

第四章 材料的相结构及相图

- 1、组成材料最基本的、独立的物质称为组元，或简称元。组元可以是纯元素，也可以是化合物。材料可由单一组元组成，也可以由多种组元组成。
- 2、所谓合金，是指由两种或两种以上的金属，或金属与非金属经熔炼或用其他方法制成的具有金属特性的物质。
- 3、以合金中某一组元作为溶剂，其他组元为溶质，所形成的与溶剂有相同晶体结构、晶格常数稍有变化的固相，称为固溶体。
- 4、根据固溶体的不同特点，可以分为不同类型，如：按溶质原子在溶剂晶格中所占位置，可以分为置换固溶体和间隙固溶体；按固溶度的大小，固溶体又可分为有限固溶体和无限固溶体；还可按溶质原子与溶剂原子的相对分布情况分为无序固溶体和有序固溶体。
- 5、置换固溶体是指溶质原子占据溶剂晶格某些结点位置所形成的固溶体；间隙固溶体是指溶质原子进入溶剂晶格的间隙中所形成的固溶体，溶质原子不占据晶格的正常位置。
- 6、有限固溶体是指在一定条件下，溶质原子在溶剂中的溶解度有一极限的固溶体；无限固溶体是指溶质与溶剂可以任何比例互相溶解。通常以摩尔分数 x 大于 50% 的组元称为溶剂， x 小于 50% 的组元称为溶质。
- 7、如果溶质原子统计式地或概率地分布在溶剂的晶格中，它占据溶剂晶格的结点位置，或是占据着溶剂晶格的间隙中，没有秩序性或规律性，这种固溶体称为无序固溶体；当固溶体中溶质原子按一适当比例并依一定顺序和一定方向围绕在溶剂原子周围，形成有规律的排列，这种固溶体便称为有序固溶体。有序固溶体可以是间隙式的，也可以是置换式的。
- 8、置换固溶体的溶解度以以下几个因素有关：
 - (1) 尺寸因素：由于溶质原子与溶剂原子的尺寸不可能完全相同，当溶质原子溶入溶剂晶格后会引入晶格的点阵畸变，会使晶体能量升高，这种升高的能量称为晶格畸变能。畸变能越高，晶格便越不稳定。单位体积畸变能的大小与溶质原子溶入的数量以及溶质原子的相对尺寸差别有关。这种差别可用溶剂原子半径 r_A 及溶质原子半径 r_B 之差与溶剂原子半径的比值来描述，即 $\Delta r = \frac{r_A - r_B}{r_A}$ 。 Δr 越大，一个溶质原子引起的点阵畸变能也就越大，溶质原子能溶入溶剂中的数量便越少，固溶体的溶解度就越小；相反，当 Δr 较小时，可获得较大固溶度的固溶体，如果其他条件有利甚至还可以形成无限固溶体。
 - (2) 晶体结构因素：组元间晶体结构相同时，固溶度一般都较大，而且有可能形成无限固溶体。若组元间晶体结构不同，便只能形成有限固溶体。
 - (3) 电负性差因素：两元素电负性差越小，则越容易形成固溶体，而且所形成的固溶体的溶解度也就越大；随两元素间电负性差增大，固溶度减小，当溶质与溶剂的电负性差很大时，往往形成比较稳定的金属化合物。
 - (4) 电子浓度因素：在有些合金中，固溶度的主要影响因素是电子浓度。超过极限电子浓度，固溶体就不稳定，便会形成新相。极限电子浓度与溶剂的晶体结构有关。
- 9、只有原子半径接近溶剂晶格某些间隙半径的溶质原子，才有可能进入溶剂晶格的间隙中而形成间隙固溶体。这些溶质原子通常都是一些原子半径小于 0.1nm 的非金属元素，溶剂元素则都是过渡族元素。尽管溶质原子的半径很小，但仍较溶剂的晶格间隙大，当它们溶入溶剂晶格的间隙时，都会使溶剂晶格产生畸变，点阵常数增大，畸变能升高。间隙固溶体只能是有序固溶体，它们的溶解度都很小。
- 10、无论是置换固溶体还是间隙固溶体，均能引起固溶体的硬度、强度升高。对置换固溶体，溶质原子与溶剂原子的尺寸差别越大，溶质原子的浓度越高，其强化效果就越大。这种由于溶质原子的固溶而引起的强化效应，称为固溶强化。
- 11、溶质原子在溶剂晶格中的分布状态，主要取决于固溶体中同类原子结合能与异类原子间结合能的相对大小；当同类原子间结合能大于异类原子间结合能时，溶质原子便倾向于聚集在一

起，呈偏聚状态；当同类原子间结合能小于异类原子结合能时，溶质原子便倾向于按一定规则有序排列。

12、如果溶质原子的有序分布只在短距离小范围存在，称为短程有序或部分有序；如果全部都达到有序状态，则称为长程有序或完全有序。溶质原子呈完全有序分布的固溶体，称有序固溶体，这种有序结构称为超结构或超点阵。有序固溶体在某一温度以上可转变为无序固溶体，重新冷却到该温度以下时又转变成有序固溶体，这一转变过程称为有序化，发生有序化的临界温度称为有序化温度。

13、固溶体有序化后，使许多性能发生突变，如强度、硬度上升，塑性明显下降。从某些方面来看，它更接近于中间相。中间相一般具有较高的熔点及硬度，可使合金的强度、硬度、耐磨性及耐热性提高。

14、按中间相形成时起主要作用的因素，可把中间相分为三类：正常价化合物、电子化合物、尺寸因素化合物。

15、正常价化合物是两组元间电负性差起主要作用而形成的化合物，这类化合物符合化合的原子价规律，可用化学式表示，故称正常价化合物。

16、正常价化合物的键型与原子间的电负性差的大小有关，电负性差较大的具有离子键或共价键特征；电负性差较小的一般具有金属键特征。此类化合物通常有较高的硬度，但脆性较大。

17、电子化合物虽然可以用分子式表示，但大多不符合正常化学家规律，而是按电子浓度规律来进行化合的，只要电子浓度达到某一范围，就会形成具有一定结构的相，所以它们的形成是以电子浓度起主导作用的。

18、电子化合物的晶体结构虽然主要受电子浓度影响，但它与尺寸因素及组元的电负性差也有一定关系。其成分可在一定范围内变化，因此可以把它看作是以化合物为基的固溶体，这类化合物的结合键为金属键，它们具有明显的金属特性。电子化合物的熔点及硬度较高，脆性较大。

19、尺寸因素化合物的形成主要受组元的相对尺寸所控制。这种由尺寸因素作为主要控制条件而形成的中间相，通常称为尺寸因素化合物。它可分为两类：间隙化合物和拉弗斯（*Laves*）相。

20、间隙化合物通常是由过渡族金属原子与半径小于 0.1nm 的非金属元素如 C、N、B、H、O 等所组成，其成分可在一定范围内变化，故可看作是以化合物为基的固溶体。这类化合物不但可以溶解其他组元，而且还可以相互溶解，结构相同的两种化合物之间甚至可以形成无限互溶。这种化合物的键型不完全是金属键，而大多数是不同程度的金属键与共价键的混合或杂交。

21、以金属原子构成典型金属晶格的间隙化合物中，非金属原子虽然也是以间隙的方式进入晶格的，但它们与间隙固溶体有着根本的区别，这种化合物中的金属组元大多与自身原来的结构类型不同，而间隙固溶体的金属组元仍保持着自身的晶格结构。

22、当组元间原子尺寸之差处于间隙化合物与电子化合物之间时，会形成拉弗斯相。拉弗斯相是借大小原子排列的配合而实现的密排结构，其通式为 AB_2 ，这类中间相有三种类型，即 $MgCu_2$ 型（立方晶系）、 $MgZn_2$ 型（六方晶系）、 $MgNi_2$ 型（六方晶系）。拉弗斯相的形成主要取决于几何因素，但电子浓度也起一定作用。

23、相律是描述系统的组元数、相数和自由度间关系的法则，其通式如下： $f = C - P + 2$ ，式中，C 为系统的组元数；P 为平衡共存的相的数目；f 为自由度。自由度是在平衡相数不变的前提下，给定系统中可以独立变化、决定体系状态的（内部、外部）因素的数目。自由度 f 不能为负值。

24、在压力给定的情况下， $P = C + 1$ ，系统中可能出现的最多平衡相数比组元数多 1。依此类推，n 元系，最多可以 n+1 相平衡共存。

25、相律具有如下限制性：

- 1) 相律只适用于热力学平衡状态。平衡状态下各相的温度应相等（热量平衡）；各相的压力应相等（机械平衡）；每一组元在各相中的化学位必须相同（化学平衡）。
- 2) 相律只能表示体系中组元和相的数目，不能指明组元或相的类型和含量。
- 3) 相律不能预告反应动力学（速度）。
- 4) 自由度的值不得小于零。

26、成分的表示方法：材料的成分是指材料各组元在材料中所占的数量。此数量可以用质量分数（ ω_B ）或摩尔分数（ x_B ）表示。如果没有特别说明，通常是指质量分数。下式中 ω_A 、 ω_B 及 x_A 、 x_B 分别为组元 A、B 的质量分数和摩尔分数，A、B 组元的相对原子（或分子）质量分别为 M_A 、 M_B ：

$$\omega_A = \frac{M_A x_A}{M_A x_A + M_B x_B} \times 100\%, \quad x_A = \frac{\omega_A / M_A}{\omega_A / M_A + \omega_B / M_B} \times 100\%$$

$$\omega_B = \frac{M_B x_B}{M_A x_A + M_B x_B} \times 100\%, \quad x_B = \frac{\omega_B / M_B}{\omega_A / M_A + \omega_B / M_B} \times 100\%$$

27、杠杆定律：根据相律，二元系统两相平衡时自由度 $f=1$ ，若温度取定，自由度 $f=0$ ，说明在此温度下，两个平衡相成分也随之而定。通过合金 t 在温度的表象点 O 作水平线，水平线与液相线、固相线分别交于 a 、 b 两点，点 a 、 b 在成分轴上的投影点 ω_{Ni}^L 及 ω_{Ni}^α 即为此温度下液相（L）及固相（ α ）的成分（Ni 在液相、固相中的质量分数）。

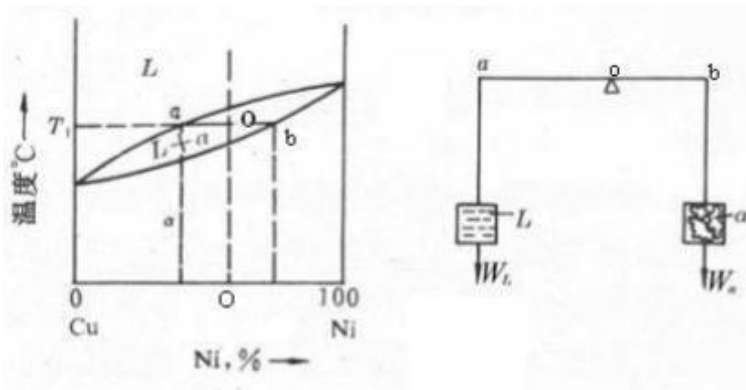
设合金的总质量为 Q_0 ， t 温度时液相的质量为 Q_L ，固相 α 的质量为 Q_α 。液、固两相的质量和应等于合金的总质量 Q_0 ，即 $Q_0 = Q_L + Q_\alpha$ ，液相中镍的质量应为 $Q_L \omega_{Ni}^L$ ，固相中镍的质量为 $Q_\alpha \omega_{Ni}^\alpha$ ，合金中镍的质量为 $Q_0 \omega_{Ni}^0$ 。由此可得：

$$Q_0 \omega_{Ni}^0 = Q_L \omega_{Ni}^L + Q_\alpha \omega_{Ni}^\alpha = (Q_0 - Q_\alpha) \omega_{Ni}^L + Q_\alpha \omega_{Ni}^\alpha$$

整理得：

$$\frac{Q_\alpha}{Q_0} = \frac{\omega_{Ni}^0 - \omega_{Ni}^L}{\omega_{Ni}^\alpha - \omega_{Ni}^L} \times 100\%, \quad \frac{Q_L}{Q_0} = \frac{\omega_{Ni}^\alpha - \omega_{Ni}^0}{\omega_{Ni}^\alpha - \omega_{Ni}^L} \times 100\%$$

$$Q_\alpha (\omega_{Ni}^\alpha - \omega_{Ni}^0) = Q_L (\omega_{Ni}^0 - \omega_{Ni}^L)$$



杠杆定律只能用于处于平衡状态的两相区，对相的类型不作限制。

28、一元系统的相律可写为： $f=3-P$ ，对于一元系统，在压力不为常量的情况下，最多可有三相平衡共存。

29、从液相中直接结晶出固溶体的反应称为匀晶反应，只发生匀晶反应的相图称为匀晶相图。匀晶相图中两组元在液态、固态都无限互溶。

30、平衡结晶过程是指在极缓慢冷却过程中，每个阶段都能达到平衡的结晶过程。

31、固溶体与纯金属结晶的不同之处是：1) 固溶体结晶是在一个温度范围内完成的，而纯金属结晶是在恒温下完成的 ($f=0$)。2) 合金结晶过程中，结晶出的固相与共存液相的成分不同，这种结晶称为选分结晶。选分结晶过程中，为了满足不同温度下两相平衡共存的要求，不同温度下，液相成分沿液相线变化，同时固相成分沿固相线变化。而纯金属在结晶过程中，固相与液相的成分始终是相同的。

32、在实际生产中，液态合金浇入模腔后，冷却速度比较大，达某一温度时，扩散过程尚未来得及充分进行温度已继续下降，所以不可能按照相图所指示的温度和成分的平衡变化规律进行。此过程称为不平衡凝固过程。

33、不平衡凝固时固相的平均成分先与平衡结晶的固相线出现了偏离，冷速越快，这种偏离程度就越大。这种不平衡结晶，使固溶体先结晶部分与后结晶部分的成分出现了差异。

34、不平衡结晶的固溶体内部富含高熔点组元，而后结晶的外部则富含低熔点组元，这种在晶粒内部出现的成分不均匀现象，称为晶内偏析。如果固溶体是以树枝状结晶并长大的，则枝干与枝间便会出现成分差别，称为枝晶偏析。

35、晶内偏析对合金性能有很大影响，严重的晶内偏析会使合金强度降低，特别是使塑性下降，晶内偏析也使合金的耐蚀性降低。另外，存在严重枝晶偏析的材料，高温加热时，在温度还未达到固相线时，便会出现枝晶熔化。为了降低晶内偏析程度和消除晶内偏析，生产上一般是将铸件加热到低于固相线 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，进行长时间保温，使偏析元素充分扩散以达到均匀化目的。此热处理工艺称为扩散退火或均匀化退火。

36、两组元在液态无限互溶，固态有限互溶或完全不互溶，且冷却过程中发生共晶反应的相图，称为共晶相图。共晶反应： $L_e \xrightarrow{t_e} (\alpha_m + \beta_n)$

37、由某一成分的液相在恒温下同时结晶出两个成分不同的固相的反应，称为共晶反应。

38、平衡结晶条件下，只有共晶成分的合金才能获得完全的共晶组织，任何偏离这一成分的合金，平衡结晶时都不能获得百分之百的共晶组织。但在不平衡结晶条件下，成分在共晶点附近的合金也可能全部转变为共晶组织，这种非共晶成分的共晶组织，称为伪共晶组织。

39、在不平衡凝固条件下，共晶成分的合金得不到全部共晶组织，总会出现一些初生晶 α 相，其原因是因为伪共晶区的偏移所致。

40、不平衡凝固时，由于固相线下移，使其冷却到共晶温度时仍有少量液相，这部分液相将发生共晶转变，而形成不平衡共晶。

41、当合金中先共晶相的数量很多而共晶量很少时，有时共晶组织中与先共晶相相同的那一个相，就会依附在先共晶相上成核、长大，另一相则剩余下来。共晶组织数量较少时，鼓励出来的组成相常位于先共晶相的晶界，结晶形成了以先共晶为基体，另一组成相连续地或断续地包围先共晶相晶粒的组织。这种两相分离的组织称为离异共晶。

42、离异共晶可能会给合金的性能带来不良影响，对于不平衡共晶组织，可在稍低于共晶温度下进行扩散退火，通过原子的扩散，可使之称为均匀的单相固溶体。

43、两组元在液态无限互溶，固态下有限互溶（或不互溶），并发生包晶反应的二元系相图，称为包晶相图。包晶反应： $L_b + \alpha_d \xrightarrow{t_p} \beta_p$

44、偏晶反应：在某一恒温下，由一定成分的液相分解出另一成分液相，并同时结晶出一定成分的固相的反应。（ $L_1 \xrightarrow{T} L_2 + \delta$ ）

45、共析反应：一定成分的固相，在某一恒温下同时分解成两个成分和结构均不相同的固相的反应。（ $\gamma_c \xrightarrow{T} \alpha_a + \beta_b$ ）

46、包析反应：两个不同成分的固相，在某一恒温下相互作用生成另一固相的反应。（ $\gamma_c + \alpha_a \xrightarrow{T} \beta_b$ ）

47、所谓稳定中间相是指在熔点以下不发生分解的中间相，此类中间相有很多化合物，也有以化合物为基的固溶体。

48、二元系各类恒温转变、反应类型和相图特征：

表 7.1 二元系各类恒温转变图型

恒温转变类型	反应型	图型特征
共晶式 共晶转变 共析转变 偏晶转变 熔晶转变	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$ $L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$ $\delta \rightleftharpoons L + \gamma$	

续表

恒温转变类型	反应型	图型特征
包晶式 包晶转变 包析转变 合晶转变	$L + \beta \rightleftharpoons \alpha$ $\gamma + \beta \rightleftharpoons \alpha$ $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$	

49、所谓不稳定中间相，是指加热至一定温度即发生分解的中间相。不稳定中间相可以是化合物，也可以是以化合物为基的固溶体。

50、合金的铸造性能主要表现在合金液体的流动性、缩孔、热裂倾向及成分偏析等。这些性能主要取决于相图上液相线与固相线之间的水平距离及垂直距离，即结晶的温度间隔与液、固相间的成分间隔。温度间隔与成分间隔越大的合金其流动性越差，分散缩孔也越多，凝固后的枝晶偏析也越严重。另外，当结晶间隔很大时，将使合金在较长时间内处于半固、半液状态，在已结晶的固相不均匀收缩应力作用下，有可能引起铸件出现内部裂纹发生热裂现象。

51、对于共晶系来说，共晶成分合金的熔点低，且凝固在恒温下进行，故流动性最好，分散缩孔少，热裂倾向也小。所以，铸造合金一般选用接近共晶成分的合金。

52、分析复杂相图的方法：

- 1) 相图中若有稳定中间相，可依次把相图分为几个部分，根据需要选取某部分进行分析。
- 2) 根据“相区接触法则”填写各空白相区，也可用组织组成物填写相图。所谓相区接触法则，是指相图中相邻相区的相数目差值与接触几何特征间的关系，有如下规律（常压下）： $n = C - \Delta P$ ，式中，C为组元数； ΔP 为相邻相区的相数目的差值；n为相邻相区接触的维数。如n=0时为零维接触（点接触）；n=1时为一维接触（线接触）；n=2时为二维接触（面接触）
- 3) 利用典型成分分析合金的结晶过程及组织转变，并利用杠杆定律分析各相相对量随温度的变化情况。

53、铁-碳合金的组元与基本相：（1）纯铁（2） Fe_3C （渗碳体）（3）铁碳合金相：铁与碳组成的重要合金相有铁素体、奥氏体、渗碳体及石墨相。碳溶于 $\alpha-Fe$ 和 $\delta-Fe$ 中而形成的间隙固溶体称为铁素体，分别用 α （或F）及 δ 表示；碳溶于 $\gamma-Fe$ 中而形成的间隙固溶体称为奥氏体，以 γ （或A）表示。