



北京航空航天大学《材料综合911》考研辅导系列

《金属学原理》考点与典型题精讲

第8讲 二元合金的凝固与相图

主讲人：何 蓓

网学天地

www.e-studysky.com

一、相图的表示和测定方法

二元相图一般仅考虑体系在成分和温度两个变量下的热力学平衡状态。二元相图的横坐标表示成分，纵坐标表示温度。

如果体系由A、B两组元组成，横坐标一端为组元A，而另一端表示组元B，那么体系中任意两组元不同配比的成分均可在横坐标上找到相应的点。

1. 二元相图中的成分表示方法

二元相图中的成分有两种表示方法：质量分数 (w) 和摩尔分数 (x)。若A、B组元为单质，两者换算如下：

$$w_A = \frac{A_{rA} x_A}{A_{rA} x_A + A_{rB} x_B}, \quad w_B = \frac{A_{rB} x_B}{A_{rA} x_A + A_{rB} x_B}$$
$$x_A = \frac{w_A / x_{rA}}{w_A / x_{rA} + w_B / x_{rB}}, \quad x_B = \frac{w_B / x_{rB}}{w_A / x_{rA} + w_B / x_{rB}}$$

w_A 、 w_B 分别为A、B组元的质量分数； A_{rA} 、 A_{rB} 分别为组元A、B的相对原子质量； x_A 、 x_B 分别为组元A、B的摩尔分数，且 $w_A + w_B = 100\%$ ， $x_A + x_B = 100\%$ 。

若二元相图中的组元A和B为化合物，则以组元A（或B）化合物的相对分子质量 M_{rA} （或 M_{rB} ）取代上式中组元A（或B）的相对原子质量 A_{rA} （或 A_{rB} ），以组元A（或B）化合物的分子质量分数来表示上式中对应组元的原子质量分数，即可得到化合物的摩尔分数表达式。这种摩尔分数表达方式在陶瓷二元相图和高分子二元相图中较普遍使用。

2. 二元相图分析

在二元相图中有单相区和两相区。

根据相律可知，在单相区内，若 $f=2-1+1=2$ ，说明合金在此相区范围内，可独立改变温度和成分而保持原状态。

若在两相区内， $f=1$ ，这说明温度和成分中只有一个独立变量，即在此相区内任意改变温度，则成分随之而变，不能独立变化；反之亦然。

若在合金中有三相共存，则 $f=0$ ，说明此时三个平衡相的成分和温度都不变，属恒温转变，故在相图上表示为水平线，称为三相水平线。

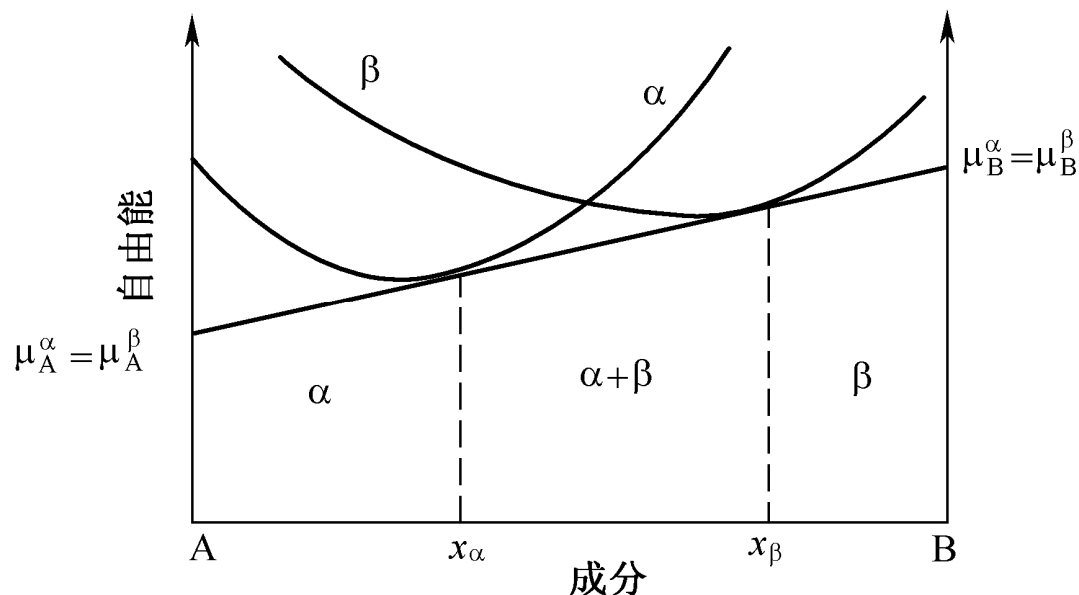
二、相图热力学的基本要点

1. 多相平衡的公切线原理（重点、难点）

在任意一相的吉布斯自由能-成分曲线上每一点的切线，其两端分别与纵坐标相截，与A组元的截距表示A组元在固溶体成分为切点成分时的化学势 μ_A ；而与B组元的截距表示B组元在固溶体成分为切点成分时的化学势 μ_B 。

在二元系中，当两相（例如为固相 α 和固相 β ）平衡时，热力学条件为 $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$, $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$ ，即两组元分别在两相中的化学势相等。

因此，两相平衡时的成分由两相自由能-成分曲线的公切线所确定，如图所示。



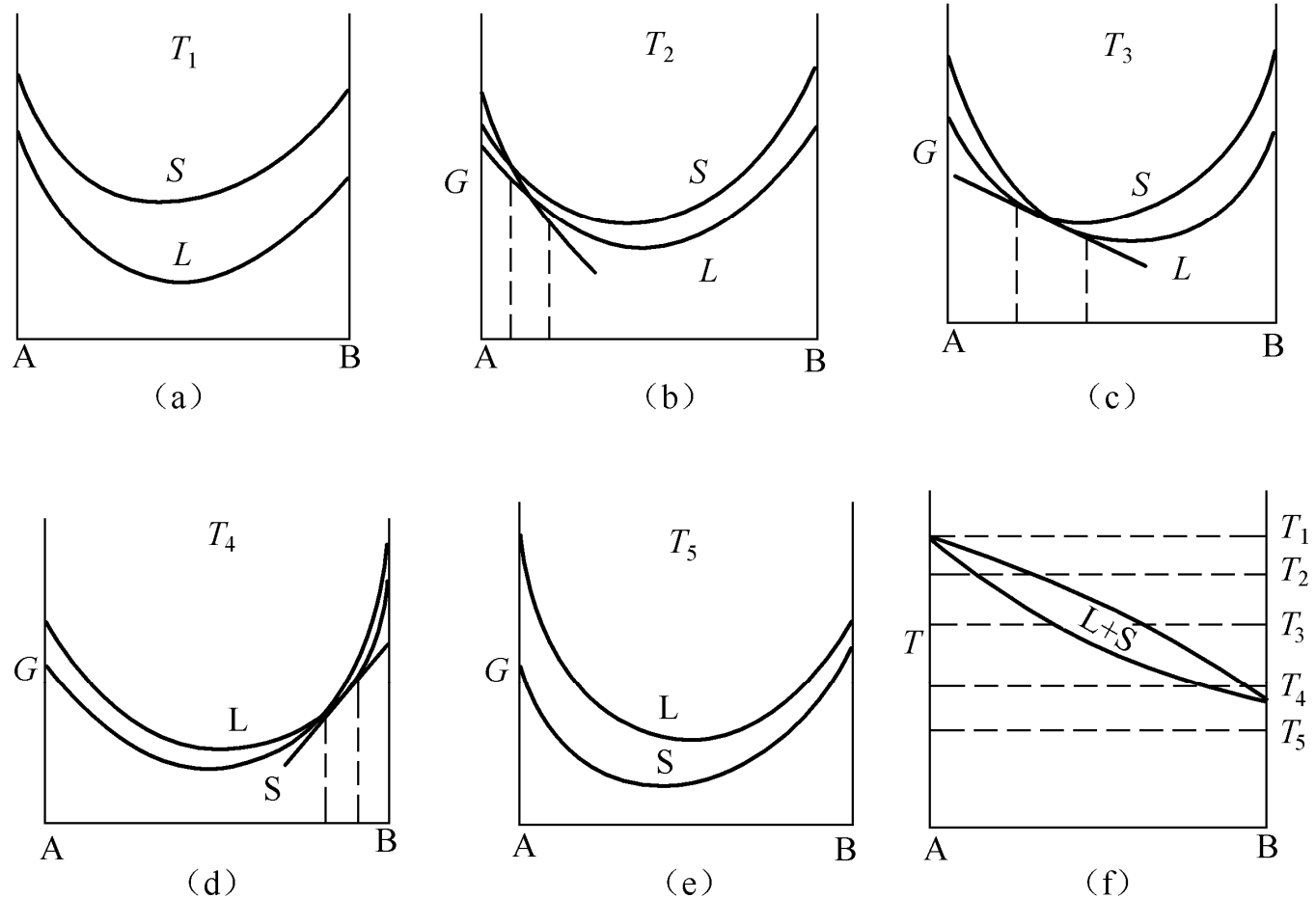
$$\text{由图可知: } \frac{dG_\alpha}{dx} = \frac{\mu_B^\alpha - \mu_A^\alpha}{AB} = \mu_B^\alpha - \mu_A^\alpha, \quad \frac{dG_\beta}{dx} = \frac{\mu_B^\beta - \mu_A^\beta}{AB} = \mu_B^\beta - \mu_A^\beta$$

式中， $AB=1$ ，根据上述相平衡条件，可得两者切线斜率相等。

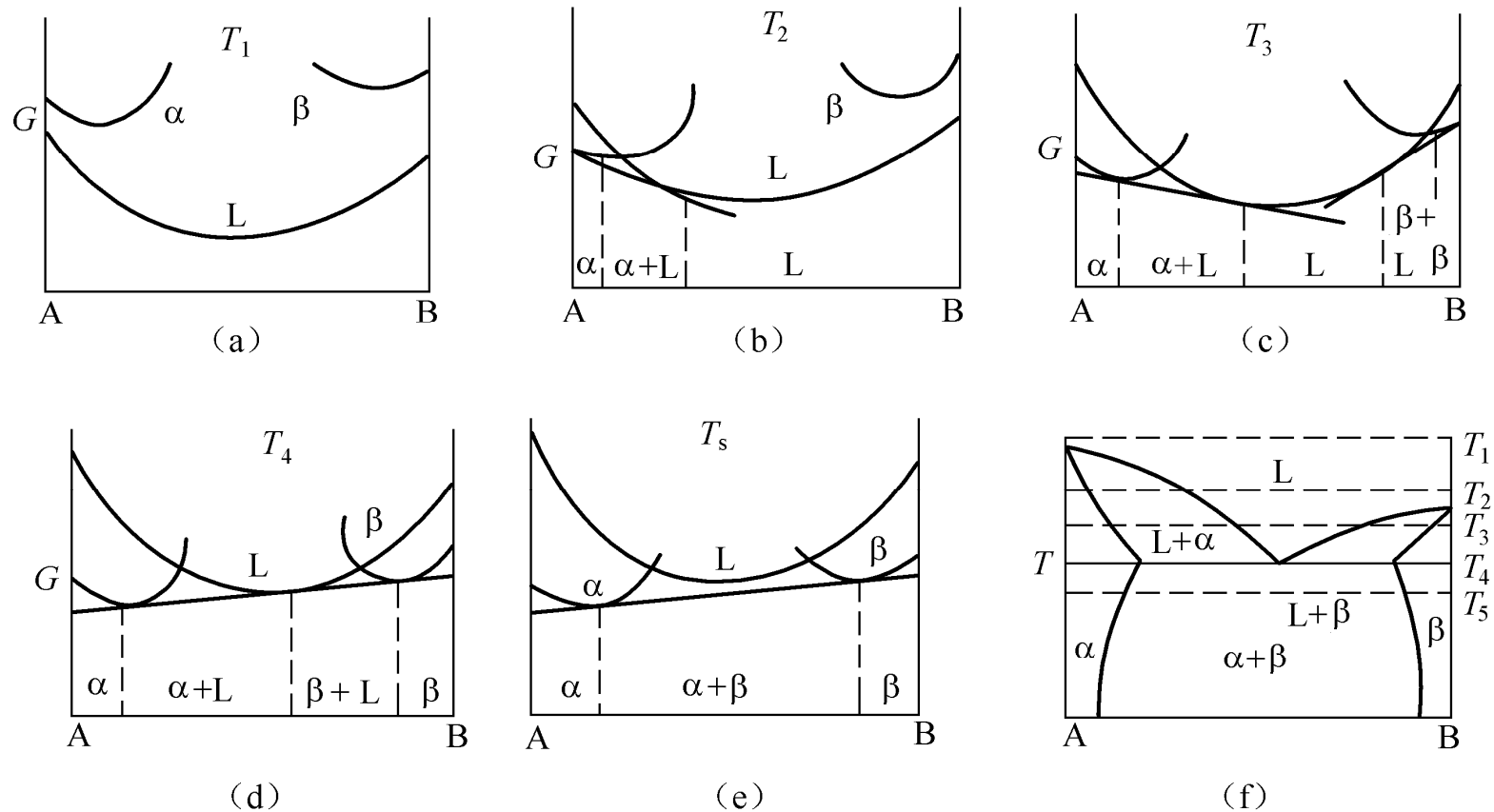
2. 从自由能-成分曲线推测相图

根据公切线原理可求出体系在某一温度下平衡相的成分。因此，根据二元系的不同温度下的自由能-成分曲线可画出二元系相图。

图表示由 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 及 T_5 温度下液相(L)和固相(S)的自由能-成分曲线求得A、B两组元完全互溶的相图。



图表示由五个不同温度下L、 α 和 β 相的自由能-成分曲线求得A、B两组元形成共晶系的相图。



3. 二元相图的几何规律

(1) 相图中所有的线条都代表发生相转变的温度和平衡相的成分，所以相界线是相平衡的体现，平衡相成分必须沿着相界线随温度而变化。

(2) 两个单相区之间必定有一个由该两相组成的两相区把它们分开，而不能以一条线接界。两个两相区必须以单相区或三相水平线隔开。也就是说，在二元相图中，相邻相区的相数差为1（点接触情况除外），这个规则称为相区接触法则。

(3) 二元相图中的三相平衡必为一条水平线，表示恒温反应。在这条水平线上存在三个表示平衡相的成分点，其中两点应在水平线的两端，另一点在端点之间。水平线的上下方分别与3个两相区相接。

(4) 当两相区与单相区的分界线与三相等温线相交，则分界线的延长线应进入另一两相区内，而不会进入单相区内。

二元相图分析

1. 匀晶相图和固溶体凝固

(1) 匀晶相图。

由液相结晶出单相固溶体的过程称为匀晶转变，有些二元合金，如Cu-Ni、An-Ag、An-Pt等只发生匀晶转变，其他二元相图的某些局部也可以认为是匀晶转变。

在两个金属组元之间形成合金时，要能无限互溶必须服从以下条件：两者的晶体结构相同，原子尺寸相近，尺寸差小于15%。另外，两者有相同的原子价和相似的电负性。

匀晶相图还可有其他形式，如Au-Cu、Fe-Co等在相图上具有极小点，而在Pb-Ti等相图上具有极大点。

(2) 固溶体的平衡凝固。平衡凝固是指凝固过程中的每个阶段都能达到平衡，即在相变过程中有充分时间进行组元间的扩散，以达到平衡相的成分。

固溶体的凝固过程与纯金属一样，也包括形核与长大两个阶段，但由于合金中存在第二组元，使其凝固过程较纯金属复杂。例如，合金结晶出的固相成分与液态合金不同，所以形核时除需要能量起伏外还需要一定的成分起伏。另外，固溶体的凝固在一个温度区间内进行，这时液、固两相的成分随温度下降不断地发生变化，因此，这种凝固过程必然依赖于两组元原子的扩散。

需要着重指出的是，在每一温度下，平衡凝固实质包括三个过程：**液相内的扩散过程；固相的继续长大；固相内的扩散过程。**

在凝固时，每一个晶核形成一颗晶粒，由于在每一温度下扩散进行充分，晶粒内的成分是均匀一致的。因此，平衡凝固得到的固溶体显微组织和纯金属相同，除了晶界外，晶粒之间和晶粒内部的成分却是相同的。

(3) 固溶体的非平衡凝固。

固溶体的凝固依赖于组元的扩散，要达到平衡凝固，必须有足够的时间使扩散进行充分。但在工业生产中，合金溶液浇铸后的冷却速度较快，在每一温度下不能保持足够的扩散时间，使凝固过程偏离平衡条件，称为非平衡凝固。

在非平衡凝固中，液、固两相的成分将偏离平衡相图中的液相线和固相线。由于固相内组元扩散较液相内组元扩散慢得多，故偏离固相线的程度就大得多，它成为非平衡凝固过程中的主要矛盾。

从上述对非平衡凝固过程的分析得到如下几点结论:

- ① 固相平均成分线和液相平均成分线与固相线和液相线不同, 它们和冷却速度有关, 冷却速度越快, 它们偏离固、液相线越严重; 反之, 冷却速度越慢, 它们越接近固、液相线, 则表明冷却速度越接近平衡冷却条件;
- ② 先结晶部分富含高熔点组元 (Ni), 后结晶的部分富含低熔点组元 (Cu);
- ③ 非平衡凝固总是导致凝固终结温度低于平衡凝固时的终结温度。

固相平均成分线和液相平均成分线与固相线和液相线不同，它们和冷却速度有关，冷却速度越快，它们偏离固、液相线越严重；反之，冷却速度越慢，它们越接近固、液相线，表明冷却速度越接近平衡冷却条件。固溶体通常以树枝状生长方式结晶，非平衡凝固导致先结晶的枝干和后结晶的枝间的成分不同，称为枝晶偏析。由于一个树枝晶是由一个核心结晶而成的，故枝晶偏析属于晶内偏析。

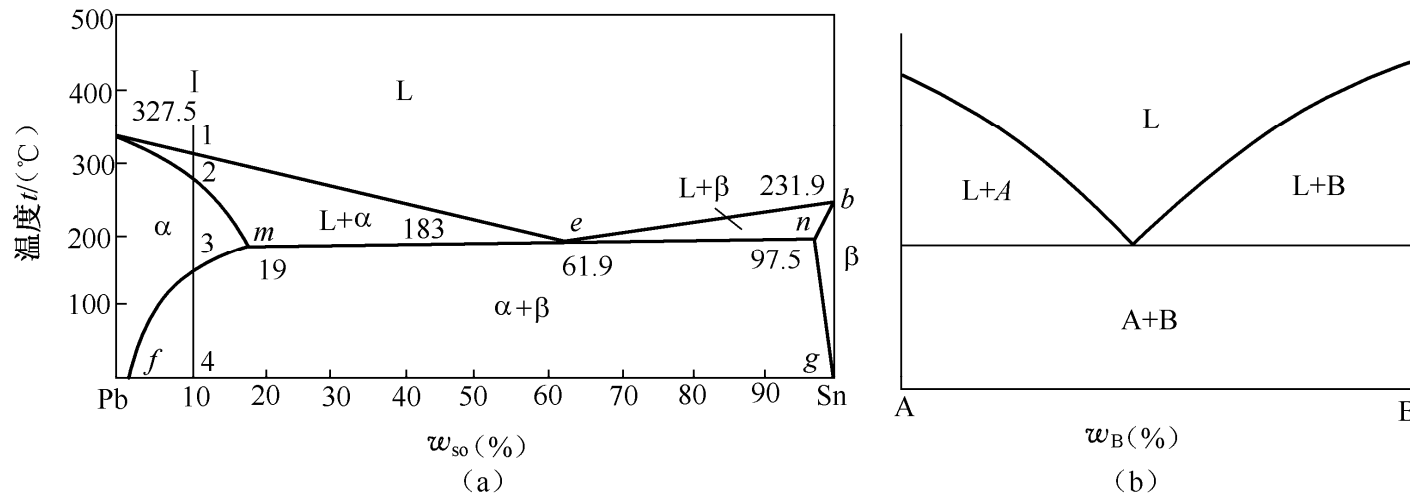
枝晶偏析是非平衡凝固的产物，在热力学上是不稳定的，通过“均匀化退火”或称“扩散退火”，即在固相线以下较高的温度（要确保不能出现液相，否则会使合金“过烧”）经过长时间的保温使原子扩散充分，使之转变为平衡组织。

2. 共晶相图及其合金凝固

(1) 共晶相图。组成共晶相图的两组元，在液态可无限互溶，而固态只能部分互溶，甚至完全不溶。两组元的混合使合金的熔点比各组元低，因此，液相线从两端纯组元向中间凹下，两条液相线的交点所对应的温度称为共晶温度。在该温度下，液相通过共晶凝固同时结晶出两个固相，这样两相的混合物称为共晶组织或共晶体。

共晶合金在铸造工业中是非常重要的，其原因在于它有一些特殊的性质：①比纯组元熔点低，简化了熔化和铸造的操作；②共晶合金比纯金属有更好的流动性，其在凝固之中防止了阻碍液体流动的枝晶形成，从而改善铸造性能；③恒温转变（无凝固温度范围）减少了铸造缺陷，例如偏聚和缩孔；④共晶凝固可获得多种形态的显微组织，尤其是规则排列的层状或杆状共晶组织可能成为优异性能的原位复合材料。

固态有限溶解的Pb-Sn相图和固态互不溶解共晶相图如图所示。

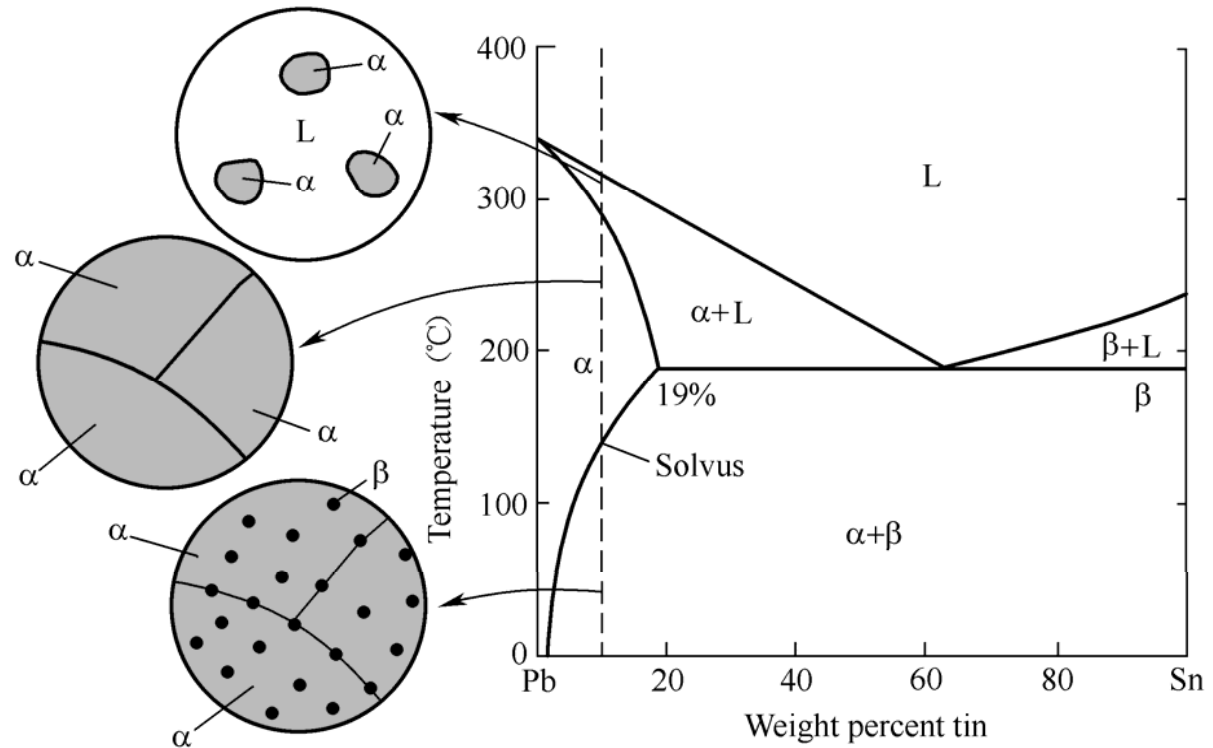


根据相律，在二元系中，三相共存时，自由度为零，共晶转变是恒温转变，故是一条水平线。图中 mf 和 ng 线分别为 α 固溶体和 β 固溶体的饱和溶解度曲线，它们分别表示 α 和 β 固溶体的溶解度随温度降低而减少的变化。

在图中，相平衡线把相图划分为三个单相区： L ， α ， β ；三个两相区： $L+\alpha$ ， $L+\beta$ ， $\alpha+\beta$ ；而 L 相区在共晶线上部的中间， α 相区和 β 相区分别位于共晶线的两端。

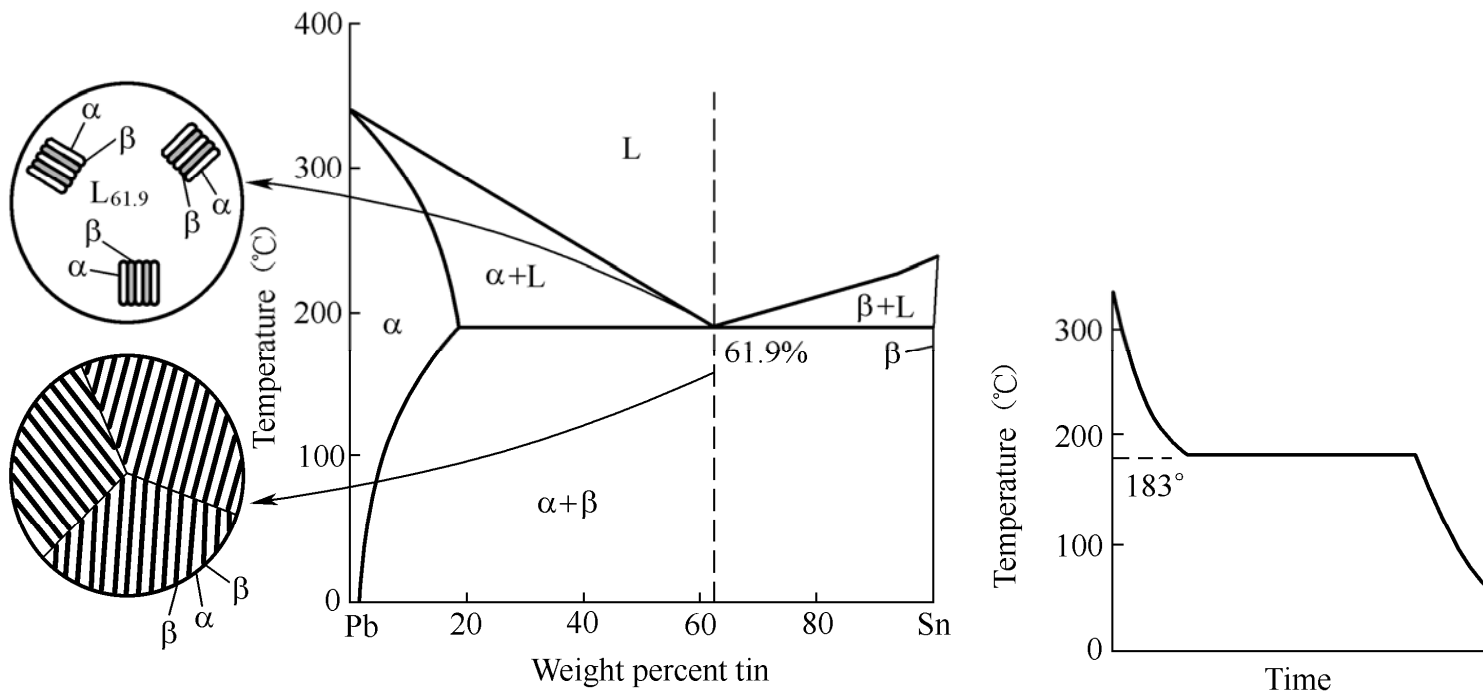
(2) 共晶合金的平衡凝固及其组织。以Pb-Sn合金为例，分别介绍各种典型成分合金的平衡凝固及其显微组织。

① $w(\text{Sn}) < 19\%$ 的合金。



图为 $w(\text{Sn})=10\%$ 的Pb-Sn合金平衡凝固过程示意图。所有成分位于 m 和 f 点之间的合金，平衡凝固过程却与上述合金相似，凝固至室温后的平衡组织均为 $\beta + \alpha_{\text{II}}$ ，只是两相的相对量不同而已。而成分位于 n 和 g 点之间的合金，平衡凝固过程与上述合金基本相似，但凝固后的平衡组织为 $\beta + \alpha_{\text{II}}$ 。

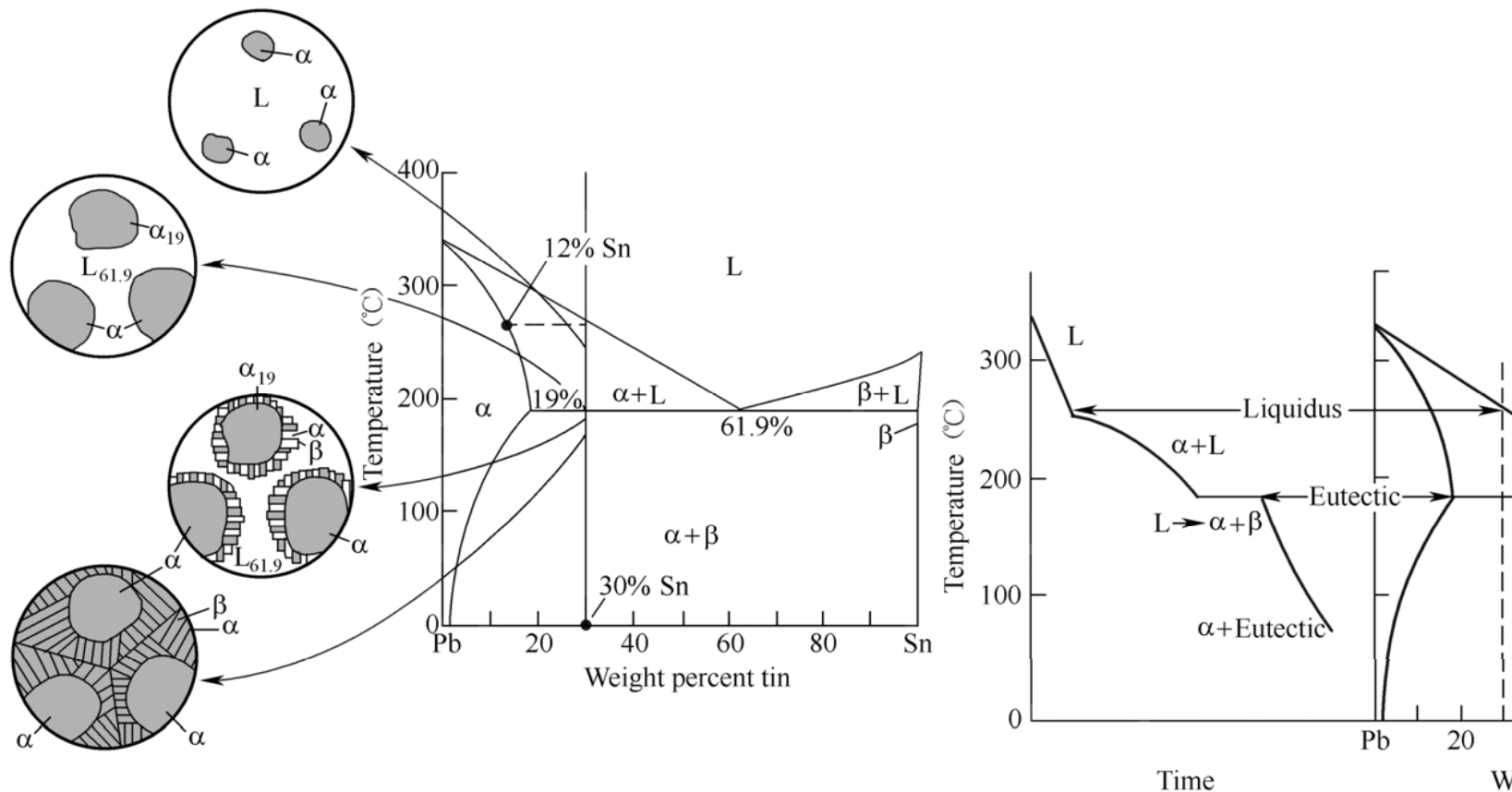
②共晶合金。 $w(\text{Sn})=61.9\%$ 的合金为共晶合金，如图所示。



该合金从液态缓冷至 183°C 时，液相LE同时结晶出 α 和 β 两种固溶体，这一过程在恒温下进行，直至凝固结束。继续冷却时，共晶体中 α 和 β 相将各自沿 mf 和 ng 溶解度曲线变化而改变其固溶度，从 α 和 β 中分别析出 β_{II} 和 α_{II} 。

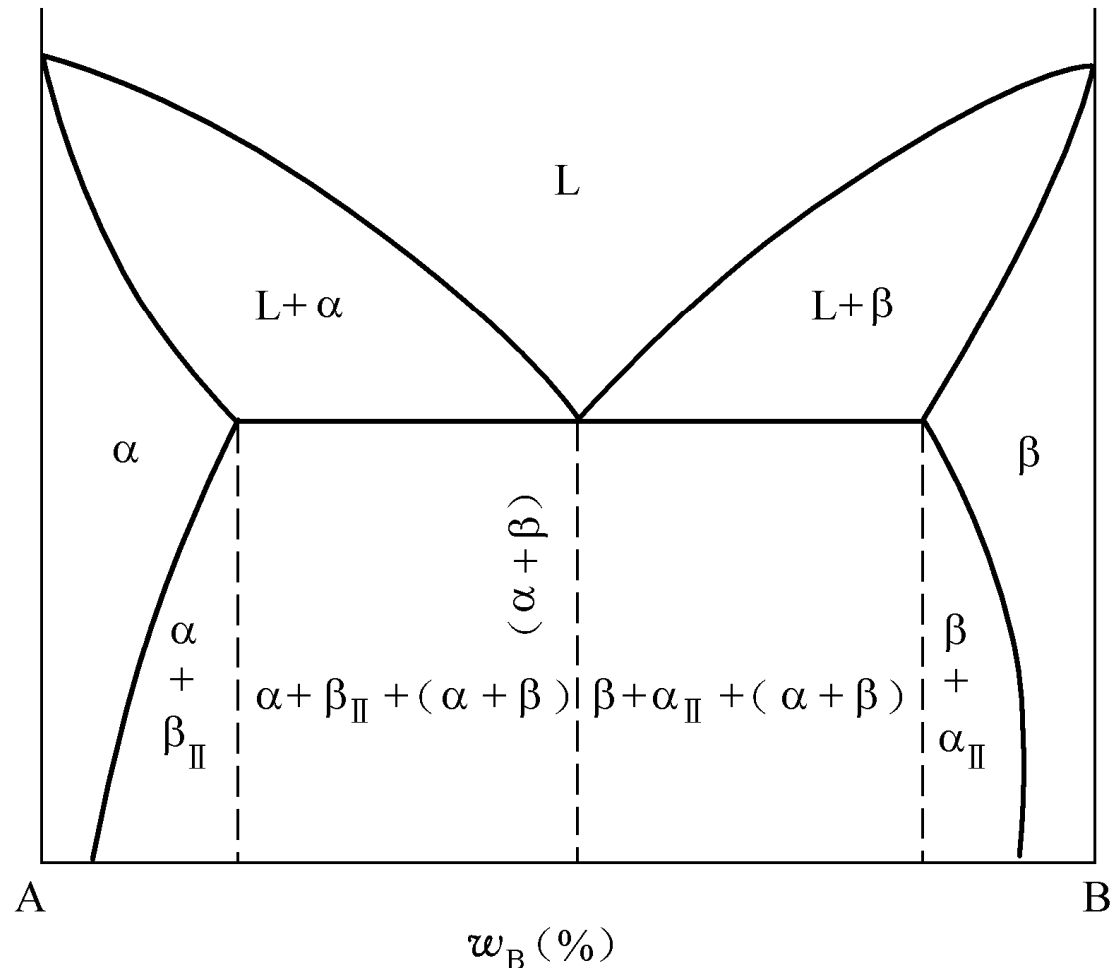
由于共晶体中析出的次生相常与共晶体中同类相结合在一起，所以在显微镜下难以分别出来。

③亚共晶合金。在图中，成分位于 m 、 e 两点之间的合金称为亚共晶合金，因为它的成分低于共晶成分而只有部分液相可结晶成共晶体。室温组织通常可写为 $\alpha_{\text{初}} + (\alpha + \beta) + \beta_{\text{II}}$ ，甚至可写为 $\alpha_{\text{初}} + (\alpha + \beta)$ 。



④过共晶合金。如图所示（缺图????），成分位于 e 、 n 两点之间的合金称为过共晶合金。其平衡凝固过程及平衡组织与亚共晶合金相似，只是初生相为 β 固溶体而不是 α 固溶体。室温时的组织为 $\beta_{初}+(\alpha+\beta)$ 。

⑤共晶合金的组织组成物与组织图。所谓组织组成物是指组成材料的中各个不同本质和形态的部分。而组织图是用组织组成物填写的相图。可以应用杠杆定律计算组织组成物的相对量。共晶合金组织组成图如图所示。



(3) 共晶合金的非平衡凝固。

①伪共晶。在平衡凝固条件下，只有共晶成分的合金才能得到全部的共晶组织。然而在非平衡凝固条件下，某些亚共晶或过共晶成分的合金也能得全部的共晶组织，这种由非共晶成分的合金所得到的共晶组织称为伪共晶。

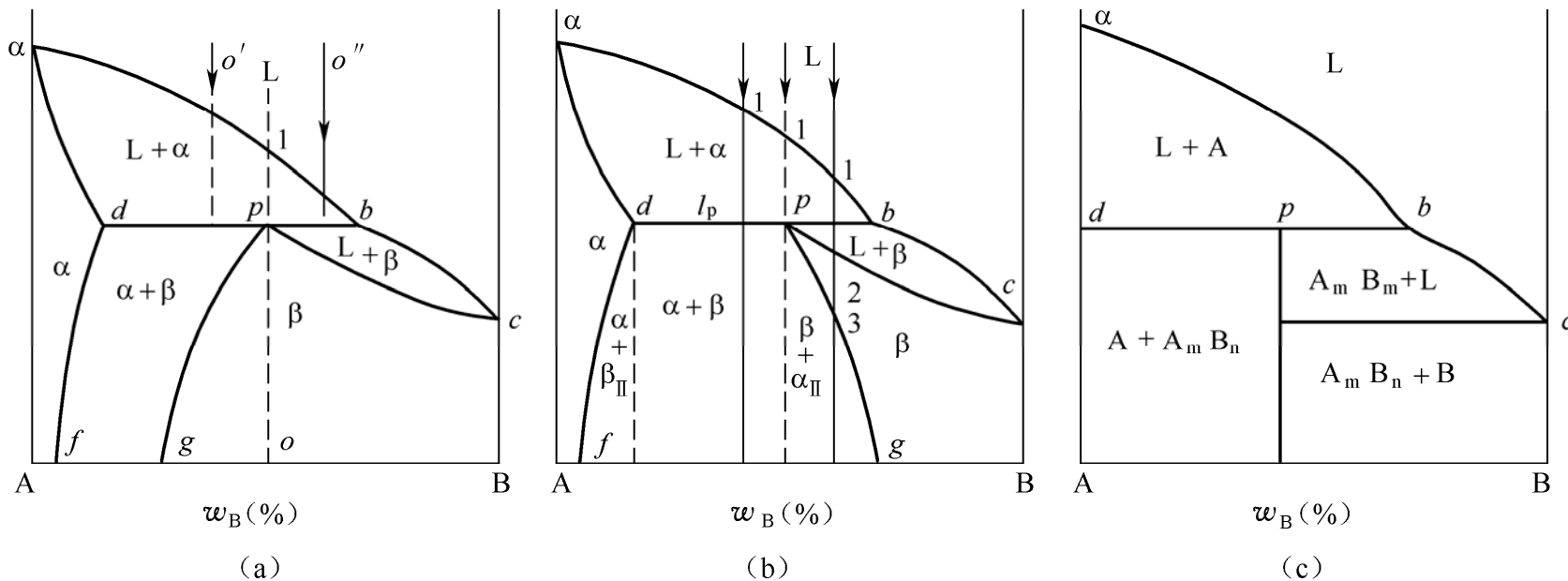
若当合金中两组元熔点相近时，伪共晶区一般呈对称分布；若合金中两组元熔点相差很大时，伪共晶区将偏向高熔点组元一侧。这是由于共晶中两组成相的成分与液态合金不同，它们的形核和生长都需要两组元的扩散，而以低熔点为基的组成相与液态合金成分差别较小，则通过扩散而能达到该组成相的成分就较容易，其结晶速度较大。所以，在共晶点偏于低熔点相时，为了满足两组成相形成对扩散的要求，伪共晶区的位置必须偏向高熔点相一侧。

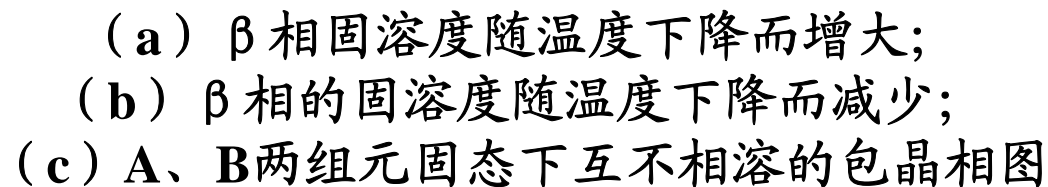
②**非平衡共晶组织**。某些合金在平衡凝固条件下获得单相固溶体，在快冷时可能出现少量的非平衡共晶体，非平衡共晶组织的出现将严重影响材料的性能，可在稍低于共晶温度下进行扩散退火来消除非平衡共晶组织和固溶体的枝晶偏析，得到均匀单相 α 固溶体组织。

由于非平衡共晶体数量较少，通常共晶体中的 α 相依附于初生 α 相生长，将共晶体中另一相 β 推到最后凝固的晶界处，从而使共晶体两组成相相间的组织特征消失，这种两相分离的共晶体称为**离异共晶**。

3. 包晶相图及其合金凝固

(1) 包晶相图。组成包晶相图的两组元，在液态可无限互溶，而固态只能部分互溶。在二元相图中，包晶转变就是已结晶的固相与剩余液相反应形成另一固相的恒温转变。具有包晶转变的二元合金有Fe-C、Cu-Zn、Ag-Sn、Ag-Pt等。包晶相图可以再细分为三种类型，如图所示。





《金属学原理》（《材料科学基础》）考点与典型题精讲

(2) 包晶合金的凝固及其平衡组织。

① $w(\text{Ag})$ 为 42.4% 的 Pt-Ag 合金 (合金 I)。在大多数情况下, 由包晶反应所形成的 β 相倾向于依附初生相 α 的表面形核, 以降低形核功, 并消耗液相和 α 相而生长。当 α 相被新生的 β 相包围以后, α 相就不能直接与液相 L 接触。

② $42.4\% < w(\text{Ag}) < 66.3\%$ 的 Pt-Ag (合金 II)。合金 II 缓冷至包晶转变前的结晶过程与上述包晶成分合金相同, 由于合金 II 中的液相的相对量大于包晶转变所需的相对量, 所以包晶转变后, 剩余的液相在继续冷却过程中, 将按匀晶转变方式, 继续结晶出产 β 相, 其成分沿 cb 液相线变化, 而 β 相的成分沿 pc 线变化, 直至 t_3 温度全部凝固结束。

③ $10.5\% < w(\text{Ag}) < 42.4\%$ 的 Pt-Ag 合金 (合金 III)。合金 III 在包晶反应前的结晶情况与上述情况相似。包晶转变前合金中 α 相相对量大于包晶反应所需的量, 所以包晶反应后, 除了新形成的 β 相外, 还有剩余的 α 相存在。包晶温度以下, α 相中将析出 β_{II} , 而 β 相中析出 α_{II} , 因此该合金金的室温平衡组织为 $\alpha + \beta + \alpha_{\text{II}} + \beta_{\text{II}}$ 。

(3) 包晶合金的非平衡凝固。

如前所述，包晶转变的产物 β 相包围着初生相 α ，使液相与 α 相隔开，阻止了液相和 α 相中原子之间直接地相互扩散，而必须通过 β 相，这就导致了包晶转变的速度往往是较为缓慢的。显然，影响包晶转变能否进行完全的主要矛盾是液相与 α 相原子在新相 β 内的扩散速率。

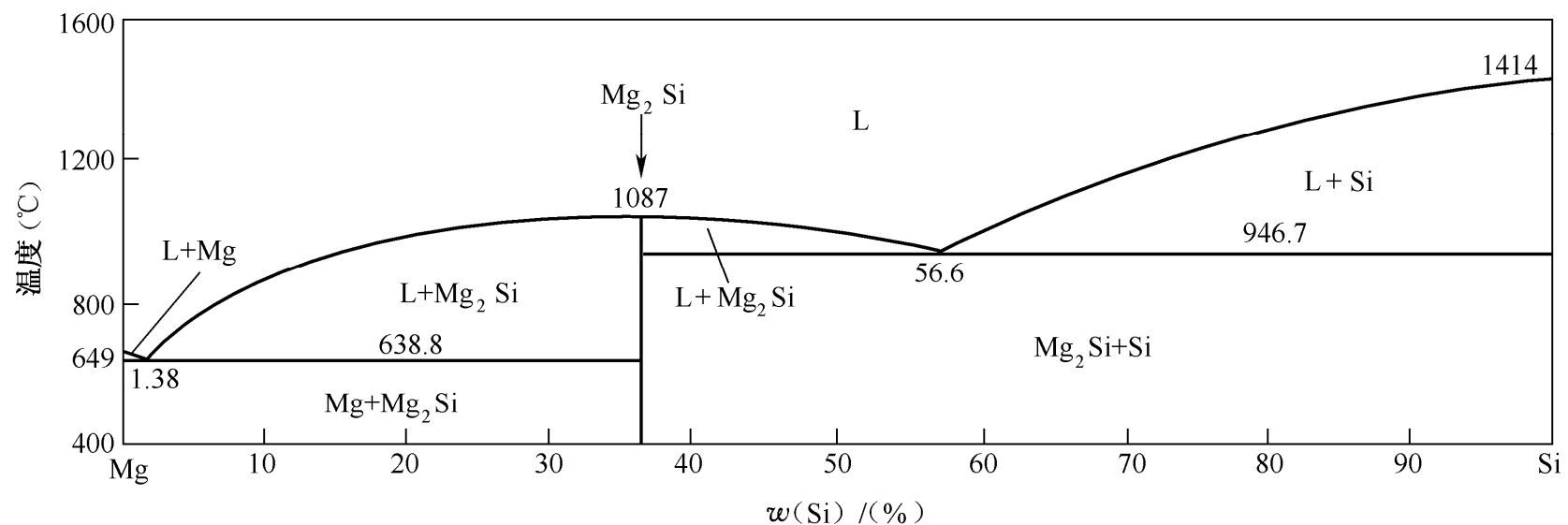
实际生产中的冷速较快，包晶反应所依赖的固体中的原子扩散往往不能充分进行，导致包晶反应的不完全性，即在低于包晶温度下，将同时存在未参与转变的液相和 α 相，其中液相在继续冷却过程可能直接结晶出 β 相或参与其他反应，而 α 相仍保留在 β 相的心部，形成包晶反应的非平衡组织。

4. 其他类型的二元相图

(1) 具有化合物的二元相图。在某些二元系中，可形成一个或几个化合物，由于它们位于相图中间，故又称中间相。

①形成稳定化合物的相图。没有溶解度的化合物在相图中是一条垂线，可把它看作为一个独立组元而把相图分为两个独立部分。

图是Mg和Si相图，在 $w(\text{Si})$ 为36.6%时形成稳定化合物 Mg_2Si 。它具有确定的熔点（1087℃），熔化后的Si含量不变。所以可把稳定化合物 Mg_2Si 看作一个独立组元，把Mg-Si相图分成 Mg_2Si 和 $\text{Mg}+\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Si}$ 两个独立二元相图进行分析。



②形成不稳定化合物的相图。

具有形成不稳定化合物（如 KNa_2 ）的 KNa 合金相图，当 $w(\text{Na})=54.4\%$ 的 K-Na 合金所形成的不稳定化合物被加热到 6.9°C ，便会分解为成分与之不同的液相和 Na 晶体，实际上它是由包晶转变 $\text{L} + \text{Na} \rightarrow \text{KNa}$ 得到的。同样，不稳定化合物也可能有一定的溶解度，则在相图上为一个相区。

(2) 具有偏晶转变的相图。偏晶转变是由一个液相 L_1 分解为一个固相和另一成分的液相 L_2 的恒温转变。

(3) 具有合晶转变的相图。具有这类转变的合金很少，如NaZn、K-Zn等。合金转变是由两个成分不同的液相 L_1 和 L_2 相互作用形成一个固相。

(4) 具有熔晶转变的相图。由一个固相恒温分解为一个液相和另一个固相。这种转变称为熔晶转变。具有熔晶转变的合金也很少，如Fe-S、Cu-Sb等合金系具有熔晶转变。

6. 根据相图推测合金的性能

(1) 根据相图判断合金的使用性能。形成两相机械混合物的合金，其性能是两组成相性能的平均值，即性能与成分呈线性关系。固溶体的性能随合金成分呈曲线变化。当形成稳定化合物（中间相）时，其性能在曲线上出现奇点。另外，在形成机械混合物的合金中，各相的分散度对组织敏感的性能有较大的影响。

(2) 根据相图判别合金的工艺性能。由于共晶合金的熔点低，并且是恒温转变，熔液的流动性好，凝固后容易形成集中缩孔，合金致密，因此，铸造合金宜选择接近共晶成分的合金。固溶体合金的流动性差，不如共晶合金和纯金属，而且液相线与固相线间隔越大，即结晶温度范围越大，树枝晶易粗大，对合金流动性妨碍严重，由此导致分散缩孔多，合金不致密，而且偏析严重，同时先后结晶区域容易形成成分的偏析。

典型题精讲

1. 何谓成分过冷？简述凝固界面形态及凝固组织的影响。

答：在某一区域内，液相的实际温度低于液相线温度，处于不同程度的过冷，这种由于液相溶质含量不同而造成的过冷称为成分过冷。

主要影响：

(1) 当成分过冷区较窄时，主相界面的凸起部分将伸入成分过冷区，同时还要向周围液相排出溶质原子使得沿平行于主相界面方向的长大受到限制，最后长成胞状组织，胞内含有较多的溶质原子。

(2) 当成分过冷区过大时，相界面的凸起部分可以较多地卡入液相并生成分枝，产生枝晶，甚至二次枝晶。

2. 共晶凝固的特点。

答：三相平衡 $f=0$ ，在恒温条件下进行；合金系中熔点最低：合金熔炼与铸造容易；结晶温度间隔为零、糊状区很小或无糊状区：难产生凝固偏析、难产生凝固缩孔与疏松；定向凝固可获得自生复合材料（**Unidirectionally Solidified in-situ Composites**）。

铸造性能优异：流动性及补缩性能很好，可浇注很薄的铸件、不易产生缩孔等缺陷，铸件不易产生凝固开裂现象（热裂**Hot Tearing**、冷裂**Cold Cracking**）。

共晶凝固过程动力学：（1）协同形核：一相自液相中领先析出；界面前沿溶质富集促进另一相协同析出；通过搭桥（**Bridging**）、分枝等协同方式侧向扩展）；（2）协同生长相互促进。

3. 伪共晶、离异共晶(???)、包晶转变的特点及非平衡包晶转变在材料科学与工程中的应用。

答：(1) 伪共晶：一个亚共晶或过共晶合金凝固时，要先凝固出初生相，但在共晶点附近一定的成分和过冷范围内，有可能使液相全部凝固称共晶体组织。这种由非共晶成分的合金得到的共晶组织称为伪共晶。离异共晶：当合金成分离共晶点较远时，共晶体会失去原有特征，即共晶体的一个相依附先共晶相（初生相）的枝晶长大，另一个相则分布在枝晶轴间和晶界。这种两相分离的共晶体称为离异共晶。

(2) 包晶转变的特点：原子固态长程扩散，晶体结构转变转变速度慢、转变通常难以完成。 β 相完全包围住 α 相后，液相不再与 α 相接触，而 β 相则分别与液相 α 相接触， $L-\beta$ 、 $\alpha-\beta$ 相界面处，两相成分保持平衡，使 β 相中存在浓度梯度，使溶质原子从 $L-\beta$ 相界面扩散到 $\alpha-\beta$ 相界面，而这又促使 α 相继续溶解和 β 相进一步向液相及 α 相长大，使 $L-\beta$ 及 $\alpha-\beta$ 相界面保持平衡。

谢谢!