

目 录

第一章 二元合金的相结构与结晶.....	1
§ 1-1 合金.....	1
§ 1-2 合金的相结构.....	2
§ 1-3 二元合金相图的建立.....	15
§ 1-4 相律与杠杆定律.....	17
§ 1-5 匀晶相图.....	22
§ 1-6 共晶相图.....	37
§ 1-7 包晶相图.....	56
§ 1-8 形成金属化合物的相图.....	66
§ 1-9 具有固态相变的相图.....	72
§ 1-10 铸锭的结晶.....	79
第二章 三元合金状态图.....	91
§ 2-1 三元状态图的表示方法.....	91
§ 2-2 三元系中的直线法则、杠杆定律及 重心法则.....	94
§ 2-3 三元匀晶状态图.....	97
§ 2-4 三元共晶状态图.....	103
§ 2-5 固态下有限溶解的三元共晶状态图.....	112
§ 2-6 三元系中四相包晶平衡 $L + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma (2/2)$ 和 $L + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma (1/3)$	117
§ 2-7 三元系中有化合物时的相图.....	121

第一章 二元合金的相结构与结晶

§ 1-1 合金

纯金属虽然得到了一定的应用，但由于其除了具有较高的导电、导热性外，机械性能一般都比较低，而且价格较高，因此，在工业上广泛应用的都是合金。

两种或两种以上的金属元素，或金属元素与非金属元素组成的，具有金属特性的物质称为合金。工业上应用很广泛的碳素钢和铸铁是主要由铁和碳组成的合金，而黄铜则是由铜和锌组成的合金，合金钢、青铜、硬铝等都是合金。与组成它的纯金属相比，合金除具有更高的机械性能外有的还可能具有强磁性、耐蚀性等特殊的物理化学性能。同时，还通过调节其组成的比例，来获得一系列性能各不相同的合金，以满足工业上提出的不同的性能要求。

组成合金的最基本的、独立的物质称为组元，或简称为元。一般来说，组元就是组成合金的元素，黄铜的组元是铜和锌，铁碳合金的组元是铁和碳。由两个组元组成的合金称为二元合金，由三个组元组成的合金称为三元合金，由三个以上组元组成的合金则称为多元合金。

合金的性能比纯金属更为优异的原因，是由于它的组织、结构比纯金属更为复杂，组成合金的元素相互作用会形成各种不同的相所致。相是指合金中具有同一化学成分、同一结构和原子聚集状态，并以界面而互相分开的，均匀的组成部分。纯金属在固态时是一个相，当温度升高到其熔点时，固态金属开始熔化成液态，在熔化过程中，固态与液态共存，两者被相界面分开，它们的原子聚集状态不同，为液相与固相共存的两相混合物。当温度高于熔点时，则成

为单相的液态金属。在二元以及更多组元的合金中，由于组元的相互作用，则可能形成更多的不同的相。在金属或合金中，由于形成的条件不同，各种相将以不同的数量、形状、大小互相组合，因而我们在不同的放大倍数下观察时，将可以观察到金属或合金具有各种不同的组织。在合金的组织中，不同的相被相界面分开，它们的化学成分、晶体结构及性能均不同。

由给定组元可以配制或一系列成分不同的合金，这些合金组成一个合金系统，称为合金系，两个组元组成的为二元系，三个组元组成的为三元系，更多组元组成的称为多元系。纯金属只有一个组元，但在不同的温度条件下，它可能是由不同的相组成的，这些相组成为一个单元系。

合金在一定的条件下，由哪几个相组成，称为合金在该条件下的状态。纯金属在熔点以上的状态是一个液相，在熔点时的状态为一液相与固相，在熔点以下是一个固相。在合金中，将会出现更多的相，因此，合金的状态也要比纯金属复杂。

§ 1—2 合金的相结构

在液态下，大多数合金的组元均能相互溶解，成为一个均匀的液体，因而只具有一个液相。在凝固后，由于各组元的晶体结构、原子结构等不同，各组元间的相互作用不同，在固态合金中可能出现不同的相结构。

如果液态下组元间相互溶解的状态在凝固后仍能保留下来，即组元在固态下仍能彼此溶解，则可形成固溶体。如果在合金凝固时组元间相互反应，则形成具有金属性质的金属化合物。根据金属化合物的形成规律及结构特点，还可以分为正常价化合物、电子化合

物、间隙化合物等。

固态合金中的基本相结构为固溶体和金属化合物。在具体合金中，由于其化学成分及其组元间的相互作用各不相同，除单相固溶体、单相金属化合物外，还可能出现由固溶体相、金属化合物相等不同相组成的混合物组织。

一、固溶体

我们将糖溶于水中，可以得到糖的水溶液（糖水），其中，水是溶剂，糖是溶质。如果使糖水凝固成冰，就将得到糖在固态水中的固溶体。在合金中，也有类似情况。

如果合金的组元在固态下能彼此相互溶解，则在液态合金凝固时，组元的原子将共同的结晶成一种晶格，晶格内包含有各种组元的原子，晶格的形式与一种组元相同，这样，这些组元就形成了固溶体。晶格与固溶体相同的组元为固溶体的溶剂，其他组元为溶质。也就是说，固溶体是溶质原子溶入固态的溶剂中，并保持溶剂晶格类型而形成的相。

在含铜70%、锌30%的黄铜（HTO）中，其显微组织与纯铜相似，均为单相的 α 相（图1-1）。在黄铜中， α 相就是锌溶入铜的晶格而形成的固溶体，而在纯铜中， α 相则为纯铜，它们的晶格示意图，如图1-2所示。由图可知，纯铜与黄铜（HTO）虽然具有类似的显微组织，但由于它们的相结构不同，因而性能上有很大的差别。其他实际应用的合金中，也大多是单相固溶体组织或以固溶体为基的多相组织，因而了解固溶体的结构、性能及其形成规律，对于了解合金的结构、组织和性能具有十分重要的意义。

根据溶质原子在溶剂晶格中所占据的位置，可将固溶体区分为置换固溶体与间隙固溶体。

固溶体 (Solid Solution) 是指一种或多种溶质原子溶入溶剂晶格中，形成的单一均匀的固相。固溶体的形成需要溶质与溶剂原子尺寸相近、晶体结构相同、电负性相差不大等条件。固溶体分为置换固溶体和间隙固溶体。置换固溶体中，溶质原子取代了溶剂原子；间隙固溶体中，溶质原子填充在溶剂晶格的间隙中。固溶体的性能通常介于纯溶剂和纯溶质之间。

a) 纯铜×100 b) 黄铜×100

图 1-1 纯铜与黄铜的显微组织

置换固溶体是指溶质原子位于溶剂晶格的某些结点位置而形成的固溶体，如同在这些结点上的溶剂原子被溶质原子所置换，故称之为置换固溶体。在 H_{70}O 黄铜的 α 相中，锌原子就是占据了铜晶格中的某些铜原子的位置，从而形成了置换固溶体。置换固溶体的结构示意图如图 1-3 所示。

在置换固溶体中，由于溶入了溶质原子，因而造成晶格的畸变，如图 2-4 所示，同时，并使其晶格常数发生变化。一般来说，如果溶质原子直径大于溶剂原子，则会引起晶格常数增大；反之，则使晶格常数减小。工业上常见的铝、铜、铁为基的固溶体晶格常数的变化如图 1-5 所示。随着固溶体中溶质原子的溶入及其浓度的

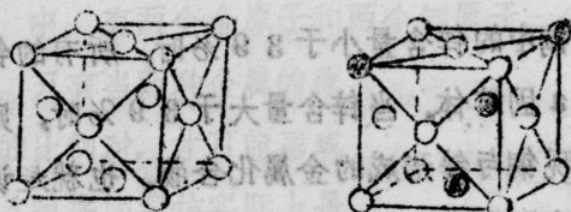


图 1—2 纯铜与黄铜的晶格示意图

a) 纯铜 b) 黄铜

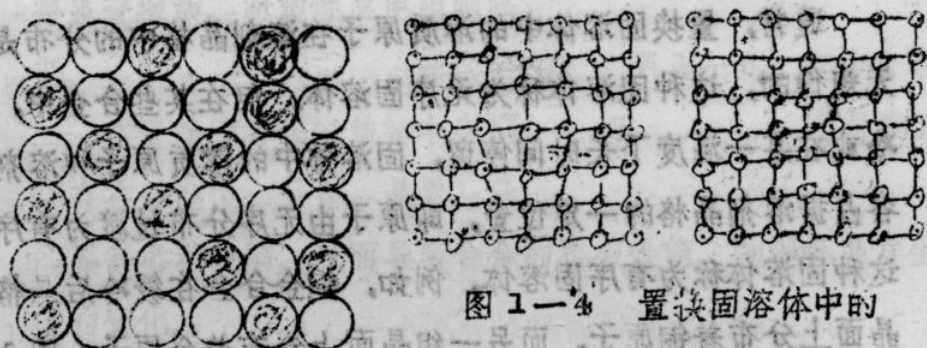


图 1—4 置换固溶体中的晶格畸变



图 1—3 置换固溶体的结构示意图

增加，晶格畸变增大，固溶体的强度、硬度升高，物理性能也发生变化。溶质原子使固溶体的强度和硬度升高的现象称为固溶强化。固溶强化是提高合金材料机械性能的重要途径之一。

由上可知，置换固溶体的结构特点是溶质原子占据了溶剂组元中某些原来属于溶剂原子的位置，它仍然保持溶剂组元的晶格，但晶格常数有所变化，并发生了某些晶格畸变。因而，与溶剂金属相比，置换固溶体具有较高的强度及硬度（固溶强化）。

当黄铜中的锌含量小于39%时，所有的锌都能溶解于铜，形成单相的 α 固溶体。当锌含量大于39%时，则组织中除 α 固溶体外还将出现铜与锌形成的金属化合物。也就是说，锌在铜中的溶解度是有一定限度的，超过这一限度，锌即不能再溶入铜内，而将出现新相，这种具有有限溶解度的固溶体称之为有限固溶体。而在铜镍合金中，铜与镍在任意比例下均能互相溶解，即镍原子可以完全置换铜晶格中的铜原子，或铜原子可以完全置换镍晶格中的镍原子，这种固溶体称之为无限固溶体，也可称之为连续固溶体。

通常，置换固溶体中的溶质原子在溶剂晶格中的分布是任意的，无规律的，这种固溶体称为无序固溶体。但在某些合金中，由于缓冷或在某一温度下长时间停留，固溶体中的溶质原子和溶剂原子将各占据溶剂晶格的一定位置，即原子由无序分布过渡为有序分布，这种固溶体称为有序固溶体。例如，铜金合金在缓冷后晶格的一组晶面上分布着铜原子，而另一组晶面上分布着金原子（图1-6），

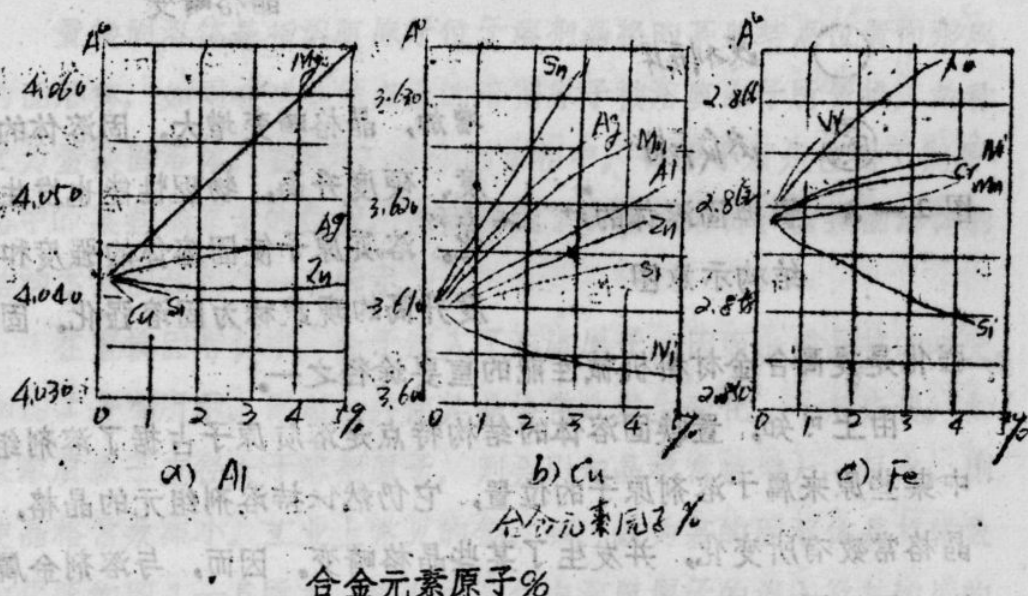
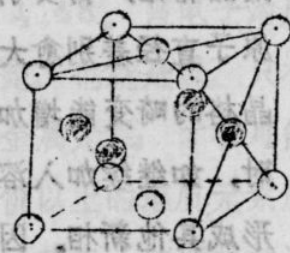


图 1-5 各元素溶入铝、铜、铁中形成置换固溶体时
— 6 — 晶格常数的变化

在每个晶 中，有两个金原子和两个铜原子，金原子和铜原子按层有序分布。只有当两种金属的原子成一定的比例时，才可能形成有序排列，有序固溶体实际上是无序固溶体与金属化合物的过渡相。当固溶体从无序排列转变为有序排列时，虽然其显微组织不发生变化，但合金的硬度及脆性将显著增加，而塑性及电阻则降低。



● — 金

○ — 铜

图 1-6 铜金合金中的有序固溶体的结构

在置换固溶体的结构中也同样存在着空位、位错、晶界、亚晶界等各种缺陷，从而导致合金的机械性能，物理性能发生某种程度的变化。

在置换固溶体中，溶质元素溶入溶剂中的溶解度大小，主要取决于下述几个因素：

1. 组元的晶格类型 组元的晶格类型是否相同，是它们能否形成无限固溶体的必要条件。只有晶格类型相同，溶质原子才有可能连续不断地置换溶剂晶格中的原子，一直到溶剂原子完全被溶质原子所置换。如果组元的晶格类型不同，则组元间在固态下的溶解度只能是有限的，只能形成有限固溶体。铜与镍均为面心立方晶格，因而能形成无限固溶体。而锌为六方晶格，因而锌在铜中的溶解度是有限的，只能形成有限固溶体。溶质元素溶入晶格类型相同的溶剂时，即使它们不能无限互溶，其溶解度也将大于溶质原子溶入晶格类型不同的溶剂时的溶解度。

2. 组元的原子直径相对差别 如前所述, 当溶质原子溶入溶剂晶格后, 将要引起晶格畸变, 从而使晶格畸变能增加。组元间的原子直径差别愈大, 则晶格畸变程度愈大, 晶格的畸变能愈高, 当晶格的畸变能增加到一定限度后, 固溶体的结构再不是稳定的, 这时, 如继续加入溶质原子, 溶质原子将不再能溶入固溶体中, 只能形成其他新相。因此, 只有组元的原子直径差别不大时, 才有可能形成无限固溶体, 如果差别较大, 则只能形成有限固溶体, 而且, 原子直径差别愈大, 溶质在溶剂中的溶解度就愈小。

实验表明, 在合金中, 当组元间的原子直径的相对差别大于14~15%时, 便不能形成无限固溶体, 而只能形成有限固溶体。而在以铁为基的固溶体中, 则只是当铁与其他溶质元素的原子直径的相对差别小于8%, 而且具有相同的晶格类型时, 才有可能形成无限固溶体, 否则, 就只能形成有限固溶体。在以铜为基的固溶体中, 只是当原子直径的相对差别小于10~18%时, 才可能形成无限固溶体。

3. 组元间电化性的差别 组元的电化性是以元素的负电性数值来度量的。在周期表中, 同一周期里的元素的电负性由左到右依次递增, 而在同一族内, 则由下向上递增。元素间的电负性愈相近, 则愈有利于形成无限固溶体。如果因受其他因素的影响, 只能形成有限固溶体时, 则电负性愈相近, 其溶解度也愈大。当元素间的电负性相差较大时, 则难以形成固溶体, 而将有利于形成化合物。

4. 电子浓度的影响 合金中的价电子数与原子数的比值称之为电子浓度。

根据理论上的近似计算, 当溶剂元素为一价的面心立方金属时,

形成固溶体的最大溶解度的极限电子浓度为 1.36；而当溶剂元素为一价的体心立方金属时，其极限电子浓度为 1.48。当电子浓度超过这一极限时，相应的固溶体的晶格就不稳定。也就是说，只有一价元素或在计算电子浓度时当作零价的过渡金属元素，才有可能与一价金属元素形成无限固溶体，而二价或二价以上的溶质元素溶入一价金属时，当溶质元素含量达一定数值后，其电子浓度将超过极限值，因而只能是有限的溶解。而且，溶质的价数愈高，溶解度愈小。例如，铜与金为一价，两者能形成无限固溶体。而锌为二价，铝为三价，因此，它们只能与铜形成有限固溶体，而且锌在铜中的溶解度为 3.9%，铝在铜中的溶解度则为 0.8%。

如果上面提到的几个因素均能满足，即组元元素在周期表中的位置相近时，则其溶解度就可能较大，甚至可能形成无限固溶体。反之，则溶解度较小。但上述的几个因素只是形成无限固溶体的必要条件，还不是充分条件，无限固溶体形成的规律，还有待进一步的研究。一般情况下，各元素间大多只能形成有限固溶体，有限固溶体的溶解度除与上述因素有关外，还与温度有关，温度愈高，溶解度愈大。因此，在高温已达饱和的有限固溶体，当其冷却至低温时，由于其溶解度的降低，将使固溶体发生分解而析出其他相。

(二) 间隙固溶体

溶质原子分布于溶剂晶格间隙而形成的固溶体称为间隙固溶体，其结构如图 1-7 所示。间隙固溶体仍然保持溶剂金属的晶格类型，其显微组织也与纯金属相类似。在工业合金中，间隙固溶体的例子也很多，碳素钢中的铁素体、奥氏体都是间隙固溶体。

间隙固溶体是由一些原子半径很小 ($< 1 \text{ \AA}$) 的非金属元素如氢、氮、氧、碳、硼溶入过渡族金属而形成的。而且，只是在非金属元

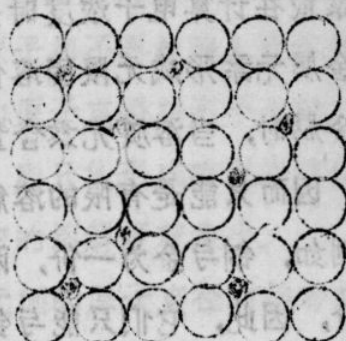
素与过渡族金属元素的原子半径小于0.59时，才能形成间隙固溶体。

溶剂晶格中的间隙是有一定限度的。因此，当溶质元素溶入后，将使溶剂晶格常数增大，并使晶格发生畸变（图1-8），结果，也将产生固溶强化，使合金的强度、硬度及电阻增高。溶入的溶质原子愈多，引起的晶格畸变愈大，当畸变量达一定数值后，溶剂晶格就将变得不稳定。因此，间隙固溶体只能是有限固溶体，而且其溶解度也不可能很大。

间隙固溶体的溶解度与溶质半径及溶剂晶格类型有关，溶质原子半径愈小，能溶入的溶质原子愈多，溶解度愈大。不同类型的溶剂晶格具有大小和数量不同的间隙，因而溶解度也将有所不同。

二、金属化合物

在合金中，除固溶体外，可能形成金属化合物。金属化合物是合金组元间发生相互作用



○ — 溶剂原子

● — 溶质原子

图1-7 间隙固溶体的结构示意图

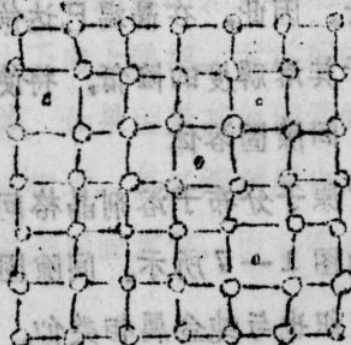


图1-8 间隙固溶体中的晶格畸变

用而形成的一种新相，又称之为中间相，其晶格类型及性能内不同于任一组元。一般可用分子式来大致表示其组成。在金属化合物中，除离子键、共价键外，金属键也参加作用，因而它具有一定的金属性质，故称之为金属化合物。碳素钢中的 Fe_3C ，黄铜中的 CuZn ，铜铝合金中的 CuAl_2 等都是金属化合物。

金属化合物一般均具有较高的熔点、较高的硬度及较大的脆性，当合金中出现金属化合物时，将使合金的强度、硬度及耐磨性提高，但将使其塑性降低。金属化合物是许多合金材料的重要组成相。

根据其形成规律及结构特点，金属化合物可以区分为正常价化合物、电子化合物及间隙化合物等。

(一) 正常价化合物

正常价化合物是指符合一般化合物的原子价规律的金属化合物，它们是由在周期表上相距较远、电化学性相差较大的元素组成的，通常是由金属元素与第IV、V、VI族的非金属元素或类金属元素组成的，如 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Mg_2Pb 、 MnS 等。

正常价化合物具有严格的化合比，成分固定，可用化学式表示。其晶格类型与组成元素完全不同，各元素原子在晶格中呈有序排列。

正常价化合物一般具有很高的硬度和脆性。在合金中，如果正常价化合物能弥散分布于固溶体基体中，则将使合金强化，起到强化相的作用，铝镁硅合金中的 Mg_2Si 就是一个强化相。

(二) 电子化合物

电子化合物是由第一族或过渡族元素与第二至第五族元素形成的金属化合物，它们不遵循原子价规律，但具有一定的电子浓度（价电子数与原子数之比）。

电子化合物的晶体结构与电子浓度有一定的对应关系：电子浓度为 $\frac{3}{2}$ 时，为体心立方晶格，称为 β 相；电子浓度为 $\frac{21}{13}$ 时，为复杂立方晶格，称为 γ 相；电子浓度为 $\frac{7}{4}$ 时，为密排立方晶格，称为 ϵ 相。表1-1为合金中常见的电子化合物。

表1-1 合金中常见的电子化合物

合金系	$\frac{3}{2} (\frac{21}{14}) \beta$ 相	$\frac{21}{13} \gamma$ 相	$\frac{7}{4} (\frac{21}{12}) \epsilon$ 相
	体心立方	复杂立方	密排六方
Cu — Zn	CuZn	Cu ₅ Zn ₈	CuZn ₃
Cu — Sn	CuSn	Cu ₃₁ Sn ₈	Cu ₃ Sn
Cu — Al	CuAl	Cu ₉ Al ₄	Cu ₅ Al ₃
Cu — Si	CuSi	Cu ₃₁ Si ₈	Cu ₃ Si

电子化合物虽然可用化学式表示，但实际上是一个成分可以在一定范围内变动的相，可以溶解一定量的组元，形成以电子化合物为基的固溶体。

在电子化合物中，组元的原子呈无序排列，但有些电子化合物由高温冷至某一温度时，将转变为有序排列，不过这种有序是不完全的。

电子化合物为金属键结合，具有明显的金属性质。它们的熔点和硬度都很高，而塑性则较低，当转变为有序排列时塑性更低。电子化合物与固溶体适当配合，可以使合金强化。

(三) 间隙化合物

间隙化合物是由过渡族金属元素与碳、氮、氢、硼等原子半径

较小的非金属元素形成的金属化合物。碳素钢中的 Fe_3C 、合金钢中的 Cr_{23}C_6 、 Cr_7C_3 、 WC 、 Mo_2C 、 VC 等都是间隙化合物。根据间隙化合物的组元间的原子半径比和结构特征可分为间隙相与具有复杂结构的间隙化合物。

1. 间隙相 当非金属原子半径与金属原子半径的比值小于 0.59 时，将形成具有简单晶格的间隙化合物，称之为间隙相。

间隙相与间隙固溶体不同，形成间隙相时，将形成与其组元的晶格不同的新的简单晶格，而原子半径较小的非金属元素则占据晶格的间隙（图 1-9）。间隙固溶体则保持溶剂组元的晶格类型。此外，间隙相中的组元比例一般均能满足简单的化学式： M_4X 、 M_2X 、 MX 和 MX_2 （M 代表金属元素，X 代表非金属元素）。间隙相具有面心立方、体心立方、简单六方、密排六方四种晶格类型，它们与化学式有一定的对应关系（见表 1-2）。

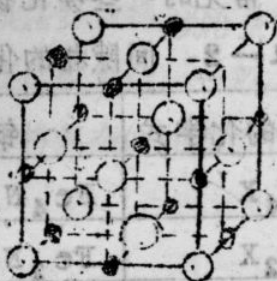


图 1-2 间隙相的结构(VC)

间隙相的成分可以在一定的范围内变动。有些间隙相的晶格中的间隙未被填满，即某些本应为非金属原子占据的位置出现空位。相当于以间隙相为基的固溶体，这种以缺位方式形成的固溶体称为缺位固溶体。

间隙相具有极高的熔点和硬度，具有明显的金属特性，是高合金工具钢及硬质合金中的重要组成。

2. 具有复杂结构的间隙化合物 当非金属原子半径与金属原子半径的比值大于 0.59 时，则形成具有复杂晶格的间隙化合物。

碳素钢中的 Fe_3C ，合金钢中的 Cr_{23}C_6 、 $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ 、 Cr_7C_3 、 Mn_3C 等均属于这一类化合物。

碳素钢中的 Fe_3C 称为渗碳体，具有复杂的斜方晶格，其中的铁原子可以部分的被其他金属原子（锰、铬、钼、钨等）所置换，形成以间隙化合物为基的固溶体，如 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ 、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ 等，称之为合金渗碳体。其他复杂晶格的间隙化合物中的金属原子也可被其他金属元素所置换。

这类化合物主要为金属键结合，具有金属特性，它们也具有很高的熔点和硬度，但与间隙相相比，它们的熔点和硬度要低些，而且加热时较易分解。这类化合物也是高合金工具钢中的重要组成。

钢中常见的一些碳化物的熔点及硬度列于表 1—3。

表 1—2 间隙相的化学式与晶格类型的关系

间隙相的化学式	钢中可能遇到的间隙相	晶格类型
M_4X	Fe_4N 、 Nb_4C 、 Mn_4C	面心立方
M_2X	Fe_2N 、 Cr_2N 、 W_2C 、 Mo_2C	密排六方
MX	TaC 、 TiC 、 ZrC 、 VC	面心立方
	TiN 、 WC 、 ZrN 、 VN	体心立方
	MoN 、 CrN	简单六方
MX_2	VC_2 、 CrC_2 、 ZrH_2 、 TiH_2 、 LaC_2	面心立方

表 1—3 钢中常见碳化物的硬度及熔点

类型	间隙相							复杂结构间隙化合物	
成分	TiC	ZrC	VC	NbC	TaC	WC	MoC	Cr_{23}C_6	Fe_3C
硬度, HV	2850	2840	2010	2050	1550	1730	1450	1650	~800
熔点, °C	3060	3472+20	2650	3508+50	3983	2785+5	2527	1577	1227

§ 1—3 二元合金相图的建立

如前所述，合金的组织要比纯金属复杂，为了研究合金的组织与性能的关系，必须了解合金的结晶过程，了解合金中各种组织的形成及变化的规律。

相图是表示合金系中合金的状态与温度、成分间的关系的图解，是表示合金系在平衡条件下、在不同温度、成分下的各相的关系的图解，因此，又称之为状态图或平衡图。

利用相图，我们可以了解不同成分的合金、在不同温度时的平衡条件下的状态，以及它由哪些相组成？相的成分及相对含量如何？还能了解合金在加热冷却过程中可能发生的转变。相图是进行金相分析，制定铸造、锻造、热处理工艺的重要依据。为冶金的基本原理。

二元合金相图的类型很多，有的还比较复杂，一般，都是从分析研究几种简单类型的相图开始，然后将复杂的相图看作是几个简单相图的综合来进行分析研究的。

一、二元合金相图的表示方法

前面已经提到，纯金的结晶过程可以利用冷却曲线来研究。图 1—10 是纯铁的冷却曲线。如果把冷却曲线上的转变点投影到温度座标上，则相应的 1、2、3 点可以表示纯铁的组织转变点（临界点）。即 0~1 之间为 α -Fe；1~2 间为 γ -Fe；2~3 之间为 δ -Fe；3 以上为液相。这样，在一个纵座标（温度轴）上，就可以表示纯铁（单元系）的组织在加热和冷却时的转变过程。

对于二元合金系，除温度外，还有成分的变化，因而需要采用两个座标轴（图 1—11）来表示二元合金相图。在二元合金相图中，用纵座标表示温度，用横座标表示成分。横座标上的任何一点均代表合金的成分，如 A、B 为组成合金的两个组元，则 1 点为纯