

考试复习重点资料（最新版）

资料见第二页

封

面

第三章 二元相图及合金的凝固

3-1 二元相图概论

如前所述，合金的组织要比纯金属复杂，为了研究合金的组织与性能间的关系，必须了解合金的结晶过程，了解合金中各种组织的形成及变化规律。

状态图 (state diagram) 表明了合金系中合金的状态与温度、成分间的关系，表示合金系在平衡条件 (即缓慢加热或冷却条件) 下，不同温度、成分下的各相的关系，因此又称为平衡图 (equilibrium diagram) 相图。

利用相图，我们可以了解不同成分的合金，在不同温度时的平衡条件下的状态，由哪些相组成，每个相的成分及相对含量等，还能了解合金在加热冷却过程中可能发生的转变。因此，相图是进行微观分析，制定铸造、锻造、热处理工艺的重要依据。

在常压下，二元合金的相状态决定于温度与成分，因此二元合金相图可用温度—成分坐标系的平面图来表示。

一、相律

相律是描述系统的组元数、相数和自由度间关系的法则。相律有多种，其中最基本的是吉布斯 (Gibbs) 相律，其通式如下：

$$f = C - P + 2$$

式中， C 为系统的组元数， P 为平衡共存的相的数目， f 为自由度，自由度是在平衡相数不变的前提下，给定系统中可以独立变化的、决定体系状态的 (内部、外部) 因素的数目。自由度 f 不能为负值。

利用相律可以判断在一定条件下系统最多可能平衡共存的相数目。从上式可以看出，当组元数 C 给定时，自由度 f 越小，平衡共存的相数便越多。由于 f 不能为负值，其最小值为零。取其最小值 $f = 0$ ，从上式可以得出：

$$P = C + 2$$

若压力给定，应去掉一个自由度，上式可写为

$$P = C + 1$$

上式表明：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 1。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 $C = 2$ ， $P = 3$ ，最多可以三相平衡共存；

三元系 $C = 3$ ， $P = 4$ ，最多可以四相平衡共存；

依此类推， n 元系，最多可以 $n + 1$ 相平衡共存。

应当注意，相律具有如下限制性：

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) 自由度的值不得小于零。

二、相图的表示方法

对于二元系，若外界压力保持不变，则二元相图需用两根坐标轴来表示：纵坐标表示温度，横坐标表示成分。如果合金由 A、B 两组元组成，横坐标一端表示纯组元 A，而另一端表示纯组元 B，那么任一成分的合金都可在横坐标上找到相应的一点。

合金的成分一般用重量百分数 (wt%) 或原子百分数 (at%) 来表示。两者可以进行换算。除特别注明外，一般均用重量百分数表示。

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。

三、相图的建立

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。具体方法有 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) 等，这些方法都是以合金相变时发生某些物理变化为基础的。这里简要介绍热分析法。

合金凝固释放的凝固潜热一般较大，用热分析法测定合金的凝固温度比较方便。这里以 Cu-Ni 合金系为例，介绍采用热分析法建立二元相图的步骤：

(1) 首先，配制一系列成分的铜镍合金。如：合金 I：纯 Cu；合金 II：75%Cu+25%Ni；合金 III：50%Cu+50%Ni；合金 IV：25%Cu+75%Ni；合金 V：纯 Ni；

(2) 将这些合金熔化后，分别测出它们的冷却曲线；

(3) 根据冷却曲线上的转折点确定各合金的凝固温度；

(4) 将上述数据引入以温度为纵坐标、成分为横坐标的坐标系中；

(5) 连接意义相同的点，得到相应的曲线；

(6) 上述曲线将图面分隔为若干区间，这些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。

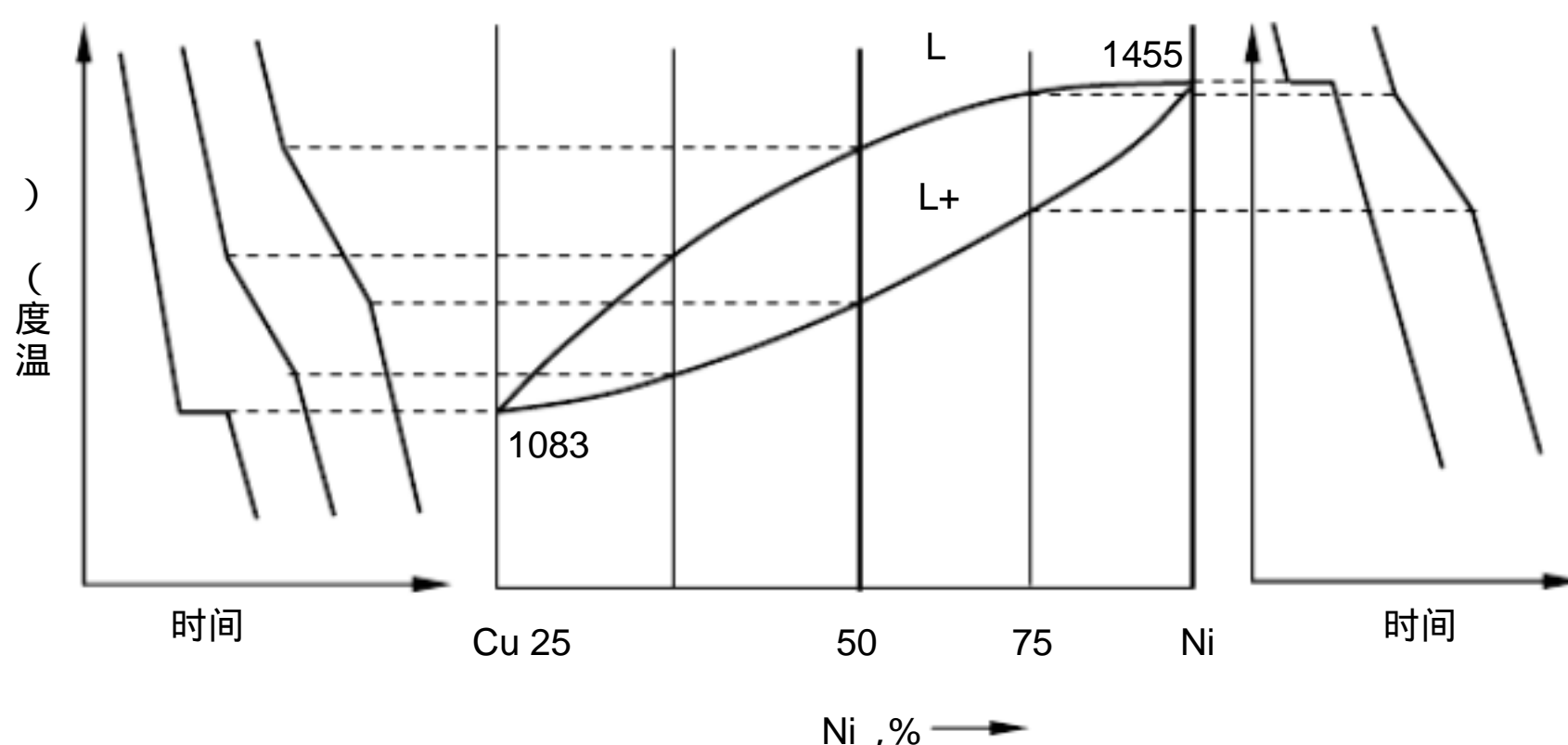


图 5.3 用热分析法建立 Cu-Ni 相图的示意图

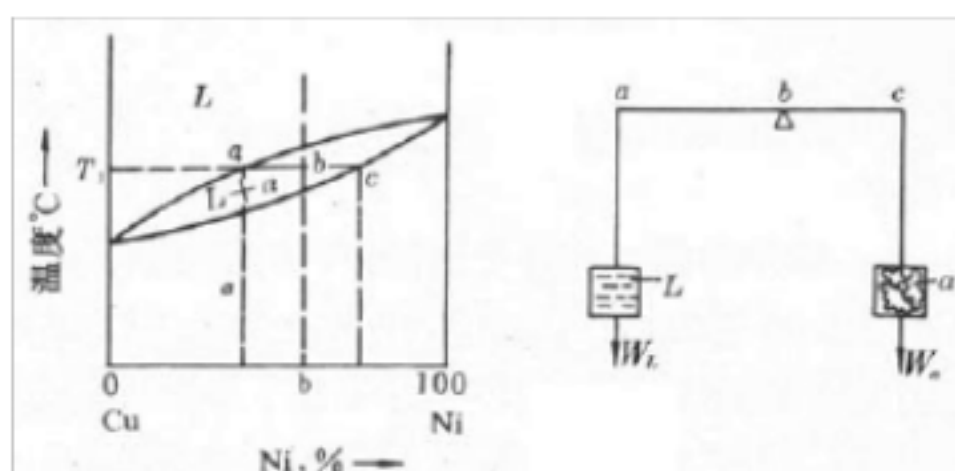
图 5.3 表明了铜镍合金相图的建立过程。所配制的合金数目越多，所用金属的纯度越高，测温技术越先进，冷却速度越缓慢（一般应为 0.5~1.5 /min），所测得的相图越精确。

四、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。如图 5.4 所示，过指定温度 T_1 作水平线，使之与两侧的相区边界线相交，由交点的成分坐标即可确定这两个平衡相的成分。若合金的成分为 b ，则两相的重量比可用下式表达：

$$\frac{W_L}{W} = \frac{bc}{ab} \quad (5.2)$$

式中， W_L 为 L 相的重量， W 为 相的重量。这个式子与力学中的杠杆定律相似，因而亦被称为 杠杆定律（lever rule）。



(a) (b)

图 5.4 杠杆定律示意图

运用杠杆定律时应注意，它只适用于相图中的两相区，并且只能在平衡状态下使用。杠杆定律的两个端点为给定温度时两相的成分点，而支点为合金的成分点。

3-2 匀晶相图

两组元在液态、固态均无限互溶的合金状态图称为 匀晶合金（isomorphous alloy）相图，如 Cu-Ni、W-Mo、Fe-Ni、Fe-Cr 等合金的相图均为匀晶相图。

一、相图分析

图 5.5 是 Cu-Ni 二元合金相图。图中上面一条曲线为 液相线（liquidus），下面一条曲线为 固相线（solidus），温度高于液相线时，合金完全处于液态，以 L 表示；温度低于固相线时，合金处于固态，由单相的 固溶体（即 Cu、Ni 互溶形成的置换固溶体）组成，以 α 表示；在这两条曲线之间为液、固两相平衡区，以 L+ α 表示。

点 —— 左：纯 Cu 的熔点； 右：纯 Ni 的熔点

线—— 上：液相线（liquidus）；下：固相线（solidus）

区—— L：液相区；L+ α ：液-固两相区； α ：固相区

任意成分的 Cu-Ni 合金，在结晶时都会由液相中结晶出单相的 固溶体，即 L+ α 。

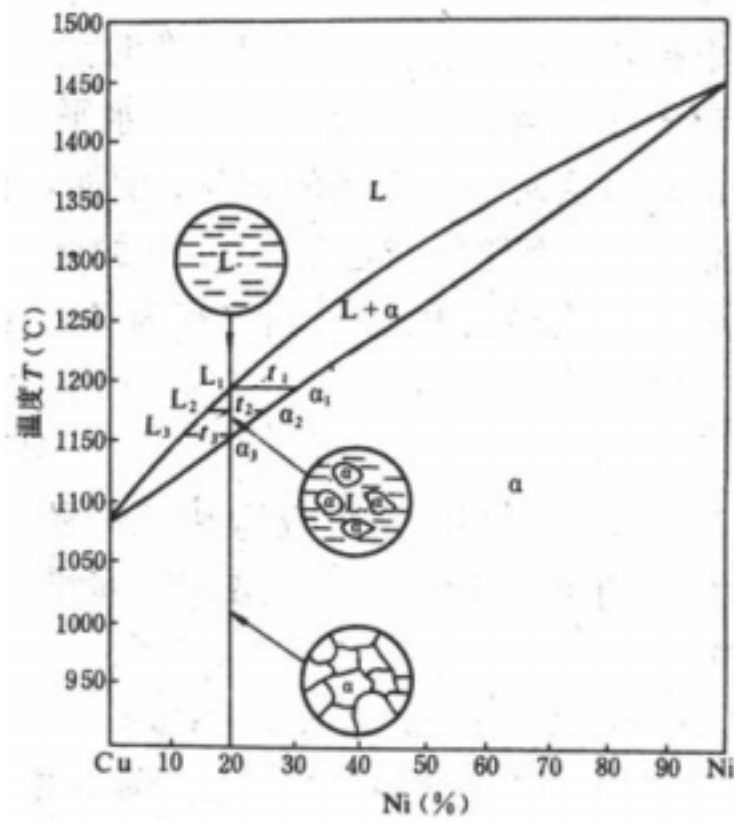


图 5.5 Cu-Ni 合金相图及 $w_{Ni}=20\%$ 合金平衡凝固过程

二、合金的平衡凝固过程

平衡凝固 是指冷却极为缓慢而使凝固过程中的每个阶段都能达到平衡。 现以 80%Cu-20%Ni 合金为例来分析匀晶相图中的合金的平衡凝固过程。

如图 5.5 所示，

(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 固溶体，此时合金的相平衡关系为 L_1 和 G_1 。根据杠杆定律， $W_L = 100\%$ ， $W_G = 0$ 。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 和 G_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 G_2 外，在较高温度下形成的 G_1 的成分也沿固相线变化，在 t_2 温度时调整至与 G_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 。 G_1 和 G_2 、 L_1 和 L_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 固溶体则增多了。

(3) 当缓冷至与固相线相交的 G_3 点（对应 t_3 温度）时，合金的相平衡关系为 L_3 和 G_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。

图 5.5 中还示意地表示了该合金平衡凝固过程中的组织变化过程。

这种在一定温度范围内不断由液相中凝固出固溶体，液相、固相成分不断随温度的下降而分别沿液相线和固相线变化的过程，就称为 匀晶转变。

小结：

(1) 凝固得到的固相成分与液相不一致，如 L_2 和 G_1 ， L_2 和 G_2 等，先凝固的也与后凝固的固相成分不一致，如 G_1 和 G_2 ， G_2 和 G_3 等，称为“选分（择）结晶”，先凝固出来的固相含有较多的高熔点组元。

(2) 尽管先凝固的成分与后凝固的成分不一致，但平衡时固相、液相的成分是均匀的，即平衡过程包含了成分的扩散过程。

(3) 固溶体的凝固过程也包括形核与长大两个阶段。纯金属的凝固过程中，形核依靠能量起伏，而匀晶转变时固相成分与液相不同，如 L_1 不同于 G_1 ， L_2 不同于 G_2 等等，所以形核时除有能量起伏外还需要一定的成分起伏（由于原子热运动的结果，在任一瞬间，液相中总会有某些微小体积偏离液相的平均成分，这种在微观体积内高于或低于平均成分的现象，称为 成分起伏。）。)

三、不平衡凝固

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。

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。图 7.17(a) 是非平衡凝固时液、固两相成分变化的示意图。如图所示：

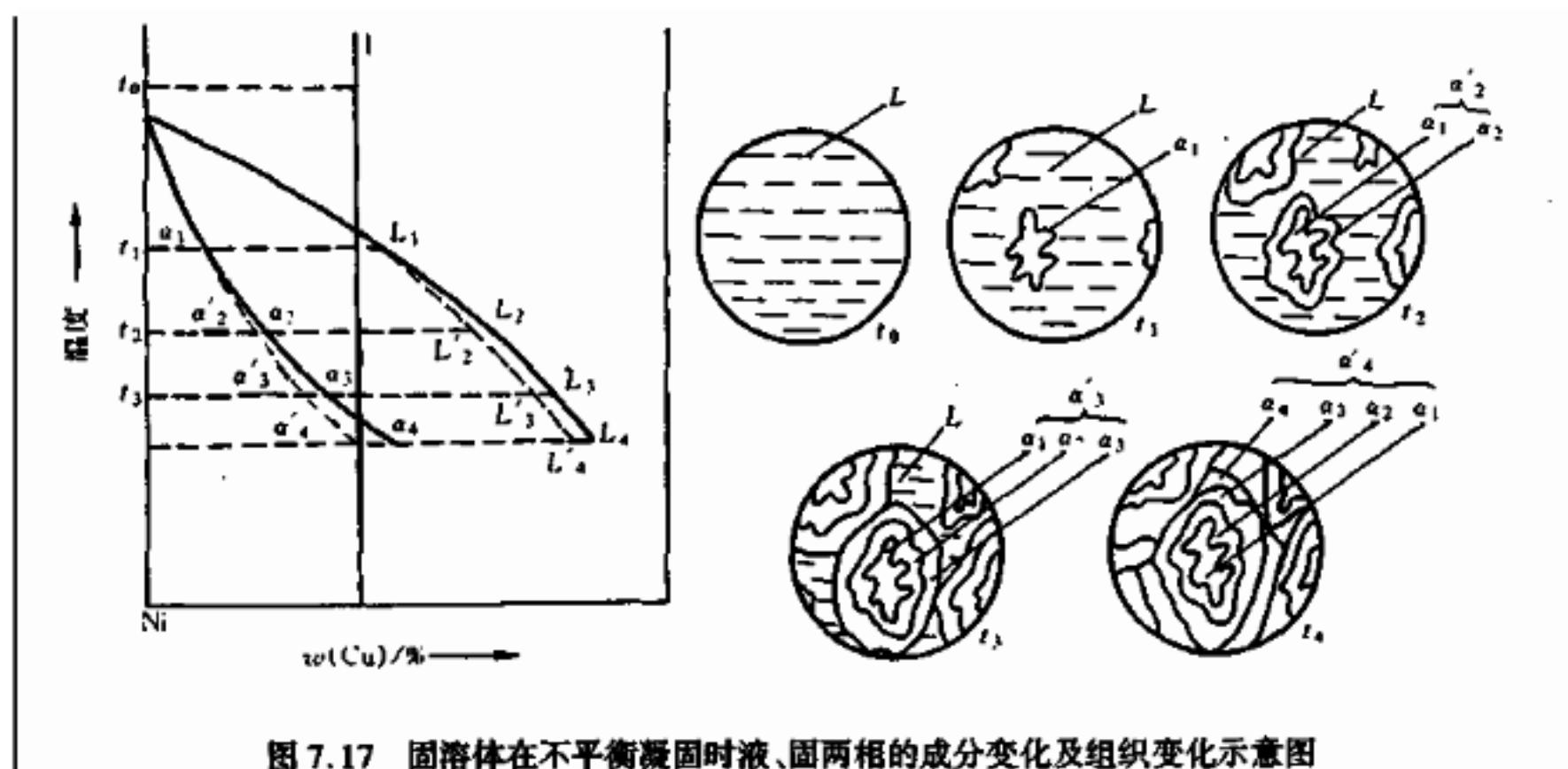


图 7.17 固溶体在不平衡凝固时液、固两相的成分变化及组织变化示意图

(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 ,而固相内部成分仍低于 α_2 ,甚至保留为 α_1 ,从而出现成分不均匀现象。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,则分别得到图 7.17(a) 中的虚线 $\alpha_1 \alpha_2' \alpha_3' \alpha_4$ 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。液、固两相的成分及组织变化如图 7.17(b) 所示。

小结:

(1) 非平衡凝固的凝固开始与终了温度都较理论值低。

(2) 由相图只可知体系在某一温度下凝固出来的固相成分,但不可知固相中的平均成分。

由此,添加一条固相平均成分线 ($\alpha_1 \alpha_2' \alpha_3' \alpha_4$) 和液相平均成分线 ($L_1 L_2' L_3' L_4$), 它们分别偏离相图的固相线和液相线。液体因其原子扩散较快,故偏离较少。固相线与固相平均成分线的意义不同,固相线的位置与冷速无关,而固相平均成分线的位置却与冷速有关,冷速越快,它偏离固相线越远; 当冷却极缓慢时,则与固相线重合。

- (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。

四、枝晶偏析

在实际工程应用条件下，合金溶液的冷却速度比较快，原子扩散不充分，不能按上述平衡过程进行结晶，故合金成分来不及均匀化，先结晶的树枝晶枝干含高熔点组元较多，后结晶的树枝晶枝间含低熔点组元较多。结果造成在一个晶粒内部化学成分分布不均。这种现象称为晶内偏析或枝晶偏析（dendrite segregation），如图 5.6 所示。枝晶偏析是不平衡凝固的结果，是一种不稳定的组织，如果设法使原子进行较充分的扩散，就能消除枝晶偏析。枝晶偏析对材料的机械性能、抗腐蚀性能、工艺性能都不利，工程上为了消除其影响，一般是将合金加热到高温（低于固相线 100~200℃），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。这种处理方法称为扩散退火或均匀化退火。

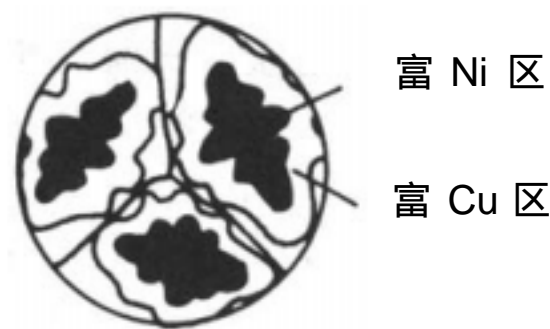


图 5.6 Cu-Ni 合金枝晶偏析示意图

3-3 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（eutectic）转变的状态图，称为共晶相图，如 Pb-Sn、Pb-Sb、Ag-Cu、Al-Si 等二元系的相图都属共晶相图。

一、相图分析

图 5.7 为 Pb-Sn 合金相图。图中，AEB 为液相线，AMENB 为固相线。和 是该合金系在固态时的两个基本组成相，是 Sn 溶入 Pb 的固溶体，是 Pb 溶入 Sn 的固溶体。MF 和 NG 线分别表示 固溶体和 固溶体的饱和溶解度曲线 (solubility curve)，也称固溶线。MEN 为 L、 、 三相共存的水平线。成分相当于 E 点的液相（ L_E ），当冷却到这条水平线所对应的温度时，将发生共晶转变，即同时从液相中结晶出成分为 M 点的 M 及 N 点的 N 两个固溶体相，反应式为：



这种由一种液相在恒温下同时结晶出两种固相的反应称为共晶反应（eutectic）。

reaction), 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), E 点称为 共晶点 (eutectic point), MEN 称为 共晶线 (line of eutectic)。发生共晶反应时有三相共存, 它们各自的成分是确定的, 反应在恒温下平衡地进行, 凡是成分在 MN 之间的合金平衡结晶时都会发生共晶反应。

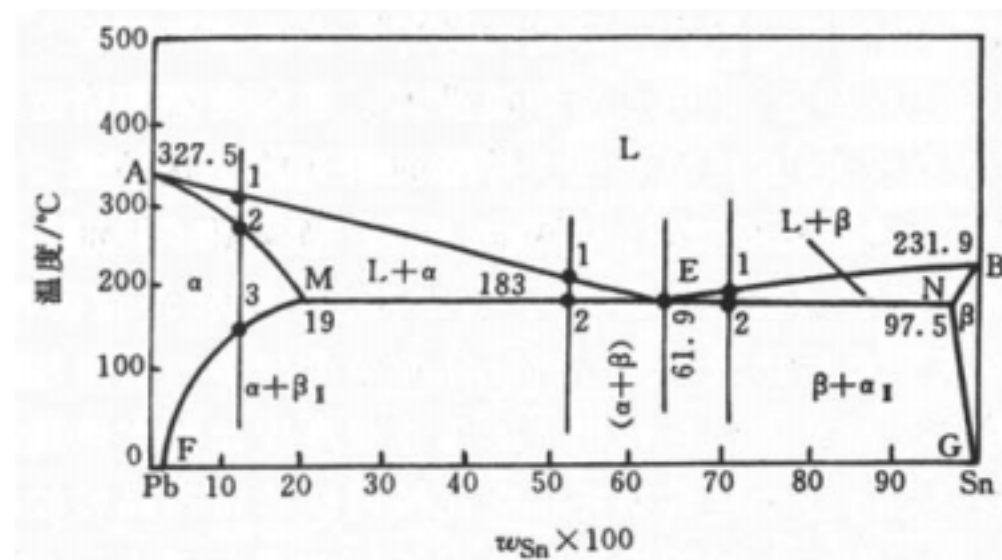


图 5.7 Pb-Sn 合金相图

二、典型合金的平衡凝固过程分析

现以 Pb-Sn 合金为例, 分析不同成分合金的平衡凝固过程。

(1) 含 Sn 量小于 19% 的合金

由图 5.7 可知, 含 Sn 量小于 19% 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 固溶体。随着温度的降低, 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 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 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, 固溶体不发生任何变化。当温度冷却到 3 点以下时, Sn 在 固溶体中呈过饱和状态, 因此多余的 Sn 就以 固溶体的形式从 固溶体中析出, 随着温度的降低, 固溶体的量不断增多, 而 和 的平衡成分将分别沿着 MF 和 NG 固溶线变化。这种由 固溶体中析出的 固溶体称为次生(secondary) 固溶体, 以 β_2 表示, 以区别于从液相中直接结晶出的 初晶(primary crystal) 固溶体。

在显微镜下观察时, 该合金的组织为 $\alpha + \beta_2$, 其中 β_2 晶体经常分布在 晶粒的晶界上, 有时也在 晶粒内析出。

图 5.8 为含 Sn 量小于 19% 的合金平衡凝固过程示意图。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_2 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 α 和 β 组成。