

第3章 相图题解

1. 根据克拉佩龙-克劳修斯方程，导出单元系两相平衡线的“外延规则”。

解：以 P-T 图为例。设 α 、 β 和 γ 三相平衡的三相点处两相平衡线的斜率分别为 $(dP/dT)^{\alpha-\beta}$ 、 $(dP/dT)^{\beta-\gamma}$ 和 $(dP/dT)^{\gamma-\alpha}$ ，根据克-克方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

对于 α - β 、 β - γ 及 α - γ 平衡，分别有如下关系

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)^{\alpha-\beta} = \left(\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\right)^{\alpha-\beta} ; \left(\frac{dp}{dT}\right)^{\beta-\gamma} = \left(\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\right)^{\beta-\gamma} ; \left(\frac{dp}{dT}\right)^{\alpha-\gamma} = \left(\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\right)^{\alpha-\gamma}$$

在三相平衡时， $(\Delta S_m)^{\alpha-\gamma}$ 及 $(\Delta V_m)^{\alpha-\gamma}$ 为

$$(\Delta S_m)^{\alpha-\gamma} = (\Delta S_m)^{\alpha-\beta} + (\Delta S_m)^{\beta-\gamma} ; (\Delta V_m)^{\alpha-\gamma} = (\Delta V_m)^{\alpha-\beta} + (\Delta V_m)^{\beta-\gamma}$$

$$\text{则} \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)^{\alpha-\gamma} = \left(\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\right)^{\alpha-\gamma} = \frac{(\Delta S_m)^{\alpha-\beta} + (\Delta S_m)^{\beta-\gamma}}{(\Delta V_m)^{\alpha-\beta} + (\Delta V_m)^{\beta-\gamma}}$$

$$\text{设} \quad \left(\frac{dp}{dT}\right)^{\alpha-\beta} = \left(\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\right)^{\alpha-\beta} < \left(\frac{dP}{dT}\right)^{\beta-\gamma} = \left(\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\right)^{\beta-\gamma}$$

故

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)^{\alpha-\beta} = \left(\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\right)^{\alpha-\beta} < \left(\frac{(\Delta S_m)^{\alpha-\beta} + (\Delta S_m)^{\beta-\gamma}}{(\Delta V_m)^{\alpha-\beta} + (\Delta V_m)^{\beta-\gamma}}\right) = \left(\frac{dP}{dT}\right)^{\alpha-\gamma} < \left(\frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}\right)^{\beta-\gamma} = \left(\frac{dP}{dT}\right)^{\beta-\gamma}$$

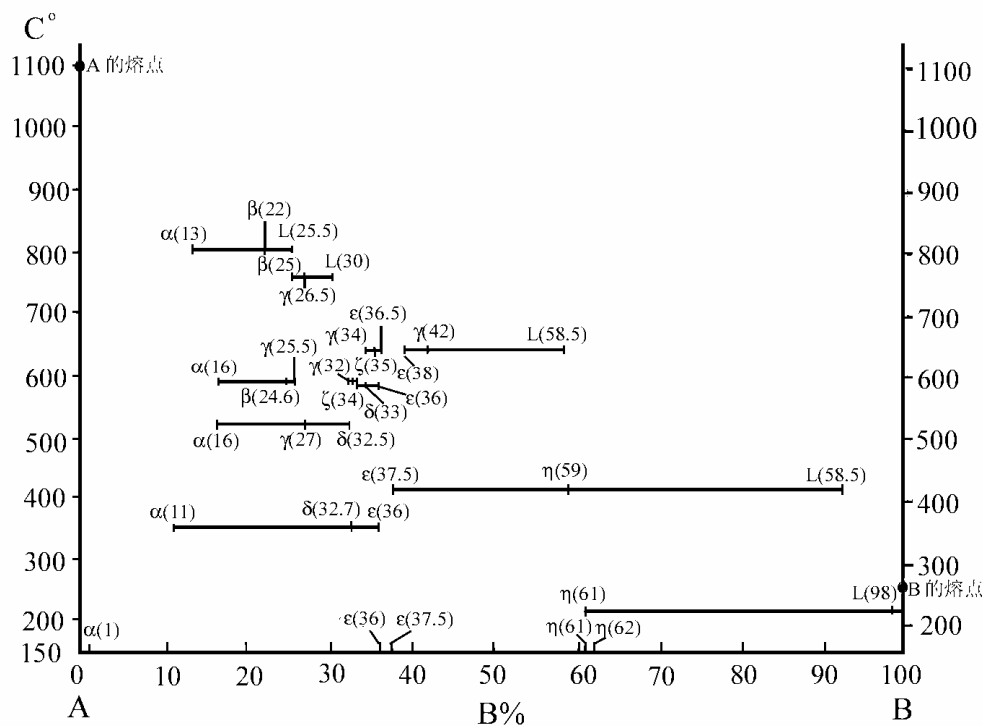
这就说明 α - γ 相线外延一定在 α - β 平衡相线和 β - γ 平衡相线之间，因此就证明了相线的外延规则。

2. 根据下列资料，作出 A-B 二元相图

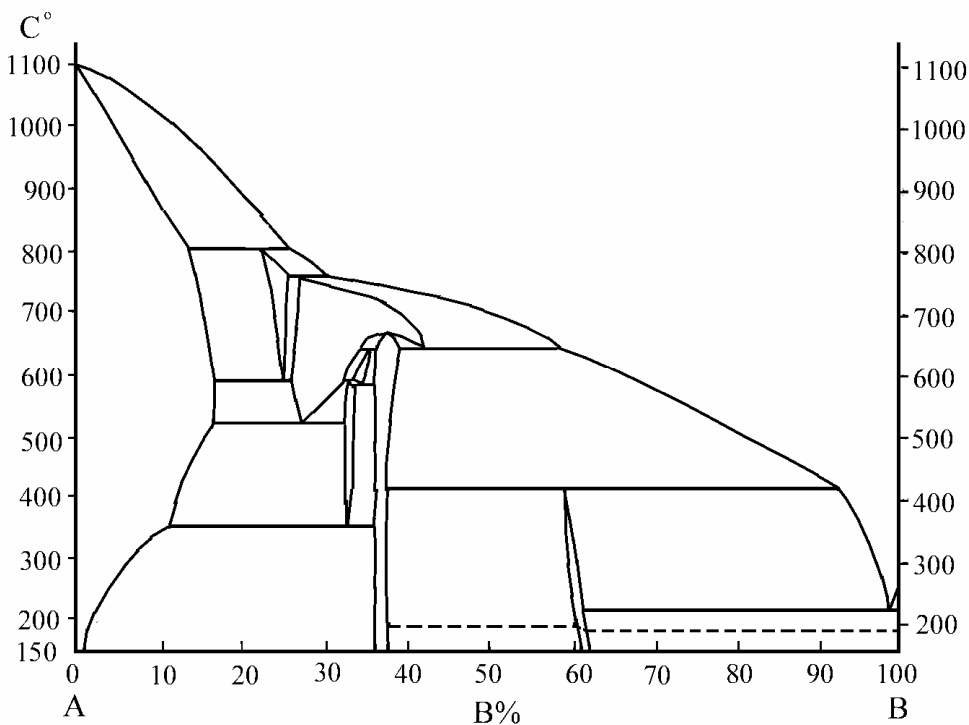
$T_A=1100^\circ\text{C}$	$T_B=250$
800°C	$\alpha(13)+L(25.5) \quad \beta(22)$
760°C	$\beta(25)+L(30) \quad \gamma(26.5)$
640°C	$\gamma(34)+\epsilon(36.5) \quad \zeta(35)$
640°C	$\gamma(42) \quad \epsilon(38.5)+L(58.5)$
590°C	$\gamma(32)+\zeta(33) \quad (32.5)$
586°C	$\beta(24.6) \quad \alpha(16)+\gamma(25.5)$
582°C	$\zeta(34) \quad \delta(33)+\epsilon(36)$
520°C	$\gamma(27) \quad \alpha(16)+\delta(32.5)$
415°C	$\epsilon(37.5)+L(92) \quad (59)$
350°C	$\delta(32.7) \quad \alpha(11)+\epsilon(36)$
227°C	$L(98) \quad (61)+B$

在 150°C 时 B 在 α 的溶解度为 1%。在 150°C 时 ϵ 相成分范围是 36%~37.5%， ϵ 相线和 γ 相线在 676°C 有最高共同点，共同点成分为 38%。在 150°C 时 η 相成分范围为 61%~62%， η 相有一个有序转变，在含 B 低一侧有序化温度为 189°C，在含 B 高一侧有序化温度为 186°C。A 几乎不溶于 B。

解：先化 A 和 B 的熔点、 α 相在 150°C 的溶解度、 ϵ 相在 150°C 的浓度范围、 ϵ 相消失的浓度和温度、 η 相在 150°C 的浓度范围标出，再把各三相平衡的水平线及平衡相的成份标出，如下图所示。因为 640°C 的 $\gamma \rightarrow \epsilon + \zeta$ 反应中各相的成份很相近，所以下图只画出平衡水平线及成份点，没有标出成份； ϵ 相最高温度的成份点也没有标出。



在图的基础上，把各相的成份点连接起来，就获得相图，如下图所示。要十分注意的是， γ 相有一个熔晶反应， ε 相与 γ 相之间有一个最高共溶点；另外， η 相有序转变在 $\varepsilon+\eta$ 及 $\eta+B$ 两相区表示为一直线。



3. 根据 Fe-C 相图

- 计算 $w(C)$ 为 0.1% 以及 1.2% 的铁碳合金在室温时平衡状态下相的相对量，计算共析体（珠光体）的相对量。
- 计算 $w(C)$ 为 3.4% 的铁碳合金在室温时平衡状态下相的相对量。计算刚凝固完毕时初生

γ 相（奥氏体）和共晶体的相对量。计算在共析温度下由全部初生 γ 相析出的渗碳体占总体（整个体系）量的百分数。计算在共晶体中最后转变生成的共析体占总体（整个体系）量的百分数。

解：(a)在室温下铁-碳合金的平衡相是 α -Fe(碳的质量分数是 0.008%)和 Fe_3C (碳的质量分数是 6.67%)，故 $w(\text{C})$ 为 0.1%的合金在室温时平衡状态下 α 相的相对量（质量分数） A^α 及 Fe_3C 相的相对量 $A^{\text{Fe}_3\text{C}}$ 为

$$A^\alpha = \frac{6.67 - 0.1}{6.67 - 0.008} = 98.62\% \quad A^{\text{Fe}_3\text{C}} = 1 - 98.62\% = 1.38\%$$

$w(\text{C})$ 为 1.2%的合金在室温时平衡状态下 α 相的相对量（质量分数） A^α 及 Fe_3C 相的相对量 $A^{\text{Fe}_3\text{C}}$ 为

$$A^\alpha = \frac{6.67 - 1.2}{6.67 - 0.008} = 82.11\% \quad A^{\text{Fe}_3\text{C}} = 1 - 82.11\% = 17.89\%$$

$w(\text{C})$ 为 0.1%的合金在室温下平衡状态下的组织是 α -Fe 和共析体，其组织可近似看作和共析转变完时一样，在共析温度 α -Fe 中碳的成分是 0.02%，共析的碳的成份是 0.77%，故 $w(\text{C})$ 为 0.1%的合金在室温时组织中共析体的相对量 A^P 为

$$A^P = \frac{0.1 - 0.02}{0.77 - 0.02} = 10.67\%$$

$w(\text{C})$ 为 1.2%的合金在室温下平衡状态下的组织是 Fe_3C 和共析体，在室温下组织中共析体的相对量 A^P 为

$$A^P = \frac{6.67 - 1.2}{6.67 - 0.77} = 92.71\%$$

(2) $w(\text{C})$ 为 3.4%的铁碳合金在室温平衡相是 α -Fe(碳的成分是 0.008%)和 Fe_3C (碳的成分是 6.67%)，故 $w(\text{C})$ 为 3.4%的合金在室温时平衡状态下 α 相的相对量（质量分数） A^α 及 Fe_3C 相的相对量 $A^{\text{Fe}_3\text{C}}$ 为

$$A^\alpha = \frac{6.67 - 3.4}{6.67 - 0.008} = 49.08\% \quad A^{\text{Fe}_3\text{C}} = 1 - 49.08\% = 50.92\%$$

因为刚凝固完毕时，初生 γ 相和共晶碳的成分分别为 2.11%和 4.26%，所以刚凝固完毕时初生 γ 相的相对量 A_I^γ 及共晶的相对量 A^G 为

$$A_I^\gamma = \frac{4.26 - 3.4}{4.26 - 2.11} = 40\% \quad A^G = 1 - 40\% = 60\%$$

在刚凝固完毕时，全部 γ 相(包括初生 γ 相和共晶中的 γ 相)的相对量 A^γ 是

$$A^\gamma = \frac{6.67 - 3.4}{6.67 - 2.11} = 71.7\%$$

碳的成分为 2.11%的 γ 相从共晶温度冷却到共析温度后，它的成分变为 0.77%，在冷却过程它析出 Fe_3C 相，每份 γ 相析出 Fe_3C 的量 $A^{\text{Fe}_3\text{C}}$ 为

$$A^{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{2.11 - 0.77}{6.77 - 0.77} = 22.71\%$$

现在 γ 相的量是 71.7%，所以到共析温度析出的 Fe_3C 相对于整体的相对量 $A^{\text{Fe}_3\text{C}}$ 为

$$A^{\text{Fe}_3\text{C}} = 71.7\% \times 22.71\% = 16.28\%$$

因为合金中的 γ 相到共析温度析出 Fe_3C ，总体的 γ 相的相对量减少 16.28%，余下的 γ 相在共析温度都转变为共析体，所以共析体的相对量为

$$A^P = 71.7\% - 16.28\% = 55.42\%$$

4. 若已知体系成分以及此体系三相平衡时的 3 个平衡相的成分，写出 3 个平衡相的相对量的解析式子。编制一个用计算机计算的程序。

解：设 A-B-C 三元系中某一体系的成分为 w_A 、 w_B 、 w_C ，在 T 温度下有 α 、 β 和 γ 相平衡， α 相的成分为 w_A^α 、 w_B^α 、 w_C^α ， β 相的成分为 w_A^β 、 w_B^β 、 w_C^β ， γ 相的成分为 w_A^γ 、 w_B^γ 、 w_C^γ ， α 、 β 和 γ 相的相对重量为 A^α 、 A^β 、 A^γ 。根据重量守恒，有如下关系：

$$w_A^\alpha A^\alpha + w_A^\beta A^\beta + w_A^\gamma A^\gamma = w_A$$

$$w_B^\alpha A^\alpha + w_B^\beta A^\beta + w_B^\gamma A^\gamma = w_B$$

$$w_C^\alpha A^\alpha + w_C^\beta A^\beta + w_C^\gamma A^\gamma = w_C$$

解上面的联立方程，得

$$A^\alpha = \frac{\begin{vmatrix} w_A & w_B & w_C \\ w_A^\beta & w_B^\beta & w_C^\beta \\ w_A^\gamma & w_B^\gamma & w_C^\gamma \end{vmatrix}}{\Delta}$$

$$A^\beta = \frac{\begin{vmatrix} w_A^\alpha & w_A & w_A^\gamma \\ w_B^\alpha & w_B & w_B^\gamma \\ w_C^\alpha & w_C & w_C^\gamma \end{vmatrix}}{\Delta}$$

$$A^\gamma = \frac{\begin{vmatrix} w_A^\alpha & w_A^\beta & w_A \\ w_B^\alpha & w_B^\beta & w_B \\ w_C^\alpha & w_C^\beta & w_C \end{vmatrix}}{\Delta}$$

其中 Δ 为

$$\Delta = \begin{vmatrix} w_A^\alpha & w_A^\beta & w_A^\gamma \\ w_B^\alpha & w_B^\beta & w_B^\gamma \\ w_C^\alpha & w_C^\beta & w_C^\gamma \end{vmatrix}$$

计算程序见附录。

5. 图 3-73 给出 A-B-C 三元成分三角形

(a) 定出图中的 P 、 R 、 S 三点的成分。问由 2kg P 、4kg R 、7kg S 混合后的体系的成分是什么？

(b) 从图中定出含 C 为 80%，而 A 和 B 组元浓度比等于 S 成分的合金的成分。

(c) 若有 2kg P 成分合金，问要配什么样成分的合金才能混合成 6kg R 成分的合金？

解：(a) 从上图量出， S 点成分为：A%=40%；B%=50%；C%=10%， R 点成分为：A%=10%；B%=60%；C%=30%， P 点成分为：A%=20%；B%=10%；C%=70%。设 2kg P 、4kg R 、7kg S 混合后的体系的成分是 A%= w_A ，B%= w_B ，C%= w_C ，混合后的体系的重量是 13kg，则

$$13w_A = 2 \times 0.2 + 4 \times 0.1 + 7 \times 0.4 = 3.6$$

$$13w_B = 2 \times 0.1 + 4 \times 0.6 + 7 \times 0.5 = 6.1$$

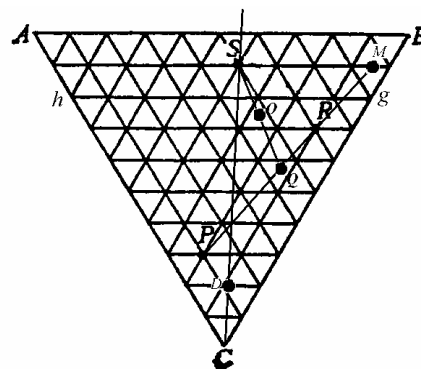
$$13w_C = 2 \times 0.7 + 4 \times 0.3 + 7 \times 0.1 = 3.3$$

故 $w_A=27.7\%$ ， $w_B=46.9\%$ ， $w_C=25.4\%$ 。

这也可以画图求出。把 S 、 P 和 M 点连成三角形，2kg P 、4kg R 混合成的合金成分点必在 P - R 边上，设为 Q 点；根据杠杆定则， PQ 长度和 QR 长度之比应为 4:2，由此定出 Q 点，如上图所示。现在 Q 成分的合金有 6kg，把它和 7kg 的 S 成分合金混合，混合成分点一定在 QS 连线上，设为 O 点，根据杠杆定则， QO 长度和 OS 长度之比应为 7:6，由此定出 O 点。从图读出 O 点成分同上面计算的一样。

(b) 在上图作过 C 点和 S 点的连线，A 和 B 组元浓度比等于 S 成分的所有合金成分都在此线上，作平行于 A-B 底边并且 C%=20%的线 hg ，它和 CS 线的较点 D 就是所求合金的成分点。在成份三角形上可直接读取 D 点的成分：A%=8.89%，B%=11.11%，C%=80%。从 hg 读数可知 A%/B%=4/5，因 C%=20%，也可以计算出 A%=(1-80%)×4/9=8.89%，B%=(1-80%)×5/9=11.11%。

(c) 以 P 点成分合金与另一成分合金混合获得 R 成分合金，根据杠杆定理，这合金的成分



点必在作过 P 与 R 点直线的外延线上。因用 2kg P 成分合金，要混合成 6kg R 成分的合金，即加入的合金重量为 4kg ，以 $P-R$ 线长为 4 ，在外延方向延长 2 (即 $P-R$ 线长的一半) 处得出 M 点，它就是所求的成分点。在成份三角形上可直接读取 M 点的成分： $A\%=5\%$ ， $B\%=85\%$ ， $C\%=10\%$ 。也可以用计算的方法来求。设 M 点的成分为： $A\%=w_A$ ， $B\%=w_B$ ， $C\%=w_C$ ， M 成分合金重量为 $(6-2=4)\text{kg}$ ，则

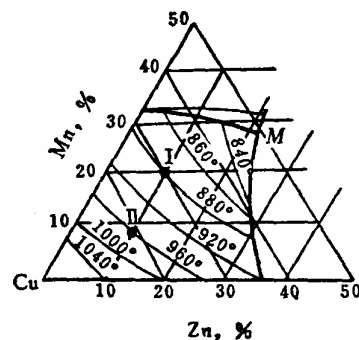
$$6 \times 0.1 = 4 \times w_A + 2 \times 0.2$$

$$6 \times 0.6 = 4 \times w_B + 2 \times 0.1$$

结果 $w_A=5\%$ ， $w_B=85\%$ ， $w_C=(1-0.05-0.85)=10\%$ 。

6. 图 3-74 给出 Cu-Mn-Zn 液相面的等温线投影图。写出
、 点的成分及它们的熔点。

解：从图量出 点成分为 $\text{Mn}\%=20\%$ ， $\text{Zn}\%=10\%$ ， $\text{Cu}\%=70\%$ ； 点的成分为 $\text{Mn}\%=8\%$ ， $\text{Zn}\%=10\%$ ， $\text{Cu}\%=82\%$ 。从图中的等温线看出， 点的熔点是 880°C ；
点的熔点是 960°C 。

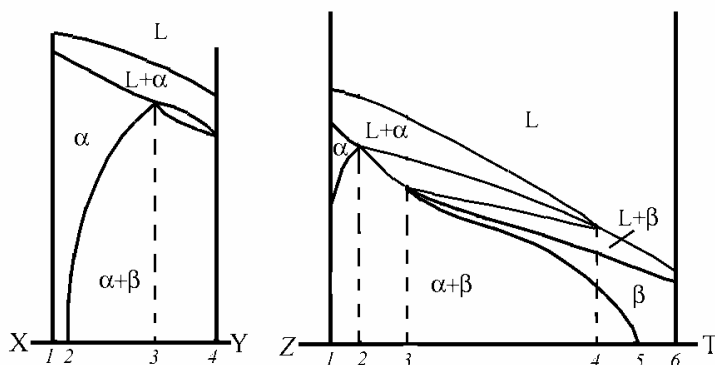
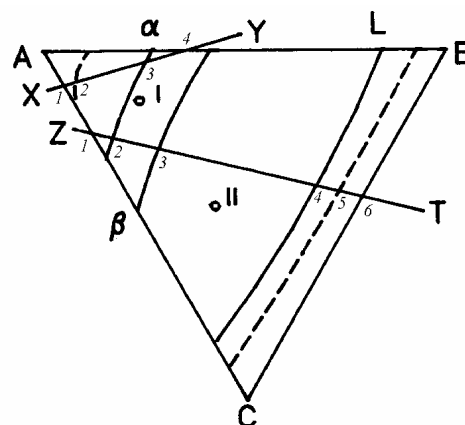


7. 根据图 3-76 给出的投影图，画出 XY 及 ZT 的垂直截面示意图，说明 及 成分合金冷却时所发生的变化。

解：首先，在投影图上把截面线与各投影线的交点按顺序编号。

XY 截面投影线的 1-4 是截面与 α 的液相面交线的投影，在截面上是 α 液相线；3-4 分别是截面与三相区的两个面的交线的投影，截面和三相区的另一个面没有相截，相截的两条线在截面上构成三相区；2-3 是截面与 α 的固相面交线的投影，在截面上是 α 固相线；整个截面如下左图所示。

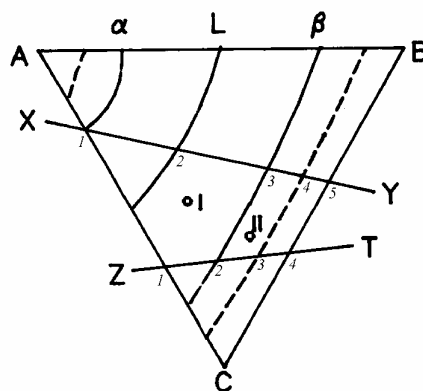
ZT 截面投影线的 2-3、3-4 和 2-4 分别是截面与三相区的三个面的交线的投影，相截的三条线在截面上构成三相区，因为是包晶反应，所以曲边三角形的顶点朝下；1-4 和 4-6 分别是截面与 α 相和 β 的液相面交线的投影，在截面上是 α 相和 β 的液相线；1-2 是截面与 α 固相面的交线，在截面上是 α 相的固相线；1-2 和 4-5 分别是截面 α 和 β 两相平衡的 α 和 β 相互溶解度面的交线的投影，在截面上是 α 和 β 的溶解度曲线线。整个截面如上右图所示。



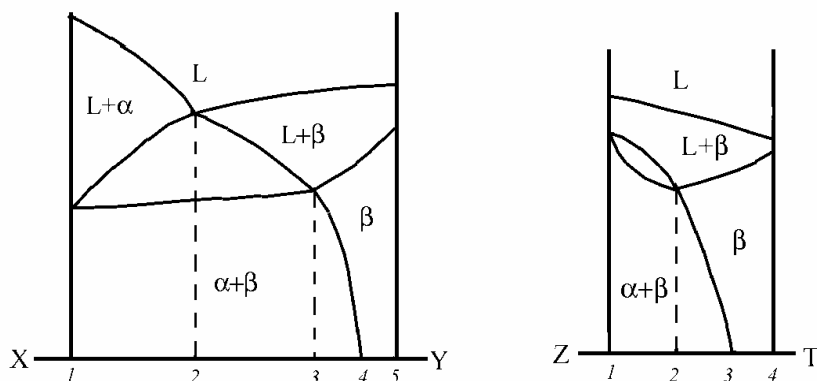
8. 根据图 3-75 给出的投影图示意地画出 XY 及 ZT 的垂直截面，并说明 及 成分合金冷却时发生的变化。

解：在投影图上把截面线与各投影线的交点按顺序编号。XY 截面投影线的 1-2 和 2-5 分

别是截面与 α 的液相面和 β 的液相面交线的投影，在截面上是两条液相线；1-2 同时也是截面与三相区的一个面的交线的投影，2-3 和 1-3 分别是截面与三相区的另外两个面的交线的投影，这三条线在截面上构成三相区的曲边三角形，因为是共晶反应，所以曲边三角形的顶点朝上；3-5 是截面与 α 的固相面交线的投影，在截面上是 α 固相线；3-4 是截面与 α 和 β 两相平衡的 β 相互溶解度面的交线的投影，在界面上是 β 相溶解度线。整个截面如下左图所示。



ZT 截面投影线的 1-2 分别是截面与三相区的两个面的交线的投影，截面和三相区的另一个面没有相截，相截的两条线在截面上构成三相区；1-4 是截面与 β 的液相面交线的投影，在截面上是一条液相线；2-4 是截面与 α 的固相面交线的投影，在截面上是 α 固相线；2-3 是截面与 α 和 β 两相平衡的 β 相互溶解度面的交线的投影，在截面上是 β 相溶解度线。整个截面如下右图所示。



9.图 3-77 给出 Fe-Cr-C 系含 $w(\text{Cr})$ 为 17% 的垂直截面。

(a)把各相区的各相的名称填上。

(a)从截面上能判断哪一些三相区的三相反应类型，是什么反应？

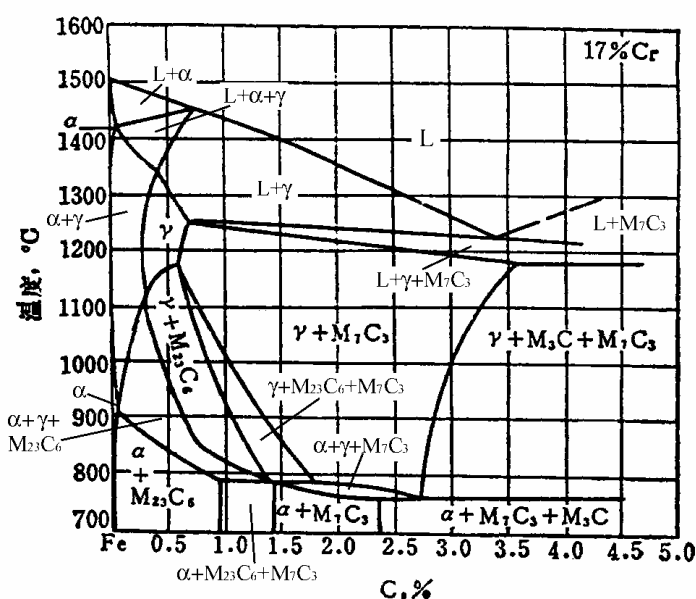
(c)有哪几个四相区，哪些四相区能从截面上判断四相反应类型，是什么反应？

(d)1.5%C-17%Cr-Fe 合金加热时不出现液相的最高温度是多少？

解：(a)各相区名称填写在图上(见下图)。

(b)截面上共有 8 个三相区，其中有 6 个与四相区邻接，

不能从图中的形状判定它的反应类型；在截面图上 $L+\gamma+M_7C_3$ 三相区的三条边不完整，也不能从图中的形状判定它的反应类型；在界面图上 $L+\alpha+\gamma$ 三相区是一个顶点朝下的曲边三角形，所以可以判定它是包晶反应，反应是 $L+\alpha\rightarrow\gamma$ 。



(c)图中有两个四相区。其中的 $\gamma + \alpha + M_7C_3 + M_2C$ 四相区在界面上只看到与它邻接的三个三相区，所以不能判定它的反应类型；另一个 $M_{23}C_6 + \gamma + M_7C_3 + \alpha$ 四相区，因为四相区在高温与两个三相区邻接，在低温与两个三相区邻接，所以是第 II 类四相反应。在高温邻接的两相区是 $M_{23}C_6 + \gamma$ ，在低温邻接的两相区是 $M_7C_3 + \alpha$ ，所以四相反应为 $M_{23}C_6 + \gamma \rightarrow M_7C_3 + \alpha$ 。

10.图 3-78 所给出的 2 个投影图，它们和图 3-44(a)和图 3-46(a)是同一类型的。

(1)示意画出其中的 XY 和 ZT 的垂直截面图。

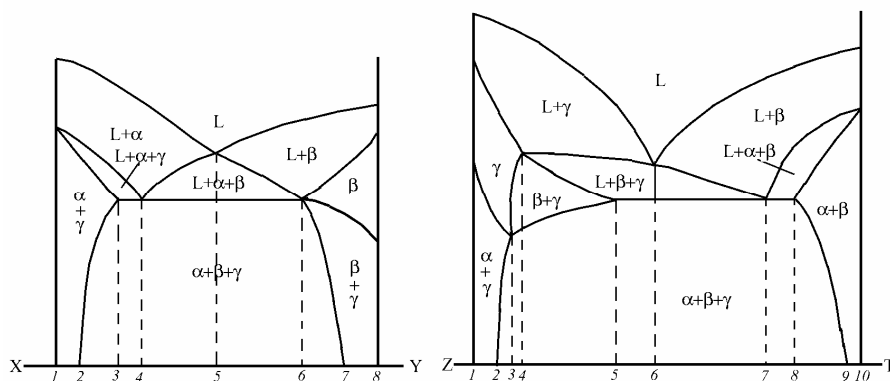
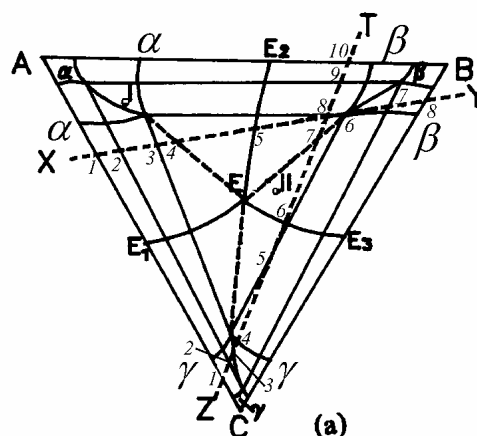
(2)说明其中 和 成分的合金的冷却过程的变化。

解：先分析图 3-78(a)。把在投影图上把截面线与各投影线的交点按顺序编号。

XY 截面投影线的 3-6 是截面与四相平衡平面交线的投影，它在截面图上是一段水平线，在这线上的 3-4 和 4-6 分别和 $L + \alpha + \gamma$ 以及 $L + \alpha + \beta$ 三相区连接，这两个三相区在四相平衡温度之上；3-6 和 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相区连接，这个三相区在四相平衡温度之下；1-4 和 1-3 是截面与 $L + \alpha + \gamma$ 三相区两个面交线的投影，在截面是三相区的两条边界，并且这两条线在截面图的边界(它是二元系)是重合；4-5 和 5-6 是截面与 $L + \alpha + \beta$ 三相区两个面交线的投影，在截面上是三相区的两条边界，并且两线在液相线上重合；1-5 和 5-8 分别是截面与 α 和 β 相的液相面交线的投影，它们在截面上是 α 和 β 相的液相线；6-8 是截面与 α 和 β 两相平衡的共轭面的交线，在截面上是由单相 β 相区进入 $\beta + \gamma$ 两相区的线；2-3 和 6-7 是截面与 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相区的两个面的交线的投影，在截面上是 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相区的两条边界线。整个截面如下左图所示。

ZT 截面投影线的 5-8 是截面与四相平衡平面交线的投影，它在截面图上是一段水平线，在这线上的 5-7 和 7-8 分别和 $L + \beta + \gamma$ 以及 $L + \alpha + \beta$ 三相区连接，这两个三相区在四相平衡温度之上；5-8 和 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相区连接，这个三相区在四相平衡温度之下；7-10 和 8-10 是截面与 $L + \alpha + \beta$ 三相区的两个面交线的投影，在截面上是三相区的两条边界，并且这两条线在截面图的边界(它是二元系)是重合；4-6 和 5-6 是截面与 $L + \beta + \gamma$ 三相区的两个面交线的投影，在截面上是三相区的两条边界，这两条线在 4 位置重合；1-6 和 6-10 分别是截面与 γ 和 β 相的液相面交线的投影，它们在截面上是 γ 和 β 相的液相线；1-4 是截面与 γ 相的固相面交线的投影，它们在截面上是 γ 相的固相线；1-3 是截面与 α 和 γ 两相平衡的 γ 相互溶解度面的交线的投影，在界面上是 γ 相溶解度线；3-4 是截面与 β 和 γ 两相平衡的 γ 相互溶解度面的交线的投影，在界面上是 γ 相溶解度线；

2-3、3-4 和 8-9 分别是截面与 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相区的三个面交线的投影，在截面上是 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相区的三条边界线。整个

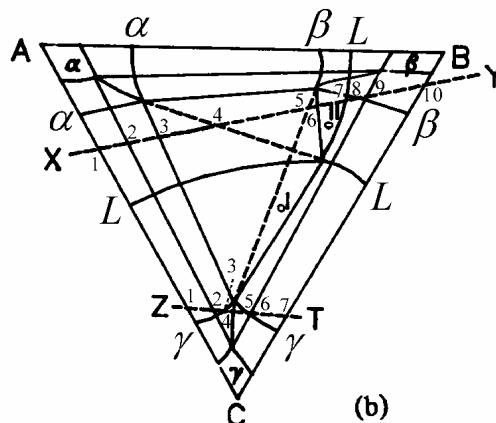


界面图如上右图所示。

讨论图 3-78(a)中的 I 成分冷却过程的变化：从投影图看，它首先穿过 α 液相面，发生 $L \rightarrow \alpha$ 反应；然后穿过 α 固相面，进入 α 单相区；之后穿过 $\alpha+\beta$ 两相平衡面，进入 $\alpha+\beta$ 两相区；最后穿过 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相平衡的一个面，进入 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相区；结果在低温时是 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相。讨论图 3-78(a)中的 II 成分冷却过程的变化：从投影图看，它首先穿过 β 液相面，发生 $L \rightarrow \beta$ 反应；然后穿过 $L+\beta+\gamma$ 三相平衡的一个面，发生 $L \rightarrow \beta+\gamma$ 共晶反应；之后到达四相面，发生 $L \rightarrow \alpha+\beta+\gamma$ 反应；最后 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相区；结果在低温时是 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相。

现分析图 3-78(b)。把在投影图上把截面线与各投影线的交点按顺序编号。

XY 截面投影线上的 1-7 是截面与四相平衡平面交线的投影，它在截面图上是一段水平线，在这线上的 3-4 和 4-6 分别和 $L+\alpha+\gamma$ 以及 $L+\alpha+\beta$ 三相区连接，这两个三相区在四相平衡温度之上；3-5 和 5-6 分别和 $\alpha+\beta+\gamma$ 以及 $L+\beta+\gamma$ 三相区连接，这两个三相区在四相平衡温度之下；1-4 和 1-3 是截面与 $L+\alpha+\gamma$ 三相区两个面交线的投影，在截面是三相区的两条边界，并且这两条线在截面图的边界(它是

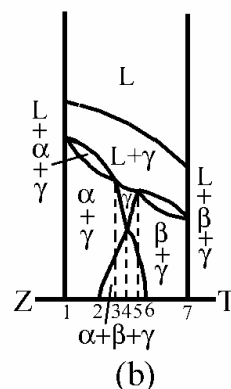
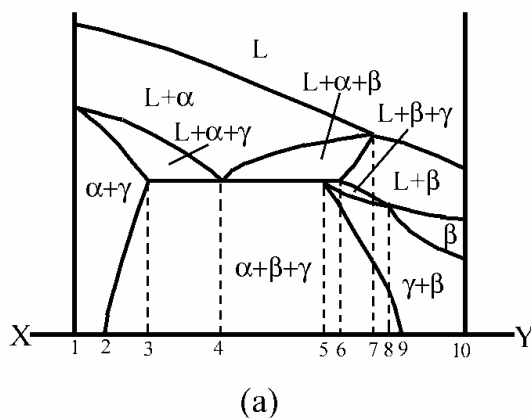


二元系)是重合；4-7 和 6-7 是截面与 $L+\beta+\gamma$ 三相区两个面交线的投影，在截面上是三相区的两条边界，并且两线在液相线上重合；1-7 和 7-10 分别是截面与 α 和 β 相的液相面交线的投影，它们在截面上是 α 和 β 相的液相线；2-3 和 5-9 是截面与 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相区的两个面的交线的投影，在截面上是 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相区的两条边线；5-8 和 6-8 是截面与 $L+\beta+\gamma$ 三相区的两个面的交线的投影，在截面上是 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相区的两条边线，它们汇合在一点；9-10 是截面与 β 固相面以及 $\beta+\gamma$ 两相平衡面交线的投影，在截面上是 β 固相线和 $\beta+\gamma$ 两相区的界线。整个界面图如下图(a)所示。

ZT 截面投影线上的 1-7 是截面与 γ 相的液相面交线的投影，它们在截面上是 γ 相的液相线；1-3 是截面与 $L+\alpha+\gamma$ 三相区的两个面的交线的投影，在截面上是 $L+\alpha+\gamma$ 三相区的两条边线，它在截面边线上是闭合的；5-7 是截面与 $L+\beta+\gamma$ 三相区的两个面的交线的投影，在截面上是 $L+\beta+\gamma$ 三相区的两条边线，它在截面边线上是闭合的；3-5 是截面与 γ 的固相面交线的投影，在截面上是 γ 相的固相线；3-4 是截面与 $\alpha+\gamma$ 两相平衡面的交线的投影，在截面上是 $\alpha+\gamma$ 两相区的边线；4-5 是截面与 $\beta+\gamma$ 两相平衡面的交线的投影，在截面上是 $\beta+\gamma$ 两相区的边线；2-4 和 4-6 是截面与 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相平衡的两个面交线的投影，在截面上是 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相区的两条边线。整个截面如下图(b)所示。

讨论图 3-78

(b)中的 I 成分冷却过程的变化：从投影图看，它首先穿过 γ 液相面，发生 $L \rightarrow \gamma$ 反应；然后进入 $L+\alpha+\gamma$ 三



相区,发生 $L \rightarrow \alpha + \gamma$ 反应;之后到达四相平衡平面,发生 $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$ 四相反应;四相反应后进入 $L + \beta + \gamma$ 三相区,发生 $L \rightarrow \beta + \gamma$ 反应;再进入 $\beta + \gamma$ 两相区,最后穿过三相平衡面进入 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相区,结果在低温时是 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相。

讨论图 3-78(b)中的 II 成分冷却过程的变化:从投影图看,它首先穿过 α 液相面,发生 $L \rightarrow \alpha$ 反应;再进入 $L + \alpha + \beta$ 三相区,发生 $L + \alpha \rightarrow \beta$ 反应;然后穿过三相平衡的另一个面,到达 $\alpha + \beta$ 两相区;之后穿过 $L + \beta + \gamma$ 三相区,发生 $L \rightarrow \beta + \gamma$ 反应;离开三相区进入 $\beta + \gamma$ 两相区;最后穿过 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相平衡的一个面进入 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相区,结果在低温时是 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相。

11. 图 3-79 给出 V-Cr-C 三元系的液相面投影图。列出所有的四相反应的反应式。

解:根据液相线温度的走向,可以从投影图判别各四相反应的类型。

$\sim 1800^\circ\text{C}$ $L \rightarrow \alpha + \zeta + \text{石墨}$

$\sim 1750^\circ\text{C}$ $L + \alpha \rightarrow \varepsilon + \zeta$

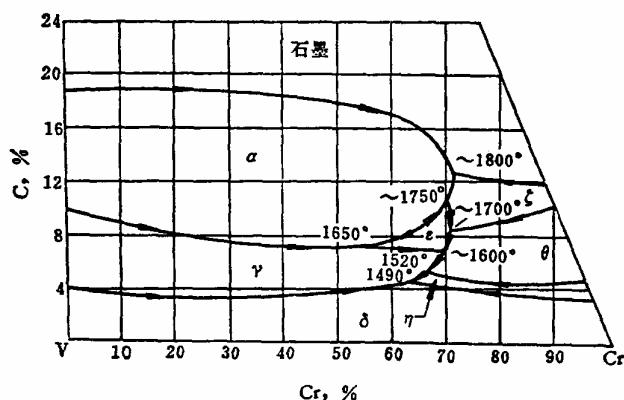
$\sim 1700^\circ\text{C}$ $L + \zeta \rightarrow \varepsilon + \theta$

1650°C $L + \alpha \rightarrow \varepsilon + \gamma$

1600°C $L + \varepsilon \rightarrow \gamma + \theta$

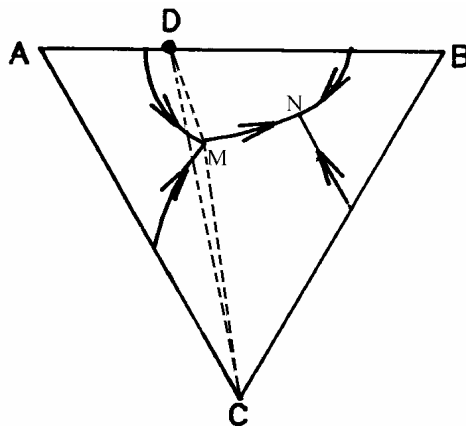
1520°C $L + \theta \rightarrow \gamma + \eta$

1490°C $L \rightarrow \gamma + \delta + \eta$



12. 图 3-80 给出 A-B-C 三元系液相面投影图, AB 系有一个稳定化合物 D, 设 A、B、C 和 D 都具有极小的溶解度。分析和写出所有的三相反应, 写出所有的四相反应。画出这个体系的投影图。

解: 因为 A、B、C 和 D 都具有极小的溶解度, 从给出的投影图可以判别各三相反应: 在 A-B 二元系, 有 $L \rightarrow A + D$ 和 $L \rightarrow B + D$ 两个三相反应; 在 A-C 二元系有 $L \rightarrow A + C$ 三相反应; 在 B-C 二元系有 $L \rightarrow B + C$ 三相反应。在 A-B-C 三元系中, 除了上述二元系的三相反应延伸如三元系外, 还有 $L \rightarrow D + C$ 三相反应。三元系中有两个四相反应: 在 M 点是 $L + A \rightarrow D + C$, 在 N 点是 $L \rightarrow B + D + C$ 。这个体系的投影图是原来液相面投影图上加上两个四相平面的投影, 把它一起画在题目给出的图中。其中 ADMC 是 $L + A + D + C$ 四相平面, BDC 是 $L + B + D + C$ 四相反应平面, 它所在的温度比 $L + A + D + C$ 四相平面的低, 如图所示。



13. 根据给出的 Pb-Cd-Bi 三元系的投影图 (图 3-81), 并已知在固态下 Bi 和 Cd 对其它组元都没有溶解度, E_T 温度为 93.3°C 。

(a) 写出 2 个四相反应的液相成分及四相反应式。

(b) 画出 $w(\text{Cd})=20\%$, $w(\text{Pb})=20\%$; $w(\text{Pb})=30\%$, $w(\text{Cd})=6\%$ 和 $w(\text{Pb})=10\%$, $w(\text{Bi})=40\%$ 等 3 个合金的冷却曲线, 在曲线转折点上标上温度, 并计算冷却后的组织相对量。

解: (a) 液相成分在 P_T 点, $w(\text{Cd})=10\%$, $w(\text{Pb})=50\%$, 温度约为 140°C 的四相反应是 $L + P_b \rightarrow \text{Cd} + \beta$; 液相成分在 E_T 点, $w(\text{Cd})=10\%$, $w(\text{Pb})=40\%$, 温度为 93.3°C 的四相反应是 $L \rightarrow \text{Bi} + \text{Cd} + \beta$ 。

(b) $w(\text{Cd})=20\%$, $w(\text{Pb})=20\%$ 的合金的成分点是图中的 M 点, 它落在 $L \rightarrow \text{Bi} + \text{Cd}$ 三相平衡的液相线上。从高温的液相冷却时, 在稍高于 120°C 到达 $L \rightarrow \text{Bi} + \text{Cd}$ 三相平衡的液相线, 发生 $L \rightarrow \text{Bi} + \text{Cd}$ 共晶反应, 冷却到四相平衡温度即 93.3°C 时发生 $L \rightarrow \text{Bi} + \text{Cd} + \beta$ 四相反应, 最终获得 $\text{Bi} + \text{Cd}$ 两相共晶及 $\text{Bi} + \text{Cd} + \beta$ 三相共晶组织。在发生四相共晶前的瞬间, 有 $\text{Bi} + \text{Cd}$ 两相共晶及成份为参相共晶成份(投影图上的 E_T 点)的液相。因 Bi 和 Cd 几乎没有溶解度, 所以 $\text{Bi} + \text{Cd}$ 两相共晶的成分必在 $\text{Bi}-\text{Cd}$ 二元成分线上, 故连 E_T 及 M 点的连线与 $\text{Bi}-\text{Cd}$ 二元成分线的焦点 M' 就是 $\text{Bi} + \text{Cd}$ 两相共晶的成分。根据杠杆定则知 $\text{Bi} + \text{Cd}$ 两相共晶组织的相对量 $A^{(\text{Bi}+\text{Cd})}\%$ 为

$$A^{(\text{Bi}+\text{Cd})}\% = \frac{\overline{E_T M}}{\overline{E_T M'}} \approx 50\%$$

$\text{Bi} + \text{Cd} + \beta$ 三相共晶组织的相对量 $A^{(\text{Bi}+\text{Cd}+\beta)}\%$ 为 $1 - A^{(\text{Bi}+\text{Cd})}\% = 50\%$ 。这个合金的冷却曲线如下图(a)所示。

成分为 $w(\text{Pb})=30\%$, $w(\text{Cd})=6\%$ 的合金在投影图上的成分点是 N 点; 它恰好处在投影图中的 $E_T-\text{Bi}$ 的连线上。从高温的液相冷却时, 在稍高于 140°C 和液相面相遇, 进入 $L + \text{Bi}$ 两相区, 然后冷却到四相平衡温度即 93.3°C 时发生 $L \rightarrow \text{Bi} + \text{Cd} + \beta$ 四相反应, 最终获得初生的 Bi 相和 $\text{Bi} + \text{Cd} + \beta$ 三相共晶组织。在发生四相共晶前的瞬间, 有 Bi 和液相, 液相的成分点是 E_T 点, 所以初生的 Bi 相的相对量 $A^{(\text{Bi})}\%$ 为

$$A^{(\text{Bi})}\% = \frac{\overline{E_T N}}{\overline{E_T \text{Bi}}} \approx 29.8\%$$

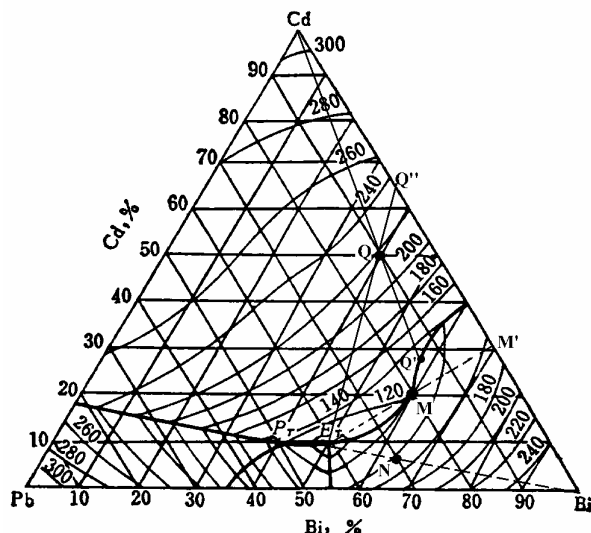
余下的液相全部转变为 $\text{Bi} + \text{Cd} + \beta$ 三相共晶, 故 $\text{Bi} + \text{Cd} + \beta$ 三相共晶的相对量 $A^{(\text{Bi}+\text{Cd}+\beta)} = 1 - A^{(\text{Bi})}\% = 1 - 29.8\% = 70.2\%$ 。这个合金的冷却曲线如下图(b)所示。

成分为 $w(\text{Pb})=10\%$, $w(\text{Bi})=40\%$ 合金的成分点是图中的 Q 点, 从高温的液相冷却时, 在稍低于 200°C 遇到 Cd 的液相面, 结晶出 Cd ; 由 Cd 与 Q 点连线延伸与液相线相交与 Q' 点, $\text{Cd}-Q'$ 线是 Q 成分合金进入的 $L + \text{Cd} + \text{Bi}$ 三相区的边线, 从液相线知这时的温度是在 $120^\circ \sim 140^\circ$ 之间, 开始发生 $L \rightarrow \text{Cd} + \text{Bi}$ 反应。因为其他两个组元对 Cd 没有溶解度, 所以初生的 Cd 相的相对量 $A^{(\text{Cd})}\%$ 为

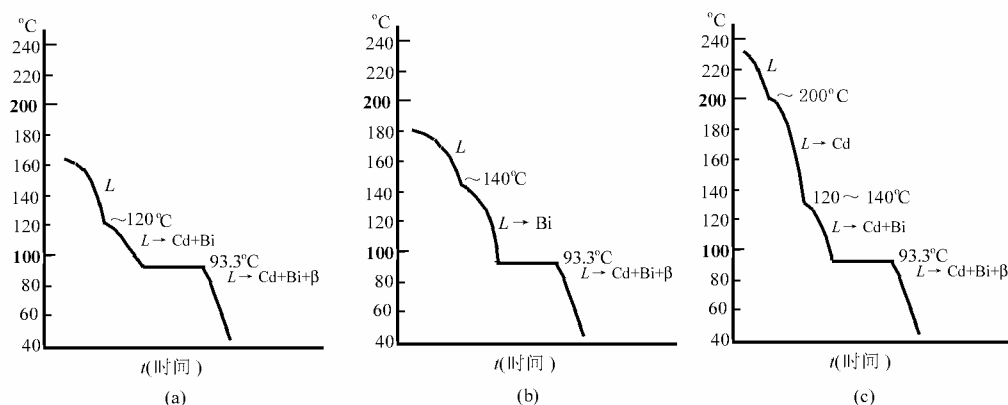
$$A^{(\text{Cd})}\% = \frac{\overline{QQ'}}{\overline{\text{Cd}Q'}} \approx 30.6\%$$

然后冷却到四相平衡温度即 93.3°C 时发生 $L \rightarrow \text{Bi} + \text{Cd} + \beta$ 四相反应, 最终获得初生的 Bi 相、 $\text{Cd} + \text{Bi}$ 两相共晶和 $\text{Bi} + \text{Cd} + \beta$ 三相共晶组织。 $\text{Bi} + \text{Cd} + \beta$ 三相共晶的成分是 E_T 点, 三相共晶前结晶的相只是 Cd 和 Bi 相, 所以三相共晶前结晶的组织整体成分一定 Cd 和 Bi 二元系的成分线上。连 E_T 和 Q 线并外延与 Cd 和 Bi 二元系的成分线相交于 Q'' 点, 可以知道 $\text{Bi} + \text{Cd} + \beta$ 三相共晶的相对量 $A^{(\text{Bi}+\text{Cd}+\beta)}\%$ 为

$$A^{(\text{Bi}+\text{Cd}+\beta)}\% = \frac{\overline{QQ''}}{\overline{E_T Q'}} \approx 37.5\%$$

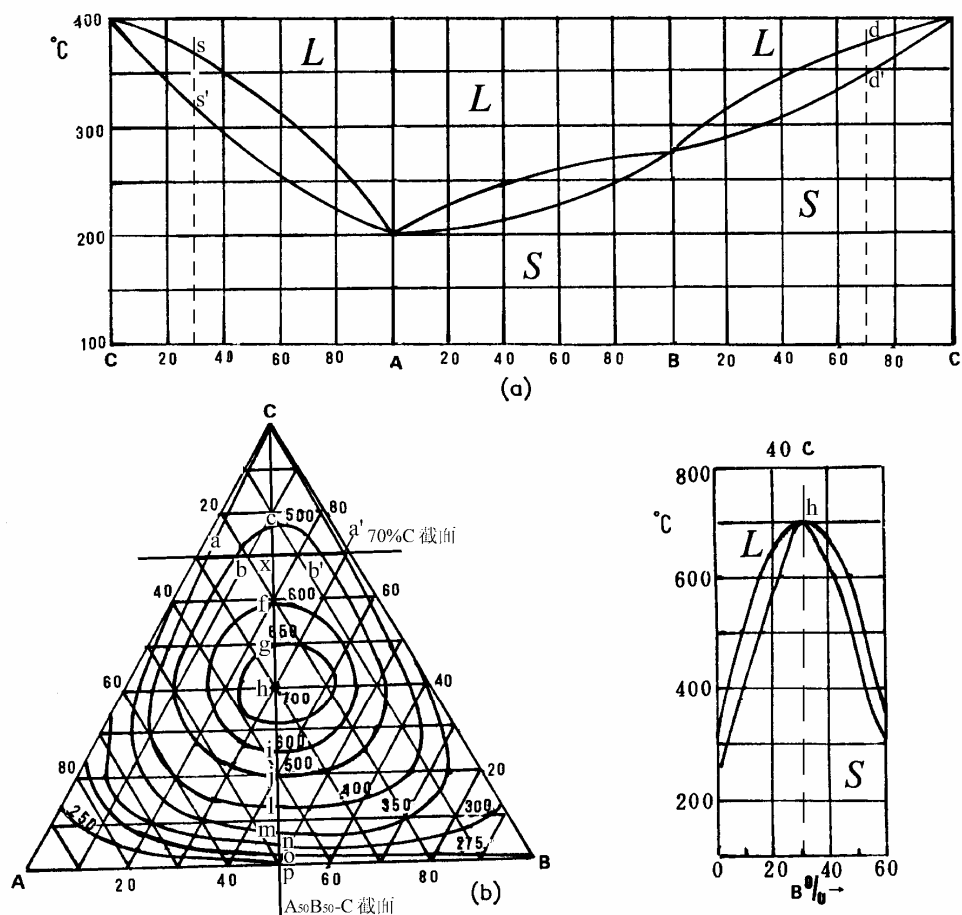


最后，Cd+Bi 两相共晶的相对量 $A^{(Cd+Bi)}\% = 1 - A^{(Cd)}\% - A^{(Bi+Cd+\beta)}\% = 1 - 30.6\% - 37.5\% = 31.9\%$ 。这个合金的冷却曲线如下图(c)所示。



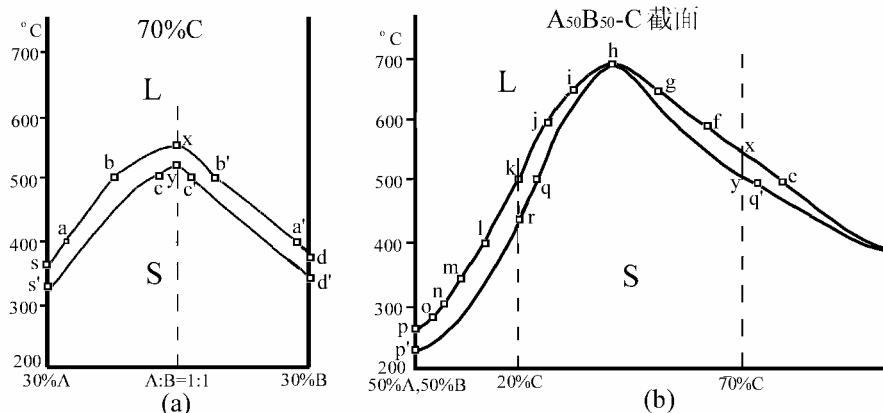
14.图 3-82 给出三元系 A-B-C 的一些资料：图 3-82(b)是液相面投影，图 3-82(c)是 500°C 恒温截面，图 3-82(d)是 40%C 和 20%C 恒元垂直截面。画出 70%C 的恒元垂直截面以及 $A_{50}B_{50}-C$ 的垂直截面。

解：(a)画出 70%C 的恒元垂直截面。



在给出所有的资料图中画出 70%C 的恒元垂直截面的交线。在液相面投影、500°C 恒温截面图、A-C 和 B-C 二元相图上各画出这些交线，如下图所示。在液相面等温线投影图上标出垂直截面的交线与 400°C 和 500°C 等温线的交点 a、a'和 b、b'，根据其对应的成分在截面上定出其位置；在 500°C 等温截面上标出垂直截面的交线与液相线和固相线的交点 b、

在给出所有的资料图中 $A_{50}B_{50}$ -C 的垂直截面的交线。在液相面投影、 500°C 恒温截面图、A-B 二元相图上各画出这些交线，如上图所示。在液相面等温线投影线图上标出垂直截面的交线与各等温线交点：e、f、g、h、I、j、k、l、m、n 和 o 点，根据其对应的成分和温度在截面图上定出其位置；在 500°C 等温截面上标出垂直截面的交线与液相线和固相线的交点 k、k' 和 q、q'，其中 k、k' 点是和液相线投影图重复的，根据其对应的成分在截面图上定出其位置；在截面图左侧是 A-B 二元系，在 A-B 二元相图上读出 L+S 两相平衡温度 p 、 p' ，在截面图右侧 C 单元系，得出 C 的熔点温度，在截面图两侧定出其位置；在 20% C 恒元垂直截面上 $A_{50}B_{50}$ -C 的垂直截面线读出液相线和固相线交点 k 和 r(k 点也是重复的)，在截面图上的 A:B=1:1 的线上定出它的位置。所得的截面图如下(b)图所示。在这个截面图上的 70% C 的成分线与截面图上的液相线和固相线相交与 x 和 y 点，它也可供作 70% C 恒元截面图的点。



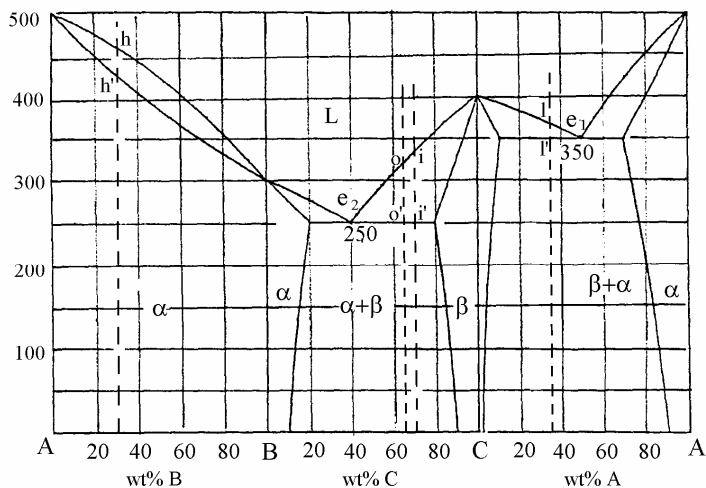
12

面。

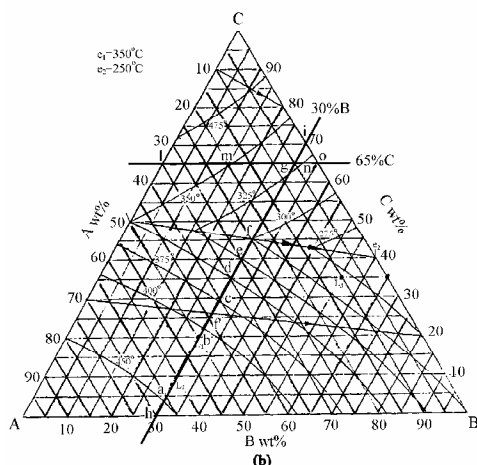
解：(a)画出 $w(B)=30\%$ 的垂直截面。

在给出所有的资料图中画出 $w(B)=30\%$ 的垂直截面的交线。在液相面投影图中标出垂直截面与等温线的交点： h 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 g 和 i ，由三相区投影图确定 $30\%B$ 截面与三相平衡的液相温度 f 和 f' 点，再由 A-B 和 C-B 二元相图定出截面两端的液相线和固相线温度： h 、 h' 和 i 、 i' 。

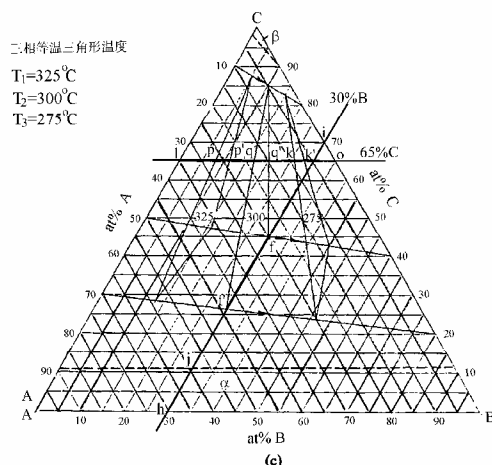
根据 h 、 a 、 b 、 c 、 d 和 f 各点对应的成分和温度画出截面图的 α 液相线，根据 f 、 g 和 i 各点对应的成分和温度画出截面图的 β 液相线；根据 h 和 i 对应的成分和温度画出截面图的 α



(a)

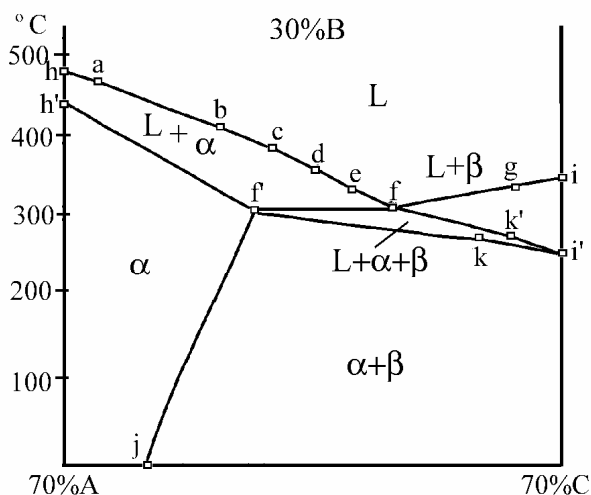


(b)

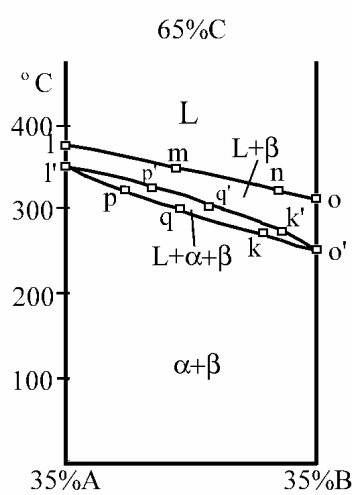


(c)

固相线；在三相区投影图中 $30\%B$ 截面的交线标出两个温度下的三相平衡的成分： f 、 f' 和 k 、 k' ，因 f 、 f' 与截面交线重合，所以在截面上是一条平行于底边的水平线，根据 k 、 k' 和 i 点的成分和位置画出截面图的三相区；在三相区投影图中 $30\%B$ 截面的交线标出与



(a)



(b)

室温截面线的交点 j，根据 f 和 j 点的成分和位置画出截面图中的 α 固溶度曲线。所得的截面图如上(a)图所示。

(b)画出 $w(C)=65\%$ 的垂直截面。

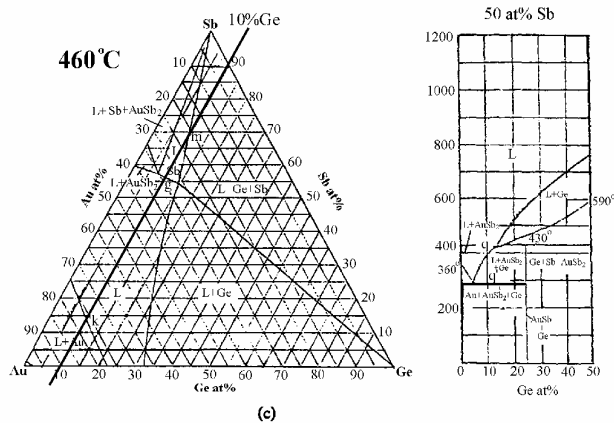
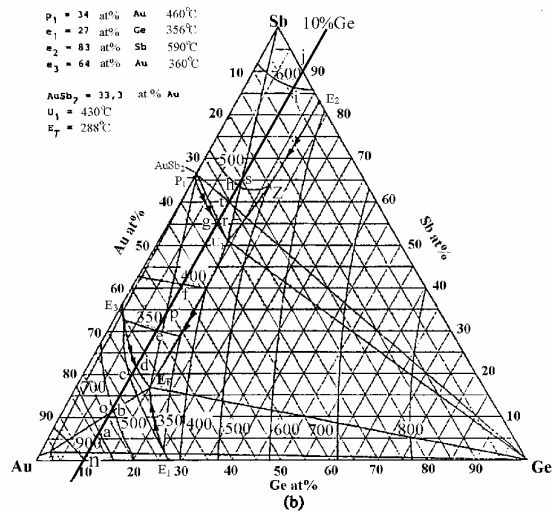
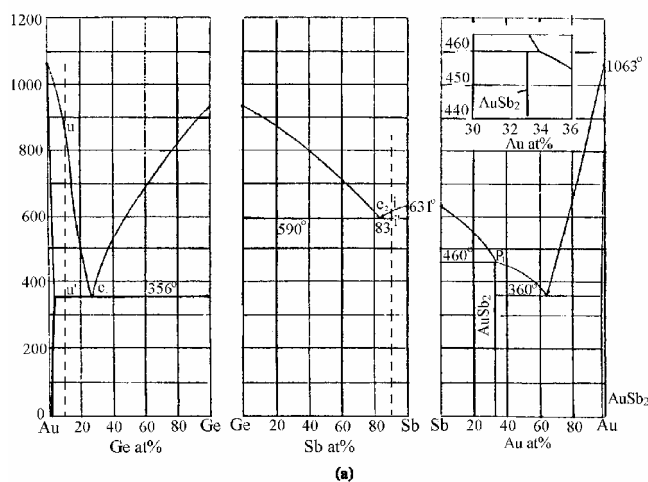
在给出所有的资料图中画出 $w(C)=65\%$ 的垂直截面的交线。在液相面投影图中标出垂直截面与等温线的交点：l、m、n 和 o 点，其中 l 和 o 点是从 A-C 和 B-C 二元相图中 65% C 的成分线获得，根据这些点的成分和位置画出截面上的液相线；在三相区投影图中 65% C 截面的交线标出三个温度下的三相平衡的成分：p 和 p'、q 和 q'以及 k 和 k'，根据它们的成分和温度在截面上画出三相区，这个三相区在截面两侧的 l'和 o'点，由 A-C 和 B-C 二元系的共晶温度确定。所得的截面图如上(b)图所示。

16.图 3-84 给出 Au-Sb-Ge 三元系的一些资料：图 3-84(b)是液相面投影图以及两个四相平衡投影，图 3-84(c)是 450 的恒温截面，作出 500°C 以及室温的恒温截面。作出 $x(\text{Ge})=10\%$ 的垂直截面。用表 3-4 的方式描述 Au-Sb-Ge 系发生的反应。

解：(a)画出 500°C 以及室温的恒温截面。

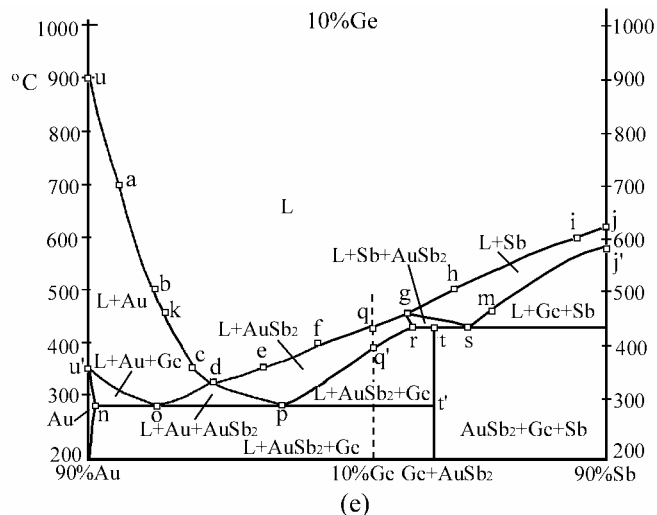
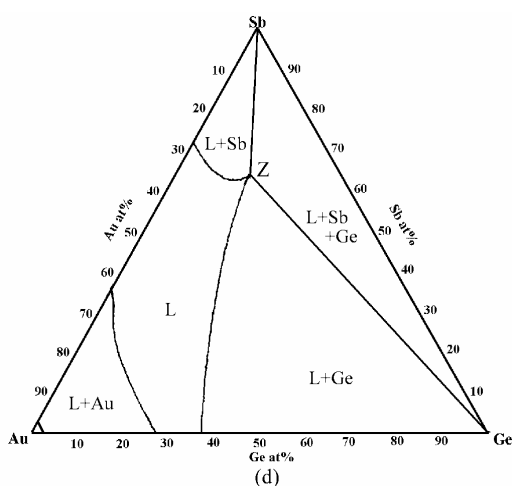
根据给出的液相面投影图以及两个四相平衡投影(图 b)，取其中液相面 500°C 的等温线，因 Sb 液相面与 Ge 液相面等温线的交点(图中的 Z 点)是 L+Sb+Ge 三相区的液相线，所以它是 500°C 的 L+Sb+Ge 三相平衡的液相成分。又因 Sb 和 Ge 都不具有溶解度，所以三相平衡的截面三角形是由 Z、Sb 和 Ge 三点构成。Au 有少许溶解度，在给出的资料中没有 500°C 下 Au 的溶解度资料，但参考 460°C 的恒温截面中 Au 的溶解度线，500°C 下 Au 的溶解度应略比它溶解度大一些，据此作出近似的溶解度线。所得截面图如图(d)所示。

关于室温的恒温截面，给出的液相面投影图以及两个四相平衡投影(图 b)知道，室温下只有 Au+Sb+Ge 三相平衡，Sb 和 Ge 都不具有溶解度，而 Au 只有很低的溶解度，所以室温的恒温截面基本上就是成分三角形，它是 Au+Sb+Ge 三相区。不再把截面画出。



(c)画出 $x(\text{Ge})=10\%$ 的垂直截面。

先画出 $x(\text{Ge})=10\%$ 的垂直截面与给出的所有资料中的交线。在垂直截面与液相面投影图以及两个四相平衡投影(图 b)的交线中, 标出交线与液相面等温线的交点: u、a、b、c、d、e、f、g、h、I 和 j 各点, 在 50%Sb 的恒温截面图中的 10%Ge 的线上得出液相线的 q 点以及进入 $\text{L}+\text{AuSb}_2+\text{Ge}$ 三相区的温度 q' 点, 根据液相面各点的成分和温度定出它们在截面上的位置, 得出截面上的液相线, 但 d 和 g 点从图 b 中只知道其成分位置, 而温度是由液相线其它部分外推得出的; 在图 b 的四相平衡面投影与所求垂直截面交线的交点得出 $\text{L}+\text{Sb}+\text{Au}+\text{Ge}$ 四相平面上的 n、o、p 和 t 点以及 $\text{L}+\text{Sb}+\text{Ge}+\text{AuSb}_2$ 四相平面的 r、t 和 s 点, 再由四相平面温度在截面图上画出两个四相平衡的水平线; 在 $\text{Au}-\text{Ge}$ 二元相图中定出 10%Ge 的液相线温度 u 及三相平衡温度 u', 在 $\text{Ge}-\text{Sb}$ 二元相图中定出 10%Ge 的液相线温度 i 及三相平衡温度 j; 因为 o-n 是 $\text{L}+\text{Au}+\text{Ge}$ 三相区与四相平面的交线, 所以连 u'-n 和 u'-o 得 $\text{L}+\text{Au}+\text{Ge}$ 三相区; o-p 是 $\text{L}+\text{Au}+\text{AuSb}_2$ 三相区与四相平面的交线, 所以连 d-o 和 d-p 得 $\text{L}+\text{Au}+\text{AuSb}_2$ 三相区; p-t' 是 $\text{L}+\text{Ge}+\text{AuSb}_2$ 三相区与四相平面的交线, 连同 q' 以及 $\text{L}+\text{Sb}+\text{Ge}+\text{AuSb}_2$ 四相平面的 r 点, 得 $\text{L}+\text{Ge}+\text{AuSb}_2$ 三相区的边界线; 在 $\text{L}+\text{Sb}+\text{Ge}+\text{AuSb}_2$ 四相平面的 r-s 线是 $\text{L}+\text{Sb}+\text{AuSb}_2$ 三相区与四相平面的交线, g 点是 $\text{L}+\text{Sb}+\text{AuSb}_2$ 三相区的液相点, 所以连 g-r 及 g-s 得出 $\text{L}+\text{Sb}+\text{AuSb}_2$ 三相区; 因为 Ge 和 AuSb_2 都不具有溶解度,



所以 $\text{Ge}+\text{AuSb}_2$ 两相区是由 Ge 和 AuSb_2 两个成分线连起来的一个垂直面, 在截面上就是 t-t' 的垂直线。所得截面图如图 e 所示。

(c)Au-Sb-Ge 系发生的反应及它们之间的关系如下表所示。

Au-Sb	Au-Sb-Ge	Au-Ge	Sb-Ge
$\text{L}+\text{Sb} \rightarrow \text{AuSb}_2$ (P ₁ 460°C)			$\text{L} \rightarrow \text{Sb}+\text{Ge}$ (e ₂ 590°C)
	$\text{L}+\text{Sb} \rightarrow \text{Ge}+\text{AuSb}_2$ (u ₁ 430°C)		
$\text{L} \rightarrow \text{AuSb}_2+\text{Au}$ (e ₃ 360°C)	$\text{L}+\text{AuSb}_2+\text{Ge}$	$\text{L} \rightarrow \text{Au}+\text{Ge}$ (e ₁ 356°C)	
	$\text{L} \rightarrow \text{Au}+\text{AuSb}_2+\text{Ge}$ (E ₁ 288°C)		
	$\text{Au}+\text{AuSb}_2+\text{Ge}$		
	$\text{AuSb}_2+\text{Sb}+\text{Ge}$		

17. 根据铁碳相图获得 $\gamma\text{-Fe}_3\text{C}$ 平衡时 $\gamma\text{-Fe}$ 的浓度和温度关系 (如下表), 求 Fe_3C 在 $\gamma\text{-Fe}$ 的溶解热。

温度/	727	780	820	860	900	940	980	1020	1060	1100	1140
$w(\text{C})/\%$	0.770	0.881	0.987	1.100	1.213	1.333	1.474	1.619	1.760	1.912	2.074

解: Fe_3C 在 $\gamma\text{-Fe}$ 的形成稀溶液, 故溶解度方程是

$$C = k \exp(-\Delta H/RT)$$

其中 ΔH 是溶解热, k 为常数。把上述方程两端取对数, 得

$$\ln C = \ln k - \Delta H / RT$$

把给出的数据换成 $\ln C$ 和 $1/T$ (开尔文温度 K) 对数形式:

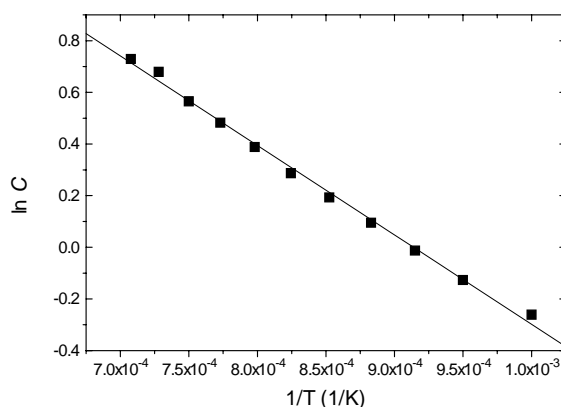
$1/T(1/\text{K})$	1×10^{-3}	9.5×10^{-4}	9.15×10^{-4}	8.83×10^{-4}	8.525×10^{-4}	8.244×10^{-4}
$\ln C$	-0.261	-0.127	-0.013	0.095	0.193	0.287
$1/T(1/\text{K})$	7.98×10^{-4}	7.73×10^{-4}	7.5×10^{-4}	7.28×10^{-4}	7.077×10^{-4}	
$\ln C$	0.388	0.482	0.565	0.679	0.729	

根据上表数据进行线性回归, 得

$$\ln C = 3.1637 - 3464.07 / T$$

即

$$\begin{aligned} \Delta H &= 3464.07R = 3464.07 \times 8.314 \text{ J/mol} \\ &= 28800 \text{ J/mol} \end{aligned}$$



18. 试证亚规则溶体模型中, A-B 二元系溶解度间隙的临界温度 T_c 及系数 P_1 、 P_0 间关系如下:

$$\frac{RT_c}{x_A x_B} = 6P_1 x_B - 2(P_1 - P_0) \quad \frac{RT_c}{x_A^2 N_B^2} = \frac{6P_1}{2x_B - 1}$$

解: 亚规则溶体模型的过剩自由能 $(G_m)^E = x_A x_B (P_0 + P_1 x_B)$, 用简单的近似方法, 以 $d^2 G_m / dx_B^2 = 0$ 所对应的温度是为溶解度间隙的临界温度 T_c 。因 G_m 中的线性项对 x_B 的二阶导数为 0, 所以只讨论其非线性项 ΔG_m , ΔG_m 为

$$\Delta G_m = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + (G_m)^E = \Delta(G_m)^I + (G_m)^E$$

上式对 x_B 取一阶导数, 得

$$\frac{d\Delta G_m}{dx_B} = RT[-\ln(1 - x_B) + \ln x_B] + P_0(1 - 2x_B) + P_1(2x_B - 3x_B^2)$$

对 x_B 再取一次阶导数, 得

$$\frac{d^2 \Delta G_m}{dx_B^2} = \left(\frac{1}{x_A} + \frac{1}{x_B}\right)RT - 6P_1 x_B + 2(P_1 - P_0)$$

上式等于 0, 得拐点方程

$$\frac{RT}{x_A x_B} = 6P_1 x_B - 2(P_1 - P_0)$$

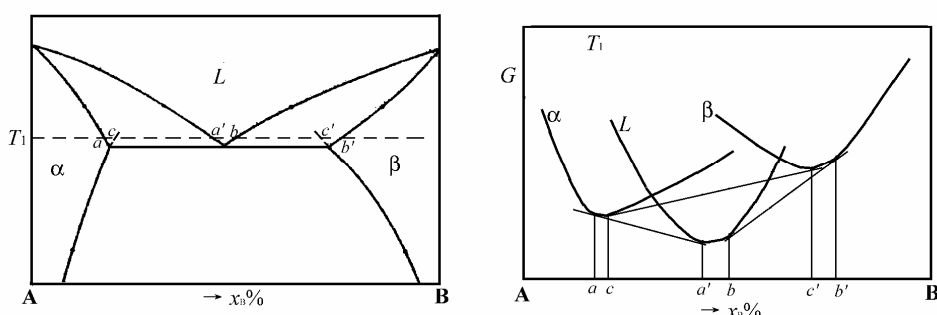
上式曲线的顶点温度就是临界温度 T_c 。因为假设曲线是关于成分对称的, 所以其顶点处的导数应为 0, 上式取导得

$$\frac{RT_C}{x_A^2 N_B^2} = \frac{6P_1}{2x_B - 1}$$

故亚规则溶体模型中，A-B 二元系溶解度间隙的临界温度 T_c 及系数 P_1 、 P_0 间关系如上式所示。

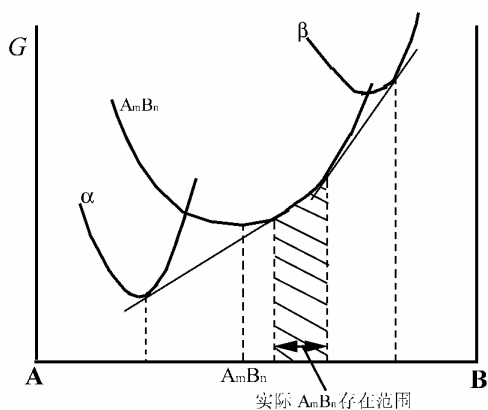
19. 用吉布斯自由能曲线以及切线方法证明二元相图两相平衡共轭线的“外延规则”。

解：用一个 A-B 二元含共晶反应的相图(见下左图)来说明。在 T_1 温度下， α 相、 β 相和 L 相的自由能—成分曲线如下右图所示。在下右图， L 相与 α 相自由能曲线的公切线切点成分为 a 和 a' 点，它和左边的相图相应的成分点对应； L 相与 β 相自由能曲线的公切线切点成分为 b 和 b' 点，它和左边的相图相应的成分点对应；如果存在 α 与 β 相的亚稳平衡，它们的平衡成分也应由 α 相与 β 相的自由能公切点确定，在下左图中可以看出， α 相与 β 相的自由能公切点成分 c 一定在 a 及 a' 成分点之间，成分点 c' 一定在 b 及 b' 成分点之间，而 c 和 c' 点成分应该处在 α 相与 β 相平衡共轭线的外延线上，这样就证明了两相平衡共轭线的外延一定处在两相区中。



20. 用吉布斯自由能曲线以及公切线方法说明某些中间相存在的成分范围有可能不包含其理想配比的成分。

解：如果中间相不是很稳定的化合物，在等温的自由能-成分曲线不是很尖锐，在相图上与它邻接的两个相的自由能-成分曲线如果处于某种适当的位置上时，这些相的自由能-成分曲线与所讨论的化合物的自由能-成分曲线作公切线时，产生的处在两个切点有可能在此化合物计量成分之外。右图就是这种情况的一个例子。图中表示 A-B 二元系在某一温度下各相自由能-成分曲线， A_nB_m 化合物不是很稳定，它的自由能-成分曲线不是很尖锐， α 相的自由能-成分曲线的位置比较低， β 相的自由能-成分曲线的位置比较高，这样使 α 相的自由能-成分曲线与 A_nB_m 自由能-成分曲线的公切线在 A_nB_m 自由能-成分曲线的切点在 A_nB_m 计量成分的外侧，结果 A_nB_m 计量成分落在 $\alpha+A_nB_m$ 两相区内，所以 A_nB_m 存在的成分范围不包含其理想配比的成分。



21. 证明两相平衡时在两相的相线出现最大（最小）共同点处 $dT/dx_B=0$

解：根据 Gibbs-Duhem 关系，对于液相和固相有如下关系：

$$S_m^l dT + x_A^l d\mu_A + x_B^l d\mu_B = 0$$

$$S_m^s dT + x_A^s d\mu_A + x_B^s d\mu_B = 0$$

上面两个式子相减，得

$$-(S_m^l - S_m^s) \frac{dT}{dx_B} = (x_A^l - x_A^s) \frac{d\mu_A}{dx_B} + (x_A^l - x_A^s) \frac{d\mu_B}{dx_B}$$

因 $(S_m^l - S_m^s) = \Delta H_f / T_f \neq 0$ ，其中 ΔH_f 和 T_f 分别是摩尔形成焓和平衡温度，而 $d\mu_A/dx_B$ 及 $d\mu_B/dx_B$ 不会趋于无穷大，故 $dT/dx_B = 0$ 。

22. 图 3-85 给出 Cd-Bi 二元相图，设 Cd-Bi 液相构成理想溶体。

(a) 求 Bi 和 Cd 的凝固潜热。

(b) 利用求得的凝固潜热资料，计算 Cd-Bi 相图，并和实际相图比较。

解：首先导出熔点温度与凝固热的关系。在平衡温度 T_f 下两相的摩尔熵变 ΔS_f 与摩尔焓变 ΔH_f 有如下关系： $\Delta S_f = \Delta H_f / T_f$ ，忽略了 ΔH_f 随温度的变化，则在 T 温度转变时的摩尔自由能变化 ΔG_f 为

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f = \Delta H_f (1 - T / T_f)$$

凝固时，组元在液相和固相的化学势相等， $\mu_A^l = \mu_A^s$ 。化学势表达为

$$\mu_A^l = {}^*G_A^l + RT \ln a_A^l$$

$$\mu_A^s = {}^*G_A^s + RT \ln a_A^s$$

其中 ${}^*G_A^l$ 及 ${}^*G_A^s$ 分别是纯 A 是液相和固相的摩尔吉布斯自由能，代入 $\mu_A^l = \mu_A^s$ ，得

$${}^*G_A^s - {}^*G_A^l = RT \ln \frac{a_A^l}{a_A^s}$$

把摩尔焓变代入，得

$$\Delta H_f \left(\frac{T_A - T}{T_A} \right) = RT \ln \frac{a_A^l}{a_A^s}$$

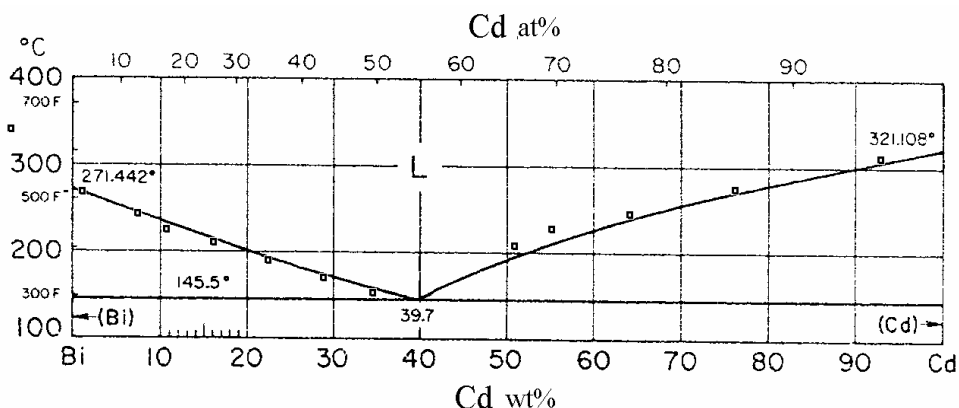
现在用理想溶体模型，活度等于摩尔浓度，上式变为

$$\Delta H_f \left(\frac{T_A - T}{T_A} \right) = RT \ln \frac{x_A^l}{x_A^s}$$

Bi 和 Cd 之间几乎没有互溶度，在液相和固相平衡时， x_A^s 可看作为 0，上式变成

$$\ln x_A^l = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right) = \frac{\Delta H_f}{RT_A} \frac{\Delta T}{T}$$

其中 $\Delta T = T_A - T$ 。



Bi 的熔点 T_{Bi} 为 544.4K，并从相图量得

x_{Bi}^l (%)	0.95	0.9	0.85	0.8
$\ln x_{Bi}^l$	-0.0513	-0.1054	-0.1625	-0.2231

$T(K)$	534.8	521.48	511.5	497.3
$\Delta T(K)$	9.6	22.92	32.9	47.1
$\Delta T/T$	1.795×10^{-2}	4.395×10^{-2}	6.432×10^{-2}	9.471×10^{-2}

对 $\ln x_{Bi}^l$ 及 $\Delta T/T$ 进行线性回归，得

$$\ln x_{Bi}^l = -2.28 \frac{\Delta T}{T}$$

即 $\Delta H = 2.28RT_{Bi} = 2.28 \times 8.314 \times 544.4 \text{ J/mol} = 10299 \text{ J/mol}$

同理，Cd 的熔点 T_{Cd} 为 594.1K，并从相图量得

$x_{Cd}^l (\%)$	0.95	0.9	0.85	0.8
$\ln x_{Cd}^l$	-0.0513	-0.1054	-0.1625	-0.2231
$T(K)$	572.0	556.6	542.0	529.5
$\Delta T(K)$	22.1	37.5	52.1	64.6
$\Delta T/T$	3.864×10^{-2}	6.737×10^{-2}	9.613×10^{-2}	1.220×10^{-1}

对 $\ln x_{Cd}^l$ 及 $\Delta T/T$ 进行线性回归，得

$$\ln x_{Cd}^l = -1.833 \frac{\Delta T}{T}$$

即 $\Delta H_{Cd} = 1.833RT_{Cd} = 1.833 \times 8.314 \times 594.1 \text{ J/mol} = 9053.8 \text{ J/mol}$

(b) 因为设 Cd-Bi 液相构成理想溶体，所以液相线方程很简单，没有必要编程计算。Bi 的液相线方程是

$$\ln x_{Bi}^l = -2.28 \frac{\Delta T}{T}$$

按上式计算得

$T(K)$	540	520	500	480	460	440	420
$\Delta T(K)$	4.4	24.4	44.4	64.4	84.4	104.4	124.4
x_{Bi}^l	0.982	0.896	0.817	0.736	0.658	0.583	0.508

Cd 的液相线方程是

$$\ln x_{Cd}^l = -1.833 \frac{\Delta T}{T}$$

按上式计算得

$T(K)$	580	550	520	500	480	460
$\Delta T(K)$	14.1	44.1	74.1	94.1	114.1	134.1
x_{Bi}^l	0.956	0.863	0.770	0.708	0.874	0.647

把计算画在原来相图中(见图中的 符号)，可以看出，用最简单的理想溶液模型，也得到较好的结果。

23. 设 A-B 二元合金系，无论液相或固相都形成理想溶体。纯 A 金属相变吉布斯自由能数 (单位： $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)：

$\beta(\text{bcc})$ L	熔点	$T_A^\beta = 2900\text{K}$	$\Delta G_A^{\beta \rightarrow L} = 4186(5800 - 2.0T)$
$\epsilon(\text{hcp})$ L	熔点	$T_A^\epsilon = 1900\text{K}$	$\Delta G_A^{\epsilon \rightarrow L} = 4186(3800 - 2.0T)$
$\alpha(\text{fcc})$ L	熔点	$T_A^\alpha = 1530\text{K}$	$\Delta G_A^{\alpha \rightarrow L} = 4186(3300 - 2.15T)$

$\beta \rightarrow \varepsilon$		$\Delta G_A^{\beta \rightarrow \varepsilon} = 8372$
$\alpha \rightarrow \varepsilon$		$\Delta G_A^{\alpha \rightarrow \varepsilon} = 4186(-500 - 0.15T)$
$\alpha \rightarrow \beta$		$\Delta G_A^{\alpha \rightarrow \beta} = 4186(-2500 - 0.15T)$
纯 B 金属相变吉布斯自由能数据：		
$\beta \rightarrow L$	熔点 $T_B^\beta = 1420K$	$\Delta G_B^{\beta \rightarrow L} = 4186(3980 - 2.8T)$
$\varepsilon \rightarrow L$	熔点 $T_B^\varepsilon = 2550K$	$\Delta G_B^{\varepsilon \rightarrow L} = 4186(5100 - 2.0T)$
$\alpha \rightarrow L$	熔点 $T_B^\alpha = 1730K$	$\Delta G_B^{\alpha \rightarrow L} = 4186(4980 - 2.8T)$
$\beta \rightarrow \varepsilon$		$\Delta G_B^{\beta \rightarrow \varepsilon} = 4186(-1120 - 0.8T)$
$\alpha \rightarrow \varepsilon$		$\Delta G_B^{\alpha \rightarrow \varepsilon} = 4186(-120 - 0.8T)$
$\alpha \rightarrow \beta$		$\Delta G_A^{\alpha \rightarrow \beta} = 4186$

(a)作出涉及液相的 T_0-x_B 曲线图(即各相的熔点-成分线)。 T_0 的定义为：

$$\Delta G^{u_1 \rightarrow u_2} = (1-x_B)\Delta G_A^{u_1 \rightarrow u_2} + x_B\Delta G_B^{u_1 \rightarrow u_2} = 0$$

其中 u_1 和 u_2 代表任意两个相。

(b)计算并作出 (1500K 以上部分) 的 A-B 相图。

解：根据给出的 T_0 式子，先计算各相熔点温度 T 与成分的关系。

$$\beta \rightarrow L; \quad (1-x_B)(5800-2.0T) + x_B(3980-2.8T) = 0$$

$$\text{即} \quad x_B^{\beta \rightarrow L} = \frac{5800-2.0T}{1820+0.8T}$$

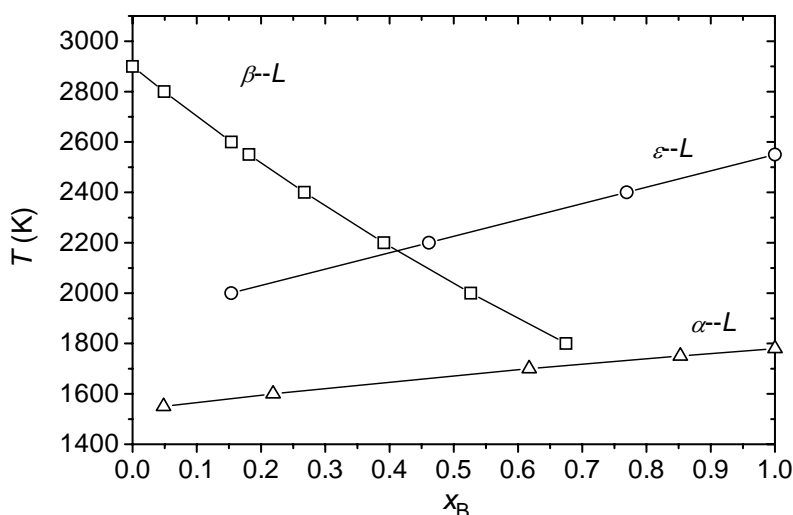
$$\varepsilon \rightarrow L; \quad (1-x_B)(3800-2.0T) + x_B(5100-2.0T) = 0$$

$$x_B^{\varepsilon \rightarrow L} = \frac{3800-2.0T}{-1300}$$

$$\alpha \rightarrow L; \quad (1-x_B)(3300-2.15T) + x_B(4980-2.8T) = 0$$

$$\text{即} \quad x_B^{\alpha \rightarrow L} = \frac{3300-2.15T}{-1680+0.65T}$$

根据上面式子画出熔点温度 T 与成分的关系，如下图所示。



(b)计算并作出 (1500K 以上部分) 的 A-B 相图。

从上面的计算和图形看出，靠近 A 边首先发生 $L \rightarrow \beta$ 转变，靠近 B 边首先发生 $L \rightarrow \varepsilon$ 转变。并且从数据看出，涉及 α 的相变温度都在 1500K 以下。所以在 1500K 以上的相图，只有 $L \rightleftharpoons \beta$ 、 $L \rightleftharpoons \varepsilon$ 和 $\varepsilon \rightleftharpoons \beta$ 三个转变。

计算 $L \rightleftharpoons \beta$ 的平衡线。设 x 为平衡的固相(β)成分， y 为平衡的液相成分，根据平衡时化学势相等，并且因液相或固相都形成理想溶液，得如下方程

$$F_A(x, y) = {}^*G_A^L - {}^*G_A^\beta + RT \ln \frac{1-y}{1-x} = 0$$

$$F_B(x, y) = {}^*G_B^L - {}^*G_B^\beta + RT \ln \frac{y}{x} = 0$$

把给出的数据代入：

$$F_A(x, y) = 24279 + 8.314T \ln \frac{1-y}{1-x} = 0$$

$$F_B(x, y) = 16325 + 8.314T \ln \frac{y}{x} = 0$$

用第三章附录给出的程序，计算所得结果如下：

$T(K)$	2850	2800	2750	2700	2650	2600
x_β	0.0168	0.0341	0.0521	0.0706	0.0897	0.1095
x_L	0.0339	0.0680	0.1024	0.1369	0.1717	0.2065
$T(K)$	2550	2500	2450	2400	2350	2300
x_β	0.1300	0.1513	0.1734	0.1963	0.2202	0.2451
x_L	0.2416	0.2768	0.3121	0.3475	0.3830	0.4185
$T(K)$	2250	2200	2150	2100	2050	2000
x_β	0.2711	0.2982	0.3266	0.3564	0.3877	0.4205
x_L	0.4540	0.4895	0.5249	0.5603	0.5955	0.6305

计算 $L \rightleftharpoons \varepsilon$ 的平衡线。设 x 为平衡的固相(ε)成分， y 为平衡的液相成分，把数据代入上面给出的化学势相等的方程，得

$$F_A(x, y) = 15906 + 8.314T \ln \frac{1-y}{1-x} = 0$$

$$F_B(x, y) = 21384 + 8.314T \ln \frac{y}{x} = 0$$

用第三章附录给出的程序，计算所得结果如下：

$T(K)$	2500	2450	2400	2350	2300	2250
x_ε	0.9320	0.8629	0.7927	0.7212	0.6484	0.5742
x_L	0.9135	0.8284	0.7446	0.6624	0.5816	0.5025
$T(K)$	2200	2150	2100	2050	2000	
x_ε	0.4983	0.4207	0.3413	0.2597	0.1758	
x_L	0.4250	0.3493	0.2754	0.2035	0.1335	

计算 $\beta \rightleftharpoons \varepsilon$ 的平衡线。设 x 为平衡的 β 相成分， y 为平衡的 ε 相成分，把数据代入上面给出的化学势相等的方程，得

$$F_A(x, y) = 8372 + 8.314T \ln \frac{1-y}{1-x} = 0$$

$$F_B(x, y) = -4688 - 8.314T \ln \frac{y}{x} = 0$$

用第三章附录给出的程序，计算所得结果如下：

$T(K)$	2350	2300	2250	2200	2150	2100
x_β	0.2795	0.2808	0.2820	0.2833	0.2844	0.2856
x_ε	0.5292	0.5344	0.5397	0.5451	0.5506	0.5562
$T(K)$	2050	2000	1950	1900	1850	1800

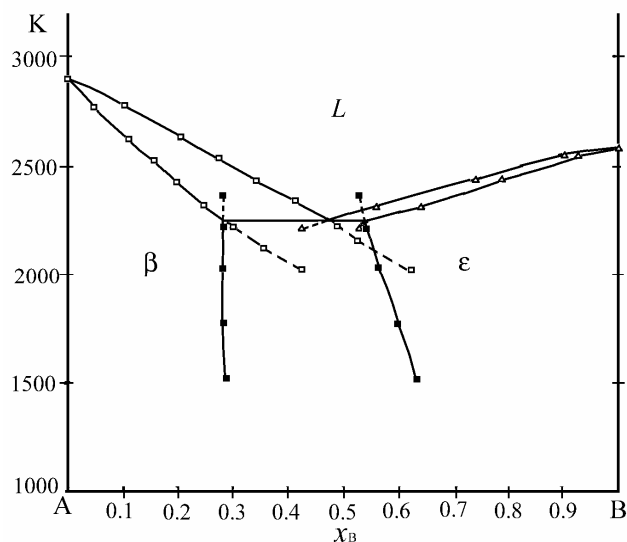
x_β	0.2867	0.2878	0.2888	0.2897	0.2906	0.2915
x_ε	0.5621	0.5680	0.5741	0.5804	0.5868	0.5935
$T(K)$	1750	1700	1650	1600	1550	1500
x_β	0.2922	0.2928	0.2934	0.2838	0.2941	0.2943
x_ε	0.6003	0.6073	0.6145	0.6200	0.6297	0.6377

根据计算得出的数据,画出相如右图所示,其中共晶温度约为 2250°C。

因为假设是理想溶体,也可以按如下办法作简单计算。设 A-B 二元系,有 $\nu_1 \leftrightarrow \nu_2$ 两相平衡,两相平衡时各组元在两相的化学势相等,因此得:

$$^*G_A^{\nu_1} - ^*G_A^{\nu_2} + RT \ln \frac{1-x_B^{\nu_1}}{1-x_B^{\nu_2}} = 0$$

$$^*G_B^{\nu_1} - ^*G_B^{\nu_2} + RT \ln \frac{x_B^{\nu_1}}{x_B^{\nu_2}} = 0$$



上两式整理得

$$\frac{1-x_B^{\nu_1}}{1-x_B^{\nu_2}} = \exp\left[-(^*G_A^{\nu_1} - ^*G_A^{\nu_2})/RT\right] = A_A^{\nu_1 \rightarrow \nu_2}$$

$$\frac{x_B^{\nu_1}}{x_B^{\nu_2}} = \exp\left[-(^*G_B^{\nu_1} - ^*G_B^{\nu_2})/RT\right] = A_B^{\nu_1 \rightarrow \nu_2}$$

解上述联立方程,得平衡成分与温度件的关系:

$$x_B^{\nu_1} = \frac{A_B^{\nu_1 \rightarrow \nu_2} (A_A^{\nu_1 \rightarrow \nu_2} - 1)}{A_A^{\nu_1 \rightarrow \nu_2} - A_B^{\nu_1 \rightarrow \nu_2}}$$

$$x_B^{\nu_2} = \frac{A_A^{\nu_1 \rightarrow \nu_2} - 1}{A_A^{\nu_1 \rightarrow \nu_2} - A_B^{\nu_1 \rightarrow \nu_2}}$$

用上式可以计算除两个平衡相的成分-温度曲线。

23. 设 A 和 B 的熔点分别为 1200K 和 800K,应用给出程序(见第三章附录),计算 $\alpha+L$ 两相平衡共轭线。

$\Omega^L=1$, $\Omega^S=2$, A 和 B 熔化熵均为 10J/(mol·K)

$\Omega^L=1$, $\Omega^S=2$, A 和 B 熔化熵均为 20J/(mol·K)

$\Omega^L=1$, $\Omega^S=2$, A 的熔化熵为 5, B 的熔化熵为 20J/(mol·K)

说明熔化熵对相线形状的影响。

解:把给出数据用第三章附录的程序计算, $\Omega^L=1$, $\Omega^S=2$, A 和 B 熔化熵均为 10J/(mol·K) 时两相平衡成分与温度间的关系:

$T(K)$	1200	1190	1170	1150	1130	1110	1090	1070	1050	1030	1010
x_B^S	0.000	0.020	0.062	0.103	0.146	0.189	0.233	0.277	0.322	0.369	0.416
x_B^L	0.000	0.030	0.090	0.149	0.207	0.264	0.320	0.375	0.429	0.482	0.534
$T(K)$	990	970	950	930	910	890	870	850	830	810	800
x_B^S	0.464	0.514	0.565	0.617	0.670	0.726	0.783	0.842	0.903	0.967	1.000

x_B^L	0.585	0.634	0.683	0.730	0.775	0.820	0.862	0.904	0.943	0.982	1.000
---------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

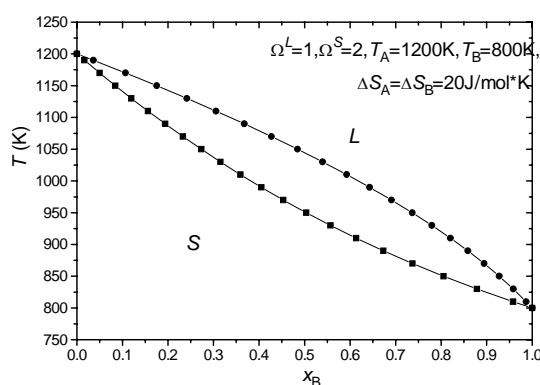
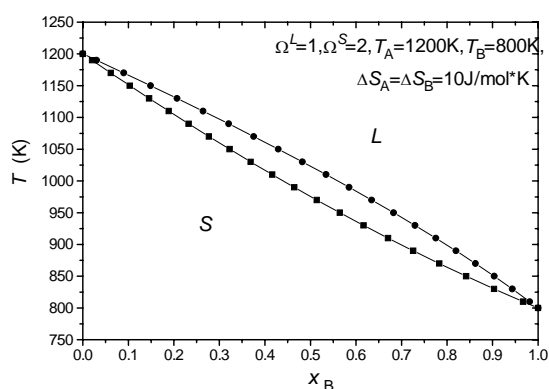
计算 $\Omega^L=1$, $\Omega^S=2$, A 和 B 熔化熵均为 20J/(mol·K)时两相平衡成分与温度间的关系：

$T(K)$	1200	1190	1170	1150	1130	1110	1090	1070	1050	1030	1010
x_B^S	0.000	0.016	0.050	0.084	0.120	0.156	0.194	0.233	0.273	0.315	0.359
x_B^L	0.000	0.036	0.107	0.175	0.242	0.306	0.368	0.427	0.485	0.540	0.592
$T(K)$	990	970	950	930	910	890	870	850	830	810	800
x_B^S	0.405	0.453	0.503	0.560	0.613	0.763	0.737	0.805	0.879	0.958	1.000
x_B^L	0.643	0.691	0.736	0.780	0.820	0.859	0.894	0.928	0.958	0.987	1.000

计算 $\Omega^L=1$, $\Omega^S=2$, A 的熔化熵为 5, B 的熔化熵为 20J/(mol·K)时两相平衡成分与温度间的关系：

$T(K)$	1200	1190	1170	1150	1130	1110	1090	1070	1050	1030	1010
x_B^S	0.000	0.004	0.013	0.023	0.035	0.047	0.062	0.078	0.096	0.117	0.141
x_B^L	0.000	0.009	0.028	0.049	0.070	0.093	0.117	0.143	0.171	0.201	0.233
$T(K)$	990	970	950	930	910	890	870	850	830	810	800
x_B^S	0.169	0.202	0.241	0.286	0.341	0.407	0.488	0.591	0.721	0.893	1.000
x_B^L	0.269	0.308	0.352	0.400	0.456	0.519	0.593	0.680	0.787	0.920	1.000

把上面的数据画出三个相图。如下所示。



比较下列三个相图，可以看出熔化熵对相图形状的影响。(b)图的 A 和 B 的熔化熵比(a)图的大，(b)图固液相区比(a)图的固液相区宽。(c)图中 A 的熔化熵比 B 的熔化熵小，靠近 B 段的液固相线间距比靠近 A 段的大，此时， $\Omega^L < \Omega^S$ 也起作用，使整个相区下凹。

