

# 6.材料的化学热力学

2009-11-30

——化学热力学在材料中的应用

# 6.1 化学热力学基础及应用

2

对于化学反应  $aA+dD=gG+hH$   
需要研究如下五个方面的问题：

- (1) 反应能否发生？
- (2) 如果能发生，反应体系的能量有何变化？
- (3) 如果能发生反应，反应进行的程度有多大？
- (4) 如果能发生反应，反应的速率有多大？
- (5) 反应是怎样发生的？

# 6.1.1 热力学基础知识

3

- 6.1.1.1 热力学中常见的过程
- 6.1.1.2 热力学第一定律和化学反应过程中的热效应
- 6.1.1.3 反应的摩尔焓变
- 6.1.1.4 热化学定律
- 6.1.1.5 热化学第二定律
- 6.1.1.6 热化学第三定律
- 6.1.1.7 吉布斯自由能的概念及计算

# 6.1.1.1 化学热力学常用的过程

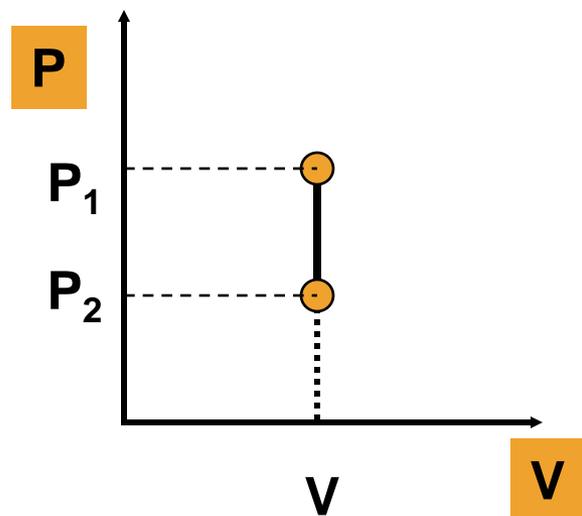
4

- **等温过程**  $T_1 = T_2 = T_{\text{环}} \quad \Delta T = 0$   
过程发生时系统的温度可以改变，只要 $\Delta T = 0$ 即可。
- **等压过程**  $P_1 = P_2 = P_{\text{环}} \quad \Delta p = 0$   
过程发生时系统的压力可以改变，只要 $\Delta p = 0$ 即可。
- **等容过程**  $V_1 = V_2 \quad \Delta V = 0$   
过程发生时系统的体积保持不变。
- **等温等压过程**  $\Delta T = 0, \Delta p = 0$   
在敞口容器中发生的过程
- **等温等容过程**  $\Delta T = 0, \Delta V = 0$   
在体积不能改变的容器中发生的过程

# 等温等容过程

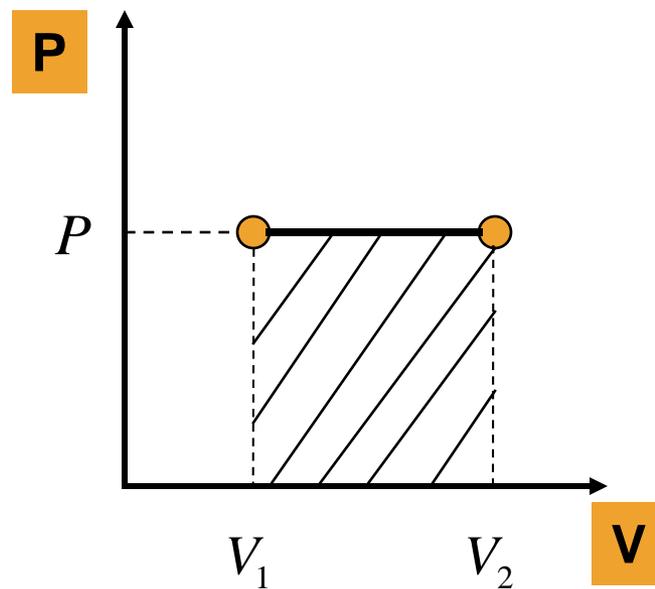
# 等温等压过程

5



$$\Delta V=0$$

$$W=-p\Delta V=0$$



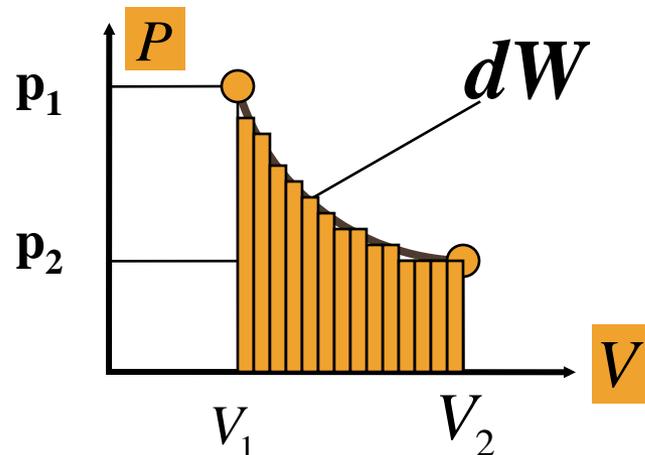
$$p_{\text{外}}=p$$

$$W = -p\Delta V$$

# 等温过程

由始态( $p_1$ 、 $V_1$ )变为终态( $p_2$ 、 $V_2$ )

$$\delta W = -(p_1 - dp)dV = -pdV$$



$$W = \sum_{V_1}^{V_2} \delta W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

## 6.1.1.2 热力学第一定律和化学反应过程中的热效应

7

自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，能够从一种形式转化为另一种形式，在转化的过程中，不生不灭，能量的总值不变。

**热化学**：把热力学第一定律具体应用到化学反应上，讨论和计算化学反应的热量问题的学科。

**反应热**：在恒压或恒容而且不作其它功的条件下，当一个化学反应发生后，若使产物的温度回到反应物起始温度，这时系统放出或吸收的热量。

## 6.1.1.3 反应的摩尔焓变

8

反应的焓变与摩尔焓变的关系

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\xi}$$

## 6.1.1.4 热化学定律

9

盖斯定律——在不做非体积功和等压（或等容）的情况下，一个反应不论是一步完成还是分几步完成，其热效应的总值相等。

若 反应(1)+反应(2)=反应(3)

则  $Q_p(1)+Q_p(2)=Q_p(3)$

$\Delta_r H_m(1)+\Delta_r H_m(2)=\Delta_r H_m(3)$

若 反应(1)-反应(2)=反应(3)

则  $Q_p(1)-Q_p(2)=Q_p(3)$

$\Delta_r H_m(1)-\Delta_r H_m(2)=\Delta_r H_m(3)$

# 由键焓估算反应的焓变

10

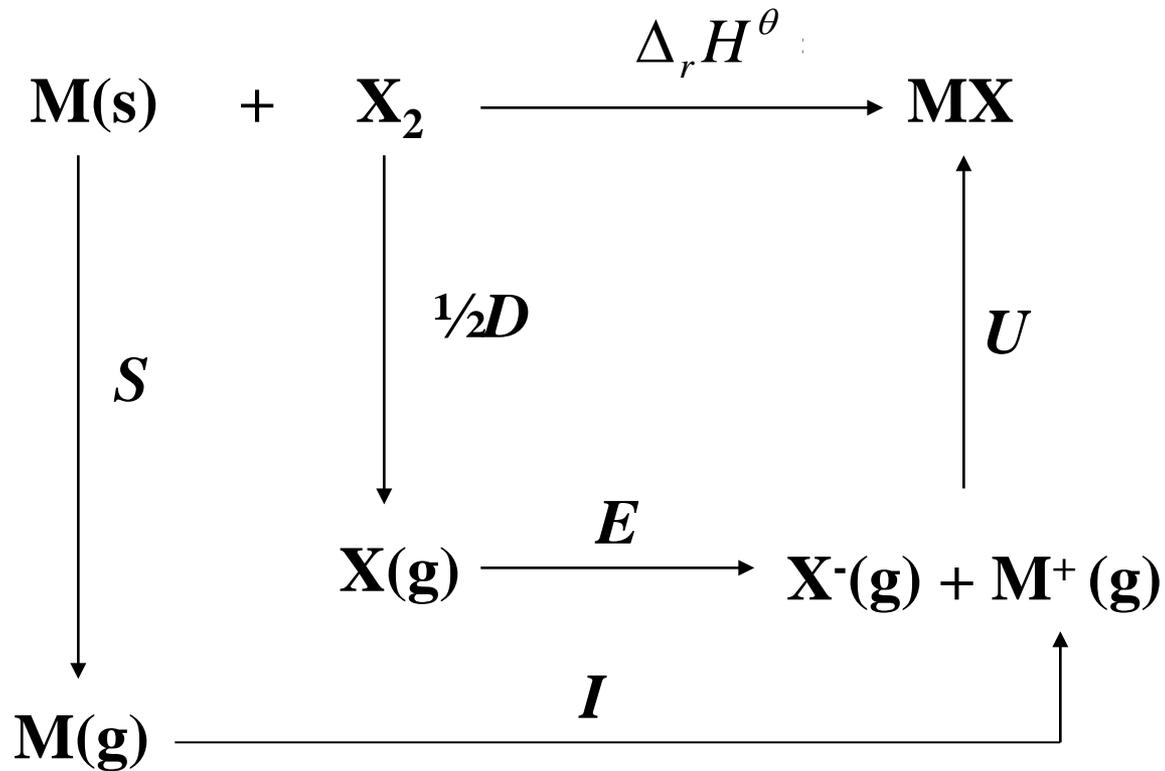
一些化学键的键能 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 289K)

	H	C	N	O	F	Cl
H	436					
C	415	331				
N	389	293	159			
O	465	343	201	138		
F	565	486	272	184	155	
Cl	431	327	201	205	252	243

$$\Delta_r H^\theta = (\sum v_i \Delta H^\theta)_{\text{反}} - (\sum v_i \Delta H^\theta)_{\text{产}}$$

# 由热化学循环估算反应的焓变

11



# 不同温度下反应热效应的计算

12

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2) dT$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}) dT$$

*a b c c'* 的数据查数据手册

# 6.1.1.5 热力学第二定律

13

- ◆功热转换：热不能自动转化为功  
热量不能自动地由低温物体传向高温物体。

自然 宏观过程按一定方向进行的规律——

热力学第二定律

- ◆热力学第二定律的克劳修斯 表述：  
热量不能 自动地 由低温物体传向高温物体。
- ◆热力学第二定律的开尔文--普朗克表述：  
其 唯一效果 是热全部变成功的过程是不可能的。

## 6.1.1.6 热力学第三定律

14

- 在绝对零度时，理想晶体的熵值为零，即

$$S_0=0$$

- 温度越高，熵值越大。在温度T时物质的熵等于熵变。温度T时物质的熵称为绝对熵（也称为规定熵）。

$$\Delta S=S_T-S_0=S_T$$

- ◆ 物质的标准摩尔熵  $S_m^\theta$ ——298K， $10^5\text{Pa}$ 下，1mol纯物质的绝对熵。量纲为  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

# 一些计算熵值的方法

15

- 气体分子的熵值可用经验公式计算

$$\text{双原子分子 } S=53.8+0.0043M-240M^{-1}$$

$$\text{多原子分子 } S=39.0+0.34M-6.2 \times 10^{-4}M^2$$

- 离子化合物的熵值可用Latimer方法计算
- 对溶液中的水合离子的熵值也可用经验公式计算

$$S^{\theta} = 47 - \frac{154Z}{r_e^2}$$

$$S^{\theta} = 43.5 - 46.5(Z - 0.28n)$$

## 1.1.7 吉布斯自由能的概念及计算

16

### 吉布斯自由能G的引入和 $\Delta G$ 的物理意义

□ 
$$G = H - TS$$

G称为吉布斯自由能，是一个状态函数。

□ 热力学证明，在等温等压下，有如下关系：

$$\Delta G = W'_{\text{最大}}$$

□  $W'_{\text{最大}}$ ——可逆过程所作的最大非体积功。

□  $\Delta G$ 的物理意义：系统的自由能变等于系统能够作的最大非体积功。

□ 因此，吉布斯自由能G是描述系统作功本领的状态函数，量纲为J或kJ。

# 自由能判据

17

□ 对于等温等压，不作非体积功的封闭系统

$\Delta G < 0$  自发过程

$\Delta G = 0$  平衡状态

$\Delta G > 0$  逆过程是自发过程

■ 对于化学反应，在等温等压，不作非体积功的条件下

$\Delta_r G_m < 0$  反应自发向右进行

$\Delta_r G_m = 0$  平衡状态

$\Delta_r G_m > 0$  反应自发向左进行

■ 若反应在标准状态下进行， $\Delta_r G_m$  用  $\Delta_r G_m^\theta$  代替。

# 利用吉布斯-亥姆霍兹方程计算

18

对于等温过程，有  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

对于在标准状态下的化学反应，有

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta$$

$$\Delta_r G^\theta(T) = A + BT \lg T + CT^2 + DT^{-1} + ET$$

■ 利用电动势计算

$$\Delta G = -nFE$$

## 6.1.2 热力学指导合成的实例

19

- 6.1.2.1 关于 $\text{O}_2^+$ 离子的化合物的合成
- 6.1.2.2 稀有气体化合物的发现

# 关于 $\text{O}_2^+$ 离子的化合物的合成

20

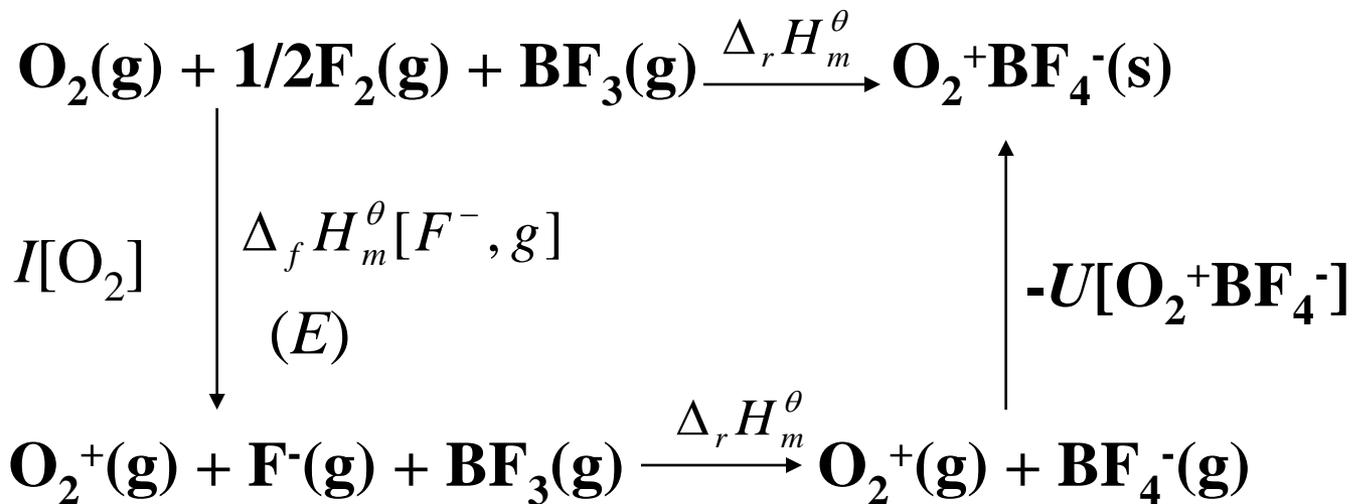
- $I_1[\text{O}] = 1314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,
- $I_1[\text{O}_2] = 1164 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,
- $I_1[\text{Hg}] = 1007 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

所以有可能形成 $\text{O}_2^+$ 离子化合物。

# 1. 关于四氟硼酸二氧( $\text{O}_2^+\text{BF}_4^-$ )的合成

21

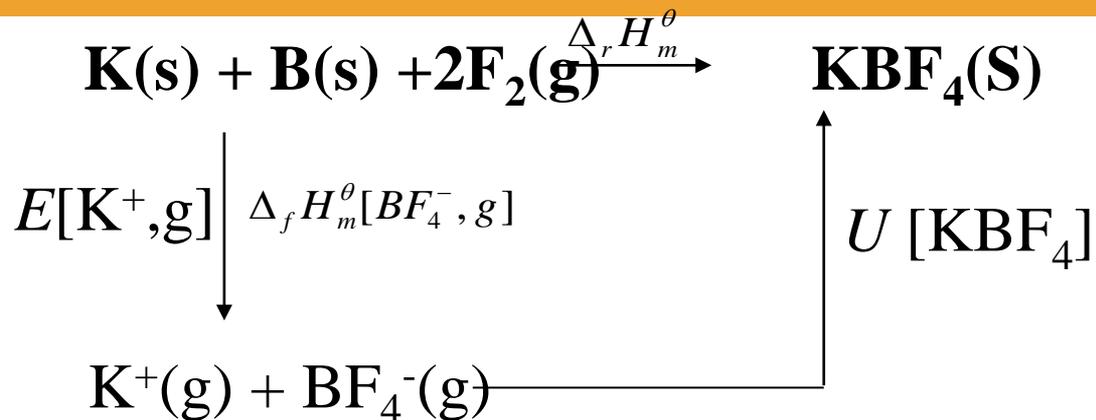
设计合成反应: $\text{O}_2(\text{g}) + 1/2\text{F}_2(\text{g}) + \text{BF}_3(\text{g}) = \text{O}_2^+\text{BF}_4^-(\text{s})$



$$I[\text{O}_2] = 1164 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \quad \Delta_f H_m^\theta[\text{F}^-, \text{g}] = -270 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$\Delta_r H_m^\theta$ 是反应  $\text{BF}_3(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g}) = \text{BF}_4^-(\text{g})$  的焓变

已知 $\text{KBF}_4$ 的晶格能为 $611 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 生成焓为 $-1887.0 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  
 $\text{K}^+$ 的电子亲和能为 $514.2 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



$$\Delta_f H_m^\theta[BF_4^-, g] = \Delta_r H_m^\theta[KBF_4, s] + U[KBF_4] - E[K^+, g]$$

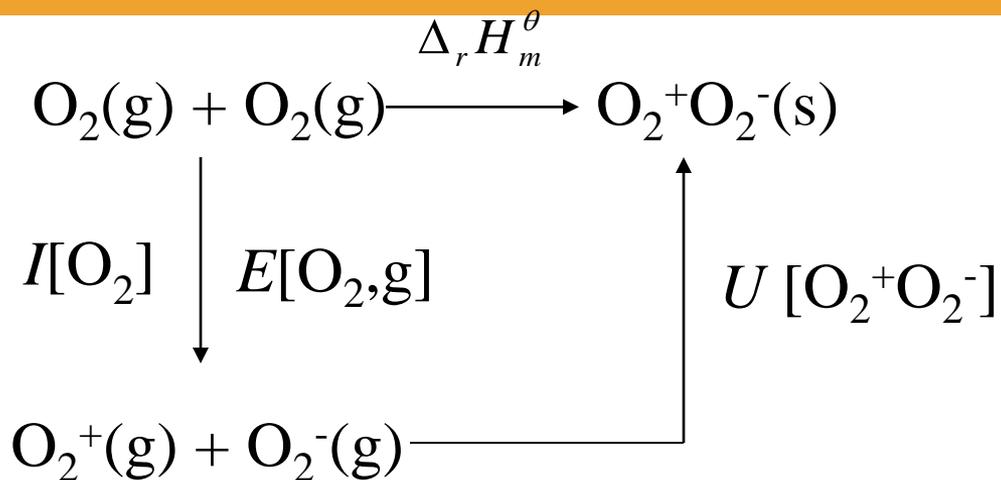
$$\Delta_f H_m^\theta[BF_4^-, g] = -1785.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\theta[BF_3, g] = -1137.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_r H_{m1}^\theta = -377.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

用Kapustinskii公式计算得：  $U [O_2^+ BF_4^-] = 545 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

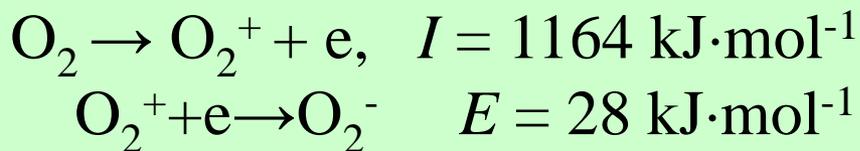
$$\Delta_r H_m^\theta = -29.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 2. 关于二氧基超氧化合物( $O_2^+O_2^-$ )的合成



$$r_{O_2^+} = r_{O_2^-} = 163 \text{ pm}$$

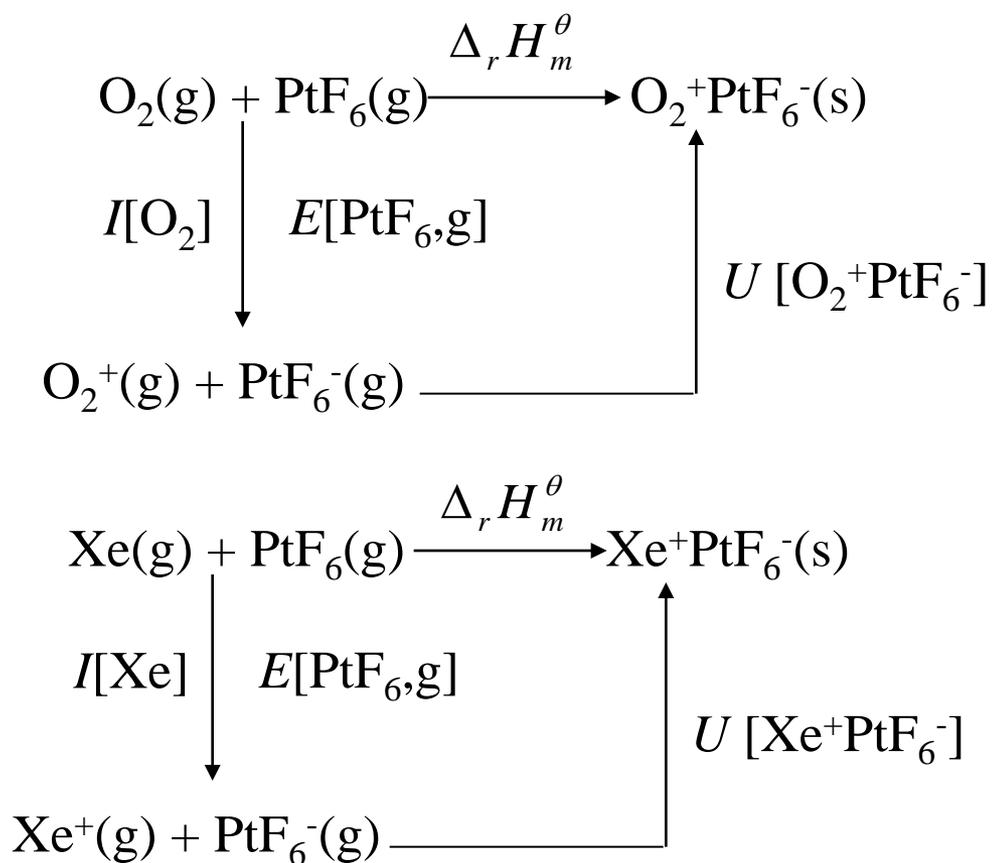
$$U[O_2^+O_2^-] \approx 666 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\begin{array}{l}
 \Delta_r H_m^\theta \approx 470 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta_r G_m^\theta > 470 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{array}$$

通过上述反应不可能合成 $O_2^+O_2^-$ ，若制得，也是不能稳定存在的，会分解并放出大量的热。

## 6.1.2.2 稀有气体化合物的发现



**Bartlett**于1962年在室温下将氙与六氟化铂混合，它们立即反应生成桔黄色晶体。经X射线分析研究，**Bartlett**提出新的化合物的化学式为 $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6^-]$ 。虽然后来认识到反应并不那么简单。**Sladky**，**Bulliner**和**Bartlett**于1969年提出，产物的化学式可能是： $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6^-]_x$  ( $1 < x < 2$ )，或 $\text{FXe}^+[\text{PtF}_5^-]$ 和 $\text{FXe}^+[\text{Pt}_2\text{F}_{11}^-]$ 。但是从预言的角度来看，**Bartlett**的推理依然是成功的。

## 6.2 Ellingham图及其应用

25

- 6.2.1 化合物的稳定性
- 6.2.2 标准生成自由能图(Ellingham图)及其应用
- 6.2.3 自由能—氧化态图及其应用

## 6.2.1 化合物稳定性的比较

26

稳定性是指化合物在一定条件下分解的难易程度，即热稳定性。

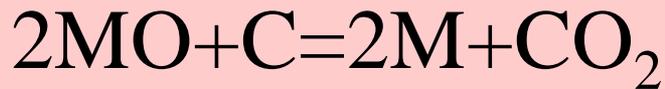
可以用热力学数据比较稳定性。一般来说，组成类型相同的物质，标准摩尔生成吉布斯自由能越小，化合物越稳定

## 6.2.2 标准生成自由能图(Ellingham图)及其应用

27

作图的反应原理

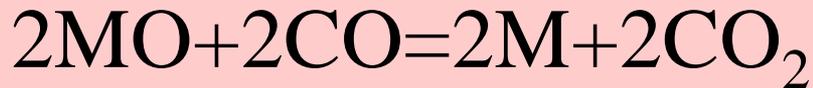
金属氧化物的还原反应可表示如下：



$$\Delta_r G_m^\theta (1)$$



$$\Delta_r G_m^\theta (2)$$



$$\Delta_r G_m^\theta (3)$$



$$\Delta_r G_m^\theta (4)$$

反应能否发生取决于自由能变是否小于零

若规定各反应中的氧的量为 $1\text{molO}_2$ ，则各还原反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 决定于下列反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 之差。

- $\text{C(石墨)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2$
- $2\text{M}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{MO}(\text{s})$
- $2\text{M}'(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{M}'\text{O}(\text{s})$
- $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g})$
- $4/3\text{M}''(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2/3\text{M}''_2\text{O}_3(\text{s})$

与1mol  $\text{O}_2(\text{g})$ 生成氧化物时 $\Delta_r G_m^\theta$ 负值较大者（绝对值）能还原 $\Delta_r G_m^\theta$ 负值较小者。

$\Delta_r G_m^\theta$ 随温度而变，若用各种物质消耗1mol $\text{O}_2$ 生成相应氧化物的过程的 $\Delta_r G_m^\theta$ 对温度作图，则可由图直接比较不同氧化物的稳定性，也能指出哪一种物质在什么温度下能还原哪种物质。

# 对 Ellingham 图的分析

29

□ 比较下列二式：

$$\Delta_r G_m^\theta = A + BT$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta$$

可见，**A**相当于各温度的 $\Delta_r H_m^\theta$ 的平均值，**B**相当于 $\Delta_r S_m^\theta$ 的平均值的负值。对于下列类型的反应



$$\Delta_r S_m^\theta = bS_m^\theta(M_xO_y, s) - aS_m^\theta(M, s) - S_m^\theta(O_2, g)$$

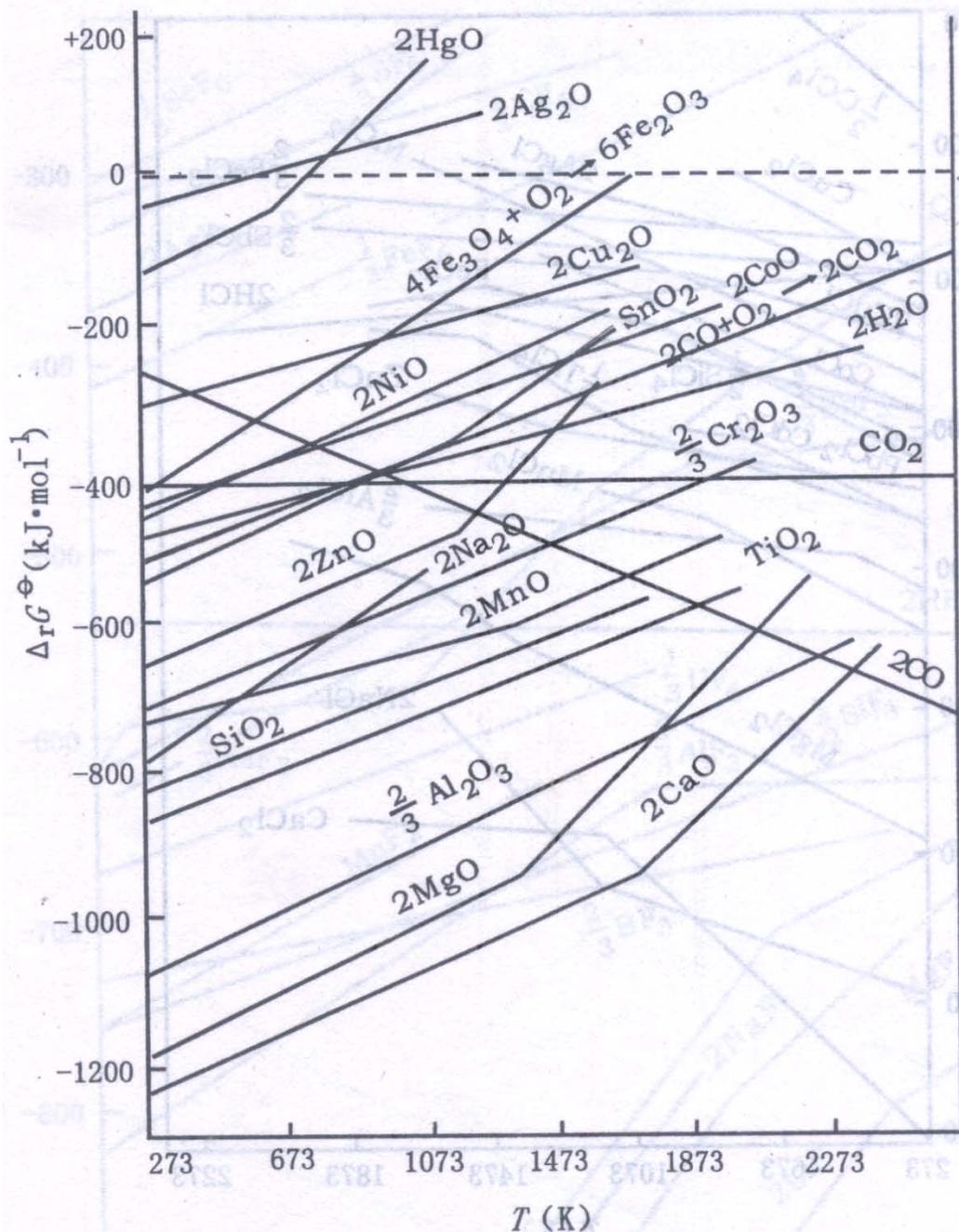


图 1-2 氧化物标准生成自由能变与温度的关系

- 氧是气体，其熵比凝聚态的熵大得多，而且  $bS_m^\theta(M_xO_y, s)$  与  $aS_m^\theta(M, s)$  互相抵消。故  $\Delta_r S_m^\theta$  都是负值，从而直线的斜率是正的，向上倾斜。



- (1) 在理论上所有氧化物在足够的温度能分解成氧和金属。但只有Ag, Hg, Au可以考虑用热分解法由金属氧化物制得金属。
- (2) 还原型+氧=氧化型:任一还原型能还原在图中位于其上方的其他氧化型.
- (3) C-CO<sub>2</sub>线与C-CO线相交于~983K。碳作为还原剂，在温度<983K时生成CO<sub>2</sub>有利，>983K时则生成CO有利。由于C—CO线向下斜，使得许多金属氧化物在高温能被还原。
- (4) CO在冶金上也是常用的还原剂。
- (5) 硅也能还原一些金属氧化物。

# 氯化物的 Ellingham 图

32

用和氧化物相同的处理方法能得到氯化物的 Ellingham 图。

(1)  $\text{MgCl}_2$  比  $\text{TiCl}_4$  稳定，可以用  $\text{Mg}$  还原  $\text{TiCl}_4$  制取钛。因为钛在高温下易与碳生成碳化物，所以工业上不采用碳还原二氧化钛制钛，而用镁还原法。

(2) 高温下用氢可以还原  $\text{SiCl}_4$  制硅，这是常用的之纯硅的方法。

(3)  $\text{C}-\text{CCl}_4$  线的位置高高在上，说明碳不宜用作氯化物的还原剂。

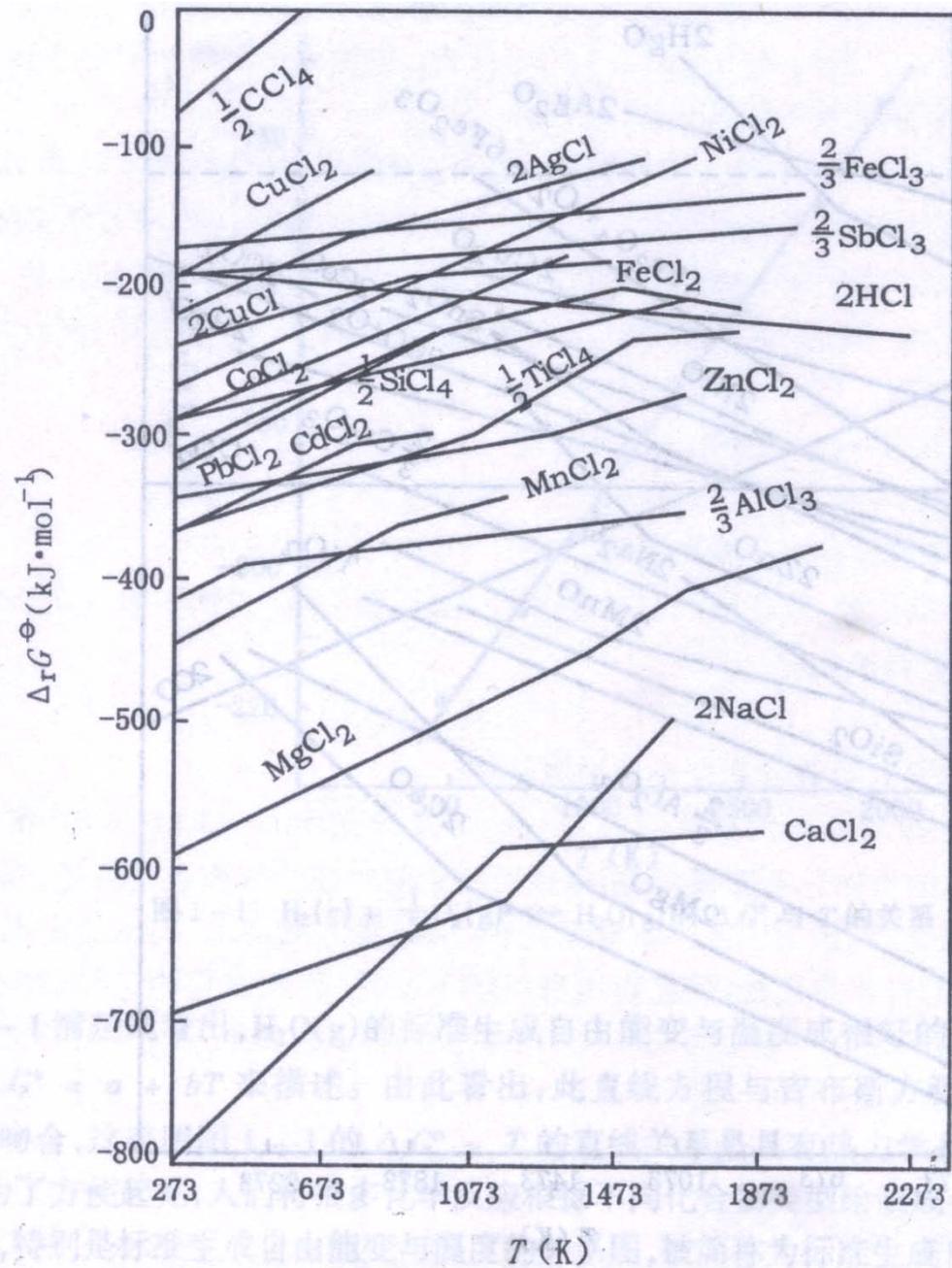


图 1-3 氯化物标准自由能变与温度的关系

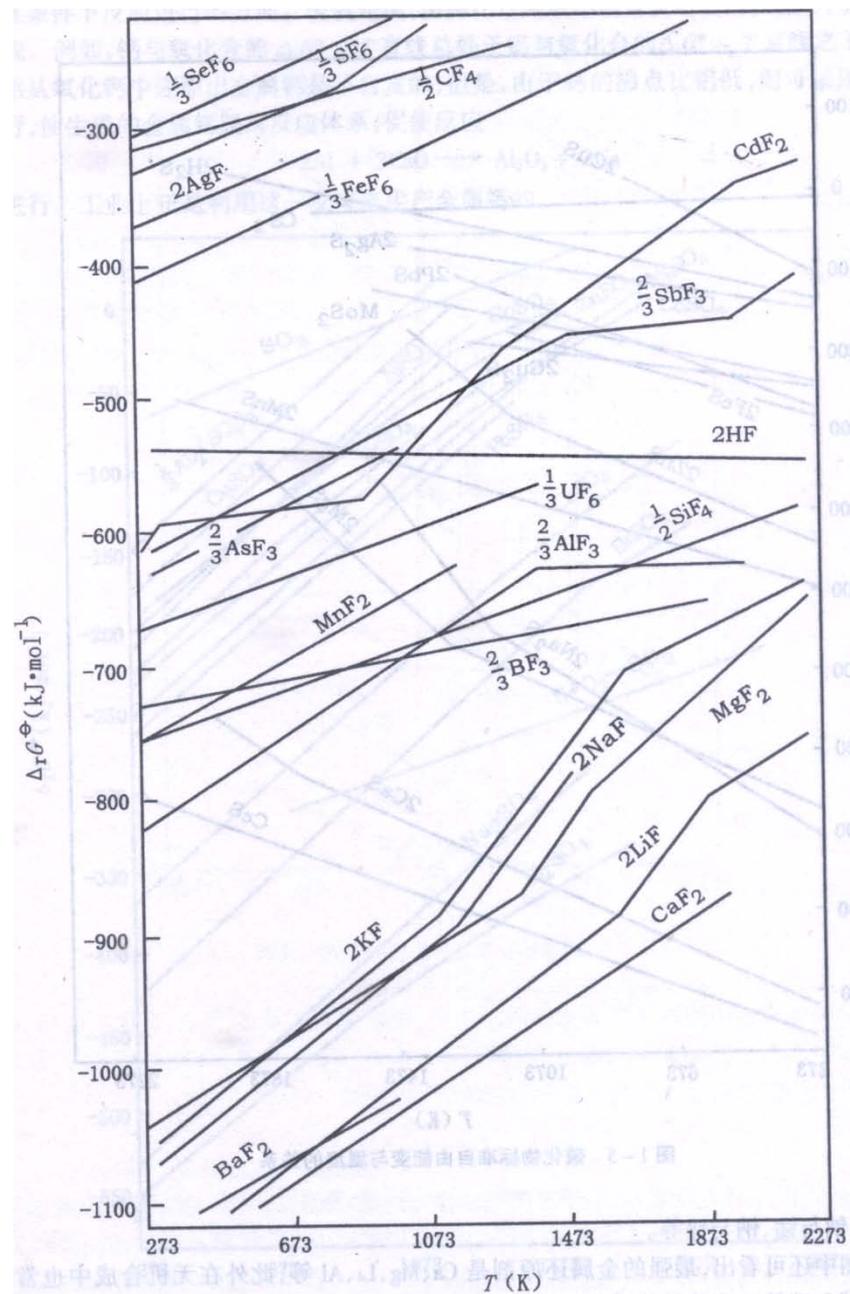


图 1-4 氟化物标准自由能变与温度的关系

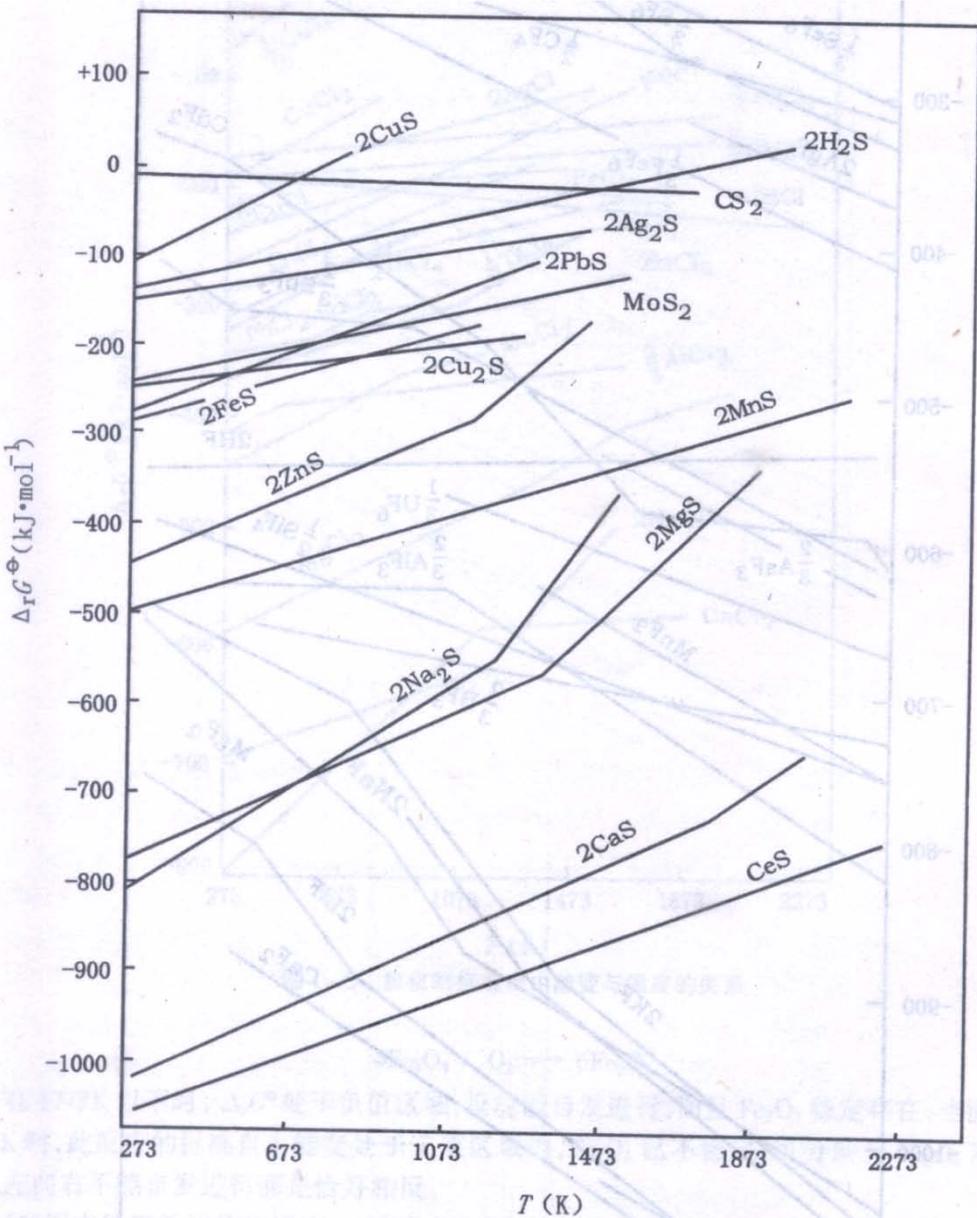


图 1-5 硫化物标准自由能变与温度的关系

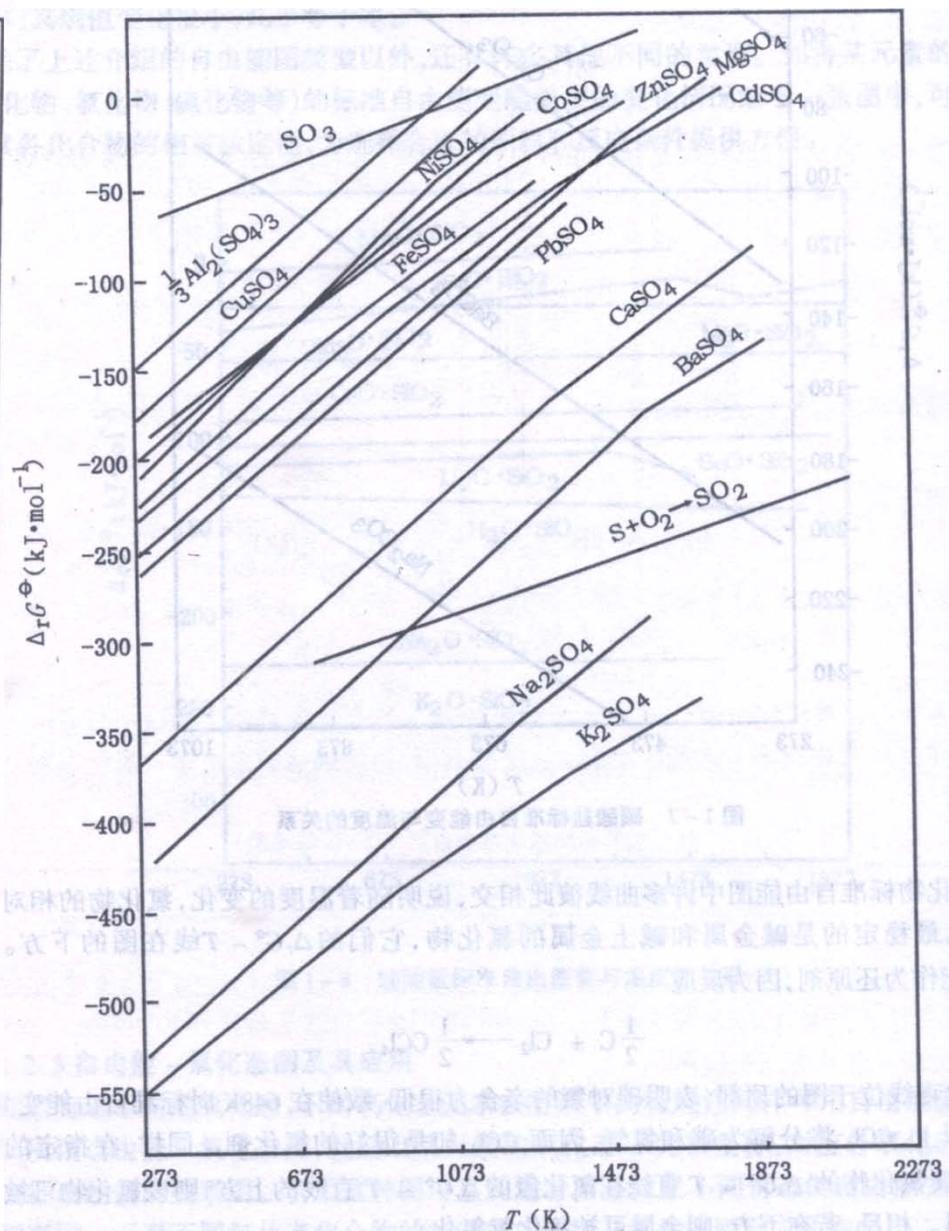


图 1-6 硫酸盐标准自由能变与温度的关系

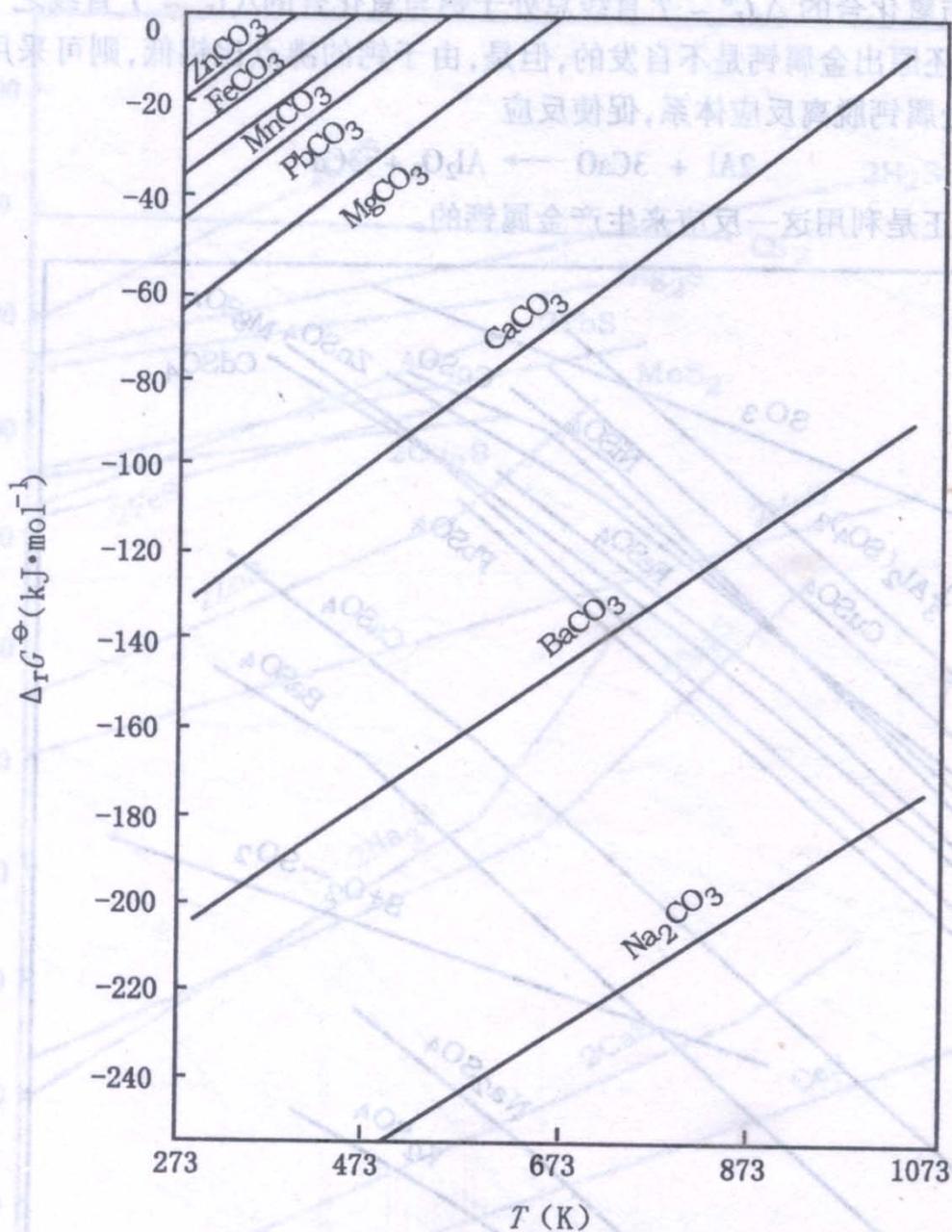


图 1-7 碳酸盐标准自由能变与温度的关系

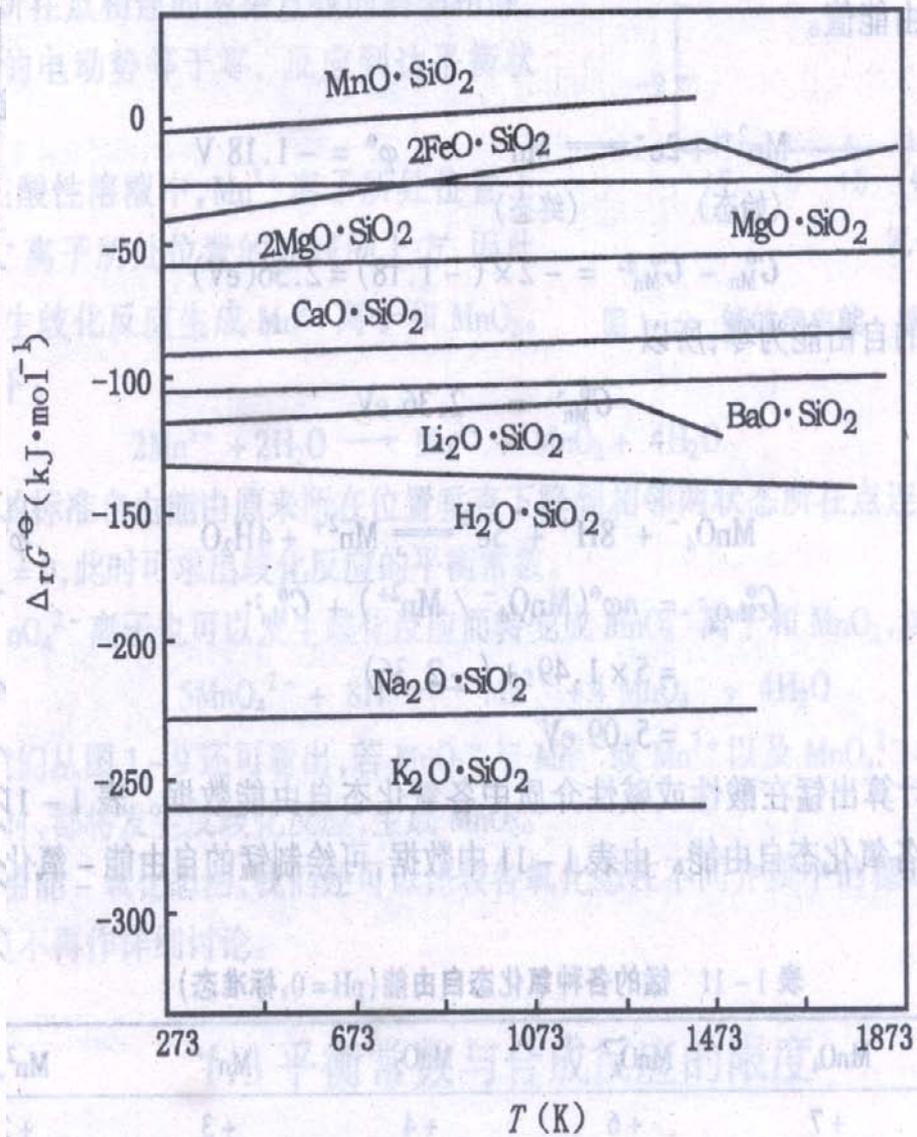


图 1-8 硅酸盐标准自由能变与温度的关系

## 6.2.3 自由能—氧化态图及其应用

36

- 利用电动势与吉布斯自由能的关系，可以做出自由能—氧化态图。
- 作用：
  - (1) 比较同一元素不同氧化态在溶液中的相对稳定性。
  - (2) 预测发生歧化反应的可能性。

## 6.3 相图与合金

37

纯金属具有优良的导电性、导热性、化学稳定性，美丽的金属光泽，但强度、硬度、耐磨性等机械性能较差，且成本高，数量有限，因此工程材料除极少数特殊要求的采用纯金属外，绝大多数采用合金。

**合金：**由两种或两种以上的金属或金属与非金属元素熔合在一起组成具有金属特性的物质。

合金相图是研究合金系的**温度、成份、相变规律**关系的有用工具。对于材料工作者，相图十分重要，必须很好掌握。

## 6.3.1 固态合金中的相结构

38

- 相：在一个体系中，性质相同的均匀部分。相与相之间有明显的界面，但有界面分开的不一定是两相。
- 固溶体：固态时溶质原子（离子或分子）溶入溶剂的晶格中所形成的相，称为固溶体
- 化合物：合金组元之间发生化学反应，形成晶体结构不同于任一组元的新相，称为化合物。一般化合物—**离子键**；金属间化合物—**金属键**

# 固溶强化

39

- 在合金系统中，通常按顺序（固溶体的浓度或固溶体稳定存在的温度范围）由低到高，用 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\theta$ 等表示不同类型的固溶体。
- 当溶质元素的含量极少时，固溶体的性能与溶剂金属基本相同。随着溶质元素含量的升高，固溶体的性能发生明显变化，表现在强度、硬度升高，塑性、韧性有所下降， $\rightarrow$ 固溶强化。

# 固溶强化的机理

40

- 溶质原子溶入后，引起溶剂金属的晶格畸变，使位错运动受到阻碍。
- 淬火，就是对金属加热后通过快速冷却，获得过饱和的固溶体，从而强化金属。

# 金属间化合物

41

□  $Fe_3C$ ,  $CuZn$ ,  $Cu_5Sn$ ,

金属键

金属间化合物

$FeS$ ,  $MnS$  等

离子键

一般化合物

- 金属间化合物可以作为合金的组成相（强化相），而非金属化合物在合金中大多属于有害杂质。如 $FeS$ 在钢中引起热脆。

# 1. 金属间化合物的组织与性能特点

42

- **金属间化合物**具有复杂的晶格结构，熔点高，硬而脆，其在合金中的分布形态对合金的性能影响很大，当金属间化合物以大块状或成片状形态分布时，合金的强度、塑性均很差；当金属间化合物呈弥散状质点分布时，合金的强度高，塑性、韧性较好。

## 2. 金属间化合物的种类

43

- (1) 正常价化合物：服从原子价规律，负电性因素起主要作用，这类化合物成份固定，不能形成化合物基固溶体。如： $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Sn$ ,  $Mg_2Pb$  等。
- (2) 电子化合物：不遵守原子价规律，而服从电子浓度规律，即当合金的电子浓度达到某一数值时，便形成具有某种结构的化合物。

- 一般：
  - 电子浓度= $3/2(21/14)$ ，形成体心立方晶格的 $\beta$ 相
  - 电子浓度= $21/13$ ，形成复杂立方晶格的 $\gamma$ 相
  - 电子浓度= $7/4(21/12)$ ，形成密排六方晶格的 $\epsilon$ 相
- 但电子浓度不是决定电子化合物结构的唯一因素，组成元素的原子大小及其电学性质，对其结构也有影响。
- 电子化合物的成分不是固定的，而在一定范围内变化，电子化合物可以溶解一定量的组元，形成以电子化合物为基的固溶体。

- (3) 间隙化合物：由原子直径较大的过渡族元素与原子直径很小的**C**、**N**、**B**等元素组成，过渡族元素的原子占据晶格的正常位置，尺寸较小的非金属元素原子有规则地嵌入晶格空隙中，形成间隙化合物。
- ① **间隙相**：当非金属元素原子与过渡族金属元素原子直径的比值 ( $d_{\text{非}}/d_{\text{过}}$ )  $< 0.59$  时，形成的间隙化合物具有比较简单的晶格结构，成为间隙相。如： **$W_2C$** ， **$VC$** ， **$TiC$** ， **$MoC$** ， **$TiN$** ， **$VN$**  等。

- ② 间隙化合物：当  $(d_{\text{非}}/d_{\text{过}}) > 0.59$  时，形成的间隙化合物。一般具有复杂的晶格结构，称为**间隙化合物**。如： $\text{Fe}_3\text{C}$ ， $d_{\text{C}}/d_{\text{Fe}} = 0.61$ ，正交晶格
- 形成间隙化合物的过渡族元素的d层电子越少，与碳的亲合力越强，所形成的化合物越稳定，熔点、硬度越高。

- 间隙化合物具有很高的硬度、熔点，是合金的强化相。
- 如：在钢中加入V，形成的VC可提高钢的耐磨性——耐磨钢；加入Ti，形成的TiC可阻碍高温奥氏体晶粒长大——耐热钢；而 $W_2C$ 、VC是高速钢的主要强化成分，TiC， $W_2C$ 是硬质合金的主要成分。

## 6.3.2 二元合金相图的建立

- 相图又称平衡图或状态图，是用几何（图解）的方式来描述处于平衡状态下物质的成分、相和外界条件相互关系的示意图。利用相图，可以了解不同成分的材料，在不同温度时的平衡条件下状态、相的组成及想的成分和含量等，并了解材料在加工过程中可能发生的转变等。
- 相图是研究材料中各种微观结构及其变化规律的有效工具，也是材料制备工艺设计的重要依据。

## 6.3.2.1 基本概念

49

- 组元：组成合金最基本的，能够独立存在的物质。组元一般是元素，也可以是稳定的化合物，如 $Fe_3C$ 。
- 合金系：由两个或两个以上组元按不同比例配制而成的一系列不同成分的合金。如： $Cu-Ni$ ， $Fe-Fe_3C$ ， $Cu-Zn$ 等。
- 相变：一种相转变为其它相的过程。

- 相平衡：系统中同时共存的各相在长时间内不互相转化——**动态平衡**。
- 相图：合金系的**温度-成分图**，表示合金系中各个合金的结晶过程的平衡图（或状态图）。  
相图中的线条（相线）表示相转变温度和平衡相的成分。  
**被相线所划分的区域称为相区。**

## 6.3.2.2 二元合金相图的建立方法

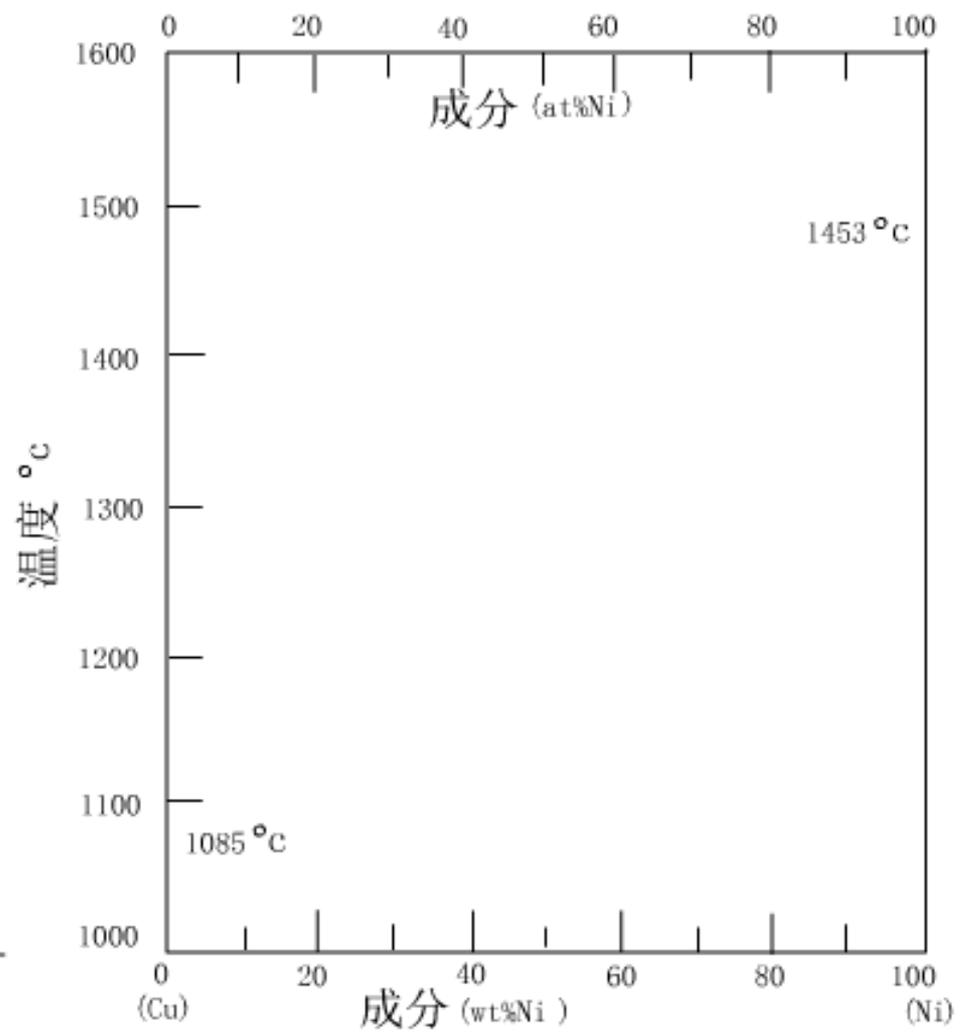
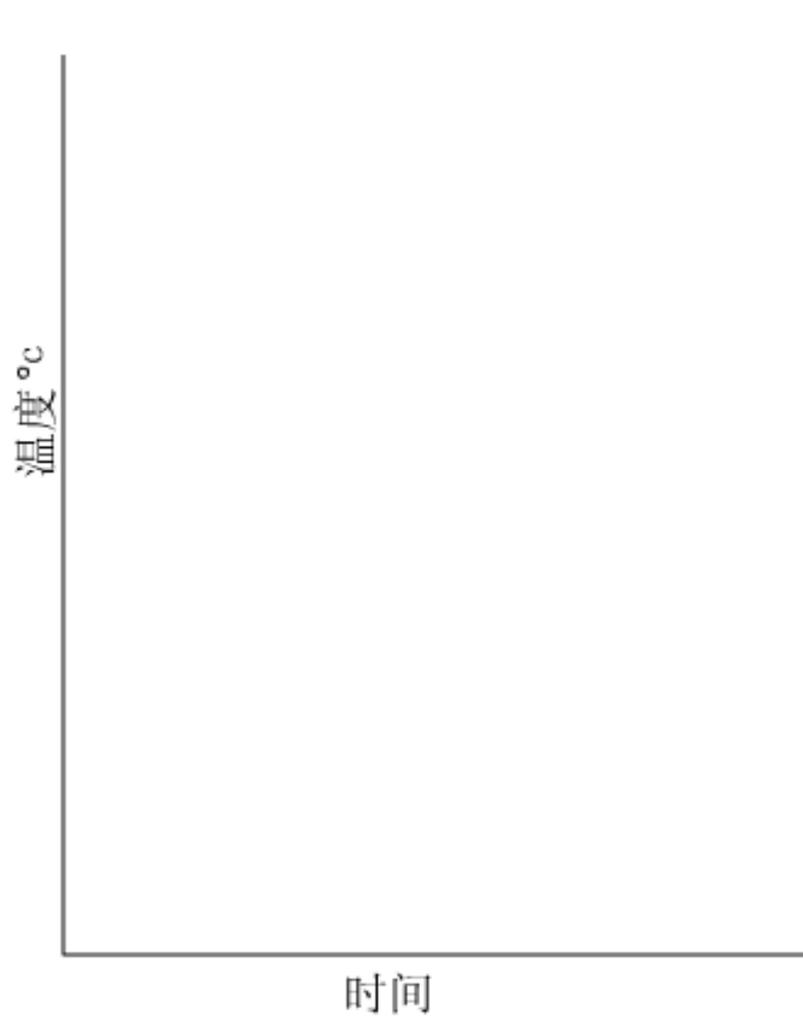
51

- 临界点：合金从一种相态转变为另一种相态的起始温度。
- 物理意义相同的临界点连接起来就构成相线，所以相图的建立就是测定不同成分合金的临界点。临界点的测定是通过实验进行的，常用的方法有热分析法，X射线分析法，金相组织法，硬度法，电阻法，热膨胀法，磁性法等。
- 精确测定一个相图常需要选用几种方法相互配合，取长补短。

□ 热分析法是常用的方法，它是通过测定合金的冷却曲线来测定临界点，具体步骤如下：

52

- (1) 配制不同成分的合金（选择合金系中有代表性的成分）
- (2) 分别测出美中合金的冷却曲线，得到相变临界点
- (3) 将临界点对应地绘在成分-温度图上
- (4) 将同类临界点连接起来，即可绘出该合金系的相图。
- 注意：利用热分析法测定相图时，冷却速度应非常缓慢（平衡结晶）



## 6.3.3 二元匀晶相图

54

- 当两组元在液相和固相均无限互溶时，构成的合金系相图为二元匀晶相图。
- 是最简单的二元相图，只有两个单相区和一个双相区。
- 属于此类的合金系有：*Cu-Ni, Cu-Au, Au-Ag, Fe-Ni, W-Mo, Ti-Zr, Bi-Sb* 等。
- 二元匀晶合金结晶过程分析：一定成分的合金，液相区 → 液-固 → 两相区固相区



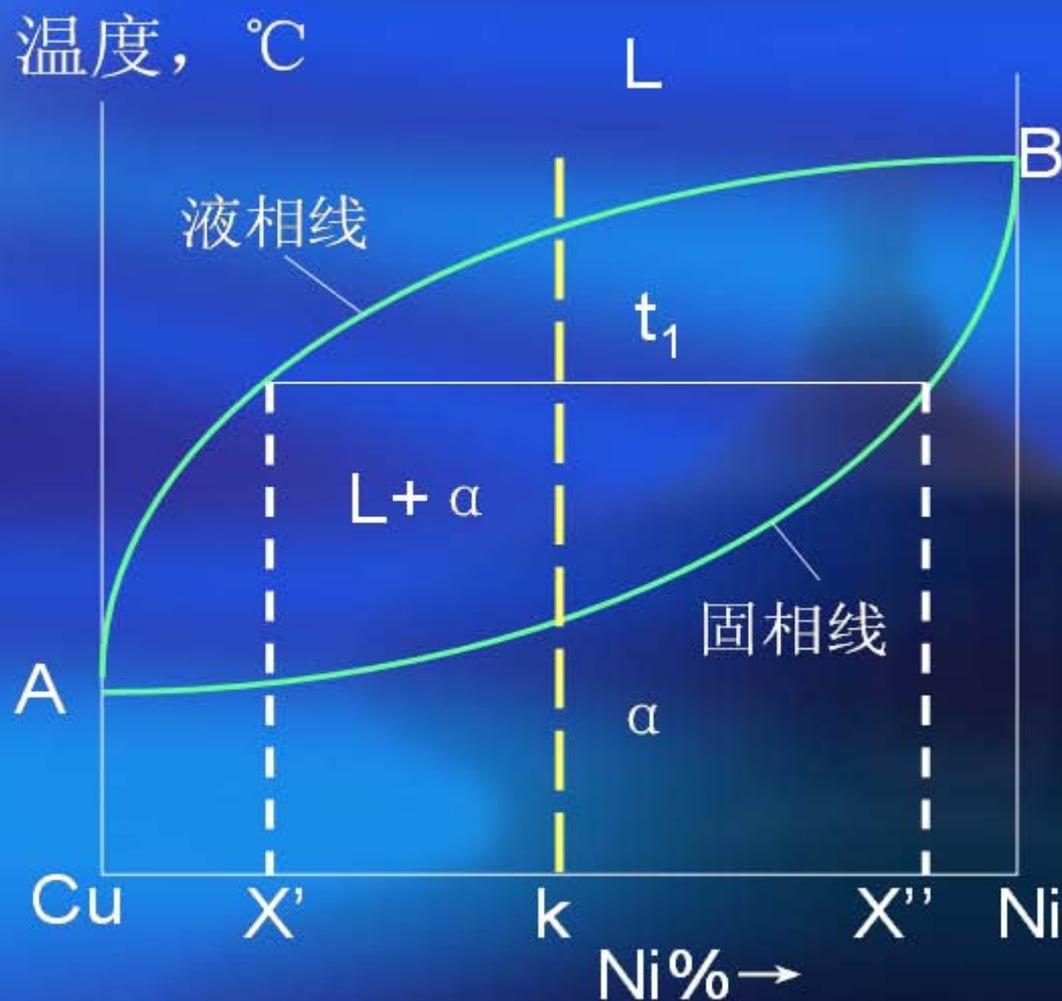
## 6.3.3.1 杠杆定律的推导

设液相的相对质量为 $Q_L$ ，固相 $\alpha$ 的相对质量为 $Q_\alpha$ ，则：

$$\begin{cases} Q_\alpha + Q_L = 1 \\ Q_\alpha x'' + Q_L x' = k \end{cases}$$

解得：

$$\begin{cases} Q_L = \frac{x'' - k}{x'' - x'} \\ Q_\alpha = \frac{k - x'}{x'' - x'} \end{cases}$$



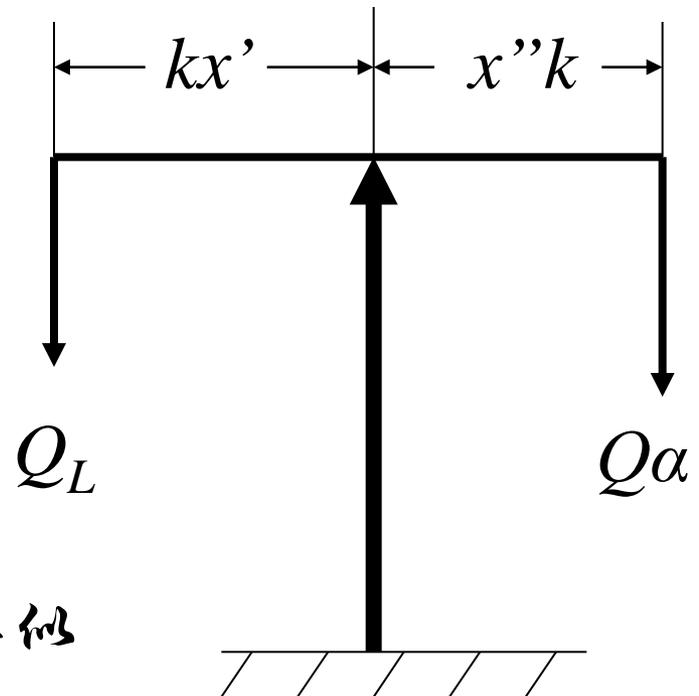
也即：

$$Q_L = \frac{x''k}{x''x'}$$

$$Q_a = \frac{kx'}{x''x'}$$

于是：

$$\frac{Q_a}{Q_L} = \frac{kx'}{x''k}$$



与力学中的杠杆定律完全类似

## 6.3.3.2 杠杆定律的适用范围

58

- 二元平衡相图
- 两相平衡区
- **注意：杠杆定律不能用于三相平衡区！**

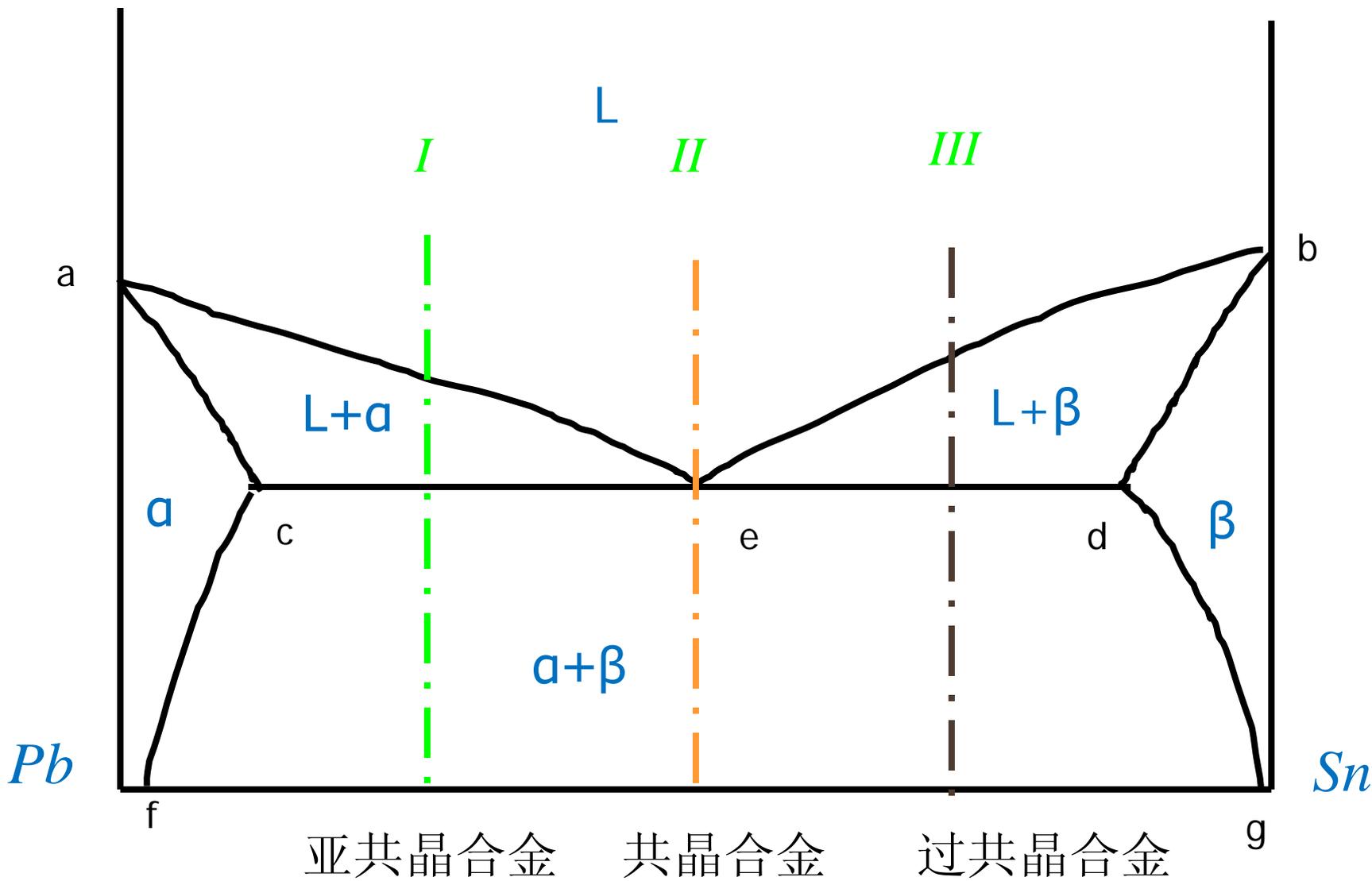
## 6.3.3.3 固溶体合金中的偏析

59

- 合金相图中，合金的凝固过程是在无限缓慢的冷却条件下进行的，但实际上合金不可能无限缓慢冷却，一般冷却速度较快，由于原子来不及充分扩散，会出现先结晶出来的合金含Ni量高的现象，对于一个晶粒，心部含Ni量高，表层含Ni量低。
- 晶体内化学成分不均匀的现象称为晶内偏析或枝晶偏析。
- 偏析的存在，会使金属强度下降，塑性较差，耐腐蚀性降低，应采用均匀化退火（扩散退火）予以消除。

## 6.3.4 二元共晶相图

- 当合金的二组元在液态时无限互溶，在固态时有限互溶，且发生共晶反应，此合金系的相图为**二元共晶相图**。
- 共晶相图中有一种液相和两种固相，共三种相。
- 属于此类相图的合金系有：*Pb-Sn*，*Al-Si*，*Al-Sn*，*Au-Pt* 等。



*Pb-Sn* 合金相图

# 相图分析

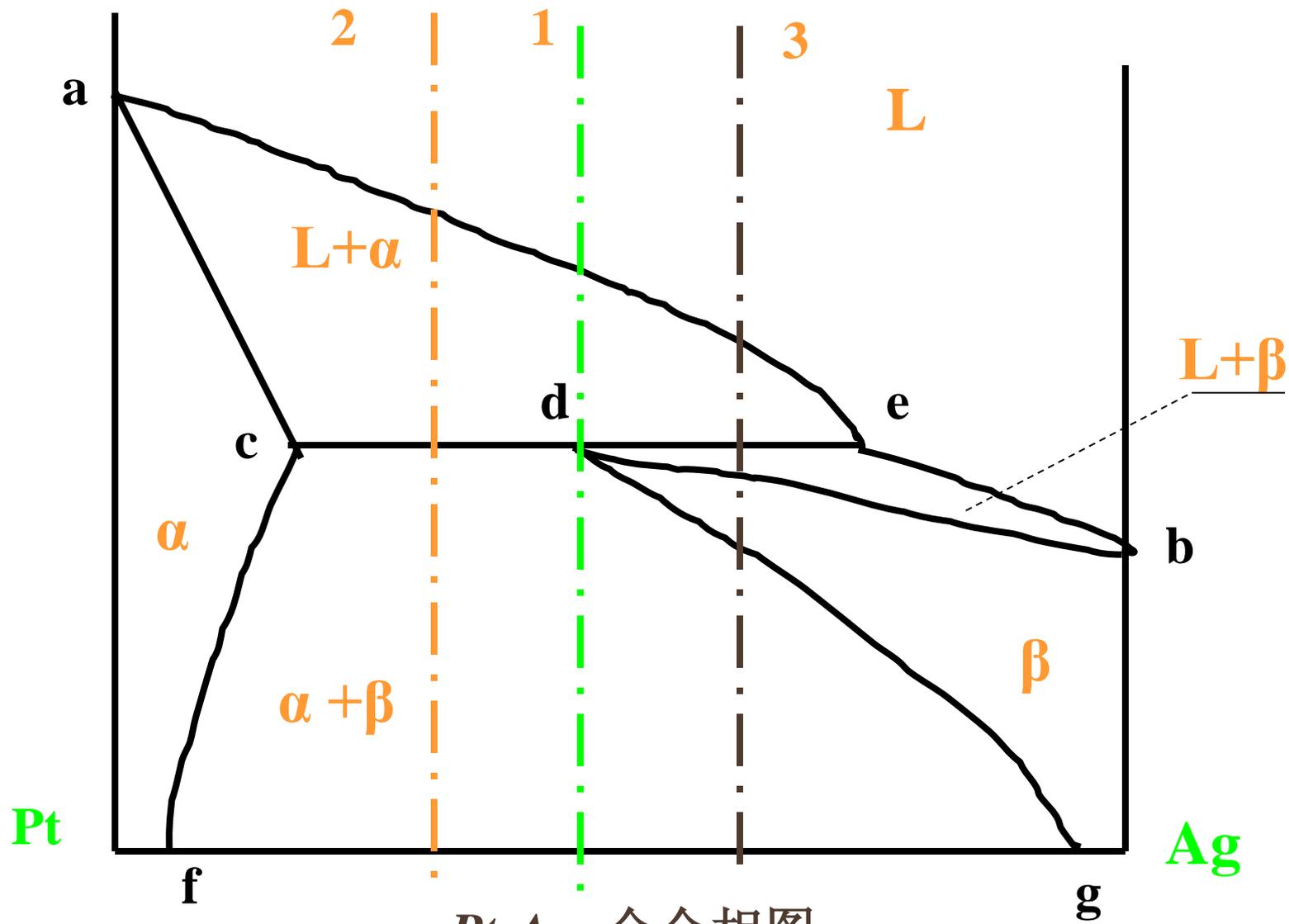
62

- 合金系有两种有限固溶体：以Pb为溶剂，以Sn为溶质的 $\alpha$ 固溶体；以Sn为溶剂，以Pb为溶质的 $\beta$ 固溶体。
- ced水平线---共晶反应线，属于三相平衡区  
发生恒温反应  $L_e \longleftrightarrow \alpha_c + \beta_d$
- 该合金系有两类合金：固溶体合金（c点以左，d点以右）、共晶型合金（cd之间的合金）。e点以左为亚共晶合金，e点以右为过共晶合金，e点合金为共晶合金。

## 6.3.5 二元包晶合金相图

63

- 当合金的二组元在液态时无限互溶，在固态时有限互溶，形成有限固溶体且发生包晶反应，此合金系的相图为二元包晶相图。
- 属于此类相图的合金系有：*Pt-Ag*, *Ag-Sn*, *Al-Pt*, *Sn-Sb*, *Cu-Zn*, *Cu-Sn* 等。



Pt-Ag 合金相图

刘晓塘

2009-11-30

# 相图分析

65

- $aeb$  ---液相线；  $acdb$  ---固相线；
- $cf$  --- $\alpha$ 固溶体的溶解度曲线；
- $dg$  --- $\beta$ 固溶体的溶解度曲线；
- $cde$  ---包晶反应线： $\alpha_c + L_e \longleftrightarrow \beta_d$  (恒温)

# 包晶反应与共晶反应的区别

66

- 1、共晶反应为分解型： $L_e \longleftrightarrow \alpha_c + \beta_d$   
包晶反应为合成型： $\alpha_c + L_e \longleftrightarrow \beta_d$
- 2、共晶线为固相线，合金在共晶温度完全凝固；  
包晶线仅有cd段为固相线
- 共晶转变后的组织均为两相混合物，组织较细；  
包晶转变后的组织只有cd段为两相混合物，组织较粗，而de段凝固完毕后为单相固溶体 $\beta$ 。
- 共晶反应中的液相成分点（反应相）位于共晶线中间，生成相位于共晶向两端；包晶反应中的两个反应相成分点位于包晶线的两端，而一个生成相位于包晶线中间。

# 包晶系合金的非平衡组织

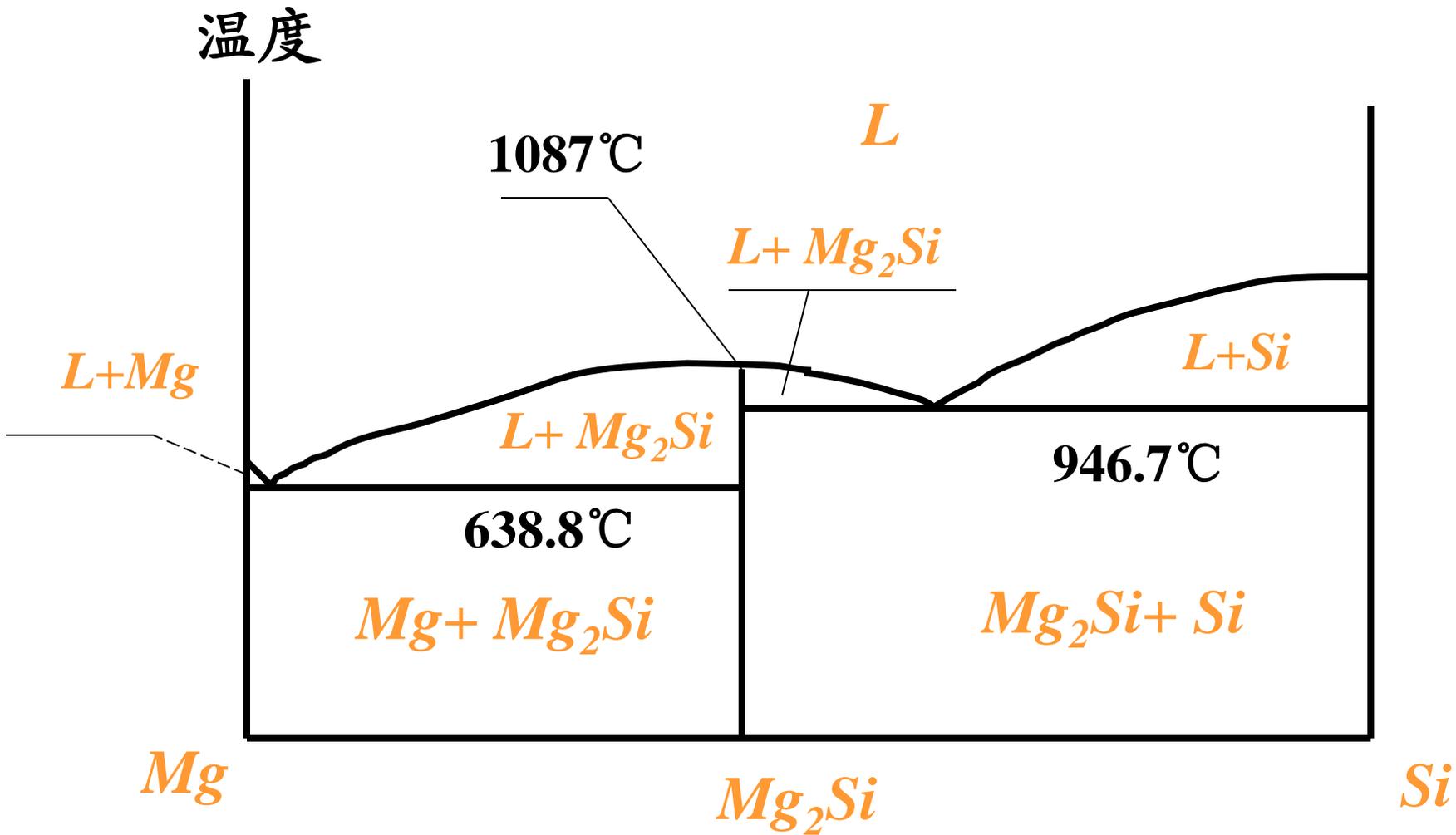
67

- 包晶反应时， $\beta$ 相很快就将 $\alpha$ 相包围起来，从而使 $\alpha$ 相和液相被 $\beta$ 相分隔开来，要继续进行包晶反应，必须通过 $\beta$ 相层进行原子扩散，液体才能和 $\alpha$ 相继续相互作用形成 $\beta$ 相，但在固相中的原子扩散要比在液相中困难得多，所以包晶转变过程是一个很缓慢的过程，如果冷却速度较快，包晶转变就被抑制，从而形成非平衡组织
- 留下的液体在温度低于包晶温度后，将直接析出 $\beta$ 相，而未转变的 $\alpha$ 相就保留在 $\beta$ 相中间。

## 6.3.6 具有化合物的二元合金相图

68

- 所谓稳定化合物是指具有一定的熔点，在熔点温度以下能够保持自己固有结构而不发生分解的化合物，如：**Mg<sub>2</sub>Si**
- 这类相图的特点是在相图中有一个代表稳定化合物的垂直线（单相区、成分固定），垂足代表化合物的**成分**，垂直线的顶点代表其**熔点**，若把稳定化合物**Mg<sub>2</sub>Si**看作一个独立组元，则可以把**Mg-Si**相图看成是由**Mg-Mg<sub>2</sub>Si**和**Mg<sub>2</sub>Si-Si**两个共晶相图并列而成，这样可使问题大大简化。如图：

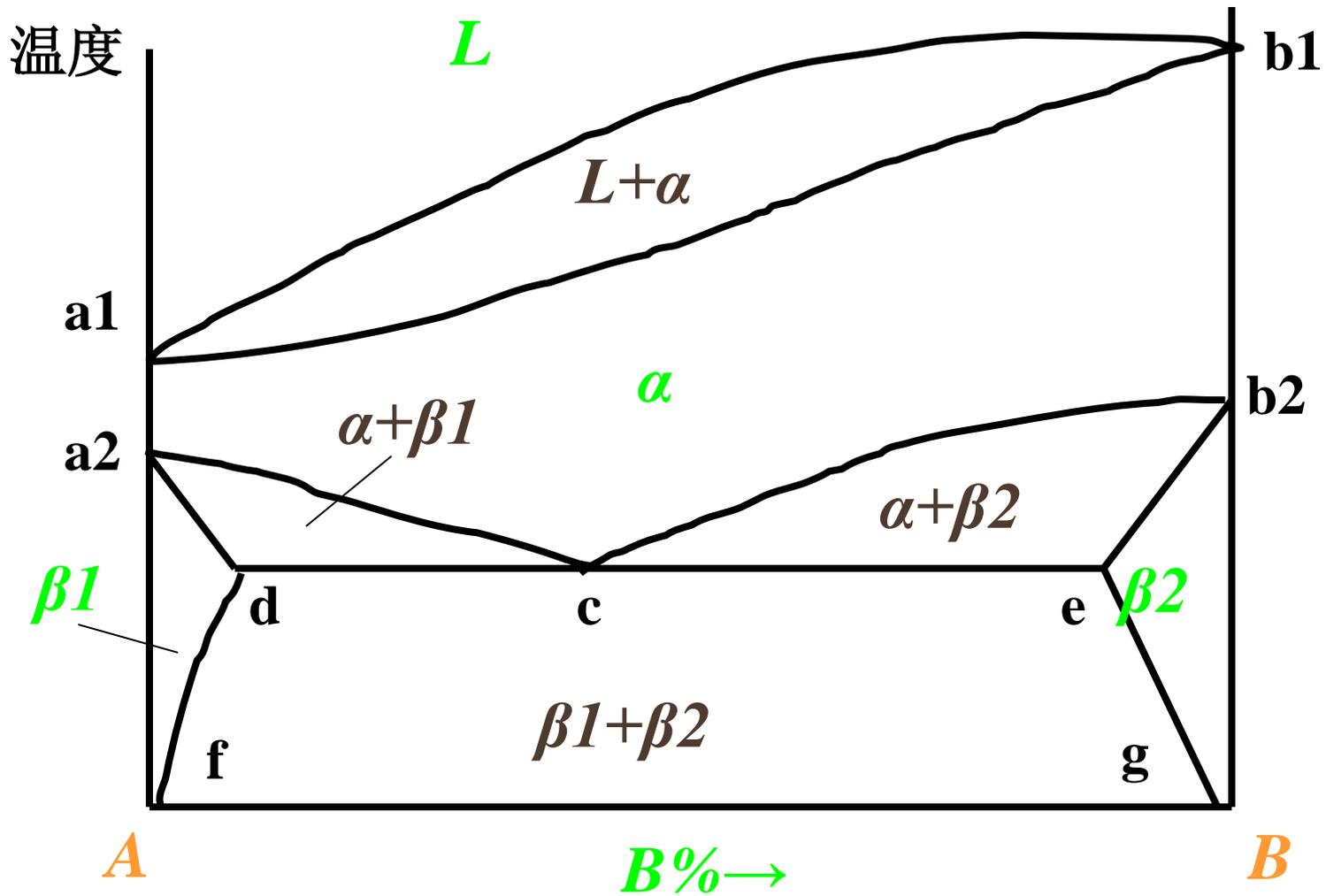


Mg-Si 合金相图

## 6.3.7 具有共析反应的二元合金相图

70

- **共析反应**：从某种均匀一致的**固相**中同时析出两种化学成分和晶格结构完全不同的新固相的转变过程。
- 共析反应从形式上与共晶反应十分相似，只是共析反应的反应物是固相，而共晶反应物是液相而已。
- 由于共析反应是在固态合金中进行的，转变温度较低，原子扩散困难，因而容易达到较大的过冷度，所以同**共晶体**相比共析组织更细致、更均匀。



具有共析反应的二元合金相图

# 6.3.8 合金的性能与相图之间的关系

72

## □ 1. 当合金形成单相固溶体时

合金的性能取决于组成元素的性质及溶质元素的含量，对于一定的组成元素，溶质元素的溶入量越多，合金晶格畸变程度越大，合金的强度、硬度越高——**固溶强化**，但单相固溶体合金仍保持较好的塑性。

- 单相固溶体合金塑性较好，因而具有良好的压力加工性能，但切削加工性能较差（粘刀），铸造性能较差。
- 固溶体的浓度较高时，会有次生相析出：
  - a、当次生相呈针状、块状或沿晶界分布时，合金的强度、塑性下降。
  - b、当次生相呈细小颗粒均匀分布时，合金的强度、硬度增加，塑性、韧性稍有下降——弥散强化。

## 2.当合金形成两相混合物时

74

- (1)当合金形成普通混合物时（包晶反应），合金的性能随合金化学成分的改变在两相性能之间呈直线变化。
- (2)当合金形成机械混合物时（共晶、共析反应），合金的性能主要取决于组织的**细密程度及相的形状**。
- 一般而言，合金形成两相混合物时，其压力加工性能较差，切削加工性能较好，铸造性能取决于混合物中共晶体的数量。

### 3.当合金形成化合物时

75

- 由于金属间化合物都是熔点高、硬而脆的相，故合金的性能取决于化合物的数量、尺寸、形态和分布。

# 分析二元合金相图时应注意：

76

- 相图中的每一点都代表某一成分的合金在某一温度下所处的状态，也称为**表象点**。
- 单相区中，相的成分即是合金的成分。
- 两个单相区之间一定存在着一个两相过渡区，在两相过渡区中，两相处于平衡状态，两相的成分可以由通过表象点的水平线与两相区的边界线的交点来决定，两相的相对质量可用杠杆定律计算。
- 二元合金相图中，三相平衡共存，表现为一水平线。注意在三相平衡线上不能直接应用杠杆定律计算各相的相对质量，可用**极限法**解决。

# 6.4 铁碳合金

77

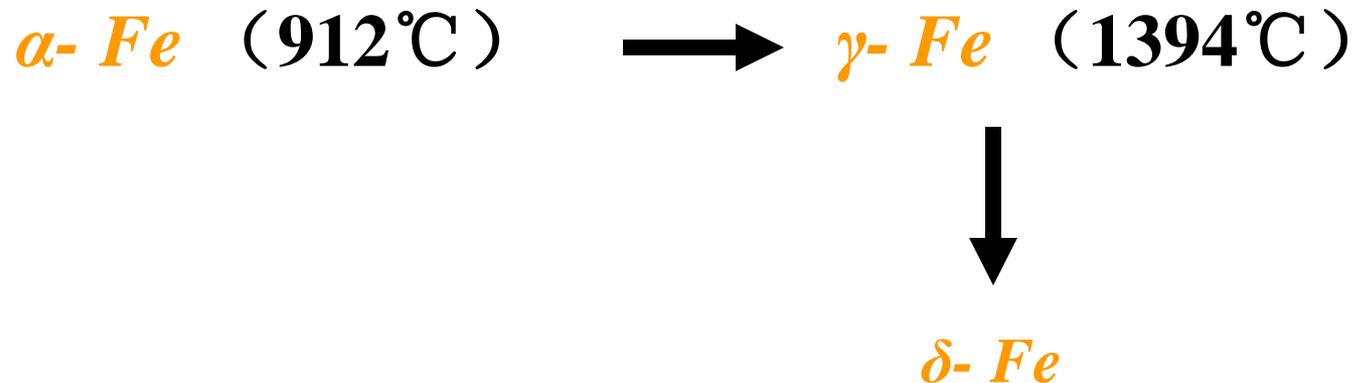
- 钢和铁都是以铁为基础，以碳为主要添加元素的合金，统称为铁碳合金。
- 碳含量  $>2.11\%$  的归类于铁， $<2.11\%$  的归类于钢
- 铁系合金材料的性能与掺杂元素组成、晶格形态以及介观金相形态等多层次因素相关。
- 不同的加工工艺导致不同的结构状态，因而导致不同的性能。
- 本节主要介绍  $Fe-Fe_3C$  相图，组成：

包晶部分 + 共晶部分 + 共析部分

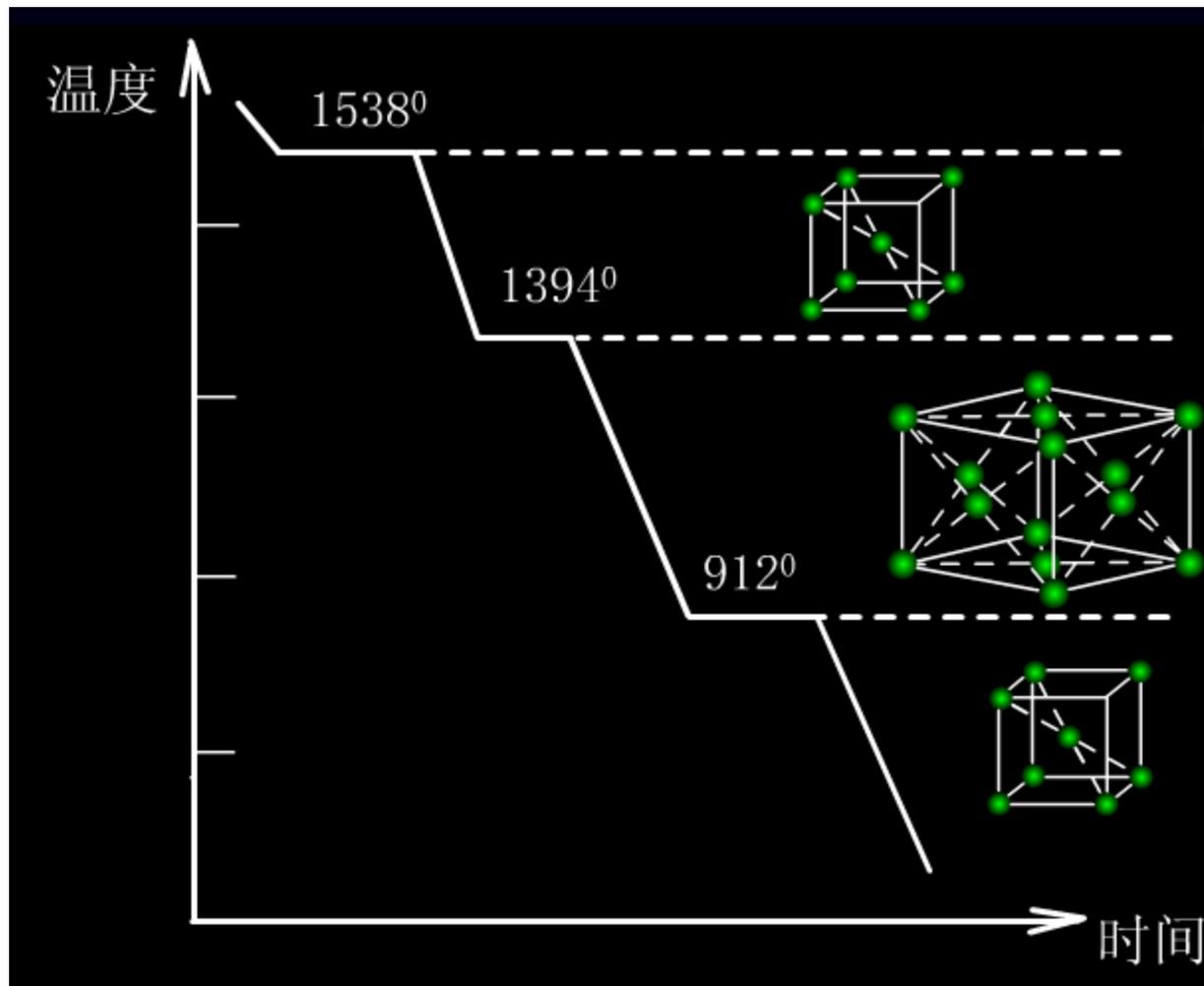
## 6.4.1 纯铁 ( $C\%=0$ )

78

### □ 纯铁的同素异构转变



正是由于铁具有同素异构转变现象，才使得铁碳合金能够通过热处理强化。



# 纯铁的力学性能

80

□ 纯铁的主要力学性能指标:

$$\sigma_b = 176-274 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{0.2} = 98-166 \text{ MPa}$$

$$\delta = 30-50\%$$

$$\psi = 70-80\%$$

$$HB = 50-80$$

$$A_k = 128-160 \text{ J}$$

纯铁具有良好的塑性、韧性，但强度、硬度太低，故工业上应用很少，多用铁碳合金。

## 6.4.2 铁碳合金的四种固态合金相

81

在实用的 $Fe-C$ 合金系中，即含碳量  
**0-6.69%**（相当于含 $Fe_3C$ ：**0-100%**）范  
围内，有五种固态合金相：

铁素体  
渗碳体  
奥氏体  
珠光体  
莱氏体

# 1. 铁素体 ( Ferrite )

82

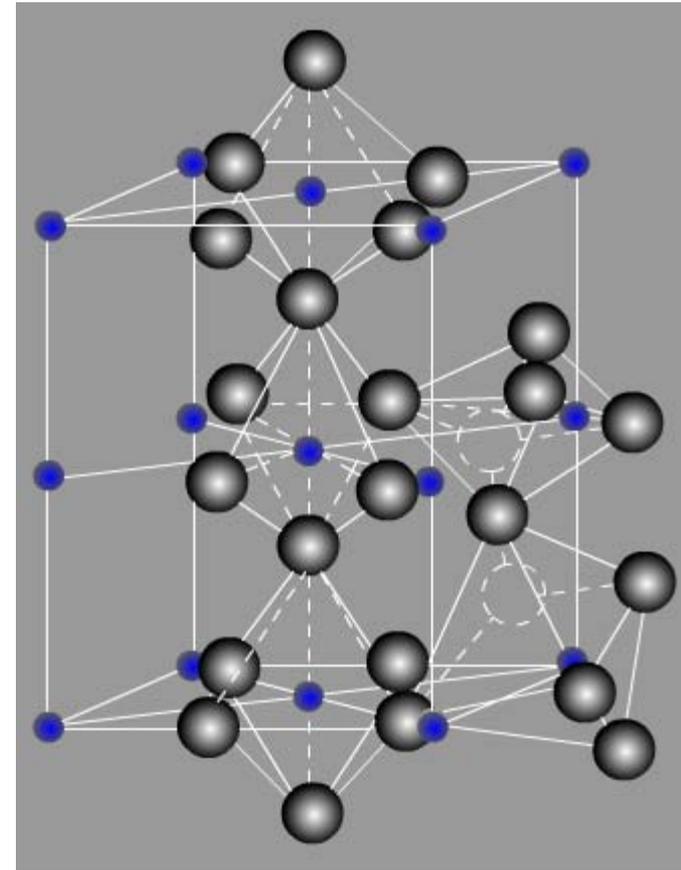
- 碳在 $\alpha$ -Fe中的间隙固溶体称为 $\alpha$ 铁素体，简称为铁素体(F)；最大溶碳量为727℃时的 $w_c=0.0218\%$ ，最小为室温时的 $w_c=0.0008\%$ ；性能为： $\sigma_b$ 180~280MPa、 $\sigma_{0.2}$ 100~170MPa、 $\delta$ 30%~50%， $\alpha_k$ 160~200J/cm<sup>2</sup>、硬度~80HBS。
- 碳在 $\delta$ -Fe中形成的间隙固溶体称为 $\delta$ 铁素体，( $\delta$ )，最大溶碳量为1495℃时的0.09%。

## 2. 渗碳体 $Fe_3C$ ( Cementite )

83

- 渗碳体是指晶体点阵为正交点阵，化学式近似于  $Fe_3C$  的一种间隙式化合物，用符号  $Fe_3C$  表示，其含碳量为  $w_c=6.69\%$ ，渗碳体具有很高的硬度和耐磨性、脆性很大，其力学性能指标大致为：硬度 **800HBW**、抗拉强度 ( $\sigma_b$ ) **30MPa**、伸长率 ( $\delta$ ) **~0**、冲击韧度 ( $\alpha_k$ ) **~0**。

渗碳体在热力学上属于亚稳相，高温下发生分解  $Fe_3C \rightarrow 3Fe + C$ ，形成铁与石墨。



### 3. 奥氏体 (Austenite)

- 碳在 $\gamma$ -Fe中形成的间隙固溶体称为奥氏体(A)，最高溶碳量为1148℃时的 $w_c=2.11\%$ ，最小为727℃时的 $w_c=0.77\%$ ；奥氏体具有高塑性、低硬度和强度，其力学性能为： $\sigma_b 400\text{MPa}$ 、 $\delta 40\% \sim 50\%$ 、170~220HBS。
- 奥氏体主要存在于727℃以上的高温范围内，利用这一特性，工程上常将钢加热到高温奥氏体状态下进行塑性成形。

# 4.珠光体（Pearlite）

85

- $F + Fe_3C$ 的一种机械混合物，用符号P表示，其组织为层片状结构，综合了铁素体和渗碳体优点，其综合力学性能好。



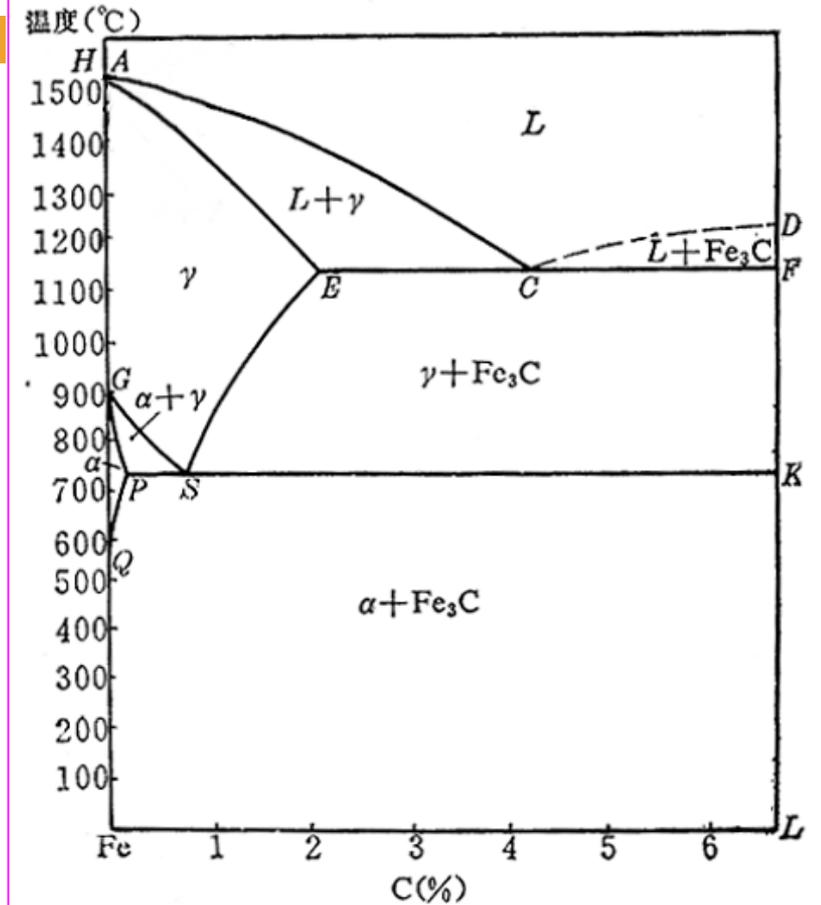
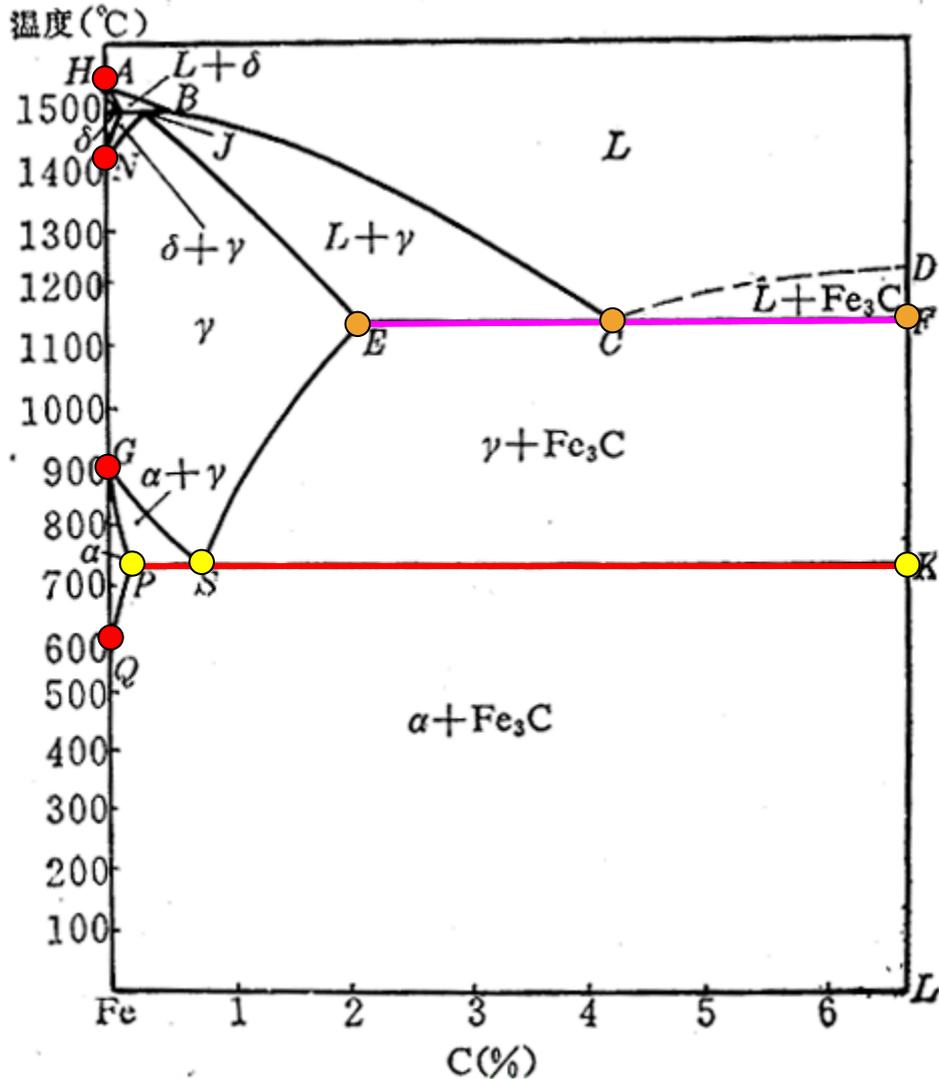
# 5. 莱氏体 (Ledeburite)

86

- 莱氏体是由  $A + Fe_3C$  组成的一种机械混合物，用符号  $L_d$  表示，其组织结构为渗碳体基体上分布的奥氏体，主要体现了渗碳体特点，硬而脆。

# 6.4.3 铁碳合金相图

87

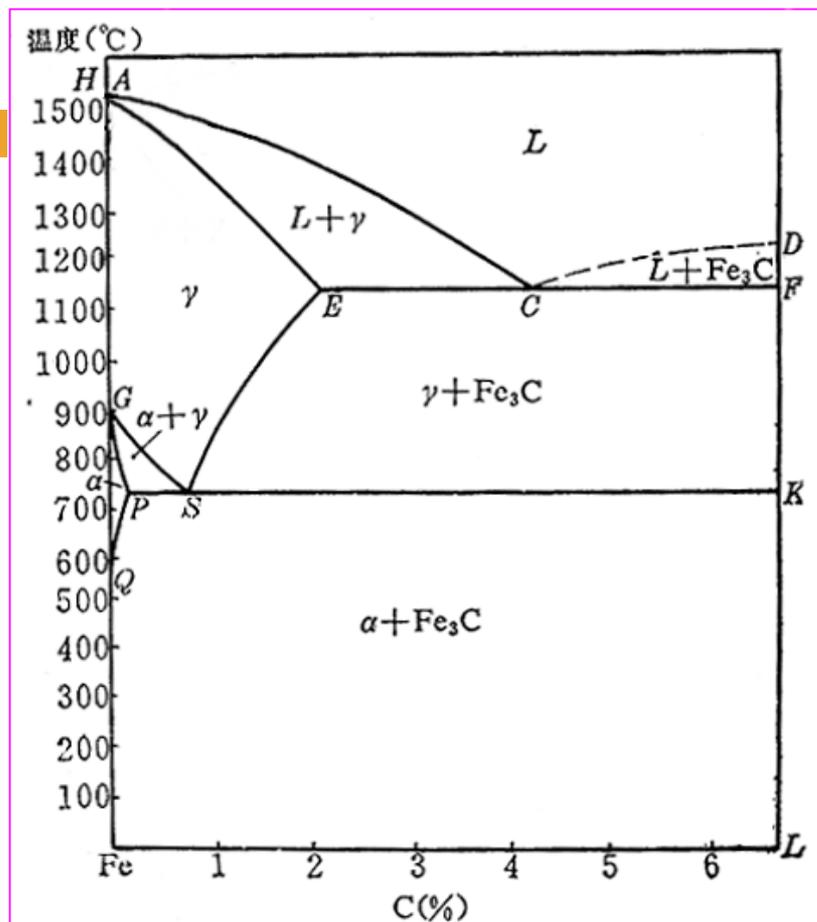


简化相图

# 铁碳相图分析

88

- 点：A、G、Q、(D);  
E、P; C、S
- 线：ACD、AECF;  
ECF、PSK;  
ES、PQ;  
AE、GS;
- 区：单相区  
两相区  
三相区



简化相图

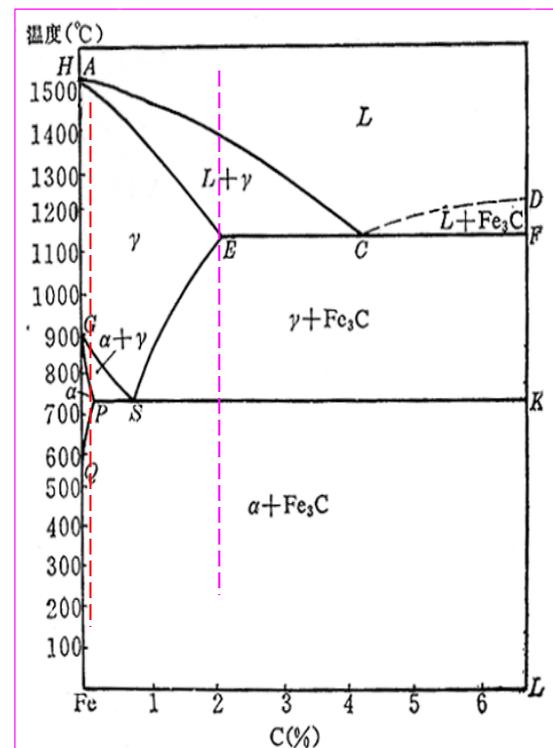
表 5-1 铁碳相图中特性点数据

符号	温度 °C	含碳量 %	说 明
A	1538	0	纯铁的熔点
B	1495	0.53	包晶转变时液态合金成分
C	1148	4.3	共晶点
D	1227	6.69	渗碳体的熔点
E	1148	2.11	碳在 $\gamma$ -Fe 中的最大溶解度
F	1148	6.69	渗碳体的成分
G	912	0	$\alpha$ -Fe $\rightleftharpoons$ $\gamma$ -Fe 转变温度
H	1495	0.09	碳在 $\delta$ -Fe 中的最大溶解度
J	1495	0.17	包晶点
K	727	6.69	渗碳体的成分
N	1394	0	$\gamma$ -Fe $\rightleftharpoons$ $\delta$ -Fe 的转变温度
P	727	0.0218	碳在 $\alpha$ -Fe 中的最大溶解度
S	727	0.77	共析点
Q	600	0.0057	600 °C 时碳在 $\alpha$ -Fe 中的溶解度

# 6.4.4 典型合金的结晶过程

90

- 根据成分，铁碳合金的分类：
  - 工业纯铁： $w_c < 0.0218\%$
  - 钢： $w_c 0.0218 \sim 2.11\%$ 
    - 亚共析钢 ( $0.0218\% < w_c < 0.77\%$ )
    - 共析钢 ( $w_c = 0.77\%$ )
    - 过共析钢 ( $0.77\% < w_c < 2.11\%$ ) ;
  - 白口铁（生铁）： $w_c 2.11 \sim 6.69\%$ 
    - 亚共晶白口铸铁 ( $2.11\% < w_c < 4.3\%$ )
    - 共晶白口铸铁 ( $w_c = 4.3\%$ )
    - 过共晶白口铸铁 ( $4.3\% < w_c < 6.69\%$ )



# 共析钢的结晶过程

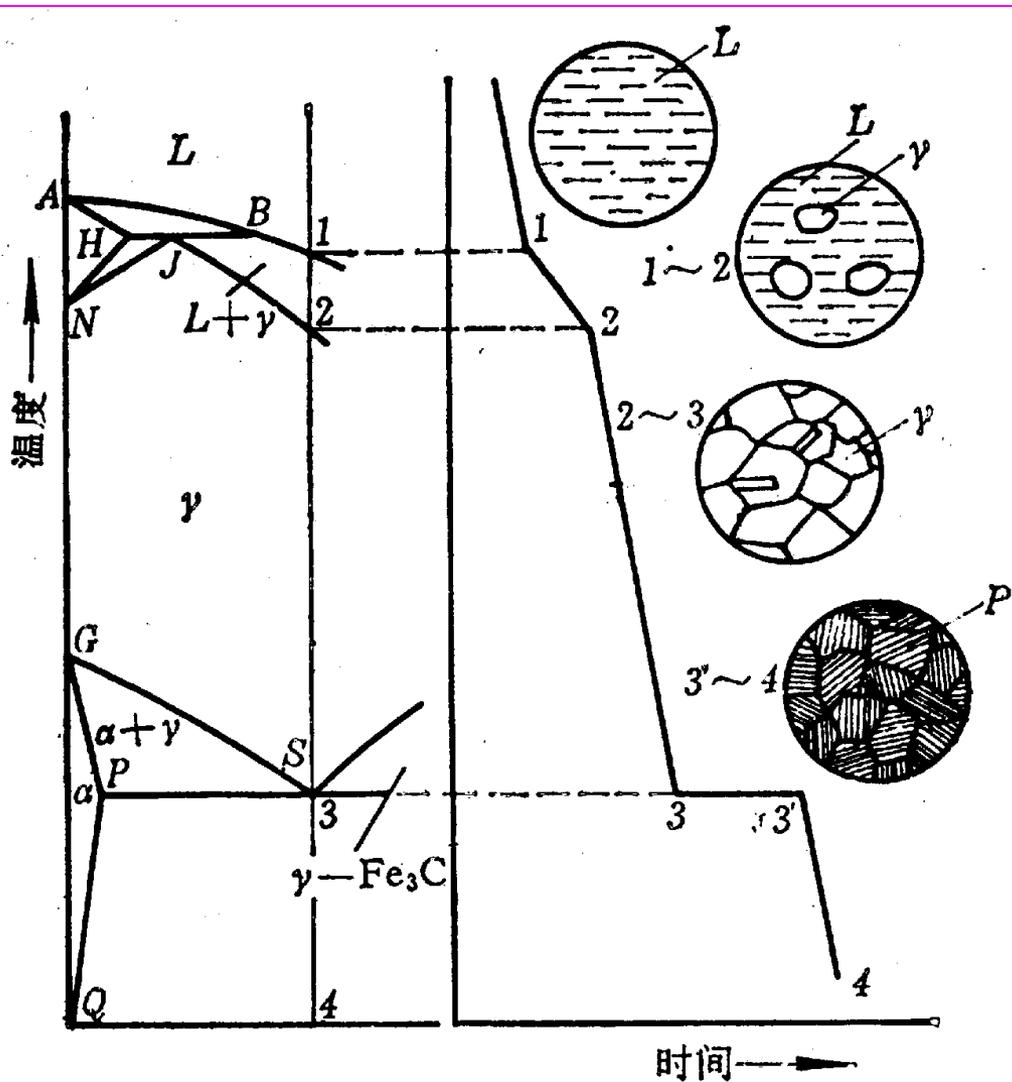
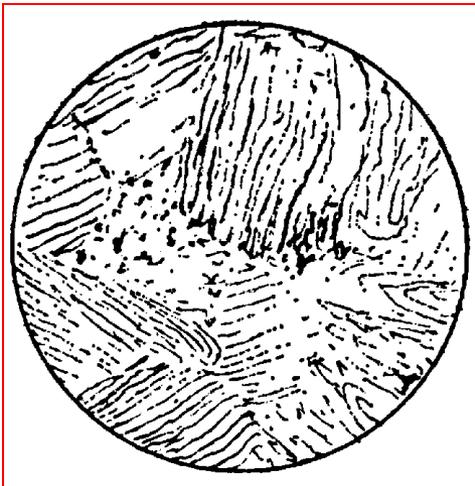
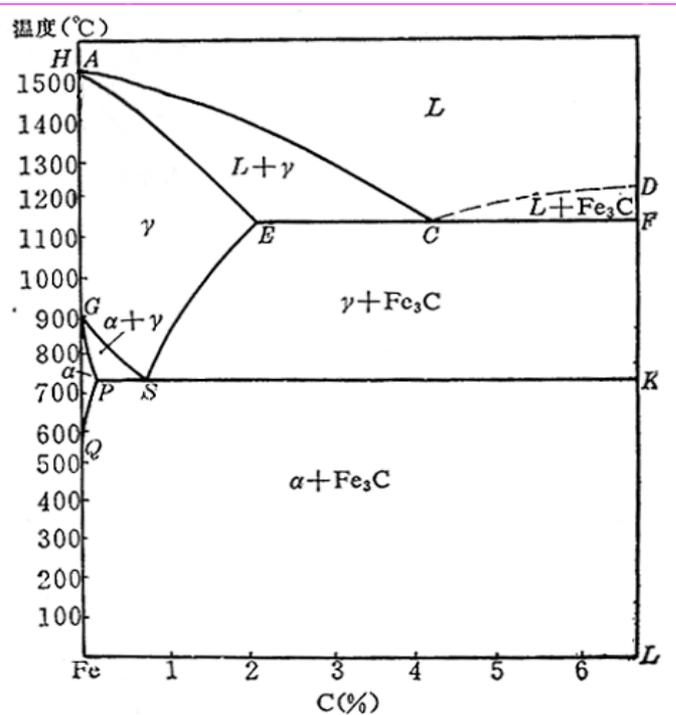
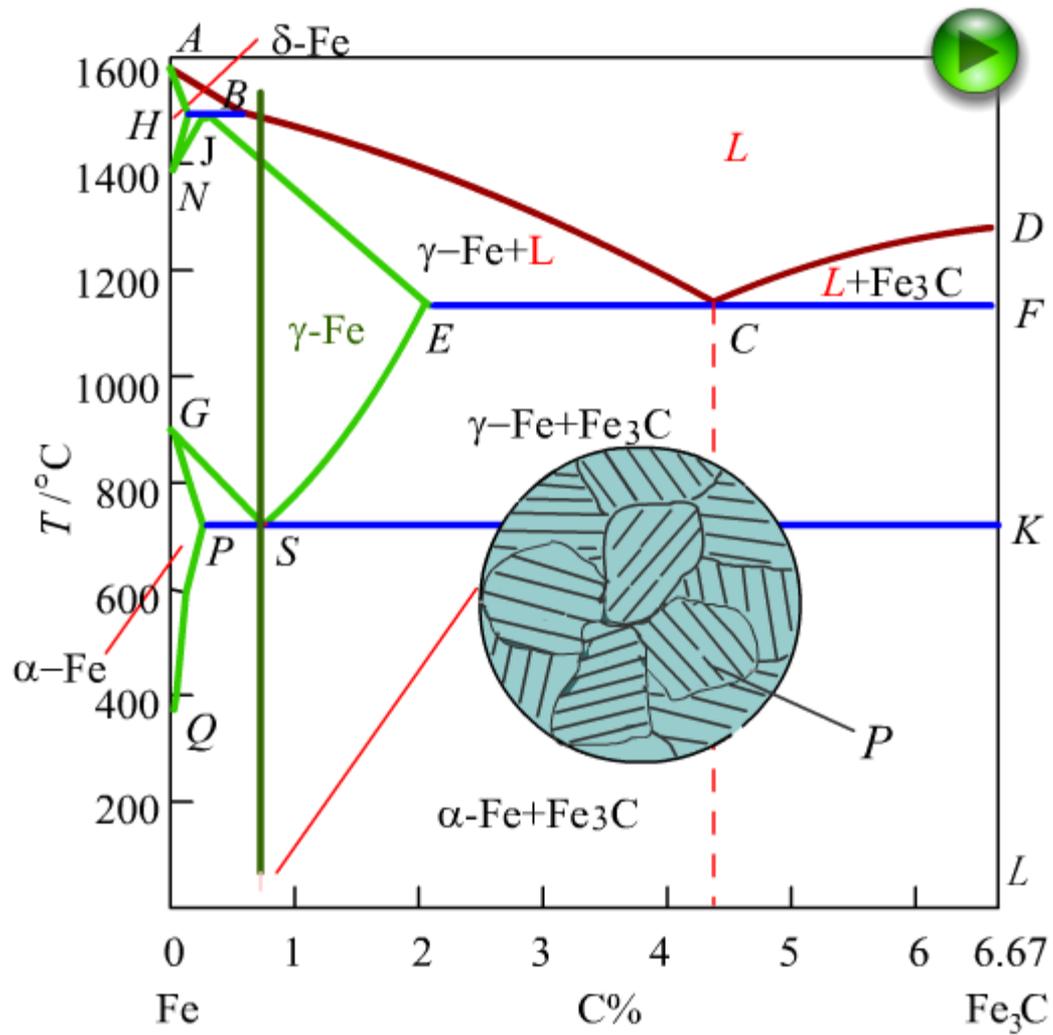


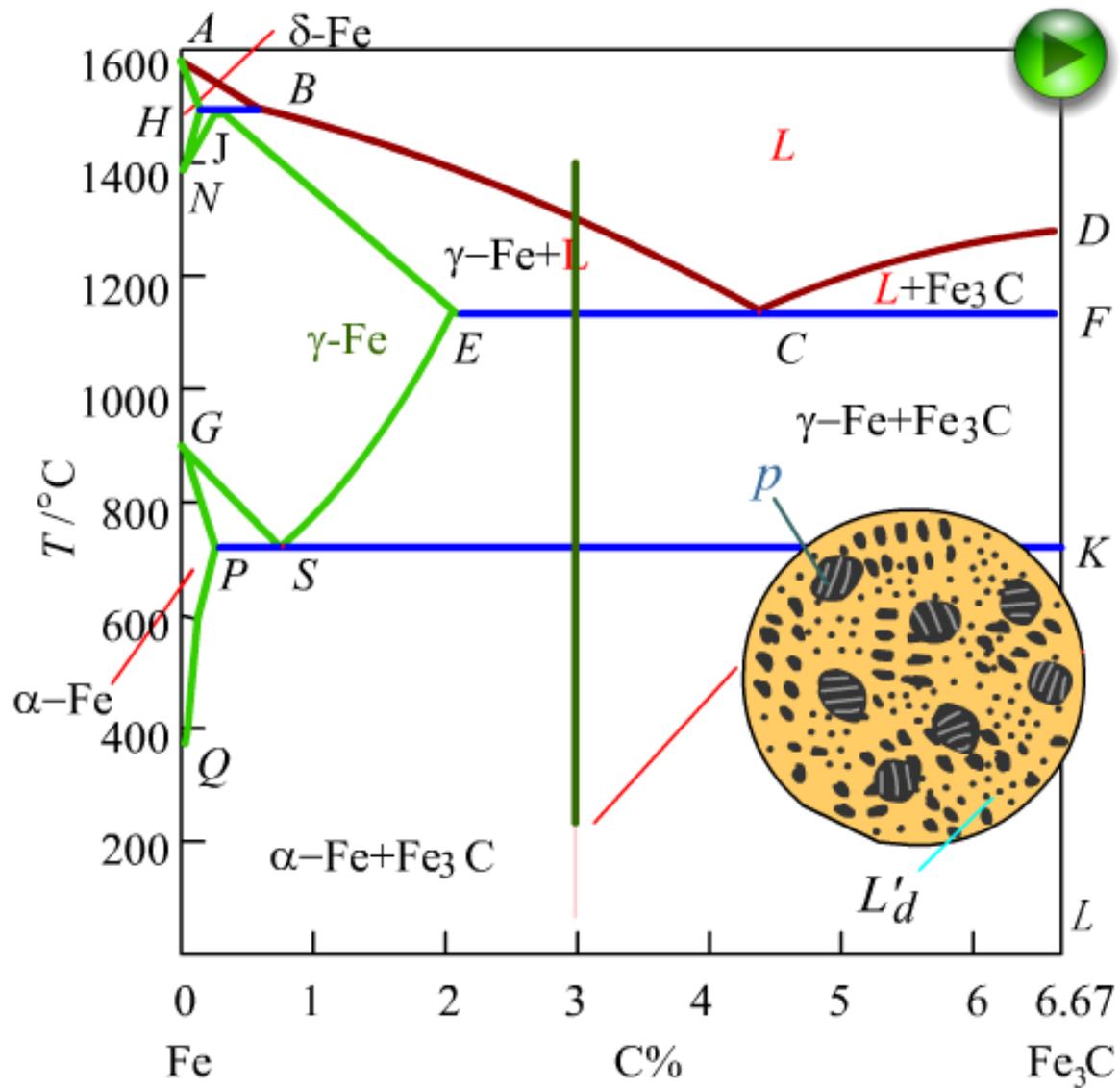
图 5-2 共析钢的结晶过程示意图



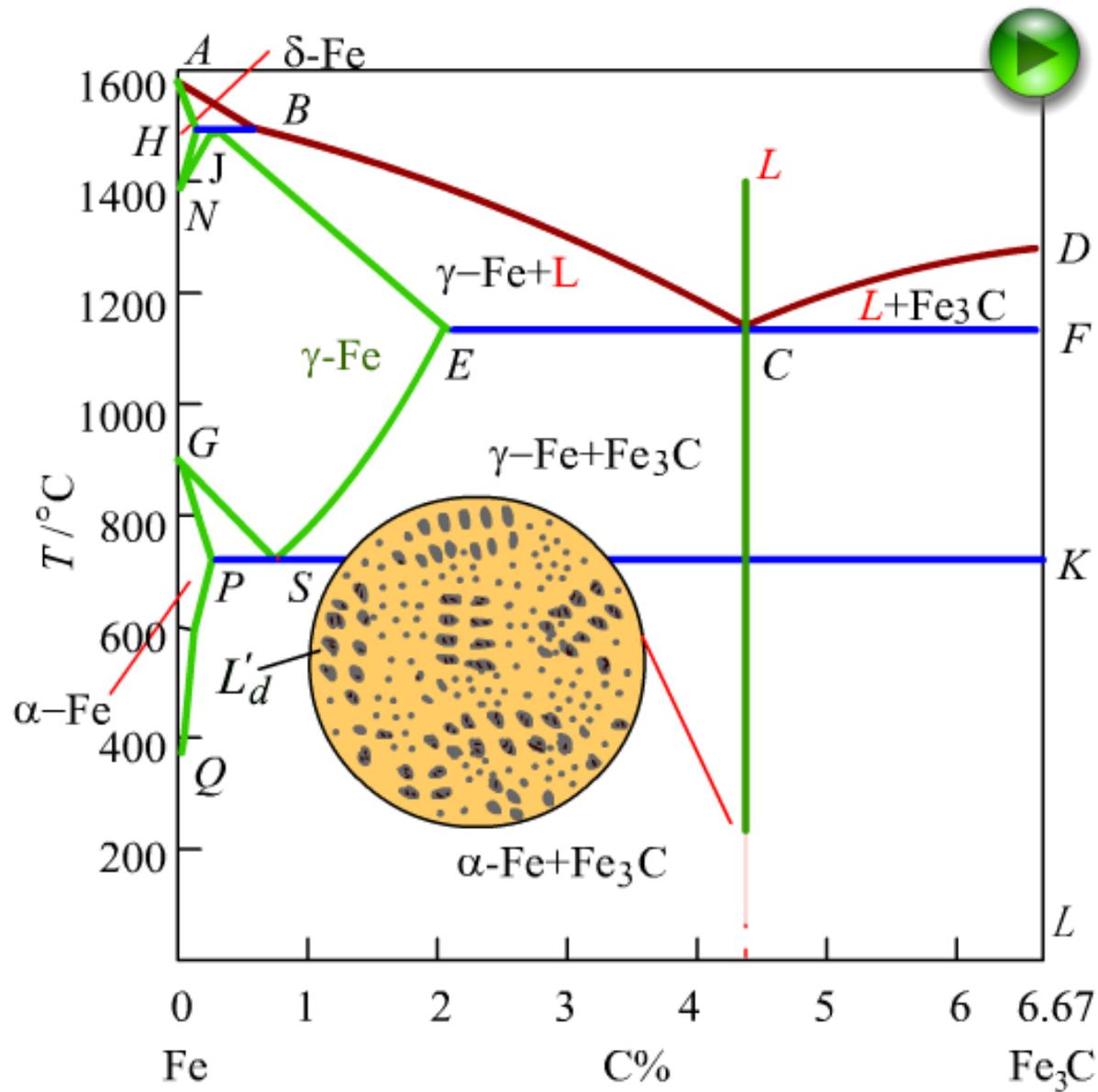
显微组织



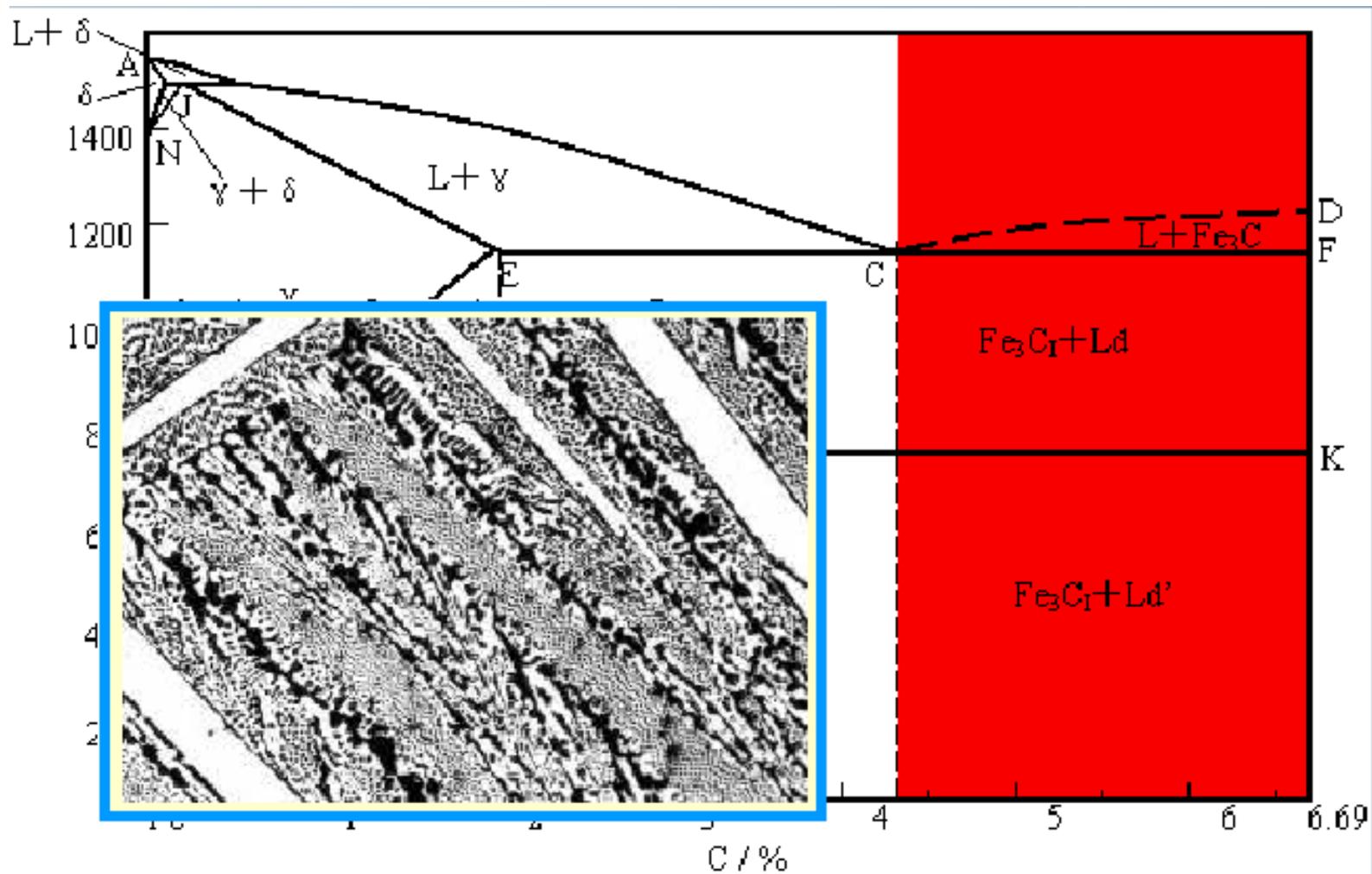
### 共析钢



亚共晶白口铸铁



共晶白口铸铁



铁碳合金典型组织

## 6.4.5 组织组成物相对含量计算

1. 计算共析钢珠光体组织中铁素体和渗碳体的相对含量。

解：

$$F = \frac{(6.69\% - 0.77\%)}{(6.69\% - 0.0008\%)} = 88\%$$

$$Fe_3C = 1 - 88\% = 12\%$$

2. 计算含碳量为1.0%的过共析钢组织中二次渗碳体和珠光体的相对含量。

解：

$$Fe_3C_{II} = \frac{(1.0\% - 0.77\%)}{(6.69\% - 0.77\%)} = 3.9\%$$

$$P = 1 - 3.9\% = 96.1\%$$

### 3. 计算含碳量为5%的过共晶白口铸铁组织中

- ① 一次渗碳体的相对含量
- ② 共晶渗碳体的相对含量
- ③ 二次渗碳体的相对含量
- ④ 共析渗碳体的相对含量
- ⑤ 三次渗碳体的相对含量

解：① 当  $T \rightarrow 1148+0\text{ }^{\circ}\text{C}$  时

$$Fe_3C_I = \frac{(5\% - 4.3\%)}{(6.69\% - 4.3\%)} = 29.3\%$$

② 当  $T \rightarrow 1148-0^\circ\text{C}$

$$Fe_3C_{\text{总1}} = \frac{(5\% - 2.11\%)}{(6.69\% - 2.11\%)} = 63.1\%$$

$$Fe_3C_{\text{共晶}} = Fe_3C_{\text{总1}} - Fe_3C_I = 63.1\% - 29.3\% = 33.8\%$$

③ 当  $T \rightarrow 727+0^\circ\text{C}$

$$Fe_3C_{\text{总2}} = \frac{(5\% - 0.77\%)}{(6.69\% - 2.77\%)} = 71.5\%$$

$$Fe_3C_{II} = Fe_3C_{\text{总2}} - Fe_3C_{\text{总I}} = 71.5\% - 63.1\% = 8.4\%$$

④ 当  $T \rightarrow 727-0^\circ\text{C}$

$$Fe_3C_{\text{总}_3} = \frac{(5\% - 0.0218\%)}{(6.69\% - 0.0218\%)} = 74.7\%$$

$$Fe_3C_{\text{共析}} = Fe_3C_{\text{总}_3} - Fe_3C_{\text{总}_2} = 74.7\% - 71.5\% = 3.2\%$$

⑤ 室温时

$$Fe_3C_{\text{总}} = \frac{(5\% - 0.0008\%)}{(6.69\% - 0.0008\%)} = 74.74\%$$

$$Fe_3C_{\text{III}} = Fe_3C_{\text{总}} - Fe_3C_{\text{总}_3} = 74.74\% - 74.7\% = 0.04\%$$

4.计算含碳量为2%的亚共晶白口铸铁组织中，珠光体的相对含量。

解：

珠光体的含量等于奥氏体的含量，  
因此：T→727+0℃

$$P = \frac{(6.69\% - 2\%)}{(6.69\% - 0.77\%)} = 79.2\%$$

## 6.4.6 铁碳合金的机械性能与含碳量之间的关系

102

- 铁碳合金中，随着含碳量的升高，不仅组织中渗碳体的相对含量增加，而且渗碳体的形态和分布情况也发生变化，其规律如下：
  - 1. 当渗碳体与铁素体构成片层状的珠光体时，铁碳合金的强度、硬度得到提高，且珠光体越多，强度和硬度越高
  - 2、当渗碳体沿珠光体晶界呈网状分布时，特别是作为基体或以针状形态分布在莱氏体基体上时，铁碳合金的塑性和韧性大大下降，强度也随之下降

- 3.当钢的含碳量 $\leq 1\%$ 时，随着含碳量的增加，强度、硬度提高，塑性、韧性下降；当含碳量 $> 1\%$ 时，因组织中出现网状渗碳体，钢的强度下降，但钢的硬度不断增加。
- 4.工业用钢材，为了保证足够的强度和一定的塑性、韧性，其含碳量一般不超过 $1.3\% - 1.4\%$ 。

# 6.4.7 铁碳合金相图的应用

104

- 1. 铸造
  - a. 根据铁碳相图可确定合适的浇铸温度
  - b. 根据铁碳相图可以优化合金成分：如纯铁和共晶合金，其凝固温度区间最小，流动性好，铸造性能优良
- 2、锻造：由于奥氏体强度低，塑性好，便于塑性变形，因此钢材的锻造常选择在铁碳相图中奥氏体单相区中的适当温度范围内进行。原则是：起锻温度不能过高，以防止过度氧化；终锻温度不能过低，以防止锻裂。
- 3、热处理：铁碳合金相图是热处理的基本依据。