

## 第四章、相图

### 1、本章考情分析

相图这一章是考研中的重点、难点，一般出简答题、综合分析题，有些年份也出作图计算题，如 2012 年出了 2 道作图计算题，本章在考研中的所占的分值在 40 分左右，比较重要，所以，大家要给予本章充分的重视。

### 2、本章框架结构

本章的重点是详细地介绍了二元相图中的三种基本类型相图，分

析了他们的平衡及不平衡的结晶过程、结晶的组织形态、相组成物的相对量的计算、组织对性能的影响规律等。最后通过对 Fe-C 合金相图的讨论，进一步掌握二元相图的分析方法。

### 3、本章要点精讲

**相图**是用来表示材料中相的状态、温度及成分之间关系的综合图形。其所表示的相的状态是平衡状态，因而是在在一定温度、成分条件下热力学最稳定、自由能最低的状态。利用相图不仅可以分析平衡态的组织及推断不平衡态可能的组织变化，制定材料生产和处理的工艺，而且可以用来研制、开发新材料。对材料工作者来说，相图是一种不

可缺少的重要工具。

## 【考点一】、相、相平衡及相图制作

### (1)相

在一个系统中，具有**同一聚集状态的均匀部分**称为相，不同相之间有明显的界面分开。材料中的相，“均匀”是指成分、结构及性质要么宏观上完全相同，要么呈现连续变化而没有突变现象。

(2)相平衡与相律（**2012 年考研真题简答题第 4 题：请总结并简要回答二元合金平衡结晶过程中，单相区、双相区和三相区中，相成分的变化规律**）

在某一温度下，系统中各个相经过很长时间也不互相转变，处于平衡状态，这种平衡称为**相平衡**。相平衡的热力学条件要求每个组元在各相中的化学位（ $\mu$ ）必须相等。因此，相平衡时系统内部不存在原子的迁移。但从动力学规律认为，这种相平衡是一种动态平衡，即在相界两侧附近原子仍在不停地转移，只不过在同一时间内相之间原子转移速度相等而已。

**相律**是分析和使用相图的重要依据。在恒压条件下，其数学表达式为： $f=c-p+1$ ，式中  $f$ —自由度数， $c$ —组成材料系统的组元数， $p$ —平衡相的数目；相律的应用在于可确定系统中可能存在的最多平衡

相数，比如单元系 2 个，三元系 3 个；可解释纯金属与二元合金的区别，纯金属结晶是恒温进行，二元合金变温进行；还可以用来判断所绘的相图是否正确。

### (3)相图的表示与测定

#### 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

#### ②相图的建立

方法：实验法和计算法。

过程 : 配制合金 - 测冷却曲线 - 确定转变温度 - 填入坐标 - 绘出曲线。

相图结构(匀晶) : 两点、两线、三区。

### ③杠杆定律—相含量的计算工具

i 平衡成分的确定 ( 根据相律 , 若温度一定 , 则自由度为 0 , 平衡相成分随之确定 )

ii 数值确定 : 直接测量计算或投影到成分轴测量计算

iii 注意 : 只适用于两相区 ; ( 支点和端点 ) 要选准

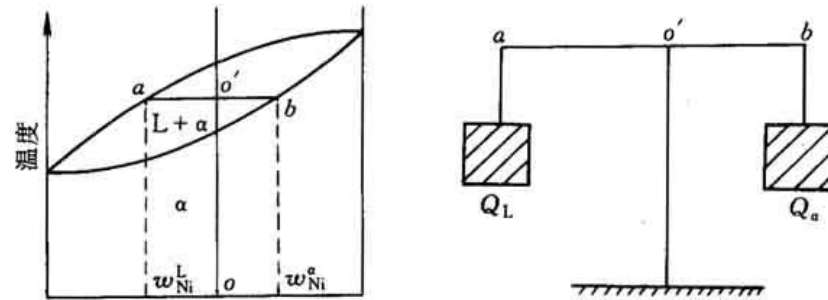


图 5-10 杠杆定律证明及力学比喻

## 【考点二】、二元匀晶相图

由液相直接结晶出单相固熔体的过程，称为匀晶转变，完全具有匀晶转变的相图，称为匀晶相图。应该指出，几乎所有二元相图都包含有匀晶转变部分，所以这一类相图是学习二元合金的基础。

### (1)相图分析

两点：纯组元的熔点；

两线：L, S 相线；

三区：L,  $\alpha$ , L+ $\alpha$ 。

(2)固溶体的平衡凝固

①平衡凝固：合金从液态无限缓慢冷却，原子扩散非常充分，时时达到相平衡条件的一种凝固方式。

②平衡结晶过程分析

i 冷却曲线：温度—时间曲线

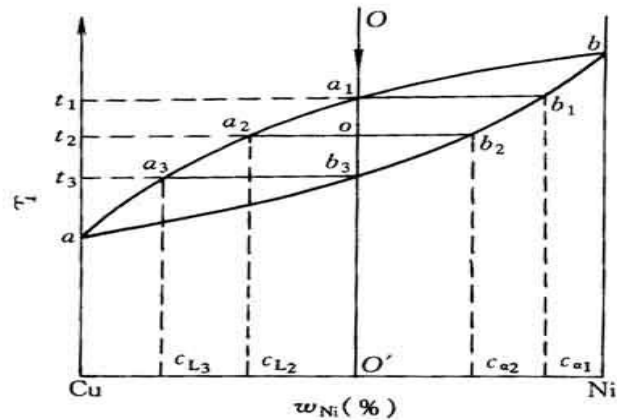
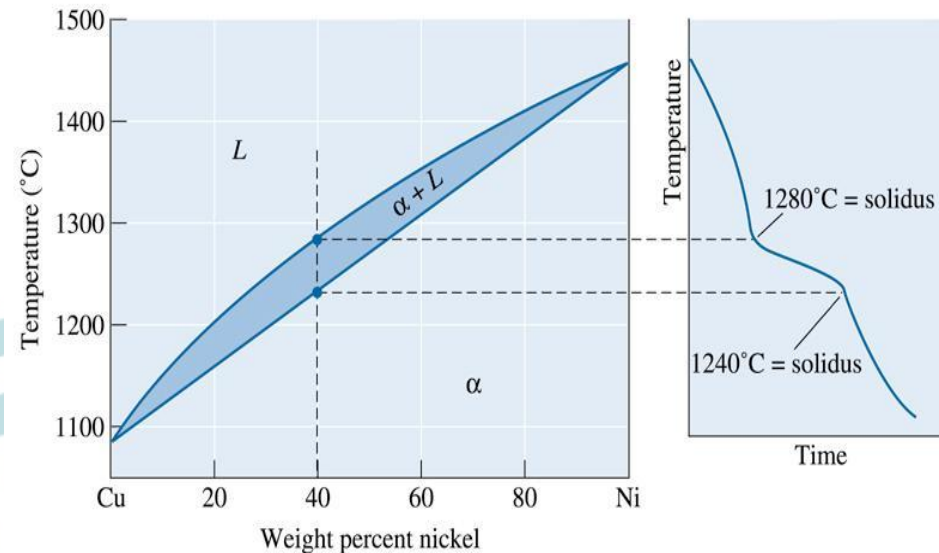


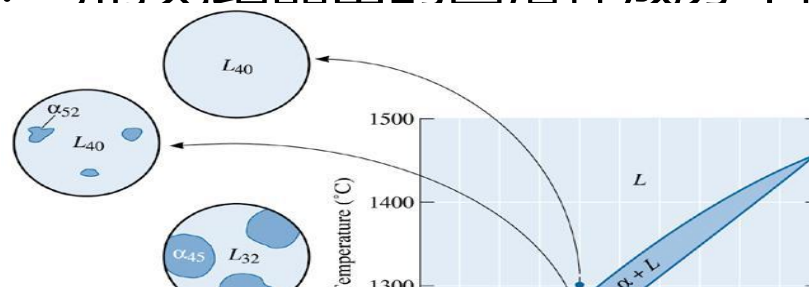
图 5-15 平衡结晶过程分析



ii 相（组织）与相变（各温区相的类型、相变反应式、杠杆定律的应用）

iii 组织示意图

iv 成分均匀化：每时刻结晶出的固溶体成分不同



### ③与纯金属结晶的比较

- i 固溶体合金凝固时结晶出来的固相成分与液相成分不同，所以固溶体凝固形核时除了需要能量起伏和结构起伏外，还需要成分起伏，因而固溶体凝固形核比纯金属困难
- ii 固溶体凝固需要一定的温度范围，在此温度范围的每一温度下，只

能凝固出来一定数量的固相。即固溶体凝固必须依赖于异类原子的互相扩散，这就需要时间，所以凝固速率比金属慢。

### (3)固溶体的非平衡凝固

实际生产中，液态金属浇注后（铸锭或铸件）、焊缝的凝固等，冷却较快，一般几分钟、几小时就已经凝固完毕，不可能达到平衡凝固。因此，研究非平衡凝固的规律，对于分析各种热加工过程的质量及服役零件的失效很有意义。

①原因：冷速快（假设液相成分均匀，固相成分不均匀）。

②结晶过程特点：固相成分按平均成分线变化（但每一时刻符合相图）；

结晶的温度范围增大；组织多为树枝状。

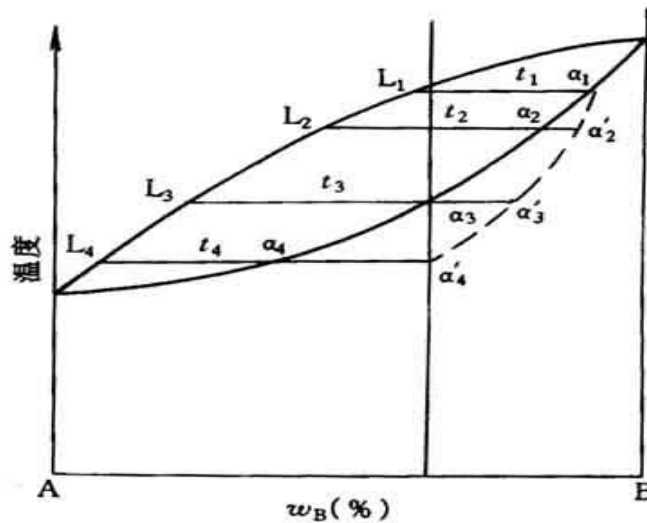


图 5-16 匀晶系合金的不平衡结晶

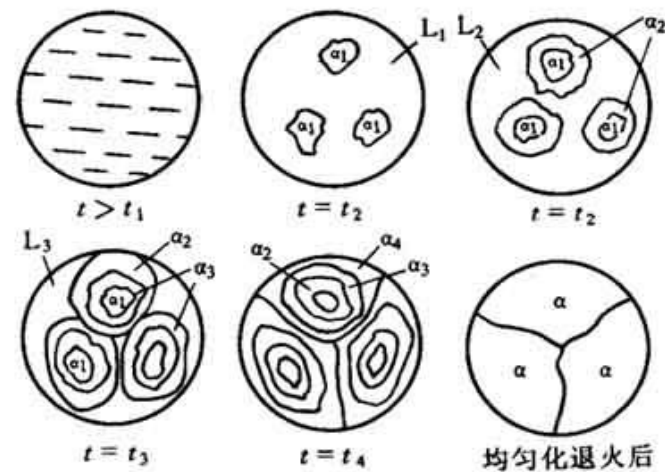


图 5-17 不平衡结晶引起的晶内偏析

### ③成分偏析

固溶体平衡结晶时,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的化学成分不均匀,这种现象称为**晶内偏析**。

由于固溶体一般都以树枝状方式结晶,树枝的晶轴含高熔点组元较多,而晶枝间含低熔点组元较多,故把**晶内偏析**又称为**枝晶偏析**。

具有枝晶偏析的合金,会导致塑性、韧性下降;易于引起晶内腐蚀,降低合金的抗蚀性能,特别是给合金的热加工带来困难,因此,生产上要注意避免产生**枝晶偏析**。为了消除枝晶偏析,可以将铸态合金加热至略低于固相线的温度进行长时间的均匀化退火,使异类原子互相充分扩散均匀。

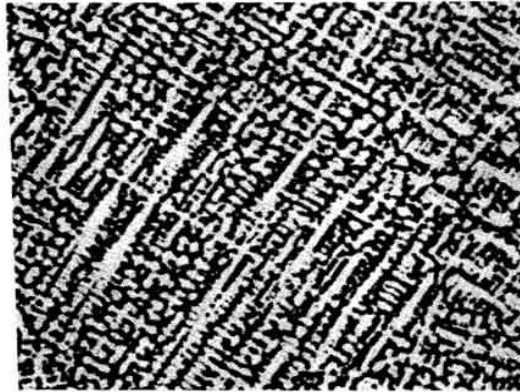


图 5-18 Cu-Ni 合金铸态 50X

#### (4)固溶体的非平衡凝固和宏观偏析( 2012 年考研真题作图计算题第 4

**题：**4、柱状试样，当固溶体合金 ( $k_0 > 1$ ) 从左向右定向凝固。凝固过程中假设,凝固速度快，固相不扩散，液相基本不混合， $\alpha/L$  (固/液) 界面前沿液体中的实际温度为正温度梯度。由于 $\alpha/L$  界面前沿液体存在成分过冷区，晶体易以树枝状结晶生长。当合金从左向右定向凝固，

达到稳态凝固区时，请分析并画出：① $k_0 > 1$  相图；② $\alpha/L$  界面处固体、液体的溶质浓度分布图；③液体中成分过冷图

固溶体非平衡结晶所形成的微观偏析，是指一个晶粒内部成分不均匀的现象；而**固溶体的宏观偏析**是指沿一定方向结晶过程中，在一个区域范围内，由于结晶先后不同而出现的成分差异。固溶体宏观偏析的出现，是由于凝固时液-固界面向液体中推进，在液相与固相内溶质原子重新分布造成的。它直接影响合金材料的热加工工艺及产品质量。因此，必须重视对固溶体不平衡结晶过程中宏观偏析形成规律的学习。

①平衡分配系数：在一定温度下，固、液两平衡相中溶质浓度的比值  
及  $k_0 = c_s / c_l$

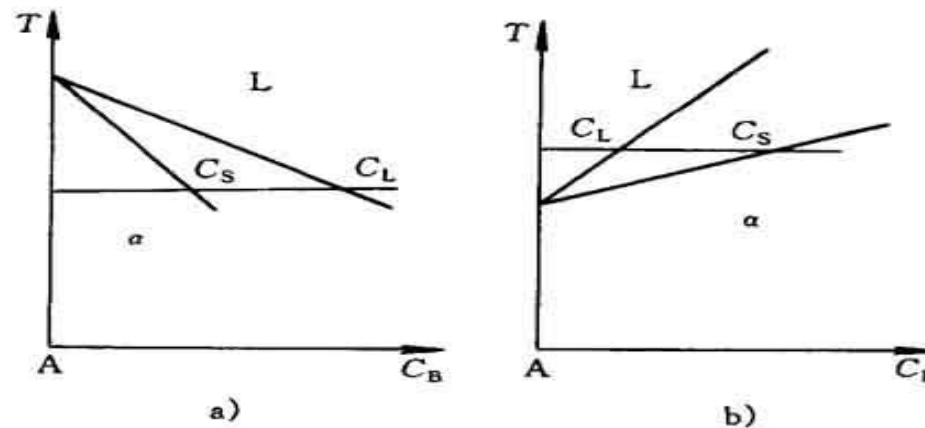


图 6-16  $k_0 < 1$  的相图(a)及  $k_0 > 1$  的相图(b)

②溶质分布

冷却速度无限慢→有扩散和对流→液、固相内溶质完全混合（平衡凝固） - a;

冷却速度非常慢→有扩散和对流→固相不混合、液相完全混合 - b;

冷却速度很大→仅有扩散→固相不混合、液相完全不混合 - c ;

冷却速度一般→部分扩散和对流→固相不混合、液相部分混合 - d。

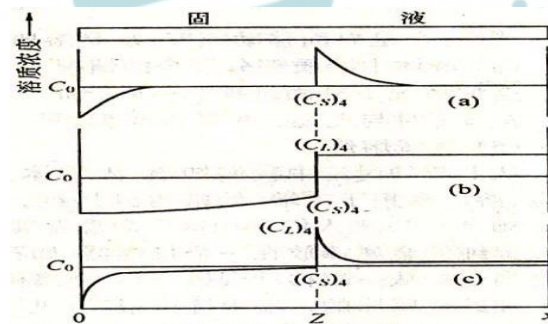


图 4-8 三种混合状态的溶质分布

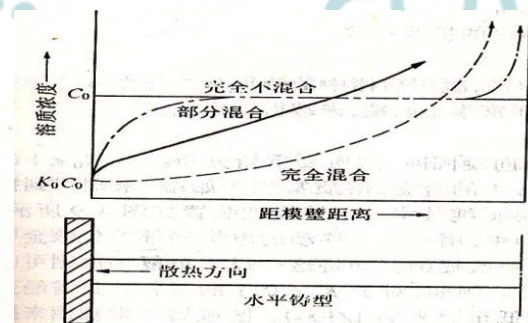


图 4-7 不同条件下定向凝固得到的溶质分布曲线

i 液相内溶质完全混合

排出的溶质： $(c_L - c_S)df_S = c_L(1 - k_0)df_S$

这部分溶质将均匀分布在液相中，因此液相中溶质的增量 $\Delta c$ 为

$$\Delta c = (1 - f_S) dc_L$$

$$dc_L / c_L = (1 - k_0) df_S / (1 - f_S)$$

上式积分后并根据边界条件（ $f_S = 0$  时， $c_L = c_0$ ）

$$c_S = k_0 c_0 (1 - z / L)^{k_0 - 1}$$

在缓慢结晶的条件下，圆棒开始结晶的左端，溶质原子浓度低于合金平均成分  $c_0$ ；而圆棒结晶终了的右端，溶质原子却严重偏聚，远

高于合金的平均成分。**这种沿长度方向上存在的溶质偏析现象，称为宏观偏析。**应该指出的是，这种宏观偏析是合金圆棒顺序缓慢结晶形成的，它和快速结晶时形成的枝晶偏析是两个不同的概念。

## ii 液相内熔质原子的部分混合

在较快的结晶条件下，液相中熔质原子只能部分混合，这是由于凝固时，液体粘度低，密度高，总会有一定的自然对流促使熔质混合。

$$\text{有效分配系数 } k_e = (c_S)_i / (c_L)_B$$

在液相内熔质原子部分混合的情况下，固溶体中熔质浓度分布可用下式表示：

$$c_s = k_e c_0 (1 - z/L)^{k_e - 1}$$

由于边界层溶质原子的富集，而使宏观偏析程度减小。

### iii 液相内的熔质仅通过扩散混合

在很快的结晶条件下，由于液-固界面推进很快，边界层熔质的富集程度迅速上升。当液相一方浓度达到  $c_0/k_0$  时，固相的熔质浓度提高到  $c_0$ ，而又不足以将边界层以外液相成分  $(c_L)_B$  提高到合金的平均成分以上。所以当初始过渡区形成以后，边界层的熔质浓度一直保持不变，新形成的固相成分保持为  $c_0$ ，即达到了稳态，直到凝固接近末端时，液相扩散受阻，界面处液相的成分再次迅速增加。这种结晶条

件相当于  $k_e=1$  的情况。这表明，在很快结晶条件下，圆棒上的宏观偏析很少，甚至于无偏析。仅在凝固终了，最后剩余的少量液体，由于扩散受阻，其浓度迅速升高，形成一个终端瞬态区，其长度也只有几厘米，

综上所述，固溶体合金棒凝固速度不同，熔质的混合情况也不同，可以形成不同的宏观偏析。在实际生产中，只有在很快的结晶条件下宏观偏析很小甚至没有；在缓慢的结晶条件下，固溶体合金棒的宏观偏析最严重；在较快的结晶条件下，宏观偏析程度介于二者之间。

### ③区域熔炼

这种方法已广泛用于需要高纯度的半导体材料、金属及金属化合物的提纯。

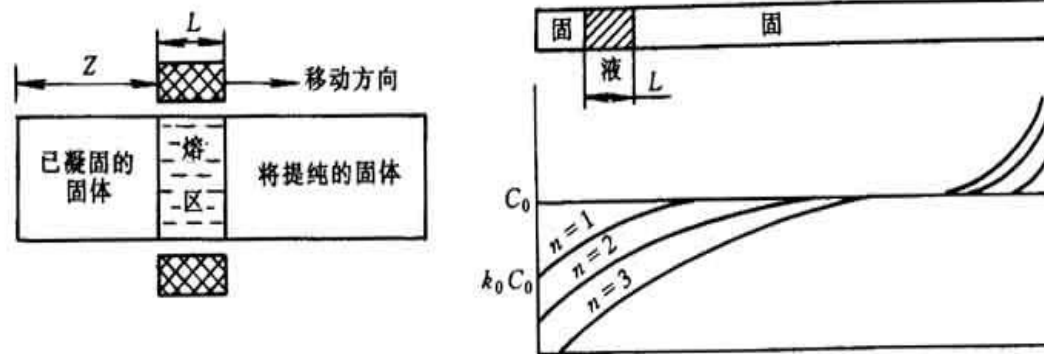


图 6-31 区域熔炼获得的成分变化

### (5)成分过冷与固溶体组织

纯金属结晶时熔点不变，液体的过冷度完全取决于实际温度的分

布，这种过冷称为**热温过冷**。Chalmers 等人研究发现，固溶体合金时，在一定条件下，溶质原子在液-固界面前沿液相内的分布会发生变化，液相的熔点也随着改变，并使过冷度深入液相内部。**这种由于液相成分改变而形成的过冷，称为成分过冷。**

①形成：界面溶质浓度从高到低→液相线温度从低到高。

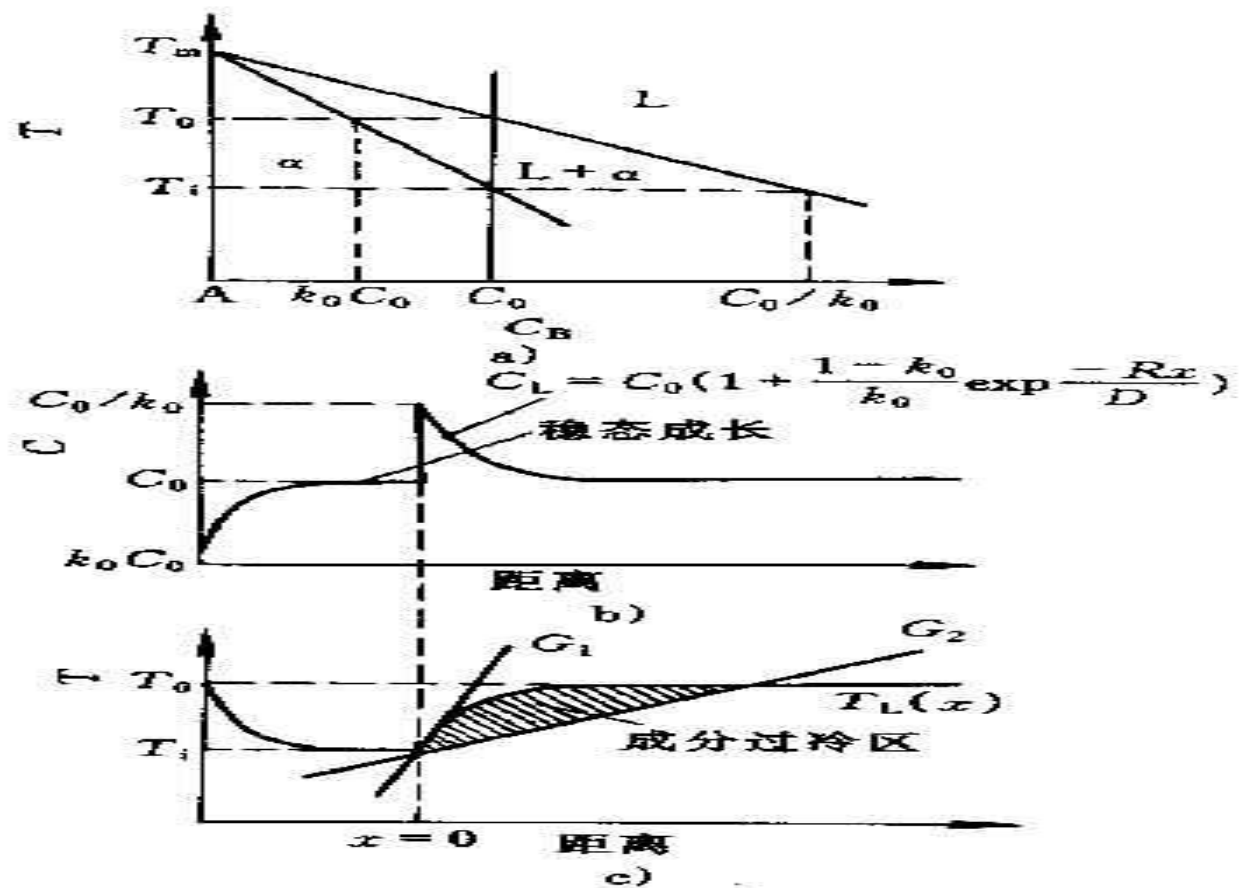


图 6-20 成分过冷的产生示意图  
a) 相图 b) 成分分布 c) 成分过冷区

②图示：

③成分过冷区的特点：两端小中间大。其垂直方向表示过冷度的大小，水平方向表示成分过冷区的宽度。由于晶体长大时液-固界面前沿所需要的动态过冷度很小，故成分过冷度的大小实际意义不大，但**成分过冷度的宽度**却十分重要，它将决定固溶体凝固时的组织形态。

④成分过冷的形成条件和影响因素

**条件：** $G/R < mc_0(1-k_0)/Dk_0$ ， $\Delta T_0 = mc_0(1-k_0)/k_0$  (结晶温度间隔)

**合金固有参数：** $m$  (液相线斜率)， $k_0$ ；当液相线较陡，平衡分配系数较小时，容易产生过冷。

**实验可控参数：G(温度梯度), R(凝固速度)，当 G 值较小或 R 值较大时也容易产生过冷。**

⑤成分过冷对固溶体生长形态的影响

固溶体合金凝固时，在正的温度梯度下，由于固-液界面前沿液相中存在成分过冷，并随着成分过冷度由小变大，其界面生长形态将从平直界面向胞状和树枝状发展。

假设液-固界面前沿不产生成分过冷，固溶体合金结晶时完全依靠热温过冷，则界面生长呈平面状，凝固后的组织是一个个晶粒；假如液-固界面前沿内有较小的成分过冷区，那么平面状生长就不稳定了。

当液-固界面上形成某些突起部位并首先伸向成分过冷区内时,形成胞状组织;如果成分过冷区较大,则胞状生长就变得不规则,并逐渐过渡到树枝状生长。

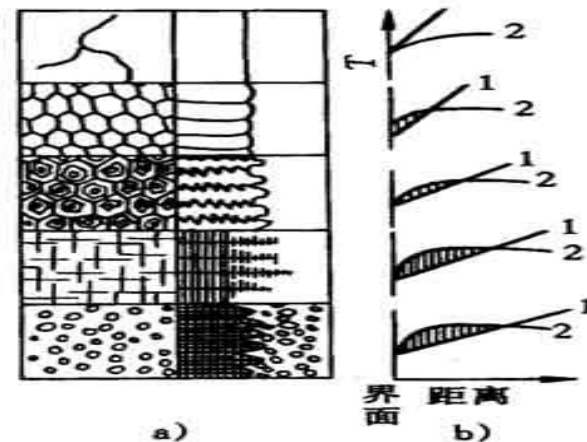


图 6-21 成分过冷大小对固液  
界面形状的影响  
a) 生长形态 b) 温度分布

渡到树枝状方生长。

应该指出，在实际生产中，平界面生长所需要的温度梯度很大，一般很难达到，固溶体合金凝固通常形成胞状树枝晶或树枝晶。

**典例：有两个形状、尺寸相同的铜镍合金铸件，一个成分为 $\omega_{\text{Ni}}=0.90$ ，一个成分为 $\omega_{\text{Ni}}=0.50$ ，铸造后自然冷却。问：凝固后哪个铸件的微观偏析较为严重？哪种合金成分过冷倾向较大？室温下哪个铸件的硬度较高？**

## 考点二、共晶相图

大多数二元合金在固态并不能完全互溶，而只能部分互溶，形成**有限固溶体**，并具有共晶转变。所谓的共晶转变是指具有 E 点成分的

液相，当在冷至  $t_E$  温度时，将同时结晶出两个成分不同的固相。在科研与生产中，二元共晶相图应用十分普遍。

### (一)相图分析

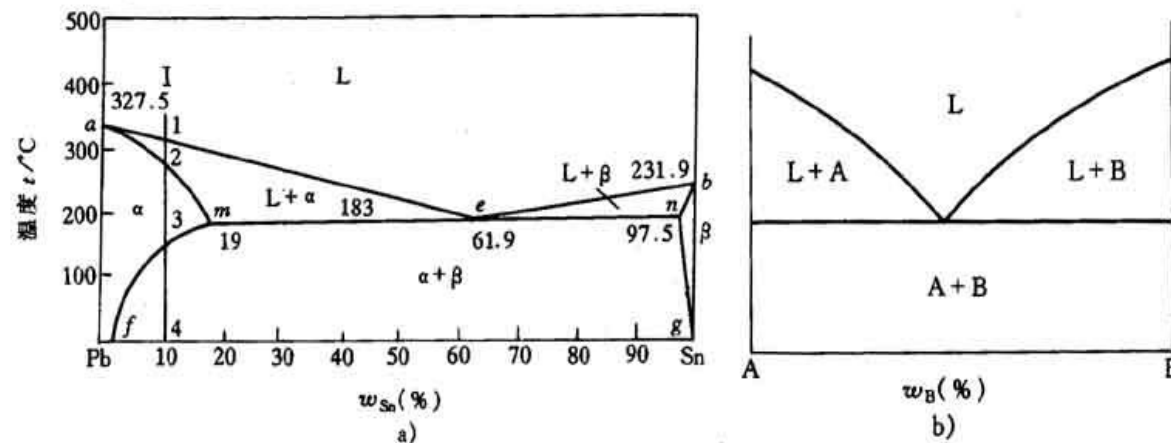


图 5-21 共晶相图

a) 固态有限互溶的 Pb-Sn 相图 b) 固态不互溶的共晶相图

①点：纯组元熔点；最大溶解度点；共晶点（是亚共晶、过共晶合金成分分界点）等。

②线：结晶开始、结束线；溶解度曲线；共晶线等。

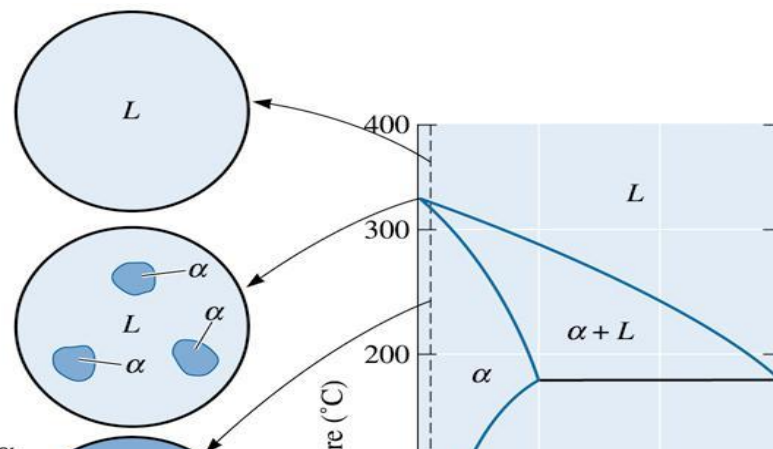
③区：3 个单相区；3 个两相区；1 个三相区。

(二)合金的平衡结晶及组织

①  $W_{\text{Sn}} < 2\%$  的合金

凝固过程（冷却曲线、相变、组织示意图）

30



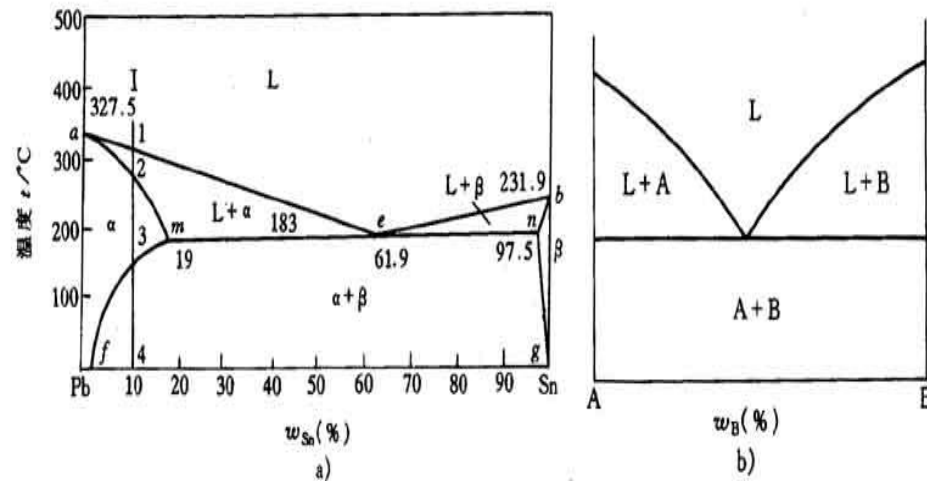


图 5-21 共晶相图

a) 固态有限互溶的 Pb-Sn 相图 b) 固态不互溶的共晶相图

②  $2\% < W_{\text{Sn}} < 19\%$  的合金 ( **端部固溶体合金** )

i 凝固过程 ( 冷却曲线、相变、组织示意图 )。

ii 二次相 ( 次生相 ) 的生成：脱溶转变 ( 二次析出或二次再结晶 )。

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

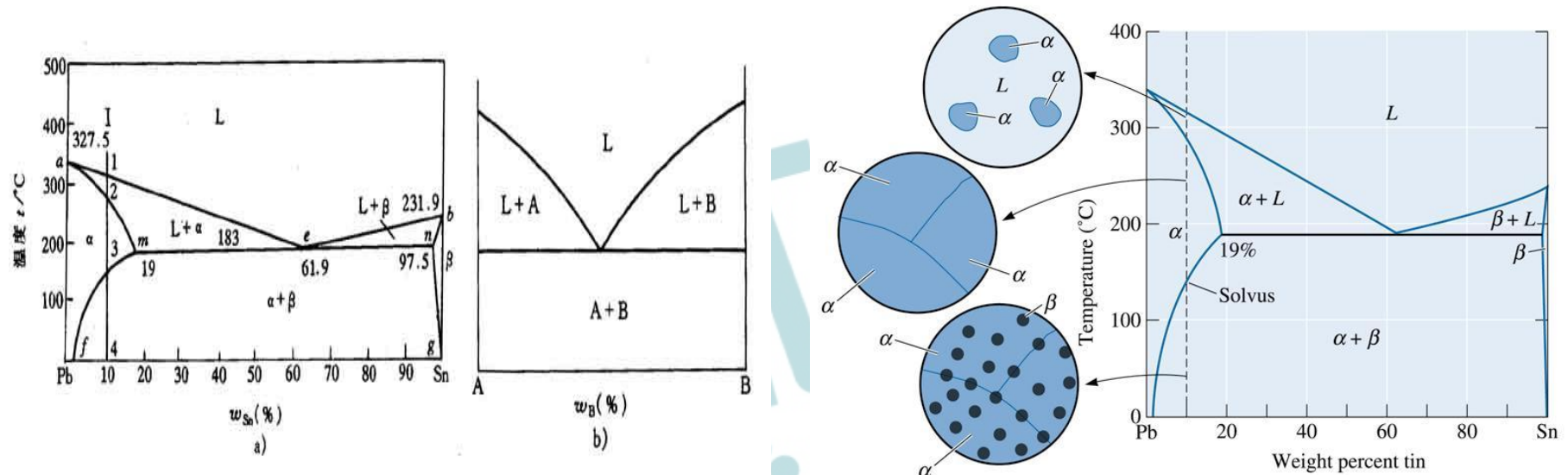


图 5-21 共晶相图

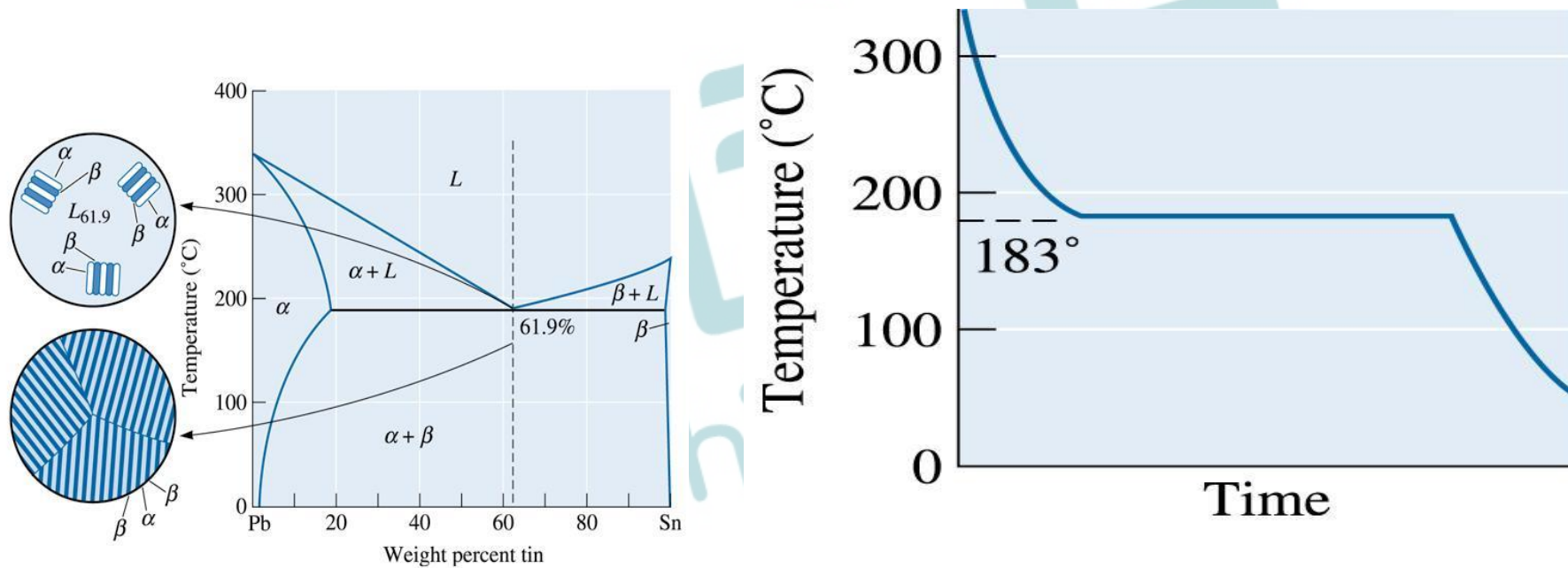
a) 固态有限互溶的 Pb-Sn 相图 b) 固态不互溶的共晶相图

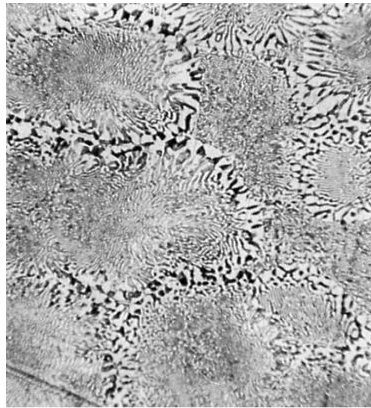
## ③ 共晶合金

### i 凝固过程 (冷却曲线、相变、组织示意图)。

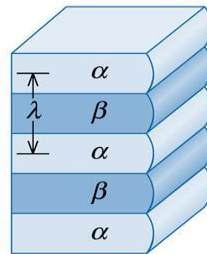
ii 共晶线上两相的相对量计算。

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

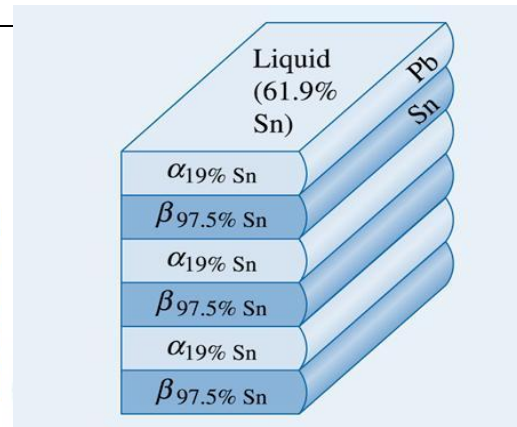




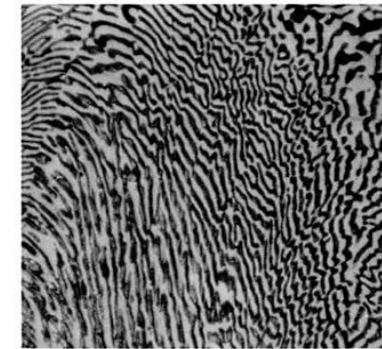
(a)



(b)



(a)



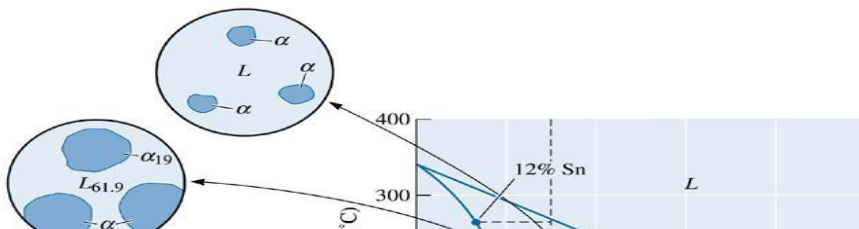
(b)

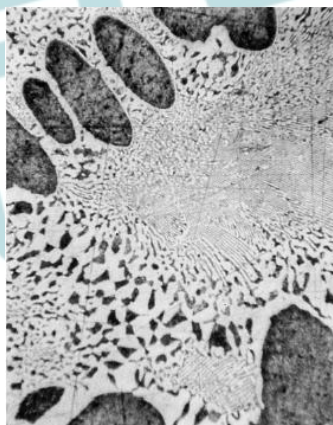
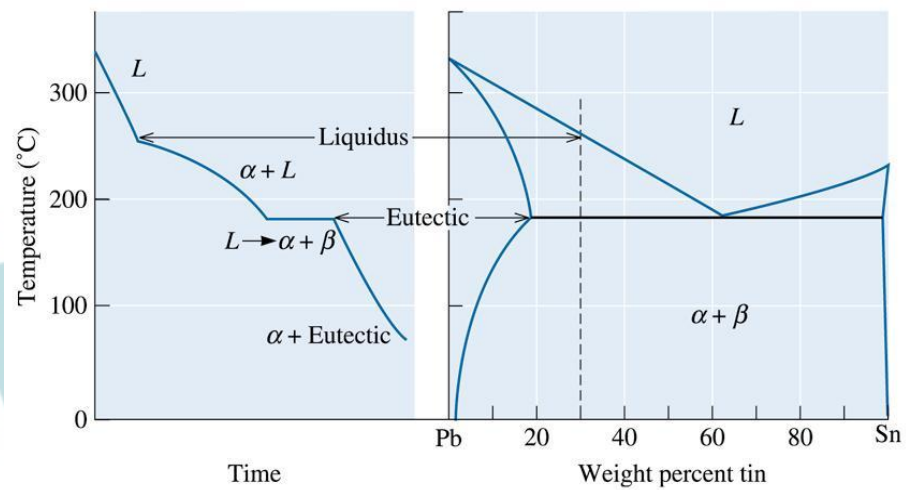
#### ④亚共晶合金

i 凝固过程 ( 冷却曲线、相变、组织示意图 )。

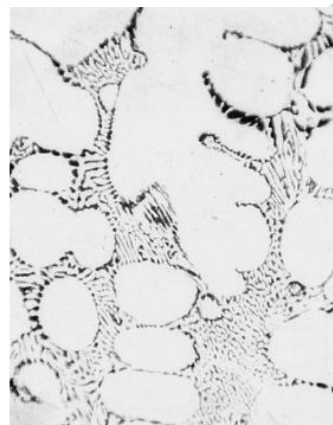
ii 共晶线上两相的相对量计算。

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





(a)



(b)

## ⑤过共晶合金

## ⑥组织组成物和组成图

组织组成物：组成材料的中各个不同本质和形态的部分，是在结晶过程中形成的、有清晰轮廓的独立组成部分。

相组成物：是指组成显微组织的基本相，它具有确定的成分及结构，但没有形态的概念。

组织图：用组织组成物填写的相图。

组织组成物相对量的计算：杠杆定律

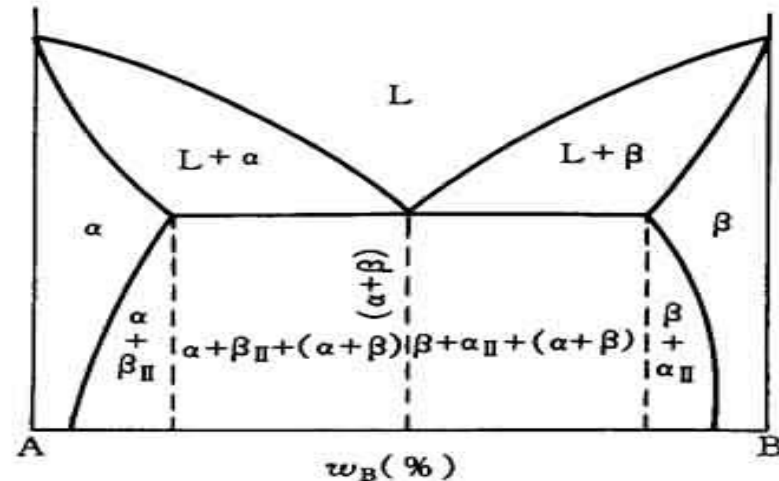


图 5-27 相图的组织组成物

综上所述,共晶系合金的平衡凝固可分为两种类型:固溶体合金和共晶型合金。固溶体合金凝固过程主要为匀晶转变+脱熔转变,室温下的组织为初生固溶体+次生组织;共晶型合金凝固时均有共晶转变发生,形成共晶体。

### (三) 共晶组织及其形成机理

共晶组织的基本特征是两相交替排列,但两相的形态却差异较大,有层片状、针状、螺旋状、球状等。共晶组织分为三类:

#### ①粗糙-粗糙界面(即金属-金属型)共晶

共晶体组织的粗细是以共晶体中的片层厚度表示。实验证明,共晶的片层厚度 $\lambda$ 与其生长速率的平方根成反比,即 $\lambda = kR^{-\frac{1}{2}}$ , R 取决于液-固界面的过冷度,过冷度越大,晶体成长速率越快,共同题片层越薄。

当共晶中一个相的体积分数小于 30%时,在相同的凝固条件下,形成棒状组织,当一个相的体积分数在 30%~50%时,有利于形成层片

状组织。

②粗糙-平滑界面

③平滑-平滑界面

考试点  
kaoshidian.com