

## 第十八讲 三元专业相图

主讲人：张骞

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### 分析复杂三元相图的主要步骤：

- (1) 判断化合物的性质
- (2) 划分副三角形，并确定三元无变量点的性质
- (3) 判断界线上温度降低的方向
- (4) 判断界线性质
- (5) 分析冷却析晶过程或加热熔融过程
- (6) 用杠杆规则计算一定平衡条件下的各相含量。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### 三元无变量点类型及判别方法

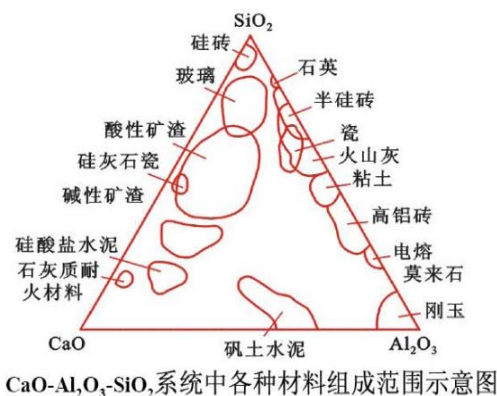
性质	低共熔点 (三升点)	单转熔点 (双升点)	双转熔点 (双降点)	过液点 (化合物分解或形成)	
				双升点形式	双降点形式
图例					
相平衡关系	$L_E = A + B + C$ 三相相共析晶或共熔	$L_P = A + D + C$ 远离P点的晶相(A)被转熔	$L_R = A + B + S$ 远离R点的两晶相(A+B)被转熔	$\frac{A_m B_n}{(C)T \geq T_0, T \leq T_0}$ 化合物 $A_m B_n$ (D)的分解或形成	
判别方法	E点在对应副三角形之内构成重心位置关系	P点在对应副三角形之外构成交叉位置关系	R点在对应副三角形之外构成共线位置关系	过液点无对应三角形，相平衡的三晶相组成点在同一条直线上	
是否结晶终点	是	视物系组成点位置而定	视物系组成点位置而定	否 (只是结晶过程经过点)	

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

## CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>系统相图

- CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>系统是无机非金属材料的重要系统，包括许多重要硅酸盐制品、高炉矿渣和某些矿物岩石。各种材料的组成范围用图表示。本系统对硅酸盐工业具有很大的实际意义。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering



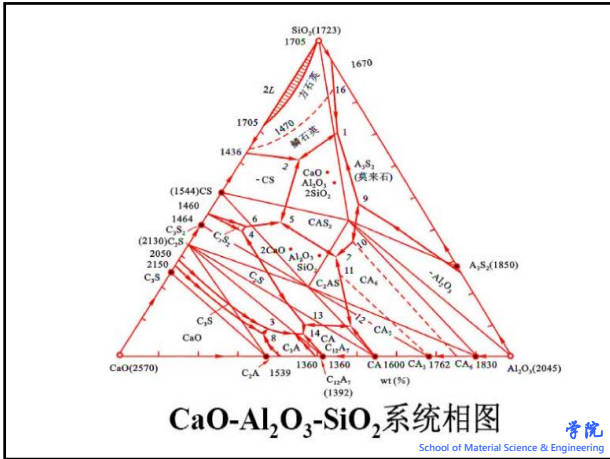
材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### 相图介绍

- CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>系统共有十五个化合物，其中有三个纯组分，即CaO，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiO<sub>2</sub>，它们的熔点分别为2570 °C，2045 °C和1723 °C。另外还有十个二元化合物和二个三元化合物。

化合物	性质	熔点(°C)	化合物	性质	分解温度(°C)
CaO·SiO <sub>2</sub>	一致熔融	1544	3CaO·2SiO <sub>2</sub>	不一致熔融	1464
2CaO·SiO <sub>2</sub>	一致熔融	2130	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	不一致熔融	1539
12CaO·7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	一致熔融	1392	CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	不一致熔融	1600
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	一致熔融	1850	CaO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	不一致熔融	1762
CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	一致熔融	1553	CaO·6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	不一致熔融	1830
2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>	一致熔融	1584	3CaO·SiO <sub>2</sub>	不一致熔融	2150

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

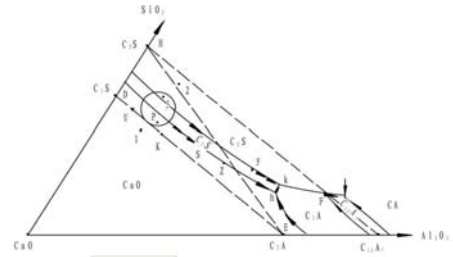


图上点号	相间平衡	平衡性质	平衡温度 (°C)	组成 (%)		
				CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	$L \leftrightarrow \text{磷石英} + \text{CAS}_2 + \text{A}_3\text{S}_2$	低共熔点	1345	9.8	19.8	70.4
2	$L \leftrightarrow \text{磷石英} + \text{CAS}_2 + \alpha\text{-CS}$	低共熔点	1170	23.3	14.7	62.0
3	$L + \text{C}_3\text{S} \leftrightarrow \text{C}_3\text{A} + \alpha\text{-C}_2\text{S}$	双升点	1455	58.3	33.0	8.7
4	$\alpha' - \text{C}_2\text{S} + L \leftrightarrow \text{C}_2\text{AS} + \text{C}_3\text{S}_2$	双升点	1315	48.2	11.9	39.9
5	$L \leftrightarrow \text{CAS}_2 + \text{C}_2\text{AS} + \alpha\text{-CS}$	低共熔点	1265	38.0	20.0	42.0
6	$L \leftrightarrow \text{C}_2\text{AS} + \text{C}_3\text{S}_2 + \alpha\text{-CS}$	低共熔点	1310	47.2	11.8	41.0
7	$L \leftrightarrow \text{CAS}_2 + \text{C}_2\text{AS} + \text{C}_3\text{A}_6$	低共熔点	1380	29.2	39.0	31.8
8	$L + \text{CaO} \leftrightarrow \text{C}_3\text{A} + \text{C}_3\text{S}$	双升点	1470	59.7	32.8	7.5
9	$L + \text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{CAS}_2 + \text{A}_3\text{S}_2$	双升点	1512	15.6	36.5	47.9
10	$L + \text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{CA}_6 + \text{CAS}_2$	双升点	1495	23.0	41.0	36.0
11	$L + \text{CA}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{AS} + \text{CA}_6$	双升点	1475	31.2	44.5	24.3
12	$L \leftrightarrow \text{C}_2\text{AS} + \text{CA} + \text{CA}_2$	低共熔点	1500	37.5	53.2	9.3
13	$L + \text{C}_2\text{AS} \leftrightarrow \alpha' - \text{C}_2\text{S} + \text{CA}$	双升点	1380	48.3	42.0	9.7
14	$L \leftrightarrow \alpha' - \text{C}_2\text{S} + \text{CA} + \text{C}_{12}\text{A}_7$	低共熔点	1335	49.5	43.7	6.8
15	$L \leftrightarrow \alpha' - \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{C}_{12}\text{A}_7$	低共熔点	1335	52.0	41.2	6.8

### 相图中的高钙区CaO-C<sub>2</sub>S-C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>系统

- 硅酸盐水泥中的主要矿物：C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>S, C<sub>3</sub>A都在此系统内。可以划分出3个副三角形，即△CaO-C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>A, △C<sub>3</sub>S-C<sub>3</sub>A-C<sub>2</sub>S和△C<sub>3</sub>A-C<sub>2</sub>S-C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>。对应的无变量点分别为H、K和F，H和K为双升点，F为低共熔点。

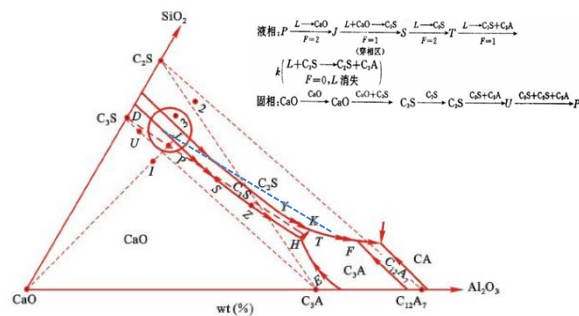
材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering



- CaO和C<sub>3</sub>S初晶区的界线在Z点由转熔性质变为共熔性质，两段的相平衡关系分别为L+CaO→C<sub>3</sub>S和L→CaO+C<sub>3</sub>S；而C<sub>3</sub>S和C<sub>2</sub>S初晶区的界线则在Y点从共熔性质转变为转熔性质，两段的相平衡关系分别为L→C<sub>2</sub>S+C<sub>3</sub>S和L+C<sub>2</sub>S→C<sub>3</sub>S。其余界线除CaO和C<sub>3</sub>A初晶区的界线为转熔性质外，都是共熔性质。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### P点熔体的冷却析晶过程:



CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系统高钙区部分相图

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

P点熔体冷却结晶过程中某一时刻成平衡的各相含量的计算：使用杠杆规则，若是三相平衡共存，则要两次使用杠杆规则；当系统中三相平衡共存时，求各相的量还可以应用双线法。

例如熔体P冷却到液相刚到K点（1455℃）时，转熔过程还未开始，系统中三相平衡共存，这三相是液相、C<sub>3</sub>S和C<sub>3</sub>A。使用杠杆规则，各相的百分含量为：

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

$$\text{液用量 } L\% = \frac{UP}{KU} \times 100\% = 16.2\%$$

$$\text{固相 } (C_3S + C_3A) \text{ 量}\% = \frac{KP}{KU} \times 100\% = 83.8\%$$

$$C_3S\% = \frac{UE}{DE} \times \frac{KP}{KU} \times 100\% = 74.0\%$$

$$C_3A\% = \frac{DU}{DE} \times \frac{KP}{KU} \times 100\% = 9.8\%$$

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

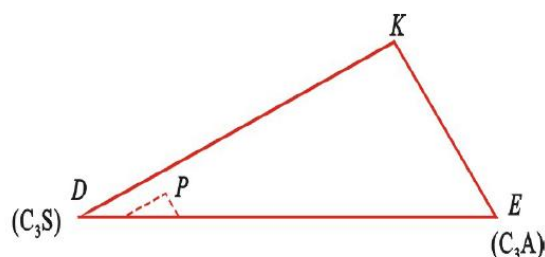
仍以熔体P的液相点刚到K点为例，应用双线法。这时成平衡的三相：C<sub>3</sub>S在D点，C<sub>3</sub>A在E点，液相在K点，连接这三点得到△DEK，经过P点做两条边DK，KE的平行线，平行线将第三边DE截成三段：

$$L\% = \frac{MN}{DE} \times 100\% = 16.2\%$$

$$C_3S\% = \frac{NE}{DE} \times 100\% = 74.0\%$$

$$C_3A\% = \frac{DM}{DE} \times 100\% = 9.8\%$$

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering



用双线法求各相量的示意图

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

## CaO-C<sub>2</sub>S-C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>系统相图的应用

- 硅酸盐水泥配料范围的选择
- 烧成
- 冷却
- 石灰极限线

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### 硅酸盐水泥配料范围的选择

硅酸盐水泥生料的主要成分是CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。因为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量较低，可以合并入Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>一起考虑，这样三组分配料，便可以应用CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系统相图了。化学组成一般为CaO 60%~67%，SiO<sub>2</sub> 20%~24%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5%~7%，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4%~6%。而且要求水泥熟料在1450℃左右烧成时要有30%左右的液相，以利于C<sub>3</sub>S的生成。

为使硅酸盐水泥熟料性能符合要求，熟料中各种矿物的含量是有一定范围的，一般为C<sub>3</sub>S 40%~60%，C<sub>2</sub>S 15%~30%，C<sub>3</sub>A 6%~12%，C<sub>4</sub>AF 10%~16%。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

根据硅酸盐水泥的使用性能，配料应选在△C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>S-C<sub>3</sub>A中。考虑到熟料中各种矿物组成含量的要求，以及烧成时所需的液相量，可以把配料范围进一步缩小。实际硅酸盐水泥的配料范围是在△C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>S-C<sub>3</sub>A中靠近C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>S边的小圆圈内（如配料P或3）。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

## 烧成

硅酸盐水泥的烧成过程并不是把配好的料加热至完全熔融，然后平衡冷却析晶，而是采用部分熔融的烧结法生产熟料。水泥配料达到烧成温度时所获得的液相量约为20%~30%。因此，熟料矿物的形成并非完全来自液相析晶，固态组分之间的固相反应起着更为重要的作用。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

## 冷却

水泥熟料烧成后需要冷却，采取不同的冷却制度对熟料的相组成及含量都有影响。冷却制度可分为平衡冷却、急冷和介于二者之间的三种情况。

**平衡冷却：**由于冷却速度很慢，使每一步过程都达到平衡，其析晶产物符合三角形规则。

**急冷：**由于冷却速度很快，使液相完全失去析晶能力，液相中的质点来不及进行有序排列便固化了，使液相全部转变为玻璃相。

**独立析晶：**如果冷却速度既不是快到使液相全部转变为玻璃，又不是慢到足以使过程平衡进行，则往往会发生独立析晶现象。独立析晶通常是在转熔过程中发生的，由于冷却速度较快，被回吸的晶相有可能会被新析出的固相包裹起来。使转熔过程不能继续进行，从而使液相进行另一个单独的析晶过程，这就是所谓的独立析晶。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

## 石灰极限线

硅酸盐水泥的强度与熟料中 $C_3S$ 的含量有关， $C_3S$ 含量高的，强度一般较高。为了在熟料中获得较多的 $C_3S$ ，在配料时常常提高 $CaO$ 的含量。但 $CaO$ 的含量并不是越高越好，因为高到 $CaO$ 不能完全化合时，熟料中会形成游离 $CaO$ ，它的水化速度慢，而且体积效应大，影响水泥的安定性。因此，配料时 $CaO$ 的含量有个极限，体现在相图中，是一条石灰（氧化钙）极限含量线，简称石灰极限线。

理论上的石灰极限线的方程为：

$$CaO_{max} = 2.8SiO_2 + 1.65Al_2O_3$$

实际上的石灰极限线的方程为：

$$CaO_{max} = 2.8SiO_2 + 1.18Al_2O_3$$

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

## 2. $Na_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$ 系统相图

$Na_2O$ 、 $CaO$ 和 $SiO_2$ 是大多数的玻璃，如平板玻璃、瓶罐玻璃、器皿玻璃、保温玻璃、中碱和高碱玻璃纤维等的基本化学组成，因此本系统对于钠钙硅酸盐玻璃的生产具有重要意义。对本系统的研究基本上集中在高硅区，其原因有二个：一是高硅区是具有实用意义的配料区；二是含 $Na_2O$ 高的熔体化学活性高，造成研究上的困难。所以研究较多的是 $Na_2O$ - $SiO_2$ （NS）- $CaO$ - $SiO_2$ （CS）- $SiO_2$ 区域。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

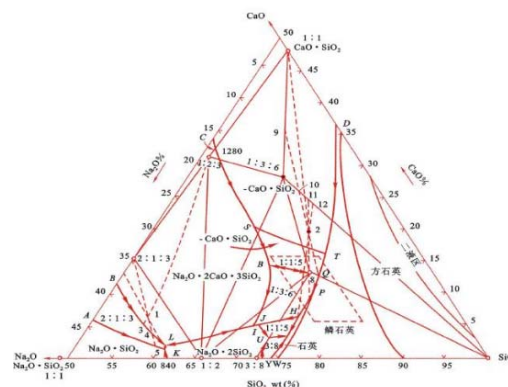
### (1) 相图介绍

NS-CS- $SiO_2$ 系统中共有4个二元化合物NS、 $NS_2$ 、 $N_3S_8$ 、CS，4个三元化合物 $N_2CS_3$ 、 $NC_2S_3$ 、 $NC_3S_6$ 和 $NCS_5$ 。

每个化合物都有自己的初晶区，此外还有 $SiO_2$ 的初晶区。 $SiO_2$ 的初晶区内有两条多晶转变的等温线和一个液相分层的二液区。在CS的初晶区内有一条表示 $\alpha$ -CS和 $\beta$ -CS多晶转变的等温线。

本系统共有12个三元无变量点，除多晶转变点P、T、S没有对应的副三角形外，每个无变量点都有自己所对应的到三角形，所以系统中共有9个副三角形。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering



NS-CS- $SiO_2$ 系统相图

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

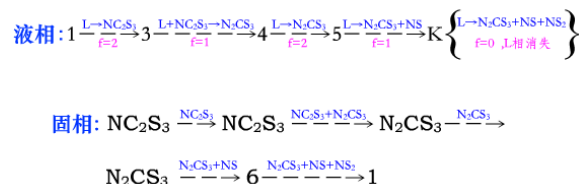


### (3) 相图应用

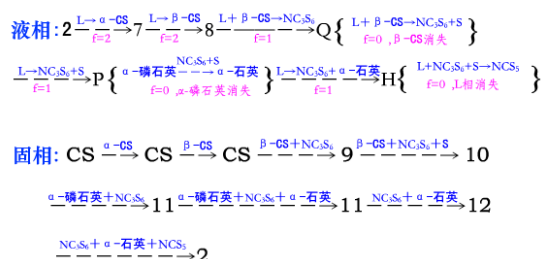
相图可以帮助我们选择不易析晶的玻璃组成。

相图还可以应用于分析玻璃生产中产生失透现象的原因：玻璃析晶（失透）所析出的晶体称为玻璃失透结石，简称玻璃结石。对玻璃结石进行矿物组成鉴定，结合相图可以对结石产生的原因进行分析，并提出相应的解决措施。玻璃的析晶除配料不当的原因外，也可能是由于工艺原因造成的，一方面必须参照相图，选择既不容易析晶，又符合性能要求的玻璃组成；另一方面，还要严格控制工艺制度，才能防止玻璃析晶。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering



材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering



材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### 3. $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图

$\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图不仅对长石质陶瓷的生产有特别重要的意义，而且是釉料、玻璃等制造工艺中不可缺少的相图，选择耐火材料结合剂以及研究 $\text{K}_2\text{O}$ 对 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统耐火材料的作用也离不开本系统相图。但由于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 都是难熔氧化物，而且 $\text{K}_2\text{O}$ 在高温下又易挥发，所以研究 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图有许多困难。到目前为止，对本系统的研究还不全面、不充分，相图的某些部分还很粗略。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### 相图介绍

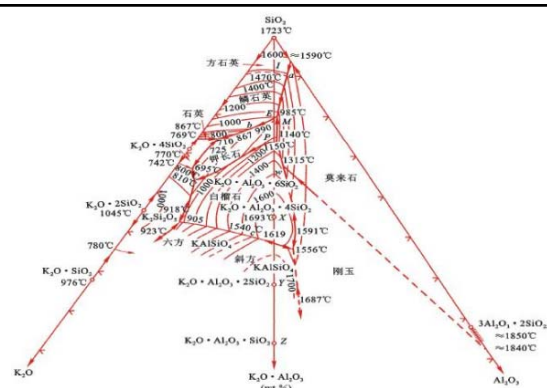
系统有5个二元化合物和4个三元化合物。

相图上给出了6个化合物 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{KS}_4$ 、 $\text{KS}_2$ 、 $\text{A}_3\text{S}_2$ 、 $\text{KAS}_6$ 和 $\text{KAS}_4$ 的初晶区；其他化合物的初晶区的位置尚未确定。

$\text{SiO}_2$ 具有多晶转变，它的初晶区又分为石英、鳞石英和方石英3个相区。

相图上已经确定的有11个三元无变量点，除3个三元多晶转变点a、b、c外，其余8个三元无变量点均有对应的副三角形。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering



$\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

#### 4. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图

$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图对陶瓷和耐火材料都有重要意义。它包含有两大类常用制品的组成，一类为高级耐火材料如镁砖、尖晶石砖、镁橄榄石砖等。它们的组成主要分布在方镁石、尖晶石、镁橄榄石相区内。这类制品的特点是耐火度高，对碱性炉渣的抗腐蚀性。另一类是镁质陶瓷，它是用于无线电工业的高频陶瓷材料，包括滑石瓷、低损耗滑石瓷、堇青石瓷、镁橄榄石瓷等。

由于近代新材料的发展，微晶玻璃受到重视，尤其与本系统有关的微晶玻璃，在高强度、高绝缘性方面更有其独特的优点。所以本系统包括了很多不同的陶瓷、耐火材料、耐磨材料和微晶玻璃材料的组成。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

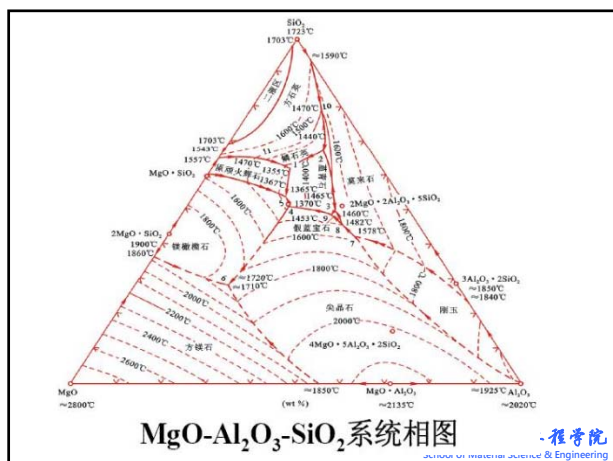
#### (1) 相图介绍

本系统中共有4个二元化合物和2个三元化合物。

每个化合物都有自己的初晶区， $\text{SiO}_2$ 由于多晶转变，它的相区又分为鳞石英相区和方石英相区两部分，此外，在靠近 $\text{SiO}_2$ 处还有个液相分层的二液区。

本系统共有11个三元无变量点，除 $\text{SiO}_2$ 初晶区内 $1470^\circ\text{C}$ 的多晶转变等温线与界线的交点“10”和“11”是多晶转变点没有对应的副三角形外，其余9个无变量点都有对应的副三角形。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering



谢谢!