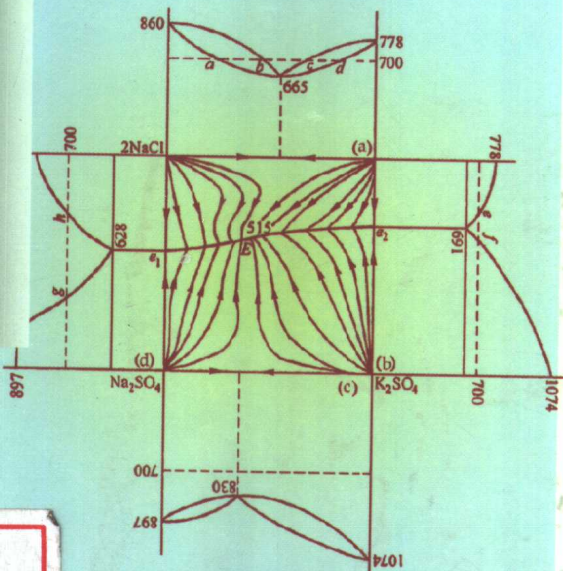


相图原理与

冶金

相图

陈国发 李运刚 编著



冶金工业出版社

相图原理与冶金相图

陈国发 李运刚 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2002

图书在版编目 (CIP) 数据

相图原理与冶金相图/陈国发, 李运刚编著.

—北京: 冶金工业出版社, 2002. 3

ISBN 7-5024 2952-2

I. 相… II. ①陈…②李… III. 相图
IV. TG113. 14

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 004970 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 许广兴 宋良 美术编辑 王耀忠

责任校对 白迅 责任印制 李玉山

利森达印务有限公司印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2002 年 3 月第 1 版, 2002 年 3 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 8.375 印张; 223 千字; 260 页; 1-2500 册

20.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64027893

冶金书店 地址: 北京东四北大街 46 号 (100711) 电话: (010) 65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

相图是提取冶金学科的重要内容，然而在普通高等学校冶金专业的课程中，由于学时数所限，不可能对相图原理讲授得太深透，致使学生对后续课程理解感到困难，也给今后工作带来诸多不便。为此，在历年教学实践和教学资料积累的基础上，我们编写了本书。

本书阐述了相图的基本原理，并结合冶金过程技术对有关相图进行分析和讨论。在编写过程中，力求由浅入深，由简到繁，通俗易懂，便于自学，期望此书能对学生和冶金工作者在利用相图原理分析和解决冶金科技问题时有所帮助。书中各章最后都附有习题，供读者在解题过程中加深对书中内容的掌握和理解。书末只附主要参考文献目录，未将参考文献全部列出，特向有关文献作者敬表歉意和谢意。

除冶金学科外，相图理论在金属材料、耐火材料、陶瓷材料以及半导体材料、化工、硅酸盐等领域都得到广泛的应用，本书可供在这些领域从事教学、科研和生产的科技工作者参考。

河北理工学院李运刚参加了本书的编写，编写第三章和第五章；东北大学陈国发任本书主编，编写其余各章。

编写过程中，得到了昆明理工大学戴永年教授、沈阳黄金学院杨立教授和西安建筑科技大学黄桂柱教授的热心帮助和指导，定稿时又作了精心审校，特致以衷心感谢。

由于水平所限，书中的不妥之处，敬请广大读者批评指正。幸。

编 者

2001年10月

KAD76/05

目 录

| | |
|--------------------------|-----------|
| 绪论 | 1 |
| 第一章 相图的基本概念 | 2 |
| 第一节 相律 | 2 |
| 第二节 相图的研究方法 | 6 |
| 第三节 热力学平衡数据与相图 | 17 |
| 习题 | 29 |
| 第二章 单元系相图 | 31 |
| 第一节 单元系相图示例——水的相图 | 31 |
| 第二节 亚稳状态 | 32 |
| 第三节 同素异型体和晶型转变 | 33 |
| 习题 | 36 |
| 第三章 二元系相图 | 37 |
| 第一节 固溶体的类型 | 37 |
| 第二节 杠杆规则 | 39 |
| 第三节 二元系相图的热力学性质 | 42 |
| 第四节 二元系相图的吉布斯自由能曲线公切线法描述 | 51 |
| 第五节 共晶型二元系 | 60 |
| 第六节 同晶型二元系 (完全互溶型二元系) | 62 |
| 第七节 固溶型二元系 | 63 |
| 第八节 偏晶型二元系 | 66 |
| 第九节 化合物型二元系 | 69 |
| 第十节 有晶型转变的二元系 | 73 |
| 第十一节 化合物的稳定性 | 80 |
| 第十二节 二元系相图实例剖析 | 81 |

| | | |
|------------|---------------------------------|------------|
| 第十三节 | 二元系相图应用实例 | 88 |
| 第十四节 | 正确和错误二元系相图的判断 | 98 |
| | 习题 | 100 |
| 第四章 | 三元系相图 | 104 |
| 第一节 | 三元系相图的浓度表示法 | 104 |
| 第二节 | 三元系相图的一些规则 | 105 |
| 第三节 | 三元系平面投影图 | 115 |
| 第四节 | 三元系等组成截面图 | 119 |
| 第五节 | 简单共溶型三元系 | 126 |
| 第六节 | 生成化合物的三元系 | 128 |
| 第七节 | 完全互溶型三元系 | 145 |
| 第八节 | 固态部分互溶的共溶型三元系 | 149 |
| 第九节 | 转熔互溶型三元系 | 156 |
| 第十节 | 转熔共溶的互溶型三元系 | 159 |
| 第十一节 | 偏熔型三元系 | 161 |
| 第十二节 | 含一个高温分解低温稳定的二元化合物的 三元系 | 168 |
| 第十三节 | 含一个高温稳定低温分解的二元化合物的 三元系 | 170 |
| 第十四节 | 含多晶转变的三元系 | 172 |
| 第十五节 | 三元相图应用实例 | 175 |
| | 习题 | 202 |
| 第五章 | 多元系相图 | 205 |
| 第一节 | 互易三元系(四角相图) | 205 |
| 第二节 | 互易三元系四角相图的基本类型 | 213 |
| 第三节 | 四元系 | 219 |
| 第四节 | 四元系相图的读图规则 | 226 |
| 第五节 | 四元系相图的基本类型 | 233 |

| | |
|---------------------|-----|
| 第六节 水和互易盐对的四元系····· | 244 |
| 第七节 互易四元系····· | 254 |
| 习题····· | 257 |
| 参考文献····· | 260 |

绪 论

在冶金领域中，液体的蒸发和结晶，蒸气的冷凝，固体的溶解，冰铜的形成，物料的造渣，熔体的析晶，晶体的熔融，融盐的结构，以及化合物的生成和离解，氧化还原反应等诸多过程，都是涉及相变化的过程。深入了解和熟练掌握这些过程的变化规律，是冶金工作者的基本技能。在一个多相体系中，温度、压力和浓度的变化，使相的种类、数量和组成也相应地在变化。如果将这种变化用几何图形来描述，这种图形就可以反映出该体系在一定的组成、温度和压力下达达到平衡时所处的状态，反映出该体系在平衡状态下的相态，即反映出该体系内有哪些相，每个相的组成以及各相之间的相对数量等等。这种几何图形称为相图，也称状态图或平衡图。相图便是处于平衡状态下体系中的组成成分、物相和外界条件相互关系的几何描述。相图中的点、线、面、体都代表着不同温度和压力下平衡体系中的各个相、相组成和各相之间相互转变的关系。

相图研究的历史还不太长。在 18 世纪已有不少科学家研究物理、化学与几何学之间的联系。至 1876 年，W·吉布斯 (Gibbs) 首先从热力学定律出发导出多相平衡的基本定律——相律。但因这一定律的高度概括性和过于抽象，使得它极其重大的意义长期未被人们所认识。直至 1887 年，罗策布 (Roozeboom) 在研究多相平衡及其分类时，用相律说明了不少实际问题，并以不少实例阐明了相律的深刻含义和用化学家的语言来解释相律。此后，相律才被人们重视，并对它做了大量的研究工作。相律奠定了多相平衡及相图的理论基础。

在许多科学技术领域中，相图已经成为解决实际问题不可缺少的工具。相图在冶金、化工、陶瓷、材料、硅酸盐等诸多领域都得到普遍的应用，在化学、矿物、地质、物理等领域的应用也十分广泛。

第一章 相图的基本概念

第一节 相 律

相律用一种非常简单的形式表达了平衡体系中可以平衡共存的相的数目、独立组元的数目以及可以人为指定的独立变数的数目之间的关系。三者之间满足下列关系式：

$$f = C - \varphi + 2$$

式中 f ——独立变数的数目，即自由度数；

C ——独立组元的数目；

φ ——平衡共存的相的数目。

数字“2”表示影响体系平衡状态的外界因素中，只考虑温度和压力两个因素，其他因素如电场、磁场，重力场等对体系平衡的影响在此已被忽略。如果忽略压力对相平衡体系的影响，则可得到冶金体系常用的减相律形式：

$$f = C - \varphi + 1$$

为了深入理解和熟练应用相律，必须弄清下列几个概念。

一、体系和环境

体系，也称系统，它是选择的研究对象。体系以外的一切物质称为环境。例如，在铅丝炉中研究熔渣的物理化学性质，熔渣便是研究对象，便是体系或系统。炉子、炉内气氛等均是环境。如果研究的是熔渣与气氛的关系，则熔渣和气氛便是体系，其他则为环境。所以，体系是人们根据实际研究的情况而确定的。

当外界条件不变时，如果体系中的各种性质都不随时间而变，则这个体系便处于平衡状态。凡是可以忽略气相的影响，而只考虑液相和固相的体系，称为凝聚体系。如熔渣体系便可认为是凝聚体系，但是，在研究不能忽略气相的熔渣体系时，熔渣体系不能认为是凝聚体系。

二、相

一个相便是体系中具有相同物理和化学性质的均匀部分的总和。相与相之间有界面，并可用机械方法把它们分开，越过界面时性质就发生突变。相与物质的数量多少无关，也与物质是否连续无关。相具有下列的几种特征：

(一) 一个相可以由几种物质组成

例如，空气就是由氧、氮等气体组成的一个相；铅鼓风炉炉气为氮、二氧化碳、一氧化碳、氧、碳氢化合物等气体组成的混合物，也称为一个相。所以，凡是能以任何比例混合的不同气体，都可以形成一个相——气相。纯液体或真溶液也是一个相，如NaCl溶于水成为NaCl水溶液，金银和其他杂质溶于铜中形成粗铜熔体，它们仍然是组成一个相——液相。两种或几种固体也可以完全互溶形成一个均匀的固态溶液，叫固溶体，它也是一个相——固相。当然，如果液体或固体只能部分互溶或完全不互溶，那么这两液体或两固体混合时，若超过其互溶程度，就不是一个相而是两个相了。

(二) 一种物质可以有几个相

例如， H_2O 可以有固相冰、液相水和气相水蒸气等不同的相；碳可能是金刚石，也可能是石墨不同的相。晶体构型不同的同一种固体仍不属于同一种相，因它们的物理性质彼此各异，称为同素异形体，例如锡在不同温度下能形成灰锡 (α 锡)、白锡 (β 锡) 和斜方锡 (γ 锡) 三种不同的相。

(三) 固体机械混合物中，有几种物质就有几个相

粗锡白粉中的 Sb_2O_3 、 As_2O_3 、 PbO 虽颗粒很细，混合得也很均匀，但仍然是不同的相；白糖和砂子混合在一起，仍然是两个相。

(四) 一个相可以连续成一个整体，也可以不连续

如水中的许多冰块，所有冰块的总和仍为一个相（固相），而水又为另一个相（液相）。所以说，相与相之间必存在界面，但反过来说存在界面的便是不同的相却是不对的。因为，同一组成的冰可分成许多块，但仍是同一个相；同一组成的水也可分成许多

水珠，可它仍属同一个相。所以，虽然一个相是均匀的，但不一定是连续的。

由此可见，气相只可能是一个相，无论多少种气体混合在一起，都一样形成一个气相。液体可以是一个相；但当它们互溶程度有限时也可能出现两个相。固体中如果是连续的固溶体，则为一个相；其他情况下，一个固体物质便是一个相。

三、独立组元

独立组元也称组元或组分。决定一个相平衡体系的成分必须的最少物种数称为独立组元数。物种是指体系中每一个能单独分离出来并独立存在的化学均匀物质。

如果体系中不发生化学反应，则独立组元数便等于物种数。例如食盐水中 NaCl 和 H_2O 不发生化学反应，所以物种数为 2，独立组元数也为 2；白糖和砂子混在一起也不发生化学反应，故其物种数和独立组元数也都是 2。

如果体系存在化学反应，则每一个化学反应都要建立一个化学反应平衡关系式，且有一个化学反应平衡常数 K 。此时假使有 n 个物种参与反应且只存在一个化学平衡，则应该有 $n-1$ 个物种的组成可以任意指定，剩下的一个物种的组成便由化学平衡常数 K 来确定而不能随意改变了。所以，在一个体系中，如果发生一个独立的化学反应，则独立组元数便比物种数减少一个，即：

独立组元数 = 物种数 - 独立化学平衡关系式数

例如 CaCO_3 加热分解存在下列反应：



在一定的温度和压力下，三种物质以一个化学反应关系式建立平衡关系，有一个独立化学反应平衡常数 K ，独立组元数 $C=3-1=2$ ，为二元体系，而非三元体系。

如果一个体系中在同一相内存在一定的浓度关系，则独立组元数应为：

独立组元数 = 物种数 - 独立化学平衡关系式数 - 独立浓度关系数

例如, $2\text{HgO}(\text{s})=2\text{Hg}(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})$, 达平衡时 Hg 和 O_2 存在浓度关系 $n_{\text{Hg}}=2n_{\text{O}_2}$ (摩尔比 1 : 2), 所以独立组元数应为 $C=3-1-1=1$ 。

四、自由度

在一定条件下, 一个处于平衡的体系所具有的独立变量数目称为自由度。这些独立变数在一定范围内可以任意和独立地改变, 而不会影响体系中共存相的数目和相的形态, 即不会引起原有相的消失或新相的产生。这些变数主要指组成 (即浓度)、温度和压力等。

由 $f=C-\varphi+2$ 得知, 对单元系而言, 如果只有一相存在, 则自由度为 2, 故在平面图上可用一个区域表示; 如果两相共存, 则自由度为 1, 在平面图上便是一根曲线表示; 如果三相共存, 则自由度为零, 即只能在一定的温度和压力下才能实现, 在相图上仅有一个点。

以 H_2O 为例, 它在大气压为 101325Pa 及 2.5℃ 时为液态, 在 101325Pa 及 50℃ 和 50662.5Pa (0.5atm) 及 25℃ 时也为液态。可见在一定范围内改变温度和压力, H_2O 仍能保持为液态水, 此时的自由度便是 2。如果体系中出现水和水蒸气两相的平衡, 体系的压力就由温度来确定, 或者温度由压力来确定了, 亦即在指定的温度只有一个压力下可以使水和水蒸气两相平衡共存, 或者在指定的压力下只有一个温度可以使水和水蒸气两相平衡共存。在温度为 25℃ 时, 与液态水平衡的蒸气压必定是 3167.2Pa; 蒸气压指定为大气压 101325Pa 时, 温度必定是 100℃, 才能两相平衡共存。改变任何一个变数 (温度或压力) 都会导致有新相的产生或旧相的消失。同理, 水、汽、冰三相平衡共存时, 自由度为零, 即体系的温度和压力都只能各为某一确定值, 都不能任意改变了。

要确定一个二元系状态, 除了温度和压力以外, 还要知道这两个组元的相对含量 (组成或浓度)。所以二元系比单元系多一个变数 (自由度), 其自由度最多为 3。例如在一定压力 (如大气压 101325Pa) 下, 纯物质 (如水、铜等) 均有固定的熔点和沸点, 但

要知道不纯物质的熔点和沸点，除指定压力外，还要指定浓度。所以，一个二元系若以单相存在时，要指定压力、温度和浓度才能确定体系的状态，即有三个自由度；若两相平衡，则有两个自由度，即温度、压力和浓度三者必须指定两者，该体系的状态才能确定下来。

由于二元系最多可能三个自由度，要全面表示体系的可能情况，需要用三维的立体相图，也可以用恒温或恒压的截面图来表示二元系在特定情况下的状态。对于凝聚体系，压力的若干变化不会对相图的形状发生显著的影响，所以可用恒压截面图表示在一般压力下的相图，如金属和合金相图、硅酸盐相图、熔盐相图等等，都只以组成和温度作为独立变量。如果压力变化很大（如相差上万帕或更高）或压力对相系状态影响不可忽略时，也必须使用包含有压力变量的相图。有些体系除固相（或液相）外，始终有气相存在，如Fe-O体系及碳酸钙分解体系等，其体系的最小相数为2，自由度最大亦为2，也可用二维平面图来描述。

多元系的自由度数更多，全面的相图不可能用平面或立体模型来表示。此时也可像二元系一样，将其中某些变量恒定不变来减少自由度数，也可以令某些相始终存在来减少自由度数，从而使其相图能在平面或立体模型上表示出来。

在相图中，可以直接用变量作为坐标，也可用变量的特征函数作为坐标，如用它们的对数值或倒数等等，也可以改变变量值的数量级，其目的是为了使相图上的某些曲线变为直线或扩大其使用范围。

相律的推导在《物理化学》的有关章节中已有叙述，这里不再赘述。

第二节 相图的研究方法

相图的研究方法是指相图的测定方法。相图是在实验结果的基础上绘制而成的，因此，其测量的方法、测试的精度等都直接影响相图的准确性和可靠性。另一方面，随着新的实验技术的不

断出现，试验精度逐步提高，也很有可能对原有的相图进行补充和修正。所以，对已有相图要用发展的观点来看待，对不同作者发表的相图所存在的差异要进行科学的分析。

相图是描述在平衡状态下体系的相态，即描述在某种温度、压力和组成浓度变化时，相的种类、数量和组成变化，简单地说是相变过程的图形描述。相变标志着物质结构状态发生本质的变化，相应的物理化学性质也会发生突变，包括：

(1) 物质结构的变化，其中包括物质固、液、气三态及晶形的宏观结构、微观结构、晶体结构的变化，这是相图研究最基本的依据；

(2) 热性质的变化，如吉布斯自由能变化、溶解度变化、反应热变化、热容、传热系数、化学位变化等；

(3) 光性质的变化，如折光系数、双折射、偏光性、吸收光谱的变化等；

(4) 电性质的变化，如电导、电动势、热电势、介电常数的变化等；

(5) 磁性质的变化，如磁导率、磁化率等；

(6) 容积性质的变化，如密度、比容、热膨胀的变化等；

(7) 力性质的变化，如硬度、弹性变形、压延性质、内摩擦性质、表面张力的变化等；

(8) 物理化学性质的变化，如蒸气压、分解压、平衡常数等的变化；

(9) 化学动力学性质的变化，如结晶速率、反应速度、磁化活性等。

判断物质是否有相变发生，并不是用一种方法来判定的，往往是用几种方法来综合判定。用一种方法判定往往会导致结论的错误，例如早年人们曾用磁性质来判定铁的相变。铁在常温下有磁性，在居里点 768°C 以上磁性消失。据此，将铁在 768°C 以下称为 αFe ，在 768°C 以上称为 βFe 。最近 40 年纠正了这种结论，因在居里点上下铁的晶体结构仍是体心立方，且其他性质均无突然变

化，因此认为原来的两相说法是不对的。

研究相变的方法繁多，最常用的有下列一些方法。

一、动态法

按照程序连续改变温度，同时测定物质性质随温度变化的相变状况的方法，称为动态法或动态热分析法。热分析法是利用系统中物质在加热或冷却过程中所发生的热效应测定其加热曲线或冷却曲线（步冷曲线），或进行差热分析的一种试验方法。热分析研究的内容很广，归纳起来如图 1-1 所示。下面介绍其中一些方法。

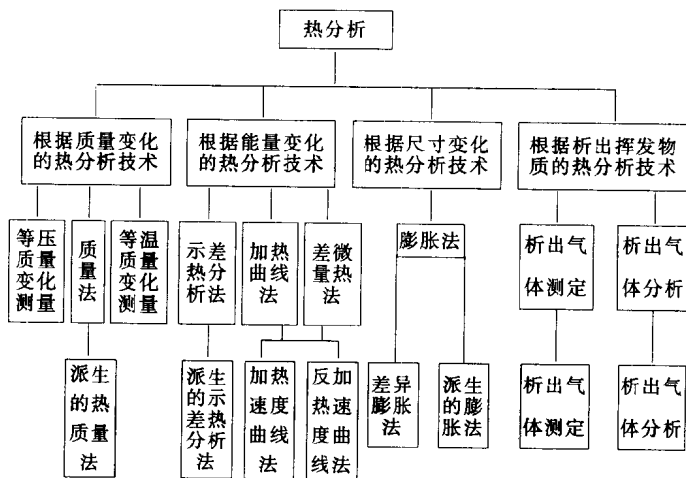


图 1-1 热分析技术内容概括

(一) 由步冷曲线测绘相图

当将体系加热或冷却时，如果没有相数和特性的转变发生，则记录时间-温度的曲线应该是一条有规律连续变化的光滑曲线。当体系一旦出现某种转变，由于发生转变时伴随着放热或吸热的热效应，故使加热或冷却曲线上出现转折或水平直线。这样，便可根据这些转折点或停顿点确定转变的温度。其中，加热曲线法是测定体系从低温逐渐均匀加热的温度与时间的变化关系，而冷却曲线（步冷曲线）法则是测定体系从高温逐渐均匀冷却过程中

温度与时间之间的变化关系。在此两种方法中，常用的是步冷曲线法。

测定步冷曲线的设备装置如图 1-2 所示，待测物料装在坩埚内，并在电炉中被加热熔化，通过程序控温仪控温，使其温度按一定值下降。待测物料的实际温度由测温热电偶反映并自动记录在长图记录仪上。

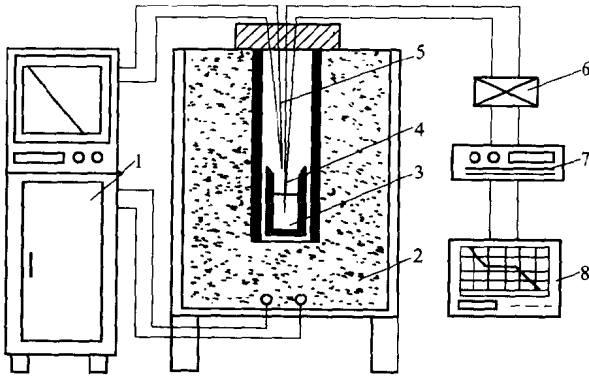


图 1-2 步冷曲线测定设备装置图

- 1—程序控温仪；2—高热敏电炉；3—坩埚；4—测温热电偶；
5—控温热电偶；6—冷点器；7—量程选择器；8—长图记录仪

今以 Cd-Bi 合金为例说明用步冷曲线绘制相图的方法。合金中两种金属的配比取%（质量分数）为：

| | | | | | | |
|----|-----|----|----|----|----|-----|
| Cd | 100 | 80 | 60 | 40 | 20 | 0 |
| Bi | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |

把每一组配比的样品混合均匀，加热至全部熔化后再升高温度 10℃ 以上，然后缓慢降温，测定步冷曲线。实验结果如图 1-3 所示。

100%Cd、0%Bi 配比试样在温度降到 321℃ 时，步冷曲线出现一水平线段 *ab*，温度保持不变。这个温度就是纯镉的熔点。

80%Cd、20%Bi 试样在温度降至 *c* 点时，镉开始从液相中析

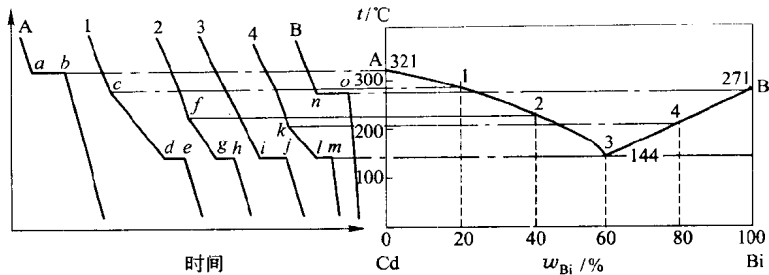


图 1-3 Cd-Bi 系相应组成的步冷曲线

出。析出时放出热量使系统的冷却速度变慢，出现一个转折点 c 。此时，随着温度下降，系统内不断析出镉晶体。直到温度降到 144°C ，镉和铋同时析出，步冷曲线出现第二个转折点 d 。这时，析晶放出的热量完全补偿了体系散失的热量，曲线出现水平线段 de 。析晶结束后，体系温度再度继续下降。步冷曲线上出现的第一个转折点对应于相图中液相线上的一个点 1，而第二个转折点对应于相图的低共溶点。

$60\%\text{Cd}$ 、 $40\%\text{Bi}$ 和 $20\%\text{Cd}$ 、 $80\%\text{Bi}$ 两个试样测定的步冷曲线与上述的结果相似，它们分别在 f 点和 k 点出现第一个转折，对应于相图液相线上的 2 点和 4 点。从 f 点的温度开始，温度下降，体系不断析出镉晶体；而 k 点的温度以下则不断析出铋晶体。温度降至 144°C ，曲线上出现水平线 gh 和 lm 。此温度为低共溶温度，开始镉和铋的同时析出。

在 $40\%\text{Cd}$ 、 $60\%\text{Bi}$ 配比试样的步冷曲线上，是温度降至 144°C 时出现转折的水平线段 ij 。这个温度也是低共溶温度。镉和铋同时析出，此时析出的固体称为低共溶混合物，或简称为共晶。

$100\%\text{Bi}$ 试样的步冷曲线出现的水平线段 no 对应于铋的熔点 (271°C)。

用横坐标表示镉和铋的组成，纵坐标表示温度。从每条步冷曲线上的转折点作平行于横坐标的平行线，分别与相应的组成线