



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10讲 三元合金的凝固与相图

主讲人：何 蓓

网学天地

www.e-studysky.com

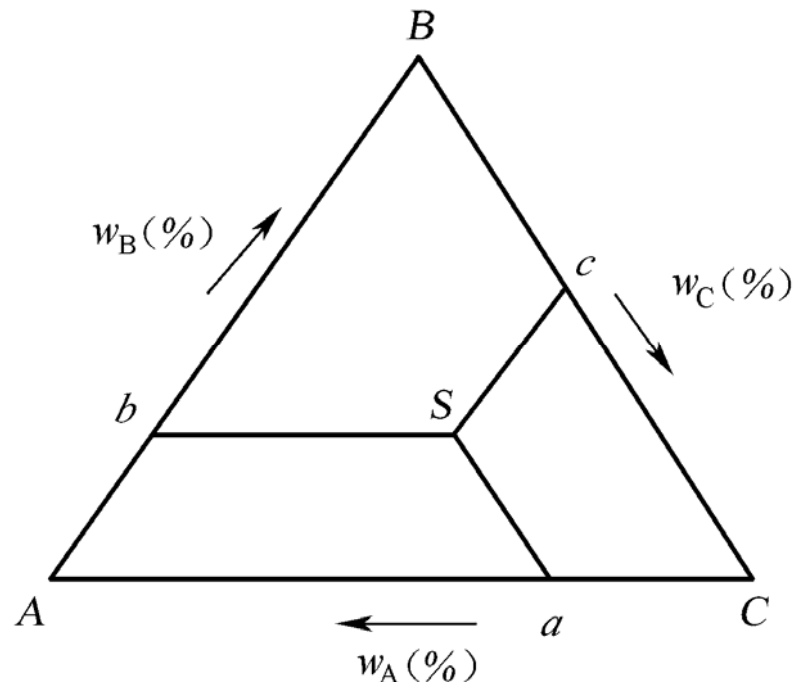
一、关于三元相图的基本特点

1. 完整的三元相图是三维的立体模型。
2. 三元系中可以发生四相平衡转变。由相律可以确定二元系中的最大平衡相数为3，而三元系中的最大平衡相数为4。三元相图中的四相平衡区是恒温水平面。
3. 除单相区及两相平衡区外，三元相图中三相平衡区也占有一定空间。根据相律得知，三元系三相平衡时存在一个自由度，所以三相平衡转变是变温过程，反映在相图上，三相平衡区必将占有一定空间，不再是二元相图中的水平线。

二、关于三元相图成分的表示方法

1. 等边成分三角形

如图为等边三角形表示法，三角形的三个顶点 A 、 B 、 C 分别表示三个组元，三角形的边 AB 、 BC 、 CA 分别表示三个二元系的成分坐标，则三角形内的任一点都代表三元系的某一成分。



根据等边三角形的性质，可得：

$$Sa + Sb + Sc = AB = BC = CA = 100\%$$

其中， $Sc = Ca = w_A\%$ ，

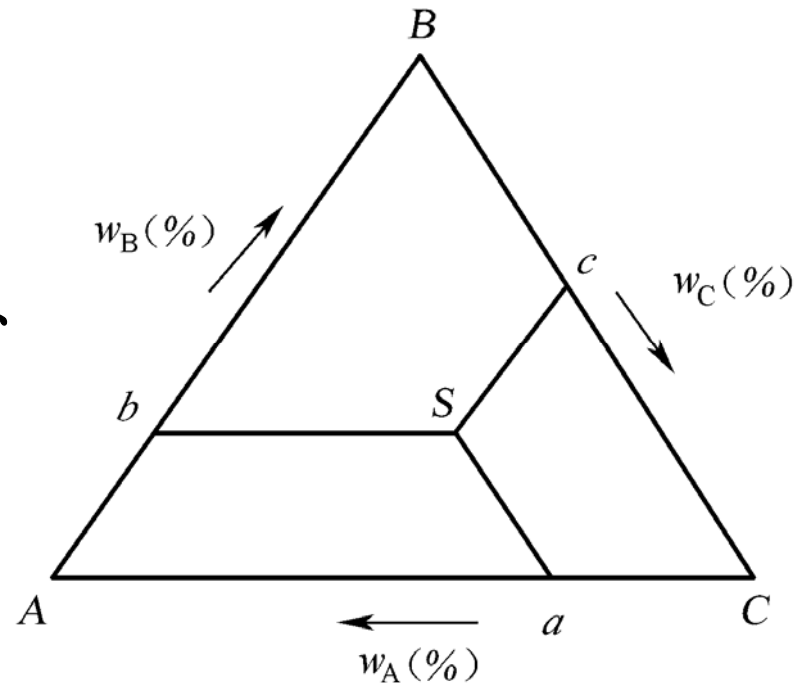
$Sa = Ab = w_B\%$ ， $Sb = Bc = w_C\%$ ，于是 Ca 、 Ab 、 Bc 线段分别代表 S 相中三组元 A 、 B 、 C 的各自质量分数。

反之，如已知三个组元质量分数时，也可求出 S 点在成分三角形中的位置。

2. 等边成分三角形中的特殊线

凡成分点位于与等边三角形某一边相平行的直线上的各三元相，它们所含与此线对应顶角代表的组元的质量分数相等。

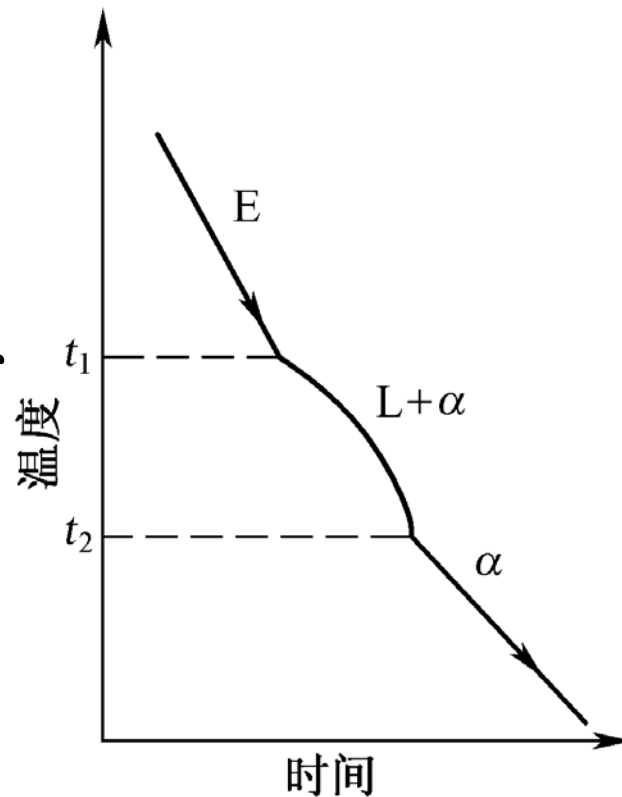
凡成分点位于通过三角形某一顶角的直线上的所有三元系，所含此线两旁的另两顶点所代表的两组元的质量分数的比值相等。



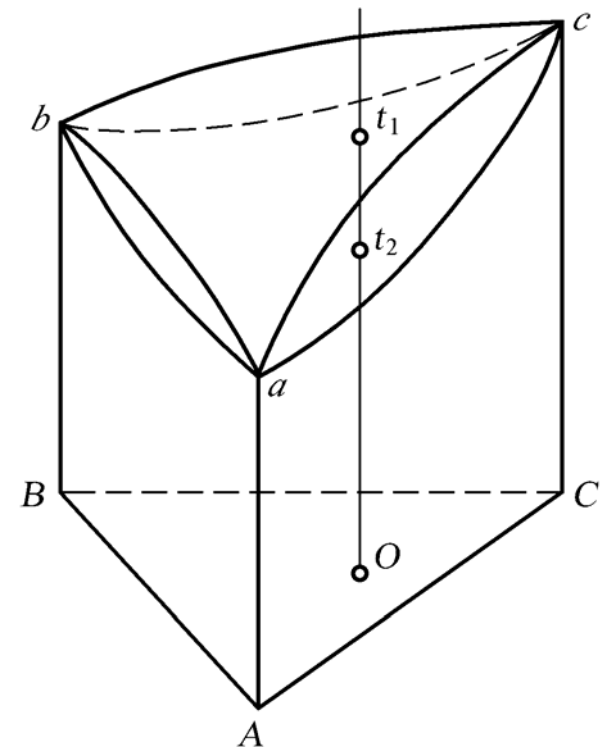
三、关于三元相图的空间模型

包含成分和温度变量的三元合金相图是一个三维的立体图形。如图是一种最简单的三元相图的空间模型。

A、B、C三种组元组成的浓度三角形和温度轴构成了三柱体的框架，a、b、c三点分别表明A、B、C三个组元的熔点。由于这三个组元在液态和固态都彼此完全互溶，所以三个侧面都是简单的二元匀晶相图。



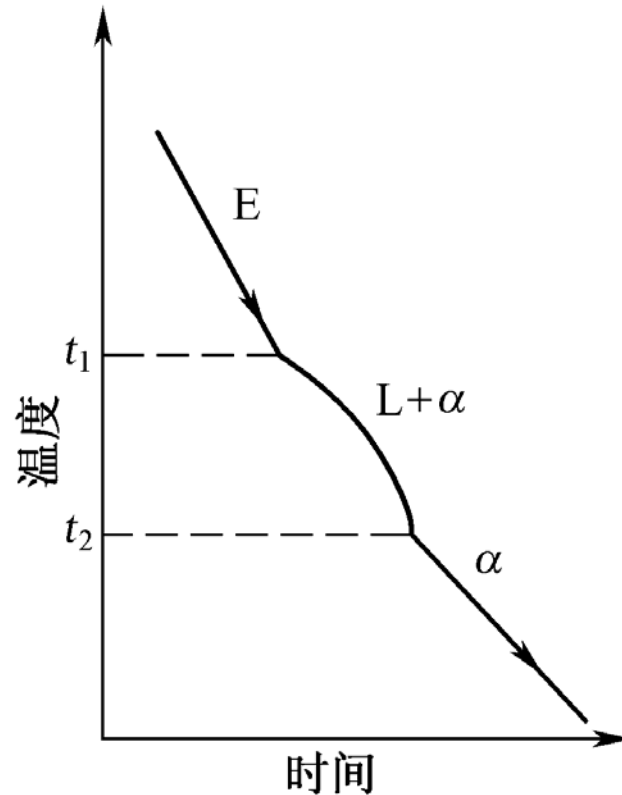
(b) 合金的冷却曲线



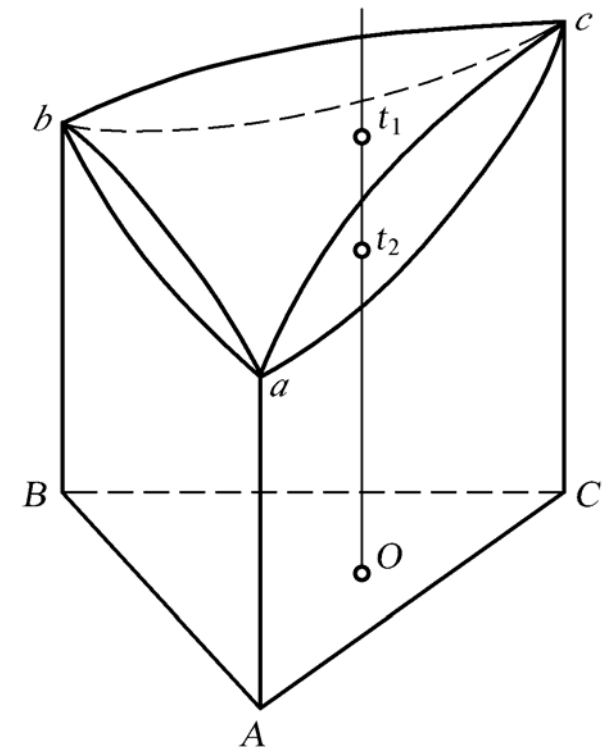
(a) 匀晶型三元相图的空间模型

在三棱柱体内，以三个二元素的液相线作为边缘构成的向上凸的空间曲面是三元系的液相面。以三个二元系的固相线作为边缘构成的向下凹的空间曲面是三元系的固相面，它表示不同成分的合金凝固终了的温度。

液相面以上的区域是液相区，固相面以下的区域是固相区，中间区域如图中 O 成分三元系在与液相面和固相面交点1和2所代表的温度区间内为液固两相平衡区。



(b) 合金的冷却曲线



(a) 匀晶型三元相图的空间模型

1. **水平截面**。三元相图中的温度轴和浓度三角形垂直，所以固定温度的截面图必定平行于浓度三角形，这样的截面图称为水平截面，也称为等温截面。

2. **垂直截面**。固定一个成分变量并保留温度变量的截面图，必定与浓度三角形垂直，所以称为垂直截面，或称为变温截面。

3. **三元相图的投影图**。把三元立体相图中所有相区的交线都垂直投影到浓度三角形中，就得到了三元相图的投影图。

利用三元相图的投影图可分析合金在加热和冷却过程中的转变。若把一系列不同温度的水平截面中的相界线投影到浓度三角形中，并在每一条投影上标明相应的温度，这样的投影图就叫等温线投影图。实际上，它是一系列等温截面的综合。等温线投影图中的等温线好像地图中的等高线一样，可以反映空间相图中各种相界面的高度随成分变化的趋势。如果相邻等温线的温度间隔一定，则投影图中等温线距离越密，表示相界面的坡度越陡；反之，等温线距离越疏，说明相界面的高度随成分变化的趋势越平缓。

为了使复杂三元相图的投影图更加简单、明了，也可以根据需要只把一部分相界面的等温线投影下来。经常用到的是液相面投影图或固相面投影图。

五、关于三元相图中的杠杆定律及重心定律

1. 直线法则

在一定温度下三组元材料两相平衡时，材料的成分点和其两个平衡相的成分点必然位于成分三角形内的一条直线上，该规律称为直线法则或三点共线原则。

2. 杠杆定律

以下即为三元相图中的杠杆定律：

$$w_{\alpha} = \frac{Ab_1 - Ao_1}{Ab_1 - Aa_1} = \frac{o_1b_1}{a_1b_1} = \frac{ob}{ab}$$

由直线法则及杠杆定律可得下列推论：当给定材料在一定温度下处于两相平衡状态时，若其中一相的成分给定，另一相的成分点必在两已知成分点连线的延长线上；若两个平衡相的成分点已知，材料的成分点必然位于此两个成分点的连线上。

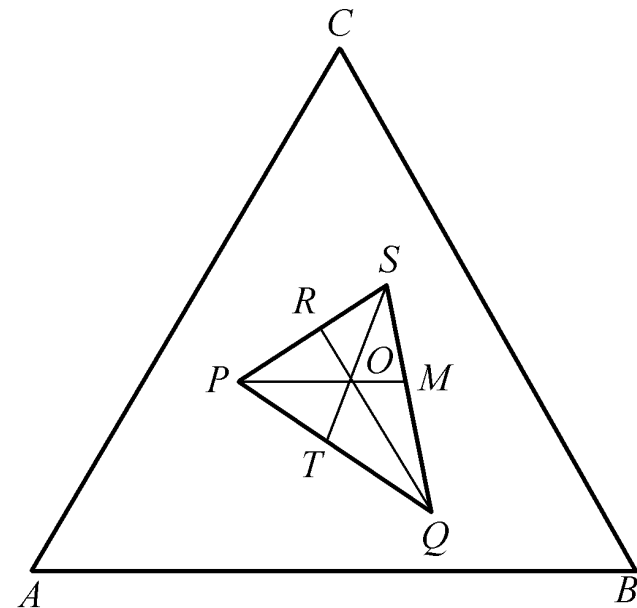
3. 重心定律

根据相律，三元系处于三相平衡时，自由度为1。在给定温度下这三个平衡相的成分应为确定值。合金成分点应位于三个平衡相的成分点所连成的三角形内。如图所示为重心定律。

β 、 α 、 γ 三相的质量分数分别为：

$$w_{\beta} = \frac{OR}{QR} \quad w_{\alpha} = \frac{OM}{PM} \quad w_{\gamma} = \frac{OT}{ST}$$

O 点正好位于成分三角形 PQS 的质量重心，这就是三元系的重心定律。



六、固态互不溶解的三元共晶相图

1. 相图的空间模型

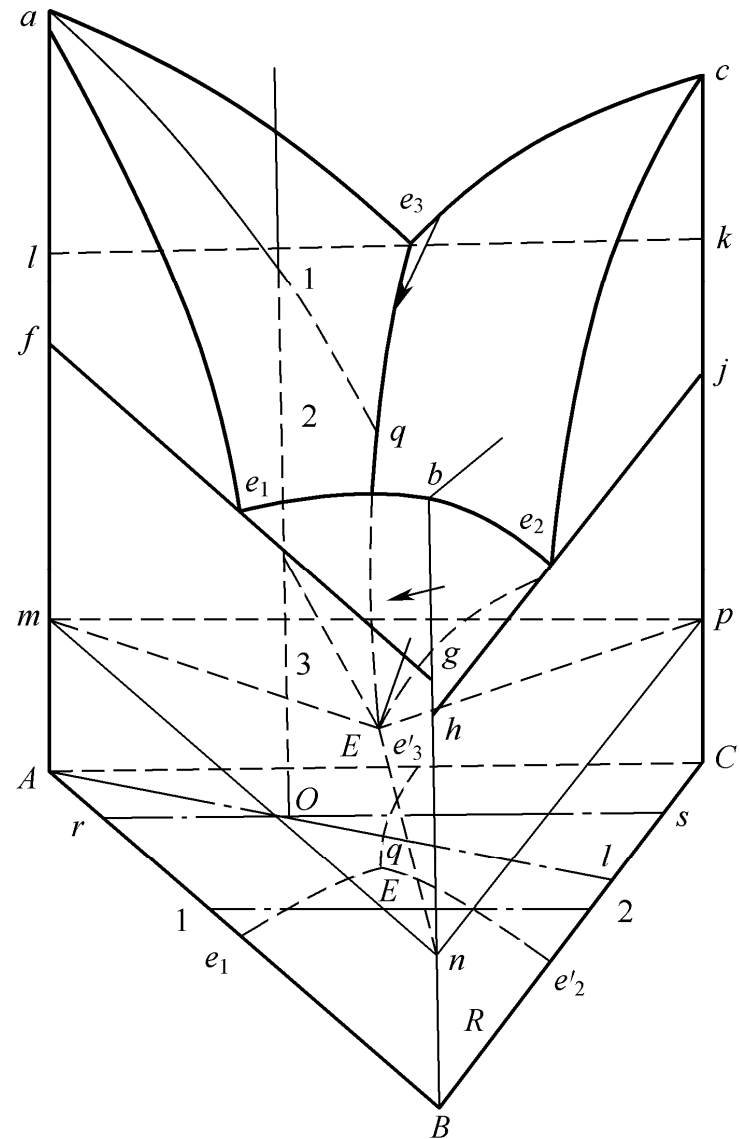
如图为三组元在液态完全互溶、固态互不溶解的三元共晶空间模型。

共晶转变： e_1E : $L \rightarrow A+B$; e_2E : $L \rightarrow B+C$; e_3E : $L \rightarrow C+A$ 。

三条共晶转变线相交于 E 点，这是该合金系中液体最终凝固的温度。成分为 E 的液相在该点温度发生共晶转变： $LE \rightarrow A+B+C$ 。

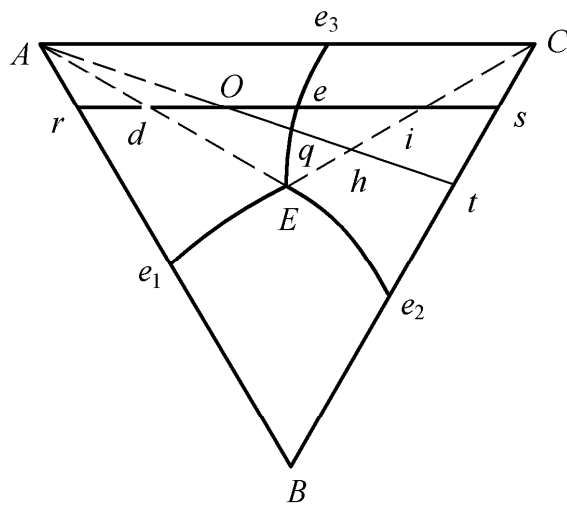
故 E 点称为三元共晶点。 E 点与该温度下三个固相的成分点 m 、 n 、 p 组成的四相平衡平面称为四相平衡共晶平面。

四相平衡共晶平面由三个三相平衡的连接三角形合并而成，其中三角形 mEn 是发生 $L \rightarrow A+B$ 共晶转变的三相平衡区的底面，三角形 nEp 中是发生 $L \rightarrow B+C$ 共晶转变的三相平衡区的底面，三角形 pEm 是发生 $L \rightarrow C+A$ 共晶转变的三相平衡区的底面。低于 E 点温度，合金全部凝固成固相，形成 $A+B+C$ 三相平衡区。

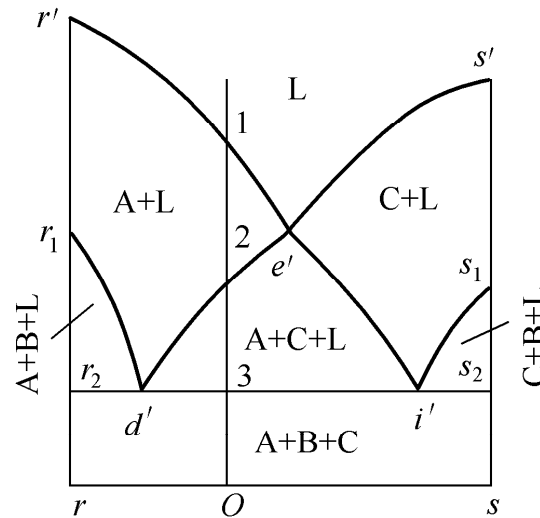


2. 截面图

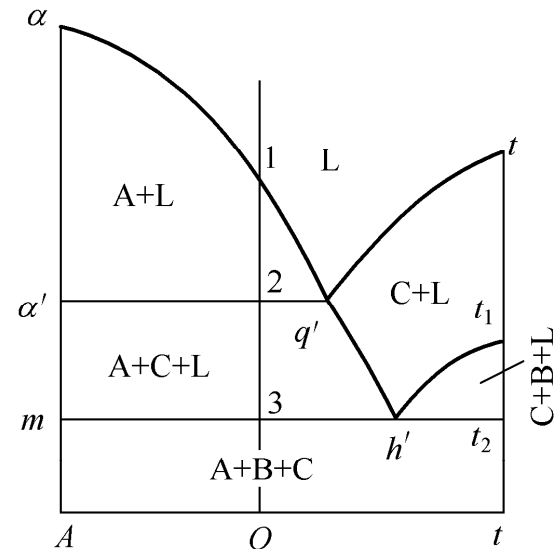
rs 和 At 垂直截面如图所示。 rs 截面的成分轴与浓度三角形的 AC 边平行，图中， $r'e'$ 和 $e's'$ 是液相线，相当于截面与空间模型中液相面 Ae_1Ee_3A 和 Ce_2Ee_3C 的截线；曲线 r_1d' 是截面与过渡面 fe_1Emf 的截痕， $d'e'$ 、 $e'i'$ 和 $i's_1$ 分别是截面与三元相图中所示过渡面 le_3Eml 、 ke_3Epk 和 je_2Epj 的交线；水平线 r_2s_2 是四相平衡共晶平面的投影。



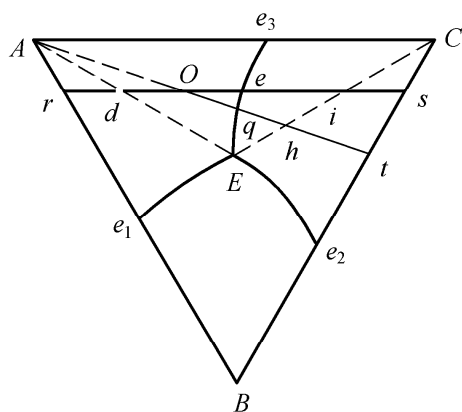
(a) 浓度三角形



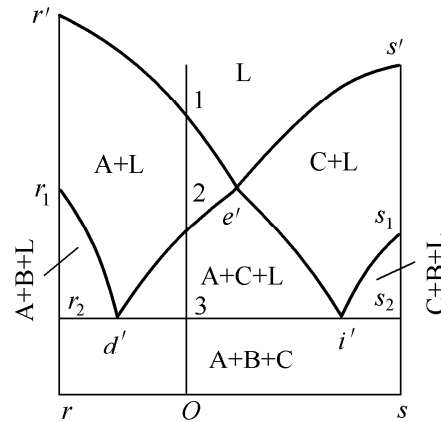
(b) rs 截面



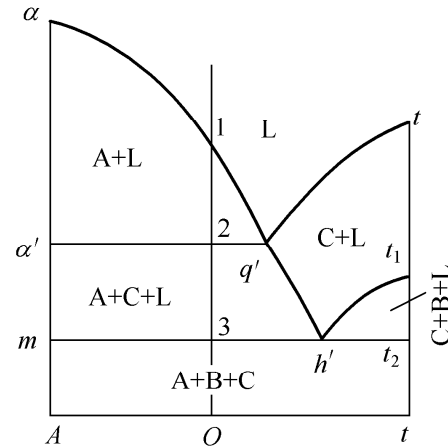
(c) at 截面



(a) 浓度三角形



(b) rs截面



(c) at截面

利用这个垂直截面可以分析成分点在 rs 线上的所有合金的平衡凝固过程，并可确定其相变临界温度。

以合金 o 为例。当其冷到1点开始凝固出初晶 A ，从2点开始进入 $L+A+C$ 三相平衡区，发生 $L \rightarrow A+C$ 共晶转变，形成两相共晶（ $A+C$ ），3点在共晶平面 mnp 上，冷至此点发生四相平衡共晶转变 $L \rightarrow A+B+C$ ，形成三相共晶（ $A+B+C$ ）。继续冷却时，合金不再发生其他变化。其室温组织是初晶 A +两相共晶（ $A+C$ ）+三相共晶（ $A+B+C$ ）。

At 垂直截面的成分轴过浓度三角形的顶点 A ，该截面与过渡面 le_3Eml 的截线是固相 A 与液相 L 两平衡相的连线，在垂直截面图中就是水平线 $a'q'$ 。

利用三元共晶相图在不同温度的水平截面可以了解到合金在不同温度所处的相平衡状态，以及分析各种成分的合金在平衡冷却时的凝固过程。

3. 投影图

如图所示的投影图中，粗线 e_1E 、 e_2E 和 e_3E 是三条共晶转变线的投影，它们的交点 E 是三元共晶点的投影。粗线把投影图划分成三个区域，这些区域是三个液相面的投影，其中标有 t_1 、 t_2 ...字样的细线即液相面等温线。

利用这个投影图分析合金的凝固过程，不仅可以确定相变临界温度，还能确定相的成分和相对含量。

仍以合金 o 为例。在 t_3 温度（相应于空间模型和垂直截面图中的1点），合金冷到液相面 Ae_1Ee_3A ，开始凝固出初晶 A ，这时液相的成分等于合金成分，两相平衡相连接线的投影是 Ao 线。

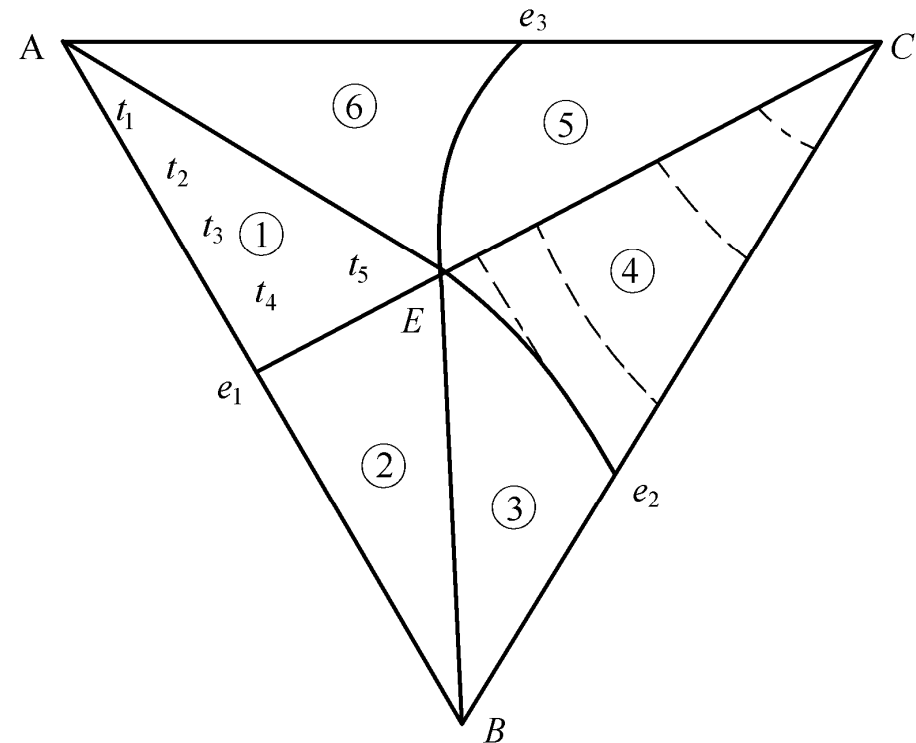


Figure 1 is a triangular phase diagram for the A-B-C system. The vertices are labeled A (top-left), B (bottom), and C (top-right). The edges are labeled e_1 (AB), e_2 (BC), and e_3 (AC). A central point E is connected to the vertices by solid lines. A curved solid line separates regions 1, 2, and 3 from regions 4, 5, and 6. A dashed line is also shown within region 4. Regions are numbered 1 through 6 in circles.

此后在温度继续下降时，不断凝固出两相共晶（A+C），液相成分就沿 qE 线变化，直到 E 点（相当于空间模型和垂直截面图中三点所对应的温度）发生 $L \rightarrow A+B+C$ 四相平衡共晶转变。在略低于 E 点温度凝固完毕，不再发生其他转变。故合金在室温时的平衡组织是初晶A+两相共晶（A+C）+三相共晶（A+B+C）。

4. 相区接触法则

三元相图也遵循二元相图同样的相区接触法则，即相邻相区的相数差1（点接触除外），不论在空间相图、水平截面或垂直截面中都是这样。因此，任何单相区总是和两相区相邻；两相区不是和单相区相邻，就是和三相区相邻；而四相区一定和三相区相邻。

但应用相区接触法则时，对于立体图只能根据相区接触的面，而不能根据相区接触的线或点来判断；对于截面图只能根据相区接触的线而不能根据相区接触的点来判断。

另外，根据相区接触法，除截面截到四相平面上的相成分点（零变量点）外，截面图中每个相界线交点上必定有四条相界线相交，这也是判断截面是否正确的几何法则之一。

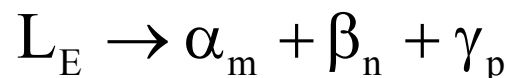
七、固态有限互溶的三元共晶相图

1. 相图的空间模型

(1) 每个液、固两相平衡区和单相固溶体区之间都存在一个和液相面共轭的固相面。

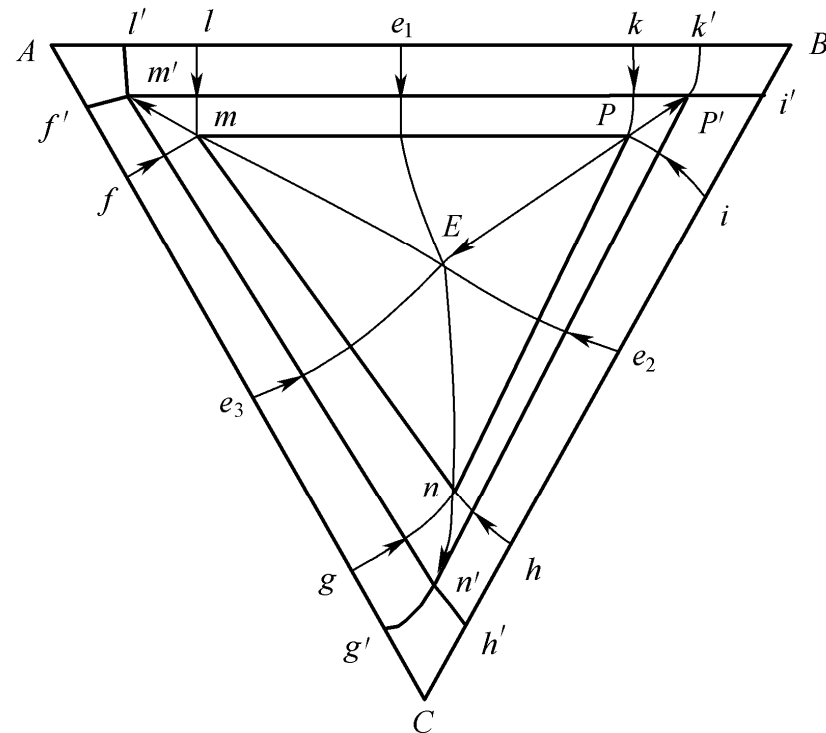
(2) 与简单的三元共晶相图类似，三个发生两相共晶转变的三相平衡区，分别以六个过渡面为界与液、固两相区相邻。

(3) 四相平衡的共晶转变：



2. 投影图

如图为三元共晶相图的投影图。从图中可清楚看到三条共晶转变线的投影 e_1E 、 e_2E 和 e_3E 把浓度三角形划分成三个区域 Ae_1Ee_3A 、 Be_1Ee_2B 和 Ce_2Ee_3C ，这是三个液相面的投影。



当温度冷到这些液相面以下分别生成初晶 α 、 β 和 γ 相。液、固二相平衡区中与液相面共轭的三个固相面的投影分别是 $AfmlA$ 、 $BgnhB$ 和 $CipkC$ 。固相面以外靠近纯组元A、B、C的不规则区域，即为 α 、 β 和 γ 的单相区。

3. 截面图

该三元系在不同温度下的水平截面它们的共同特点是：

- ①三相区都呈三角形。这种三角形是共轭三角形，三个顶点与三个单相区相连。这三个顶点就是该温度下三个平衡相的成分点；
- ②三相区以三角形的边与两相区连接，相界线就是相邻两相区边缘的共轭线；
- ③两相区一般以两条直线及两条曲线作为周界。

典型题精讲

1. 名词解释

(1) 成分三角形: 用等边三角形表示合金的成分，三角形三个顶点分别代表三个纯组元，三条边代表二元系。三角形内任一点表示一定成分的三元合金。

(2) 直线法则: 如果合金d在某一温度处处于A+B两相平衡，这两个相的成分点d分别在e和f，则e, d, f三点一定在一条直线上，且d点位于e、f两点之间的联线上。

(3) 重心法则: 如果合金n在某一温度下处于A+B+C三相平衡，这三个相的成分点分别在x, y, z，则n点一定位于三角形xyz内的重心上。

(4) 水平投影图: 三维相图中各种曲面交线在浓度三角形上的垂直投影，从中可以得知三元系的四相平衡的类型以及与组分相关的三相平衡。常用的是液相面投影图和固相面投影图。

(5) 水平截面图：等温截面图，在一个等温截面上，整个三元系都处于相同的温度，水平截面图外形应该与浓度三角形一致，截面图中的各条曲线是这个温度截面与空间模型中各个相界面相截而得到的相交线即相界线。由此可以得出整个三元系在该温度的相组成情况，还可以预测合金平衡组织。

水平（等温）截面图的作用：①存在严格相平衡关系；②确定平衡相成分。

(6) 垂直截面图：固定一个成分变量并保留温度变量的截面，也称为变温截面。垂直于成分三角形，垂直截面图的作用：合金状态随温度的变化；确定合金的临界点。

注意，在垂直截面图中：①不存在相平衡关系；②不能确定平衡相成分；③不能用杠杆规则。

2. 三元合金两相平衡、三相平衡、四相平衡的特点。

(1) 两相平衡时的特点: $F = -C - P + 1 = 2$, 说明在液相和固相之内, 除温度能任意改变外, 还可以任意改变固相或液相成分中某一组元的含量, 而不使相的组成发生变化。

(2) 三相平衡时: $F = -C - P + 1 = 1$, 说明在三相平衡区内只有温度可以改变, 其等温界面是连接三角形, 垂直截面是曲边三角形, 水平截面是直角三角形, 有三相共晶平衡和三相包晶平衡两种。

(3) 四相平衡时: $F = -C - P + 1 = 0$, 故四相平衡必须在确定温度下进行, 故在三维相图中为一个垂直于温度轴的水平面, 其四相成分均确定, 由共晶型, 包共晶型, 包晶型三种情况, 在三维相图中, 每一个四相平衡前后有四个三相平衡。

补充知识

1. 固态相变的分类方法。

(1) 根据相变时热力学函数的变化。

一级相变：相变时有体积变化及相变潜热释放的固态相变；

二级相变：相变时无体积变化及相变潜热释放，只有比热膨胀系数、压缩系数等变化。

(2) 根据相变时有无原子扩散：

扩散型相变

无扩散型相变 (M)

半扩散型相变 (B)

2. 扩散型相变的分类。

(1) 脱溶时效。

(2) 调幅分解：过饱和固溶体在一定温度下分解成结构相同、成分不同的两个相的过程。

机制：扩散偏聚机制，无需形核，由成分起伏直接长大形成新相

特点：①成分变化通过上坡扩散实现；②没有形核阶段，不会出现另一种晶体结构，无明显相界面；③自发分解过程；④速度快；⑤组织细小均匀。

(3) 共析转变。

3. 与凝固过程相比，金属固态相变的主要特点。

(1) 由于相变阻力大，原子迁移率低，相变的过冷度一般很大。

(2) 固态相变都非自发形核。

(3) 晶体缺陷对固态相变形核、生长及固态相变组织和性能具有决定性影响。

(4) 新相与母相间往往存在严格的晶体学取向。

(5) 相变历程复杂，往往经历溶质偏析—过渡相析出—稳定相析出等一系列历程。

4. 马氏体相变的基本特征。

- (1) 表面“浮凸”现象，共格切变。
- (2) 无扩散型相变。
- (3) 惯习面及其不应变性与取向关系。
- (4) 界面移动速度快且长大进程不需热激活作用（无形核过程）。
- (5) 转变的可逆性。
- (6) 转变的不完全性（Ar）。

5. 综合运用物理冶金原理，试述细化金属材料晶粒的基本方法及机理。

答：（1）控制凝固过程：

①加快冷却速度，获得较大过冷度（降低浇铸温度、提高铸型冷却能力、减小零件壁厚、强制冷却、内外“冷铁”，等等），使液态金属同时大量形成晶核。形核率和晶体长大速率都增大但是形核率增长的更快。

②提纯熔体以扩大过冷度（深过冷）。

③加强液态金属的流动（浇铸方式、机械搅拌与振动、电磁及超声搅拌与振动等等），使形成的枝晶打断和型壁晶体游离，这些枝晶碎片又可以成为新的结晶核心从而细化晶粒。

④孕育处理，加入晶粒细化剂促进形核，即加入形核剂促进非均匀形核。

⑤微合金化处理。

（2）变形热处理，即通过塑性变形后再结晶形成大量新的无畸变晶核细化晶粒，预先变形度大且再结晶退火温度适中时可使细化效果更好。

（3）固态相变，即通过固态相变新相大量非均匀形核来细化晶粒（正火）。

6. 金属材料的强化方法。

(1) 获得无位错的理想晶体（晶体的理论强度）：除尺寸很小的晶须外，迄今无法制备；一旦屈服，几乎没有强度！

(2) 获得无位错的非晶态合金（晶体的理论强度）：

没有塑性、没有加工硬化；

一旦屈服，几乎没有强度；

变形集中（绝热剪切）。

(3) 通过各种方法在晶体中引入尽可能高的各种晶体缺陷，尽最大可能增加位错移动的阻力：

1) 细晶强化（晶界强化）：由霍尔-配奇公式 $\sigma_s = \sigma_0 + K \times d^{-1/2}$ ，晶粒细化后 σ_s 增大相当于屈服强度增大，故细化晶粒可以达到强化的目的。

主要是由于：①晶界处的原子排列不规则；②晶界处杂质原子富集形成各种气团；③晶界两侧的晶粒取向不同，滑移不能从一个晶粒直接延续到另一个晶粒。因此常温下晶界的存在会对位错的运动起阻碍作用致使塑性变形抗力提高。宏观表现为晶界比晶内具有较高的强度和硬度。

2) 加工硬化:

- ①位错间交互作用产生位错增殖，位错密度急剧增加，位错难于移动；
- ②位错交割形成大量割阶，钉孔位错，位错交割形成位错网，位错反应形成位错锁，以上都会阻止位错的运动滑移都有利于硬化

3) 固溶强化（单相固溶体）:

- ①溶质原子与位错的弹性交互作用、化学交互作用和静电交互作用，阻碍位错运动；
- ②位错运动改变了溶质原子在固溶体中以短程有序或偏聚形式存在的分布状态，引起系统能量升高，增加了滑移变形的阻力；
- ③一些溶质原子或杂质原子可以与位错交互作用形成溶质原子气团，对位错有钉扎作用。

4) 粒子强化:

绕过粒子（弥散强化）：强化效果取决于粒子尺寸以及粒子间距，与粒子本性无关。

位错绕过机制（奥罗万机制）：运动中心位错在滑移面上受到第二相质点阻碍时，如质点尺寸和间距较大，则位错线将绕其弯曲，且形成包围质点的位错环，同时原位错继续前进，但位错间这种方式运动所受阻力大。

5) 切割粒子（沉淀强化）：第二相强度不大时，可随基体一起变形，且第二相质点与位错间作用力不足以把位错组织在质点处时，位错会直接切过质点使质点分成两部分，除质点周围应力场阻碍位错运动外，质点本身对位错亦有阻力。强化效果取决于粒子的本性（界面共格错配度、界面能、弹性模量差、层错能差、有序度等）。

谢谢!