

The Ray Method Applied to Quantitative Analysis of Ternary Phase Diagram

Quncheng Fan^{1*}, Jiachen Kang²

¹School of Material Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an Shaanxi

²School of Material Science and chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an Shaanxi

Email: *qcfan@mail.xjtu.edu.cn, 378547785@qq.com

Received: Jun. 20th, 2017; accepted: Jul. 11th, 2017; published: Jul. 14th, 2017

Abstract

In this paper, a new method-the ray method-was proposed for quantitative analysis of ternary phase diagram, and the brief principle and method of the ray method were introduced. As examples, the crystallization processes of an alloy in two-phase region of isothermal section of W-Cr-Ni ternary phase diagram as well as a high-phosphorus gray cast iron in projection of Fe-C-P ternary phase diagram were quantitatively analyzed by the ray method, and the relative amounts of structural compositions were calculated. The result of the comparison with the microstructure of a high phosphorus gray cast iron showed that the ray method is reliable.

Keywords

Ternary Phase Diagram, Quantitative Analysis, Ray Method

用射线法定量分析三元相图

范群成^{1*}, 康嘉晨²

¹西安交通大学材料科学与工程学院, 陕西 西安

²西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安

Email: *qcfan@mail.xjtu.edu.cn, 378547785@qq.com

收稿日期: 2017年6月20日; 录用日期: 2017年7月11日; 发布日期: 2017年7月14日

摘要

作者提出一种新的方法 - 射线法 - 定量地分析三元相图, 简单介绍了射线法的原理和方法。作为例子,

*通讯作者。

用射线法定量分析了W-Cr-Ni三元相图等温截面二相区中的合金以及Fe-C-P三元相图投影图中高磷灰铸铁的结晶过程, 计算了组织组成物的相对量。与高磷灰铸铁组织的对比结果表明, 射线法是可靠的。

关键词

三元相图, 定量分析, 射线法

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

三元相图对于材料研究是相当重要的, 因为它存储着合金系的重要信息, 比如, 合金中平衡相特别是组织组成物的种类和数量。然而, 这些信息并非“显露”而是“隐藏”在相图中, 需要读者运用正确的方法去解读。

教科书中介绍了解读三元相图的基本原理和方法, 但对很多具体相图, 仅靠基本原理和方法, 仍然无法准确提取相关的信息。例如, 图 1 所示为 A-B-C 三元匀晶相图的等温截面, 已知 $L+\alpha$ 二相区内 o 合金中 α 相和 L 相的平衡成分点分别位于固相线 s_1s_2 和液相线 l_1l_2 上, 且与 o 点三点共线。但是如何确定位于 s_1s_2 线和 l_1l_2 线上的这两个点呢? 教科书[1] [2] [3]介绍的方法是: 连接熔点最高的组元如 A 点和 o 点并延长, 分别交于 s_1s_2 线和 l_1l_2 线上的 m' 和 n' 点, 考虑到选分结晶原理, 再将线段 $m'n'$ 在平面内绕 o 点沿三组元熔点降低的方向(此处为逆时针)转动一定角度, 假定转到线段 mn 处, 则 m 和 n 就分别是 α 相和 L 相的成分点。按照选分结晶理论, 这种方法无疑是正确的。但在实际运用中却很难操作—要确定三组元熔点的高低, 特别是转角的大小无法确定, 对许多实际等温截面, 这种方法甚至不具有可操作性。

另一个典型例子是, 在固相有限互溶具有四相共晶反应的三元相图的投影图中的一些合金, 许多教科书[1] [2] [3] [4] [5]仅定性地分析了它们的平衡结晶过程, 给出了室温下的组织, 却未能定量计算各组织组成物的相对量。究其原因, 是不能定量确定结晶过程中各相的成分变化。

本文提出了用射线法定量确定平衡相的成分, 简单介绍它的原理和方法, 示范了该方法的运用。用射线法详细分析了 W-Cr-Ni 三元相图等温截面二相区中的合金以及 Fe-C-P 三元相图投影图中合金 Fe-3.5%C-1.5%P 的结晶过程, 计算了室温下各组织组成物的相对量。与图谱中高磷铸铁的显微组织进行了对比, 以验证射线法的可靠性。

2. 射线法的原理简介

2.1. 在二相区的情况

等温截面图中, 二相区呈四边形, 如图 2(a)所示的 $\alpha+\beta$ 二相区, 曲边 ab 是 α 的成分线, 曲边 cd 是 ab 边的共轭线, 即 β 相的成分线; 直线 ac 是 a 点成分的 α 相与 c 点成分的 β 相的共轭连线, 即与 a 点成分的 α 相相平衡的是 c 点成分的 β 相, 它们是实验测定结果, 可视为精确值。类似地, 直线 bd 是 b 点成分的 α 相与 d 点成分的 β 相的共轭连线, 即与 b 点成分的 α 相相平衡的是 d 点成分的 β 相, 它们也是实验测定结果, 可视为精确值。假定 ef 和 gh 两条共轭连线相交于 x 点, 那么, 成分为 x 点的合金既可处于 e 点成分的 α 相和 f 点成分的 β 相的两相平衡, 也可处于 g 点成分的 α 相和 h 点成分的 β 相的两相平衡,

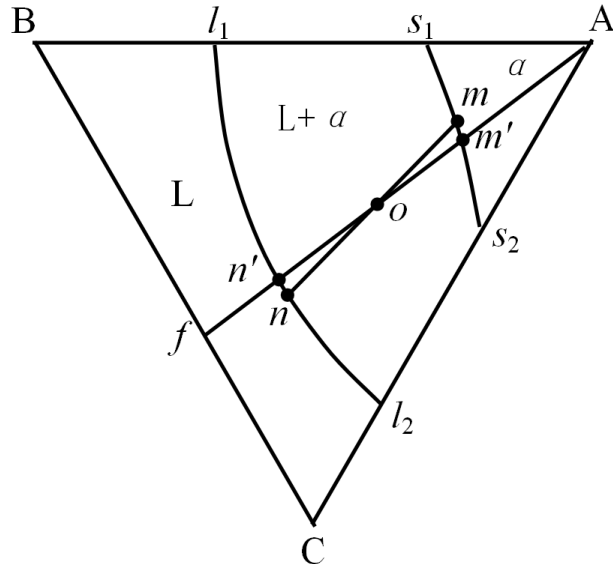


Figure 1. Schematic diagram showing an isothermal section of A-B-C ternary phase diagram
图 1. A-B-C 三元匀晶相图的等温截面示意图

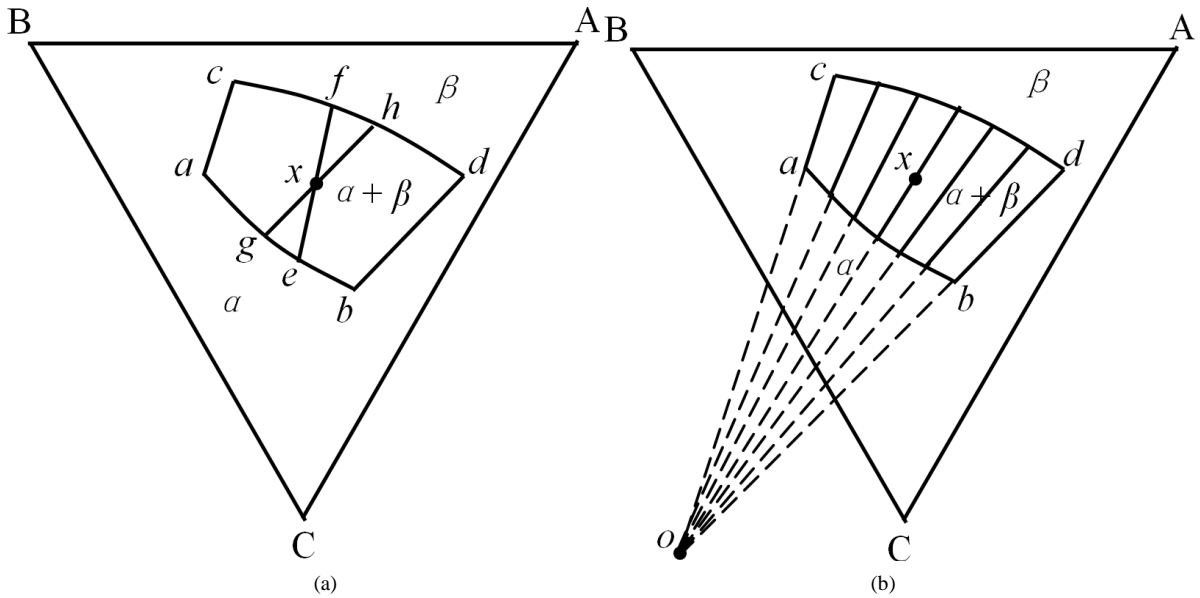


Figure 2. Conjugate connections in two-phase region of isothermal section of ternary phase diagram; (a) Conjugate connections cannot intersect; (b) Conjugate connections can be got by the ray method
图 2. 三元相图等温截面中两相区的共轭连线; (a) 共轭连线不可能相交; (b) 用射线法确定共轭连线

这是不可能的，因为违背了相律。所以，等温截面图中，二相区的共轭连线是不相交的。

什么样的直线在空间不相交呢？从一个点光源发出的所有射线在空间绝不会相交。怎样确定点光源的位置呢？两条已知的射线的汇聚点就是点光源的位置。因此，延长两相区两条直边得到交点，从该交点向两相区所作所有射线都不会相交，它们与两条曲边的交点连线就是这两个相的共轭连线。连接该交点与两相区内任一合金成分点并延长，其与两条曲边的交点就是该合金中两个平衡相的成分点。这种用射线来确定两平衡相成分点的方法，称之为射线法。

如图 2(b)所示，延长两相区两条直边 ca 和 db 交于 o 点，过 o 点向两相区作射线，每条射线都会与

两条曲边相交得到一对唯一的共轭点, 共轭点连线上的所有成分的合金, 在该温度下都处于以这两个共轭点为成分的两相平衡。对于两相区中任意成分的 x 合金, 只需连接 o 和 x 两点并延长, 与两条共轭线的两个交点, 就是 x 合金的两个平衡相的成分点。

2.2. 在三相区的情况

在三元相图中, 三相区如三相共晶反应区 $L + \alpha + \beta$ 的形状通常如图 3 所示, 其中图 3(a) 是立体图, 三棱柱中有 5 个等温度间隔的共轭三角形, 图 3(b) 是图 3(a) 的投影图。图 4 是通常使用的投影图中的 $L + \alpha + \beta$ 三相共晶反应区, 图中并不显示类似 3(b) 中共轭三角形的投影。当我们需要用这些不同温度的共轭三角形来确定三个平衡相的成分时, 就可以使用射线法将这些共轭三角形显现出来。例如, 将图 3(b) 中的 5 个共轭三角形显现出来, 方法如图 5 所示。分别延长 el 线和 Em 线, 相交于 o_1 点, 由 o_1 点向 lm 线和 eE 线做五条等夹角 ($\angle lo_1m/6$) 的射线, 分别交 lm 线和 eE 线上 5 个点, 将这 5 个点与 eE 线上共轭的 5 个点相连接, 构成棱柱面 $lmEel$ 上的 5 条共轭连线; 分别延长 ek 线和 Ep 线, 相交于 o_2 点, 连接 o_2 点和 eE 线上的 5 个点, 在 kp 线上得到 5 个交点, 连接 kp 线上的 5 个点和 lm 线上共轭的 5 个点, 构成棱柱面 $lmpkl$ 上的 5 条共轭连线; 将 eE 线上的 5 个点和 kp 线上共轭的 5 个点相连接, 构成棱柱面 $eEpke$ 上的 5 条共轭连线, 这样, 三个棱柱面上对应的共轭连线就围成 5 个等温度间隔的共轭三角形。

图 6 是固相有限互溶具有四相共晶反应的三元相图的投影图, 现用射线法分析图中 y 合金的平衡结

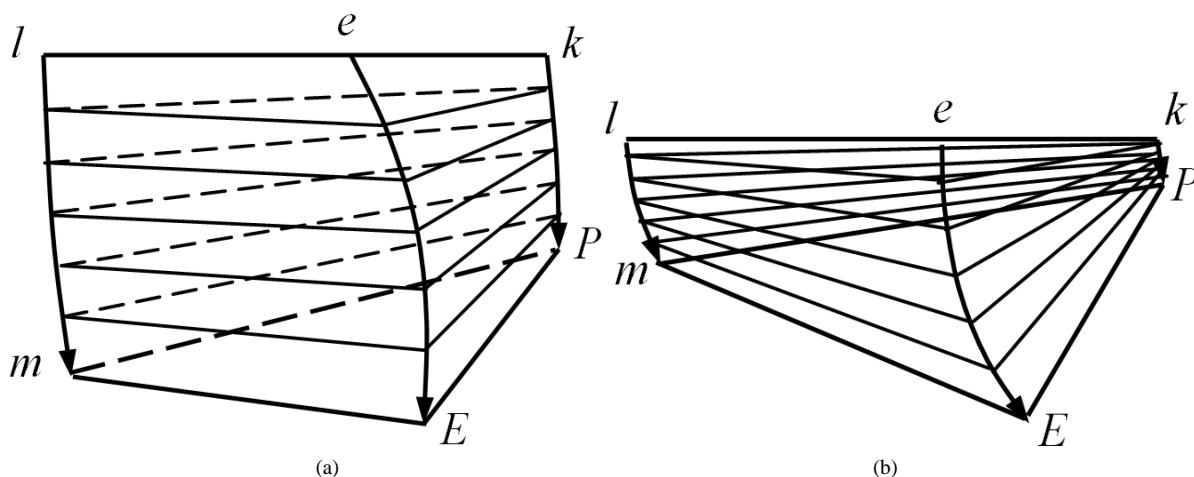


Figure 3. $L + \alpha + \beta$ three-phase region; (a) Perspective view; (b) Projective view

图 3. $L + \alpha + \beta$ 三相区; (a) 立体图; (b) 投影图

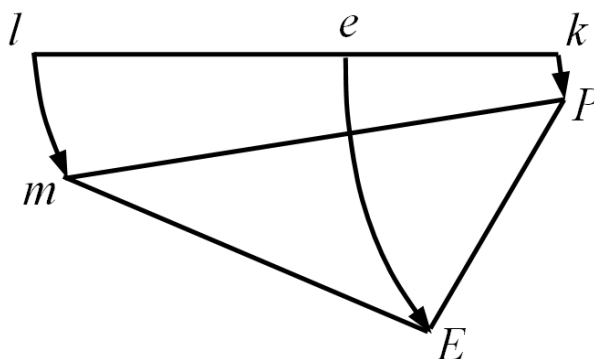


Figure 4. The $L + \alpha + \beta$ three-phase region in general projection

图 4. 一般投影图中的 $L + \alpha + \beta$ 三相区

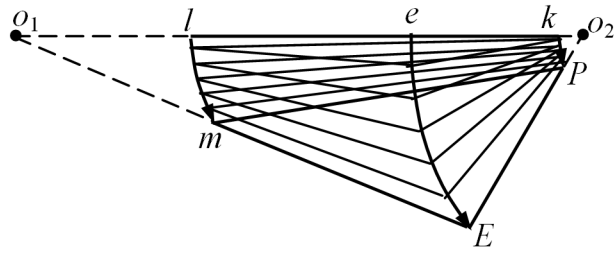


Figure 5. Determining the conjugate triangles in projection of $L + \alpha + \beta$ three-phase area by the ray method

图 5. 用射线法确定 $L + \alpha + \beta$ 三相区投影图中的共轭三角形

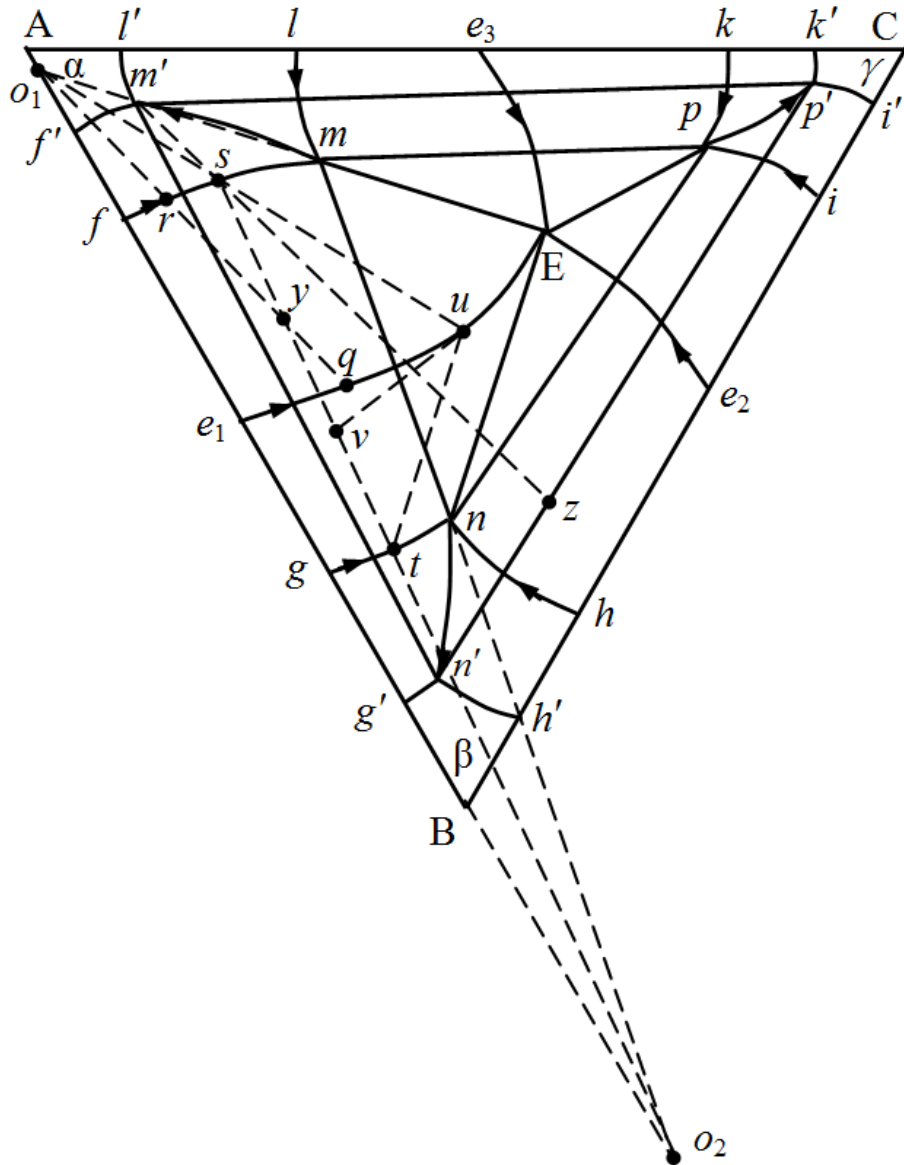


Figure 6. Quantitative analysis of solidification process of γ alloy in projection of A-B-C ternary phase diagram with four-phase eutectic reaction and limitedly solvated solid phases by the ray method

图 6. 用射线法定量分析固相有限互溶具有四相共晶反应的 A-B-C 三元相图投影图中 γ 合金凝固过程

晶过程。先发生匀晶转变, 结晶出初晶 α 初, 降温时, 液相的成分沿液相面 Ae_1Ee_3A 变化, α 初的成分沿固相面 $AfmIA$ 变化。当合金温度降到 $L + \alpha + \beta$ 三相区的棱柱面 e_1Emfe_1 时, 液相成分变到液相单变量线 e_1E 上, α 初的成分相应地变到 α 相单变量线 fm 上。用射线法, 可以确定 α 初的成分在 fm 线上的位置, 以及液相成分在 e_1E 线上的位置: 延长 Em 线, 交 BA 边于 o_1 点, 连接 o_1 、 y 两点并延长, 交 fm 线于 r 点, 交 e_1E 线于 q 点。合金温度进入 $L + \alpha + \beta$ 三相区后, 液相发生三相共晶转变, 液相成分沿 e_1E 线变化, 同时生成两相共晶体 $(\alpha + \beta)_{\text{二相共晶}}$, 当液相成分从 q 点变到过 y 点的那个共轭三角形的液相点时, 三相共晶转变结束。可以用射线法来确定过 y 点的那个共轭三角形: 连接 m 、 n 并延长, 交 AB 边延长线于 o_2 点; 连接 o_2 和 y 两点并延长, 交 fm 线于 s 点, 交 gn 线于 t 点; 连接 o_1 和 s 两点并延长, 交 e_1E 线于 u 点; 连接 u 点和 t 点, 即得过 y 点的共轭三角形, u 点就是液相耗尽时的成分点。过 u 点做 e_1E 线的切线, 交 st 线于 v 点, v 点就是三相共晶转变终了时的二相共晶体 $(\alpha + \beta)_{\text{二相共晶}}$ 的平均成分点, 相应地, α 初的成分从 r 点变到 s 点。三相共晶转变终了时, y 合金中的两个平衡相是, s 点成分的 α 相和 t 点成分的 β 相; 而平衡组织是, s 点成分的初晶 α 初和平均成分为 v 点的二相共晶体 $(\alpha + \beta)_{\text{二相共晶}}$ 。在继续降温发生的固态相变中, α 、 β 相都会析出另外的二次相 α_{II} 、 β_{II} 、 γ_{II} , 但这并不改变 $(\alpha + \beta)_{\text{二相共晶}}$ (含少量 γ) 在合金中所占的相对量。而对于初晶 α 初, 所析出的 β_{II} 、 γ_{II} 成为室温下的组织组成物。

室温下, y 合金中的平衡相为 $\alpha + \beta + \gamma$, α 相、 β 相、 γ 相的成分分别是 m' 点、 n' 点、 p' 点。根据重心法则, 很容易计算出这三个相的相对量(此处省略)。

室温下, y 合金中的平衡组织: α 初 + β_{II} + γ_{II} + $(\alpha + \beta)_{\text{二相共晶}}$ 。连接 m' 点和 s 点并延长, 交 $p'n'$ 线于 z 点, 应用杠杆定理和重心法则, 可求出各组织组成物的相对量如下:

$$W_{(\alpha+\beta)} = \frac{sy}{sv} \times 100\% \quad (1)$$

$$W_{\alpha_{\text{初}}} = \frac{yv}{sv} \times \frac{sz}{m'z} \times 100\% \quad (2)$$

$$W_{\beta_{\text{II}}} = \frac{yv}{sv} \times \frac{m's}{m'z} \times \frac{p'z}{p'n'} \times 100\% \quad (3)$$

$$W_{\gamma_{\text{II}}} = \frac{yv}{sv} \times \frac{m's}{m'z} \times \frac{n'z}{p'n'} \times 100\% \quad (4)$$

3. 射线法在实际三元相图定量分析中的应用举例

3.1. 在 W-Ni-Cr 三元相图等温截面中的应用

以图 7 所示 W-Ni-Cr 三元相图等温截面的 $(\text{Ni}) + \alpha_1$ 两相区内的 x 合金为例, 设该两相区的四边形的四个顶点分别为 a 、 b 、 c 、 d 。如果按照教科书介绍的方法, 连接 W 点与 x 点并延长, 分别交 ac 线和 bd 线于 e 点和 f 点, 然后将 e 点和 f 点的连线沿顺时针绕 x 点转动到 cd 和 ab 线上, 但到底要转动多大角度, 这是无法确定的。按照射线法, 延长两条直边 ac 和 bd , 相交于 o 点, 连接 o 点和 x 点并延长, 分别交两条曲边 ab 和 cd 于 g 点和 h 点。则, x 合金中的两个平衡相分别是成分为 g 点的 (Ni) 相和成分为 h 点的 α_1 相。由杠杆定理, 这两个相的质量分数分别为:

$$W_{(\text{Ni})} = \frac{hx}{hg} \times 100\% \quad (5)$$

$$W_{\alpha_1} = \frac{gx}{hg} \times 100\% \quad (6)$$

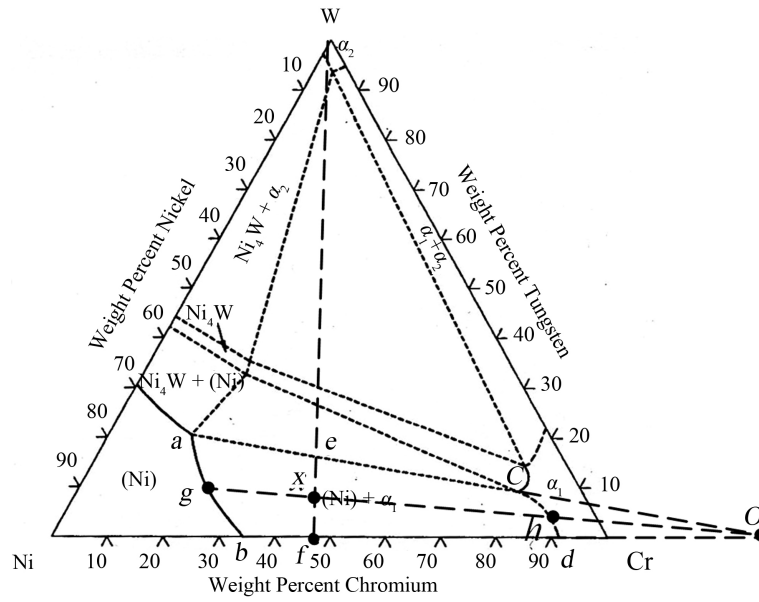


Figure 7. Determining the component points g and h of the equilibrium phase of the x alloy in the isothermal section of W-Cr-Ni phase diagram by the ray method

图 7. 用射线法确定 W-Cr-Ni 相图等温截面中 x 合金平衡相的成分点 g 和 h

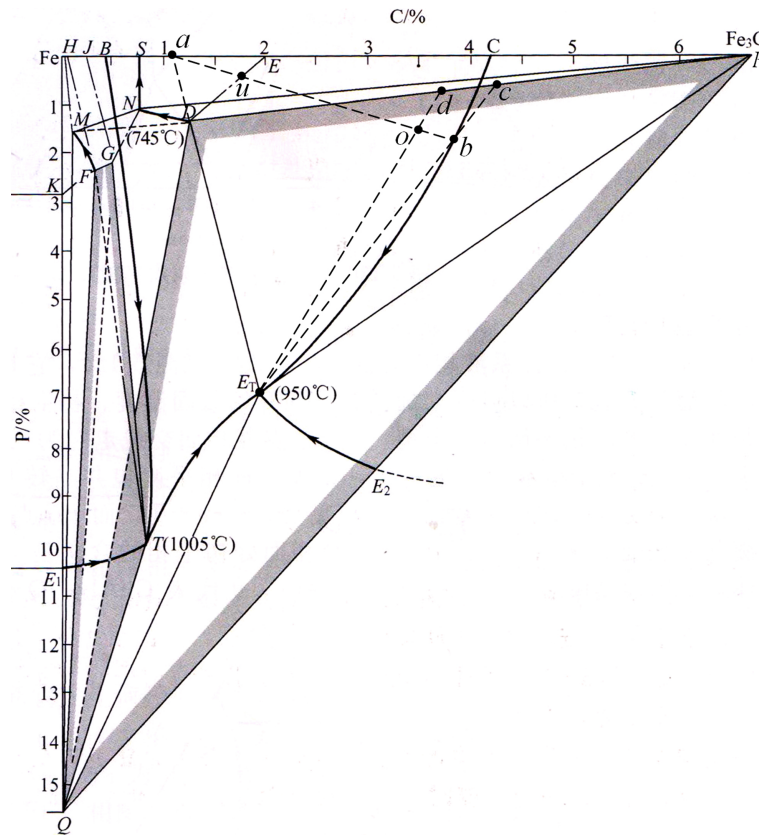


Figure 8. Quantitative analysis of solidification process of o alloy in projection of Fe-C-P ternary phase diagram by the ray method

图 8. 用射线法定量分析 Fe-C-P 三元相图投影图中 o 合金凝固过程

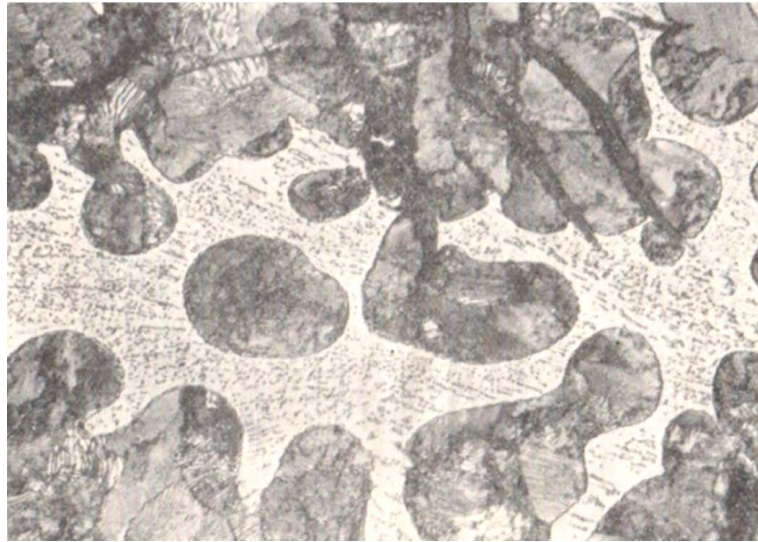


Figure 9. The casting microstructure of high-phosphorus gray cast iron with 0.8%P: the network-like ternary phosphorus eutectic is distributed on the fine pearlite matrix, and the black strip is graphite carbon

图 9. 含磷 0.8% 的高磷灰铸铁的铸态组织: 网链状三元磷共晶分布在细片状珠光体基体上, 黑色条状为石墨碳

3.2. 在 Fe-C-P 三元相图投影图中的应用

图 8 是 Fe-C-P 三元相图的投影图。图中的 o 合金(Fe-3.5%C-1.5%P)从液态冷却到与液相面 $CE_T TBC$ 相交的温度, 开始结晶出初晶 γ 相。继续冷却到三相平衡的共晶面 $EDE_T CE$ 时, 液相成分已到达 CE_T 线上, γ 相成分已到达 ED 线上。延长 $E_T D$ 线交 RFe 边于 a 点, 连接 a 、 o 两点并延长, 交 ED 线于 u 点, 交 CE_T 线于 b 点。进一步冷却时, 液相发生三相平衡共晶转变 $L \rightarrow \gamma + Fe_3C$ 生成二相共晶体 $(\gamma + Fe_3C)_{二相共晶}$, 当液相成分沿 CE_T 线从 b 点变到 E_T 点时, γ 相的成分从 u 点变到 D 点, 而 Fe_3C 的成分不变仍为 R 点。连接 E_T 点和 b 点并延长, 交 DR 边于 c 点, 则 c 点是三相平衡共晶转变终了时 $(\gamma + Fe_3C)_{二相共晶}$ 的平均成分点。连接 E_T 点和 o 点并延长, 交 DR 边于 d 点, 则 d 点是三相平衡共晶转变终了时初晶 $\gamma + (\gamma + Fe_3C)_{二相共晶}$ 的平均成分点。 E_T 成分的液相在恒温下发生四相平衡共晶转变 $L \rightarrow \gamma + Fe_3C + Fe_3P$, 转变后, 合金中的平衡相是 D 点的 γ 相 + $Fe_3C + Fe_3P$, 平衡组织是初晶 $\gamma + (\gamma + Fe_3C)_{二相共晶} + (\gamma + Fe_3C + Fe_3P)_{三相共晶}$ 。随后, γ 相的成分从 D 点变到 N 点的过程中析出二次 Fe_3C 和二次 Fe_3P , 在到达四相包共析平面 $MNRQM$ 时发生包共析转变 $\gamma + Fe_3P \rightarrow \alpha + Fe_3C$, 转变后的平衡相是 M 点的 α 相 + $Fe_3C + Fe_3P$, 平衡组织是 $(F + Fe_3C) + (F + Fe_3C + Fe_3P)$, 即珠光体 $P +$ 三元磷共晶 $(F + Fe_3C + Fe_3P)$ 。温度从三相平衡平面 $MRQM$ 继续降温时, F 的溶解度有所减小并析出三次 Fe_3C 和三次 Fe_3P , Fe_3C 和 Fe_3P 成分不变。故室温下的平衡相仍是 $\alpha + Fe_3C + Fe_3P$, 平衡组织仍是珠光体 $P +$ 三元磷共晶 $(F + Fe_3C + Fe_3P)$ 。

室温下三个平衡相的相对量可用重心法则求出(此处省略)。

室温下的平衡组织是珠光体 $P +$ 三元磷共晶 $(F + Fe_3C + Fe_3P)$, 它们的相对量可计算如下:

$$W_p = \frac{oE_T}{dE_T} \times 100\% \quad (7)$$

$$W_{(F+Fe_3C+Fe_3P)} = \frac{do}{dE_T} \times 100\% \quad (8)$$

图 9 是含磷 0.8% 的高磷灰铸铁的铸态组织[6]: 网链状三元磷共晶分布在细片状珠光体基体上, 黑色

条状为石墨碳。根据图 8 所示 Fe-C-P 三元相图的投影图, 以及上述对 Fe-3.5%C-1.5%P 合金平衡结晶过程的定量分析计算可知, 四相平衡平面 $DRQD$ 以外的合金在平衡凝固条件下, 室温组织中不可能存在三元磷共晶。然而, 含磷 0.8% 的高磷灰铸铁的铸态组织中却出现了三元磷共晶。这是由于铸造工艺中的冷却速度比较快, 合金中形成了不平衡共晶—共晶反应平面以外的合金得到了部分共晶体。也就是说, 含磷 0.8% 的高磷灰铸铁的铸态组织, 类似于 Fe-3.5%C-1.5%P 合金的平衡组织。

4. 结论

射线法的基础是共轭连线不相交原理, 用射线法能较为准确地确定等温截面二相区中的共轭连线, 确定合金中两平衡相的成分点, 从而计算平衡相的相对量。将射线法用于投影图中, 可以确定三相区共轭三角形的位置, 确定三个平衡相的成分, 从而计算组织组成物的相对量。作为例子, 用射线法确定了 W-Ni-Cr 三元相图等温截面中两相区内的合金的成分点, 从而计算了两个平衡相的相对量; 特别是, 用射线法定量分析高磷铸铁的结晶过程及室温组织, 并与高磷灰铸铁显微组织进行比较, 结果表明, 射线法是可靠的。

参考文献 (References)

- [1] 潘金生, 仝健民, 田民波. 材料科学基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011: 393.
- [2] 石德珂, 编. 材料科学基础[M]. 第 2 版. 北京: 机械工业出版社, 2003: 205.
- [3] 陶杰, 姚正军, 薛烽, 编. 材料科学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 257.
- [4] 侯增寿, 陶岚琴, 编. 实用三元合金相图[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1983: 51.
- [5] 胡赓祥, 蔡珣, 戎咏华, 编. 材料科学基础[M]. 第 2 版. 上海: 上海交通大学出版社, 2006: 338.
- [6] 李炯辉, 施友方, 高汉文, 编. 钢铁材料金相图谱[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981: 84.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org