

第四章 合金的相结构与二元合金相图

- ★ 第一节 合金的相结构
- ★ 第二节 二元合金相图的建立
- ★ 第三节 匀晶相图
- ★ 第四节 共晶相图
- ★ 第五节 包晶相图
- ★ 第六节 相成稳定化合物的相图
- ★ 第七节 合金的性能和相图关系



第四章 合金的相结构与二元合金相图

主要内容

合金相结构

相律和杠杆定律

常见的二元合金相图——匀晶、共晶、包晶、共析

根据相图分析平衡结晶过程

非平衡结晶及组织



第一节 合金的相结构

几个重要概念

1、合金

两种或两种以上的金属，或金属与非金属元素组成的具有金属特性的物质，如铁碳合金等；

2、组元

组成合金最基本、独立的物质称为组元，是组成合金的元素，但也可以是化合物，有二元、三元等；

3、相

合金组织中成分、结构和性质相同的部分，有相界面分开，是合金组织最基本的组成部分。



第一节 合金的相结构

4、合金系

由给定组元配制的一系列成分不同的合金，组成一个合金系统。

5、组织

用肉眼或借助各种不同放大倍数的显微镜所观察到的金属材料内部的情景，包括晶粒的大小、形状、相对数量和相对分布。——常称之为具有特殊形态的微观形貌

相是合金组织基本组成部分：由于合金的成分及加工、处理等条件不同，其合金相将以不同的类型、形态、数量、大小及分布相组合，构成不同的合金组织状态。



第一节 合金的相结构

珠光体：由 α 与 Fe_3C 组成的层片状机械混合物



奥氏体不锈钢的显微组织

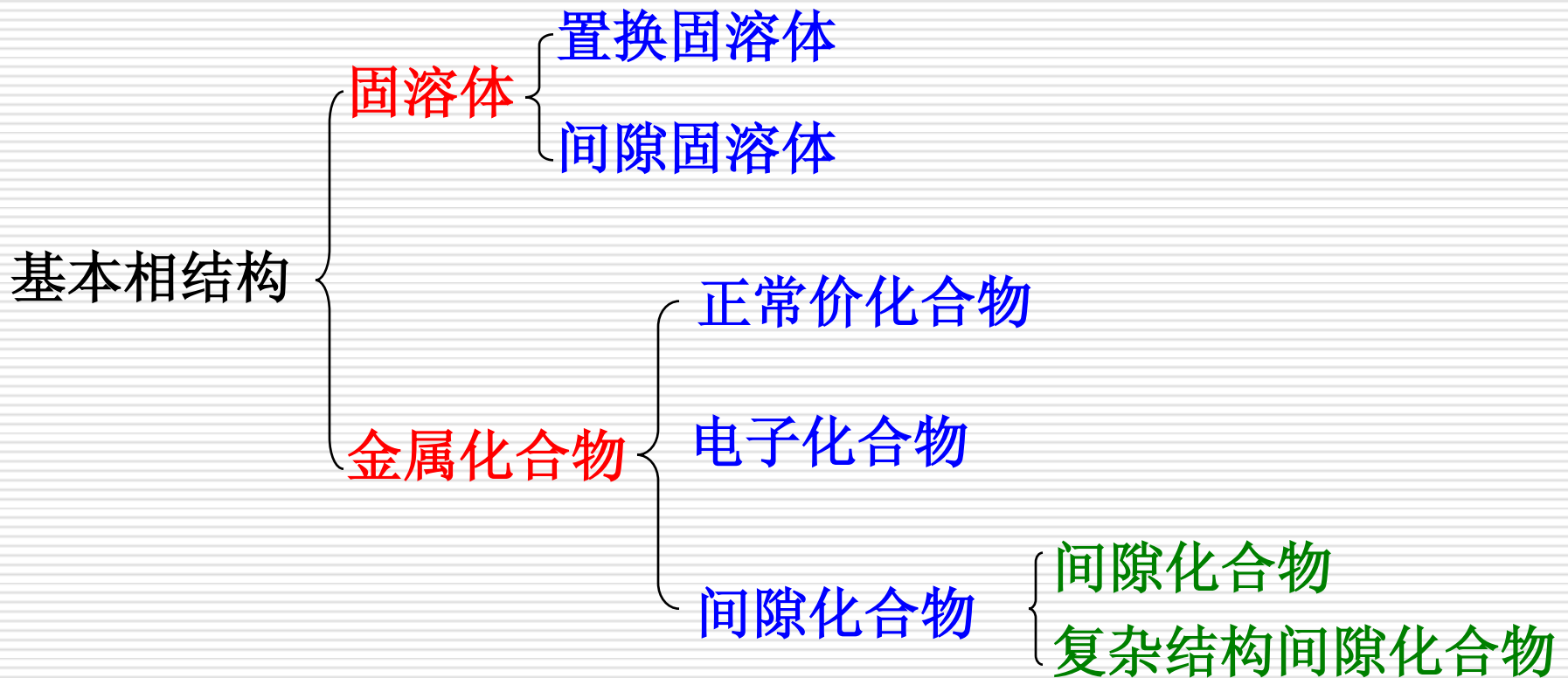
合金性能 \longleftrightarrow 组织性质 \longleftrightarrow 组成相性质。

合金化在提高金属材料性能方面的贡献，主要取决于组元间的相互作用，并通过所形成的合金相及其组成的各种不同的组织状态来体现。



第一节 合金的相结构

晶体结构、原子结构不同、 组元相互作用不同——不同相结构



第一节 相结构

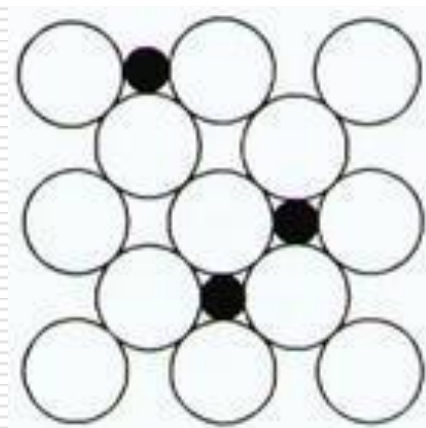
一、固溶体

——组元间相互溶解，溶质原子溶入固态溶剂。

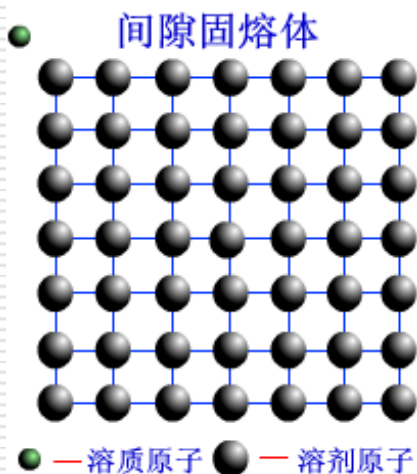
特点：保持溶剂晶格类型

1、分类

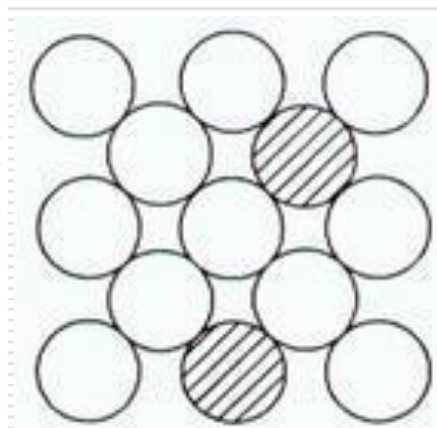
(1) 按溶质原子在晶格中的位置：置换固溶体、间隙固溶体



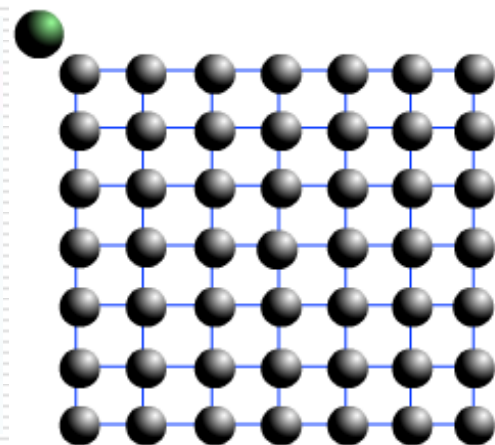
间隙固溶体



上海大学鞠鲁粤制作



置换固溶体

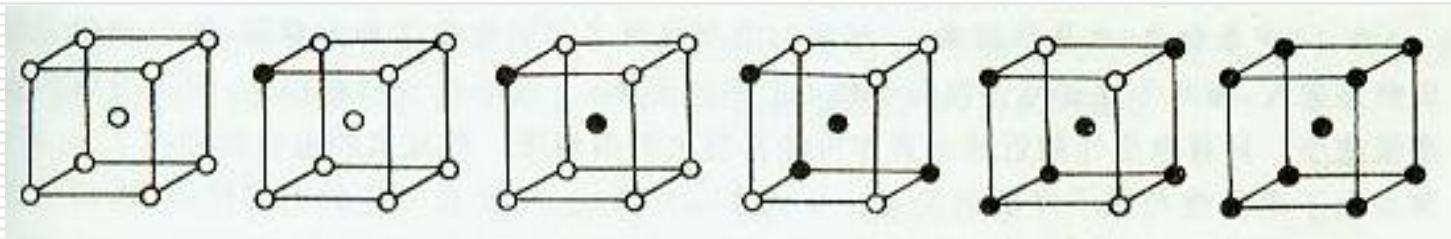


置换固溶体示意图
上海大学鞠鲁粤制作

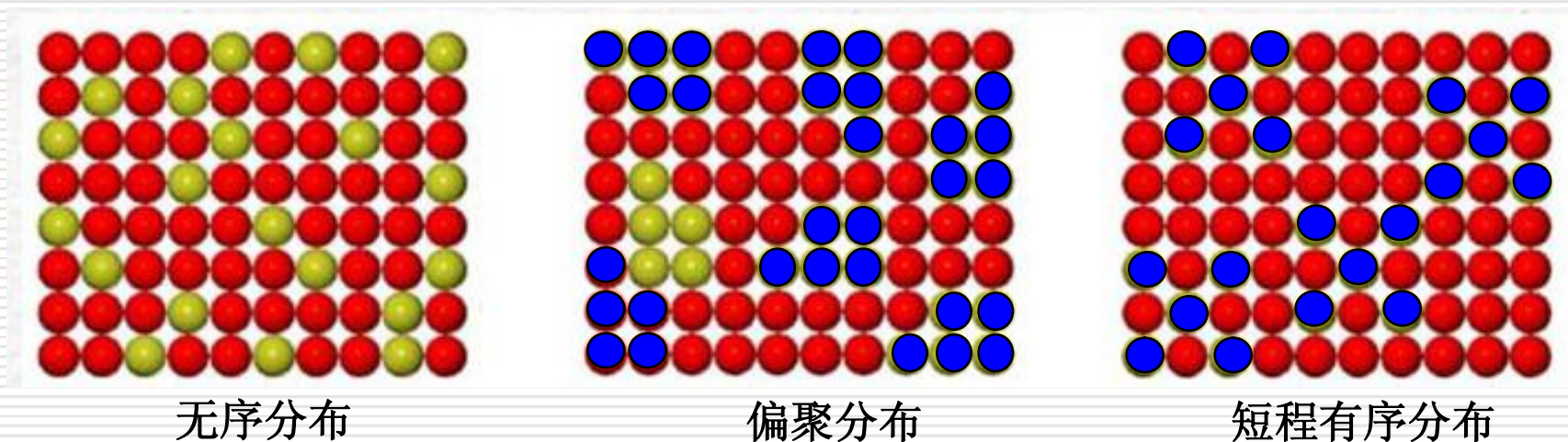


第一节 相结构

(2) 按固溶度：有限固溶体、无限固溶体



(3) 按相对分布：有序固溶体、无序固溶体



第一节 相结构

2、固溶体的性能

固溶强化：

溶入溶质原子形成固溶体而使金属**强度、硬度**升高。

溶质原子% \uparrow ， σ_b 、 HB \uparrow ， ψ 、 α_k \downarrow

固溶强化效果：间隙固溶体 $>$ 置换固溶体。

产生原因： 1) 晶格畸变，位错运动受阻

2) 位错钉扎

三种强化： 细晶强化、形变强化、固溶强化



第一节 相结构

二、金属化合物

合金组元间按一定比例发生相互反应而形成化合物，如 Fe_3C 、 CuAl_2 等。

- 晶格类型与性能均不同于任一组元。
- 一般可用分子式表示，有些成分可在一定范围内变动。
- 具有一定的金属性质，又称金属化合物。
- 性能特点：三高（高熔点、高硬度、高脆性）

1、正常价化合物

具有严格的化合比，复合原子价规律，成分固定，可用分子式表示。受电负性因素控制

第一节 相结构

2、电子化合物

按照电子浓度的比值形成化合物，不遵守原子价规律。受电子浓度因素控制

3、间隙化合物

受原子尺寸因素控制，通常由过渡族金属与原子半径很小的非金属元素组成，如H、N、C、B等。

● 原子半径比 $r_x/r_m < 0.59$ ：间隙相

简单结构，满足简单分子式(M_4X , M_2X , MX , MX_2)，成分可变
熔点、硬度 \uparrow ，是高合金工具钢和硬质合金的重要强化相
(WC, TiN)。

● 原子半径比 $r_x/r_m > 0.59$ ：复杂结构的间隙化合物（ Fe_3C ）



第一节 相结构

组元间既不溶解，也不反应——机械混合物

如，珠光体： $F + Fe_3C$



珠光体片层结构



第一节 相结构

组元之间相互溶解——固溶体：铁素体(F)、奥氏体(A)

组元之间相互反应——金属化合物：渗碳体 (Fe_3C)

间隙固溶体与间隙相的区别：

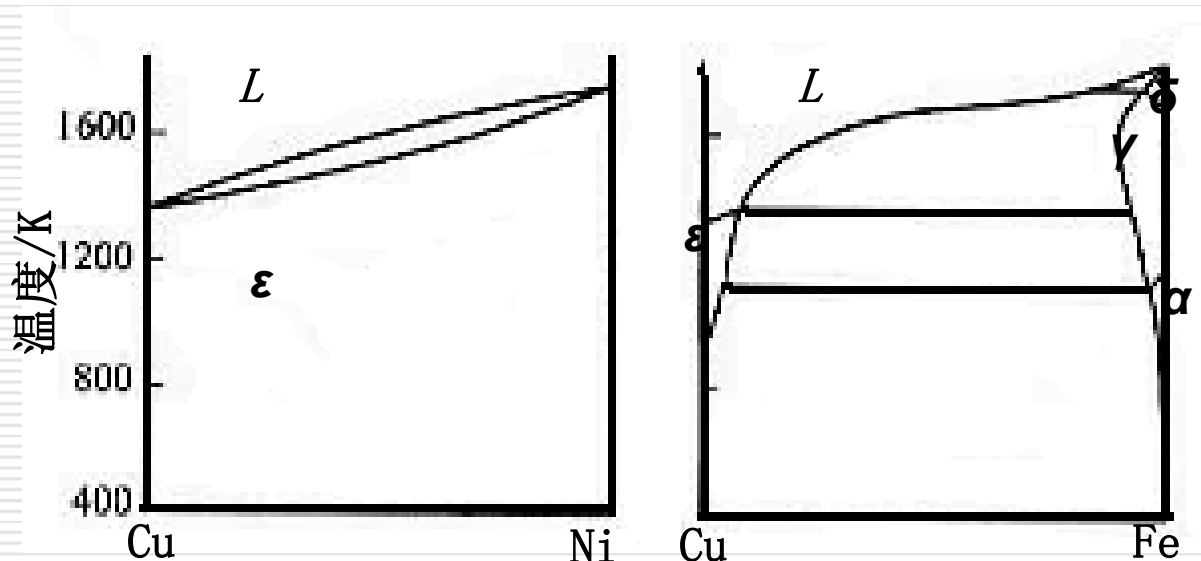
后者为化合物，具有与组元完全不同的晶体结构，
而前者保持溶剂组元的晶格类型。

第二节 相图的建立

相图：合金系中，相组成—合金成分—温度之间关系的图解。

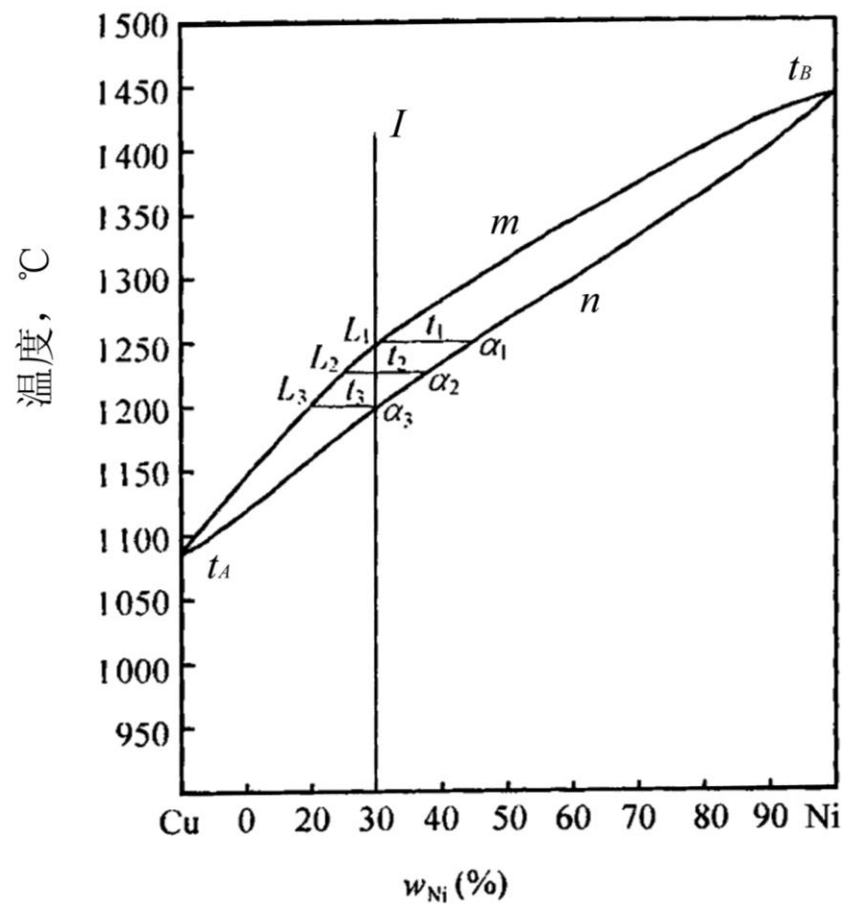
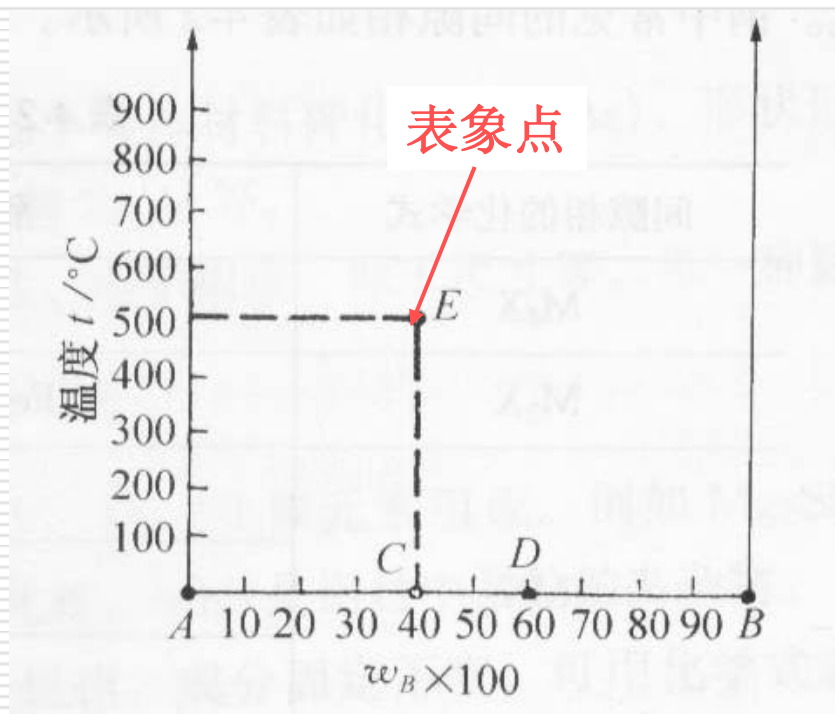


镍（Ni）和铁（Fe）都是强磁体，是永久磁铁。但是为什么将少量的Ni 添加在铜（Cu）合金中则显示一般磁性，而添加少量Fe的铜合金则显示强磁性？



第二节 相图的建立

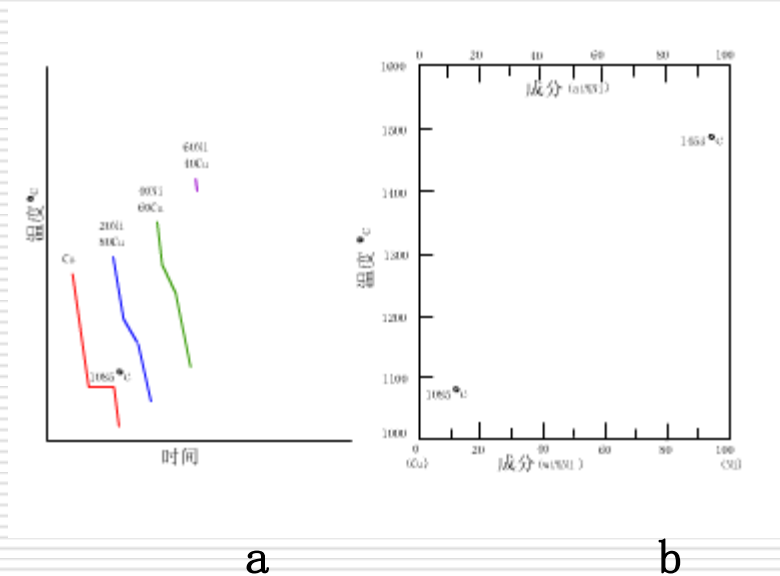
一、相图的表示方法



第二节 相图的建立

二、热分析法测定相图

- 1、配制合金；
- 2、测出结晶开始和终了温度——相变；点；
- 3、标出临界点；分别连接凝固开始点和终了点；
- 4、标出相区



Cu-Ni合金相图的测绘

(a) 冷却曲线 (b) Cu-Ni相图



相图分析工具

三、相律

相律：在平衡条件下，系统自由度 f 、组元数 c 和相数 p 之间的数学表达式：

$$f=c-p+2$$

或 $f=c-p+1$ (常压)

自由度：

保持相数目不变的条件下，合金系中可以独立改变的内部和外部因素的数目。

合金系的**最大自由度数**：

纯金属： $f_{\max}=1$ （成分固定不变0，温度1）

二元合金： $f_{\max}=2$ （成分独立变量1、温度1）

三元合金： $f_{\max}=3$ （成分独立变量2、温度1）



相图分析工具

相律的实际应用：

1、确定系统最多有几相共存： $f=0$ ， $p_{\max}=c+1$

纯金属： $p_{\max}=2$ ； 二元合金： $p_{\max}=3$

2、说明纯金属与合金结晶时的某些差别

纯金属结晶时， $f=1-2+1=0$ ，恒温进行

二元合金结晶时， $f=2-2+1=1$ （温度），在一定温度范围进行。



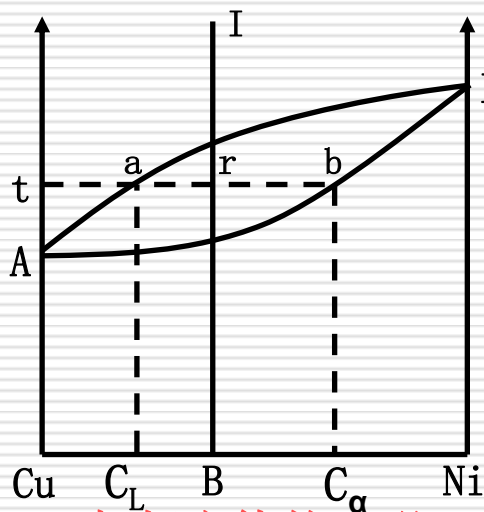
相图分析工具

四、杠杆定律

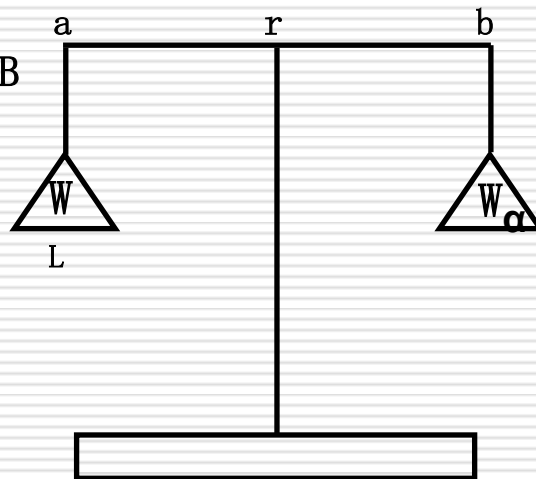
确定两个平衡相的相对重量——仅适用于两相区

1. 确定两平衡相的成分： C_L 、 C_α ；

2. 确定两平衡相的相对重量



杠杆定律的证明



杠杆定律的力学比喻

$$\frac{w_L}{w_\alpha} = \frac{rb}{ra} \Rightarrow w_L \times ra = w_\alpha \times rb$$

$$w_\alpha = \frac{ar}{ab} \times 100\%$$

$$w_L = \frac{rb}{ab} \times 100\%$$

以成分为支点，远离该相的线段代表该相。整个线段为总重量。
如ab代表总重量，ra和rb分别带到 α 相和L相。



相图分析工具

杠杆定律:

- 本质：在质量守恒的系统中，系统的成分由各子系统组元含量的加权平均值，其权重就是各子系统的相对数量。
- 应用杠杆定律，关键是正确选择杠杆的两个端点和支点。杠杆的两个端点分别是组成该系统的两个子系统的成分点，而杠杆的支点是这两个子系统成分的加权平均值。

想一想？

男孩女孩共8人，来分苹果40个。男孩一人分4个，女孩一人分8个，求男孩女孩各几个？



第三节 匀晶相图

两组元液、固态都无限互溶的二元合金系形成的相图

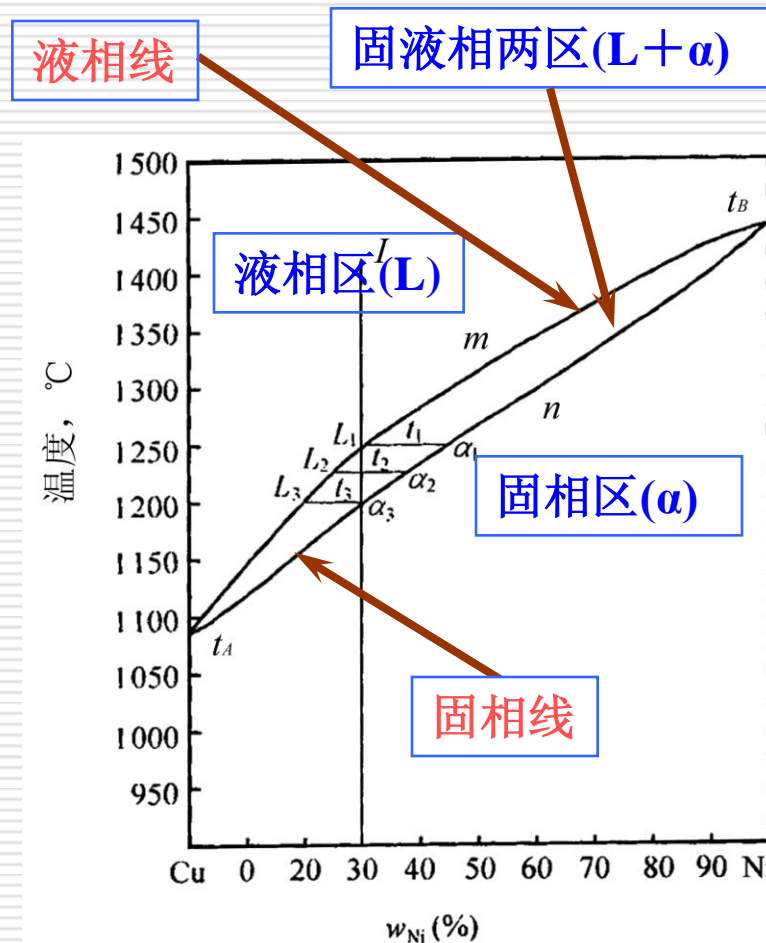
一、相图分析

线:

液相线、固相线

区:

液相(L)区、固相(α)区、
液固两相共存(L+ α)区



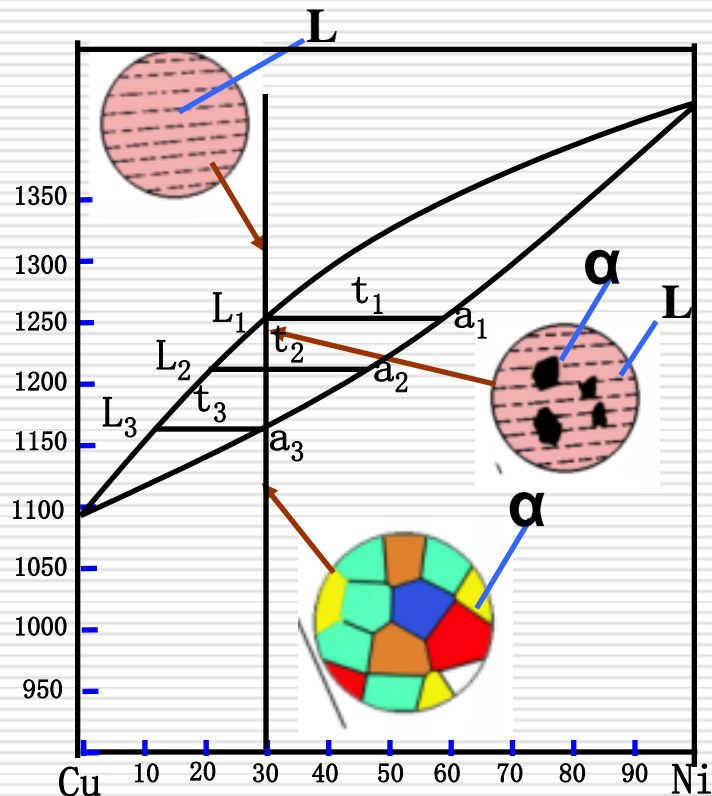
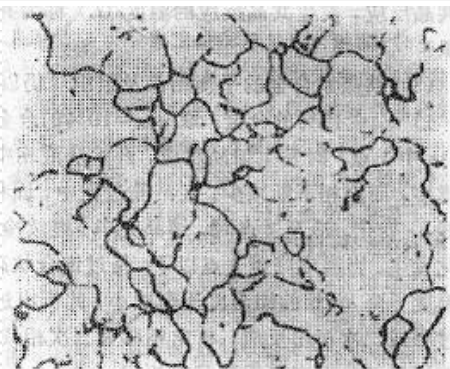
第三节 匀晶相图

二、平衡结晶过程

- 1、 $t > t_1$: L
- 2、 $t = t_1$: $L \rightarrow \alpha$
- 3、 $t_3 < t < t_1$: L、 α 共存
- 4、 $t = t_3$: 结晶完毕
- 5、 $t < t_3$: α 固溶体

室温组织: α

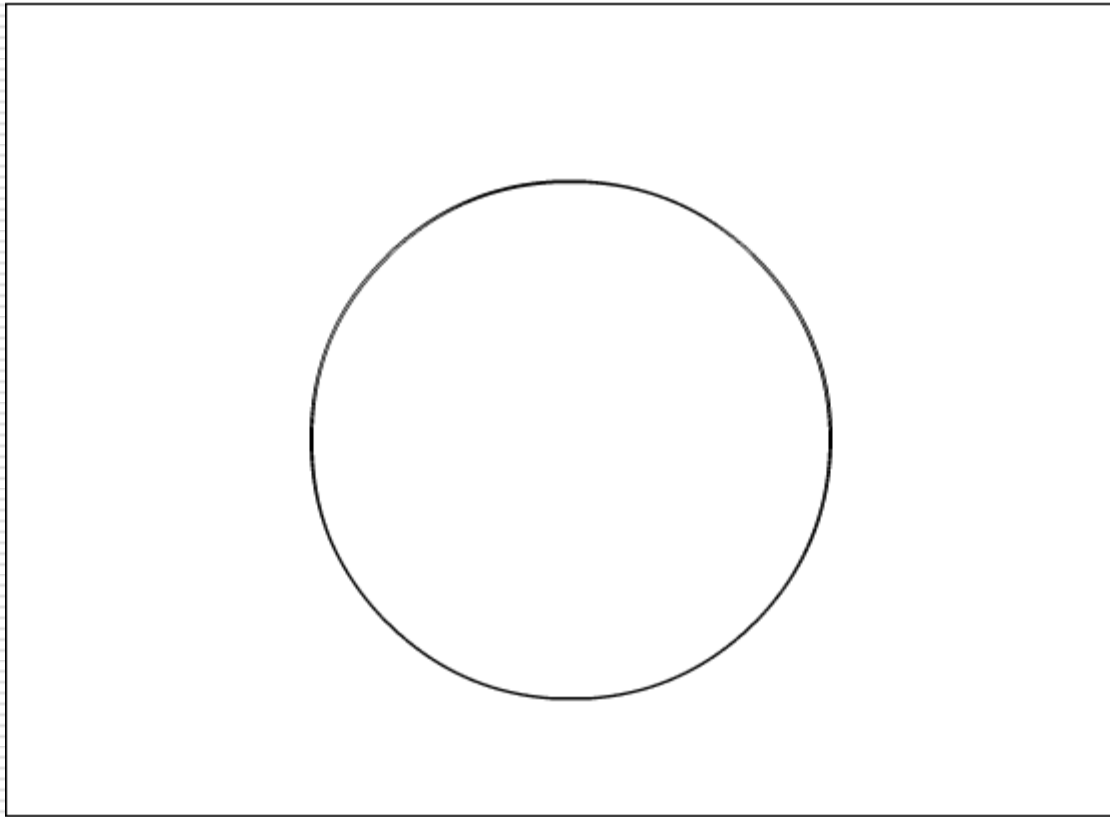
室温相组成: α



- 形核和长大的过程
- 两相区中两相成分分别沿两边界改变



第三节 匀晶相图



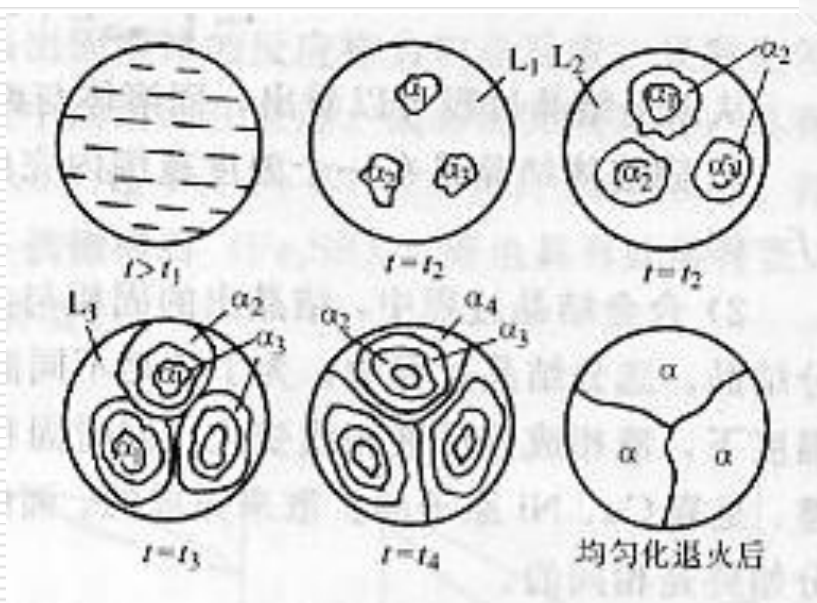
匀晶转变动画



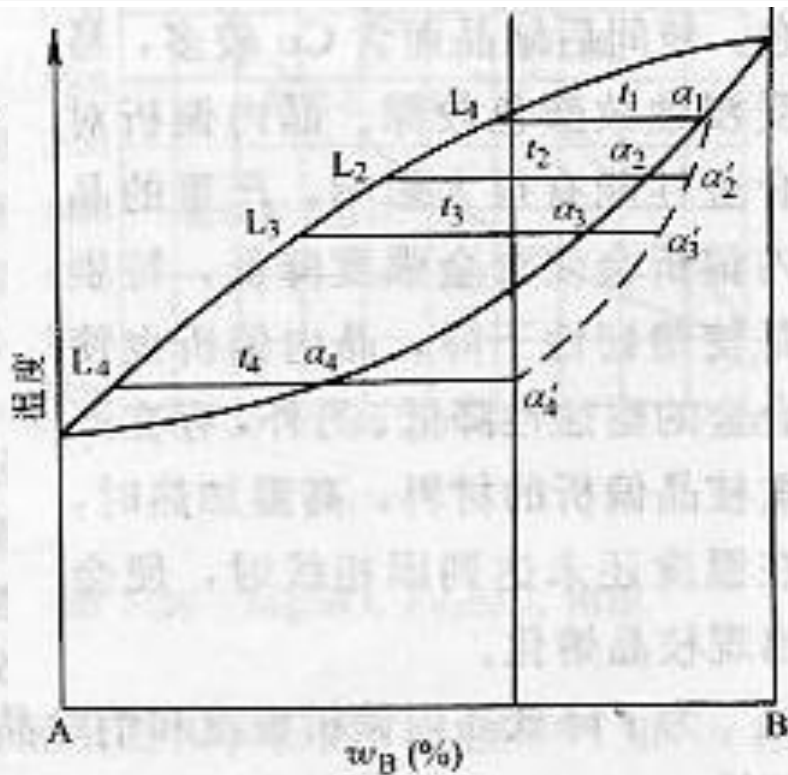
第三节 匀晶相图

三、非平衡结晶及组织

∴ $V_{\text{冷却}} \uparrow$ ，原子扩散速度小于结晶速度，合金成分不能完全均匀化，固相成分偏离相图固相线，此时发生非平衡结晶，得到非平衡组织。



固溶体不平衡结晶示意图



第三节 匀晶相图

非平衡结晶及组织:

晶内偏析（或称枝晶偏析）：晶粒内部成分不均匀

偏析程度：与相图形状、原子扩散能力、冷却速度有关

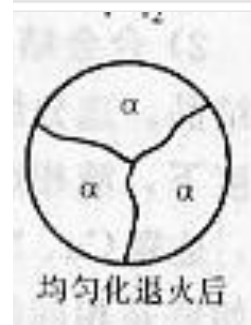
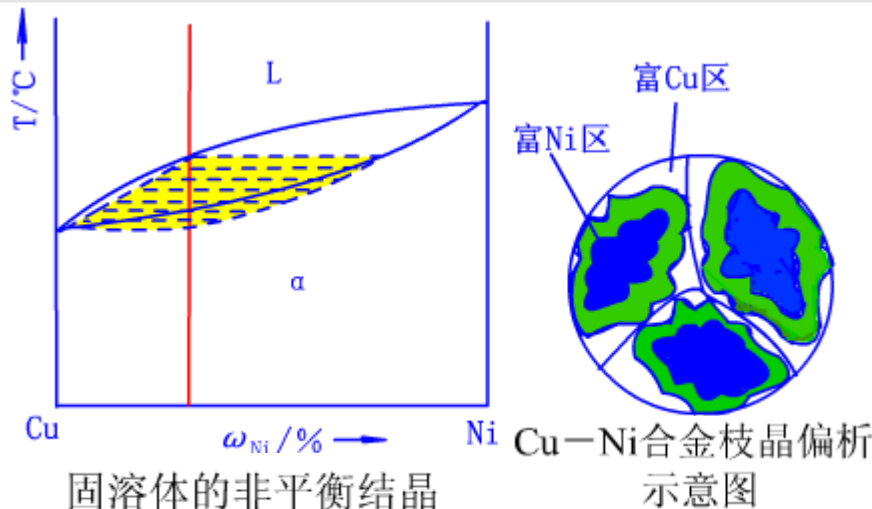
1、液相线和固相线间的**水平距离**和**垂直距离** ↑

2、**偏析原子扩散能力** ↓

3、 $V_{\text{冷却}}$ ↑

⇒ **偏析程度** ↑

消除办法：扩散退火



第四节 共晶相图

两组元液态无限互溶，固态有限溶解，并发生共晶转变的相图

一、相图分析

点：E—共晶点

线：液相线AEB

固相线AMENB

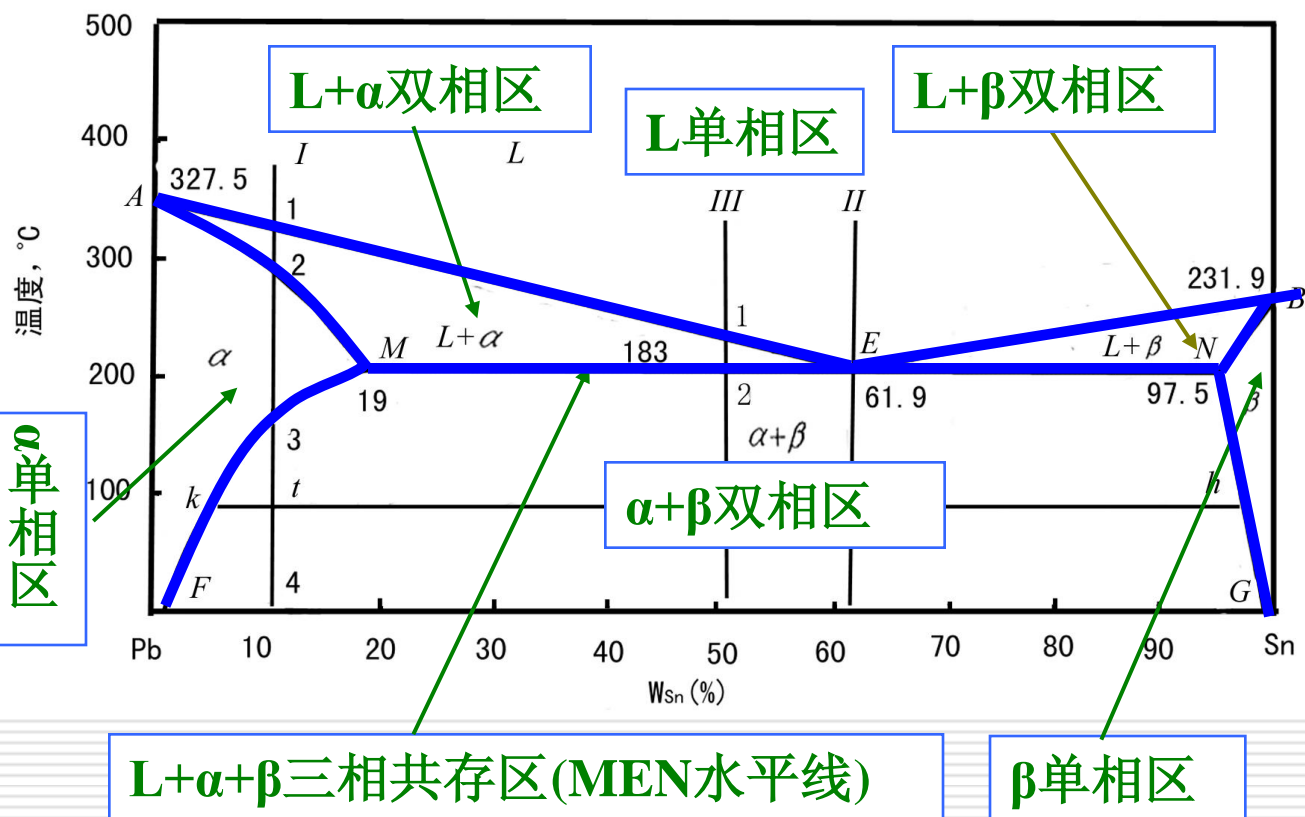
溶解度曲线MF、NG

共晶线MEN

区：三个单相区
(L、 α 、 β)

三个双相区
(L+ α 、 α + β 、L+ β)

一个三相区
(L+ α + β ，水平线MEN)



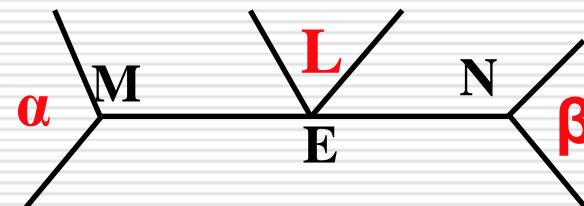
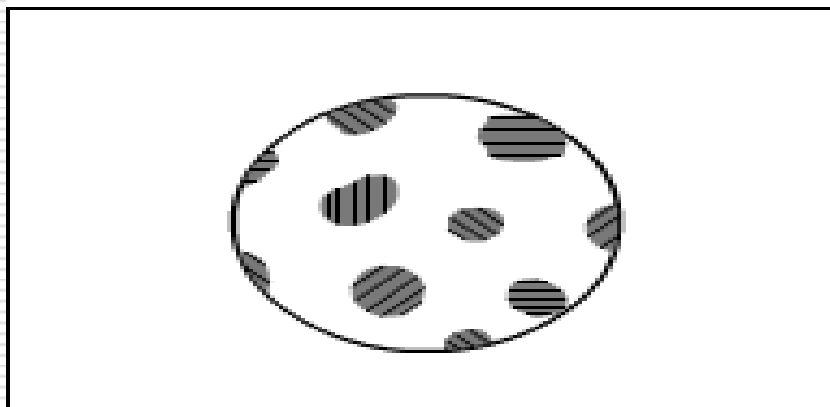
相区接触法则：相图中相邻相区的相数只能差1



第四节 共晶相图

共晶转变:

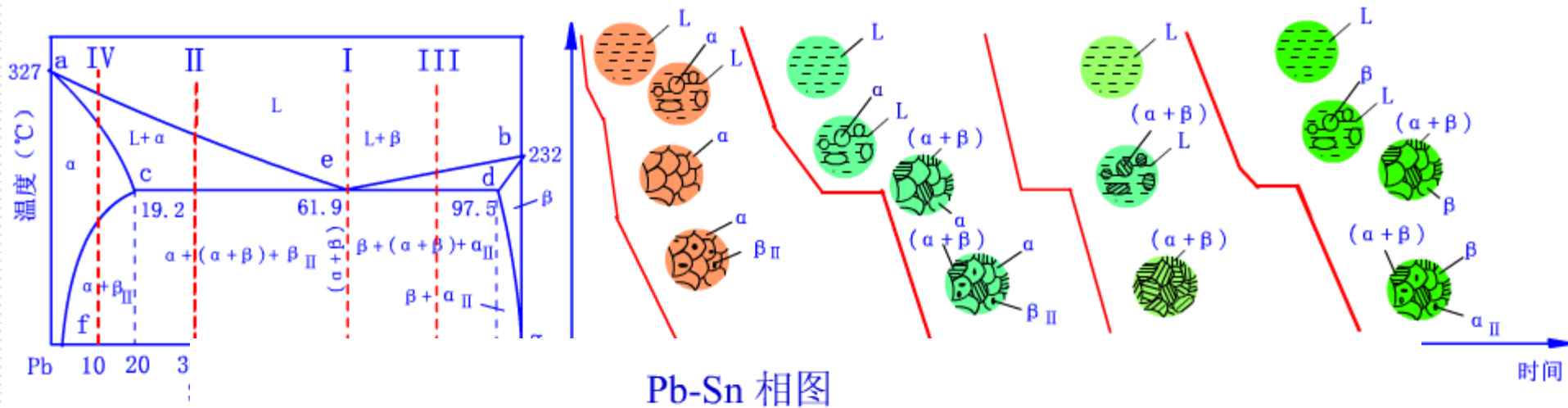
恒温下，一定成分液相同时结晶出成分一定的两个固相



共晶反应



第四节 共晶相图



Pb-Sn相图

上海大学鞠鲁粤制作



华南理工大学
South China University of Technology

第四节 共晶相图

二、平衡结晶过程

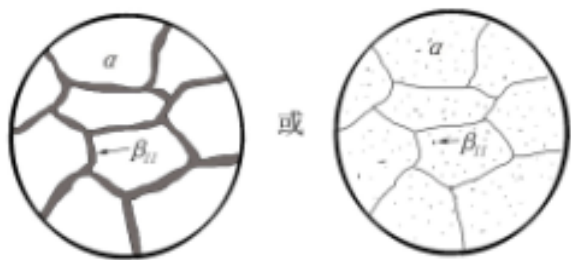
1、 $W_{\text{Sn}} \leq 19\%$ 的合金



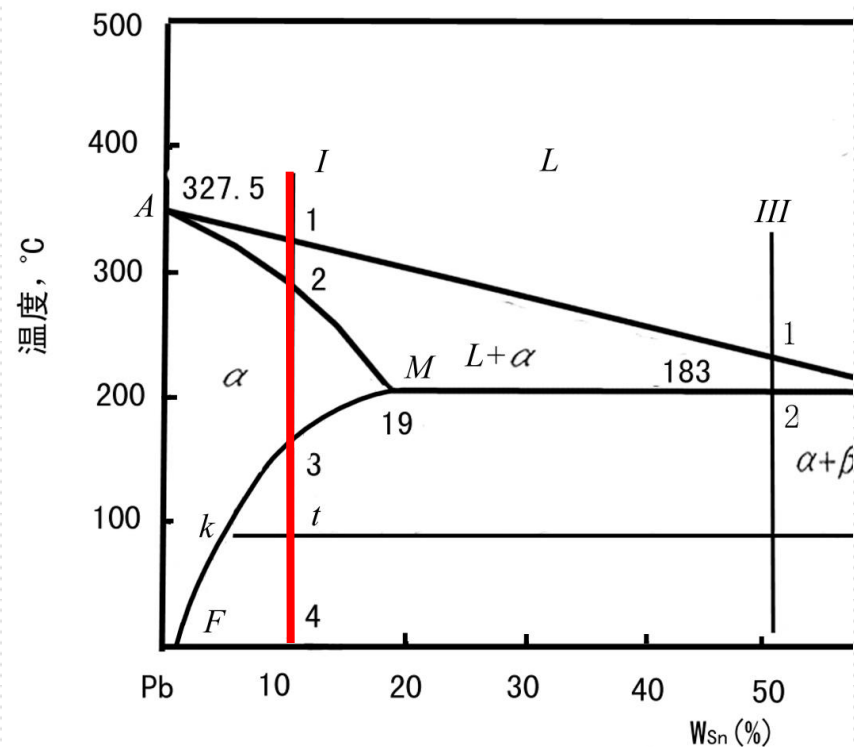
1以上

1~2

2~3



3以下



室温组织: $\alpha + \beta$ II

室温相组成: $\alpha + \beta$



第四节 共晶相图

2、共晶合金 ($W_{\text{Sn}} = 61.9\%$)



E以上

结晶开始

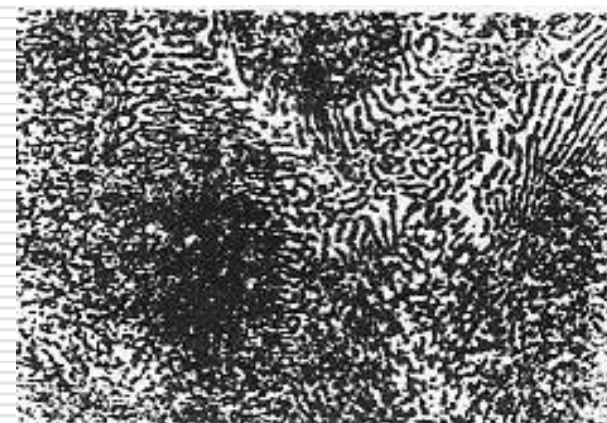
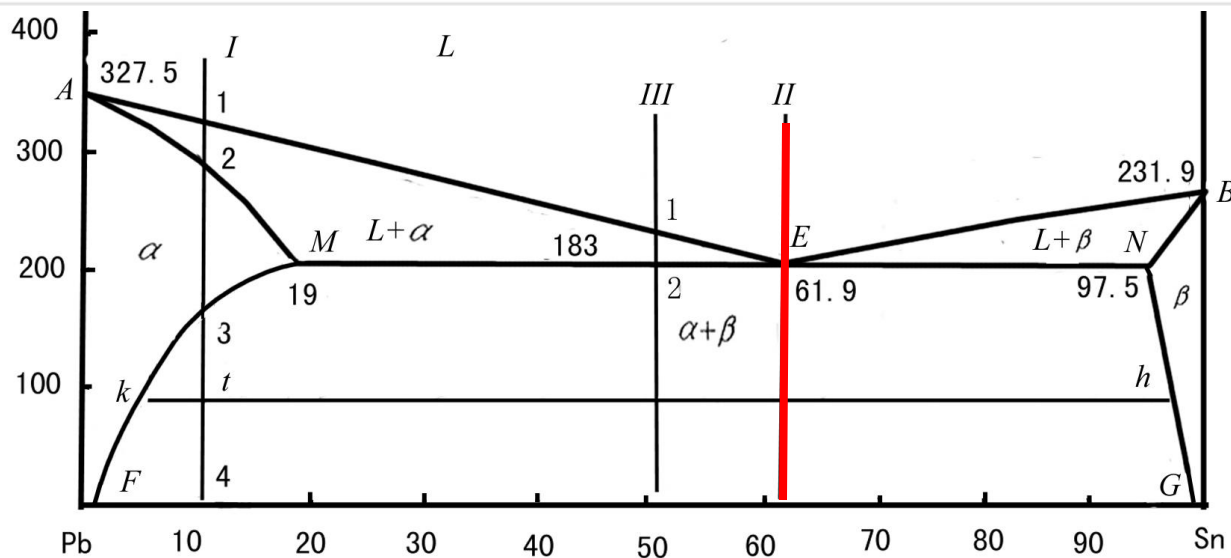
E点

结晶終了

E以下

室温组织: ($\alpha + \beta$)

室温相组成: $\alpha + \beta$

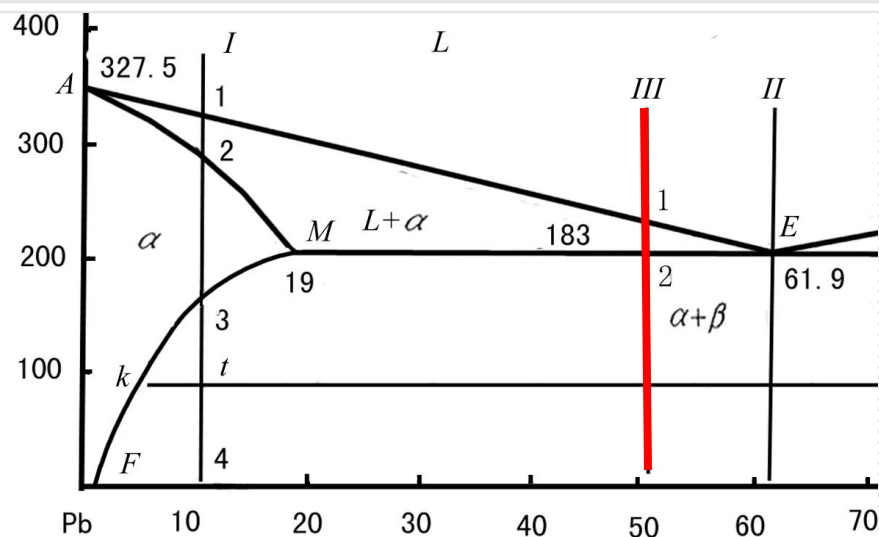
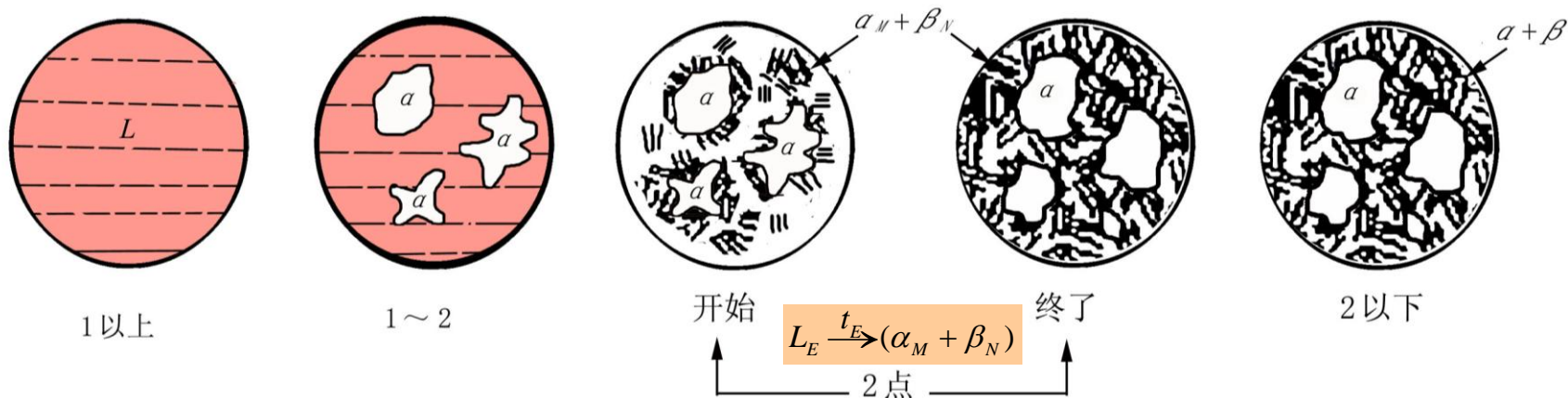


Pb-Sn共晶组织



第四节 共晶相图

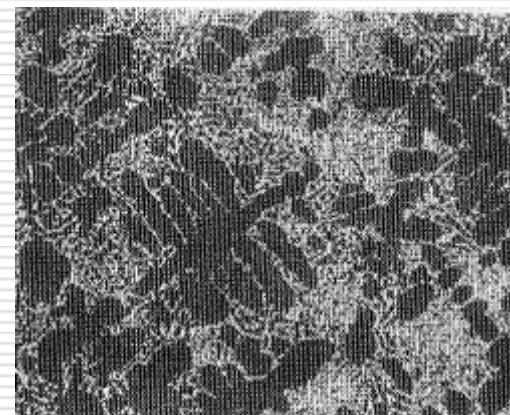
3、亚共晶合金 ($19\% < W_{Sn} < 61.9\%$)



室温组织: $\alpha + \beta_{II} + (\alpha + \beta)$

室温相组成:

$\alpha + \beta$

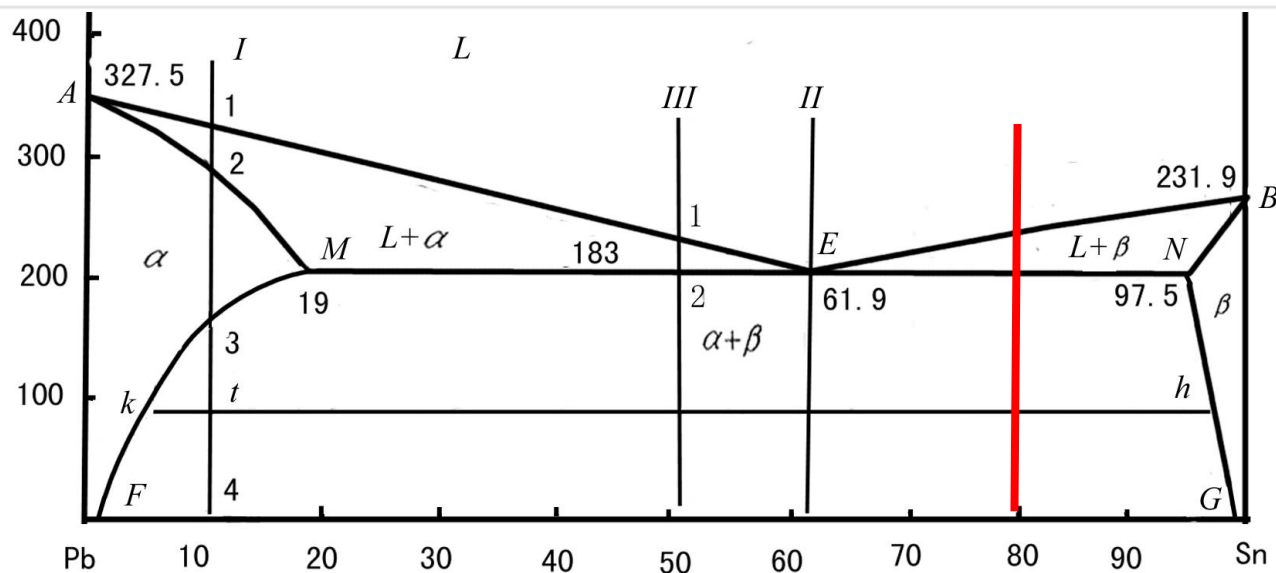


第四节 共晶相图

4、过共晶合金 ($W_{\text{Sn}} > 61.9\%$)

室温组织: $\beta + \alpha_{\text{II}} + (\alpha + \beta)$

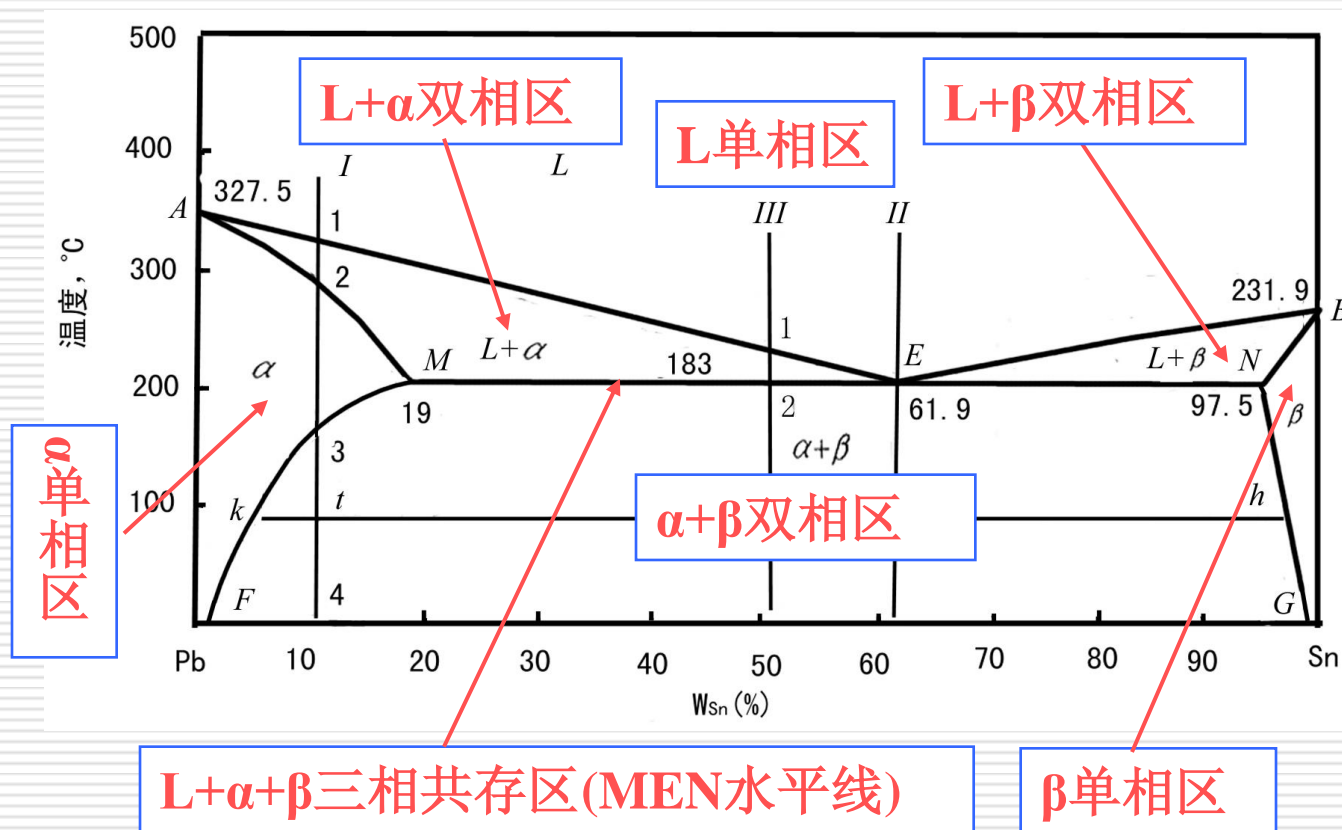
室温相组成: $\alpha + \beta$



第四节 共晶相图

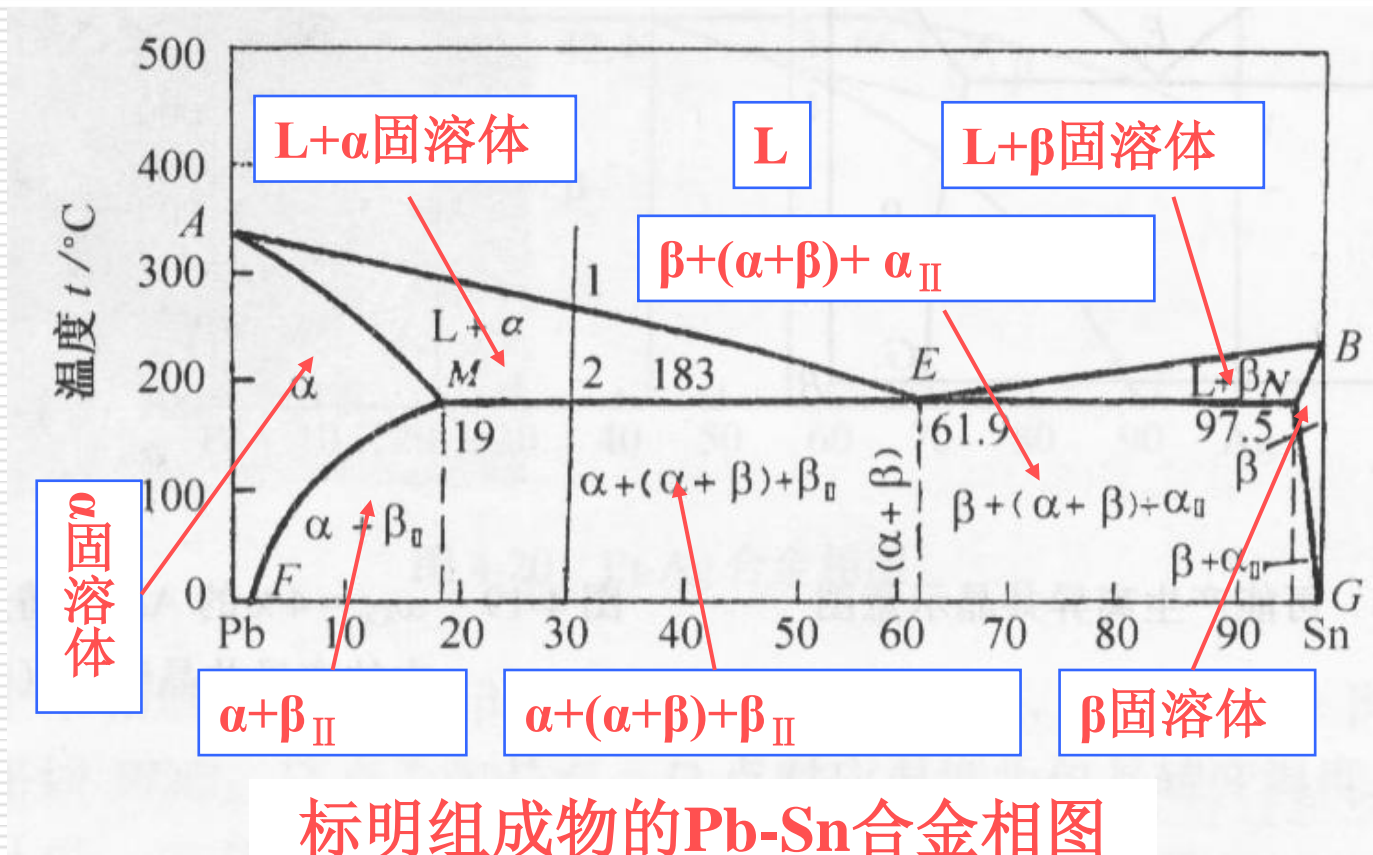
相组成物与组织组成物标注相图

相组成物：组成显微组织的基本相



第四节 共晶相图

组织组成物： 组成显微组织的独立部分, 具有特殊形态的微观形貌.



标明组成物的Pb-Sn合金相图

第四节 共晶相图

三、不平衡结晶及其组织

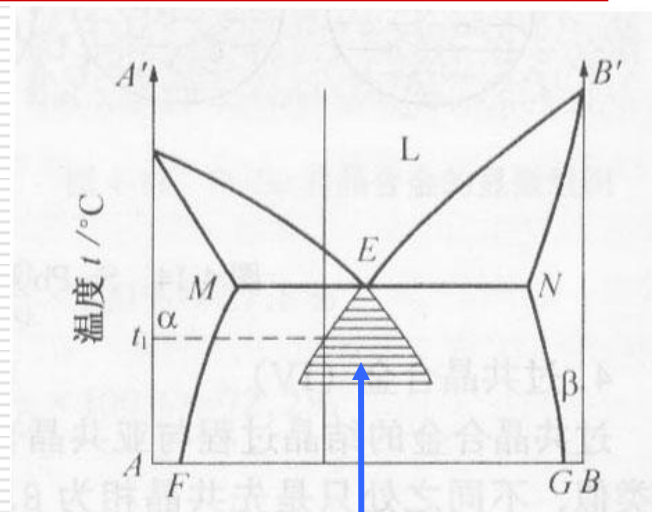
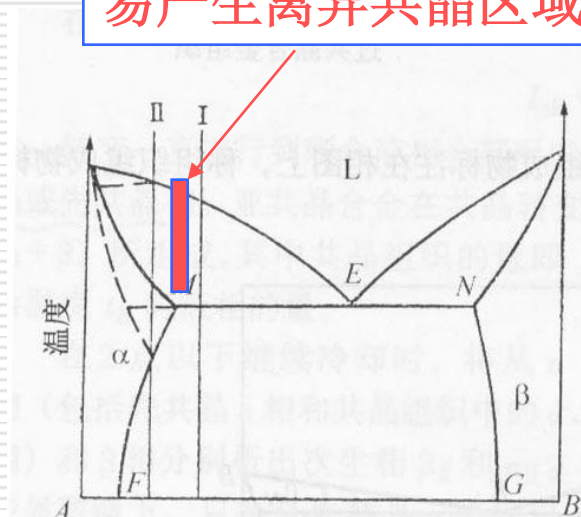
伪共晶：在共晶点附近的非共晶成分的合金所得到的全部共晶组织

离异共晶：两相分离的共晶。

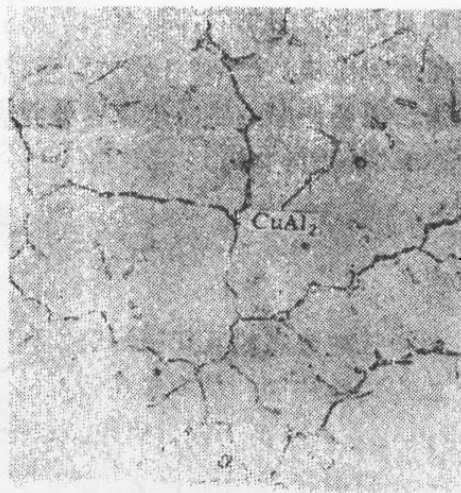
平衡条件下获得(合金 I)

非平衡条件下获得(合金 II)

易产生离异共晶区域



易产生伪共晶区域



Cu%=4%
的 Al-Cu
铸造合金
中的离异
共晶组织



第五节 包晶相图

两组元在液态下相互无限溶解，在固态下只能有限溶解，并发生包晶转变的二元合金相图，称为包晶相图。

一、相图分析

点：包晶点D

线：液相线ACB

固相线APDB

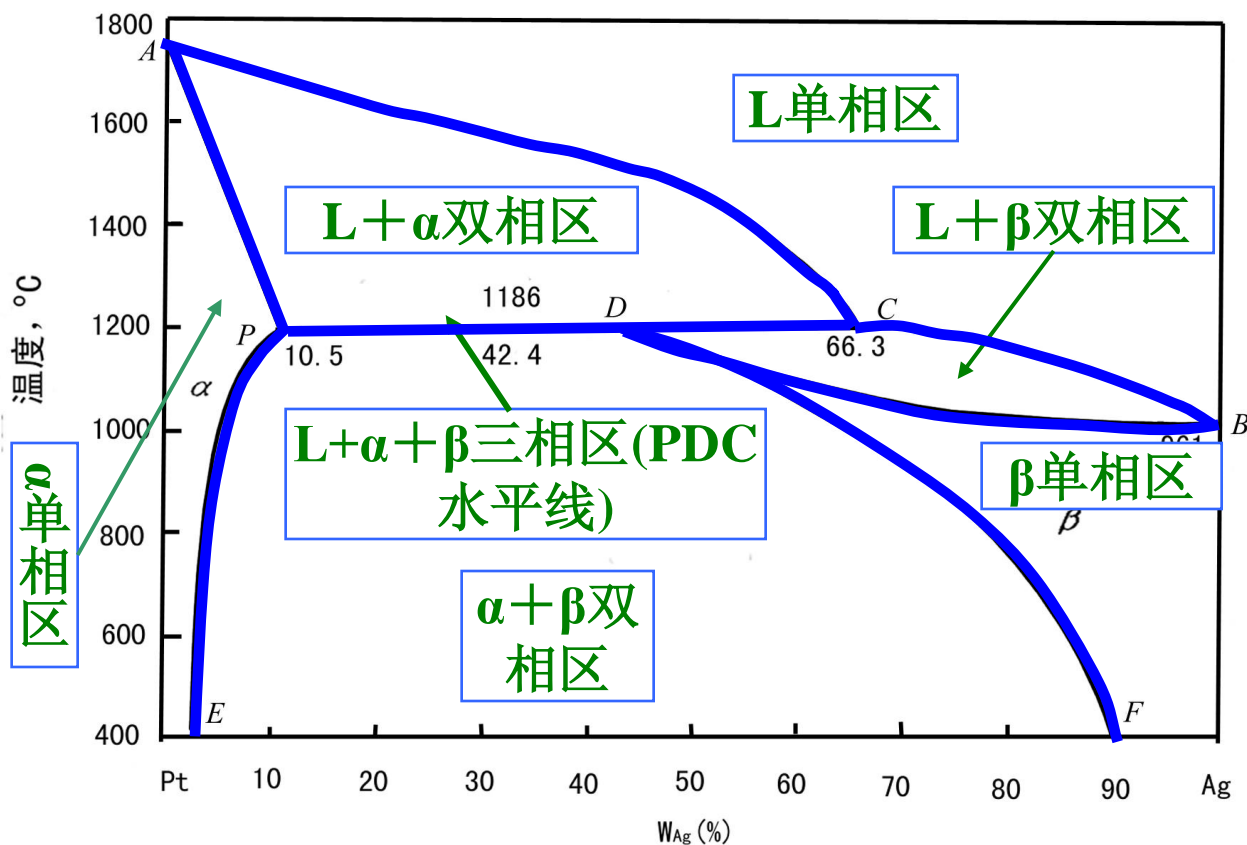
溶解度曲线PE、DF

包晶转变线PDC

区：三个单相区

三个双相区

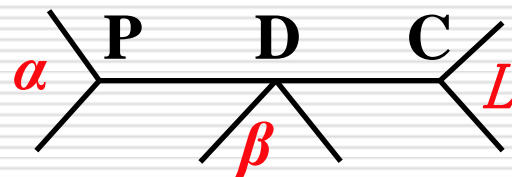
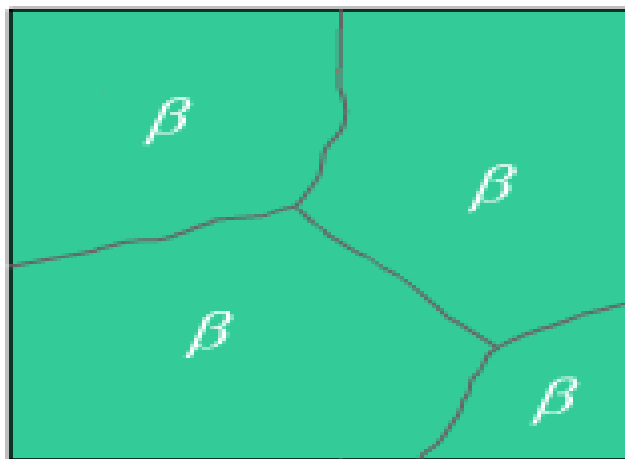
一个三相区



第五节 包晶相图

包晶转变

恒温下，一定成分和固相和一定成分液相作用生成另一个成分一定的固相



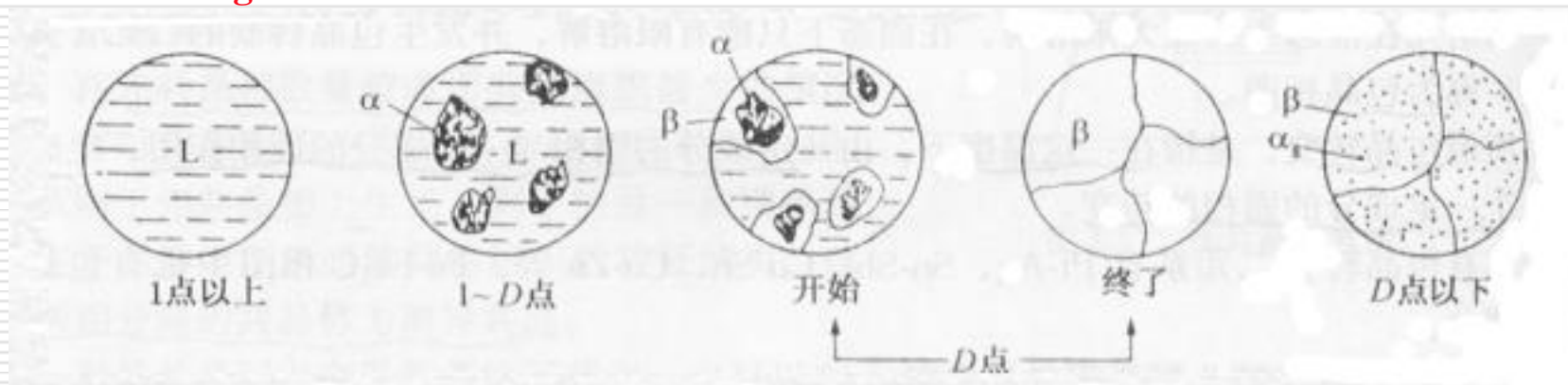
包晶反应



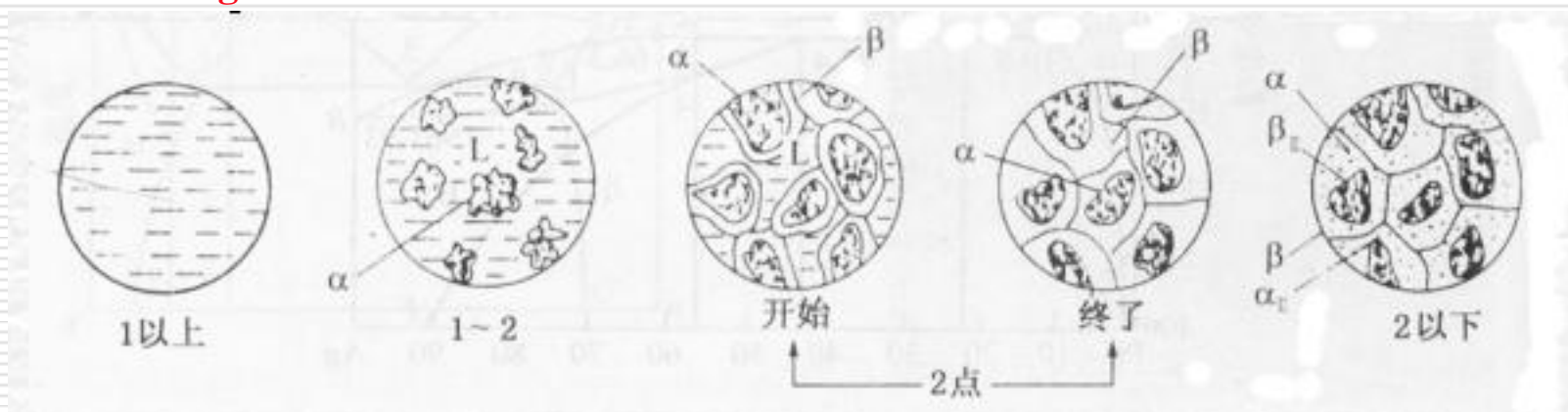
第五节 包晶相图

二、平衡结晶过程

1、 $W_{Ag}=42.4\%$ 的合金：D点(包晶合金)

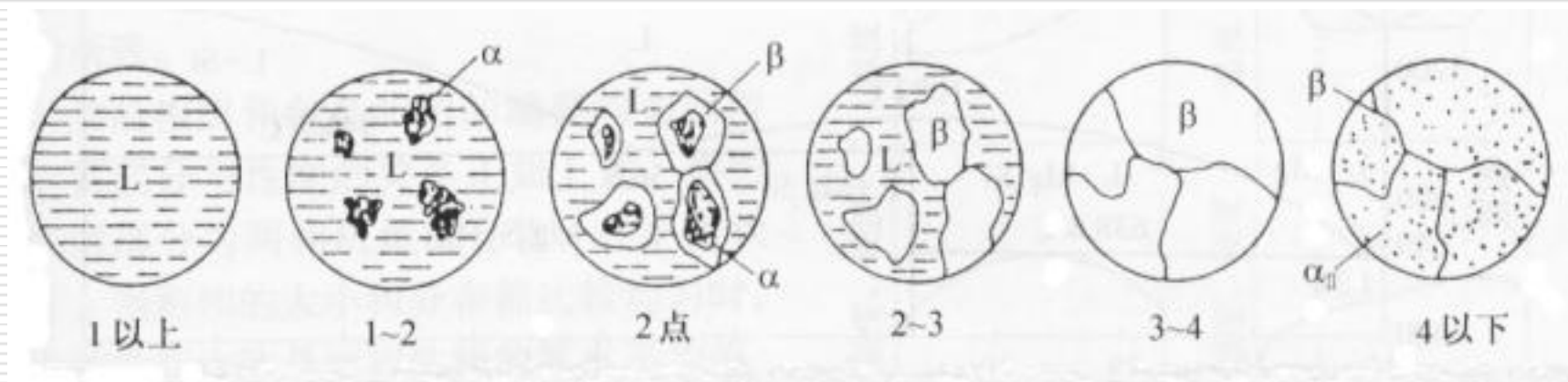


2、 $W_{Ag}<42.4\%$ 的合金：D点以左



第五节 包晶相图

3、 $W_{Ag} > 42.4\%$ 的合金：D点以右



三、不平衡结晶与包晶偏析

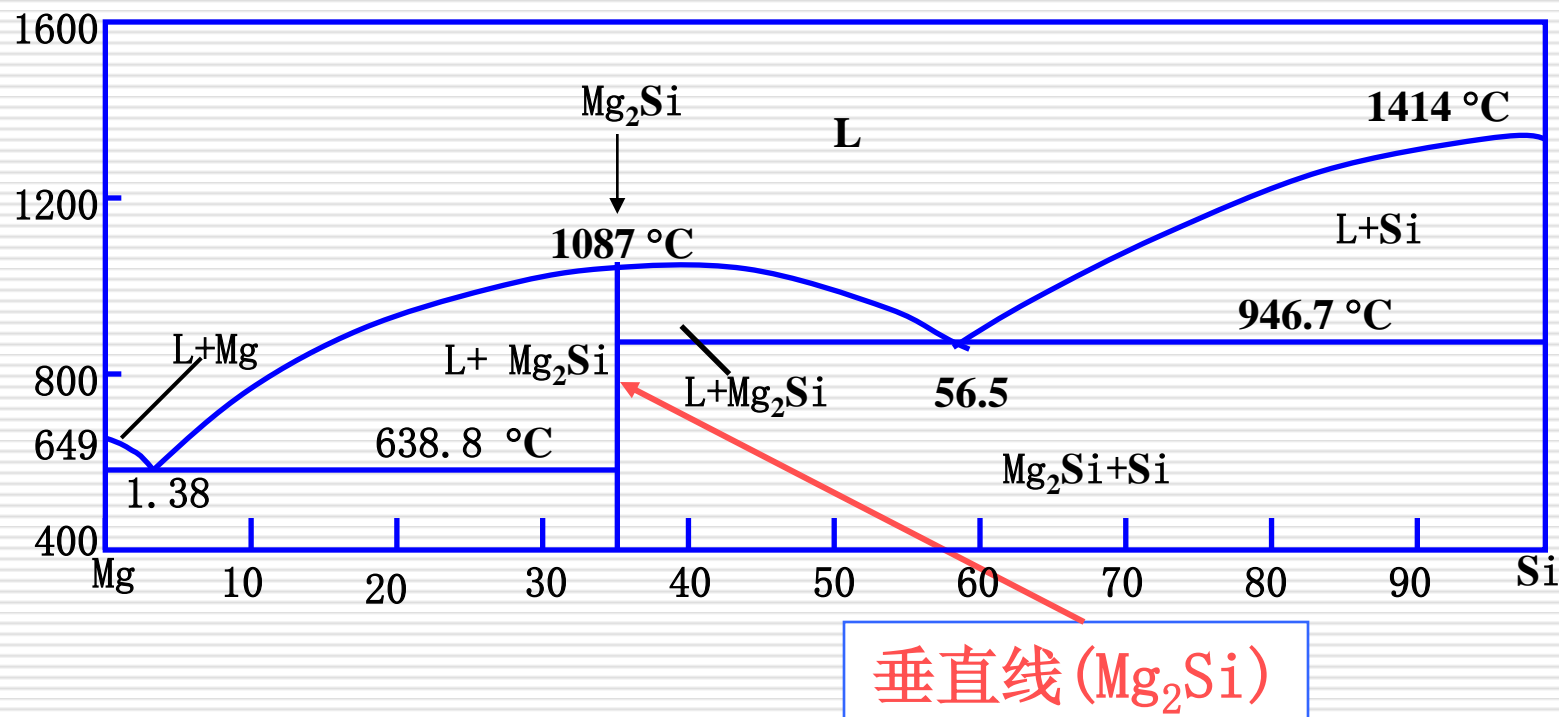
包晶偏析：包晶转变不能充分进行而产生的化学成分不均匀

消除办法：扩散退火



第六节 形成稳定化合物的相图

相图中有一条代表稳定化合物的垂直线，可视为一个组元，把相图分成几部分来分析



几种恒温转变的对比

1、共晶转变 $L \longrightarrow \alpha + \beta$ 分解反应

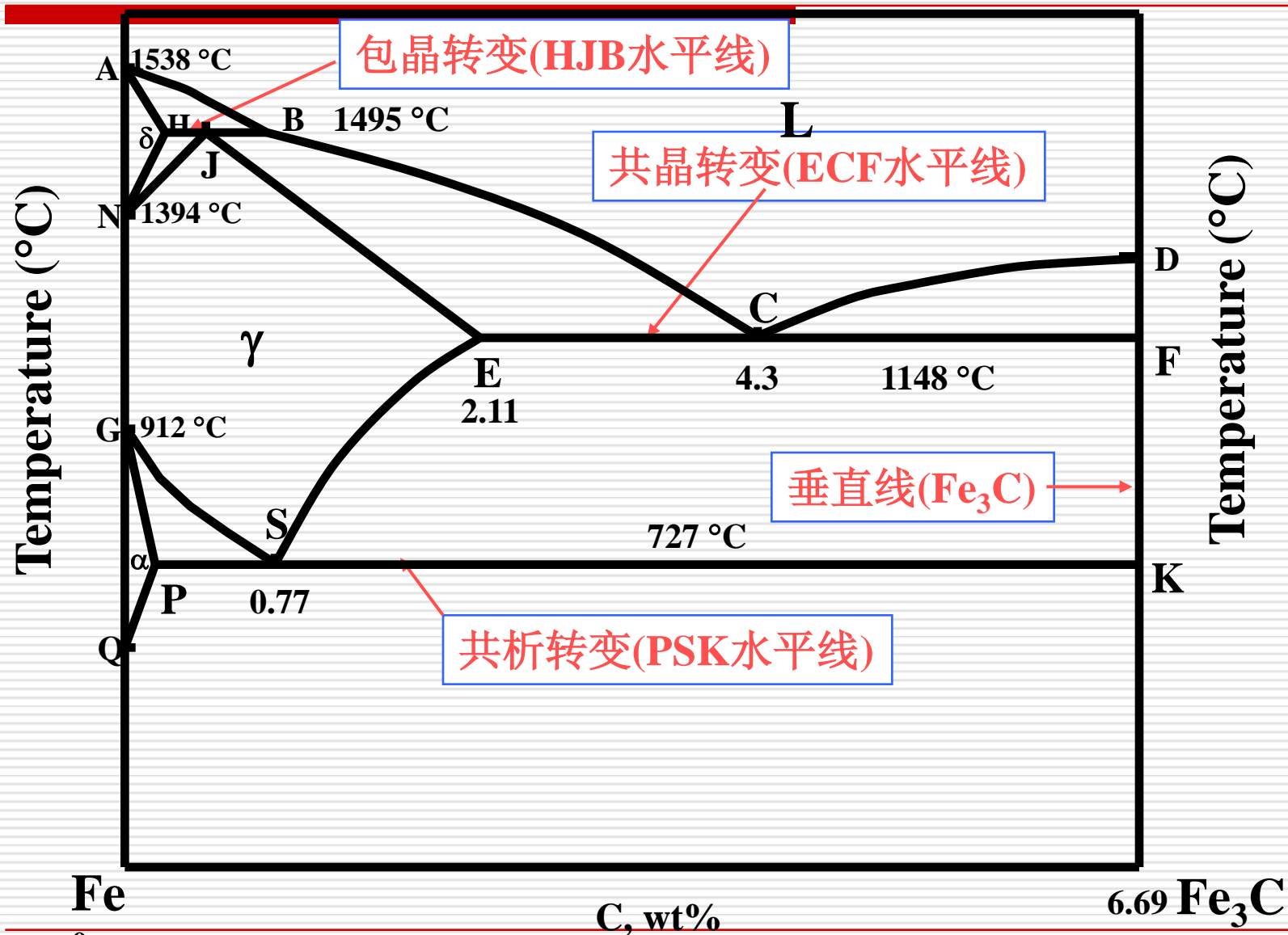
2、包晶转变 $L + \alpha \longrightarrow \beta$ 合成反应

3、共析转变 $\alpha \longrightarrow \beta + \gamma$ 分解反应

共析转变：具有一定成分的固相(α)在一定温度下分解为两个成分一定的固相(β 、 γ)



具有三种恒温转变的相图



第七节 合金的性能与相图的关系

合金性能 \longleftrightarrow 组织性质 \longleftrightarrow 组成相性质

一、判断合金的力学性能和物理性能

二、判断合金的铸造性能

流动性;

缩孔（集中缩孔、分散缩孔）

固溶体的结晶温度变化范围及成分范围越大，铸造性能越差，越有利于树枝状晶体的生成和长大，因而流动性越差，分散缩孔越多，集中缩孔越少。

