

材料科学基础



第三章 二元相图及合金的凝固



第三章 二元相图及合金的凝固



相图：
phase diagram 描述系统的状态、温度、压力及成分之间关系的图解。又称状态图（state diagram）或平衡图（equilibrium diagram）。

- 二元系相图是研究二元体系在热力学平衡条件下，相与温度、成分之间关系的有力工具。
- 根据相图可确定不同成分的材料在不同温度下组成相的种类、各相的相对量、成分及温度变化时可能发生的变化。
- 仅在热力学平衡条件下成立，不能确定相结构、分布状态和具体形貌。



3.1 相图的基本知识

3.1.1 合金与相的概念



(1) 合金

合金 (alloy) 组元 (component) (元)

二元合金 三元合金 多元合金

合金系 (alloy system)

二元系 三元系 多元系

(2) 相

相 (phase)

单相合金

多相合金



(3) 相律 (**phase rule**)



相律： 热力学平衡条件下，系统的组元数、相数和自由度数之间的关系。

吉布斯相律 (**Gibbs phase rule**):

$$F = C - P + 2$$

式中，**C**：系统的组元数

P：平衡共存的相的数目

F：自由度。



取最小值 $F=0$ ，得出： **$P=C+2$**

若压力给定，应去掉一个自由度， **$P=C+1$**

公式表明：在压力给定的情况下，系统中可能出现的最多平衡相数比组元数多一个。



例如：

一元系： $C=1$ ， $P=2$ ，即最多可以两相平衡共存。如纯金属结晶时，其温度固定不变，同时共存的平衡相为液相和固相。

二元系： $C=2$ ， $P=3$ ，最多三相平衡共存；

三元系： $C=3$ ， $P=4$ ，最多四相平衡共存；

依此类推， n 元系，最多 $n+1$ 相平衡共存。



应用：

- 确定系统中可能存在的最多平衡相数。
- 解释纯金属与合金的结晶差别。



应当注意，相律的**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**F**不得小于零。



3.1.2 相图的表示与建立



(1) 状态与成分表示法

状态表示：温度—成分坐标系。

成分表示：质量分数或摩尔分数。

任一成分的合金在任一温度下，都能在温度—成分坐标图中找出相应的一点，据此可以从相图上得知此合金在一定温度下存在的相及各相的成分。



(2) 相图的建立

步骤：配制合金→测冷却曲线→确定转变温度→填入坐标→绘出曲线。

建立相图的**首要**步骤是测定给定合金系中若干成分不同的合金的平衡凝固温度和固态相变温度。

方法

热分析法 (thermal analysis)
金相分析法 (metallographic method)
硬度测定法 (hardness method)
X射线衍射分析法 (X-ray diffraction method)
膨胀试验法 (dilatometry method)
电阻试验法 (electrical resistivity method)

这些方法都是以合金相变时发生某些物理变化为基础的。

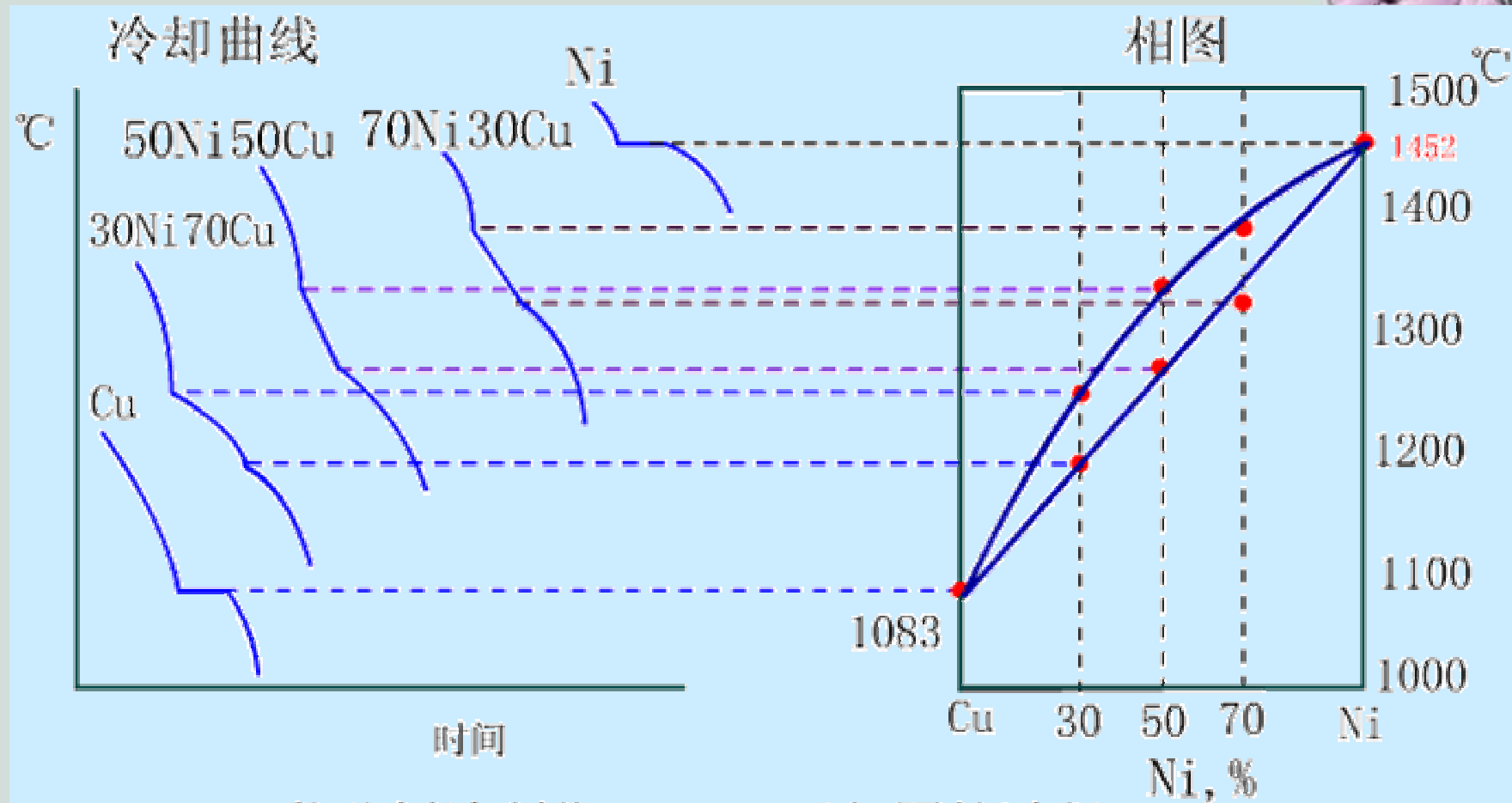


例：用热分析法建立Cu-Ni合金系二元相图的步骤：



- 配制一系列成分的铜镍合金；
- 将这些合金熔化后，分别测出它们的冷却曲线；
- 根据冷却曲线上的转折点确定各合金的凝固温度；
- 将测得数据引入温度—成分坐标系中；
- 连接意义相同的点，得到相应的曲线；
- 上述曲线将图面分隔为三个区域，各区间分别限定了一定的成分范围和温度范围，这些区间称为**相区**（**phase field**）。通过必要的组织分析测出各相区所含的相，将它们的名称分别标注在相应的相区中，相区的建立工作即告完成。





热分析法制作 Cu-Ni 二元相图的过程



所配制的合金数目越多，成分间隔愈小，所用金属的纯度越高，测温技术越先进，冷却速度越缓慢（一般应为 $0.5\sim 1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ），所测得的相图越精确。



(3) 杠杆定律

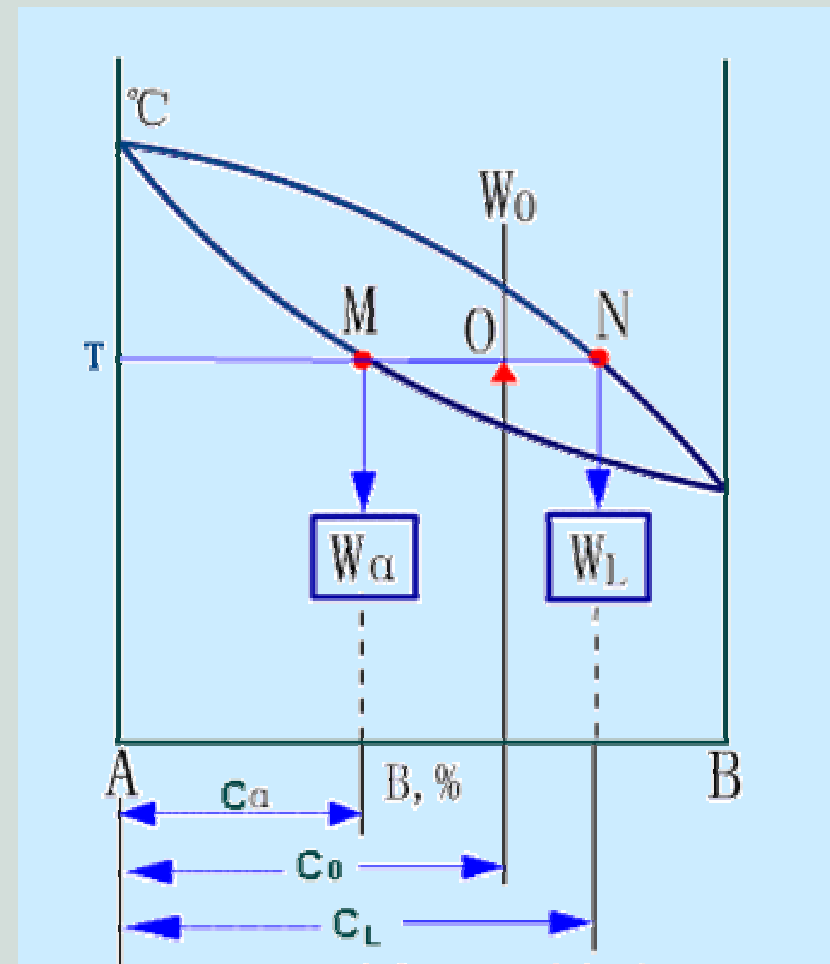
在二元合金相图的两相区内，温度一定时，两相的重量比是一定的。

合金成分为 C_0 ，总重量为 W_0 ，在 T 温度时，由液相和固相组成，液相的成分为 C_L ，重量为 W_L ，固相成份为 C_α ，重量为 W_α 。

$$W_0 = W_L + W_\alpha$$

$$W_0 \cdot C_0 = W_L \cdot C_L + W_\alpha \cdot C_\alpha$$

$$\frac{W_L}{W_\alpha} = \frac{C_\alpha - C_0}{C_0 - C_L}$$



与力学中的杠杆定律相似，因而亦被称为**杠杆定律**（lever rule）。



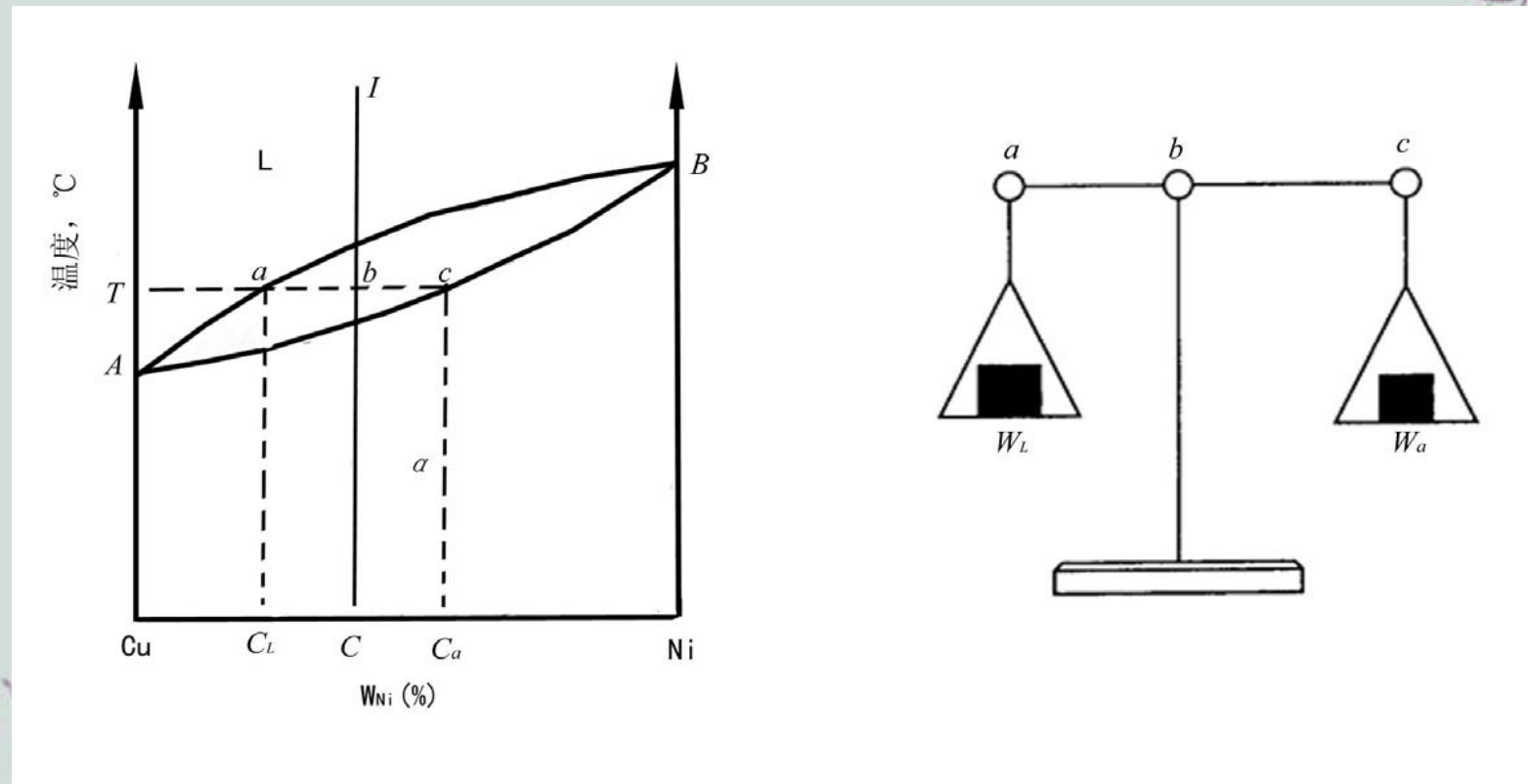
运用：

- 确定两平衡相的成分(浓度)。
- 确定两平衡相的相对量。

注意：

只适用于两相区，并且只能在平衡状态下使用；三点（支点和端点）要选准。





杠杆定律与力学比喻

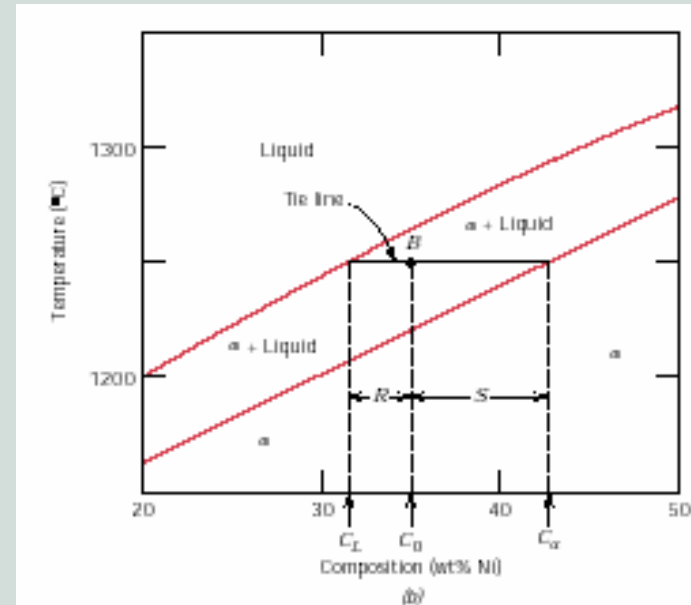
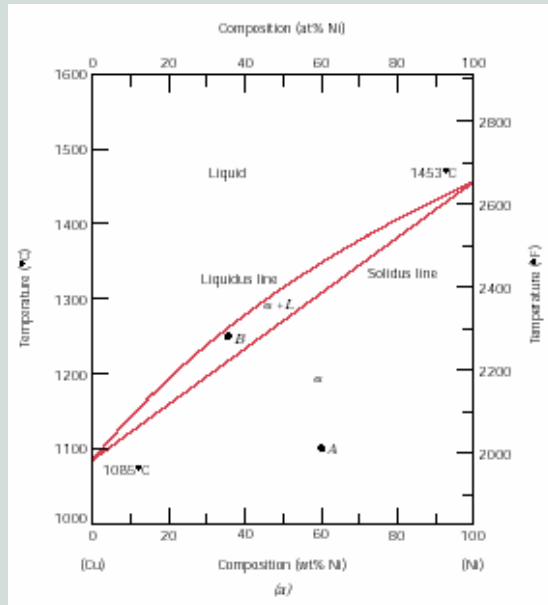


Fig.5.2 (a) The copper–nickel phase diagram. (b) A portion of the copper–nickel phase diagram for which compositions and phase amounts are determined at point *B*.



$$W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} = \frac{S}{R + S}$$

$$W_\alpha = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} = \frac{R}{R + S}$$

3.2 二元相图分析

3.2.1 匀晶相图及固溶体凝固

(1) 匀晶相图

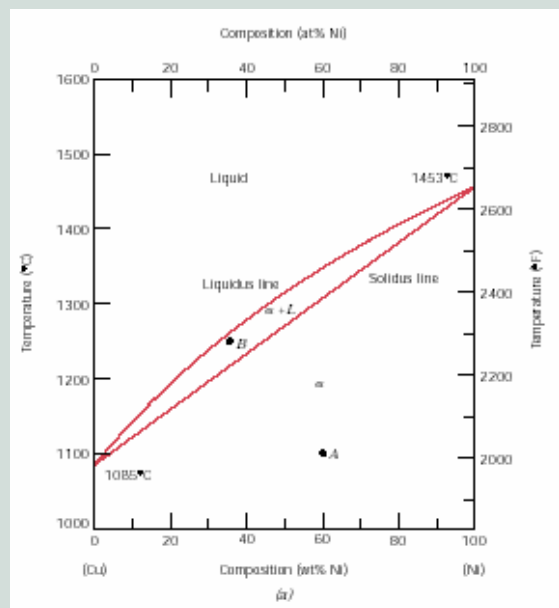
匀晶相图：两组元在液态、固态均无限互溶的合金状态图。

当两个金属组元之间形成无限固溶体时，其**条件**为：两者的晶体结构相同，原子尺寸接近， $\Delta r < 15\%$ ，两者具有相同的原子价的电负性。对于以离子晶体化合物为组元的固溶体，要形成无限固溶体，上述规则也基本适用，只是上述规则中以离子半径代替原子半径。



匀晶转变:

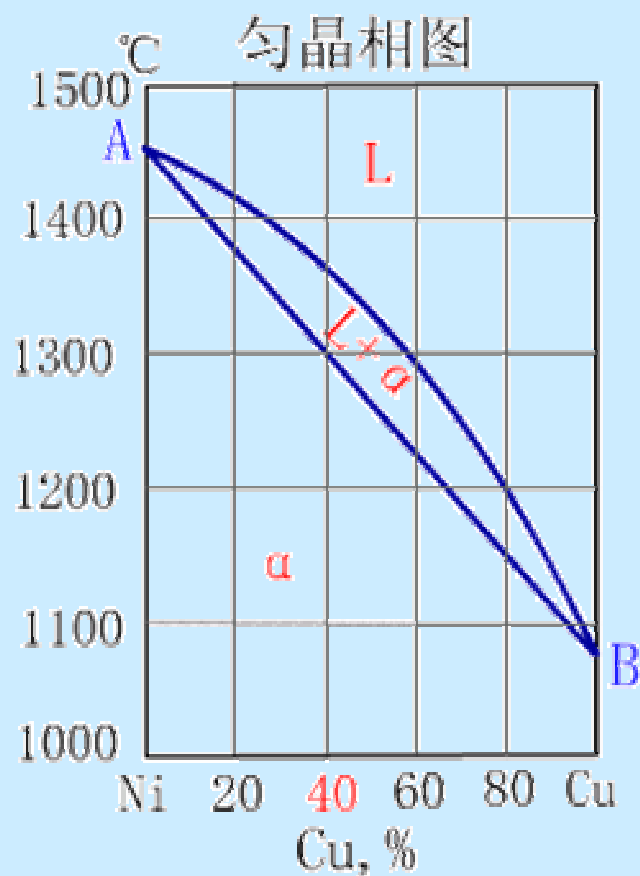
由液相直接结晶出单相固溶体的转变过程。



点—左右两点为两种纯物质的熔点;
线—上: 液相线(liquidus), 下: 固相线(solidus);
域—液相区**L**、液—固两相区**L + α**、固相区**α**。

匀晶转变式: $L \rightarrow \alpha$





以Ni-Cu为例

点：A、B点是Cu、Ni的熔点

线：A-B液相线，A-B固相线

域：液相区L、固相区 α 、
液固两相区 $L + \alpha$

* Ni-Cu固态无限互溶，液态无限互溶

* 固溶体以 α 表示。

(2) 固溶体的平衡凝固

平衡凝固： 无限缓冷条件下，组元间充分互相扩散，以达到平衡相的成分。

这样，冷却极为缓慢而使凝固过程中的每个阶段都能达到平衡。

1) 凝固过程与组织

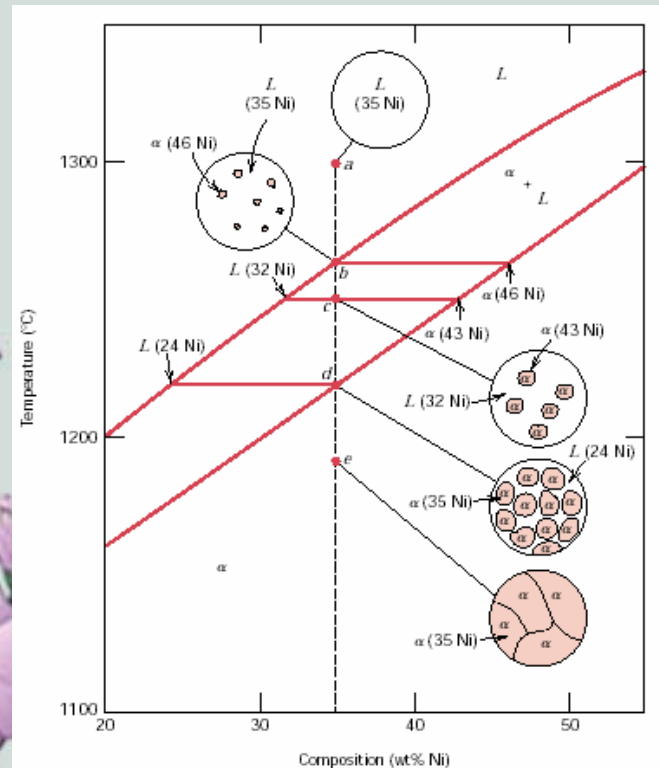
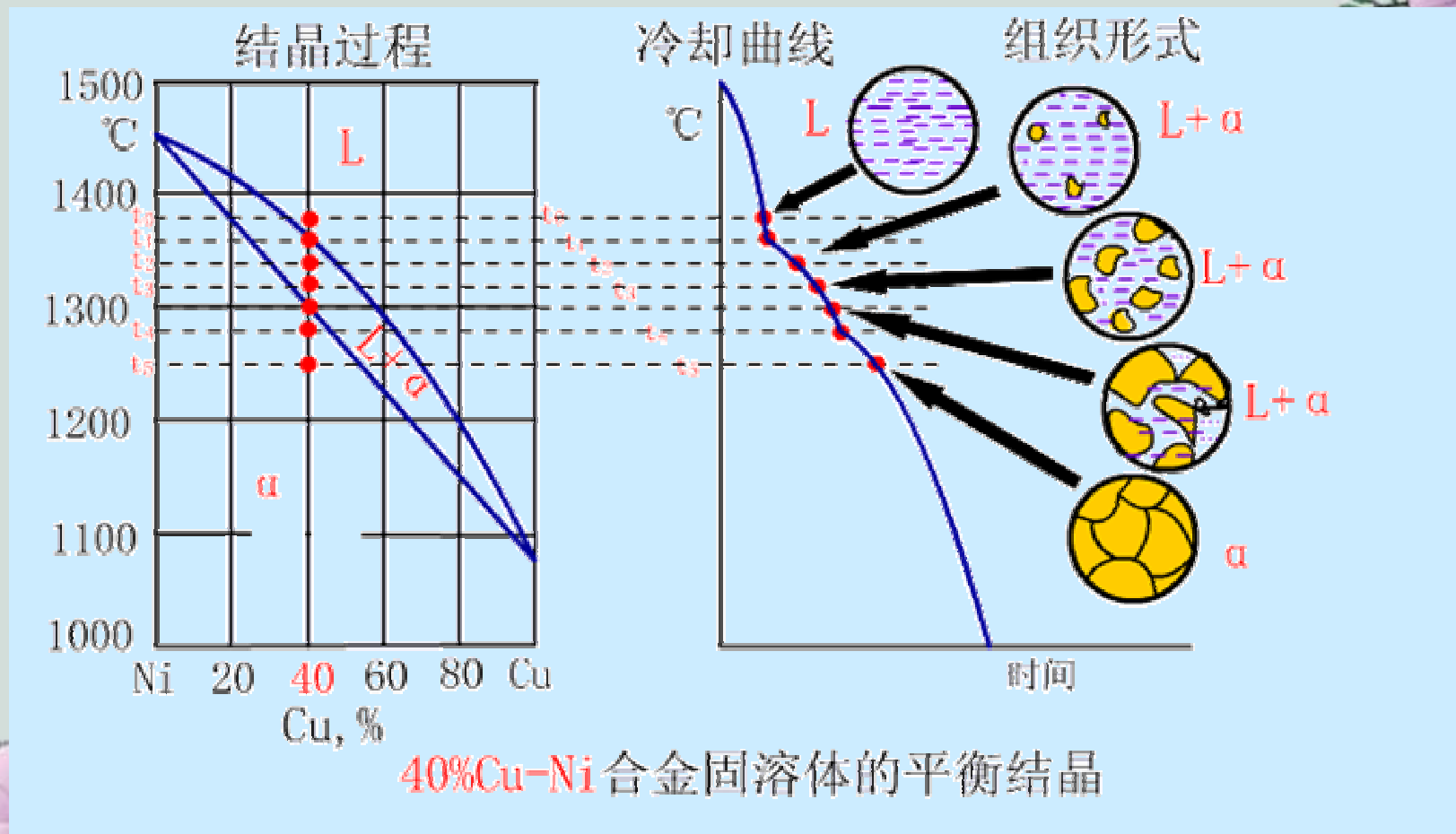




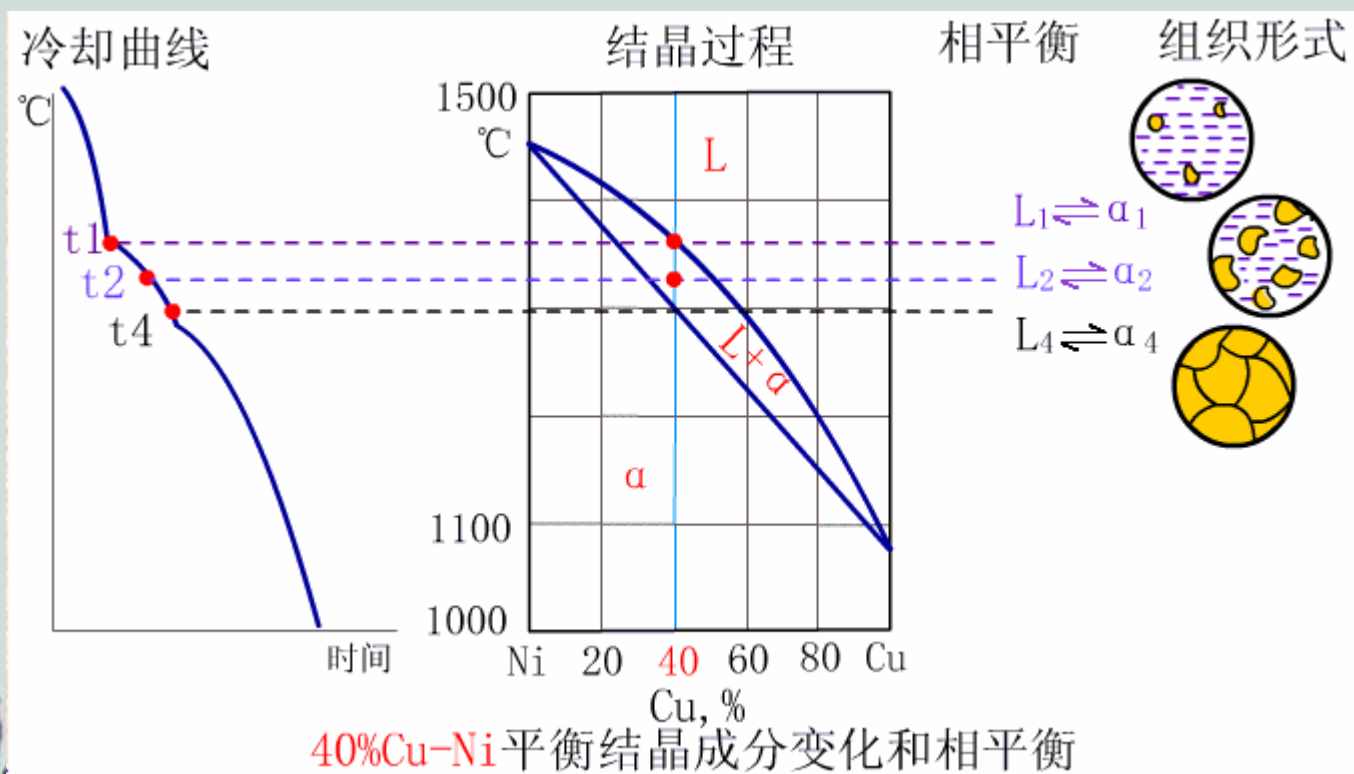
Fig.5.3 Schematic representation of the development of microstructure during the equilibrium solidification of a 35wt%Ni–65 wt%Cu alloy.



- 
- 
- ① 液态合金自高温冷却至与液相线相交的 L_1 点（对应 t_1 温度）时开始结晶，开始从液相中凝固出 α 固溶体，此时合金的相平衡关系为 $L_1 \rightarrow \alpha_1$ 。根据杠杆定律， $W_L \approx 100\%$ ， $W_\alpha = 0$ 。这表明，在温度 t_1 时，仅仅是刚要开始凝固，实际固相尚未形成。
- ② 当缓冷至 t_2 温度时，合金的相平衡关系为 $L_2 \rightarrow \alpha_2$ 。为了实现这种转变，除了在 t_2 温度从 L_2 中直接凝固出外，在较高温下形成的 α_1 的成分也沿固相线变化，在 t_2 温度时调整至与 α_2 相同的成分；与此同时，液相成分也由 L_1 沿液相线变至 L_2 。 $L_1 \rightarrow L_2$ 、 $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 都是通过原子的扩散实现的。根据杠杆定律可以算出，与 t_1 温度时比较， t_2 温度时合金中的液相 L 减少了而 α 固溶体则增多了。
- ③ 当缓冷至与固相线相交的 α_3 点（对应 t_3 温度）时，合金的相平衡关系为 $L_3 \rightarrow \alpha_3$ ，合金全部凝固完毕，得到与原液相成分相同的单相均匀固溶体。

2) 固溶体成分变化与相平衡

固溶体平衡结晶过程中，固相成分沿固相线变化，液相成分沿液相线变化。按杠杆定律计算在指定温度的相对量。



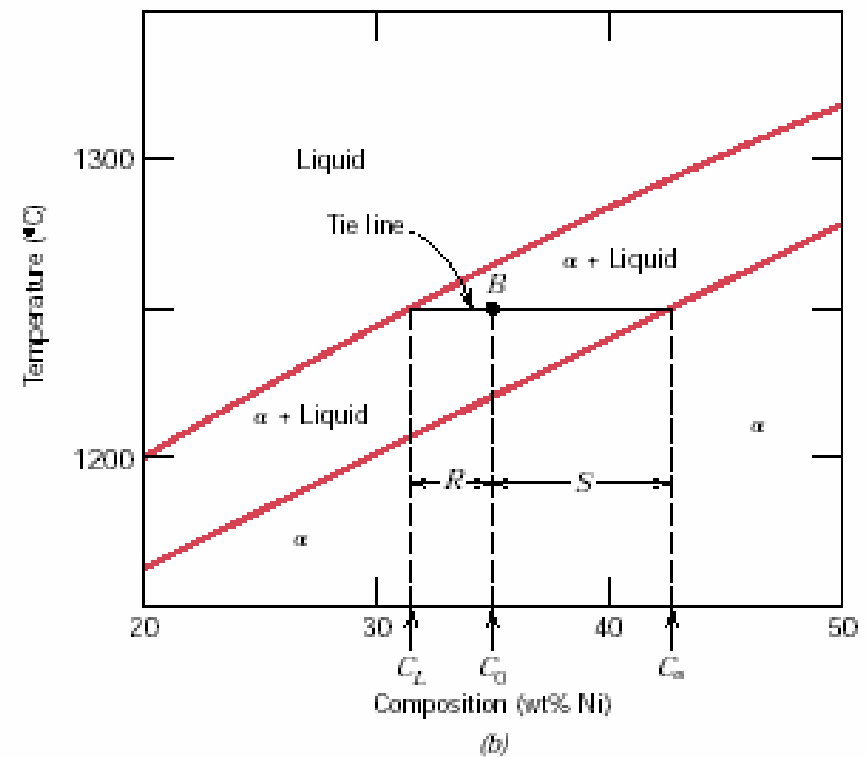
例: p.127

$$W_L = \frac{S}{R+S} = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L}$$

$$= \frac{42.5 - 35}{42.5 - 31.5} = 0.68$$

$$W_\alpha = \frac{R}{R+S} = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L}$$

$$= \frac{35 - 31.5}{42.5 - 31.5} = 0.32$$



$$V_{\alpha} = \frac{v_{\alpha}}{v_{\alpha} + v_{\beta}} \quad (5.5)$$

$$V_{\alpha} = \frac{\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}}}{\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} + \frac{W_{\beta}}{\rho_{\beta}}} \quad (5.6a)$$

$$V_{\beta} = \frac{\frac{W_{\beta}}{\rho_{\beta}}}{\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} + \frac{W_{\beta}}{\rho_{\beta}}} \quad (5.6b)$$

$$W_{\alpha} = \frac{V_{\alpha} \rho_{\alpha}}{V_{\alpha} \rho_{\alpha} + V_{\beta} \rho_{\beta}} \quad (5.7a)$$

$$W_{\beta} = \frac{V_{\beta} \rho_{\beta}}{V_{\alpha} \rho_{\alpha} + V_{\beta} \rho_{\beta}} \quad (5.7b)$$

3) 固溶体凝固与纯金属凝固的比较



- ① 相同点 {
- 基本过程：形核—长大；
 - 热力学条件： $\Delta T > 0$ ；
 - 能量条件：能量起伏；
 - 结构条件：结构起伏。

- ② 不同点 {
- 合金在一个温度范围内结晶
 - 合金结晶是选分（择）结晶：需成分起伏。



凝固得到的固相成分与液相不一致，先凝固的与后凝固的固相成分不一致的现象。

在微观体积内高于或低于平均成分的现象。

4) 固溶体平衡凝固的三个过程

把在某一温度下，固溶体平衡凝固过程分为三个过程：

- ①液相内的扩散过程
- ②固相的继续长大
- ③固相内的扩散过程

固溶体的平衡冷却结晶过程可归纳为：冷却时遇到液相线开始结晶，遇到固相线结晶终止，形成单相均匀固溶体。在结晶过程中每一温度，其液相、固相成分和相对量可由该温度下作水平线与液相线、固相线的交点及杠杆定理得出。随温度下降，固相成分沿固相线变化，液相成分沿液相线变化，且液相成分减少，固相成分增加，直至结晶完毕。



(3) 固溶体的非平衡凝固

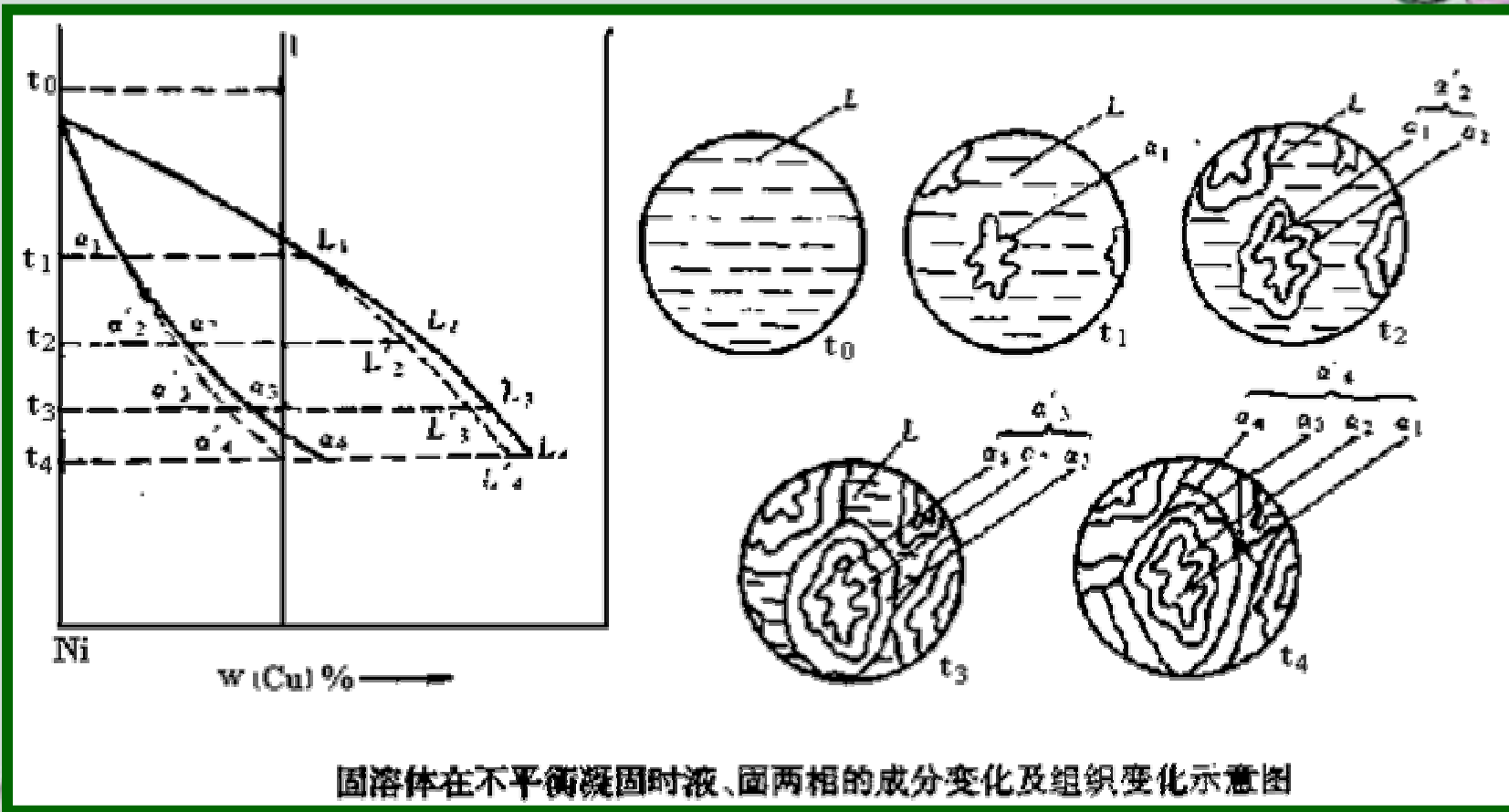


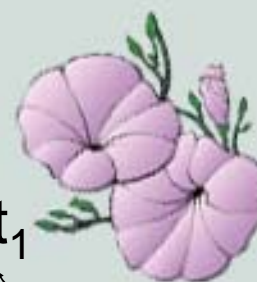
非平衡凝固：固溶体的凝固依赖于组元的扩散，要达到平衡凝固，必须有足够的时间使扩散进行充分。但在工业生产中，合金溶液浇铸后的冷却速度较快，在每一温度下不能保持足够的扩散时间，使凝固过程偏离平衡条件，称为非平衡凝固。

非平衡组织：非平衡凝固得到的组织。



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**。





- ① 由于冷速较快,合金要过冷到较低温度 t_1 (比上交点低) 才能开始凝固, 此时合金结晶出成分为 α_1 的固相, 因其含铜量远低于合金的原始成分, 故与之相邻的液相含铜量势必升高至 L_1 。
- ② 冷却到 t_2 温度, 固相的平衡成分应为 α_2 , 液相成分则改变至 L_2 。但由于冷却较快, 液相和固相, 尤其是固相中的扩散不充分, 因此只能在液-固界面处维持 $L_2 \rightarrow \alpha_2$, 而固相内部成分仍低于 α_2 , 甚至保留为 α_1 , 从而出现成分不匀现象。此时, 整个结晶固体的平均成分 α_2' 应在 α_1 和 α_2 之间, 而整个液体的平均成分 L_2' 应在 L_1 和 L_2 之间。



- ③ 冷却到 t_3 温度，结晶后的固体平衡成分应变为 α_3 ，液相成分应变为 L_3 ，同样因扩散不充分而达不到平衡凝固成分。此时整个结晶固体的实际成分为 α_1 、 α_2 和 α_3 的平均值 α_3' ；整个液体的实际成分则是 L_1 、 L_2 和 L_3 的平均值 L_3' 。
- ④ 到达下交点时，若平衡凝固，则此时应凝固完毕，在不平衡凝固下，此时凝固不能结束。
- ⑤ 合金冷却到 t_4 温度才凝固结束。此时固相的平均成分从 α_3' 变到 α_4' ，即原合金的成分。



若把每一温度下的固相和液相的平均成分点连接起来，则分别得到上图中的虚线 α_1 、 α_2' 、 α_3' 、 α_4' 和 L_1 、 L_2' 、 L_3' 、 L_4' ，分别称为**固相平均成分线**和**液相平均成分线**。

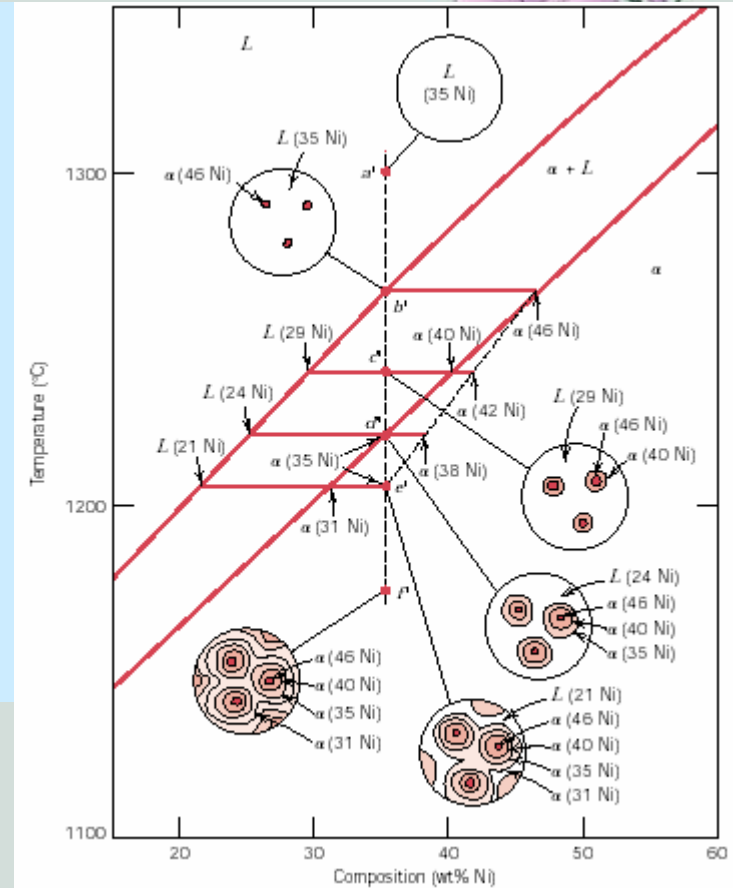
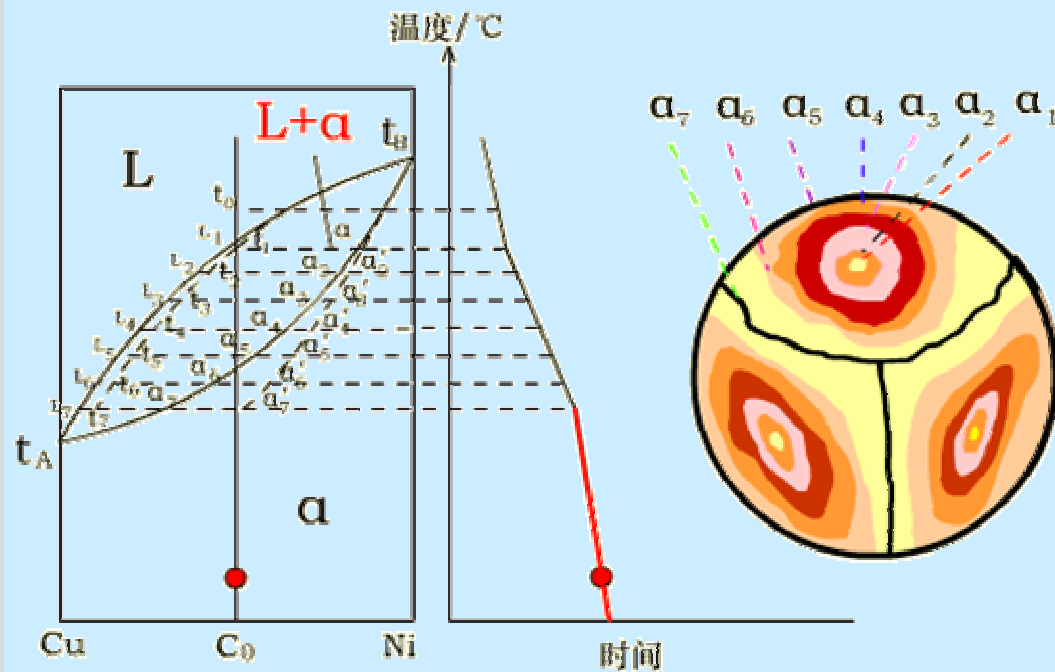


Fig.5.4 Schematic representation of the development of microstructure during the nonequilibrium solidification of a 35 wt% Ni–65 wt% Cu alloy.

非平衡凝固与平衡凝固的比较



①原因：冷速快，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。

②结晶过程特点

- 液、固相成分按平均成分线变化（但每一时刻符合相图）。冷却速度越快，偏离平衡液、固相线越严重。
- 结晶的温度范围增大，凝固开始与终结温度低于平衡凝固时的温度。
- 成分偏析，晶内偏析（或枝晶偏析）



③ 杠杆定律只能用于平衡态。

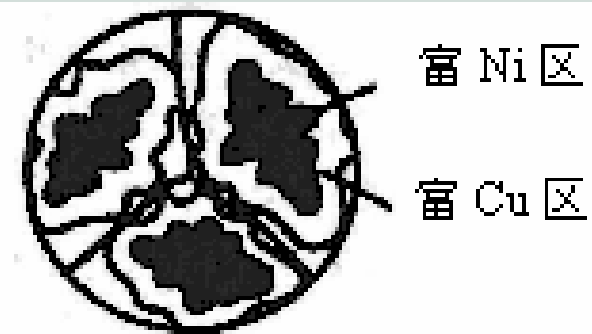
④ 不平衡凝固过程只能建立局部（液—固界面处）的相平衡。



- 固溶体非平衡结晶时，由于从液体中先后结晶出来的固相成分不同，结果使得一个晶粒内部化学成分不均匀，这种现象称为**晶内偏析**。
- 由于固溶体一般都以枝晶状方式结晶，枝晶轴（干）含有高熔点组元多，而枝晶间含有低熔点的组元多，导致先结晶的枝干和后结晶的枝间成分不同，故称为**枝晶偏析**（**dendritic segregation**）。枝晶偏析属于晶内偏析。枝晶偏析的合金对合金的力学性能（**mechanical property**）影响较大。容易导致合金塑性（**plasticity**），韧性（**toughness**）下降；易引起晶间腐蚀（**corrosion**），降低合金的抗蚀性能。



- 枝晶偏析**程度大小**与铸造时冷却条件、原子的扩散能力，相图形状有密切关系： (1) 在其它条件不变时， $V_{\text{冷}}$ 越大，晶内偏析程度严重，但得到枝晶较小。如果冷速极大，致使偏析来不及发生，反而又能够得到成分均匀的铸态组织。 (2) 偏析元素在固溶体中扩散能力越小，相图上液、固相线间距离的间隔愈大，形成树枝晶状偏析的倾向愈大。
- 要消除枝晶偏析采用**均匀化退火(扩散退火)** (diffusion annealing)，即将合金加热到高温（低于固相线 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ ），进行较长时间的保温，使原子充分扩散，以获得成分均匀的固溶体。



Cu-Ni 合金枝晶偏析示意图

3.2.2 共晶 (eutectic) 相图及合金凝固

(1) 共晶相图

两组元在液态无限互溶，在固态相互有限溶解或不溶解且发生共晶转变的状态图，称为共晶相图。



1) 相图分析

点：纯组元熔点；最大溶解度点；共晶点（是亚共晶、过共晶成分分界点）等。

线：2组结晶开始、结束线；2条饱和溶解度（固溶度）曲线；1条共晶线等。

域：3个单相区；3个两相区。

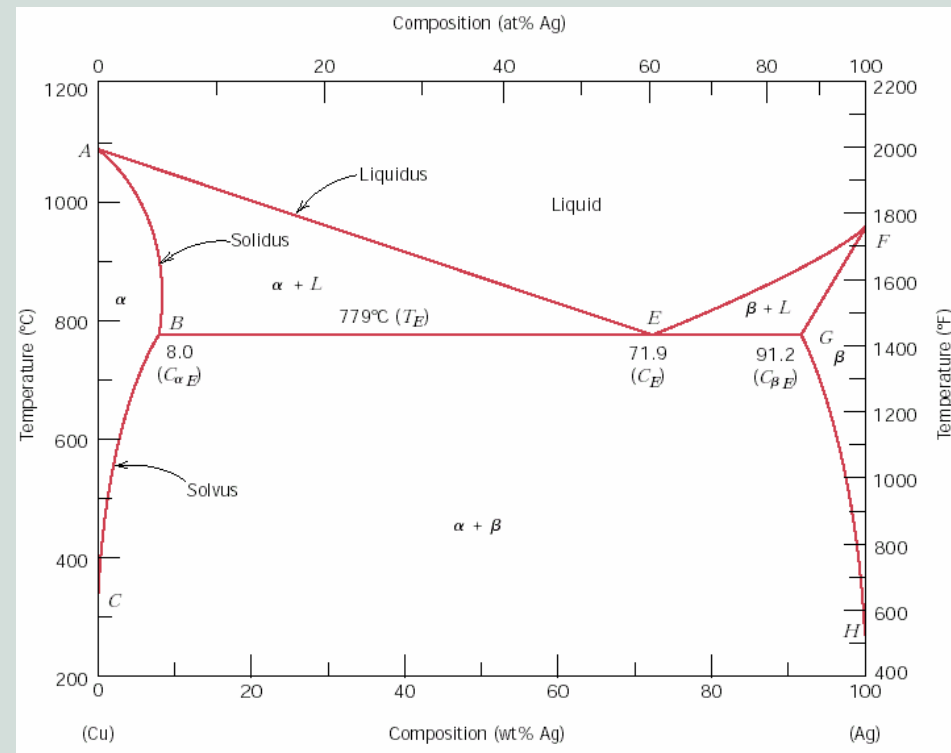
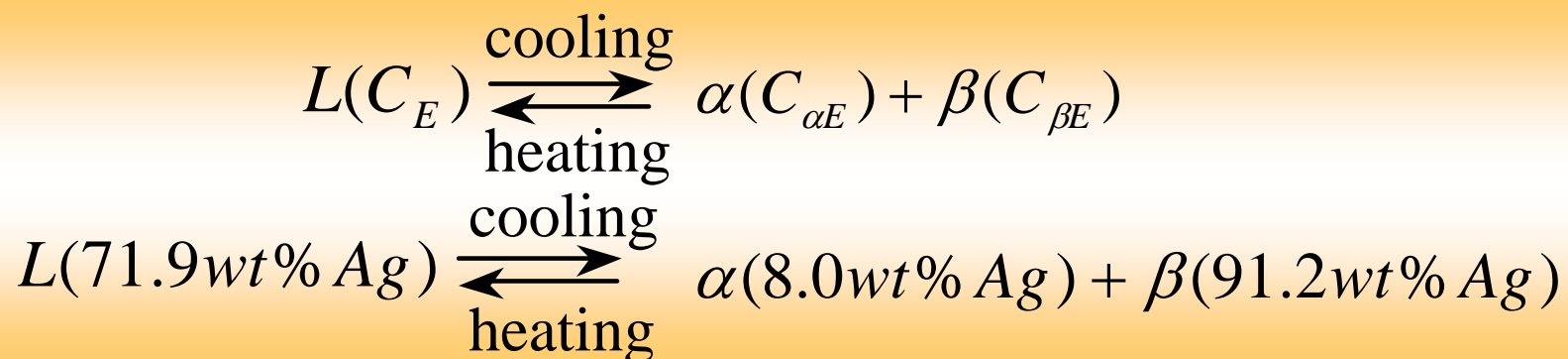


Fig. 10.6 The copper–silver phase diagram.

2) 有关共晶反应的基本概念

共晶反应：由一种液相在恒温下同时结晶出两种固相的反应。
(eutectic reaction)



- 共晶反应所生成的两相混合物称为共晶体；
- 反应温度称为共晶温度（eutectic temperature），反应在恒温下平衡地进行；
- E点称为共晶点（eutectic point）；
- BEG称为共晶线（line of eutectic）；
- 发生共晶反应时有三相共存，各自的成分确定；
- 凡是成分在共晶线上的合金平衡结晶时都会发生共晶反应。



(2) 典型合金的平衡凝固过程分析

以Pb-Sn合金为例

1) $W_{\text{Sn}} < 18.3\%$ 的合金

① 凝固过程

② 二次相（次生相）的生成：脱溶转变

③ 室温组织（ $\alpha + \beta_{\text{II}}$ ）及其相对量计算。

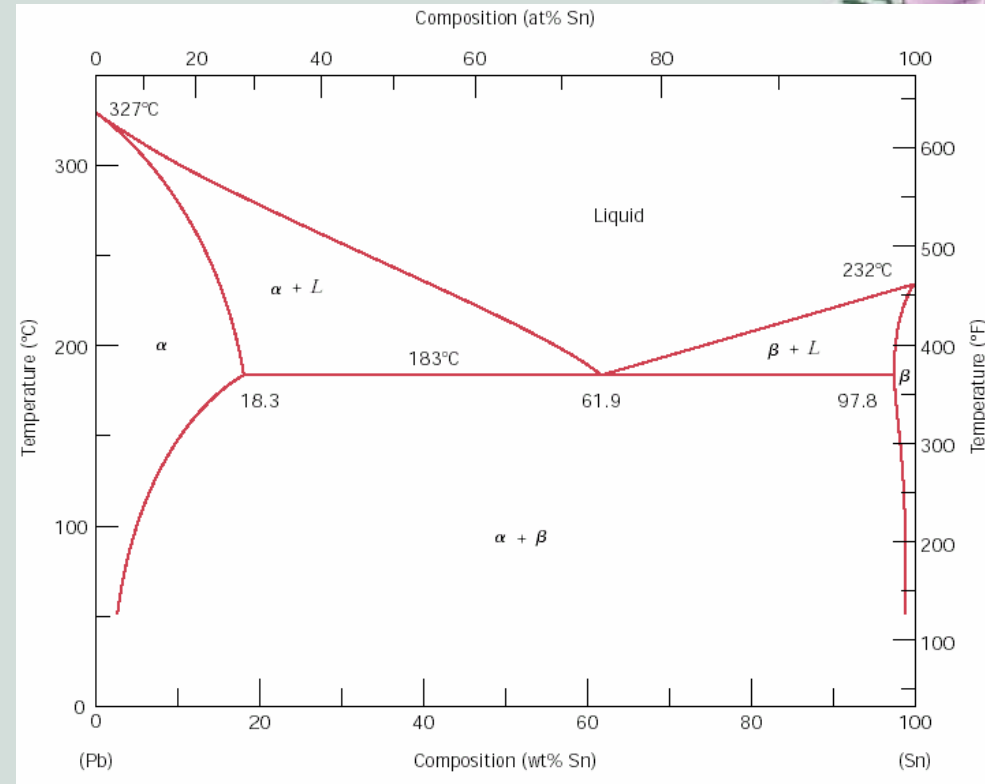


Fig. 10.7 The lead–tin phase diagram.

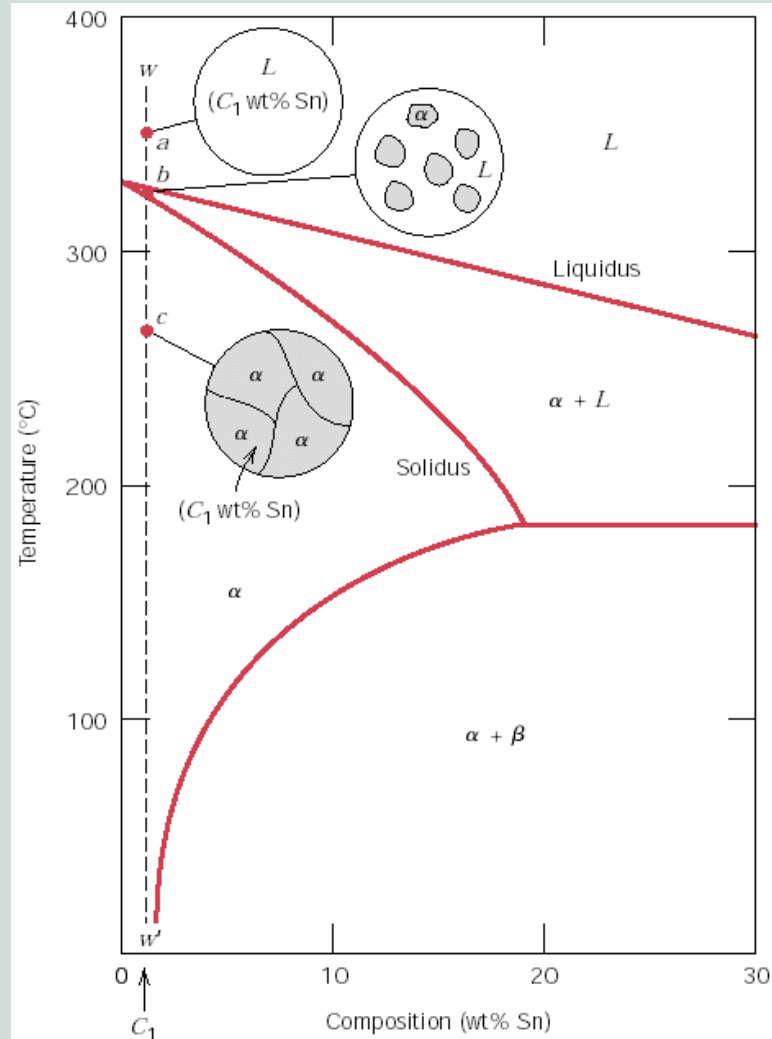


Fig.5.9 Schematic representations of the equilibrium microstructures for a lead-tin alloy of composition C_1 as it is cooled from the liquid-phase region.

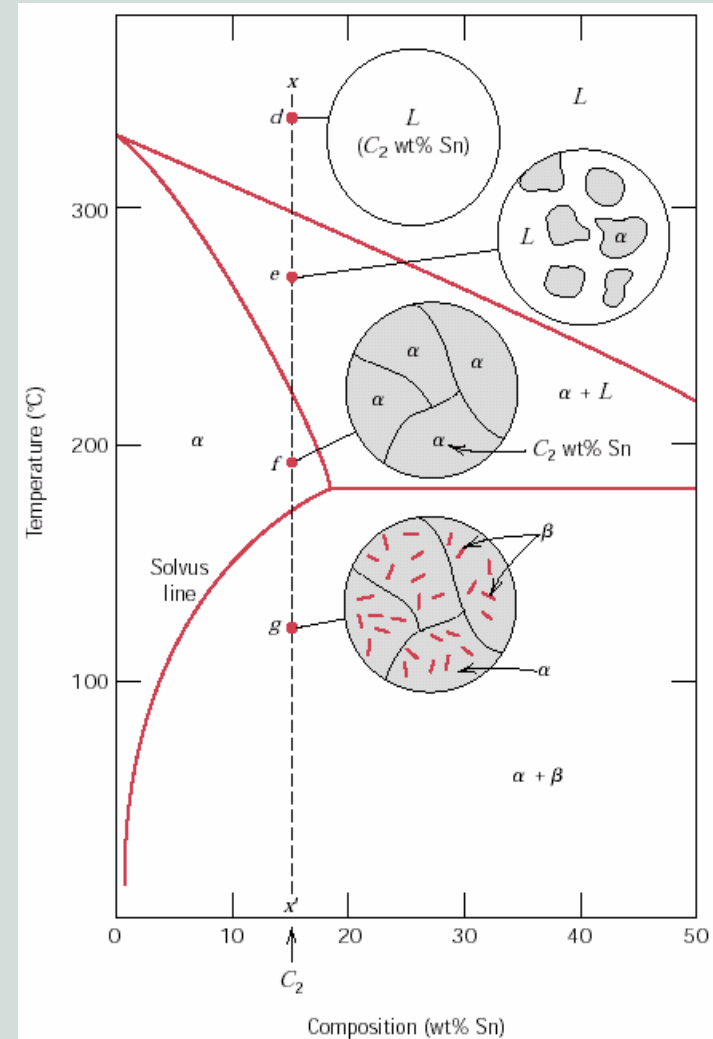
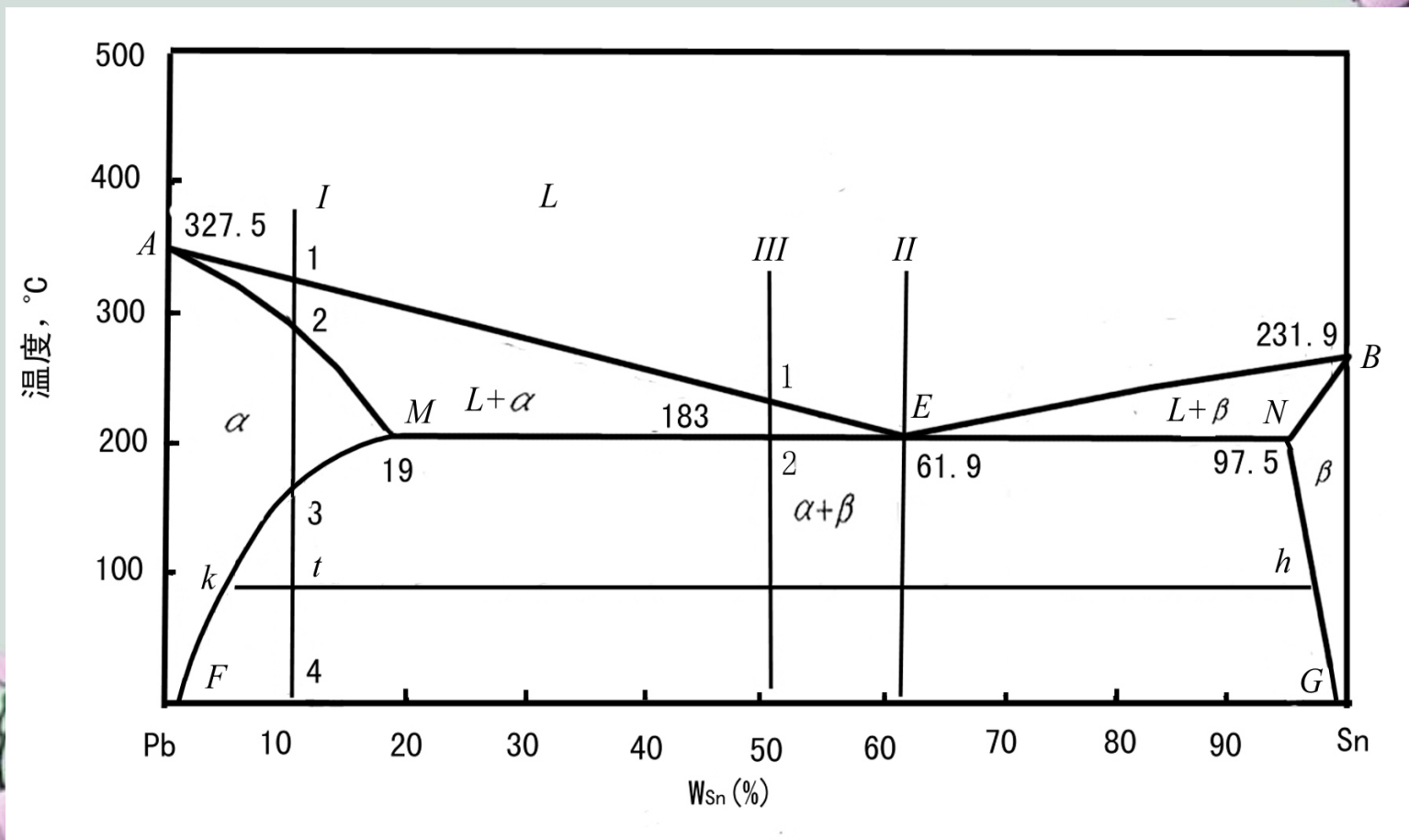
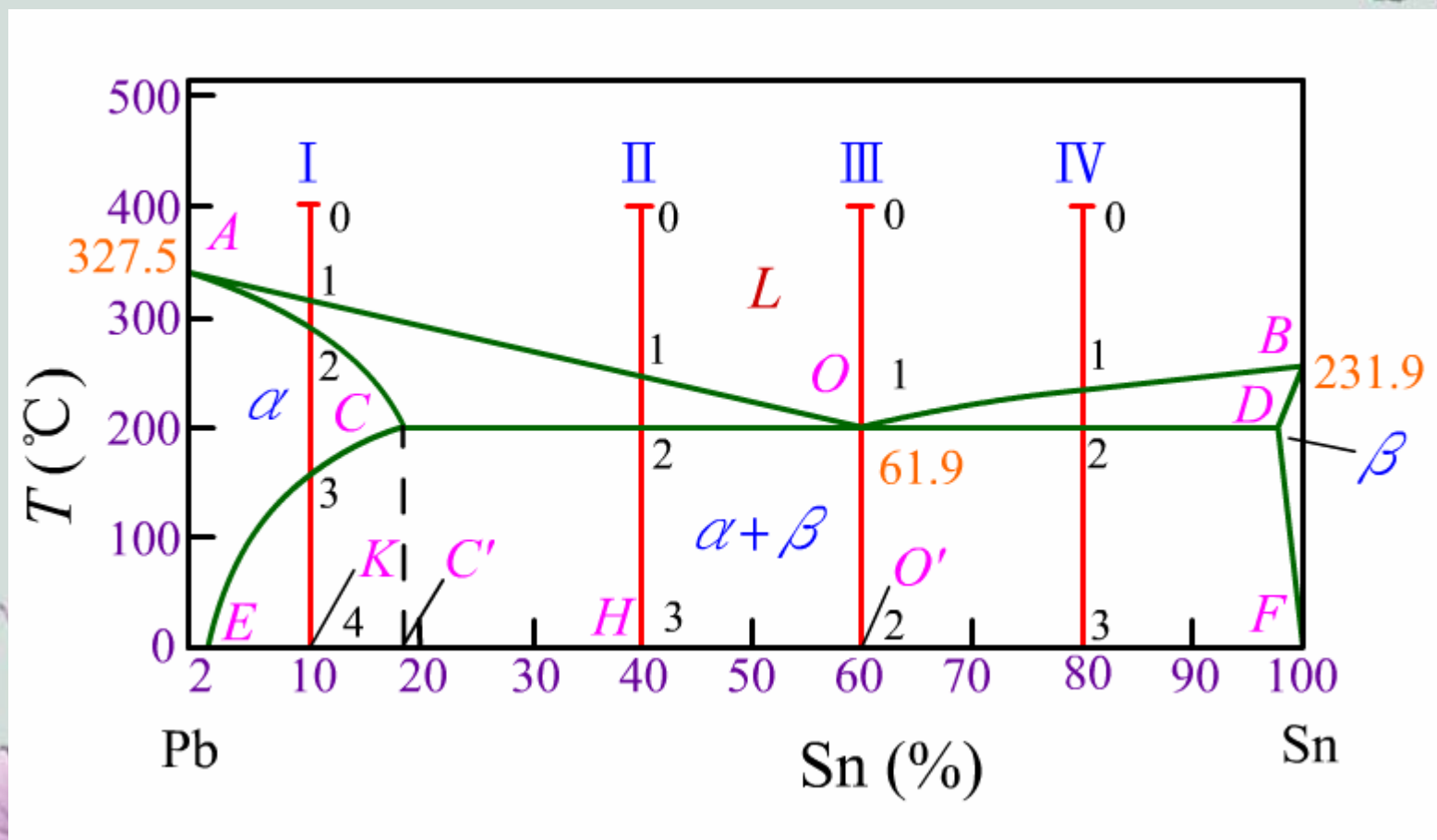




Fig.5.10 Schematic representations of the equilibrium microstructures for a lead-tin alloy of composition C_2 as it is cooled from the liquid-phase region.



Pb—Sn共晶相图



Pb—Sn共晶相图

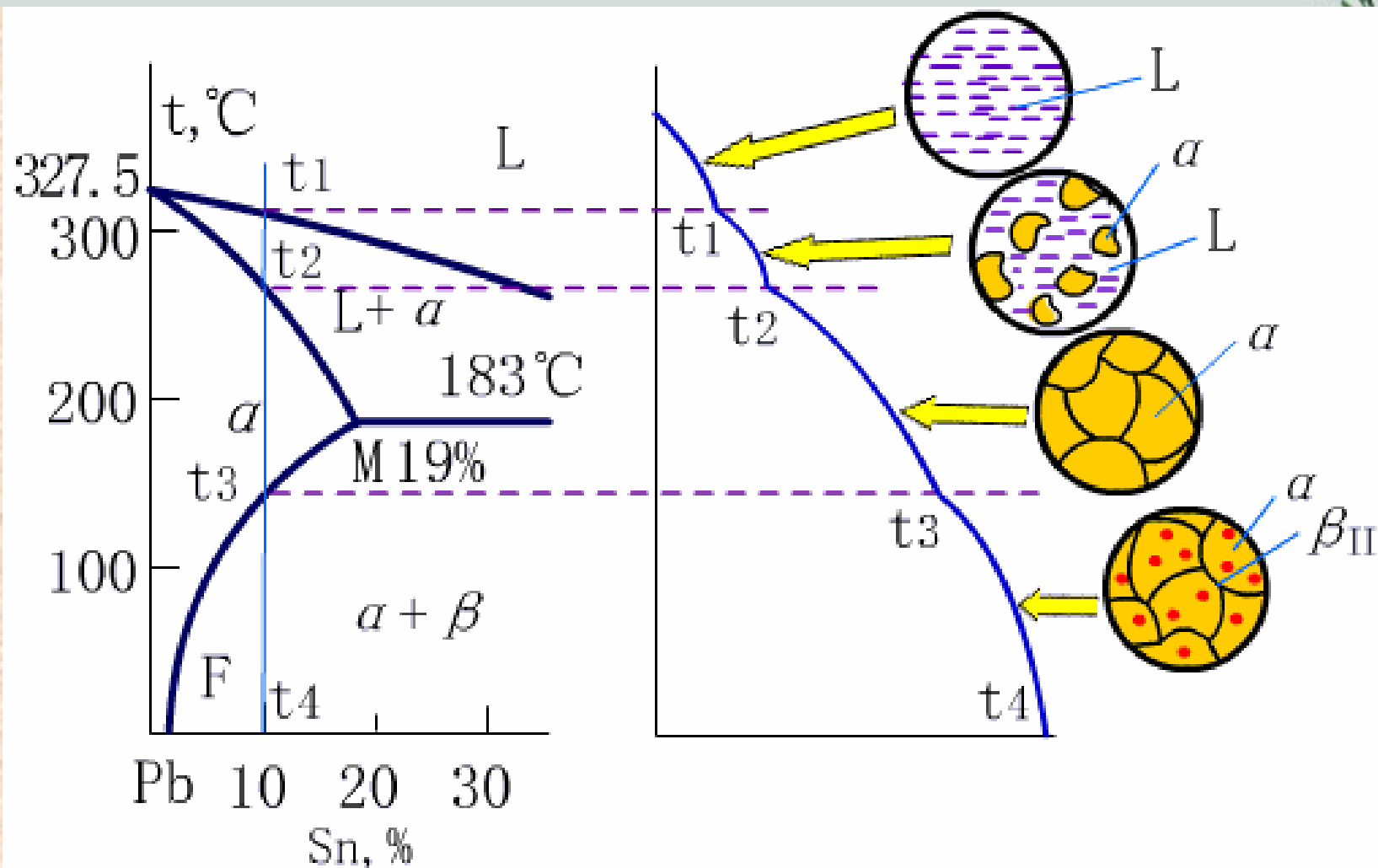
- 
- 
- 含Sn量小于18.3%的合金从液相缓慢冷却到1点时，从液相中开始结晶出以Pb为基的 α 固溶体。随着温度的降低， α 固溶体的量不断增多，液相不断减少，液相的成分沿AE液相线变化，而 α 固溶体的成分沿着AM固相线变化。当冷却到2点时，合金便凝固成单相 α 固溶体。这一结晶过程与具有匀晶相图的合金的平衡凝固过程相同。
 - 在2~3点之间的温度范围内， α 固溶体不发生任何变化。
 - 当温度冷却到3点以下时，Sn在 α 固溶体中呈过饱和状态，因此多余的Sn就以 β 固溶体的形式从 α 固溶体中析出，随着温度的降低， β 固溶体的量不断增多，而 α 和 β 的平衡成分将分别沿着MF和NG固溶线变化。这种由 α 固溶体中析出的 β 固溶体称为**次生 (secondary) β 固溶体**，以 $\beta_{||}$ 表示，以区别于从液相中直接结晶出的**初晶 (primary crystal) β 固溶体**。



在显微镜下观察时，该合金的组织为 $\alpha + \beta_{\parallel}$ ，其中 β_{\parallel} 晶体经常分布在 α 晶粒的晶界上，有时也在 α 晶粒内析出。

所有成分位于 **M** 和 **F** 点之间的合金，平衡凝固过程都与上述合金相似，凝固至室温后均由 α 和 β_{\parallel} 组成，只是相对量不同而已。成分位于 **N** 和 **G** 点之间的合金，平衡凝固过程与上述合金相似，但凝固后的室温组织由 β 和 α_{\parallel} 组成。





(a) 结晶过程

(b) 冷却曲线级组织变化示意图

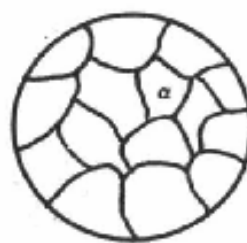
10%Pb-Sn合金的结晶



1以上



1~2



2~3

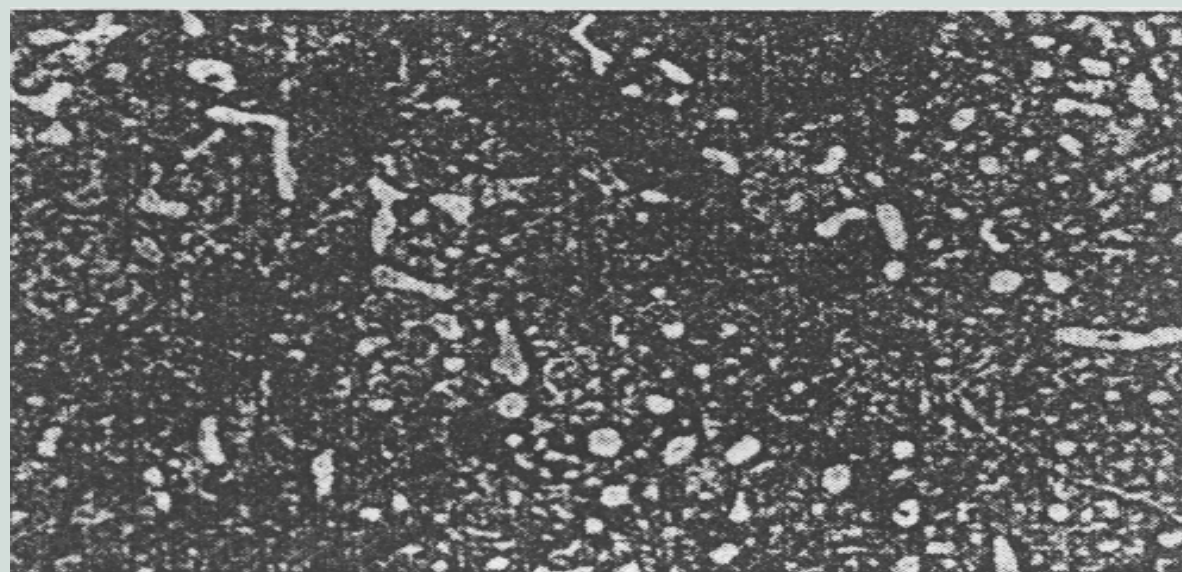


或



3以下

含Sn量小于18.3%的合金平衡凝固过程示意图



$w_{\text{Sn}} 10\%$ 的 Pb-Sn 合金显微组织 500 ×

EXAMPLE PROBLEM 5.2

For a 40 wt% Sn–60 wt% Pb alloy at 150°C, (a) What phase(s) is (are) present? (b) What is (are) the composition(s) of the phase(s)?



SOLUTION

- (a) Both α and β phases will coexist.
- (b) C_α is about 10 wt% Sn–90 wt% Pb and C_β approximately 98 wt% Sn–2 wt% Pb.

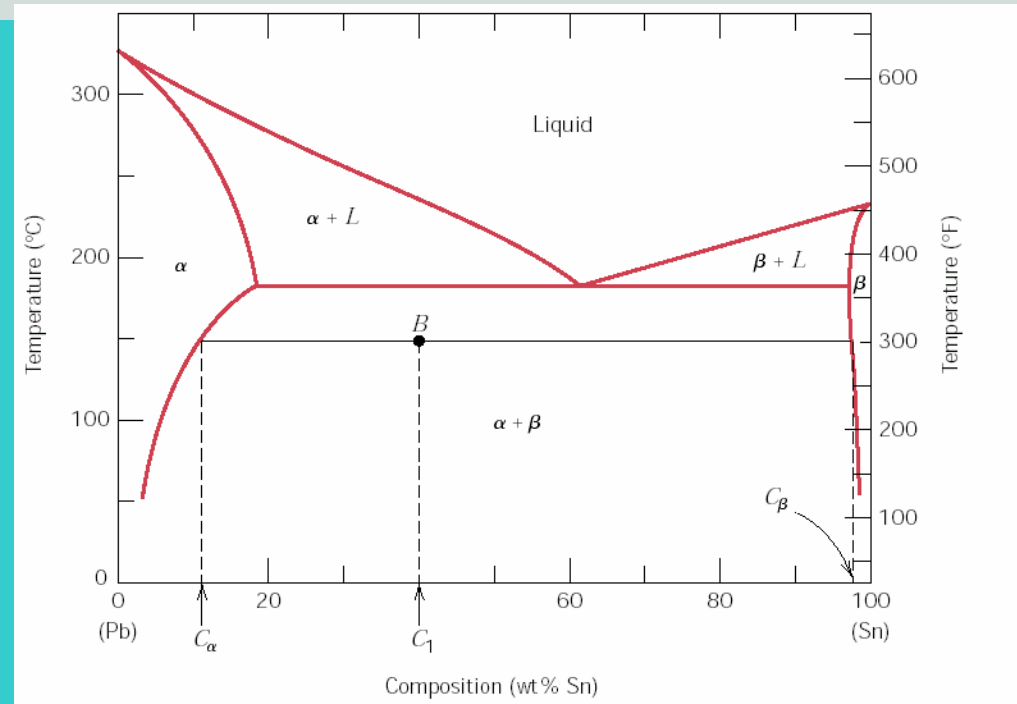


Fig. 10.8 The lead–tin phase diagram. For a 40 wt% Sn–60 wt% Pb alloy at 150°C (point *B*), phase compositions and relative amounts are computed in Example Problems 5.2 and 3.3.



EXAMPLE PROBLEM 5.3



For the lead–tin alloy in Example Problem 5.2, calculate the relative amount of each phase present in terms of (a) mass fraction and (b) volume fraction. At 150°C take the densities of Pb and Sn to be 11.23 and 7.24 g/cm³, respectively.

SOLUTION

(a)

$$W_{\alpha} = \frac{C_{\beta} - C_1}{C_{\beta} - C_{\alpha}} = \frac{98 - 40}{98 - 10} = 0.66$$



$$W_{\beta} = \frac{C_1 - C_{\alpha}}{C_{\beta} - C_{\alpha}} = \frac{40 - 10}{98 - 10} = 0.34$$

(b)

$$\begin{aligned}\rho_{\alpha} &= \frac{100}{\frac{C_{Sn(\alpha)}}{\rho_{Sn}} + \frac{C_{Pb(\alpha)}}{\rho_{Pb}}} \\ &= \frac{100}{\frac{10}{7.24 \text{ g/cm}^3} + \frac{90}{11.23 \text{ g/cm}^3}} = 10.64 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\rho_{\beta} &= \frac{100}{\frac{C_{Sn(\beta)}}{\rho_{Sn}} + \frac{C_{Pb(\beta)}}{\rho_{Pb}}} \\ &= \frac{100}{\frac{98}{7.24 \text{ g/cm}^3} + \frac{2}{11.23 \text{ g/cm}^3}} = 7.29 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$



$$V_{\alpha} = \frac{\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}}}{\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} + \frac{W_{\beta}}{\rho_{\beta}}} = \frac{\frac{0.66}{10.64 \text{ g / cm}^3}}{\frac{0.66}{10.64 \text{ g / cm}^3} + \frac{0.34}{7.29 \text{ g / cm}^3}} = 0.57$$



$$V_{\beta} = \frac{\frac{W_{\beta}}{\rho_{\beta}}}{\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} + \frac{W_{\beta}}{\rho_{\beta}}} = \frac{\frac{0.34}{7.29 \text{ g / cm}^3}}{\frac{0.66}{10.64 \text{ g / cm}^3} + \frac{0.34}{7.29 \text{ g / cm}^3}} = 0.43$$

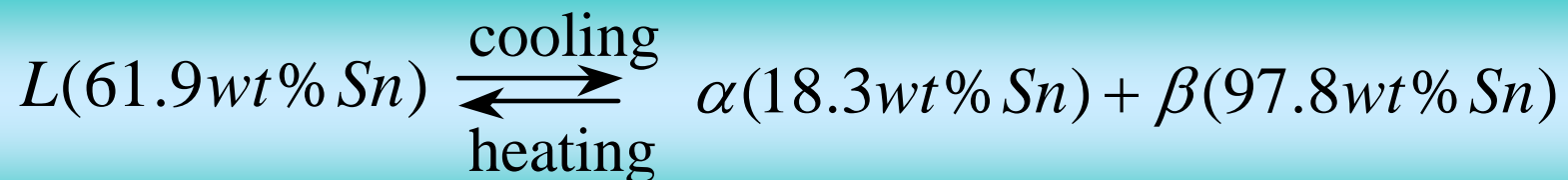
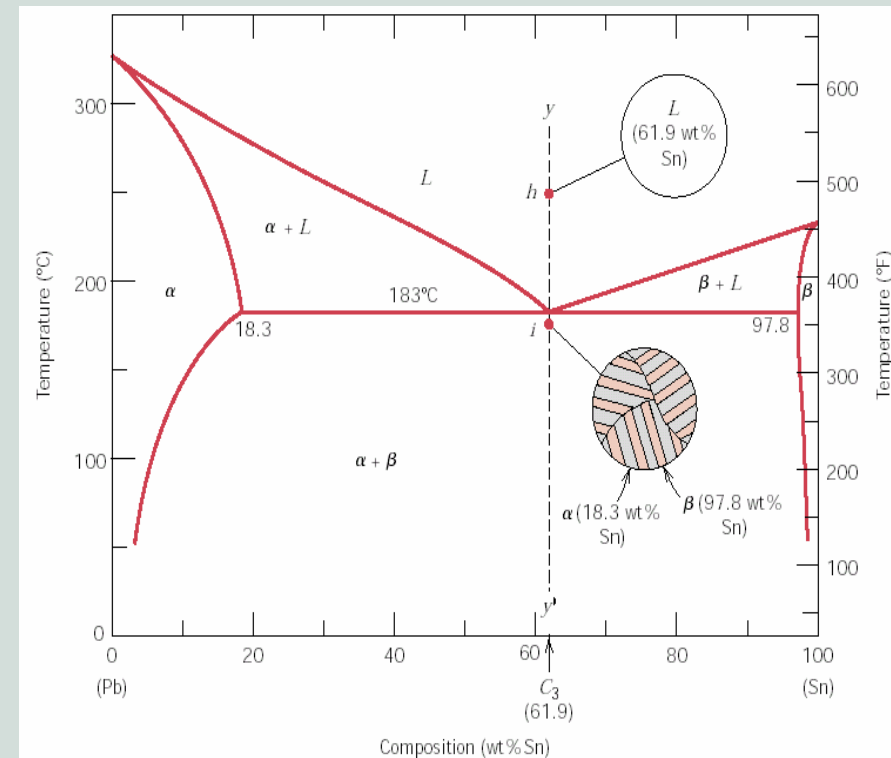


2) 共晶合金 (eutectic alloy) (含61.9%Sn的合金)

- ① 凝固过程
- ② 共晶线上两相的相对量计算。
- ③ 室温组织 ($\alpha + \beta + \alpha_{II} + \beta_{II}$) 及其相对量计算。

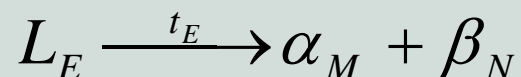


Fig.5.11 Schematic representations of the equilibrium microstructures for a lead-tin alloy of eutectic composition C_3 above and below the eutectic temperature.





- 该合金从液态缓冷至 183°C 时，液相（ L_E ）同时为Pb和Sn所饱和，在液相中同时结晶出成分为M点的 α_M 及N点的 β_N 两个固溶体相，即发生共晶转变：



这一过程在恒温下一直进行到凝固完毕，此温度的共晶体由 α_M 及 β_N 两个固溶体相组成。它们的相对量可用杠杆定律计算如下：

$$\alpha_M = \frac{EN}{MN} \times 100\%$$

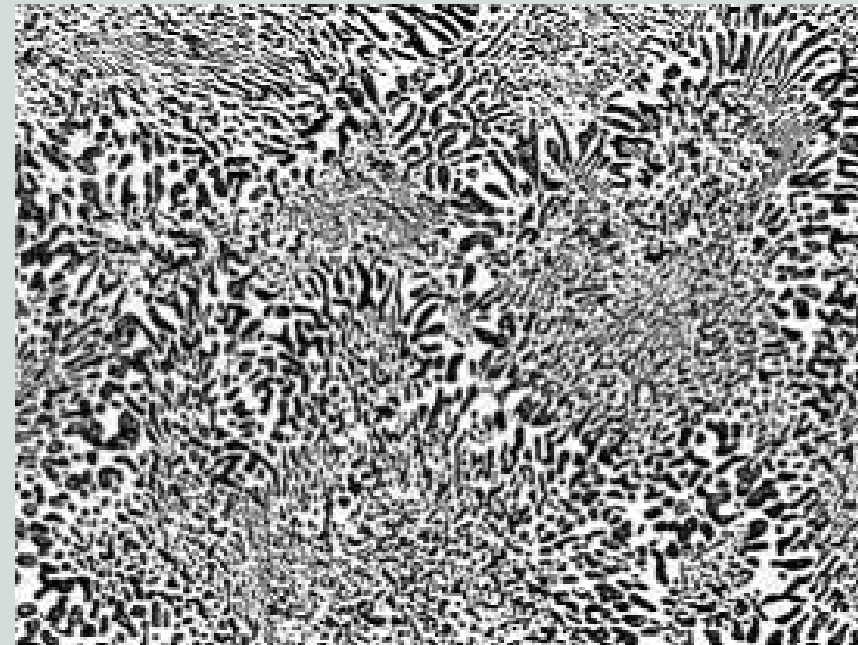
$$\beta_N = \frac{ME}{MN} \times 100\%$$



- 当合金继续冷却时，固溶体的溶解度随温度降低而减小，从 α 和 β 中将分别析出 β_{II} 和 α_{II} 。由于共晶体中析出的次生相常常与共晶体中同类相合在一起，所以在显微镜下难以辨别出来。

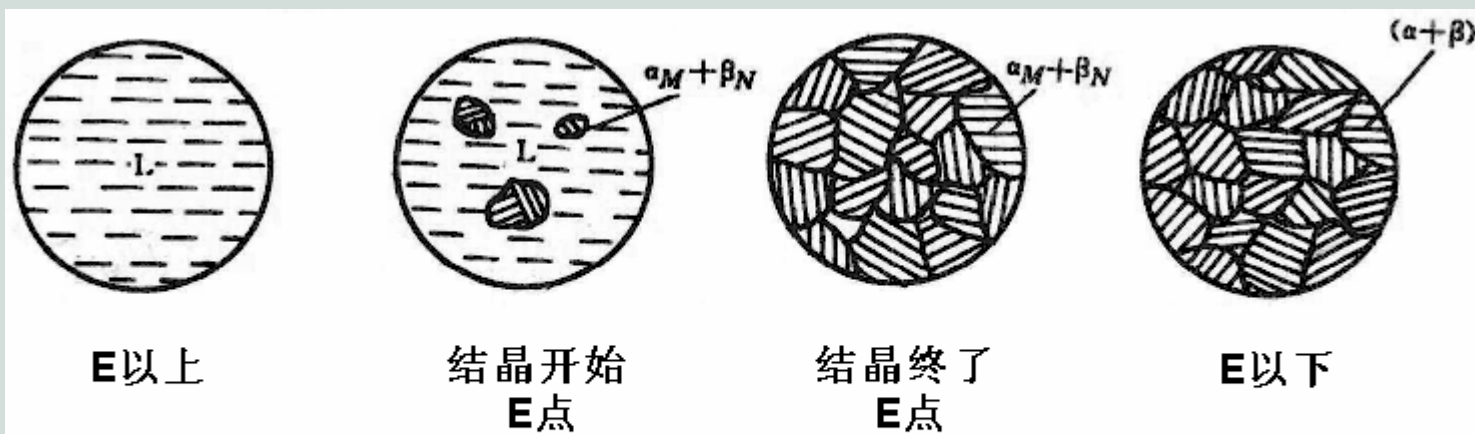


因此，共晶合金的室温组织为 $(\alpha + \beta) + \alpha_{II} + \beta_{II}$ 。



38.1%Pb + 61.9%Sn , 100x; 

Pb-Sn共晶合金的显微组织
(黑色为 α 相，白色为 β 相)



共晶合金平衡凝固过程示意图



共晶组织虽然是交错分布的两相机械混合物，但其分布形态（片状、树枝状、点球状或针状等）决定了合金的性能。此外，组织的粗细（如片间距的大小）与合金的冷却速度有关，冷却速度越大，获得的组织越细。

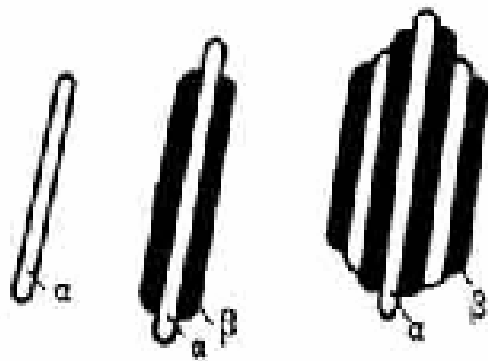


④ 共晶组织的形成

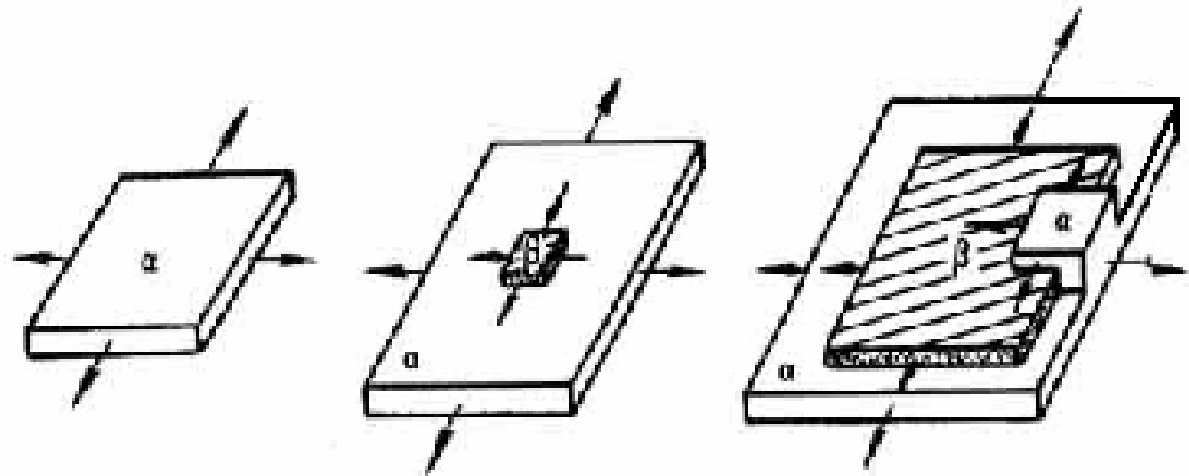


共晶体的形成

具备形核的必要条件
领先相析出
成分互惠—交替形核
片间搭桥—促进生长



交替形核



搭桥机制



在每一个共晶团内，为了降低界面能，两相之间一般都存在一定的晶体学位向关系。Pb—Sn共晶在稳态成长时的位向关系为：

$\{011\}_{\text{Sn}} // \{111\}_{\text{Pb}} // \text{片层界面}$ ；

$\langle 211 \rangle_{\text{Sn}} // \langle 211 \rangle_{\text{Pb}} // \text{生长方向}$ 。

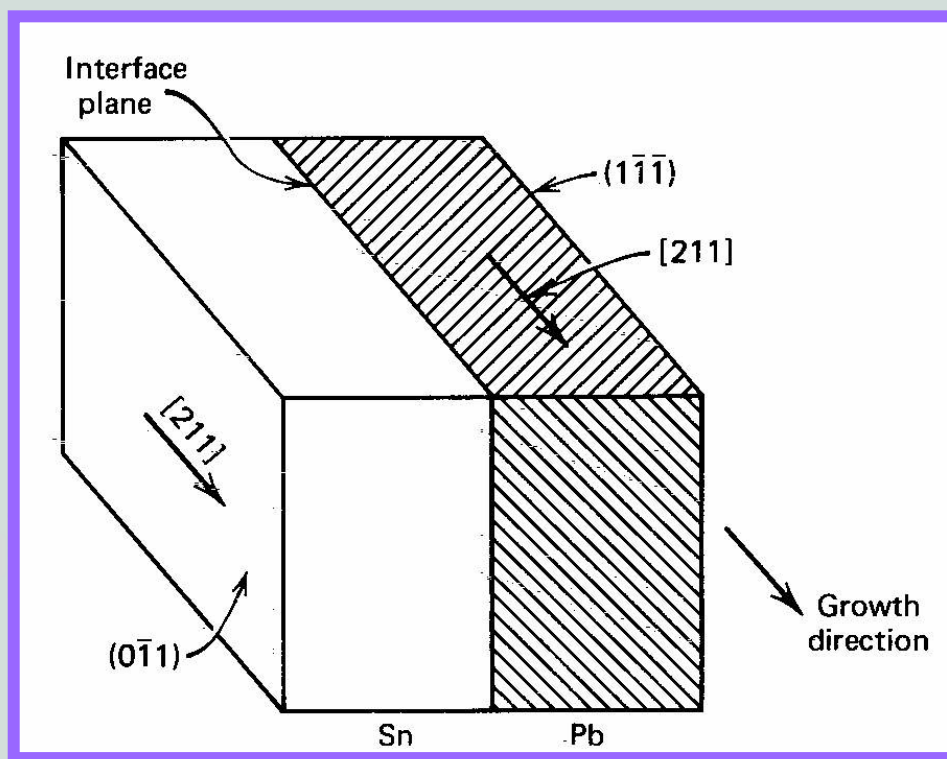


Fig. 8.31 The preferred crystallographic relationship between the Pb and Sn lamellae in the lead-tin eutectic.

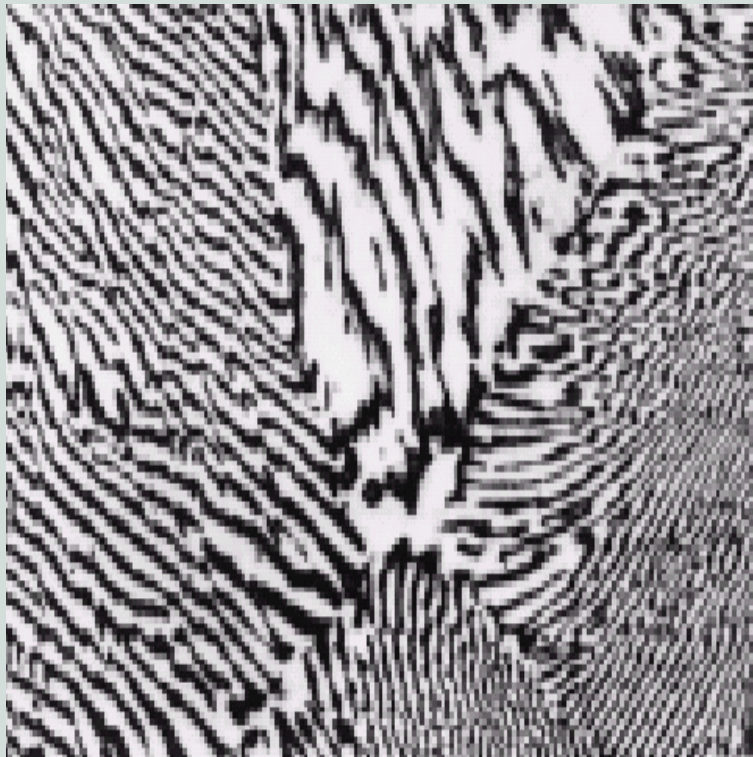


Fig. 5.12 Photomicrograph showing the microstructure of a lead–tin alloy of eutectic composition.

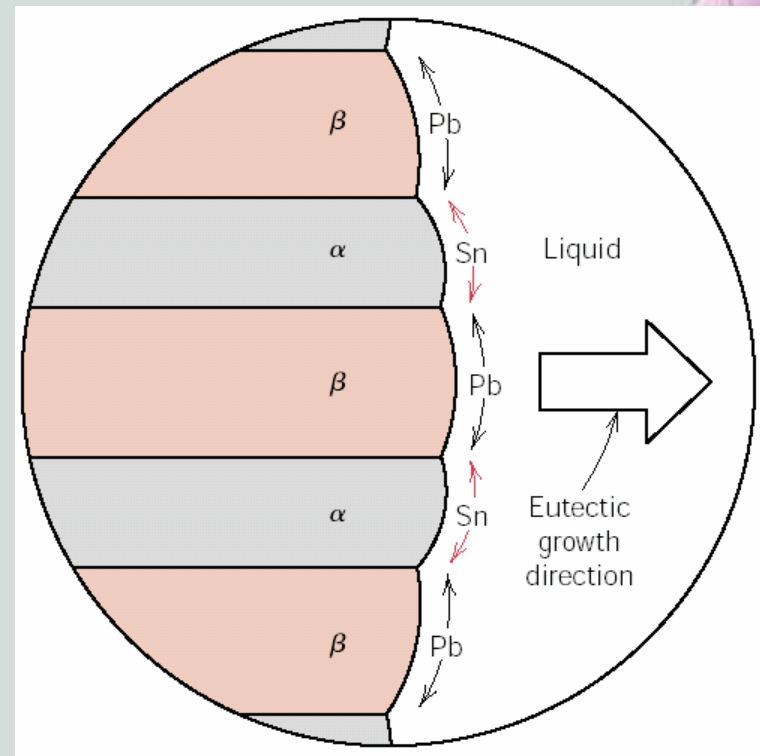


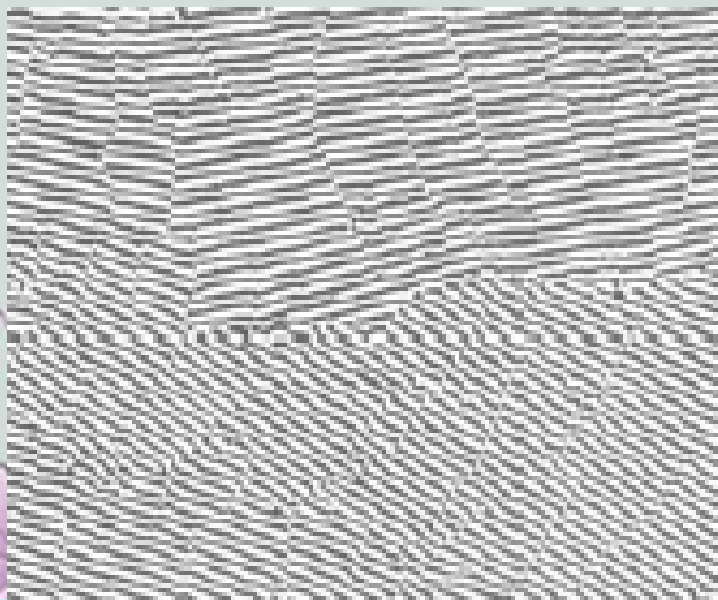
Fig. 5.13 Schematic representation of the formation of the eutectic structure for the lead–tin system.

⑤共晶体的形态

共晶体的形态**基本特征**为两相交替排列。

粗糙—粗糙界面：层片状、棒状、纤维状等。

影响形貌的因素：组成相的**体积分数**（片→棒→纤）、**冷却速度**（速度↑→片间距↓）和**界面能**（ γ ↑→片间距↑）。



共晶 $\text{CuAl}_3\text{-Al}$ 的显微组织

应用：定向凝固，控制凝固条件(G/R)，可以获得两相具有一定方向和间距的纤维共晶组织，制成复合材料，可以大大地提高材料的室温和高温强度。

粗糙—平滑界面：具有不规则或复杂组织形态
(由于两相微观结构不同)。



粗糙界面凝固要求的动态过冷度为 $0.01-0.05^{\circ}\text{C}$ ，而平滑型界面则要求 $1-2^{\circ}\text{C}$ ，因此金属相的生长超前于非金属相而任意长大，由于长大的各向异性，迫使滞后长大的非金属相只能在余下空间发生枝化或停止，有时甚至会中心形核再继续长大，从而得到球状(短棒状)、针状(片状)、花朵状(树枝状)共晶体；

另外非金属相与液相成分相差大，生长时排出另一组元的溶质量很大，导致更大的成分过冷而加速了非金属相生长，而使动态过冷度占的分量很少，而非金属相的枝状发展又受其明显的各向异性的影响而出现复杂的组织形态。



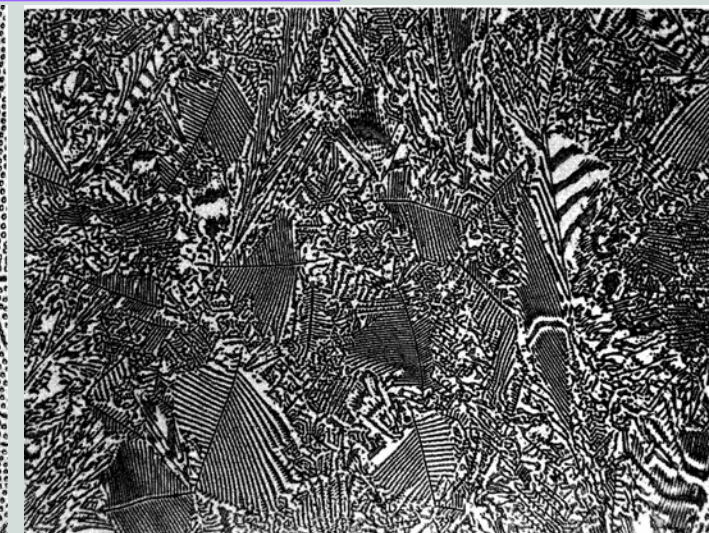
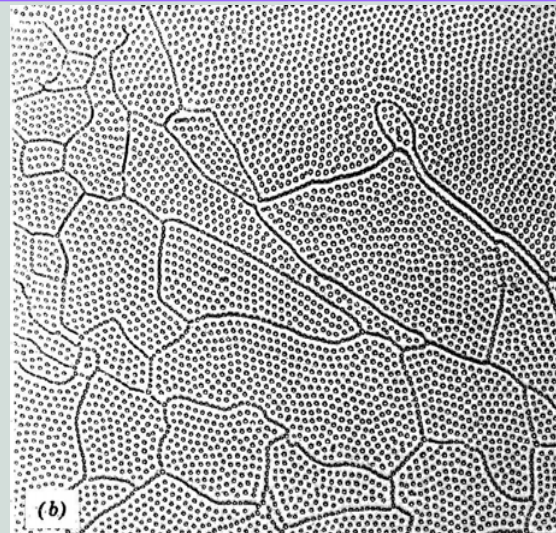
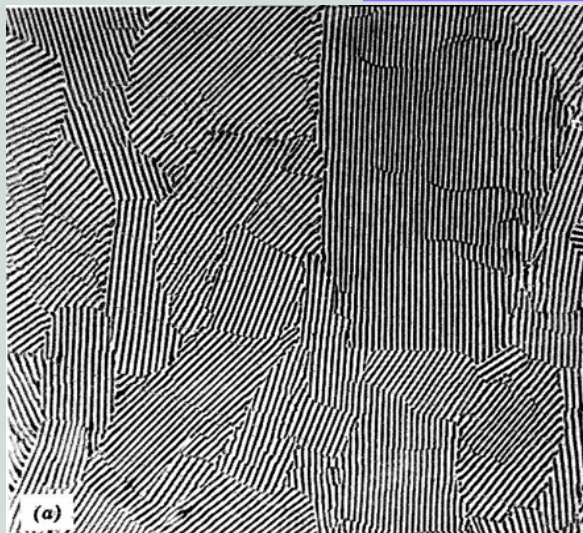
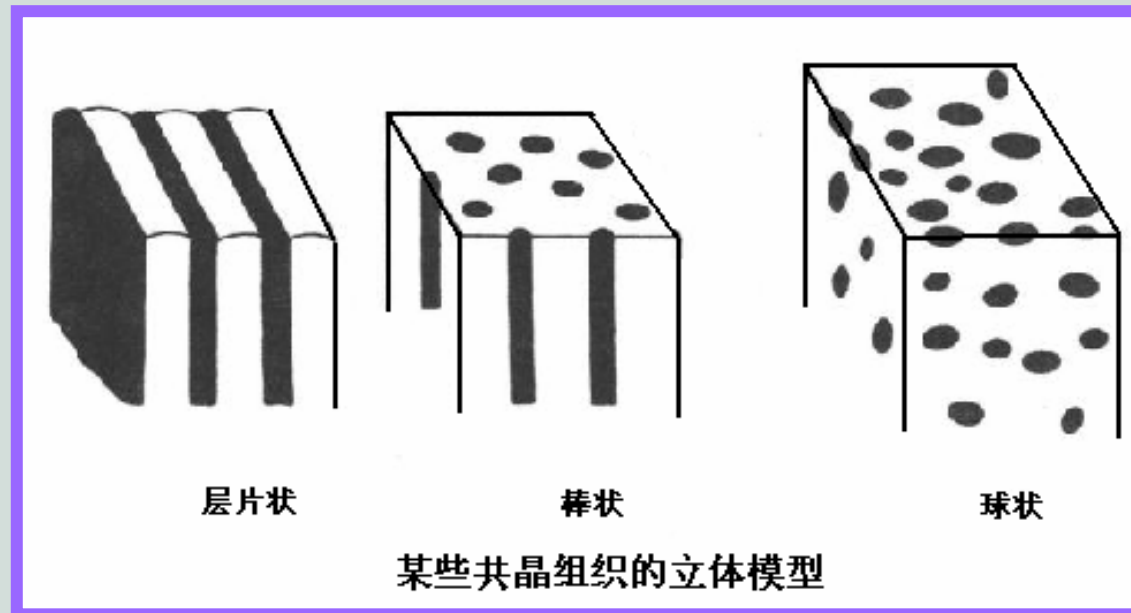
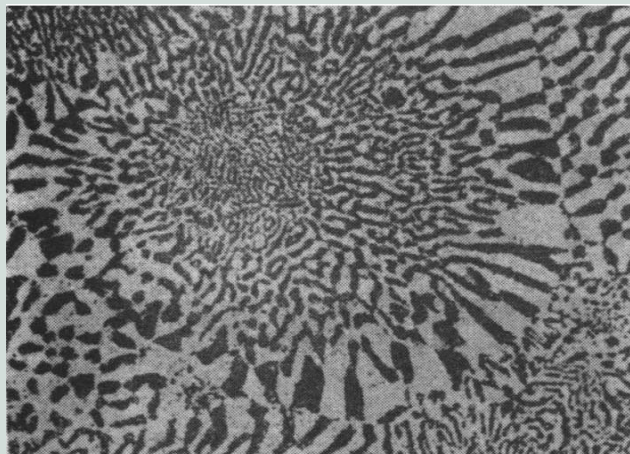
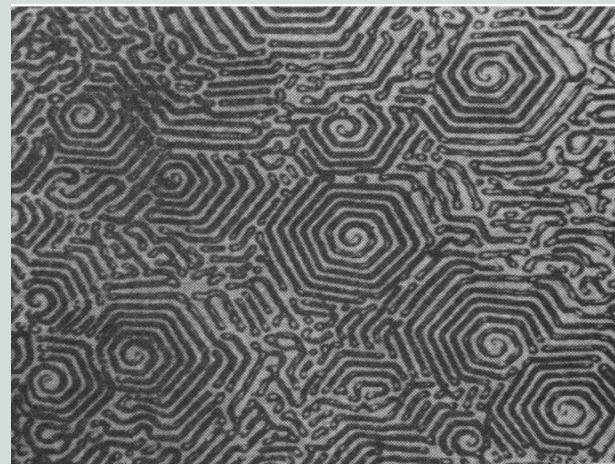


Fig. 8.18 Regular eutectic structures. (a) Lamellar eutectic composite, Pb-23wt%Cd ($250\times$). (b) Rod eutectic composite, Sn-18 wt % Pb ($150\times$)

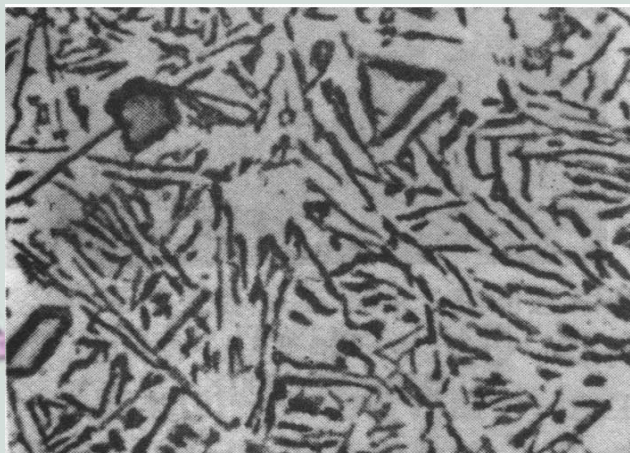
Fig. 8.19 Complex-regular eutectic structure. Aluminum germanium eutectic, Al-35 wt %Ge ($500\times$). Dark phase is germanium.



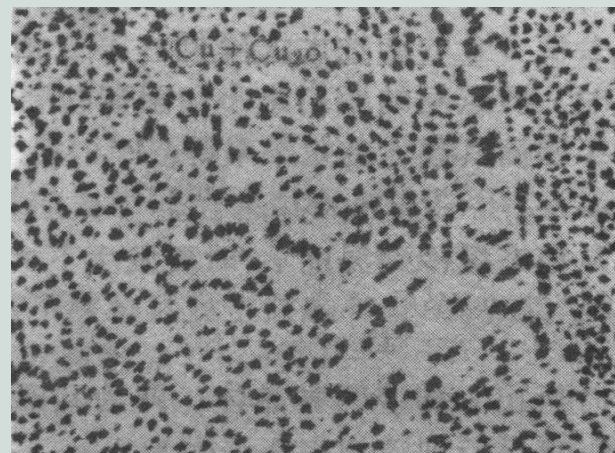
(a)放射状共晶体



(b)螺旋状共晶体



(c)针状共晶体



(d)点状共晶体

共晶合金的几种典型显微组织



⑥ 共晶合金的特殊性质

- a. 比纯组元熔点低，简化了熔化和铸造的操作；
- b. 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；
- c. 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；
- d. 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。



3) 亚共晶合金 (hypoeutectic alloy)

成分位于共晶点E以左，M点以右的合金称为亚共晶合金。



- ① 凝固过程;
- ② 共晶线上两相的相对量计算;
- ③ 室温组织及其相对量计算。 $\alpha + (\alpha + \beta) + \beta_{II}$

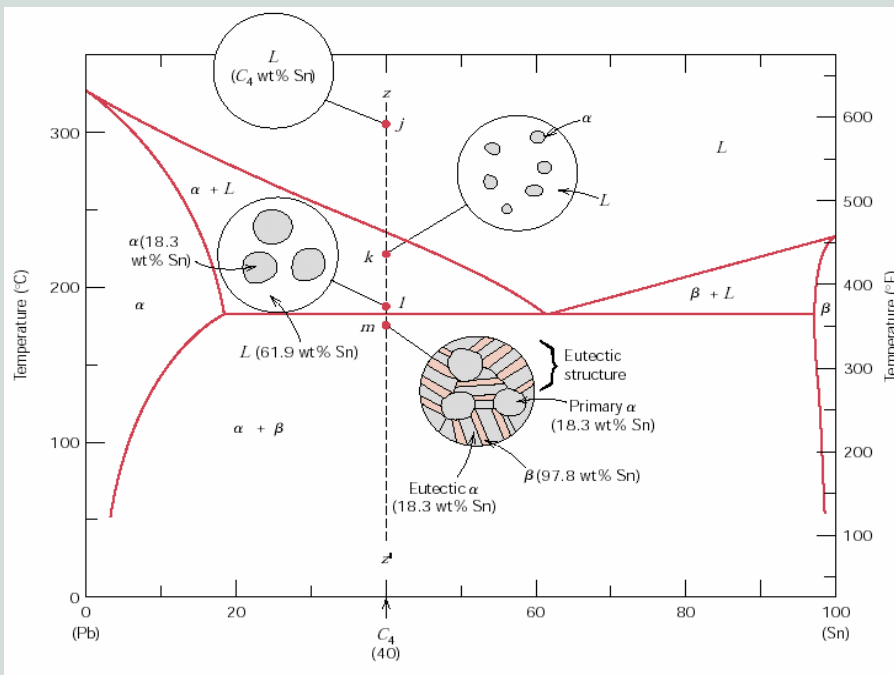


Fig. 5.14 Schematic representations of the equilibrium microstructures for a lead-tin alloy of composition C_4 as it is cooled from the liquid-phase region.

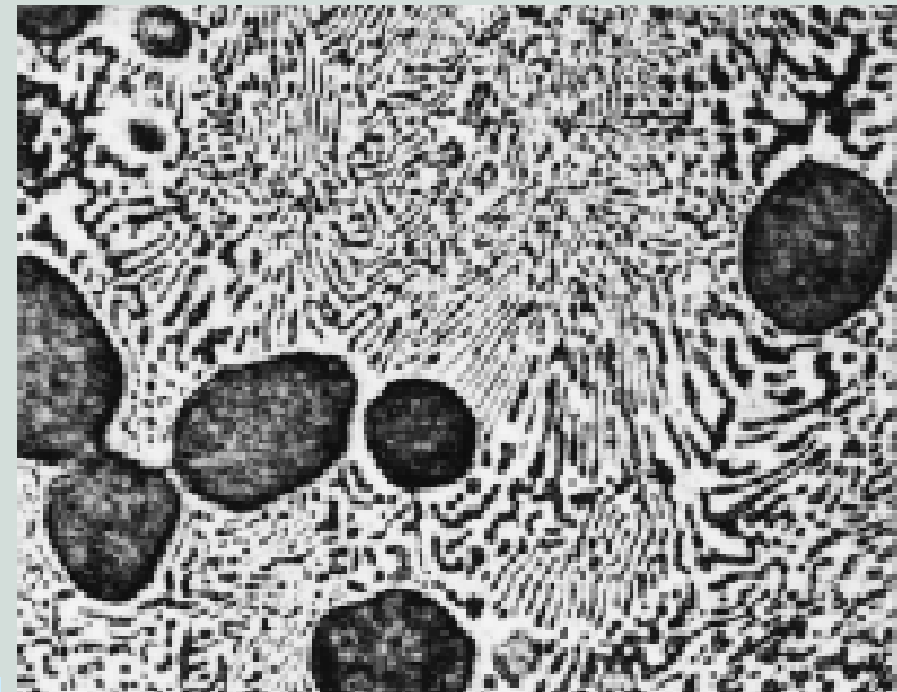
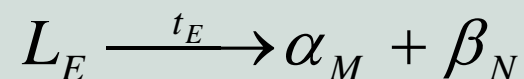


Fig. 5.15 Photomicrograph showing the microstructure of a lead-tin alloy of composition 50 wt% Sn-50 wt% Pb.



- 合金由液态缓冷至1点时，从液相中开始结晶出 α 固溶体。随着温度的降低， α 固溶体的量不断增多，液相不断减少，液相的成分沿**AE**液相线变化，而 α 固溶体的成分沿着**AM**固相线变化。当冷却到**2**点时，剩余液相的成分到达**E**点，此时便发生共晶反应：



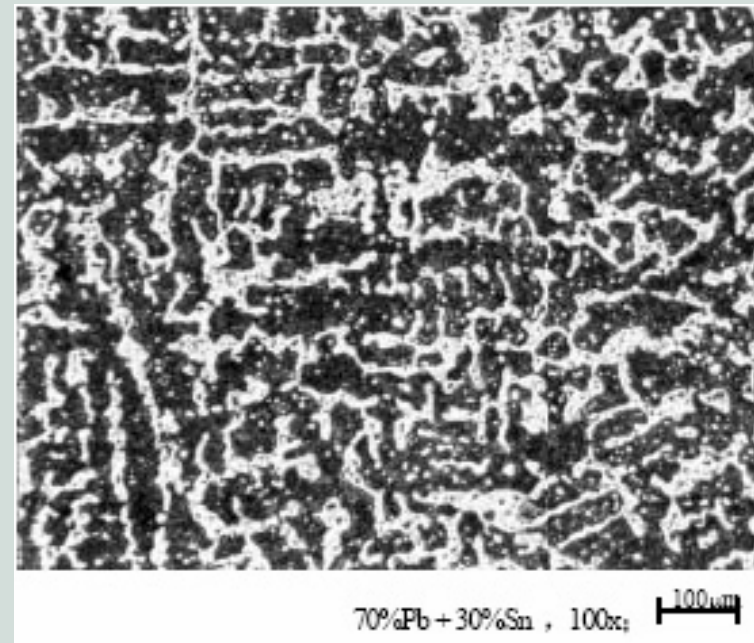
这一过程在恒温下一直进行到液相全部形成共晶体为止。合金由初晶 α 固溶体及共晶体组成。



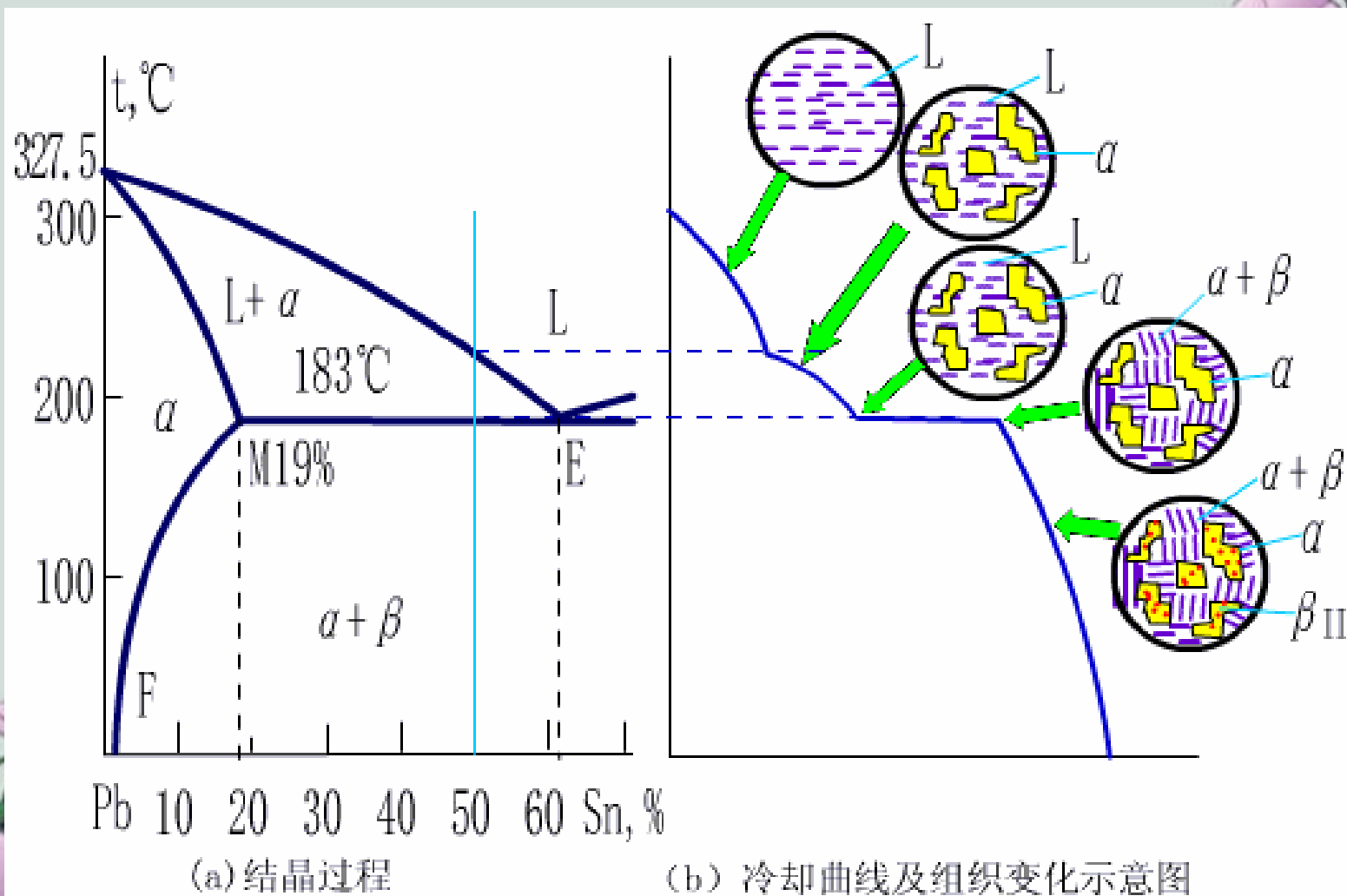
- 当合金继续冷却时，固溶体的溶解度随温度降低而减小，从 α （包括初晶和共晶体中的 α ）和 β （共晶体中的 β ）中将分别析出 β_{II} 和 α_{II} 。由于 α_{II} 和 β_{II} 析出量不多，除了在初晶 α 固溶体中可看到 β_{II} 之外，共晶组织的特征保持不变。



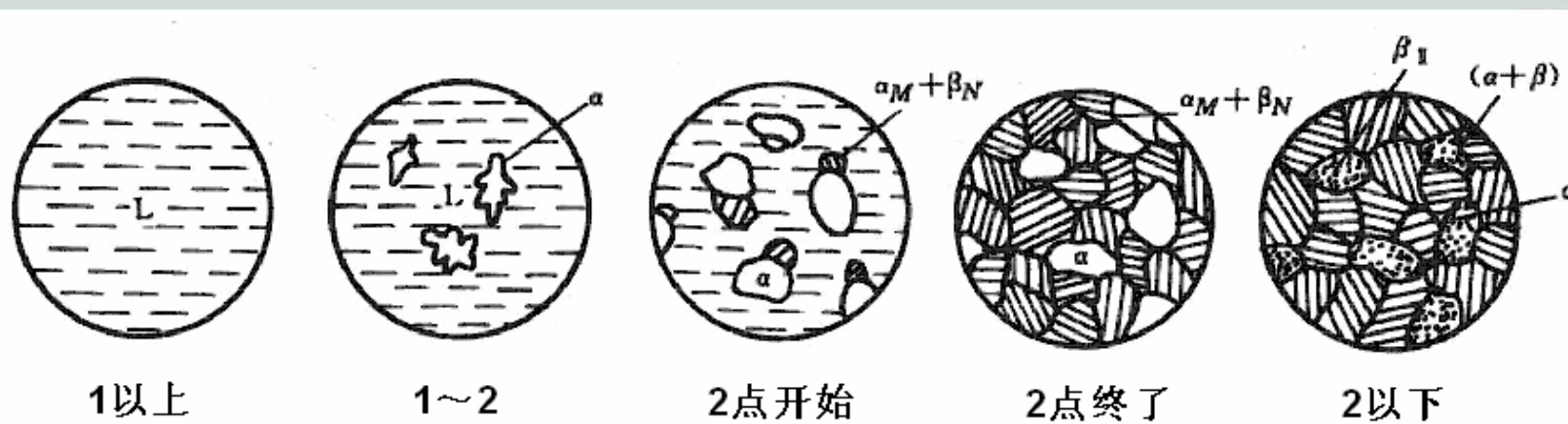
因此，合金的室温组织为初晶 α 固溶体 + β_{II} + 共晶体($\alpha + \beta$)



Pb-Sn亚共晶合金的显微组织
(黑色枝晶为初生 α 相，黑白相间者为($\alpha + \beta$)共晶体)



50%Pb-Sn合金的结晶

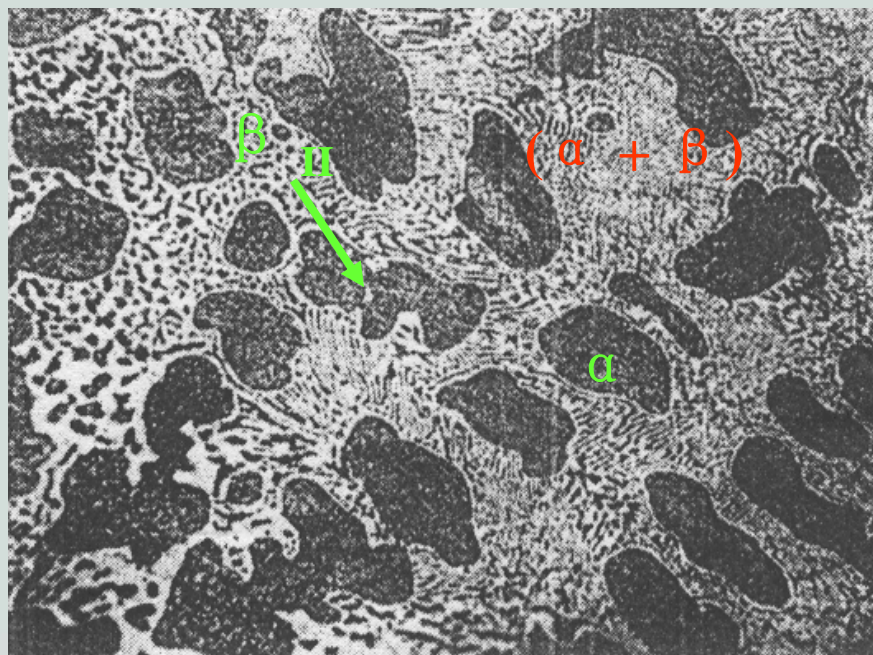


亚共晶合金平衡凝固过程示意图

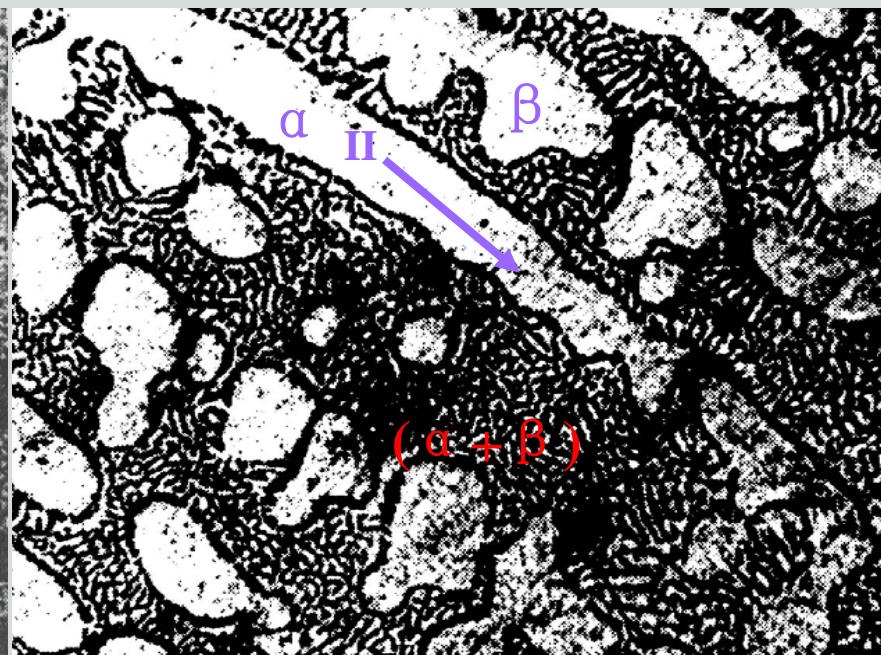


4) 过共晶合金 (hypereutectic alloy)

相图中，成分位于E、G两点之间的合金称为过共晶合金。其平衡凝固过程及组织与亚共晶合金类似，只是初晶为 β 固溶体而不是 α 固溶体。合金的室温组织为： $\beta + \alpha_{II} + \text{共晶体}(\alpha + \beta)$ 。



$W_{\text{Sn}} 50\% \text{Sn-Pb}$ 金相组织 $500\times$



$W_{\text{Sn}} 70\% \text{Sn-Pb}$ 金相组织 $500\times$





需要指出的是在分析显微组织时，应注意**组织组成物**和**相组成物**的区别。组织组成物是在结晶过程中形成的，有清晰轮廓的独立组成部分，如上述组织中 α 、 α_{II} 、 β 、 β_{II} 、 $(\alpha + \beta)$ 共晶体等都是组织组成物。而相组成物是指组成显微组织的基本相，它有确定的成分及结构但没有形态上的概念，上述各类合金在室温的相组成物都是 α 相和 β 相。所以共晶合金都是由 α 相和 β 相组成的机械混合物（mechanical mixture）。



相组成物： α 和 β

组织组成物： 初晶 α 、初晶 β 、次晶 α_{II} 、次晶 β_{II} 、共晶体($\alpha + \beta$)

组织组成物不仅指明了平衡组织种类，还指出了大致形貌，因而更符合实际情况，分析合金时更方便。
合金中组织组成物的相对量也可以用杠杆定律来计算。

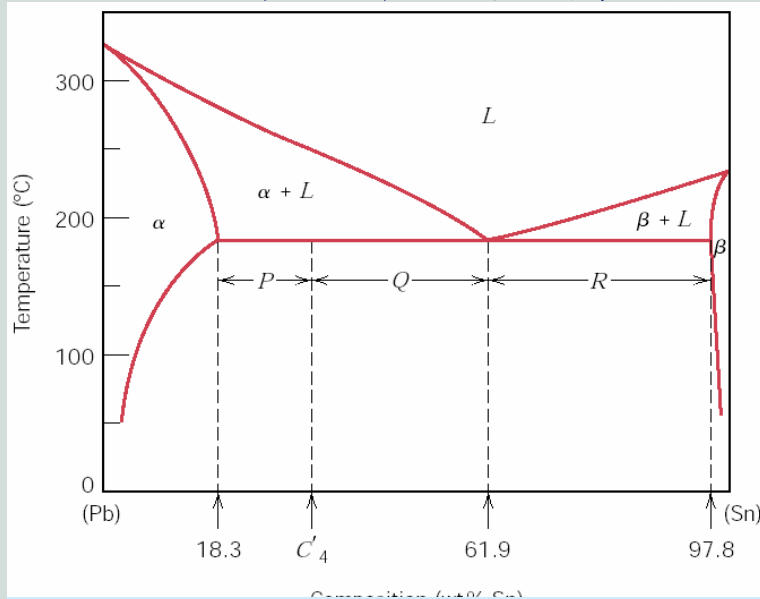
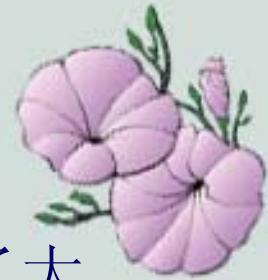


Fig. 5.16 The lead–tin phase diagram used in computations for relative amounts of primary and eutectic microconstituents for an alloy of composition C_4 .

$$W_e = W_L = \frac{P}{P+Q} = \frac{C'_4 - 18.3}{61.9 - 18.3} = \frac{C'_4 - 18.3}{43.6}$$

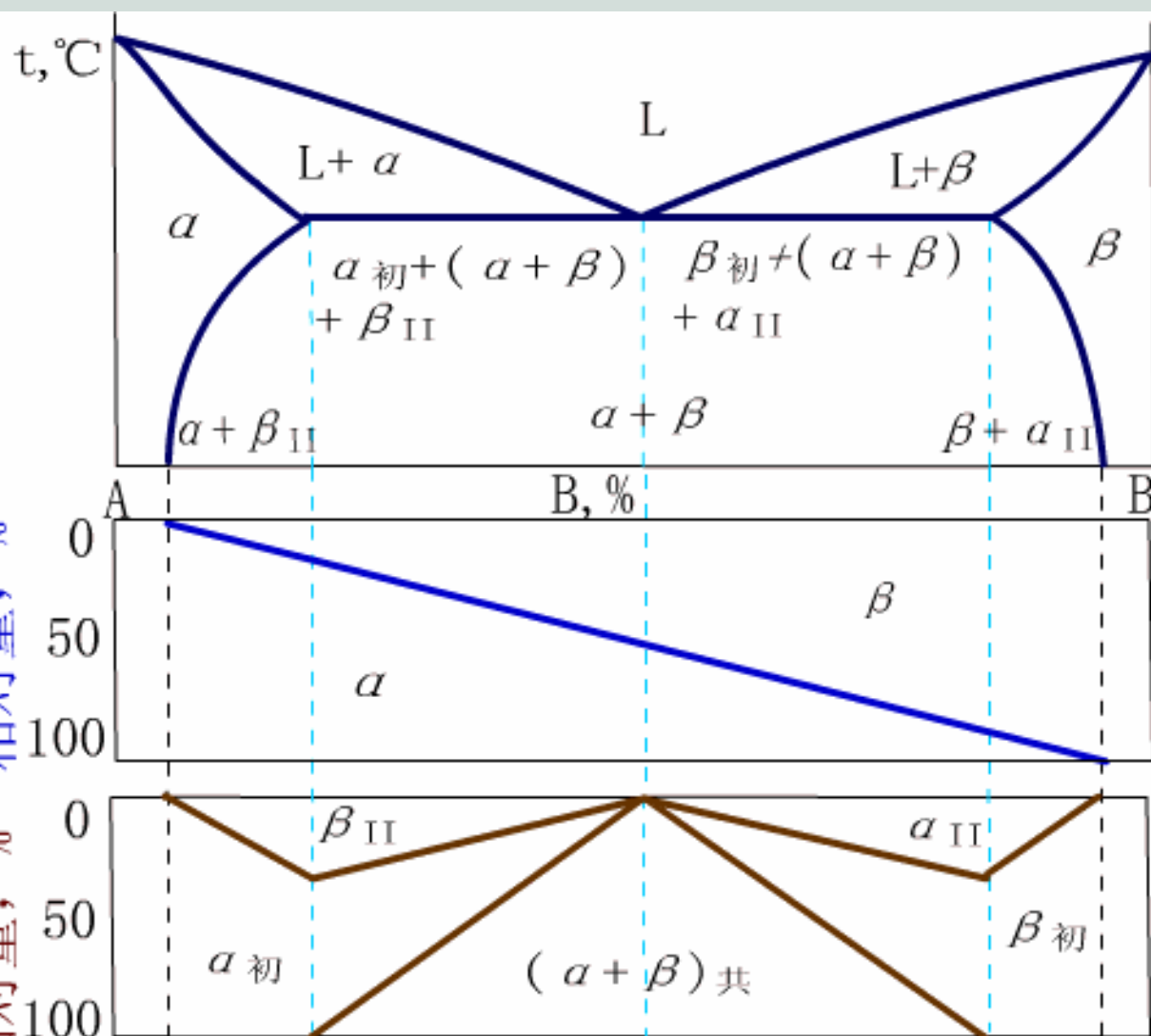
$$W_{\alpha'} = \frac{Q}{P+Q} = \frac{61.9 - C'_4}{61.9 - 18.3} = \frac{61.9 - C'_4}{43.6}$$

$$W_{\alpha} = \frac{Q+R}{P+Q+R} = \frac{97.8 - C'_4}{97.8 - 18.3} = \frac{97.8 - C'_4}{79.5}$$

$$W_{\beta} = \frac{P}{P+Q+R} = \frac{C'_4 - 18.3}{97.8 - 18.3} = \frac{C'_4 - 18.3}{79.5}$$

相组成物
相对量, %

组织组成物
相对量, %



二元共晶相图成分与相组成物及组织组成物相对量的关系图示

(3) 非平衡凝固



1) 伪共晶

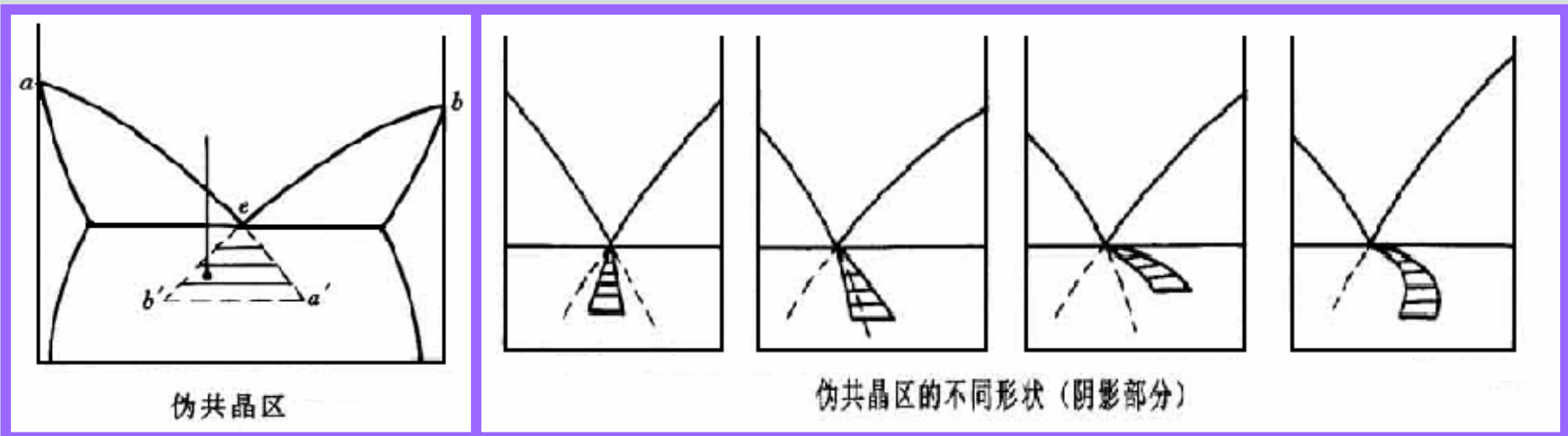
- ① 伪共晶：由非共晶成分的合金所得到的完全共晶组织。
- ② 形成原因：不平衡结晶；成分位于共晶点附近。
- ③ 不平衡组织：非共晶成分的合金得到完全共晶组织；
共晶成分的合金得到的亚、过共晶组织。（伪共晶区偏移）



对于具有共晶转变的合金，当合金熔液过冷到两条液相线的延长线所包围的影线区时，就可得到共晶组织，而在影线区外，则是共晶体加树枝晶的显微组织，影线区称为**伪共晶区**或**配对区**或**共生区**。随着过冷度的增加，伪共晶区也扩大。



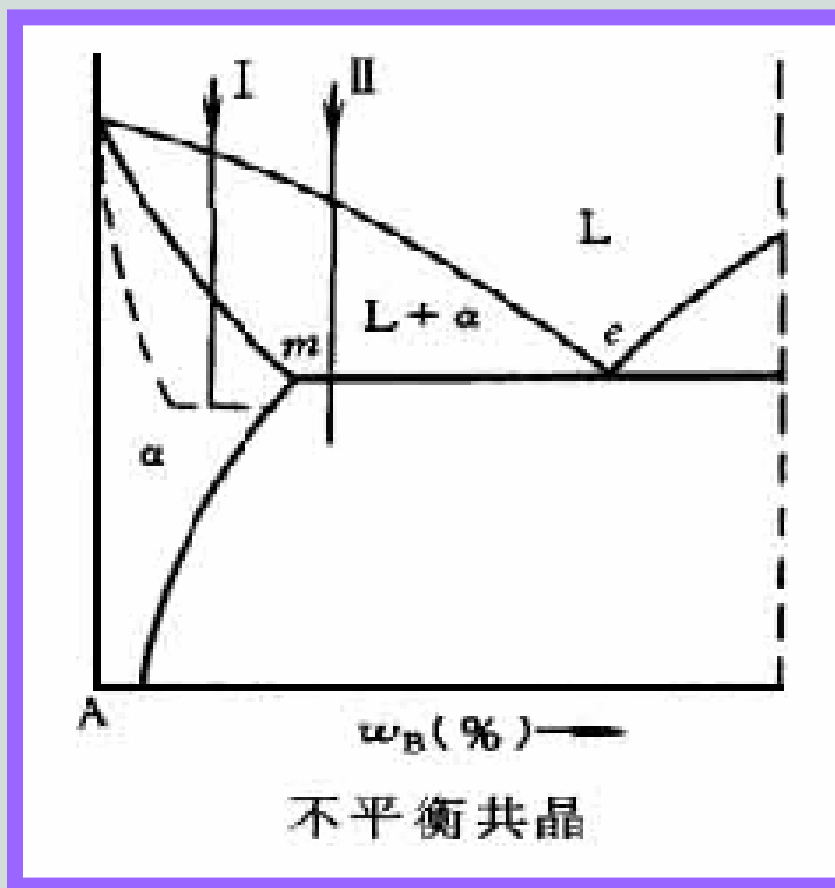
从热力学上分析，伪共晶区位于两条液相线的延长线之间，从动力学上分析，它比热力学规定的要小。



2) 不平衡共晶

① 不平衡共晶：位于共晶线以外成分的合金发生共晶反应而形成的组织。

② 原因：不平衡结晶。成分位于共晶线以外端点附近。





3) 离异共晶

①离异共晶：两相分离的共晶组织。

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。

②形成原因：共晶两相未配合生长。

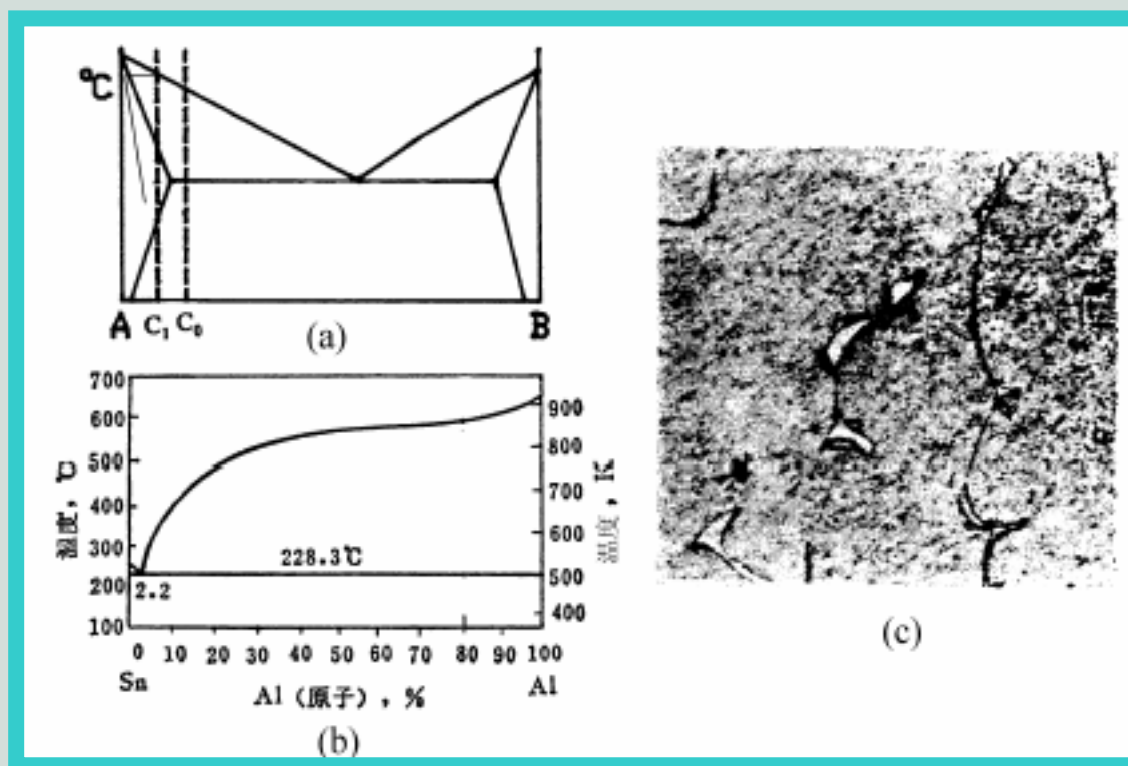
平衡条件下，成分位于共晶线上两端点附近；
不平衡条件下，成分位于共晶线外两端点附近。





③三类：先共晶量过大；共晶点偏离中心；两相结构差异太大。

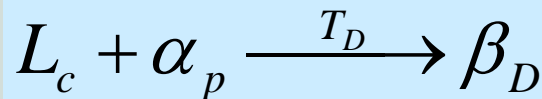
④消除：扩散退火。



3.2.3 包晶 (peritectic) 相图及合金凝固

(1) 包晶相图分析

包晶转变：已结晶的固相与剩余液相反应形成另一固相的恒温转变。



包晶相图：两个组元在液态无限互溶，在固态形成有限固溶体并具有包晶转变特征的相图。

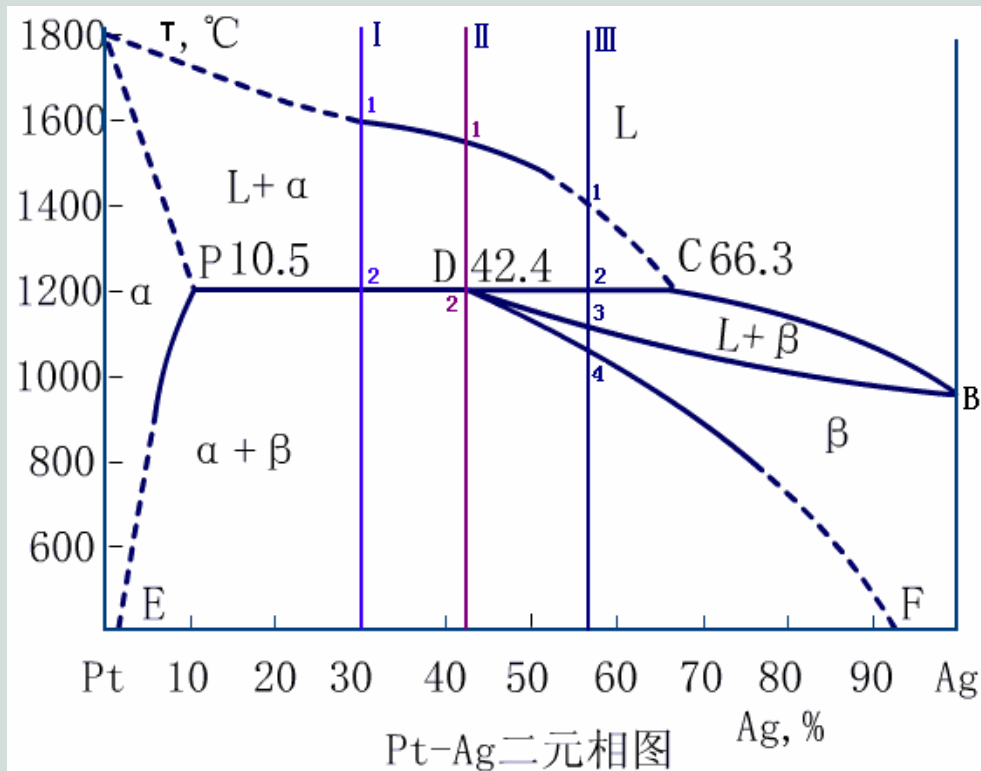


以Pt-Ag相图为例：

点：纯组元熔点；最大溶解度点；包晶点。

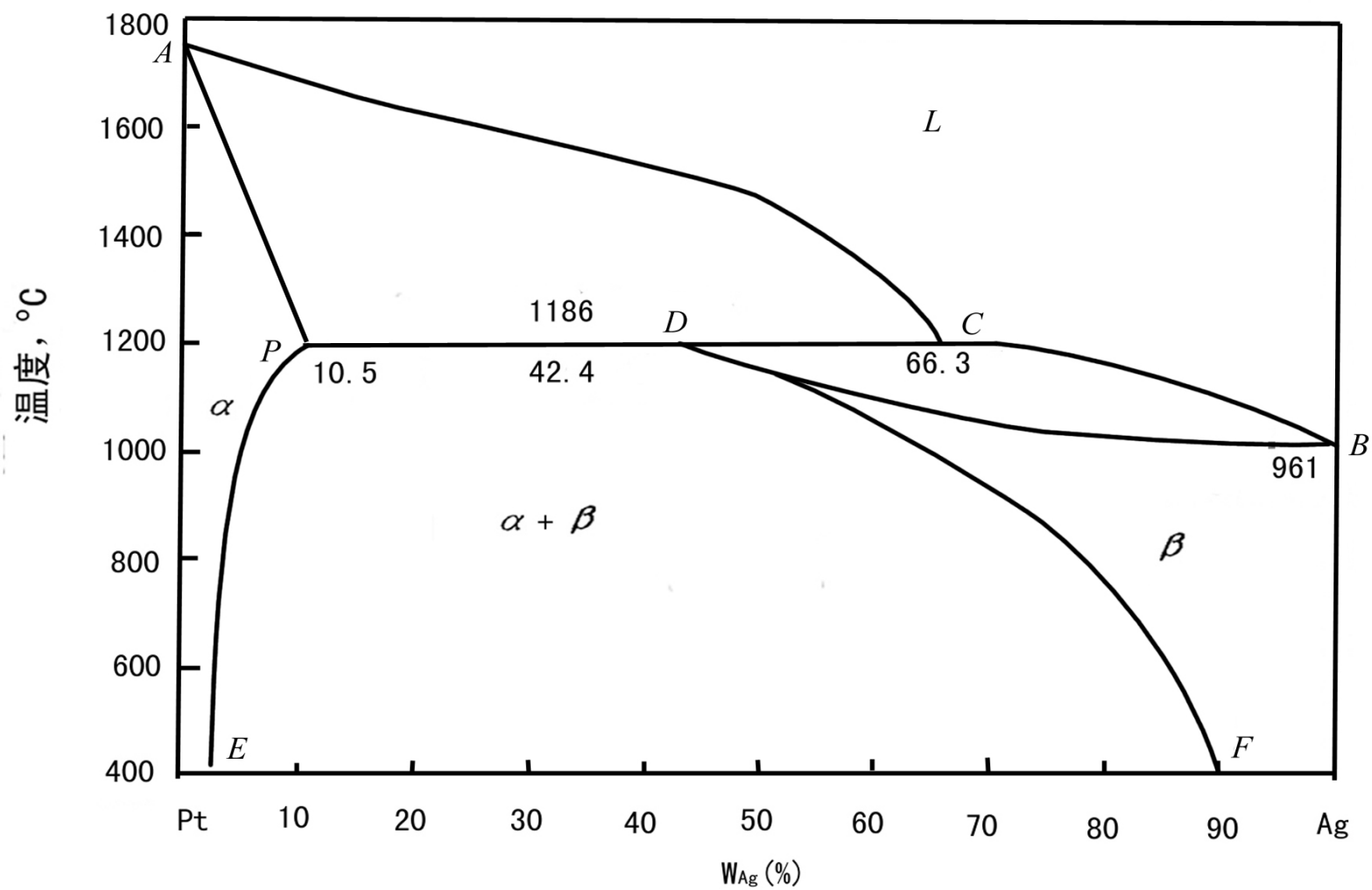
线：2组结晶开始、结束线；2条溶解度曲线；1条包晶线等。

域：3个单相区；3个两相区。





Pt—Ag包晶相图



Pt—Ag包晶相图

(2) 平衡凝固过程及组织



1) 成分在D点 (**42.4%Ag**) 的合金 (合金II)

合金自液态缓冷至1点时，从液相中开始结晶出初晶 α 相。随着温度的降低， α 固溶体的量不断增多，液相不断减少，液相的成分沿**AC**液相线变化，而 α 固溶体的成分沿着**AP**固相线变化。

合金冷却到2点时，剩余液相的成分到达**C**点，初晶 α 相的成分到达**P**点，它们的相对量可由杠杆定律求出：

$$\frac{W_L}{W_0} = \frac{PD}{PC}$$

$$\frac{W_\alpha}{W_0} = \frac{DC}{PC}$$



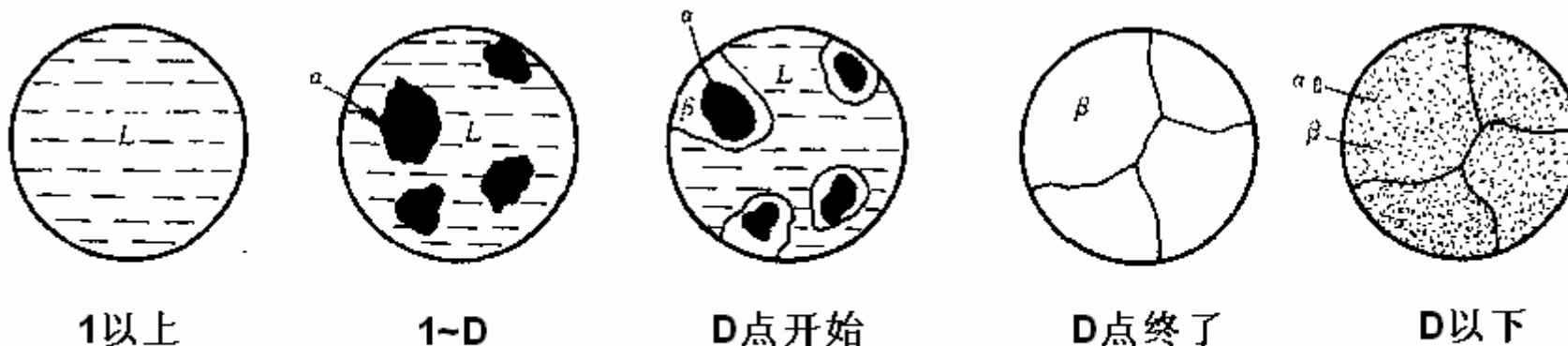
式中， W_0 、 W_L 、 W_α 分别表示合金、液相和固相的重量。



此时便发生包晶转变：
$$L_c + \alpha_p \xrightarrow{T_D} \beta_D$$

在进行包晶转变时， β 相依附于初晶 α 的表面形核，并消耗液相和 α 相而生长。该合金在包晶转变结束后，液相和 α 相正好全部转变为 β 固溶体。

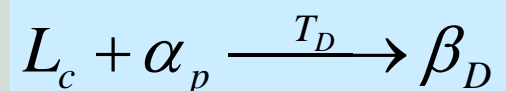
在继续冷却时，由于Pt在 β 固溶体中的溶解度随温度降低而沿DF线减小，将不断地从 β 固溶体中析出 α_{II} 。因此该合金的室温组织是由 $\beta + \alpha_{II}$ 所组成。



合金II平衡凝固过程示意图

2) 成分在PD之间的合金（合金 I）

合金I冷却到1点时，开始结晶出初晶 α 相。在1~2点之间，液相中不断结晶出 α 相。当冷却到2点时，发生包晶转变：

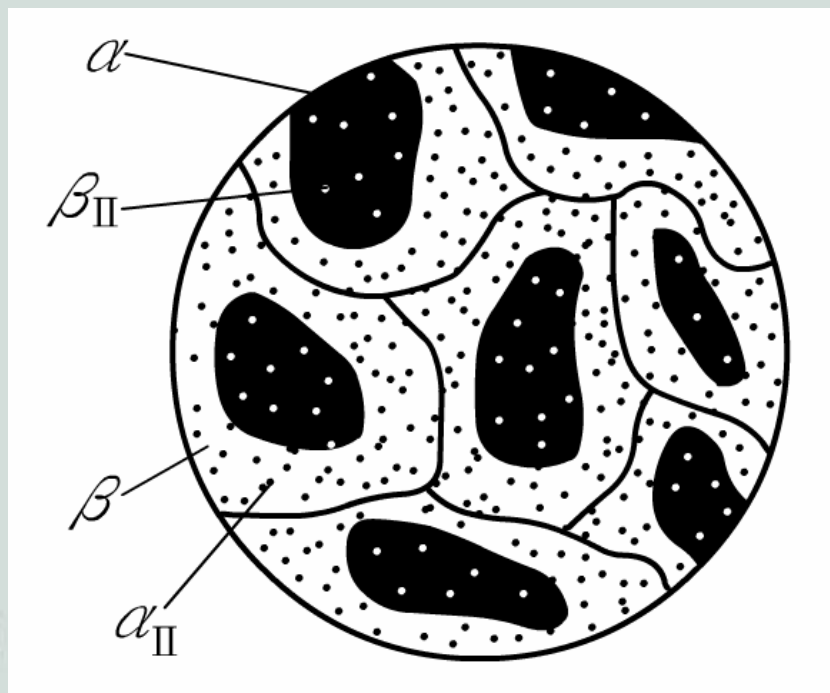


用杠杆定律可以算出，包晶转变开始前，合金III中 α 相的相对量大于包晶转变所需值，所以包晶转变结束后，合金III中除了新形成的 β 相外，还会有剩余的 α 相存在。



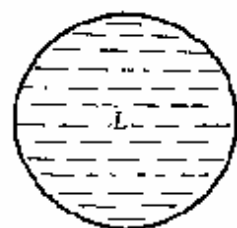


在2点以下，随着温度的降低，由于固溶体的溶解度随温度降低而减小，将不断地从 α 固溶体中析出 β_{II} ，并从 β 固溶体中析出 α_{II} 。因此该合金的室温组织是由 $\alpha + \beta + \alpha_{II} + \beta_{II}$ 所组成。



合金I的组织示意图





1以上



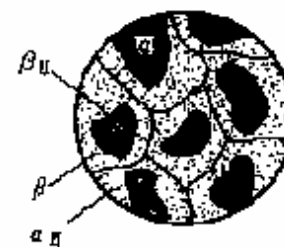
1~2



2点开始



2点終了



2以下

合金I平衡凝固过程示意图



应用杠杆定律，可知：

开始进行包晶反应时，液相L和初生相 α 的相对量：

$$L_{T_2} = \frac{PT_2}{PC} \times 100\% = \frac{30 - 10.5}{66.3 - 10.5} \times 100\% = 35\%$$

$$\alpha_{T_2} = \frac{T_2C}{PC} \times 100\% = \frac{66.3 - 30}{66.3 - 10.5} \times 100\% = 65\%$$



包晶反应结束时，
剩余的初生相 α 和包
晶产物 β 的相对量：

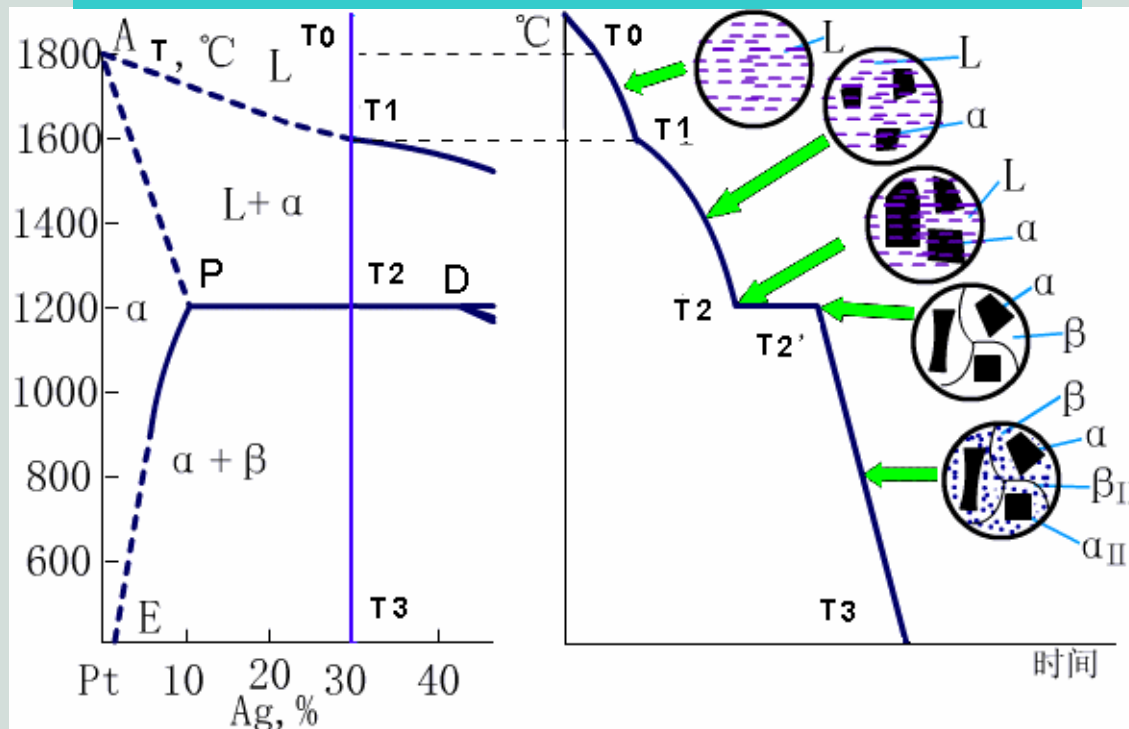
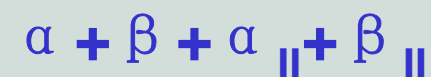
$$\alpha_{T_2'} = \frac{T_2D}{PD} \times 100\% = 39\%$$

$$\beta_{T_2'} = \frac{PT_2}{PD} \times 100\% = 61\%$$

包晶反应需要消耗
初生相 α 相对量：

$$\alpha_{T_2} - \alpha_{T_2'} = (65 - 39)\% = 26\%$$

合金的室温组织：

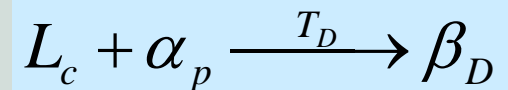


位于PD段内合金的结晶过程、冷却曲线及组织变化过程

3) 成分在DC之间的合金（合金III）



合金III冷却到1点时，开始结晶出初晶 α 相。在1~2点之间，液相中不断结晶出 α 相。当冷却到2点时，发生包晶转变：



用杠杆定律可以算出，包晶转变开始前，合金III中液相的相对量大于包晶转变所需值，所以包晶转变结束后，合金III中除了新形成的 β 相外，还会有剩余的液相存在。





在2~3点之间，上述剩余液相在继续冷却过程中，将继续结晶出 β 固溶体，故 β 固溶体的成分沿DB线变化，直到3点全部凝固完成，合金全部转变为与合金成分相同的 β 固溶体。

在3~4点之间为单相的 β 固溶体，不发生任何变化。

4点以下，随着温度的降低，由于固溶体的溶解度随温度降低而减小，将不断地从 β 固溶体中析出 α_{II} 。因此该合金的室温组织是由 $\beta + \alpha_{II}$ 所组成。





1以上



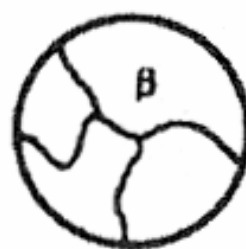
1~2



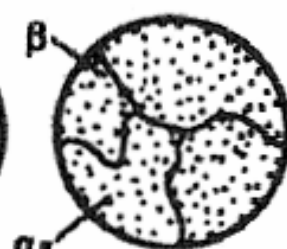
2点



2~3



3~4



4点以下

合金III平衡凝固过程示意图

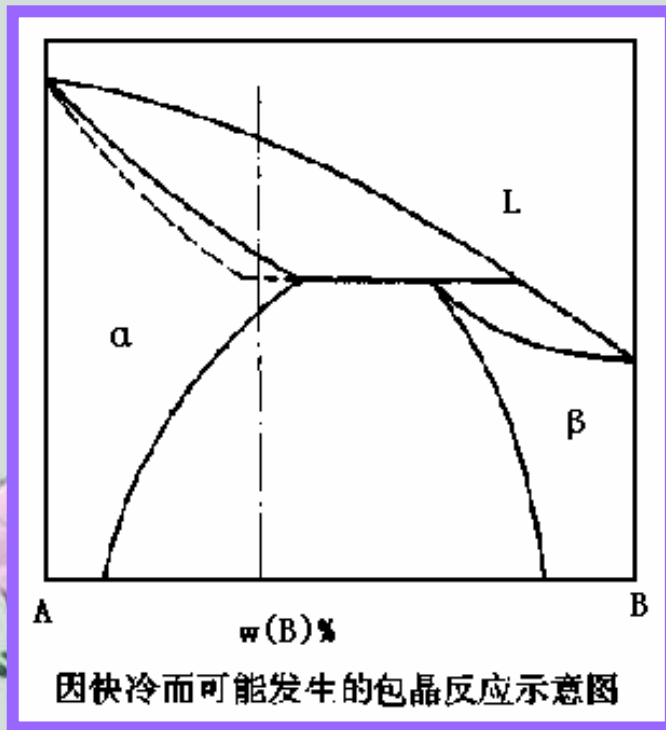


(2) 非平衡凝固过程及组织

包晶转变的产物 β 相包围着初生相 $\alpha \rightarrow$ 液相与 α 相隔开 \rightarrow 阻止了液相和 α 相中原子之间直接地相互扩散 \rightarrow 必须通过 β 相 \rightarrow 转变的速度缓慢。



包晶转变能否进行完全的取决于原子在新相 β 内的扩散速率。



- 本应消失的相得以保留
- 出现某些在平衡状态下不应出现的相
- 包晶转变产生的不平衡组织，可采用长时间的扩散退火来减少或消除。

(3)包晶转变的应用



包晶转变有两个**显著特点**：一是包晶转变的形成相依附在初晶相上形成；二是包晶转变的不完全性。根据这两个特点，在工业上可有下列应用。

1) 组织设计—在轴承合金中的应用

滑动轴承是一种重要的机器零件。当轴在滑动轴承中转动时，轴和轴承之间必然有强烈的摩擦和磨损。由于轴是机器中非常重要的零件，价格昂贵，更换困难，所以希望轴在工作中所受的磨损最小。

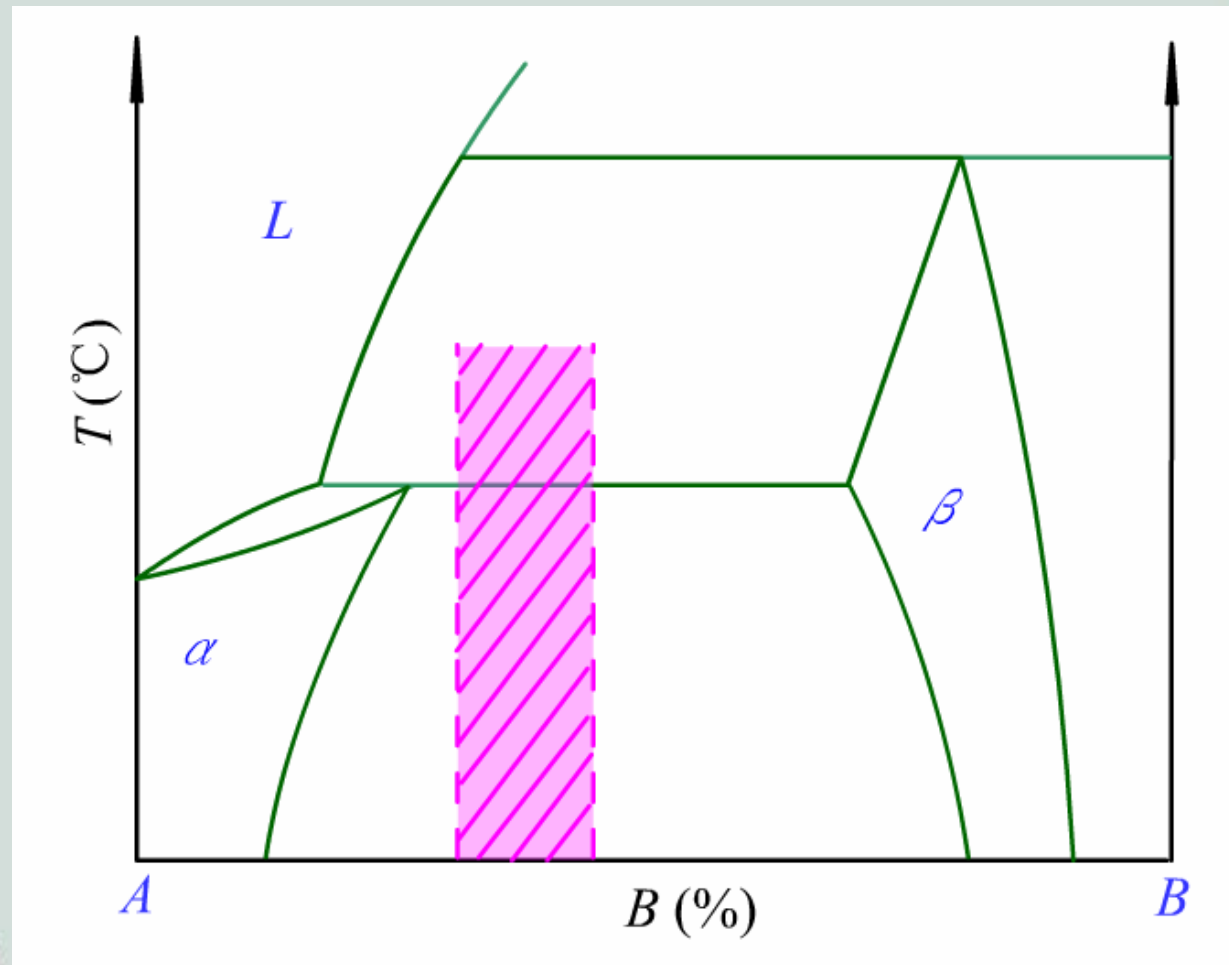


为此，希望轴承材料的组织由具有足够塑性和韧性的基体及均匀分布的硬质点所组成。这些硬质点一般是金属化合物，所占的重量为**5%~50%**。软的基体使轴承具有良好的磨合性，不会因受冲击而开裂。硬的质点使轴承具有小的摩擦系数和抗咬合性能。



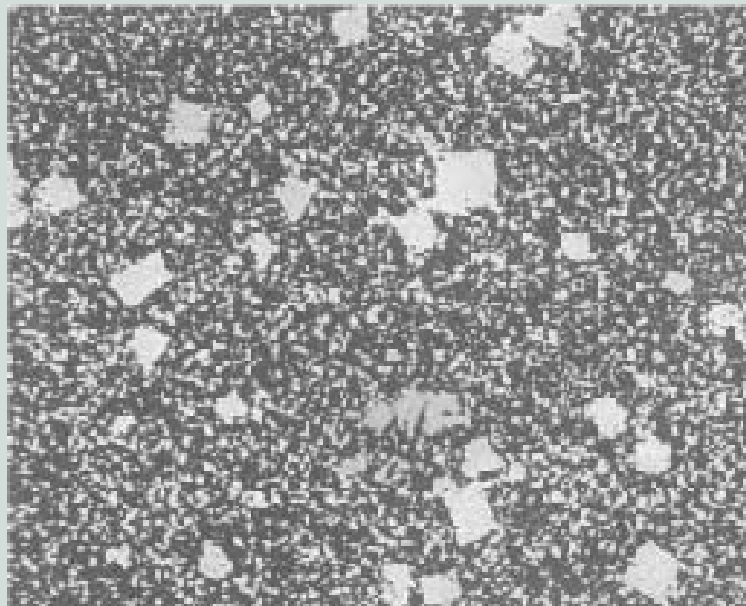
下图阴影线区中的合金有可能满足以上要求，这些合金先结晶出硬的化合物 β ，然后通过包晶反应形成软的固溶体 α ，并把硬的化合物质点包围起来，从而得到在软的基体上分布着硬的化合物质点的组织。在轴运转时，软的基体很快被磨损而凹下去，贮存润滑油，硬的质点比较抗磨便凸起来，支承轴所施加的压力，这样就可保证了理想的磨擦条件和极低的磨擦系数。





适宜做轴承合金的成分范围

Sn-Sb系轴承合金就属此例。下图是Sn-Sb（Sb<20%）合金的平衡组织。图中的白色块状组织是初生 β 相， β 相是以Sn-Sb化合物为基的固溶体。基体组织是 $\alpha + \beta_{II}$ 。其中， α 相呈黑色，是包晶反应的产物。 β_{II} 呈白色的点状，由 α 相产生。



Sn-Sb（Sb<20%）合金的平衡组织



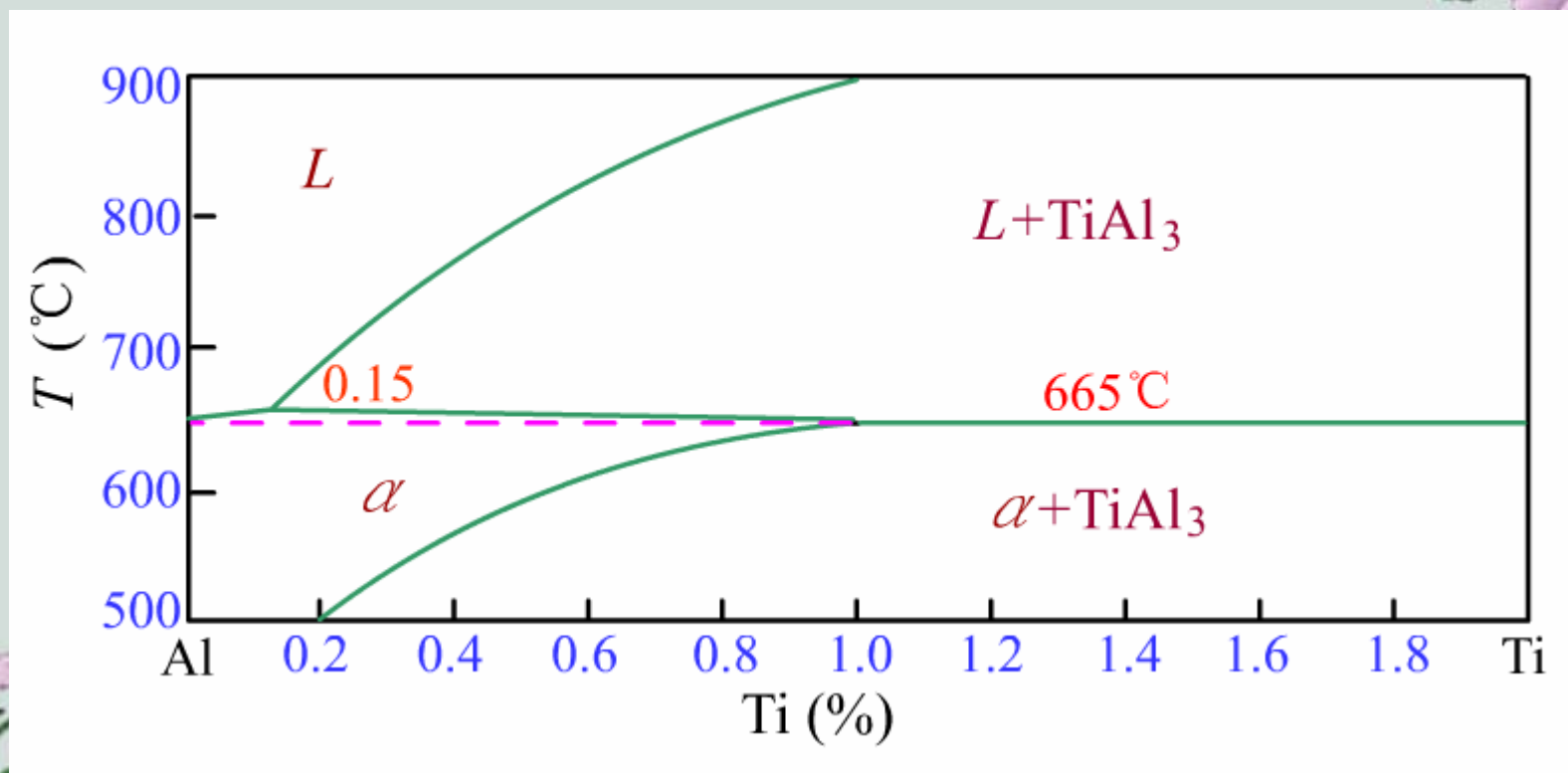
2)包晶转变的细化晶粒作用



利用包晶转变可以细化晶粒。例如在铝及铝合金中添加少量的钛，可获得显著的细化晶粒效果。由Al-Ti相图可以看出，当含钛量超过0.15%以后，合金首先从液体中结晶出初晶 TiAl_3 ，然后在665℃发生包晶转变： $L + \text{TiAl}_3 \rightarrow \alpha$ 。 TiAl_3 对 α 相起非均匀形核作用， α 相依附于 TiAl_3 上形核并长大。由于从液体中结晶出的 TiAl_3 细小而弥散，其非均匀形核作用的效果很好，细化晶粒作用显著。



同样，在铜及铜合金中加入少量的铁与镁，在镁合金中加入少量的锆或锆的盐类，均因在包晶转变前形成大量细小的化合物，起非均匀形核作用，从而具有良好的细化晶粒效果。



Al-Ti相图一角

3.2.4 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，可形成一个或多个化合物，化合物一般处于相图的中间位置，又称为中间相（intermediate phase）。根据两组元间形成化合物的稳定性，可分为**稳定化合物**和**不稳定化合物**。

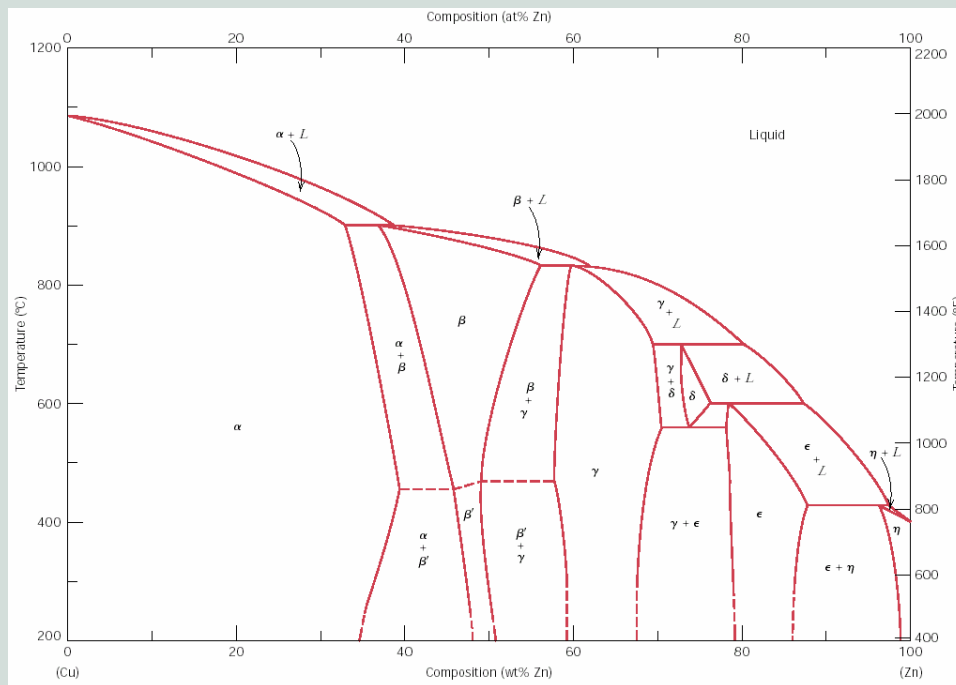


Fig. 5.17 The copper–zinc phase diagram.

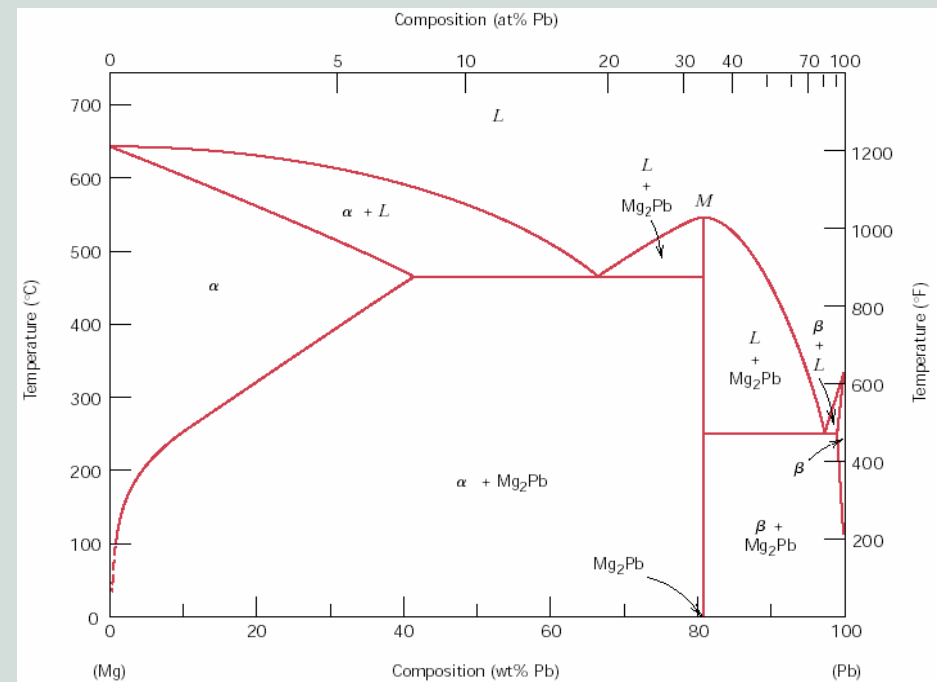
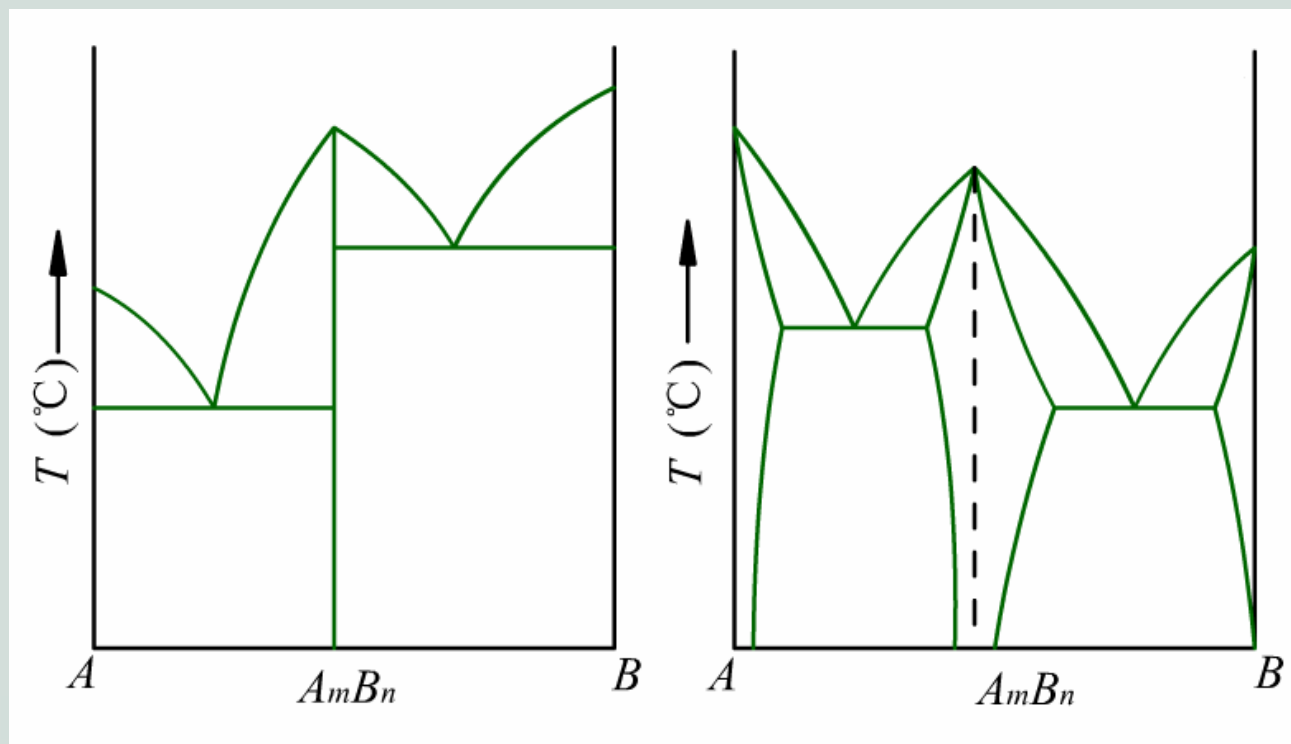


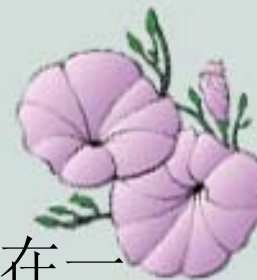
Fig. 5.18 The magnesium–lead phase diagram.

1)形成稳定化合物的相图

稳定化合物是指具有固定的熔点，且在熔点以下保持固有结构而不发生分解的化合物。
形成稳定化合物的相图如图所示。



形成稳定化合物的相图



相图特征：该类化合物成分是固定的，或在一定范围内，图形上有确定的、独立的熔点，在熔化前不分解，而且化合物熔点一般高于其组成组元的熔点。这种相图可将化合物 A_mB_n 看作独立组元，而将相图一分为二，分成 $A-A_mB_n$ 和 A_mB_n-B 两部分。

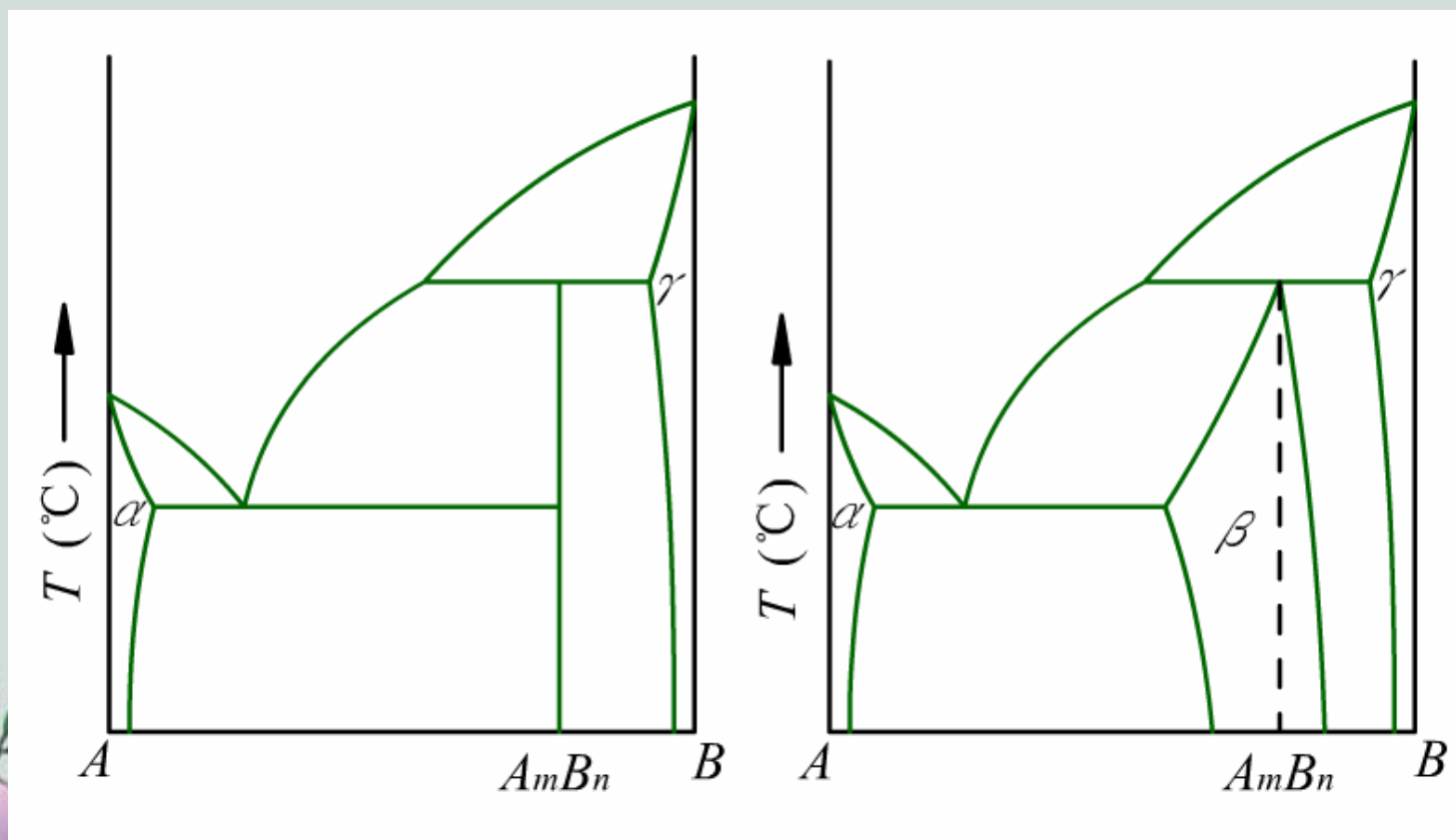
形成稳定化合物的二元相图有：Mg-Si，Cu-Ti，Fe-P，Mg-Cu，Ag-Sr， $Na_2SiO_3-SiO_2$ ，BeO- Al_2O_3 ， SiO_2-MgO ，Fe-B，Fe-Zr，Mg-Sn，Mn-Si等。



2)形成不稳定化合物的相图

不稳定化合物是指在加热到一定温度时会发生分解的化合物。

形成不稳定化合物的相图如图所示。



形成不稳定化合物的相图



相图特征：化合物加热到一定温度会发生分解，形成一个液相和一个固相， $A_mB_n \rightarrow L + \beta$ 。而在冷却结晶时，不稳定化合物可通过包晶反应形成，其反应式为 $L + \beta \rightarrow A_mB_n$ 。

包晶反应所形成的中间相均属于不稳定化合物。它们不能视为独立组元而把相图划分为简单相图。

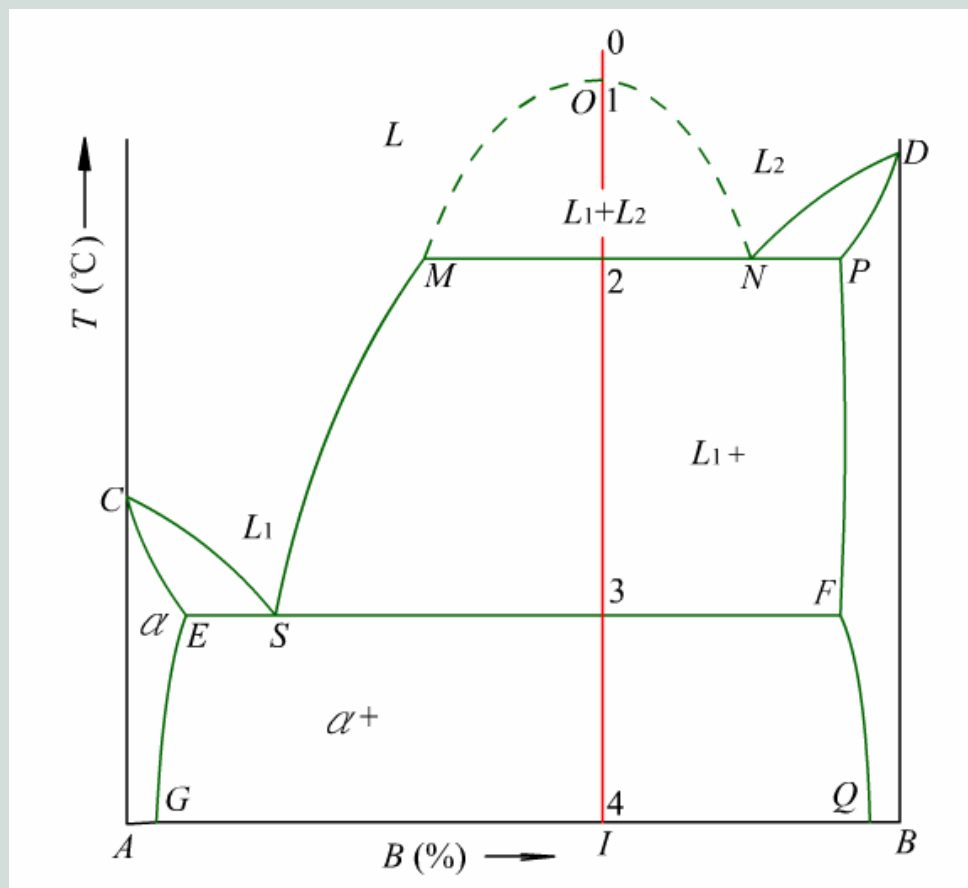
例如：K—Na，Au-Sb，Mg-Ni，Na-Bi， Al_2O_3 - SiO_2 相图。



(2) 具有偏晶转变 (monotectic reaction) 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。



具有偏晶转变的相图

相图特征：在一定的成分和温度范围内，两组元在液态下也只能有限溶解，存在两种不同浓度的液相 L_1 和 L_2 。

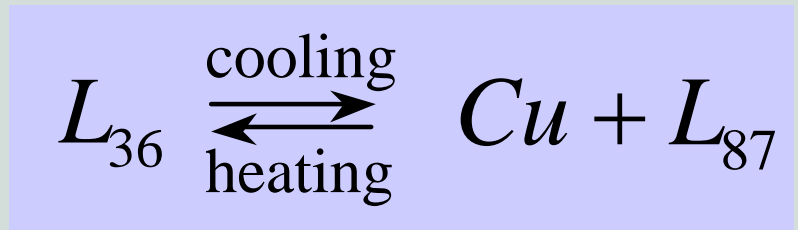
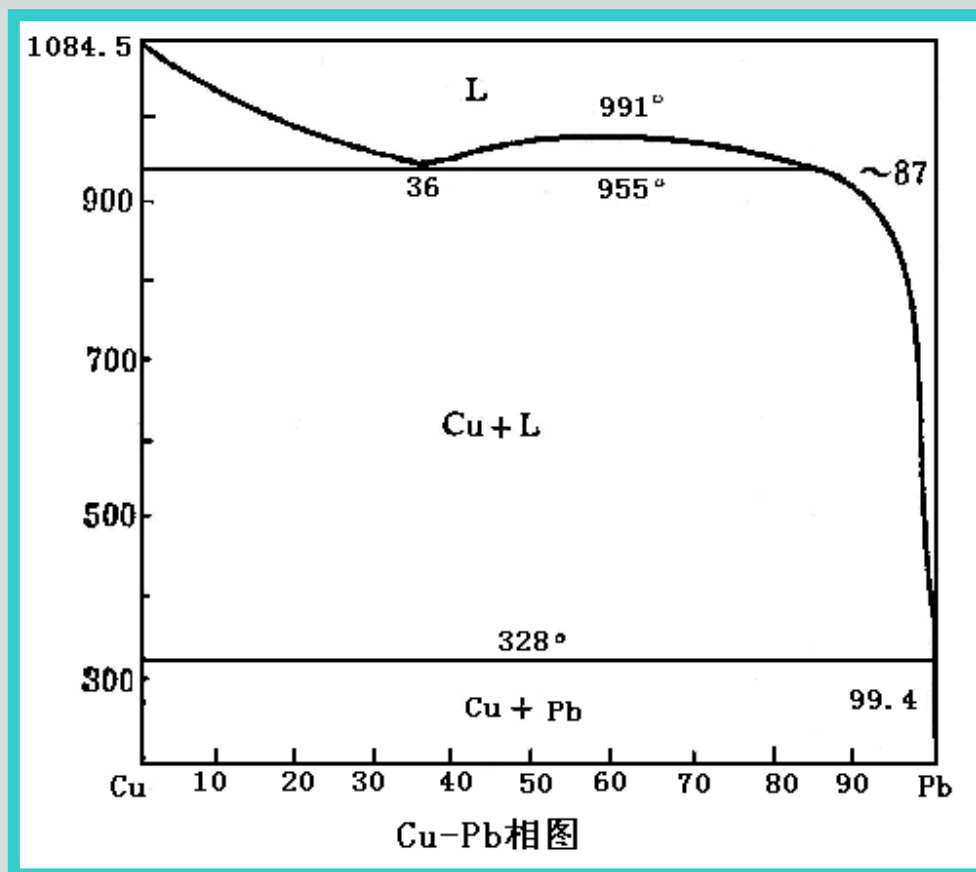


其转变：是在一定温度下从一个液相中同时分解出一个固相和另一成分的液相的过程，且固相的相对量总是偏多。即： $L_2 \rightarrow L_1 + \beta_P$

该转变类似共晶反应，由一相生成两相。不同的是，反应后得到的不是两个固相，而是一个液相和一个固相。作为三相反应，自由度为零，温度恒定，三相成分固定不变。

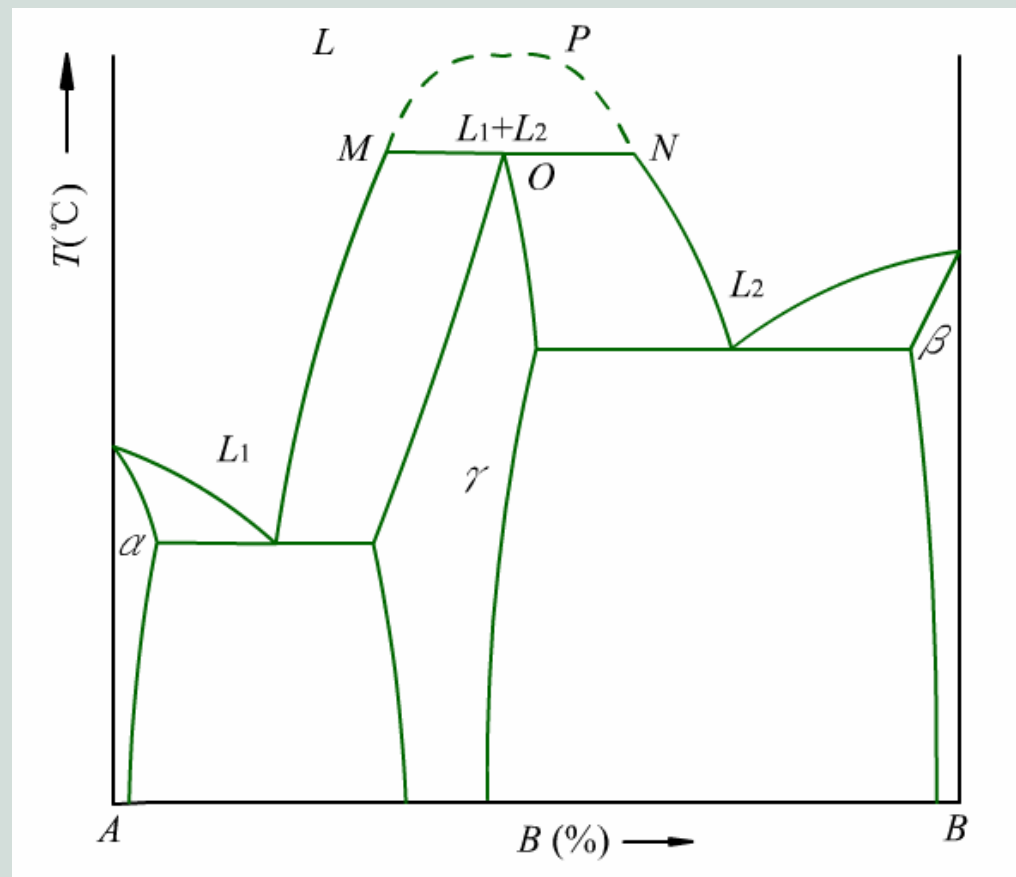


具有偏晶转变的二元系有： Cu-S ， Cu-O ， Mn-P ， Ni-Pb ， Cu-Pb ， Zn-Pb ， Mn-Pb ， Mg-Ag ， Fe-Cu ， Co-Cu ， Fe-Pb ， Fe-Sn 等。



(3) 具有合晶转变 (syntectic reaction) 的相图

合晶转变：在恒定温度下，两个成分不同的液相相互作用形成一个固相的转变。



具有合晶转变的相图



相图特征：二元组在液态下有限溶解，存在不熔合线，不熔合线以下有两液相 L_1 和 L_2 。

其转变：二组元在液态有限溶解，有不熔合线存在，类似包晶反应，不熔合线以下的两液相可在恒定温度下，通过三相恒温反应形成一个固相。

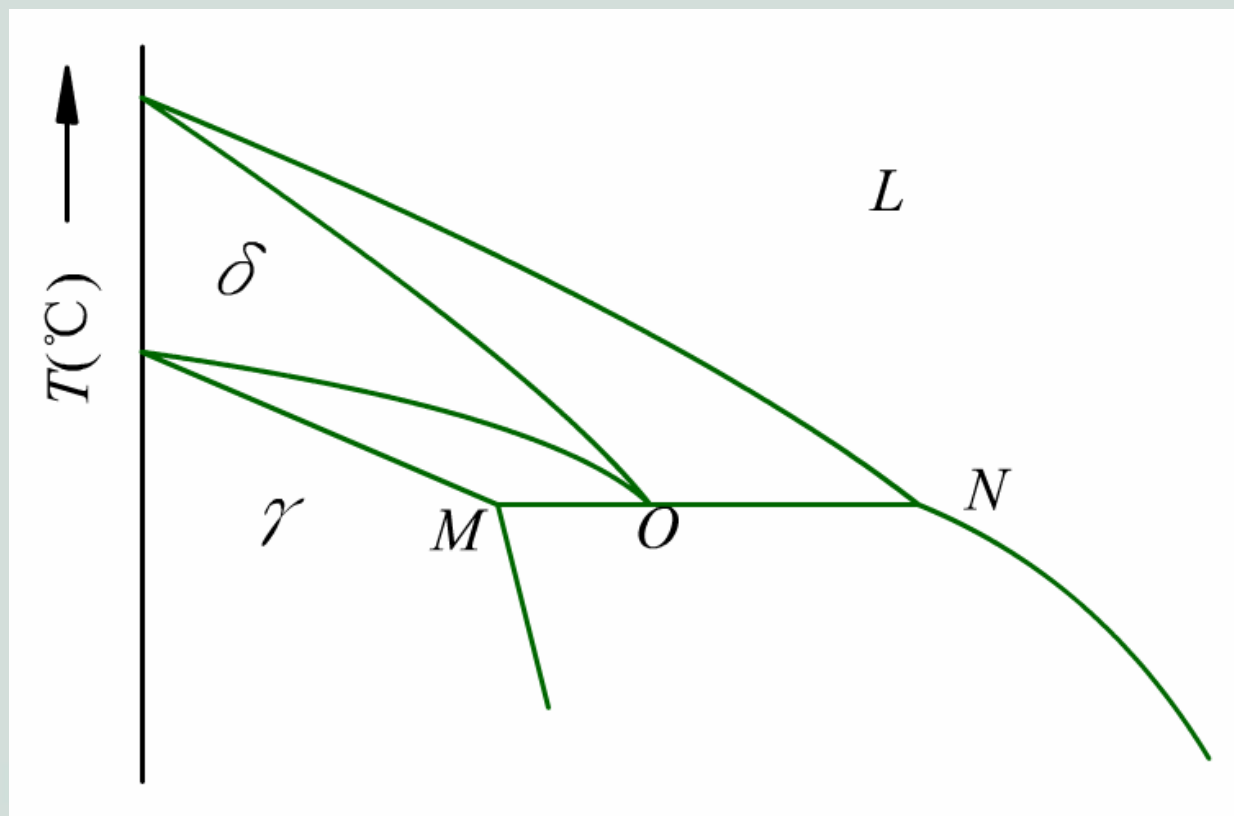


具有合晶转变的二元系有：K-Zn，Na-Zn等。



(4) 具有熔晶转变 (metatectic reaction) 的相图

熔晶转变：在恒定温度下，由一个固相分解为一个液相和另一个固相，即发生了固相的再熔现象，这种转变称为熔晶转变。



具有熔晶转变的相图一角



该转变为三相反应，自由度为零，故反应在恒定温度下发生，并且三相成分固定不变。

即： $\delta \rightarrow L + \gamma$

具有熔晶转变的合金很少，如Fe-S， Cu-Sb， Fe-B， Cu-Sn等。



(5) 具有固相转变的相图



许多金属在固态有同素异构转变（**Allotropy**），即在一定温度范围内以一定晶型存在，温度变化到另一范围，则以另一种晶型存在，因此又称**同素异晶转变**或**多型性转变**。如纯铁从室温到 912°C 为体心立方结构，称为 $\alpha\text{-Fe}$ 。从 912°C 到 1394°C 为面心立方晶体结构，称为 $\gamma\text{-Fe}$ 。从 1394°C 至熔点(1538°C)又变为体心立方结构，为与低温 $\alpha\text{-Fe}$ 相区别，称为 $\delta\text{-Fe}$ 。

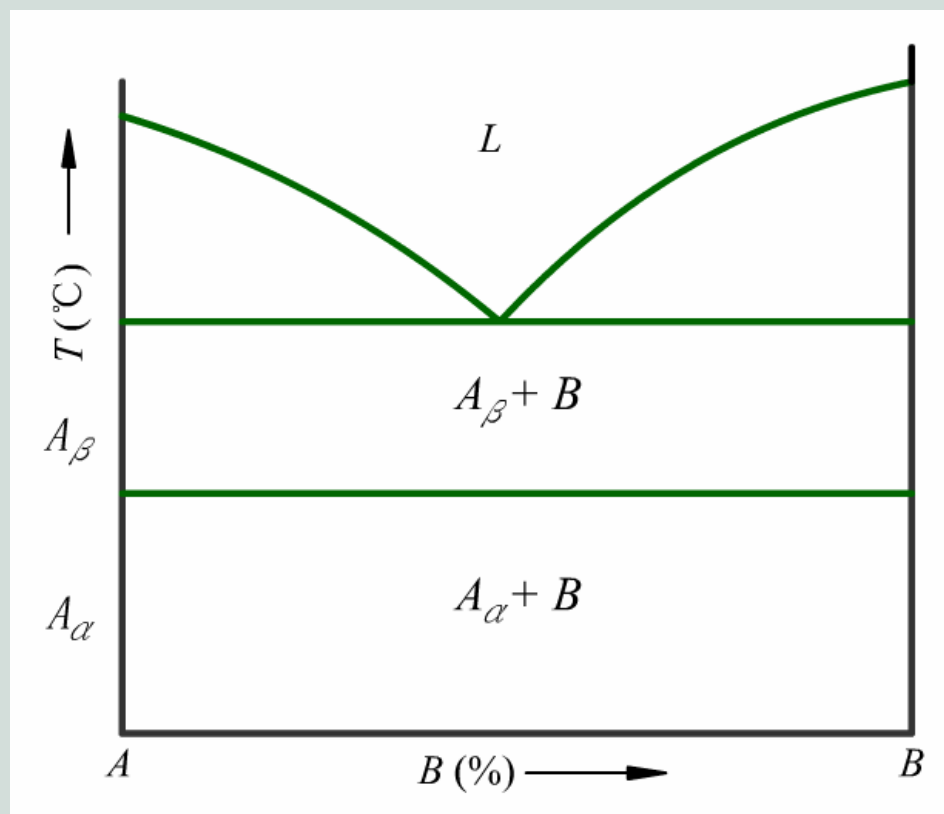


当合金中组元具有同素异晶转变时，由于二组元的同素异晶体相互作用不同，相图有以下不同形式：固溶体的多型性转变，共析转变，包析转变和偏析转变（**monotectoid reaction**）。

1) 具有固溶体多型性转变的相图

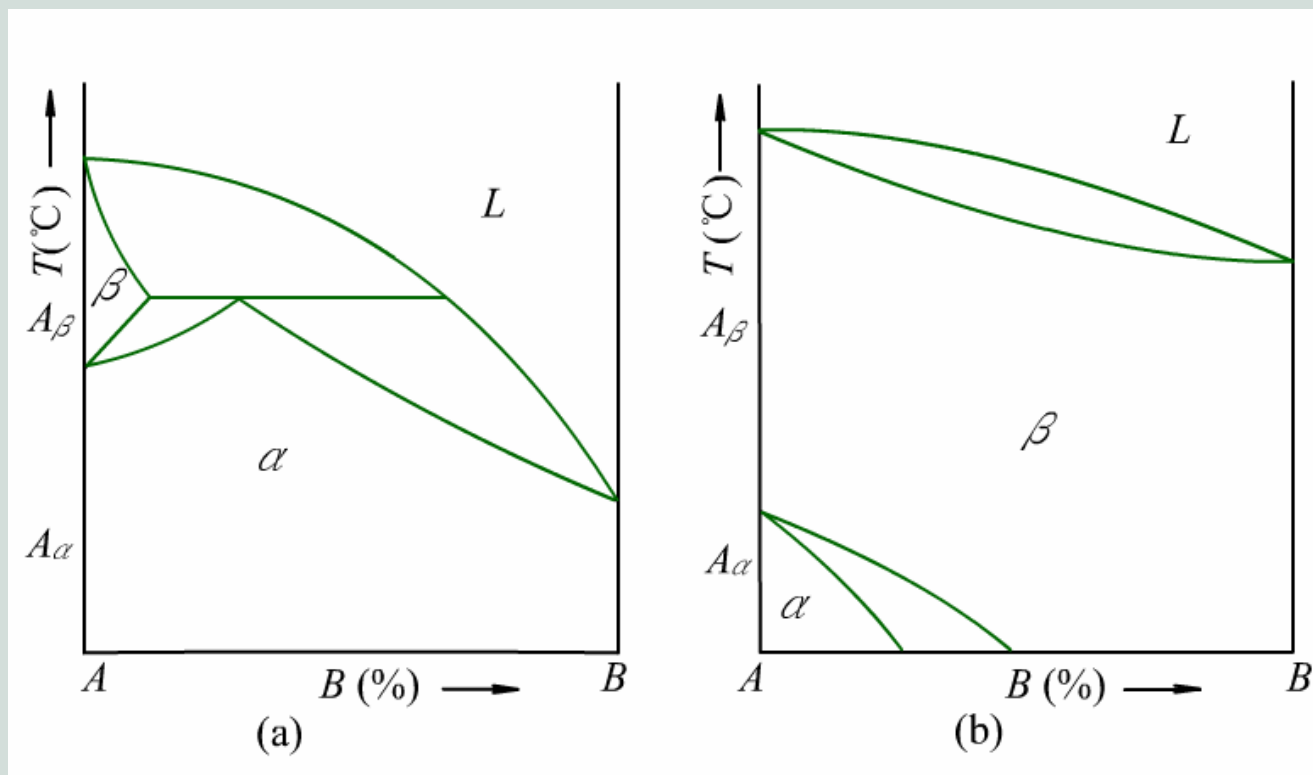
两种情况:

第一种: A 组元有同素异晶体 A_α 、 A_β , B 组元与 A 的两种同素异晶体互不相溶, 形成相图如图所示, Fe-Ag, Fe-Pb 系有此类相图。



B 组元与 A 的两种同素异构体互不相溶的相图

第二种： A 组元有同素异晶体 A_α 、 A_β ， B 组元与 A 的一种同素异晶体可无限互溶，与另一种有限溶解，其相图如图所示。图(a)为 B 组元与 A_α 无限互溶，形成 α 相，与 A_β 有限溶解，形成 β 相。图(b)为 B 组元与 A_α 有限溶解，形成 α 相，与 A_β 无限互溶，形成 β 相。图(a)中有包晶反应， $L + \beta \rightarrow \alpha$ ，图 (b)中则有匀晶反应 $L \rightarrow \beta$ ，并在固态下发生多晶型反应 $\beta \rightarrow \alpha$ 。



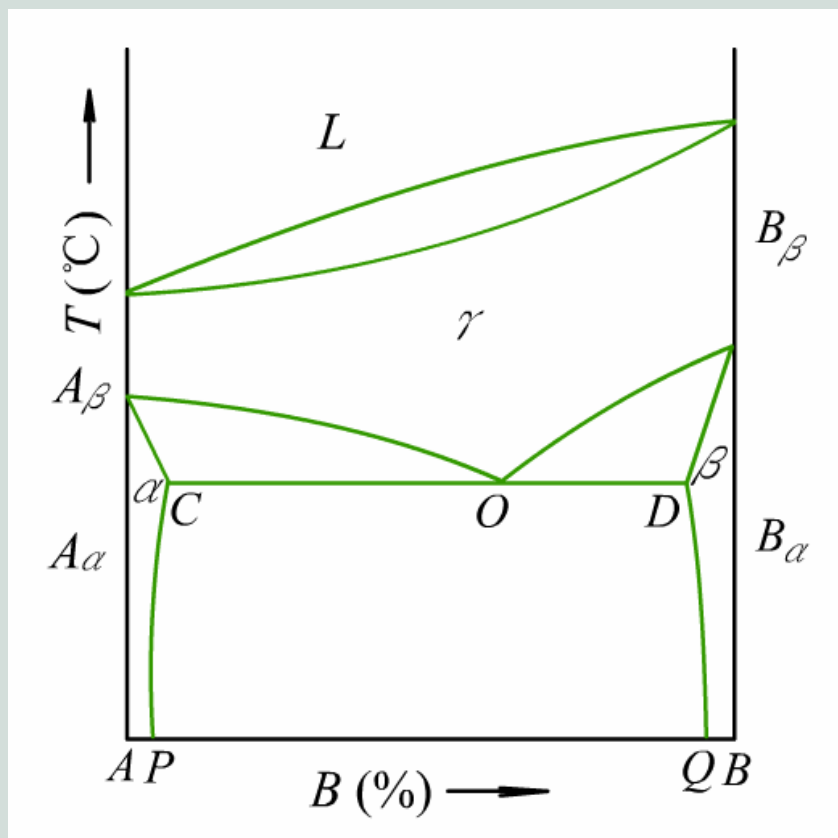
2) 具有共析转变的相图



共析转变 (eutectoid reaction) 是在一定温度下一个固相转变为另两个固相的过程。共析转变与共晶转变**相似**，**区别**在于它是由一个固相在恒温下转变为另外两个固相。共析转变对热处理强化意义很大。钢的热处理是以共析转变为基础的。

二组元高温相 A_β 和 B_β 可无限互溶形成 γ 相，低温相相互有限溶解。 α 为 B_α 在 A_α 中有限溶解的固溶体， β 为 A_β 在 B_β 中有限溶解的固溶体。





水平线 **COD** 为共析反应线，在此线成分范围的合金发生共析反应，由一固相中同时析出两种固相，类似共晶反应，即 $\gamma_O \rightarrow \alpha_C + \beta_D$



共析反应为三相反应，自由度为零，反应在恒温下进行。参加反应的三相的成分固定不变，O点为共析反应点。



3) 具有包析转变的相图

包析转变（**peritectoid reaction**）类似于包晶转变，区别在于包析转变是由两个固相反应生成另外一个固相。

高温相无限互溶形成 γ 相，低温相有限溶解形成 α 和 β 相。水平线 **MON** 为包析反应线，在该线成分范围的合金发生包析反应： $\gamma_M + \beta_N \rightarrow \alpha$ ，类似包晶反应，包析反应的自由度为零。在 **Fe-S**，**Cu-Sn**系中有包析反应发生。

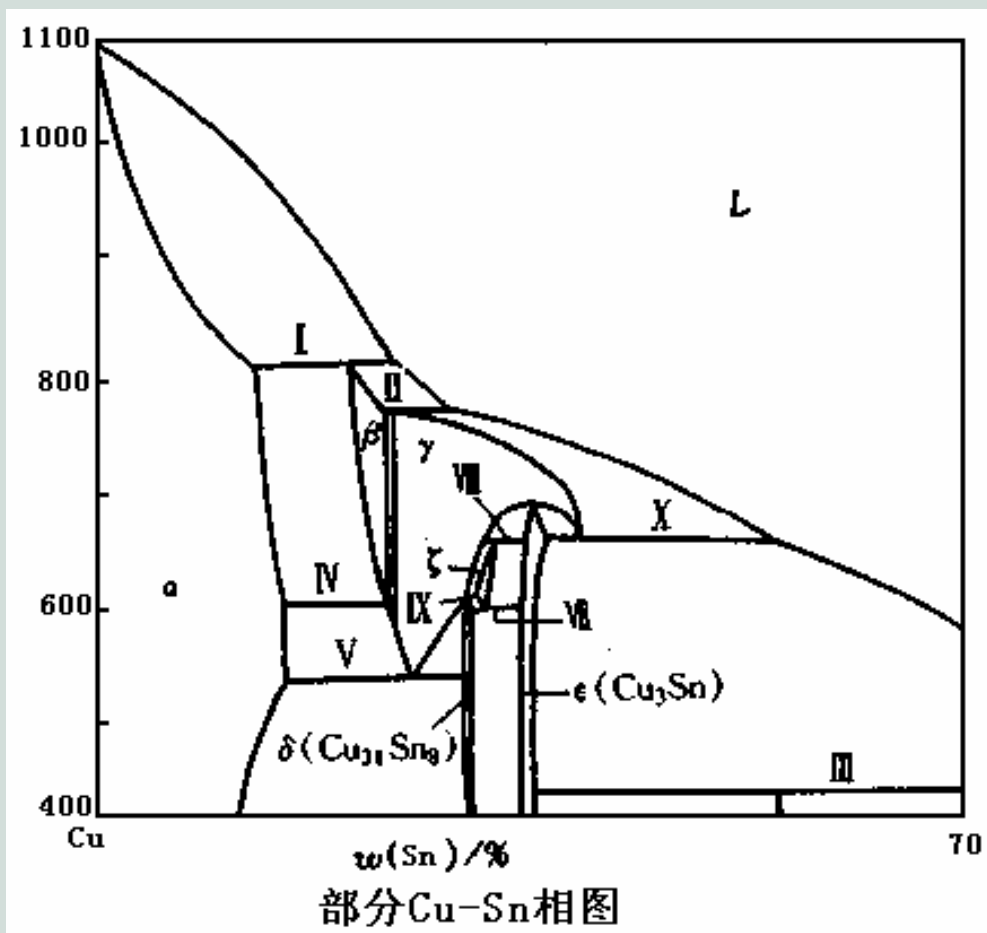




4) 具有脱溶沉淀过程的相图

固溶体常因温度降低而溶解度减小，析出第二相。如Cu-Sn相图中， α 固溶体在 350°C 时具有最大的溶解度： $w(\text{Sn})$ 为11.0%，随着温度降低，溶解度不断减小，冷至室温 α 固溶体几乎不固溶Sn，因此，在 350°C 以下固溶体在降温过程中要不断地析出 ϵ 相(Cu_3Sn)。这种随着温度降低固溶体中溶解度下降，析出第二相的过程，称为脱溶过程。



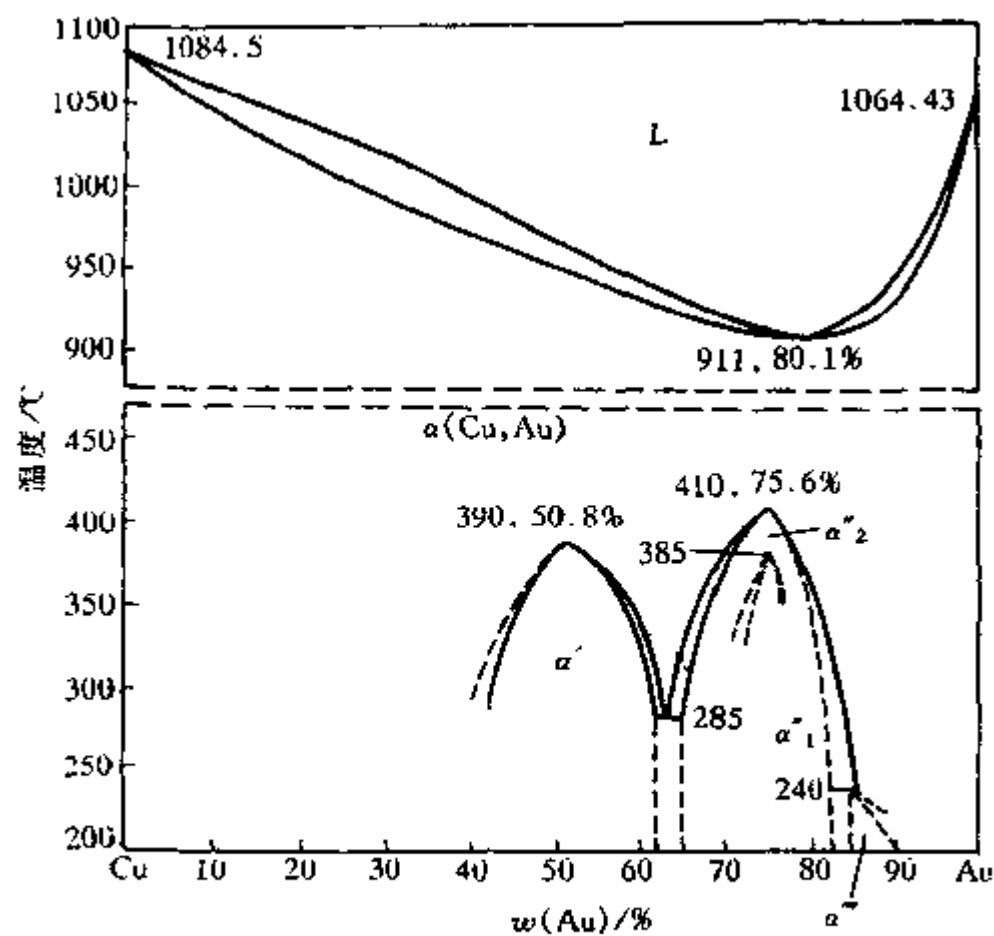




5) 具有有序—无序转变的相图

有些合金在一定成分和一定温度范围内会发生有序—无序转变。如图所示的Cu-Au相图w(Au)为51%的CuAu合金，在390℃以上为无序固溶体，而在390℃以下形成有序固溶体。 α' (AuCu₃)，除此以外， α_1'' (AuCuI)、 α'' (AuCuII)和 α''' (Au₃Cu)也是有序固溶体。

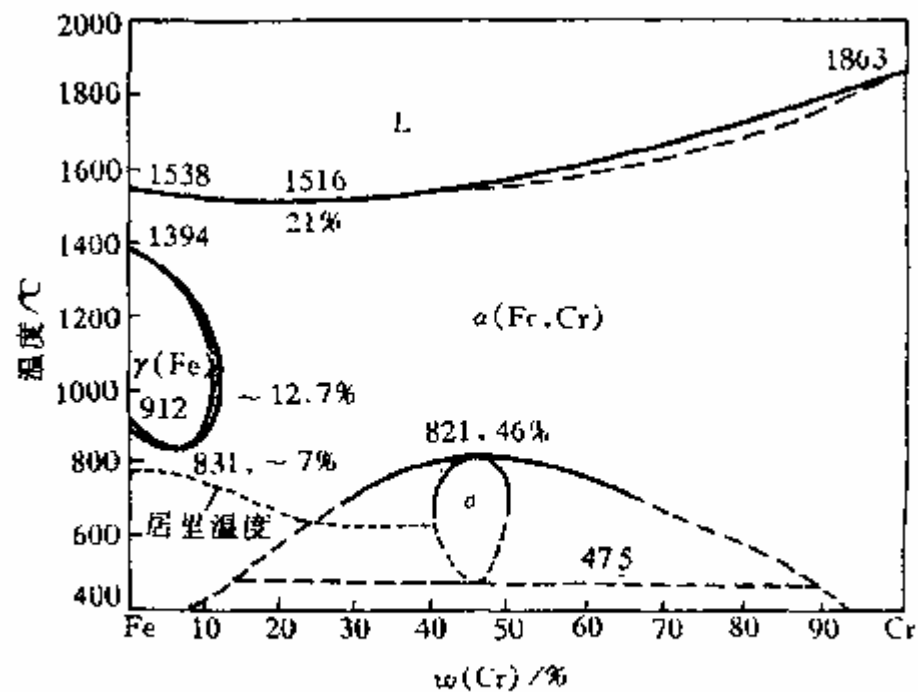




Cu-Au相图

6) 具有固溶体形成中间相转变的相图

某些合金所形成的中间相并不是像前述的由两组元的作用直接得到，而是由固溶体转变为中间相。下图是Fe-Cr二元相图。当w(Cr)为46%的 α 固溶体将在821℃发生 $\alpha \rightarrow \sigma$ 的转变， σ 相是以金属间化合物FeCr为基的固溶体。



Fe-Cr相图



7) 具有磁性转变的相图

固溶体或纯组元在高温时为顺磁性，在 T_C 温度以下呈铁磁性， T_C 温度称为居里温度，在相图上一般以虚线表示，如前**Fe-Cr**二元相图所示。



(8) 陶瓷的二元相图

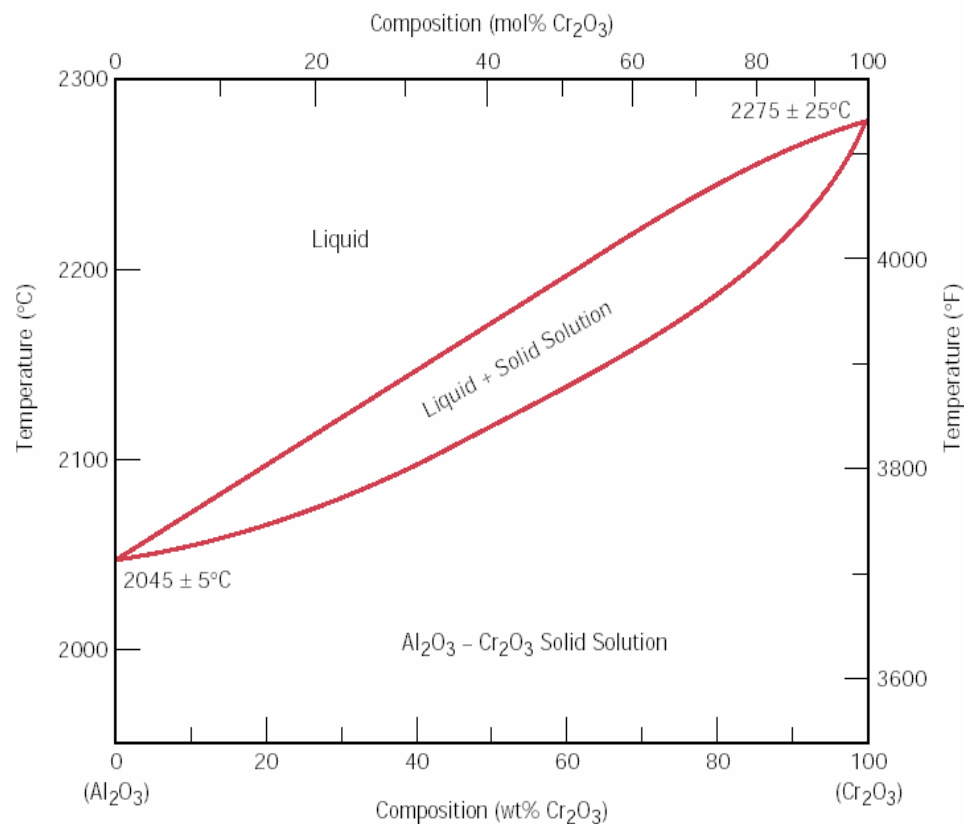


Fig.5.21 The aluminum oxide–chromium oxide phase diagram.

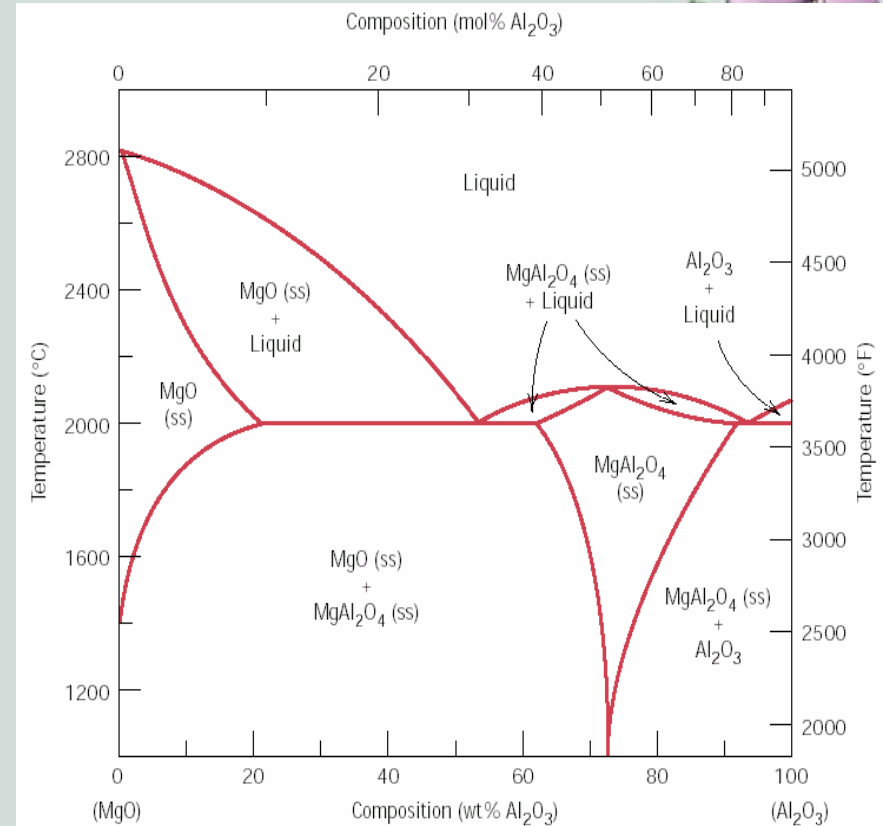


Fig.5.22 The magnesium oxide–aluminum oxide phase diagram.

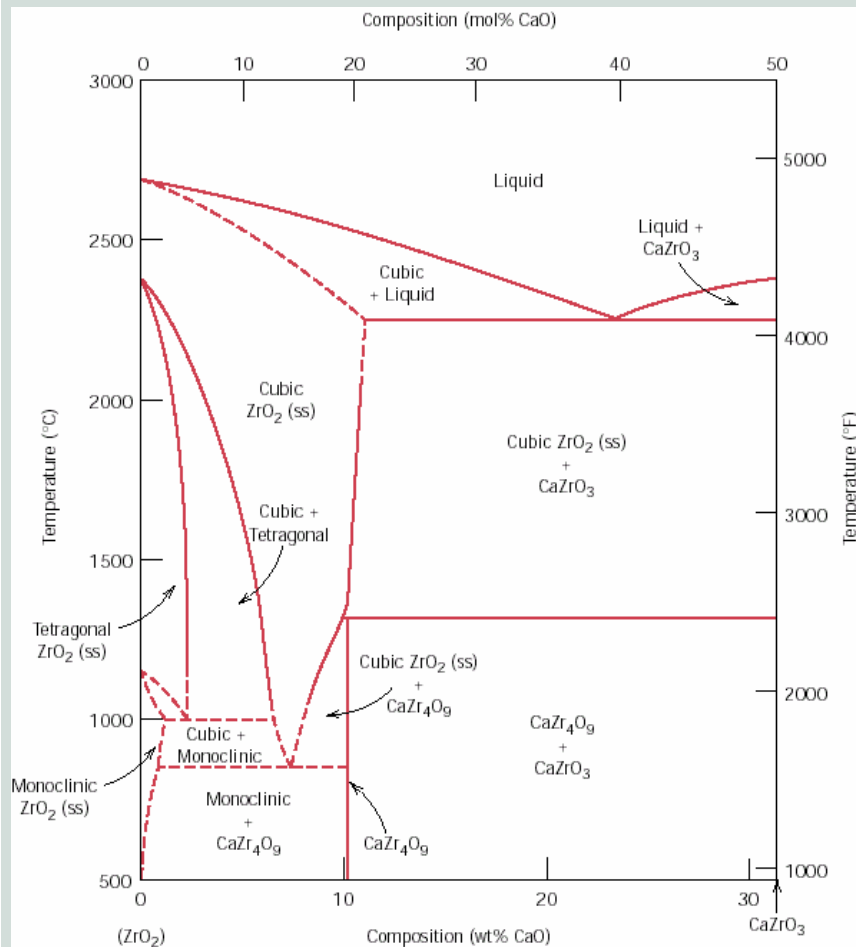


Fig. 5.23 A portion of the zirconia–calcia phase diagram.

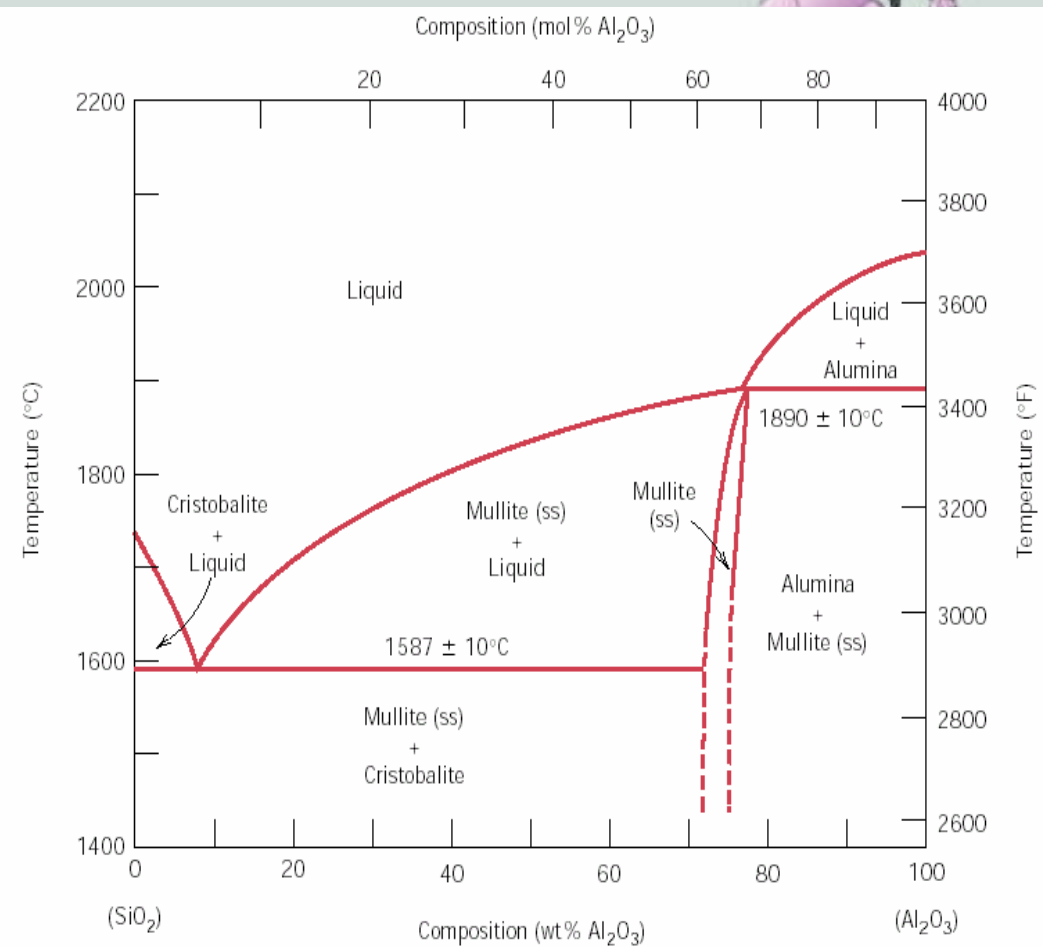


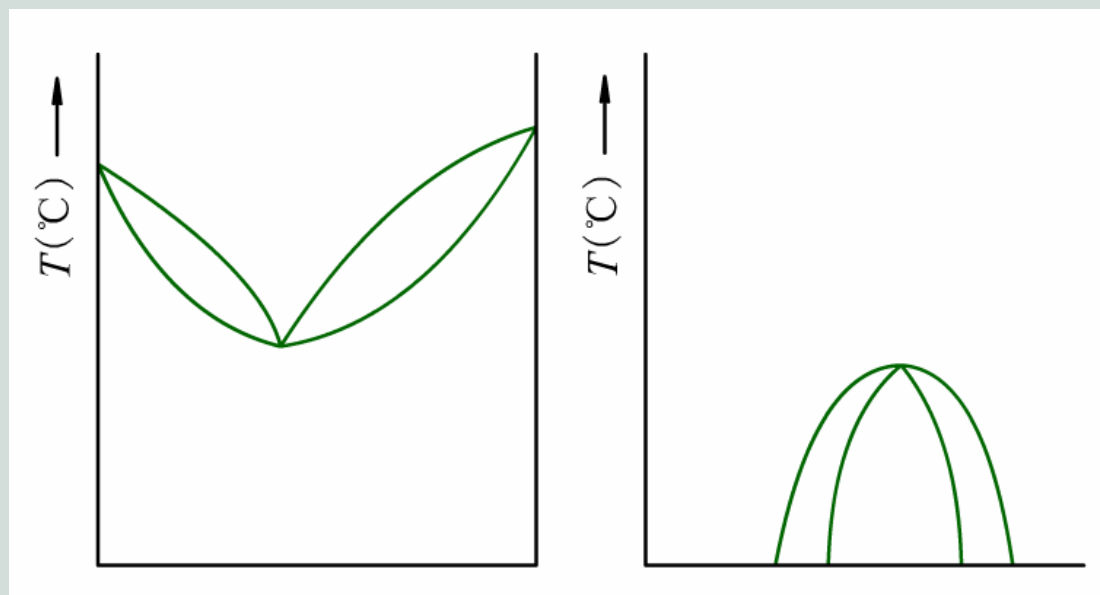
Fig. 5.24 The silica–alumina phase diagram.

3.2.5 复杂二元相图的分析方法

(1) 二元相图的几何规律

组成二元相图的基本单元有单相区、两相区和三相水平线。这些单元以一定规律组合，所遵循的规律即**相区接触法则**。

1) 单相区和单相区只能有一个点接触，而不应有一条边界线，如图所示；



单相区的点接触



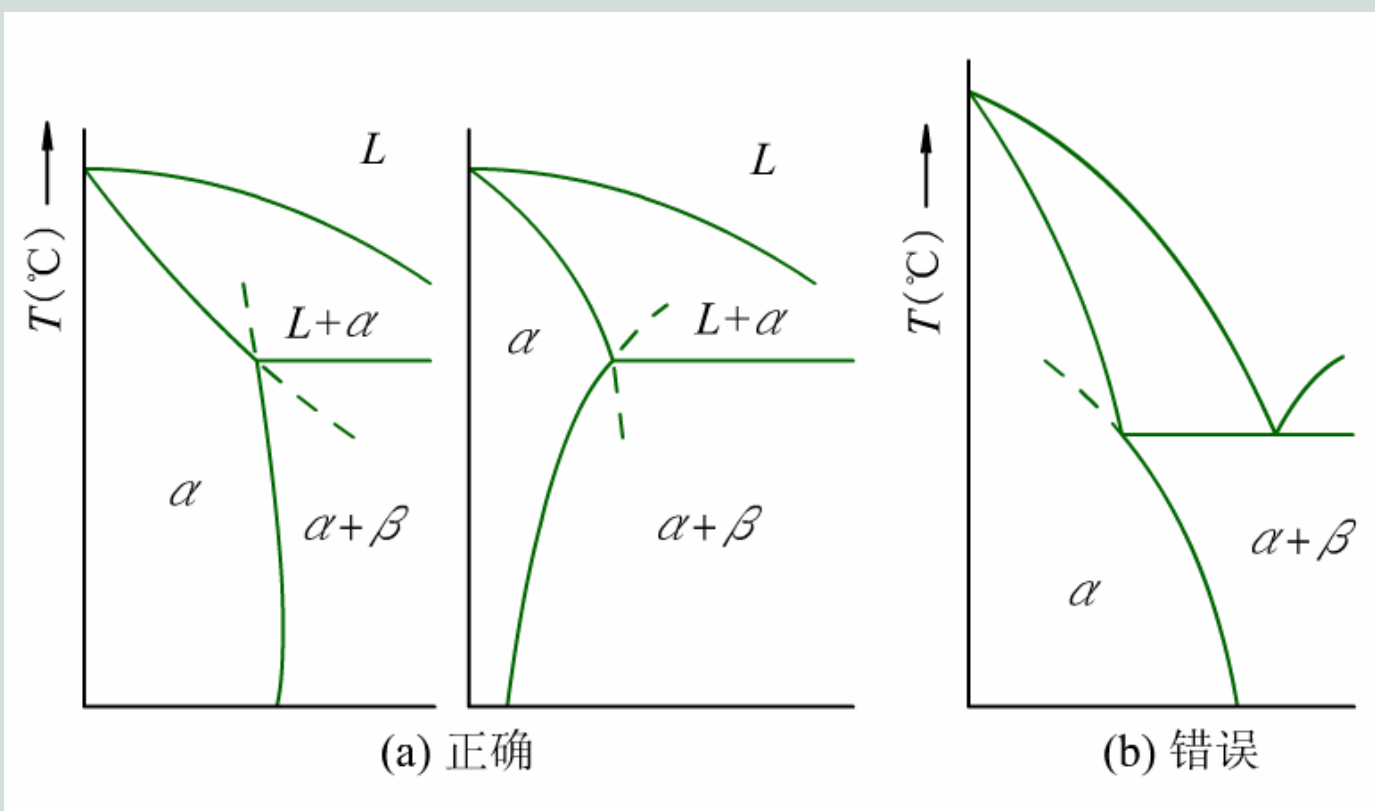


- 2) 相邻相区的相数差1（点接触除外）；
- 3) 三相区的形状是一条水平线，其上三点是平衡相的成分点，水平线的上下方分别与3个两相区相接。
- 4) 若两个三相区中有2个相同的相，则两水平线之间必是由这两相组成的两相区。





5) 单相区边界线的延长线应进入相邻的两相区，而不会进入单相区内。



两相区边界延伸线的位置

(2) 二元系各类恒温转变



恒温转变类型		反应式	图形特征
分解型	共晶转变	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	共析转变	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	偏晶转变	$L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$	
	熔晶转变	$\delta \rightleftharpoons L + \gamma$	
合成型	包晶转变	$L + \beta \rightleftharpoons \alpha$	
	包析转变	$\gamma + \beta \rightleftharpoons \alpha$	
	合晶转变	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$	



(3) 相图的分析



- 1) 以稳定的化合物分割相图;
- 2) 确定各点、线、区的意义;
- 3) 根据相区接触法则, 区别各相区;
- 4) 找出三相共存水平线, 分析恒温转变的类型;
- 5) 分析具体合金的结晶过程及其组织变化。
- 6) **切记:** 相图只给出体系在平衡条件下存在的相和其相对量, 并不能表示出相的形状、大小和分布(这些只取决于相的本性及形成条件); 相图只表示平衡状态的情况, 而实际生产条件下很难达到平衡状态, 因此要特别重视它们的非平衡条件下可能出现的相和组织。



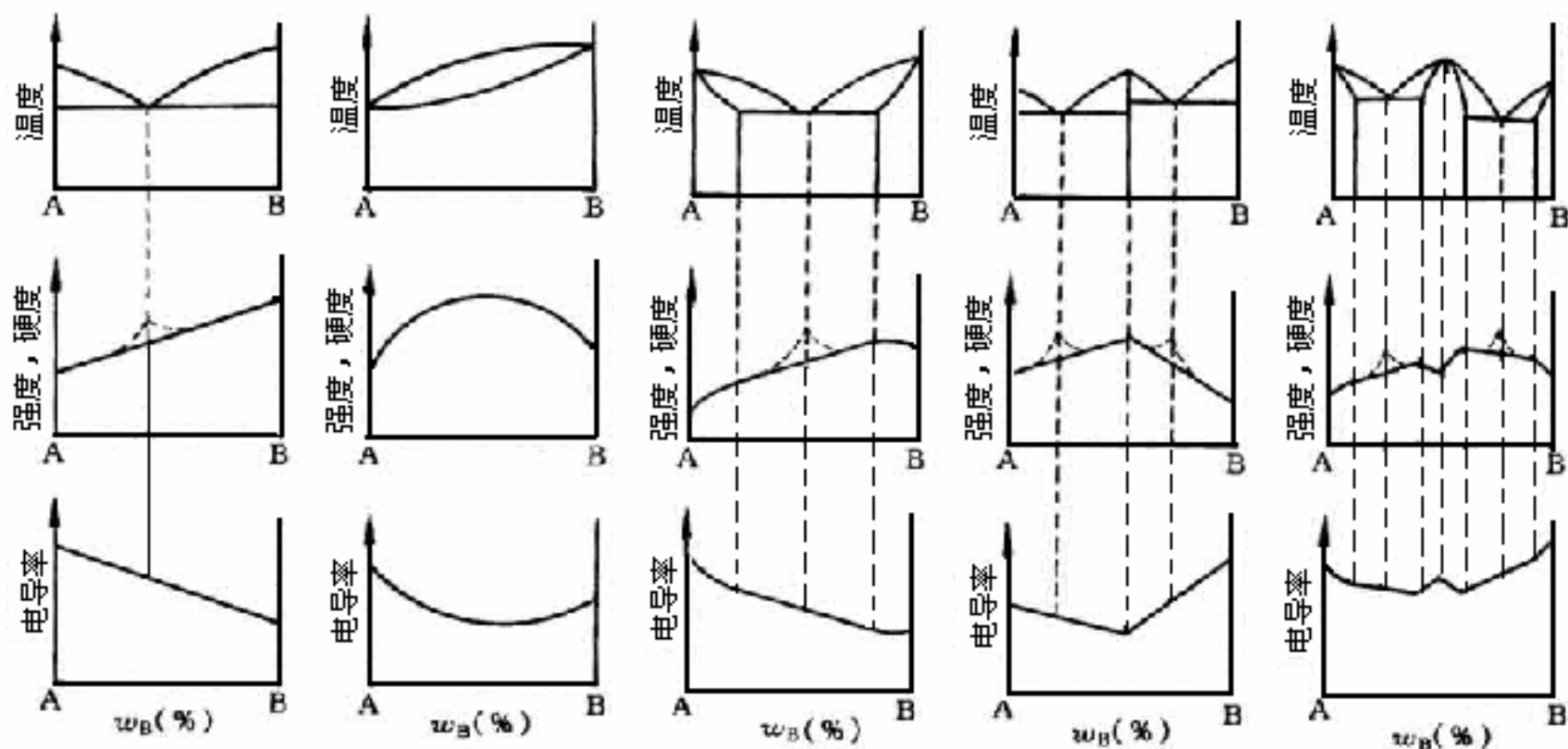


(4) 相图应用

- 1) 分析凝固的过程、组织
- 2) 判断热处理的可能性
- 3) 判断决定热处理温度、热加工温度
- 4) 判断合金的性能



① 合金机械性能与相图的关系



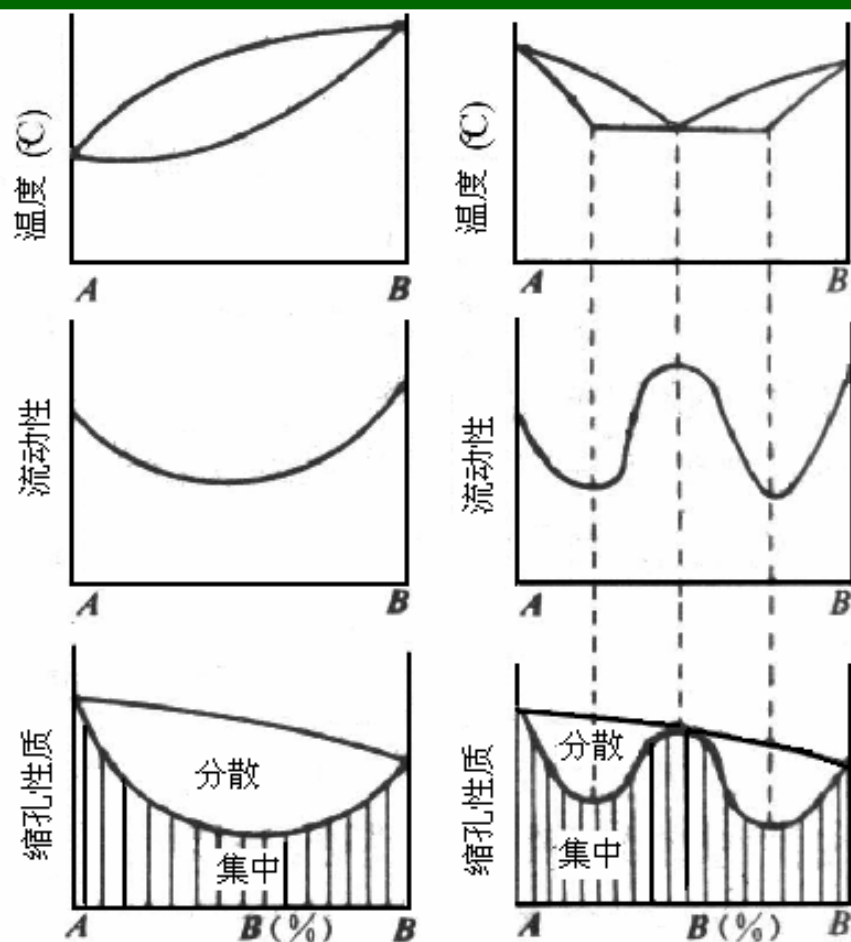
不同类型相图中合金成分与性能的关系



塑性加工性能：选择具有单相固溶体区的合金。

热处理性能：选择具有固态相变或固溶度变化的合金。

② 合金铸造性能与相图的关系



相图与合金流动性、缩孔性质之间的关系

铸造性能：根据液固相线之间的距离 X

$X \uparrow$ ，成分偏析越严重（因为液固相成分差别大）；

$X \uparrow$ ，流动性越差（因为枝晶发达）；

$X \uparrow$ ，枝晶就越发达，因而在枝晶间隙中形成的疏松（即分散缩孔）越多，而集中缩孔越少。

$X \uparrow$ ，热裂倾向 \uparrow （因为液固两相共存的温区大）。

3.3 二元合金凝固理论



3.3.1 合金凝固时溶质的分布

液态合金的凝固过程除了遵循金属结晶的一般规律外，由于二元合金中第二组元的加入，溶质原子要在液、固两相中发生重新分布，这对合金的凝固方式和晶体的生长形态产生重要影响，而且会引起宏观偏析（macrosegregation）和微观偏析（microsegregation）。



(1) 平衡凝固 (equilibrium freezing)

固溶体凝固的**特征**：平衡的液固相间有成分差别，凝固时要发生溶质的重新分布。

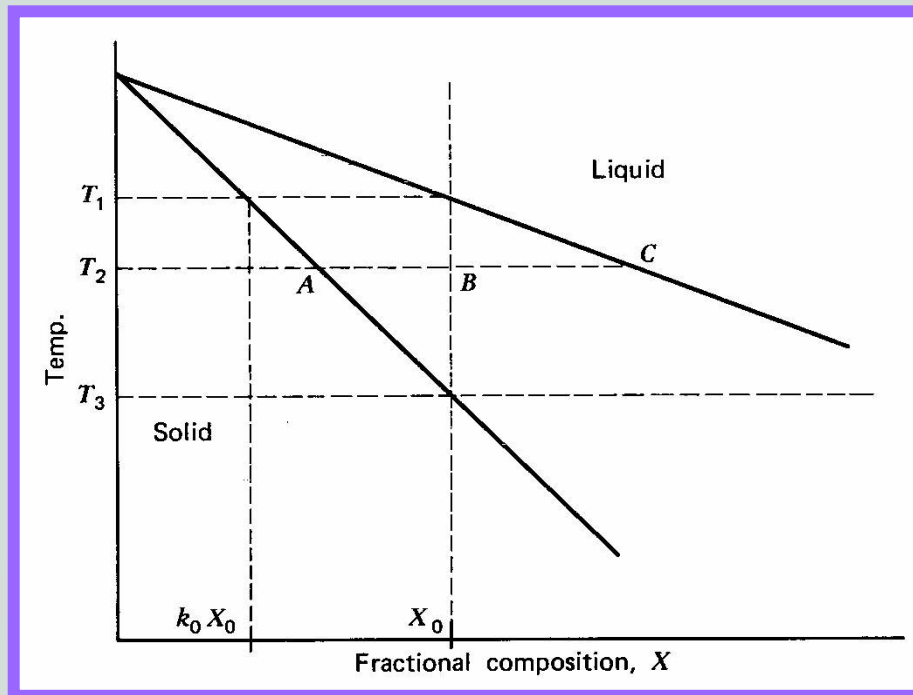


平衡分配系数：

equilibrium distribution coefficient

一定温度下，固相平衡浓度 C_s 与液相平衡浓度 C_L 之比。

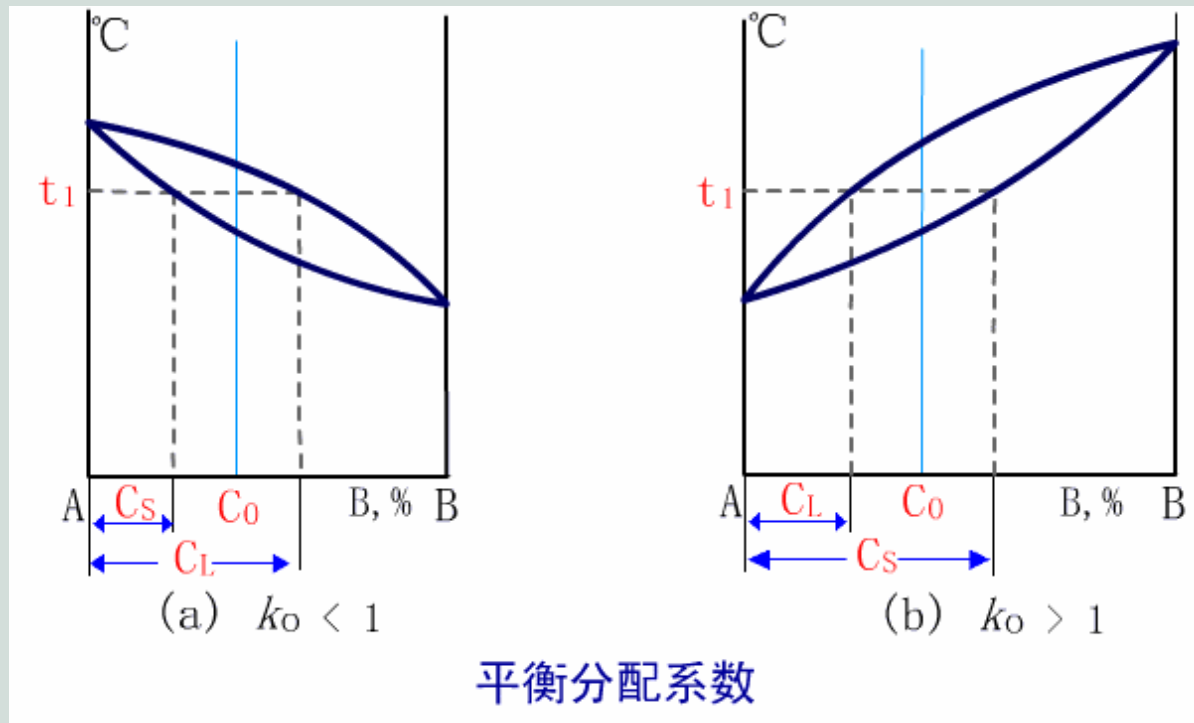
$$k_0 = \frac{C_s}{C_L}$$



设液相线和固相线均为直线，则 k_0 为常数。

$$k_0 = \frac{X[\text{solidus at } T]}{X[\text{liquidus at } T]} = \frac{X_s}{X_l} \quad (8.1)$$

Fig. 8.1 A phase diagram



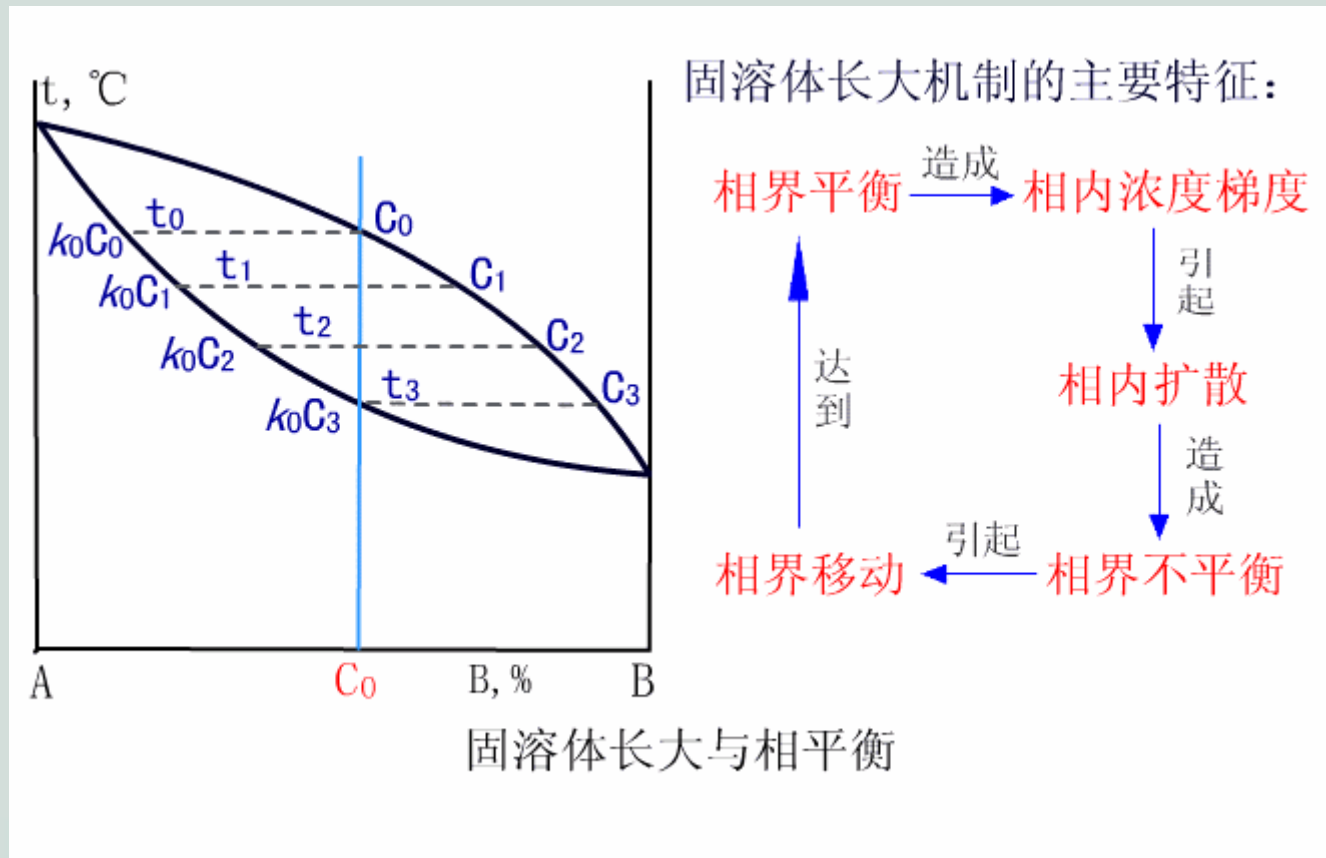
$k_0 < 1$, $C_s \uparrow$, 合金凝固的开始温度和终结温度降低;

$k_0 > 1$, $C_s \uparrow$, 合金凝固的开始温度和终结温度升高。

$k_0 \rightarrow 1$, 表示该合金凝固时重新分布的溶质成分与原合金成分越接近, 即重新分布的程度越小。

在每一温度下，平衡凝固实质包括三个过程：

- ①液相内的扩散过程。
- ②固相的继续长大。
- ③固相内的扩散过程。



(2) 非平衡凝固 (**nonequilibrium freezing**)

1) 液体中溶质完全混合的情况

Consider now a horizontal cylinder of liquid alloy having uniform composition X_0 .

assumptions :

I. Uniform liquid composition

II. A flat solid-liquid interface

III. Negligible solid-state diffusion

IV. $k_0 = \text{constant}$

V. Equal solid and liquid densities



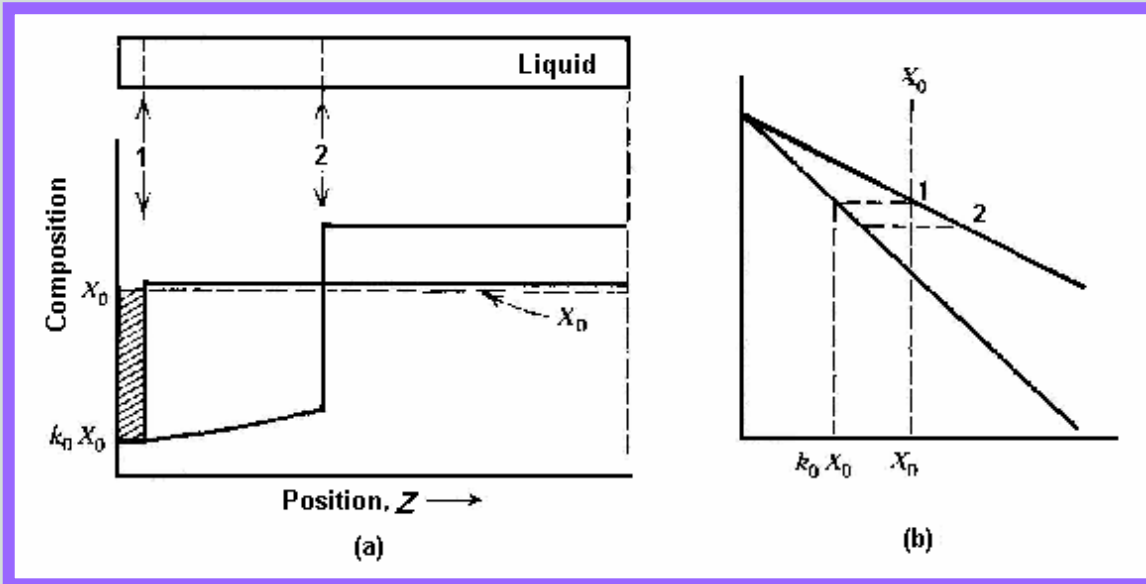


Figure 8.2 (a) Composition profile along a rod solidified from the left end. (b) Corresponding phase diagram for alloy of (a).

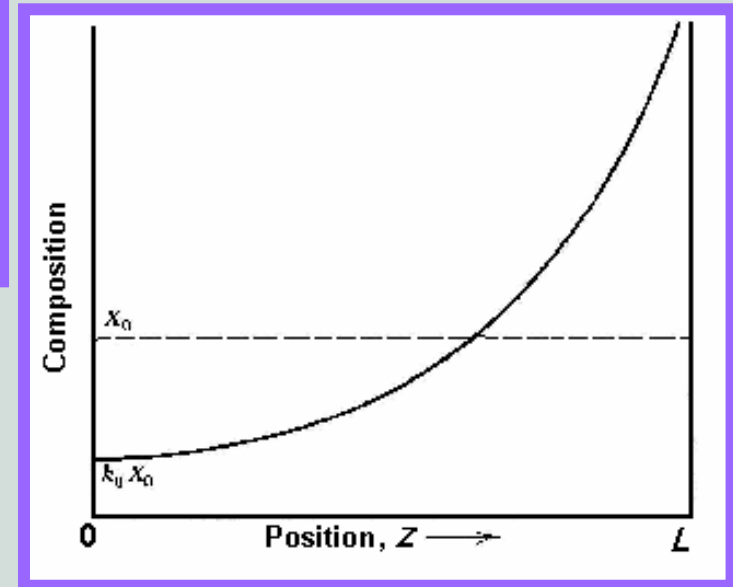


Figure 8.3 Composition profile after entire rod of Fig. 8.2(a) has solidified, illustrating normal solidification.

Normal Freeze Equation

$$dM(\text{before freezing}) = C_l A dZ$$

$$dM(\text{after freezing}) = C_s A dZ + dC_l A (L - Z - dZ)$$

$$k_0 = \frac{X_s}{X_l} = \frac{C_s}{C_l}$$

$$\int_0^Z \frac{(1 - k_0) dZ}{L - Z} = \int_{C_0}^C \frac{dC_l}{C_l}$$

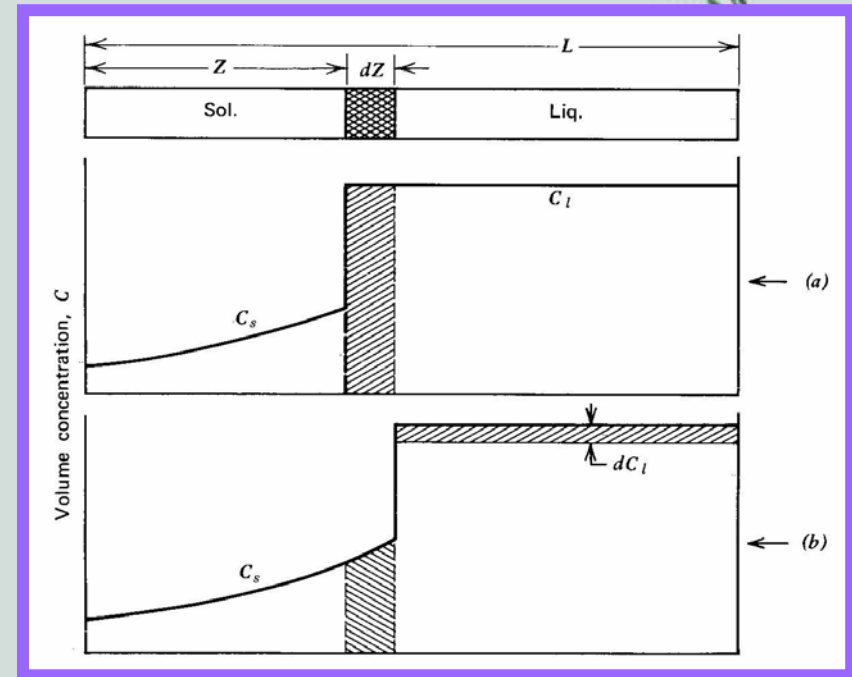
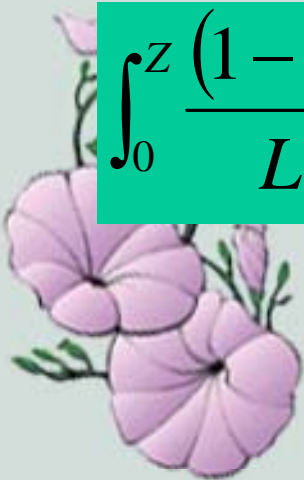


Fig. 8.4 Solute redistribution during solidification of a volume element dZ . (a) Solute profile before volume element freezes. (b) Solute profile after volume element freezes.

$$C_l(Z) = C_0 \left[\frac{L-Z}{L} \right]^{k_0-1} \quad (8.7)$$



Since the solid composition at any position Z is simply $k_0 C_l(Z)$ we obtain the normal freezing equation,

$$C_s(Z) = k_0 C_0 \left[1 - \frac{Z}{L} \right]^{k_0-1} \quad (8.8)$$

式(8.8) 称为正常凝固方程，表示了固相质量浓度随凝固距离的变化规律。



从棒左端至右端的宏观范围内的成分不均匀现象，称为宏观偏析。

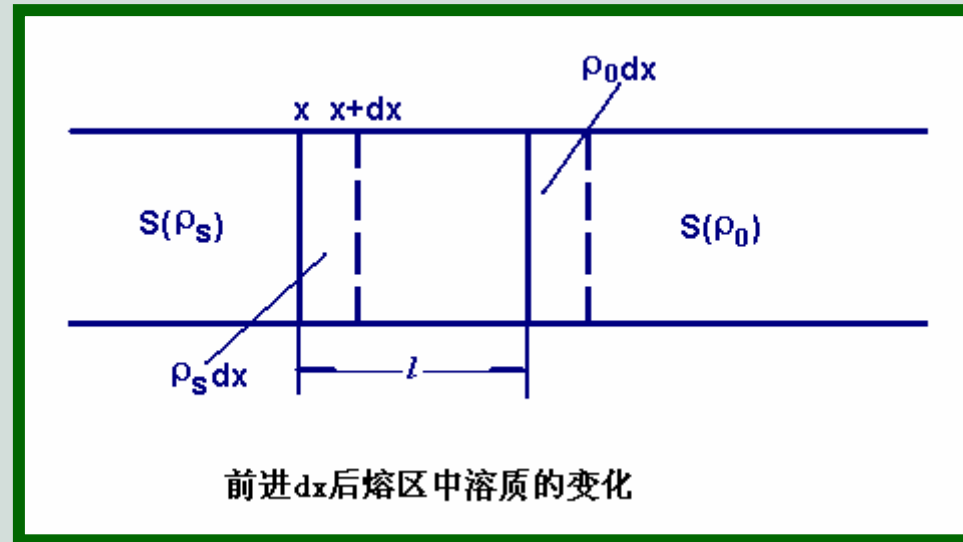
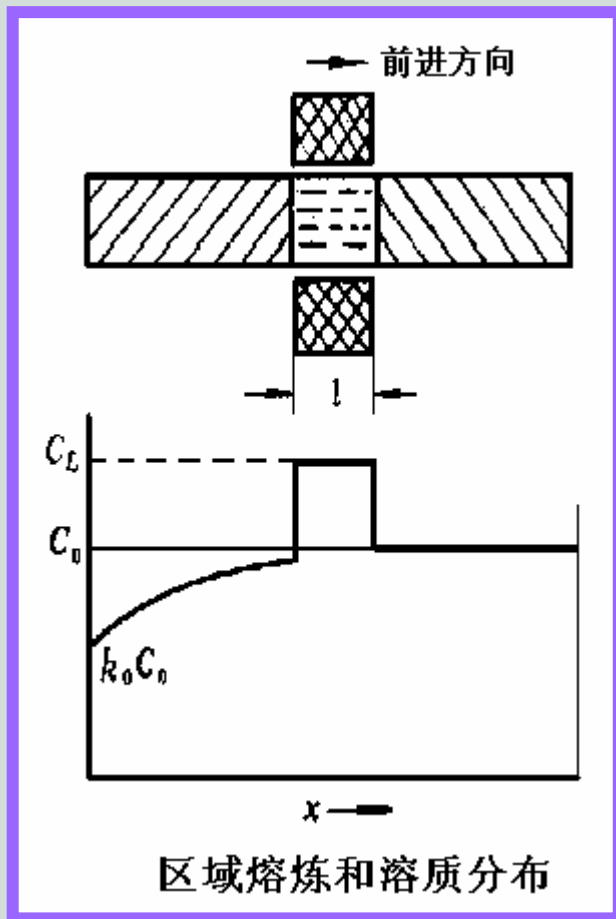
2) 区域熔炼 (**zone melting**)

正常凝固是把质量浓度为 C_0 的固溶体合金整体熔化后进行**定向凝固**。

区域熔炼是一种将已制备的金属棒材分区逐段熔化与重新凝固的**提纯方法**。

Zone melting is an extremely effective method of removing impurity elements having k_0 values of less than 0.5. For example, with an impurity of $k_0 = 0.1$ the average concentration of the impurity in the first half of the rod is reduced by a factor of around 1000 after only five passes.





对于 $k_0 < 1$ 的合金，

设截面积 A 为 1, $C_s = k_0 C_l$

$$C_l = \frac{\text{液体中的溶质质量}}{\text{液体体积}} = \frac{m}{V} = \frac{m}{l}$$

当熔区向前推进 dx ，熔区中溶质的增量为：

$$dm = C_0 dx - C_s dx = \left(C_0 - \frac{k_0 m}{l} \right) dx$$

移项后积分，

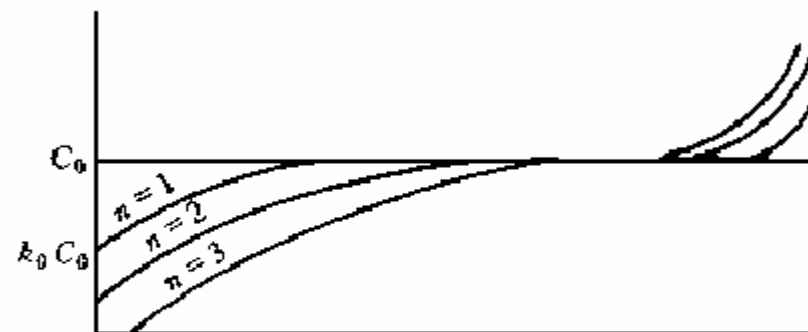
$$\int \frac{dm}{C_0 - \frac{k_0 m}{l}} = \int dx$$

$$\left(-\frac{l}{k_0}\right) \ln\left(C_0 - \frac{k_0 m}{l}\right) = x + A$$

在 $x=0$ 处， $m=C_0 l$ ，所以

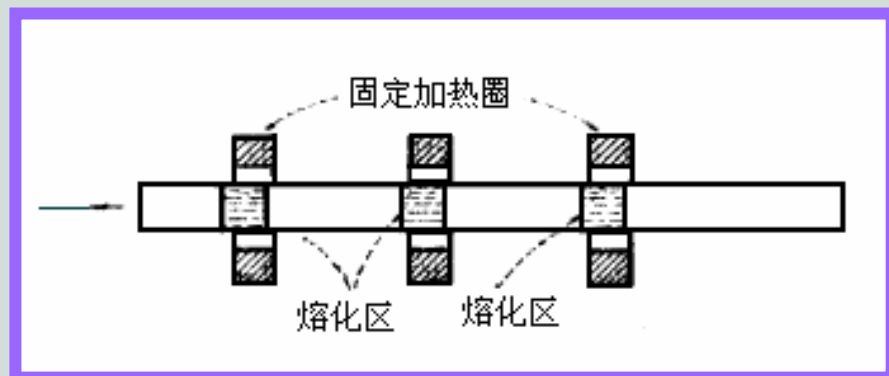
$$A = -\frac{l}{k_0} \ln C_0 (1 - k_0)$$

$$C_s = C_0 \left[1 - (1 - k_0) e^{-k_0 x / l} \right]$$



区域熔炼获得的成分变化

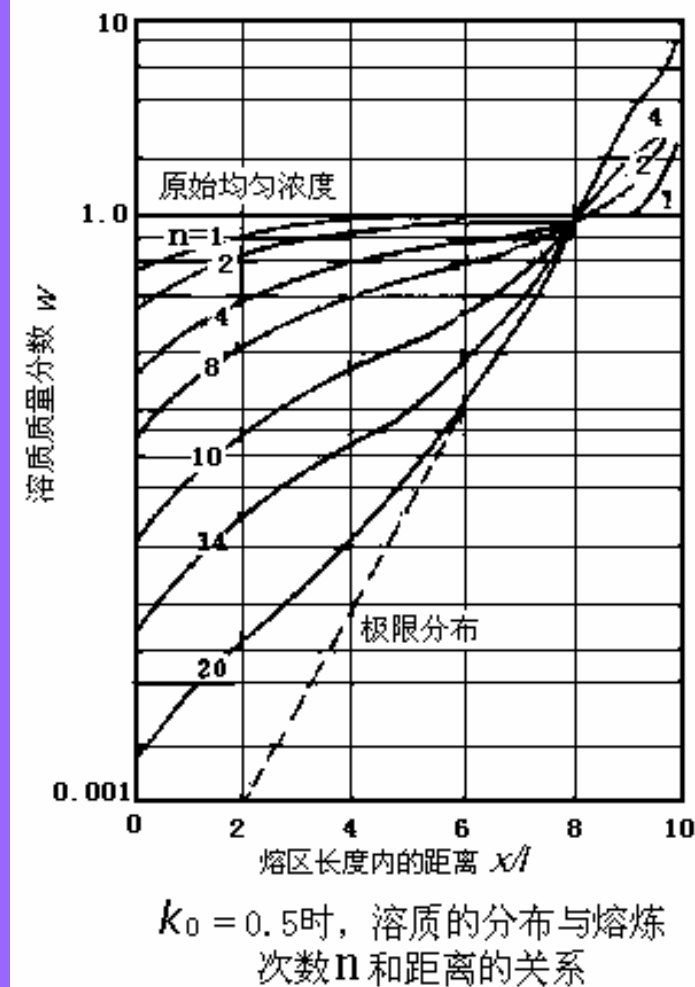
从原理上说，正常凝固也能起到提纯的作用，由于正常凝固是把整个合金熔化，就会破坏前次提纯的效果，因此用正常凝固方法提纯固溶体远不如用区域熔炼方法。



应用：➤纯净半导体材料（如锗经区域提纯，可得到一千万个锗原子中只含小于1个杂质原子）



➤高纯净有色金属



3) 表征液体混合程度的有效分配系数



液相中溶质原子均匀有两种机制：**扩散**和液体的**流动**（自然对流或搅拌）。

对流产生的作用比扩散大得多。但无论流速多大，在与固相接触处总存在着一薄层无流动的边界层。

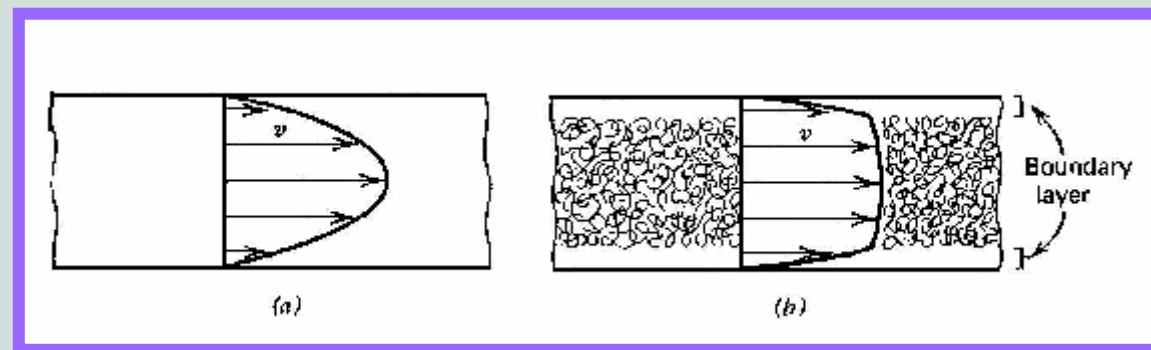


Fig. 8.6 The velocity profile across a tube of flowing fluid. (a) Laminar flow. (b) Turbulent flow.

仅靠扩散传输不能将凝固所排的溶质同时都输送到对流液体中去。在边界层中产生了溶质的聚集。



为表征液体中的混合程度，定义有效分配系数 k_e ：

$$k_e = \frac{(X_s)_i}{(X_l)_B} \approx \frac{(C_s)_i}{(C_l)_B} \quad (8.10)$$

发生聚集的区域称为初始瞬态，或初始过渡区（initial transient）。

在初始过渡区建立后，有效分配系数为常数。

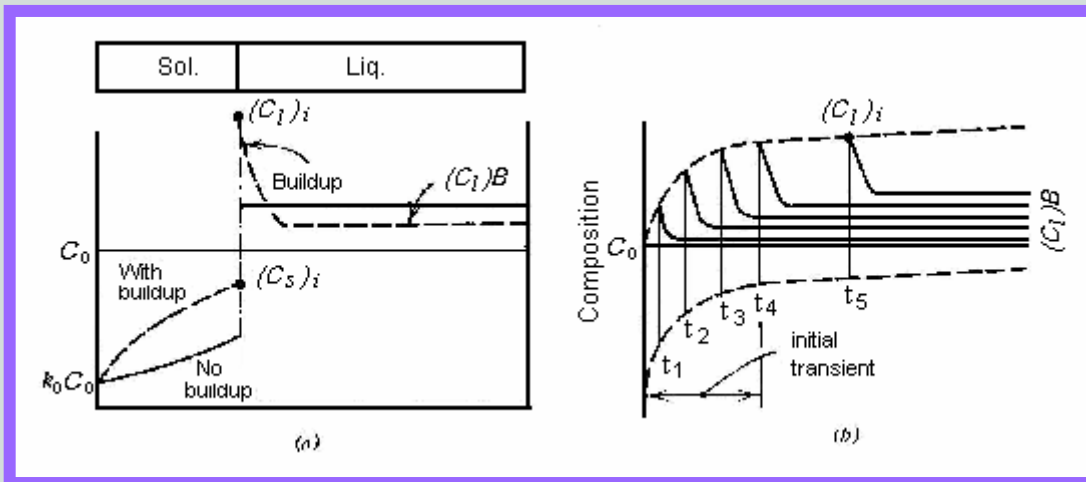


Fig. 8.7 (a) Effect of a solute buildup in the liquid upon composition of solidified rod. (b) Establishment of the solute buildup during the initial transient.



由Burton-Prim-Slichter推导出 k_e 与可测定参数之间的关系:



$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-R\delta/D}} \quad (8.19)$$

式中: R—凝固速度
 δ —边界层厚度
D—扩散系数

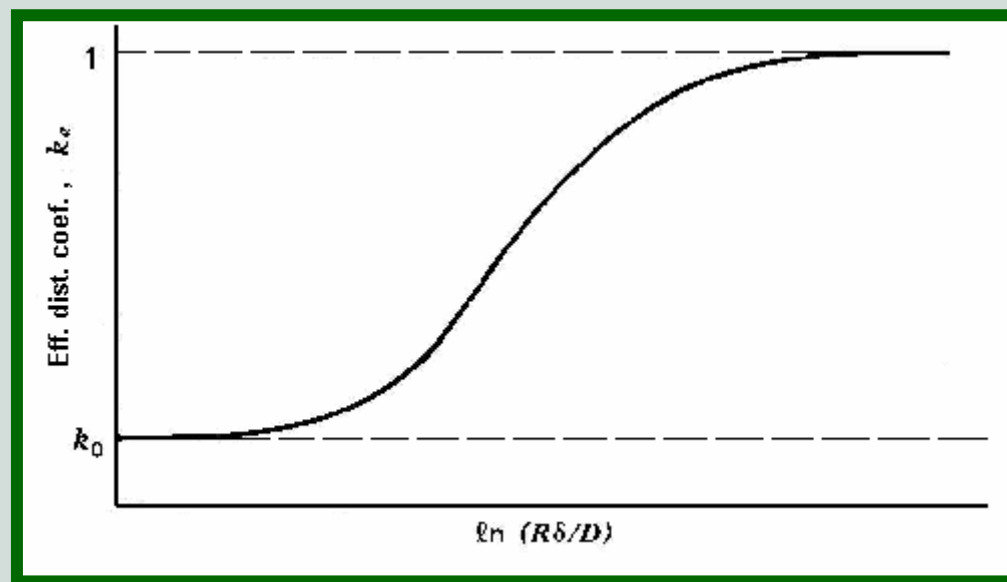


Fig. 8.11 A plot of the Burton-Prim-Slichter equation, Eq.8.19.

➤当凝固速度极快时， $k_e \rightarrow 1$ ，表示液体完全不混合状态，其原因是边界层外的液体对流被抑制，仅靠扩散无法使溶质得到混合(均匀分布)。此时边界层厚度为最大，约**0.01-0.02m**。

➤当凝固速度极其缓慢， $k_e \rightarrow k_0$ ，属于完全混合状态，液体中的充分对流使边界层不存在，从而导致溶质完全混合。

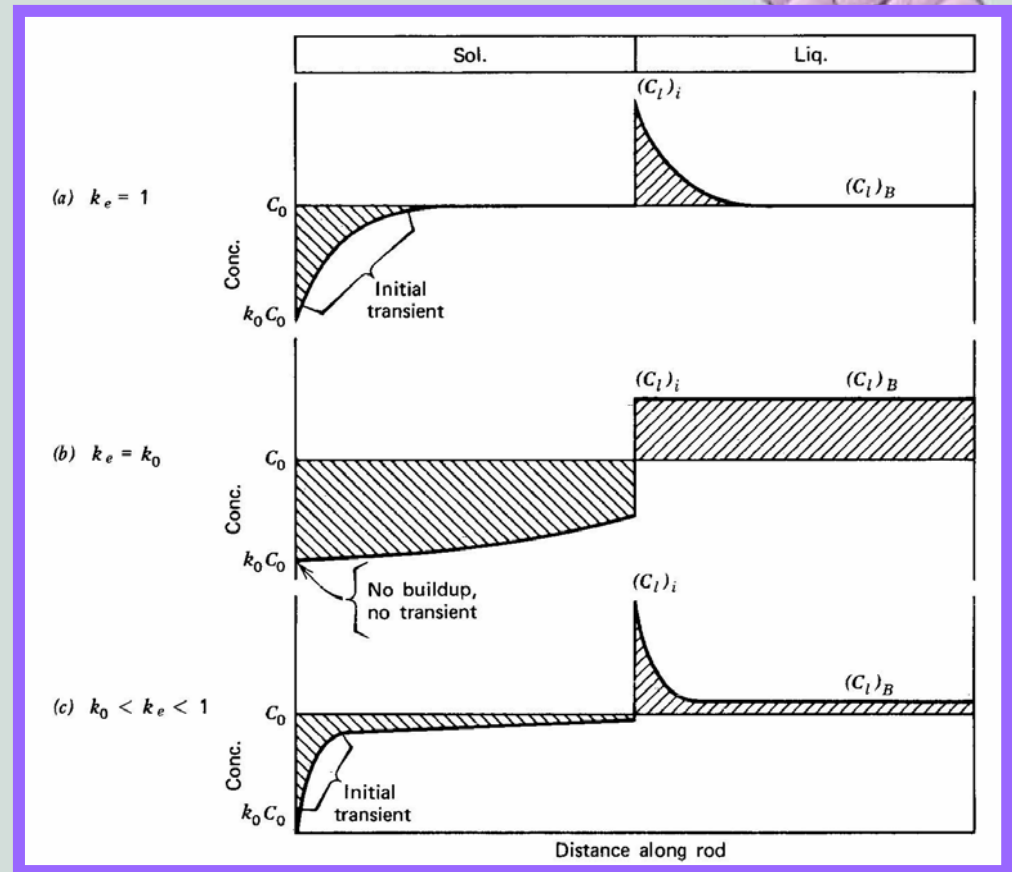
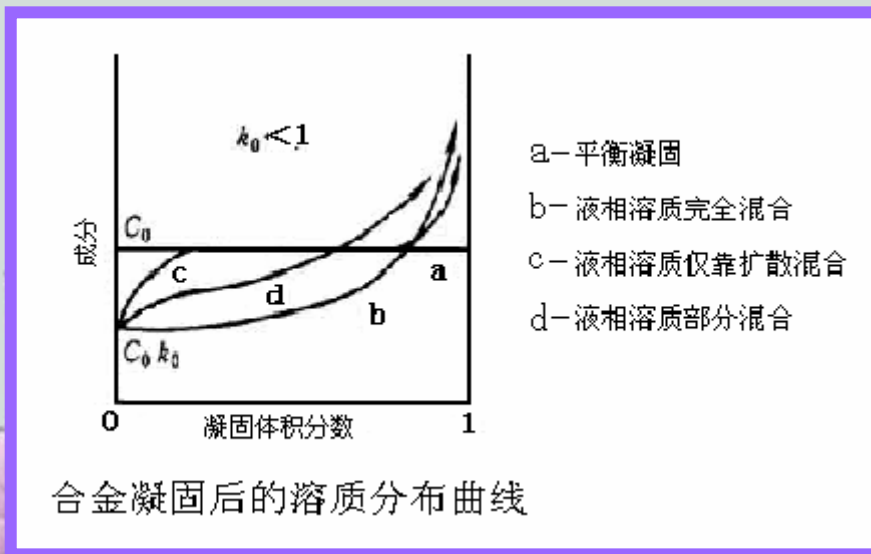


Fig. 8.8 Solute profiles for various values of the effective distribution coefficient k_e .

➤当凝固速度处于上述两者之间， $k_0 < k_e < 1$ ，在初始过渡区形成后， k_e 为常数，属于不充分混合状态，表示边界层外的液体在凝固中有时间进行部分对流使溶质得到一定程度的混合，边界层厚度约为0.001m。



考虑到液体的混合情况，正常凝固方程和区域熔炼方程中的 k_0 将由 k_e 取代。



3.3.2 合金中的成分过冷

(1) 成分过冷的概念：由成分变化与实际温度分布共同决定的过冷。

形成：界面溶质浓度从高到低→液相线温度从低到高。

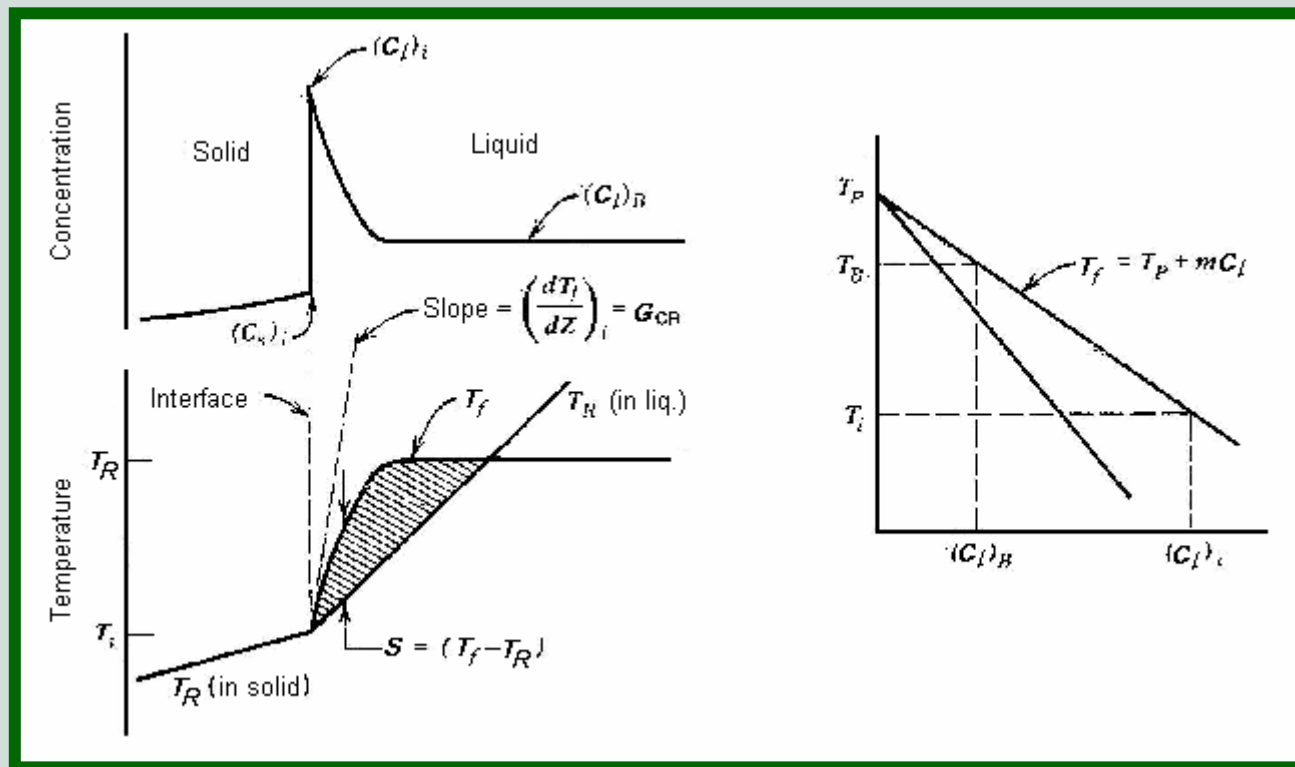


Fig. 8.14 The supercooled region (shaded area) produced by the solute buildup in alloy solidification in a positive gradient.

(2) 成分过冷产生的条件和影响因素

以 $k_0 < 1$ ，成分为 C_0 的合金为例，从左向右作定向凝固。

假设溶质仅依靠扩散而混合，则距界面 x 处液相溶质浓度：

$$C_L(x) = C_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right]$$

R —凝固速度； D —扩散系数

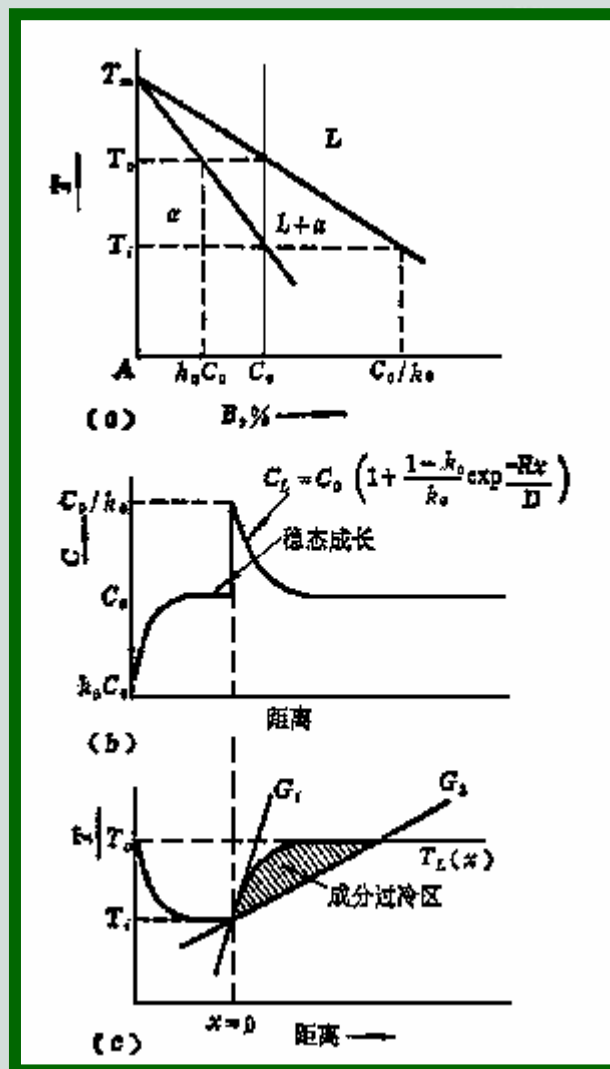
假设相图中液相线为斜率为 m 的直线，则液相线可表示为：

$$T_L = T_m - mC_L$$

$$\therefore T_L = T_m - mC_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right]$$



这是界面前沿各点浓度所对应的液相线温度方程。



C_0 成分的材料在稳态凝固时，界面温度 T_i 为：

$$T_i = T_m - mC_0 / k_0$$

$$\therefore T_L = T_i + \frac{mC_0(1-k_0)}{k_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right]$$



而界面前沿液体的实际温度分布可表示为： $T = T_i + Gx$

G 为温度梯度，随冷却速度变化而具有不同的斜率。

$G = G_1$ 时，成分过冷消失，

产生成分过冷的必要条件为 $T < T_L$ ，即：

$$T_i + Gx < T_i + \frac{mC_0(1-k_0)}{k_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right]$$



对液体而言， D 较大， $\frac{Rx}{D}$ 较小，则 $\exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \approx 1 - \left(-\frac{Rx}{D}\right)$



产生成分过冷的**临界条件**：
$$\frac{G}{R} < \frac{mC_0}{D} \cdot \frac{1-k_0}{k_0}$$



右边是反映合金性质的参数：

- 溶质成分 **C_0** 越大，成分过冷倾向 **\uparrow** （ C_0 越低，成分越接近纯金属的合金越不易产生成分过冷）；
- **$k_0 < 1$** 时， **k_0** 越小（ $k_0 > 1$ 时， k_0 越大）成分过冷倾向 **\uparrow** ；
- 液相线斜率 **m** **\uparrow** ，越易产生成分过冷；
- 扩散系数 **D** **\downarrow** ，边界层中溶质越易聚集，利于成分过冷。

左边是受外界条件控制的参数：

- 实际**温度梯度** **G** **\downarrow** ，对一定的合金和凝固速度，图中阴影面积 **\uparrow** ，成分过冷倾向 **\uparrow** ；
- 凝固速度 **\uparrow** ，则液体的混合程度 **\downarrow** ，边界层的溶质聚集 **\uparrow** ，有利于成分过冷。



(3) 成分过冷对晶体生长形态的影响

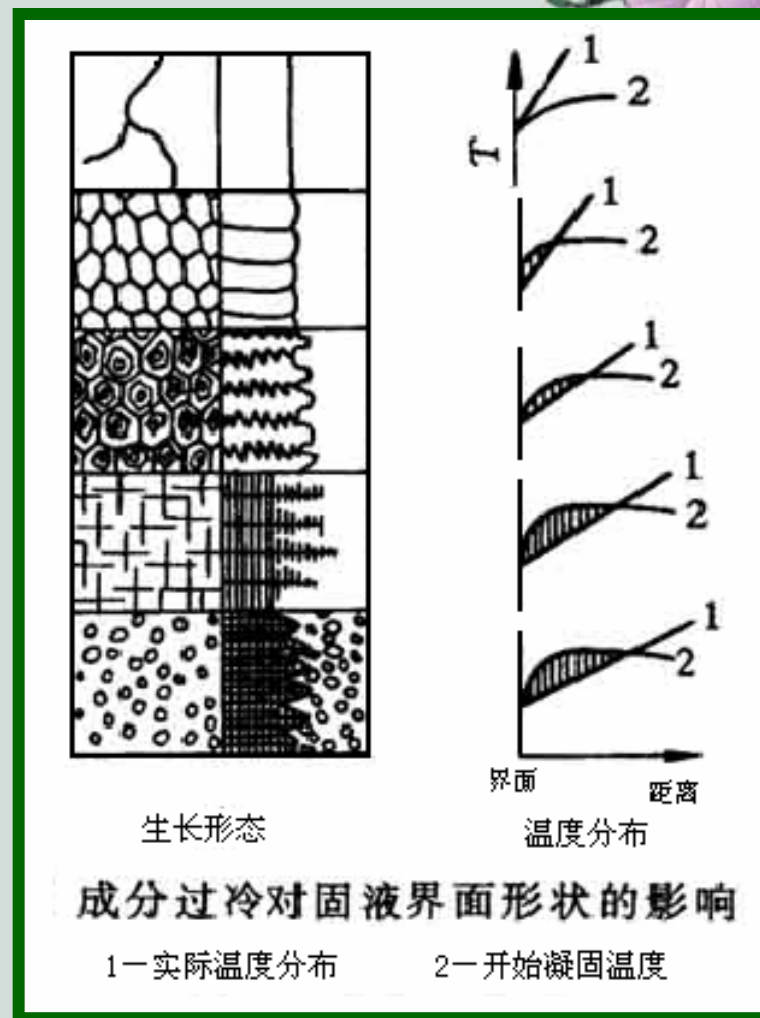
正温度梯度下:

$G \downarrow$, 成分过冷 \uparrow

生长形态:

平面状 \rightarrow 胞状 \rightarrow 树枝状

在工业生产中, 固溶体合金凝固时总是形成胞状晶或树枝晶。



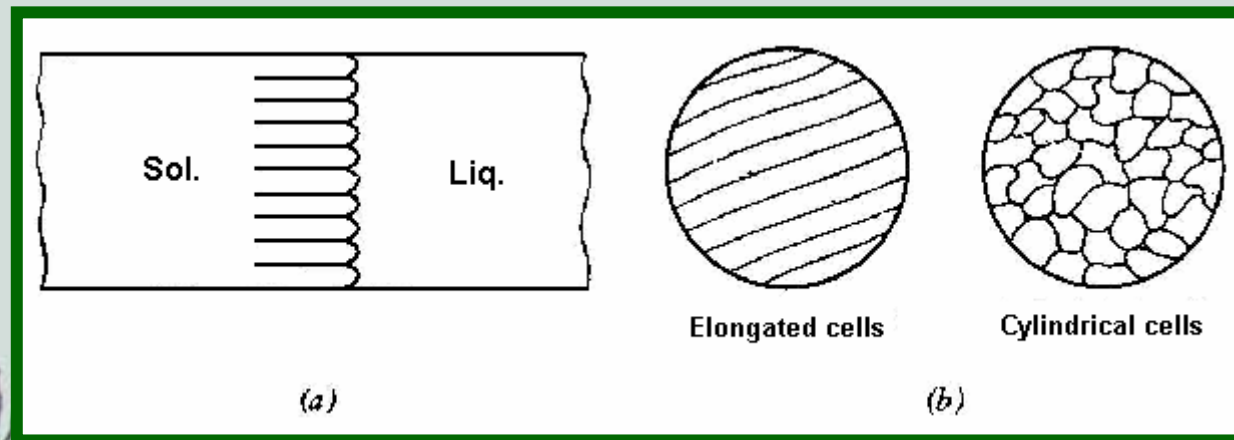
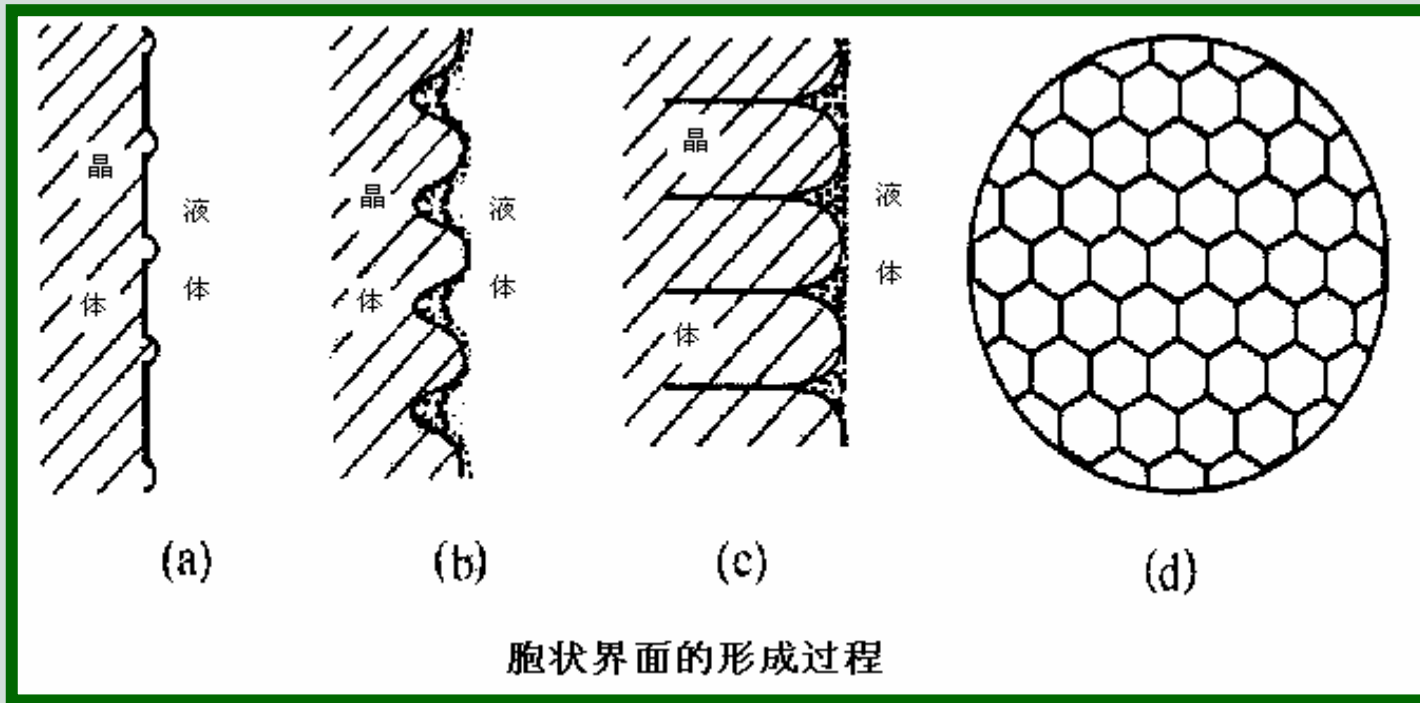
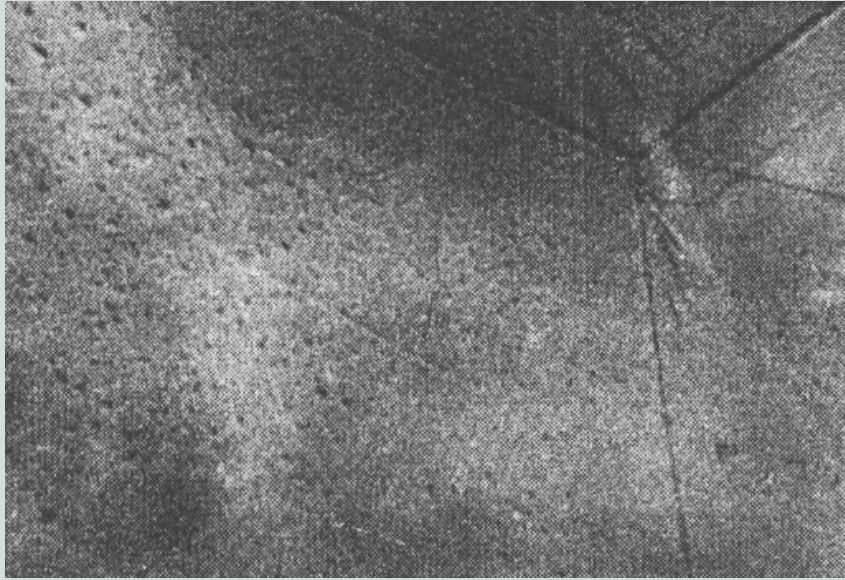
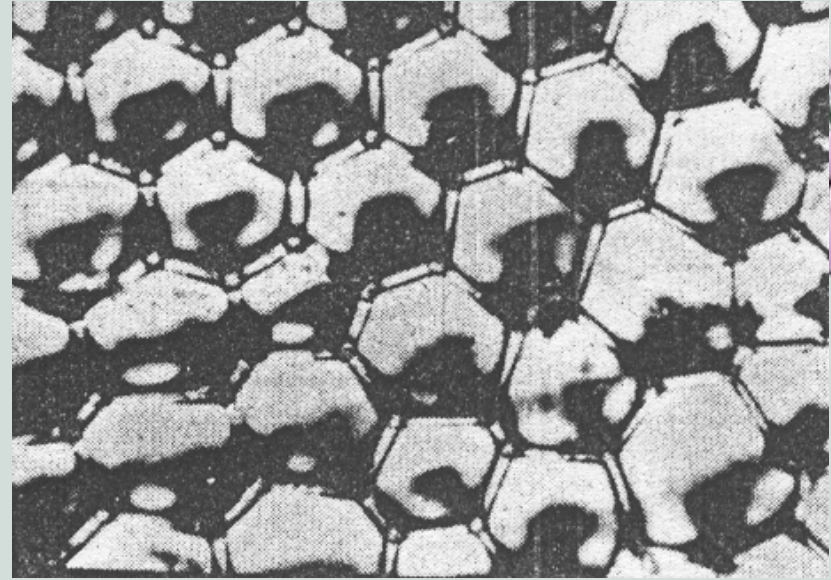


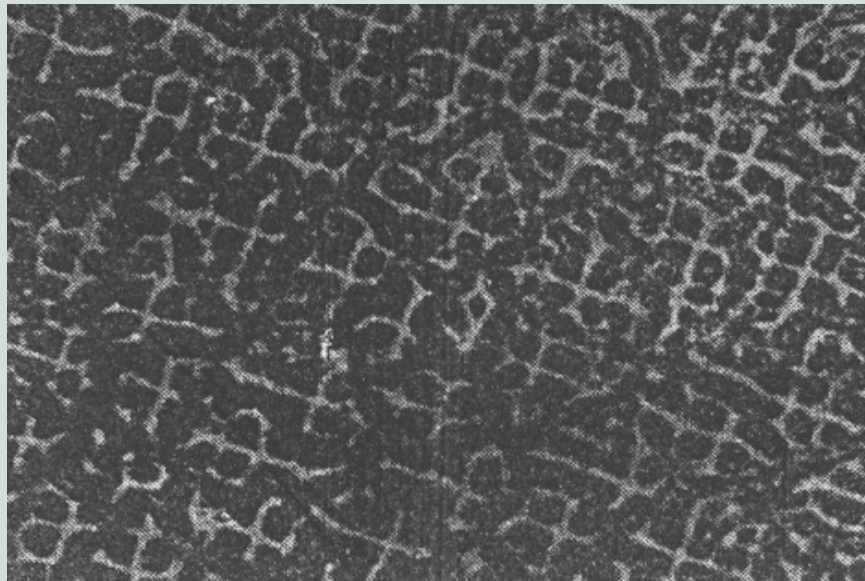
Fig. 8.17 Schematic illustrations of cellular interfaces. (a) Longitudinal view and (b) transverse view.



(a)



(b)



(c)

Al-Cu合金的三种晶粒组织

(a) 平面晶

(b) 胞状晶

(c) 树枝晶

由于成分过冷，可使合金在正的温度梯度下凝固得到树枝状组织。而在纯金属凝固中，要得到树枝状组织必须在特殊获得的负温度梯度下，因此，**成分过冷是合金凝固有别于纯金属凝固的主要特征。**

