

三元系统相图

一、相律及组成表示法

根据吉布斯相律 $f = c - p + 2$

p — 相数

c — 独立组分数

f — 自由度数

2 — 温度和压力外界因素

凝聚态系统不考虑压力的影响，相律为：

$$f = c - p + 1 \text{ (温度)}$$

(一) 相律

三元相图比二元相图多一个组元，根据相律，三元凝聚系统：

$$f = c - p + 1 = 4 - p ,$$

当 $p=1$ 时，

$f_{\max}=3$ (即两个成分变量 x_1 、 x_2 和温度的变化)

当 $f=0$ 时，

体系具有最多的平衡相 $P=4$ (四相共存)

在硅酸盐系统中经常采用**氧化物**作为系统的组分。

如： SiO_2 一元系统

Al_2O_3 — SiO_2 二元系统

CaO — Al_2O_3 — SiO_2 三元系统

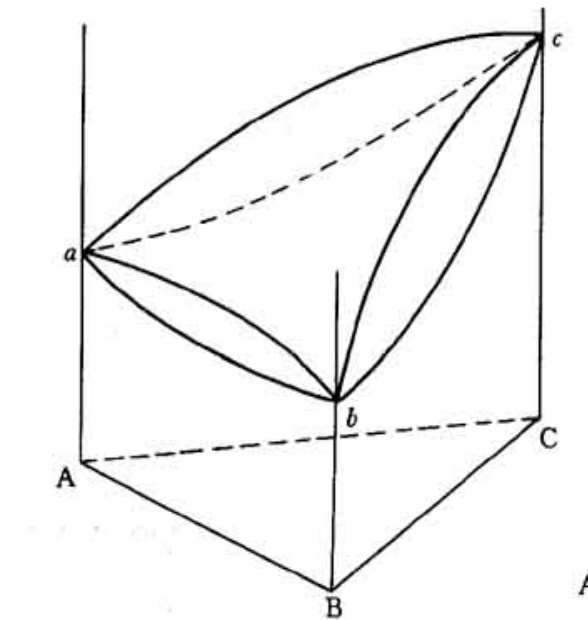
注意区分： $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_2\text{S})$;

$\text{CaO} - \text{SiO}_2$;

$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$

$$f = c - p + 1 = 4 - p$$

- 最大自由度 $f_{\max}=3$ 是指两个独立的浓度变量和一个温度变量
- 如何用相图表示？
- 一般用正三棱柱
- 三个顶点表示三个纯组分
- 纵坐标表示温度
- 三角形中表示各种配比的混合物
- 由于 $A+B+C$ 为一恒定值，所以三者中只有两个是独立的变量



相图

三坐标的立体图

平面投影图

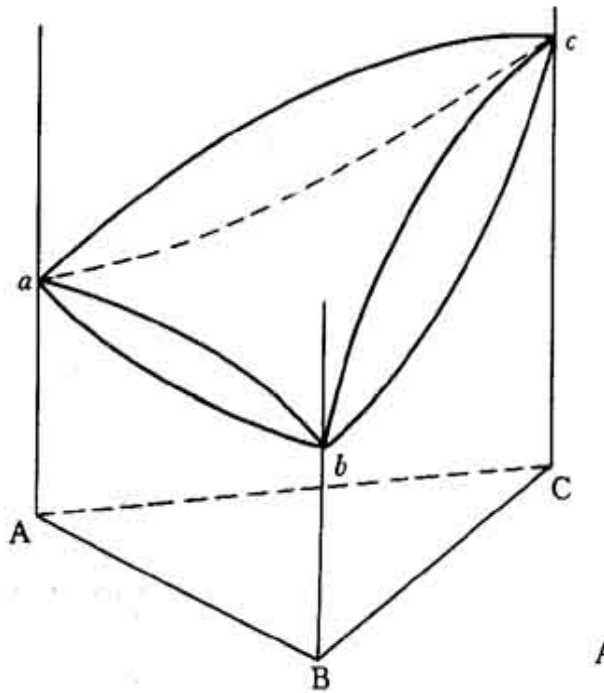


图1 三元匀晶相图

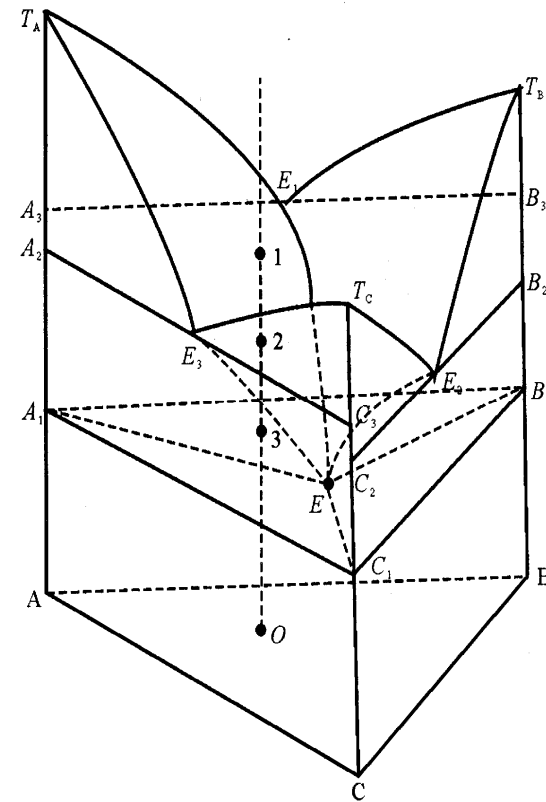
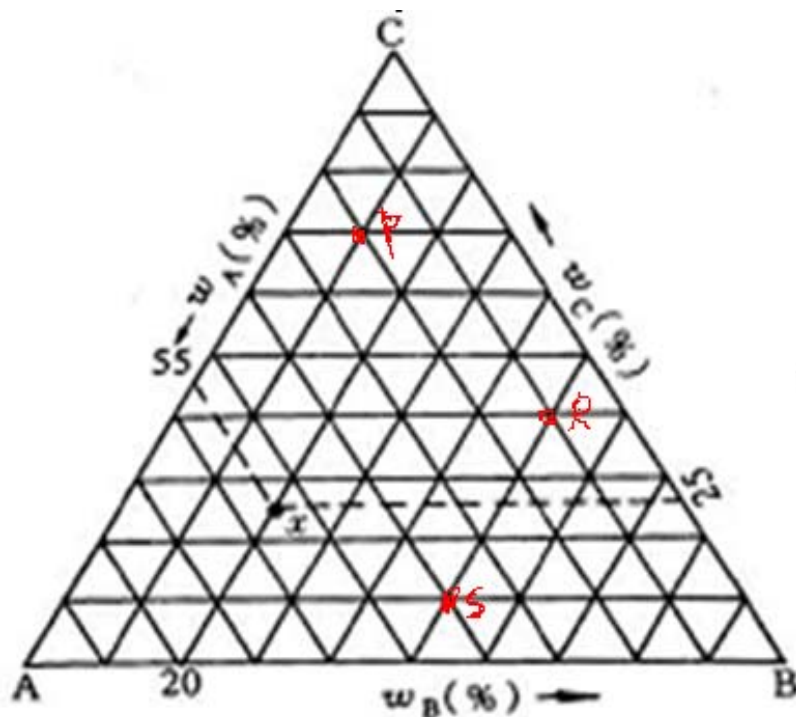


图2 三元共晶相图

应用：1、已知组成点M，确定A、B、C各物质的含量；

2、已知A、B、C各物质的含量，确定其组成点的物质。

例题1：在浓度三角形中：

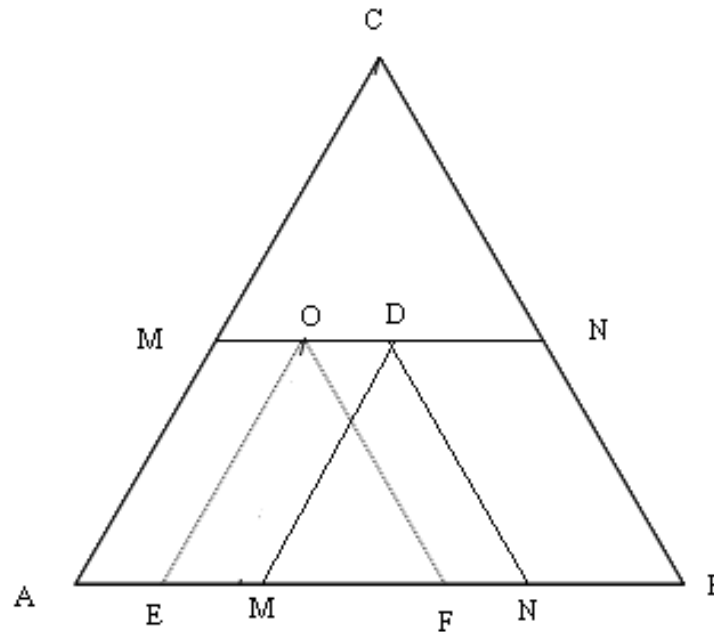


- 定出P、R、S三点的成分。
- 若有P、R、S三点合金的质量分别为2，4，7Kg，将其混合构成新合金，求混合后该合金的成分。
- 定出 $W_C=0.80$ ， W_A/W_B 等于S中的 W_A/W_B 时的合金成分。
- 若有4Kg成分为P点的合金，欲配成10Kg成分为R点的合金，求需要加入的合金成分。

(三) 三元系统组成中的一些关系

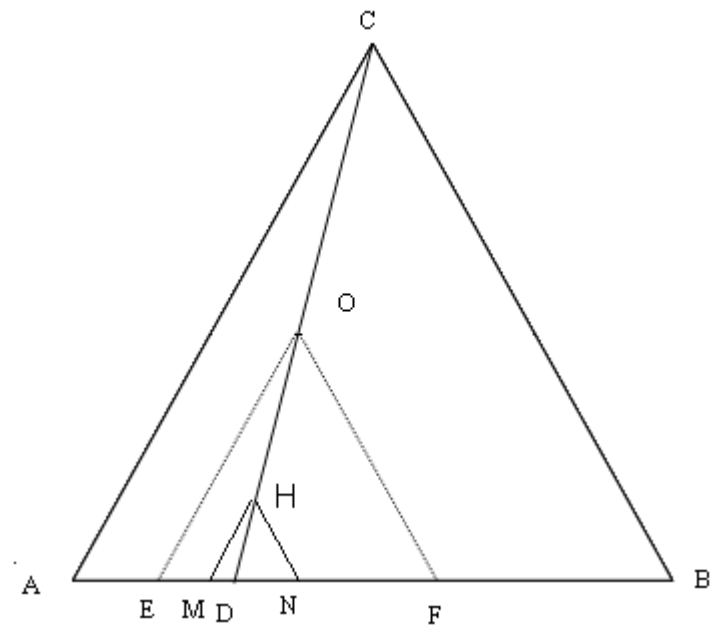
1、等含量规则

在等边三角形中，平行于一条边的直线上的所有各点均含有相等的对应顶点**C**的组成，变化的只是**A、B**的含量。



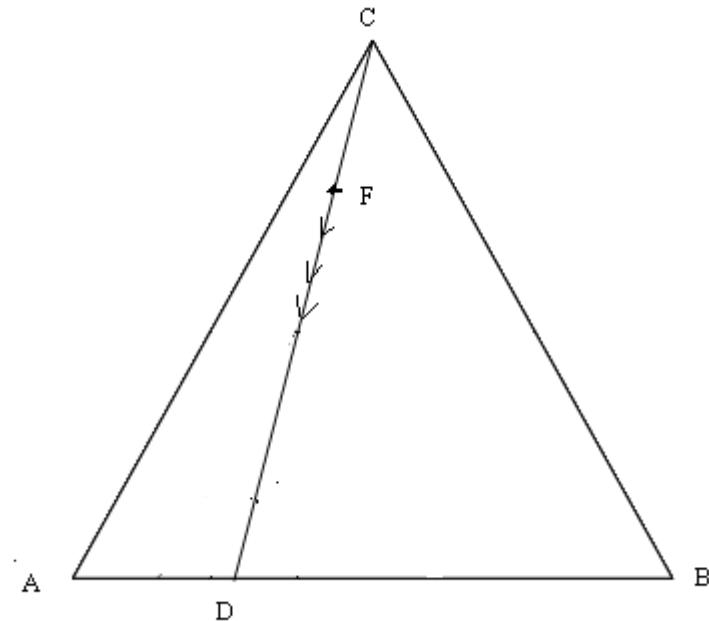
2、定比例规则

从浓度三角形的某一顶点向对边作一直线，则在线上的任一点表示对边两组分含量之比不变，而顶点组分的含量则随着远离顶点而降低。



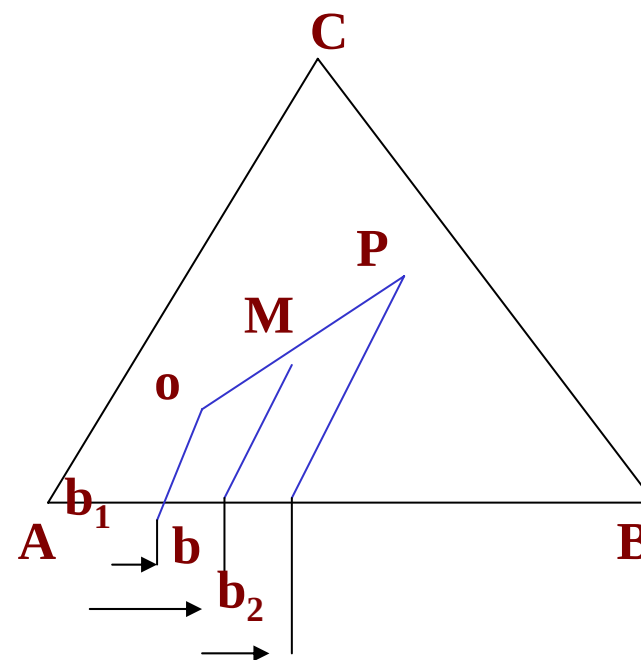
3、背向规则（定比例规则推论）

从三个组分的混合物中，如F点，不断取走C，那么这个系统的组成点将沿CF延长线并背离C的方向而变化，所取的C越多，移动距离越远。



4、杠杆规则

- 在三元系统中，由两个相（或混合物）合成一个新相时（或新的混合物），新相的组成点必在原来两相组成点的连线上。
- 新相组成点与原来二相组成点的距离和二相的量成反比。



推导： $G_M = G_O + G_P$

$$G_M \times b\% = G_O \times b_1\% + G_P \times b_2\%$$

$$\longrightarrow \frac{G_O}{G_P} = \frac{MP}{MO}$$

物质的分解和合成实际上就是物相的变化。对于三元系统中有混合物分解为三种物质，或有三种物质生成一种物质，其重量比需用两次杠杆规则求出。

5、重心位置规则

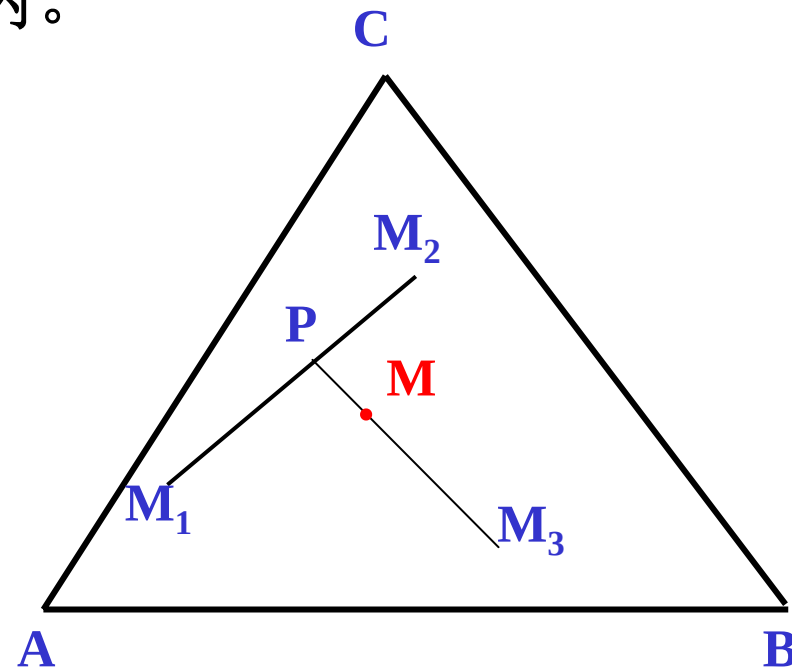
在三元系统中，若有三种物质 M_1 、 M_2 、 M_3 合成混合物 M ，则混合物 M 的组成点在连成的 $\Delta M_1M_2M_3$ 之内， M 点的位置称为重心位置。

当一种物质分解成三种物质，则混合物组成点也在三物质组成点所围的三角形内。

根据杠杆规则： $M_1 + M_2 \Leftrightarrow P$

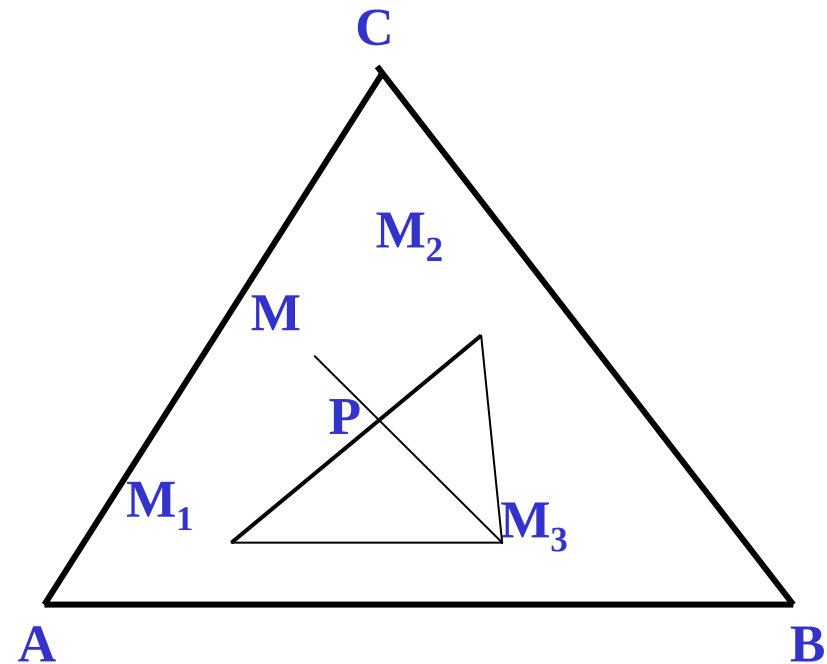
$P + M_3 \Leftrightarrow M$

$\Rightarrow M_1 + M_2 + M_3 \Leftrightarrow M$



6、交叉位置规则

M点在 $\Delta M_1 M_2 M_3$ 某一条边的外侧，且在另二条边的延长线范围内。这需从物质 $M_1 + M_2$ 中取出一定量的 M_3 才能得到混合物M，此规则称为交叉位置规则。



由杠杆规则： $M_1 + M_2 = P$

$M + M_3 = P$

$$\longrightarrow M_1 + M_2 = M + M_3$$

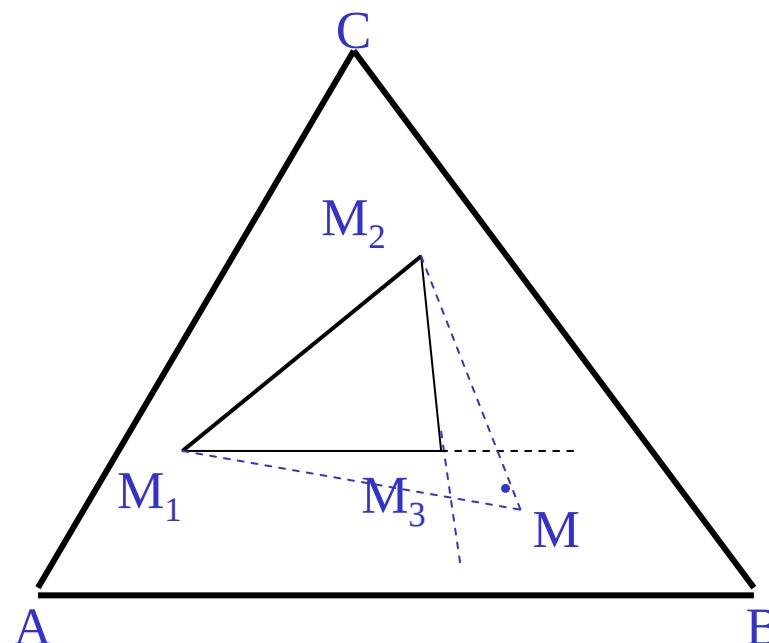
结论

从 $M_1 + M_2$ 中取出 M_3 愈多，则M点离 M_3 愈远。

7、共轭位置规则

在三元系统中，物质组成点M在△的一个角顶之外，且在形成此角顶的二条边的延长线范围内。

这需从物质M₃中取出一定量的混合物质M₁+M₂，才能得到新物质M，此规则称为共轭位置规则。



由重心规则： $M_1 + M_2 + M = M_3$

或： $M = M_3 - (M_1 + M_2)$

结论：从M₃中取出M₁+M₂愈多，则M点离M₁和M₂愈远。

二、三元匀晶相图

1 相图分析及投影图

1) 相图分析

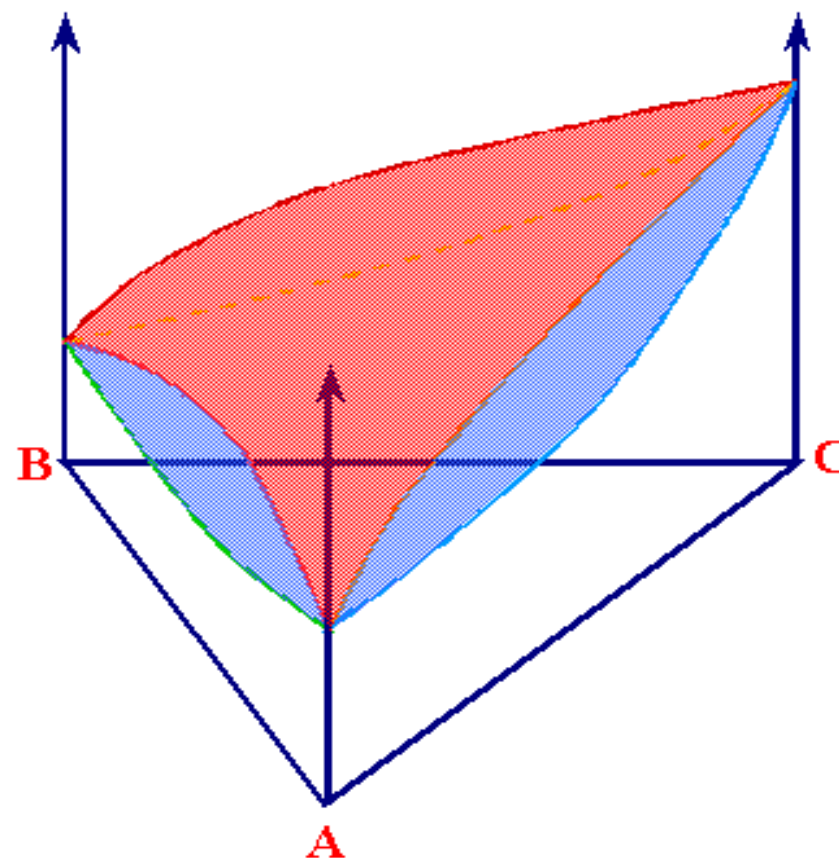
点： T_a , T_b , T_c —三个纯组元的熔点；

面： 液相面、固相面；

区： L , α , $L + \alpha$ 。

2) 投影图：

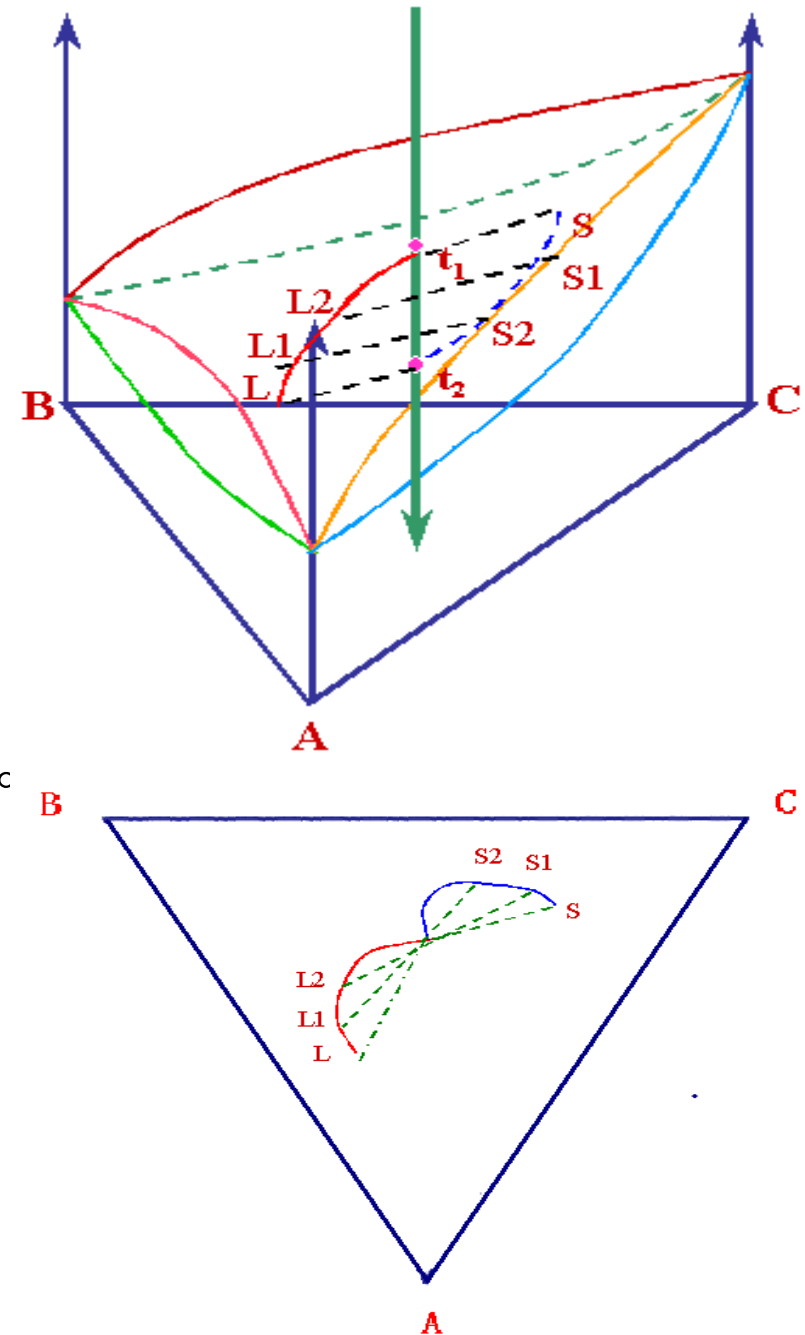
三元匀晶相图液固面上无任何点线，因此其在浓度三角形上的投影即为其本身。



2 三元固溶体合金的结晶规律

液相成分沿液相面、固相成分沿固相面，呈蝶形规律变化。

共轭线：平衡相成分点的连线。

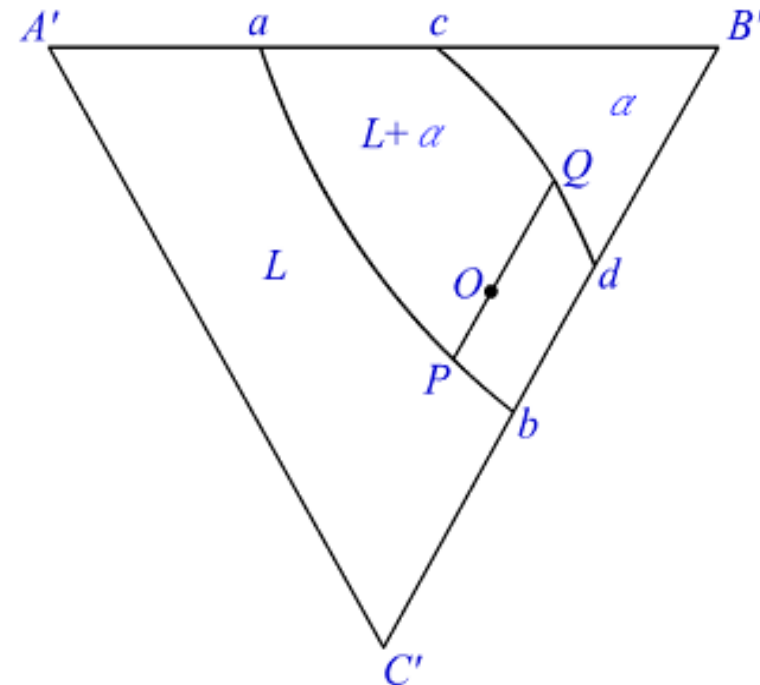
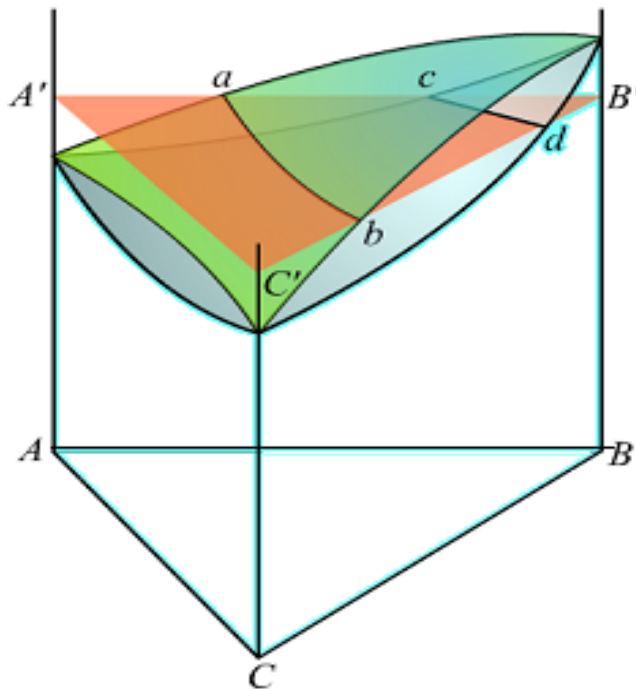


3 等温界面（水平截面）

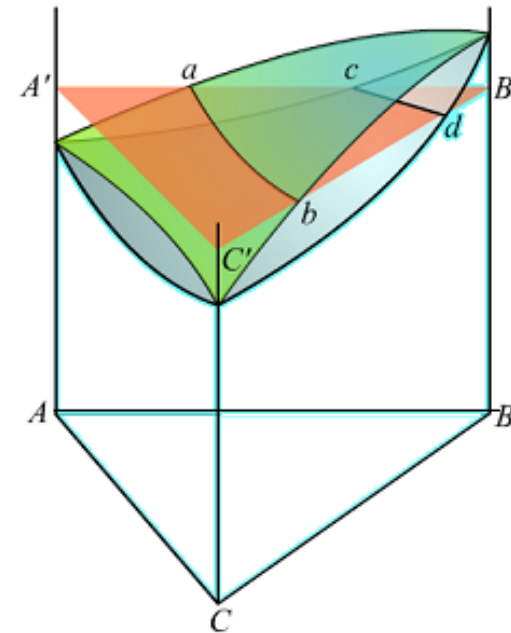
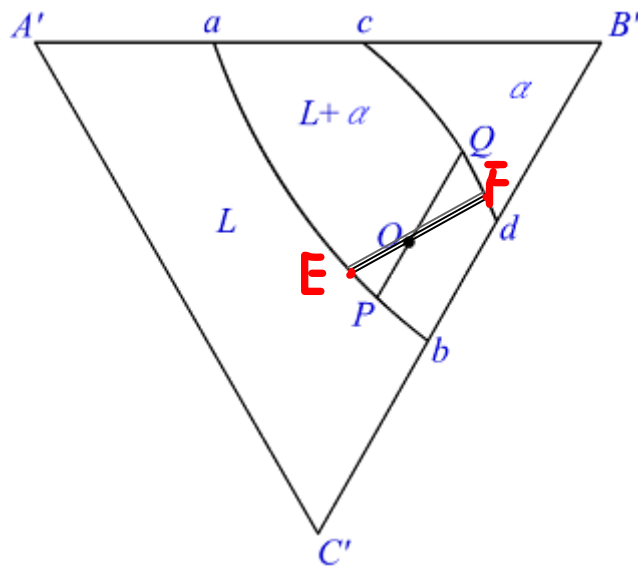
（1）做法：某一温度下的水平面与相图中各面的交线。

（2）截面图分析 3个相区： L ， α ， $L+\alpha$ ；

2条相线： ab ， cd （共轭曲线）；

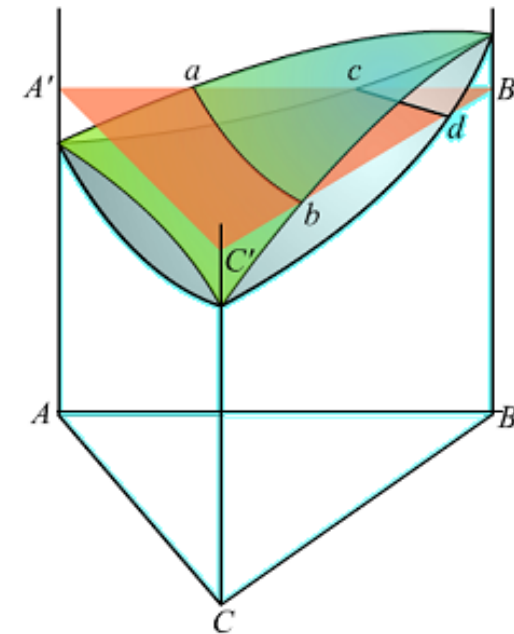
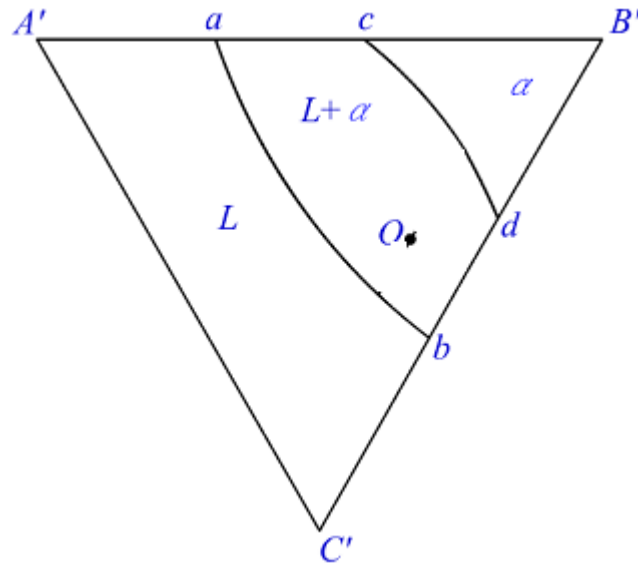


例2：以下图所示假想A-B-C三元相图的 T_1 恒温截面来说明：三元系恒温截面上两相平衡的连线是不相交的。



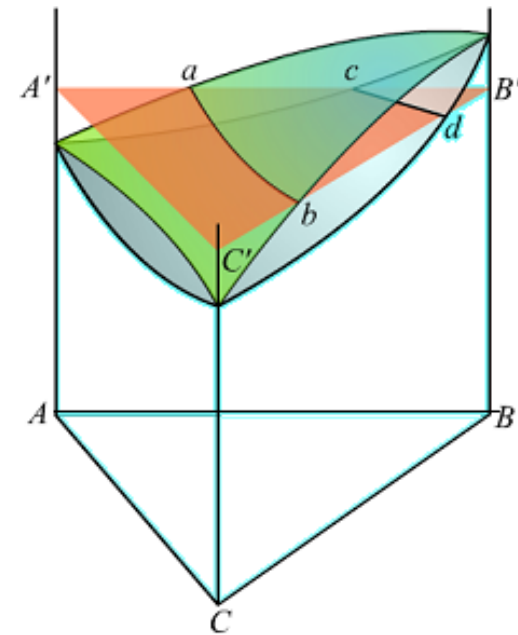
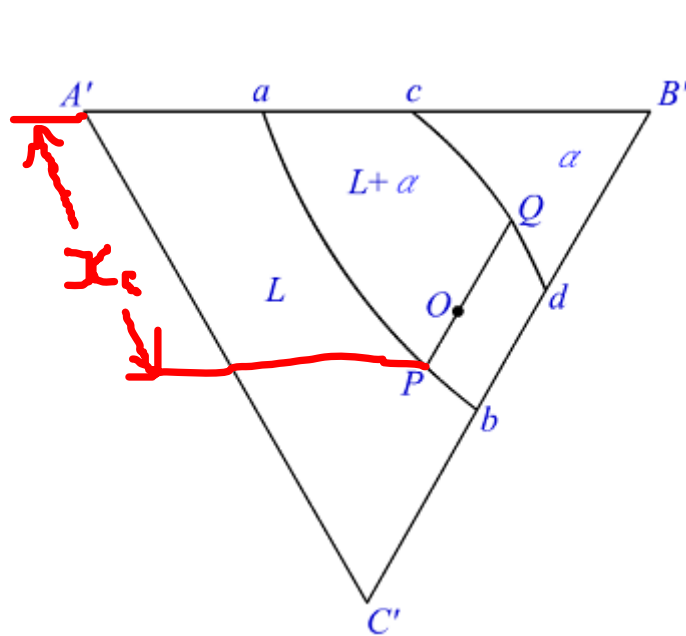
假设图中QP和EF都是两相平衡的连接线，那么这两条交点O的成分体系应该存在 α (Q), L(P), α (F), L(E)四个相平衡。这违背了相律，因而是错误的。所以，两相连接线是不能相交的。

例3： 已知三元系某个成分体系在某温度处于两相平衡状态，能否在恒温截面的两相平衡共轭曲线上直接获得两平衡相的成分？为什么？要如何才能获得平衡相的成分？



$f_o = c - p + 1 = 4 - p = 4 - 2 = 2$ (当温度 T_1 确定后，还有一个自由度) 所以不能直接根据恒温截面上的平衡共轭曲线直接得出平衡相的成分。

例3：已知三元系某个成分体系在某温度处于两相平衡状态，能否在恒温截面的两相平衡共轭线上直接获得两平衡相的成分？为什么？要如何才能获得平衡相的成分？



必须靠实验再确定任意一个平衡相任一组元的成分才能最终确定全部平衡相的成分。

例如选择L相，测量其中C组元的含量 ($x_c\%$), 相交于P点，故可确定平衡P相的成分，OP相交于Q点，Q为 α 相的组成。

立体图与平面投影图的关系

(1) 立体图的空间曲面

(液相面) 投影为平

面上的初晶区 $\textcircled{A}\textcircled{B}\textcircled{C}$

平面界线 $\rightarrow$ 空间
间界线

$e_1E \rightarrow E_1E'$ 、

$e_2E \rightarrow E_2E'$ 、

$e_3E \rightarrow E_3E'$;

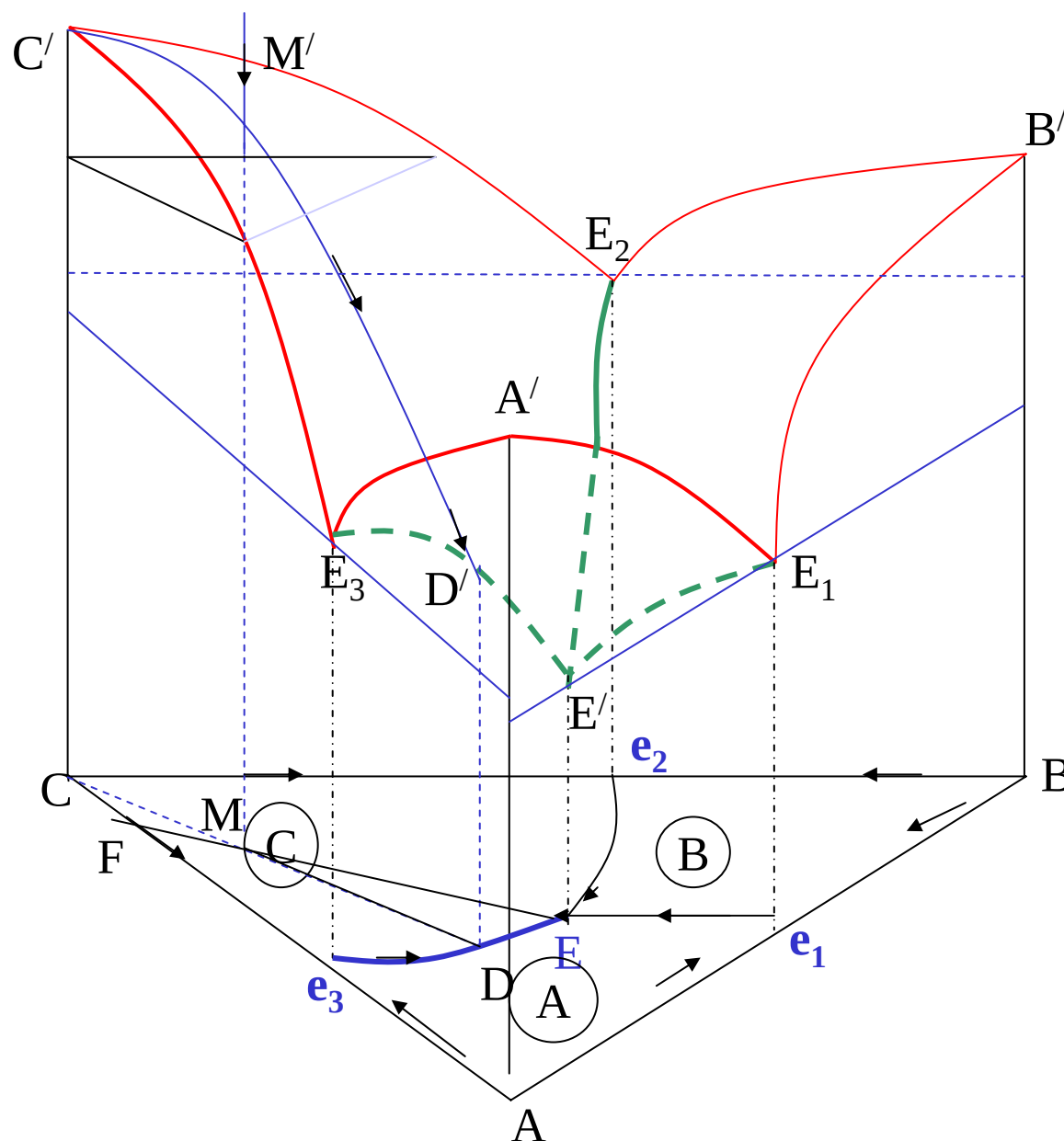
$e_1 \rightarrow E_1$

平面点 $\rightarrow$ 空间点 $e_2 \rightarrow E_2$

$e_3 \rightarrow E_3$

$E \rightarrow E'$

E为三元低共熔点



投影图上温度的表示方法的关系

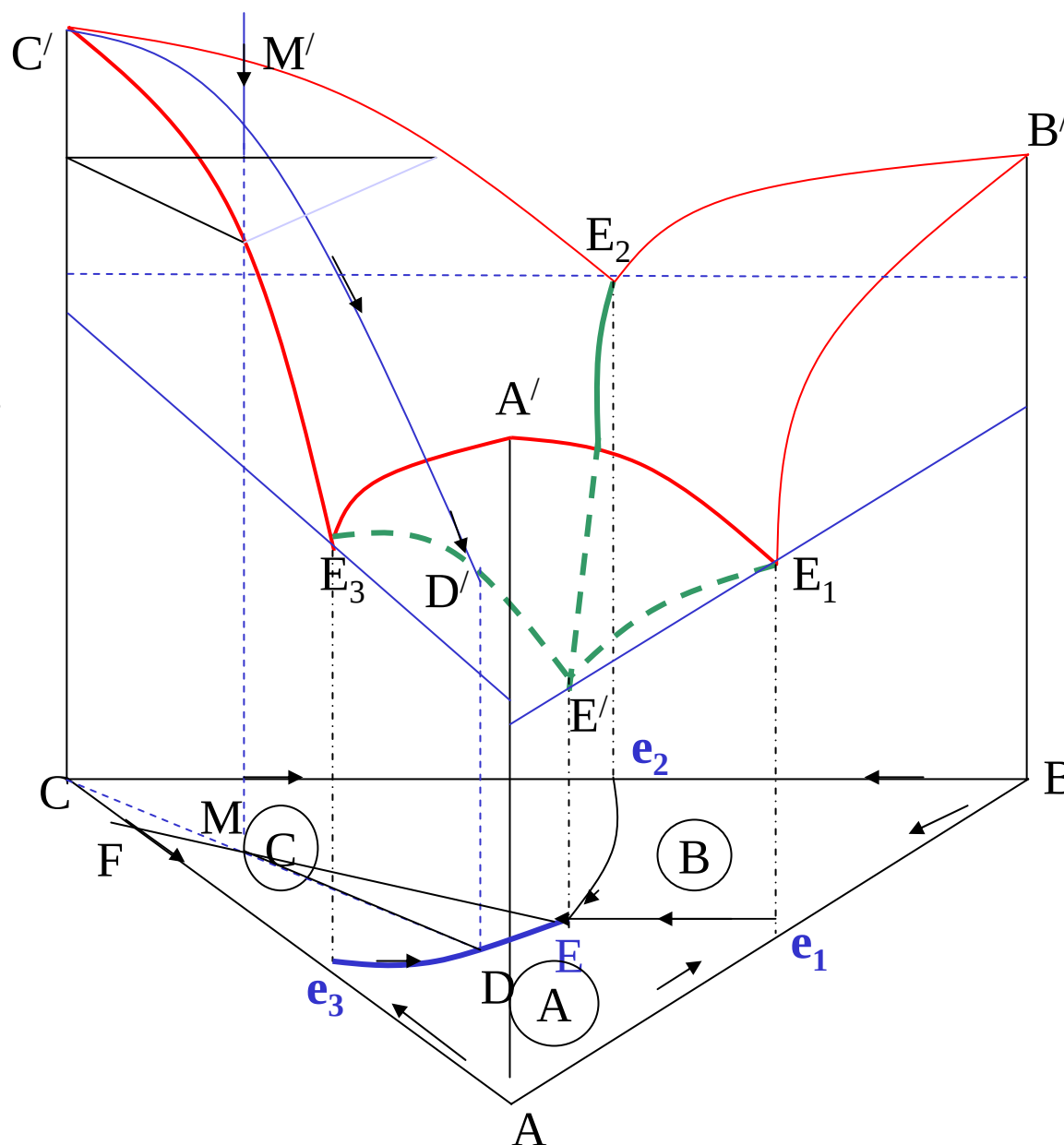
(1) 特定点的温度直接标在图上。

(2) 界线上画上箭头表示温度下降的方向，浓度三角形边上的箭头则表示二元系统中液相线上温度下降的方向。

(3) 三角形内部以等温线表示。

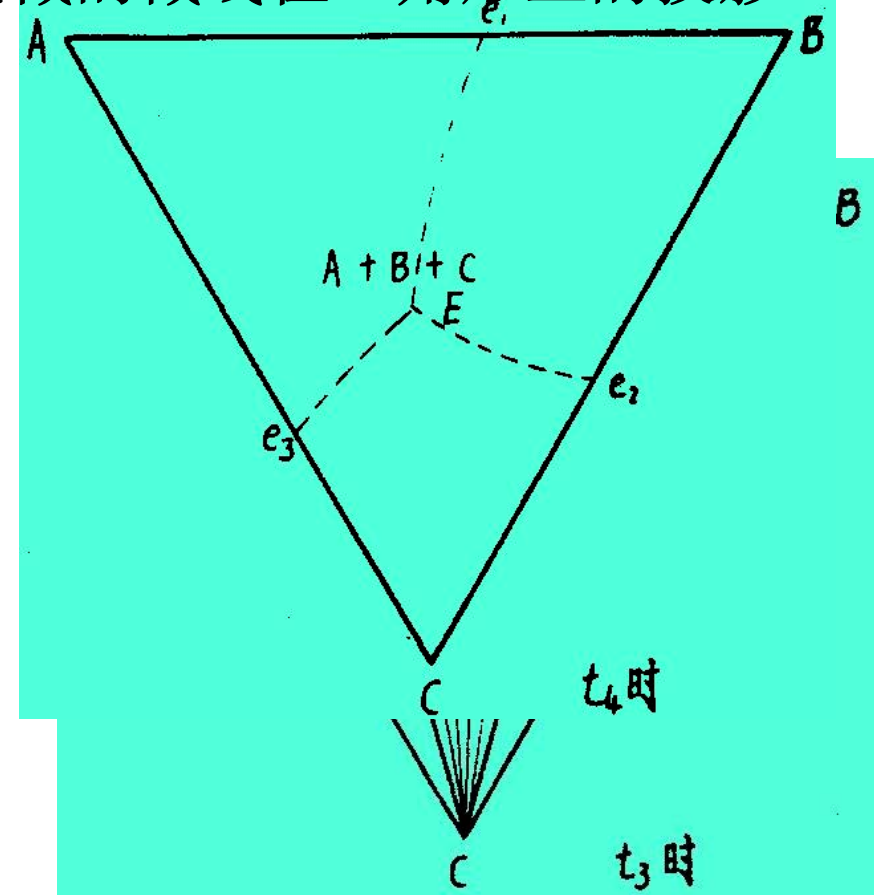
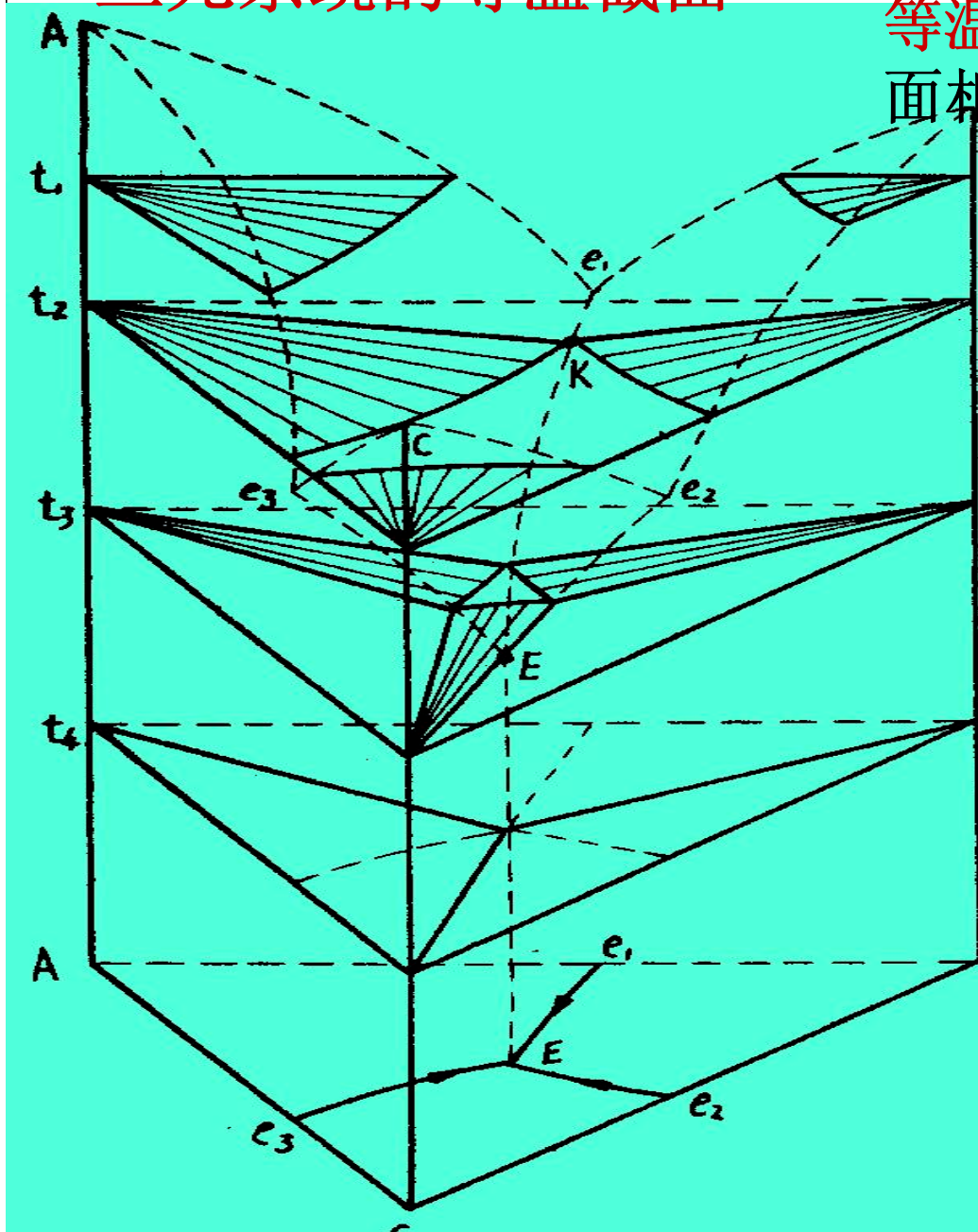
在空间结构图的液相面上，高度不同，温度也不同，而液相面投影到ABC上是一个没有高低差别的平面，因而引入等温线。

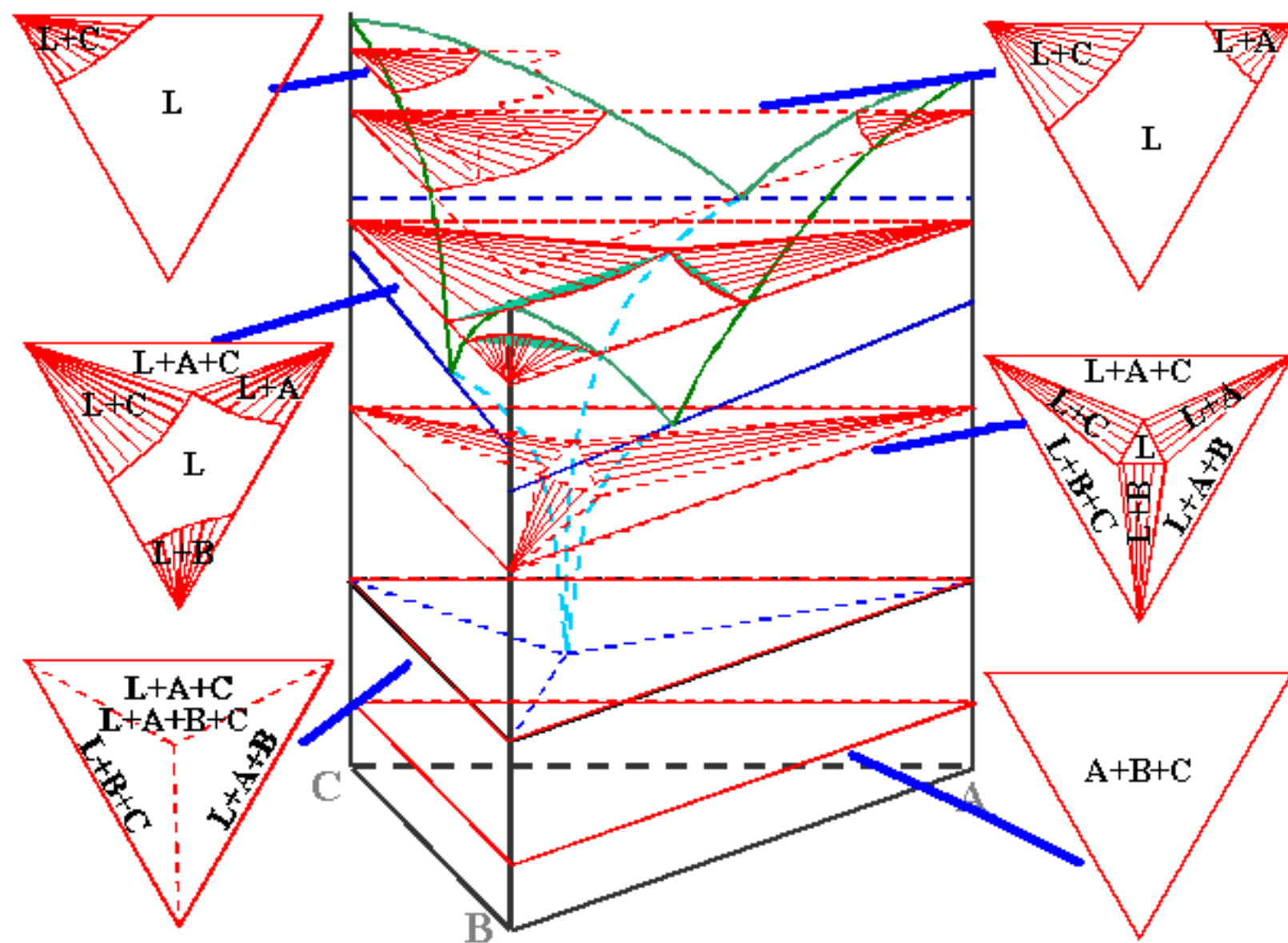
相图中一般注明等温线的温度。



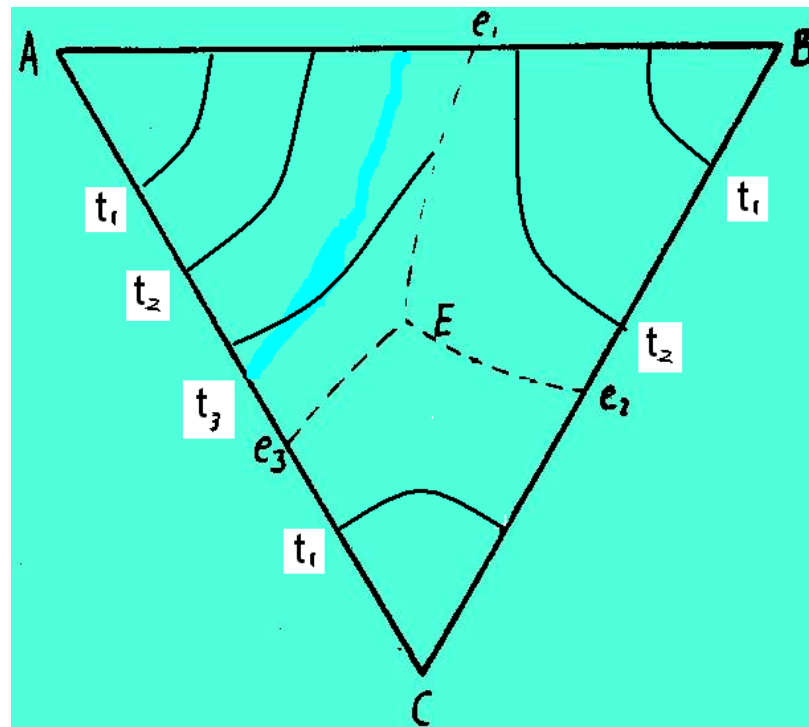
三元系统的等温截面

等温线：等温面和立体相图中液相面相截的截线在三角形上的投影。





等温线：等温面和立体相图中**液相面**相截的截线在三角形上的投影。一般每隔 100°C 有一条等温线。

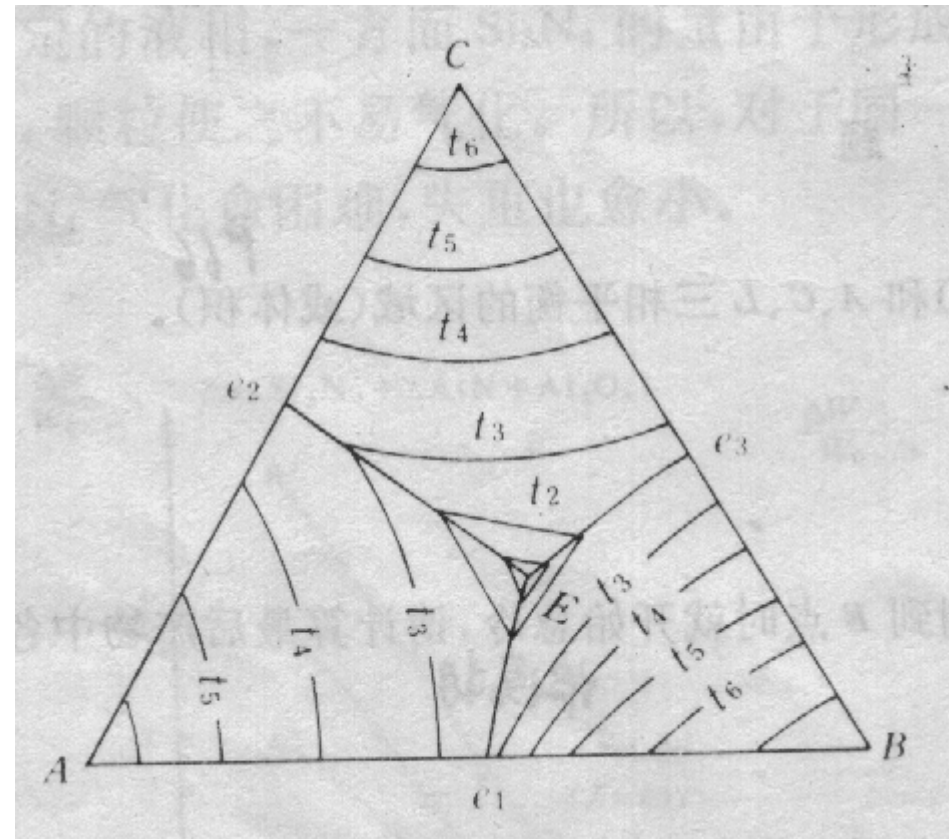


结论：

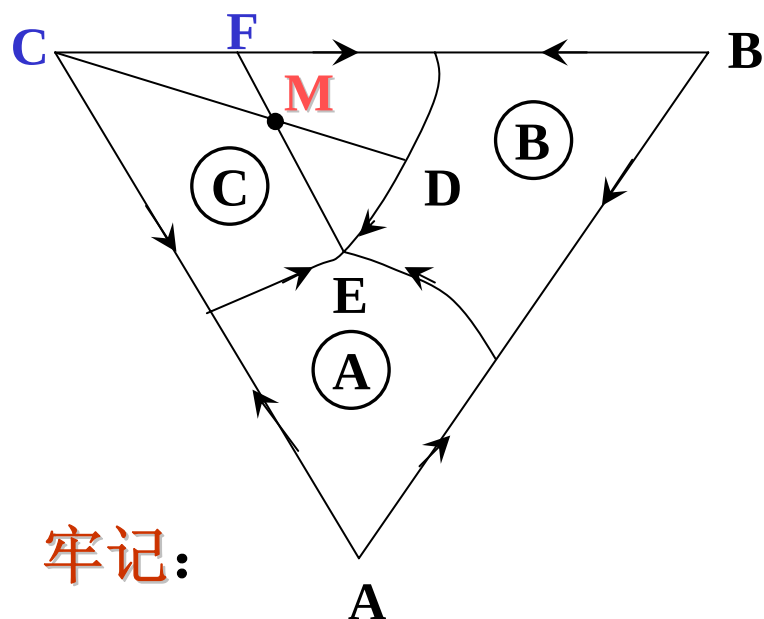
三角形顶点温度最高，离顶点愈远其表示温度愈低。
等温线愈密，表示液相面越陡峭。

例题4：下图是无机化合物生成的三元相图，在图上画有等温线，据此平面投影图的相图请说出：

- 等温线上所注明的标记，从高温到低温的次序是？
- 三个组分A，B，C熔点的高低次序？
- 液相面的下降陡势如何？那一部分最陡？那一部分较平坦？
- 画出 t_2, t_3, t_5 的等温截面，在相应的区域标出相组成。



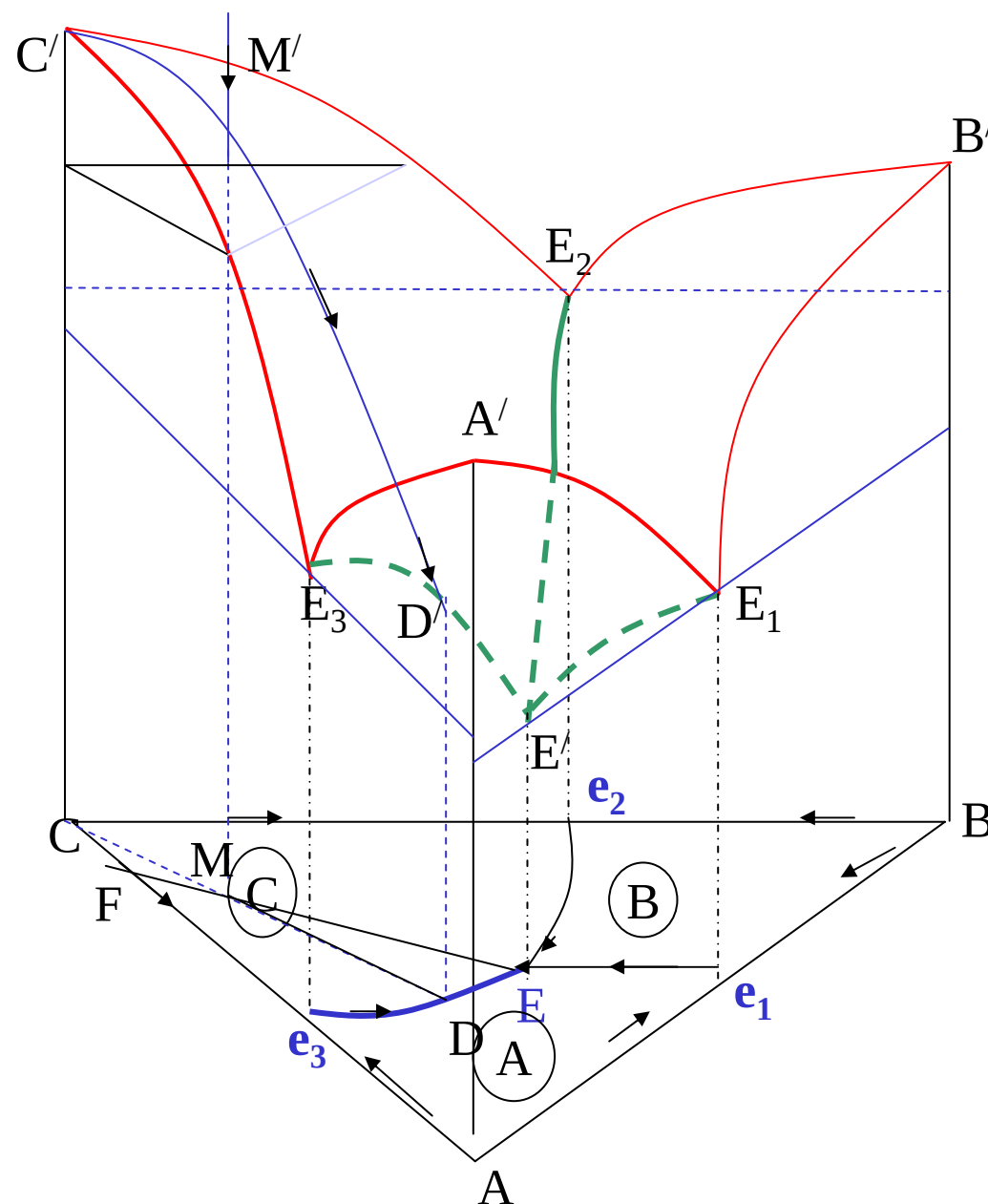
析晶路程:



牢记:

按杠杆规则，原始配料组成、液相组成和固相组成，这三点任何时刻必须处于一条直线上。

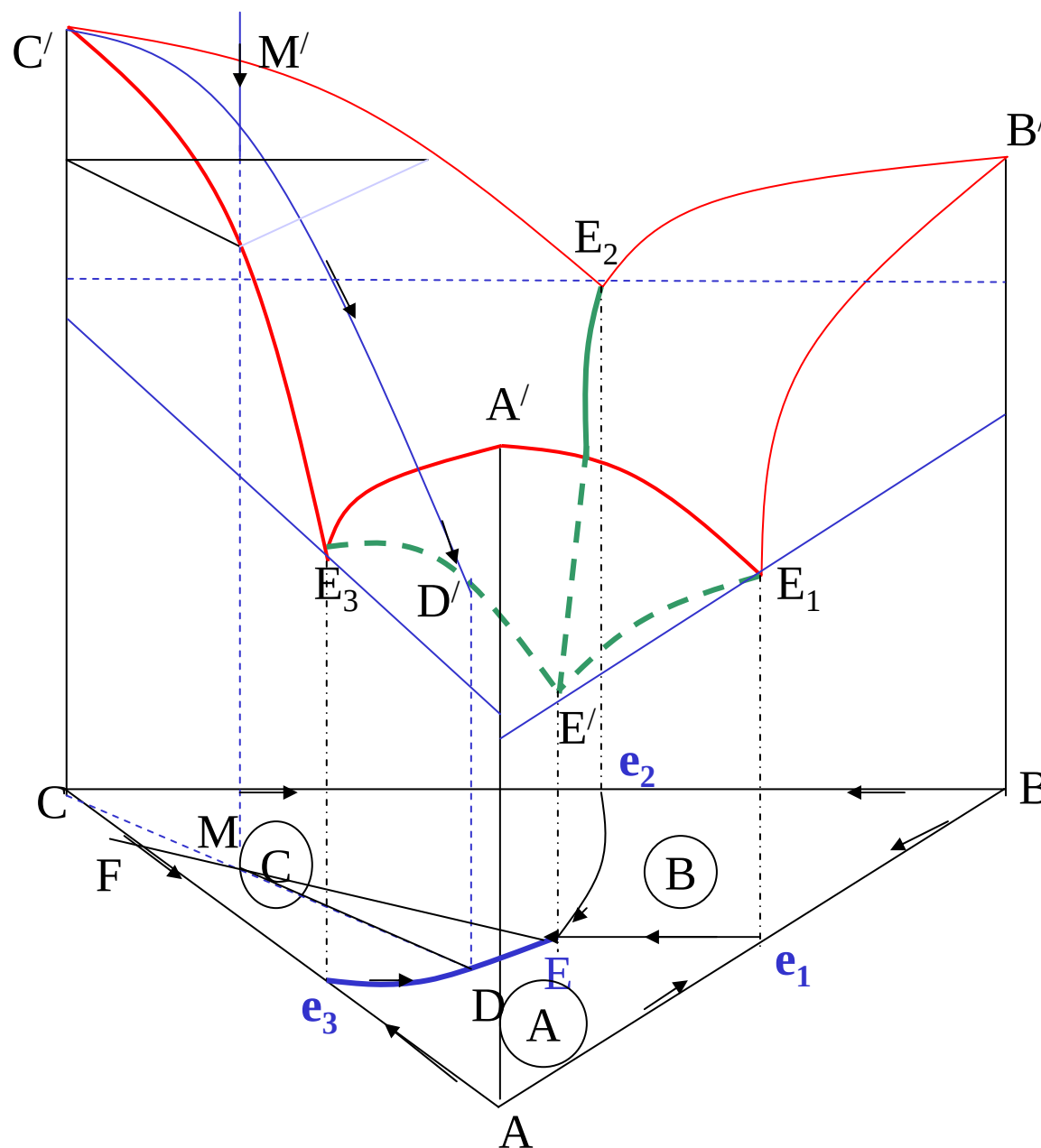
并可计算某一温度下系统中的液相量和固相量。



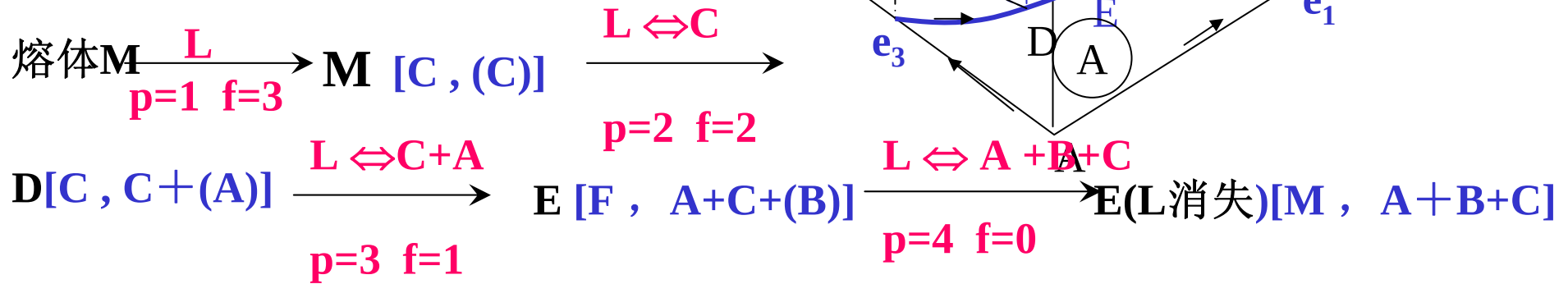
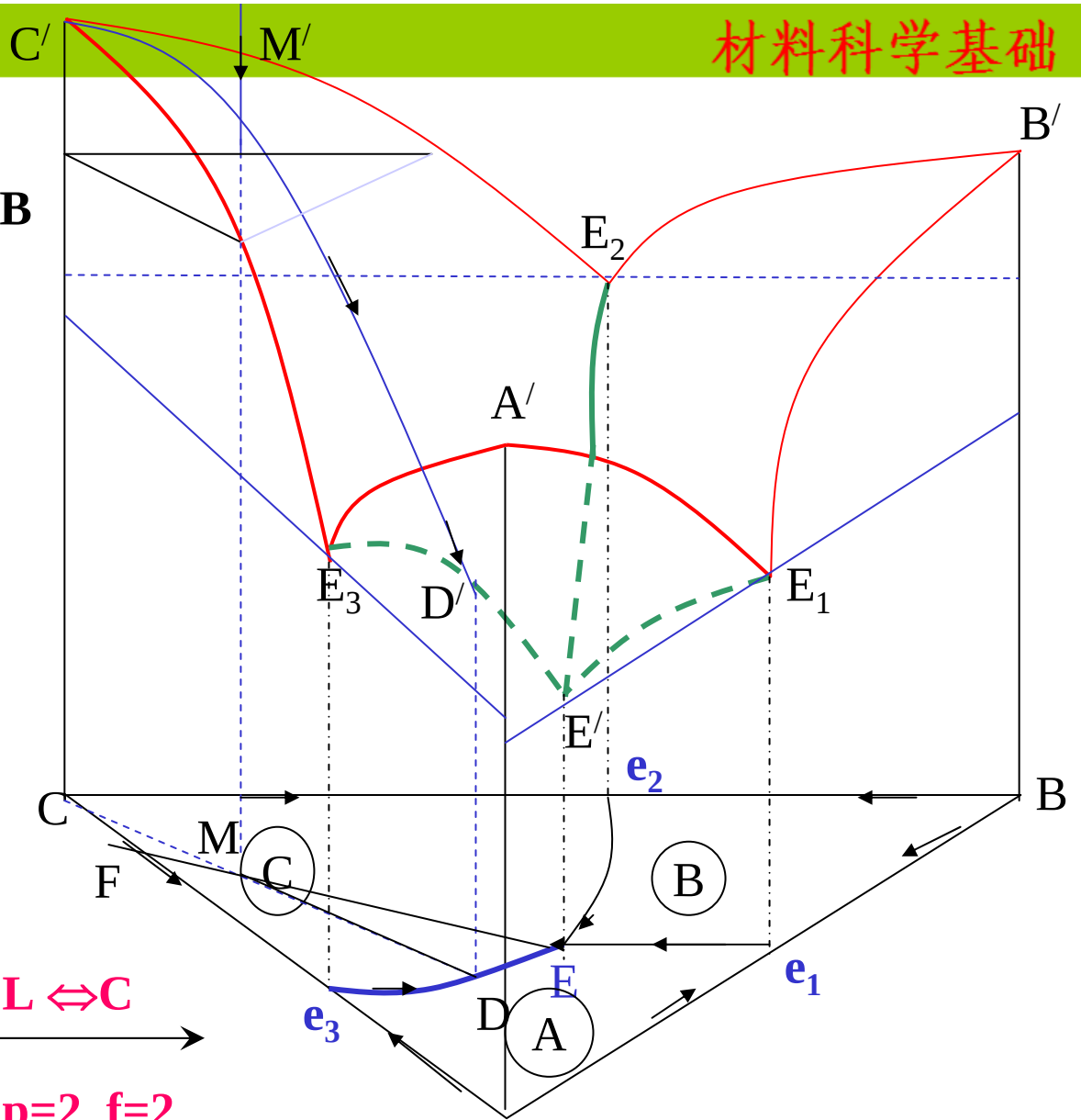
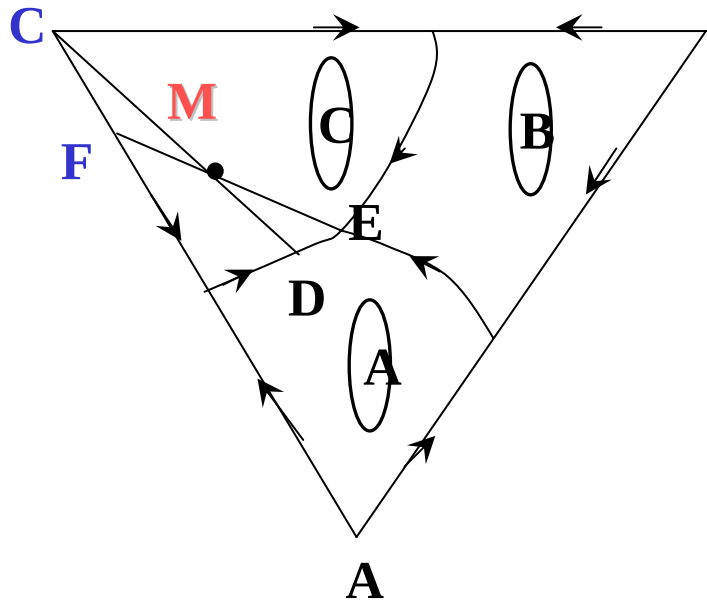
析晶路程:

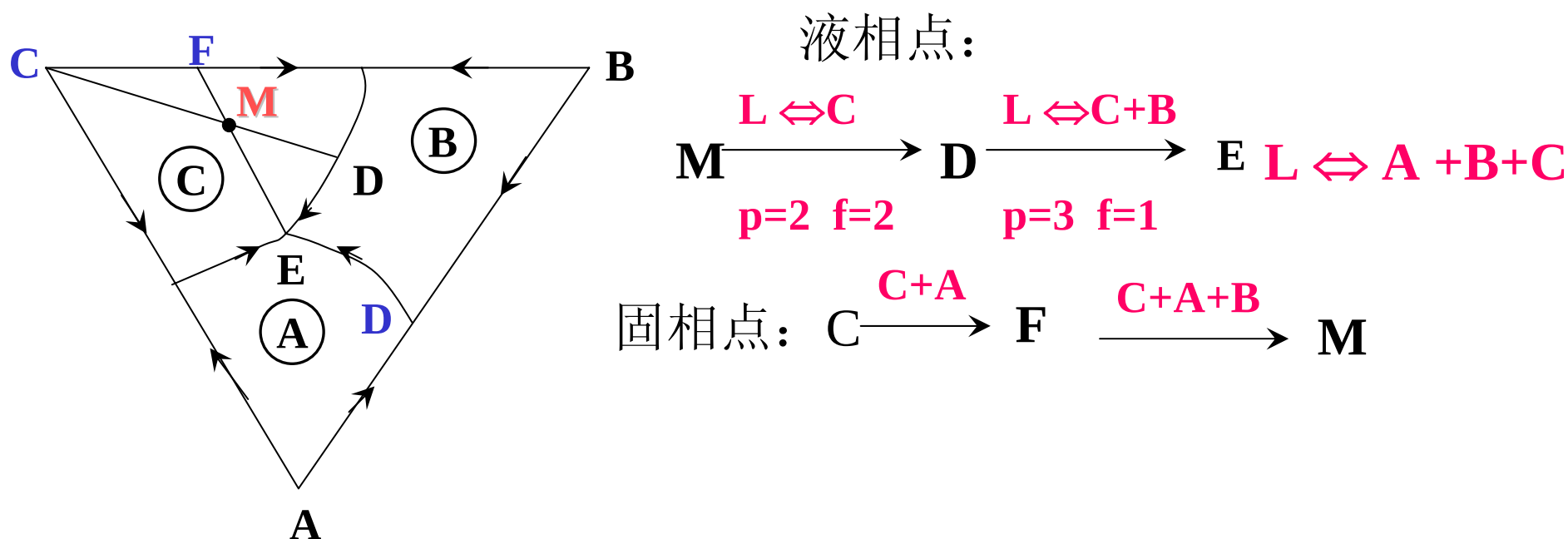
背向规则:

在三角形中任一混合物M，若从M中不断析出某一顶点的成分，则剩余物质的成分也不断改变(相对含量不变)，改变的途径在这个顶点和这个混合物的连线上，改变的方向背向顶点。



析晶路程:

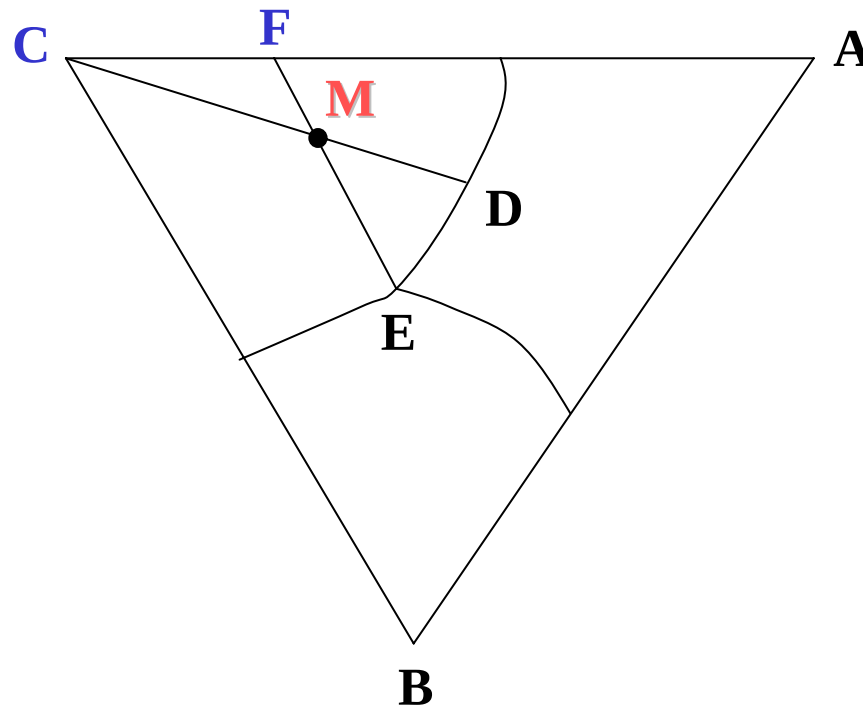




- 从原始组成点所在的位置可以判断最初的析晶产物。根据三角形性质，可以决定初晶区内析晶后液相组成变化的方向。
- 结晶过程中，原始组成点在投影图上的位置不变，根据杠杆原则，原始组成点、液相组成点和固相组成点三点在一直线上。
- 根据重心规则，结晶结束点一定在三个组分初晶区相交的无变量点上。

例题5:

- 当液相组成点刚到**D**点时，系统中存在两相:组成点为**D**的液相和晶体**C**，根据杠杆定律，它们的相对含量是多少？
- 图中**M**点为原始配料点，当液相路程刚到**E**点时就开始急冷，请计算最后产物中各相含量（用线段比例表示）



五、三元系统相图的基本类型

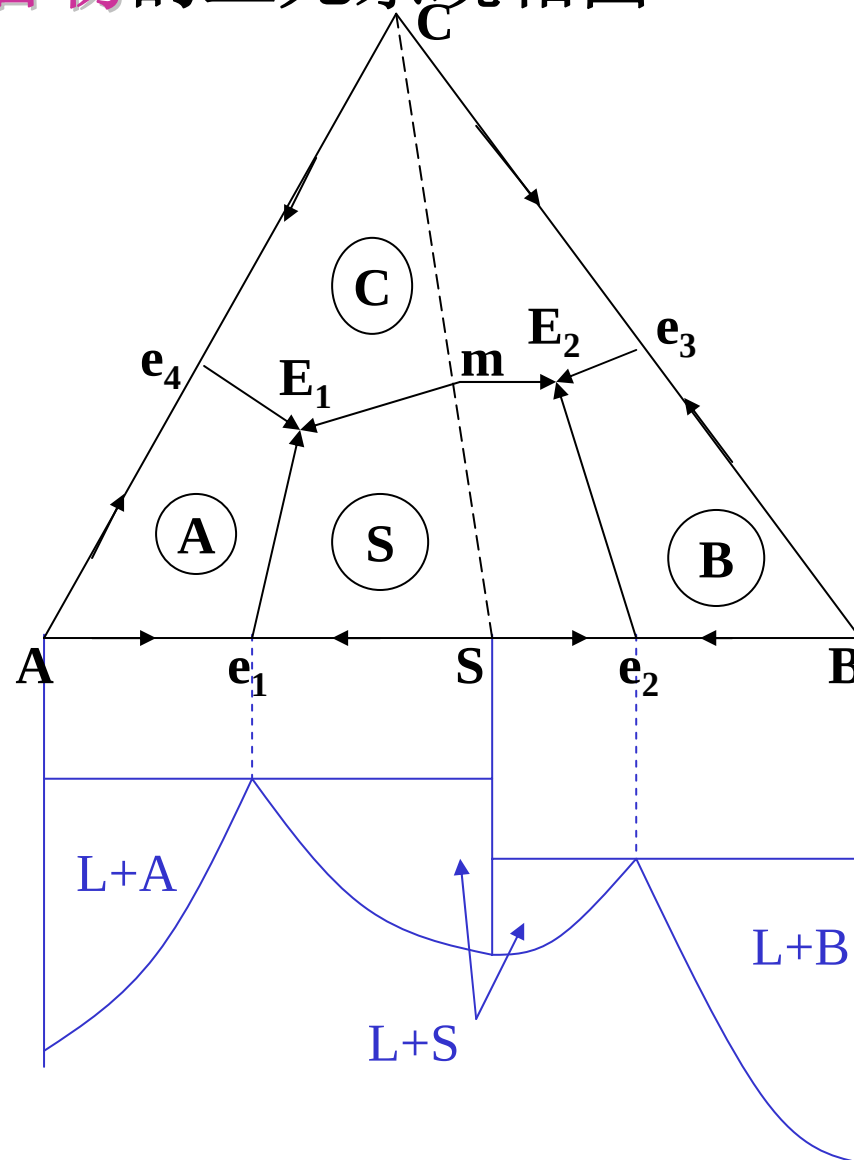
1、生成一个一致熔融二元化合物的三元系统相图

在相图上的特点：

其组成点位于其初晶区范围内。

要求：

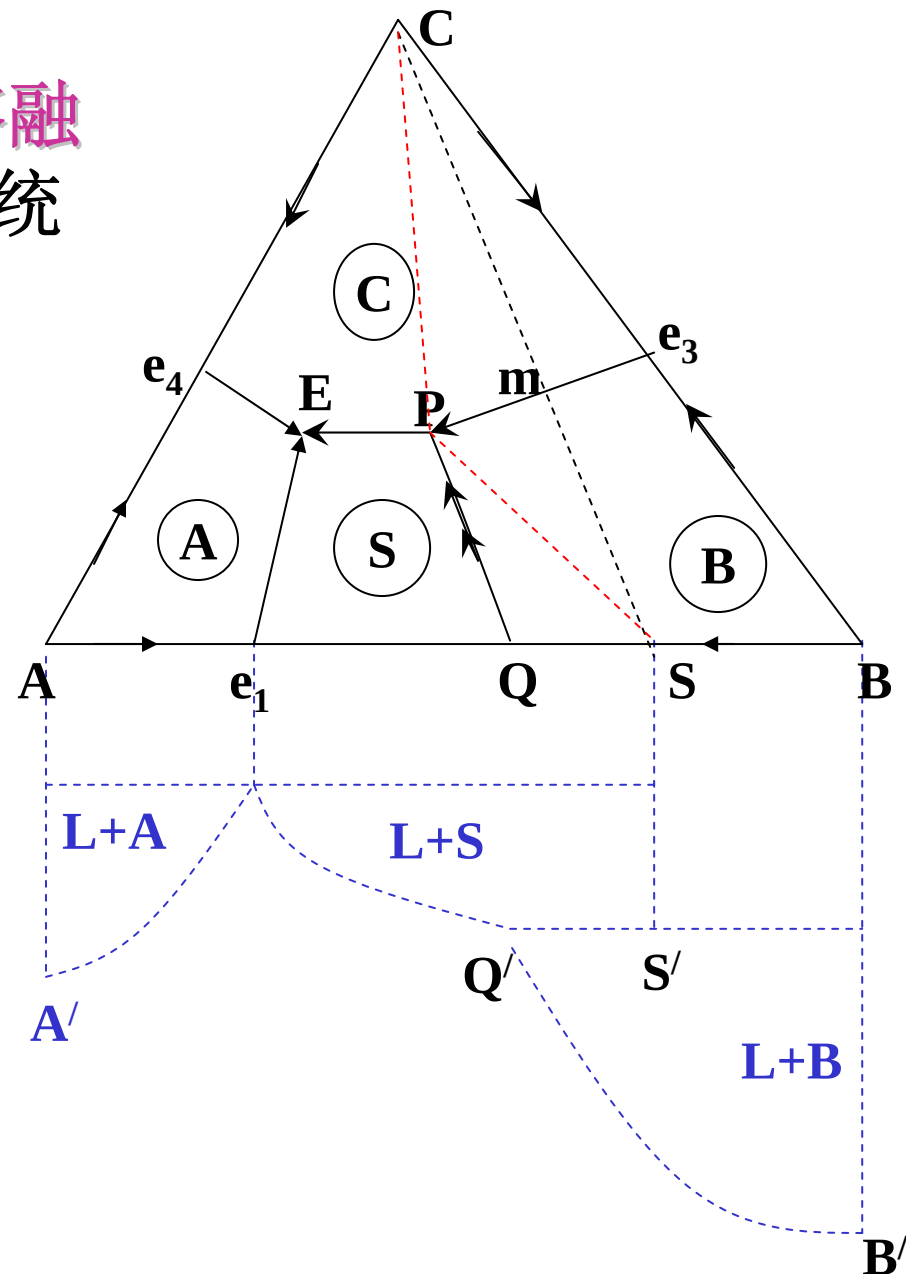
- (1) 确定温度的变化方向；
- (2) 各界线的性质；
- (3) 会划分各分三元系统；
- (4) 分析不同组成点的析晶路程，析晶终点和析晶终产物；
- (5) 在 E_1E_2 界线上 m 点是温度最高点。(连线规则)



2、生成一个不一致熔融二元化合物的三元系统

相图上的特点:

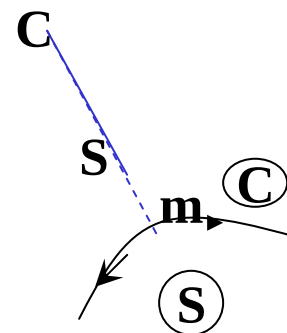
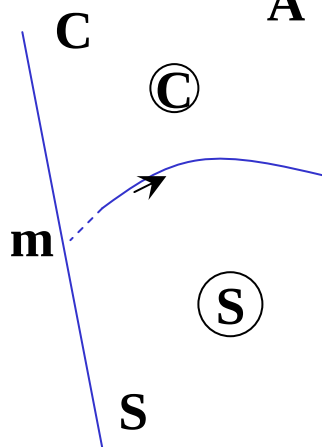
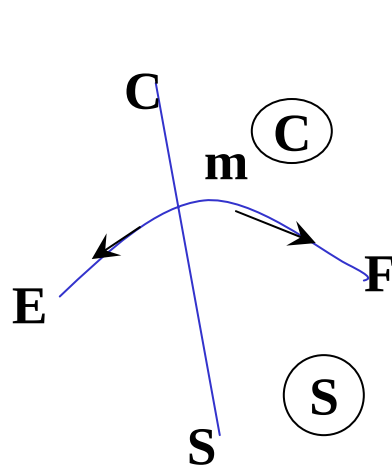
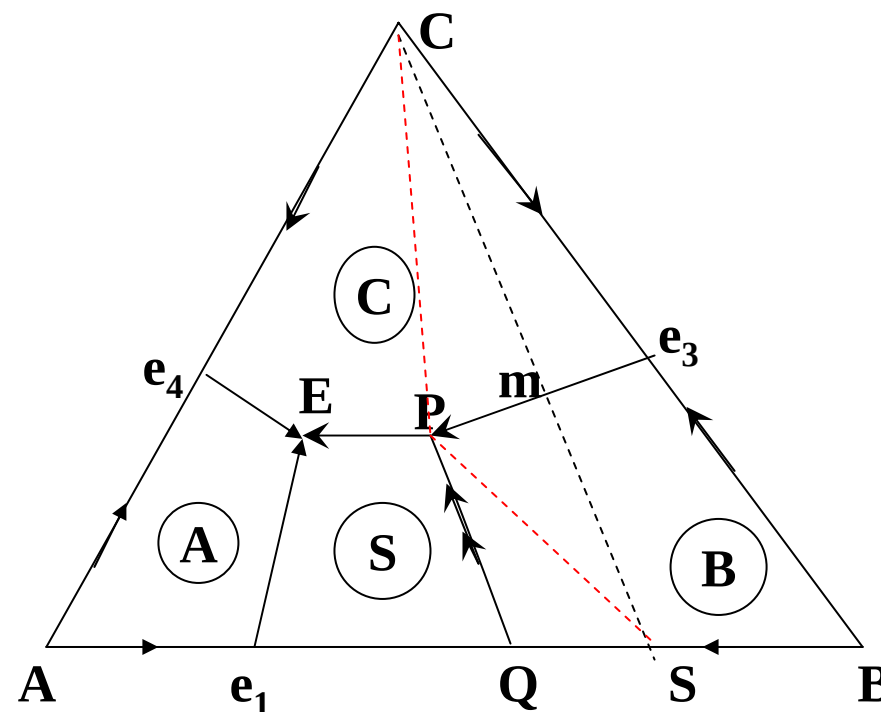
化合物组成点不在其初晶区范围内。



(1) 几条重要规则

A 连线规则：用来判断界线的温度走向；

定义：将界线(或延长线)与相应的连线相交，其交点是该界线上的温度最高点；温度走向是背离交点。



B 切线规则：用于判断三元相图上界线的性质

定义：将界线上的某一点所作的切线与相应的组成的连线相交，如交点在连线上，则表示界线上该处具有共熔性质；如交点在连线的延长线上，则表示界线上该处具有转熔性质，远离交点的晶相被回吸。

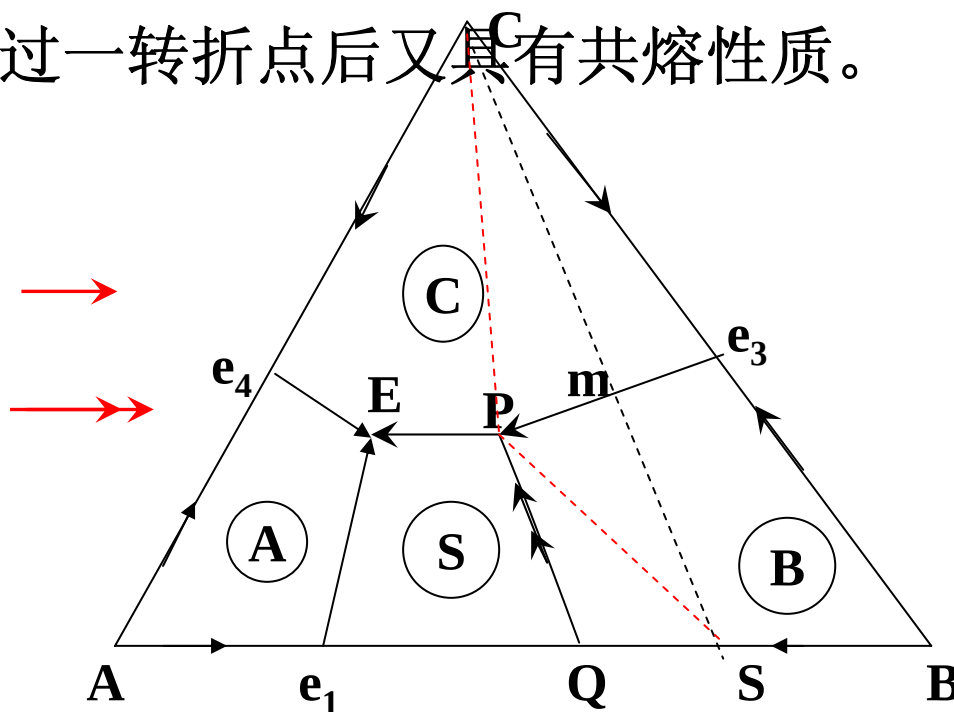
注意：有时一条界线上切线与连线相交有两种情况。

在某段具有共熔性质，过一转折点后又具有共熔性质。

二类界线表示：

共熔界线的温度下降方向：

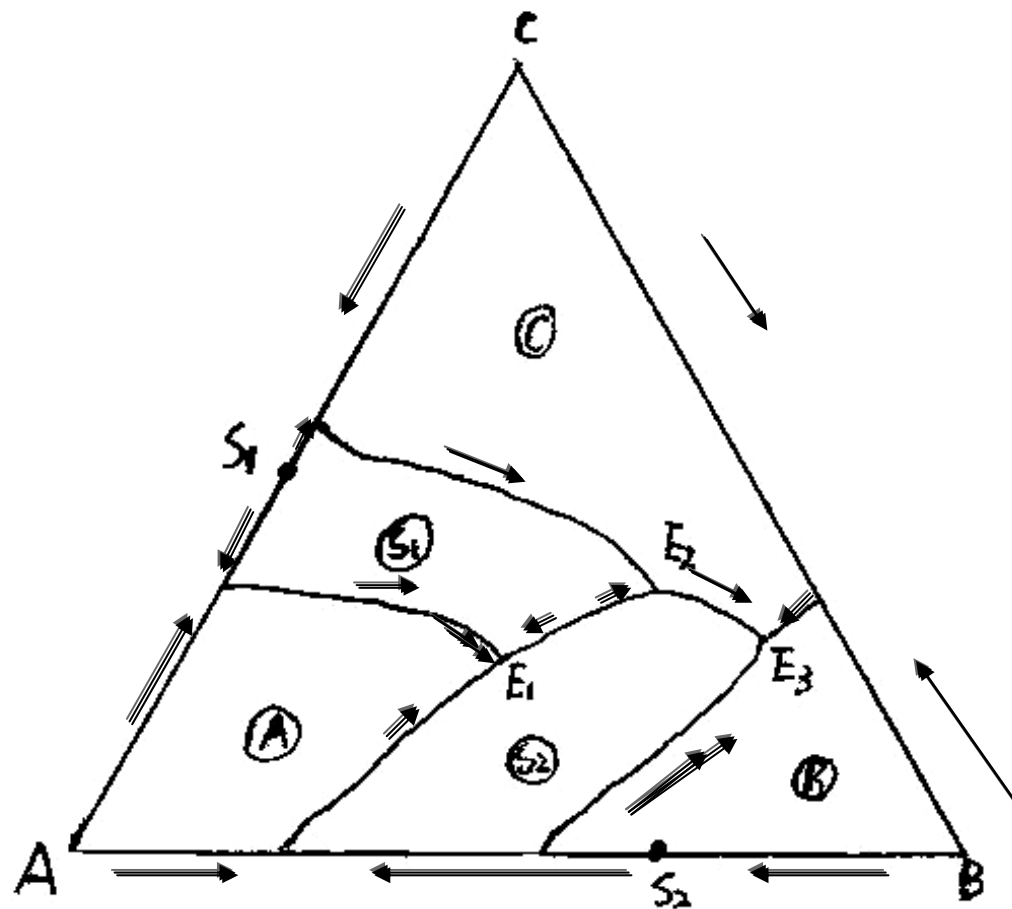
转熔界线的温度下降方向：



例6：

用连线规则来判断界线的温度走向；

用切线规则判断三元相图上界线的性质



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/386243013111010134>