



中国科学院研究生院教材
Textbooks of Graduate University of Chinese Academy of Sciences

相图理论 及其应用

■ 王崇琳

Phase Diagrams and
Its Application



高等教育出版社
Higher Education Press



中国科学院研究生院教材

Textbooks of Graduate University of Chinese Academy of Sciences

相图理论 及其应用

■ 王崇琳

Phase Diagrams and Its Application

81118282-010 经销处

800-010-0298 顾客服务

http://www.hep.com.cn 地址

http://www.hep.com.cn 电话

http://www.hep.com.cn 网址

http://www.hep.com.cn 邮编

http://www.hep.com.cn 电子邮箱

http://www.hep.com.cn 传真

http://www.hep.com.cn 邮编

http://www.hep.com.cn 邮编

http://www.hep.com.cn 邮编

http://www.hep.com.cn 邮编

http://www.hep.com.cn 邮编

http://www.hep.com.cn 邮编

http://www.hep.com.cn 邮编

环境出版社

地址：北京市西城区大街14号

邮编：100150

电话：010-2821000

地址：北京市西城区大街14号

邮编：100150

电话：010-2821000

邮编：100150



高等教育出版社
Higher Education Press

地址：北京市西城区大街14号

邮编：100150

内容简介

相图是一门基础学科,许多科学领域如材料、冶金、物理、化学和地质等科学在发展和阐释其领域工作时,均涉及相图问题。近些年来,特别是20世纪70年代以来,在理论研究、实验技术和计算相图三方面开展了大量的工作,丰富了三元和多元相图的知识,促进了材料科学的发展。本书共8章,包括相图和相平衡基本概念、单元系、二元系、三元系、四元系和多元系、相图测定、计算相图概述和相图应用实例,重点是三元系相图和应用实例,包括三元相图的构成、平衡类型和特征、垂直和等温截面、零变平衡表示法和相图构成的原则,其学术思路为从Gibbs相律理解三元和多元相图的平衡关系,从而达到能读懂和会用三元相图;应用实例涵盖了钢铁合金和热处理、高温合金和金属间化合物、有色金属、粉末冶金和液相烧结、磁性材料、焊接和陶瓷材料等研究领域。

图书在版编目(CIP)数据

相图理论及其应用/王崇琳. —北京:高等教育出版社,2008.6

ISBN 978-7-04-023065-9

I. 相… II. 王… III. 相图-研究 IV. TG113.14

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第016737号

策划编辑 刘剑波 责任编辑 殷英 封面设计 张楠 责任绘图 尹莉
版式设计 范晓红 责任校对 胡晓琪 责任印制 陈伟光

出版发行 高等教育出版社

社址 北京市西城区德外大街4号

邮政编码 100120

总机 010-58581000

经销 蓝色畅想图书发行有限公司

印刷 涿州市星河印刷有限公司

开本 787×1092 1/16

印张 29.75

字数 580 000

购书热线 010-58581118

免费咨询 800-810-0598

网址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

网上订购 <http://www.landaco.com>

<http://www.landaco.com.cn>

畅想教育 <http://www.widedu.com>

版次 2008年6月第1版

印次 2008年6月第1次印刷

定价 45.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 23065-00

中国科学院研究生院教材编审委员会

主任：白春礼

顾问：余翔林

副主任：马石庄（常务）刘志鹏 韩兴国 苏刚

委员（以姓氏笔画为序）：

石耀霖 刘嘉麒 杨乐 李伯聪 李佩 李家春
吴向 汪尔康 汪寿阳 张文芝 张增顺 徐至展
黄荣辉 黄钧 阎保平 彭家贵 裴钢 谭铁牛

化学学科编审组

主编：汪尔康

副主编：黄明宝

委员：计国桢 刘春艳 刘朗 李嫵 张玉奎 张淑贞
杨院生 施剑林 姚建年

总 序

在中国科学院研究生院和高等教育出版社的共同努力下，凝聚着中国科学院新老科学家、研究生导师们多年心血和汗水的中国科学院研究生院教材面世了。这套教材的出版，将对丰富我院研究生教育资源、提高研究生教育质量、培养更多高素质的科技人才起到积极的推动作用。

作为科技国家队，中国科学院肩负着面向国家战略需求，面向世界科学前沿，为国家作出基础性、战略性和前瞻性的重大科技创新贡献和培养高级科技人才的使命。中国科学院研究生教育是我国高等教育的重要组成部分，在新的历史时期，中国科学院研究生教育不仅要为我院知识创新工程提供人力资源保障，还担负着落实科教兴国战略和人才强国战略，为创新型国家建设培养一大批高素质人才的重要使命。

集成中国科学院的教学资源、科技资源和智力资源，中国科学院研究生院坚持教育与科研紧密结合的“两段式”培养模式，在突出科学教育和创新能力培养的同时，重视全面素质教育，倡导文理交融、理工结合，培养的研究生具有宽厚扎实的基础知识、敏锐的科学探索意识、活跃的思维和唯实、求真、协力、创新的良好素质。

研究生教材建设是研究生教育中重要的基础性工作。由一批活跃在科学前沿，同时又具有丰富教学经验的科学家编写的中

中国科学院研究生院教材，适合在校研究生学习使用，也可作为高校教师和专业研究人员的参考书。这套研究生教材内容力求科学性、系统性、基础性和前沿性的统一，使学习者不仅能获得比较系统的科学基础知识，也能体会蕴于其中的科学精神、科学思想、科学方法，为进入科学研究的学术殿堂奠定良好的基础；优秀教材不但是体现教学内容和教学方法的知识载体、开展教学的基本条件和手段，也是深化教学改革、提高教育质量、促进科学教育与人文教育结合的重要保证。

“十年树木，百年树人”。我相信，经过若干年的努力，中国科学院研究生院一定能建设起多学科、多类型、多品种、多层次配套的研究生教材体系，为我国研究生教育百花园增添一枝新的奇葩，为我国高级科技人才的培养作出新的贡献。

中国科学院 常务副院长
中国科学院研究生院 院长
中国科学院 院士

二〇〇六年二月二十八日

自从母校北京航空学院分配我到金属研究所工作已有 46 载,这些年来,我做研究工作的小平房已被宏伟的实验大楼所取代,内有许多顶尖级仪器设备,为开展材料科学研究提供了更优良的条件。然而,在我心目中最珍贵的是开创金属研究所的老所长李薰先生的塑像,他的形象时时刻刻浮现在我的心中,他代表了一种理念,一种精神,一种作风,引导我们认认真真去做学问。

仅以此书献给李薰先生。



代 序

众所周知,20 世纪后半叶以来,与高技术有着紧密关联的材料科学与技术有了非凡的发展。一方面是市场需求的引导作用,当然还在于基础知识的储备,无疑相图学的知识是这样的重要基础知识之一。

王崇琳先生有长期从事材料科学研究的经历,在相图学的理论和应用方面有丰富的积累,并收集有大量的文献资料。近年又为我所研究生开设相图学课程。在此基础上写就的“相图理论及其应用”一书,内容丰富,深入浅出地讲述了相图学的发展历程和基础理论,给出有意义的应用实例,还介绍了相图学新进展,同时也尽可能地列出一些重要的参考文献。因此本书不仅是准备从事材料科学与工程的研究生的一本很好的入门教材,对于本领域的工程师、科技人员和教师也不失为一本有用的手头参考书。

作为同事和朋友,半年前我有幸拜读本书的初稿,觉得是一本好的专业书,也受益匪浅。该书成稿后,崇琳先生提出要我为之写个序。我以为崇琳先生当请在材料领域的贤达来担当,而我的学识恐难配得上,因此而迟迟未予肯定回应。近日闻书稿已在出版社完成两校,崇琳先生再提及此事,我想只好勉为其难,写就上面一段话权作代序吧。

吴维笈

于沈阳 2008 年 2 月 17 日

前 言

相图是一门基础科学,冶金学、材料学、物理学、化学、地质学和许多工业过程,均涉及相图知识。20世纪初以来,已出版了大量有关相图的教科书和二元相图图集,为这门学科积累了宝贵的资料。从20世纪60年代开始,随着热力学理论、相图测定技术和计算机软件的发展,计算相图成为本学科的热点。人们用理论计算与实验测定相结合的方法,构建了大量三元和多元相图,使其成为推动材料科学发展的一个源泉。

经张名大和陈拱诗老师等提名,在师昌绪和庄育智两位副所长的举荐下,我有幸于20世纪80年代初由金属研究所公派出国,在德国马普学会金属研究所(Max-Planck-Institut für Metallforschung) G. Petzow 教授和 K. Sculze 博士指导下从事两年研究工作,其内容之一是随 H. L. Lukas 博士做三元相图计算和学习 E. -T. Henig 博士为研究生开设的相图课程,虽感知识贫乏,力不从心,但热心此项研究,因为这是材料科学中的一个生长点和基础。

为了提高我国学术界的相图认知水平,1983年金属研究所副所长庄育智院士邀请 G. Petzow 教授来华开办“相图学习班”,次年德方派 E. -T. Henig, H. L. Lukas 和 P. I. Spencer 三位博士来沈阳讲学,着重讲授三元系相图。国内部分研究所科技人员和高校教师参加了学习,大家觉得从吉布斯相律观点来理解三元和多元相平衡关系,有些新意。

1987年金属研究所研究生部邀我为研究生开设“相图理论及其应用”课程,教学目标是读懂和会用三元相图。我根据在德国的听课笔记,特别是参考相图学习班的讲义,写了教材手稿,这些年来在金属研究所授课十余期,虽每次尽可能补充新的内容,但一直未有完整的教材。2005年承蒙金属研究所研究生部和李依依院士的推荐以及中国科学院研究生院的批准,高等教育出版社将本书列入了教材出版计划。庄育智教授已经逝世,我只能独自担当,面对此重任,两年来我想认真笔耕,提供一门适用的教材,在撰写过程中力图做到以下几点:①以吉布斯相律为纲,以组元数和相数为顺序逐次向多元多相体系陈述,说明相图学科的系统性;②经典描述和现代研究成果相结合,以经典描述为主,说明该学科的思维和发展历程;③相图与热力学解释相结合,以便理解计

II 前 言

算相图的构造方略;④用实例说明相图的应用,着重以三元相图来说明它在材料科学中的重要作用;⑤图文的引文要标出有关页码,以便读者参考或考证。

本书第四章三元系的图形主要引自于 G. Petzow 教授和 E. -T. Henig 博士为研究生所写德文讲义“Zustandsbilder metallischer Systeme”(1983);部分引自 1984 年的相图学习班讲义“Manuscript Summer School on Constitution of Metal Alloys”;第八章 8.3.1 ~ 8.3.3 节中相图与烧结主要引自 1996 年出版 R. M. German 所著 *Sintering Theory and Practice*。书中二元系相图主要引自 T. B. Massalski, P. R. Subramanian, H. Okamoto 和 L. Kacprzak 所著 *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed, Vol. 1 - 3, ASM International, Materials Park, Ohio, 1990;三元系相图主要引自 P. Villars, A. Prince, 和 H. Okamoto 所著的 *Handbook of Ternary Alloys Phase Diagrams*, Vol. 1 - 10, ASM International, 1995。书中不再标注所引此两种相图集的图号。根据相图文献的习惯,用圆括号表示固溶体,如 C - W 系相图中的 (W) 表示 C 在 W 中的固溶体,在 Ni - Cr 系相图中 (Ni, Cr) 表示固溶体相。

虽然在执笔中注意到以上要求,但因本人学识浅薄,诸多文献尚未查阅,所写书稿始终未能如己所愿,也担心误人子弟。对本教材中的不足和错误之处,乞望读者给予指正。

在编写本教材过程中,得到吴维艾、管恒荣和李诗卓研究员的鼓励,他们仔细审阅了稿件,提出许多修改意见;金属研究所研究生部刘敏研究员和王晓斌高工等为本教材的撰写和出版给予许多支持;高等教育出版社刘剑波对本教材提出许多很好的建议;中南大学金展鹏院士对我的教学给予热情关怀,送我许多资料,包括他们编写的 Phase Diagram Tutor 软件,以说明相图和热力学关系,杜勇教授帮我找到许多文献;金属研究所图书馆收录多种起于 19 世纪末的杂志和书籍,工作人员提供许多方便,我才能看到先驱们的思维光芒;中国科学院青海盐湖研究所宋彭生研究员和中国科学院物理研究所饶光辉研究员对本书选材和写法提出了许多衷肯的建议,沈阳大学徐琳副教授帮我核对了数学公式,在此一并致谢。

王崇琳

2008 年 1 月 18 日

于中国科学院金属研究所

说 明

在相图中描述组元的成分有多种方法,常用的是摩尔分数、原子百分数和重量(质量)百分数,其次有体积百分数和结构式法。

摩尔分数 (mole fraction) 是某组元的摩尔数与体系总摩尔数的比值,这是从宏观角度分析体系中组元的成分,其数值为 $0 \sim 1$ 之间无量纲量的实数。在热力学拟合和相图计算中,常采用此种表示法,符号为大写 X ,见 Swalin 和 Gaskell 的热力学和 Pelton 的相图书籍;在相图计算的推导公式中,有时采用小写 x 。在以摩尔分数为坐标的相图中,其标尺为 $0 \sim 1$ 。中国国标 GB 3102. 8—1993 中有相应名词,采用小写 x 。

原子百分数 (atomic percent) 是某组元的原子数与体系总原子数的比值,但以百分数表示,简写为 $at. \%$ 。这是从微观角度讨论体系中组元的成分,它与相的晶体结构及固溶度紧密联系。例如,在 Be—Fe 系相图中, δ 相是与 $MgCu_2$ 相似的 Lavis 相,它为面心立方结构,晶体学符号为 cF24。按此相的结构式可计算出理论成分应为 Be—33.3 $at. \%$ Fe,但其成分区间却为 Be—(7~18) $at. \%$ Fe。这说明该相中要么是富 Be 原子,要么有 Fe 原子的缺位,这对于进一步研究此相的物理和化学性能是十分重要的。在以纯元素为组元时,原子百分数的数值与摩尔分数相同。原子百分数为相图的理论研究提供了便利,所以它是相图中最为重要的一种表示法。在 T. B. Massalski 等主编的《Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., Vol. 1—3》中,几乎每个二元体系中均列出了表格,说明各相和各种平衡的原子百分数范围;而在 P. Villars 等主编的《Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1—10》中,全部图形只采用原子百分数这一坐标。在国标 GB 3102. 8—1993 中没有与之对应的名词,有人采用“原子分数”,在相图坐标中加上符号 %。

重量百分数 (weight percent), 简写 $wt. \%$, 它是材料科学和工程界广泛应用的成分表示法。在配制合金时,均要称重,用它表示成分最为方便。在国内外材料工程的书籍中,有时甚至连 $wt.$ 或 % 符号也省略,这种约定俗成的写法已为大家所接受。在 T. B. Massalski 等主编的《Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., Vol. 1—3》相图集中,收集了近 2800 幅二元相图,每幅图形上下坐标分别采用 $wt. \%$ 和 $at. \%$, 以方便读者。由于重量

II 说 明

一词有两个涵义,可能指物体所在地的重力,也可能用于表示质量[GB 3102.8—1993],故人们倡导用质量和质量百分数,以免误解。在国标 GB 3102.8—1993 中,相应的名词为“质量分数 w ”,采用百分数时写为 $w/\%$,有的文献和标准中采用 $\text{mass}\%$ 或 $m/m\%$ 表示。在这三个符号中,后两个与质量(mass)有联系,而 w 的写法似与重量(weight)有关。在国外文献中可见 $\text{mass}\%$ 符号,很少见到 $w/\%$ 或 $m/m\%$ 。在 GB 3100—1993《国际单位制及其应用》中指出:“人民生活 and 贸易中,质量习惯称为重量”,其实,在材料工程界也是此习惯。可能是这一原因,国外相图界仍然沿袭用 weight percent 和 $\text{wt.}\%$ 表示法。

体积百分数 (volume percent),符号为 $\text{vol.}\%$,在涉及相图测定的文献中,常用此表示法。在国标 GB 3102.8—93 中采用的是“体积分数”,符号是 φ 。

在涉及晶体结构时,常用结构式,以了解偏离理想晶体的程度,例如 Sialon 的反应式写为: $\beta - \text{Si}_6^{24+} \text{N}_8^{24-} \rightarrow \text{Si}_6^{(24-4z)} \text{Al}_z^{3z} \text{O}_z^{2z} \text{N}_8^{(24-3z)-}$,并说明 z 的数值范围为 $0 \sim 4.2$ 。

从以上叙述可知,为描述多元体系中组元的成分,可根据对象采用不同的表达法。采用 X 、 $\text{at.}\%$ 和 $\text{wt.}\%$ 是国际相图界多年来公认的做法。考虑到研究生今后要阅读大量国外文献,并开展国际学术交流,故本教材采用国际上流行的名词,同时在首次出现时给出我国国标的相关规定。成分表示法本身是很简单的,希望不要为读者带来困扰。

王崇琳

2008年03月30日

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E - mail: dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100120

购书请拨打电话：(010)58581118

目 录

第一章 热力学和相平衡基础	1
1.1 热力学和相图的发展历史	1
1.1.1 经典热力学发展简史	1
1.1.2 相图发展简史	2
1.2 热力学和相平衡概述	4
1.2.1 热力学和相平衡术语	4
1.2.2 热力学定律	5
1.2.3 混合过程和溶液热力学函数	9
1.3 吉布斯相律	13
1.3.1 吉布斯的学术生平	13
1.3.2 吉布斯相律的推导	16
1.3.3 平衡的自由度数	17
1.3.4 相变分类及其热力学特征	17
1.3.5 自由能曲线与相图	21
第二章 单元系相图	24
2.1 单元系相律	24
2.1.1 单元系相律	24
2.1.2 自由能曲面和曲线	25
2.2 单元系相图表示法	26
2.2.1 单元系的 $p-T$ 相图	26
2.2.2 水之相图	27
2.2.3 氮之低温高压相图	29
2.2.4 铁之高压相图	30

II 目 录

2.2.5 气体和液体的临界点和熔点	31
2.3 单元系相图中的相界	32
2.3.1 克劳修斯-克拉珀龙相界方程	32
2.3.2 压力对相变温度的影响	32
2.3.3 居里点与压力关系	35

第三章 二元系相图

3.1 二元系概述	36
3.1.1 二元系成分的图形表示法	36
3.1.2 各种成分表示法之间的换算	36
3.1.3 二元系的吉布斯相律与平衡类型	37
3.1.4 二元系的 $p-T-x$ 图和恒温(恒压、成分)相图	37
3.1.5 二元系的分类	39
3.2 均晶系相图和杠杆定律	40
3.2.1 二元均晶系相图的形成	40
3.2.2 结线和杠杆定律	42
3.2.3 二元均晶系中液固相线的间距	44
3.2.4 二元均晶系相图图例	45
3.2.5 二元均晶系合金的凝固过程和偏析	49
3.2.6 具有极值的二元系相图	50
3.3 液态互溶固态不完全互溶系相图	52
3.3.1 相分离	52
3.3.2 失稳分解	56
3.3.3 有序相	57
3.4 具有三相平衡的相图	61
3.4.1 二元系中三相平衡的分类及其表示法	61
3.4.2 二元共晶平衡	62
3.4.3 二元偏晶平衡	69
3.4.4 二元变晶平衡	72
3.4.5 二元共析平衡	73
3.4.6 二元包晶平衡	74
3.4.7 二元综晶平衡	81
3.4.8 二元包析平衡	82
3.4.9 相图类型的拓扑变化	83
3.4.10 Fe-C 系相图	85

3.5	形成中间相的相图	88
3.5.1	中间相的形成	88
3.5.2	中间相的存在区间	91
3.5.3	中间相的熔化行为	92
3.5.4	高温相和低温相	93
3.5.5	含二元中间相相图实例	94
3.6	构成二元相图的基本规则	99
3.6.1	相区接触规则	99
3.6.2	平衡关系规则	99
3.6.3	零变平衡规则	101
第四章	三元系相图	102
4.1	三元系概述	102
4.1.1	三元系组分的图形表示法	102
4.1.2	各种成分表示法之间的换算	103
4.1.3	三元系的吉布斯相律和平衡类型	103
4.1.4	结线和杠杆定律	104
4.1.5	三元系表示法	106
4.1.6	三元系的类型	107
4.2	具有两相平衡的三元系相图	107
4.2.1	三元均晶系相图	107
4.2.2	具有极小值的三元均晶系相图	110
4.2.3	具有极大值的三元均晶系相图	111
4.2.4	三元均晶系合金的凝固过程	113
4.2.5	Ag - Au - Pd 系相图	114
4.3	三元系中的三相和四相平衡特点	116
4.3.1	三元系中的三相平衡	116
4.3.2	三元系中的四相平衡	117
4.4	三元系中含三相平衡的相图	118
4.4.1	含临界点三相平衡相图	119
4.4.2	穿越型三相平衡相图的分类	123
4.4.3	共晶 - 共晶穿越型三相平衡相图	123
4.4.4	含极大值共晶 - 共晶穿越型三相平衡相图	125
4.4.5	含极小值共晶 - 共晶穿越型三相平衡相图	127
4.4.6	包晶 - 包晶穿越型三相平衡相图	128

IV 目 录

88	4.4.7 共晶-包晶穿越型三相平衡相图	130
88	4.4.8 穿越型相图合金的冷却结晶过程	132
118	4.4.9 含三相平衡相图的三个图例	134
90	4.5 三元四相共晶平衡	141
90	4.5.1 三元四相共晶平衡的边缘二元系	142
100	4.5.2 三元四相共晶平衡的液相面投影	142
90	4.5.3 三元四相共晶平衡的零变平衡投影	142
99	4.5.4 三元四相共晶平衡的等温截面	143
99	4.5.5 三元四相共晶平衡的垂直截面	144
101	4.5.6 三元四相共晶平衡的反应图	147
90	4.5.7 三元四相共晶平衡的空间表示法	148
90	4.5.8 三元四相共晶合金的结晶过程	149
90	4.6 三元四相包晶平衡	151
90	4.6.1 三元四相包晶平衡的边缘二元系	151
90	4.6.2 三元四相包晶平衡的液相面投影	151
90	4.6.3 三元四相包晶平衡的零变平衡投影	152
90	4.6.4 三元四相包晶平衡的等温截面	152
90	4.6.5 三元四相包晶平衡的垂直截面	154
90	4.6.6 三元四相包晶平衡的反应图	158
90	4.6.7 三元四相包晶平衡的空间表示法	158
90	4.7 三元四相转晶平衡	159
90	4.7.1 三元四相转晶平衡的边缘二元系	159
90	4.7.2 三元四相转晶平衡的液相面投影	159
90	4.7.3 三元四相转晶平衡的零变平衡投影	160
90	4.7.4 三元四相转晶平衡的等温截面	160
90	4.7.5 三元四相转晶平衡的垂直截面	162
90	4.7.6 三元四相转晶平衡的反应图	164
90	4.7.7 三元四相转晶平衡的空间表示法	166
90	4.7.8 三元四相转晶合金的结晶过程	167
90	4.7.9 关于三元四相转晶合金边缘二元系的讨论	168
90	4.8 具有中间相的三元相图	169
90	4.8.1 含二元中间相形成赝二元系的三元相图	169
90	4.8.2 三元系中可能的赝二元系	173
90	4.8.3 含二元中间相不形成赝二元系的三元相图	175
90	4.8.4 含三元中间相的三元相图	179