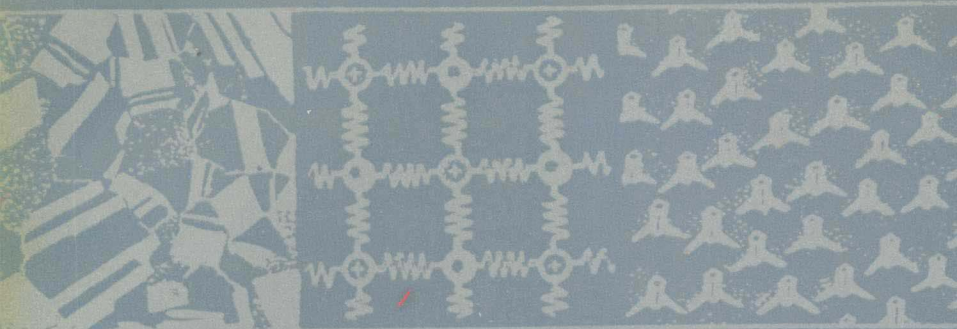


材料科学及测试技术丛书



相图与相结构

(相图的理论、实验和应用)

上册

梁敬魁 编著

科学出版社



材料科学及测试技术丛书

相 图 与 相 结 构

(相图的理论、实验和应用)

上 册

梁敬魁 编著

科 学 出 版 社

1979



(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书根据作者多年从事固体功能材料相图、相变和晶体结构研究工作及所取得的成果编著而成。全书共十章,分上、下两册出版。上册着重论述相图与相变的基本理论和类型,相图在新晶体材料的探索、晶体生长、材料合成和性能改善等方面的应用,以及相图的热力学计算和实验测定方法。下册除介绍X射线衍射的晶体学基础知识,相结构的有关概念和规律,X射线多晶衍射实验方法,以及晶体结构与性能的关系外,还全面、系统地论述了粉末衍射法晶体点阵常数的精确测量,粉末衍射图谱的指标化和未知相晶体结构的粉末衍射法测定及结构修正。

本书可供从事晶体学和材料科学研究的科技人员及高等院校有关专业师生参考。

材料科学及测试技术丛书

相图与相结构

(相图的理论、实验和应用)

上 册

梁敬魁 编 著

责任编辑 何舒民 童安齐

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1993 年 1 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1993 年 1 月第一次印刷 印张: 7 1/4

印数: 1—1 500 字数: 159 000

ISBN 7-03-003162-8/TF·12

定 价: 7.10 元

材料科学及测试技术丛书

编辑委员会

主 编: 严东生

副 主 编: 柯 俊 颜鸣皋

编辑委员: 冯 端 刘嘉禾 孙珍宝 师昌绪

许顺生 肖纪美 沈华生 李恒德

吴人洁 范 棠 柯 成 徐祖耀

钱人元 殷之文 郭可信 郭慕孙

章守华 葛庭燧 程继健

材料科学及测试技术丛书

出版说明

材料科学是现代科学技术的基础，是属于全局性的重要科学技术领域。由于许多材料的局限性会影响国民经济和国防现代化的进程，因此，为了提高我国材料科研工作的理论水平和材料生产的技术水平，为各个部门提供充足和优质的材料，我们出版了这套材料科学及测试技术丛书。本丛书分为材料科学与测试技术两部分。材料科学部分主要介绍金属、非金属及其他新型材料的研究成果、原理与理论；测试技术部分主要介绍上述材料的微观组织与结构及其观测技术，也介绍有关性能测试和过程机理。我们力求本丛书能反映我国材料科学研究工作者和材料工程技术人员的实践经验与成就，以及他们在发展材料科学与技术方面的见解，同时也反映国外的最新经验和成果。读者对象为从事材料科学的科研工作者和从事材料测试的工程技术人员以及高等院校的有关专业师生。

我们不仅期望本丛书能对我国的材料科学与技术的发展起到一定的推动作用，并且希望它对材料科学与技术领域内的科技工作者有所启发，从而进一步写出反映我国科学技术水平和发展方向的专著，以满足广大读者的需要。

材料科学及测试技术丛书
编辑委员会

材料科学及测试技术丛书

(已出版部分)

- | | |
|-----------------------|--------|
| 金属材料热力学 | 徐祖耀著 |
| 电子衍射图在晶体学中的应用 | 郭可信等编著 |
| 马氏体相变与马氏体 | 徐祖耀著 |
| 现代功能材料导论 | 温树林编著 |
| 钢中的非金属夹杂物 | 李代钟编著 |
| 高分辨电子显微学在固体科学
中的应用 | 郭可信等主编 |
| X 射线衍射学进展 | 许顺生主编 |
| 金属的超塑性 | 何景素等编著 |
| 高空间分辨分析电子显微学 | 朱静等编著 |
| 陶瓷材料的力学性能 | 张清纯编著 |
| 金属高温疲劳 | 何晋瑞主编 |
| 材料结构科学 上册 | 温树林编著 |
| 材料结构科学 下册 | 温树林编著 |
| 固体材料界面研究的物理基础 | 闻立时编著 |
| 贝氏体相变与贝氏体 | 徐祖耀等著 |
| 高温测量原理与应用 | 朱麟章编著 |

序 言

材料是现代文明三大支柱(能源、信息、材料)之一,是人类文明的物质基础。材料的种类和性能的优劣直接影响着科学技术发展的深度和广度。

材料主要包括两个方面:一是工农业建设和日常生活所需要的材料,如钢铁、合金、陶瓷、玻璃、塑料等传统材料,人们对这类材料的要求是扩大品种、提高质量和改善性能;一是国防尖端科学和现代科学技术所需要的特种功能材料,如能源、信息、电子计算机、自动化技术、激光技术以及空间科学等所要求的各种不同性能的新型半导体、超导体、激光、磁性以及各种敏感材料等,人们对这类材料的要求是加快研制步伐,不断出现新材料,扩大应用范围。无论是常用的传统材料、还是新型功能材料,除了极少数的几种外,绝大多数都是由两种或两种以上的元素所组成。因此,了解各组成元素之间在不同条件下的相关系,则是十分重要的。

相图主要研究处于平衡或准平衡状态下,物质的组分、物相和外界条件的关系。固体材料的性能随成分和结构而异,物质不同的晶体结构具有不同的性质,探索新晶体材料在很大程度上借助于材料在微观尺度上的晶体结构所提供的信息。相图与相结构和材料科学之间存在着广泛而密切的联系,它们是构成材料科学的一个相当重要的组成部分。相图与相结构不仅可以为具有实际应用价值的各种材料的合成、设计制备流程、热处理工艺、损坏机制等提供必要的宏观相平衡条件和微观晶体结构因素,而且对于功能材料单晶体的生长,也可

以提供单晶体生长方法、配料组分的选择、晶体完整性的提高等的热力学依据。相形成规律以及晶体结构随组分和外界条件变化而变化的研究,对新型材料的探索 and 了解材料的组分、结构和性能之间关系的规律性将起着十分重要的作用。

相图与相结构的基础理论和实验成果已广泛应用于材料科学、固体物理和固体化学的各个领域。《相图与相结构》一书是作者 30 多年来从事固体功能材料相图、相变和晶体结构研究方面的实践积累和经验的总结。

本书内容丰富,层次清晰,叙述深入浅出,理论联系实际,基本概念阐述清楚,实验方法介绍具体详细,引用文献充分,选用实例大多是作者本人的研究结果,是一本具有较高学术水平和实用价值的好书。对于从事晶体学和材料科学的工作者、研究生和高年级大学生来说,无疑会从本书中获取益处。

唐嘉锡
中国科学院

1991 年 7 月 18 日

前 言

材料的组分、结构和性能的关系是材料科学重要的研究课题。各组分之间的相平衡关系和晶体结构的研究,对于材料的合成工艺、性能的改善和新材料的探索具有十分重要的意义。本书是作者在长期从事固体功能材料相图、相变和晶体结构研究工作的基础上编著而成,本书着重实用性和对基本概念的介绍,力图将相图与相结构密切结合,以晶体结构为基础,阐述固态物质随外界条件和组分的变化而引起的微观结构,从体系相关关系的变化,阐明物质的组分、结构与性能之间的关系。

全书共十章,分上、下两册出版。上册(共三章)主要论述相图与相变的有关概念,相图的热力学计算和实验测定,以及相图在材料科学中的应用。下册(共七章)着重介绍晶体点阵常数的精确测量和未知相晶体结构的X射线粉末衍射法测定,以及相关的X射线衍射晶体学基础知识和实验方法。本书既可供从事晶体学和材料科学的科技工作者参考,也可作为高等院校有关专业师生的教学参考书。

在编写本书过程中,得到卢嘉锡教授和李荫远教授的热情鼓励、支持和帮助,并蒙我的老师卢嘉锡教授为本书撰写序言。中国科学院研究生院柴璋教授和北京科技大学张维敬教授认真地审阅了全稿,并提出许多宝贵意见和有益的建议。中国科学院物理研究所、福建物质结构研究所给予大力支持。黄懋容、陈小龙、饶光辉、成向荣等协助有关工作,鄢晓华、陈战、朱文杰、季阳阳、梁璟梅、严嘉、苏时红等同志帮助抄写初

稿。借此机会,对他们付出的辛勤劳动表示衷心的感谢。

由于水平所限,书中不足之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

梁敬魁

1991年7月于北京中关村

目 录

序言.....	v
前言.....	vii
第一章 相图.....	1
§ 1.1 相与相平衡	1
§ 1.2 相律	5
§ 1.3 相变	10
§ 1.4 相图	20
§ 1.5 杠杆定律	58
§ 1.6 相图构筑的几何规则	61
§ 1.7 相图的边界理论	66
§ 1.8 相图的应用	71
参考文献	88
第二章 相图的热力学计算.....	91
§ 2.1 概论	91
§ 2.2 相图计算的热力学基础	92
§ 2.3 热力学函数表达式	94
§ 2.4 由二元系热力学性质预示三元系热力学性质的方 法.....	101
§ 2.5 热力学数据的收集与估算	109
§ 2.6 热力学参数的优化	126
§ 2.7 相图计算示例	129
参考文献	144
第三章 相图的实验测定.....	150
§ 3.1 试样的制备	150
§ 3.2 相图的实验测定	154

§ 3.3 金相法	160
§ 3.4 热分析法	163
§ 3.5 X射线衍射法	203
参考文献	216

第一章 相 图

关于相图的基本理论和在实际中的应用已有很多专著论述^[1-17]。本章仅就有关相图的基本概念、类型以及它在探索新材料和晶体生长方面的应用作一简述。

§ 1.1 相与相平衡

1.1.1 相

所谓相，是指体系的内在性质在物理上和化学上都是均匀的部分，不同相之间由界面隔开。相可以是单质，也可以是几种物质的混合物。气体，无论是单一的一种气体，还是几种气体的混合物，都是单相。液体，除了不互溶者（如油与水）外，其它能够互溶构成均匀的液相（如未饱和的盐水、糖水等）都是单相。固溶体（如 Cu-Ag 二元系连续固溶体等）、非晶态体系（如玻璃等）也都是单相。但是同一物质在不同的温度或压力下，具有不同的状态或不同的晶体结构，我们不应该认为它们属于同一个相，而是属于不同的相。例如，在一定的温度与压力下，水与冰共存，它们本身在物理上和化学上分别都是均匀一致的，但水与冰之间存在着明显的分界线，即虽然它们属于同一种物质，但物理状态不同，分别属于两个相。同时，具有不同晶体结构的冰，也应认为属于不同的相。石墨与金刚石的情况也一样，虽然它们都是由同一元素C所组成，但它们的结构和性质不同，且它们之间存在分界面，所以属于两个相。

1.1.2 相平衡

在一个处于平衡状态的多相体系中，每个相的温度 T 、压强 P 以及每个组分在所有相中的化学势 μ 均相等，体系的性质不随时间而变化。具有给定能量的热力学平衡体系的熵大于能量相同，但处于其它状态的熵。对于给定压强和温度的平衡态，其吉布斯（Gibbs）自由能小于在同一压强和温度下其它状态的自由能。

这里所说的体系或称系统或系，是指从环境中分隔出来，包含在给定边界内的物质集合，其物质数可多可少。

1. 平衡体系各相温度相等

假如将 α 与 β 两相封闭在与环境没有物质和能量交换的一个固定体积的体系内， α 与 β 两相间只有热交换，则根据热力学第一定律， α 与 β 两相的内能 U 的变化为

$$\left. \begin{aligned} dU_\alpha &= T_\alpha dS_\alpha - P_\alpha dV_\alpha \\ dU_\beta &= T_\beta dS_\beta - P_\beta dV_\beta \end{aligned} \right\} \quad (1.1)$$

式中 P 为压强， V 为体积， T 为温度， S 为熵。如果 α 与 β 相在体积不变的情况下进行热交换，则

$$dV_\alpha = dV_\beta = 0$$

故

$$dU_\alpha = T_\alpha dS_\alpha, \quad dU_\beta = T_\beta dS_\beta$$

假设 α 相的温度高于 β 相，则热量 δQ 从 α 相传至 β 相， α 相放热， β 相吸热。因此

$$-\frac{\delta Q}{T_\alpha} = dS_\alpha, \quad \frac{\delta Q}{T_\beta} = dS_\beta$$

两式相加得

$$\frac{\delta Q(T_\alpha - T_\beta)}{T_\alpha T_\beta} = dS_\alpha + dS_\beta = d(S_\alpha + S_\beta) \geq 0 \quad (1.2)$$

当 $T_\alpha > T_\beta$, $d(S_\alpha + S_\beta) > 0$, 体系处于不平衡状态, 热量从高温传到低温。当体系处于平衡状态, 体系的熵达最大值, $d(S_\alpha + S_\beta) = 0$, 即

$$\delta Q(T_\alpha - T_\beta) = 0$$

由于 $\delta Q \approx 0$, 因此 $T_\alpha = T_\beta$ 。这就是说在一个平衡状态下, 两相达平衡, 它们的温度必须相等。同理, 可以证明, 如果存在两个以上相的体系, 平衡时, 各相的温度也应该相等。

2. 平衡体系各相压强相等

当各相没有物质交换时, 体系的亥姆霍兹 (Helmholtz) 自由能 F 可表示为

$$F = U - TS \quad (1.3)$$

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV \quad (1.4)$$

等温、等容的体系处于平衡状态时 $dF = 0$, 如果体系中含有 α, β 二相, 则

$$dF_\alpha = -S_\alpha dT_\alpha - P_\alpha dV_\alpha$$

$$dF_\beta = -S_\beta dT_\beta - P_\beta dV_\beta$$

由于体系为等温、等容, $dT_\alpha = dT_\beta = 0$, $dV = dV_\alpha + dV_\beta = 0$, 体系的亥姆霍兹自由能的变化 dF 为

$$dF = dF_\alpha + dF_\beta = (P_\alpha - P_\beta)dV_\alpha = 0 \quad (1.5)$$

但 $dV_\alpha \neq 0$, 因此 $P_\alpha = P_\beta$, 即当两相在恒温、总体积不变的体系中, 且处于平衡状态时, 其两相的压强应该相等。如果体系中存在其它相时, 体系到达平衡状态下所有相的压强也都应该相等。

3. 平衡体系各相组分的化学势相等

在一个多组分 ($i = 1, 2, 3, \dots, C$) 的多相体系 $j = \alpha, \beta, \gamma, \dots, \phi$ 中, 当组分发生很小的变化时, 令 j 相的吉布斯自

由能为 G_j ，根据热力学定律，自由能的变化 dG_j 可表示为

$$dG_j = V_j dP - S_j dT + \sum_{i=1}^C \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{k \neq i}} dn_i \quad (1.6a)$$

其中 $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{k \neq i}}$ 是组分 i 的偏摩尔自由能，即组分 i 的化学势，用 μ_i 来表示。其物理意义是：在恒温恒压下，在不引起体系中的浓度有可觉察的变化下，加入 1 mol 特定组分所引起体系的自由能变化。从而

$$dG_j = V_j dP - S_j dT + \sum_{i=1}^C \mu_{ij} dn_i \quad (1.6b)$$

在恒温恒压条件下， dP 和 dT 均为零，故

$$dG_j = \sum_i \mu_{ij} dn_i \quad (1.7)$$

$$i = 1, 2, \dots, C; j = \alpha, \beta, \gamma, \dots, \phi$$

当平衡时，如果体系中有 α, β 两相，组分 i 从 α 相迁移至 β 相，则这些相的自由能变化为

$$dG_\alpha = \mu_{i\alpha} dn_{i\alpha}$$

$$dG_\beta = \mu_{i\beta} dn_{i\beta}$$

该体系自由能的总变化为

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta = \mu_{i\alpha} dn_{i\alpha} + \mu_{i\beta} dn_{i\beta} \quad (1.8)$$

由于封闭体系与环境不存在物质交换，即 $dn_{i\alpha} = -dn_{i\beta}$ ，从而

$$dG = (\mu_{i\beta} - \mu_{i\alpha}) dn_i$$

由于平衡时吉布斯自由能的变化为零，所以

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} \quad (1.9)$$

由此可得出结论，物质由化学势较高的相进入化学势较低的相达到平衡时，两相中组分的化学势相等。

同样，对于其它组分和多于两相的体系也可得出相同的

结果。因此在多组分组成的多相体系中，当该体系处于平衡状态时，组成体系的每一组分在所有相中的化学势皆相等。

§ 1.2 相 律

相律是研究相平衡关系的普遍规律。它是由吉布斯在 1875—1878 年推导的，表述平衡体系中相数、独立组分数及自由度数间的关系，用来具体分析有关复相平衡，总结大量的各种平衡现象和规律，以及认识不同的平衡体系的内在联系，同时它也是用来研究未知平衡关系的有效指南。

1.2.1 独立组分

任何一个体系总包括有一些不同的元素、化合物或原子、离子、分子等化学物质。这些组成体系的化学物质称为组分。但是这些组分并不一定都是独立的，有些组分可能是由于体系内各组分之间化学反应而产生的。独立组分在体系中可独立变化。独立组分数就是能把平衡体系中各相的组成表示出来的最少可独立变动的化学物质数目。体系中仅含一个独立组分称为单元系，含二个独立组分称二元系，其余依此类推。独立组分数在应用相律时，是一个十分重要且难以确定的量。这里介绍焦盖特 (Jouguet) 法和布林克利 (Brinkley) 法这两种确定独立组分数的方法和它们所得结果的比较。

1. 焦盖特法

在一个平衡体系中，如果存在化学反应或各组成的浓度间存在限制条件时，则独立组分数 C 为

$$C = N - r - z \quad (1.10)$$

式中 N 为体系的组分数， r 为独立化学反应数即化学平衡条