

第五章 三元合金相图

工业上所使用的金属材料，如各种合金钢和有色合金，大多由两种以上的组元构成，这些材料的组织、性能和相应的加工、处理工艺等通常不同于二元合金，因为在二元合金中加入第三组元后，会改变原合金组元间的溶解度，甚至会出现新的相变，产生新的组成相。

因此，为了更好地了解和掌握金属材料，除了使用二元合金相图外，还需掌握三元甚至多元合金相图，由于多元合金相图的复杂性，在测定和分析等方面受到限制，因此，用的较多的是三元合金相图，简称三元相图(Ternary Phase Diagram)。

5.1 三元相图基础

5.1.1 三元相图的主要特点

- (1) 是立体图形，主要由曲面构成；
- (2) 可发生四相平衡转变；
- (3) 一、二、三相区均占有一定空间，是变温转变，四相区为恒温水平面。

5.1.2 三元合金相图的成分表示法

成分三角形（又称浓度三角形）(Concentration/ Composition Triangle)
(等边、等腰、直角坐标)

- (1) 已知点确定成分；
- (2) 已知成分确定点。

如图 5.1 所示，浓度三角形的三个顶点代表 A, B, C 三个纯组元，各边表示二元合金的成分，AB 边代表 A-B 二元合金的成分，BC, AC 边分别代表 B-C, A-C 二元合金的成分。三角形内任一点 O, 代表一定成分的三元合金。

一般均沿着顺时针(或者逆时针)一个方向标注组元的浓度。

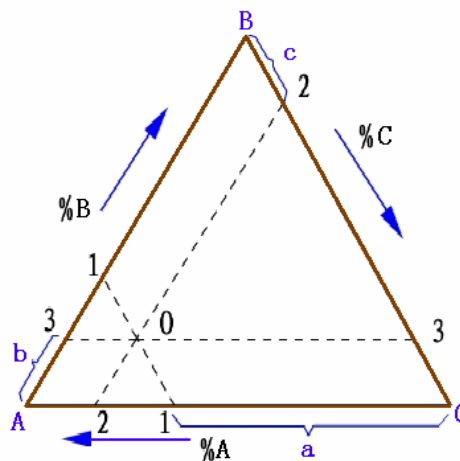


图5.1 等边三角形成分坐标表示法

当三元系中某一组元含量较少，而另两组元含量较大时，合金成分点将靠近等边成分三角形的某一边。为了使该部分相图清晰的表示出来，常采用等腰三角形，即将两腰的刻度放大，而底边的刻度不变，如图 5.2 所示。

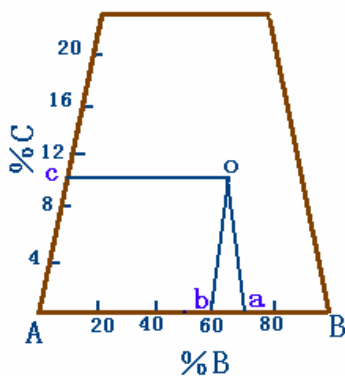


图5.2 等腰成分三角形

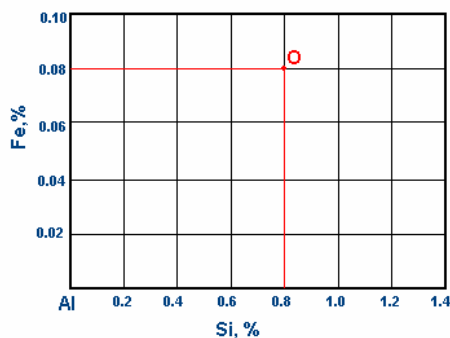


图5.3 直角成分三角形

如图 5.3 所示，当三元系成分以某一组元为主，其他两个组元含量很少时，合金成分点将靠近等边三角形某一顶点。若采用直角坐标表示成分，则可使该部分相图更为清楚的表示出来，一般用坐标原点代表高含量组元，而两个互相垂直的坐标轴代表其他两个组元的成分。

5.1.3 成分三角形中特殊的点和线

- (1) 三个顶点：代表三个纯组元；
- (2) 三个边上的点：二元系合金的成分点；
- (3) 平行于某条边的直线：其上合金所含由此边对应顶点所代表的组元的含量一定，如图 5.5 所示。
- (4) 通过某一顶点的直线：其上合金所含由另两个顶点所代表的两组元的比值恒定。

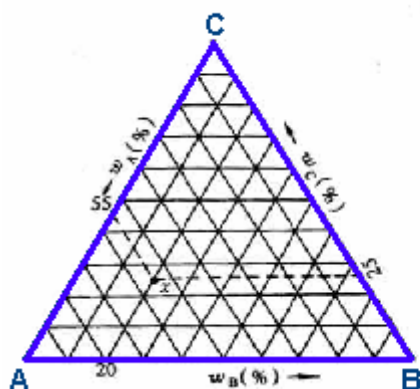


图 5.4 利用三角形网络标定合金成分

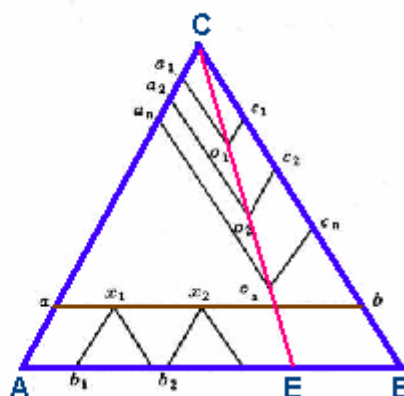


图 5.5 成分三角形中两条特殊直线

5.1.4 四相平衡转变的类型

- (1) 共晶转变: $L_0 \xrightarrow{T} \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$
- (2) 包晶转变: $L_0 + \alpha_a + \beta_b \xrightarrow{T} \gamma_c$
- (3) 包共晶转变: $L_0 + \alpha_a \xrightarrow{T} \beta_b + \gamma_c$

此外还有偏共晶、共析、包析、包共析转变等。

5.1.5 共线法则与杠杆定律

在三元系相图分析时，用直线定律确定二相区平衡相的相对量，用重心定律确定三相区平衡相的相对量。

(1) 共线法则（直线定律）

在一定温度下，三元合金两相平衡时，合金的成分点和两个平衡相的成分点必然位于成分三角形的同一条直线上。（由相律可知，此时系统有一个自由度，表示一个相的成分可以独立改变，但另一相的成分随之改变。）

(2) 杠杆定律：用法与二元相同。

1) 如图 5.6 所示，由 P、Q 成分的合金合成的合金 R 位于连线 PQ 上，且

$$RQ/PR = W_p/W_q$$

2) 如图 5.7 所示, 由 R 成分的合金分解的 α 、 β 新相必定与 R 在同一直线上, 且

$$W_{\alpha}/W_{\beta} = R\beta/R\alpha$$

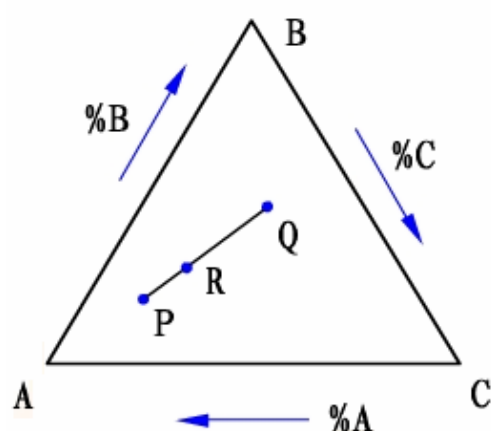


图 5.6 由两种合金合成一种合金的成分

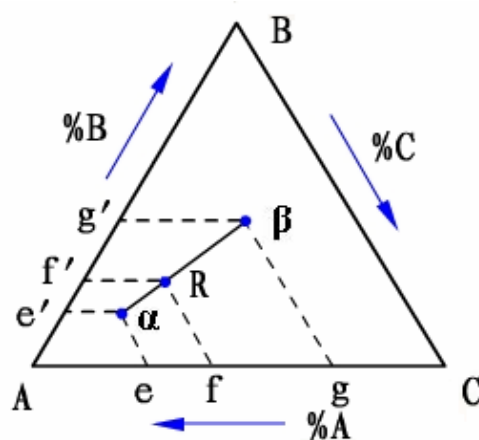


图 5.7 由一种合金分解成两种合金成分

由直线法则和杠杆定律可推出以下规律:

- 当温度一定时, 若已知两平衡相的成分, 则合金的成分必位于两平衡相成分的连线上;
- 当温度一定时, 若已知一相的成分及合金的成分, 则另一平衡相的成分必位于两已知成分点的连线的延长线上;
- 当温度变化时, 两平衡相的成分变化时, 其连线一定绕合金的成分点而转动。

5.1.6 重心定律

在一定温度下, 三元合金三相平衡时, 合金的成分点为三个平衡相的成分点组成的三角形的**质量重心**。(由相律可知, 此时系统有一个自由度, 温度一定时, 三个平衡相的成分是确定的。)

当一个相完全分解成三个新相, 或是三个成分的合金熔配在一起, 研究它们之间的成分和相对量的关系, 则须用重心定律。

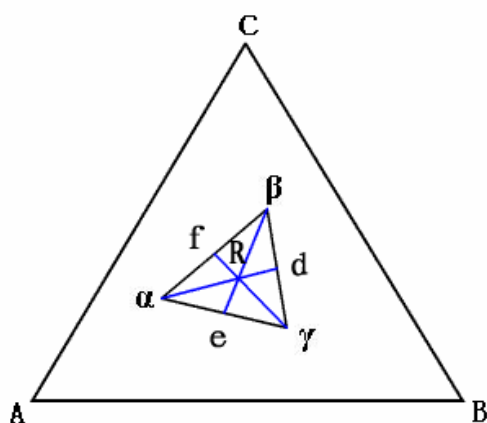


图 5.8 三元相图中的重心定律

如图 5.8 所示, R 合金的重量与三个相的重量有如下关系

$$W_R \cdot Rd = W_{\alpha} \cdot \alpha d \quad W_{\alpha} = \frac{S_{\Delta R\beta\gamma}}{S_{\Delta \alpha\beta\gamma}} = \frac{Rd}{\alpha d}$$

$$W_R \cdot Re = W_\beta \cdot \beta e \quad W_\beta = \frac{S_{\Delta R\alpha\gamma}}{S_{\Delta\alpha\beta\gamma}} = \frac{Re}{\beta e}$$

$$W_R \cdot Rf = W_\gamma \cdot \gamma d \quad W_\gamma = \frac{S_{\Delta R\alpha\beta}}{S_{\Delta\alpha\beta\gamma}} = \frac{Rf}{\gamma d}$$

5.1.7 相区接触法则

相接触相区相的数目差等于 1。相邻相区指在立体相图中彼此以面为界的相区。在等温截面图和垂直截面图上彼此以线为界的区。

5.2 三元匀晶相图

三元系中如果任意两个组元都可以无限互溶，那末它们所组成的三元合金也可以形成无限固溶体。这样的三元合金相图称为三元无限互溶型相图，也叫三元匀晶相图。

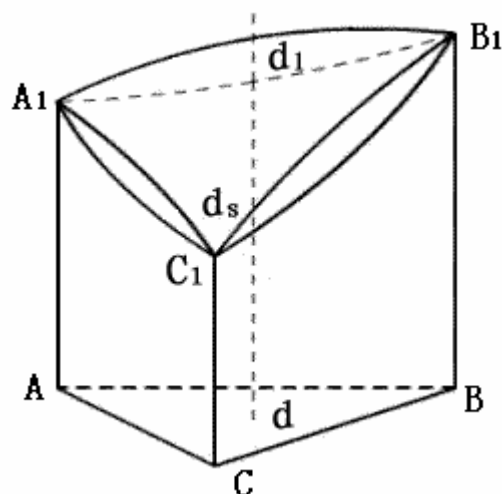


图 5.9 三元匀晶相图

5.2.1 相图分析

立体图形 (tridimensional diagram): 三元相图的空间模型，如图 5.9 所示。

点：三个纯组元的熔点；

面：液相面、固相面；

区：液相区、固相区、两相区。

5.2.2 结晶规律

液相成分沿液相面、固相成分沿固相面，**投影图呈蝶形规律变化**。相图中平衡相成分点的连线称为**共轭线**。

三元匀晶相图中合金的结晶过程与二元匀晶合金的结晶过程相似。只是在结晶时其液相和固相的浓度随温度的变化是两条空间曲线，它们的平衡关系在成分三角形上的投影图就像一个蝴蝶，所以称为**蝴蝶型变化规律**，如图 5.10 所示。

其结晶过程： $L \rightarrow L + \alpha \rightarrow \alpha$

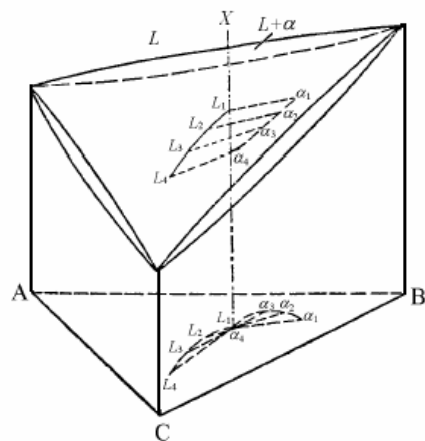


图 5.10 蝴蝶型变化规律

5.2.3 等温截面（水平截面）

等温截面（isothermal section）是由表示温度的水平面与空间模型中各个相界面相截得到交线投影到成分三角形中得到的，又称**水平截面**（horizontal section），它表示三元系合金在某一温度下的状态。如图 5.11 所示。

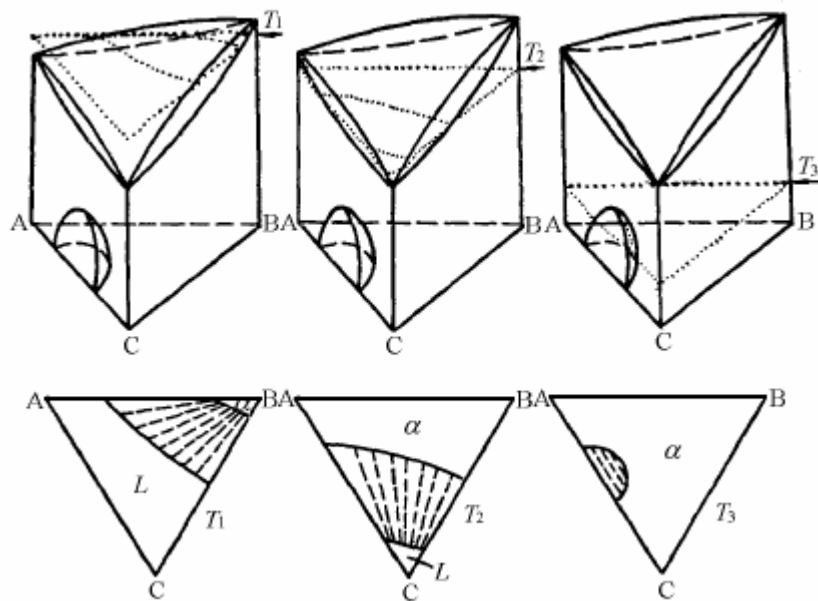


图 5.11 等温截面

等温截面的作用：

- 确定该温度下三元合金的状态；
- 杠杆定律计算平衡相的相对量；
- 反映液、固相面走向和坡度，确定熔点、凝固点。

图 5.12 是三元匀晶相图的投影图，若相邻等温线的温度间隔一定，则等温线距离越密，

表明相界面的坡度越陡；越疏，相界面的高度随成分变化的趋势越平缓。

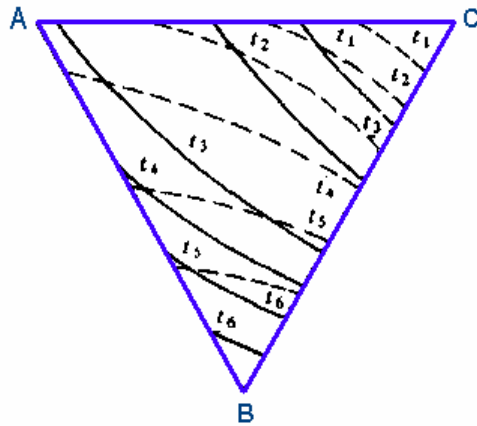


图 5.12 三元匀晶相图的投影图

5.2.4 变温截面（垂直截面）

垂直截面图（vertical section）是以垂直于成分三角形的平面去截三元立体相图所得到的截面图。利用这些垂直截面我们可以分析合金发生的结晶过程（相转变）及其温度变化范围、结晶过程中的组织变化。

图 5.13 是两种常用变温截面：

- （1）通过浓度三角形的顶角，使其他两组元的含量比固定不变；
- （2）固定一个组元的成分，其他两组元的成分可相对变动。

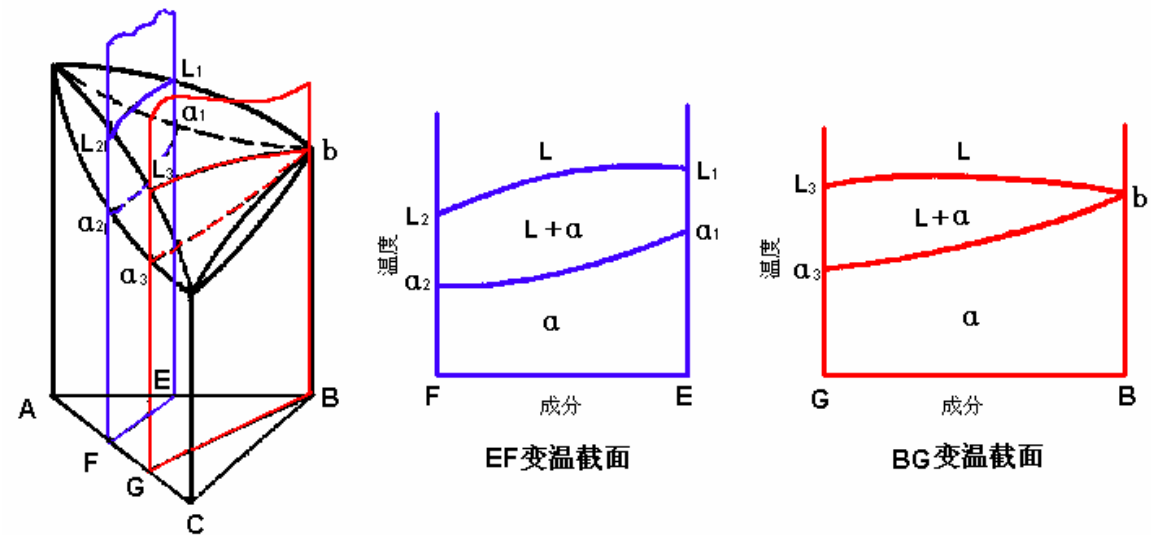


图 5.13 三元匀晶相图的变温截面

变温截面的用途：某合金不同温度下状态分析及合金的相变过程。

- 注意：**
- （1）成分轴的两端不一定是纯组元；
 - （2）液、固相线不一定相交；

(3) 不能运用杠杆定律（液、固相线不是成分变化线）。

5.2.5 投影图

水平截面和垂直截面均有局限性。

投影图（projection drawing）有两种：

- 单变量相投影图：把三元相图中所有曲线的交线都垂直投影到成分三角形中，就得到了三元相图的投影图。利用它可以分析合金在加热和冷却过程中的转变。
- 等温线投影图：把一系列不同温度的水平截面中的相界面投影到浓度三角形中，并在每一条投影上标明相应的温度所得到的图形。它能够反映空间相图中各种相界面的高度随成分变化的趋势，还可以分析特定合金进入或离开特定相区的大致温度。

5.3 三元共晶相图

5.3.1 固态互不溶解的三元共晶相图

三个组元在液相均无限互溶，在固态互不溶解，且其中任两个组元具有共晶转变。

(1) 空间模型，如图 5.14 所示。

点：熔点；二元共晶点；三元共晶点。

线 e_nE ：两相共晶线；液相面交线；两相共晶面交线；液相单变量线；液相区与两相共晶面交线。

面：3 个初晶液相面；3 组两相共晶面；1 个三相共晶面。

区：3 个两相区；4 个单相区；4 个三相区；1 个四相区。

图 5.15 是三相平衡区与两相平衡面，图 5.16 是简单三元共晶相图及空间各相区示意图。

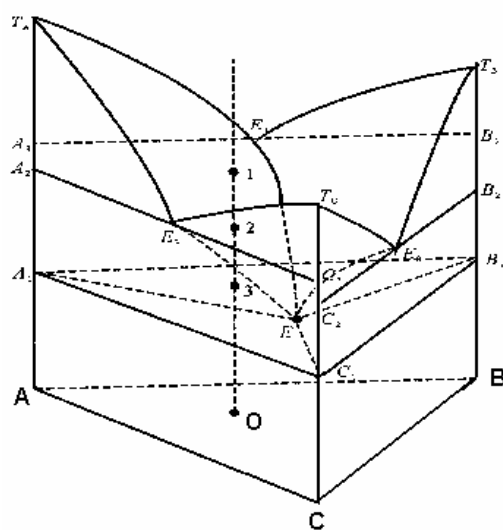


图 5.14 三元共晶相图

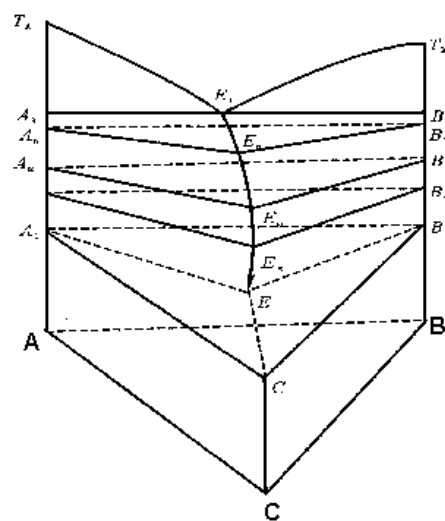


图 5.15 三相平衡区与两相平衡面

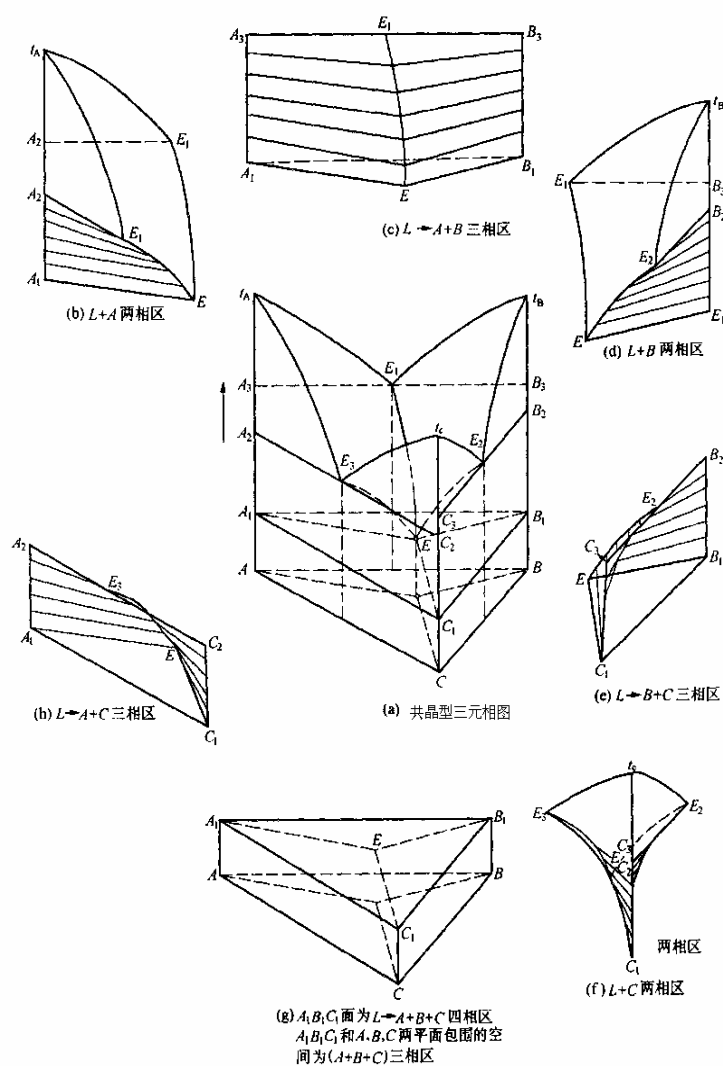


图 5.16 简单三元共晶相图及空间各相区示意图

(2) 截面图

图 5.17 是简单三元共晶相图的两垂直截面图，图 5.18 是简单三元共晶相图的水平截面图。

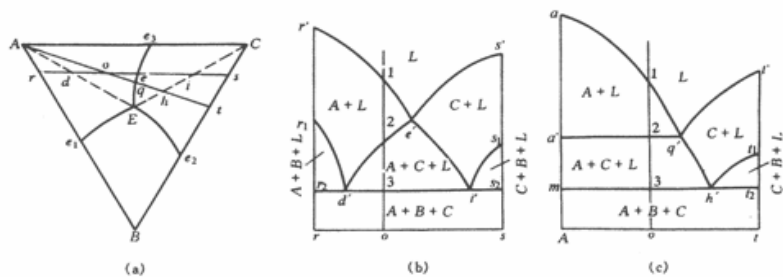


图 5.17 简单三元共晶相图的两垂直截面

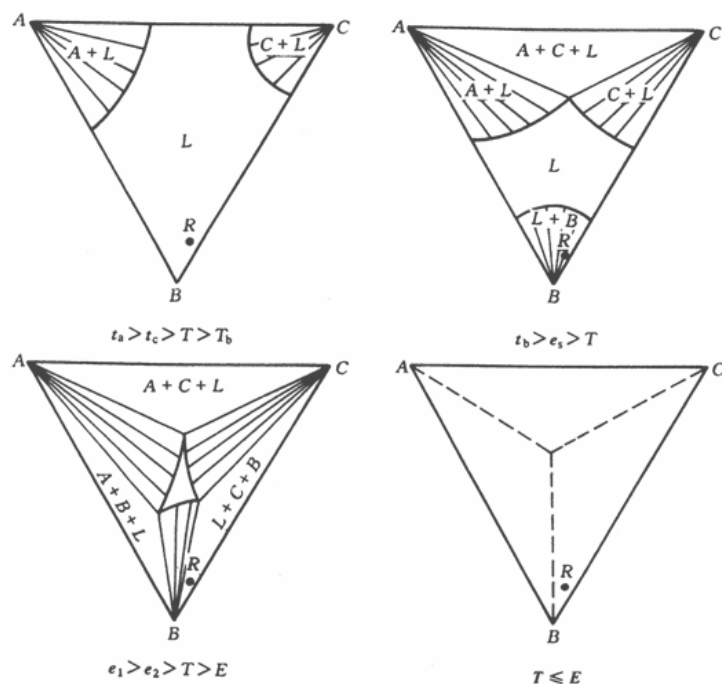


图 5.18 简单三元共晶相图的水平截面图

(3) 投影图

投影图有两种。一种是把空间相图中所有相区间的交线部投影到浓度三角形中，借助对立体图空间构造的了解，可以用投影图来分析合金的冷却和加热过程。另一种是把一系列水平截面中的相界线投影到浓度三角形中，在每一条线上注明相应的温度，这样的投影图叫等温线投影图。等温线相当于地图上的等高线，可以反映空间相图中各种相界面的变化趋势。等温线越密，表示这个相面越陡。图 5.19 是简单三元共晶相图的投影图，表 5.1 中列出了投影图中各区域的平衡室温组织。

以图 5.19 中合金 O 为例，可定量计算其室温平衡组织的各组织组成物的相对含量。

$$W_A = \frac{oq}{Aq} \times 100\%$$

$$W_L = \frac{Ao}{Aq} \times 100\%$$

$$\frac{W_{(A+C)}}{W_0} = \frac{Eq}{Ef} \times \frac{Ao}{Aq} \times 100\%$$

$$\frac{W_{(A+B+C)}}{W_0} = \frac{qf}{Ef} \times \frac{Ao}{Aq} \times 100\%$$

图 5.20 是合金 o 的室温组织示意图。

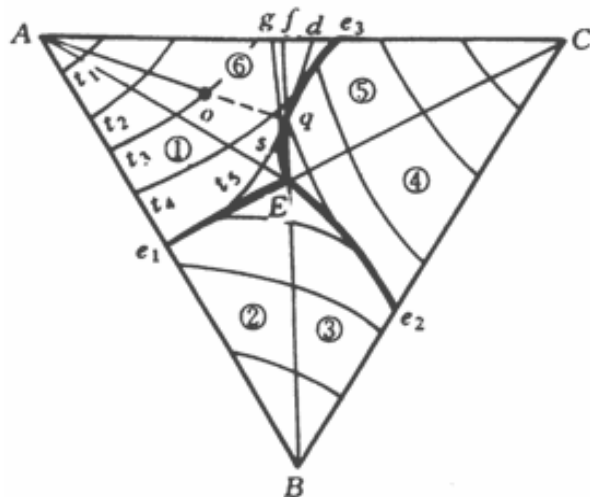


图 5.19 简单三元共晶相图的投影图

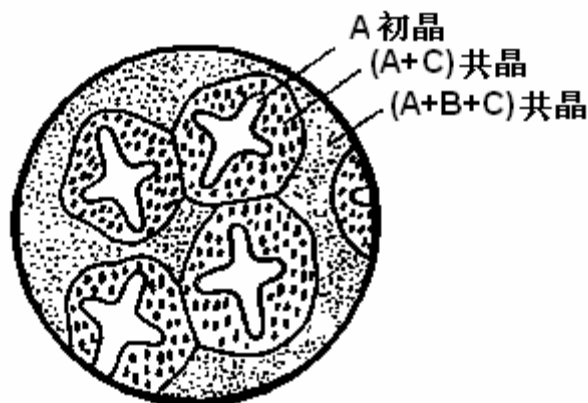


图 5.20 合金 O 的室温组织示意图

表 5.1 简单三元共晶相图投影图中各区域的平衡室温组织

区 域	室 温 组 织
1	$A + (A+B) + (A+B+C)$
2	$B + (A+B) + (A+B+C)$
3	$B + (B+C) + (A+B+C)$
4	$C + (B+C) + (A+B+C)$
5	$C + (A+C) + (A+B+C)$
6	$A + (A+C) + (A+B+C)$
AE 线	$A + (A+B+C)$
BE 线	$B + (A+B+C)$
CE 线	$C + (A+B+C)$
e_1E 线	$(A+B) + (A+B+C)$
e_2E 线	$(B+C) + (A+B+C)$
e_3E 线	$(A+C) + (A+B+C)$
E 点	$(A+B+C)$

5.3.2 固态有限互溶的三元共晶相图

固态下有限互溶的三元相图是由三对在液态无限互溶，而在固态有限互溶的二元共晶相图所组成，它与固态下互不溶解的三元相图基本相同，只是在相图中增加了三个单相区： α 、 β 和 γ 相区以及与之相对应的溶解度曲面。

(1) 相图分析

图 5.21 是组元在固态有限互溶的三元相图的立体模型。

点：熔点；二相共晶点；三相共晶点。

面：3 个液相面；3 个单相固相面；3 对两相共晶开始面；1 个两相共晶完毕面；1 个三元共晶面；3 对固溶度面。

区：4 个单相区；6 个两相区；4 个三相区；1 个四相区。图 5.22 为固态有限互溶三元共晶相图中空间各相区示意图，图 5.23 是三元共晶相图中三相平衡区和两相共晶面。

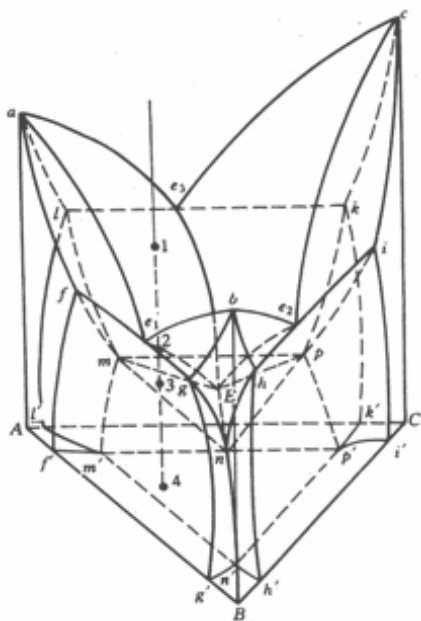


图 5.21 组元在固态有限互溶的三元相图

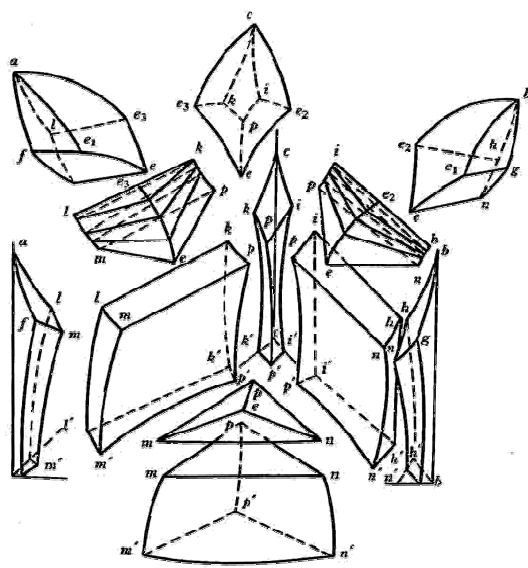


图 5.22 固态有限互溶三元共晶相图中空间各相区示意图。

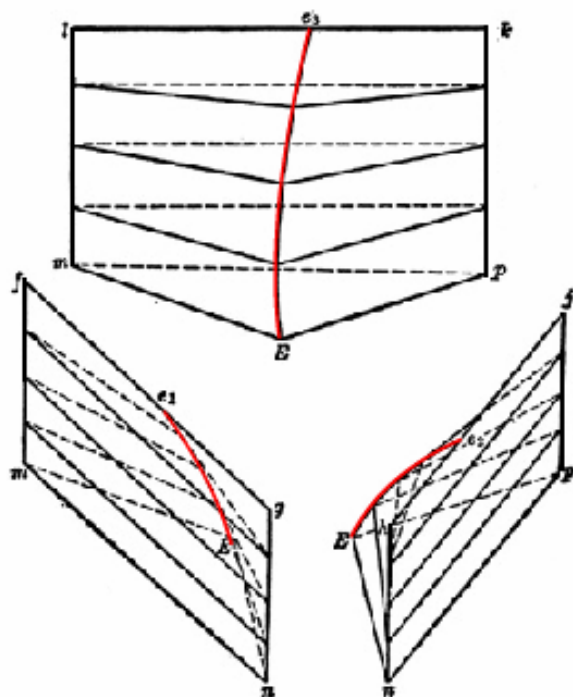


图 5.23 三元共晶相图中的三相平衡区和两相共晶面

(2) 等温截面

图 5.24 是组元在固态有限互溶的三元相图的等温截面示意图。

应用：可确定平衡相及其成分；可运用杠杆定律和重心定律。

相区接触法则：相邻相区的相数差 1；单相区/两相区曲线相接；两相区/三相区直线相接。

三相平衡区的特点：直边三角形；两相区与之线接；单相区与之点接。

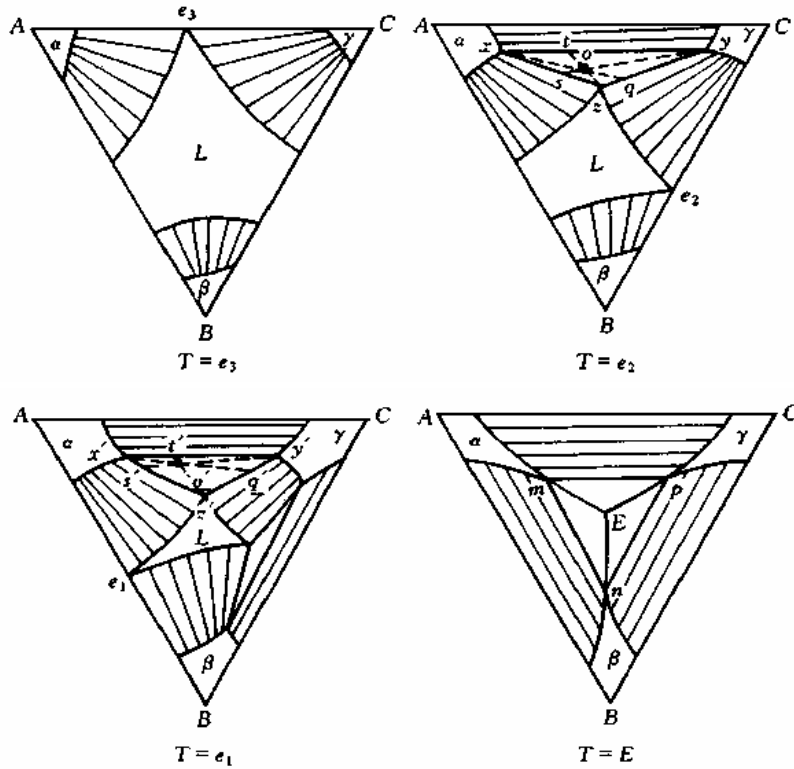


图 5.24 组元在固态有限互溶的三元相图的等温截面示意图

(3) 变温截面

图 5.25 是组元在固态有限互溶的三元相图的变等温截面示意图。

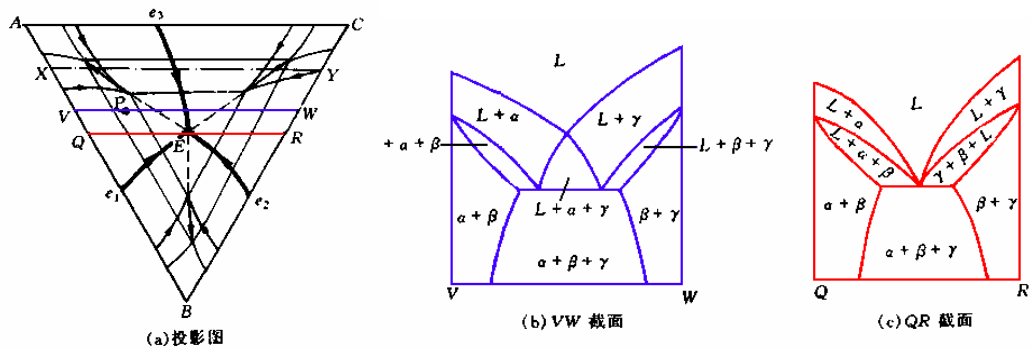


图 5.25 组元在固态有限互溶的三元相图的变等温截面示意图

共晶相图变温截面的特征：水平线以上为 3 个三相区（过 E 点的截面除外）；水平线以下为 1 个三相区。

三相共晶区特征：曲边三角形。

应用：分析合金结晶过程，确定组织变化。例如，图 5.26 中成分点为 O 的合金由液态冷却时将发生的平衡相变过程：

1) $L \rightarrow \alpha$ 匀晶转变

2) $L \rightarrow \alpha + \gamma$ 三相平衡共晶转变

3) $L_E \xrightarrow{T_E} \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$ 四相平衡共晶转变



三相平衡互析过程

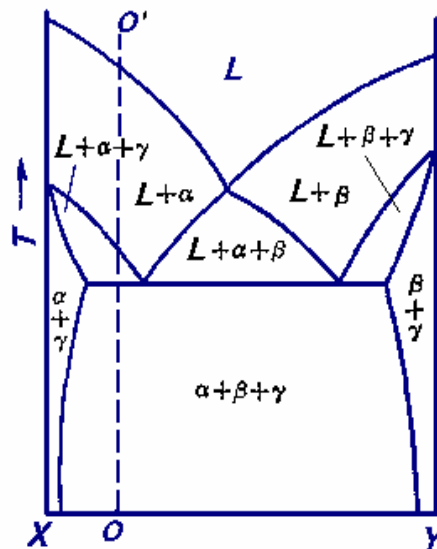


图 5.26 变等温截面中成分点为 O 的合金

局限性：不能分析成分变化（成分在单变量线上，不在垂直截面上）。

(4) 投影图

图 5.27 是组元在固态有限互溶的三元相图投影图。

投影图的作用：

- 合金结晶过程分析；
- 相组成物相对量计算；
- 组织组成物相对量计算。

表 5.2 中列出了各典型区域合金的凝固过程及室温组织。

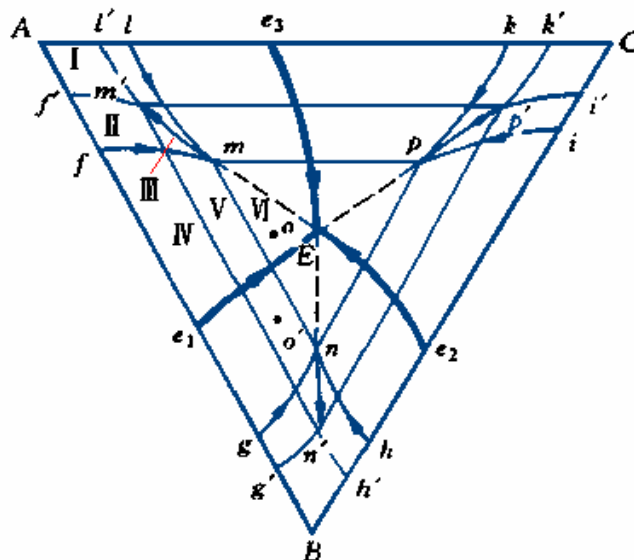





图 5.27 三元共晶相图的投影图

表 5.2 各典型区域合金的凝固过程及室温组织。

区	凝固过程	室温组织
I	$L \rightarrow \alpha$	α
II	$L \rightarrow \alpha, \alpha \rightarrow \beta_{II}$	$\alpha + \beta_{II}$
III	$L \rightarrow \alpha, \alpha \rightarrow \beta_{II}$ 	$\alpha + \beta_{II} + \gamma_{II}$
IV	$L \rightarrow \alpha, L \rightarrow \alpha + \beta, \alpha \leftrightarrow \beta$	$\alpha + (\alpha + \beta) + \alpha_{II} + \beta_{II}$
V	$L \rightarrow \alpha, L \rightarrow \alpha + \beta, \alpha \leftrightarrow \beta,$ 	$\alpha + (\alpha + \beta) + \alpha_{II} + \beta_{II} + \gamma_{II}$
VI	$L \rightarrow \alpha, L \rightarrow \alpha + \beta, L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma,$ 	$\alpha + (\alpha + \beta) + (\alpha + \beta + \gamma) + \alpha_{II} + \beta_{II} + \gamma_{II}$

5.3.3 两个共晶二元系和一个匀晶二元系构成的三元相图

图 5.28 是两个共晶二元系和一个匀晶二元系构成的三元相图的立体模型、各相区图及等温截面图。

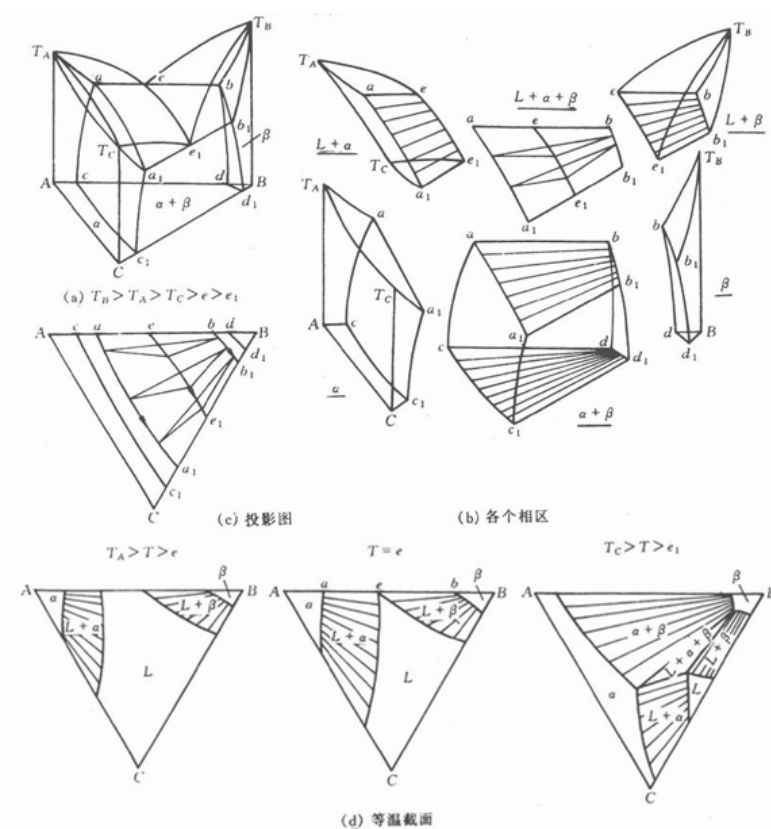


图 5.28 两个共晶二元系和一个匀晶二元系构成的三元相图的立体模型、各相区图及等温截面图。

5.4 其它三元合金相图

5.4.1 具有四相平衡包共晶反应的三元相图

如图 5.29 所示的立体模型示意图中，有 4 个液相面，5 条单变量线，三相平衡反应开始面与结束面，2 个水平面，2 个四相平衡点。

反应式： $L+A \rightarrow M+C$

反应相具有包晶转变的性质；

生成相具有共晶转变的性质。

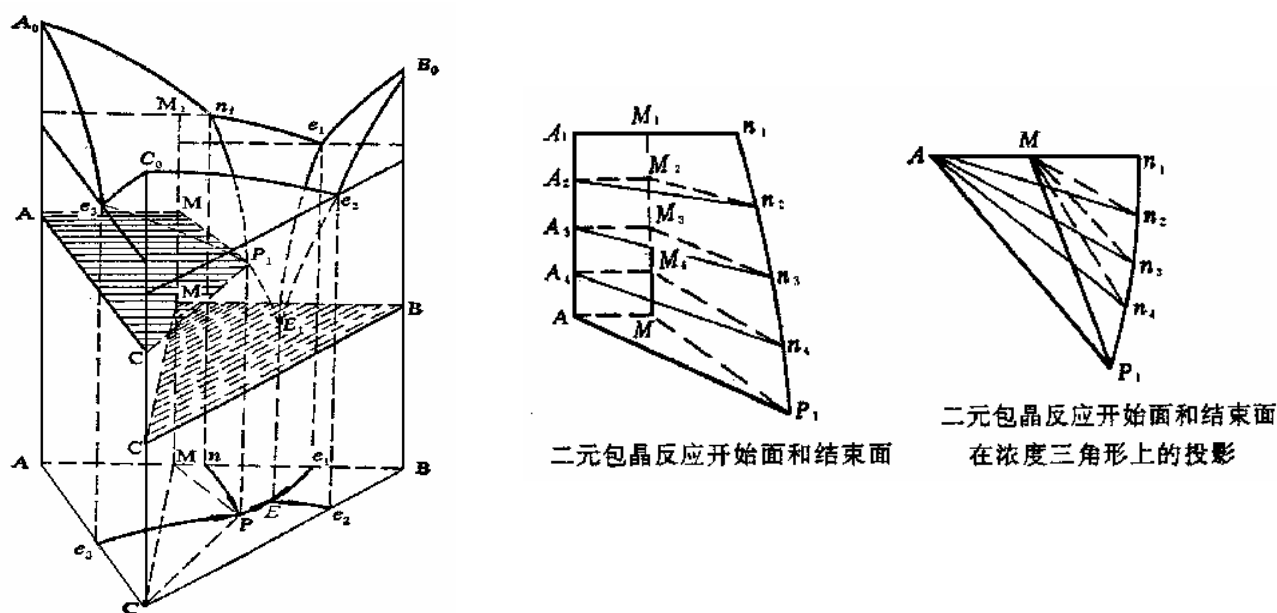
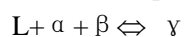


图 5.29 具有四相平衡包共晶反应的三元相图的立体模型及包晶反应面示意图

5.4.2 具有四相平衡包晶转变的三元相图

图 5.30 是具有四相平衡包晶转变的三元相图。A-B 系具共晶转变，A-C 和 B-C 系都具包晶转变，且 $T_A > T_B > e_1 > p > p_2 > p_3 > T_C$ ，在四相平衡温度 T_P 发生包晶转变：



这表明四相平衡包晶转变之前，存在 $L + \alpha + \beta$ 相平衡。

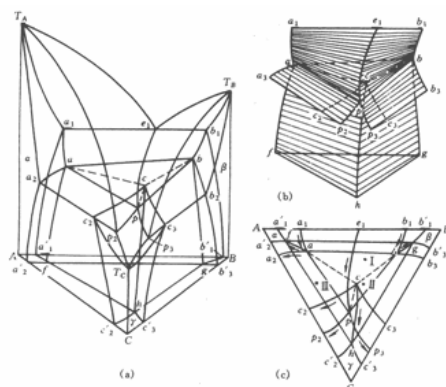


图 5.30 具有四相平衡包晶转变的三元相图

除特定合金外，三个反应相不可能在转变结束时同时完全消失，也不可能都有剩余。
一般只有一个反应相消失，其余两个反应相有剩余，与生成相 γ 形成新的三相平衡。

5.4.3 形成稳定化合物的三元系相图

在三元系中，如果其中一对组元或几对组元组成的二元系中形成一种或几种稳定的二元化合物，或者三个组元之间形成稳定的三元化合物，分析相图时就可以把这些化合物看作独立组元，如图 5.31 所示。

在 A-D-C 系中，发生四相平衡共晶转变： $L_{E1} \Leftrightarrow A+D+C$ ；

在 B-D-C 系中，发生四相平衡共晶转变： $L_{E2} \Leftrightarrow B+D+C$ 。

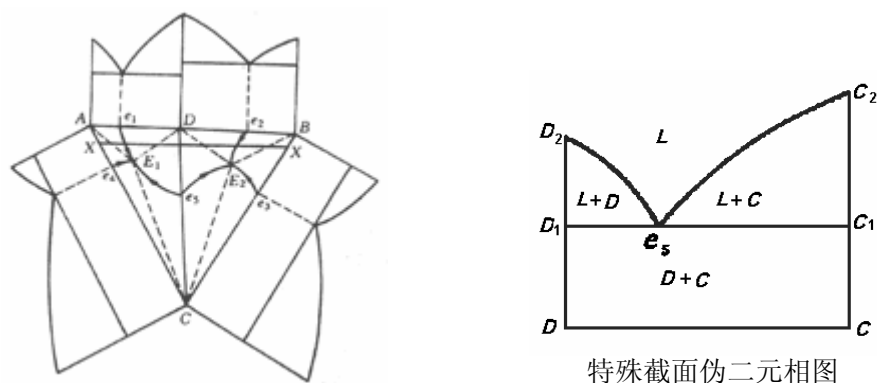


图 5.31 形成稳定化合物的三元系相图

5.5 三元相图分析法总结

三元相图种类繁多，结构复杂，以上仅举几种典型的三元相图为例，说明其主体模型，等温截面，投影图及合金结晶过程的一般规律性，现把所涉及到的某些规律性再进行归纳整理，掌握了这些规律性，就可以举一反三，触类旁通，有助于对其他相图的分析和使用。

从以上这些三元相图可以看出，其平衡相数为 1、2、3、4。

(1) 单相状态： $f=3-1+1=3$

而一个温度变量和两个成分变量之间没有任何相互制约的关系，因此，不论是等温截面还是变温截面，单相区可能具有多种多样的形状。

(2) 两相平衡：

- 立体图：共轭曲面。
- 成分变化：蝶形规则
- 等温图：共轭曲线（可用杠杆定律）
- 变温截面：判定转变温度范围和相转变过程，不能用杠杆定律。

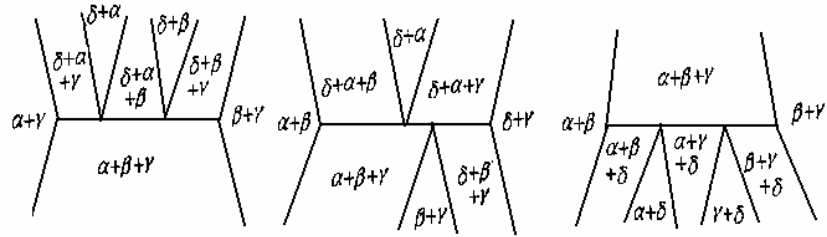
(3) 三相平衡

- 立体图：三棱柱，棱边是三个平衡相单变量线。
 - 共晶型：随着温度的下降，液相作为领先相跑在前面。
 - 包晶型：随着温度的下降，液相和一个固相共同作为领先相跑在前面。
- 等温图：直边三角形，顶点是平衡相成分点（可用重心法则）
- 垂直截面：曲边三角形(或多边形)，顶点不代表成分。
- 包、共晶转变判断：居中单相区上共下包。

(4) 四相平衡： $f=3-4+1=0$

表明三元系处于四平衡状态时，平衡温度和平衡成分都是一定的，故四相平衡区在三元相图中是一个水平面，在垂直截面中是一条水平线。

- 立体图中的四相平衡
 - 类型：**共晶转变、包共晶转变、包晶转变。
 - 相区邻接（四相平衡面）：**与 4 个单相区、 6 个两相区、 4 个三相区相接。
 - 变温截面中的四相平衡，根据水平线上、下方三相区判断，见图 5.32。
 - 投影图中的四相平衡
 - a) 根据 12 根单变量判断，见表 5.3。
 - b) 根据液相单变量判断：**指向结点的单变量线数为产物数。**
- 表 5.3 是四相平衡的小结。



三元共晶（析）反应 三元包共晶（析）反应 三元包共晶（析）反应
 $L(\delta) \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$ $L(\delta) + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$ $L(\gamma) + \alpha + \beta \rightarrow \delta$

图 5.32 变温截面中的四相平衡

表 5.3 三元系中的四相平衡转变

转变类型	$L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$	$L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$	$L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$
转变前的三相平衡			
四相平衡			
转变后的三相平衡			
液相面交线的投影			