

# 第十三讲 相图基本知识 及单元系统相图

主讲：张骞

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

1

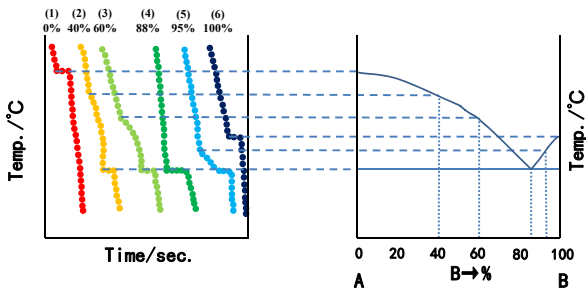
不同组成的材料加热或冷却会出现什么情况？



材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

2

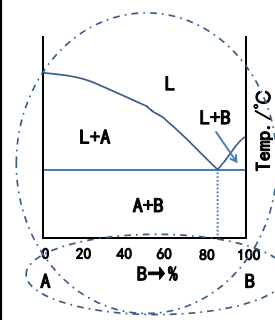
## 不同组成熔体的步冷实验



材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

3

## 相图的一些基本概念



系统 (P)：选择研究的对象

相：系统中具有相同物理和化学性质的完全均匀的部分的总和

机械混合物，生成化合物  
形成固溶体，同质多晶

独立组元 (C)：系统中能单独分离出来并能独立存在的化学纯物质

自由度 (F)：可以任意改变而不引起旧相消失或新相产生的独立变量。

外界影响：影响因素数用n表示，通常只考虑温度和压力影响。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

4

## 相律



吉布斯 (W. Gibbs) 根据前人的实验素材，用严谨的热力学作为工具，于1876年导出了多相平衡系统中，系统的自由度数 (F)，独立组元数 (C)，相数 (P) 和对系统的平衡状态能够发生影响的外界影响因素 (n) 之间的关系，相律的数学表达式为：

$$F = C - P + n$$

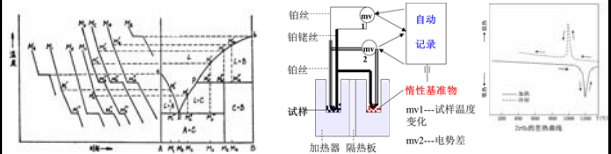
一般情况下，只考虑温度和压力对系统的平衡状态的影响，即  $n=2$ ，则相律表达式为

$$F = C - P + 2$$

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

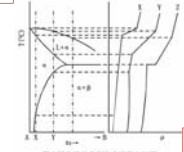
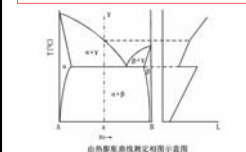
5

## 获得相图的实验方法—动态法



加热或冷却 (步冷) 曲线法

差热分析法



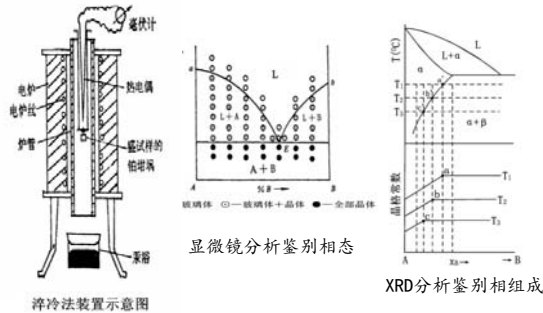
热膨胀曲线法

电导 (或电阻) 法

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

6

## 获得相图的实验方法—静态法



7

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

## 1. 实际过程与相图会产生偏差

相图所反映的都是热力学平衡状态，即一个不再随时间而发生变化的状态，系统在一定热力学条件下从原先的非平衡态变化到该条件下的平衡态，需要通过相与相之间的物质传递，因而需要一定的时间，但这个时间可长可短，依系统性质而定。

## NOTICE



## 2. 存在介稳相的干扰

相变过程的动力学因素在相图中无法反映，相图仅指出在一定条件下体系所处的平衡状态，实际进行的过程不一定达到相图上所指示的平衡状态，常伴随有介稳相。

## 3. 杂质的存在会影响相平衡

8

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

## 单元系统相图

在单元系统中所研究的对象**只有一种纯物质**，即独立组分数 $C=1$ ，根据相律：

$$F = C - P + 2 = 3 - P$$

当  $P_{\min}=1$  时， $F_{\max}=2$

$P_{\min}=3$  时， $F_{\min}=0$

单元系统中平衡共存的相数最多不超过三个，在三相平衡共存时系统是无变量的（即 $F=0$ ）因为系统中的相数不可能少于一个，所以但是元系统的最大自由度为2。

9

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

## 相图中点，线，区域的含义

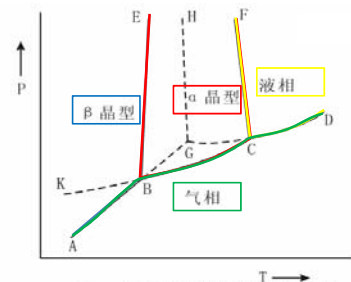


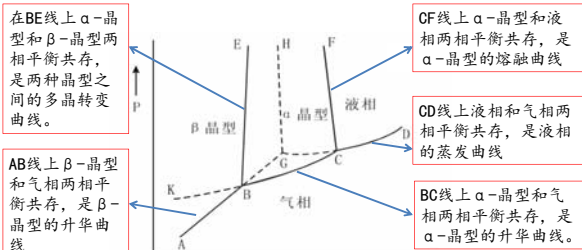
图7-12 具有多晶转变的某单元系统相图

10

**区**：在单相区内，相数 $P=1$ ，自由度 $F=3-P=2$ ，即在各单相区范围内，温度和压力均可以改变。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

## 相图中点，线，区域的含义

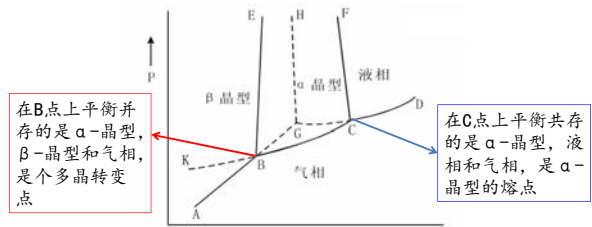


**线**：由于在这些线上是两相平衡共存， $P=2$ ，根据相律 $F=3-P=1$ ，所以在这些线上温度和压力两个变量中只有一个是独立可变的。

11

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

## 相图中点，线，区域的含义

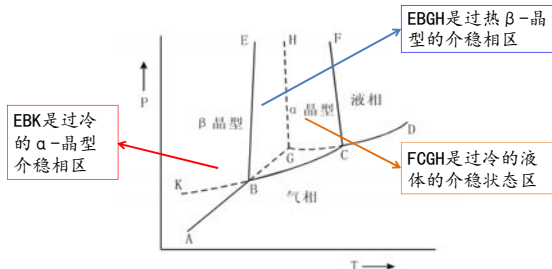


**点**：由于在点上是三相平衡共存， $P=3$ ，则 $F=0$ ，故单元系统中的三相点无自由度，即无变量点，也就是说，要维持三相平衡共存，必须严格保持温度和压力不变，否则就会有相的消失。

12

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

### 相图中点，线，区域的含义

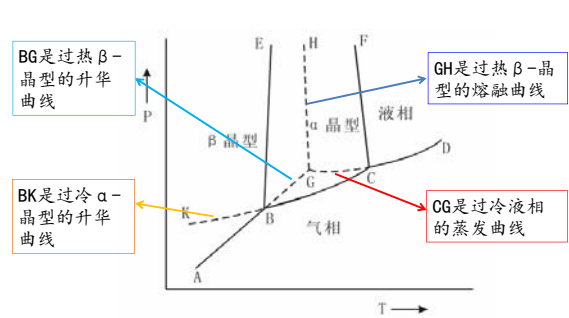


◆ 虚线包围区域：表示各介稳状态区域。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

13

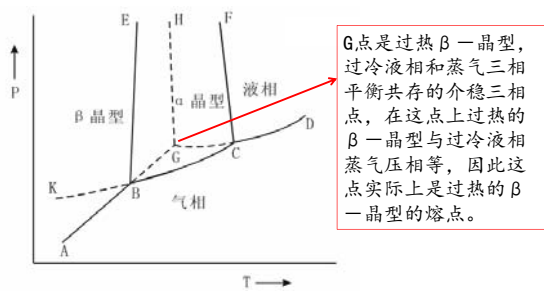
### 相图中点，线，区域的含义



材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

14

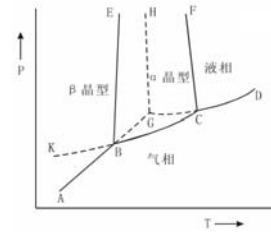
### 相图中点，线，区域的含义



材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

15

### 单元相图的特点

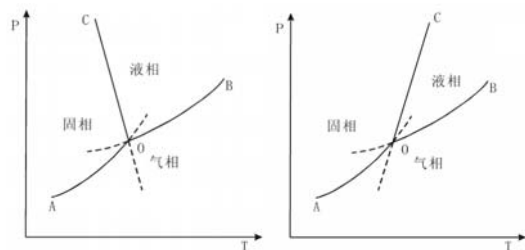


1. 晶体的升华曲线（或延长线）与液体的蒸发曲线（或延长线）的交点是该晶体的熔点。
2. 两中晶型的升华曲线的交点是两种晶型的多晶转变点。
3. 在同一温度下，蒸气压低的相较稳定，如在同一温度下表示介稳平衡的虚线在表示稳定平衡的实线上方，其蒸气压高。
4. 交汇于三相点的三条平衡曲线互相之间的位置遵循下面两条准则：
  - ① 每条曲线越过三相点的延长线必定在另外两条曲线之间。
  - ② 同一温度时，在三相点附近比容差最大的两相之间的变量曲线或介稳延长线居中间位置。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

16

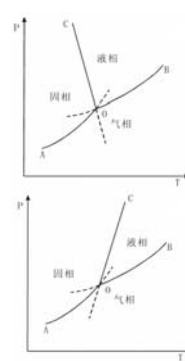
对于固—液—气的三相点来讲，只有两种排列方式：



这两个图的主要区别在于固—液平衡的熔融曲线OC倾斜方向不同，第一种情况固体热容大于液体热容，熔化时体积收缩，第二种固体热容小于液体热容，熔化时体积膨胀。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

17



关于两相平衡曲线的斜率可以应用热力学中克拉贝龙—克劳修斯方程式（简称克—克方程式）予以确定。

克—克方程式为：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$$

根据此方程式发现升华、蒸发、熔融三条平衡曲线的斜率有以下关系：

在升华的情况下，方程式右方都是正值（吸热为正， $V_g > V_s$ ）

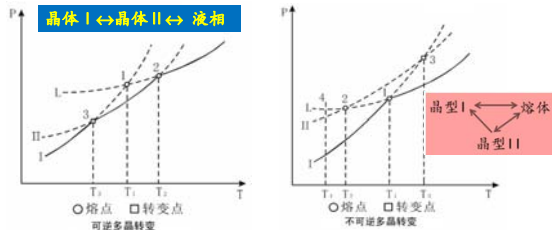
在蒸发的情况下，方程式右方也都是正值（吸热为正， $V_g > V_l$ ）

对于同一物质来说肯定有  $\Delta H_{\text{升华}} > \Delta H_{\text{蒸发}}$ ，所以必有  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{升}} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{蒸}}$

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

18

## 可逆与不可逆多晶转变



实线表示稳定态，虚线表示介稳态。

特点：

- (1) 晶体 I，晶体 II 都有稳定区；
- (2)  $T_{12} < T_1$ ,  $T_2$  (熔点)

特点：

- (1) 晶体 II 没有自己稳定存在的区域。
- (2)  $T_{12}$  点是晶型转变点， $T_2$  是晶体 II 的熔点， $T_1$  是晶体 I 的熔点。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

19

## 专业单元系统相图举例

- $\text{SiO}_2$  系统相图
- $\text{C}_2\text{S}$  系统相图
- $\text{ZrO}_2$  系统相图
- 金刚石相图
- 硫的相图

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

20

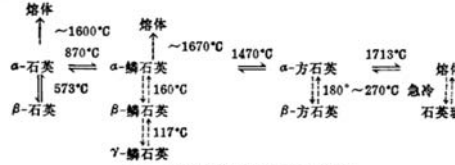
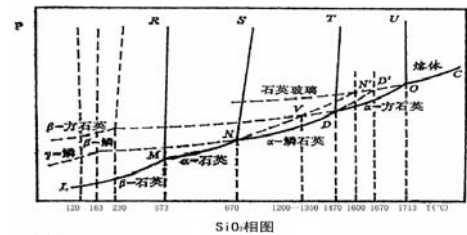
## $\text{SiO}_2$ 系统相图

- 二氧化硅是具有多晶转变的典型氧化物，在自然界分布极广，它的存在形态很多，以原生状态存在的有水晶，脉石英，玛瑙，以次生态存在的则有砂岩，蛋白石，玉髓。燧石等。此外，尚有变质作用的产物如石英岩等。
- 石英的用途也很广泛。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

21

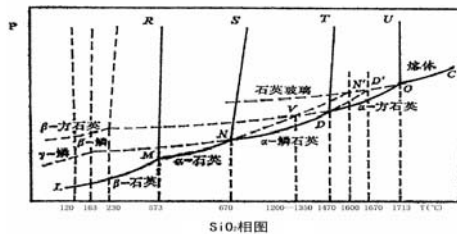
## $\text{SiO}_2$ 系统相图



材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

22

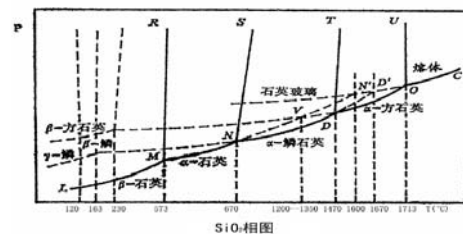
## $\text{SiO}_2$ 的多晶转变



通常二氧化硅 $\text{SiO}_2$ 有七种晶型，可分为三个系列，即石英，鳞石英和方石英系列，每个系列中又有高温型变体和低温型变体，即 $\alpha$ - $\beta$ -石英， $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -鳞石英， $\alpha$ - $\beta$ -方石英。各 $\text{SiO}_2$ 变体之间的转变关系如图（箭头的虚实线与图的变量平衡曲线相对应）。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

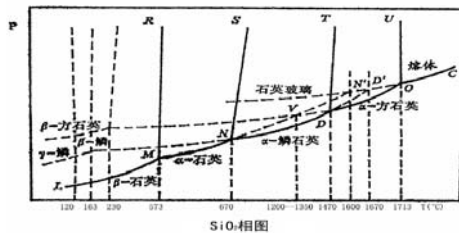
23



- 1、在573°C以下的低温， $\text{SiO}_2$ 的稳定晶型为 $\beta$ -石英，加热至573°C转变为高温型的 $\alpha$ -石英，这种转变较快；冷却时在同一温度下以同样的速度发生逆转变。如果加热速度过快，则 $\alpha$ -石英过热而在1600°C时熔融。如果加热速度很慢，则在870°C转变为 $\alpha$ -鳞石英。
- 2、 $\alpha$ -鳞石英在加热较快时，过热到1670°C时熔融。当缓慢冷却时，在870°C仍可逆地转变为 $\alpha$ -石英；当迅速冷却时，沿虚线过冷，在163°C转变为介稳态的 $\beta$ -鳞石英，在117°C转变为介稳态的 $\gamma$ -鳞石英。加热时 $\gamma$ -鳞石英仍在原转变温度以同样的速度先后转变为 $\beta$ -鳞石英和 $\alpha$ -鳞石英。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

24



3、 $\alpha$ -鳞石英缓慢加热，在1470℃时转变为 $\alpha$ -方石英，继续加热到1713℃熔融。当缓慢冷却时，在1470℃时可逆地转变为 $\alpha$ -鳞石英；当迅速冷却时，沿虚线过冷，在180~270℃转变为介稳状态的 $\beta$ -方石英；当加热 $\beta$ -方石英仍在180~270℃迅速转变为稳定状态的 $\alpha$ -方石英。

4、熔融状态的SiO<sub>2</sub>由于粘度很大，冷却时往往成为过冷的液相-石英玻璃。虽然它是介稳态，由于粘度很大在常温下可以长期不变。如果在1000℃以上持久加热，也会产生析晶。熔融状态的SiO<sub>2</sub>，只有极其缓慢的冷却，才会在1713℃可逆地转变为 $\alpha$ -方石英。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

25

### 综述：

1、在SiO<sub>2</sub>的多晶转变中，同级转变： $\alpha$ -石英 $\rightleftharpoons$  $\alpha$ -鳞石英 $\rightleftharpoons$  $\alpha$ -方石英 转变很慢，要加快转变，必须加入矿化剂。

同类转变： $\alpha$ -、 $\beta$ -和 $\gamma$ -型晶体，转变速度非常快。

2、不同的晶型有不同的比重， $\beta$ -石英的最大。

3、SiO<sub>2</sub>的多晶转变的体积效应(见表6.1, P258)

结论：同级转变 $\Delta V$ 大， $\alpha$ -石英 $\rightleftharpoons$  $\alpha$ -鳞石英的 $\Delta V_{\text{MAX}}=16\%$

同类转变 $\Delta V$ 小，鳞石英 $\Delta V$ 最小，为0.2%；

方石英 $\Delta V$ 最大，为2.8%。

同类转变速度快，因而同类转变的危害大。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

26

## SiO<sub>2</sub>相图的应用

以耐火材料硅砖的生产和使用为例。

原料：天然石英( $\beta$ -石英) 生产方式：高温煅烧

晶型转变：很复杂(原因：介稳状态的出现)

要求：鳞石英含量越多越好，而方石英越少越好。

实际情况：

加热至573℃很快转变为 $\alpha$ -石英，当加热至870℃不转变为鳞石英，在生产条件下，常过热到1200℃~1350℃直接转变为介稳的 $\alpha$ -方石英。

石英、鳞石英和方石英三种变体的高低温型转变中，方石英 $\Delta V$ 变化最大，石英次之，而鳞石英最小。如果制品中方石英含量大，则在冷却到低温时，由于 $\alpha$ -方石英转变成 $\beta$ -方石英有较大的体积收缩而难以获得致密的硅砖制品。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

27

## SiO<sub>2</sub>相图的应用

以耐火材料硅砖的生产和使用为例。

原料：天然石英( $\beta$ -石英) 生产方式：高温煅烧

晶型转变：很复杂(原因：介稳状态的出现)

要求：鳞石英含量越多越好，而方石英越少越好。

可采取的措施：

- 1、在870℃适当保温，促使鳞石英生成；
- 2、在1200~1350℃小心加快升温速度避免生成 $\alpha$ -方石英；
- 3、在配方中适当加入Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、CaO或Ca(OH)<sub>2</sub>等矿化剂，在1000℃左右产生一定量的液相， $\alpha$ -石英、 $\alpha$ -方石英在此液相中的溶解度大，而 $\alpha$ -鳞石英的溶解度小，因而 $\alpha$ -石英、 $\alpha$ -方石英不断溶入液相，而 $\alpha$ -鳞石英则不断从液相中析出。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

28

## SiO<sub>2</sub>相图的应用

以耐火材料硅砖的生产和使用为例。

原料：天然石英( $\beta$ -石英) 生产方式：高温煅烧

晶型转变：很复杂(原因：介稳状态的出现)

要求：鳞石英含量越多越好，而方石英越少越好。

使用时应注意：

烤窑过程中应在120℃、163℃、230℃、573℃均有所注意，要缓慢进行，在573℃以后可加快升温速度。该材料的使用的适宜温度范围在870~1470℃之间。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

29

### • 对压电材料制备的指导作用

在32个点群中，凡是具有对称中心的没有压电性，而没有对称中心的有压电性。对结构分析可知， $\alpha$ -方石英有对称中心，而 $\beta$ -石英没有，所以 $\beta$ -石英具有压电性。

因此要合成具有压电性的 $\beta$ -石英必须遵照相图中 $\beta$ -石英的合成路径来制订相应的方案。

这也是为什么一般做压电材料不才用提拉法制备单晶而用水热法的原因。

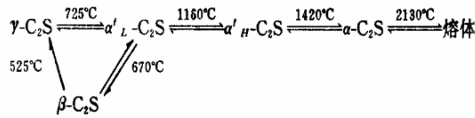
材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

30



## C<sub>2</sub>S系统相图

- 硅酸二钙 ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , 缩写为  $\text{C}_2\text{S}$ ) 是硅酸盐水泥熟料中重要的矿物组成之一, 其多晶转变对水泥生产具有重要的指导意义, 同时在碱性矿渣及石灰质耐火材料中都含有大量的  $\text{C}_2\text{S}$ 。过去一般认为  $\text{C}_2\text{S}$  有四种晶型:  $\alpha$ - $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\alpha'$ - $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ , 后来发现  $\alpha'$ - $\text{C}_2\text{S}$  有高温和低温两种晶型, 其相互转变温度约为  $1160^\circ\text{C}$ , 故  $\text{C}_2\text{S}$  有  $\alpha$ 、 $\alpha'$ H、 $\alpha'$ L、 $\beta$ 、 $\gamma$  五种晶型, 常温下的稳定相是  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ , 介稳相是  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ 。 $\text{C}_2\text{S}$  的各晶型间的转变关系如下:



C<sub>2</sub>S的各种晶型之间的转变关系

31

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

晶型	结构类型	单位晶胞轴长	x-射线特征谱线	比重	$N_s$	$N_p$
$\alpha\text{-L-C}_2\text{S}$	与低温型 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 结构相似(略有变形)	$a=18.80$ $b=11.07$ $c=6.65$	$d=2.78, 2.76, 2.72$	3.14	1.737 <sup>①</sup>	1.715 <sup>①</sup>
$\beta\text{-C}_2\text{S}$	同上	$a=9.58$ $b=5.48$ $c=6.76$	$d=2.778, 2.740, 2.607$	3.20	1.735	1.717
$\gamma\text{-C}_2\text{S}$	橄榄石结构	$a=5.091$ $b=6.782$ $c=11.371$	$d=3.002, 2.728, 1.938$	2.94	1.654	1.642

- 可以看出, 加热时多晶转变的顺序是:  $\gamma\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha'\text{-L-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha'\text{-H-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha\text{-C}_2\text{S}$  但冷却是多晶转变的顺序是  $\alpha\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha'\text{-H-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha'\text{-L-C}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{-C}_2\text{S}$ 。 $\alpha'\text{-L-C}_2\text{S}$  平衡冷却时在  $725^\circ\text{C}$  可以转变为  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , 但通常是过冷到  $670^\circ\text{C}$  左右转变为  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 。这是由于  $\alpha'\text{-L-C}_2\text{S}$  与  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  在结构和性质上非常相近, 转变更容易, 而  $\alpha'\text{-L-C}_2\text{S}$  与  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  则相差较大的缘故。

32

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

## ZrO<sub>2</sub>系统相图

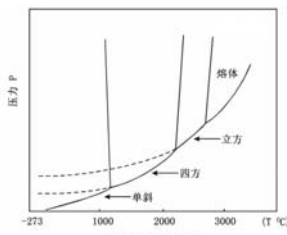
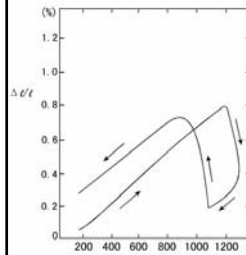


图7-20 ZrO<sub>2</sub>系统相图

$\text{ZrO}_2$ 在现代科学技术中的应用愈来愈广泛, 归纳起来主要是以下三方面, 第一是最耐高温的氧化物之一, 熔点达到  $2680^\circ\text{C}$ , 具有良好的热化学稳定性, 可以做超高温耐火材料。其次,  $\text{ZrO}_2$ 作为一种高温固体电解质可用来做氧敏传感器, 利用其高温导电性能还可以做高温发热原件, 第三, 利用  $\text{ZrO}_2$ 为原料, 可以生产无线电陶瓷, 在高温结构陶瓷中使用适当可起到增韧作用。

33

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering



由图可以看出, 当温度升高到近  $1200^\circ\text{C}$  时, 单斜多晶转变为四方晶型, 并伴有5%的体积收缩和  $5936\text{J/mol}$  的吸热效应, 这个过程不但可逆, 而且转变速度很快, 但加热过程和冷却过程并不一致, 有滞后现象。

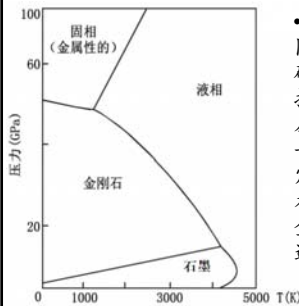
由于  $\text{ZrO}_2$  晶型转化伴有较大的体积变化, 因此在加热或冷却纯  $\text{ZrO}_2$  制品过程中会引起开裂, 这样就限制了直接使用  $\text{ZrO}_2$  的范围, 必须向  $\text{ZrO}_2$  中添加外加物, 使其稳定成立方晶型  $\text{ZrO}_2$ , 外加物通常都选择氧化物如  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  等。在纯的  $\text{ZrO}_2$  中加入6~8%的  $\text{CaO}$  或15%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 就可使  $\text{ZrO}_2$  完全稳定成立方  $\text{ZrO}_2$ 。

当然,  $\text{ZrO}_2$  晶型变化所伴随的体积变化还有可以利用的一面。可利用  $\text{ZrO}_2$  的部分相变来起到增韧作用。

34

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

## 金刚石相图

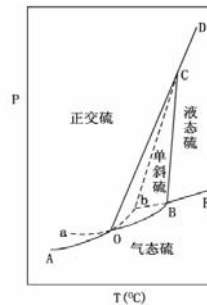


35

- 石墨和金刚石都是碳的不同变体, 金刚石是自然界最硬的物质, 广泛应用于研磨、抛光、切割、钻探等行业。左图是C在高温高压下的相平衡图, 从相图可以看出稳定金刚石要采用高温高压技术由石墨转变获得。如果有金属催化剂, 可以大大加速这种转变。

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

## 硫的相图



36

材料科学与工程学院  
School of Material Science & Engineering

- 硫有两种变体, 正交硫和单斜硫。
- 区:  $F=2$
- 线:  $F=1$
- 点:  $F=0$

