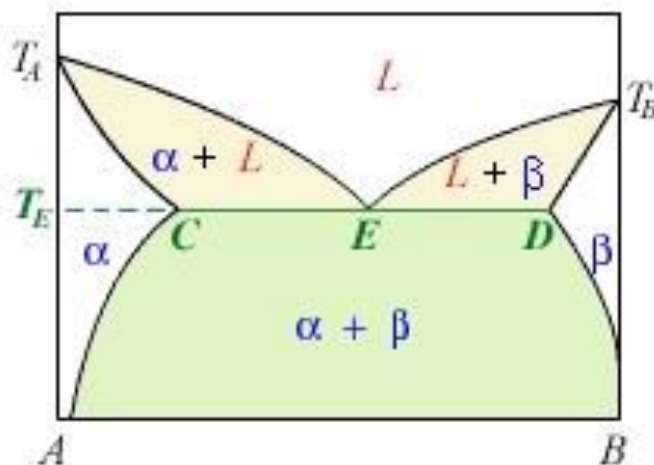


第二节 合金的结晶



基本概念回顾

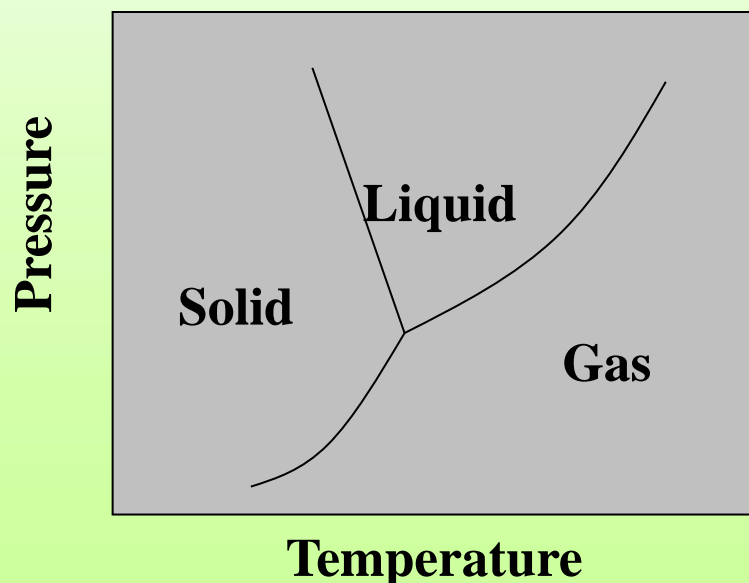
- ◆ 组元：组成材料**最基本、独立的物质**。可以是元素，也可以是化合物。
- ◆ 合金系：给定合金以不同的比例而合成的一系列**不同成分合金**的总称。如Fe-C，Zn-Al等。
- ◆ 相：凡**成分相同、结构相同**并与其它部分**有界面分开**的物质均匀组成部分，称之为相。
- ◆ 组织：是观察到的在金属及合金内部组成相的大小、方向、形状、分布及相互结合状态。

相的基本属性

- 一致的晶体结构和原子排列方式；
- 相同的物理、化学性能；
- 与周围的非同相物质之间有确定的界面；

如：一杯冰水有两相

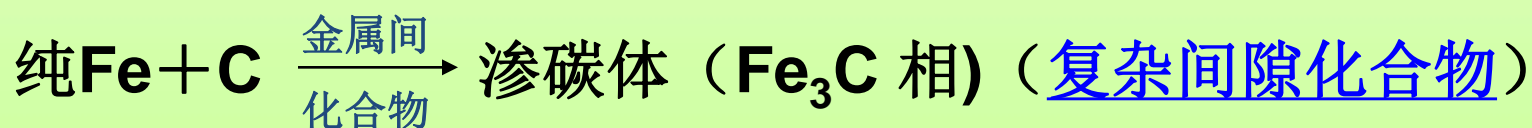
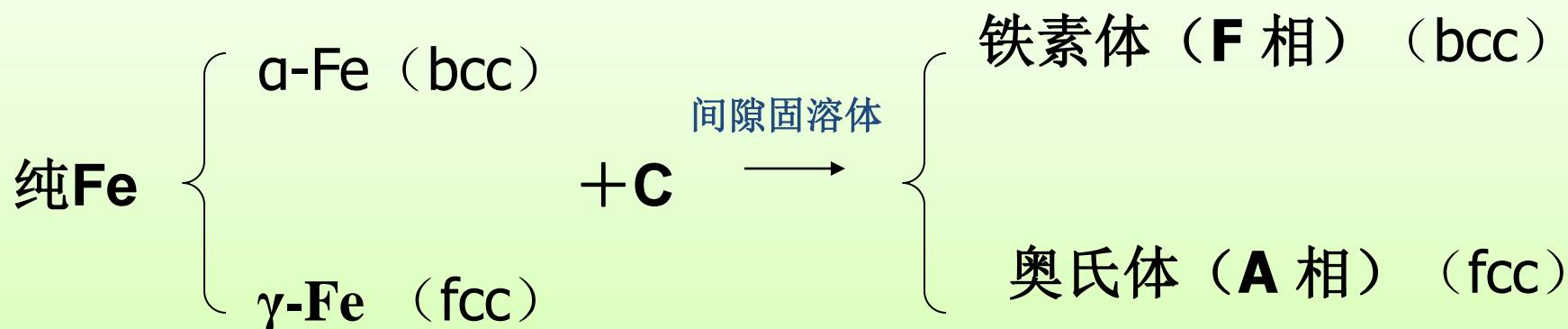
- 液相
- 固相



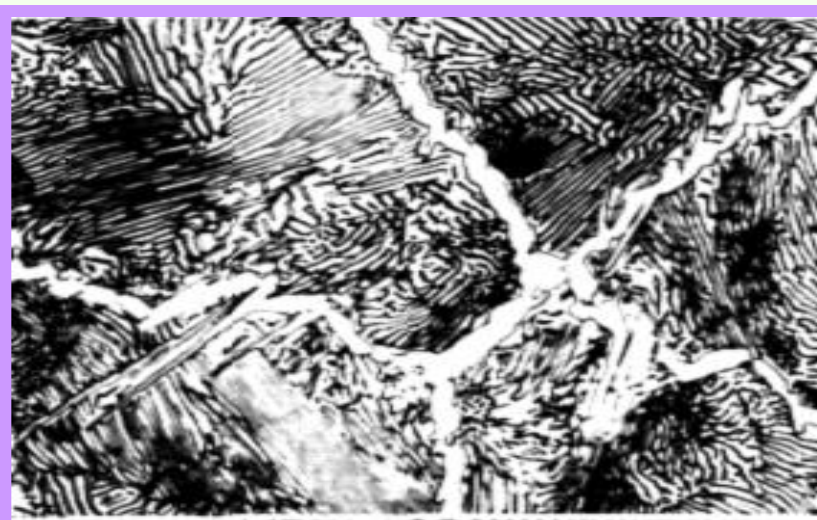
相的基本属性

相的辨别: 成分、结构; 组织鉴别: 形态

以铁碳合金为例:



铁素体 (F) + 渗碳体 (Fe_3C) \longrightarrow 珠光体 (组织)



过共析钢平衡组织
(珠光体 + 渗碳体)



珠光体

共析钢平衡组织
(珠光体)

二元合金的基本知识

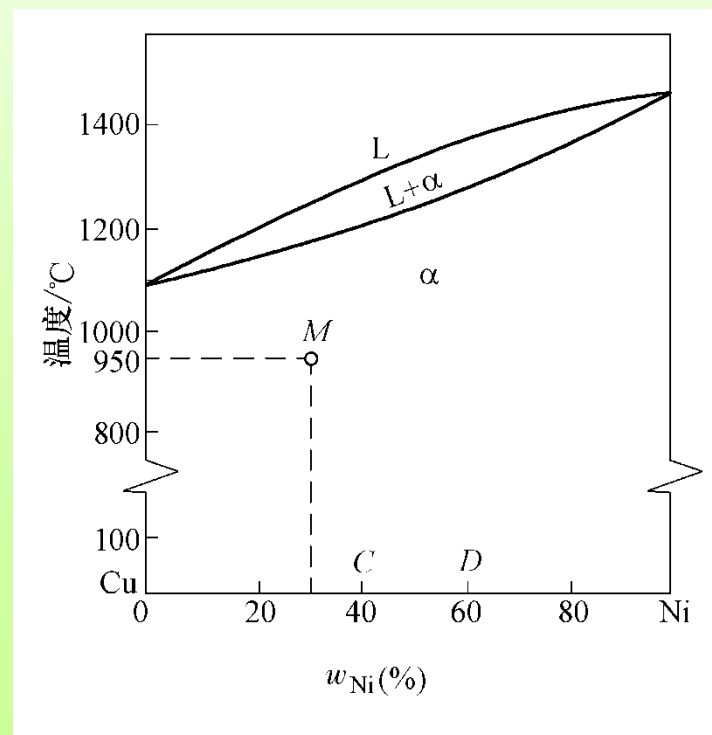
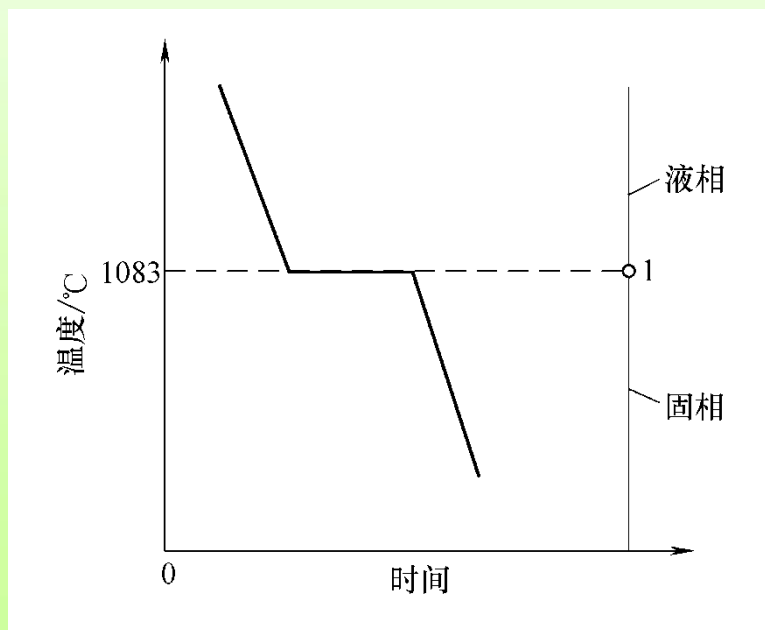
定义：在平衡状态下合金的组成相和温度、成分之间关系的图解，简称相图。

作用：应用合金相图，可以了解合金系中不同成分合金在不同温度时由哪些相构成，相的相对含量以及各相之间的关系，还可了解合金在缓慢加热和冷却过程中的相变规律。

平衡状态（极其缓慢加热或冷却）：即在每一温度都能停留足够长时间，使合金中的原子充分扩散，组织中各相的化学成分和相对含量最终达到动平衡的状态。该过程称热力学平衡状态

纯金属的相可以用一条表示温度的纵坐标，把其在不同温度下的组织状态表示出来。

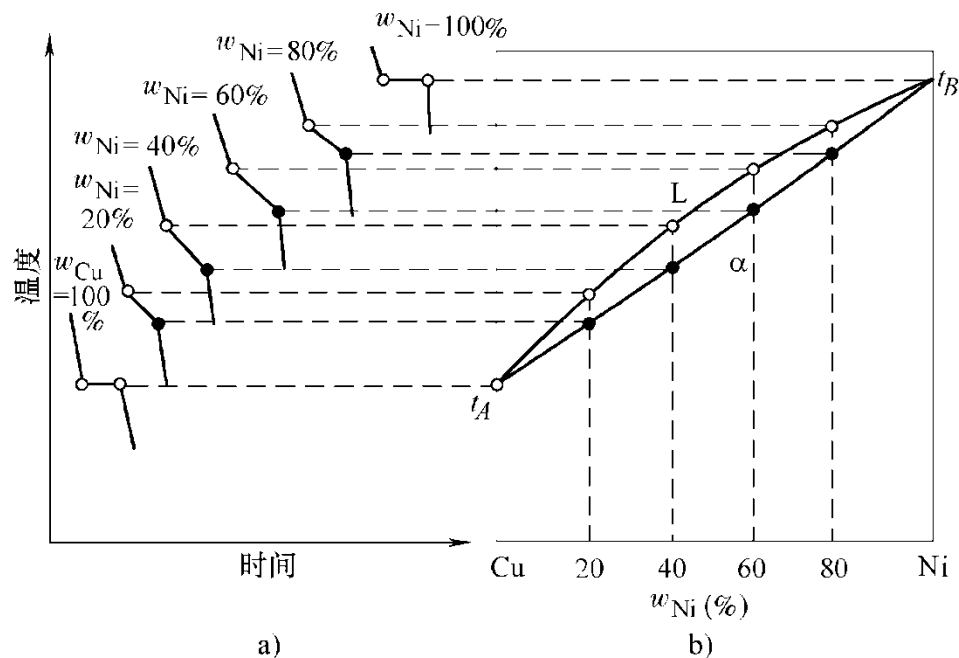
二元合金的相图，是一个以温度为纵坐标、合金成分为横坐标的平面图形。



二元合金相图的测定方法

实验法：以Cu—Ni二元合金系为例

1. 配制一系列成分不同的Cu—Ni合金。
2. 用热分析法测出所配制的各合金的冷却曲线
3. 根据曲线转折点找出图中各冷却曲线上的相变点。
4. 将各个合金的相变点分别标注在温度-成分坐标图中相应的合金线上。
5. 连接各相同意义的相变点，所得的线称为相界线。这样就获得了Cu—Ni合金相图



匀晶相图

二元相图一般都是由几种基本的相图所构成，基本类型的二元相图包括：**匀晶相图、共晶相图和包晶相图**

匀晶相图：两组元在液态和固态下以任何比例均可相互溶解，即在固态下能形成无限固溶体时，其相图属匀晶相图

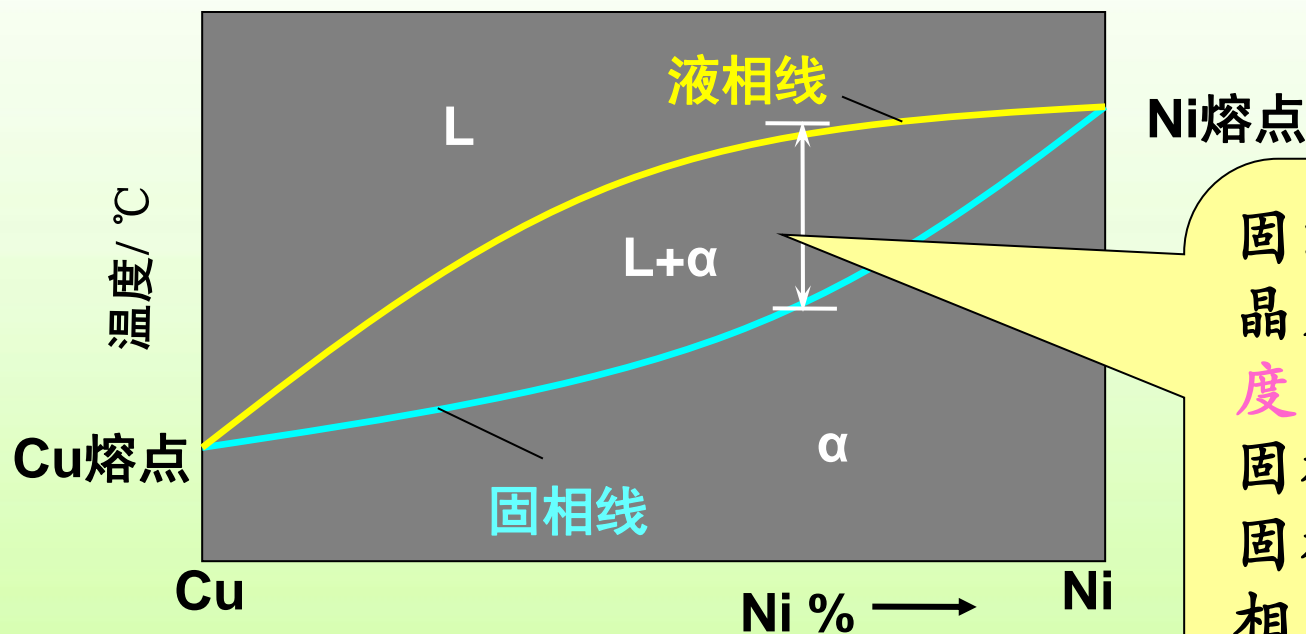
匀晶转变：由液相结晶出单相固溶体合金的过程。



二元**无限固溶**的合金最易发生匀晶转变，
如Cu-Ni合金，Fe-Cr、Au-Ag合金

(1) 匀晶相图分析

以Cu-Ni合金为例，分析匀晶相图



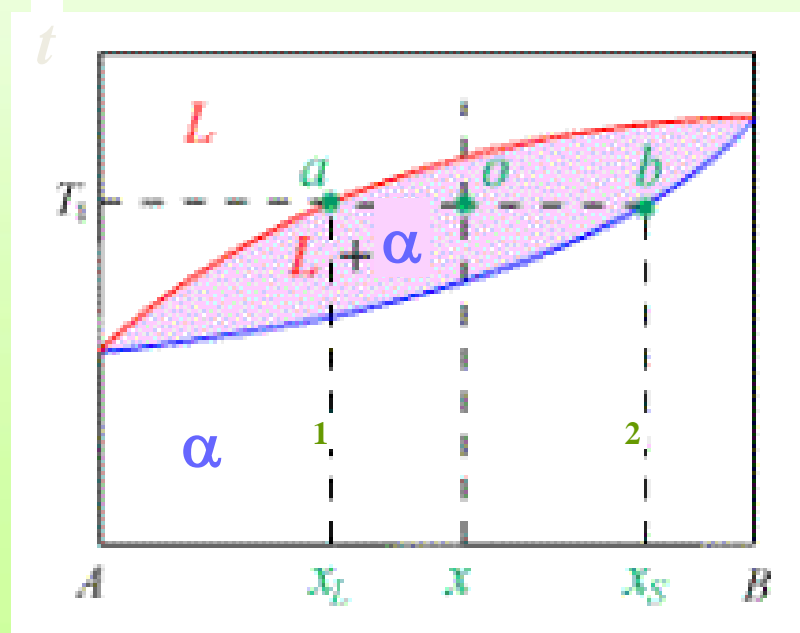
相图被两条线分为三个相区，液相线以上为液相区L，固相线以下为 α 固溶体区，两条线之间为两相共存的两相区 ($L+\alpha$)。

(1) 匀晶相图分析与杠杆定律

处于两相区的合金，不仅由相图可知道两平衡相的成分，还可利用杠杆定律求出两平衡相的相对重量。

① 确定两平衡相的成分：

设合金成分为 x ，过 x 做成分垂线。在温度 T_1 时合金 x 与液固相线交点为 a 和 b ，所对应的成分 x_1 、 x_2 即分别为此时合金中液相和固相的成分。



(1) 匀晶相图分析与杠杆定律

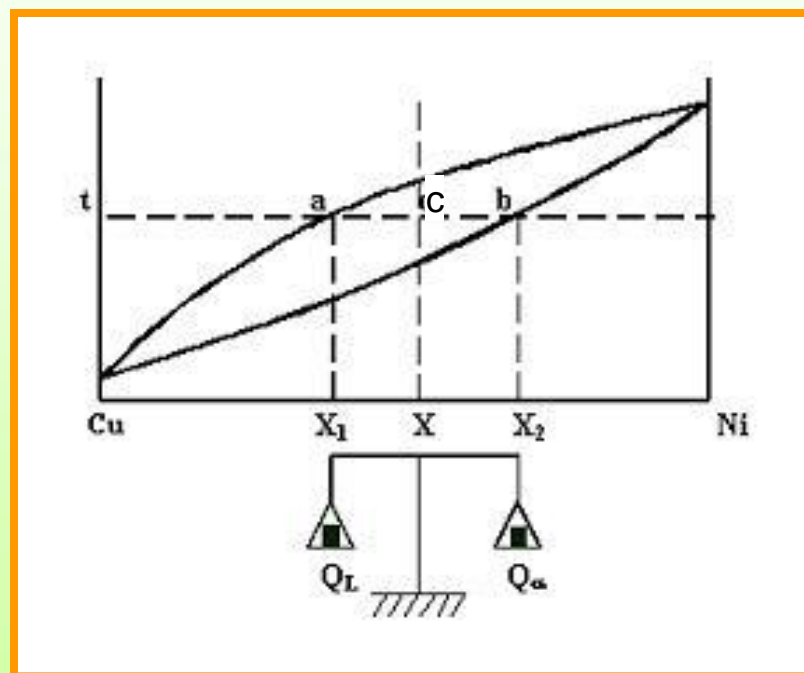
② 确定两平衡相的相对重量

设合金中液相百分含量为 Q_L ，固相百分含量为 Q_α 。

$$\text{则} \begin{cases} Q_L + Q_\alpha = 1 \\ Q_L x_1 + Q_\alpha x_2 = x \end{cases}$$

解方程组得

$$W_L = \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1} = \frac{xx_2}{x_1x_2} = \frac{cb}{ab}$$
$$W_\alpha = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} = \frac{xx_1}{x_1x_2} = \frac{ac}{ab}$$



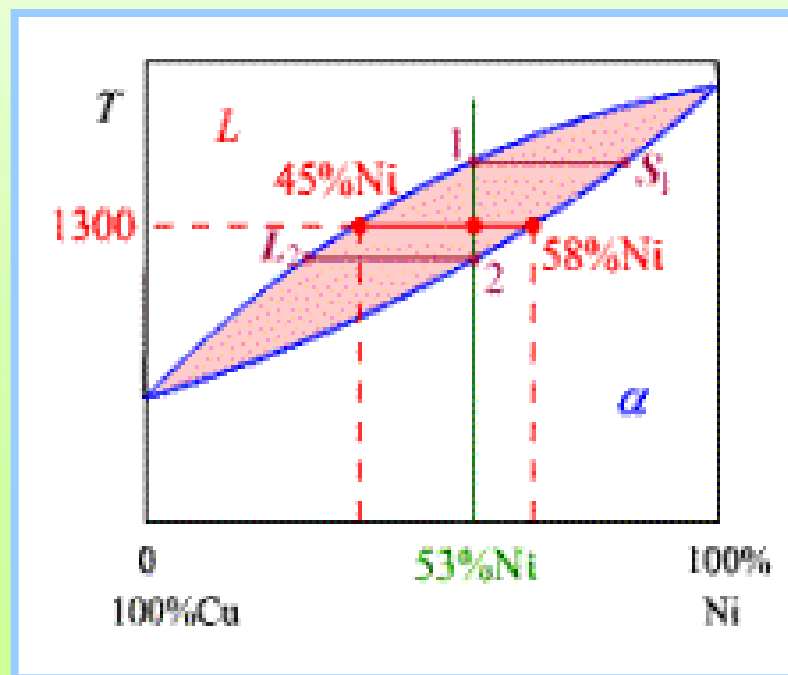
(1) 匀晶相图分析与杠杆定律

上式与力学中的杠杆定律完全相似，因此称之为**杠杆定律**。
即合金在某温度下两平衡相的重量比等于该温度下与各自相区距离较远的成分线段之比。

例（如图）：

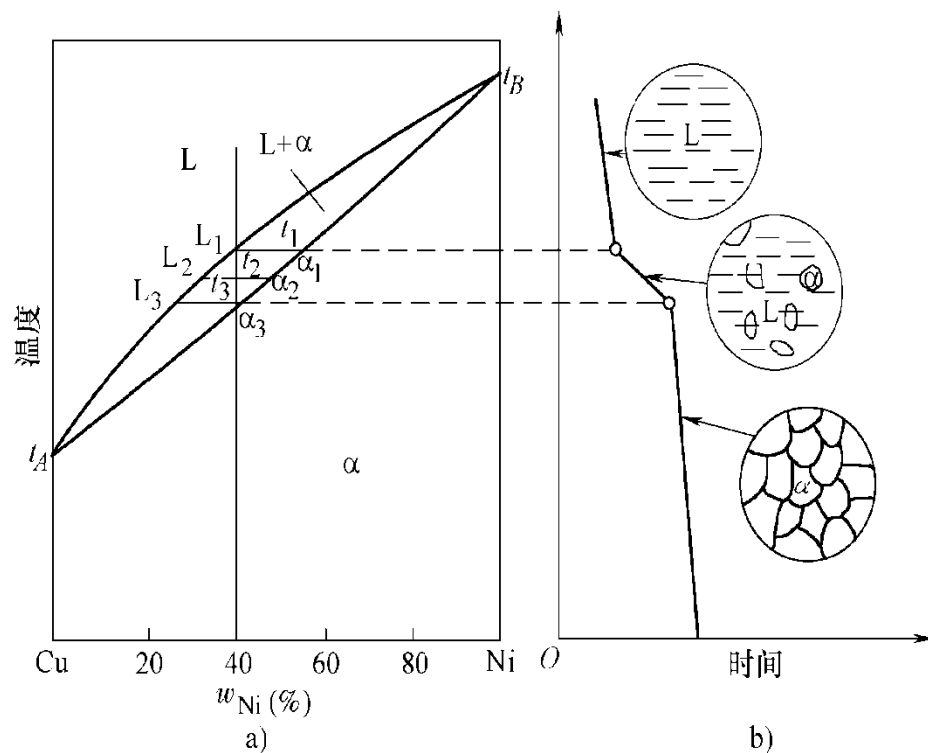
$$Q_{\alpha} = \frac{0.53 - 0.45}{0.58 - 0.45} \times 100\% = 61.5\%$$

$$Q_L = \frac{0.58 - 0.53}{0.58 - 0.45} \times 100\% = 38.5\%$$



(2) 结晶过程分析

平衡结晶过程（极缓慢冷却过程）



①合金自高温液态缓慢冷却到与液相线相交的 t_1 温度，液相中开始结晶出固溶体。

②继续缓慢冷却到 t_2 温度，通过原子充分扩散而达到平衡状。

③缓慢冷却到与固相线相交的 t_3 温度时，合金结晶终了。

(2) 结晶过程分析

非平衡结晶，会产生枝晶偏析，消除枝晶偏析的办法：

生产上常将铸件加热到固相线以下100-200℃长时间保温，以使原子充分扩散、成分均匀，消除枝晶偏析，这种热处理工艺称作均匀化退火。

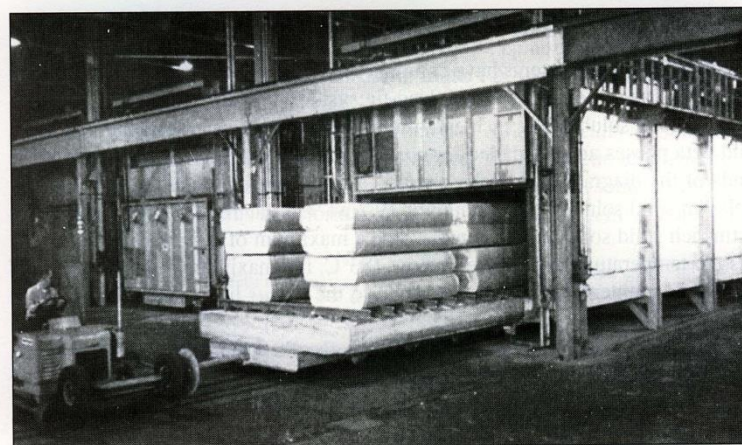


Figure 8.9

Large direct-chill cast aluminum alloy sheet ingots being loaded into a homogenizing furnace. When the as-cast ingots are reheated at a high temperature below the melting temperature of the lowest melting phase, atomic solid-state diffusion creates a more homogeneous internal structure.
(Courtesy of Reynolds Metals Co.)

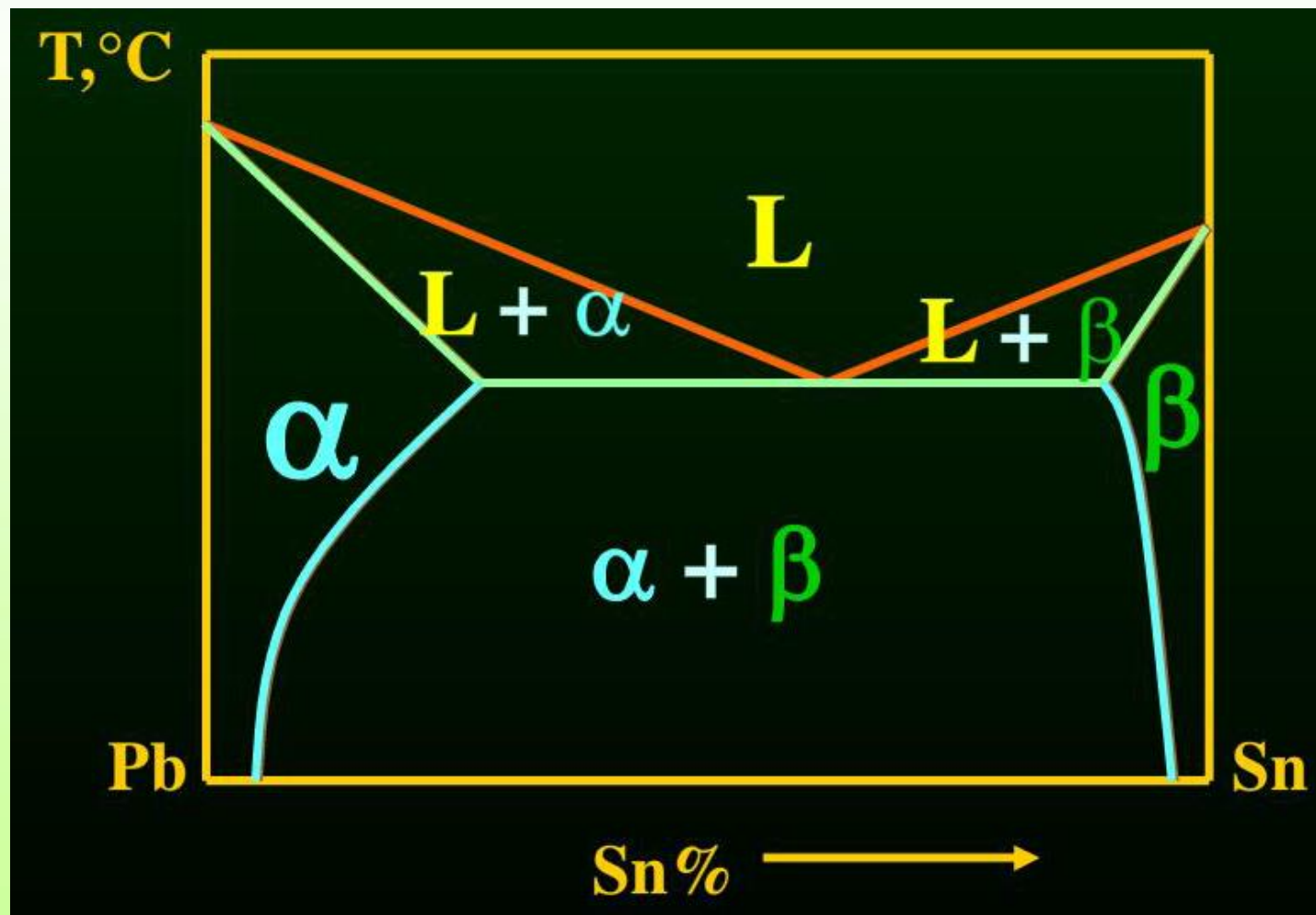
共晶相图

由一种液相在恒温下同时结晶出两种固相的反应叫做**共晶反应**，两组元在液态下完全互溶、在固体下**有限互溶**，并且有共晶反应发生的合金相图。

从一个液相中同时析出两个固相 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$

典型的共晶合金系有：Pb-Sn、Pb-Sb、Cu-Ag等

(1) 共晶相图分析



(1) 共晶相图分析

1) 组元: **Pb, Sn**

2) 相 : **L, α , β**

3) 点: **ABDECFG**

4) 线: 液相线: **ACB**

液相线: **FDCEG**

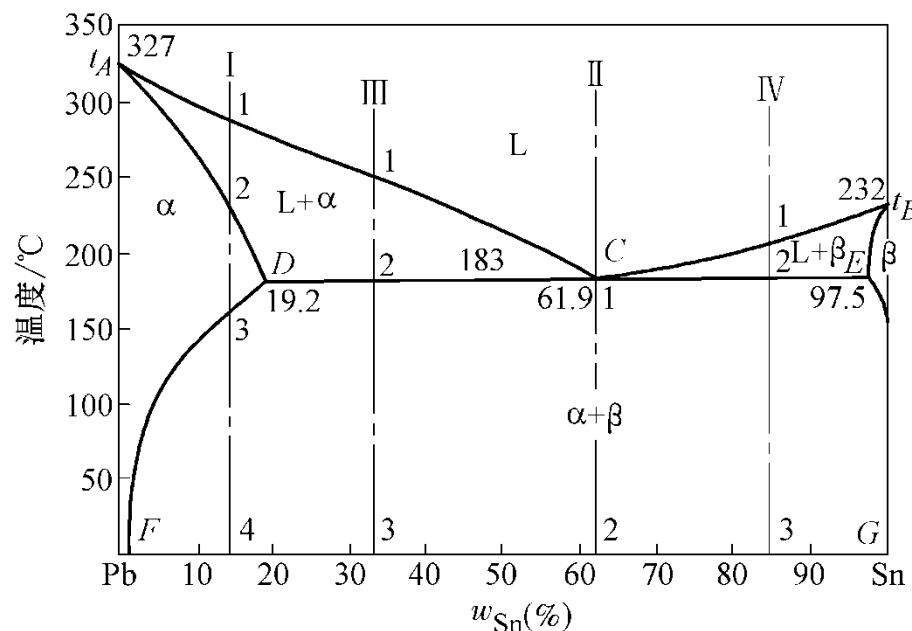
共晶反应线: **DCE**

溶解度线: **DF-- α 固溶体**

中Sn 的溶解度极限曲线;

EG-- β 固溶体 中

Pb的溶解度极限曲线。



5) 相区:

三个单相区:

L 、 α 、 β

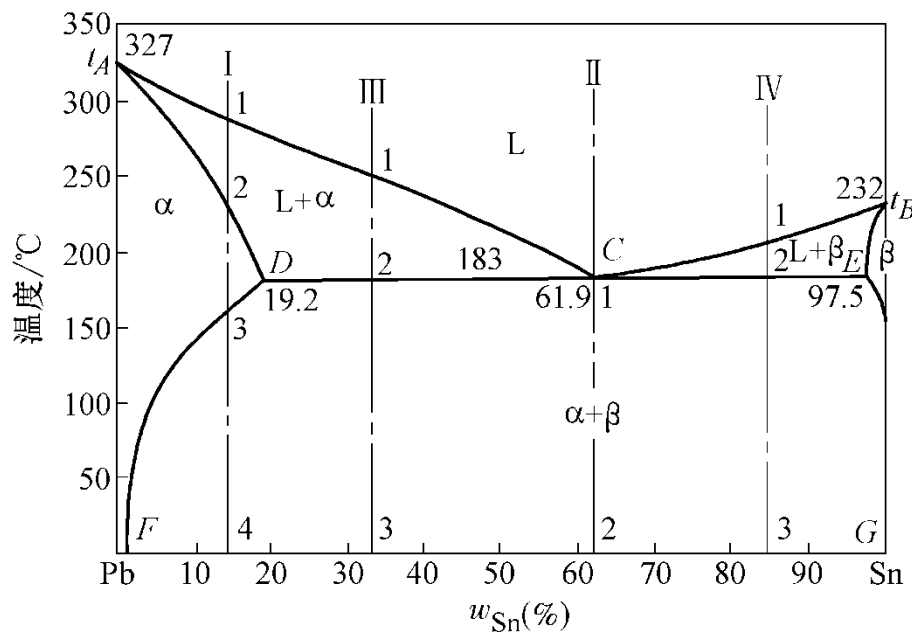
三个双相区:

$L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $\alpha+\beta$

三相区:

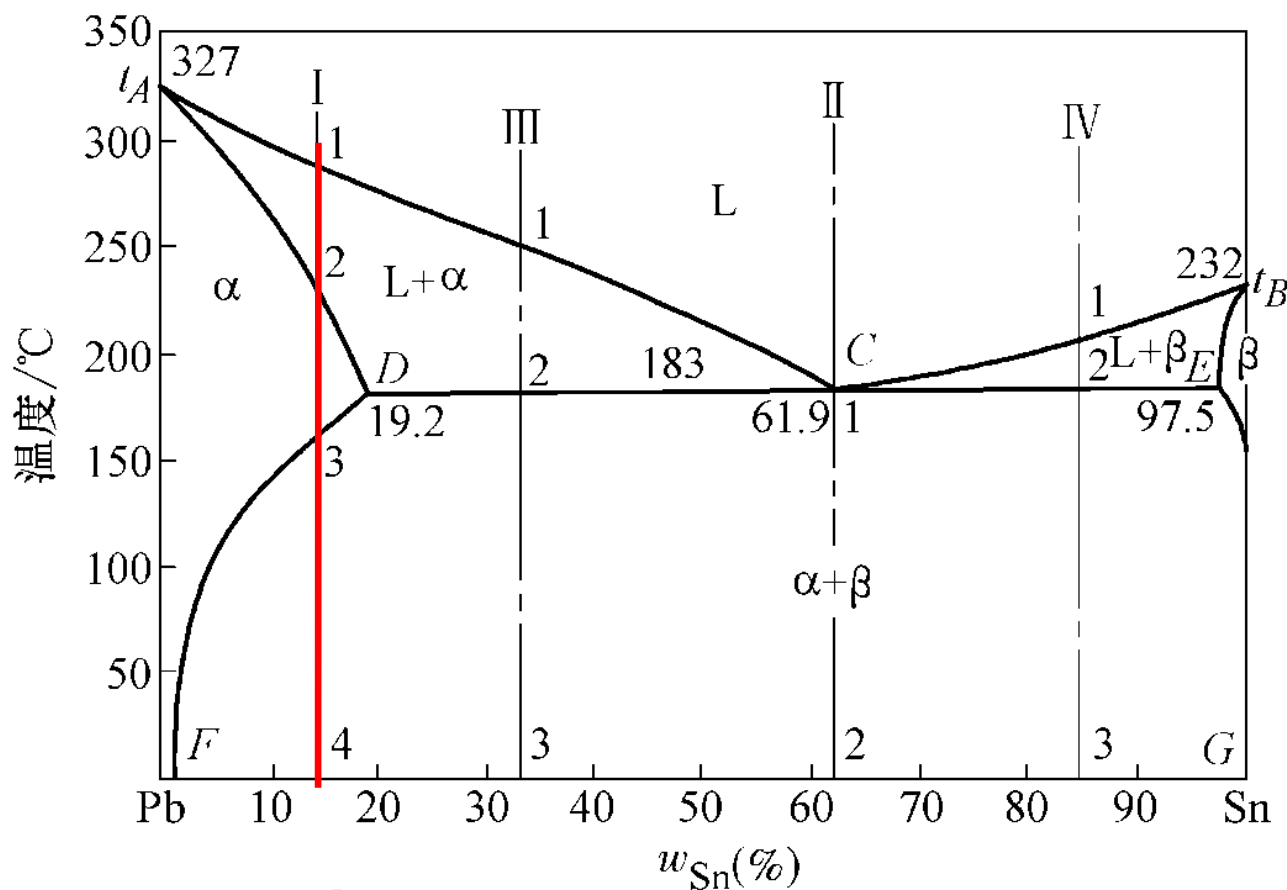
$L+\alpha+\beta$ (水平线)

6) 共晶体: 共晶反应产生共晶体 ($\alpha+\beta$)。



(2) 结晶过程分析

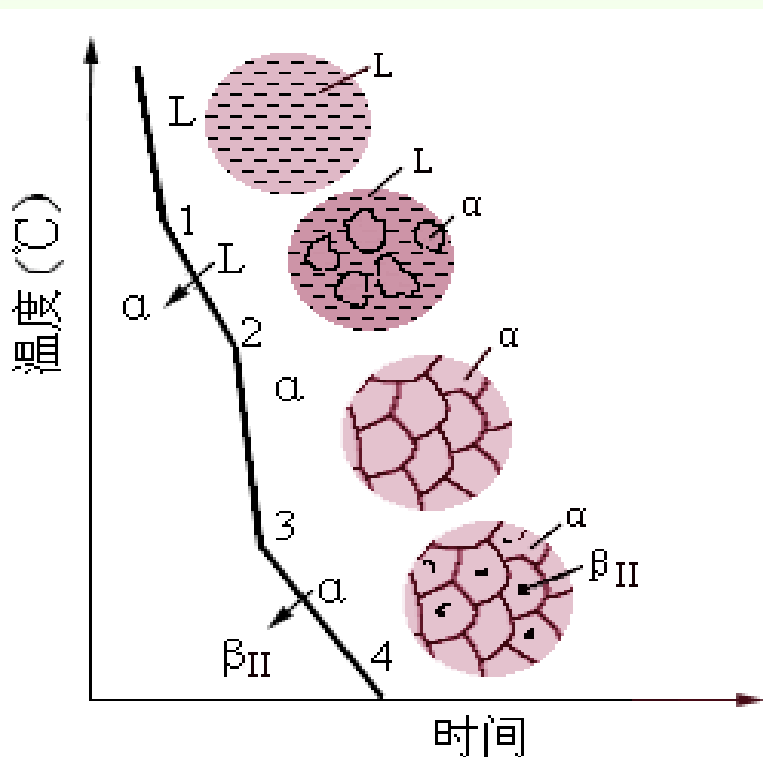
第一类合金，Sn含量低于19%（FD之间合金）



x1

◆ 合金 I 的平衡结晶过程

匀晶反应+二次析出（脱溶）： $\alpha_{\text{初}} + \beta_{\text{II}}$



合金 I 的冷却曲线及结晶过程

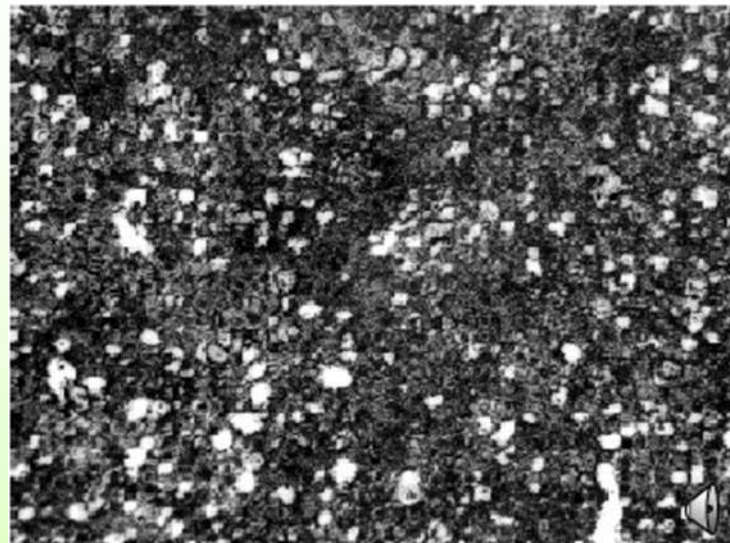
- 在3点以前为匀晶转变，结晶出单相 α 固溶体，这种直接从液相中结晶出的固相称一次相或初生相 $\alpha_{\text{初}}$ 。

- 温度降到3点以下， α 固溶体溶解度下降，开始析出（相变过程也称析出）新相— β 相。由 α 析出的二次 β 用 β_{II} 表示

I 合金室温组织为： $\alpha_{\text{初}} + \beta_{\text{II}}$

成分E点以后的合金结晶过程与 I 合金相似，室温组织为： $\beta_{\text{初}} + \alpha_{\text{II}}$

形成二次相的过程称二次析出（脱溶反应），是固态相变的一种。由于二次相析出温度较低，一般十分细小。Al合金和Cu合金在时效过程中发生。

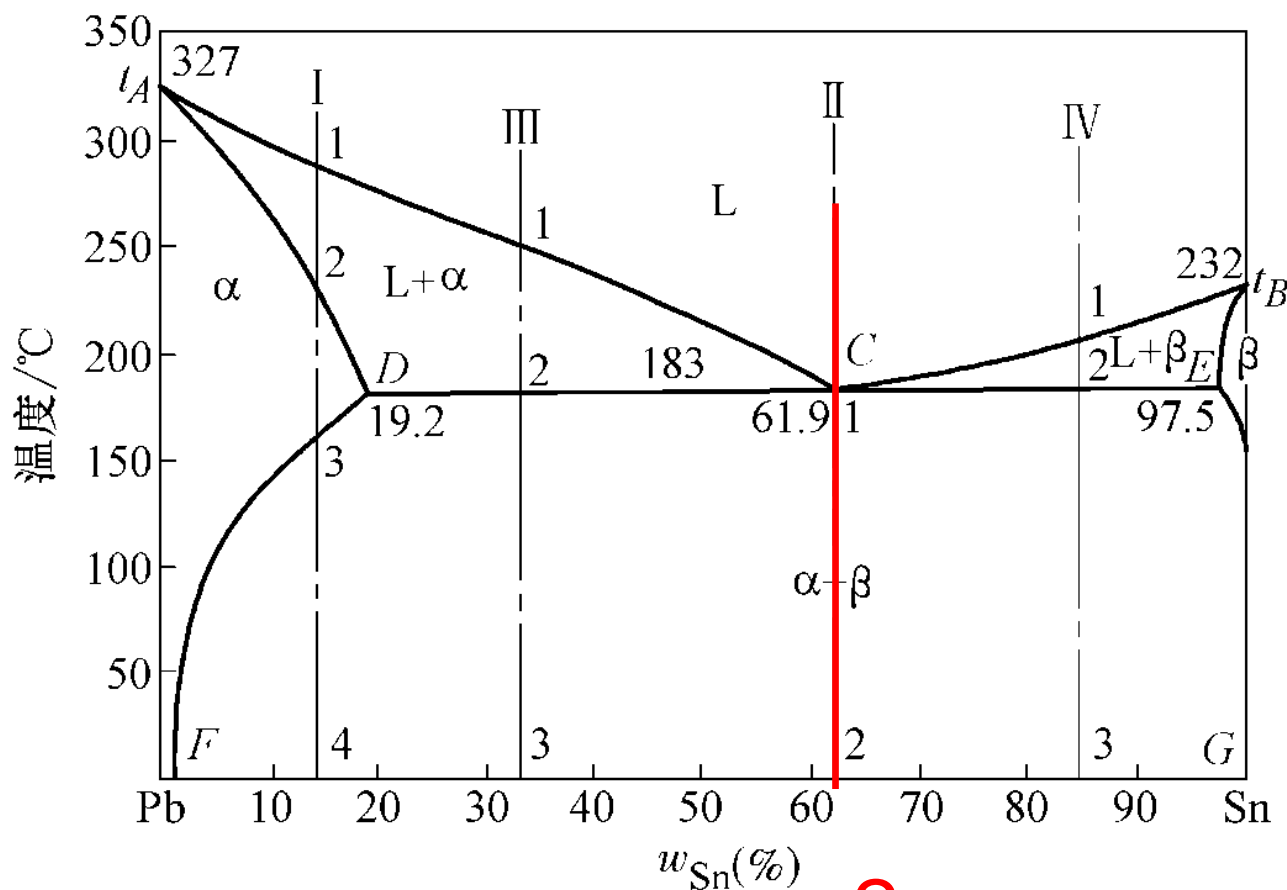


运用杠杆定律，室温下，两相的质量分数为：

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha\% = \frac{4G}{FG} \times 100\% \\ \beta\% = \frac{F4}{FG} \times 100\% \quad (\text{或} \beta\% = 1 - \alpha\%) \end{array} \right.$$

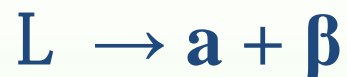
◆ 合金 II 的平衡结晶过程

第二类合金，Sn含量为62%（C点合金）

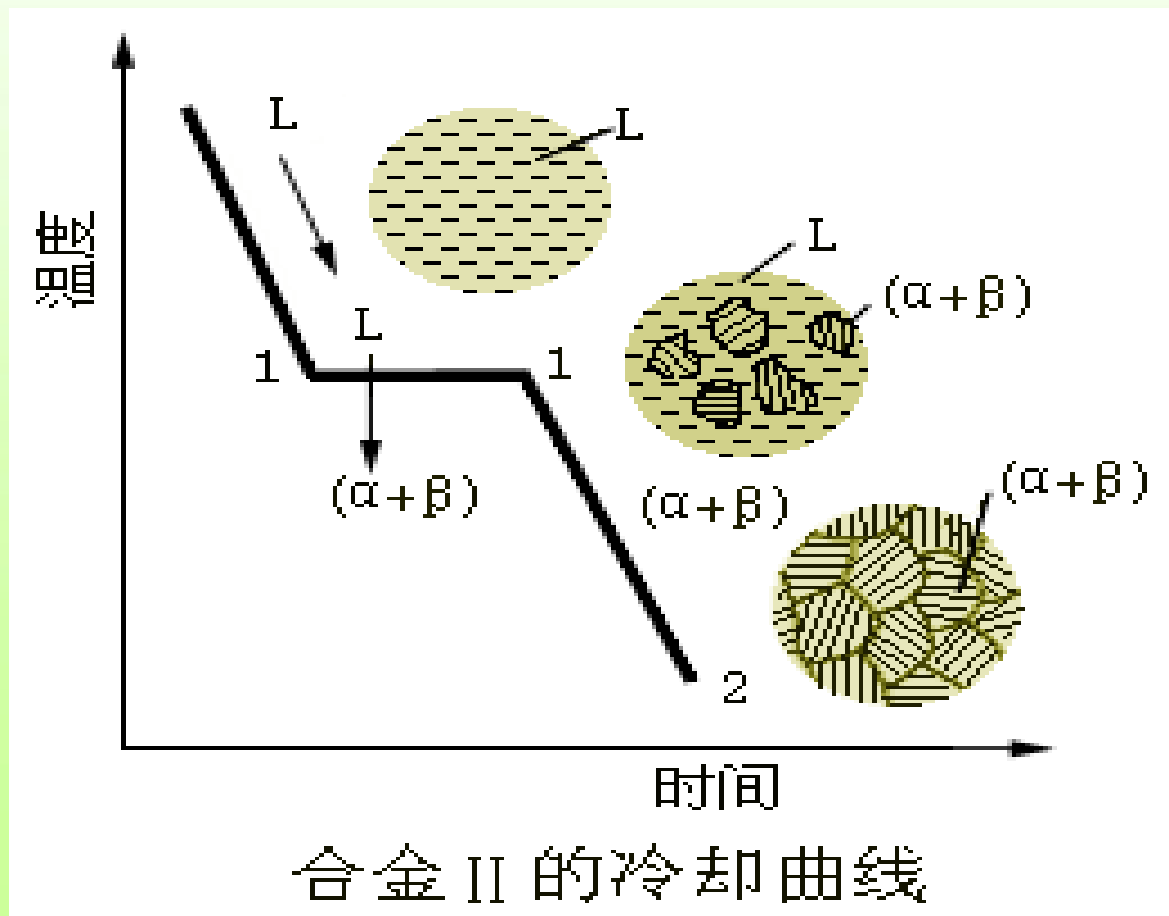


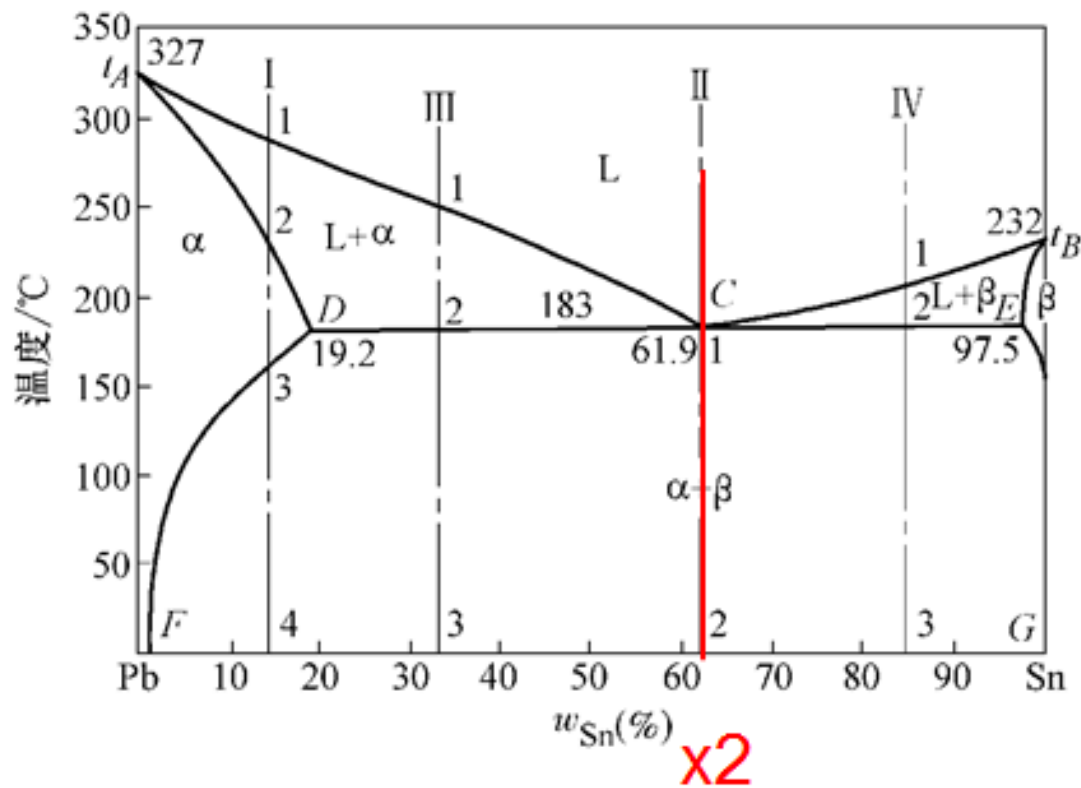
x2

◆ 合金 II 的平衡结晶过程



合金的室温组织全部为共晶体，即只含一种组织组成物（即共晶体）





$L \rightarrow L + (\alpha_c + \beta_d) \rightarrow (\alpha_c + \beta_d) \rightarrow ((\alpha_f + \beta_{II}) + (\beta_g + \alpha_{II}))$

共晶恒温

析出

◆ 合金 II 的平衡结晶过程

共晶转变温度下：相组成物 α , β

$$\begin{cases} \alpha\% = \frac{EC}{DE} \times 100\% \\ \beta\% = \frac{CD}{DE} \times 100\% \quad (\text{或} \beta\% = 1 - \alpha\%) \end{cases}$$

室温下：相组成物 α , β

$$\begin{cases} \alpha\% = \frac{2G}{FG} \times 100\% \\ \beta\% = \frac{F2}{FG} \times 100\% \quad (\text{或} \beta\% = 1 - \alpha\%) \end{cases}$$

组织组成物：
($\alpha+\beta$) 共晶体

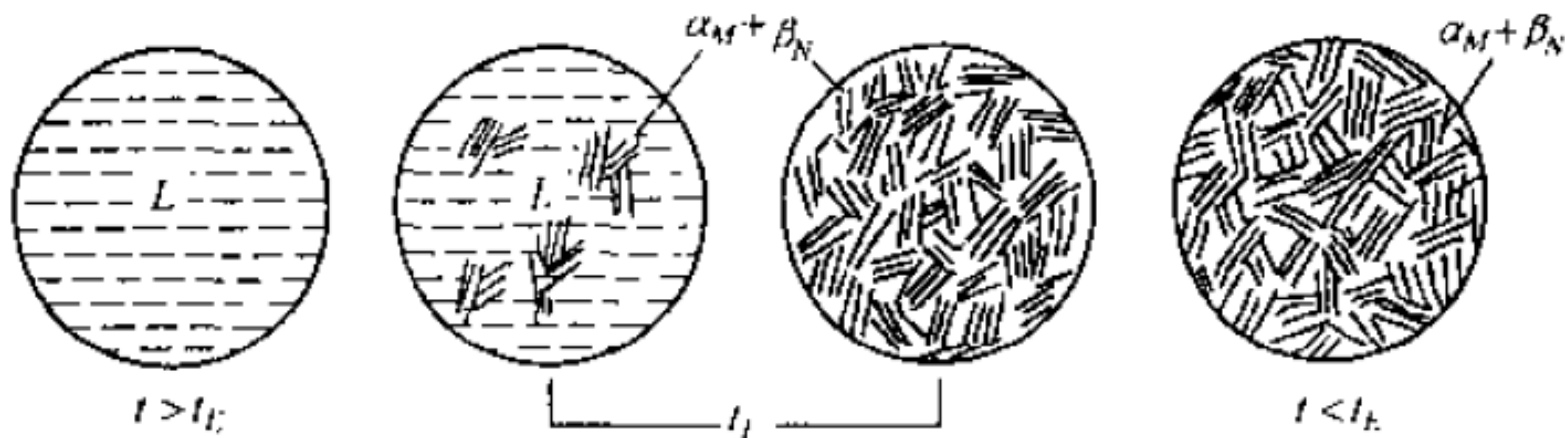


图 4-16 Pb-Sn 共晶合金平衡冷却示意图

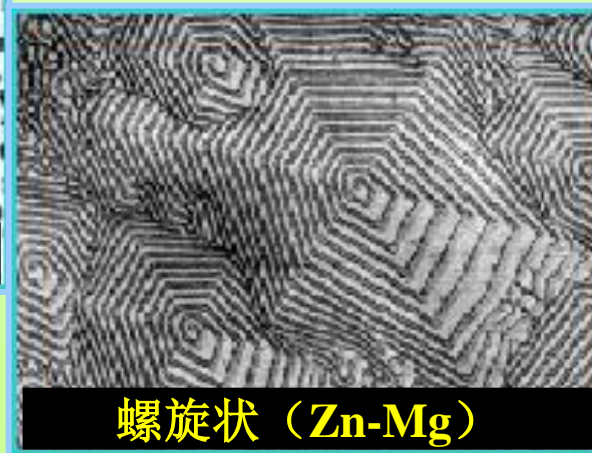
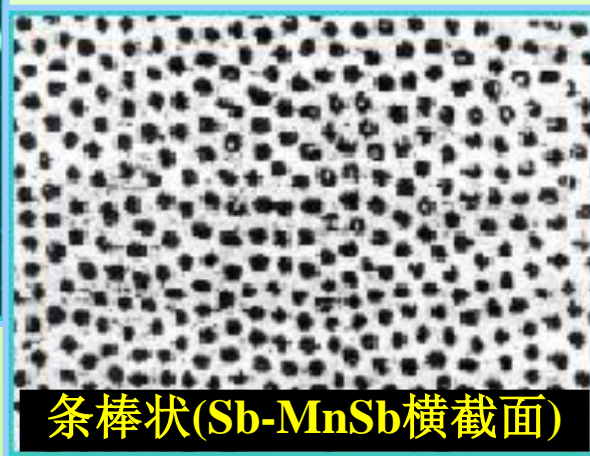
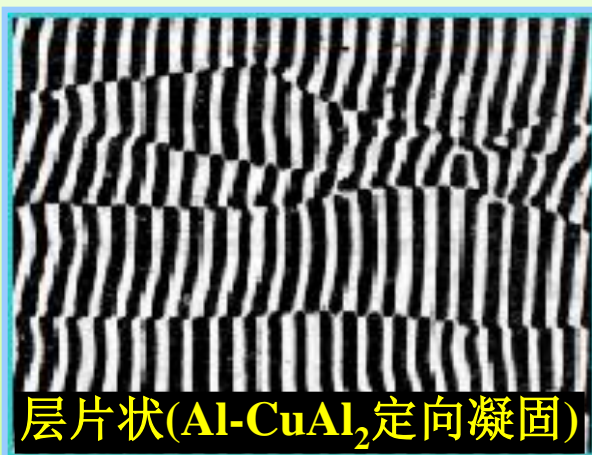


共晶合金组织的形态

(机械混合物，两相交替分布其中黑色片层为 α 相，白色基体为 β 相)

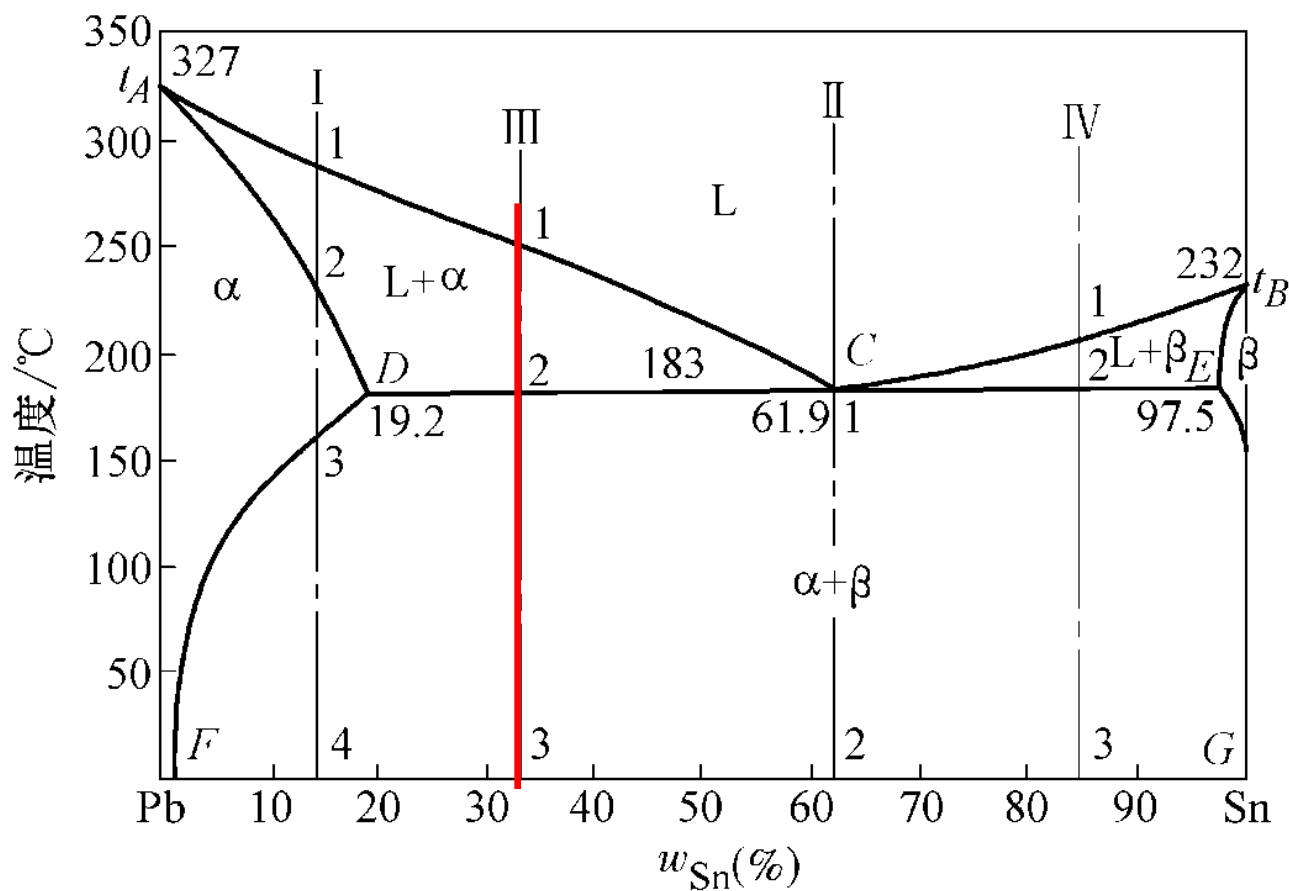
共晶体

析出过程中两相相间形核、互相促进、共同长大，因而共晶组织较细，呈片、棒、点(球)等形状，是一种机械混合物。



◆ 合金III的平衡结晶过程

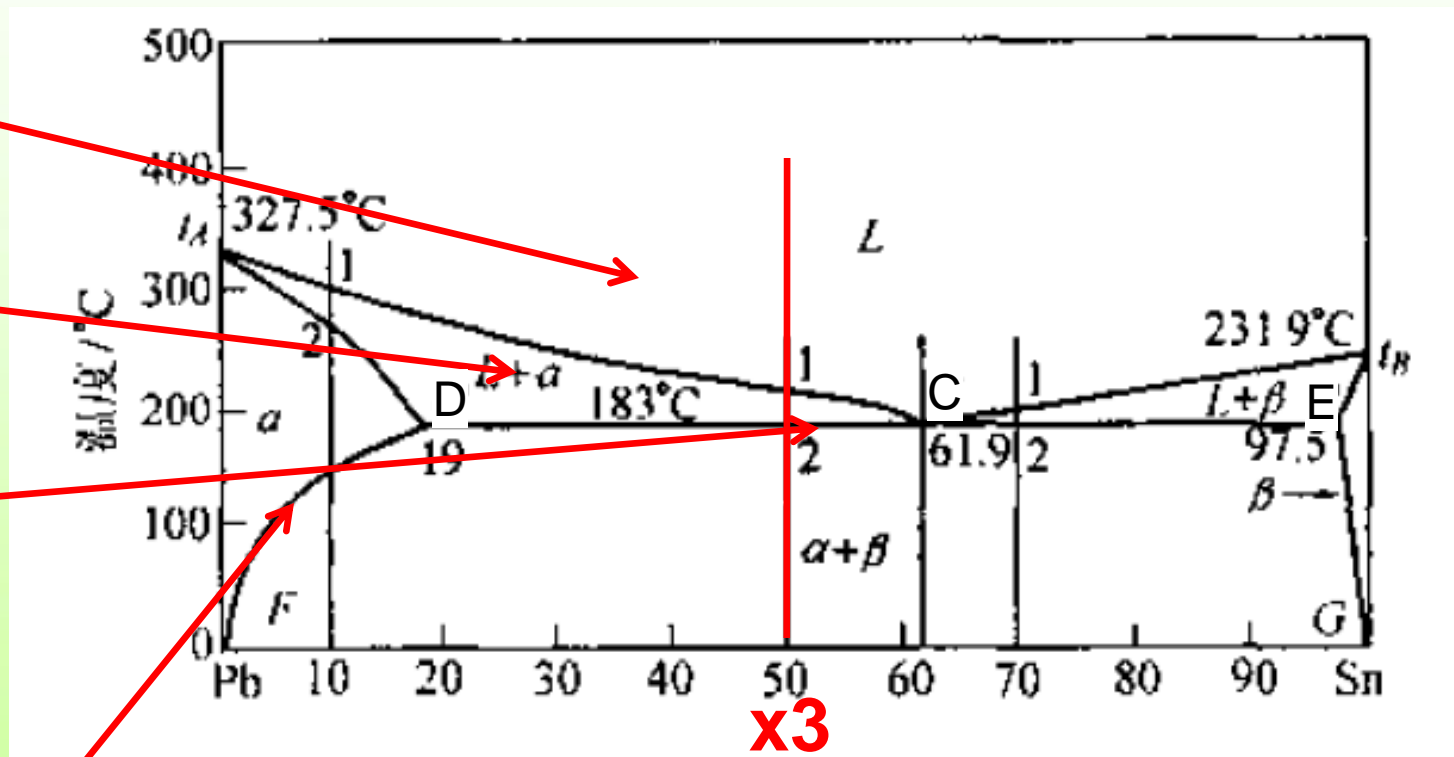
第三类合金（DC点合金）



◆ 合金III 的平衡结晶过程

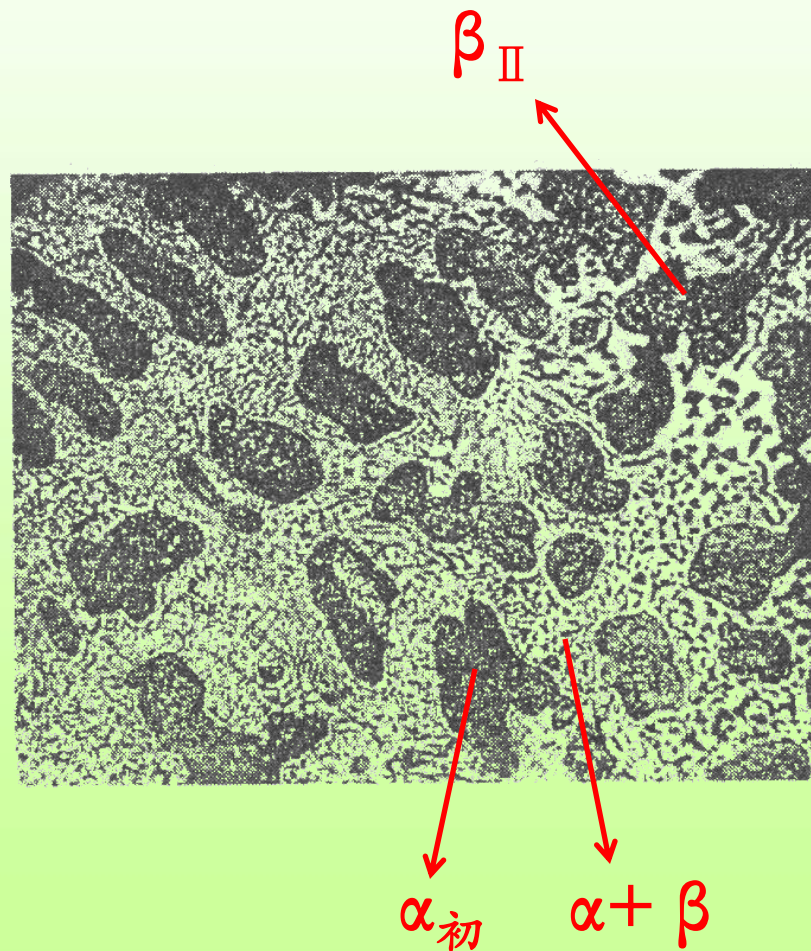
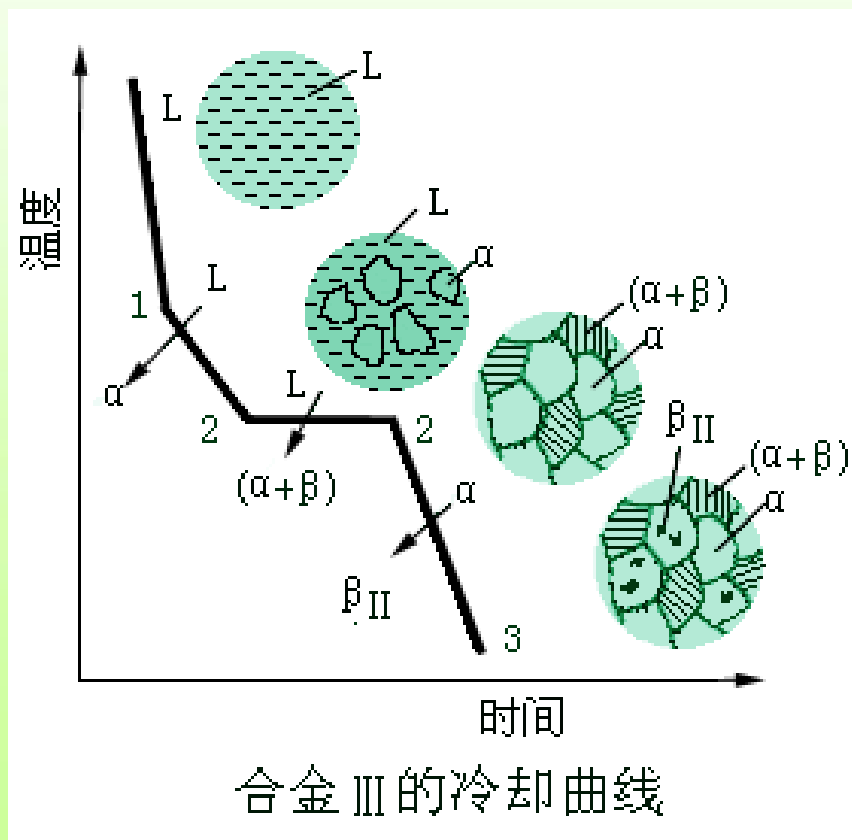
匀晶反应+共晶反应+二次结晶反应

L
 \downarrow
 $L + a_{\text{初}}$
 \downarrow
 $(a + \beta) + a_{\text{初}}$
 \downarrow
 $(a + \beta) + a_{\text{初}} + \beta_{\text{II}}$
最终结晶产物



◆ 合金III 的平衡结晶过程

合金的室温组织为初生 $\alpha_{\text{初}} + \beta_{\text{II}} + (\alpha + \beta)$ ，
合金的组成相为 α 和 β 。



◆ 合金III 的平衡结晶过程

室温下：组织组成物为 $\alpha_{\text{初}} + \beta_{\text{II}} + (\alpha + \beta)$ ，相组成物 α, β

共晶温度下（反应结束）：组织组成物为 $\alpha_{\text{初}} + (\alpha + \beta)$ ，相组成物 α, β

室温下相组成物含量：

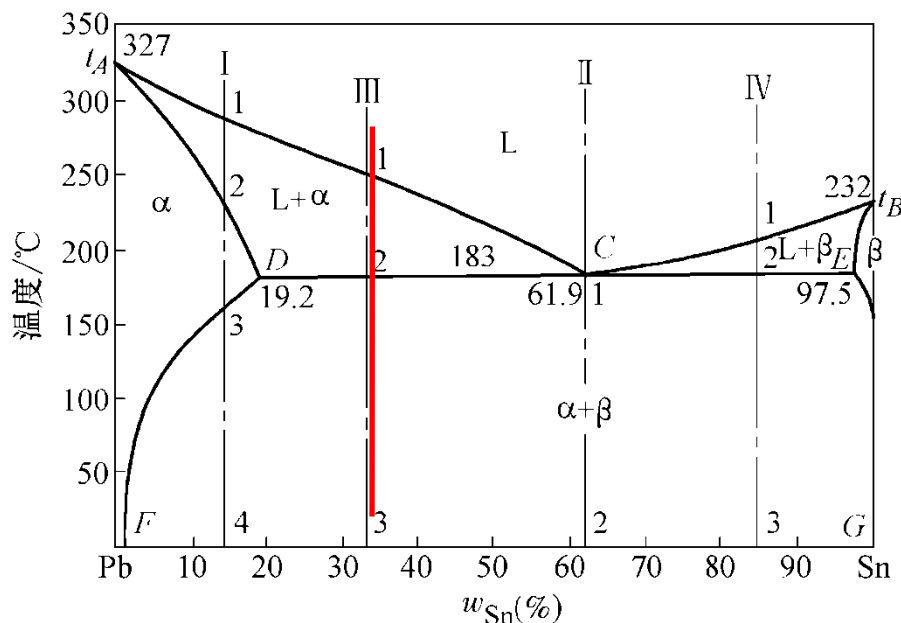
$$a\% = \frac{3G}{FG} \times 100\%$$

$$\beta\% = \frac{3F}{FG} \times 100\%$$

共晶温度下

$$a\% = \frac{2E}{DE} \times 100\%$$

$$\beta\% = \frac{2D}{DE} \times 100\%$$



◆ 合金III 的平衡结晶过程

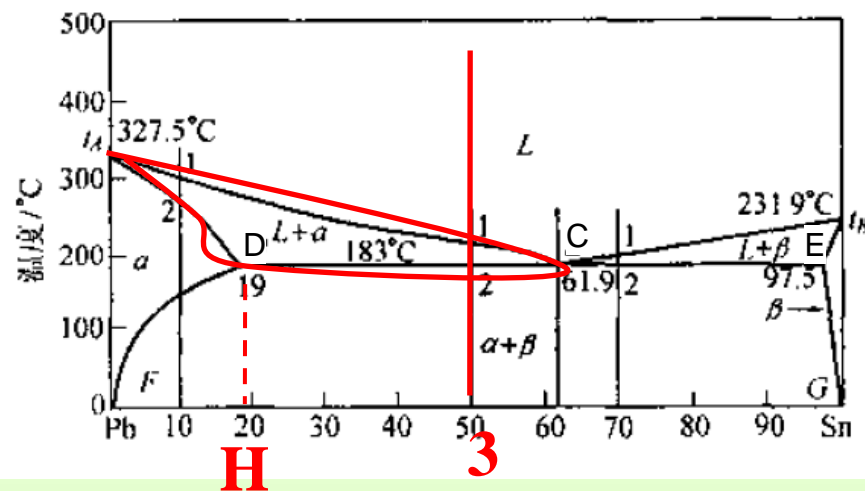
组织组成物的相对量:

1. 在共晶温度时:

$$\alpha_{\text{初}} \% = \frac{2C}{DC} \times 100\%$$

$$L \% = \frac{2D}{DC} \times 100\% = (\alpha + \beta) \%$$

2. 室温下: $\alpha_{\text{初}} + \beta_{\text{II}} + (\alpha + \beta)$,
 $a(a_{\text{初}} + a_{\text{共}}) \rightarrow \alpha' + \beta_{\text{II}}$



$$\beta_{\text{II}} \% = \frac{FH}{FG} \times \frac{2C}{DC} \times 100\%$$

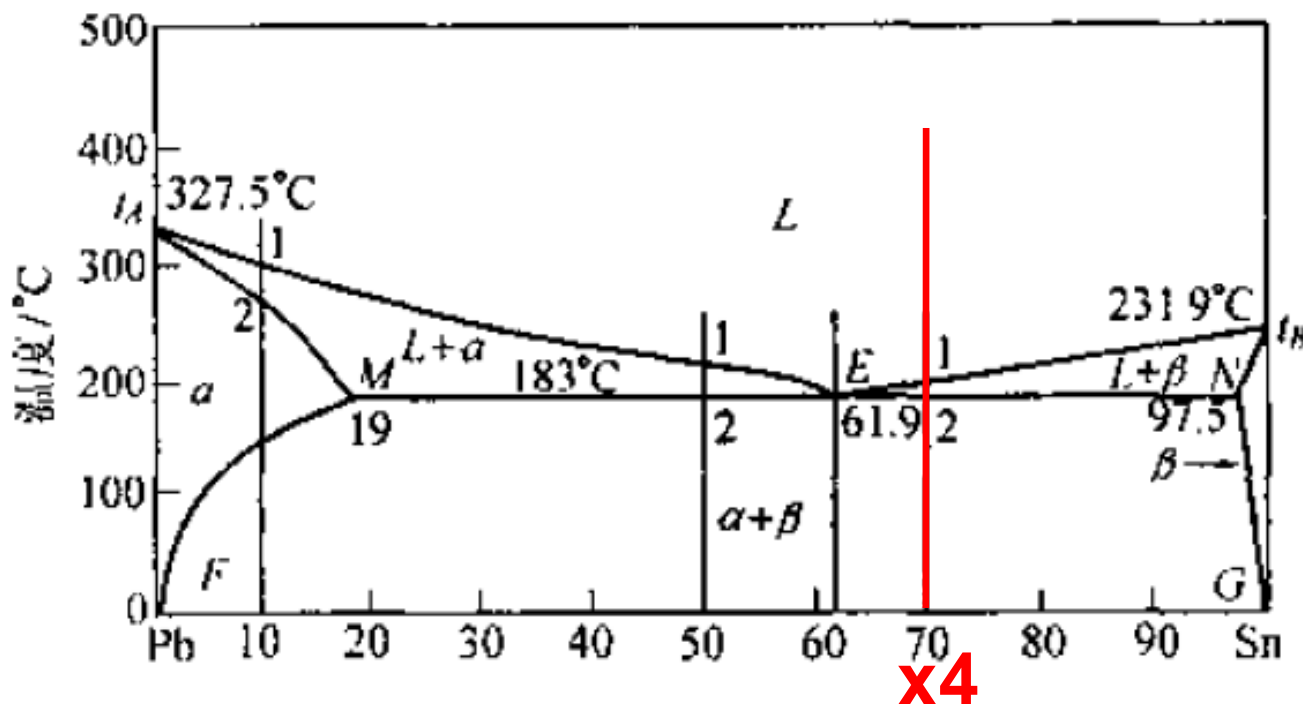
$$\alpha_{\text{初}} \% = \frac{HG}{FG} \times \frac{2C}{DC} \times 100\%$$



图3-22 Pb-Sn亚共晶合金显微组织（100x）

◆ 合金IV的平衡结晶过程

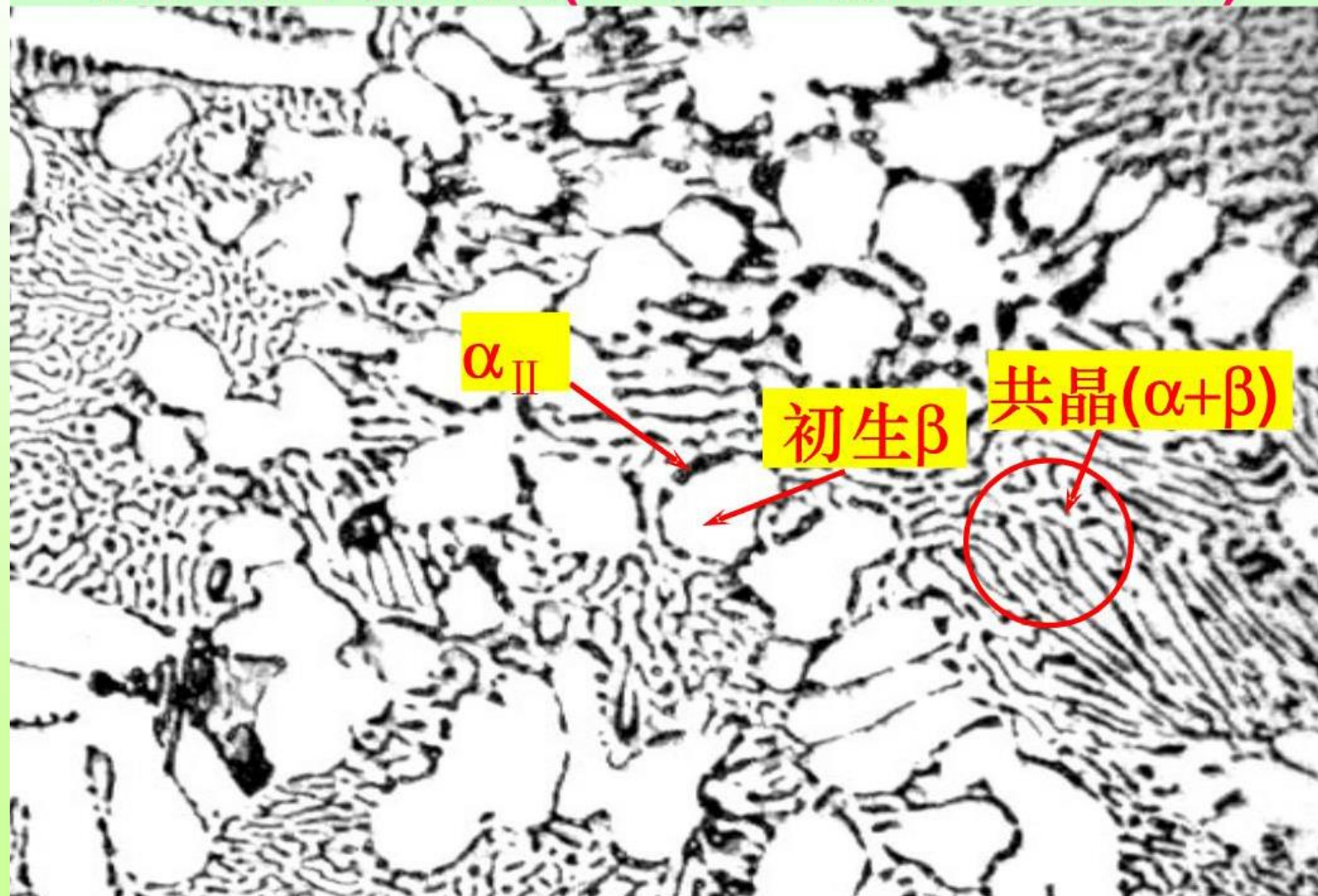
过共晶反应
(Sn% > 61.9%)



位于共晶点E点右侧和N点以左的合金称为过共晶合金。
其结晶过程与亚共晶合金相似，不同的是匀晶产物为初晶 β ，二次结晶产物为 α_{II} 。室温组织为

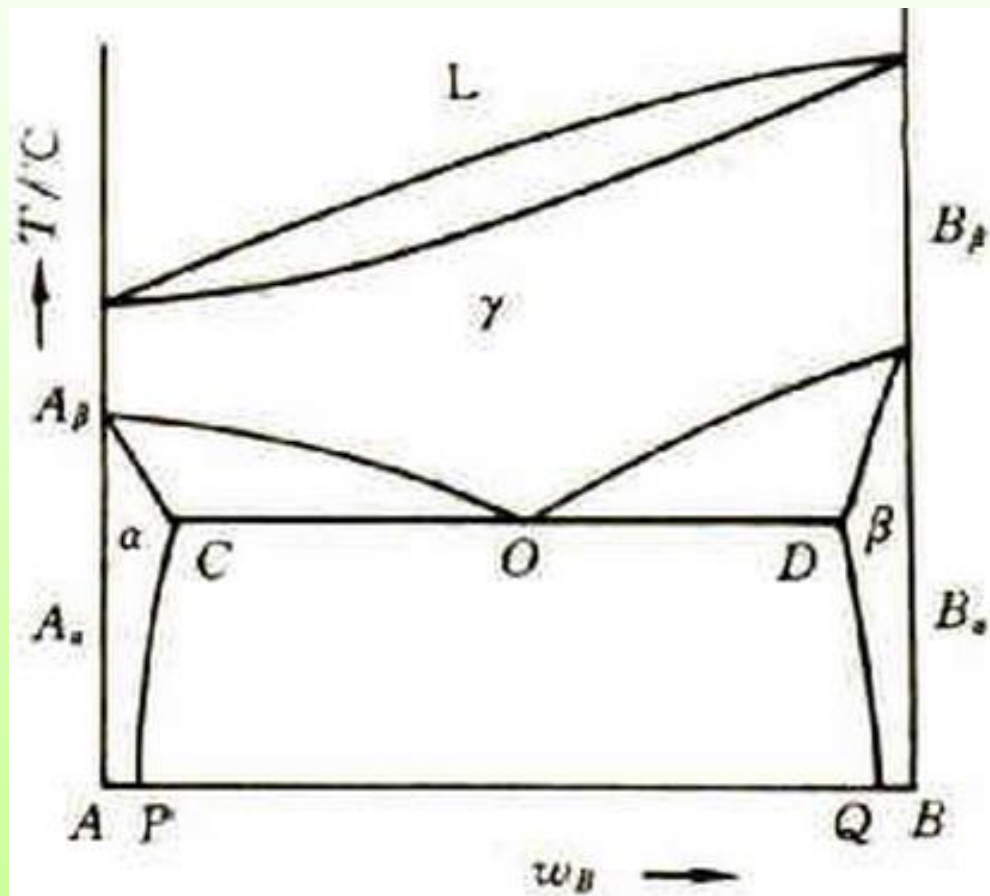
$$\beta_{\text{初}} + (\alpha + \beta) + \alpha_{II}。$$

过共晶平衡组织(70% Sn 的Pb-Sn合金)



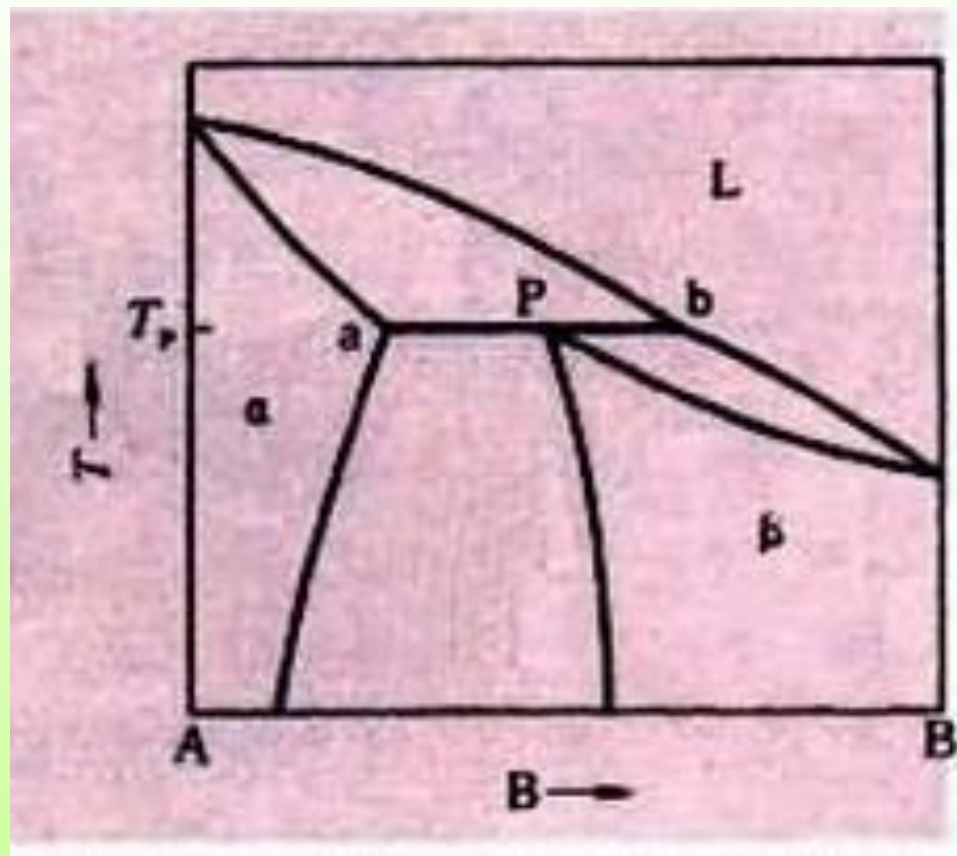
共析反应

- 在一定的温度下，一定成分的固相同析出两种成分和结构完全不同的两种固相的反应。



二元包晶反应

- 包晶反应：指一定成分的固相与一定成分的液相作用，形成另外一种固相的反应过程。



几乎所有的复杂相图都是由这四种基本相图类型构成

合金性能与相图间的关系

复杂二元相图分析：复杂二元相图可看作三类基本相图的组合（如Fe-C相图）

二元相图与合金性能的分析：根据相图确定加工工艺、选择材料

单相
固溶体合金

共晶合金

包晶合金

↑
单相合金塑性好，适于锻造加工

↑
恒温结晶，流动性好，适于铸造成型

第三章重点掌握内容

1、名词：

结晶、组元、相、共晶反应、密度偏析、枝晶偏析、过冷度、同素异构转变

2、计算：杠杆定理（组织组成物、相组成物）
某温度下两平衡相的重量比等于该温度下与各自相区距离较远的成分线段之比。

3、Cu-Ni合金、Pb-Sn合金相图，液态缓慢冷却到室温时的冷却曲线及结晶过程中组织转变

4、金属铸件的晶粒细化方法

5、纯金属的结晶过程：形核与长大