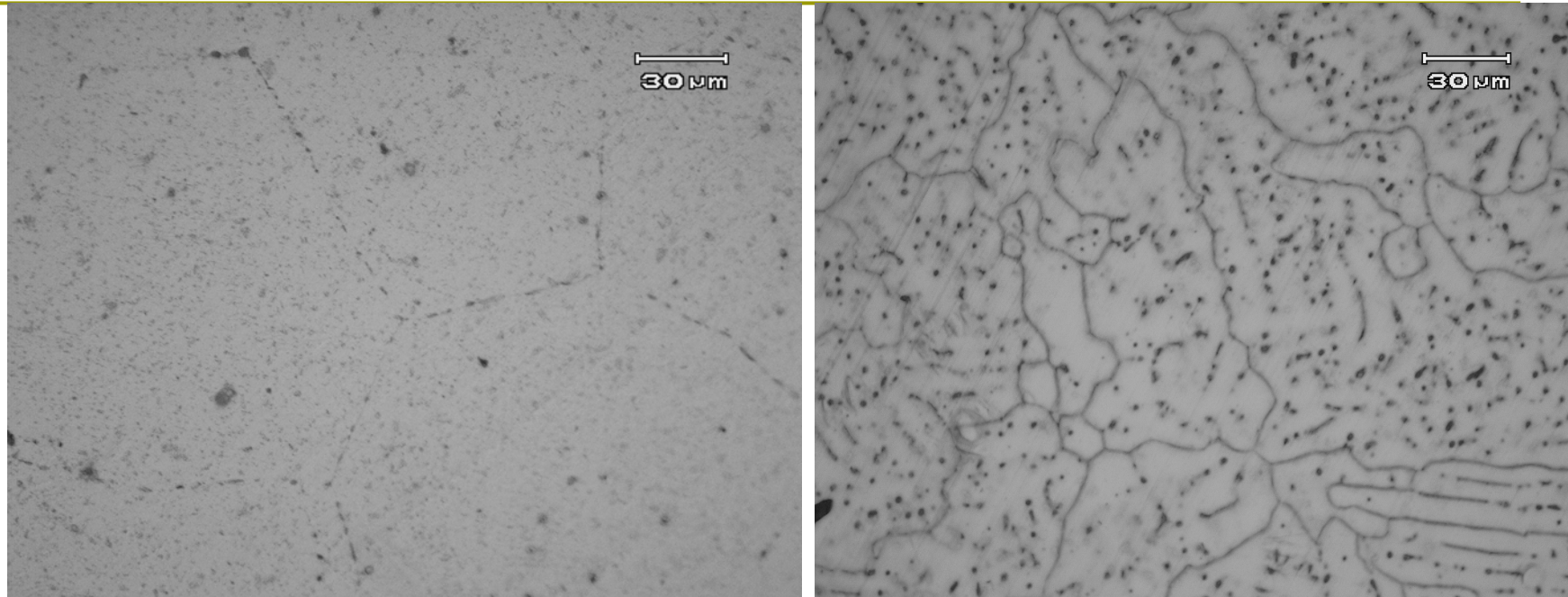
某些合金在高温下具有均匀的单向固溶体结构, 冷却到某一温度范围时可分解成为与原固溶体结构相同但成分不同的两个微区, 这种转变叫做调幅分解。



Cu-Ni-Fe合金600℃时效
50小时后的透射电镜照片

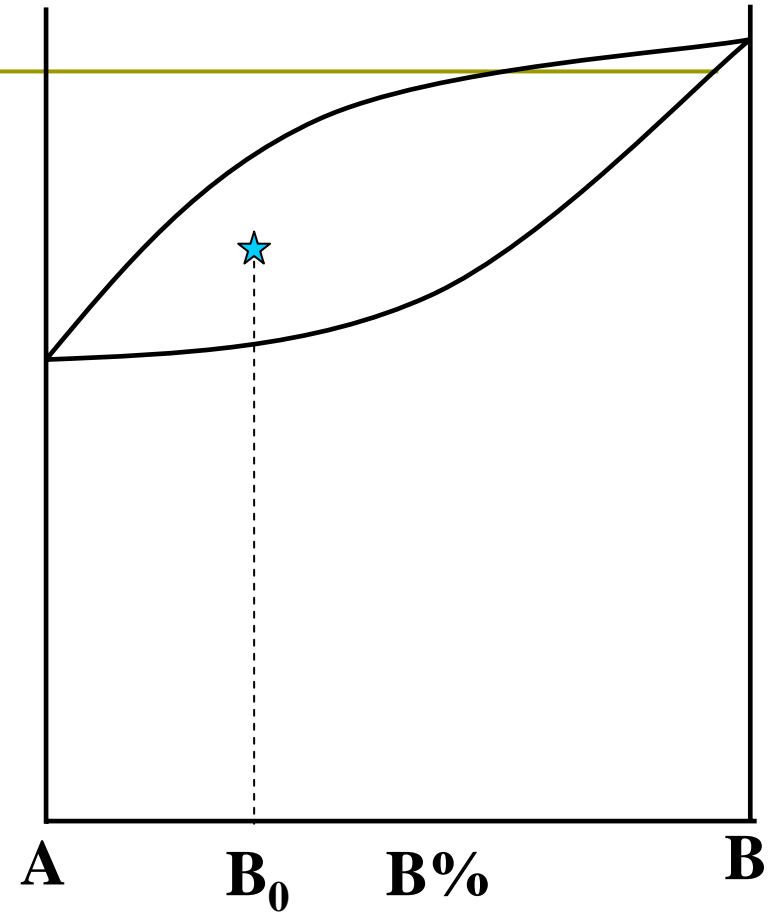
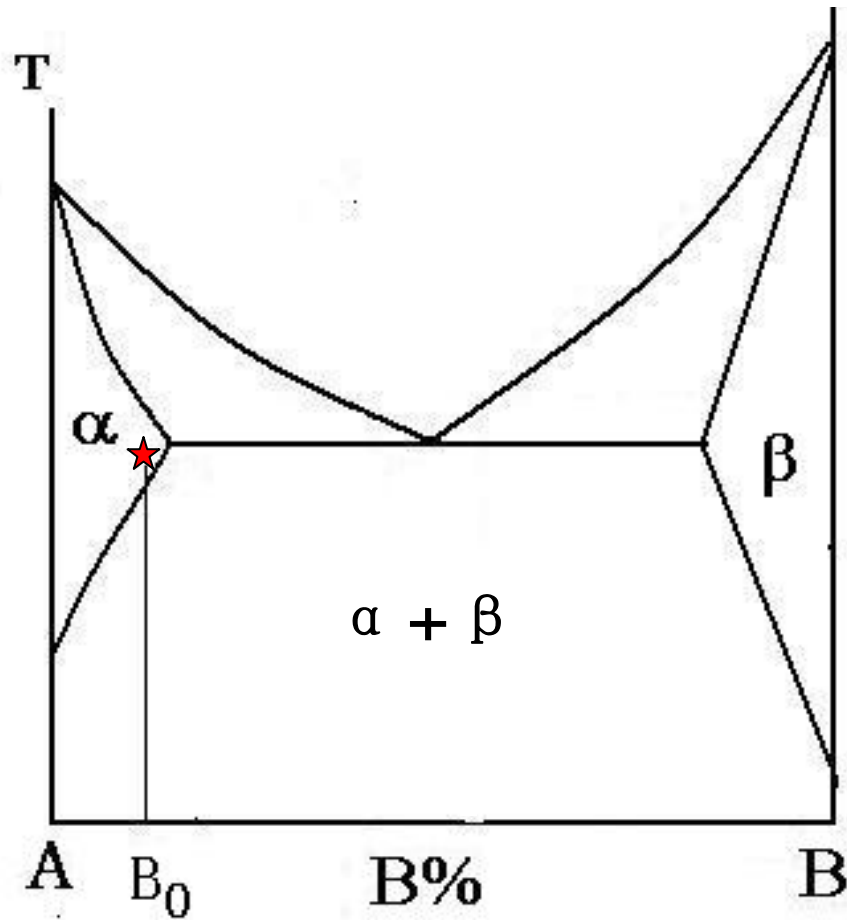
- **组织：**有明显规律性，分解过程中两相始终保持共格关系，必然产生弹性应变。为降价，析出相部是沿弹性应变抗力小的晶向生长，将导致格子布一样的组织。
- **性能：**由于调幅组织波长极小，仅为纳米级，所以有较好弥散效应和塑性。
- 最初在Ni基、Al基、Cu基等有色合金中发现，近年来在Fe基合金中也被发现。在很多合金系中的低温时效时，G.P.区一般也是通过调幅分解形成的。

应用



Mg-Ca-Zn合金固溶+时效处理前后微观组织形貌

本章要点



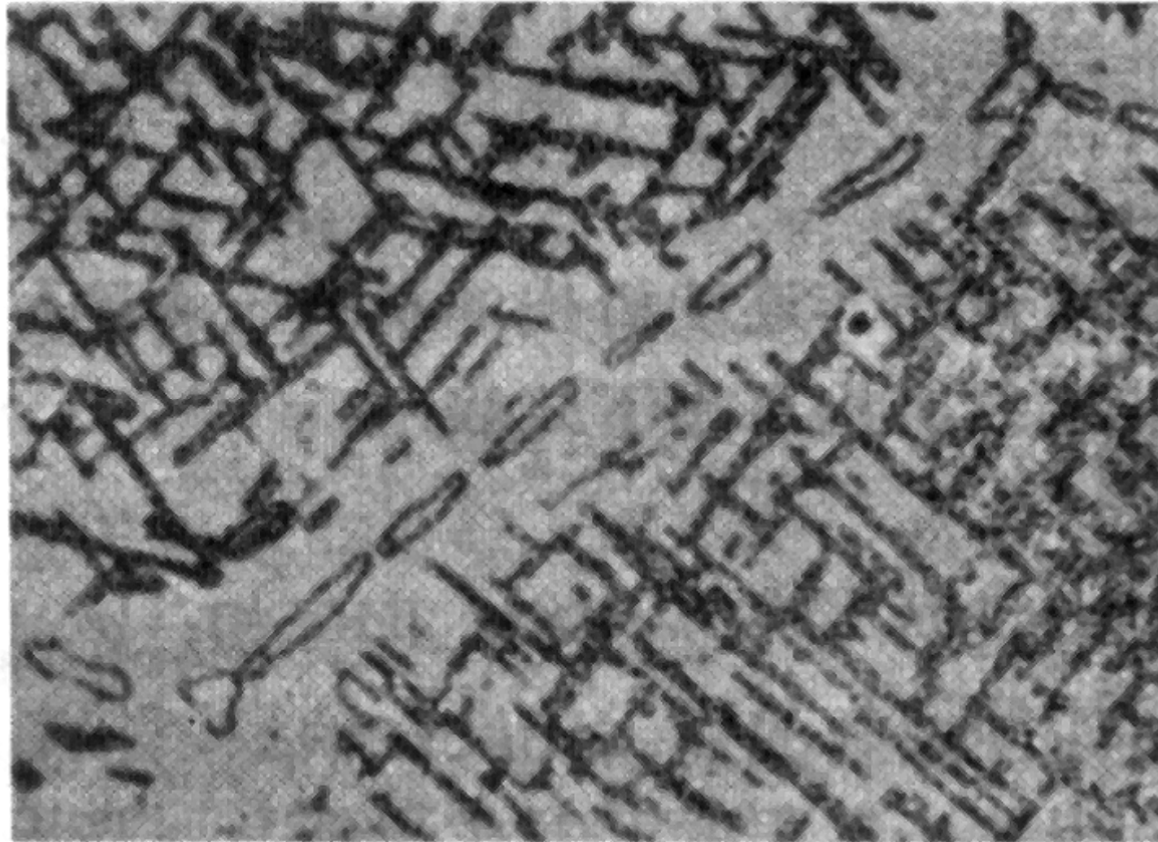
Cu-Ni合金

本章要点

- 时效是有限互溶合金的普遍现象。
- 经固溶（淬火）的合金，在室温或低于溶解度曲线温度以下时效时，会发生硬化现象，它的本质是脱溶沉淀引起的弥散强化。
- 典型Al-4%Cu合金的时效硬化过程为：
G.P.区→ θ'' 相→ θ' 相→ θ 相

本章要点

- 时效时，随时间和温度的增加硬度增加，发生过时效后，硬度下降
- 提高时效温度和增加晶体缺陷可加速时效的进行



第十章

磁场及应力场作用下的固态相变

内容大纲

考试点: www.kaoshidian.com



稳恒磁场在材料固态相变中的应用优势

磁场对固态相变中相稳定性的影响

磁场对固态相变中生成相形貌的影响

磁场对相转变晶粒细化的影响

形变热处理

课后习题

预备知识-磁性基本公式及概率

考试点: www.kaoshidian.com

在磁场强度为 $H (A \cdot m^{-1})$ 的外磁场作用下, 真空中磁感应强度 $B_0 = \mu_0 H$, 为真空磁导率 μ_0 (磁感应强度以 $wb \cdot m^{-2}$ 为单位, $\mu_0 = 4 \pi \times 10^{-7} H / m$)。若在磁场中放入介质, 则介质内部磁感应强度 $B = \mu H$, μ 为介质磁导率, 只与物质性质有关。定义 $B \equiv \mu_0 (H + M)$, M 称之为磁化强度, 它表征物质被磁化的程度, M 可正、可负。定义 $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$ 为介质的相对磁导率。这样, 可推出 $M = (\mu_r - 1)H$ 。定义 $\chi \equiv \mu_r - 1$ 为介质的磁化率, 则 $M = \chi H$ 。 χ 是一个无量纲的纯数, 也可正、可负, 取决于物质的性质。

预备知识-材料的磁性

考试点: www.kaoshidian.com

抗磁性

物质的磁化强度 M 与磁场强度 H 方向相反。

顺磁性

物质受外磁场作用时呈现微弱的磁性, 且其磁化强度 M 方向与磁场强度 H 方向相同的性质。

铁磁性

有些材料如铁在外部磁场作用下获得磁性后, 外部磁场消失后依然保持其磁性的现象。

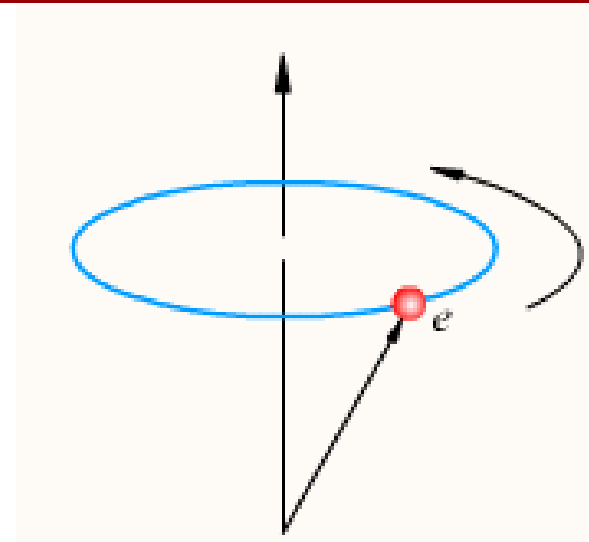
反铁磁性

磁化率几乎为零。

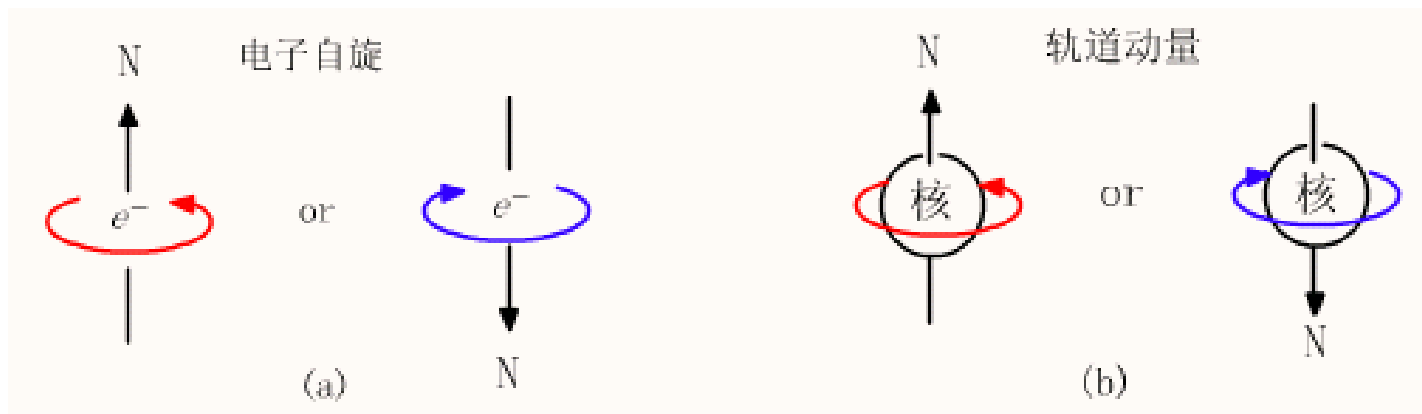
预备知识-磁性的本质

考试点: www.kaoshidian.com

物质的磁性微观上就来源于**电子的运动**。电子绕原子核运动，产生电子轨道磁矩；电子本身自旋，产生电子自旋磁矩。物质的原子磁矩等于核外所有电子的自旋磁矩和轨道磁矩之和。



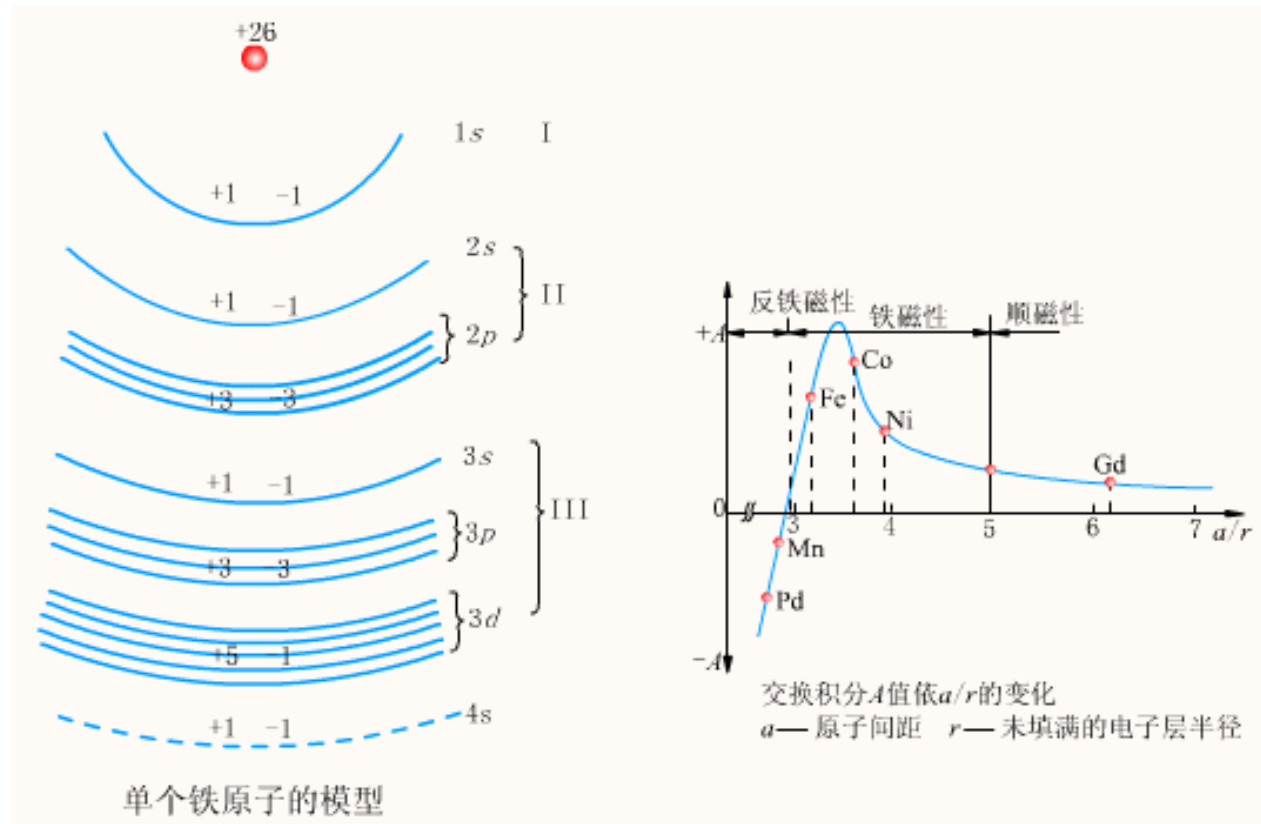
环形电流产生磁矩



电子运动产生磁矩

预备知识-磁性的本质

考试点: www.kaoshidian.com



抗磁性物质的原子磁矩为零。顺磁性物质存在永久磁矩。在无外加磁场时，由于顺磁物质的原子做无规则的热运动，所以宏观上看，不显示磁性；在外加磁场作用下，每个原子的磁矩比较规则的取向，物质就表现出了微弱的磁性。物质微观上磁矩的数量决定了其宏观的磁化强度。铁磁性物质的磁性除与原子磁矩有关外，还与晶体结构有关，即存在“交换作用”。

磁各向异性(Magnetic Anisotropy): 磁性物质沿不同方向磁化的程度不同称磁各向异性。由于磁各向异性的影响, 磁性体在某一方向具有较强的磁化强度而在另一方向则磁化强度很小。自然界中某些沉积、变质岩由于在沉积或变质过程中磁性颗粒的形状、结构, 当时地磁场的方向及沉积后压力等作用的影响, 常使沿层理方向的磁化强度 J_{\parallel} 大于垂直层理方向的磁化强度 J_{\perp} , $J_{\parallel} > J_{\perp}$ 。显示出磁各向异性。

形状各向异性(Shape Anisotropy): 当磁性体(颗粒)的形状为非球形时, 由于沿各方向的退磁因子不同, 在相同的外磁场作用下沿不同方向磁化所产生的退磁场不相同, 因而磁性体相应的退磁能和磁化曲线也就不一样, 这种由形状而造成的磁各向异性称为磁形状各向异性。

内容大纲

考试点: www.kaoshidian.com



预备知识

稳恒磁场在材料固态相变中的应用优势

磁场对固态相变中相稳定性的影响

磁场对固态相变中生成相形貌的影响

磁场对相转变晶粒细化的影响

形变热处理

课后习题

稳恒磁场在材料固态相变中的应用优势

考试点: www.kaoshidian.com

1

超导稳恒强磁场质量轻、费用低、以及易于在较大空间内获得高场强、均匀场强、高梯度磁场

2

不接触加工控制材料的微观组织，可应用于磁性和非磁性材料

3

在强磁场的作用下，通过对相变过程中材料的微观组织、性能的影响，实现新材料制备与改性

内容大纲

考试点: www.kaoshidian.com



预备知识

稳恒磁场在材料固态相变中的应用优势

磁场对固态相变中相稳定性的影响

磁场对固态相变中生成相形貌的影响

磁场对相转变晶粒细化的影响

形变热处理

课后习题

磁场对固态相变中相稳定性的影响

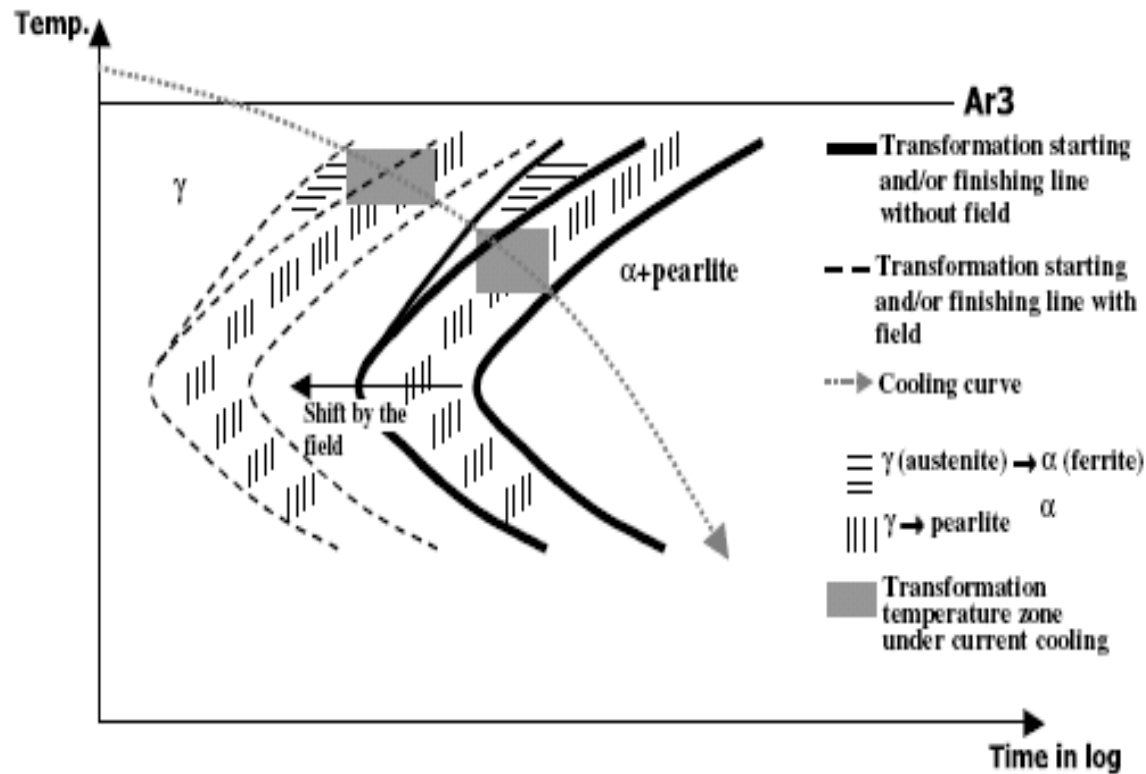
由于铁磁性材料和顺磁性材料及抗磁性材料在磁性能方面的巨大差异, 强磁场对铁磁性材料的磁化行为产生显著影响。对于相变过程, 磁场直接改变系统Gibbs自由能。

磁场对相变稳定性的影响主要体现在磁场使铁磁合金中马氏体转变开始点升高。铁基合金中具有bcc结构的铁磁相的磁化率远大于fcc结构顺磁相的磁化率, 磁场会改变具有不同磁化率相的平衡温度, 及fcc与bcc相的平衡温度在磁场中会升高。



磁场改变系统Gibbs自由能, 引起相变。

磁场对固态相变中相稳定性的影响



γ (顺磁相) \rightarrow α (铁磁相)

无磁场:相变驱动力 VG_v

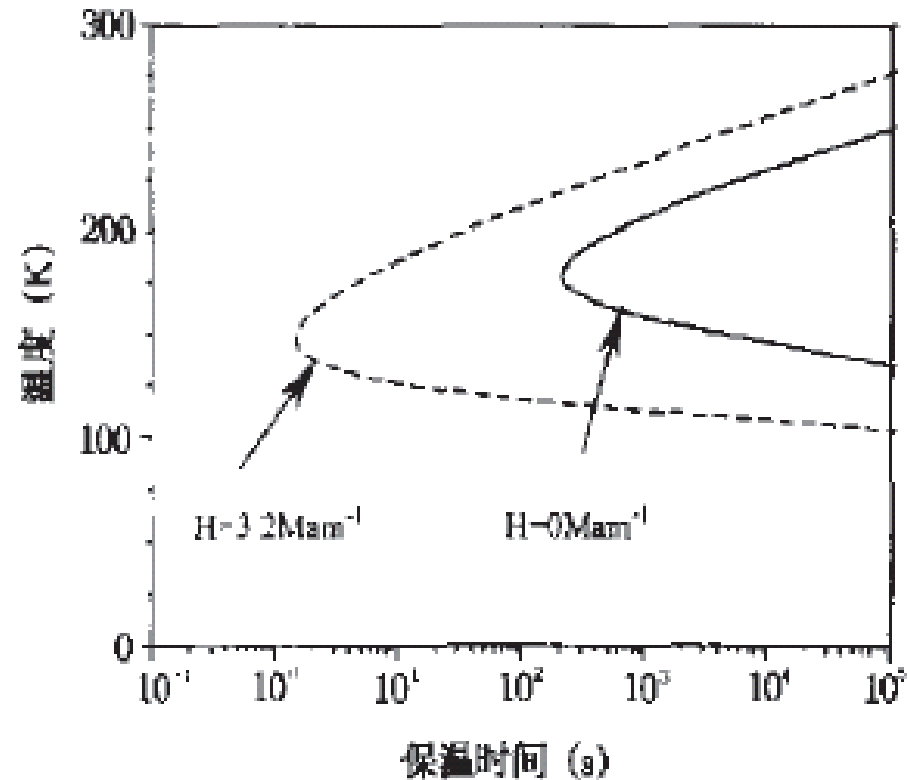
有磁场:相变驱动力 $VG_v + VG_M$

相变被移向高温区域

有无磁场条件下Fe-C相图的CCT曲线示意图

磁场对固态相变中相稳定性的影响

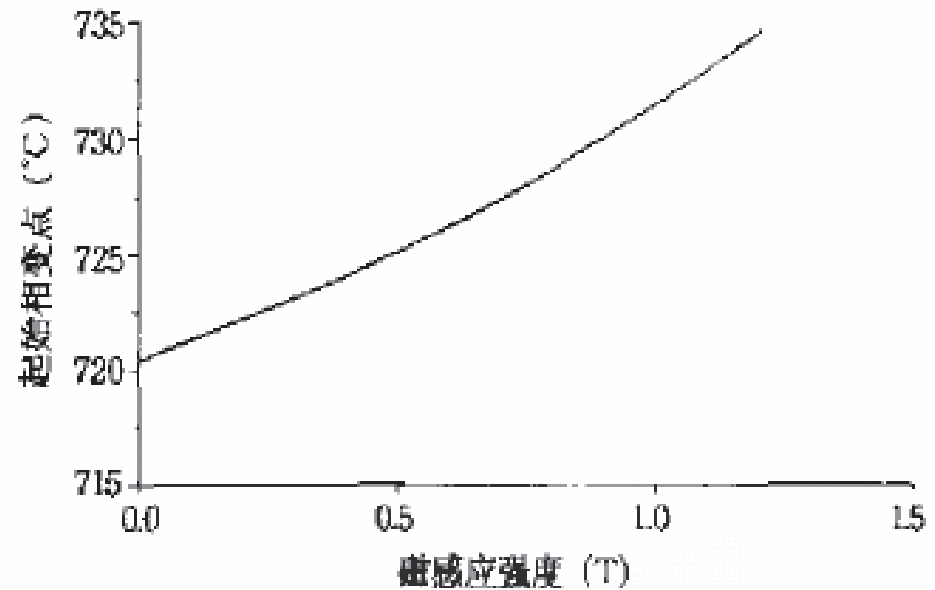
研究磁场对Fe-24.9Ni39Mn和Fe-24.9Ni-3.9Mn合金等温与不等温马氏体相变动力学的影响规律，发现较高的脉冲磁场使Fe24.9Ni39Mn马氏体生长加速，且使TTT曲线“鼻子”处的温度降低，孕育期缩短。



磁场对合金Fe-24.9Ni-39Mn
马氏体转变TTT曲线的影响

磁场对固态相变中相稳定性的影响

铁素体相变点随磁场密度升高明显，而且所得铁素体晶粒非常细小。日本大阪大学在20世纪80年代系统地研究了磁场对铁基合金马氏体相变的影响，发现当磁场达到40T时，马氏体相变点 M_s 上升约100K。从热力学角度，**磁场降低马氏体的自由能**，导致 M_s 点升高。



恒磁场对低碳锰铌钢奥氏体向铁素体转变相变点的影响

内容大纲

考试点: www.kaoshidian.com



预备知识

稳恒磁场在材料固态相变中的应用优势

磁场对固态相变中相稳定性的影响

磁场对固态相变中生成相形貌的影响

磁场对相转变晶粒细化的影响

形变热处理

课后习题

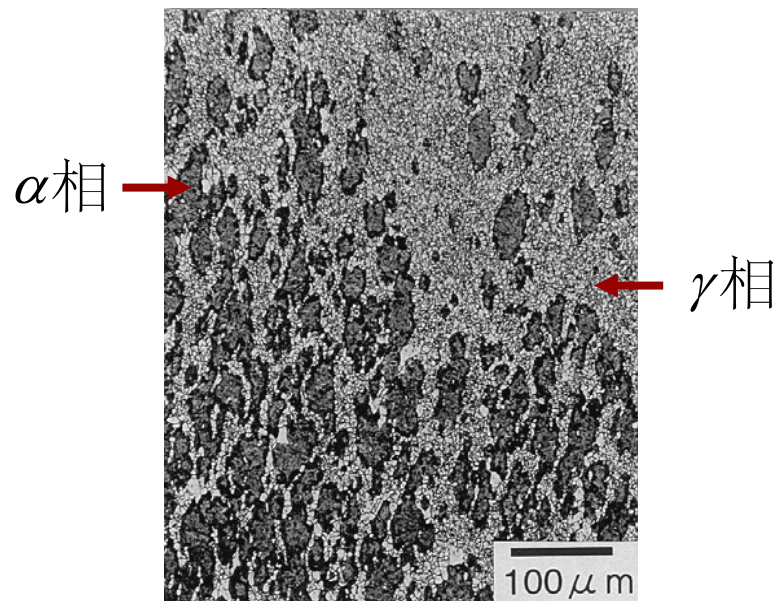
磁场对固态相变中生成相形貌的影响



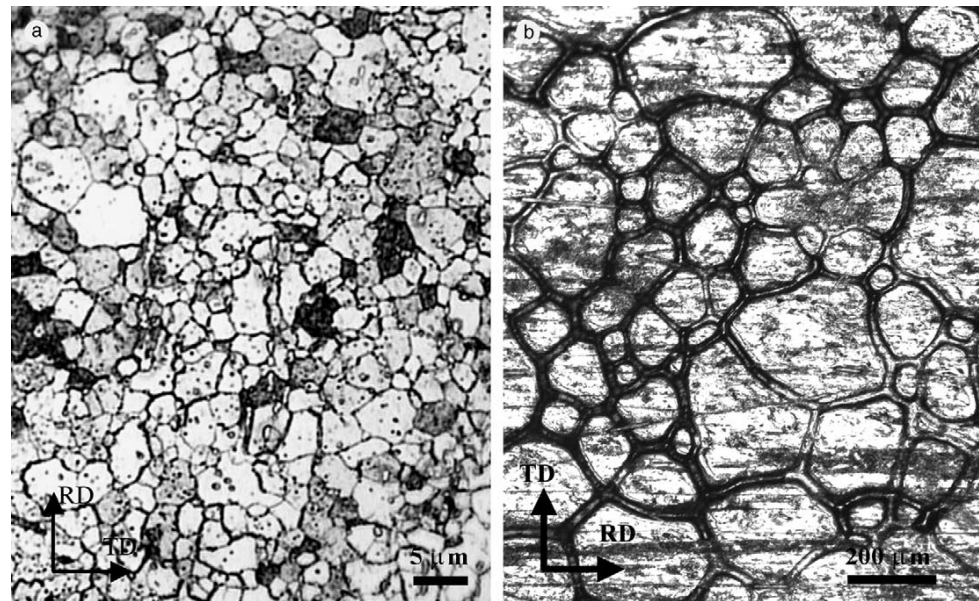
由于不同相间磁性能的差异，磁场对生成相产生偶极相互作用，形成组织排列。

由于材料具有磁各向异性、形状各向异性或磁诱导各向异性，在磁场热处理过程中因取向作用形成织构。

磁场对固态相变中生成相形貌的影响



Fe-0.6%C在742°C, 4T磁场下处理形貌图

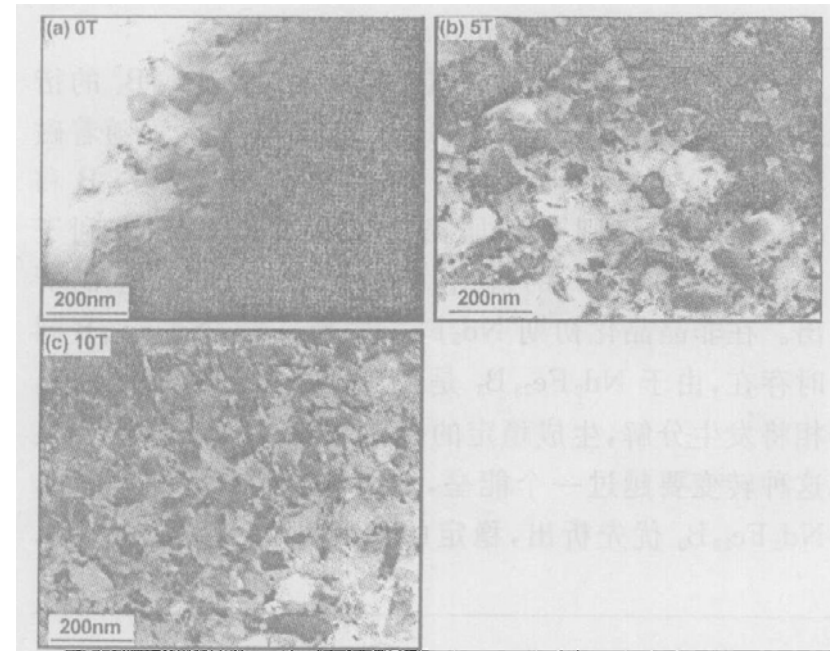
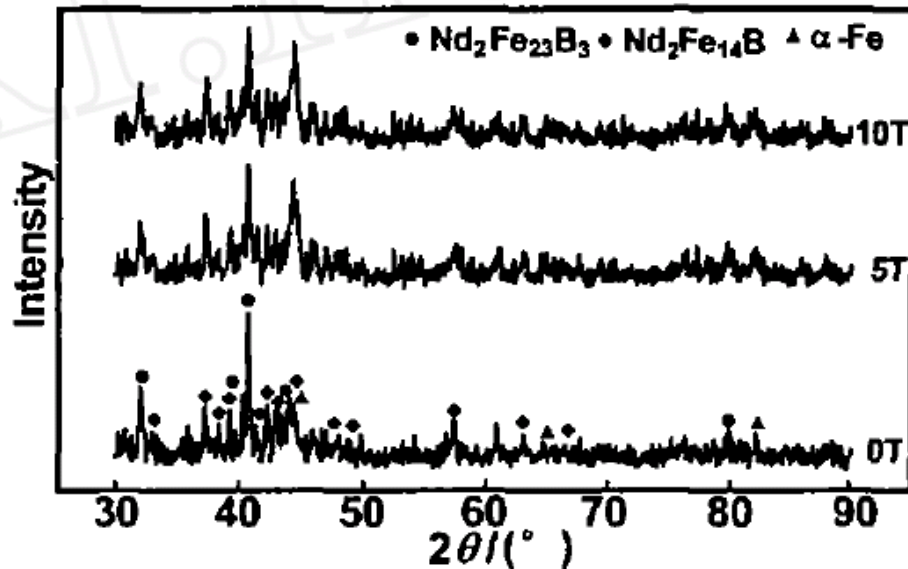


Zn-1.1%Al(a)轧制处理(b)磁场处理

M. Shimotomai, K. Maruta, *Scripta Materialia*, 2000, 42, 499.

A.D. Sheikh-Ali, D.A. Molodov, H. Garmestani, *Scripta Materialia*, 2002, 46, 857.

磁场对固态相变中生成相形貌的影响



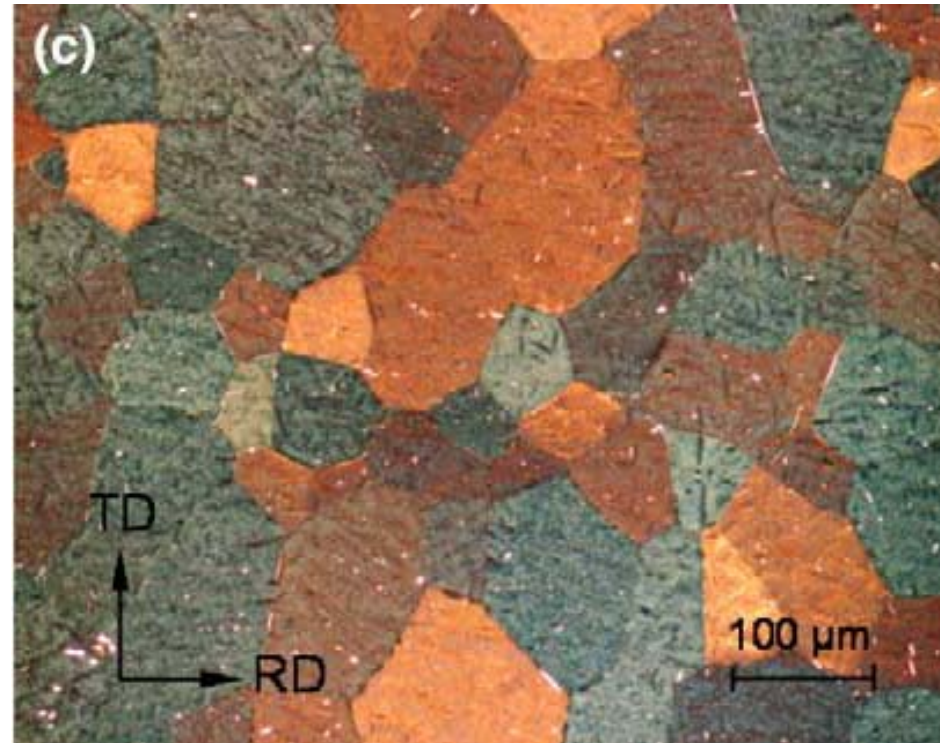
$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Nd}_8\text{B}_{17}$ 非晶在相同加热条件不同磁场下晶化后的X射线衍射谱和TEM形貌图

在 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Nd}_8\text{B}_{17}$ 非晶材料的晶化过程中, 磁场促进 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 相的析出。在晶化过程中, 磁场起到了细化晶粒的作用, 同时使晶粒分布更加均匀。

齐民, 王岩, 王轶农等. 强磁场对 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Nd}_8\text{B}_{17}$ 非晶薄带晶化行为的影响. 功能材料, 2005, 36 (1): 35 - 37.

磁场对固态相变中生成相形貌的影响

织构化材料具有特殊的性能和用途, 以及强磁场对织构演化产生的显著影响, 研究强磁场对织构演化的作用规律, 探索利用强磁场制备织构化材料新技术具有重要的理论和实际意义。近年来, 强磁场对钛、锌合金、铝合金、硅钢和等材料织构的影响已有研究报道。通过研究强磁场对金属及合金织构行为的影响, 发现对**磁各向异性材料**而言, 磁场的影响源于材料磁各向异性磁化率引起的磁性附加驱动力, 而对于磁各向同性材料主要是由原子间偶极相互作用造成的。



Ti合金在磁场下750°C退火形貌图

内容大纲

考试点: www.kaoshidian.com



预备知识

稳恒磁场在材料固态相变中的应用优势

磁场对固态相变中相稳定性的影响

磁场对固态相变中生成相形貌的影响

磁场对相转变晶粒细化的影响

参考文献

课后习题

磁场对相转变晶粒细化的影响

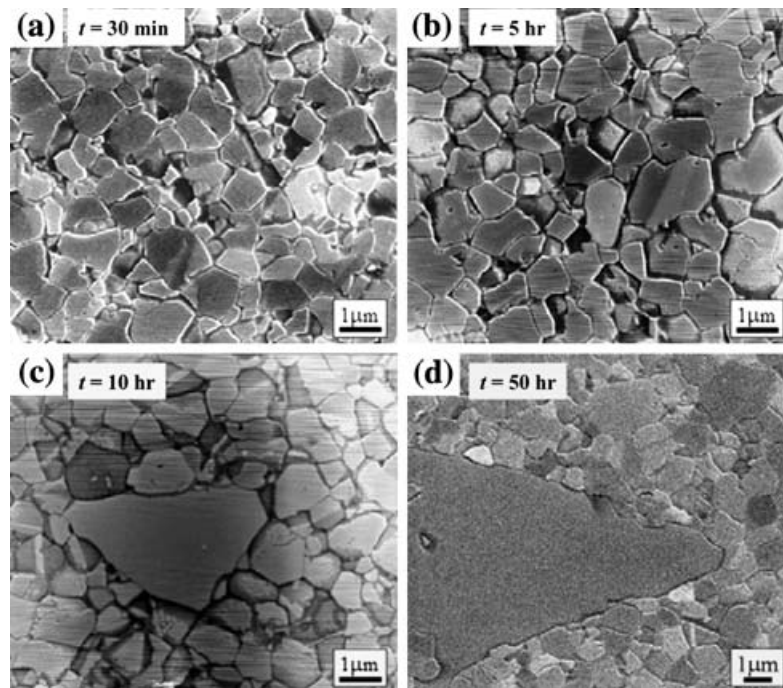
考试点 www.kaozhidian.com



磁场提高形核率, 增加相变冷却速度, 抑制生成相长大; 磁场抑制反常晶粒长大, 使晶粒分布均匀化。

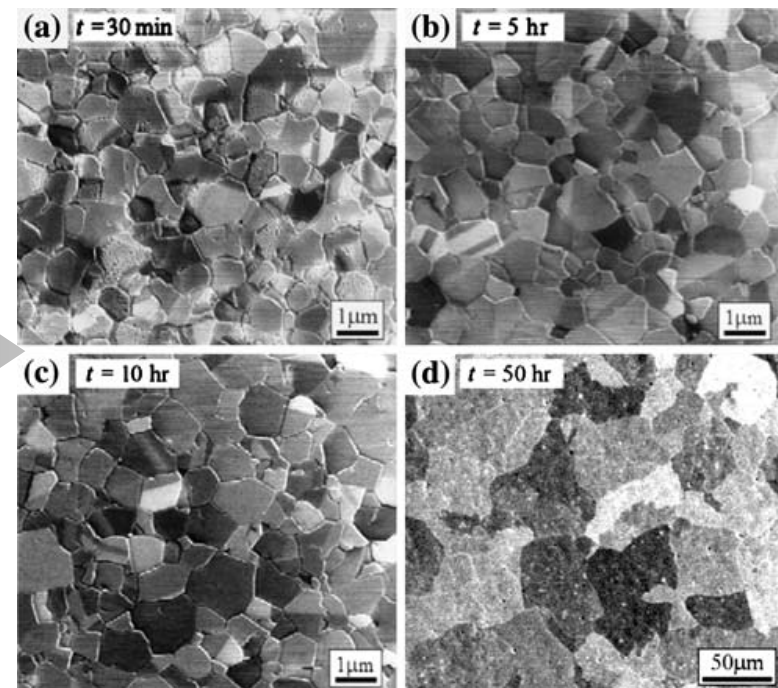
磁场对相转变晶粒细化的影响

考试点: www.kaozhidian.com



无磁场

晶粒细化



有磁场

形变热处理

thermomechanical treatment

一、简要回顾：我国形变热处理第一人——

雷廷权院士

二、热处理的发展趋势

三、形变热处理现状

四、本实验室有关研究成果

一、简要回顾：我国形变热处理 第一人——雷廷权院士

雷廷权——国际著名热处理与

表面工程专家，中国工程院院士。
我国形变热处理理论及应用研究的
奠基人，在形变金属动态再结
晶机理、形变强化机制等方面有
多项新的发现，并在实际应用中
取得巨大的经济效益；而且，还
在国际上开创了形变化学热
处理新领域。



雷廷权

1928.01.23-2007.12.06

- 雷廷权院士早在**1956**年在莫斯科钢铁学院留学时，就敏锐地注意到前苏联金属材料界开始研究的形变热处理，但当时研究进展缓慢，其他国家也没有搞出眉目。
- **1973**年，由雷廷权院士主编的《钢的形变热处理》专著完成，**1979**年由机械工业出版社正式出版，一次发行**4**万多册。同年，这项既可简化加工程序、大量节约资源，又可充分发挥材料本身潜力的形变热处理基础理论研究成果获得了全国科学大会奖；
- 雷廷权院士第一次在国际上提出“形变化学热处理”，并积极推广形变热处理在火箭、汽轮机叶片、柴油机连杆、高速钢刀具等多种重要零部件上应用。

二、热处理技术的发展方向



1. 现代社会对热处理的要求—节能减排和优质创新

(1) 国内

● 热处理一定要改变成本高、污染严重的局面。高能耗是不可能实现持续发展的，一定要实现创新。（潘健生—全国热处理学会荣誉理事长、中国工程院院士、上海交通大学教授在中国热处理活动周全体大会上的发言）

● 把材料强度提高，把钢的产量降下来，使污染减少。（徐祖耀院士—热处理专家）

(2) 国外

美国金属学会早在2004年公布了“美国热处理技术发展路线图 (Heat Treating Technology Roadmap)”。路线图提出了2020年美国热处理生产技术发展的目标，目标非常高，反映出在发达国家热处理的发展和高端研究受到高度的重视。具体如下：

● **能源消耗减少 80%** (“美路线图”提出节能指标是在现有基础上节约80%。我们现在单位产值能耗约是美国现在水平的40倍，对这个指标不仅难以达到，甚至原先想也不敢想。我国的处理工件吨位耗电仅是想从700kWh/t下降至500kWh/t或350kWh/t而已。但仔细想一想，看美路线图给出的相应技术措施，我认为他们提出的节能80%还是有根据的。——潘健生语)

- **工业周期缩短 50%**
- **生产成本降低 75%**
- **热处理件畸变 0**
- **热处理件质量分散度 0**
- **热处理炉寿命提高 10倍**
- **热处理炉价格降低 50%**
- **热处理生产污染 0**

2. 热处理的发展方向——先进的热处理技术

● “美路线图”给了我们一些启示和见解，美国对热处理是何等重视国内热处理界总是看重眼前经济效益，对节能、减排持消极态度，前景堪忧。（潘健生语）



● 为促进我国热处理技术的发展，应全面了解热处理技术的现状和水平，掌握其发展趋势，大力发展先进的热处理新技术，用高新技术改造传统的热处理技术，实现“优质、高效、节能、降耗、无污染、低成本、专业化生产”。



● 发展多参数、复合型热处理工艺——形变热处理

传统的热处理，就主要控制的参数而言，多为常压下的温度、时间两个参数的热处理；就工艺方式而言，多为单一的热处理。这样热处理的效果也只能是单一化。为此，要大力发展多参数热处理工艺和复合热处理工艺。在使工件获得优良性能的同时，又能节约能源，降低成本，提高生产效率。

形变热处理技术因其独特的优点，是目前人们非常关注的先进热处理之一。（虽然它的名字由来已久，但由于多种原因，过去对其很少有深入的理论研究和行之有效的生产实践。）

三、形变热处理

1. 定义

一种附加应力的多参数复合型热处理。采用压力加工和热处理相结合的工艺，把形变强化和相变强化结合起来。利用金属材料在形变过程中组织结构的变化，影响相变过程和相变产物，以得到所期望的组织与性能。

锻工在锻造凿子和斧头等工具时，把锻打成形的工件立即放入水中淬火，其实这就是形变热处理的早期应用。

2. 优点

(1) 可以同时达到成形和改善显微组织的双重目的，充分发挥金属材料的潜力，简化了生产过程，利用余热，节约能源及材料消耗，还可避免重新加热时的氧化、脱碳和畸变等问题

(2) 与普通热处理相比，形变热处理后金属材料能达到更好的强度与韧性相配合的机械性能。

例如：

09MnNb钢正常轧制后屈服强度 (σ_s) 为39kgf/mm²，-40℃梅氏 (Mesnager) 冲击值 (α_K) 为0.63kgf·m/cm²；经正火后，-40℃的 α_K 可提高到6~8kgf·m/cm²，而 σ_s 下降5kgf/mm²；如采用控制轧制（形变热处理工艺之一），强度与韧性都可进一步提高： σ_s 约45kgf/mm²，-40℃的 α_K 可达6~12kgf·m/cm²。

(3) 应用范围广

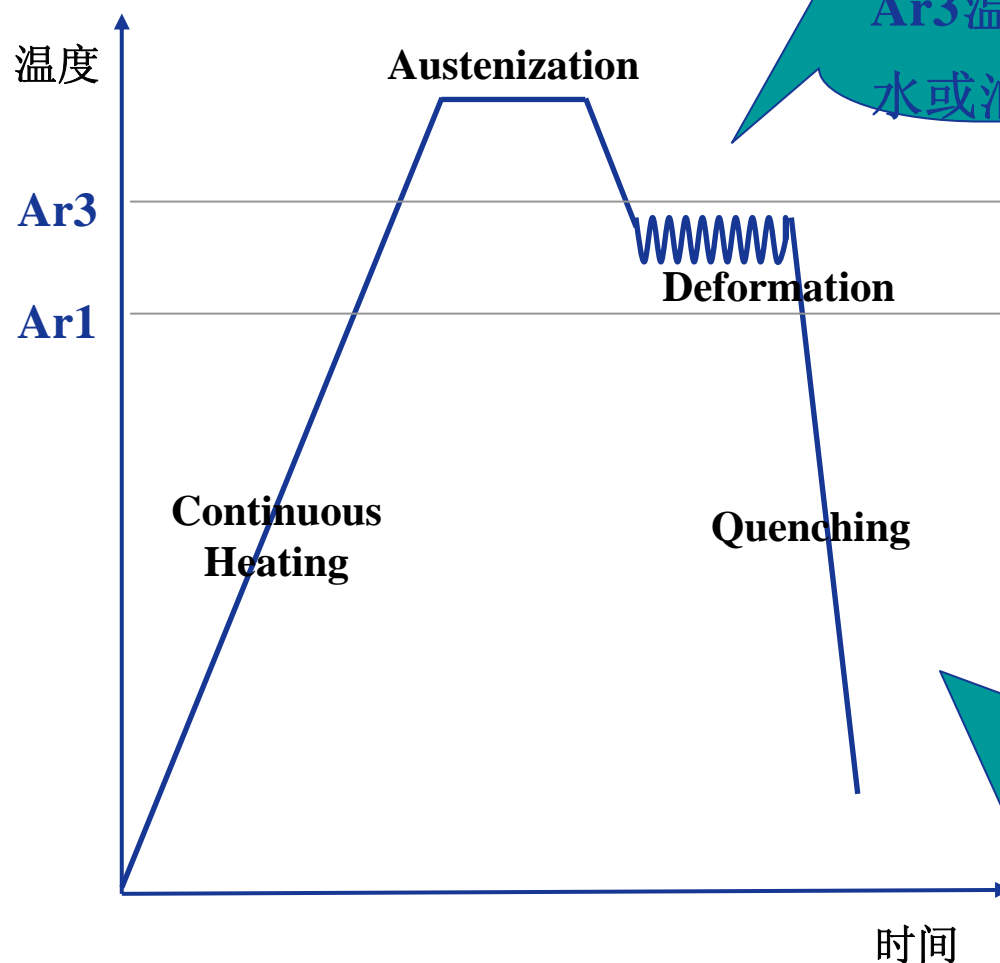
形变热处理自**20世纪50年代**初期开始研究以来, 应用的范围日益扩大。在材料上它不仅可用于各种碳素结构钢、合金结构钢, 还可用于工具钢、不锈钢、耐热钢、高温合金, 以及以铝、镁、钛、铜等为基的有色金属合金; 在工艺上工艺可以采用各种热变形、温变形、冷变形成形方法, 如锻、轧、挤压、拉拔等整体压力加工, 旋压、摆动辗压、强力喷丸等表面或局部形变。

由于以上原因, 形变热处理已广泛应用于生产金属与合金的板材、带材、管材、丝材, 和各种零件如板簧、连杆、叶片、工具、模具等。

3. 分类

形变热处理工艺发展到现在已有多种类型，如：其中的塑性变形，可以用轧、锻、挤压、拉拔等各种形式；与其相配合的相变有共析分解、马氏体相变、脱溶等等。形变与相变的顺序也多种多样：有先形变后相变；或在相变过程中进行形变；也可在某两种相变之间进行形变。具体如下：

(1) 高温形变淬火

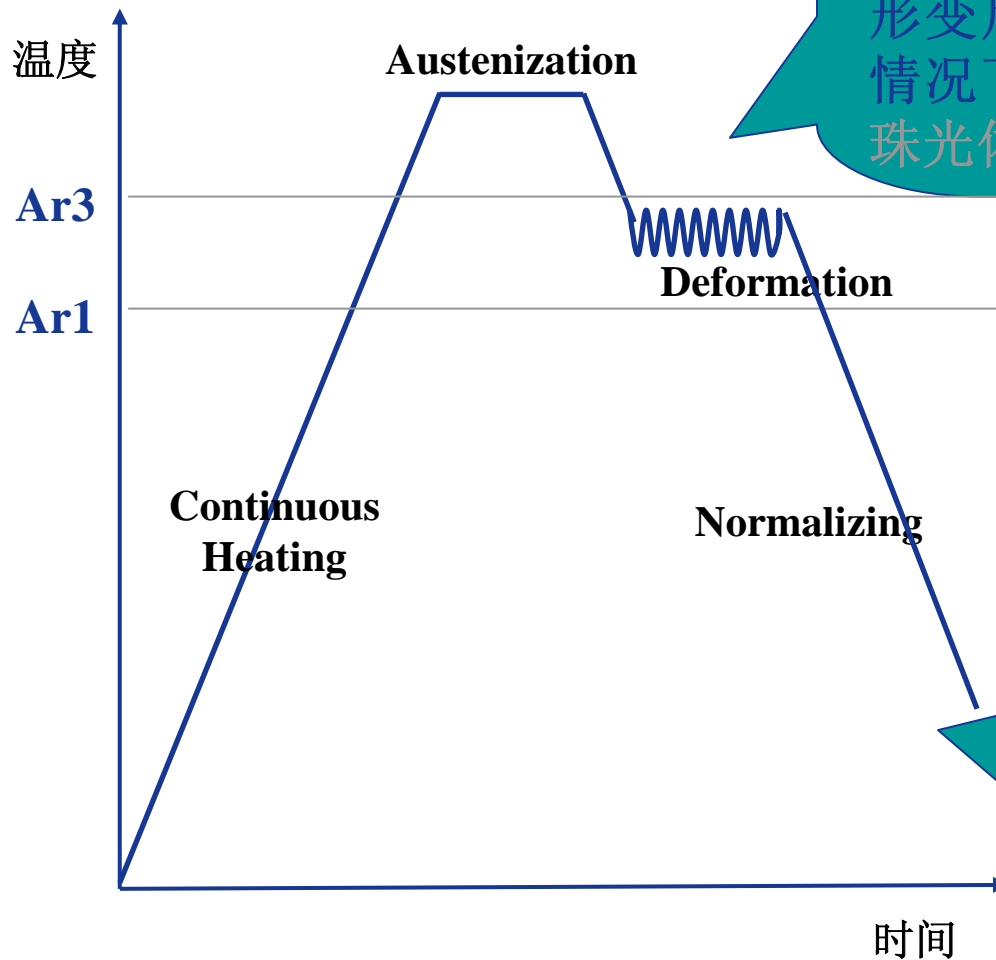


将钢件奥氏体化后，在随后的冷却中在钢的Ar3温度以上或在Ar1~Ar3温度之间进行形变，随后直接在水或油中急剧冷却获得马氏体组织。

适用于低碳、中碳碳素结构钢和各种低合金结构钢，能够提高钢的强度，改善塑性、韧性，减小回火脆性的敏感性，提高在环境低温下的脆断抗力，已在多种调质锻件上获得应用。

(2) 高温形变正火

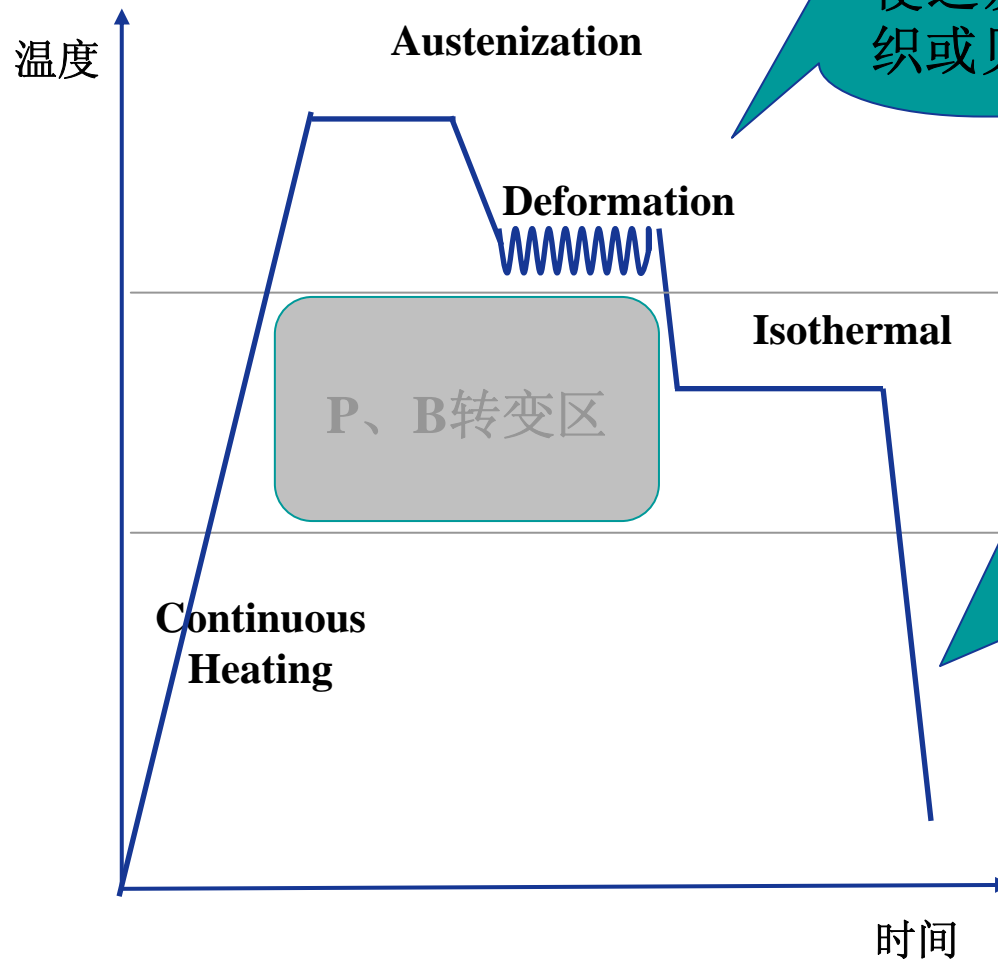
将钢件奥氏体化后，在随后的冷却中在钢的 Ar_3 温度以上或在 $Ar_1 \sim Ar_3$ 温度之间进行形变，随后使高温形变后的钢料在吹风、喷水或喷雾的情况下冷却，以获得较细的铁素体加珠光体组织。



在提高材料屈服强度的同时，可获得优异的低温韧性，降低脆性转变温度这种工艺主要用于低碳低合金高强度钢。

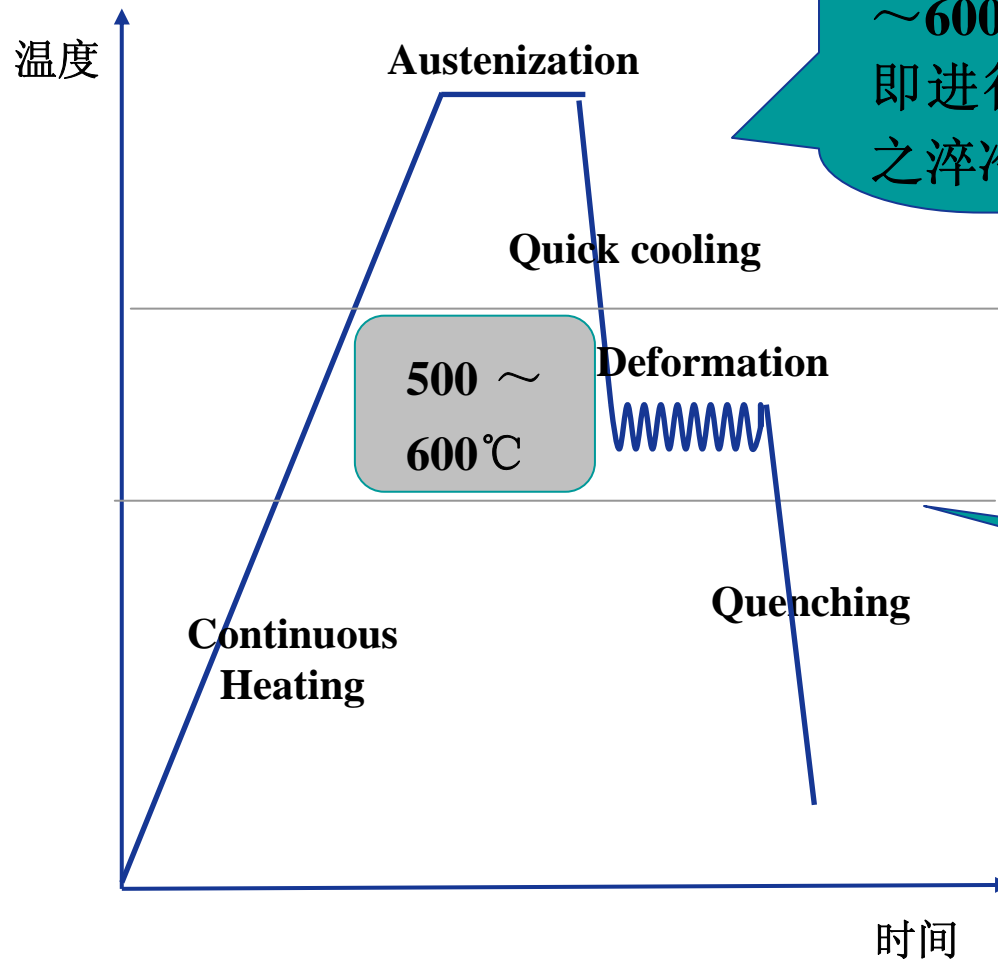
(3) 形变等温淬火

将高温加热和产生形变之后的钢件冷却到珠光体或贝氏体转变区保温，使之发生等温转变，得到细珠光体组织或贝氏体组织。



在珠光体温度区域等温转变后可以获得细密的片层状珠光体组织，从而提高钢的强度和韧性。在贝氏体区域进行等温转变则可使强度提高得更多。这种工艺可用于钢丝、螺钉等金属制品和零件。

(4) 低温形变淬火

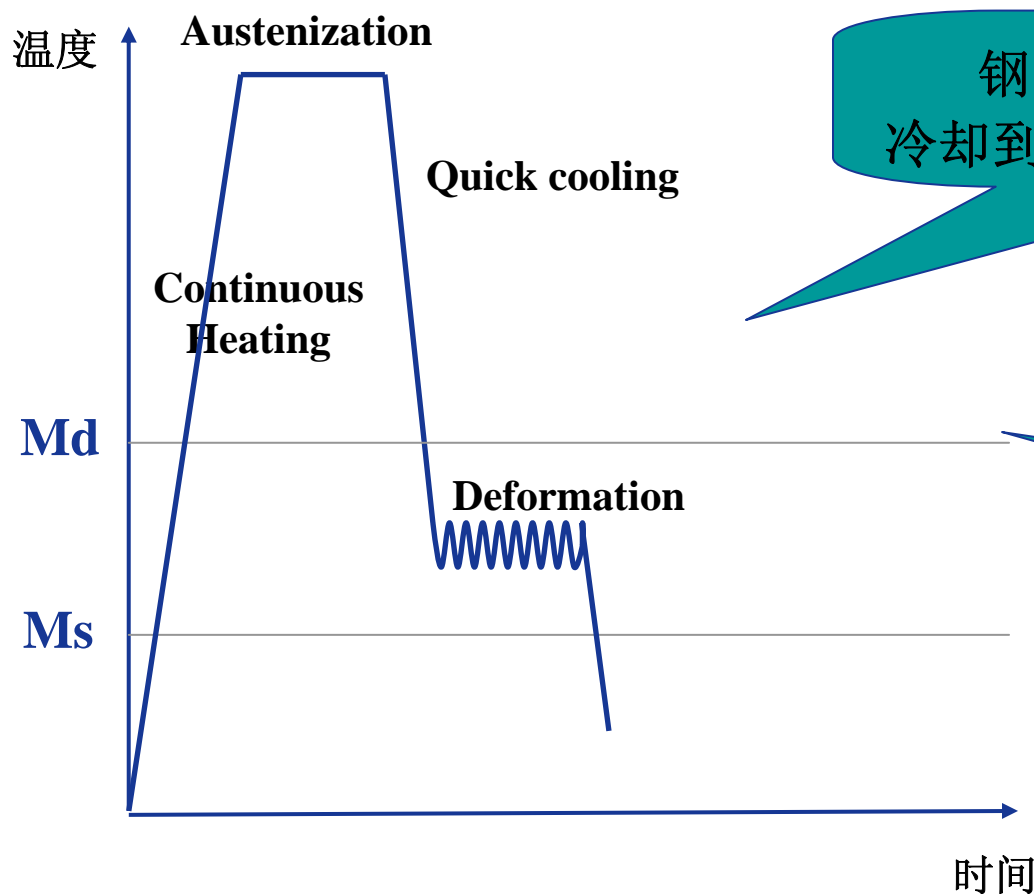


钢料奥氏体化后，将过冷奥氏体快速冷却（避免发生其他相变）到500~600℃间停留，待内外温度均匀后立即进行形变量为60~90%的形变，随之淬冷。

适用于合金元素含量较高、过冷奥氏体孕育期较长的钢种。在保证钢的塑性的条件下，可以大幅度提高钢的强度。

(5) 诱发马氏体相变的形变热处理

以往研究发现, 在 M_s 点以上、一定温度以下施加相应的应力将促进马氏体的形成, 这个温度称为 M_d 温度, 即在 M_d 温度以上施加应力就不会促进马氏体的形成, 而在 $M_s \sim M_d$ 之间施加应力时, 就会改变马氏体的初始形成温度、马氏体相变过程以及最终所形成马氏体的形态和性质。



钢料奥氏体化后, 将过冷奥氏体冷却到 $M_s \sim M_d$ 温度区间进行变形。

适用于奥氏体不锈钢、相变诱发塑性钢。在保证钢的塑性的条件下, 提高钢的强度。

4. 后续发展

实际应用形变热处理工艺时，不仅要结合材料的成分与性能要求，确定形变后的热处理工艺参数，更重要的是要根据母相形变后的组织结构及其对相变和相变产物的作用规律，正确确定形变的工艺参数，才能得到所期望的母相组织结构及转变后的组织，达到所需要的性能。

随着社会与经济的发展对热处理提出了愈来愈高的要求，形变热处理必须进一步发展。现代高科技成果以及多学科、多专业的集成，为热处理技术进一步提供了强有力的支撑。先进的热处理技术有着广阔的发展空间。

四、本实验室的研究成果

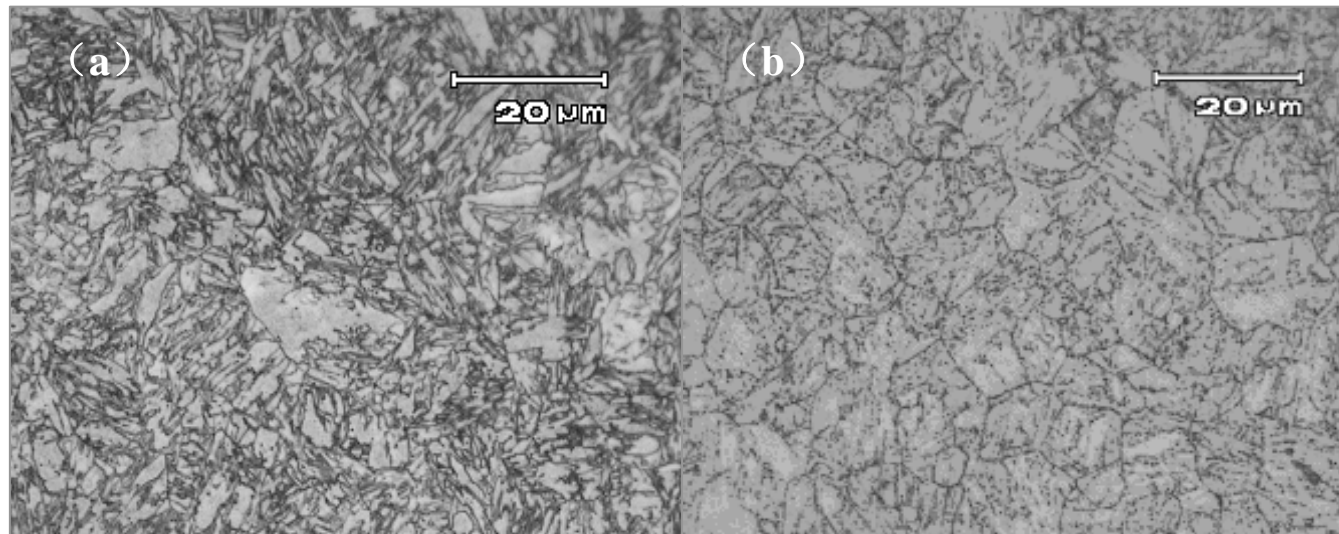
——形变热处理在铁素体 耐热钢上的强化研究

1. 实验用钢——T91钢（锅炉管用铁素体耐热钢）

（1）T91钢的成分与组织

化学成分（wt，%）

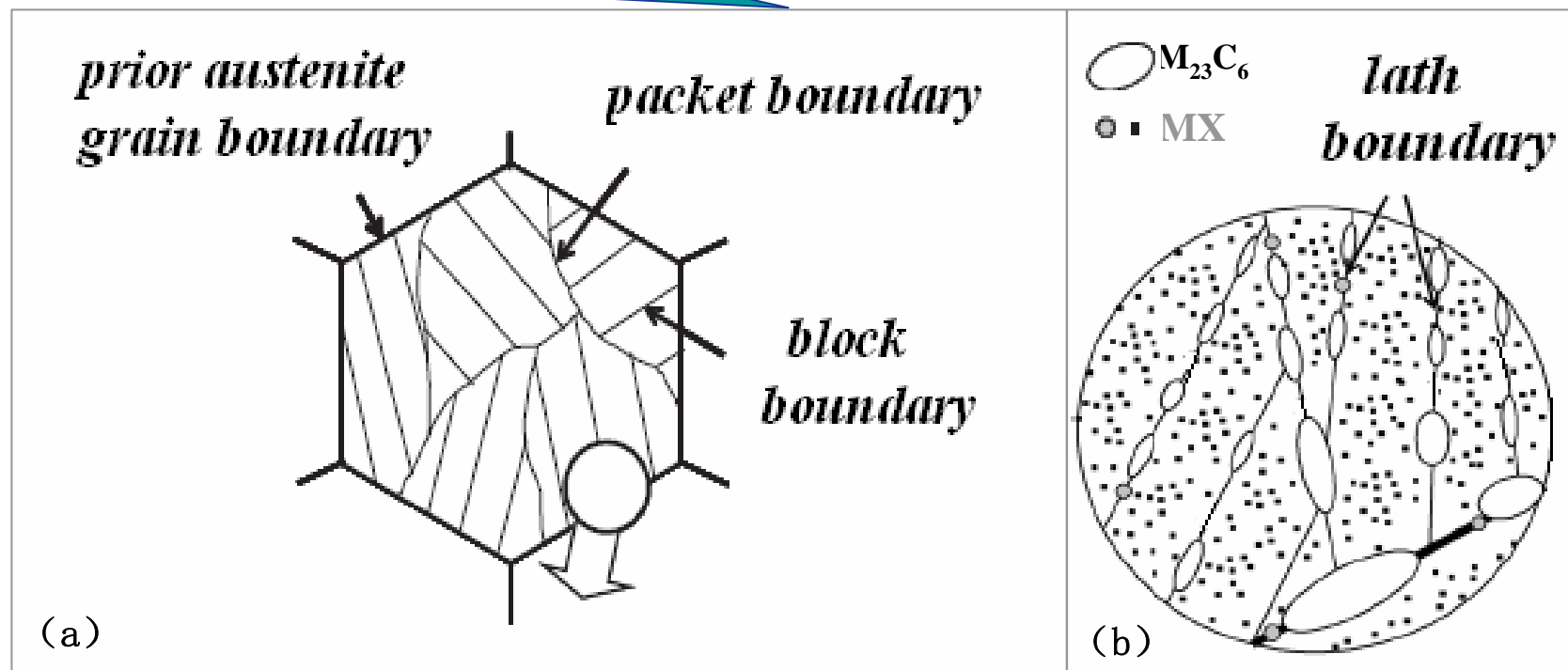
Element	C	Cr	Mo	Mn	V	Nb	N
Content	0.09	9.0	1.0	0.4	0.2	0.08	0.04



光学组织形貌（a）淬火马氏体（b）回火马氏体

(2) T91钢组织结构与强化机制

回火马氏体组织 { 马氏体板条 (细晶强化)
析出的碳氮化物 (沉淀强化) { $M_{23}C_6$ (很快粗化溶解)
 MX (很高的热稳定性)



T91钢的马氏体板条组织及析出碳氮化物分布情况示意图

(a) 马氏体板条组织, (b) 析出的沉淀物

2. 形变热处理工艺在T91钢上的应用

通过在奥氏体未再结晶区轧制，即可细化组织，又可利用T91钢中含有Nb、V等元素的特点，形变诱导Nb/V碳氮化物的析出，来进一步提高其性能。

①进行高温奥氏体化

奥氏体化温度与保温时间应能保证使沉淀物溶解，合金元素充分固溶及初始奥氏体晶粒的充分均匀化

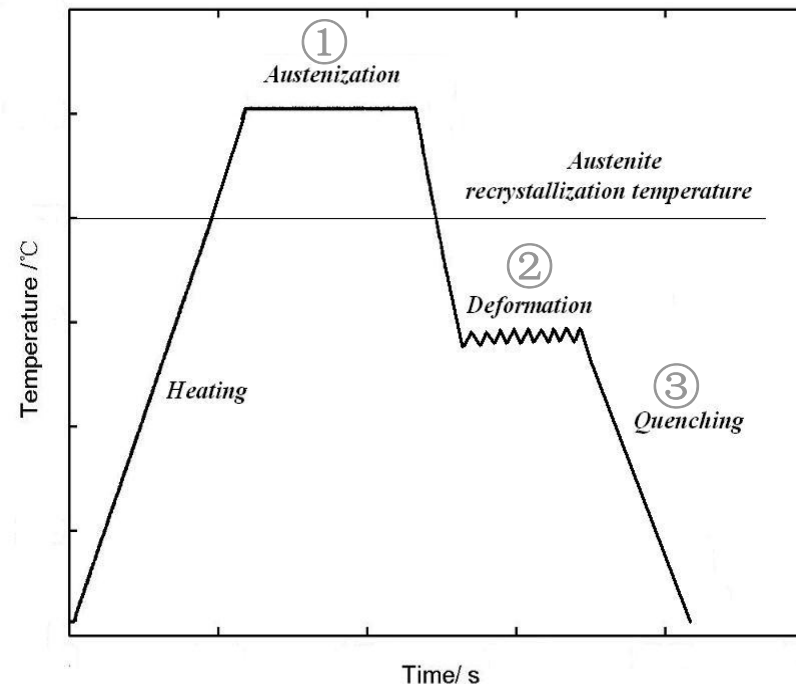
奥氏体化: 1200°C, 10min

②冷却到奥氏体未再结晶区进行变形

变形温度: 850°C, 750°C, 650°C

变形量: 15%, 30%, 50%, 70%

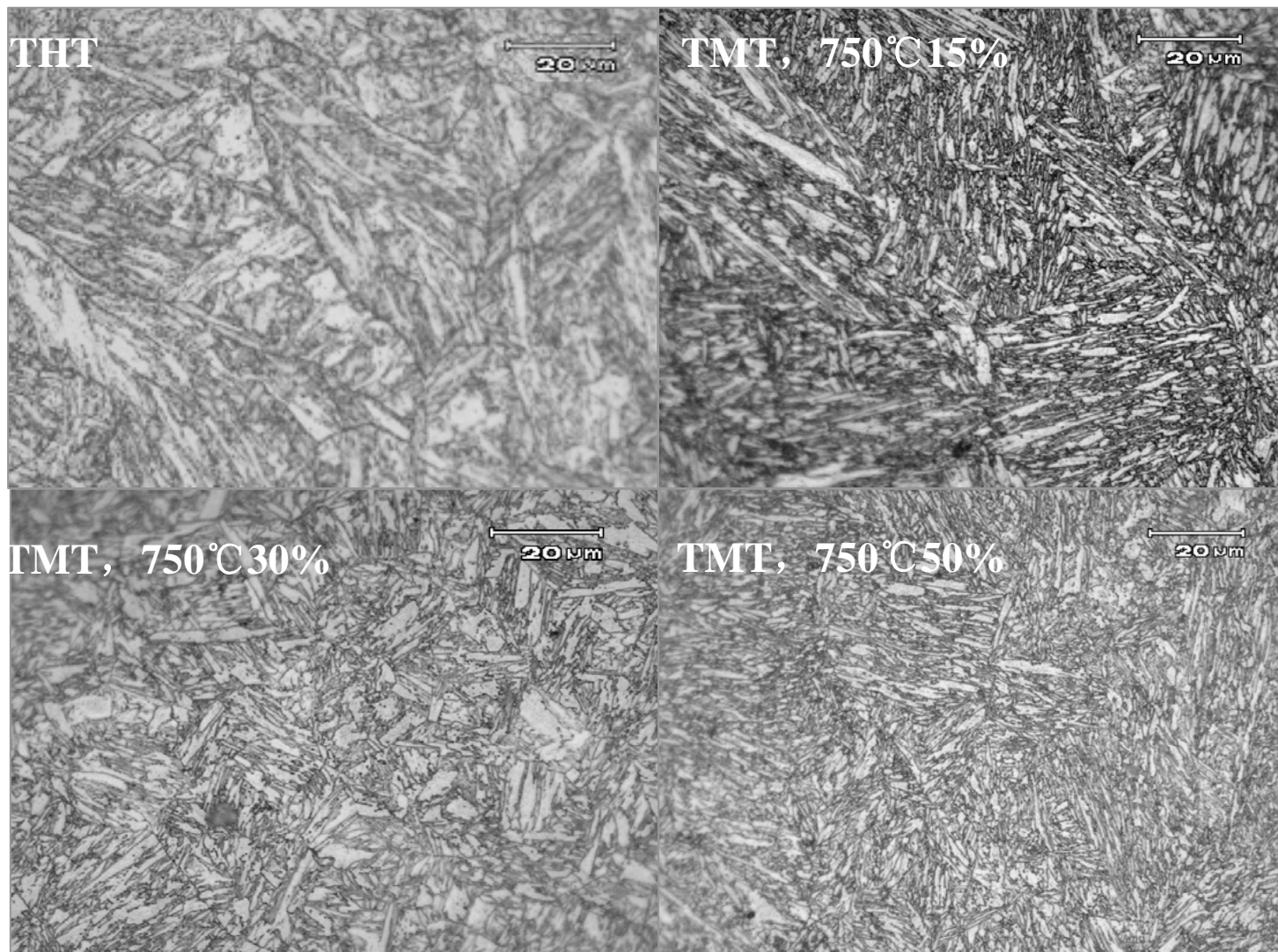
③形变后直接淬火，使形变奥氏体转变为马氏体。



形变热处理工艺在T91钢上的应用

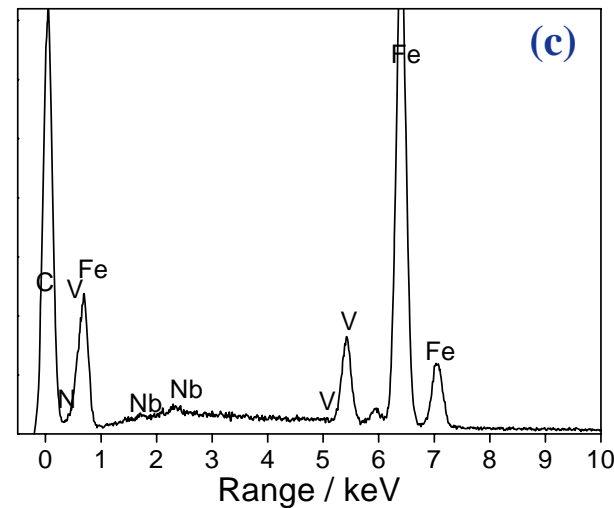
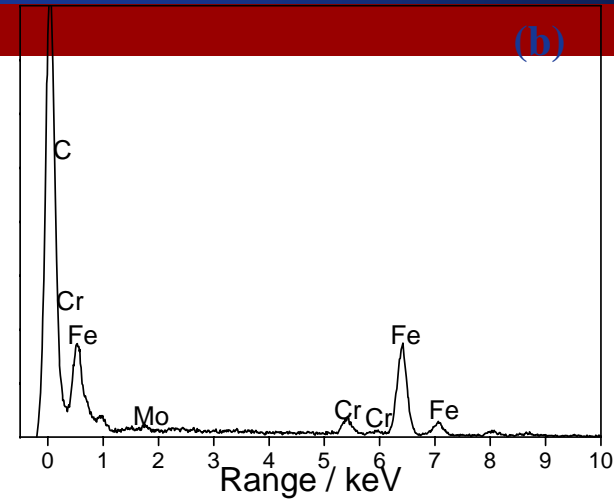
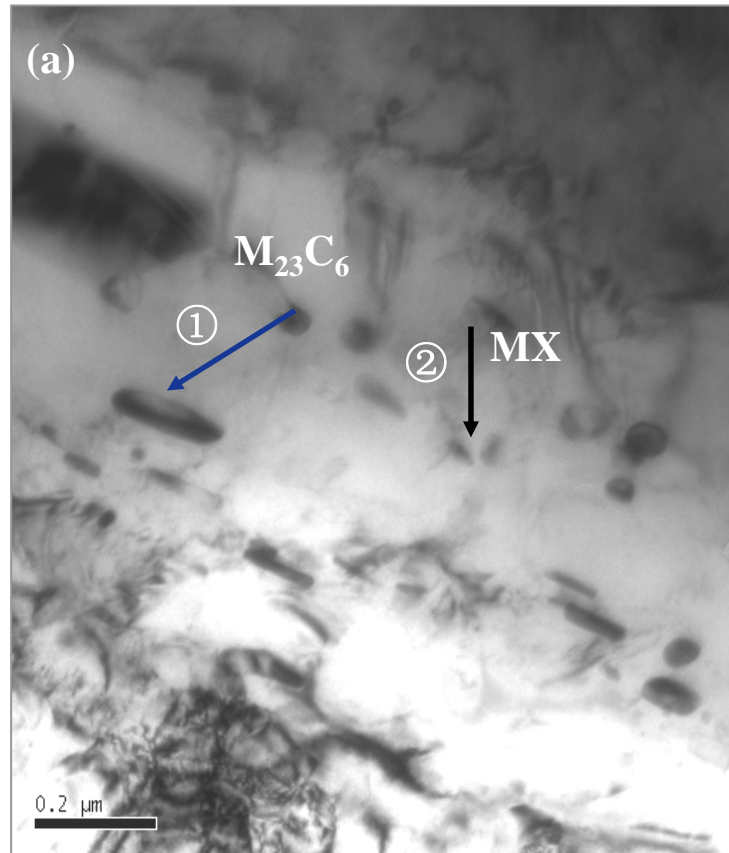
3. 形变热处理后组织特征

(1) 马氏体组织形态

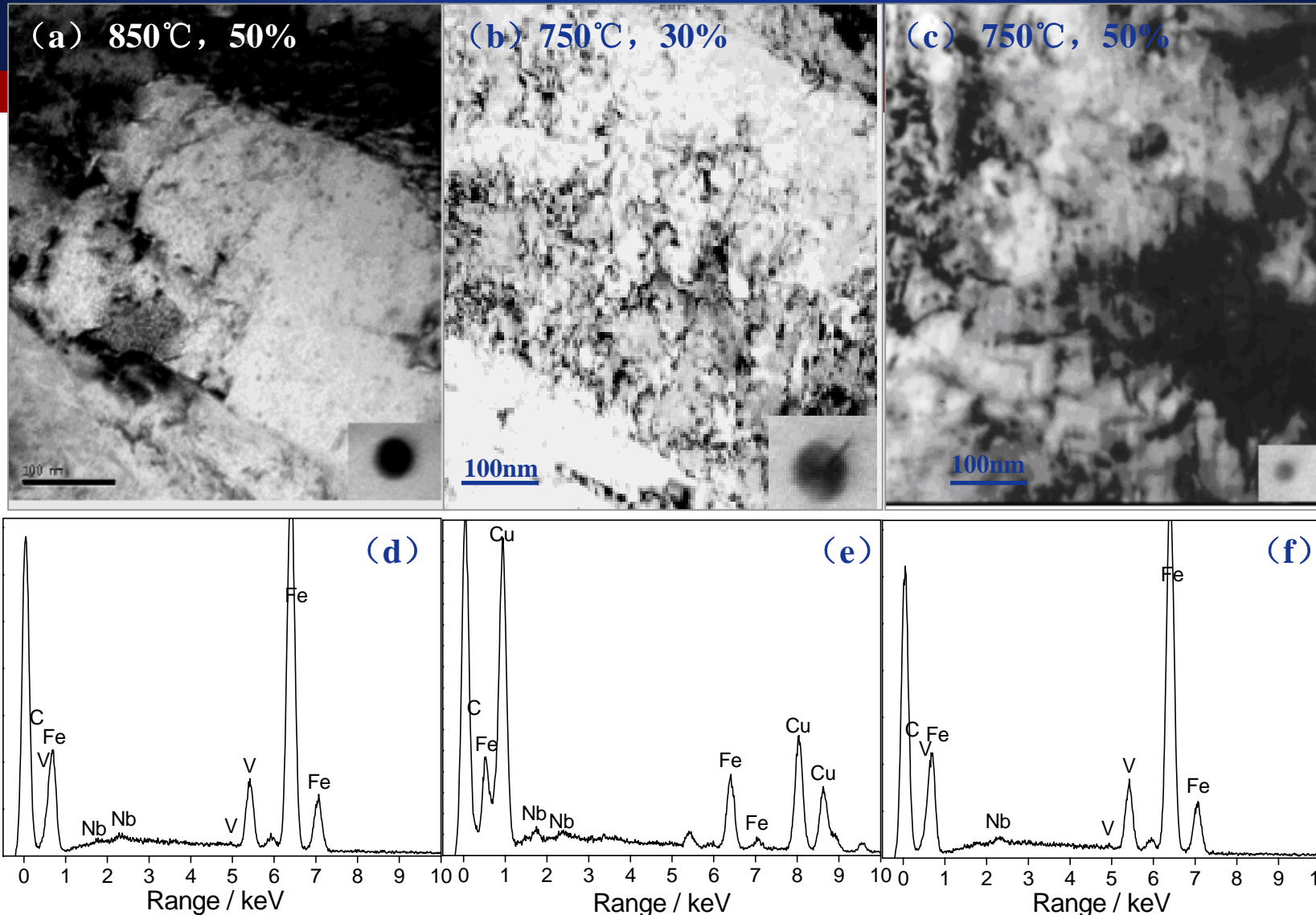


不同热处理后T91钢的马氏体组织形态

(2) 析出物特征

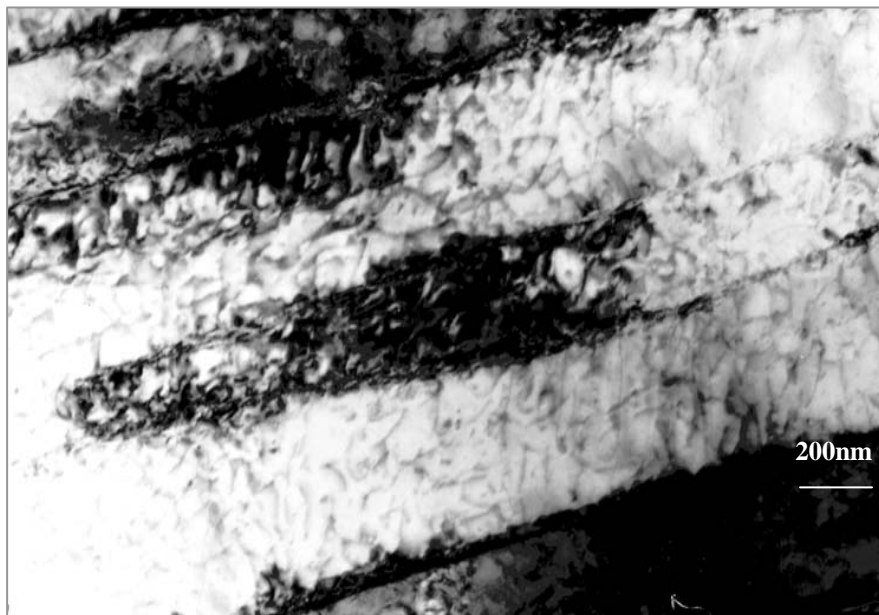


传统热处理后T91钢中析出的沉淀物：(a) 不同碳化物形态；(b) 图(a)中箭头①所指的析出物的电子能谱，(c) 图(a)中箭头②所指的析出物的电子能谱



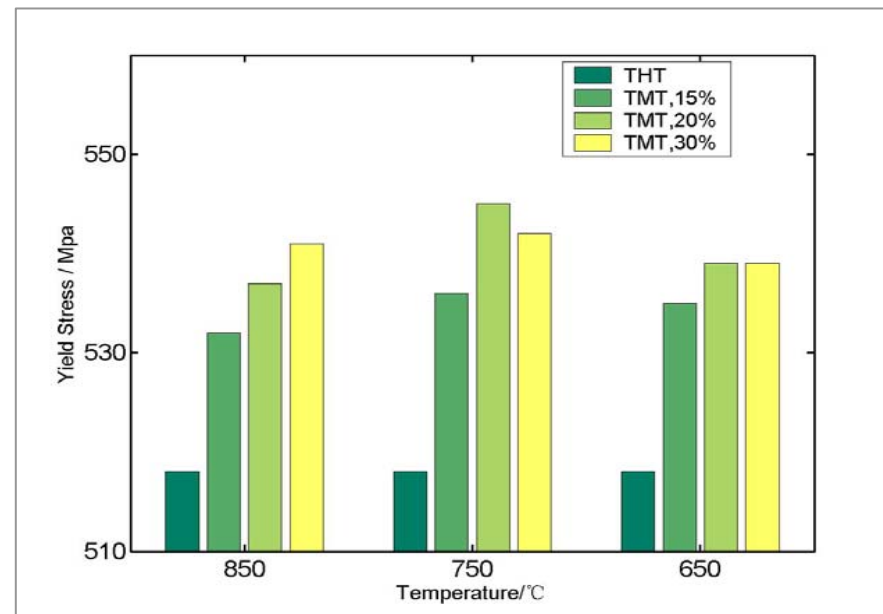
形变热处理后T91钢中的析出物： (a) 850°C下变形量50%； (b) 形变热处理，750°C下变形量30%； (c) 形变热处理，750°C下变形量50%； (d) 图 (a) 中析出物的电子能谱； (e) 图 (b) 中析出物的电子能谱； (f) 图 (c) 中析出物的电子能谱

(3) 高密度位错



**T91钢中形变热处理生成的高密度位错
(750℃、变形量50%)**

4. 形变热处理后性能分析



不同实验条件下的T91钢的屈服强度

以上是本实验室的形变热处理工艺在铁素体耐热钢上的应用实例，可以看出形变热处理工艺使**T91**钢的组织显著均匀细化，更重要的是能生成更多、更细小的弥散分布的**MX**型碳氮化物，从而有效地提高了**T91**钢的强度。进一步证明了形变热处理对提高材料的性能是行之有效的。

1. Y.D. Zhang, C. Esling, J.S. Lecomte, C.S. He, X. Zhao, L. Zuo, *Acta Materialia*, 2005, 53, 5213.
2. C. C. Koch. *Mater. Sci. Eng.* 2000, 287, 213.
3. M. Shimotomai, K. Maruta, *Scripta Materialia*, 2000, 42, 499.
4. A.D. Sheikh-Ali, D.A. Molodov, H. Garmestani, *Scripta Materialia*, 2002, 46, 857.
5. T. Watanabe, S. Tsurekawa, X. Zhao, L. Zuo, C. Esling, *Journal of Materials Science*, 2006, 41, 7747.
6. D. A. Molodov. *Acta Mater*, 2004, 52, 4377.
7. 任晓, 周文龙, 陈国清, 吴承伟, 黄朝晖, 张俊善, 材料工程, 2009, 3期, 82.
8. 杨钢, 冯光宏等. 稳恒磁场对低碳锰铌钢 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变的影响. 钢铁研究学报, 2000, 12(5): 31.
9. 齐民, 王岩, 王轶农等. 强磁场对 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Nd}_8\text{B}_{17}$ 非晶薄带晶化行为的影响. 功能材料, 2005, 36 (1) :35 - 37.

课后习题

考试点：www.kaoshidian.com

1. 简述磁性种类。
2. 简述磁各向异性及形状各向异性，并举例说明。
3. 简述稳恒磁场在材料固态相变中的应用优势。
4. 简述磁场对固态相变中相稳定性的影响，并举例说明。
5. 简述磁场对固态相变中生成相形貌的影响，并举例说明。
6. 简述磁场对相变中晶粒细化的影响，并举例说明。
7. 借鉴“美国热处理技术发展路线图”谈谈我国热处理行业发展趋势？
8. 什么是形变热处理，它的优点和主要应用领域是什么？
9. 形变热处理工艺主要可分为哪几类？
10. 形变热处理在铁素体耐热钢发展中的主要作用？