

我国的相图研究及展望

庄育智 沈中毅 张维敬¹⁾

(中国物理学会相图专业委员会)

本文概述了新中国成立后,四十年来我国相图研究的发展和现状.近十多年来,我国的相图研究人员在国内、外发表了一系列报告和论文;形成了一支有一定实力的研究队伍;建立了全国性的学术组织;开展了国际学术交流;相图研究成果在我国日益受到关注.本文最后展望了我国相图研究的前景.

相图是对一个物质体系相平衡进行图示的总称.它描述的是一个体系当相平衡时在给定条件下一些热力学变量的变化轨迹,因此提供的相平衡信息,对人们研究物质世界具有重要意义.因而相图的应用也涉及整个物质世界.新中国成立四十年来,随着科学技术和经济建设的发展,相图研究在我国也相应开展起来,逐步形成了一支具有一定实力的研究队伍;研究成果日益受到关注,可望今后在建立更丰富的相图资料储备工作中,作出我们的贡献.

一、四十年来我国已形成一支有一定实力的相图研究队伍

新中国成立前,我国就有一些人从事相图研究.例如陆学善对 Cr-Al 系的研究,郑建宣对 Co-Al 系的研究.陆学善等提出的利用晶体点阵常数变化规律测定固溶度的方法,至今仍被人们广泛使用.但是我国相图研究队伍的成长和手段的建立,则是在新中国成立以后,特别是在七十年代末以后迅速形成的.在此期间,发表了一系列相图研究成果,形成了一支相对稳定的相图研究队伍,建立了全国性的学术组织,开展了国际联系和学术交流.

1. 发表了一系列相图研究成果

为了反映我国相图研究者的工作成就,1988 年底曾在全国范围内征集了已发表文章的题录.目前虽然征集到的题录还不很完全,但主要的都已征集到了,并进行了统计.根据统计,已发表文章的总数近 500 篇,其中近五分之一是在国际杂志或国际会议上发表的.

从论文发表的年代看,1976 年以前的有 21

篇,其余绝大多数都是近十多年的工作.

从论文作者的单位看,有一半以上是中国科学院所属研究单位发表的,学校发表的占一半弱,其它单位发表的仅有三篇.这种状况和相图研究的性质有关.由于它属于基础资料性质的研究,故多集中于科研单位和学校.

从文章的主题看,研究相组成和相结构的工作最多,约占文章总数的五分之二;属相图测定工作的约占三分之一;其余分属于相图理论、相图计算和测试技术.这表明相图研究的三个方面——相图测定、相图计算和相图理论研究在我国都已相继开展起来.但是,相图测定工作,在数量上仍应是相图研究的主干,目前比重仅占三分之一,是比较小的.这主要反映不少研究单位测试条件还跟不上发展的要求.

从研究的体系看,多数属合金、熔盐和氧化物体系,但也有相当数量的工作,涉及水盐体系和岩石、矿物以及化工领域.在各个体系中,组元涉及稀土元素者约占文章总数的三分之一.

从以上不难看出,新中国成立后,特别是近十多年来,相图研究作为科学技术基础资料储备工作,在我国有了长足进展.研究的对象已广泛涉及各个工业和技术领域.结合我国资源优势,研究包含稀土金属元素相图的工作,给予了特别的注意.

此外,在这期间还出版了有关相图资料和理论研究的三本专集或专著.它们是:何纯孝等的《贵金属·合金相图》(1983),虞觉奇的《二元合金状态图集》(1987)以及赵慕愚的《相律的应用及其进展》(1988).

¹⁾ 执笔和报告人.

2. 形成了一支相对稳定的相图研究队伍

在相图研究的发展中,我国已形成了一支相对稳定的研究队伍。目前直接从事相图研究的人员约有300余人。近年来,以相图研究为方向,获得硕士学位的有50余人;获得博士学位的七人。一些单位的相图研究室或研究组,已成为我国相图研究的骨干力量。

中国科学院物理研究所是我国开展相图研究的最早单位之一。近十多年来,他们在无机化合物方面,配合功能材料的研究与开发,进行了铈酸盐、硼酸盐和碘酸盐诸体系的相图、结构和相转变的研究。配合稀土永磁材料的研制,进行了Fe-Nd-B和Fe-Pr-B等三元系相图的测定和研究。配合贮氢材料的开发,以LaNi₅为基,研究了La(RE)Ni₅和RENi_{5-x}M_x体系(RE表示泛指稀土元素,M表示其它金属元素,下同)以及Fe-Ti-RE和Ti-Mn-RE体系的相关系。近年来,配合高T_c氧化物超导材料研究,进行了有关RE₂O₃-BaO-CuO氧化物体系相图和相结构的测定。这些工作对进行相应的材料研究,都起了良好的作用。该所在晶体结构和热学分析方面,拥有高水平的装置和测试技术。此外,还拥有高压形成和在高压下进行有关物理测量的特殊装置和技术,已测定了不少单元化合物的P-T相图。压力上限达4GPa。近期他们和吉林大学化学系合作,测定了Pb-Sn-Cd三元系在2.5GP压力下的两个垂直截面,这是国际上首次发表的三元系高压相图,开辟了高压相图研究的新领域。

中国科学院金属研究所,早期曾配合难熔合金进行了有关Mo,Ti等体系的相图测定。近十多年来;结合我国资源优势,以发展国际上新兴的稀土磁性材料为背景,进行了一系列含稀土元素的二元和三元体系的相图研究。他们在研究中结合磁性材料试制和处理工艺的需要,注重分析稀土金属间化合物的结构、相变与磁性的关系及其变化规律,并因此获1987年国家自然科学奖。他们结合第一代和第二代永磁合金,对RE-Co和RE-Fe中不少二元体系的相图,进行了汇总、评估和试验校核,并对RE-

Co系中的RECo₅型化合物的稳定性和共析分解过程进行了深入的研究。近年来,又结合第三代永磁合金,对在Nd-Fe-B中加入一定量的Ga(或Al,或Co)组成的体系,进行了测定和研究。这些工作,对稀土永磁材料的研制和性能改善,都起了积极作用。该所在高熔点易氧化的合金制备以及物理性能测试等方面拥有高水平的装置和技术。

中国科学院上海硅酸盐研究所在五十年代末结合包头含氟炉渣,研究了三种含CaF₂的炉渣体系。后来结合我国稀土资源优势和高温材料开发的需要,研究了RE₂O₃和其它高熔点氧化物MO₂组成的近20个体系(RE=La,Nd,Sm,Gd,Ho,Yb,Y等;M=Be,Zr,Ti)。在这些体系中,发现了一些新的化合物,得到了一些结晶化学的规律,并因此获得国家自然科学奖。近十多年来,一方面结合离子导体新材料的探索,研究了Nasicon结构系统的相关系和电学性能,从研究的16个体系中,找到了性能较好的锂离子导体,并抑制了Nasicon的相转变。另一方面结合具有高温优异性能的含氮陶瓷的研制,研究了20多个以Si₃N₄或AlN为基,并分别含有不同金属氧化物M_xO_y体系的高温相平衡(M为Li,Mg,Ca,Y,RE等)。这些体系亦可用M-Si-Al-O-N这个大系统表示,从中找出了一系列具有高温优异性能的含氮陶瓷(简称为Sialon)。

广西大学物理系的相图研究开始于六十年代初,近十多年来取得较大的进展。先后发表相图研究的报告和论文约60篇,其中52篇是近十多年的工作。早期研究的体系多为Al基或Cu基的二元或三元系。近十多年来,主要研究含稀土的二元和三元系,并以稀土合金相图和相关系的研究获国家自然科学奖。

此外,还有不少单位在相图研究方面也有一批相对稳定的人员和具体的研究目标。北京大学化学系对稀土氯化物熔盐相图、铝基合金特别是铝和稀土元素组成的相图,进行了系统的研究。东北工学院材料科学与工程系在对Fe-Ni-Al系进行热力学计算,对Nd-Fe-B系进行

试验测定,以及对 Fe-Mn-Al 系进行测定和计算等方面进行了大量工作。中南工业大学材料科学与工程系对W基三元系的一些等温截面进行了测定,并在相图计算和热力学参数优化及其应用方面进行了一系列卓有成效的工作。武汉钢铁学院材料科学与工程系对耐火材料有关相图、相平衡的计算开展了很多工作。北京师范大学化学系对稀土卤化物,特别是碘化物有关体系,进行了系统的有成效的工作。吉林大学化学系在相律研究及其在相图中的应用方面,已取得不少重要结果。北京科技大学理化系和材料科学与工程系分别对相图理论,熔盐体系相图的测定与计算,稀土合金相图的评估和热力学计算,以及铁基合金相平衡信息处理系统的建立等方面,都进行了不少有成效的工作。

3. 建立了全国性相图研究的学术组织

中国物理学会相图专业委员会成立于1982年。它的前身是李荫远和柯俊教授倡议并于1978年在南宁成立的稀土合金相图研究协调组。当时广西大学郑建宣教授任组长,中国科学院物理研究所陆学善教授为顾问。他们都是我国相图研究的先驱。

自1978年至1988年,共举行过五次全国性相图学术会议。从1981年第二次会议开始,每次会议都汇编了会议文集。1985年举办过一次相图热力学计算讲习班。这些活动对国内相图学科的发展,均起了良好的促进作用。

相图的研究和应用,都涉及到不同的学科和各个行业领域。相图专业委员会实际上是中国物理学会领导下的一个跨学科跨行业的学术组织。

目前中国金属学会、中国有色金属学会、中国硅酸盐学会等中的相图研究工作者,都参加了我专业委员会的学术活动,因此,我们的专业委员会实质上已成为全国性的相图专业委员会。这意味着相图专业委员会在中国物理学会的领导下,肩负着团结全国相图研究工作者开展学术活动的重任。

4. 开展了国际学术交流

相图研究成果,表现为物质世界基础资料

的储备。这种储备,是人类的共同财富。因此相图研究具有明显的国际性质。近十多年来,中国科学院金属研究所和北京科技大学曾分别邀请联邦德国和加拿大知名的相图专家来我国讲学。吉林大学、中国科学院上海硅酸盐研究所、北京科技大学和中南工业大学等单位有关人员曾先后参加国际相图计算学术年会(CAL-PHAD)。中国科学院物理研究所、北京科技大学和东北工学院以访问学者或攻读博士学位的身份,中南工业大学以共同培养博士生的名义,先后派人到国外知名的相图研究单位进行工作。中国科学院上海硅酸盐研究所有关 M-Si-Al-O-N 系的研究方面,国际合作和交流尤为密切。

一般来说,一个体系相图的建立,需要经过长期的科学记录积累,并需要对这些积累的资料进行审定、汇编和综合研究。为了在国际上组织并协调这方面的工作,在合金相图方面,由美国金属学会和国家标准局负责制订了一个合金相图资料计划(The ASM/NBS Data Program for Alloy Phase Diagrams)。我们已和负责这个计划的二元合金委员会建立了联系,我国有关人员受他们委托,正在对 Co-RE 和 Fe-RE 系的相图资料进行综合评估。我们也和合金相图国际委员会(APDIC)建立了初步联系,争取我们的合金相图研究工作在国际交流中得到更大的发展。

二、相图研究成果在国民经济和科学技术发展中的作用日益受到关注

前面已经指出,相图的应用涉及整个物质世界。我国已发表的相图应用方面的文章有100余篇,其中约有一半是相图应用于功能材料(包括磁性、超导、贮氢和特殊光学材料等)方面的文章,其次是相图应用于冶金过程、半导体材料、陶瓷和耐火材料以及晶体生长过程等,其它还有少量涉及化工过程、盐湖蒸发,岩石的形成和变质等。总的来看,目前相图在我国主要用于材料科学,但也广泛涉及国民经济和科学技术的各个领域。下面是一些相图应用有显著

成效的例子。

偏硼酸钡是一种优质的紫外倍频材料。但它有同素异构体。具有上述优异性质的是它的低温相。显然这是不能由偏硼酸钡同成分液体中直接生长的。通常可以在和钠盐组成的一定成分的熔体中获得。这样，这种材料早期被误认为是硼酸钡钠。中国科学院福州物质结构研究所和中国科学院物理研究所共同研究了这些体系的相图和相关关系，发现偏硼酸钡和钠盐在固态时互不溶解，生成的晶体仍是偏硼酸钡，不过钠盐在一定成分范围内，可使熔体的熔点降低到低温偏硼酸钡可直接从熔体中生长的温度区间。因而，把钠盐称为助熔剂。进而根据这种认识通过相应体系的相图研究，又找到了一些其它有效的助熔剂。显然，相图研究对这种材料的开发是起了重要作用的。

中国科学院上海硅酸盐研究所对 M-Si-Al-O-N 体系相图进行系统研究的基础上，研制出一些高温、高性能的新型陶瓷材料，例如以高熔点钇石榴石为晶界相的 β' -Sialon 陶瓷和 α' - β' -Sialon 复相陶瓷等。这类陶瓷都是高技术陶瓷发动机的部件材料。

北京师范大学化学系在研究稀土卤化物体系相图的基础上，找到了相应的发光材料，制成了稀土卤化物灯，并就此申请了国家专利。这种灯的频谱为 400—500nm，在光刻、印刷、丝印和牙科材料固化等方面有广泛应用。

北京科技大学材料科学与工程系，在对铁基合金相图研究的基础上，初步建立了铁基合金相平衡信息处理系统，这是相图信息应用的一个成功例子。它结合转变动力学考虑，可对合金钢的一些组织转变过程进行计算机模拟，并

成功地对不锈钢的敏化动力学曲线进行了模拟试算。这种模拟，沟通了热力学和转变动力学理论与实际问题之间的联系，将会在合金钢技术的发展中起促进作用。上述例子表明，相图研究已在一些材料开发或技术发展中起了显著的促进作用。这种作用将日益受到关注。

三、我国相图研究工作展望

我国相图研究已取得了不少成果，并在国民经济和科学技术中发挥了积极作用。今后在下列几个方面，有可能取得更大的进展。

(1) 继续结合我国资源优势，积极开展含稀土相图的测定和综合评估工作

在稀土相图方面虽然过去已做了不少工作，但今后要做的工作还很多。仅拿二元合金相图来说，稀土元素能分别和另外 80 个元素组成 1280 个二元系，而目前大体上有相区轮廓的体系还不及一半。含稀土的三元合金系，由稀土氧化物和稀土卤化物组成的二元系和三元系，要做的工作就更多。长期地结合我国资源优势开展相图研究，就能使稀土相图成为我国相图研究的特色。这一方面可促进我国稀土资源合理开发利用；另一方面也为国际相图资料贮备作出我们的贡献。

(2) 深入开展相图的计算研究，逐步建立相图信息处理系统，充分开发相图的信息资源，更好地为材料科学和其它有关领域服务。

(3) 继续做好国内相图学术活动的组织协调工作，加强国际联系和合作，除在合金相图研究中继续加强和 APDIC 的联系外，还要使我国熔盐和氧化物相图研究和相应的国际组织建立联系。

1989 年第 11 期《物理》内容预告

高 T_c 氧化物体系的相关性和晶体结构(梁敬魁)；
1988 年高温超导研究进展(阎守胜编译)；
非晶硅太阳能电池工作原理及进展(徐温元)；
 B_2^0 - B_3^0 混合的物理意义(吴丹迪)；
分子束反应动力学及分子传能研究(楼南泉等)；
静电放电与静电危害(任光瑞等)；
微波磁学及其应用的新进展(王会宗)；
软 X 射线光栅光谱仪研究进展(II)(冯贤平)；

急冷技术和第三代稀土永磁合金(屠国华等)；
一种可用于测量薄膜材料的实验室 EXAFS 方法(刘文等)；
蒙特卡罗方法在原子核物理中的应用(萨本豪等)；
长度基本单位“米”的定义及其沿革——纪念米定义公布 100 周年(王桐)。