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 度一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 十 1 相平衡共存。

应当注意,相律具有如下限制性:

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,都能在温度一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 T₁ 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:

$$\frac{W_l}{W_{\alpha}} = \frac{bc}{ab}$$
(5.2)

式中, W_l 为L相的重量, W_a 为 α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)。



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 α 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:液一固两相区; 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 α 固溶体, 即 $L \rightarrow \alpha$ 。



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。

Chap3

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 α 固溶体,此时合金的相平衡关系为 $L_1 \rightarrow \alpha_1$ 。根据杠杆定律, $W_L \approx 100\%$, $W_{\alpha}=0$ 。这表明,在温度 t_1 时,仅仅是刚要开始凝固,实际固相尚未形成。

(2) 当缓冷至 t₂温度时,合金的相平衡关系为L₂→α₂。为了实现这种转变,除了在 t₂温度从 L₂中直接凝固出外,在较高温度下形成的 α₁的成分也沿固相线变化,在 t₂温度时调整至与 α₂相同的成分;与此同时,液相成分也由 L₁沿液相线变至 L₂。α₁→α₂、L₁→L₂都是通过原子的扩散实现的。根据杠杆定律可以算出,与 t₁温度时比较,t₂温度时合金中的液相 L 减少了而 α 固溶体则增多了。
(3) 当缓冷至与固相线相交的 α₃ 点 (对应 t₃温度)时,合金的相平衡关系

为 $L_3 \rightarrow \alpha_3$, 合金全部凝固完毕,得到与原液相成分相同的单相均匀固溶体。

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 α_1 , L_2 和 α_2 等,先凝固的 也与后凝固的固相成分不一致,如 α_1 和 α_2 , α_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L1不同于α1,L2不 同于α2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,合金溶液浇涛后的冷却速度较快,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 t₁(比上交点低)才能开始凝固, 此时合金结晶出成分为 α₁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 L₁。

(2) 冷却到 t_2 温度,固相的平衡成分应为 t_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,因此只能在液一固界面处 维持 $L_2 \rightarrow \alpha_2$,而固相内部成分仍低于 α_2 ,甚至保留为 α_1 ,从而出现成分不匀现 象。此时,整个结晶固体的平均成分 α_2 '应在 α_1 和 α_2 之间,而整个液体的平均 成分 L_2 '应在 L_1 和 L_2 之间。

(3) 冷却到 t₃温度,结晶后的固体平衡成分应变为 α₃,液相成分应变为 L₃,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 α₁、 α₂ 和 α₃ 的平均值 α₃';整个液体的实际成分则是 L₁, L₂ 和 L₃ 的平均值 L₃'。

(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 t₄温度才凝固结束。此时固相的平均成分从 α₃'变到 α₄',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 α₁ α₂'α₃'α₄'和 L₁L₂'L₃'L₄',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(**α**₁ **α**₂**'α**₃**'α**₄')和液相平均成分线 (L₁L₂'L₃'L₄'),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的分布不均。这种现象称为**晶内偏析**或**枝晶偏析**(dendrite segergation),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。α 和β是该合金系在固态时的两个基本组成相, α是 Sn 溶入 Pb 的固溶体, β是 Pb 溶入 Sn 的固溶体。MF 和 NG 线分别表示 α固溶体和β固溶体的**饱和溶解** 度曲线(solubility curve),也称**固溶线**。MEN 为 L、α、β 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 α_M 及 N 点的 β_N 两个固溶体相, 反应式为:

$$L_E \xrightarrow{t_E} \alpha_M + \beta_N$$

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

reation),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 α 固溶体。随着温度的降低, α 固溶体的量不断增多, 液相不断减少,液相的成分沿 AE 液相线变化, 而 α 固溶体的成分沿着 AM 固相 线变化。当冷却到 2 点时,合金便凝固成单相 α 固溶体。这一结晶过程与具有匀 晶相图的合金的平衡凝固过程相同。

在 2~3 点之间的温度范围内, α固溶体不发生任何变化。当温度冷却到 3 点以下时, Sn 在 α固溶体中呈过饱和状态,因此多余的 Sn 就以β固溶体的形式从α固溶体中析出,随着温度的降低,β固溶体的量不断增多,而α和β的平衡成分将分别沿着 MF 和 NG 固溶线变化。这种由α固溶体中析出的β固溶体称为次生(secondary)β固溶体,以β_{II}表示,以区别于从液相中直接结晶出的初晶(primary crystal)β固溶体。

在显微镜下观察时,该合金的组织为α+β_I,其中β_I晶体经常分布在α晶粒的晶界上,有时也在α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_{\parallel} 组成,只是相对量不同而已。成分位于 N 和 G 点之间的合金,平衡凝固过程 与上述合金相似,但凝固后的室温组织由 β 和 α_{\parallel} 组成。



图 5.8 含 Sn 量小于 19% 的合金平衡凝固过程示意图

(2) 共晶合金(eutectic alloy)

含 61.9%Sn 的合金为共晶合金。图 5.9 为这一合金平衡凝固过程示意图。 如图 5.7 所示,该合金从液态缓冷至 183℃时,液相(L_E)同时为 Pb 和 Sn 所 饱和,在液相中同时结晶出成分为 M 点的 α_M 及 N 点的 β_N 两个固溶体相,即发 生共晶转变:

$$L_E \xrightarrow{t_E} \alpha_M + \beta_N$$

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

$$\alpha_{M} = \frac{EN}{MN} \times 100\%$$
$$\beta_{N} = \frac{ME}{MN} \times 100\%$$

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

因此,共晶合金的室温组织为($\alpha + \beta$)+ $\alpha_{\parallel}+\beta_{\parallel}$ 。图 5.10(a)为 Pb-Sn 共晶 合金的显微组织,黑色为 α 相,白色为 β 相。



图 5.9 共晶合金平衡凝固过程示意图

共晶组织虽然是交错分布的两相机械混合物,但其分布形态(片状、树枝状、 点球状或针状等)决定了合金的性能。此外,组织的粗细(如片间距的大小)与 合金的冷却速度有关,冷却速度越大,获得的组织越细。图 5.10 为几种典型共 晶合金的显微组织。



(c)针状共晶体



图 5.10 共晶合金的几种典型显微组织

(3) 亚共晶合金(hypoeutectic alloy)

在图 5.7 中,成分位于共晶点 E 以左, M 点以右的合金称为**亚共晶合金**。 图 5.11 为这类合金平衡凝固过程示意图。这类成分的合金由液态缓冷至 1 点时, 从液相中开始结晶出 α 固溶体。随着温度的降低, α 固溶体的量不断增多,液相 不断减少,液相的成分沿 AE 液相线变化,而 α 固溶体的成分沿着 AM 固相线变 化。当冷却到 2 点时,剩余液相的成分到达 E 点,此时便发生共晶反应:

$$L_E \xrightarrow{t_E} \alpha_M + \beta_N$$

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

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

因此,合金的室温组织为初晶α固溶体+β_{II}+共晶体(α+β)。图 5.12 为 Pb-Sn 亚共晶合金的显微镜组织,黑色枝晶为初生α相,黑白相间者为(α+β) 共晶体。



图 5.11 亚共晶合金平衡凝固过程示意图



图 5.12 Pb-Sn 亚共晶合金的显微组织 100×

(4) 过共晶合金(hypereutectic alloy)

图 5.7 中,成分位于共晶点 E 以右, N 点以左的合金称为**过共晶合金**。其平 衡凝固过程及组织与亚共晶合金类似,只是初晶为β固溶体而不是α固溶体。室 温组织为初晶β固溶体+α_{II}+共晶体(α+β)。

由以上的分析可见,尽管不同成分合金的组织有所不同,但室温时都是由 α 和 β 两个相构成,因此对这类合金来说, α 和 β 为其 "**组成相**"。在微观分析时, 通常将初晶 α、初晶 β、α_{II}、β_{II}、共晶体(α + β)等也作为显微镜组织中的一种 "组成体"来对待,称为 "**组织组成物**"。组织组成物不仅指明了平衡组织种类, 还指出了大致形貌,因而更符合实际情况,分析合金时也更方便。合金中组织组 成物的相对量也可以用杠杆定律来计算。例如,含 50%Sn 的亚共晶合金在 183 ℃(共晶转变结束后)的组织组成物的相对量可以分别求得如下:

初間
$$\alpha$$
: $W_{\alpha} = \frac{2E}{ME} \times 100\% = \frac{61.9 - 50}{61.9 - 19.5} \times 100\% \approx 28.1\%$

共晶体($\alpha + \beta$): $W_{(\alpha+\beta)} = 1 - W_{\alpha} \approx 71.9\%$

根据对上述不同成分合金的组织分析表明,尽管不同成分的合金具有不同的 显微组织,但在室温下,FG范围内的合金组织均由α和β两个基本相构成。所 以,两相合金的显微组织实际上是通过组成相的不同形态,以及其数量、大小和 分布等形式体现出来的,由此得到不同性能的合金。

三、不平衡凝固

1. 伪共晶

在平衡凝固条件下,只有共晶成分的合金才能得到全部的共晶组织。然而在 非平衡凝固条件下,某些亚共晶或过共晶成分的合金也能得全部的共晶组织,这 种由非共晶成分的合金所得到的共晶组织称为**伪共晶**。

对于具有共晶转变的合金. 当合金熔液过冷到两条液相线的延长线所包围的 影线区(见图 7.27)时,就可得到共晶组织,而在影线区外,则是共晶体加树枝晶 的显微组织,影线区称为**伪共晶区**或**配对区**。随着过冷度的增加,伪共晶区也扩 大。

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



图 7.27 共晶系合金的不平衡凝固

2. 离异共晶

某些合金在平衡凝固条件下获得单相固溶体,在快冷时可能出现少量的非平衡共晶体,如图 7.27 中。a 点以左或 c 点以右的合金。图中合金 II 在非平衡凝固条件下,固溶体呈枝晶偏析,其平均浓度将偏离相图中固相线所示的成分。图 7.27 中虚线表示快冷时的固相平均成分线。该合金冷却到固相线时还未结晶完毕,仍剩下少量液体。继续冷却到共晶温度时,剩余液相的成分达到共晶成分而发生共晶转变.由此产生的非平衡共晶组织分布在α相晶界和枝晶间,这些均是最后凝固处。非平衡共晶组织的出现将严重影响材料的性能,应该消除。这种非

平衡共晶组织在热力学上是不稳定的,我们可在稍低于共晶温度下进行扩散退火 来消除非平衡共晶组织和固溶体的枝晶偏析,得到均匀单相α固溶体组织。

由于非平衡共晶体数量较少,通常共晶体中的α相依附于初生α相生长,将 共晶体中另一相β推到最后凝固的晶界处,从而使共晶体两组成相相间的组织特 征消失,这种两相分离的共晶体称为**离异共晶**。

应当指出,离异共晶可通过非平衡凝固得到,也可能在平衡凝固条件下获得。 例如固溶度极限的亚共晶或过共晶合金,如图 7.27 中 a 点右边附近或 c 点左边 附近的合金的特点是初生相很多,共晶量很少,因而可能出现离异共晶。

3-4 包晶相图

两个组元在液态无限互溶,在固态形成有限固溶体并发生包晶(peritectic)转变的相图,称为包晶相图,如 Pt-Ag、Sn-Sb、Cr-Sn、Cu-Zn 等二元系的状态图都属包晶相图。

一、相图分析

图 5.13 为 Pt-Ag 相图。图中 ACB 是液相线, APDB 是固相线, PE 和 DF 分别是 Ag 在 Pt 中的 α 固溶体和 Pt 在 Ag 中的 β 固溶体的溶解限度曲线。水平 线 PDC 就是包晶转变线,所有成分在 PC 范围内的合金在此温度都将发生三相 平衡的转变:

$$L_c + \alpha_P \xrightarrow{t_D} \beta_D$$

这种在恒温下,一定成分的液相和一固相反应形成另一种固相的结晶过程称为包 晶转变。这也是一个恒温转变,D点称为包晶点。



图 5.13 Pt-Ag 相图

二、典型合金的平衡凝固过程分析

(1)含 42.4%Ag 的 Pt-Ag 合金 (合金 I) 由图 5.13 可知,合金自液态缓冷至 1 点时,从液相中开始结晶出初晶 α 相。 随着温度的降低, α固溶体的量不断增多, 液相不断减少, 液相的成分沿 AC 液相线变化, 而 α固溶体的成分沿着 AP 固相线变化。

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

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

式中,W₀、W_L、W_a分别表示合金、液相和固相的重量。此时便发生包晶转变:

$$L_c + \alpha_P \xrightarrow{t_D} \beta_D$$

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

在继续冷却时,由于 Pt 在 β 固溶体中的溶解度随温度降低而沿 DF 线减小,将不断地从 β 固溶体中析出 α_{II}。因此该合金的室温组织是由 β + α_{II} 所组成。图 5.14(a)为该合金平衡凝固过程示意图。



(a)合金 I (b)合金 II (c)合金 III

图 5.14 包晶系合金平衡凝固过程示意图

(2) 42.4%<Ag%<66.3%的 Pt-Ag 合金(合金 II)

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

$$L_c + \alpha_P \xrightarrow{t_D} \beta_D$$

用杠杆定律可以算出,包晶转变开始前,合金 II 中液相的相对量大于包晶转变所 需值,所以包晶转变结束后,合金 II 中除了新形成的 β 相外,还会有剩余的液相 存在。在 2~3 点之间,上述剩余液相在继续冷却过程中,将继续结晶出 β 固溶 体,故 β 固溶体的成分沿 DB 线变化,直到 3 点全部凝固完成,合金全部转变为 与合金成分相同的 β 固溶体。在 3~4 点之间为单相的 β 固溶体,不发生任何变 化。4 点以下,随着温度的降低,由于固溶体的溶解度随温度降低而减小,将不 断地从 β 固溶体中析出 α II。因此该合金的室温组织是由 β + α II 所组成。图 5.14(b) 为该合金平衡凝固过程示意图。

(3) 10.5%<Ag%<42.4%的 Pt-Ag 合金(合金 III)

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

$$L_c + \alpha_P \xrightarrow{t_D} \beta_D$$

用杠杆定律可以算出,包晶转变开始前,合金 III 中 α 相的相对量大于包晶 转变所需值,所以包晶转变结束后,合金 III 中除了新形成的 β 相外,还会有剩 余的 α 相存在。在 2 点以下,随着温度的降低,由于固溶体的溶解度随温度降低 而减小,将不断地从 α 固溶体中析出 β II,并从 β 固溶体中析出 α II。因此该合金 的室温组织是由 α + β + α II + β II 所组成。图 5.14(c)为该合金平衡凝固过程示意 图。

三、不平衡凝固

如前所述,包晶转变的产物β相包围着初生相α,使液相与α相隔开.阻止 了液相和α相中原子之间直接地相互扩散,而必须通过β相,这就导致了包晶转 变的速度往往是极缓慢的,显然,影响包晶转变能否进行完全的主要矛盾是所形 成新相β内的扩散速率。

实际生产中的冷速较快,包晶反应所依赖的固体中的原子扩散往往不能充分 进行,导致包晶反应的不完全性,即在低于包晶温度下,将同时存在未参与转变 的液相和α相,其中液相在继续冷却过程可能直接结晶出β相或参与其他反应, 而α相仍保留在β相的心部,形成包晶反应的非平衡组织。

另外,某些原来不发生包晶反应的合金,如图 7.36 中的合金 l,在快冷条件 下,由于初生相 α 凝固时存在枝晶偏祈而使合金冷却至包晶线时仍有剩余的液相 存在,剩余的 L 和 α 相发生包晶反应,出现某些平衡状态下不应出现的相。



与非平衡共晶组织一样,包晶转变产生的非平衡组织也可通过扩散退火消除。

3-5 二元相图的分析及应用

一、分析

1. 三相共存水平线

找出三相共存水平线,分析这些恒温转变的类型。表 **7.1**列出了二元系各类 三相恒温转变的图型。

 恒温转	变类型	反应型	图型特征
先 晶 式	共 晶 转 变 共 析 转 变 偏 晶 转 变 熔 晶 转 变	$L \stackrel{\leftarrow}{\longrightarrow} \alpha + \beta$ $\gamma \stackrel{\leftarrow}{\longrightarrow} \alpha + \beta$ $L_1 \stackrel{\leftarrow}{\longrightarrow} L_2 + \alpha$ $\delta \stackrel{\leftarrow}{\longrightarrow} L + \gamma$	$ \begin{array}{c} $

表 7.1 二元系各类恒温转变图型

续表

恒 温 转	变类型	反应型	图型特征
包晶式	包 晶 转 变 包 析 转 变 合 晶 转 变	$L + \beta \rightleftharpoons \alpha$ $\gamma + \beta \rightleftharpoons \alpha$ $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$	L γ α μ

2. 形成稳定化合物的相图

所谓稳定化合物是指在熔化前不发生分解的化合物。图 5.16 所示的 Mg-Si 合金相图就是含有稳定化合物的相图,其中 Mg₂Si 为稳定化合物,其熔点为 1087 ℃。Mg₂Si 在状态图中是一条垂直线,可视为一个组元,所以可以将此相图看成 是由两个简单的共晶相图 Mg-Mg₂Si 和 Mg₂Si-Si 组成的。可分别按各自的共晶 相图进行分析。



图 5.16 形成稳定化合物的 Mg-Si 合金相图

二、应用

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

相图既可以表明合金成分与组织间的关系,又可以反映不同合金的结晶特 点。合金的机械性能和物理性能决定于它们的成分和组织,合金的某些工艺性能 则取决于其结晶特点。因此,在相图、合金成分、合金性能之间有着一定的联系, 利用这些规律,可以根据相图大致判断不同合金的性能,作为开发和选用合金的 参考。

(1) 合金机械性能与相图的关系

图 5.17 示意地表明了相图与合金机械性能的关系。由图可知,当合金由两 相组成时,这些性能是组成相性能的计算平均值,即与合金成分呈直线关系。固 溶体的机械性能与合金成分呈曲线关系;对应化合物在曲线上出现奇异点。事实 上双相合金的机械性能还与各相的分散度有关,组成相越细小分散,其强度、硬 度越高,如图中虚线所示。



图 5.17 相图与合金硬度、强度之间的关系

(2) 合金铸造性能与相图的关系

合金的铸造性能主要表现在:流动性(即液体充填铸型的能力)、缩孔、偏 析及热裂倾向等方面。从状态图来看,合金的铸造性能首先是决定于液相线与固 相线间的水平距离及结晶的温度间隔(液相线与固相线间的垂直距离)。

试验表明,液相线与固相线间的水平距离及垂直距离越大,则固溶体的枝晶 偏析越大,合金的流动性越差,如图 5.18 所示。



图 5.18 相图与合金流动性、缩孔性质之间的关系

图 5.18 还表明,形成固溶体的合金流动性不如纯金属,而且在液相线和固

相线的最大间隔处达到最低点。在具有共晶转变的合金系中,靠近共晶成分的合金流动性最好,因为此处液相线与固相线的间隔最小,而且这里的合金熔点最低。

结晶温度区间的大小还影响到缩孔的性能。液相线与固相线距离越大,枝晶 就越发达,因而在枝晶间隙中形成的疏松(即分散缩孔)越多;反之则分散缩孔 越少而集中缩孔越多。

此外,结晶温度区间大的合金,铸造时有较大的热裂倾向。如果不考虑其它 因素,则结晶区间越小,合金热裂倾向也越小。

3-6 合金凝固时溶质的分布

由两种或两种以上组元组成的材料,熔体的结晶过程较单一组元构成的材料 复杂得多,它们与对应的相图有直接关系,平衡时固相成分与液相成分不同,在 形核时不仅需要过冷、相起伏和能量起伏,而且还需要成分起伏。所谓成分起伏 是指材料内微区中因原子的热运动引起瞬间偏离熔液的平均成分,出现时起时 伏、此起彼伏状态的现象。并且在晶体长大过程中伴随原子扩散过程。下面以二 元系为例讨论凝固过程及其规律。

一、固溶体的平衡凝固

固溶体凝固的特征为平衡的液相和固相之间有成分差别,在凝固时要发生溶质的重新分布。在一定温度下,固一液两平衡相中溶质浓度的比值 k₀称为**溶质**的平衡分配系数。即:

$k_0 = C_S / C_L$

式中 C_s , C_L 分别为固、液相的平衡浓度,如果假定液相线和固相线均为直线,则 k_0 为常数。

如果随溶质浓度增加,液相线和固相线下降,如图 6—I 6a 所示,则 k₀<1; 反之如图 6—16b 所示,则 k₀>1。以下以 k₀<I 的相图为例进行讨论。



为了便于研究,假定水平圆棒自左端向右端逐渐凝固,并假设固一液界面保持平面。冷却极为缓慢,达到了平衡凝固状态,即在凝固过程中,在每个温度下,液体和固体中的溶质原子都能充分混合均匀,虽然先后凝固出来的固体成分不同,但凝固完毕后,固体中各处的成分均变为原合金成分 C₀,不存在溶质的偏析(参看图 6-18a)。

二、稳态凝固

实际上要达到平衡凝固是极困难的,特别是在固相中,成分的均匀是靠原子 扩散来完成,所以溶质在大范围内是不可能达到均匀的,在讨论实际凝固问题时, 把凝固过程中析出的固相成分看作不再变化,仅讨论液相中溶质原子混合均匀程 度的问题,液相中溶质原子混合均匀有两种机制:扩散和液体的流动(自然对流 或搅拌)。通常称这样的凝固过程为**稳态凝固过程**,又称为**正常凝固过程**。合金 的稳态凝固大致可归纳为以下几种情况:

1. 凝固速度非常缓慢

视液体中溶质完全混合均匀。凝固后溶质分布曲线如图 6—18b 线所示。

这种情况下,在圆棒的一端和另一端产生显著的浓度差异,通常把这种宏观 范围的浓度不均匀性称为**宏观偏析**。当 $k_0 < I$ 时, k_0 越小则凝固后溶质原子宏观 偏析的程度越严重;当 $k_0 > 1$ 时, k_0 越大则凝固后溶质原子宏观偏析的程度越严 重。

2. 凝固速度很大

则液体中溶质仅有通过扩散来混合,且无对流和搅拌作用。凝固后溶质分布 曲线如图 6—18c 线所示。这种情况下,凝固后溶质的宏观偏析程度比第一种轻 微。

3. 一般条件下,凝固速度介于以上二者之间

这时依靠扩散和对流作用只能达到部分均匀。凝固完毕后溶质分布曲线示于 图 6—18d。这种情况下,凝固后溶质的宏观偏析程度介于前两者之间。



图 6-18 合金凝固后的溶质分布曲线

三、区域熔炼

如前所述,对于 k₀<l 的情况,合金铸锭凝固后,溶质富集于右端,因此左端得以纯化。人们应用这个原理发展了区域熔炼技术,获得了极好的提纯效果。

区域熔炼不是把材料的棒料全部熔化,而是将棒料从一端顺序地进行局部熔化,例如用感应圈使合金棒加热熔化一段并从左端逐步向右端移动,凝固过程也随之顺序地进行。当熔化区走完一遍之后,对于 k₀<1 的材料,溶质杂质富集到 右端,如图 6—31 所示。



图 6-31 区域熔炼获得的成分变化

区域熔炼一次的效果虽然比正常凝固的效果为小,但是可以反复进行多次, 最后可以获得很高纯度的材料。例如,对 k₀<0.1 的杂质,只需反复进行五次区 域熔炼,即可将棒的前半部分中的杂质平均含量降低约 1000 倍,区域熔炼对去 除 k₀<0.5 的杂质元素非常有效,已广泛应用于需要高纯度的半导体、金属、金 属化合物及有机物等的提纯。

3-7 合金中的成分过冷

一、成分过冷的概念

以 k₀<1 成分为 C₀的合金为例,从左向右作定向凝固,当左端温度降到 T₀时,开始析出 k₀C₀成分的固体,随着温度降低,界面处液相和固相的浓度分别沿液相线和固相线变化,溶质仅靠扩散混合,达到稳态凝固时,固一液界面温度降至固相的 Ti 维持不变,参看图 6—20b,这时界面上固相成分为 C₀,液相成分为 C₀/k₀,而远离界面的液体成分仍为 C₀。界面前沿液体中溶质浓度变化区如图 6—20b 所示,距界面 x 处溶质浓度可用式 6—31 表示。

$$C_{L}(x) = C_{0} \left[1 + \frac{1 - k_{0}}{k_{0}} \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right]$$
 (6—31)

式中, R 为凝固速度, D 为扩散系数。

从相图可知,液相线是随溶质浓度增加而降低,如果将界面前沿不同溶质浓度所对应的液相线的温度绘于 T—x 坐标中,则如图 6—20c 中 T_L(x)线所示。若

Chap3

再将液体的实际温度也绘在该图中为 G₂ 对应斜线,可以看出,在 x=0 处固液 平衡温度与 Ti 相同,基本无过冷度,而在稍前方的液体,虽然实际温度比固-液 界面处高,但却在 T_L(x)线之下,表明存在一定的过冷度。这种过冷度完全是由 于界面前沿液相中的成分差别所引起的,故称为成分过冷。



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

二、出现成分过冷的临界条件

对图 6-20 所示情况作出定量的数学估计,假定相图的液相线为直线,其

斜率为 m(相当于每 1%溶质浓度所降低的温度),则液相线可表示为:

$$T_L = T_m - mC_L \tag{6-33}$$

式中 Tm 为纯 A 的熔点。将式(6-31)代入,得

$$T_{L} = T_{m} - mC_{0} \left[1 + \frac{1 - k_{0}}{k_{0}} \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right]$$
(6-34)

此即界面前沿各点浓度所对应的液相线温度方程。C₀成分的材料在稳态凝固时, 界面温度 Ti 为:

$$T_i = T_m - mC_0 / k_0$$
 (6-35)

将式 (6-35) 代入式 (6-34), 得

$$T_{L} = T_{i} + \frac{mC_{0}(1 - k_{0})}{k_{0}} \left(1 - \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right)$$
(6-36)

而界面前沿液体的实际温度分布可表示为:

$$T = T_i + Gx \tag{6-37}$$

式中 G 为温度梯度,它随冷却速度的不同而具有不同的斜率,由图 6—20 表明 G 增大到 G₁时,成分过冷消失,产生成分过冷的必要条件为 T < T_L,即:

$$T_{i} + Gx < T_{i} + \frac{mC_{0}(1 - k_{0})}{k_{0}} \left(1 - \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right)\right)$$
(6-38)

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

$$\frac{G}{R} < \frac{mC_0}{D} \cdot \frac{1 - k_0}{k_0} \tag{6-39}$$

式(6—39)即为产生成分过冷的临界条件。从中可以看出,液体的温度梯度 小,成长速度大,组元的扩散能力弱,液相线陡峭以及液相线和固相线之间的距 离大,这些因素都有利于产生成分过冷。

三、影响成分过冷的因素

从式(6—39)可以看出,液体的温度梯度小,成长速度大,组元的扩散能力弱,液相线陡峭以及液相线和固相线之间的距离大,这些因素都有利于产生成分过冷。

注意,上述推导是假定液体中只有扩散所造成的溶质混合,如果考虑稳态凝固的其他情况,就要进行修正计算。

四、成分过冷对液一固界面形貌的影响

固溶体凝固时,在正温度梯度下,

- 当不出现成分过冷时,如单组元一样,依然保持平面状发展,但是由于 固溶体先凝固部分和后凝固部分的溶质不同,产生宏观成分偏析。
- 当成分过冷较小时,形成所谓胞状界面,如图 6—21 所示,造成了微区 的胞状偏析,但材料的宏观偏析较小。
- 当成分过冷区进一步增加时,胞状组织变得不规则,逐渐发展成胞状树 枝晶和树枝晶,主干和分支之间有枝晶偏析,但宏观偏析也较小。



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

1一实际温度分布 2一开始凝固温度

3-8 合金铸件的组织与缺陷

一、铸锭组织的形成

在实际工程应用中,液态金属是在铸锭模或铸型中结晶的,虽然其结晶过程 均遵循结晶的普遍规律,但是由于其冷却条件的复杂性,因而使铸锭或铸件的结 晶过程及结晶组织具有其自身的特点和复杂性。

金属铸锭的宏观组织通常由三个晶区组成,即外表层的**细晶区**、中间的**柱状 晶区**和心部的**等轴晶区**,如图 3.6 所示。根据浇注条件的不同,铸锭中存在的晶 区数目和它们的相对厚度可以改变。



1. 细晶区 2. 柱状晶区 3. 等轴晶区

图 3.6 铸锭组织示意图

1. 表层细晶区

铸锭的最外层是一层很薄的细小等轴晶粒(equiaxed grain)区,各晶粒的 取向是随机的。当金属液注入铸模后,由于模壁温度较低,表层金属液受到模壁 的强烈过冷,形成大量晶核,同时,模壁及金属液中的杂质有非均匀形核的作用, 因而形成细晶组织。

2. 柱状晶区(columnar zone)

柱状晶区由垂直于模壁的粗大的柱状晶构成。在细晶区形成的同时,模壁温度升高,金属液冷却减慢。此外,由于细晶区结晶潜热的释放,使细晶区前沿液体的过冷度减小,形核率大大下降,此时各晶粒可较快成长,它们的生长方向是任意的,但只有那些一次晶轴垂直于模壁的晶体,因与散热方向一致而优先生长,从而长成柱状晶粒,而另一些晶轴倾斜于模壁的晶体的生长则受到阻碍而不能继续生长。

3. 中心等轴晶区

随着柱状晶的发展,经过散热,铸锭中心部分的液态金属的温度已比较均匀, 全部降至熔点以下,再加上液态金属中的杂质等因素的作用,满足了形核时对过 冷度的要求,于是在整个剩余液体中同时形核。由于此时的散热已经失去了方向 性,晶核在液体中可以自由生长,在各个方向上的长大速度差不多相等,于是就 长成了等轴晶。当它们长到与柱状晶相遇,全部液体凝固完毕后,就形成了明显 的中心等轴晶区。

二、铸锭组织的特性

表层细晶区的晶粒十分细小,组织致密,机械性能很好。但由于细晶区的厚 度一般都很薄,有的只有几个毫米厚,所以没有多大的实际意义。

在柱状晶区中,晶粒彼此间的界面比较平直,组织比较致密。但当沿不同方

向生长的两组柱状晶相遇时,其接触面会富集较多的杂质、气泡等,因而是铸锭的脆弱结合面,当压力加工时,易于沿这些脆弱面开裂。对塑性差的金属或合金,如钢铁和镍合金等,应力求避免形成发达的柱状晶区,否则往往导致热轧开裂而产生废品;而对塑性好的金属或合金,即使全部为柱状晶组织,也能顺利地进行热轧而不至开裂。此外,柱状晶区的性能有方向性,沿柱状晶晶轴方向的强度较高。

与柱状晶区相比,等轴晶区的各个晶粒在长大时彼此交叉,枝杈间的搭接牢固,裂纹不易扩展。另外,等轴晶区不存在明显的脆弱界面,各晶粒的取向各不相同,其性能也没有方向性。这是等轴晶区的优点。但其缺点是等轴晶的树枝状晶比较发达,分枝较多,因此组织不够致密,但对性能的影响不大。因此,一般的铸锭,尤其是铸件,都要求得到发达的等轴晶组织。

三、铸锭的缺陷

在铸锭或铸件中,经常存在一些缺陷,常见的缺陷有**缩孔**(shrinkage cavity)、**气孔**(gas hole)及**夹杂物**(inclusion)等。

1. 缩孔

大多数金属的液态密度小于固态密度,因此结晶时要发生体积收缩,使原来 填满铸型的液态金属,凝固后就不再填满,此时如果没有液体金属继续补充的话, 就会出现收缩孔洞,称为缩孔。缩孔分为**集中缩孔**和分散缩孔(又称疏松)。

金属铸锭由表及里地顺序结晶时,先结晶部分的体积收缩可以由尚未结晶的 液态金属来补充,而最后结晶部分的体积收缩则得不到补充,因此整个铸锭结晶 时的体积收缩都集中到了最后结晶的部分,形成了集中缩孔。集中缩孔破坏了铸 锭的完整性,并使其附近含有较多的杂质,在以后的轧制过程中随铸锭整体的延 伸而伸长,并不能焊合,造成废品,所以必须予以切除。

大多数金属结晶时是以树枝晶方式长大的,在柱状晶和粗大的中心等轴晶形 成过程中,由于树枝晶的充分发展以及各晶枝间相互穿插和相互封锁作用,使一 部分液体被孤立分隔于各枝晶之间,凝固收缩时得不到液体的补充,于是在结晶 结束之后,便在这些区域形成许多分散的显微缩孔,称为疏松。疏松使铸锭的致 密度降低,在一般情况下,疏松处没有杂质,表面也未被氧化,在压力加工时可 以焊合。

2. 气孔

在液态金属中总会或多或少地溶有一些气体,而气体在固体中的溶解度往往 比在液体中小得多,因此,当液态金属凝固时,其中所溶解的气体将逐渐富集于 结晶前沿的液体中,最后在液固界面上的有利位置形核并长大,形成气泡,或称 气孔。另外,气泡也可由于液体中的某些化学反应所产生的气体而形成。如果气 体在结晶完毕时还来不及逸出,就会保留在铸锭内部,形成气孔。气孔在轧制过 程中大多可以焊合,但表面氧化的气孔,会造成微细裂纹和表面起皱现象,严重 影响金属的质量,所以在冶炼和铸造过程中,应严格控制可能产生气孔的各种因 素。

3. 夹杂物

铸锭中的夹杂物,根据其来源可分为两类,一类称为**外来夹杂物**,如在浇注

过程中混入的耐火材料等;另一类称为**内生夹杂物**,它是在液态金属冷却过程中 形成的,如金属与气体(如氧、氮等)形成的金属氧化物或其它金属化合物,有 时会残留在铸锭内。夹杂物的存在对铸锭的性能会产生一定的影响。