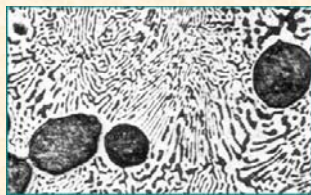


第五章 相图



亚共晶Pb-Sn合金的显微组织照片

相图(Phase diagrams)是材料科学的基础内容之一, 是进行材料研究和开发的非常有用的工具, 对材料的生产加工也具有指导作用。通过本章对相图知识的学习, 应掌握和了解以下一些主要内容。

◆几种基本相图 { 匀晶相图 (Cu-Ni合金相图)
共晶相图 (Pb-Sn合金相图)
包晶相图 (Pt-Ag合金相图)

◆相律, 杠杆定律及其应用

◆二元合金相图中的几种平衡反应 { 共晶反应
共析反应
包晶反应
包析反应

◆Fe-Fe₃C相图

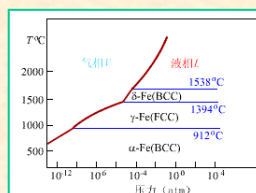
几种典型合金的冷却过程分析:

共晶Fe-Fe₃C合金 亚共晶Fe-Fe₃C合金 过共晶Fe-Fe₃C合金
共析Fe-Fe₃C合金 亚共析Fe-Fe₃C合金 过共析Fe-Fe₃C合金

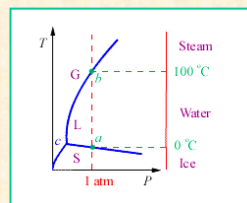
§ 5-1 引言

相图(Phase diagrams)是一个材料系统在不同的化学成分、温度、压力条件下所处状态的图形表示, 因此, 相图也称为**状态图**。由于相图都是在平衡(Equilibrium)条件(极缓慢冷却)下测得的, 所以, 相图也称为**平衡相(状态)图**。

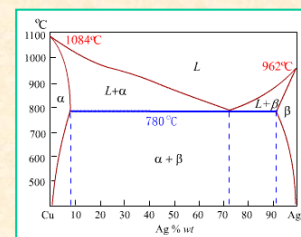
相图中的**相(Phase)**是指具有相同的状态(气、液、固)、相同的化学成分和结构的区域。对于成分单一的纯物质, 如纯水、纯金属、纯氧化物等, 由于没有成分的变化, 一般采用**压力(Pressure)-温度(Temperature)相图(PT phase diagrams)**。对于常用的合金相图, 因为压力的影响很小, 况且一般都是处在1个大气压的条件下, 所以不再把压力当作变量考虑, 而采用**温度-成分相图**。本章所介绍的主要是这一类的二元合金相图。



纯铁的T-P相图



水的T-P相图



铜-银合金的(T-C)相图

我们可以从相图中得到许多重要的信息:

- 1 某一成分的合金, 在一定的温度所处的状态及相的组成;
- 2 合金在冷却过程中发生了哪些反应或转变, 以及发生反应或转变的开始与终止温度;
- 3 一定成分的合金室温下具有什么样的平衡组织, 进一步可以根据组织与性能的关系, 预测材料的性能;
- 4 相图与材料的加工工艺性能也存在一定的对应关系。

因此, 相图在新材料的研究和开发、材料的生产加工过程中都起着十分重要的作用。

§ 5-2 相律和相图的建立

一、相律

在平衡条件下, 一个系统的组成物的组元数、相数、和自由度数之间的关系可以由**相律(Gibbs phase rule)**来确定。相律的数学表达式如下:

$$F = C - P + 2$$

式中各符号的意义分别为:

F ——系统的自由度数, 即不影响系统状态的条件下, 能够独立变化的因素数。这些因素有: 温度、压力、成分、相数。

C ——组成物的组元数, 即系统由几种物质(纯净物)组成。例如: 纯水系统, $C = 1$; 对于盐水来说, 由于水中含有NaCl, 所以 $C = 2$; Al-Si合金系统, 组成物为Al和Si, 故 $C = 2$ 。

P ——系统中能够同时存在的相(如固相、液相等)数。

2——表示温度(Temperature)和压力(Pressure)两个变量。

对于绝大多数的常规材料系统而言,压力的影响极小,可以不把压力当作变量而看作常量:1个大气压(atm),因此自由度减少一个,相律的表达式为:

$$F = C - P + 1$$

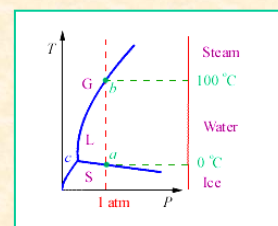
1、单元系统(C=1)

在压力不变(1atm)的条件下, $F = C - P + 1 = 2 - P$ 。自由度 F 的最小值为0,当 $F = 0$ 时, $P = 2$ 。这说明,在压力不变(1atm)条件下,单元系统最多只能有二相同时存在。

如果压力也是可变的, $F = 0$ 时,由公式 $F = C - P + 2$ 可知 $P = 3$,这意味着单元系统最多可以有三相共存。

$F = 0$ 的含义是:在保持系统平衡状态不变的条件下,没有可以独立变化的变量。即,任何变量的变化都会造成系统平衡状态的变化。

纯水的PT相图:在a点,水在1大气压、(0℃)条件下,保持液(水)-固(冰)二相平衡。温度升高,冰溶化成水;温度降低,水结晶成冰。也就是说,此时水的液-固平衡转变是在恒温(0℃)下进行的。b点是气-液二相平衡点,意义与a点相似。在a、b之间(0℃~100℃),水是单一的液相($P = 1$),此时 $F = 1$,这说明在此范围内温度的变化不会引起状态的变化。



纯水的PT相图

2、二元系统(C=2)

压力不变的二元合金系统(以后所涉及的二元合金系统都是压力不变的,不再特别说明), $C = 2$, $F = 0$ 时, $P = 3$ 。这说明,当二元合金系统同时出现三个相时,就没有可以独立变化的因素了。也就是说,只有在一定的温度、成分所确定的某一点才会出现三相同时存在的状态。

二元合金系统三相共存状态,都是在发生平衡反应的过程中。可以推断出,二元合金系统的平衡反应仅有二大类型: $A \rightarrow B + C$, $A + B \rightarrow C$ 。由于自由度为0,这些平衡反应都是恒温反应,并且反应中的三个相(无论是反应相,还是生成相)化学成分都是固定的。只有当反应结束后(相数小于3时),随着温度的变化,相的化学成分才可能发生变化。在后面讨论具体相图时,你会对此理解得更加深刻。

二、相图的建立

建立相图的方法有两种:

- ◆利用已有的热力学参数,通过热力学计算和分析建立相图;
- ◆依靠实验的方法建立相图。

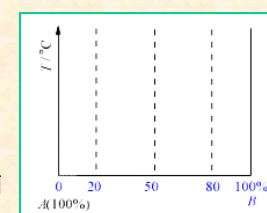
目前算法还在发展之中,实际使用的相图都是实验法建立的。

实验法建立相图的原理和步骤:

以A-B二元合金相图的建立为例

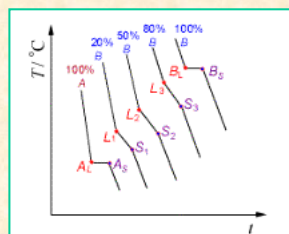
首先,将A-B二元合金系分成若干种不同成分的合金。

- 1) 合金成分间隔越小,合金数目越多,测得的相图越精确;
- 2) 合金成分间隔不需要相等。



设计合金的成分

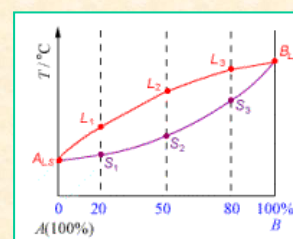
将上述合金分别熔化后,以非常缓慢的速度冷却到室温,测出各合金的(温度-时间)冷却曲线。合金在冷却过程中发生转变(如:结晶)的起始温度和结束温度,对应着冷却曲线上的折点(如: L_1 、 L_2 和 S_1 、 S_2 等),即临界点。



测量合金的冷却曲线

- 1) 冷却速度越慢,越接近平衡条件,测量结果越准确;
- 2) 纯金属在恒温下结晶,冷却曲线应有一段水平线。

将冷却曲线上的临界点分别标在温度-成分坐标内,用光滑曲线把意义相同的临界点连接起来。这样就得到了A-B二元合金相图。



连接临界点,得到相图

测冷却曲线—Flash

相图—Flash

上述方法称为**热分析法**，它是利用合金在转变时伴有热学性能变化的特性，通过测量系统温度的变化来得到临界温度，从而建立起相图。

除此之外，还可以利用材料在发生转变时伴随有体积变化的特性，通过测量试样长度随温度的变化得到临界点，从而作出相图。这种方法称为**热膨胀法**。

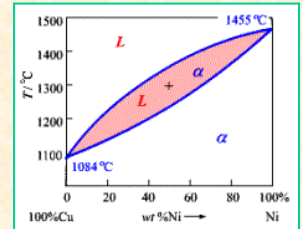
另外还有**电阻法**，它是利用材料电阻率随温度的变化来建立相图的。后两种方法适用于测定材料在固态下发生的转变。

§ 5-3 二元匀晶相图

二元匀晶(Isomorphous)相图是二元合金相图中图形最简单的相图。

具有匀晶相图二元合金系统有Cu-Ni, Fe-Cr, Ag-Au, Nb-Ti, Cr-Mo, W-Mo等。

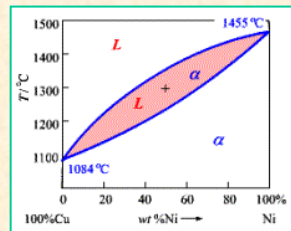
右图所示Cu-Ni相图是最常见的二元匀晶相图，以此相图为例进行讨论，其它匀晶相图与此类似。



一、相图分析

1、相图的坐标

纵坐标是温度坐标，横坐标是成分坐标；左端线是表示100%的Cu，右端线表示100%的Ni，从左至右Ni的含量增加(直至100%)、Cu的含量减少(直至0%)。



2、相图中的线和区

相图中有二条曲线，将整个图形分成三个区域。

上面一条曲线称为**液相线(Liquid line)**，液相线以上的区域称为**液相区(Liquid-phase field)**，温度高于液相线时合金的状态为液相(L)；

下面的一条曲线是**固相线(Solid line)**，固相线以下的区域为**固相区(Solid-phase field)**，温度低于固相线时合金为固相(α)。

两条曲线之间的区域是**液、固两相共存的二相区(L + α)**。

3、匀晶相图的特点

二组元在液态和固态都能够完全相互溶解，所有成分(Ni: 0~100%)的合金在固态只有一种晶体结构，相图中只有一个固相区。

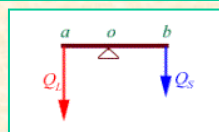
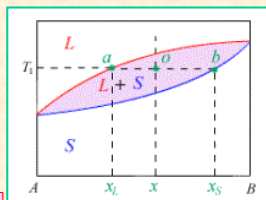
因此，能够形成匀晶合金系的两种组元必须具有相同的晶体结构，相同的原子价，原子半径接近(相差不超过15%)，相互不形成化合物。

二、杠杆定律 杠杆定律只适应于平衡相图的二相区。

二元合金在平衡状态下两相共存，如结晶时，可以利用**杠杆定律(Lever rule)**计算出某一温度下两相的相对量。

设合金的平均成分为 x ，合金的总量为 Q ，在温度 T_1 时液、固两相平衡，液相的成分为 x_L 、质量为 Q_L ，固相的成分为 x_S 、质量为 Q_S 。则有：

$$\begin{cases} Q = Q_L + Q_S \\ Q \cdot x = Q_L \cdot x_L + Q_S \cdot x_S \end{cases}$$



上式可变换为：

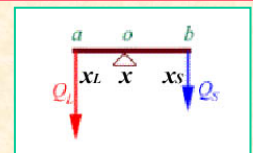
$$\frac{Q_L}{Q_S} = \frac{x_S - x}{x - x_L}$$

还可以变换为：

$$\frac{Q_L}{Q} = \frac{x_S - x}{x_S - x_L}$$

$$\text{或} \quad \frac{Q_S}{Q} = \frac{x_L - x}{x_S - x_L}$$

$$\text{或} \quad Q_L(x - x_L) = Q_S(x_S - x)$$



合金的平均成分点看作杠杆的支点 o ； T_1 温度水平线与液、固相线的交点 a 、 b 为杠杆的两个端点；液、固两相的质(重)量为作用在端点上的力。

为了计算简便，一般取合金总量 $Q=1$ 。

因上述结果与物理学中的杠杆定律的表达式相似，所以这里也称为**杠杆定律**。

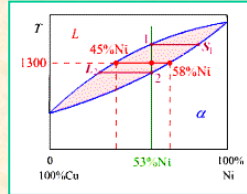
三、典型合金冷却过程分析

各种成分的Cu-Ni合金都属于匀晶合金。下面以**Cu-53%Ni**合金为例，分别对合金结晶过程中液、固二相的成分变化规律，二相相对量的计算和微观组织的形成进行分析讨论。

1、液-固两相成分的变化

合金从液态开始缓慢冷却，当温度降低到液相线(1点)时，结晶开始。此时结晶出来的极少量固相成分为 S_1 ，液相的成分基本未变。随着温度降低，固相逐渐增多，液相不断减少。

液相的成分沿液相线变化，固相的成分沿固相线变化。



动画

温度降低到1300°C时，液相成分为45%Ni，固相成分为58%Ni。当温度降低到2点，即固相线温度时，液相的成分为 L_2 ，固相的成分为合金的平均成分(53%Ni)。此时液相实际上已经不存在了，都已结晶成为固相。

温度继续下降，一直冷却到室温，合金在固态没有任何转变发生。仔细观察动画。

2、相的相对量计算

1300°C时，液相的相对量 Q_L/Q （可以取合金总量 $Q=1$ ）：

$$\frac{Q_L}{Q} = \frac{58 - 53}{58 - 45} = 0.38 = 38\%$$

固相的相对量 Q_S/Q ：

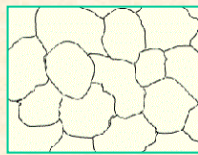
$$\frac{Q_S}{Q} = \frac{53 - 45}{58 - 45} = 0.62 = 62\%$$

因为 $Q_L + Q_S = Q$ ，取 $Q=1$

所以 $Q_S = 1 - Q_L = 1 - 38\% = 62\%$

四、匀晶合金的非平衡结晶

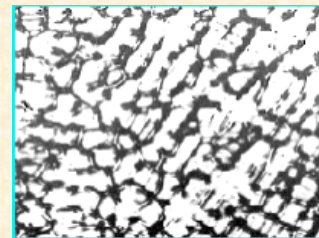
匀晶合金在平衡条件下结晶，冷却速度极其缓慢，先后结晶的固相虽然成分不同，但是有足够的时间进行均匀化扩散。所以，室温下的组织是均匀的固溶体，在光学显微镜下观察，与纯金属十分相似。



匀晶合金平衡组织示意图

但是，在实际生产中合金的冷却速度很快，远远达不到平衡的条件。因此，固、液二相中的扩散来不及充分进行，先后结晶出来的固相中较大的成分差别被保留下来。这种成分差别的存在，还造成结晶时固相以树枝状形态生长。因此，这种成分上的不均匀性被称为“树枝状偏析”或**枝晶偏析**。

采用**均匀化热处理**(Homogenizing heat treatment)可以消除枝晶偏析。



匀晶合金的非平衡组织

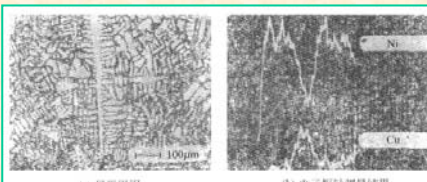


图 5-24 铜镍合金的铸造组织

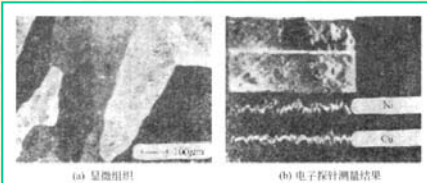


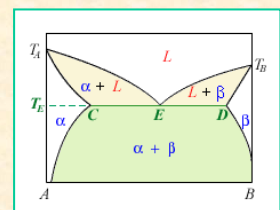
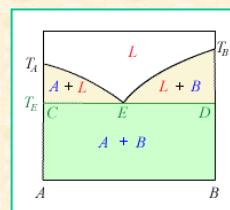
图 5-25 铜镍合金扩散退火后的组织

§ 5-4 二元共晶合金相图

二元共晶相图(Eutectic phase diagrams)有两种基本形式：

- ❖ 在固态时二组元完全不相互溶解
- ❖ 在固态二组元有限溶解

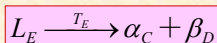
后一种形式是常见的共晶相图。金属材料中具有共晶相图的合金系有Pb-Sn, Cu-Ag, Al-Si, Al-Sn, Pb-Bi, Fe-C 等。



一、共晶反应(Eutectic reaction)

共晶成分(E)的液相同时转变成二种固相。由相律计算可以知道,二元合金三相平衡共存时系统的自由度数为0。也就是说,共晶反应是在恒定的温度下进行的,是恒温转变(Isothermal transform);三相平衡共存时,每一相的成分都是固定的。

共晶反应的一般表达式为:



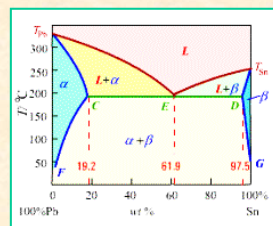
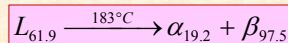
对于固态完全不溶的共晶反应,其生成物仍为A、B两个组元,只是机械地混合在一起而已。

二、相图分析

以Pb-Sn合金共晶相图为例,对共晶相图的基本结构:

点、线、区分别进行介绍,

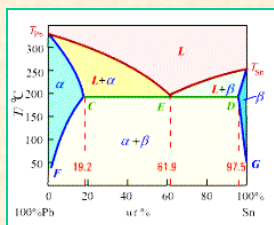
共晶反应:



1、点

T_{Pb}	纯Pb的熔点(327.5°C)
T_{Sn}	纯Sn的熔点(231.9°C)
E	共晶点($61.9\%\text{Sn}$, 183°C)
C	Sn在Pb中的最大溶解度($19.2\%\text{Sn}$, 183°C)
D	Pb在Sn中的最大溶解度($2.5\%\text{Pb}$, 183°C)

2、线



$T_{\text{Pb}}, E, T_{\text{Sn}}$	液相线
$T_{\text{Pb}}, C, E, D, T_{\text{Sn}}$	固相线
CED	共晶线(水平线)
CF	Sn在Pb(α)中的溶解度曲线, 随温度变化
DG	Pb在Sn(β)中的溶解度曲线, 随温度变化

3、区

单相区

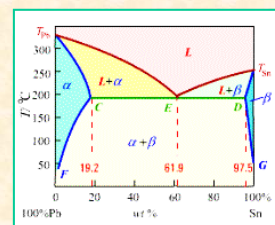
L	液相区
α	α 固溶体区
β	β 固溶体区

两相区

$L + \alpha$	液、固二相区, 与匀晶相图的两相区相同, 可以将它们看作匀晶相图的一部分。
$L + \beta$	
$\alpha + \beta$	固态二相区

三相区

$L + \alpha + \beta$ CED 水平线 (一个特殊的相区)



三、典型合金的冷却过程分析

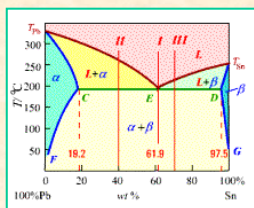
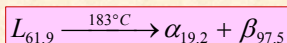
共晶系合金一般以共晶点为界进行分类, 可以分为:

- ◆共晶合金: $61.9\%\text{Sn}$ (图5.3-4中合金I)
- ◆亚共晶合金: $19.2\% \sim 61.9\%\text{Sn}$ (如合金II)
- ◆过共晶合金: $61.9\% \sim 97.5\%\text{Sn}$ (如合金III)

$\text{Sn} < 19.2\%$ 和 $\text{Sn} > 97.5\%$ 的合金可以看作是匀晶合金

1、共晶合金的冷却过程

共晶合金($61.9\%\text{Sn}$)的熔点最低, 它的液相线与固相线重合(温度相同)。缓慢冷却过程中, 共晶合金在 T_E 温度发生共晶转变:



这是一个恒温转变, 在 183°C 液相全部转变成由固相 α 和 β 组成的共晶组织。当温度低于 183°C 时, 随着温度的降低, Sn在 α 中的溶解度降低(沿溶解度曲线 CF 变化), α 相中析出 β_{II} 相; 同理, Pb在 β 中的溶解度也降低(沿溶解度曲线 DG 变化), β 相中析出 α_{II} 相。由于 α_{II} 相、 β_{II} 相的数量少, 共晶组织中难以直接区分出来。

Pb-Sn共晶过程—Flash

说明:

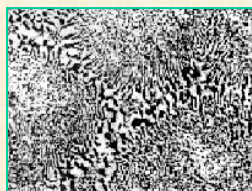
- α —— 以Pb为基体, 溶解了少量Sn的固溶体;
- β —— 以Sn为基体, 溶解了少量Pb的固溶体;
- α_{II} —— 因溶解度降低, 从固溶体 β 中析出的 α , 为区别共晶 α 相而称为 α_{II} ;
- β_{II} —— 因溶解度降低, 从固溶体 α 中析出的 β , 为区别共晶 β 相而称为 β_{II} 。

共晶组织中 α 、 β 两相的相对量可以应用杠杆定理计算出来：

$$\alpha_c \% = \frac{ED}{CD} = \frac{97.5 - 61.9}{97.5 - 19.2} = 45.5\%$$

$$\beta_D \% = \frac{CE}{CD} = \frac{61.9 - 19.2}{97.5 - 19.2} = 54.5\%$$

右图是实际Pb-Sn共晶合金组织的金相照片。黑色为 α 相，白色为 β 相。

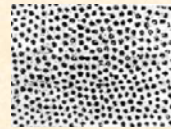


不同种类的共晶合金一般具有不同的组织形态。

下面是几种典型的共晶组织：



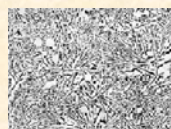
层片状 (Al-CuAl₂, 定向凝固)



棒状或条状 (Sb-MnSb, 横截面)



球状或短棒状 (Cu-CuO)



针状 (Al-Si)



螺旋状 (Zn-Mg)



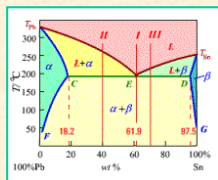
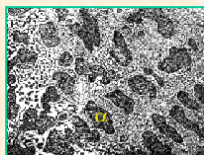
Fe-C(石墨)的共晶组织

2、亚共晶合金的冷却过程

Flash — 亚共晶Pb-Sn

成分在共晶点E以左、C点以右(即Sn: 19.2 ~ 61.9%)的合金称为亚共晶合金(Hypoeutectic alloy)。亚共晶合金与共晶合金的冷却过程的区别在于，亚共晶合金发生共晶转变之前，先进行匀晶转变($L \rightarrow \alpha$)，匀晶转变剩余的液相再进行共晶转变。

亚共晶合金室温下的组织为：先共晶固溶体 α 和共晶组织 ($\alpha + \beta$)。由于 α 固溶体的溶解度随温度变化较大，所以先共晶固溶体 α 中有针状 β_{II} 析出。下左图是实际亚共晶合金组织的金相照片。



例题

含Sn量为40%的Pb-Sn合金中，共晶组织的相对量是多少？

分析：共晶组织是由成分为E点的液相转变而来的，计算出共晶转变开始时液相的相对量即可。因此，选择L+ α 两相区和共晶温度作为计算条件。

解：应用杠杆定理

$$Q_E \% = L_E \% = \frac{40 - 19.2}{61.9 - 19.2} \times 100\% = 48.7\%$$

◆先共晶 α 相的相对量：1-48.7%=51.3%

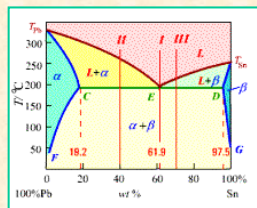
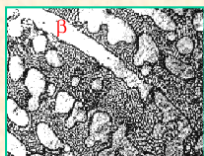
◆此亚共晶合金共晶组织中的 α 相占全部合金的相对量：

$$Q_{\alpha} \% = 45.5\% \times 48.7\% = 22.16\%$$

3、过共晶合金的冷却过程

成分在共晶点E以右、D点以左(即Sn: 61.9 ~ 97.5%)的合金称为过共晶合金(Hypereutectic alloy)。过共晶合金冷却过程中的组织转变与亚共晶合金十分相似，它们的区别在于过共晶合金的先共晶相是 β 而不是 α 相。

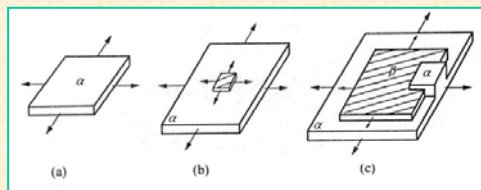
过共晶合金的室温组织为： $\beta + (\alpha + \beta)$ 。下左图是过共晶合金的金相组织照片。



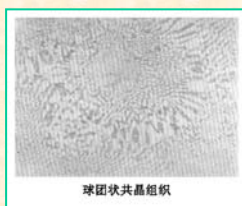
四、共晶结晶机理

共晶反应时有两相同时结晶出来，结晶刚开始时有一个固相先形成，称为**领先相**。对于Pb-Sn合金系 α 是领先相。 α 相形成后，其周边液相中Sn浓度升高，为 β 相的形成创造了成分条件；另外， α 相也为 β 相结晶提供了基底，促进了 β 相的形成。这样就形成了共晶二相晶核，这种形核方式称为**互激形核**。

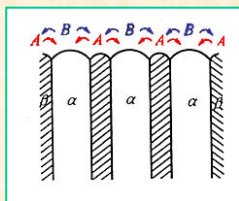
共晶的长大采取分枝、搭桥方式。 α 相通过分枝在上长大，相又分枝在相上长大，最后形成两相交替排列的层状结构。



实际合金中，二相核心形成后往往呈辐射状自中心向外生长，长成球团状共晶组织。



共晶长大过程中伴随有液相中两种原子的短程扩散。见右图。

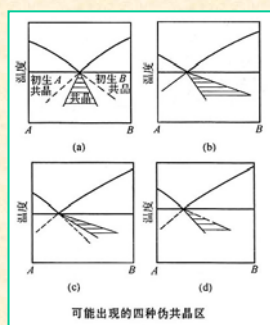
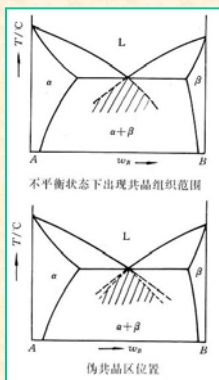


五、非平衡凝固的共晶组织

以上讨论的都是共晶系合金平衡凝固时组织转变的情况，实际生产中合金冷却的速度是很大的，平衡凝固（极缓慢冷却）难以实现。因此，合金的组织与合金成分之间的对应关系与平衡凝固时相比略有差别。

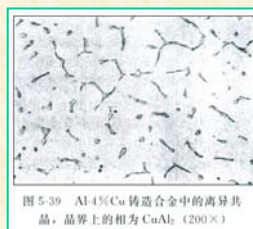
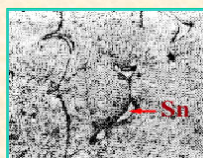
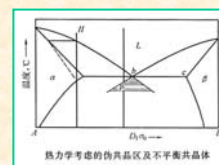
1、伪共晶

平衡凝固时，任何偏离共晶成分的合金都不会得到全部共晶组织。但是在非平衡凝固时，接近共晶成分的亚共晶或过共晶合金，凝固后可以全部是共晶组织。这种非共晶合金得到完全的共晶组织称为**伪共晶**。



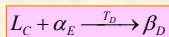
2、离异共晶

在亚共晶或过共晶合金中，哪些成分远离共晶点的合金，共晶液相结晶时，共晶中的 α 相可以依附于初生的 α 相长大，结果使共晶 β 相孤立存在于 α 相周围，形成离异共晶。

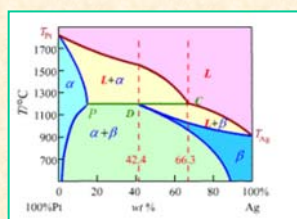


§ 5-5 二元包晶合金相图

包晶转变(Peritectic reaction): 一个液相(L)与一个固相(α)在恒温(T_D)下生成另一个固相(β)的转变。表达式如下：



具有包晶转变的二元合金系有Pt-Ag、Sn-Sb、Cu-Sn、Cu-Zn等，Fe-C合金相图中也含有包晶转变部分。铂(Pt)-银(Ag)相图是典型的二元包晶相图，下面就以它为例进行分析讨论。

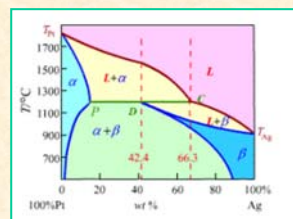


一、相图分析

单相区： L 、 α 、 β

二相区： $L + \alpha$ 、 $L + \beta$ 、 $\alpha + \beta$

三相区： $L + \alpha + \beta$ （水平线 PDC ——包晶线）



成分在 PC 两点之间的所有合金在包晶温度都要发生包晶转变。相图中的 D 点称为包晶点，所对应的温度 T_D 称为包晶温度。

二、Pt-Ag包晶系合金冷却过程分析

1、42.4%Ag合金

即 D 点成分的合金。



含Ag为42.4%的Pt-Ag合金由液态缓慢冷却。当温度到达液相线进入 $L+\alpha$ 二相区时，液相中结晶出 α 固溶体。随着温度降低， α 固溶体的量不断增加，液相的量则逐渐减少，并且，液相的成分沿着液相线下滑，直到C点； α 固溶体的成分沿着固相线下滑，直到P点。在包晶温度(T_D)， α 与液相 L 进行包晶转变，生成固溶体 β 相。包晶转变结束时，合金为100%的 β 固溶体。温度继续下降，由于Pt在 β 相中的溶解度随温度降低而快速下降，因此过饱和的 β 相中析出 α_{II} 。最后，室温下合金的平衡组织为： $\beta + \alpha_{II}$ 。

例题：用杠杆定律计算包晶转变刚开始时 α 相和液相的相对量。

解：取两相区： $\alpha + L$ ，水平线：包晶温度

$$\alpha_p = \frac{DC}{PC} = \frac{66.8 - 42.4}{66.8 - 10.5} = 0.4334 = 43.34\%$$

$$L_c = 1 - \alpha_p = 56.66\%$$

2、10.5~42.4%Ag合金 Flash

含Ag在10.5~42.4%之间的Pt-Ag合金，冷却过程中的组织转变与42.4%Ag合金类似，区别在于，后者在包晶反应结束时，先结晶出来的 α 相和剩余的液相 L 正好消耗完，全部形成 β 相；而前者在包晶反应结束时，还有 α 相剩余。因此，10.5~42.4%Ag的Pt-Ag合金的室温平衡组织为： $\alpha + \beta_{II} + \beta + \alpha_{II}$ 。

例题：用杠杆定律计算25%Ag合金在包晶转变刚结束时 α 相和 β 相的相对量。

解：取两相区： $\alpha + \beta$ ，水平线：包晶温度

$$\alpha_p = \frac{42.4 - 25}{42.4 - 10.5} = 54.55\%$$

$$\beta_D = \frac{25 - 10.5}{42.4 - 10.5} = 45.45\%$$

3、42.4~66.8%Ag合金 Flash

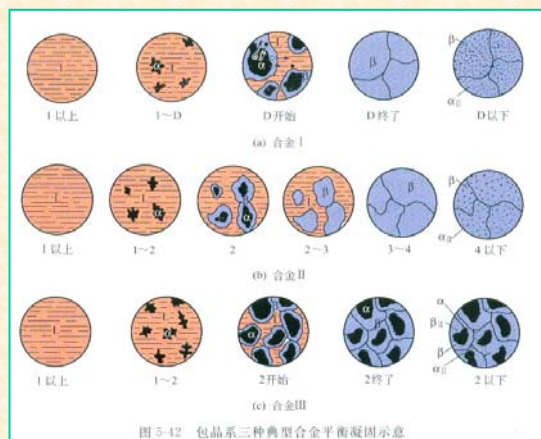
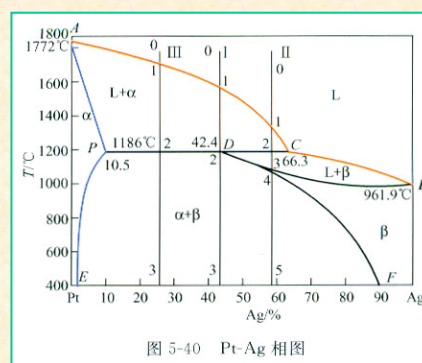
含Ag在42.4~66.8%之间的Pt-Ag合金，包晶转变结束时 α 相消耗完毕，还有液相 L 剩余。剩余的液相逐步直接转变为 β 相（匀晶转变）。此类合金的室温平衡组织为： $\beta + \alpha_{II}$ 。

例题：用杠杆定律计算50%Ag合金在包晶转变刚结束时 β 相和液相的相对量。

解：取两相区： $\beta + L$ ，水平线：包晶温度

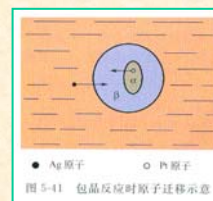
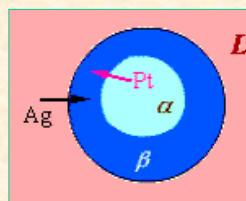
$$\beta_D = \frac{66.8 - 50}{66.8 - 42.4} = 68.85\%$$

$$L_c = \frac{50 - 42.4}{66.8 - 42.4} = 31.15\%$$

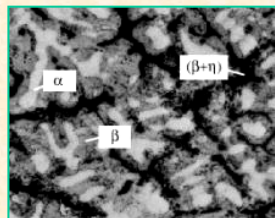
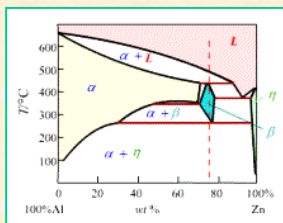


三、包晶系合金非平衡凝固分析

包晶反应的产物 β 相的成分介于反应物 α 相和液相之间，并且生成的 β 相包围着 α 相，从而将两个反应相隔离开来。这样，两个反应相 α 、 L 的原子只有通过 β 相传递以维持包晶反应的进行。由于原子在固相中扩散的速度比在液相中慢得多，所以包晶转变的速度很慢。



实际生产时，由于冷却速度快，包晶转变不能充分进行。因此，平衡凝固时本应反应用完的 α 相，在不平衡凝固时却会残留一些在 β 相中心部位。包晶点左侧的合金，不平衡凝固组织中会有更多的 α 相，而包晶点右侧的合金也会有 α 相残留。下面相图是Al-Zn合金相图，相图中最上面的水平线是包晶线，包晶点右侧的合金（如73%Zn）的室温组织中仍有残留的 α 相。



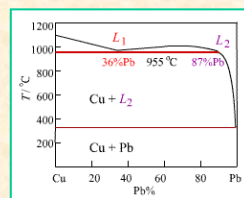
§ 5-6 其他二元相图

除了前面讲到的匀晶、共晶和包晶三种最基本的相图以外，还有一些其它类型的二元相图。相图的类型是按相图所含的转变或反应（主要是恒温转变）来划分的。实际上许多二元合金相图含有多种转变，有些是恒温转变、有些是非恒温转变。

一、有偏晶转变相图

偏晶转变(Monotectic reaction)是一个液相 L_1 分解出一个固相和另一成分的液相 L_2 的转变。有可能产生偏晶转变的二元系往往在液态时两组元只能部分溶解，或几乎不溶解。

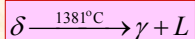
例如Cu-Pb合金相图在955 °C有偏晶转变： $L_1 \rightarrow L_2 + \text{Cu}$



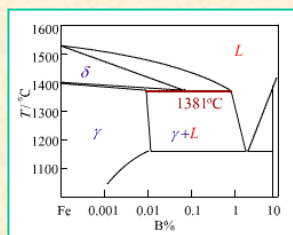
另外，Cu-O, Ca-Cd, Fe-O, Mn-Pb等二元系中也含有偏晶转变。

二、有熔晶转变相图

熔晶转变是一个固相转变为另一个固相和一个液相的恒温转变。之所以称为熔晶转变，是因为固相在温度下降时可以部分熔化。例如Fe-B相图中就含有熔晶转变：

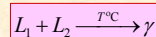


另外，Fe-S, Cu-Sb, Cu-Sn等二元系中也含有熔晶转变。



三、有合晶转变相图

合晶转变是两个成分不同的液相（即在液态下两组元有限溶解，相图中有不熔合线），在恒温下转变成一个固相。



K-Zn, Na-Zn等二元系中含有合晶转变。含有合晶转变的相图很少。

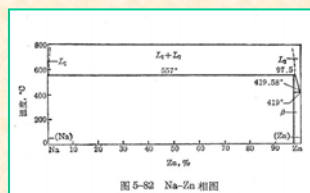


图 5-82 Na-Zn 相图

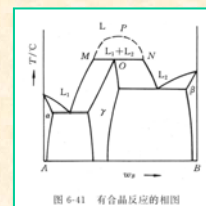
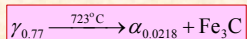


图 6-41 有合晶反应的相图

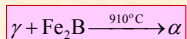
四、有共析转变相图

一定成分的固相在恒温下同时产生出两个不同的固相的转变，称为共析转变(Eutectoid eaction)。共析转变与共晶转变的相图特征十分类似，区别仅在于共析转变的反应相是固相而不是液相。例如Fe-C相图中就含有共析转变：



五、有包析转变相图

两个一定成分的固相在恒温下转变为一个新的固相，这种恒温反应称为包晶转变(Peritectoid reaction)。包析转变与包晶转变的相图特征类似，只是包析转变中没有液相，只有固相。Fe-B合金的包析转变的反应式为：



六、形成化合物相图

形成化合物(Compound)，根据热稳定性能，化合物可以分为稳定化合物和不稳定化合物两种。

1、形成稳定化合物的相图

可以将稳定化合物看作一个组元，以稳定化合物为界，把相图分成两个部分分别分析。

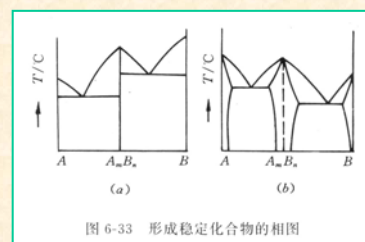
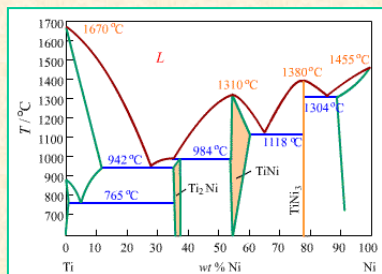


图 6-33 形成稳定化合物的相图

稳定化合物具有一定的熔点，并且在熔点以下不分解。如Ti-Ni合金相图中的TiNi化合物（熔点1310℃）和TiNi₃化合物（熔点1380℃），都有固定的熔点，熔点以下也不会分解。所以它们都是稳定化合物。然而化合物Ti₂Ni则没有固定的熔点，它是包晶转变的产物，是不稳定化合物。



2、形成不稳定化合物的相图

不稳定化合物没有固定的熔点，一般在冷却过程通过包晶反应形成。不能将相图按不稳定化合物分开来分析。

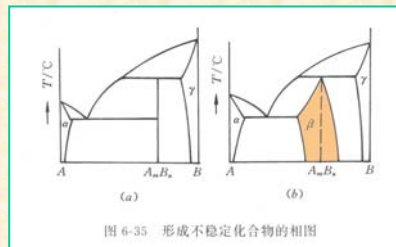


图 6-35 形成不稳定化合物的相图

七、复杂二元相图分析方法

对于一个复杂的二元相图，首先看是否有稳定的化合物，如果有则以稳定化合物为界把相图划分成几个简单相图再进行下一步分析。

第二步，找出恒温转变的水平线，根据水平线周围相邻的相区情况确定恒温转变的类型。这是分析相图的关键。表5.5-1总结了二元系相图中一些主要的恒温转变。

利用相图分析典型合金的结晶过程，从而判断出在室温下合金的组织组成或相组成。应用杠杆定律计算平衡相（组织）的相对量。注意杠杆定律只能在平衡条件下的二相区使用。

相图只能给出平衡条件下存在的相和相对量，实际生产条件下很难达到平衡状态。因此，在应用相图分析实际问题时，要注意合金在非平衡条件下可能出现的相和组织。

表 4-1 二元相图的基本型式

序号	名称	图形特点	反应特点	合金实例
1	匀晶		$L \rightarrow a$	Cu-Ni
2	共晶		$L \rightarrow a + b$	Pb-Sn
3	包晶		$L + a \rightarrow b$	Cu-Zn
4	共析		$\gamma \rightarrow \alpha + \beta$	Cu-Al
5	包析		$\alpha + \beta \rightarrow \gamma$	Fe-W
6	偏晶		$L_1 \rightarrow L_2 + a$	Cu-Pb
7	合晶		$L_1 + L_2 \rightarrow \gamma$	Fe-Sn
8	熔晶		$\gamma \rightarrow a + L$	Fe-S
9	单析		$\gamma \rightarrow \beta$	Al-Zn
10	化合物		$L \rightarrow A_m B_n$	
	(a) 稳定		$L \rightarrow A_m B_n$	
	(b) 不稳定		$L \rightarrow a + A_m B_n$	

相区接触法则

- 1、相邻相区的相数之差为1，点接触除外；
- 2、单相区与单相区只能有一个点接触；
- 3、单相区与三相区只能点接触。

§ 5-7 Fe-Fe₃C相图

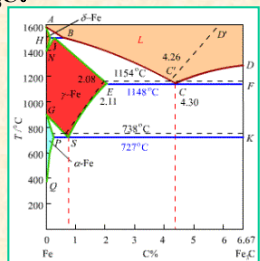
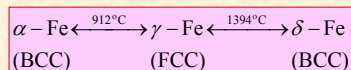
一、概述

钢(Steels)和铸铁(Cast irons)是应用最广的金属材料，虽然它们的种类很多，成分不一，但是它们的基本组成都是铁(Fe)和碳(C)两种元素。因此，学习铁碳相图、掌握应用铁碳相图的规律，解决实际问题是非常重要的。

Fe和C能够形成Fe₃C、Fe₂C和FeC等多种稳定化合物。所以，Fe-C相图可以划分成Fe-Fe₃C、Fe₃C-Fe₂C、Fe₂C-FeC和FeC-C四个部分。由于化合物是硬脆相，后面三部分相图实际上没有应用价值（工业上使用的铁碳合金含碳量不超过5%），因此，通常所说的铁碳相图就是Fe-Fe₃C部分。

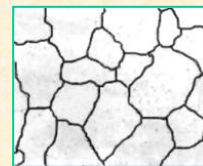
化合物 Fe_3C 称为**渗碳体**(Cementite)，是一种亚稳定的化合物，在一定条件下可以分解为Fe和C，C原子聚集到一起就是石墨。因此，铁碳相图常表示为Fe- Fe_3C 和Fe-石墨双重相图。Fe- Fe_3C 相图主要用于钢，而Fe-石墨相图则主要用于铸铁的研究和生产。这里主要分析讨论Fe- Fe_3C 相图，Fe-石墨相图与此类似，只是右侧的单相是石墨而不是 Fe_3C 。

图中虚线表示Fe-石墨相图，没有虚线的地方意味着两个相图完全重合。铁具有同素转变，即固态的铁在不同的温度具有不同的晶体结构。纯铁的同素转变如下：



由于Fe的晶体结构不同，C在Fe中的溶解度差别较大。碳在面心立方(FCC)的 $\gamma\text{-Fe}$ 中的最大溶解度为2.11%，而在体心立方(BCC)的 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\delta\text{-Fe}$ 中最大仅分别为0.0218%和0.09%。

纯铁的熔点 1538°C ，固态下具有同素异晶转变。含C量 $<0.0218\%$ 的铁称为**工业纯铁**，其显微组织如图所示。

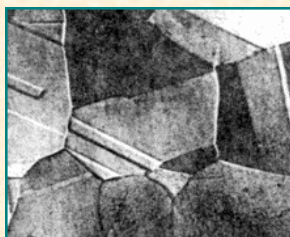
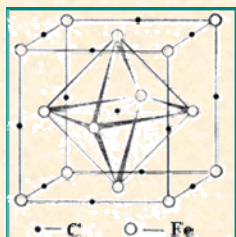


Fe- Fe_3C 中的相

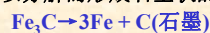
碳溶解于 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\delta\text{-Fe}$ 中形成的固溶体称为**铁素体**(Ferrite)，用F表示。由于 $\delta\text{-Fe}$ 是高温相，因此也称为**高温铁素体**。铁素体的含碳量非常低（室温下含碳仅为0.005%），所以其性能与纯铁相似：硬度(HB50~80)低，塑性(延伸率 δ 为30%~50%)高。铁素体的显微组织与工业纯铁相同。

碳溶解于 $\gamma\text{-Fe}$ 中形成的固溶体称为**奥氏体**(Austenite)，用A表示。具有面心立方晶体结构的奥氏体可以溶解较多的碳：

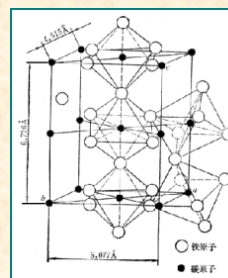
1148°C时最多可以溶解2.11%的碳，到727°C时含碳量降到0.77%。碳原子存在于面心立方晶格中正八面体的中心（见左图）。奥氏体的硬度(HB170~220)较低，塑性(延伸率 δ 为40%~50%)高。奥氏体的显微组织见右图。



渗碳体是铁和碳形成的化合物，含碳量为6.67%（有些书上为6.69%），具有复杂的晶体结构，熔点为 1227°C 。渗碳体硬度极高（HB800），塑性几乎等于0，是硬脆相。在一定条件下，渗碳体可以分解而形成石墨状的自由碳：



这一过程对于铸铁和石墨钢具有重要意义。



二、相图分析

1、相区

单相区——5个：

相图中有5个基本的相，相应的有5个相区：

液相区(L)——ABCD以上区域
高温铁素体区(δ)——AHNA
奥氏体区(γ 、A)——NJESGN
铁素体区(α 、F)——GPQJ以左
渗碳体区(Fe_3C)——DFK直线

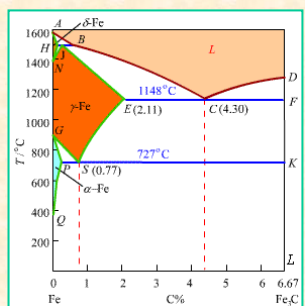
两相区——7个

7个两相区分别存在于两个相应的单相区之间：

$L + \delta$ ——AHJBA
 $L + \gamma$ ——BJECB
 $L + \text{Fe}_3\text{C}$ ——DCFD
 $\delta + \gamma$ ——HNJH
 $\gamma + \alpha$ ——GPSG
 $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ ——ESKFCE
 $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ ——PQLKSP

三相区——3个：

包晶线($L + \delta + \gamma$)——水平线HJB
共晶线($L + \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$)——水平线ECF
共析线($\gamma + \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$)——水平线PSK



2、Fe- Fe_3C 相图中各点的特性

符号	T/°C	C %	说明	符号	T/°C	C %	说明
A	1538	0	纯铁的熔点	H	1495	0.09	碳在 $\delta\text{-Fe}$ 中的最大溶解度
B	1495	0.53	包晶转变时液相成分	J	1495	0.17	包晶点
C	1148	4.30	共晶点	K	727	6.67	渗碳体的成分
D	1227	6.69	渗碳体的熔点	N	1394	0	纯铁 $\gamma \leftrightarrow \delta$ 转变温度
E	1148	2.11	碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的最大溶解度	P	727	0.0218	碳在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的最大溶解度
F	1148	6.67	渗碳体的成分	S	727	0.77	共析点
G	912	0	纯铁 $\alpha \leftrightarrow \gamma$ 转变温度	Q	600	0.0057	600°C碳在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的溶解度

3、Fe-Fe₃C相图中的特性线

Fe-Fe₃C相图中的ES、PQ、GS三条特性线也是非常重要的，它们的含义简述如下：

ES线是碳在奥氏体中的溶解度曲线。奥氏体的最大溶碳量是在1148℃时，可以溶解2.11%的碳。而在727℃时，溶碳量仅为0.77%，因此含碳量大于0.77%的合金，从1148℃冷到727℃的过程中，将自奥氏体中析出渗碳体，这种渗碳体称为**二次渗碳体**(Fe₃C_{II})。

PQ线是碳在铁素体中的溶解度曲线。727℃时铁素体中溶解的碳最多(0.0218%)，而在200℃仅可以溶解7×10⁻⁷%C。所以铁碳合金由727℃冷却到室温的过程中，铁素体中会有渗碳体析出，这种渗碳体称为**三次渗碳体**(Fe₃C_{III})。由于三次渗碳体沿铁素体晶界析出，因此对于工业纯铁和低碳钢影响较大；但是对于含碳量较高的铁碳合金，三次渗碳体（含量太少）可以忽略不计。

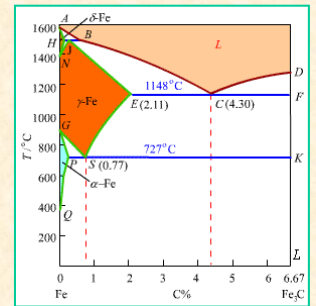
GS线是冷却过程中，奥氏体向铁素体转变的开始线；或者说加热过程中，铁素体向奥氏体转变的终了线（具有同素异晶转变的纯金属，其固溶体也具有同素异晶转变，但其转变温度有变化）。

其他线

液相线：ABCD

固相线：AHJECDF

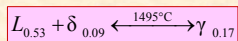
相界线：HN, JN; GS, GP



4、Fe-Fe₃C相图中的恒温转变

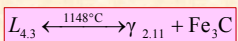
Fe-Fe₃C相图包含三个恒温转变：包晶、共晶、共析。

包晶转变发生在1495℃（水平线HJB），反应式为：

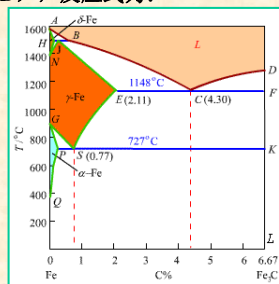


含碳量在0.09~0.53%之间合金冷却到1495℃时，均要发生包晶反应，形成奥氏体。

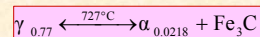
共晶转变发生在1148℃（水平线ECF），反应式为：



共晶转变的产物是奥氏体与渗碳体的机械混合物，称为**莱氏体**，用符号L表示。凡是含碳量大于2.11%的铁碳合金冷却到1148℃时，都会发生共晶反应，形成莱氏体。



共析转变发生727℃（水平线PSK），反应式为：



共析转变的产物是铁素体与渗碳体的机械混合物，称为**珠光体**，用字母P表示。含碳量大于0.0218%的铁碳合金，冷却至727℃时，其中的奥氏体必将发生共析转变。

三、典型Fe-Fe₃C合金的平衡结晶

1、Fe-Fe₃C合金的分类

根据铁碳合金的含碳量及组织的不同，可以分为**工业纯铁**、**钢**和**白口铁**三类。

纯铁——含碳量<0.0218%，显微组织为**铁素体F+Fe₃C_{III}**。

钢——含碳量0.0218%~2.11%，特点是高温组织为单相奥氏体，具有良好的塑性，因而适于锻造。根据室温组织的不同，钢又可以分为：

◆亚共析钢(Hypo-eutectoid steel):

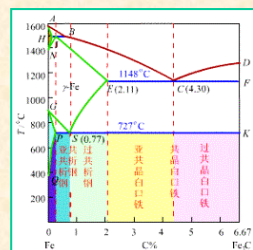
含碳量0.0218%~0.77%，具有**铁素体α+珠光体P**的组织，且含碳量越高（接近0.77%），珠光体的相对量越多，铁素体量越少。

◆共析钢(Eutectoid):

含碳0.77%，组织是全部**珠光体P**。

◆过共析钢(Hyper-eutectoid):

含碳量0.77%~2.11%，组织是**珠光体P+渗碳体Fe₃C**。
白口铁——含碳量2.11%~6.69%，特点是液态结晶时都有共晶转变，因而具有良好的铸造性能。但是即使在高温也是脆性材料，不能锻造。根据室温组织不同，白口铁又分为：



◆亚共晶白口铁(Hypo-eutectic white iron):

含碳2.11%~4.30%，组织是**珠光体P+渗碳体Fe₃C_{II}+莱氏体L_d'**。

◆共晶白口铁(Eutectic white iron):

含碳4.30%，组织是**莱氏体L_d'(P+Fe₃C)**。

◆过共晶白口铁(Hyper-eutectic white iron):

含碳4.3%~6.69%，组织是**渗碳体Fe₃C_I+莱氏体L_d'**。

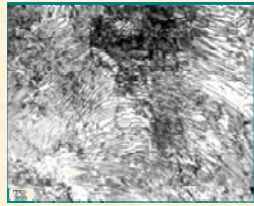
2、工业纯铁

工业纯铁在缓慢冷却过程中发生的组织转变主要是同素异晶转变和Fe₃C_{III}的析出。在冷却过程中合金的组织转变情况见**动画演示**。室温下工业纯铁的组织为铁素体以及分布在晶界处极少量的三次渗碳体(Fe₃C_{III})。

Flash-0.01%C

3、共析钢

根据Fe-Fe₃C相图，共析钢从液态冷却到室温要发生三次组织转变：匀晶转变 $L \rightarrow \gamma$ （奥氏体），共析转变 $\gamma \rightarrow P(\alpha + \text{Fe}_3\text{C})$ ， α 中析出三次渗碳体(Fe₃C_{III})。具体转变过程见动画演示。室温下共析钢的组织组成全部为**珠光体**（可以忽略Fe₃C_{III}）。



Flash-0.77%C

共析钢只有一种组织（忽略Fe₃C_{III}），即珠光体P，珠光体由 α 和Fe₃C两个相组成。应用杠杆定律可以计算出 α 和Fe₃C两个相的相对量。

例题：计算珠光体中 α 和Fe₃C两个相的相对量。

解：应选择 $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 二相区，共析温度（727℃）

$$Q_\alpha = \frac{6.67 - 0.77}{6.67 - 0.0218} = 88.75\%$$

$$Q_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{0.77 - 0.0218}{6.67 - 0.0218} = 11.25\%$$

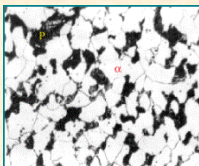
$$\text{或 } Q_{\text{Fe}_3\text{C}} = 1 - Q_\alpha = 1 - 88.75\% = 11.25\%$$

4、亚共析钢

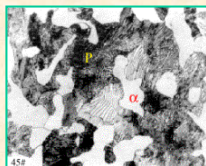
Flash-0.45%C

含碳0.45%的亚共析钢是应用十分广泛的一种钢，通常称为45号钢。45钢在液态到室温的冷却过程中将发生以下转变：匀晶转变 $L_{0.45} \rightarrow L_{0.53} + \delta$ ，包晶转变 $L_{0.53} + \delta \rightarrow \gamma_{0.45}$ ，同素异晶转变 $\gamma_{0.45} \rightarrow \alpha + \gamma_{0.77}$ ，共析转变 $\gamma_{0.77} \rightarrow (\alpha + \text{Fe}_3\text{C})$ 。转变过程见动画演示。室温下45钢的组织为：**铁素体 α + 珠光体P**（ $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ ）。

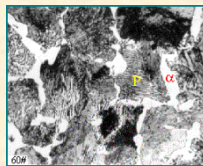
45钢的实际室温组织照片见下中图。所有亚共析钢的室温组织都是由铁素体和珠光体组成，区别仅在于相对量的差别：含碳量越高（越接近0.77%C），珠光体的量越多、铁素体的量越少。由20钢(0.20%C)和60钢(0.60%C)的组织照片，可以明显看出铁素体与珠光体的相对量随含碳量的变化。应用杠杆定律可以准确计算各相的相对量。



0.20%C



0.45%C



0.60%C

例题：应用杠杆定律计算45钢中铁素体 α 和珠光体P的相对量。

解：应选择 $\alpha + \gamma$ 二相区，共析温度727℃

$$Q_\alpha = \frac{0.77 - 0.45}{0.77 - 0.0218} = 42.77\%$$

$$Q_P = \frac{0.45 - 0.0218}{0.77 - 0.0218} = 57.23\%$$

$$\text{或 } Q_P = 1 - Q_\alpha = 1 - 42.77\% = 57.23\%$$

同样可以计算出 20钢： $Q_\alpha = 76.18\%$ ， $Q_P = 23.82\%$ ；

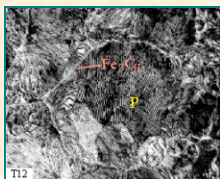
60钢： $Q_\alpha = 22.72\%$ ， $Q_P = 77.28\%$ 。

5、过共析钢

Flash-1.2%C

过共析钢在液态到室温的冷却过程中，首先进行匀晶转变，形成单相固溶体 γ ；当温度到达ES线以下时，过饱和的固溶体 γ 中析出渗碳体（二次渗碳体Fe₃C_{II}），奥氏体 γ 的成分变到共析点S(0.77%C)；共析转变 $\gamma_{0.77} \rightarrow (\alpha + \text{Fe}_3\text{C})$ ，形成珠光体P。

因此，过共析钢的室温组织为**珠光体P**（ $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ ）+ Fe₃C_{II}。具体转变过程见动画演示。实际1.2%C（T12）钢的室温组织照片见下图。对于过共析钢，随着含碳量增高，钢中Fe₃C_{II}的量增大。由于大量的Fe₃C_{II}会形成网状结构，造成钢的脆性急剧增高，所以实际生产中使用的钢含碳量一般都低于1.5%；另外，含有网状Fe₃C_{II}的钢不能直接使用，需要经过锻造（压碎Fe₃C_{II}网）或相应的热处理后才能使用。



1.2%C

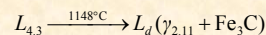


1.4%C

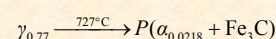
6、共晶白口铁

Flash-4.3%C

共晶白口铁在从液态缓慢冷却到室温的过程中，首先在1148℃进行共晶转变，液相全部凝固成为高温莱氏体L_d（共晶组织）：



在1148℃到727℃之间，莱氏体中的奥氏体 γ 将按照ES线的变化趋势析出二次渗碳体Fe₃C_{II}，而奥氏体在727℃时的含碳量降到0.77%；此时，奥氏体进行共析转变，将全部转变成珠光体P：



经过共析转变的莱氏体，称为**低温莱氏体**，用符号L_{d'}表示，以区别L_d。珠光体中的渗碳体叫做**共析渗碳体**，共晶组织中的渗碳体叫做**共晶渗碳体**。

所以，共晶白口铁的室温组织为低温莱氏体 L_d' ，其组织组成为： $P+Fe_3C_{共晶}+Fe_3C_{II}$ 。右图是实际共晶白口铁的室温组织照片。

7、亚共晶白口铁 Flash-3.0%C

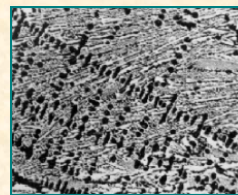
亚共晶白口铁冷却过程中组织转变与共晶白口铁类似，只是在共晶转变之前，液相中先结晶出奥氏体。到达1148℃时，剩余的液相成份为4.3%C，再往下面，液相的转变就与共晶白口铁一样了。先结晶出来的奥氏体和共晶奥氏体一样，在以后的冷却过程中依次析出二次渗碳体（难以明显看出）和进行共析转变。室温下亚共晶白口铁的平衡组织为： $P+Fe_3C_{II}+L_d'$ 。下图为实际亚共晶白口铁的室温组织。



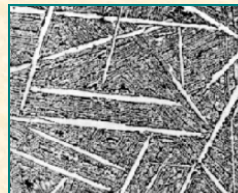
8、过共晶白口铁 Flash-5.0%C

过共晶白口铁在从液态到室温的冷却过程中，先从液相中结晶出来的是二次渗碳体 Fe_3C_I ，剩余的液相在1148℃进行共晶转变。以下的过程与共晶白口铁相同。因此，过共晶白口铁的室温组织为： $Fe_3C_I+L_d'$ 。见右下图。

所有白口铁因含有大量的渗碳体而具有很高的硬度，极低的塑性，属于脆性材料。在生产中白口铁主要用于抗磨件，如：轧辊、犁铧、抗磨衬板，等。另外，生产可锻铸铁也需要先生产出白口铸铁坯件。



3.0%C

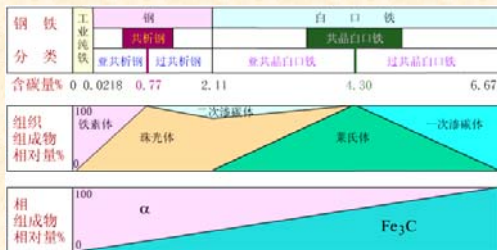


5.0%C

四、C对Fe-Fe₃C合金的影响

1、C对Fe-Fe₃C合金组织的影响

所有Fe-Fe₃C合金的室温组织都是由铁素体 α 和渗碳体 Fe_3C 两相组成，因此，把铁素体和渗碳体称为Fe-Fe₃C合金的相组成物。含碳量越高，合金中 Fe_3C 的相对量越多，铁素体 α 的相对量越少。

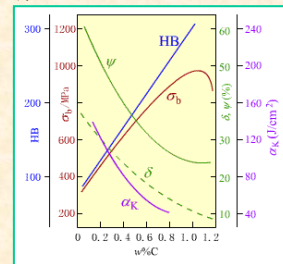


Fe-Fe₃C合金的组织组成较为复杂，含碳量对组织组成的影响也较为复杂。

2、C对钢力学性能的影响

碳钢的组成相只有铁素体和渗碳体两种，组织组成物有先共析铁素体、珠光体和二次渗碳体三种。

由于铁素体硬度低、塑性好，渗碳体硬度非常高、塑性为0；所以，由铁素体和渗碳体均匀混合的珠光体具有良好的综合性能，即具有良好的强度和硬度、同时也具有较好地塑性和韧性。



3、其他常见元素对钢的影响

碳(C)、硅(Si)、锰(Mn)、磷(P)、硫(S)通常被称为钢铁材料的五大元素。C、Si、Mn对钢铁材料是有益的，称为合金元素；P和S则是有害元素，称为杂质元素。下面对其余四种元素的影响作简单介绍。

锰Mn的影响

锰在碳钢中是作为脱氧、去硫的元素加入的，一般碳钢的含锰量为0.25%~0.8%。钢中的锰一部分形成MnS和MnO夹杂物，其余的锰溶入铁素体和渗碳体中。锰溶入铁素体可以起到固溶强化的作用，从而提高钢的强度，但是也会降低钢的塑性。

硅Si的影响

硅在碳钢中的含量小于0.50%，硅具有较强的脱氧作用。硅溶入铁素体可以提高钢的强度，且塑性、韧性降低不明显。但是，硅的含量大于0.8%时，钢的塑性、韧性显著下降。

磷P的影响

钢中的磷来源于炼钢原料。磷对钢的有害作用表现在提高钢的冷脆性，明显降低钢的塑性和韧性。因此，优质碳素钢含磷量不能大于0.04%。

硫S的影响

硫是钢中有害的杂质元素（硫可以提高钢对切削性能，所以在易切削钢中硫是作为合金元素加入的），它是炼钢过程中难以除尽的杂质。硫的有害作用主要是增大钢的热脆性，引起铸件产生热裂纹。因此，工业上规定优质钢中的硫不得超过0.04%。

§ 5-8 三元合金相图

一、概述

工业上使用的金属材料大多含有2种以上的主要合金元素，当第3种元素含量较低、对合金状态影响不大时，仍可以应用二元合金相图，但是如果第3种元素对合金的状态、组织、性能影响不能忽略时，就要用三元合金相图来分析了。

工程上使用的许多材料是三元或多元的。常用的三元合金有：
合金钢 Fe-C-M (M是合金元素，如Si, Mn, Ti, V等)
轴承钢 Fe-C-Cr
不锈钢 Fe-Cr-Ni
高锰(耐磨)钢 Fe-C-Mn
铸铁 Fe-C-Si
铝合金 Al-Mg-Si, Al-Cu-Mg等

陶瓷材料有：

硅酸盐产品 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

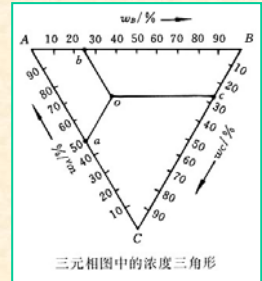
耐火材料 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

可见，三元相图有重要的实用价值。但三元相图测定困难，工作量太大，完整的三元相图资料不多。现有的也多是局部的截面图或投影图。

1、三元合金的成分表示方法

成分(浓度)三角形

采用等边三角形表示三个组元的成分。三角形的三个顶点分别为3个组成元素(100%)，三角形内任一点(如o点)，即可代表任一三元合金的成分。

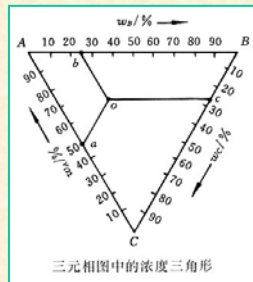


三元相图中的浓度三角形

确定o点合金成分的具体方法：

通过o点分别作三角形3个边的3条平行线，则 $Ca = w_A$ ，即o点合金中A组元的含量；同样， $Ab = w_B$ ， $Bc = w_C$ 。

证明：根据等边三角形的性质
 $Ca + Ab + Bc = AB = BC = CA = 1$
所以， $w_A + w_B + w_C = 1 = 100\%$



三元相图中的浓度三角形

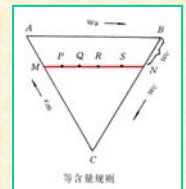
例：在成分三角形ABC中确定三元合金40%A-30%B-30%C的成分点。

先在成分三角形的3条边上找出各组元的含量点，通过这3个点作出3条平行线，它们的交点就是该合金的成分点。

成分三角形的两条特殊直线

平行于一边的直线——等量规则

此直线上任一点都含有等量的对面顶点的组元。如右上图所示，直线MN上任一点合金的C%相等。

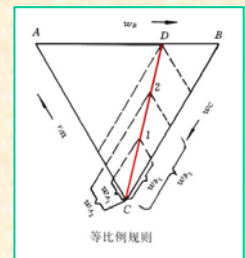


等含量规则

通过三角形顶点的直线——等比例规则

此直线上任一点合金的其他(直线为通过顶点的)两种组元含量之比不变。如右下图所示，直线CD上任一点的合金： $w_A/w_B = \text{常数}$

$$\frac{w_{A1}}{w_{B1}} = \frac{w_{A2}}{w_{B2}} = \text{常数}$$



等比例规则

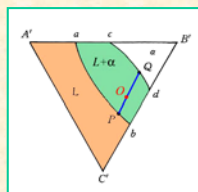
2、三元相图的表示方法

三元相图以成分三角形作水平面，以垂直于成分三角形平面的纵轴表示温度，整个三元相图是一个三角棱柱的立体图形。由于立体图复杂，测定困难，实际经常使用的是等温(水平)截面图、垂直截面图、和投影图。

3、三元相图中的直线法则、杠杆定律、重心法则

直线法则与杠杆定律

在三元相图的水平截面中的二相区，合金o此温度为 $L + \alpha$ 状态，则此时合金平均成分、液相和固相成分必在一条直线上，且平均成分点在液、固相成分点之间。这就是直线法则，这条直线称为共轭线。

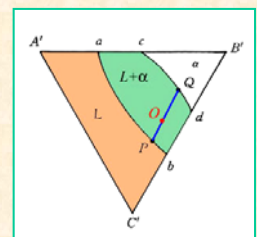


共轭线——又称两相平衡连接线

- ▶ 同一种合金在不同温度时的共轭线不同(长度、方向)，一般随温度下降绕O点旋转。
- ▶ 共轭线两端点表示该温度时平衡的两相的成分点。
- ▶ 只有在共轭线上才能应用杠杆定律。
- ▶ 共轭线是由实验测出的。

应用杠杆定律计算此温度时L相和 α 相的相对量：

$$Q_\alpha = \frac{OP}{PQ}, \quad Q_L = \frac{OQ}{PQ}$$



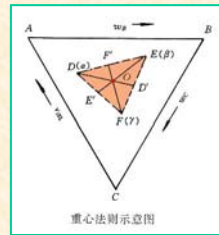
重心法则

在三元相图的水平截面中的三相区（直边三角形——**共轭三角形**），合金O此温度为3相共存状态。共轭三角形的三个顶点分别为三个相的成分点，过共轭三角形的三个顶点和合金平均成分点分别作三条直线，即可利用杠杆定律分别计算出三个相的相对量：

$$Q_\alpha = \frac{OD'}{DD'}, \quad Q_\beta = \frac{OE'}{EE'}, \quad Q_\gamma = \frac{OF'}{FF'}$$

由于O点象共轭三角形的重心，所以称为重心法则。

注意，直线法则、杠杆定律和重心法则仅适用于三元相图的等温（水平）截面。



二、三元匀晶相图

1、立体相图分析

液相面，固相面

相区：

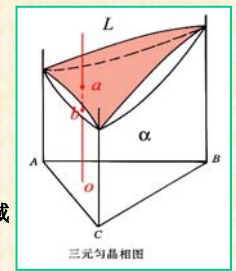
液相区——液相面以上区域

固相区——固相面以下区域

二相区——液相面和固相面之间的区域

立体相图的用途

应用立体相图可以分析某成分的合金的冷却凝固过程，与二元相图类似。例如，分析合金O的冷却凝固过程：温度降低到液相面开始结晶出固相 α ，随着温度继续下降，液相逐渐减少，固相逐渐增多，温度低于固相面时液相全部转变成固相。凝固过程中，液相成分沿液相面变化，固相成分沿固相面变化。



2、水平截面分析

水平截面有3个区域： L ， $L+\alpha$ ， α
合金O此温度为 $L+\alpha$ 二相共存。

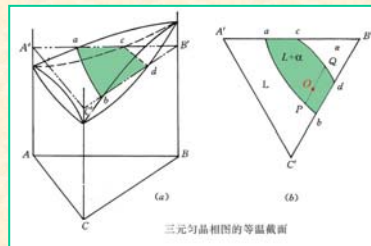
在共轭直线上应用杠杆定律计算 L 、 α 的相对量为：

$$Q_\alpha = \frac{OP}{PQ}, \quad Q_L = \frac{OQ}{PQ}$$

水平截面的用途

- 用于分析某一温度下不同成分三元合金的状态，
- 可以应用直线法则、杠杆定律、重心法则计算相的相对量。

说明：液、固二相的成分是由实验测得的。

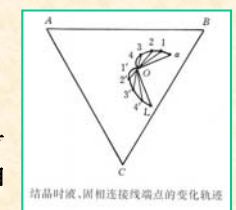
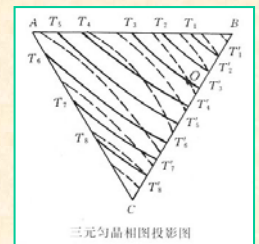


3、等温线投影图分析

将立体相图投影到成分三角形上，所得图形就是**投影图**。由于三元匀晶相图简单，投影图反映不出温度信息，所以把不同温度的水平截面与液相线、固相线的交线投影到成分三角形上，如图所示。

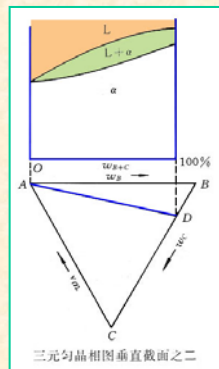
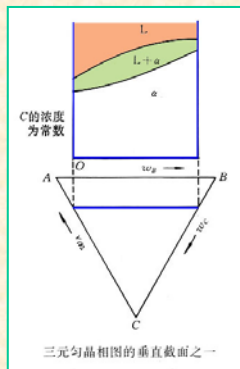
如果把合金O在不同温度的共轭直线投影到成分三角形上，则共轭线两端点的轨迹投影的形状象蝴蝶，因此称为**碟形线**。

对于三元合金两相平衡共存时，只有测得其中一相的成分，才能确定另一相得成分。



4、垂直（变温）截面图分析

为了方便通常取通过两条特殊直线的垂直截面。



垂直截面的用途

分析成分在该垂直截面上的合金在一定温度时的状态。

说明：

- 在垂直截面上不能应用杠杆定律计算相的相对量。
- 垂直截面与水平截面图都是由实验测得的，并非由立体相图截得。相反，三元立体相图则是由一系列的水平截面和垂直截面作出的。

三、简单三元共晶相图

三元共晶相图的类型与二元共晶的相似，也有二种基本形式。一种是液态无限溶解，固态完全不溶解；另一种是固态有一定溶解度的三元共晶相图。这里仅介绍最简单的一种（前者）。

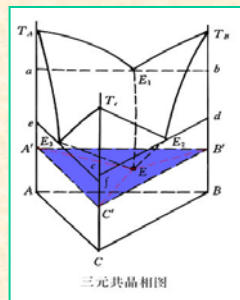
1、立体相图分析

立体相图的三个侧面分别是三个简单二元共晶相图： $A-B$ 、 $B-C$ 、 $C-A$ 。三个二元共晶点分别是： E_1 、 E_2 、 E_3 ，注意它们的温度不同。

二元共晶点和二元共晶线

合金系： $A-B \rightarrow A-B-C$

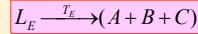
二元共晶点 $E_1 \rightarrow$ 二元共晶线 E_1E



二元合金				三元合金			
合金	共晶点	共晶转变	$f=0$	合金	共晶曲线	共晶转变	$f=1$
$A-B$	E_1	$L \rightarrow (A+B)$	恒温转变	$A-B-C$	E_1E	$L \rightarrow (A+B)$	非恒温转变
$B-C$	E_2	$L \rightarrow (B+C)$		$B-C-A$	E_2E	$L \rightarrow (B+C)$	
$C-A$	E_3	$L \rightarrow (C+A)$		$C-A-B$	E_3E	$L \rightarrow (C+A)$	

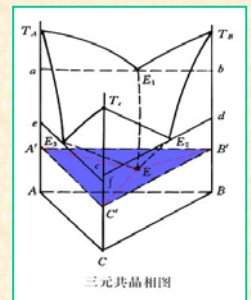
三元共晶点E

三条二元共晶曲线的交点 E ，就是三元共晶点。在点 E 进行三元共晶转变：



根据相律 $f=C-P+1=0$ ，这是一个恒温转变。

E 点所在平面 $\triangle A'B'C'$ 称为三元共晶平面。



液相面、固相面

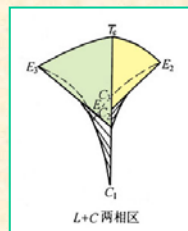
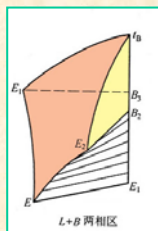
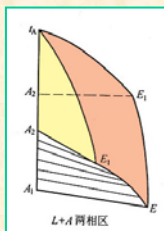
液相面： $T_AE_1EE_3T_A$ ， $T_BE_2EE_1T_B$ ， $T_CE_3EE_2T_C$

固相面： $\triangle A'B'C'$ 三元共晶面——水平面

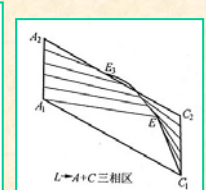
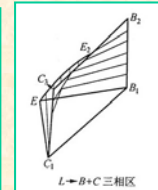
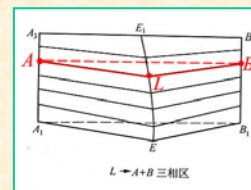
相区分析

单相区：1个液相区，液相面以上区域

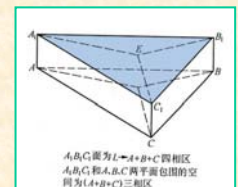
二相区：3个， $L+A$ ， $L+B$ ， $L+C$



三相区：4个， $L+A+B$ ， $L+B+C$ ， $L+C+A$ ， $A+B+C$ （固相区）



三相区的水平截面是直角三角形（即共轭三角形），三个顶点就是此温度时三个平衡相的成分点。在左边这个三相区进行的是二元共晶转变： $L \rightarrow A+B$ 。组元C存在于液相中，液相成分沿 E_1E 曲线变化到 E 点。



四相区：1个， $\triangle A'B'C'$ 平面，称为三元共晶平面。

三相区的特征

以 $L+A+B$ 三相区为例：

顶边 $A_3E_1B_3$ 是 $A-B$ 二元共晶直线，底面是三元共晶平面（四相区）的一部分。

三条棱边： A_1A_3 、 B_1B_3 是直线， E_1E 是曲线。

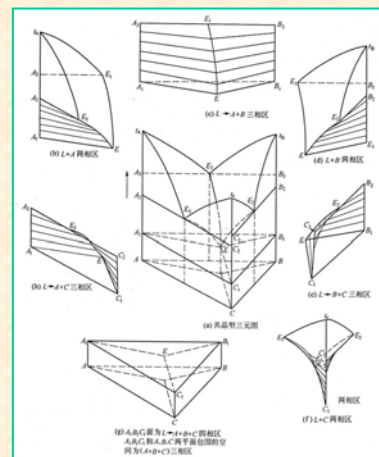
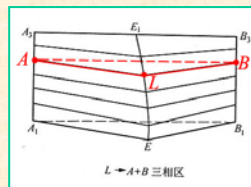
三个侧面：

$A_1A_3B_3B_1A_1$ 是垂直平面，是二元共晶 $A-B$ 相图的固相区；

$A_1A_3E_1EA_1$ 是二元共晶曲面，是 AL 直线上下平移的轨迹；

$B_1EE_1B_1$ 是二元共晶曲面，是 BL 直线上下平移的轨迹。

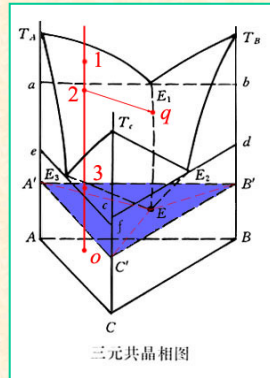
三相区的水平截面是直角三角形，即共轭三角形。



合金凝固过程分析

以合金O为例：
液态合金L冷却降温到液相面（1点）进入L+A二相区，开始结晶出固相A，固相的成分不变化，液相成分在液相面上变化，随温度降低液相成分到达 E_1E_2 二元共晶曲线（q点）。此时液相开始二元共晶转变： $L \rightarrow (A+B)$ ，液相成分沿 E_1E_2 曲线下降直到E点。最后成分为E点的液相进行三元共晶转变： $L \rightarrow (A+B+C)$ 。

总结： $L \rightarrow A + L \rightarrow A + [L \rightarrow (A+B)] \rightarrow A + (A+B) + [L_E \rightarrow (A+B+C)] \rightarrow A + (A+B) + (A+B+C)$

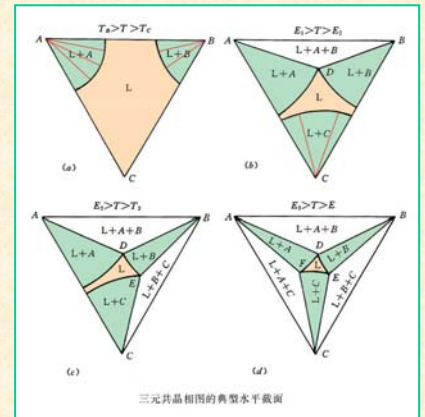


三元共晶相图

2、水平(等温)截面分析

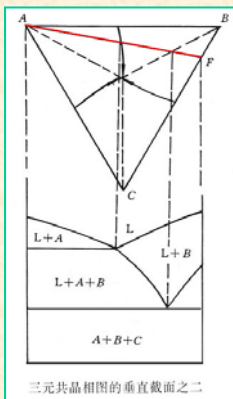
二相区是曲边三角形，三相区是直边三角形。

二相区里的共轭直线都经过成分三角形的顶点。这是因为固相的成分为纯组元，是固定的。

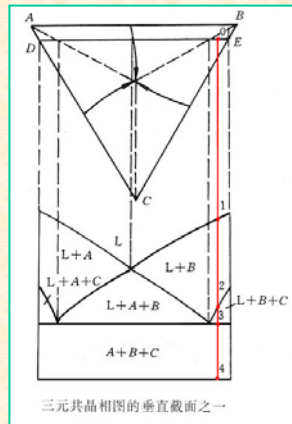


三元共晶相图的典型水平截面

3、垂直(变温)截面分析



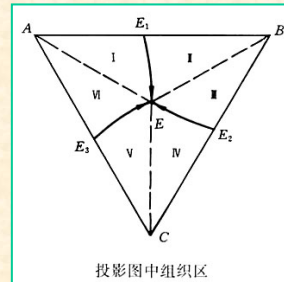
三元共晶相图的垂直截面之二



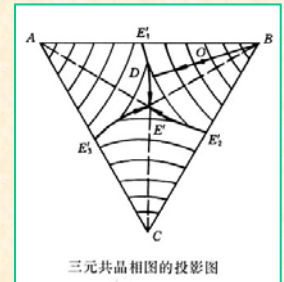
三元共晶相图的垂直截面之一

4、投影图分析

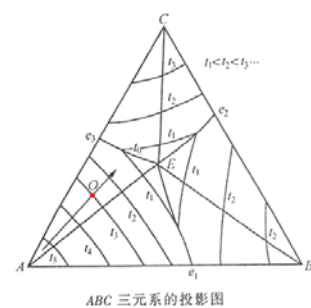
左下图只有三条二元共晶曲线的投影，三条虚线是三个二相区的底边。这样成分三角形分成了6个区，每个区的合金室温组织不同。右下图是等温线投影图。



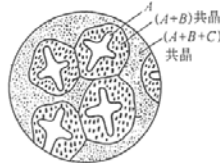
投影图中组织区



三元共晶相图的投影图



ABC三元系的投影图



合金O的室温组织示意图

利用等温线投影图，可以分析合金的凝固过程，从而知道合金的室温组织。如上图所示，合金O的室温组织为： $A + (A+B) + (A+B+C)$

四、三元相图应用

1、Fe-C-Si三元系的垂直截面

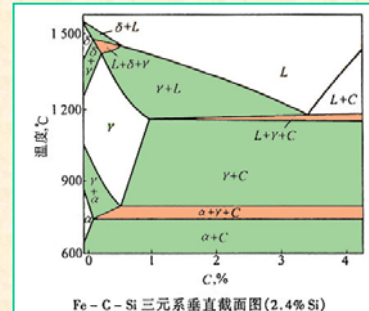
右图是在Fe-C-Si成分三角形中平行于Fe-C边的垂直截面，含Si 2.4%。它对研究灰口铸铁的组织是十分有用的工具。

这个相图中出现了，
4个单相区：

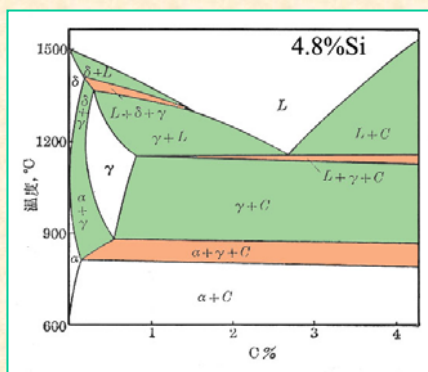
$L, \alpha, \delta, \gamma$ 。

7个两相区：

$L + \delta, L + \gamma, L + \gamma + G, \alpha + \gamma + G$ 。



Fe-C-Si三元系垂直截面图(2.4% Si)



三元相图垂直截面中的三相区通常是一个**曲边三角形**，但不是共轭三角形。它的三个顶点虽然与单相区相接，却不表示处于平衡状态的三个相的成分。

对于二元Fe-C合金系，包晶转变、共晶转变和共析转变都是恒温转变，在相图中为一条水平线；对于三元系Fe-C-Si合金，这些转变都不是恒温转变，在垂直截面图中为曲边三角形。

2、Fe-C-Cr三元系的水平截面

当投影图只有靠近成分三角形一个角的一部分时，可以用直角坐标表示成分。

Fe-C-Cr系三元合金在工业上被广泛应用，如不锈钢0Cr13、1Cr13、2Cr13、高碳高铬模具钢Cr12等。

图中

C_1 : Cr_7C_3

C_2 : Cr_{23}C_6

C_3 : Fe_3C

