

# 第七章 材料热力学与相图

主讲人：杨振国

办公室：先进材料楼 407室

电话：65642523

电子信箱：[zgyang@fudan.edu.cn](mailto:zgyang@fudan.edu.cn)

## 7.1 概述

## 7.2 相图建立的基本方法

## 7.3 二元相图的基本类型和分析

## 7.4 相图与合金性能之间的关系

## 7.5 铁-碳合金相图

## 7.6 相图热力学基础



## 7.1 概述

● 单质材料作为一种功能材料有很多用途。比如，纯铜是微电子器件的互连线，纯铁作为电磁离合器、电磁阀、电磁继电器等的磁性材料。

但是，单质材料的强度比较低，故通过固溶改性变成合金材料后，其性能可得到很大程度的改善。比如，超低碳(小于0.0218%C)的单相铁碳合金(Fe-C)、多相合金的双相不锈钢等。

单质材料改性变成合金后，其平衡态下的聚集状态和显微组织(材料的四级结构)主要取决于成分、温度和压力，显微组织形态对力学性能则产生很大的影响。

## 7.1 概述

因此，正确理解材料相平衡的主要影响因素，这对新材料的设计和开发至关重要。

● **相 (phase)是平衡态下具有相同的化学成分、晶体结构、同一性质、并以界面隔开的一种均匀材料。**

相的组元(component)可以是纯元素如Fe，也可以是化合物如 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。多组元组成的金属材料一般称为合金(alloy)，比如铁碳合金 (Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$ )。

● **材料性能实质上是组元间相互作用的结果，也是系统状态变化及其相转变过程的表现形式。**

# 7.2 相图建立的基本方法

## 1. 相图 (Phase diagram)

相图表示在温度和成分的任一组合下合金相的组成及其相的变化，图7-1所示的是A、B二个组元组成的合金相随温度、成分而变化的相图。

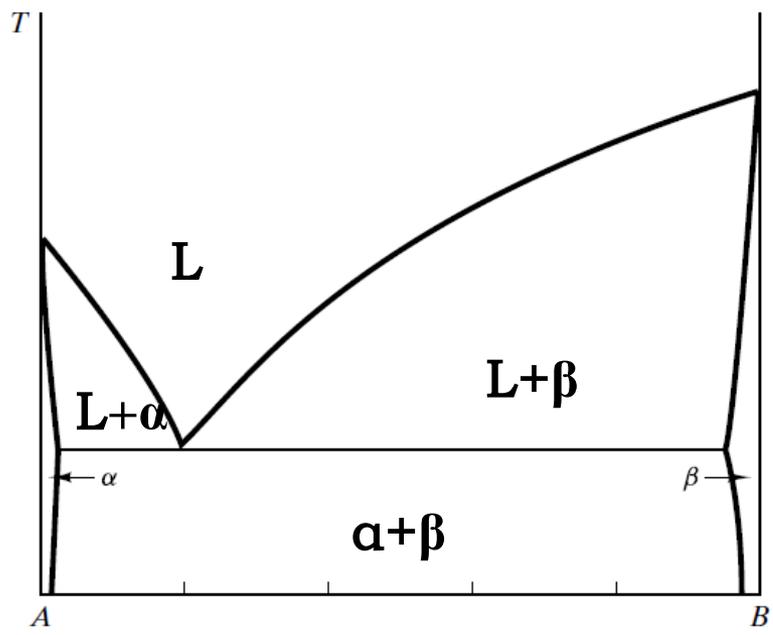


图7-1 二元相图

## 7.2 相图建立的基本方法

● 相图是用图解法描述材料在平衡态下相的状态及其转变与温度、压力、成分之间的相互关系。

按组元的多少，相图分为二元相图、三元相图和多元相图等。

● 二元相图是相图的基础，应用广泛。通过相图分析，可以获得如下信息：

- (1) 材料在不同条件下相的组成及变化；
- (2) 预测材料的基本性能；
- (3) 为新材料的设计和研发提供理论依据。

## 2. 吉布斯相律 (Gibbs phase rule)

相律是描述系统的组元数、相数和自由度之间关系的基本法则。

吉布斯(Gibbs)相律是最基本的相律。其通式为：

$$f = C - P + 2 \quad (7-1)$$

式中，C为系统的组元数，P为平衡共存的相数，f为自由度数。

自由度是在平衡时相数不变的前提下系统可以独立变化的数目。

相律反映了系统在平衡条件下的相的数目。

如(7-1)式所示, 自由度越小, 平衡共存的相就越多。若自由度 $f$  为零, (7-1)式变为:

$$P=C+2 \quad (7-2)$$

若压力给定, 去掉一个自由度, (7-2)式变为:

$$P=C+1 \quad (7-3)$$

**这表明系统中平衡的相数最多比组元数多一个。**

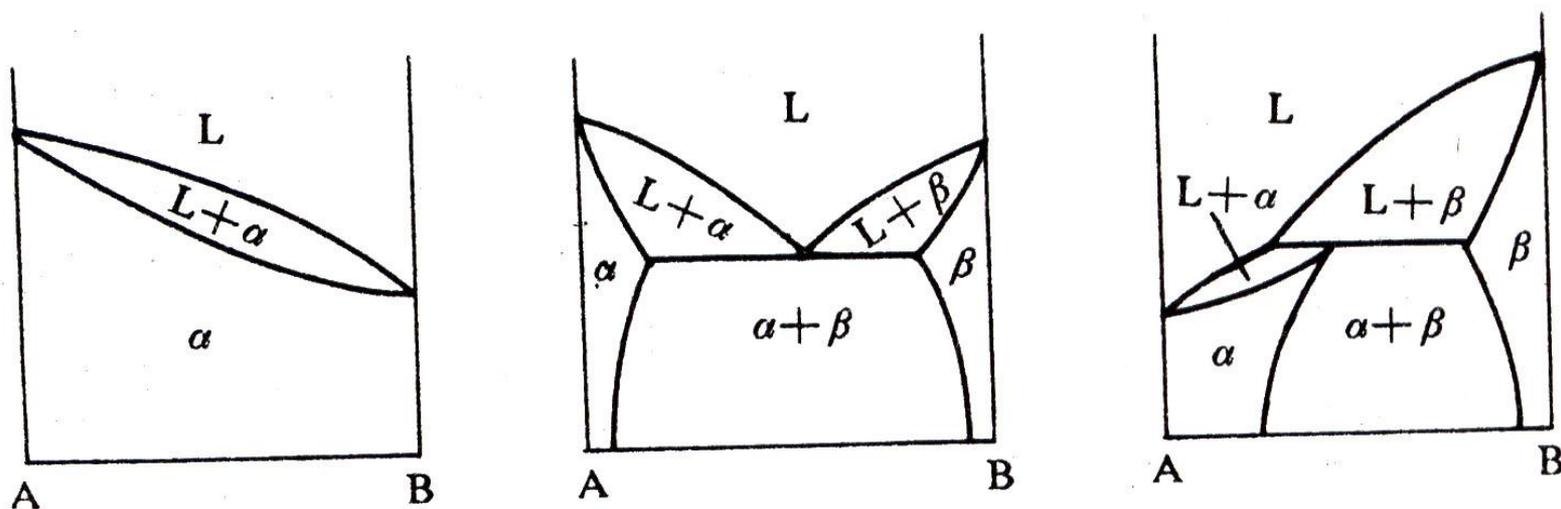
一元系:  $C=1$ ,  $P=2$ , 最多二相平衡共存。

二元系:  $C=2$ ,  $P=3$ , 最多三相平衡共存。

### 3. 相图的建立 ( Establishment of phase diagram)

二元相图用两个坐标描述，图7-2是三种不同类型的二组元相图。其中，纵坐标表示温度、横坐标表示成分（质量分数 $w$ （%）或摩尔分数 $x$ （%）），A、B表示合金的两个组元，横坐标左边为纯组元A，右边为纯组元B。

任何一个由A、B二个组元组成的合金，在不同温度下相的平衡状态都可以确定，相图是依据不同成分的合金冷却而建立的。



(a) 均晶

(b) 共晶

(c) 包晶

图7-2 三个不同类型的二元相图

例如，一定成分的合金在冷却过程中，冷却曲线随时间而变化（图7-3a）。曲线转折点表示该合金从一种相转变为另一种相的临界点，即临界温度，图7-3b对应于不同成分-温度下合金的相转变曲线。

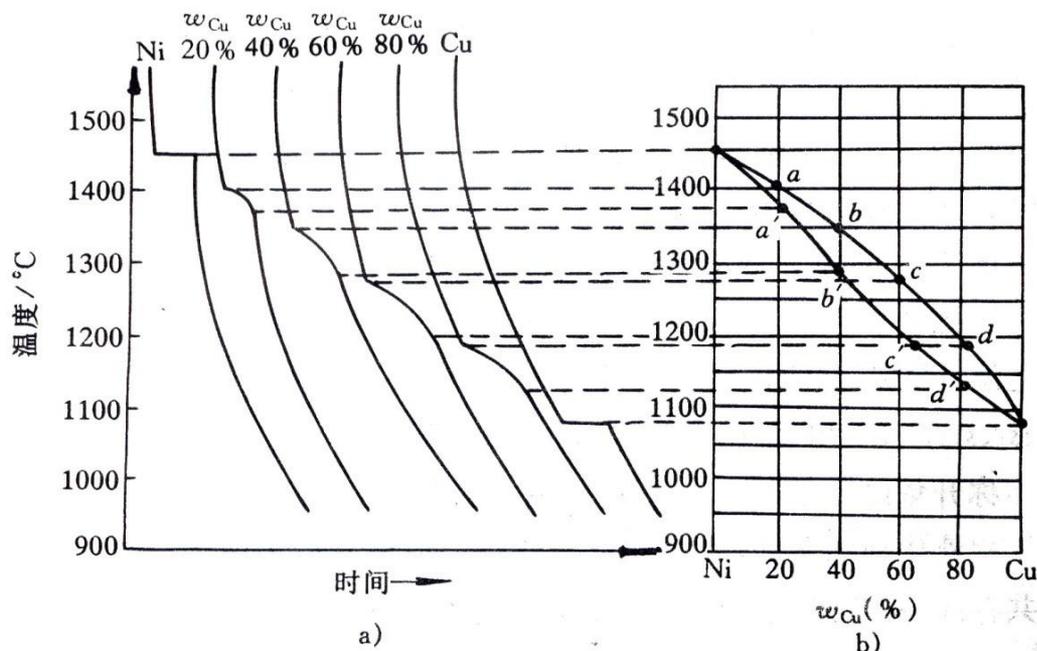


图7-3 相图建立的方法

(a) 时间-温度冷却曲线 (b) 相转变曲线

相图建立的方法主要有：热分析、差热分析、金相分析、X射线、电阻、热膨胀、力学等。

随着计算机软件的开发和应用，依据合金热力学的基本原理及热力学数据，就可以通过计算模拟，建立材料的相图。

#### 4. 杠杆定律 (Lever law)

根据相律，二元系统两相平衡共存时的自由度为  $f=1$ 。

若温度一定，自由度  $f=0$ ，表明此温度下平衡相的成分也随之确定。

合金在结晶过程中，各相的成分及其相对量是在不断地变化。

不同条件下相的成分及其相对量，可以通过杠杆定律求得。图7-4所示的是镍合金的匀晶相图。

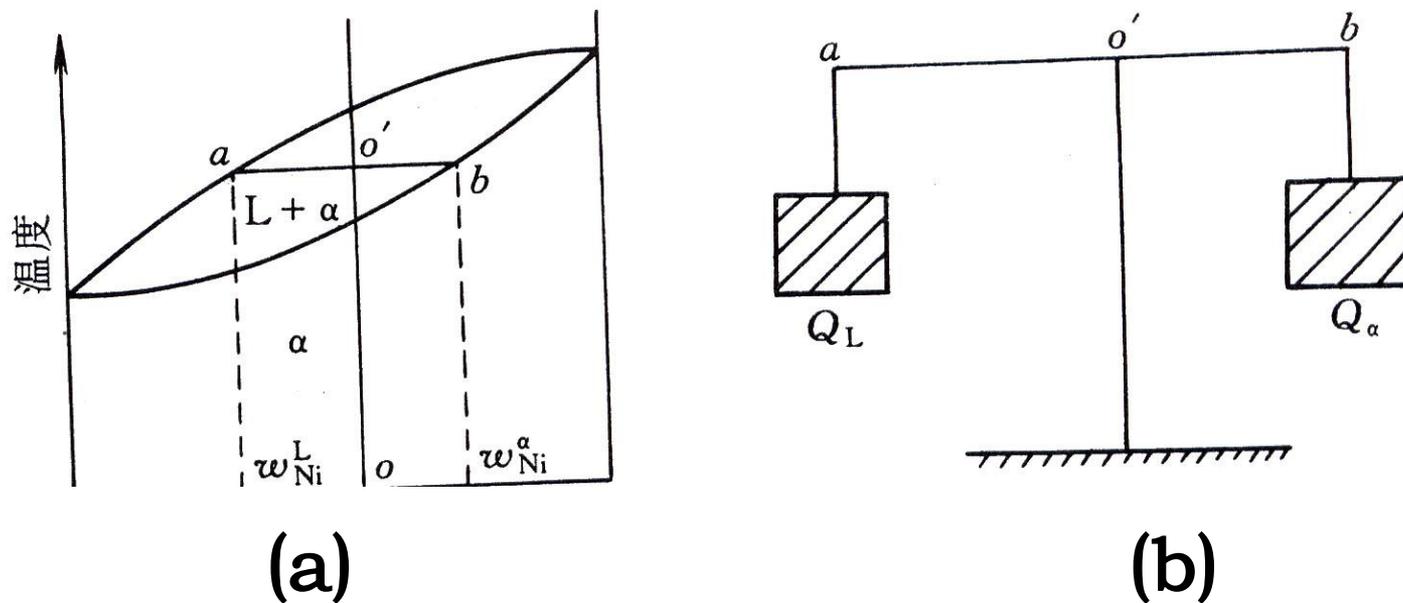


图7-4 二元相图杠杆定律

分析步骤如下：

(1) 确定两平衡相的成分（浓度）

设有温度为 $t$ 、成分为 $O$ 的镍合金，如图7-4所示，沿 $O$ 点在温度 $t$ 时表象点 $O'$ 作水平线，水平线与液相线、固相线分别交于 $a$ 、 $b$ 两点。 $a$ 、 $b$ 在成分轴上的投影点是  $w_{Ni}^L$ 、 $w_{Ni}^\alpha$ ，表示在温度 $t$ 下液相 $L$ 、固相 $\alpha$ 中的质量分数。

(2) 确定两相平衡时的相对量

设镍合金的总质量为 $Q_0$ 、在温度 $t$ 下的液相质量为 $Q_L$ 、固相质量为 $Q_\alpha$ 。

合金总质量 $Q_0$ 应等于固液两相的质量之和，即

$$Q_0 = Q_L + Q_\alpha \quad (7-4)$$

现设液相中镍的质量分数为 $w_{Ni}^L$ 、固相中镍的质量分数为 $w_{Ni}^\alpha$ ，O点处合金中的镍的质量分数为 $w_{Ni}^o$ ，则

$$Q_o w_{Ni}^o = Q_L w_{Ni}^L + Q_\alpha w_{Ni}^\alpha = (Q_o - Q_\alpha) \cdot w_{Ni}^L + Q_\alpha w_{Ni}^\alpha$$

$$Q_o (w_{Ni}^o - w_{Ni}^L) = Q_\alpha (w_{Ni}^\alpha - w_{Ni}^L)$$

整理后得：

$$\frac{Q_\alpha}{Q_o} = \frac{w_{Ni}^o - w_{Ni}^L}{w_{Ni}^\alpha - w_{Ni}^L} \times 100\% = \frac{ao'}{ab}$$

$$\frac{Q_L}{Q_o} = \frac{w_{Ni}^\alpha - w_{Ni}^o}{w_{Ni}^\alpha - w_{Ni}^L} \times 100\% = \frac{o'b}{ab}$$

即

$$\frac{Q_L}{Q_\alpha} = \frac{o'b}{ao'}$$

$$(7-5)$$

把 (7-5) 式中的重量比变换, 则有:

$$Q_L \cdot ao' = Q_\alpha \cdot o'b \quad (7-6)$$

对比图7-4b, 可以看出(7-6)式的形式与力学的杠杆原理相似, 故称杠杆定律, 或称线段法则。

如上所述, 杠杆定律说明平衡条件下二元合金的质量分数之比等于各自相区距离较远的线段 (即反线段) 之比。

## 7.3 二元相图的基本类型和分析

### 7.3.1 均晶相图 (Isomorphous phase diagram)

凡二元系中两个组元在液态、固态下都能无限互溶时，该相图称为均晶相图。

二元合金中，如Cu-Ni、Cu-Au、Au-Ag及W-Mo等属此类。

现以Cu-Ni合金相图为例进行分析。

#### 1. 相图分析

图7-5为Cu-Ni合金的均晶相图。

图中只有两条平衡曲线，上边的曲线 $A_1B$ 称为液相线，是不同成分Cu-Ni合金冷却时开始结晶或加热时结束熔化的温度连结线。

下边的曲线 $Aa_4B$ 称为固相线，是不同成分Cu-Ni合金在冷却时结晶終了或加热时开始熔化的温度连结线。

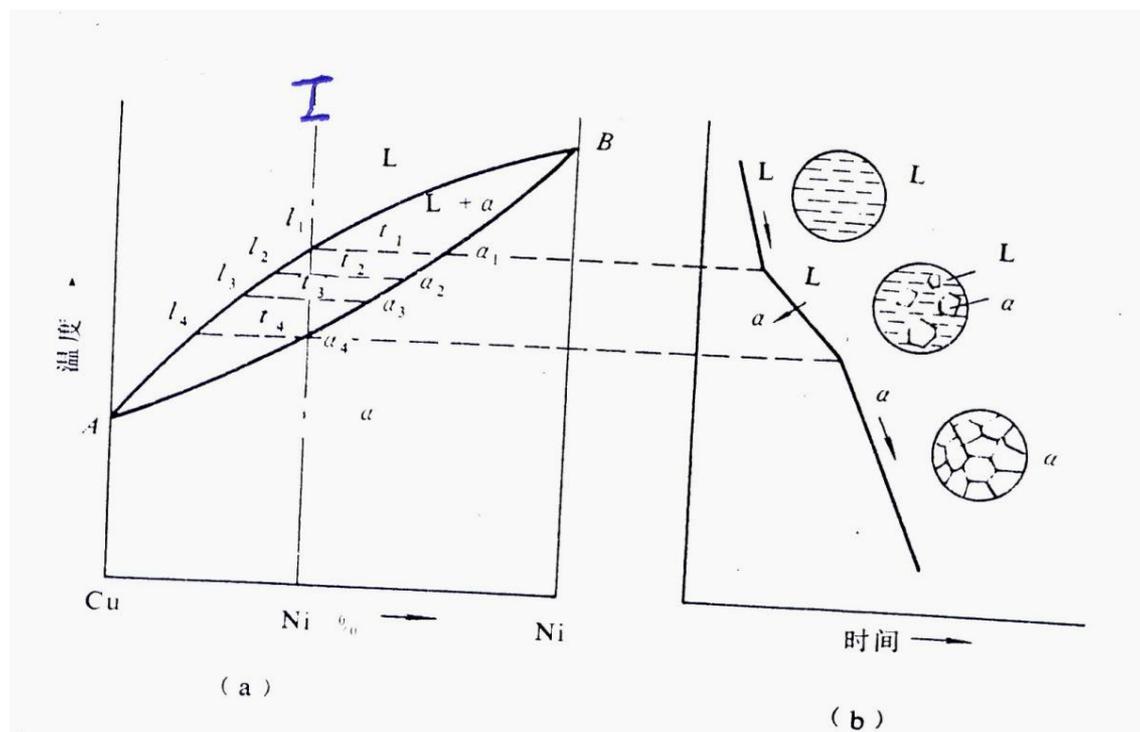


图7-5 Cu - Ni合金均晶相图

(a) 相转变曲线 (b) 时间-温度冷却曲线

相图中左轴A点为Cu的熔点（1082℃），右轴B点为Ni的熔点（1452℃）。

液相线以上的区域为液相区：L相；固相线以下的区域为固相区： $\alpha$ 相。液相线与固相线之间为液、固两相区：L+ $\alpha$ 相。

## 2. 合金的结晶过程

以成分为I的合金为例，讨论其结晶过程。

当合金从高温液态缓慢冷却至液相线 $t_1$ 临界点时，从液相中开始结晶出固溶体 $\alpha$ 相，此时 $\alpha$ 相含量为 $a_1$ 。随温度的下降， $\alpha$ 相含量不断增多，L相含量不断减少。

当温度冷却至 $t_2$ ， $a$ 相含量为 $a_2$ ，L相含量为 $l_2$ ；  
当最后一滴 $l_4$ 的液相也转变为固溶体时，结晶完成，  
此时 $a$ 相含量为 $a_4$ 。

结晶过程中，液相含量沿液相线 $l_1 \rightarrow l_2 \rightarrow l_3 \rightarrow l_4$ 变化，  
固溶体含量沿固相线 $a_1 \rightarrow a_2 \rightarrow a_3 \rightarrow a_4$ ，由低含  
镍量向高镍量变化。

在结晶过程中，液相和固相的含量比例逐步变化，  
在缓慢冷却过程中，不同含量的液相与液相、液相与  
固相、以及前后析出的固相与固相之间，原子是得到了  
充分的扩散和迁移，最后变成纯固相 $a$ 。

## 7.3.2 二元共晶相图(Binary eutectic phase diagram)

两个组元在液态下能无限互溶、固态下只能有限互溶且发生共晶反应时，该相图称为二元共晶相图。

Pb-Sn、Ag-Cu、Al-Si、Sb-Sn等二元合金属此类。现以Pb-Sn合金为例进行显微组织和成分分析。

### 1. 相图分析

#### (1) 相及相区

图7-6是二元共晶Pb-Sn相图。相图中TA是Pb的熔点：327 °C；TB是Sn的熔点：232 °C。

相图中有 $\alpha$ 、 $\beta$ 、L三个单相区。 $\alpha$ 相是以Pb为溶剂、Sn为溶质的有限固溶体； $\beta$ 相是以Sn为溶剂、Pb为溶质的有限固溶体。

除  $\alpha$ 、 $\beta$ 、L三个单相区外，还有 $L+\alpha$ ， $L+\beta$ ， $\alpha+\beta$ 三个双相区。

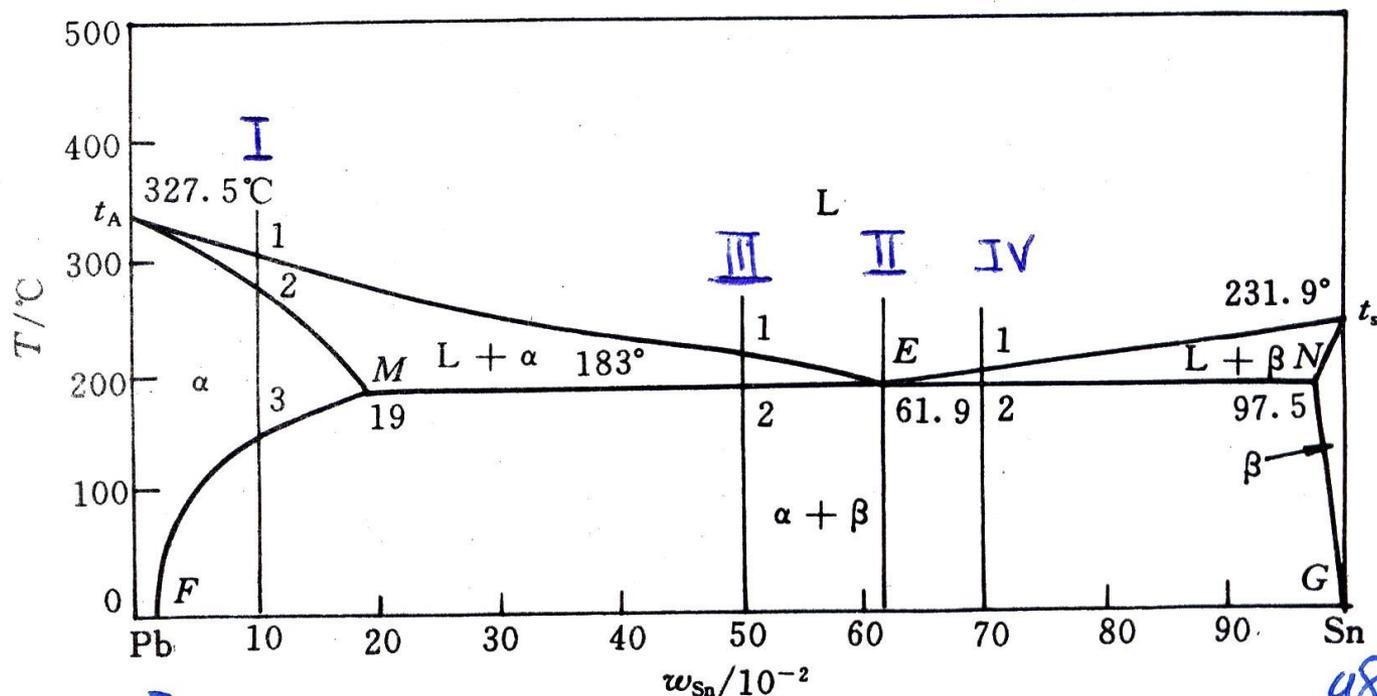


图7-6 Pb-Sn 合金相图

## 2. 合金结晶过程

### (1) 成分I的合金结晶过程 ( $w_{\text{Sn}} = 10\%$ )

由图7-6可见，成分 I ( $w_{\text{Sn}} = 10\%$ ) 的合金在缓冷至液相线临界点1时，发生匀晶反应，开始析出 $\alpha$ 相，称为一次晶。

随温度的下降， $\alpha$ 相不断增多，液相减少，固相成分沿AM线变化，液相沿AE线变化，冷却至临界点2时，结晶结束。温度在2、3点之间时，合金为 $\alpha$ 相单相区；温度降至临界点3时，在 $\alpha$ 相固相线MF上；温度再下降，过饱和 $\alpha$ 相开始析出富 $\beta$ 相，这时的析出过程称为脱溶过程或称二次析出反应，析出的 $\beta_{\text{II}}$ 相叫二次晶。

其结晶过程和冷却曲线的组织变化见图7-7。

利用杠杆定律，可以分别计算出 $\alpha$ 相、 $\beta_{II}$ 相的质量分数。

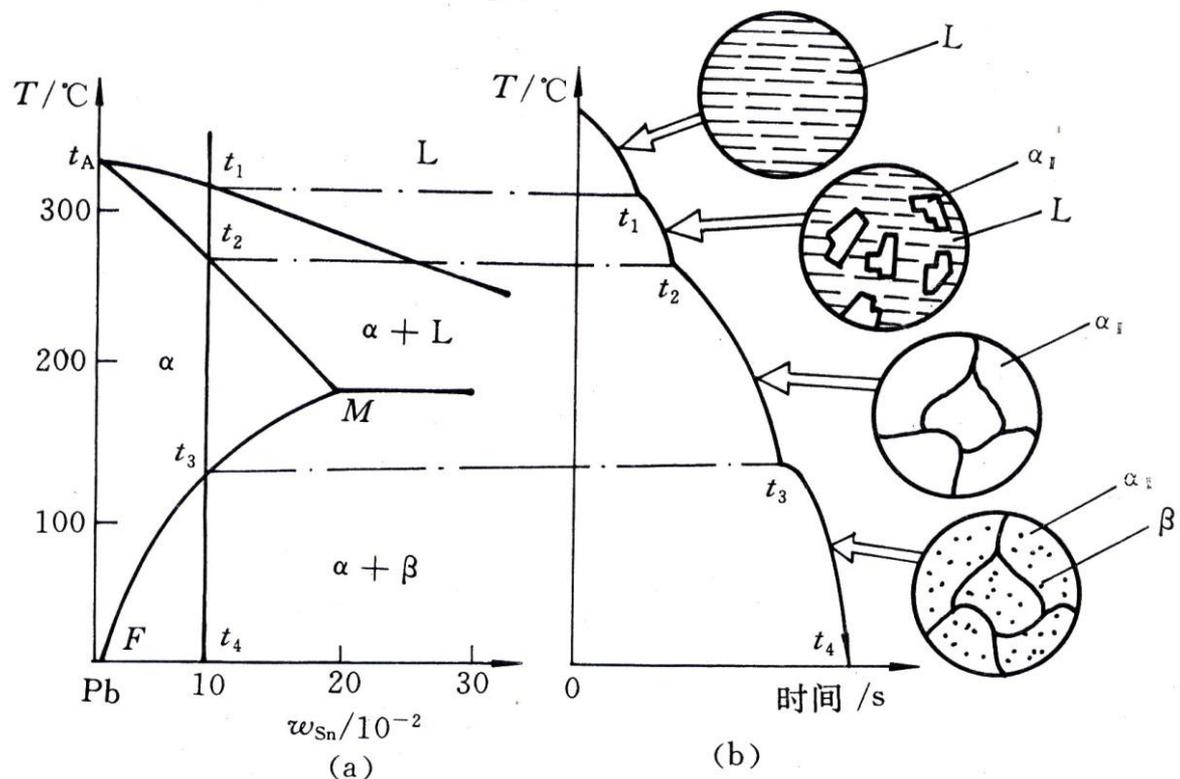


图7-7 合金I冷却曲线及其组织 ( $w_{\text{Sn}} = 10\%$ )

由 (7-5) 式, 可以计算出不同相的质量分数:

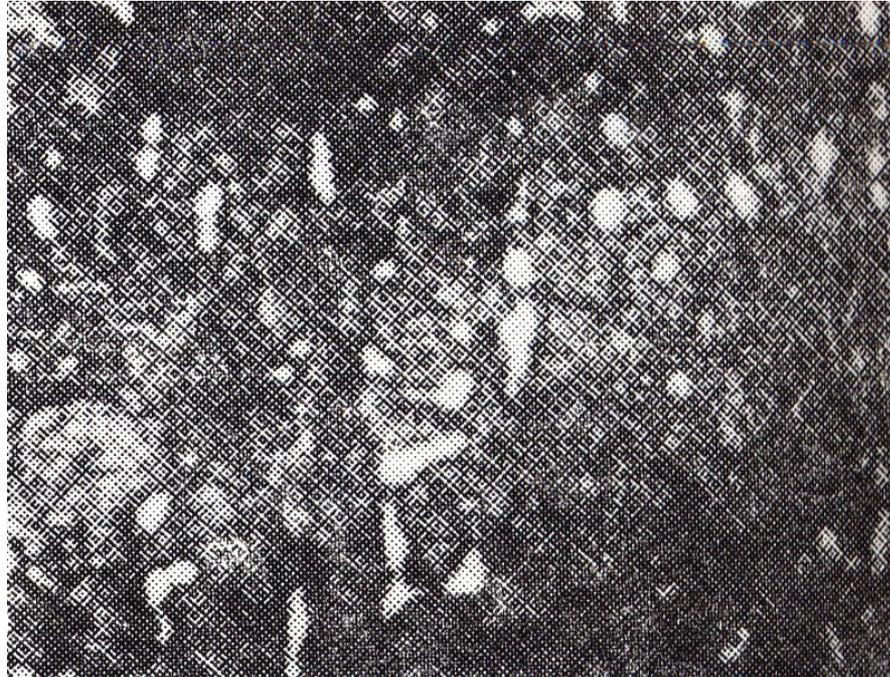
$$w_{\beta_{II}} = \frac{10 - F}{G - F} \times 100\% = \frac{10 - 2}{100 - 2} \times 100\% = 8.2\%$$

$$w_{\alpha} = 1 - w_{\beta_{II}} = 91.8\%$$

二次晶一般是在晶界上先析出, 再在晶内析出。  
二次晶因析出温度较低而不易长大, 故颗粒较细小。

另外, 二次晶是从固相中析出, 相间圆滑, 呈细小颗粒的形态, 见图7-8。

合金I在结晶过程中的反应: 匀晶反应 + 二次析出,  
室温下的显微组织为  $\alpha + \beta_{II}$ 。



400 ×

图7-8 成分I的合金在室温下的显微组织

## (2) 成分II的合金结晶过程 ( $w_{\text{sn}}=61.9\%$ )

成分II的合金是共晶成分E (61.9%Sn)，其冷却曲线如图7-9所示。

由图7-6可见，此缓冷至临界温度 $t_E$ 点时，即共晶温度点，E处的液相L发生共晶反应，并在M处析出 $\alpha$ 相、在N处析出 $\beta$ 相，生成共晶组织  $\alpha + \beta$  相。其反应式为：



根据杠杆定律，共晶组织中 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相的质量比为：

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{EN}{ME}$$

共晶反应是在恒温条件下经过一定时间的保温及原子扩散后完成相状态的转变，生成  $\alpha + \beta$  共晶相， $\alpha$  相、 $\beta$  相各占比例可以用杠杆定律计算：

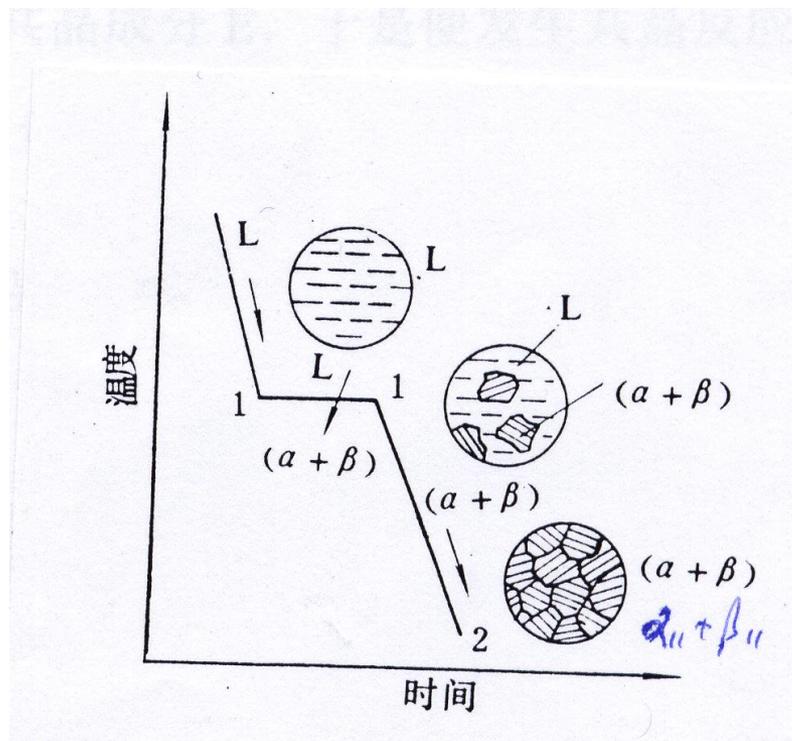


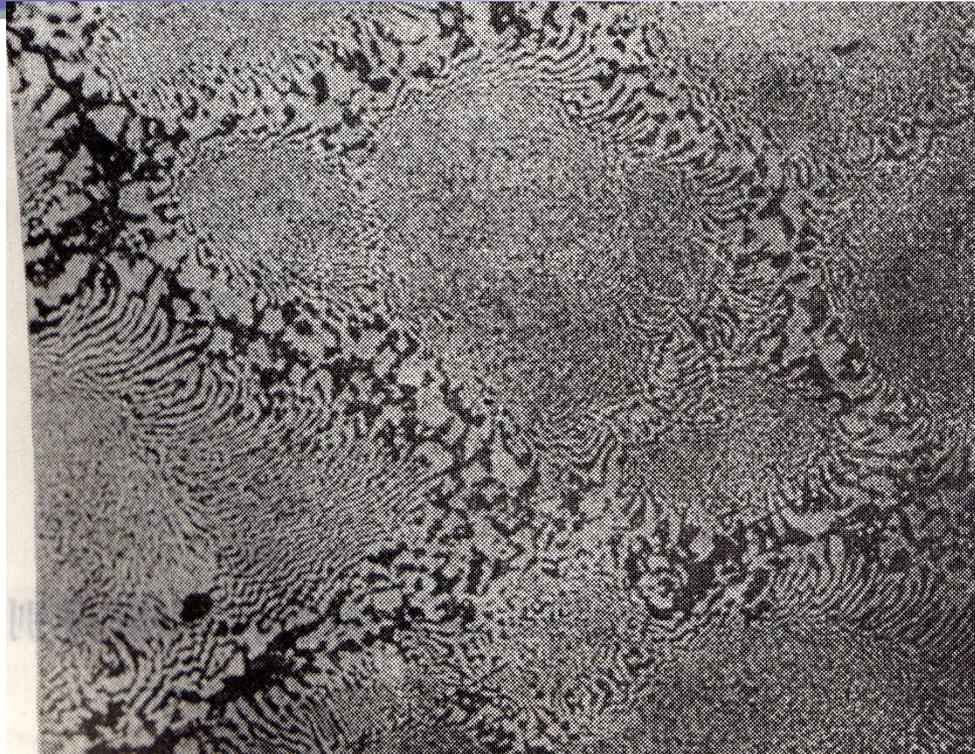
图7-9 成分II的合金冷却曲线 ( $w_{sn} = 61.9\%$ )

$$w_{\alpha_M} = \frac{N - E}{N - M} \times 100\% = \frac{97.5 - 61.9}{97.5 - 19.0} \times 100\% = 45.4\%$$

$$w_{\beta_N} = \frac{E - M}{N - M} \times 100\% = \frac{61.9 - 19.0}{97.5 - 19.0} \times 100\% = 54.6\%$$

共晶反应结束后在温度继续下降过程中，固溶体 $\alpha$ 相、 $\beta$ 相分别沿MF线、NG线不断变化，分别从 $\alpha$ 相中析出二次晶 $\beta_{II}$ 、从 $\beta$ 相中析出二次晶 $\alpha_{II}$ 。但由于 $\alpha_{II}$ 和 $\beta_{II}$ 量小，显微组织中不易分辨，故一般不予区分。

所以，成分II的合金在结晶过程中经历的反应为：**共晶反应+二次析出**，室温下的组织为 $(\alpha + \beta)$ 共晶相，显微组织形态如图7-9所示。



$(\alpha + \beta)$ 片状共晶 400  $\times$

图7-9 Pb-Sn 二元合金的共晶组织

图中黑色为Pb的  $\alpha$ 相，白色为Sn的 $\beta$ 相， $\alpha$ 相、 $\beta$ 相呈片层状相间分布，称片状共晶。

### (3) 成分III的合金结晶过程 ( $w_{sn} = 50\%$ )

成分III的合金在M、E点之间，称为亚共晶合金，图7-10为其冷却曲线及组织变化。

当缓冷到临界点1时，先结晶出一次晶 $\alpha$ 相，温度在1、2点之间为匀晶反应。温度降到2点的共晶温度时，液相L保温一定时间后在共晶点E处转变为 $(\alpha + \beta)_{\text{共晶}}$ ，即发生共晶反应。共晶反应后的组织为 $\alpha + (\alpha + \beta)_{\text{共晶}}$ 。

随温度的下降， $\alpha$ 相含量沿MF线变化，从 $\alpha$ 相中析出 $\beta_{\text{II}}$ ，室温组织为 $\alpha + (\alpha + \beta)_{\text{共晶}} + \beta_{\text{II}}$ ，显微组织见图7-11。图中黑色粗大树枝状组织为一次晶 $\alpha$ 相，粗黑色间的白色颗粒状组织为二次晶 $\beta_{\text{II}}$ ，其余很细小的黑白相间部分为共晶组织 $(\alpha + \beta)_{\text{共晶}}$ 。

冷却曲线图

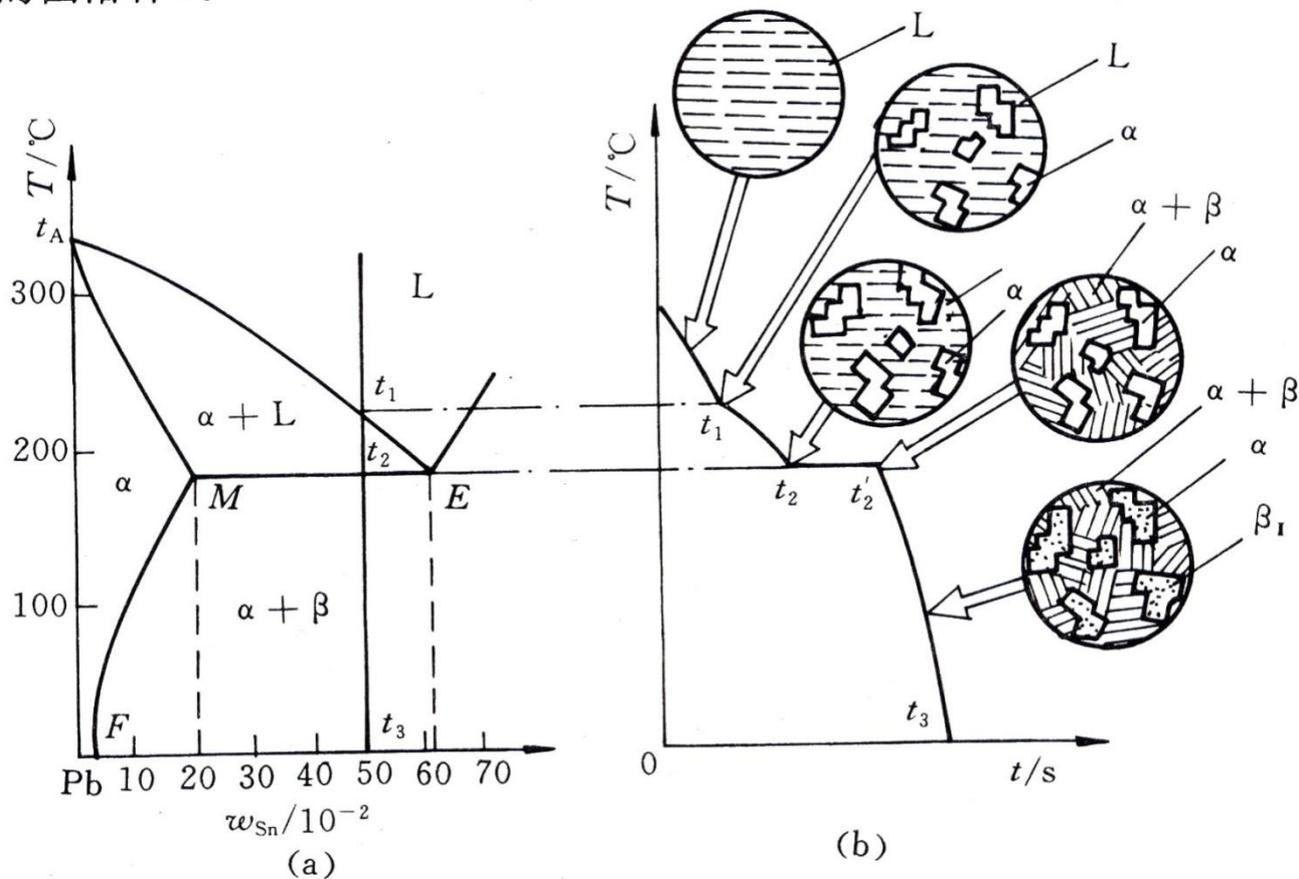
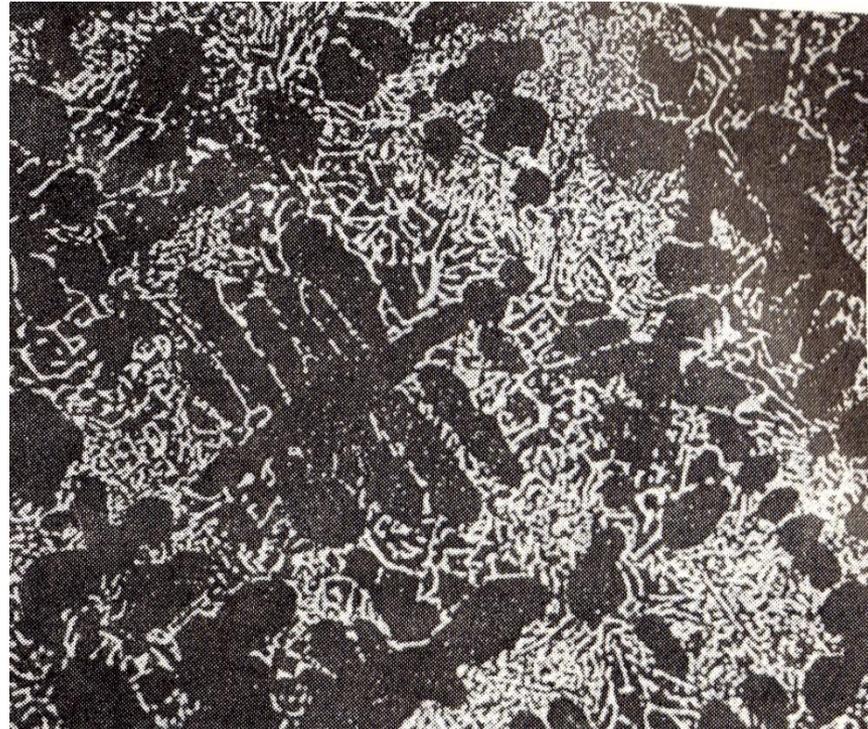


图7-10 亚共晶合金III冷却曲线及组织  
( $w_{sn}=0.5\%$ )



200×

图7-11 成分III的亚共晶合金的室温组织  
( $w_{sn} = 0.5\%$ )

因此，成分III的合金在结晶过程中的反应是：匀晶反应+共晶反应+二次析出。

组成物的相对含量可用杠杆定律计算。室温下  $w_{\text{Sn}} = 50\%$  的Pb-Sn亚共晶合金组织组成物的相对量为：

$$w_{\alpha+\beta} = \frac{M-2}{E-M} \times 100\% = \frac{50-19}{61.9-19} \times 100\% = 72.2\%$$

$$w_{\alpha} = \frac{E-2}{E-M} \times \left( \frac{G-M}{G-F} \right) 100\% = \frac{61.9-50}{61.9-19} \times \left( \frac{100-19}{100-2} \right) = 23\%$$

$$w_{\beta_{II}} = \frac{E-2}{E-M} \times \left( \frac{F-M}{G-F} \right) 100\% = \frac{61.9-50}{61.9-19} \times \left( \frac{19-2}{100-2} \right) = 4.8\%$$

$\beta_{II}$ 相含量也可以从三相总量中来估算：

$$w_{\beta_{II}} = 1 - w_{(\alpha+\beta)} - w_{\alpha} = 4.8\%$$

同例，对于成分IV的过共晶合金，其结晶过程与成分III的亚共晶合金类似，有匀晶反应+共晶反应+二次晶析出。不同的是匀晶反应的一次晶为 $\beta$ 相，二次晶为 $\alpha_{II}$ 相。其室温下的显微组织为： $\beta + (\alpha + \beta)_{\text{共晶}} + \alpha_{II}$ 。

从相的组织类型来看，Pb-Sn合金的结晶产物在室温下有 $\alpha$ 相、 $\beta$ 相、 $(\alpha + \beta)_{\text{共晶}}$ 共晶相、 $\alpha_{II}$ 二次晶及 $\beta_{II}$ 二次晶，显微镜下可以看到这些相的显微组织形貌。按组织填写，其相的组成如图7-12所示，这样填写的合金组织与显微镜中看到的金相组织是一致的。

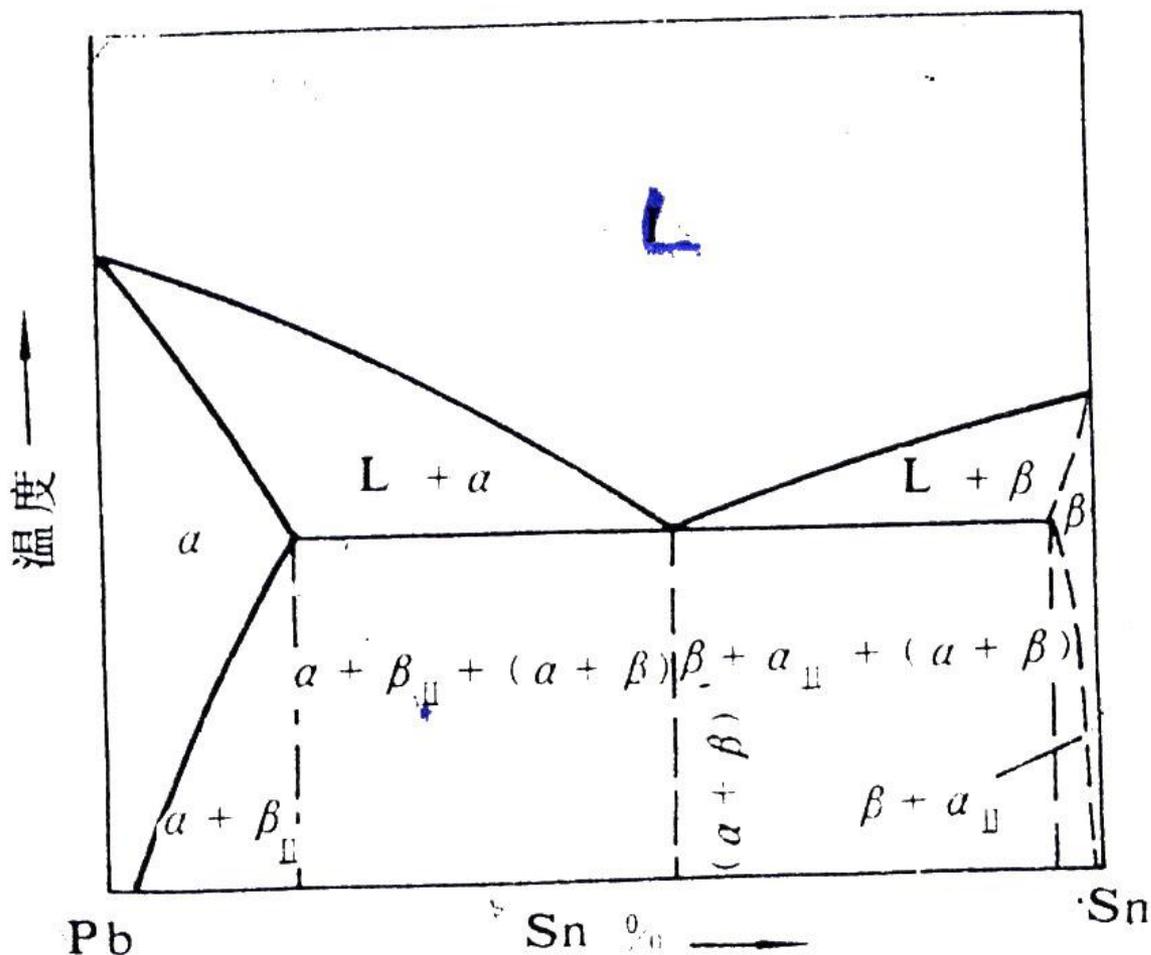


图7-12 Pb-Sn合金相的显微组织组成物

### 7.3.3 二元包晶相图(Binary peritectic phase diagram)

两组元在液态下无限互溶、固态下有限互溶或不互溶并发生包晶反应的二元相图，称为包晶相图。

包晶反应的二元合金系有Fe-Fe<sub>3</sub>C, Pt-Ag, Cu-Sn等及某些陶瓷ZrO<sub>2</sub>-CaO等。

#### 1. 相图分析

以Fe-Fe<sub>3</sub>C相图中包晶反应为例来说明。

由图7-13可见，这一包晶相图是由三个局部的匀晶相图，其中包括一个固相转变为固相的匀晶相图和一条水平线组成。匀晶部分与前述相同，按两侧的单相区进行分析。

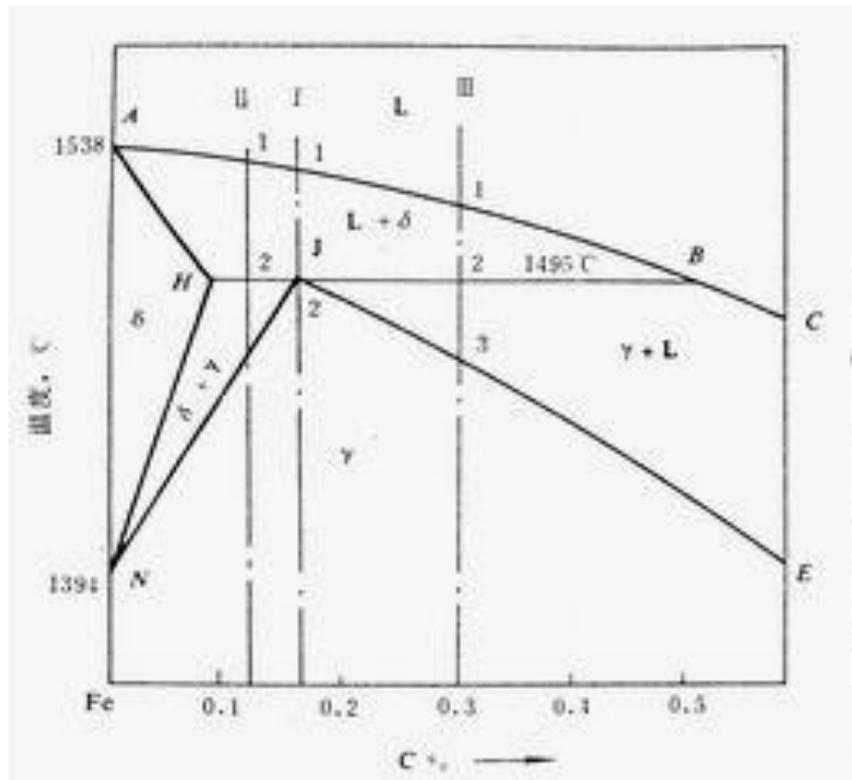


图7-13 包晶相图  
(Fe-Fe<sub>3</sub>C)

图7-14 包晶反应示意图

共晶反应是液相中同时结晶出两个固相。

包晶反应则是在某一温度(1495℃)下由液相与固相发生相互作用后生成了另一个固相：



即成分B(0.53%C)的液相 $L_B$ 与成分H(0.09%C)的初晶相互作用，形成成分J(0.17%C)的固溶体相。

包晶反应的结晶过程见图7-14。反应产物是在液相与固相的交界面上形核和长大，形成一个新相，且三相共存。新相对外消耗液相向液相区长大，对内不断“吃掉”固相向内长大，直至液相和固相任一方消耗为止。由于是一相包围另一相反应，故称包晶反应。

## 7.3.4 其它类型的二元合金反应及相图\*

### 1. 熔晶反应 ( Molten eutectic reaction )

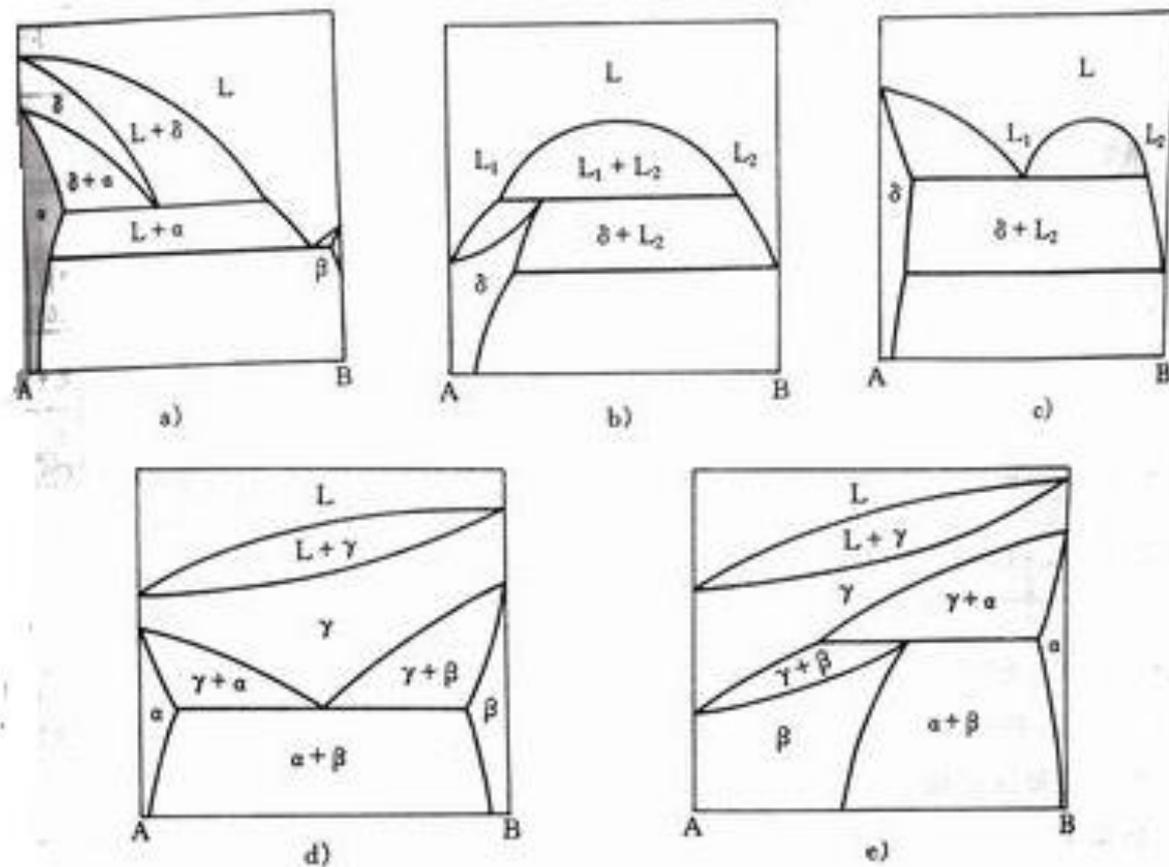
一个固相在某一恒温下，分解成另一个固相与一个液相的反应称为熔晶反应（见图7-15a）：



### 2. 合晶反应 ( Syntectic reaction )

由两个不同成分的液相 $L_1$ 、 $L_2$ 在某一恒温下相互作用，生成一个成分一定的固相反应，称为合晶反应（图7-15b）：





(a)熔晶反应, (b)合晶反应, (c)偏晶反应, (d)共析反应, (e)包析反应  
 图7-15 具有熔晶、合晶、偏晶、共析、包析反应相图

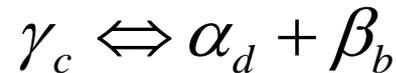
### 3. 偏晶反应(monotectic reaction)

在某一恒温下，由一个不同成分的液相 $L_1$ 分解出另一液相 $L_2$ ，同时结晶出一定成分的固相的反应



### 4. 共析反应(Eutectoid reaction)

在某一恒温下，一定成分的固相同时分解出两个成分及结构均不同的固相反应 (图7-15d) :



### 5. 包析反应(Peritectoid reaction)

两个不同成分的固相，在某一恒温下相互作用生成另一固相的反应 (图7-15e)



## 7.4 相图与合金性能之间的关系

合金性能主要取决于成分和显微组织。相图与合金性能之间存在一定的关系，掌握基本规律对设计、选材及研制新合金材料很重要。

### 1. 根据相图判断材料的力学、物理性能

图7-16表示具有均晶相图、共晶相图的合金的机械性能和物理性能随成分而变化的一般规律。

固溶体的性能与溶质元素溶入量有关。溶质的溶入量越多，晶格畸变越大，当成分达50%时，性能达到极限值。

一般情况下，合金的强度、硬度等随碳含量的增加而增加，如10钢、20钢、40钢、工具钢等。例如硬度，基本上可以依据二组元的质量分数而估算出。

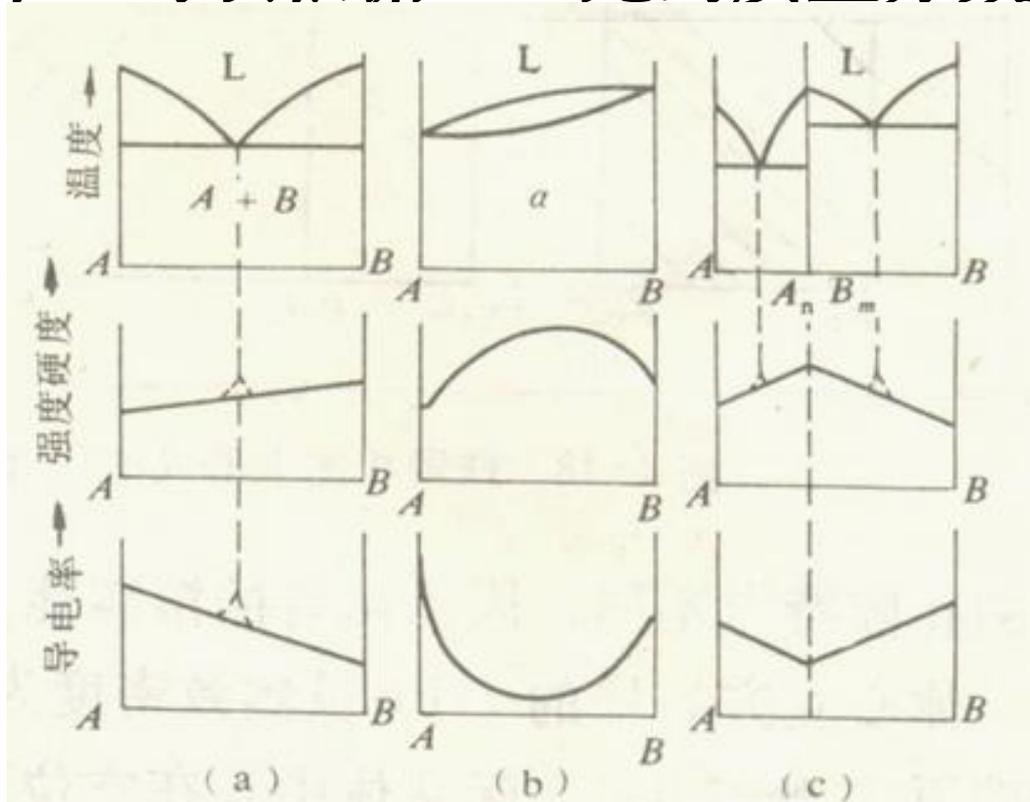


图7-16 合金的使用性能与相图的关系

## 2. 根据相图判断材料的工艺性能

图7-17表示合金的铸造工艺性能与相图的相互关系。

纯组元和共晶成分的合金，其流动性最好。

缩孔集中，其铸造性能好。

相图中液相线和固相线的距离越短，液体合金结晶的温度范围越窄，对铸造质量和浇铸越有利。

若液相线和固相线的距离越远，则会出现枝晶偏析。

所以，铸造合金选共晶或接近共晶的成分为最佳。

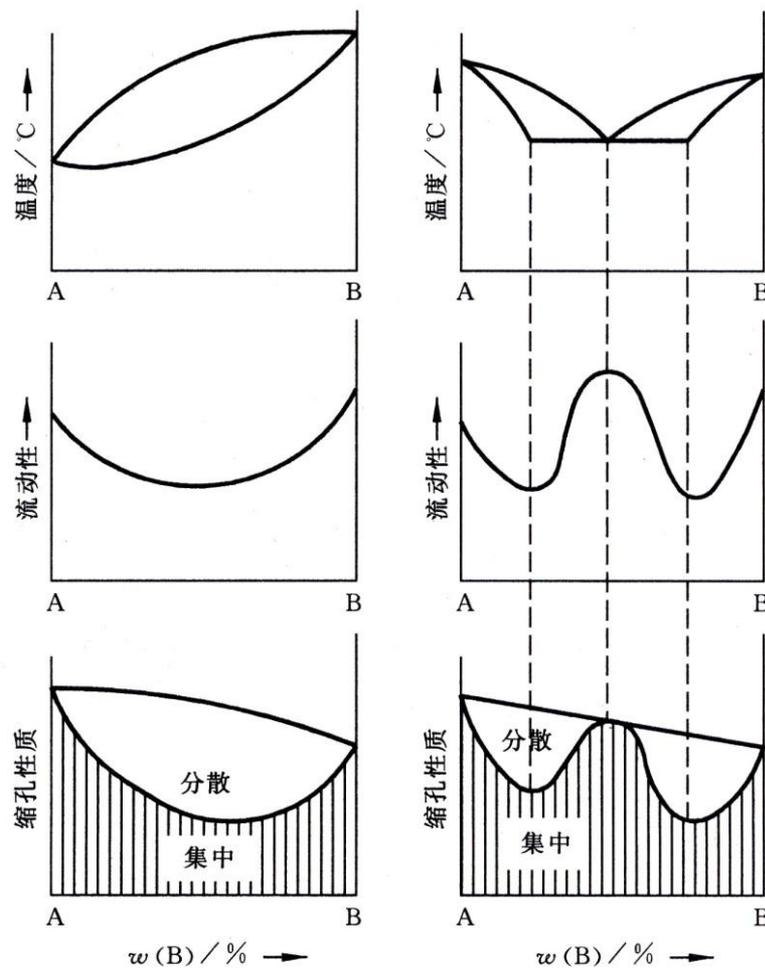


图7-17 合金铸造性能与相图的关系

## 7.5 铁碳合金相图

碳钢和铸铁是工业中用量最多的金属材料，是以铁、碳为基本组元的合金，称为铁碳合金。

铁是铁碳合金的基本成分，碳是影响铁碳合金性能的主要成分。

碳含量的质量分数在0.0218-2.11%之间的铁碳合金叫钢；碳含量大于2.11%的铁碳合金叫铸铁。当碳含量超于5%时，铸铁性能变脆，无实用价值。

钢和铸铁都是铁碳合金，但性能差别很大。铁碳相图是研究铁碳合金性能的工具，是研究碳钢、铸铁的成分、温度、组织与性能之间关系的基础，也是制定各种热加工工艺的依据。

## 7.5.1 铁碳合金相图的特点

铁碳合金相图中(图7-18)，左边组元为Fe ( $T_m=1538^\circ\text{C}$ )，右边组元为 $\text{Fe}_3\text{C}$  ( $T_m=1227^\circ\text{C}$ )。铁与碳组成的合金相主要有**铁素体(Ferrite)**、**珠光体(Perlite)**、**奥氏体(Austenite)**、**贝氏体(Bainite)**、**莱氏体(Ledeburite)**、**渗碳体(Cementite)**、**马氏体(Martensite)**等。室温下的显微组织如图7-19所示。

铁在碳含量不同的情况下有不同的晶体结构。

碳溶于 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\delta\text{-Fe}$ 中形成的间歇固溶体叫铁素体，晶体结构为体心立方点阵(BCC)。

碳溶于 $\gamma\text{-Fe}$ 中形成的间歇固溶体称为奥氏体，晶体结构为面心立方点阵(FCC)。

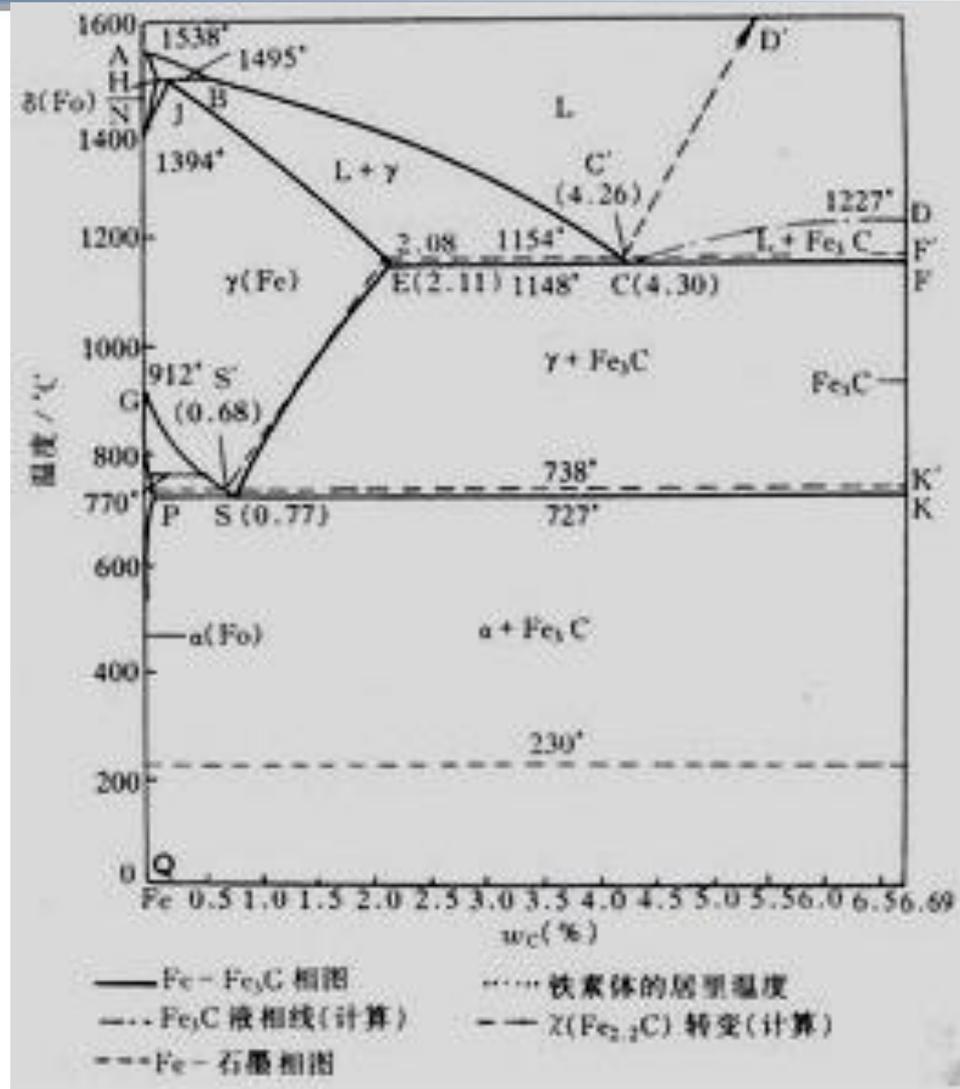


图7-18 铁碳合金相图

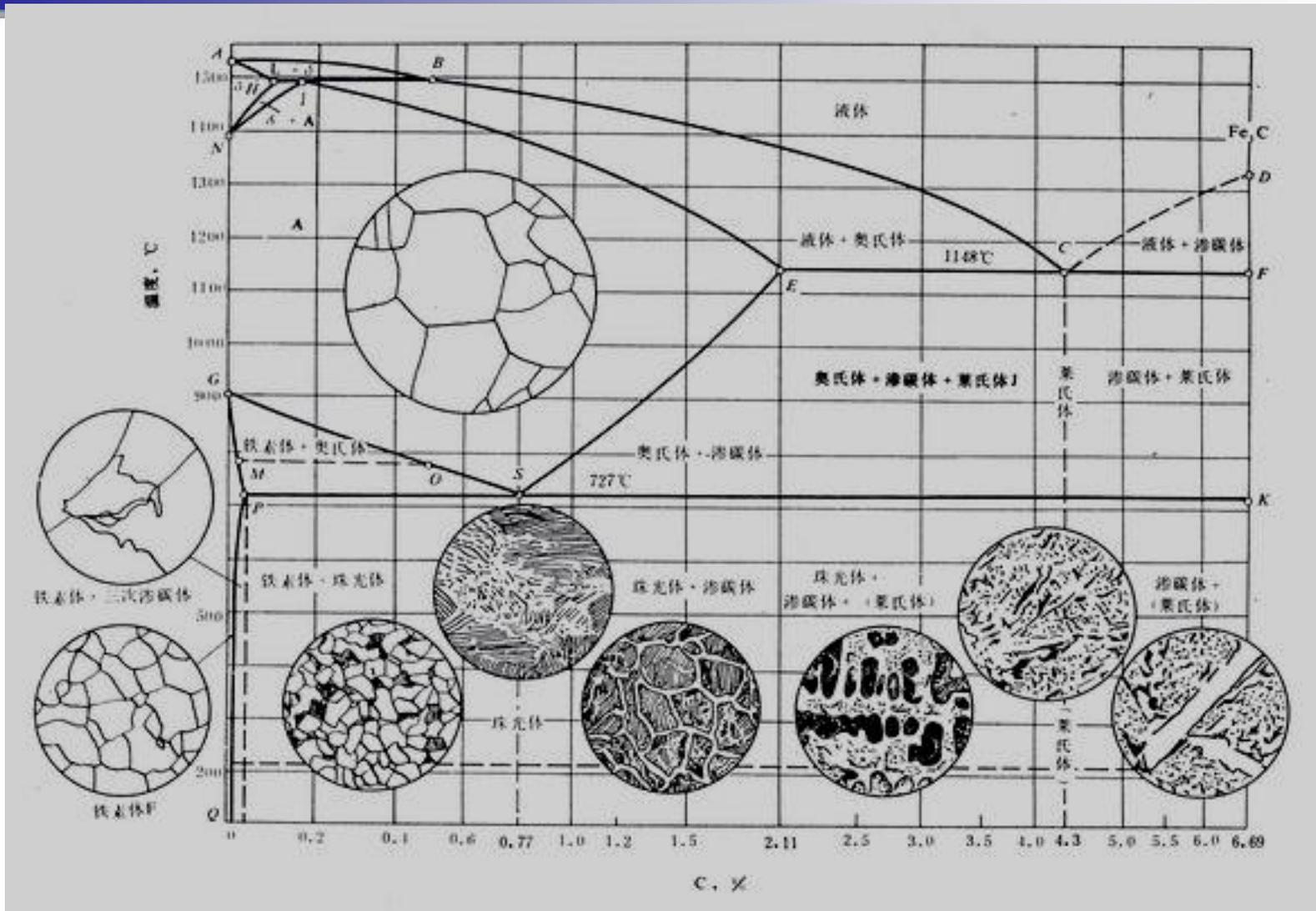


图7-19 铁碳合金相图的显微组织与成分的关系

铁素体用“F”或“ $\alpha$ ”符号表示，其显微组织见图7-20。它是一种强度、硬度低，但塑性、韧性好的合金，力学性能与晶粒度大小有关，晶粒较光滑。

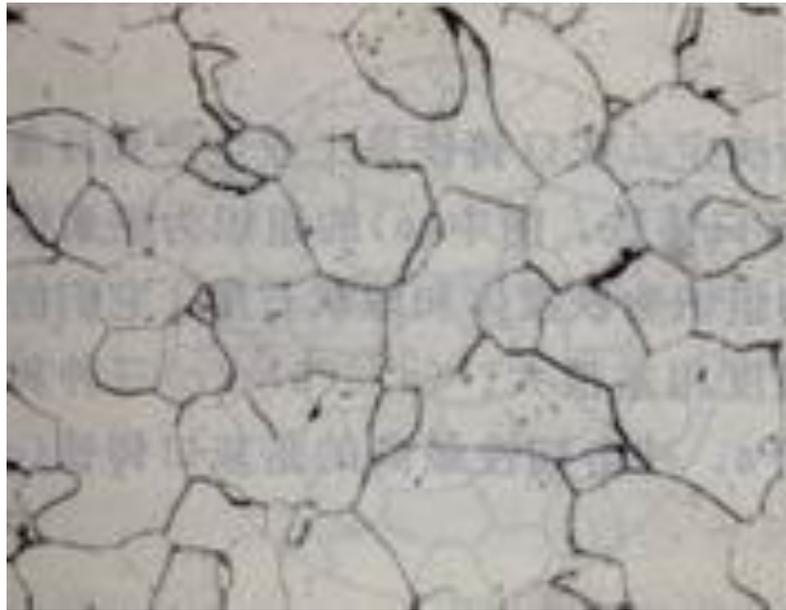


图7-20 铁素体的显微组织 (400 $\times$ )

珠光体用“P”符号表示。它是一种层片状结构，由片状铁素体与片状渗碳体交替叠合在一起，有较高的强度和硬度，表面看上去像珍珠一样闪闪发亮。

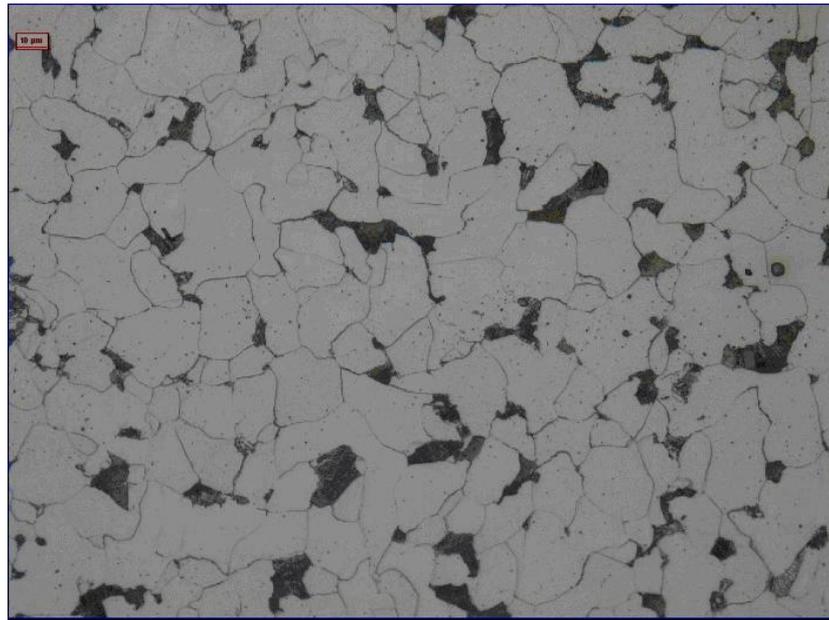


图7-21 珠光体的显微组织 (400×)

奥氏体用“A”或“ $\gamma$ ”符号表示，是塑性、韧性均较好的合金材料，晶粒呈多边形。

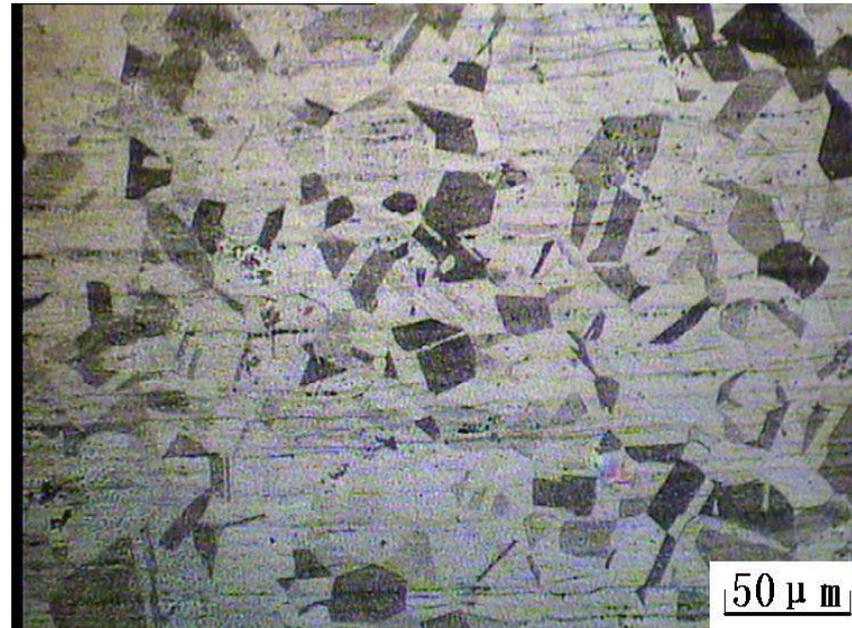


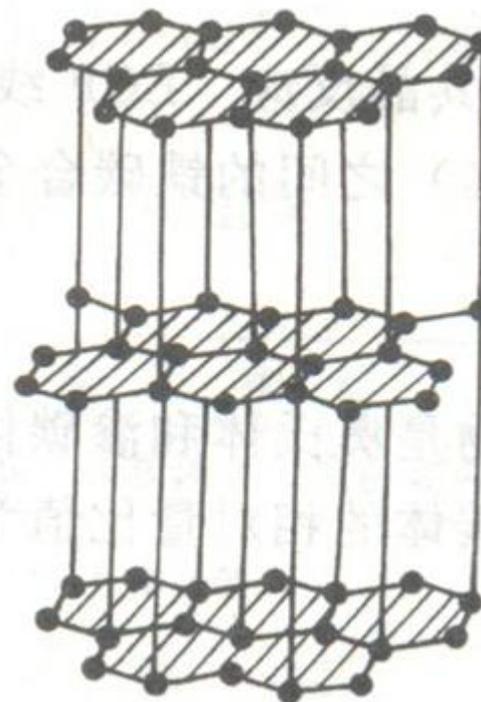
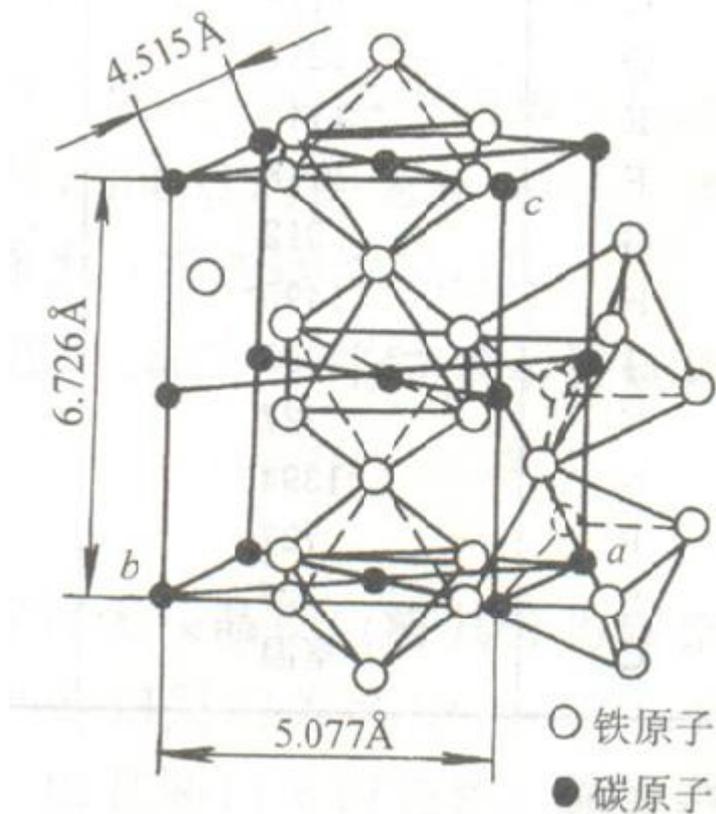
图7-22 奥氏体的显微形貌 (200 $\times$ )

渗碳体是一种正交晶系的间隙化合物，用“ $\text{Fe}_3\text{C}$ ”或“ $\text{C}_m$ ”符号表示，见图7-23a。

渗碳体中碳含量为6.69%、熔点为 $1227^\circ\text{C}$ 。它硬度很高( $\text{HB}=800$ )、呈脆性，几乎没有塑性。渗碳体在钢和铸铁中通常呈片状、网状或球状。其形状及分布对钢的性能影响很大，是铁碳合金中重要的强化剂。但是，它是一种亚稳态的化合物，一定条件下会分解成石墨状游离碳，比如高温下珠光体中出现球化：



碳钢和合金钢的脆化一般是与渗碳体的分解有关。



(a)  $\text{Fe}_3\text{C}$  的晶体结构

(b) 石墨的结构

图7-23 正交晶系 $\text{Fe}_3\text{C}$  及石墨的晶体结构

## 7.5.2 铁碳相图中重要的点和线

铁碳合金相图中各点的温度、碳含量及含义见表7-1。图7-18中J、C、S为三个重要点。

### 1. J点为包晶点

合金在平衡结晶过程中冷却到1495°C时，B点成分的液相L与H点成分的固相 $\delta$ 发生包晶反应，生成J点成分的固相A:



### 2. C点为共晶点

合金在平衡结晶过程中冷却到1148°C时，C点成分的液相L发生共晶反应，生成E点成分的奥氏体(A)和 $Fe_3C$ 。共晶反应时，L、A、 $Fe_3C$ 三相共存，反应式为：



# 表7-1 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图中各点的温度、碳含量及含义

A	1538	0.00	纯铁熔点
B	1495	0.53	包晶反应时液态合金的浓度
C	1148	4.30	共晶点, $L_C \Leftrightarrow A_E + Fe_3C$
D	1227	6.69	渗碳体熔点
E	1148	2.11	碳在 $\gamma$ -Fe 中的最大溶解度
F	1148	6.69	渗碳体
G	912	0.00	$\alpha$ -Fe $\Leftrightarrow$ $\gamma$ -Fe 同素异构转变点 (称 $A_3$ )
H	1495	0.09	碳在 $\delta$ -Fe 中的最大溶解度
J	1495	0.17	包晶点, $L_B + \delta_H \Leftrightarrow A_J$
K	727	6.69	渗碳体
N	1394	0.00	$\gamma$ -Fe $\Leftrightarrow$ $\delta$ -Fe 同素异构转变点 (称 $A_3$ )
P	727	0.0218	碳在 $\alpha$ -Fe 中的最大溶解度
S	727	0.77	共析点 $A_S \Leftrightarrow F_P + Fe_3C$
Q	室温	0.0008	碳在 $\alpha$ -Fe 中的溶解度

共晶反应的产物是奥氏体与渗碳体的混合物，称为莱氏体，用Le表示。

### 3. S点为共析点

合金在平衡结晶过程中冷却到727°C时，S点成分的固相A发生共析反应，生成P点成分的F和Fe<sub>3</sub>C。共析反应在恒温下进行，反应过程中A、F、Fe<sub>3</sub>C三相共存，反应式为：



### 4. HJB为包晶反应线

碳含量为0.09%~0.53%的铁碳合金在平衡结晶过程中均会发生包晶反应。

## 5. ECF为共晶反应线

碳含量在2.11%~6.69%之间的铁碳合金，在平衡结晶过程中均会发生共晶反应。

## 6. PSK为共析反应线

碳含量在0.0218%~6.69%之间的铁碳合金，在平衡结晶过程中均会发生共析反应。PSK称为 $A_1$ 线。

## 7. GS线

合金冷却时从奥氏体 (A) 中开始析出铁素体 (F) 的临界温度线，通常叫 $A_3$ 线。

## 8. ES线

碳在奥氏体 (A) 中的固溶线叫 $A_{cm}$ 线。在 $1148^{\circ}\text{C}$ 时A相中溶碳量很大, 达2.11%; 在 $727^{\circ}\text{C}$ 时仅0.77%。从 $1148^{\circ}\text{C}$ 冷却到 $727^{\circ}\text{C}$ 时, 从A相中析出 $\text{Fe}_3\text{C}$ , 称为二次渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 。

## 9. PQ线

碳在F相中的固溶线叫PQ线。在 $727^{\circ}\text{C}$ 时溶碳量在F相中为最大, 碳含量为0.0218%, 而室温时仅为0.0008%。因此, 碳含量大于0.0008%的铁碳合金从 $727^{\circ}\text{C}$ 冷却到室温时, F相中会析出 $\text{Fe}_3\text{C}$ , 析出的渗碳体称为三次渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$ 。

**PQ线是也可看作是从F相中析出 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$ 的临界线。**

## 7.5.3 碳含量对铁碳合金组织及性能的影响

### 1. 碳含量对力学性能的影响

铁素体是软韧相，渗碳体是硬脆的强化相。渗碳体含量越多，分布越均匀，材料的硬度和强度越高，但塑性和韧性越低。

当渗碳体分布在晶界或作为基体存在时，材料的塑性和韧性大大下降，抗拉强度降低。这就是为什么过共析钢和白口铸铁脆性高的原因。

当碳含量大于1.0%时，因出现网状分布而导致钢的强度下降，但硬度保持直线上升。

## 2. 碳含量对工艺性能的影响

### 1) 切削加工性

一般认为中碳钢的塑性比较适中，硬度在HB200左右，切削加工性能最好，含碳量过低和过高，都会降低其切削加工性能。

### 2) 铸造性

铸铁的流动性比钢好，易于铸造，特别是靠近共晶成分的铸铁，其结晶温度低，流动性好，具有良好的铸造性能。

由于碳含量不同，相图上凝固温度区间的大小也不同，区间越大，越容易分散缩孔，流动性越低，越容易产生严重偏析。

### 3) 焊接性

低碳钢硬度低，故比高碳钢易于焊接。钢的塑性越好，焊接性能越好。

### 4) 热处理性

钢的组织转变的规律称为热处理原理。

根据热处理原理制定温度、时间、介质等参数称为热处理工艺，如退火(annealing)、正火(normalizing)、淬火(quenching)和回火(tempering)等，以及表面热处理的表面淬火、化学处理及特殊气氛处理等。根据钢中碳含量的不同，制定相应的热处理工艺制度，改善材料的综合性能。

## 7.6 相图热力学基础

### 7.6.1 相图的作用

相图是描述系统中各个相的存在条件及其相与相之间平衡关系的一种图解。

系统的相平衡状态对应于一定的成分、温度及压力范围，如超出一定的范围，相中间就发生转变，处在范围内，则呈相平衡的稳定状态。

系统的相平衡与其它物理化学的平衡一样如力平衡、热平衡及化学平衡等，遵循通常的热力学规律。

相图是以热力学为基础，热力学理论对于相图的建立、理解、分析及应用都具有重要意义。

## 7.6.2 吉布斯 (Gibbs) 自由能

在给定系统内发生任意无限小的可逆变化时，系统内能的变化可以表示为：

$$dU = Tds - pdV + \sum_i^n \mu_i dx_i \quad (7-7)$$

式中， $\mu_i$ 代表组元*i*的化学位， $x_i$ 为组元*i*的摩尔分数，*n*表示总的相数。

依据热力学基本理论，吉布斯自由能可表达为：

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (7-8)$$

对 (7-8) 式作全微分, 得:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (7-9)$$

将 (7-7) 式代入 (7-9) 式, 可得:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i^k \mu_i dx_i \quad (7-10)$$

此式即为可变体系的吉布斯自由能微分式, 是热力学的基本方程式。

显然, 当温度、压力一定时, 吉布斯自由能是受成分的控制。

以二元系为例。当A、B两种金属组元混合后形成固溶体时，自由能发生了变化。取热力学温度为T，吉布斯自由能的变化表示为：

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (7-11)$$

式中， $\Delta G_m = G - G_0$ ， $G_0$ 为A、B金属组元混合前的吉布斯自由能总和， $H_m$ 、 $\Delta S_m$ 为混合焓和混合熵。

$$\text{显然， } G_0 = \mu_A^0 x_A + \mu_B^0 x_B \quad (7-12)$$

式中， $\mu_A^0$ 、 $\mu_B^0$ 分别为A、B组元在温度T时的化学位； $x_A$ 、 $x_B$ 分别为A、B组元的摩尔分数，且 $x_A + x_B = 1$ 。

由 (7-11) 、 (7-12) 式得:

$$G = G_o + \Delta G_m = \mu_A^o x_A + \mu_B^o x_B + \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (7-13)$$

式中,  $\Delta S_m$  为混合熵, 即形成固溶体后系统的熵增量为:

$$\Delta S_m = S_{AB} - S_A - S_B \quad (7-14)$$

式中。  $S_{AB}$  为混合后固溶体的增量,  $S_A$ 、  $S_B$  分别为固溶体前纯组元A、 B的熵。

按照熵的统计热力学定义:

$$S = k \ln w \quad (7-15)$$

式中,  $w$  是原子混合后排列方式的可能途径数。

上式可写成

$$\Delta S_m = k (\ln W_A + \ln W_B + \ln W_{AB}) \quad (7-16)$$

式中， $k$ 为波尔兹曼常数； $W_{AB}$ 表示固溶体中 $N_A$ 个A原子和 $N_B$ 个B原子互相混合的任意排列的总数目。

$$W_{AB} = (N_A + N_B)! / N_A! \bullet N_B!$$
$$\ln W_{AB} = k \ln [(N_A + N_B)! / N_A! \bullet N_B!] \quad (7-17)$$

利用Stirling 公式:

$$\ln N! = N \ln N - N, \text{ 简化上式得:}$$

$$\begin{aligned}
 S_{AB} &= -(N_A + N_B) \cdot k \left( \frac{N_A}{N_A + N_B} \cdot \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + \right. \\
 &\quad \left. \frac{N_B}{N_A + N_B} \cdot \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \\
 &= -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \qquad (7-18)
 \end{aligned}$$

式中，R为气体常数， $R=N \cdot k$

$W_A$ 和 $W_B$ 是同类原子的排列，所以

$$W_A=1, \ln W_A=0, \quad W_B=1, \ln W_B=0,$$

将 (7-17) 式代入 (7-13) 式，可求得固溶体的吉布斯自由能表方式：

$$G = \mu_A^{\circ} x_A + \mu_B^{\circ} x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \Delta H_m \quad (7-19)$$

如果是理想溶体，由于形成时没有热效应，因而热焓的增量  $\Delta H_m = 0$ ，故理想溶体的吉布斯自由能：

$$G = \mu_A^{\circ} x_A + \mu_B^{\circ} x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (7-20)$$

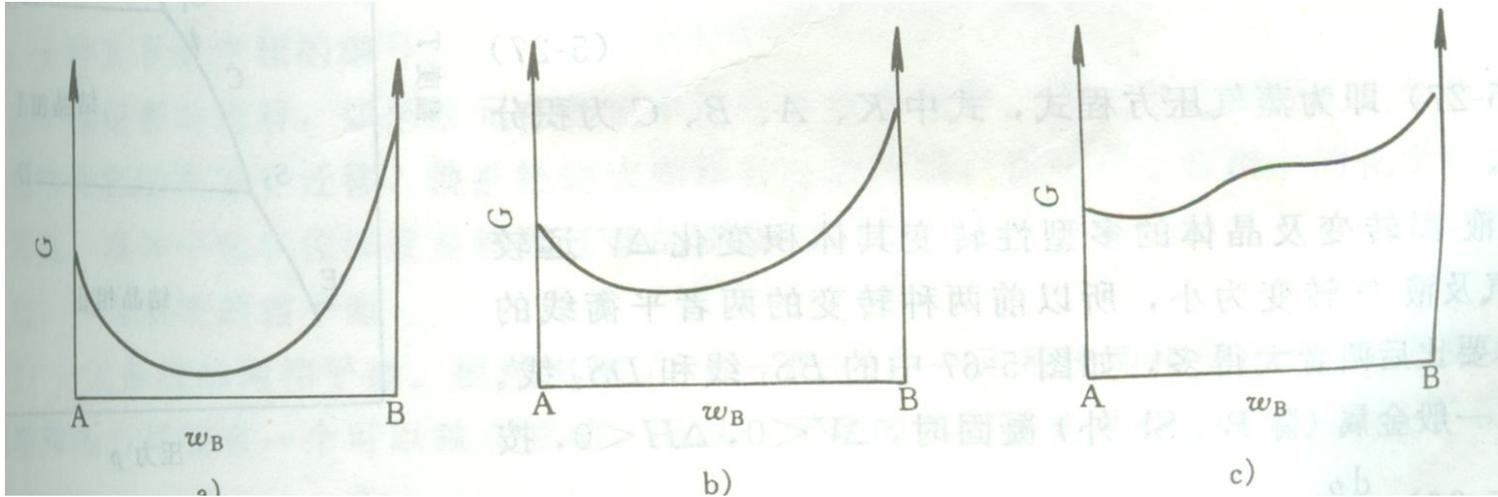
若  $\Delta H_m > 0$ ，则为具有吸热效应的固溶体；

若  $\Delta H_m < 0$ ，则为具有放热效应的固溶体。

图7-24表示了三种情况下固溶体的吉布斯自由能-成分曲线。

对于  $\Delta H_m > 0$  的情况，在某一温度范围内自由能-成分曲线出现两个极小值，如图7-24c，说明此种固溶体有一定的溶解度间隙，在两个极小值成分范围内合金分解成两个成分不同的固溶体。

一般而言，稀薄固溶体可以当作理想溶体。在稀薄固溶体中，溶质的微量增加对内能的影响很小，但可以使熵值增加，从(7-16)式看出， $x_A$ 等于0.5时混合熵最大， $x_A$ 接近于1时，曲线斜率很大，见图7-25。



(a)  $\Delta H_m < 0$

(b)  $H_m = 0$

(c)  $H_m > 0$

图7-24 二元固溶体三种吉布斯自由能—成分曲线

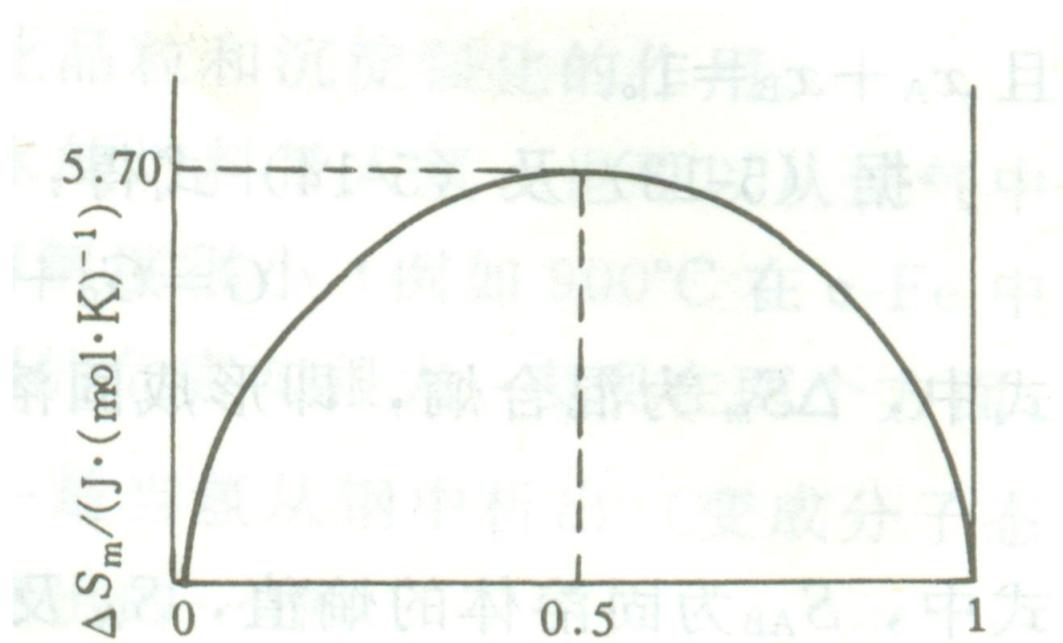


图7-25 混合熵和浓度的关系

## 7.6.3 相平衡方程

### 1. 化学位 (Chemical potential)

化学位也称偏摩尔吉布斯自由能 (Partial mole Gibbs free energy), 它是温度、压力、成分的函数。

对于一个多组元的多相系统,  $i$ 组元在 $j$ 相中的化学位可表示为:

$$\mu_i^{(j)} = \frac{dG_j}{dx_i^j} \quad (7-21)$$

式中,  $x_i^j$  为 $i$ 组元在 $j$ 相中的摩尔浓度;

$G_j$  为 $j$ 相的吉布斯自由能。

● 化学位的含义是指某组元从某一相中逸出的能力，是一种势能函数。

$i$ 组元在某相中的化学位越高，该组元向化学位低的一相转移的倾向就越大； $i$ 组元在各相的化学位相等时，即处于平衡状态。因此，化学位可作为系统状态是否平衡或不可逆过程的依据。若二元系统的溶体吉布斯自由能—成分曲线已知，就可用切线法求取两个组元的化学位（图7-26）。

例如，溶体成分为 $x$ ，在曲线上成分点 $x$ 处作一切线，切线与纵轴的交点 $a$ 、 $b$ 的吉布斯自由能便是组元A、B在成分为 $x$ 溶体的化学位。

即 
$$\mu_A^\alpha = G_\alpha - x_B^\alpha \frac{dG_\alpha}{dx_B^\alpha} = Aa \quad (7-22)$$

$$\mu_B^\alpha = G_\alpha + x_A^\alpha \frac{dG_\alpha}{dx_B^\alpha} = G_\alpha - x_A^\alpha \frac{dG_\alpha}{dx_A^\alpha} = Bb$$

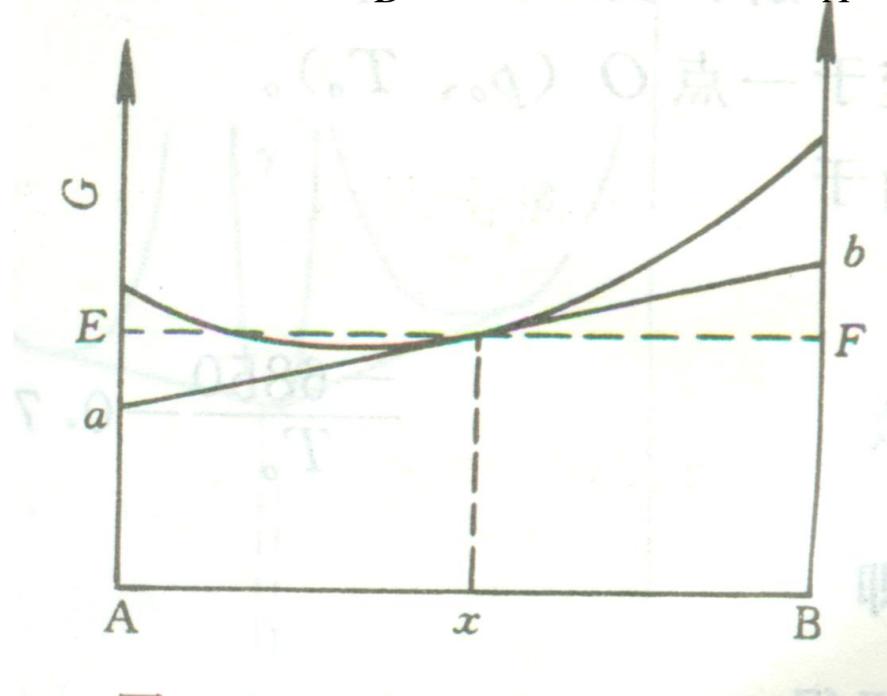


图7-26 由自由能曲线的切线求组元的化学位

## 2. 相平衡 (Phase equilibrium)

### 1) 多相平衡条件

多组元系统中多相平衡的条件是任一组元在各相中的化学位相等：

$$\text{即 } \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \dots \mu_i^{(k)} \quad (7-23)$$

式中，上标为系统中相的编号。

### 2) 一元系统的相平衡

按照相律，一元系统相平衡时自由度 $f=1$ ，即温度和压力只能有一个可以独立变动。

### 3) 二元系统的相平衡

#### a. 公切线法则

对于二元系统，在等温恒压条件下处于两相（ $\alpha$ 、 $\beta$ ）平衡状态，根据化学位相等的要求，对两个相的吉布斯自由能曲线作公切线(图7-27)，该切线在两条曲线上的切点坐标值，便是两个相在给定温度的平衡成分，即在两切点  $x_B^\alpha$ 、 $x_B^\beta$  之间成分范围的二元合金，具有切点成分的相平衡共存时系统的自由能最低，即公切线法则。在切点处有：

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta, \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta, \text{ 且 } \frac{\partial G_\alpha}{\partial x} = \frac{\partial G_\beta}{\partial x} \quad (7-24)$$

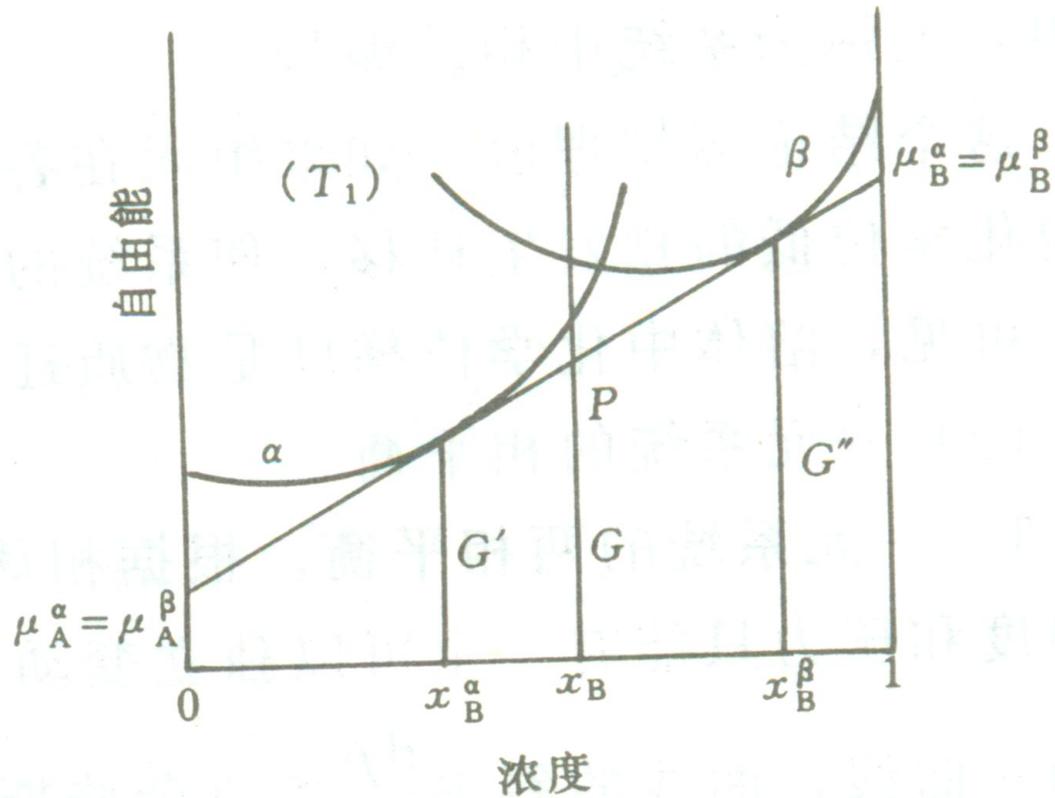


图7-27 二元系的两相平衡

## b. 二元系两相平衡

根据公切线法则，体系处于两相平衡状态，其自由能曲线的公切线上必有两个切点，在两切点成分范围内，系统处于两相平衡状态，组成两相混合物。当成分在两切点间变动时，两平衡相的成分不变，只是相对量相应改变，可用杠杆定律求得。

## c. 二元系统的三相平衡

三相平衡共存的条件是公切线上同时相切于三个相的吉布斯自由能曲线。

公切线上的三个切点分别对应三个平衡相的成分，如图7-28所示。

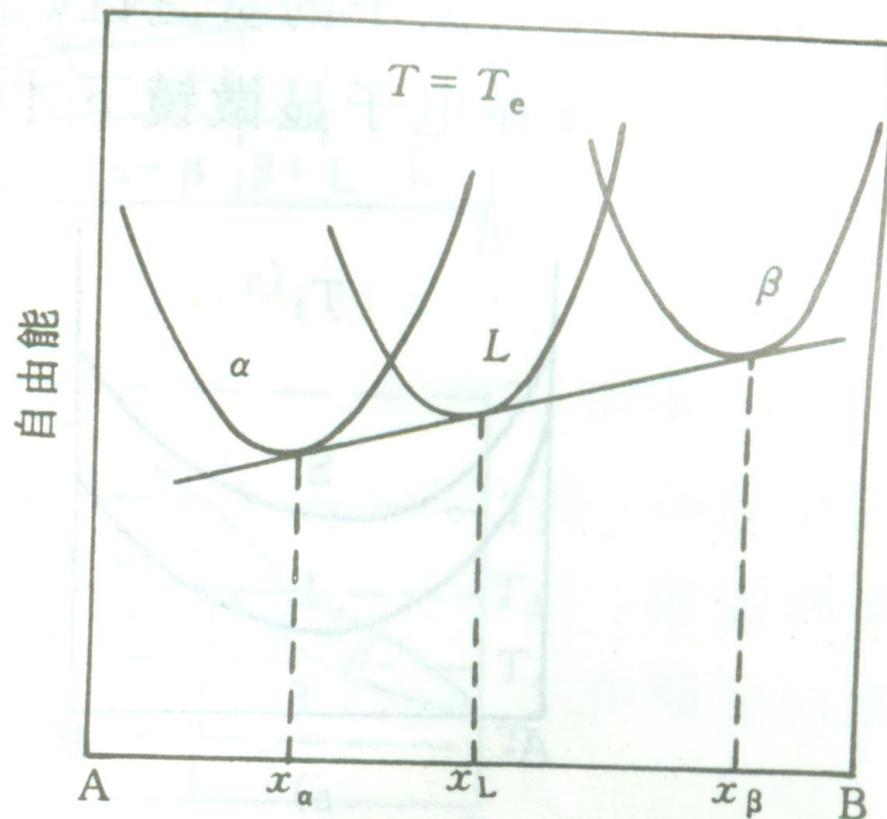


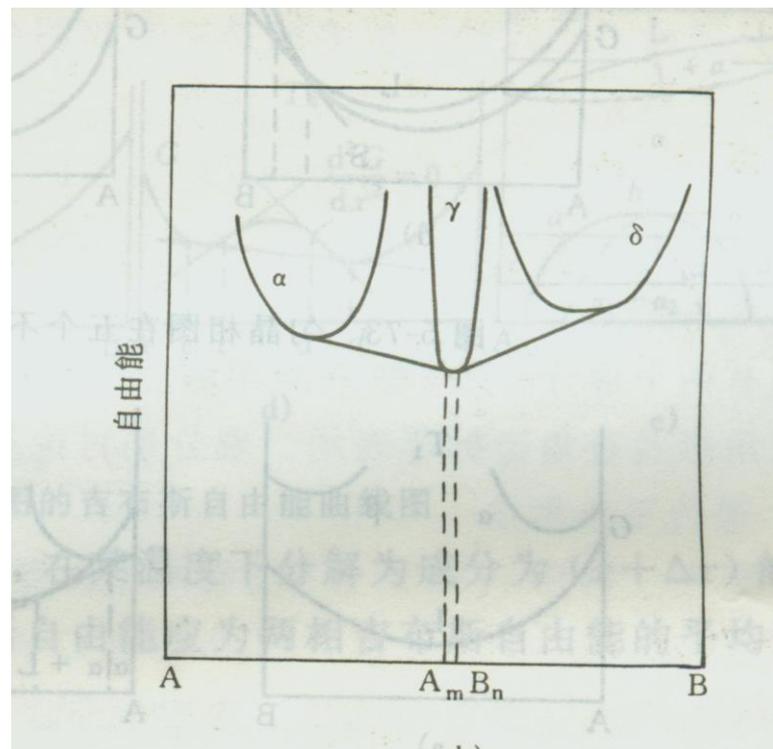
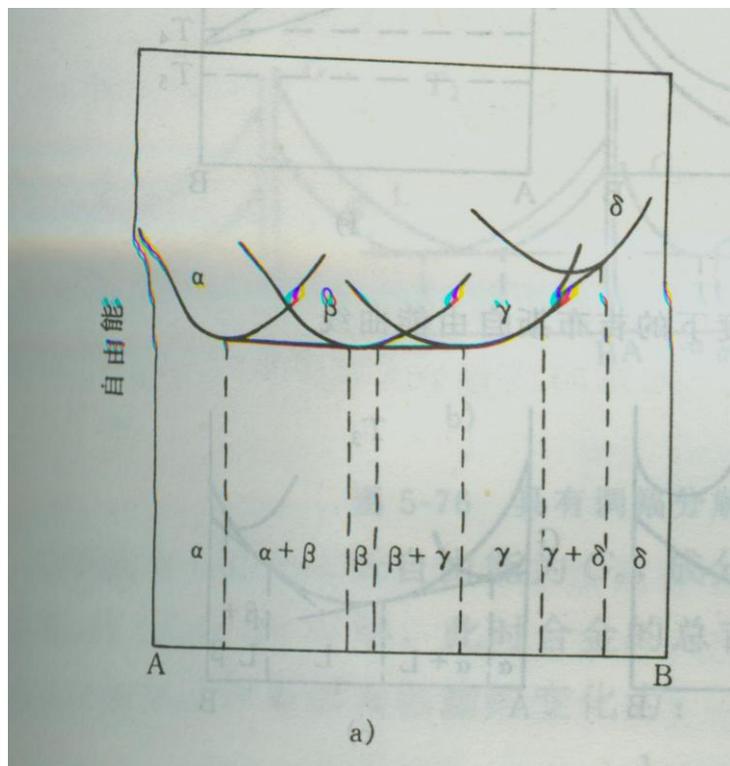
图7-28 公切线法则的图示三相平衡

系统中存在中间相时，各相在某一温度下的吉布斯自由能曲线如图7-29所示。

图7-29a所示的二元系除了固溶体 $\alpha$ 相、 $\delta$ 相外，还存在中间相 $\beta$ 、 $\gamma$ 。

这些吉布斯自由能成分曲线分别引公切线ab、cd、ef，把系统分为 $\alpha$ 相、 $\alpha + \beta$ 相、 $\beta$ 相、 $\beta + \gamma$ 相、 $\gamma$ 相、 $\gamma + \delta$ 相和 $\delta$ 相等几个区域，表明此温度时随成分变化，平衡相亦作相应的变化。

如果中间相与接近于某一特定成分 $A_m B_n$ 的化合物相似，该中间相的吉布斯自由能曲线具有很尖锐的极小值，见图7-29b。



(a) 中间相占有一定的成分范围

(b) 中间相具有固定不变的成分

图7-29 中间相存在时的吉布斯自由能曲线

## 7.6.4. 吉布斯自由能曲线与相图

图7-30是吉布斯自由能曲线与匀晶相图的关系。

图7-31是吉布斯自由能曲线与共晶相图的关系。

图7-32是吉布斯自由能曲线与包晶相图的关系。

这些相图均清楚地表明，在不同温度下两相平衡时吉布斯自由能开始出现公切线的成分点以及平衡存在的两相成分范围。

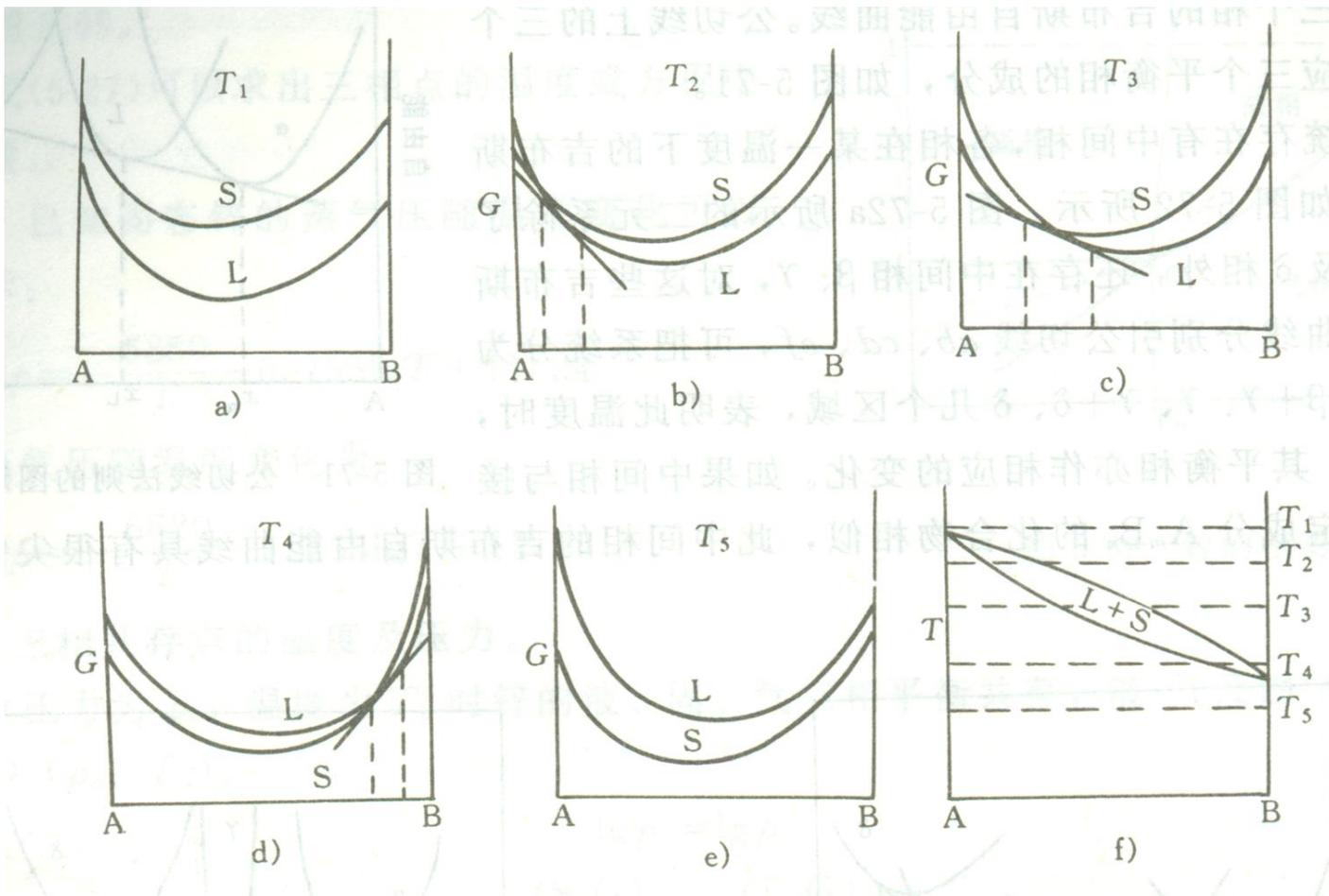


图7-30 匀晶相图在五个不同温度下的吉布斯自由能曲线

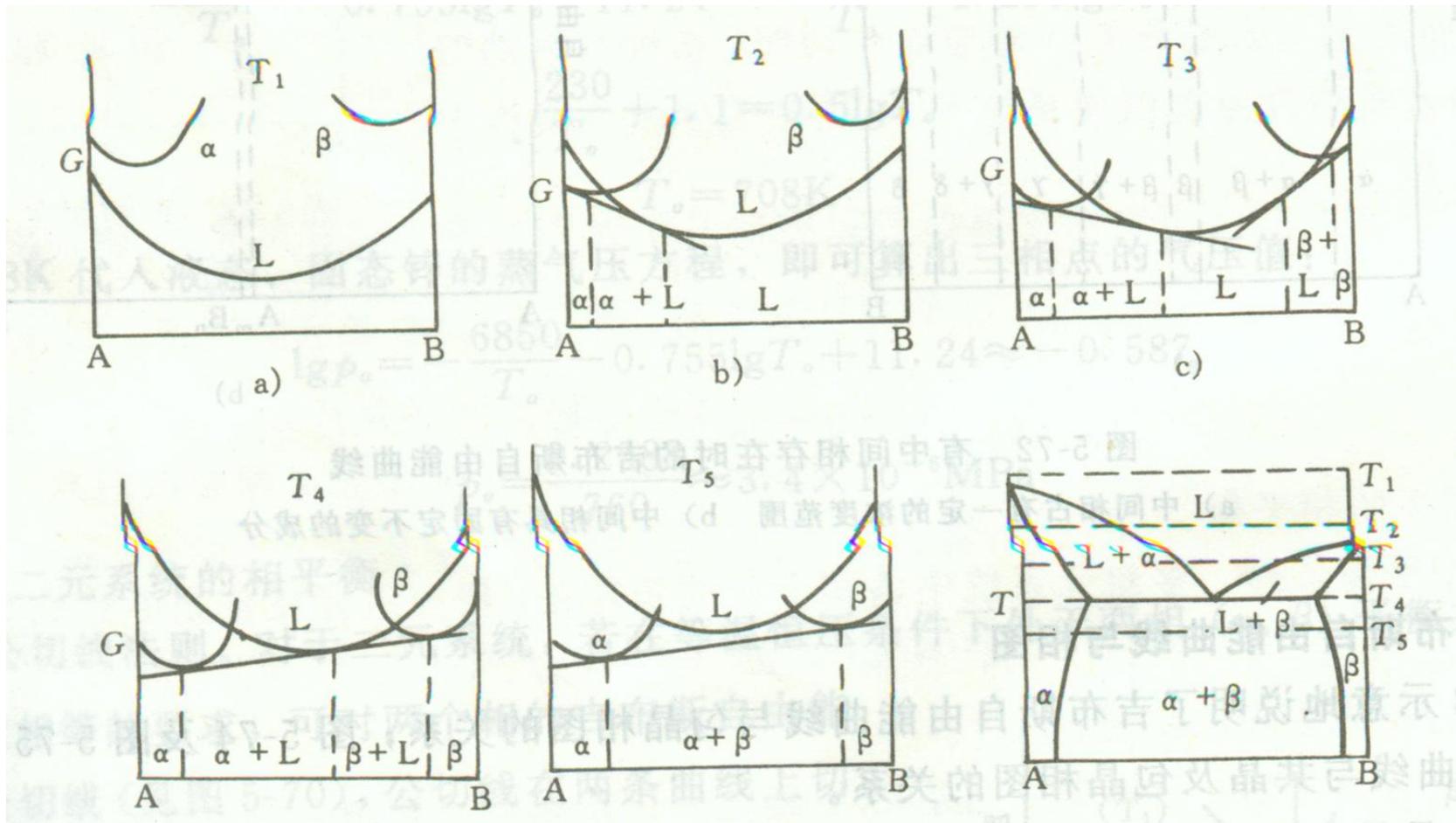


图7-31 简单共晶相图的吉布斯自由能曲线

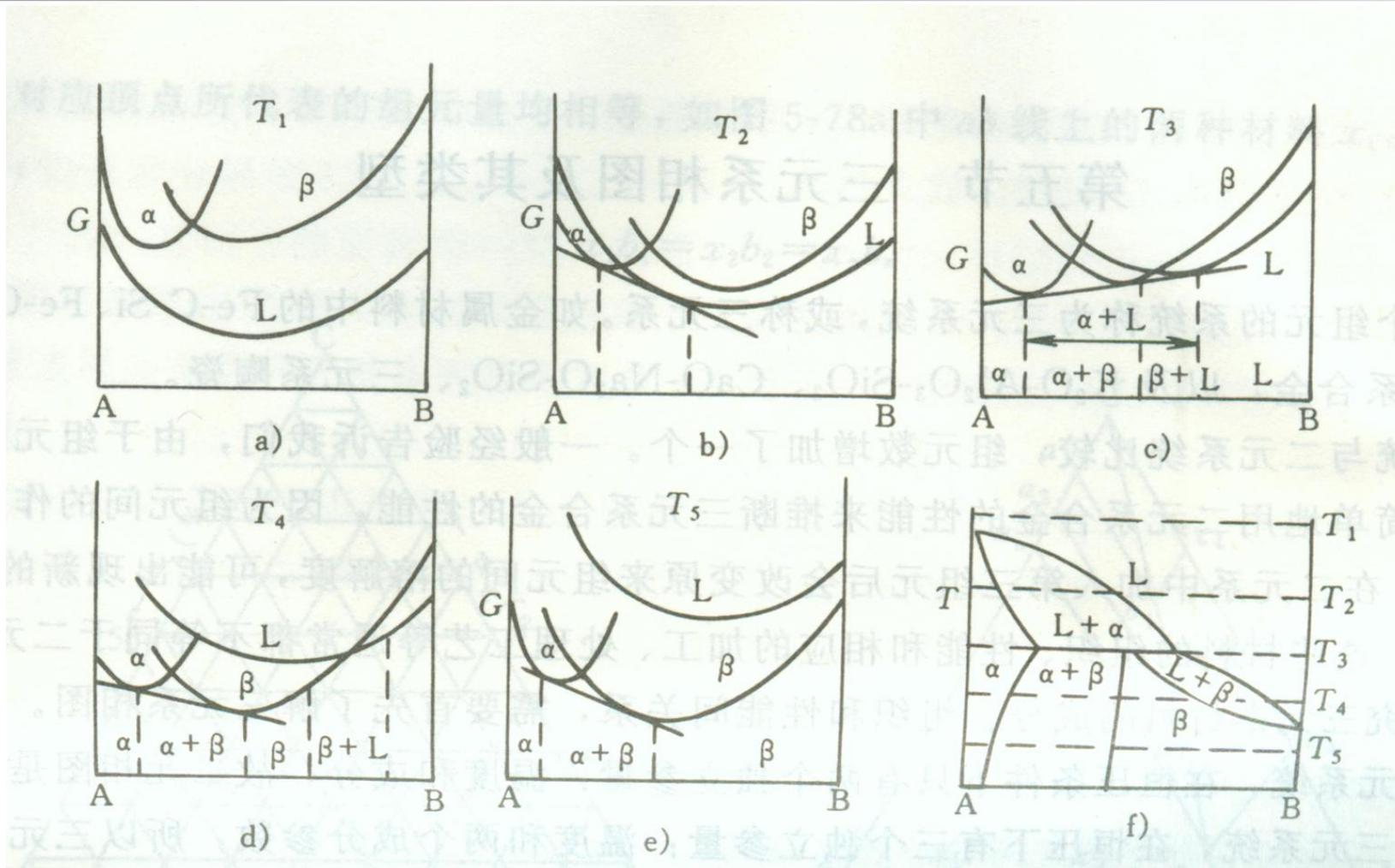


图7-32 包晶相图的吉布斯自由能曲线

## 第七章 习题

1. 二元合金相图表达了合金的哪些关系？各有哪些实际意义？
2. 分析共晶反应,包晶反应和共析反应的异同点。
3. 试分析图7-6中合金IV的结晶过程( $w_{Sn} = 70\%$ ),计算室温下组元成分的含量及显微组织。
4. 试解释Fe-Fe<sub>3</sub>C状态图中各相区、特性点和特性线的意义。
5. 化学位的物理含义是什么？偏摩尔吉布斯自由能的关系式是什么？