

# 相图研究工作进展

张维敬

(北京钢铁学院)

相图是描述物质体系热力学相平衡关系的一种几何表达方式。历史上大多数的相图是通过实验测定而建立的。近二十年来,材料科学与工艺这门学科的形成和进步,相图做为材料体系信息的重要来源,起了很大作用;而材料科学与工艺的深入发展,亦对相图研究提出了进一步的要求;计算机技术又为相图研究提供了新的工具。近些年来,相图热力学计算方面的研究,发展很快,已初步形成一个相对独立的相图研究分支,在满足现代材料科学对相图研究的要求上,起了重要作用。目前,相图的理论研究、实验测定和计算机计算已形成相图现代研究的三种基本途径。本文意在向物理学界非相图专业的专家们介绍这方面的进展。

## 一、传统相图及其作用

相图是对一个物质体系相平衡信息进行图示的总称。一个体系的相平衡,都是在相应的条件下实现的,这些条件可以是各种热力学变量,例如温度、压力、成分、化学位、各种元素或分子的活度或分压等,用不同的变量作坐标轴,可以组成各种形式的相图。冶金和材料科学中最常使用的是常压下的温度-成分( $T-X$ )图。使用它,可以显示材料体系在不同温度和成分下各种相稳定存在范围。历史上用实验测定方法建立的绝大多数都是这类相图。本文称其为传统相图。

一个体系的相图测定,往往是由不同的作者分别从不同的侧面进行的。一般来说,都要经过长期的科学记录积累。要建立一个体系的相图,需要对这些资料进行审定、汇编和综合研究,才能形成完整可靠的相图。这些工作,亦是相图研究的重要内容。

Hansen 从本世纪三十年代起进行合金相图的审定和汇编工作,1936年首次用德文发表,而后于1958年修订后用英文再版了《二元合金结构》<sup>[1]</sup> (“Constitution of Binary Alloys”)。Elliott<sup>[2]</sup> 和 Shunk<sup>[3]</sup> 分别对它进行了第一和第二级续编。这部图册(包括两个续篇)提供的经过审定、综合的二元系共2380个。若按有83个元素可形成合金系来考虑,可能形成的二元合金系应为3403个。这部图册提供的相图数目,已逾2/3。在这方面,这是一部经典著作。

苏联 Areeb<sup>[4]</sup> 曾汇编了《合金相图》共22卷。内容系对已发表的研究二元和三元合金相图的文章摘要汇编,一般未加审定。

系统地对三元合金相图进行汇编的工作尚不多见。美国金属学会出版的《金属手册》(ASM“Metals Handbook”)中曾被 Hawkins 等<sup>[5]</sup> 汇集了一些。Prince 对1955—1973年间发表的多元系相图编辑了一个题录<sup>[6]</sup>。

关于非金属材料体系,Levin<sup>[7]</sup>及其合作者汇编了《陶瓷相图》(“Phase Diagrams for Ceramists”)共五卷,包括二元、三元及多元相图6254个。这是非金属材料体系相图的一部巨著。

这些用实验测定的相图,是冶金和材料科学工作者的有力工具,对材料科学与工艺这门学科的形成和发展具有重要作用。Alper<sup>[8]</sup>主编的《相图:材料科学与工艺》(“Phase Diagrams: Materials Science and Technology”)丛书,共有五卷。它除综述了相图的原理与技术外,主要内容介绍相图在材料科学与工艺各个领域中的应用。包括相图在金属、陶瓷、耐火材料、电子材料、技术材料方面的应用,也包括在凝固、焊接、化学气相沉淀(CVD)、玻璃工艺和水泥工艺中的应用,共近30篇。文章的作者全是所涉及的近30个技术领域的知名专家。这说明相图

在这些领域中的重要作用是被确认的。

## 二、现代材料科学对相图研究的进一步要求

相图研究在材料科学的形成和发展中，具有重要作用。材料科学的深入发展，又对相图研究提出了进一步的要求。这些要求是：

### 1. 以更快的速度建立更多的相图

人们测定相图的历史，已有百余年，测定并经审定、汇编的二元合金相图 2380 个，有 1000 多个体系尚未研究测定或尚未审编。这些留下来的体系，大多数都是难测定的，其中有的是由于合金成分难以控制或难以测定；有的是涉及超高温技术；亦有的是相平衡条件难以达到。同时在已审定过的二元合金系中，也有相当一部分，限于历史条件，尚未测定完全或不够准确，仍需进一步校准。

对三元合金体系目前研究涉及者相对更少，尚不及应有的三元体系个数 $[\binom{83}{3}=91881]$ 的 2%。同时在已研究过的三元系中，一般都只是测定了少数的等温截面，并且不少还是局部成分的等温截面。一个三元系测定的工作量是相当大的。按测定所需的样品来说，如果二元系需要  $N$  个，一般三元系则需  $N^2$  个。总之，留待测定的工作比已测定者要多得多。至于多元系，更是如此。

无机非金属材料体系也类似。

但是随着现代材料科学的发展，各种用途的不同性能的材料，已广泛涉及各种各样的体系。迫切要求以更快的速度建立相图储备，为开发新材料积累更多信息。

### 2. 提高相图数据的准确程度

相图数据的准确程度，既受测定准确程度的影响，也受表达方法的影响。

相图的试验测定，是一项比较复杂的工作。涉及一系列有关温度、成分以及组织的测定方法。这些测试结果，都将影响相图数据的精确程度。特别是高温或低温的数据，更不易准确。

温度高于 1500℃，由于受热电偶和试样器皿的限制，不易测准。温度低于所试金属熔点之半，即低于 $[(T_m/2)K]$ 时，代位原子的扩散就变得很慢，以致不易达到平衡，这也将影响准确程度。在早年测定的相图中，有些就需要进一步校准。

传统相图的相区边界，是用图中的曲线或曲面表示的。这种表达方式，其准确度将受图形比例的影响。有时会完全失去意义。现代材料研究迫切希望将这些边界数值化。

### 3. 提供亚稳相及其相区边界信息

材料体系的相状态或转变过程，在某些条件下是依其亚稳状态而存在或变化的。在玻璃工艺中，这已是很早就注意的问题。在金属材料工艺中由于激冷凝固、离子注入等特殊技术的引入，体系中亚稳相及其稳定范围的信息日益显得重要。因此，现代材料科学要求相图应提供亚稳相及其相区边界的信息。

### 4. 建立一些体系的特殊相图

这里所谓特殊相图包含两个意思。一是要建立  $T-X$  以外的其它形式的相图，例如等温的压力-成分图、等温的化学位-成分图、优势区图和  $E-pH$  图和等。再者是要考虑建立超高温、超高压相图。这些相图对氧化、腐蚀、焙烧过程中相平衡的研究，以及在特殊条件下使用的材料研究至关重要。

### 5. 动态地提供相平衡信息

现代材料科学研究中，往往需要对一个材料的工艺过程通过计算机进行仿真。随着工艺的变化，需要相应提供相平衡信息。例如在合金凝固过程仿真中，就需要根据相图随时提供不同温度下液相和固相之间的平衡成分数据。

上述要求中有一个重要特点，就是要重视计算机在相图研究中的作用。这对相区边界的数值化和动态提供信息来说，是显然的。即使对其它要求中，计算机技术也将起重要作用。

## 三、相图的热力学计算

物质体系热力学理论分析和计算，可用来

处理相平衡信息，而相图是用图示方法反映相平衡信息的重要工具。也就是说后者应该是前者分析计算结果的一种表达方式。人们对这一关系的认识，由来已久。但是，从历史的实际来看，两者却是沿着各自的途径发展的。热力学主要对相平衡进行理论分析，提出不同状态下平衡过程进行的方向和限度；其实验数据主要来自热化学性质的测定，例如量热或蒸气压、电动势的测定。而相图的建立，则主要依赖于实验测定。实验方法包括差热分析、热膨胀分析、金相、X 射线分析以及其它相分析方法，用以确定不同的相区界限。一直到六十年代初，除了对一些比较简单的体系，曾利用热力学性质的数据进行过相图的计算外，两者之间基本上没有建立直接联系。其原因，一方面由于对两者之间的具体联系是逐渐认识的，也就是说虽已在早期原则上认识了它们之间的关系，而其具体的内在联系，是逐渐深入的。但是，更重要的原因，是通常热力学计算都比较繁杂，计算工作量比较大，阻碍了这方面工作的进展。六十年代以后，电子计算机的应用，为此提供了有力工具，相图的热力学计算工作，在国际上很快开展起来。

进行相图的热力学计算，首先应有组成体系诸组元或化合物的晶格稳定参数以及描述溶体相混合 Gibbs 自由能的方法和参量，而后以系统自由能最小或组元在诸平衡相中化学位相等为判据，计算平衡相及其存在范围。

原则上讲，晶格稳定参数以及溶体相 Gibbs 自由能的有关参量，可以根据物质结构的基本原理进行计算。这是一种相图从头计算方法 (Ab-initio calculation of phase diagrams)，目前距实际能够使用，还需要走较长的路程。这种方法的研究概况，可参见 Machlin<sup>[9]</sup> 和 Cohen<sup>[10]</sup> 等有关文献。

上述诸参量，亦可来自热力学实验测定(例如用量热法测混合焓，用蒸气压或电化学方法测活度等)，还可以根据一定模型从已测相图中提取，而后再根据相平衡判据计算。通常称这种方法为热力学和相图的计算机耦合(The Computer Coupling of Thermodynamics and Phase Diagrams)。目前所谓相图计算，一般指的就是这种方法。这方面工作已引起各国许多研究者的注视。国际上的 Calphad 组织，几乎每年都有这个专题的年会，并由 Pergamon 出版社出版 Calphad 期刊(该刊副标题即“Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry”)。相图计算已初步形成一个相对独立的研究方法。对现代相图研究已显示重要作用<sup>[11-13]</sup>。

相图包含着一个体系的丰富的热力学信息，但常被人们忽视或不能充分利用。相图热力学计算将使这些信息充分得到发掘。它的作用已远超出传统相图研究所能及的范围。

相图计算可能利用某些体系在容易测定的温度范围内得到的热力学信息，去预测高温(测

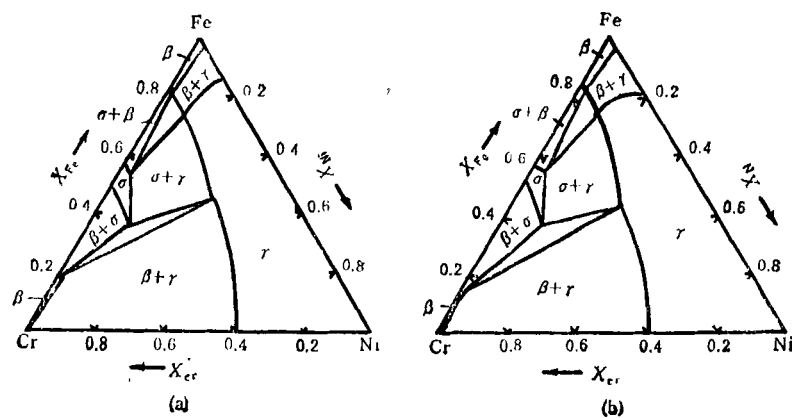


图1 Fe-Ni-Cr 系 923K 等温截面  
(a) 测定; (b) 计算

试困难)或低温(不易达到平衡)的平衡状态,亦有可能利用二元系已有的信息,去计算或预测三元以至多元系的平衡状态.这样,便可能提高相图建立的效率,加快相图建立的速度.图1是 Fe-Ni-Cr 系在 923K 的实验等温截面和热力学计算结果的比较,计算中只利用了 Fe-Cr, Fe-Ni 和 Cr-Ni 三个二元系的热力学性质.可以看出,它们基本上是符合得比较好的.对于实验和计算间的差别,还可以在使用的模型中引入一个或两个三元项.三元项参数,可根据三元系中的少量实验结果来决定.这种实验仅有几个点即可,和实测三元相图所需的实验量相比,是很少的.

相图计算很容易正确地确定介稳相的边界,有助于在相图中提供亚稳相及其边界信息.图2是 Al-Mg 的稳定的和介稳的相平衡图.介稳部分是根据有关相在稳态时测得的信息计算的.介稳相边界通常是很难测得的,人们往往用稳定边界的延伸线来近似描述.从图1中可以看出,这不是在任何情况下都正确.低温段用延伸线外推是得不到的,但它可根据液态溶液的热力学性质计算.

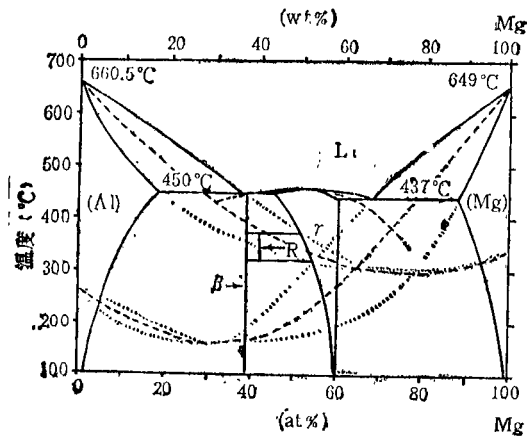


图2 Al-Mg 稳定和介稳相图

广义地说,相图描述的是一个体系在给定条件下相间平衡时热力学变量的变化轨迹.由于除温度、成分外,其它象总压力、克分子体积、组元的化学位等,也可以被考虑为变量,这样就可以组成很多类型的相图.热力学计算可有效

物理

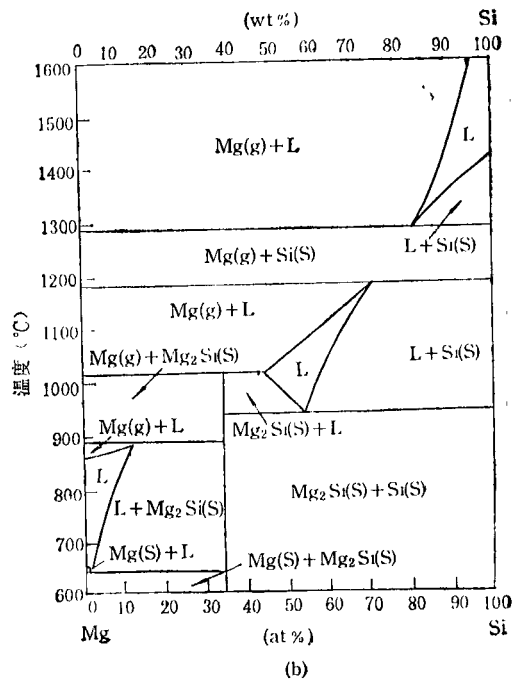
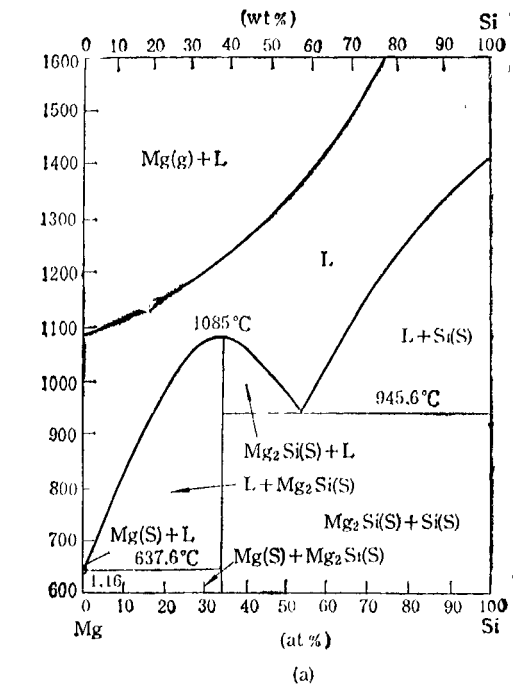


图3 Mg-Si 相图

(a)  $P = 1.0 \text{ atm}$ ; (b)  $P = 0.1 \text{ atm}$

地建立不同类型的相图.图3是 Mg-Si 二元系在不同压力下的  $T-X$  图.图4是它的等温  $P-X$  图.从图中可以看出,当有气相存在时,

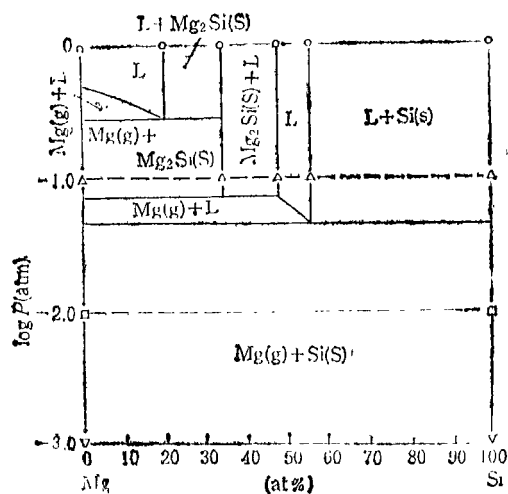


图4 Mg-Si系等温P-X图  
( $T = 1000^{\circ}\text{C}$ )

压力在不大变化的情况下,气-液相或气-固相之间的平衡即有明显变化。

热力学计算还可方便地表达 E-pH 图和优势区相图。

此外,相图的热力学计算,可以对相图实验的测定点进行热力学拟合,有效地提高相图数据的准确程度。相图的数据以一定格式或相应软件存贮,可使相区边界信息数值化,并可动态提供相平衡信息。总之,相图的热力学计算,在满足现代材料科学对相图研究的进一步要求方面起了重要作用。

#### 四、理论研究、实验测定和计算机计算是相图研究的三种基本途径

相图的热力学计算是近 15 年来相图研究工作进展的一个重要特征。这一特征对相图研究具有深远意义。

相图计算进一步密切了相图理论研究和实验测定之间的联系,使理论研究对相图测定建立的作用,由过去的定性指导进展为定量预测。

理论研究也是相图计算的基础。计算工作的深入进行,必将促使相图理论的发展。目前,除了进行物质相的形成、相的稳定性和相平衡

研究外,并开展了相图从头计算的理论研究。此外,利用拓扑学研究相图在连续变化中的不变整体性质,将有益于从大量实验或计算结果中,通过综合分析,建立正确的图形。

热力学性质和相图的实验测定,目前仍是相图计算的前提。但热力学计算可使这些测试结果的潜力得到充分发掘。

总之,理论研究、实验测定和计算机计算是相图研究的三种基本途径。它们相对独立,又相辅相成。国际上和我国从事相图研究的工作者,都在沿着这些途径,促进相图研究的发展,以期为材料科学和其它科学领域,提供更多的相平衡信息。这种动向已反映在近几年来国际上和我国举行的一些相图学术会议的文集里<sup>[14-18]</sup>。

#### 参 考 文 献

- [1] M. Hansen et al., Constitution of Binary Alloys, 2nd Ed. McGraw-Hill, New York, (1958); 1st Ed: Springer, Berlin, (1936).
- [2] R. P. Elliott, *ibid.*, First Supplement, McGraw-Hill, New York, (1965).
- [3] F. A. Shunk, *ibid.*, Second Supplement, McGraw-Hill, New York, (1969).
- [4] N. V. Ageev, ed., Phase Diagrams of Metallic Systems, Academy of Sciences of USSR, Moscow, Vol. 1-22, (1959-1978).
- [5] D. T. Hawkins, R. Hultgren, L. Brewer and S. -G. Chang, Metals Handbook, 8th Ed., ASM, Metals Park, OH, Vol. 8. (1973).
- [6] A. Prince, Multicomponent Alloy constitution Bibliography 1955-73, The Metals Society, London, (1978).
- [7] E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie et al., Phase Diagrams for Ceramists, Am. Ceramic Soc., Vol. 1-5, (1964-1983).
- [8] A. M. Alper, ed., Phase Diagrams-Materials Science and Technology, Academic, New York, Vol. 1-5, (1970-1978).
- [9] E. S. Machlin, in: Metallurgical Treatises, ed. J. K. Tien and J. F. Elliott, Metallurg. Soc. AIME, New York, (1981), 409.
- [10] M. L. Cohen et al., *Scientific American*, 248(1982), 82.
- [11] L. Kaufman and H. Bernstein, Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic, New York, (1970).
- [12] I. Ansara, *Internat. Met. Rev.*, 238(1979), 20.
- [13] H. L. Lukas, E. Th. Henig and B. Zimmermann, *Calphad*, 1(1977), 225.

(下转第 460 页)