

固体材料物理化学丛书

相图与相变

黄勇 崔国文 编著



清华大学出版社

内 容 提 要

本书是《固体材料物理化学》丛书第一册。书中系统阐述相图与相变的基本原理，并通过大量实例介绍其在无机非金属材料的研究和生产实践中的应用。对四角相图的基本原理、相图的理论计算和预测、相变热力学和动力学等重要内容进行了较详细的论述。书中附有一定数量的习题、题解和参考文献，并附有 1975 和 1976 年美国麻省理工学院陶瓷类博士资格考试试题。

本书可作为无机非金属材料专业学生和研究生教材，其它材料科学类专业也可选用。对从事材料研究和生产的科技人员也是一本合适的参考书。

固体材料物理化学丛书（一）

相 图 与 相 变

黄 勇 崔国文 编著

☆

清华大学出版社出版

北京 清华园

清华大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

☆

开本：787×1092 1/16 印张：14 字数：343 千字

1987 年 5 月第 1 版 1987 年 5 月第 1 次印刷

印数：00001—3000

统一书号：15235·283

定价：2.65 元

030180

：1

前 言

固体材料物理化学是材料科学的重要理论基础。

材料科学是涉及各个科技领域的学科。近二十年来，电子工业、空间技术、计算技术等的高速发展，对材料性能提出了新的要求，并促进了对材料的进一步研究。原有材料的改性和新材料的开发又促进了各学科、各部门的技术进步。材料研究的进展有时能起到划时代的作用，例如高压钠灯的研制成功（关键材料是透明氧化铝陶瓷）使我国电光源从第二代跨进第三代；氮化硅陶瓷刀具的研制和应用使机械工业中的刀具发生了重大的变革，等等。

本书力图用物理化学理论来阐明固体材料形成过程的本质，为生产、研究和开发新材料提供理论依据。同时，在编写过程中注意理论联系实际，阐述如何应用基础理论来解决生产实际问题。本书反映了国内外最新的研究动态和本单位（包括作者）的研究成果。每章附有习题和部分题解，以帮助读者消化和掌握基本理论。章末所附参考文献便于读者查考。

本丛书分《相图与相变》、《表面与界面》、《缺陷、扩散与烧结》三册出版。每册相对独立，便于读者选用。每册都附有美国麻省理工学院（MIT）陶瓷专业博士（Ph.D）资格考试试题（第一册附 1975 和 1976 年考题；第二册附 1977 和 1978 年考题；第三册附 1979 和 1980 年考题）。

本书以清华大学化工系无机非金属材料专业固体材料物理化学课的讲稿为基础，其主要内容曾在有关大学、研究单位和工厂进行过多次讲授。本书可作为无机非金属材料专业学生或研究生的教材或参考书，其它材料科学类专业也可选用。对从事材料研究和生产的工程技术人员也有参考价值。

本书第一至第五章由黄勇编写，第六章由崔国文编写。全书由清华大学孙贤达同志审阅。

由于作者水平所限，书中定有不少错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

作者：1984.3 清华园

目 录

第一章 相平衡及其研究方法	1
1-1 概述.....	1
1-2 相平衡的基本概念.....	3
1-3 相律.....	6
1-4 相图的研究方法.....	7
题解举例.....	13
参考文献.....	15
习题.....	16
第二章 一元和二元系统相图	18
2-1 一元系统相图.....	18
2-2 二元系统相图.....	27
题解举例.....	48
参考文献.....	51
习题.....	54
第三章 三元系统相图	59
3-1 三元系统相图的一般原理.....	59
3-2 具有一个最低共熔点的三元系统相图.....	63
3-3 三元系统相图的主要类型.....	67
3-4 三元系统相图举例及其应用.....	81
题解举例.....	97
参考文献.....	101
习题.....	103
第四章 相图的热力学基础	108
4-1 相平衡的化学位.....	108
4-2 多相系统中自由能和组成的关系.....	111
4-3 利用自由能-组成曲线预测相图.....	122
4-4 简单二元低共熔点相图的自由能-组成曲线.....	123
4-5 二元相图的计算.....	125
题解举例.....	128
参考文献.....	131
习题.....	132
第五章 多元系统相图	133
5-1 互易三元系统相图(四角相图).....	133
5-2 四元系统相图.....	145

5-3	水和互易盐对的四元系统.....	152
5-4	互易四元系统.....	159
	参考文献.....	162
	习题.....	163
第六章	相变	165
6-1	液相→固相的相变.....	165
6-2	相变动力学的一般理论.....	174
6-3	固相→固相的相变.....	177
6-4	液相→液相的相变(相分离).....	186
6-5	气相→固相的相变.....	193
6-6	固态转变的研究方法.....	195
6-7	材料的相变强化.....	197
	题解举例.....	199
	习题.....	202
	参考文献.....	203
附录 I	206
附录 II	212

第一章 相平衡及其研究方法

1-1 概 述

液体的蒸发、蒸汽的凝结、固体的溶解、液体的结晶、熔体的析晶以及晶体的熔融和不同晶型的转变等等都是人们熟知的相变化过程，也是科学工作者和生产技术人员十分关注的课题。在一个多相体系中，随着温度、压力和浓度的变化，相的种类、数量及含量都要相应地发生变化。如果对这个系统进行深入系统的研究并用几何图形来描绘实验结果，那么这个图形就可以反映出该系统在一定组成、温度和压力下，达到平衡时所处的状态。也就是说可以反映该系统在平衡条件下的相态，即系统内有哪些相，每一相的组成如何，各相之间相对数量多少等。这种几何图形称为相图。相图也叫平衡图，又称状态图。它是处于平衡状态下系统的组份、物相和外界条件相互关系的几何描述。

相图在许多科学技术领域中已成为解决实际问题不可缺少的工具。有人把相图比喻为航海家的航海图一样重要，这并不过分。例如在冶金工业中，控制金属的冶炼过程，对物质的高度提纯，分析金属组成和性能的关系，研究试制具有优良性能的新合金以及探讨稀土元素对改善钢的性能的影响等都与相图有密切关系，都要应用相图；在硅酸盐工业中，确定某种材料的配方，选择烧成制度，预测产品性能等也离不开相图；在开发新材料过程中，往往要研究用什么原材料在什么条件下可以形成什么相，预计可以获得什么性能。因此相平衡研究就成为解决新材料研制的重要课题；在化学、化工、矿物、地质和物理等领域中相图的应用也十分广泛。下面举几个例子进一步说明相图的重要性。

1. 在用提拉法生长铌酸锂和铌酸锶钡晶体时^[1-4]，如果用化学配比 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Li}_2\text{O}$ 及 $\text{SrNb}_2\text{O}_6/\text{BaNb}_2\text{O}_6$ 的摩尔比均为 1:1 的配料，则生长出来的单晶往往由于温度的波动在内部出现许多生长条纹。经过对相图的研究发现 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Li}_2\text{O} = 1:1$ (摩尔比)并不是 LiNbO_3 晶体的同成分熔点组成，而是处在偏离同成分熔点的富 Li_2O 区 (图 1-1)。因此生长出来的晶体组成随温度的波动而变化，结果出现生长条纹，晶体的光学性质不好。铌酸锶钡晶体也有类似情况。用 Raman 光谱准确测定 LiNbO_3 晶体的同成分熔点组成为 48.6mol% Li_2O (图1-1)。如果用同成分熔点组成配料，然后进行晶体生长，则所获得的晶体其光学均匀性比用化学配比生长的晶体提高两个数量级。同样， BaNb_2O_6 - SrNb_2O_6 系统的研究结果表明，用化学配比 50mol% BaNb_2O_6 所生成的单晶体内部出现无规则条纹。精确测定该系统同成分熔点组成，发现并不是 50mol% BaNb_2O_6 而是 35mol%—40mol% BaNb_2O_6 。实验证明在这个范围内的配料试样可生长出没有条纹的单晶体。

2. 硫是钢铁中十分有害的杂质元素，根据 Fe-FeS 系统相图 (图 1-2)^[5]，假设钢液中含 FeS 在 C 点以右，即大于 0.02wt% FeS，则冷却时先析出 α 固溶体。当冷却到 985°C 时，开始析出 $\alpha + \beta$ 固溶体共晶 (组成点 E)，这些共晶体分布在先前析出的晶粒边界上。具有这种结构特征的固体重新加热时，其中共晶体首先熔化，这就是导致热加工时在晶界处产

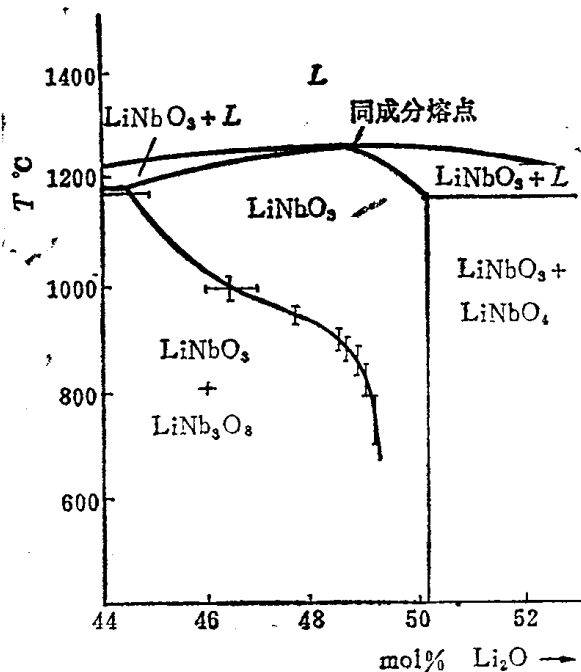


图 1-1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 二元系 LiNbO_3 相图

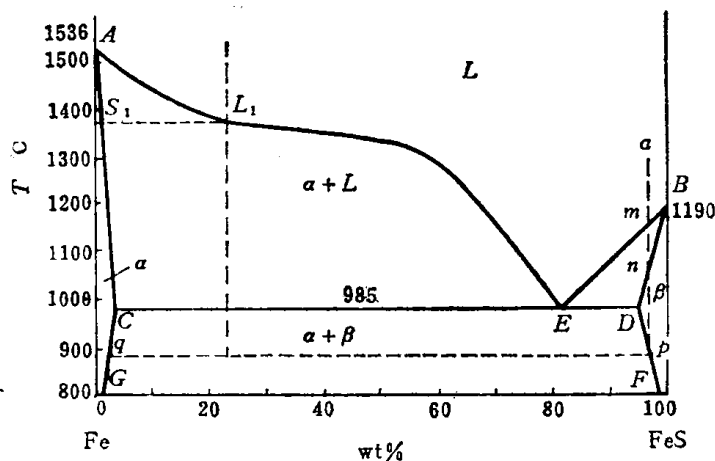


图 1-2 Fe-FeS 系统相图

图中各点组成(wt% FeS): C: 0.02 G: 0.013
E: 82 D: 95 F: 97.5

生断裂的原因，工业上称之为“热脆”现象。它破坏了钢的完整性，所以钢铁生产中对含硫量作了严格的规定。

3. 利用相平衡中的分相原理，可制得含 SiO_2 达 96% 的高硅玻璃^[6,7,8]。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{13}-\text{SiO}_2$ 系统相图如图 1-3 所示。在这个系统中存在着一个亚稳定的液-液不混溶区（即分相区）。假设组成为 C_0 的混合物高温时是均匀液相。当冷却到 T_1 时，由于动力学上的原因形成过冷液体，这时组成为 C_0 的过冷液体将分解为两相 C^α 和 C^β 。图中虚线表示亚稳定不相混溶区的范围。在不同温度下过冷液体分解后的相组成也不同。根据上述原理，如果用 75wt% SiO_2 、20wt% B_2O_3 和 5wt% Na_2O 组成的玻璃料熔融后成型，再在 500—600°C 进行热处理。这样，玻璃就分解为两个不同组成的相。其中一相几乎是纯的 SiO_2 ，另一相则富集 Na_2O 及 B_2O_3 。后者可以在适当温度下用 HCl 将其溶滤掉，留下约 100Å 左右的弥散气孔。若再将其加热到 1000°C 左右使具有弥散气孔的 SiO_2 网络密实化，即可以得到含 96wt% 以上 SiO_2 的性能良好的高硅玻璃。

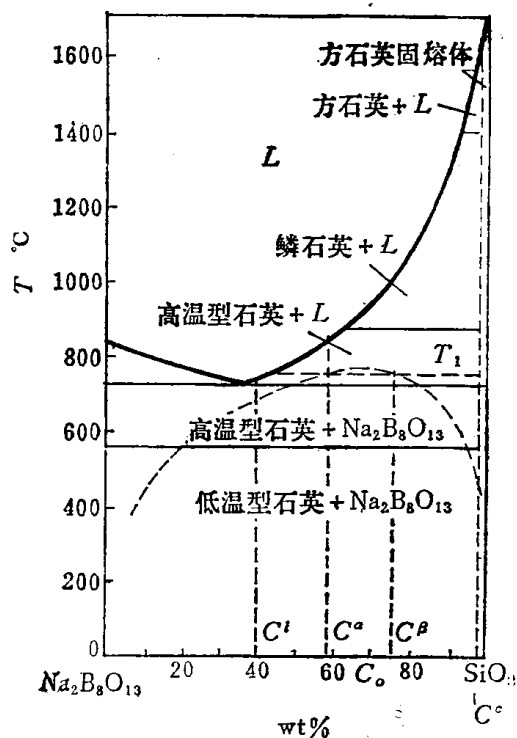


图 1-3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{13}-\text{SiO}_2$ 系统相图

4. 其它，如根据 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图，可以找出铝硅质耐火材料的合适组成以及烧成条件；根据 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图设计容易烧成的、性质优良的水泥熟料配方；

根据 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统相图可以预测各种组成的玻璃析晶情况以及怎样防止析晶；根据 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图设计出不同性能的瓷器；根据 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 相图还可以设计出各种用途的无线电陶瓷等等。

以上几个例子只是从几个侧面说明相图的重要性，其实相图在各个技术领域中都得到了广泛的应用。最近几年，美、英、日和西德等国家的材料科学工作者对 $\text{Si}-\text{Al}-\text{N}-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{Al}-\text{Y}-\text{N}-\text{O}$ 和 $\text{Si}-\text{Al}-\text{Be}-\text{N}-\text{O}$ 等多元系统进行了许多研究工作，相继发表了这方面的相图并开发了很多性能优异的高温工程材料^[9]。我国上海硅酸盐化学与工艺研究所、清华大学等单位对上述多元系统也做了一些研究并取得一定成果。

庄育智和王明贤在《相图研究方向及其在材料科学中的应用》一文中^[10]指出研究相图的四个主要方向，即开展更多的基础研究；测定更广泛的相图；确定多元相平衡条件；制定相图研究的合理规划。其中特别强调开展基础理论研究和计算机计算相图以尽快解决目前相图数量不能满足要求的问题。现在，英、法、美和西德、加拿大等国已经能用计算机向使用者提供相图数据。七十年代主要工业国成立了电子计算机计算相图的国际联合组织 CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 和 SGTE (Scientific Group of Thermodata Europe)，并自 1977 以来出版了专门刊物“Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry”，每年召开一次国际会议。

我国相图的研究工作开展较少，但近几年来已逐步形成一支可观的研究队伍。在稀土相图、高压相图、计算相图和相图的理论研究等方面都做了一些工作，在相图数据库方面有的单位已具有初步规模，为我国相图研究和发展打下了良好的基础。但是在硅酸盐方面的相图研究还是很薄弱，有待加强。

开展相图研究存在不少困难，特别是有许多材料的生产和使用处于高温、高压、低温或亚稳条件，模拟这些条件用实验方法测定相平衡关系是很不容易的。同时，研究相图要耗费大量人力、物力和财力，研究周期也较长。这些都限制了相图研究的开展，特别是多元系统相图的研究。

在研究相平衡时应注意把真平衡和表观平衡区别开来。Alexander Findlay^[11]在《相律及其应用》一书中提出的四条准则仍然可用作判断真平衡的根据。这四条准则是：(1) 真平衡对外部条件变化是敏感的；(2) 平衡浓度与时间无关；(3) 平衡浓度与各相质量无关；(4) 至少从两个方向趋向平衡可以达到同样的平衡浓度。例如水和蒸汽，不管是把水加热到某温度或是让水从一个更高温度冷却到这个温度，最后的蒸汽压总是一样的。在这种情况下水和蒸汽处于真平衡。但是在常温下水和氢及氧并存便只是一种表观平衡。因为在某种限度内连续变化压力和温度，并未发现两种气体相对量连续变化。在加热超过某限度时，两种气体相对量发生突变，再将系统冷却至常温也不能重新恢复以前的状态。这就是表观平衡的特征。

本书着重介绍相图的基本原理及其应用，有关相图的测定及理论计算也适当加以讨论，对多元系统侧重介绍四角相图的基本知识及应用。

1-2 相平衡的基本概念

为了深入掌握相平衡的知识，首先必须对相平衡中一些常用术语有正确的理解，如什么叫系统，什么叫相，什么是组分，什么是自由度等，下面分别讨论。

一、系统

选择的研究对象称为系统。系统以外的一切物质都称为环境。例如，在硅碳棒炉中烧制压电陶瓷 PZT，那么 PZT 就是研究对象，即 PZT 为系统。炉壁、垫板和炉内的气氛均为环境。如果研究 PZT 和气氛的关系，则 PZT 和气氛为系统，其它为环境。所以系统是人们根据实际研究情况而确定的。

当外界条件不变时，如果系统的各种性质不随时间而改变，则这系统就处于平衡状态。凡是能够忽略气相影响，只考虑液相和固相的系统称凝聚系统。一般地讲，硅酸盐系统属于凝聚系统。但必须指出，有些硅酸盐系统，气相是不能忽略的，因此不能按一般凝聚系统对待。

二、相

体系中具有相同物理与化学性质的均匀部分的总和称为相。相与相之间有界面。各相可以用机械方法加以分离，越过界面时性质发生突变。相和物质的数量多少无关，和物质是否连续无关。通常用 P 表示相。相有下面几种特征：

1. 一个相中可以包含几种物质，亦即几种物质可以形成一个相。例如空气就是氧、氮等气体的混合物，称为一个相。凡是能够以任何比例混合的不同气体都可以形成一个相。纯液体或真溶液也是一个相。如 NaCl 溶于水中成为 NaCl 水溶液，虽然此溶液中有 NaCl 和水两种物质，但仍然组成一个液相。不同固体以任何比例互相溶解而形成的固溶体也是一个相（固相）。但如果两个固体互溶程度有限或两液体互溶程度有限，那么这两固体或两液体混合时，若超过其互溶程度，体系中就不是一个相而是两相了。例如 30℃ 时，酚-水系统中若含 40% 酚及 60% 水（均为重量百分数），这个浓度超过了该温度时酚在水中的溶解度及水在酚中的溶解度，于是此系统就分成两个液相：一个是酚溶于水的溶液（含酚 8.75%）；另一个是水溶于酚的溶液（含酚 69.9%）。

2. 一种物质可以有几个相。例如水可有固相（冰）、气相（水汽）和液相（水）；碳可能是金刚石也可能是石墨。金刚石和石墨是不同的相。

3. 固体机械混合物中有几种物质就有几个相。如铁粉和炭粉混合在一起，尽管各自颗粒很细，肉眼看来混合很均匀，却仍然是两个相；砂糖和砂子混合在一起也是两个相。

4. 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，所有冰块的总和为一相（固相）。

总之，气相只能一个相，不论多少种气体混在一起都一样形成一个气相。液体可以是一个相，也可以是两个相（互溶程度有限时）。固体如果是连续固溶体为一相；其它情况下，一种固体物质是一个相。

三、独立组元^①

系统中每一个能单独分离出来并独立存在的化学均匀物质称为物种或组元。例如在盐水溶液中，NaCl 和 H₂O 都是物种，因为它们都能分离出来并独立存在。而 Na⁺, Cl⁻, H⁺, OH⁻ 等离子就不是物种，因为它们不能独立存在。决定一个相平衡系统的成分所必需的最

^① 也称组分或独立组分。

少物种（组元）数称为独立组元数，习惯上用字母 C 表示。通常把具有 n 个独立组元的系统称为 n 元系统。如独立组元数为 2 的系统就叫二元系统，独立组元数为 3 的系统就叫三元系统，等等。有些教科书中把独立组元称为组元，要注意只有在特定条件下，独立组元和组元的含义才是相同的。在系统中如果不发生化学反应，则：

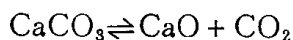
$$\text{独立组元数} = \text{物种数}$$

例如砂糖和砂子混在一起，不发生反应，则物种数为 2，独立组元数也是 2。盐水，也不发生化学反应，所以物种数为 2，独立组元数也是 2。

在系统中若存在化学反应，则每一个独立化学反应都要建立一个化学反应平衡关系式，就有一个化学反应平衡常数 K 。当体系中有 n 个物种（即 n 种物质），并且存在一个化学平衡，于是就有 $(n-1)$ 个物种的组成可以任意指定，余下一个物种的组成由化学平衡常数 K 来确定，不能任意改变了。所以，在一个体系中若发生一个独立的化学反应，则独立组元数就比物种数减少一个，用通式表示：

$$\text{独立组元数} = \text{物种数} - \text{独立化学平衡关系式数}$$

例如 CaCO_3 加热分解，存在下述反应：



三种物质在一定温度压力下建立平衡关系，有一个化学反应关系式，有一个独立的化学反应平衡常数。所以独立组元数 $= 3 - 1 = 2$ 。那么习惯上称这个系统为二元系统，可以在三种物质中任选两种作为独立组元。

如果一个系统中，同一相内存在一定的浓度关系，则独立组元数为：

$$\text{独立组元数} = \text{物种数} - \text{独立化学平衡关系式数} - \text{独立浓度关系数}$$

例如 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 与 $\text{HCl}(\text{g})$ 达平衡的系统中，因为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$ 存在浓度关系 $n_{\text{HCl}} = n_{\text{NH}_3}$ （摩尔比为 1:1）。所以独立组元数 $= 3 - 1 - 1 = 1$ 。必须注意，只考虑同一相中的这种浓度关系。

四、自由度

在一定范围内，可以任意改变而不引起旧相消失或新相产生的独立变数称为自由度，平衡系统的自由度用 F 表示。这些变数主要指组成（即浓度），温度和压力等。一个系统中有几个独立变数就有几个自由度。下面以水的相图为例讨论自由度的概念。图 1-4 为水的相图。

当室温和大气压为 101.325kPa 时（图中 M 点），只有一个液相。在一定范围内可以任意改变系统的温度和压力不致产生新相或消失旧相，因此自由度为 2， $F = 2$ 。在 N 点，系统有两个相，水和蒸汽建立了平衡。若要使系统保持这两相平衡，系统的压力就由温度确定或者温度由压力确定，物系点必须在 OC 线上变化，独立可变数只能一个即自由度为 1， $F = 1$ 。同样可以知道 O 点（即三相点）是水、汽、冰三相平衡点，可变数为 0， $F = 0$ 。这里 $F = 0$ 的意义是：如欲维持冰、汽、水三相平衡，则系统的温度压力都只能各

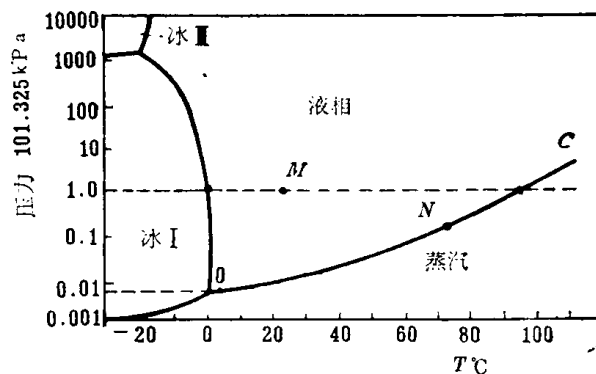


图 1-4 H_2O 相图

只能各

为某一确定值（此处为 0.0099°C , 610.483 Pa ），如果系统温度或压力改变，则系统不能维持上述三相平衡，必然引起旧相消失。这里要补充说明一下，三相点和普通所说的冰点（ 0°C , 101.325 kPa ）并不相同。通常水的冰点是暴露在空气中的冰水两相平衡的温度，其中水已被空气中的各种气体（如 CO_2 , O_2 , N_2 等）所饱和，而且气相总压是 101.325 kPa ，因此体系已非单元体系了。由于空气中各种气体溶于水，使得原单元体系的三相点温度降低 0.0024°C ，又由于压力从 610.483 Pa 增大到 101.325 kPa ，体系的三相点温度又降低 0.0075°C 。这两种效应就使三相点的温度从 0.0099°C 下降到通常水的冰点温度 0°C 。

1-3 相 律

Gibbs^[12,13]用热力学定律作为平衡理论基础，提出著名的相律，指出只有满足下面关系式，系统才能出现平衡：

$$P + F = C + 2$$

或

$$F = C - P + 2 \quad (1-1)$$

P 是系统平衡时存在的相数， F 为独立可变数的数目，即自由度数， C 为组分数即独立组元数。式 (1-1) 表示在一个平衡系统中，自由度数、独立组元数与相数三者之间的关系。相律的数学表达式也可以直接推导出来，推导过程如下：

假设一个平衡系统中有 C 个组分， P 个相。如果 C 个组分在每个相中都存在，那么对每一个相来讲，只要任意指定 $(C - 1)$ 个组分的浓度就可以表示出该相中所有组分的浓度，因为余下的一个组分的浓度可以从 100 中减去 $(C - 1)$ 个组分浓度之和即可求得。由于系统中有 P 个相，所以需要指定的浓度数总共有 $P(C - 1)$ 个，这样才能确定体系中各相浓度。在平衡时，各相的温度、压力相同（其它外界条件不考虑），应再加上这两个变量。这样体系需要任意指定的变量数应为： $F = P(C - 1) + 2$ 。但是这些变量还不全为独立变量，平衡时每个组分在各相间的分配应满足平衡条件，即每个组分在各相中的化学位应该相等：

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \dots = \mu_1^{(P)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = \dots = \mu_2^{(P)} \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_C^{(1)} &= \mu_C^{(2)} = \mu_C^{(3)} = \dots = \mu_C^{(P)} \end{aligned}$$

此处 $\mu_C^{(P)}$ 为第 C 个组分在第 P 个相中的化学位。这样，每一个化学位相等的关系式就相应地有一个浓度关系式，因此就应减少系统内一个独立变数。 C 个组分在 P 个相中总共有 $C(P - 1)$ 个化学位相等的关系式。体系中总可变量数应减去这个关系式数目，即：

$$F = P(C - 1) + 2 - C(P - 1) = C - P + 2$$

这就是式 (1-1) 所表示的 Gibbs 相律。式中 2 是反映外界条件（温度和压力）的影响。如果外界条件有 n 个，则相律的数学表达式应写成：

$$F = C - P + n \quad (1-2)$$

当体系的外界条件只有一个因素时， $n = 1$ ，则 $F = C - P + 1$ 。例如凝聚系统，因外界压力的改变对平衡系统影响不大，当压力变化不大的情况下，其影响可以忽略。这样相律表示为 $F = C - P + 1$ ，式中 1 表示温度变量。当外界条件除温度和压力外还有磁场影响，则 $n = 3$ 。如果再加上电场的影响，则 $n = 4$ ，那么相律的表达式就分别为 $F = C - P + 3$ 和 $F = C - P$

+ 4。

由相律可见，系统中组分数 C 越多，则自由度 F 就越大；相数 P 越多，自由度 F 越小；自由度为零时，相数最大；相数最小时，自由度最大。应用相律可以很方便地确定平衡体系的自由度数目。

1-4 相图的研究方法

相图是在实验结果的基础上制作的，所以测量方法、测试的精度等都直接影响相图的准确性和可靠性。另一方面由于新的实验技术不断出现，试验精度逐步提高，对原有的相图应加以补充和修正。因此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有突变。因此可以利用相变引起物理化学性质的变化来研究相变。

研究相平衡最常用的两种基本方法是动态法和静态法。

一、动态法

应用最多最普遍的动态法是热分析法。热分析法是利用系统中物质在加热和冷却过程中所发生的热效应测定冷却曲线（步冷曲线）和进行差热分析。动态法又可以分为热膨胀仪法、电导法和电阻法等。

1. 由步冷曲线测绘相图^[14-16]

纯物质的熔体冷却时，如果不发生相变或其它反应，系统的温度-时间曲线（冷却曲线）应是一条光滑曲线，如图 1-5 所示。但如果纯物质熔体在冷却过程中出现相变，则有热效应，热效应阻碍熔体进一步冷却。例如当熔体冷却到某温度时开始析晶，由于析晶而放出的热正好补偿了体系向外散失的热量，因此熔体温度保持恒定，结果冷却曲线发生转折出现水平线段如图 1-6 曲线 1 的 ab 线段。只有当析晶完毕，熔体全部转变为固相后，体系才能继续降温。如果是 $A-B$ 二元系统，那么在冷却曲线中会产生两个转折：当温度冷却到某温度

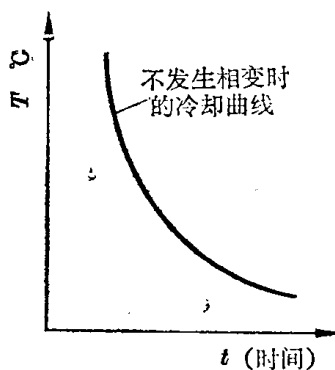


图 1-5 纯物质的冷却曲线

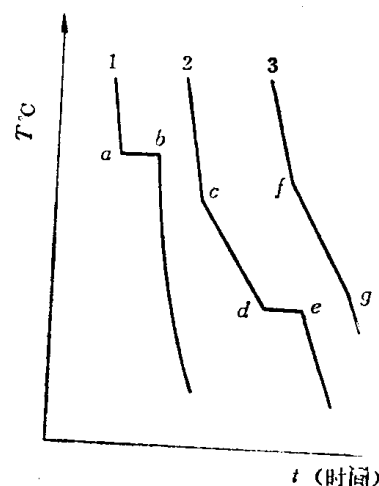


图 1-6 不同组成熔体的步冷曲线
1-纯物质熔体 2-二元组成熔体 3-二元固溶体

时, 首先析出 A 晶体, 曲线出现第一个转折。其后体系温度继续下降, 只是下降速度变缓。因为相变(放热)可以部分地补偿系统散失的热量, 如图 1-6 中曲线 2 的 cd 线段。当温度继续下降到另一值时, A 和 B 两种晶体同时析出, 曲线出现第二个转折。这时体系析晶放热正好补偿了其散失的热量使体系温度保持恒定, 曲线出现水平线段, 如图中曲线 2 的 de 线段。在 A 、 B 两种晶体完全析出后系统的温度才能继续下降。

若 A - B 二元系统形成固溶体, 冷却曲线不会出现水平线段, 只是出现两个转折点, 如图 1-6 中曲线 3 的 f 、 g 点。

下面举例说明怎样用步冷曲线绘制相图。用 Cd 和 Bi 两种金属作原料, 配比为:

Cd : 100 70 40 20 0 (%)

Bi : 0 30 60 80 100 (%)

把每一组配比的样品混合均匀, 加热到熔融(全部熔化)后再升高温度 $10^{\circ}C$ 以上, 然后测定步冷曲线。实验结果如图 1-7(a) 所示。

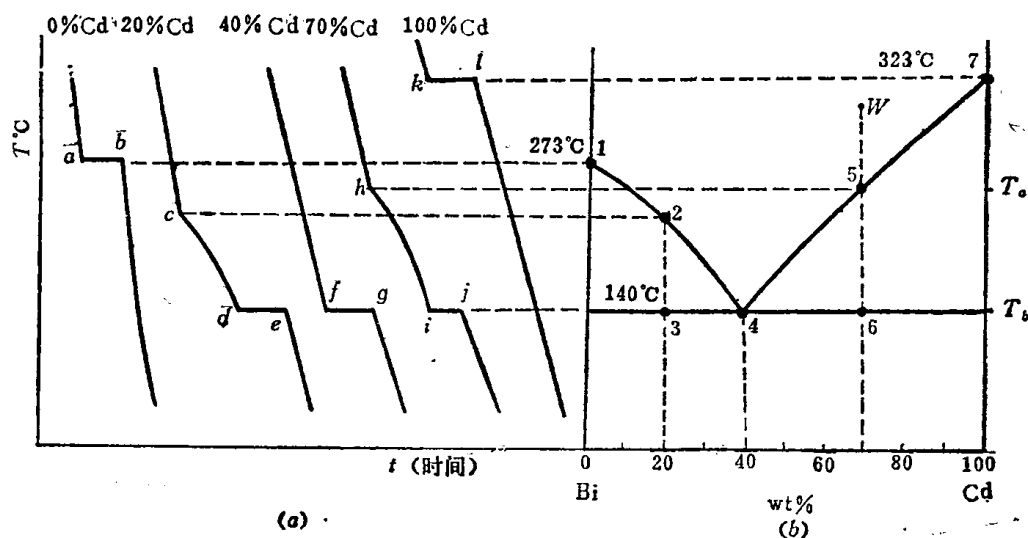


图 1-7 (a) Bi - Cd 不同组成的步冷曲线 (b) Bi - Cd 二元相图

100% Bi , 0% Cd 配比试样温度降到 a 点 ($273^{\circ}C$), 步冷曲线出现水平线段 ab , 温度保持恒定。这个温度就是纯 Bi 的熔点。

20% Cd , 80% Bi 试样温度降到 c 点, Bi 开始析出晶体并放出热量使系统冷却速度变慢, 出现第一个转折点 c 。此后随着温度下降, 系统内不断有 Bi 晶体析出。当温度降到 $140^{\circ}C$ 时, Cd 和 Bi 同时析晶, 步冷曲线出现第二个转折点 d , 这时析晶放出热量完全补偿体系散失的热量, 曲线出现水平线段 de 。析晶结束后体系温度再继续下降。步冷曲线上第一个转折点对应于相图中液相线上的一个点, 而第二个转折点对应于相图的低共熔点。

40% Cd , 60% Bi 配料试样冷却到 $140^{\circ}C$, Cd 和 Bi 同时析晶, 步冷曲线上出现水平线 fg 。这个温度为低共熔温度, 此时析出的固体称为低共熔混合物。

同样, 70% Cd , 30% Bi 配比的试样的步冷曲线也有两个转折点 h 和 i 以及水平线段 ij 。第一个转折点 h 是相图中液相线上的一个点, 第二个转折点 i 对应相图中的低共熔点。

100% Cd 试样的步冷曲线出现的水平线段 kl 对应于纯 Cd 的熔点 ($323^{\circ}C$)。

在另一方格纸上用横坐标表示 Cd 和 Bi 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，分别和相应的组成线相交，交点为 1, 2, 3, 4, 5, 6 和 7。最后把同类型的点连结起来就得一粗略的相图，如图 1-7(b) 所示。图中点 4 即为低共熔点，此点的温度称为低共熔温度。

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

2. 由差热分析曲线 (DTA) 测绘相图^[17,18,19,20,21,22,23]

用差热分析 (DTA) 方法绘制相图比用步冷曲线方法省时、省力、省样品，而且可以定量测定相变热。

利用差热曲线测绘相图时，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。通常一个熔融吸热峰（或者析晶放热峰）至少由四个点组成，它们对应的温度为：起始温度 T_i ；外推起始温度 T_e ；峰顶温度 T_m ；终止温度 T_f ，如图 1-8(a)。六十年代以前，用哪一个温度表示相变温度的都有，以 T_m 者最多。但由于试验仪器、试验条件、试样状况不同，所得结果差别较大。后来国际热分析学会 (ICTA) 标准化委员会确定了十种物质，其中八种无机物(固-固相变)，两种纯金属（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_e 与热力学平衡温度基本一致，不受升温速率影响，因此确定用 T_e 作为熔点（或相变）温度。如果热效应峰很尖锐也可以直接用峰顶温度作为相变温度。

将配比为 70% Cd 和 30% Bi 的试样加热到熔点以上，再作降温 DTA 曲线，试验结果见图 1-8(b)。图中 wx 是 DTA 基线。 x 点由外推法求得（即 DTA 曲线上 ef 延长线和基线的相交点），其对应温度为 T_a 。 g 点为峰顶，对应温度为 T_b 。温度为 T_a 时，固体 Cd 开始析晶放出热量，DTA 曲线上形成一个起初较陡后来拖尾的峰。峰的面积取决于 Cd 在混合物中的比例，Cd 含量越多峰面积越大。当温度下降到低共熔温度 T_b 以前，DTA 曲线将再次回到基线。温度到达低共熔温度时，Bi 也开始析晶。这时放出的热量足以使试样温度保持恒定，而参比物仍然按原速率降温。因此 DTA 曲线上将形成一个很陡的放热峰，其峰的面积和 Bi 含量有关，Bi 含量多此峰面积大。峰顶对应温度 T_b 即为低共熔温度，而前面提到的外推起始温度 T_a 为相图中该组成试样冷却到液相线时的温度。Cd 和 Bi 全部析出之后试样进一步冷却，DTA 曲线回到基准线 yz 。如果改变 Bi-Cd 配比，用

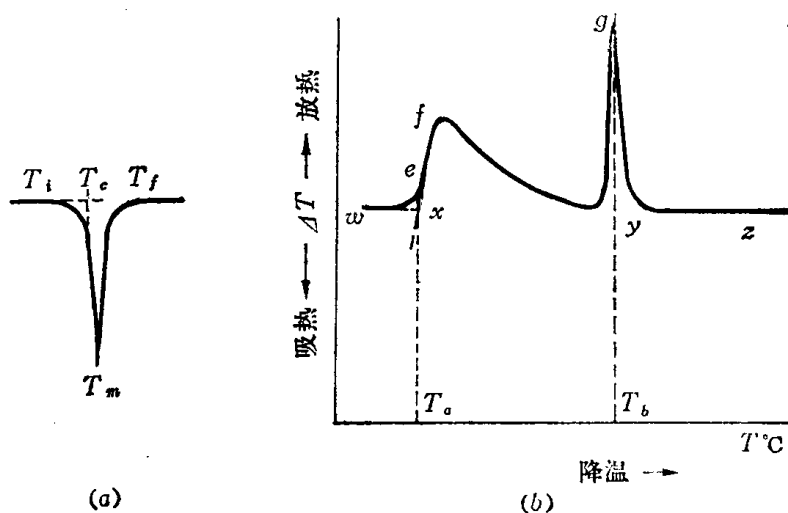


图 1-8 (a) 固体熔融吸热峰 (b) w 组分 (70% Cd, 30% Bi) 试样冷却 DTA 曲线

同样方法可作出另一条 DTA 曲线。在不同配比的冷却 DTA 曲线中，如果只有一个有放热峰，则该 DTA 曲线对应的配比为低共熔组成，由放热峰可找到其低共熔温度。纯物质的 DTA 曲线也只有一个热效应峰，其相应的相变温度为纯物质的熔点。纯物质的熔点也可以用其它方法测定。实际上，绘制相图时通常是先做加热的 DTA 曲线，然后再做降温的 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 1-9 是一个假想的复杂二元系统相图和对应的七条 DTA 曲线^[18,19]。这里采用加热 DTA 曲线。利用七条 DTA 曲线再加上两个纯组分的熔点就能绘出二元系统相图。首先找出各 DAT 曲线上与相图上液相线对应的点。除曲线 4 和 5 外每一条加热 DTA 曲线都有一个最高温度吸热峰，峰的尾部很陡，说明试样全部变为液相，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。因此如果把所有加热 DTA 曲线的最高温度吸热峰的尾和基线的外推交点连结起来就是相图的液相线，如图 1-9 (上) 虚线所示。曲线 4 只有一个尖锐吸热峰，峰两边都很陡，说明试样组成是低共熔点组成，峰顶对应温度是低共熔点温度。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。峰顶对应温度为化合物 γ 的熔点。同样在曲线 2 和 3 中可以找到有化合物 β 的不一致熔融的相变吸热峰及其相应的温度。在曲线 3 上还可以看到表征低共熔温度的吸热峰。其它曲线也可作类似的分析。由此可见， T_1 是 β 和 γ 两化合物的低共熔温度， T_2 是 γ 和 δ 两化合物的低共熔温度，而 T_3 为 β 化合物的不一致熔化温度。最后把 DTA 曲线上相同性质的点连结起来就可制得相图。试验不同组成的样品越多，所得相图越准确。

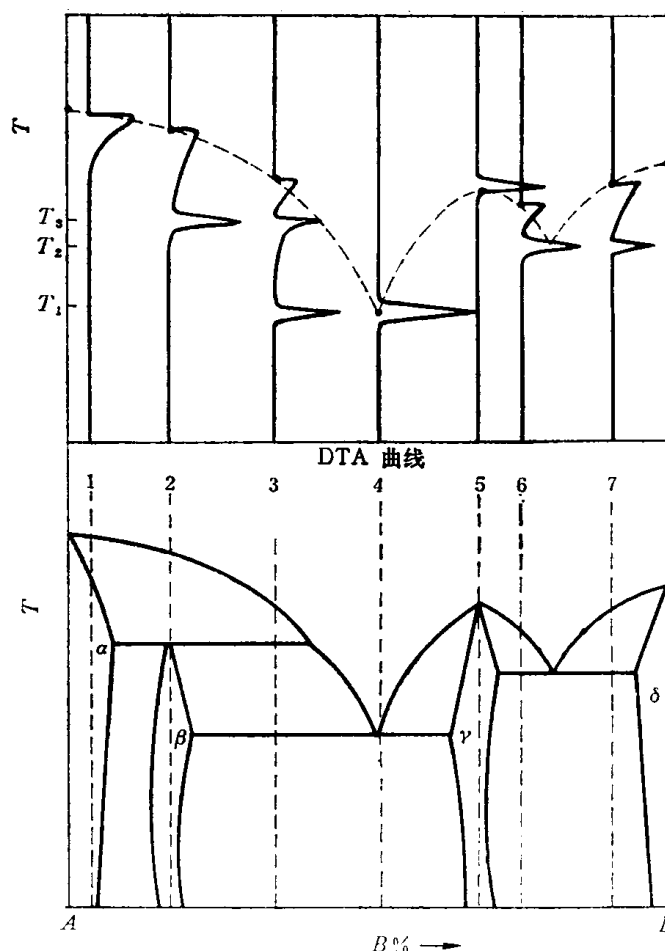


图 1-9 假想二元系统相图及其 DTA 曲线

以上是用差热分析制作相图的粗略情况，其细节可进一步参考有关资料。要制得准确的相图，试样的制备是很重要的。试样要尽量均匀，组成配比要准确。最好在 DTA 坩埚内直接混合试样，若做不到也可以事先取足够数量的纯组分，准确称量后混合，但操作最好在惰性气体中进行，以防止氧化和分解。用密封坩埚也可以。升温速度不宜太快，一般在 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 至 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 为好。在研究相图中如果采用差热分析、X 光、显微镜等几种分析技术配合，将会获得更好的结果。

以上是用差热分析制作相图的粗略情况，其细节可进一步参考有关资料。

要制得准确的相图，试样的制备是很重要的。试样要尽量均匀，组成配比要准确。最好在 DTA 坩埚内直接混合试样，若做不到也可以事先取足够数量的纯组分，准确称量后混合，但操作最好在惰性气体中进行，以防止氧化和分解。用密封坩埚也可以。升温速度不宜太快，一般在 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 至 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 为好。在研究相图中如果采用差热分析、X 光、显微镜等几种分析技术配合，将会获得更好的结果。

3. 由热膨胀曲线测绘相图^[24,25]

材料在相变时常常伴随着体积变化（或长度变化）。如果测量试样长度 L 随温度变化的膨胀曲线，就可以通过曲线上的转折点找到相应的相变点，如图 1-10 所示。假如有一系列不同组成试样的膨胀曲线，就可以根据曲线转折点找到相图上一系列对应点，把相图上同类型的点连结起来就得到相图。

用热膨胀法研究相平衡时常出现过冷和过热现象，因此一般采用低速率加热和冷却以减少误差。用膨胀曲线测定固态相区的界限，特别是测定固态相变效果较好，所以常和差热分析配合使用。用来测量热膨胀曲线的仪器种类很多，可参阅有关专著和文献。

4. 用电导（或电阻）法测绘相图^[26]

物质在不同温度下的电阻率（或电导率）是不同的，在相变前后，物质的电阻率或电导率随温度变化的规律也不同。根据这个特点，测定不同配比试样的电阻率 ρ 随温度变化的曲线，然后根据曲线上转折点找出相图中对应点，如图 1-11 所示。另一方面，物质的电阻率

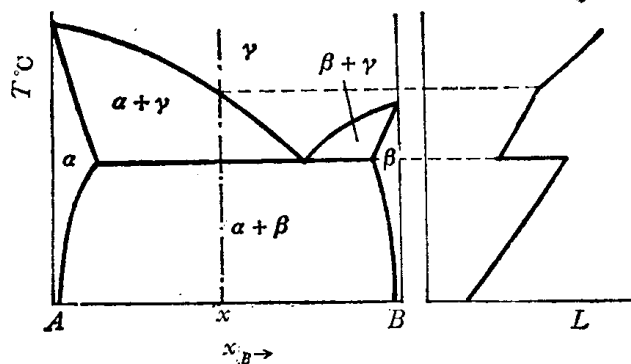


图 1-10 由热膨胀曲线测绘相图示意图

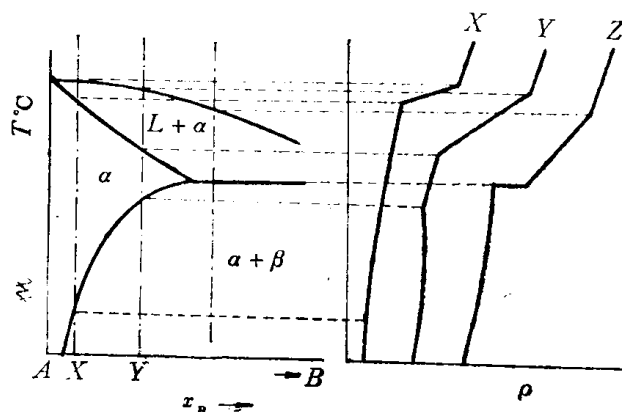


图 1-11 用电阻率随温度变化曲线测绘相图

还随其组成的不同而变化。固溶体中各组分比例不同，其电阻率也不同，而且呈非线性变化。当固溶体中某组分达饱和后，电阻率随系统组成的变化就不很明显，而且呈线性关系。根据这些特性也可以通过电阻率曲线推测固溶体的固溶度曲线。图 1-12 是电阻法测绘相图中固溶度曲线的示意图。

总之，动态法测绘相图，方法简单又不要求复杂设备，凡是相变时伴随的各种性能变化参数均可用来测绘相图。这个方法的缺点是对粘度大的材料很难达到平衡状态，因此存在较大误差。其次这个方法只能确定相变温度，不能确定相变物质的种类和数量。因此在实际工作中往往配合其它研究方法来测绘相图而不是单独使用。

二、静态法（淬火法）^[27-30]

静态法基本出发点是在室温下研究高温相平衡状态。将选定的具有不同组成的试样，在一系列预定温度下长时间加热，保温直到系统达到平衡状态，然后将试

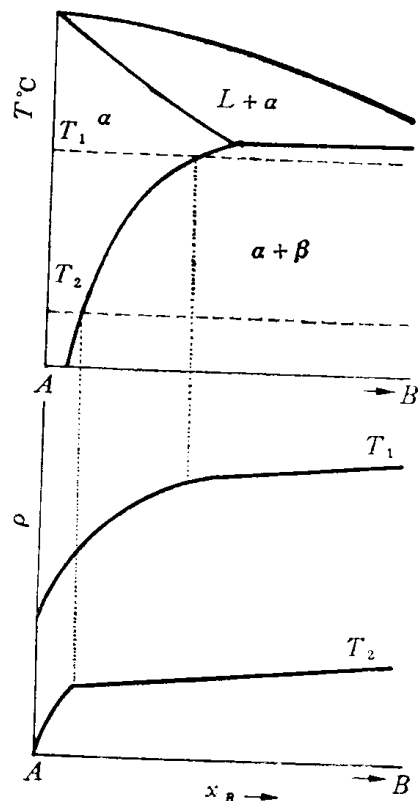


图 1-12 用电阻法测绘相图中固溶度曲线示意图

样迅速投入油中淬火（淬火后的样品仍然保持着高温平衡时的物相）。最后对试样进行分析研究确定存在的相的种类和数量等。把研究的结果用几何图形表示出来就是所需要的相图。

例如 $A-B$ 二元系统可以在温度-组成图（图 1-13）中以若干小圆圈表示。每个小圆圈都代表某种状态下的平衡样品，对这些平衡样品进行分析，其结果有如下几种情况：（1）若试样全部为玻璃相，说明试样全部熔融为液相（淬火后成为玻璃相）。这些试样对应的温度-组成点应在液相线以上的液相区内。（2）若试样全部是 A 和 B 晶体，则这些试样的温度-组成点应在固相区（即 $A+B$ ）。（3）若试样有固相也有玻璃相，那么试样的温度-组成点必定是处于固液两相，（即 $A+L$ 或 $B+L$ ）。因此通过对各试样的分析研究，确定相态、相种类和数量，最后就可以制出相图。

1. 试样制备

淬火法对试样要求很严格。原料纯度及试样的均匀性都直接影响试验的准确性，因此原料越纯越好。

按设计配方要求准确配料，混合均匀后获得合乎要求的混合料。有时采用混合后熔化，然后冷却再磨细来制备混合料。为了确保混合料的均匀性，可采用多次重复操作最后获得理想的均一混合料。试验时取少量制备好的混合料约 0.1—0.01 克（试样少，易淬火），放置在坩埚内（最好用白金坩埚）。在炉内加热达到设计温度，恒温使试样达到平衡状态，然后将试样淬火就可得到相分析用的样品。

在制备分析样品时，主要问题是如何判断试样是否已达平衡。硅酸盐材料因粘度大，到达平衡是很困难的，有时要持续相当长的时间才能达到平衡。一般采用相对平衡来缩短研究周期。具体办法是将第一次相分析的样品磨细再进行第二次相同条件的试验，只要延长保温时间即可。若延长保温时间的第二次试验，其相态没有发生进一步变化，就认为第一次试验条件下的样品已达平衡状态；若第二次试验结果，相态发生变化，则需进一步延长保温时间重复试验直到相邻两次试验的相态不发生变化为止。

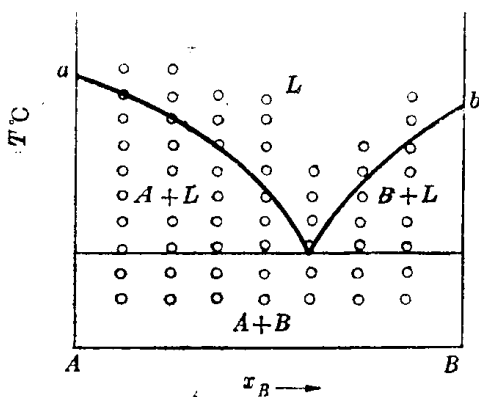


图 1-13 假想 $A-B$ 二元系统相图淬火法试验方案

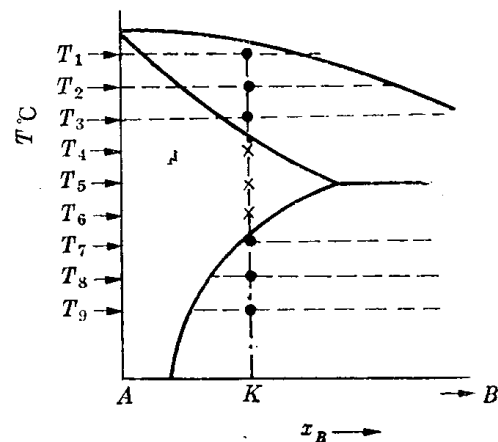


图 1-14 显微镜相分析法测绘相图示意图

2. 相的分析鉴定

通常采用显微镜或 X 射线分析法或者两者配合使用。

① 显微镜相分析法

设 $A-B$ 二元系统如图 1-14 所示。对 K 组成试样设计九个温度 T_1-T_9 ，将试样在