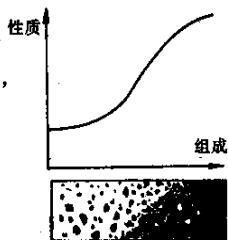


分相对玻璃性质的影响

玻璃分相及其形貌几乎对玻璃的所有性质都会发生或大或小的影响。右图表示出玻璃性质随分相形貌的变化。玻璃态的分相过程总是发生在核化和晶化之前，分相为析晶成核提供了驱动力；分相产生的界面为晶相成核提供了有利的成核位。总之，玻璃分相是一个广泛而又十分有意义的研究课题，它对充实玻璃结构理论、改进生产工艺、制造激光、光敏、滤色、微晶玻璃和玻璃层析等方面都具有重要意义。



1

二、分相的结晶化学观点

- 其它金属离子 R^{n+} 与 Si^{4+} 争夺氧离子，形成富硅相和富R相（用离子电势 Z/r 表示）。
- $Z/r > 1.4$ ，产生稳定不混溶区，如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等；
- $Z/r = 1-1.4$ ，亚稳分相，液相线趋于水平或呈倒S形，如 Na^+ 、 Ba^{2+} 等；
- $Z/r < 1.0$ ，不发生分相，如 K^+ 、 Cs^+ 等。
- 见表8—4。

2

离子电势和液相曲线的类型

阳离子	Z	Z/r	曲线类型
Ca^{+} Rb^{+} K^{+}	1 1 1	0.61 0.67 0.75	近似值
Na^{+} Li^{+} Ba^{2+}	1 1 2	1.02 1.28 1.40	
Sr^{2+} Ca^{2+} Mg^{2+}	2 2 2	1.57 1.89 2.56	
			不混溶

3

第二十四讲 马氏体相变与有序无序相变

主讲：张骞

马氏体相变

- 一、马氏体相变的主要特征
- 二、马氏体的晶体结构
- 三、马氏体的组织形态和亚结构
- 四、马氏体相变热力学
- 五、马氏体相变动力学

一、马氏体相变的主要特征

何为马氏体？

马氏体最初是在钢中发现的：将钢加热到一定温度后经迅速冷却，得到的能使钢变硬、增强的一种淬火组织。1895年法国人奥斯蒙为纪念德国冶金学家马滕斯，把这种组织命名为马氏体。人们最早只把钢中由奥氏体转变为马氏体的相变称为马氏体相变。最早认为马氏体是碳溶于 α -Fe中的过饱和间隙式固溶体。

后来相继发现在某些纯金属和合金中也具有马氏体相变，如：Ce、Co、Hf、Hg、La、Li、Ti、Tl、Pu、V、Zr、和Ag-Cd、Ag-Zn、Au-Cd、Au-Mn、Cu-Al、Cu-Sn、Cu-Zn、In-Tl、Ti-Ni等。目前广泛地把基本特征属马氏体相变型的相变产物统称为马氏体。

马氏体相变：

相变过程是形成核心和长大的过程。马氏体相变是无扩散相变之一，相变时没有穿越界面的原子无规行走或顺序跳跃，因而新相（马氏体）承袭了母相的化学成分、原子序态和晶体缺陷。马氏体相变时原子有规则地保持其相邻原子间的相对关系进行位移，这种位移是切变式的。原子位移的结果产生点阵应变(或形变)。

马氏体：马氏体相变的产物

无扩散
点阵畸变
切变为主
形状变化
位移型



马氏体相变的主要特征：

- 表面浮凸现象和切变共格性
- 马氏体转变的无扩散性
- 惯习面和一定的位向关系
- 亚结构
- 转变的非恒温性和不完全性
- 马氏体转变的可逆性

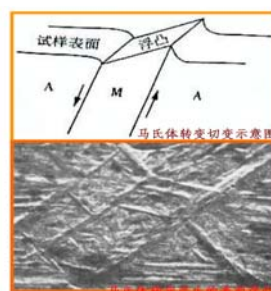
特征1：马氏体转变的无扩散性

马氏体转变时，晶体点阵的改组只依赖原子微量的协作迁移，而不依赖于原子的扩散。这一特征称为马氏体转变的无扩散性。

- 1) 只有晶体结构的变化，没有成分的变化。
- 2) 无扩散并不是说转变时原子不发生移动。

注意间隙原子碳的扩散，区别于置换原子的扩散。

特征2：表面浮凸现象和切变共格性



马氏体转变时在预先磨光的表面上产生有规则的表面浮凸。

预先在磨光表面上划一直线划痕，相变后直线变为折线，直线在新相、母相的界面不折断，在新相晶内不弯曲。

特征3：惯习面和一定的位向关系

马氏体相变时在一定的母相面上形成新相马氏体，这个面称为惯习（析）面。惯习面即马氏体转变的不变平面，总是平行或接近奥氏体的某一晶面，并随奥氏体中含碳量及马氏体形成温度而变化。

- 1) 当C含量小于0.2%时，惯习面为 $\{557\}\gamma$ ，近 $\{111\}\gamma$ ；
- 2) 当C含量处于0.5%~1.4%时，惯习面为 $\{225\}\gamma$ ；
- 3) 当C含量高于1.5%时，惯习面为 $\{259\}\gamma$ 。
- 4) 随马氏体形成温度的下降，惯习面向高指数方向变化。

马氏体-奥氏体界面并不都是平面，有时呈弯曲状，存在界面台阶。右图为马氏体-奥氏体的界面台阶模型和惯习面

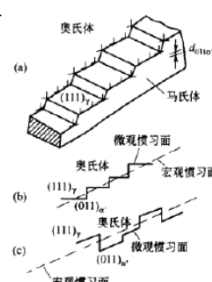


图 5.5 马氏体-奥氏体界面的台阶模型和惯习面

马氏体转变时新相和母相始终保持切变共格性，因此二者存在确定的位向关系。

特征4：亚结构

马氏体转变会在马氏体中形成大量的**晶体缺陷**：位错、孪晶、层错等。如中低碳马氏体亚结构为**位错**；高碳马氏体亚结构为**孪晶**； ϵ 马氏体的亚结构为**层错**。

特征5：转变的非恒温性和不完全性



1. 奥氏体以大于某一临界冷却速度的速度冷却到某一温度（马氏体转变开始温度 M_s ），不需孕育，转变立即发生，并且以极大速度进行，但很快停止，不能进行终了。为使转变继续进行，必须继续降低温度，所以马氏体转变是在不断降温的条件下才能进行。当温度降到某一温度之下时，马氏体转变已不能进行该温度称为马氏体转变终了点即 M_f 。
2. 马氏体转变量是温度的函数，与等温时间无关。马氏体的降温转变称为马氏体转变的非恒温性。由于**多数钢的 M_s 在室温以下**，因此钢快冷到室温时仍有部分未转变奥氏体存在，称为**残余奥氏体**，记为 A_r 。有残余奥氏体存在的现象，称为**马氏体转变不完全性**。要使残余奥氏体继续转变为马氏体，可采用**冷处理**。

特征6：马氏体转变的可逆性

在某些合金中， γ 冷却时 $\gamma \rightarrow M$ ，而重新加热时马氏体又能 $M \rightarrow \gamma$ ，这种特点称为马氏体转变的可逆性。

逆转变开始的温度称为 A_s ，结束的温度称为 A_f 。

$M \rightarrow A$ 的逆转变也是在一定温度范围内（ $A_s \sim A_f$ ）进行。**形状记忆合金的热弹性马氏体**就是利用了这个特点。

马氏体转变最主要的和最基本的只有两个：**切变共格性**和**无扩散性**。其他的特点可由这两个特点派生出来。

二、马氏体的晶体结构

1、马氏体可能的晶体结构

不仅铁碳合金中而且在有色合金中也存在马氏体，晶体结构主要有**体心立方、体心正方、密排六方、有序正交、有序面心立方、有序正方**等晶体结构。

钢中马氏体是碳溶于 α -Fe中的过饱和间隙式固溶体，记为M或 α' 。其中的碳择优分布在c轴方向上的**八面体间隙位置**，图中a)分别为奥氏体正八面体间隙，b)马氏体的扁八面体间隙。



三、马氏体的组织形态和亚结构

1、钢中马氏体的组织形态和亚结构

钢中马氏体的形态很多，但就其单元的形态特征和亚结构的特点来看有五种，即：

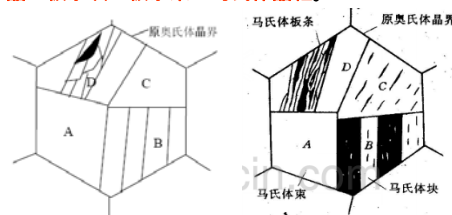
- 1) 板条状马氏体
- 2) 透镜片状马氏体
- 3) 蝶状马氏体
- 4) 薄片状马氏体
- 5) ϵ -马氏体

其中**板条状马氏体**和**透镜片状马氏体**最为常见

板条状马氏体：常见于低碳钢、马氏体时效钢、不锈钢中。其显微组织是由许多成群的板条组成。亚结构为位错，也称位错马氏体。

一个原奥氏体晶粒内可以有3~5个马氏体板条束。

板条单晶→板条块→板条束→马氏体晶粒。

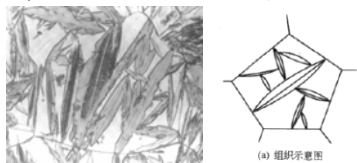


板条马氏体显微组织特征示意图

透镜片状马氏体

常见于淬火高、中碳钢、及Fe-Ni-C钢。空间形态呈凸透镜片形状，称透镜片状马氏体或片状马氏体，试样磨面相截在显微镜下呈针状或竹叶状，又称针状马氏体或竹叶状马氏体，亚结构为孪晶，也称孪晶马氏体。

马氏体片间相互不平行，先形成的第一片马氏体贯穿整个原奥氏体晶粒，将奥氏体晶粒分成两部分，使后形成的马氏体片大小受到限制，因此马氏体片的大小不同。



透镜马氏体显微组织特征

蝶状马氏体：

亚结构为位错，没有孪晶。两翼的惯习面为 $\{225\}_\gamma$ ，两翼的结合面 $\{100\}_\gamma$ ；马氏体和奥氏体符合K-S关系。下面是蝶状马氏体图



图 5.17 Fe-18Ni-0.7C-0.5C 钢中的蝶状马氏体

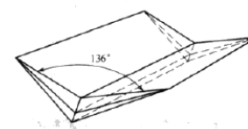


图 5.18 蝶状马氏体的立体形状

K-S关系： $\{111\}_\gamma // \{110\}_M ; <110>_\gamma // <111>_M$

薄片状马氏体：

亚结构为孪晶。惯习面为 $\{259\}_\gamma$ ，和奥氏体符合K-S关系。

亚结构为 $\{112\}_\alpha$ 孪晶。

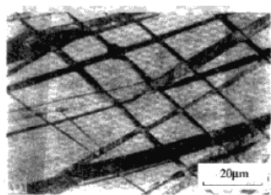


图 5.19 薄片状马氏体 (Fe-31Ni-0.28C)

与金相试样磨面相截得到宽窄一致的平直的带。存在曲折、分枝和交叉。

各种马氏体的晶体结构、惯习面、亚结构、位向关系汇总表

表 5.1 钢中各种马氏体的晶体结构、惯习面、亚结构以及与母相的位相关系

名称	晶体结构	惯习面	亚结构	与母相的位相关系
板条马氏体	$w(C) \leq 0.2\%$ 体心立方 $w(C) \leq 0.2\%$ 体心正方	$\{557\}_\gamma$ (近 $\{111\}_\gamma$)	位错及少量孪晶	K-S
片状马氏体	体心正方	$w(C) \leq 1.4\%$ $\{225\}_\gamma$ $w(C) > 1.5\%$ $\{229\}_\gamma$	孪晶及少量位错	K-S 西山
蝶状马氏体	体心正方	$\{225\}_\gamma$	位错	K-S
薄片马氏体	体心正方	$\{259\}_\gamma$	孪晶	K-S
ϵ 马氏体	密排六方	$\{111\}_\gamma$	层错	$\{111\}_\gamma // \{0001\}_\epsilon$ $\{110\}_\gamma // \{1120\}_\epsilon$

2、影响马氏体形态及亚结构的因素**化学成分****马氏体形成温度****奥氏体的层错能****奥氏体与马氏体的强度**

主要是化学成分和马氏体形成温度

化学成分：片状马氏体的组织形态随合金成分的变化而改变。

对于碳钢：

- 1) C% < 0.3% 时，板条马氏体；
- 2) 0.3% ~ 1.0% 时，板条和透镜片状混合的马氏体；
- 3) C% > 1.0% 时，全部为透镜片状马氏体。并且随着C%增加，残余奥氏体的含量逐渐增加。

合金元素：

- 1) 缩小 γ 相区，促进板条马氏体。
- 2) 扩大 γ 相区，促进透镜片状马氏体。

马氏体形成温度

随着马氏体形成温度的降低，马氏体的形态将按下列顺序转化：
板条状→透镜片状→蝶状→薄板状；亚结构由位错转化为孪晶。

- 1) M_s 点高 ($C\% < 0.3\%$) 的钢：板条状马氏体；
- 2) M_s 点略低的钢：板条状和透镜片状混合的马氏体；
- 3) M_s 点更低的钢：板条状马氏体不再能形成，转变为透镜片状马氏体；
- 4) M_s 点极低的钢：片状马氏体不再能形成，转变为薄板状马氏体。

四、马氏体相变热力学

1、Fe-C合金马氏体相变的热力学条件

相变的驱动力：

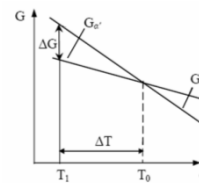
理论上马氏体相变的驱动力：

$$G_V = G_M - G_A < 0$$

$A \rightarrow M$, ΔG_V 必须小于零，

即转变温度必须低于 T_0 以下

需要过冷度很大，但要满足该条件
必须降低到很低温度 M_s , M_s 点很低。

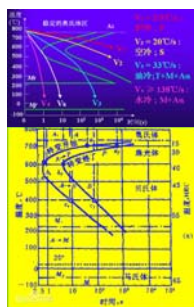


2、 M_s 点的物理意义及其影响因素

M_s 是奥氏体和马氏体两相自由能之差达到相变所需的最小驱动力值对应的温度。

实际生产中， M_s 点非常重要。

对于一定成分的合金， T_0 一定， M_s 越低，则两者之差越大，相变所需的驱动力越大。反之，相变所需的驱动力越小。



3. 奥氏体化学成分的影响

碳含量的影响

化学成分的影响以 $C\%$ 的影响最为明显

$C\%$ 增加， M_s 和 M_f 均下降，马氏体转变温度区间移向低温，残余奥氏体量增加。

$C\%$ 增加， M_s 呈连续下降趋势，当 $C\% < 0.6\%$ 时， M_s 下降比 M_f 下降显著，当 $C\%$ 增加到 $C\% \geq 0.6\%$ 时， M_f 下降缓慢直至基本不变。

4. 奥氏体化条件

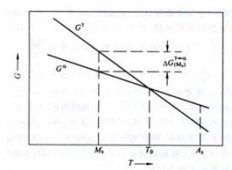
奥氏体化条件对 M_s 影响具有双重性

加热温度高和保温时间长，有利于 C 及合金元素的原子充分溶入到奥氏体中（固溶强化），降低 M_s 点；但同时引起奥氏体晶粒长大，缺陷减少，晶界强化作用降低，切变阻力减小， M_s 点有提高趋势。

5. 冷却速度

奥氏体在连续冷却时，如果它的冷却速度使奥氏体不可能发生向珠光体类组织的转变，而使奥氏体急速过冷，使奥氏体转变为马氏体。这种获得马氏体转变的最低的冷却速度，称为临界冷却速度。

冷却速度大于临界冷却速度时，奥氏体才能被过冷到 M_s 点以下而转变成马氏体。



形变诱发马氏体转变原理示意图

 ΔG_1 - 形变补充的机械驱动力 ΔG_2 - 化学驱动力

马氏体转变驱动力

6. 预先组织转变

若马氏体转变前预先部分转变为珠光体组织，将会使 M_s 点升高；预先部分转变为贝氏体组织，将会使 M_s 点降低。

原因在于碳含量的不同：相对而言，珠光体富碳，奥氏体贫碳；贝氏体贫碳，奥氏体富碳；碳少，则 M_s 较高。

五、马氏体相变动力学

马氏体相变是一个形核和核长大的过程，但是由于其具有转变速度快的特点，研究其动力学转变特点很困难，可以将马氏体转变的动力学分成几种情况。

- 1) 降温形成马氏体的动力学
- 2) 等温形成马氏体的动力学
- 3) 爆发形成马氏体的动力学
- 4) 热弹性马氏体转变动力学

1、降温形成马氏体的动力学（降温瞬时形核、瞬间长大）

生产实际常见，这类马氏体降温形成，马氏体形成速度极快，特点：马氏体降温瞬间形核，瞬间长大，可以认为马氏体转变速度取决于形核率而与长大速度无关。

马氏体转变量取决于冷却所达到的温度，而与时间无关。

2、等温形成马氏体的动力学

特点：马氏体等温形核，瞬间长大，形核需要孕育期，形核率随过冷度增大而先增后减，转变量随等温时间延长而增加。等温转变动力学图呈C字形。

马氏体转变速度取决于形核率而与长大速度无关。等温形成马氏体是新产生的马氏体片，而不是已形成马氏体的长大。

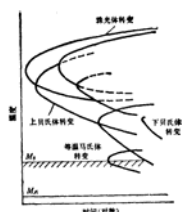


图 2-35 共析钢等温转变示意图

3、爆发形成马氏体

一些 M_s 点在 0°C 以下的合金，冷却到 M_s 点以下一定温度时，在一瞬间（千分之一秒）可剧烈地形成大量马氏体，称为爆发马氏体。

特点：自触发形核，瞬间长大，连锁式反应，爆发式转变。

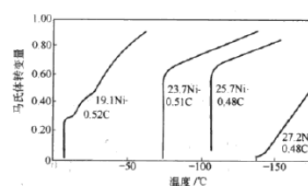


图 5.33 Fe-Ni-C 合金爆发式马氏体转变曲线

4、热弹性马氏体转变动力学

Au-Gd, Cu-Al合金中的马氏体转变属于热弹性马氏体转变动力学。其特点是马氏体降温形核、降温长大。

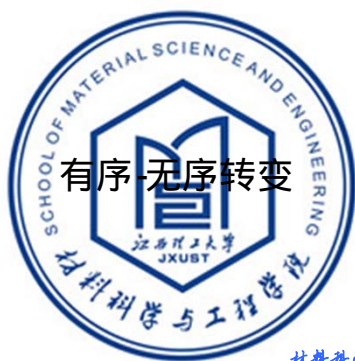
在一定温度下形成的马氏体核心，瞬间长大到一定尺寸，但这并不是最后尺寸。温度降低时，除了继续生核外，已形成的马氏体体积长大、加厚，即马氏体变温长大。

5、奥氏体稳定化

奥氏体稳定化是指奥氏体在外界因素作用下，由于内部结构发生了某种变化而使奥氏体向马氏体转变呈现**迟滞现象**。

奥氏体稳定化将使冷至室温时的残余奥氏体量增多，从而使硬度降低或零件几何尺寸变得不稳定。

包括**热稳定化**和**机械稳定化**。



39

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

有序无序转变的含义

在许多合金系统中，符合一定成分范围的合金，在高温时，原子排列呈无序状态，而在低温时则呈有序状态，这种转变随温度的上升和下降是可逆的，且是在一定温度范围内进行的，故称这种转变为有序-无序转变。

40

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- 一 有序化与超结构
- 二 长程有序和短程有序
- 三 有序合金举例
- 四 有序化理论与实验结果
- 五 达到有序平衡的速度

41

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

一、有序化与超结构

(1) 有序与无序

某些置换式固溶体其成分有**定比关系** (AB 、 A_3B 、 AB_3)，原子在阵点中占据**一定的位置**，这样的则为有序，而原子排列任意分布，没有特定的规律可循，这称为无序。

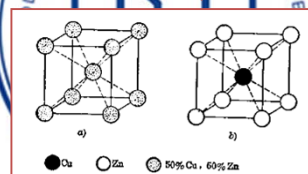


Fig.1 ordered solid solution

42

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

(1) 超结构 (超点阵)

在X射线衍射分析中,有序合金除了有原有无序晶体的衍射峰外,还伴有一些附加衍射线,称之为超衍射线,因此有序化的固溶体常常也叫做超结构(超点阵)

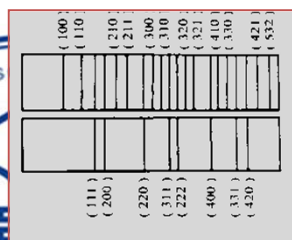


Fig.2 XRD result

有序排列的证据在于X射线衍射图上出现超结构线。这是因为在有序合金中,当异类原子的散射波之间的位相差正好为 π 时,由于两种不同原子的散射因子不同,它们的散射波便不能相互抵消,而产生超结构线。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

(3) 有序无序转变

晶体由有序状态变为无序状态的转变称为有序无序转变。

有序化转变包括:

位置有序化
位向有序化
电子自旋态的有序化
结构中缺陷引起的有序化

(4) 有序结构存在的条件

在某一临界温度以下,在一定成分范围内存在,但只有

在特定成分(如 AB , A_2B , AB_2)才能达到完全有序排列。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

二、长程有序和短程有序

长程有序:在很大的范围内AB原子都以一定位置的排列
短程有序:在长程无序的前提下,在小范围原子仍处于有序状态。

有序度参量 s

定量说明有序的程度,即原子在晶体中的分布状态。

(1) 长程有序度

以bcc A_2B 型合金为例,两个亚点阵:

一个是八个顶角原子A构成的 α 亚点阵

另一个是由体心原子B构成的 β 亚点阵

则:

$$s = \frac{P_A^\alpha - x_A}{1 - x_A} = \frac{P_B^\beta - x_B}{1 - x_B}$$

其中 P_A^α 为A原子在 α 点阵中出现的几率
 P_B^β 为B原子在 β 点阵中出现的几率
 x_A 为A组元的原子百分数
 x_B 为B组元的原子百分数

(2) 短程有序度 σ

长程有序着眼于A、B原子在整个点阵中的分布
若由一个原子的近邻出发,可定义为短程有序度的概念

$$\sigma = \frac{q - q_u}{q_m - q_u}$$

其中 q 为A原子周围出现B原子的几率

q_u 为完全无序时的 q

q_m 为完全有序时的 q

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

三、有序合金举例

铁铝合金—Fe—Al

铜金合金—Cu—Au

一般情况下对于铁铝合金常常会出现 Fe_3Al 和 $FeAl$ 两种超结构
而对于铜金合金出现的超结构是 Cu_3Au 和 $CuAu$

而且通过实验得出结论,当结构从无序状态转变到超结构状态也就是有序状态,一般硬度都会显著提高,因为原来的面心立方体的无序结构经过有序化后,只有一个滑移面起作用。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

四、有序化理论和实验结果

当合金处于有序化状态时，是不容易转变成为无序化状态的，尽管有的原子进入无序化位置，也会受到周围有序化原子的约束作用，但是一旦有很多的原子进入无序化位置，那么整个结构的无序化也就会变得相对容易一些。

当一个结构从有序化改变为无序化时

混合焓会从原来的0值变为正值或者负值

内能是在过程中是增加的

除了由热振动引起的比热外还有因无序引起的位能增

加所引起的附加比热。

49

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

五、达到有序平衡的速度

有序化过程是一个原子重新排列的过程，因此当温度发生变化时，有序度也要发生变化，这一般都需要一定时间，甚至在扩散很慢的时候有序化都是无法达到的。

结论就是

1 当临界温度低于熔点，不可能达到无序状态

2 不同的冷却速度可以达到不同的冷却状态

3 冷却过程中有大部分温度范围可以达到有序状态，因此即使以很快的速度冷却也不能保证就一定形成无序状态；

50

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

相变与弥散强化

- 相变的强化效应：利用相变提高材料的力学性质的一种结构效应。
- 弥散强化：通过相变热处理获得第二相来强化材料的过程。
- 获得高强度材料的途径

51

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

作业

P469

8:10

8:15

8:18

8:19

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

谢谢大家！

53

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering