

二元相图中两个被疏忽的问题

唐仁政, 田荣璋

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要:目前在二元相图中普遍存在两个被疏忽的问题:一是关于二元系中许多中间相在某一温度发生晶型转变时如何表示的问题,在已发表的二元相图资料中,大部分用水平实线或虚线来表示这种晶型转变,而二元相图中水平实线或虚线通常是用来表示三相平衡的等温反应,但中间相的晶型转变不是三相平衡的等温反应,所以,不能用实线或虚线来表示;二是对某些沸点较低的组元,在温度高于其沸点温度时,靠近这些组元的端际单相区应该是气相,而许多二元相图中仍然标为液相。本文作者认为应该重视由于疏忽而产生的这两类问题,并加以改正,以免让读者产生误解。

关键词:二元相图;中间相晶型转变;液-气相态转变

中图分类号: TG113.14 **文献标识码:** A

Two problems overlooked in binary phase diagrams

TANG Ren-zheng, TIAN Rong-zhang

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Two usually overlooked problems are in the binary phase diagrams. First, the crystal style of many interphases would transit in the binary systems, the crystal style transition was shown by horizontal full line or dashed line in most of the published binary phase diagrams. Horizontal full line in binary phase diagram presents the isothermal reaction of three-phase equilibrium. But crystal shape transition of the interphase is not an isothermal reaction of three-phase equilibrium, therefore it can not be presented by horizontal full line or dashed line. Second, to some components with low boiling point, when the temperature is higher than their boiling points, the head monophasic field next to the components should be gas phase, which was still marked as liquid phase in many binary phase diagrams. This is also an missing error. The author suggests that the two neglected problems should be paid great attention and corrected to avoid misunderstanding.

Key words: binary phase diagram; interphase crystal shape transition; liquid-gas phase state change

众所周知,相图是描述由热力学参数反映的体系相平衡的图形表达形式。对于相图中的相区,相线之间的关系都必需符合热力学的基本规律。二元相图是最基本的且应用最广的相图,其基本规律为大家所熟知。但最近本文作者发现在众多已发表的二元相图中,普遍存在下述两个问题,严格地说这是一违反热力学规律的错误。

1 中间相存在晶型转变时在相图中的表示方法

在二元系中有许多中间相,在温度变化时存在晶型转变,这种晶型转变对于固定成分的中间相,是

在一恒定温度下进行的。在目前已发表的许多二元相图中，几乎都是用一根水平实线来表示这种晶型转变。

例如 Ag-Ce 二元系(见图 1)^[1-4]，存在以下 3 个晶型转变：



在图 1 中，用 3 根水平实线表示这 3 个晶型转变，且水平实线通过两个相邻的两相区，显然这种表示是不妥当的。二元相图中的水平实线是表示自由度为零的三相平衡的等温反应，而这种中间相的晶型转变并不是三相平衡的等温反应。如果用水平实线来表示就容易将三相平衡反应和晶型转变两者混淆，严格地说也违反相律。文献[5]中采用水平虚线表示，这种标注方法也不恰当。一般相图中的虚线是表示数据尚不准确的情况，包括数据尚不确定的三相平衡等温反应。

另外，当纯组元存在晶型转变，并与相邻的中间相不产生其他反应时，纯组元与相邻中间相的两相区中，纯组元的晶型转变温度也是恒定的，如果用水水平实线来表示，也存在同样的问题。

对于 Co-W 二元系(见图 2)^[1-2, 6-7]。

图 2 中，在 422 时发生以下晶型转变：



图 2 中也是用一根水平实线表示。这同样也是不妥的。

在目前二元相图的资料中，上述这两种情况比较常见。虽然这个问题很简单，概念也是清楚的，但是却被疏忽了，从而造成了相图中的一个错误。本文作者认为对于这样的问题应当正视并加以改正。建议一律用水水平点线来表示较为合理，以避免读者产生误解。

2 温度高于组元沸点时端际单相区的相态表征

在二元相图中，组元在沸点以上，当然应该是气相。但是，目前众多的二元相图资料中，由沸点较低的组元所组成的二元相图中，低沸点组元侧的端际单相区多标为液相。例如 Hg-S 二元系(见图 3)^[1-2, 6, 8]，Hg 的沸点为 357，S 的沸点为 444.6，图 3 中 Hg 和 S 侧的两个端际单相区，在组元沸点以上温度，都分别标为 L_1 和 L_3 。

又例如 Fe-Se 系(见图 4)^[1-2, 5-6]。

Se 的沸点为 685，而在图 4Fe-Se 相图中，Se

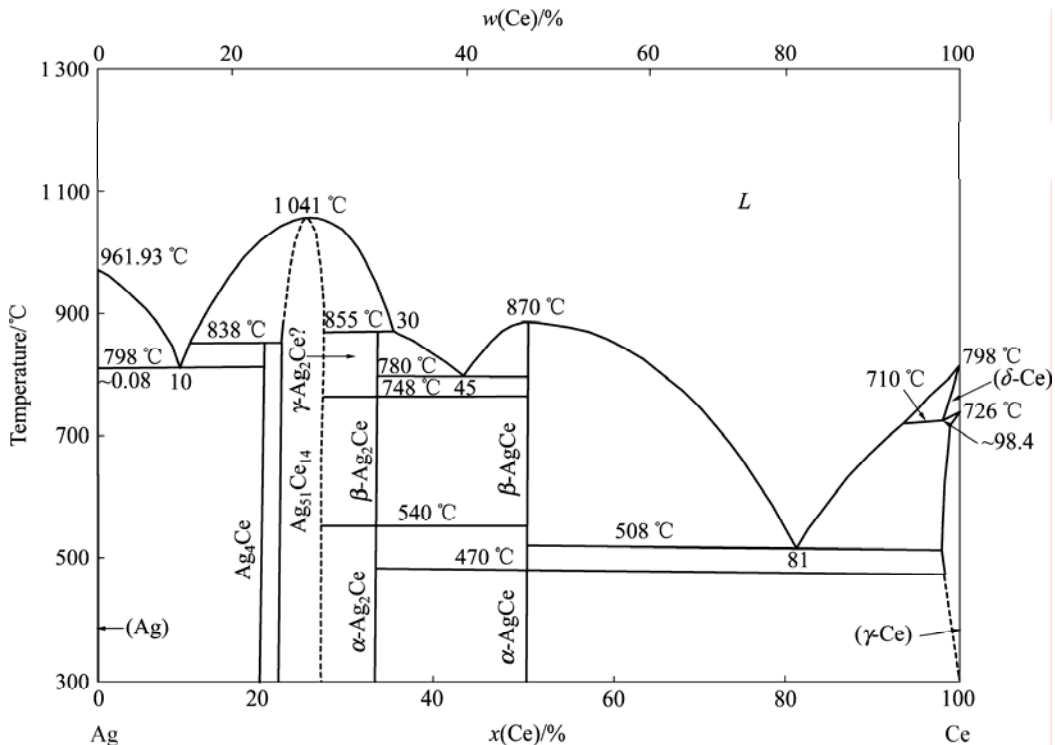


图 1 Ag-Ce 二元相图^[1-4]

Fig.1 Ag-Ce phase diagram^[1-4]

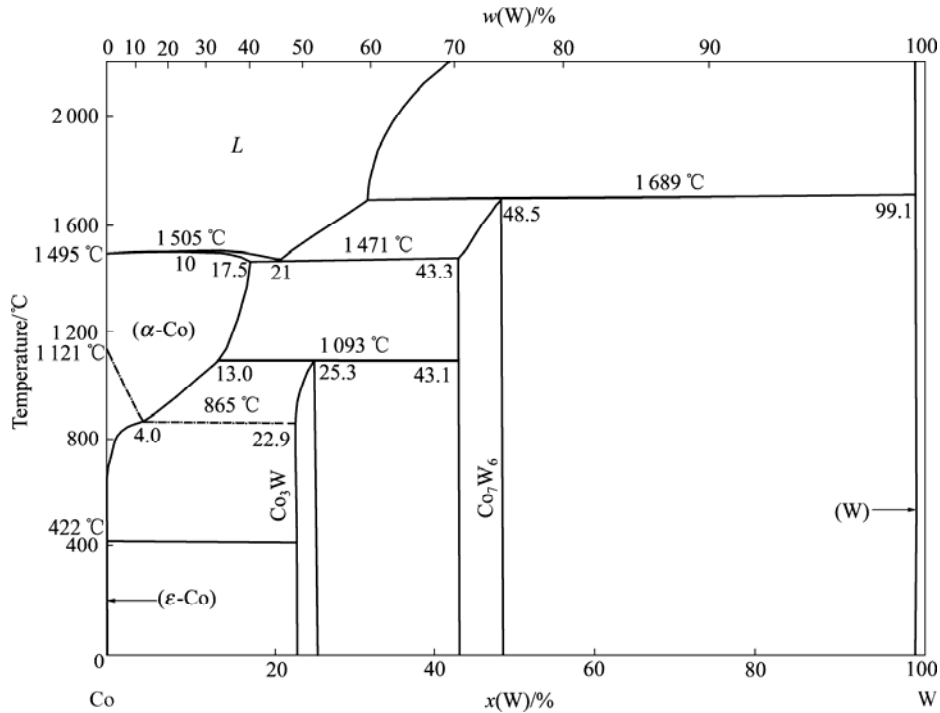


图 2 Co-W 二元相图^[1-2, 6-7]

Fig.2 Binary phase diagram of Co-W^[1-2, 6-7]

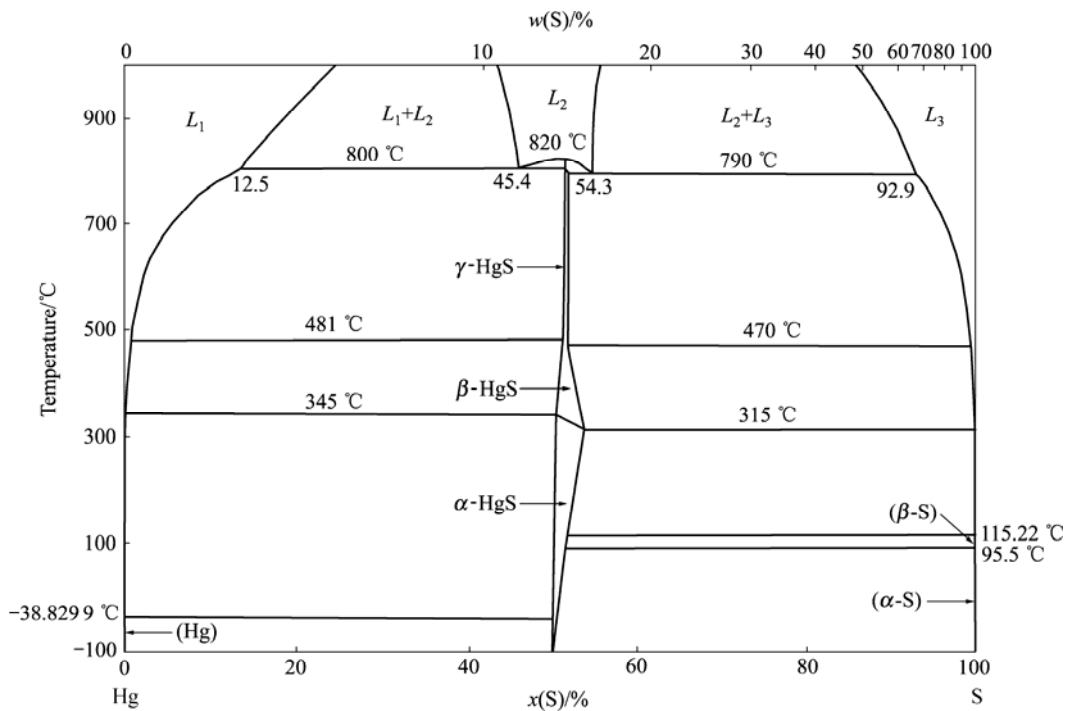


图 3 Hg-S 二元相图^[1-2, 6, 8]

Fig.3 Binary phase diagram of Hg-S^[1-2, 6, 8]

的沸点在 790 以上, 富 Se 侧的端际单相区, 在 Se 的沸点以上, 仍标为 L_3 。根据拉乌尔(Raoult)定律, 溶剂中溶入非挥发性溶质, 溶剂的蒸气压降低, 溶液沸点升高。尽管如此, 液态 Se 含有小于 5%(摩尔分数)的 Fe, 其沸点也不至于升高这么多, 所以图中标为

L_3 的单相区应该是处于气态。

类似的情况在含其他低沸点组元(如 Cd、Cs 和 Yb 等)的二元相图中还较常出现^[10-13]。本文作者认为, 这类问题的出现可能是原相图作者的一时疏忽所致。另外, 由于液相转变为气相的相态转变过程, 在一般的

工程技术应用领域中比较少见，也很少进行过仔细研究，其具体的转变过程中是否也可能存在三相平衡反应，或者存在一个两相区，由于缺乏研究因而液态向气态转变的细节难以确定，准确地反映液相和气相的相互转变过程就比较困难。但是在相图中，上述这种明显疏忽应该尽量避免。本文作者认为，可以根据情

况定性地表示，如明显高于组元沸点的端际单相区，应该标为气相，以免产生误解。

针对上述这两类问题，本文作者对以上二元相图进行了修正，例如对图 1 和 3 进行修正后分别得到图 5 和 6。将图 1 中 470 改为水平点线，表示 α -AgCe \rightleftharpoons β -AgCe 转变，540 和 748 也改为水平点线，分

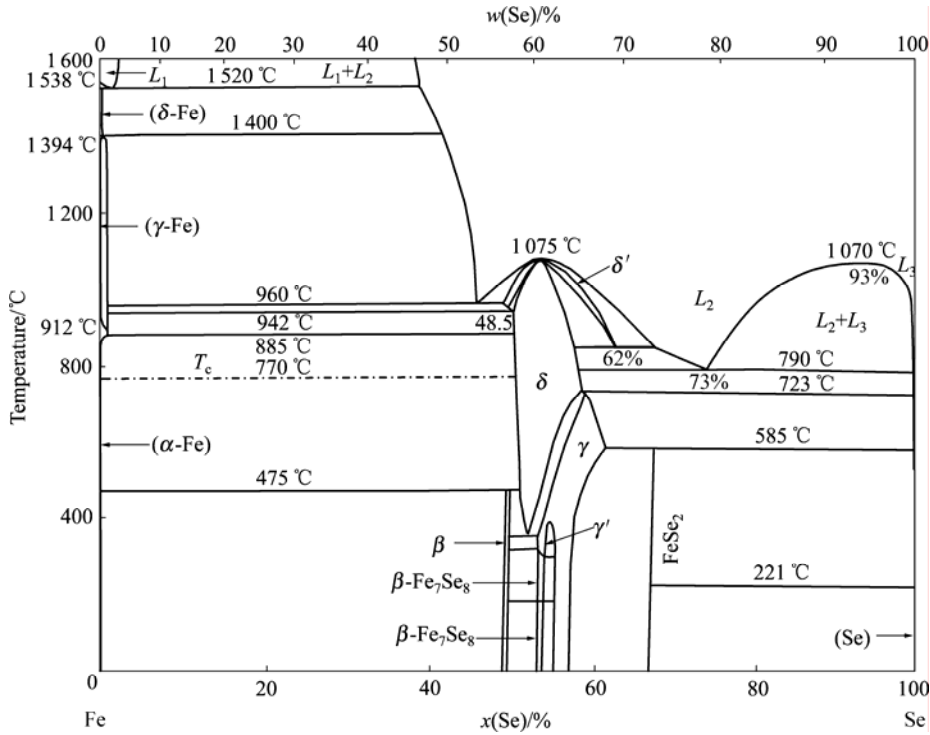


图 4 Fe-Se 二元相图^[1-2, 5-6]

Fig.4 Binary phase diagram of Fe-Se^[1-2, 5-6]

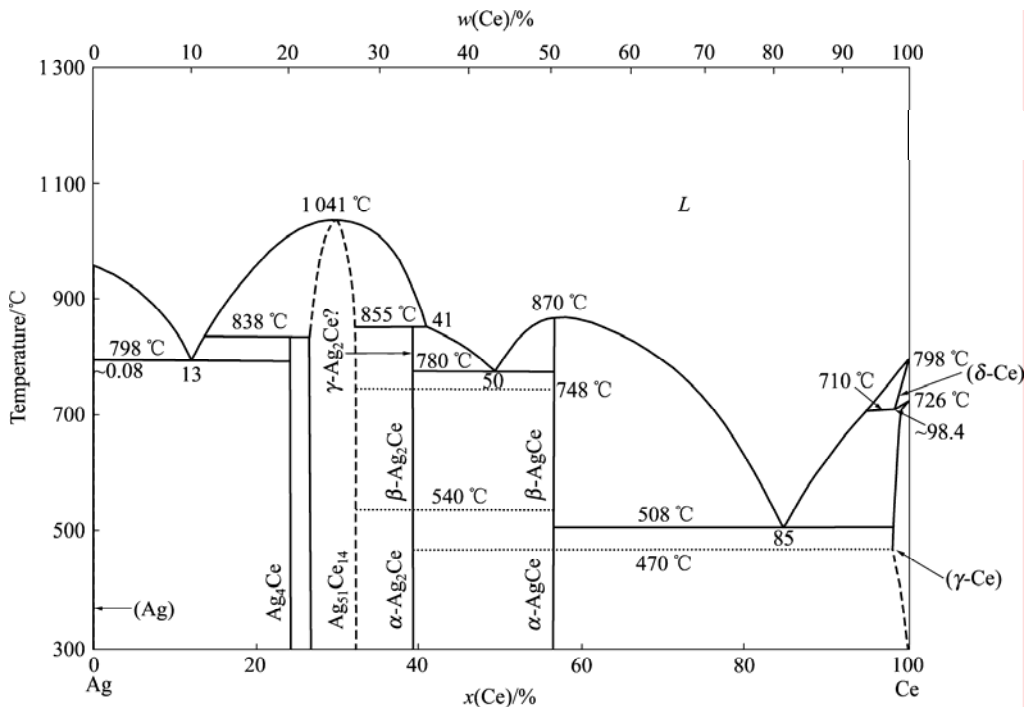


图 5 修正后的 Ag-Ce 二元相图

Fig.5 Revised binary phase diagram of Ag-Ce

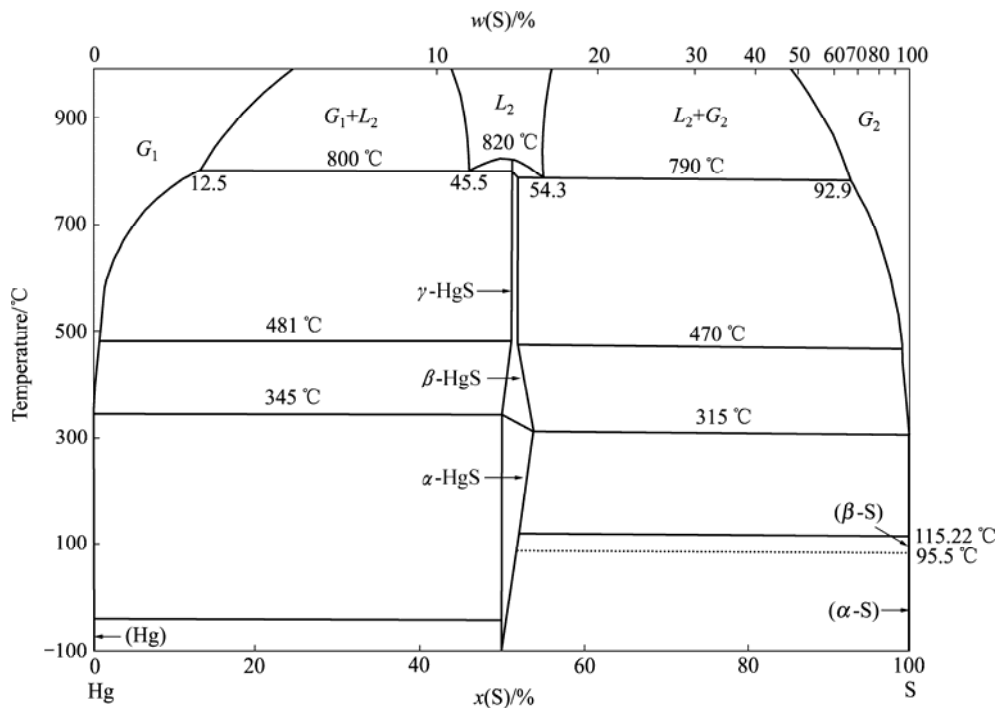


图 6 修正后的 Hg-S 二元相图

Fig.6 Revised binary phase diagram of Hg-S

别表示 $\alpha\text{-Ag}_2\text{Ce} \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_2\text{Ce}$ 及 $\beta\text{-Ag}_2\text{Ce} \rightleftharpoons \gamma\text{-Ag}_2\text{Ce}$ 两个晶型转变。将原图 3 中 95.5 硫的同素异型转变改用水平点线表示, 原 L_1 和 L_2 单相区改为 G_1 和 G_2 单相区。

虽然上述两个问题比较简单, 但仍然属一种错误, 而且在目前的资料中普遍存在, 本文作者收集汇编的 2 230 多幅二元相图中, 发现第一类问题有 940 多处, 第二类问题有 70 多处。故此提出来和大家讨论, 祈求指正。

REFERENCES

[1] MASSALSKI T B, OKAMOTO H, SUBRAMANIAN P R, KACPRAZAK L. Binary alloy phase diagram (Vol.1-3)[M]. 2nd ed. Ohio, UAS. ASM: International Materials Park, 1990: 22-24, 1257-1259, 1769-1770, 2160-2161.

[2] LYAKESHIVA N P, ALESOVA S P, BANNYUKH O A. Phase diagrams of metallic systems (Vol.1-3)[M]. Moscow: Machinery Pub, 1996: 32-33, 100-101, 549, 950. (in Russian)

[3] 何孝纯, 李关芳. 贵金属合金相图及化合物结构参数[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 19.
HE Xiao-chun, LI Guan-fang. Precious metal alloy phases diagrams and structure parameter of compounds[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 19.

[4] GSCHNEIDNER K A Jr, CALDERWOOD F W. The Al-Ce

(aluminum-cerium system)[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1985, 6(5): 439.

[5] NAGASAKI S, HIRABAYASHI M. 二元合金状态图集[M]. 刘安生, 译. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 159.
NAGASAKI S, HIRABAYASHI M. Collection of binary alloy phase diagrams[M]. LIU An-sheng, transl. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 157.

[6] OKAMOTO H. Desk handbook: Phase diagrams for binary alloys[M]. 2000: 262, 374, 458.

[7] NAGENDER NAIDU S V, SRIRAMAMURTHY A M, RAMA-RAO P. The Co-W (cobalt-tungsten) system[J]. J Alloy Phase Diagrams, 1986, 2(1): 43-52.

[8] SHARMA R C, CHANG Y A, GUMINSKI C. The Hg-S (mercury-sulfur) system[J]. J Phase Equilibria, 1993, 14(1): 100-109.

[9] OKAMOTO H. Selenium system[J]. J Phase Equilibria, 1991, 12(3): 383-389.

[10] MCALISTER A J. Al-Cd (aluminum-cadmium) system[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1982, 3(2): 172-177.

[11] SANGSTER J, BALE C W. Sesium-tin system[J]. J Phase Equilibria, 1998, 19(1): 64-66.

[12] OKAMOTO H. The Ir-Yb (iridium-ytterbium) system[J]. J Phase Equilibria, 1992, 13(2): 193-194.

[13] PALENZONA A, CIRAFICI S. Rhodium-ytterbium system[J]. J Phase Equilibria, 1998, 19(2): 170-172.

(编辑 龙怀中)