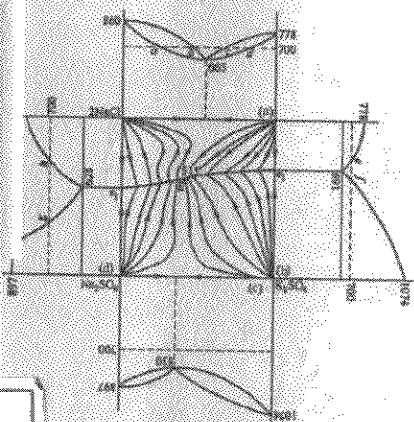


相图原理与冶金相图

陈国发 李运刚 编著



冶金工业出版社

相图原理与冶金相图

陈国发 李运刚 编著

北 京

冶金工业出版社

2002

图书在版编目 (CIP) 数据

相图原理与冶金相图/陈国发, 李运刚编著.

—北京: 冶金工业出版社, 2002.3

ISBN 7-5024-2952-2

I. ①相… II. ①陈…②李… III. 相图

IV. TG113.14

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 004970 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 许广兴 宋良 美术编辑 王耀忠

责任校对 白迅 责任印制 李玉山

利森达印务有限公司印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2002 年 3 月第 1 版, 2002 年 3 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 8.375 印张; 223 千字; 260 页; 1-3500 册

20.00 元

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

冶金书店 地址: 北京东四弘大街 46 号 (100711) 电话: (010) 65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

相图是提取冶金学科的重要内容，然而在普通高等学校冶金专业的课程中，由于学时数所限，不可能对相图原理讲授得太深透，致使学生对后续课程理解感到困难，也给今后工作带来诸多不便。为此，在历年教学实践和教学资料积累的基础上，我们编写了本书。

本书阐述了相图的基本原理，并结合冶金过程技术对有关相图进行分析和讨论。在编写过程中，力求由浅入深，由简到繁，通俗易懂，便于自学，期望此书能对学生和冶金工作者在利用相图原理分析和解决冶金科技问题时有所帮助。书中各章最后都附有习题，供读者在解题过程中加深对书中内容的掌握和理解。书末只附主要参考文献目录，未将参考文献全部列出，特向有关文献作者敬表歉意和谢意。

除冶金学科外，相图理论在金属材料、耐火材料、陶瓷材料以及半导体材料、化工、硅酸盐等领域都得到广泛的应用，本书可供在这些领域从事教学、科研和生产的科技工作者参考。

河北理工学院李运刚参加了本书的编写，编写第三章和第五章；东北大学陈国发任本书主编，编写其余各章。

编写过程中，得到了昆明理工大学戴永年教授、沈阳黄金学院杨立教授和西安建筑科技大学黄桂柱教授的热心帮助和指导，定稿时又作了精心审校，特致以衷心感谢。

由于水平所限，书中的不妥之处，敬请广大读者批评指正，幸。

编 者

2001年10月

KAD7 6/05

目 录

绪论	1
第一章 相图的基本概念	2
第一节 相律	2
第二节 相图的研究方法	6
第三节 热力学平衡数据与相图	17
习题	29
第二章 单元系相图	31
第一节 单元系相图示例——水的相图	31
第二节 亚稳状态	32
第三节 同素异型体和晶型转变	33
习题	36
第三章 二元系相图	37
第一节 固溶体的类型	37
第二节 杠杆规则	39
第三节 二元系相图的热力学性质	42
第四节 二元系相图的吉布斯自由能曲线公切线法描述	51
第五节 共晶型二元系	60
第六节 同晶型二元系（完全互溶型二元系）	62
第七节 固溶型二元系	63
第八节 偏晶型二元系	66
第九节 化合物型二元系	69
第十节 有晶型转变的二元系	73
第十一节 化合物的稳定性	80
第十二节 二元系相图实例剖析	81

第十三节	二元系相图应用实例	88
第十四节	正确和错误二元系相图的判断	98
习题	100

第四章 三元系相图..... 104

第一节	三元系相图的浓度表示法.....	104
第二节	三元系相图的一些规则.....	105
第三节	三元系平面投影图.....	115
第四节	三元系等组成截面图.....	119
第五节	简单共溶型三元系.....	126
第六节	生成化合物的三元系.....	128
第七节	完全互溶型三元系.....	145
第八节	固态部分互溶的共溶型三元系.....	149
第九节	转熔互溶型三元系.....	156
第十节	转熔共溶的互溶型三元系.....	159
第十一节	偏熔型三元系.....	161
第十二节	含一个高温分解低温稳定的二元化合物的 三元系.....	168
第十三节	含一个高温稳定低温分解的二元化合物的 三元系.....	170
第十四节	含多晶转变的三元系.....	172
第十五节	三元相图应用实例.....	175
习题	202

第五章 多元系相图..... 205

第一节	互易三元系（四角相图）.....	205
第二节	互易三元系四角相图的基本类型.....	213
第三节	四元系.....	219
第四节	四元系相图的读图规则.....	226
第五节	四元系相图的基本类型.....	233

第六节 水和互易盐对的四元系.....	244
第七节 互易四元系.....	254
习题.....	257
参考文献.....	260

绪 论

在冶金领域中，液体的蒸发和结晶，蒸气的冷凝，固体的溶解，冰铜的形成，物料的造渣，熔体的析晶，晶体的熔融，融盐的结构，以及化合物的生成和离解，氧化还原反应等诸多过程，都是涉及相变化的过程。深入了解和熟练掌握这些过程的变化规律，是冶金工作者的基本技能。在一个多相体系中，温度、压力和浓度的变化，使相的种类、数量和组成也相应地在变化。如果将这种变化用几何图形来描述，这种图形就可以反映出该体系在一定的组成、温度和压力下达到平衡时所处的状态，反映出该体系在平衡状态下的相态，即反映出该体系内有哪些相，每个相的组成以及各相之间的相对数量等等。这种几何图形称为相图，也称状态图或平衡图。相图便是处于平衡状态下体系中的组成成分、物相和外界条件相互关系的几何描述。相图中的点、线、面、体都代表着不同温度和压力下平衡体系中的各个相、相组成和各相之间相互转变的关系。

相图研究的历史还不太长。在 18 世纪已有不少科学家研究物理、化学与几何学之间的联系。至 1876 年，W·吉布斯 (Gibbs) 首先从热力学定律出发导出多相平衡的基本定律——相律。但因这一定律的高度概括性和过于抽象，使得它极其重大的意义长期未被人们所认识。直至 1887 年，罗策布 (Roozeboom) 在研究多相平衡及其分类时，用相律说明了不少实际问题，并以不少实例阐明了相律的深刻含义和用化学家的语言来解释相律。此后，相律才被人们重视，并对它做了大量的研究工作。相律奠定了多相平衡及相图的理论基础。

在许多科学技术领域中，相图已经成为解决实际问题不可缺少的工具。相图在冶金、化工、陶瓷、材料、硅酸盐等诸多领域都得到普遍的应用，在化学、矿物、地质、物理等领域的应用也十分广泛。

第一章 相图的基本概念

第一节 相 律

相律用一种非常简单的形式表达了平衡体系中可以平衡共存的相的数目、独立组元的数目以及可以人为指定的独立变数的数目之间的关系。三者之间满足下列关系式：

$$f = C - \varphi + 2$$

式中 f — 独立变数的数目，即自由度数；

C — 独立组元的数目；

φ — 平衡共存的相的数目。

数字“2”表示影响体系平衡状态的外界因素中，只考虑温度和压力两个因素，其他因素如电场、磁场，重力场等对体系平衡的影响在此已被忽略。如果忽略压力对相平衡体系的影响，则可得到冶金体系常用的减相律形式：

$$f = C - \varphi + 1$$

为了深入理解和熟练应用相律，必须弄清下列几个概念。

一、体系和环境

体系，也称系统，它是选择的研究对象。体系以外的一切物质称为环境。例如，在铝丝炉中研究熔渣的物理化学性质，熔渣便是研究对象，便是体系或系统。炉子、炉内气氛等均是环境。如果研究的是熔渣与气氛的关系，则熔渣和气氛便是体系，其他则为环境。所以，体系是人们根据实际研究的情况而确定的。

当外界条件不变时，如果体系中的各种性质都不随时间而变，则这个体系便处于平衡状态。凡是可以忽略气相的影响，而只考虑液相和固相的体系，称为凝聚体系。如熔渣体系便可认为是凝聚体系，但是，在研究不能忽略气相的熔渣体系时，熔渣体系不能认为是凝聚体系。

二、相

一个相便是体系中具有相同物理和化学性质的均匀部分的总和。相与相之间有界面，并可用机械方法把它们分开，越过界面时性质就发生突变。相与物质的数量多少无关，也与物质是否连续无关。相具有下列的几种特征：

（一）一个相可以由几种物质组成

例如，空气就是由氧、氮等气体组成的一个相；铅鼓风炉炉气为氮、二氧化碳、一氧化碳、氧、碳氢化合物等气体组成的混合物，也称为一个相。所以，凡是能以任何比例混合的不同气体，都可以形成一个相——气相。纯液体或真溶液也是一个相，如NaCl溶于水成为NaCl水溶液，金银和其他杂质溶于铜中形成粗铜熔体，它们仍然是组成一个相——液相。两种或几种固体也可以完全互溶形成一个均匀的固态溶液，叫固溶体，它也是一个相——固相。当然，如果液体或固体只能部分互溶或完全不互溶，那么这两液体或两固体混合时，若超过其互溶程度，就不是一个相而是两个相了。

（二）一种物质可以有几个相

例如， H_2O 可以有固相冰、液相水和气相水蒸气等不同的相；碳可能是金刚石，也可能是石墨不同的相。晶体构型不同的同一种固体仍不属于同一种相，因它们的物理性质彼此各异，称为同素异形体，例如锡在不同温度下能形成灰锡（ α 锡）、白锡（ β 锡）和斜方锡（ γ 锡）三种不同的相。

（三）固体机械混合物中，有几种物质就有几个相

粗锑白粉中的 Sb_2O_3 、 As_2O_3 、 PbO 虽颗粒很细，混合得也很均匀，但仍然是不同的相；白糖和砂子混合在一起，仍然是两个相。

（四）一个相可以连续成一个整体，也可以不连续

如水中的许多冰块，所有冰块的总和仍为一个相（固相），而水又为另一个相（液相）。所以说，相与相之间必存在界面，但反过来说存在界面的便是不同的相却是不对的。因为，同一组成的冰可分成许多块，但仍是同一个相；同一组成的水也可分成许多

水珠，可它仍属同一个相。所以，虽然一个相是均匀的，但不一定是连续的。

由此可见，气相只可能是一个相，无论多少种气体混合在一起，都一样形成一个气相。液体可以是一个相；但当它们互溶程度有限时也可能出现两个相。固体中如果是连续的固溶体，则为一个相；其他情况下，一个固体物质便是一个相。

三、独立组元

独立组元也称组元或组分。决定一个相平衡体系的成分必须的最少物种数称为独立组元数。物种是指体系中每一个能单独分离出来并独立存在的化学均匀物质。

如果体系中不发生化学反应，则独立组元数便等于物种数。例如食盐水中 NaCl 和 H_2O 不发生化学反应，所以物种数为 2，独立组元数也为 2；白糖和砂子混在一起也不发生化学反应，故其物种数和独立组元数也都是 2。

如果体系存在化学反应，则每一个化学反应都要建立一个化学反应平衡关系式，且有一个化学反应平衡常数 K 。此时假使有 n 个物种参与反应且只存在一个化学平衡，则应该有 $n-1$ 个物种的组成可以任意指定，剩下的一个物种的组成便由化学平衡常数 K 来确定而不能随意改变了。所以，在一个体系中，如果发生一个独立的化学反应，则独立组元数便比物种数减少一个，即：

独立组元数 = 物种数 - 独立化学平衡关系式数

例如 CaCO_3 加热分解存在下列反应：



在一定的温度和压力下，三种物质以一个化学反应关系式建立平衡关系，有一个独立化学反应平衡常数 K ，独立组元数 $C=3-1=2$ ，为二元体系，而非三元体系。

如果一个体系中的同一相内存在一定的浓度关系，则独立组元数应为：

独立组元数 = 物种数 - 独立化学平衡关系式数 - 独立浓度关系数

例如, $2\text{HgO}(\text{s}) = 2\text{Hg}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, 达平衡时 Hg 和 O_2 存在浓度关系 $n_{\text{Hg}} = 2n_{\text{O}_2}$ (摩尔比 1 : 2), 所以独立组元数应为 $C = 3 - 1 - 1 = 1$ 。

四、自由度

在一定条件下, 一个处于平衡的体系所具有的独立变量数目称为自由度。这些独立变数在一定范围内可以任意和独立地改变, 而不会影响体系中共存相的数目和相的形态, 即不会引起原有相的消失或新相的产生。这些变数主要指组成 (即浓度)、温度和压力等。

由 $f = C - \varphi + 2$ 得知, 对单元系而言, 如果只有一相存在, 则自由度为 2, 故在平面图上可用一个区域表示; 如果两相共存, 则自由度为 1, 在平面图上便是一根曲线表示; 如果三相共存, 则自由度为零, 即只能在一定的温度和压力下才能实现, 在相图上仅有一个点。

以 H_2O 为例, 它在大气压为 101325Pa 及 2.5°C 时为液态, 在 101325Pa 及 50°C 和 50662.5Pa (0.5atm) 及 25°C 时也为液态。可见在一定范围内改变温度和压力, H_2O 仍能保持为液态水, 此时的自由度便是 2。如果体系中出现水和水蒸气两相的平衡, 体系的压力就由温度来确定, 或者温度由压力来确定了, 亦即在指定的温度只有一个压力下可以使水和水蒸气两相平衡共存, 或者在指定的压力下只有一个温度可以使水和水蒸气两相平衡共存。在温度为 25°C 时, 与液态水平衡的蒸气压必定是 3167.2Pa; 蒸气压指定为大气压 101325Pa 时, 温度必定是 100°C, 才能两相平衡共存。改变任何一个变数 (温度或压力) 都会导致有新相的产生或旧相的消失。同理, 水、汽、冰三相平衡共存时, 自由度为零, 即体系的温度和压力都只能各为某一确定值, 都不能任意改变了。

要确定一个二元系状态, 除了温度和压力以外, 还要知道这两个组元的相对含量 (组成或浓度)。所以二元系比单元系多一个变数 (自由度), 其自由度最多为 3。例如在一定压力 (如大气压 101325Pa) 下, 纯物质 (如水、铜等) 均有固定的熔点和沸点, 但

要知道不纯物质的熔点和沸点，除指定压力外，还要指定浓度。所以，一个二元系若以单相存在时，要指定压力、温度和浓度才能确定体系的状态，即有三个自由度；若两相平衡，则有两个自由度，即温度、压力和浓度三者必须指定两者，该体系的状态才能确定下来。

由于二元系最多可能三个自由度，要全面表示体系的可能情况，需要用三维的立体相图，也可以用恒温或恒压的截面图来表示二元系在特定情况下的状态。对于凝聚体系，压力的若干变化不会对相图的形状发生显著的影响，所以可用恒压截面图表示在一般压力下的相图，如金属和合金相图、硅酸盐相图、熔盐相图等等，都只以组成和温度作为独立变量。如果压力变化很大（如相差上万帕或更高）或压力对相系状态影响不可忽略时，也必须使用包含有压力变量的相图。有些体系除固相（或液相）外，始终有气相存在，如 Fe-O 体系及碳酸钙分解体系等，其体系的最小相数为 2，自由度最大亦为 2，也可用二维平面图来描述。

多元系的自由度数更多，全面的相图不可能用平面或立体模型来表示。此时也可像二元系一样，将其中某些变量恒定不变来减少自由度数，也可以令某些相始终存在来减少自由度数，从而使其相图能在平面或立体模型上表示出来。

在相图中，可以直接用变量作为坐标，也可用变量的特征函数作为坐标，如用它们的对数值或倒数等等，也可以改变变量值的数量级，其目的是为了使相图上的某些曲线变为直线或扩大其使用范围。

相律的推导在《物理化学》的有关章节中已有叙述，这里不再赘述。

第二节 相图的研究方法

相图的研究方法是指相图的测定方法。相图是在实验结果的基础上绘制而成的，因此，其测量的方法、测试的精度等都直接影响相图的准确性和可靠性。另一方面，随着新的实验技术的不断

断出现，试验精度逐步提高，也很可能对原有的相图进行补充和修正。所以，对已有相图要用发展的观点来看待，对不同作者发表的相图所存在的差异要进行科学的分析。

相图是描述在平衡状态下体系的相态，即描述在某种温度、压力和组成浓度变化时，相的种类、数量和组成变化，简单地说是相变过程的图形描述。相变标志着物质结构状态发生本质的变化，相应的物理化学性质也会发生突变，包括：

(1) 物质结构的变化，其中包括物质固、液、气三态及晶形的宏观结构、微观结构、晶体结构的变化，这是相图研究最基本的依据；

(2) 热性质的变化，如吉布斯自由能变化、溶解度变化、反应热变化、热容、传热系数、化学位变化等；

(3) 光性质的变化，如折光系数、双折射、偏光性、吸收光谱的变化等；

(4) 电性质的变化，如电导、电动势、热电势、介电常数的变化等；

(5) 磁性质的变化，如磁导率、磁化率等；

(6) 容积性质的变化，如密度、比容、热膨胀的变化等；

(7) 力性质的变化，如硬度、弹性变形、压延性质、内摩擦性质、表面张力的变化等；

(8) 物理化学性质的变化，如蒸气压、分解压、平衡常数等的变化；

(9) 化学动力学性质的变化，如结晶速率、反应速度、磁化活性等。

判断物质是否有相变发生，并不是用一种方法来判定的，往往是用几种方法来综合判定。用一种方法判定往往会导致结论的错误，例如早年人们曾用磁性质来判定铁的相变。铁在常温下有磁性，在居里点 768°C 以上磁性消失。据此，将铁在 768°C 以下称为 αFe ，在 768°C 以上称为 βFe 。最近 40 年纠正了这种结论，因在居里点上下铁的晶体结构仍是体心立方，且其他性质均无突然变

化，因此认为原来的两相说法是不对的。

研究相变的方法繁多，最常用的有下列一些方法。

一、动态法

按照程序连续改变温度，同时测定物质性质随温度变化的相变状况的方法，称为动态法或动态热分析法。热分析法是利用系统中物质在加热或冷却过程中所发生的热效应测定其加热曲线或冷却曲线（步冷曲线），或进行差热分析的一种试验方法。热分析研究的内容很广，归纳起来如图 1-1 所示。下面介绍其中一些方法。

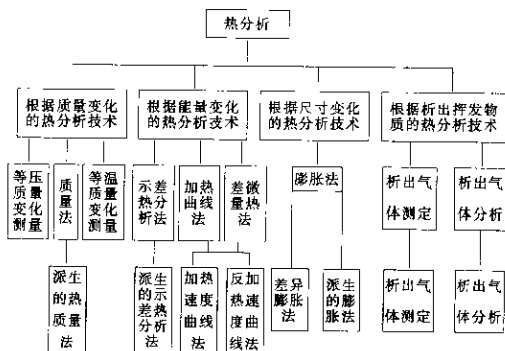


图 1-1 热分析技术内容概括

（一）由步冷曲线测绘相图

当将体系加热或冷却时，如果没有相数和特性的转变发生，则记录时间-温度的曲线应该是一条有规律的连续变化的光滑曲线。当体系一旦出现某种转变，由于发生转变时伴随着放热或吸热的热效应，故使加热或冷却曲线上出现转折或水平直线。这样，便可根据这些转折点或停顿点确定转变的温度。其中，加热曲线法是测定体系从低温逐渐均匀加热的温度与时间的变化关系，而冷却曲线（步冷曲线）法则是测定体系从高温逐渐均匀冷却过程中

温度与时间之间的变化关系。在此两种方法中，常用的是步冷曲线法。

测定步冷曲线的设备装置如图 1-2 所示，待测物料装在坩埚内，并在电炉中被加热熔化，通过程序控温仪控温，使其温度按一定值下降。待测物料的实际温度由测温热电偶反映并自动记录在长图记录仪上。

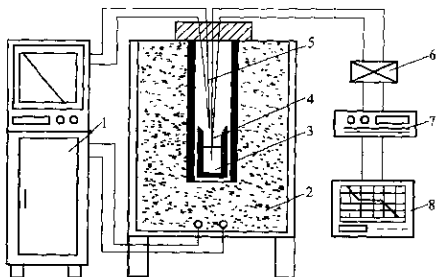


图 1-2 步冷曲线测定设备装置图

1—程序控温仪；2—高热敏电炉；3—坩埚；4—测温热电偶；
5—控温热电偶；6—冷点器；7—量程选择器；8—长图记录仪

今以 Cd-Bi 合金为例说明用步冷曲线绘制相图的方法。合金中两种金属的配比取 %（质量分数）为：

Cd	100	80	60	40	20	0
Bi	0	20	40	60	80	100

把每一组配比的样品混合均匀，加热至全部熔化后再升高温度 10°C 以上，然后缓慢降温，测定步冷曲线。实验结果如图 1-3 所示。

100% Cd、0% Bi 配比试样在温度降到 321°C 时，步冷曲线出现一水平线段 ab ，温度保持不变。这个温度就是纯铋的熔点。

80% Cd、20% Bi 试样在温度降至 c 点时，铋开始从液相中析

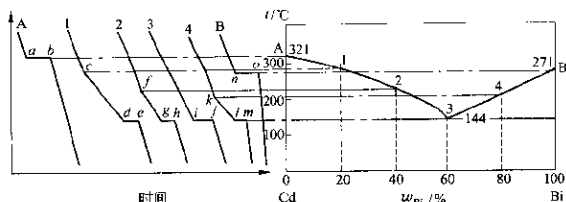


图 1-3 Cd-Bi 系相应组成的步冷曲线

出。析出时放出热量使系统的冷却速度变慢，出现一个转折点 c 。此时，随着温度下降，系统内不断析出镉晶体。直到温度降到 144°C ，镉和铋同时析出，步冷曲线出现第二个转折点 d 。这时，析晶放出的热量完全补偿了体系散失的热量，曲线出现水平线段 de 。析晶结束后，体系温度再度继续下降。步冷曲线上出现的第一个转折点对应于相图中液相线上的一个点 1 ，而第二个转折点对应于相图的低共熔点。

$60\%\text{Cd}$ 、 $40\%\text{Bi}$ 和 $20\%\text{Cd}$ 、 $80\%\text{Bi}$ 两个试样测定的步冷曲线与上述的结果相似，它们分别在 f 点和 k 点出现第一个转折，对应于相图液相线上的 2 点和 4 点。从 f 点的温度开始，温度下降，体系不断析出镉晶体；而 k 点的温度以下则不断析出铋晶体。温度降至 144°C ，曲线上出现水平线 gh 和 lm 。此温度为低共溶温度，开始镉和铋的同时析出。

在 $40\%\text{Cd}$ 、 $60\%\text{Bi}$ 配比试样的步冷曲线上，是温度降至 144°C 时出现转折的水平线段 ij 。这个温度也是低共溶温度。镉和铋同时析出，此时析出的固体称为低共溶混合物，或简称为共晶。

$100\%\text{Bi}$ 试样的步冷曲线出现的水平线段 no 对应于铋的熔点 (271°C)。

用横坐标表示镉和铋的组成，纵坐标表示温度。从每条步冷曲线上的转折点作平行于横坐标的平行线，分别与相应的组成线

相交，交点为 A 、1、2、3、4、 B 。最后把同类型的点连接起来，便是该体系的相图（图 1-3）。图中点 3 即为低共熔点，该点的温度为低共熔温度。

如果试验的组成点增加，可以提高相图的精度。采用加热曲线法也可以获得同样的结果。有时加热曲线法和冷却曲线法配合使用，可以提高试验结果的可靠性。

（二）由差热分析曲线测绘相图

差热分析（DTA）成套设备的类型很多，但其装置的基本原理则无大差异（图 1-4）。它是将两支性质相同的热电偶分别插在基准体和待测体试样中，并将两支热电偶的冷端正极（或负极）连起来，而另一极与检流计 G_1 串联。当基准体和待测体在同一温场以一定速度加热或冷却时，由于惰性的基准体在试验温度范围内无性质变化，故无热效应发生。

如果试样也无性质变化，则也无热效应发生。此时 $t_{\text{基}} = t_{\text{样}}$ ， $\Delta T = 0$ ，检流计 G_1 不发生偏转。若试样在加热（或冷却）过程中发生相变，在相变点便发生热效应（放热或吸热），基准体和试样的温度就不相等，即 $\Delta T \neq 0$ ，检流计 G_1 上便有电流通过，发生偏转。

插在试样里的热电偶还串联了另一个检流计 G_2 。当试样均速温变时，若不发生相变，则热电偶的热电势也均速变化，检流计 G_2 也发生均匀偏转。若试样发生相变，即有热效应产生，检流计 G_2 便会不均匀偏转。

图 1-5 为差热分析的图例。

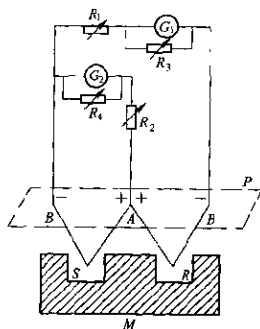


图 1-4 示差热分析原理图

G_1 、 G_2 —检流计或热电势、
示差热电势记录仪； R_1 、 R_2 、
 R_3 、 R_4 —可变电阻；

A 、 B —热电偶正负极； P —冷点器；
 S —试样； R —基准体； M —保持器

图中 T' 为加热曲线, ΔT 为差热分析曲线。差热分析曲线上有四个峰, 说明在 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 温度时发生相变。 T_1 、 T_3 为吸热反应, T_2 、 T_4 为放热反应。吸热和放热反应使试样与基准体间产生温度差, 检流计 G_1 便有电流通过并发生偏转。相变结束, 试样与基准体之间的温度差逐渐趋于减小直至为零, 检流计 G_1 也回到零位置。将检流计 G_1 偏转大小随时间变化描成曲线, 便得差热曲线 ΔT 。

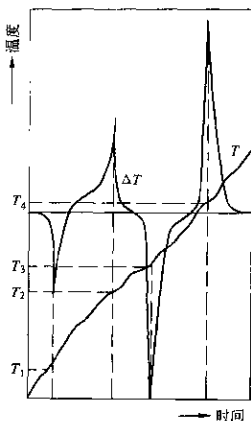


图 1-5 差热分析曲线图例

差热分析法的精确度很高, 比步冷曲线法的效果好得多。在利用差热分析绘制相图时, 确定

热效应峰的温度是很重要的, 它直接影响到相图的准确性。以一个熔融吸热峰(或析晶放热峰)为例(见图 1-6), 它至少由四点组成, 即起始温度 T_i 、外推起始温度 T_1 、峰顶温度 T_m 和终止温度 T_f 。20 世纪 60 年代以前, 用哪一种温度表示相变温度的都有, 但以 T_m 者居多。由于试验仪器、试验条件、试验状况不同, 试验结果差别甚大。国

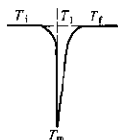


图 1-6 固体熔融吸热峰

际热分析学会 (ICTA) 标准化委员会确定了 10 种物质, 其中 8 种无机物 (固-固相变) 和 2 种纯金属 (熔点) 作为标准物, 委托美国标准局 (U. S. NBS) 制成标准试样, 在 13 个国家 24 个地区研究室进行测定。结果表明, 外推起始温度 T_1 与热力学平衡温度比较一致, 不受升温速率影响, 所以确定用 T_1 作为熔点 (或相变) 温度。如果热效应峰很尖, 也可用峰顶温度 T_m 作为相变温度。实际上, 绘制相图时常先作加热的 DTA 曲线, 然

后作降温的 DTA 曲线。比较这两条曲线，如果发现有过热和过冷现象，应从这两条曲线求其平均相变温度。

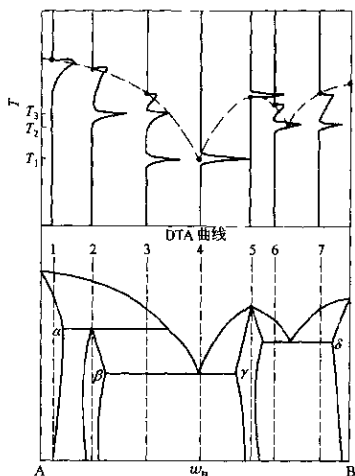


图 1-7 假定二元系相图及其 DTA 曲线

图 1-7 为一个假定二元系相图和相应组成的加热 DTA 曲线，利用这 DTA 曲线和 A、B 两纯组分的熔点便可绘出此二元系相图。先找出各 DTA 曲线上与相图上液相线对应的点，除曲线 4 和 5 外，每条 DTA 曲线都有一个最高温度吸热峰，峰的尾部很陡，说明试样已全部变为液相，峰尾部回到基线时的温度就是相图中液相线上对应点的温度。将所有 DTA 曲线的最高吸热峰的尾和基线的外推交点连接起来，便是相图的液相线（如图 1-7 上方图的虚线）。曲线 4 只有一个峰边很陡的尖锐吸热峰，说明试样组成是低共溶点组成，峰顶对应温度为低共溶点温度。曲线 5 也只有一个

尖锐吸热峰，是具有一致熔融合合物 γ 的熔融热效应峰，峰顶温度为化合物 γ 的熔点。同样，在曲线 2 和 3 上可找到有化合物 β 的不一致熔融的相变吸热峰及其相应的温度。在曲线 3 上还有表征低共溶温度的吸热峰。其他曲线都可按类似的分析，得出 T_1 是 β 和 γ 两化合物的低共溶温度， T_2 是 γ 和 δ 两化合物的低共溶温度， T_3 为 β 化合物的不一致熔化温度。最后，将所有 DTA 曲线上相同性质的点连接起来，就可绘出图 1-7 下方的相图。

当然，试验时不同组成的试样越多，测出的 DTA 曲线数目越多，绘制出的相图也就越精确。每个试样组成的配比要准确，混合要均匀，在惰性气体保护下或密封情况下进行测定，升温速度不宜太快，一般为 $5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。再配合其他方法进行测定，绘制的相图更为准确。

(三) 由热膨胀曲线测绘相图

由于物质相变时常常会发生体积变化（或长度变化），这样，便可以测量其长度随温度变化的膨胀曲线，由曲线的转折点找出相应的相变点（图 1-8）。将一系列不同组成试样测定的膨胀曲线的转折点在相图上找出一系列对应点，并将同类的点连接起来，便可绘出该体系相图。

热膨胀法研究相平衡时容易出现过冷和过热现象，必须采用低速率加热和冷却法以减少误差，同时用其他的测定方法配合，将会得到更好效果。

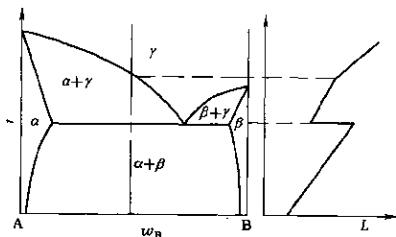


图 1-8 用热膨胀曲线测绘相图示例

(四) 用电导（或电阻）法测绘相图

物质在相变前后的电导率或电阻率随温度变化的规律不同，测定不同配比试样的电导率或电阻率随温度变化的曲线，然后根据曲线上转折点找出相图上的对应点，即可绘制出相图（图 1-9）。

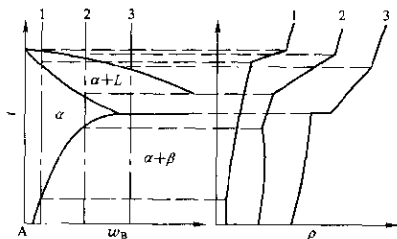


图 1-9 用电阻率随温度变化曲线测绘相图

电导法或电阻法不是测定相变时的热效应，所以测定时温度可以任意缓慢地改变，即在接近平衡状态下进行便可以了。电阻值的测量可用交流电或直流电。测量仪器常用 X-Y 仪。

(五) 用热质量法测绘相图

热质量法 (TG) 是测定物质在程序控温下质量随温度或时间而改变的测量技术。物质的分解、氧化、还原等反应都会引起试样质量的改变。所以，当体系中包含有能分解或变价的组分时，便可以用热质量法测绘相图。

当前，热质量分析装置基本上可分为弹簧秤式和天平式两类。弹簧秤式的装置是利用弹簧伸缩与质量改变成比例的原理，将弹簧伸缩转换为电信号放大并记录下来。商品的成套装置多为天平式。天平臂的一端悬挂待测试样，其质量随温度的变化用零位法或变位法测知。零位法是在试样质量发生变化使天平臂发生倾斜时，在天平臂另一端的差动变压器线圈内通入电流，给差动变压器的铁心加一个电磁力，使倾斜的天平臂再恢复到零位。由于试

样质量变化与通入电流大小成比例，所以便可以把试样质量变化转变成电信号，由记录器记录下来。变位法则是将试样质量变化引起的天平臂倾斜大小转换为电信号放大并记录的方法。因为天平臂倾斜的速度与差动变压器中铁心移动速度成比例，而铁心移动速度又与差动变压器线圈中流过的电流成比例，由此变位法便可测出质量变化的速度。

还有一些测绘相图的方法，如高温 X 射线衍射仪、热台显微镜、固体电解质浓差电池等，都被用做测绘相图的仪器设备。

二、静态法（淬火法）

静态法是在室温下研究高温相平衡状态的方法。不同组成的试样在一系列温度下长期恒温，使体系达到平衡状态，然后在油中急速淬火。淬火后的样品仍保持高温平衡时的物相。这样，研究分析试样的相种类和数量等，便可根据分析结果绘制出相图。

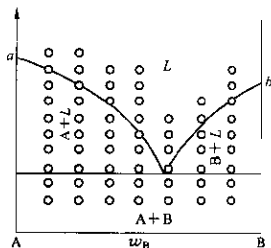


图 1-10 假定二元系相图淬火法试验方案

图 1-10 为 A-B 二元系

淬火法的试验方案。试验点的组成和温度用若干小圆圈表示。对这些平衡样品进行分析，将有下列结果：

(1) 样品全为玻璃相，说明淬火前全为熔融液相，即这些样品所对应的温度-组成点都在相图的液相线以上的液相区 L 内；

(2) 样品全为 A 和 B 晶体，即这些样品对应的温度-组成点都在固相区 $A+B$ 内；

(3) 样品中既有固相也有玻璃相，则样品的温度-组成点是处于固液两相区 $A+L$ 或 $B+L$ 内。

根据对所有的样品相态、相的种类和数量的分析研究，便可绘制出该体系的相图。

淬火试验的样品组成配制要准确，混合要均匀。为了确保混料的均匀性，有时可将混合样品熔化后冷却，再细磨来配制，甚至经几次重复熔化、冷却、细磨来配制理想的均一混合料。每次试验的样品质量不应太大（0.1~0.01g），这样容易淬火。在防腐蚀的坩埚内加热至设计的温度后恒温，使其达到平衡状态后淬火，即得相分析样品。

判断平衡状态是试验中的主要问题。可以用相对平衡来缩短试验时间。方法是第一次相分析的样品细磨后再进行第二次的相同条件试验，但试验时间比第一次时间长。如果两次相邻试验结果相同，相态不发生进一步变化，就可认为前一次试验的样品已达平衡状态。如果试验还有相态变化，则需再延长时间重复试验，直到相邻两次试验无相态变化为止。

相的分析鉴定常用显微镜和X射线分析法，或者两种方法配合使用。显微镜分析鉴别相态的方法方便而有效，但要求试验者要有熟练的技能和丰富的经验。X射线分析除了由于相数太多引起X射线衍射重叠、或样品中某些相的含量太少造成衍射线模糊等误差外，鉴定晶相的效果都很好。由于固溶体的晶格常数是随固溶度的大小而变化，固溶度达饱和时，晶格常数为稳定值。所以，X射线分析法利用这一特性确定固溶体的固溶度曲线是比较方便的。

静态法研究相平衡简单而直观，对黏度大的样品（如炉渣）的相平衡研究效果是比较好的。但该方法研究相图的工作量大，消耗时间多。对相变速度特别快的样品，在淬火过程中有时很难保持高温状态下的相态，使鉴定结果出现误差。目前已能用高温显微镜、高温衍射仪和其他高温技术直接研究高温的相平衡关系，使相图的测绘工作更方便、更准确、更可靠了。

第三节 热力学平衡数据与相图

热力学性质和相图之间有着内在的联系。热力学能判明反应的趋向和断定反应的最终限制，即平衡状态；而相图则是以图解

方式表明各独立参数与体系中平衡共存的相之间的关系。所以两者是密切关联的。由热力学平衡数据可以绘制相图，由相图也可求得热力学平衡数据。

热力学数据的运算方便，可以由一定温度的平衡数据推算其他温度的平衡数据，也可由一些反应数据推算其他有关反应的数据，还可由体系的某些性质推测其他有关的性质。相图则比较直观，它概括了大量的相平衡信息，容易直接得到体系性质的清晰概念。近年来，将热力学数据和相平衡实验研究资料结合起来，通过电子计算机准确地确定相图的方法已得到广泛的应用，特别在积累了很多热力学数据的铁基合金领域，应用得更为普遍。

一、由热力学数据绘制相图

(一) 碳酸钙的分解 p - T 图

在不考虑惰性物质存在的情况下，本体系为二元系。在能进行分解的温度范围内，可以认为气体 CO_2 始终存在，固相也至少

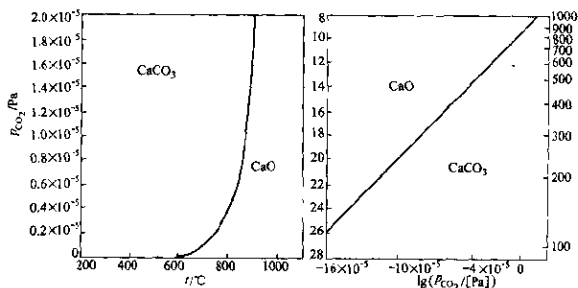


图 1-11 碳酸钙分解反应的 p - T 图

有一个相存在，所以最大自由度为 2。可以选择温度 T 及二氧化碳的压力 p_{CO_2} 为独立变量，得到相应的平面图如图 1-11 所示。

对于反应



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln p_{\text{CO}_2} = 186405 - 245.12T +$$

$$10.76 \ln T + 4.18 \times 10^{-3} T^2 - 5.225 \times 10^5 T^{-1}$$

$$\ln p_{\text{CO}_2} = -9736.7T^{-1} + 12.803 - 0.5620 \ln T - 0.2183 \times$$

$$10^{-3} T + 0.2729 \times 10^5 T^{-2}$$

上式表示在 CaO 、 CaCO_3 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 三相共存时 p_{CO_2} 与 T 的关系。由式及相图都可以看出，当实际的 p'_{CO_2} 高于平衡的 p_{CO_2} 时，反应向左进行，进入相图 CaCO_3 的稳定区，直至 CaO 全部消失或实际的 p'_{CO_2} 降低至平衡的 p_{CO_2} 为止。也就是说，当实际的 p_{CO_2} 大于平衡的 p_{CO_2} 时， CaO 不能稳定存在，而只有 CaCO_3 与 $\text{CO}_2(\text{g})$ 平衡共存。反之，当实际的 p'_{CO_2} 小于平衡的 p_{CO_2} 时，只有 CaO 相能与 $\text{CO}_2(\text{g})$ 相平衡共存，进入相图中的 CaO 稳定区。当实际 p'_{CO_2} 等于平衡的 p_{CO_2} 时， CaCO_3 、 CaO 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 三相共存。

(二) 硫化铜氧化优势区图

硫化铜氧化时，随着温度和气氛的不同，可以生成各种不同的生成物： Cu_2S 、 CuS 、 Cu_2O 、 CuO 、 $\text{CuO} \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_4$ 、 CuSO_4 ，在极低的氧分压和二氧化硫分压下，还可分解产生金属铜。也就是说，体系中有 7 种可能存在的固体物质，可以认为它们基本上是互不相溶的。若不考虑其他惰性物质，该体系可以看做三元系，并在氧化过程中始终有气相存在。对三元系，最小相数为 2 时，最大自由度为 3。所以，可选择气相中 SO_2 和 O_2 的分压 p_{SO_2} 、 p_{O_2} 及温度 T 为独立变量，构成一个三维的立体相图。为了绘制和读图的方便，习惯上绘制成各种不同温度下的等温截面图，以 $\lg p_{\text{SO}_2}$ 和 $\ln p_{\text{O}_2}$ 作为平面图的两个坐标。这种图通常称为优势区图，也称 Kellogg 图。

在 Cu-S-O 系中有上述 7 种可能存在的固相，在得知了 6 个独立的三相平衡（包括一个气相）数据以后，就可以作出该体系的优势区图。现选择表 1-1 中 1~6 的 6 个三相平衡作为基本平衡。表中 7~11 也是该体系稳定存在的三相平衡（包括一个气

相), 其平衡数据是由 1~6 的平衡数据求得的。根据这 11 个三相平衡数据便可绘出 Cu-S-O 系在 700°C 时的单变量线, 构成如图 1-12 的优势区图。图中四相平衡点的位置可由两个相应的三相平衡数据联立解出, 见表 1-2。

表 1-1 Cu-S-O 系平衡条件

No.	反 应 式	ΔG°	$\lg K$
1	$2\text{Cu}_2\text{O} = 4\text{Cu} + \text{O}_2$	$336297 - 183.783T + 4.167\ln T + 9.19 \times 10^{-3}T^2 + 0.835 \times 10^5 T^{-1}$	$-17566.1T^{-1} + 9.5997 - 6.5003\lg T - 0.48 \times 10^{-3}T - 6.0436 \times 10^5 T^{-2}$
2	$4\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$	$286358 - 231.397T + 0.52T\ln T + 14.21 \times 10^{-3}T^2 + 0.835 \times 10^5 T^{-1}$	$-14983.7T^{-1} + 12.0868 - 0.0625\lg T - 0.7422 \times 10^{-3}T - 0.0436 \times 10^5 T^{-2}$
3	$\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2$	$356062 - 104.173T - 12.895T\ln T + 13.128 \times 10^{-3}T^2 + 0.835 \times 10^5 T^{-1}$	$-18598.5T^{-1} + 5.4414 + 1.5509\lg T - 0.6857 \times 10^{-3}T - 0.0436 \times 10^5 T^{-2}$
4	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Cu} + \text{SO}_2$	$-212776 - 133.399T + 22.84T\ln T - 0.945 \times 10^{-3}T^2 + 2.135 \times 10^5 T^{-1}$	$11114.1T^{-1} + 6.9680 - 2.7470\lg T + 0.4960 \times 10^{-3}T - 0.1115 \times 10^5 T^{-2}$
5	$2\text{CuS} + \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2$	$-274312 + 8.647T - 6.62T\ln T + 7.835 \times 10^{-3}T^2 + 2.135 \times 10^5 T^{-1}$	$14328.4T^{-1} - 0.4517 + 0.7529\lg T - 0.4093 \times 10^{-3}T - 0.1115 \times 10^5 T^{-2}$
6	$\text{CuO} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{O}_2$	$479080 - 571.121T + 24.817T\ln T + 4.845 \times 10^{-3}T^2 - 11.72 \times 10^5 T^{-1}$	$-25024.2T^{-1} + 29.8319 - 2.9840\lg T - 0.2531 \times 10^{-3}T + 0.6122 \times 10^5 T^{-2}$
7	$\text{Cu}_2\text{S} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$	$-380924.5 - 41.5075T + 20.76T\ln T - 5.54 \times 10^{-3}T^2 + 1.7175 \times 10^5 T^{-1}$	$19897.15T^{-1} + 2.16815 - 2.49685\lg T + 0.736 \times 10^{-3}T - 0.0897 \times 10^5 T^{-2}$
8	$\text{CuSO}_4 = \frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \frac{5}{4}\text{O}_2$	$1096629.8 - 433.12225T - 44.517T\ln T + 53.6595 \times 10^{-3}T^2 + 5.26625 \times 10^5 T^{-1}$	$-57281.225T^{-1} + 22.623825 + 5.331625\lg T - 2.57945 \times 10^{-3}T - 0.275 \times 10^5 T^{-2}$

续表 1-1

Nc.	反 应 式	ΔG°	$\lg K$
9	$2\text{CuSO}_4 = \text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2 + 3\text{O}_2$	$1149936 - 408.045T - 58.27\ln T + 60.347 \times 10^{-3} T^2 + 4.475 \times 10^5 T^{-1}$	$-60065.6T^{-1} - 21.3139 + 6.9565\lg T - 3.1521 \times 10^{-3} T - 0.2859 \times 10^5 T^{-2}$
10	$\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 = 2\text{CuO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$335651 - 455.4225T + 24.55T\ln T - 2.26 \times 10^{-3} T^2 - 12.1375 \times 10^5 T^{-1}$	$-17532.35T^{-1} + 23.7885 - 2.95275\lg T + 0.118 \times 10^{-3} T + 0.634 \times 10^5 T^{-2}$
11	$2\text{CuSO}_4 = \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$1714179.6 - 295.1235T - 113.837\ln T - 102.474 \times 10^{-3} T^2 + 22.2525 \times 10^5 T^{-1}$	$-89538.25T^{-1} + 15.41575 + 13.64725\lg T - 4.9058 \times 10^{-3} T - 1.1622 \times 10^5 T^{-2}$

表 1-2 Cu-S-O 系的四相平衡点

平衡点	平衡固相	$\lg p_{\text{O}_2}$	$\lg p_{\text{SO}_2}$
A	$\text{CuS}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuSO}_4$	-9.708	6.404
B	$\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuSO}_4$	-8.573	3.000
C	$\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$	-10.418	0.233
D	$\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuSO}_4-\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$	-6.204	1.223
E	$\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$	-4.224	-0.757

Cu-S-O 系中有七种固相, 因此, 在恒有气相参加的情况下可能有 $C_2^3=21$ 个三相平衡。但除去上述的 11 个平衡外, 其他均不是稳定平衡, 所以在图中表现不出来。

在该优势区图中, 每条线表示一个三相平衡, 三条三相线的交点为一四相平衡点, 而各相线之间的区域为某一确定固相的稳定区, 在该区的 p_{SO_2} 、 p_{O_2} 、 T 条件下, 该固相比任何其他固相都

稳定。每两条三相线的夹角均小于 180° ，即各相的稳定区均为凸多边形。

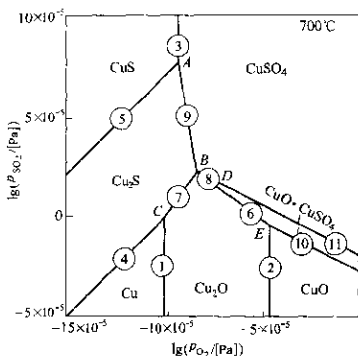


图 1-12 Cu-S-O 系优势区图

二、由相图来计算某些热力学量

由热力学数据可以构筑相图，反之，由相图也可以计算热力学函数。

(一) 计算熔化热

利用某一组元与其他组元构成的相图，可以估算出该组元的熔化热。例如铋的熔化热 ΔH_{Bi} 为未知数，便可利用 Bi-Cd 相图估算出来。由 Bi-Cd 相图（图 1-3）查得，加入 0.1 摩尔分数镉时，铋开始从液相析出的温度比铋的熔点低 22.8K，铋的精确熔点为 543.5K，则铋的熔化热便可由下法求得。

由于在液相线上的任何点都是固-液两相平衡，所以在该温度下可以写成：

$$\begin{aligned}\bar{G}_{\text{Bi}(s)} &= \bar{G}_{\text{Bi}(l)} \\ G_{\text{Bi}(s)}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Bi}(s)} &= G_{\text{Bi}(l)}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Bi}(l)}\end{aligned}$$

所以

$$RT \ln \frac{\alpha_{\text{Bi}(s)}}{\alpha_{\text{Bi}(l)}} = G_{\text{Bi}(l)}^{\circ} - G_{\text{Bi}(s)}^{\circ} \quad (1-1)$$

式中 $\alpha_{\text{Bi}(l)}$ 、 $\alpha_{\text{Bi}(s)}$ ——分别为铋组元在液相和固相中的活度；

$G_{\text{Bi}(l)}^{\circ}$ 、 $G_{\text{Bi}(s)}^{\circ}$ ——分别为纯铋在液态和固态时的摩尔吉布斯自由能。

假定 ΔH_{Bif} 和 ΔS_{Bif} 在所讨论的范围内为常数，则式中的 $G_{\text{Bi}(l)}^{\circ} - G_{\text{Bi}(s)}^{\circ}$ 便是纯铋的熔化吉布斯自由能 ΔG_{Bif} ，即

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Bif}} &= G_{\text{Bi}(l)}^{\circ} - G_{\text{Bi}(s)}^{\circ} \\ &= \Delta H_{\text{Bif}} - T \Delta S_{\text{Bif}} \end{aligned} \quad (1-2)$$

纯铋在熔点温度 T_{Bif} 下的熔化吉布斯自由能 $\Delta G_{\text{Bif}} = 0$ ，所以纯铋的熔化熵为：

$$\Delta S_{\text{Bif}} = \frac{\Delta H_{\text{Bif}}}{T_{\text{Bif}}} \quad (1-3)$$

将式 (1-3) 代入式 (1-2)，得 T 温度下的熔化吉布斯自由能：

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Bif}} &= \Delta H_{\text{Bif}} - T \frac{\Delta H_{\text{Bif}}}{T_{\text{Bif}}} \\ &= \Delta H_{\text{Bif}} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{Bif}}} \right) \end{aligned}$$

近似地取

$$\alpha_{\text{Bi}(s)} = x_{\text{Bi}(s)} = 1$$

$$\alpha_{\text{Bi}(l)} = x_{\text{Bi}(l)} = 1 - x_{\text{Cd}(l)}$$

即得

$$\ln [1 - x_{\text{Cd}(l)}] = -x_{\text{Cd}(l)}$$

$$T \cdot T_{\text{Bif}} \approx T_{\text{Bif}}^2$$

于是

$$\Delta H_{\text{Bif}} = \frac{1}{\Delta T} RT_{\text{Bif}}^2 x_{\text{Cd}(l)}$$

代入 $\Delta T = 22.8\text{K}$ ， $T_{\text{Bif}} = 543.5\text{K}$ ，计算得 $\Delta H_{\text{Bif}} = 10732\text{J/mol}$ ，与实验数据 $\Delta H_{\text{Bif}} = 10878 \pm 209\text{J/mol}$ 很接近。

(二) 计算组元的活度

由已知二元系相图求组元的活度方法有多种，如熔化吉布斯自由能法、熔点下降法、斜率截距求化学位法等等。现将其中的一些方法叙述如下。

1. 熔化吉布斯自由能法 该法先求出不同组成的溶液沿着二元系相图液相线对应的温度下溶剂的活度，然后计算求出不同组成溶液在某同一温度下溶剂的活度。现以 Zn-In 二元系相图为例。Zn-In 二元系是简单的共溶型二元系，对其液相线上的任何一点，皆可写成：

$$\text{Zn(s)} = [\text{Zn}]_{\text{Zn-In}}$$

$$\bar{G}_{\text{Zn(s)}} = \bar{G}_{\text{Zn(l)}}$$

$$G_{\text{Zn(s)}}^{\circ} + RT \ln \alpha_{\text{Zn(s)}} = G_{\text{Zn(l)}}^{\circ} + RT \ln \alpha_{\text{Zn(l)}}$$

如果取同一标准态，如纯液态锌作标准态，则：

$$G_{\text{Zn(l)}}^{\circ} + RT \ln \alpha_{\text{Zn(s)}} = G_{\text{Zn(l)}}^{\circ} + RT \ln \alpha_{\text{Zn(l)}}$$

此时

$$\alpha_{\text{Zn(s)}} = \alpha_{\text{Zn(l)}}$$

可以认为，在液相线上某一温度下，溶液中的某物质与析出的相同物质的晶体相平衡。由于选用同一标准态，所以该物质在溶液中的活度与晶体中的活度相等。又由于选用的纯液态为标准态，该活度均小于 1，可用下面的方法计算之。

在此情况下，固态锌的吉布斯自由能 $G_{\text{Zn(s)}}$ 是由两部分组成，即

$$G_{\text{Zn(s)}} = G_{\text{Zn(l)}}^{\circ} + RT \ln \alpha_{\text{Zn(s)}}$$

所以

$$-RT \ln \alpha_{\text{Zn(s)}} = G_{\text{Zn(l)}}^{\circ} - G_{\text{Zn(s)}}$$

此式的右边正好是锌的熔化吉布斯自由能

$$\begin{aligned} G_{\text{Znf}} &= G_{\text{Zn(l)}}^{\circ} - G_{\text{Zn(s)}}^{\circ} \\ &= \Delta H_{\text{Znf}} - T \Delta S_{\text{Znf}} \end{aligned}$$

假定锌的热焓和熵在研究的范围内均不随温度而变化，因而利用锌在熔点温度下的熔化热数据和锌的热容资料就可以计算出 ΔG_{Znf} 。于是组元锌的活度

$$\begin{aligned} \lg \alpha_{\text{Zn(s)}} &= -\frac{107}{T} + 1.178 \lg T - 0.235 \\ &\quad \times 10^{-3} T - 3.027 \end{aligned}$$

把液相线上每个温度都代入上式，就可得到相应温度下锌的活度。同时，利用相图可以读出各温度下对应的溶液成分 x_{Zn} ，再利用

$\alpha_{Zn(s)}$ 与温度的关系式

$$\frac{Rd[\ln \alpha_{Zn(s)}]}{d(1/T)} = x_{Zn}^2 L_{Zn}^a$$

即可计算各个温度下不同成分溶液中锌的活度。式中 x_{Zn} 为溶液中铜的浓度， L_{Zn}^a 为组元锌的相对偏摩尔热。

图 1-13 为 Zn-In 系 700K 时的活度计算值和实验值曲线，可见直到 $x_{Zn} = 0.5$ 时两组数值仍吻合得很好。

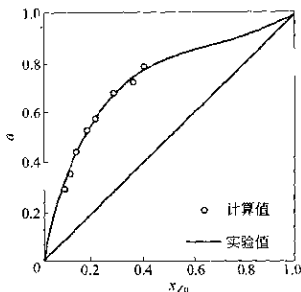


图 1-13 Zn-In 系 700K 时锌的活度

2. 熔点下降法 溶质在溶液中存在，其熔点（冰点）比纯溶液要低。所以，如果已知某一组成溶液的熔点（冰点）下降值，便可求出该溶液内溶剂的活度。

以纯液态溶剂为标准态，溶液中所析出的固体溶剂活度为：

$$\alpha(s) = p(s)/p^{\circ}(l)$$

$$\ln \alpha(s) = \ln p(s) - \ln p^{\circ}(l)$$

上式在恒压和恒组成下对温度微分得：

$$\left(\frac{\partial \ln \alpha(s)}{\partial T}\right)_{p,c} = \left(\frac{\partial \ln p(s)}{\partial T}\right)_{p,c} - \left(\frac{\partial \ln p^{\circ}(l)}{\partial T}\right)_{p,c}$$

由等压方程式得知：

$$\left(\frac{\partial \ln p(s)}{\partial T}\right)_{p,c} = \frac{\Delta H_f}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln p^{\circ}(l)}{\partial T}\right)_{p,c} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

所以
$$\left(\frac{\partial \ln \alpha(s)}{\partial T}\right)_{p,c} = \frac{\Delta H_f}{RT^2} - \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

由于 $\Delta H_m = \Delta H_f - \Delta H_v$ ，式中下标 m、l、v 分别表示物质熔

化、升华和蒸发的状态变化，得：

$$\left(\frac{\partial \ln \alpha(s)}{\partial T}\right)_{p,c} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}$$

或

$$d \ln \alpha(s) = \frac{\Delta H_m}{RT^2} dT$$

上式积分

$$\int_1^{\alpha(s)} d \ln \alpha(s) = \int_{T_m}^T \frac{\Delta H_m}{RT^2} dT$$

在温度变化不太大时， ΔH_m 可视为常数，则：

$$\begin{aligned} \ln \alpha(s) &= -\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \\ &= \frac{\Delta H_m (T_m - T)}{RTT_m} \end{aligned}$$

式中 T_m —— 纯溶剂的熔点；

T —— 固溶体的熔点；

ΔH_m —— 纯溶剂的摩尔熔化热。

利用该式便可计算出任一温度下从溶液中析出的纯固体的活度，该活度便是在同一温度下与固相平衡的溶液中溶剂的活度。

熔化吉布斯自由能法设 c_f 为常数， ΔH_m 和 ΔS_m 随温度变化；而熔点下降法则视 ΔH_m 为常数。由于熔点测定比较灵敏准确，所以熔点下降法用于计算含溶质很少的稀溶液中溶剂的活度。如果析出的固相不是纯物质而是固溶体时，则 $\alpha_{\Lambda(s)}$ 需用前述方法换算为 α_A 。

(三) 计算其他热力学函数

下面仍以 Zn-In 二元系为例说明计算其他热力学函数的方法。由于相图的液相线上任何一点都代表固-液二相在此温度下达到平衡，因此有 $\Delta \bar{G}_{Zn} = \Delta \bar{G}_{Zn(l)} - \Delta \bar{G}_{Zn(s)} = 0$

又因

$$\Delta \bar{G}_{Zn} = \Delta \bar{H}_{Zn} - T \Delta \bar{S}_{Zn}$$

所以

$$\Delta \bar{H}_{Zn} = T \Delta \bar{S}_{Zn}$$

这里，组元 Zn 的偏摩尔焓的改变 $\Delta \bar{H}_{Zn}$ 应由 Zn 的熔化热 ΔH_{Zn} 和偏摩尔混合焓 H_{Zn}^M 两部分组成，所以：

$$\begin{aligned}\Delta \bar{H}_{Zn} &= \bar{H}_{Zn} - H_{Zn(s)}^0 \\ &= (\bar{H}_{Zn} - H_{Zn(l)}^0) + \Delta H_{Znf} \\ &= H_{Zn}^M + \Delta H_{Znf}\end{aligned}$$

同样，组元 Zn 的偏摩尔熵的改变 ΔS_{Zn} 也应由 Zn 的熔化熵 ΔS_{Znf} 和偏摩尔混合熵 S_{Zn}^M 两部分组成，即：

$$\begin{aligned}\Delta \bar{S}_{Zn} &= \bar{S}_{Zn} - S_{Zn(s)}^0 \\ &= (\bar{S}_{Zn} - S_{Zn(l)}^0) + \Delta S_{Znf} \\ &= S_{Zn}^M + \Delta S_{Znf}\end{aligned}$$

偏摩尔混合熵 S_{Zn}^M 又可分成两部分，即 Zn-In 形成理想溶液的混合熵 $S_{Zn}^{M,id}$ 以及和实际溶液与理想溶液之间偏差有关的过剩混合熵 $S_{Zn}^{M,ex}$ ，所以：

$$\begin{aligned}\Delta \bar{S}_{Zn} &= S_{Zn}^M + \Delta S_{Znf} \\ &= S_{Zn}^{M,id} + S_{Zn}^{M,ex} + \Delta S_{Znf}\end{aligned}$$

而理想溶液的偏摩尔混合熵 $S_{Zn}^{M,id}$ 可用下式表示：

$$S_{Zn}^{M,id} = -R \ln X_{Zn}$$

将上两式代入 $\Delta \bar{H}_{Zn} = T \Delta \bar{S}_{Zn}$ 中得：

$$\begin{aligned}\Delta \bar{H}_{Zn} &= T(\Delta S_{Znf} + S_{Zn}^{M,ex} - R \ln X_{Zn}) \\ \ln X_{Zn} &= -\frac{\Delta \bar{H}_{Zn}}{RT} + \frac{\Delta S_{Znf} + S_{Zn}^{M,ex}}{R}\end{aligned}$$

由此式可知，如果 $\Delta \bar{H}_{Zn}$ 、 ΔS_{Znf} 和 $S_{Zn}^{M,ex}$ 均与温度无关，则 Zn 在 Zn-In 液态合金中溶解度 $\ln X_{Zn}$ 与 $1/T$ 有直线关系，直线斜率为 $-\frac{\Delta \bar{H}_{Zn}}{R}$ ，直线在纵轴的截距为 $(\Delta S_{Znf} + S_{Zn}^{M,ex})/R$ 。

Zn-In 相图是简单共溶型相图，且液相线很陡。斯维布利 (Svirbely) 用该相图提供的溶解度资料，作出了 $\lg X_{Zn} - \frac{1}{T}$ 图 (图 1-14)。由直线斜率得：

$$\Delta \bar{H}_{Zn} = 18577 \text{ J/mol}$$

截距 ($1/T=0$) 为：

$$\lg X_{Zn} = 0.98$$

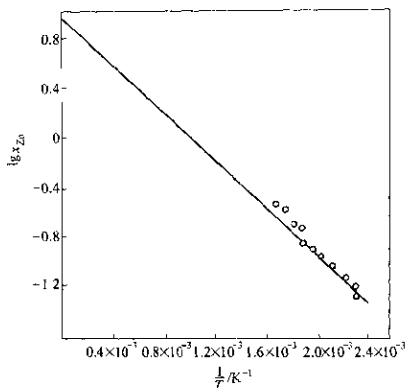


图 1-14 Zn (s) 在 In (l) 中的溶解度

下面计算极稀溶液中组元的偏摩尔量。

极稀溶液中组元 Zn 的偏摩尔混合焓用 L_{Zn}^0 表示，即：

$$\begin{aligned} L_{Zn}^0 &= H_{Zn}^M \\ &= \Delta \bar{H}_{Zn(X_{Zn} \rightarrow 0)} - \Delta H_{Znf} \end{aligned}$$

引用 692.7K (Zn 熔点) 时 Zn 的熔化热 $\Delta H_{Znf} = 7385 \text{ J/mol}$ ，得：

$$L_{Zn}^0 = 18577 - 7305 = 11192 \text{ J/mol}$$

与此相似，极稀溶液中组元偏摩尔过剩混合焓 $S_{Zn}^{M,ex}$ 可由截距求出，即：

$$2.3R \lg X_{Zn} (1/T' \rightarrow 0) = S_{Zn}^{M,ex} + \Delta S_{Znf}$$

则 $S_{Zn}^{M,ex} = 8.12 \text{ J/K}$

假定溶液符合规则溶液理论，则对于浓溶液的混合焓 H^M 可由下式给出：

$$H^M = X_{Zn} X_{In} L_{Zn}^0$$

由此，组元的偏摩尔混合焓可表示为

$$H_{Zn}^M = X_{In}^2 L_{Zn}^0$$

$$H_{In}^M = X_{Zn}^2 L_{Zn}^0$$

偏摩尔混合熵为：

$$S_{Zn}^M = \frac{H_{Zn}^M}{T} - \frac{G_{Zn}^V}{T} = \frac{H_{Zn}^M}{T} - R \ln a_{Zn}$$

当 $X_{Zn} = X_{In} = 0.5$ 时，由 $H^M = X_{Zn} X_{In} L_{Zn}^0 = 0.5 \times 0.5 \times 2675 \times 4.184 = 2803 \text{ J/mol}$ ，实验值为 2929 J/mol 。Zn 浓度增高时，两者的偏差则较大。

习 题

1. 确定下列已达平衡的体系的独立组元数、相数和自由度：

(1) 某一 N_2 和 O_2 的混合物体系；

(2) 水、冰和水蒸气呈平衡的体系；

(3) $Fe(s)$ 、 $FeO(s)$ 、 $CO(g)$ 、 $CO_2(g)$ 平衡的体系。

2. 在一定条件下， BaO 和 TiO_2 反应生成下列五种化合物： $2BaO \cdot TiO_2$ 、 $BaO \cdot TiO_2$ 、 $BaO \cdot 2TiO_2$ 、 $BaO \cdot 3TiO_2$ 和 $BaO \cdot 4TiO_2$ 。问此体系中独立组元数是多少？

3. 火法炼锌是先将硫化锌精矿焙烧为氧化锌焙砂，然后用碳还原为金属锌。平衡状态下有 ZnO 、 Zn 、 CO 和 CO_2 存在，其中 Zn 可以是气体，也

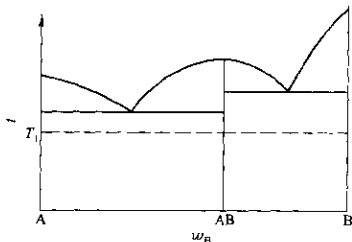


图 1-15 生成化合物的二元系

可有一部分冷凝为液体。问：

(1) 常压下应在何温度下 ZnO 才能稳定地继续被还原为 Zn ?

(2) 什么情况下才有液相锌存在?

4. 在生成化合物 AB 的 A-B 二元系中 (见图 1-15), 当温度为 T_1 时, A 和 AB 可以平衡共存, 同时 B 和 AB 也可以平衡共存。问在此温度下 A 和 B 是否也平衡共存? 为什么?

5. 用相律解释下述实验现象:

(1) 在一定压力的 CO_2 气中加热菱镁矿 (MgCO_3), 在一定温度范围内菱镁矿为何不分解?

(2) 当 CO_2 压力保持恒定时, 为什么仅仅有一个温度可使菱镁矿的分解反应达平衡 (即 MgCO_3 、 MgO 、 CO_2 三相平衡共存)?

第二章 单元系相图

第一节 单元系相图示例——水的相图

纯物质的相图称为单元系相图或一元系相图，它表示存在的相与温度和压力的函数关系。在单元系相图中，水的相图很有代表性，水的性质以及它的汽、液、固三态都是人们所熟悉的。图 2-1 为水在低压下的相图，它是单元系各相的平衡关系的温度-压力 (p - T) 图。图中任何一点都对应一个温度和一个压力值，它表示水的一个状态。图上有三条曲线，是由实验测得的。

根据相律，单元系统中 $C=1$ ，所以 $f=1-\varphi+2$ ，可见单元系统中最大相数为 3，最大自由度为 2，可变因素是温度和压力。

图 2-1 中， OC 曲线是水（液相）和汽（气相）平衡线，也称汽化曲线，它表示水的蒸气压力与温度的关系。在这线上 $\varphi=2$ ， $f=1$ ，体系只有一个自由度。所以压力（或温度）固定不变时，另一个变量温度（或压

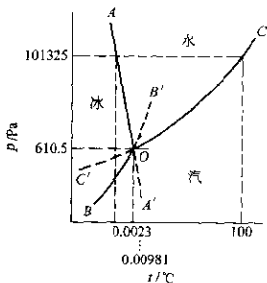


图 2-1 水在低压下的相图

力) 也就不能任意改变了。例如在水-汽两相平衡体系的温度为 100℃（水的沸点）时，此体系的压力必为 101325Pa，而不能是其他值，不然便不能建立水-汽平衡，体系就会产生新相或消失旧相。

汽化曲线在理论上有一个上限。如果温度不断升高，压力不断增大，水蒸气的密度必定越来越大，水的密度则逐渐减小，至某一温度时，水和汽的密度相等。在汽化曲线上反映这一特性的

点称为临界点。在这点以上，只有气相而不可能有液相存在。水的临界温度为 374°C ，临界压力为 22038.1875kPa 。

同理， OB 为水的汽-固平衡时蒸气压与温度的关系曲线，也称升华曲线，其上限为熔点，下限在理论上应该是接近绝对零度。 OA 为液-固平衡时温度与外压的关系曲线，称熔化曲线，它表示熔点随压力变化的关系。

三条曲线交于一点 O ，它是冰、水、汽三相平衡共存点，称三相点。根据相律，这是一个零变点。

OA 、 OB 、 OC 曲线都可以用克拉普朗方程式 $dp/dT = \Delta H / T\Delta V$ 定量地描述平衡状态的变化。如 OC 线， $(\Delta H)_{\text{蒸}} = H_{\text{汽}} - H_{\text{水}} > 0$ ， $(\Delta V)_{\text{蒸}} = V_{\text{汽}} - V_{\text{水}}$ 又是很大的正数，所以 $(dp/dT)_{\text{蒸}} > 0$ ，斜率为正。同样， OB 线 $(\Delta H)_{\text{升}} = H_{\text{汽}} - H_{\text{冰}} > 0$ ， $(\Delta V)_{\text{升}} = V_{\text{汽}} - V_{\text{冰}}$ 也为很大的正数，因而 $(dp/dT)_{\text{升}} > 0$ ，其斜率也为正。另外，由于 $(\Delta H)_{\text{蒸}} < (\Delta H)_{\text{升}}$ ，而 $\Delta V = (V_{\text{汽}} - V_{\text{水}}) \approx (V_{\text{汽}} - V_{\text{冰}})$ ，因此 OB 线的斜率必大于 OC 线的斜率，即 $(dp/dT)_{\text{升}} > (dp/dT)_{\text{蒸}}$ 。

OA 的 $\Delta H = \Delta H_{\text{熔}}$ ($\Delta H_{\text{熔}}$ 为熔化热)， $\Delta H_{\text{熔}} > 0$ ， $(\Delta V)_{\text{熔}} = V_{\text{水}} - V_{\text{冰}} < 0$ ，因而 $(dp/dT)_{\text{熔}} < 0$ ，斜率为负，即外压增加时熔点下降。但不是所有的物质都具有这样的性质，而仅有冰、铋、镓、锕等几种物质如此而已。

第二节 亚稳状态

自然界中存在着不少这样的情况，当相变条件达到时，相变并未发生，而处于亚稳状态。1724 年人们就发现，水能够到 -9.4°C 而不结冰，称为过冷水。过冷水与同温度下的冰相比较是不稳定的，一旦受干扰，如容器受震动，或用玻璃棒触及，或落入小块冰粒甚至尘埃，或受电磁场的影响等等，它就会立即变成冰。这种过冷水与冰点以上的水一样，仍然维持着汽-液两相平衡。水的纯度越高，能够过冷的程度也越大，自来水可过冷到 -5°C ，而蒸馏水则可过冷到 -20°C 。图 2-1 中的虚线 OC' 便是过冷水的蒸气压曲线。由实验得知， OC' 就是 OC 的平滑延伸线。亚稳状态

也称介稳状态。

实验结果还证明,过冷水的蒸气压高于同温度下冰的蒸气压,可见过冷水的蒸气压曲线必在 OB 线之上。这从吉布斯自由能与蒸气压的关系式 $G_l = G_o + RT \ln p_i$ 也可直接看出来。

因为过冷液体是亚稳状态,所以它与同温度下的固体相比,必然具有较高的吉布斯自由能,因而有较大的蒸气压。

从克拉普朗方程式也可以看出,在三相点附近, OB 线的斜率大于 OC 线的斜率,因此 OB 线从三相点向高温的延伸线必在 OC 线之上;而 OC 线从三相点向低温的延伸线也必在 OB 线之上。这与实验结果是符合的,也就是说,亚稳定相的蒸气压大于稳定相的蒸气压。

理论和实验都证明,稳定曲线 OA 、 OB 、 OC 与亚稳定线 OA' 、 OB' 、 OC' 必围绕着 O 点且相间排列,如图 2-1 所示。

综上所述,亚稳定相的蒸气压必高于同温度下稳定相的蒸气压,因而在单元系三相点周围,稳定曲线与亚稳定曲线必定是交替地围绕着三相点排列(见图 2-1),不能有其他的形式。

亚稳定形态能够存在,是因为在旧相(如水)中产生新相(如冰)时,首先要形成新相的核心。例如结晶过程,原子需要从液体中的不规则排列成为结晶格子里的规则排列,这个过程称为形核过程。形核过程需要高的能量,没有足够的能量供给时,形核过程便会延迟发生,因而存在亚稳状态。

液体可以过冷,但固体(如冰)加热到熔点以上而不熔化则少见,因为由规则排列转变为不规则排列是比较容易的。

第三节 同素异型体和晶型转变

由同一元素构成的两种或两种以上的单质,叫做这一元素的同素异型体。在固态下,当温度和压力等条件变化时,元素从已有的晶体结构转变为另一种晶体结构的转变过程,称为同素异构转变或同素晶型转变。转变前后,它们的性质可以发生巨大的变化,如晶体结构、物理性质、内能等方面都有差别。这些不同的

晶型变体自成一相，在一定条件下能互相转变。这种转变是由于吉布斯自由能变化引起的。转变时会伴随着热效应，称晶型转变热；而转变的温度称为晶型转变温度或晶型转变点。

现以金属冶炼中的常见元素和化合物为例说明这种现象。

一、 SiO_2 单元系

二氧化硅是有七种稳定晶型和一种液相的多晶形态物质，其各种变体之间的转变关系可表示如下：

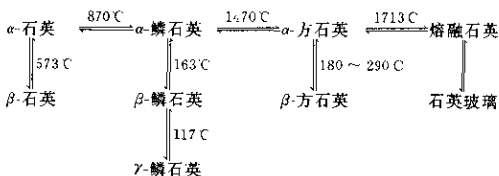


图 2-2 是 SiO_2 单元系相图。该体系的变体虽然很多，但归结起来可分为两类：一类是 α -石英、 α -鳞石英、 α -方石英和熔体之间

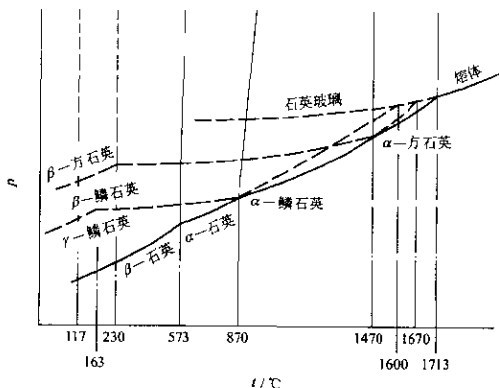


图 2-2 SiO_2 单元系相图

的转变，它是高温形态的转变，称为结构重建转变。因为各变体的结构差别显著，转变时要破坏原有结构，形成新结构，这就需要能量和时间，所以转变缓慢；当温度变化太快时，常因晶型来不及转变而出现亚稳状态。另一类是高温型和低温型之间的 α 、 β 、 γ 型态间的转变。这种转变不需破坏结合键，只是原子位移和Si—O—Si键角稍变即可完成，故晶型转变速度快又可逆，称做位移晶型转变或位移相变。

在 SiO_2 晶型转变中，正常冷却时， α -鳞石英并不转变为 α -石英，而是在 163°C 转变为 β -鳞石英和在 117°C 转变为 γ -鳞石英； α -方石英也不转变为 α -鳞石英，而是在 $180\sim 290^\circ\text{C}$ 转变为 β -方石英。只有在极其缓慢的速度下冷却时， α -鳞石英才能转变为 α -石英， α -方石英转变为 α -鳞石英。 α -鳞石英缓慢加热至 1470°C 转变为 α -方石英，快速加热则在 1670°C 熔融为液相。

熔融石英在 1713°C 以上为稳定熔体，但在 2000°C 以下仍很黏稠。将此熔体冷却可过冷成常温下存在的石英玻璃。将石英玻璃加热至 1000°C 左右，又会出现析晶现象。

二氧化硅多晶转变时会伴随着明显的体积变化，所以在使用硅质耐火材料筑炉时，炉子的升降温制度应当严格，在其晶型转变温度附近保持一段恒温时间，以防明显的体积效应破坏砌体，影响炉子的寿命。

二、S 单元系

图 2-3 为硫的单元系相图。固体硫有正交型硫和单斜型硫两种晶形。除了这两

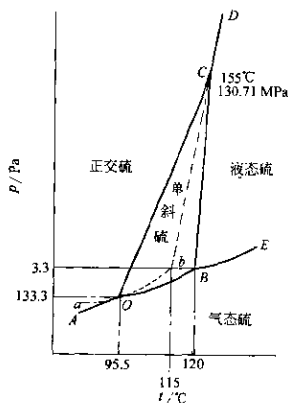


图 2-3 硫单元系相图

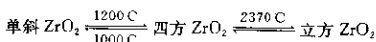
个固相外，还有一个液相和一个气相，根据相律，最多只能有三相共存，所以三相点可能有四个。图中 AO 线为正交硫的蒸气压曲线， O 点为正交硫、单斜硫和气态硫平衡共存的三相点。 OC 为正交硫和单斜硫的转变曲线。 OB 代表单斜硫的蒸气压曲线， B 点是单斜硫、液态硫和蒸气硫的三相点。 BC 是单斜硫与液态硫的平衡曲线，线上任何一点都代表在该压力下单斜硫的熔点。同样， CD 表示在该压力下正交硫的熔点， BE 代表液态硫与气态硫的平衡曲线。

图中实线表示两相稳定平衡，虚线表示亚稳平衡。三相点 O 、 B 、 C 的 $f=0$ 。 b 为正交硫、液态硫和气态硫的亚稳三相点。

习 题

1. 905°C 时液体锌的最大蒸气压是多少？[提示：按 $\lg p_{\text{zn}} = \frac{6163}{T} + 8.108$ (mmHg) 求 p_{zn} ，然后换算为 Pa。答案： $760\text{mmHg} = 101325\text{Pa}$ (锌沸点)]

2. 图 2-4 为氧化锆的单元系相图。 ZrO_2 有单斜、四方、立方三种晶型，它们的相变温度为：



试标出图中点、线、面的含义。

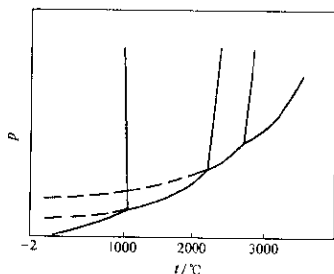


图 2-4 ZrO_2 单元系相图

第三章 二元系相图

第一节 固溶体的类型

对于二元相系， $C=2$ ，故其自由度为：

$$\begin{aligned}f &= C - \varphi + 2 \\&= 2 - \varphi + 2 = 4 - \varphi\end{aligned}$$

所以，二元系的最大自由度为 3，最大相数为 4。通常选取的独立变量是温度 T 、压力 p 和组元浓度 c 。因此，要用相图完整地表示一个二元系，必须有三个坐标分别表示 T 、 p 、 c ，才能把所有可能的平衡状态都表示出来。但是立体图总不如平面图方便，并且对于冶金过程有关的合金、化合物、融盐等体系，只是包含固态和液态的凝聚体系，压力的影响很小，所以通常使用固定压力下的截面。固定压力常取一个大气压 (101325Pa)，从而得二元系的组成与温度的关系图，即在 101325Pa 下的熔点-组成图或温度-溶解度图，称溶度图。此时，相律可用 $f=C-\varphi+1=3-\varphi$ 来表示，这时最大自由度为 2，最大相数为 3。

下面先叙述固溶体有哪些类型。

有些组元在固态时具有相互溶解的能力，这种溶质原子或离子溶入溶剂晶格而仍保持溶剂晶格类型的晶体，叫做固溶体。固体相互间的溶解度与它们的物质结构和物理化学性质等有关。固溶体是单一均匀的物质，其中所含的组元，即使在显微镜下充分放大也不能区别开来。根据溶质原子或离子在溶剂晶格中所占的位置不同，可将固溶体分为置换固溶体、间隙固溶体和缺位固溶体三种类型。

置换固溶体是溶质原子或离子代替了一部分溶剂原子或离子而占据了溶剂晶格的某些结点位置时所形成的固溶体 (图 3-1)。在一般情况下，当溶剂和溶质原子或离子直径差别不大时，便容

易形成置换固溶体。如果差别很大，则溶质原子或离子在溶剂晶格中的溶解度便会变小。形成置换固溶体并不改变原来物质的晶形，但是由于置换的原子或离子大于或小于原来的原子或离子，致使晶格发生畸变，并使其晶格常数发生变化。这种置换是无秩序的，有秩序的置换便称为化合物了。

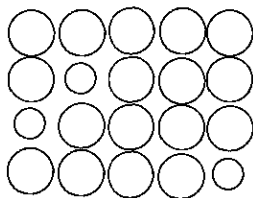


图 3-1 置换固溶体示意图

溶质原子或离子在溶剂晶格中不是占据结点的位置，而是嵌入各结点之间的空间，所形成的固溶体称为间隙固溶体（图 3-2）。这是原子半径很小的原子或离子溶入别的固体晶格中而成。它的特点是溶质的可溶解量是有限的，因为溶剂晶格中的空隙有一定的限度，致使溶解不能太大。实验证明，只有当溶质原子直径与溶剂原子直径之比小于 0.59 时，才能形成间隙固溶体。原子半径小的原子或离子进入固体晶格中去之后，固体的晶格会变大，而且随着溶质浓度的增加，使溶剂晶格常数增大，并使晶格发生畸变。间隙固溶体与置换固溶体不同，前者不能无限互溶。

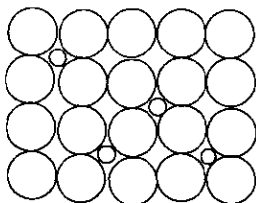


图 3-2 间隙固溶体示意图

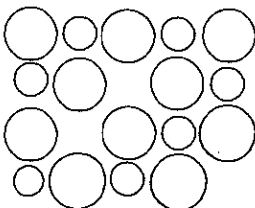


图 3-3 缺位固溶体示意图

在溶剂晶格结点被溶质置换且被置换的结点上缺少一部分溶剂原子或离子时，便形成缺位固溶体（图 3-3）。在金属冶炼中常

遇到的 FeO 便是一个典型的例子，实际的氧化亚铁，在其晶格结点位置上缺少一些氧原子，此时在 FeO 的组成里的氧会少一些，成为 FeO_{1-x} 。它可认为是一种固溶体。溶于铁中的氧在一定范围内可多可少，但是不能无限互溶，也不能所有的位置都缺位，不然就变成纯铁了。

形成无限互溶的固溶体必须具备下列条件：一定是置换固溶体；各物质的晶格必须相同，不然便形成不了单相固溶体而是二相的混合物；晶格常数可以有区别，但不能相差太远，否则体积大的原子或离子很难挤进体积小的原子或离子的空间中去，形成不了互溶；必须具有相同的原子或离子结构；熔点必须相差不远，相差太远说明它们之间的作用力相差太大，不能使它们均匀地在一起。

属于无限互溶固溶体的金属系有 Bi-Sb 、 Ag-Au 、 Au-Pt 、 Cu-Pt 、 Ag-Pd 、 Ge-Si 、 Tr-Pt 、 Pt-Rh ，氧化物系有 MgO-NiO 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ ，融盐系有 AgCl-NaCl 等。

第二节 杠杆规则

一个相分解为两个相，则此两个相的数量与原来相的组成点至两个新生相的组成点之间的线段长度成反比，这就是杠杆规则。

这个规则与力学上的杠杆定律相似。这里所说的量可以是质量，也可以是容积或者是原子数和分子数。常用的是用 w 表示质量分数。

以假定的 $A\text{-B}$ 二元系（图 3-4）为例。设有一原始组成为 M 的熔体，根据杠杆规则，其组成当然应该是：

$$W_A/W_B = bM/aM$$

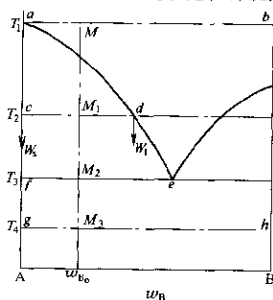


图 3-4 杠杆规则示意图

的比例，这一比例在液相线以上的温度下是不变的。

随着温度的下降，当熔体冷却到 T_2 温度时，体系出现了固液两相平衡，即原来的熔体单一相此时变为两个新相——一个成分为 c （即 A 组元）的固相和一个成分为 d 的液相。新生相数量的比例可用杠杆规则计算。设 W_s 和 W_l 分别为平衡时固相和液相的质量，则得

$$W_l/W_s = cM_1/dM_1$$

由于体系的总质量 $W = W_s + W_l$ ，而固相中没有成分 B，即成分 B 全部留在液相中。所以，若以 x_{B_0} 代表系统中的 B 的百分含量， x_{Bl} 代表液相中 B 的百分含量，即得

$$W \cdot x_{B_0} = W_l \cdot x_{Bl}$$

$$\text{或} \quad W \cdot cM_1 = W_l \cdot dM_1$$

与 $W = W_s + W_l$ 联立得

$$W_l/W_s = cM_1/dM_1$$

温度降至 T_3 时，液相中的 B 也达到饱和并开始析出 B 晶体。此时 A 和 B 同时析出，体系处于三相（固相 A、固相 B 和液相）平衡

$$W_l/W_s = fM_2/eM_2$$

而 $W_B \rightarrow 0$ （极微的 B 晶体析出），直至温度继续下降，液相消失。

当温度降至 T_4 时，固相中既有 A 也有 B，成为 A 和 B 组成的合金，其组成的比例是

$$W_A/W_B = x_{B_0}B/x_{B_0}A$$

对形成固溶体的相图也同样可以用杠杆规则分析。如图 3-5 的 CaO-MgO 二元相图，当其原始组成为 M 的熔体在液相线以上温度时，组成比例为

$$W_{MgO}/W_{CaO} = bM/aM$$

温度为 T_2 时，从熔体中析出的固相不是 MgO，而是固溶体 α 。析出的固溶体 α (W_s) 与液体 (W_l) 之比为

$$W_s/W_l = dM_1/cM_1$$

温度为 T_3 时，固相由固溶体 α 和 β 组成，其组成比例为

$$W_{\alpha}/W_{\beta} = gM_2/fM_2$$

应该指出的是，固溶体 α 和 β 的成分是随着温度而变化的。

在金属冶炼中，还经常遇到包含有溶解度曲线（分层线）的相图，如 Zn-Pb 系、Cu-S 系、Cu-O 系 Cu-Pb 系等等。现以 Zn-Pb 相图（图 3-6）为例，说明杠杆规则的应用。在该相图中，K 点为分层线的最高点，即 AK 曲线和 BK

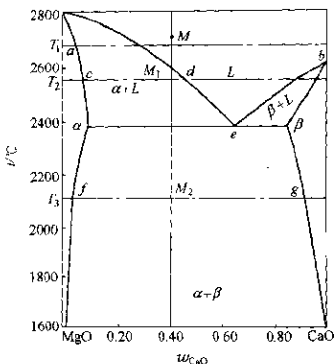


图 3-5 CaO-MgO 相图

曲线在 K 点汇合，K 点表示溶液在升温时成为一相或在降温时成为两相的临界温度。因此，组成为 M 的混合溶液在 t_1 温度下为一相。在 K 点的两边，AK 曲线表示 Pb 在 Zn 中的溶解度，而 BK 曲线表示 Zn 在 Pb 中的溶解度；并且将 K 点两侧的溶液即 Zn 组

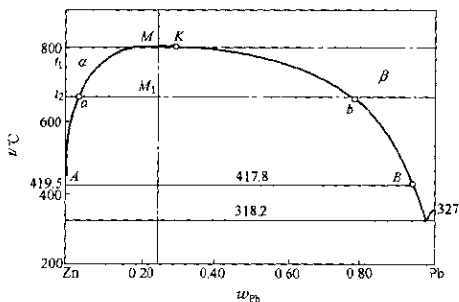


图 3-6 Zn-Pb 相图

元侧称 α 溶液, Pb 组元侧称 β 溶液。AK 和 BK 两根曲线称为共轭线, 即互相对应着的两相在一定的温度下成平衡共存状态。

M 组成的熔体降温进入分层区 (如温度 T_2) 时, 熔体开始分层。上层为饱和了铅的锌熔体, 其组成沿 KbB 方向变化; 下层为饱和了锌的铅熔体, 其组成沿 KaA 方向变化。组成比例为

$$Wa/Wb = bM_1/aM_1$$

第三节 二元系相图的热力学性质

相图既然是描述相平衡体系的几何图形, 当然与热力学有着密切的关系。人们可以通过相图获得某些热力学的资料, 也可以用热力学的资料绘制相图, 如应用吉布斯自由能曲线的公切线方法绘制相图, 应用计算平衡相活度的方法绘制相图, 应用计算平衡相组成的方法绘制相图等。下面列举一些由热力学数据绘制相图的原理和方法。

一、由吉布斯自由能曲线作公切线的方法绘制相图

以 NiO-MgO 二元系为例。NiO 和 MgO 在液态和固态时都能完全互溶, 并能形成理想溶液。NiO 的熔点 $T_{\text{NiO},f} = 1960^\circ\text{C}$, 熔化热 $\Delta H_{\text{NiO},f} = 52300\text{J/mol}$; MgO 的熔点 $T_{\text{MgO},f} = 2800^\circ\text{C}$, 熔化热 $\Delta H_{\text{MgO},f} = 77404\text{J/mol}$ 。由此可计算出熔化焓:

$$\Delta S_{\text{NiO},f} = \frac{\Delta H_{\text{NiO},f}}{T_{\text{NiO},f}} = 23.43\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$\Delta S_{\text{MgO},f} = \frac{\Delta H_{\text{MgO},f}}{T_{\text{MgO},f}} = 25.10\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

如果忽略 ΔH 和 ΔS 随着温度的变化, 便可求出熔化吉布斯自由能 ΔG_f 为

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{NiO},f} &= \Delta H_{\text{NiO},f} - T\Delta S_{\text{NiO},f} \\ &= G_{\text{NiO(l)}} - G_{\text{NiO(s)}} \\ &= 12500 - 5.6T\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{MgO},f} &= G_{\text{MgO(l)}} - G_{\text{MgO(s)}} \\ &= 18500 - 6.0T\end{aligned}$$

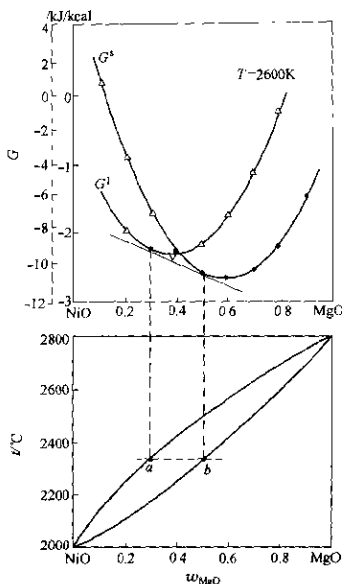


图 3-7 NiO-MgO 二元相图及其在 2600K 时
液态和固态的吉布斯自由能曲线

规定纯液态 NiO 作为 NiO 的标准态, 纯固态 MgO 作为 MgO 的标准态, 则形成 1mol 固态理想溶液时, 体系的吉布斯自由能为

$$G_{(s)} = x_{\text{NiO}}^s G_{\text{NiO}(s)} + x_{\text{MgO}}^s G_{\text{MgO}(s)} + RT(x_{\text{NiO}}^s \ln x_{\text{NiO}}^s + x_{\text{MgO}}^s \ln x_{\text{MgO}}^s) \\ = RT(x_{\text{NiO}}^s \ln x_{\text{NiO}}^s + x_{\text{MgO}}^s \ln x_{\text{MgO}}^s) - 12500x_{\text{NiO}}^s + 5.6x_{\text{NiO}}^s T$$

形成 1mol 液态理想溶液时, 体系的吉布斯自由能为

$$G_{(l)} = RT(x_{\text{NiO}}^l \ln x_{\text{NiO}}^l + x_{\text{MgO}}^l \ln x_{\text{MgO}}^l) + 18500x_{\text{MgO}}^l - 6.0x_{\text{MgO}}^l T$$

把各个温度下不同的 x_{NiO} 、 x_{MgO} 值代入上列两式中, 就可得到各个温度下液相和固相的吉布斯自由能曲线。如图 3-7 便是 2600K 时液相和固相吉布斯自由能随组成的变化曲线。

根据热力学原理, 体系平衡条件是

$$\bar{G}_{\text{NiO}(s)} = \bar{G}_{\text{NiO}(l)}$$

$$\bar{G}_{\text{MgO}(s)} = \bar{G}_{\text{MgO}(l)}$$

由此, 对图 3-7 中 $G_{(s)}$ 和 $G_{(l)}$ 曲线作公切线, 可得到 $x_{\text{MgO}}^1 = 0.3$, $x_{\text{MgO}}^2 = 0.5$, 此即 2600K 时固-液两相平衡组成, 由此得到图 3-7 中的 a 和 b 两点。改变温度, 重复上述类似计算, 就可得到各个温度下液相线上和固相线上对应的组成点, 从而得到整个 NiO-MgO 相图。

二、计算平衡相活度的方法绘制相图

以 Zn-Sn 二元系为例。Zn-Sn 系为简单共晶型二元系, 所以在该相图的固液二相平衡区中, 固相为纯锌或者纯锡。

在恒温下, 当纯 $\text{Zn}_{(s)}$ 与 Zn-Sn 熔体平衡时, $\mu_{\text{Zn}(s)}^* = \mu_{\text{Zn}(l)}$ 。如将各相 Zn 的化学势 $\mu_{\text{Zn}(l)}$ 选定为 μ_{Zn} , 则锌在两相的活度应该相等, 即

$$a_{\text{Zn}(s)}^* = a_{\text{Zn}(l)} \quad (3-1)$$

$a_{\text{Zn}(l)}^*$ 是温度和浓度的函数; 而 $a_{\text{Zn}(s)}^*$ 是温度的函数, 但 $a_{\text{Zn}(s)}^* \neq 1$ 。这样, 若能通过热力学函数间的关系求出 $a_{\text{Zn}(s)}^* = f(T)$ 和 Zn-Sn 熔体中各组成的 $a_{\text{Zn}(l)}^* = f(T)$ 函数式, 便能求得满足式 (3-1) 的温度和组成, 从而便能绘出在 Zn-Sn 相图上 $\text{Zn}_{(s)}$ 与 Zn-Sn 熔体之间的平衡液相线。同理, 也能绘出 $\text{Sn}_{(s)}$ 与 Zn-Sn 熔体之间的平衡相线。这两根线的交点便是共晶点。

$a_{\text{Zn}(s)}^* = f(T)$ 按下法求得。纯锌熔化过程可表示为 $\text{Zn}(s) \rightarrow \text{Zn}(l)$, 则

$$\begin{aligned} \Delta_s G_{m, \text{Zn}}^* &= \mu_{\text{Zn}(l)}^* - \mu_{\text{Zn}(s)}^* \\ &= \mu_{\text{Zn}(l)}^* - [\mu_{\text{Zn}(s)}^* + RT \ln a_{\text{Zn}(s)}^*] \\ &= -RT \ln a_{\text{Zn}(s)}^* \end{aligned} \quad (3-2)$$

$$\frac{d\Delta_f^{\circ}G_{m,\text{Zn}}}{dT} = \frac{-\Delta_f^{\circ}H_{m,\text{Zn}}}{T^2} \quad (3-3)$$

已知锌的熔点 $T_{\text{Zn},f} = 692.5\text{K}$ (419.3°C)， $\Delta_f^{\circ}H_{m,\text{Zn}}(T_{\text{Zn},f}) = 7364\text{J/mol}$ ， $C_{p,m}^{\circ}(\text{Zn}) = 22.39\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) + 10.04 \times 10^{-3}T\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$ ， $C_{p,m}^{\circ}(\text{Zn}) = 31.38\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。应用上述数据对 (3-3) 式积分，再代入 (3-2) 式得

$$\begin{aligned} -R\ln a_{\text{Zn}(s)}^{\circ} &= \frac{3546(\text{J/mol})}{T} - 8.99\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})\ln T(\text{K}) \\ &+ 5.02 \times 10^{-3}T\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2) + 50.2\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad (3-4) \end{aligned}$$

这样，便可求出不同温度下的 $a_{\text{Zn}(s)}$ 值。

$a_{\text{Zn}(l)}^{\circ} = f(T)$ 按下法求得：先求出 $\Delta_{\text{mix}}G_{\text{Zn}} = f(T)$ 。根据 $\frac{d(\Delta_{\text{mix}}G_{\text{Zn}}/T)}{dT} = \frac{-\Delta_{\text{mix}}H_{\text{Zn}}}{T^2}$ ，设温度 T 变化不大时，确定组成的溶液 $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{Zn}}$ 可以认为是不随温度变化的常数，积分得

$$\Delta_{\text{mix}}G_{\text{Zn}} = \Delta_{\text{mix}}H_{\text{Zn}} + IT \quad (3-5)$$

式中 I 为积分常数。将式 (3-5) 与式 (3-3) 相结合，使得

$$R\ln a_{\text{Zn}(l)}^{\circ} = \frac{\Delta_{\text{mix}}H_{\text{Zn}}}{T} + I \quad (3-6)$$

已知当温度为 431°C 时，Zn-Sn 熔体中的 $x_{\text{Zn}(l)} = 0.145$ 。此时 $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{Zn}} = 8660.88\text{J/mol}$ ， $a_{\text{Zn}(l)}^{\circ} = 0.29$ 。这样便可求得 $I = 22.59\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。从而得

$$R\ln a_{\text{Zn}(l)}^{\circ} = \frac{8660.88(\text{J/mol})}{T} - 22.59\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad (3-7)$$

由式 (3-7) 便可求出 $x_{\text{Zn}(l)} = 0.145$ 时各个温度下的 $a_{\text{Zn}(l)}$ ，列在表 3-1 内。

表 3-1 $x_{\text{Zn}(l)} = 0.145$ 时不同温度下的 $a_{\text{Zn}(l)}^{\circ}$ 值

T/K	473	519	565	612	658	704
$10^3\text{K}/T$	2.114	1.926	1.770	1.634	1.520	1.420
$-R\ln a_{\text{Zn}(l)}^{\circ} / [\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$	4.279	5.902	7.261	8.438	9.428	10.29

温度为 431℃ 时的 $x_{\text{Zn(l)}}$ 和 $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{Zn}}$ 的计算值如表 3-2 所示, 将表中的数据代入式 (3-7) 计算出各个组成在不同温度下的 $R\ln a_{\text{Zn(l)}}^*$ 值。将式 (3-4) 的不同温度下计算值 (表 3-3) 和按表 3-2 数据代入式 (3-7) 计算的 $R\ln a_{\text{Zn(l)}}^*$ 值作 $R\ln a_{\text{Zn(l)}}^* - \frac{1}{T}$ 图 (图 3-8)。图中直线 $x_{\text{Zn(s)}}=1$ 为表 3-3 的数据, 该直线与 $x_{\text{Zn(l)}}$ 等于 0.1、0.2、0.3、0.5、0.7、0.9 的各条直线相交, 其交点都满足下列条件

$$a_{\text{Zn(s)}}^* = a_{\text{Zn(l)}}$$

表 3-2 431℃ 时的 $x_{\text{Zn(l)}}$ 和 $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{Zn}}$ 计算值

$x_{\text{Zn(l)}}$	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7	0.9
$a_{\text{Zn(l)}}^*$	0.204	0.380	0.530	0.750	0.875	0.950
$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{Zn}} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	9314	8117	6904	4644	2510	585.8
$-I / [\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$	26.45	19.57	15.08	8.99	4.68	1.26

表 3-3 不同温度下 (3-4) 式的计算值

T/K	442.5	492.5	542.5	592.5	642.5	692.5
$10^3/T$	2.260	2.031	1.843	1.688	1.556	1.444
$-R\ln a_{\text{Zn(s)}}^* / [\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$	5.664	4.139	2.858	1.764	0.8212	0

各交点对应的温度即固液两相的平衡温度。由此便可求得 $\text{Zn}_{(\text{s})}$ 与 Zn-Sn 熔体平衡的温度及其与 $x_{\text{Zn(l)}}$ 的对应关系, 如表 3-4 所示。根据表中数据即可绘出纯 $\text{Zn}_{(\text{s})}$ 与 Zn-Sn 熔体平衡的液相线, 同理, 在求得 $a_{\text{Sn(s)}}^* = f(T)$ 和 $a_{\text{Sn(l)}}^* = f(T)$ 的情况下, 绘出纯 $\text{Sn}_{(\text{s})}$ 与 Zn-Sn 熔体平衡的液相线。综合起来便可绘出 Zn-Sn 二元系相图 (图 3-9)。

用算法也能得到与作图法相同的结果。如 $x_{\text{Zn(l)}}=0.5$ 时, $\Delta_{\text{mix}}H_{\text{Zn}}=4644\text{J/mol}$, $I=8.99\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。由式 (3-6) 得

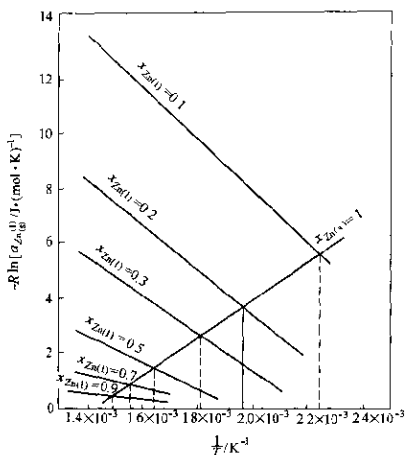


图 3-8 不同浓度合金中 $a_{Zn(s)} = a_{Zn(l)}$ 的温度

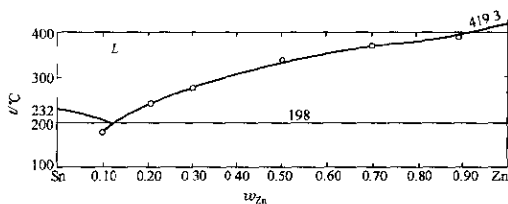


图 3-9 Zn-Sn 二元相图

表 3-4 固态锌与熔体平衡的数据

$x_{Zn(l)}$	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7	0.9
$10^3/T$	2.243	1.969	1.815	1.640	1.558	1.500
T/K	445.8	507.9	551.0	609.8	641.8	666.6
$t/^\circ\text{C}$	172.8	234.9	278.0	336.8	368.8	393.7

$$-R \ln a_{Zn(l)}^* = \frac{-4644}{T} - 8.99J/(\text{mol} \cdot K)$$

当纯 $Zn_{(s)}$ 与 $Zn-Sn$ 熔体平衡时

$$a_{Zn(s)}^* = a_{Zn(l)}^* \quad (3-8)$$

所以式 (3-8) 与式 (3-4) 联立求解, $T=611.4K$, 与作图法求得的 $T=609.8K$ 稍有误差, 这是作图误差造成的。

三、计算平衡相组成的方法绘制相图

该法需求得平衡相组成直接与热数据发生联系的函数式, 这样, 便可应用可查的热数据, 计算平衡相组成, 并绘出相图。

混合体系的组成与 G_m 的关系可由下述求得。对于 B-C 二元体系

$$\begin{aligned} G_m &= (x_B G_{m,B}^* + x_C G_{m,C}^*) + \Delta_{mix} G_m \\ &= (x_B G_{m,B}^* + x_C G_{m,C}^*) + \Delta_{mix} G_m^E \end{aligned} \quad (3-9)$$

由于

$$\Delta_{mix} G_m = RT(x_B \ln x_B + x_C \ln x_C)$$

$$\Delta_{mix} G_m^E = x_B \Delta_{mix} G_B^E + x_C \Delta_{mix} G_C^E$$

因为熔体中某组分 (设为 B) 的过剩偏摩尔函数 z_B^E 等于实际熔体中的 z_B 与理想熔体中的 z_B^i 之差, 即 $z_B^E = z_B - z_B^i$ 。同理也可写出组分 B 的过剩偏摩尔混合函数:

$$\begin{aligned} \Delta_{mix} z_B^E &= \Delta_{mix} z_B - \Delta_{mix} z_B^i \\ &= (z_B - z_B^*) - (z_B^i - z_B^*) \\ &= z_B - z_B^i \end{aligned}$$

由此可见 $\Delta_{mix} z_B^E = z_B^E$, 也即是说, 一般可用过剩偏摩尔函数来描述过剩偏摩尔混合函数。据此, 式 (3-9) 可写成

$$\begin{aligned} G_m &= (x_B G_{m,B}^* + x_C G_{m,C}^*) + RT(x_B \ln x_B + x_C \ln x_C) \\ &\quad + x_B G_B^E + x_C G_C^E \end{aligned} \quad (3-10)$$

此式为二组分混合形成 1mol 熔体时 G_m 与 T 、 x_B 和 G_B^E 的关系。但是, 在相平衡体系中, 同一组成在各相的 μ_B 必须相等。所以, 必须与 μ_B (即 G_B) 联系起来。

由于 $G_B = G_m + x_B \left(\frac{dG_m}{dx_B} \right)$, 这样, 对式 (3-10) 求 x_B 的导数后,

代入此式整理后得

$$\mu_B = G_{m,B}^* + RT \ln x_B + G_B^E \quad (3-11)$$

同理得

$$\mu_C = G_{m,C}^* + RT \ln x_C + G_C^E \quad (3-12)$$

设温度为 T 时 α 和 β 两个相处于平衡, 则

$$\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta}$$

$$\mu_C^{\alpha} = \mu_C^{\beta}$$

而对组分 B 来说, 若将式 (3-11) 代入上式, 即得

$$G_{m,B}^*(\alpha) + RT \ln x_B^{\alpha} + G_B^E(\alpha) = G_{m,B}^*(\beta) + RT \ln x_B^{\beta} + G_B^E(\beta) \quad (3-13)$$

$$\begin{aligned} \text{整理得} \quad \frac{x_B^{\alpha}}{x_B^{\beta}} &= \exp \frac{1}{RT} [G_{m,B}^*(\beta) - G_{m,B}^*(\alpha) \\ &\quad + G_B^E(\beta) - G_B^E(\alpha)] \end{aligned} \quad (3-14)$$

$$\begin{aligned} \text{同理得} \quad \frac{x_C^{\alpha}}{x_C^{\beta}} &= \exp \frac{1}{RT} [G_{m,C}^*(\beta) - G_{m,C}^*(\alpha) \\ &\quad + G_C^E(\beta) - G_C^E(\alpha)] \end{aligned} \quad (3-15)$$

由此两式便可计算平衡二相的组成。

如果平衡的两相都是理想溶液 (熔体), 即 G_B^E 和 G_C^E 都为零, 则式 (3-14) 和式 (3-15) 应改写为

$$\frac{x_B^{\alpha}}{x_B^{\beta}} = \exp \frac{1}{RT} [G_{m,B}^*(\beta) - G_{m,B}^*(\alpha)] \quad (3-16)$$

$$\frac{x_C^{\alpha}}{x_C^{\beta}} = \exp \frac{1}{RT} [G_{m,C}^*(\beta) - G_{m,C}^*(\alpha)] \quad (3-17)$$

上述两式可以用于完全固溶体相图的二相平衡区。当 β 为液相 l, α 为固相 s 时, 则

$$\begin{aligned} \frac{x_B^s}{x_B^l} &= \exp \frac{1}{RT} [G_{m,B}^*(l) - G_{m,B}^*(s)] \\ x_B^s &= x_B^l \exp \frac{\Delta_s^l G_{m,B}^*}{RT} \end{aligned} \quad (3-18)$$

$$\text{同样} \quad x_C^s = x_C^l \exp \frac{\Delta_s^l G_{m,C}^*}{RT} \quad (3-19)$$

但因 $1 - x_B^s = x_C^s$, $1 - x_B^l = x_C^l$, 所以

$$1 - x_B^s = (1 - x_B^l) \exp \frac{\Delta_s^l G_{m,c}^*}{RT} \quad (3-20)$$

式 (3-18) 与式 (3-20) 联立得

$$x_B^l = \frac{1 - \exp \frac{\Delta_s^l G_{m,c}^*}{RT}}{\exp \frac{\Delta_s^l G_{m,B}^*}{RT} - \exp \frac{\Delta_s^l G_{m,c}^*}{RT}} \quad (3-21)$$

将式 (3-21) 代入式 (3-18) 即得

$$x_B^s = \frac{\left(1 - \exp \frac{\Delta_s^l G_{m,c}^*}{RT}\right) \exp \frac{\Delta_s^l G_{m,B}^*}{RT}}{\exp \frac{\Delta_s^l G_{m,B}^*}{RT} - \exp \frac{\Delta_s^l G_{m,c}^*}{RT}} \quad (3-22)$$

用式 (3-21) 和式 (3-22) 便可计算出完全固溶体相图中的平衡二相的组成。

$\Delta_s^l G_{m,B}^*$ 和 $\Delta_s^l G_{m,c}^*$ 可用下列近似地计算

$$\Delta_s^l G_{m,B}^* = \Delta_s^l H_{m,B}^* \left(1 - \frac{T}{T_{f,B}}\right) \quad (3-23)$$

$$\Delta_s^l G_{m,c}^* = \Delta_s^l H_{m,c}^* \left(1 - \frac{T}{T_{f,c}}\right) \quad (3-24)$$

如 Sb-Bi 二元系相图, 它是一个完全互溶型的二元系相图。现已知 $T_{Sb,f} = 903K$, $T_{Bi,f} = 546K$, $\Delta_s^l H_{m,Sb}^* = 20.08kJ/mol$, $\Delta_s^l H_{m,Bi}^* = 11.00J/mol$ 。计算时设熔体为理想溶液。这样, 便可利用式 (3-23) 和式 (3-24) 先求出不同

温度下的 $\Delta_s^l G_{m,Sb}^*$ 和 $\Delta_s^l G_{m,Bi}^*$ (见表 3-5), 然后将此值再代入式 (3-21) 和式 (3-22) 计算出 x_{Bi}^l 和 x_{Bi}^s (也列入表 3-5 中), 利用表中的数据便可绘出 Bi-Sb 相图 (图 3-10)。

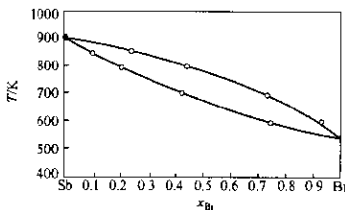


图 3-10 Bi-Sb 二元相图

表 3-5 不同温度下的 x_B^L 和 x_B^S 计算结果

T/K	600	700	800	850
$\Delta_f G_{m, B}^L / J \cdot mol^{-1}$	-1088	-3103	-5117	-6125
$\Delta_f G_{m, B}^S / J \cdot mol^{-1}$	6737	4514	2290	1178
$\exp\left(\frac{\Delta_f G_{m, B}^L}{RT}\right)$	0.8040	0.5860	0.4633	0.4203
$\exp\left(\frac{\Delta_f G_{m, B}^S}{RT}\right)$	3.8599	2.1710	1.4110	1.1810
x_B^L	0.9358	0.7388	0.4377	0.2379
x_B^S	0.7524	0.4329	0.2009	0.0999

第四节 二元系相图的吉布斯自由能 曲线公切线法描述

现以无限互溶（固液态都完全互溶）型的二元相图为例。由于在该体系中组元 A、B 无论在液态还是在固态都是可以完全互溶，所以无论是液态还是固态，它们的吉布斯自由能曲线 $G_{(x)}^L$ 、 $G_{(x)}^S$ 都是下凹的 U 形曲线。这是由于

$$G^M = RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B)$$

一般取 A、B 纯物质为标准态，因此 $a_A < 1$ ， $a_B < 1$ ， G^M 则恒为负值。随着曲线弯曲程度的不同，可以出现三种类型的相图。

第 1 种类型为无最高点或最低点的完全互溶型相图。

当液相吉布斯自由能曲线 $G_{(x)}^L$ 弯曲程度与固相吉布斯自由能曲线 $G_{(x)}^S$ 相近时，便出现这种类型的相图（见图 3-11）。由图可以看出，当温度 $T > T_B$ 时， $G_{(x)}^L$ 曲线位于 $G_{(x)}^S$ 曲线之下，即液相较稳定，所以体系为单相液溶体。随着温度下降， $G_{(x)}^S$ 和 $G_{(x)}^L$ 曲线都上移，但 $G_{(x)}^L$ 曲线上移的速度较 $G_{(x)}^S$ 曲线快。在 $T = T_B$ 时，两曲线在 B' 点相交，即纯组元 B 以固-液共存。 T_B 为 B 组元的熔点。

当温度降到 T_1 ， $G_{(x)}^S$ 与 $G_{(x)}^L$ 两曲线相交。作公切线得切点 a 和 b，即在 T_1 温度时 a 点组成的液溶体和 b 点组成的固溶体平衡共存，所以 a、b 分别为液相线上和固相线上的一个点。

当温度降到 T_2 , $G_{(x)}^s$ 与 $G_{(x)}^l$ 也相交, 作公切线得切点 c 和 d , 此即液相线上的 c 和固相线上的 d 点。

当温度降到 T_A , 两曲线在 A' 点相切, 即纯组元 A 以固-液两相共存, 故 T_A 是组元 A 的熔点。若温度低于 T_A , 固相吉布斯自由能曲线 $G_{(x)}^s$ 位于液相吉布斯自由能曲线 $G_{(x)}^l$ 下方, 即固溶体比液溶体更稳定。因此在 T_A 以下的温度范围内, 体系成为单相固溶体。

综合上述结果, 即得无最高点或最低点的完全互溶型二元相图。

第 I 种类型为具有最高点的完全互溶型相图。

当 $G_{(x)}^s$ 曲线为较平缓的下凹的 U 形曲线, 而 $G_{(x)}^l$ 曲线则是弯曲度较大的下凹的 U 形曲线时, 随着温度不同便形成此类型相图, 如图 3-12 所示。图中表示, 当温度 $T = T_1$ 时, $G_{(x)}^s$ 曲线位于 $G_{(x)}^l$ 曲线下方, 即液相比较为稳定。所以, A、B 在 T_1 温度下形成单相液态溶液。随着温度下降, $G_{(x)}^s$ 曲线相对于 $G_{(x)}^l$ 曲线下移。在 $T = T_2$ 时, $G_{(x)}^s$ 曲线与 $G_{(x)}^l$ 曲线在 N 点相交相切, 因此固-液二相

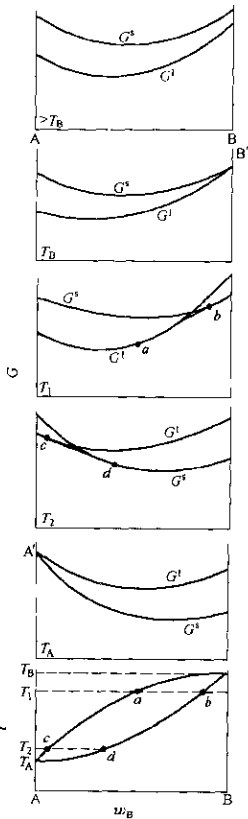


图 3-11 无最高点或最低点的完全互溶型二元系

在此平衡共存。又由于切点也是交点，所以二相平衡成分相同，此即相图中的最高点 N 。温度继续下降， $G_{(x)}^s$ 曲线继续以高于 $G_{(x)}^l$ 曲线的速度下移。在 $T=T_3$ 时， $G_{(x)}^s$ 曲线穿过 $G_{(x)}^l$ 曲线，因此可以作两条公切线得 a 、 b 、 c 、 d 四个切点，即在 T_3 温度下相图液相线上的 a 、 d 点和固相线上的 b 、 c 点。温度降到 T_4 时，两曲线在 B' 点相交相切，此点为组元 B 的熔点，同时在组元 A 的一侧相交，作公切线得切点 e 、 f ，此即相图上的 e 、 f 点。温度降到 T_5 ，两曲线只在 A' 点相交相切，此点即组元 A 的熔点。往后， $G_{(x)}^s$ 曲线总是处于 $G_{(x)}^l$ 曲线下方，故单相固溶体稳定存在。

综合上述结果，便得此类型相图。

第Ⅲ种类型为具有最低点的完全互溶型相图。

当 $G_{(x)}^l$ 曲线为下凹弯曲度较大的 U 形曲线，而 $G_{(x)}^s$ 曲线下凹较平缓时，便出现此类型相图，如图 3-13 所示。由图可见，在 T_1 温度下， $G_{(x)}^l$ 曲线位于 $G_{(x)}^s$ 曲线以下，此时二元的单相液态溶液较为稳定。温度降到 T_2 ， $G_{(x)}^s$ 曲线相对于 $G_{(x)}^l$ 曲线下移，并在 B' 点相

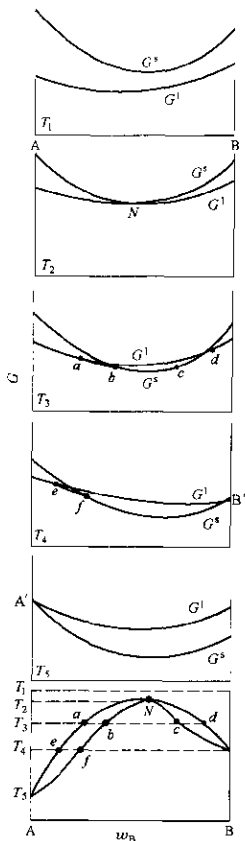


图 3-12 具有最高点的完全互溶型二元系

交相切，此即为组元 B 的熔点。其后随着温度继续下降至 $T = T_3$ ，两曲线相交，作公切线得切点 a, b ，这时组成为 x_a 的溶液与组成为 x_b 的固溶体平衡共存，从而得液相线上的 a 点和固相线上的 b 点。同时两曲线又在 A' 点相交相切，故温度 T_3 又是组元 A 的熔点。温度下移至 T_4 时，两根曲线在两处相交，可作两条公切线得切点 c, d, e, f ，此即组成 x_c 和 x_f 固溶体分别与组成 x_d 和 x_e 液溶体在此温度下平衡共存，从而得液相线的 d, e 点和固相线上的 c, f 点。温度降至 T_5 时，两曲线在 N 点相交相切，此即组成相同的固-液二相平衡共存，在相图上为最低点 N' 。温度再下降，体系不再出现二相，而是单相的固溶体。

综合上述，即得此类型相图。

液态完全互溶而固态部分互溶的二元相图则有所不同。在该体系中，由于液态完全互溶，故液相吉布斯自由能曲线 $G_{(L)}$ 仍为下凹的 U 形曲线。但因固态部分互溶，故这两个组元所形成的固溶体的吉布斯自由能曲线 $G_{(S)}$ 必是具有两个极小值类

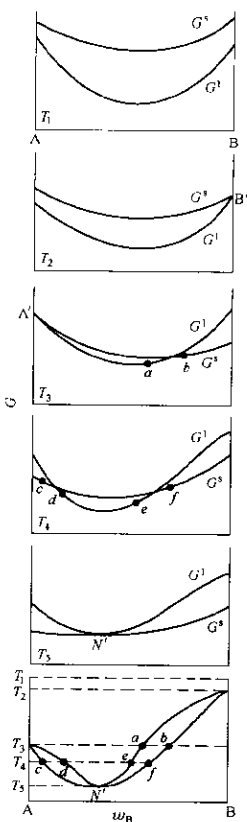


图 3-13 具有最低点的完全互溶型二元系

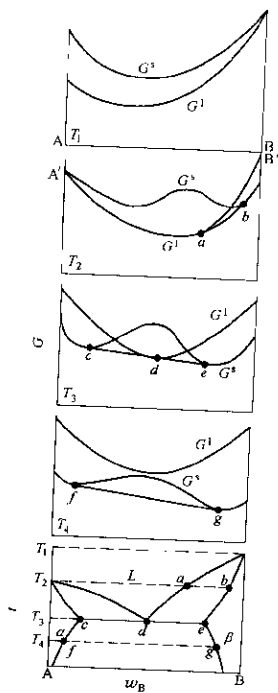


图 3-14 共溶型二元系

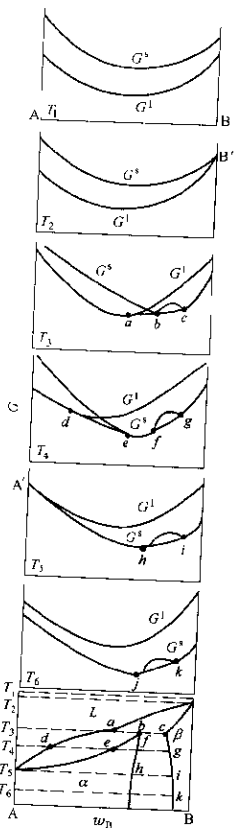


图 3-15 转熔型二元系

型曲线。在温度降低时，此两曲线同样都在上移，但 $G_{(s)}^I$ 较 $G_{(s)}^{II}$ 上移快，所以彼此交换位置和穿过。随着 $G_{(s)}^I$ 曲线弯曲及其极小值位置的不同， $G_{(s)}^I$ 曲线可以在 $G_{(s)}^{II}$ 曲线的一边穿过，也可以在 $G_{(s)}^{II}$ 曲线的两个极小值中间穿过，于是便构成了两个基本类型的相图，即共溶型（图 3-14）和转熔型（图 3-15）相图。

从相图的结构可以看出，固态部分互溶的共溶型相图可以认为是具有最低点的完全互溶型相图和固态部分互溶型相图的组合，如图 3-16 所示。可以证明图中温度 T 必须等于 T' 。因为在温度 T 时，固相 a 与液相 b 平衡共存。但从部分互溶相图看，固相 a 又必须与固相 c 平衡共存。所以 a 、 b 、 c 三相为平衡共存。同样，在温度 T' 时，根据完全互溶型相图和部分互溶型相图，也可得出液相 b' 与固相 c' 和 a' 三相平衡共存。但根据相律 $f = K - \varphi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ ，自由度为零，即温度和组成都为恒定，故 T 必须与 T' 重合。

固态部分互溶的转熔型相图也可看成是无最高点或最低点的完全互溶型相图与固态部分互溶型相图的组合（见图 3-17）。根据相律同样可以证明相图中的温度 T 必须与 T' 重合。

共晶反应的二元相图则

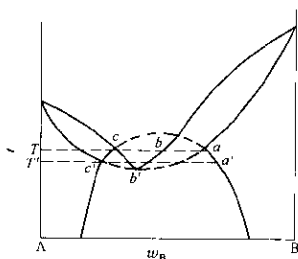


图 3-16 共溶型相图可看成完全互溶型和固态部分互溶型相图的组合

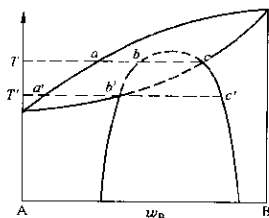


图 3-17 转熔型相图可看成完全互溶型和固态部分互溶型相图的组合

是另外一种情况。在这种类型的体系中，液态完全互溶而固态则完全不溶，有时还生成化合物。

所以，液相的吉布斯自由能曲线 $G_{(L)}$ 仍是下凹的 U 形曲线。但是，由于无论是纯组元还是化合物在固态时都完全不互溶，因此固相的吉布斯自由能便是纯组元 A、B 或化合物 D 的固态吉布斯自由能，分别以 G_A^s 、 G_B^s 和 G_D^s 表示。由于它们的组成恒定，所以 G_A^s 、 G_B^s 、 G_D^s 的值也不随组成而变，而只随温度而变。

如图 3-18 便是生成一个稳定化合物的低共溶型二元系。温度为 T_1 时，曲线 $G_{(L)}$ 位于 G_A^s 、 G_B^s 和 G_D^s 之下，液相稳定。温度为 T_2 时，曲线 $G_{(L)}$ 与 G_D^s 在 d_2 点相交相切，即固相 D 与同组分的熔体 x_d 平衡共存，亦即化合物 D 的熔点。 T_3 时 G_D^s 已下移至 $G_{(L)}$ 曲线下方 d_3 点，表示 D 已独立稳定存在。过 d_3 点作 $G_{(L)}$ 曲线的两根切线得 a 、 b 两切点，此即 T_3 温度下与 D 平衡共存的两个液相组分。由于 T_3 时曲线 $G_{(L)}$ 还通过 B' 点，所以 T_3 也是组元 B 的熔点。至 T_4 温度， d_4 向 $G_{(L)}$ 作切线与 B'' 向 $G_{(L)}$ 作切线相重合，所得公切点 f 表示组分 x_f 液相与 B、D 固相三相平衡共存。由

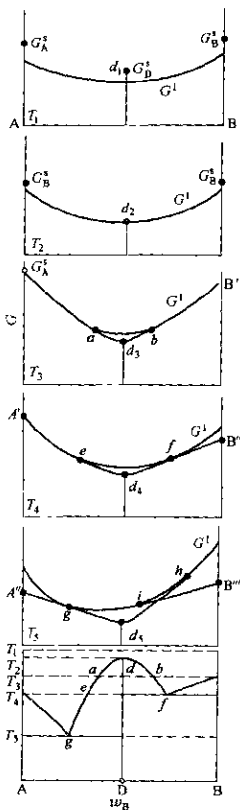


图 3-18 生成稳定化合物的二元系

于液相组成点 f 位于 d_1 和 B'' 之间, 根据杠杆规则判定此三相之间为共溶(共晶)反应, T_1 为此三相之间的共晶温度。另外, e 点则为液相 x_e 与化合物 D 的平衡共存点, 并且, $G_{(x)}^l$ 曲线还通过 A' 点, 故 T_4 又是 A 的熔点。温度降至 T_5 , G_A^s 、 G_B^s 、 G_D^s 均位于曲线 $G_{(x)}^l$ 下方。由于从 A'' 点和 d_5 点向曲线 $G_{(x)}^l$ 作的切线重合, 所以组分为 x_e 的液相与 A 、 D 固相三相平衡共存。同样, 根据杠杆规则确定此三相之间亦为共晶反应, T_5 为共晶温度。而在 D - B 之间, 由于从 d_5 点和 B'' 点向 $G_{(x)}^l$ 曲线作的切线相交, 说明在此组成的区域内液相已不能在 T_5 温度下稳定存在, 只有 D 和 B 的平衡共存。

将不同温度下的上述各点垂直下移至图 3-18 下面的图中, 便可绘出该体系的二元相图。

如果在 A - B 之间生成的是不稳定化合物 D , 则出现如图 3-19 所示的情况, 在图中的 T_1 温度时, 曲线 $G_{(x)}^l$ 过 B_1 点, 此即组元 B 的熔点。温度降低, G_A^s 、 G_B^s 和 G_D^s 相对于 $G_{(x)}^l$ 曲线下移。至 T_2 , G_A^s (A_2 点) 仍在

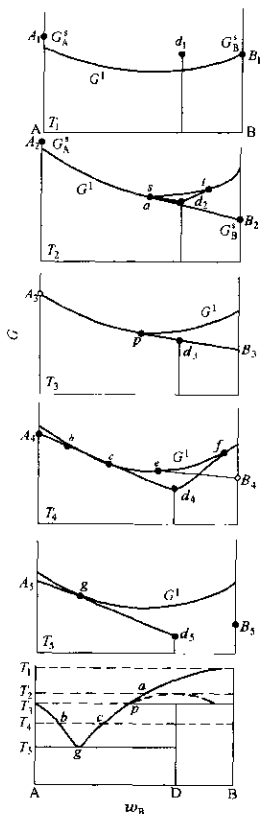


图 3-19 生成不稳定化合物的二元系

$G_{(x)}^L$ 曲线上方, 故无 A 析出。而 G_D^S 和 G_B^S 均在 $G_{(x)}^L$ 曲线下方 (d_2 和 B_2 点), 故结晶析出 D 和 B。由 d_2 点和 B_2 点向曲线 $G_{(x)}^L$ 作切线可见, 切线 aB_2 位于切线 d_2s 和 d_2t 下方, 表明 T_2 温度时体系分离成 $B+L_a$ (即晶相 B 与液相 x_a 平衡共存) 的吉布斯自由能值低于分离成 $D+L_s$ 或 $D+L_t$ 的吉布斯自由能值。所以, T_2 温度时 G_D^S 虽已位于 $G_{(x)}^L$ 曲线下方, 但体系仍是组分 x_a 的液相与组元 B 的固相平衡共存。

温度为 T_3 时, G_A^S 在 $G_{(x)}^L$ 上, 此即 A 的熔点。而 G_D^S 和 G_B^S 已移到 d_3 和 B_3 点。从 B_3 向曲线 $G_{(x)}^L$ 作切线正通过 d_3 , 表明固相 B、D 与液相 x_p 三相平衡共存, 液相 x_p 在 B-D 延伸线上, 故 T_3 为转熔温度, 化合物 D 为不稳定化合物。

T_4 时 G_A^S (A_4)、 G_B^S (B_4)、 G_D^S (d_4) 皆在曲线 $G_{(x)}^L$ 下方。由 A_4 、 B_4 、 d_4 点向曲线 $G_{(x)}^L$ 作切线得切点 b 、 e 和 c 、 f 。从而得相图中液相线上的 b 、 c 点。因切线 d_4f 和 B_4e 位于 d_4 - B_4 连线的上方, 表明在 D-B 组分区间在 T_4 温度下无液相出现, 为化合物 D 和组元 B 的稳定区。至 T_5 温度时, G_A^S 、 G_B^S 、 G_D^S 值分别下移至 A_5 、 B_5 、 d_5 点。由 d_5 和 A_5 向 $G_{(x)}^L$ 曲线作切线, 两根切线正好重

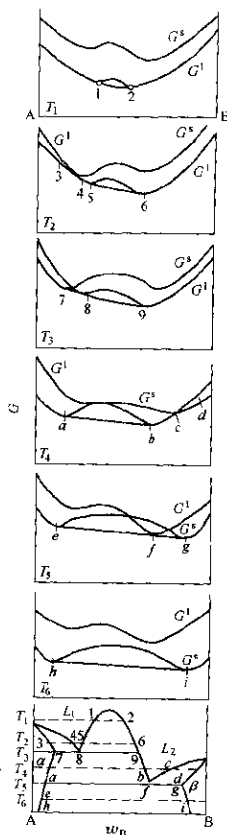


图 3-20 液态和固态都部分互溶的二元系

合,切点为 g ,表明此时三相平衡共存。因 g 点位于 A_5 和 d_5 之间,可知是共晶反应。 T_5 为 A、D 和液相的共晶温度,而 D-B 间在 T_5 温度下与 T_4 时类似,也是 D、B 两个固相平衡共存,所绘相图如图 3-19 下方的图形所示。

偏晶反应型的二元相图不同于上述类型相图,在于它是 A、B 两个组元在液态和固态时都能部分互溶,所以 $G_{(x)}^l$ 和 $G_{(x)}^s$ 都有两个极小值(见图 3-20)。在某一温度下, $G_{(x)}^l$ 与 $G_{(x)}^s$ 不相交,且 $G_{(x)}^l$ 位于 $G_{(x)}^s$ 下方(温度高于 T_1),则液相稳定; $G_{(x)}^s$ 位于 $G_{(x)}^l$ 下方(T_0 温度),则固相稳定。若 $G_{(x)}^s$ 与 $G_{(x)}^l$ 两曲线相交,便可作公切线得切点。根据该温度下的切点位置,便可绘制出如图 3-20 下方的偏晶型相图。

关于相图的各种基本类型,将在下面的各节中叙述。

第五节 共晶型二元系

在二元体系中,如果固态的两个组元完全互不相溶,并且组成一个共晶系统,则这个相系便称为共晶型二元系。图 3-21 为典型的二元共晶系相图。图中 α 代表组元 A 的相, β 代表组元 B 的相,纯 A 组元的熔点为 t_A 。当组元 A 中加入 B 时,其熔点便沿着 $t_A E$ 不断下降,直至 E 点。同样,纯 B 组元的熔点为 t_B 。组元 B 中加入 A 时,其熔点也沿着 $t_B E$ 不断地下降至 E 点。在 E 点, A、B 两相同时结晶析出。 E 点称为共晶点,是本体系统中熔点最低的点(低共熔点)。

整个相图有一个单相区和三个二相区。单相区便是液相 L ;二相区

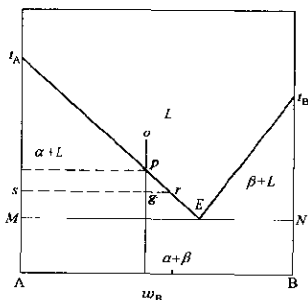


图 3 21 共晶型二元系

为 $\alpha+L$ 、 $\beta+L$ 和 $\alpha+\beta$ 。前两个相区为固液共存区，后一个相区为两个固相共存区。

t_AE 和 t_BE 线叫做液相线，它可以是直线也可以是曲线； MEN 线叫做固相线，它一定是一根直线。在所有的相图中，在液相线以上的区域都是液态区，而在固相线以下的区域都是固态区。在液相线和固相线之间的区域便是液态和固态平衡共存区。 MEN 固相线也称共晶线，共晶等温线和共晶水平线。这根线表示 α 、 β 、 L 三相共存于一个温度——共晶温度，所以它必定是一根水平直线。

在单相区 L 内， $f=3-\varphi=2$ ，它表示在这个区内可以任意变动温度和组成而不会使相的数量变化，因此这个相区也叫双变区。二相区 $\alpha+L$ 和 $\beta+L$ 则不同，该区 $f=3-2=1$ 。温度变化时液相的组成和数量都随之变化，固相的数量也变化，反之亦然，所以二相区也称单变区。至于共晶点 E ，它是 α 、 β 、 L 三相平衡共存， $f=0$ ，温度和组成都不能变，所以称为零变点、无变点或不变点。在共晶等温线上也代表三相平衡共存， $f=0$ ，温度和组成也是不能变，即液相组成为 E ，固相组成为 M 和 N ，即组元 A 和 B 的纯组成。在共晶等温线上只有一点 E 与单相区 L 相连。

该二元系的结晶过程是这样的。如果液相为共晶组成，当冷却至 E 点温度时， α 和 β 同时结晶析出，进行 $L=\alpha+\beta$ 反应；如果液相不是共晶组成，设为图 3-21 中的 o 点组成，冷却至 p 点时，开始析出 α 相。随着温度的不断下降， α 相的析出量不断增加，液相量也不断减少，其组成便沿 t_AE 方向变化直至共晶点 E 。这个冷却过程的液固相变化可用杠杆规则确定。例如组成为 o 的熔体（图 3-21）冷却至 g 点温度时，液固相之间的比例为：

$$L \times gr = \alpha \times sg$$

即
$$\frac{\alpha}{L} = \frac{gr}{sg}$$

图中水平直线 sr 称为结线，它是连接同一温度下同时平衡共存的两个相的连线。 s 固相和 r 液相称为该结线上的共轭相。结线这个概念对所有相图都适用，特别是三元相图中尤为重要。

第六节 同晶型二元系（完全互溶型二元系）

固态时和液态时两个组元都能以任何比例互相溶解的相系，称为同晶型二元系，如图 3-22 所示。图中有两根曲线，上面一根为液相线，下面一根为固相线。两根曲线都在组元 A 和 B 的熔点 t_A 和 t_B 处相交，任何组成的熔体冷却到液相线时开始析晶，到固相线时析晶结束。由图中的液相线可以看出，当组元 A 中加入 B 时，熔体的凝固温度升高；而组元 B 中加入 A 时，熔体的凝固温度降低。

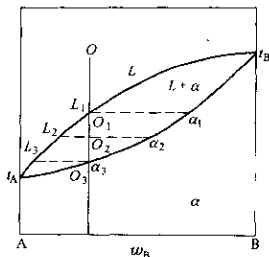


图 3-22 同晶型二元系

整个相图划分为三个区，液相线以上的区域为液相区 L ，固相线以下的区域为固相区 α ，液相线与固相线之间的区域为 $L + \alpha$ 二相区。 α 不是化合物而是固溶体，即 A、B 两个组元组成的一个二元互溶体。

设有一组成为 O 的熔体冷却结晶。当体系的温度降至 O_1 点时，开始析出固相，其组成由 α_1 表示，相对应的液相组成为 L_1 。实际上 O_1 点即 L_1 点，此时液相的组成仍为 O 或非常接近 O 点熔体的组成。

随着温度的不断降低，如温度降至 O_2 点时，液相组成由 L_1 变化至 L_2 ，固相组成也由 α_1 变化至 α_2 ， $L_2\alpha_2$ 为通过 O_2 点作与底边 AB 平行的结线。 α_2 和 L_2 的相对数量比例由杠杆规则决定。温度继续下降，液相和固相的组成分别沿液相线和固相线移动，直至 O_3 点温度时，液相 L_3 即将消失，体系全部凝固为组成相当于 O 点组成的 α_3 固相。

应该指出，在大多数的同晶型二元体系中，液相线和固相线

像图 3-22 表示的那样,是由一个组元的熔点连续延伸到另一个组元的熔点,曲线平滑且没有出现最高点或最低点。但有的同晶型二元相图的液相线和固相线会出现最高点和最低点,而且液相线与固相线必然在最高点或最低点处切线相遇(见图 3-23),其组成正好等于最高点或最低点的熔体,冷却时不发生组成的变化,固相组成和液相组成完全相同。这种析晶过程称为同组成析晶。

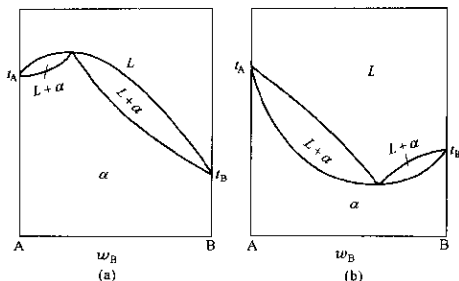


图 3-23 含最高点 (a) 或最低点 (b) 的同晶型二元系

第七节 固溶型二元系

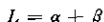
高温时两个组元在液态和固态都完全互溶,至低温时,完全互溶的固溶体又分成两个部分互溶的固溶体。Au-Ni 二元系(图 3-24)和 Au-Pt 二元系(图 3-25)便是这种情况,当温度降至临界点 G 以下时,完全互溶的固溶体便又分成两个部分互溶的固溶体,其相互溶解度分别沿 GF 和 GH 曲线而变。如果这种现象也在高温时发生,此时固态部分互溶的溶解度曲线上移,并与完全互溶的溶解度曲线相交,体系便变成了液态完全互溶、固态部分互溶体系,这便是固溶型体系。

固溶型体系相图有两种类型,一种是包含有共溶型结构的二元系,另一种是包含有转熔型结构的二元系。

一、共溶型（共晶型）

Pb-Sn 二元相图（图 3-26）便是这类共溶型相图。图中的 α 和 β 为固溶体， α 是以铅为主溶解有一定量锡的固溶体，而 β 则是以锡为主溶解有一定量铅的固溶体。图中曲线 AE 、 BE 为液相线，两液相线的交点 E 为共熔点，即共晶点，其共晶体是固溶体 α 和 β 而不是纯金属 Pb 和 Sn。 $ACEDB$ 是固相线， CM 和 DN 是 Pb 和 Sn 在固态时的溶解度曲线。随着温度的降低，它们之间的相互溶解度也减小。

设有一个组成为 W 的熔体从高温开始冷却，当温度降至液相线上 a 点时，便开始析出组成为 b 的固溶体 α 。随着温度的下降，固溶体 α 的组成便沿着 bC 曲线变化，液相组成则沿着 aE 曲线变化。固溶体 α 的量在不断增加，液相量不断减少。直至到达固相线 CD 的温度，液相组成为 E ，固溶体 α 的组成为 C 。此时从液相中同时又析出组成为 D 的固溶体 β ，体系发生下列共晶反应



所以，共晶反应过程只有一个温度（不变的温度），平衡的各相组成也固定不变， $f = C - \varphi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ ，直至液相完全转变为 $\alpha + \beta$ 共晶体为止。结晶完毕的固体为先结晶的 α 和后结晶的 $\alpha +$

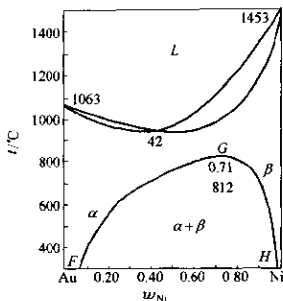


图 3-24 Au-Ni 二元相图

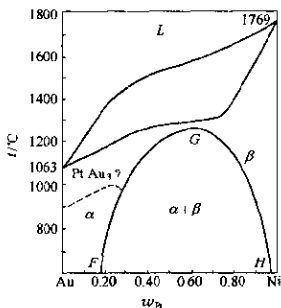


图 3-25 Au-Pt 二元相图

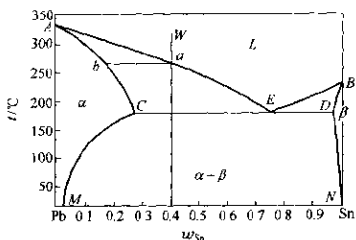


图 3-26 Pb-Sn 二元相图

β 。实际上，固相中便是 α 和 β 两相。温度再继续下降，虽然平衡的两相仍为 α 和 β ，但是固态溶解度却在减小， α 的组成沿着 CM 曲线变化，而 β 的组成则沿 DN 曲线变化。

二、转熔型（包晶型）

Ag-Pt 二元相图（图 3-27）可作为此类转熔型相图的例子。图中也有两个固溶体 α 和 β 。 α 是以银为主溶解有一定量铂的固溶

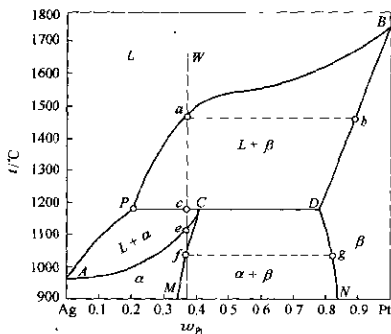
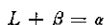


图 3-27 Ag-Pt 二元相图

体, β 是以铂为主溶解有一定量银的固溶体。AP、BP 两条液相线分别为固溶体 α 和 β 开始析出的分界线, ACDB 为固相线, CM、DN 为银和铂在固态时的溶解度曲线。

转熔型不同于共溶型, 在于共溶型的两个固溶体凝固温度都是随着溶质浓度增加而下降, 所以有一个温度最低的共溶点; 而转熔型则有一个固溶体的凝固温度是随溶质浓度增加而升高, 所以没有低共溶点。在三相点 P 处进行转熔 (包晶) 过程, P 点便是转熔 (包晶) 点。

设有一组成为 W 的熔体自高温开始冷却。当温度降至 a 点时, 从熔体中即结晶析出组成为 b 的固溶体 β 。随着温度的下降, 液相组成便沿着 aP 发生变化, 固溶体 β 的组成则沿 bD 变化。温度降至 c 点时, 液相组成为 P , 固溶体 β 的组成为 D 。此时, 液相与固溶体相作用生成另一固溶体 α 。这便是转熔反应



此时 $\varphi=3$, $f=0$, 直至转熔反应结束。由图 3-27 可见, 转熔反应进行至固溶体 β 消耗净尽 (在别的体系中或在本相图 CD 间组成的熔体冷却时却不是如此, 而是液相在反应中消耗净尽), 留下液相和固溶体 α 。温度再继续下降, 液相组成沿 PA 变化, 固溶体 α 的组成则沿 CA 变化。至 e 点, 液相全部冷凝为固溶体 α 。温度再降至 f 点, 体系重新出现组成为 g 的固溶体 β 。然后随着温度的下降, 固溶体 α 的组成便沿 fM 曲线移动, 固溶体 β 的组成沿 gN 曲线移动。

第八节 偏晶型二元系

偏晶型二元系即在液态时部分互溶的二元系, 也称偏熔型二元系。在液相部分互溶的情况下, 液体分为两层, 一层是组元 A 溶解组元 B 的饱和熔体, 而另一层则是组元 B 溶解组元 A 的饱和熔体。Ga-Hg 二元系可作为偏晶型相图的例子, 如图 3-28 所示。由图可见, 在常温 ($\sim 30^\circ\text{C}$) 下这两个组元便开始分成了两层, 而且它们之间的相互溶解度都比较小。例如在 100°C 时, 液相汞中加

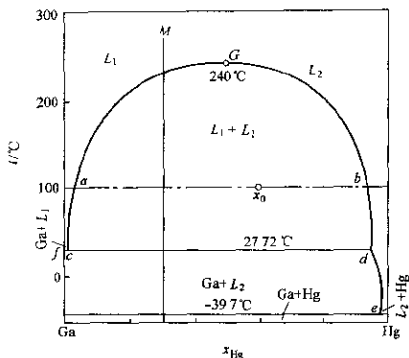


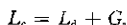
图 3-28 Ga-Hg 二元系相图

入镓，开始时镓可以溶解在汞中，保持单相熔体。随着镓的加入量增大，直至其浓度达 b 点之后，汞相便开始析出第二个液相（镓相），其组成由 a 点表示。如果温度恒定，继续向体系加入镓至 x_0 点，此时这两个液相的组成并不改变，仍然分别保持 a 点和 b 点的组成。因为二元的二相体系自由度为 1，温度不变时组成也不改变。但是两个液相的相对数量则在变化，其比值可由杠杆规则判定。直至总组成移动到 a 点之后，若再加入镓，汞液相即消失，体系又成为单一液相。

在通常的情况下，温度升高，组元之间的相互溶解度也增加。但是也有相反的情况，当温度升高时其相互溶解度却下降。对于 Ga-Hg 二元体系，温度提高时镓在汞中的饱和溶解度也不断增大，形成一条 dG 饱和溶解度曲线；同理，汞在镓中的饱和溶解度也不断增大，形成一条 cG 饱和溶解度曲线。至 240°C ，两条溶解度曲线在 G 点汇合，此时镓相和汞相溶液组成都是 G 点的组成， $f=0$ ，因此， G 点的温度和组成都不变。 G 点称临界点，该点温度

称临界温度。然而， G 点并非这两溶解度曲线的交点，而是由一条曲线连续过渡到另一条曲线的转折点，即这两条曲线的汇合点。过 G 点的切线平行于相图的水平轴，所以临界点是该曲线上的温度最高点。在临界点的两侧延伸的溶解度曲线 cG 和 dG 统称为分溶线。在某一温度下平衡共存的两个液相称共轭溶液，其组成由该温度的等温线与分溶线的两个交点来确定。

在图 3-28 中，分溶线与镓的液相线相交于 c 和 d 点，所以在 fcd 线的温度下进行下列反应：

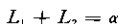


此反应称偏晶反应，此时体系为三相平衡， $f=0$ ，即反应是在温度和组成都不变的情况下进行，直至其中的一个相消失为止。所以， fcd 线既是等温线，也是结线和偏晶反应线。

设有一组成为 M 的熔体从高温开始冷却。当温度降至分层区内时，熔体开始分层，一层是以镓为主饱和了汞的液相，另一层是以汞为主饱和了镓的液相。当温度降到 100°C ，镓的组成到达 a 点，汞的组成到达 b 点，两相的质量由杠杆规则判定。再冷却至 27.72°C ，此时进行偏晶反应，成分为 c 的熔体 L_c 分解为纯的固态镓和组成为 d 的液相。在温度不变的情况下，过程进行至 L_c 完全消耗净尽为止，体系变成固态镓和 L_d 两相， $f=1$ 。温度再继续下降，汞液中不断析出纯镓，汞液组成沿 de 线变化至 e 点，在 -39.7°C 温度下进行共晶反应，同时析出纯镓和纯汞，直至液相完全消失，析晶终结。

上述是偏晶型与共晶型组合的二元系情况。实际相图中可以有各种各样的组合。此时相图结构虽有差异，但其原理则是相同的。

与偏晶型相似的还有一种称为综晶型的二元体系。此类体系液态时可以分层，在冷却结晶时则是两个液相反应形成一个固相。这种反应称为综晶反应，其反应式可写成：



综晶型二元系相图可用图 3-29 表示。图的两侧是共晶型二元

系的相图结构,中间部分为综晶型二元系的相图结构。 ad 、 bg 为液相线, se 、 sf 为固相线。 asb 则为综晶等温线。当然,在图 3-29 中的固溶体 α 相也可以是化合物相 D。

从图 3-29 可以看出,体系在高温时是一个均匀的熔体。当温度降至饱和溶解度曲线临界点以下时,液相开始分层,一直保持至综晶等温线的温度为止。

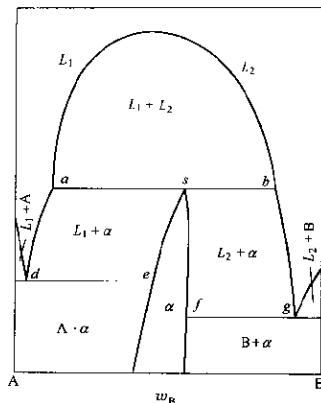


图 3-29 综晶型二元系相图

在综晶温度下, L_1 和 L_2 反应生成固溶体 α (或化合物 D)。固溶体 α 或化合物 D 的形成一定发生在 L_1 和 L_2 的分界面上,所以,这个反应必须在综晶等温线的温度下保持相当长的时间,才有可能达到相的平衡。而且,初生的固相层 (α 或 D) 又为反应的继续进行造成障碍。

在图 3-29 中,当熔体组成点位于 as 之间时,冷却将发生 $L_2 = L_1 + \alpha$ 反应;位于 sb 之间时,冷却则发生 $L_1 = L_2 + \alpha$ 反应。

第九节 化合物型二元系

一、同分熔化化合物型二元系

在化合物型二元系相图中,最简单的体系是具有同成分熔融合化合物的二元体系。 Nd_2O_3 - Al_2O_3 二元系 (图 3-30) 可作为此类型的例子。图中, Nd_2O_3 与 Al_2O_3 形成一个稳定化合物 $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。加热时,化合物在它的熔点温度下熔化,其液态组成与固态组成相同,所以叫做同分熔化或一致熔,这种化合物也就叫做

同分熔化化合物或一致熔化化合物。

这种相图可以看成是两个独立的最简单的共晶型二元系相图的组合，即 Nd_2O_3 - $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系和 $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - Al_2O_3 系的组合。它们的相平衡关系可由这两个简单相图来判定。

与此相似的也可以是固溶型二元系相图的组合，即在 A-B 二元系相图中出现化合物 AB，

体系冷却时，在 A、B 以及 AB 固相区内不一定是一根垂直直线，而是一个区间，即在固态时两个物体部分互溶而形成固溶体。有的相图不止出现一个化合物，也可能出现两个或更多的化合物。Cu-Mg 系相图（图 3-31）便是一例。由图可见，铜与镁生成两个同分熔化化合物 MgCu_2 和 Mg_2Cu ，它们的熔点分别为 819°C 和 568°C 。如果将这两个同分熔化化合物都作为一个组元看待，则这个相图便可分割为三个相图，Mg- Mg_2Cu 相图为共晶型二元系相图，Cu- MgCu_2 相图为固溶型二元系相图，而 MgCu_2 - Mg_2Cu 相图的 MgCu_2 侧形成固溶体 β ， Mg_2Cu 侧结晶时析出是纯组元。所以，它是上述两种类型组合的相图。

二、异分熔化化合物型二元系

Na-K 系为异分熔化化合物二元系，其相图如图 3-32 所示。体系中 Na 和 K 生成一个不稳定化合物 Na_2K 。温度在 6.6°C 时化合物熔融分解为固相 Na 和组分为 P 的液相 L_p ，反应为：

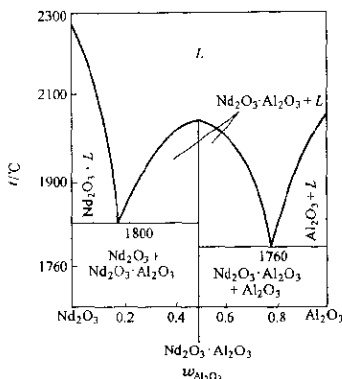
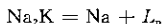


图 3-30 Nd_2O_3 - Al_2O_3 二元系相图

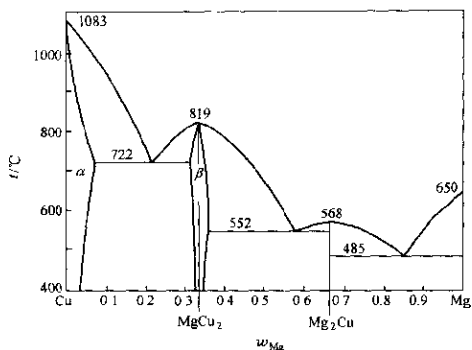


图 3-31 Cu-Mg 二元系相图

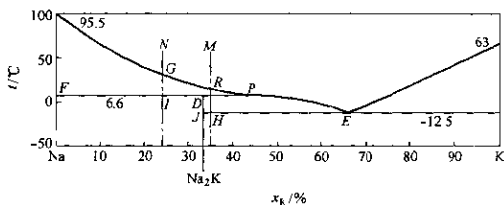
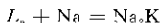


图 3-32 Na-K 二元系相图

熔化后的组成与化合物组成完全不同，所以称为异分熔化或不一致熔，化合物 Na_2K 称为异分熔化化合物或不一致熔化合物。

这类相图中，不同组成的熔体，其结晶过程将不一样。例如图中的 M 点组成的熔体，当温度高于 R 点的温度时，体系不会发生相变。降温到达 R 点，便开始有 Na 的晶体析出。随着 Na 的不断析出，液相组成点便沿着曲线 RP 不断变化。直至到达 P 点的

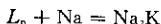
温度 (6.6°C) 时, 液相组成变为 P 点的组成, 开始产生固体化合物 Na_2K , 发生下列反应:



此时三相平衡共存, $f=0$, 这个反应便是转熔 (包晶), 温度保持不变, 液相的组成也不变。但是由于 Na_2K 的析出, 固相总组成点便要离开 Na 组元纵轴沿 FD 变化。直至固相 Na 完全消失, 固相点落到 D 点上时, 体系方能继续降温, 温度小于 6.6°C 。此时 $f=1$, 液相组成又沿着 PE 曲线变化, 不断析出 Na_2K 固体。至温度降到共晶温度 (-12.5°C) 时, 体系同时析出 K 和 Na_2K , $f=0$, K 、 Na_2K 和液相三相平衡共存, 液相组成点 (E 点) 也不变。但固相总组成点因 K 的晶相析出而离开 Na_2K 化合物纵轴沿 JH 变化。直至液相消失, 固相组成点正好落在 H 点即原熔体 M 的组成上, 最终析晶产物为 $\text{K}+\text{Na}_2\text{K}$ 。

组成为 N 的熔体在 G 点的温度下开始析出固体 Na 。至温度降到 6.6°C 时, 也发生转熔反应, 但不是 Na 相消失而是液相消失, 析晶的最终产物为晶体 Na 和化合物 Na_2K 。

由此可见, 组成点在 P 点左边的熔体冷却到 P 点的温度 (6.6°C) 时, 液相的组成变化到 P 点 (L_p), 发生下列转熔反应:



使原先析出的 Na 晶体又转化为化合物 Na_2K 。这个转熔过程也称回吸过程, $f=0$, 温度不变, 这个温度称为转熔温度, 相应的液相组成点 P 称为转熔点。上述反应称为包晶反应, 这是因为原先析出的 Na 晶体被 $L_p+\text{Na}$ 反应生成的固体化合物 Na_2K 包裹着而命名, P 点便是包晶点。

三、固相内化合物生成和分解的二元系

此类相系中, A 与 B 形成化合物 D , 以及 D 分解为 A 和 B 都在固相中进行, 图 3-33 描绘了这类相图。体系中 A 和 B 形成化合物 D (A_mB_n)。图中 (a) 表示化合物 D 在低温下稳定, 当固相化合物 D 加热至温度 t_D 时, 便分解为固相 A 和固相 B , 其反应为:



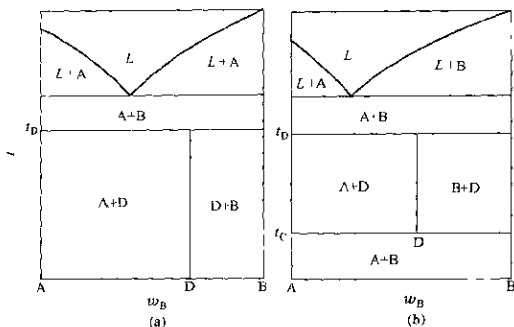


图 3-33 固相内化合物生成和分解的二元系

t_D 便是化合物 D 的分解温度。而当温度由高向低降至 t_D 时，固相 A 和 B 又会按上式的相反方向化合生成 D ($A \cdot B$)。所以 t_D 又是化合物 D 的生成温度。不管是化合还是分解，在 t_D 温度下的体系自由度都是零。

而在图 (b) 中，固体化合物 D 则是在一定的温度区间 ($t_C \sim t_D$) 稳定存在。在此区间以外的温度下，此化合物都是不稳定的，都分解为固相 A 和固相 B 。当体系升温至 t_C 时，固相 A 和 B 化合生成 D 。继续升温至 t_D ，化合物 D 又分解为固相 A 和 B 。反之亦然。同样，不管是化合还是分解，体系在 t_C 和 t_D 温度下的自由度也都为零。

第十节 有晶型转变的二元系

物质在固态时有同素异型体存在，则在其相图上便会出现晶型转变曲线。在二元体系中，晶型转变的温度与压力和组成（组元含量）有关。在压力固定不变的情况下，晶型转变的温度则随组成而变。由此，晶型转变将有下列三种情况。

一、晶型转变温度以上和以下都没有固溶的情况

由于体系中没有固溶情况，在压力一定时，发生晶型转变的组元（结晶相）在二元系中为纯的组元，不受另一组元的影响。纯组元的组成恒定，所以晶型转变的温度也恒定。因此，在这种固态时两组元互不相溶的二元系中，相图上的晶型转变线一定是一条恒温水平线。

在该体系中的固液共存区和固相共存区，都可能出现晶型转变曲线，因为在这些相区内析出的固相都是纯物质，所以晶型转变曲线都是恒温水平线，如图 3-34 所示。图中 gh 、 ij 、 kl 都是结晶转变线。 gh 与液相线 be 相交于 g ，并且 be 在 g 处发生曲折，这是由于 B_α 晶型与 B_β 晶型的凝固点随浓度的变化率而不同的缘故。将 eg 延伸与组元 B 纵轴相交，其交点可近似地表示 B_β 的熔点。而 bg 的延长线与 ae 延伸线的交点则是 B_α 与 A 的低共熔点。 ij 为 B_β 和 B_γ 的晶型转变线， kl 则为 A 和 A_α 的晶型转变线。

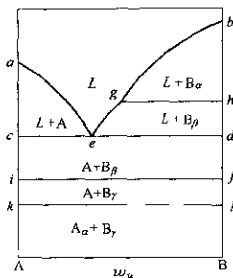


图 3-34 共晶型二元系的晶型转变

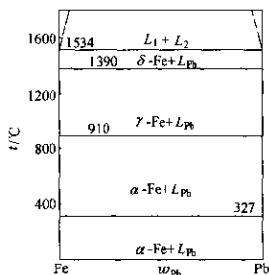


图 3-35 Fe-Pb 二元系相图

Fe-Pb 二元系相图 (图 3-35) 可作为这类相图的实际例子。铁和铅的熔点分别为 1534°C 和 327°C。铁有两个同素异型转变点，当熔体冷却时，在 1534°C 温度下铁以固相析出。它的比重比铅小，所以铁浮到铅液的表面。随着温度的降低，铁经过 δ 、 γ 、 α 的三种晶

型转变，转变温度分别为 1390 C 和 910 C。至 327 C 时铅液凝固，形成上层为铁下层为铅的固体。

二、晶型转变温度以上和以下都完全固溶的情况

晶型转变温度以上和以下都完全固溶，说明这种晶型转变都是在固溶体相区内进行的反应。其晶型转变温度不是恒定的，而是随组成的变化而变化。这一点，与熔体冷却时析晶温度随组成变化的固溶型二元系相似。因此，在这类相图中，也会出现既无最高点也无最低点的连续晶型转变、有最低点的连续晶型转变以及有最高点的连续晶型转变三种情况，这里不作一一叙述，而只是将其中的一些相图结构介绍如下。

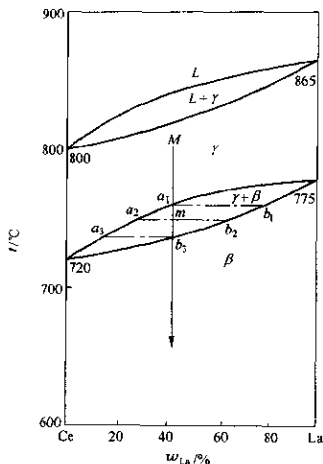


图 3-36 Ce-La 二元系相图

(1) 二元系的两个组

元各有一个同素异型转变点，并且同素异型转变前后都生成相同的晶格，此时便可得到与完全互溶型二元系相图相似的相图。Ce-La 二元系相图便是这类相图的例子(图 3-36)。图中上方的两根曲线为高温下液固两相转变的液相线和固相线；下方的两根曲线为低温下的晶型转变开始线和晶型转变终了线，它们表示不同晶型所构成的两个固溶体之间的平衡。

Ce 在 720°C 有一个晶型转变点，La 在 775°C 也有一个晶型转变点，所以，溶解在 Ce 中的 La 的固溶体在固态下进行晶型转变，溶解在 La 中的 Ce 的固溶体也进行同样的晶型转变。两种晶型转

变的开始线和终了线相互连续过渡形成图 3-36 中的圆滑曲线。这两根曲线虽然是表示在固相中进行晶型转变的曲线，但其原理与该图上方的液相结晶的液相线和固相线情况很相似。

设有一组成为 M 的熔体冷却结晶后进入了 γ 固相区，再继续降温至 a_1 时， γ 固溶体中逐渐析出组成为 b_1 的 β 固溶体。因为反应是在晶体结构的固体中形成具有新晶格结构的固体，所以过程进行得很慢。若要保持平衡状态的转变，便需要有足够的时间。由图可见，新生的固溶体含 La 比原来的固溶体要高，所以余下的旧相固溶体中 La 必然减少。温度再继续下降至 m 点，析出的新相浓度沿转变终了线移动至 b_2 点，余下的旧相浓度也沿转变开始线移动至 a_2 点。根据杠杆规则，新相与旧相的量之比为 $ma_2 : mb_2$ 。温度下降至 b_3 点，新相浓度便是 b_3 ，旧相浓度为 a_3 。这时，用杠杆规则判定旧相开始消失，体系是完全转变为新相，而且新相的浓度 b_3 正好是原组成熔体 M 的浓度，即以新的固溶体形式回到最初的组成。

(2) 仅有一个组元具有一个同素异型转变，Ni-Co 二元系便是这种相系，见图 3-37。钴在 420°C 时发生晶型转变，在此温度以上直至熔点 1492°C 为面心立方晶格 (fcc)，在此温度以下为密排六方晶格 (hcp)。镍从绝对零度至熔点 1453°C 止为面心立方晶格，横穿面心立方晶格固溶体区的横线为磁性转变线。相图的结构表明，在液态时镍和钴能均匀溶解，在固态时的高温侧也能形成面心立方晶格的无限溶解固溶体，而在低温侧的 420°C 以下则出现钴的同素异型结晶转

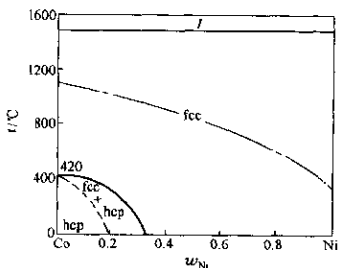


图 3-37 Ni-Co 二元系相图

变。

(3) 仅有一个组元具有两个同素异型转变，如 Fe-Al 二元系相图 (图 3-38)。该图仅是靠 Fe 组元一侧的极小部分 (含 3% Al 原子质量)。当组元铁加入铝时，铁在 910°C 的同素异型体 A_3 的晶型转变温度向高温移动；而在 1390°C 的同素异型体 A_4 的晶型转变温度则向低温移动。两组曲线汇合为圆滑的曲线。

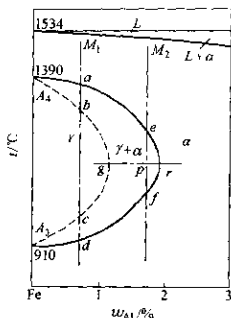


图 3-38 Fe-Al 二元系相图

设有一个组成为 M_1 的熔体冷凝后进入 α 固溶体相区，温度继续下降时到达 A_4 转变开始线的 a 点，此时从 α 固溶体中开始析出 γ 固溶体。冷至 b 点时则完全转变为 γ 固溶体。其后温度再降至 c 点与 A_3 转变开始线相交， γ 固溶体又开始向 α 固溶体转变。直至降温到 A_3 的转变终了线上的 d 点时，晶型转变过程结束，完全变成 α 固溶体。

组成为 M_2 的熔体结晶过程则有所不同，它降温冷却进入 α 固溶体相区后，再继续降温在 e 点与 A_4 转变开始线相交，开始析出 γ 固溶体。温度继续下降， γ 固溶体量也不断增高。在 p 点时的 γ 固溶体量最大。其后在降温过程中 γ 固溶体量又逐渐减少，直至 f 点与 A_3 转变终了线相交时，又完全完成了均匀的 α 固溶体，晶型转变过程结束。

(4) 一个组元具有两个同素异型转变，另一个组元具有一个同素异型转变或生成中间相，如图 3-39 所示。图 (a) 在固态时发生与包晶反应相同的反应，所以将它称包析型， p 点叫包析点。设有一个组成为 M 的熔体冷凝进入至 α 固溶体相区之后，继续降低温度。至 a 点开始析出 β 固溶体。降温直至 b 点，形成组成为 f 的 α 固溶体和组成为 e 的 β 固溶体。在此温度下，发生与包晶反应相同的包析反应，形成组成为 p 的 γ 固溶体和组成为 e 的 β 固溶体。

体系继续降温, β 固溶体也继续转变为 γ 固溶体, 至 c 点晶型转变过程结束, 体系全部变成 γ 固溶体相。

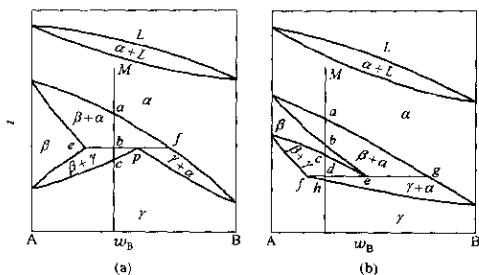


图 3-39 完全固溶相区内的晶型转变

图 3-39 (b) 是在固态下发生与溶晶型反应相同的反应, 所以将它称为再析型。所谓溶晶即在降温时熔体完全凝固为固体之后, 再降温则固体中再次产生熔体。如将图 3-39 (b) 的 α 视为 L 液相, M 组成的熔体冷却时, 从 a 点开始析出 β 固溶体, 至 b 点液相消失全变成 β , 到 c 点时 β 中又析出 γ 固溶体, 在 d 点剩下的 β 固溶体变到 e 点的组成, 析出的 γ 固溶体变到 f 点的组成。这时发生下列反应:



固相再熔产生液相, 直至 β (e 点) 完全消失, 温度才开始下降。

再析反应与上述溶晶反应一样, 组成 M 在 α 区冷却, 在 a 点开始析出 β 固溶体, 至 b 点全变为 β 。之后在 c 点开始析出 γ 固溶体, 在 d 点形成 f (γ 固溶体) 和 g (α 固溶体)。由于是 α 固溶体在反应中消失之后又再次析出, 所以将它称为再析反应。

三、晶型转变温度以上完全固溶, 以下部分互固溶或不溶的情况

该类型相图如图 3-40 所示。图的上方实际上是一个同晶型二

元系,图的下方形似固溶型二元系。图中 e 点称共析点, aeb 线称共析等温线。 α 和 β 为部分互溶的固溶区。 fa 、 fe 、 gb 、 ge 曲线都是不同固相的分界线。

由图 3-40 可以看出,组元 A 和组元 B 都存在有同素异型变化。在高温情况下,体系为完全互溶;温度降低,体系变成了部分互溶系统。然而,同素异型变化并不是共析体系的必要条件。

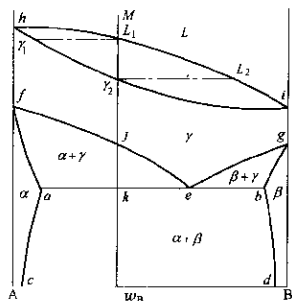


图 3-40 固溶共析二元系

当有一组成为 M 的熔体冷却时,参照以前所述的原理,在 L_1 下开始析出组成为 γ_1 的固相。温度降至 γ_2 点,液相消失,体系全部凝固为组成相当于 M 点组成的 γ_2 固相,即 γ 固溶体相区。继续降温至 j 点,开始析出固溶体 α 。直至温度降至 k 点,形成组成为 a 的 α 固溶体和组成为 e 的 β 固溶体。体系继续降温, β 固溶体的组成再次调整,沿着曲线 bd 变化,而 α 固溶体的组成沿曲线 ac 变化。

当二元体系中仅有一个组元具有同素异构转变点时,由于同素异构转变点的存在,其固溶度极限有非连续地减小的情况。其基本状态图型如图 3-41。图中由于存在转变点而出现共析型,当 α 固溶体转变为 γ 固溶体时,固溶体极限显著减小。Ti-U 系(图 3-42)便是这类图例,它是共析型和包析型兼有的体系。Ti 的熔点为 1720°C ,在 882°C 有同素异构转变点,高温时为体心

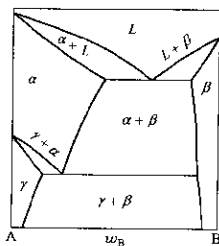


图 3-41 部分互溶共析二元系

立方晶格 γ (bcc), 低温为密排六方晶格 α_{Ti} (hcp)。U 的熔点为 1133°C, 在 657°C (由斜方晶系转变为正方晶系) 和 768°C (由正方晶系转变为体心立方晶格) 有两个同素异构转变点。图中有以 TiU_2 为中心的中间相。熔体凝固时, 首先变为 γ 相的均匀固溶体。但由于 Ti 和 U 存在同素异构转变点而产生共析现象。这是被中间相分成 Ti 侧和 U 侧各自的共析型, Ti 侧和 U 侧都因共析反应使固溶度极限显著减小。U 侧由于另一个同素异构转变点, 又产生包析反应, 固溶度极限也保持显著减小的状态。

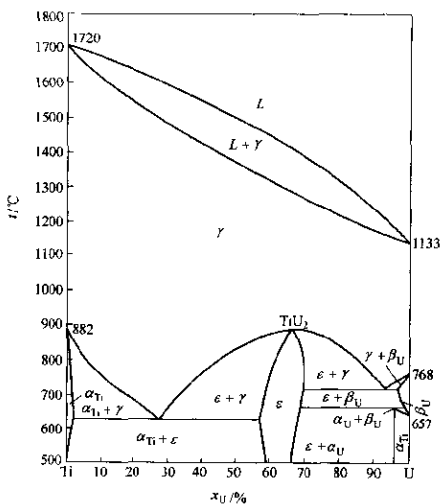


图 3-42 Ti-U 二元系相图

第十一节 化合物的稳定性

异分熔化化合物是不稳定的, 在低于熔点温度下便分解了, 所以在液态时并不存在。而同分熔化化合物一般是稳定的, 但稳定

程度各有不同，有些在液态时也会部分分解。

大量的实验资料表明，由化合物组成点处的液相线和固相线的形状可以判断该化合物的稳定性，即该化合物的分解程度。在化合物组成点处的液相线和固相线曲率半径越大，则该化合物熔化后的分解程度也越大，即在液态时越不稳定，而且化合物在液态时要比在固态时更易分解。

化合物的稳定程度与液相线及固相线形状的关系如图 3-43 所示。如果化合物在液态时稳定而不易分解，则液相线在最高点成锐角，即有奇异点〔图 3-43 (a) 和 (b)〕，而且这奇异点的锐角越尖，此化合物在液态时也越稳定，或者说要在更高的

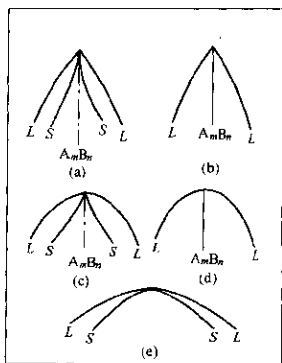


图 3-43 稳定程度不同的化合物的固相线 (S) 和液相线 (L) 形状

温度下才发生分解。如果液相线最高点是平滑的，没有奇异点，则此化合物在液态时能分解〔图 3-43 (c) 和 (d)〕。固相线的形状也表示出化合物的稳定程度。固相线的最高点越尖，则此化合物在固态时越不易分解，如图 3-43 (a)、(b)、(c)、(d) 都属此类。图 (a) 和 (c) 是化合物生成固溶体的情况，化合物的成分是可变的；图 (b) 和 (d) 则只生成成分不变的化合物，此时两根固相线合成一根垂直的直线。图 3-43 (e) 的固相线和液相线在最高点处都是平滑的，它表示化合物在液态和固态下都能分解。

第十二节 二元系相图实例剖析

下面给出几个在冶金中见到的比较复杂的二元系相图，并加以剖析和讨论。

一、Cu-Zn 二元系相图

Cu-Zn 合金也称黄铜，具有代表性的有 70 黄铜（70%Cu，30%Zn）和 60 黄铜（60%Cu，40%Zn）。Cu-Zn 系二元相图见图 3-44。由图可见，Cu-Zn 体系中形成的化合物都是不同成分的化合物，有六个 $f=0$ 的反应，其中五个是转熔反应，一个是共晶反应（共析反应）。

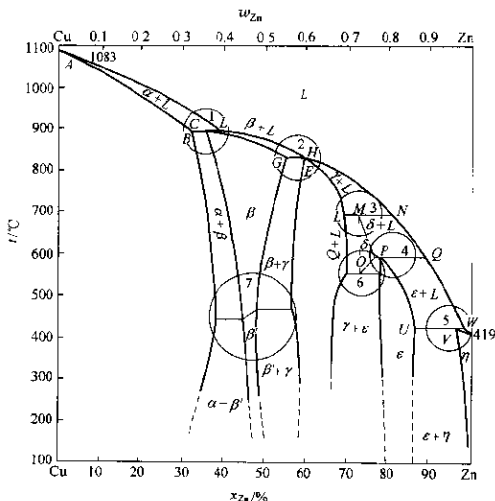


图 3-44 Cu-Zn 系相图

转熔反应为：

- ① $\alpha_B + L_D = \beta_C$
- ② $\beta_G + L_H = \gamma_E$;
- ③ $\gamma_L + L_N = \delta_M$;

$$④ \delta_O + L_Q = \varepsilon_P;$$

$$⑤ \varepsilon_u + L_w = \eta_v;$$

共析反应为:

$$⑥ \delta = \gamma + \varepsilon$$

图 3-44 中的 7 为有序无序转变。在简单成分比的固溶体中, 在冷却的中途, 有从某一温度开始进行有序地原子排列, 以温度为函数进行有序化的情况。当加热有序化固溶体时, 在临界温度下又恢复到完全的无序状态。此即有序无序转变, 其有序化的开始温度称为有序转变温度或有序转变点。

图 3-44 中共有七个单相固溶体区, 分别以 α 、 β 、 β' 、 γ 、 δ 、 ε 和 η 表示。

二、Cu-Al 二元系相图

Cu-Al 合金即硬铝合金, 它具有质轻而强度大的特性。标准的

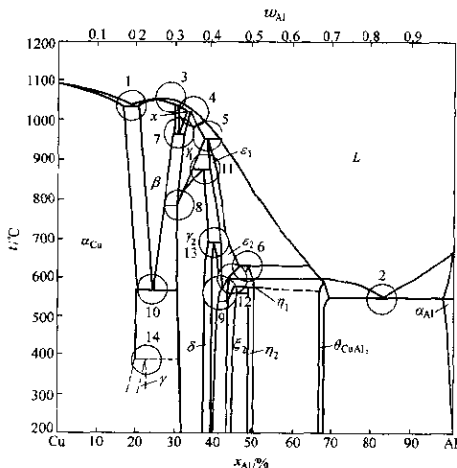


图 3-45 Cu-Al 系相图

Wilm 硬铝除含铜铝以外,还含有镁、硅、锰,大致组成为, $\%$: $w_{Cu}=3.5\sim 4.5$, $w_{Mg}=0.5\sim 1.0$, $w_{Si}=0.5$, $w_{Mn}=0.5\sim 1.0$,其余为 Al,是飞机制造的新材料。当前相继出现的具有耐热、耐蚀、高强等不同特性的新的铝合金,正是由这种铝合金出现为基础发展起来的。

图 3-45 为 Cu-Al 系相图。图中比较容易识别的是 Cu 侧为固溶 Al 的固溶体 α_{Cu} ,而 Al 侧为 θ 相(包括 $CuAl_2$ 金属间化合物)和固溶体 α_{Al} 组成的共晶。若将此相图解剖,可以认为是由 14 个基本图型所组成,其中

共溶反应(共晶反应) 1、2;

转熔反应(包晶反应) 3、4、5、6;

共析反应 7、8、9、10;

包析反应 11、12、13、14。

这里所说的共析反应,其含义为在固态下发生与共晶反应相同的反应;包析反应则是在固态下发生与包晶反应相同的反应。

三、CaO-SiO₂ 系相图

CaO-SiO₂ 系相图是冶金炉渣讨论中经常应用的相图,如图 3-46 所示。图中共有四个化合物,其中 C_3S_2 ($3CaO \cdot 2SiO_2$) 和 C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$) 为不一致熔化合物,CS ($CaO \cdot SiO_2$) 和 C_2S ($2CaO \cdot SiO_2$) 为一致熔化合物。 C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$) 只能在 $1250\sim 1800^\circ C$ 温度下稳定存在。

从图中可以看出, SiO₂、CS、C₂S 有许多晶型转变,还有一个液相分层,所以该体系是一个比较复杂的体系。体系中各转变点的性质列于表 3-6 中。

以一致熔化合物为界,可把整个体系分为三个分体系: SiO₂-CS、CS-C₂S 和 C₂S-CaO。

在 C₂S-CaO 体系中,存在 C₂S 和 C₃S 化合物。C₂S 和 CaO 在 $2070^\circ C$ 形成低熔共晶 H。C₂S 为一致熔化合物,熔点为 $2130^\circ C$,具有复杂多晶转变现象。相图中的 C₂S 只有 α 、 α' 和 γ 三种晶型,没有 β -C₂S。只有通过急冷办法才能得到高温稳定的 β -C₂S,这时,

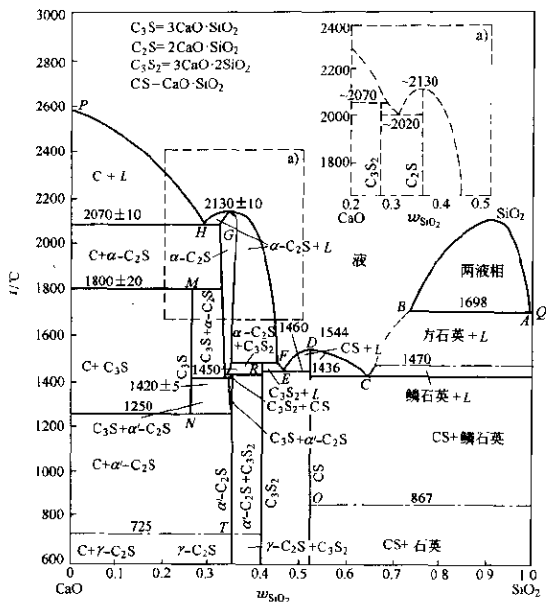


图 3-46 CaO-SiO₂ 系相图

α' -C₂S 区就为 β -C₂S 所代替。C₃S 为不一致熔化化合物，且只在 1800~1250℃ 温度下稳定，在 1800℃ 温度以上即分解为 CaO 和 α -C₂S，在温度 1250℃ 以下又分解为 CaO 和 α' -C₂S。但是，C₃S 在低温下分解很慢，几乎可以忽略。在常温下 C₃S 可以长时间以介稳态存在。从热力学的观点看，这种介稳态具有较高的吉布斯自由能，因此 C₃S 活性大，反应能力强。C₃S 介稳态具有多种晶型，没有在相图中表示出来。

CS-C₃S 体系只有一个不一致熔化化合物 C₃S₂, 此即自然界的硅钙石。C₃S₂ 在 1464°C 分解为 α-C₂S 和液相 F。C₃S₂ 和 CS 在 1460°C 形成低熔共晶 E。

CS-SiO₂ 体系在高温时存在一个液相分层区。从相图可以看出, 在 SiO₂ 相中加入少量的 CaO 就可能出现少量的液相。例如加入 1%CaO 时, 在 1436°C 的液体量为 1/37=2.7%, 而且当温度升高时液相量增加并不大。这一特点被用在耐火材料的制造上, 在生产硅砖时用 CaO 作矿化剂, 并不降低硅砖的耐火度。

表 3-6 CaO-SiO₂ 体系中转变点性质

图上符号	相平衡关系	平衡性质	平衡温度 / °C	组成 / %	
				CaO	SiO ₂
P	$\text{CaO} \rightleftharpoons L$	熔化	2570	100	0
Q	$\text{SiO}_2 \rightleftharpoons L$	熔化	1723	0	100
A	$\text{方石英} + L_B \rightleftharpoons L_A$	熔化分层	1698	0.6	99.4
B	$\text{方石英} + L_B \rightleftharpoons L_A$	熔化分层	1698	28	72
C	$\text{CS} + \text{磷石英} \rightleftharpoons L$	低共熔点	1436	37	63
D	$\text{CS} \rightleftharpoons L$	熔化	1544	48.2	51.8
E	$\text{CS} + \text{C}_3\text{S}_2 \rightleftharpoons L$	低共熔点	1460	54.5	45.5
F	$\text{C}_3\text{S}_2 \rightleftharpoons \alpha\text{-C}_2\text{S} + L$	转熔	1461	55.5	44.5
G	$\alpha\text{-C}_2\text{S} \rightleftharpoons L$	熔化	2130	65	35
H	$\text{CaO} - \alpha\text{-C}_2\text{S} \rightleftharpoons L$	低共熔点	2070	67.5	32.5
M	$\alpha\text{-C}_2\text{S} + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S}$	固相反应 (化合)	1800	73.6	26.4
N	$\alpha'\text{-C}_2\text{S} + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S}$	固相反应 (化合)	1250	73.6	26.4
O	$\text{CS} + \text{磷石英} \rightleftharpoons \text{CS} + \text{石英}$	晶型转变	867	48.2	51.8
R	$\alpha\text{-C}_2\text{S} \rightleftharpoons \alpha'\text{-C}_2\text{S}$	晶型转变	1450	58	42
T	$\gamma\text{C}_2\text{S} \rightleftharpoons \alpha'\text{-C}_2\text{S}$	晶型转变	725	65	35

四、FeO-SiO₂ 系相图

FeO-SiO₂ 系相图也是冶金炉渣讨论中常用的相图。在该体系

中，温度降低时会使部分的 FeO 发生转熔反应而析出 Fe 和 Fe_3O_4 ；在氧化性气氛下 FeO 又会氧化生成 Fe_3O_4 或 Fe_2O_3 。所以 FeO-SiO₂ 系常常含有一定数量的 Fe_2O_3 （实为 Fe^{3+} ）。在绘制 FeO-SiO₂ 系相图时，常把体系中的 Fe_2O_3 实际化学分析数据（质量） $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ 按下式折算为 FeO 的质量分数：

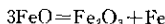
$$\Sigma w_{\text{FeO}} = w_{\text{FeO}} + y w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

式中 w_{FeO} ——体系中 FeO（实为 Fe^{2+} ）的化学分析数据（质量分数）；

y ——折算系数。

其折算方法有两种：

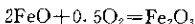
1. 全氧折合法



$$\begin{array}{ccc} 216 & & 160 \\ y & \times & 1 \end{array}$$

所以， $y_{\text{全氧}} = \frac{216}{160} = 1.35$ 。

2. 全铁折合法



$$\begin{array}{ccc} 144 & & 160 \\ y & \times & 1 \end{array}$$

所以， $y_{\text{全铁}} = \frac{144}{160} = 0.9$ 。

通常采用全铁折合法，因在相平衡试验或取样分析过程中，试样（特别是试样表面层）的 Fe^{2+} 很可能部分被氧化为 Fe^{3+} ，使 Fe^{3+} 分析值偏高。采用全铁折合法可抵消这种误差。

将体系中 Fe_2O_3 分析数据按全铁折合法折算为 FeO 的质量分数后，绘制成图 3-47 所示的 FeO-SiO₂ 二元系相图，并将在大气压力下沿液相线温度在相应组成的熔体中含有的 Fe_2O_3 质量分数含量实际值标在相图上方。

由图 3-47 可见，FeO-SiO₂ 系有一同分化合物 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$

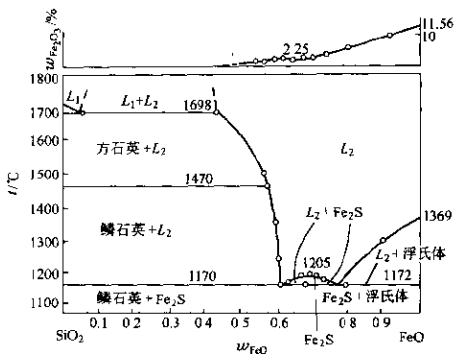
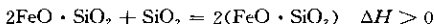


图 3-47 FeO-SiO₂ 系相图

(正硅酸铁，也称铁橄榄石，记为 F_2S)，其熔点 1205℃。 $2FeO \cdot SiO_2$ 在液相线上的最高点是平滑的，说明这个化合物在熔化时会分解，此时发生如下反应：



偏硅酸亚铁的生成反应是吸热反应，所以温度降低 (小于 1205℃) 时， $FeO \cdot SiO_2$ 即分解成 $2FeO \cdot SiO_2$ 和 SiO_2 ，因此 $FeO \cdot SiO_2$ 仅存在于熔体中，不会在熔度图上出现。

图中有两个共晶，其温度几乎相等 (1177℃ 和 1178℃)，并且在 SiO_2 侧高于 1698℃ 温度时有一个液相分层区，在 1177~1698℃ 区域则是 SiO_2 晶型转变与液相共存区域。

第十三节 二元系相图应用实例

一、铜冰铜吹炼

冰铜吹炼是现代常用的火法炼铜流程必不可少的工序，吹炼大都在水平式转炉中进行。吹炼的目的是将冰铜转变为粗铜。

吹炼是周期性作业，每个周期又分为造渣期和造铜期两个阶段。造渣期为冰铜中的硫化亚铁氧化生成二氧化硫和氧化亚铁造渣，直至获得成分接近于 Cu_2S 的白冰铜为止；造铜期则是将 Cu_2S 在不加熔剂的情况下继续吹炼成粗铜。

$\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{S}$ 二元系相图可以清楚地描述造铜期从白冰铜到形成粗铜的过程。由 $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{S}$ 系相图（图 3-48）可见，它具有下列特点：

（1）对应于化合物 Cu_2S 直线上的液相线呈现出尖锐的奇异点，所以 Cu_2S 有一定的熔点，熔融时也不分解，是稳定的化合物；

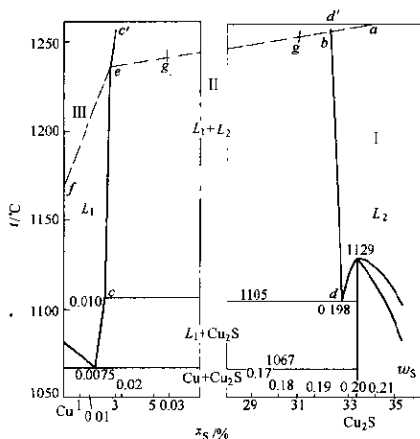
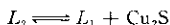


图 3-48 $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{S}$ 系相图

（2）在 1067°C 温度下发生共晶反应：



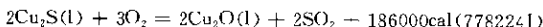
（3）在 1105°C 温度下发生偏晶反应：



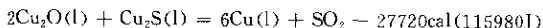
此时硫在两液相中的溶解度在 c 点为 1.0%，在 d 点为 19.8%，而且在偏晶温度与共晶温度之间，随着液相温度的提高，硫的溶解度几乎没有变化，仅由 0.75% 提高到 1.0%。

(4) 在 1105℃ 以上，存在着一个广阔的二液相分层区域。 cc' 表示 L_1 随着温度的降低不断从 $L_1 + L_2$ 相分离出来的变化规律，而 dd' 则表示 L_2 的变化规律。在偏晶温度下进行上述的偏晶反应， $L_2(d)$ 完全消失。

生产实践中，造渣期完了的筛炉期，其炉温若为 1260℃，再继续吹炼少许时间，将残余的铁氧化除去后，熔池组成便为 Cu_2S ，即相当于图上的 a 点。以后， Cu_2S 氧化的情况如图上虚线所示的走向，反应为：



$$\Delta G^\circ = -179140 + 46.78T$$



$$\Delta G^\circ = -4040 - 3.34T$$

由此可见，造铜期的吹炼就是不断地从熔池把硫氧化除去，而铜的含量却不断增加的过程，即熔池成分不断地沿 af 连线由 Cu_2S 向 Cu 方向逐渐变化的过程。

由于造铜期自热过程供热的不足，炉温逐渐降低，整个造铜期的温降约为 100℃，因此 af 连线不是水平的，而是稍微向左倾斜。

可以认为，造铜期的基本反应按三段进行。

第一段为图中 I 区域，反应形成的金属铜在熔体 L_2 中未达饱和，不能以独立相析出而是溶于 Cu_2S 中，形成单一的 L_2 液相。随着吹炼的进行， Cu_2S 浓度逐渐降低而 Cu 浓度则逐渐升高。

第二段即图中 II 区域，当吹炼到熔池含硫量达到并低于 b 点时，均一的液相 L_2 析出了另一液相 L_1 (Cu_2S 溶于 Cu 的溶液)，并按比重不同而分层， L_1 在下而 L_2 在上。在此区域内，随着吹炼的进行，熔池的总含硫量不断降低，但上下两层熔体组成并不改变，

然而其相对的量却不断地发生变化。例如由含硫 18.5% 的 g 点吹炼到含硫 3% 的 g_1 点，上层溶液 L_2 的含硫量由 19.25% 变化到 19.50%，下层溶液 L_1 含硫量从 1.50% 变化到 1.35%，几乎不变。但根据杠杆规则，由 g 点到 g_1 点，下层溶液 L_1 （粗铜相）逐渐增厚，而上层溶液 L_2 （白冰铜相）却逐渐变薄直至最后全部消失。

第三段则是进入 III 区域阶段，此时体系为单一液相 L_1 存在。随着吹炼的继续， L_1 中的硫不断降低，含铜量不断升高，直至最后获得粗铜。

二、熔析精炼

（一）粗铅熔析除铜

目前从粗铅初步除铜，一般都采用熔析法。其原理是在低温下铜及其砷化物和锑化物在铅水中的溶解度下降，铜以浮渣的形式析出上浮并被除去。熔析除铜可用 Cu-Pb 系相图（图 3-49）解释。图中有一个有限固溶体和一个液相分层区。在分层区外，两层液相汇溶为一相，不再有分层现象。所以图中的两根

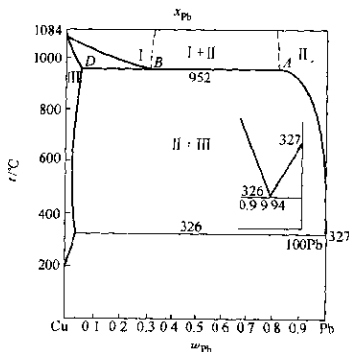


图 3-49 Cu-Pb 系相图

根虚线不称为分层线，而称为汇溶线。随着温度的升高，两根汇溶线逐渐靠近，最后汇合于一点，此点称为分层消失的临界点。在升温过程中，含 Cu 多的溶液 I 溶解 Pb 的量逐渐增加，形成图中左侧虚线的 Pb 饱和溶解度曲线；同理，图中右侧虚线为 Cu 饱和溶解度曲线。此两曲线相汇合，汇合点含有 Cu 和 Pb 的成分一定，因而 $f = c - \varphi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$ ，自由度为零，即温度和组成都是

固定不变的。

DA 线为三相平衡共存线，即 $\alpha_1 + L_1 + L_2$ 。该平衡共存线 $f=0$ ，因而平行于成分轴，此时的温度为一个恒量。

当铅水温度为 952°C 或以上时，在含铜量一定范围内的合金分为两层 I $w_{\text{Cu}}=66\%$ ，下层 II $w_{\text{Cu}}=17\%$ 。温度降到 952°C 以下，发生包晶反应 $L_1 = \alpha_1 + L_2$ ，析出 $w_{\text{Pb}}=3\%\sim 5\%$ 的固溶体 II，以固体状态的浮渣形式浮到液体合金表面上。温度再继续下降，液体中的含 Cu 量相应地逐渐减少，而析出的固溶体 II 的量逐渐增加。最后降到铅的熔点 (326°C) 以下时，Cu 和 Pb 形成共晶，其中 $w_{\text{Cu}}=0.06\%$ ，这是粗铅熔析除铜的理论极限。通常当粗铅含砷锑不高时，用熔析法除铜很难降到 $w_{\text{Cu}}=0.06\%$ 的程度，因为熔析作业不可能在 326°C 进行，而是高于 340°C ；而且低温时铅水的黏度变大，析出的铜渣不易汇聚长大和上浮。砷和锑能与铜形成熔点高的化合物、固溶体和共晶，它们不溶于铅水中，而以固体状态混入铜浮渣中被除去，使熔析后的铅中含铜降至 $0.02\%\sim 0.03\%$ 。

(二) 粗锡熔析除铁

粗锡熔析除铁是利用 Fe-Sn 系相图 (图 3-50) 原理进行的冶金作业。熔炼产出的粗锡含铁 $1\%\sim 10\%$ ，熔析法除铁是保持作业温度介于锡的熔点以上、锡与铁生成的化合物的熔点以下，在斜底反射炉中使锡熔化流出，而高熔点化合物以固体渣残留于炉膛内。液态锡含杂质的多少和固体渣中含锡的高低与作业的温度有关。

由图 3-50 可见，该相图是一个包括液态部分互溶并生成多个不稳定化合物的二元系。

FeSn_2 是一个异分熔化物，它的熔点隐藏在 $L+\text{FeSn}$ 的两相区内，也就是说， FeSn_2 在加热到熔点之前，就会分解为液相 L 和固相 FeSn 。 ab 为三相线 $L+\text{FeSn}+\text{FeSn}_2$ ， $f=0$ 。若加热 FeSn_2 至 496°C 时，将分解为 $L+\text{FeSn}$ ，温度不变直至 FeSn_2 消失。此时出现的液相含铁约 0.082% ，体系点进入 $L+\text{FeSn}$ 的两相区。随着

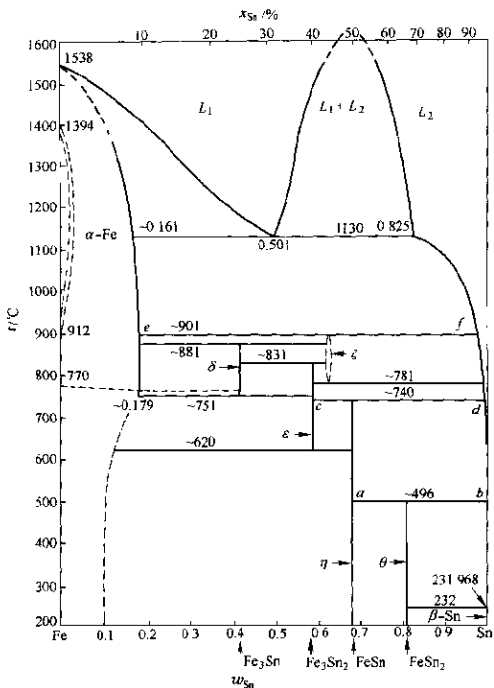


图 3-50 Fe-Sn 系相图

温度的升高, FeSn 不断地溶解到液相中, 使溶液中的铁含量增加。温度达到 740°C 时, cd 成为新的三相平衡线, $\text{Fe}_3\text{Sn}_2 + \text{FeSn} + L$, $f=0$, 在恒温下 FeSn 全部转变成 $\text{Fe}_3\text{Sn}_2 + L$, 进入 $\text{Fe}_3\text{Sn}_2 + L$ 两相区内。升温到 831°C , 出现 $\text{Fe}_3\text{Sn} + \text{Fe}_3\text{Sn}_2 + \zeta$ 三相共存。温度继续升高, Fe_3Sn_2 消失。至 881°C , 出现了 $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{Sn} + \zeta$ 三相平

衡线。在此温度以上至 901℃, Fe_3Sn 消失, 并在 901℃ 温度下出现 ef 三相平衡线 $\alpha\text{-Fe} + \zeta + L$ 。温度再继续升高, 进入 $\alpha\text{-Fe} + L$ 两相区内。到温度为 1130℃ 时, $\alpha\text{-Fe}$ 在锡中的溶解度达到 17.5%。

在 Fe-Sn 系相图中可以看到, 锡和铁可形成四种具有最大潜热的化合物, FeSn_2 稳定到 496℃, FeSn 稳定到 740℃, Fe_3Sn_2 在 620~831℃ 下稳定, Fe_3Sn 则在 751~881℃ 的温度下稳定。锡和铁在接近锡的熔点温度下可生成一种低铁的共晶。也可以认为, 在接近锡的熔点时, 实际上铁不溶于锡。随着温度的升高, 铁在锡中的溶解度也增加 (见表 3-7)。

表 3-7 铁在锡中的溶解度

温度/℃	500	600	700	800	900	1000	1100	1130
Fe/%	0.082	0.22	0.8	1.6	2.8	4.0	8.0	17.5

在 1130℃ 以上, 当铁在锡中含量在 17.5%~49.9% 范围内时, 出现两液相分层区, 其范围随温度升高而缩小。在 1200℃ 时, 两液相中一层含 51.1%Fe 和 48.9%Sn, 另一层含 20.4%Fe 和 79.6%Sn。随着温度的降低, 将析出表 3-8 的结晶成分。

表 3-8 锡铁合金结晶成分和温度的关系

液态锡铁合金含 Fe/%	冷却结晶温度/℃	结晶组成和含 Fe/%
>3	1130~901	$\alpha\text{-Fe}$ 80~85
1.3~3	901~781	$\gamma'\text{-Fe}$ ~36
1.1~1.3	781~740	Fe_3Sn_2 42
0.08~1.1	740~496	FeSn 32
<0.08	496~232	FeSn_2 18

工厂的粗锡冷却时, 也得到上表所列的各种晶体。在 900℃ 以上得到的块状晶体称为硬头, 其中大部分为 $\alpha\text{-Fe}$ 和少部分 $\gamma\text{-Fe}$,

故工厂硬头成分为 $w_{Sn}=35\%\sim 39\%$, $w_{Fe}=40\%\sim 50\%$, $w_{As}=10\%\sim 20\%$, $w_S=1\%\sim 2\%$, 可见它实际上是 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\gamma\text{-Fe}$ 的混合物。硬头含有大量的砷, 因砷对铁的亲合力大, 故还原出来的砷与铁化合也进入硬头。

熔析除铁是将粗锡锭装入熔析炉后逐渐升温, 锡锭受热开始熔化, 刚流出的液锡含铁很低, 后期熔出的锡含铁较高, 须回炉再熔析。升温至熔析渣发红且其上无锡珠时, 即可出渣。此渣经焙烧后送回熔炼处理。

三、精馏精炼

锌的精馏除镉、锌的精馏除铅、四氯化钛的精馏除四氯化硅等都属于精馏精炼工艺。现以粗锌的精馏除镉为例描述相图在此工艺中的应用。

粗锌精馏设备为连续作业的精馏塔, 除镉的精馏塔称镉塔。镉塔是利用金属沸点和蒸汽压的差异来分离锌和镉的。

图 3-51 为 Zn-Cd 系沸点组成图。它表示锌的沸点随其含镉多少而沿曲线 I 变化, 曲线 I 亦即液相组成变化曲线; 而曲线 II 则为气相 (或称气相冷凝所得的液相) 组成变化曲线。中间区域为两相共存区域。当锌镉合金蒸发时, 所得平衡蒸气含镉量比溶液大得多。例如 $x_{Cd}=5\%$ 的合金 a 处于沸腾状态时, 从图 3-51 得知, 其蒸气成分为 $x_{Cd}=12\%$ (b 点)。将成分 b 的蒸气冷却 870°C , 可得 $x_{Cd}=10\%$ 的液体 a' 和 $x_{Cd}=30\%$ 的蒸气 b' 。进一步冷却蒸气 b' 到 830°C , 得 $x_{Cd}=25\%$ 的液体 a'' 和 $x_{Cd}=63\%$ 的蒸气 b'' 。依次类推。

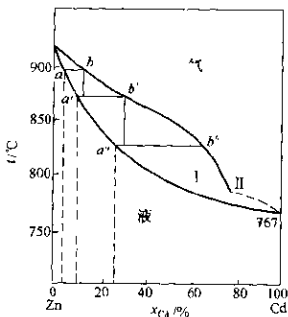


图 3-51 Zn-Cd 系沸点组成图

生产实际中, 组成为 b 的蒸气上升到温度较低 (如 870°C) 的塔盘中, 蒸气在此被冷凝而产生组成为 b' 的蒸气和 a' 的液体, 此时液相含镉降低而含锌升高。 b' 组成的蒸气上升到温度更低 (如 830°C) 的塔盘, 则又被冷凝产出组成为 b'' 的蒸气和 a'' 的液体, 蒸气中镉的含量又进一步提高。如此, 含镉高的蒸气不断穿过镉塔内的一组塔盘上升, 温度也逐渐降低, 其含镉也逐渐增大, 最后镉蒸气进入冷凝器冷凝并被导入镉箱冷凝为镉灰, 或导入另一冷凝器冷凝为高镉锌, 镉灰和高镉锌为提镉原料。在镉塔中经塔盘下流的除去镉的纯锌液, 流入铸锭炉并浇铸成精锌锭。

四、铝电解质

融盐电解生产金属铝时, 融盐的主要组成是冰晶石 (Na_3AlF_6) 和氧化铝 (Al_2O_3)。1945 年以来, Na_3AlF_6 - Al_2O_3 二元系已被公认为简单共晶系, 共晶点在 $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 0.10 ~ 0.115 (质量分数) 或 $x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 0.186 ~ 0.211 (摩尔分数) 处, 温度为 $960 \sim 962^{\circ}\text{C}$, 其中不存在固溶体 (见图 3-52)。图中 CE 和 DE 为初晶线, 即固-液平衡时的温度-组成曲线。在 CE 和 DE 线以上均为熔液相, 在 CE 和 DE 线以下, I 区内固相 (Na_3AlF_6) 与液相共存, II 区内固相 (Al_2O_3) 与液相共存, 在共晶线以下均为固相 ($\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$)。

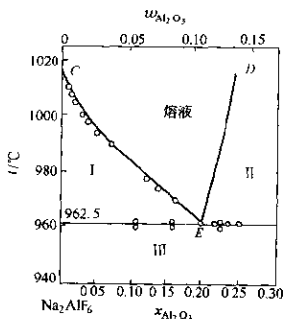


图 3-52 Na_3AlF_6 - Al_2O_3 系相图

从熔液中析出的固相, 从相图看一般可认为是纯物质。但这种看法并不完全正确, 因为其中难免有少量固溶体 (Al_2O_3 在 Na_3AlF_6 中的固溶体或 Na_3AlF_6 在 Al_2O_3 中的固溶体), 但近似地说, 可以看做没有固溶体存在。

工业电解槽中熔融电解质的实际温度约为 $960\sim 970^{\circ}\text{C}$ 。此时, Al_2O_3 在电解质中的浓度控制在 $0.08\sim 0.10$ (质量分数) 是比较合理的。

对电解过程来说, 提高电解质中的 Al_2O_3 浓度是有利的。但从相图看, Al_2O_3 浓度的提高, 则融盐的熔化温度急增, 电解温度也需相应提高, 这时电能消耗大, 工作环境变坏, 而且当电解质中 Al_2O_3 浓度超出共晶组成太多时, 温度稍有降低, Al_2O_3 就会以固态析出沉入槽底, 这对电解的正常进行很不利。因此融盐成分控制在共晶成分附近及稍偏于 I 区内是比较合适的。

工业铝电解质组成除了冰晶石和氧化铝之外, 还含有游离的氟化铝, 以及旨在改善电解质物理化学性质的一些添加剂, 如 CaF_2 、 MgF_2 、 LiF 等。

五、粗锡加铝除砷锑

粗锡在熔析 (凝析) 精炼时, 除锑的效果不大, 除砷也达不到精锡的要求, 所以工业上用加铝的方法将砷锑除去。

粗锡加铝时, 铝与砷、锑能生成熔点高而比重小的化合物从锡熔体中结晶析出, 从而与锡分离。Al-Sb 相图 (图 3-53) 与 Al-

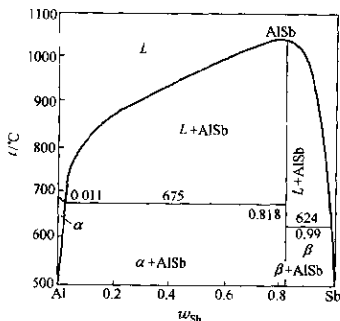


图 3-53 Al-Sb 二元系相图

As 相图(图 3-54)很相似, 铝和锑生成熔点约 1050℃ 的化合物 AlSb, 铝和砷生成熔点高于 1600℃ 的化合物 AlAs, 而且在 Al-Sb 系中有固溶体 α 和 β 形成。

加铝除锑和加铝除砷的技术条件不尽相同, 除锑时可以将砷除去, 但除砷对除锑的效果却不明显。除锑时先将粗锡加热至 380~400℃, 然后在搅拌的情况下投入铝片或铝

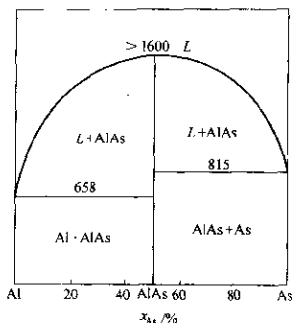


图 3-54 Al-As 二元系相图

粒, 铝很快便溶入锡液中并生成 AlSb。待加铝完毕, 再搅拌 20~30min, 降温至 232~235℃, 铝渣即浮至锡液表面, 或加入少量的氯化铵使渣成粉状捞出。加铝除锑的关键是温度 (232~235℃), 温度控制不当, AlSb 在锡液中溶解, 除锑效果不良; 或铝渣发黏带走的锡过多, 降低锡的精炼回收率。加铝量为 $m(\text{Sb}) : m(\text{Al}) = 1 : 1$, 除锑后的锡液需脱铝。

加铝除砷只将粗锡加热至 280~320℃, 按 $m(\text{As}) : m(\text{Al}) = 3 : 1$ 加铝, 同样搅拌 15~20min, 并加入锯木屑搅渣和除去残余铝, 两者同时进行, 至铝渣搅散成粉末状, 剩余的铝也已除去。

第十四节 正确和错误二元系相图的判断

综合前述, 二元系相图的结构是多种多样的, 有的相图很简单, 有的相图却相当复杂, 然而它们都是由一个或若干个基本类型的相图组成的, 因此只要熟练地掌握了相图的基本类型及其绘制原理, 便可以判断其是否正确和错误。

图 3-55 是一组错误的二元系相图, 其所以有错误是由于:

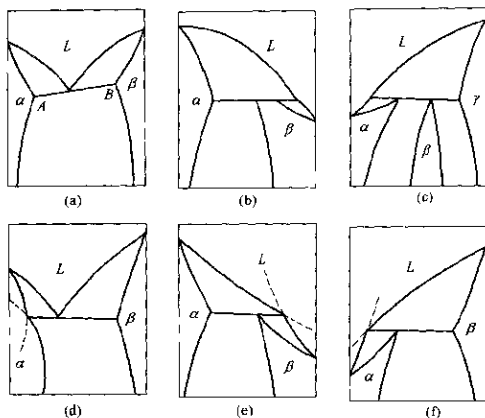


图 3-55 错误的二元系相图

(1) 二元系中三相平衡共存时，体系的自由度 $f=0$ ，即温度和各相成分都不能改变。但图 3-55 (a) 中的 AB 线是倾斜的，即温度是可变的，所以该相图有错误。

(2) 根据相律，当压力恒定时，二元系的最大相数 $\varphi=3$ 。而图 3-55 (b) 和 3-55 (c) 在转熔温度下相数都超过 3，所以是错误的。

(3) 图 3-55 (d)、(e)、(f) 之所以是错误的，可以用亚稳相的溶解度定律来判定。为了便于比较，列出了与其相应的正确的二元系相图 (图 3-56)。相图中的每一根线一般都是稳定平衡线，而它们的延长线则是亚稳平衡线。在图 3-56 中，若设成分为 x_m 的合金缓慢加热至 T_1 时，体系便分解为 $L+\alpha$ 两相，即 α 固溶体与 L 液相建立稳定平衡， L 液相在 α 相中的溶解度用 s 点表示，即组元 B 在 α 相中的溶解度为 x_1 。如果将此合金快速加热到 T_1 ，使其

来不及转变成 $L+\alpha$ ，于是 α 相就与 β 相建立介稳平衡，两相的成分分别由 C_m 和 D_n 线确定。在 T_1 温度下， β 在 α 相中的溶解度由 m 点表示，即组元 B 在 α 相中的溶解度为 x_m 。由图中可清楚看出， $x_m > x_1$ ，满足亚稳相溶解度定律，所以图 3-56 (a) 是正确的，而相应的图 3-55 (d) 的是错误的。

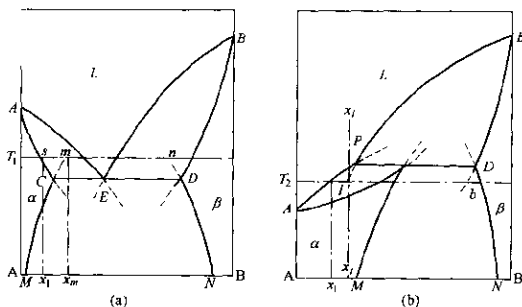


图 3-56 正确的二元系相图

同理，在图 3-56 (b) 中，如果将成分为 x_l 的合金缓慢冷却到 T_2 ，则合金液便析出固溶体 α ，建立 $L+\alpha$ 稳定平衡， α （或组元 B）在 L 液相中的溶解度为 x_1 。若将 x_l 的合金液快速冷却，使转熔反应来不及进行，则液相 L 便与 β 相建立亚稳平衡，其成分将由 Pl 和 Db 线确定。在 T_2 温度下， β （或组元 B）在 L 中的溶解度为 x_l ，由于 $x_l > x_1$ ，所以图 3-56 (b) 是正确的，而图 3-55 (e)、(f) 是错误的。正确的图形其边界线的延长线应进入二相区。

习 题

1. 指出图 3-57 二元系相图的错误处，并简要说明为何是错误的。

〔提示〕根据相律，二元系中自由度等于零的状态必须是恒温〔图中 (a)、(c)、(f)〕；二元系最大相数为 3〔图中 (b)、(e)、(d)〕，不能四相共

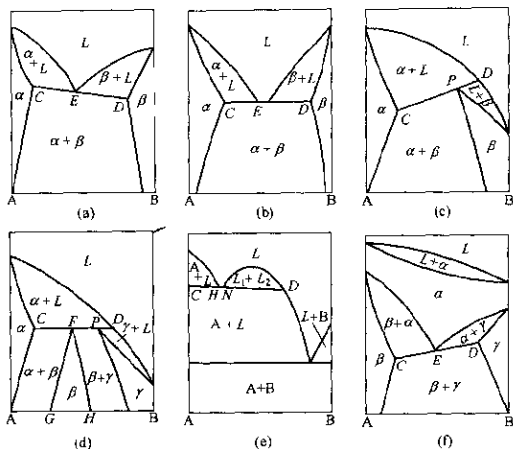


图 3-57 有错误的二元系相图

存。

2. 图 3-58 为 W-Ti 二元系状态图。设有一 $w_{Ti}=90\%$ 合金以平衡状态由 2000°C 冷至 400°C ，该体系将会发生哪些相变？

3. 设 A-B 系相图有三个稳定化合物：

- (1) A_2B ：由 2mol A 和 1mol B 化合而成；
- (2) AB ：由 A、B 各 1mol 化合而成；
- (3) AB_2 ：由 1mol A 和 2mol B 化合而成。

各物质熔点及分体系低共溶点温度和组成如表 3-9、表 3-10 所示。

表 3-9 A-B 系中各物质的熔点

物 质	A	A_2B	AB	AB_2	B
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	2800	1732	1630	1650	1840

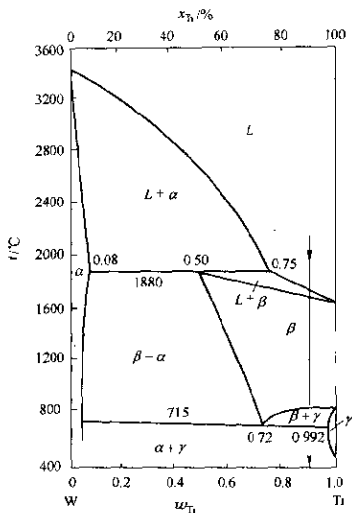


图 3-58 W-Ti 二元系相图

表 3-10 分体系低共熔点温度及其组成

分系统	A-A ₂ B	A ₂ B-AB	AB-AB ₂	AB ₂ B
低共熔点温度/°C	1707	1583	1592	1605
低共熔点组成 x_B	0.22	0.44	0.57	0.87

根据上列数据试大致作出 A-B 系二元相图。

4. 试讨论耐火材料制品在生产和使用中液相形成的利弊。根据 MgO-SiO₂ 二元系相图 (图 3-59) 评述 $w_{MgO}=0.50$ 、 $w_{SiO_2}=0.50$ 和 $w_{MgO}=0.60$ 、 $w_{SiO_2}=0.40$ 两种组成 (质量分数) 中, 哪一种组成比较适合于作为耐火材料的原料。

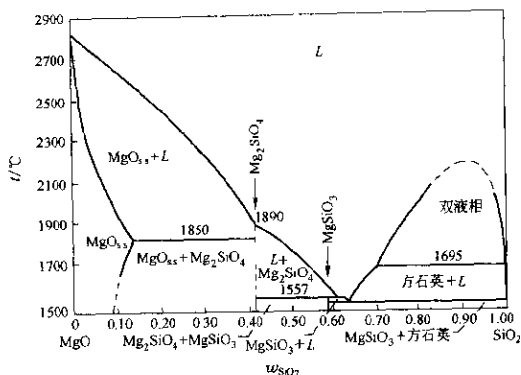


图 3-59 MgO-SiO₂ 二元系相图

5. 对二元组成体系,在三相平衡共存的温度下,能否用杠杆定理来计算各相的相对含量,为什么?

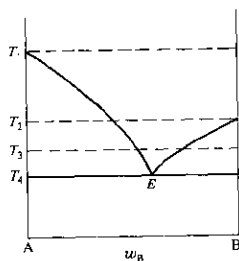


图 3-60 A-B 二元低共溶相图

6. 图 3-60 为 A-B 二元低共溶相图,试绘出温度为 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 时各相的吉布斯自由能-组成曲线的轮廓图。

第四章 三元系相图

第一节 三元系相图的浓度表示法

三元系的组成通常用等边三角形表示，称为组成三角形或浓度三角形。组元的浓度可以是质量分数或摩尔分数，通用的表示方法有下列两种。

一、吉布斯浓度三角形表示法

等边三角形内的任意一点 M 向三角形三个边所作的垂线，其长的总和等于三角形的高。吉布斯浓度三角形表示法便是根据这一原理。所以，如果将三角形的高分为 100 等份，每一等份便是浓度的 1%；三角形的顶角便是 100% 的纯组元。如图 4-1， M 为等边三角形 $\triangle ABC$ 内的任意一组成点，通过 M 点分别向每一边作垂线

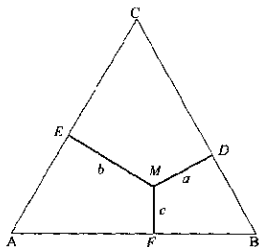


图 4-1 吉布斯浓度三角形表示法

$MD=a\%$ 表示三元系 M 中的组元 A 浓度， $ME=b\%$ 为组元 B 的浓度， $MF=c\%$ 为组元 C 的浓度。

二、罗策布浓度三角形表示法

通过等边三角形内的任意一点 M 分别对三个边作平行线，所截取的顶角对面的三段边线长总和，等于三角形任何一边的长度。罗策布浓度三角形表示法便是根据这一原理。所以，若将三角形的边长分为 100 等份，则每一等份便是浓度的 1%；三角形的顶角同样是 100% 的纯组元。如图 4-2， M 为等边三角形 $\triangle ABC$ 内的任一组成点，过 M 点作三个边的平行线 DD' 、 EE' 、 FF' ，所截的顶

角对面的边线线段 $CD=a\%$ 表示三元系 M 中的组元 A 浓度, $AE=b\%$ 为组元 B 的浓度, $BF=c\%$ 为组元 C 的浓度。而且 $CD+AE+BF=BC=CA$ 。

人们多习惯采用罗策布浓度三角形表示法。应用该方法比较方便, 在相图中无须多加表示三角形内的组成点至三个边的垂线。

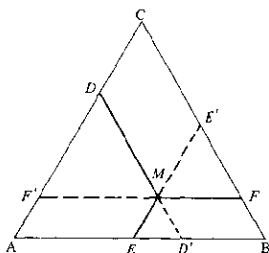


图 4-2 罗策布浓度三角形表示法

第二节 三元系相图的一些规则

一、等含量规则

平行于三角形某一边的直线上所有点, 含有该边所对顶角组元的数量都相等。如图 4-2 中 DD' 线上的所有点, 均含有 $CD=a\%$ 的 A 组元。同理, EE' 线上所有点均含有 $AE=b\%$ 的 B 组元, FF' 线上所有点均含有 $BF=c\%$ 的 C 组元。

二、等比例规则

浓度三角形的任一顶角向对边作的直线, 该直线上的任何点含三角形其余两顶角组元的数量比例皆相等。如图 4-3 的 CD 线, 其上的任意点 M , 含组元 A 和 B 的浓度比皆相等。

图 4-3 中, CD 为通过顶角 C 向对边 AB 作的任一直线, M 为该直线上的任意点。过 M 作三根线与三角形三个

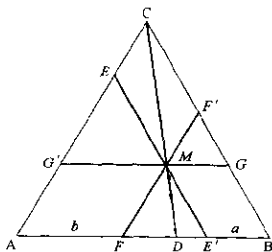


图 4-3 等比例规则示意图

边平行，即 $EE' \parallel CB$, $FF' \parallel AC$, $GG' \parallel AB$ 。得 $BE' = a$, $AF = b$ 。

$$a/b = BE'/AF$$

而

$$BE' = GM$$

$$AF = G'M$$

所以

$$a/b = GM/G'M$$

因为

$$CM/CD = GM/BD = G'M/AD$$

$$GM/G'M = BD/AD$$

故

$$a/b = GM/G'M = BD/AD = k(\text{定值})$$

三、背向规则

如图 4-3，设在三元系中一组成点 M 的熔体不断结晶析出 C 时，作 CM 连线并延长得 CD 。则熔体组成背离 C 点沿 MD 方向移动。组元 C 的结晶析出量愈多，则背离 C 点的移动愈远，直至 D 点。在没有 A 或 B 结晶析出的情况下，熔体中 A 、 B 含量的比值不变。

四、杠杆规则（直线规则）

设在浓度三角形 $\triangle ABC$ 内有两个物系点 M 和 N ，其质量分别为 W_M 和 W_N 。当它们混合形成一个新物质 P ，其质量为 W_P 。则新物系组成点必落在 MN 连线上，并位于 M 、 N 两点之间。新旧物系的数量关系符合杠杆规则（图 4-4）：

$$W_M \cdot MP = W_N \cdot PN$$

根据质量守恒定律

$$W_P = W_M + W_N$$

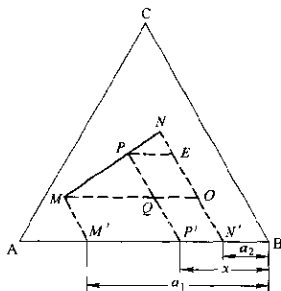


图 4-4 杠杆规则示意图

因此， P 点应该是物系 M 和 N 连线的物理重心，而且必定在 MN 直线上。

过 M 点作 $MO \parallel AB$, 过 M 、 N 、 P 点分别引 $MM' \parallel NN' \parallel PP'$ 。设 M 中 A 含量为 $a_1\%$, N 中 A 含量为 $a_2\%$, P 中 A 含量为 $x\%$ 。根据物料平衡原理:

$$W_M \cdot a_1 + W_N \cdot a_2 = (W_M + W_N)x = W_M \cdot x + W_N \cdot x$$

所以
$$W_M(a_1 - x) = W_N(x - a_2)$$

$$\frac{W_N}{W_M} = \frac{a_1 - x}{x - a_2} = \frac{MQ}{QO} = \frac{MP}{PN}$$

$$W_M \cdot MP = W_N \cdot PN$$

五、重心规则

浓度三角形 $\triangle ABC$ 内三个物系点 M_1 、 M_2 、 M_3 混合成一个新的物系 P 时, 则 P 点必落在三角形 $\triangle M_1M_2M_3$ 的重心位置上。这种位置关系称为重心关系, 也称重心位置规则和重心规则。重心位置可用作图法或算法确定。

作图法是取三个物系点的任意两个点按杠杆规则求出其新物系点 M_0 , 然后再将第三个物系点与 M_0 按杠杆规则求出重心位置 P 。此即用杠杆规则分步求重心位置法。

算法是由三个物系 M_1 、 M_2 、 M_3 的组成和数量计算出混合形成的新物系 P 的位置。设 M_1 的质量为 m_1 , 其 A 、 B 、 C 的含量分别为 $a_1\%$ 、 $b_1\%$ 、 $c_1\%$; M_2 的质量为 m_2 , 其三个组元的含量为 $a_2\%$ 、 $b_2\%$ 、 $c_2\%$; M_3 质量为 m_3 , 三个组元含量为 $a_3\%$ 、 $b_3\%$ 、 $c_3\%$ 。则其混合形成的新物系 P 组成为:

$$a_p = \frac{m_1 a_1 + m_2 a_2 + m_3 a_3}{m_1 + m_2 + m_3} \%$$

$$b_p = \frac{m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3}{m_1 + m_2 + m_3} \%$$

$$c_p = \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2 + m_3 c_3}{m_1 + m_2 + m_3} \%$$

这里所说的三角形重心并不是几何重心。前者的重心位置既决定于三个原始物系的组成, 还决定于这些组成的数量; 而后的重心位置则肯定在三角形三根中线的交点上。只有当三个原始物系的质量都相等时, 这个重心才与几何重心相吻合。

当 $\triangle M_1M_2M_3$ 内任意一点分解为三个平衡共存相 M_1 、 M_2 、 M_3 时， $\triangle M_1M_2M_3$ 称为结线三角形，三个共存相点的任何两点的连线称为结线。

六、交叉规则（相对位规则）

如果混合形成的新物系 P 的位置不在 $\triangle M_1M_2M_3$ 内，而是在该三角形某边的外侧，且在另外两边的延长线包围的范围内（参阅图4-5）， P 的位置便称为交叉位置或相对位。

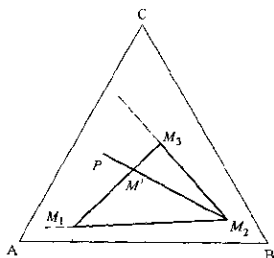


图 4-5 交叉规则示意图

$$M' = M_1 + M_3$$

$$M' = M_2 + P$$

所以 $P = M_1 + M_3 - M_2$

即必须从物系 $M_1 + M_3$ 中取出一定量的 M_2 后才能得到 P 。相反，如果要 P 分解为 M_1 和 M_3 ，必须加入 M_2 。 P 的位置按杠杆规则或按组成和数量计算均可求得。

七、共轭规则

当新物质 P 的位置落在三角形 $\triangle M_1M_2M_3$ 的某一角外，并在该顶角的两条边延长线包围的范围内（见图4-6）， P 点的位置便称为共轭位置。图4-6中

$$M_3 = M_1 + M_2 + P$$

所以 $P = M_3 - (M_1 + M_2)$

亦即是说，要得到新物系 P ，必须从 M_3 中取出一定量的 M_1 和 M_2 。相反，要由 P 转变

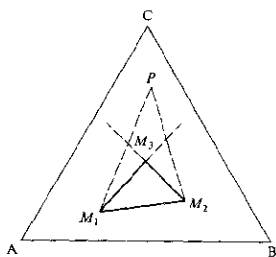


图 4-6 共轭规则示意图

为 M_3 ，必须在 P 中加入 M_1 和 M_2 才行。

交叉规则和共轭规则在包晶反应中经常用到，此时 M_3 (图 4-5) 和 M_1 、 M_2 (图 4-6) 便是包晶反应中被包裹的结晶相，而 P 为包晶点的溶液相。对图 4-5 而言， $L_p + M_2 = M_1 + M_3$ ；而对图 4-6 而言，则是 $L_p = M_3 - (M_1 + M_2)$ 。这种反应也称转熔反应。

八、切线规则

切线规则用以确定液相结晶时析出固相的组成和判别液相线上各个区段的性质。

如图 4-7，设在液相线 e_1E 上有一组成为 M 的熔体，冷却时同时析出组元 A 和 B，液相的组成便沿着 e_1E 移动。当温度降至 t_1 时，平衡的液相组成 L_1 。作 L_1 作曲线 e_1E 的切线 L_1s_1 ，则 s_1 便是平衡的固相组成。 s_1 是从结晶开始至 t_1 温度所析出的固相总组成。固相中 A、B 的含量比值，根据杠杆规则为

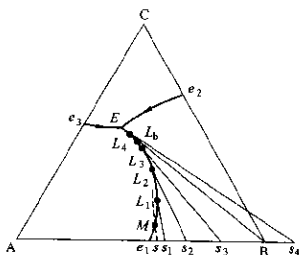


图 4-7 切线规则示意图

$$W_A/W_B = s_1B/s_1A$$

从图 4-7 可见，液相组成由 e_1 向 E 移动时，析出的固相中组元 A 的含量越来越少。如组成为 L_1 的液相析出组成为 s_1 的固相，其中含组元 A 为 s_1B ；组成为 L_2 的液相析出组成为 s_2 的固相，其中含组元 A 为 s_2B ；组成为 L_3 的液相析出组成为 s_3 的固相，其中含组元 A 为 s_3B 。至组成为 L_4 的液相，析出的固相为纯组元 B，没有组元 A 析出。当液相点移至 L_4 时， L_4 的切线与 AB 边相交的点 s_4 已在其延长线上，固相中组元 A 的含量变成了负值。这即是说，要使组元 B 以固态从熔体 L_4 中结晶析出，则必须有一部分已经结晶析出的固相 A 重新返回液相中，即在 L_4 点进行的是转熔反应

$$L_1 + A = B。$$

这样，便可以将液相线分成两类，一类是低共溶线，在该种液相线上的任何点作的切线都能与该液相线两侧的组元点连线相交。如图 4-7 中 e_1E 上的 e_1L_b 段液相线，其上的任意点的切线都能与 AB 连线相交，熔体结晶时同时析出固相 A 和 B，进行的是共溶反应 $L = A + B$ 。另一类的液相线则为转熔线，该类液相线上的点的切线不与该液相线两侧的组元点连线相交，而是交于此联线的延伸线上。如图中 e_1E 上的 L_bE 段液相线，其上的任意点的切线都与 AB 的延伸线相交。因此，落在 L_bE 液相线上的熔体冷却时，结晶析出固相 B 的同时，必须有相当数量的固相 A 反溶入熔体中，进行的是转熔反应 $L + A = B$ 。

综上所述，在液相线上任意点的熔体冷凝结晶时，析出的固相组成可由该点的切线与该液相线两侧的组元点连线的交点来表示。凡此交点落在连线之内时，则该段液相线为低共溶线；凡此交点落在连线的延伸线上时，则该段液相线为转熔线。

切线规则既能确定结晶时瞬间组成点，也能确定经历一段结晶过程后的总固相组成点。如图 4-7 中处于液相线 e_1E 上的组成点 M ，当体系经过一段结晶过程之后，液相组成由 M 点变化至 L_2 点。连接 L_2 和 M 的连线并延伸至 AB 得交点 s 。交点 s 便是经历一段析晶过程之后的总固相组成点，也称平均组成点或平均固相组成点。这一结论是很易理解的。如果使 M 点不断向 L_2 点靠拢， L_2Ms 杠杆便不断旋转， s 点也逐渐接近 s_2 点。当 M 点与 L_2 点重合时， s 点便与 s_2 点重合。这时的固相便不存在平均组成，而是瞬间组成 s_2 了。

必须提到的是，当只有一个结晶相时，固相是单一固相，此时没有瞬时组成或平均组成问题。三元零变点结晶同时析出三个固相，此时零变点的液相组成便是固相的瞬时组成。

九、相区邻接规则（邻相区规则）

相区邻接规则也称边界规则。它可表述为：立体图、平面图、截面图等 N 元相图中，某一区域内相的数量与相邻区域内相的数

量之间有如下的关系：

$$R_1 = R - D^- - D^+ \geq 0$$

式中 R_1 ——邻接的两个相区边界的维数；

R ——相图（或相图的一个截面）的维数；

D^- ——从一个相区进入相邻的另一相区时消失的相数目；

D^+ ——从一个相区进入相邻的另一相区时新出现的相数目。

现以 Pb-Sn-Cd 系相图在 160°C 时的等温截面图（图 4-8）为例。图中：

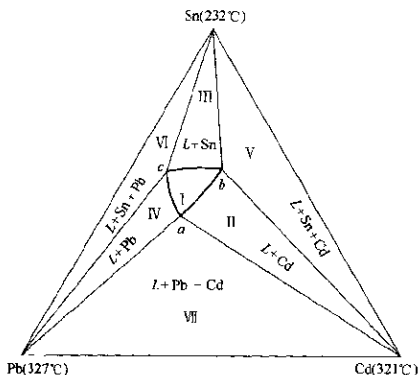


图 4-8 相区邻接规则示意图

(1) 区域 $I \rightarrow II$ ，产生 Cd 固相，即 $D^+ = 1$ ；没有旧相消失，即 $D^- = 0$ ；相图为二维相图，即 $R = 2$ 。代入上式：

$$R_1 = R - D^- - D^+ = 2 - 0 - 1 = 1$$

即区域 I 与 II 之间边界是一维，边界为一线。

(2) 区域 $II \rightarrow I$ ，Cd 固相消失， $D^- = 1$ ；无新相产生， $D^+ =$

0; 相图仍为二维相图, $R=2$ 。得

$$R_1 = R - D^- - D^+ = 2 - 1 - 0 = 1$$

即反过来说, 区域 II 与 I 之间边界也是一维, 边界也是一线。

(3) 区域 I \rightarrow V, 新相出现 Sn 和 Cd 两个固相, $D^- = 2$; 没有旧相消失, $D^+ = 0$; 为二维相图, $R=2$ 。即得

$$R_1 = R - D^- - D^+ = 2 - 0 - 2 = 0$$

说明区域 I 与 V 之间的边界是零维, 边界是一点。

(4) 区域 I \rightarrow V, 新出现 Sn 固相, $D^+ = 1$; 无旧相消失, $D^- = 0$; 为二维相图, $R=2$ 。故

$$R_1 = R - D^- - D^+ = 2 - 0 - 1 = 1$$

所以区域 II 与 V 之间的边界是一维, 边界是一线。

(5) 区域 I \rightarrow II, 产生固相 Sn, $D^+ = 1$; 消失固相 Cd, $D^- = 1$; 为二维相图, $R=2$ 。所以

$$R_1 = R - D^- - D^+ = 0$$

即 I 与 II 区域间边界为零维, 边界为一点。

同理, 便可将相图中其他的所有转变都计算出来, 上述计算 R 都是 2, 因为该等温截面图的维数为 2。上述计算还说明, 不管是正方向或逆方向, 所得的两相区 R_1 值都不变。但是需特别注意的是, 当相区邻接规则应用于含有零变量反应的相图或空间相图的截面时, 要引入“退化相区”的概念标示零变区域, 即分别由体、面、线退化为面、线、点。这样, 在低共溶型三元相图的立体图中, 二次结晶的三相 (如 $L+A+B$) 空间, 沿等温面 t_E (图 4-11) 与凝固后的三相 ($A+B+C$) 相邻接就容易理解了。因为等温面 t_E 实际上是 $L+A+B+C$ 四相空间退化而成的固相面。总之, 零变点、线和面都应该相应地看做是线、面和体积中的一个区域。

根据相区邻接规则, 二元相图或三元系的二维截面图中相区邻接有如下几种方式:

- (1) 单相区与二相区间的邻接为一条线;
- (2) 单相区与三相区间的邻接为一个点;

- (3) 二相区与三相区间的邻接为一条线；
- (4) 二相区与二相区间的邻接为一个点；
- (5) 单相区与单相区间的邻接为一个点。

十、阿尔克马德规则

阿尔克马德规则也称罗策布规则，它是确定液相线（分界线）上在温度下降时液相组成变化方向的规则。该规则的含义是：两个平衡共存相的组成点连线或其延伸线与划分这两个相的液相线（分界线）或其延伸线相交，此交点便是液相线上的温度最高点。温度下降时，液相组成点总是沿着液相线向离开此交点的方向移动。

如图 4-9 为含有一个稳定二元化合物 D 的 A-B-C 三元系相图。AD 为两个平衡共存相的组成点连线，液相线 E_1E_2 与其相交于一点 e_5 。按阿尔克马德规则， e_5 点为液相线 E_1E_2 上的温度最高点。温度降低时，液相组成点以 e_5 点为界，分别向 E_1 和 E_2 的方向移动。AD 连线称为与分界线 E_1E_2 相关的共存线，简称共存线；而 E_1E_2 则称为与共存线 AD 相关的分界线。

由于分界线 E_1E_2 是液相结晶同时析出 A+D 的低共溶线，所

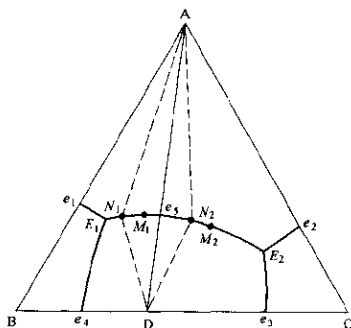


图 4-9 阿尔克马德规则示意图

以线上的任何点都表示 $L+A+D$ 三相平衡共存, $f=1$, 即温度下降时液相组成只能沿着 E_1E_2 线变化。若设在分界线 E_1E_2 上的一个组成点 M_1 , 温度下降时析出 $A+D$, 然后液相组成便沿着 E_1E_2 线向 E_1 方向移动至 N_1 点。由于 L_{N_1} 、 A 、 D 三个相都是从 M_1 分离出来的, 根据重心规则, M_1 点应该在三角形 $\triangle ADN_1$ 之内。图中的 M_1 点已在 $\triangle ADN_1$ 内, 说明上述假设是正确的。温度下降时, 液相组成以 e_s 为界指向 E_1 , 符合阿尔克马德规则。

如若为分界线 E_1E_2 的 M_2 组成点的熔体, 温度下降时析出 $A+D$ 后, 熔体组成沿 E_1E_2 线移至 N_2 点。此时 M_2 位于 $\triangle ADN_2$ 之外, 这种温度下降的方向与低共溶线性质不符。所以, 应与假设的方向相反, 即在 e_sE_2 上的诸组成点, 其温度下降方向应指向 E_2 。

阿尔克马德规则也称最高温度规则或连线规则。用这个规则判断液相线上温度下降方向时, 经常遇到下面的三种分界线情况, 如图 4-10 所示。

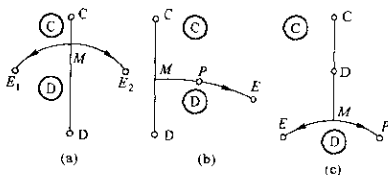


图 4-10 温度下降方向图

(1) 两个组成点的连线 CD 与液相线 E_1E_2 直接相交, 如图 4-10 (a)。此时交点便是液相线 E_1E_2 上的温度最高点。当温度下降时, 液相组成便沿着 E_1E_2 线向离开 M 点的两侧移动, 如图中的箭头所示。

(2) 图 4-10 (b) 为生成一个不稳定化合物, 而且化合物组成点在其初晶区外, 两个组成点的连线 CD 与分界线 PE 的延伸线相交。此时分界线上不是最高温度, 最高温度在分界线的延伸线

上。所以，温度下降方向是离开 M 点沿 PE 线向一侧移动。

(3) 图 4-10 (c) 为两个组成点 C 、 D 连线的延伸线与相应的分界线 EP 相交，交点 M 也是分界线上的最高温度点，温度下降方向也是离开此交点 M 沿 EP 线分别向两侧移动。在生成不稳定二元化合物时可遇到此种情况。

由此可见，无论是何种情况，交点 M 都是分界线（包括其延伸线）上的温度最高点。

所以，在浓度三角形三条边上的组成点，其温度下降的箭头都是由三角形的顶点或化合物组成点指向包晶点（如果有包晶点的话），然后由包晶点指向共晶点。如果组成点在三角形内部，则二次结晶线上的温度下降箭头是由二元共晶点指向三元共晶点，或由二元包晶点指向三元包晶点，然后由三元包晶点指向三元共晶点。三元共晶的温度点是分割的独立子三角形中的温度最低点。

第三节 三元系平面投影图

凝聚系统或不考虑压力影响的系统，三元系的最大自由度 $f=3$ ，因此用三棱柱空间来表示其相平衡的关系。整个空间图形以浓度三角形为底和三个二元系为侧面，以及若干液相曲面为顶面所构成。现以三元共晶图（图 4-11）为例。该图的形象直观，但应用起来很不方便。所以在实际应用中常将这种立体图投影到平面上，成为平面图，称为三元相图、三元状态图或三元熔度图。

三元立体相图的三个独立组元组成底面的等边三角形 $\triangle ABC$ 。在三角形内的所有点表示三个组元在体系中的相对含量。三个侧面表示三个二元低共溶点的二元系，二元低共溶点分别为 e'_1 、 e'_2 、 e'_3 。相图的最上方有三个液相面，分别是 $t_A e'_1 E' e'_3 t_A$ 、 $t_B e'_2 E' e'_1 t_B$ 、 $t_C e'_3 E' e'_2 t_C$ 。这三个液相曲面的最高点 t_A 、 t_B 、 t_C 分别是组元 A 、 B 、 C 的熔点。液相曲面以上为液相，以下则出现固相结晶。所以液相面也称结晶面或初晶面。在液相面上的组成点表示与固相平衡共存的液相组成，其自由度 $f=2$ 。

e_1E' 、 e_2E' 、 e_3E' 为两个液相面的交线，称共溶线。 e_1' 、 e_2' 、 e_3' 分别为这三根共溶线的最高温度点。在共溶线上的组成点表示与两个固相平衡共存的液相组成。由于是两个固相和一个液相的三相共存，所以自由度 $f=1$ 。

E' 点为三元低共熔点，是三条共溶线的汇合最低温度点。该点是三个固相与液相平衡共存点。它是三个固相在液相中同时饱和和同时结晶析出的点，即三个固相与一个液相四相平衡共存， $f=0$ ，称为

三元无变量点，也称三元无变点、三元零变点或三元共晶点。

通过 E' 点作与底面 ABC 平行的平面称为固相面，在固相面以下的温度下，熔体全部凝固为固相。液相面以下的固相转变在平面图上无法表示出来。

一、三元相图的投影

将图 4-11 三元立体图上所有的点、线、面都垂直投影到底面的等边三角形上，使立体图简化为平面图，这便是平面投影图。图 4-11 的投影图如图 4-12 所示。图中 A、B、C 为三个纯组元，I、II、III 分别为三个液相面的投影。当在此三个区域内的组成点冷却至这液相面时，便会析出第一结晶相（初晶

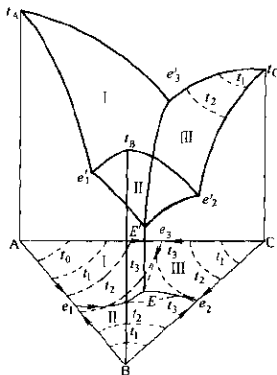


图 4-11 三元立体相图

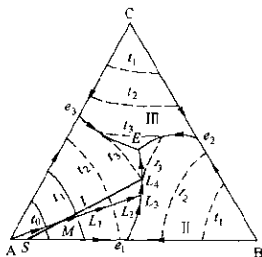


图 4-12 三元系投影图

相)。在Ⅰ区内的组成点，初晶相是A组元，即A晶体饱和首先析出。同理，在Ⅱ区内组成点的初晶相是B，Ⅲ区内组成点的初晶相是C。

e_1E 、 e_2E 、 e_3E 是 e'_1E' 、 e'_2E' 、 e'_3E' 共溶线的投影。三角形的三个边是三个二元系的投影。在投影图上表示温度有三种方法，一是对其中的特定点如纯物质、化合物、二元及三元共晶等可以在其上直接标上温度值；二是在界线上用箭头表示温度下降的方向；三是用等温线表示。

二、等温线

等温线是平行于底面的等温平面将立体相图中的液相面相截，所得的截线在浓度三角形中的投影线。如图4-11和图4-12的 $\triangle ABC$ 中的虚线 t_0 、 t_1 、 t_2 、 t_3 便是在立体图上 t_0 ， \dots ， t_3 温度下作等温截面的截线投影。等温线也可以说是体系的所有熔化温度相等的组成点的连线。若干等温线之间通常都取相同的温度间隔（如每隔 100°C 、 50°C 等），这样在浓度三角形中便可显示出液相面温度随组成变化的程度。等温线的疏密不同，其液相面的坡度也各异。如地图上的等高线一样，等温线越密，则在立体相图中的液相面便越陡，温度随组成的变化越大；等温线越疏，则表示液相面越平坦，温度变化越缓。

三、等温截面

如果只研讨在三元体系某一温度下的相平衡关系，便可在立体图的该温度下设一等温截面，该截面与立体图相截，所得的截线在浓度三角形上的投影便是等温截面图。等温截面图可以由实验数据直接绘制，也可以用绘有等温线的相图绘制。图4-13为图4-11的六个温度下的等温截面图。

图4-13(a)为温度低于A、B组元熔点而又高于C组元熔点，而且三个二元共晶点 e'_1 、 e'_2 、 e'_3 都在此温度以下时的等温截面图。 aa' 、 bb' 是等温平面和液相面的截线，亦即该温度下的等温线。从A、B顶角分别向 aa' 、 bb' 等温曲线引的一束扇形直线表示顶角纯组元和曲线上液相的平衡，如图中M所代表的组元点，根据杠杆

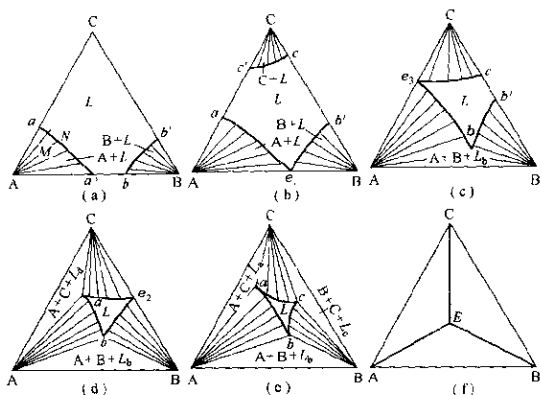


图 4-13 等温截面图

规则, $W_A \cdot AM = W_L \cdot MN$ 。 Aaa' 和 Bbb' 为两相区, 分别含 $A+L$ 和 $B+L$ 。区内任何点组成的熔体冷却至等温面的温度时, 便分别出现固相 A 和熔体 L 以及固相 B 和熔体 L 的两相平衡。图中的其余区域为液相 L 的单相区。

图 4-13 (b) 为温度正好通过 $A-B$ 二元共晶温度点 e_1' 的等温截面图。 e_1' 的温度比 e_2' 、 e_3' 高而比 e_4' 低, 所以在截面图上多了一个 $C+L$ 的两相区。等温截面 (c) 的温度落在 $A-C$ 二元共晶点 e_3' 上, 等温而通过 e_3' , 其温度比 e_1' 低而比 e_2' 高, 所以除了三个两相区 $A+L$ 、 $B+L$ 、 $C+L$ 和一个液相区 L 之外, 还出现了一个三相区 $\triangle ABB$ 。在这个区域内的任何组成点在此温度下为固相 A 、 B 和液相 L_b 三相共存。等温截面 (d) 的温度则落在 $B-C$ 的二元共晶点 e_2' 上, 此温度都比 e_1' 、 e_3' 低, 所以截面图中除了三个两相区和一个液相区外, 还有两个三相区 $A+B+L_b$ 和 $A+C+L_a$ 。图 4-13

(e) 则是温度高于三元共晶点 E' 而低于所有二元共晶点 e'_1 、 e'_2 、 e'_3 的等温截面。图内共有三个三相区、三个两相区和一个液相单相区。直至温度下降至三元共晶点 E' 的温度，得等温截面图 4-13 (f)，三个三相区合拢为一个四相共存区，此时三个固相 A、B、C 和一个液相 L 平衡共存。

应用等温截面图时，可以用重心规则和切线规则去识别其关系，但首先必须明确所应用相图的测绘温度。

等温截面图具有下列特点：

(1) 等温截面上的三相平衡区都是三角形。三角形的边都是直线，而且都是这个三相平衡区与二相平衡区的分界线。三角形的三个顶角分别与三个单相区相接。三相平衡区的三个平衡相正是三角形三个顶角单相区中所标示的相。

(2) 二相平衡区与单相平衡区之间的分界线为曲线。

(3) 二相平衡区必然有两条直线的分界线，它们可能是组成三角形的边，也可能是二相平衡区与三相平衡区之间的分界线。

(4) 二相平衡区的两条直线分界线的两端都分别与两个单相区衔接。二相平衡区中的两个平衡相，正是这两个单相区中所标示的相。

绘制复杂体系的等温截面图时，可用相区邻接规则进行检查，以免发生错误。

第四节 三元系等组成截面图

三元系等组成截面图是在三元系立体图上用垂直于底面的平面切割所得的截面图，也称纵截面图或多温截面图。在等组成截面图上标示出切割的垂直平面与立体图上各个面的交线。等组成截面图可以由立体图绘制，也可以由平面投影图绘制。

一、由三元立体图绘制等组成截面图

如图 4-14 (a)，用垂直平面 $1_1'155_1'$ 在平行于 $B'BCC'$ 侧面的位置上截取等组成截面。截面的上部分与液相面 $B'e'_1E'e'_2B'$ 和 $C'e'_2E'e'_3C'$ 相交得 $1_1'3'$ 和 $5_1'3'$ 交线，这便是等组成截面图上的液相线。它

们表示组元 B 和 C 一次结晶开始的温度曲线。在它们下方的区域分别为 $L+B$ 和 $L+C$ 的两相区。

垂直平面 $1_1'15_1'$ 与 $A+B$ 、 $B+C$ 、 $C+A$ 的二次结晶开始的曲面相交得交线 $1_2'2'$ 、 $2'3'4'$ 、 $4'5_2'$ 。这便是等组成截面图上的二次结晶开始的温度曲线。在这些曲线下方的区域分别为 $L+A+B$ 、 $L+B+C$ 和 $L+C+A$ 的三相区域。

截面 $1_1'15_1'$ 与三元低共溶型相图的固相面 (t_E 等温面) 相交得交线 $1_3'5_3'$ ，此交线为等组成截面图上的三次结晶等温线。此线以下的区域为固相 $A+B+C$ 的单相区。

据此将图 4-14(a) 往下平移，即得图 4-14(b) 等组成截面图。

二、由三元平面投影图绘制等组成截面图

如果平面图是一个完整的相图，即是在在相

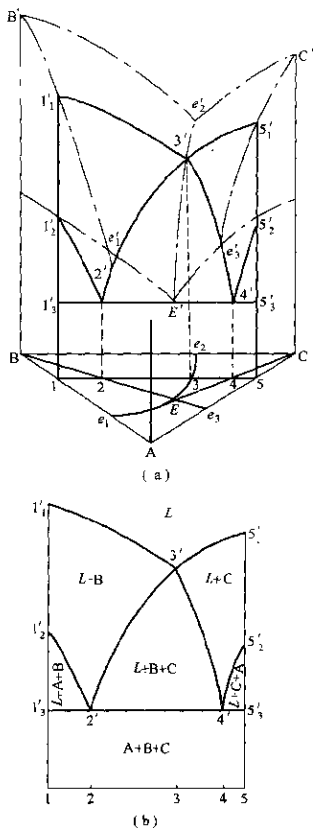


图 4-14 由立体图绘制等组成截面图

图上标示有明确的组成点及其在液相面上、液相线上和零变点上发生相变时的温度，便可由平面相图绘制等组成截面图。

下面叙述以硅灰石 (CaSiO_3) - 钙长石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) - 榍石 (CaSiTiO_5) 三元平面相图绘制等组成截面图的方法。

取截面在平行于 BC 边而含 $w_A = 10\%$ 的位置 (图 4-15)。由图可见，组成为 M 的熔体约在 1525°C 开始一次结晶析出 B，在 1340°C 开始二次结晶析出 B+A，而在 1245°C 开始三次结晶析出 A+B+C，这三个结晶点分别用 M_1 、 M_2 、 O_2 表示。

N 点在约 1470°C 开始一次结晶析出 B，在约 1285°C 开始二次结晶析出 B+A，在 1245°C 开始三次结晶析出 A+B+C，三个结晶点分别为 N_1 、 N_2 和 O_2 。

O 点在 BE 线上，故在约 1430°C 进行一次结晶析出 B (O_1 点) 后，便在 E 点 (1245°C) 开始三次结晶析出 A+B+C (O_2 点)，没有二次结晶。

P 点约在 1375°C 一次结晶析出 B，二次结晶在 1275°C ，三次结晶在 1245°C ，结晶点分别为 P_1 、 P_2 、 O_2 点。同理在 Q 点的一次结晶为 Q_1 (1325°C)，二次结晶为点 Q_2 (1280°C)，三次结晶为点 O_2 (1245°C)。

R 点在液相线 e_1E 上，故开始便进行二次结晶析出 B+C (1285°C)，此时一次结晶和二次结晶的开始温度相交于 R_1 点，然后在 1245°C 开始三次结晶析出 A+B+C (O_2 点和 S_2 点)。

S 点则落在 C 的液相面上，所以开始一次结晶析出的固相为 C (1465°C)，然后在 1245°C 开始三次结晶 A+B+C，分别为 S_1 、 S_2 点。

最后，T 点在 A-C 线上，可以看出，约在 1530°C 开始一次结晶析出 C，在 e_3 (1297°C) 开始二次结晶析出 C+A，至 E (1245°C) 开始三次结晶析出 A+B+C。

根据以上分析，可以得到图 4-16 的结果。图中的方框表示一个点，框内左上角的字母表示发生相变的点，右上角的数字表示液相面上、液相线上以及零变点上发生相变时的温度。由图中相

变过程随温度的变化按组成-温度坐标标示在图 4-15 的下图上，并将 M_1 、 N_1 、 O_1 、 P_1 、 Q_1 、 R_1 点连成曲线，此即组成 B (CaSiO_3) 一次结晶开始的温度线，连接 M_2 、 N_2 、 O_2 点的曲线为 A + B (CaSiTiO_5 -

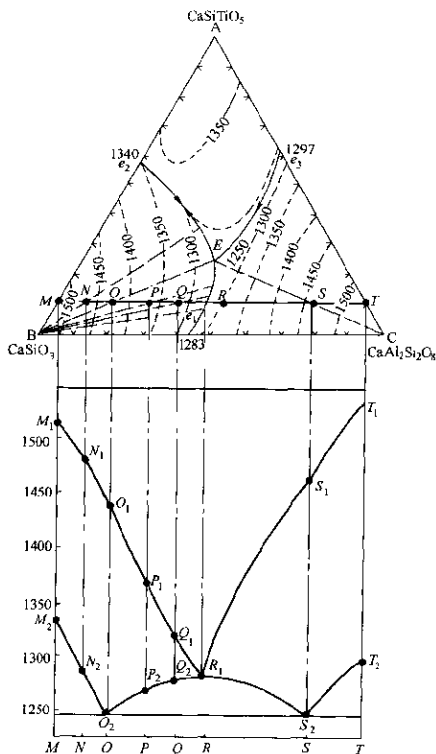


图 4-15 由投影图绘制等组成截面图

CaSiO₃) 二次结晶开始的温度线, O_2 、 P_2 、 Q_2 、 R_1 点连成的曲线为 B+C (CaSiO₃-CaAl₂Si₂O₈) 二次结晶开始的温度线。同理, $R_1S_1T_1$ 为 C (CaAl₂Si₂O₈) 二次结晶开始的温度线, R_1S_2 为 B+C (CaSiO₃-CaAl₂Si₂O₈) 二次结晶开始的温度线, T_2S_2 为 C+A (CaAl₂Si₂O₈-CaSiTiO₅) 二次结晶开始的温度线。三次结晶线便是三元共晶点 E 温度为 1245°C 的等温固相线。绘制等组成截面图时, 选的点越多(本例选了 M 至 T 八个点), 所得截面图也越精确。

在三元体系相图中, 等组成截面图比较容易测定和绘制, 应用起来比较方便。常用的等组成截面图多在一个组元固定的情况下测绘而成, 但也有些等组成截面图是在两个组元含量比值固定的情况下绘制而成的。所以, 应用这类相图时, 首先必须弄清楚所用截面图的绘制条件。

从图形的表观来看, 三元系等组成截面图与二元系相图很相似, 但它有自己的特点。首先, 三元系等组成截面图的三相平衡区不是一根水平直线, 而是一个占有一定范围的相区。由分界线分开而与它相邻的邻区可能是二相平衡区, 也可能是四相平衡区。在三元系垂直投影平面上的四相平衡区才是直线, 而且三相平衡区所发生的三相平衡转变的类型, 不一定如在二元相图中那样根据图形来判定; 四相平衡区所发生的四相平衡转变类型, 就更难由图形判定了。只有在特殊情况下, 才能根据相邻区的相来分析推断。

根据图形来判断三相平衡区所发生的转变类型, 大致有图 4-17 的四种类型。图中 (a) 和 (b) 两相的位置相似。在图 (a) 中, 单相区 α 在三相平衡区的上方。在图 (b) 中, 居中的单相区 γ 在三相平衡区的下方。对于这类转变类型, 可以断定, 图 (a) 中的三相平衡区内应该发生 $\alpha_{(L)} = \beta + \gamma$ 的共晶转变, 而图 (b) 中的三相平衡区内则应发生 $\alpha + \beta_{(L)} = \gamma$ 的转熔(包晶)反应。其与二元相图不同之处在于, 二元相图的水平直线变成了图 4-17 中的三相平衡三角形区。图 (c) 的邻区情况不同于图 (a)、(b), 但三相平衡区有一个顶点与单相区 α 相连接, 这个单相区位于三角形的上方并居于中间位置, 这与图 (a) 相同。同样可以判定在三相平衡

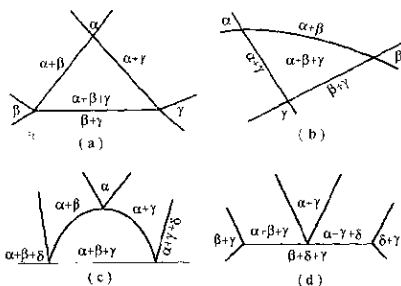


图 4-17 三相平衡区转变类型

区发生的反应也是共晶型反应 $\alpha_{(L)} = \beta + \gamma$ 。对于 (c) 图中的其他三相平衡区和 (d) 图中的各三相平衡区，便不能根据图形来判断其转变类型了，只能根据邻区的分布特点来分析。

在等组成截面图中，如果与四相平衡区等温线接触的三相平衡区达到四个时，可根据四相平衡区上下的三相平衡区的数目来判断四相平衡转变类型。当等温线的上方有三个三相区，下方有一个三相区（图 4-18a）时，四相反应发生的是共晶（共析）反应或偏共晶反应；

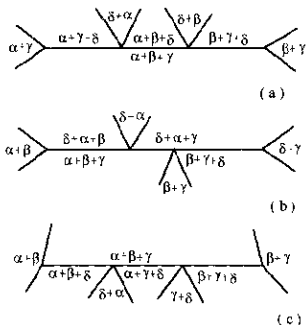


图 4-18 四相平衡区转变类型

等温线的上方有两个三相区，下方也有两个三相区（图 4-18b），此时发生的四相平衡反应是包共晶（包共析转变）反应；等温线的上方有一个三相区，而下方有三个三相区（图 4-18c），此时发生的四相平衡反应属包晶型或包析晶型转变反应。

第五节 简单共溶型三元系

从本节开始讨论一些常见的三元系相图的基本类型。三元系相图的分类方法，不同作者各有所不同。本书的分类法，其意图在于由浅入深，逐步加深对相图原理的认识，便于理解相图的结构和含义，以达到真正掌握相图，灵活运用相图的目的。

为了便于介绍相图分析的基本原理，而又不至于使问题复杂化，在讨论三元系相图的基本类型时，仍然只探讨液固之间的相关系。对体系完全凝固之后的相变过程，除特殊情况外，在本书中不加以讨论。另外，为了精简内容，在讨论每一类型相图时，对每个问题不做面面俱到的叙述，以免重复。

这里，先从最简单的共溶型三元系相图的讨论开始。

简单的共溶型三元系是液态时完全互溶，固态时完全不互溶的体系（见图 4-11）。图中 $t_Ae'_1$ 、 $t_Be'_1$ 、 $t_Be'_2$ 、 $t_Ce'_2$ 、 $t_Ae'_3$ 、 $t_Ce'_3$ 皆为二元液相线。 $t_Ae'_1E'_3t_A$ 、 $t_Be'_1E'_2t_B$ 、 $t_Ce'_2E'_3t_C$ 为液相面。 e'_1E' 、 e'_2E' 、 e'_3E' 为低共溶线。 E' 点为三元共晶点（三元共溶点），也称零变点或无变点，通过此点作的等温截面便是本体系的固相面。图 4-12 便是本体系的平面图。

现以图 4-12 来说明简单共溶型三元系的冷却结晶过程。设有一组成点为 M 、质量为 W_M 的熔体在液相面以上的温度开始冷却。温度在 t_0 以前，熔体温度的下降不会引起熔体组成的变化。温度到达 t_0 时，正好接触到 I 液相面。由于在液相面上组元 A 饱和并开始结晶析出，出现两相平衡， $f=4-\varphi=2$ 。此时析出的晶体叫一次晶体或初晶。

温度继续下降，析出组元 A 的一次结晶过程继续进行，液相的组成也继续沿 AM 连线的延伸线 ML_3 的方向移动。如若设体系

的温度降至 t_1 ，析出的固相组成仍为 A，液相组成则为 L_1 ；温度降至 t_2 ，析出固相组成仍为 A，液相组成则为 L_2 等等。综上所述，在液相面 I 上的任一组成点 M 的一次结晶过程，析出的固相皆为组元 A，液相组成将沿着 AM 连线的延伸线变化，并落在延伸线与该温度等温线的交点上。根据杠杆规则，平衡时的固相和液相质量为：

$$\text{固相质量 } W_A = W_M \frac{ML_2}{AL_2}$$

$$\text{液相质量 } W_L = W_M \frac{AM}{AL_2}$$

温度再继续下降，组元 A 不断析出，液相组成也不断向 AM 延伸线方向移动，直至液相组成到达低共溶线 e_1E 上并相交于 L_3 点。在低共溶线上应该是组元 A 和 B 同时达到饱和，同时从液相中开始结晶析出，体系成为两个固相和一个液相的三相平衡共存， $f=4-\varphi=1$ 。这时的结晶过程称为二次结晶。二次结晶时，液相组成将沿着液相线 e_1E 变化，其组成点将落在该温度下的等温线与液相线 e_1E 的交点上。如温度降至 t_3 ，液相组成为 t_3 等温线与 e_1E 液相线的交点 L_4 。连 ML_4 并延伸使其与 AB 线相交于 S，交点 S 便是 t_3 温度下的平衡固相组成。由此即可求出 t_3 温度时的固相和液相量为：

$$\text{液相量 } W_{L_4} = W_M \frac{SM}{SL_4}$$

$$\text{固相量 } W_s = W_M \frac{ML_4}{SL_4}$$

$$\text{固相中纯组元 A 的量 } W_A = W_s \frac{SB}{AB}$$

$$\text{B 的量 } W_B = W_s \frac{SA}{AB}$$

图 4-12 中 S 点的组成是上述一次结晶和二次结晶析出固相总的组成。当温度降至共晶点 E 的温度时，组元 A、B、C 同时从 E 点组成的熔体饱和析出， $L+A+B+C$ 四相平衡共存， $f=0$ 。温

度继续下降，液相消失，A、B、C 继续结晶，体系全部凝固为固相，固相的总组成再回到 M 点。

第六节 生成化合物的三元系

一、含一个稳定二元化合物的三元系

图 4-19 为这类三元系相图。

图中表示，三元系 A-B-C 的 A 和 B 生成一个稳定的二元化合物 A_mB_n （标示为 D），D 与 C 形成一个低熔共晶 M 。相应的 A-B 低熔共晶二元系相图如图的下方所示。

由图 4-19 的三元系相图可见，化合物 D 处在 A-B 线上，其熔点是其两侧曲线的最高温度点。二元低共熔点 e'_1 、 e'_2 投影到 A-B 边上得 e_1 、 e_2 ，所以其温度下降的方向如图中的箭头所示。

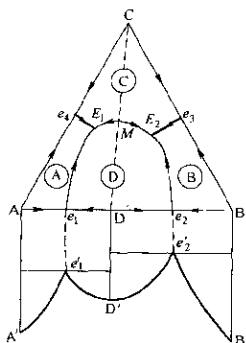


图 4-19 含一个稳定二元化合物的三元系

随着 A-B 体系内加入第三组元 C，熔体凝析的温度也在下降，液相线扩展为液相面，如 e_1D 扩展为 $e_1DME_1e_1$ ， e_2D 扩展为 $e_2DME_2e_2$ 。这两个液相面连成一体，成为化合物 D 的液相面。液相面 D 与液相面 A、B、C 一样，它表示为 D 的初晶面，在该面范围的任何组成点在此初晶面的温度下，熔体开始有组成为 D 的晶体析出，即 $L+D$ 二相平衡共存。在液相面 D 以下的空间为 $L+D$ 的二相平衡共存空间。

由此可见，含一个稳定二元化合物的三元系相图共有四个液相面 A、B、C、D，五根液相线 e_1E_1 、 e_2E_2 、 e_3E_2 、 e_4E_1 、 E_1E_2 ，两个三元共晶点 E_1 、 E_2 。这五根液相线中， e_1E_1 、 e_2E_2 、 e_3E_2 、 e_4E_1 分别为 A+D、D+B、B+C、C+A 同时从液相中结晶析出的低共

溶线，而 E_1E_2 则为 $C+D$ 同时从液相中结晶析出的低共溶线。根据阿尔克马德规则，图中的 M 点为 $C-D$ 连线上的温度最低点，又是 E_1E_2 液相线上的温度最高点，称为鞍心点。在分界线（液相线） E_1E_2 上以 M 点为界，温度下降的方向分别指向 E_1 和 E_2 。

图 4-19 中， CD 连线把 $\triangle ABC$ 分割成两个三角形 $\triangle ACD$ 和 $\triangle BCD$ 。每个三角形各有一个三元共晶点。 CD 又是一个简单低共溶型二元系， M 点为该体系的低共熔点，即二元共晶点。所以，三元相图 $A-B-C$ 便可以分割成两个简单共溶型三元系相图 $A-C-D$ 和 $B-C-D$ 。这种分割方法称为划分三角形法，也称子三角形划分规则或副三角形划分规则。

其实，所有复杂相图都可以分割成若干个基本类型的三元相图，这样便可将复杂的三元系相图的分析简化。但是，分割子三角形时应该注意到，总体系中有多少个零变点，便有多少个子三角形，但不包括多晶转变时的三元零变点在内。而围绕着每个零变点的初晶区所对应的三个组分，便是该子三角形的顶角。在缺乏数据资料的情况下，则需通过实验来确定子三角形的分割。如图

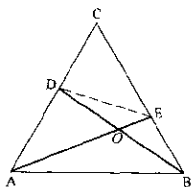


图 4-20 实验法确定子三角形

4-20， D 和 E 分别为 $A-C$ 和 $B-C$ 系的二元化合物，连接 AE 或 BD 均可构成子三角形。究竟哪种分割法正确，在缺乏资料的情况下可由实验确定。此时，取 AE 和 BD 交点 O 组成的混合试样，加热熔化后冷却结晶，析出的晶体为 A 和 E 时，便是连接 $A-E$ 的分割法正确。若析出的晶体是 B 和 D ，则连接 $B-D$ 的分割法正确。对于 O 点熔体试样，冷却结晶析出三个以上的相是不可能的。因为三元系内出现三个固相和一个液相的四相平衡共存是零变量系，只有在零变点的组成和温度下才有可能。

划分三角形法在分析相图结构时是一种很有用的方法。它不仅使复杂的三元相图分析大为简化，而且还能解决许多重要问题，

如三元系中的化学反应方向问题；两个组元间加入第三组元时的分配问题等等。现以 Cu-Pb-S 三元系为例。粗铅火法精炼的第一步便是脱铜。脱铜采取两个步骤，先是熔析脱铜，后是加硫脱铜。粗铅（Pb-Cu 系）加硫后，优先生成 Cu-S 化合物还是生成 PbS，生成的 Cu-S 化合物是 Cu_2S 还是 CuS ，S 在 PbS 和 Cu_2S （及 CuS ）之间又如何分配，这些问题的正确解决对指导生产实践都很有意义。

图 4-21 为 Cu-Pb-S 三元系图，图中标出了 Cu_2S 、 CuS 、 PbS 的位置。任意分割三角形将会有很多，但证实图中的分割法是正确的，即体系可分割成 Cu-Pb- Cu_2S 、Pb- Cu_2S - PbS 、 Cu_2S - PbS - CuS 、 PbS - CuS -S 四个简单的三元体系，其他的分割法都是不正确的。设 Cu-Pb 混合物在组成点 M_0 加入少量 S，体系总组成在 M_0 - M_1

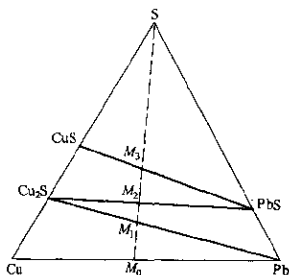
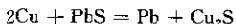


图 4-21 Cu-Pb-S 系

之间。此时优先形成的是 Cu_2S 而不是 PbS ，因为在 Cu-Pb- Cu_2S 体系中没有 PbS 存在。直至 M_1 点，全部 Cu 都形成 Cu_2S ，体系分成 Pb 和 Cu_2S 两相。在生产实践中，由于粗铅熔体内铅的浓度远远地大于铜的浓度，所以加硫时首先形成 PbS ，但在有铜存在的情况下， PbS 中的硫将与铜结合，反应为：



继续增加硫的加入量，体系总组成进入 M_1M_2 之间，即进入 Pb- Cu_2S - PbS 简单三元体系内。这时有 PbS 存在，甚至可以使铅全部硫化为 PbS ，此时体系已达到 M_2 点，变成了 PbS - Cu_2S 二元系，铅硫化为 PbS 入渣，造成铅的大量损失。再继续增加硫的加入量，由于 Cu 和 Pb 都已经生成化合物，因此加入的硫进行下列反应：



体系进入 M_2 - M_3 区域。直至到达 M_3 点，全部的 Cu_2S 都变成了 CuS 。其后再增加硫的加入量，便出现过剩的 S，此时体系进入 PbS - CuS -S 内。

生产实践中，粗铅加硫除铜理论上铜可降至百万分之几的数量级，实际可降至 $0.001\% \sim 0.002\%$ 。

二、含一个稳定三元化合物的三元系

该体系的三元相图如图 4-22 所示。

在 A-B-C 三元系中含有一稳定的三元化合物 D。由于化合物 D 是稳定化合物，所以 D 在液态时完全不分解，即同成分熔化，组成点 D 必在其自身的液相面区域内，液相面的温度最高点就是 D 的熔点。组元 A、B、C 仍各自形成液相面 ①、②、③。因此，在相图中共有四个液相面 ①、②、③、④。液相面两两相

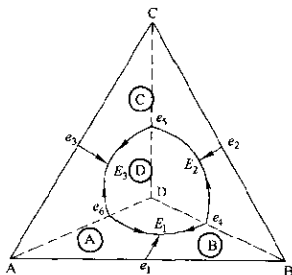


图 4-22 含一个稳定三元化合物的三元系

交，得六根液相线 E_1e_1 、 E_2e_2 、 E_3e_3 、 E_1E_2 、 E_2E_3 、 E_3E_1 。每三个液相面相交得三个零变点 E_1 、 E_2 、 E_3 。用阿罗克马德规则确定液相线上的温度下降方向都是指向零变点，所以，图中的液相线皆为低共溶线，零变点皆为三元低溶共晶点。

连接 A-D、B-D、C-D 便可将三元系相图 A-B-C 分割成三个子三角形三元系 A-B-D、B-C-D、C-A-D。 e_4 、 e_5 、 e_6 分别为 B-D、C-D 和 A-D 二元系的二元共晶点。这些点既是该二元系的温度最低点，也是分界线 E_1E_2 、 E_2E_3 、 E_3E_1 上的温度最高点。经分割便将一个复杂的三元体系简化为简单共溶型三元系，其相图性质、结晶过程、等温截面、等组成截面等等问题，都可以参考简单共溶

型三元系相图进行讨论。

三、含多个稳定化合物的三元系

(一) 含两个稳定二元化合物的二元系

这一体系可能有两种不同的相图。一种相图是两个稳定二元化合物都出现在三角形的同一边，此时将其分割为子三角形只有一种方法。如图 4-23，在三元系 A-B-C 中， D_1 和 D_2 为在 AB 边上的两个稳定化合物。在这种情况下，只有连接 C- D_1 和 C- D_2 的方法将复杂的三元系分割成三个简单的三元系 A-C- D_1 、 D_1 -C- D_2 和 D_2 -C-B。

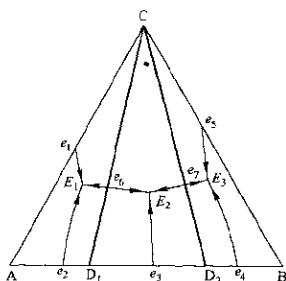
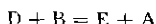


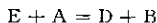
图 4-23 在同一边含两个稳定二元化合物的三元系

另一种相图是两个稳定二元

化合物分别出现在三角形的两个边上，如图 4-20。此时便有两种分割三角形的方法，一是连接 DE 和 EA，这时化合物 E 与组元 A 平衡共存，而化合物 D 不能与组元 B 平衡共存，它们之间发生如下反应：



另一种分割法是连接 DE 和 DB，这时则是化合物 D 与组元 B 平衡共存，而化合物 E 不能与组元 A 平衡共存，它们将存在下列反应：



究竟哪种分割法正确，在分割子三角形时应注意事项的叙述中已经谈过，可作参考。如此将复杂的三元系分割为三个简单的三元系，分析相图结构便容易得多了。

(二) 含多个稳定和三元化合物的三元系

如图 4-24，在三元系中含有三个二元化合物 D_1 、 D_2 、 D_3 和一

个三元化合物 D_1 ，分割为子三角形的数目就很多很多。但是并非所有的分割法都是正确的，必须遵循分割的基本原则。若用实验法确定，如果选择的试验点得当，也无须太多次试验便可得出结果。如在图 4-24 中选 M 点熔体，测定结果为组元 A 和化合物 D_3 存在，便可确定 $A-D_3$ 为二元截面。根据二元截面不可能相交的原理，所有与 $A-D_3$ 截面相交的截面都是不存在的。所以按图中虚线分割的方法都是不正确的，而按实线分割三角形是正确的。

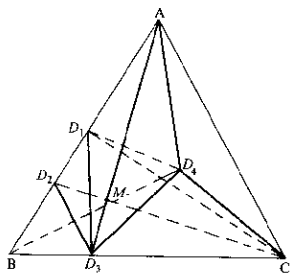


图 4-24 含多个稳定二元和三元化合物的三元系

四、含一个不稳定二元化合物的三元系

图 4-25 为含一个不稳定二元化合物的三元系平面投影图，其下方为 $A-B$ 体系含有一个不稳定化合物 D 的二元系相图。组元 A 、 B 、 C 和化合物 D 间在固态时不互溶。在 P'' 的温度下， P 点组成的液相与组元 A 发生反应生成化合物 D ，或者说，化合物 D 分解为 P 点组成的液相和组元 A ，即发生下列的转熔反应：



P 点称为二元转熔点， e_1 则是化合物 D 和组元 B 形成的低共熔点（共晶点）。

图中共有四个液相面，分别

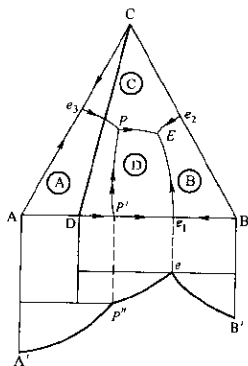
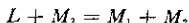


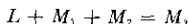
图 4-25 含一个稳定二元化合物的三元系

记为 ③、④、⑤、⑥。液相面两两相交得五条液相线 e_1E 、 e_2E 、 e_3P 、 $P'P$ 、 PE ；三个液相面相交得两个四相零变点 P 和 E 。 P 点和 E 点都是三条液相线的汇合点，但是 E 点是三条液相线的温度最低点；而 P 点则不同，它只是两条液相线的温度最低点，另一条液相线 PE 的温度下降方向则是离开 P 点指向 E 点，所以 P 点不是温度的最低点。 P 点和 E 点都是四相平衡共存的零变点，自由度都等于零。但是 E 点位于 $\triangle BCD$ 之内，根据重心规则， E 点的液体冷却时将结晶析出 B 、 C 、 D ，发生 $L_E = B + C + D$ 的共溶反应，即 E 点为三元共晶点。 P 点则位于 $\triangle ACD$ 之外，根据交叉规则（参见图 4-5）， P 点将发生转熔反应 $L_P + A = C + D$ ，即 P 点为三元包晶点。

至此，零变点已经出现了三元低共溶点（三元共晶点）和三元转熔点（三元包晶点）两种类型。其实三元转熔点还有两种类型，上面叙述过的转熔点叫做单转熔点或单降点，即在 P 点汇合的三条液相线中，有两条的温度下降方向指向 P 点，另一条的温度下降方向则离开 P 点。 P 点叫双升点或单降点。在这类体系中，四个平衡共存相的组成点处于十字交叉位置，且液相点处于三个固相点组成的三角形之外。 P 点的转熔反应为一个固相溶解又有两个固相从液相中析出（图 4-26a 及图 4-5）：



另一种类型的转熔点叫做双转熔点或双降点（图 4-26b）。此时，在 P 点汇合的三条液相线中，只有一条的温度下降方向指向 P 点，其余两条液相线的温度下降方向则离开 P 点。四个平衡共存相的组成点处于共轭位置（见图 4-6），即液相组成点处于三个固相点组成的三角形顶角的一侧。转熔反应为两个固相溶解又从液相中析出一个固相：



不能认为生成不稳定化合物的体系一定出现转熔液相线和三元转熔点，也不能认为生成稳定化合物的体系便一定出现低共溶线和三元低共溶点。因为零变点的性质决定于它是处于平衡的各

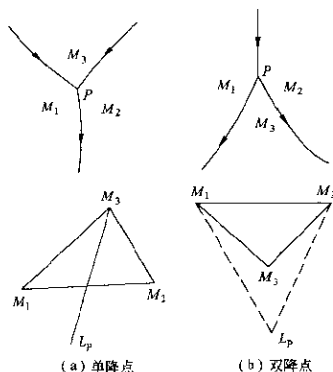
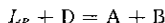


图 4-26 转熔点类型

相组成点构成的三角形之内还是之外，而液相线的性质则决定于它的形状，同时与各相组成点的相对配置有关，而与化合物的性质关系不大。如图 4-27，在三元体系 A-B-C 中含有一个稳定二元化合物 D，但零变点 P 却是三元转熔点，其转熔反应是化合物 D 溶入液相 L_P 中，同时从液相中析出固相 A 和 B：



从 A 点向液相线 e_1P 作切线 AS，切点 S 把液相线分成两段。根据切线规则， e_1S 段为低共溶线， SP 段为转熔线。

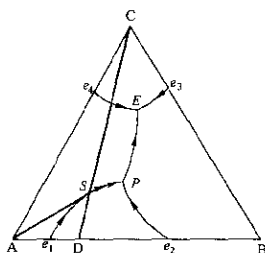


图 4-27 含稳定化合物体系的转熔性质

图 4-28 为含有一个不稳定二元化合物 D 的三元系。根据零变点性质判别法, 可以确定 E_1 、 E_2 都是三元低共溶 (共晶) 点。如果由 D 点向 PE_1 液相线作一切线得切点 S, S 将 PE_1 分为两段。根据切线规则, PS 段为转熔线, SE_1 段为低共溶线。

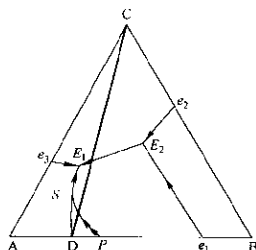


图 4-28 含不稳定化合物体系的共溶性质

正确分析含一个不稳定二元化合物三元系的析晶过程, 是真正掌握这一体系结构的关键。对于这一体系, 在不同相区的组成点, 其结晶析出过程也各异。例如图 4-29 中组成点 a , 它处于初晶区 ① 内并且处在子三角形 $\triangle ADC$ 的区域内。熔体冷却结晶时, 开始结晶首先析出固相 A, 液相的组成沿着 Aa 连线的延伸线变化直至 F 点与液相线 $P'P$ 相交, 发生转熔过程, 组成 A 被转熔并生成化合物 D:

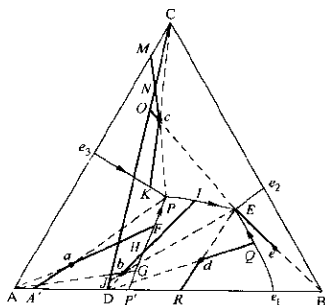


图 4-29 含一个不稳定二元化合物三元系的析晶过程



其后, 液相组成点沿着液相线由 F 变化至 P 点。在 P 点, 组元 A 继续被转熔, 同时析出 D 和 C。反应为:



所以, 在 P 点为 L 、 A 、 C 、 D 四相平衡共存, $f=0$ 。由于组成点

a 处于 $\triangle ADC$ 之内, 所以转熔反应在温度不变的情况下, 一直进行至所有液相完全消耗净尽为止, 结晶过程的最终产物为 $A+C+D$, 不可能析出组元 B 。结晶过程中, 固相组成点由 A 变化至 A' , 然后由 A' 变化至原始点组成 a 。

b 点的结晶过程则有所不同。 b 点虽处于初晶区 ④ 之内, 但它不在 $\triangle ADC$ 上, 而是在子三角形 $\triangle BDC$ 上。所以熔体冷却结晶时, 开始也是首先析出固相 A 。此时液相组成便沿着 Ab 连线的延伸线变化至 G 点与液相线 $P'P$ 相交, 从 G 点开始, 进行转熔反应:



溶解组元 A 并析出化合物 D 固相, $f=1$ 。其后液相组成沿液相线 $P'P$ 变化至 H 点。此时, 组元 A 已转熔净尽, 液相组成点离开液相线 $P'P$ 进入 D 初晶区沿着 Db 的延伸线 HI 变化, 同时析出 D , 出现 L 和 D 两相平衡 ($L=D$), $f=2$ 。当液相点到达 I 点时, C 和 D 同时析出, $f=1$, $L=C+D$ 。温度继续下降, 液相组成便沿着液相线 PE 移动, 直至 E 点为止, 在 E 点同时析出 B 、 C 、 D 三个固相。

在 E 点, L 、 B 、 C 、 D 四相平衡共存, $L=B+C+D$, $f=0$, 直至液相完全消失析晶结束, 最终产物为 $B+C+D$ 。

上述液相组成离开转熔线 (液相线) $P'P$ 进入初晶区 D 的析晶现象叫做越区现象。这一析晶过程的固相组成点由 A 变化至 D , 再变化至 J 。最后由 J 变化回到原始点组成 b 。

现在再考察一下组成点 C 的析晶过程。 C 点处在初晶区 ⑤ 内并在子三角形 $\triangle BCD$ 区域内。熔体冷却结晶时, 首先析出固相 C , 液相便沿着 Cc 连线的延伸线 cK 移动, 一直到达 e_3P 液相线上的 K 点。在 K 点上同时析出固相 A 和 C , $L=A+C$, $f=1$ 。温度继续下降, 液相组成沿着液相线由 K 点变化至 P 点, 并在 P 点发生转熔反应, 使组元 A 转熔, 同时析出化合物 D , 反应为



此时温度不变, $f=0$, 直至组元 A 转熔净尽, 体系又继续降温, 液相组成点又沿着 PE 变化同时不断析出 C 和 D 晶体, $f=1$, 液相

与 C、D 平衡 ($L=C+D$)。液相组成点移至 E 点时, B、C、D 同时析出, $f=0$, 四相平衡共存

$$L = B + C + D$$

在恒温下直至液相完全消失, 析晶终止, 最终析晶产物为 B+C+D。析晶过程的固相组成点由 C 变化至 M, 然后至 N、O, 最后回到原始组成点 C。

d 点处在初晶区 ① 内, 并在子三角形 $\triangle BCD$ 上, 所以结晶时首先析出化合物 D, 液相组成点便沿着 Dd 连线的延伸线 dQ 移动, 至 Q 点与液相线 e_1E 相交。在 Q 点上同时析出固相 D 和 B, $L=D+B$, $f=1$ 。温度再继续下降, 液相组成点便沿着液相线由 Q 点变化至 E 点, B、C、D 同时析出, $f=0$, 四相平衡共存 $L=B+C+D$ 。在 E 点, 温度不变直至液相完全消失, 结晶结束, 最终的结晶产物为 B+C+D。而析晶过程的固相组成点则由 D 变化至 R 点, 然后回到原始组成点 d 结束。

e 点在初晶区 ② 并在子三角形 $\triangle BCD$ 内, 开始结晶时析出 B 组元成分, 液相组成点沿 Be 的延伸线 eE 变化至共晶点 E。在 E 点同时析出 B、C、D, 四相平衡共存 $L=B+C+D$, $f=0$ 。在 E 点恒温至液相完全消失, 结晶过程完结, 最终析晶产物为 B+C+D。析晶过程的固相组成点由 B 变化至 E 点, 再回到原始组成点 e 结束。

综上所述可见, 含一个不稳定二元化合物的三元体系, 由于 CD 多温截面并不是一个真正的二元体系, 所以不能用分割子三角形的方法直接处理。这一体系不同于共溶 (共晶) 型体系, 发生转熔反应时可以在液相完全消耗净尽而结束, 此时结晶过程也结束。如图 4-29 中的 a 组成点的析晶过程便属这种情况。转熔反应也可以在某一固相转熔消耗净尽而结束, 此时液相还存在, 所以析晶过程仍在继续进行, 如组成点 b 的析晶过程便是。在 $\triangle ADC$ 区域的组成点熔体, 结晶过程在零变点 P 将液相完全消耗净尽, 所以结晶过程至 P 点结束, 最终产物为 A+C+D。如果熔体组成点落在 $\triangle BDC$ 范围内, 则结晶过程在零变点 (三元共晶点) E 上

结晶过程。

从组元 C 顶角向 A-B 边作一截线 CF，它是多温截面 C-F 在 $\triangle ABC$ 平面上的投影。在 CF 线上选取若干点（图中选 1~9 点）。由图 4-30 可见，截线 CF 与 \textcircled{B} 、 $\textcircled{D_2}$ 、 \textcircled{C} 三个液相面相交，点 5 是 B-D₂ 两个液相面分界线 P_2P 与 CF 的交点，点 1 是 D₂-C 两个液相面分界线 E_2e_2 与 CF 的交点。根据各点组成析晶温度的关系，便可描绘出图 4-31 上的 B、D₂、C 一次结晶开始的温度曲线，即液相线 F_15_1 、 5_11_1 、 1_1C_1 。

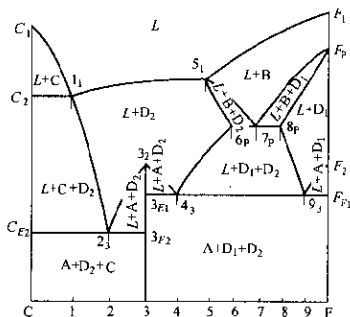


图 4-31 C-F 多温截面图

在 $\triangle AD_1D_2$ 内，熔体在 E_1 点结束结晶，结晶固相为 $A+D_1+D_2$ ，所以通过 E_1 点的等温截面便是 3-F 所有各点熔体的固相面，在图 4-31 中表示为 $3_{E1}F_{E1}$ 固相线，该固相线以下的区域便是 $A+D_1+D_2$ 区。同理，在 $\triangle ACD_2$ 内的熔体在 E_2 点结晶结束，所以固相线 $C_{E2}3_{E2}$ 便是 C-3 间各点熔体的固相线，该线以下为 $A+D_2+C$ 区域。这些固相线也便是三次结晶等温线。

在 $\triangle ACD_2$ 内，熔体二次结晶是这样进行的：1-3 之间的熔体分别沿 e_2E_2 和 e_1E_2 线进行三相共溶反应，产出固相 $C+D_2$ 和 $A+$

D_2 ，所以曲线 1_12_3 和 3_22_3 分别为它们的开始共溶反应的温度曲线，最后相交于 2_3 点（即图 4-30 上的 E_2 点）结束结晶。至于 C-1 间的熔体，它们都是在 1 点开始三相共溶反应，析出 $C+D_2$ ，所以得出 C_11_1 的二次结晶开始等温线，然后也在 E_2 点结束结晶。

在 $\triangle AD_1D_2$ 内，熔体的二次结晶情况就比较复杂。在 P_1P 线上进行的是三相转熔反应，得出 $7_P F_P$ 为转熔反应开始的温度曲线，结束的温度曲线应该是 $7_P 8_P$ （组成在 7-8 间的熔体）和 $8_P F_P$ （组成在 8-F 间的熔体）。之后，组成在 9-F 间的熔体经过 D_1 相区到达 e_1E_1 线上进行三相共溶反应，析出 D_1+A ，共溶反应的开始温度曲线为 9_3F_2 。组成在 8-9 间的熔体则是通过 D_1 相区后到达 PE_1 线上进行三相共溶反应，从而得 $8_P 9_3$ 为 D_1+D_2 同时结晶析出的开始温度曲线。组成在 7-8 间的熔体在 P 点进行四相转熔反应，将组元 B 消耗净尽而终止。这时便离开 P 点并沿着 PE_1 曲线开始三相共溶反应析出 D_1+D_2 ，直至 E_1 点，进行三次结晶，析晶即告结束。

组成为 5-7 熔体的结晶过程与上述相似，但在开始时是沿着 P_2P 线进行三相转熔反应，这便是 5_7P 的开始转熔反应温度曲线，转熔反应至 5_16_P 及 $6_P 7_P$ 而终止。组成在 6-7 间的熔体在 P 点进行四相转熔反应，将组元 B 消耗净尽后，便离开 P 点沿 PE_1 曲线进行三相共溶反应析出 D_1+D_2 。而组成在 5-6 间的熔体则在完成三相转熔反应之后便进入 D_2 相区，并沿着 PE_1 液相线开始三相共溶反应析出 D_1+D_2 （在图 4-31 中表示为 $6_P 4_3$ 曲线），最后也在 E_1 点结束结晶。组成在 3-5 间的熔体经过 D_2 相区后分别在 PE_1 （4-5 间熔体）和 e_4E_1 （3-4 间熔体）液相线上进行三相共溶反应（图 4-31 中的 $3_2 4_3$ 和 $6_P 4_3$ 曲线），析晶过程至 E_1 点结束。

根据以上分析，得图 4-31 的完整 C-F 多温（等组成）截面图。

六、含一个不稳定三元化合物的三元系

在 A-B-C 三元体系中，三个组元 A、B、C 生成一个三元化合物 D ($A_lB_mC_n$)。但是，这个三元化合物是不稳定化合物，所以它的组成点必定在它的相区以外。这一体系的相图包含有 ①、②、

③、④四个相区（初晶面或称液相面），六条分界线（液相线），三个零变点。但是，由于零变点的各平衡相组成点的相对位置不同，转熔点可以是双降点，也可以是单降点，如图 4-32 所示。

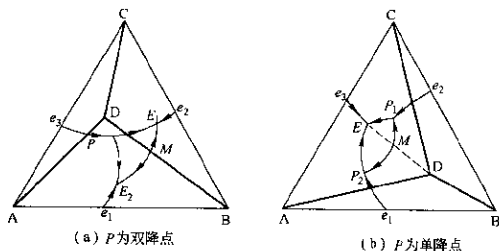
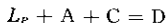


图 4-32 含一个不稳定三元化合物的三元系

不管零变点是双降点还是单降点，对这一类型体系，首先应用阿尔克马德规则分析各液相线的温度下降方向，并在图上用箭头标示出来，然后再用切线规则确定哪条液相线是低共溶线，哪条是转熔线。如图 4-32 (a) 的 PE_1 、 PE_2 为三相转熔线， e_1E_2 、 e_2E_1 、 e_3P 、 E_1E_2 为三相低共溶线；图 4-32 (b) 的 P_1P_2 为三相转熔线， e_1P_2 、 e_2P_1 、 e_3E 、 P_2E 、 P_1E 为三相低共溶线。 M 点为该液相线上的温度最高点。最后，根据零变点的性质确定图中 E_1 、 E_2 和 E 为三元共晶点（四相共溶点）， P 和 P_1 、 P_2 为四相转熔点。

从图 4-32 可以看出，带双降点和带单降点的转熔情况有所不同。对双降点的相图，有两条液相线（ PE_1 和 PE_2 ）的指向是温度降低时离开转熔点（ P ）移动。 P 点处于 $\triangle ACD$ 之外的共轭位置（即 D 顶角以外的位置），如果作 $PACD$ 四边形，其对角线 PC 与 AD 不相交，故 P 点的四相转熔反应是 C 和 A 组元溶解，同时析出化合物 D ，即



对单降点的相图则只有一条液相线离开转熔点指向温度下降方向, 如 P_1 点的 P_1E 、 P_2 点的 P_2E 。 P 点也处于三个固相组成点的三角形之外, 但位于交叉位置, 如 P_1 点位于 $\triangle BDC$ 外 CD 边的外侧, P_2 点位于 $\triangle ABD$ 外 AD 边的外侧。作组成点四边形 P_1CBD 时, 对角线 P_1B 与 CD 相交; 作组成点四边形 P_2ABD , 对角线 P_2B 也与 AD 相交。所以在转熔点的转熔反应是

在 P_1 点 $L_{P_1} + B = C + D$

在 P_2 点 $L_{P_2} + B = A + D$

对于这一体系, 在不同相区内的组成点, 其析晶过程也有所不同。如图 4-33 的组成点 M_1 , 它处于 Λ 初晶区并在 $\triangle ADC$ 内。随着温度的下降, 熔体首先结晶析出组元 A , 液相组成点便沿着 M_1N 的方向变化并不断析出 A 。直至转熔线 PE_1 上的 N 点, 开始进行转熔反应, 组元 A 被溶解, 同时生成化合物 D , $f=1$, 反应为



温度再继续下降, 液相组成点沿着 NE_1 移动直至 E_1 点。 E_1

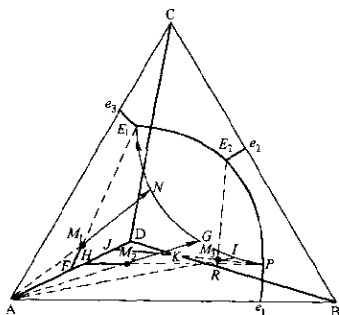
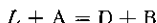


图 4-33 含一个不稳定三元化合物三元系的析晶过程

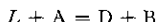
点是子三角形 $\triangle ACD$ 的三元共晶点，故发生 $L=A+C+D$ 反应， $f=0$ ，恒温直至析晶结束，产出固相 $A+C+D$ 。析晶过程的固相由 A 变化至 F ，然后至 M_1 结束。

M_2 点的结晶过程则有所不同。组成点 M_2 处于 A 初晶区并在 $\triangle ABD$ 内。温度下降时开始结晶析出固相 A ，液相组成点沿 M_2G 不断变化并不断析出 A 。至 G 点时开始转熔反应，不断溶解 A 并析出化合物 D ， $L+A=D$ ， $f=1$ 。由于 M_2 是在 $\triangle ABD$ 内的组成点，不可能有组元 C 的析晶过程在此发生，故液相组成点沿 GP 线变化直至 P 点。在 P 点发生四相转熔反应，开始出现第二结晶相 B ， $f=0$ ，反应为



在 P 点的温度下，析晶进行至液相消失而结束，最终产物为 $A+B+D$ 。析晶过程的固相组成变化为由 A 至 H ，然后至 M_2 结束。

再观察 M_3 点的析晶过程。 M_3 组成的熔体处在 A 初晶区和子三角形 $\triangle BDC$ 内，所以温度降低时开始结晶得第一结晶相 A 。随着 A 的不断析出，液相组成点便沿着 M_3I 线移动。至 I 点开始进行转熔反应，使晶相 A 反溶并析出化合物 D ， $L+A=D$ ， $f=1$ 。温度再继续下降，液相组成点继续沿转熔线 IP 移动至 P 点。在 P 点出现第二结晶相 B ，发生如下转熔反应：



在 P 点进行恒温反应， $f=0$ ，直至晶相 A 被消耗净尽后，体系的温度才开始下降，液相组成点再沿着 PE_2 线移动，不断析出 $D+B$ ，即 $L=D+B$ 平衡。直移至于三角形 $\triangle BDC$ 的三元共晶点 E_2 ， $B+D+C$ 三相同析出， $f=0$ ，四相平衡共存：



在恒温下直至液相完全消失，析晶结束，最终析晶产物为 $B+D+C$ 。析晶过程的固相组成点由 A 变化至 J ，然后至 K 、 R ，最后回到原始组成点 M_3 。

第七节 完全互溶型三元系

完全互溶型三元系即生成连续固溶体的三元系。在二元系的讨论中曾经叙述过，完全互溶型体系有出现最高点、最低点和既无最高点也无最低点的三种类型二元系，三元系本身还可出现这三种类型。这样，组合起来就很多了。但从相图原理来说，这诸多类型的基本内容都是相同的。因此也无须在此一一描述。

图 4-34 为一个既无最高点也无最低点的完全互溶型三元系立体图。图中 A-B、B-C、C-A 均能形成固溶体，在液相和在固相都可以互溶。 t_A 、 t_B 、 t_C 分别为纯组元 A、B、C 的熔点。在图的上面凸起的曲面表示为液相面，下面凹下的曲面表示为固相面。在这两个曲面中间的区域为固液平衡共存的区域，液相面以上的空间为液相区，固相面以下的空间为固相区，或称固溶体区。

假设有一组成为 M 的熔体在降温过程中结晶, 当冷却至液相面的 M_1 点时, 便会开始析出固溶体 S_1 , 此时 L_1 即为 M_1 点组成, 出现 L_1-S_1 两相平衡。温度继续下降, 至 M_2 点的温度时, 固溶体不断析出, 使固溶体的组成由 S_1 变化到 S_2 , 液相组成由 L_1 变化到 L_2 , 开始 L_2-S_2 两相平衡。温度再继续下降直至 M_3 点, 此时 M_3 点已在固相面上, 液相即将消失, 结晶过程也即将结束, S_3 点即 M_3 点组成。出现 L_3-S_3 平衡。温度低于 M_3 点, 整个体系完全凝固成组成为 M 的固溶体。所以, 组成为 M 的熔体结晶过程中,

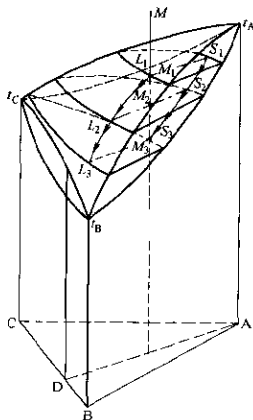


图 4-34 完全互溶型
三元系相图

液相组成沿着 $L_1L_2L_3$ 的曲线变化，而固相组成则沿着 $S_1S_2S_3$ 的曲线变化。液相和固相之间的相对数量按杠杆规则进行计算。

图 4-35 为该体系的投影图。为了在平面上表示出温度，在立体图上设若干个等温截面。等温面与图中的液相面和固相面相交，便得图 4-35 上的若干等温线，其中实线 t_{L1} 、 t_{L2} 、

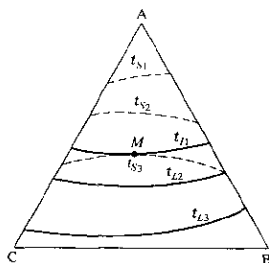


图 4-35 完全互溶型三元系投影图

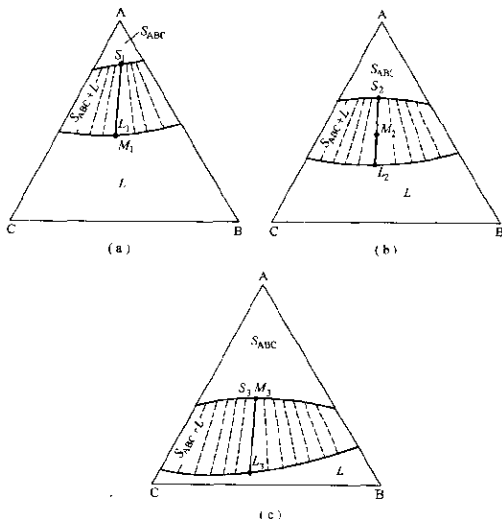


图 4-36 完全互溶型三元系等温截面图

固溶体 S_{AB} 的初晶面。如果在图 4-38 中 t 温度的位置截取等温截面，便可得图 4-39 等温截面图。

该体系的析晶将有两种情况。

如果组成点落在初晶区 C 内，结晶过程可用以前讨论过的规则去分析；如果组成点落在固溶体初晶区，则析晶过程必须由试验来确定。组成点正好落在共溶线 $E'_1E'_2$ 上时，出现固相 C 、固溶体相 S_{AB} 和液相 L 的三相平衡共存，析晶过程沿着共溶线由 E'_1 至 E'_2 方向变化直至液相消失，析晶结束。

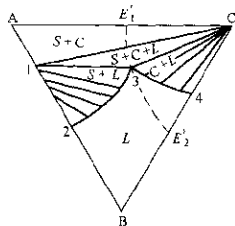


图 4-39 图 4-38 的等温截面图

现在用图 4-40 来描述图 4-38

的析晶过程。设组成点 M_1 处于初晶区 C 内，结晶时首先析出组元 C 晶体，液相组成便沿着 CM_1 的延伸线移动直至 E_1E_2 液相线上的 L_1 点，此时 C 和 S_1 同时析出。温度继续下降，液相组成点便沿着 E_1E_2 曲线向 E_2 点方向移动。固相的总组成由于固溶体 S 的析出而不再是纯组元 C 成分而是 $C+S$ 。设液相组成点移动到了 L_2 点，析出的固溶体组

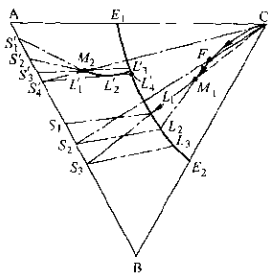


图 4-40 图 4-38 的析晶过程图

成点为 S_2 。因为固相总组成点一定在固相 C 和固溶体 S_2 的连线上，而且必在 M_1 和对应的液相组成点 L_2 的连线上，所以连接 $C-S_2$ 和 M_1-L_2 两根直线得交点 F 。 F 点便是与 L_2 液相组成点相对应的固相总组成点，并且可在 FM_1L_2 直线上按杠杆规则求出其固相和液相的数量。

根据这个原理,便可确定结晶结束时析出的固溶体组成为 CM_1 连线与三角形 AB 边的交点 S_3 ,与 S_4 相对应的液相组成点为 L_3 。液相在 L_3 点消失,析晶结束,固相总组成点与 M_1 重合。析晶过程中,固相总组成点由 C 变化至 F ,最后到原始点 M_1 结束;液相组成点则由 M_1 变化至 L_1 ,然后沿 E_1E_2 由 L_1 变化至 L_2 ,最终在 L_3 点结束。

再设组成点为处于固溶体初晶区内的 M_2 ,熔体结晶只能由试验确定其结晶轨迹变化。当熔体的温度降至液相面时,首先在 M_2 (L'_1) 点开始析出固溶体 S'_1 。温度继续降低,试验测定的液相组成点沿 $L'_1L'_2L'_3$ 曲线移动,相对应的固溶体组成沿 $S'_1S'_2S'_3$ 移动。液相组成点变化至 E_1E_2 线上的 L'_3 点时,便同时析出固溶体 S'_3 和组元 C 。其后液相组成点沿着 E_1E_2 曲线移动,至 L'_4 时析出的固溶体为 S'_4 。此时联结 $L'_4S'_4$ 直线正好通过 M_2 点,即固相的总组成回到了原始点 M_2 ,液相消失,析晶结束。

第八节 固态部分互溶的共溶型三元系

该体系的立体图见图 4-41。图中 $A-C$ 、 $B-C$ 为完全互溶型二元系, $A-B$ 为固态部分互溶的共溶型二元系。图中在 $G'_1G'_2R'_1R'_1$ 和 $G'_1G'_2Q'_2Q'_1$ 两个曲面包围的范围内, A 和 B 都是部分互溶的,其溶解度随温度而变,同时也随体系中 C 组元的含量而变。当体系的 C 组元含量增大超过 $G'_1G'_2$ 时,便超出了部分互溶的临界值,变成了完全互溶。

$A-B$ 为固态部分互溶的共溶型二元系,扩展到三元系(增加 C 组元的含量)后,在一定 C 组元含量内,仍保持部分互溶。所以由 $A-B$ 二元系液相线 $A'e'_1$ 和 e'_1B' 向 C' 顶角延伸的液相面,开始时仍是两个液相面。直至 F' 点时,与组成为 F' 的液相相平衡的固相组成也达到了临界值 G'_1 。因此, C 组元含量超过 F' 点,上述的两个液相面便融合成一个液相面。在未融合之前,由 $A'e'_1$ 延伸成的液相面为三元熔体开始结晶析出固溶体 α 的温度曲面,此曲面以下的区域为 $L+\alpha$ 的二相平衡共存区;由 e'_1B' 延伸成的液相面为

三元熔体开始结晶析出固溶体 β 的温度曲面，此曲面以下的区域为 $L + \beta$ 的二相平衡共存区。 α 和 β 的共晶组成 e_1 向 C' 顶角伸延的低共溶线 e_1F' ，在线上温度的任何点都是 $L + \alpha + \beta$ 的三相平衡共存。低共溶线的走向可以是由 e_1 至 F' （当组元 C 熔点低于 e_1 点的温度时），也可以是由 F' 至 e_1 （当组元 C 的熔点高于共晶温度 e_1 时）。 F' 点也可以在 $Q_2G_1R_1$ 区域之外。

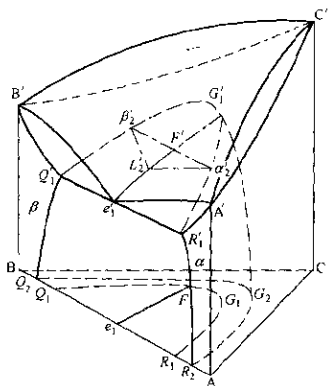


图 4-41 固态部分互溶的共溶型三元系

在某一温度下，作等温截面与低共溶线 e_1F' 及溶解度曲线 G_1R_1 、 G_1Q_1 相交，交点便分别为液相 L 和固溶体相 α 及 β 平衡共存的组成。例如 t_1 温度时的液相组成为 e_1 ，相应的固溶体组成为 α_1 (R_1 点) 和 β_1 (Q_1 点)； t_2 温度时的液相组成为 L_2 ，相应的固溶体组成为 α_2 和 β_2 ，至 t_F 温度时，与组成为 F' 液相平衡共存的固溶体组成为 G_1 。连接各个温度下的结线三角形，即 $\triangle R_1e_1G_1$ 、 $\triangle \alpha_2L_2\beta_2$ 、 $\triangle \alpha_F L_F \beta_F$ 。可见，由 A-B 向 C 方向的温度逐渐升高，结线三角形的高逐渐变大，而底边逐渐变小。在 e_1 点，结线三角形的高等于零，三角形变成了一条直线 R_1Q_1 ；在 F' 点，结线三角形的底边长等于零，三角形变成了一条直线 $F'G_1$ 。将这些结线三角形联起来围成一个三角曲面柱体，便构成了部分互溶的固溶体二次结晶空间，在此空间内为三相平衡共存。其中，曲面 $e_1L_2G_1\alpha_2R_1e_1$ 为 α 一次结晶结束，二次结晶同时析出 $\alpha + \beta$ 的温度曲面； $e_1L_2G_1\beta_2Q_1e_1$ 为 β 一次结晶结束，二次结晶同时析出 $\alpha + \beta$ 的温度

曲面； $R_1' a_2' G_1' \beta_2' Q_1' R_1'$ 为二次结晶析出 $\alpha + \beta$ 结束的温度曲面，即部分互溶区的固相面。

图 4-42 为图 4-41 的平面投影图。图 4-41 低共溶线 $e_1' F'$ 投影到本图得 $e_1 F$ 。完全互溶区一次结晶结束的温度面 $B' Q_1' G_1' R_1' A' C B'$ 投影得 $B Q_1 G_1 R_1 A C B$ 固相面，它是 $L + \alpha$ 或 $L + \beta$ 或 $L + \alpha\beta$ 的两相区与相对应的单相固溶体 α 或 β 或 $\alpha\beta$ 固相区的分界曲面。部分互溶区内的二次结晶结束的温度面 $Q_1' G_1' R_1' Q_1'$ 投影得 $Q_1 G_1 R_1 Q_1$ 固相面，它是 $L + \alpha + \beta$ 三相区与 $\alpha + \beta$ 固相二相区的分界面。熔体冷却结晶时也有两种情况，即位于 $Q_1 G_1 R_1 Q_1$ 固相面以内或以外的结晶过程有所不同。

例如 M_1 点的熔体，它位于部分互溶区 $Q_1 G_1 R_1 Q_1$ 内。当熔体冷却到 M_1 点的一次结晶面时，便开始析出固溶体 β （用 S_1 表示），液相组成为 L_1 （ M_1 点）。随着温度的下降，液相组成点由 L_1 变化到 $F e_1$ 低共溶线上的 L_2 点，固相组成则为结线另一端的 S_2 点。其后，液相组成点沿着 $F e_1$ 低共溶线向 e_1 的方向移动。当液相组成

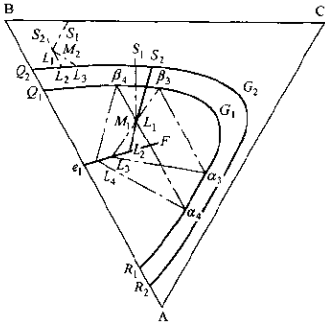


图 4-42 图 4-41 的投影图

点移动至 L_3 时，熔体中不但 β 达饱和， α 也达饱和。因此，开始了二次析晶过程，固相变为 $\alpha + \beta$ 固溶体（用 α_3 和 β_3 表示）。析晶过程一直进行至 α 和 β 组成点的连线通过原始点 M_1 时为止，即固相组成到达 α_4 和 β_4 时，液相组成为 L_4 ， $\alpha_4 - \beta_4$ 连线通过 M_1 点，液相消失，固相为 $\alpha + \beta$ 固溶体，结晶结束。温度再降低，固溶体的组成（相互溶解度）进一步调整。由此可见，该熔体组成点的

结晶过程中，液相组成沿 $L_1-L_2-L_3-L_4$ 变化，固相组成则沿 $S_1-S_2-(\beta_3+\alpha_3)-(\beta_4+\alpha_4)$ 变化。

若熔体组成点位于完全互溶区 $BQ_1G_1R_1ACB$ 的 M_2 点，结晶开始先析出固溶体 β （由过 M_2 点的结线与固相面的交点 S_1 表示），液相组成为 L_1 （ M_2 点）。温度继续下降，液相组成由 L_1 移动至 L_2 ，固相为 S_2 。直至液相点移至 L_3 ，固相点移至 M_2 原始点，液相消失，析晶结束。

如果三元体系中每个二元系都是固态部分互溶的共溶型体系，便可描绘成图 4-43 的立体图。该图共有三个液相面，即液相面 α （ $Ae_1E'e_3A'$ ）、 β （ $B'e_1E'e_2B'$ ）和 γ （ $C'e_2E'e_3C'$ ），它们分别为固溶体 α 、 β 和 γ 一次结晶开始的温度面。三个液相面两两相交，

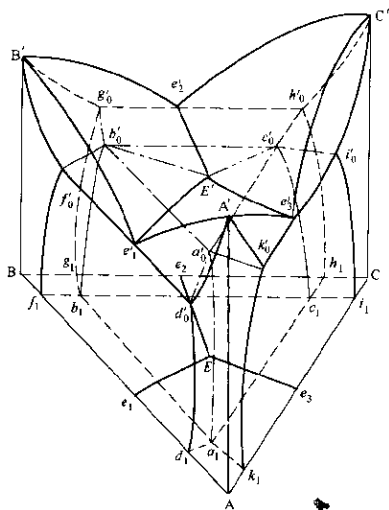


图 4-43 共溶型三元系立体图

得三条低共溶线（液相线 e'_1E' 、 e'_2E' 、 e'_3E' ）。冷却过程中 e'_1 点上的熔体，其液相组成点沿着 e'_1E' 的方向变化，固相的 α 相沿 $d'_0a'_0$ 方向变化， β 相沿 $f'_0b'_0$ 方向变化； e'_2 点上的熔体，其液相组成点沿 e'_2E' 的方向变化，固相的 β 相沿 $g'_0b'_0$ 方向变化， γ 相沿 $h'_0c'_0$ 方向变化； e'_3 点上的熔体，其液相组成点沿 e'_3E' 的方向变化，固相的 γ 相沿 $i'_0c'_0$ 的方向变化， α 相沿 $k'_0a'_0$ 方向变化。三个液相面的交点 E' 便是三元共晶点（共溶点），在此四相平衡共存，即

$$L_{(E')} = \alpha_{(a'_0)} + \beta_{(b'_0)} + \gamma_{(c'_0)}$$

通过 E' 点的等温截面 $a'_0b'_0c'_0$ 便是该体系温度最低的固相面。

图 4-44 为图 4-43 的平面投影图及其二元系展开图。图中共有七个固相面，其中三个为一次结晶结束的温度曲面，分别为固相面 α ($Ad_0a_0k_0A$)、 β ($Bg_0b_0f_0B$) 和 γ ($Ci_0c_0h_0C$)；三个为二次结晶结束的温度曲面，分别为固相面 $\alpha + \beta$ ($d_0a_0b_0f_0d_0$)、 $\beta + \gamma$

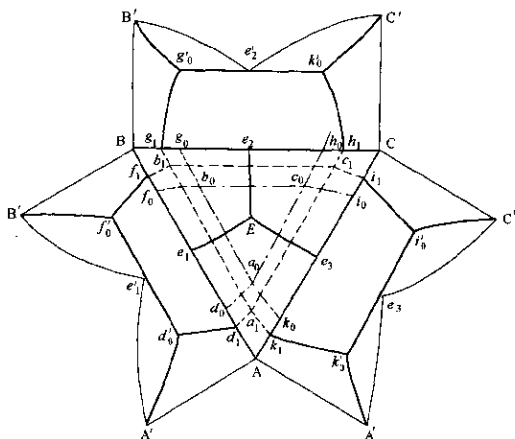


图 4-44 图 4-43 投影图及其二元系展开图

($g_0h_0c_0b_0g_0$) 和 $\gamma-\alpha$ ($i_0k_0a_0c_0i_0$)；还有一个为三次结晶结束的温度平面 $\alpha+\beta+\gamma$ ($a_0b_0c_0$)，该温度面（等温截面）通过三元共晶点 E 。在此温度以下，熔体全部凝固为固体 $\alpha+\beta+\gamma$ 。

固相与固相之间转变的界面叫做固相界面，它们是在温度变化时固溶体相互溶解度随之变化的相界面。图中共有九个固相界面，其中单一固溶体与两个固溶体的分界面有六个，在 A 顶角有两个，即图 4-43 中的 α 与 $\alpha+\beta$ ($d_0d_1a_1a'_0d_0$) 和 α 与 $\alpha+\gamma$ ($a_0a_1k_1k'_0a_0$) 的分界面。同样在 B 顶角和 C 顶角也各有两个分界面。两个固溶体与三个固溶体的分界面有三个，分别为图 4-43 中的 $\alpha+\beta$ 与 $\alpha+\beta+\gamma$ ($a_0a_1b_1b'_0a_0$)、 $\beta+\gamma$ 与 $\alpha+\beta+\gamma$ ($b'_0b_1c_1c'_0b_0$) 和 $\alpha+\gamma$ 与 $\alpha+\beta+\gamma$ ($c'_0c_1a_1a'_0c_0$) 分界面。

这些分界面将立体图分割成十五个空间，其中有七个是液相与固相之间进行的结晶空间，包括三个一次结晶空间 $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 和 $L+\gamma$ 。图 4-43 中 β 固溶体的一次结晶空间便是由六个分界面 $B'e_2E'e_1B'$ (β 液相面即一次结晶开始的温度面)、 $B'g'_0b'_0f'_0B'$ (β 固相面即一次结晶结束的温度面)、 $f_0b_0E'e_1f_0$ ($\alpha+\beta$ 二次结晶开始的温度面)、 $g'_0b'_0E'e_2g'_0$ ($\beta+\gamma$ 二次结晶开始的温度面)、侧面 $B'e_1f_0B$ 和 $B'e_2g'_0B'$ 围成的，在 A' 和 C' 顶角处也各有一个一次结晶空间。

另外的三个空间是二次结晶空间 $L+\alpha+\beta$ 、 $L+\beta+\gamma$ 和 $L+\gamma+\alpha$ 。如在图 4-43 靠近 $B-C$ 边的一侧由 $g'_0e'_2E'b'_0g'_0$ 、 $h'_0e'_2E'c'_0h'_0$ (二者皆为二次结晶开始的温度面) 和 $g'_0h'_0c'_0b'_0g'_0$ (二次结晶结束的温度面) 围成的空间便是 $L+\gamma+\beta$ 的二次结晶空间。在靠近 $C-A$ 和 $A-B$ 边的一侧也各有一个相似的二次结晶空间。

还有一个空间便是三次结晶空间 $L+\alpha+\beta+\gamma$ 。由于是零变系，故成为一个平面 $a_0b_0c_0$ 。在此平面以下的温度，存在一个 $\alpha+\beta+\gamma$ 固相的区域。

固相与固相之间的转变空间也有七个，其中三个为单一固溶体由于温度变化析出第二相固溶体的空间。如图 4-43 中由 $B'g'_0b'_0f'_0B'$ 面、 $B'g_1b_1f_1B$ 面、 $B'Bf_1f'_0B'$ 面、 $B'Bg_1g'_0B'$ 面、 $f_1b_1b'_0f_0f_1$

面和 $g_1b_1b'_0g'_0g_1$ 面围成的空间便是 β 固溶体空间。同样，在 A 和 C 顶角侧也各有一个 α 和 γ 的固溶体空间。

另外三个空间为两个固溶体进行再结晶的空间 $\alpha+\beta$ 、 $\beta+\gamma$ 和 $\gamma+\alpha$ 。如图中 $g'_0b'_0c'_0h'_0g'_0$ 面、 $g_1b_1c_1h_1g_1$ 面、 $g'_0g_1b_1b'_0g'_0$ 面、 $h'_0h_1c_1c'_0h'_0$ 面、 $b'_0b_1c_1c'_0b'_0$ 面和 $g_1g_1h_1h'_0g'_0$ 面围成的空间便是 $\beta+\gamma$ 固溶体空间。在靠近 C-A 和 A-B 边的一侧也各有一个相似的 $\gamma+\alpha$ 和 $\alpha+\beta$ 固溶体空间。

最后一个空间便是 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相固溶体进行相变的空问，如图中 $a_1b_1c_1c'_0a'_0b'_0$ 所示。在此空间内，固溶体之间的溶解度随温度而变化。

第十五个空间便是温度在液相而上的熔体 L 空间。

这类相图的结晶过程可有三种不同的情况。第一种情况是熔体组成点落在单相固溶体的区域内，如图 4-45 中的 M_1 点。冷却时，熔体进入一次结晶面，开始析出固溶体 α ，出现两相 $L+\alpha$ 平衡共存。温度继续降低，进入二次结晶面，液相开始消失，形成 α 单相固溶体。其后，随着温度的变化，固溶体的组成不断调整。

第二种情况为熔体组成点落在二相固溶体区内，如图 4-45 中

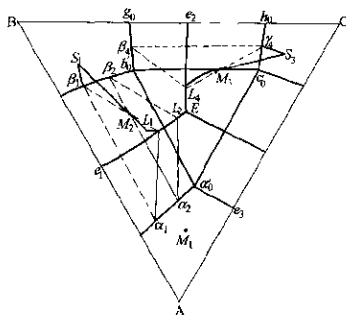


图 4-45 共溶型三元系结晶过程

的 M_2 点, 该点落在 $\alpha + \beta$ 二相固溶体区内。熔体冷却至液相面, 开始一次结晶析出固溶体 β 。 β 的组成用通过 M_2 点的结线与固相面 β 的交点来确定, 标示为图中的 S_1 点。温度继续降低, 固相组成沿 $S_1\beta_1$ 变化, 液相组成沿 M_2L_1 变化。当 L_1 点到达低共溶线 e_1E 上的 L_1 点时, 固溶体 α 在液相中也饱和析出, 固相组成由结线三角形 $\triangle L_1\alpha_1\beta_1$ 上的 α_1 及 β_1 表示。此时三相平衡共存, $f=1$ 。温度继续下降, 液相组成沿 e_1E 改变。至液相组成达到 L_2 点时, 结线三角形 $\triangle L_2\alpha_2\beta_2$ 的固相组成边正好通过原始组成点 M_2 。根据杠杆规则, 液相消失, 析晶结束, 最终产物为 $\alpha + \beta$ 。温度再降低, 固溶体的组成再进行调整。

第三种情况为熔体组成点落在三相固溶体区内。如图 4-45 中的 M_3 点。该点位于 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相固溶体区。当熔体冷却至一次结晶面时, 开始析出固溶体 γ , 其组成由通过 M_3 点的结线与固相面 γ 的交点 S_3 表示。温度继续降低, 液相组成沿 M_3L_4 移动, 固相组成沿 $S_3\gamma_4$ 移动。至液相组成点移到低共溶线 e_2E 上的 L_4 点时, 开始共溶反应, 从液相中同时析出固溶体 $\beta + \gamma$ (即结线三角形 $\triangle L_4\beta_4\gamma_4$ 上的 $\beta_4 + \gamma_4$)。再降温, 液相组成沿 e_2E 线向 E 移动, 固相组成则分别沿 $g_0b'_0$ 和 $h_0c'_0$ 移动。直到液相组成到达 E 点时, 开始三次结晶, 在 E 点温度下同时析出 $\alpha + \beta + \gamma$, 结晶组成分别为 a'_0 、 b'_0 、 c'_0 。

第九节 转熔互溶型三元系

在三元体系 A-B-C (图 4-46) 中, A-B 为转熔型二元系, 在此体系中液态时能完全互溶, 固态时则是部分互溶。而 A-C、B-C 为完全互溶二元系。由图可见, 在 A、B 间形成的部分互溶固溶体 α 和 β 向 C 组元方向延伸时, 其相互溶解度逐渐增大, 形成 $R'_1G'_1$ 和 $Q_1G'_1$ 两条溶解度曲线。这两条溶解度曲线在 G'_1 点汇合, 变成了完全互溶。而且随着温度的下降, α 和 β 之间的溶解度也下降。上述的两条溶解度曲线在常温下变成了 R_2G_2 和 Q_2G_2 两条曲线。而且, 转熔反应开始的温度点 P' 也随着向组元 C 方向延伸而

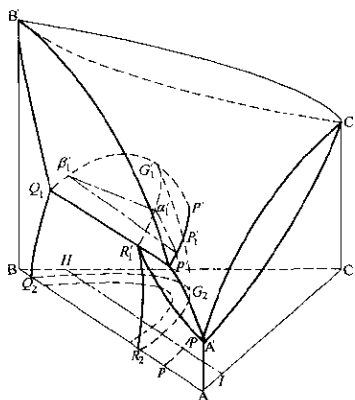


图 4-46 转熔互溶型三元系相图

上升(图中为 P' 点的温度低于组元 C 的熔点。当 P' 点温度高于组元 C 的熔点时, 则相反), 形成转熔线 $p'P'$, 投影为 pP 。 $p'P'$ 转熔线在部分互溶曲线 R_1G_1 和 Q_1G_1 之外, 而不像第八节所述的共溶型三元系那样在部分互溶曲线之间, $p'P'$ 曲线延伸至 P' 点时即终止, 其相应的固相组成便应达到临界点 G_1 。此时固相开始完全互溶。在 $p'P'$ 线上的任一组成点都发生 $L + \beta = \alpha$ 的转熔反应, 出现三相平衡共存。例如 $p'P'$ 线上的一点 P'_1 , 平衡时的固相组成由等温截面与部分溶解度曲线的交点 α'_1 和 β'_1 表示。联结 P'_1 、 α'_1 、 β'_1 得结线三角形 $\triangle P'_1\alpha'_1\beta'_1$ 。联结不同温度下的平衡组成点 P'_n 、 α'_n 、 β'_n 所得的结线三角形相应边的线段, 便构成了由三个曲面围成的二次结晶空间。其中 $Q_1\beta'_1G_1P'P'_1p'Q_1$ 曲面为转熔反应开始的温度曲面; $R_1\alpha'_1G_1P'P'_1p'R_1$ 曲面为转熔反应结束的温度曲面, 它表示在固溶体 β 消耗净尽而转熔反应结束的温度曲面; $Q_1\beta'_1G_1\alpha'_1R_1Q_1$ 面也

是转熔反应结束的温度面，它表示液相消耗净尽而转熔反应结束的温度面，所以也是二次结晶过程结束的温度面，即固相面。由此可见，该体系共有 $B'Q_1G_1R_1AC'B'$ 和 $Q_1\beta_1G_1\alpha_1R_1Q_1$ 两个固相面， $Q_1\beta_1G_1P_1P_1'P_1'Q_1$ 和 $R_1\alpha_1G_1P_1P_1'P_1'R_1$ 两个 $L=L+S$ (固) 平衡曲面和一个单相固溶体 (α 、 β 或 $\alpha\beta$) 与二相固溶体 ($\alpha+\beta$) 的分界面 $Q_1Q_2G_2R_2R_1G_1Q_1$ 。图 4-47 为图 4-46 的 $H-I$ 多温截面。

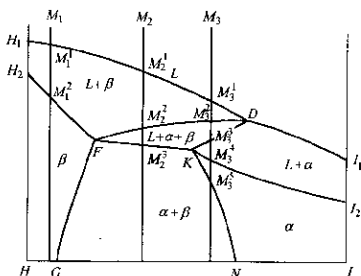


图 4-47 $H-I$ 多温截面及析晶过程

这类相图的结晶过程也有三种不同的情况。第一种情况是熔体组成点落在完全互溶区域内 (图 4-47 中的 M 点)。以前已经讨论过 (见本章第七节)，该熔体在一次结晶面上 (M_1 点) 开始析出固溶体 β 。体系继续降温，当到达固相面上的 M_1^1 点温度时，开始二次结晶，液相消失，结晶过程结束。其后，固溶体的溶解度随温度的变化面沿 H_2FG 进行调整。

第二种情况为熔体组成点落在图 4-47 中的 M_2 点。当降温至液相面上的 M_2^1 点时，熔体开始结晶析出固溶体 β 。温度继续下降至 M_2^2 点 (转熔反应开始温度)，进行转熔反应，原先析出的固溶体 β 转熔进入熔体，同时又从熔体中析出固溶体 α ，体系变成三相平衡共存 $L+\alpha+\beta$ 。继续降温至 M_2^3 点，液相消失，结晶过程结束。

最终固相产物为 $\alpha + \beta$ 的固体混合物。再降温时， α 和 β 的组成分别沿 KN 和 FG 曲线调整。

第三种情况为图 4-47 中 M_3 点的熔体，降温到液相面的 M_3^1 点时，首先析出固溶体 β 。再降温至 M_3^2 点，发生转熔反应 $L - \beta = \alpha$ ，析出 α 。继续冷却至 M_3^3 点，此时固相 β 已消耗净尽，转熔过程结束，体系成为 $L + \alpha$ 二相共存。再降温至 M_3^4 点时，熔体在固相面 KI_2 上，结晶过程结束，产物为固溶体 α 。直至 M_3^5 点的温度，由于溶解度的降低， α 固溶体中析出 β 固溶体，而且温度越低， β 的析出量越多。在此区内为 $\alpha - \beta$ 固溶体区。

第十节 转熔共溶的互溶型三元系

该体系的相图如图 4-48 所示。图中 A-C 为完全互溶型二元系，A-B 为固态部分互溶的共溶型二元系，B-C 为转熔型二元系。图中表示，体系共有两个液相面 $B'p'e_1B$ 和 $C'p'e_1A'C'$ ，它们分别是固溶体 β 和 α 的初晶面。 $p'e_1$ 为分界线（液相线）。体系中共有三个固相面 BQ_1Q_3B' （固溶体 β 固相面）、 $C'A'R_3R_1C'$ （固溶体 α

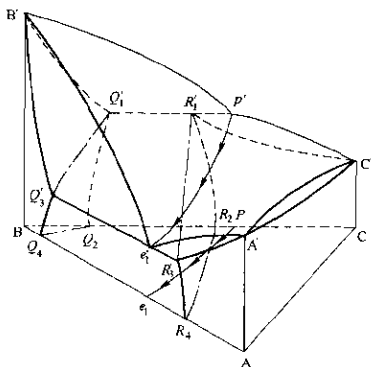


图 4-48 转熔共溶的互溶型二元系立体图

固相面) 和 $Q'_1R'_1R'_3Q'_3Q'_1$ (固溶体 $\alpha+\beta$ 固相面)。另外还有两个分界面 $Q'_1Q'_2Q'_4Q'_3Q'_1$ (固溶体 β 与 $\alpha+\beta$ 的分界面) 和 $R'_1R'_2R'_4R'_3R'_1$ (固溶体 α 与 $\alpha+\beta$ 的分界面), 其投影如图 4-49 所示。

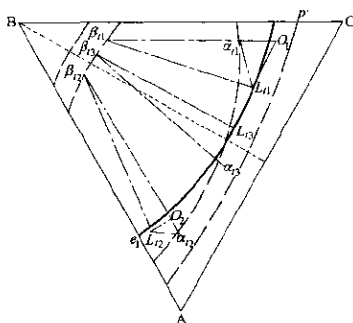


图 4-49 图 4-48 的平面投影图

分界线 $p'e'_1$ 的性质可以用切线规则或杠杆规则来判定。例如用切线规则判定分界线 $p'e'_1$ 的性质, 可在分界线 $p'e'_1$ 上取任何一点 L_{t1} (它代表在 t_1 温度下的液相组成), 过 L_{t1} 点作与 $p'e'_1$ 的切线, 使其与 t_1 温度下的结线三角形 $L_{t1}\alpha_{t1}\beta_{t1}$ 的固相组成边 $\alpha_{t1}\beta_{t1}$ 相交, 得交点 O_1 。 O_1 点位于 $\beta_{t1}\alpha_{t1}$ 的延伸线上, 并在 α_{t1} 之外侧, 说明 L_{t1} 点在 $p'e'_1$ 线上为转熔性质, 此时 β 相溶解, α 相析出。而在 L_{t2} 点作 $p'e'_1$ 的切线交 t_2 温度下的结线三角形 $L_{t2}\alpha_{t2}\beta_{t2}$ 的固相边 $\alpha_{t2}\beta_{t2}$ 的 O_2 点则位于 α_{t2} 和 β_{t2} 之间, 表明 $p'e'_1$ 线上的 L_{t2} 点是共溶性质。在同一根曲线上由转熔性质过渡到共溶性质, 中间必有一个过渡点。图中 L_{t3} 点便是过渡点。过 L_{t3} 作 $p'e'_1$ 曲线上的切线通过了固相组成点 α_{t3} , 说明在 L_{t3} 点时 β 相不再溶入熔体中, 而只有 α 相析出。

过渡点的概念是容易理解的, 因为相变过程是一个可逆过程。

熔体冷却过程中，可由转熔型向共溶型过渡，过渡的分界点便是图中的 L_{13} 点。该点在 $p'e_1$ 曲线上的切线必通过 α_{13} 。反之，在升温熔化时也可由共溶型向转熔型过渡，此时过 α_{13} 点作固相组成线 α_{11} α_{12} 的切线必定通过其相应的液相点 L_{13} ，不然这种逆过程便不可能实现。所以，过渡点在分界线上的液相组成点 (L_{13}) 的切线必定与固相线上的固相组成点 (α_{13}) 的切线重合。

用杠杆规则判定分界线性质，也可得到同样的结论。

第十一节 偏熔型三元系

偏熔型三元系即在液相时只能部分互溶（液相分层）的三元系。在这类体系中，可以是其中的一个二元系（如 A-B）为部分互溶，而另外的两个二元系为完全互溶；也可以是有两个二元系（如 A-B 和 B-C）为部分互溶，甚至三个二元系（如 A-B、B-C 和 C-A）都部分互溶。在只有一个二元系部分互溶的三元系中，部分互溶面可以只出现在一个相区内，也可以出现在两个相区或三个相区内。这样组合起来的偏熔型三元系相图便很多了，而从相图的基本原理来说都是相同的，因此在这里只讨论其中的一部分。

一、部分互溶面出现在一个相区的偏熔共溶型三元系

在该体系中，只有一个二元系（如 A-B）为部分互溶，而且部分互溶面仅在一个相区内，其余的两个二元系都是共溶型体系。该体系的相图（立体图）如图 4-50 所示。

由于组元 A 和 B 在液态时不能完全互溶，所以在一定的温度和组成范围内出现了一个半椭圆面的液态分层空间（见图 4-50 中的 $Q'G'R'F'Q'$ 区域）。以临界点曲线 $F'G'$ 为界，将其曲面分成两个部分，曲面 $F'G'R'F'$ 为液相 L_α 饱和溶解度曲面，曲面 $F'G'Q'F'$ 为液相 L_β 饱和溶解度曲面。在液态分层空间内的任何熔体都为 L_α 和 L_β 两个液相，其组成为过该点的结线与饱和溶解度曲面的交点。如图中 t^1 温度下的组成点 M_1 ，分层后的两个液相组成为 R_1 (L_α 相) 和 Q_1 (L_β 相)。液态分层空间半椭圆面的底面 $Q'G'R'Q'$ 便是偏晶反应面，它是分层空间与 B 初晶面交线围成的面。在

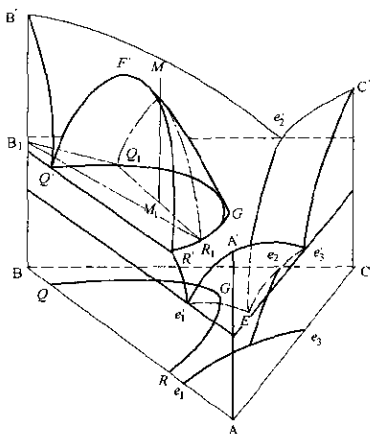


图 4-50 偏熔共溶三元系立体图

偏晶反应面的任何点（如 M_1 ）都发生偏晶反应

$$L_\beta(Q_1) = L_\alpha(R_1) + B$$

由于 M_1 点既在液态分层空间内分成 Q_1 和 R_1 两个液相，又在 B 初晶面上结晶出组元 B，体系成为三相平衡共存体系， $f=1$ 。在温度不变的情况下，各相组成也不变，从而得结线三角形 $\triangle B_1Q_1R_1$ 。如果温度再降低，体系继续析出 B 组元，则两个液相总组成点按杠杆规则远离 B 而沿 $R'G'$ （液相 L_α ）和 $Q'G'$ （液相 L_β ）移动，直至 G' 点，偏晶反应终止，或因有一个液相已经消失而在未达到 G' 点时便结束了偏晶反应。因此， G' 点是偏晶反应面上的温度最低点。

该体系的结晶过程可在其平面投影图（图 4-51）上讨论。图中，在 A-B 体系增加 C 组元的含量，A 中的 B 含量和 B 中的 A 含

量都在增大，即 A 和 B 的相互溶解度都增大。直至 C 组元的量增大到 G 点时，A 和 B 两组元变成了互溶。G 点便是临界点。在液态部分互溶的分层区 QGRQ 内，任意一点的熔体组成都分成两相 L_α 和 L_β ， L_α 相是组元 B 在组元 A 中的饱和溶液， L_β 相是组元 A 在组元 B 中的饱和溶液。例如图中的 M_4 点熔体，分层时的 L_α 相是 R_1 ， L_β 相是 Q_1 。将 L_α 相的所有组成点连起来便得到 RG 曲线，而将 L_β 相的所有组成点连起来得 QG 曲线。这两根曲线统称部分互溶曲线，简称分溶线。G 点为该温度下恒温分溶线的临界点。由于组元 C 在 L_α 和 L_β 中的分配不可能是等量的，所以联结 R_nQ_n ($n=1, 2, \dots, n$) 的一系列结线并不与 A-B 边平行，恒温临界面也就不处在 RGQ 曲线的对称位置上。

从组元 B 顶角向临界点 G 作连线 BG 和向液相分层线 QGR 作切线 BQ₅，将相图分成三部分。在 BQ₅ 以外的区域，结晶过程为简单共溶型体系的结晶过程。除此以外，其他的结晶过程可有三种情况。

第一种情况是熔体组成点处于 BG 线与 AB 边之间的区域，如图 4-51 中的 M_1 点。当温度下降至 B 初晶面时，首先结晶析出

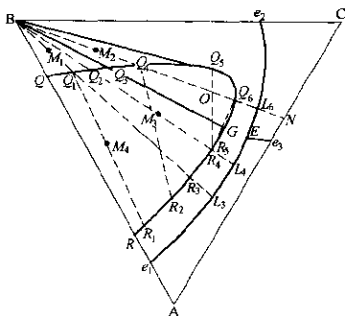


图 4-51 图 4-50 的平面投影图

组元 B, 液相组成点沿 BM_1 的延伸线向离开 B 点的方向变化。直至到达偏晶反应面上的 Q_1 点, 开始进行偏晶反应 $L_\beta(Q_1) = L_\alpha(R_1) + B$, 液相分成 Q_1 和 R_1 组成的两相, 并继续析出组元 B。温度继续降低, 组元 B 继续析出, 液相总组成向前延伸至 R_3 点, 此时结线三角形的 BR_3 边通过原始组成点 M_1 , 表示液相 L_β 在偏晶反应中已消耗净尽, 体系仅留下 L_α 和 B 两相。温度再继续下降, 开始简单共溶型结晶过程反应, 液相 L_α 沿 R_3L_3 线继续析出组元 B, 直至 L_3 点开始共晶反应析出 $A+B$, 然后又沿 e_1E 线到达三元共晶点 E , 析出 $A+B+C$ 。

第二种情况是熔体组成点处于 BG 和 BQ_5 之间的区域内, 如图 4-51 中的 M_2 点。熔体冷却时, 同样先析出组元 B, 液相组成也沿 BM_2 的延伸线向离开 B 点的方向变化, 至 Q_4 点开始偏晶反应。此时液相除了析出组元 B 以外, 还分离出新的液相 L_α (组成为 R_2)。温度继续下降, 熔体不断析出 B, 使液相总组成沿 BM_2 延伸线向 Q_6 点靠近, L_α 液相的量在由 Q_4 至 Q_6 的过程中先增加后减少, 直到 Q_6 时 L_α 全部消耗净尽 (因在 Q_6 点时的结线三角形 $\triangle BQ_6R_5$ 的 BQ_6 边已通过熔体原始组成点 M_2)。其后再冷却时, 结晶过程也与简单共溶型结晶过程相同, 液相 L_β 继续沿 Q_6L_5 变化并不断析出组元 B。直至到达 e_2E 线上的 L_4 点, 开始共晶反应析出 $B+C$ 。然后沿 e_1E 线到达三元共晶点 E , 析出 $A+B+C$ 。

位于液相分层区 $QGRQ$ 内的 M_3 点, 其结晶过程属第三种情况。当熔体冷却至液相分层面时, 熔体便开始分层, 分层的两相熔体组成由通过 M_3 点结线的等组成 (多温) 截面与分层饱和溶解度曲面的交线决定。此交线从 M_3 点的两侧伸张, 至偏晶反应面 (图 4-50 的 $QGRQ$ 面) 时, 开始偏晶反应, 析出组元 B。温度再继续降低, B 组元也继续析出, 两个液相的总组成沿 BM_3 延伸线向离开 B 点的方向变化, 并向 R_4 点靠近。直至到达 R_4 点时, 结线三角形 $\triangle BQ_5R_4$ 的 BR_4 边已通过原始组成点 M_3 。根据杠杆规则。此时的液相 L_β 已消耗净尽, 偏晶反应即告结束。其后温度再继续下降, 液相便沿 R_4L_4 线继续析出组元 B。直至 e_1E 线上的 L_4

点时，开始共晶反应，同时析出 A+B，液相组成点沿 e_1E 线移动至 E 点，进行析出 A+B+C 的三元共晶的析晶反应。

用杠杆规则可确定两分层液相 L_α 和 L_β 的量。如图中的 M_4 点熔体分层后

$$L_\alpha \text{ 相的量} \quad W_{L_\alpha} = \frac{M_4 Q_1}{R_1 Q_1} W_{M_4}$$

$$L_\beta \text{ 相的量} \quad W_{L_\beta} = \frac{M_4 R_1}{R_1 Q_1} W_{M_4}$$

前面在讨论到结晶过程的第二种情况时，出现了一种所谓“反常”现象，即熔体组成点处于 BG 和 BQ_5 之间的区域内，熔体总组成沿 BM_2 延伸线向 Q_5 点靠近时， L_α 液相的量先增加后减少直至消失。这种现象可作如下解释。现设在图 4-51 的 A-C 边有一组成为 N 的点，它正处在上述区域（BG 和 BQ_5 及其延伸线所包围的区域）之间。当在 N 二元混合物中增加组元 B 含量时，开始能保持为完全互溶的单相熔体，总组成到达 Q_5 点便开始析出新相 L_α ，组成可由 R_5 表示，根据杠杆规则，其量几乎为零。B 组元在 N 中的含量增加到 O 点， L_α 的组成为 R_4 ，其量可由 OQ_5 线表示。即组成由 Q_5 变化至 O 时， L_α 的量在增加。至 Q_1 点， L_α 的组成为 R_2 ，但其量又趋近于零，体系又变成完全互溶的单相熔体。由此可见，在此区域内的熔体，随着其 B 含量的增加或减少， L_α 的量总是由增加到减少直至消失在变化。这种现象称为溶解度退化现象，从 Q_5 点开始出现的液相分层称为退化分层。

另外，温度对相互溶解度也有影响。从图 4-50 可见，提高温度可使组元间的相互溶解度增加，最后在临界点 F' 的温度下变成完全互溶。 F' 点称为上临界点，它可以与二元系的上临界点重合，也可以不重合。有时也会出现相反的情况，即温度升高时组元间的相互溶解度反而降低。此时的临界点称为下临界点。将不同温度下分溶线上的临界点连接起来，便是临界点曲线 $F'G'$ 。临界点曲线 $F'G'$ 将分溶面分成 $F'G'Q'F'$ 和 $F'G'R'F'$ 两个部分， $F'G'Q'F'$ 面为 L_β 的饱和溶解度曲面， $F'G'R'F'$ 面为 L_α 的饱和溶解度曲

面。在这两个曲面包围的空间内任一组成点都分层为 L_β 和 L_α 两个液相，其组成及数量由结线按杠杆规则来判定。

二、部分互溶面出现在两个相区的偏熔共溶型三元系

图 4-52 为分溶面跨越 A 和 C 两个相区的偏熔共溶型三元系立体图。液态分层空间 $Q'G'R'F'Q'$ 也呈半椭球面形从 A 相区延伸到 C 相区。同样，临界点曲线 $F'G'$ 将分溶面分为两个部分，曲面 $F'G'R'F'$ 为 L_α 的饱和溶解度曲面，曲面 $F'G'Q'F'$ 为 L_β 的饱和溶解度曲面。液态分层空间内的任意点熔体都分成 L_α 和 L_β 两个液相。液态分层空间与液相面 A 相交得偏晶反应面 $R'Q'P'O'R'$ ，在该面上的任意点都进行 $L_{\alpha(R'-O')} = L_{\beta(Q-P')} + A$ 的偏晶反应；液态分层空间与液相面 C 相交也得偏晶反应面 $O'G'P'O'$ ，在该面上的任意点也都进行 $L_{\alpha(G'-O')} = L_{\beta(G'-P')} + C$ 。所以在偏晶反应面上的任意点都是三相平衡共存， $f=1$ 。这样，在 $R'Q'P'O'R'$ 面降温结晶析出 A 之后，液相 L_α 的组成点便沿 $R'O'$ 线移动， L_β 则沿 $Q'P'$ 线移动，一直分别到达 O' 和 P' 点为止。而在 $O'G'P'O'$ 面则结晶析出 C 之后，液相 L_α 的组成点便沿 $G'O'$ 线移动， L_β 则沿 $G'P'$ 线移

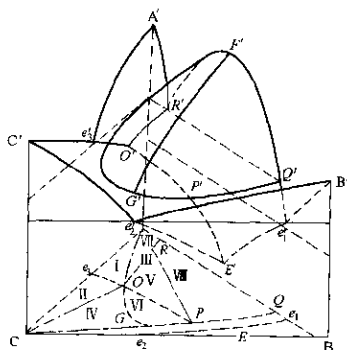


图 4-52 分溶面在两个相区的偏熔共溶三元系

动，也分别到达 O' 和 P' 点为止。因此，偏晶反应面上的温度最低处是 $O'P'$ 线，而临界点 G' 则是 $O'G'P'O'$ 面上的温度最高点。在这两个偏晶反应的交线 $O'P'$ 上的任意点，都进行 $L_{\alpha(G')} = L_{\beta(P')} + A + C$ 。

$O'P'$ 既在液态分层空间内，又在 A 和 C 的液相面交线上。根据前者，液相将分成 L_{α} 和 L_{β} 两相；根据后者，则同时结晶析出 $A + C$ 。 $O'P'$ 既是一条等温线，也是一条结线。

如果在其平面投影图（图 4-52 的下部 $\triangle ABC$ ）上研究该体系的结晶过程。可以作 AO 、 AP 、 CO 、 CP 连线将有关偏晶反应的区域分成八个部分。在 I 区的熔体组成点，开始结晶首先析出组元 A。在 II 区的熔体组成点，开始结晶则首先析出组元 C。这两区的熔体析出 A 或 C 之后，液相组成点都背离 A 或 C 点向 e_3O 的方向移动。至 e_3O 线同时开始析出 $A + C$ 的共晶反应。在温度不断下降的情况下，液相组成点再沿 e_3O 线移动至 O 点，进行 $L_{\alpha(O)} = L_{\beta(P)} + A + C$ 的四相偏晶反应，使 $L_{\alpha(O)}$ 的数量不断减小直至全部消失。液相 L_{β} 继续沿 PE 线开始二次结晶过程，并从 L_{β} 液相中同时析出 $A + C$ 。至 E 点进行三元共晶 $A + B + C$ 同时析出面结束。

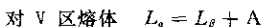
III 区的结晶开始也是析出组元 A，IV 区的结晶开始也是析出组元 C。液相组成点同样背离 A 或 C 点移动至偏晶反应面的分界线 $ROPQR$ 上，分别进行下列偏晶反应：

$$\text{对 III 区熔体} \quad L_{\alpha} = L_{\beta} + A$$

$$\text{对 IV 区熔体} \quad L_{\alpha} = L_{\beta} + C$$

在 III 区，随着 A 的不断析出，液相组成点 L_{α} 沿 RO 线向 O 点靠近， L_{β} 沿 QP 线向 P 点靠近，而在 IV 区，随着 C 的不断析出，液相组成点 L_{α} 沿 GO 线也向 O 点靠近， L_{β} 沿 GP 线也向 P 点靠近。直至液相总组成点到达 OP 线上时，液相组成点 L_{α} 也到达 O 点， L_{β} 也到达 P 点，进行 $L_{\alpha} = L_{\beta} + A + C$ 的四相平衡偏晶反应，直至 L_{α} 相完全消失。其后温度继续下降， L_{β} 便沿低共溶线 PE 不断析出 $A + C$ 。至 E 点时完成三元共晶的结晶过程，同时析出 $A + B + C$ 。

熔体组成点落在 V 区和 VI 区的析晶过程是这样的，因为这两个区域都在分层区内，所以降温冷却便开始分层为 L_α 和 L_β 两个液相。随着温度的降低， L_α 和 L_β 的组成分别沿着分溶面而变化。直至温度降至偏晶反应面上时，才开始下列的偏晶反应：



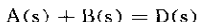
随着 A 或 C 的不断析出，液相总组成点到达 OP 线上， L_α 也沿 RO 线或 GO 线移动至 O 点， L_β 沿 QP 线或 GP 线移动至 P 点，开始 $L_\alpha = L_\beta + A + C$ 的四相平衡偏晶反应。至 L_α 相完全消失，液相 L_β 也就沿着 PE 线析出 $A + C$ ，直至 E 点完成二元共晶的结晶过程，同样一起析出 $A + B + C$ 。

在 VI 区和 VII 区内熔体的结晶过程，完全与本节的部分互溶面出现在一个相区的偏熔共溶型三元系的结晶过程（见图 4-51 的 M_1 和 M_4 点的结晶过程）一样。而体系 A-B-C 三元系内除了上述各区以外的区域，其结晶过程与简单共溶型三元系的结晶过程相同。

第十二节 含一个高温分解低温稳定的二元化合物的三元系

图 4-53 为该体系的平面投影图及 A-B 边的二元相图。由图得知，组元 A 和 B 之间生成一个二元化合物 D (A_mB_n)，它处于其初晶区以外，是低温稳定高温分解的化合物，分解温度为 t_p 。整个三元相图可以分成三个子三角形 $\triangle ADC$ 、 $\triangle BDC$ 和 $\triangle ADB$ 。在 $\triangle ADC$ 内的三元零变点为 P ，它处于三角形外的交叉位置，属一次转熔的双升点。 $\triangle BDC$ 内的三元零变点为 E ，它处于三角形内的重心位置，属三元低共溶（共晶）点。 $\triangle ADB$ 应该是假子三角形，它实际上是一根直线。它的三元零变点为 R ， R 处在 $\triangle ADB$ 的共轭位置，属二次转熔或双转熔的双降点。三元零变点 R 的性质不同子一般的三元零变点，在 R 点上进行的是化合物生成或化合物分解反应的过程，液相本身并不发生变化，而只是反应体系

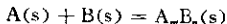
的介质。所以 R 点称为过渡点。例如，当温度下降至 t_p 时，在 R 点发生下列反应而达平衡：



即在 t_p 温度下, 固相 A 和 B 在液相介质中进行化合生成固相化合物 D 的反应。而在升温时, 固相化合物 D 则在 t_p 的温度下分解为两个固相 A 和 B。

设有一个熔体组成点 M 处在 A 晶区内，而且在子三角形 $\triangle BDC$ 上（见图 4-53）。温度降低时，熔体在初晶面上首先结晶析出 A 晶体。温度继续下降， A 也继续析出，熔体组成点也就背向 A 点沿 AM 的延伸线移动。当液相组成点到达分界线 e_1R 上的 Q 点时，开始共同析出 $A+B$ 的反应，体系成为两个固相和一个液相的三相平衡共

存, $f=1$ 。温度再继续降低, 液相组成点由 Q 移动至 R , 开始在零变点发生四相零变量过程, 即在原来析出的固相 A 和 B 之间发生生成固相 D (A_mB_n) 化合物的反应:



该反应是在 t_f 温度下的液相介质中进行, 其相应的固相总组成点为 S 。由固相 A 和 B 反应生成化合物 D 的过程称为双转熔过程。这个过程不管进行到什么程度, 固相的总组成点总是 S 点。因此, 温度刚到达 t_f 点直至刚离开 t_f 点的一瞬间, 体系的液相量和固相量都是恒定不变的, 它们量的关系可由杠杆规则确定

$$W_i/W_s = MS/MR$$

由上述可见，液相并不参与反应，而只是反应过程中的一种介质

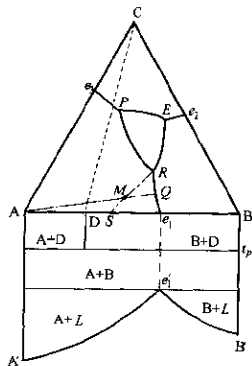
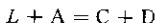


图 4-53 含一个高温分解低温稳定的二元化合物的三元系

而已。

在 $A(s) + B(s) = A_mB_n(s)$ 的双转熔反应进行过程中, 将使 A 或 B 的某一相首先消耗净尽, 并使液相组成点离开 R 点。从图 4-53 可见, 在熔体组成点为 M 的情况下, AS 表示在 R 点析晶时固相中 B 组元的相对含量, 而 AD 则表示形成化合物 D 所需要的固相 B 的数量。同样, BS 表示在 S 点析晶时固相中 A 组元的相对含量, BD 则表示形成化合物 D 所需要的固相 A 的数量。由此可见, 体系中 B 的数量大于形成化合物 D 所需要的数量, 即双转熔反应结束时固相 B 还有剩余, 而固相 A 则被消耗净尽, 结果在液相组成点离开 R 点时, 便沿着 RE 共溶线移动, 继续析出 B+D。至 E 点析晶过程即告结束, 得 B+D+C 固相。如果 S 点位于 AD 线内, 即体系中 A 的数量大于形成化合物 D 所需要的数量, 双转熔反应结束时固相 A 还有剩余, 而固相 B 将被消耗净尽, 液相组成点离开 R 点便沿 RP 转熔线移动, 继续析出 A+D 直至 P 点。P 点为双升点(单降点), 在 P 点将进行转熔反应, 使一个固相(A 相)溶解而另外两个固相(C 和 D 相)从液相中析出, 即

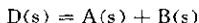


直至 A 相被消耗净尽, 熔体组成点便离开 P 点沿 PE 线向 E 点方向移动, 继续析出 C+D。最后达到三元共晶点 E, 开始 $L = B + D + C$ 共晶反应, 形成 B+C+D 固相而结束析晶过程。

第十三节 含一个高温稳定低温分解的二元化合物的三元系

在三元体系 A-B-C 中, 有一个二元体系 (A-B) 生成二元化合物 D (A_mB_n)。该化合物的组成点处在其初晶区内, 并具有高温稳定、低温分解的性质。A-C 和 B-C 则为简单的低共溶(共晶)型二元系。如图 4-54 所示, 当温度下降至 t_p 时, 化合物 D 即分解为 A 和 B 两个固相; 反之, 当温度升高至 t_p 时, A 和 B 反应即生成化合物 D。根据三元零变点的特点, 可以将整个相图划分为两个子

三角形。三角形 $\triangle ABC$ 的相应三元零度点为 E ， E 为低共熔点（三元共晶点）；三角形 $\triangle ADB$ 也是一个假子三角形，它为一根直线，其三元零变点为 R 。与上述的假三角形一样，在 R 点上进行的过程是化合物的生成或化合物的分解反应，液相本身并不发生任何变化，而只是反应体系的介质，所以 R 点也是过渡点。当温度下降至 t_p 时，在液相介质内发生下列反应：



也便是说，在温度下降至 t_p 时，固相化合物 D 分解为两个固相 A 和 B 。相反，当温度升高至 t_p 时，固相 A 和 B 在液相介质中进行化合生成固相 D 化合物的反应。

设有一熔体组成点 M 处在 D 相区内。冷却时，熔体在初晶面上首先结晶析出 D 晶体，液相组成沿着 DM 的延伸线 MK 变化。随着 D 的不断析出，液相组成点移动至 e_2R 线上的 K 点，开始 $D+B$ 的共同结晶析出。其后，液相组成点便沿着 e_2R 线从 K 向 R 的方向移动，进行 $D+B$ 的

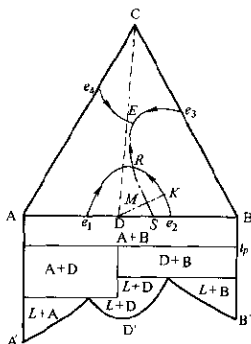


图 4-54 含一个高温稳定低温分解的二元化合物的三元系

共析反应。当液相组成点移动至 R 点时，在 t_p 的温度下，发生四相零变量的反应，由化合物 D 固相分解生成 A 和 B 两个固相：



该反应在液相介质中进行， $f=0$ ，体系的温度恒定不变；这时相应的固相总组成也不变，恒定为 S 点；体系中固相和液相的相对量也不变， $W_s/W_L = MR/MS$ 。在 R 点， $D(s) = A(s) + B(s)$ 反应一直进行到底， D 相消失，体系的自由度 $f=1$ ，液相组成点便离开 R 点沿 RE 曲线变化，同时析出 $A+B$ 。最后，液相组

成点移动到达三元共晶点 E 。在 E 点出现 $L=A+B+C$ 的共析反应， $f=0$ 。析晶过程在 E 点结束，结晶产物为 $A+B+C$ 固相。

第十四节 含多晶转变的三元系

在讨论冶金过程和分析耐火材料结构时，常用到多晶转变的相图。这里就其中的两种常见类型叙述如下。

一种类型是在三元系中的某组元（如组元 B ）出现两种晶型转变（ B_α 和 B_β ），而且晶型转变温度 t_p 都高于二元共晶温度 e_1 、 e_2 的三元系，如图 4-55 所示。在该三元体系 $A-B-C$ 中，有一根等温曲线 P_1P_2 。等温曲线上的任何液相组成点都与 B_α 和 B_β 两种晶型平衡共存，所以曲线 P_1P_2 也称相转变曲线。液相面 B 被 P_1P_2 曲线划分为 $B_\alpha+L$ 和 $B_\beta+L$ 两区。设有一熔体组成点 M 位于 B_α 相区内，当温度下降至初晶面时，熔体首先结晶析出 B_β 。随着温度的继续下降，液相组成点便沿着 BM 的延伸线 MN 移动，并不断析出固相 B_α 。直至 N 点的温度，发生晶型转变 $B_\alpha \rightarrow B_\beta$ 。过 N 点， B_α 消失，体系成为 $L+B_\beta$ 平衡。温度再继续下降，液相组成点离开 N 点沿 NO 线移动，并不断析出 B_β 。当到达 O 点的温度时，液相同时析出 A 和 B_β 固相，开始 $L+A+B_\beta$ 三相平衡共存，最后液相组成点再沿 e_1E 线由 O 向 E 变化，直至 E 点析晶结束，最终产物为 A 、 B_β 、 C 。

另一种类型也是在 B 组元出现 B_α 和 B_β 两种晶型转变，但晶型转变温度 t_p 比 e_2 高，比 e_1 低，如图 4-56 所示。这时相变曲线 P_1P_2 与液相线 e_1E 相交，交点 P_2 便是三元体系中的多晶转

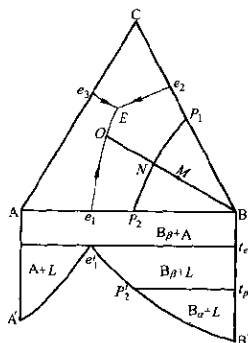


图 4-55 含多晶转变的三元系（之一）

型转变的过程中,液相的组成和数量都不发生变化,液相只起到相变介质作用。 P_2 点是零变点,但不是析晶结束点,因为它没有对应的子三角形。最后,液相组成点移至 E 点,开始三元共晶析出反应,至体系全部凝固为 $A+B_2+C$ 后,析晶过程结束。

从本章的第五节开始,讨论了三元体系相图的一些基本类型。由于三元系相图的类型繁多,相互组合起来显得就更多了,所以,

不可能一一进行分析讨论。但是，作为三元相图的基本知识介绍，以上涉及的内容已经是比较全面的了。它为认识相图、了解相图、分析相图和应用相图奠定了基础。

在阅读相图时，应该把握住下列的一些要点：

1. 三元零变点的性质 在 A-B-C 三元相图中，出现的三元零变点有以下几种：

(1) 低共熔点，即三元共晶点。它位于相图的重心位置，平衡关系式为 $L=A+B+C$ ；

(2) 一次转熔点，即双降点或单降点。它处于子三角形某一边的外侧，即处于交叉位置（亦称相对位），平衡关系式为 $L+A=B+C$ 、 $L+B=A+C$ 或 $L+C=A+B$ ；

(3) 二次转熔点，即双转熔点或双降点（单升点）。它处于子三角形某一顶角外而且在该顶角的两条边的延伸线所包围的区域内（共轭位置），平衡关系式为 $L+A+B=C$ ， $L+A+C=B$ 或 $L+B+C=A$ ；

(4) 相变点，即晶型转变点。它是相变曲线与分界线的交点。在该点上也是四相平衡共存，但是没有对应的子三角形。在该点上进行如 $L+A_{\alpha}=A_{\beta}+C$ 一类的平衡反应。

2. 液相线的性质 液相线即分界线。三元体系相图中的液相线有下列两种：

(1) 共溶线。在共溶线上的任意组成点熔体，冷却结晶时的初晶相必定是该共溶线两侧初晶区对应的两个固相晶体，初晶相的瞬时组成可由切线规则确定。

(2) 转熔线。不在转熔线上的任意熔体冷却结晶时，首先析出该熔体所在初晶面相对应的组元晶体。液相点移动至转熔线上开始转熔反应 $L+A=B$ 、 $L+B=A$ 等等。

如果熔体组成点正好落在转熔线上，由于此时全部是液相，开始时并没有任何固相可转熔，所以熔体析晶时不能进行上述的转熔反应。或者说，此时同时析出转熔线两侧初晶区对应的两相晶体，但由于转熔反应而消失了其中的一相，使初晶反应只析出一

个固相。这个固相究竟是转熔线两侧初晶区的哪一相晶体，也是用切线规则判别它在降温时是增长或消减的趋势。增长的相将会存在，消减的相将会消失。随着液相中有一固相结晶析出，液相组成按背向规则变化离开转熔线，进入其两侧的一侧初晶区。此时按越区现象原理去分析其析晶过程。

3. 相转变线的性质 在三元相图中的曲线，除了共溶线和转熔线之外，有时还出现相转变线。相转变线为等温线，它是同一物质两种晶型的分界线。在此线上的相变过程，温度不变，液相量和固相量不变，液相组成和固相组成（指化学组成而不是结晶结构）也不变，液相只起着相变介质的作用。

4. 零变点上初晶相的性质 熔体组成点正好落在零变点上，析晶时将有下列的一些情况：

(1) 零变点为三元低共熔点（三元共晶点）时，熔体在该点析晶的初晶相是三个组元共析的固相晶体；

(2) 零变点为单降转熔点，熔体析晶时不发生四相零变量过程，也不发生转熔。同样用切线规则判断结晶析出哪一个单一的固相，而液相组成点又是沿哪一条分界线变化而继续析晶；

(3) 零变点为双降转熔点 熔体析晶时同样不发生四相零变量过程，也不发生转熔反应，也不沿分界线变化，而是析出单一的固相后出现越区现象，液相组成点进入单相区并按背向规则变化。

5. 液相组成点移动方向的特征 从熔体中析出固相时，熔体组成点背离该固相点移动；熔体溶解固相时，熔体组成点向该固相点移动。在零变点共析固相时，熔体组成点不移动。某相在熔体中消失，熔体组成点便向消失的相的方向移动。

第十五节 三元相图应用实例

一、CaO-FeO-SiO₂ 系和渣型选择

CaO-FeO-SiO₂ 相系是冶金炉渣的重要相系之一，所以 CaO-FeO-SiO₂ 三元系相图成为研究某些冶金炉渣性质的基本相图。该

体系虽然已有不少学者进行过研究，但因体系中存在某些固溶体和不稳定化合物，并且在测试的试样中经常生成 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 ，致使测试数据产生偏差，从而不同学者绘制的相图也就稍有差异。

CaO-FeO-SiO_2 三元相图如图 4-57 所示。图中表明，本体系共有四个稳定化合物：

- (1) 硅灰石 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (简称 CS)，1544℃；
- (2) 正硅酸钙 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (简称 C_2S)，2130℃；
- (3) 铁橄榄石 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (简称 F_2S)，1208℃；
- (4) 钙铁橄榄石 $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (简称 CFS)，1230℃。

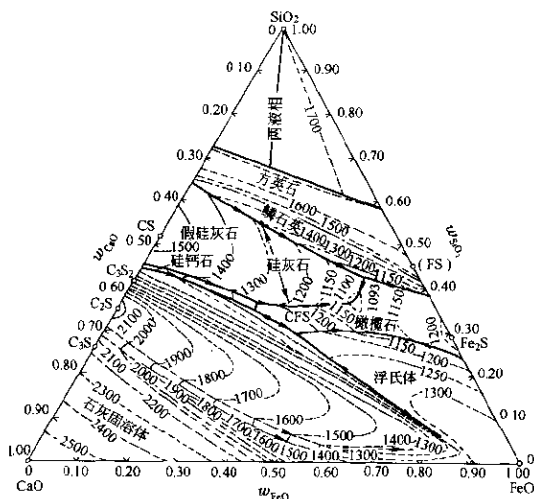


图 4-57 CaO-FeO-SiO_2 三元相图

本体系共有两个不稳定化合物：

(1) 硅钙石 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (C_3S_2)，1464 °C；

(2) 硅酸三钙 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S)，1250~1900 °C 间稳定。

再计入晶型转变，这个三元系可以划分为十二个相区（见图 4-58）：

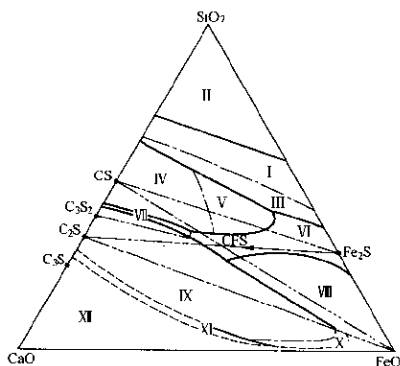


图 4-58 CaO-FeO-SiO_2 三元系相区图

- I. 方英石；
- II. 二液相区；
- III. 鳞石英；
- IV. α -硅灰石；
- V. β -硅灰石；
- VI. 橄榄石；
- VII. 硅钙石；
- VIII. 浮斯体；
- IX. α -正硅酸钙；

X. β -正硅酸钙；

XI. 硅酸三钙；

XII. 石灰。

为理解这一相图，首先要将图中的液相线（分界线）的降温方向弄清楚，并且运用已学过的理论确定这些线是低共溶线还是转熔线，即确定分界线的性质。为此，可将相邻相区上的每两个组元或化合物的组成点用直线连接起来，按阿尔克马德规则便可判别各分界线或分界线中的某一线段的降温方向。而分界线的性质则可用切线规则来鉴别。在图 4-57 中已经绘出各种温度下的等温线，根据这些等温线温度变化的方向，很容易判别图中分界线的降温方向，再由分界线降温方向判定零变点的性质。

根据图 4-57 上的等温线，便可绘制出某一温度下的等温截面图。图 4-59 便是 CaO-FeO-SiO_2 三元系在 1400°C 时的等温截面图。图中已标示出各相区内平衡共存的相，应用重心规则便可计

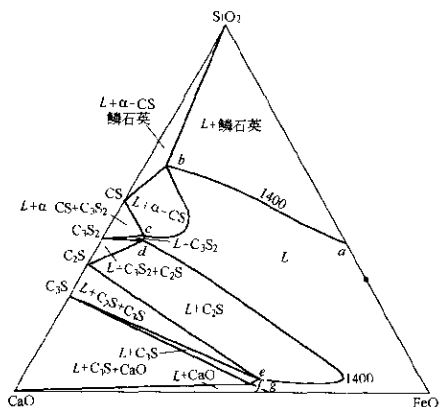


图 4-59 CaO-FeO-SiO_2 系 1400°C 时的等温截面图

算出该相区内各相的数量。同时可用相区邻接规则检查相邻各区相数量之间的关系,如 ab 线是 L 单相区与 L +鳞石英二相区的边界线, b 点是 L 单相区与 $L+\alpha\text{-CS}+\text{鳞石英}$ 三相区的分界点。

从图 4-57 可以看出,浮斯体和正硅酸钙的初晶液相面在相图中占的面积是相当大的,其余的相区都比较小。由于浮斯体是一个固溶体,使 CaO-FeO-SiO_2 三元系在液相面温度下的熔体含有 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$),并且 Fe_2O_3 的含量随 FeO 的含量而变化。所以,这一体系并不是一个真正的三元系。在绘制该体系的相图时,常将 FeO 组元写成“ FeO ”或 FeO_n 。

正是由于这一体系中存在很多连续固溶体,并且固相内的变化非常复杂,绘制准确的相图便很困难。

图 4-60 为 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-}2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 等组成截面图,也可称 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-}2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 为假二元系相图。该相图的特点是 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的多晶性以及其中有三个系列的固溶体。在这个体系中形成一个化合物钙铁橄榄石 ($\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$),它与正硅酸钙 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 形成固溶体。这三个固溶体是 CFS 在 C_2S 中的固溶体、 C_2S 在 CFS 中的固溶体和 CFS 与 F_2S 形成的固溶体。它

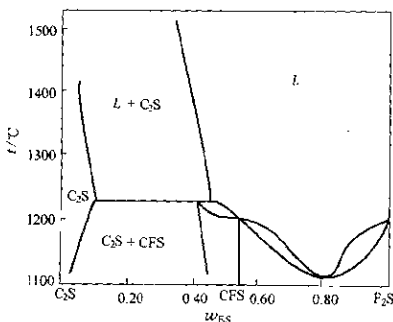


图 4-60 $\text{C}_2\text{S-F}_2\text{S}$ 等组成截面图

们之间的互溶度是无限的。这些固溶体都已为 X 射线衍射分析所证实。

图 4-61 为 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 等组成截面图，即 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 假二元系相图。图中有一个温度为 1030°C 的共晶点，其组成为 $0.25\text{CaO} \cdot$

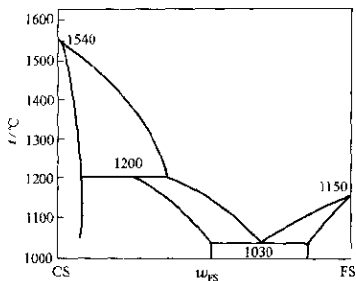


图 4-61 CS-FS 等组成截面图

SiO_2 和 $0.75\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 。相图没有绘出相当于钙铁辉石 ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) 化合物。据报道，在这一假二元系中有钙铁辉石、钙铁辉石型固溶体和硅灰石型固溶体存在。

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 系等组成截面属最简单的二元共晶体系。该体系的特征是有钙铁辉石 ($\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) 化合物存在。

由图 4-57 的液相面可以看到与造渣有关的组成及其熔度范围。等温线由 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 边倾斜横越全图，直达 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 边，呈狭谷形状，其熔度最低的组成区域位于 0.45FeO 、 0.20CaO 、 0.35SiO_2 附近。在冶金渣型选择时特别注意了三元系的这一特性，例如铅鼓风炉还原熔炼的炉渣，其组成便比较接近这个组成范围。但是，由于不同冶炼方法还有其特殊要求，如黏度、密度、电导率、对主金属的溶解能力等等，所以，各种冶炼的炉渣组成不一定都落在这个范围内。

统观 CaO - FeO - SiO_2 系三元相图，可以形成一个概念：图中靠近 CaO 顶角和 SiO_2 顶角的区域，其熔化温度都很高，在这些区域选渣是不宜的。只有在 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 联结线上靠近铁橄榄石的一个斜长带状的区域，才是这个三元系熔化温度比较低

的区域。熔化温度最低的是三元共晶点，约为 1093°C 。以此为核心向其周围扩展，由 1100°C 、 1150°C 、 1200°C 等温线所包围的区域，都可以是冶金选用的三元组成炉渣的范围，包括靠近 FeO-SiO_2 二元系一侧的铁橄榄石及其两侧共晶点附近的区域。这样便可以根据冶金炉在熔炼时可以达到的温度去选择渣型。如果熔炼的温度较高，选渣的范围便可宽一些，否则便须窄一些。前面已经说过，在渣型选择时还应该考虑炉渣的性质对熔炼指标的影响。

(一) 铜冶炼炉渣

硫化铜精矿的火法冶炼提铜，是在高温下完成各种冶金反应的过程，冶炼产出冰铜和炉渣两种互不相溶的液相。由于冶炼方法的不同，选择的渣型也各异。

炼铜炉渣的基本类型仍为 CaO-FeO-SiO_2 系。这三个组分总和一般占炉渣质量的 85% 左右，所以，它们也就基本上决定了炉渣的性质。

闪速炉熔炼产出的炉渣组成为： $w_{\text{CaO}}=0.008\sim0.026$ ， $w_{\text{Fe}}=0.32\sim0.38$ ， $w_{\text{SiO}_2}=0.30\sim0.34$ ， $w_{\text{S}}=0.008\sim0.013$ ， $w_{\text{Zn}}=0.008\sim0.030$ ，含 CaO 则很少（最多时达 0.05）。虽然这种渣系偏离 CaO-FeO-SiO_2 三元系的低熔区太远，但却接近 FeO-SiO_2 二元系熔化温度的最低区间（ $1177\sim1205^{\circ}\text{C}$ ）。在闪速熔炼的温度（高于 1300°C ）下，炉料可以熔化并得到充分的过热，熔炼过程能够顺利进行。选择上述渣型主要是由于闪速熔炼多以高硫高铁精矿为原料，为了实现自热熔炼或接近于自热熔炼，配料时尽量少加熔剂。在通常情况下，不加石灰石熔剂，硅质熔剂配入也很少。这样便使炉渣组成偏离至三元相图的 FeO-SiO_2 一侧，产出高铁碱性渣。在炉内高氧势的情况下，渣中 Fe_3O_4 含量偏高，渣密度变大，渣对冰铜的溶解能力也大，炉渣带走的铜也较高。

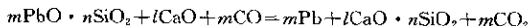
铜反射炉熔炼炉渣组成一般在下列范围内波动， $w_{\text{SiO}_2}=0.36\sim0.40$ ， $w_{\text{FeO}}=0.42\sim0.46$ ， $w_{\text{CaO}}=0.07\sim0.09$ ， $w_{\text{MgO}}=0\sim0.03$ ， $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.02\sim0.05$ ， $w_{\text{Zn}}=0.002\sim0.006$ 。与 CaO-FeO-SiO_2 系低熔区的组成相比，属 SiO_2 含量偏高的渣型。但高硅渣型的密度小，

有利于炉渣与冰铜的澄清分离；而且高硅炉渣对冰铜和贵金属（金银等）的溶解损失都较小。实践证明，选择高硅渣型的冰铜熔炼炉渣是提高金属回收率的有效抉择。所以，选用含硅较高的渣型对铜的反射炉熔炼是有利的。

密闭鼓风炉炼铜在我国目前铜生产中还占有一定地位。密闭鼓风炉炉渣组成一般在下列范围变动， $w_{\text{SiO}_2}=0.32\sim0.38$ ， $w_{\text{FeO}}=0.34\sim0.38$ ， $w_{\text{CaO}}=0.07\sim0.13$ ， $w_{\text{MgO}}=0.02\sim0.04$ ， $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.01\sim0.03$ ， $w_{\text{Cu}}=0.0017\sim0.0029$ ，也属 SiO_2 偏高的渣型。在生产中经常控制炉渣含 SiO_2 在 $0.34\sim0.38$ 之间， FeO 含量在 0.385 以下，这样渣含铜的指标比较好。有的工厂还力求将 SiO_2 含量提高到 0.40 甚至 0.42 。密闭鼓风炉炉渣的 CaO 含量高于敞开式鼓风炉常用的炉渣含 CaO 量，甚至控制到含 $0.14\sim0.16\text{CaO}$ 。这种渣型已经接近 CaO-FeO-SiO_2 系低熔区渣型，对降低渣含铜有明显效果，但必须考虑到熔剂量、燃料量的增加和床能率的降低等综合指标。

（二）铅熔炼炉渣

铅鼓风炉还原熔炼炉渣的典型组成为： $w_{\text{SiO}_2}=0.23\sim0.25$ ， $w_{\text{FeO}}=0.31\sim0.33$ ， $w_{\text{CaO}}=0.16\sim0.18$ ，另外还有 $0.11\sim0.12\text{Zn}$ 和其他组分如 Pb 、 Cu 、 MgO 、 Al_2O_3 等等。铅鼓风炉炉渣组成很接近 CaO-FeO-SiO_2 三元相图低熔区的组成，所以是一种易熔炉渣。但在生产实践中应该考虑到三个主要问题：一是炉渣的熔化温度必须高于粗铅、铅冰铜、黄渣（砷冰铜）的熔化温度，并须保证炉料在炉内有足够的停留时间，使冶金反应进行完全，以降低渣含金属的损失；二是为了降低锌化合物对熔炼过程的有害影响，当炉料含锌较高时，渣含铁量也应相应提高，有时渣中 FeO 实际含量高达 0.40 ，因为它对 ZnO 有很好的溶解能力；三是在生产中经常考虑提高炉渣中的 CaO 含量，即所谓高钙渣型。根据热力学分析，强碱性氧化物 CaO 能有效地破坏硅酸铅，使铅的还原反应更容易更彻底进行：

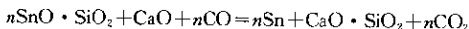


(三) 锡熔炼炉渣

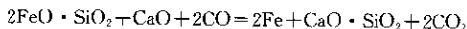
氧化锡精矿还原熔炼时，由于 SnO_2 和 FeO 以及它们的硅酸盐的标准生成吉布斯自由能很接近，所以容易一起被还原。实践中常采取两步熔炼的方法。第一步在较弱的还原性气氛下将锡精矿还原产出较纯的粗锡和含锡较高的富渣，称一次熔炼；第二步将富渣在强还原性气氛下熔炼产出含铁较高的粗锡，称二次熔炼或炼渣。

锡精矿反射炉熔炼的炉渣典型组成为： $w_{\text{SnO}_2}=0.26\sim0.29$ ， $w_{\text{FeO}}=0.42\sim0.46$ ， $w_{\text{CaO}}=0.04\sim0.05$ ， $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.025\sim0.045$ ， $w_{\text{SiO}_2}=0.07\sim0.10$ ，及一些其他物质，属高铁渣型。这种渣组成也在 FeO-SiO_2 二元系的低熔区附近，不会给熔炼顺行带来困难，但渣含锡太高，因此这种炉渣不能作为废渣弃掉。

第二步炼渣的实质是在比一次熔炼更高的温度下的强还原熔炼。熔炼时加入石灰石（或硅及硅铁），在石灰石熔剂的参与下，也像炼铅一样，强碱性氧化物 CaO 破坏锡的硅酸盐，使锡更易从渣中还原出来，其反应为：



然而，此时渣中的 FeO 也被还原为金属进入粗锡中：



从而降低了粗锡的纯净度，甚至产出硬头（锡铁合金）。

在高钙高温强还原性气氛下，二次熔炼的电炉弃渣的 w_{Sn} 可降至 0.01 以下，反射炉弃渣的 w_{Sn} 也在 0.01 左右，鼓风炉的指标则较差，弃渣的 $w_{\text{Sn}}=0.02\sim0.05$ 。

二、Cu-Fe-S 系和造钼熔炼

Cu-Fe-S 三元系相图如图 4-62 所示。图中只给出 $\text{Cu-Cu}_2\text{S-FeS-Fe}$ 的梯形部分，因为 Cu、Fe、S 三种组成混熔时，如果硫量超过 $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$ 熔体中硫的化学计量，在熔化过程中多余的硫便会挥发逸去。所以，相图中 $\text{Cu}_2\text{S-FeS-S}$ 部分对在高温和大气压力下进行的火法炼铜造钼过程的研究已没有实际意义了。

火法冶金造钼熔炼应用较广，如炼铜得到铜钼（也称铜冰铜

层区内不同温度下进行偏晶反应的两液相分层组成的结线。如果将这些等温线和结线去掉，便可绘成如图 4-63 所示的简示图。图中表示，该体系共有四个液相面：

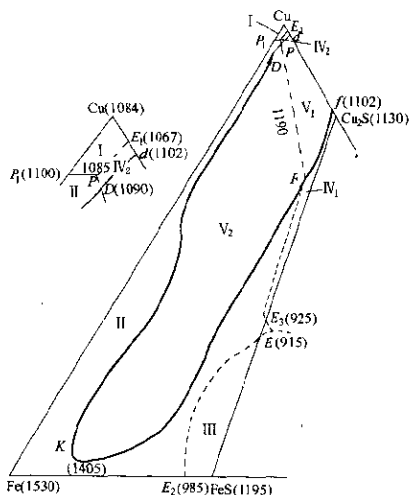


图 4-63 Cu-Fe-S 三元系简示图

I. $\text{Cu}E_1PP_1\text{Cu}$ 面为 Cu (Cu 固溶体) 的液相面区, $L=\text{Cu}$ (固溶体) 两相平衡;

II. $\text{Fe}P_1PDKFE_2\text{Fe}$ 面为 Fe (Fe 固溶体) 的液相面区, $L=\text{Fe}$ (固溶体) 两相平衡;

III. $\text{Fe}SE_2EE_3\text{FeS}$ 面为 FeS (FeS 固溶体) 液相面区, $L=\text{FeS}$ (固溶体) 两相平衡。FeS 是构成 Cu-Fe-S 三元系的 Fe-S 二元系中生成的二元化合物;

$N, Cu_2SE_3EFfCu_2S$ 面和 E_1PDdE_1 面为 Cu_2S (Cu_2S 固溶体) 液相面区, $L=Cu_2S$ (固溶体) 两相平衡。因它被液相分层区所截, 故分成了两个部分。

两个液相层面 (双液相面) $dDKFfd$ 面区, 它由 V_1 和 V_2 两部分组成:

V_1 液相分层区 ($dDFfd$ 面)。它为析出 Cu_2S 固溶体的初晶区, $L_1=L_2+Cu_2S$ (固溶体), 两液相的组成由 fF 和 dD 线上两对应点表示;

V_2 液相分层区 ($DKFD$ 面)。它为析出 Fe 固溶体的初晶区, $L_1=L_2+Fe$ (固溶体), 两液相的组成由 KF 及 KD 线上两对应点表示。

图中共有四条液相线:

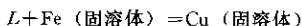
E_1P 为 Cu 固溶体与 Cu_2S 固溶体共同析出的液相线 (共晶线);

E_2E 为 Fe 固溶体与 FeS 固溶体共同析出的液相线;

E_3E 为 Cu_2S 固溶体与 FeS 固溶体共同析出的液相线;

FE 和 DP 为 Cu_2S 固溶体与 Fe 固溶体共同析出的液相线, 也因被液相分层区截开分成两部分。

图中有一条二元转熔 (包晶) 线 P_1P , 其三相平衡包晶反应为:

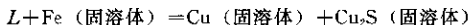


最后便是四相平衡的零变点, 图中共有两个, 即三元共晶点 E 和三元包晶点 P 。

三元共晶点 (低共溶点) E 靠近 $FeS-Cu_2S$ 连线的 E_3 附近, 但这个共晶点并不恰好落在 $FeS-Cu_2S$ 直线上。这说明了为什么在研究 $FeS-Cu_2S$ 二元系平衡状态时没有明显的共晶停顿的原因。在 E 点进行下列共晶反应:



三元包晶点 (转熔点) P 靠近 Cu 组元顶角, 析晶温度为 $1085^\circ C$ 。包晶反应为:



以上介绍的 Cu-Fe-S 三元相图只是近似的，因为它不符合严格的平衡条件。据报道，在该相图测绘时，平衡时间还不充分。如果能极缓慢冷却，使测试体系更接近于平衡态，液相分层区周界可能会缩小。另外，试验时没有测定熔体面上硫的蒸气压，并有可能熔体氧化生成氧化铁。虽然这一相图存在某些缺点，但在研究冰铜性质和指导工业生产仍然是很有价值的。

工业冰铜含硫量比 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ 二元系的理论含硫量少，这是因为冰铜中溶解有氧的缘故。氧在冰铜中以 FeO 和 Fe_3O_4 形态存在。反射炉熔炼的冰铜中氧多呈 Fe_3O_4 ；鼓风炉半自热熔炼的冰铜中氧多呈 FeO ，少量为 Fe_3O_4 ；闪速熔炼的冰铜含氧量比鼓风炉熔炼所产冰铜含氧量高。冰铜品位升高，即 Cu_2S 含量升高，其含氧量降低。

在一般情况下，熔炼炉中熔体温度约 1250°C ，这时冰铜的相平衡关系可用 Cu-Fe-S 系 1250°C 的等温截面图（图 4-64）近似表

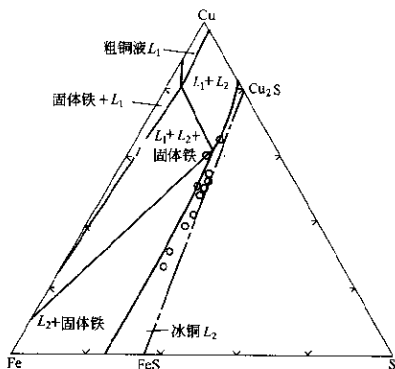


图 4-64 Cu-Fe-S 系 1250°C 等温截面图

示。图中的圈点是一些工厂冰铜的组成点。由图 4-64 可以看出，该体系有两个显著的特点：一是冰铜中的硫含量变化范围很窄，都在 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ 假二元系和熔体分层区之间的范围内变化。工业冰铜中硫的含量常为 0.22~0.26，冶金计算时将冰铜含硫定为 0.25。二是当冰铜含硫量超过 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ 二元系的对应量时，硫将挥发出去；当冰铜含硫量明显不足时，则冰铜相中将析出富金属相，从而在熔池中出现液体分层现象。

三、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系和耐火材料

$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系相图在研制和使用耐火材料时都是重要的相图（图 4-65）。图中的晶相列在表 4-1 内。整个相图包括一个分层区在内共有 10 个相区（见表 4-1）和 11 个零变点（见表 4-2），四个二元化合物 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ，两个三元化合物 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 和

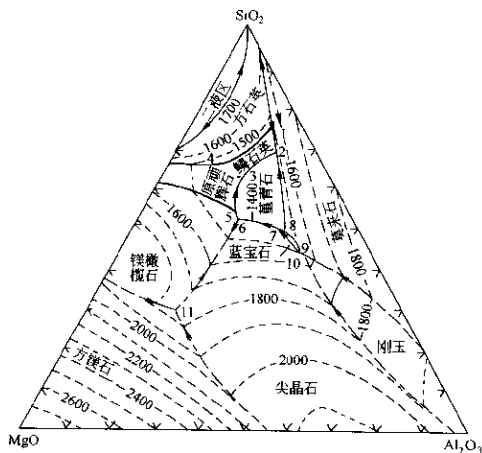


图 4-65 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系相图



表 4-1 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系中的晶相及其分子式

相区 序号	晶相名称	组 成		熔点/ $^{\circ}\text{C}$
		分 子 式	简 写 式	
1	方石英	SiO_2	S	1710
2	鳞石英	SiO_2	S	1710
3	原顽辉石	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	MS	1557 分解
4	镁橄榄石	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	M_2S	1890
5	尖晶石	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	MA	2135
6	莫来石	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	A_3S_2	1810 分解
7	堇青石	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	$\text{M}_2\text{A}_5\text{S}_5$	1540 分解
8	蓝宝石	$4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2$	1475 分解
9	刚 玉	Al_2O_3	A	2050
10	方镁石	MgO	M	2800

表 4-2 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系中的三元零变点

图中 标号	组 成 w			平衡 温度 $^{\circ}\text{C}$	相平衡关系	平衡特点
	MgO	Al_2O_3	SiO_2			
1	0.055	0.180	0.765	1470	$L + \text{S}_\text{方} = \text{S}_\text{鳞} + \text{A}_3\text{S}_2$	多晶转变
2	0.095	0.225	0.680	1440	$L + \text{A}_3\text{S}_2 = \text{S}_\text{鳞} + \text{M}_2\text{A}_5\text{S}_5$	双升点
3	0.205	0.175	0.620	1345	$L = \text{MS} + \text{S}_\text{鳞} + \text{M}_2\text{A}_5\text{S}_5$	低共熔点
4	0.265	0.085	0.650	1870	$L + \text{S}_\text{方} = \text{S}_\text{鳞} + \text{MS}$	多晶转变
5	0.250	0.210	0.540	1365	$L = \text{M}_2\text{S} + \text{MS} + \text{M}_2\text{A}_5\text{S}_5$	低共熔点
6	0.255	0.230	0.515	1370	$L + \text{MA} = \text{M}_2\text{S} + \text{M}_2\text{A}_5\text{S}_5$	双升点
7	0.175	0.335	0.490	1455	$L + \text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2 = \text{MA} + \text{M}_2\text{A}_5\text{S}_5$	双升点
8	0.165	0.345	0.490	1460	$L + \text{A}_3\text{S}_2 - \text{M}_2\text{A}_5\text{S}_5 + \text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2$	双升点
9	0.170	0.370	0.460	1482	$L + \text{A}_3\text{S}_2 + \text{MA} = \text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2$	双降点
10	0.150	0.420	0.430	1578	$L + \text{A} = \text{A}_3\text{S}_2 + \text{MA}$	双升点
11	0.510	0.200	0.290	1700	$L = \text{M} + \text{MA} + \text{M}_2\text{S}$	低共熔点

堇青石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 是一种不稳定化合物, 在 1540 $^{\circ}\text{C}$ 温度下分解。它的特性是温度变化时体积变化很小, 如 α

$(20\sim 100^{\circ}\text{C}) = 0.6 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha(20\sim 400^{\circ}\text{C}) = 1.8 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha(20\sim 800^{\circ}\text{C}) = 2.3 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。这是筑炉耐火材料很可贵的性质。高温形成的堇青石为 α 型, 它相当于天然的堇青石, 相对密度 2.6~2.7, 莫氏硬度 7~7.5, 堇青石能被 HF 分解, 但对其他酸是稳定的。人造堇青石不同于天然堇青石在于前者不含有 H_2O 、FeO 和碱金属氧化物等杂质。这些优点使含堇青石高的耐火材料用于筑炉上, 和作为瓷制品用于湿法冶金槽罐的衬里上。

蓝宝石即假蓝宝石, 它在相图中的初晶区面积很小, 同样也是高温不稳定化合物, 加热至 1475°C 时便分解。

在这个体系组成范围内的优质耐火材料可以分为两类。一类是高温耐火材料, 其组成是靠近尖晶石、方镁石和镁橄榄石三个相区。在这些相区的组成配料可以制造耐火度高、抗碱性熔体腐蚀能力强的碱性耐火材料。另一类则是优等镁质耐火材料, 其组成分布在堇青石、原顽辉石和二氧化硅等相区内, 这类耐火材料的热膨胀系数比较低, 热稳定性比较好。

在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 二元系的一侧有一个二元化合物莫来石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 。它实际上是 A_2S ($0.773\text{Al}_2\text{O}_3$) 至 A_3S_2 ($0.718\text{Al}_2\text{O}_3$) 的固溶体。该固溶体在 1850°C 一致熔融, 以莫来石为界, 一侧为 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ 组合, 共熔点为 1595°C ; 另一侧为 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组合, 共熔点为 1840°C 。这种耐火材料称为硅酸铝耐火材料, 包括靠 SiO_2 相一侧的半硅砖和黏土砖, 靠近莫来石组成的高铝砖和靠 Al_2O_3 相一侧的刚玉砖。在这一体系中, Al_2O_3 与 SiO_2 之比大于莫来石组成的高铝砖是特级、一级和高二级的高铝砖, 其基本相的组成是莫来石和刚玉; Al_2O_3 与 SiO_2 之比小于莫来石组成的高铝砖, 为低二级和三级高铝砖、黏土砖及半硅砖, 其基本相的组成是二氧化硅和莫来石。由上述基本相组成的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系耐火材料, 其耐火度没有太大的影响。优质高铝砖与 MgO 配合, 液相线温度都在 $1900\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 以上, 固相线温度在开始时比较高 (1578°C), 直至 MgO 含量约达 0.25

时,其耐火度才降至 1370°C 。这种耐火材料经不起高钙渣的侵蚀,但对 MgO 的抵抗能力却很好。

镁质耐火材料也是 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系,它可用 $\text{MgO}-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3-2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 三元系来描述。该体系的相图如图 4-66 所示。由图可见,在 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3-2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 二元系中增添 MgO ,其零变点的温度几乎没有变化(由 1720°C 至 1710°C)。这个体系的析晶温度都相当高,是耐高温的优质耐火材料。

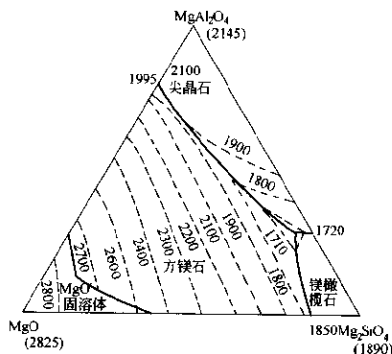


图 4-66 M-MA-M₂S 三元相图

铝镁质耐火材料也是 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系,它的组成包括 MgO 、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 等相,但基本相关系可用 $\text{MgO}-\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 二元相图(图 4-67)表示。由图可见, MgO 与 MgAl_2O_4 有一定的互溶性(部分互溶),低共熔点的温度 1995°C 。以方镁石为主体的固溶体 MgO_{98} 含 $0.18\text{Al}_2\text{O}_3$,以 MA 为主体的固溶体 MA_{98} 含 0.39MgO 。温度下降时,彼此的互溶度降低, 1700°C 时方镁石约固溶 $0.03\text{Al}_2\text{O}_3$, 1500°C 时 MgAl_2O_4 与 MgO 二者的溶解度便降为零。

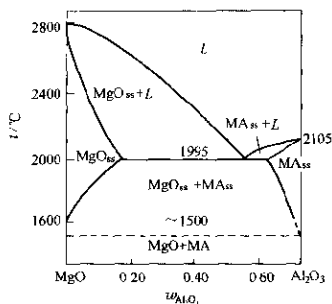


图 4-67 M-MA 二元相图

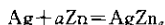
由于 MgO 的熔点为 2825°C ，而 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的熔点为 2105°C 。所以，为了保证铝镁质耐火材料的高耐火度，其组成应偏靠 MgO 的一侧更为合宜。例如，该体系含 Al_2O_3 0.05 和 0.10 的耐火材料，其开始熔化温度约为 2500°C 和 2250°C ，比共晶点温度约高出 500°C 和 250°C ，其液化温度也高达 2780°C 和 2750°C 左右。

在图 4-66 下方为 MgO - $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 二元系。在这一体系中， MgO 与 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 能部分互溶，在共溶点为 1860°C 时， $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 在 MgO 中的固溶度约为 0.11， 1700°C 时为 0.08。 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 也能部分互溶。在共溶温度为 1720°C 时， $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中可固溶约 $0.05\text{mol } 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ，而 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 中可固溶约 $0.01\text{mol } \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。由于 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 在 MgO - $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 中的存在，使其熔化点下降，是应该影响其耐火度的，但对镁铝砖的耐火性能和高温强度影响不大。在 MgO - $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 三元系统中，三种化合物在固态时都有不同程度的部分互溶，这些固态部分互溶作用对提高体系的开始熔化温度是很有好处的。

四、Ag-Pb-Zn 系和粗铅加锌提银精炼

粗铅含有多种杂质，必须经过精炼。精炼的目的就是将主金属（铅）提纯产出优质铅，使其符合工业应用的要求；同时综合回收粗铅中的有价金属，特别是其中的金、银、铋等元素。

在火法精炼流程中，粗铅经过脱铜和除砷、锑、锡之后，便进入加锌提银。加锌提银将发生下列反应：



随着温度的不同，可以析出各种不同的银锌化合物，这可由 Zn-Ag 二元系相图（图 4-68）看出。在通常情况下，加锌提银是形成 ϵ 均相，其含银量波动在 0.15~0.49 的范围内。此时 Zn 的系数 $\alpha=1.7\sim9.3$ 。结晶温度愈高， α 值便愈小，晶体含银也愈高。除银程度取决于上述可逆反应从左向右进行的程度，即取决于该反应的平衡常数 $K = \frac{c_{\text{Ag}} \cdot c_{\text{Zn}}^\alpha}{c_{\text{AgZn}_\alpha}}$ 。精炼时的温度变化很小，可视为温

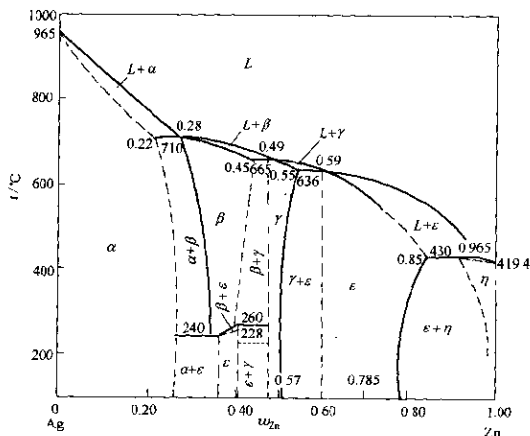


图 4-68 Zn-Ag 系相图

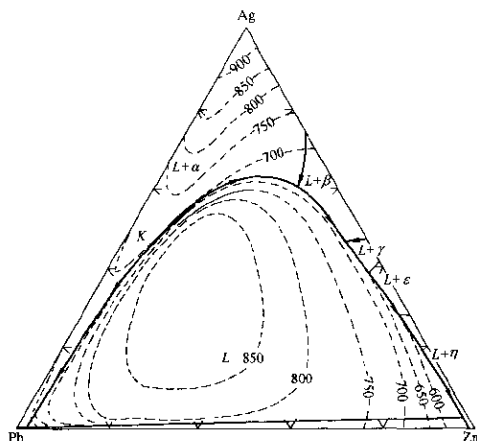


图 4-69 Ag-Pb-Zn 三元系相图

度恒定。 c_{AgZn} 值不大，且变化很小，可视为常数。所以近似地认为 $K = c_{Ag}c_{Zn}$ 。 α 与 K 随温度而变，其值如表 4-3 所示。由表可见，只有在较低的温度下才能比较完全地除银。因此，正确选择加锌除银过程的最优温度制度是非常重要的。Ag-Pb-Zn 三元系相图（图 4-69）便是粗铅加锌提银精炼的热力学基础。该体系是一个液态时部分互溶的转熔共溶型的三个二元系组成的三元系。在部分互溶（分层）曲线上的临界点 K 为上临界点，其中 Pb-Zn 二元系在 418~900℃ 之间为液态部分互溶。此时熔体分层，下层为含有少量锌的以铅为主的熔体，上层为含有少量铅的以锌为主的熔体。在浓度三角形的 Pb-Zn 底边一侧，即温度为 418℃ 时，铅液层： $w_{Pb} = 0.983$ ， $w_{Zn} = 0.017$ ；锌液层： $w_{Pb} = 0.0085$ ， $w_{Zn} = 0.9915$ 。随着温度的升高，铅锌的相互溶解度也增大。至 900℃ 以上温度时，

熔体即沸腾强烈挥发。图中 Pb-Ag 为共溶型二元系，而 Ag-Zn 则为转熔型二元系。随着温度的下降，液相面由 Ag 顶角向 Zn 顶角的方向倾斜下降，并且依次析出固溶体 α 、 β 、化合物 Ag_2Zn_3 ($w_{\text{Zn}}=0.49$ ，熔点 665°C)、 Ag_2Zn_5 ($w_{\text{Zn}}=0.60$ ，熔点 636°C)，以及化合物之间的固溶体 γ 、化合物与组元 Zn 之间的固溶体 ϵ 等。在 Ag-Pb-Zn 三元系相图中出现了一个近似半椭球形的液态分层空间，该分层区占据了浓度三角形的大部分区域。随着温度的下降以及熔体中银浓度的降低，分层区也不断扩大，即越靠近相图的 Pb-Zn 边，熔体之间的相互溶解度便越小。

表 4-3 反应 $\text{Ag} + a\text{Zn} = \text{AgZn}_a$ 的 a 和 K 值与温度的关系

参数	温度/ $^\circ\text{C}$							
	500	475	450	425	400	375	350	330
a	1.80	2.22	2.60	3.10	3.15	3.55	3.91	4.33
K	0.710	0.407	0.214	0.085	0.028	0.0087	0.0017	0.00026

加锌提银作业的原理可以把 Ag-Pb-Zn 三元相图的 Pb 顶角放大 (图 4-70) 来分析。其实，这个三元相图中最重要部分，即图 4-70 所绘出的 Pb 顶角附近区域，其相平衡情况还没有完全弄清楚。这里只是根据通常应用的情况进行描述。在图 4-70

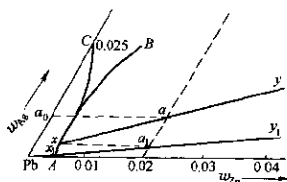


图 4-70 Ag-Pb-Zn 三元系 Pb 顶角放大图

中，AC 为共晶线，AB 为分层线。底边上共晶线的起点为 0.005Zn 。设铅液中原来含 Ag 为 a_0 ，作业分两次加锌，每次加锌都保持铅液含 Zn 0.02 。这样由图便可以看出，在第一次加锌时，过 a_0 点作 a_0a 线平行于 Pb-Zn 边，过 Zn 0.02 点作 a_1a 线平行于 Pb-Ag 边，其交点 a 便是加锌后的熔体总组成。由于 a 点组成落在分

层区内，因此熔体澄清后分成组成不同的两层，上层含银较多而下层含银较少。通过 a 点作结线交分层线于 x 和 y (图中未绘出与结线相交于 y 点的分层线)， x 点便是第一次加锌提银时下层铅液的组成，由此可得出其中的含银量。作业中将含银渣 (富银锌壳) 捞出后，进行第二次加锌。当铅液含银仍达 0.02 时，过 x 点作 xa_1 线平行于 Pb-Zn 边，交 a_1a 线于 a_1 点。该点便是第二次加锌后的熔体总组成点。 a_1 点也落在分层区内，所以熔体同样分成两层。过 a_1 点作结线交分层线于 x_1 和 y_1 ， x_1 点为第二次加锌时下层铅液的组成，由 x_1 点的位置便可确定铅液中的含银量。

由图 4-70 可见，每加锌一次，铅液中的含银量便降低一次。由于分层 (饱和溶解度) 曲面由 Ag 顶角一方朝 Pb-Zn 边一方下斜，所以加锌作业的温度应一次比一次低；而且从图中 y 和 y_1 的位置相比较，银锌壳中的含银量也一次比一次低，后期产出的银锌壳称为贫壳。

根据以上的相图分析得知，加锌提银精炼的主要关键在于控制温度以及加锌次数和数量。

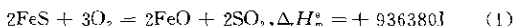
从理论上说，加锌提银应尽可能在低温下进行。因为温度愈低，铅液溶解的锌愈少，脱银的程度也愈好。但是低温时铅液的黏度增大，银锌壳内机械混入的铅也愈多，铅的损失大而银锌壳含银和锌量变小。为了解决这一矛盾，加锌作业常分为两个或更多个阶段进行。按两次加锌法作业时，第一阶段加入应加锌量的 $2/3$ 和上一作业末期产出的贫壳，在 450°C 下搅拌 $30\sim 40\text{min}$ 捞出富壳。富壳送去提银 (和金)，进入第二阶段作业。此时加入剩余的 $1/3$ 锌，搅拌并冷却至 380°C 捞出贫壳。贫壳作为下一作业的返料。如粗铅中含银较高或金量较多时，则可采用三次加锌法，每次加锌量分别为应加锌总量的 $2/3$ 、 $1/4$ 和 $1/12$ 。

五、 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系和冰铜吹炼

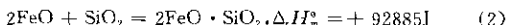
铜熔炼产出的冰铜，其主要组成为 Cu_2S 和 FeS 。冰铜吹炼便是向冰铜熔体鼓入空气和加入适量的石英熔剂，将冰铜中的铁和硫几乎全部氧化除去，使铜的品位大幅度提高，从而获得一种称

为粗铜 ($\text{Cu} 0.985 \sim 0.990$) 的产物。

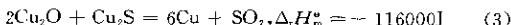
冰铜吹炼是周期性作业，在造渣期， FeS 被鼓风氧化：



生成的 FeO 与石英熔剂结合造渣进入渣相：



造渣期完了，放净炉渣。由于硫和铁氧化生成 SO_2 和 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 被除去，炉内留下的熔体变成了组成接近于 Cu_2S 的冰铜，吹炼即转入造铜期。造铜期的主要反应为：



在造渣期，反应 (1) 进行得十分迅速，而反应 (2) 在温度低于 1220°C 时却进行得比较缓慢，而且 FeO 熔体与 SiO_2 固体接触不良，致使反应 (2) 的 FeO 造渣过程成为最薄弱的环节。那些来不及造渣的 FeO ，在鼓风作用下进一步氧化为磁性氧化铁：



由此可见，冰铜吹炼过程中， Fe_3O_4 的生成是不可避免的。控制吹炼炉渣的 Fe_3O_4 含量便成了至关重要的问题。吹炼渣实际上是属 Fe_3O_4 - FeO - SiO_2 渣系，或者说是属 Fe_2O_3 - FeO - SiO_2 渣系。所以，研究这一体系相图对掌握吹炼炉渣的性质和控制冰铜吹炼过程都是很有帮助的。

图 4-71 为 Fe_2O_3 - FeO - SiO_2 系相图。图中可划分为五个初晶面，依次为：

I. Fe_3O_4 初晶面；

II. 浮斯体初晶面；

III. γ - Fe 初晶面；

IV. SiO_2 初晶面；

V. $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 初晶面。

这些初晶面的分界线便是对应的液相线。线上的箭头表示冷却时熔体组成变化的方向，即温度下降方向。

在 III-V 分界线上的熔体是饱和了 γ - Fe 的渣型，鼓风炉还原

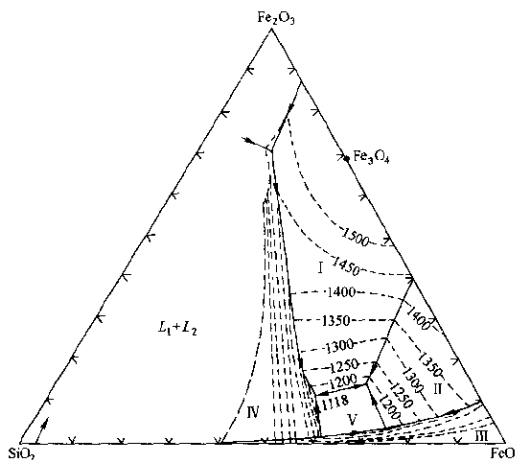


图 4-71 Fe_2O_3 - FeO - SiO_2 三元系相图

熔炼的炉渣组成接近于此线的区域；

在 IV - V 分界线上的熔体是饱和了 SiO_2 的渣型，反射炉炉渣和高硅鼓风炉炉渣可以考虑选用靠近此线区域的渣型；

在 II - V 分界线是浮斯体饱和的曲线，所以接近此线区域的渣型实际上没有实用的价值；

在 I - V 分界线的熔体是饱和了 Fe_3O_4 的渣型，冰铜吹炼的炉渣组成便是靠近此线区域的组成。

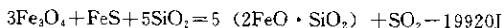
在 I、IV、V 三个初晶面的交点为三元共晶点，它是本体系的熔化温度最低点（1118°C）。

由此可见，在 Fe_2O_3 - FeO - SiO_2 三元体系中，熔化温度最低的区域是在 V 区（ $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 初晶面）附近。在冰铜吹炼的温度（ $\leq 1300^\circ\text{C}$ ）范围内，吹炼渣的组成只能在 V 区附近，并且多是在

接近 I-V 分界线的相当狭小的范围,其熔点在 1200℃以下,由于冰铜吹炼的炉渣中 Fe_3O_4 含量较高,所以当吹炼温度稍有降低时,固相的 Fe_3O_4 便容易游离析出,使渣的性质变坏,在本相图中便很容易观察到。

根据以上分析,冰铜吹炼时,增加石英熔剂的加入量以保持吹炼渣的 SiO_2 含量达到上限,同时适当提高炉温是有利的。因为渣含 Fe_3O_4 与渣含 SiO_2 之间存在着一个近乎反比的关系,而且渣中 $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ 之和差不多保持不变,约为 0.43。这一点已被理论研究和生产实践所证实。但是吹炼时 SiO_2 熔剂量也不宜过高。 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 二元系相图中已经指出, SiO_2 含量过高、炉渣的熔点也升高。这种高熔点的炉渣在炉内得不到过热,甚至过量的 SiO_2 在炉内反应不完全,而只是溶解或悬浮在渣中。所有这些都会引起熔渣发黏,渣含铜升高,吹炼直接回收率低以及炉衬寿命下降等弊病。因此,在吹炼的造渣期,严格控制和调整石英熔剂的用量是一项重要的工作。特别在吹炼最后一批炉料时尤须注意,因为此时熔体中 FeS 已经比较少,更易使 Fe_3O_4 形成。

在不损害炉衬的前提下适当提高炉温,也是控制 Fe_3O_4 大量生成的措施。从上列的反应式可以看出,对 1 mol O_2 的热效应而言,式 (5) 比式 (1) 大一倍。所以生成 Fe_3O_4 对提高炉温有利。当熔体温度超过 1220℃后,又可促进式 (2) 反应使 FeO 造渣,减轻 FeO 的过氧化;同时也促进下式反应对 Fe_3O_4 进行破坏:



然而温度过高也是不相宜的,因为镁砖炉衬的主要组成 MgO 在吹炼渣 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 系中有一定的溶解度,且熔渣温度愈高其溶解度便愈大;加之熔体在吹炼时强烈翻动对炉衬的冲刷,使炉温过高时寿命明显缩短。因此,正常吹炼温度应保持在 1250~1300℃之间。

冰铜吹炼还有一个挂炉问题,它也是利用 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 相图原理完善冰铜吹炼工艺的措施。所谓挂炉,就是在吹炼时特意让其生成大量的难熔 Fe_3O_4 渣,并使其沉积黏挂在砖衬的表面上,

以保护炉衬，延长炉的寿命。这恰与上述问题相反。挂炉时，在不加石英熔剂的情况下吹炼冰铜，尽量使 FeS 氧化成 Fe_3O_4 。当 Fe_3O_4 大量生成后，转动炉子使 Fe_3O_4 渣均匀地沉积到砖衬表面。

六、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系和铝电解的融盐电解质

$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元系是研究工业铝电解的融盐电解质的热力学基础。该体系在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ 二元系的一边有一个不稳定化合物亚冰晶石，而且 AlF_3 是一个挥发性很大的物质。因此，至今还没有研究完成一个完整的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元系相图。现有的相图资料只限于常用的冰晶石一角。

在本章已经讨论过，在一般的 A-B-C 三元体系中，如果其中的一个二元系 A-B 有一个不稳定化合物 D，而其余的两个二元系 A-C 和 B-C 既没有化合物也没有固溶体时，此三元系便会出现两个三元零变点。联结相图中的 CD 线，如果这两个三元零变点分别位于 CD 线的两侧，则它们都是三元低共溶（共晶）点；如果它们都位于 CD 线的一侧，则其中的一个三元零变点是共晶点，另一个是三元转熔点。

$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元系属于第二种类型。它的两个三元零变点都是在 CD 的一侧，一个是三元共晶点 E，一个是三元包晶点 P，如图 4-72 所示。图中 e_1 点是 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的二元共晶点

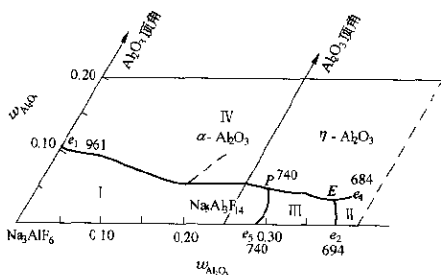


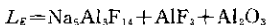
图 4-72 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元系相图

(961℃), e_2 点是 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ - AlF_3 的二元共晶点 (694℃), e_5 点是 Na_3AlF_6 - $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 的二元包晶点 (740℃)。P 点是三元包晶点, 在该点上发生零变包晶反应:



生成亚冰晶石晶体和氧化铝晶体。P 点的质量组成 (质量分数) 为 Na_3AlF_6 0.673 (0.456 摩尔分数), AlF_3 0.283 (0.486 摩尔分数) Al_2O_3 0.044 (0.058 摩尔分数)。

E 点是三元共晶点 (684℃), 它是整个体系的最低熔化温度点。在该点上发生零变共晶反应, 建立下列平衡:



同时析晶出亚冰晶石晶体、氟化铝晶体和氧化铝晶体。E 点的质量组成为 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 0.595 (0.374 摩尔分数), AlF_3 0.373 (0.585 摩尔分数) 和 Al_2O_3 0.032 (0.041 摩尔分数)。

图中的五根分界线 e_1P 、 e_5P 、 PE 、 e_2E 、 e_4E 将整个浓度三角形划分为四个初晶区:

I. Na_3AlF_6 - e_1 -P- e_5 为冰晶石初晶区;

II. e_2 -E- e_4 为氟化铝初晶区;

III. e_5 -P-E- e_2 为亚冰晶石初晶区;

IV. e_1 -P-E- e_4 为氧化铝初晶区 α - Al_2O_3 和 η - Al_2O_3 。

Na_3AlF_6 - AlF_3 - Al_2O_3 系融盐电解质为酸性电解质。它具有 NaF - AlF_3 系和 Na_3AlF_6 - Al_2O_3 系的综合物理化学性质, 基本上满足了铝电解的要求。从三元相图可见, 在 Na_3AlF_6 - Al_2O_3 二元系中添加 AlF_3 之后, 初晶点的温度下降。据报道, 添加 0.10 AlF_3 的 Na_3AlF_6 - Al_2O_3 熔体, 其初晶点温度比原体系的熔化温度约降低 20℃。在这个体系中, 添加 0.10 AlF_3 + 0.10 CaF_2 或添加 0.1 Li_2AlF_6 时的初晶点温度下降最大。在 Na_3AlF_6 - AlF_3 - Al_2O_3 体系中, AlF_3 和 Al_2O_3 的浓度越大, 其熔体的密度便越小, 但导电度也越小, 而蒸气压却随 AlF_3 浓度的增加而增大。

在铝电解的融盐电解质体系中, 冰晶石和氟化铝是熔剂, 氧化铝是炼铝的原料。曾试验用其他物质来代替冰晶石都没有成功。

因此,目前仍然是在冰晶石-氧化铝系的基础上添加某些添加剂盐类,以改善电解质的物理化学性能和提高电解生产指标。然而迄今为止,还没有一种完全合乎理想的添加剂。

在铝电解生产中,电解温度即电解质温度是一项重要的技术条件。电解质含 Na_3AlF_6 0.86~0.88, AlF_3 0.08~0.10, Al_2O_3 0.03~0.05, 温度正常控制在 $950\sim 970^\circ\text{C}$, 这一温度只高出电解质的初晶点温度 $10\sim 20^\circ\text{C}$ 。

铝的熔点为 660°C 。如果要维持电解槽内的铝为熔融状态并得到过热,电解温度只需要高出铝的熔点 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 便足够了。亦即是说,理想的电解温度应是 $750\sim 800^\circ\text{C}$ 左右。但是,目前使用的冰晶石-氧化铝电解质初晶点温度很高,于是不得不提高电解温度,其结果使电解槽内铝的溶解损失增加,电流效率下降,同时电耗和物料消耗也增大,劳动条件也不好。如果能在 Na_3AlF_6 - Al_2O_3 体系的基础上探索一种新的添加剂,组成低熔点电解质三元体系或多元系,甚至能摆脱目前的冰晶石-氧化铝电解质体系,将会给铝工业的发展带来深远的影响。然而从目前情况来看,工业铝的融盐电解质仍是以冰晶石-氧化铝作为基本体系,用其他物质代替冰晶石的试验研究工作尚无成效,促使研究方向集中在添加剂的选用上。如采用 CaF_2 、 MgF_2 、 LiF 等作添加剂,电解温度可能降低到 $800\sim 900^\circ\text{C}$, 实现低温电解已取得了阶段性的成果。低熔点电解质在工业上的应用,将是铝工业的一大进展。它将为提高电流效率,降低电能和炭阳极的消耗,延长电解槽的寿命等诸多方面带来显著的效果。

习 题

1. A、B、C 三个组元,其熔点分别为 $t_A=1050^\circ\text{C}$, $t_B=980^\circ\text{C}$, $t_C=1300^\circ\text{C}$, 形成简单三元低共熔体系,低共熔点 E 的组成为 w : A 0.35, B 0.40, C 0.25, $t_E=800^\circ\text{C}$, A-B、B-C、C-A 均为简单二元低共熔体系,其二元低共熔点温度分别为 $t_{E_1}=850^\circ\text{C}$ (0.40A, 0.60B), $t_{E_2}=910^\circ\text{C}$ (0.35B, 0.65C), $t_{E_3}=1000^\circ\text{C}$ (0.70A, 0.30C)。求:

(1) 绘出 A-B、B-C、C-A 的二元相图；

(2) 绘出 A-B-C 三元系投影图，并在其上标出 1200°C、1100°C、1000°C、900°C 的等温线；

(3) 绘出 1200°C、1000°C、850°C 的等温截面图，并注明各区相态；

(4) 绘出通过 A、E 点的等组成截面图，并注明各区相态。

2. 图 4-73 为 A-B-C 三元系相图，D

为 A-B 生成的化合物 A_mB_n 。求

(1) 分割子三角形并写出子三角形的名称；

(2) 标注各线上温度下降方向；

(3) 判别 E_1 、 E_2 三元零变点的性质，并写出其平衡关系式；

(4) 分别叙述 P、Q 组成点的析晶过程。

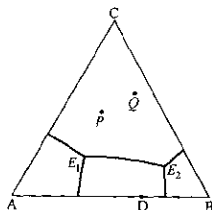


图 4-73 题 2 附图

3. 根据 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 三元系相图 (图 4-65)，绘出 1400°C 时的等温截面

图。已知质量分数组成为， w ：0.20MgO，0.50 Al_2O_3 ，0.30 SiO_2 的物体，在 1400°C 时处于何种相平衡状态？

4. 根据 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 三元系相图 (图 4-65)，当有一熔体的质量分数组成为， w ：0.60MgO，0.20 Al_2O_3 ，0.20 SiO_2 时，试分析其析晶过程。设该熔体质量为 10kg，求下列的几个析晶阶段各相的含量：

(1) 刚出现第二结晶相的一瞬间；

(2) 刚出现第三结晶相的一瞬间；

(3) 液相消失的一瞬间。

5. 根据图 4-57 的 $CaO-FeO-SiO_2$ 三元相图，指出下列质量分数组成的熔体冷却时，哪一个首先析晶，哪一个最后析晶，并排列出析晶先后顺序：

(1) CaO 0.15， FeO 0.25， SiO_2 0.60；

(2) CaO 0.60， FeO 0.10， SiO_2 0.30；

(3) CaO 0.05， FeO 0.80， SiO_2 0.15；

(4) CaO 0.40， FeO 0.40， SiO_2 0.20；

(5) CaO 0.10， FeO 0.55， SiO_2 0.35；

(6) CaO 0.20， FeO 0.45， SiO_2 0.35；

(7) CaO 0.30， FeO 0.65， SiO_2 0.05；

(8) CaO 0.75， FeO 0.10， SiO_2 0.15；

6. 在 A-B-C 三元相图 (图 4-74) 中, A 和 B 生成一个不稳定化合物 D (A_mB_n)。设有一组成为 M 的熔体, 析晶时在 R 点出现越区现象。试描述 M 点析晶的全过程。

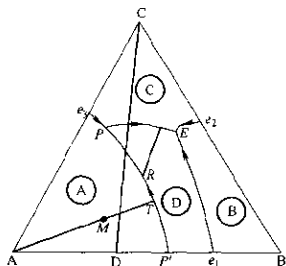


图 4-74 题 6 附图

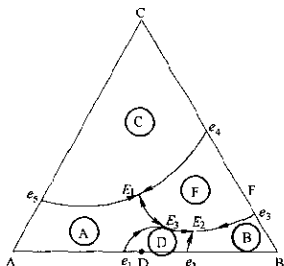


图 4-75 题 7 附图

7. 在 A-B-C 三元相图 (图 4-75) 中, A 和 B 生成一个稳定化合物 D (A_mB_n), B 和 C 生成一个稳定化合物 F (B_xC_y)。图中 E_1 、 E_2 、 E_3 皆为三元低共溶 (共晶) 点。求

- (1) 分割出子三角形;
- (2) 写出三元零变点温度下的平衡关系式;

(3) 根据子三角形判定图中给出的温度下降方向是否正确, 给出的 E_1 、 E_2 、 E_3 皆为三元低共溶点是否正确?

8. 图 4-76 为一简单共溶型三元系。设有一熔体组成点 M 由 500°C 开始冷却, 试分析其析晶过程。当熔体 M 冷却到 400°C 、 350°C 和 E 点时, 求其相平衡关系和各相的相对含量, 以及在液相消失时各相的比例。给出 400°C 时的等温截面图。

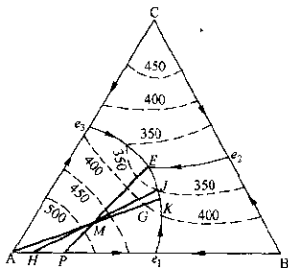


图 4-76 题 8 附图

第五章 多元系相图

第一节 互易三元系（四角相图）

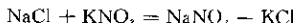
在金属冶炼熔体、成品和半成品，以及冶金设备构成材料的研究中，多元系比二元系或三元系的研究更有实际应用价值。因为在许多场合下，体系往往存在有三种以上的物质，如果再将其中的杂质考虑在内，其组元数目就更多了。然而，由于四元以上的多元系相图研究的困难性和复杂性太大，目前还没有一个完整的四元系相图，五元系以及更多元体系相图的研究成果更是微乎其微了。但是，了解多元系相图的原理，对运用现有的多元系相图分析和解决冶金过程中的问题以及发展相图理论，都是很有意义的。

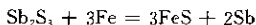
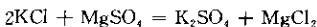
在多元体系中，四角相图（互易三元系相图）是比较简单和易于理解的图例。

四种物质间如果存在离子交换反应（交互反应、互易反应），如 $AX + BY = AY + BX$ ，则这四种物质可用其中任意三种物质来表示，第四种物质可由反应方程式确定。这种体系称为三元交互系或互易三元系，其相图习惯上称为四角相图。

与三元系相似，杠杆定律、重心定律、切线定律，共晶线、包晶线，共晶点、包晶点等性质，在互易三元系中都可应用。

这种体系只要确定两个浓度变量就可以算出其全部组元的组成，因为选作独立组元的三个组元的浓度百分数总和为 100。同样，这种体系是由四种离子 A、B、X、Y 组成的，只要确定其中任意两种离子的浓度，就可算出试样的组成，因为在此体系中正离子总当量数与负离子总当量数相等。例如下列体系都属于互易三元系：





在恒压的情况下，互易三元系的最大自由度 $f = 3 - \varphi + 1 = 3$ ，具有三个独立变量，其中包括两个组成变量和一个温度变量。要表示出四种物质的相互关系，组成变量可用一个正方形来表示，称为浓度正方形。垂直于正方形的方向表示温度变量，所以互易三元系相图是一个以正方形为底的柱体，如图5-1所示，称为四角相图。

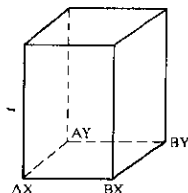


图 5-1 用正方柱体表示的四角相图

四角相图的浓度组成有以下几种表示法：

一、质量分数表示法

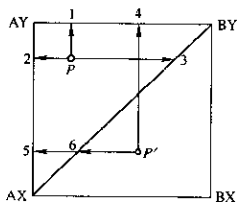


图 5-2 浓度正方形
质量分数表示法

已知 $AX + BY = AY + BX$ ，用正方形的四个角分别代表纯的 AX、BY、AY、BX 四种物质，如图 5-2 所示，把具有不同离子的盐放在对角线的两端。

取四种物质的任意三种如 AX、BY、AY 为三个独立组元，则 $AX\% + BY\% + AY\% = 100\%$ 把正方形的边分为 100 等分，即可在图中求得任意点的质量分数组成。如三角形 AX-BY-AY 上任意一点 P

的组成为：

$$AX\% = P_1, BY\% = P_2, AY\% = P_3$$

由几何关系很容易证明： $AX\% + BY\% + AY\% = AX - AY = AY - BY = 100\%$ ，即等于正方形的一个边长。

这种方法表示浓度组成可能出现负值，如图 5-2 中的 P' 点，

它处在所选的三角形外，则 AY 含量便是负值。P' 点组成为：

$$AX\% = P'4, BY\% = P'5, AY\% = -P'6$$

同样可以证明 $P'4 + P'5 + P'6 = 100\%$ 。实际上，总可以选择合适的三角形（即合适的二元系统）使各组元含量均为正值。如 P' 点可以选择三角形 AX-BX-BY 三元系，就可以得到各组元含量均为正值。

也可以用等边或不等边的平行四边形代替上述浓度正方形，其结果也一样，只是各边的长度可能不相等，使用时要注意。

应该提到的是浓度正方形四个顶角的物质应该写成当量式，而不是分子式。如 $3\text{SiO}_2 + 4\text{AlN} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si}_3\text{N}_4$ ，其四个顶角应分别写为 $(\text{SiO}_2)_3$ 或 Si_3O_6 ， $(\text{AlN})_4$ 或 Al_4N_4 ， $(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ 或 Al_4O_6 和 Si_3N_4 。为方便起见，经常直接写成 3SiO_2 、 4AlN 、 $2\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Si_3N_4 。

二、摩尔分数表示法

与质量分数表示法基本相同，只是各组元浓度用摩尔分数表示。所选的三种物质（组元）的摩尔分数之和为 1，即可求出各组元的摩尔分数。

三、化合物摩尔分数表示法

此法是将上述的质量分数改为化合物摩尔分数，所选的三种物质（组元）的摩尔分数总和为 1，便可算出各组元的摩尔分数。

四、正负离子摩尔分数表示法

互易反应中的正离子总摩尔数等于负离子总摩尔数。在 $\text{AX} + \text{BY} = \text{AY} + \text{BX}$ 反应中，A 和 B 表示正离子，X 和 Y 表示负离子。若以正方形的一边（横坐标）表示正离子的摩尔分数，另一边（纵坐标）表示负离子的摩尔分数，如图

5-3 所示，则得

横坐标：

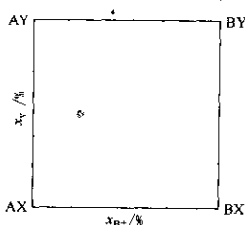


图 5-3 正负离子摩尔分数的表示法

$$\frac{B \text{ 摩尔数}}{A \text{ 摩尔数} + B \text{ 摩尔数}} \times 100\% \quad \text{或} \left(\frac{B}{A+B} 100\% \right)$$

纵坐标:

$$\frac{Y \text{ 摩尔数}}{X \text{ 摩尔数} + Y \text{ 摩尔数}} \times 100\% \quad \text{或} \left(\frac{Y}{X+Y} \times 100\% \right)$$

若用 $[E_A]$ 、 $[E_B]$ 、 $[E_X]$ 、 $[E_Y]$ 分别表示 A、B、X、Y 的摩尔数，用 $[N_A^+]$ 、 $[N_B^+]$ 、 $[N_X^-]$ 、 $[N_Y^-]$ 表示 A、B、X、Y 的摩尔分数，则得

$$[N_A^+] = \frac{[E_A]}{[E_A] + [E_B]} \quad \text{或} \left(\frac{A}{A+B} \right);$$

$$[N_B^+] = \frac{[E_B]}{[E_A] + [E_B]} \quad \text{或} \left(\frac{B}{A+B} \right);$$

$$[N_X^-] = \frac{[E_X]}{[E_X] + [E_Y]} \quad \text{或} \left(\frac{X}{X+Y} \right);$$

$$[N_Y^-] = \frac{[E_Y]}{[E_X] + [E_Y]} \quad \text{或} \left(\frac{Y}{X+Y} \right)。$$

图 5-3 中，横坐标由左至右表示 B 离子占正离子总摩尔数的分数由 0 到 100%，而 A 离子分数则由 100% 到 0，分别用 $\frac{B}{A+B} \times 100\%$ （或 $\frac{B}{A+B}$ ）和 $\frac{A}{A+B} \times 100\%$ （或 $\frac{A}{A+B}$ ）表示。同样，纵坐标由下向上表示 Y 离子占负离子总摩尔数的分数由 0 到 100%，而 X 离子分数则由 100% 到 0，分别用 $\frac{Y}{X+Y} \times 100\%$ （或 $\frac{Y}{X+Y}$ ）和 $\frac{X}{X+Y} \times 100\%$ （或 $\frac{X}{X+Y}$ ）表示。

该法只反映同号离子（正离子或负离子）在体系中的相对比例，并不说明体系中具有多少个离子。

五、等电价分数表示法

由于互易反应中的正离子总摩尔数与负离子总摩尔数相等，因此可以把等摩尔分数表示法转换为等电价分数表示法。用价数描述更方便些，但这种表示法只是一种数学上的概念，只反映各物质的相对比例，并不表示某种物质价数的增减。如四种物质有

如下的互易反应：



首先将方程式配平，使四种物质的正负离子总价数相等。对某一确定体系，正离子（ $A^+ + B^+$ ）总价数和负离子（ $X^- + Y^-$ ）总价数都是确定的，所以体系中某离子的等电价分数便是

$$eq\%M = \frac{at\%M \times V_M}{\sum at\%M_i \times V_i}$$

式中 M ——体系中某种离子（或原子）；

V_M —— M 离子的价数；

V_i —— M_i 离子的价数；

M_i ——和 M 同号的离子（包括 M 在内）；

$eq\%M$ —— M 离子的等电价分数；

$at\%M_i$ —— i 离子（或原子）的摩尔分数。

用浓度正方形表示如图 5-4。正离子的等电价分数用横坐标表示，由左到右 B^+ 的电价所占的比例逐渐增加，而 A^+ 电价所占比例则逐渐减少。所以 BX 顶点上 $eq\%B^+ = 100\%$ ， $eq\%A^+ = 0\%$ ； AX 顶点上 $eq\%A^+ = 100\%$ ， $eq\%B^+ = 0\%$ 。同样，纵坐标自下向上 Y^- 电价所占的比例不断增加， X^- 电价所占比例不断减少。 AY 顶点上 $eq\%Y^- = 100\%$ ， $eq\%X^- = 0\%$ ； AX 顶点上 $eq\%X^- = 100\%$ ， $eq\%Y^- = 0\%$ 。

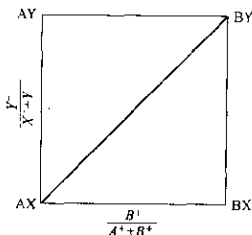


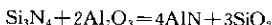
图 5-4 等电价分数表示法

表示正负离子等电价分数的坐标可以互换，此时相应化合物在四个顶角的位置也要互换。

例 1 氮化硅陶瓷耐火材料在冶金领域中已被应用。它具有稳定性好、熔点高、可避免氧对熔体污染的特点。用 Si_3N_4 结合的 SiC 制品代替 SiC 作为铝电解槽的内衬，可以消除疏松现象，并有

较高的抗热震性。氮化硅为主的复杂氮化物与碳化硅结合的耐火材料，对熔融冰晶石和铝都具有突出的抗蚀性。氮化铝作为铝的蒸馏容器，可使铝的纯度提高到 0.99999。

在氮化物材料体系的研究中， Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 AlN 和 SiO_2 四种物质在高温下存在下列互易反应：



可以用四角相图表示这些化合物的相平衡关系，如图 5-5 所示。根据上述导出，体系中某离子的等电价分数为：

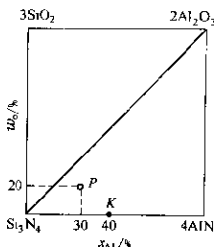


图 5-5 氮化硅耐火陶瓷
等电价分数表示法

$$eq\%M = \frac{at\%M \times V_M}{\sum at\%M_i \times V_i}$$

由此可得

$$eq\%Al = \frac{at\%Al \times 3}{at\%Al \times 3 + at\%Si \times 4}$$

$$eq\%Si = 100\% - eq\%Al$$

$$eq\%O = \frac{at\%O \times 2}{at\%O \times 2 + at\%N \times 3}$$

$$eq\%N = 100\% - eq\%O$$

应用上列各式，便可在已知混合物组成的情况下，求出在相图上的对应组成点。

例如氮化硅耐火陶瓷用 3mol Si_3N_4 和 8mol AlN 配料，由于配料只有两种原料，所以其组成点必定坐落在 Si_3N_4 和 AlN 的连线上。配料混合物可写成 $3\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 8\text{AlN}$ 。按上式计算

$$eq\%Al = \frac{[8/(9+8+20)] \times 3}{[8/(9+8+20)] \times 3 + [9/(9+8+20)] \times 4} = 40\%$$

$$eq\%Si = 100\% - 40\% = 60\%$$

$$eq\%O = 0$$

$$eq\%N = 100\%$$

从而得出其相应组成点为图中的 K 点。

再如配料组成为 $7Si_3N_4 \cdot 4Al_2O_3 \cdot 4AlN$ ，以同样的方法求得

$$eq\%Al = 30\%$$

$$eq\%Si = 70\%$$

$$eq\%O = 20\%$$

$$eq\%N = 80\%$$

其相应组成点为图中的 P 点。

与上述情况相反，如果已知相图上某组成点的位置，也可求出混合物的组成。此时先将各离子的等电价分数换算为离子（或原子）分数，然后再求出各物质的相对含量。因为按方程式

$$eq\%M = \frac{at\%M \times V_M}{\sum at\%M_i \times V_i}$$

可以求得

$$at\%A = \frac{eq\%A \times a_A}{eq\%A \times a_A + eq\%X \times a_X + eq\%B \times a_B + eq\%Y \times a_Y}$$

$$at\%B = \frac{eq\%B \times a_B}{eq\%A \times a_A + eq\%X \times a_X + eq\%B \times a_B + eq\%Y \times a_Y}$$

$$at\%X = \frac{eq\%X \times a_X}{eq\%A \times a_A + eq\%X \times a_X + eq\%B \times a_B + eq\%Y \times a_Y}$$

$$at\%Y = \frac{eq\%Y \times a_Y}{eq\%A \times a_A + eq\%X \times a_X + eq\%B \times a_B + eq\%Y \times a_Y}$$

式中 a_i 称为转换因子，按 $eq\%M = \frac{at\%M \times V_M}{\sum at\%M_i \times V_i}$ 推导

$$a_i = \frac{\text{互易体系中与 } i \text{ 同号离子的总电价}}{i \text{ 离子的电价}}$$

仍以上述例子为例，设在 $Si_3N_4 + 2Al_2O_3 = 4AlN + 3SiO_2$ 互易体系中，已知图上的 K 点，则其配料组成即可由下列计算求出。

K 点的等电价分数已知为：

$$eq\%Al = 40\% \quad eq\%O = 0$$

$$eq\%Si = 60\% \quad eq\%N = 100\%$$

先求转换因子 a_i

$$a_{Al} = (4 \times 3 + 3 \times 4) / 3 = 8$$

$$a_{Si} = (3 \times 4 + 4 \times 3) / 4 = 6$$

$$a_N = (4 \times 3 + 6 \times 2) / 3 = 8$$

$$a_O = (6 \times 2 + 4 \times 3) / 2 = 12$$

代入前式得

$$at\%Al = \frac{0.4 \times 8}{0.4 \times 8 + 0.6 \times 6 + 0 \times 12 + 1 \times 8} = \frac{3.2}{14.8}$$

$$at\%Si = \frac{0.6 \times 6}{14.8} = \frac{3.6}{14.8}$$

$$at\%N = \frac{1 \times 8}{14.8} = \frac{8}{14.8}$$

$$at\%O = \frac{0 \times 12}{14.8} = 0$$

根据计算结果， K 点的组成可写成 $Al_{3.2}Si_{3.6}N_8$ 或 $Al_{16}Si_{18}N_{40}$ 。由图得知， K 点坐落在 Si_3N_4 - AlN 连线上，所以也可写成 $6Si_3N_4 \cdot 16AlN$ 或者 $3Si_3N_4 \cdot 8AlN$ ，即表示用 $3mol$ Si_3N_4 和 $8mol$ AlN 配成的混合料在四角相图中对应的组成为 K 点。

如果配料点为 P 点，已知 P 点的等电价分数：

$$eq\%Al = 30\%$$

$$eq\%Si = 70\%$$

$$eq\%O = 20\%$$

$$eq\%N = 80\%$$

同样，先求出转换因子：

$$a_{Al} = 8$$

$$a_{Si} = 6$$

$$a_O = 12$$

$$a_N = 8$$

从而即得：

$$at\%Al = \frac{0.3 \times 8}{0.3 \times 8 + 0.7 \times 6 + 0.2 \times 12 + 0.8 \times 8} = \frac{2.4}{15.4}$$

$$at\%Si = \frac{0.7 \times 6}{15.4} = \frac{4.2}{15.4}$$

$$at\%O = \frac{0.2 \times 12}{15.4} = \frac{2.4}{15.4}$$

$$at\%N = \frac{0.8 \times 8}{15.4} = \frac{6.4}{15.4}$$

由此得出混合物的原子比例为 $Al_{2.4}Si_{4.2}O_{2.4}N_{6.4}$ 或 $Al_{12}Si_{21}O_{12}N_{32}$ 。由于配料点 P 在 Si_3N_4 - AlN - Al_2O_3 三角形内, 所以用这三种物质表示的 P 点组成为 $7Si_3N_4 \cdot 4AlN \cdot 4Al_2O_3$, 即 P 点为 7mol Si_3N_4 , 4mol AlN 和 4mol Al_2O_3 所组成。

第二节 互易三元系四角相图的基本类型

按照反应的平衡性质来划分, 可分成不可逆互易三元系和可逆互易三元系两种类型。

一、不可逆互易三元系

不可逆互易三元系是指在 $AX+BY=AY+BX$ 反应中仅有一对盐可以稳定共存, 反应发生单方向变化, 另一对盐则是不稳定的。其基本图如图 5-6 所示。

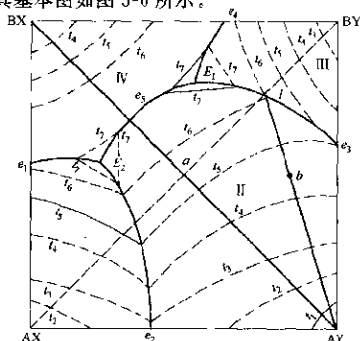


图 5-6 不可逆互易三元系投影图

该图的四个边上都是一个简单的二元共晶系，各有一个二元共晶点分别为 e_1, e_2, e_3, e_4 。该相图的特点是在 BX-AY 连线上还有一个二元共晶点 e_5 。由于 BX 和 AY 是稳定的化合物，所以 BX-AY 线上也具有二元系的性质。而 AX 和 BY 是一对不稳定化合物，所以不存在二元共晶问题，称为不稳定对角线。

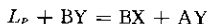
相图中共有四个液相面 I、II、III、IV，两个三元共晶点 E_1, E_2 和五根低共溶线 $E_2e_1, E_2e_2, E_1e_3, E_1e_4, E_1E_2$ 。在共晶点 E_1 上的反应为 $L_{E_1} = AY + BY + BX$ ，在 E_2 上的反应为 $L_{E_2} = AX + AY + BX$ 。 E_1E_2 是反映对角线的盐对 BX-AY 的共溶线，线上的点 e_5 是该共溶线上的温度最低点。

冷却过程的变化是这样的：在点 a ， $AX : BY = 1 : 1$ 配比混合熔化，AX 与 BY 相互反应而消失。当冷却时，首先析出新的化合物 AY。至温度降到 e_5 时，冷却过程结束，同时析出 BX 和 AY 两种物质。该过程与由 BX-AY 组成的二元共晶系冷却过程相似。而在点 b ，冷却时首先析出的是 AY，液相组成则沿着 AYb 的延伸线变化，到点 l 时发生共晶反应 $L = AY + BY$ ，液相点再沿着 lE_1 方向变化，到点 E_1 时结晶全部结束，最终产物是 $L_{E_1} = AY + BY + BX$ 。

由相图还可以看到，稳定对角线只与其两端的两种盐的初晶区（液相面）相截，而不稳定对角线除了与其两端的两种盐的初晶区相截外，还与交换反应产物的初晶区相截。

二、可逆互易三元系

不可逆互易三元系的两个元变量点均为三元共晶点。可逆互易三元系则不同，它的两个元变量点，一个是三元共晶点，另一个是三元包晶点（见图 5-7），所发生的反应分别为：



可逆互易三元系相图也可以用三角形划分法如 $\triangle AXAYBX$ 和 $\triangle AYBXBY$ 。由于点 P 不在 $\triangle AYBXBY$ 之内，根据交叉定律，发生的是包晶反应。图中的两条对角线都是不稳定对角线，都不

具有二元系的性质。

在结晶过程中，如由 BX-AY 组成的一个熔体 a ，经熔化后进入冷却过程，首先析出 AY，液相组成便沿着 AY a 的延伸线变化，直到 e_3P 线上交于点 l 。温度继续下降，便发生共晶反应 $L \rightarrow AY + BY$ ，液相组成点再沿着 lP 方向改变，到点 P 时发生包晶反应：



直到 L_P 和 BY 都消失，只剩下 AY 和 BX 两种物质。

相对说来，BX-AY 一对化合物是比较稳定的，而 BY-AX 则较不稳定。所以，液相在 PE 线上 BX-AY 可共存，而 AX-BY 确没有共存线。

按照相图结构来划分，互易三元系四角相图可分成下列类型。

(一) 最简单的互易三元系

上述的图 5-6 和图 5-7 都是最简单的互易三元系。如果用四方柱体的立体图表示，

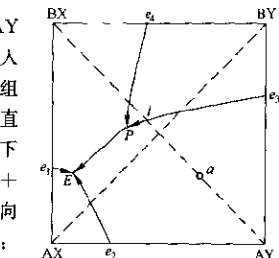


图 5-7 可逆互易三元系投影图

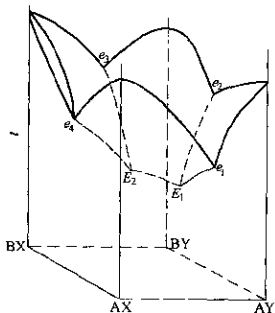


图 5-8 最简单互易三元系立体图

表示温度变量，在结晶面以上为液相区。把立体图投影到浓度正方形上，就可得到像图 5-6 和图 5-7 那样的投影图。

(二) 生成两个固溶体的互易三元系

该体系可用 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl} = 2\text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$ 来描述，其四角相图如图 5-9 所示。图中四边分别表示 (a) NaCl-KCl；(b) KCl-

K_2SO_4 ; (c) K_2SO_4 - Na_2SO_4 ; (d) Na_2SO_4 - $NaCl$ 二元系相图。(b) 和 (d) 为简单的低共熔点二元相图; (a) 和 (c) 为具有最低熔点的连续固溶体二元相图。四角相图有两条共溶线 (e_1E 、 e_2E) 和一个三元低共熔点 (E), 结晶面 (液相面) 由上方的氯化物固溶体结晶面和下方的硫酸盐固溶体结晶面构成。共溶线上有一最小温度值的点 E (515°C), 是本体系统最低共熔点。相图的降温方向如箭头所示。这种相图在曲面上的析晶路程与纯固相析晶情况不同, 其液相组成点变化轨迹由实验确定, 如图中箭头的方向。

图 5-9 $2\text{NaCl}-\text{K}_2\text{SO}_4$ 系四角相图及其四边的二元系相图

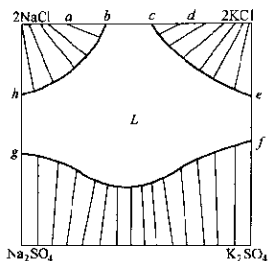


图 5-10 NaCl-KCl- Na_2SO_4 - K_2SO_4 体系 700°C 等温截面图

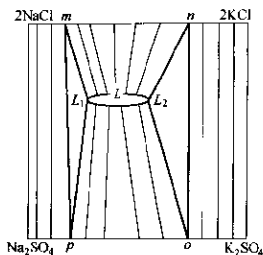


图 5-11 NaCl-KCl- Na_2SO_4 - K_2SO_4 体系 515~628°C 下等温截面图

看出，等温面分别与液相线截于 a, b, c, d, e, f, g, h 各点。 gh 是硫酸盐固溶体在加入第三组元后的溶解度曲线。而当温度为 $515^\circ\text{C} < t < 628^\circ\text{C}$ 时，其等温截面如图 5-11。图中 $2\text{NaCl}-m-p-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 区为硫酸盐固溶体和氯化物固溶体两相区， $2\text{KCl}-n-o-\text{K}_2\text{SO}_4$ 也是这两种固溶体的两相区。 m

$n-L_2-L_1$ 区和 $p-o-L_2-L_1$ 区均为固液两相区。三角区 $p-m-L_1$ 和 $o-n-L_2$ 则是两个固溶体和液相的三相区。当温度低于 515°C 时，体系为含有硫酸盐固溶体和氯化物固溶体两个二元固溶体的混合物。

(三) 生成化合物的互易三元系

以 $2\text{KCl}-\text{MgSO}_4$ 系为例 (图 5-12)。该体系是含

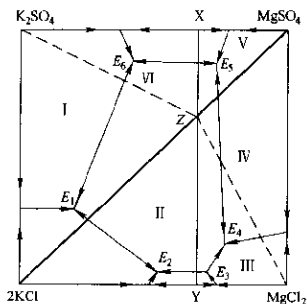


图 5-12 $2\text{KCl}-\text{MgSO}_4$ 互易三元系相图

有二元化合物和三元化合物的互易盐对系统。 $2\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{MgSO}_4-\text{MgCl}_2$ 属于简单低共熔点类型系统，而 $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4$ 和 $2\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 两个二元系则分别生成一致溶二元化合物 $X (\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4)$ 和 $Y (\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2)$ ，体系中还生成化合物 $Z (\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4)$ ，它是 $2\text{KCl}-\text{MgSO}_4$ 系统中的准二元化合物。图中有六个三元零变点 (E_1 、 E_2 、 E_3 、 E_4 、 E_5 、 E_6)，划分为六个三角形 (I、II、III、IV、V、VI)，十二条界线将相图分成七个结晶面。相图上的任意一点组成的析晶过程都可按三元系的一般规则分析。

(四) 生成一个有限互溶固溶体和一个连续固溶体的互易三元系

如 $\text{AX}+\text{BY}=\text{AY}+\text{BX}$ 中， $\text{AY}-\text{BY}$ 二元体系生成两个有限互溶固溶体和一个低共熔点，而 $\text{AX}-\text{BX}$ 二元体系生成连续固溶体。 E 为结晶面上的零变点，如图 5-13 所示。结晶过程中，在温度不断降到 E 点时，由于 E 点实际上是三个三相区 $I_3a'b'$ 、 $I_1a'x'$ 和 $L_2b'x''$ 的会合点，所以进行 $L=a+b+x$ 直至液相消失。

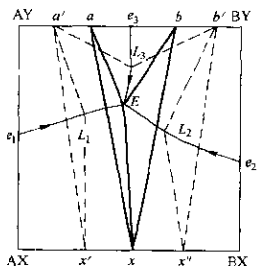


图 5-13 生成有限固溶体和连续固溶体的互易三元系相图

在三角形 Δabx 内的任意组成冷却时，其结晶为三个固相 a 、 b 、 x 的混合物。上述三个三相区 (图中虚线表示) 为某温度 T 时的等温截面。

(五) 生成分层区的互易三元系

在铜的火法冶金中，常常用 $\text{Fe}-\text{Cu}_2\text{S}$ 系互易三元相图 (图 5-14) 分析金属化铜硫的形成过程。图中有一个分层区 $\text{RHF}2'211'$ R ，将相图分成硫相和金属相。其中 $\text{HF}2'2$ 曲线为金属在硫化物中的溶解度曲线，而 $\text{R}1'1$ 为硫化物在金属中的溶解度曲线。因此，分层区的右方为铜硫存在区域。

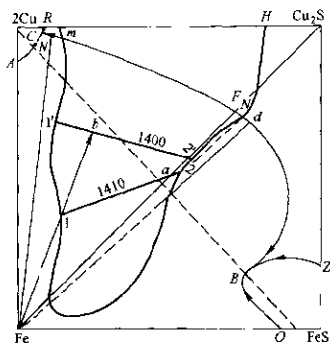
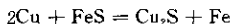


图 5-14 Fe-Cu₂S 系互易三元相图

该体系存在下列交互反应：



相图中有两个三元共晶点 B 和 C ，它们都由三种物质组成。在 $\text{FeS}-O-B-Z$ 区内结晶析出 FeS ，而在 $\text{Cu}_2\text{S}-R-C-B-Z$ 区内则结晶析出 Cu_2S ， $\text{Cu}-R-C-A$ 析出 Cu ， $\text{Fe}-A-C-B-O$ 析出 Fe 。析晶过程可用三元系的规则分析。

第三节 四 元 系

一、浓度正四面体

根据相律，四元体系 $f = C - \varphi + 1 = 4 - \varphi + 1 = 5 - \varphi$ ，所以存在一个相时的自由度 $f = 5 - 1 = 4$ ，即体系最大自由度为 4。因此，用平面正三角形表示四元体系的浓度关系已不可能，必须用正四面体来表示。这种四面体称为浓度正四面体。

正四面体由四个等边三角形组成（见图 5-15），四个顶角分别表示四个纯组元 A 、 B 、 C 、 D ，六个棱 AB 、 BC 、 CD 、 AC 、 AD 、

BD 分别表示六个二元系，四个正三角形平面 ABC、ABD、ACD、BCD 分别表示四个三元系，四面体内的点代表四元系组成。

设四元系中任一点 M ，通过 M 点引三个平面分别平行于四面体的三个面，如图中 $\square RMPF \parallel \triangle ABC$ 交 AD 棱于 F ， $\square QMPE \parallel \triangle ACD$ 交 AB 棱于 E ， $\square RMQG \parallel \triangle ABD$ 交 AC 棱于 G 。则截距 AE 、 AF 、 AG 分别表示三个组元 B、D、C 的含量，即

$$B = \overline{AE}$$

$$D = \overline{AF}$$

$$C = \overline{AG}$$

$$A = 1 - \overline{AE} - \overline{AF} - \overline{AG} = \overline{AB} - \overline{AE} - \overline{AF} - \overline{AG}$$

这是因为通过四面体内的任何一点分别作各面的平行截面，所截取棱边上的长度的总和等于该正四面体的一个棱边长。

由于正四面体内任意一点至各个面的垂线长度之和等于正四面体的高，通过正四面体内某一组元之点 M 向各个面作垂线，其垂线长度之比便是所对的顶角组元浓度之比。设 M 点至各个面的垂线长度分别为 M_a 、 M_b 、 M_c 、 M_d ，所对顶角组元分别为 A、B、C、D，且四个组元的浓度总和为 1，所以

$$A + B + C + D = 1$$

$$A : B : C : D = M_a : M_b : M_c : M_d$$

还有用斜坐标或矢量方法代表四元系组成浓度的，但最常用的还是作平行平面的方法表示四元系的组成。

由此可见，在正四面体内的任何一点都可以用上述方法求得其四个组元的相对含量，也可以根据四元系的四个组元相对含量在正四面体中找到对应的点。

浓度正四面体中没有温度轴，温度用该体系的化合物或混合

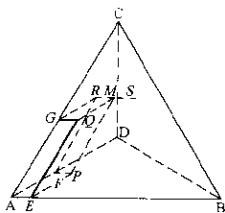


图 5-15 浓度正四面体

物的熔点数据来表示，即正四面体中每一个点既表示组成也表示温度，温度的下降方向用界线上的箭头表示。

二、浓度正四面体的某些性质

(1) 与正四面体某一面平行的平面上任何一点的组成，所含其对面顶角的组元质量分数不变；

(2) 通过以正四面体某一棱为轴作的平面上任意点的组成，含不在此轴上的另两个组元之比值不变；

(3) 通过正四面体的任一顶角向其对面正三角形所作的直线上任何点，其所含的其余三个顶角组分含量之比不变；

(4) 通过正四面体内的任意一点 M 作平行于任意一棱（如图 5-15 中的 AB 棱）的平行线 RS ，则线段 RM 的长度便是四元系 M 中组元 B 的浓度，线段 SM 的长度便代表组元 A 的浓度。

上述浓度正四面体的性质很易由几何关系求证。

三、投影法

用浓度四面体的立体图形表示四元系相图比较复杂，也不方便。为了简化这种表示方法，一般采用投影图代替立体图。投影图直观清楚，使用方便，常用的投影方法有下列几种。

(一) 三角形正交投影法

以正四面体的一个面（三角形）为底，将正四面体的图形垂直投影于其上，如图 5-16 下部的投影图。D 处在投影三角形 $\triangle ABC$ 的中心，四个二元系在投影图中可以清楚地表示出来。

图 5-16 下部的投影图表明，投影后与 D 相交的棱边 AD 、 BD 、 CD 变短了，并在正三角形 $\triangle ABC$ 上形

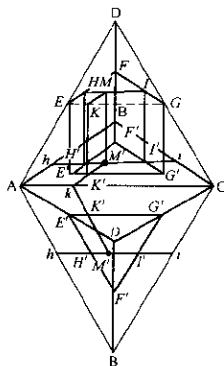


图 5-16 四元系三角形投影表示法

成三个等腰三角形 $\triangle ADC$ 、 $\triangle BDC$ 和 $\triangle ADB$ 。

在正四面体空间的一点 M 的空间坐标设为 a 、 b 、 c 、 d ，它们与投影面上的坐标关系 a' 、 b' 、 c' 、 d' 则为：

$$a' = a + \frac{1}{3}d$$

$$b' = b + \frac{1}{3}d$$

$$c' = c + \frac{1}{3}d$$

$$d' = 100 - (a' + b' + c')$$

通过 M 点作一与 ABC 面平行的平面 EFG ，则 $\triangle EFG$ 的边长应为 $100 - d$ ，在 $\triangle ABC$ 平面上投影便是 $\triangle E'F'G'$ 。过 M 点再作 $IH \parallel FE \parallel FC$ ，作 $MK \parallel EF \parallel AB$ ，即得

$$a = MI = M'I'$$

$$b = MK = M'K'$$

$$c = MH = M'H'$$

$$a + b + c = 100 - d$$

在 $\triangle ABC$ 面上再通过 M' 点作 $hi \parallel AC$ ， $M'k \parallel AB$ ，则得 M' 点的坐标：

$$a' = M'i$$

$$b' = M'k$$

$$c' = M'h$$

$$a' + b' + c' = AC = 100$$

由相似三角形 $\triangle ABC$ 和 $\triangle E'F'G'$ 得知

$$M'i = M'I' + I'i$$

$$M'k = M'K' + K'k$$

$$M'h = M'H' + H'h$$

亦即

$$a' = a + I'i$$

$$b' = b + K'k$$

$$c' = c + H'h$$

但

$$I'i = K'k = H'h$$

$$I'i + K'k + H'h = d$$

所以

$$I'i = K'k = H'h = \frac{1}{3}d$$

由此得出

$$a' = a + \frac{1}{3}d$$

$$b' = b + \frac{1}{3}d$$

$$c' = c + \frac{1}{3}d$$

$$d' = 100 - (a' + b' + c')$$

(二) 正方形正交投影法

将正四面体的空间图形投影到平面的正方形上，如图 5-17，(I) 为立体图，(II) 为投影图。图中正方形的四个边便是四面体的四个棱 AD、AC、BD、BC 的投影，正方形的对角线便是四面体 AB 和 CD 两个棱的投影。AB 和 CD 作为投影图的两个直角坐标轴 Y 和 X，且规定 A 点和 C 点在坐标系的正方向。

设正四面体内任意一点 M 的组成为 a 、 b 、 c 、 d ，则在投影面上的坐标可由下式计算：

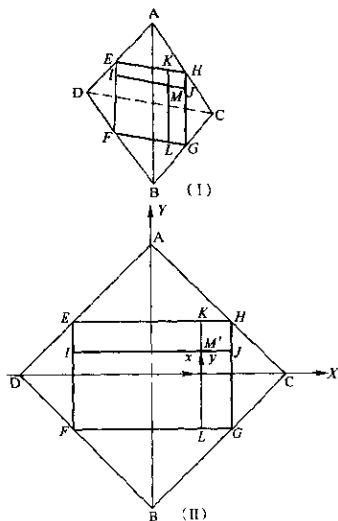


图 5-17 四元系正方形投影表示法

$$x = \frac{1}{2}(c - d)$$

$$y = \frac{1}{2}(a - b)$$

然而要求出一个四元系中某点的组成，必须有四个方程式联立求解。此时可以用另外的两个不相交棱 AD 和 BC（或 AC 和 BD）为对角线，作另一正方形正交投影图。同理可得

$$x_1 = \frac{1}{2}(b - c)$$

$$y_1 = \frac{1}{2}(d - a)$$

由此，如果知道四元系的四种物质含量，便可算出 x 、 y 、 x_1 、 y_1 ，并在投影图上绘出其对应点 M ；反之，若已知投影图中某点 M 的位置，也可算出四个组元的含量。

此结果可如下求证：过 M 点作一既平行于 AB 棱又平行于 CD 棱的平面，该平面与正四面体相交围成方形平面 $EFGH$ ，而与正方形的两条对角线 AB 和 CD 棱完全对称。再过 M 点作两条平行于 AB 和 CD 棱的直线 KL 和 IJ 。根据浓度正四面体性质的第四项可得：

$$a = ML$$

$$b = MK$$

$$c = MI$$

$$d = MJ$$

又从投影图可以看出， M 点的投影 M' 点的坐标 x 和 y 分别为：

$$\begin{aligned} x &= \frac{1}{2}IJ - MJ \\ &= \frac{1}{2}(IJ - 2MJ) \\ &= \frac{1}{2}[(IJ - MJ) - MJ] \\ &= \frac{1}{2}(c - d) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
y &= \frac{1}{2}KL - MK \\
&= \frac{1}{2}(KL - 2MK) \\
&= \frac{1}{2}[(KL - MK) - MK] \\
&= \frac{1}{2}(a - b)
\end{aligned}$$

(三) 棱边平行投影法

平行投影法是把正四面体内的空间图形向四面体的一个或几个面上投影。投影时平行于四面体的某个棱时称为棱边平行投影。如已知正四面体内任意一点 M ，其组成为 a 、 b 、 c 、 d 。沿 DA 棱方向平行投影，得在 $\triangle ABC$ 的投影点 M_1 ，该点的位置便由 M 中 B 和 C 组元的浓度 b 和 c 所确定（参见图 5-18），即

$$\begin{aligned}
b &= M_1E \\
c &= M_1F = AE
\end{aligned}$$

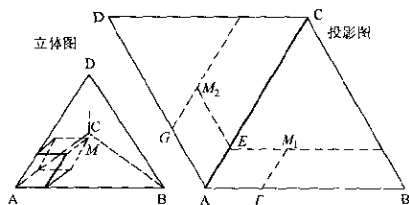


图 5-18 棱边平行投影表示法

同样，沿 BA 棱方向平行投影，得在 $\triangle ACD$ 的投影点 M_2 ，其位置也由 M 中的 C 和 D 组元浓度 c 和 d 所确定，便有

$$\begin{aligned}
c &= M_2G = AE \\
d &= M_2E
\end{aligned}$$

把投影面 $\triangle ABC$ 和 $\triangle ACD$ 展开即得图 5-18 的右图(投影图, 左

图为立体图)。该法的优点在于能在投影图上直接读出组元的含量。

(四) 顶角平行投影法

顶角平行投影是通过正四面体的顶角投影到对面的三角形面上的投影，即顶角与体系内已知点的连线落到对面三角形面上的点的表示方法。如图 5-19， M 为体系中的任意点，从顶角 D 将 M 投影到 $\triangle ABC$ 上得 x ，由 x 点求出四元系中 A 、 B 、 C 三个组元浓度的比例关系。同时，通过顶角 B 与 M 点作连线延伸至 $\triangle ACD$ 面上得 y 点，由 y 点求出四元系中 A 、 D 、 C 三个组元

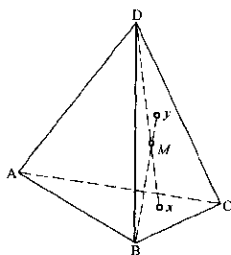


图 5-19 顶角平行投影表示法

的比例关系，而且四个组元组成的浓度总和为 1，由此即可求出 M 点组成的浓度含量。

第四节 四元系相图的读图规则

一、杠杆规则

四元系中的两个组成混合配成一个新的组成，如图 5-20，组成 M 和 N 合成新的组成 O ，则 O 必在 MN 连线上，且 O 将连线分成 MO 和 NO 两个线段，这两个线段之比与 M 、 N 的质量成反比，即

$$W_O = W_M + W_N$$

$$\frac{W_M}{W_N} = \frac{NO}{MO}$$

或

$$W_M = \frac{NO}{MN} W_O$$

$$W_N = \frac{MO}{MN} W_O$$

式中， W_M 、 W_N 、 W_O 分别表示四元系组成 M 、 N 、 O 的质量。这一规则类似于力学的杠杆定律。反之，如果组元 O 分解成 M 、 N 两个平衡相， M 、 N 也必定落在通过 O 点的直线上， M 和 N 的质

量比也服从于杠杆规则。

二、重心规则

由四元系中的三个组成混合配成一个新的组成。如图 5-20, 组成 P 、 Q 、 R 合成新的组成 S , 则 S 必在 P 、 Q 、 R 构成的三角形 $\triangle PQR$ 平面上, 且 S 必处于 $\triangle PQR$ 的重心点上。

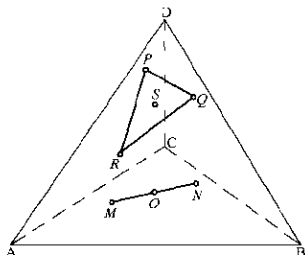


图 5-20 杠杆规则和重心规则

设四元系 P 、 Q 、 R 、 S 的质量分别为 W_P 、 W_Q 、 W_R 、 W_S , P 中各组元浓度为 a_P 、 b_P 、 c_P 、 d_P ; Q —— a_Q 、 b_Q 、 c_Q 、 d_Q ; R —— a_R 、 b_R 、 c_R 、 d_R ; S —— a_S 、 b_S 、 c_S 、 d_S , 而且

$$W_S \cdot a_S = W_P \cdot a_P + W_Q \cdot a_Q + W_R \cdot a_R$$

$$W_S = W_P + W_Q + W_R$$

由此可得

$$a_S = \frac{W_P \cdot a_P + W_Q \cdot a_Q + W_R \cdot a_R}{W_P + W_Q + W_R}$$

同理

$$b_S = \frac{W_P \cdot b_P + W_Q \cdot b_Q + W_R \cdot b_R}{W_P + W_Q + W_R}$$

$$c_S = \frac{W_P \cdot c_P + W_Q \cdot c_Q + W_R \cdot c_R}{W_P + W_Q + W_R}$$

$$d_S = \frac{W_P \cdot d_P + W_Q \cdot d_Q + W_R \cdot d_R}{W_P + W_Q + W_R}$$

三、阿尔克马德规则

阿尔克马德规则阐明了四元系中当温度降低时液相组成变化的方向, 如图 5-21 中的 E_1E 线便是组元 A、B、C 三个初晶区的分界线。作组元 A、B、C 的三角形 $\triangle ABC$, 由阿尔克马德规则便可确定, 当温度降低时, 液相的组成将沿着 E_1E 线向着离开 $\triangle ABC$ 的方向改变。

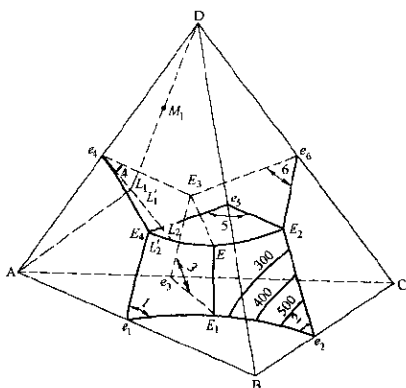


图 5-21 共溶型四元系

四、分界面性质的判定——切线规则

切线规则是可用于分界面性质判别的规则。在四元相图内,分界面是三相(两个组元和一个液相)平衡。这三相之间可以是共溶性质,也可以是转熔性质。这些性质可以用切线规则来判断。例如在图 5-22 中取分界面 $e_4E_3EE_4e_4$, 体系内的一点 M 坐落在 D 结晶容积中, 分界面两侧的组成是 A 和 D 。通过 AD 棱和 M 点作一平面与分界面 $e_4E_3EE_4e_4$ 相交得一曲线 e_4F , e_4F 便是熔体 M 在此分界面上的结晶路线。过 e_4F 上的任一点 L_1 作切线并延长交 AD 于 S_1 , 若 S_1 位于 AD 线上的 A 和 D 之间, 则在 L_1 点上进行的是共溶反应:

$$L_1 = A + D + L_2$$

若 S_1 位于 AD 线的延长线上, 则在 L_1 点发生转熔反应。若 S_1 位于 A 点以外时, 转熔反应使组元 D 反溶入液相:

$$L_1 + D = A + L_2$$

S_1 位于 D 点以外时, 转熔反应使组元 A 反溶入液相:

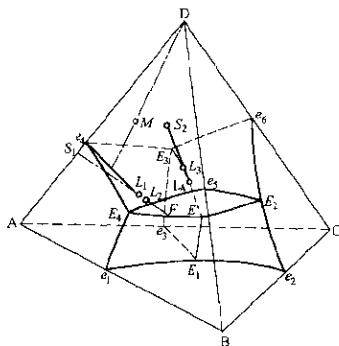
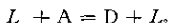


图 5-22 分界面性质判别方法



像三元系的情况一样,转熔反应可进行到液相完全消失而终止,也可以进行到固相完全消失而终止。如果是组元 A 完全消失而终止了转熔反应,则此时的液相组成点 L 与原始的熔体组元 M 点的连线必通过 D 点,体系又成为 $L+D$ 的二元系统,结晶路线则穿过分界面进入组元 D 的一次结晶容积区。如果是组元 D 完全消失而终止转熔反应,其情况也类似。

五、分界线性质的判定

四元系相图中的分界线是四相平衡,如图 5-22 中的 E_3E 线便是 L 、 A 、 D 、 C 四相平衡。分界线不一定是低共溶线,也可以是各种类型的转熔线,所以可用杠杆规则、重心规则和切线规则来判定。

以图 5-22 中的 E_3E 线为例,联结三个固相组元的代表点得 $\triangle ACD$,固相的总组成点 S_2 必在 ACD 所处的平面上,但可能在 $\triangle ACD$ 以内或以外。假如结晶过程的液相组成正落在 E_3E 线上的 L_3 点,此时液相 L_3 结晶析出面相 S_2 之后,液相组成变成了 L_4 。

联结 L_3L_4 线延长交 $\triangle ACD$ 面于 S_2 点, S_2 便是液相 L_3 在该温度下析出的固相总组成。根据杠杆规则即得

$$L_3 = S_2 + L_4$$

S_2 的位置与分界线性质有如下关系 (图 5-23):

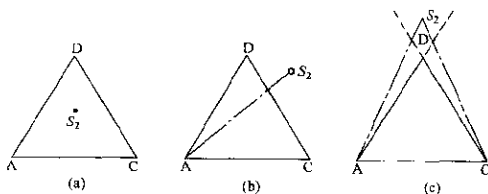


图 5-23 分界线性质判别方法

(1) 固相总组成点 S_2 落在 $\triangle ACD$ 以内, 说明 S_2 固相是由组元 A、C、D 组成, 即

$$S_2 = A + C + D$$

代入上式得

$$L_3 = A + C + D + L_4$$

这表明在 E_3E 线上的 L_3 点发生低共溶结晶, 如图 5-23 (a) 所示。

(2) S_2 落在 $\triangle ACD$ 以外, 且在顶角 (如 A) 对边 (如 CD) 以外, 由杠杆规则可得

$$S_2 + A = C - D$$

同样代入上式得

$$L_3 + A = C + D + L_4$$

表明在 E_3E 线的 L_3 点上发生一次转熔反应, 如图 5-23 (b) 所示。

(3) S_2 同样落在 $\triangle ACD$ 以外, 但位于顶角 (如 D) 之上。按重心规则

$$D = S_2 + A + C$$

同样代入上式得



即在 E_3E 线上的 L_3 点发生二次转熔反应, 如图 5-23 (c) 所示。

同理, 如果发生一次转熔反应, 则转熔反应可进行至一个固相 (如图 5-22 的组元 A) 完全消失为止。此时液相组成 L_3 一定在 CDM 平面上, 而且是在 M 点进入 $\triangle CDL_3$ 内时出现。于是结晶过程便不进入三次结晶线 E_3E , 而是转入 C 初晶区和 D 初晶区之间的分界面上进行。

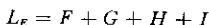
如果是二次转熔反应, 则转熔反应在消耗完两个反溶固相中的一个 (如固相组元 A) 而停止。此时 M 必落在 CDL_3 平面上, 而且在 M 点进入 $\triangle CDL_3$ 内时发生。

六、零变点性质的判定

四元系相图的零变点是五相平衡, 五个相之间可以是共溶反应, 也可以是转熔反应, 所以其零变点可以是四元低共溶点也可以是各种类型的转熔点, 判定的方法如下。

(一) 四元低共溶点的判定

四元低共溶点 E 一定位于四个固相组成 F 、 G 、 H 、 I 所围成的四面体内 (见图 5-24), 而且四条三次结晶线温度下降的方向, 即降温时液相组成变化的方向都指向 E 点。 E 点是体系的温度最低点, 在该点温度和组成下进行共晶反应:



直至液相完全消失为止。

(二) 四元转熔点的判定

出现转熔反应时, 将有下列情况 (见图 5-25):

(a) 一个固相反溶入液相的转熔点

设结晶过程中 G 固相反溶入液相, 则有

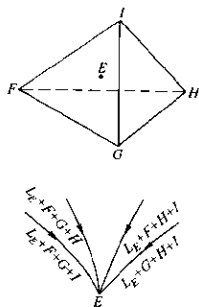
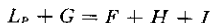


图 5-24 四元低共溶点的判定

图 5-25a 中有一化合物 X , 化合物 X 和组元 B、C、D 就相当于图

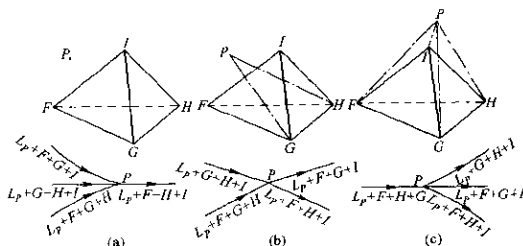
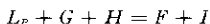


图 5-25 四元转熔点的判定

中的 F 、 G 、 H 、 I 。这种类型的转熔点 P 坐落于四个固体组成点围成的四面体以外，并在顶点 G 对面的一侧。四条三次结晶线中，只有一条结晶线（图中 $L_p + F + H + I$ 线）是在温度下降时向离开 P 点的方向延伸。结晶过程中，一种可能是液相完全消耗净尽而结束，此时只有当原始熔体总组成 M 坐落在四面体 $FGHI$ 之内时才会出现；另一种可能是固相 G 完全消耗净尽而结束，此时残液便沿着曲线 $L_p + F + H + I$ 继续结晶析出固相。

(b) 两个固相反溶入液相的转熔点

当有两个固相（设为 G 和 H ）反溶入液相时，在 P 点的转熔反应为：



此时 P 点将坐落于四个固相组成的四面体 $FGHI$ 之外，并且 P 点将处于 GH 棱对面的一侧。汇集于 P 点的四条三次结晶线有两条（图 5-25b 中的 $L_p + F + H + I$ 和 $L_p + F + G + I$ ）结晶线随着温度的下降而向着离开 P 点的方向移动。如果原始熔体总组成 M 坐落在四面体 $FGHI$ 之内，则结晶过程将是液相完全消耗净尽而结束；如果 M 点坐落于四面体 $FHIP$ 之内，则转熔反应进行至固相 G 消耗净尽而结束，其后残液将沿着三次结晶线 $L_p + F + H + I$ 继续结晶；如果 M 点坐落于四面体 $FGIP$ 之内，则转熔反应进

行至固相 H 消耗净尽而结束，残液将沿着三次结晶线 $L_P + F + G + I$ 继续结晶。

(c) 三个固相反溶入液相的转熔点

三个固相（设为图 5-25c 中的 F 、 G 、 H ）反溶入液相时，在 P 点的转熔反应为：

$$L_P + F + G + H = I$$

此时 P 点必坐落于四面体 $FGHI$ 之外，而且 P 点将处于 FGH 平面的对面一边。通过 P 点的四条三次结晶线中，只有一条（ $L_P + F + G + H$ 线）的降温方向指向 P 点，其余的三条则离开 P 点。当熔体的原始总组成 M 处于四面体 $FGHI$ 之内时，结晶过程将是液相消耗净尽而结束；若 M 点处于四面体 $FHIP$ 之内，则转熔反应将使固相 G 消耗净尽而结束，残液将沿着 $L_P + F + H + I$ 线继续结晶；若 M 点处于四面体 $GHIP$ 之内，则转熔反应将使固相 F 消耗净尽而结束，残液则沿 $L_P + G + H + I$ 线继续结晶；若 M 点处于四面体 $FGIP$ 之内，则转熔反应将使固相 H 消耗净尽而结束，残液将沿 $L_P + F + G + I$ 线继续结晶。

由此可见，四元系相图的结构形式是各种各样的， A 、 B 、 C 、 D 四个组元之间可以是低共溶型，也可以是化合物型；可以只生成一个化合物，也可以生成多个化合物；可以生成二元的化合物，也可以生成多元的化合物；化合物中有的是稳定同组成熔化型化合物，有的则是不稳定异组成熔化型化合物，等等。所以使得四元系相图的结构相当复杂。相图中的分界面和分界线也不一定都是低共溶型性质，也可以是各种各样的转熔型性质。四元系相图中的零变点同样可以是四元共溶点，也可以是各种类型的转熔点。在同一相图中，可以同时出现上述的诸多结构变化的情况。

第五节 四元系相图的基本类型

一、共溶型的四元相图

（一）相图结构

前面图 5-21 便是最简单的共溶型四元系相图。图中 A 、 B 、 C 、

D 四个组元在液态时可以完全互溶，而在固态时则完全互不溶。此时：

(1) 所有的二元系都是简单的共溶型二元系，六个二元低共熔点为 e_1 、 e_2 、 e_3 、 e_4 、 e_5 、 e_6 ；

(2) 四个三元系 A-B-C、B-C-D、A-C-D、A-B-D 都是共溶型，四个三元低共熔点为 E_1 、 E_2 、 E_3 、 E_4 ；

(3) 整个四元系也为共溶型，出现一个低共熔点 E ；

(4) 共有四个结晶空间：

($Ae_2E_3E_4e_1E_3E$) A 的结晶空间

($Be_2E_1e_1E_2e_5E_4E$) B 的结晶空间

($Ce_6E_3e_3E_1e_1E_2E$) C 的结晶空间

($De_4E_3e_6E_2e_5E_4E$) D 的结晶空间

(5) 共有六个结晶曲面（也称界面）：

($e_1E_1EE_4e_1$) A、B 同时析出

($e_2E_2EE_1e_2$) B、C 同时析出

($e_3E_3EE_1e_3$) A、C 同时析出

($e_4E_4EE_3e_4$) A、D 同时析出

($e_5E_4EE_2e_5$) B、D 同时析出

($e_6E_2EE_3e_6$) C、D 同时析出

(6) 四条低溶结晶线：

E_1E 结晶时 $L=A+B+C$

E_2E $L=B+C+D$

E_3E $L=A+C+D$

E_4E $L=A+B+D$

(7) 一个最低共熔点 E ，表示 A、B、C、D 四个晶相和一个液相 L 的平衡。

(二) 结晶过程

四元系内的一点 M 坐落在 D 结晶空间内，其结晶过程按顺序列于表 5-1。

表 5-1 M 组成的结晶过程

液相组成	固相组成	相 变	相 态	相 数
$M \rightarrow L_1$	D	$L = D_{\text{固}}$	$L + D$	2
$L_1 \rightarrow L_2$	$D \rightarrow S_1$	$L = A + D$	$L + A + D$	3
$L_2 \rightarrow E$	$S_1 \rightarrow S_2$	$L = A + B + D$	$L + A + B + D$	4
E	$S_2 \rightarrow M$	$L = A + B + C + D$	$L + A + B + C + D$	5
L 消失	M	反应结束	$A + B + C + D$	4

(三) 多温图

多温图是在四元系正四面体某一顶角的一边的一次结晶空间内, 作与对面平面相平行截面的投影图。如图 5-26 便是在组元 D 顶角的一边的一次结晶空间内作与 ABC 面平行的多温截面 $A_0'B_0'C_0'$ 。截面分别与三次结晶线 E_2E 、 E_3E 、 E_4E 上各点与顶角 D 之间的结线构成的结线面 DE_2E 、 DE_3E 、 DE_4E 相截, 其交线为 $E_2'E$ 、 $E_3'E$ 、 $E_4'E$ 。这三条交线便是多温图上开始二次结晶的温度面之间的分界线。再联 $A_0'E'$ 、 $B_0'E'$ 和 $C_0'E'$ 三根线, 这三根线便是

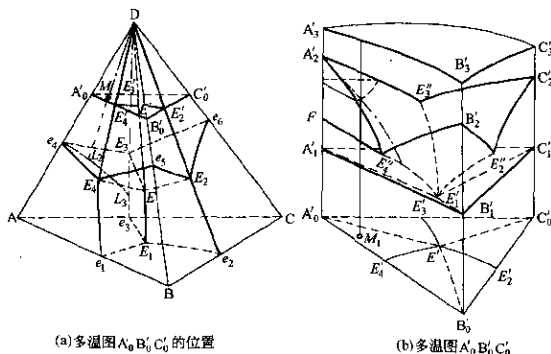


图 5-26 共晶型四元系多温图

多温图上三次结晶开始的温度面之间的分界线。图 5-26 (b) 便是多温截面 $A_0B_0C_0$ 的多温图。图中曲面 $A_3B_3C_3$ 便是 $A_0B_0C_0$ 面上所有各点组成熔体开始一次结晶的温度面，相当于三元系多温截面上的液相线。曲面 $A_2'E_1'E_3'A_2$ 是 $A_0B_0C_0$ 面上在 $A_0'E_3'E_4'A_0$ 区域内的熔体开始二次结晶析出组元 A 和 D 的温度面；曲面 $C_2'E_3'E_2'C_2$ 是 $A_0B_0C_0$ 面上在 $C_0'E_3'E_2'C_0$ 区域内的熔体开始二次结晶析出组元 C 和 D 的温度面；同理，曲面 $B_2'E_4'E_1'E_2'B_2$ 是 $A_0B_0C_0$ 面上在 $B_0'E_4'E_1'E_2'B_0$ 区域内的熔体开始二次结晶析出组元 B 和 D 的温度面。这些曲面相当于三元系多温截面的二次结晶线，但其外形却与共溶型三元系的液相面相似。曲面 $FE_4'E_1'A_1F$ 是 $A_0B_0C_0$ 面上在 $A_0'EE_1$ 区域内的熔体开始三次结晶析出 A、B 和 D 的温度面。类似的曲面一共有六个，这些曲面与共溶型三元系中的二次结晶开始的温度面相似。最后的是过 E_1 点的等温面 $A_1B_1C_1$ ，它是 $A_0B_0C_0$ 面上所有熔体结束结晶的温度面，因此也是四元系的固相面，至此全部熔体被冷却为固相。

二、完全互溶型的四元相图

与上述共溶型四元相图不同，共溶型相图中四个组元在液态时可以完全互溶，固态时则完全互不溶。而在完全互溶型四元相图中，四个组元不仅在液态时可以完全互溶，而且在固态时或者能完全互溶，或者有部分组元可以完全互溶。下面分别叙述其结构情况。

(一) 四个组元都完全互溶的四元系

这是四元体系中 A、B、C、D 四个组元在液态和固态时都可以完全互溶，固态时生成连续固溶体的系统。当然，这种四元系的六个二元系和四个三元系都是可以完全互溶的。在完全互溶型的四元系中，液相面和固相面可以出现最高点或最低点，也可以不出现最高点或最低点。

在完全互溶的四元系中，在某一温度下都可绘出一对固相面和液相面，如图 5-27 所示。图中的实线表示液相面在四面体各个面上的边缘曲线，虚线则表示固相面在四面体各个面上的边缘曲

线。可见实线和虚线在相图中是成对同时出现的。在每个温度下，这成对的固相面和液相面把整个四面体体积划分为三个区域。在固相面和液相面夹着的那部分四面体体积区，为面溶体和液相平衡共存的二相区。在液相面以外的区域为单一液相区，在固相面以外的区域为单一固相区。

完全互溶型四元系的多温图例可参见图 5-28。这是平行于 ABC 面所作的

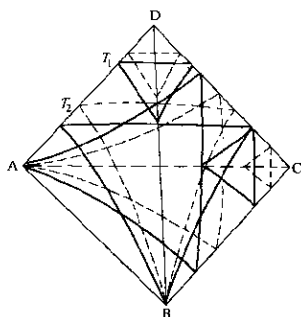


图 5-27 完全互溶四元系
不同温度的等温面图

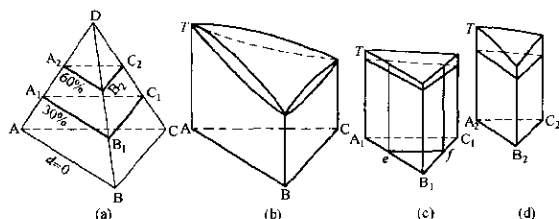


图 5-28 完全互溶型四元系多温图

多温图，亦即 D 组元的浓度（含量）不同的多温图。图 5-28 (a) 表示所取多温截面的位置；图 5-28 (b) 表示 $d=0$ ；图 5-28 (c) 表示 $d=0.30$ ；图 5-28 (d) 表示 $d=0.60$ 时的多温图。这些多温图看来与互溶型三元系的立体图相似，但互溶型三元系相图的立体图中，固相面与液相面在三个组元的顶角处相交，犹如图 5-28

(b)。而在四元系的多温图中则不相交,如图 5-28(c)和图 5-28(d)。

在多温图上还可以再取一次多温截面,称为二次多温截面。如在图 5-28(c)上取一与 A_1C_1 平行的多温截面 ef , 得图 5-29。由图可见,组成为 M 的熔体冷却时,在 T_1 温度开始结晶析出固溶体,至 T_2 温度便完全冷凝为均一的固溶体相 M 。

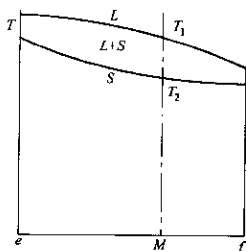


图 5-29 ef 位置的二次多温截面

完全互溶型四元系的结晶过程如图 5-30 所示。设组成为 M 的熔体冷却至温度 T_1 时,体系状态达到液相面上的 L_1 点,开始结晶析出固溶体 S 。 S 的组成由温度 T_1 下过 L_1 点的结线与固相面交点 S_1 表示。

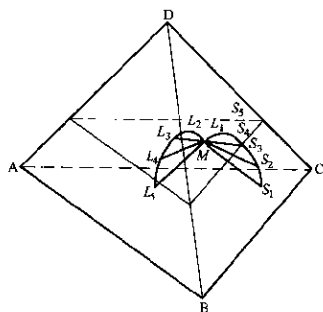


图 5-30 完全互溶型四元系的结晶过程

温度继续下降,液相组成便沿着 $L_1 \rightarrow L_2 \rightarrow L_3 \rightarrow L_4 \rightarrow L_5$ 曲线变化,固相组成则沿着 $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3 \rightarrow S_4 \rightarrow S_5$ 曲线变化。平衡冷却时,完全冷却的结晶组成 S_5 应为 M ,固液两相的质量比服从于杠杆规则,如在 T_3 温度下的液体量:固体量 = $MS_3 : ML_3$ 。

(二) 有部分组元固态时不互溶的四元系

属于这一类型的四元系有下列两种结构。

(1) 四个组元中有一组元在固态时完全不互溶,其余三个组元则完全互溶。如图 5-31 中组元 A、B、C 在液态和固态都完全互

溶,但它们与组元D在固态时则完全不互溶。这时A-D、B-D、C-D都属共溶型二元系,分别有低共熔点 e_1 、 e_2 、 e_3 ,而其余的二元系则属完全互溶型二元系。在三元系A-B-D、B-C-D、A-C-D中,分别有低共溶线 e_1e_2 、 e_2e_3 、 e_1e_3 ,在四面体内形成一个低共溶面 $e_1e_2e_3$ 。此低共溶面将四面体空间分成两部分,在 $e_1e_2e_3$ 面上方为组元D的初晶区,在 $e_1e_2e_3$ 面下方为固溶体结晶区。假设某熔体的组成坐落在 $e_1e_2e_3$ 面与组元D之间,结晶过程首先析出的是组元D,直至液相组成到达低共溶面 $e_1e_2e_3$ 之后,残液同时结晶析出组元D和固溶体;如果熔体组成坐落在低共溶面 $e_1e_2e_3$ 上,熔体结晶同时析出组元D和固溶体;如果熔体组成坐落在低共溶面 $e_1e_2e_3$ 与ABC面之间,则结晶过程首先析出固溶体,直至液相组成到达低共溶面 $e_1e_2e_3$ 后,再同时析出组元D和固溶体。

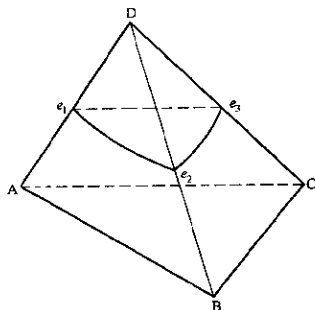


图 5-31 一个组元固态时不互溶的四元系

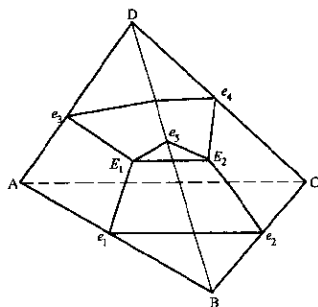


图 5-32 两个组元固态时不互溶的四元系

结晶同时析出组元D和固溶体;如果熔体组成坐落在低共溶面 $e_1e_2e_3$ 与ABC面之间,则结晶过程首先析出固溶体,直至液相组成到达低共溶面 $e_1e_2e_3$ 后,再同时析出组元D和固溶体。

(2) 四个组元中有两个组元在固态时完全不互溶,另两个组元则完全互溶。如图 5-32, 四元系中的组元 A 和 C 可以完

全互溶，组元 B 和 D 则不与其他组元生成固溶体。所以，在二元系中只有 A-C 系是完全互溶型，其他的五个二元系都是共溶型，并分别出现共溶点 e_1 、 e_2 、 e_3 、 e_4 、 e_5 。在三元系中，A-B-D 和 B-C-D 是共溶型，A-B-C 和 A-C-D 是互溶-共溶型。这时，在四元系中便构成了三个低共溶面 $e_1e_2E_2E_1e_1$ 、 $E_1E_2e_3E_1$ 和 $E_1E_2e_4e_3E_1$ 。同时把四面体分成了三部分， $Be_1E_1e_3E_2e_2B$ 空间为组元 B 一次结晶空间， $De_3E_1e_3E_2e_4D$ 为组元 D 一次结晶空间，而 $Ae_1E_1E_2e_2Ce_4e_3A$ 为固溶体的结晶空间。所以，当溶体组成坐落在固溶体结晶区时，首先结晶析出固溶体；当液相组成到达 $e_1e_2E_2E_1e_1$ 面上时，开始析出固溶体和组元 B；若液相组成到达 $E_1E_2e_1e_3E_1$ 面，则开始析出固溶体和组元 D。经过二次结晶后，液相组成到达 E_1E_2 线上，液相开始三次结晶析出组元 B、D 和固溶体。

其他相区的结晶过程可按上述方法判定。

三、生成化合物的四元相图

这一体系的相图结构也可列出两种基本类型。

(一) 生成一个稳定二元化合物的四元系

如图 5-33 所示，在四元系的 A 和 B 两组元间生成一个稳定的化合物 F。化合物 F 在高温时与其他组元互相溶解形成液相，结晶为固相时则不互溶。由于 F 是同组成熔化，所以化合物的组成点在它的初晶区内。该体系有五个一次结晶空间的初晶区 A、B、C、D、F，九个二次结晶分界面，七条三次结晶分界线和两个零变点 E 、 E' 。在判定相图结构时，首先应用阿尔克马德规则确定当温度下降时分界线的指向，即液相组成变化的方向（如图中箭头所示），然后用切线规则判定分界面和分界线是共溶性质还是转熔性质。图中所有的分界面和分界线显然都是低共溶面和低共溶线，而两个零变点 E 和 E' 也都是低共溶点。类似于三元系的三角形划分法，四元系可以用四面体剖分法分割，便可将复杂的四元相图变成比较简单的相图。如在图 5-33 中将组元 C、D 和 F 联结，CDF 平面将相图分割成两个简单的共溶型四元系相图，然后按共溶型四元相图进行分析就方便多了。

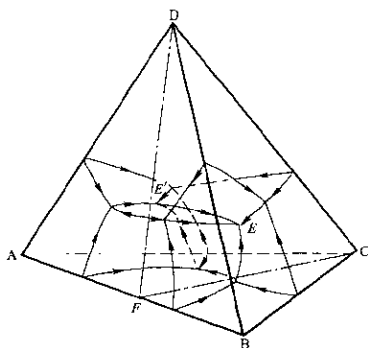


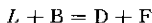
图 5-33 生成一个稳定二元化合物的四元系

(二) 生成一个不稳定二元化合物的四元系

该体系中有两个组元 (设为 A、B) 可以生成一个异组成熔化的二元化合物 F。在高温时, F 同样可以与其他组元互溶形成液相, 低温结晶为固相时则不互溶 (参见图 5-34)。由于化合物 F 为异组成熔化, 所以化合物的组成点 F 不在化合物的初晶区内。该体系也有 A、B、C、D、F 五个初晶区, 九个二次结晶分界面, 七条三次结晶分界线和两个零变点 P 、 E 。用阿罗克马德规则和切线规则可以判定, 分界面 $P_1P_2PP_3P_1$ 是一个转熔面, 转熔反应为:



其余的八个分界面都是低共溶面。七条三次结晶线中, P_3P 和 P_2P 线是转熔线, 其转熔反应为:



其余的五条三次结晶线都是低共溶线。图中低共溶线用单箭头表示, 转熔线用双箭头表示。

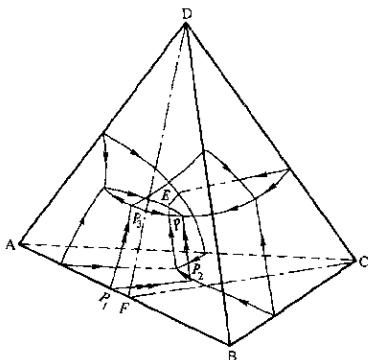


图 5-34 生成一个不稳定二元化合物的四元系

零交点 P 为转熔点，其转熔反应为：



零交点 E 则为低共溶点。

该体系同样可以用四面体剖分法把 C 、 D 、 F 联结起来形成 CDF 平面，把相图分割成两个区。这样，对判定不同区域内的熔体结晶产物仍然是有帮助的。但是，这样的剖分法并不能将复杂的四元相图简化。

例 2 在粗铅火法精炼流程中，最后的一个工序是除铋。铋是最难从铅中除去的杂质。目前，最广泛采用的除铋方法是加钙、镁、锑和加钾、镁的方法。它们都是利用与铋形成较难溶的化合物，这些化合物不溶于铅，且质轻而浮至铅水表面被除去。

除铋过程应用了 $Pb-Bi-Mg-K$ 四元相图（图 5-35）和 $Pb-Bi-Mg-Ca$ 四元相图（图 5-36）。这两个相图都有两个低共溶点 E_1 和 E_2 ，随着 K 和 Mg （图 5-35）或 Ca 和 Mg （图 5-36）含量的增加，

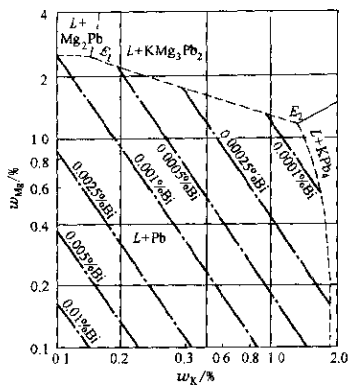


图 5-35 Pb-Bi-Mg-K 四元系的 Pb 顶角

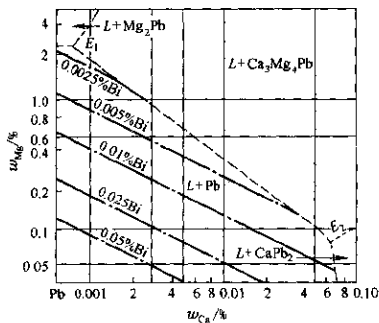
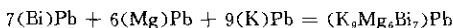


图 5-36 Pb-Bi-Mg-Ca 四元系的 Pb 顶角

体系的熔化温度也在降低，铅中的含铋量也不断减小。在 Pb-Bi-Mg-K 四元系中，当温度降至低共熔点 E_2 时， $K = c_K^9 c_{Mg}^6 c_{Bi}^7 = 2.29 \times 10^{-30}$ ，发生下列的除铋反应：



因 $\text{K}_9\text{Mg}_6\text{Bi}_7$ 在铅液中的溶解度很小，而成为浮渣从铅液中析出被除去。

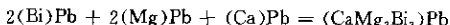
在 Pb-Bi-Mg-Ca 四元系中，当温度降至低共熔点 E_1 时

$$K = c_{Ca} c_{Mg}^2 c_{Bi}^2 = 1.78 \times 10^{-10}$$

式中 K ——反应的平衡常数；

c ——元素的质量浓度，%。

此时进行下列的除铋反应：



同样，因 CaMg_2Bi_2 ($\text{Ca}_3\text{Bi}_2 \cdot 2\text{Mg}_3\text{Bi}_2$) 难溶于铅液中，析出并上浮至铅液表面而被除去。

第六节 水和互易盐对的四元系

由水和四种存在互易反应的盐构成的体系称为水和互易盐对的四元系。在该体系中，只要知道三个变量，便可算出全部物质的含量，因为体系中正离子当量数的总和与负离子当量数的总和相等，总量等于水的质量加盐的质量。

一、相图表示法

通常有两种表示方法。

(一) 正方锥体表示法

如图 5-37，正方锥体底面的正方形表示互易盐对的组成，锥体的高表示水的含量。图中的一点 P ，其含水量 $W\%$ 为：

$$W\% = \frac{PP'}{WP'} \times 100\%$$

由几何关系得知， $WO = 100\%$

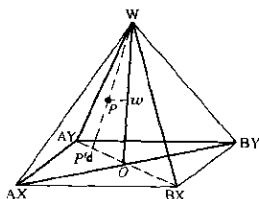


图 5-37 含水互易盐对四元系的组成正方锥体

时, $W\% = wO \times 100\%$ 。

(二) 正方柱体表示法

如图 5-38, 正方柱体的底面正方形表示互易盐对的组成, 柱高表示水的含量。

这两种表示法都是某一温度下的恒温图, 不同温度的相图结构不同。

二、组成表示法

以图 5-37 的正方锥体为例, 锥体底的正方形表示无水时互易盐体系的相对含量。正方形中心引一垂直轴表示水的含量。水与盐的尺

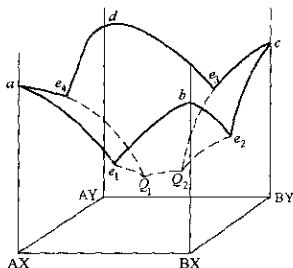


图 5-38 含水互易盐对四元系的组成正方柱体

度无关, 轴高可任意选择, 其组成有下列表示方法。

(一) 质量百分浓度表示法

设盐的质量百分数加水的质量百分数总和为 100, $AX + BY = AY + BX$ 。若设 E 表示摩尔量, A_1 表示 AX 中 A 的含量, A_2 表示 AY 中 A 的含量, M 表示质量, W 表示水量, 则得

$$M_{AX}/M_{A_1} = E_{AX}/E_A$$

$$M_{AY}/M_{A_2} = E_{AY}/E_A$$

又设 (质量百分数) $A = 8.4\%$, $B = 7.2\%$, $W = 60.4\%$, 并且 $E_A = 20$, $E_X = 30$, $E_B = 40$, $E_Y = 50$, $E_W = 18$, 则在 $AX-BY-AY$ 体系中

$$\begin{aligned} M_A &= M_{A_1} + M_{A_2} \\ &= \frac{M_{AX}E_A}{E_{AX}} + \frac{M_{AY}E_A}{E_{AY}} = 8.4 \end{aligned}$$

同理

$$M_B = \frac{M_{BY}E_B}{E_{BY}} = 7.2$$

$$M_Y = \frac{M_{AY}E_Y}{E_{AY}} + \frac{M_{BY}E_Y}{E_{BY}}$$

$$M_{AX} + M_{AY} + M_{BY} + M_W = 100$$

联立以上四式求解得

$$M_{AX} = 15\%$$

$$M_{BY} = 16.2\%$$

$$M_{AY} = 8.4\%$$

$$M_W = 60.4\%$$

当 $M_{AX} + M_{BY} + M_{AY} = 100$ 时, 可计得

$$M'_{AX} = 37.9\%$$

$$M'_{AY} = 21.2\%$$

$$M'_{BY} = 40.9\%$$

由上述 M_{AX} 、 M_{AY} 、 M_{BY} 的计算值, 便可在 AX-AY-BY 三角形内找到对应点。

(二) 100g 总量中的摩尔百分数表示法

由上例求得的质量百分数便可算出摩尔百分数:

$$[E_{AX}] = \frac{15}{20 + 30} = 0.3$$

$$[E_{AY}] = \frac{8.4}{20 + 50} = 0.12$$

$$[E_{BY}] = \frac{16.2}{40 + 50} = 0.18$$

$$[E_W] = \frac{60.4}{18} = 3.36$$

如果用 $[N_{AX}]$ 、 $[N_{AY}]$ 、 $[N_{BY}]$ 和 $[N_W]$ 表示化合物 AX、AY、BY 和 W 的当量分数, 则可算出化合物和水的摩尔百分数:

$$[N_{AX}] \% = \frac{[E_{AX}]}{[E_{AX}] + [E_{AY}] + [E_{BY}] + [E_W]} = 7.58\%$$

$$[N_{AY}] \% = 3.03\%$$

$$[N_{BY}] \% = 4.55\%$$

$$[N_W] \% = 84.85\%$$

同样按 $[N_{AX}] + [N_{AY}] + [N_{BY}] = 100$ 求出 AX、AY、BY 的摩尔百分数，便可在浓度正方形上找到其对应点。

(三) 100g 水中盐的克数表示法

同一例中每 100g 水的盐克数为：

AX 化合物的克数 $15 \times 100 / 60.4 = 24.8g$

AY 化合物的克数 $8.4 \times 100 / 60.4 = 13.9g$

BY 化合物的克数 $16.2 \times 100 / 60.4 = 26.8g$

还可以列举一些表示的方法，如在 100mol 水中盐的摩尔分数表示法，盐和水分开表示法等都很容易换算求得。水含量的表示方法也有用每克盐中含水的克数、每摩尔盐中含水的克数或摩尔数以及按盐加水总量为 100 摩尔中水的摩尔百分数表示的。

三、正方锥体的性质

参阅图 5-37，正方锥体相图具有下列性质：

(1) 在正方体内，通过 W 的任何一根直线，直线上的任意组成点含各种盐的比例为定值；

(2) 在正方锥体内与底面正方形平行的任何平面上的任意组成点，其含水量都相同；

(3) 在选定的三种盐体系中，水 (W) 与其中一种盐的联线上任何组成点所含另外两种盐的比例为定值；

(4) 在 AX-AY-BY-W 体系中 AY-BY 连线上的任何组成点，其 W/AX 比例为定值；

(5) 通过 AY 的任意直线上的任一组成点，其 AX : BY : W 比值不变。

含水互易盐对四元系相图的锥体，其底面可为正方形，也可任意四边形。

四、四种固相纯盐与水组成的互易四元系

(一) 用正方锥体表示

图 5-39 为用正方锥体表示某一温度下最简单的含水互易盐对四元系相图。图中 AX、BX、BY、AY 为四种纯盐，a、b、c、d 分别表示相应盐在水中的溶解度。有四个曲面 aeQ_1Q_2ha 、 bfQ_1eb 、

cgQ_2Q_1fc 、 dhQ_2gd 分别为四种盐的饱和面（结晶面），曲线 eQ_1 、 fQ_1 、 gQ_2 、 hQ_2 分别为溶液对 AX-BX、BX-BY、BY-AY、AY-AX 的共饱和线，曲线 Q_1Q_2 表示溶液对稳定盐对 AX-BY 的共饱和线， Q_1 和 Q_2 点则为零变点，表示三种盐和液相平衡共存。在 AX-BY-BX-

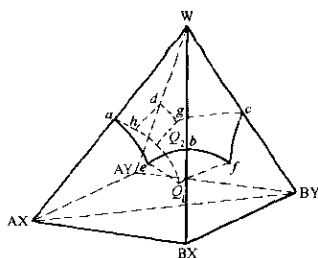


图 5-39 最简单的含水互易盐对四元系

W 四面体内任一组成的液相等温蒸发时，最后在 Q_1 点干涸并析出 AX、BX、BY 三种盐固体；而在另一个四面体 AX-BY-AY-W 内任一组成的液相等温蒸发时，最后则在 Q_2 点干涸析出 AX、BY、AY 三种盐固体。各种盐在不同温度下的溶解度不同，因此其正方锥体相图的结构也各异。

正方锥体也可用投影法表示。投影的方法有多种，这里仅介绍其中的两种方法。

1. 正交投影法 该法是将正方锥体的各点和线垂直投影到底面上，锥体的四个棱投影后构成正方形的两条对角线，盐的组成可用本章第一节所述的各种浓度

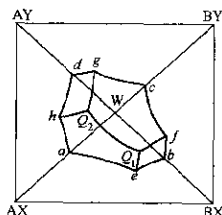


图 5-40 图 5-39 的正交投影图

组成可用本章第一节所述的各种浓度组成表示法表示，但水含量未表示出来。图 5-40 便是图 5-39 正交投影图。

2. 顶角平行投影法 该法是从正方锥体的顶角 W 向底面的四个边投影，使四个棱落在底面正方形的四个角、四个斜面落在底面正方形的四条边上（见图 5-41）。图中有四个初晶区 I、II、III、IV，五条共饱和线

$eQ_1, fQ_1, gQ_2, hQ_2, Q_1Q_2$ 和两个三元零变点 Q_1, Q_2 , 线上的箭头表示水量下降的方向。

(二) 用四方柱体表示

如图 5-38, 正方柱体的底面正方形表示互易盐对的组成, 纵坐标表示水的含量, 四个侧面为四个简单的盐-水三元系, a, b, c, d 分别表示四个盐的溶解度。图中有四个饱和面(结晶面) $ae_1Q_1e_1a$ 、

$be_2Q_2e_1b$ 、 $ce_3Q_2e_2c$ 、 $de_4Q_1e_3d$, 五条共饱和线 e_1Q_1 、 e_2Q_2 、 e_3Q_2 、 e_4Q_1 、 Q_1Q_2 和两个共饱和点 Q_1, Q_2 。该图的正交投影图与图 5-41

相似。如果将相图垂直投影到四方柱体的某一侧面上, 所得的投影图称为水图(见图 5-42)。含水量除了

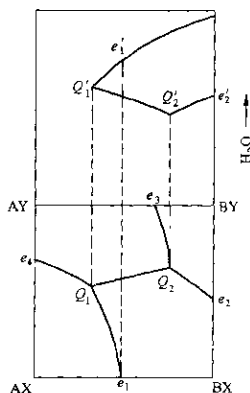


图 5-42 图 5-38 的水图

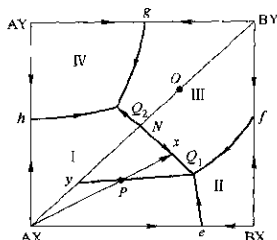


图 5-41 图 5-39

的顶角平行投影图

投影图称为水图(见图 5-42)。含水量除了

五、等温蒸发过程

含水相图的等温蒸发过程与普通相图的降温结晶过程相似。蒸发时, 溶液的浓度不断变大, 至溶液中的某种盐饱和时便结晶析出, 所以普通相图中降温结晶过程的一些规律在含水相图蒸发过程中适用。

(一) 简单含水互易盐对四元系等温蒸发过程

以图 5-41 为例。设有一 P 点组成的液体等温蒸发。 P 点坐落在 $AX-BX-BY$ 三角形内。液相

的水分蒸发到一定程度时, AX 达饱和并开始析出。此时液相组成沿 AX-P 的延伸线方向变化, 直至 Q_1Q_2 线上的 x 点, 开始一起析出 AX 和 BY。水分继续蒸发, 液相组成沿 Q_1Q_2 曲线向 Q_1 点方向变化, 至 Q_1 点同时析出 AX、BY、BX, 直至液相干涸。固相组成则由 AX 变化至 y 点, 再由 y 点变化至 P 点结束。

如果利用正交投影和顶角平行投影重叠的投影图(图 5-43), 不仅可以求得蒸发每瞬间的液相和固相的含量, 并且可以求得此时体系的含水量。图中, Q_1Q_2 和 $Q'_1Q'_2$ 分别为正交投影和顶角平行投影的界线。 P' 为顶角平行投影图中开始的液相组成点。液体蒸发时, 其组成不断变化, 设到达 x' 。联结 $x'W$ 与正交投影的 Q_1Q_2 曲线相交于 x 点, 然后再联结 $x-AX$ (在正交投影图上) 和 $P'W$ (在顶角平行投影图上) 相交于 P_x , P_x 即为这时体系总组成点。含水量及固液相之比可用下式表示:

$$W = P'P_x/P'W$$

$$\frac{W_{AX}}{W_{LX}} = P_x x / (A_x - P_x)$$

式中, W_{AX} 、 W_{LX} 分别表示体系蒸发到 X' 点时的固相量和液相量。此时固相中只有 AX 化合物。

当液相组成点变化到 Q'_2 时, 固相(包含 AX 和 BY)组成点为 y , 这时体系总组成点为 P_y , 固液相比率为 P_yQ_2/yP_y 。当体系中的固相组成点为 z 点时, 体系总组成点为 P_z , 固液相比率为

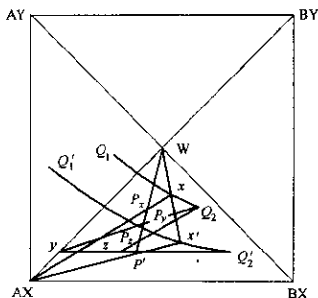


图 5-43 正交投影与顶角
平行投影重叠投影图

$P, Q_2/zP_{\infty}$ 。蒸发过程的任何时刻都可用类似的方法求得该时刻的体系含水量和固液相的相对含量。

例如，图 5-41 中的一组成点 O 坐落在 $AX-BY$ 的对角线上，蒸发时首先析出 BY 化合物，液相组成便不断向 N 点变化，最后在 N 点干涸，最终产物为 AX 和 BY 。

(二) 有转熔点的含水互易盐对四元系等温蒸发过程

如图 5-44 的顶角平行投影图， Q_1 和 Q_2 为零变点，但 Q_1 在相应三角形外，所以 Q_1 是 $AX-BY-BX$ 体系的转熔点（不一致饱和点）， Q_2 是 $AX-BY-AY$ 体系的一致饱和点，也是含水量最低的点。这一体系的等温蒸发过程与互易三元系的具有转熔点体系降温析晶过程相似。如图中的 P 组成点液体，在等温蒸发达饱和后，开始

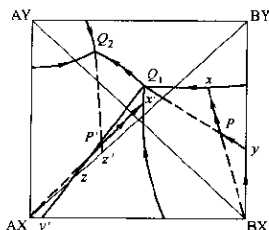
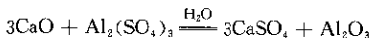


图 5-44 有转熔点的含水互易四元系等温蒸发过程

析出 BX 化合物，溶液的组成沿 Px 方向变化，至 x 点便同时析出 BX 和 BY ，至 Q_1 点同时析出 BX 、 BY 和 AX ，固相组成则沿 $BX-y-P$ 方向变化。至 P 点，全部溶液干涸。若液体组成为 P' 点，等温蒸发过程首先析出 AX ，液体组成沿 $P'x'$ 方向变化，至 x' 点时同时析出 AX 和 BX ，直至 Q_1 点，同时析出 AX 、 BX 和 BY 。溶液组成再沿 Q_1Q_2 的方向变化，此时 BX 返溶，至 Q_2 ， BX 消失，最终固相组成为 AX 、 BY 和 AY ，至 P' 点全部溶液干涸。

例 3 在硅酸盐水泥的水化过程中，应用了 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系含水互易盐对四元相图。在这体系中共有四种化合物 CaO 、 Al_2O_3 、 CaSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和一个 H_2O 共五种物质，它们之间有下列反应：



构成该体系的相图如图 5-45 所示。

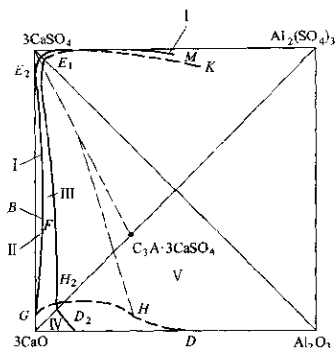


图 5-45 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3-\text{H}_2\text{O}$ 系顶角平行投影图 (25°C)

该体系共有三个重要分体系：

- (1) $\text{CaO}-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系，投影后与浓度正方形的一条边重叠；
- (2) $\text{CaSO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系，投影后为浓度正方形的对角线；
- (3) $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系，投影后与浓度正方形的一条边重叠。

整个相图分为五个区，分别表示五种固相的饱和面投影：

- I : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 区；
- II : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 区；
- III : $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) 区；
- IV : $\text{C}_3\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 区；
- V : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 区。

饱和面为固相和液相平衡共存面，曲线则为两个固相和一个液相的平衡共存线（图中实线表示稳定态，虚线表示介稳态）。曲线的交点为零变点，表示三个固相和一个液相平衡共存（见表 5-2）。

表 5-2 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系 25℃ 时的零变点

零变点	液相组成/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)			固 相						
	CaO	CaSO_4	Al_2O_3	Al_2O_3 溶胶	AH_3	C_3AH_6	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{C}_3\text{A} \cdot$ $3\text{CaSO}_4 \cdot$ $32\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4 $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{A} \cdot$ $\text{CaSO}_4 \cdot$ $12\text{H}_2\text{O}$
				V 区	V 区	IV 区	I 区	II 区	I 区	
E_2	37.8	2040	2.55		○			○	○	
H_2	196	51	9.2		○	○		○		
F	1076	1680	6.12				○	○	○	
G	1063	24.5	1.02			○	○	○		
E	7.6	2142	6.12	○				○	○	
H	200	38	74.4	○		○		○		
D_2	88.5	—	22.4		○	○				

注：表中“○”表示该固相存在。

图中各曲线的特性为：

- (1) EH_2 —— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 的介稳界线；
- (2) HD —— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_3\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的介稳界线；
- (3) EF —— $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的界线；
- (4) EK —— $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的介稳界线；
- (5) E_2M —— $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的稳定界线；
- (6) E_2H_2 —— $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的稳定界线。

EH 和 HD 曲线是在 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 结晶性能下降时的介稳线。此时, III 区 ($C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 3H_2O$) 和 IV 区 (C_3AH_6) 扩展到 V 区 (AH_3)。当 AH_3 为凝胶时, III 区扩展得更多些。图中 H 为介稳零变点。

该相图在胶凝材料的研究和生产中是很有用的。如硅酸盐水泥水化时, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 与 C_3AH_6 作用生成 $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, 它降低了 C_3A 的浓度, 阻止了 C_3A 引起的快凝作用。这便是石膏作为水泥的缓凝剂的作用机理。另外, $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ 生成后, 降低了 SO_4^{2-} , $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 32H_2O$ 变成不稳定状态, 并出现固溶体形式的 $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ 。

第七节 互易四元系

在一个体系中, 有六种化合物 MX 、 NX 、 PX 、 MY 、 NY 、 PY , 并有五种不同的离子 M 、 N 、 P (正离子)、 X 、 Y (负离子), 这体系可表示为 $M, N, P/X, Y$ 体系 (也可以是 M 、 N 、 P 为负离子, X 、 Y 为正离子, 表示为 $X, Y/M, N, P$)。体系中因为存在有两个独立的互易反应, 故其独立组元数为 4。这种体系称为互易反应类型的四元系, 若用相图表示, 最好用三棱柱体, 如图 5-46。图中的六个顶点分别表示六种化合物, 九条边表示九个二元系, 两个三角形面表示两个三元系, 三个方形面表示三个互易三元系 (其中只有两个是独立的)。这种相图称为双互易三元系相图, 也称双四角相图。

三棱柱体内的任一点便表示了体系中的某一组成点。体系中的 M 、 N 、 P 三种离子相对比例按浓度三角形法表示, X 、 Y 离子的相对含量则

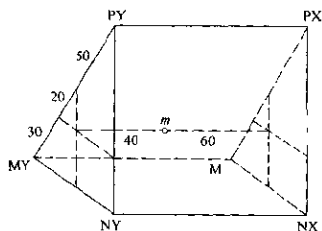


图 5-46 互易四元系相图

用垂直于三角形的棱柱高来表示。例如图 5-46 的 m 点, 它含 50% M、20% N、30% P; 40% X, 60% Y。根据这些数据便可算出各种化合物的相对含量。同样, 也可以根据化合物的相对含量在相图中找到对应的点。例如体系中存在六种化合物 K_2SO_4 、 $NaCl$ 、 $MgCl_2$ 、 Na_2SO_4 、 $MgSO_4$ 、 KCl , 它们之间有两个独立的互易反应:



而且各离子的质量百分含量为 (%):

正离子 $Na^+ 31, Mg^{2+} 3.8, K^+ 1.1$;

负离子 $Cl^- 56.2, SO_4^{2-} 7.8$ 。

各离子的摩尔数为:

$$[E_{Na_2^{2+}}] = 31/23 = 1.348$$

$$[E_{Mg^{2+}}] = 3.8/12.16 = 0.313$$

$$[E_{K_2^{2+}}] = 1.1/39.1 = 0.028$$

$$[E_{Cl_2^{2-}}] = 56.2/35.46 = 1.585$$

$$[E_{SO_4^{2-}}] = 7.8/48 = 0.163$$

以 Na_2^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{2+} 的摩尔百分数总和为 100, 求出正离子相对摩尔百分数; 同样, 以 Cl_2^{2-} 、 SO_4^{2-} 的摩尔百分数总和为 100, 求出负离子相对摩尔百分数。计算结果为:

$$[N_{Na_2^{2+}}] = 79.81\%; [N_{Mg^{2+}}] = 18.53\%; [N_{K_2^{2+}}] = 1.66\%;$$

$$[N_{Cl_2^{2-}}] = 90.68\%; [N_{SO_4^{2-}}] = 9.32\%。$$

根据所计算的结果, 先在三角形平面上按浓度三角形法表示出 Na_2^{2+} - Mg^{2+} - K^{2+} 的相对摩尔百分数的点, 然后通过此点作三棱柱的高, 在此高的直线上表示出 Cl_2^{2-} 和 SO_4^{2-} 的相对摩尔百分数的点。该点与图 5-46 的 m 的点相仿, 即为所求组成点的位置。

双四角相图的三棱柱体也可以分割为三个四面体, 每个四面体有四个固体化合物处于四个顶角, 相应地有一个四元零变点 (图 5-47)。整个相图有三个四元零变点 1、2、3。当四元零变点分别处于每个相应的四面体内部时, 体系具有一致溶性质 (共溶

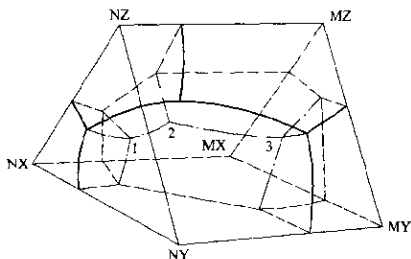


图 5-47 双四角相图三棱柱体

型)；若处于相应四面体以外时，则为不一致溶性质（转熔型）。

分割为四面体时，应由三个互易三元体系的三条稳定对角线来决定。如图 5-47，设 NY-MZ、NZ-MX、NY-MX 是稳定对角线，则相图可分割成 NY-MY-MZ-MX、NY-MZ-NZ-MX、NY-NX-MX-NZ 三个四面体。该相图没有温度轴，组成点便是熔点。

例 4 如图 5-48，在 Si_3N_4 -AlN- Be_3N_2 - Al_2O_3 - SiO_2 -BeO 体系中，已知 m 点的摩尔百分数组成为 $6\text{Be}^{2+} 10\%$ 、 $3\text{Si}^{4+} 30\%$ 、 4Al^{3+}

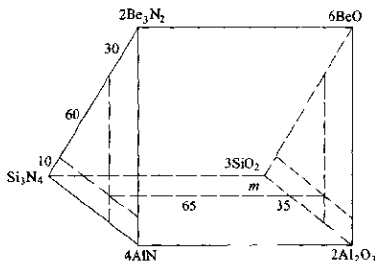


图 5-48 Si_3N_4 -AlN- Be_3N_2 - Al_2O_3 - SiO_2 -BeO 体系双四角相图

60%, $4N^{3-}$ 35%、 $6O^{2-}$ 65%。体系中的正离子总摩尔数与负离子总摩尔数相等, 配料时可以采用下列的两种方法。

1. 四种物质配料 设 $4N^{3-}$ 全部以 $4AlN$ 存在, 即 $4AlN = 35\%$ (摩尔百分数)。此时, $Si_3N_4 = 2Be_3N_2 = 0$, 则

$$6BeO = 10\%$$

$$3SiO_2 = 30\%$$

$$2Al_2O_3 = (60 - 35)\% = 25\%$$

故其配料的摩尔比为 $AlN : 6BeO : 3SiO_2 : 2Al_2O_3 = 35 : 10 : 30 : 25$ 。此比值也可以换算为质量比。

2. 六种物质配料 从 m 点的位置得知:

$$4AlN + 2Be_3N_2 + Si_3N_4 = 35\% \text{ (摩尔百分数)}$$

而 $4AlN : 2Be_3N_2 : Si_3N_4 = 60 : 10 : 30$,

所以

$$4AlN = (35 \times 60/100)\% = 21.0\%$$

$$2Be_3N_2 = (35 \times 10/100)\% = 3.5\%$$

$$Si_3N_4 = (35 \times 30/100)\% = 10.5\%$$

又 $2Al_2O_3 : 6BeO : 3SiO_2 = 60 : 10 : 30$

且 $2Al_2O_3 + 6BeO + 3SiO_2 = 65\% \text{ (摩尔百分数)}$

所以 $2Al_2O_3 = (65 \times 60/100)\% = 39.0\%$

$$6BeO = (65 \times 10/100)\% = 6.5\%$$

$$3SiO_2 = (65 \times 30/100)\% = 19.5\%$$

由此得六种物质配料的摩尔比如表 5-3 所示。

表 5-3 m 点的六种物质配料摩尔比

物质	AlN	Be_3N_2	Si_3N_4	Al_2O_3	BeO	SiO_2	合计
配料比/(%)	21.0	3.5	10.5	39.0	6.5	19.5	100.0

习 题

1. 某组成体系中, 已知 $AX + BY = AY + BX$ 达平衡, 而且 $A = 21.21\%$,

$Y=37.83\%$ (质量),各离子摩尔分别为
 $E_A=20, E_X=30, E_h=40, E_V=50$ 。求用
 质量百分数在四角相图中表示其组成点
 (由于电子质量很轻,可以把 A^+ 和 A, B^+
 和 B, X 和 X, Y 和 Y 的质量看成相同)。

2. 如图 5-49 的四元体系,某组成在
 三角形正交投影图中的一对组成点 P_1
 ($A_1=23.3, B_1=33.4, C_1=43.3$) 和 P_2
 ($A_2=16.7, C_2=36.7, D_2=46.6$)。求四
 个组元的百分含量。

3. A-B-C-D 四元系相图中,组成点
 P 的质量百分数为 $15\%A, 20\%B, 30\%$
 $C, 35\%D$ 。求其在三角形正交投影图中
 的一对投影点 P_1 和 P_2 。

4. A-B-C-D 四元体系中,组成点 P
 在正方形正交投影图中的一对投影点为:

$$x_1 = +15, y_1 = +10$$

$$x_2 = -10, y_2 = +20$$

求该点的组成百分含量。

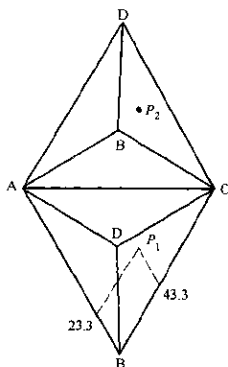


图 5-49 四元系三角
形正交投影图

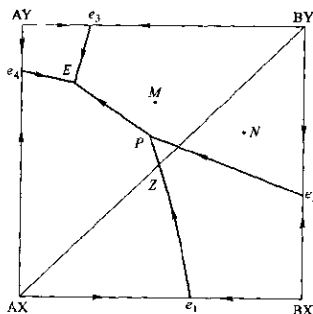


图 5-50 含水互易四元相图

5. 在 Si, Al, Mg/O, N 体系中, 已知当量百分数为:

4N^{3-} 40%, 6O^{2-} 60%, 6Mg^{2+} 10%, 3Si^{4+} 30%, 4Al^{3+} 60%

问可以用哪几种原料来配制, 有几种配料方案, 配方是什么?

6. 图 5-50 为具有转熔点的含水互易四元相图, 试写出组成点 M 和 N 在等温蒸发过程中液相和固相的组成变化。

参 考 文 献

- [1] 张圣炳等, 相图——原理、计算及在冶金中的应用, 北京: 冶金工业出版社, 1986
- [2] 李文超, 冶金热力学, 北京: 冶金工业出版社, 1995
- [3] 刘长俊, 相律及相图热力学, 北京: 高等教育出版社, 1995
- [4] 陆学善, 相图与相变, 北京: 中国科学技术大学出版社, 1990
- [5] 黄勇等, 相图与相变, 清华大学出版社, 1987
- [6] 梁敬魁, 相图与相结构, 北京: 科学出版社, 1993
- [7] F. N. Rhines, Phase Diagrams in Metallurgy, Their Development and Application, McGraw-Hill Book Company, New York, 1956
- [8] E. M. Levin, Phase Diagrams for Ceramists, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1964, 1975
- [9] P. Gordon, Principles of Phase Diagrams in Materials Systems, Copyright McGraw-Hill, Inc., New York, 1968
- [10] A. M. Alper, Phase Diagrams, Academic press, New York and London, 1970
- [11] 渡辺久藤, 实用合金状态图说, 日刊工业新闻社, 昭和41年
- [12] Б. Е. Волык и М. В. Захаров, Тройные и Четырёхфазные Системы, Металлургиядаг, 1948