

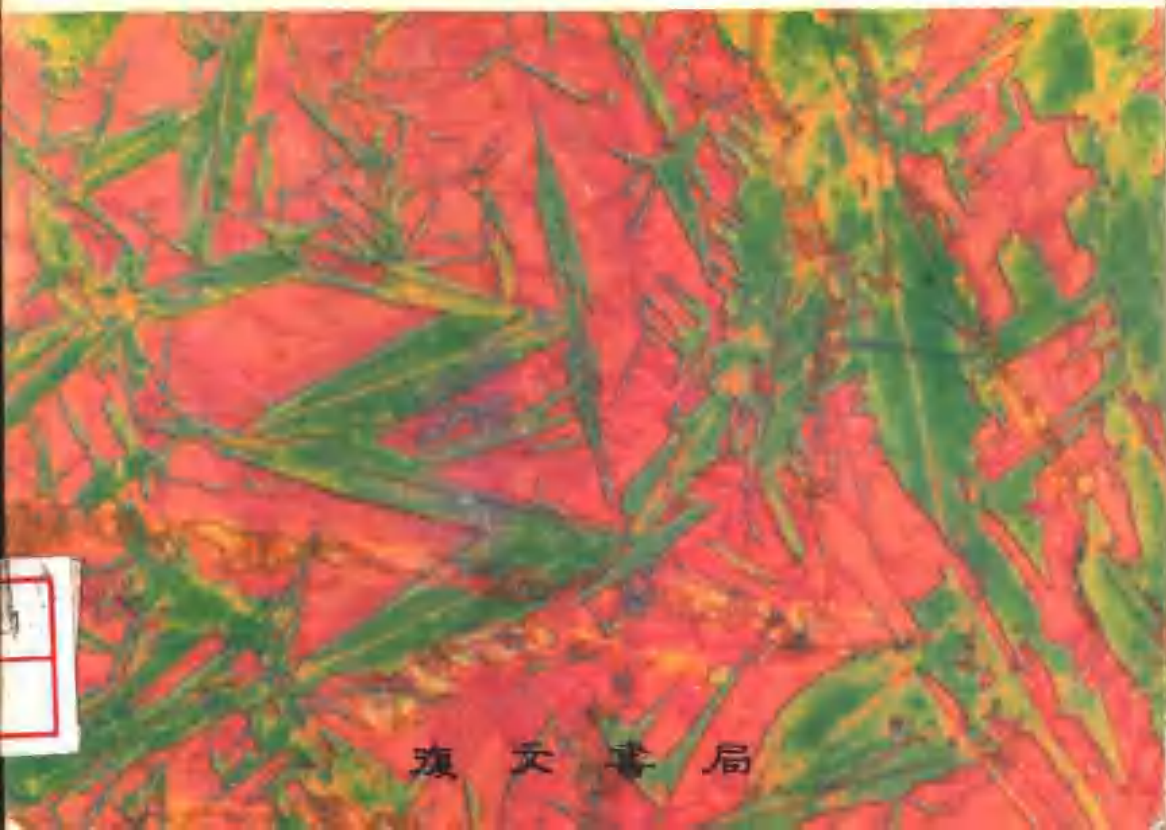
FREDERICK N. RHINES, Ph.D. 原著

金相圖概論

Phase Diagrams in Metallurgy

THEIR DEVELOPMENT AND APPLICATION

蕭北魁·王興華 編譯



復文書局

金相圖概論

Phase Diagrams in Metallurgy

THEIR DEVELOPMENT AND APPLICATION

原著 FREDERICK N. RHINES, Ph.D.

蕭北魁 • 王興華 編譯

復文書局

金相圖概論

版權所有

翻印必究

中華民國七十年四月修訂再版
中華民國七十四年四月修訂三版

平裝特價 120 元 精裝特價 160 元

原著者： FREDERICK N. RHINES, Ph.D.

編譯者： 蕭北魁·王興華

發行者： 吳 主 和

發行所： 復 文 書 局

地址：臺南市東門路 421 巷 28 號

門市部：台南市林森路二段 63 號

電話：(06)2370003·2386937

郵政劃撥帳戶 0032104-6 號

No.28. LANE421 DONG-MEN
ROAD TAINAN TAIWAN REPUBLIC
OF CHINA

TEL: (06) 2370003 · 2386937

本書局經行政院新聞局核准登記發給
出版事業登記證局版台業字第0370號

序

金相圖乃是研究金屬材料必備的一種基本學問，由於時代進步，科學昌明，工業技術一日千里，因此對金屬材料性能的要求也更趨嚴苛。本書為FREDERICK N. RHINES 博士之原著，全書共分二十一章，從最簡單的單成份系，二成份系，三成份系到多成份系，分別以熱力學，擴散作用等觀念解釋合金各類型的相變態過程，計有類質同相系（Isomorphous Systems）、共晶系（Eutectic Systems），共析系（Eutectoid Systems）、偏晶系（Monotectic Systems）、包晶系（Peritectic Systems）、包析系（Peritectoid Systems）和合晶系（Syntectic Systems）等。並以顯微放大照片輔助說明，分析結晶構造、物理、機械性質以及隨溫度、時間而改變結晶構造的熱處理改良方法，最後並說明如何以實驗的方法和步驟測定金相圖。全書安排由淺而深，由簡而繁，循序漸進，是一本值得精讀的書，尤其第十三章以後的三成份空間圖型及解剖模型，讀者必須具備概略的立體觀念。

本書所用名詞及術語，悉以教育部頒佈之命名及譯名為準，敝人才疏學淺，內容如有欠周之處，尚希學者先進不吝賜教是幸，又承復文書局慨予出版，併此申謝。

蕭北魁

民國六十四年三月十日

於台中 車籠埔

金 相 圖 學

目 錄

第一章	緒 論	1
	(Introduction)	
第二章	單成份系	6
	(Unary Systems)	
第三章	二成份類質同相系	12
	(Binary Isomorphous Systems)	
第四章	二成份共晶系	23
	(Binary Eutectic Systems)	
第五章	二成份共析系	40
	(Binary Eutectoid Systems)	
第六章	二成份偏晶系	51
	(Binary Monotectic Systems)	
第七章	合金的同形異相變態	56
	(Congruent Transformation of Alloys)	
第八章	二成份包晶系	60
	(Binary Peritectic Systems)	
第九章	二成份包析系	69
	(Binary Peritectoid Systems)	
第十章	二成份合晶系	73
	(Binary Syntectic Systems)	

第十一章	複合二成份相圖	75
	(Complex Binary Phase Diagrams)	
第十二章	三成份類質同相系	85
	(Ternary Isomorphous Systems)	
第十三章	三成份三相平衡	97
	(Ternary Three-Phase Equilibrium)	
第十四章	三成份四相平衡—第一類	126
	(Ternary Four-phase Equilibrium , Class I)	
第十五章	三成份四相平衡—第二類	139
	(Ternary Four-phase Equilibrium , Class II)	
第十六章	三成份四相平衡—第三類	148
	(Ternary Four-phase Equilibrium , Class III)	
第十七章	三成份系的同形異相變態	154
	(Congruent Transformation in Ternary Systems)	
第十八章	複合三成份系	163
	(Complex Ternary Systems)	
第十九章	多成份系	177
	(Multicomponent Systems)	
第二十章	壓力—溫度圖形	226
	(Pressure - Temperature Diagrams)	
第二十一章	相圖的測定	239
	(Determination of Phase Diagrams)	
	附 錄	256

緒 論

金屬熔解經相變化，固相變成液相；沸點時液相變成氣相；昇華點（sublimation point）時固相直接變成氣相，而同素異形變態溫度時則由一種固相轉變成另一種固相。固相均為結晶質，且各有不同的成份，結晶構造和晶體軸向。

正常狀況下，壓力一定，純金屬相變化在恒溫下進行，即有一特定的熔解和氣化溫度。若干合金亦為恒溫相變化，但也有些合金的相變化是發生在某一定的溫度範圍內，例如，合金於某溫度熔解，但不完全，此時固液二相混合共存，高溫時才完全熔解。即是一例通常還有更複雜的恒溫和非恒溫相變化，例如兩相以上的相變化就是一例。因此，合金凝固時，複雜的固態中含有許多不同的相（phase）。

多年來，有關相變化的知識日積月累，不僅數以千計的商用合金，甚至日常極少用到的合金，在這方面也都有深入的研究。為了日常處理金屬之需，吾人把此類的個別資料濃縮成一綜合系統加以應用，目前採用的最佳方法就是相圖（phase diagrams），又稱平衡圖（equilibrium diagram）或組成圖（constitutional diagram）。

相 圖 (*The Phase Diagram*)

典型的合金相圖如圖 1—1 所示，圖中顯示出所有鎳和銅在 $500^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 時可能存在的相，相圖底邊的橫座標代表合金組成，銅的重量百分比可直接讀出，餘者即為鎳的百分比。縱座標代表溫度，左邊為攝氏溫標，右邊為華氏溫標。從鎳熔點（ 1452°C ）到銅熔點（ 1083°C ）同時有兩條線橫跨相圖，上方的曲線稱為液相線（liquidus），可指出所有可能合金組成開始凝固或完全熔解的溫度，下方的曲線稱為固相線（solidus），可指出合金開始熔解或完全凝固的溫度。在液相線上方，合金完全熔解成液相，故此區標以“L”，固相線下方，合金為固相，故標示希臘字

2 金相圖學

母“ α ”，在固相線和液相線中間的區域，固液二相共存，故標示“ $L + \alpha$ ”。

因此，任何合金的熔解範圍均可利用固相線和液相線找出，例如含百分之二十銅的鎳銅合金，在銅為 20% 的定點上垂直延伸一線與固相線和液相線相交，可知合金於 137°C 時開始熔解，1410°C 時完全熔解。

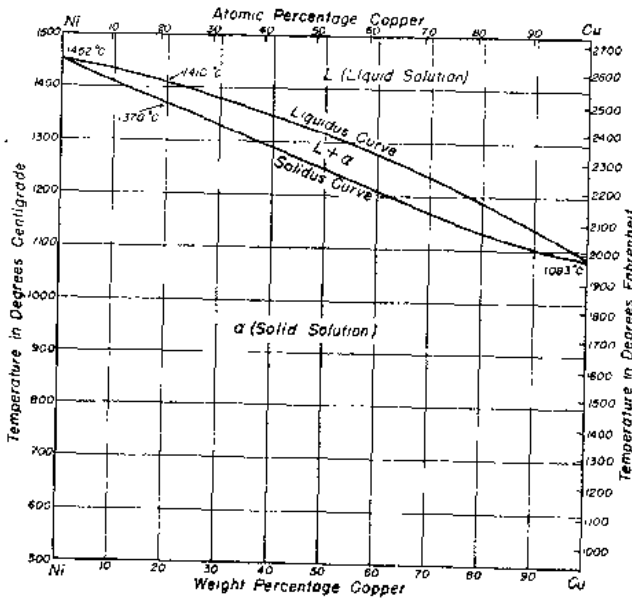


圖 1-1 鎳銅相圖

溫度與組成尺標 (Temperature and Composition Scales)

一般相圖都慣用攝氏溫度座標，但有時也用華氏溫度記錄（參閱附錄 4 的溫度換算表），通常合金組成以“重量百分比”（weight percentage）表示，但有時為了科學上的研究方便，如用“原子百分比”（atomic percentage）則效果較佳，（如圖 1-1 的頂端）。代表合金組成的尺度雖有不同，但並不改變相圖的基本形式。假如需要的話，也可利用體積百分比（the percentage of volume）來表示組成，但這種用法在金屬系中尚屬罕見。

重量百分比（wt. %）與原子百分比之間的換算可用下列公式表示：

$$\text{At. \% } x = \frac{(\text{wt. \% } x) / (\text{at. wt. } x)}{(\text{wt. \% } x) / (\text{at. wt. } x) + (\text{wt. \% } y) / (\text{at. wt. } y)} \times 100$$

$$\text{wt.}\% \times = \frac{(\text{at.}\% \times)(\text{at. wt. } x)}{(\text{at.}\% \times)(\text{at. wt. } x) + (\text{at.}\% y)(\text{at. wt. } y)} \times 100$$

此處 x , y 表合金的二元素。此種換算表以及三成份和高成份系的換算公式均列於附錄 3, 原子量表則列於附錄 2。

平 衡 (Equilibrium)

所有相圖的相關係均是在平衡狀態下記載的, 因為實際觀察到的相變化是發生在不同的溫度, 要視其加熱或冷卻的速率而定。任何相變化, 例如熔解, 急速加熱要比緩慢加熱的熔解溫度稍高。相反的, 急速冷卻的相變化溫度要比緩慢冷卻時稍低。因此, 加熱時相變態的溫度要比冷卻時來得高, 除了理論上的情況, 加熱和冷卻速率須無限小時, 二者的溫度才會在平衡相變態溫度上重合。

相圖上所表示的平衡狀態為非均質平衡 (heterogeneous equilibria), 因為物質能以不同的狀態共存。然而兩相或兩相以上的互相平衡, 其相本身的內部須為均質狀態 (homogeneous state)。通常這表示每一相必須為最低能量狀態而能承受其周遭環境的“限制”。因此相內部處的化學組成必須相同, 相內所含分子和原子的量必須以平衡比例存在, 而且結晶相無內應力。

相圖上雖然只記載真正平衡的狀態, 但介穩平衡 (metastable equilibria) 狀態屬於例外。例如一般碳鋼的鐵碳化物 (Fe_3C) 在利於獲得真正平衡的狀況下分解成石墨 (graphite) 和鐵。然而鐵碳化物的分解速率即使在最有利的狀況下亦非常緩慢, 如在一般狀況下則察覺不到。因為此相不易分解, 所以稱之為介穩態, 其通常顯示在一般的介穩鐵-碳相圖中。顯然的, 除了命名外, 介穩態的觀念並不能定義, 因為吾人沒有一個標準說物質以某種較小的速率回復到穩定狀態就是介穩態, 而分解速率較快的則為不穩定狀態。認識“介穩相圖”只是一個實際的方法, 在某些例子中非常實用, 甚至雖然與相律的基本假設違背。

相 律 (The Phase Rule)

熱力學上的某些定律可簡化相圖的結構, 其中最重要的是 Gibb 相律。此相律說: 合金或化學系統中共存的最大相數 P 加上自由度 F 的數目等於系統中的成份總數 C 加 2。

$$P + F = C + 2$$

相 P 為有定義界面系統中的均質部份, 此均質部份可單獨以機械方法分開, 譬如, 分成氣相、液相和固相。

4. 金相圖學

自由度 F 可由外在因素，如溫度、壓力和組成等獨立變數來控制。爲了完全定義平衡時系統的狀態，這些獨立變數必須確定。

成份 C 乃爲調和系統的最小獨立組成變數。合金系中，通常計算存在元素就足夠描述平衡；假如是穩定的混合物，如鹽和水，其成份數可視爲二，即 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ，除非當某一溫度和壓力時混合物分解成 Na ， Cl ， H ，和 O ，則必須視爲四成份。

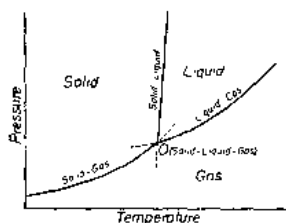
以後幾章中的例子可以清楚說明這些定義的意義，目前只討論相律在一些簡單例子中的應用。假如吾人想確定在何種情況下純金屬的氣相、液相和固相才能平衡共存。應用相律可知：

$$P - F = C + 2$$

$$3 - 0 = 1 + 2$$

F 爲零自由度，零自由度的意思就是說三相只能在一定的溫度，一定的壓力和一定的組成（當然此時純金屬的組成是一定的）下才能共存。所以如果實驗已找出一組特定的溫度和壓力，則不須再去找另一組，因爲相律已顯示出這種溫度和壓力只有一組。進而，如吾人想作一顯示三相共存的相圖，應該立刻就會聯想到相圖的座標是溫度和壓力，而三相共存在相圖上僅爲一點，如圖 1—2 的點 O 。

圖 1—2



其他定律 (Other Rules)

雖然相律可指出何種界線和區域應該在相圖中出現，但通常它並不能定義區域的形狀或線的方向。進一步的指示須靠熱力學的引導。

譬如，勒沙特利原理 (theorem of Le Chatelier) 說平衡系統承受外力，則平衡改變，反應向反對減少此外力的方向進行。即此效應部份被抵消 (Ostwald-Planck 稀釋原理)。因此，假如增加合金的溫度使其產生相變化，則此相變化爲吸熱反應，或者假如增加壓力使合金產生相變化，則合金的體積必定縮小。

此原理的用途亦示於圖 1—2，“固—液” (Solid—liquid) 線顯示出典型純金屬於各種壓力下的熔解溫度，此線背著壓力軸傾斜，凝固時金屬體積縮小，所以加

處於液相可使其固化，同時體積急驟縮小。若以金屬鋇為例，當其凝固時體積增大，則依勒沙特利原理，液相轉變成固相僅發生於減少壓力時，即“固-液”線向著壓力軸傾斜。

在 Clausius — Clapeyron 方程式中（參閱附錄五）可發現勒沙特利原理的定量解釋。參考圖 1—2，則此方程式更進一步的結論：經過三相平衡點的每一條二相平衡線，其延伸線必在第三相的區域內。即固-氣曲線延伸至液相區內，液-氣曲線至固相區內，而固-液曲線則延伸至氣相區內。

其它定律在以後幾章有機會用到時再討論，其中最重要的是熱力學第二定律，此定律可處理較複雜的二成份和三成份相圖結構。

合金組成和物理性質的關係 (*Relationship Between Alloy Constitution and Physical Properties*)

目前物理冶金學的發展還無法找出相平衡狀態和合金物理、機械性質間的基本關係，然而經驗告訴我們：合金系的相圖相似者，其合金結構和性質非常接近。

金屬製造過程中，隨溫度改變合金的結構產生變化。當然，在一般合金的製造應用過程中，平衡很難真正達到，因為加熱和冷卻的速率太快，熱處理的時間太短，相變化的太緩慢，而無法達到最後的平衡狀態。然而，任何變化的產生必定是爲了調節系統而使之趨向平衡。所以變化的方向可由相圖得知，並且由豐富的經驗，吾人也可指出在各種不同的環境下可能獲得的平衡程度。

相圖的優點 (*Advantages of Phase Diagrams*)

由本章的介紹，可知相圖記錄合金的相變化有下列三個優點：

- 1 相圖可以較小的空間，清楚而簡單的記錄許多合金組成的相變化。
- 2 相圖的結構原理可減少許多測定合金相關關係的實驗。
- 3 認識合金組成、結構和性質間的關係，可使相圖成爲控制冶金過程的重要導引。

2

單成份系

雖然冶金工程很少用到單成份相圖，但單成份相圖是多成份相圖的基礎，所以依然有其重要性，吾人要先有單成份相圖的觀念，然後才能完全瞭解多成份相圖的意義，如圖 1—2 所示，即為一典型的單成份相圖。

因為單成份系中的組成不變，所以只有溫度和壓力兩外在可控因素在改變，此溫度—壓力二變數吾人可用二度空間圖形表之，通常橫座標代表溫度，縱座標代表壓力，稱為溫—壓相圖，如圖 2—1 所示：固相、液相、氣相的區域如圖所示，而任二相的平衡均在共同的交界上。

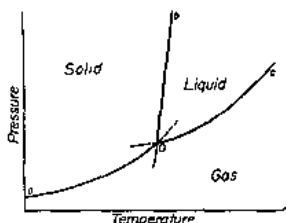


圖 2—1

不變平衡 (Invariant Equilibrium)

依照相律，三相可以共存的平衡點，僅為圖 2--1 中的 O 點，此點稱為三相點 (Triple point)，又因其溫度、壓力與組成固定，所以此點又可稱為不變點 (invariant point)，如此時溫度、壓力二者有一改變，則必有一相或兩相消失。

舉例則可更明顯看出，假設一純金屬鋅置於一有活動塞的密閉器中，今將活塞升高使密閉器中留一空間，加熱後使純金屬鋅部份熔解，然後保持定溫，不使更多的熱介入，此純金屬之固、液、氣三相將會達成平衡而共存，如稍微增高溫度，則固相部份熔解，降低溫度則液相凝固消失。另一實驗，吾人如欲降低活塞而增高壓力，則僅在氣相完全冷凝之後才會發生，冷凝之前壓力是不會增高的，所以無論溫度和壓力只要有一改變，相存在的數目就會減少。

上例應特別注意的是：在氣相沒有消失以前，壓力並不改變而增高，活塞的降低只是使得氣相冷凝，而沒有改變系統內（溫度）壓力和相存在的數目，如吾人在定容

下加熱使固相部份熔解，則溫度、壓力和相數依然保持固定，所以，由此吾人可知一重要事實，那就是：相律與系統內存在相的相對數量、體積和熱含量無關，而僅與系統內存在相的數目和其溫度、壓力、組成有關。

一自由度平衡 (*Univariant Equilibrium*)

在單成份系裏一自由度的兩相平衡稱為一自由度平衡 (*Univariant Equilibrium*)

$$P + F = C + 2$$

$$2 + 1 = 1 + 2$$

這就是說壓力與溫度，吾人只能自由選擇其一，如改變壓力，則在不同壓力下，僅有一特定的溫度能使二相保持平衡，反之也亦然，因此很顯然的兩相平衡在單成份相圖中，必定是一直線或是一曲線。

從三相點冒出的三條一自由度平衡曲線稱為三相線。如圖 2-1 所示，線 aO 表固—氣相平衡，線 Oc 表液—氣相平衡，線 Ob 表固—液相平衡，通常從三相點冒出的三相線只有三條。

從三相點延伸的氣—液平衡線，其臨界點為 C。此點即為氣—液三相線的終點，當溫度再升高，則氣、液二相難以分辨。如裝少量之液體於密閉容器中加熱，其壓力將會隨着 Oc 線增加，且其氣體會因壓力增大而漸漸濃縮，當溫度相壓力到達臨界點 C 時，氣體與液體的密度相等，新月形的氣—液交界將會消失，且氣相與液相變成一相，事實上，二相平衡共存僅存在一有限的溫度、壓力範圍內，而此也決不與一自由度的運用矛盾，因為所謂的溫度或壓力的“自由”選擇，顯然的是指在兩相穩定而能區分的範圍內而言。

沿三相線 aO，固—氣二相共存，稱為昇華線，通常從 O 點到 a 點溫度和壓力均降低，且吾人假設溫度在絕對零度時，壓力為零，為其終點，沿固—液平衡線 Ob 則尚無發現有終點，（但高壓時如產生新結晶則例外，如圖 2-2 所示，在線終點的另外兩“三相點”表液體和兩種固體共存。）依照 Le Chatelier 理論，如金屬熔解時膨脹，則曲線向右傾斜，收縮（如鋁、錳）則曲線向左傾斜。

介穩態的一自由度平衡 (*Metastable Univariant Equilibrium*)

圖 2-1 三相線的延伸虛線是依照 Clausius-Clapeyron 方程式所畫，在此種 P-T 圖的實際處理上，吾人可知，每一三相線的延伸線應在異於此三相線所代表的二平衡相區內，且此三條三相線的任一交角均不會超過 180 度。

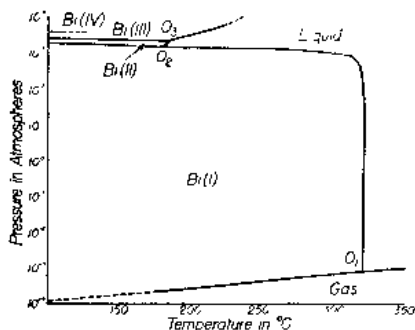


圖 2-2 純的溫壓圖。熔解曲線突然升起是由於壓力用 \log 單位的緣故。二個三相點是 $B_{1I} - L - G$, $B_{1II} - B_{1III} - L$ 和 $B_{1II} - B_{1III} - L$, 第四固相 B_{1IV} 存在的範圍尚未決定。

實際 1, 二相線的延伸有其特別的物理意義。譬如, 和其氣相平衡之液相, 冷卻後經三相點產生過冷現象, 換句話說, 此時之固相並未析出, 二相線 O_c 之虛線部份即表過冷液相和氣相的平衡, 此系統占人稱之為介穩平衡狀態。如固相加熱經三相點後, 並未熔成液相, 則也是一種類似的介穩態。此種介穩平衡均以三相線的延伸虛線表之, 同溫下, 每一種介穩平衡的壓力, 均比穩定平衡時的壓力來得大, 此通律可表如下: 一定溫度時, 介穩相之蒸氣壓要比穩定相之蒸氣壓來得大。

二自由度平衡 (Bivariant Equilibrium)

若溫度、壓力均為獨立變數, 則稱為二自由度平衡, 此時只有一相穩定存在。

$$P + F = C + 2$$

$$1 + 2 = 1 + 2$$

圖 2-1 中, 三相線所夾的區域, 即為存在的穩定相。

單成份相圖的說明 (Interpretation of the One-Component Phase Diagram)

表 1 為一般金屬的三相點, 大多數金屬的三相點遠低於大氣壓力, 而臨界點則遠高於大氣壓力, 如圖 2-3 所示, p_1 表一大氣壓, 在一大氣壓下加熱金屬, 其反應可由 p_1 線預測, 最低溫時 (左端點 1), 氣相包圍固相, 金屬蒸氣分壓為 a , 大氣分壓為 $1a$, 所以總壓為 1 大氣。如系統密閉則保持平衡, 反之則氣壓外逸, 只保持由金屬表面昇華所逸出的蒸氣分壓, 當溫度升高, 固相不變, 金屬蒸氣分壓沿曲線 aO 增大, 接近點 2 時則恆溫熔解, 此時密度、電導等物理性質和機械性質均改變。在熔點溫度以上, 金屬蒸氣分壓漸漸增高, 直至點 3 為止, 此點為沸點, 溫度高於沸

點則只有氣相存在。如冷凝，則過程反方向進行，即點3處氣相凝縮成液相，點2處液相凝固成固相；且氣相分壓沿三相線減少。

金屬鉀的三相點為三十六大氣壓。在三相點以下一大氣壓處加熱，如圖2—3的p·線，鉀氣體的分壓在350°C時達到一大氣壓(點4)，若此時，時間充足則固相直接轉變成氣相，換句話說，鉀將昇華，不過昇華的速率很慢，所以在固態鉀還沒有完全昇華之前，已達三相點的溫度，此時則有液態鉀出現。

Metal	Temperature, °C	P, psia, atmospheres
Aluminum	933	2
Bismuth	271	0.001
Calcium	850	0.0001
Copper	1083	0.0000078
Iron (α)	1535	0.00005
Lead	327	0.00004
Magnesium	649	0.001
Mercury	-38.8	0.00000014
Nickel	1455	0.0001
Platinum	1773	0.000001
Silver	961	0.00017
Strontium	770	1.0001
Zinc	419	0.05

表1 普通金屬的三相點(計算值)

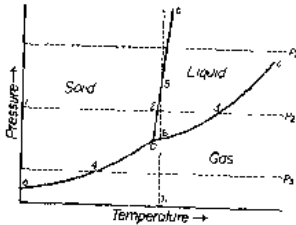


圖 2—3

同素異形體(Allotropy)

若干金屬能以異於一種結晶構造的形式存在，此金屬通常稱為同素異形體，此種從一個同素體轉變到另一個同素體的變化，稱為同素異形變態。隨溫度或壓力的改變，均會產生同素異形變態。常壓下金屬鋁為固態存在，高壓下目前則發現至少有兩種穩定的結晶形式存在，如圖2—2所示。另外，鐵從室溫加熱至熔點，也經過兩個同

10 金相圖學

素異形變態，如圖 2-4 所示。

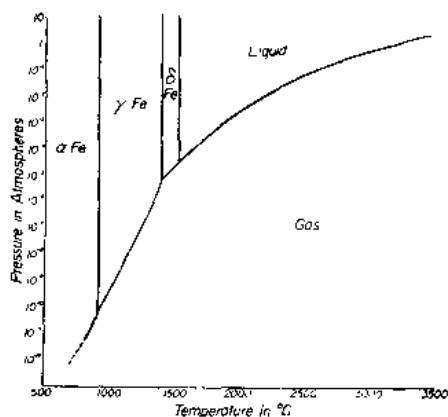


圖 2-4 鐵的估計溫—壓圖

同素異形體金屬的 P-T 相圖，其三相點不止一個，因為在單成份系中的瞬時平衡僅為二相。且其中只有一個三相點涉及氣態和液態平衡，其他三相點則分別代表兩種結晶相間固相和液相的平衡，或是二種結晶相間單獨的平衡。值得注意的是涉及氣相（圖 2-4）的連續三相點必在低溫、低壓處。而涉及到液相的三相點，則至今尚無規則可尋。

高成份系中的氣相探討 (Concerning the Gas Phase in Higher-order Systems)

處理二成份，三成份或高成份系中涉及氣相平衡的討論通常被省略，這是為了避免複雜以及混淆主題。然而我們應瞭解，除了當液體或固體在一個完全填滿而密閉的容器中時，氣相都是存在的。

因通常吾人習慣在開放式中處理金屬，雖然氣相存在，但均不提及。除非涉及壓力應用時，此種省略均無關緊要。

習 題

2-1 以相同的座標尺度與估計鉻 (As)，鋅 (Zn)，錳 (Mn)，銀 (Ag)，

鉛 (Pb) , 銅 (Cu) 和汞 (Hg) 的 PT 圖形。

- 2-2** 金屬鈷 (Co) 溫度 1478°C 時凝固成面心立方結晶 (face-centered cubic crystal) 形式, 溫度 420°C 時又轉變成六方最密堆集 (close-packed hexagonal) 結晶形式, 其蒸氣壓與鎳和鐵的蒸氣壓相近, 試估計鈷 (Co) 的 PT 圖形。
- 2-3** 某金屬密封於一完全為惰性且不漏氣的容器內, 初時金屬填滿一半, 剩下的空間於一大氣壓時充滿鈍氣 (inert gas) 與之平衡, 其相圖與圖 2-3 相似, 試問當此系統加熱時, 容器內有何變化?
- 2-4** 一塊純鐵置於連續抽氣的真空室中, 保持在 0.000001 大氣壓處十分鐘, 溫度熱至 1550°C 試問 (i) 鐵的變化如何? (ii) 假如加熱速率比第一次實驗減少千分之一, 其反應有何差異?