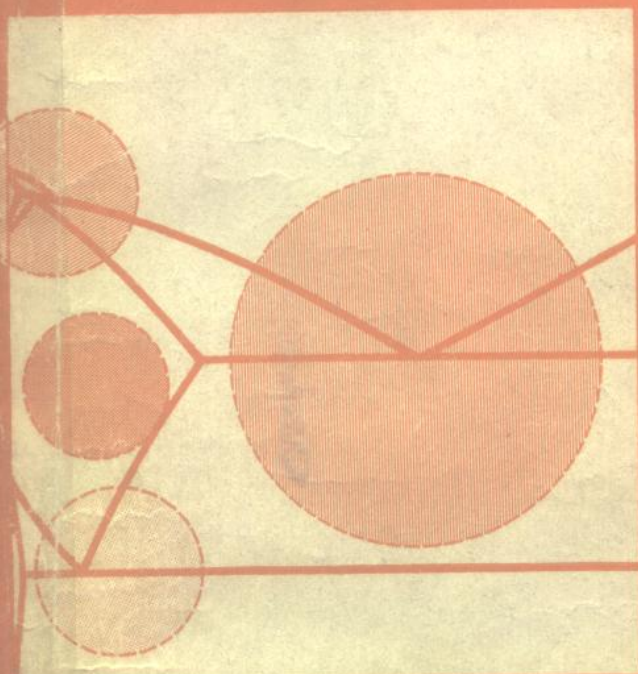


[日]横山 亨 著 刘 湖 译

合金状态图

简明读本



冶金工业出版社

合金状态图简明读本

〔日〕横山 亨 著

刘 湖 译

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书是一本侧重介绍合金状态图基本概念的专业性普及读物。主要内容包括水的状态图、水溶液的状态图、二元系状态图的画法、二元合金状态图的基本类型、固体金属中的相变、合金状态图与合金性能的关系、用热力学说明状态图、三元系合金状态图等共十二章。

本书的特点是对状态图的阐述由浅入深，基本技术概念清楚，通俗易懂，适合于从事冶金、机械部门各有关专业的初级技术水平以上的人员（包括有一定自学能力的技术工人）自学参考，亦可作为有关大、专院校专业课程参考书和中专（技）教材使用。

合金状态图简明读本

（日）横山 亨 著

刘 湖 译

冶金工业出版社出版

（北京灯市口74号）

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 6 7/8 字数 178 千字

1982年3月第一版 1982年3月第一次印刷

印数00,001~3,800册

统一书号 15062·2725 定价 7.00元

古人通过实践知道了钢可以淬火硬化。随后又知道了以钢的颜色判断淬火温度，以飞溅的火花作为判断含碳量的大致标准。在古代淬火方法是保密的，只传授给有限的人。但是，现在已有 Fe-C 系平衡状态图，即使是初学者，根据这个状态图也能大致地想像出，从哪个温度急冷时将会变成什么样的组织和具有什么样的性能。现今合金的平衡状态图已被众人所掌握，专利的秘密已降了级。

我们可以通过改变浓度和改变组元来配制成无数种合金。为了从这无数种合金中选出适于某种要求的合金，必须有个判断的依据，这就是状态图。

另外，如果得到了某种合金时，为了判断其大致的性能也首先需要知道其状态图。翻开有关金属材料的书时，一定会看到许多状态图，就是这个道理。不了解状态图是不可能了解材料的性质的。

本书是以状态图为中心，为便于了解合金，尽量以应用合金为题材，通俗地叙述了状态图的识读法及分析法。在编写中还注意了下列几点。

(1) 为了使大学一、二年级或中专高年级学生能充分地理解状态图，在编写中力求通俗，除了第十章外，中专三年级程度的学生也能接受；

(2) 从机械技术人员等金属用户的立场出发，力求易于理解，因此加入了许多实际例子；

(3) 本书是从水和水溶液的状态图开始叙述的，因为其中许多基本知识，也适用于合金状态图；

(4) 为了达到识读合金状态图的目的，在开头几章中简单地叙述了必须具有的关于金属及合金的最低限度的共同性知识。

在编写中参考了很多有名学者的研究成果和许多文献，在这

里仅致以深厚的谢意。

另外，在编写中虽然倍加注意，但也不能说没有意识不到的偏见和误解，希望给予指出，以便改正。

著 者

目 录

第一章 水的状态图	1
第一节 在大气压下改变水的温度	1
第二节 改变对水的压力	3
第三节 水的状态图	3
第四节 相律	4
第五节 凝聚系的相律	8
第二章 纯金属的共性与状态图	9
第一节 何谓金属	9
第二节 金属由液体变为固体的过程	16
第三节 固体金属通常是晶粒的聚集体	19
第四节 纯金属的晶体结构	20
第五节 同素异构转变	22
第六节 温度的测量方法	25
第七节 金属相变点的测定	27
第八节 纯金属的状态图	29
第三章 水溶液的状态图	31
第一节 氯化铵水溶液的热分析曲线	31
第二节 氯化铵水溶液的状态图	34
第三节 食盐水溶液	36
第四节 乙醚水溶液	37
第四章 二元系状态图的画法	39
第一节 二组元的混合比	39
第二节 杠杆定律 (I)	40
第三节 具有溶解度极限的二元系	40
第四节 杠杆定律 (II)	43
第五节 溶解度曲线	43
第六节 混合比	47
第五章 何谓合金	51
第一节 合金的相结构	51

第二节	固体金属中的扩散	58
第六章	二元合金状态图的基本类型	62
第一节	一般的二元合金状态图是基本状态图的组合	62
第二节	在液态下完全溶解, 在固态下也完全固溶的情况(无限固溶型)	64
第三节	在液态下完全溶解, 在固态下完全不固溶的情况(共晶反应型)	77
第四节	在液态下完全溶解, 在固态下部分固溶的情况(共晶反应型、包晶反应型)	87
第五节	在液态下部分溶解, 在固态下完全不固溶或部分固溶的情况(偏晶反应型)	102
第六节	在液态下完全不溶解或稍溶解, 在固态下完全不固溶的情况	106
第七节	形成金属间化合物或中间相的情况	107
第七章	固体合金中的相变	113
第一节	高于和低于晶格转变点都完全固溶的情况	113
第二节	高于晶格转变点完全固溶, 低于晶格转变点部分固溶或完全不固溶的情况	119
第三节	高于和低于晶格转变点都不固溶的情况	122
第四节	因晶格转变使状态变化曲线与固相线交叉的情况	123
第五节	有序无序转变及磁性转变曲线	126
第八章	找出下列平衡状态图的错误	128
第九章	合金状态图与合金性能的关系	130
第一节	无限固溶型合金的情况	130
第二节	共晶型的情况	132
第三节	存在金属间化合物的情况	134
第十章	用热力学说明状态图	136
第十一章	几种实际的二元合金状态图	147
第一节	铁与碳的合金状态图	147
第二节	Al-Cu系合金状态图	160
第三节	Ti-Al系合金状态图	166
第四节	Cu-Zn系合金状态图	170

第十二章 三元系合金状态图	173
第一节 三元系浓度的图示法	174
第二节 为理解成分图的几个简单例题	176
第三节 直线定律	177
第四节 溶解度	179
第五节 从实用的角度看三元系合金状态图的画法	181
第六节 没有固溶度的三元系共晶型状态图	183
第七节 三元系无限固溶型状态图	191
第八节 具有固溶度的三元系共晶型状态图	192
第九节 几个实际例子	195
附表 1 元素的物理性质	203
附表 2 物理常数	210

(状态图一览表)

Ag-Sr系	Fe-C-Si系
Al-MgZn ₂ 系	Fe-Co系
Al-Tl系	Fe-Co-Ni系
Au-Bi系	Fe-Fe ₃ C系
Au-Ni系	Fe-Ni系
Au-Pt系	Fe-Ni-Cr系
Au-Si系	Fe-Pb系
Bi-Te系	H ₂ O系
Cd-Bi系	H ₂ O-NH ₄ Cl系
Cd-Hg系	H ₂ O-NaCl系
Cd-Pb系	Mg系
Cd-Zn系	Mg-Pb系
Co-Cu系	Mn-Pt系
Co-Ni系	Mn-Zn系
Cr-Cu系	Ni-Cu系
Cu-Al系	Pb-Bi系
Cu-Pb系	Pb-Sn系
Cu-Zn系	Pb-Te系
Fe系	Ti-Al系
Fe-Al系	Ti-U系
Fe-Bi系	Ti-Zr系
Fe-C系	Zn-Sn系
	A B C 顺序

第一章 水的状态图

本来是想了解金属及合金的状态图，但是，为什么要先研究如题目所示的水的状态图呢？恐怕这是必然要提出的问题。本书中谈到的金属及合金在实际应用上占有非常大的比例，但是在地球上存在的物质不是只有金属，我们日常常用的水也可以画出很好的状态图。因此，为了理解金属及合金的状态图，应该从我们最熟悉的冰-水-水蒸气这样水的状态图开始讲起。

在研究水的状态图的过程中，将会了解为理解金属及合金状态图所必需的基本知识。这些基本知识对于水和金属都是一样的。为此，要先从水开始讲起。

第一节 在大气压下改变水的温度

地球表面的大约70%是海，海水蒸发后变成雨，使动植物得到不可缺少的水。人体的大约70%是水分，我们离开了水就不能生存。这个水是由 H_2O 分子聚集成的液体，据认为在实际中水是以 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 状态存在，但是具体情况还不是很清楚的。

水大约在 4°C 下具有最大密度，这一特性还有待进一步研究。冬天湖水温度下降，在湖底储有约为 4°C 的重的水，上部则结成冰可以滑冰等，鱼却沉在下面安静地生活。这莫非是神仙为了使鱼活着而使约为 4°C 的水的密度为最大？即使像水这样与我们最密切的物质，对其物性的研究也还处在研究过程中。

但是，关于水也并不是全然不了解，对其物理、化学、电等性质早已有所研究，确切的性质已列在教科书中。

在地球上92种元素，加上人造元素有100种以上。在这些元素中有像氩那样一般以原子状态存在的；也有像金属那样以晶体聚集状态存在的；另外还有像水、岩石和有机物那样以原子结合成分子状态存在的。将不同的金属原子混合后可变成合金；将某些东西溶在水中后则可得到水溶液，像这样在地球上确实存在

着各种各样的物质。人类不仅对水，也对各种物质及其混合物进行了研究，不断地取得了进展，恐怕将来也还需要继续地研究。但是，在探讨这些物质时，首先遇到的一个问题就是**物质的形态**。

物质是由原子或分子聚集成成的，但是其聚集形态大致可分为气体、液体、固体三种。

H_2O 分子如图1-1 所示，是一个氧原子与二个氢原子结合成最外层电子刚好为八个的稳定状态。但是，氧原子对电子的吸引力强，所以氢原子的电子经常被夺走而失掉外层电子。为此氧原子部分地带有负电荷，氢原子部分地带有正电荷。这样一来，如图1-2 所示，在水的二个分子之间就要产生静电引力，形成一种键，这种键叫做**氢键或氢桥接**。在冰的状态下，所有的 H_2O 分子都以这种氢键结合成六方晶系的晶体。在大气压和 $0^{\circ}C$ 的条件下，冰溶化成水时氢键部分地破裂，成为可自由旋转的分子。因此与孔隙多的冰的晶体相比，水的分子可相互靠近，密度大，其体积约减小10%也是这个原因。

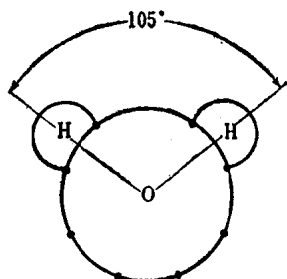


图 1-1 水的分子模型
(●为最外层电子)

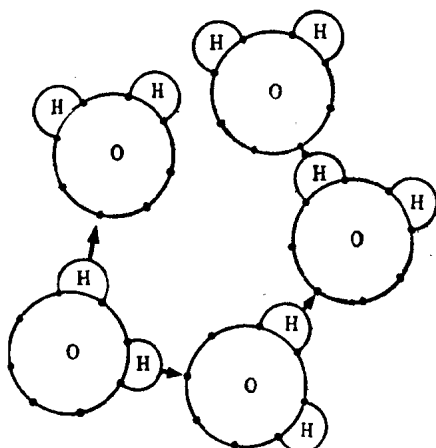


图 1-2 氢桥接

水的温度上升时，由于原子的热振动，这个氢键的结合程度

有所减弱，但在大气压下直到 100°C 还存在氢键。然而，在加热过程中从水的表面有少量 H_2O 单分子跑掉，这就是水蒸气，这种现象叫做水的蒸发。在大气压下达 100°C 时，氢键的结合力很微弱，大量 H_2O 单分子变成水蒸气而汽化。以上就是水在大气压下的三种形态变化。

第二节 改变对水的压力

在气压低的富士山上烧水时，水在 83°C 下即已沸腾，却煮不熟鸡蛋这是共知的事实。在珠穆朗玛峰上这种情况可能更严重。这是因为随着气压的减小沸点在降低。另一方面，将气压提高到 2 个气压时沸点为 120°C ；提高到 3 个气压时沸点为 130°C ；在 218 个气压下沸点为 374.2°C ，这是临界状态，超过这个温度即使再增大压力也全变为水蒸气。另外，水变为冰的温度也随着压力的增高稍许降低。由此可知，水的沸点和冰点（或叫熔点）都随着压力的变化而变化。

因此，可知温度和压力能改变水的形态。不能不认为水的形态在很大程度上受温度和压力等环境条件的影响。那么现在就了解环境条件是如何影响水的形态的。

第三节 水的状态图

图 1-3 是水的状态图，纵坐标为温度，横坐标为压力。为了便于看清温度和压力的微小变化，将图的局部放大。在横坐标的 760mmHg 处画有纵向虚线，这是地面上的大气压力点，这时水的冰点为 0°C ，沸点为 100°C 。507mmHg 处的虚线为富士山山顶（高 3776m）的气压，这时水的冰点约为 0°C ，沸点为 83°C 。气压降低时冰点与沸点的间距减小，在 4.58mmHg 气压下冰点与沸点一致。低于这个气压的情况下，温度变化时发生冰变为水蒸气、水蒸气变为冰的变化，从冰变为水蒸气的现象叫做升华。

在图中，以实线 TG、TW、TL 表示水的状态变化。TL 与 TG 两根线分别叫做冰和水的蒸气压曲线。

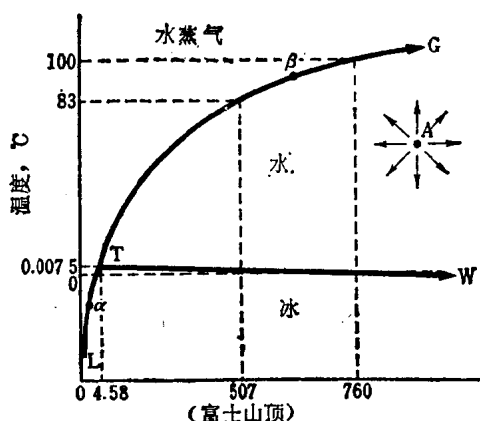


图 1-3 水的状态图

(在T点附近为便于看清楚放大了很多)

在图1-3中TL线上相当于 α 点的水，一定与相当于 α 点的水蒸气共存。压力超过 α 点时则变为冰；压力下降时则全变为水蒸气。另外，TG线上相当于 β 点的水，一定与相当于 β 点的水蒸气共存，压力超过 β 点时全变为水，压力下降时则全变为水蒸气。

T点相当于温度为 0.0075°C 、压力为 4.58mmHg 的点，叫做三态点，这里是水蒸气、水、冰三种形态到任何时候都可平衡地共存的唯一的地方。从这一点开始不管向那一方向稍许移动三态即不共存。另外，从图1-3中也可看出，在三态点的高压方向，压力即使变化冰点（熔点）的变化也很小，但是沸点却有很大的变化。因而从固体向液体变化时，压力稍许变化对熔点的影响也极小。这种情况在金属及合金的状态图中也是同样的。

第四节 相律

图1-3是水的状态图，通常把这种状态图叫做一元系状态图，即一个组元系的状态图。要说明这些名词的意义，就要涉及相律的法则。

一、系 自然界中的事物是相互联系着的，是错综复杂的。我们所见到的水，实际上并不是纯的水，即使是自来水也含有氮和其它的矿物质，还溶解有氧，鱼就是靠它才得以生存。水可溶解各种物质而制成水溶液。为了了解这些溶液的性质，首先必须彻底地了解纯水的性质。在天文学中为了了解星体的运动，也是先区别银河系、太阳系那样一群群的星云，观测其独个的领域，然后再联系这个系与宇宙的相互关系。在谈到水的状态图时，是只指纯水的状态图，所以必须抛开水溶液来考虑。在这种情况下，叫做研究水的一元系状态图。如果只有水不混入其它元素，形成一个独立的体系时，这就是水的组元系，系就是这个意思。譬如说铜-镍系合金时，就是没有其它元素混入只由铜和镍两个组元形成的合金。

二、组元 构成一个系的基本物质叫做组元。譬如在水的系中是只由水组元构成的一元系。盐水系是由盐和水的两个组元构成的二元系。无杂质的黄铜是由铜与锌构成的二元系。

三、相 前已叙述水有固体、液体、气体三态。对它们还可分别用冰、水、水蒸气这样的词来区别，但是固体并不只意味着冰，而是对许多物质的共同词。对于气体和液体也是一样，这样就希望有一个能表示包括物质三态的名词，这个名词就是相。

譬如氧和氮都同是气体，但对相来说却完全是不同的相。相是由分子或原子聚集成成的，但在相内性质必须均匀且相同。比如水与油即使很好地混合，过一会儿也要明显地分离成上面是油、下面是水。这种情况就是水与油的两相共存。但是水与乙醇混合后，以分子形式完全溶解不可能机械地分开。因此，任何部位也都是两种组元以相同的比例混合。这种情况应该是一个相的二元系。再如，气体氧与氮以适当的比例完全混合时，则成为空气相。

四、平衡 平衡这个词，本来是用秤称物体的重量时，秤砣与物体的重量相平衡，从秤杆处于水平的情况中产生的。这个词也用来表示物质的状态。这时秤砣相当于温度和压力，被称量的

东西相当于物质的状态。

譬如，将在大气压下保持为 10°C 的水降到 9°C ，经过充分的时间后则可得到在 9°C 下呈平衡状态的水。当这种状态的水的温度极缓慢地下降到 0°C 的瞬间，如果停止吸热时则变成在 0°C 平衡的水。对这个水再进一步吸热时，水则凝固而生成冰。如果在其中途停止吸热时，则水与冰二相保持共存的平衡状态。因为这时与外部没有热交换，所以其中即使部分水变成冰也要放出凝固热 (79.7 卡/克)，这个热又作为部分冰熔化所需的等量的溶解热 (79.7 卡/克) 被冰所吸收。结果冰与水共存，而且它们的比例保持一定，即保持大气压、 0°C 时的平衡状态。

对这种状态再进一步缓慢吸热时水则全变成冰，温度则从这个时候开始下降。如果在其中途停止吸热时，冰则保持该温度下的平衡状态。

以上叙述了在大气压下只改变温度时的平衡状态。如果使温度一定，缓慢地改变气压或气压与温度都缓慢变化时，当然也会出现这些情况下的平衡状态。即外部的压力和温度为一定时，该系的状态不随时间变化的稳定状态叫做平衡状态。如果以热力学表示时，即为系的自由能最小的状态。例如，将大气压下 10°C 的水骤然放入 -10°C 的室中时，开始的瞬间水虽没有什么变化，但随着时间的增长水则被冷却，开始生成冰，最后全变成 -10°C 的冰则成为平衡状态。

在 -10°C 室中的 10°C 的水并不是平衡状态。通常画物质的状态图时都是画平衡状态图，而非平衡状态在实际中只是以热处理的状态来区别于平衡状态。钢的淬火硬化等就是非平衡状态的实际应用。

五、自由度 对于水来说其温度变化到一定程度仍是水，压力变化到一定程度也是水，而且使温度和压力同时变化到一定程度也还是水。在图 1-3 水的状态图中，使 A 状态的水，不管向那个箭头方向变化一定程度也都是水。这样水在温度与压力的某一变化范围内仍为水。但是，在水与水蒸气二者共存的两相状态下

为了保持原状，当压力变化时，则必须相应地改变温度才能维持共存状态。这是因为自由程度减少了。冰、水与水蒸气三相共存的状态，只有在 0.0075°C 、 4.58mmHg 压力的一定条件下才有可能存在，完全没有自由的余地。

像这样在不改变其状态的情况下，可以改变的环境因素的数目叫做**自由度**。那么环境因素的数目有几个呢，上面已就水的一元系进行了说明，但是如盐水、糖水等溶解有其它的物质时，则又增加一个浓度的环境因素。这里所说的盐水和糖水是在一定程度上改变浓度、温度和压力，或者三者同时改变时也还是盐水和糖水。即盐水或糖水这个相，具有温度、压力及浓度三个自由度，环境因素的数目为三个。这些环境因素是左右物质状态的条件，在热力学上叫做**状态参数**。

六、相律 这样说来需要明确自由度与构成物质的组元数和相数有什么样的关系。

水的情况是组元只有水的一元，相也只有水一个相，可改变的环境因素是温度和压力两个，即自由度为2。盐水的情况是盐与水的二元，相是以分子形式完全混合的盐水一个相，可改变的环境因素有温度、压力和浓度三个，即自由度为3。

另外，水与冰在热力学的平衡状态下共存时，只有水一元，相为水与冰两个相，可改变的环境因素只有温度或压力中的一个。如果改变某一个因素，则另一个必须像图1-3那样相应地改变。因此，自由度为1。

1874年左右J.W.Gibbs将这种关系的一般法则用热力学来表示，现在把它叫做**相律**。以F表示自由度 (degree of freedom)、以C表示构成物质的组元 (Component) 数目、以P表示物质的相 (phase) 的数目时，

$$F = C + 2 - P$$

这叫做相律，处于平衡状态的物质都必须遵循这个相律。水是一元一相，故其自由度

$$F = 1 + 2 - 1 = 2$$

为2。即具有温度和压力二个自由度。

对于图1-3中的冰、水和水蒸气三相共存的三态点，

$$F=1+2-3=0$$

自由度为零。即只在0.0075°C、4.58mmHg压力下，这三相才有可能共存。

第五节 凝聚系的相律

现进一步研究图1-3水的状态图。气体状态的水蒸气变为水，或水变为水蒸气的温度受压力的影响很大。在富士山顶上因大气压下降，所以水的沸点变为83°C。但是，液态的水变为固态的冰，或固态的冰变为液态的水时，其温度受压力的影响极小。压力变化大约一个大气压只不过相当于温度变化0.0075°C。在金属及合金中，大体上只研究液体和固体，暂不说将来如何，但直到目前为止研究气体状态还是极少的。只研究液体和固体时，叫做凝聚系。在这种情况下，因压力变化对温度变化的影响极小，一般可忽略。压力即使有n个气压的变化，相变点也不会产生多大变化。这时的相律可以不考虑压力，故

$$F=C+1-P$$

在分析金属及合金的状态图时，一般采用这个凝聚系的相律。但是，近来逐渐开展超高压下材料的研究，在这种情况下则不能忽视压力变化的影响，必须采用 $F=C+2-P$ 。

第二章 纯金属的共性与状态图

在第一章中通过水了解了什么是状态图。从这一章开始将进入金属的研究。现今实际应用的合金都以状态图为基础。但是，我们不应忘记实际应用的合金是由金属配制成的。

如果不了解金属的大致性质，在学习合金状态图时，将像无准备地登山一样，随后将发生困难。因此，首先要重点地了解金属的一些共性，然后再学习状态图。

第一节 何谓金属

如果让举出几种金属时，谁都可以回答有铁、铝、金、银、铜……等。如果再进一步问什么是金属？通常都需要考虑一番。一般地为了说明金属都要回答下列几条：

- (1) 导热性好；
- (2) 导电性好；
- (3) 可以塑性变形；
- (4) 具有特有的金属光泽；
- (5) 对可见光的反射率高；
- (6) 是晶体。

然而，石墨显然不是金属，可是电极用的石墨却具有(1)和(2)的性质；黄铜矿和黄铁矿等硫化物也具有(4)、(5)的性质；不只有金属是晶体，像水晶、金刚石、方解石等许多无机物也都是晶体；另外，Sn在低温下则失掉金属的性质。因此，这个定义对固体金属已不确切了，如果说液体，像Hg则不存在性质(3)；如果是气体则完全与一般的空气和二氧化碳一样只遵循气体反应定律。因此，这个一般性的回答，对于固体金属的共性虽有意义，但不能说是金属特有的性质。

我们通常所说的金属，有像Li和Na那样软的金属，也有像W和Ir那样硬的，还有像Zn和Mg那样容易发生化学反应的，以