

第 11 章 固态相变(I)——扩散型相变

11.1 固态相变通论

11.1.1 固态相变的一般特点

当温度、压力以及系统中各组元的形态、数值或比值发生变化时,固体将随之发生相变。发生固态相变时,固体从一个固相转变到另一个固相,其中至少伴随着下述三种变化之一:

- ① 晶体结构的变化,如纯金属的同素异构转变、固溶体的多形性转变、马氏体相变;
- ② 化学成分的变化,如单相固溶体的调幅分解,其特点是只有成分转变而无相结构的变化;

③ 有序程度的变化,如合金的有序化转变,即点阵中原子的配位发生变化,以及与电子结构变化相关的转变(磁性转变、超导转变等)。

固体材料性能发生变化的根源,是由于在某种环境的作用下,发生了固态转变而导致组织结构的变化;固体材料中可能发生的固态相变的类型,决定于在确定的外界条件下,由化学成分所确定的相的相对稳定性;固体材料中实际发生的相变,多数是在 0.1MPa 下,由给定的温度条件,即加热温度或冷却时达到的过冷温度所决定的;这个温度的高低,一方面要受到热力学条件的制约,另一方面它又反过来对相变动力学发生影响;通常,热处理最后一道工序的温度要高于材料的使用温度,因此,材料可长时间(有时是无限期的)保存自己的组织和由该组织所赋予的性能。

固态相变与液体凝固过程一样,也符合最小自由能原理。相变的驱动力也是新相与母相间的体积自由能差,大多数固态相变也包括形核和生长(成长、长大)两个基本阶段,而且驱动力也是靠过冷度来获得,过冷温度对形核、生长的机制和速率都会发生重要影响。但是,与液—固相变、气—液相变、气—固相变相比,固态相变时的母相是晶体,其原子呈一定规则排列,而且原子的键合比液态时牢固,同时母相中还存在着空位、位错和晶界等一系列晶体缺陷,新相—母相之间存在界面。因此,在这样的母相中,产生新的固相,必然会出现许多特点,其中起决定性作用的有以下三点:

(1) 固态相变阻力大

固态相变时形核的阻力,来自新相晶核与基体间形成界面所增加的界面能 E_s ,以及体积应变能(即弹性能) E_v 。其中,界面能 E_s 可分为两部分,一部分是在母相中形成新相界面时,由同类键、异类键的强度和数量变化引起的化学能,称为界面能中的化学项;另一部分是由界面原子不匹配(失配),原子间距发生应变引起的界面应变能,称为界面能中的几何项。应变能 E_v 产生的原因是,在母相中产生新相时,由于二者的比容不同,会引起体积应变,这种体积应变通常是通过新相母相的弹性应变来调节,结果产生体积应变能。

从总体上说,随着新相晶核尺寸的增加及新相的生长, E_s 与 E_v 的总和会增加。当然, E_s 、 E_v 会通过新相的析出位置、颗粒形状、界面状态等,相互调整,以使 $E_s + E_v$ 为最小。

母相为气态、液态时,不存在体积应变能问题;而且固相的界面能比气—液、液—固的界

面能要大得多。相比之下,固态相变的阻力大。

(2) 原子迁移率低

固态金属中的原子键合远比液态中牢固,所以原子扩散速度远比液态的为低,即使在熔点附近,原子的扩散系数也大约仅为液态扩散系数的十万分之一,如液态金属中扩散系数可达 $10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$,而在固态仅为 $10^{-11}\sim 10^{-12}\text{cm}^2/\text{s}$ 。固体原子的扩散系数小,说明其原子的迁移率低。同时在固态更易于过冷,亦即当冷却速度增加时,可获得更大的实际过冷度,相变也就在很大的过冷度下发生。随着过冷度增大,相变驱动力增大,同时由于转变温度降低,引起扩散系数降低。当驱动力增大的效果超过了扩散系数降低对相变的影响时,将导致相变速度增加。同时,由于过冷度增大,形核率高,相变后得到的组织变细。

在过冷度大到一定程度之后,扩散系数降低的影响将会超过相变驱动力增大的效果。所以进一步增大过冷度,便会造成由扩散控制的相变(扩散型相变)速度减小。从热力学角度讲,初始相转变为最终相是合理的,但从动力学角度讲,由于原子迁移率低,因此相变过程相当长。

(3) 非均匀形核

如同在液相中一样,固相中的形核几乎总是非均匀的。诸如非平衡空位、位错、晶粒边界、堆垛层错、夹杂物和自由表面等非平衡缺陷都提高了材料的自由能,它们都是合适的形核位置。如果晶核的产生结果是使缺陷消失,就会释放出一定的自由能,因此减少了(甚至消除了)激活能势垒。母相的晶粒愈细,缺陷的密度愈高,则形核愈多,相变速度愈大。

基于上述三个基本特点,在固态相变中往往还要派生出下述的其它特点。

(4) 低温相变时会出现亚稳相

在某一温度下,如图 11-1 所示,如果起始相 α (母相、基体相)的吉布斯自由能 G_α 比生成相 β (新相、析出相)的 G_β 大,即 $G_\alpha > G_\beta$,从热力学上讲,就具有了从状态 I (α 相)向状态 II (β 相)转变的驱动力: $\Delta G = G_\beta - G_\alpha < 0$ 。此时,若状态 I 和状态 II 之间存在能垒 ΔG^* ,那么 α 相相对于 β 相是亚稳定的,而 β 相是稳定的。只要能够越过能垒(克服阻力), α 相便可以自发地转变为 β 相。相变过程的速率取决于动力学因素:克服能垒的能力,原子运动方式,原子自身的活动能力或原子可动性大小。显然,基于上述

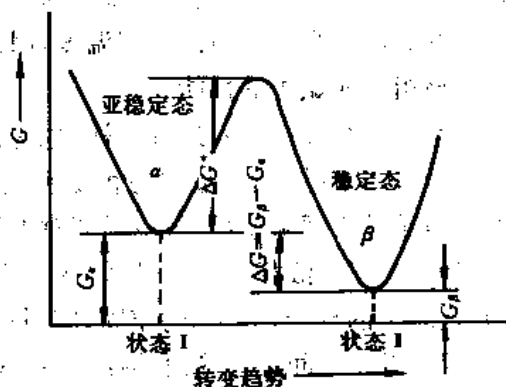


图 11-1 亚稳相 α 与其可能生成的稳定相 β 之间的能量关系

(1)、(2)两个特征,特别是在低温下,相变阻力大,意味着能垒 ΔG^* 大,原子迁移率小,意味着克服能垒的能力低,因此, $\alpha \rightarrow \beta$ 的相变难于发生, α 相被“永久”保存下来,系统处于亚稳状态。

(5) 新相往往都有特定的形状

液—固相变一般为球形成核,其原因在于界面能是晶核形状的主要(甚至是唯一)控制因素。固态相变中体积应变能和界面能的共同作用,决定了析出物的形状。在新相 β 与母相 α 保持弹性联系的情况下,取相同体积的晶核来比较,新相呈碟形(片状)时应变能最小,呈针状时次之,呈球形时应变能最大,而界面面积却按上述次序递减。当应变能为主要控制因素

时,析出物多为碟形或针状。当然,呈碟形时也会受到界面能的限制,不可能成为无限薄的薄片。顺便指出,在固态相变中凡是和母相成一定位相关系的片状析出物都叫作魏氏组织。

(6) 按新相—母相界面原子的排列情况不同,存在共格、半共格、非共格等多种结构形式的界面,如图 11-2 所示。

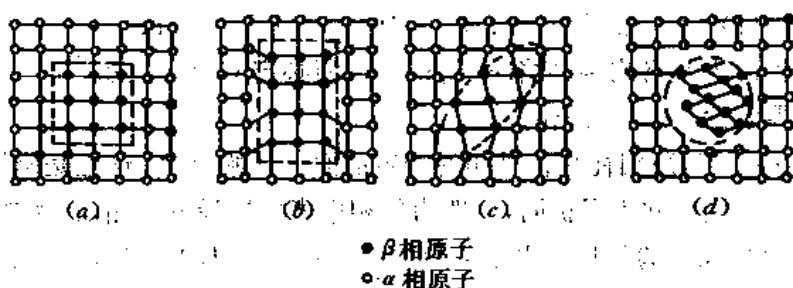


图 11-2 新相 β 晶核与母相 α 间的不同界面结构

(a) 完全共格 (b) 伸缩型部分共格(靠拉应力维持) (c) 切变型部分共格(靠切应力维持) (d) 完全非共格

1) 完全共格界面 如果新相与母相的晶体结构和取向都相同,点阵常数也非常接近,则界面上的原子可以同时位于两个相的晶格结点上,形成如图 11-2(a)所示的完全共格界面。这种情况下,界面能中的几何项极低、化学项也不高,所以界面能 E_s 很小。又因为晶体结构相同,晶胞尺寸相近,其体积差几近于零,体积应变能 E_v 也趋于零。如果具有完全共格晶界的两相点阵常数不同,即界面原子有一定的失配度($\delta = \Delta a/a$),则为了保持格点的一一匹配,晶界原子在间距上要发生位移,引起几何项变大,使界面能 E_s 有所增加。并且,两个相都会因界面处的硬匹配受到均匀的弹性应力,这必将导致体积应变能 E_v 的增加。

2) 伸缩型部分共格界面 当失配度继续增大(或因新相质点的体积增大),使体积应变能 E_v 过大时,完全共格界面便逐渐破坏,以使体积应变能缓解。与此同时,在界面上出现失配位错,也可以说,为了共格引入位错,如图 11-2(b)所示。这样,虽然界面能中的几何项有所减小,但往往抵不过化学项的增加,因而使界面能 E_s 增大。不过,由于界面引入失配位错,形成了某种界面结构,致使体积应变能下降颇多,所以系统总能量降低。一般认为,这种部分共格界面是靠拉压应力维持的,所以称为伸缩型部分共格界面。

3) 切变型部分共格界面 即使新相与母相晶体结构不同,点阵常数不同,但如果结构中的某些晶面的点阵相似时,也可以由这些晶面构成共格界面。例如碳钢的无扩散相变 $\gamma \rightarrow \alpha_M$,新相 α_M 是通过母相 γ 的切变(类似于机械孪生)来形成的,由于它们构成的共格界面靠弹性切变维持,一般称这种界面为切变型共格界面(图(c)),以区别于拉压应力维持的部分共格界面(图(b))。

4) 非共格界面(图 11-2(d)) 是平衡相的特征,其性质与大角度晶界相似:界面能 E_s 中的化学项高而几何项很低,但界面总能量最高。亦即非共格形核的形核功最大,每个核心中的原子数目也最多。不过,由于界面处硬匹配程度降低,相应的由界面结构引起的体积应变能 E_v 则往往是比较低的。

失配度 δ 反映了新相与母相界面的适应性。适应性好,即 δ 小,则界面能低,由界面能引起的相变阻力不高而形核功小。所以新相晶核与母相构成共格界面和半共格界面时,其相变阻力主要不是来自界面能。反之,适应性差的非共格界面,界面能在相变阻力中占了相当大

的分量。

(7) 新相与母相之间存在一定的位向关系

其根本原因在于降低新相与母相间的界面能。通常是以低指数的、原子密度大的匹配较好的晶面彼此平行,构成确定位向关系的界面。例如碳钢中的 $\gamma-\alpha_M$ 转变,就是在面心立方的 γ 转变为体心立方的 α_M 时,母相的密排面 $\{111\}$ 与新相的 $\{110\}$ 面平行,母相的密排方向 $\langle 110 \rangle$ 与母相的 $\langle 111 \rangle$ 平行,表示为 $\{111\}_\gamma \parallel \{110\}_{\alpha_M}$, $\langle 110 \rangle_\gamma \parallel \langle 111 \rangle_{\alpha_M}$ 。

通常,当相界面为共格或半共格时,新相与母相必定有位向关系;如果没有确定的位向关系,则两相的界面肯定是非共格的。

(8) 为了维持共格,新相往往在母相的一定晶面上开始形成。这也是降低界面能的又一结果。母相中的这个晶面称为惯析面,一般为母相中表面能最低的晶面。例如 $\sim 0.4\%C$ 的碳钢, α_M 的惯析面是奥氏体的 $\{111\}$,表示为 $\{111\}_\gamma$; $(0.5\% - 1.4\%)C$ 的碳钢, α_M 的惯析面是奥氏体的 $\{225\}$,表示为 $\{225\}_\gamma$ 。

应特别指出,温度越低时,固态相变的上述特点越显著。

11.1.2 固态相变的分类

各类不同相变可以按热力学分类,归属一级相变和高级(二级,三级,...)相变,各有其热力学参数改变的特征;也可以按不同相变方式分属经典的形核—长大型相变和连续型相变;按相变过程可以分为近平衡相变和远平衡相变;按动力学或原子迁动方式又可分为扩散型相变和无扩散型相变。下面先讨论热力学的分类方法;再讨论按动力学分类的扩散型相变和无扩散型相变。

11.1.2.1 按热力学分类

分类依据是相变过程中热力学函数的变化特征。由1相转变为2相时, $G_1 = G_2$, $\mu_1 = \mu_2$,但自由能的一阶偏导数不相等的称为一级相变。即一级相变时,在相变温度 T_c 有

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p &\neq \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_p \\ \left(\frac{\partial G_1}{\partial p} \right)_T &\neq \left(\frac{\partial G_2}{\partial p} \right)_T \end{aligned} \right\} \quad (11-1)$$

但

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p &= -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T &= V \end{aligned} \right\}$$

因此一级相变时,具有体积和熵(及焓)的突变

$$\left. \begin{aligned} \Delta V &\neq 0 \\ \Delta S &\neq 0 \end{aligned} \right\} \quad (11-2)$$

焓的突变表示相变潜热的吸收或释放。

当相变时, $G_1 = G_2$, $\mu_1 = \mu_2$,而且自由能的一阶偏导数也相等,只是自由能的二阶偏导数不相等的,称为二级相变。即二级相变时

$$\mu_1 = \mu_2$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p &= \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_p \\ \left(\frac{\partial G_1}{\partial p} \right)_T &= \left(\frac{\partial G_2}{\partial p} \right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T^2} \right)_p &\neq \left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial T^2} \right)_p \\ \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial p^2} \right)_T &\neq \left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial p^2} \right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T \partial p} \right) &\neq \left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial T \partial p} \right) \end{aligned} \right\} \quad (11-3)$$

但

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p &= \left(- \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T} \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T &= \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - V\beta \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right) &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V\alpha \end{aligned} \right\} \quad (11-4)$$

其中 $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 称为材料的压缩系数; $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 称为材料的膨胀系数。由式(11-4)可见,二级相变时

$$\left. \begin{aligned} \Delta C_p &\neq 0 \\ \Delta\beta &\neq 0 \\ \Delta\alpha &\neq 0 \end{aligned} \right\} \quad (11-5)$$

即在二级相变时,在相变温度, $\partial G/\partial T$ 无明显变化,体积及焓均无突变,而 C_p 、 β 及 α 具有突变。

一级相变和二级相变时,两相的自由能、焓、熵、体积、比热容及有序度的变化分别如图 11-3 和图 11-4 所示。

当相变时两相的自由能相等,其一阶、二阶偏导数连续,但三阶偏导数不连续时称为**三级相变**。依此类推,自由能的 $(n-1)$ 阶偏导数连续, n 阶偏导数不连续时称为 **n 级相变**。 $n \geq 2$ 的相变均属高级相变。

晶体的凝固、沉积、升华和熔化,金属及合金中的多数固态相变都属一级相变。超导态相变、磁性转变及合金中部分的无序—有序转变都为二级相变。量子统计爱因斯坦玻色凝结现象为三级相变。二级以上的高级相变并不常见。

11.1.2.2 按动力学分类

若按动力学,或按相变过程中原子迁动特征进行分类,固态相变可分为扩散型相变和无扩散型相变两大类型。后者是通过切变方式使相界面迅速推进的,从相变开始到完成,单个原子的移动小于一个原子间距,第 12 章将讨论这类相变;前者是通过原子热激活扩散进行的,本章将重点讨论这类相变。

扩散型相变可分为如图 11-5 所示的 5 种。

(1) 脱溶沉淀 脱溶转变可以由如下的反应式表达:

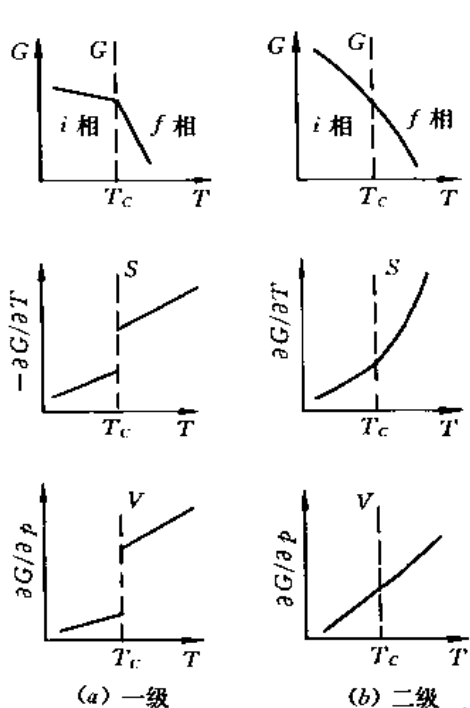


图 11-3 一级(a)及二级(b)相变的自由能、熵及体积变化的对比

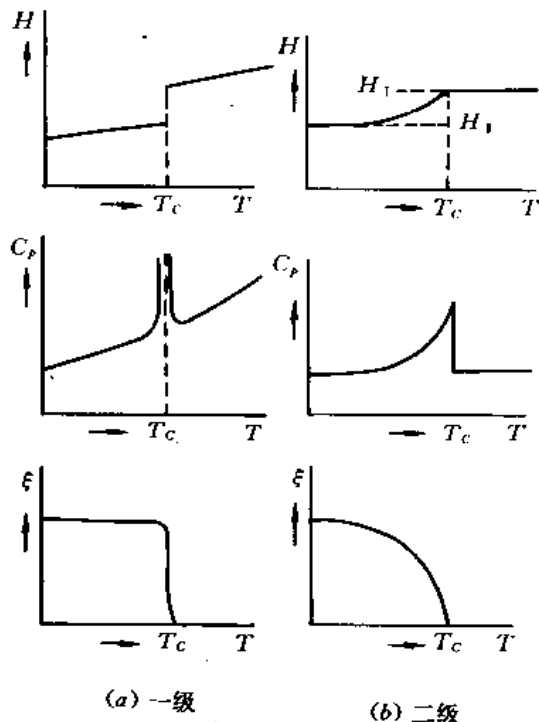


图 11-4 一级(a)及二级(b)相变的焓、比热容及有序度变化的对比



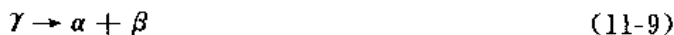
式中的 α' 是亚稳定的过饱和固溶体, β 是稳定的或亚稳定的脱溶物, α 是一个更稳定的固溶体, 晶体结构与 α' 一样, 但是其成分更靠近平衡状态, 见图 11-5(a) 的 (i)。

(ii) 及 (iii) 的情况类似, 分别为:



它们与 (i) 的区别在于: 析出第二相后, 母相的溶质含量增高, 这与合金的凝固相似。合金凝固时, 也是液态母相析出固相后, 残余液相的溶质含量增高, 即把 (iii) 中 α 视为液相 L, 而 β 则为固相 s。

(2) 共析转变 共析转变是指一个亚稳相 (γ) 由其它两个更稳定相的混合物 ($\alpha + \beta$) 所代替, 如图 11-5(b) 所示, 其反应可以表示为:



这与 9.5 节所讨论的共晶凝固相似, 在那里, γ 便是液相 L。

上述两种相变产物的成分与母相有较大的差异, 需要原子的长程扩散; 下面三种类型的反应则可以在没有任何成分改变或长程扩散的情况下进行。

(3) 有序化 图 11-5(c) 为有序化反应出现的相图, 其有序化反应可简写为



(4) 块型转变 母相转变为一种或多种成分相同而晶体结构不同的新相, 图 11-5(d) 示出转变为一种新相的简单情况:



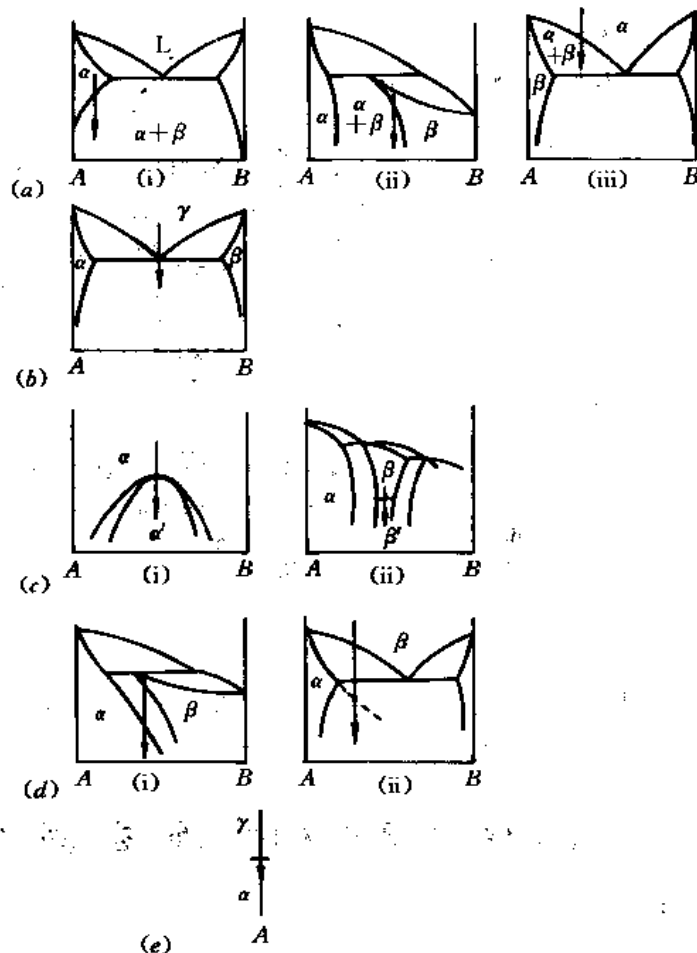


图 11-5 扩散型固态相变所涉及的各类相图

(a) 脱溶 (b) 共析 (c) 有序化 (d) 块型转变 (e) 同素异构转变

在(i)情况下,新相 α 是稳定相;而(ii)情况下,新相 α 是亚稳定相。

(5) 同素异构转变 如图 11-5(e)所示,又叫多形性转变,是指单元系的相变。其原因在于不同的晶体结构在不同的温度范围内是稳定的。例如,纯铁在 910℃发生体心立方(α)和面心立方(γ)晶体结构的转变:



11.1.2.3 金属及合金中的相变

多数金属及合金中的相变属一级相变。根据目前人们对新相形成的不同方式、相变过程中原子迁动的不同特征、及形核的位置(局部或均匀形核)、长大界面的结构和迁动性质的认识,可将金属及合金中一级相变的分类列于图 11-6。对此需要说明的是:① 图中非均匀相变一词,一般又称非连续相变,如非连续沉淀;而均匀相变一般又称连续相变,如连续沉淀。这两类都属形核—长大型相变。新相几乎同时比较均匀地在母相基体上形成的沉积称为连续沉淀,而非连续沉淀时一般稳定相在晶界形成,而后以一定领域(球状、针状或层状)逐步向晶内发展(在一定领域内局部地形核和长大)。这里所应用的“连续”一词并非指连续型相变,需加注意。② 新相长大速率受溶质扩散控制,也受界面迁动率控制。有的相变以前者为主,

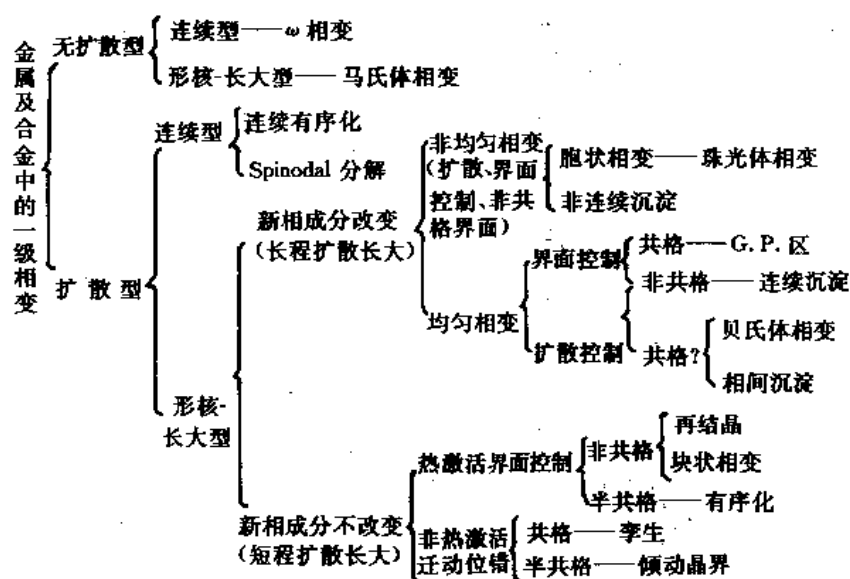


图 11-6 金属及合金中一级相变的分类

有的以后者为主,分属“界面控制”和“扩散控制”不同类型。③ 贝氏体相变和相间沉淀(如合金钢碳化物在 γ/α 界面沉淀)中新旧相之间的界面性质尚未肯定。

11.2 从过饱和固溶体中的脱溶(时效)

11.2.1 时效硬化现象及特点

脱溶(又称沉淀)反应是从过饱和固溶体分离出一个新相的过程,通常这个过程是由温度变化引起的。能够发生脱溶反应的合金最基本的条件是在其相图上有溶解度的变化,如图 11-7 所示。合金应首先进行固溶处理,即加热到单相区得到均匀的固溶体,若缓慢冷却固溶体就会发生脱溶反应,析出平衡的沉淀相。但如急冷淬火,则单相固溶体来不及分解,在室温得到亚稳的过饱和固溶体,此过饱和固溶体若在室温或较高温度保持,便会发生分解反应,这一现象叫做过饱和固溶体分解,也叫时效。时效可以显著提高合金的强度、硬度,是强化材料的一种重要途径,如铝合金、耐热合金、部分超高强度钢(沉淀硬化不锈钢、马氏体时效钢)等,都是经过时效处理进行强化的。

Al-Cu 合金是研究最早的时效硬化合金,它的应用较多,因此研究也较为充分。Al-Cu 合金的部分相图如图 11-8 所示,其中 α 为 Cu 在 Al 中的固溶体, θ 为金属化合物(CuAl_2)。将 Al-4% Cu 合金加热到单相区($\sim 550^\circ\text{C}$),淬火急冷,得到过饱和固溶体,然后在不同温度下保温进行时效处理。通过硬度测量得到合金硬度随时效时间变化的关系,如图 11-9 所示。发现下面的实验现象:

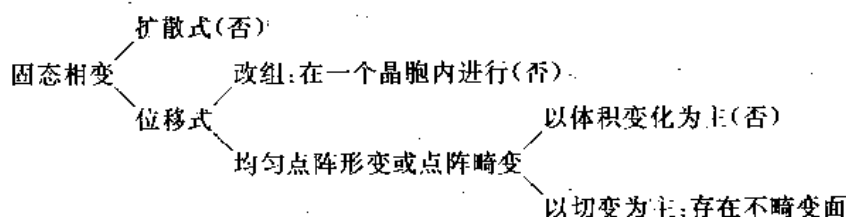
- ① 急冷之后,硬度很低,单相固溶体中未发现析出;
- ② 随着时效时间加长,强度指标上升,硬化曲线出现两个峰值(见图(a)),在硬度峰值附近,用光学显微镜观察不到析出;
- ③ 用 X 光,电子显微镜能观察到脱溶产物,脱溶产物具有特定的结构和形貌;
- ④ 时效温度不同,硬化曲线有些差异,但均有明显的峰值存在,分别见图 11-9(a)、(b)。

第 12 章 固态相变(Ⅱ)

——马氏体相变

如第 11 章图 11-61 所示,奥氏体从高温冷却时,若冷却速度足够快,能避免在冷却过程发生高温转变及中温转变,则保存下来的奥氏体将在 M_s 到 M_f 的温度范围内转变为马氏体。

马氏体是马氏体相变的产物。与马氏体相变相关的过程可表示为:



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

马氏体相变不限于钢,只要冷却速度快到能避免扩散型相变,因此也不限于一般意义上的快冷,原则上,所有的金属及合金的高温不稳定相都可以发生马氏体转变。而且,不少的非金属晶体也有这种转变。例如,钢中的奥氏体转变为马氏体,Cu-Al 合金的 $\beta-\beta'$ 转变,Cu-Sn,Cu-Zn 合金中的 $\beta-\beta'$ 转变,In-Ti 合金中的 FCC \rightarrow FCT 转变,Au-Cd 合金中 BCC (β_1) \rightarrow 斜方(β')转变,金属 Zr 的 BCC \rightarrow HCP 转变,Li 中 FCC \rightarrow HCP 转变,Co 中的 FCC \rightarrow HCP 转变,ZrO₂ 由四方相向单斜相的转变,以及 U 中复杂正方点阵相转变为斜方点阵相等,均属于马氏体相变。

12.1 马氏体相变的基本特性

12.1.1 无扩散性

马氏体相变中没有原子的混合和再混合,新相保留了与母相完全相同的成分,有以下的实验事实为依据:

- ① 在新相的显微组织上未发现第二相;
- ② 以碳钢为例,实测的马氏体含碳量与母相相同;

③ 有些马氏体的有序结构与母相相同。可见,在马氏体相变中没有发生原子的扩散混合。在马氏体转变中原子间距离并不发生显著变化。换句话说,原子的相对运动极小,并小于原子间距(与扩散控制的相变大不相同!)。最近邻仍是最近邻,在基体中的短程有序在马氏体中仍然保持。

实际上,Fe-C 及 Fe-Ni 合金中马氏体的形成速度很高,在 -20°C 到 -195°C 范围内,每

一片马氏体形成的时间约为 $0.05\text{--}0.5\mu\text{s}$ 。在这样低的转变温度,原子扩散的速度很慢,要达到这样快的转变速度,是不可能通过单个原子跳跃的扩散方式的。因此,无扩散性是马氏体转变的基本特性。

与扩散控制的相变具有更多的“散漫”特性(即有大量的单独的原子运动)不同,马氏体转变具有“严谨”特性,即转变是大量原子协同运动的结果。通常这两种转变的动力学是不同的。

12.1.2 马氏体相变是点阵畸变式转变,有其特定结构,是低温亚稳相

以碳钢为例,马氏体转变的始态是奥氏体(γ),终态是马氏体(M),转变的反应式是



母相(γ)与新相(M)的成分相同,但晶体结构不一样。 γ 是面心立方(FCC)晶体,而 M 是体心正方晶体(BCT),后者的轴比(c/a)取决于含碳量。

马氏体转变的冷却速度要使 FCC 的 $\gamma\text{-Fe}$ 中的大多数固溶碳原子能保留在 $\alpha\text{-Fe}$ 相固溶体内,或简单地说,钢中的马氏体就是碳在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的过饱和固溶体。

那么,在马氏体转变的过程中,FCC 是如何变成 BCT 的呢?为此要分析作为间隙原子的碳原子的举动。

在 FCC(或 HCP)点阵结构中,按硬球模型,有两种间隙位置,如图 12-1 所示。其间隙大小为

$$\left. \begin{array}{l} \text{四面体间隙} \quad d_4 = 0.225D \\ \text{八面体间隙} \quad d_6 = 0.414D \end{array} \right\} \quad (12-2)$$

式中, D 是母体原子的直径, d_4 和 d_6 是两类位置中的最大间隙直径。在 $\gamma\text{-Fe}$ 中,室温时 $D=0.252\text{nm}$,因此 $d_4=0.056\text{nm}$, $d_6=0.1044\text{nm}$,也就是说,只有直径小于或等于 0.056nm 和

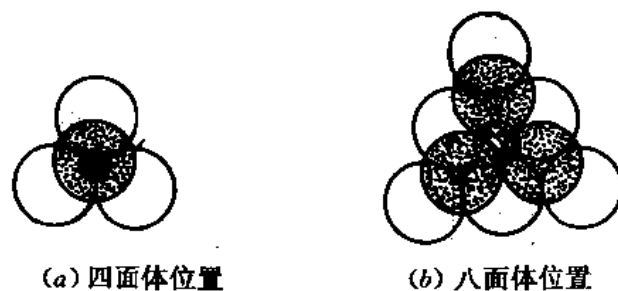


图 12-1 在 FCC 或 HCP 点阵 结构中间隙原子的可能位置
(a) 四面体位置 (b) 八面体位置

0.1044nm 的间隙原子才能够分别放置在四面体和八面体的间隙处而不扭曲点阵。而碳原子的直径大约为 0.154nm ,这意味着固溶体中含有的碳原子必定会引起奥氏体出现相当大的畸变,而八面体间隙应当是最合适的位置。

在 BCC 点阵中也有两种间隙位置

$$\left. \begin{array}{l} \text{四面体间隙} \quad d_4 = 0.291D \\ \text{八面体间隙} \quad d_6 = 0.155D \end{array} \right\} \quad (12-3)$$

BCC 点阵尽管比 FCC 有更多的自由空间,但由于可能的间隙位置数量较多,因此每个间隙原子可以使用的空间要比 FCC 的小[比较式(12-2)、式(12-3)]。虽然 $d_6 < d_4$,然而铁基固溶

体中碳和氮的测量证明,这些间隙原子实际上是更多地占据 BCC 点阵中的八面体间隙位置,见图 12-2(a);这就引起了 BCC 点阵相当大的畸变,见图 12-2(b)。据推测,BCC 点阵在 $\langle 100 \rangle$ 方向上较弱,因此间隙原子多集中在此方向上;同时,在钢中只有相当少量的 $\langle \frac{1}{2} 0 0 \rangle$ 位置被碳或氮占据。尽管如此,马氏体点阵还是歪扭变成了 BCT 结构,如图 12-2(c)所示。在 -100°C 没有碳扩散的条件下,由 X 射线衍射所做的测量证明,BCT 点阵的 c/a 比值由下式给出

$$c/a = 1.005 + 0.045C \quad (12-4)$$

由这些结果可见,点阵在一个方向(z)上的畸变引起了在垂直于 z 的两个方向(x, y)上的收缩,这实际上说明了在马氏体相变中,碳间隙原子发生了短程迁移,并形成了一定的长程有序分布。

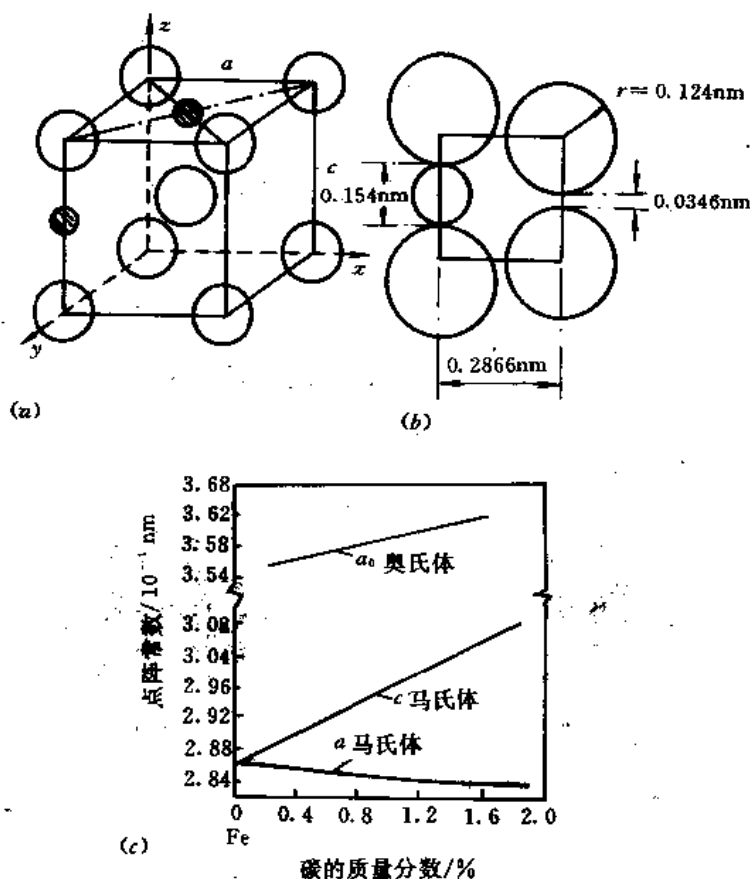


图 12-2 碳原子在马氏体相变中的作用

(a) BCC 点阵中间隙原子的可能位置 (b) 为接纳一个碳原子(直径 0.154nm , 比可利用的空间 0.0346nm 尺寸大得多)所造成的大的畸变 (c) a 轴和 c 轴随碳含量的变化

12.1.3 伴随马氏体相变的宏观变形——浮凸效应

在马氏体相变中,除体积变化之外,点阵形变在转变区域中产生形状改变,这在抛光的