

5-1 组元 A 和组元 B 的熔点分别为 1000°C 和 800 °C, A 和 B 在室温完全互溶, 如果在 $x_B=0.7$ 的固溶体在平衡条件下加热, 在 600 °C 固相转变为同成分的液相。构造一个合理的 A-B 二元相图。

解: 根据给出的条件, 作出的相图如图 x5-1 所示。注意在最低共同点的固相线和液相线的切线应是水平线。

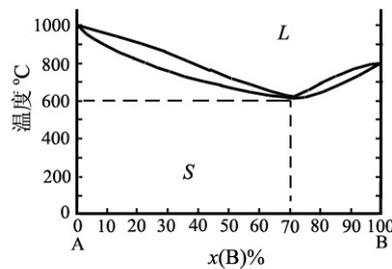


图 x5-1

5-2 组元 A 和组元 B 的熔点分别为 1000 °C 和 650 °C, 室温时 B 在 A 中的固溶体 α 的固溶度是 $x_B=0.05$, A 在 B 中的固溶体 β 的固溶度是 $x_A=0.35$, 在 700 °C 有一个零变量平衡, 在此温度 α 的成分是 $x_B=0.10$ 。一个成分为 $x_B=0.30$ 的体系在稍高于 700 °C 时有 50% α 相和 50% 的液相, 在稍低于 700 °C 时有 α 和 β 两相, α 和 β 相量的比值为 1/2。构造一个合理的 A-B 二元相图。

解: 首先分析在 700°C 的零变量平衡。因为成分为 $x_B=0.30$ 的体系在稍高于 700 °C 时有 50% α 相和 50% 的液相, 即此时有 α 相和液相平衡, 而 α 相成分为 $x_B=0.10$, 所以参与平衡的液相成分 x_B^L 为 $0.3+(0.3-0.1)=0.5$; 又因在稍低于 700 °C 时有 α 和 β 两相平衡, $x_B=0.30$ 的体系的 α 和 β 相量的比值为 1/2, 即 β 相的成分 x_B^β 为 $0.3+(0.3-0.1)/2=0.4$ 。可以把这些成分看作是三相平衡的成分, 所以在 700 °C 的零变量平衡应该是:



根据给出及分析得出的数据, 此相图如图 x5-2 所示。

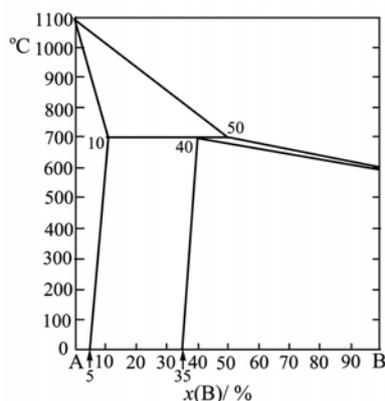


图 x5-2

5-3 图 5-67 所示为 MgO 与其他两个氧化物 NiO 和 CaO 的两个二元相图。根据晶体特性判断哪一个相图是 MgO-NiO 相图, 哪一个是 MgO-CaO 相图? 标出相图中相区所含的相以及确定其不变型反应。

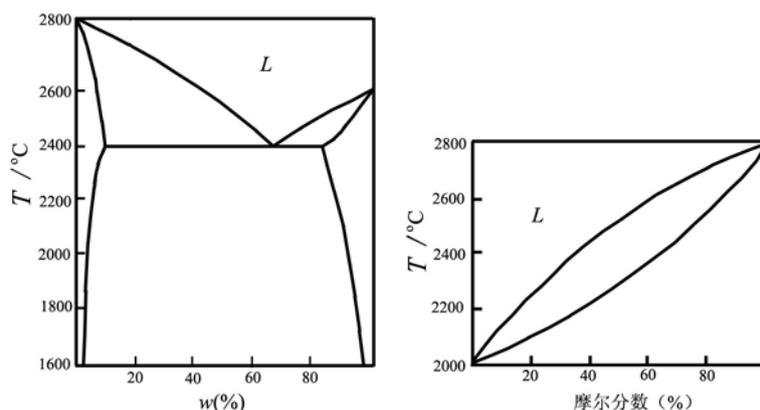


图 5-67

解：①MgO、NiO 和 CaO 的晶体结构都是岩盐结构（NaCl 结构），它们之间都有可能形成连续固溶体。

②从附录查出： $Mg^{2+}=0.078nm$ 、 $Ni^{2+}=0.078nm$ 、 $Ca^{2+}=0.106nm$ 。 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 离子的相对差异达 26.4%，因此 CaO 在 MgO 中不可能有比较大的溶解度，而 Mg^{2+} 和 Ni^{2+} 离子尺寸没有差异，在 MgO 中有可能形成大溶解度的固溶体。

综合以上亮点分析，图 5-67 中形成连续固溶体的相图应是 MgO-NiO 相图；形成有限固溶度的相图是 MgO-CaO 相图。

5-4 根据下列资料，作出 A-B 二元相图

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

上表反应式括号内的数字是 B 的质量浓度。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 量低一侧有序化温度为 189 °C，在含 B 量高一侧有序化温度为 186 °C。A 几乎不溶于 B。

解：①先把 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分标出，如图 x5-3 所示。因为 640 °C 的 $\gamma\rightarrow\varepsilon+\zeta$ 反应中各相的成分很相近，所以在下图只画出平衡水平线及成分点，没有标出成分； ε 相最高温度的成分点也没有标出。

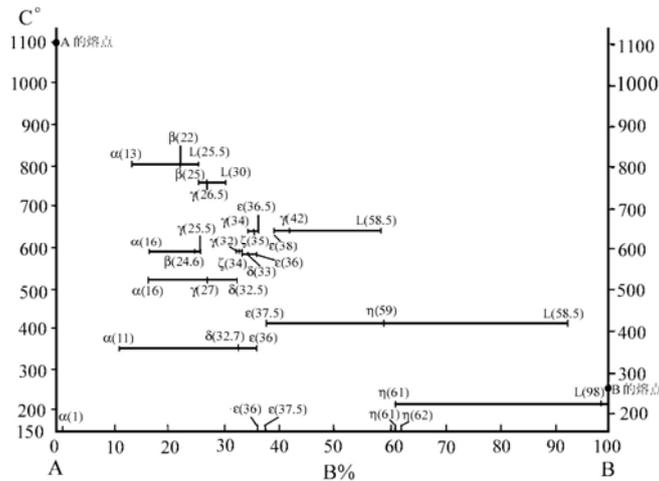


图 x5-3

②在图 x5-3 的基础上，把各相的成分点连接起来，就获得相图，如图 x5-4 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 $\epsilon+\eta$ 及 $\eta+B$ 两相区表示为一直线。

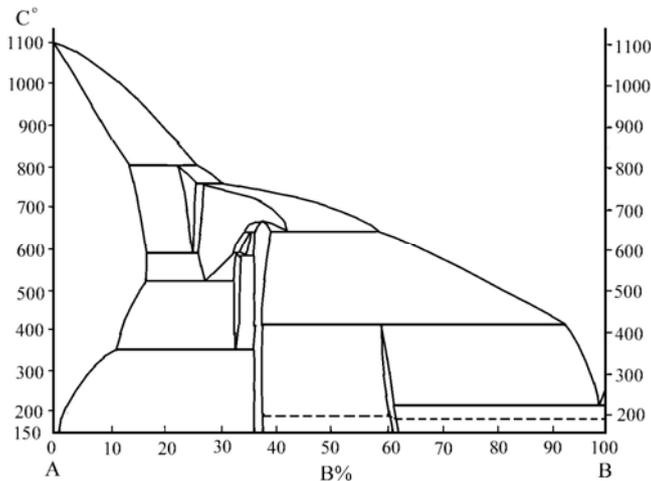


图 x5-4

5-5 根据 Fe-C 相图

(1)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。

(2)计算 w_C 为 3.6% 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：①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 $w(C)$ 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^{Fe_3C} 为

$$A^\alpha = \frac{6.67 - 0.1}{6.67 - 0.008} = 98.62\% \quad A^{Fe_3C} = 1 - 98.62\% = 1.38\%$$

$w(C)$ 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^{Fe_3C} 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(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 (α -Fe+Fe₃C), 其组织可近似看作和共析转变完时一样, 在共析温度 α -Fe 碳的成分是 0.02%, 共析组织的碳的成分是 0.77%, 故 w(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(C)为 1.2%的合金在室温下平衡状态下的组织是 Fe₃C 和共析体, 在室温下组织中共析体的相对量 A^P 为

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

②w(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 Fe₃C (碳的成分是 6.67%), 故 w(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 Fe₃C 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 相和共晶组织中碳的成分分别为 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 Fe₃C 相, 每份 γ 相析出 Fe₃C 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 Fe₃C 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 Fe₃C, 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

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

5-6 图 5-68 所示为 Ti-Al 相图。(1)组元有没有同素异形转变, 转变温度是什么? (2)哪个中间相是计量化合物, 它是同分熔化还是异分熔化? (3)给出相图中各个不变反应的反应式。(4)在 Ti-Al 合金中不希望出现 Ti₃Al, 因为它的存在对其韧性有有害影响。因此, Ti-Al 合金中铝含量应不超过多少? 加入元素锡、锆和氧 (通常作为杂质存在) 可以稳定 α 相。若合金在熔融时可能会有少量氧加入, 如果产品的韧性是一个重要性能指标, 应该降低合金的铝含量还是不必须担心它? 给出您的理由。

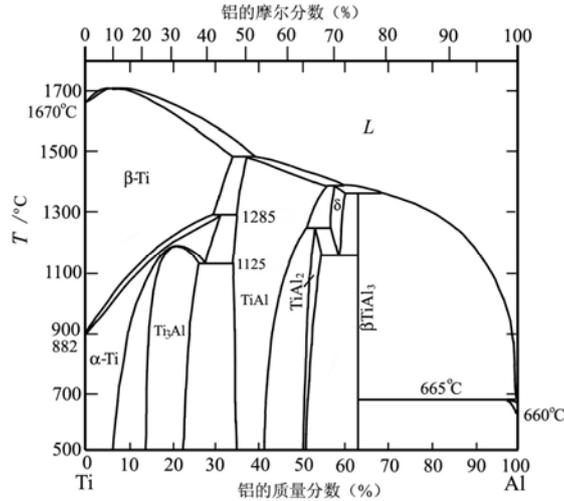


图 5-68

- 解：①Ti 有同素异形转变：在 882°C 有 $\beta\text{-Ti} \leftrightarrow \alpha\text{-Ti}$ 平衡。
- ②中间化合物有 Ti_3Al 、 TiAl 、 TiAl_2 、 $\beta\text{-TiAl}_3$ 和 δ 相。 TiAl 、 $\beta\text{-TiAl}_3$ 和 δ 相是异分熔化的相。 Ti_3Al 是同分分解相（注意，并非熔化）， TiAl_2 是异分分解相。
- ③若合金不希望出现 Ti_3Al ，从相图看，如果 Al 含量超过在室温 $\alpha\text{-Ti}$ 的溶解度（相图中看出 $w(\text{Al})$ 约为 6%。

5-7 图 5-69 所示为 $\text{Ba}_2\text{TiO}_4\text{-TiO}_2$ 相图。(1)相图中有哪些相有多型性转变，转变温度是什么？(2)有哪些中间相，哪些是同分熔化哪些是异分熔化？(3)给出相图中各个不变反应的反应式。(4)示意性画出 1200 °C 各相的自由能-成分曲线，并与相图中各平衡相的成分对应。

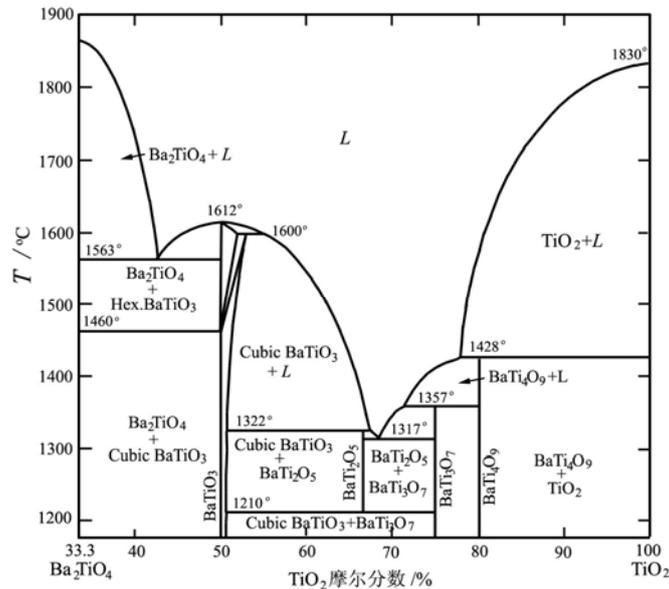


图 5-69

- 解：①只有 BaTiO_3 中间相有多型性转变，在 1460°C， $\text{BaTiO}_3(\text{密排六方}) \leftrightarrow \text{BaTiO}_3(\text{立方})$ 。
- ②中间相有 BaTiO_3 、 BaTi_2O_5 、 BaTi_3O_7 和 BaTi_4O_9 。 $\text{BaTiO}_3(\text{密排六方})$ 是同分熔化相， BaTi_2O_5 、 BaTi_3O_7 和 BaTi_4O_9 是异分熔化相。
- ③从相图左边到右边顺序的不变反应：



- 1600°C $L + \text{BaTiO}_3(\text{密排六方}) \rightleftharpoons \text{BaTiO}_3(\text{立方})$;
- 1322°C $L + \text{BaTiO}_3(\text{立方}) \rightleftharpoons \text{BaTi}_2\text{O}_5$;
- 1210°C $\text{BaTi}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{BaTiO}_3(\text{立方}) + \text{BaTi}_3\text{O}_7$;
- 1317°C $L \rightleftharpoons \text{BaTi}_2\text{O}_5 + \text{BaTi}_3\text{O}_7$;
- 1357°C $L + \text{BaTi}_4\text{O}_9 \rightleftharpoons \text{BaTi}_3\text{O}_7$;
- 1428°C $L + \text{TiO}_2 \rightleftharpoons \text{BaTi}_4\text{O}_9$;

④在 1200°C 下， $\text{Ba}_2\text{TiO}_4\text{-TiO}_2$ 系统中出现的平衡相有 Ba_2TiO_4 、 BaTiO_3 （立方）、 BaTi_3O_7 、 BaTi_4O_9 和 TiO_2 。只有 BaTiO_3 （立方）具有一些很窄的成分范围，其他几个相都基本没有溶解度，所以除了 BaTiO_3 （立方）相的自由能曲线外，其他相可以以一个点表示。1200°C 三自由能-成分曲线示意图如图 x5-5 所示。

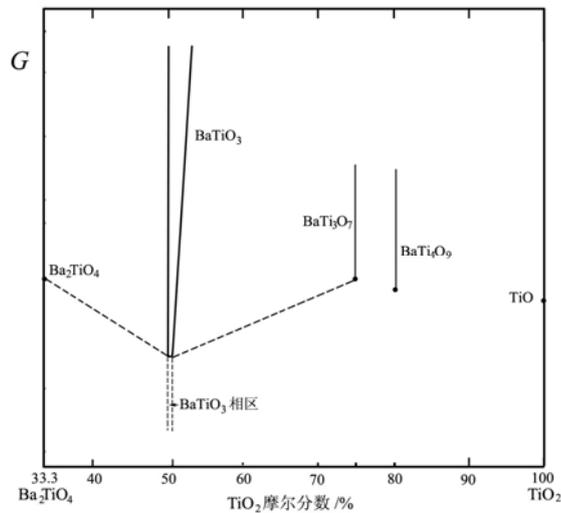


图 x5-5

5-8 图 5-70 所示为 $A\text{-}B\text{-}C$ 三元系成分三角形：

(1) 定出图中 P 、 R 、 S 三点的成分。由 2 kg P 成分，4 kg R 成分，7 kg S 成分混合后，体系的成分是什么？

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

(3) 若有 2 kg P 成分合金，要配什么成分的合金才能混合成 6 kg R 成分的合金？

解：为了方便，把解答过程直接画在题目的图（图 5-70）上。

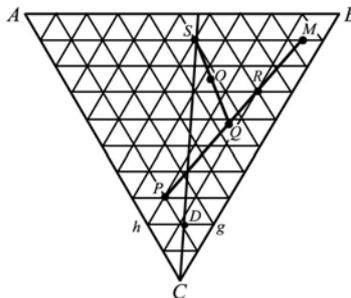


图 5-70

- ① 根据在等边成分三角形定出成分的原则，过锁定的成分点作平行于三个顶点的平行线，在三个边的截点读出各组元的成分。 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

② 体系的重量是 13kg,根据质量守恒,有如下关系

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

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

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

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

这也可以在成分三角形上画图求出。把 S 、 P 和 M 点连成三角形, $2\text{kg}P$, $4\text{kg}R$ 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, 如图 x3-4 所示。现图在 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 点成分何上面计算的一样。

②在图 5-70 上作过 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 $C\%=80\%$ 的线 hg , 它和 CS 线的交点 D 就是所求合金的成分点。在成分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 $C\%=80\%$, 也可以计算出 $A\%=(1-80\%) \times 4/9=8.89\%$, $B\%=(1-80\%) \times 5/9=11.11\%$ 。

③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 $2\text{kg}P$ 成分合金, 要混合成 $6\text{kg}R$ 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。在成分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

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

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

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

5-9 根据图图 5-71 所示 $A-B-C$ 三元相图的投影图, 画出 XY 及 ZT 的垂直截面示意图, 说明 I 及 II 成分合金冷却时所发生的变化。

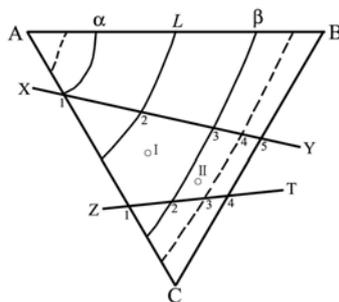


图 5-71

解: 在投影图上把截面线与各投影线的交点按顺序编号。

① 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。整个截面如图 x5-6a 所示。

②ZT 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。整个截面如图 x3-10b 所示。

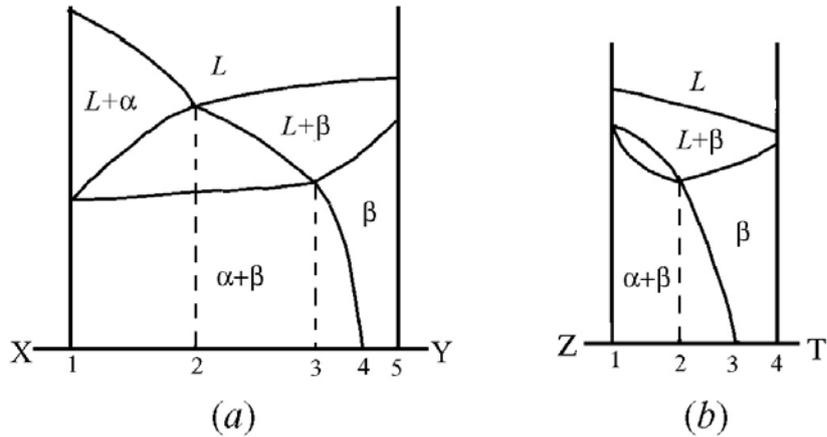


图 x5-6

③成分 I 的合金的成分点从高温到低温顺序与 β 液相面、三相平衡的两个面重叠，因此从液态冷却下来时一定会穿过这三个面。从相变的温度关系可知，首先与 β 液相面相交，进入 $L+\beta$ 两相区；从两相区出来只能有两种去处：单相区或三相区，因没有与单相区的固相面相遇，而于一个三相平衡面相交，所以进入三相区，发生 $L \rightarrow \alpha+\beta$ 共晶反应；继续冷却再与三相平衡的另一个面相遇，离开三相区进入 $\alpha+\beta$ 两相区。以后的冷却不再与其他的相面相遇，所以直至室温保持入 $\alpha+\beta$ 两相。这个成分的合金的冷却曲线如图 x5-7a 所示。

成分 II 合金的成分点从高温到低温顺序与 β 液相面、 β 固相面、 β 固态溶解度面重叠，因此从液态冷却下来时一定会穿过这些个面。从相变的温度关系可知，首先与 β 液相面相交，进入 $L+\beta$ 两相区；从两相区出来只能有两种去处：单相区或三相区，因直接与 β 的固相面相遇，所以进入 β 单相区；继续冷却再与 β 固态溶解度面相遇，进入 $\alpha+\beta$ 两相区；其后冷却再没有与其他相面相遇，所以一直把 $\alpha+\beta$ 两相保持到室温。这个成分的合金的冷却曲线如图 x5-7b 所示。

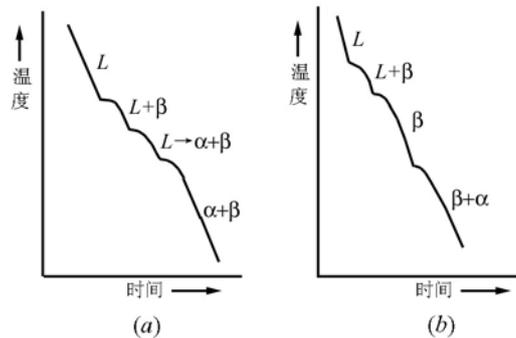


图 x5-7

5-10 根据图 5-72 所示 A-B-C 三元相图的投影图示意性地画出 XY 及 ZT 的垂直截面，并说明 I 及 II 成分合金冷却时发生的变化。

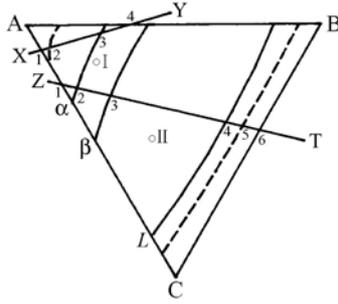


图 5-72

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。

①XY 截面投影线的 1-4 是截面与 α 的液相相交的投影，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 的固相相交的投影，在截面上是 α 固相线；整个截面如图 x5-8a 所示。

②ZT 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 的液相相交的投影，在截面上是 α 相和 β 的液相线；1-2 是截面与 α 固相相交的投影，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。整个截面如图 x5-8b 所示。

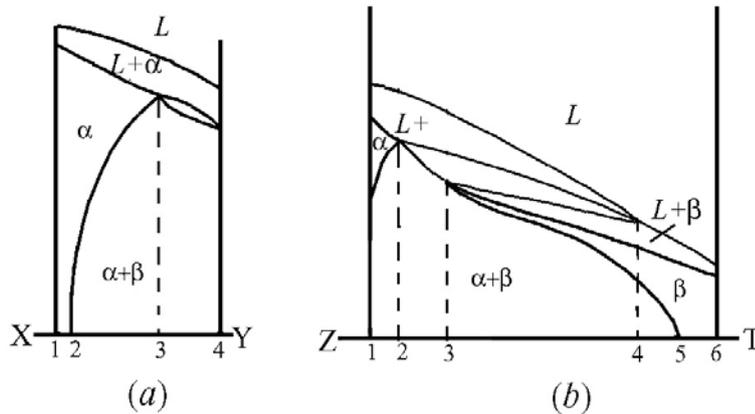


图 x5-8

③成分 I 的合金的成分点从高温到低温顺序与 α 液相面、三相平衡的两个面重叠，因此从液态冷却下来时一定会穿过这三个面。从相变的温度关系可知，首先与 α 液相面相交，进入 $L+\alpha$ 两相区；从两相区出来只能有两种去处：单相区或三相区，因没有与单相区的固相相遇，而与一个三相平衡面相交，所以进入三相区，发生 $L+\alpha \rightarrow \beta$ 包晶反应；继续冷却再与三相平衡的另一个面相遇，离开三相区进入 $\alpha+\beta$ 两相区。以后的冷却不再与其他的相面相遇，所以直至室温保持 $\alpha+\beta$ 两相。这个成分的合金的冷却曲线如图 x5-9a 所示。

成分 II 合金的成分点从高温到低温顺序与 α 液相面、三相平衡的两个面、 β 固相面、 β 固态溶解度面重叠，因此从液态冷却下来时一定会穿过这些个面。从相变的温度关系可知，首先与 β 液相面相交，进入 $L+\alpha$ 两相区；从两相区出来只能有两种去处：单相区或三相区，因没有与单相区的固相相遇，而与一个三相平衡面相交，所以进入三相区，发生 $L+\alpha \rightarrow \beta$ 包晶反应；继续冷却再与三相平衡的另一个面相遇，离开三相区进入 $L+\beta$ 两相区；两相区出来只有两种去处，单相区或三相区，因为它与 β 固相相遇，从而进入 β 单相区；再继续冷却，与 β 固态溶解度面相遇，进入 $\alpha+\beta$ 两相区；其后冷却再没有与其他相面相遇，所以

一直把 $\alpha+\beta$ 两相保持到室温。这个成分的合金的冷却曲线如图 x5-9b 所示。

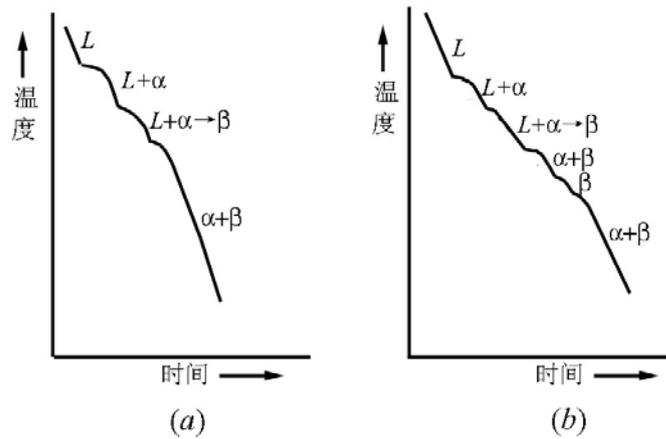


图 x5-9

5-11 图 5-73 所示为含有四相平衡的 A-B-C 三元相图投影图：

- (1) 示意性地画出其中 XY 和 ZT 的垂直截面图。
- (2) 说明其中 I 和 II 成分合金冷却过程的变化。

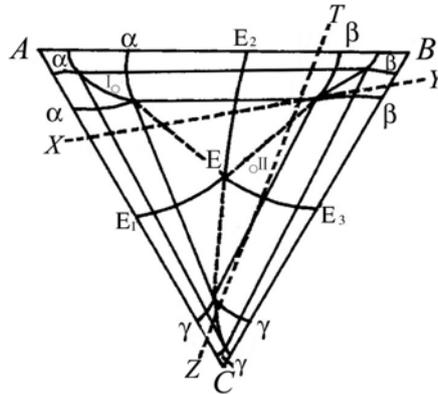


图 5-73

解：I .分析图 5-73 的截面。在投影图上把截面线与各投影线的交点按顺序编号。如图 x5-10 所示。

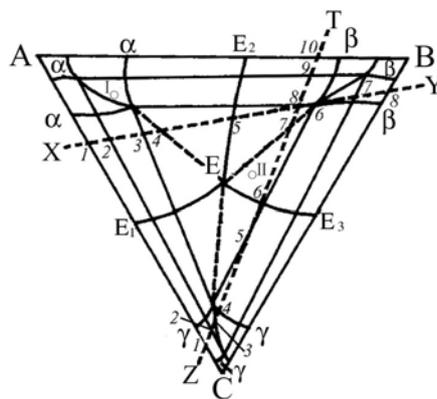


图 x5-10

①XY 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 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相区的两条边线。整个截面如图 x5-11a 所示。

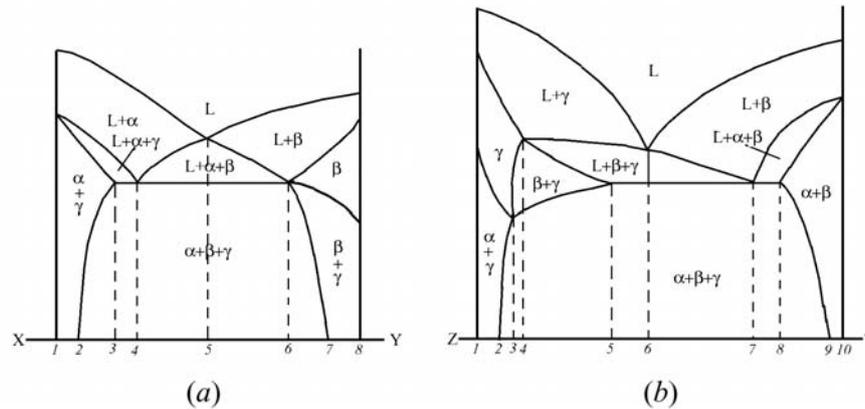


图 x5-11

②ZT 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，在这根线上的 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。整个界面图如图 x5-11b 所示。

③讨论图 x5-10 中的 I 成分冷却过程的变化。从投影图看，这个成分点和 α 液相面、 α 固相面、 α (相对 β) 的固态溶解度面及 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相平衡的一个面重叠。从高温冷却下来，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。这个成分的冷却曲线如 x5-12a 所示。

讨论图 x5-10 中的 II 成分冷却过程的变化。从投影图看，这个成分点和 β 液相面、 $L+\beta+\gamma$ 三相平衡的一个面及四相平面重叠。从高温冷却下来，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；最后进入 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相区；结果在低温时是 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相。这个成分的冷却曲线如 x5-12b 所示。

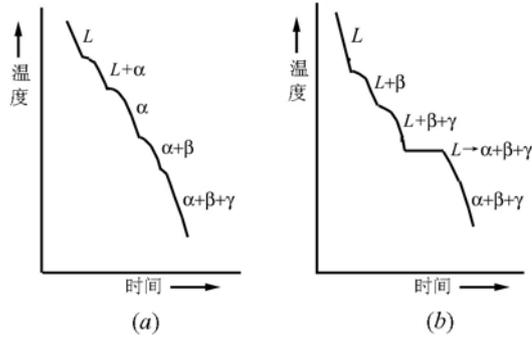


图 x5-12

5-12 图 5-74 所示为 $A-B-C$ 三元系液相面的等温线投影图，已知 A 、 B 和 C 在固态对其他组元都没有溶解度：

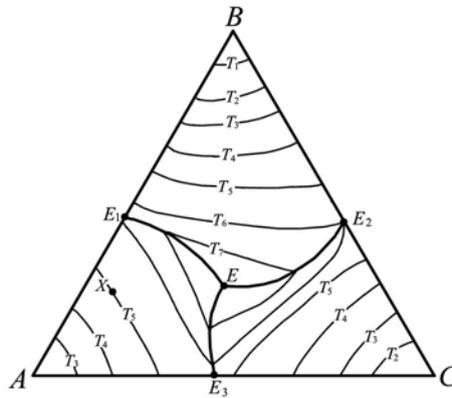


图 5-74 ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5 > T_6 > T_7$)

- (1) 写出二元系及三元系零变量平衡的反应式。
- (2) X 成分体系在平衡条件下冷却，在投影图上画出液相成分的变化轨迹；画出冷却的温度(T)-时间(τ)曲线，并把转折点温度标出。
- (3) 在 T_6 和 T_7 温度有什么相平衡？平衡相的相对量是多少？
- (4) 计算冷却后各组织的相对量以及各组织的成分。

解：①从图中的等温线得出 E 点液相的温度最低，所以在这个温度发生的四相反应是 $L \rightarrow A+B+C$ 。

② 从液相面等温线看出， X 成分体系在 T_5 与 A 的液相面相遇，即在 T_5 进入 $L+A$ 两相区，发生 $L \rightarrow A$ 的反应；因为其他组元在 A 没有溶解度，所以在 $L+A$ 两相平衡时，两相的连结线都是过 A 和 X 点，即 L 相成分沿此线变化。当液相成分到达 a 点，即两相连结线与 E_1E 线 ($L+A+B$ 三相平衡的 L 单变量线) 相交点 (T_7 温度) 时，体系进入 $L+A+B$ 三相区，发生 $L \rightarrow A+B$ 三相反应，在三相区内液相成分沿着 E_1E 线变化。当温度降低到 E 点 (四相平衡温度 T_E) 时，发生 $L \rightarrow A+B+C$ 反应。低于四相平衡温度后进入 $A+B+C$ 三相区，液相消失。液相成分变化线如图 x5-a 所示。 X 成分体系的冷却的温度(T)-时间(τ)曲线如图 x5-13b 所示。

③ 在 T_6 和 T_7 温度时体系都是处在两相区，都含 $L+A$ 相。虽然 T_7 温度刚要进入三相相，但第三相 C 的量为零。因为在各个温度两相的连结线都是 A 和 X 点连线的延伸线，所以在 T_6 温度时，液相成分为 b 点 (图 x5-13a)，液相的相对量 $A^L = AX/Ab$ (线段长度)； A 的相对量 $A^A = Xb/Ab$ 。同理，在 T_7 温度时，液相成分为 a 点 (图 x5-13a)，液相的相对量 $A^L = AX/Aa$ (线段长度)； A 的相对量 $A^A = Xa/Aa$ 。

- ④ T_7 温度是从两相区进入三相区的温度，所以在这个温度 A 相的量是先共晶的量： $A^A=Xa/Aa$ 。在三相区， A 和 B 相始终保持是纯 A 和纯 B ，所以在三相区时， $A+B$ 两相共晶的成分都在 $A-B$ 二元系的线上。到进入三相区的温度 T_E 时， $A+B$ 两相共晶的成分应是 Ea 线的延线与 $A-B$ 线的交点 c 的成分，故体系中两相共晶的相对量 $A^{A+B}=Ea/Ec$ 。余下 E 点成分的液体全部反应为 $A+B+C$ 三相共晶，故三相共晶的相对量 $A^{A+B+C}=ac/Ec$ 。最终组织是先共晶 A 、两相共晶 ($A+B$)、三相共晶 ($A+B+C$)。

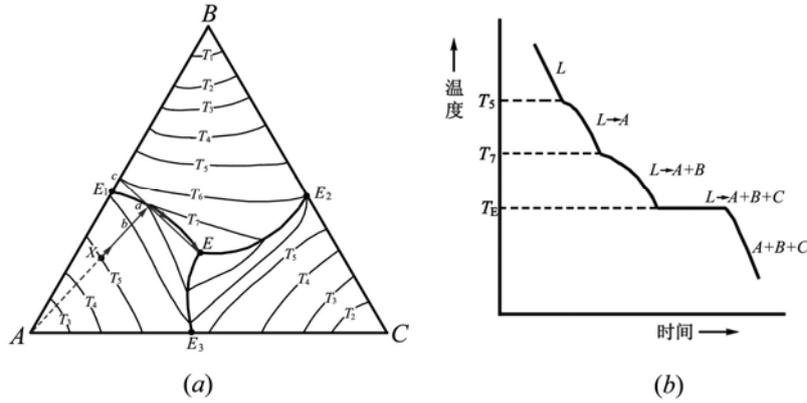


图 x-513

5-13 图 5-75 示出了三元系 $A-B-C$ 的一些资料：图 5-75(a)所示为三元系组元中两两组成的二元系相图，图 5-75(b)所示为液相面投影图，图 5-75(c)所示为 3 个不同温度的三相平衡区投影，图中的虚线是室温截面图。请画出 $w_B=30\%$ 以及 $w_C=65\%$ 的垂直截面。

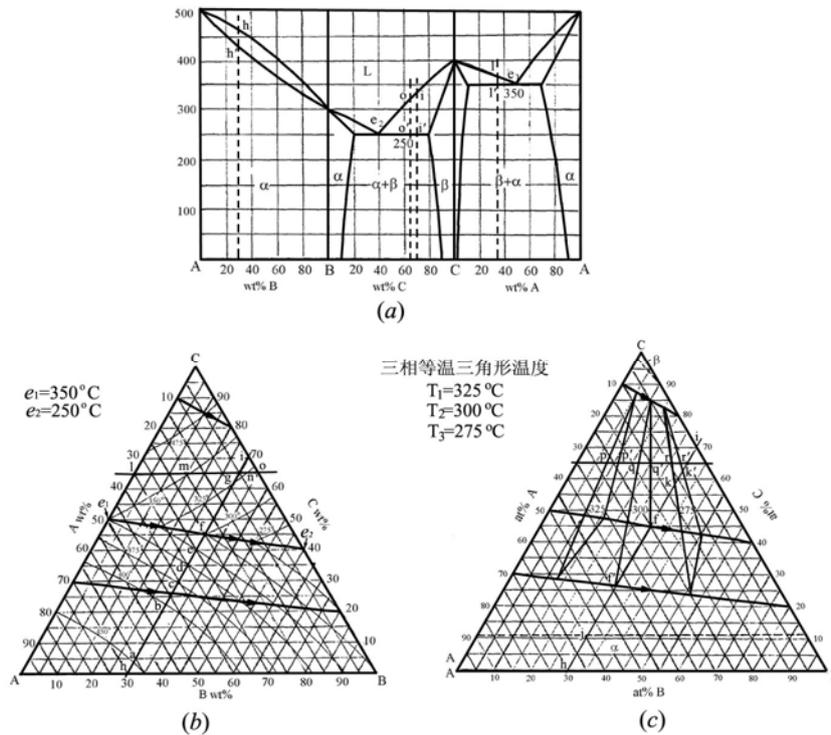


图 5-75

解：①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。为了方便，直接画在图 x5-75 相应的各个图上。在液相面投影图（图 x5-75b）中标出垂直截面与等温线的交点： h 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 g 、 i 和 j ；由三相区投影图（图 x5-75 c）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（图 x5-75a）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（图 x5-57a），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（图 x5-13a）；根据 h' 和 i' 对应的成分和温度画出截面图的 α 固相线（图 x5-13a）；在三相区投影图中 30%B 截面（图 5-57c）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（图 x5-13a）；在三相区投影图中 30%B 截面的交线标出与室温截面线的交点 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（图 x5-13a）。所得的截面图如图 x5-13a 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。为了方便，直接画在图 5-57 相应的各个图上。在液相面投影图中标出该垂直截面与等温线的交点： l 、 m 、 n 和 o 点（图 x5-13b），其中 l 和 o 点的温度是从 A-C 和 B-C 二元相图中 65% C 的成分线获得（图 x5-13a），根据这些点的成分和位置画出截面上的液相线（图 x5-13b）；在三相区投影图中由 65% C 垂直截面与三相平衡区边线的交线标出三个温度的三相平衡成分： p 和 p' 、 q 和 q' 以及 r 和 r' （图 x5-13c），根据它们的成分和温度在截面上画出三相区（图 x5-13b），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。所得的截面图如图 x5-13b 所示。

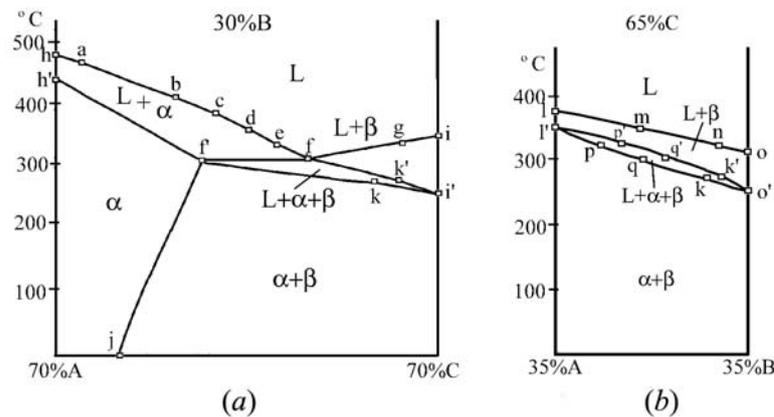
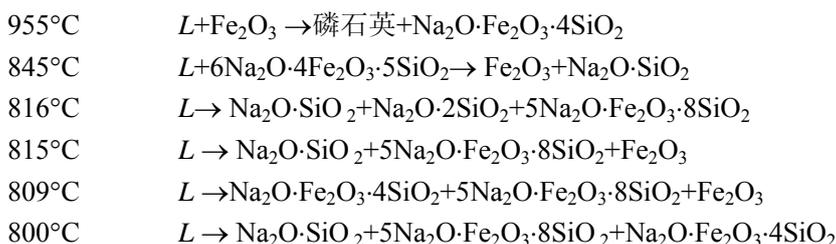


图 x5-13

5-14 图 5-76 所示为 $\text{SiO}_2\text{-FeO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ 三元相图液相面及其等温线的投影图。其中所有化合物都是没有溶解度的计量化合物：

- (1) 写出所有零变量平衡的反应式。
- (2) 这个相图还可以简化划分为几个三元相图？把它们画出来。
- (3) 示意性画出 825°C 的恒温截面。并标出各相区的平衡相。

解：(1) 根据图 5-76 给出的投影图的液相单变量线的投影，按反应的温度从高到低顺序排列如下：



760°C

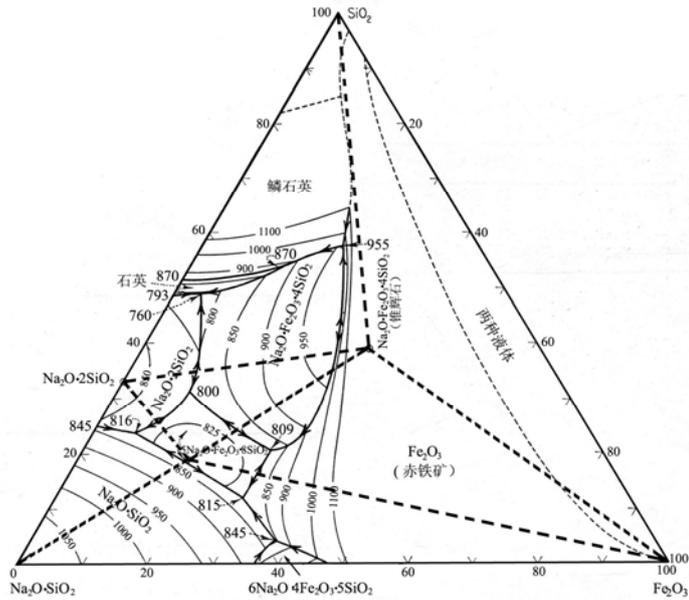
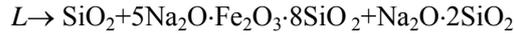


图 5-76

(2)这个相图还可以简化划分为 6 个三元相图。因为含有 2 个三元稳定化合物

($5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)，1 个稳定二元化合物 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$)，故可简化划分的三元系数为 $2 \times 2 + 1 + 1 = 6$ 。划分的线在题目的图中以粗虚线画出。按任意连接的方法，还可以把 Fe_2O_3 与 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 连接来划分，但是从液相先的走向看，这样的连结是错误的。

(3)为了明白画出 825°C 的恒温截面的方法，分开几个步骤来阐述。

(a)根据给出的液相恒温线，画出 825°C 液相恒温线（因为给出的投影图没有这个温度的恒温线，要在 800°C 与 850°C 两条恒温线之间近似得出），如图 x5-14a 所示。然后被其他的等温线全部去掉，如图 x5-14b 所示。

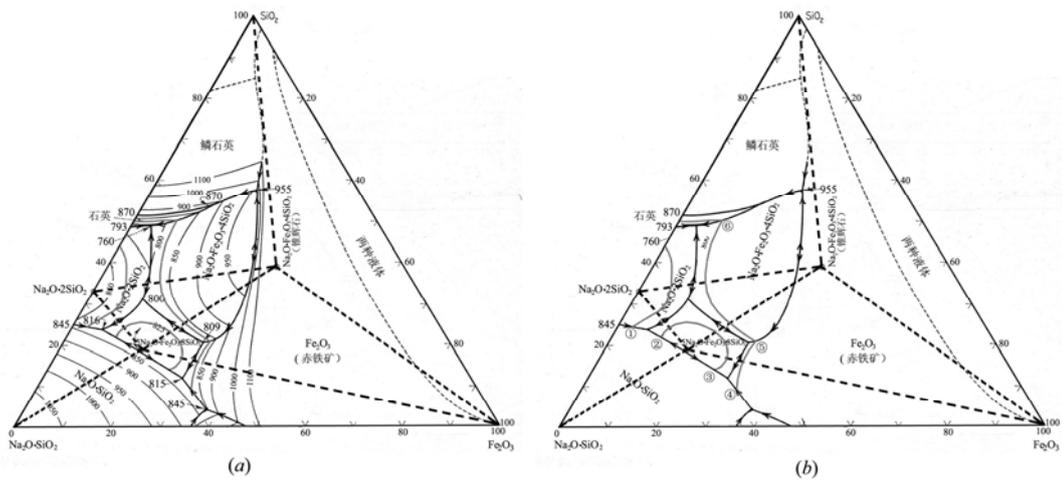


图 x5-14

(b)825°C 液相恒温线与液相单变量线的交点，一定是在 825°C 液相参与三相平衡的液相成分。图 x5-14b 中的①点，是液相、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 三相平衡的液相成分，而平衡的化合物都是没有溶解度的，所以这点与 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 成分点连成直角三角形是 $L + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 三相区，如图 x5-15a 所示。同理，图 x5-14b 中的②点，它与

$5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 成分点连成 $L+5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 三相区；图 x5-14b 中的③点，它与 $5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 成分点连成 $L+5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 三相区，注意虽然这个三相区与前面讨论的三相区的相相同，但是它们的液相成分是不同的，前面三相平衡的液相成分是②点，后现在的液相成分是③点；图 x5-14b 中的④点，它与 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 、 Fe_2O_3 成分点连成 $L+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 三相区；图 x5-14b 中的⑤点，它与 Fe_2O_3 、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ 成分点连成 $L+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ 三相区；图 x5-14b 中的⑥点，它与 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ 、 SiO_2 成分点连成 $L+\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ 三相区。这些三相区三角形如图 x5-15a 所示。为了看清楚这些三相区，把液相单变量线去掉，如图 x5-15b 所示。

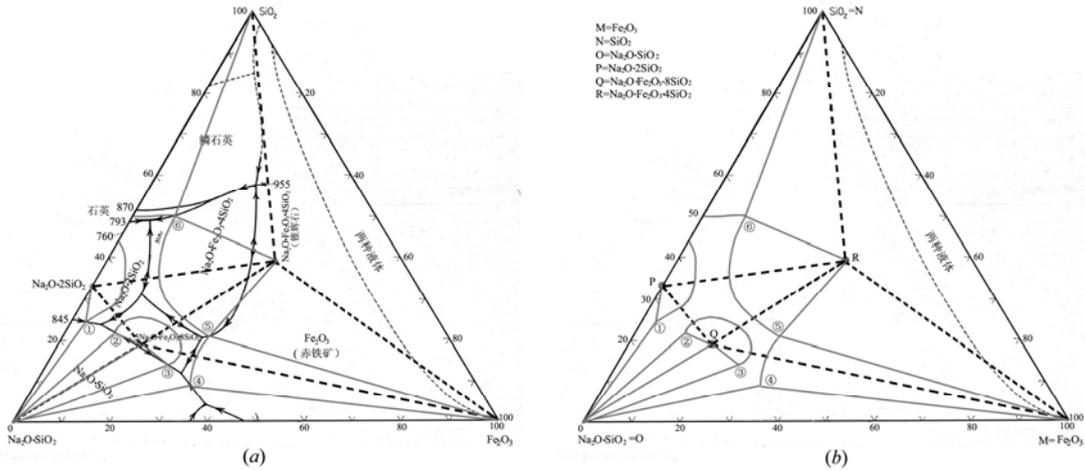


图 x5-15

(c)最后把遗漏的 825°C 液相恒温线补上，这些线应是相邻的三相区的液相成分点之间连线。把①与②点相连，③与④点相连。其余的④与⑤点、⑤与⑥点之间的连线，已有原来的 825°C 液相恒温线。最后就获得 825°C 的恒温界面，如图 x5-16 所示。这一，因为原来给出的投影图没有给出 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系的信息，所以在这个截面图也没有它们的信息。

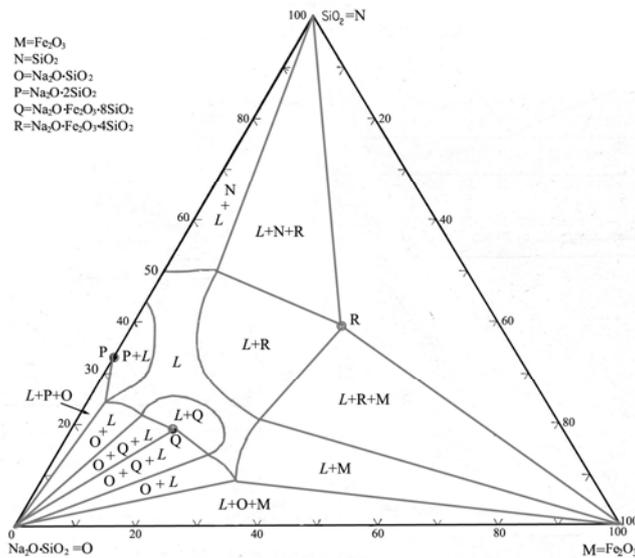


图 x5-16

5-15 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 $\gamma\text{-Fe}$ 中的溶解热。

温度/ $^{\circ}\text{C}$	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,故溶解度方程可表达为:

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

其中 ΔH 是溶解热, k 为常数。把上述方程两端取对数,得

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

把给出的数据换成 $\ln w$ 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}
$\ln w$	-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}	
$\ln w$	0.388	0.482	0.565	0.679	0.729	

根据上表数据获得图 x5-17,对数据进行线性回归,得

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

即
$$\Delta H = 3464.07R = 3464.07 \times 8.314 \text{ J/mol}$$

$$= 28800 \text{ J/mol}$$

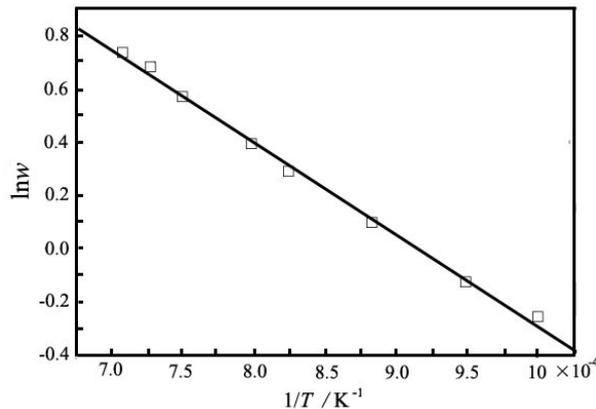


图 x5-17

5-16 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

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

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, $(x_A^l - x_A^s)$ 和

$(x_B^l - x_B^s)$ 都等于0,而 $d\mu_A/dx_B$ 及 $d\mu_B/dx_B$ 不会趋于无穷大,故 $dT/dx_B=0$ 。

5-17 图 5-77 所示为 Cd-Bi 二元相图,设 Cd-Bi 液相构成理想溶体:

(1)求 Bi 和 Cd 的凝固潜热。

(2) 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。

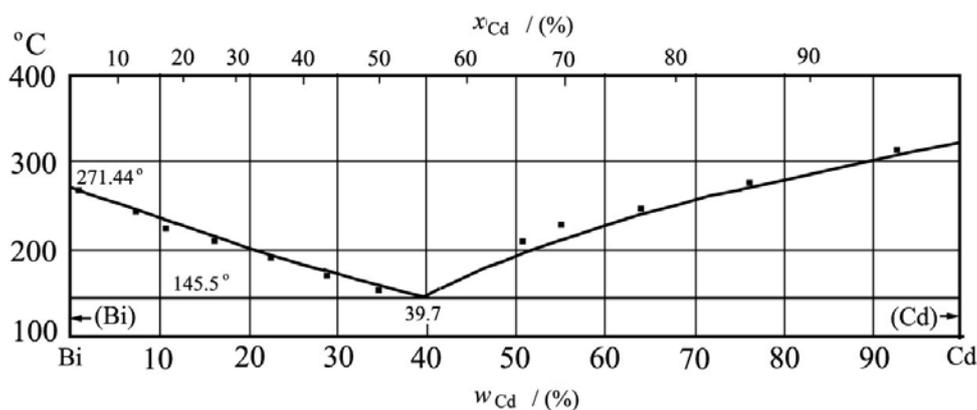


图 5-77

解：(1) 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

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

现在用理想溶剂模型，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
ΔT (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

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

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

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
$\ln x_{\text{Cd}}^l$	-0.0513	-0.1054	-0.1625	-0.2231
T (K)	572.0	556.6	542.0	529.5
ΔT (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 $\ln x_{\text{Cd}}^l$ 及 $\Delta T/T$ 进行线性回归, 得

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

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

(2) 因为设 Cd-Bi 液相构成理想溶液, 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

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

按上式计算得

T (K)	540	520	500	480	460	440	420
ΔT (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

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

按上式计算得

T (K)	580	550	520	500	480	460
ΔT (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 (为了简单, 把它画在题目给出的相图上, 见其中的□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。

5-18 设 A-B 二元合金系, 无论液相或固相都是理想溶液。纯 A 金属相变吉布斯自由能数据 (单位为: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$): ①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:

$$\Delta G^{u_1 \rightarrow u_2} = (1-x_{\text{B}})\Delta G_{\text{A}}^{u_1 \rightarrow u_2} + x_{\text{B}}\Delta G_{\text{B}}^{u_1 \rightarrow u_2} = 0$$

其中 u_1 和 u_2 代表任意两个相。

②计算并作出 (1500K 以上部分) 的 A-B 相图。

解: ①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。

$$\beta \rightarrow L; \quad (1-x_{\text{B}})(5800-2.0T) + x_{\text{B}}(3980-2.8T) = 0$$

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

$$\varepsilon \rightarrow L; \quad (1-x_{\text{B}})(3800-2.0T) + x_{\text{B}}(5100-2.0T) = 0$$

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

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

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

根据上面式子画出熔点温度 T 与成分的关系, 如图 x3-32 所示。

$\beta(\text{bcc}) \rightarrow L$	熔点 $T_A^\beta = 2900 \text{ K}$	$\Delta G_A^{\beta \rightarrow L} = 4.186(5800 - 2.0T)$
$\varepsilon(\text{hcp}) \rightarrow L$	熔点 $T_A^\varepsilon = 1900 \text{ K}$	$\Delta G_A^{\varepsilon \rightarrow L} = 4.186(3800 - 2.0T)$
$\alpha(\text{fcc}) \rightarrow L$	熔点 $T_A^\alpha = 1530 \text{ K}$	$\Delta G_A^{\alpha \rightarrow L} = 4.186(3300 - 2.15T)$
$\beta \rightarrow \varepsilon$		$\Delta G_A^{\beta \rightarrow \varepsilon} = 8372$
$\alpha \rightarrow \varepsilon$		$\Delta G_A^{\alpha \rightarrow \varepsilon} = 4.186(-500 - 0.15T)$
$\alpha \rightarrow \beta$		$\Delta G_A^{\alpha \rightarrow \beta} = 4.186(-2500 - 0.15T)$
纯 B 金属相变吉布斯自由能数据:		
$\beta \rightarrow L$	熔点 $T_B^\beta = 1420 \text{ K}$	$\Delta G_B^{\beta \rightarrow L} = 4.186(3980 - 2.8T)$
$\varepsilon \rightarrow L$	熔点 $T_B^\varepsilon = 2550 \text{ K}$	$\Delta G_B^{\varepsilon \rightarrow L} = 4.186(5100 - 2.0T)$
$\alpha \rightarrow L$	熔点 $T_B^\alpha = 1730 \text{ K}$	$\Delta G_B^{\alpha \rightarrow L} = 4.186(4980 - 2.8T)$
$\beta \rightarrow \varepsilon$		$\Delta G_B^{\beta \rightarrow \varepsilon} = 4.186(-1120 - 0.8T)$
$\alpha \rightarrow \varepsilon$		$\Delta G_B^{\alpha \rightarrow \varepsilon} = 4.186(-120 - 0.8T)$
$\alpha \rightarrow \beta$		$\Delta G_B^{\alpha \rightarrow \beta} = 4186$

(1) 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:

$$\Delta G^{\nu_1 \rightarrow \nu_2} = (1 - x_B)\Delta G_A^{\nu_1 \rightarrow \nu_2} + x_B\Delta G_B^{\nu_1 \rightarrow \nu_2} = 0$$

式中, ν_1 和 ν_2 代表任意两个相。

(2) 计算并作出 (1500 K 以上部分) $A-B$ 相图。

① 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:

$$\Delta G^{\nu_1 \rightarrow \nu_2} = (1 - x_B)\Delta G_A^{\nu_1 \rightarrow \nu_2} + x_B\Delta G_B^{\nu_1 \rightarrow \nu_2} = 0$$

其中 ν_1 和 ν_2 代表任意两个相。

② 计算并作出 (1500K 以上部分) 的 $A-B$ 相图。

解: ① 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。

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

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

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

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

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

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

根据上面式子画出熔点温度 T 与成分的关系, 如图 x5-18 所示。

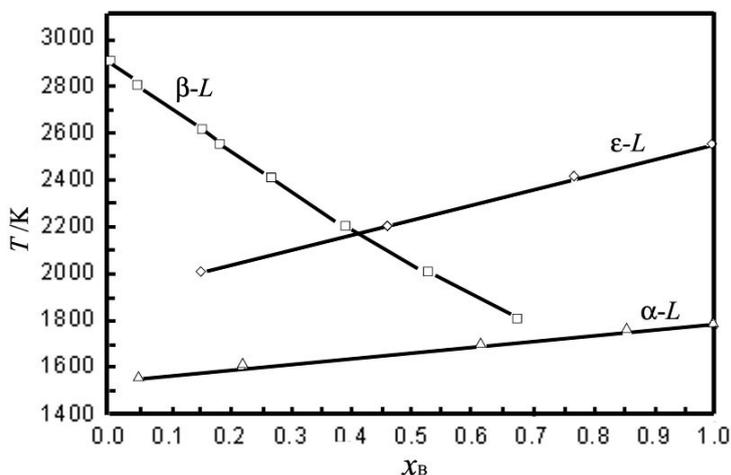


图 x5-18

②计算并作出 (1500K 以上部分) 的 A-B 相图。

从上面的计算和图 x3-30 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 $L \leftrightarrow \beta$ 、 $L \leftrightarrow \varepsilon$ 和 $\varepsilon \leftrightarrow \beta$ 三个转变。

计算 $L \leftrightarrow \beta$ 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:

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

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

用一个简单程序程序, 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 $L \leftrightarrow \varepsilon$ 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

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

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

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 $\beta \leftrightarrow \varepsilon$ 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

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

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

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, 画出相图, 如图 x5-19 所示, 其中共晶温度约为 2250°C。

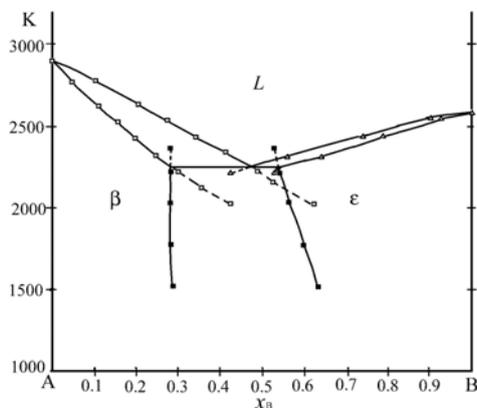


图 x5-19

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 $v_1 \leftrightarrow v_2$ 两相平衡,

两相平衡时各组元在两相的化学势相等，因此得：

$${}^*G_A^{v_1} - {}^*G_A^{v_2} + RT \ln \frac{1 - x_B^{v_1}}{1 - x_B^{v_2}} = 0$$

$${}^*G_B^{v_1} - {}^*G_B^{v_2} + RT \ln \frac{x_B^{v_1}}{x_B^{v_2}} = 0$$

上两式整理得

$$\frac{1 - x_B^{v_1}}{1 - x_B^{v_2}} = \exp\left[-({}^*G_A^{v_1} - {}^*G_A^{v_2})/RT\right]$$

$$= A_A^{v_1 \rightarrow v_2}$$

$$\frac{x_B^{v_1}}{x_B^{v_2}} = \exp\left[-({}^*G_B^{v_1} - {}^*G_B^{v_2})/RT\right]$$

$$= A_B^{v_1 \rightarrow v_2}$$

解上述联立方程，得平衡成分与温度件的关系：

$$x_B^{v_1} = \frac{A_B^{v_1 \rightarrow v_2} (A_A^{v_1 \rightarrow v_2} - 1)}{A_A^{v_1 \rightarrow v_2} - A_B^{v_1 \rightarrow v_2}}$$

$$x_B^{v_2} = \frac{A_A^{v_1 \rightarrow v_2} - 1}{A_A^{v_1 \rightarrow v_2} - A_B^{v_1 \rightarrow v_2}}$$

用上式可以计算两个平衡相的成分-温度曲线。