

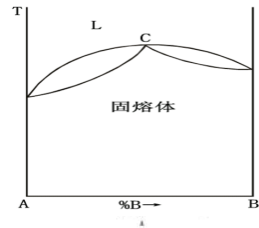
第十四讲 二元系统相图

主讲：张骞

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

1

二元系统相图



二元系统是含有两个组元 ($C=2$) 的系统, 独立变量除温度, 压力外, 还要考虑组元的浓度, 对于二个变量的系统, 必须用三个坐标的立体模型来表示。

在通常情况下, 如果系统是凝聚系统, 可以不考虑压力的改变对系统相平衡的影响, 此时相律可以表示为:

$$F=C-P+1$$

对于二元凝聚系统: $F=C-P+1=3-P$

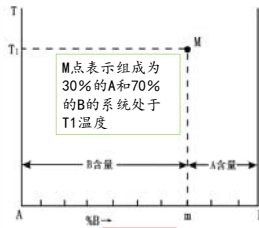
当 $P=1$ 时 $F=2$, 当 $P=2$ 时 $F=1$, 当 $P=3$ 时 $F=0$

在二元凝聚系统中平衡共存的相数最多为三个, 最大自由度数为2, 这两个自由度就是指温度 (T) 和两组元中任一组元的浓度 (X)。因此二元凝聚系统相图仍然可以用平面图来表示, 即以温度-组成图表示。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

2

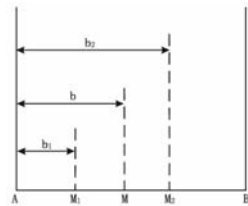
相图的表示及杠杆规则



相图中的每一点都和系统的一个状态相对应, 既代表一定的组成又代表系统所处的温度, 称之为状态点。

杠杆规则

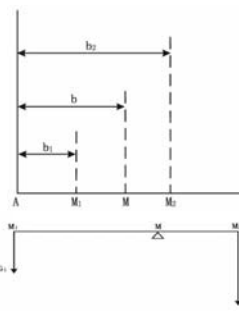
假设由A和B组成的原始混合物 (或熔体) 的组成为M, 在某一温度下, 此混合物分成两个新相, 两相的组成分别为 M_1 和 M_2 , 其质量分别是 G_1 , G_2 , 则有:
 $G_1:G_2=MM_2:M_1M$



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

3

杠杆规则的含义



可以看出, 系统中平衡共存的两相的含量与两相状态点到系统总状态点的距离成反比, 即含量愈多的相, 其状态点到系统总状态点的距离愈近。

使用杠杆规则的关键是要分清系统的总状态点, 成平衡的两相状态点, 找准在某一温度下, 它们各自相图中的位置。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

4

二元相图的基本类型

1. 具有低共熔点的二元相图
2. 具有化合物的二元相图
3. 具有多晶转变的二元相图
4. 形成固溶体的二元相图
5. 具有液相分层的二元相图

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

5

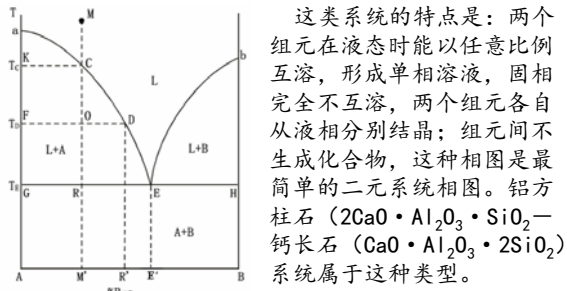
学习相图需要掌握

- 1、相图中点、线、面含义;
- 2、析晶路程;
- 3、杠杆规则;
- 4、相图的作用。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

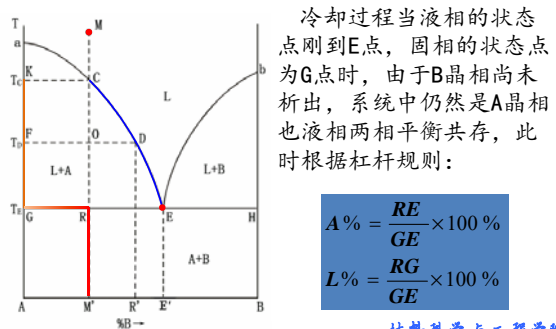
6

1. 具有一个低共熔点的二元系统相图



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

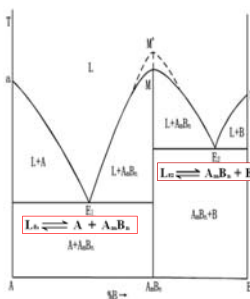
冷却析晶过程中各相含量的计算



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

具有一个化合物的二元系统相图

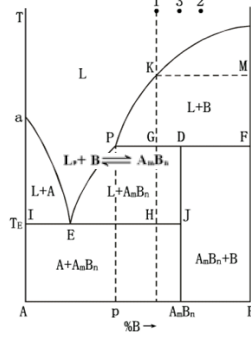
① 具有一个一致熔融合化合物的二元系统相图



由遠緹合化有碩
圓允允物且散
然極板在純純
時大燃特因純
底降大樣錫錫
低降相相鑄鑄
溫熱相相鑄鑄
點合錫錫物物
是該化熔熔

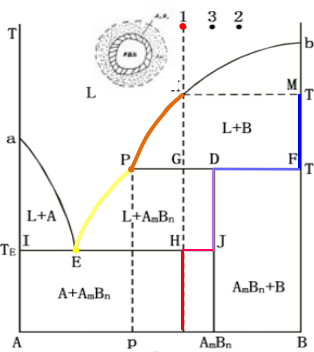
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

② 具有一个不一致熔融化合物的二元系统相图

[illegible]

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

② 具有一个不一致熔融化合物的二元系统相图

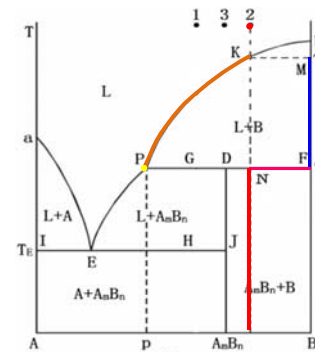


熔体1冷却到液相刚到P点时，系统中两相平衡共存，各相的含量分别为：

当B相被回吸完，转熔过程结束，液相组成要离开P点时，系统中平衡共存的液相和AmBn晶相的量分别为：

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

② 具有一个不一致熔融化合物的二元系统相图

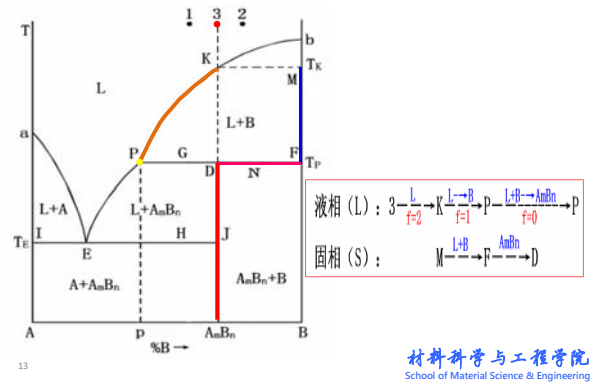


液相 (L) : $2 \xrightarrow{f=2} K \xrightarrow{f=1} P \xrightarrow{f=0} AnBn \rightarrow P$

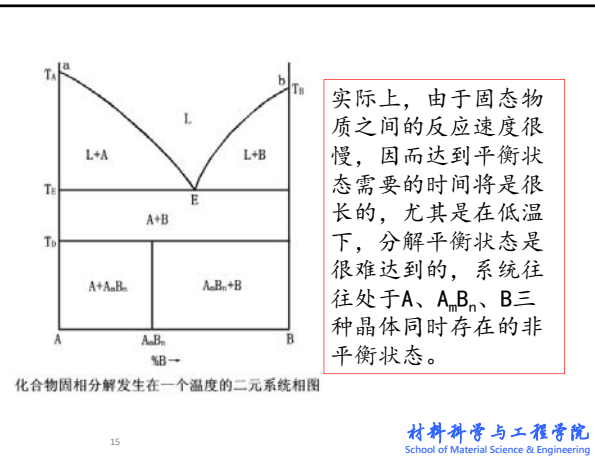
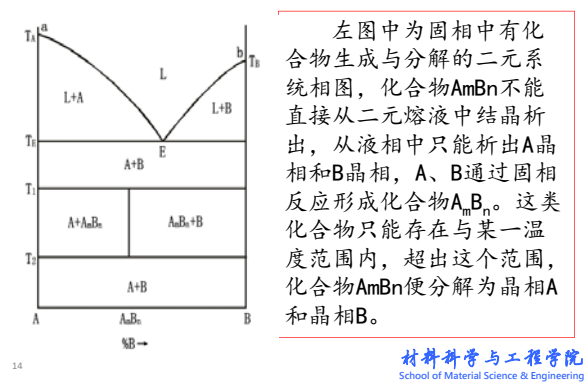
固相 (S) : $M \xrightarrow{L+B} F \xrightarrow{AnBn+B} N$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

② 具有一个不一致熔融化合物的二元系统相图

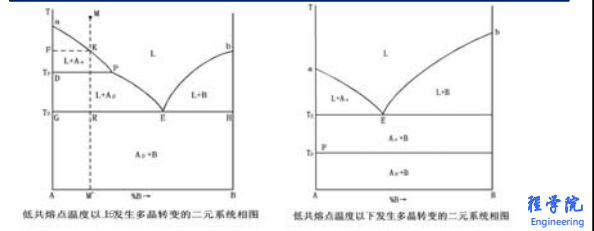


③ 固相中有化合物生成与分解的二元系统相图



具有多晶转变的二元系统相图

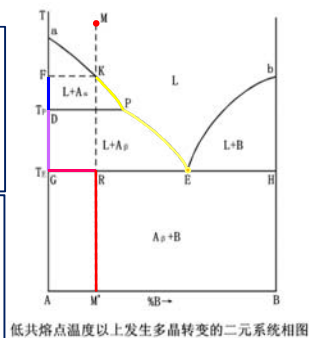
二元系统中某组元或化合物具有多晶转变时，相图上该组元或化合物所对应的相区便会出现一些新的界线，把同一种物质的不同晶型稳定存在的范围划分开来，使该物质的每一种稳定晶型都有其存在的相区。根据晶型转变温度 (T_P) 与低共熔温度 (T_E) 的相对高低，此类相图又可分为两种类型。



(1) $T_P > T_E$

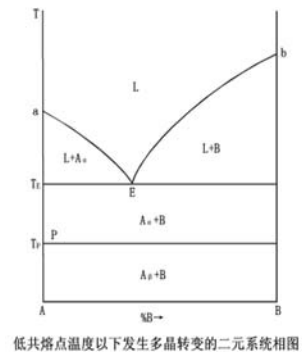
多晶转变温度高于低共熔点，说明多晶转变是在液相存在时发生的，如右图所示。图中组元A有 α 和 β 两种晶型，在 A_α 相在 T_P 温度以上稳定，而 A_β 相在 T_P 温度以下稳定，发生晶型转变的温度为 T_P 。

P点为多晶转变点，由于系统中三相平衡共存， $F=0$ ，所以多晶转变点也是二元无变量点，通过多晶转变的水平线DP，称为晶型转变的等温线，它把 A_α 和 A_β 稳定存在的相区分开来。



(2) $T_P < T_E$

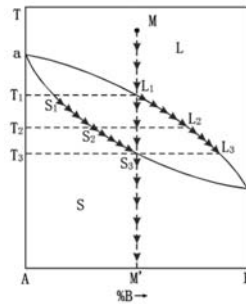
多晶转变温度低于低共熔温度，说明多晶转变在固相中发生。



形成固溶体的二元系统相图

(1) 形成连续固溶体的二元系统相图

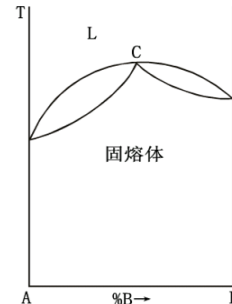
溶质和溶剂能以任意比例相互溶解的固溶体称为连续固溶体，形成的系统相图如右图所示，由于组元A和B在固态和液态下都能以任意比例互溶而不生产化合物，在相图中没有低共熔点也没有最高点，因而液相线和固相线都是平滑的连续曲线。



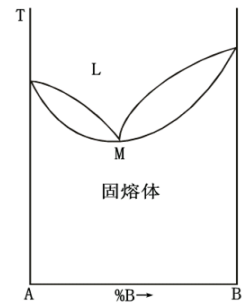
形成连续固溶体的二元系统相图

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

19



具有最高熔点的二元连续固溶体相图



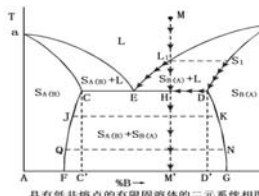
具有最低熔点的二元连续固溶体相图

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

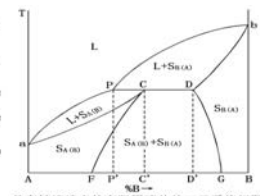
20

(2) 形成不连续固溶体的二元系统相图

溶质只能以一定的限量溶入溶剂，超过限度便会出现第二相，这种固溶体称为不连续固溶体，在A、B两组元形成有限固溶体系统中，以 $S_{A(B)}$ 表示A组元溶解在B晶体中所形成的固溶体，根据无变量点性质的不同，这类相图可分为具有低共熔点的和具有转熔点的两类。



具有低共熔点的有限固溶体的二元系统相图



具有转熔点的有限固溶体的二元系统相图

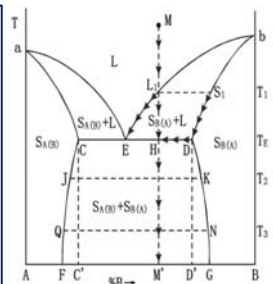
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

21

① 具有低共熔点的有限固溶体的二元系统相图

图中，C点表示了组元B在组元A中的最大固溶度，D点表示组元A在组元B中的最大固溶度，CF是固溶体 $S_{A(B)}$ 的溶解度曲线，DG是固溶体 $S_{B(A)}$ 的溶解度曲线。aE线是与 $S_{A(B)}$ 固溶体平衡的液相线。bE线是与 $S_{B(A)}$ 固溶体平衡的液相线。aC和bD是两固相线。E点是低共熔点，从E点液相中将同时析出组成为C的 $S_{A(B)}$ 和组成为D的 $S_{B(A)}$ 固溶体，其相平衡方程为：

$$L_E = S_{A(B)}(C) + S_{B(A)}(D)$$



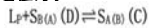
具有低共熔点的有限固溶体的二元系统相图

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

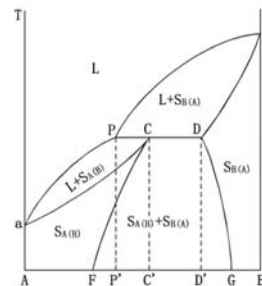
22

② 具有转熔点的有限固溶体的二元系统相图

固溶体 $S_{A(B)}$ 和 $S_{B(A)}$ 之间没有低共熔点，而是有一个转熔点P。在P点进行的平衡过程为：



在这类相图中，组成在P'-D'范围内的原始熔体冷却到 T_P 温度时，都将发生上述转熔过程，但是组成在C'-D'范围内熔体在P点液相消失，结晶结束。组成在P'-C'范围内的熔体是 $S_{B(A)}$ 先消失，转熔过程结束，但结晶并没有结束，它们和组成在A-P'范围内熔体都是在与 $S_{A(B)}$ 平衡的液相线上的某一点结晶结束。组成在D'-B范围内的原始熔体则在与 $S_{B(A)}$ 平衡的液相线上结晶结束。



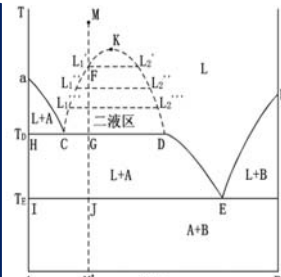
具有转熔点的有限固溶体的二元系统相图

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

23

具有液相分层的二元系统相图

这类相图可以看做是具有低熔熔点的相图上插入一个液相分层的区域CKD。二液相区内的 L_1, L_2, L_1', L_2' 的两端表示各个温度下互相平衡的两个液相的组成，温度升高，两层液相的溶解度都增大，因而其组成越来越接近，到达K点，两层液相的组成已经完全一致，分层现象消失，故K点是个临界点，K点的温度成为临界温度。



具有液相分层的二元系统相图

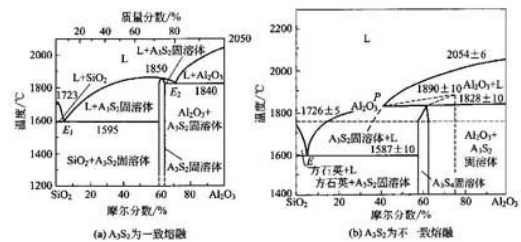
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

24

二元专业相图举例

- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 系统相图
- CaO--SiO_2 系统相图
- $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$ 系统相图
- $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3$ 系统相图
- $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$ 系统相图
- Fe-C 合金相图

25

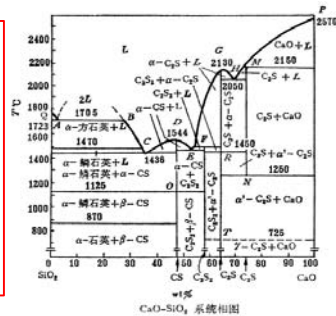
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 相图

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ 相图中只有一个一致熔融化合物 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (莫来石 Al_2SiO_5)，其重量组成是 72% Al_2O_3 和 28% SiO_2 ，如图所示，莫来石是普通陶瓷，粘土质耐火材料的重要成分，该图还表明在 Al_2SiO_5 晶格中溶入了一些 Al_2O_3 形成 Al_2SiO_5 固溶体，但溶入的 Al_2O_3 有一定限度，在图中相当于含 63% 摩尔位置上。

26

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering CaO--SiO_2 系统相图

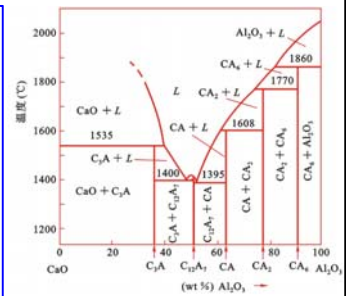
CaO--SiO_2 系统中，有些化合物是硅酸盐水泥的重要成分，是高炉矿渣的主要组成部分，在石灰质耐火材料以及氧化钙成分的相对含量较高的玻璃中往往也可以得到本系统中的某些化合物， CaO--SiO_2 系统的相图如图，这个系统中有四个化合物，其中 C_2S 和 C_3S 是不一致熔融化合物， CS 和 C_2S 是一致熔融化合物。



27

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$ 系统相图

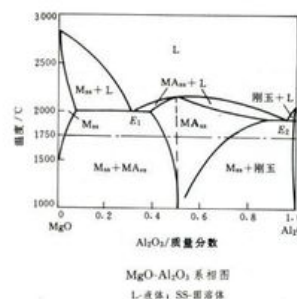
本系统有 5 个化合物。如图，它们均为不一致熔融化合物，其分解温度分别为 1590 °C，1602 °C，1762 °C 和 1830 °C，至于 C_{12}A_7 在通常温度的空气中为一一致熔融化合物，熔点在 1392 °C，若在完全干燥的气氛中发现 C_3A 与 CA 在 1360 形成低共熔物，组成为 Al_2O_3 50.65%， CaO 49.35%，故此时一致熔融化合物 C_{12}A_7 在状态图中便没有它的稳定相区。



28

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3$ 系统相图

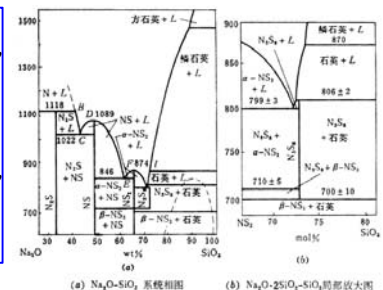
系统中形成一种化合物 MA ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)，它将相图分成具有低熔点 E_1 (1995 °C) 的 MgO--MA 和 E_2 (1925 °C) 的 $\text{MA--Al}_2\text{O}_3$ 两个系统。两个低共熔点温度均接近 2000 °C，可知该体系都是高级耐火材料。



29

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$ 系统相图

$\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$ 系统相图，如图，由于实验上的困难——在碱含量高时，熔融碱的挥发，以及熔融物的腐蚀性很强，所以在实验中 Na_2O 的含量只取 0~67 mol %



30

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

铁-碳合金相图

铁碳相图中的相有：

铁素体：碳溶解于 α -Fe中形成的固溶体，用 α 或F表示；

高温铁素体（ δ -铁素体）：由于 δ -Fe是高温相，因此碳溶解于 δ -Fe中形成的固溶体也称为高温铁素体，用 δ 表示；

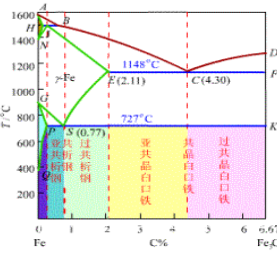
奥氏体：碳溶解于 α -Fe中形成的固溶体，用 α 或A表示；

渗碳体：铁和碳形成的化合物，含碳量为6.69%，用 Fe_3C 或 Cm 表示；

铁碳相图中的组织：
珠光体：共析转变的产物，是 α 与 Fe_3C 的机械混合物，用P表示；

莱氏体：共晶转变的产物是奥氏体与渗碳体的机械混合物，用符号Ld表示；

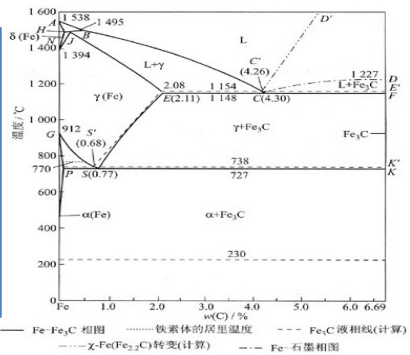
低温莱氏体：这种由P与 Fe_3C 组成的共晶体系，用 Ld' 表示；
此外还有 $\text{Fe}_3\text{C I}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C II}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C III}$ 以及 Fe_3C （共析渗碳体）



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

铁-碳合金相图

1. 包晶区域：1495°C
 $L_{0.53} + \delta_{0.09} = A_{0.17}$
2. 共晶区域：1148°C，
转变产物是奥氏体与
渗碳体的机械混合物
 $L_{4.30} = A_{2.11} + \text{Fe}_3\text{C}$
3. 共析区域：727°C，
转变产物是铁素体与
渗碳体的机械混合物，
 $A_{0.77} = F_{0.0218} + \text{Fe}_3\text{C}$



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

铁碳合金的成分：

A：工业纯铁 <0.0218% C

B：碳钢 亚共析钢0.0218~0.77%

共析钢0.77% C

过共析钢0.77~2.11%

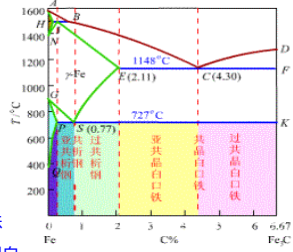
C：铸铁 亚共晶白口铸铁 2.11~4.30% C

共晶白口铸铁 4.30% C

过共晶白口铸铁4.30~6.69% C。

按有无共晶转变来区分碳钢和铸铁

按 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 系结晶的铸铁，断口为银白色，称为白口铸铁，即全部碳以 Fe_3C 形式存在，部分或全部碳以石墨形式存在时称为灰口铸铁。



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

二、工业纯铁的平衡凝固过程及组织

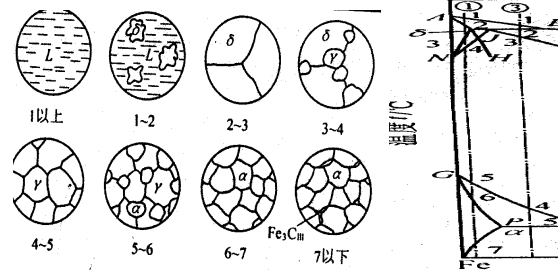


图 4.8/ 含碳量为 0.01% 的工业纯铁结晶过程示意图

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

工业纯铁的平衡凝固组织：F + (Fe_3C) III

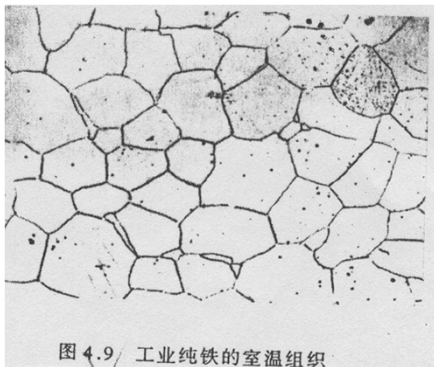


图 4.9/ 工业纯铁的室温组织

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

三、碳钢的平衡凝固过程及组织

1. 共析钢 组织为P

$$F_P = \frac{6.69 - 0.77}{6.69 - 0.0218} = 88\%$$

共析珠光体中F的含量，

$\text{Fe}_3\text{Cp} = 1 - 88\% = 12\%$

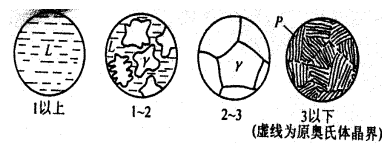


图 4.10 共析钢的结晶过程示意图

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

共析钢的平衡凝固过程及组织：P

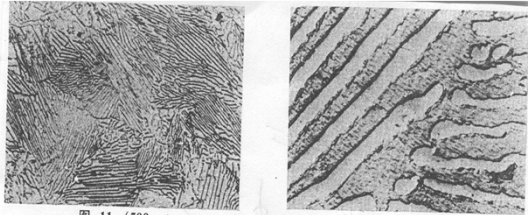


图 11 (500 ×)
材料 T8 钢
状态 退火
浸蚀剂 $\phi_{HNO_3}=4\%$ 酒精溶液
组织 层状珠光体
说明 层状珠光体是铁素体和渗碳体的层状
细密组织，因放大倍数较低，且分辨率
小于渗碳体层片厚度，故只能看到白
色基体的铁素体和黑色线条的渗碳体

图 12 (8000 ×)
材料 T8 钢
状态 退火
浸蚀剂 $\phi_{HNO_3}=4\%$ 酒精溶液
组织 层状珠光体的电镜形貌
说明 深灰色基体为铁素体，白色条状为渗
碳体

2. 亚共析钢组织：F+P

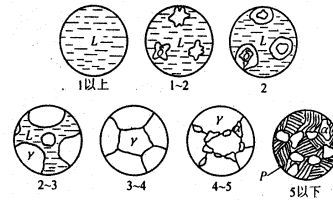
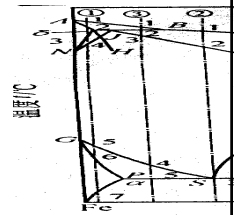
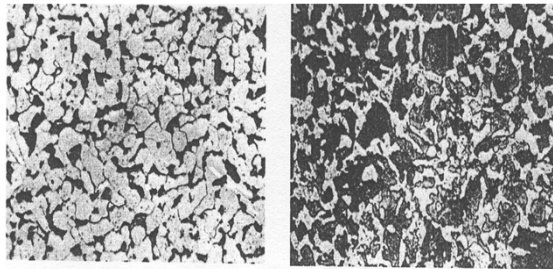


图 4.11 $w_c 0.40\%$ 的碳钢结晶过程示意图



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

亚共析钢组织：F+P



(a) $w_c 0.20\%$

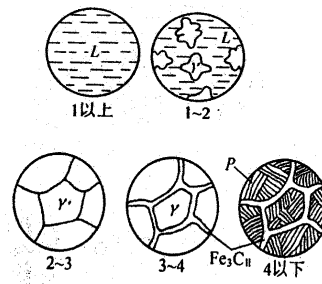
(b) $w_c 0.40\%$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

3. 过共析钢

组织：P+ Fe_3C_{II}

$$Fe_3C_{II} = \frac{2.11 - 0.77}{6.69 - 0.77} = 22.6\%$$



$w_c 1.2\%$ 碳钢的结晶过程示意图

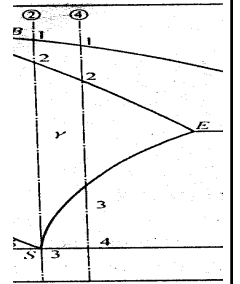
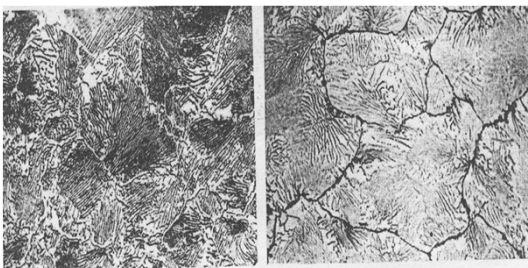


图 4.7 典型铁-
School of Material Science & Engineering

过共析钢组织P+ Fe_3C_{II}



(a) 硝酸酒精浸蚀，白色网状相为
二次渗碳体，暗黑色为珠光体

(b) 苦味酸钠的浸蚀，黑色为二次
渗碳体，浅白色为珠光体

图 4.14 $w_c 1.2\%$ 的过共析碳钢缓冷后的组织 500 ×

四、铸铁的平衡凝固过程及组织

1. 共晶白口铸铁

1148°C , $L_{4.3}=A_{2.11}+Fe_3C$ (Ld)

$Fe_3C=48\%$, 727°C :

$$A_{2.11} = \frac{6.69 - 4.3}{6.69 - 2.11} = 52\%$$

$$A_{0.77} = \frac{6.69 - 4.3}{6.69 - 0.77} = 40.4\%$$

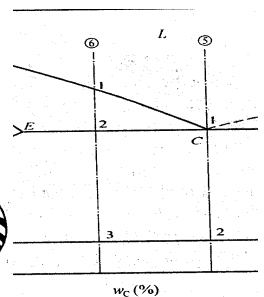
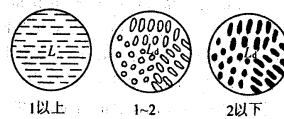


图 4.15 共晶白口铁的结晶过程示意图 现铁合金冷却时的组织转变过

School of Material Science & Engineering

共晶白口铸铁组织Ld

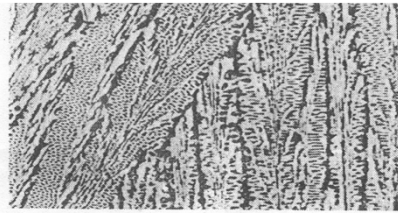


图 15 (250 ×)

材料 共晶白口铸铁
状态 铸造
浸蚀剂 $\varphi_{\text{HNO}_3} = 4\%$ 酒精溶液
组织 变态莱氏体
说明 变态莱氏体中白色基体为渗碳体(共晶渗碳体和二次渗碳体), 黑色圆粒及条状为珠光体

程学院
& Engineering

43

2. 亚共晶白口铸铁组织 $P + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}} + \text{Ld}'$

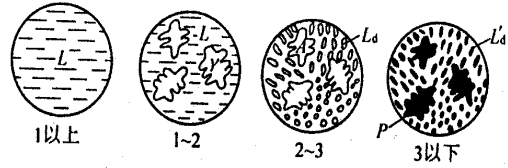
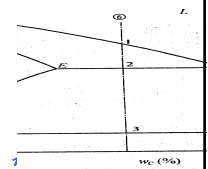


图 4.17 $w_c 3.0\%$ 的白口铁结晶过程示意图

$\text{Ld} = (3.0 - 2.11) / (4.3 - 2.11)$
 $A_{2-11} = 59\%$
 $P = 0.59 \times (6.69 - 2.11) / (6.69 - 0.77)$
 $= 46\%$
 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}} = 0.59 \times (2.11 - 0.77) / (6.69 - 0.77)$
 $= 13\%$



典型铁碳合金冷却时的组织

44

亚共晶白口铸铁组织: $P + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}} + \text{Ld}'$

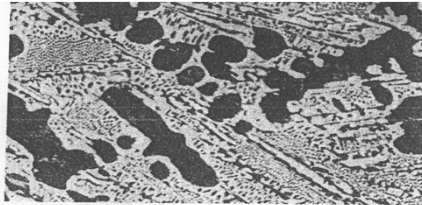


图 14 (80 ×)

材料 亚共晶白口铸铁
状态 铸造
浸蚀剂 $\varphi_{\text{HNO}_3} = 4\%$ 酒精溶液
组织 珠光体 + 变态莱氏体 + 二次渗碳体
说明 基体为黑白相间分布的变态莱氏体, 黑色树枝状为初晶奥氏体转变成的珠光体, 白色的二次渗碳体与共晶渗碳体连在一起, 不易分辨

程学院
& Engineering

45

3. 过共晶白口铸件

$\text{Fe}_3\text{C}_1 + \text{Ld}'$

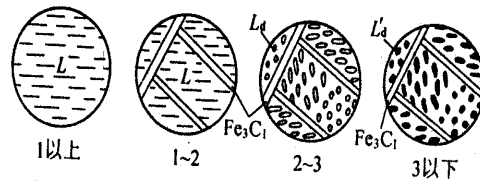


图 4.19 过共晶白口铁结晶过程示意图

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

46

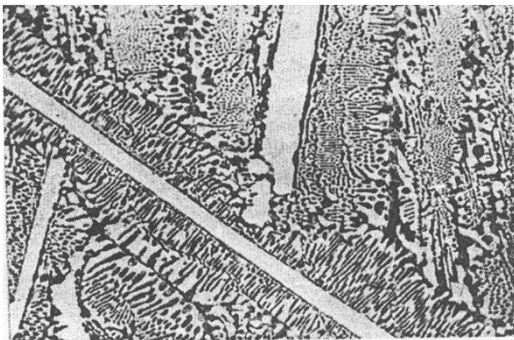


图 4.20 过共晶白口铁的室温组织

47

工业纯铁结晶过程

亚共析钢结晶过程

共析钢结晶过程

过共析钢结晶过程

学院
Engineering

