

相图的研究方向及其在材料科学中的作用

庄育智 王明贤

(中国科学院金属研究所)

当前相图研究工作主要可归结为四个方面:(1)开展更多的基础研究;(2)测定更广泛的相图;(3)确定多元相平衡条件;(4)制定相图工作的合理规划。本文对这四方面的工作及其在材料科学中的指导作用给予扼要介绍和分析。材料生产是相图研究的主要推动力,正确的组织相图工作,合理的应用相图,是促进材料发展的重要步骤。

一、相图与材料生产

每个材料科学工作者都或多或少从不同角度应用过相图,在地质、陶瓷、物理、冶金、化工和化学等方面,相图的应用也很广泛。相图是材料发展和生产的重要基础,是材料科学的重要组成部分。

从学科角度看,相图面对着繁多的组元,面对着多种外界条件的变化,可供研究的相图是无穷多的。但是,人们只是选择了目前最急需的一部分,这说明相图工作是与工业生产密切相关的。因此,不难理解为什么一些发达的工业国重视相图工作,实际上,在这些国家中,对相图提出迫切要求和提供资助最多的是产业部门。

人们想得到在特定条件下使用的材料,都必须从相图上了解材料可能存在的条件,或从中得到发展新材料的启发。在选择合理的制备工艺过程中,也必须根据相图知识确定可能的实验范围。有人把相图比作航海家手中的航海图,这并不过分。以美国经济为例,由于1.缺乏相图数据或根据不可靠的相图数据设计造成

的失败;2.产品使用中采用过高的安全系数;3.相图工作中的错误指导和不必要的重复等,估计每年损失达十亿美元。

二、当前相图研究的四个主要方向

1. 开展更多的基础研究

与过去几十年比较,自七十年代以来,从学科角度研究相图的基础工作越来越多。其根本原因是实验方法已经不能满足材料发展的需要。有几个方面的矛盾日趋尖锐:从数量上讲,已经测得的相图始终不能满足各方面的要求,尤其近十几年来,由于材料应用范围的迅速扩大,这个矛盾更加突出;多数工业材料是多元系,而实验测定多元相图,却是十分艰巨的工作,甚至在很多情况下是不可能的;许多实际材料的生产和使用,要求在高温、低温、高压或亚稳条件下,靠实验方法测定这些相图,一般都会遇到较大困难;用实验方法测定相图,特别是多元相图,人力和物质消耗较大。鉴于上述原因,相图的基础研究工作近十几年来取得了可喜的进展,下面简要介绍两例。

(1) 电子计算机计算相图

电子计算机的广泛应用和计算数学的发展,为计算相图提供了强有力的工具,使人们望而生畏的许多繁重计算,几乎随手可得。过去许多可望而不可及的数据,已能满意地得到。这就为人们展现了一个新的前景,提供了广泛、深入地开展计算相图的可能性。

自七十年代以来,各主要的工业国都相继开展了这方面的工作。目前已基本上形成了计

算相图的初步模型,并且成立了国际联合组织,如 CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) 和 SGTE(Scientific Group of Thermodata Europe),建立了一些研究中心,自 1977 年以来,出版了专门刊物“Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry”,确定每年召开一次国际会议。

在过去十几年里,已经计算过许多二元、三元相图,大部分工作以研究平衡相的数学表达、数据评价和计算方法为目的,有的工作还提供了较准确的数据。但目前还没有达到广泛、准确提供数据的阶段。至于计算高于三元的相图,目前仅处于开始阶段,报道的资料不多,主要是针对四元相图的局部区域。

目前,计算相图面临三个主要问题,一是各种不同相的自由能数学表达。由于所研究的对象是数目庞大性质各异的“相”,而且可能涉及到高组元状态所构成的复杂整体,想用几个数学公式完善地描述如此复杂的变化,困难甚大。二是表达式中参数的确定。这是计算相图面临的一个很大的困难。一般给定温度、压力或组成后,主要从已知实验热力学数据计算出真正反映体系性质的一些参数。但是,目前实验测得的热力学数据远远不能满足要求,从理论上计算这些参数,困难更大。三是数学处理技术。针对千变万化的体系,可能采取不同的数学表达式,表达式中的参数又各不相同,这样数值波动可能很大,因此目前还没有一个普遍适用,又十分方便的计算机程序。造成上述困难的根本原因是研究对象的复杂性,要达到真正普遍、准确地预测相图,必须在理论上有所创新。

(2) 相图的表达

相图是不均匀体系中“相”关系的图形表示。一个完整的三元相图,需要在三维空间划出相区,这无论对制图者,还是使用者,都十分不方便。截面法可能较好地表达三元相图,但对四元相图,截面法有很大的局限性,它不能反映第四组元变化对相区的影响。对四元以上体系,它的缺点就更明显。投影法实际上比截面法更不方便,所以没有得到广泛应用。由此可

物理

见,想以传统的图形法表示多元相图,看来是困难的。

然而,多元相平衡条件的解析表达式可以用计算机存储和计算,尽管目前工作还不多,但仍有可能是一个富有生命力的方向。以 Ag-Mg-Zn 三元系为例,液相界面温度 T 与组元成分之间有如下关系:

$$T = K_0 + K_1a + K_2b + K_3a^2 + K_4ab + K_5b^2,$$

a 为 Al 的含量, b 为 Mg 的含量,只要实验测定六个点,则常数 $K_0, K_1 \cdots K_5$ 即可确定。这样,只要计算机存入上述公式,就等于一个液相面存入了计算机。类似的工作,当然可能扩展到多元系。这种方法有一个最大的困难,就是如何找到表达相界的数学模型。类似的工作,还有相图数据库,它以热力学函数形式存入了相图,所以也称之为热力学数据库。数据库当然有更广泛的用途,但对相图而言,它也是一种表达方式,目前已趋向计算机标准化。现在英、法、美、西德和加拿大等国,都能为使用者提供相图数据,很方便。

作为相图的基础研究工作,还有两方面应当提及,一是从某种实用观点出发,推测某些相是否出现,并以某种特定的相图表达出来,如 Phcomp (Phase Computation) 法,对推测变形镍基高温合金中某些相如 σ, μ 和 χ 的出现提供了工业控制条件。二是从统计物理观点计算简单相图,提供相形成规律的基础知识。但由于前者缺乏理论基础,后者对实际相而言又过物理理想化,所以,适用范围受到限制。

2. 测定更广泛的相图

材料的发展可归结为两个方面,一是不断扩大材料的种类,二是得到最佳使用效果,相图作为达到上述目的提供了大量数据,反过来,人们对材料的这种需求也促进了相图的发展。在冶金、陶瓷、半导体、超导、磁性、熔盐、玻璃、晶体、建筑、矿物、地质、化工、电力、界面和储能等方面,使用不同材料,因此需要的相图也各异。就被测定的体系而言,有金属-金属、金属-非金属

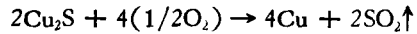
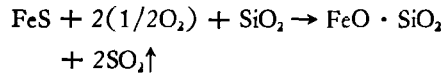
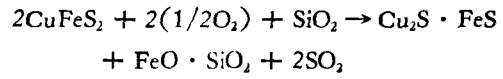
属、非金属-非金属、金属-化合物、非金属-化合物和化合物-化合物等；就被测定的相图种类而言，有平衡图、亚稳图、高压图和表达某种特性的相图。其中以冶金平衡图、陶瓷相图和半导体相图研究得较为系统。由此可见，随着人们对材料的需求，测定的相图范围也越来越广。下面以平衡相图、亚稳相图、高压相图和表达某种特定性质的相图为例，说明相图与材料生产的关系。

(1) 温度-成分平衡图与粗铜生产

在各种相图中，温度-成分平衡图在材料生产中应用最广泛，大家所熟知的钢铁生产和金属的区熔提纯是两个典型例子。下面我们再以粗铜生产为例，说明相图的指导意义。

粗铜生产包括两步，第一步是从矿石生产铜精矿，第二步是从铜精矿生产粗铜。第一步涉及到 Cu, Fe, SiO₂, O₂, S 和 Ni 等组元的高温相平衡，但是这不仅缺乏 Fe-Cu-S-O₂, Fe-Cu-S-Ni 和 Fe-Cu-SiO₂-O₂ 等四元系数据，连 Fe-Cu-S 系的数据也不能满足要求，这对铜精矿生产工艺的理解、控制，尤其是进一步改进，都是不利的。

从铜精矿 [黄铜矿 (CuFeS₂) 和黄铁矿 (FeS₂)] 生产粗铜主要的反应为



这个生产过程可以从有关的两个相图(图 1)得到解释。铜精矿大约含有 30% Cu, 30% S 和 40% Fe, 当加热至 1000°C 时，硫化物被氧化，使硫化物富集了铜，向生成 Cu₂S 方向移动，而铁被氧化成 FeO，在有 SiO₂ 存在时，FeO 与 SiO₂ 形成 FeO · SiO₂。由于 FeO · SiO₂ 是一种低熔点，低密度的熔渣，而熔融的 Cu₂S 却是较致密的，因此两者不互溶，在稍高温度，如高于 1206°C，则可将富 Cu 的硫化物与熔渣分开。当铁被完全氧化时，硫化物中基本是 Cu₂S，即沿 Fe-Cu-S 相图中粗线移向 Cu-S 一边。所得到的 Cu₂S 继续氧化，就得到了粗 Cu。此两相图明确指出，除硫和除铁过程，可以一直进行到 Cu-S 一边，即基本不含有铁。在 Cu-S 一边继续除 S，可以得到纯 Cu。从左边相图可知 FeO · SiO₂ 熔渣均匀区范围，即 SiO₂ 的合理加入量，这当然也是关键的数据。如果没有这样的相图数据，反应程度和原料加入量的控制，以及工艺改进，都将缺乏指导原则。

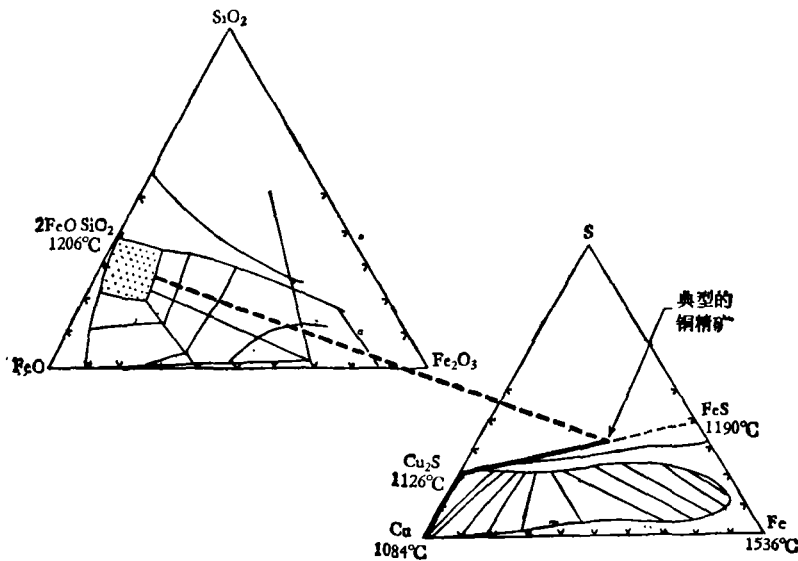


图 1 熔炼粗铜所用的相图

从粗铜生产过程，我们看到了相图数据可以指导生产过程，但也看到了相图数据不足。类似的情况在材料研制中是屡见不鲜的。

(2) 亚稳相图与材料生产

实际工业材料中，绝大部分“相”都处于亚稳态。由于这种状态决定于温度、压力和其它条件的连续变化，因而构成了一个比平衡图更复杂的体系。尽管亚稳相图比平衡图更直接更重要，但是，至今人们还未能明确其定量关系，更谈不到广泛测定和预测。近十年来，由于非晶材料和快冷技术的出现，亚稳相和亚稳相图的研究已成为一个值得重视的方向。下面就其在材料生产方面的应用加以说明。

作为亚稳相图，一个经典的例子是外推 Fe-C 平衡图中奥氏体 γ 相界到低于共析点，得到亚稳奥氏体。不同冷却速度，得到不同稳定程度的奥氏体，而这种亚稳奥氏体的分解，控制着珠光体的生长速率。在低于共析点温度，铁素体和渗碳体的自由能低于奥氏体，亚稳相界只是假定奥氏体是稳定状态时的溶解度。这种相界可以通过外推铁素体-奥氏体和奥氏体-渗碳体的平衡条件计算出来，见图 2。

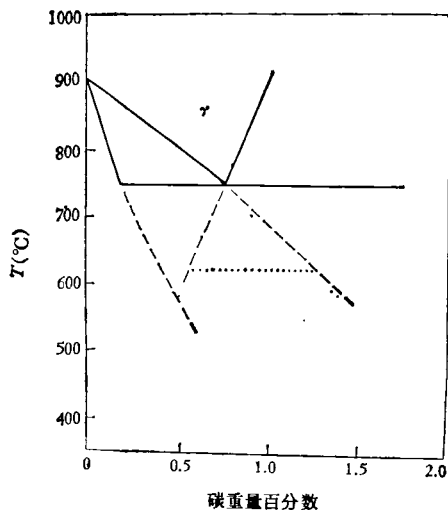


图 2 Fe-C 系溶解度曲线外推至低于共析点

在具有 Spinodal 分解的相图中，处于平衡相界与 Spinodal 线之间的单相合金，通过亚稳分解，即以通常的形核、长大方式分成两相；而

物理

进入 Spinodal 区的单相合金发生不稳定分解，没有热力学能垒。在动力学过程与产生的形态上，这两种分解有明显区别。近年来，应用 Spinodal 分解解决材料生产问题已经引起了重视。例如，工业生产的 Cu-5%Ti 合金，若将其成分改为 Cu-10%Ti，热处理工艺可以大大简化，由原来的固熔处理、冷加工和过时效，改为液态直接淬火，并能得到更佳的综合性能，这里主要是利用了 Spinodal 分解。

有些相图给出马氏体转变线 M_s ，实质上这是亚稳马氏体析出的边界条件，在实际热处理中，常常应用这条亚稳相界，如在得到高强亚稳 β -Ti 合金时，就注意了马氏体出现的可能性见图 3。在半导体、超导体和玻璃等材料生产中，亚稳相图也得到了具体应用。随着人们对亚稳态的深入认识，亚稳相图的定量描述、理论预测和实验测定，将会有较快的发展。

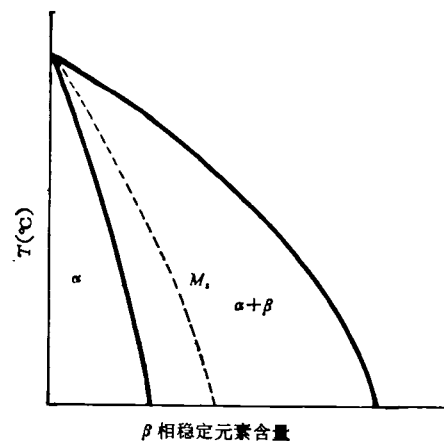
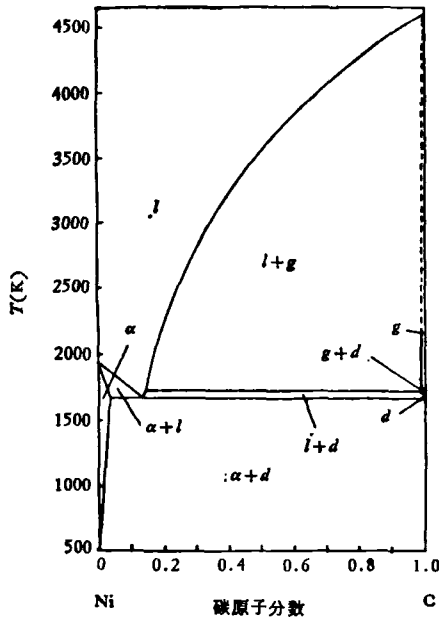


图 3 钛合金相图

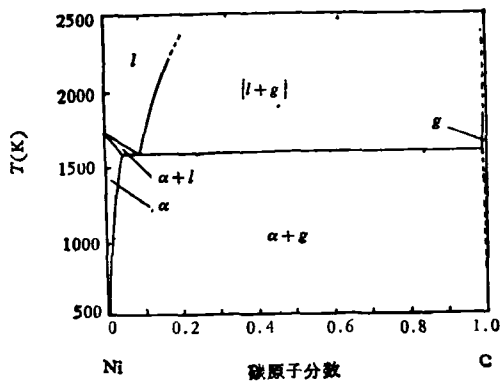
(3) 高压相图与金刚石生产

自 1955 年人工合成金刚石以来，高压相的研究工作受到广泛重视，发现了大量的高压相。下面以金刚石生产为例，说明高压相图的应用。

直接从碳合成金刚石要求较大的压力，如 400 千巴 (1000K)，而间接合成金刚石，只需较低压力，如 45 千巴 (1400K)。下面举一例，说明间接法制备金刚石与相图的关系。如以镍为催化剂合成金刚石，关键控制条件来自图 4 相



(a)



(b)

图4 Ni-C相图 (a) 54千巴; (b) 常压

图资料。图4中 α 为以Ni为基的固溶体， g 为以石墨为基的固溶体， l 为液态合金， d 为金刚石结构。由图4(a)可知，当压力为54千巴，在1667—1728K时，出现一个温度范围很窄的液态(l) + 金刚石(d)两相区，而在图4(b)中，由于压力较低，不出现($l+d$)相区。金刚石在液体(l)中，最适宜形核和长大。与Ni-C系类似，有些金属和合金也有同样的性质。

在研究地球结构时，发现了离地面400公里和600公里处有两个地震不连续区；地壳内

SiO_2 ，Si和 $(FeMg)TiO_3$ （钛铁矿）等有异常结构；在研究元素和化合物的高压性质时，也有许多重要发现。所有这些都与实验室高压实验密切相关。随着人们对高压行为兴趣的增长，高压相和高压相图的研究将会得到更快的发展。

(4) 表达某种特定性质相图的应用

为了反映某种特定性质，如超导转变温度与成分关系，磁性转变与成分的关系，用类似相图的形式表达，实际意义更加明显。下面以选择制备压力容器材料为例加以说明。

煤液化的高压容器，要求在几百个大气压下工作，容器内含有40—50%的 H_2 和 H_2S ，选择制作容器的钢材常应用一种特殊的相图——Nelson图，见图5，钢的实际使用条件，必须位于相应曲线的下方，才能保证安全。这种曲线图十分类似 $T-P$ 相图，但是，有更明显的实际意义。

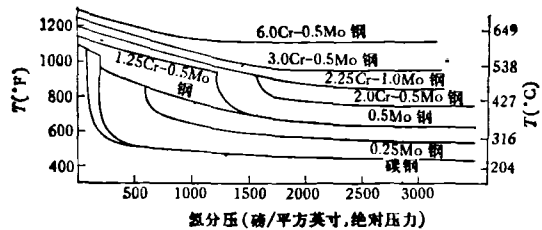


图5 在氢环境中钢的使用极限 (Nelson图)

3. 确定多元相图

相图的发展是从低元系向高元系。人类使用的材料大部分是多元系。但目前已有的相图数据绝大部分是二元和三元系。如果能较方便地得到多元系存在状态，势必会使材料研制出现一个新的局面。目前已经出现这种趋势，测定和预测多元相平衡条件的工作日趋活跃。

多元相图的实验测定，最主要的困难是人力、物力消耗太大。对高于四元的相图，几乎是令人望而生畏的，所以实测的四元和四元以上相图，比起可能测定的相图，数量少得多，而且几乎都是只测定了局部相区。

按热力学原理计算四元和四元以上相图刚刚开始，但已成为相图发展的重要方向。

与二元或三元相图相比，多元相图的测定与计算，与实际材料生产有更明显的关系。如 C-Si-N-O₂ 系、Al-Ga-In-As 系和 Fe-Cr-W-C 系的计算，为高温陶瓷、半导体和钢的生产提供了重要数据。在多元相图确定中，把必要的实验测定与热力学计算结合起来，看来可能是更有效的方式。

4. 相图工作的合理规划

已测定和计算过的相图可归纳为两类，一类具有明确的实用背景，另一类为理论探讨。材料的发展和相图体系的逐渐复杂化意味着相图是一个宽阔的领域。实际上，人们只是优先研究了那些十分必需的相图。关于这一点，有人曾作过一个粗略的计算，如果我们只考虑 80 个重要元素，按过去 50 年来平均每每周完成一个二元相图的进度计算，假定测定一个三元系要用测一个二元系的五倍时间，即每年可完成 10 个三元系相图，则测定 80 个元素组成的 50000 个三元系，至少需要 5000 年，假定测定一个四元系相图的时间与一个三元系相同，则测定 80 种元素组成的四元系，至少要 100000 年。这决不是夸张，与我们所面临的体系比较，这种估计还很不完全，何况还没考虑到其它因素的影响。这就向我们提出一个必须回答的问题：应当怎样合理地安排相图工作。

实际上，已经测得的相图与需要的相图，在数量上相差很远，特别是高温、低温、高压、亚稳和多元相图，更是供不应求。何况有些已发表的相图数据误差较大，甚至有错误。如果相图工作者忽视了互相交流，又没有密切联系生产实际，势必会造成一种不必要的浪费。

所以，开展相图工作必须要有合理的计划。许多国家目前已经建立了相图测定、计算、评价和编辑中心。但实际上仍然不能满足相图工作的客观要求，必须建立国际间的交流，制定统一规划，才能更有效地进行相图工作。鉴于这种需要，已经建立的国际联合组织，除 CALPHAD, SGTE 外，还有 IAEA (International Atom Energy

Agency)。“美国合金相图资料计划”实际上已在起着国际相图组织的作用，属于这个计划的“合金相图国际委员会”，由 86 人组成，其中美国 60 人，英国 5 人，西德 4 人，法国、加拿大、瑞士和日本各两人，印度、瑞典、奥地利、阿根廷、波兰、意大利、中国、以色列和苏联各一人，它包括世界上合金相结构、相图和合金热力学方面的著名专家。这个计划的组织形式如图 6。这个相图计划、评价、编辑组织，虽然历史不长，但已提供了许多有益的工作，其中包括评价平衡图、提供热力学、晶体学和亚稳相的资料，今后还会在相图发展和材料生产方面发挥重要的作用。

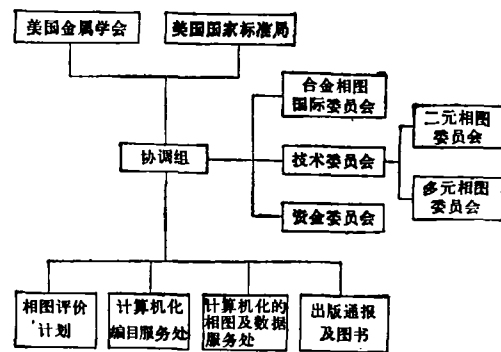


图 6 美国合金相图资料计划

三、结 语

近年来，我国相图工作已经形成了一支可观的队伍，在稀土相图、高压相研究、计算相图和相图理论方面做了一些有益的工作。在相图数据库方面，有的单位已初步形成规模，对我国相图发展，是一支宝贵的力量。为了更好地发挥相图在材料科学中的作用，看来我们必须做好两方面的工作：1. 对我国材料生产现状、发展和资源做较仔细的调查，在此基础上，提出我国相图工作规划。2. 建立国内相图规划组织，负责联系、协调、交流相图情报。另外，为了解世界相图工作现状，吸取国外对我有益的经验，应争取参加国际相图组织。