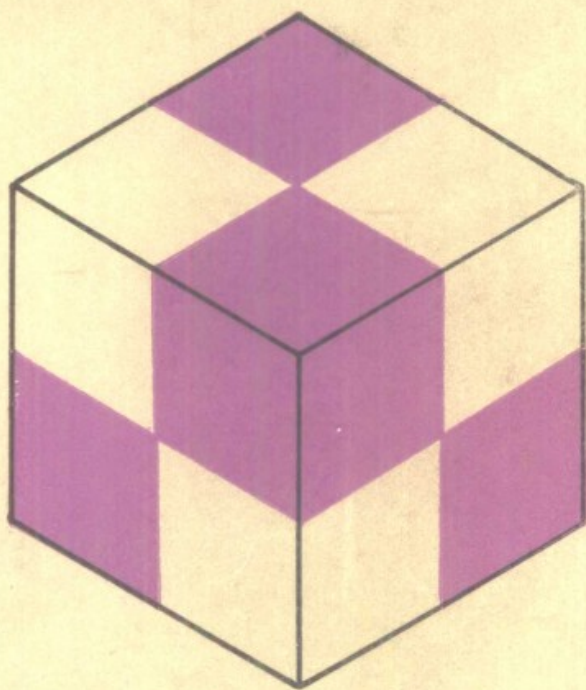


# 相图与相变

陆学善 著



中国科学技术大学出版社

# 相图与相变

陆学善 著

中国科学技术大学出版社

1990·合肥

## 内 容 提 要

本书是著名晶体学家陆学善先生多年从事相图学科研工作经验总结和心得，它系统地阐述了相图学的原理、应用、测量方法及发展过程。全书分上、下两编，上编主要涉及相图和相交的理论，讨论了相律、液体和固体的结构、单元系、二元系（共晶、偏晶、包晶和熔晶）、固溶体、居间相和相交动力学，并以较大篇幅讨论了三元系和多元系以及压力温度图，下编详细介绍了相图的多测定技术和测定方法及各种方法的特点和新的发展。

本书可供物理、冶金、材料科学等专业的科研工作者和工程技术人员参考，也可作为大专院校有关专业的教材和参考书。

## 相 图 与 相 变

陆学善 著

责任编辑：胡升华 封面设计：王瑞荣

\*

中国科学技术大学出版社出版

（安徽省合肥市金寨路96号）

中国科学院开封印刷厂印刷

安徽省新华书店发行

\*

开本：850×1168/32 印张：18.375 字数：492千

1990年7月第1版 1990年7月第1次印刷

印数：1—3000册

ISBN 7-312-00143-2/O·61 定价：11.50元

## 序 言

我国著名晶体学家、中国科学院学部委员陆学善同志的遗著《相图与相变》的出版，是我国相图学界，乃至物理学界、材料科学界的喜讯。

陆学善同志是我国物理学界的老前辈，他学识渊博，治学严谨，孜孜不倦，数十年如一日，为我国科学事业的发展，付出了毕生精力。他的成就是多方面的，对相图学的贡献尤为突出。

相图是材料科学的基础，对生产实践有着重要的指导意义。《相图与相变》一书分上下两编。上编著者着重论述有关相图的理论问题，从相律开始讨论了液体和固体的结构、单元系、二元共晶系和固溶体，接着讨论了共晶反应以外的其它系统（偏晶、包晶、综晶），居间相和相变动力学。在上编的后半部还讨论了三元系和复元系以及压力温度图。

下编介绍了相图测定的技术和各种相图测定方法，包括热分析、差热分析、电子探针微量分析、显微镜方法、X射线方法、膨胀计方法、电导率方法和磁性分析，并论述了各测定方法的特点和新的发展。

这本书经过中国科学技术大学出版社和有关方面的努力，终于出版了，实现了陆学善同志生前的心愿，这是我感到欣慰的，我相信这本书将会受到我国广大科学工作者和大专院校有关专业师生的欢迎，将会使他们从阅读中获得很大的教益。

庄育智

1989年8月

# 目 次

序 言.....庄育智

## 上 编 相图的基本原理与应用

<b>1 相律与相图</b> .....	( 1 )
1.1 引论.....	( 1 )
1.2 相律.....	( 2 )
1.3 勒夏德里叶定理.....	( 6 )
1.4 实验与理论.....	( 7 )
1.5 液体与固体.....	( 7 )
1.6 液体的结构.....	( 11 )
1.7 几何分析.....	( 13 )
1.8 晶态固体的结构.....	( 14 )
1.9 液晶.....	( 15 )
参考文献.....	( 17 )
<b>2 单元系与二元共晶系</b> .....	( 18 )
2.1 单元系.....	( 18 )
2.2 二元共晶系.....	( 27 )
参考文献.....	( 35 )
<b>3 固溶体</b> .....	( 36 )
3.1 互溶系统、固溶体.....	( 36 )
3.2 固溶度、溶线.....	( 46 )
3.3 固溶区内的凝固现象.....	( 55 )
3.4 逐区熔化、组分过冷.....	( 61 )
3.5 固溶体的物理意义.....	( 74 )
3.6 液线、固线与溶线的形状.....	( 87 )
3.7 无序与有序、超结构.....	( 93 )
参考文献.....	( 111 )

4	除共晶系统外其它各系统	(115)
4.1	偏晶系统	(115)
4.2	包晶系统	(118)
4.3	综晶系统	(126)
4.4	同成分相变、居间相	(127)
4.5	共析系统	(130)
4.6	包析系统	(139)
4.7	居间相的性质	(142)
4.8	二元系相图总论	(167)
	参考文献	(173)
5	相变动力学	(175)
5.1	平衡与趋向平衡的速率	(175)
5.2	自由能与复相平衡	(183)
5.3	固体中的扩散	(199)
5.4	相变动力学	(212)
	参考文献	(224)
6	三元系与多元系	(226)
6.1	三元系	(226)
6.2	三元三相平衡	(240)
6.3	第一类三元四相平衡	(253)
6.4	第二类三元四相平衡	(263)
6.5	第三类三元四相平衡	(268)
6.6	三元系同成分相变	(272)
6.7	三元系总论	(280)
6.8	三元相图在陶瓷学中的应用	(290)
6.9	多元系	(297)
	参考文献	(306)
7	压力—温度图	(307)

## 下 编      相图的测定方法

8	测定技术与量度	(323)
8.1	相图的测定	(323)
8.2	加热技术	(326)

8.3	耐火材料	(334)
8.4	熔化与热处理	(344)
8.5	温度的量度	(354)
8.6	压力的量度	(366)
	参考文献	(375)
9	热分析	(376)
9.1	一般讨论	(376)
9.2	热分析的定量方法	(390)
9.3	液线的测定	(397)
9.4	固线的测定	(406)
9.5	固态相界的测定	(412)
	参考文献	(419)
10	差热分析	(421)
10.1	DTA及其仪器设备	(421)
10.2	从DTA曲线确定相变温度	(422)
10.3	影响曲线形状和位置的主要因素	(424)
10.4	一些讨论	(430)
10.5	定量DTA方法	(434)
10.6	微分DTA方法	(437)
10.7	DTA的应用	(438)
10.8	热解重量分析与热解天平	(441)
10.9	TGA的应用	(443)
10.10	影响TGA的一些因素	(447)
10.11	差示热解重量分析	(453)
	参考文献	(454)
11	电子探针微量分析	(456)
11.1	电子探针的装置与运用	(456)
11.2	X射线光谱定量分析	(472)
11.3	关于平衡图的测定	(490)
11.4	电子探针与离子探针	(496)
	参考文献	(497)
12	显微镜方法	(500)

12.1	光学显微镜	(500)
12.2	电子显微镜	(504)
12.3	显微镜法测定相图的一般讨论	(507)
12.4	显微射线照相术与定量分析	(512)
12.5	显微镜方法的优缺点	(514)
	参考文献	(515)
13	X射线方法	(518)
13.1	粉末法	(518)
13.2	淬炼与高温照相	(526)
13.3	失相法	(527)
13.4	点阵参数法	(528)
13.5	X射线法测定相图的一般程序	(535)
	参考文献	(543)
14	膨胀计方法	(544)
14.1	直接读数膨胀计	(545)
14.2	舍佛纳差示膨胀计	(545)
14.3	电容器法	(548)
14.4	光干涉法	(548)
	参考文献	(549)
15	电导率方法	(550)
15.1	测量电导率的一般原理	(550)
15.2	电阻的温度系数	(552)
15.3	实际测量方法	(554)
15.4	用电导率测定半导体相变和超点阵变化	(558)
	参考文献	(560)
16	磁性分析法	(561)
16.1	居里点与饱和磁化强度	(561)
16.2	磁性分析的理论基础与实验装置	(564)
16.3	磁滞性、顺磁性 与平衡图测定	(572)
	参考文献	(579)



# 上 编 相图的基本原理与应用

## 1 相律与相图

### 1.1 引论

当一种金属熔化时，我们说，它经历了一次相变，从固相变为液相。还有其它一些相变，其中发生于沸点的是从液相转变为气相的相变；发生于升华点的是固相转变为气相的相变；发生于同素异形变化温度的是一种固相转变为另一种固相的相变。固相是以晶体结构为代表的，几种固相间的区别在于成分及晶体结构的不同。

在压力不变的情况下，纯金属的相变总是等温地进行的，这是说，熔化发生在一定的熔点，沸腾发生在一定的沸点等等。有些合金也发生等温相变，但经常遇到的相变却往往在一定的温度范围内进行。例如，熔化过程可在一个温度开始，而不到另一个较高温度不会终结，在这个温度范围内，合金存在于一种液态与固态共存的状态。也常常会遇到这样的情形，在一个单一的相变中牵涉到两个以上的相，因而在熔体凝固过程中可能出现几种不同的固相。

因温度、压力及成分的变迁而引起相的变迁这些事实可以最方便地用相图的方法记录下来。相图又称组合图或平衡图。所谓平衡图的意思是指物体在平衡状态下所显示的相的关系。这代表一种理想情形，要达到平衡态，相变过程必须在无限大的时间内

进行。

虽然现在我们要讨论的相图将限于平衡相图，但是必须着重指出，在大多数情形，所能达到的只是一种趋近平衡态。一般而论，从液态到固态的相变，容易趋近平衡，因为在液态的原子扩散是比较快的。至于固态中的相变，则相变速率完全有赖于固态中的原子扩散率，这要比液态中的原子扩散率小几个数量级。因此，是否趋近平衡，时间是一个很重要的考虑因素。

在分别讨论各种相图之前，有必要先讨论一下相平衡的热力学条件，这就是吉布斯相律<sup>[1]</sup>。

## 1.2 相律

要把相律用定量的形式来表示，就必须对一些基本热力学名词先加以说明。

### 系统

系统的意义是指把任何选定的一部分物质“孤立”起来进行研究的对象。例如把一种或一种以上的物质放在一定的外界条件下发生变化，我们说，这一个或一个以上的物质组成了一个系统。用通俗的语言来讲，这可能是放在坩埚中的非挥发性二元或三元合金；或者，如果这个系统一部分是气态，可能是放在预先抽空好的管子中的物质。无论如何，所谓“孤立”的意思意味着开始选定作为研究对象的物质的量和成分是自始至终保持不变的。

### 相

热力学上所谓的相是指系统的一部分，这部分的性质和成分是均匀的，是物理地有它本身的特性而且至少在理论上可以从系统的其它部分分离的。从原子结构的观点来解释，这代表着一定原子排列方法的部分。化学性质和物理性质都不同的两种物质可

在同一相区内，只要它们的代表性变量如温度、压力、成分及晶体点阵常数等可连续地从一种物质变到另一种物质。例如，在大气压下，纯 Fe 在室温和在  $700^{\circ}\text{C}$  是在同一相区内，而在  $920^{\circ}\text{C}$ ，则经过了  $912^{\circ}\text{C}$  的同素异形变化，它就进入另一相区了。

### 组元

任何一个系统内总包含着许多不同的元素及化合物，我们把这些元素和化合物称作组分，凡在系统内可以独立变化而决定着各相成分的组分叫作这个系统的组元。在包含着几种元素及化合物的化学反应中不是所有参加反应的组分都是这个系统的组元。例如，在二元的金属体系中，组元就是这两种元素本身；在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  的赝二元系中，组元就是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。

如果一个系统是由一个组元所组成的，这个系统是单元系；如果一个系统是由两个组元所组成的，这个系统是二元系，以下依此类推。

### 自由度

自由度是在一个系统的相区内所能独立变更的条件的数目，也就是说，是能够规定系统中相态的独立变量的数目。

这里所指的条件包括成分及外界条件。外界条件应该包括温度、压力、电场、磁场、引力场等等，但除温度及压力外，其它一些条件一般对复相平衡不发生影响。因此这里所指的独立变量只是指成分、温度和压力而言。在单元系，成分不是变量；在二元系，成分是一个变量；在三元系，成分有两个变量，其它依此类推。

### 平衡

如果一个系统没有任何变化的趋向，我们说，这个系统处在平衡态。在平衡态，温度必须是恒定的，成分必须是均匀的，如果有气相存在，压力也必须是均匀的。应该指出，所谓平衡一定含有动态的意义，上面所说没有任何变化的趋向，实际上是指两种或两种以上的相彼此变化的速率相等。用热力学的语言来表示，在平衡态，这个系统的自由能为最低。我们往往谈到复相平衡，这是指各个相之间的平衡，但更推广地说，平衡也有单相平

• • •

衡，这是指同一相区内几种不同物质间的平衡，如气相内所存在的各种不同分子形式。

任何相，如保持热力学平衡，则所有相内的每一组元的化学势必相等。

### 化学势

这里有必要先介绍一下所谓化学势的涵义。一个组元的化学势 $\mu$ 是联系到这个组元在某一相内的有效浓度或活动度的一个参量。活动度往往用 $a$ 来代表，这是一个实验上可以测定的量。某一相内一个组元的活动度与实验浓度间的差值是这个组元和其它它存在的组元发生化学反应的一种量度。

化学势的热力学定义是

$$\mu = \mu_0 + RT \lg a. \quad (1.1)$$

这里 $\mu_0$ 是这个组元在标准态的化学势， $R$ 是气体常数， $T$ 是绝对温度。

### 相律的推导

假定一个有 $C$ 个组元的系统内有 $P$ 个相平衡着，这个系统的变量是温度、压力和成分。则每一相的成分可用 $C$ 个数来表示，这是组成这个相的 $C$ 个组元的分数，例如，对第 $I$ 相而言，这是 $X_1^I, X_2^I, \dots, X_C^I$ 。所有 $P$ 个相包括在一起，成分变量的数目是 $CP$ ，再包括温度和压力，这个系统的总变量数为 $CP + 2$ 。

但不是所有这些成分变量都是独立的。对每一相来说， $C$ 个组元的分数的总和必须等于1，这是说，

$$\left. \begin{aligned} X_1^I + X_2^I + X_3^I + \dots + X_C^I &= 1, \\ X_1^{II} + X_2^{II} + X_3^{II} + \dots + X_C^{II} &= 1, \\ \dots\dots\dots \\ X_1^P + X_2^P + X_3^P + \dots + X_C^P &= 1. \end{aligned} \right\}$$

因此，在任何相中如果 $C - 1$ 个组元的分数已独立地选定，则第 $C$ 个组元的成分即自然确定。因为一共有 $P$ 个相，非独立成分变量的总数为 $P$ 。

有关自由度的其它限制由平衡条件来决定。平衡的定义是，在所有相中，每一组元的化学势是恒等的，因此：

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{\text{II}} = \mu_1^{\text{III}} = \dots = \mu_1^P, \\ \mu_2^I &= \mu_2^{\text{II}} = \mu_2^{\text{III}} = \dots = \mu_2^P, \\ \dots \dots \\ \mu_c^I &= \mu_c^{\text{II}} = \mu_c^{\text{III}} = \dots = \mu_c^P. \end{aligned} \right\}$$

每一组元有  $P-1$  个恒等式。用文字来表示，这些恒等式意味着，如果某一相内一个组元的化学势已选定，则这个组元在其它相内的化学势也同时决定。因此每一组元有  $P-1$  个非独立成分变量而整个系统有  $C(P-1)$  个非独立成分变量。

依照定义，自由度  $F$  是变量总数和非独立变量数之间的差：

$$\begin{aligned} F &= PC + 2 - [P + C(P-1)] \\ &= C - P + 2. \end{aligned} \quad (1.2)$$

这就是吉卜斯相律的数学陈述式。用语言来表示，就是：在复相平衡中，自由度等于组元的数目减去可能共存的相的最大数目加 2。对包含气相在内的复相平衡来说，例如在 Fe 的氧化过程中，氧的压力或分压必须考虑进去，但在大多数情形，所牵涉到的只是一些凝聚相，如果压力变迁不大，则这些相的性质并不因压力的微小变迁而有所改变。在这样情形，通常往往把压力这一变量

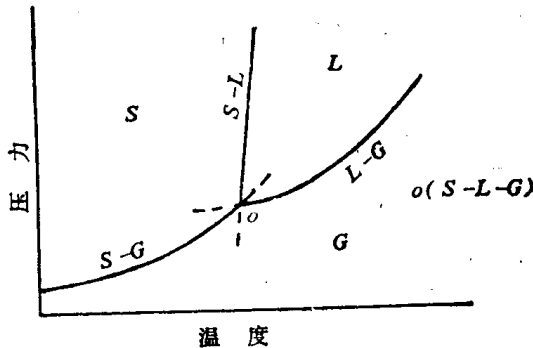


图 1.1

略去而把相律写作

$$F = C - P + 1. \quad (1.3)$$

在本书的下列讨论中，除非在特殊情形，将限于讨论物质的凝聚态，因此将限于应用方程式(1.3)。

总之，相律是统摄一切相图的最基本规律。

相律告诉我们在—相图中应该有些什么线和什么区。在图1.1中，线代表 $F=1$ ，区代表 $F=2$ 。但它不能告诉我们这些线取什么方向，这些区取什么形状。

这部分有待于另一个从热力学中推导出来的定律。

### 1.3 勒夏德里叶定理

“如果一个平衡系统受到外界约束而变更了平衡，那必然发生一个对抗这个约束的反作用，就是说，必然发生一个使其效果部分消失的反作用”。

这里的约束是指热量的增加、体积的增大等等。因此，如果一个系统因温度增高而发生相变，这个相变必然发生于热量吸收的方向；如果因压力增高而发生相变，必然发生于产生体积缩小的方向。在图1.1中得得到说明。

$S-L$ 线代表在各种压力下的熔点。由于一般金属都热胀冷缩，这条线的斜度必然小于 $90^\circ$ ，倾离压力轴。理由是，压力增加势必缩小体积，这一变动必然发生一使其体积增大的反作用，那就只能增加温度。如果象在Bi的情形，冷凝时体积膨胀，那斜度就 $>90^\circ$ ，倾向压力轴。

克拉珀龙-克劳修斯方程式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T\Delta v}$$

就是勒夏德里叶定理的数学陈述。其中 $Q$ 代表变化热， $\Delta v$ 是伴随相变的体积变化。考虑 $S-G$ (升华)和 $L-G$ (汽化)，这里 $\Delta v$ 在二者情形是近似地相等的。但 $Q_{S-G} > Q_{L-G}$ ，所以

$$\text{斜度}_{S-G} > \text{斜度}_{L-G}.$$

由此可得出结论：凡代表二相平衡的曲线当通过三相平衡点

时，它必然伸入第三相中。

## 1.4 实验与理论

上面概述了一切相图所必须服从的一些指导原则。

更为基本的是直接应用热力学第二定律。对于特定的压力和温度来说，每一个相的自由能值应该随成分而变，往往存在着一个最低值，因此：**在包含着一个或几个相的系统内，任何特定温度、压力、成分下的平衡条件相当于自由能为最低的条件。**

用自由能的观点，我们可以解释许多相图上的现象，有时甚至可以预言某些现象。但是这并不等于说，已经有足够理论上的工具来计算出相图来，而只能说这个工作还不过是刚刚开始。

应该指出，相图是大量实验数据的综合，是直接从观察得来的。

一个相图的完成，在二元系的情形，已经需要进行长时间的辛勤劳动，三元系就更加复杂了。到现在为止，还没有完整的三元系相图出现，发表的只限于相关的一部分。

对于这一类工作，我们不能说，这个工作有人做过了，因而就没有再研究的价值。举例来说在钢铁工业中赫赫有名的Fe-C相图，是1904年由Carpenter和Keeling建立的，经过近80年世界各国相图工作者不断的改正，才成为今天的样子。

相图工作的困难在于：1)原料的纯度方面；2)所用方法的精确度方面；3)是否已达到真正的平衡，或者还是亚稳平衡？顺便提一下，亚稳平衡也有它实际上的用途。

## 1.5 液体与固体

在以后的篇章中，将经常碰到液体和固体这些名词以及它们之间的关系问题，在这里先讨论一下液体与固体的性质将是有的。

益的。

大家都知道，在普通情况下，物质存在着气、液、固三态。在这三态中，我们对气态了解得最早，而且也最全面，其次是固态，了解得最少的是液态。

### 气体

我们知道，在气态，分子或原子在不断地无规地运动着，这是全部气体分子运动论的根据。分子运动的速度服从着玻尔兹曼分布定律，气体压力是分子碰撞的结果。在理想情形，气体服从玻意耳定律，也服从查理定律。

### 流动性

那末液体和固体究竟有什么区别呢？在日常生活中，我们是以流动性高作为液体的标志的。如果在  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  的容器中放着冰和水的混合物，水是很容易被扰动的，而冰则仍保持其刚性的原形。但这样理解并不全面。例如在明胶水溶液的情形，在  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  是流动性很高的，在室温就不能自由流动了。在冷却到固态的过程中，并不存在着物理性质的突然变迁，甚至到零度以下也不会从溶液中离析出冰块来，而是整个物体均匀地固化。

由此可见，用流动性来区别液体和固体只适用于一定范围。这些在转变过程中其物理性质没有一个突然变化的物质叫作液态物质或玻璃形成物。所谓的玻璃不仅包括  $\text{SiO}_2$  分子所组成的普通硅酸盐玻璃，而且也包括其它形成网络结构的分子，例如  $\text{BeF}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{GeO}_2$  等特殊玻璃。

在液态物质中区别液体与固体的办法是选择一定的粘滞度作为区分的界限，粘滞度就是流动度的倒数。凡粘滞度大于这个限值的是固体，小于这个限值的是液体。一种物质的动态粘滞度  $\eta$  是抗切变性的一种直接量度，其定义如下：

$$\eta = \frac{\tau}{\frac{dV}{dr}} = \frac{1}{\phi} \quad (1.4)$$



这里 $\tau$ 是平行于流动方向的两个平面间的切应力， $dV/dr$ 是垂直于流动方向的速度梯度，而 $\phi$ 是流动度。粘滞度单位为泊<sup>①</sup>，等于 $1 \text{ 克} \cdot \text{厘米}^{-1} \cdot \text{秒}^{-1}$ 。

图1.2(a)代表从液态到固态存在着物理性质突变的这些物质的流动度对数对温度倒数的关系。可以看到，在结晶温度 $T_m$ ，流动度不连续地下降几个数量级。图1.2(b)代表琉态转变的情形，在这里流动度对温度的变化是连续的。由于琉态转变的连续性，图中 $T_g$ 这一点所代表的温度是完全属于设定性质的。现在我们把玻璃物质的液态、固态转变点定在 $\eta = 10^{15}$ 泊。 $T_g$ 这一点叫作玻璃转变温度。

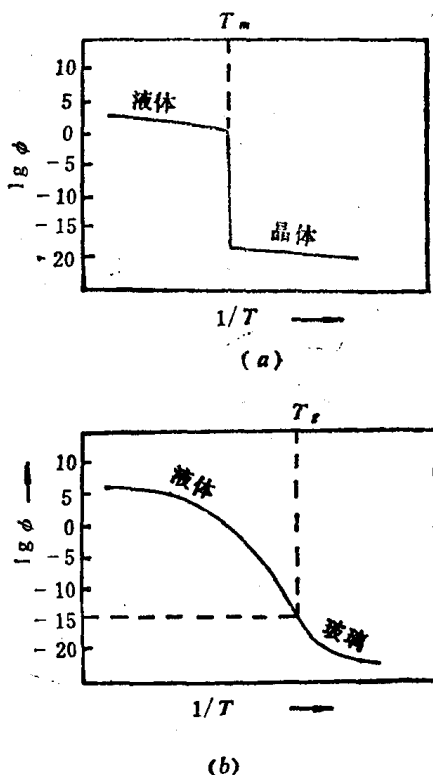


图 1.2

用热力学来理解，图1.2(a)所代表的这一类转变属于第一级相变，图1.2(b)所代表的这一类转变是第二级相变。第一级凝固反应的固相是晶态的，而第二级凝固反应的固相是非晶的。关于相变的级别问题，以后还要详细讨论。这两类截然不同的凝固反应主要和结晶相成核的概率不同有关。成核的概率主要取决于液相的粘滞度和与之平衡共存的固相的晶体结构，成核是靠液相中质子的扩散运动来完成的。所以不容易成核的原因包括液相的

<sup>①</sup> 泊的量纲为 $\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$ ，这是使物体沿平面以每秒1厘米的速率运动的切向力