

材料科学是一门重要的研究课题。而相图对于从事材料科学研究者来说，正如地图对于军事家一样重要。

相图是一门古老而又年轻的科学。说它古老是因为从一百多年前就开始了相图的研究，说它年轻是指它与渗透到很多自然科学领域中的现代材料科学密切相关。举例说：要想知道怎样使廉价的石墨变成坚硬无比的金刚石？不祈求天神而使农业获得丰收的人工

造雨术的原理是什么？碳在与国计民生密切相关的铁和钢中扮演的角色是什么？等等，这些问题都可从有关相图中找到答案。如果你想从事于诸如：钹铁硼“永磁王”，氧化物高温超导体，激光、非线性光学、铁电材料的研究，那么有关相图的知识对你绝对是必须的。

### 一、有关相图的一些基本知识

#### 1. 相图的定义及其相关问题

为是对心碰撞，由簇射粒子的角分布(膺块度分布)推算簇射粒子的能量密度，检验夸克相变的假设。

夸克胶子等离子体出现与否的预期判据尚有：产生奇异粒子的几率增大；除了垂直于入射核方向以外， $1/\psi$ 粒子的产生率明显抑制；高能 $\gamma$ 量子从单个夸克胶

体事例中发射……，这些现象在核乳胶探测中占有优势。

当代核乳胶实验研究核粒子，从核内组份粒子，深入到核力场辐射粒子 $\pi$ ，又深入到奇异粒子，再深入到亚核粒子层次中去。显然，核乳胶探测是高能物理实验研究的有力手段。

### 三、我国核乳胶研制与应用的现状与展望

我国科学家何泽慧、陆祖荫、孙汉城在五十年代独立自主研制国产核乳胶的系列成品。在中低能核物理领域，地学、医学、生物学等应用方面发挥了很好的作用。原子能科学院一所的核乳胶研制小组成绩卓著。载物乳胶的载量三十多年来始终在国际上领先。

核乳胶对于辐射的线性响应区域足够宽阔用以检测辐射通量。1967年我国第一颗氢弹爆炸，国产核乳胶承担快中子能谱测定的工作。1974年至1978年我国科学实验卫星回收成功，每次都有国产核乳胶参加舱内环境辐射监测的工作，同时利用高空超高能核射线，开展高能物理的研究。

小颗粒全灵敏的核4型乳胶的性能优于Ilford G5型和НИКФИБР型的，在大规模国际合作课题中，我国科技工作者力争使我国优秀的探测材料发挥其特长。

随着科学的发展，世界上的高能加速器越建越多。各种探测手段也越来越高明，但不管如何，核乳胶探测将以她特有的直观、精确可靠而独树一帜。

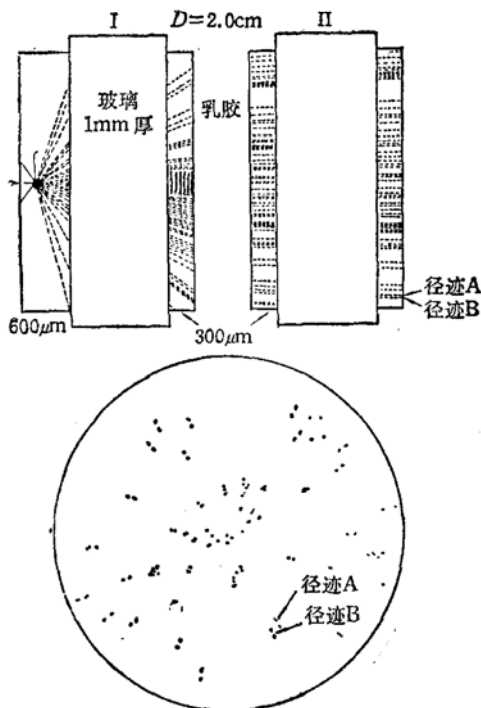


图6 乳胶室设计示意图

相图又叫状态图。它是处在平衡条件下，一个体系的组成、物相和外界条件相互关系的几何描述。当我们研究一个体系时，一般说来它是由不同元素或化合物组成的，在一定条件下(压力、温度、组成等)，该体系可形成不同的相(可能是一种或多种)。在不同条件下该体系达到平衡时所出现的相数目也会有所不同。我们感兴趣的是这些变量之间究竟存在着什么关系，这种关系的数学表达式则是相律。相律是物理化学中最普遍性的定律之一。它表征在平衡条件下，一个体系内的相数、独立组元数与自由度如温度、压力、电场、磁场、重力场等变量之间的关系。相律为多相体系建立了热力学基础。利用相律可以检验实测相图是否正确，它是绘制相图的指南。相律的推导是建立在严格热力学基础上的，它是无可置疑的。相律的数学表达式是：

$$f + \phi = c + n$$

这里  $f$  表示体系的自由度， $\phi$  代表体系中的相数， $c$  表示组元数， $n$  表示能够影响体系平衡态的外界因素的数目。我们在实测相图的过程中，有时会发现实验结果与相律不符。当出现这种情况时请不要怀疑相律是否正确，这一问题的出现多半是由于体系没有达到平衡或者你认定的组元不是独立的。

原则上相图可以用成份和任何外界条件为变量来绘制。但是由于除温度、压力外，其他外界条件如电场、磁场、重力场等对复相平衡的影响一般不够显著，故相图在一般情况下是以成份、温度(或压力)为变量来绘制的。使用最广的是成份、温度的相图。

从上可知，相律是一个体系中组元、自由度，相数三者关系的数学表征，它不能给出具体热力学数值的大小，而相图则是该体系在平衡态条件下有关热力学数值的体现。正由于此，随着计算机技术的发展，产生了相图科学的另一个分支——计算相图。它可由热力学数据计算相图，或由相图推算热力学数据，这为相图的应用和发展开辟了一个新天地。

相图和相律是对于平衡态而言的，平衡态的标志是状态不随时间而改变。哲学上有句名言“平衡是相对的，不平衡则是绝对的”。从这个意义上说，一个体系达到“真正”的平衡是相当困难的。因此目前我们得到的相图不少带有非平衡性。随着科学的发展，非晶、亚稳相的研究已成为一十分活跃和重要的研究课题和科学领域，是探索新材料的重要途径。对这种非平衡体系的组成、相和外界条件关系的几何描述，我们暂且称之为非平衡态的转变图(有些专家反对把相图和非平衡联在一起，认为这样会造成相图概念上的混淆，我认为以平衡态相图和非平衡态相图加以区分也是可以的)。这种非平衡态的转变图或者说非平衡态相图，实际上是平衡态相图的扩展。我们知道，对于一个体系平衡态只有一个，而非平衡态却是无数的。有人做过

初步统计，对于可做的二元系合金相图大部分都已研究过。对于三元系合金体系已做的仅占可做的3%左右。而对于非平衡态体系，已做的工作就更少了。从这个意义上说，非平衡态体系具有更广阔的研究内容。

## 2. 相图种类和二元系相图的基本类型

根据组元的性质，我们常见的相图有，合金相图、氧化物相图和水盐体系相图(体系中一个组元为水，其他为盐类)三种。根据组元的多少，相图分为单元系、二元系、三元系、四元系等相图。四元系及多于四个组元的相图由于工作量极大及表示方法上的困难，到目前为止没有见到一个完整的四元系相图。一般说来完成一个完整三元系相图的工作量也是很大的，因此完整、准确三元系相图也不多见。从实用出发，对三元系常常仅研究感兴趣的某些温度的等温截面。研究最多的是二元系相图中的组成( $x$ )——温度( $T$ )图。即在常压下，以组成( $x$ )和温度( $T$ )为变量而绘制的相图。

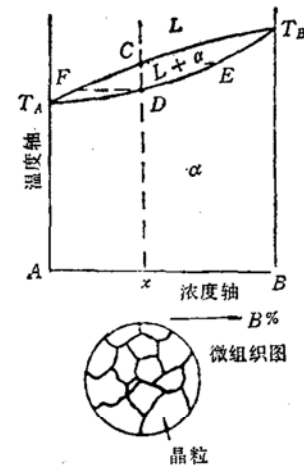


图1 完全互溶二元系相图

在以组元  $A$  和  $B$  组成的二元系中，由于组元  $A, B$  的性质不同，可形成不同的相图类型。常见的有：(1) 连续互溶体系，即  $A, B$  完全互溶。如图1。图1中的  $T_A$  和  $T_B$  为熔点， $T_A D E T_B$  为固相线， $T_A F C T_B$  为液相线。这种体系的性质一般呈现由  $A$  到  $B$  连续变化，(2) 共晶体系，如图2。这种体系的性质往往是既具有  $A$  组元的性质，又具有  $B$  组元的性质。但是在一些情况下，由于共晶组织的界面不同于单一组元的界面，常常导致其物性的变化，特别在共晶成份附近的样品。在实际中利用这一点来改变与界面有关的物性。如在超离子导体研究中，故意加入第二相来改变其性能。(3) 形成固成份熔化化合物体系。组元  $A, B$  相互作用的结果形成一个或几个化合物，而这些化合物都是同成份熔化。此新相的生成，导致体系物性的根本变化。探索新材料，从某种意义上说就是寻找新化合物的过程。(4) 包晶反应体系，如图3(a),(b)， $\alpha, \beta$  为端部固溶体，这种端部固溶体有时虽然很小，但

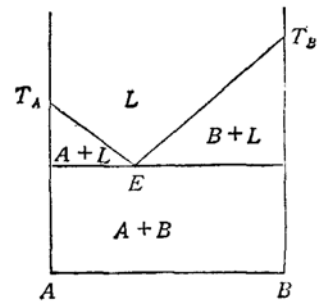


图2 共晶二元系相图

的界面，常常导致其物性的变化，特别在共晶成份附近的样品。在实际中利用这一点来改变与界面有关的物性。如在超离子导体研究中，故意加入第二相来改变其性能。(3) 形成固成份熔化化合物体系。组元  $A, B$  相互作用的结果形成一个或几个化合物，而这些化合物都是同成份熔化。此新相的生成，导致体系物性的根本变化。探索新材料，从某种意义上说就是寻找新化合物的过程。(4) 包晶反应体系，如图3(a),(b)， $\alpha, \beta$  为端部固溶体，这种端部固溶体有时虽然很小，但

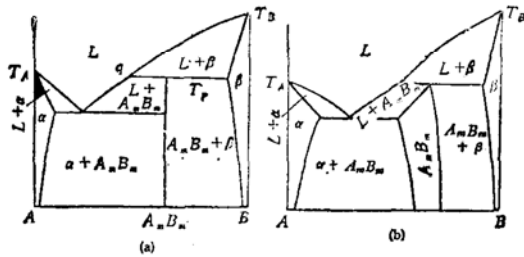


图3 具有包晶反应的二元系相图

对性质的影响却很大。如半导体中的掺杂，铜中含有少量铁，它就变成铁磁的；少量的砷使铜的电导率大大降低；铁、镍和钢中加入少量的铬提高抗氧化性能等。包晶化合物熔化前要分解成两相，反过来通过熔体冷却的办法不易制备出包晶化合物的单相样品。(5)液相分层体系，这类二元系体系液态不完全互溶，在固态形成有限端部固溶体或者化合物。对于这样的二元合金系合金在熔炼时常出现困难。当然二元系相图还有其他的组合形式，但其绝大多数是上述几种形式的叠加。

### 3. 相图的实验测定

在测定相图时，样品的配料成份是已知的，对于  $x-T$  相图，主要实验工作是测定每一平衡样品的熔点和凝固点以及不同温度下的相组成。相的确定主要采用 X 射线物相分析法和金相法。熔点和凝固点的测定目前主要采用热学分析的方法。图 4 示出具有端部固溶体的二元共晶相图不同成份样品所对应的热谱和金相组织，还告诉我们该相图的测定方法。不同温度三元系截面的相图、主要任务是确定样品的精确组成和相的关系。

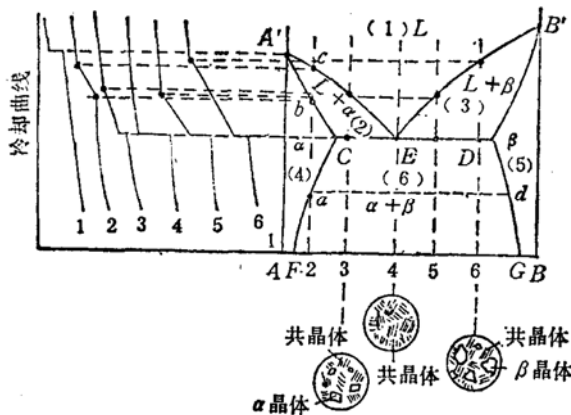


图4 具有端部固溶体的二元共晶相图的测定方法

相界和共晶点成份的确定对于绘制相图也是十分重要的。相界的测定一般采用相消失法和点阵常数法。相图可以确定新相的成份，这给新相晶体结构的测定提供了方便，反过来新相晶体结构的测定给准确确定新相组成提供了依据（这对三元或大于三元以上的化合物组成的确定尤为重要）。在绝大多数情况下，

化合物的组成符合定组成定律，这一定律对二元系相图配料点的选择和新相成份的确定提供重要的参考。共晶点的确定一般采用外推法和塔曼三角形法，在上述实验数据被测定之后，在相律的指导下，一个完整的二元系相图就能比较容易的绘制出来。绘制三元系完整相图的困难在于必须做出不同温度的截面图和各个不同方向的剖面图其工作量是极大的。

## 二、相图应用几例

1. 高温超导的研究。研制高温超导必须要了解超导相的组成和结晶温度。我国科学家们发现，

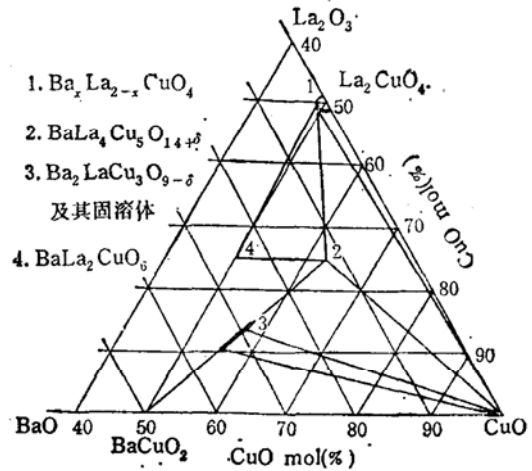


图5

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  中的 La 可以被少量的 Ba (或 Sr) 替代，形成  $\text{Ba}_x\text{La}_{2-x}\text{CuO}_4$  固溶体，使  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  相超导变得容易。这就是 Muller 最早发现的超导相的实质。之后，科学家们在这个体系中又发现了另一个超导相  $\text{BaLaCu}_3\text{O}_{9+\delta}$ ，它是属于  $\text{Ba}_2\text{LaCu}_3\text{O}_{9-\delta}$  超导相的固溶体。如图 5 的 3 处所示。这意味着，在  $\text{Ba}_2\text{LaCu}_3\text{O}_{9-\delta}$  晶体结构中，Ba, La 在一定范围内可无序地替代。这些研究结果为我国高温超导研制走在世界前列作出了贡献。

2. 永磁材料的研制。现在，第三代永磁材料 Na-Fe-B 永磁体的开发应用已成为国内外高科技的重点项目。永磁相的组成及最佳热处理工艺的研究是十分重要的关键。

3. 相图在钢铁冶炼中的应用在七十年前就开始研究，至今仍不乏研究者。

由此可见相图研究的生命力及其重要性。

归纳起来，从相图我们可以得到下列结果：(1)测定物质的熔点，通过计算机模拟还可得到一些重要的热力学数据。(2)了解新相的组成和相变过程。(3)利用杠杆原理确定相图中每一组成的主相和次相的含量。(4)根据相图形态选择晶体生长的方法、配料组成和确定杂质的分凝系数。(5)选择样品的最佳热处理等等。这些对探索研制新材料是非常重要的。