

材料科学与工程著作系列
HEP Series in Materials Science and Engineering

HEP
mse

相图理论 及其应用 (修订版)

Phase Diagrams
and Its Application

王崇琳

高等教育出版社

相图理论 及其应用 (修订版)

Phase Diagrams and Its Application

王崇琳

XIANGTU LILUN JIQI YINGYONG

高等教育出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

相图理论及其应用 / 王崇琳编著. — 修订版. —
北京: 高等教育出版社, 2014.1
(材料科学与工程著作系列)
ISBN 978-7-04-038511-3

I. ①相… II. ①王… III. ①相图-研究 IV.
①TG113.14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 230552 号

策划编辑 刘剑波	责任编辑 焦建虹	封面设计 姜磊	版式设计 杜微言
插图绘制 尹莉	责任校对 杨凤玲	责任印制 韩刚	

出版发行 高等教育出版社	网 址 http://www.hep.edu.cn
社 址 北京市西城区德外大街 4 号	http://www.hep.com.cn
邮政编码 100120	网上订购 http://www.landaco.com
印 刷 涿州市星河印刷有限公司	http://www.landaco.com.cn
开 本 787mm×1092mm 1/16	版 次 2008 年 6 月第 1 版
印 张 29.75	2014 年 1 月第 2 版(修订版)
字 数 610 千字	印 次 2014 年 1 月第 1 次印刷
购书热线 010-58581118	定 价 59.00 元
咨询电话 400-810-0598	

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 38511-00

自从母校北京航空学院分配我到金属研究所工作已有五十载。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。

谨以此书献给李薰先生。



修订版前言

《相图理论及其应用》第1版于2008年6月出版。作为授课教师,能为选修此课程的研究生提供系统的、完整的印刷品教材,我深感欣慰,但又觉不安。因为在第1版中有许多不足,例如,相图热力学基础叙述尚不完整,构建相图的基本规则缺乏严格的理论说明,三元相图及相图测定的典型实例较少,计算相图方略数学关系和程序技术应补充相应内容,相图应用部分有些凌乱,等等。此外,还有诸多明显错误和不当之处,例如,有错字和错误符号,扉页中“谨”字竟误写为“仅”;又如热力学表达式(1.36)、式(1.38)和式(1.56)中正负号写反,图3.3.4、图3.4.23和图4.4.43中数字有误;p.113和p.326等关于凝固过程的说明不完全正确;某些图形如图3.2.7、图4.2.21、图4.4.16和图4.4.30等局部不够规范,虽不明显,但有悖于相图构成规则;还有书中某些数字格式不便于阅读;等等。本该针对上述缺点,为学生写出第2版教材,但本人知识有限,精力不济,难下决心,因此先改正这些明显错误,写成此修订版。

近几年,在高等教育出版社刘剑波的帮助下,查阅到一些重要参考文献,有普朗克的第11版《热力学讲义》(《Vorlesungen über Thermodynamik》)和M. Hillert的《相平衡、相图和相变》(《Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations》)。中国科学院国家科学图书馆提供了1908年J. J. van Laar的相图计算论文和1963年为金相学诞生百年召开的Sorby纪念会论文集《Metallography 1963》,以及郭可信先生曾在浙江大学出版的《材料科学与工程》杂志上连续发表的6篇系列论述金相学发展历史和基础知识的文章,内容深刻,文字流畅。以上这些文献对于学习相图理论均十分重要,现将其补充到参考文献中。

II 修订版前言

按照中国科学院金属研究所研究生部的安排,我于2008年起又为研究生讲授了三届相图课程,期间刘敏和王晓斌给予了很多支持。李杨帮助制作的授课电子文档,我拟修订后送出版社,以便读者使用。李祖德先生仔细审阅了本书第八章8.3节“相图在粉末冶金中的应用”,提出多处术语和语句表述的改进建议。授课过程中,不少学生发现了书中某些文字错误,他们是亓欣波、靳千千、殷强、李相伟、邬军、徐斌、王旻、马会财和李华等。在此一并致谢。本修订版还会有不当之处,望读者赐教。

王崇琳

2013年5月31日

于中国科学院金属研究所

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,另一方面还在于基础知识的储备。相图学的知识无疑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工作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,崇琳先生再次提及此事,我想只好勉为其难,写就上面一段话权作代序吧。

吴维安

2008 年 2 月 17 日

于沈阳

第1版前言

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年代初由中国科学院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. Schulze 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,提供一本适用的教材,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 第1版前言

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 of 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 年出版的 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 Alloy 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。

在编写本教材的过程中,得到吴维安、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的关系,杜勇教授帮我找到许多文献;金属研究所图书馆收录了多种起于 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中肯的建议;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 的热力学书籍和 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 $0 \sim 1$ 。我国国家标准 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 Laves 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 Alloys of Phase Diagrams》Vol. 1-10 中,全部图形只采用原子百分数这一坐标。在国家标准 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) 是材料科学和工程界广泛应用的成分表示法,简写为 $wt. \%$ 。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

II 说 明

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。由于重量一词有两个含义,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。在国家标准 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 *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 *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 *wt. %* 表示法。

体积百分数 (volume percent),符号为 *vol. %*,在涉及相图测定的文献中,常用此表示法。在国家标准 GB 3102.8—1993 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: $\beta\text{-Si}_6^{24} + \text{N}_8^{24-} \rightarrow \text{Si}_{6-z}^{(24-4z)} \text{Al}_z^{3z} \text{O}_z^{2z} \text{N}_{8-z}^{(24-3z)-}$,并说明 *z* 的数值范围为 0 ~ 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*、*at. %* 和 *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家标准的相关规定。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 3 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进行严厉打击。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 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010) 82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

本书2008年6月出版第一版，作为中国科学院研究生院教材，在第一版中，策划编辑是刘剑波，责任编辑是殷英，封面设计是张楠，责任绘图是尹莉，版式设计是范晓红，责任校对是胡晓琪，责任印刷是陈伟光。

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 水的相图	27
2.2.3 氦的低温高压相图	29
2.2.4 铁的高压相图	30
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

II 目 录

2.3.1	克劳修斯-克拉珀龙方程	32
2.3.2	压力对相变温度的影响	32
2.3.3	居里点与压力的关系	35
第三章	二元系相图	36
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
4.4.7	共晶 - 包晶穿越型三相平衡相图	130
4.4.8	穿越型相图合金的冷却结晶过程	132
4.4.9	含三相平衡相图的三个图例	134
4.5	三元系四相共晶平衡	141

IV 目 录

4.5.1	三元系四相共晶平衡的边缘二元系	142
4.5.2	三元系四相共晶平衡的液相面投影	142
4.5.3	三元系四相共晶平衡的零变平衡投影	142
4.5.4	三元系四相共晶平衡的等温截面	143
4.5.5	三元系四相共晶平衡的垂直截面	144
4.5.6	三元系四相共晶平衡的反应图	147
4.5.7	三元系四相共晶平衡的空间表示法	148
4.5.8	三元系四相共晶合金的结晶过程	149
4.6	三元系四相包晶平衡	151
4.6.1	三元系四相包晶平衡的边缘二元系	151
4.6.2	三元系四相包晶平衡的液相面投影	151
4.6.3	三元系四相包晶平衡的零变平衡投影	152
4.6.4	三元系四相包晶平衡的等温截面	152
4.6.5	三元系四相包晶平衡的垂直截面	154
4.6.6	三元系四相包晶平衡的反应图	158
4.6.7	三元系四相包晶平衡的空间表示法	158
4.7	三元系四相转晶平衡	159
4.7.1	三元系四相转晶平衡的边缘二元系	159
4.7.2	三元系四相转晶平衡的液相面投影	159
4.7.3	三元系四相转晶平衡的零变平衡投影	160
4.7.4	三元系四相转晶平衡的等温截面	160
4.7.5	三元系四相转晶平衡的垂直截面	162
4.7.6	三元系四相转晶平衡的反应图	164
4.7.7	三元系四相转晶平衡的空间表示法	166
4.7.8	三元系四相转晶合金的结晶过程	167
4.7.9	关于三元系四相转晶合金边缘二元系的讨论	168
4.8	具有中间相的三元系相图	169
4.8.1	含二元中间相形成赝二元系的三元系相图	169
4.8.2	三元系中可能的赝二元系	173
4.8.3	含二元中间相不形成赝二元系的三元系相图	175
4.8.4	含三元中间相的三元系相图	179
4.9	形成三元系相图的一般规则	182
4.9.1	相区接触规则	182
4.9.2	相邻相区平衡规则	184
4.9.3	单相区延长线规则	186

第五章 四元系、互易三元系和多元系相图	189
5.1 四元系概述	189
5.1.1 四元系组分的图形表示法	189
5.1.2 四元系的吉布斯相律	191
5.1.3 四元系中零变平衡的类型	192
5.1.4 四元系的表示法	193
5.2 互易三元系四角相图	193
5.2.1 互易三元系	193
5.2.2 硫酸盐和氯化物体系	197
5.2.3 Sialon 相图	200
5.3 四元系和多元系相图图例	206
5.3.1 Al - B - C - Si 系相图	206
5.3.2 Ag - Cu - Zn - Cd 系相图	210
5.3.3 Fe - C - Cr - V 系相图	215
5.3.4 相区接触法则	216
5.4 关于相图的一般概念	217
5.4.1 相图中零变平衡表示法	217
5.4.2 两种热力学参量	218
5.4.3 关于相图的一般概念	219
5.4.4 氧化物体系中几种相图之间的关系	220
5.4.5 硫化物和氯化物体系中几种相图之间的关系	223
5.4.6 退化相界和零相分界线	223
第六章 相图测定	226
6.1 垂直截面的测定	226
6.1.1 热分析法	226
6.1.2 差热分析和差示扫描量热法	229
6.1.3 膨胀法	232
6.1.4 退火淬火法	234
6.1.5 液态取样法	242
6.2 等温截面的测定	243
6.2.1 扩散偶法	243
6.2.2 退火淬火法	246
第七章 相图计算	250
7.1 体系的自由能描述	253
7.1.1 组元自由能与温度关系的分析表达式	253