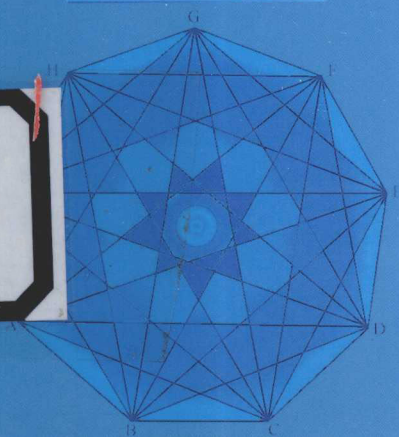
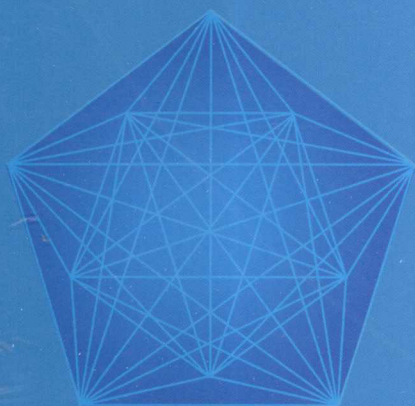
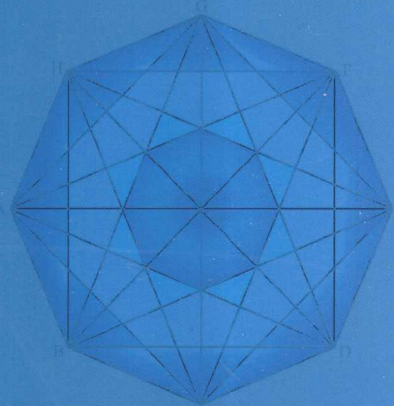


用几何预测法制定 三元系和四元系相图

■ 贾成珂 贾翔云 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

用几何预测法制定 三元系和四元系相图

贾成珂 贾翔云 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2012

内 容 提 要

根据相图的几何法则和形式规律,本书提出用几何预测法制定三元系和四元系相图的基本方法——预测的三个基本条件和预测的四项基本法则,并通过有关三元系和四元系相图用预测法制定的实例进行验证和解释,充分体现用预测法制定三元系和四元系相图比用传统法制定的优越性。

本书可作为相关专业科技人员的参考书,也可作为大专院校相关专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

用几何预测法制定三元系和四元系相图/贾成珂,
贾翔云著. —北京:冶金工业出版社, 2012. 9

ISBN 978-7-5024-6058-7

I. ①用… II. ①贾… ②贾… III. ①多元—
相图 IV. ①TG113.14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 214368 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 王之光 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6058-7

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2012 年 9 月第 1 版, 2012 年 9 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 7.25 印张; 118 千字; 105 页

28.00 元

冶金工业出版社投稿电话: (010)64027932 投稿邮箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100010) 电话: (010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

相图是表达物系在不同条件（主要是温度和成分）下存在状态的一种图示。也可以说相图是物系相律的几何表达形式。自 1876 年 Gibbs 发表相律后，各类物系的相图应运而生。相图的特点是简明直观，几十年来已成为研究合金、硅酸盐、陶瓷、耐火材料、冶金熔渣、地矿盐（火成岩）等材料一种必不可少的工具。为研制新材料，不断提高材料的各类使用性能，满足日新月异的科学技术发展对材料的要求，相图成为了有关科技人员运用的重要工具。相图的制定也成为科技人员研究新材料的一种手段。

用传统方法——凑试法（Cut and try method）制定相图是一项非常艰巨的工作。二元系相图的制定，已经使许多科学家耗费了毕生精力，三元系和四元系相图的制定就更为困难了。有些形式较复杂的四元系相图甚至是无法制定出来的。目前世界上只是少数工业大国才有力量设置专门的机构从事相图的研制工作，可见制定物系相图的工作多么艰难。

采用几何预测方法制定传统的相图，只要满足预测条件，就可以按照构成相图的几何法则和形式规律，以一定的方法将相图的基本形式预测出来。然后选取极少数试样通过热分析和定量分析，精确定位预测图内各不变点的位置和有关曲线曲度，将预测相图变成精确的真实相图。本书按照构成相

图的几何法则和形式规律，引证已有资料并加以归纳总结，提出预测相图基本形式的法则和方法。按预测条件和法则通过对低熔点合金相图的预测和制定，充分证明，用预测法制定相图能够彻底摆脱凑试法的艰巨性和盲目性，能够变高难度工作为简易性工作，变盲目性工作为有预见性工作，为研制新材料设计新合金能极容易地制定出相图来做理论指导，避免走弯路甚至失败。我们深信，随着分析手段和检测设备的不断发展和更新，如利用计算机工具的帮助使预测法如虎添翼，会更快、更好地制定多元系相图。

根据文献资料，四元系 $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 相图已具备预测条件，我们对该系的总图形式做了预测，除没能精确定位图内各不变点外，经将文献资料给出的一些剖面图放进预测总图中研究对照后发现，不但预测图与已有的剖面图形式完全吻合，通过预测图还能澄清和纠正前人工作中的个别模糊现象和误差。我们用预测法制定的三元系 $\text{Pb} - \text{Sn} - \text{Sb}$ 、 $\text{Sn} - \text{Sb} - \text{Bi}$ 相图和四元系 $\text{Pb} - \text{Cd} - \text{Sn} - \text{Bi}$ 、 $\text{Pb} - \text{Sn} - \text{Sb} - \text{Bi}$ 相图经实验验证，从建立预测条件到最后精确定位，图内各不变点及有关曲线曲度都只用了十来个式样。这足以说明用预测法制定相图比传统法制定相图的优越。我们从实践中体会到，用预测法制定中间相越多，形式越复杂的相图越能显示出这种优越性，制定四元系相图比制定三元系相图相对的这种优越性更大。

按预测条件和法则通过对低熔点合金相图的预测和制定，充分证明，低熔点合金相图易于实测。限于实验条件，目前

尚难对高熔点物系进行实测。例如四元系 $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 相图，我们只做出预测的总图，还没能精确定位图内各不变点及曲线曲度，使之成为精确的真实的相图。愿有关科技工作者能在这方面给予指导和帮助，推动这一工作的进展。

用预测法制定相图，工作人员必须充分熟悉掌握相图，尤其是多元系相图的几何法则和形式规律。只有在这一前提下才能理解掌握和运用预测相图的基本法则和方法，才能顺利地从事用预测法制定相图的工作。

作者贾成珂在过去的工作中曾得到北京地质大学研究生部苏良赫教授的热切关怀和大力支持；完稿后又承蒙苏老审阅指正，特表感谢。

原鞍山钢铁学校高级实验师黄金生、高级讲师汤贵奇等同志做了大量实验；鞍钢钢铁研究所提供了检测手段，在此对他们表示深切感谢。该书于20世纪80年代末就已完稿，直至今日得以出版。该书的出版，既发挥了它应有的学术价值，也了却了作者贾成珂的遗愿。

因作者水平所限，书中不妥之处，望广大读者批评指正。

贾成珂

2012年6月

目 录

1 制定三元系和四元系相图的预测条件和预测法则	1
1.1 预测条件	1
1.1.1 必须已知构成被制定相图的较低元系逐个相图条件	1
1.1.2 必须已知被制定相图是否存在中间相条件	1
1.1.3 必须已知被制定的相图内各两两物相间是否存在相平衡 关系条件	2
1.2 预测法则	2
1.2.1 相平衡物相的初晶液相域的相邻法则	2
1.2.2 液相域相应边界数目法则	2
1.2.3 预测图几何形式确定法则	3
1.2.4 将预测图形式近似化法则	10
1.3 将预测相图变为真实相图	11
2 用预测法制定三元系相图	14
2.1 按已知预测条件的预测举例	14
2.1.1 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系	14
2.1.2 $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系	21
2.2 用预测法制定三元系 $\text{Pb} - \text{Sn} - \text{Sb}$ 相图	25
2.2.1 制备合金试样的原料及热分析用的仪器设备	25
2.2.2 建立预测条件的取样分析	25
2.2.3 预测法则和预测方法	28

2.2.4	精确定位液相 3 个不变点 P_1 、 P_2 、 P_3 的位置和较长曲线曲度	32
2.2.5	确定各物相固态的溶解度	37
2.3	用预测法制定三元系 Sn - Sb - Bi 相图	40
2.3.1	预测条件及预测图的建立	40
2.3.2	将预测图变为真实图	42
3	用预测法制定四元系相图	47
3.1	举例四元系 $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 相图的预测	47
3.1.1	预测条件及对预测图的分析	47
3.1.2	预测方法和过程	73
3.2	用预测法制定四元系 Pb - Cd - Sn - Bi 相图	77
3.2.1	预测方法和过程	78
3.2.2	精确定位成真实相图	82
3.2.3	显微组织分析验证	87
3.3	用预测法制定四元系 Pb - Sn - Sb - Bi 相图	91
3.3.1	预测条件、预测法则和预测图	91
3.3.2	将预测相图精确定位成真实相图	94
	后记	102
	参考文献	105

1 制定三元系和四元系 相图的预测条件和预测法则^[1]

1.1 预测条件

1.1.1 必须已知构成被制定相图的较低元系逐个相图条件

欲制定一个三元系相图，必须已知构成该三元系相图的 3 个二元系相图；欲制定一个四元系相图，必须已知构成该四元系相图的 4 个三元系相图。

1.1.2 必须已知被制定相图是否存在中间相条件

预制定一个三元系或四元系相图，必须分别已知是否存在三元中间相或四元中间相。如果存在，必须知道中间相的数目、每个中间相的成分位置以及结晶性质（一致熔化的还是不一致熔化的）。

确定三元或四元中间相是否存在的取样，分别在三元系的成分三角形内或四元系的成分四面体内，分别按已知的每三种或每四种邻近物相间分别连接成连线三角形或连线四面体。在各个连线三角形内或连线四面体内任取一个试样做相的分析，即可得知有无三元或四元中间相存在。如果存在，再做中间相的定量分析，以确定其成分位置或化学分子式；做热分析以确定中间相的结晶性质。

1.1.3 必须已知被制定的相图内各两两物相间是否存在相平衡关系条件

确定两种物相 M_1 与 M_2 之间是否存在相平衡关系，是在两物相 M_1 与 M_2 二者连线上任取一个试样，熔后缓冷，低温下做相的定性分析。如果 M_1 与 M_2 共存，则二者存在相平衡关系。若 M_1 与 M_2 不共存，即其中之一被第三种物相 M_3 所取代，或二者都不存在而被 M_3 和 M_4 所取代，出现这两种情况，证明 M_1 与 M_2 不存在相平衡关系。

在任何方位上相邻两物相间常存在相平衡关系，若有第三种物相位于两物相连线的一侧较近，则该两物相常被第三种物相所间隔，而不存在相平衡关系。

1.2 预测法则

在满足上述预测条件之后，才能按照一定的预测法则，将相图的近似形式预测出来。现将四项预测法则按预测顺序进行分述。

1.2.1 相平衡物相的初晶液相域的相邻法则

凡是两物相 M_1 与 M_2 只要存在相平衡关系，二者的初晶液相域必然相邻。不存在相平衡关系则不相邻。

1.2.2 液相域相应边界数目法则

三元系内的一物相的液相域是液相面，四元系的则是液相体。液相面的相应边线数和液相体的相应面数的确定，在定压下某物相 i 的相应边界数目 $B_i^{P,L,S,\cdots}$ (P 、 L 、 S 分别代表点、线、面) 与元系数目 C 、与之相平衡的其他物相数目 N_i 以及组成该物相 i 的组元数目 Q_i 有关，其关系式为：

$$B_i^{P,L,S,\cdots} = C + N_i - Q_i$$

Q_i 若为某一个组元, 则 $Q_i = 1$; 若为二元中间相, $Q_i = 2$, 以此类推。但被组元和中间相固溶的其他物相不算。例如三元系的某二元中间相 (或中间固溶体) 与另外三种物相成相平衡关系, 则该二元中间相的液相面边数为:

$$3 + 3 - 2 = 4$$

若在 N_i 中有 Z 个物相成无最低熔点连续固溶体系, 则在上式中减去 $(Z - 1)$ 即:

$$B_i^{P,L,S,\cdots} = C + N_i - Q_i - (Z - 1), Z \leq N_i$$

例如, 四元系的某组元 A, 与之相平衡的三个物相中的两个物相间成无最低熔点连续固溶体关系, 则组元 A 的液相体相应面数为:

$$4 + 3 - 1 - (2 - 1) = 5$$

1.2.3 预测图几何形式确定法则

预测图几何形式的确定, 是在上述两项法则确定后, 根据相图的几何法则和形式规律勾划出来的。

在定压下, 三元系和四元系相图的温度坐标分别投影在成分三角形面上和成分四面体内, 温度变化的降温箭头在曲线上标示。开始时是自较低元系图上的不变点向预测图内引申为单变曲线。根据:

(1) 法则 1.2.1、1.2.2;

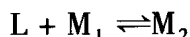
(2) 物相结晶性质, 按构成相图的几何法则和形式规律, 在预测图内引线建点, 点与点间引线相连, 三元系图则由点、线、面构成, 四元系图则由点、线、面、体构成, 将预测图建立起来。

在具有中间相的三元系相图中的不变点可能有:

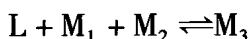
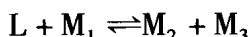
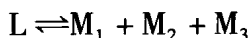
(1) 一条曲线线段, 降温箭头分头指向两个端点, 在该曲线上有个最高温度点 (分水点)。在该点上的液体与两种物相平衡形式为:



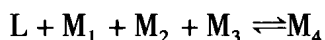
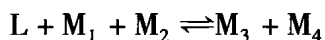
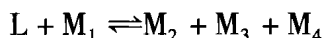
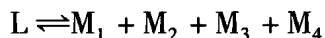
或



(2) 由三条曲线汇交的不变点, 该点上的液相与三种物相平衡形式为:



具有中间相的四元系图中的不变点, 除了具有三元系的那些种液相不变点外, 还可以有由四条单变曲线汇交成的液相与四种物相平衡的液相不变点, 其平衡形式为:



在四元系里的三元系液相不变点 (如三元共晶点) 也是一条曲线上 (如三元共晶线) 的“分水点”, 该曲线两个端点分别汇交在五相平衡的两个液相不变点上。下面分别取样预测三元系和四元系相图中液相与不同结晶性质物相平衡可能存在的几何形式, 用图示说明。

(1) 在相平衡的两物相 $M_1 - M_2$ 连线上任取一个试样, 热分析的整个过程中没有出现第三种物相 M_3 的结晶, 则在三元系相图中呈图 1-1 的情形。K 既是二元共晶点, 又是“分水点”, M_1 与 M_2 都是一致熔化的中间相或其中之一是组元。图 1-2 是 M_2 为不一致熔化的三元中间相, 它被覆盖在某一组元或某一致熔化中间相 M_1 的液相面下面。 M_2 的液相面常位于连线 $M_1 - M_2$ 的一段延伸线端点 K 的外边。

四元系相图中则呈图 1-3 和图 1-4 所示情形。图 1-4 中的不一致熔化中间相 M_2 位置在 M_1 的液相体内。 M_2 的液相体在 K 点的外侧。

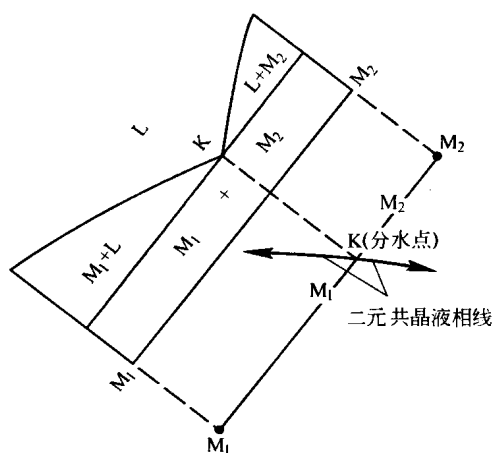


图 1-1 三元系内的二元简单共晶
(比例 1 : 1)

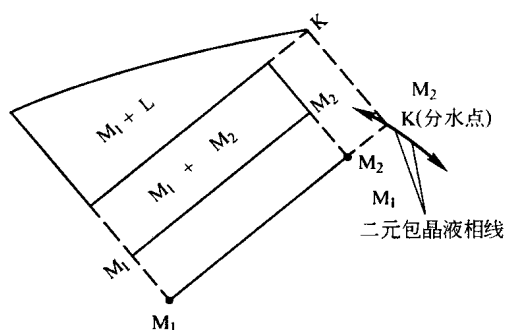


图 1-2 在三元系内的二元包晶
(比例 1 : 1)

(2) 在相平衡的两物相 M_1 与 M_2 连线上任取一试样，热分析凝固过程中曾出现过第三种物相 M_3 (甚至还有 M_4) 晶体，至室温下 M_3 (及 M_4) 又消失而不存在，仍为 M_1 与 M_2 的混合相。在三元系相图中可能出现图 1-5 及图 1-6 所示情形。

图 1-5 中 M_1 和 M_2 其中一种或二者都是一致熔化或不一致熔化的二元或三元中间相。二者或中间之一 (如 M_1) 不一致熔化中间相被覆盖在某组元或一致熔化中间相 M_3 的液相面下面 (也有可能 M_2 被覆盖在

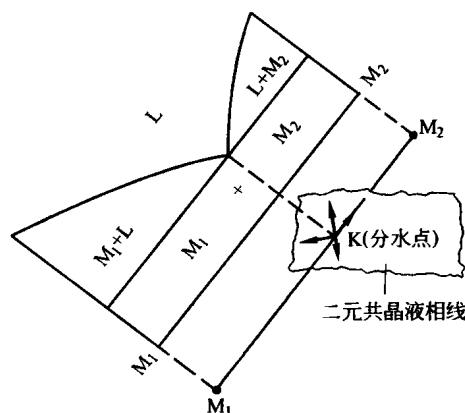


图 1-3 在四元系内的简单二元共晶
(比例 1 : 1)

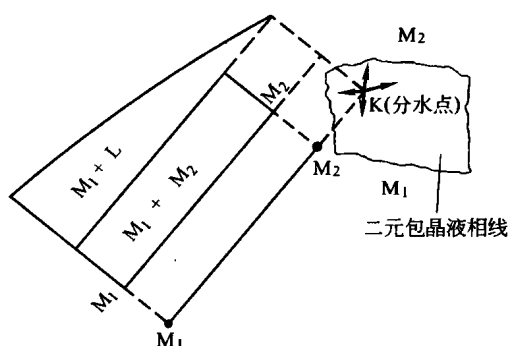
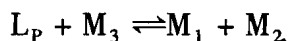


图 1-4 在四元系内的二元包晶
(比例 1 : 1)

M_1 的液相面下面)。液相点 P 的等温反应式为：



假若 M_1 与 M_2 皆为不一致熔化中间相，P 点上的来龙去脉线是点划箭头线；若只是 M_1 为不一致熔化中间相，则是实线箭头线。图 1-6 中 M_1 为不一致熔化中间相，被覆盖在 M_2 的液相面下面。且 M_1 位于 M_3 、 M_2 和液相不变点 P 三者构成的连线三角形内。P 点上液相的等温凝固反

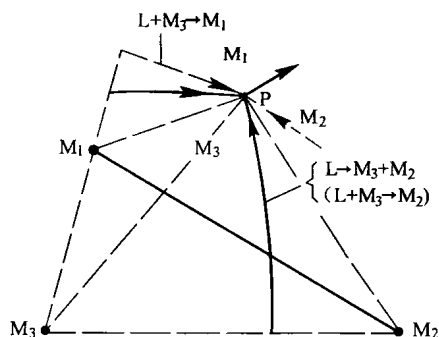
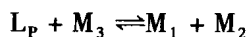


图 1-5 三元系中的包共晶反应形式：



(比例 1 : 1)

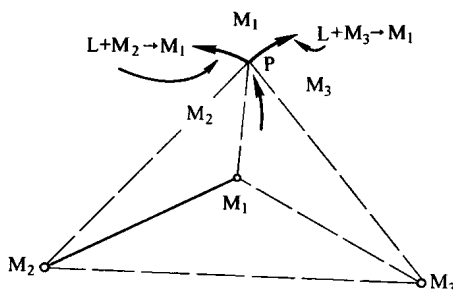
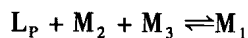
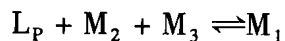


图 1-6 三元系中的包晶反应形式：



(比例 1 : 1)

应式为：



在四元系相图中的形式则分别如图 1-7 和图 1-8 所示情形。

(3) 成为相平衡关系的三物相 M_1 、 M_2 和 M_3 都是一致熔化中间相 (或组元)。在三元系相图内常由三条二元共晶线，在其连线三角形内汇交成一个三元共晶点 E (见图 1-9)。在四元系中，则由 3 个二元共晶

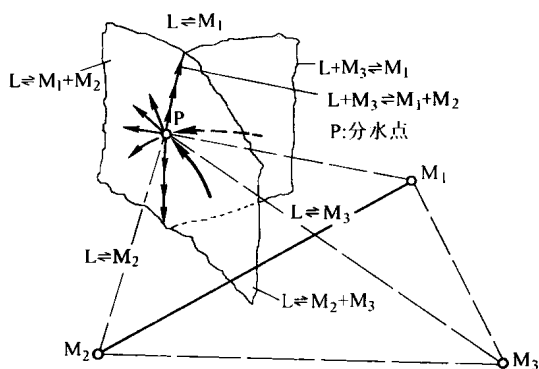
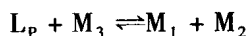


图 1-7 四元系中的包共晶反应形式：



(比例 1 : 1)

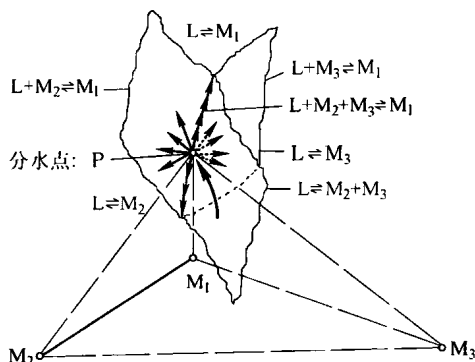
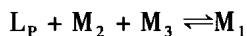


图 1-8 四元系中的包晶反应形式：



(比例 1 : 1)

曲面汇交而成一条三元共晶曲线穿过连线三角形 $M_1 - M_2 - M_3$ 面，其穿交点 K 便是“分水点”（见图 1-10）。

(4) 在四元系图中一个物相的初晶液相体，它的任何一个顶点（不变点）必须由四条单变曲线汇交而成。但是孤立地来看一个液相体的顶点必须是由 3 个边界面或 3 条边界线汇交而成。如在四元系 $Pb - Sn - Sb - Bi$ 相图中的二元中间相 $Sb \cdot Sn(\beta)$ 的液相体（图 1-11），是个六面体。

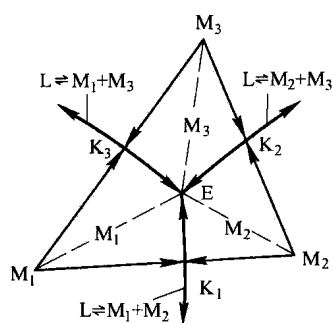
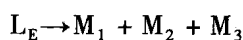


图 1-9 三元系中的三元共晶反应形式：



(比例 1 : 1)

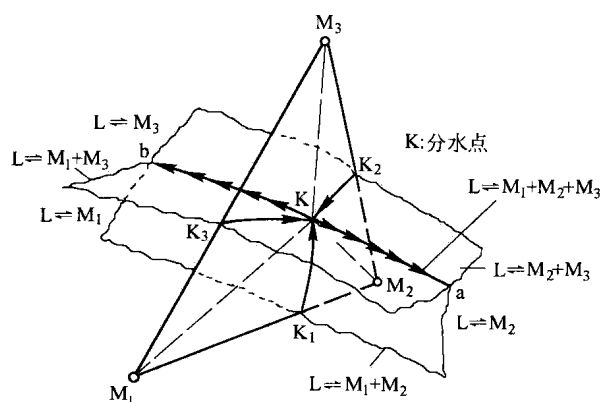
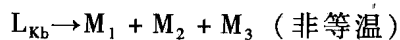
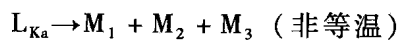
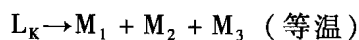


图 1-10 四元系中的三元共晶反应形式：



(比例 1 : 1)

顶点上多一条或少一条线汇交都是错误的。

在满足预测条件下根据上述三项法则，只要确定预测三元系而不存在三元中间相，预测四元系而不存在四元中间相的情况下，可不经取样热分析，就能直接预测出相图来。