

## 第十六讲 三元系统相图

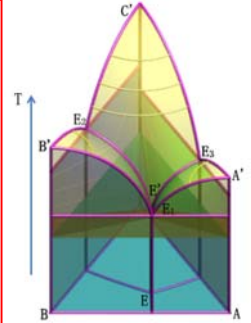
主讲：张骞

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

1

## 三元系统相图

三元系统是包括三个独立组元的系统，及 $C=3$ ，对于三元凝聚系统，不考虑压力影响，其相律为： $F = C - P + 1 = 4 - P$ ，  
当 $P_{\min}=1$ 时， $f_{\max}=3$ （即组成 $x_1$ 、 $x_2$ 和温度的变化。）  
当 $P_{\max}=4$ 时， $f_{\min}=0$   
三元凝聚系统中，最多可以四相共存，系统的最大自由度为3，即温度，任意两个组元的浓度。

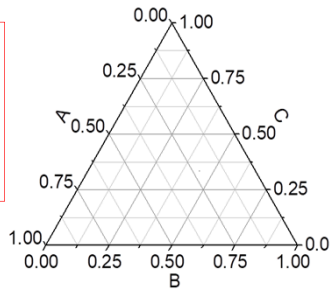


材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

2

## 三元系统组成的表示方法

在二元系统中用等边三角形来表示组成。  
**顶点**：单元系统或纯组分；  
**边**：二元系统；  
**内部**：三元系统

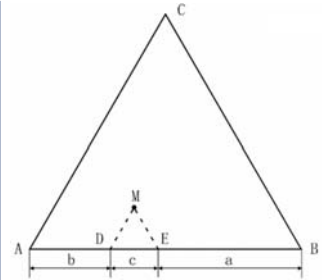


材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

3

## 浓度三角形组成含量的确定

如果已知某个三元系统在浓度三角形内的组成点位置，其组成可以通过双线法确定其组成，经M点引任意两边的平行线，与第三边的交点，去确定组成。



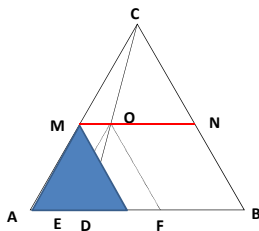
材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

4

## 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**的组成。



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

5

### 2、定比例规则

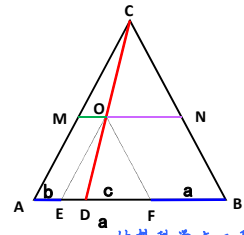
从等边三角形的**某一顶点**向**对边**作**一直线**，则在线上的任一点表示**对边两组分含量之比不变**，而顶点组分的含量则随着远离顶点而降低。

$$\frac{a}{b} = \frac{BF}{AE} = \frac{ON}{MO}$$

根据相似三角形的性质：

$$\frac{CO}{CD} = \frac{NO}{BD} = \frac{MO}{AD}$$

$$\frac{a}{b} = \frac{ON}{MO} = \frac{BD}{AD} = \text{定值}$$

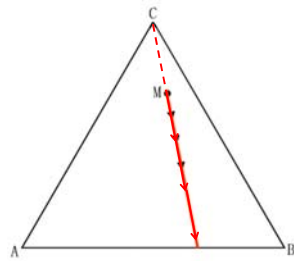


材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

6

### 3 背向线规则

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，则液相中该顶点组元的含量不断减少，而其它两个组元的含量比保持不变，这时液相组成点必定沿着该点与熔体组成点的连线相背向该顶点的方向移动。



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

### 4 杠杆规则

在三元系统中，一种混合物分解为两种物质(或两种物质合成一种混合物)时，它们的组成点在一条直线上，它们的重量比与其它组成点之间的距离成反比。

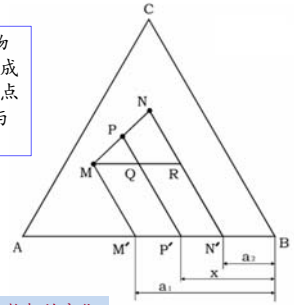
推导：

$$G_P = G_M + G_N$$

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

$$\frac{G_N}{G_M} = \frac{MP}{PN}$$

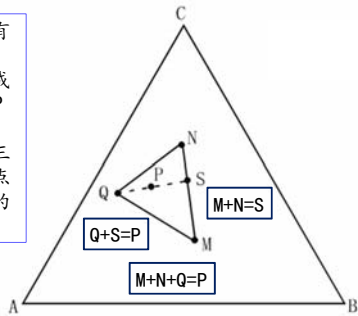
物质的分解和合成实际上就是物相的变化。对于三元系统中有混合物分解为三种物质，或有三种物质生成一种物质，其重量比需用两次杠杆规则求出。



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

### 5 重心规则

在三元系统中，若有三种物质Q、N、M合成混合物P，则混合物P的组成点在连成的△QNM之内，P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。P=M+N+Q

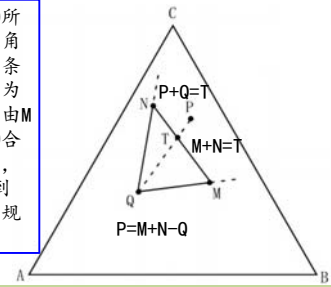


若P点位液相点，则此过程为低共熔过程。

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

### 6 交叉位置规则

若新相P点位置不在△MNQ所形成的三角形内，而是在三角形某边的外侧，且在其它两条边的延长线锁夹范围内，称为交叉位置。根据杠杆规则，由M和N可合成得到T相，由P和Q合成也可以得到T相，及M+N=T，P+Q=T。综合二式，可以得到P+Q=M+N，上式即在交叉位置规则。P=M+N-Q

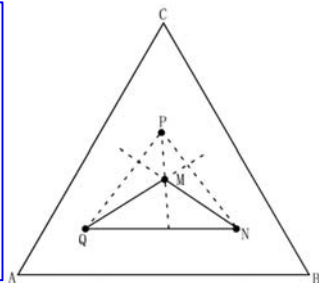


当P点位液相组成点的位置时，便是液相回吸一种晶相，而结晶析出其他两种晶相的一次转熔过程，即单转熔过程。

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

### 7 共轭位置规则

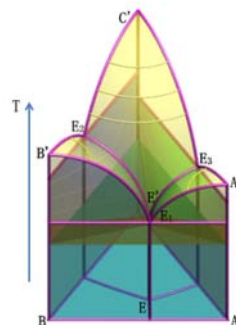
P点处于△MNQ的某顶角外侧，且在形成次顶角的二条边的延长线范围内，称为共轭位置，如果把PQ, PN连接起来得到△PQN, M点处于三角形内重心位置，即由P, Q, N可以合成得到M相，或者由M相可分解得到P, Q, N相，其关系式为：P+Q+N=M，及共轭位置规则。P=M-Q-N



当P点位液相点时，便是液相回吸两种晶相而析出另外一种晶相的二次转熔过程，即双转熔过程。

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

### 简单三元系统的立体状态图和平面投影图

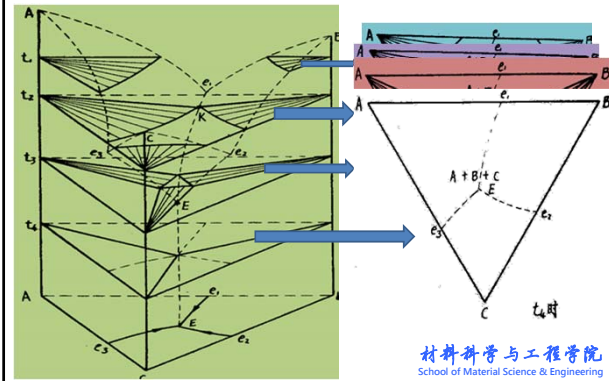


说明：

- 1、三棱边：A、B、C的三个一元系统；
- 2、三侧面：构成三个简单二元系统状态图，并具有相应的二元低共熔点；
- 3、二元系统的液相线在三元系统中发展为液相面，液相面代表了一种二相平衡状态，三个液相面以上的空间为熔体的单相区；
- 4、液相面相交成界线，界线代表了系统的三相平衡状态， $f = 1$ ；
- 5、三个液相面和三条界线在空间交于E'点，处于四相平衡状态， $f = 0$ ；
- 6、平面投影图

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

### 三元系统的等温截面

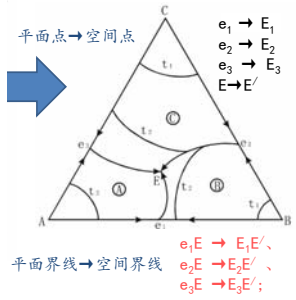


1) 立体图的空间曲面(液相面)

投影为平面上的初晶区(A)(B)(C)

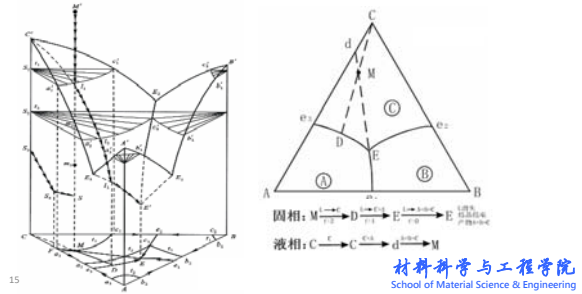
(2) 判断冷却过程温度降低的方向, 在界线上表面温度下降的方向。  
(3) 等温线: 在空间结构图的液相面上, 高度不同, 温度也不同, 而液相面投影到ABC上是一个没有高低差别的平面, 因而引入等温线。相图中一般注明等温线的温度。

平面点→空间点



### 具有低共熔点的三元系统相图

这种系统是三组元在液相中完全互溶, 在固相中完全不互溶, 三组元各自从液相分别析晶, 不形成固溶体, 不生成化合物的系统。是最简单的三元系统。



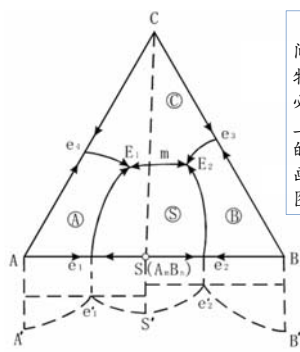
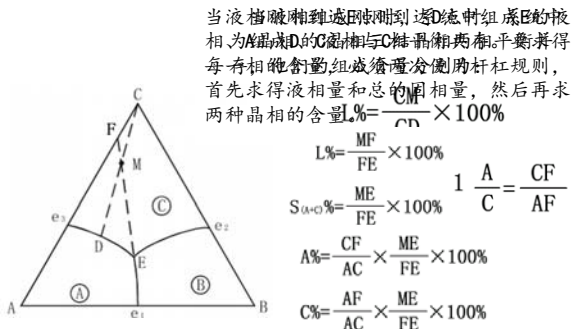
从上述析晶过程的讨论, 可以总结出一个具有低共熔点的三元系统投影图上表示熔体冷却过程的规律:

- 1 原始熔体M在哪个初晶区, 冷却时, 从液相中首先析出该初晶区所对应的那种晶相, M熔体所处等温线温度表示析出初晶区的温度。在初晶区析出过程, 液相组成点变化路线遵循背向线规则。
- 2 冷却过程中系统的总组成点在投影图上的位置始终不变, 而系统的总组成点, 液相组成点和固相组成点始终在一条直线上, 形成杠杆。
- 3 无论熔体M在△ABC内的何种位置, 析出产物都是A、B、C三种晶相, 而且都在A、B、C三个初晶区所包围的三元无变点的低共熔点上结晶结束。

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

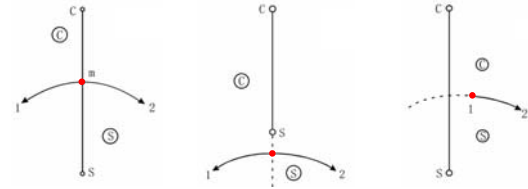
### 生成一个一致熔融二元化合物的三元系统相图

在三元系统中某两个组元之间生产的化合物成为二元化合物, 因此二元化合物的组成点, 必定在浓度三角形的某一条边上。如图, S为A、B组元生成的一致熔融化合物, 图中虚线画出的部分是该二元系统的相图。



### 连线规则

在三元系统中，两个初晶区之间的界线（或其延长线），如果和这两个晶相的组成点的连线（或其延长线）相交，则交点是界线上的温度最高点，界线上的温度是随着离开上述交点而下降的。



使用连线规则必须注意界线与连线之间的对应关系，相图中每一条连线必然有对应的界线，将界线两侧初晶区所代表的晶相组成点连起来，才是与该界线相对应的连线。

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

19

在相图上的特点：

其组成点位于其初晶区范围内。

分析过程：

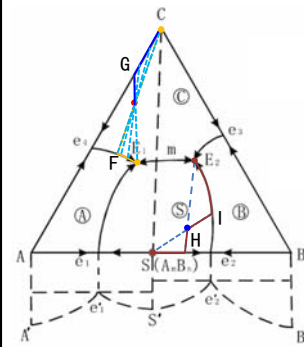
(1) 确定温度的变化方向

(连接线规则)；

(2) 各界线的性质；

(3) 正确划分三元系统；

(4) 分析不同组成点的析晶路程，析晶终点和析晶终产物；

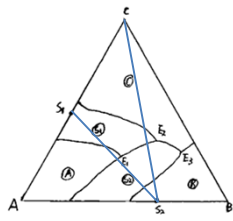


20

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

根据上面的讨论，可以得出确定结晶产物和结晶结束点的规则，称为三角形规则：原始熔体组成点所在三角形的三个顶点表示的物质即为其结晶产物，与这三个物质相对应的初晶区所包围的无变量点是其结晶结束点。

划分三角形原则是：要划分出有意义的副三角形，副三角形都应有相对应的三元无变量点，且副三角形之间不能重叠。其方法有两种：一是根据三元无变量点划分，每个三元无变量点都有自己对应的副三角形。把三元无变量点周围三个初晶区所对应的晶相组成点连接起来形成三角形。另一种方法是把相邻两个初晶区所对应的晶相组成点连起来，不相邻的不连接，也可以划分出副三角形来。

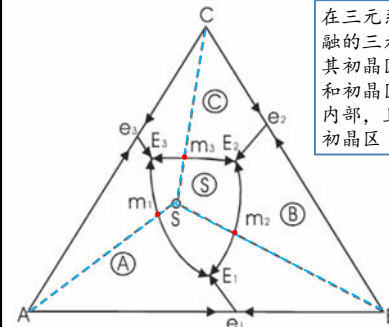


材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

21

### 具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图

在三元系统中有一个一致熔融的三元化合物 $S(A_mB_nC_p)$ ，其初晶区为(S)。组成点S和初晶区(S)都位于 $\triangle ABC$ 内部，且组成点在它自己的初晶区(S)内。

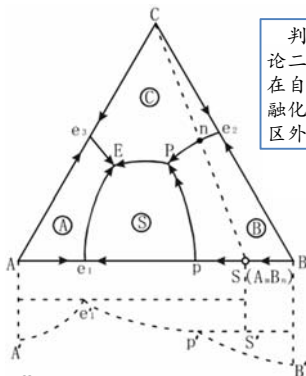


22

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

### 具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图

判断出化合物性质的方法：不论二元或三元化合物，其组成点在自己的初晶区内的，是一致熔融化合物；组成点在自己的初晶区外，就是不一致熔融化合物。

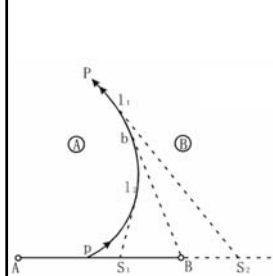


材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

23

### 切线规则

三元系统相图上界线性质判断规则



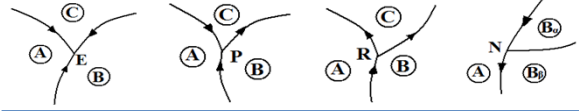
24

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

该规则指出：通过界线上各点做切线与两相应晶相组成点的连线相交，如果交点都在连线之内则为共熔界线；如果交点都在连线之外（即与连线的延长线相交），则为转熔界线，且是远离交点的那个晶相被转熔（回吸）；如果交点恰好和一晶相组成点重合，则该点为界线性质转变点（界线性质由共熔线转熔线，在该点的液相只析出该晶相组成点所代表的晶相。）

### 无变量点性质的判断

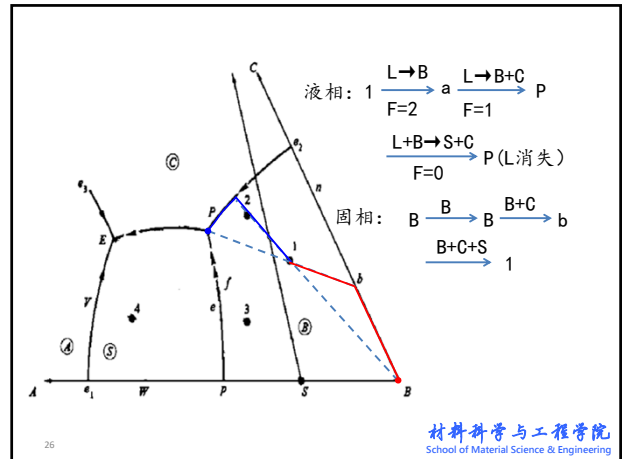
三元系统相图中无变量点的性质可以根据无变量点对应的副三角形的关系来判断。若无变量点处于相对应的副三角形内的重心位置，该无变量点为低共熔点。若无变量点处于相应的副三角形外，成为转熔点，而且在交叉位置为单转熔点，在共轭位置为双转熔点。



还可以根据无变量点周围3条界线的温度下降方向进行判断。每个三元无变量点都是3条界线的交汇点。若无变量点周围3条界线上的温度降低箭头都指向它，该无变量点是低共熔点，若无变量点周围3条界线的温度降低箭头有2个指向它，1个箭头离开它，这个变量为单转熔点，若无变量点周围3条界线的温度降低箭头有1个指向它，2个箭头离开它，为双转熔点。

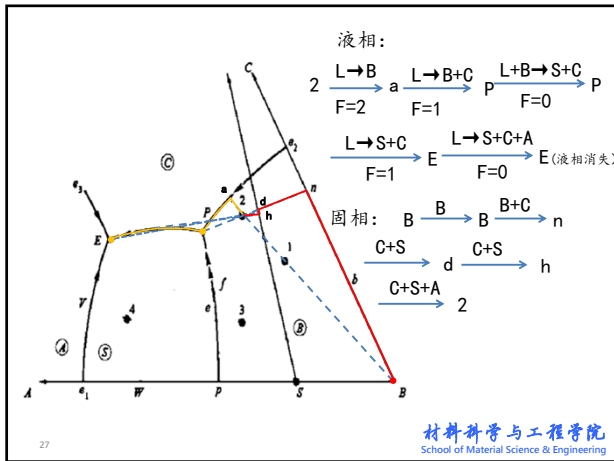
材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

25



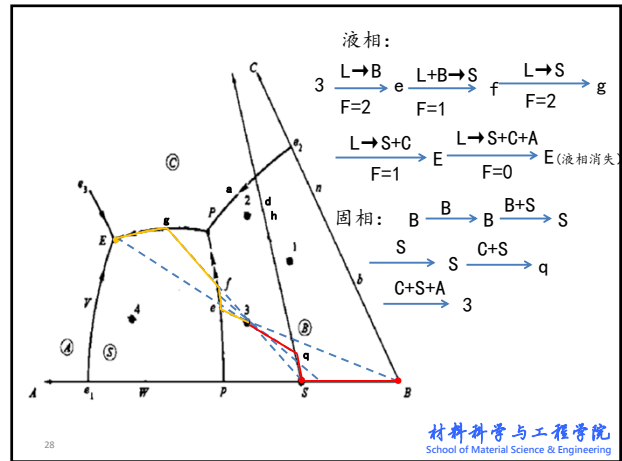
材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

26



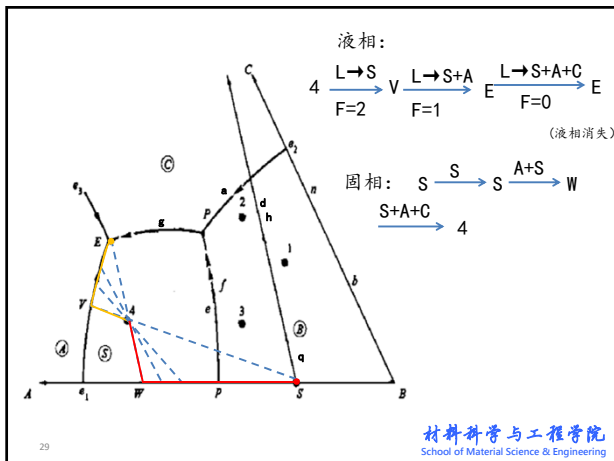
材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

27



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

28

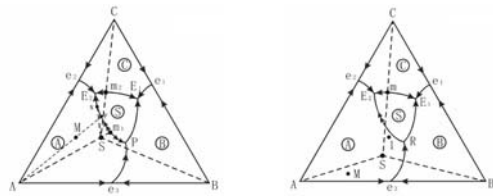


材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

29

### 具有一个不一致熔融的三元化合物的三元系统相图

三元系统中，有一个不一致熔融的三元化合物S时，反映在相图中为组成点S在其初晶区之外，这类相图根据其中转熔点P性质的不同又分为两种类型：转熔点为双升点和双降点的。

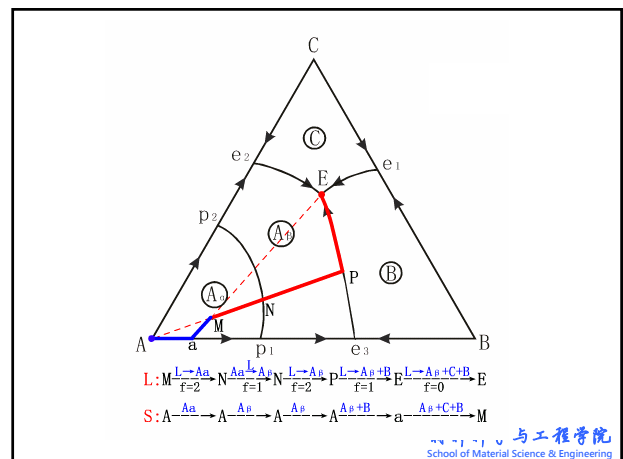
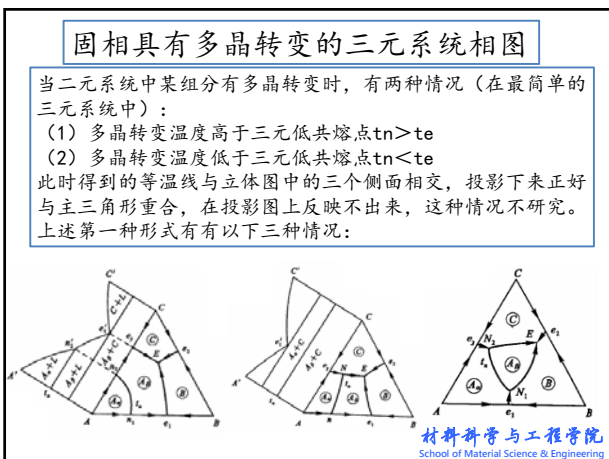
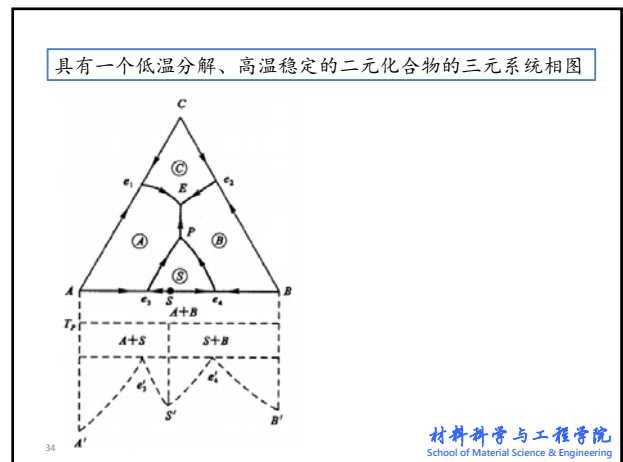
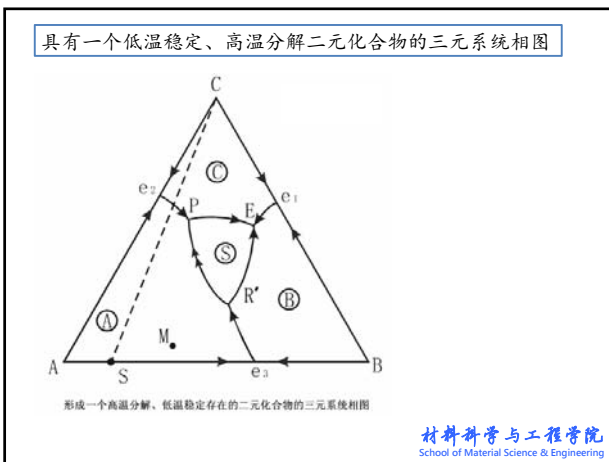
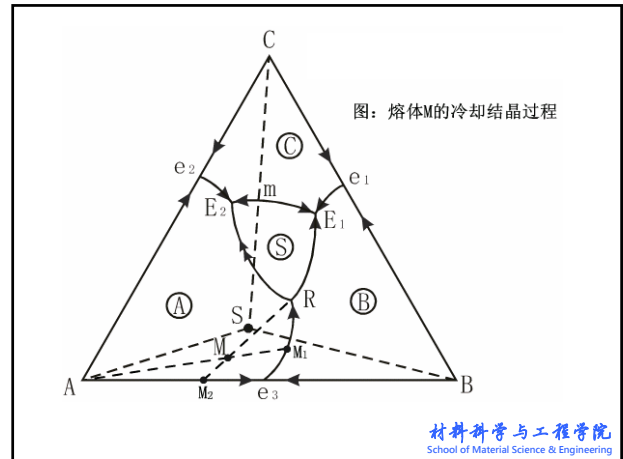
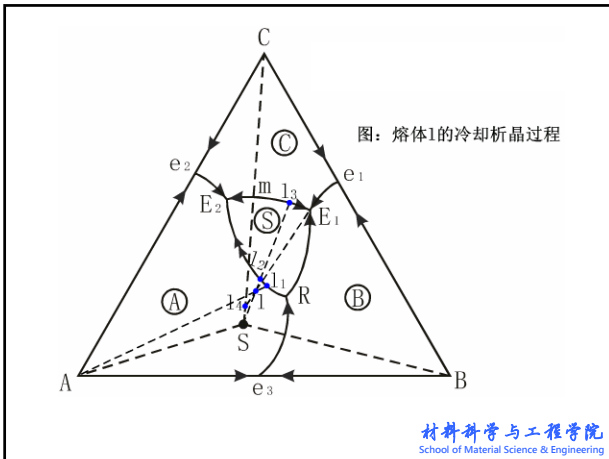


具有一个不一致熔融的三元化合物的三元系统相图（双升点的）

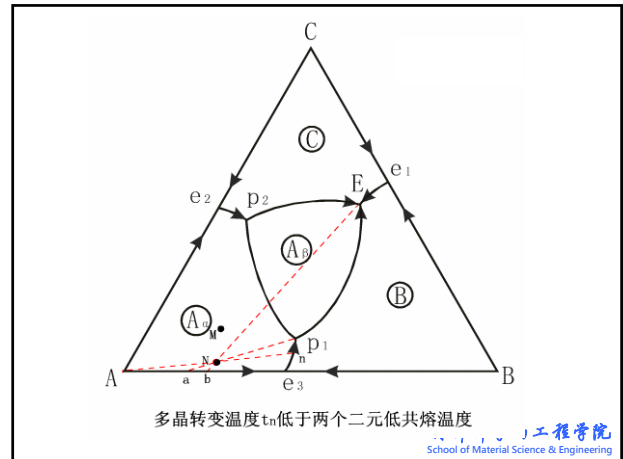
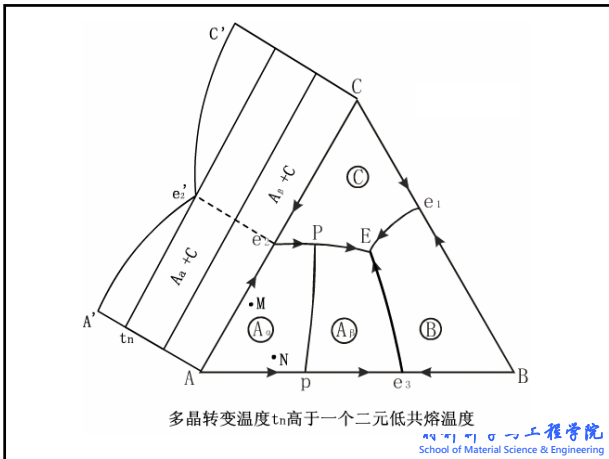
具有一个不一致熔融的三元化合物的三元系统相图（双降点的）

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

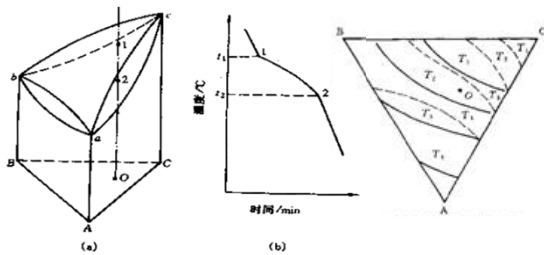
30







### 形成三元连续固溶体的三元系统相图



### 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。

### 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)	过熔点 (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	$L_F + A + B + C$	$L_F + A + D + C$	$L_F + A + B + S$	$A_m B_n \xrightarrow{Q \leq 0} m A + n B$ ( $Q > 0$ 分解, $Q < 0$ 形成)	
判方法	$E$ 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重心位置关系	$R$ 点在对应副三角形之外构成重心位置关系	过熔点无对应三角形, 相平衡的三晶相组成点在一垂直线上	
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

