

文章编号: 2095-0411 (2011) 01-0074-05

二元合金冷却曲线的分段点及过冷修正^{*}

戎红仁, 杨光, 顾浩

(常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

摘要: 对二元合金相图绘制的内容, 研究了 3 个问题: ①用连续的分段函数表征二元合金相图的冷却曲线; ②冷却曲线的一级导数曲线是不连续的; ③根据实验数据, 用有限外延法和逐步逼近法进行修正可以得到满意的结果。

关键词: 冷却曲线; 分段函数; 分段点; 角点; 逐步逼近法; 修正过冷

中图分类号: O 643 **文献标识码:** A

Piecewise Point in Cooling Curve of Binary Alloy and Supercooling Correction

RONG Hong-ren, YANG Guang, GU Hao

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Phase diagram of binary components has been included in many experimental textbooks for its important industrial applicable values. On the basis of the researches, three mutual problems were further studied in details. Firstly, the cooling curve was characterized by piecewise function and the piecewise point must be the phase transition point. All of the piecewise points on the cooling curves can not be derivative, but two half-tangents exist at each of the above piecewise points. These characteristics accord with the definition of “corner point” in calculus and the phase diagram in equilibrium state. So the basic term “corner point” is suggested now for the piecewise points on the cooling curves. Secondary, the first derivative curve of the cooling curve must be discontinuous and should not be like the continuous form shown in the literature and the discontinuous point corresponds to the phase transition point. Thirdly, according to the experimental data, the high result obtained by extrapolation method reported in the literature was due to the long period of supercooling. Satisfactory results can be obtained with limited extrapolation and step-by-step method suggested.

Key words: cooling curve; piecewise function; piecewise point; corner point; step-by-step method; correction of supercooling distortion

由于相图在工业上的重要应用价值, 国内早已有相图专著^[1]出版, 不少实验教科书^[2-12]中都编入了二元合金相图教学内容。尽管其内容不尽相同, 但存在值得探讨的共性问题。常州大学在过去

工作^[13,14]的基础上继续对有关二元合金相图的两
种冷却曲线进行研究, 得出 3 个结论: ①用分段函数表征简单二元合金冷却曲线, 根据分段点的性质建议用术语: 角点; ②冷却曲线的一级导数曲线在

* 收稿日期: 2010-09-12

作者简介: 戎红仁 (1967-), 男, 江苏丹阳人, 硕士, 副教授。

分段点处是不连续的；③分析文献上外延法结果偏高的原因，提出用有限外延法和逐步逼近法对过冷引起冷却曲线失真进行修正。

冷却曲线。A 和 B 都是固相。

1 简单二元共晶相图及其冷却曲线

图 1 示出 A—B 两元简单的共晶相图及对应的

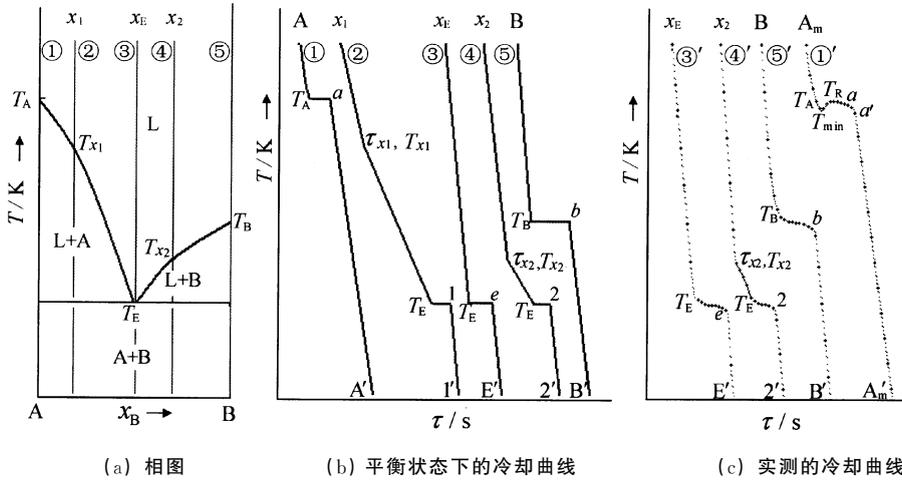


图 1 二元共晶合金相图及对应的冷却曲线

Fig. 1 Binary alloy eutectic phase diagram and corresponding cooling curves

图 1 (a) 相图中包含 4 个相区：液相区 (L) 和 3 个两相区 (L+A, L+B 和 A+B)。液线由 $T_A T_E$ 和 $T_B T_E$ 两线段组成；固线（共晶线段）是通过 T_E 点的水平线。共晶成份 (x_E) 以前的是亚共晶区，以后的是过共晶区^[1]。 T_A 和 T_B 分别是 A 和 B 的熔点。

A、B 和低共熔体组成 x_E 的液相的冷却曲线，见图 1 (b) 中①、⑤和③，都由 3 个线段组成：(1) 温度高于 T_A 、 T_B 和 T_E 仅含液相；(2) 温度低于 a 、 e 和 b 仅含固相；(3) 等温线 $T_A a$ 和 $T_B b$ 为液—固两相共存，等温线 $T_E e$ 是 A 和 B 两个固相和组成为 x_E 的液相 3 相共存，此时体系的自由度 = 0^[1]。

亚共晶区或过共晶区的组成为 x_1 或 x_2 的液相的冷却曲线 (图 1 (b) 中的②和④) 分别由 4 个线段组成：(1) 温度高于 T_{x1} 或 T_{x2} 是液相；(2) 温度等于 T_{x1} 或 T_{x2} 时开始有固相 A 或 B 析出，体系的自由度从 2 减少成 1 (曲线上不应出现驻段)；(3) 继续降温时，温度沿 $T_{x1} T_E$ 或 $T_{x2} T_E$ 线段下移；(4) 当温度降到 T_E 时，另一个固相 B 或 A 析出，此时 A 和 B 两固相和组成为 x_E 的液相 3 相共存，出现共晶驻段 $T_E 1$ 或 $T_E 2$ 。(5) 继续降温，液相消失，曲线 $11'$ 和 $22'$ 是 A 和 B 固相混合物的冷却曲线。

文献 [1, 2, 9] 指出冷却曲线是多段曲线组成，文献 [4, 6, 11] 中使用了词汇：“线段”，隐含地确认冷却曲线是分段曲线；文献 [3, 5, 7, 10] 只提到水平线段或平台。

在文献中常见的冷却曲线有两种，第一种是在平衡的条件下从相图推论得到或者是根据实测的数据经过各项修正后得到^[2,4,6-9]，如图 1 (b) 所示，其特点是：(1) 对过冷现象等非平衡状态进行了修正而接近平衡状态，(2) 实测数据经过对测定用仪表、测定条件、测定的不确定度进行了修正，(3) 冷却曲线分段清晰；第二种是通过实验测定得到的^[3,5,10,12]，如图 1 (c) 所示，其特点是：(1) 实测得到的是离散的测定值，连接这些离散的数据得到冷却曲线；(2) 由于测定仪器和条件不够完善和随机性，测定值包含一定的不确定度，因而曲线存在一定的失真；(3) 相变点处因失真而成圆角。在修正之前，运用这种曲线会增加由此而得出的相图数据的不确定度。以上情况在大多数教科书中没有讨论。文献 [12, 15-17] 从冷却曲线的一级微商曲线求取相变点，然而把冷却曲线的一级微商曲线作为连续曲线处理，这和平平衡相图的原理是不相容的。

2 冷却曲线和分段函数

分段函数是自变量在不同范围内取值对应着不

同函数解析式的函数。不同的解析式可以表示不同物理状态。显然，函数（曲线）段的分段点对应于相变点。

2.1 文献现状

在图 1 (b) 中冷却曲线①、③和⑤上的 $T_A a$, $T_E e$ 或 $T_B b$ 是结（或共）晶驻段；文献 [1] 称之为温度驻点。 T_A, a, T_B, b, T_E 和 e 是分段点。冷却曲线②和④上的分段点 (τ_{x1}, T_{x1}) 、1 和 (τ_{x2}, T_{x2}) 、2 也是分段点。

不同国家、不同专业、不同学者在对上述相变点使用术语的问题上存在不同观点。教科书和文献 [9-10, 12] 仅用词汇：断裂 (break, breaks)、斜率突变 (abrupt change in slope) 或者斜率变化 (change in slope)。文献 [17] 用关键温度来表示重辉开始温度和平衡的初晶、共晶温度等。剑桥大学的教学包对两种类型的冷却曲线上的相变点都没有使用术语。国内教科书^[2-8,12]和国外教科书^[9]的 1973 年版本的中译本^[11]称上述相变点为转折点 (拐点)。

正确地使用术语可以使叙述简化并有自明性，术语应具有唯一性和准确性，以免概念混淆，并能为广大科技工作者接受才是妥当的选择。

2.2 有关术语的特征

拐点、转折点 (Inflection Point)：函数图形于转折点处必须有凹向性的改变。临界点 (Critical Point)：函数 $f(x)$ 的定义域内的驻点、奇异点和端点统称为函数的临界点。驻点 (Stationary point)：函数 $f(x)$ 上一点 p 的导数为 0，则该点称为驻点。奇异点 (Singular Point)： c 是区间 $I = (a, b)$ 的内点，且函数在 c 点的导数不存在，则称点 c 为奇异点。角点 (Corner Point, Anguleux Point)：函数 $f(x)$ 上一点 p ， p 点不可导，但在该点有两条半切线。

2.3 分段函数和分段点

以图 1 (b) 的液相冷却曲线②中的 $x_1 T_E$ 线段为例，组成它的不同物理和热力学状态的二个线段的函数解析式可写成（为讨论简便，假设各函数段均为直线式）：

$$T = f(\tau)$$

当 $\tau < \tau_{x1}$, $f_L(\tau) = C_L + M_L * \tau$, 当 $\tau > \tau_{x1}$, $f_{L+A}(\tau) = C_{L+A} + M_{L+A} * \tau$, 当 $\tau = \tau_{x1}$, $f_L(\tau)$

$= f_{L+A}(\tau) = C_L + M_L * \tau_{x1} = C_{L+A} + M_{L+A} * \tau_{x1}$ 。式中： τ_{x1} 为分段点。

其导数式如下：当 $\tau < \tau_{x1}$, $f'(\tau) = M_L$ ；当 $\tau > \tau_{x1}$, $f'(\tau) = M_{L+A}$ ；已知： $M_L \neq M_{L+A}$ ，可以确定：当 $\tau = \tau_{x1}$ 时， $f(\tau)$ 不可导^[18]。在 $\tau < \tau_{x1}$ 和 $\tau > \tau_{x1}$ 时，函数 $T = f(\tau)$ 是两条直线，因此过 τ_{x1} 的两条半切线就是这两条直线。

由此可知：在和平衡相图对应的冷却曲线的一级微商曲线中，在相变点处是不连续的。

同理：冷却曲线上的 $T_A, a, 1, T_B, b, 2, T_E, e$ 和 T_{x2} 诸点都不可导，而且都有两条半切线；因此这些分段点都是角点。

如图 1 (c) 所示的冷却曲线经修正后可以得到如图 1 (b) 所示的图形；当分段点和驻段相连时，在该点前后不存在有凹向性的改变，因此用术语转折点表示分段点是不妥的。

在处理实测的冷却曲线测定值时应当对其失真进行修正，使之成为有间断点的一级微商曲线（见图 2 (a)）。虽然用连续的一级微商曲线中的突变有时也可以得到和用一级微商曲线中的间断点的结果相似，但从平衡相图的概念来看是错误的。此外，在实验测定时，由于条件不完善，例如：热电偶只能给出一定范围内的平均温度，冷却曲线上的时间可能不代表真实的相变温度^[12]，曲线上圆角的出现（见图 1 (c)）；斜率测定值的随机性涨落，对于缺少量化指标变化的突变来说，对其界定是困难的（见图 2 (b) ②）。

3 建议

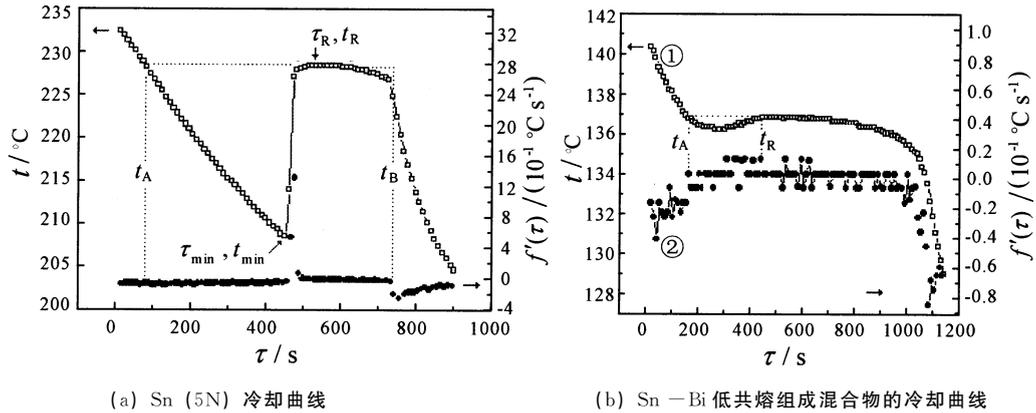
基于对应于平衡状态相图的冷却曲线：分段点不可导，且分段点具有二条半切线的特征；分段点并不一定具备凹向性改变的特征。建议：称冷却曲线上的分段点为角点。术语“角点”可能也适用于其他曲线上具备此种性质的分段点。

4 冷却曲线的修正方法

实验测定冷却曲线的过程中通常可能存在两种失真（以图 1 (b) ①的 AA' 为例，和图 1 (c) ①'的 $A_m A'_m$ 比较）：① 在凝固前，因过冷而产生低落部分 $T_A T_{min}$ ，在 T_{min} 开始结晶进入重辉（或复辉）过程 $T_{min} T_R$ ，并在 T_R 出现驻段；② 因为样品中可能存在杂质及实验条件和仪器的限制而产生的圆角： $T_A T_{min} T_R$ 和 $aa'^{[1]}$ 。应该对实验数据修正以确定正确的分段点 T_A, T_B 或 T_E 。同样的失

真也会出现在组成为 x_1 和 x_2 的液相的冷却曲线 (见图 1 (b) ②和④) 上, 应当在修正后再确定分

段点 T_{x1} 和 T_{x2} 。



(a) Sn (5N) 冷却曲线

(b) Sn-Bi 低共熔组成混合物的冷却曲线

图 2 具有驻段的冷却曲线的修正方法 (温度未校正)

Fig. 2 Correction method of cooling curves that possess stationary section (Temperature uncalibrated)

4.1 驻段的修正方法

以下实验用自制的热分析仪测定^[13], 测定的下列数据中除指明外, 均未经校正。驻段是冷却曲线上温度不变的线段, 其修正方法比较简单, 只要找到恒温线段 (平台) 即可。举例说明如下:

例 1: Sn (5N) 的冷却曲线。图 2 (a) 中给出了在 180°C 炉温下 Sn (5N, 4.0g) 的冷却曲线。从 208.6°C (t_{\min}) ($\tau_{\min}=455\text{s}$) 开始重辉过程, 温度升高到最高点 (t_R) 228.6°C ($\tau_R=516\text{s}$) 后出现结晶驻段, 虽然在驻段两端出现圆角, 但从结晶驻段温度 228.6°C, 持续时间 90s 即可确定分段点 (Sn 的凝固点)。从理论上讲, 只需两个点就可以确定结晶驻段温度; 考虑到测定的不确定度, 测定值的数目应大于 2, 更多则更好。冷却曲线修正如下: (1) 从 t_A 到 t_{\min} 液相处于过冷的非平衡状态数据应删除; (2) 将结晶驻段一端连接 t_A , 另一端延长到 t_B 。 t_A 和 t_B 是冷却曲线上的角点 (相变点), 也是冷却曲线的一级微商曲线的间断点, 以对应于平衡状态。本例中: $\tau_A=84\text{s}$; $\tau_B=731\text{s}$ 。修正后的结晶驻段的长度 $=t_B-t_{\min}$ 。

例 2: Sn (5N) - Bi (5N) 低共熔混合物冷却曲线。图 2 (b) ①给出在 120°C 炉温下 Bi (5N) - Sn (5N) 的低共熔混合物 (4.0g) 的冷却曲线。在 $\tau_{\min}=285\text{s}$, $t_{\min}=136.2^\circ\text{C}$ 开始重辉过程, 温度升高到 t_R 出现共晶驻段。用同样的方法修正后, 可以得到角点 τ_A (156s) 和 τ_B (1 027s)。从图 2 (b) 中微商曲线②可以看到测定值的涨落现象, 这种涨落现象增加了鉴定“突变”的难度。

4.2 初晶点的修正方法

图 3 为冷却曲线上初晶点的修正方法比较。以图 1 (b) ② $x_1 T_E$ 线段为例在图 3 (a) 中进行讨论。图 3 (a) 中的 $f_L(\tau)$ 、 $f_{L+S}(\tau)$ 分别对应于两段分段曲线 (函数) 中的液相段、液-固相段, 在分段点 (τ_P, T_P) 生成初晶相。图 3 (b) 是 (a) 在液相出现过冷的冷却曲线, 重辉开始点 (τ_N, T'_N) 的垂线和 $f_{L+S}(\tau)$ 曲线段延长线的交点 (τ_N, T_1), 重辉的最高点 (τ_R, T'_R) 的温度低于初晶点 T_P , 液相的过冷时段是 $\tau_N - \tau_P$ 。和上面同样的原因, 曲线 (b) 的 (τ_N, T'_N) 点和 (τ_R, T'_R) 点两处失真形成圆角, 见图 3 (c)。其中 T_N 温度高于 T'_N , T'_R 高于 T_R 。文献 [1, 8] 建议用直线外延的交点作为准确的初晶点, 按这一方法 (以下称该法: 外延法) 得到 $f_L(\tau)$ 和 $f_{L+S}(\tau)$ 两线的外延交点 τ_2, T_2 。文献 [1] 在分析外延交点总比 (τ_P, T_P) 点温度高时解释为“也许是由炉温继续下降的缘故”, 进而指出“这种方法只能用于过冷很小的情况, 否则这些冷却曲线应弃置不用”, 但没有给出使用条件的尺度。这里可能忽略了一个细节: $f_{L+S}(\tau)$ 代表固-液两相的平衡态, 在 $f_L(\tau)$ 线段中温度高于 T_P 时是平衡态而低于 T_P 是过冷的非平衡态, 属于应该修正的部分。修正方法如下: (1) 在 (c) 中, 将 $f_{L+S}(\tau)$ 线段有限延长到 τ_N , 得到对应的温度 T_1 , 点 (τ_N, T_1) 是分段点 (τ_P, T_P) 的初步估计值 (以下称该法: 有限外延法); (2) 令: $T_1 = T'_3$, 在 $f_L(\tau)$ 上找到与 T_1 对应的点 (τ'_3, T'_3); (3) 将 $f_L(\tau)$ 移轴, 令 $\tau' = \tau + (\tau_N - \tau'_3)$ 得到 $f_L(\tau')$, 以基本

删除过冷时段; (4) $f_L(\tau')$ 和 $f_{L+S}(\tau)$ 延长线段交于点 (τ_3, T_3) , 该点是分段点 (τ_P, T_P) 更好的估计值。如果初步估计值和更好的估计值之间

还有明显的差别, 可以再进一步按上述步骤逼近处理求得更满意的结果 (以下称该法: 逐步逼近法)。

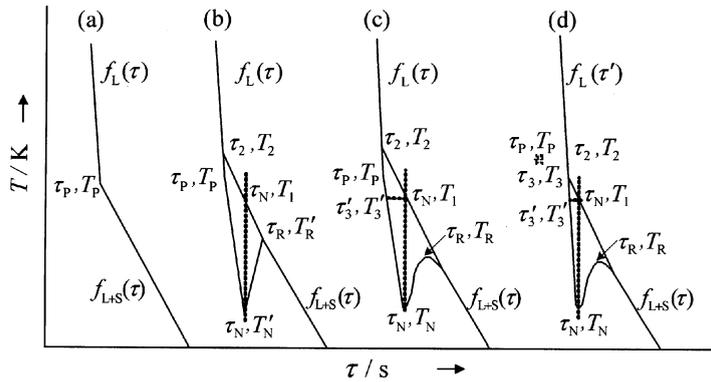


图 3 组成为 x_1 或 x_2 液相出现过冷的冷却曲线的初晶点及其修正方法

Fig. 3 Supercooling cooling curve composed of x_1 or x_2 and its correction method of distortion

5 结 论

和 A-B 二元简单共晶合金相图对应的冷却曲线对应于分段函数。分段函数的分段点处不可导, 但存在两条半切线, 符合数学上角点的定义, 也符合相图的平衡原理。这些分段点并不一定具备转折点所必须具有的凹向性改变的特征。用外延法处理冷却曲线的过冷现象结果偏高的主要原因是液相在过冷状态停留时间过长。建议了有限外延法求取初晶点的估计值, 进而在此基础上采用逐步逼近法。这两个方法在处理过冷状态下停留时间较过长的数据时, 可以得到比较满意的结果。

参考文献:

[1] 陆学善. 相图与相变 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1990: 31, 376-379, 382-383.
 [2] 北京大学物理化学教研室. 物理化学实验 [M]. 3 版. 北京: 北京大学出版社, 1995: 73-77.
 [3] 罗士平, 袁爱华. 基础化学实验 (下) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 95-98.
 [4] 郭子成, 杨建一, 罗青枝. 物理化学实验 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2005: 53-57.
 [5] 刘廷岳, 王岩. 物理化学实验 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2006: 73-75.
 [6] 孙尔康, 徐维清, 邱金恒. 物理化学实验 [M]. 南京: 南京大学出版社, 1998: 36-38.
 [7] 顾月妹. 基础化学实验 (III) —— 物理化学实验 [M]. 北

京: 化学工业出版社, 2004: 99-101.
 [8] 刘寿长, 张建民, 徐顺. 物理化学实验与技术 [M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2004: 215-218.
 [9] Adamson A W. Textbook of Physical Chemistry [M]. 3rd ed. Orlando: Academic Press, Inc, 1986: 400-407.
 [10] Corckford H D, John W, Nowell J W, et al. Laboratory Manual of Physical Chemistry [M]. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1975: 154-156.
 [11] Adamson A W. 物理化学教程 (上册) [M]. 华南工学院, 北京化工学院, 浙江大学, 等译. 北京: 高等教育出版社, 1981: 481-483.
 [12] Barlow J O, Stefanescu. Computer-added cooling curve analysis revisited [J]. AFS Trans, 1997, 105 (4): 394-354.
 [13] 蒋海燕, 朱方, 顾浩. 测定合金冷却曲线用的试样容器 [J]. 化学世界, 2008, 49 (10): 595-597.
 [14] 蒋海燕, 朱方, 顾浩. 二元合金相图实验教材的研究试剂的纯度 [J]. 化学世界, 2008, 49 (11): 647-649.
 [15] 谢发勤, 吴向清, 李金山, 等. 负温度梯度熔体凝固过程中的形核与再辉行为 [J]. 材料导报, 2004, 18 (8): 56-57, 60.
 [16] 姜云峰, 廖恒成, 孙国雄, 等. Sr 对 Al-13% Si 合金共晶凝固冷却曲线特征温度的影响 [J]. 铸造, 2006, 55 (9): 933-936.
 [17] ZU Fang-qiu, ZHOU Bing, LI Xian-fen, et al. Effect of liquid-liquid structure transition on solidification of Sn-Bi alloys [J]. Trans Nonferrous Met Soc of China, 2007, 17: 893-897.
 [18] 张立卓, 孙辉. 分段函数在分界点求导的一个方法 [J]. 高等数学研究, 2001, 4 (3): 20-22, 43.