



第四章 材料的相结构与相图

PHASE STRUCTURE AND PHASE DIAGRAM OF MATERIALS

材料的相结构
二元相图及其类型
复杂相图分析
相图的热力学基础
三元相图及其类型

第一节 材料的相结构

PHASE STRUCTURE OF MATERIALS

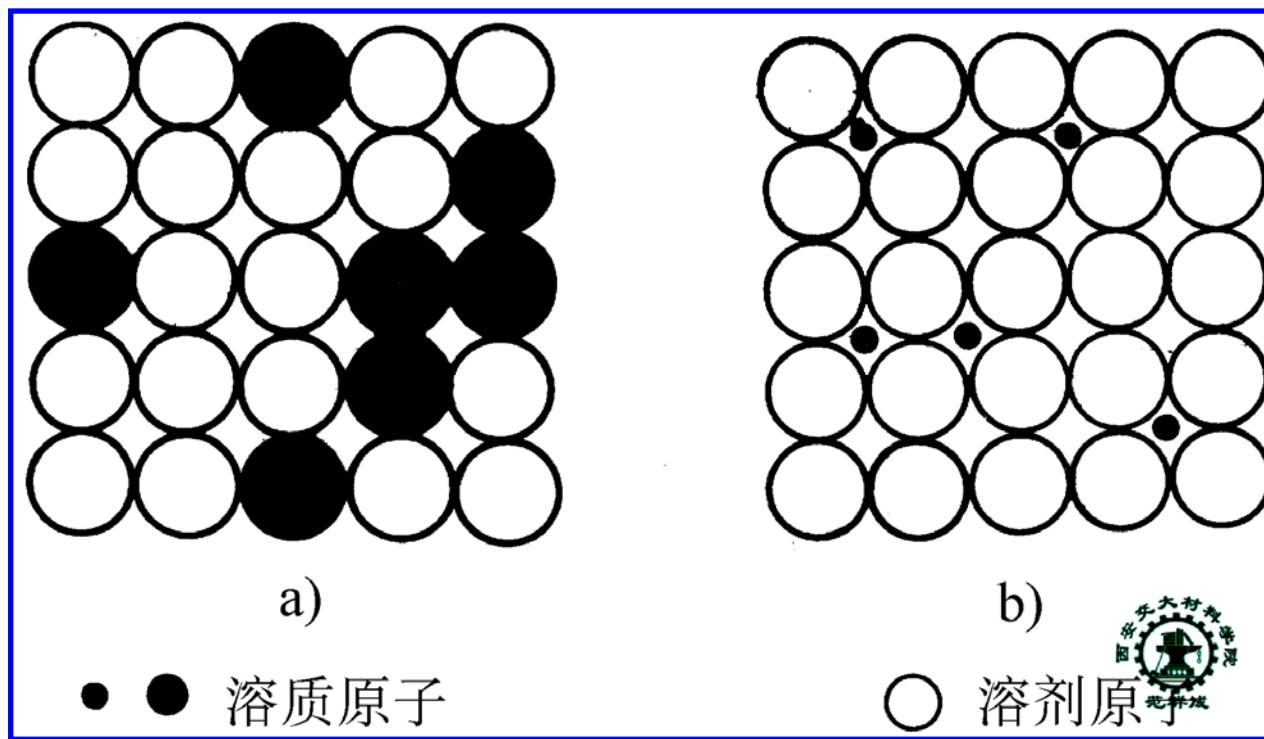
相 — 体系中成分、结构、性能相同且与其他部分有界面隔开的均匀部分或连续变化的部分

合金中的相 { 固溶体 Solid solution
 化合物 (中间相 Intermediate phases)

THE END

一、固溶体 Solid solution

固溶体 { 间隙固溶体 Interstitial solid solution
 { 置换固溶体 Substitutional solid solution



固溶体的两种类型：(a) 置换固溶体 (b) 间隙固溶体

THE END

1. 间隙固溶体

—半径较小的溶质原子位于溶剂原子的间隙中所形成的固溶体

- 晶体结构：与溶剂相同，晶格常数略有增大
- 溶质原子的位置 { fcc、cph, 正八面体间隙
 bcc, 扁八面体间隙
- 影响固溶度的因素

原子半径差： $\Delta r = \frac{r_{\text{剂}} - r_{\text{质}}}{r_{\text{剂}}}$ 越大，固溶度越大

间隙的形状和大小：如 C 在 $\gamma\text{-}Fe$ 的大于 $\alpha\text{-}Fe$

THE END

2. 置换固溶体

—半径较大的溶质原子占据溶剂晶格的某些结点所形成的固溶体

- 晶体结构：与溶剂相同，晶格常数略有变化
- 影响固溶度的因素

尺寸因素： $\Delta r = \frac{r_{\text{剂}} - r_{\text{质}}}{r_{\text{剂}}}$ 越小，固溶度越大

如，Cu(0.255nm)-Ni(0.249nm)，可无限互溶

晶体结构因素：结构相似，固溶度大

电负性差因素：相差越小，固溶度越大

如，Cu(1.9)-Ni(1.9)，可无限互溶

THE END

电子浓度因素:

电子浓度 $\frac{e}{a}$ —各组成元素价电子总数 e
与原子总数a之比

$$\frac{e}{a} = (1 - x)V_A + xV_B$$

式中, x —溶质元素的摩尔分数

V_A —溶剂的原子价

V_B —溶质的原子价

溶质元素在一价溶剂元素中的最大溶解度对应于 $\frac{e}{a} \approx 1.4$

THE END

一些溶质元素在一价Cu中的最大溶解度

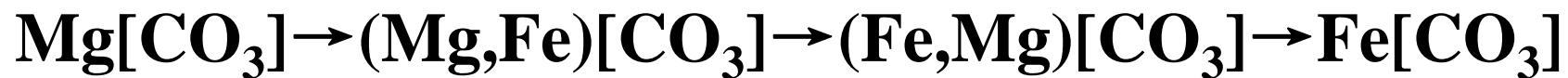
溶 质 元 素	Zn	Ga	Ge	As
原子价 (V_B)	2	3	4	5
最大溶解度 (摩尔分数 χ)	38%	20%	12%	7%
电子浓度 (e/a)	1.38	1.40	1.36	1.28

THE END

3. 陶瓷材料中的固溶方式

可间隙方式固溶
也可置换方式固溶

如：



菱镁矿 含铁菱镁矿 含镁菱铁矿 菱铁矿

THE END

1) 代换前后离子的总电价必须相等

(1) 等价代换

如：



钾长石

钠长石

(2) 异价代换

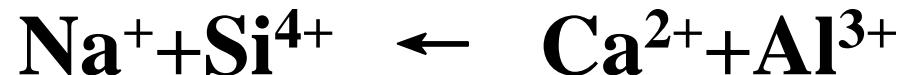
{ 偶合代换
附加阴离子代换
混合代换

偶合代换



钠长石

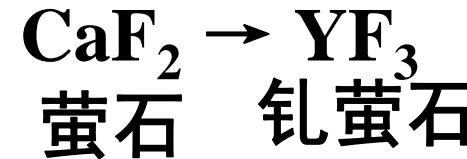
钙长石



THE END

附加阴离子代换

如：



混合代换

如： $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \rightarrow (\text{Be}, \text{Li}, \text{Cs})_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

绿柱石 铬柱石



异价代换的对角线法则

Li	Be	B					
Na	Mg	Al	Si				
K	Ca	Sc	Ti	V			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		
Cs	Ba	TR	Hf	Ta	W		

THE END

绿柱石

[编辑词条](#)

目录

- [概述](#)
- [种类](#)
- [矿床](#)
- [应用](#)

概述

[编辑本段](#)

绿柱石

绿柱石又称为“[绿宝石](#)”，化学式为 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ ，其中含有[氧化铍](#) (BeO) 14.1%，[氧化铝](#) (Al_2O_3) 19%，[氧化硅](#) (SiO_2) 66.9%。[六方晶系](#)，[晶体](#)呈六方柱形，柱面有纵纹，晶体可能非常小，[集合体](#)有时呈晶簇或针状，有时可形成伟晶，长可达5米，重达18吨。硬度为7.5-8，比重为2.63-2.80。纯净的绿柱石是无色的，甚至可以是透明的。多为浅绿色，成分中富含[铯](#)时，呈粉红色，称为玫瑰绿柱石；含三价[铁](#)时，呈黄色，称为黄绿宝石。含[铬](#)时，呈鲜艳的翠绿色，称为[祖母绿](#)。英语绿柱石一词来源于希腊语“海水般的蓝绿色” (beryllos)。[玻璃光泽](#)，解理不完全。

绿柱石在上个世纪20年代以前只被人们当作一种[宝石](#)，后来人们发现绿柱石中含有稀有元素[铍](#)，它便成为一种具有工业用途的[矿物](#)。

THE END

萤石又称氟石，是一种天然的矿石，萤石和光学玻璃相比，萤石有低折射率，低色散等优点，但在实际的运用上因为有其困难度跟经济因素存在，所以不可能使用。然而在光学上所使用的所谓光学玻璃都是以二氧化硅(Silica)为主要原料并且加入氧化钡(Barium)或镧(Lanthanum)之类的添加物，于熔炉中以高于1300度的高温溶解后，再以极慢的降温方式使其由液体凝固为固体。

古代印度人发现，有个小山岗上的眼镜蛇特别多，它们老是在一块大石头周围转悠。其一的自然现象引起人们探索奥秘的兴趣。原来，每当夜幕降临，这里的大石头会闪烁微蓝色的亮光，许多具有趋光性的昆虫便纷纷到亮石头上空飞舞，青蛙跳出来竞相捕食昆虫，躲在不远处的眼镜蛇也纷纷赶来捕食青蛙。于是，人们把这种石头叫作“蛇眼石”。后来才知道蛇眼石就是萤石。

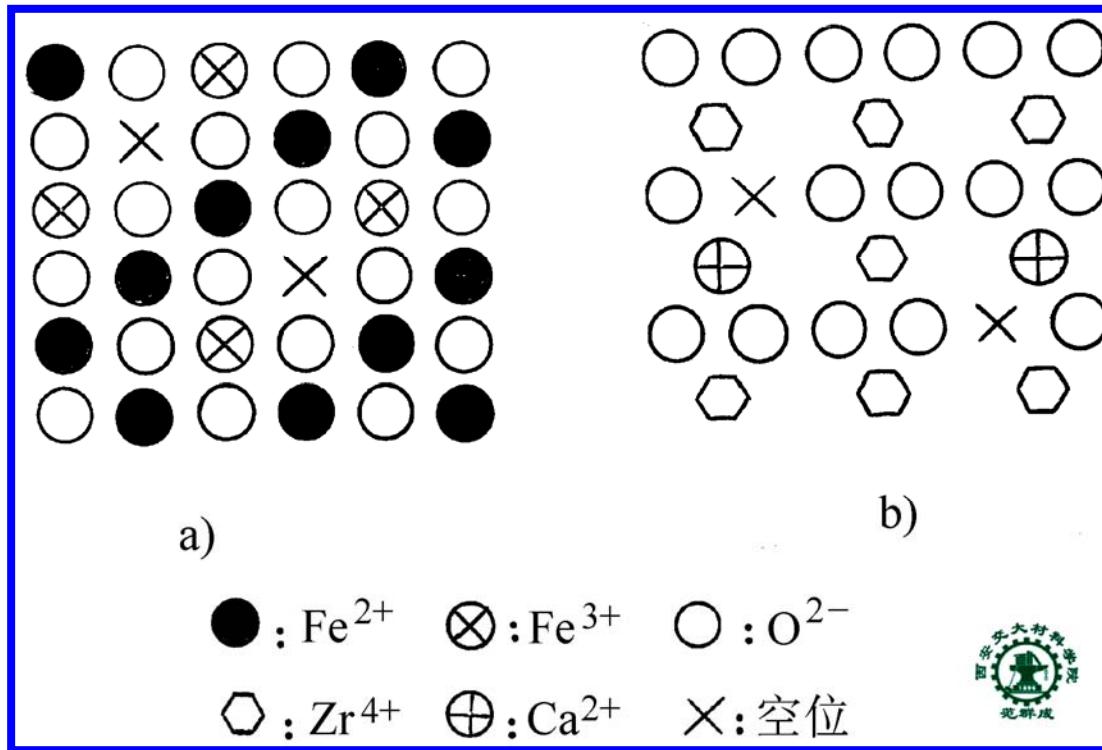
萤石的成分是氟化钙，又称氟石、磷石等，因含各种稀有元素而常呈紫红、翠绿、浅蓝色，无色透明的萤石稀少而珍贵。晶形有立方体、八面体或菱形十二面体。如果把萤石放到紫外线荧光灯下照一照，它会发出美丽的荧光。



萤石

THE END

(3) 晶体中形成点缺陷



- (i) 离子间数量不等的代换会在晶体中形成点缺陷
(ii) 离子电价改变时产生点缺陷

THE END

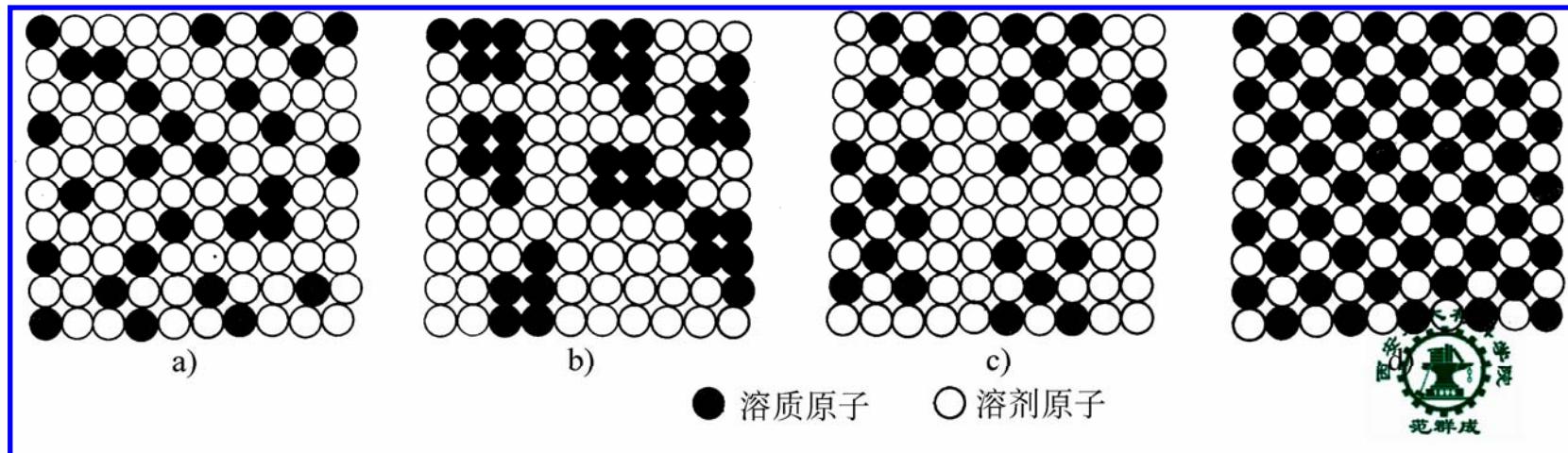
2) 代换容易向体系能量降低的方向进行

离子能量正比于电荷的平方，反比于半径。
故，高价离子代换低价容易，小半径代换大半
径容易？？

THE END

4. 固溶体中溶质原子的偏聚与有序

1) 溶质原子分布的微观不均匀性



A、B原子
间结合能

$$\left\{ \begin{array}{ll} E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) & \text{无序} \\ E_{AB} > \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) & \text{偏聚} \\ E_{AB} < \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) & \text{有序} \end{array} \right.$$

THE END

2) 有序固溶体（超结构）

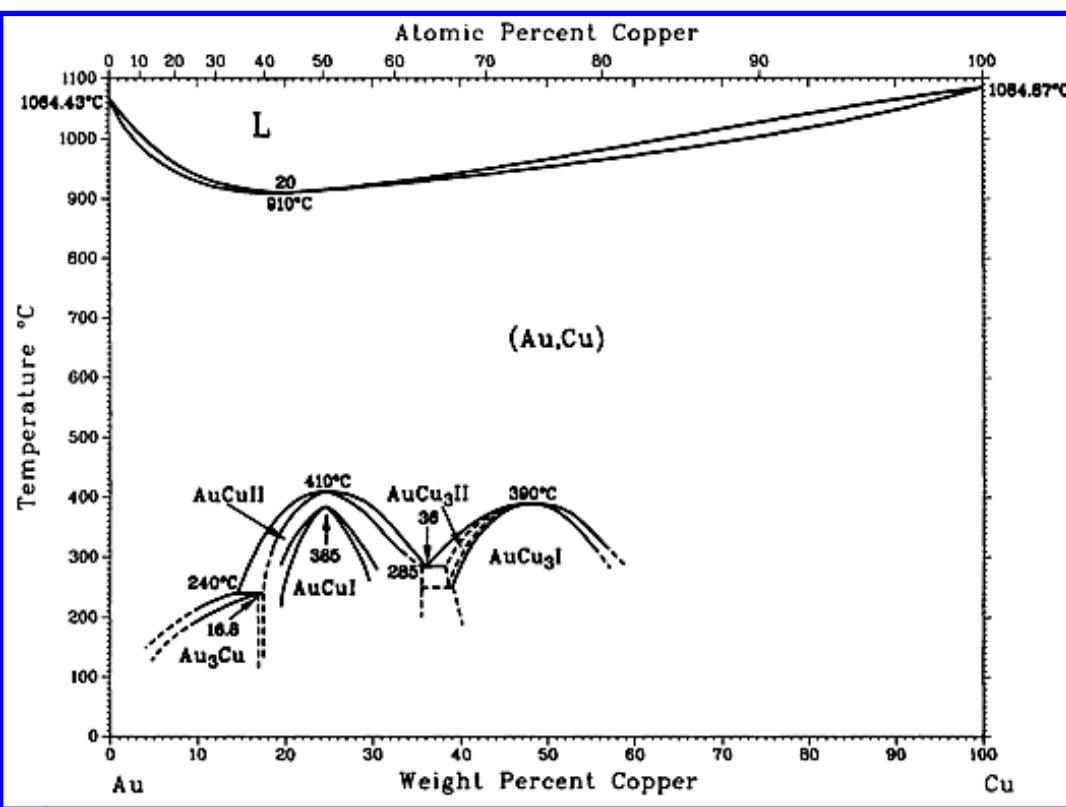


例如，Cu-51wt%Au 合金，390℃以上为无序固溶体，缓冷到390℃以下时形成无序固溶体 $\alpha'(Cu_3Au)$

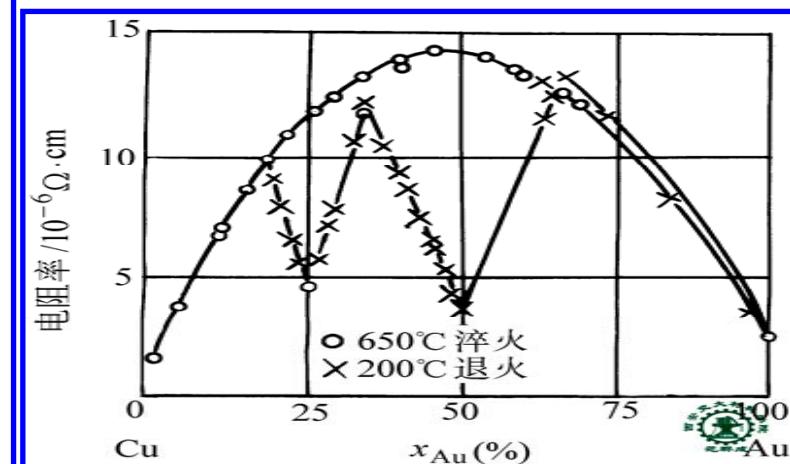
性能突变，如：

电阻率↓，顺磁性→铁磁性，强度↑，
硬度↑，塑、韧性↓

THE END



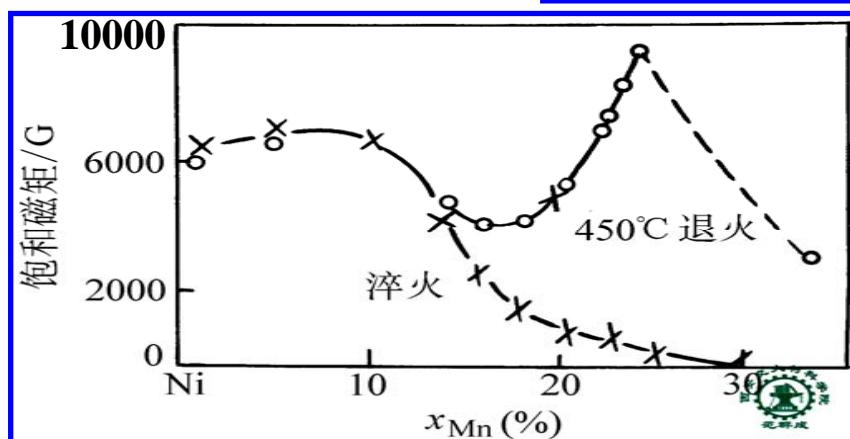
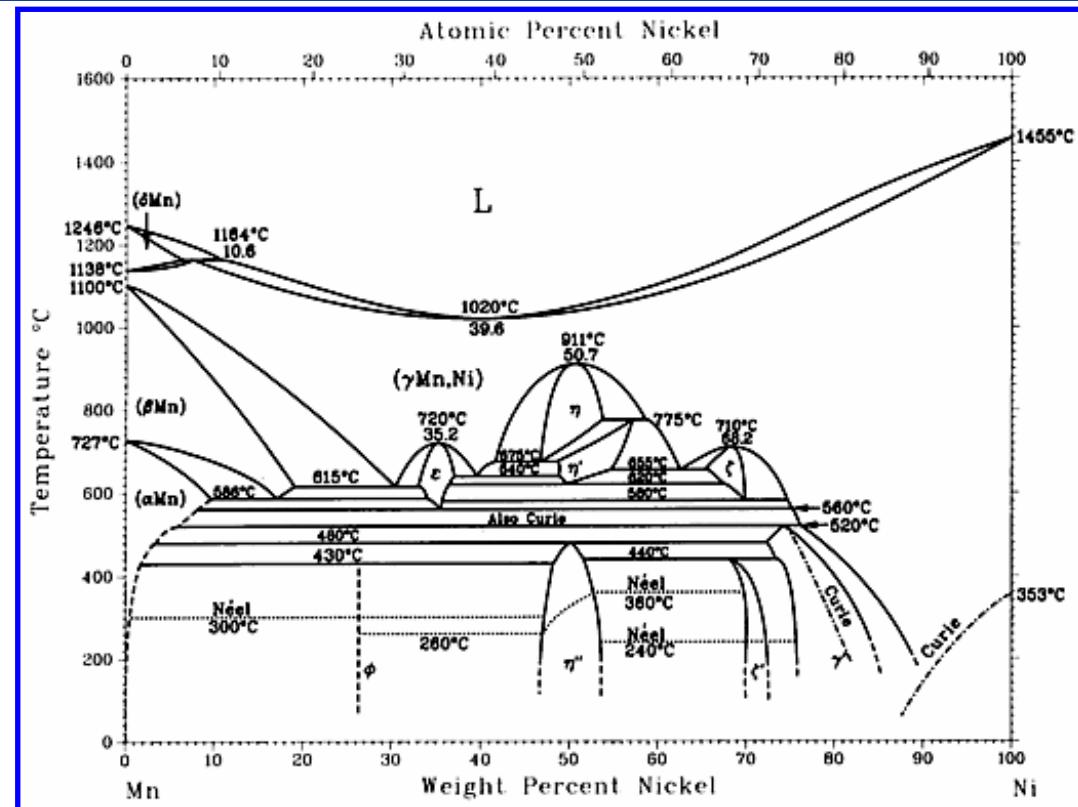
Cu-Au二元平衡相图



Cu-Au合金电阻率与成分的关系

THE END

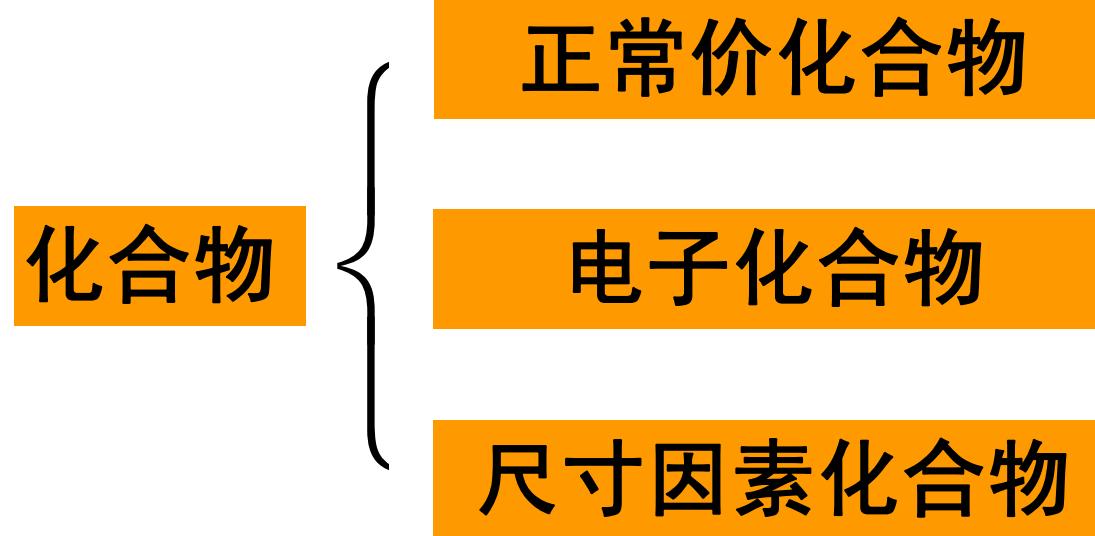
Ni-Mn二元平衡相图



Ni-Mn合金的饱和磁矩

THE END

二、化合物（中间相）



THE END

1. 正常价化合物

1) 形成条件: 两组元电负性差较大, 符合化合价规律

如: MgSe ZnS Mg₂Sn

2) 分子式及晶体结构

分子式	AB型	AB ₂ 型	A ₂ B型	M ₂ O ₃ 型
晶体结构	NaCl型 ZnS型	CaF ₂ 型	反CaF ₂ 型	
举 例	MgSn, CaSe, ZnS, AlN	AuAl ₂	Mg ₂ Si	Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃

3) 结合键 {

THE END

2. 电子价化合物

- 1) 形成条件: 电子浓度为特定值 ($\frac{21}{14}, \frac{21}{13}, \frac{21}{12}$)
- 2) 分子式及晶体结构

表 5-2 铜合金中常见的电子化合物

合金系	电子浓度		
	$\frac{3}{2} \left(\frac{21}{14} \right) \beta$ 相	$\frac{21}{13} \gamma$ 相	$\frac{7}{4} \left(\frac{21}{12} \right) \epsilon$ 相
	晶体结构		
体心立方	复杂立方	密排六方	
Cu-Zn	CuZn	Cu ₅ Zn ₈	CuZn ₃
Cu-Sn	Cu ₅ Sn	Cu ₃₁ Sn ₈	Cu ₃ Sn
Cu-Al	Cu ₃ Al	Cu ₉ Al ₄	Cu ₅ Al ₃
Cu-Si	Cu ₅ Si	Cu ₃₁ Si ₈	Cu ₃ Si

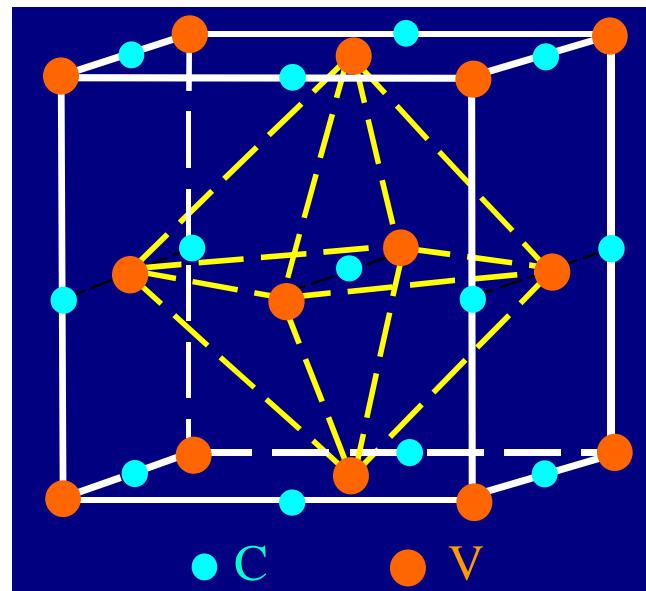
3) 结合键: 金属键

THE END

3. 尺寸因素化合物

1) 间隙相

- (1) 形成条件: 电负性差较大的小半径非金属原子(H, B, C, N)与过渡族金属原子化合, 且 $r_{\text{非}}/r_{\text{金}} \leq 0.59$
- (2) 晶体结构: 比较简单. 金属原子位于晶格结点, 非金属原子位于金属原子间隙.



THE END

表 5-4 钢中常见的间隙化合物

化 学 式	钢中的间隙化合物	结 构 类 型
M_4X	Fe_4N 、 Mn_4N	面心立方
M_2X	Ti_2H 、 Zr_2H 、 Fe_2N 、 Cr_2N 、 V_2N 、 Mn_2C 、 W_2C 、 Mo_2C	密排六方
MX	TaC 、 TiC 、 ZrC 、 VC 、 ZrN 、 VN 、 TiN 、 CrN 、 ZrH 、 TiH	面心立方
	TaH 、 NbH	体心立方
	WC 、 MoN	简单立方
MX_2	TiH_2 、 ThH_2 、 ZnH_2	面心立方

THE END

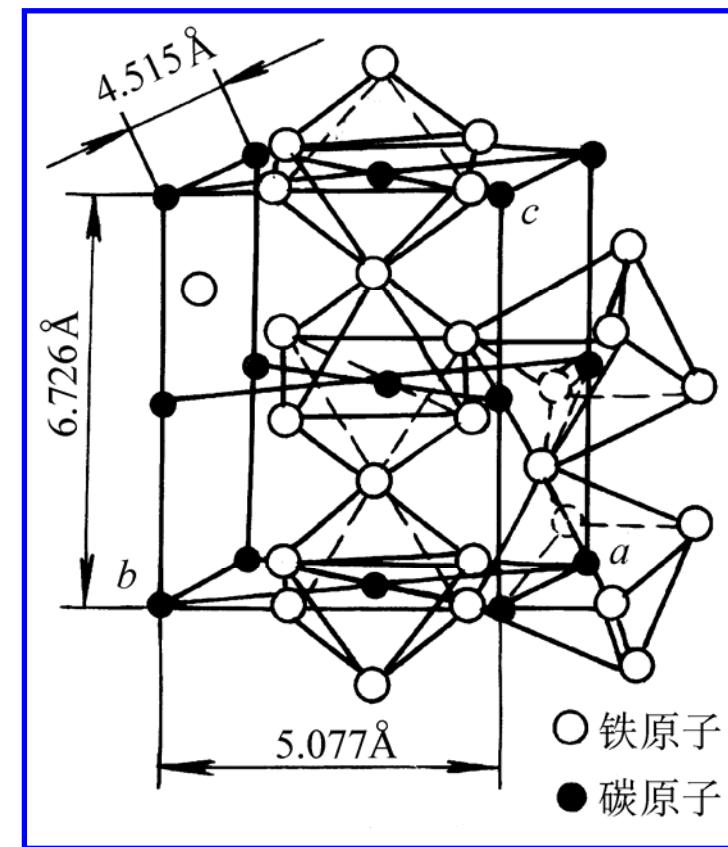
2) 间隙化合物

(1) 形成条件: 电负性差较大的小半径非金属原子 (H, B, C, N) 与过渡族金属原子化合, 且 $r_{\text{非}}/r_{\text{金}} > 0.59$

如: Fe_3C Cr_7C_3 Cr_{23}C_6

(2) 晶体结构: 比较复杂

Fe_3C 的晶体结构



THE END

3) 拉弗斯相

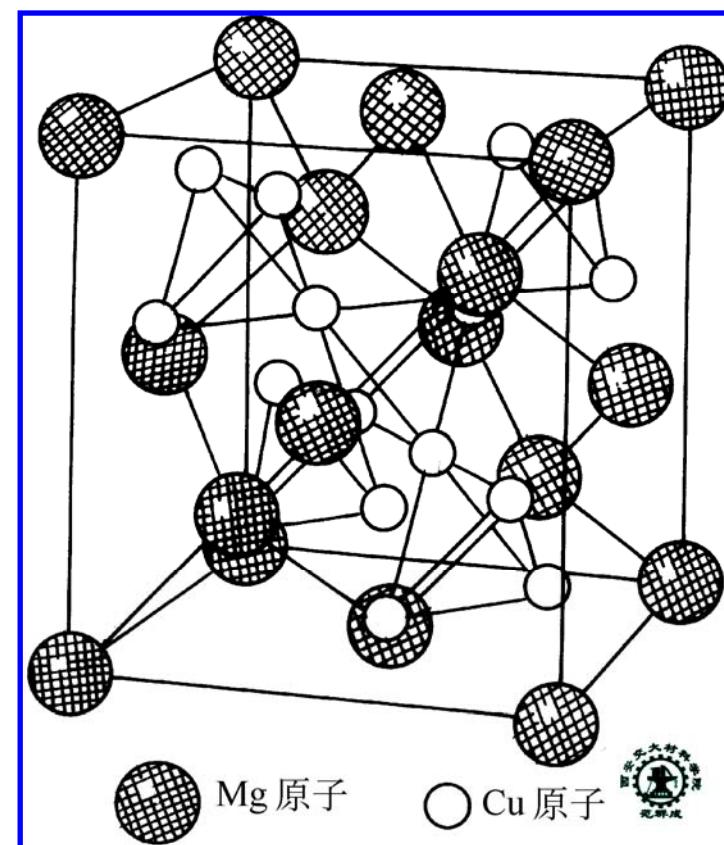
(1) 形成条件：金属原子半径差处于间隙化合物与电子化合物之间，大小原子通过适当配合构成空间利用率和配位数都很高的复杂结构

(2) 晶体结构：小原子构成四面体网络，大原子位于四面体之间的间隙。

MgCu_2 型 立方晶系

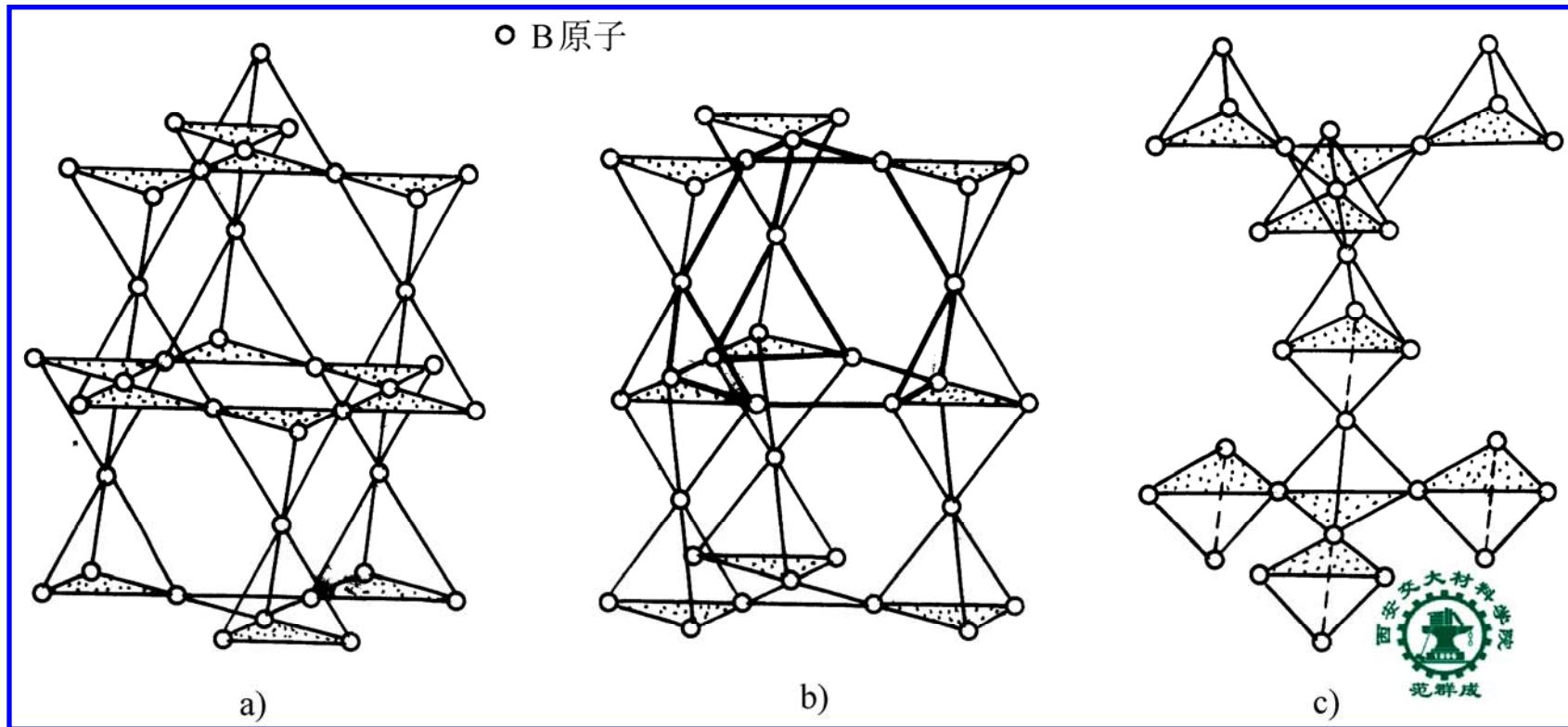
MgZn_2 型 六方晶系

MgNi_2 型 六方晶系



MgCu_2 结构

THE END



拉弗相中小原子分布和四面体堆垛方式
a) MgCu_2 b) MgZn_2 c) MgNi_2

THE END

第二节 二元相图及其类型

BINARY PHASE DIAGRAM AND ITS TYPE

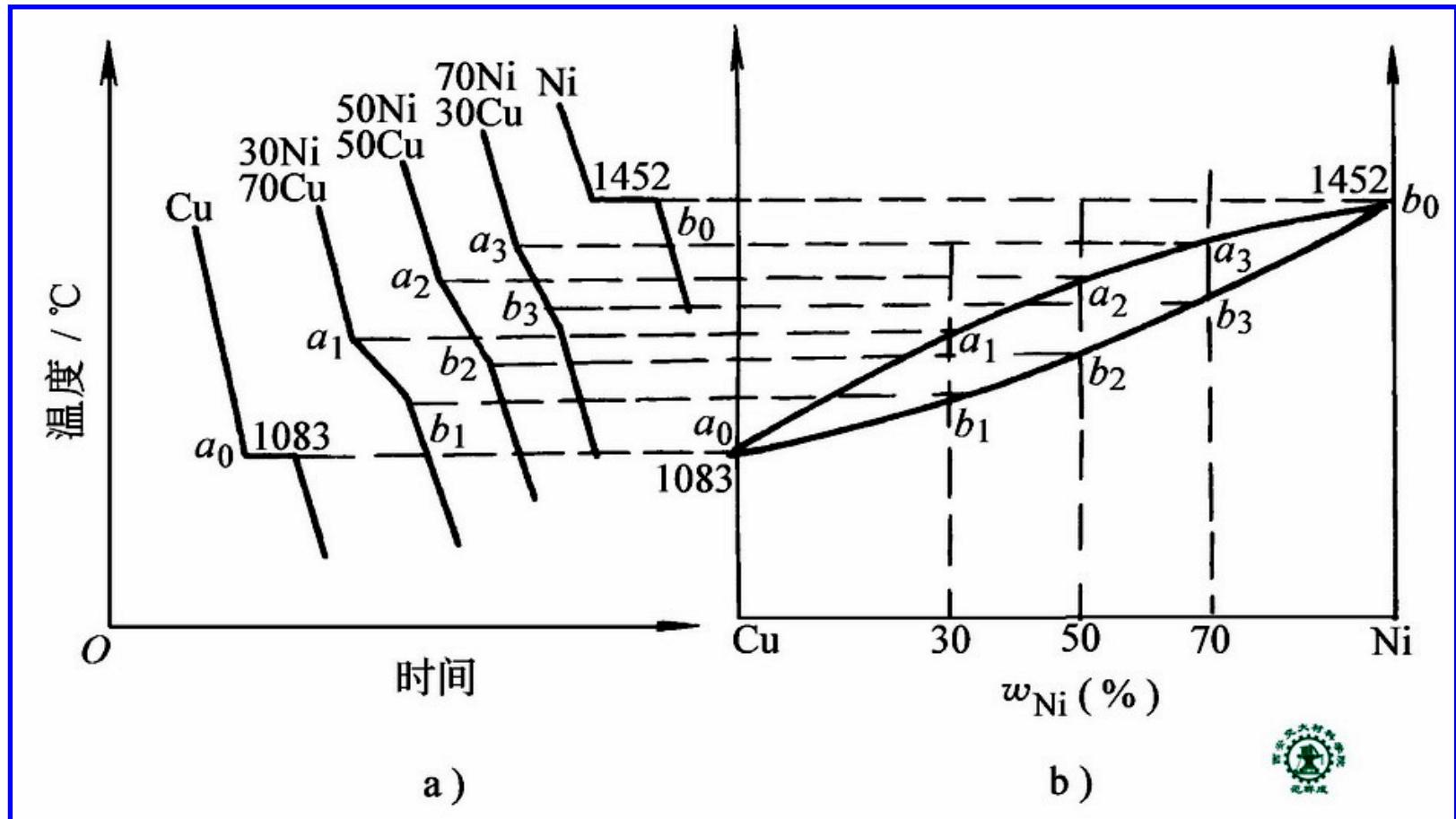
组元 — Component, 组成材料的最基本的、独立的物质. 可以是纯元素, 也可以是稳定的化合物.

相图 — Phase diagram, 描述热力学平衡系统中相的状态与温度、成分、压力之间关系的图解. 也称平衡状态图, 简称相图.

THE END

一、相图的基本知识

1. 相图的建立（以Cu-Ni二元相图为例）



用热分析法测定 Cu-Ni 相图

THE END

2. 成分分度 Composition scales

at.%— atomic percent (or mole fraction)

wt%— weight percent

3. 相律 Phase rule

—— 只受温度和压力影响的平衡系统中，系统的自由度 f 、组元数 C 、平衡相数 P 符合关系式：

$$f = C - P + 2$$

自由度 — Degree of freedom, 不改变系统平衡状态（平衡相的数目，平衡相的类型）的可独立变化的因素（温度，压力，相的成分）。

THE END

二、一元系相图 Unary diagrams

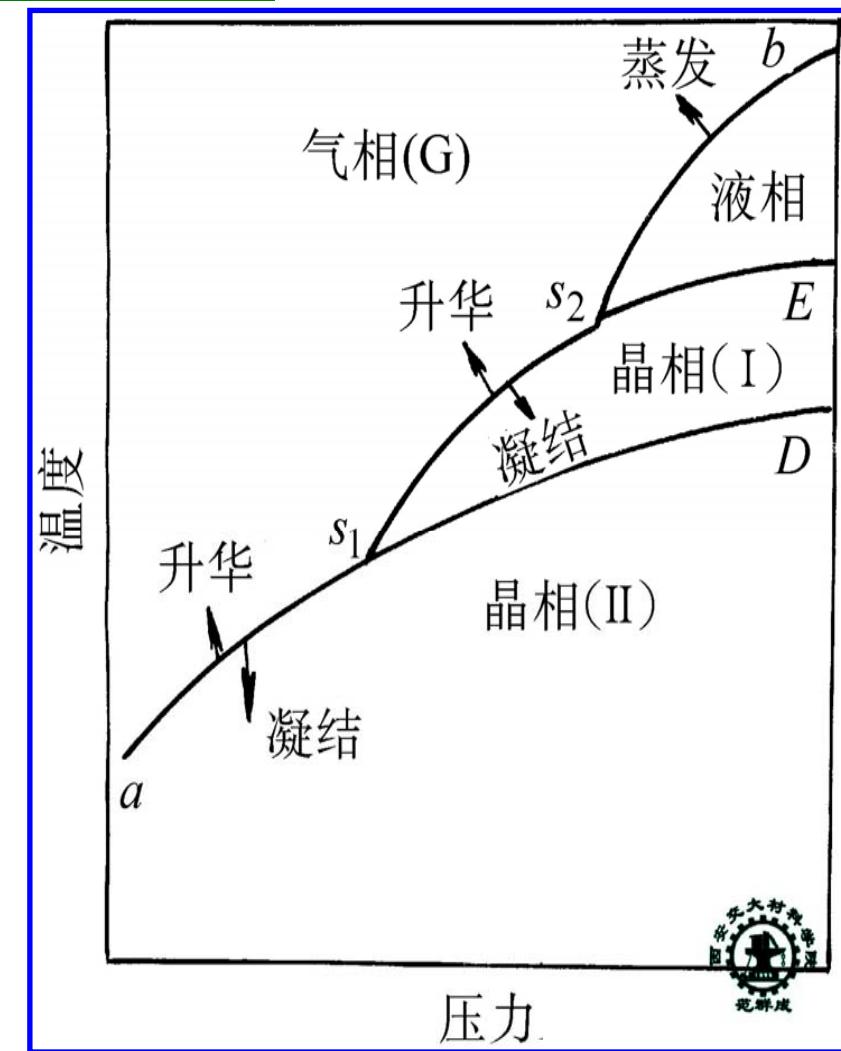
1. 单组元物质的T-P图

根据相律

单相区: $f = 2$, 区
T、P 都可独立
改变

两相区: $f = 1$, 线
T、P 中只有一个
是自变量, 另一个
是因变量

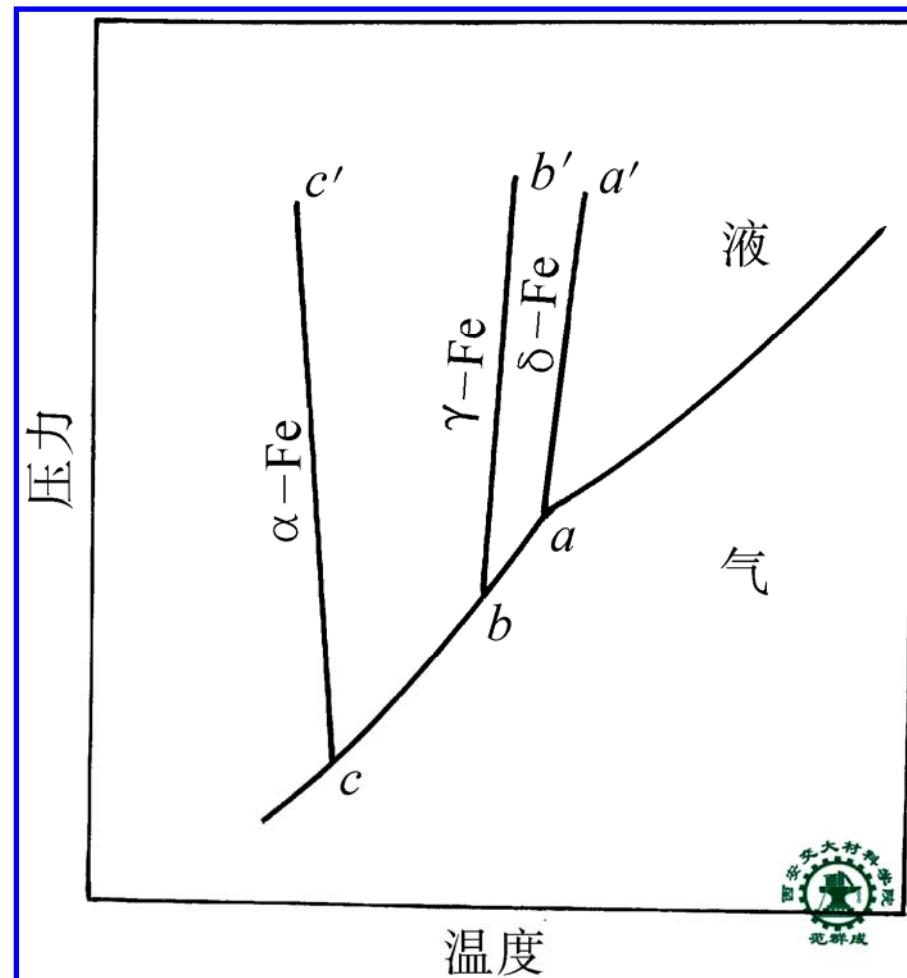
三相区: $f = 0$, 点
T、P 都不可改
变



单组元物质的T-P图

THE END

2. 纯铁相图的示意图



纯铁相图的示意图

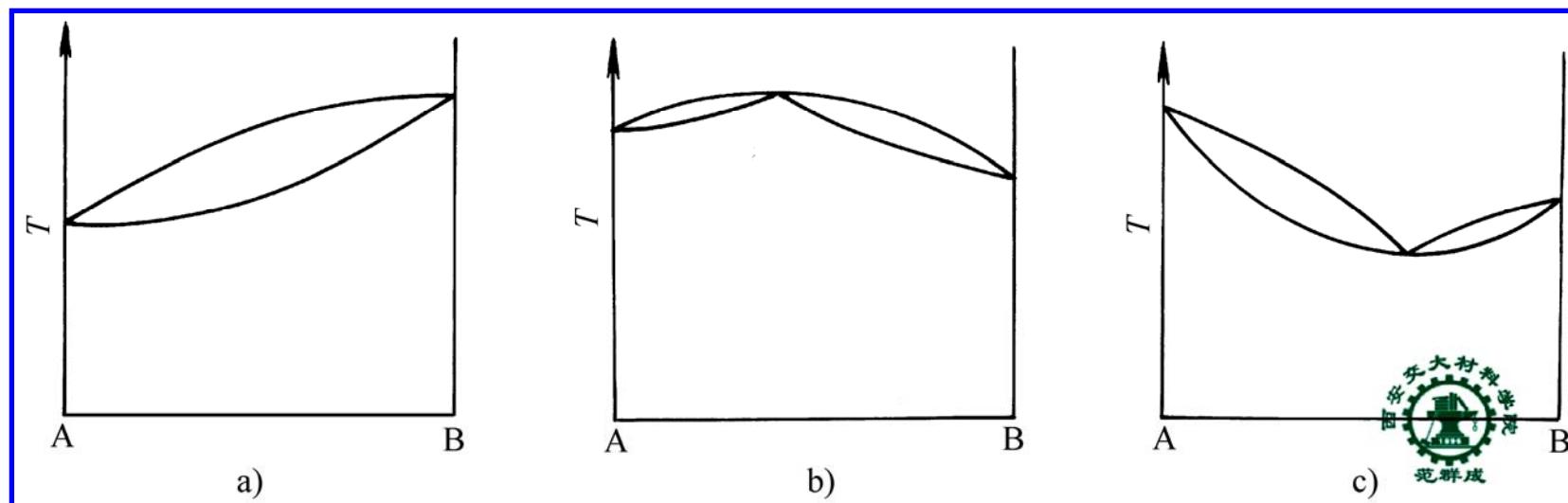
THE END

三、二元系相图 Binary diagrams

1. 匀晶相图及固溶体的结晶

1) 匀晶相图 — 只有匀晶转变的相图

匀晶转变 — 一个液相结晶为一种固相的转变

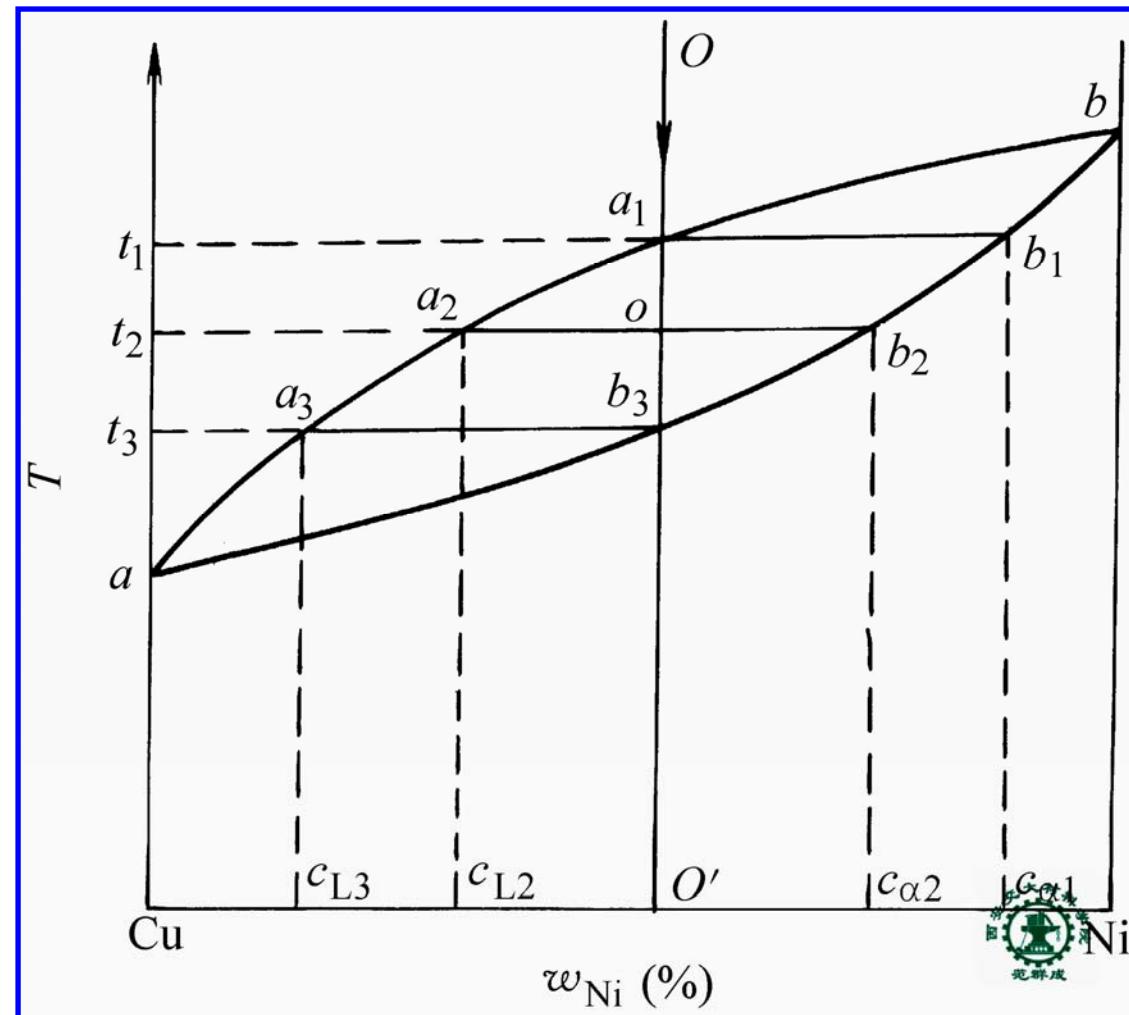
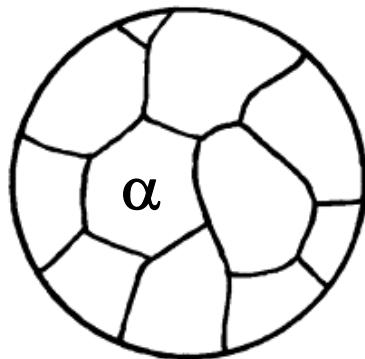


匀晶相图的三种类型 a) 组元在液、固态均无限互溶
b) 相图中具有极大点 c) 相图中具有极小点

THE END

2) 固溶体的平衡结晶过程(以Cu-Ni合金为例)

室温组织:
等轴状 α



THE END

Cu-Ni固溶体平衡结晶过程分析

3) 杠杆定理 Lever law

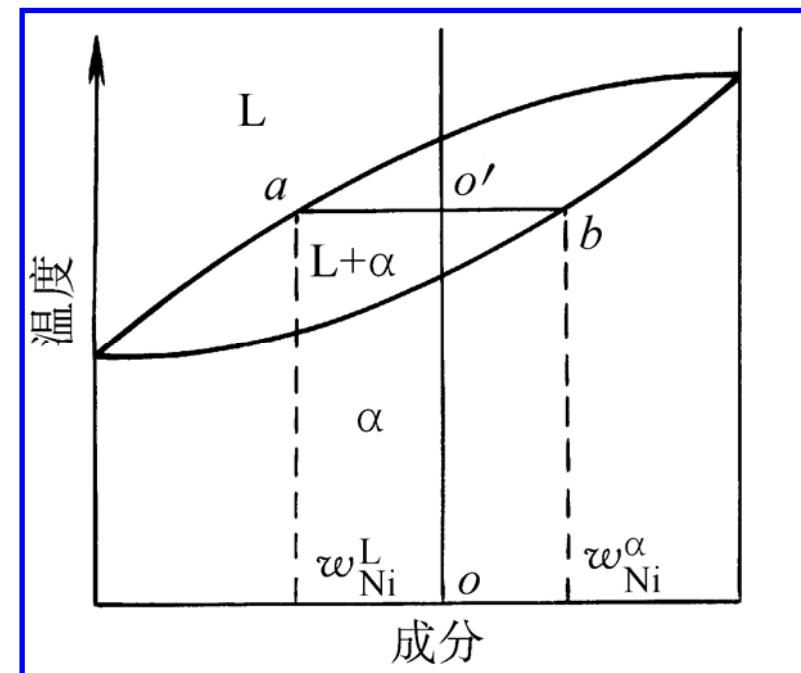
已知：合金成分为 o 点，合金中液相成分为 a 点， α 相成分为 b 点。

求：液相的质量分数 M_L 和 α 相的质量分数 M_α

解： $\begin{cases} M_L + M_\alpha = 1 \\ M_L \cdot a + M_\alpha \cdot b = o \end{cases}$

得： $M_\alpha = \frac{o - a}{b - a} \times 100\%$

$$\begin{aligned} M_L &= \frac{b - o}{b - a} \times 100\% \\ &= 1 - M_\alpha \end{aligned}$$

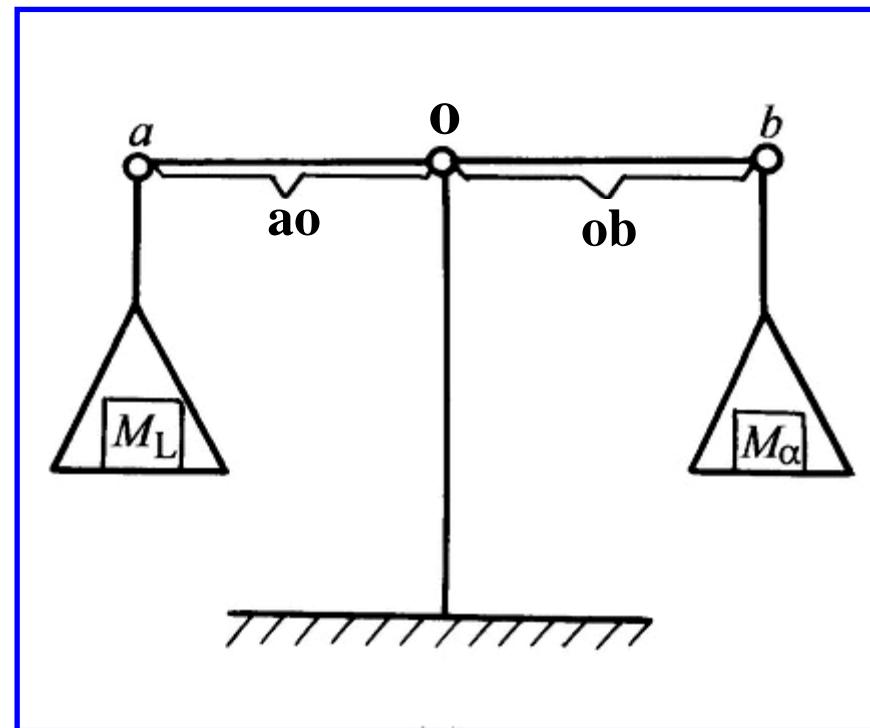


杠杆定理证明

THE END

两平衡相的成分（杠杆的两个端点）、平均成分（杠杆的支点）、质量分数三者之间符合杠杆原理。

男娃女娃共十人
来分苹果四十斤
男娃一人分二斤
女娃一人分七斤
男娃女娃各几人

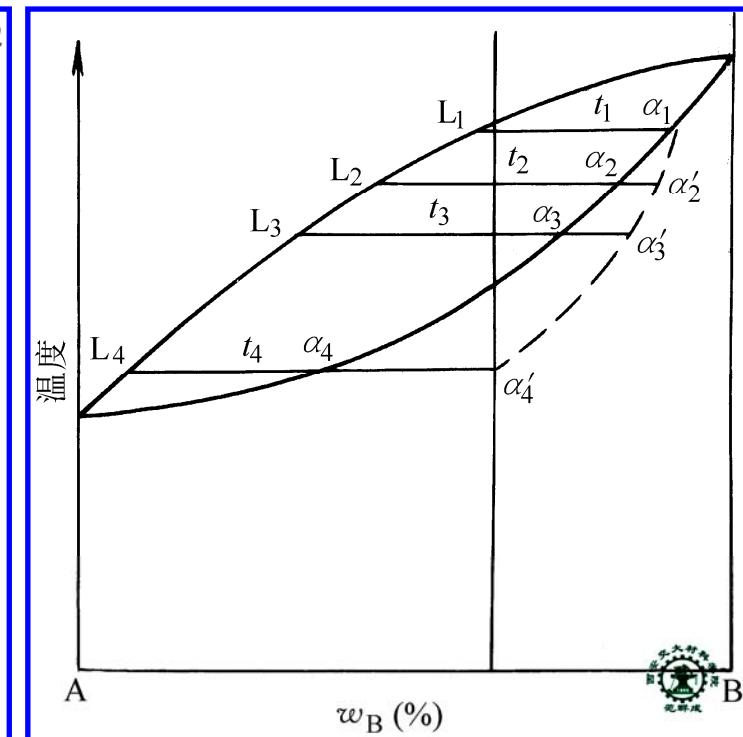
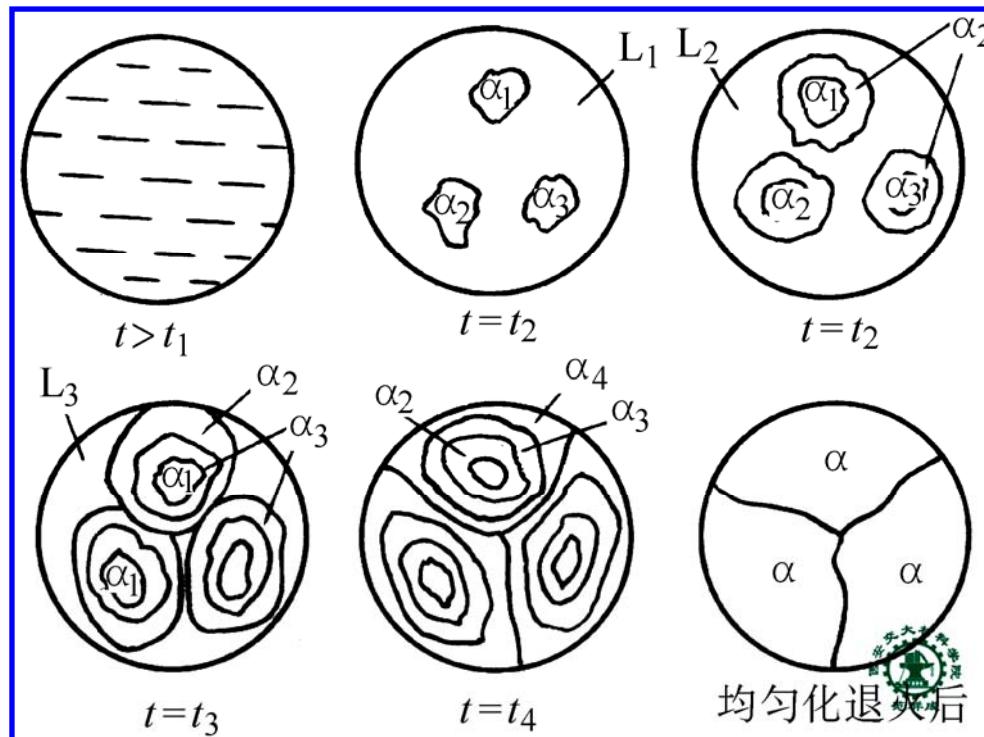


杠杆定律的力学比喻

THE END

4) 固溶体的不平衡结晶

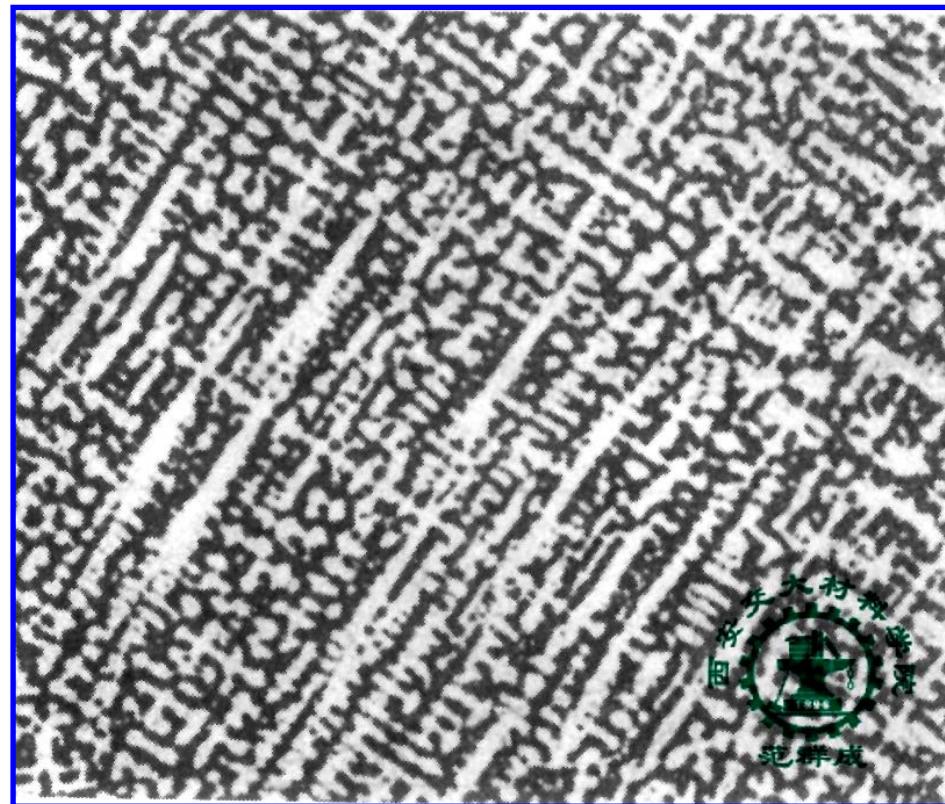
(1) 结晶过程



固溶体的不平衡结晶过程分析

(2) 室温组织(铸态)：树枝状 α

THE END



Cu-Ni合金的铸态组织 $\times 50$ 树枝状 α

THE END

(3) 特点

- (i) 冷却速度较快.
- (ii) 开始结晶温度低于液相线.
- (iii) 结晶中，剩余液相特别是晶粒内部成分不均匀，先结晶的部分含高熔点组元较多，后结晶的部分含低熔点组元较多；固相平均成分偏离固相线，液相平均成分是否偏离液相线随冷却速度而异.
- (iv) 结晶终了温度低于固相线.
- (v) 通常不能应用杠杆定律.
- (vi) 室温铸态有晶内偏析，形成树枝状组织.

THE END

(4) 晶内偏析及其有害影响

晶内偏析—固溶体晶粒内部成分不均匀的现象，也称枝晶偏析。枝干富含高熔点组元，枝间富含低熔点组元。

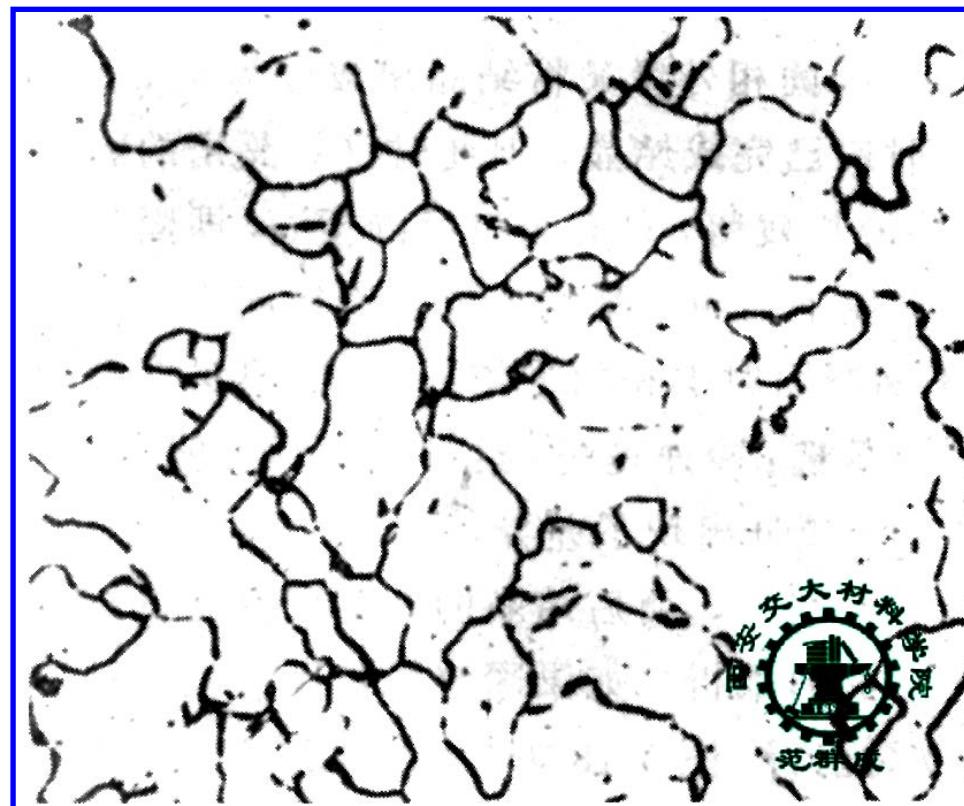
偏析倾向：取决于 L/S 相线垂直距离

偏析程度：取决于 L/S 相线水平距离

有害影响 { 降低强度、塑性、韧性
 降低抗腐蚀性能
 加热时过早熔化—过烧

(5) 均匀化退火—将有晶内偏析的材料加热至固相线以下100~200℃长时保温

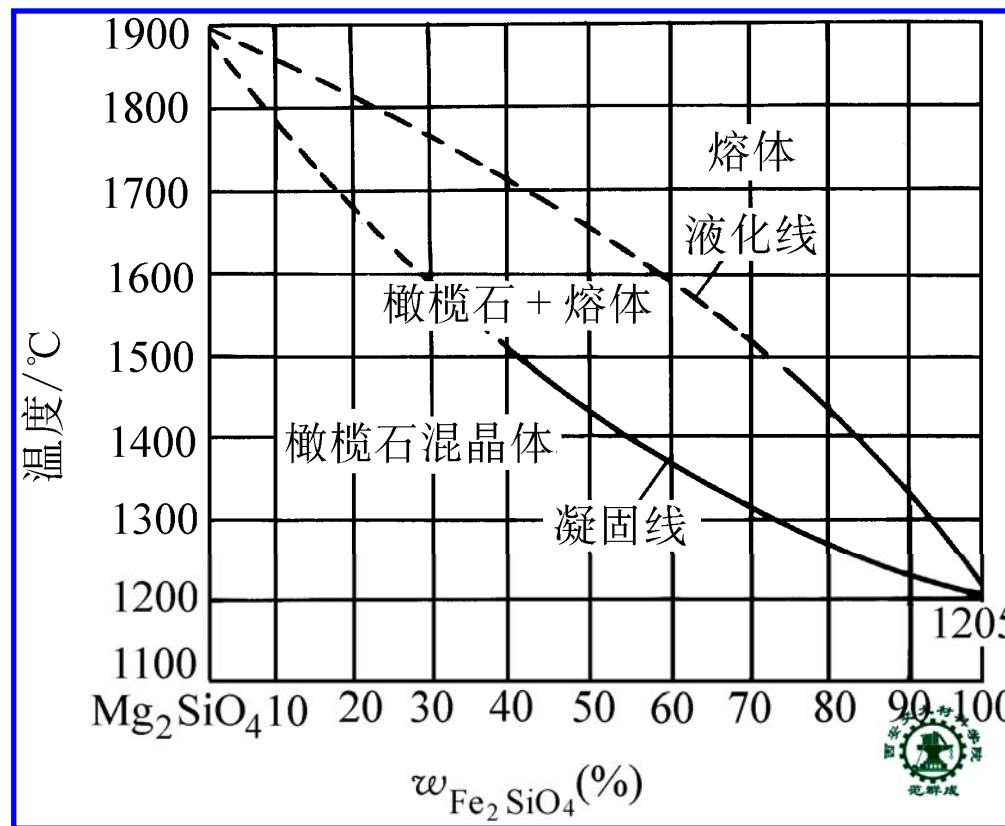
THE END



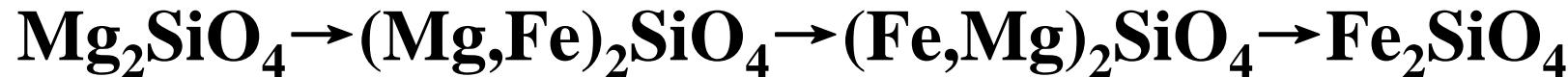
Cu-Ni合金的退火态组织 $\times 100$ 等轴状 α

THE END

5) 具有匀晶相图的陶瓷系统



Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 相图



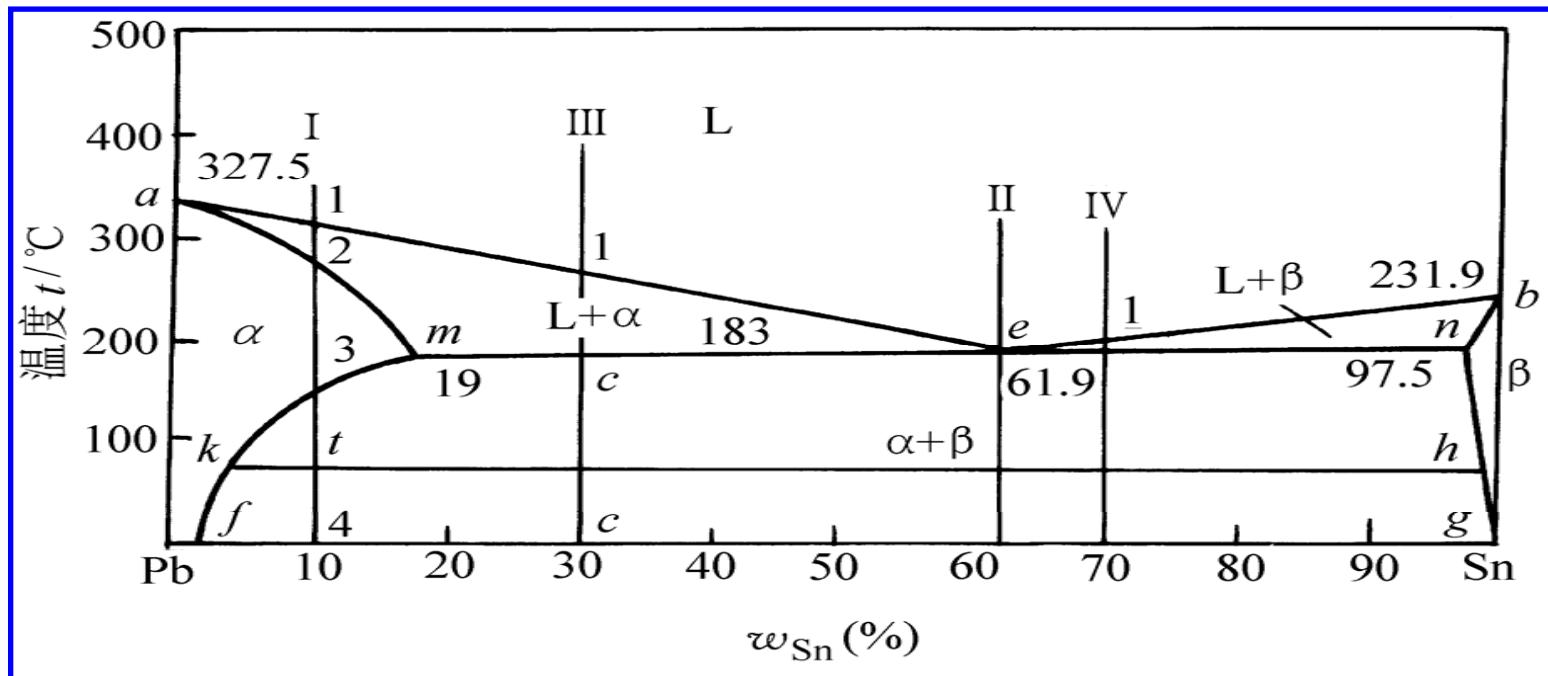
其它: $\text{Mg}[\text{CO}_3]$ — $\text{Fe}[\text{CO}_3]$, $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ — $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

菱镁矿	菱铁矿	钾长石	钠长石
-----	-----	-----	-----

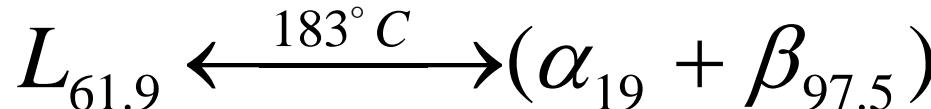
THE END

2. 共晶相图 (Eutectic diagram) 及结晶分析

1) 相图分析



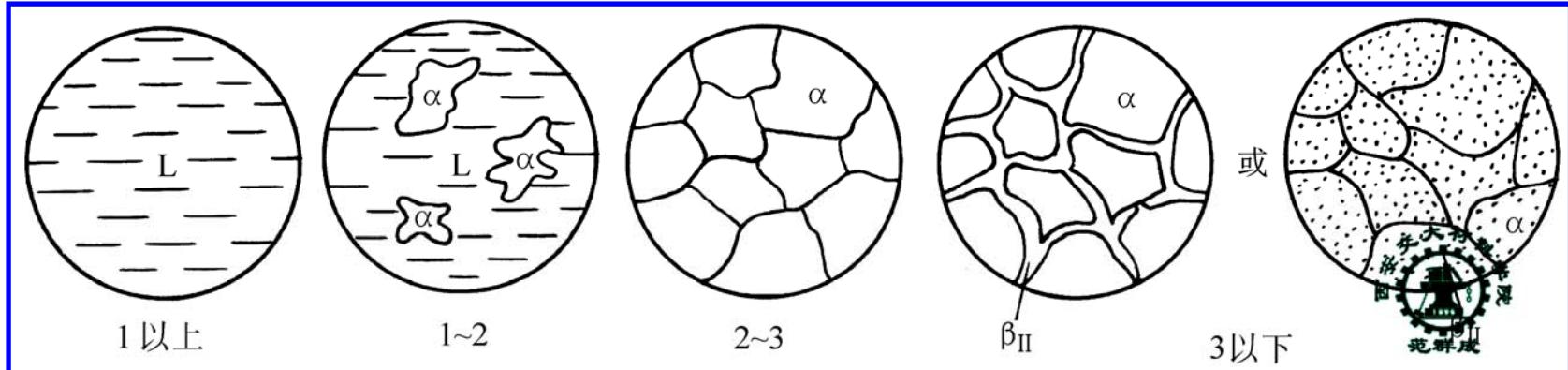
共晶转变—一个确定成分的液相,在确定的恒温下,同时结晶出两个确定成分的固相的转变



THE END

2) 典型合金平衡结晶过程分析

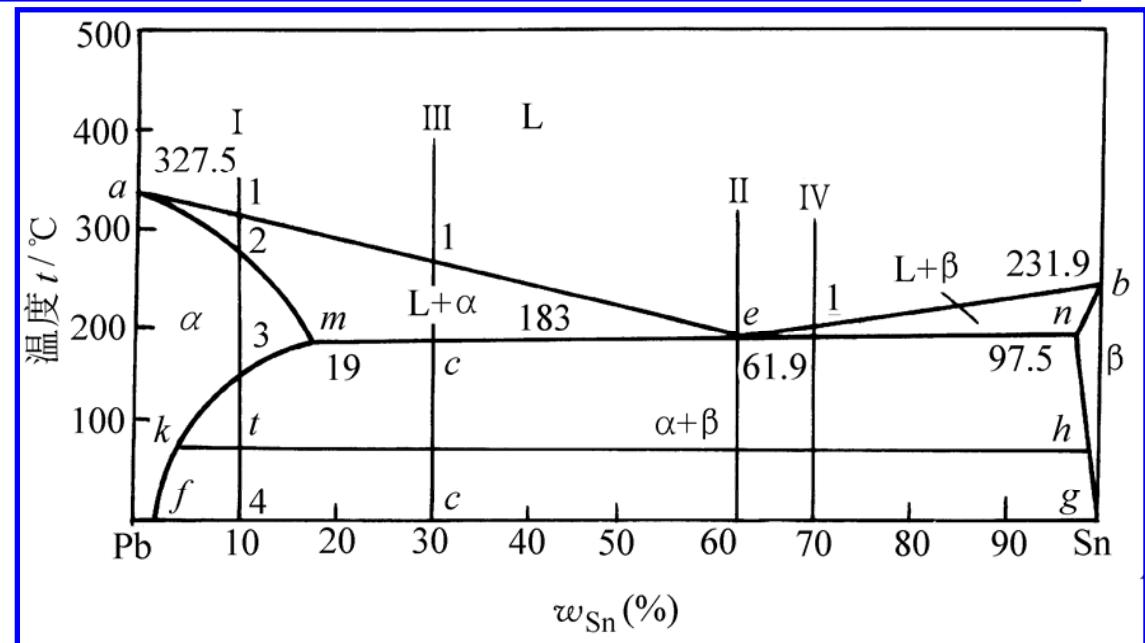
(1) 固溶体合金 ($w_{Sn} \leq 19\%$, 以 $w_{Sn} = 10\%$ 为例)



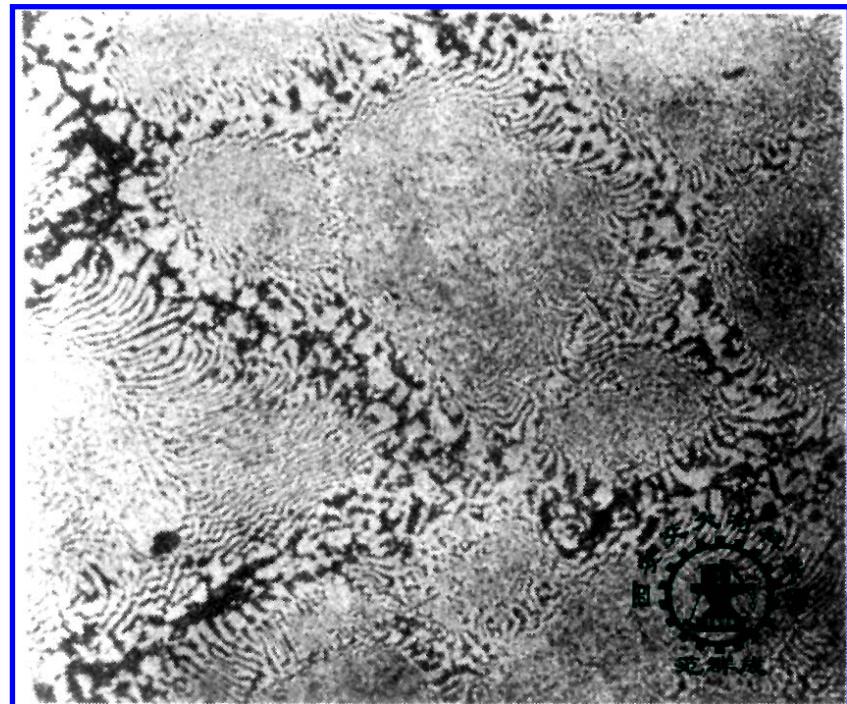
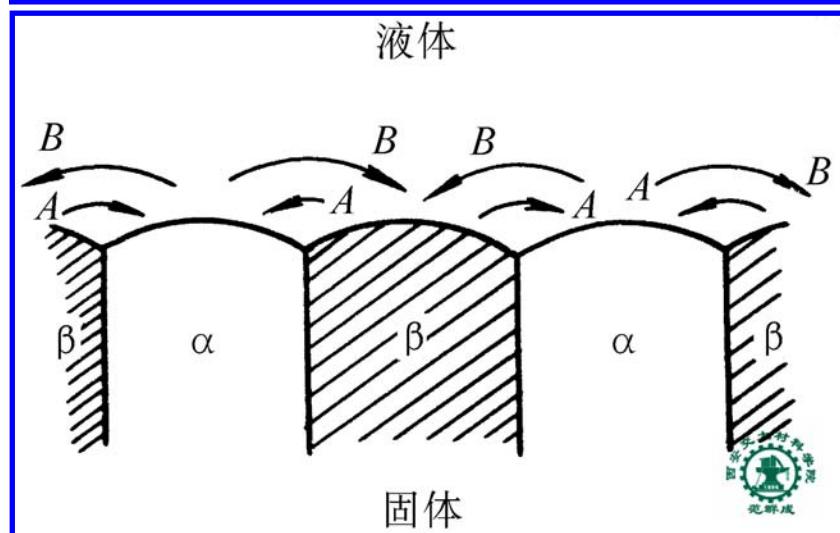
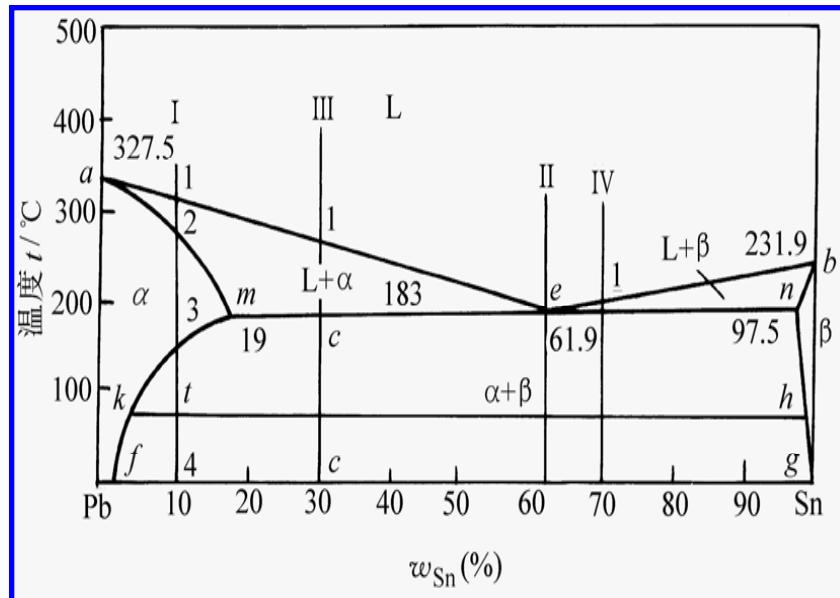
室温下

相组成物:
 $\alpha + \beta$

组织组成物:
 $\alpha + \beta$ II



(2) 共晶合金 Eutectic alloy ($w_{Sn} = 61.9\%$)

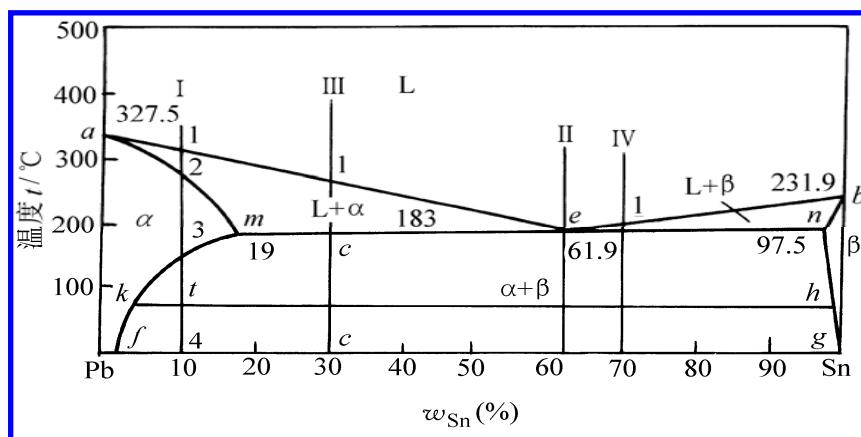
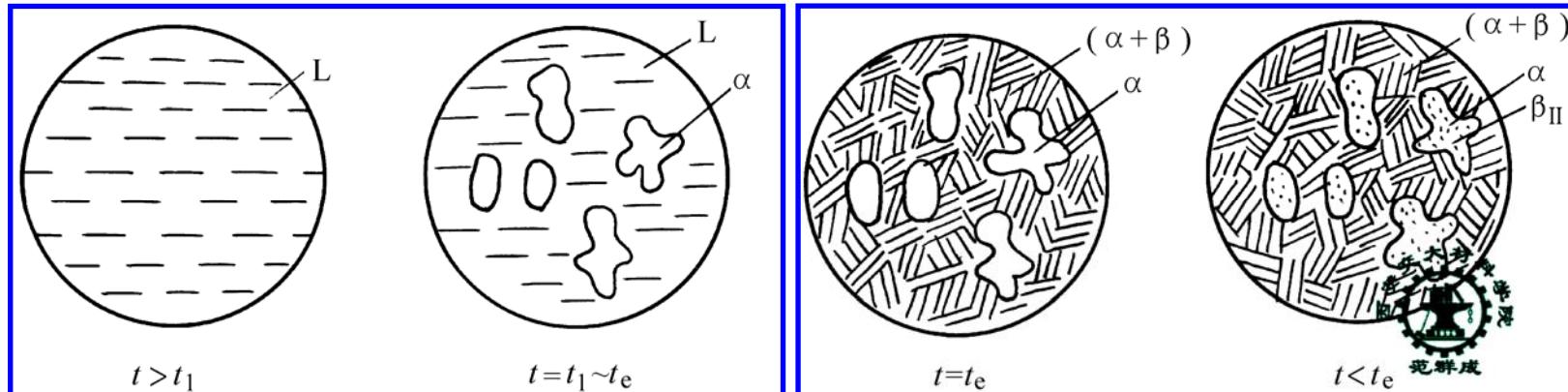


室温下

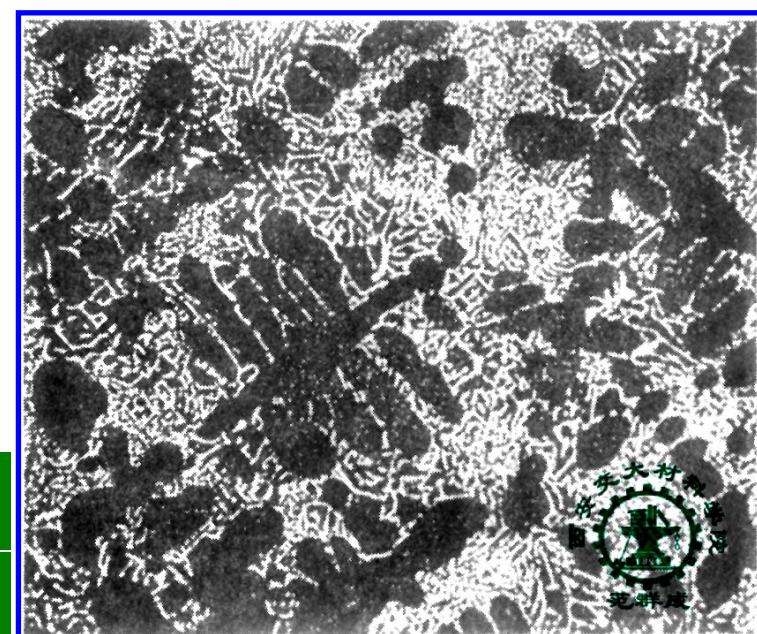
相组成物: $\alpha + \beta$

组织组成物: $(\alpha + \beta)$

(3) 亚共晶合金 Hypoeutectic alloys ($19\% < w_{Sn} < 61.9\%$, 以 $w_{Sn} = 30\%$ 为例)



室温下: 相组成物: $\alpha + \beta$
组织组成物: $\alpha + \beta_{II} + (\alpha + \beta)$



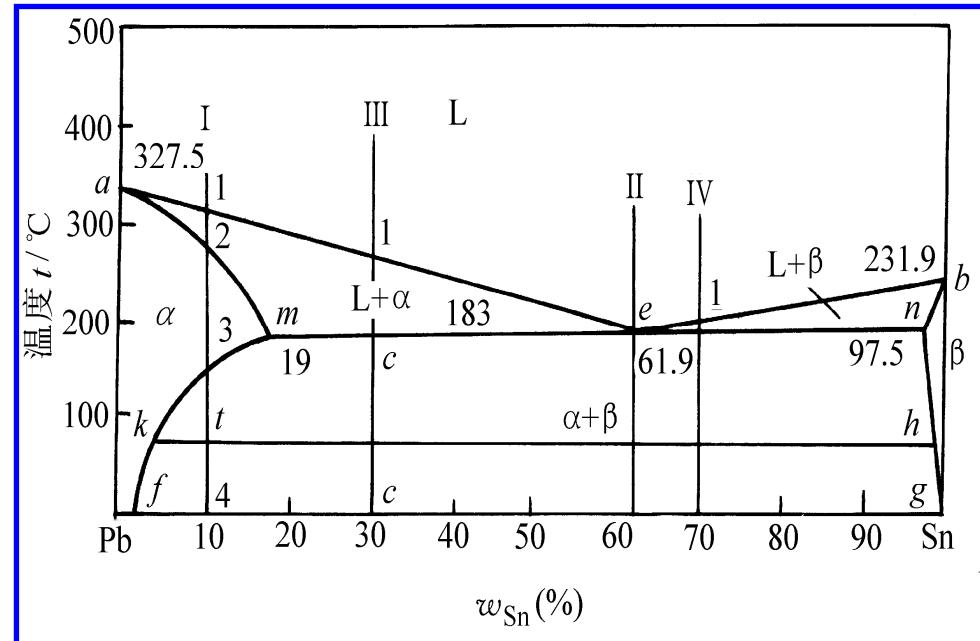
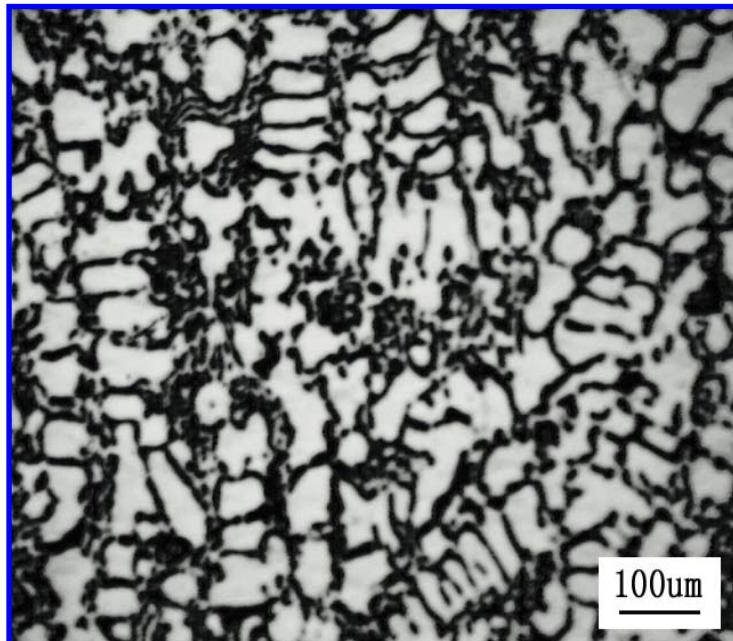
(4) 过共晶合金 Hypereutectic alloys

($61.9\% < w_{Sn} < 97.5\%$) 以 $w_{Sn} = 70\%$ 为例

室温下

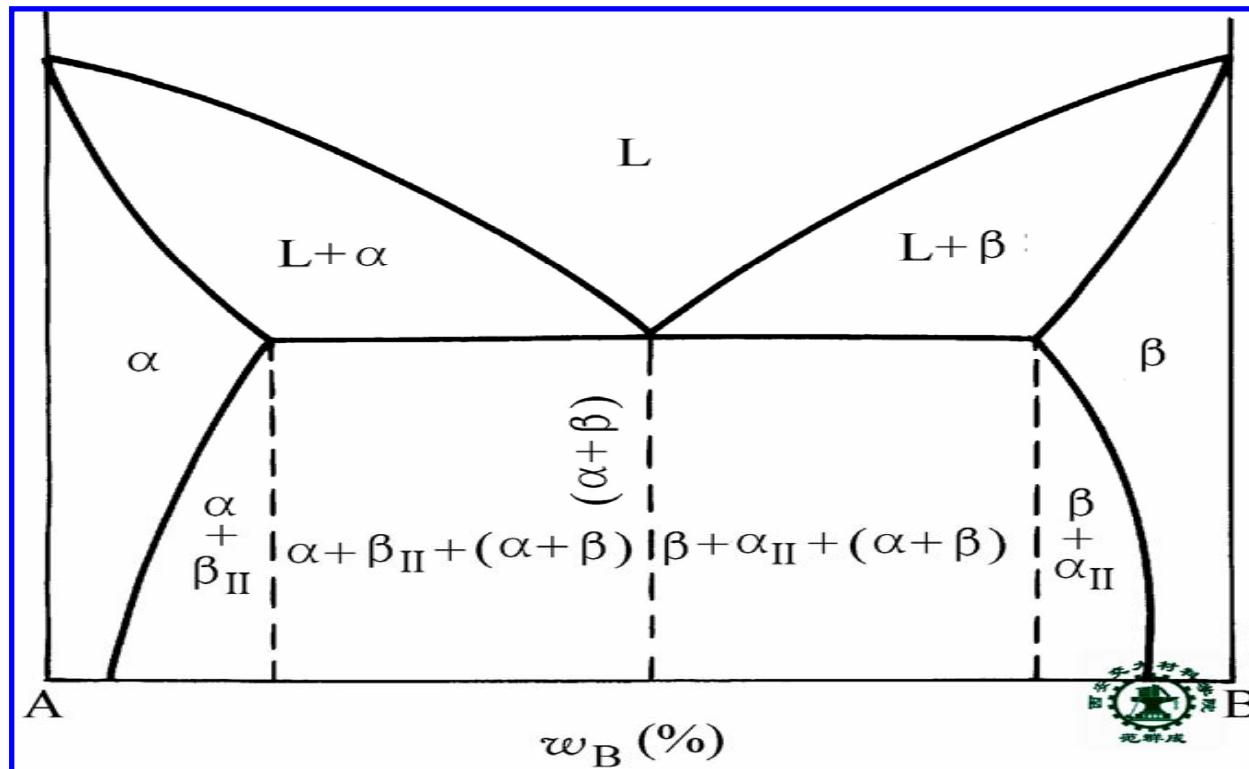
相组成物: $\alpha + \beta$

组织组成物: $\beta + \alpha_{II} + (\alpha + \beta)$



(5) 小结

材料的组织—对组成材料的相的类型、形状、数量、大小、分布等特征的描述，特征相同的部分归为一种组织组成物。

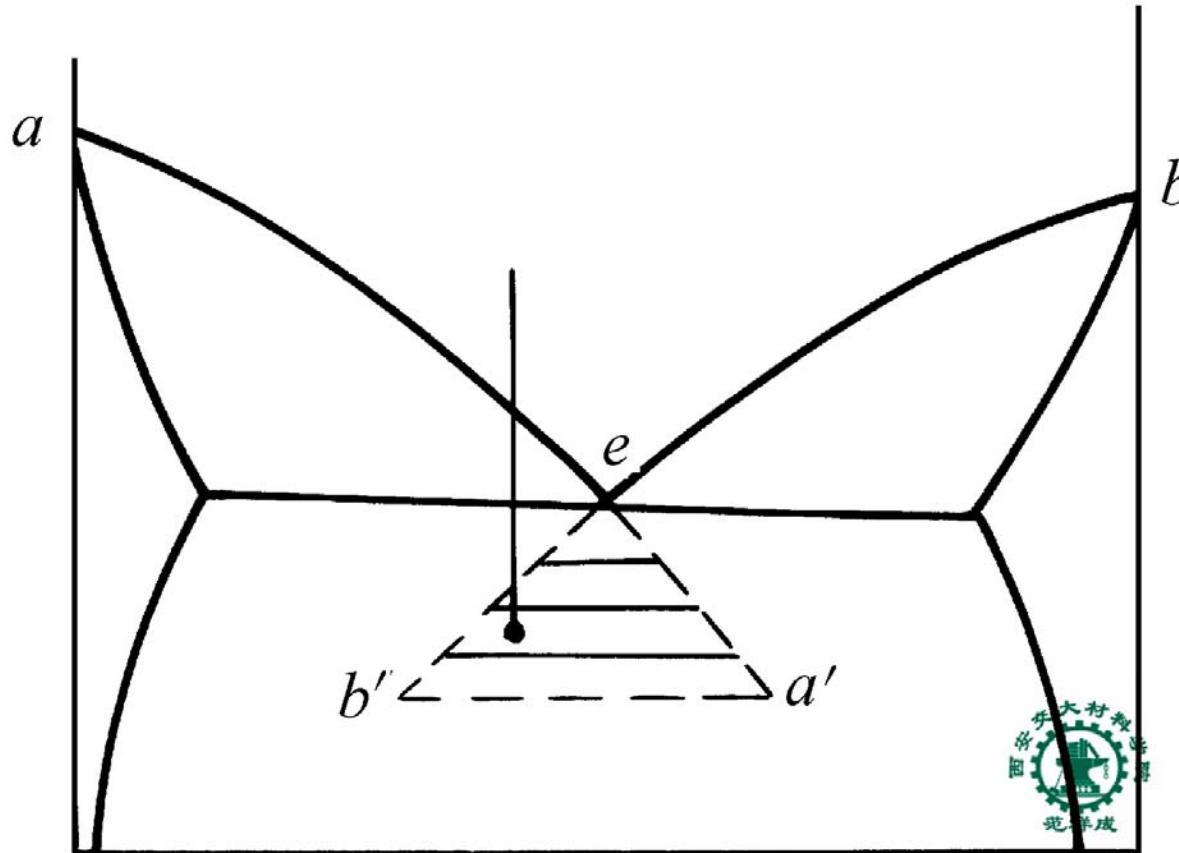


二元共晶相图中的组织组成物

THE END

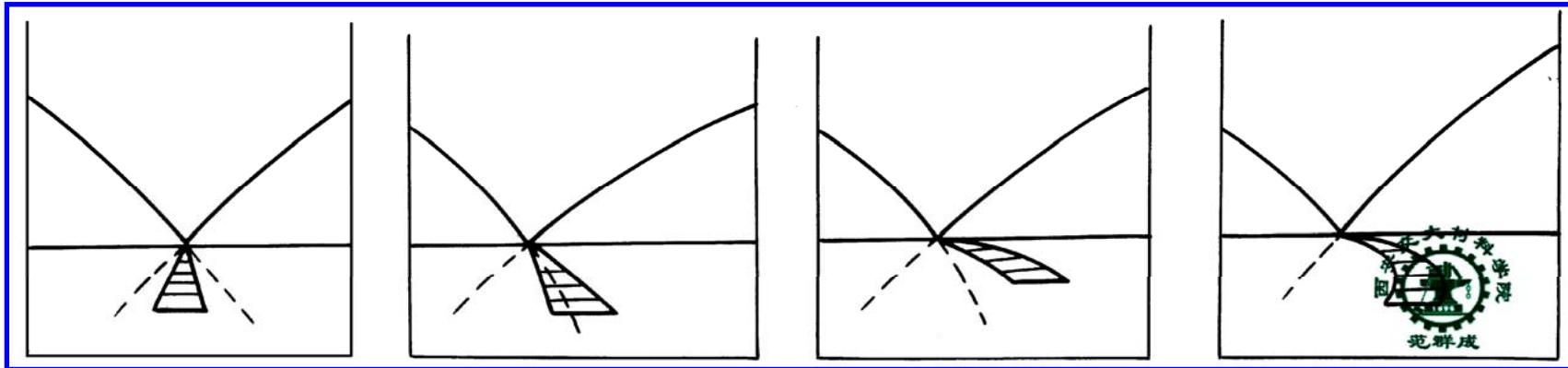
3) 不平衡结晶及其组织

(1) 伪共晶—非共晶成分的共晶体



伪共晶区

THE END

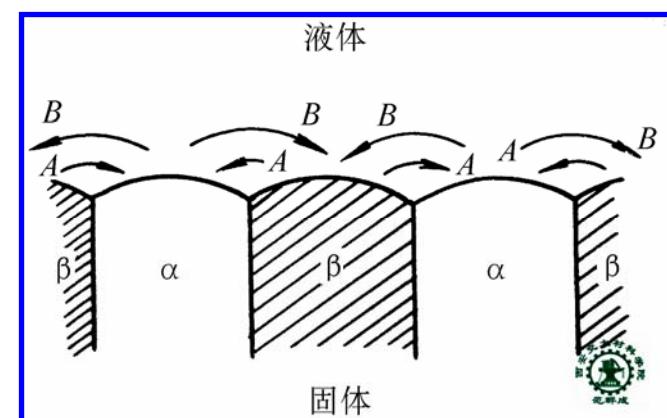


伪共晶区的不同形状(阴影部分)

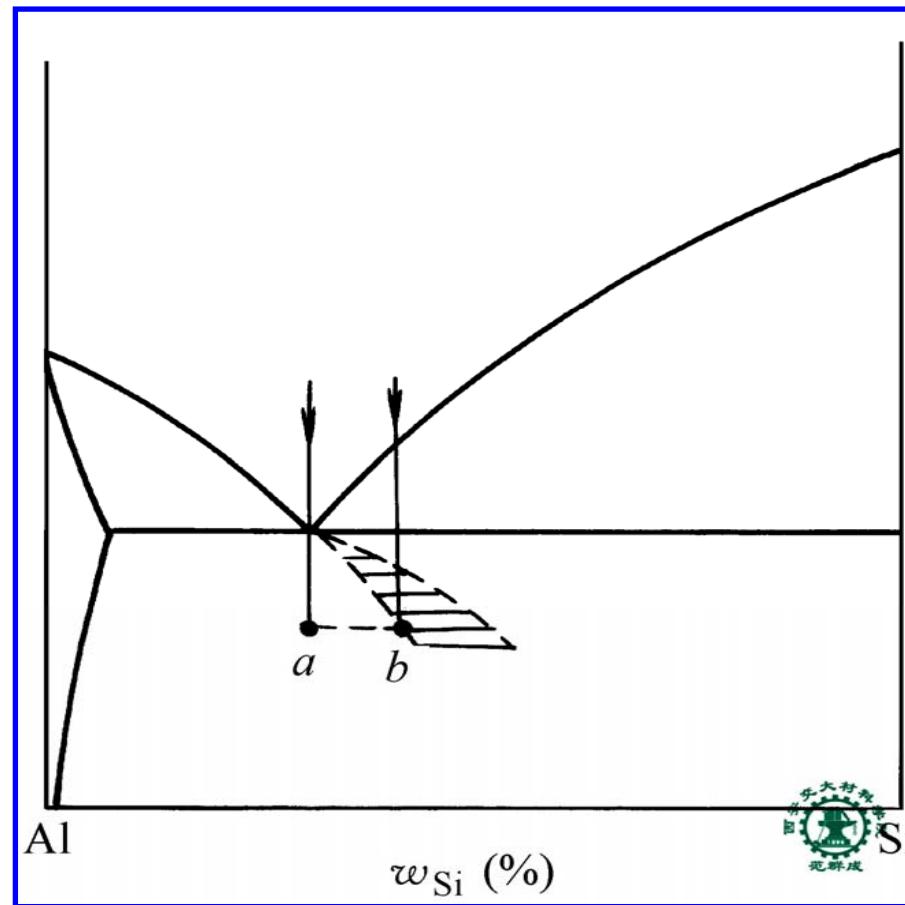
共晶点偏向于低熔点组元 这是由于相同温度下, 高熔点组元(较强的结合键)在液体中的扩散慢于低熔点组元, 共晶体中含高熔点组元多的相的量较少

伪共晶区偏向于高熔点组元

这是因为过冷时高熔点组元扩散更难, 溶液含高熔点组元更多才有利于伪共晶形成



快冷条件下，有些过共晶成分的合金会得到亚共晶组织，如Al-Si合金

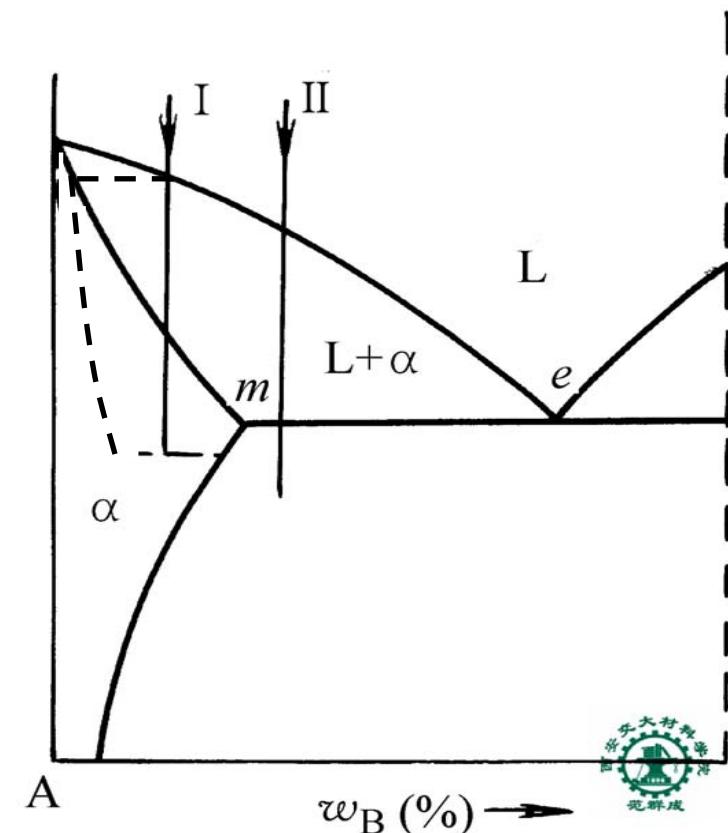


Al-Si相图中的伪共晶区

THE END

(2) 不平衡共晶 — 靠近共晶线两端点外侧的合金，在不平衡凝固时所得到的少量共晶体.

快冷条件下，液相中原子扩散速度减慢，固相中原子扩散更慢. 假定液相中原子能扩散均匀，固相中原子完全不能扩散，则结晶中固相的平均成分线偏离固相线. 当温度降至共晶线以下时，会存在少量共晶成分的液相，它会结晶为少量的共晶体.

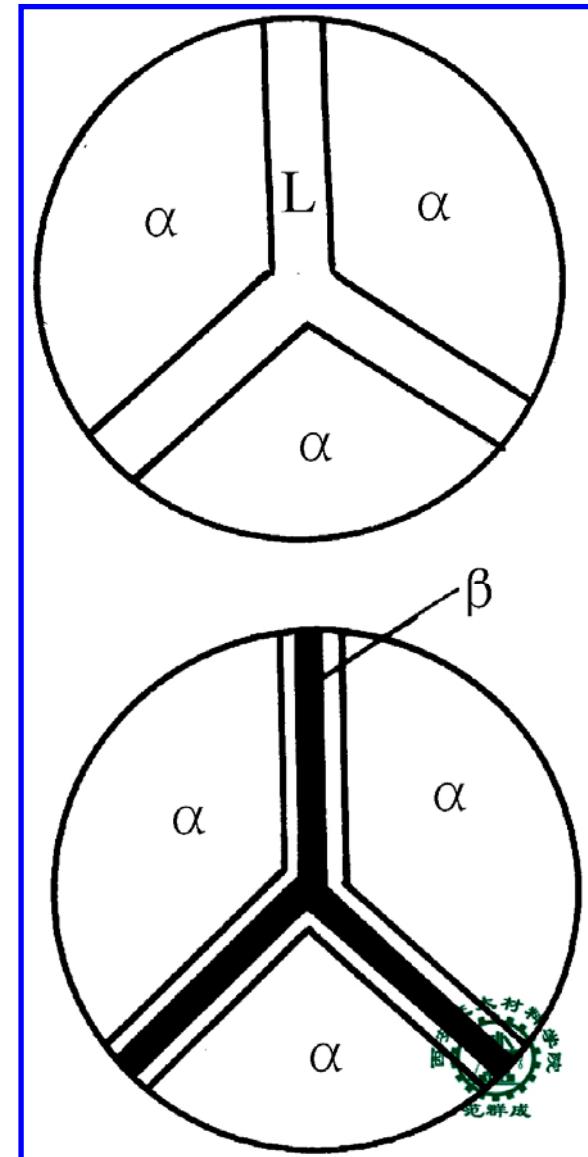


不平衡共晶形成原因分析

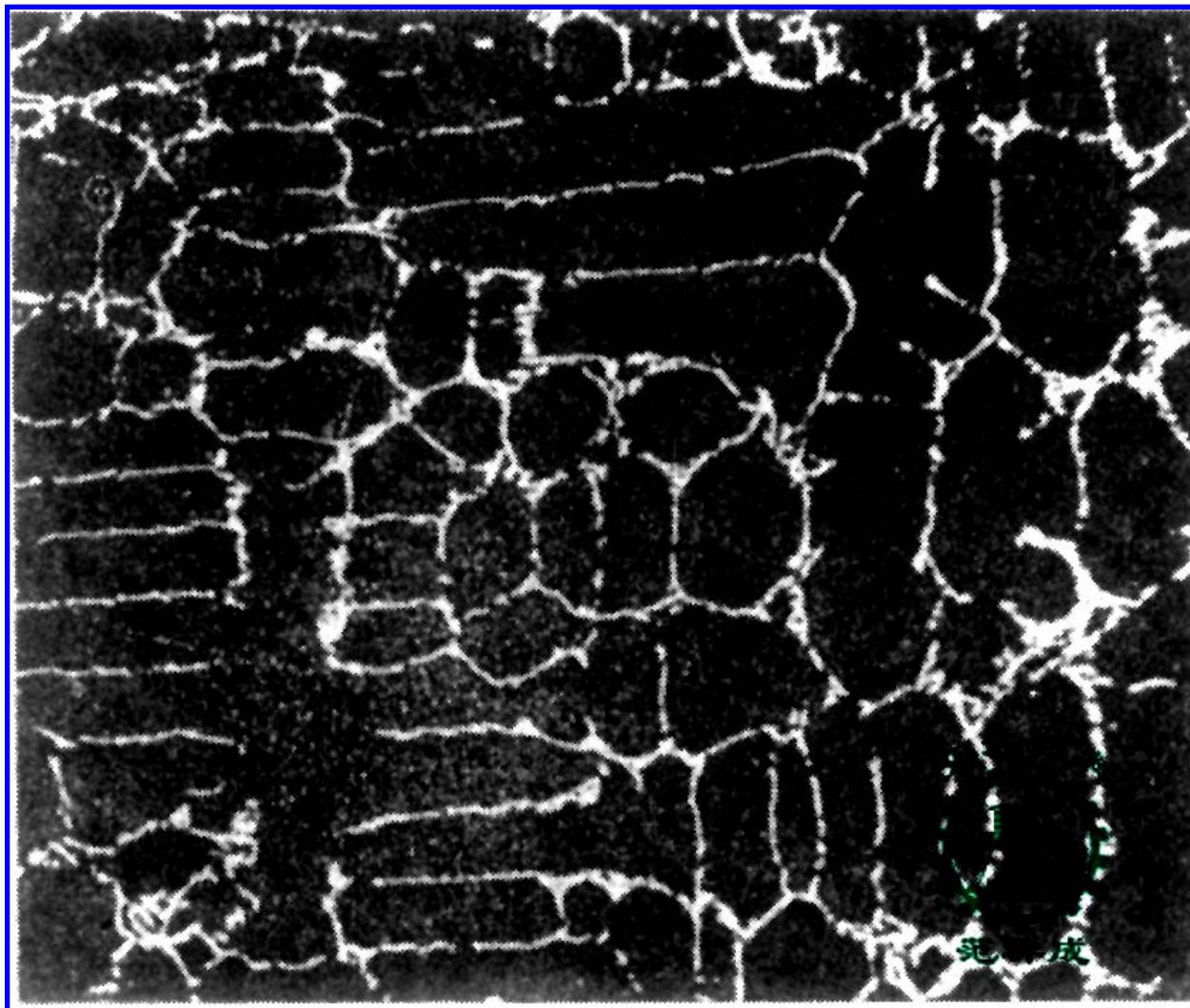
THE END

(3) 离异共晶

—— 合金中先共晶相的量很多，共晶体的量很少时，共晶体中与先共晶相相同的相依附于先共晶相生长，将共晶体中的另一相孤立在先共晶相的晶界处。这种共晶体两相分离的组织称为离异共晶。



离异共晶形成示意图

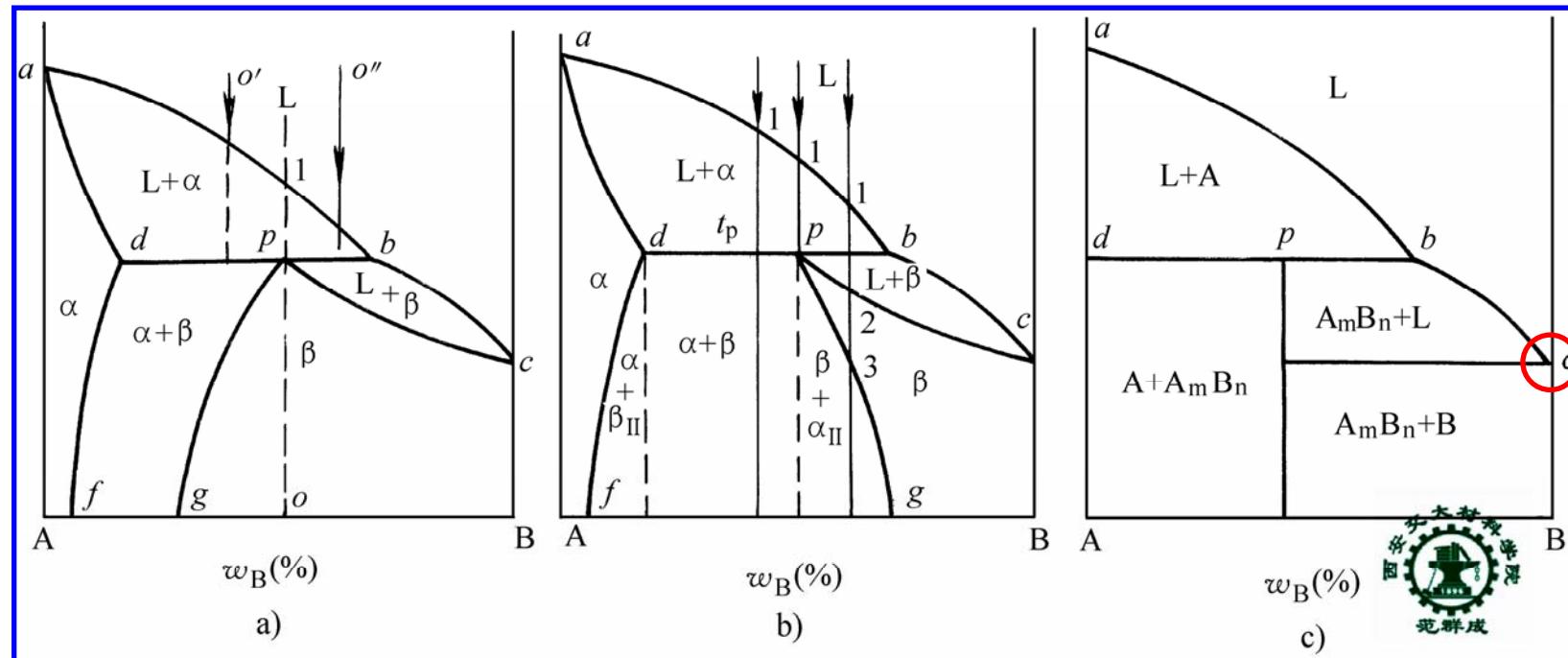
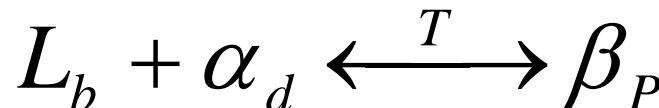


Pb-Sb合金共晶离异组织（铸态） $\times 400$

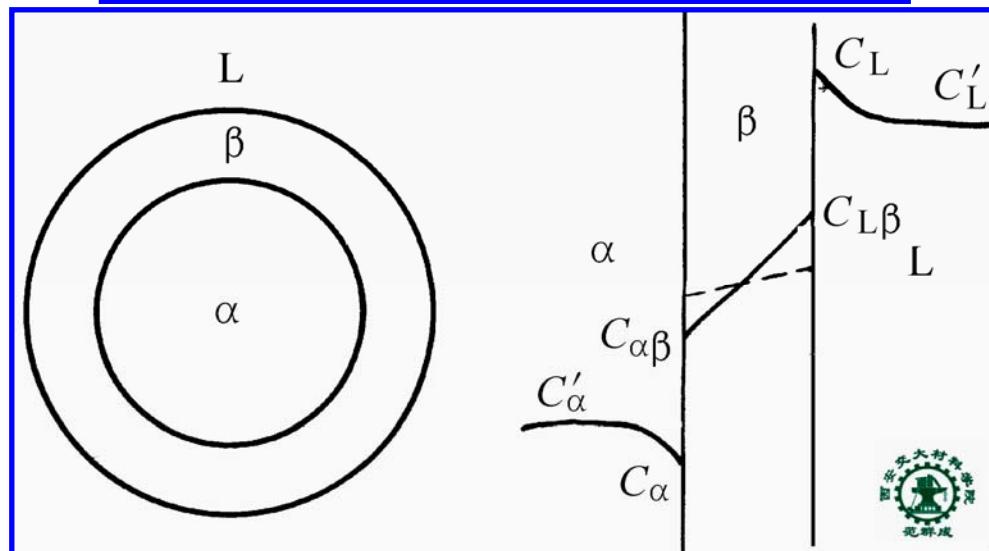
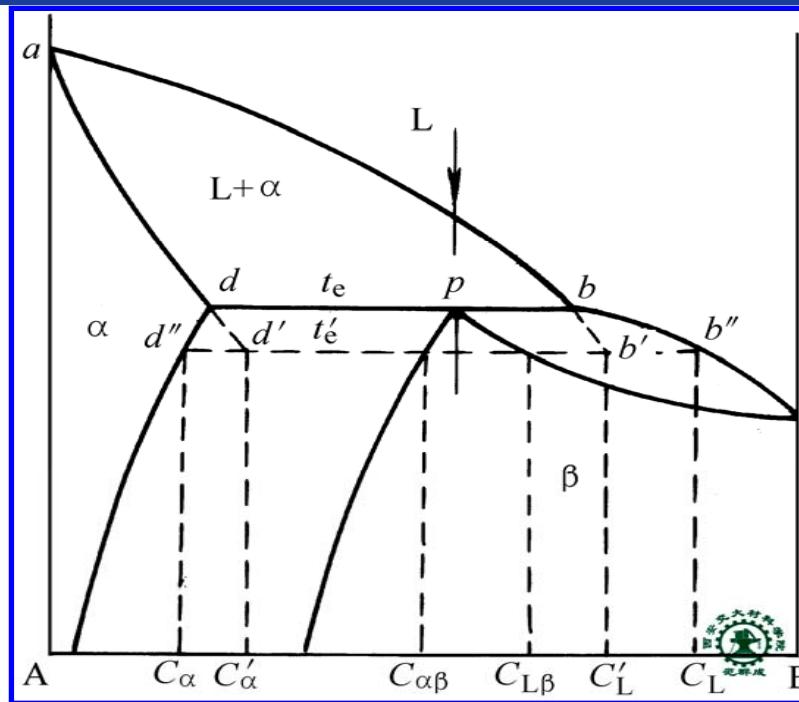
THE END

3. 包晶相图 (Peritectic diagram) 及结晶分析

1) 包晶转变 — 一个液相与一个成分不同的固相在确定的恒温下生成另一个成分不同的固相.



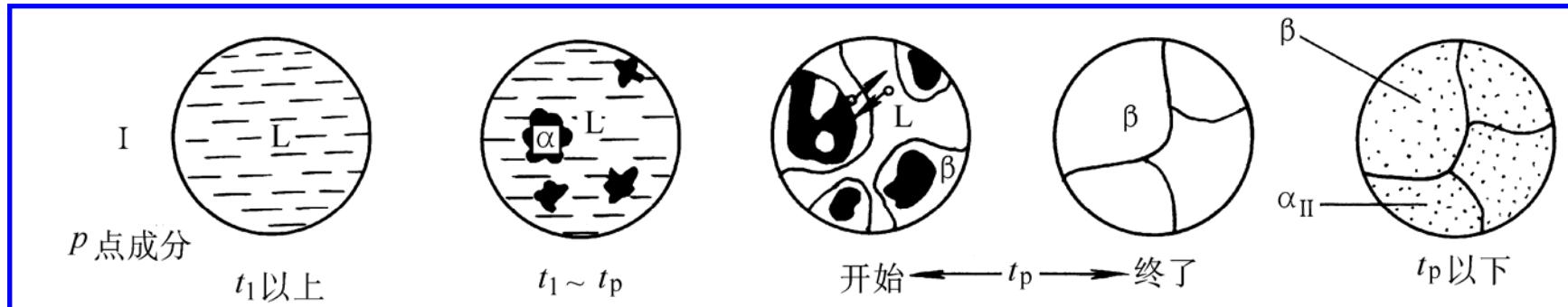
三种类型包晶相图示意图 a) β 相固溶度随温度下降而增大
 b) β 相固溶度随温度下降而减小 c)AB两组元固态下互不相溶



THE END

2) 典型合金平衡结晶过程分析

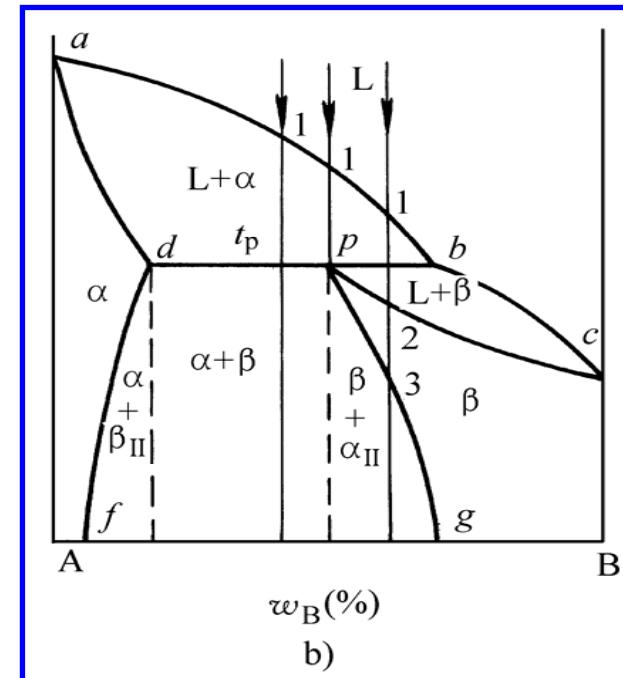
(1) 包晶成分合金 ($w_B = p\%$) 的平衡结晶



室温下

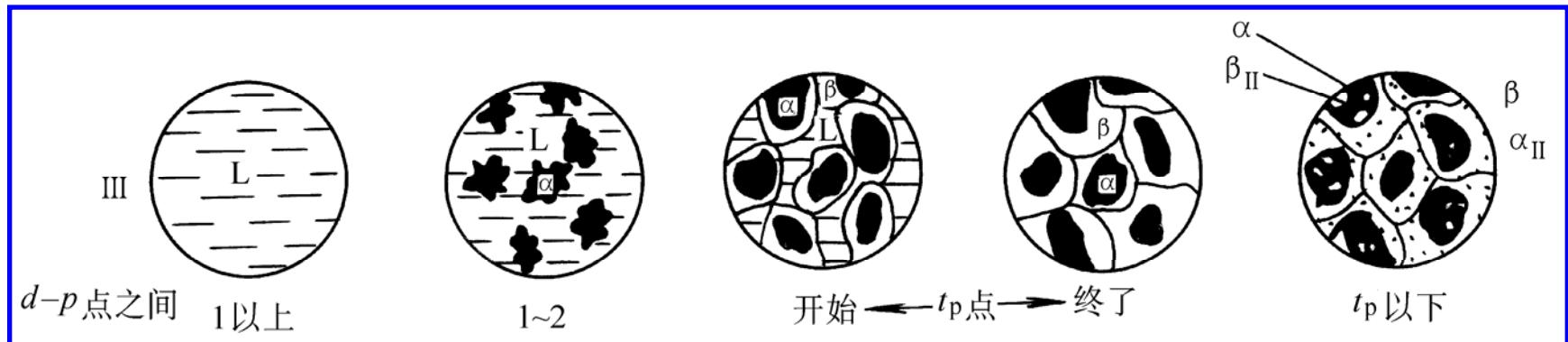
相组成物: $\alpha + \beta$

组织组成物: $\beta + \alpha_{II}$



THE END

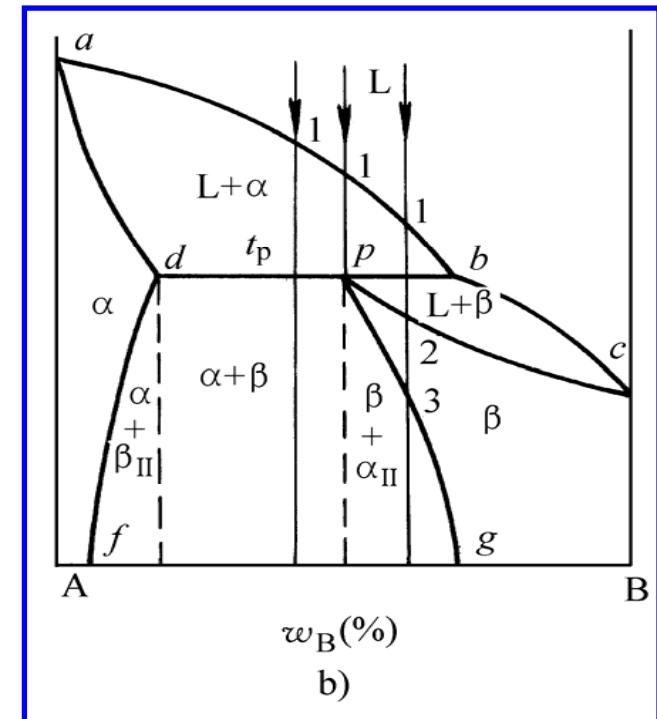
(2) $d\% < w_B < p\%$ 合金的平衡结晶



室温下

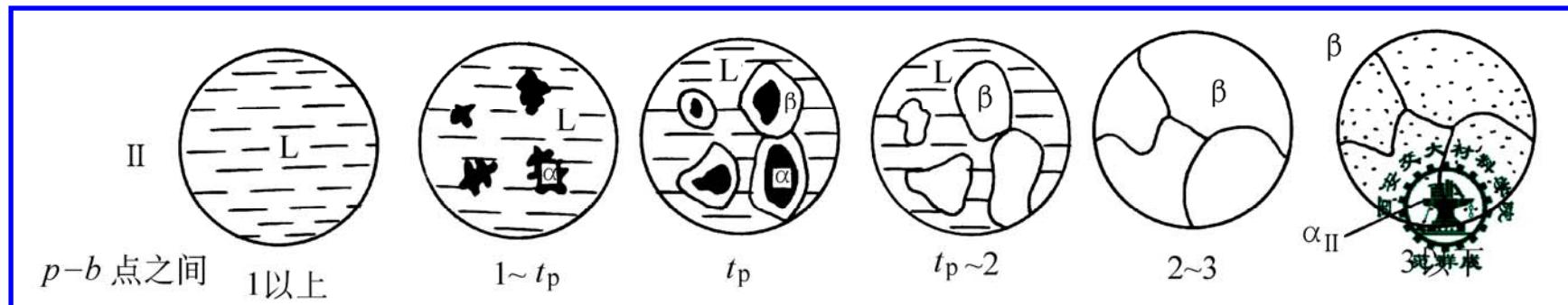
相组成物: $\alpha + \beta$

组织组成物: $\alpha + \beta + \alpha_{II} + \beta_{II}$



THE END

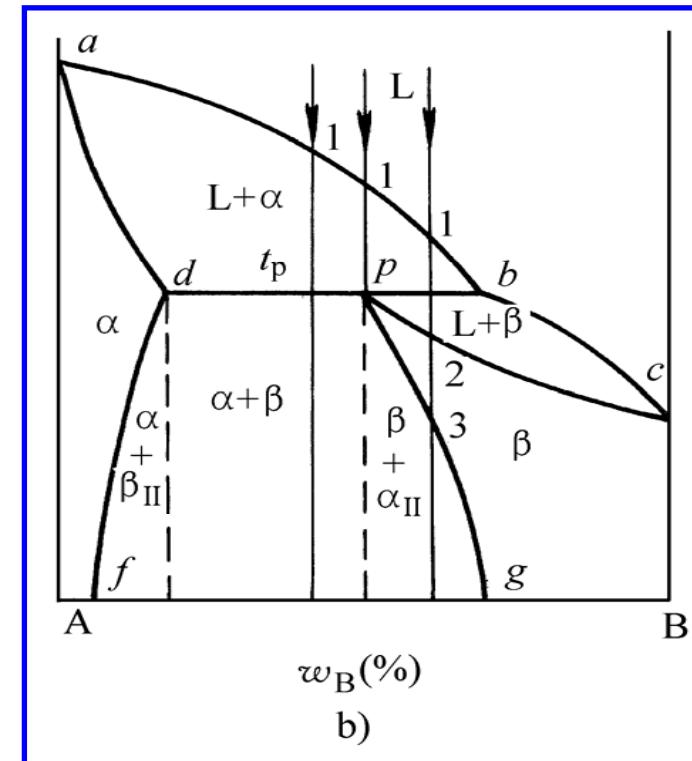
(3) $p\% < w_B < b\%$ 合金的平衡结晶



室温下

相组成物: $\alpha + \beta$

组织组成物: $\beta + \alpha_{II}$



THE END

3) 包晶系合金的不平衡结晶

(1) 包晶转变不完全

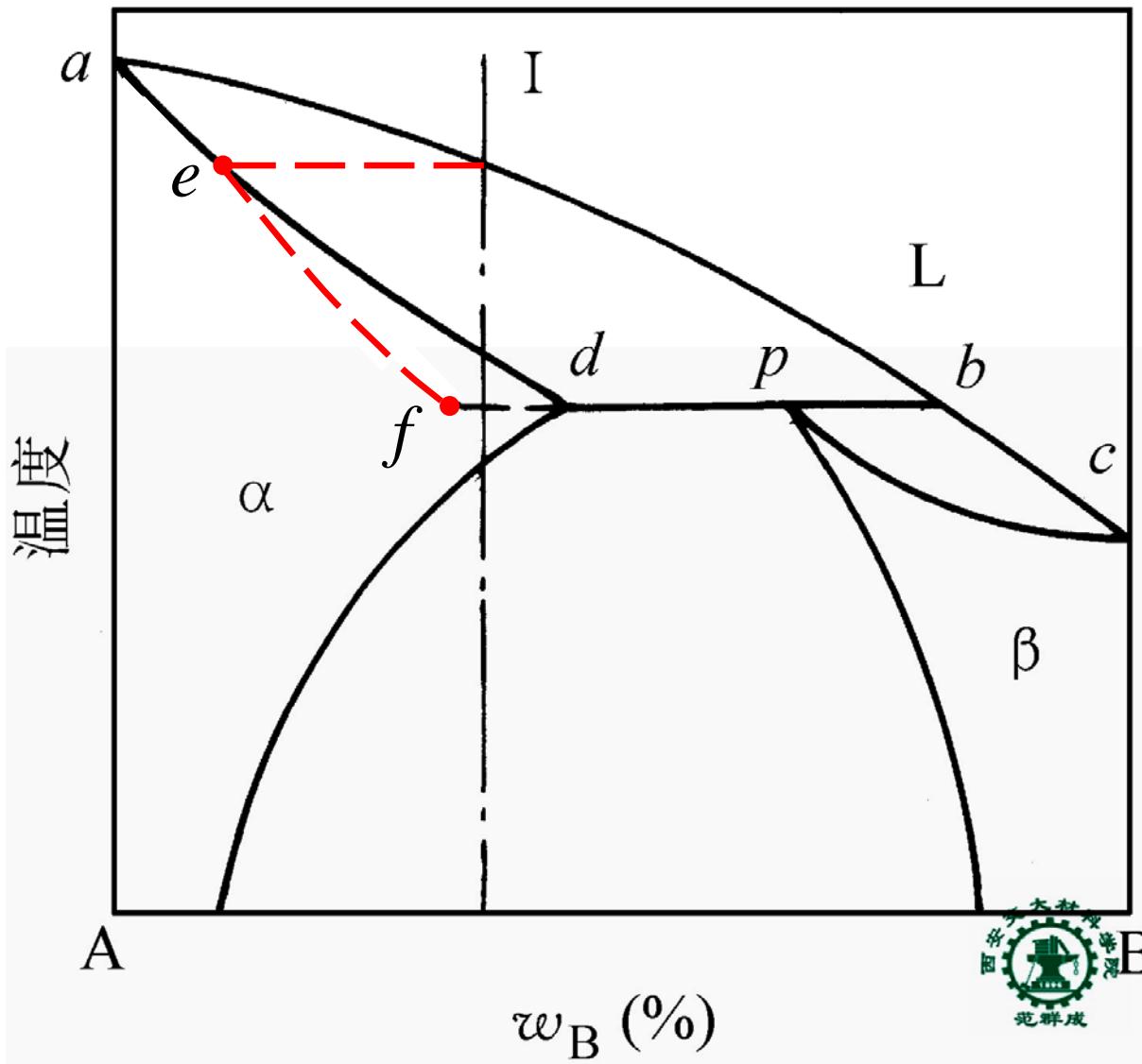
包晶成分的合金快速冷却时，由于原子在固相中的扩散慢于液相，包晶转变结束时，除包晶产物 β 外，参与包晶反应的固相 α 有少量剩余。

(2) 室温下包晶产物相的成分不均匀—包晶偏析

(3) 不平衡包晶

快冷时，包晶反应线固相端点外侧的合金中所形成的少量包晶反应产物称为不平衡包晶。

THE END



快冷时可能形成不平衡包晶的原理示意图

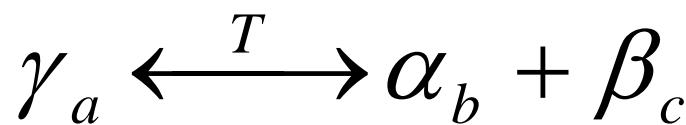
THE END

4. 其他类型的二元系相图

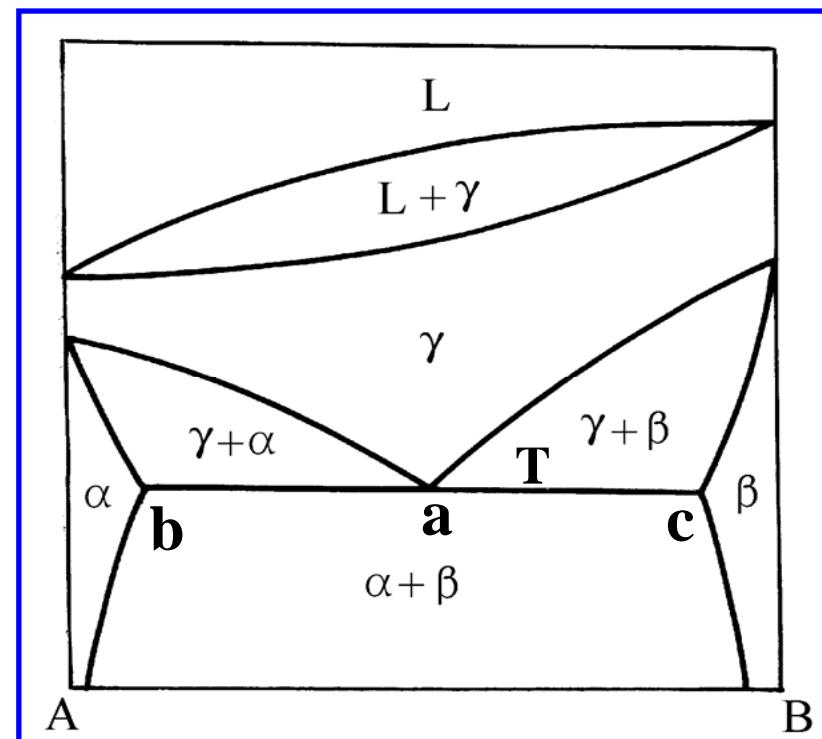
1) 具有其他恒温转变的相图

(1) 具有共析(Eutectoid)转变的二元相图

共析转变——一个确定成分的固相在确定的恒温下同时生成另外两个确定成分的固相



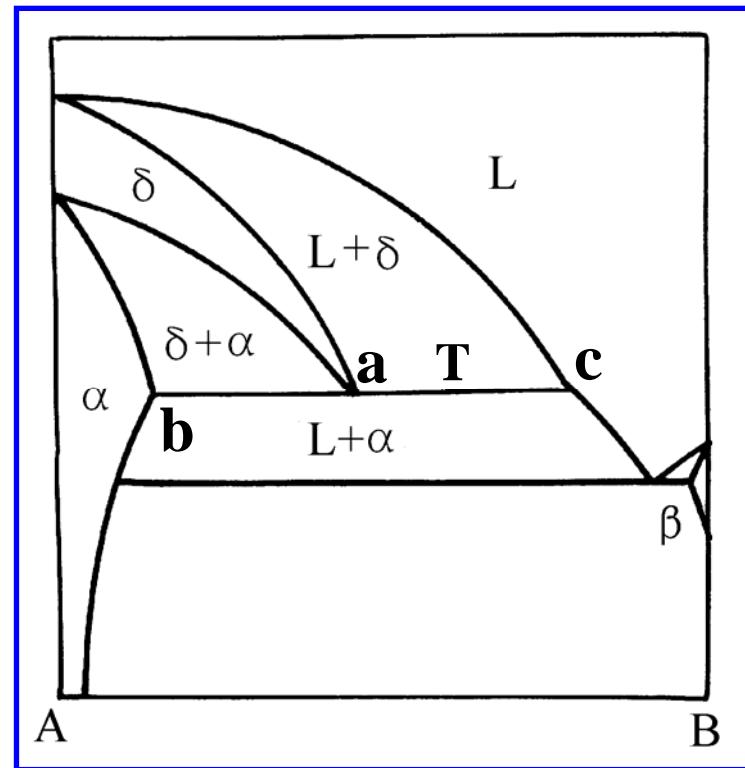
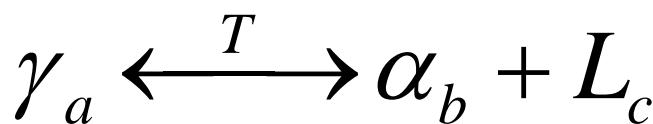
具有共析转变的二元相图



THE END

(2) 具有熔晶(Catalectic)转变的二元相图

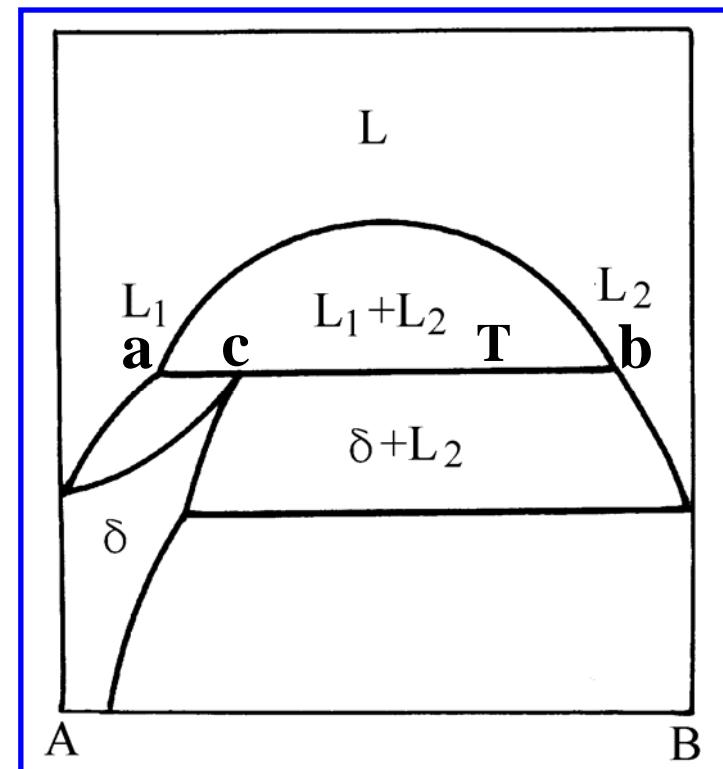
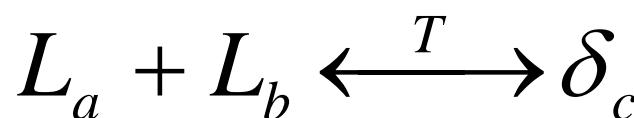
熔晶转变—一个确定成分的固相在确定的恒温下同时生成一个两个确定成分的固相和一个确定成分的液相



具有熔晶转变的二元相图

(3) 具有合晶(Syntectic)转变的二元相图

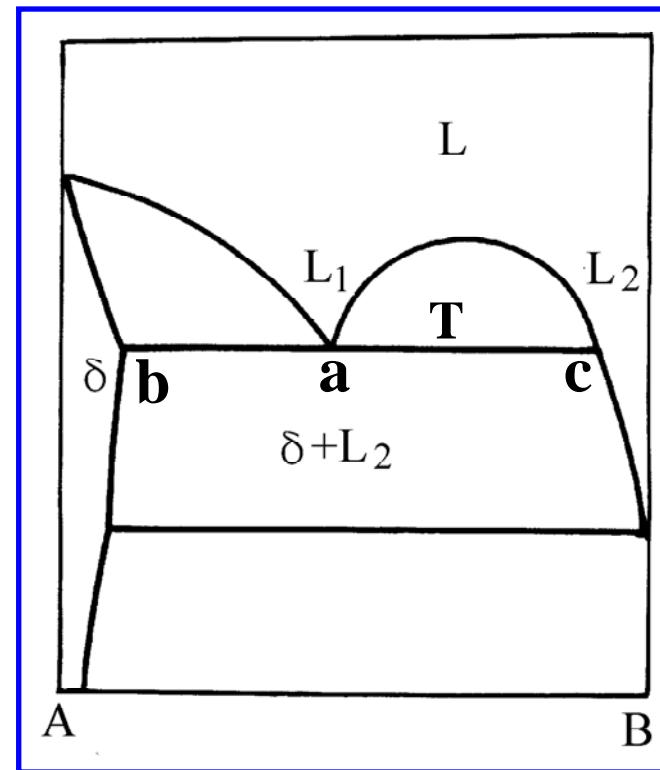
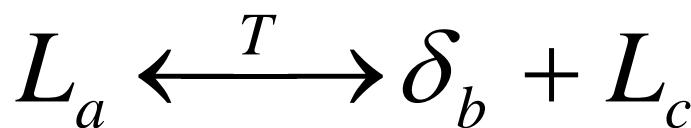
合晶转变——一个确定成分的液相与另一个确定成分的液相在确定的恒温下生成一个确定成分的固相



具有合晶转变的二元相图

(4) 具有偏晶 (Monotectic) 转变的二元相图

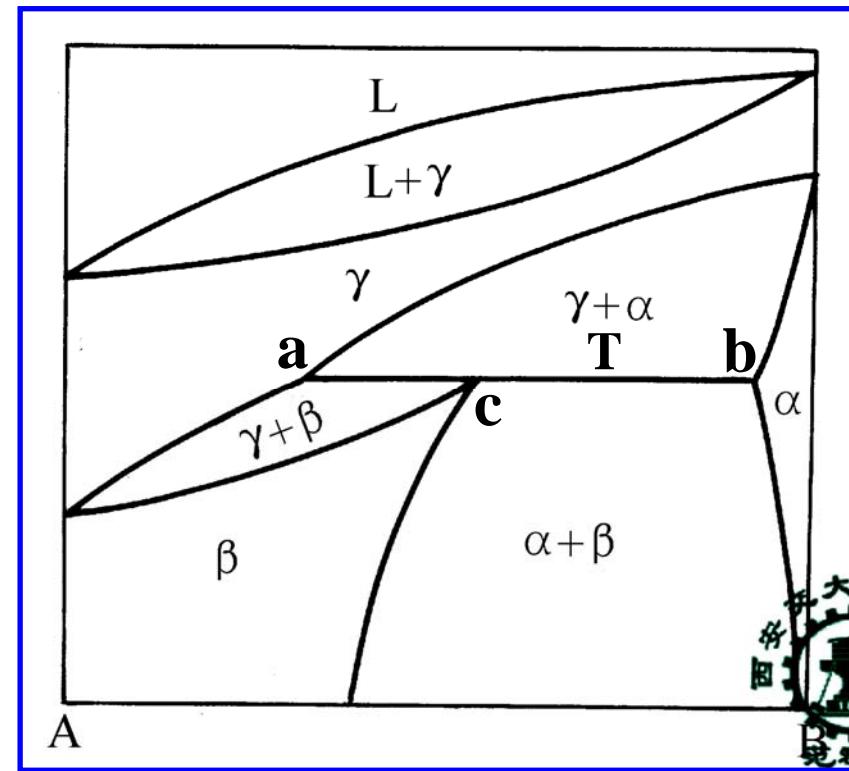
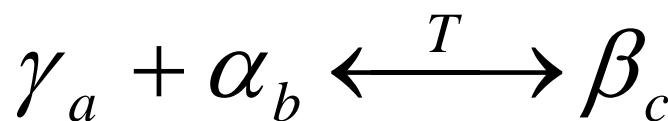
偏晶转变——一个确定成分的液相在确定的恒温下同时生成一个确定成分的固相与另一个确定成分的液相



具有偏晶转变的二元相图

(5) 具有包析(Peritectoid)转变的二元相图

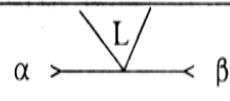
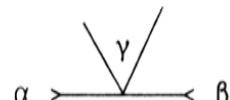
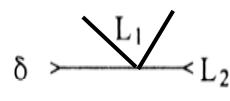
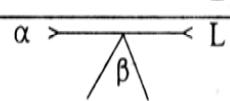
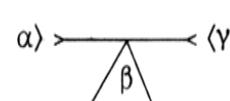
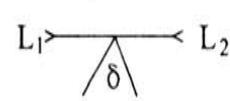
包析转变——一个确定成分的固相与另一个确定成分的固相在确定的恒温下生成一个确定成分的固相



具有包析转变的二元相图

(6) 小结

表 5-6 二元系各类恒温转变、
反应类型和相图特征

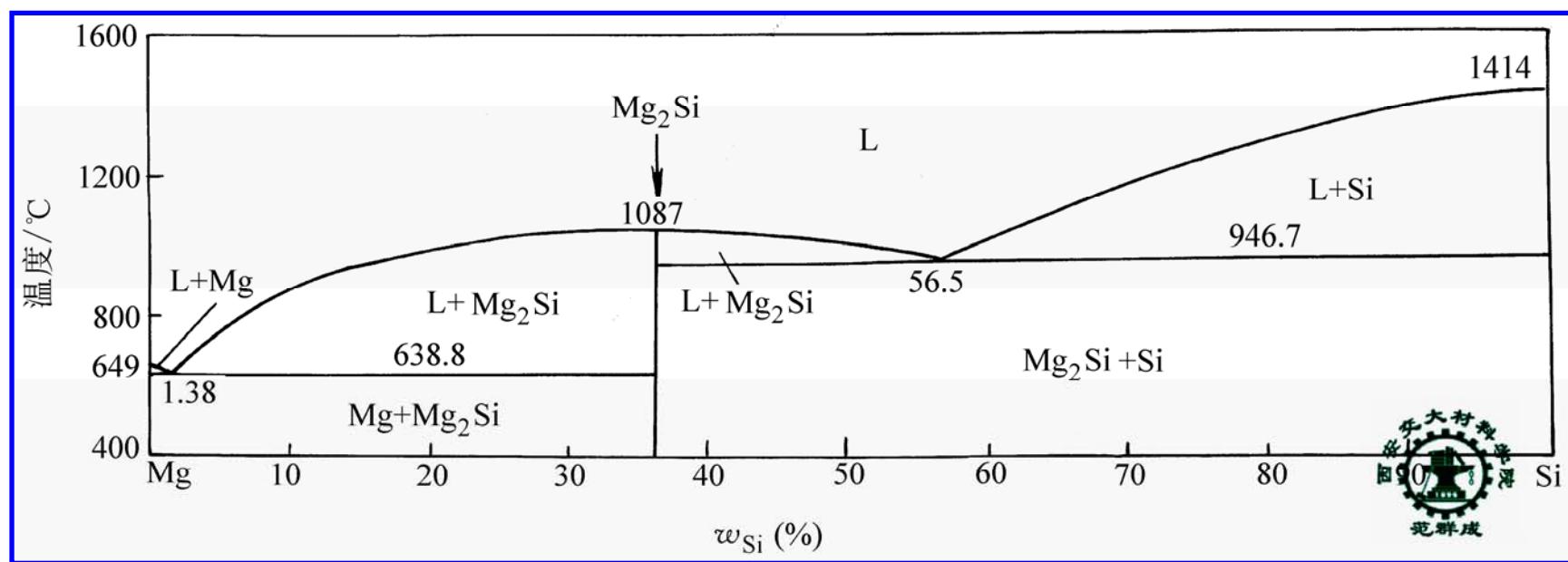
恒温转变类型		反应式	相图特征
分解型	共晶转变 eutectic	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	共析转变 eutectoid	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	偏晶转变 monotectic	$L_1 \rightleftharpoons L_2 + \delta$	
	熔晶转变 catalectic	$\delta \rightleftharpoons L + \gamma$	
合成型	包晶转变 peritectic	$L + \alpha \rightleftharpoons \beta$	
	包析转变 peritectoid	$\gamma + \alpha \rightleftharpoons \beta$	
	合晶转变 syntactic	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons \delta$	



2) 两组元形成中间相的相图

(1) 形成稳定化合物的二元相图

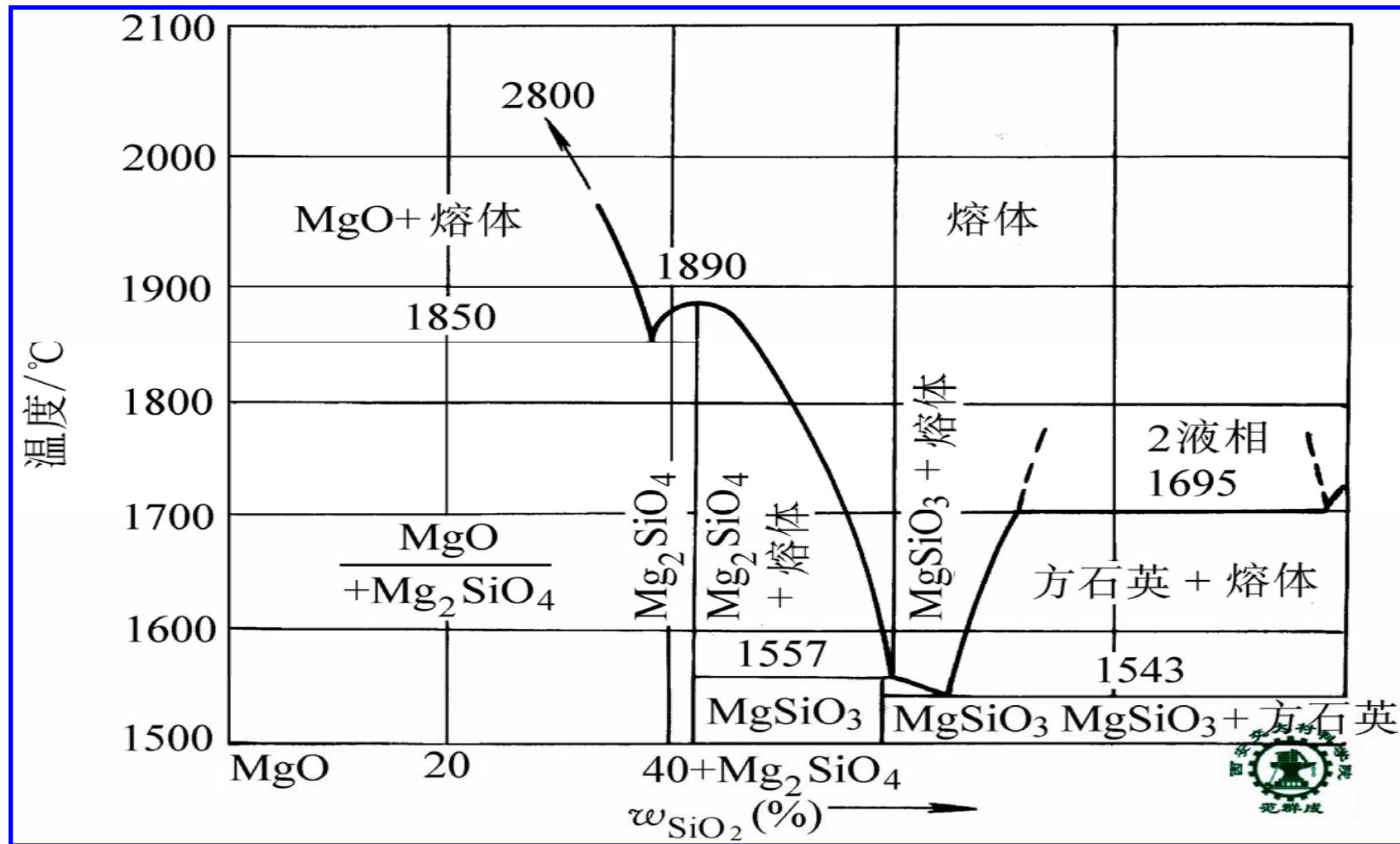
稳定化合物 — 熔化前不发生分解的化合物



THE END

(2) 形成不稳定化合物的二元相图

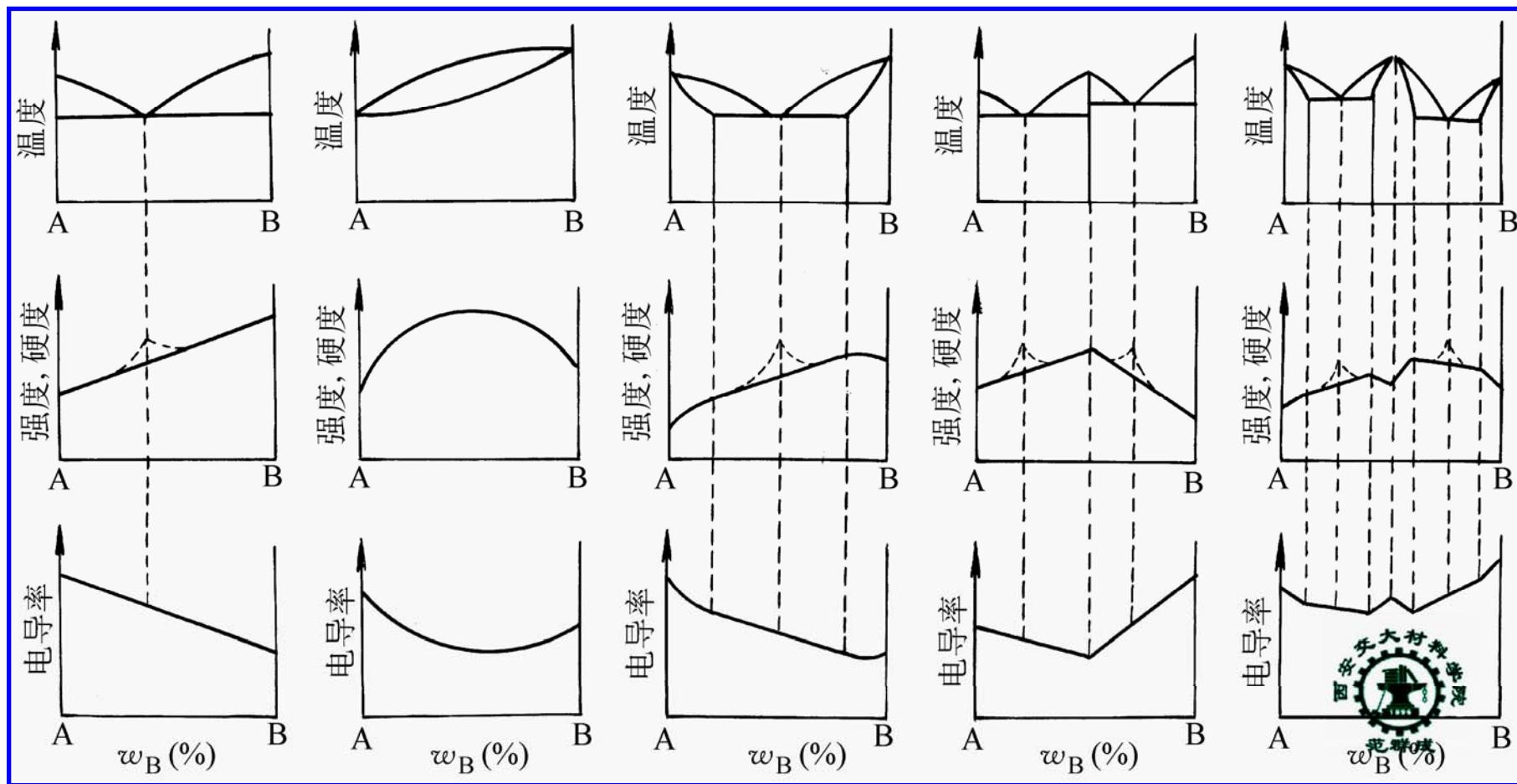
不稳定化合物 — 熔化前发生分解的化合物



四、材料性能与相图的关系

1. 由相图判断材料的力学性能和物理性能

一个故事——济公金龟救村姑

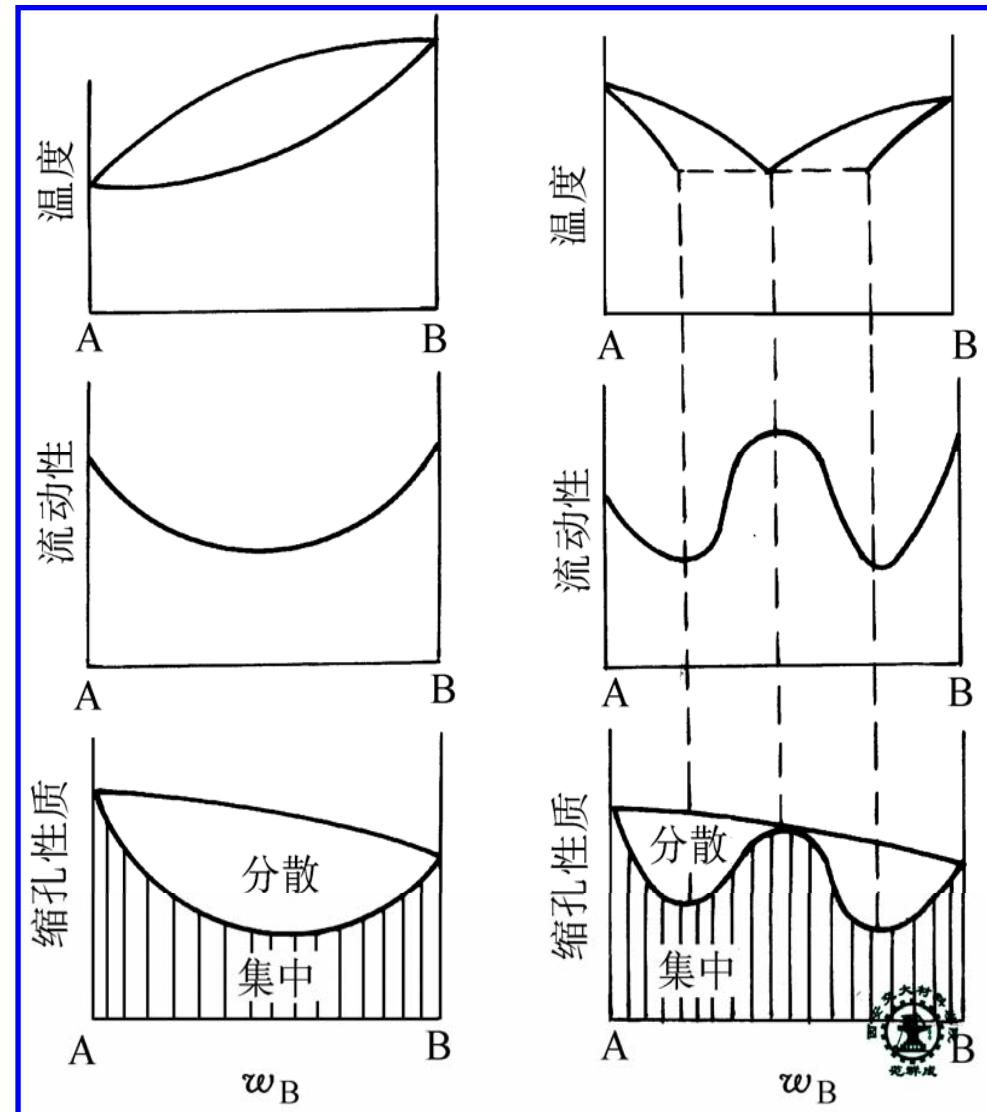


2. 由相图判断材料的工艺性能

1) 铸造性能

液 / 固相线垂直距离越大，则
越易树枝晶长大
熔液流动性越差
分散缩孔越多
枝晶偏析倾向越大
热裂倾向越大

液 / 固相线水平距离越大，则
枝晶偏析程度越大



2) 焊接性能

液 / 固相线垂直距离越大，

则 { 越易树枝晶长大
枝晶偏析倾向越大
热裂倾向越大

3) 压力加工性能

单相固溶体区塑性好，易压力加工成型

4) 切削加工性能

单相固溶体区硬度低，不利于切削加工

THE END

第三节 复杂相图分析

ANALYSIS OF COMPLICATED PHASE DIAGRAM

分析方法

复杂相图分析举例

铁-碳合金相图

THE END

一、分析方法

(i) 分割相图

如果相图中有稳定的化合物，可从稳定化合物处将相图进行分割成若干个独立的相图，以图简化。

(ii) 填写相区

如果相图中仅填写出单相区，根据相区接触法则，填写出其他多相区。

$$n = C - \Delta P$$

式中， n — 相邻相区接触的维数

$n=0$ 点接触, $n=1$ 线接触, $n=2$ 面接触

C — 组元数

ΔP — 相邻相区相数差值

THE END

(iii) 分析恒温转变

(iv) 分析结晶过程

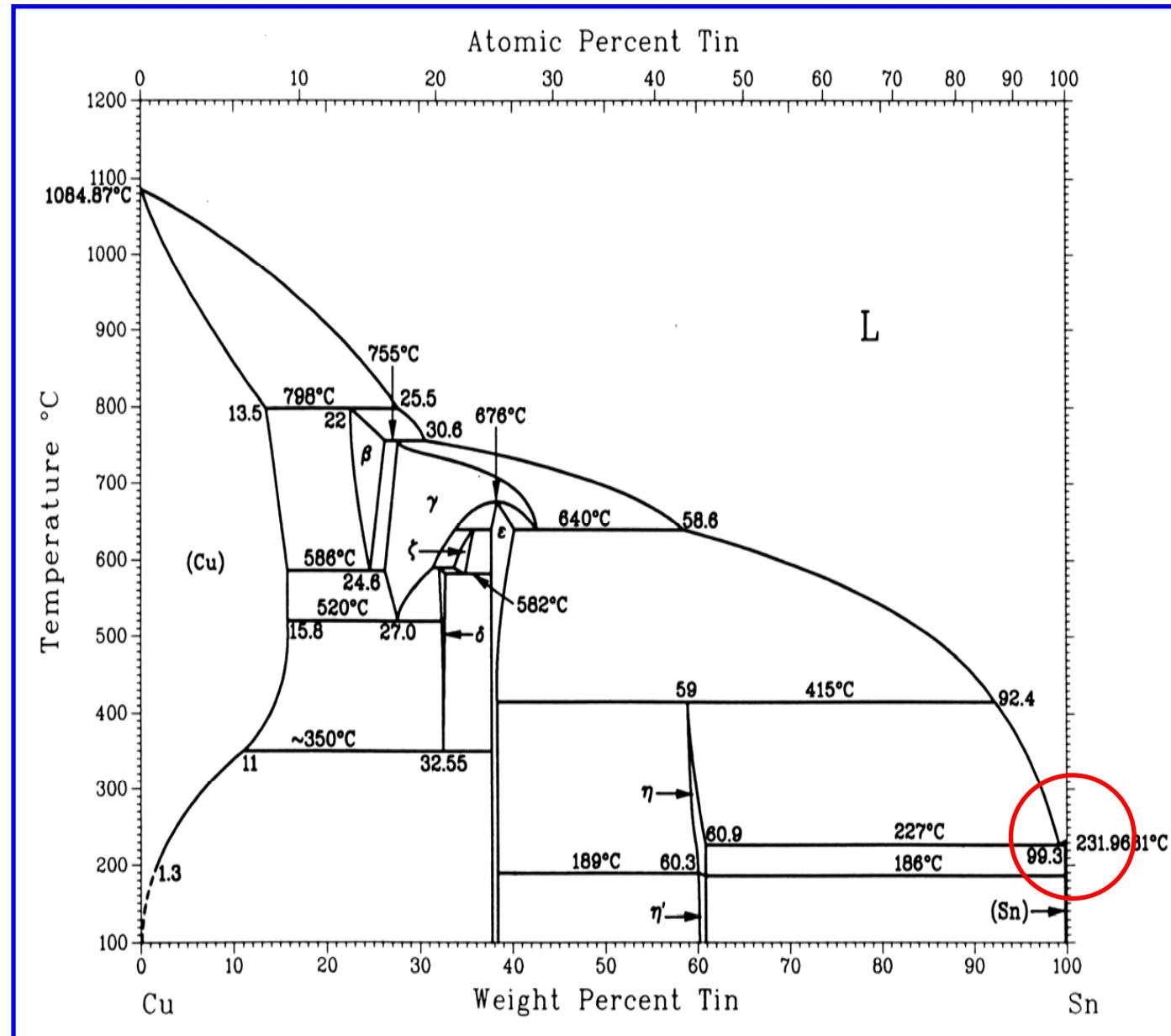
确定室温下的相组成物和组织组成物，
利用杠杆定律计算相组成物和组织组成物的
质量分数。

二、复杂相图分析举例

1. Cu-Sn合金相图

THE END

L – 液相
 (Cu) – 固溶体
 (Sn) – 固溶体
 $\gamma - Cu_3Sn$
 $\delta - Cu_{31}Sn_8$
 $\beta - Cu_5Sn$
 $\varepsilon - Cu_3Sn$
 $\zeta - Cu_{20}Sn_6$
 $\eta - Cu_6Sn_5$
 $\eta' - Cu_6Sn_5$



THE END

I 包晶反应 $L + (Cu) \leftrightarrow \beta$

II 包晶反应 $L + \beta \leftrightarrow \gamma$

III 包晶反应 $L + \varepsilon \leftrightarrow \eta$

IV 共析反应 $\beta \leftrightarrow (Cu) + \gamma$

V 共析反应 $\gamma \leftrightarrow (Cu) + \delta$

VI 共析反应 $\delta \leftrightarrow (Cu) + \varepsilon$

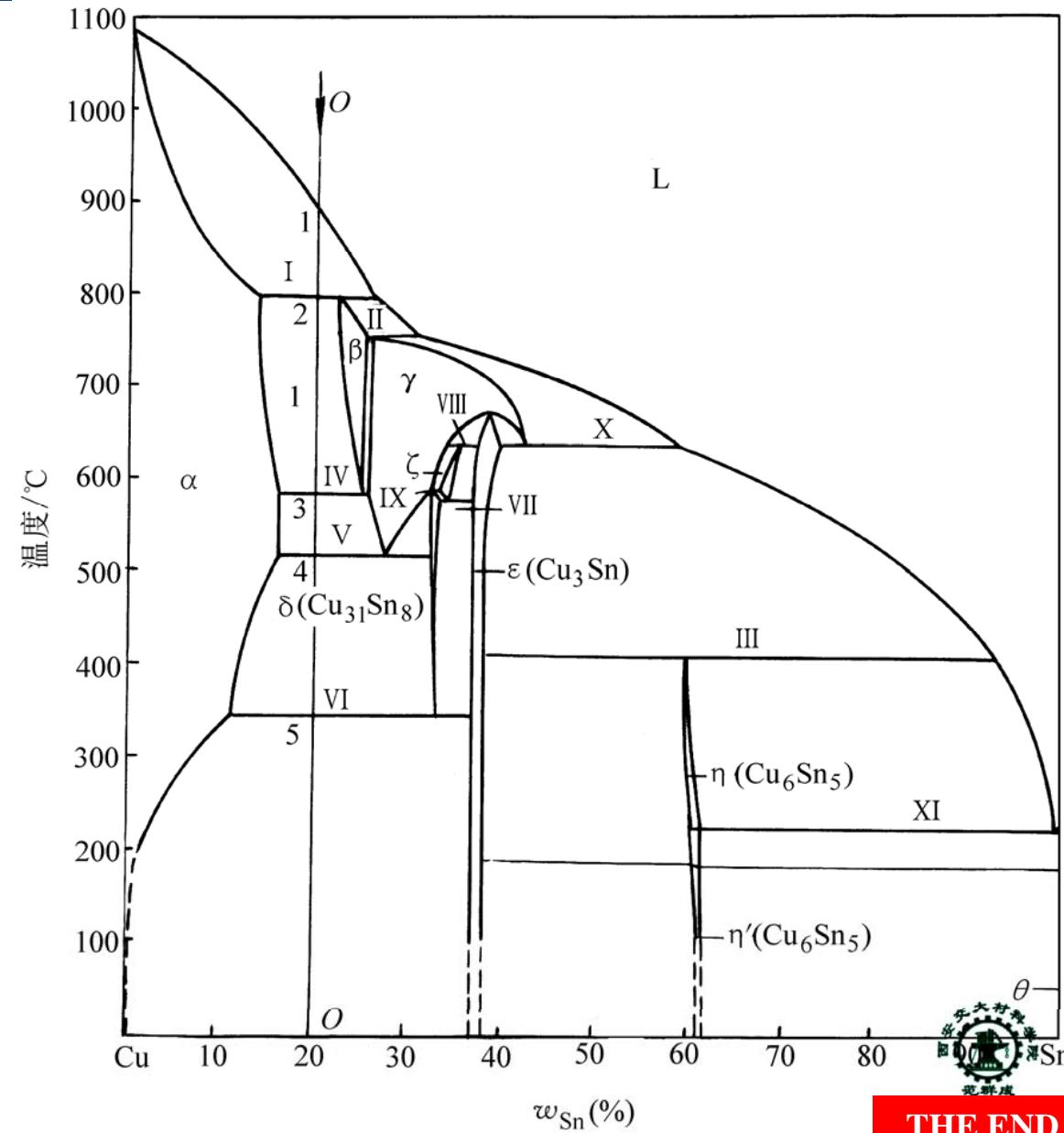
VII 共析反应 $\zeta \leftrightarrow \delta + \varepsilon$

VIII 包析反应 $\gamma + \varepsilon \leftrightarrow \zeta$

IX 包析反应 $\gamma + \zeta \leftrightarrow \delta$

X 熔晶反应 $\gamma \leftrightarrow \varepsilon + L$

XI 共晶反应 $L \leftrightarrow \eta + (Sn)$



THE END

T₁-T₂匀晶转变 $\alpha_{\text{初}} + L$

T₂ 包晶转变 $\alpha_{\text{初}} + \beta$

T₂-T₃二次析出 $\alpha_{\text{初}} + \beta + \alpha_{\text{II}}$

T₃ 共析转变 $\alpha_{\text{初}} + (\alpha + \gamma)$

T₃-T₄二次析出 $\alpha_{\text{初}} + (\alpha + \gamma)$

T₄ 共析转变 $\alpha_{\text{初}} + (\alpha + \delta)$

T₄-T₅二次析出 $\alpha_{\text{初}} + \delta_{\text{II}} + (\alpha + \delta)$

T₅ 共析转变 $\alpha_{\text{初}} + (\alpha + \varepsilon)$

T₅- 二次析出 $\alpha_{\text{初}} + \varepsilon_{\text{II}} + (\alpha + \varepsilon)$

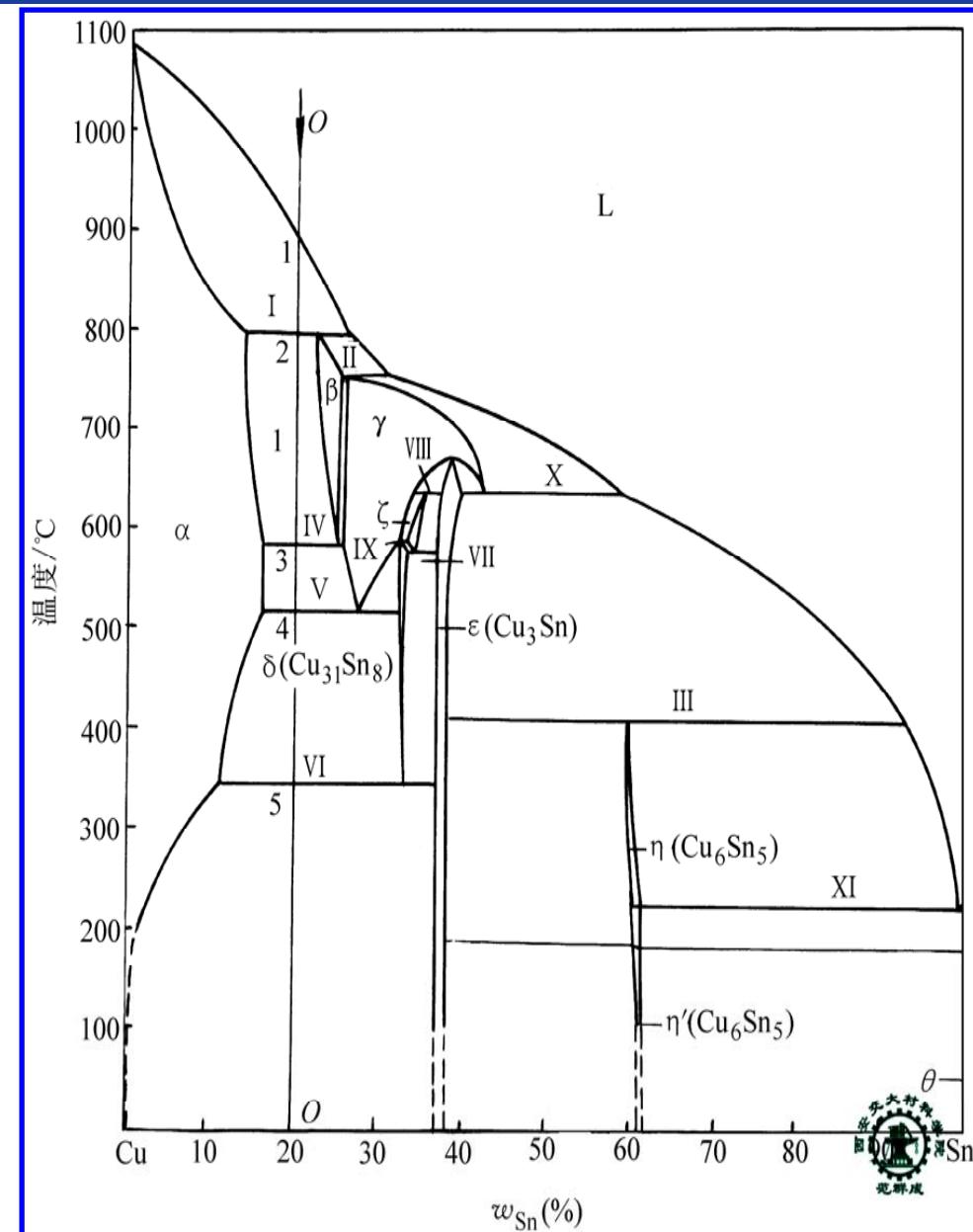
室温下

相组成物： $\alpha + \varepsilon$

组织组成物：

$\alpha_{\text{初}} + \varepsilon_{\text{II}} + (\alpha + \varepsilon)$

THE END



室温下 相组成物的质量分数

$$w_{\alpha} = \frac{38 - 20}{38 - 0} \times 100\% \approx 47.4\%$$

$$w_{\varepsilon} = 1 - w_{\alpha} \approx 52.6\%$$

组织组成物的质量分数

$$w_{(\alpha+\varepsilon)} = \frac{20 - 11}{32.55 - 11} \times 100\% \approx 41.8\%$$

$$w_{\alpha_{\text{初}}} = \frac{32.55 - 20}{32.55 - 11} \times \frac{38 - 11}{38 - 0} \times 100\% \approx 40.7\%$$

$$w_{\varepsilon_{\text{II}}} = \frac{32.55 - 20}{32.55 - 11} \times \frac{11 - 0}{38 - 0} \times 100\% \approx 17.5\%$$

THE END

2. ZrO₂-SiO₂系相图

室温下

0-d' 成分范围

相: α

组织: α

d-p 成分范围

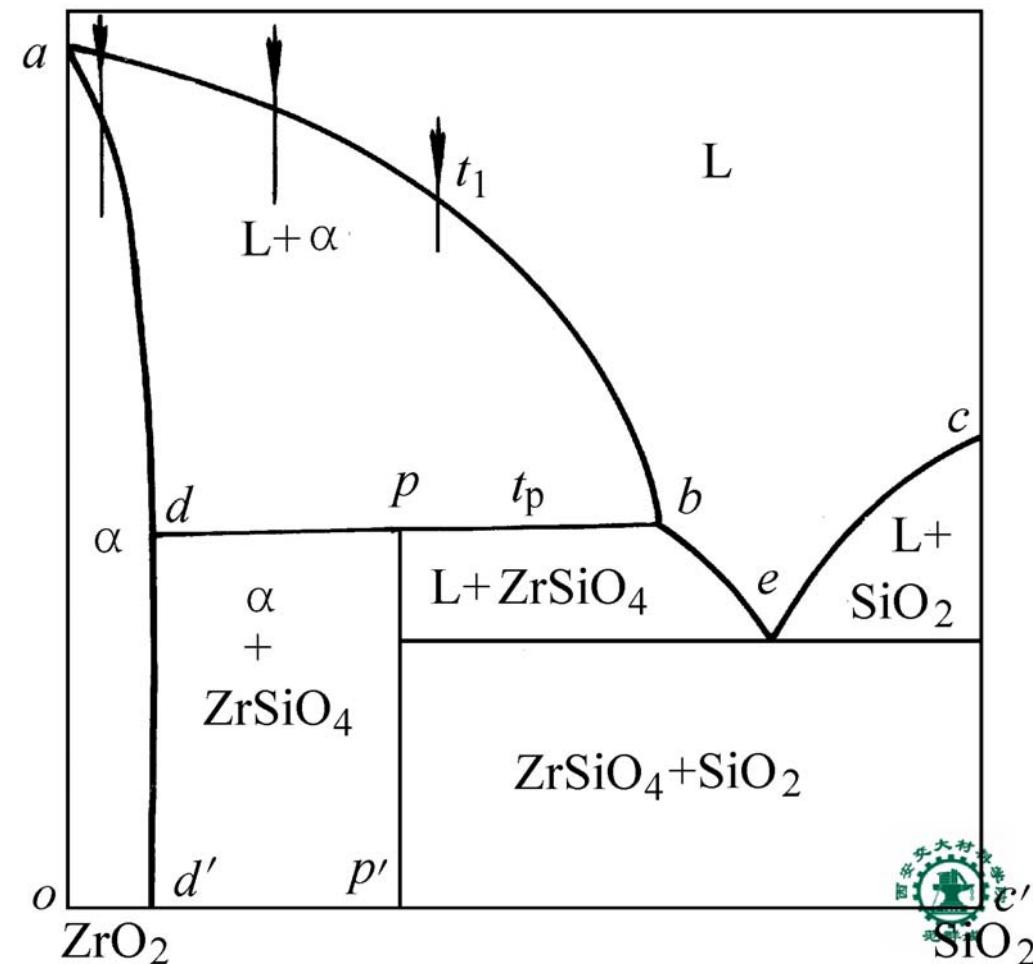
相: $\alpha + \text{ZrSiO}_4$

组织: $\alpha + \text{ZrSiO}_4$

p-b 成分范围

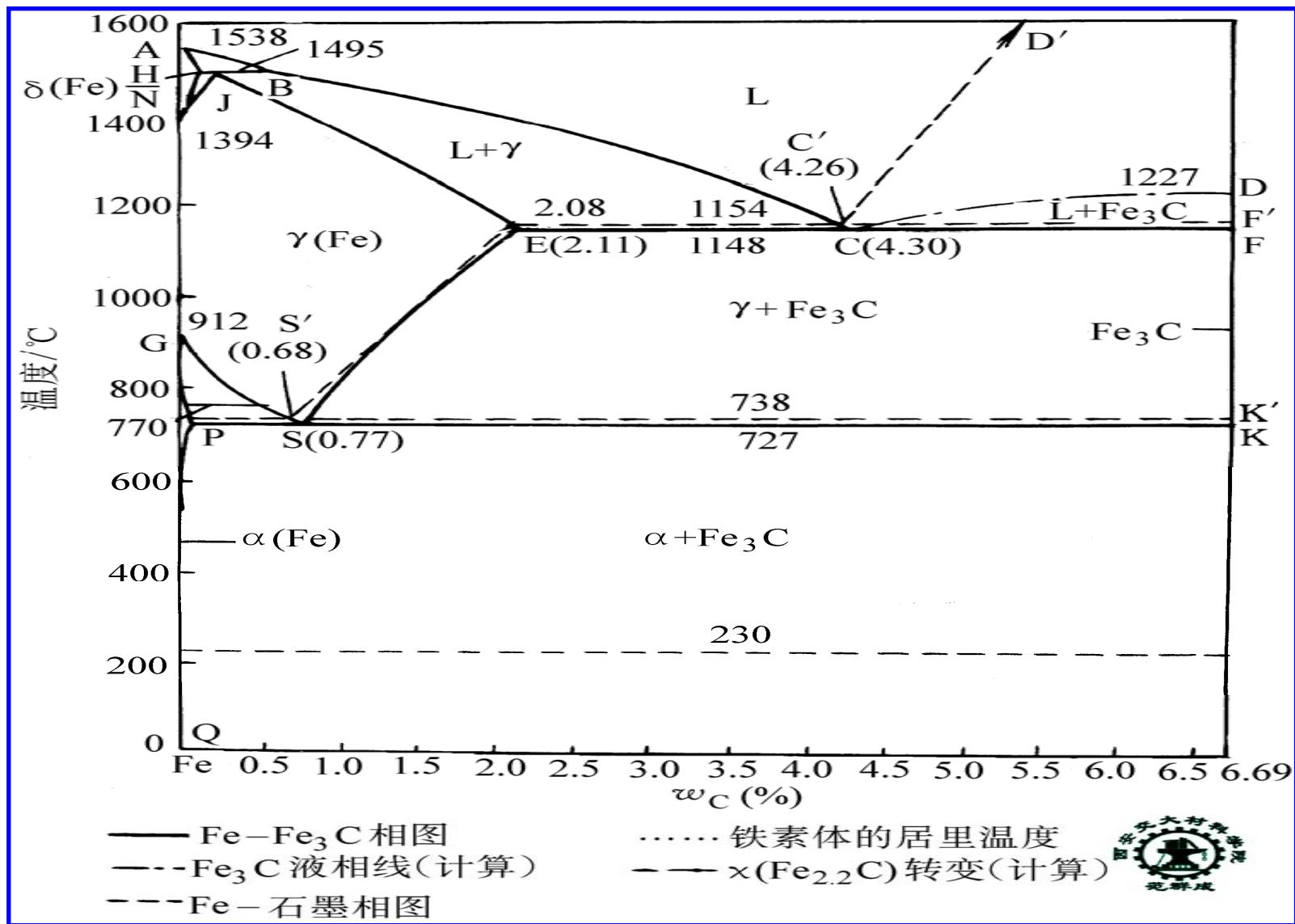
相: $\text{ZrSiO}_4 + \text{SiO}_2$

组织: $\text{ZrSiO}_4 + (\text{ZrSiO}_4 + \text{SiO}_2)$



THE END

三、铁-碳合金相图



1. 铁-碳合金的组元: 纯铁, 石墨, 渗碳体 Fe_3C

1) 纯铁 具有三种不同的晶体结构

工业纯铁的性能特点:

- 低强度

$$\sigma_s = 100 \sim 170 \text{ MPa}$$

$$\sigma_b = 180 \sim 230 \text{ MPa}$$

- 低硬度 $\approx 80 \text{ HBS}$

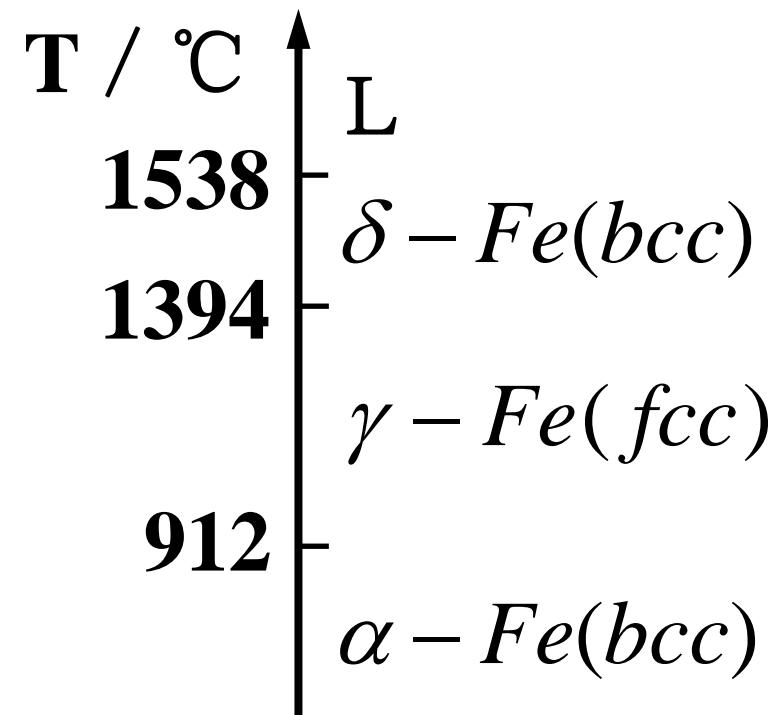
- 高塑性和韧性

$$\delta = 30\% \sim 50\%$$

$$\psi = 70\% \sim 80\%$$

$$a_K = 160 \sim 200 \text{ J/cm}^2$$

- 铁磁性(770°C 以下)



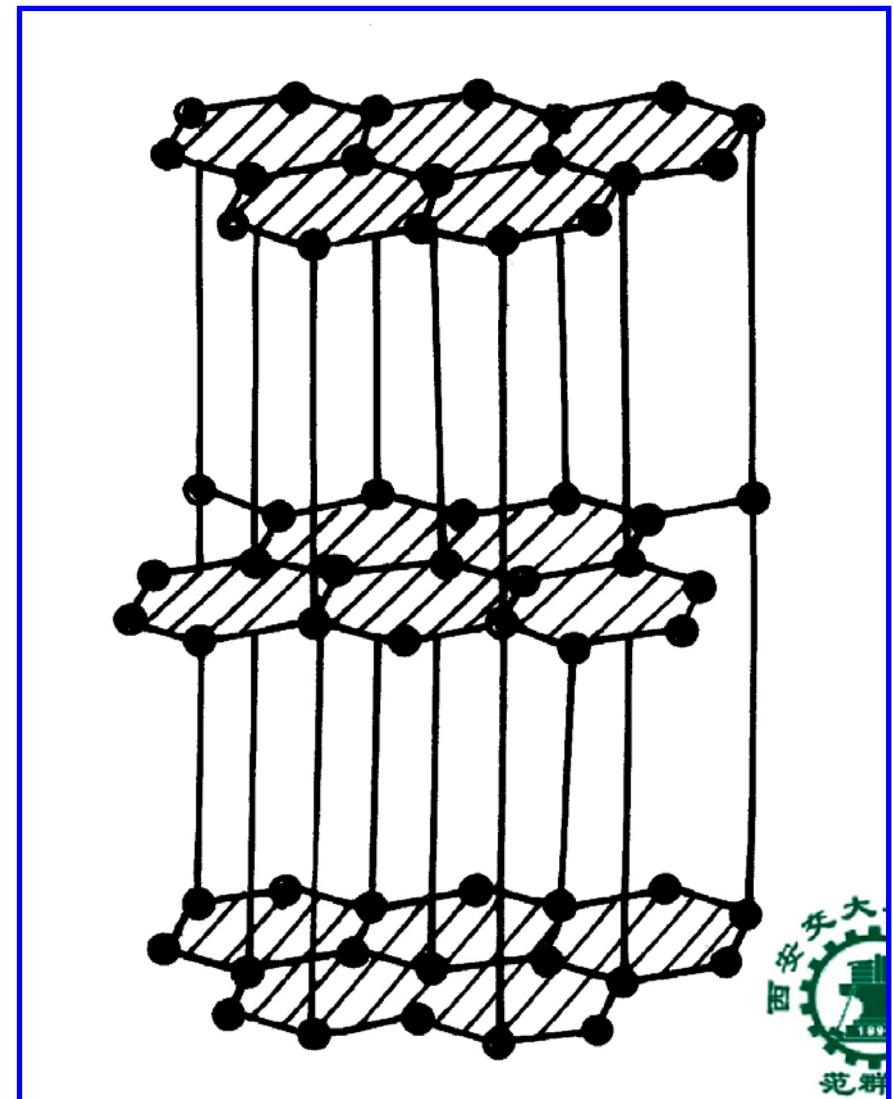
THE END

2) 石墨

简单六方结构

石墨的性能特点：

- 低强度 $\sigma_b \approx 0$
 - 低硬度 $\approx 3\text{HBS}$
 - 低塑性和高脆性
- $$\delta \approx 0$$
- $$a_K \approx 0$$



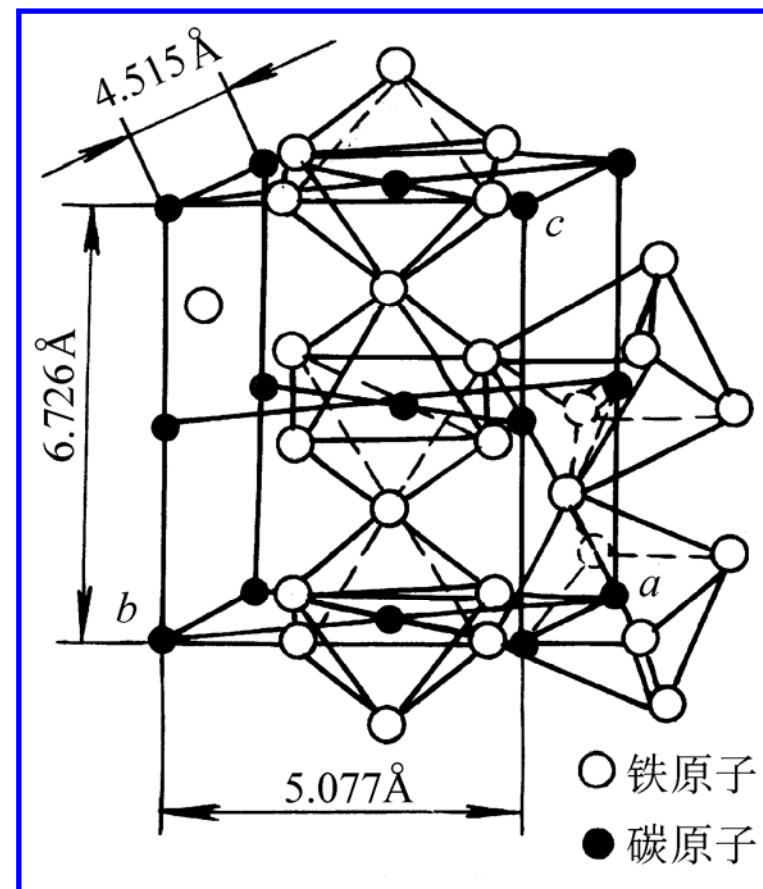
THE END

3) 渗碳体 Fe_3C

间隙化合物，属正交晶系，结构十分复杂

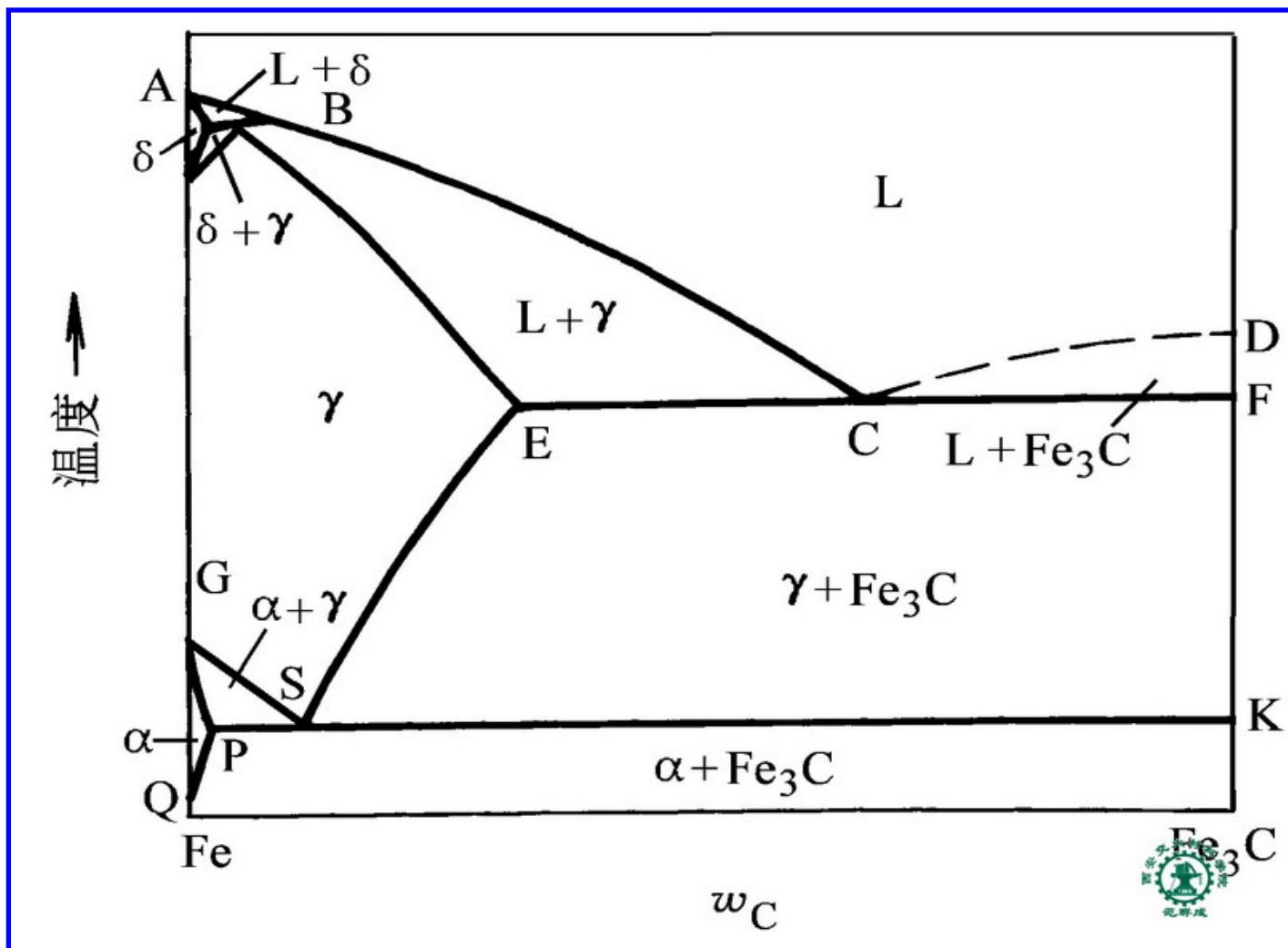
渗碳体的性能特点：

- 低强度 $\sigma_b \approx 30 \text{ MPa}$
- 高硬度 $\approx 800 \text{ HBS}$
- 低塑性和高脆性
 $\delta \approx 0$ $a_K \approx 0$
- 铁磁性(230°C以下)



THE END

2. Fe-Fe₃C 相图分析



Fe - Fe₃C 相图

THE END

1) Fe-Fe₃C 相图中的区

(1) 单相区 5个

L —碳与铁完全互溶的溶液

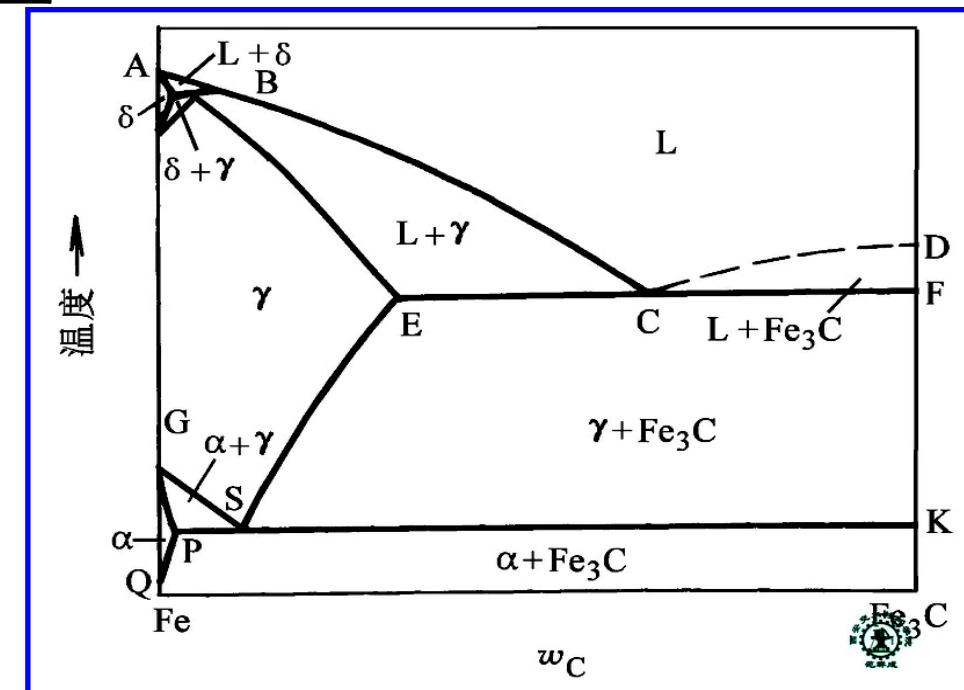
δ —碳在 δ - Fe 中的间隙固溶体

γ —碳在 γ - Fe 中的间隙固溶体

软而韧，也称奥氏体 (A)

α —碳在 α - Fe 中的间隙固溶体，软而韧，也称铁素体 (F)

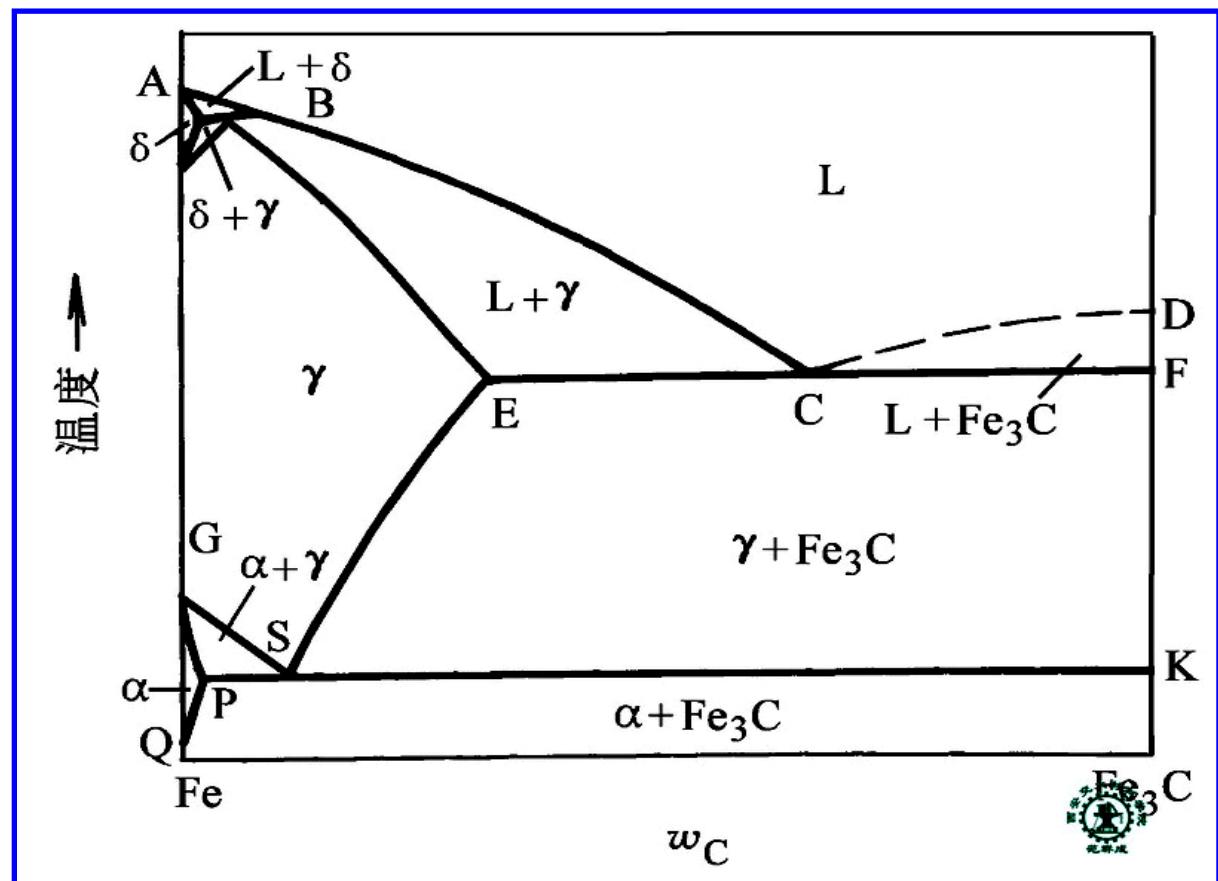
Fe_3C —碳与铁的间隙化合物，硬而脆



THE END

(2) 两相区 7个 每相邻两个单相区之间夹一个两相区

$L + \delta$
 $L + Fe_3C$
 $L + \gamma$
 $\delta + \gamma$
 $\gamma + Fe_3C$
 $\alpha + Fe_3C$
 $\alpha + \gamma$

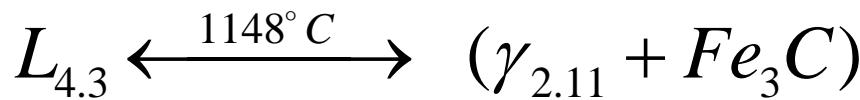


THE END

(3) 三相区：3个
每相邻三个单相区
之间夹一个三相区

① 共晶转变线 ECF

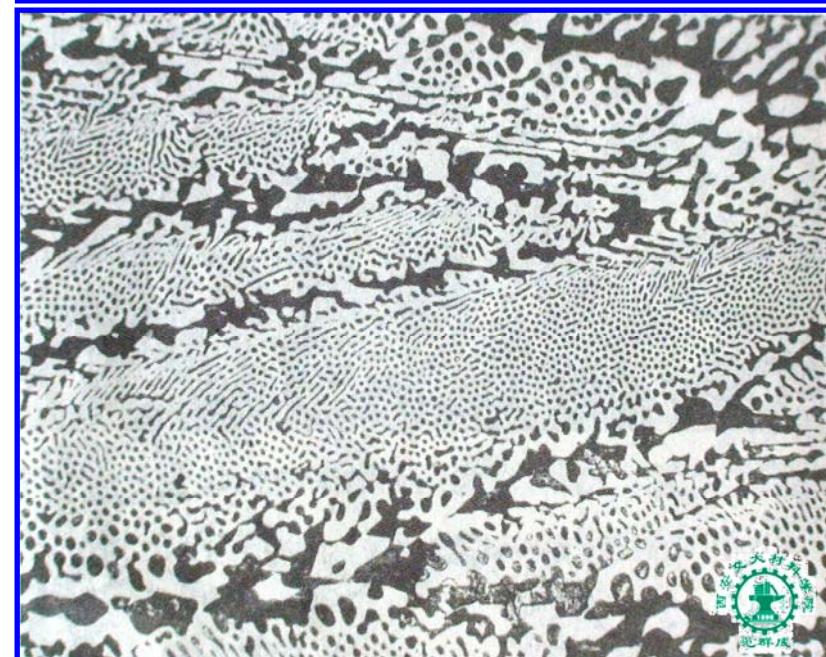
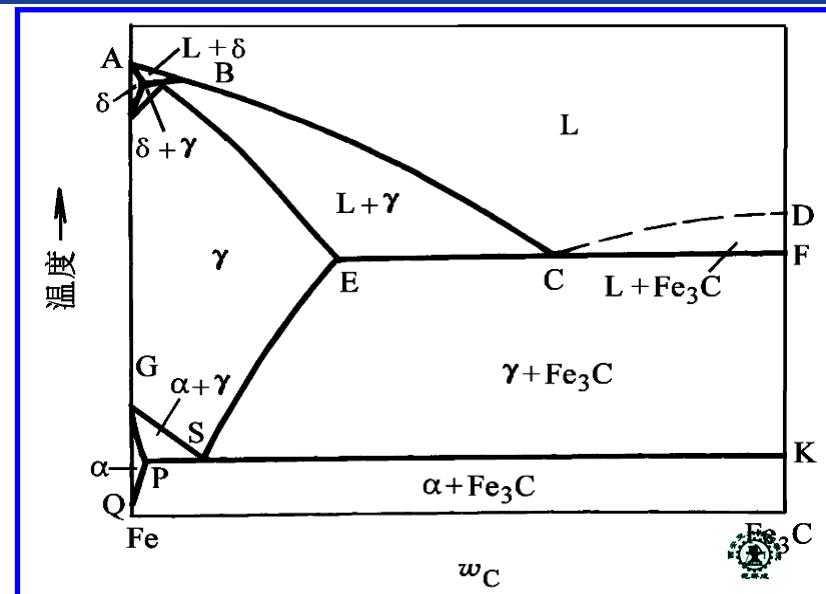
$L_{4.3} + \gamma_{2.11} + Fe_3C$ 三相共存



↓
莱氏体 (Ld)

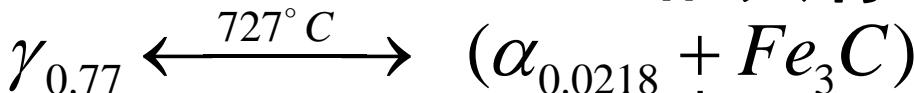
- 莱氏体—点状奥氏体
分布在渗碳体基体上
- 莱氏体硬而脆

莱氏体的室温组织 ($\times 200$)



② 共析转变线 PSK

$\alpha_{0.0218} + \gamma_{0.77} + Fe_3C$ 三相共存

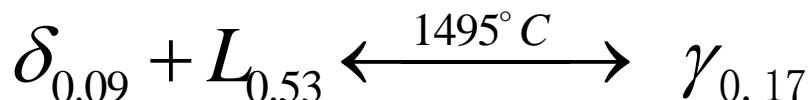


珠光体 (P)

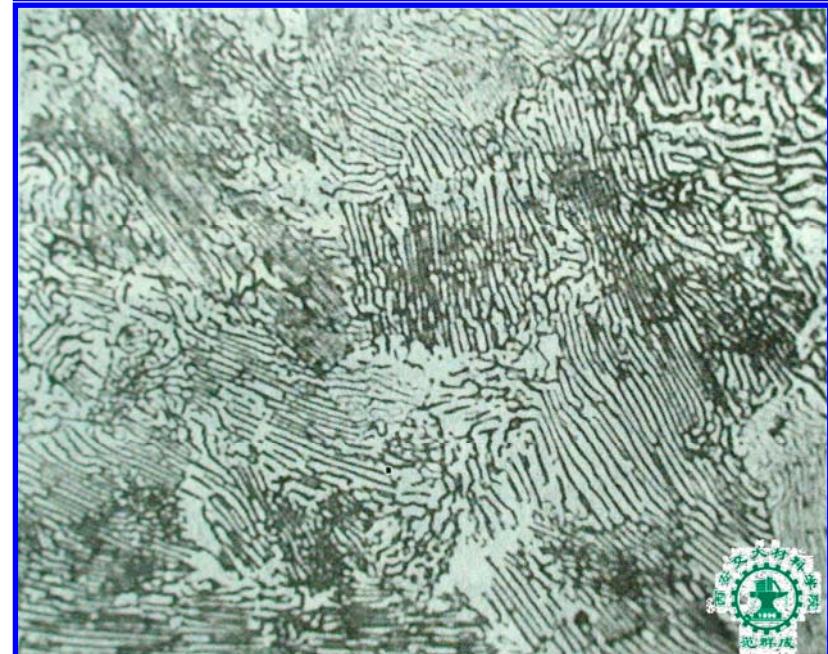
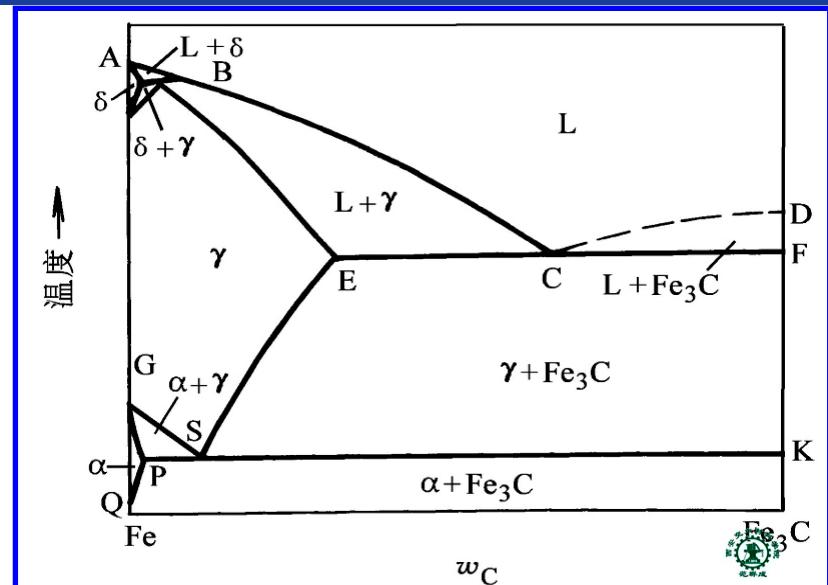
- 珠光体—层片状铁素体与渗碳体交替排列的两相混合物。
- 珠光体有良好的综合力学性能

③ 包晶转变线 HJB

$\delta_{0.09} + L_{0.53} + \gamma_{0.17}$ 三相共存



珠光体的室温组织 ($\times 500$)



2) Fe-Fe₃C 相图中的线

ABCD—液相线

AHJECF—固相线

NH } — $\delta \leftrightarrow \gamma$ 同素

NJ } —异构转变线

NH } — $\gamma \leftrightarrow \alpha$ 同素

NJ } —异构转变线

HJB—包晶反应线

ECF—共晶反应线

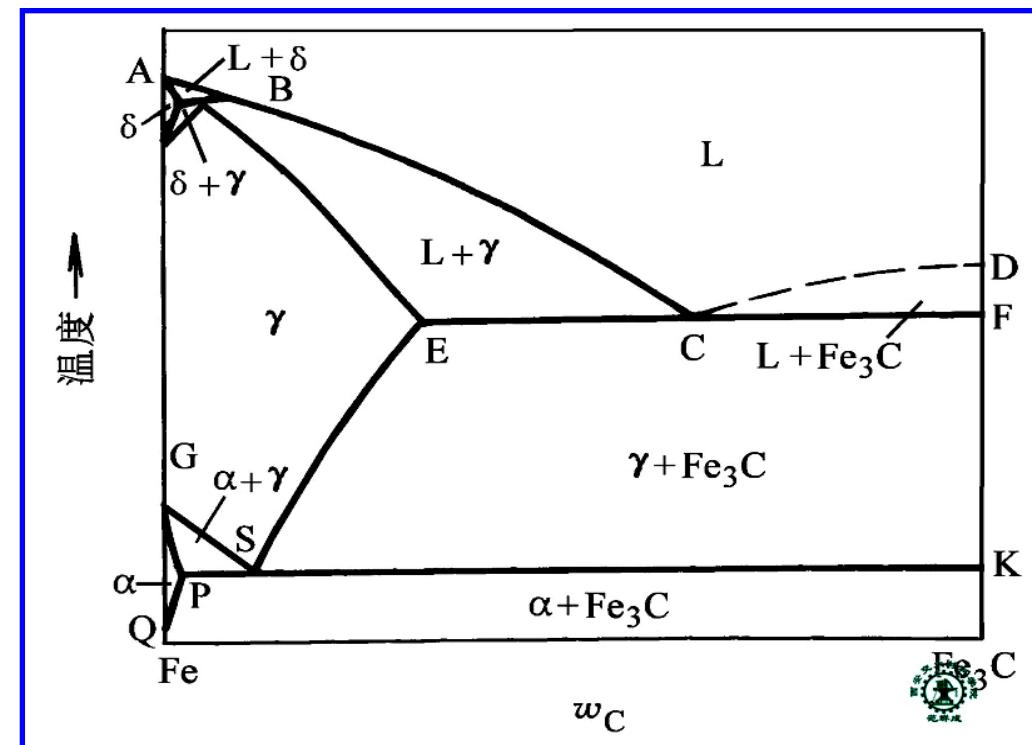
PSK—共析反应线

ES—奥氏体饱和固溶度线

PQ—铁素体饱和固溶度线

770 °C—铁素体磁性转变线

230 °C—渗碳体磁性转变线



THE END

3) Fe-Fe₃C 相图中的点

表 2-2 Fe-Fe₃C 相图中各主要点的温度、碳的质量分数及意义

点的符号	温度/℃	ω_C (%)	说明
A	1538	0	纯铁熔点
B	1495	0.53	包晶反应时液态合金的浓度
C	1148	4.30	共晶点，
D	1227	6.69	渗碳体溶点（计算值）
E	1148	2.11	碳在 γ -Fe 中的最大溶解度
F	1148	6.69	渗碳体
G	912	0	同素异构转变点（A3）
H	1495	0.09	碳在 δ -Fe 中的最大溶解度
J	1495	0.17	包晶点
K	727	6.69	渗碳体
N	1394	0	同素异构转变点（A4）
P	727	0.0218	碳在 α -Fe 中的溶解度
S	727	0.77	共析点，
Q	室温	0.0008	碳在 α -Fe 中的溶解度

3. 典型铁-碳合金平衡结晶过程分析

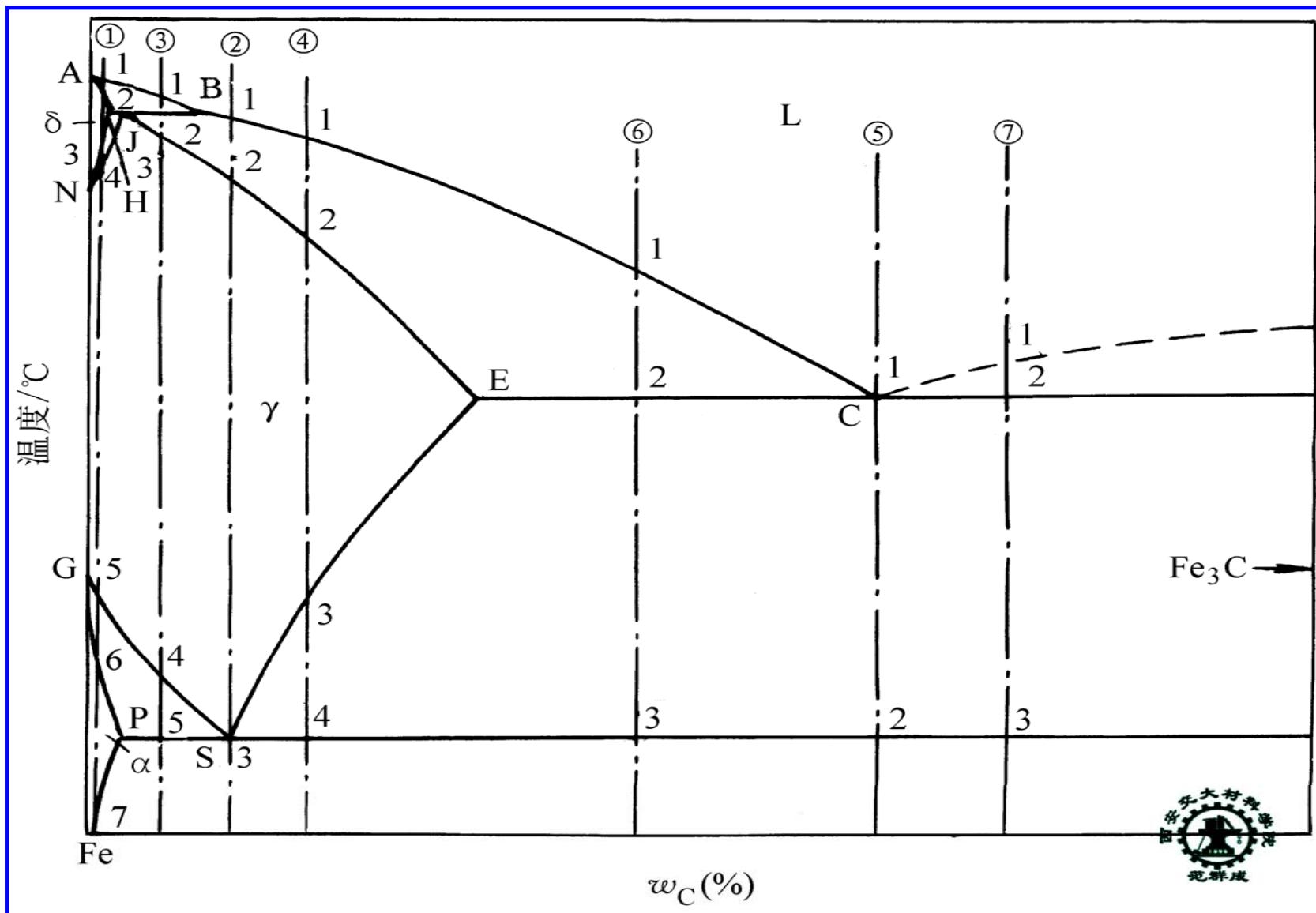
表 5-8 铁-碳合金的分类

总类	分类名称	w_C (%)	室温平衡组织
铁	工业纯铁 ^①	<0.0218	铁素体；或者铁素体+三次渗碳体
钢	亚共析钢	0.0218~0.77	先共析铁素体+珠光体
	共析钢	0.77	珠光体
	过共析钢	0.77~2.11	先共析二次渗碳体+珠光体
铸铁	亚共晶白口铸铁	2.11~4.30	珠光体+二次渗碳体+莱氏体
	共晶白口铸铁	4.30	莱氏体
	过共晶白口铸铁	4.30~6.69	一次渗碳体+莱氏体

① 有时把工业纯铁也归于钢类。

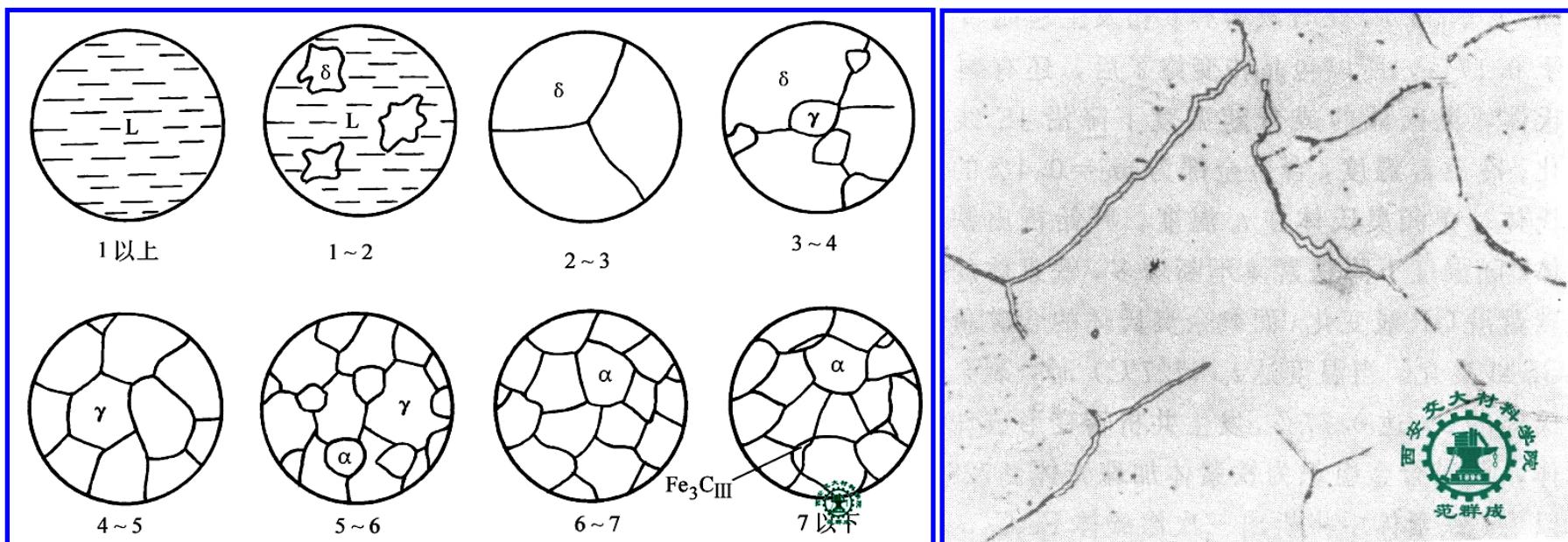


THE END



1) 工业纯铁 ($w_C \leq 0.0218\%$) 的结晶过程

■ 室温组织: $F + Fe_3C_{III}$

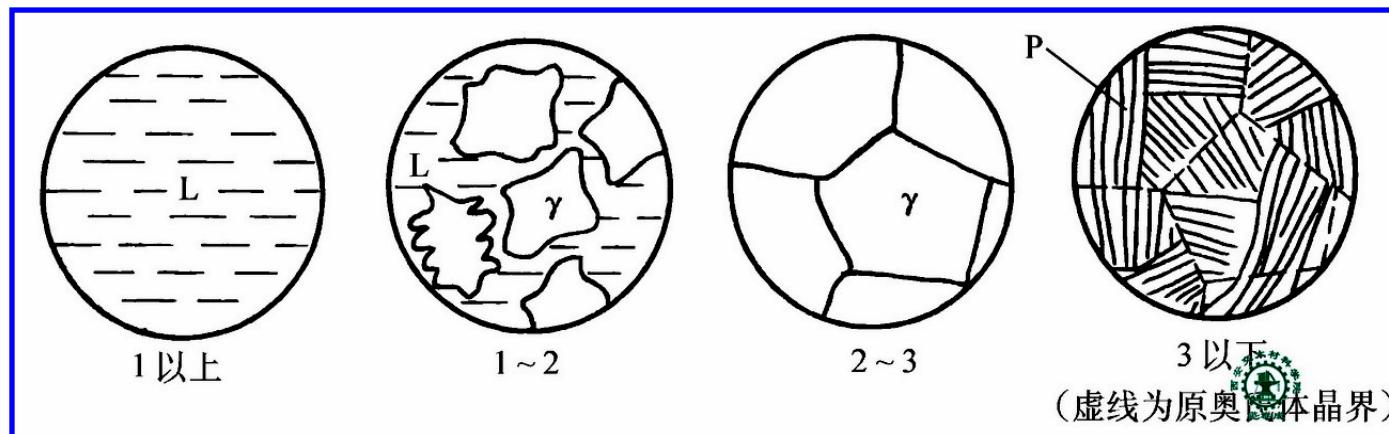


工业纯铁的结晶过程示意图

工业纯铁室温组织($\times 500$)

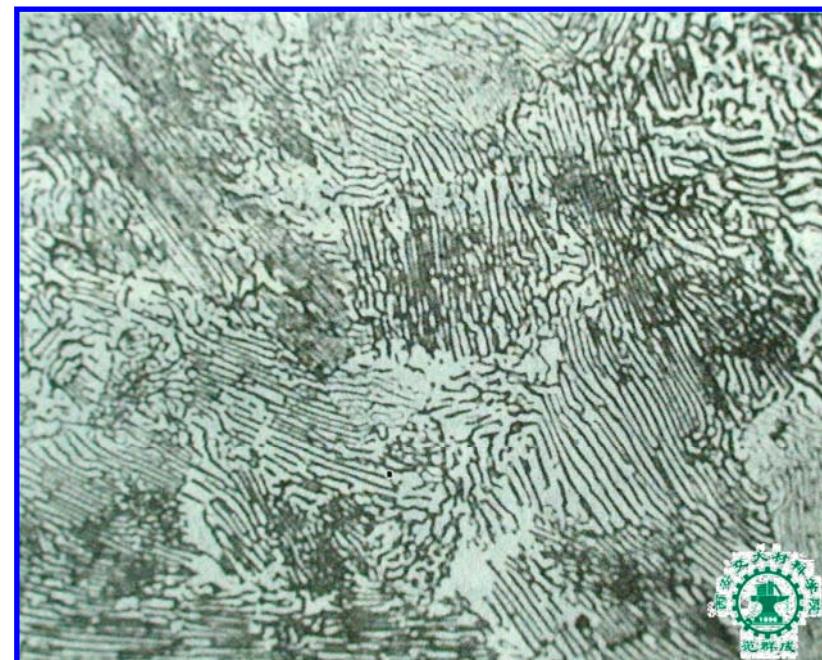
THE END

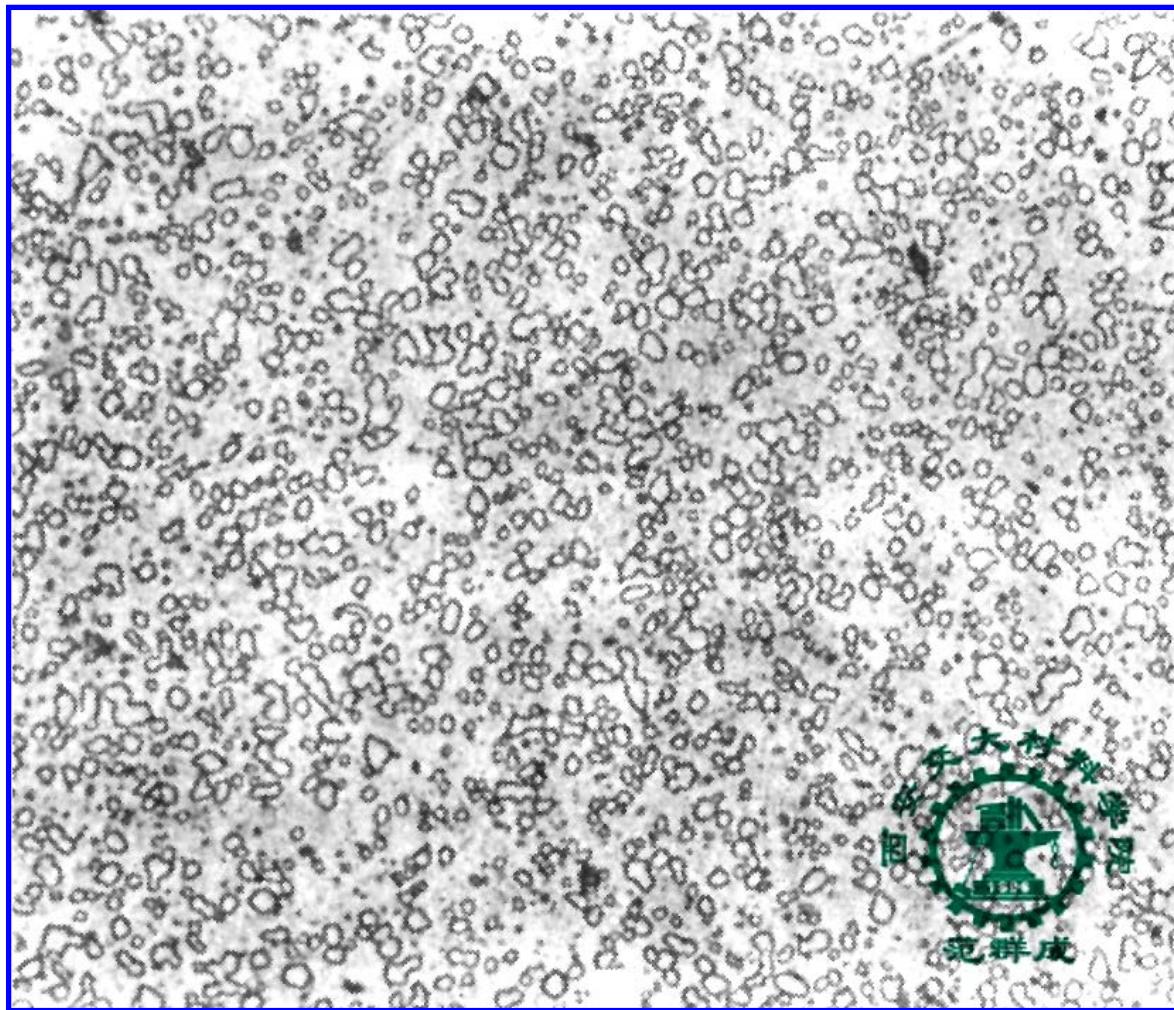
2) 共析钢($W_C = 0.77\%$)的结晶过程



- 室温相: $\alpha + Fe_3C$
 $w_\alpha = \frac{6.69 - 0.77}{6.69 - 0.0008} \times 100\% \approx$
 $w_{Fe_3C} = 1 - w_\alpha \approx$
- 室温组织: P
 $w_P = 100\%$

片状珠光体的室温组织($\times 500$)

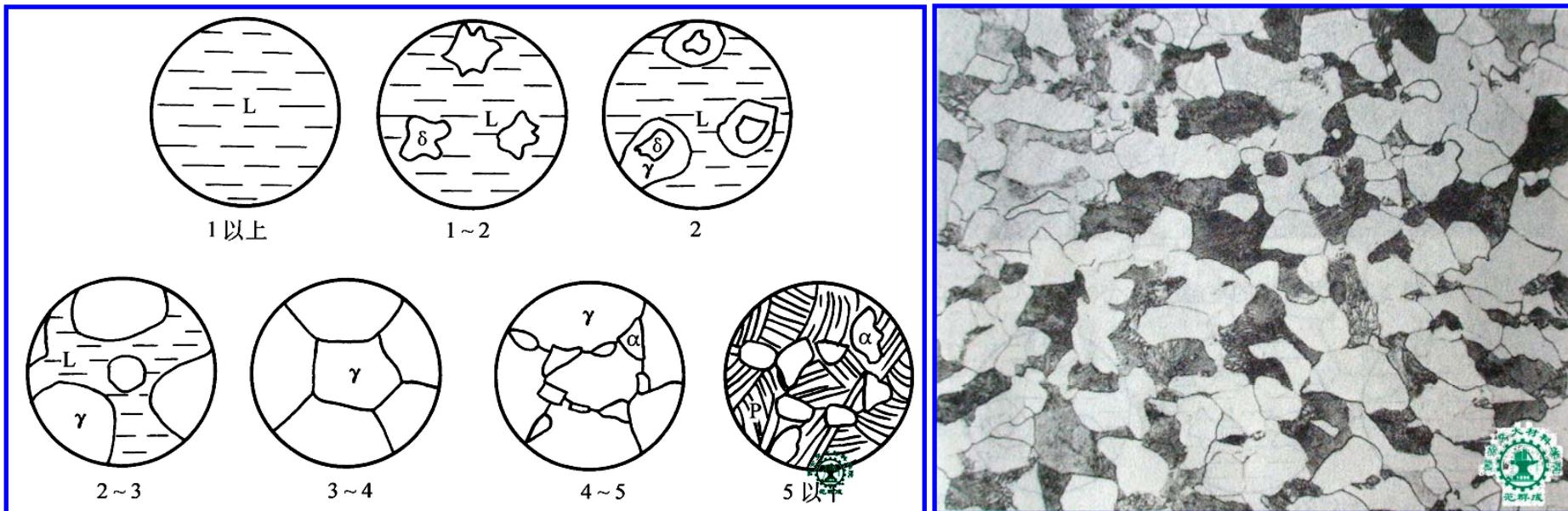




球状珠光体的显微组织 ($\times 1500$)

THE END

3) 亚共析钢($0.0218\% < w_C < 0.77\%$)结晶过程

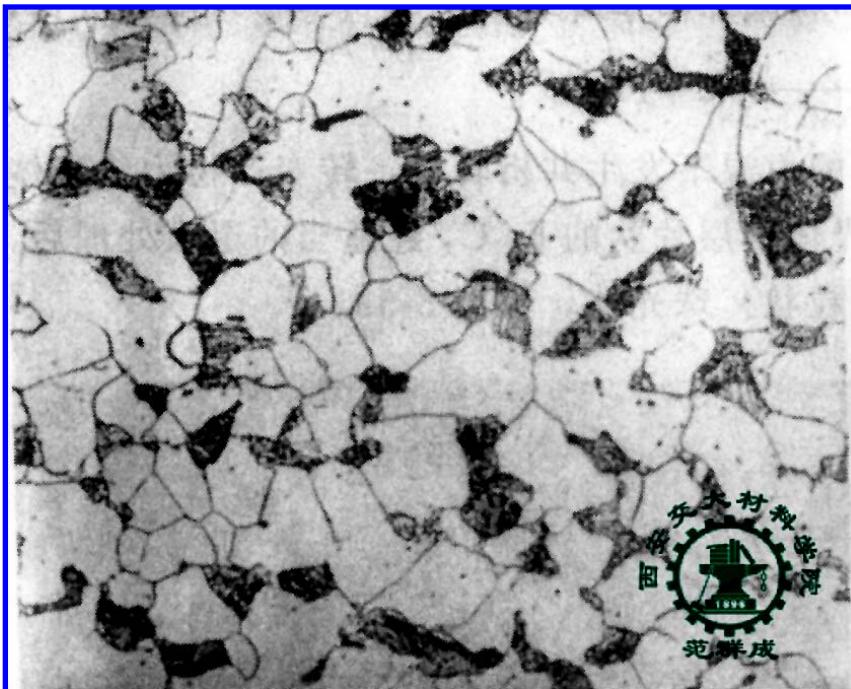


亚共析钢（40钢）
的结晶过程示意图

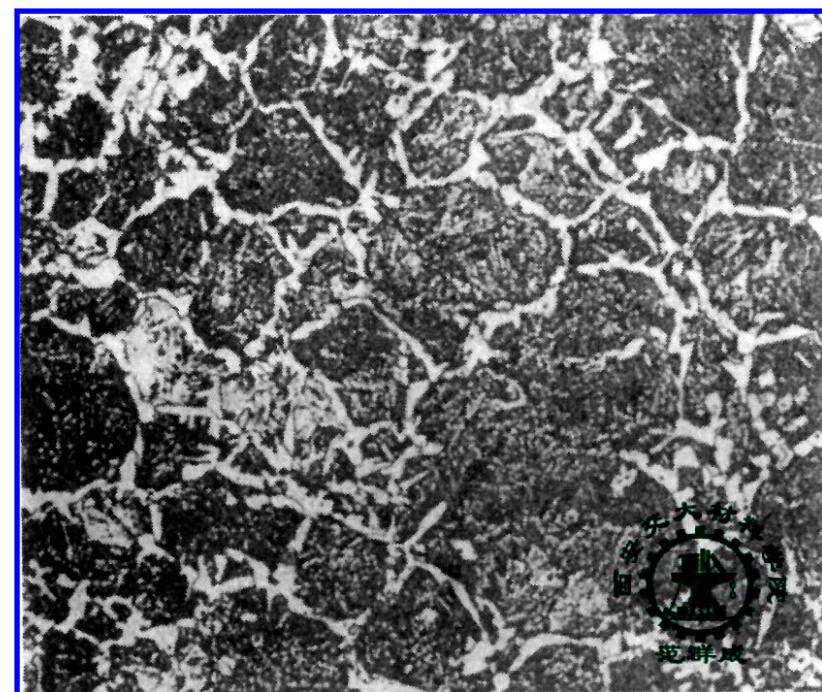
亚共析钢（40钢）
的室温组织 ($\times 500$)

- 室温相:** $\alpha + Fe_3C$ $w_{\alpha} = \frac{6.69 - 0.40}{6.69 - 0.0008} \times 100\% \approx$ $w_{Fe_3C} = 1 - w_{\alpha} \approx$
- 室温组织:** P+F $w_P = \frac{0.4 - 0.0218}{0.77 - 0.0218} \times 100\% \approx$ $w_F = 1 - w_P \approx$

THE END



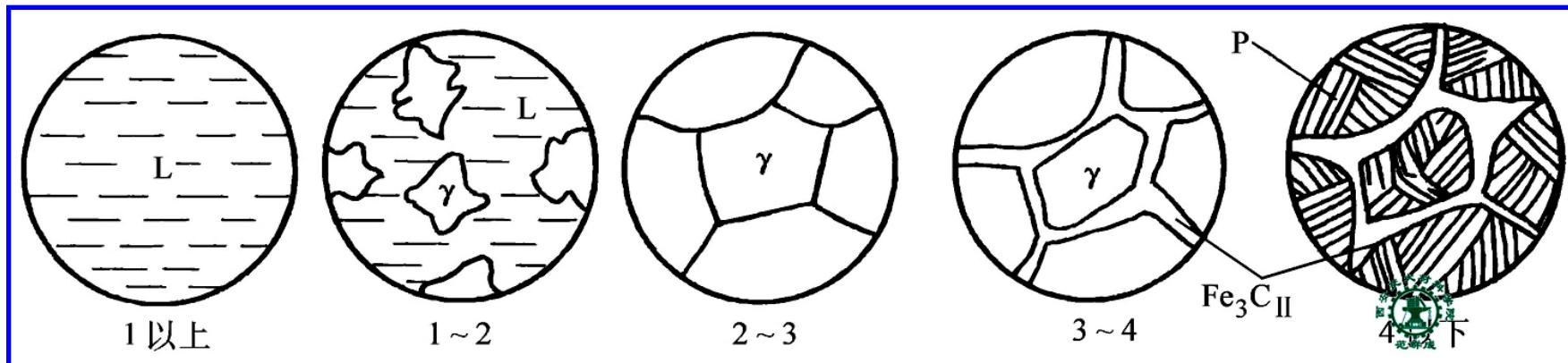
亚共析钢（20钢）的
室温组织（ $\times 500$ ）



亚共析钢（60钢）的
室温组织（ $\times 500$ ）

THE END

4) 过共析钢 ($0.77\% < w_C \leq 2.11\%$) 的结晶过程



过共析钢(T12钢)的结晶过程示意图

■ 室温相: $\alpha + Fe_3C$

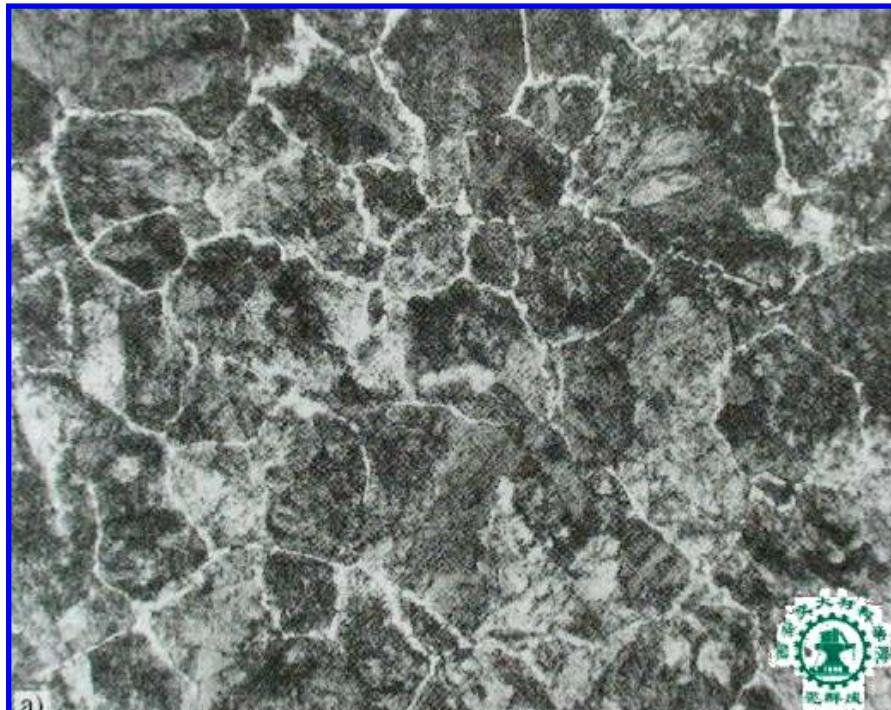
$$w_{\alpha} = \frac{6.69 - 1.2}{6.69 - 0.0008} \times 100\% \approx \quad w_{Fe_3C} = 1 - w_{\alpha} \approx$$

■ 室温组织: $P + Fe_3C_{II}$

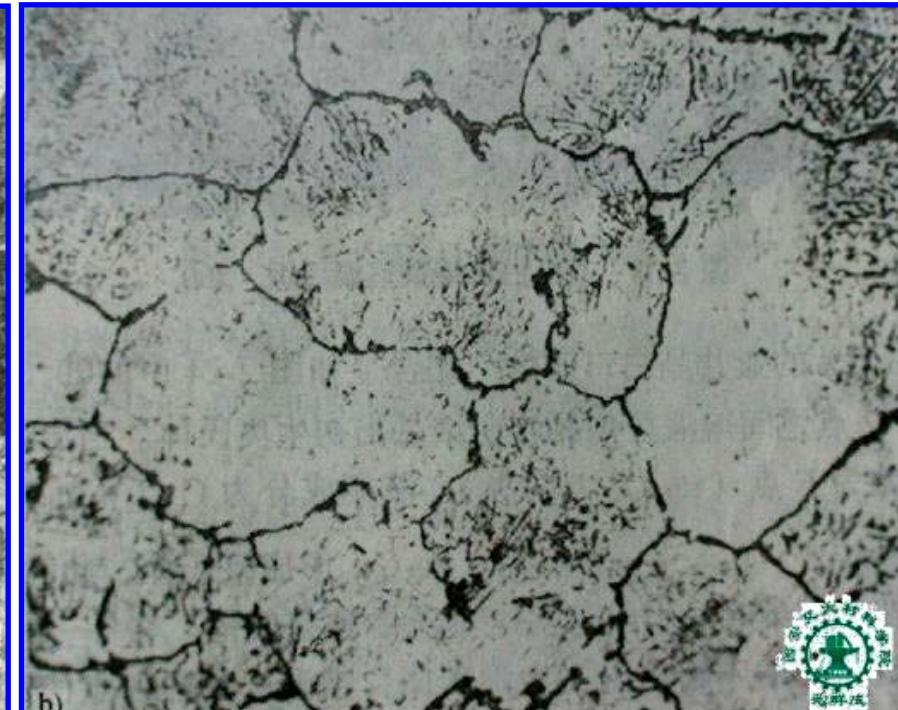
$$w_P = \frac{6.69 - 1.2}{6.69 - 0.77} \times 100\% \approx$$

$$w_{Fe_3C_{II}} = 1 - w_P \approx$$

THE END



a) 硝酸酒精侵蚀, 白色网为二次渗碳体, 暗黑色为珠光体 $\times 400$

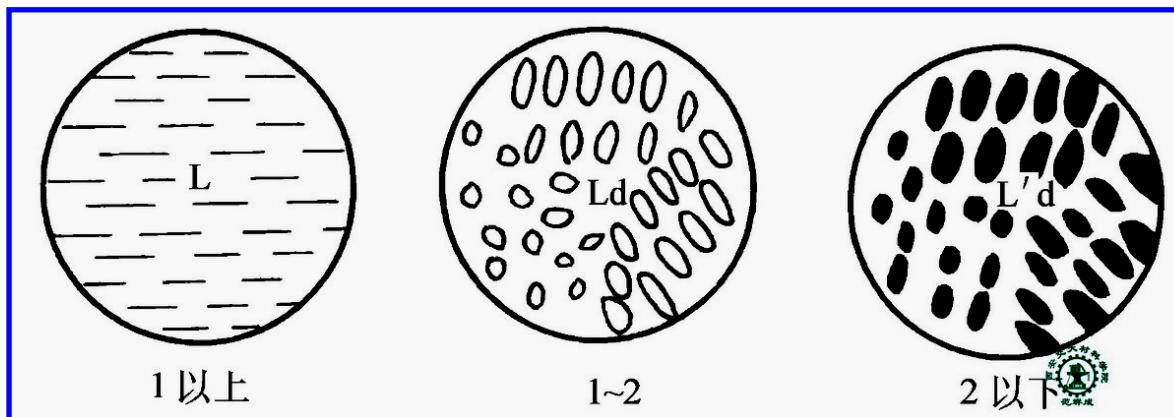


b) 苦味酸钠侵蚀, 黑色网为二次渗碳体, 浅白色为珠光体 $\times 500$

过共析钢(T12钢)的室温组织
a) 硝酸酒精浸蚀 b) 苦味酸纳浸蚀

THE END

5) 共晶白口铸铁 ($w_C = 4.3\%$) 的结晶过程



共晶白口铸铁的结晶过程示意图

- 室温相: $\alpha + Fe_3C$

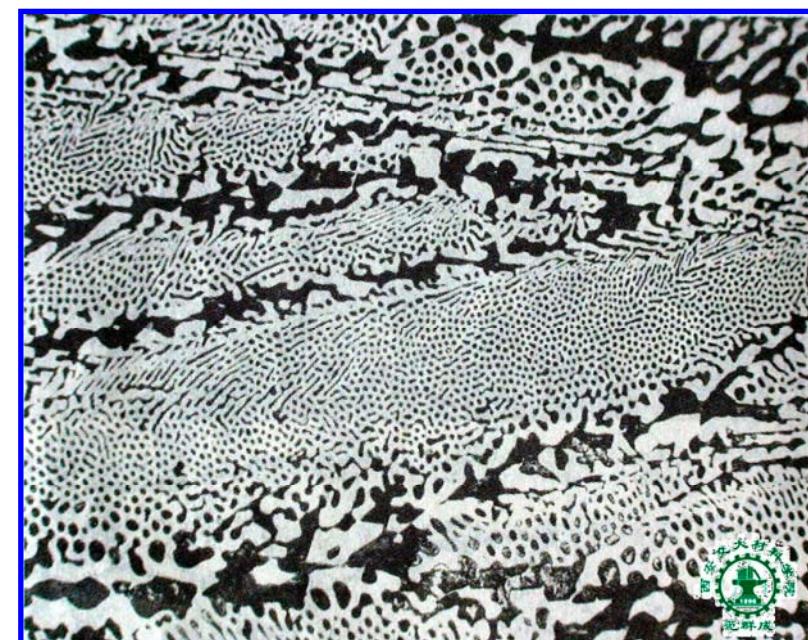
$$w_\alpha = \frac{6.69 - 4.3}{6.69 - 0.0008} \times 100\% \approx$$

$$w_{Fe_3C} = 1 - w_\alpha \approx$$

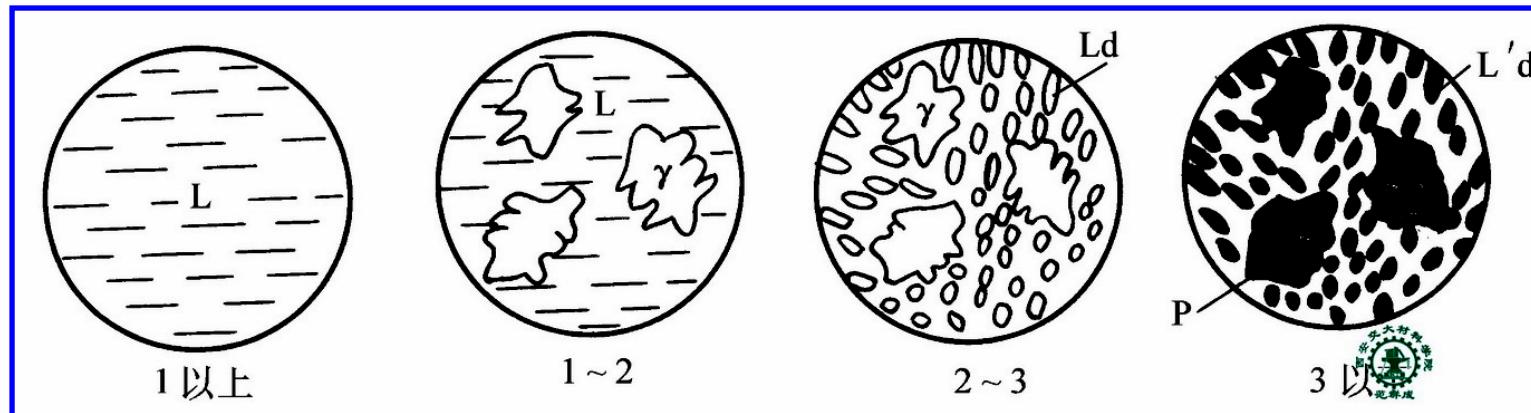
- 室温组织: $L'd$

$$w_{L'd} = 100\%$$

共晶白口铸铁的室温组织($\times 200$)



6) 亚共晶白口铸铁 ($2.11\% < w_C < 4.3\%$) 结晶过程



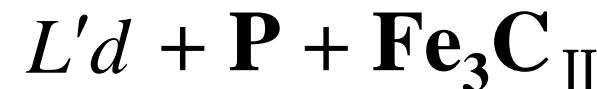
亚共晶白口铸铁的结晶过程示意图 ($w_C = 3.0\%$)

- 室温相: $\alpha + Fe_3C$

$$w_{\alpha} = \frac{6.69 - 3.0}{6.69 - 0.0008} \times 100\% \approx$$

$$w_{Fe_3C} = 1 - w_{\alpha} \approx$$

- 室温组织:

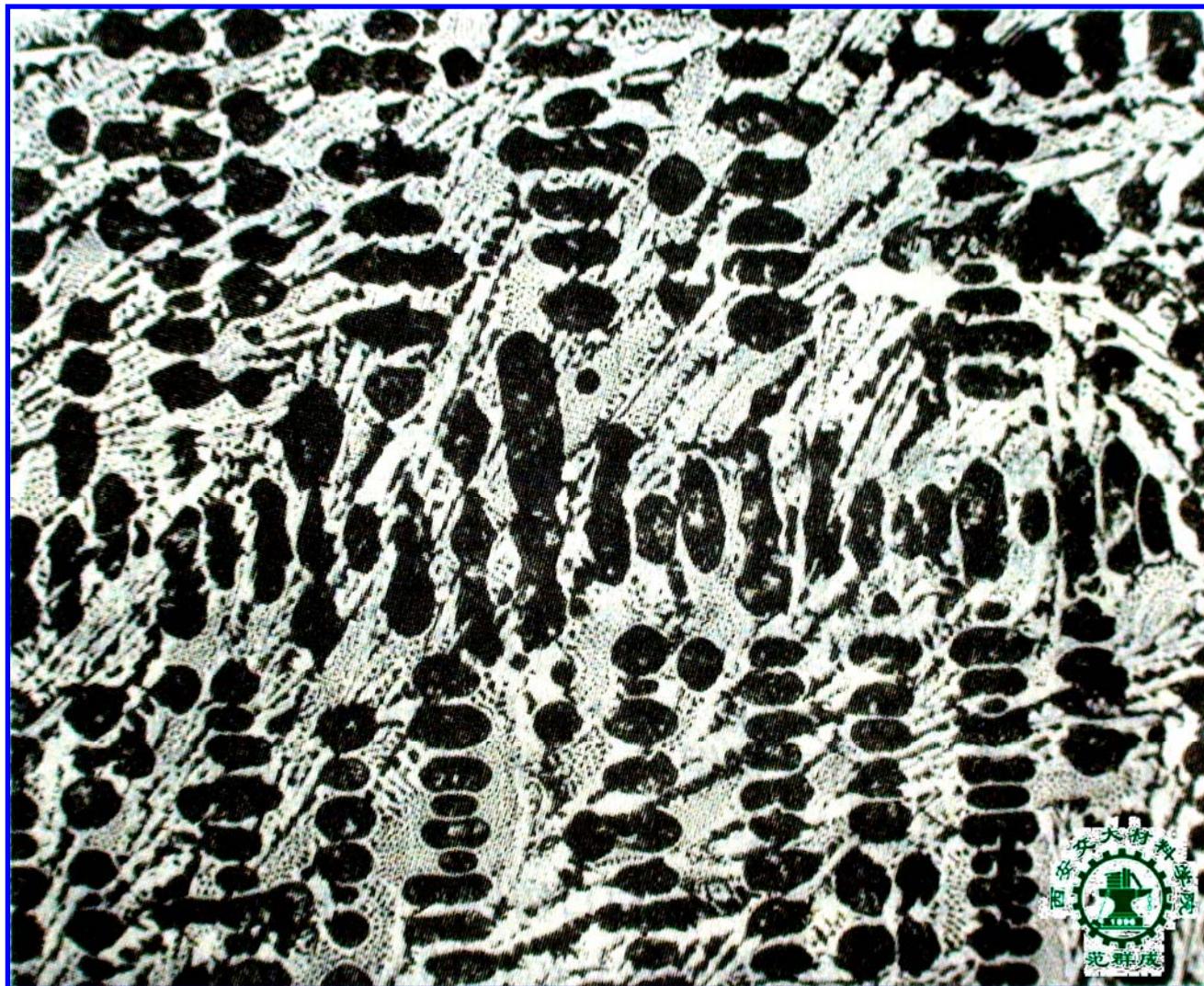


$$w_{L'd} = \frac{3.0 - 2.11}{4.3 - 2.11} \times 100\% \approx$$

$$w_P = \frac{4.3 - 3.0}{4.3 - 2.11} \times \frac{6.69 - 2.11}{6.69 - 0.77} \times 100\% \approx$$

$$w_{Fe_3C_{II}} = 1 - w_{L'd} - w_P \approx$$

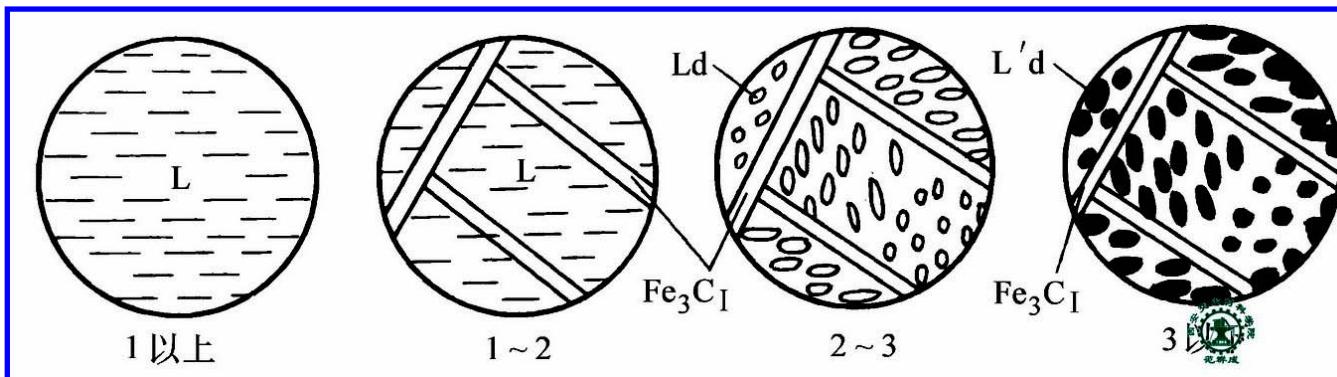
THE END



亚共晶白口铸铁的室温组织($\times 250$)

THE END

7) 过共晶白口铸铁 ($4.3\% < W_C < 6.69\%$) 结晶过程



过共晶白口铸铁的结晶过程示意图 ($W_C = 5.0\%$)

■ 室温相: $\alpha + Fe_3C$

$$w_\alpha = \frac{6.69 - 5.0}{6.69 - 0.0008} \times 100\% \approx$$

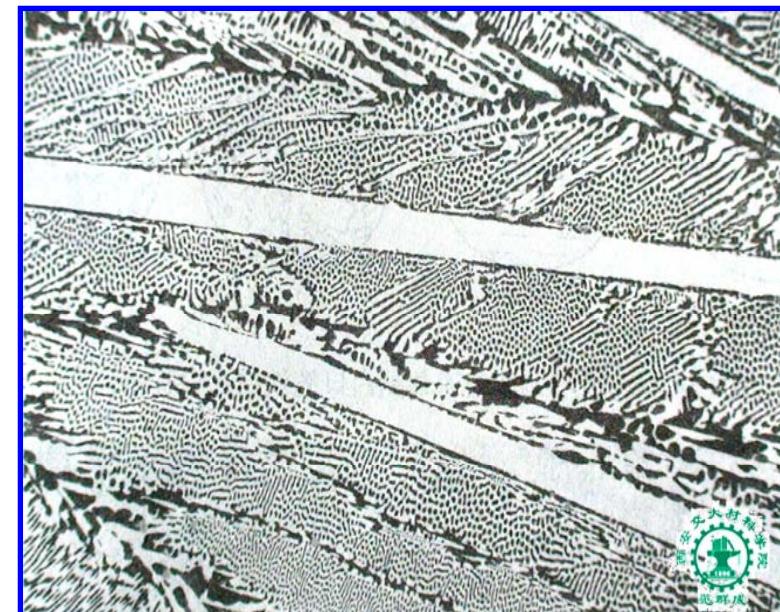
$$w_{Fe_3C} = 1 - w_\alpha \approx$$

■ 室温组织: $L'd + Fe_3C_I$

$$w_{L'd} = \frac{6.69 - 5.0}{6.69 - 4.3} \times 100\% \approx$$

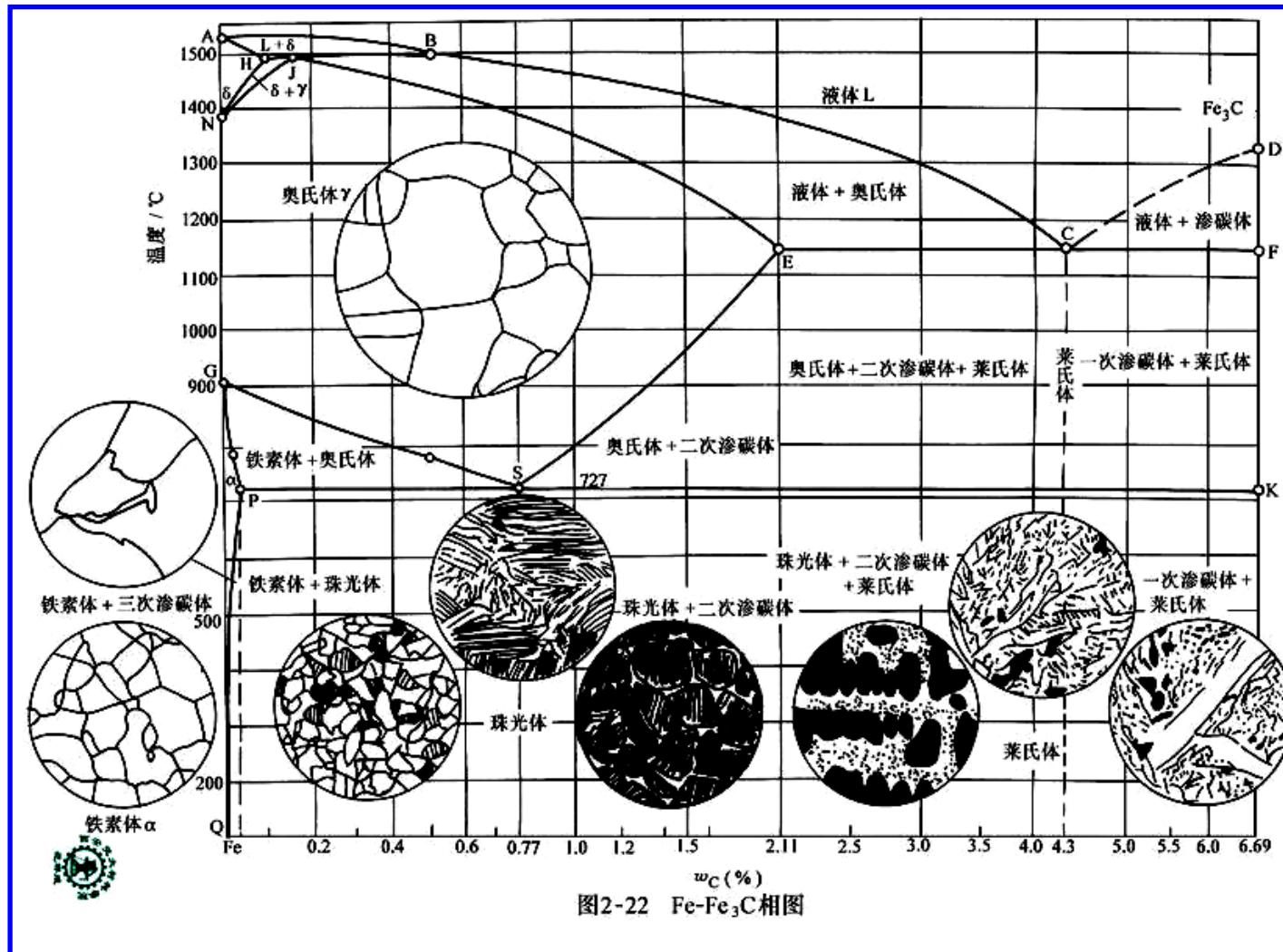
$$w_{Fe_3C_I} = 1 - w_{L'd} \approx$$

过共晶白口铸铁的室温组织 ($\times 100$)



4. 碳对铁碳合金平衡组织和性能的影响

1) 对平衡组织的影响

图2-22 Fe- Fe_3C 相图

THE END

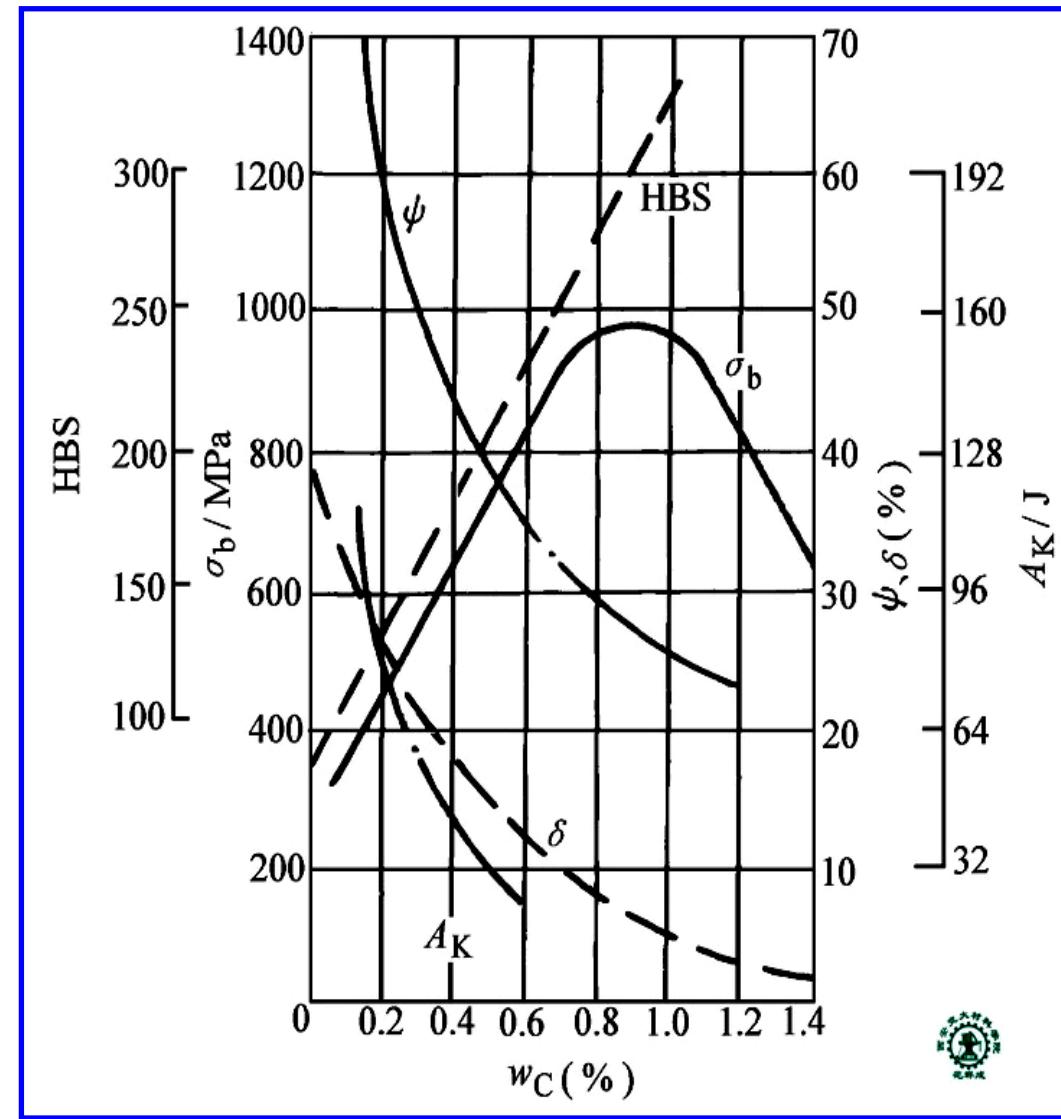
组织与相 项目	钢铁分类 工业纯铁	钢		白口铸铁	
		亚共析钢	过共析钢	亚共晶白口铸铁	过共晶白口铸铁
成分及组织特征		$w_C=0.0218\%$	$w_C=0.77\%$	$w_C=2.11\%$	$w_C=4.3\%$
		高温固态组织 为单相固溶体		组织中有共晶莱氏体	
组织组成物 相对量	100	α	Fe_3C_{II}	Fe_3C_I	$L'd$
相组成物 相对量	100	α		Fe_3C_{II}	

THE END

2) 对力学性能的影响

硬度：不断升高
塑性：不断降低
韧性：不断降低
强度：先升后降

碳的质量分数对缓冷
碳钢力学性能的影响



THE END

浇注



铸造



轧钢



3) 对流动性的影响

流动性既取决于材料的熔点，也与材料的结晶温度间隔有关。熔点越低，结晶温度间隔越小，材料的流动性越好。铸铁的流动性好于钢，共晶白口铸铁的流动性最好。

4) 对可锻性的影响

可锻性取决于材料的塑性和韧性，塑性和韧性越高，其可锻性越好。

随含碳量增加，钢的可锻性逐渐变差，白口铸铁不可锻造。

奥氏体具有良好的可锻性，常将钢加热到低于固相线 $100\sim200^{\circ}\text{C}$ 的奥氏体状态进行热锻。

THE END

5. 钢中的常存杂质元素及其对性能的影响

硫

磷

硅

锰

氮

氧

氢

1) 硫的影响——增大钢的热脆性



含硫量高的钢在热轧或热锻时（1150~1250°C），常常开裂—钢的热脆性。工业上常通过向钢中加入适量的锰，与硫优先形成高熔点（1620°C）的 MnS，避免热脆。

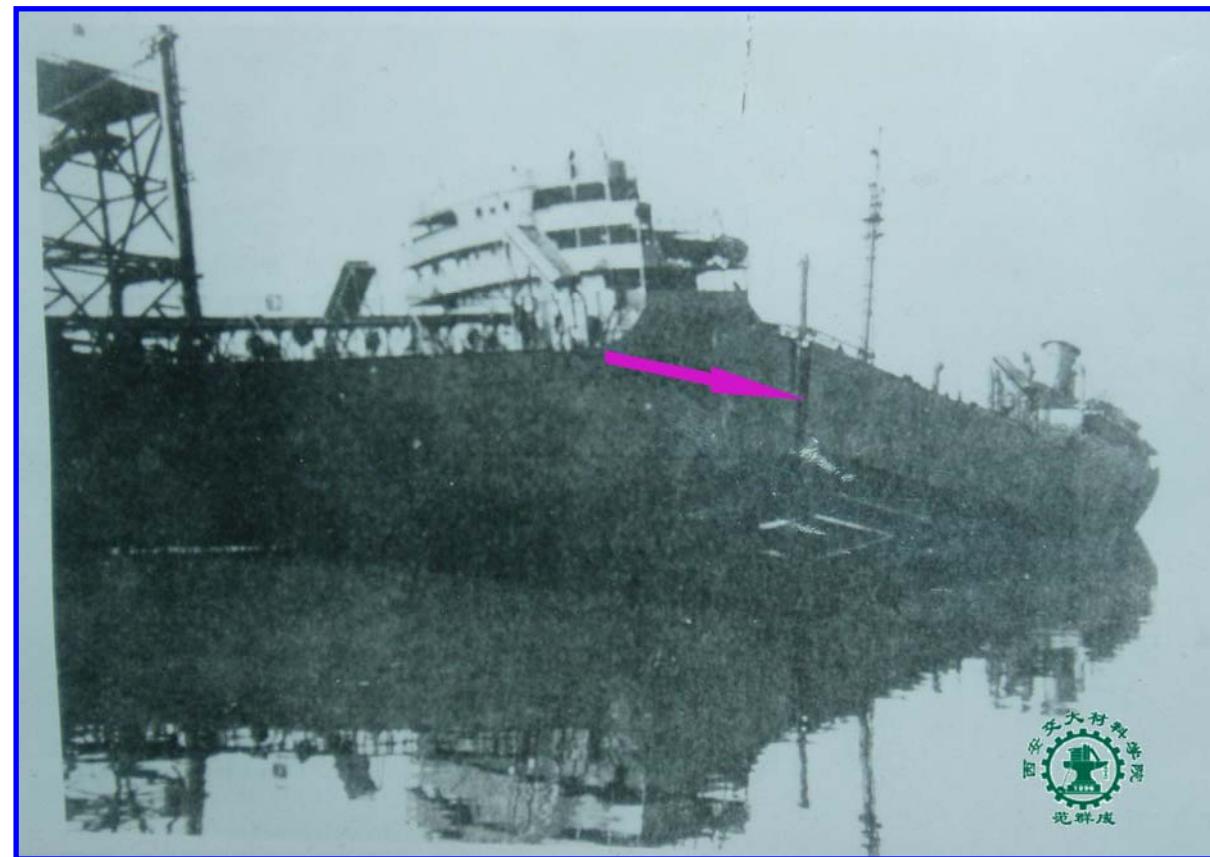
但硫可提高钢的切削加工性能，易切削
钢中硫、锰含量较高

THE END

2) 磷的影响——增大钢的冷脆性

钢中的磷全部固溶于铁素体中，剧烈地降低钢的塑性和韧性，特别是低温韧性
但磷可提高钢的抗大气腐蚀能力

泰坦尼克号



THE END

- 3) 硅的影响 { 量少起强化作用
 量多增大钢的脆性
- 4) 锰的影响 { 量少起强化作用
 量多增大钢的脆性
 可降低钢的热脆性
- 5) 氮的影响 { 产生应变时效, 使低碳钢性能下降
 形成氮化物, 细化晶粒和沉淀强化
- 6) 氧的影响——形成氧化物, 增大钢的脆性
- 7) 氢的影响——引起钢的氢脆

THE END

6. 碳钢的分类、牌号及用途

1) 碳钢的分类

按碳含量

低碳钢	$w_C \leq 0.25\%$
中碳钢	$w_C = 0.30\% \sim 0.60\%$
高碳钢	$w_C > 0.60\%$

按质量

普通碳素钢	$\begin{cases} w_S \leq 0.035\% \\ w_P \leq 0.035\% \end{cases}$
优质碳素钢	$\begin{cases} w_S \leq 0.030\% \\ w_P \leq 0.030\% \end{cases}$
高级优质碳素钢	$\begin{cases} w_S \leq 0.020\% \\ w_P \leq 0.030\% \end{cases}$

按用途

碳素结构钢
碳素工具钢

THE END

2) 碳钢的牌号及用途

(1) 普通碳素结构钢

表 2-5 普通碳素结构钢的牌号和化学成分 (GB/T700-1988)

牌号	等级	化学成分 ω (%)					脱氧方法
		C	Mn	Si	S	P	
				不大于			
Q195	—	0.06~0.12	0.25~0.50	0.30	0.050	0.045	F、b、Z
Q215	A	0.09~0.15	0.25~0.55	0.30	0.050	0.045	F、b、Z
	B				0.045		
Q235	A	0.14~0.20	0.30~0.65 ⁽¹⁾	0.30	0.050	0.045	F、b、Z
	B	0.12~0.20	0.30~0.70 ⁽¹⁾		0.045		
	C	≤ 0.18	0.35~0.80	0.30	0.040	0.040	Z
	D	≤ 0.17			0.035	0.035	TZ
Q255	A	0.18~0.28	0.40~0.70	0.30	0.050	0.045	Z
	B				0.045		
Q275	—	0.28~0.38	0.50~0.80	0.35	0.050	0.045	Z

- 注：1. Q235A、B 级沸腾钢锰的质量分数上限为 0.60%。
 2. “F” 沸腾钢，“b” 半镇静钢，“Z” 镇静钢，“TZ” 特殊镇静钢。

(2) 优质碳素结构钢

表 2-7 优质碳素结构钢的化学成分 (GB/T 699-1999)

牌号	化 学 成 分 ω (%)							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
				不大于				
08F	0.05~0.11	≤ 0.03	0.25~0.50	0.035	0.035	0.30	0.10	0.25
10F	0.07~0.14	≤ 0.07	0.25~0.50	0.035	0.035	0.30	0.15	0.25
08	0.05~0.12	0.17~0.37	0.35~0.65	0.035	0.035	0.30	0.10	0.25
10	0.07~0.14	0.17~0.37	0.35~0.65	0.035	0.035	0.30	0.15	0.25
15	0.12~0.19	0.17~0.37	0.35~0.65	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
20	0.17~0.24	0.17~0.37	0.35~0.65	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
25	0.22~0.30	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
30	0.27~0.35	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
35	0.32~0.40	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
40	0.37~0.45	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
45	0.42~0.50	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
50	0.47~0.55	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
55	0.52~0.60	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
60	0.57~0.65	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25
65	0.62~0.70	0.17~0.37	0.50~0.80	0.035	0.035	0.30	0.25	0.25

① 牌号及用途

08	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
构 件 渗碳件					轴 类				弹 簧			

② 使用状态：各种热处理

THE END

表 2-8 优质碳素结构钢的力学性能 (GB/T699-1999)

牌号	试样 毛坯 尺寸 /mm	推荐热处理/°C			力学性能					钢材交货状态硬 度 HBS	
					σ_b / MP_a	σ_s / MP_a	$\delta_s(%)$	$\phi(%)$	A_K / J	不大于	
		正火	淬火	回火	不小于				未热处理	退火钢	
08F	25	930			295	175	35	60		131	
10F	25	930			315	185	33	55		137	
08	25	930			325	195	33	60		131	
10	25	930			335	205	31	55		137	
15	25	320			375	225	27	55		143	
20	25	910			410	245	25	55		156	
25	25	900	870	600	450	275	23	50	71	170	
30	25	880	860	600	490	295	21	50	63	179	
35	25	870	850	600	530	315	20	45	55	197	
40	25	860	840	600	570	335	19	45	47	217	187
45	25	850	840	600	600	355	16	40	39	229	197
50	25	830	830	600	630	375	14	40	31	241	207
55	25	820	820	600	645	380	13	35		255	217
60	25	810			675	400	12	35		255	229
65	25	810			695	410	10	30		255	229

(3) 工具钢

① 牌号

T7 T8 T9 T10 T11 T12 T13

② 用途：各种工具

③ 使用状态：各种热处理

THE END

表 2-9 常用碳素工具钢的牌号、成分、热处理和用途 (GB/T1298-1986)

钢号	化学成分 ω (%)					热处理					应用举例	
	C	Mn	Si	S	P	淬火			回火			
						温度/℃	冷却介质	硬度 HRC (不小于)	温度/℃	硬度 HRC (不小于)		
T7	0.65~0.74	≤0.40	≤0.35	≤0.030	≤0.035	800~820	水	62	180~200	60~62	制造承受振动与冲击载荷、要求较高韧性的工具，如凿子、打铁用模、各种锤子、木工工具、石钻（软岩石用）等	
T7A	0.65~0.74			≤0.020	≤0.030	800~820	水	62	180~200	60~62		
T8	0.75~0.84	≤0.40	≤0.35	≤0.030	≤0.035	780~800	水	62	180~200	60~62	制造承受振动与冲击载荷、要求足韧性和较高硬度的各种工具，如简单模子、冲头、剪切金属用剪刀、木工工具、煤矿用凿等	
T8A	0.75~0.84			≤0.020	≤0.030	780~800	水	62	180~200	60~62		
T10	0.95~1.04	≤0.40	≤0.35	≤0.030	≤0.035	760~780	水, 油	62	180~200	60~62	制造不受突然振动、在口上要求有韧性的工具，如刨刀、冲模、丝锥、板牙、手锯锯条、卡尺等	
T10A	0.95~1.04			≤0.020	≤0.030	760~780	水, 油	62	180~200	60~62		
T12	1.15~1.24	≤0.40	≤0.35	≤0.030	≤0.035	760~780	水, 油	62	180~200	60~62	制造不受振动、要求极高硬度的工具，如钻头、丝锥、锉刀、刮刀	
T12A	1.15~1.24			≤0.020	≤0.030	760~780	水, 油	62	180~200	60~62		

第四节 材料的热力学基础

FUNDAMENTALS IN THERMODYNAMICS OF MATERIALS

固溶体的吉布斯自由能—成分曲线

克劳修斯—克莱普隆方程

相平衡条件

由吉布斯自由能-成分曲线推测相图

一、固溶体的吉布斯自由能—成分曲线

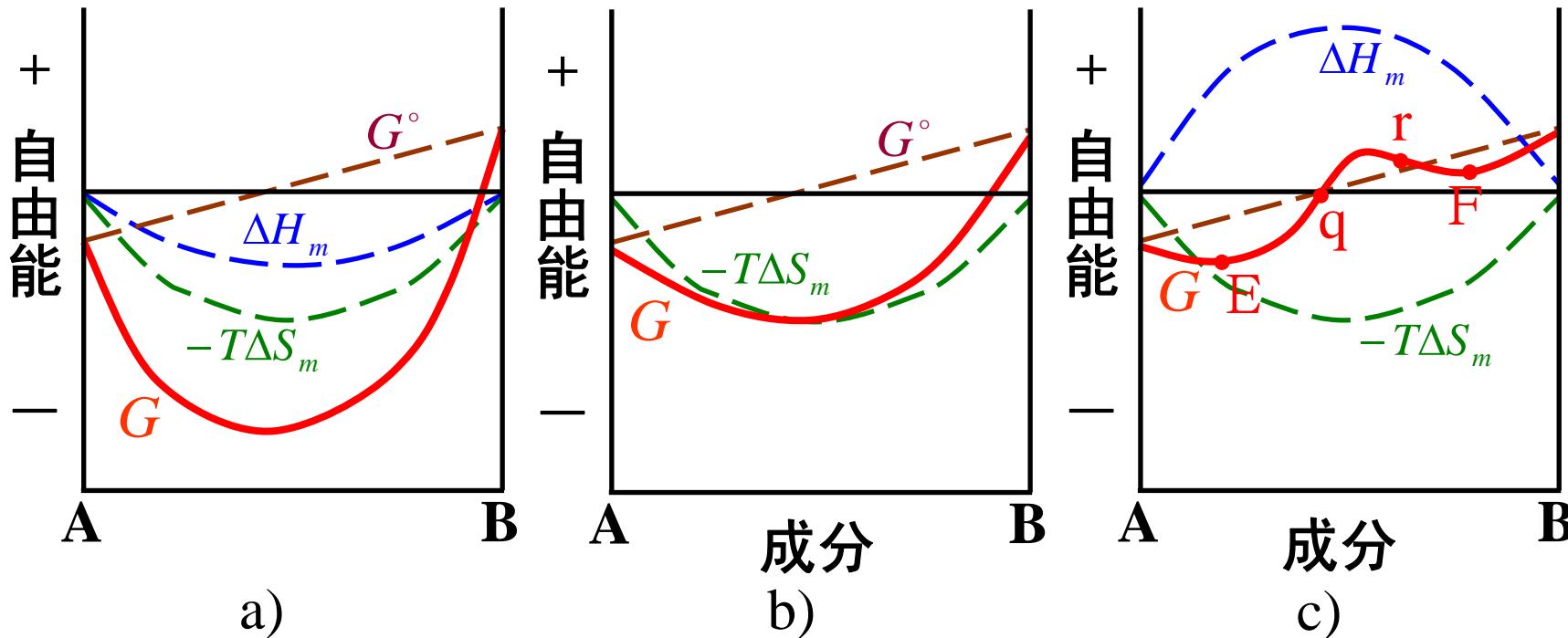
由A、B两组元形成的固溶体在TK温度时的吉布斯自由能：

$$G = G^\circ + \Delta H_m - T\Delta S_m$$

式中, $G^\circ = x_A \mu_A^\circ + x_B \mu_B^\circ$ ——两组元混合前自由能的总和, x_A 、 x_B 和 μ_A° 、 μ_B° 分别是A、B两组元的摩尔浓度和TK时的摩尔自由能

$\Delta H_m = H - (x_A H_A + x_B H_B) = \Omega x_A x_B$ ——两组元的混合热, Ω 为互作用参数

$\Delta S_m = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ ——两组元的混合熵, R为气体常数



固溶体的自由能—成分曲线示意图 a) $\Omega < 0$ b) $\Omega = 0$ c) $\Omega > 0$

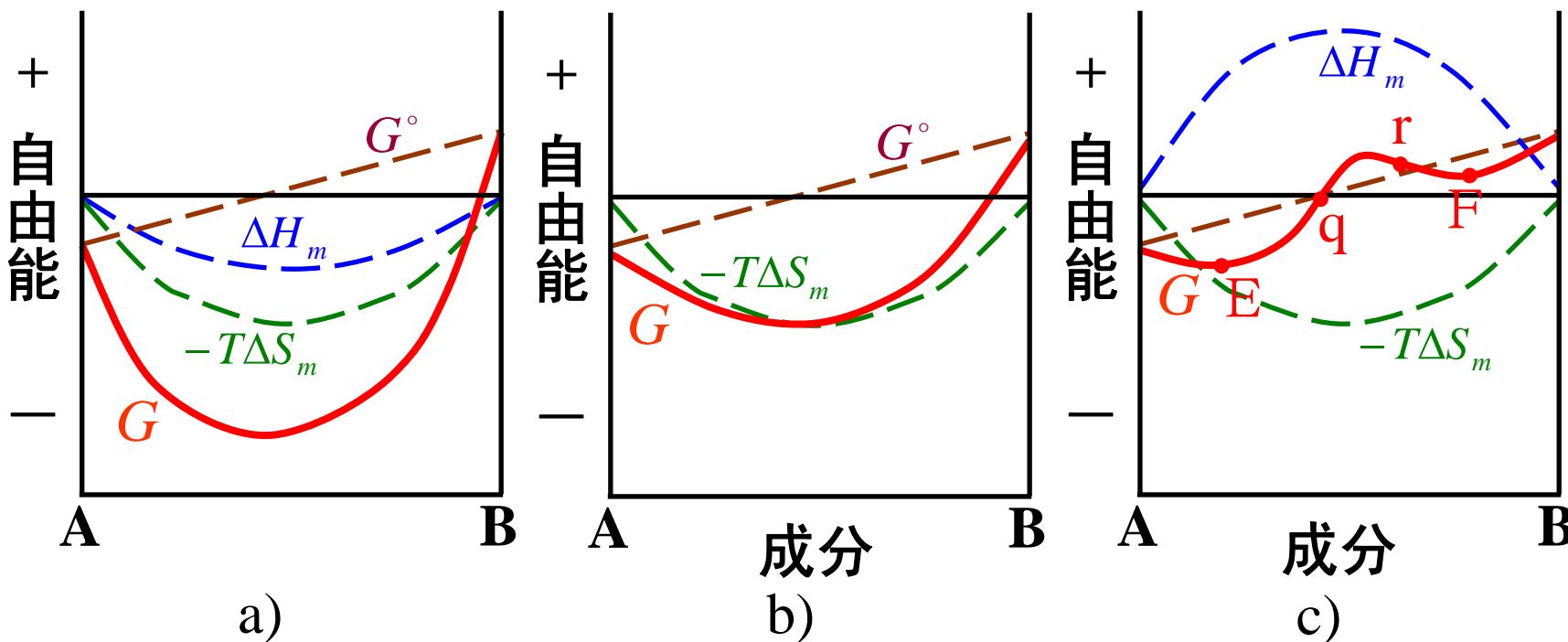
对理想固溶体: $\Omega = 0, \Delta H_m = 0$

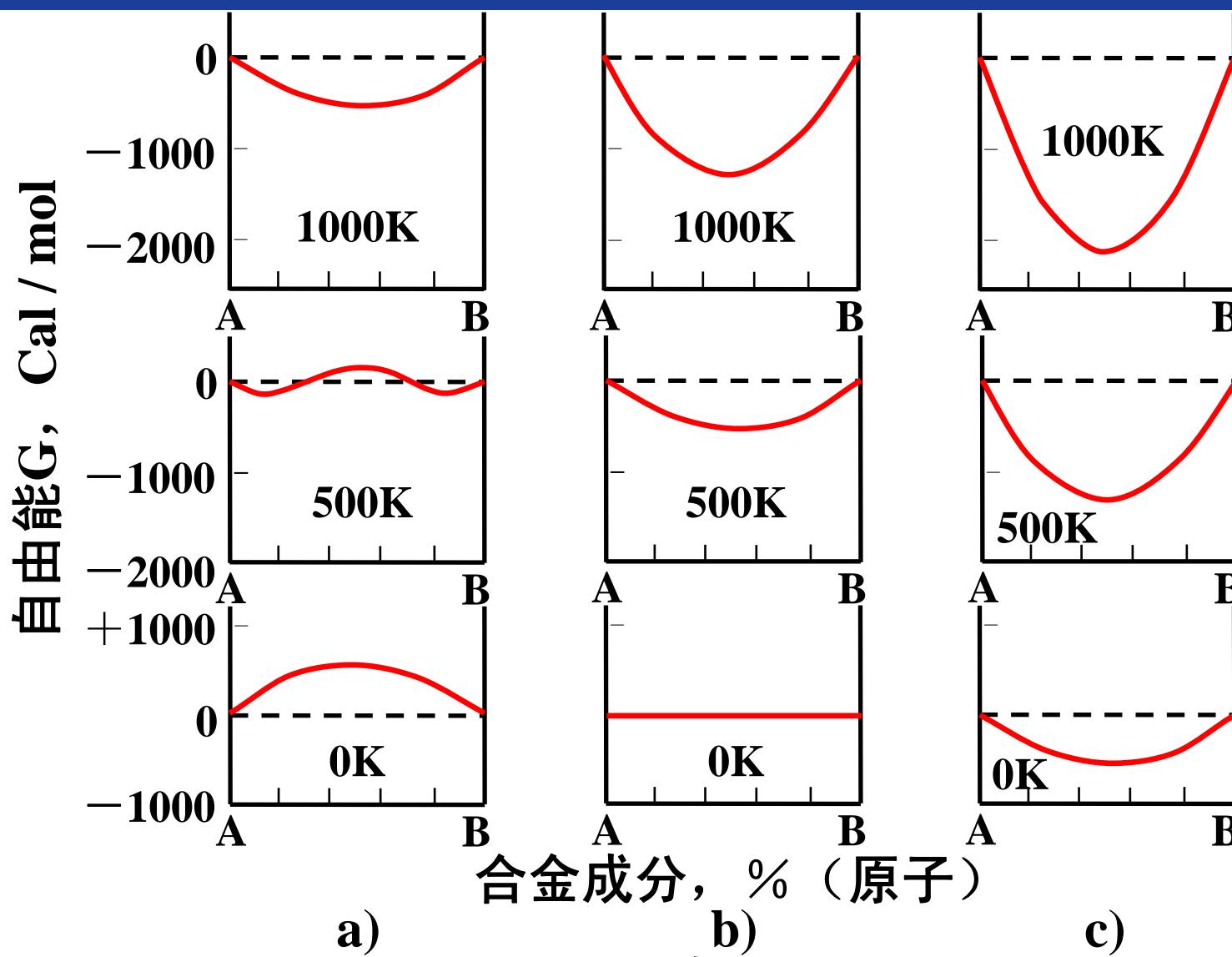
对具有放热效应的固溶体: $\Omega < 0, \Delta H_m < 0$

对具有吸热效应的固溶体: $\Omega > 0, \Delta H_m > 0$

讨论：G-x曲线随温度的变化

- (i) $T \uparrow$, 固溶体自由能降低
- (ii) 不同相的变化速率不同, 如液相的变化速率比固相的快
- (iii) 对 $\Delta H_m > 0$ 的固溶体, 仅在一定温度范围内曲线有拐点





固溶体自由能—成分曲线示例

a) $\Omega = +3000 \text{ cal/mol}$ b) $\Omega = 0$ c) $\Omega = -3000 \text{ cal/mol}$

二、克劳修斯—克莱普隆方程

对于任何物质的两相平衡体系：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

式中， $\frac{dp}{dT}$ — 不改变两相平衡状态条件下体系的压力随温度的变化率
 ΔH — 该两平衡相的相变潜热
 ΔV — 该两平衡相的相变摩尔体积差

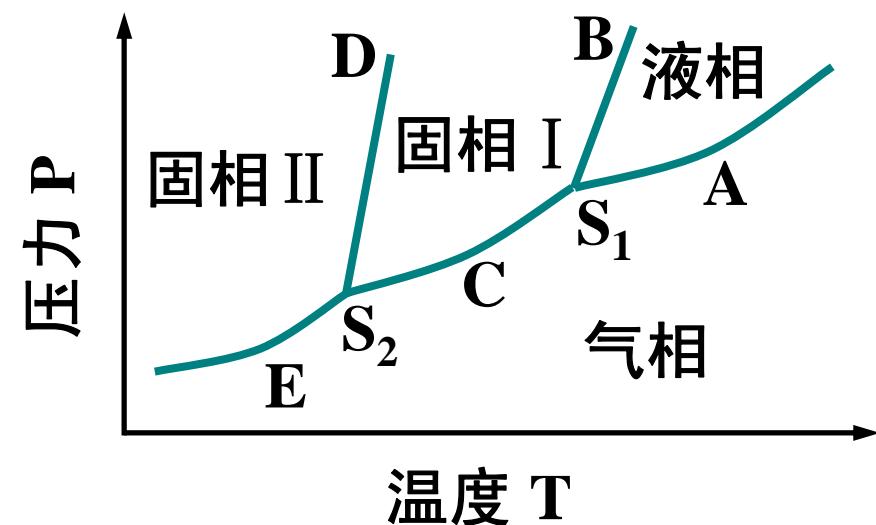
例如，对于一元系的两相平衡，

$$f = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

相图中的两相平衡区为一曲线， $\frac{dp}{dT}$ 为此曲线的斜率

讨论:

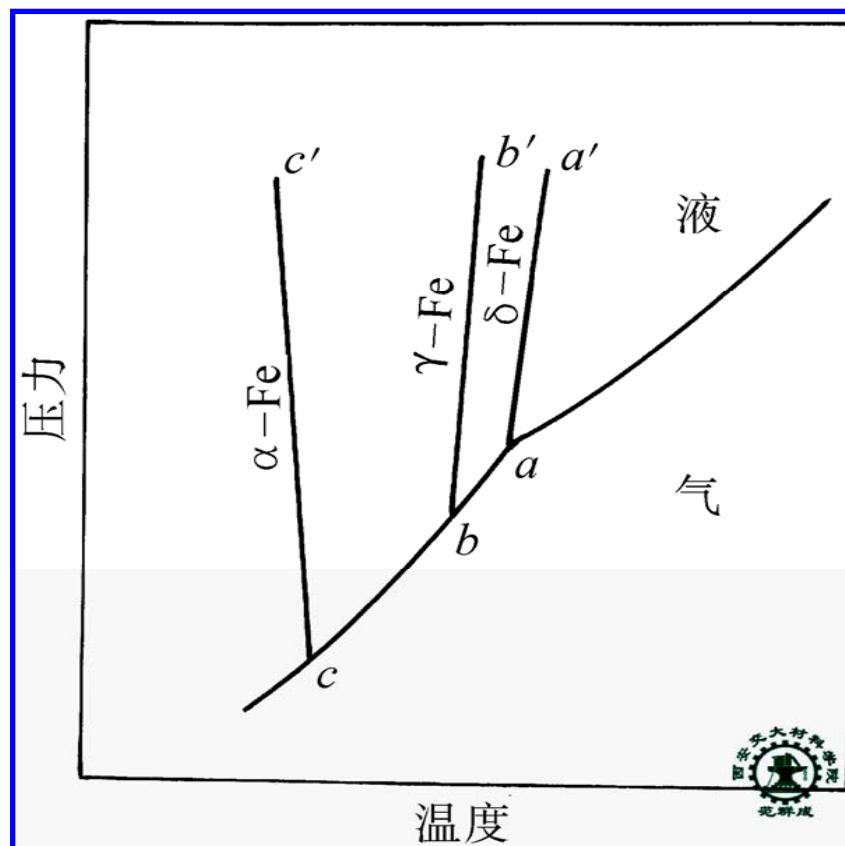
- (i) S-L、S-S 的两相平衡线的斜率比 S-G、L-G 的大得多. 因为前者比后者的 ΔV 小得多
- (ii) 金属凝固时, $\Delta V < 0$ $\Delta H < 0$, 则 $\frac{dp}{dT} > 0$
故 $P \uparrow$, 则 $T_m \uparrow$
- (iii) 冰融化时 $\Delta V < 0$
 $\Delta H > 0$ $\frac{dp}{dT} < 0$
 故 $P \uparrow$, 则 $T_m \downarrow$
 溜冰时, 冰刀压冰面, 冰面融化起润滑作用



(iv) 纯铁具有同素异构转变

$\delta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ 时, $\Delta V < 0$ $\Delta H < 0$ $\frac{dp}{dT} > 0$

$\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ 时, $\Delta V > 0$ $\Delta H < 0$ $\frac{dp}{dT} < 0$



三、相平衡条件

1. 化学位

组元 i 的化学位就是组元 i 的偏克分子自由能。多组元多相系统中， i 组元在 j 相中的化学位为：

$$\mu_i^{(j)} = \left(\frac{\partial G_j}{\partial x_i} \right)_{T, P, x_1, x_2 \dots < x_i}$$

式中， G_j — j 相的自由能

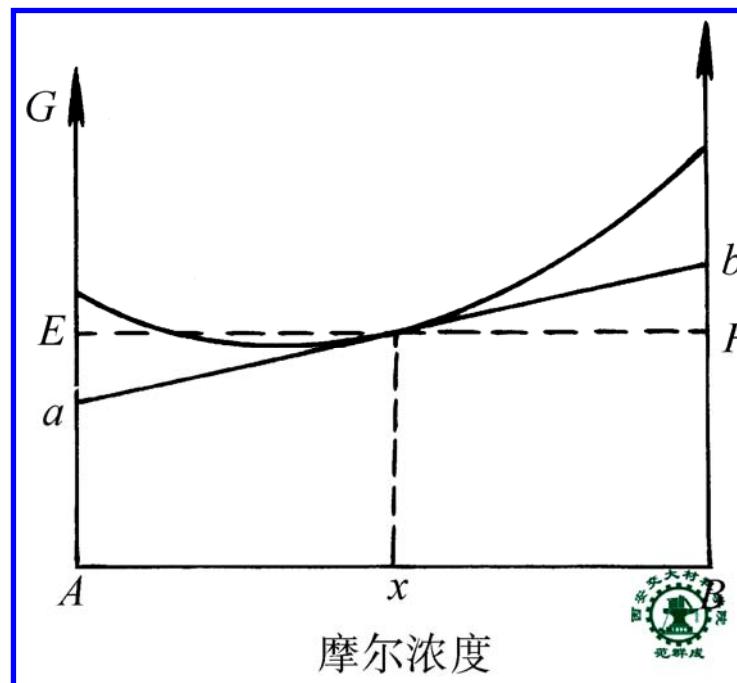
x_i — i 组元的摩尔浓度

化学位代表了系统内物质传递的驱动力

对于二元系统，可用切线法，从溶体的自由能—成分曲线上求得两个组元的化学位：

$$\mu_A = G - x_B \frac{dG}{dx_B} = AE - Ea = Aa$$

$$\mu_B = G - x_A \frac{dG}{dx_A} = BF + Fb = Bb$$



2. 相图中的相平衡

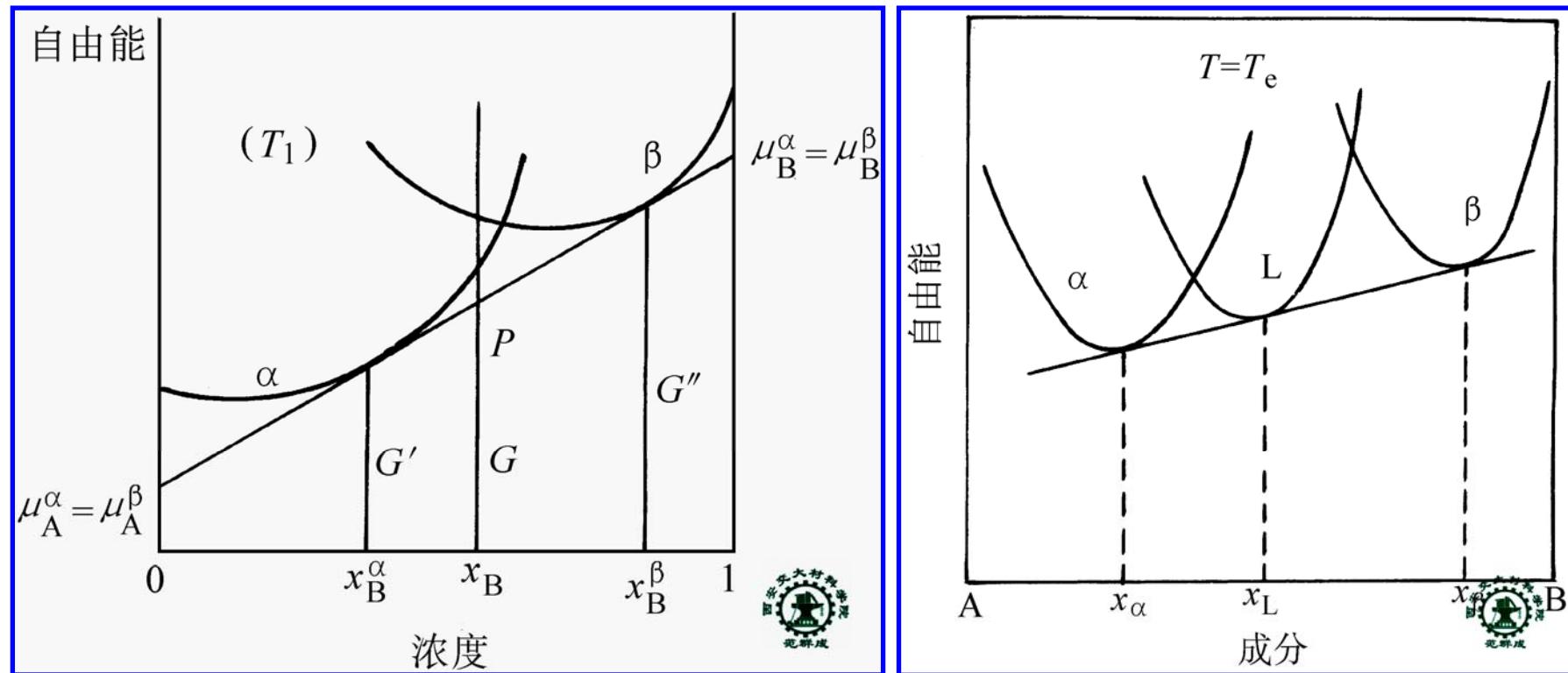
1) 多相平衡条件：多组元系统中多相平衡的条件是，任一组元在各相中的化学位相等

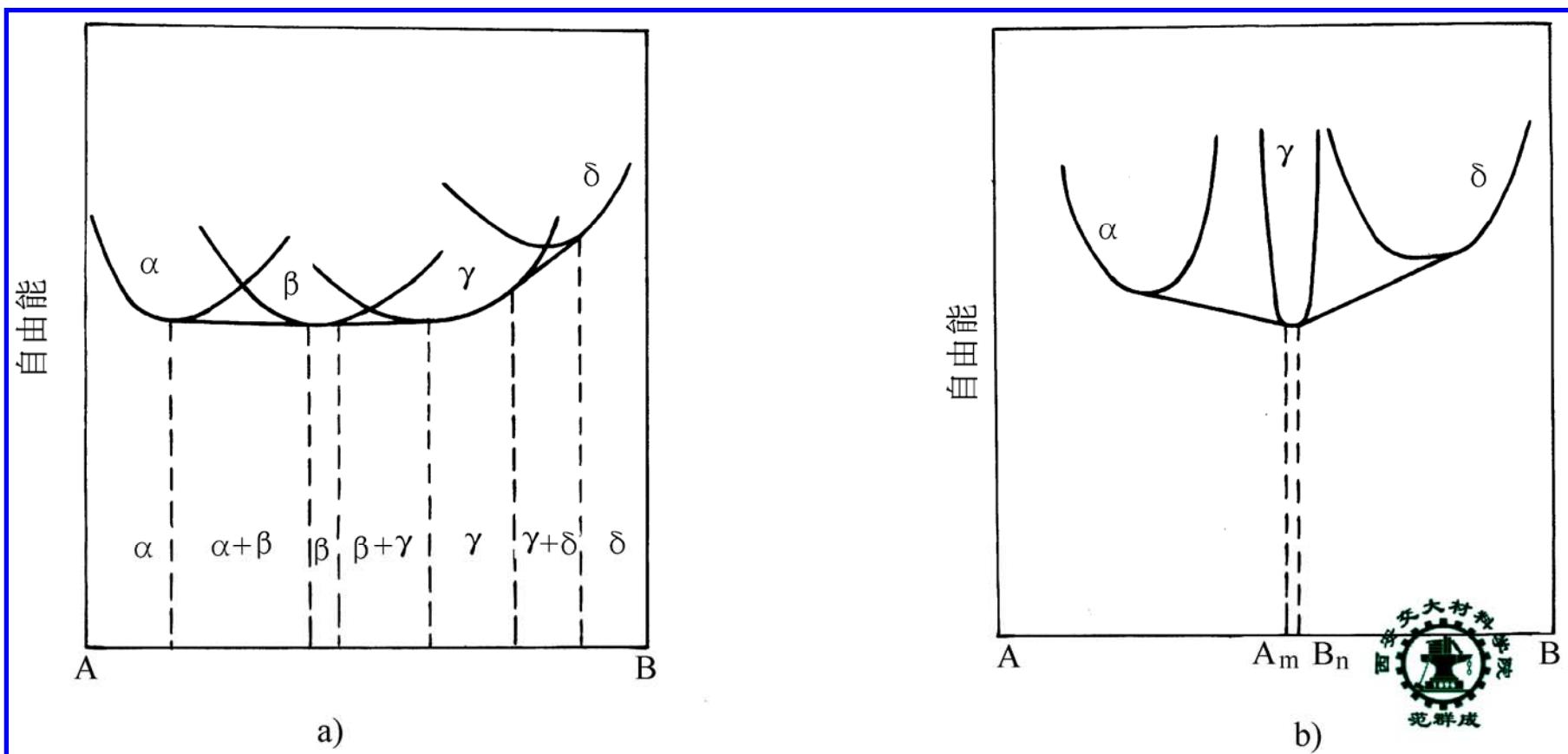
$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \cdots = \mu_i^{(k)}$$

式中，上标为系统中平衡相的编号

2) 二元系统的相平衡

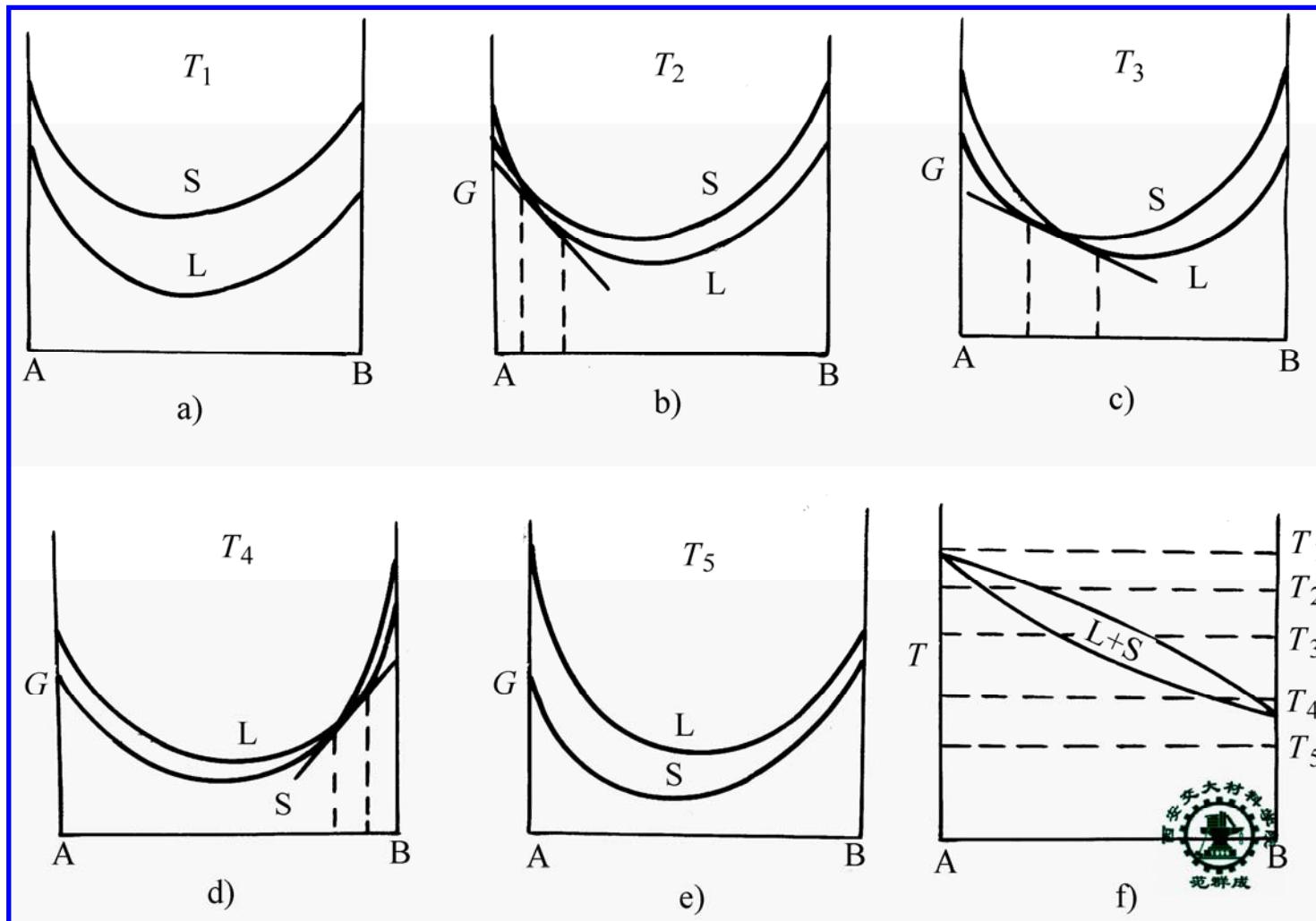
公切线法则——等温恒压条件下，若两个（或三个）相的自由能—成分曲线有公切线，则这两个（或三个）切点以内的合金处于两相（或三相）平衡，切点分别为各平衡相的成分点。切点以外的合金处于单相状态



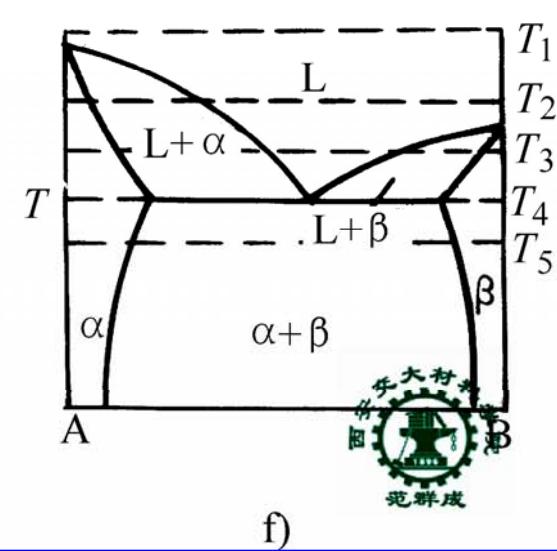
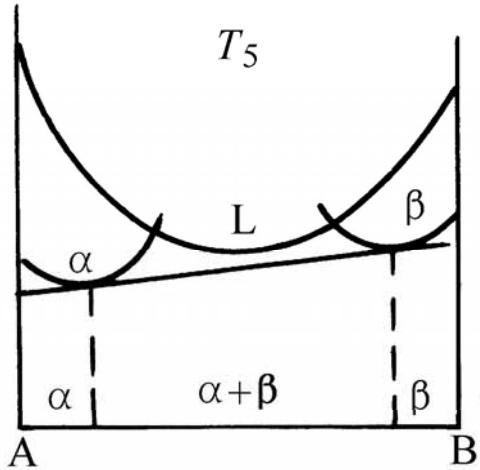
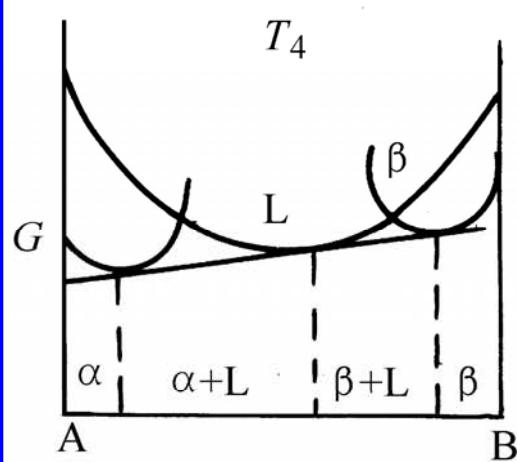
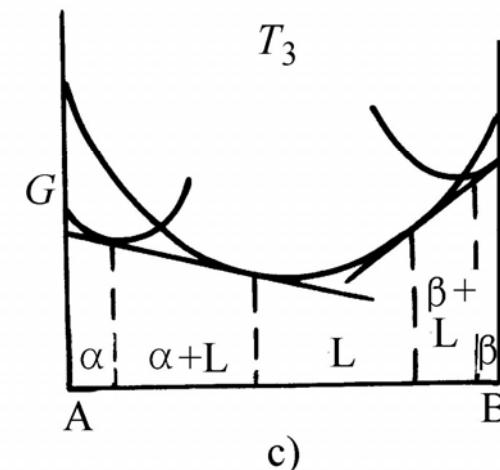
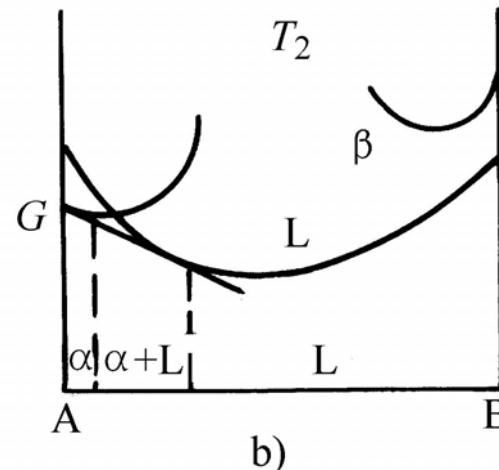
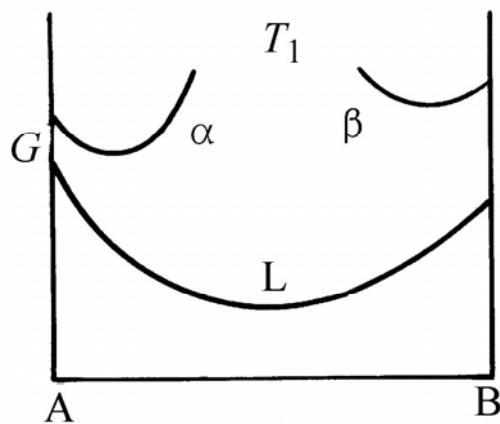


四、由吉布斯自由能-成分曲线推测相图

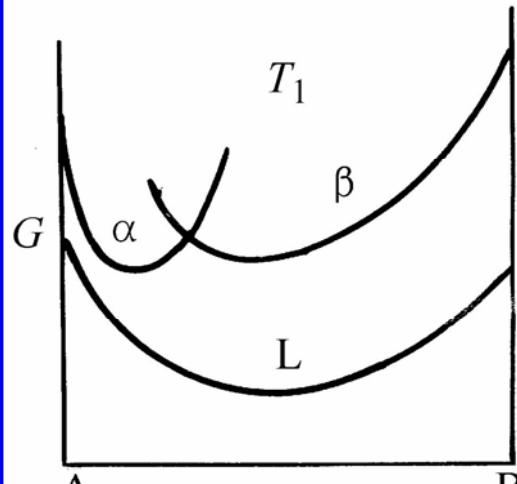
1. 匀晶相图的推测



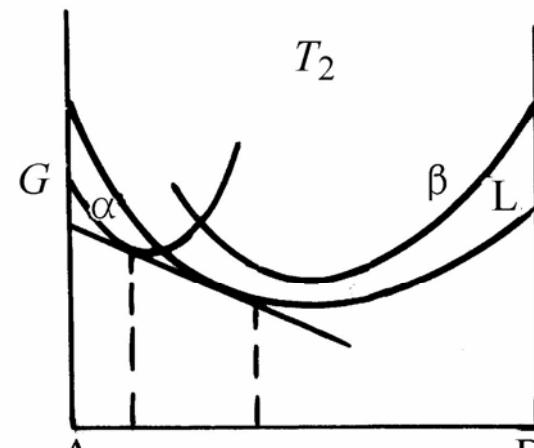
2. 共晶相图的推测



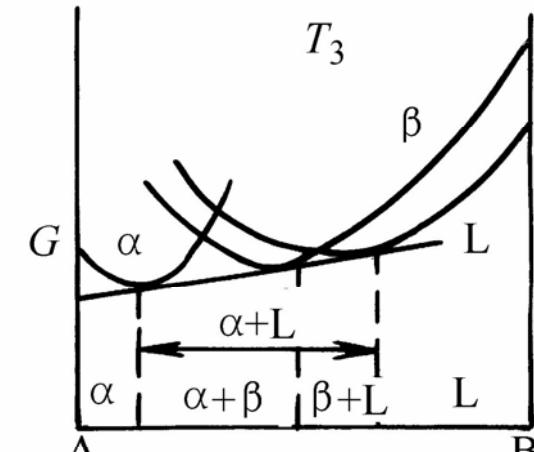
3. 包晶相图的推测



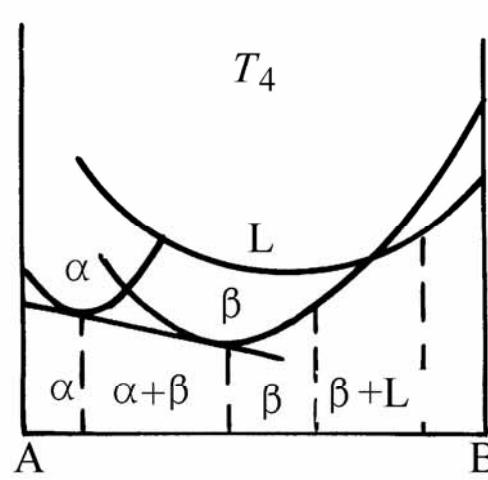
a)



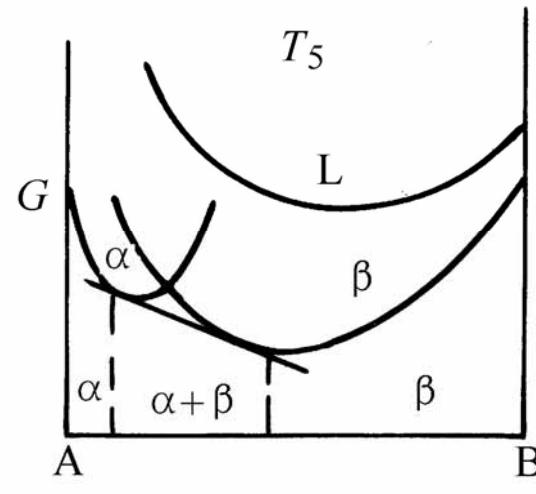
b)



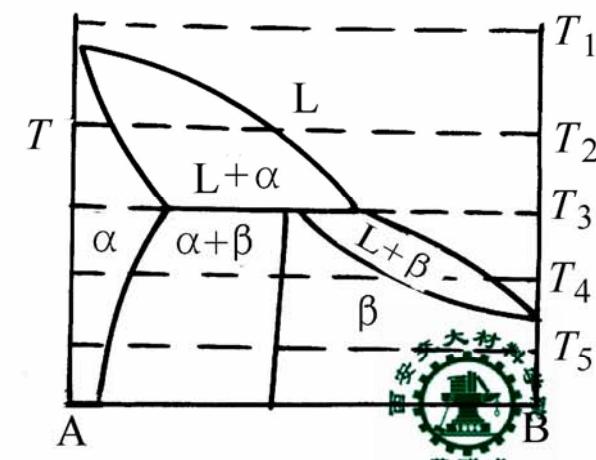
c)



d)



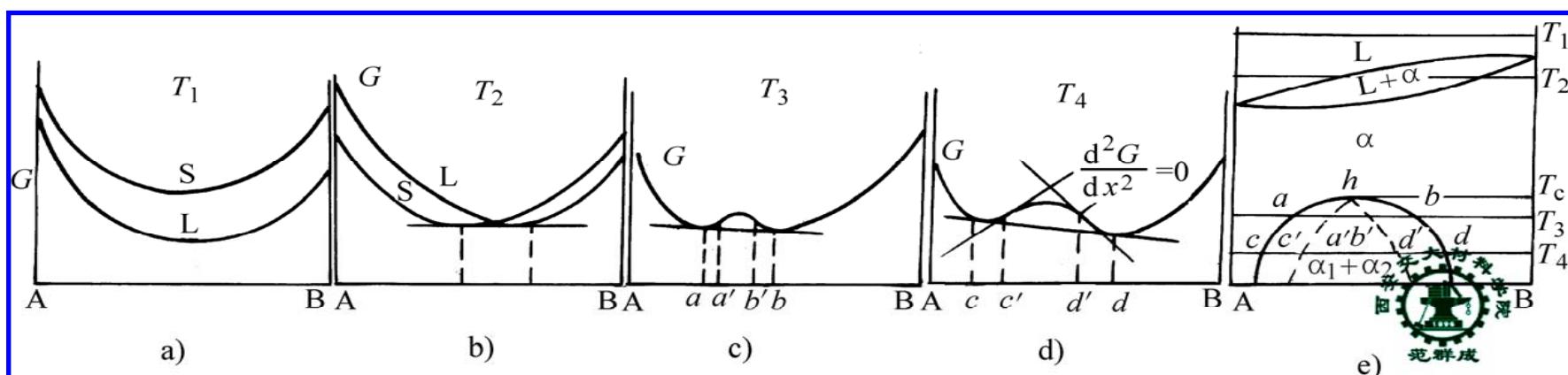
e)



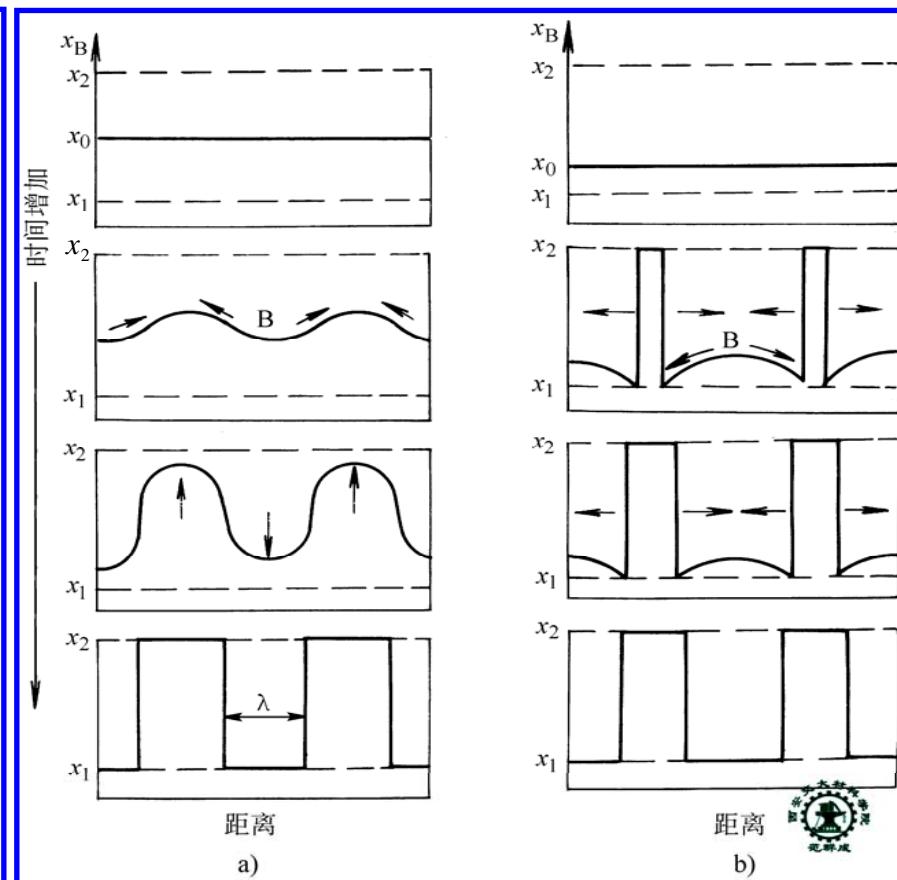
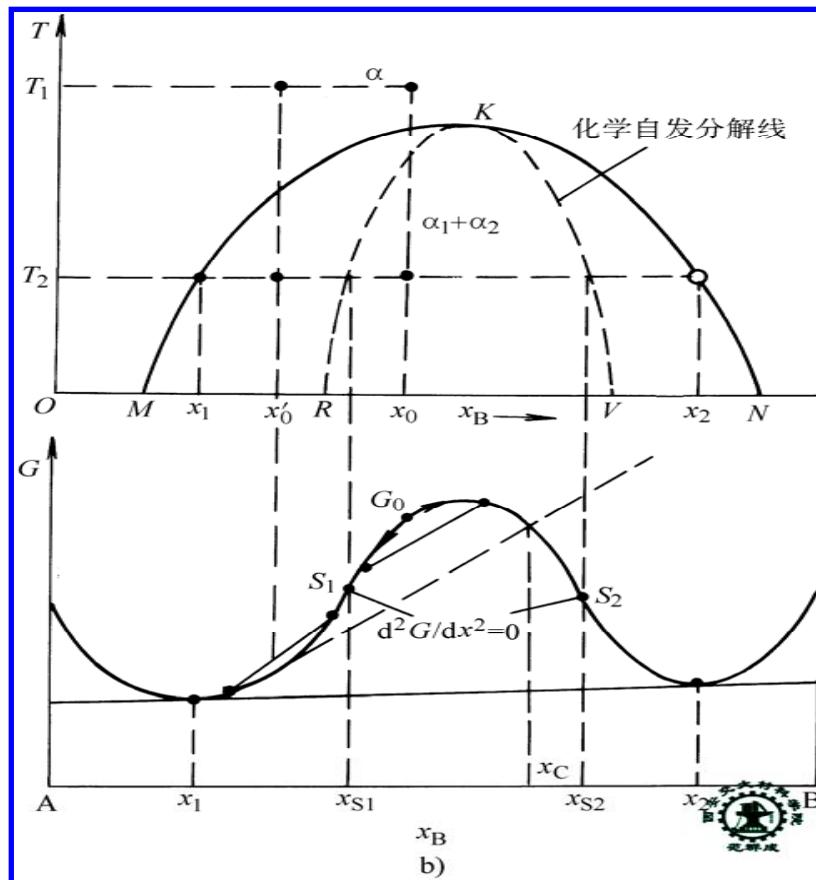
f)

4. 具有调幅分解的相图的推测

临界温度以下，固溶体自由能曲线有两个极小值、一个极大值、两个拐点，故而有一条公切线。相图中，两个切点形成固溶度间隙线 $cahbd$ ，两个拐点形成拐点线 $c'a'hb'd'$ 。 $cahbd$ 线内的固溶体都会分解为两个晶体结构相同且成分在 $cahbd$ 线上的固溶体 $\alpha_1 + \alpha_2$ ，但分解方式截然不同： $c'a'hb'd'$ 和 $cahbd$ 之间的进行脱溶分解，而 $c'a'hb'd'$ 线内的进行调幅分解。



拐点线内的固溶体会发生调幅分解 — 固溶体不经过形核阶段自发地分解为溶质原子富集区和溶质原子贫化区，通过溶质原子上坡扩散直接长大为新相。



第五节 三元相图及其类型

TERNARY PHASE DIAGRAM AND ITS TYPES

三元相图的成分表示方法

三元匀晶相图

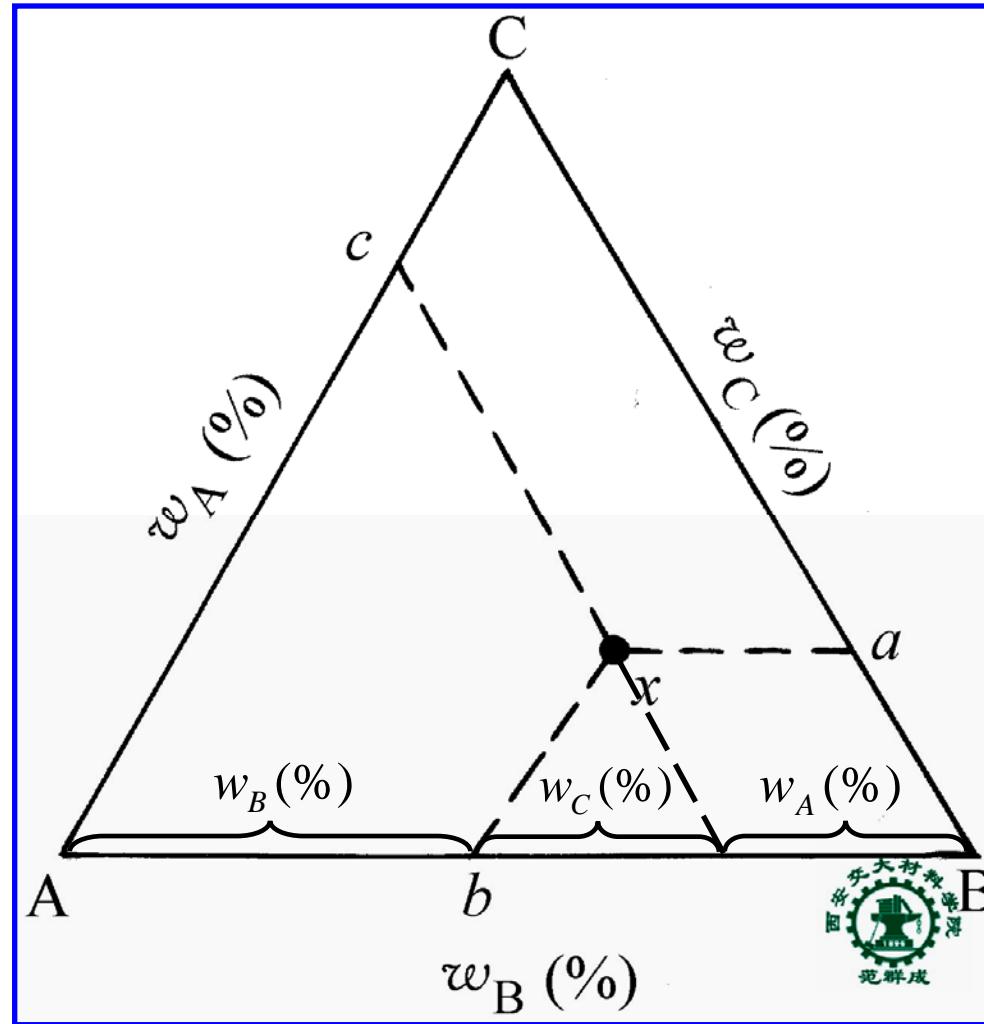
三元系中的相平衡分析

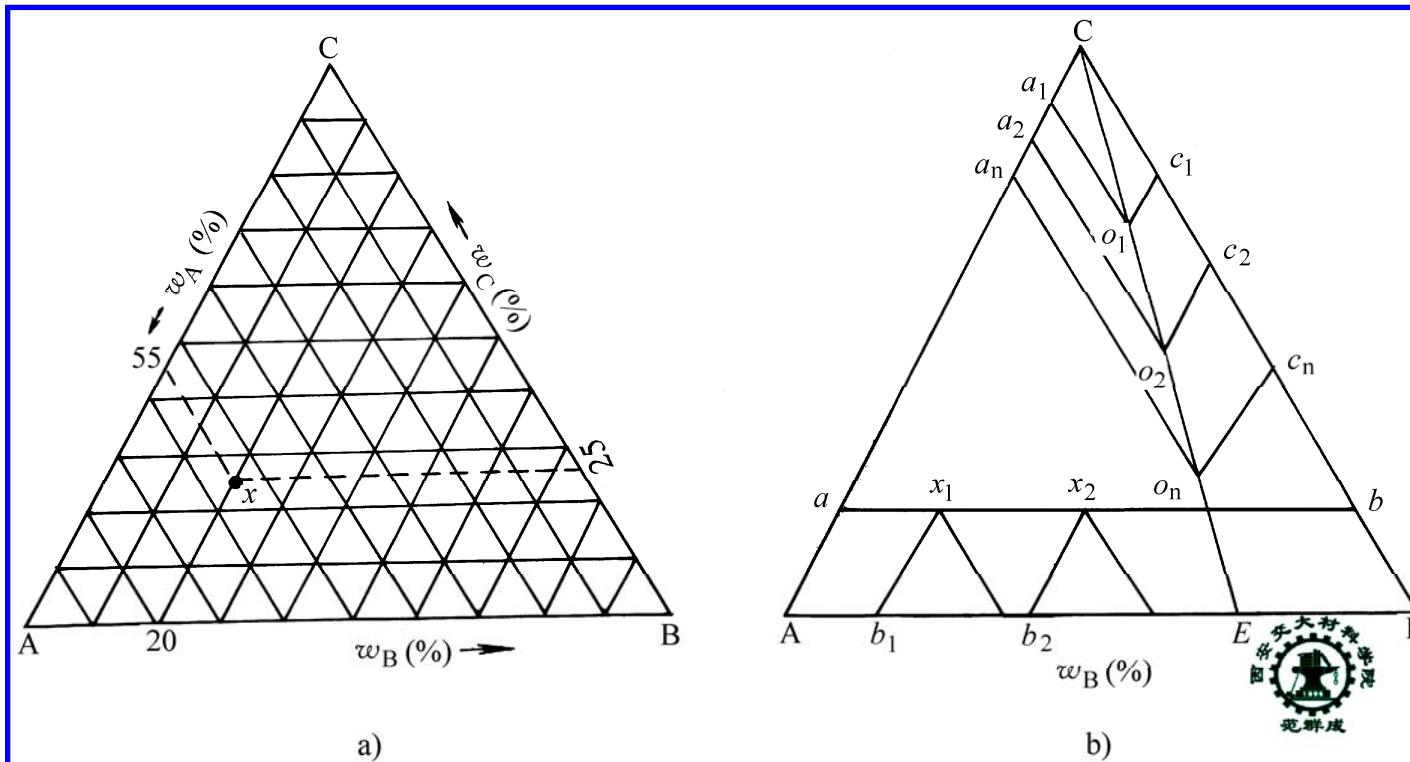
具有四相共晶反应的三元系相图

三元系相图实例分析

一、三元相图的成分表示方法

1. 等边三角形法



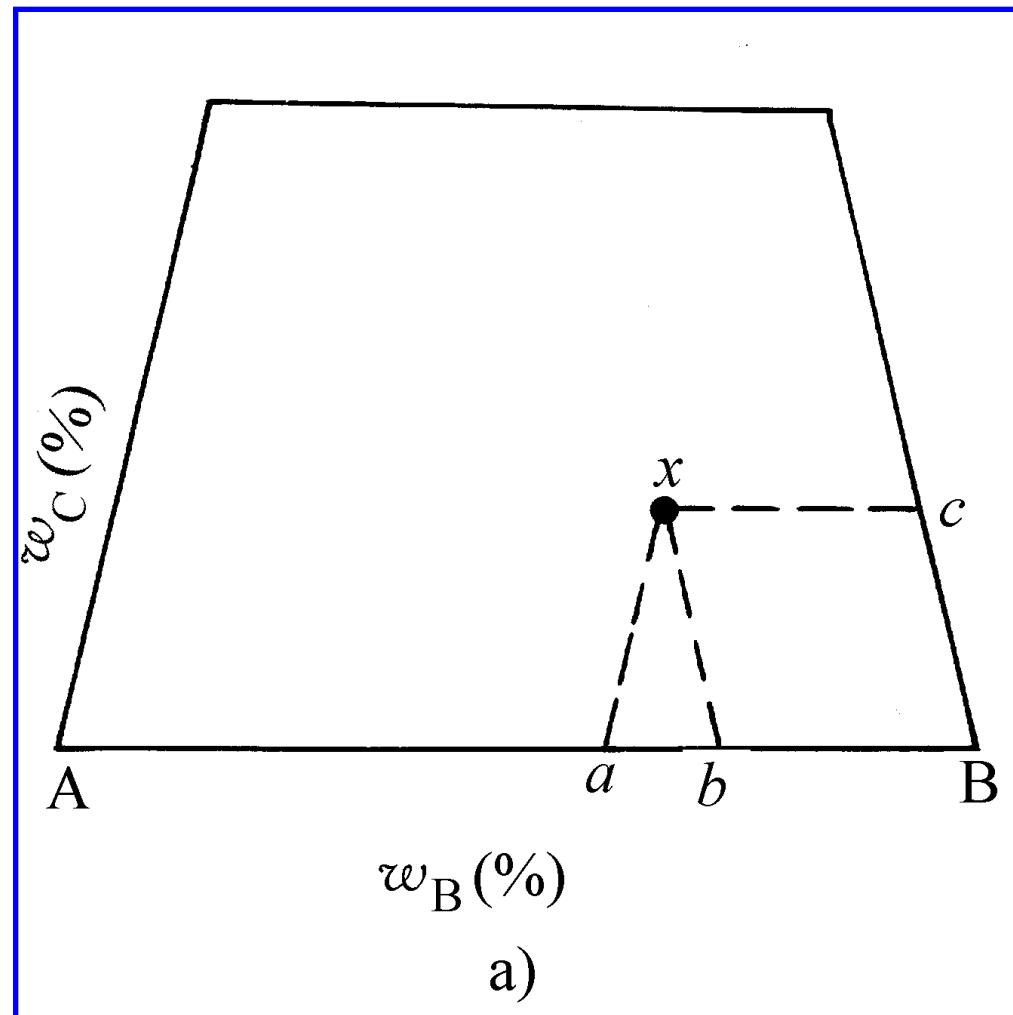


等边三角形中的两条特殊直线

- (i) 平行于三角形一条边的直线：该线上相对顶点的组元含量相等
- (ii) 过三角形一个顶点直线：该线上另两组元含量之比相等

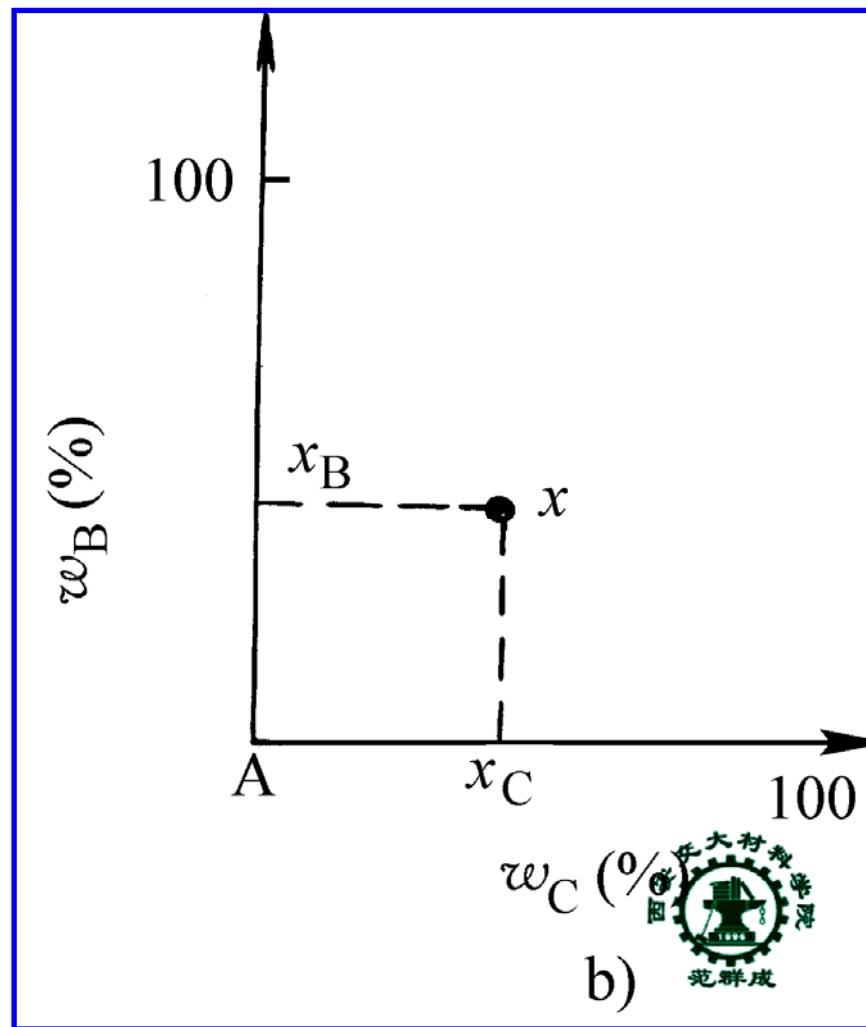
2. 等腰三角形法

特别适用于其中一个组元含量很少的三元系



3. 直角三角形法

特别适用于其中一个组元含量很多的三元系

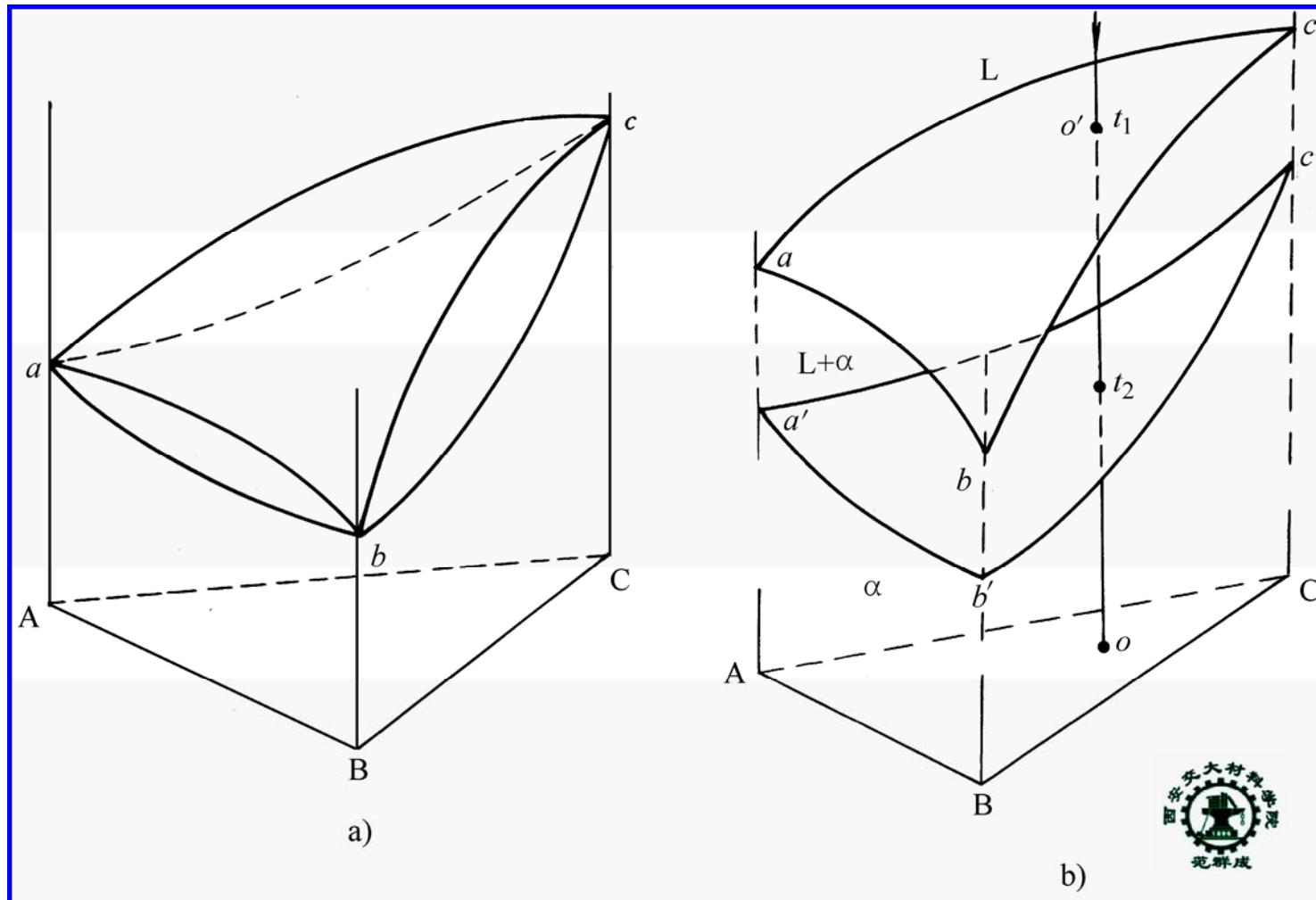


b)



二、三元匀晶相图

1. 相图分析



固相面

两相共存区

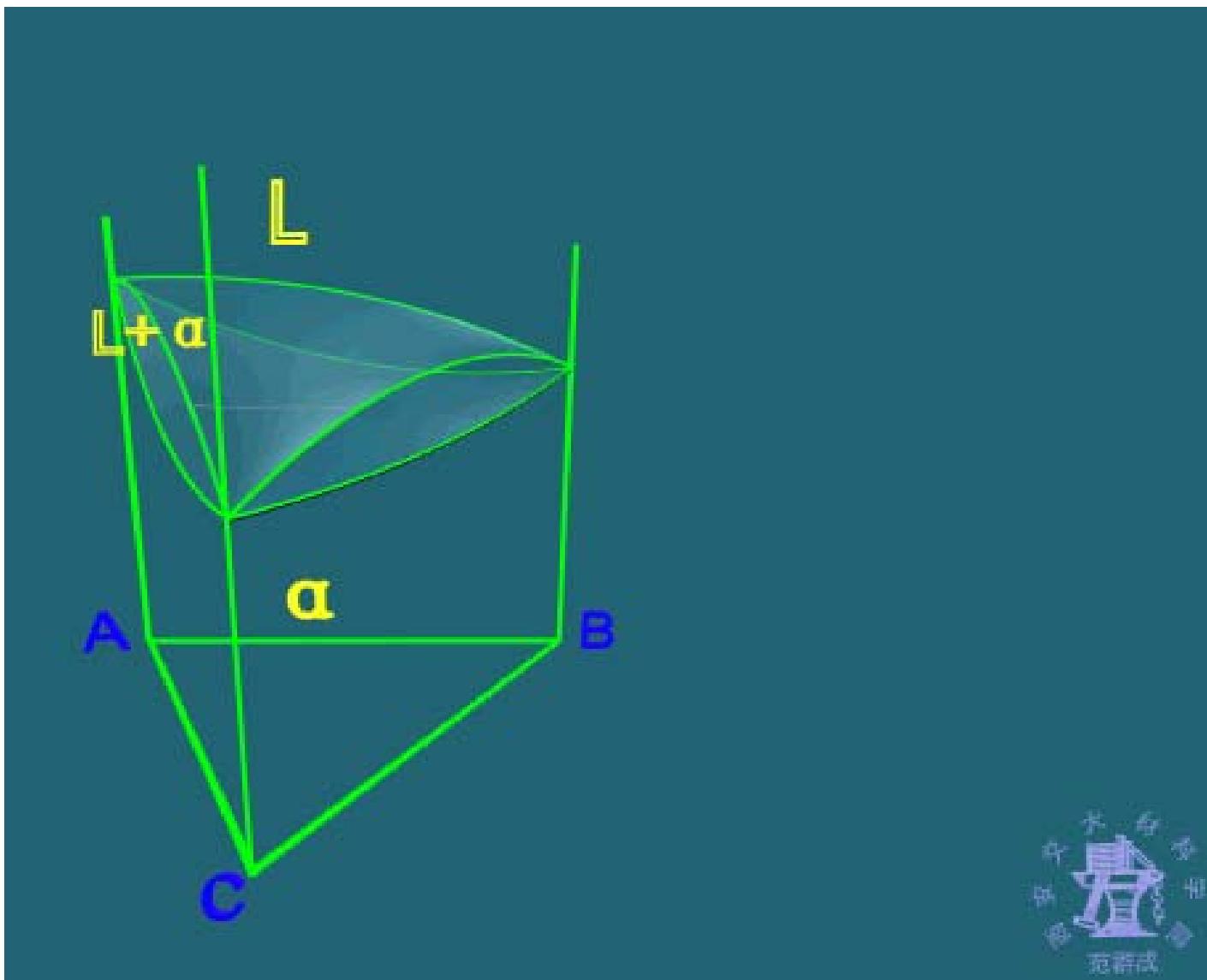
B

A

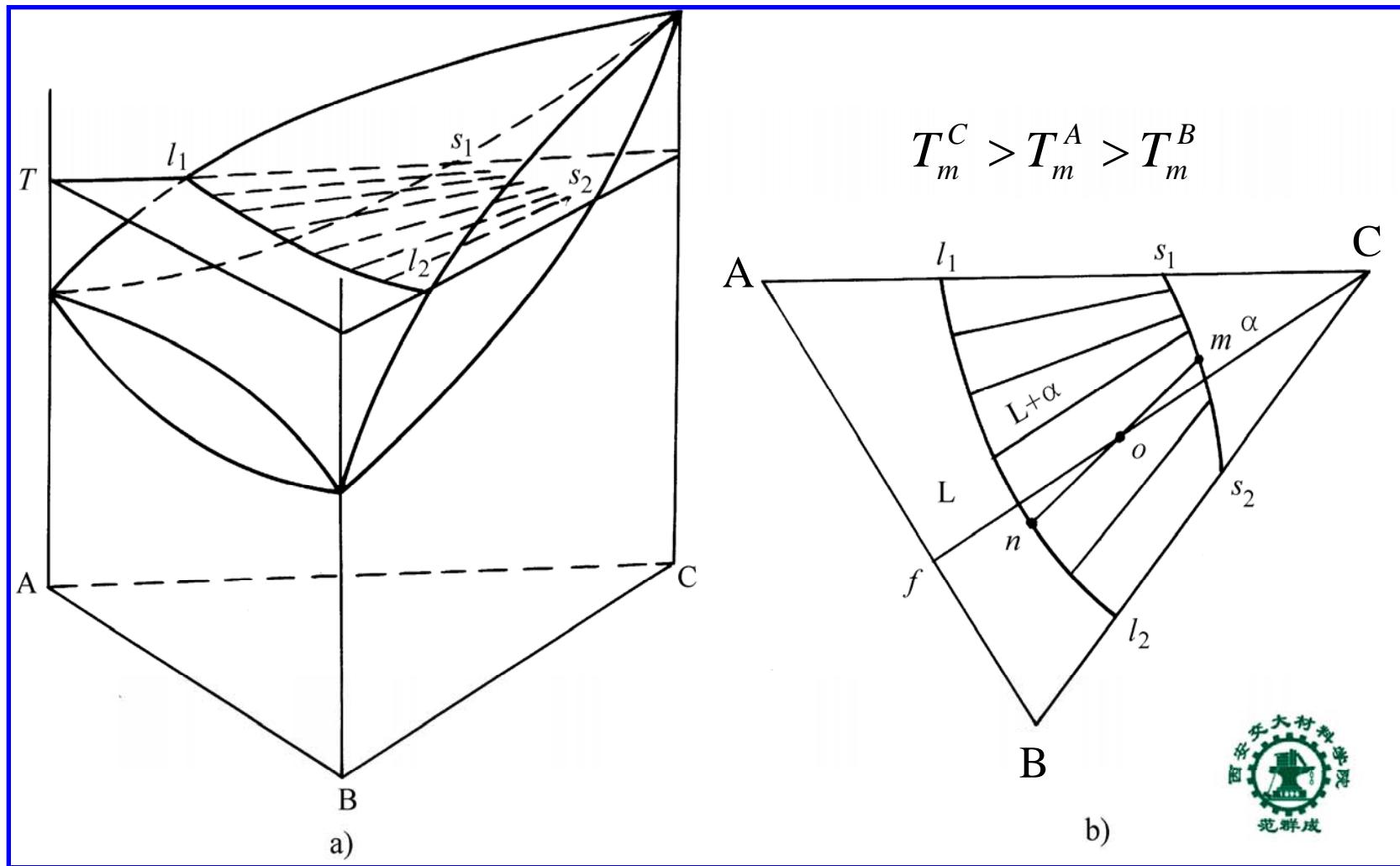
C



2. 等温截面（水平截面）图



功能：揭示不同成分的系统在该温度时的相平衡状态（相数、类型、成分、质量分数）



1) 共轭曲线：两平衡相的成分线

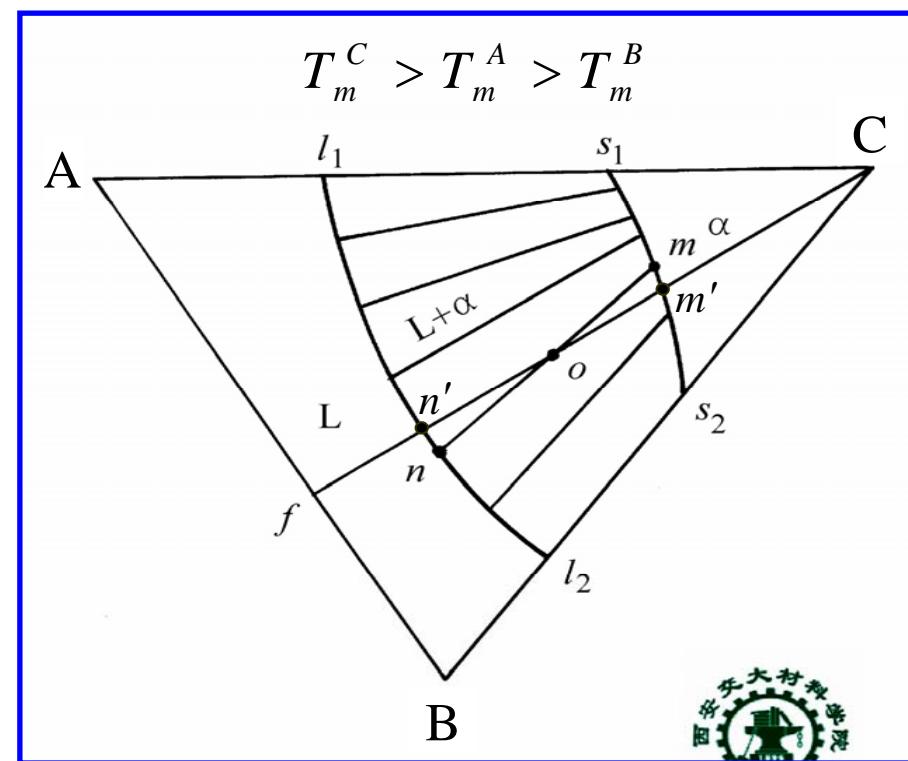
如图中，液相成分线 $l_1 l_2$ ，固相成分线 $s_1 s_2$

2) 共轭连线法则

处于二相平衡的系统，二平衡相的成分点及系统的成分点三点必连成一条直线

3) 共轭连线方向

相对于共轭线所对顶点与系统成分点的连线，共轭连线顺三组元熔点降低方向偏离某一角度



因为，若O系统中二平衡相的成分分别为 m'

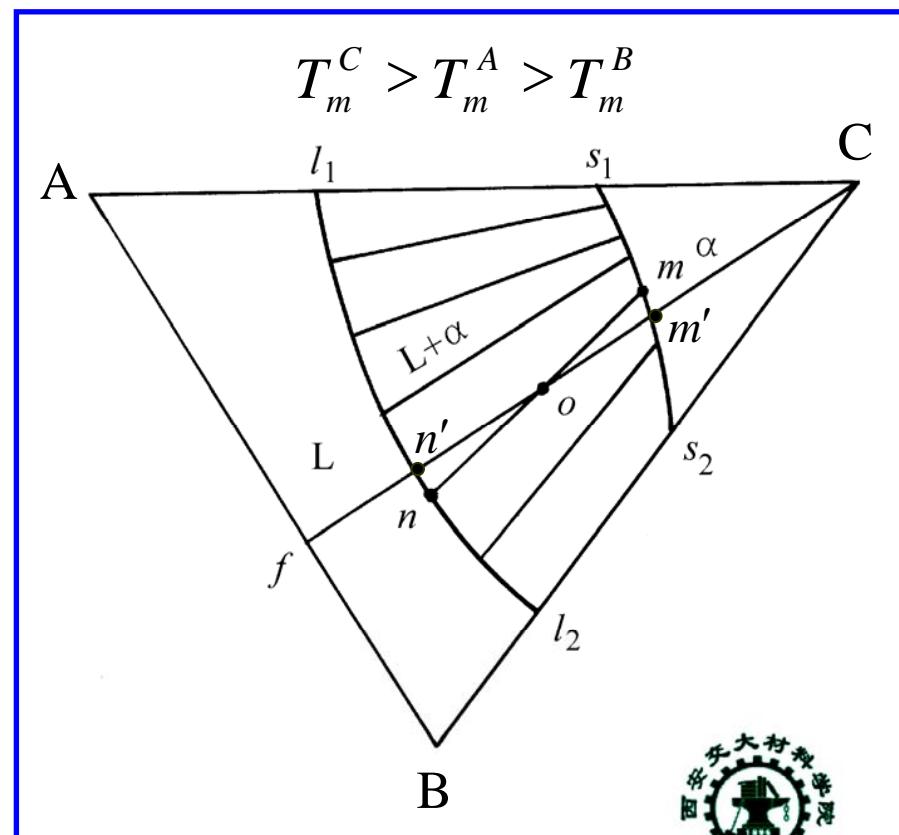
和 n'

则，

$$\frac{x_A^\alpha}{x_B^\alpha} = \frac{x_A^L}{x_B^L}$$

而根据选分结晶原理
应为：

$$\frac{x_A^\alpha}{x_B^\alpha} > \frac{x_A^L}{x_B^L}$$



4) 二平衡相质量分数的计算

运用杠杆定理进行计算

(i) 利用杠杆上的长度之比计算

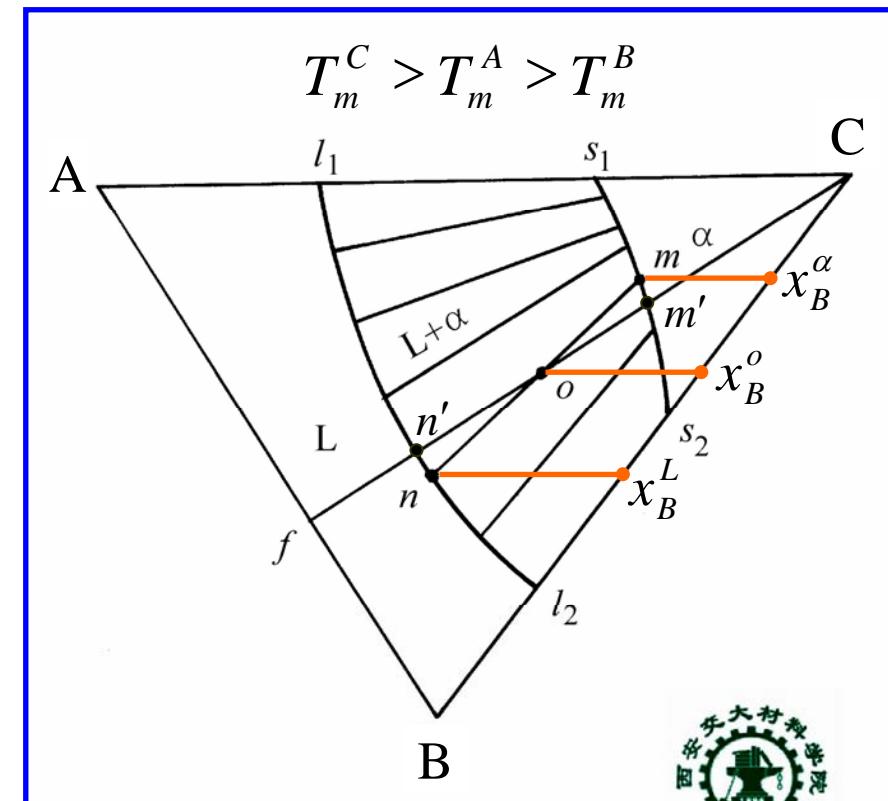
$$M_{\alpha} \% = \frac{on}{mn} \times 100\%$$

$$M_L \% = \frac{mo}{mn} \times 100\%$$

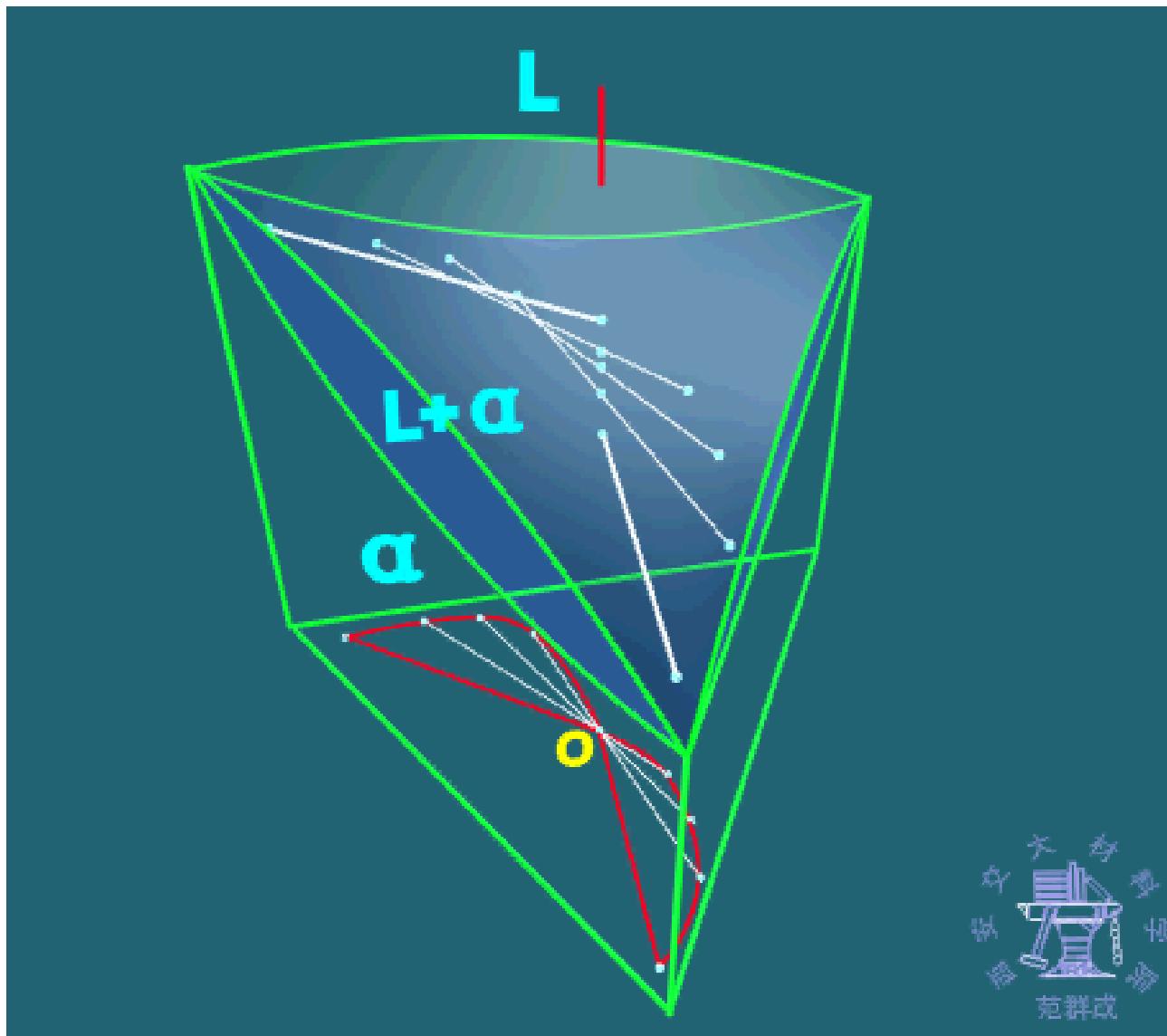
(ii) 利用各成分点的某一组元含量计算

$$M_{\alpha} \% = \frac{x_B^L - x_B^o}{x_B^L - x_B^{\alpha}} \times 100\%$$

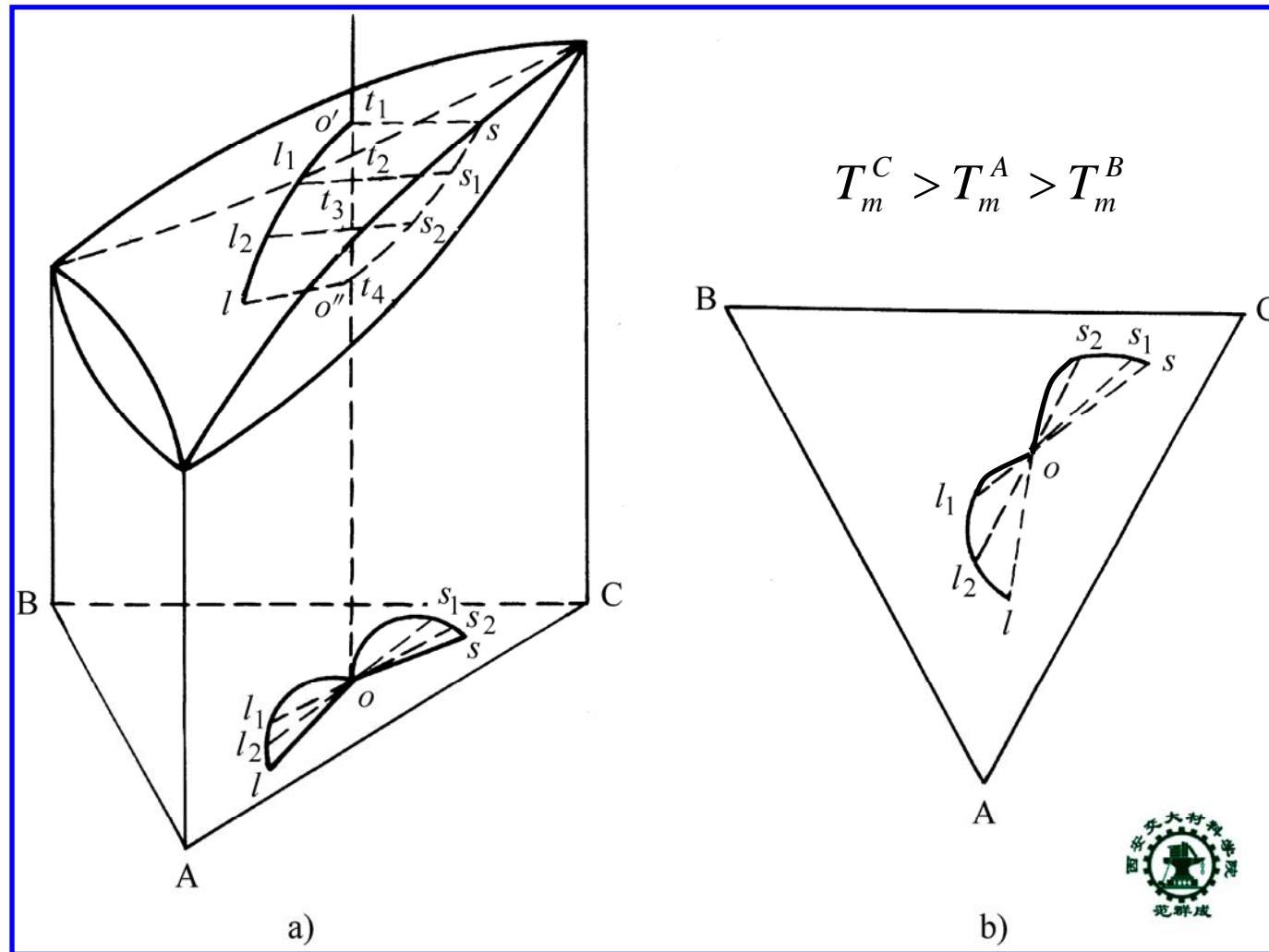
$$M_L \% = \frac{x_B^o - x_B^{\alpha}}{x_B^L - x_B^{\alpha}} \times 100\%$$



3. 平衡结晶过程分析

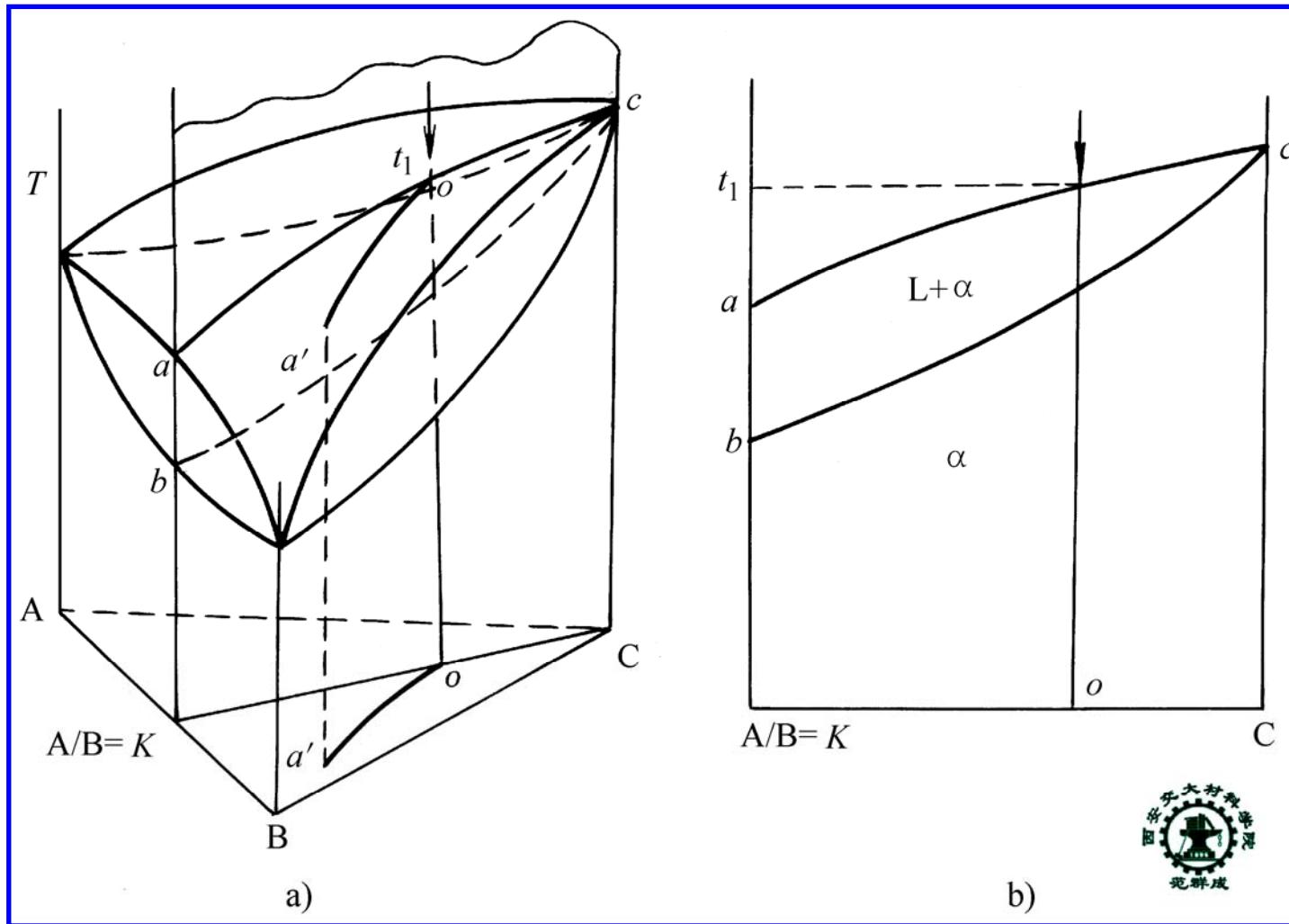


L、 α 两相的成分分别沿液相面和固相面变化，其轨迹在成分三角形中为蝴蝶线形的曲线

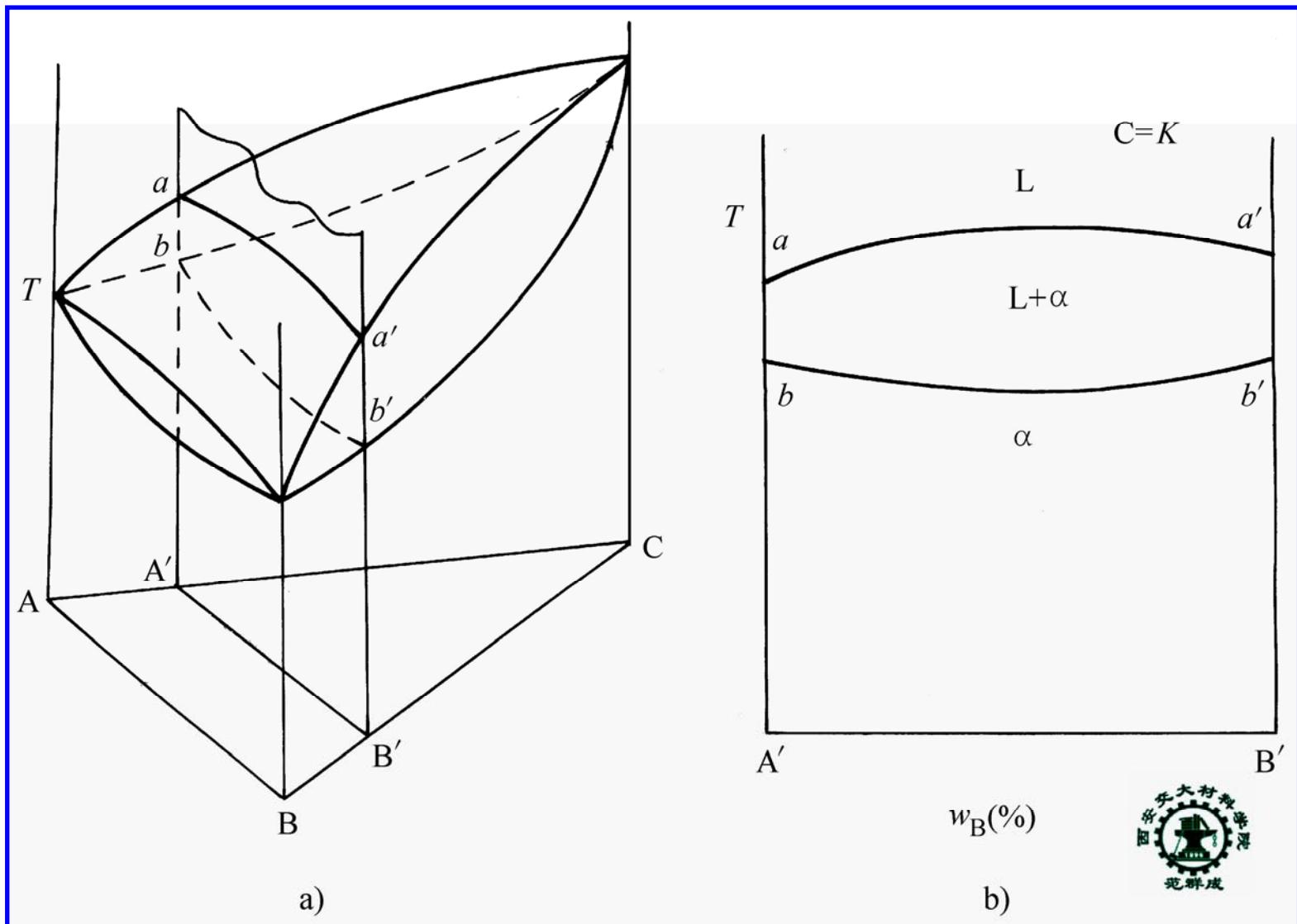


4. 变温截面（垂直截面）图

1) 过成分三角形一个顶点的变温截面图



2) 平行于成分三角形一条边的变温截面图

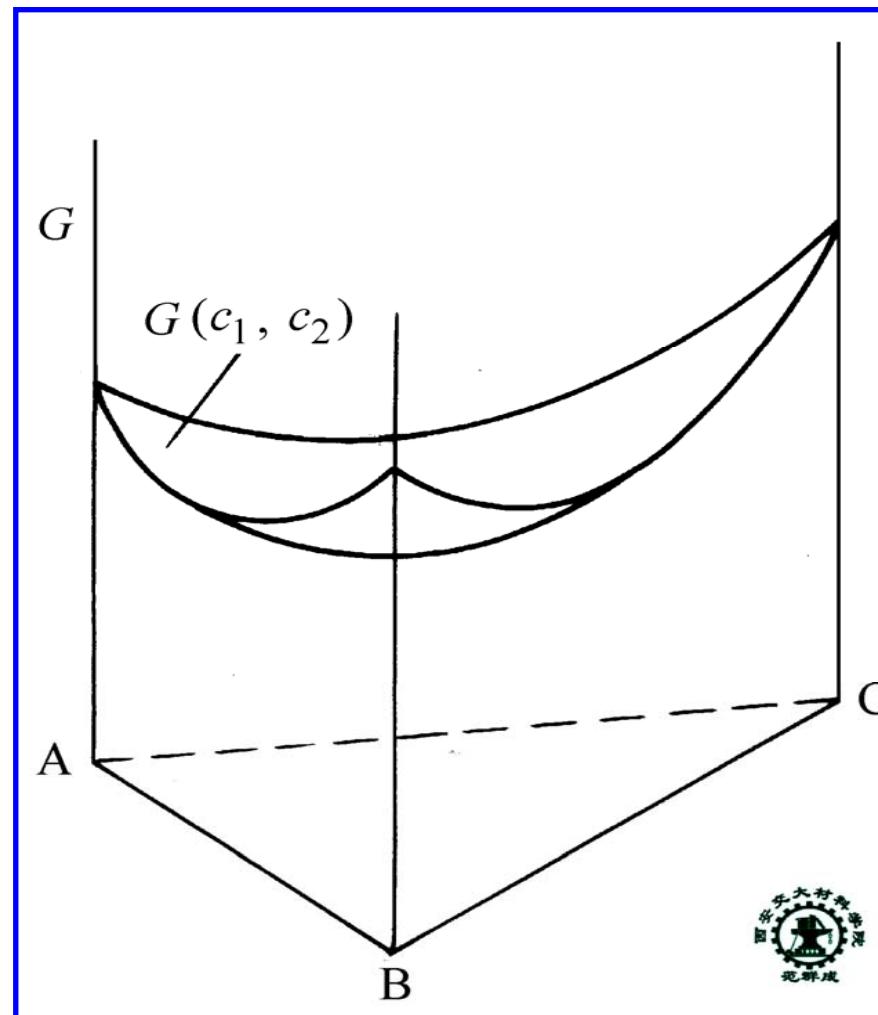


3) 变温截面的功能:

- (i) 定性地揭示不同成分的系统的结晶过程
- (ii) 确定相变的临界温度
- (iii) 不能揭示多个平衡相的成分，故也不能揭示各平衡相的质量分数

三、三元系中的相平衡分析

1. 吉布斯自由能—成分曲面



2. 三元系中的两相平衡

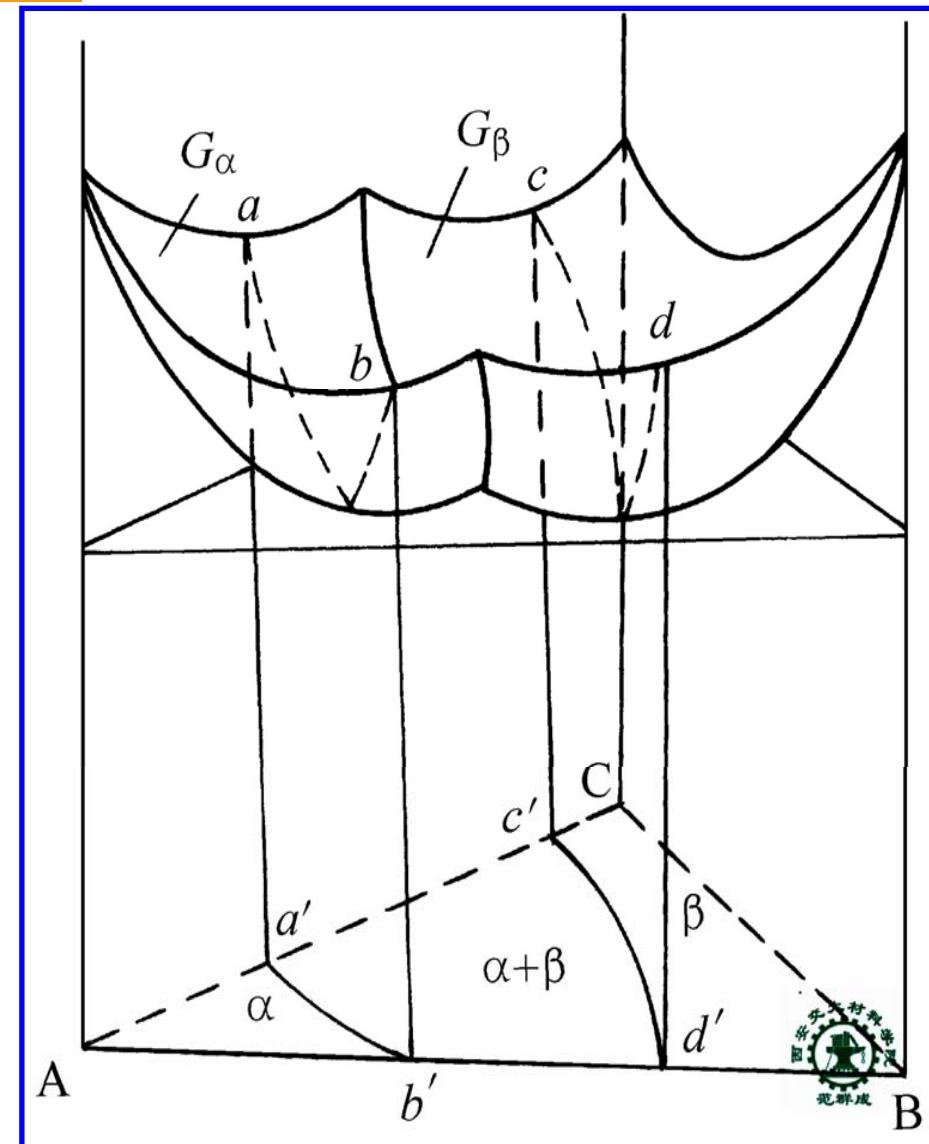
1) 两相平衡条件

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$$

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$

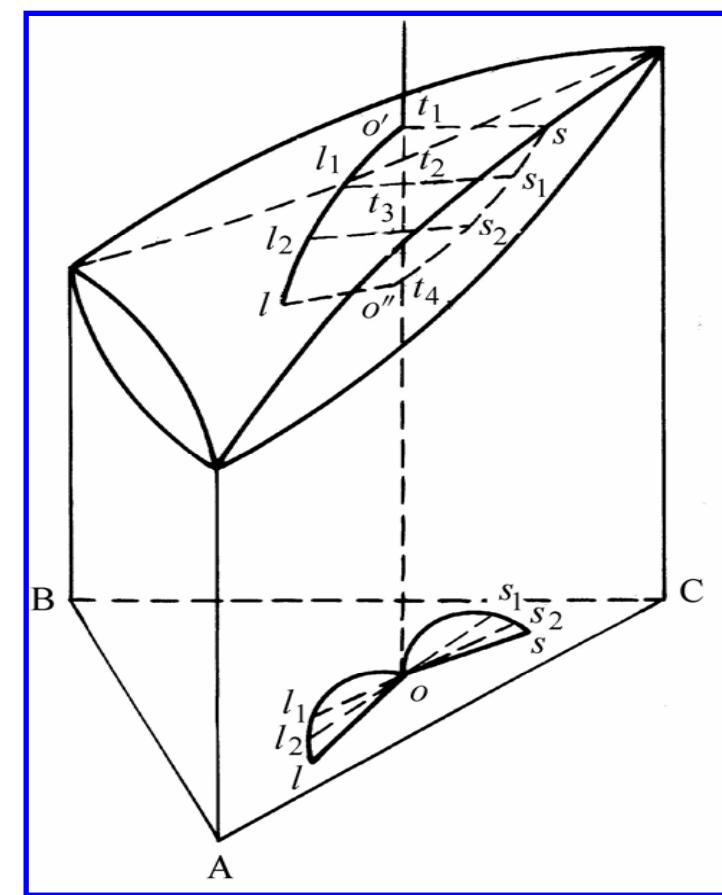
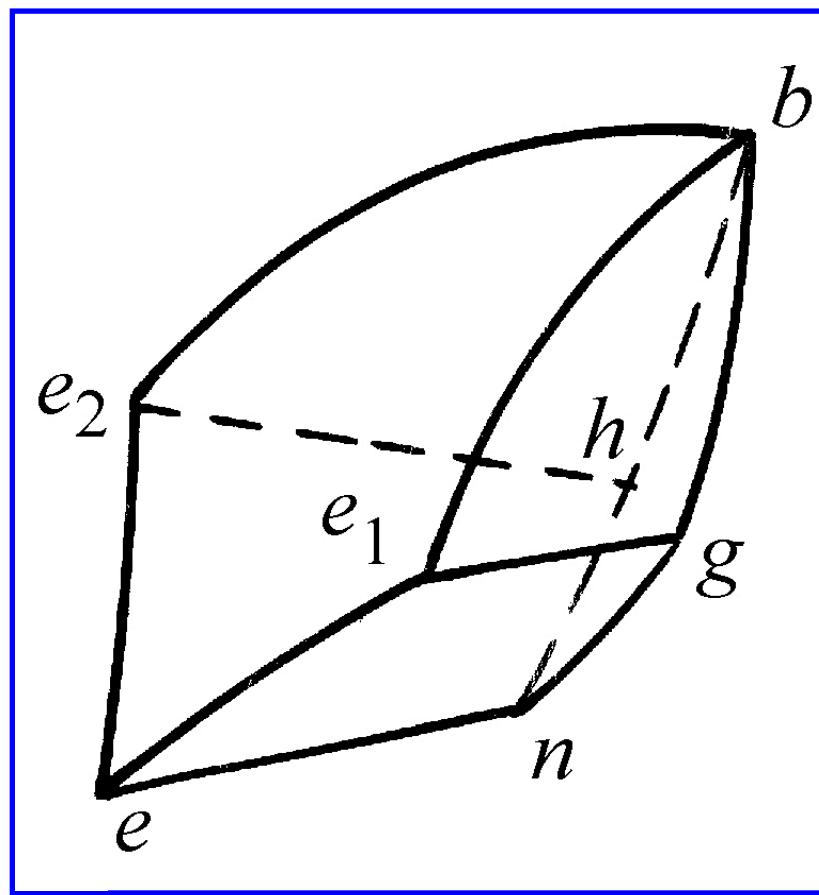
$$\mu_C^\alpha = \mu_C^\beta$$

在某一温度时，两个相的 G-x 曲面的公切面的切点构成一对成分共轭曲线。当温度连续变化时，无数对成分共轭曲线形成一对成分共轭曲面



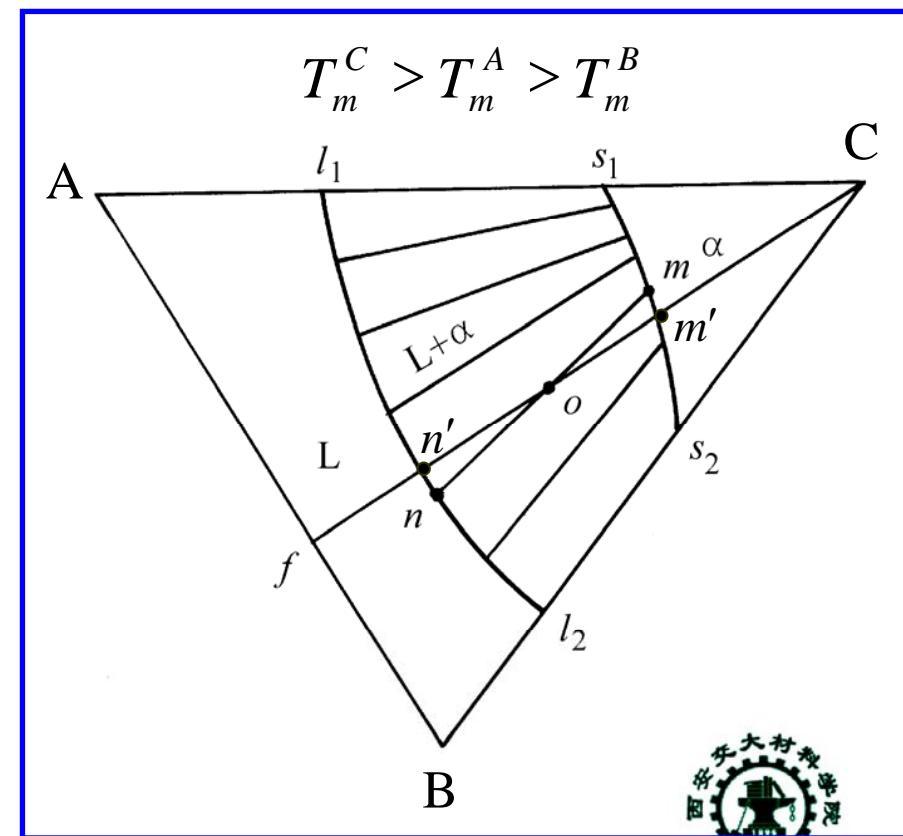
2) 两相区的空间形状

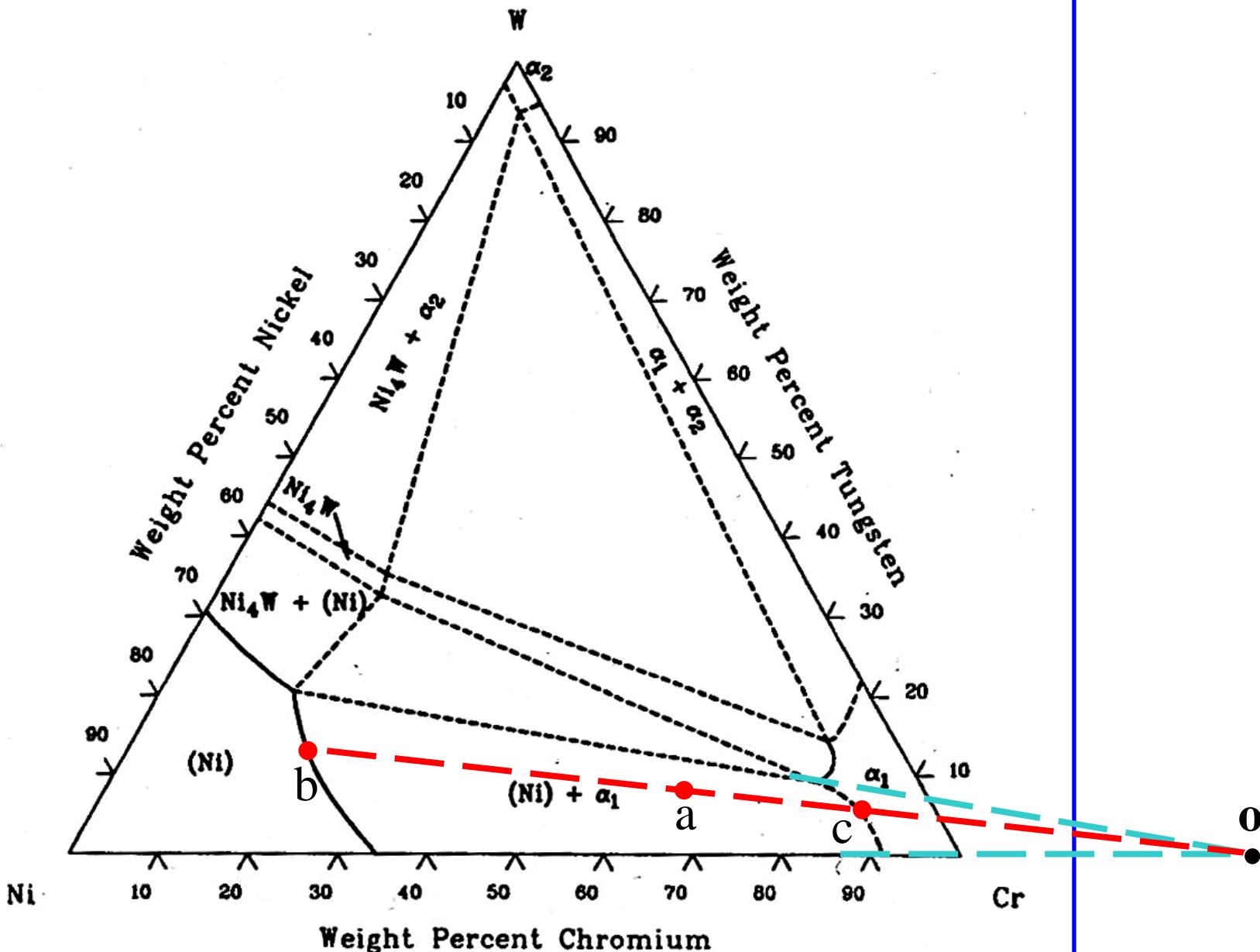
两相区由至少两个曲面围成，其中分别与两个单相区相接的曲面是一对共轭曲面，随温度变化两平衡相的成分分别沿共轭曲面变化



3) 水平截面中的两相区

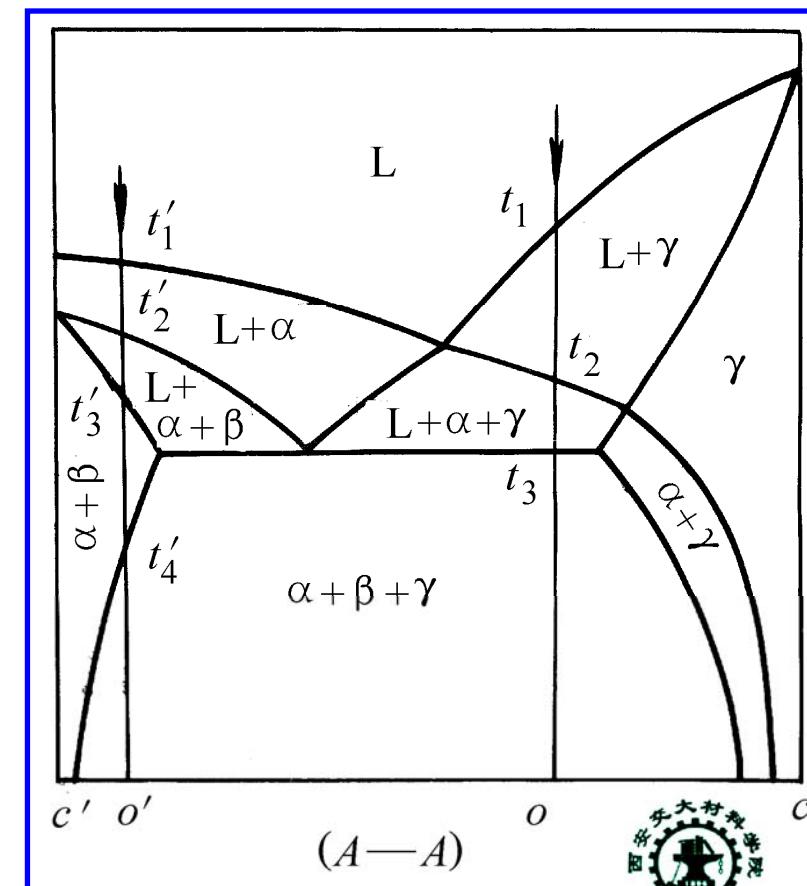
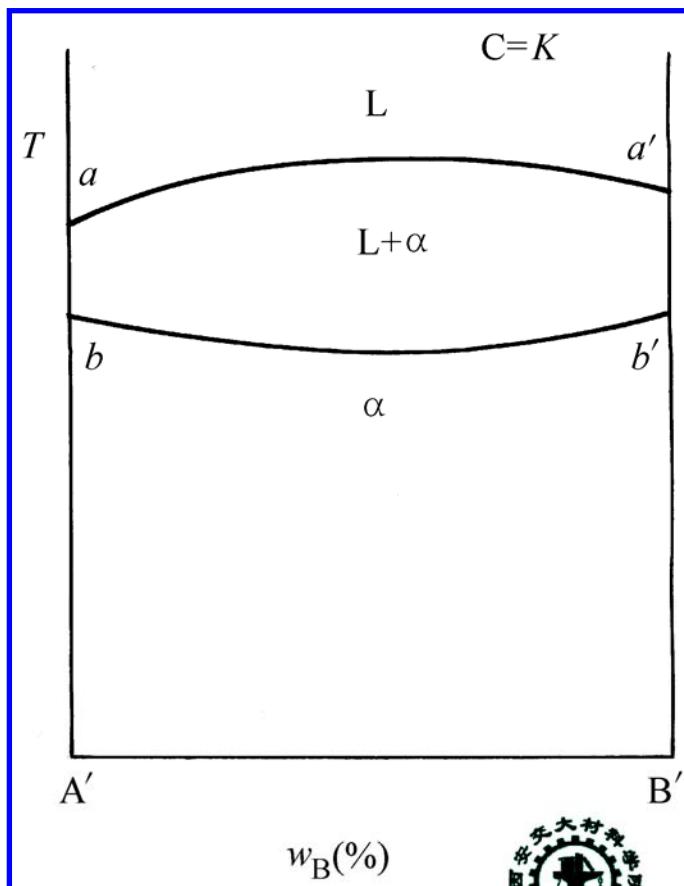
水平截面图中，两相区一般呈四边形，其中两条相对的曲边是共轭曲线，即两平衡相的成分线，另两条相对的直边与三相区或二元合金相图相接。两条直边的延长线相交于一点，该点与两相区内任一合金成分点的连线与两条共轭线的交点，分别是该成分合金中两平衡相的成分点。利用杠定理可求出两平衡相的相对量

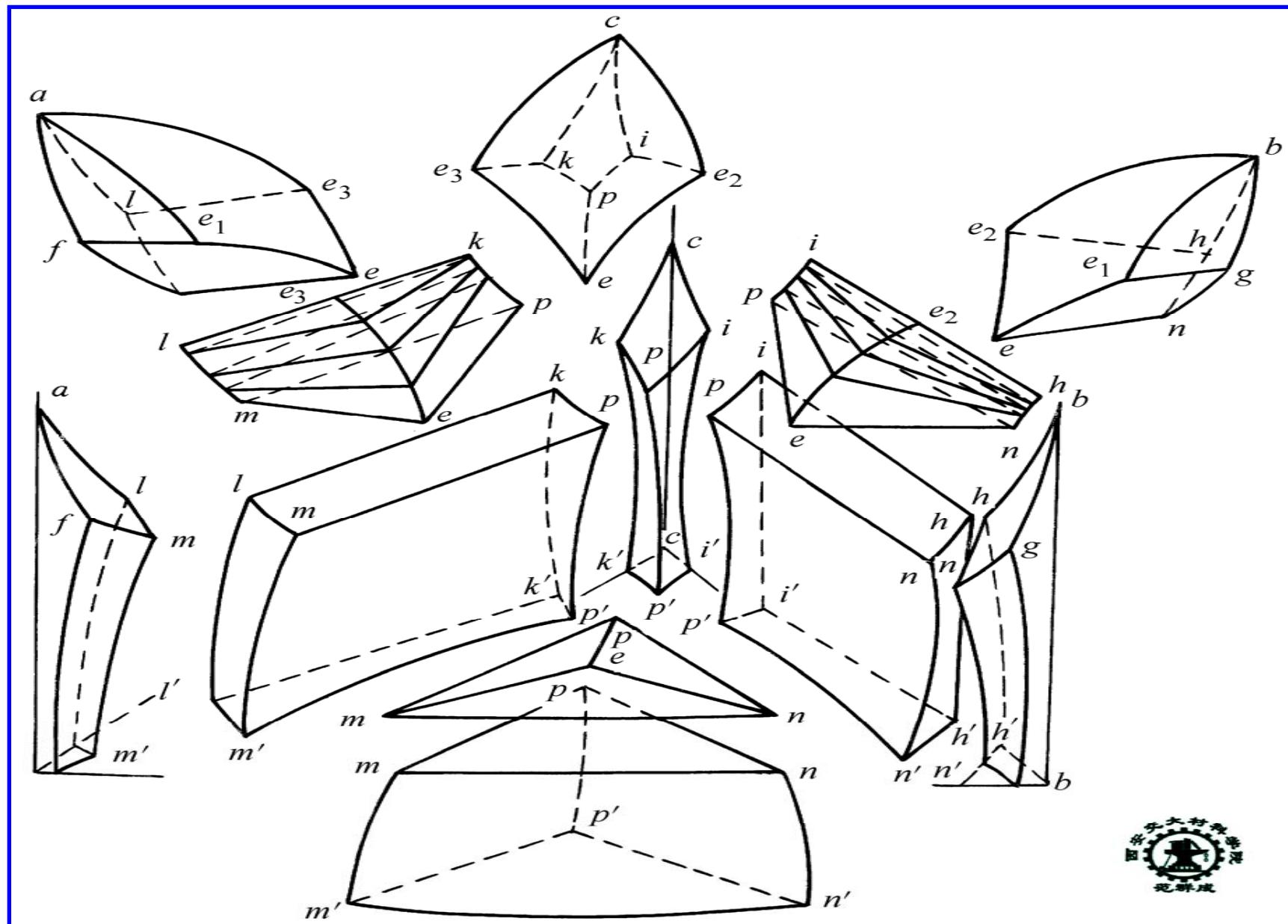




4) 垂直截面中的两相区

垂直截面图中，两相区一般为不规则的曲边多边形，各条边或与单相区相接，或与三相区相接。





3. 三元系中的三相平衡

1) 三相平衡条件

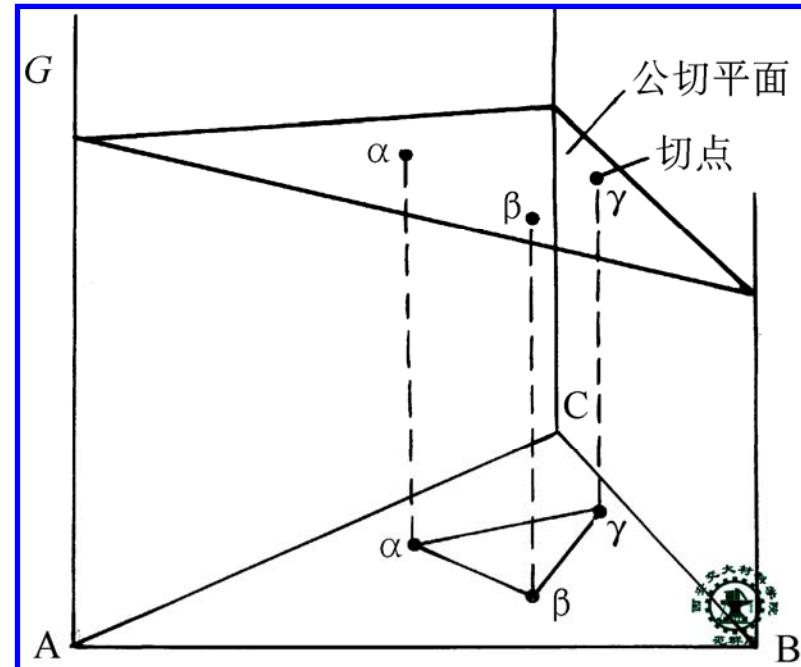
$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma$$

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma$$

$$\mu_C^\alpha = \mu_C^\beta = \mu_C^\gamma$$

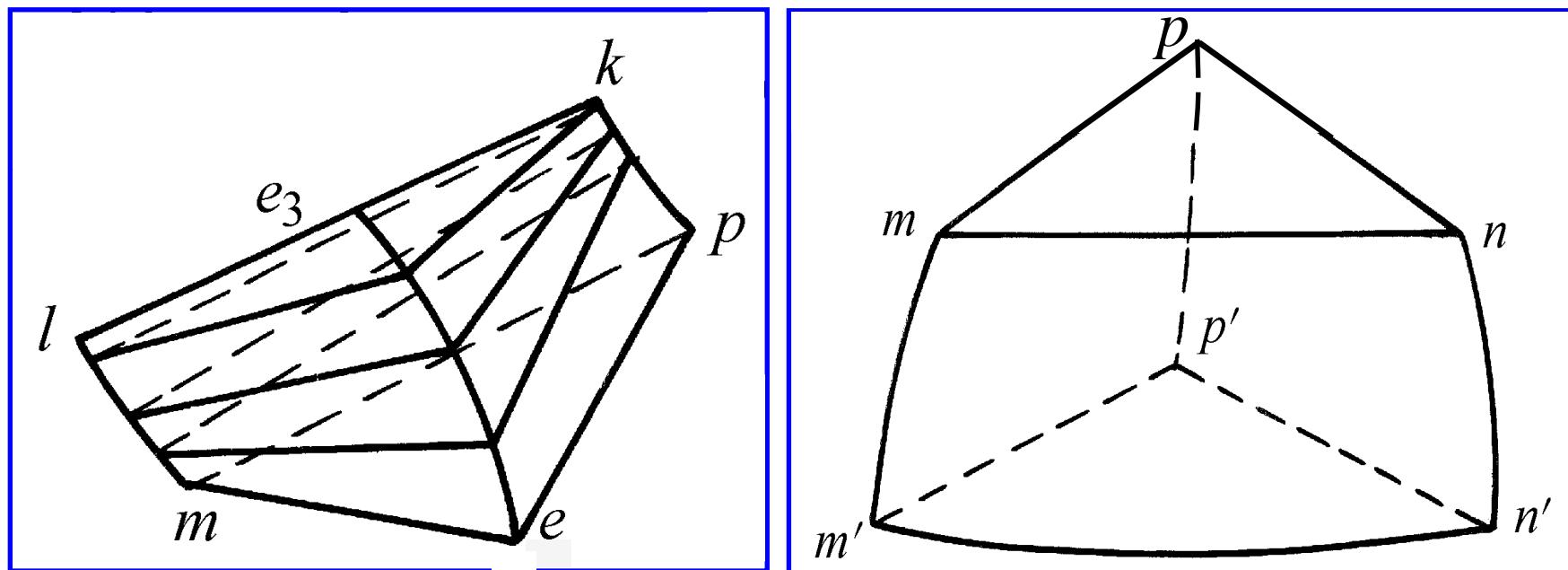
在某一温度时，三个相的G-x曲面的公切

面有三个切点，这三点连成一个直边三角形—共轭三角形，三角形的顶点分别代表这三个平衡相的成分点，三角形内所有成分的体系（或合金）都处于这样的三相平衡。当温度连续变化时，无数个共轭三角形形成三个曲面围成的三棱柱，其三条棱边称为单变量线



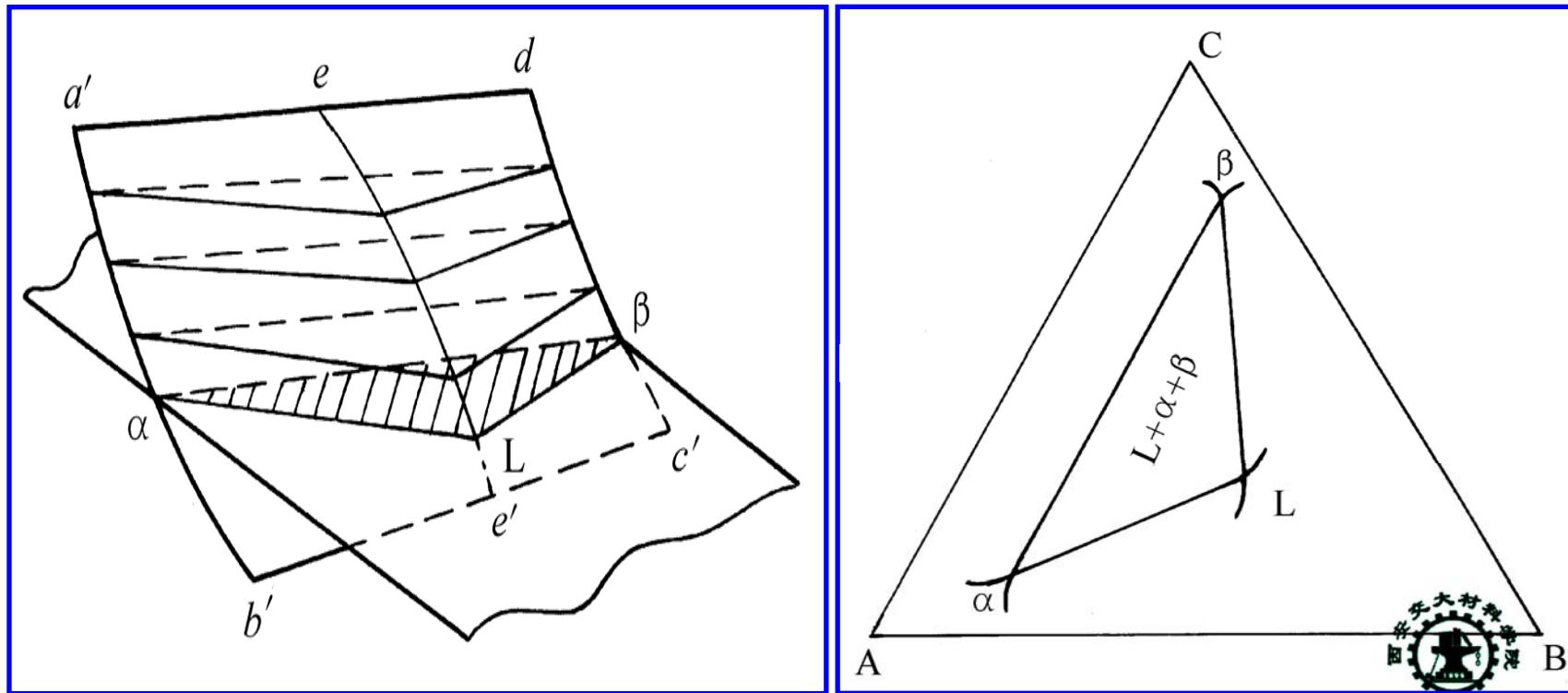
2) 三相区的空间形状

三相区在空间呈三棱柱，三个平衡相的成分随温度分别沿三条棱边变化线。三个棱面由水平直线沿三条棱边滚动而成，常为曲面，与两相区相连。棱柱底面或呈平面与四相区相连，或为一直线与二元相图相连



3) 水平截面中的三相区及重心法则

水平截面中，三相区为直边三角形，其三个顶点分别是这三个平衡相的成分点。成分在三角形内的体系在该温度下处于三相平衡，这三个相的质量分数可用重心法则求得。



$$w_{\alpha} = \frac{oa'}{aa'} \times 100\%$$

$$w_{\beta} = \frac{oc'}{cc'} \times 100\%$$

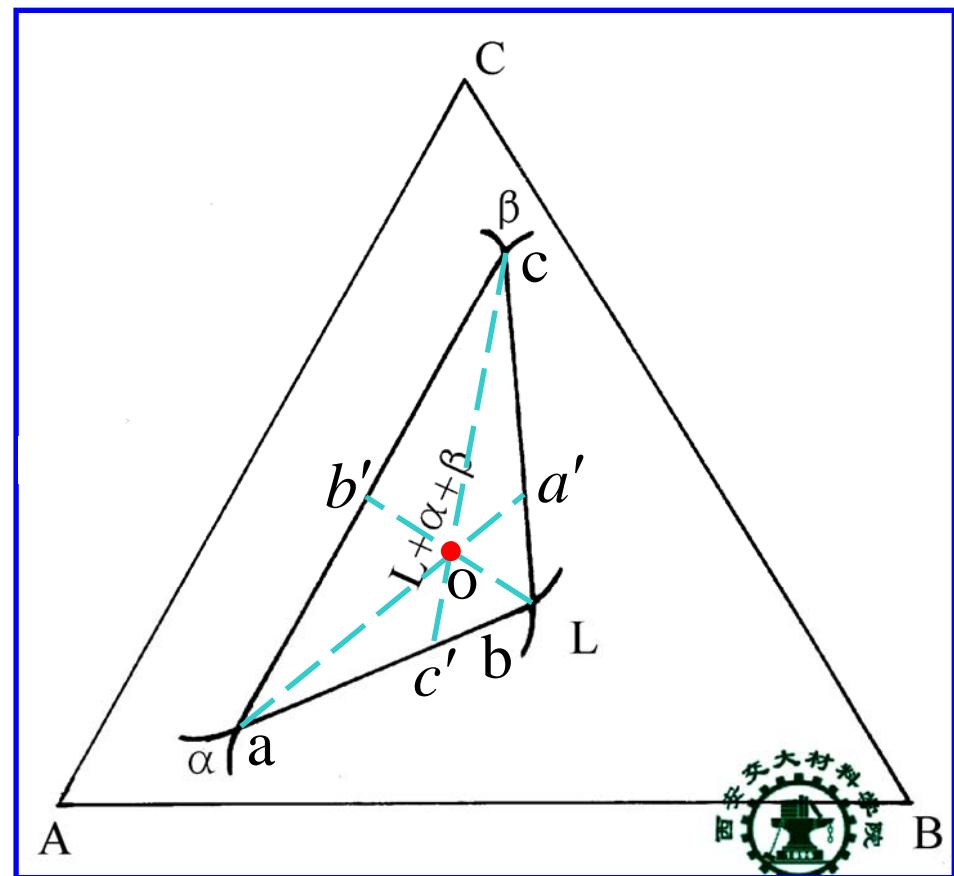
$$w_L = \frac{ob'}{bb'} \times 100\%$$

或

$$w_{\alpha} = \frac{oa'}{aa'} \times 100\%$$

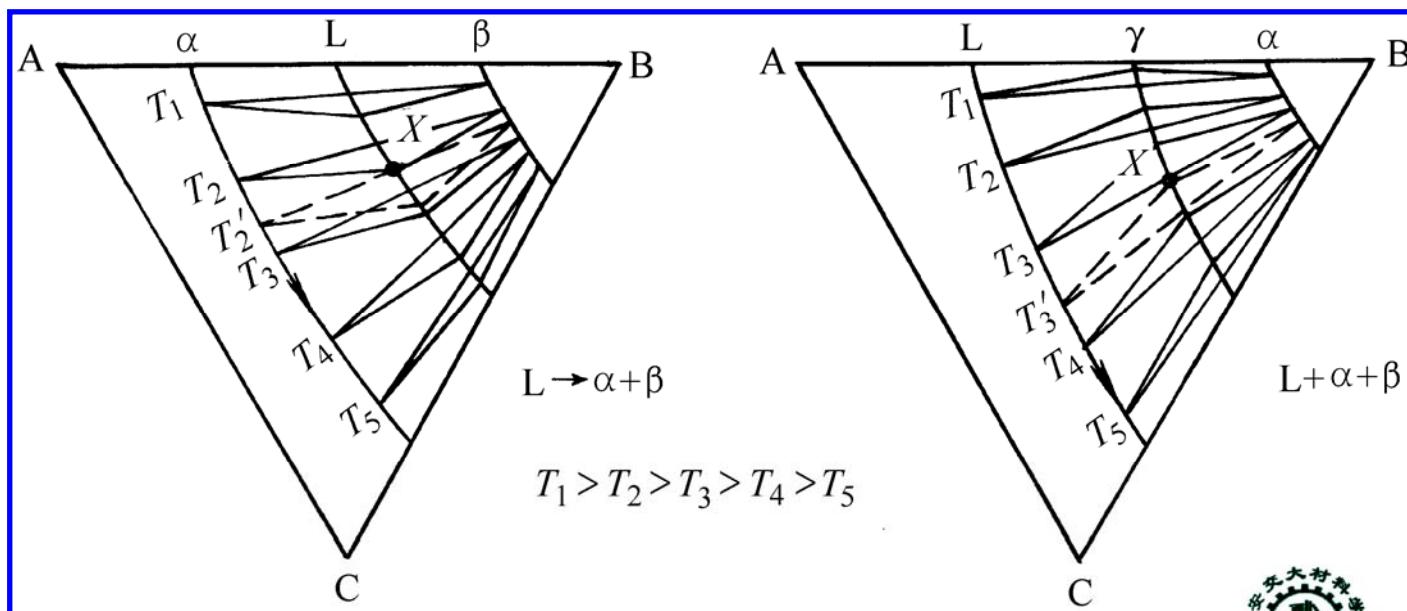
$$w_{\beta} = \frac{oa}{aa'} \times \frac{ba'}{bc} \times 100\%$$

$$w_L = \frac{oa}{aa'} \times \frac{ca'}{bc} \times 100\%$$



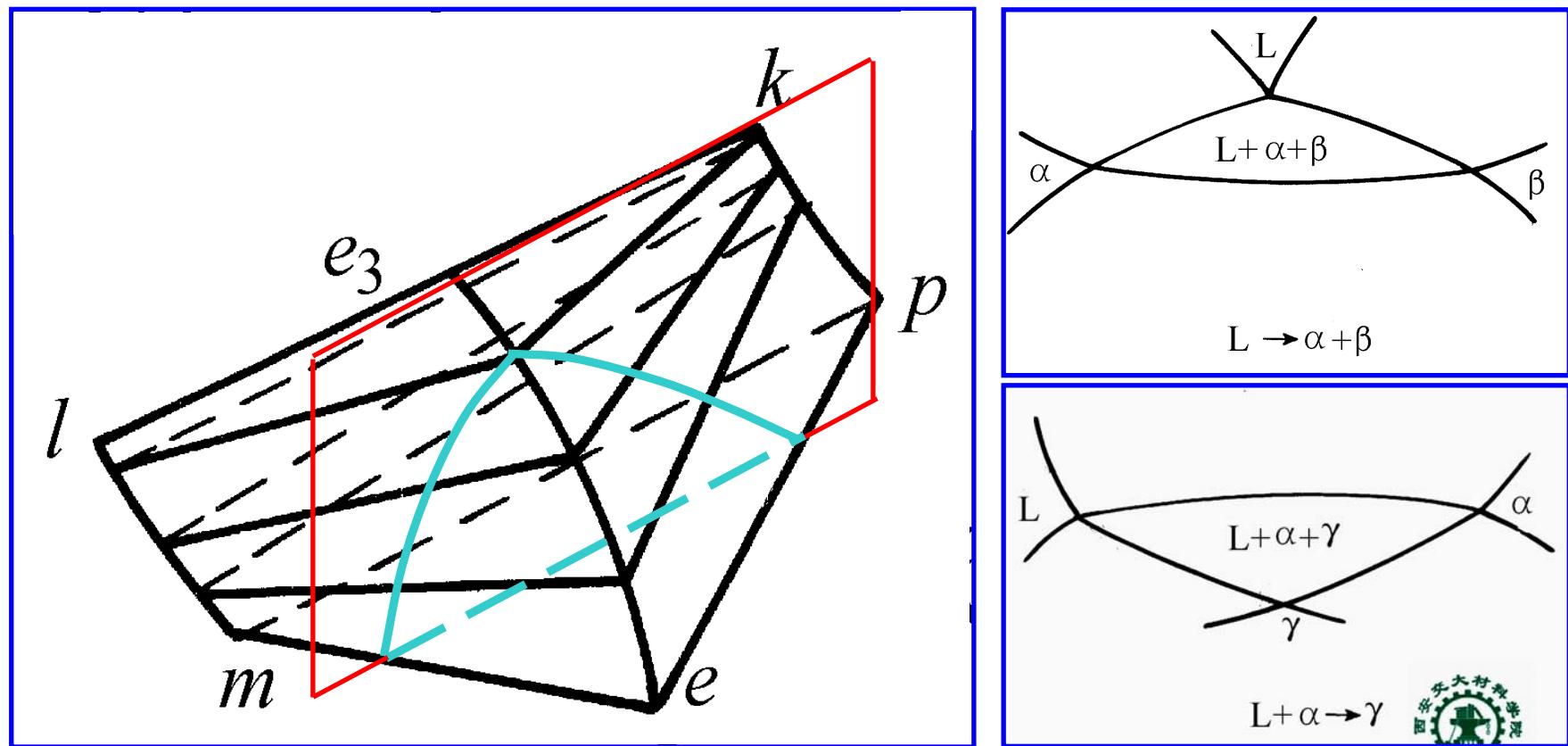
4) 三相区的相转变类型

将若干个不同温度的等温截面按温度降低叠放在一起。若共轭三角形以一个顶点为先导移动，则该三相转变为共晶型，这个顶点代表反应相，另两个为生成相；如果共轭三角形以一条边为先导移动，则该三相转变为包晶型；这条边两端的两个相为反应相，另一个为生成相



5) 三相区的垂直截面

垂直截面中，三相区常呈曲边三角形。其一个顶点在上的发生共晶型转变，其一条边在上的发生包晶型转变。



4. 三元系中的四相平衡

1) 四相平衡条件

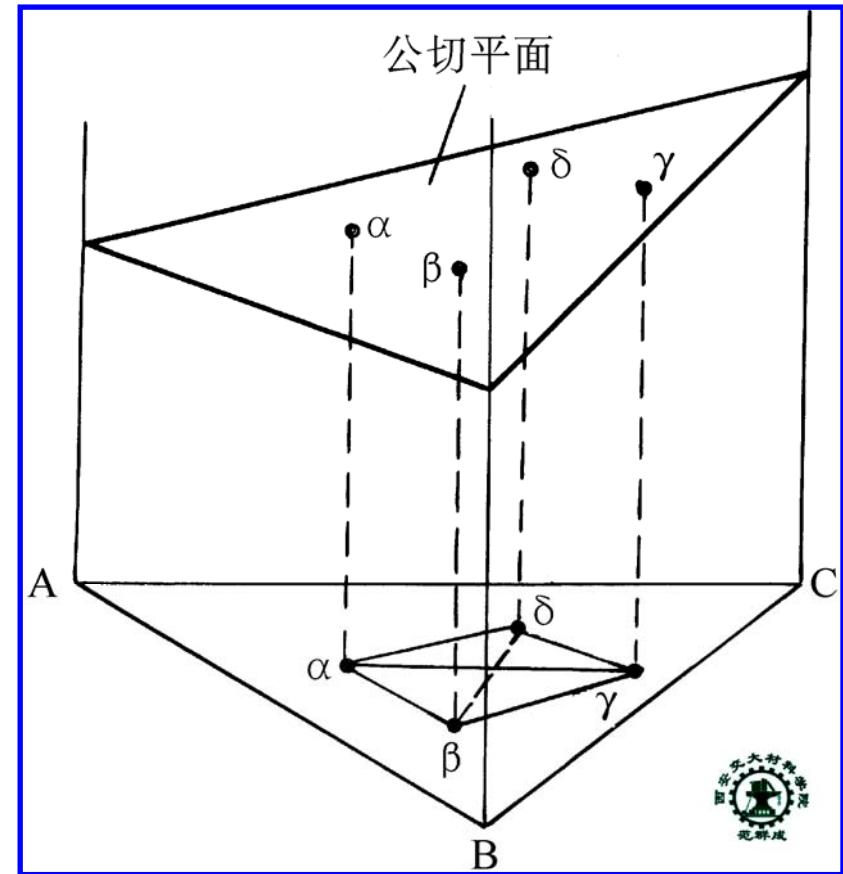
$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma = \mu_A^\delta$$

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma = \mu_B^\delta$$

$$\mu_C^\alpha = \mu_C^\beta = \mu_C^\gamma = \mu_C^\delta$$

在某一特定温度下，四个相的 G-x 曲面有一个公切面，四个切点分别是这四个平衡相的成分点。

这四点可连成一个直边三角形（另一个点在三角形内）或直边四边形，称为四相平衡平面



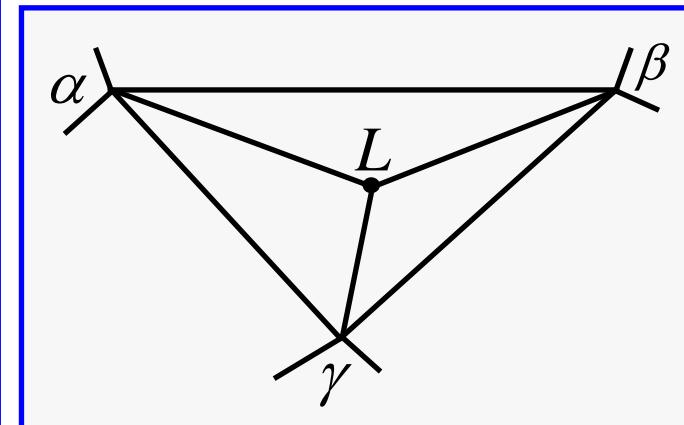
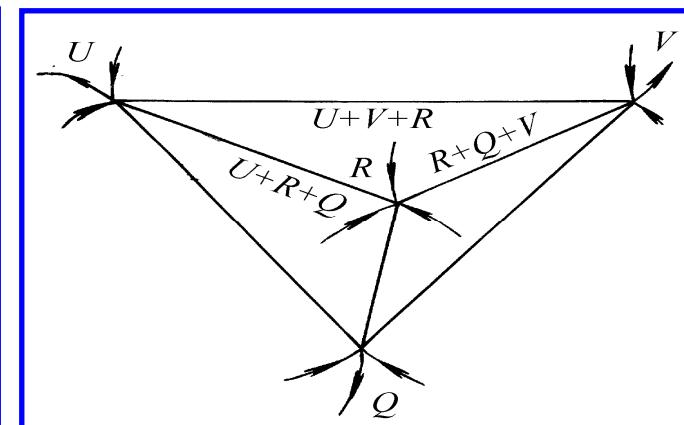
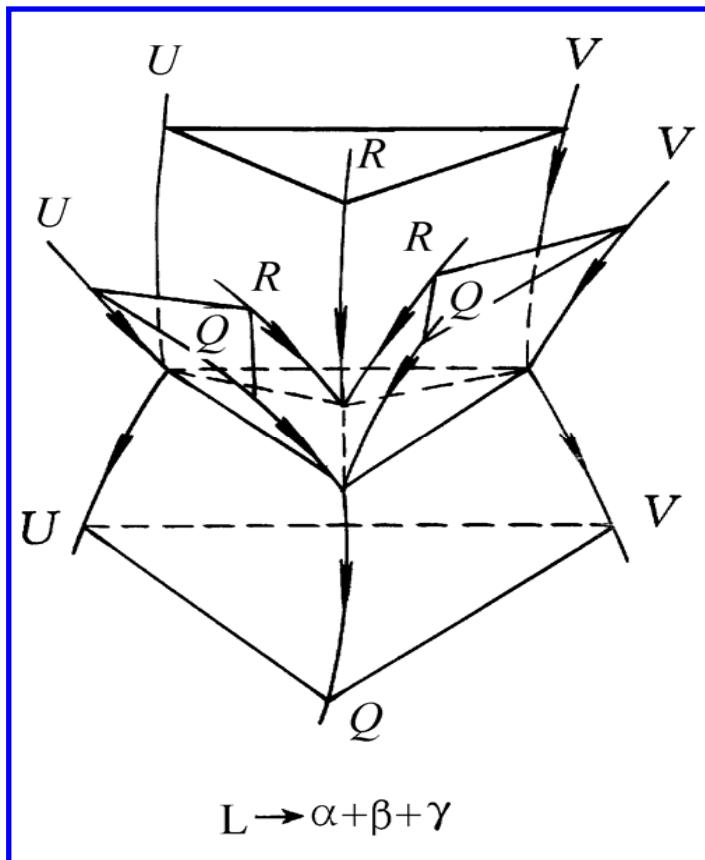
1) 四相区的形状及反应类型

(1) 四相共晶型反应

四相共晶反应



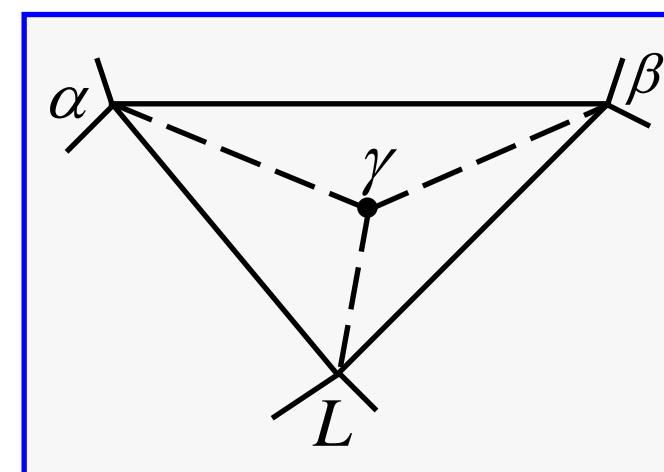
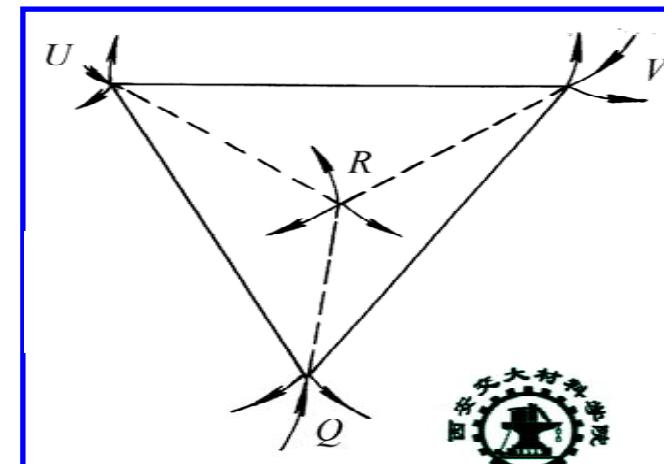
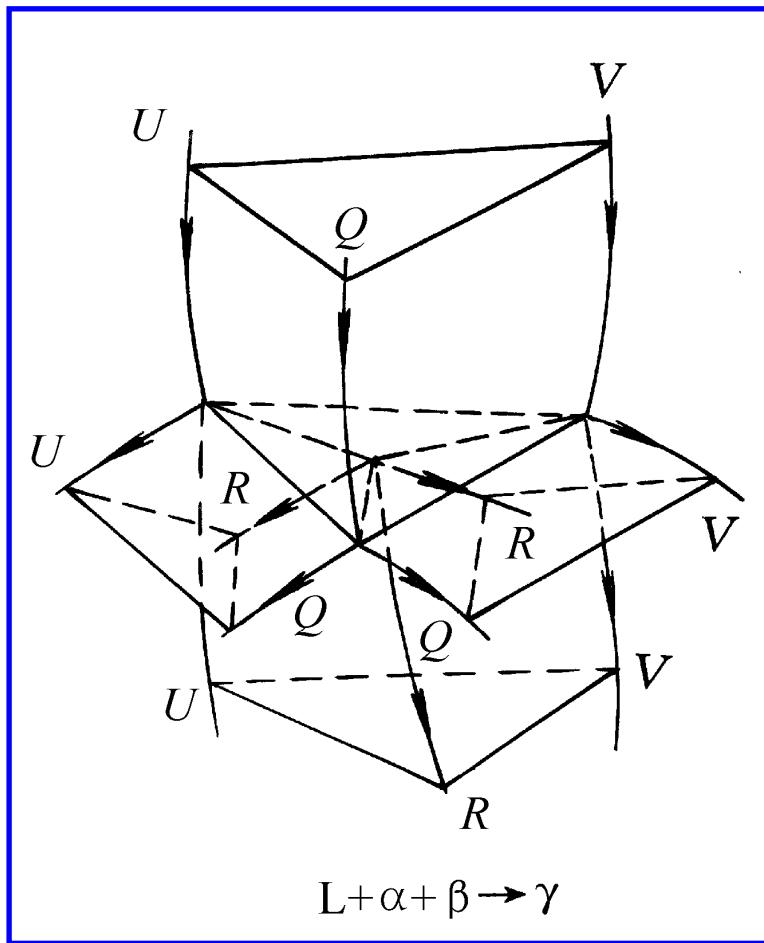
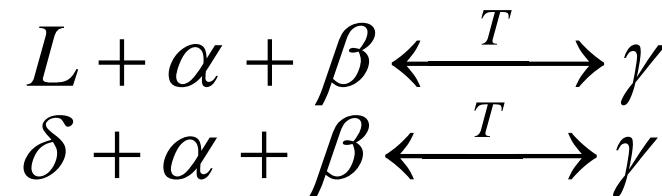
四相共析反应



(2) 四相包晶型反应

四相包晶反应

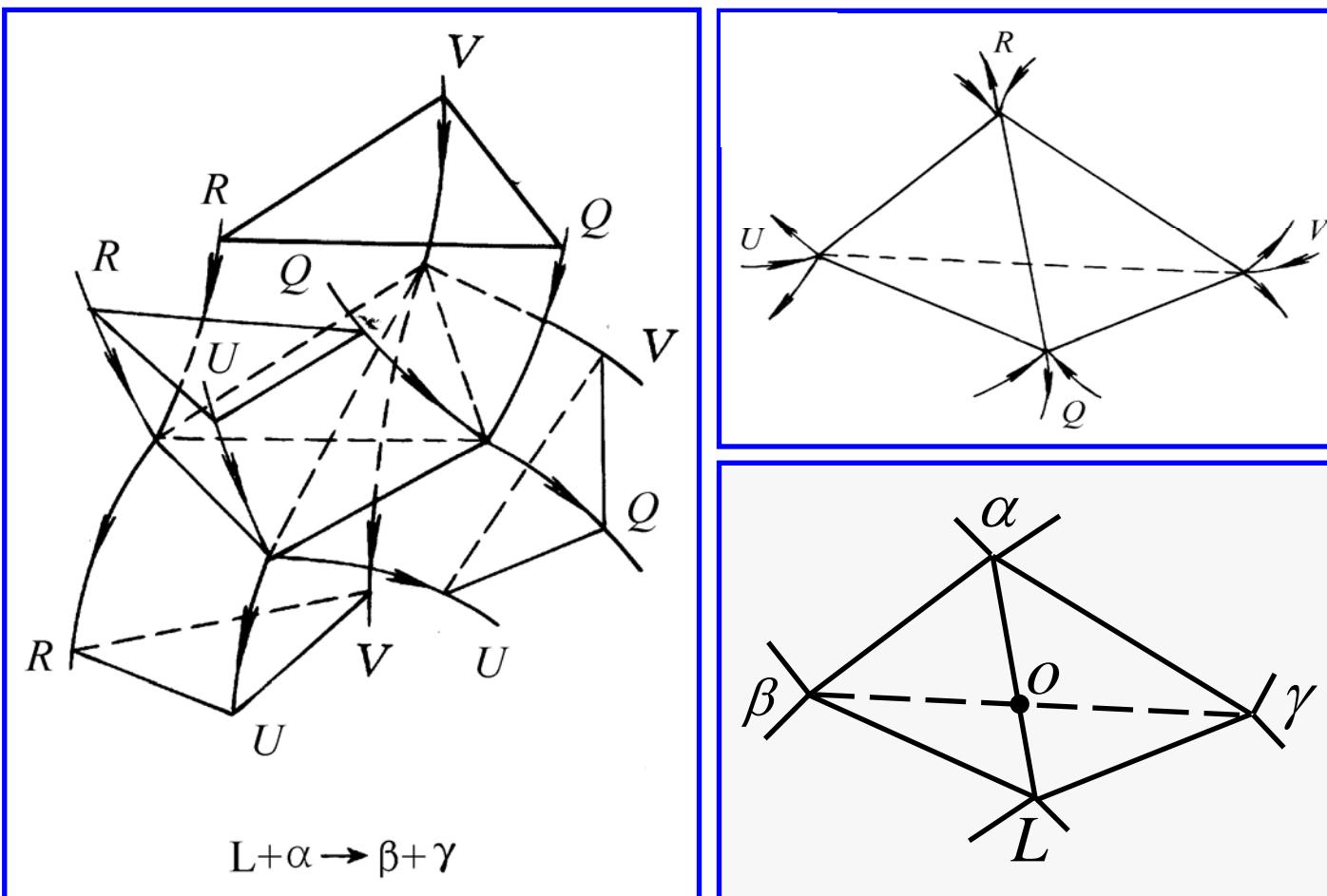
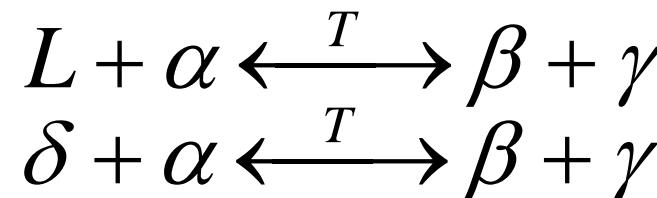
四相包析反应



(3) 包共晶型反应

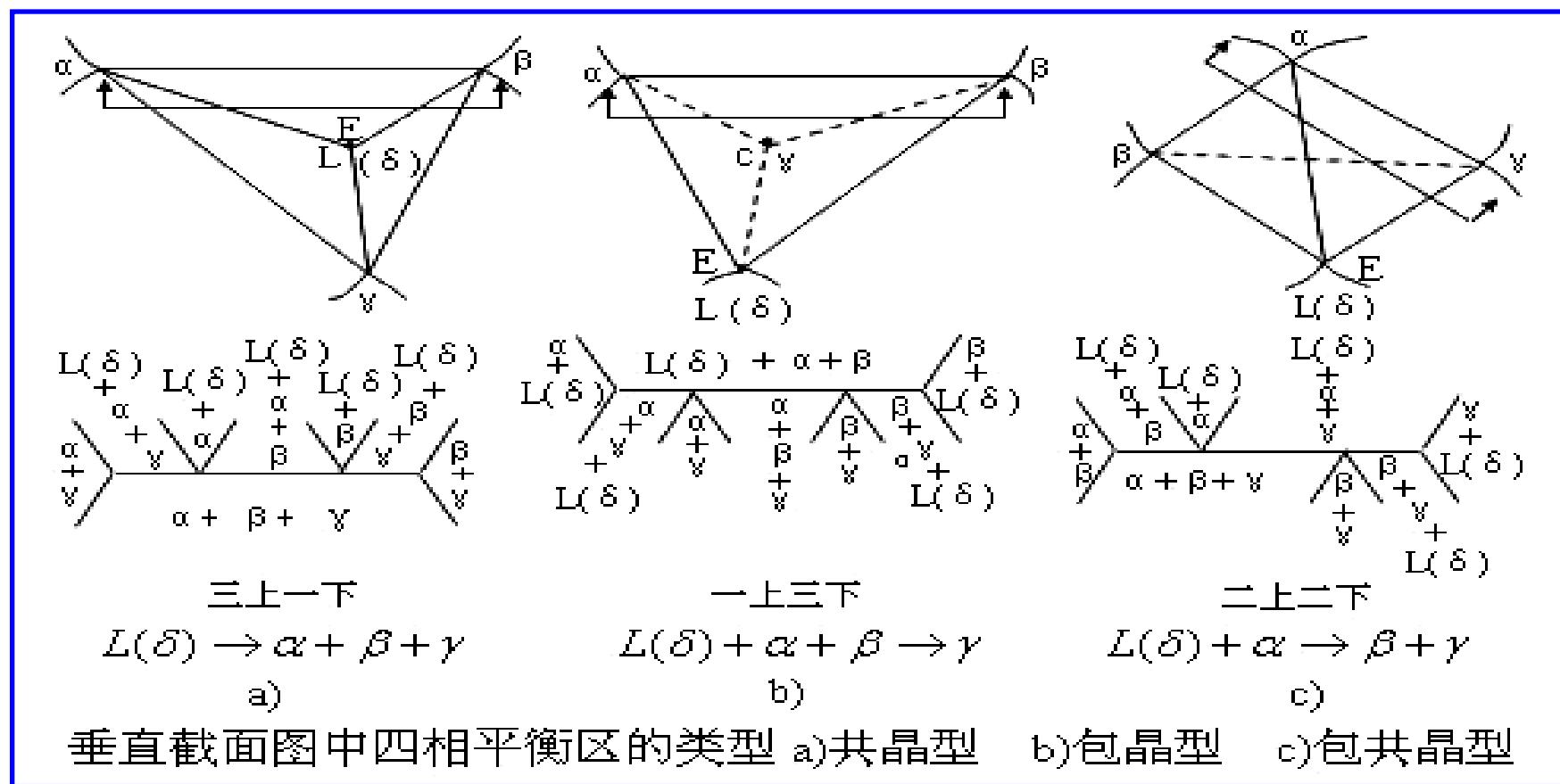
包共晶反应

包共析反应



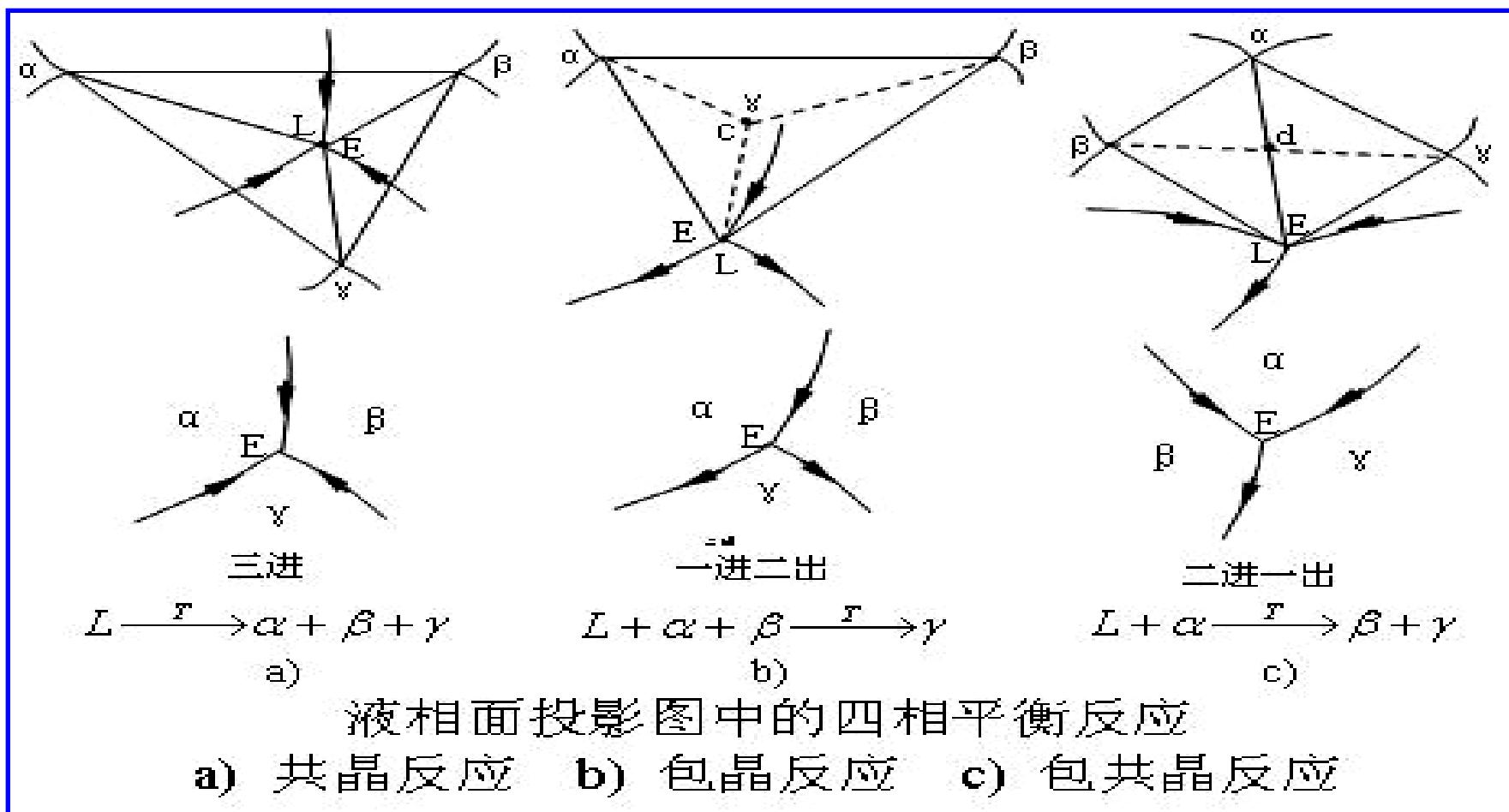
2) 垂直截面中的四相区

与四相平衡平面的上、下方相接的三相平衡棱柱共有四个，位置恰当的垂直截面可以将四相平面及四个三相平衡棱柱同时截到。



3) 液相面投影图中的四相反应

有液相参与的四相平衡反应可以反映在液相面投影图中



5. 三元系中的相区接触

$$n = C - \Delta P$$

式中， n — 相邻相区接触的维数

n=0 点接触, n=1 线接触, n=2 面接触

C — 组元数

ΔP —相邻相区相数差值

相邻相区	ΔP	n	立体图中 接触方式	水平截面图 中接触方式
单相 / 二相	1	2	曲面	曲线
单相 / 三相	2	1	曲线	点
单相 / 四相	3	0	点	/
二相 / 三相	1	2	曲面	直线
二相 / 四相	2	1	直线	/
三相 / 四相	1	2	平面	/

四、具有四相共晶反应的三元系相图

1. 相图分析

单相区: L, α , β , γ

二相区: L+ α L+ β

L+ γ α + β

α + γ β + γ

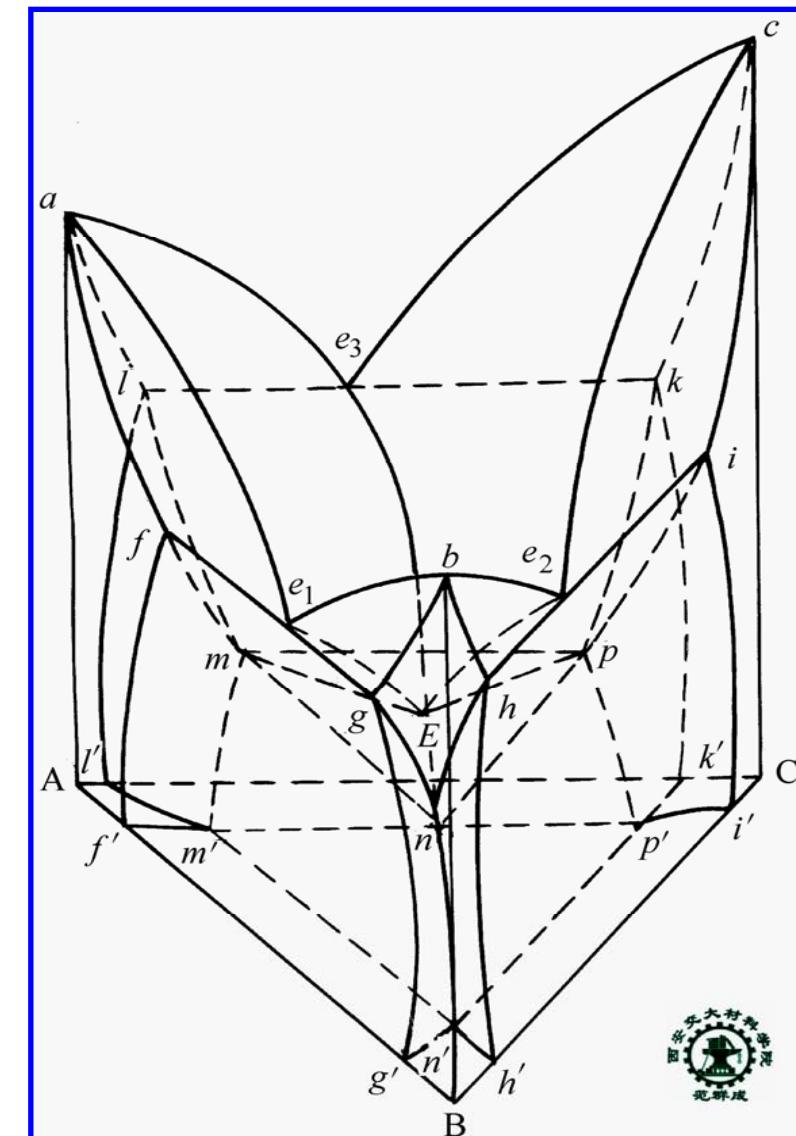
三相区: L+ α + β

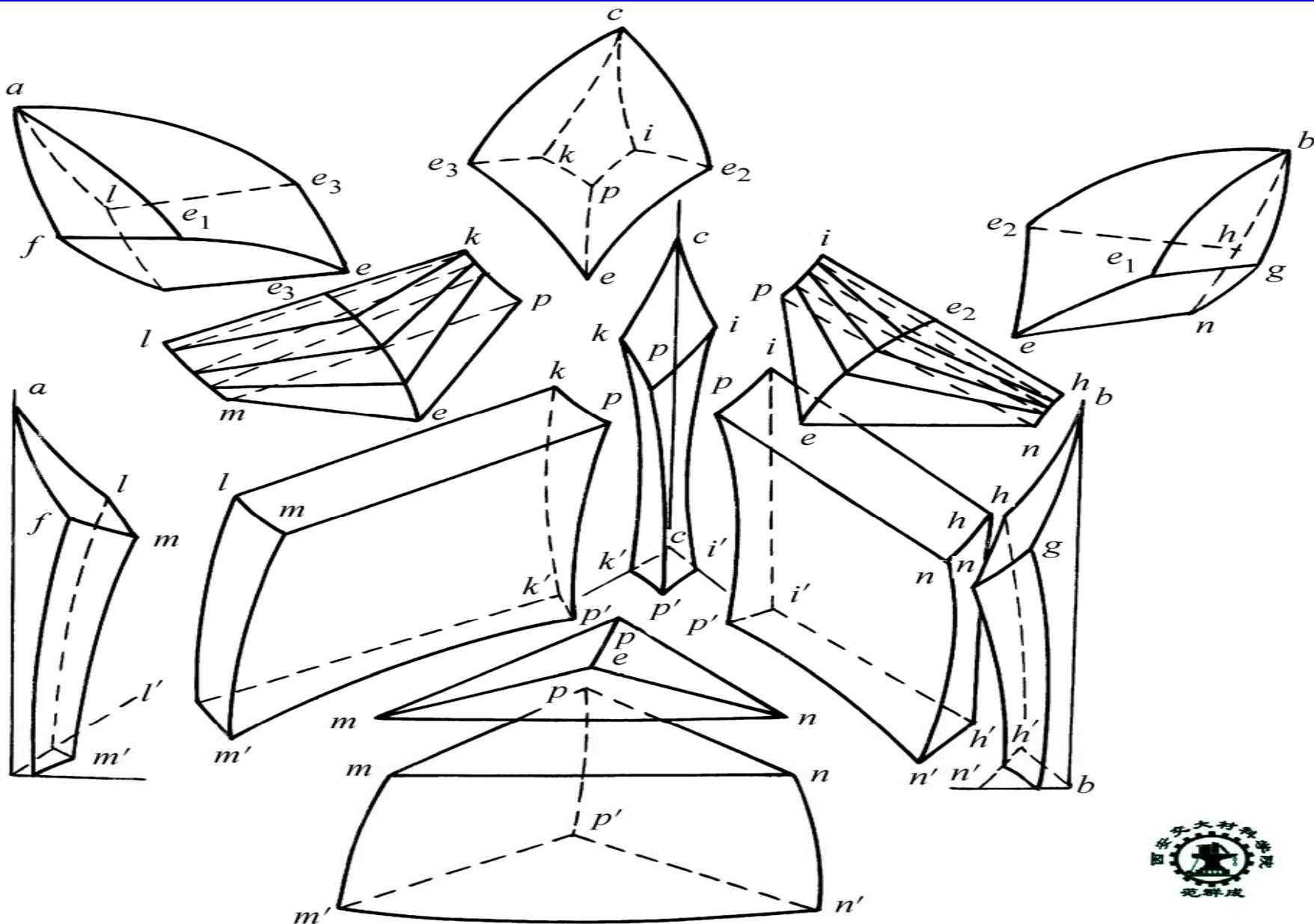
L+ α + γ

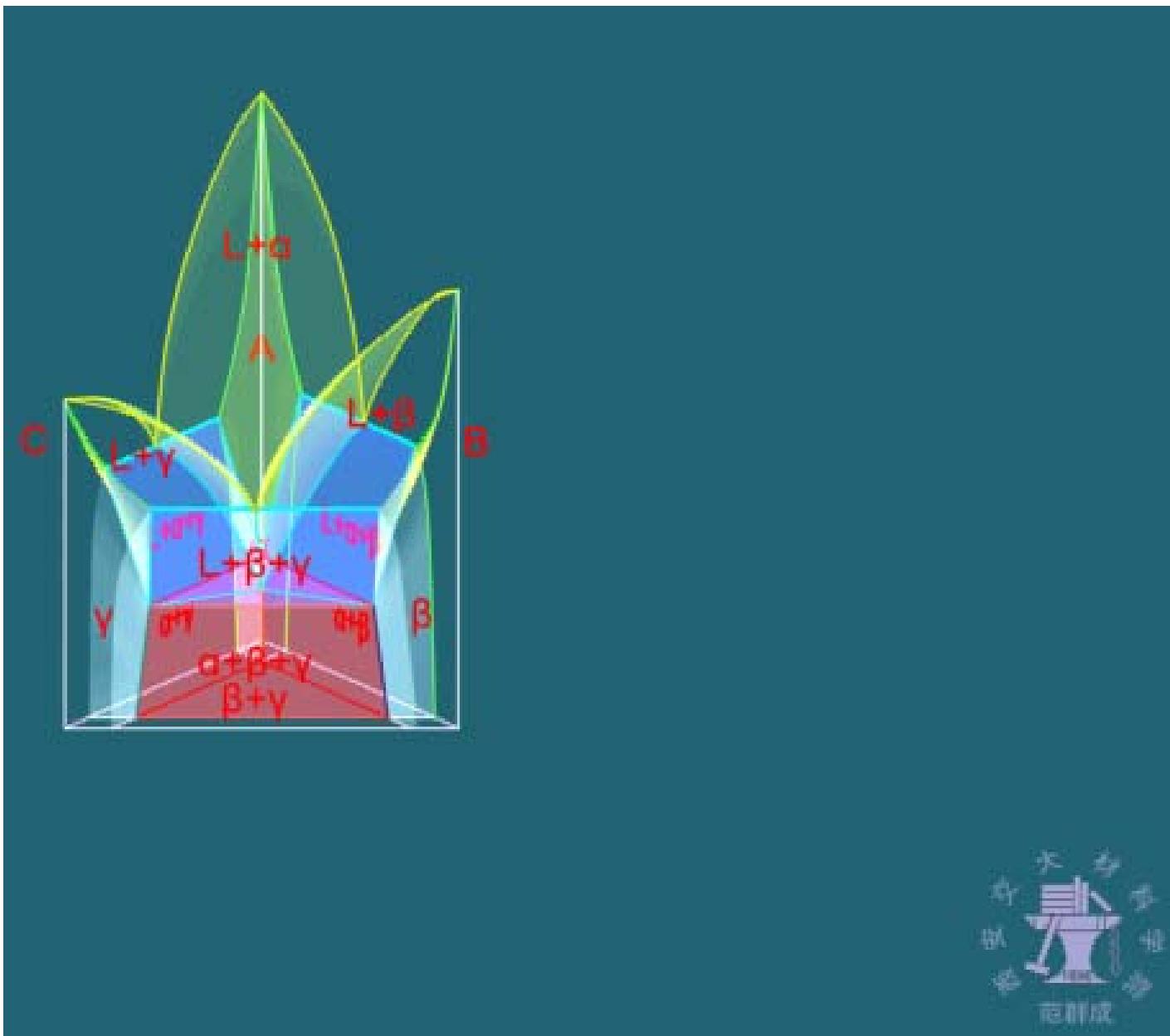
L+ β + γ

α + β + γ

四相区: L+ α + β + γ







2. 投影图

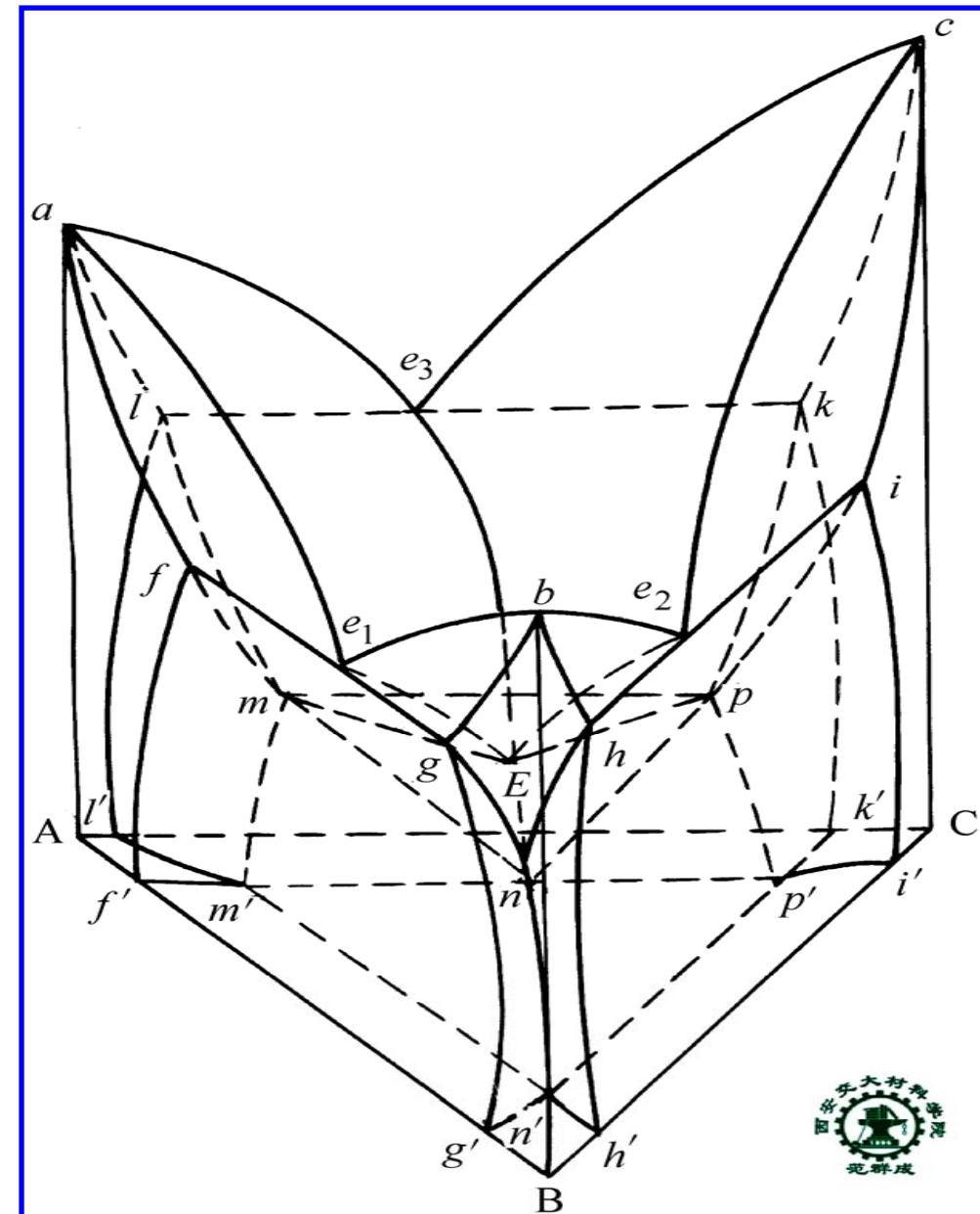
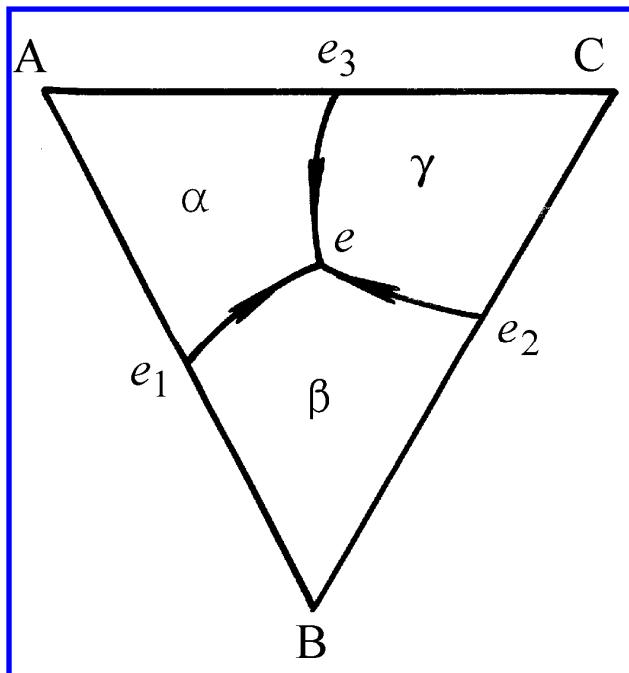
1) 液相面投影

$L \rightarrow \alpha_{\text{初}}$

$L \rightarrow \beta_{\text{初}}$

$L \rightarrow \gamma_{\text{初}}$

$L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$

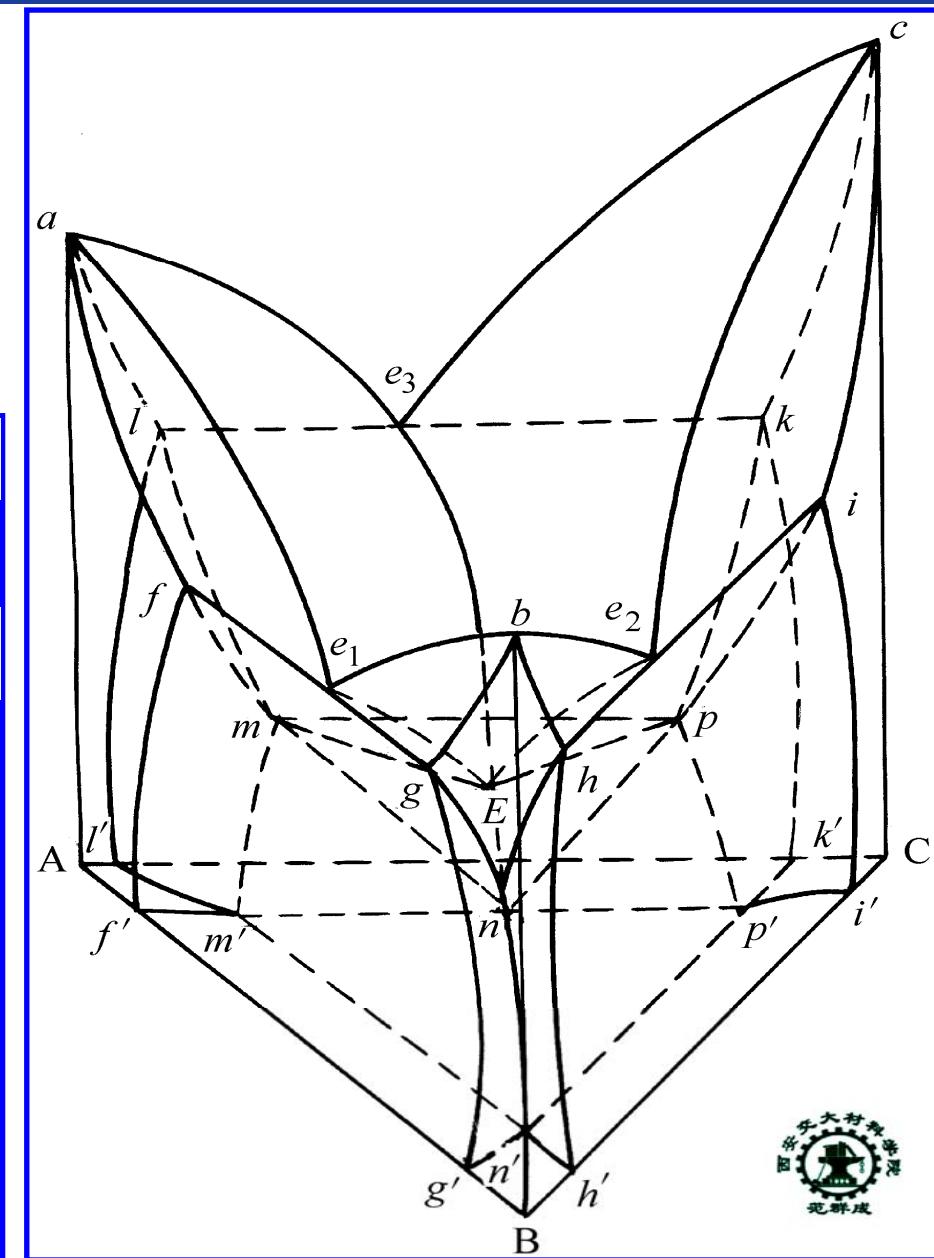
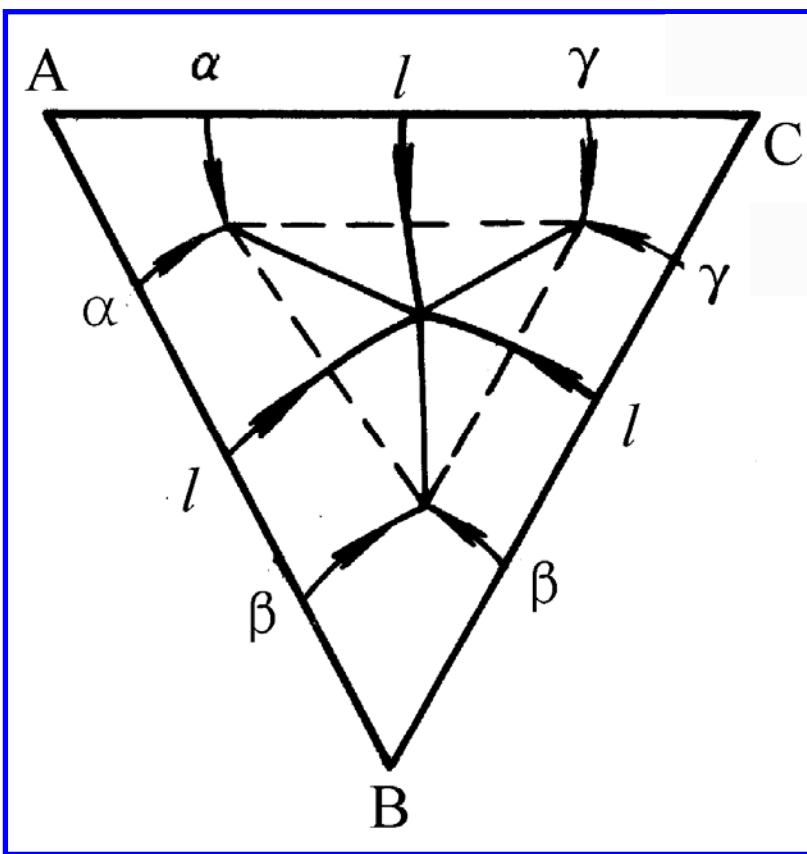


2) 三相区投影

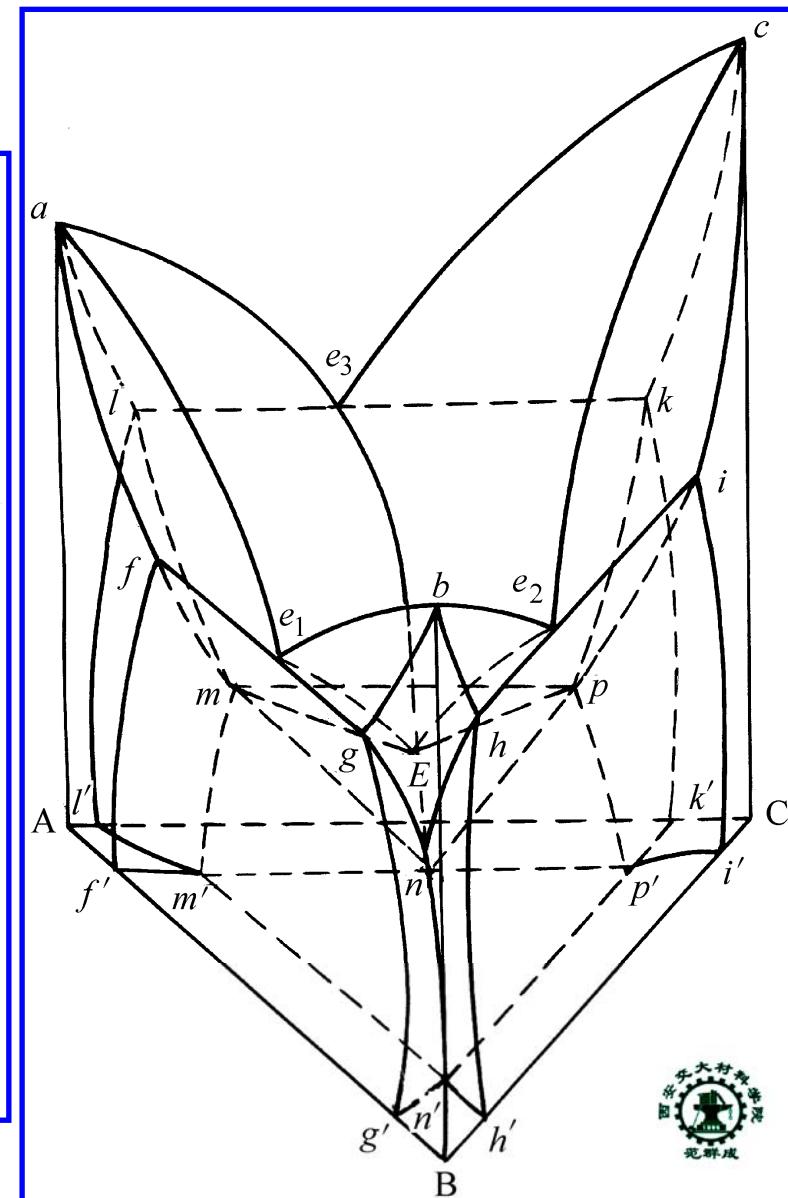
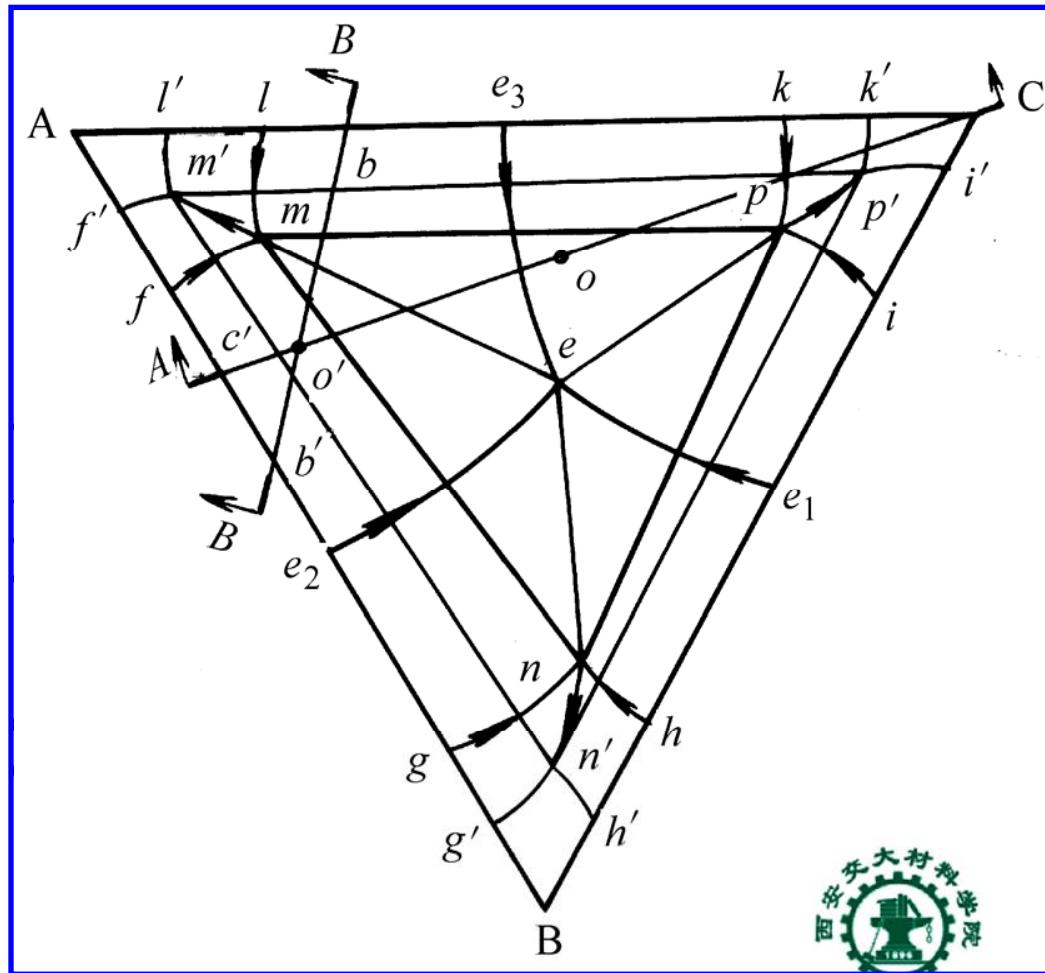
$L \rightarrow \alpha + \beta$

$L \rightarrow \beta + \gamma$

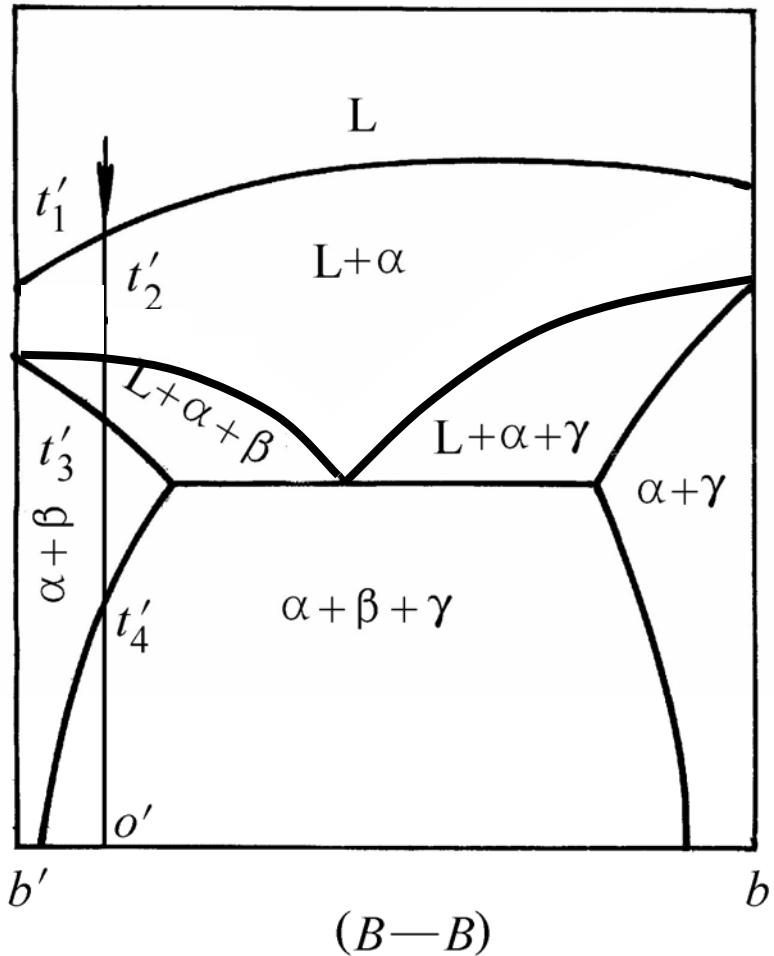
$L \rightarrow \alpha + \gamma$



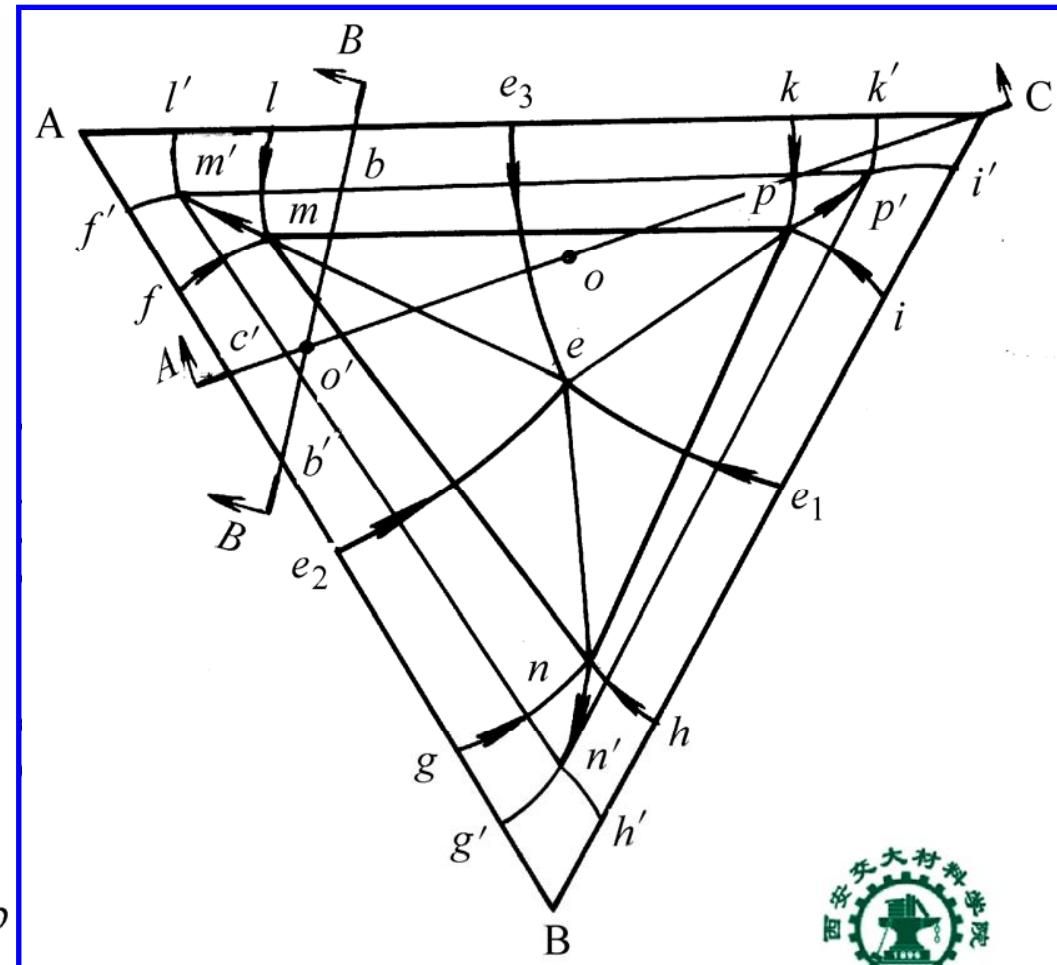
3) 全投影图

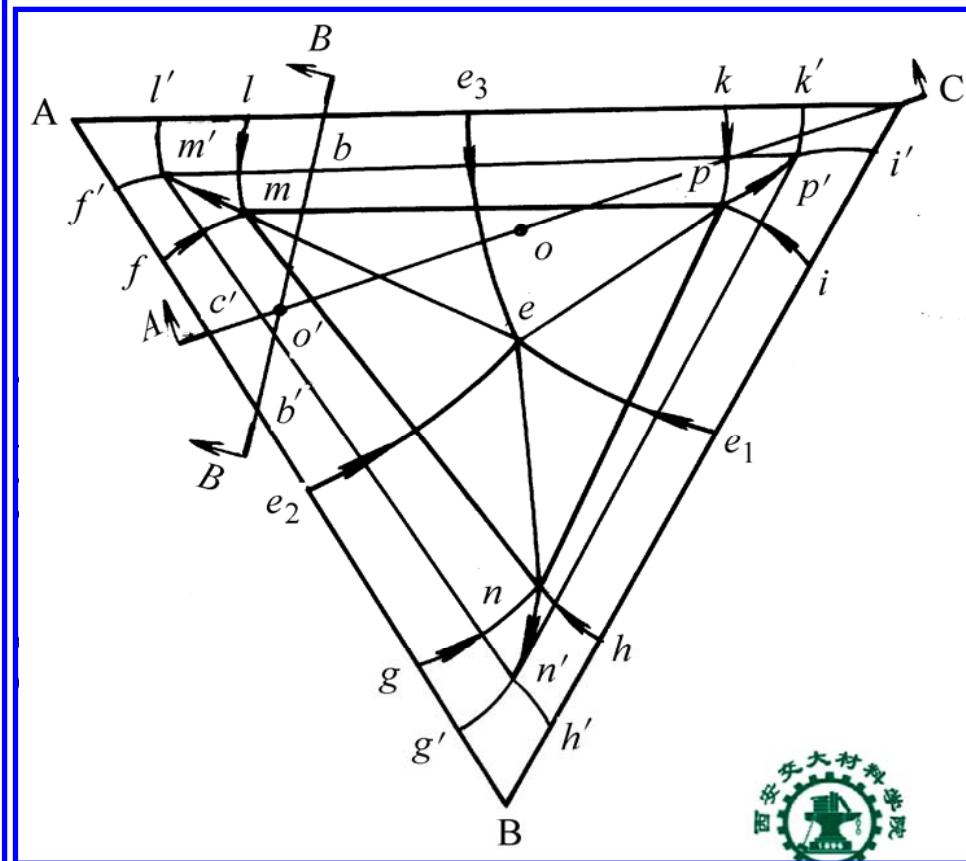
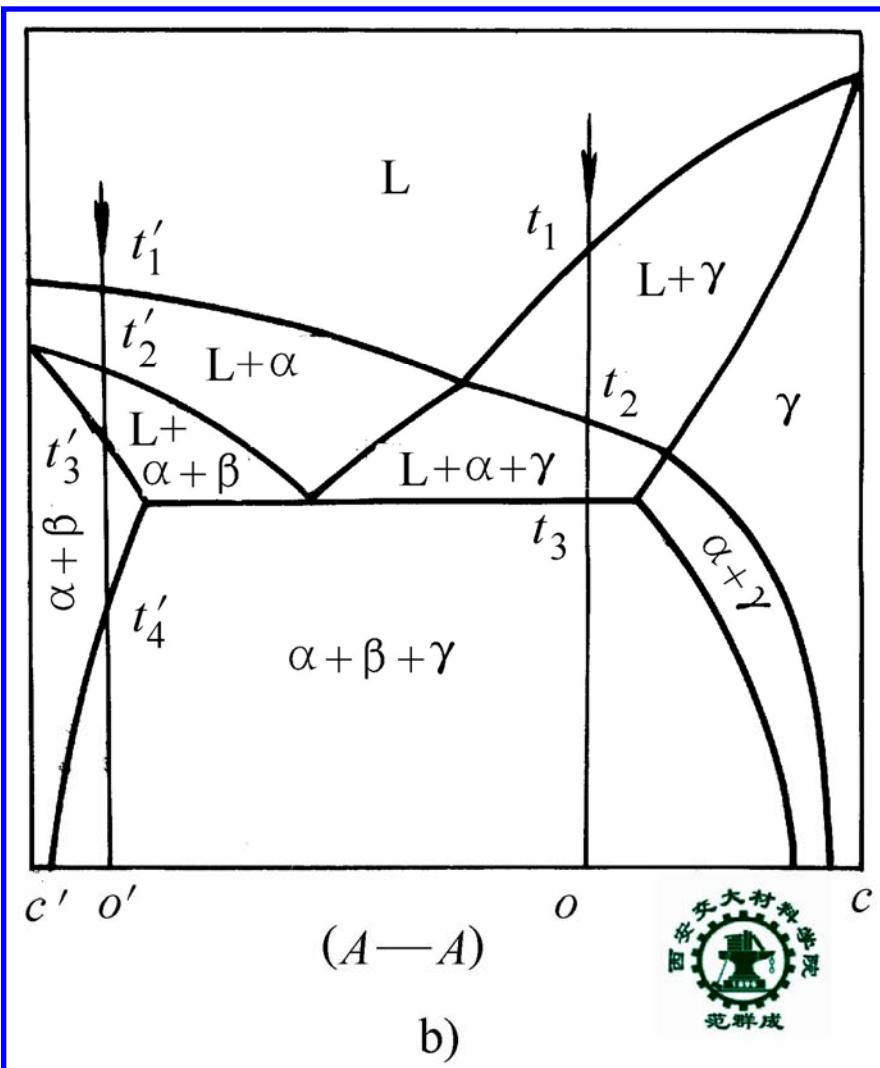


3. 垂直截面



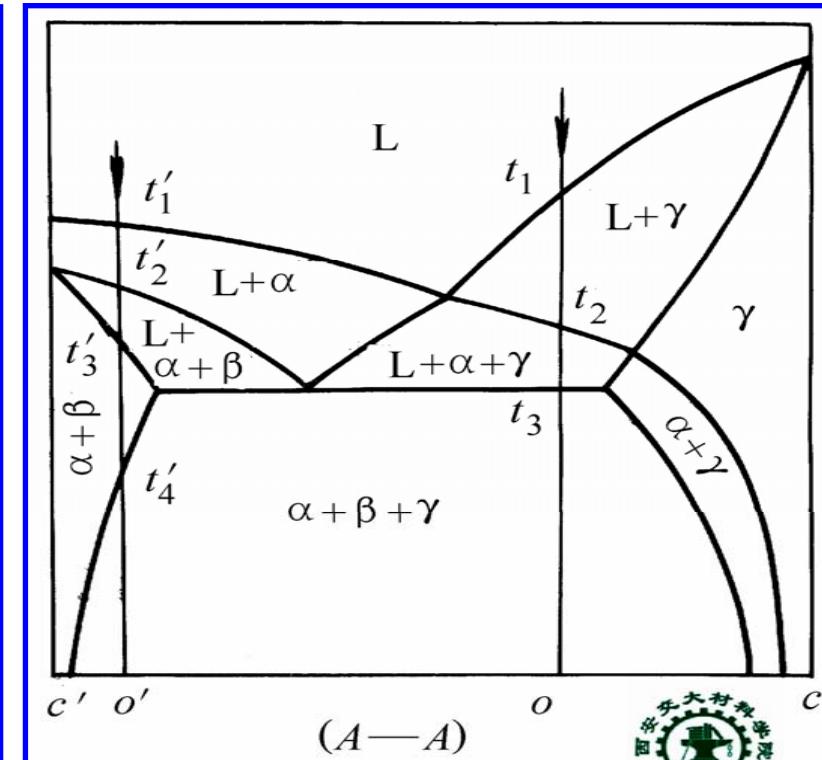
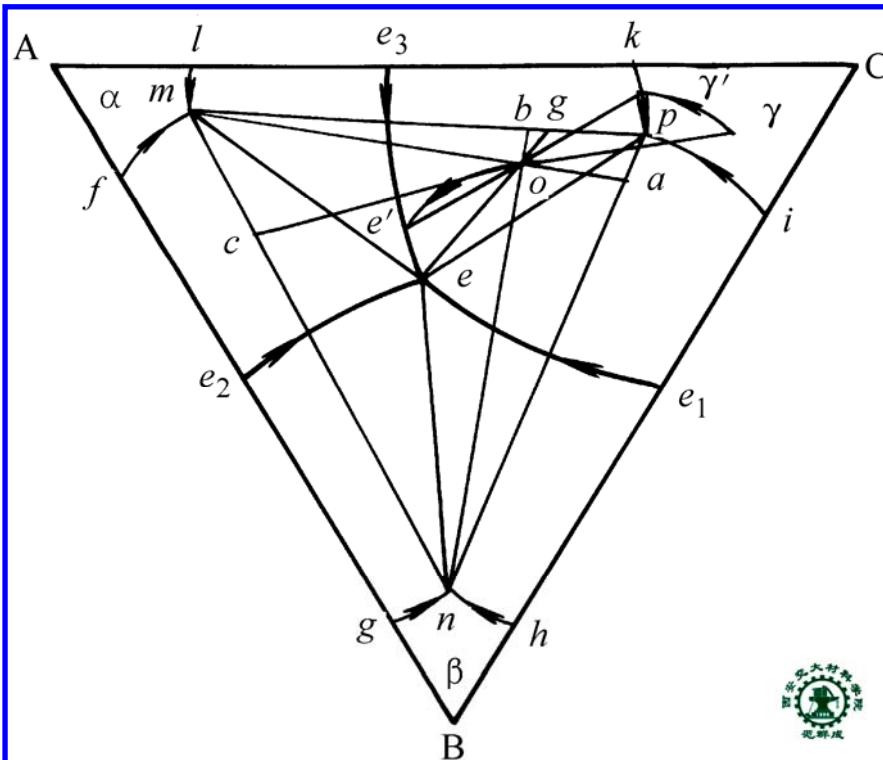
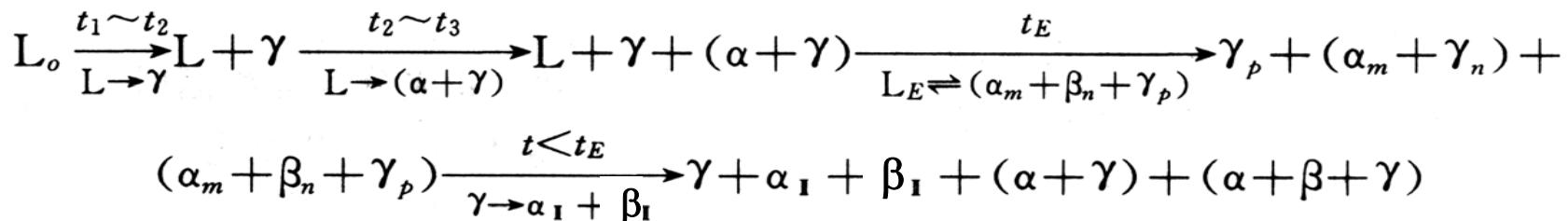
a)





4. 平衡结晶过程分析

1) O 合金平衡结晶过程分析



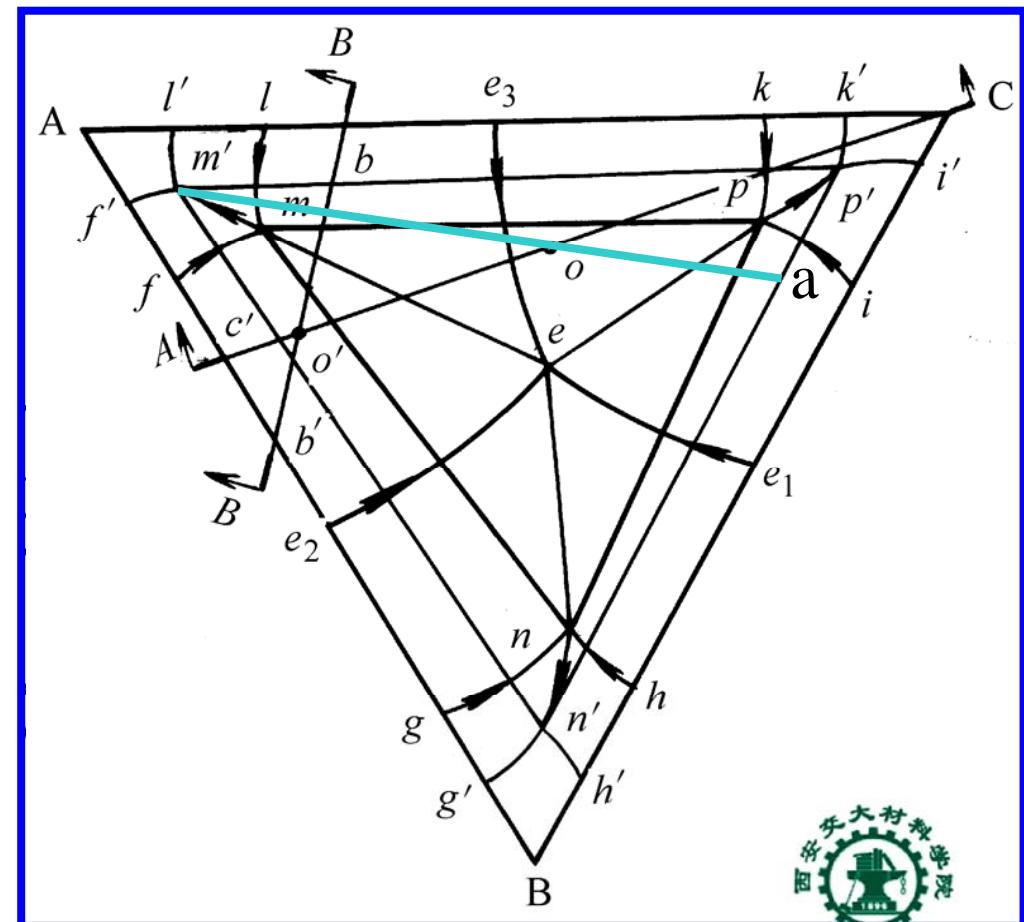
室温下, 相:

$$\alpha_{m'} + \beta_{n'} + \gamma_{p'}$$

$$w_\alpha = \frac{oa}{m'a} \times 100\%$$

$$w_\beta = \frac{om'}{m'a} \times \frac{ap'}{n'p'} \times 100\%$$

$$w_\gamma = \frac{om'}{m'a} \times \frac{an'}{n'p'} \times 100\%$$

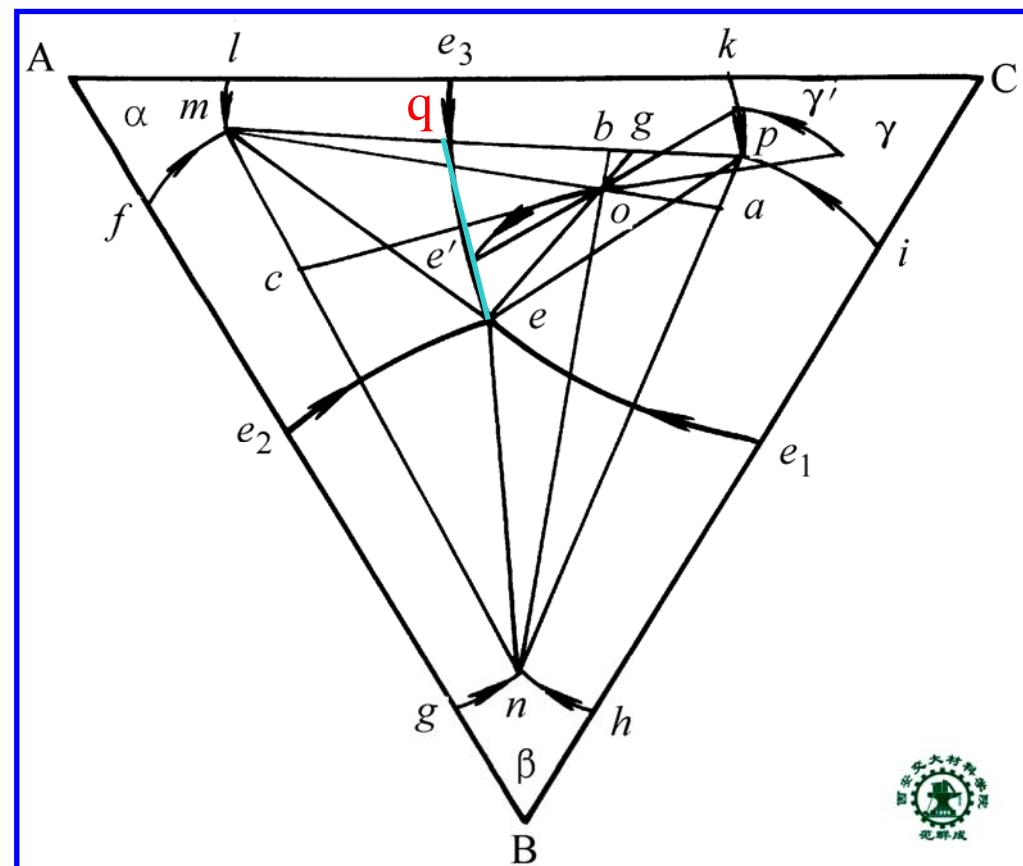


组织: $\gamma_{\text{初}} + \alpha_{\text{II}} + \beta_{\text{II}} + (\alpha + \gamma) + (\alpha + \beta + \gamma)$

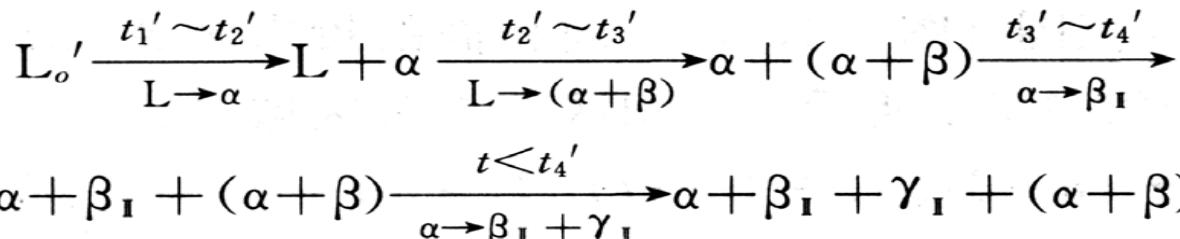
$$w_{(\alpha+\beta+\gamma)} = \frac{og}{eg} \times 100\%$$

$$w_{(\alpha+\beta)} = \frac{oe}{eg} \times \frac{gp}{pq} \times 100\%$$

$$w_{(\gamma_{\text{初}} + \alpha_{\text{II}} + \beta_{\text{II}})} = \frac{oe}{eg} \times \frac{gq}{pq} \times 100\%$$



2) O'合金平衡结晶过程分析



室温下相组成物：

$$\alpha_{m'} + \beta_{n'} + \gamma_{p'}$$

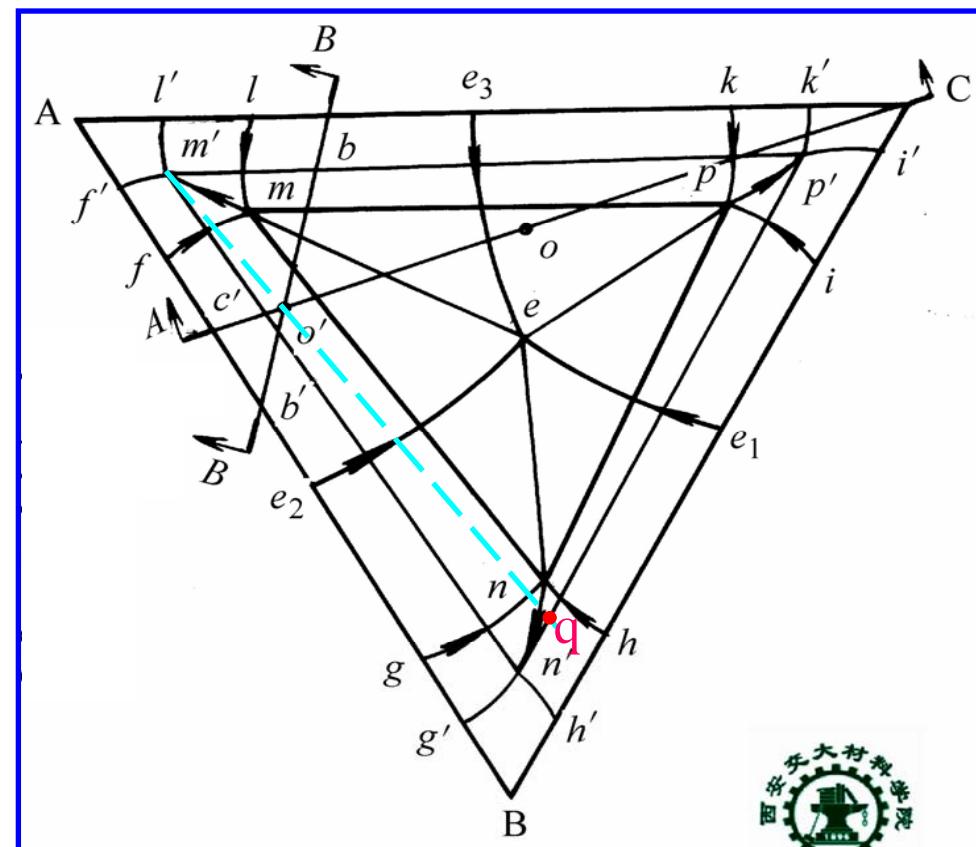
$$w_\alpha = \frac{q o'}{q m'} \times 100\%$$

$$w_\beta = \frac{m' o'}{q m'} \frac{q p'}{m' n'} \times 100\%$$

$$w_\gamma = \frac{m' o'}{q m'} \frac{q n'}{m' n'} \times 100\%$$

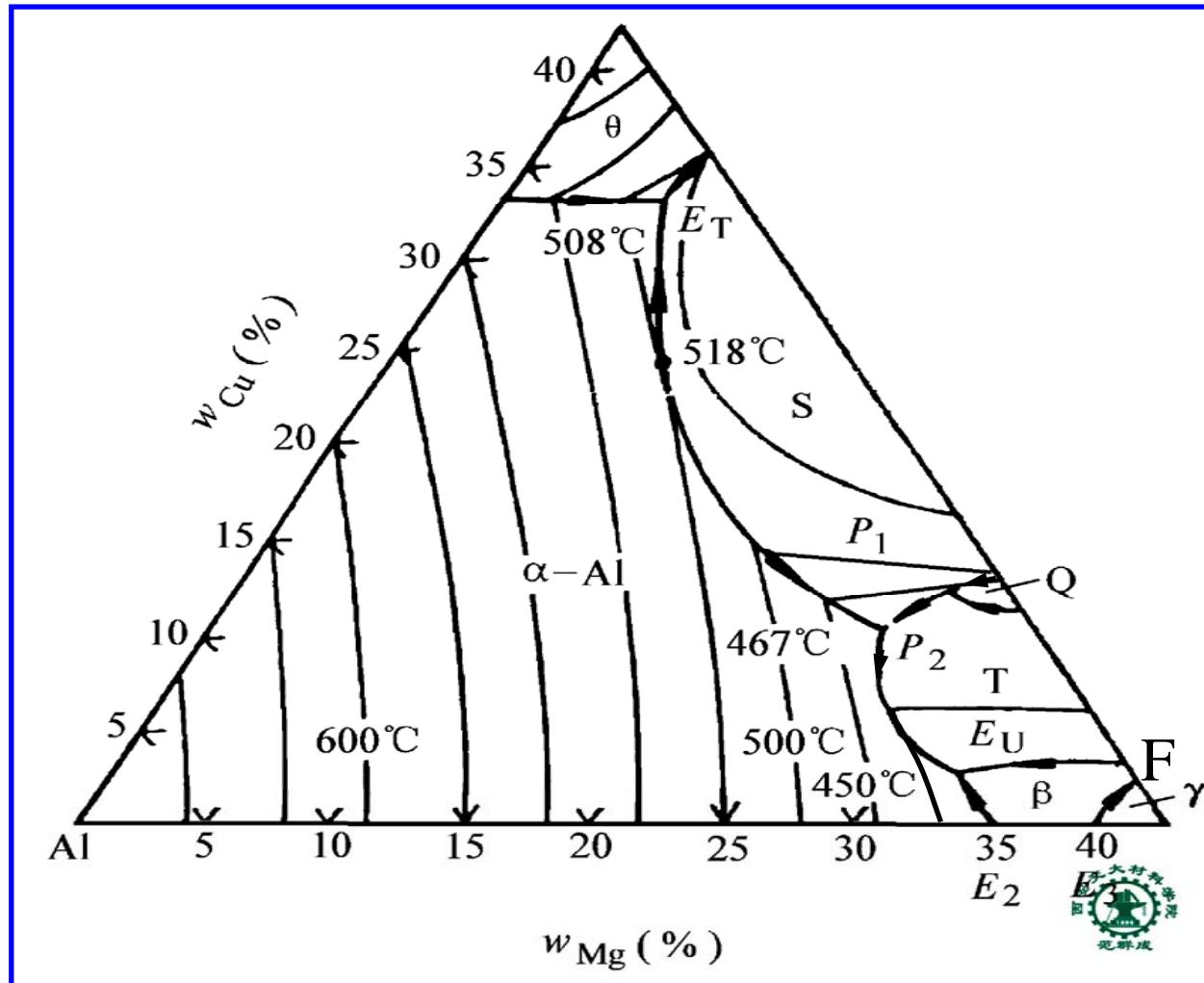
组织组成物：

$$\alpha_{\text{初}} + \beta_{II} + \gamma_{II} + (\alpha + \beta)$$

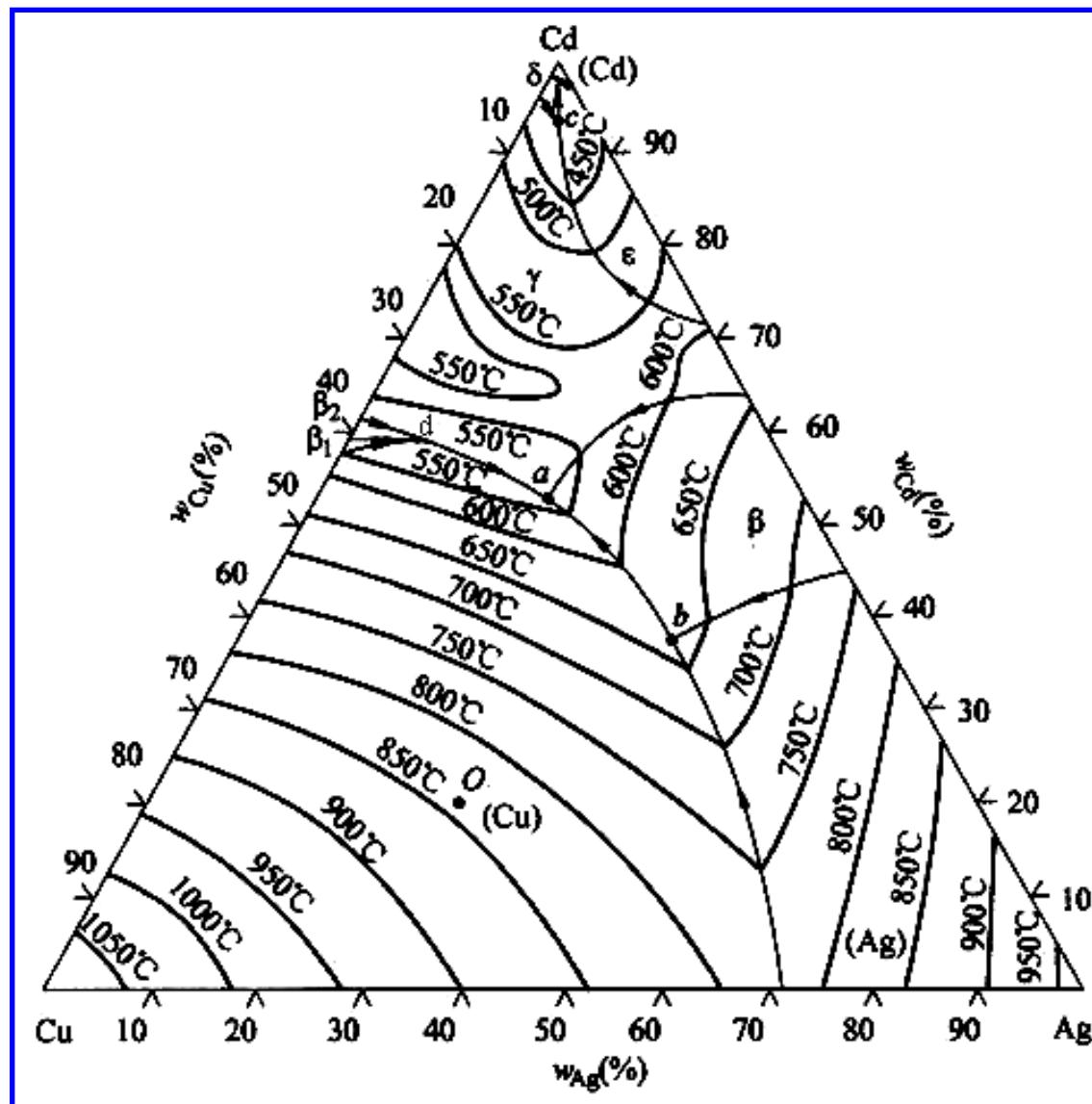


五、三元系相图实例分析

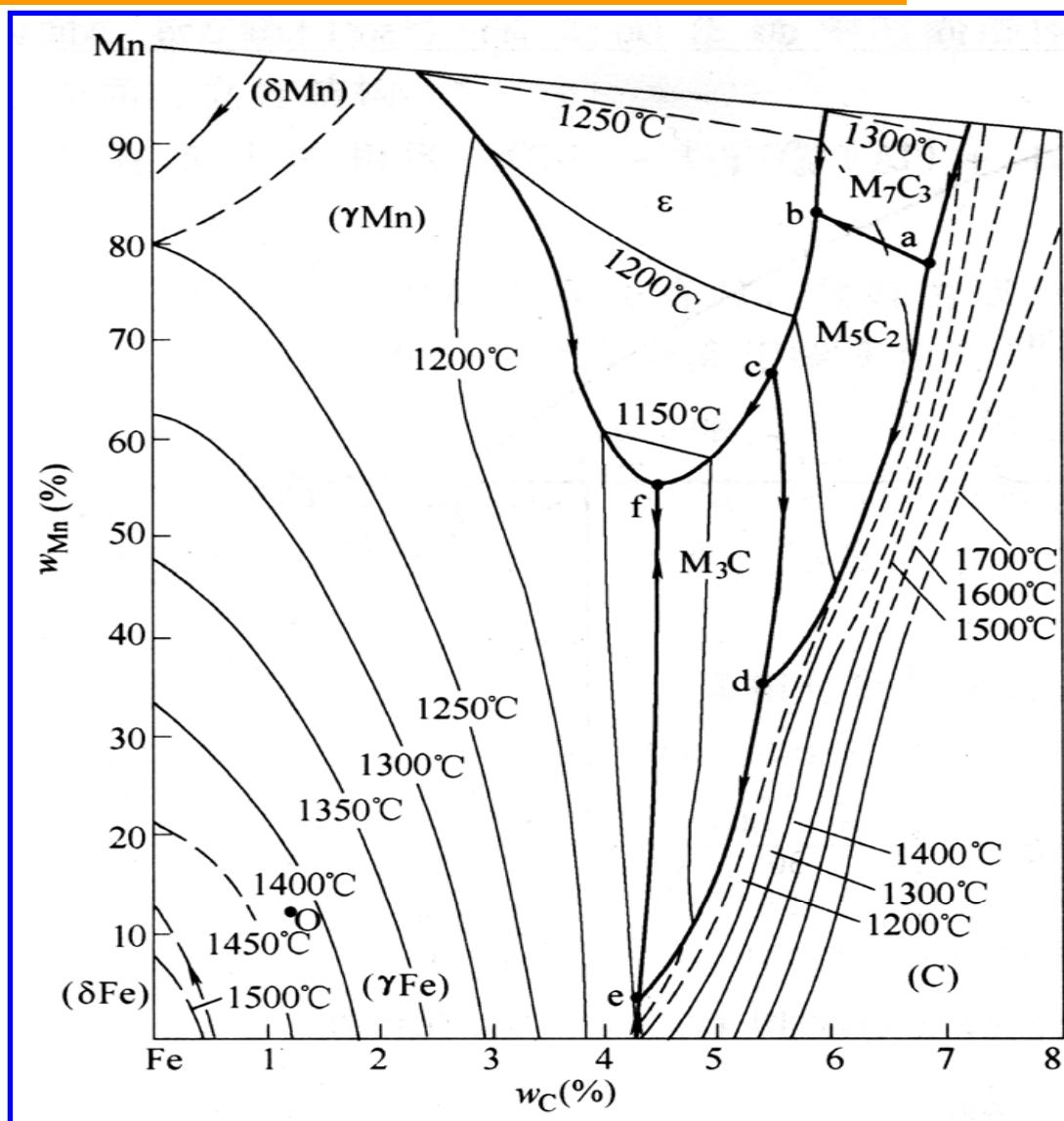
1. Al-Mg-Cu三元系液相面投影图



2. Cd-Cu-Ag三元系液相面投影图

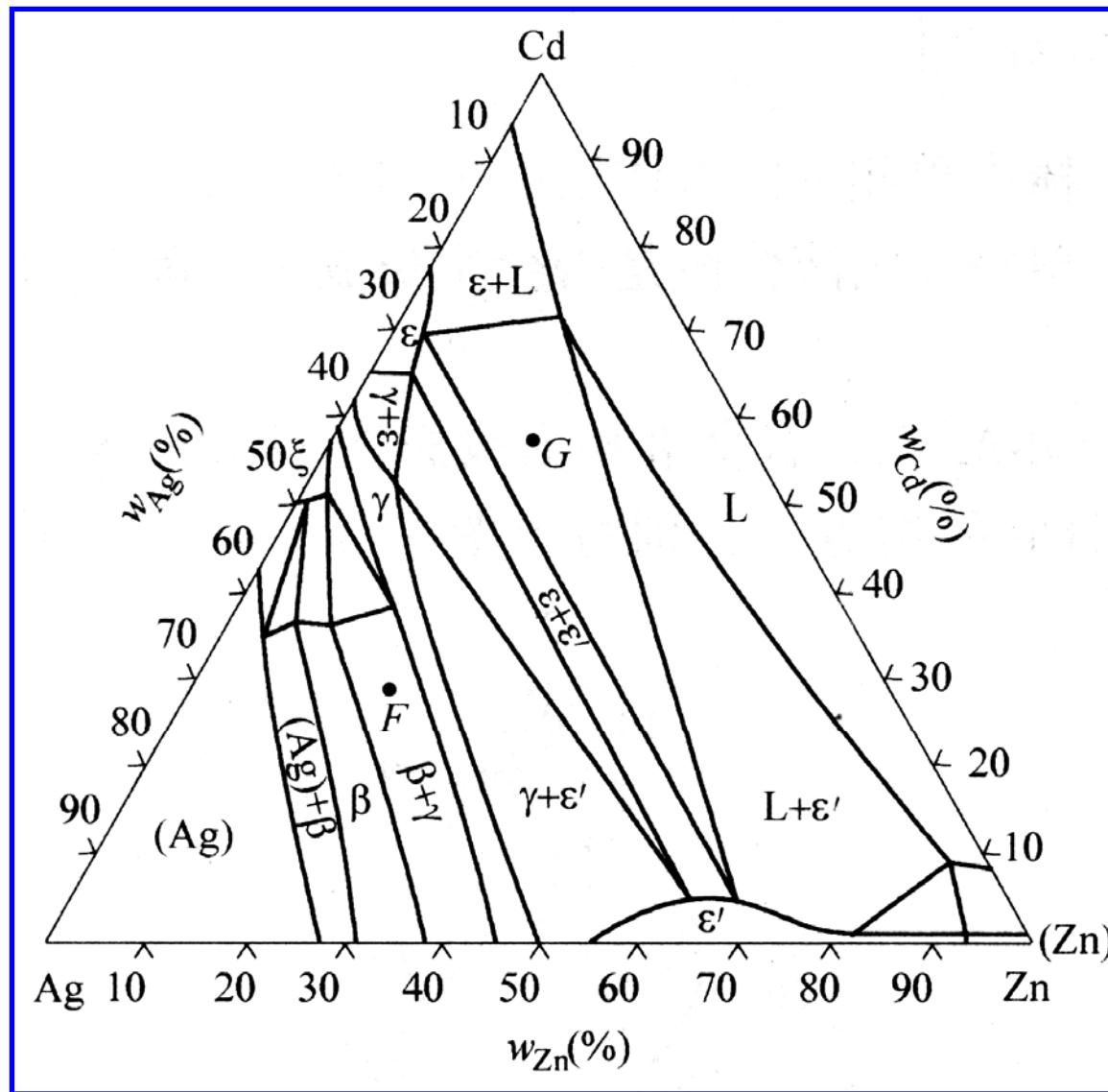


3. Fe-C-Mn三元系液相面投影图



4.

4. Cd-Ag-Zn三元系400℃等温截面



该温度下G、F合金的平衡相及其质量分数

G合金: $L_c + \epsilon_e + \epsilon'_f$

$$w_L = \frac{Gd}{dc} \times 100\%$$

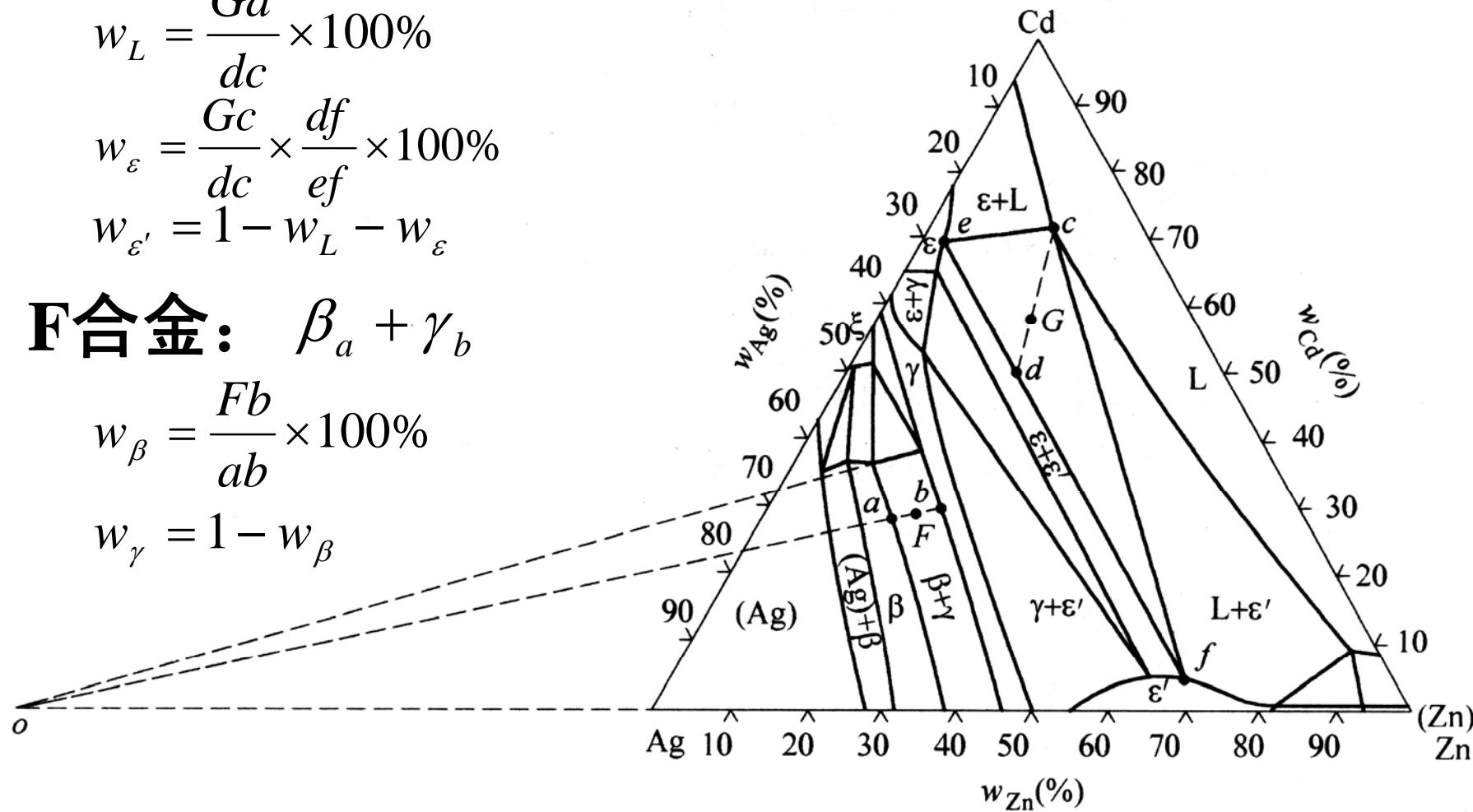
$$w_\epsilon = \frac{Gc}{dc} \times \frac{df}{ef} \times 100\%$$

$$w_{\epsilon'} = 1 - w_L - w_\epsilon$$

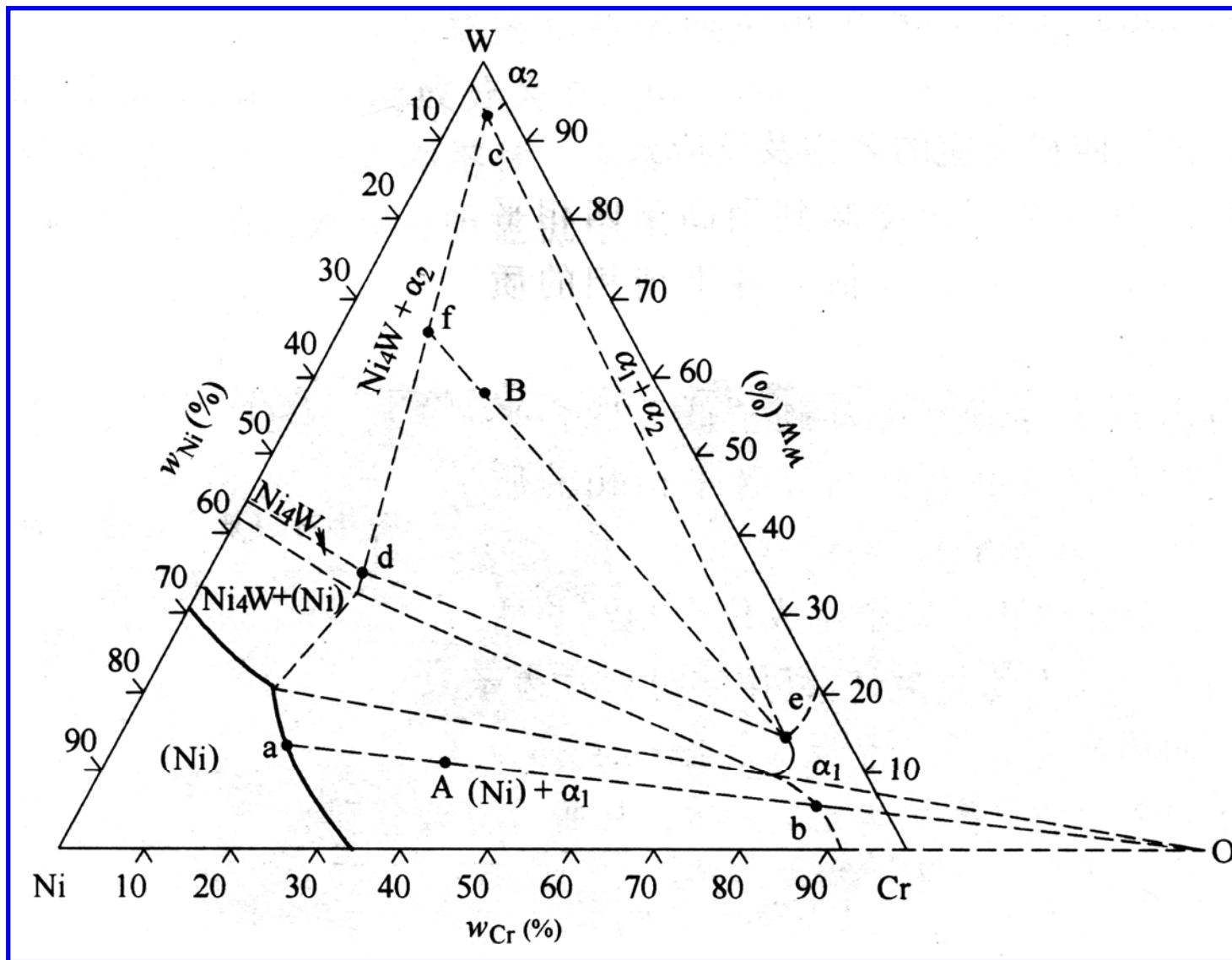
F合金: $\beta_a + \gamma_b$

$$w_\beta = \frac{Fb}{ab} \times 100\%$$

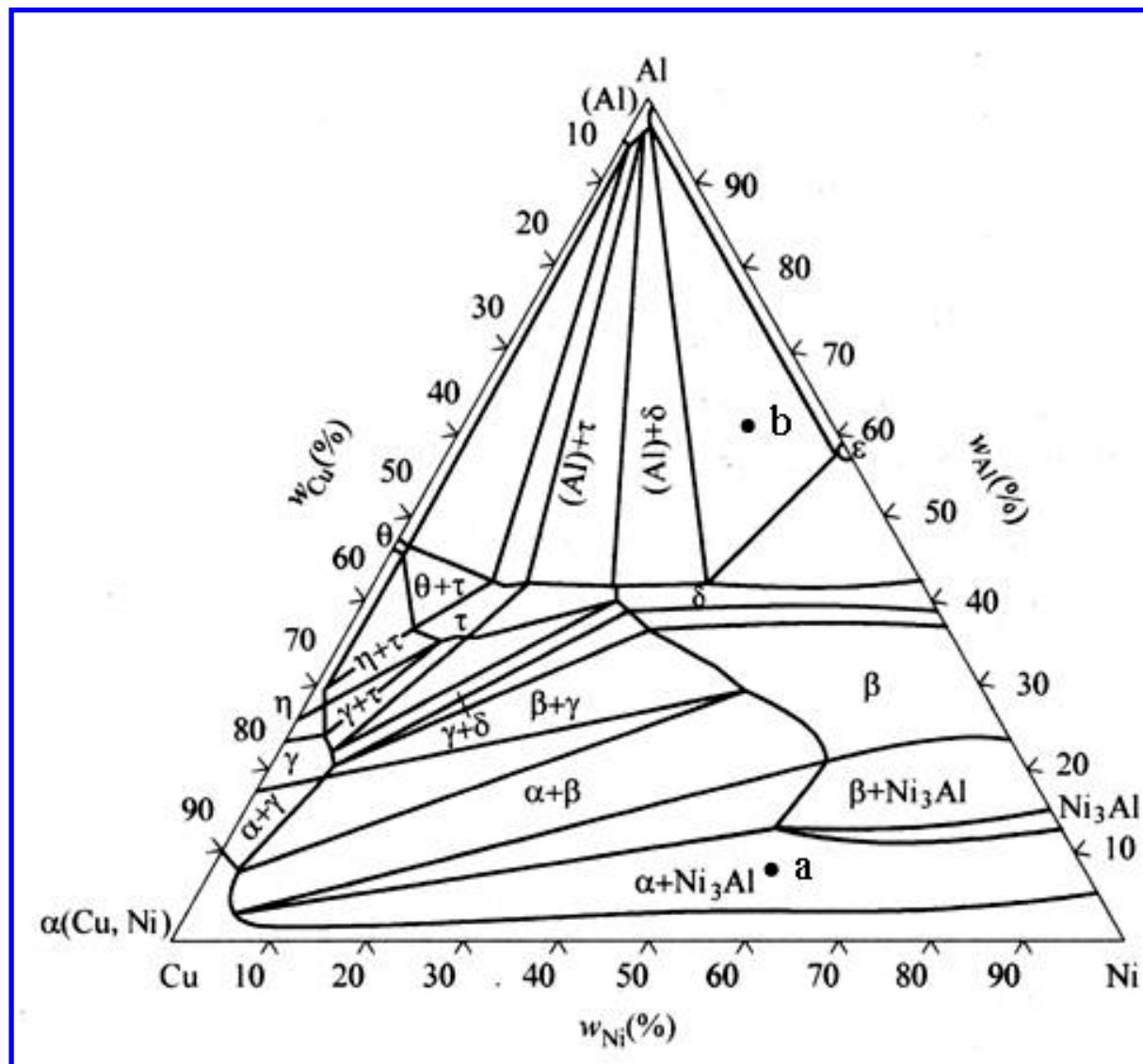
$$w_\gamma = 1 - w_\beta$$

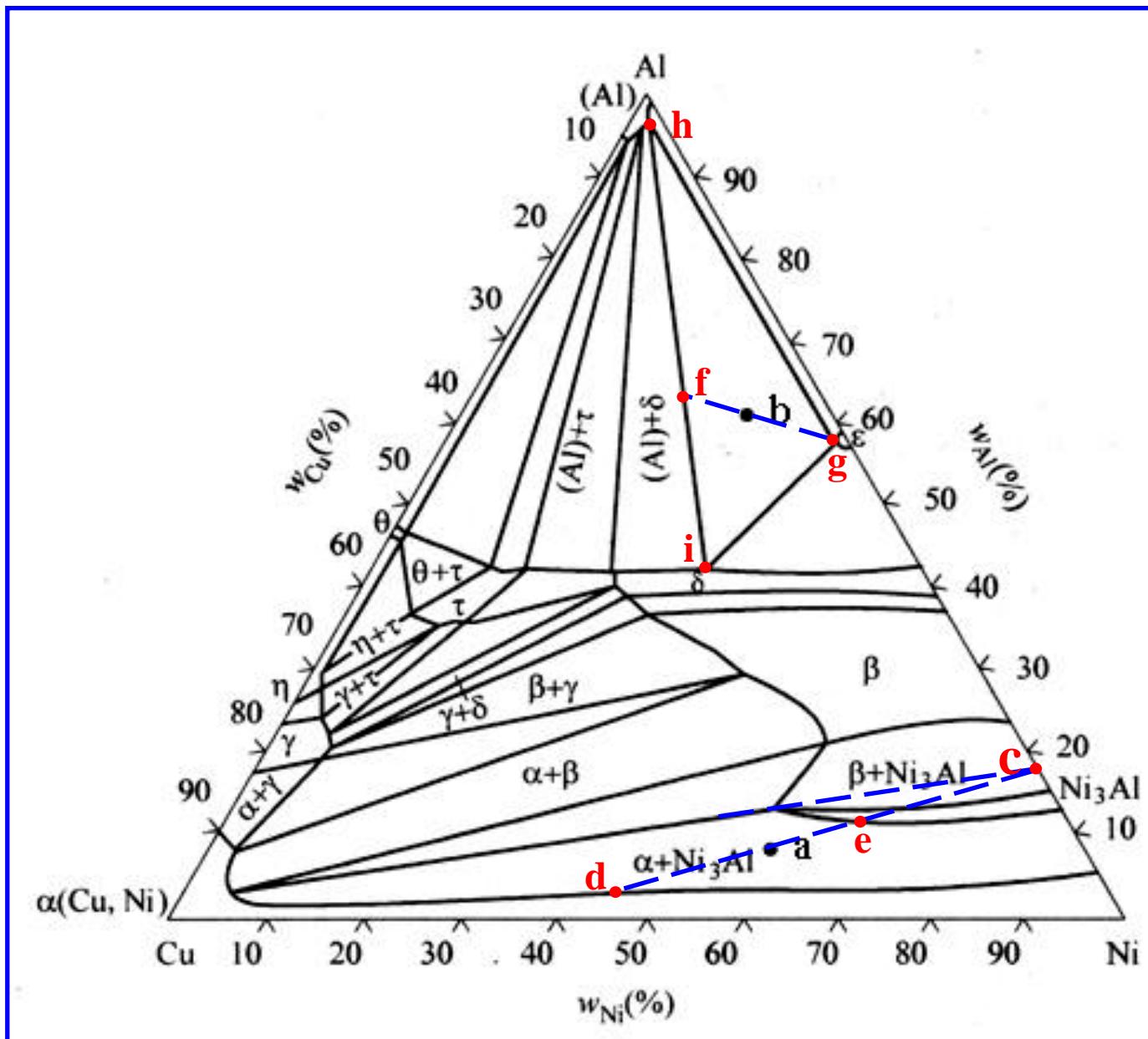


5. W-Ni-Cr三元系800°C等温截面



6. Al-Cu-Ni三元系500°C等温截面





7. Fe-Cr-C三元系垂直截面 ($w_{Cr} = 13\%$)

$C_2: (Fe,Cr)_{23}C_6$

$C_3: (Fe,Cr)_3C$

$C_1: (Fe,Cr)_7C_3$

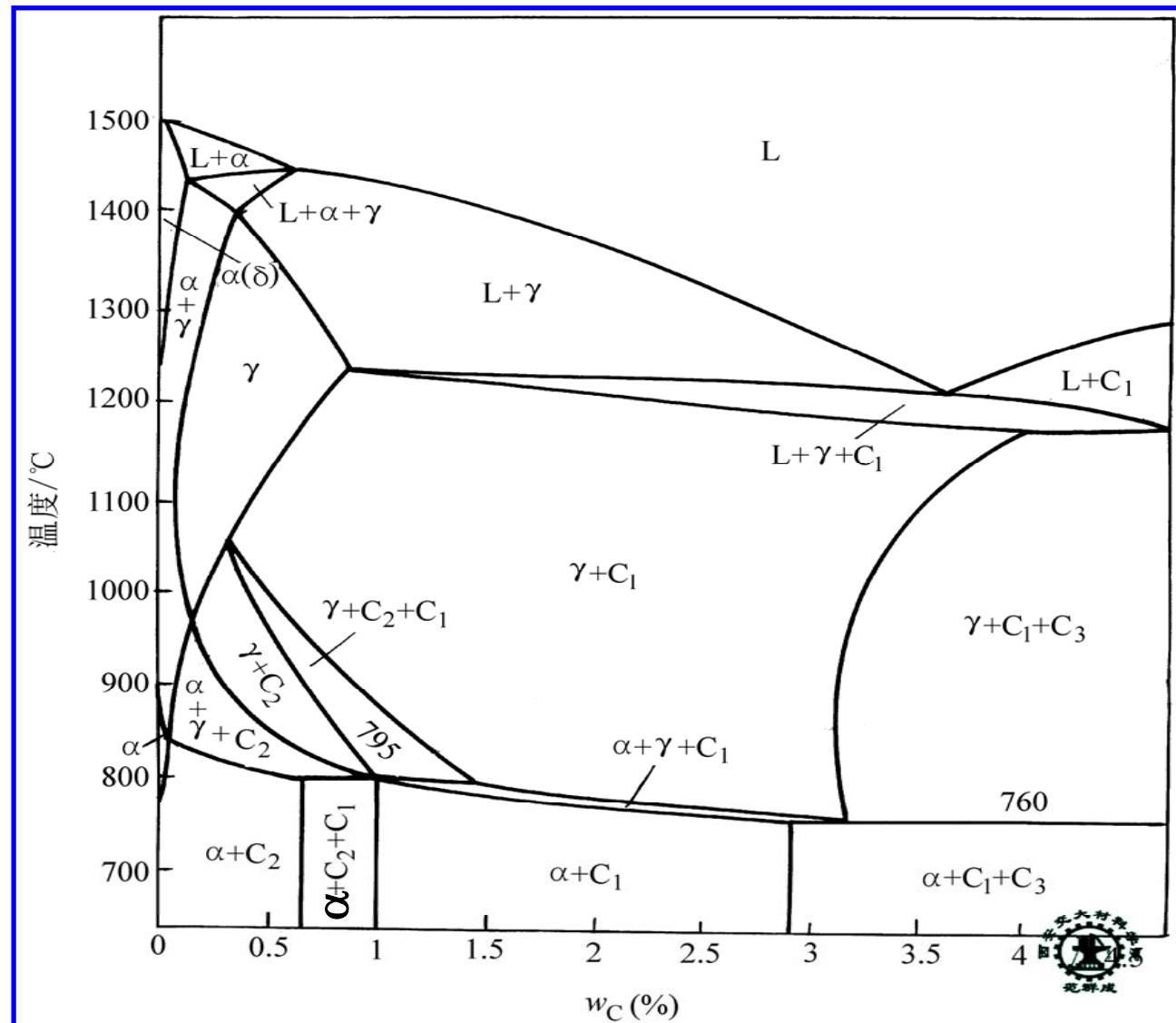
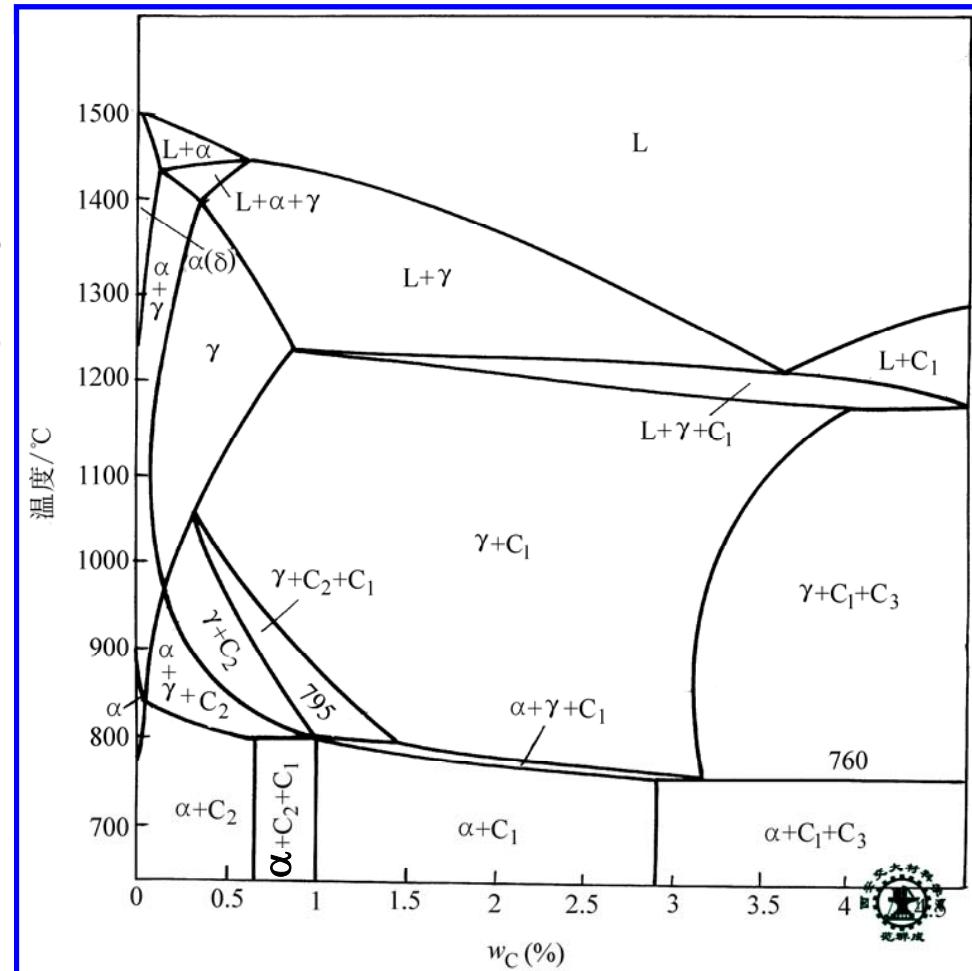


表 5-9 Fe-Cr-C 三元系 $w_{Cr} 13\%$ 垂直
截面图中各相区发生的转变

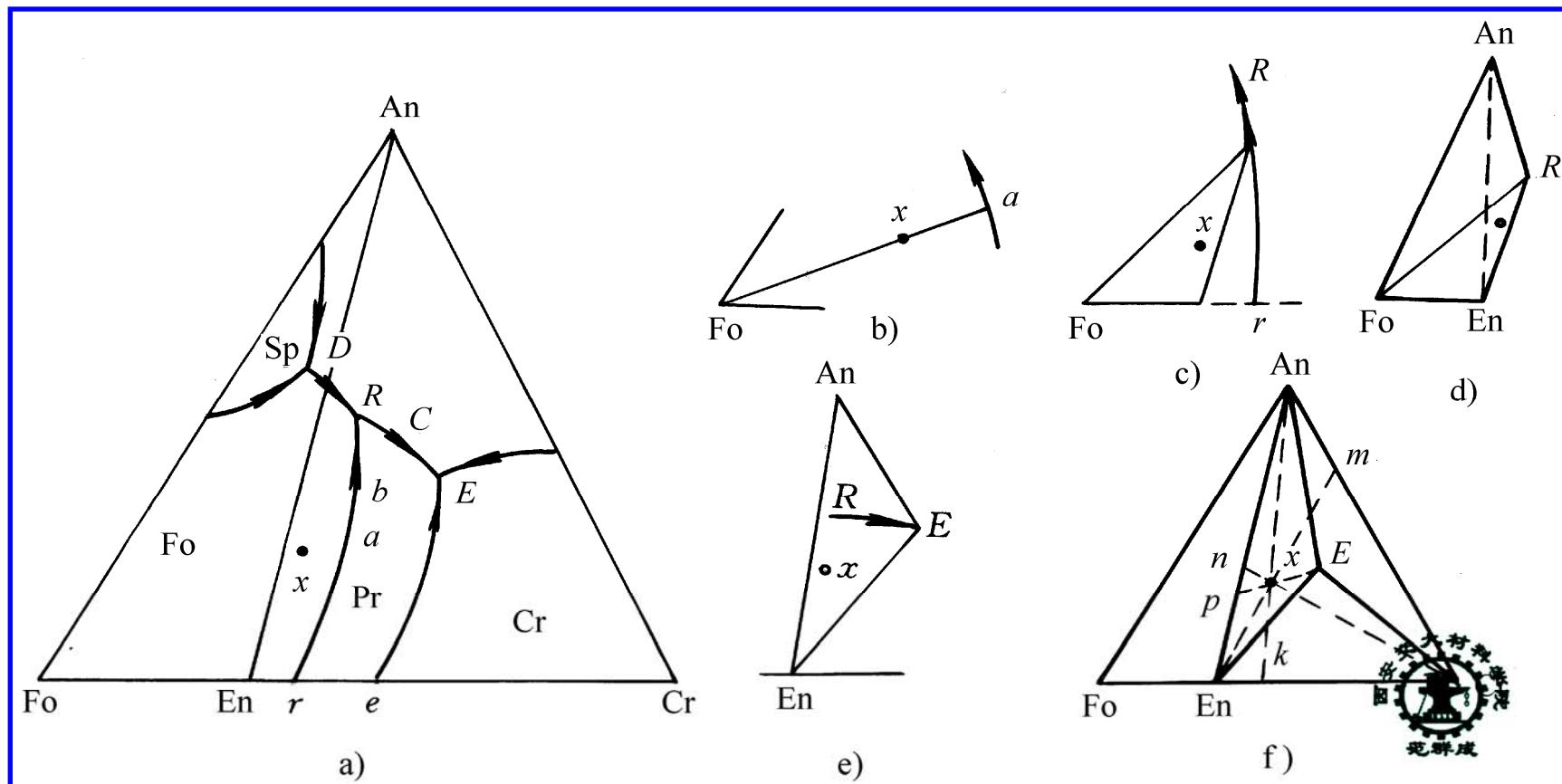
两相平衡区	三相平衡区	四相平衡水平线
$L \leftrightarrow \alpha$	$L + \alpha \leftrightarrow \gamma$	$L + C_1 \xrightleftharpoons{1175^\circ C} \gamma + C_3$ 根据资料
$L \leftrightarrow \gamma$	$L \leftrightarrow \gamma + C_1$	$\gamma + C_2 \xrightleftharpoons{795^\circ C} \alpha + C_1$
$L \leftrightarrow C_1$	$\gamma \leftrightarrow \alpha + C_1$ 由可能性	$\gamma + C_1 \xrightleftharpoons{760^\circ C} \alpha + C_3$ 根据资料
$\alpha(\delta) \leftrightarrow \gamma$	$\gamma + C_1 \leftrightarrow C_2$ 由可能性	
$\gamma \leftrightarrow C_1$	$\gamma \leftrightarrow \alpha + C_2$ 由可能性	
$\gamma \leftrightarrow C_2$	$\gamma + C_1 \leftrightarrow C_3$	
$\alpha \leftrightarrow C_1$	$\alpha \leftrightarrow C_1 + C_2$	
$\alpha \leftrightarrow C_2$	$\alpha \leftrightarrow C_1 + C_3$	



$C_2: (Fe, Cr)_{23}C_6$
 $C_3: (Fe, Cr)_3C$
 $C_1: (Fe, Cr)_7C_3$



8. Fo-An-SiO₂三元系液相面投影图



Fo: (镁橄榄石) (Mg_2SiO_3)

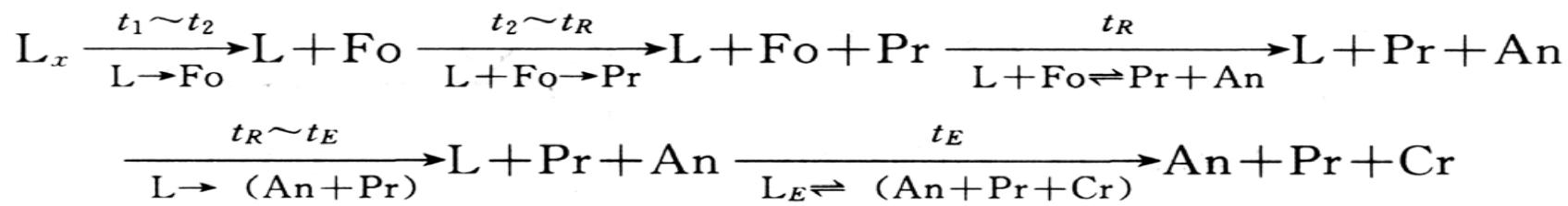
An: (钙长石) ($CaAl_2Si_2O_8$)

Cr: (方英石) (SiO_2)

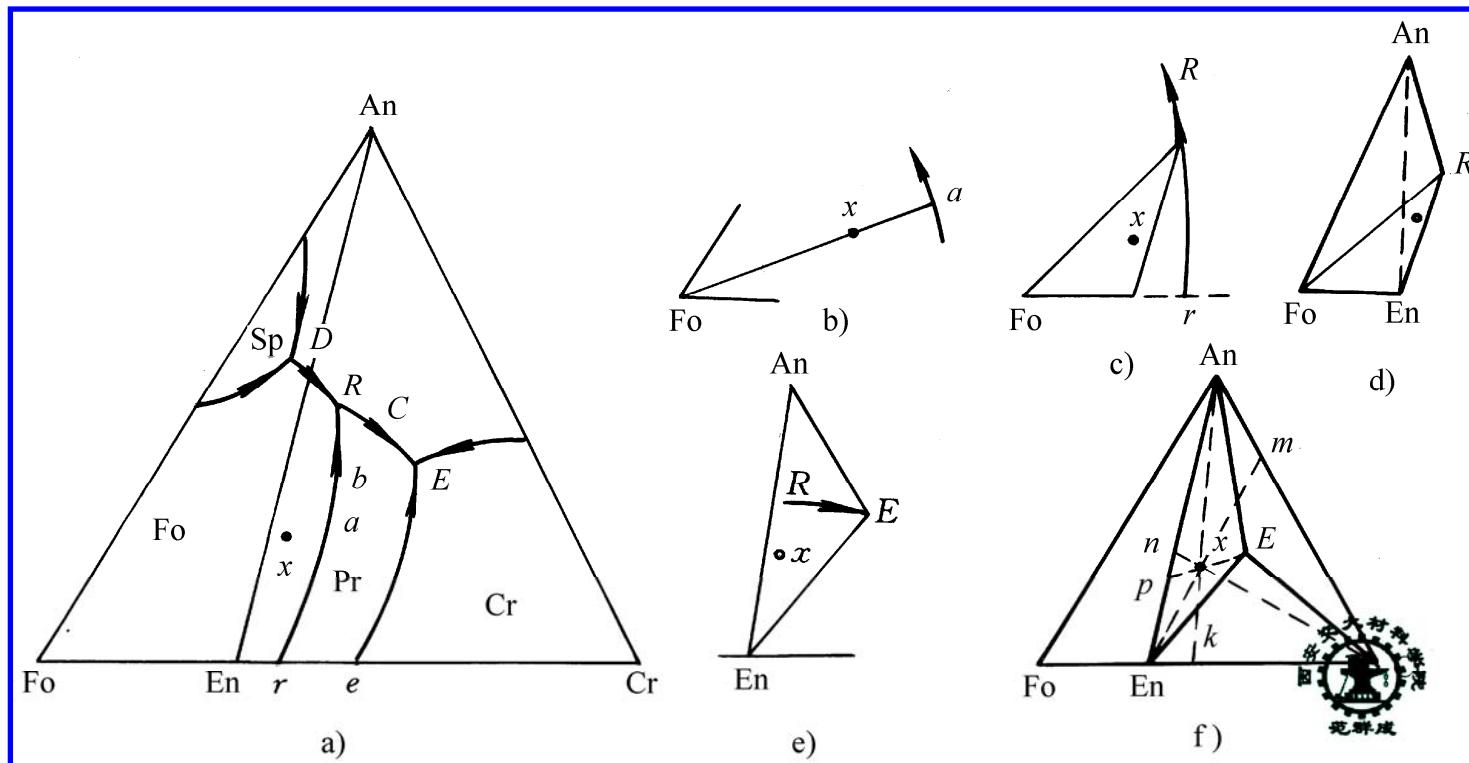
Sp: (尖晶石) ($MgAl_2O_4$)

Pr: (原顽火辉石) ($MgSiO_3$)

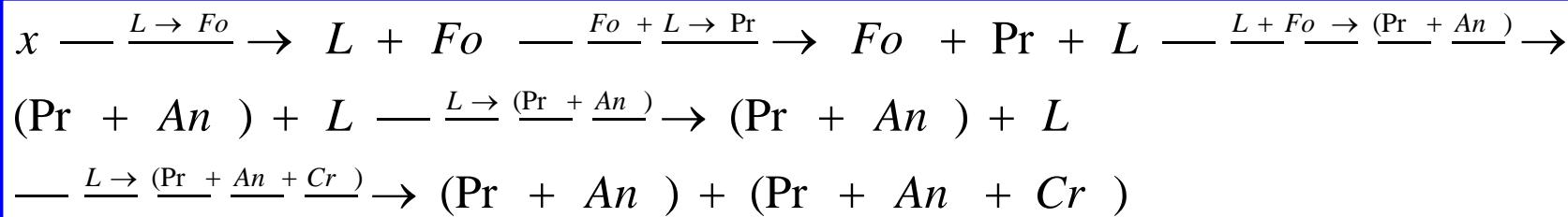
1) 相转变过程



$$M_{Cr} \% = \frac{nx}{nCr} \times 100\% \quad M_{Pr} \% = \frac{mx}{mEn} \times 100\% \quad M_{An} \% = \frac{kx}{kAn} \times 100\%$$



2) 组织转变过程



$$M_{(Pr+An)} \% = \frac{xE}{pE} \times 100\% \quad M_{(Pr+An+Cr)} \% = \frac{xp}{pE} \times 100\%$$

