

无机化学丛书

第十四卷

无机物相平衡

叶于浦 顾茵珍 郑朝贵 张维敬

非整比化合物

周永洽 李家值

ICS

科学出版社

427734

Z220

14

《无机化学丛书》

第十四卷

无机物相平衡

叶于浦
郑朝贵

顾菡珍
张维敬

非整比化合物

周永洽

李家值



00427734

科学出版社

1997

《无机物化学丛书》编委会

顾 问

戴安邦 顾翼东

主 编

张青莲

副 主 编

申泮文

编 委

尹敬执 曹锡章 吕云阳

唐任襄

序

无机化学是化学科学的一个重要分支,也是最早发展起来的一门化学分支学科。无机化学研究的对象是周期系中各种元素及其化合物,不包括碳氢化合物及其衍生物。本世纪中叶以来,无机化学又进入了新的发展阶段。这是和许多新的科学技术领域,如原子能工业、空间科学技术、使用半导体材料的通信和计算技术等兴起密切相关的。这些科技部门要求人们利用无机化学的理论探索和研制种种具有特殊性能的新材料,研究极端条件下物质的性质和反应机理,以及提出新的无机物的工艺流程。与此同时,现代物理学、生命科学、地质科学以及理论化学的新进展等因素也都在日益推动着无机化学的发展进程。

我国在解放前缺少与无机化学有关的工业基础,因此无机化学人才培养得较少,科学研究工作的基础也比较薄弱。解放后我国无机化学虽有了很大发展,但仍然比较落后。为了扭转这种局面,加速无机化学科学人员的培养和提高。促使教学和研究工作的迅速发展,以及为了解决我国丰富的矿产资源的综合利用、新型材料的合成、无机化学新观点和新理论的提出等问题,有必要编辑出版一套中型的无机化学参考书。为此,科学出版社和中国化学会共同组织了《无机化学丛书》编辑委员会主持本丛书的编写工作,经过多次讨论和协商,拟订了丛书的编辑计划和写作大纲。确定丛书分十八卷,共四十一个专题,从

1982年起陆续出版。全丛书共约六百余万字,前十卷为各族元素分论,后八卷为无机化学若干重要领域的专论。

本丛书适合高等学校教师、高年级学生和研究生、科学研究人员和技术人员参阅。编委会竭诚欢迎广大读者对本书的内容提出宝贵的意见,以便在再版时加以修改。

《无机化学丛书》编委会

1982年9月

《无机化学丛书》总目

- 第一卷 1. 稀有气体 2. 氢 3. 碱金属
第二卷 4. 铍 5. 碱土金属 6. 硼 7. 铝 8. 镓分族
第三卷 9. 碳 10. 硅 11. 锗分族
第四卷 12. 氮 13. 磷 14. 砷分族
第五卷 15. 氧 16. 硫 17. 硒分族
第六卷 18. 卤素 19. 铜分族 20. 锌分族
第七卷 21. 钪 22. 稀土元素
第八卷 23. 钛分族 24. 钒分族 25. 铬分族
第九卷 26. 锰分族 27. 铁系 28. 钴系
第十卷 29. 铜系 30. 铜系后元素
第十一卷 31. 无机结构化学
第十二卷 32. 配位化学
第十三卷 33. 无机物热力学 34. 无机物动力学
第十四卷 35. 无机物相平衡 36. 非整比化合物
第十五卷 37. 有机金属化合物 38. 生物无机化学
第十六卷 39. 放射化学
第十七卷 40. 稳定同位素化学
第十八卷 41. 地球化学

目 录

35. 无机物相平衡

35.1 引 论	(3)
1.1 简史	(3)
1.2 相律推导	(6)
1.3 相图和自由焓图	(8)
1.3.1 液相不分层、固相不互溶的情况	(10)
1.3.2 固、液相均生成溶体的情况	(12)
1.3.3 液相不分层、固相部分互溶的情况	(13)
1.4 相图和某些热力学参数的关系	(15)
1.4.1 求熔化热	(16)
1.4.2 求活度	(17)
参考文献	(19)
35.2 相图表示方法	(20)
2.1 组成表示方法	(20)
2.1.1 二元体系	(20)
2.1.2 三元体系	(22)
2.1.3 四元及多元体系	(31)
2.2 相图的形式	(46)
2.2.1 空间状态图	(46)
2.2.2 等压图和等温图	(49)
2.2.3 变温图	(51)
2.2.4 投影图	(52)
参考文献	(53)

35.3 相图主要类型 (54)

3.1 一元体系(单组分体系)..... (54)

3.1.1 相律和 Clausius-Clapeyron 方程 (54)

3.1.2 水型物质和硫型物质 (57)

3.1.3 多晶构型、互变性和单变性 (59)

3.1.4 实例 (63)

3.2 二元体系..... (68)

3.2.1 二元低共熔型体系 (69)

3.2.2 和低共熔型相似的其他类型 (71)

3.2.3 二元转熔型体系 (73)

3.2.4 和转熔型相似的其他类型 (75)

3.2.5 二元体系小结 (77)

3.3 三元体系..... (81)

3.3.1 至多包含有两相平衡的体系 (81)

3.3.2 至多包含有三相平衡的体系 (84)

3.3.3 包含四相平衡的体系 (97)

3.4 多元体系 (113)

3.4.1 四元体系 (113)

3.4.2 五元体系 (117)

参考文献..... (119)

35.4 熔盐体系 (120)

4.1 熔盐体系相图的测定 (120)

4.2 三元交互体系 (124)

4.2.1 不生成固溶体与化合物的投影图 (126)

4.2.2 有固溶体生成的三元交互体系 (131)

4.2.3 在二元体系中有化合物生成的三元交互体系 (132)

4.2.4 在体系内部有化合物生成的三元交互体系 (135)

4.3 金属-金属卤化物体系 (136)

4.3.1 金属-金属卤化物体系相图的测定 (137)

4.3.2 金属-金属卤化物体系相图 (137)

4.3.3 从金属-熔盐相图来看其相互作用的性质 (143)

4.4	熔盐相图与物理化学性质	(145)
4.4.1	熔盐相图与熔盐密度	(146)
4.4.2	熔盐相图与熔盐混合物的粘度	(146)
4.4.3	熔盐相图与熔体电导	(147)
4.5	熔盐体系相图的应用	(148)
4.5.1	在电解制备 Nd-Fe 合金中的应用	(148)
4.5.2	在高温铝钎剂研究中的应用	(151)
4.5.3	低价稀土卤化物相图在研制开发高效发光材料中的应用	(153)
	参考文献	(155)
35.5	水盐体系	(156)
5.1	二元水盐体系	(156)
5.1.1	组成的表示和作图法	(156)
5.1.2	等温蒸发过程	(157)
5.1.3	相图的应用	(159)
5.1.4	高温时的水盐体系状态图	(162)
5.2	三元水盐体系	(163)
5.2.1	概述	(163)
5.2.2	等温溶解度图和等温蒸发过程	(165)
5.2.3	湿、固渣法	(171)
5.2.4	实际应用	(173)
5.3	四元和四元交互水盐体系	(181)
5.3.1	耶内克投影图(放射或中心投影图)	(181)
5.3.2	四元交互体系多温相图	(184)
5.3.3	实际应用	(186)
5.3.4	过程向量法	(190)
5.4	五元水盐体系	(192)
5.4.1	具有共同离子的四种盐和水构成的五元体系	(193)
5.4.2	具有三组交互盐对和水的五元体系	(196)
5.4.3	由一组交互盐对加上另一物质和水构成的五元体系	(207)
5.5	介稳平衡与介稳相图	(209)

5.5.1	介稳态和介稳平衡	(209)
5.5.2	介稳相图	(211)
	参考文献	(215)
35.6	氧化物体系	(216)
6.1	气相与凝聚相的平衡	(216)
6.1.1	一组分体系	(216)
6.1.2	氧气压力对氧化物体系相关关系的影响	(219)
6.2	高温下氧化物相图的测定方法	(221)
6.2.1	静态法	(222)
6.2.2	动态法	(224)
6.3	含二氧化硅的二元体系	(228)
6.3.1	简单低共熔型体系	(229)
6.3.2	生成固液异组成化合物体系	(229)
6.3.3	生成固液同组成化合物体系	(232)
6.3.4	液相不混溶体系	(233)
6.4	固溶体	(239)
6.4.1	置换型固溶体	(239)
6.4.2	填隙型固溶体	(244)
6.4.3	复杂固溶体机理的类型	(244)
6.4.4	研究固溶体的实验方法	(247)
6.5	相图应用实例	(252)
6.5.1	亚稳相及其应用	(253)
6.5.2	指导寻找新材料与判别化学反应中的应用	(256)
6.5.3	固溶体相图在开发新材料中的应用	(259)
6.5.4	相图在水泥生产中的应用	(266)
	参考文献	(268)
35.7	合金体系	(270)
7.1	金属和合金的特性	(270)
7.1.1	金属的一般性质和金属键	(270)
7.1.2	金属(合金)的晶体结构	(271)
7.1.3	金属(合金)的显微结构	(275)

7.1.4	晶体的缺陷和热处理	(279)
7.2	合金体系中固态变化	(282)
7.2.1	溶解度变化	(283)
7.2.2	多晶转变	(284)
7.2.3	固态中生成新相(化合物或中间相)	(289)
7.3	合金相	(291)
7.3.1	固溶体的分类	(291)
7.3.2	影响固溶度的因素	(293)
7.3.3	固溶体结构和性能	(296)
7.3.4	金属间化合物	(298)
7.3.5	金属间化合物结构和性能	(308)
7.4	合金体系实例和应用	(311)
7.4.1	两个重要的二元体系	(311)
7.4.2	轻稀土-铜体系	(317)
7.4.3	相图的应用	(326)
	参考文献	(337)
35.8	计算技术在相平衡研究中的应用	(338)
8.1	物相平衡的热力学依据	(339)
8.1.1	热力学主要关系式	(339)
8.1.2	相平衡判据	(340)
8.1.3	相律	(343)
8.2	二元系相图计算	(343)
8.2.1	热力学模型	(344)
8.2.2	相图计算	(346)
8.2.3	Cu-Ni 二元相图计算示例	(348)
8.2.4	二元系过剩自由焓对相图形貌的影响	(350)
8.3	无机物热力学数据库及其在相平衡计算中的应用	(352)
8.3.1	热力学数据库的一般组成和作用	(352)
8.3.2	数据库和多元系热力学模型	(353)
8.3.3	相平衡计算	(358)
8.3.4	数据来源及其评估	(362)

8.3.5 热力学数据库系统发展概况	(365)
参考文献	(366)

36. 非整比化合物

36.1 绪论	(369)
参考文献	(371)
36.2 非整比的理论	(372)
2.1 非整比化合物的定义	(372)
2.2 非整比化合物的组成范围	(376)
2.3 非整比化合物的热力学研究	(378)
2.3.1 非平衡和微畴假说	(378)
2.3.2 偏摩尔量	(382)
2.3.3 微畴热力学	(384)
2.4 非整比化合物的结构研究	(385)
2.4.1 组成和缺陷类型	(385)
2.4.2 缺陷成簇	(388)
2.4.3 短程有序	(395)
2.4.4 结晶学切变	(397)
2.5 非整比的统计热力学处理	(404)
2.5.1 缺陷的无序分布	(404)
2.5.2 Atlas 统计模型	(406)
参考文献	(408)
36.3 重要的非整比化合物	(410)
3.1 Magneli 相	(411)
3.2 铌-氧和有关体系	(414)
3.3 钛-氧体系	(421)
3.3.1 金红石型相区	(422)
3.3.2 δ 相区	(423)
3.3.3 原固溶体区	(424)
3.4 NaCl 型体系	(425)
3.5 萤石型体系	(426)

3.5.1	MO_{2-x} 氧化物相	(426)
3.5.2	MX_{2+x} 物相	(429)
3.6	钙钛矿型氧化物	(430)
3.6.1	A-位空位型	(430)
3.6.2	B-位空位型	(431)
3.6.3	负离子缺失钙钛矿	(432)
3.6.4	负离子过剩非整比	(439)
3.6.5	钙钛矿相关结构非整比	(439)
3.7	硫族化合物	(440)
3.8	非整比氢化物	(445)
	参考文献	(446)
36.4	非整比相的性质、应用和研究方法	(447)
4.1	自扩散	(447)
4.1.1	萤石型结构中的扩散	(448)
4.1.2	金红石型结构中的扩散	(454)
4.1.3	NaCl 型结构中的扩散	(456)
4.2	离子迁移和离子导体	(458)
4.2.1	固体导电性	(459)
4.2.2	萤石型离子导体	(460)
4.3	电子缺陷和电子电导	(465)
4.4	混合导电性	(468)
4.5	电子显微镜研究	(473)
4.6	X 射线和中子衍射研究	(475)
4.7	存在区研究	(477)
4.7.1	平衡法	(478)
4.7.2	蒸气法	(479)
4.7.3	存在区内指定组成化合物的制备	(482)
	参考文献	(483)

35 . 无机物相平衡

<http://www.chemdown.cn>

35.1 引 论

1.1 简史

19 世纪 70 年代, Gibbs 首先提出物相、组元(独立组分)和自由度等概念, 并根据热力学理论推导出相律, 这自应看作是相平衡理论之发轫。Gibbs 的理论是当时热力学发展的结果, 也是热力学研究中一个突破性的进展。

在近代化学的初期, 较多注意的是新化合物的制备及其组成分析, 以及单个化合物性质的研究。为此进行了大量试验, 研究了各式各样的化学反应, 并积累了相当丰富的实验资料。在此基础上, 人们对化学反应的本质进行了进一步的探索。特别是随着工业的发展, 为了更有效地开发利用自然资源, 提高生产效率, 人们更深入地探讨了化学反应的驱动力、进行方向和能进行到何等程度等基本问题。研究对象也不再限于单个化合物, 而愈益关注由多种物质构成的体系, 如各种类型的溶液、合金等等。当时已建立的热力学为研究这些问题提供了重要的理论依据, 并开始总结出一些有关化学反应的经验规律, 如质量作用定律和 Le Châtelier 规则等。此外还得到了一些适用于某种具体情况的规律, 如 Коновалов 定律, 以及应用于单组元两相体系的 Clausius-Clapeyron 方程等。Horstmann 和 van't Hoff 又将后者加以发展, 使之适用于任意的反应过程。

Gibbs 在热力学量中引入“浓度”变量, 并提出热力学势 μ 的概念, 作为一种平衡判据, 从而使热力学可以处理多组元的复相体系, 并导出了体系中最简单, 也是最本质的热力学关系, 即相律。相律本身虽然并没有阐明平衡体系的具体性质, 但对任何体系均能预言其中可能存在的全部平衡关系。一些经验规律和适用于具体

情况的公式、方程,也能由 Gibbs 理论推导得到。

然而,由于 Gibbs 的理论十分抽象,又有大量数学公式推导(如他分两部分分别于 1876 和 1878 年发表的“关于复相物质的平衡”那篇论文中,推导的公式达 700 多个),所以在十多年时间里一直鲜为人知。直到 1887 年, H. W. B. Roozeboom 在 van der Waals 启示下将相律应用于所研究的水盐体系并获得成功,特别是他应用了容易理解的图解法,将相律“翻译”成“化学语言”,相律才引起人们的注意。随后 Gibbs 的上述论文相继被译成德、法、俄三种文字,这时欧洲各国的研究人员才对之有了了解。

不过,如果不是当时工业发展的迫切需要,相平衡这个新出现的学科领域也许只能停留在为数不多的物理、化学实验室中,而不会得到更广泛的重视。实际上关于相平衡与相图最初的大量工作,是研究其在冶金工业中最感兴趣的铁-碳等合金体系、与冶金炉渣有关的氧化物体系;建筑材料工业中的硅酸盐体系;以及和开发德国 Stassfurt 盐矿、前苏联的 Кара-Богаз 角及 Соликамск 钾矿等密切相关的水盐体系等方面的应用。当然,还有与有机化学工业,特别是石油工业有关的有机物体系。在以后半个多世纪的发展中,相平衡和相图的研究也总是随着生产技术的发展而不断深入并扩展其领域。如随着半导体材料的广泛应用,研究了许多 III-V 族、I-VI 族元素构成的体系;开发稀土元素资源的需要,促进了对各类含稀土的熔盐、合金、水盐体系的研究,80 年代高温超导材料的发现,又激起了人们对有关氧化物体系的兴趣。近二三十年来高新技术迅猛发展,更为迫切要求开发研制作为其物质基础的各种新型材料,如耐高温、高强度的新的结构材料以及各种功能材料等,从而进一步开拓了相平衡研究的新领域。如新型陶瓷材料(除传统的氧化物外,还包括各种氮化物、碳化物、硅化物等)、多组元含稀有金属的合金,以及贮氢材料、光敏材料、压电材料、固体电解质等等,都成为相图研究的重要研究对象。

在广泛深入研究各种类型的体系,积累了大量实验资料的同时,进一步完善了相平衡和相图的理论。Roozeboom, Tammann,

Schreinemakers 等对此都有过重要贡献。特别要提到的是,在俄国,Курнаков 根据相图理论进一步提出,以几何图形表示复杂体系的组成-性质关系时,从图形的变化特征可以确定体系中各组元相互作用所生成的物相的数目、其化学本质、相界等等。这里的“性质”,除熔点、溶解度、沸点、蒸气压等以外,还可以是体系的任何物理-化学性质。根据这一指导思想,苏联学者做了大量工作,并建立起物理化学分析这一学科分支。

从物理-化学分析的观点看,测定体系任何可测量的物理化学性质,都可以是研究体系相平衡关系的实验手段。所以,在某些物理化学分析专著里,开列了二三十种实验方法。然而,在实际工作中最常用的主要方法始终只是其中有限的几种。虽然仪器性能的改善,原料纯度的提高等使相图测定的质量不断提高,但基本方法没有很大改变。如研究水盐体系时,一般总是用溶解度法,而热分析(包括差热分析、热重分析)一直是完整测定凝聚体系相图的主要方法,其它如显微结构、折光率、比电导等,只是研究某些类型的体系时的辅助手段。其中值得特别重视的是广泛适用于各种类型的有固相存在的体系的 X 射线结构分析。X 射线结构分析的应用,使相图研究方法有了重大进展。一方面,它能更确切地判断体系中是否有新相生成,新相数目,以及相区范围等,另一方面,它使组成、性质和结构联系起来,有助于对体系中的变化有更深刻的认识。借助结构分析还能减少实验工作的工作量,提高研究工作效率,因而目前 X-射线结构分析已成为相图研究中必不可少的手段。此外,近三四十年中发展起来的近代测试技术——电子探针微区分析——给相图研究增加了一种新的实验方法,即扩散偶法。在研究合金体系中固相的生成和相区时,用这种方法可免除制备大量试样之劳,特别是对于三元以上的体系,可以大大提高工作效率。

尽管这些现代实验技术使工作效率得以提高,但相图的测定仍然是一项繁重的工作。此外,对一些如温度特别高,或是各组元蒸气压相差十分悬殊的体系来说,还会遇到一些目前尚未得到解

决的实验技术难题。因而,这些体系的相图研究仍为空白。但是,相图和热力学性质的密切联系使人们开始考虑从另一途径来进行体系相图的研究,这就是利用相对少量的热力学数据,通过理论推导和计算,来得到具体体系的相图。这方面的工作最初是 Van Laar 开始的。早在本世纪初,他就曾推导了计算某些典型二元体系相图的公式。但是由于当时缺少足够的热力学数据,更由于计算繁冗,工作量极大,未能普遍推广到更复杂的多元体系。60 年代以后计算机技术飞速发展,使大量计算成为可行,计算相图也得到很大发展,目前已成为相图研究中的一个重要方向。

1.2 相律推导

在任何一本物理化学或热力学教科书里,都有相律的推导,这里只做简要地论述,以助读者的回忆。

相律所回答的问题是,为了完全确定一个多相平衡体系的状态,需要规定多少热力学参数。或者从另一角度说,为了使体系保持某种相平衡状态,有多少个热力学参数可以任意(在一定范围内)变动。我们知道,比如一个纯氧构成的气体体系,通常只要指定了温度和压力,其状态(从而也是它的各种性质,如密度、粘度等等)就完全确定了。又如一个纯水构成的液态体系,也只要指定温度和压力就能完全确定其状态。所以,要完全确定一个纯物质构成的均相体系,通常只需要规定,也只能任意指定两个热力学参数(这里是温度和压力)。为确定一个体系的状态所需要规定的热力学参数的数目,称为该体系的自由度。因此,由纯物质构成的均相体系的自由度通常等于 2。

如果体系由两种或两种以上物质构成,显然除了温度和压力外,它的组成也将影响其状态。因此,为了确定体系的状态还应规定其组成。也就是说,体系的自由度将相应地增加。由于 c 个互没有化学交换反应的物质构成的体系,只有 $c-1$ 个物质的组成可以独立变化,所以要确定这样的体系之状态,一共需规定 $(c-1)+2$

个参数,或者说其自由度为 $(c-1)+2$ 。

以上所说的无论是单组元的(由一种纯物质构成)或多组元的,都是均相体系。对于多相体系,要确定每个相的状态都要规定 $(c-1)+2$ 个参数。如果体系中有 Φ 个物相,要确定整个体系的状态似应有 $\Phi[(c-1)+2]$ 个参数需要规定。但是,在一个平衡体系中,各个物相并不是孤立的,它们的参数之间有着互相影响、互相制约的关系。首先各个物相的温度和压力都必须相同,从而有 $T^1=T^2=\dots=T^\Phi$ 和 $P^1=P^2=\dots=P^\Phi$,也即 $2(\Phi-1)$ 个方程对应制约。其次,各物相达到热力学平衡需满足 $\mu_1^1=\mu_1^2=\dots=\mu_1^\Phi; \mu_2^1=\mu_2^2=\dots=\mu_2^\Phi; \mu_i^1=\mu_i^2=\dots=\mu_i^\Phi$ 的条件(μ_i^n 为组元 n 在 i 相中的化学势)。这样又有 $c(\Phi-1)$ 个方程的限制。根据众所周知的代数定理,变数与方程数之差就是需待规定的变数数目,在这里就是待定的参数数或自由度,也即

$\Phi[(c-1)+2]-[c(\Phi-1)+2(\Phi-1)]=c-\Phi+2=\text{自由度}$
以 f 表示自由度,则为 $f=c-\Phi+2$ 或 $f+\Phi=c+2$ 。这就是相律的表达式。

这里的 c 代表互相没有化学作用的物质数目,称为组元数或独立组分数。

假如体系中有 c' 种物质,但它们之间有化学作用,即发生化学反应,那么达到相平衡时也应达到化学平衡。如有 r 个独立的化学反应,也将有 r 个化学平衡式对体系的状态有制约。因此

$$f=c'[(c'-1)+2]-[c'(\Phi-1)+2(\Phi-1)+r]=c'-r-\Phi+2$$
$$f+\Phi=c'-r+2$$

由此可见,如果把体系中的物质种数减去它们之间的独立化学反应数定义为独立组分(组元)数,即 $c'-r=c$,上述相律表达式仍然成立。除了化学反应,有时还对体系中各物质的量之间的关系有一些特殊限制条件,如某两种物质的量相互有一定比例等等。增加了这项限制,自由度自然也将减少。为使上述相律表达式成立,应更全面地把独立组分数 c 定义为物质数—独立化学反应数—独立限制条件数(n),即

$$c \equiv c' - r - n$$

应当指出,说体系中有 c 种物质,并不意味着体系中的每个物相也都必定含有 c 种物质。比如,常温常压下水盐体系的气相中就不一定含有盐,特别是高熔点的盐。但是,虽然这时对该物相需要规定的参数减少了,但相应的热力学平衡数也同样减少了,所以并不影响最后得到的自由度的结果。

从以上推导还可以看到,表达式中的 2 是只考虑温度和压力这两个参数得到的。这是通常的情况。但是,在有些场合,其它一些外部条件,如电场、磁场强度、重力等,对所研究的体系性质起作用。这时体系的自由度就要相应地增加,就要规定更多的参数才能确定体系的状态。

1.3 相图和自由焐图

相图主要反映体系在平衡时的状态、温度、压力变化时物相的

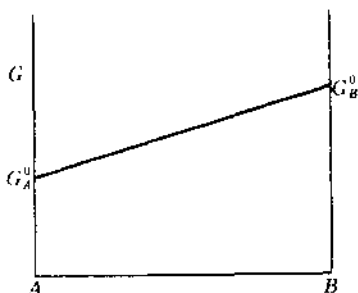


图 35.1-1 机械混合物体系的
组成-自由焐(G)示意图

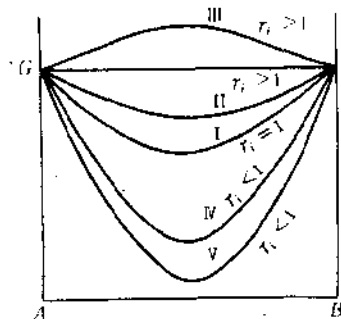


图 35.1-2 溶液体系的
组成-自由焐(G)示意图

变化、各物相之间的关系等等。根据热力学原理,体系达到平衡状态的条件是自由焐具有最低值,互相平衡的各物相中相应组元的偏摩尔自由焐,即化学势应当相等。由此可见,自由焐与相图之间

有着密切的关系。

体系的自由焓可由其组元的自由焓求得。若体系是一机械混合物,也即各组元没有互溶或化学作用时,体系的自由焓就是各组元,也即各物相自由焓的代数和。以二元体系为例,当各组元间没有任何相互作用时,在一定的温度、压力下体系自由焓 G 可以表达为 $G = N_1 G_1^0 + N_2 G_2^0$ 。 N_i 为各组元的摩尔分数。 G_i^0 为以所讨论的温度、压力为标准态时各组元的标准摩尔自由焓。如果作图表示,则如图 35.1-1 所示组成-自由焓图。由图可以看到,两者呈线性关系。

但是,当两个组元互相溶解成溶液(或固溶体)时,在一定温度、压力下、体系自由焓

$$\begin{aligned} G &= N_1 G_1^0 + N_2 G_2^0 + RT(N_1 \ln a_1 + N_2 \ln a_2) \\ &= N_1 G_1^0 + N_2 G_2^0 + RT(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) \\ &\quad + RT(N_1 \ln \gamma_1 + N_2 \ln \gamma_2) \end{aligned}$$

式中 a_i 为组元 i 在溶体中的活度, γ_i 为相应的活度系数。这时的组成-自由焓图将如图 35.1-2 所示(为方便起见,这里设定纯组元的标准自由焓 G_1^0, G_2^0 为 0)。其中曲线 I 是理想溶液的自由焓曲线 ($a_i = N_i, \gamma_i = 1$)。至于实际溶液,当与 Raoult 定律成正偏差时, $a_i > N_i, \gamma_i > 1$, 其自由焓将大于相应理想溶液的自由焓,因此其自由焓曲线将如曲线 II、III 那样高于曲线 I。反之如溶液与 Raoult 定律成负偏差时, $a_i < N_i, \gamma_i < 1$, 其自由焓将小于相应理想溶液的自由焓,而其自由焓曲线则将低于理想溶液的曲线,如曲线 IV、V 所示。

从原子论的角度看, $\gamma > 1$ (正偏差)意味着同类原子(质点)之间的亲和力大于不同原子(质点)间的亲和力;而 $\gamma < 1$ (负偏差)则相反,不同类原子或质点间的亲和力大于同类之间的亲和力。因此, $\gamma < 1$ 时体系中倾向于形成溶体或化合物,而 $\gamma > 1$ 时体系中倾向于分层或形成机械混合物。

当温度变化时自由焓也相应发生变化。由于

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S$$

温度升高时自由焓降低。又由于液态的熵值通常高于固态的熵值(固相转为液相时总是吸热的),所以温度升高时液态体系的自由焓比固态体系的下降得更快。在某温度下固相自由焓较低,因而较稳定的体系,升温后当相应液相的自由焓降到比固相的自由焓更低时,就发生固相 $\rightarrow$ 液相的转变,即固相液化或熔融。

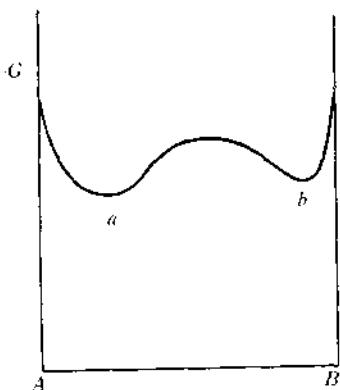


图 35.1-3 二元体系组成-自由焓(G)示意图

实际体系中的情况往往更为复杂。比如同一体系在某个组成或温度范围内可能 $\gamma > 1$,而在另一组成或温度范围内则 $\gamma < 1$ 等等,因而自由焓曲线的形状也变得复杂了。除了图 35.1-2 中的各种情况外,在曲线 I 和 II 之间还可能有图 35.1-3 中所示的形状,即在自由焓曲线上出现两个最低点。这时体系将分层,即分成两个相。如果对两个下凹部分作公切线,将得到两个公切点 a 和 b 。可以看到,组成位于与 a, b

对应的组成范围内的体系,在由两个相(其组成分别对应于 a 和 b)构成时,比相应的均相其自由焓更低,因而更稳定。所以体系组成在 a, b 之间时,是两相的机械混合物,但在 a, b 之外的区域仍是均相溶体。

现在来讨论自由焓图与相图的关系。

1.3.1 液相不分层、固相不互溶的情况

这时在恒压下固相自由焓随温度变化只是分别在 $A=1$ 和 $B=1$ 的两个轴上上下变化。液相的自由焓曲线则随温度升高(或降低)而逐渐降低(或升高)。图 35.1-4 中 G_1^L, G_2^L, G_3^L 分别表示液态体系在温度 T_1, T_2, T_3 时的自由焓曲线, ($T_1 > T_2 > T_3$)。虽然不知

道自由焓的绝对值,但无关紧要。对任一指定浓度为 x 的溶液来说,其中每个组元的偏摩尔自由焓(或称化学势) μ 可由与自由焓曲线 G^l 在该浓度处相切的切线和 A, B 轴相截得到,如 T_3 时的 μ_3^A 。由于多相体系中(在等温等压下)只有当每个组元在含该组元的各相中的化学势相等时,各相之间才能达到平衡,浓度为 x 的溶液将与摩尔自由焓等于 μ^A 的固相 A 平衡,反之,如果固相 A 在某温度、压力下的摩尔自由焓 G^A 为 μ^A ,那么通过 μ^A 对同温、同压下液态溶体的自由焓曲线作切线,就可求得与固相 A 成平衡的溶

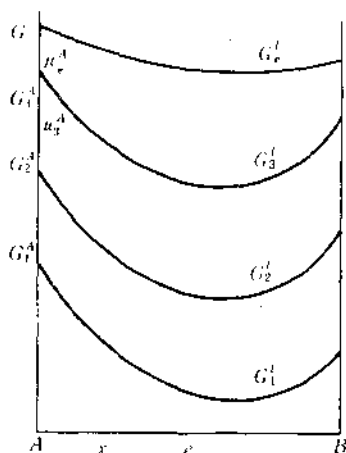


图 35.1-4 温度变化时自由焓的变化

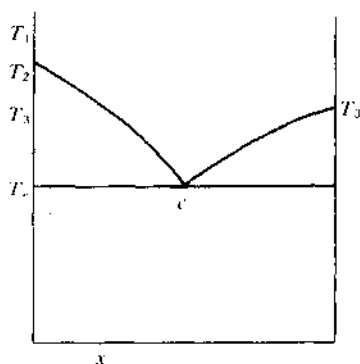


图 35.1-5 简单低共熔型相图

液组成。从图 35.1-4 可以看到,在 T_1 时 G_1^A, G_1^B 高于 G_1^l ,为任何组成时的 μ_1^A 或 μ_1^B 。所以体系只能以单一的液态存在,而不能有两相平衡。在 T_2 时, G_2^B 仍高于任何组成液相的 μ_2^B ,但 G_2^A 等于 $A=1$ 时, G_2^l 的 μ_2^A ,因而开始出现固相 A 和组成为 $A=1$ (纯 A)的液相的两相平衡。而当 T_3 时, G_3^A 等于 G_3^l 在组成为 x 时的 μ_3^A , G_3^B 与组成为 $B=1$ (纯 B)的液相的 μ_3^B 相等,因此一方面可能有固相 A 与组成为 x 的液相共存,另一方面也可能有固相 B 与纯 B 液相的平衡。当温度继续下降,可能达到某个温度 T_e ,这时两个固相 A 和 B

的摩尔自由焐 G^A 和 G^B 的连线正好成为液相自由焐曲线 G^L 的切线,切点在组成 e 处。也就是说组成为 e 的液相其 μ^A 和 μ^B 正好和 G^A, G^B 相等,因此这个组成的液相将同时和两个固相平衡共存。低于 T_e , G^A 和 G^B 的连线将总是低于 G^L 曲线,体系就只能以两个固相的混合物存在。如以温度为纵坐标组成为横坐标作图,以表示不同温度时成平衡或独立存在的各相组成,就得到平常习见的简单低共熔型相图(图 35.1-5)。上述 T_e 就是低共熔温度,在 T_e 和两个固相同时平衡,组成为 e 的液相其图形点为低共熔点。

1.3.2 固、液相均生成溶体的情况

在这种情况下,固液相的自由焐曲线 G^s 和 G^l 均为下凹曲线。除了温度高时,整条 G^s 曲线比整条 G^l 曲线高,体系为均匀溶液,

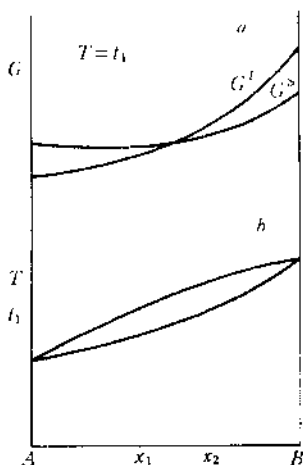


图 35.1-6 生成连续固溶体的体系

以及温度低到整条 G^s 曲线比整条 G^l 曲线低,体系成为均匀固溶体外,当温度居中时, G^s 和 G^l 将相交。这时又可能有三种情形:一种是 G^s 和 G^l 的曲率相差不大,两者只有一个交点(图 35.1-6a);另外两种是两者曲率相差较大,相交时可能有两个交点(图 35.1-7a, 35.1-8a)。图 35.1-6a 中 G^s 和 G^l 相交于一点时,可以对 G^s 和 G^l 作公切线。显然,具有切点组成 x_1 (G^s 上)和 x_2 (G^l 上)的固相和液相,其 μ^A 和 μ^B 将相等。因此,组成为 x_2 的固溶体将和组成为 x_1 的溶液成

平衡。要指出的是,组成在 x_1 和 x_2 之间的体系如构成组成为 x_1 的固相和组成为 x_2 的液相的混合物,其总的自由焐值应在 x_1 和 x_2 的连线上,也就是低于同组成的单一固相或单一液相的自由焐,因而更稳定。组成在 A 和 x_1 之间以及 x_2 和 B 之间的体系,则

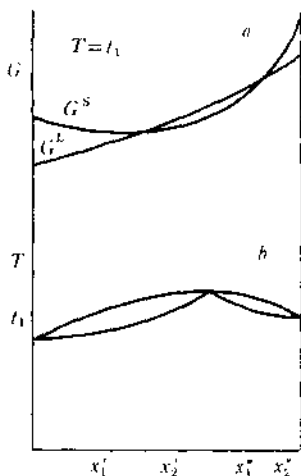


图 35.1-7 有最高点的体系

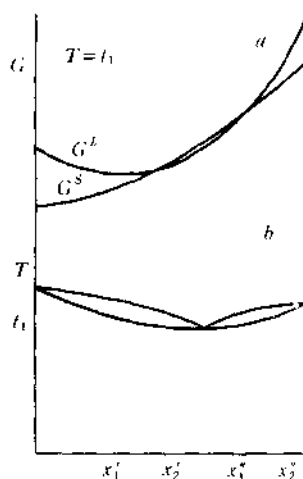


图 35.1-8 有最低点的体系

是均匀液相或均匀固溶体,更为稳定。温度变化时,交点位置改变, G^S 和 G^L 的公切线,从而切点的位置也随之变化。以不同温度时所得到的 x_1 和 x_2 作图,就得到如图 35.1-6b 型生成连续固溶体的相图。与之类似,当 G^S 和 G^L 曲线相交于两点时,相应地可以作两条公切线,从而得到两组互相平衡的、组成各为 x'_1, x'_2 和 x''_1, x''_2 的固、液相(图 35.1-7a, 35.1-8a)。以不同温度时成平衡的固、液相组成对温度作图,可得到图 35.1-7b, 35.1-8b 所示有最高点或最低点的连续固溶体型相图。

1.3.3 液相不分层,固相部分互溶的情况

这时固态的自由焓曲线 G^S 将如图 35.1-3 所示,即有两个最低点,而液态的自由焓曲线 G^L 仍为一下凹曲线。温度变化时 G^S 和 G^L 相互关系的变化可能有图 35.1-9a, 35.1-10a 两种情况(为简单起见,这里假设固态自由焓曲线的形状没有变化,而且只是表示了 G^S 和 G^L 高低的相对变化)。根据前面讨论的推理,不难理解由此得到的两类相图:转熔型(图 35.1-9b)和低共熔型(图 35.1-10b)。这

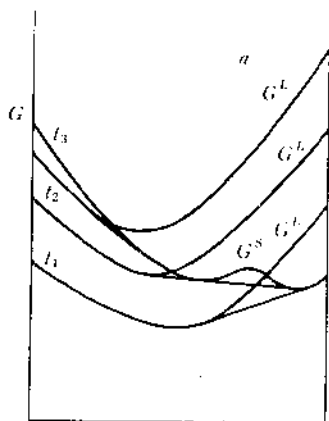


图 35.1-9 转熔型体系

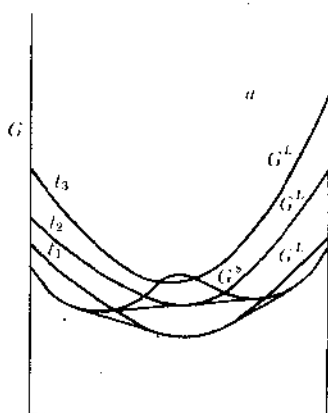
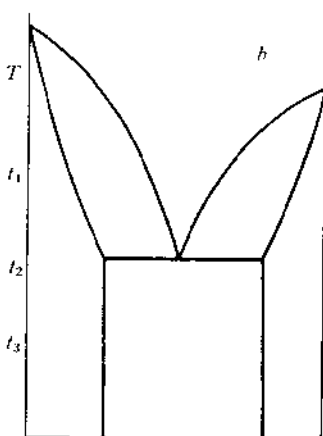
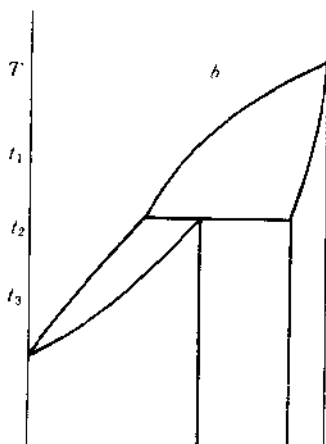


图 35.1-10 低共熔型体系



里不再赘述。值得注意的是, G^S 和 G^L 曲线的三个最低部分具有公切线的温度, 也就是恒压相图中的无变点温度。三个公切点(不一定是曲线的最低点)的组成, 就是相应体系进行无变反应时, 互相平衡的各相之组成。根据杠杆原理可以知道, 当液相组成位于两个固相组成之外时, 进行的是转熔反应。否则就是低共熔反应。

另外, 前面为了简化讨论, 假设有两个最低点的固态自由焓曲

线 G' 形状不随温度变化而改变。实际上它的形状是会改变的,甚至可以变为单纯的下凹曲线。这时两个公切点之间的距离逐渐缩短以致消失,因而分层现象消失,体系成为连续溶体。如以公切点组成对温度作图,就得到连续溶体和两相混合物之间的分界线。分界线内是两相区,称为溶解间断区。两个公切点间距离消失的温度则是溶解间断区的温度上限或下限,是一种临界点。不仅固态的,而且液态的自由焓曲线也可能有图 35.1-3 那样的形状,所以无论固态溶体或液态溶体都可能有溶解间断区。

以上讨论的是比较简单而又常见的情况。此外,还可能有更复杂的情况,如生成化合物、液态分层等等。三元或多元体系的自由焓与相图之间也有类似关系,只是图形更为复杂,不便于在平面上作图,这里不再一一讨论。

1.4 相图和某些热力学参数的关系

上节讨论了从自由焓推导相图。反过来,根据相图提供的实验数据也可求出某些热力学参数,这有时已成为间接测定热力学数据的一种方法。相图提供的主要有温度变化和平衡各物相组成变化之间的关系,比如溶液组成变化和熔点之间的关系。如能知道热力学参数与这些相关系之间的联系,就可根据相图求算这些热力学参数。推导相图数据和热力学参数之间的关系有多种方法,这里介绍的是傅鹰所叙述的方法。

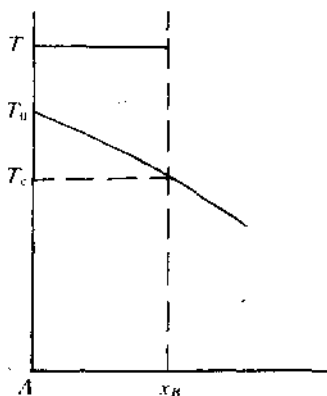


图 35.1-11

1.4.1 求熔化热

如果组元 A 和 B 在液态时互溶而在固态时完全不互溶, 它们将构成简单低共熔型体系, 其相图如图 35.1-5 所示。从相图中液相线的变化可知, 当 B 在溶液中含量从零增加到 $x_B\%$ 时, 溶液熔点将从 T_0 (纯 A 的熔点) 降到 T_c (参见图 35.1-11), 或者说温度从 T_0 降到 T_c 时, 和固体 A 平衡的溶液的组成应由 0 变为 $x_B\% B$ 。根据热力学原理, 相平衡时组元 A 在固相和液相中的化学势 μ_A 和 μ'_A 相等, 即 $\mu_A = \mu'_A$ 。这里因在固态时 A 和 B 不互溶, 固相组成不变, 故在恒压下对理想溶液来说

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial T} dT = \frac{\partial \mu'_A}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu'_A}{\partial x_A} dx_A$$

或

$$-S_A dT = -\bar{S}'_A dT + RT d \ln x_A$$

S_A 和 $\bar{S}'_A$ 分别为固相 A 的摩尔熵和液相中 A 的偏摩尔熵。因此 $(\bar{S}'_A - S_A) dT = RT d \ln x_A$ 。固、液平衡时 $\bar{S}'_A - S_A = \frac{\Delta H_F}{T}$, ΔH_F 为固体 A 在熔化温度 T 时的熔化热。由此得到

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_F}{RT^2} \quad (1)$$

在恒压下 $\Delta H_F = \Delta H_F^0 + (C_P^l - C_P^s)(T - T_0)$ 。这里 ΔH_F^0 是纯 A 在其熔点 T_0 时的摩尔熔化热, C_P^l 和 C_P^s 为纯 A 在液态和固态时的摩尔热容。由于温度变化不大, 即 $T - T_0$ 甚小, 这里假设热容不随温度改变。将 ΔH_F 代入 (1) 式并积分, 就得到

$$\begin{aligned} \ln \frac{1}{x_A} &= \int_{T_c}^{T_0} \left[\frac{\Delta H_F^0}{RT^2} + \frac{\Delta C_P \cdot \Delta T}{RT^2} \right] dT \\ &= \frac{\Delta H_F^0}{RT_0^2} \cdot \Delta T + \left[\frac{\Delta H_F^0}{RT_0^2} - \frac{1}{2} \frac{\Delta C_P}{R} \right] \cdot \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right)^2 + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

$\Delta C_P = C_P^l - C_P^s$, $\Delta T = T_0 - T_c$ 。当溶液很稀时, $\left(\frac{\Delta T}{T_0} \right)^2$ 及以后各

项极小,可以略去,得到近似式

$$\ln \frac{1}{x_A} = \frac{\Delta H_F^0}{RT_0^2} \cdot \Delta T \quad (3)$$

因 $x_A = 1 - x_B$, 式(3)又可写成 $-\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta H_F^0}{RT_0^2} \cdot \Delta T$ 。当溶液很稀, x_B 很小时, $\ln(1 - x_B) \cong -x_B$ 。于是,最后可得到熔化热和溶液组成及熔点降低之间的关系式

$$\Delta H_F^0 = (RT_0^2 x_B) / \Delta T \quad (4)$$

当溶液很稀,熔点降低不多时, $\Delta C_P \Delta T$ 与 ΔH_F^0 相比很小,可以认为 $\Delta H_F = \Delta H_F^0$ 。以其代入式(1)并积分得到

$$\ln \frac{1}{x_A} = \frac{\Delta H_F^0}{RT_0 T_c} \cdot \Delta F \quad (5)$$

$$\Delta H_F^0 = \frac{(RT_0 \cdot T_c \cdot x_B)}{\Delta T} \quad (6)$$

式(5)、(6)和式(3)、(4)一样都是近似式。

例如,根据Cd-Sb体系相图,当锑的浓度为0.07摩尔分数时,锑-镉溶液的熔点为290℃,即比纯镉熔点低31°($\Delta T = 31$)。按式(4)计算得镉的克原子熔化热 $\Delta H_{F(\text{Cd})}^0 = (8.314 \times 594^2 \times 0.07) / 31 = 6624$ 焦 = 1583 卡。或按式(6)计算得 $\Delta H_{F(\text{Cd})}^0 = 6278T = 1504$ 卡*。均与文献值 $1.53 \cdot 10^3$ 卡相近。

应当指出,当体系偏离理想溶液较远,浓度较大时,上式计算的结果将有较大误差。

1.4.2 求活度

对于实际体系,为使上面推导的公式也能适用,需要以活度 a_A 代替式中的浓度 x_A ,如

$$\ln \frac{1}{a_{T_c}} = \frac{\Delta H_F^0}{RT_0^2} \Delta T + \left[\frac{\Delta H_F^0}{RT_0} - \frac{1}{2} \frac{\Delta C_P}{R} \right] \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right)^2 \quad (7)$$

以及

* 1卡 = 4.1868 焦。

$$\ln \frac{1}{a_{T_c}} = \frac{\Delta H_F^0}{RT_0^2} \Delta T \quad (8)$$

或

$$\ln \frac{1}{a_{T_c}} = \frac{\Delta H_F^0}{RT_0 T_c} \Delta T \quad (9)$$

可以看到,如果 ΔH_F^0 为已知,那么从相图查得溶液浓度为 x_A 时固-液平衡的温度 T_c (参见图 35.1-11),就能反过来从这些公式求出该溶液在 T_c 时的活度。至于该浓度的溶液在其它温度 T 时的活度,也可以利用 T_c 时的活度 a_{T_c} 和公式 $(\frac{\partial \ln a}{\partial T})_F = \frac{\Delta H_F}{RT^2}$ 进行计算。积分时需要知道 ΔH_F 与温度 T 的关系式。在缺乏这方面数据时,如果 $(T - T_c)$ 不大,可假设 ΔH_F 与温度无关,则 $\ln a_T = \frac{(T - T_c) \cdot \Delta H_F}{RTT_c} + \ln a_{T_c}$ 。

Kubaschewski 还提出了另一方法。他曾推导出关系式 $\Delta H_F = RT \ln \frac{a}{x_A}$,并假设 ΔH_F 与温度无关,因此得到 $RT(\ln a_T - \ln x_A) = RT_c(\ln a_{T_c} - \ln x_A)$ 或 $\ln a_T = \frac{T_c}{T} \ln a_{T_c} + \frac{T - T_c}{T} \ln x_A$ 。将上述式(9)代入,即得

$$\ln a_T = \frac{(T_c - T_0) \cdot \Delta H_F^0}{RTT_0} + \frac{T - T_c}{T} \ln x_A \quad (10)$$

应当指出,以上公式是按照组元在固态时不互溶的情况推导的,而且为了简化公式,作了若干假设,如热容、 ΔH_F 不随温度变化等。因此,对于固态时互溶的体系,尚需考虑组元在固相中的活度。要得到更精确的结果,还需要知道热容、熔化热与温度的函数关系等等。

总的说来,根据相图计算活度(以及前面讨论的计算熔化热)得到的数据,虽然精确度不是很高,但在尚无法得到更精确的结果时,利用现有相图仍不失为获得这方面信息的一种简便易行的替代办法。

参 考 文 献

- [1] Ю. И. Соловьев, Очерки Истории Физико-Химического Анализа изд. АН СССР, Москва, 1955.
- [2] В. Я. Анусов и С. А. Погодин, Основные Начала Физико-Химического Анализа изд. АН СССР, Москва, 1947.
- [3] 赵匡华, 化学通史(第十二章), 高等教育出版社, 北京, 1990.
- [4] 傅 鹰, 化学热力学导论(第十一, 十四—十六章)科学出版社, 北京, 1963.
- [5] A. Findlay (revised by A. N. Campbell and N. O. Smith), The Phase Rule, 9th. ed, 1951.
- [6] O. Kubaschewski and C. B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, London, 1979.
(中译本, 冶金热化学, 冶金工业出版社, 北京, 1985.)
- [7] L. S. Darken and R. W. Gurry, Physical Chemistry of Metals (chapter 10—13), 1953.

35.2 相图表示方法

相图是用几何图形来表示相平衡关系的。比起解析方法或数据列表法,它具有明显、直观的优点。一个体系的相平衡关系要受相律的制约,所以表达这种关系的几何图形也受相律的制约。这就是说,一个体系可能有的最大自由度,也就是完整表达该体系可能有的各种相平衡关系的几何图形的维数。比如,一元体系最多有两个自由度,因此用二维几何图形就能充分表达一元体系的相平衡关系。而要完全表示出二元体系的各种相平衡关系,就需要三维的几何图形,否则只能表示出局部的关系。

在用几何图形表达相平衡关系时,通常有意无意地应用了两条原则,即对应原则和连续性原则。对应原则认为体系中的每个物相(相元或中间相),以至每种相关系,一定能在相应的相图中找到它的几何表现形式,而且是唯一的表现形式。连续性原则认为决定体系状态的热力学参数(温度、压力、组成等)连续变化时,体系中物相的性质,从而其相应的几何图形也作连续变化。在没有新相出现或原有物相消失的情况下,整个体系的性质也是连续变化的,但是,当物相的种类或数目有变化时,整个体系的性质将有突变,相应的几何图形也将随之发生急剧变化。

在根据相律考虑体系相平衡关系时,最重要的,也是最常用的热力学参数是温度、压力和组成。温度和压力只用一维轴就可以表示。组成的表达方式比较复杂。当组元数大于3时,要用较高次轴,并且可以有各种不同的表示方式。所以,相图的表示方法在一定程度上首先是组成的表示方法。

2.1 组成表示方法

2.1.1 二元体系

二元体系中虽有两个组元,但只有一个独立变化的。因此,

可以用一维轴,也就是一条直线来表示。二元体系的组成有两种表达方式。一种是设体系总量为常数,即 $a+b=k$, a 和 b 各表组元 A 和 B 的组成, k 为常数。如通常习见的重量分数、摩尔分数、重量百分数、摩尔百分数等表示浓度(组成)的方式,都是设总量(即 k)恒定为 1 或 100。这时,如以线段 $\overline{AB}$ 表示组成,端点 A, B 各相当于纯 A 和纯 B ,而线段中间的任一点则表示 A 和 B 的混合物。以百分数表示组成时,将 $\overline{AB}$ 分为 100 份,距 A 端 x 份,即表示混合物中含 $Bx\%$ 。以分数表示组成时,方法也相似,只是设整个线段为 1 而已。

另一种表达方式是设某一组元(通常是作为溶剂的组元)的量 为常数,即 $a=k$ 。这时以直线一端 A 为原点,表示纯组元 A 。以直线上距 A 的长短来表示在一定量 A 中所含“溶质” B 的量之多寡。如 1000 克或 1000 摩尔水中含多少克或多少摩尔盐。距 A 线段的长短可以根据不同情况任意规定,但不言而喻必须和 B 的量成正比。显然,用这种方法作图时,纯 B 的位置将在离 A 无限远处。所以,平常常用的是前一种组成表达方式,以便于完整反映体系各个范围的组成。但是,在水盐体系研究中,由于感兴趣的往往是富水部分,而并不要求在相图中表示纯盐或富盐部分的组成,所以又常用第二种方式来表示组成。

杠杆规则 在相图研究中常会遇到一个相分裂为两个组成不同的相,或由两个组成不同的物相形成一个新相的情况。比如一个熔体在低共熔温度时同时析出两个组成不同的固相;一个饱和水溶液蒸发析出固体盐等等。在这些场合下,当用 $a+b=k$ 方式表达组成时,各相的量和它们的组成之间的关系可以用一个简单的式子来表示。例如,由 Q 份组成为 x 的 s 相分裂为 q_1 份组成为 x_1 的 a 相和 q_2 份组成为 x_2 的 b 相时,

$$\begin{array}{ccc} a & s & b \\ (q_1, x_1) & (Q, X) & (q_2, x_2) \end{array}$$

各相的量和组成之间有以下关系:

$$q_1 + q_2 = Q, \frac{q_1}{q_2} = \frac{(x_2 - x)}{(x - x_1)}; \text{或 } q_1(x - x_1) = q_2(x_2 - x)$$

如果用线段表示组成差,上式又可写成 $q_1 \overline{as} = q_2 \overline{sb}$ 。这个式子形式上和力学中的杠杆规则一样,所以也称为杠杆规则。由这些式子可以知道,在 q_1, q_2, x_1, x_2, x 五个量中,只要已知四个就立刻可以求得第五个量。另外,如果只要求知道 q_1/q_2 的比值而不需要知道它们的绝对值,那么只要知道三个组成的值就够了。

根据物料平衡原理很容易得到证明杠杆规则。例如,上例中 q_1 份 a 相中所含 B 组元的量应为 $q_1 x_1$, q_2 份 b 相中 B 的含量则为 $q_2 x_2$ 。 a, b 两相混合得到 s 相时, s 相中 B 的量自然应是 $q_1 x_1 + q_2 x_2$, 而 s 相的总量则应当是 $q_1 + q_2$ 。所以, s 相的组成 x 应当是 $(q_1 x_1 + q_2 x_2)/(q_1 + q_2)$, 即 $(q_1 + q_2)x = q_1 x_1 + q_2 x_2$ 。移项整理即得到前面的式子。由于 q_1/q_2 总是正值, 即 $\frac{x_2 - x}{x - x_1} > 0$, 所以当 $x_2 > x_1$ 时, $x_2 > x > x_1$, 或者说 x 总在 x_1 和 x_2 之间。这里要说明的一点是,为叙述简单起见,以上设 a, b, s 均为单一相。实际上它们也可能是多相复合体,只是这时 x, x_1, x_2 等将是这些复合体的总组成,而不是其中任一个相的组成。此外还要注意,当用 $a=k$ 方式表达组成时杠杆规则是不适用的。

同样可以根据物料平衡证明,当用 $a=k$ 表达组成时,如 a 相量为 q_1 , 组成为 x_1 , b 相量为 q_2 , 组成为 x_2 , 则 a 和 b 混合后的 s 相组成 x 为

$$\frac{q_2(k+x_1)x_2 + q_1(k+x_2)x_1}{[q_2(k+x_1) + q_1(k+x_2)]};$$

$$q_1/q_2 = \frac{(k+x_1)}{(k+x_2)} \cdot \frac{(x_2-x)}{(x-x_1)} = \frac{(k+x_1)}{(k+x_2)} \cdot \frac{\overline{sb}}{\overline{as}} \quad (x_2 > x_1)$$

2.1.2 三元体系

三元体系的组成可以用二维图形表示,即可以在平面上作图。当体系各组元具有相同阴(或阳)离子,或者不发生交换反应时,三元体系组成的表达方式可以有 $a+b+c=k$, $a+b=k$ 和 $a=k$ 三种。后两种方式主要应用于水盐体系,其它类型的体系通常用第一种

方式。

1. 用 $a+b+c=k$ 表达组成时, 可以用等边三角形或直角三角形作图。

等边三角形具有以下几何性质:

(1) 由三角形中一点 M 向各边作垂线 $\overline{Ma}$, $\overline{Mb}$, $\overline{Mc}$, 则 $\overline{Ma} + \overline{Mb} + \overline{Mc} = h$, h 为三角形之高 (见图 35. 2-1)。

(2) 通过三角形中一点 M 作直线, 使其分别平行于 $\overline{AB}$, $\overline{BC}$, $\overline{CA}$ 边, 并分别与 C 角、 A 角、 B 角两侧的边相交于 a 和 b' , b 和 c' , c 和 a' (见图 35. 2-2), 得到线段 $\overline{ab'}$, $\overline{bc'}$, $\overline{ca'}$, 则 $\overline{Ma} + \overline{Mb} + \overline{Mc} = \overline{Mc'} + \overline{Ma'} + \overline{Mb'} = \overline{AB} = \overline{BC} = \overline{CA}$ 。

利用这些性质, 可以令三角形的高 h 或边长 ($\overline{AB}$ 等) 等于 $a+b+c=k$ 中的 k (1 或 100), $\overline{Ma}$, $\overline{Mb}$, $\overline{Mc}$ 等即表示相应的组成。三角形的顶角 A, B, C 各表示纯组元 A, B, C , 而三个边则表示相应的二元体系。

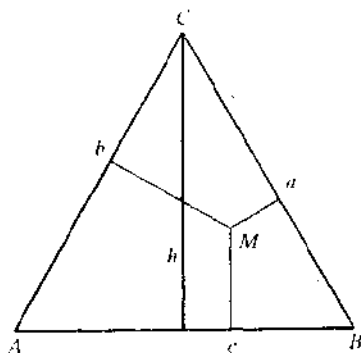


图 35. 2-1 等边三角形的几何性质(1)

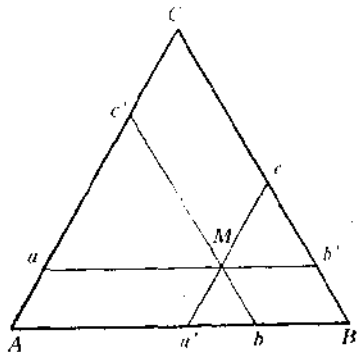


图 35. 2-2 等边三角形的几何性质(2)

在 $h=k$ 时 (图 35. 2-1), 体系中含 A 愈多。 M 点应离 A 角愈近, $\overline{Ma}$ 愈长。 同样, 含 B 或 C 愈多, 则 M 点离 B 角或 C 角愈近, $\overline{Mb}$ 或 $\overline{Mc}$ 愈长。 所以, 可以 $\overline{Ma}$ 之长表示 A 的含量; $\overline{Mb}$ 之长表示 B 的含量; $\overline{Mc}$ 之长表示 C 的含量。 长度与含量的比例显然应与 h ($=1$ 或 100) 的比例一致, 也即应当是同样的标度。 从以上讨论可知,

三角形中任一点所代表的组成可以这样求得：由该点向某个边作垂线，垂线之长就是该边对面顶角所代表组元的含量。（这种作图法文献中有时称为 Gibbs 法）。

如令三角形边长 $=k$ (图 35.2-2), A 的含量将与 $\overline{Mc} (= \overline{Mb'} = \overline{bB})$, 也即平行线与 A 角对面的边相交所得到的线段, 成正比; B 的含量与 $\overline{Ma} (= \overline{Mc'} = \overline{cC})$ 成正比; C 的含量与 $\overline{Mb} (= \overline{Ma'} = \overline{aA})$ 成正比。还可以注意到 $\overline{cC} = \overline{Aa'}$, $\overline{aA} = \overline{a'b}$, 而且 $\overline{Aa'} + \overline{a'b} + \overline{bB} = \overline{AB}$ (边长)。所以, 可以在一条边上求得各组元的含量。比如 $\overline{AB}$ 边上, 除了 $\overline{bB}$ 之长表示组元 A 的含量外, $\overline{Aa'}$ 长表示 B 的含量, $\overline{a'b}$ 长则表示 C 的含量。这时线长的标度当然应当与边长 (为 1 或 100) 一致。这样, 求三角形中任一点 M 的组成的步骤可以归结为: 选定某一边 (如 $\overline{AB}$ 边) 为基准, 通过 M 作线平行于 A 角所对之边 ($\overline{BC}$), 并与 $\overline{AB}$ 边相交于 b , 交点 b 到顶角 B 之长即 A 之含量。而作线平行于 B 角所对之 $\overline{AC}$ 边, 并与 $\overline{AB}$ 边相交于 a' , 交点 a' 到顶角 A 之长则为 B 之含量。 $\overline{a'b}$ 线段之长显然将表示 C 之含量 (这种作图法有时称为第二 Roozeboom 法)。

虽然用上述两种方法 (设 $h=k$ 或边长 $=k$) 都不难从三角形中的组成点求得体系的组成, 但实际作图时, 尤其是根据已知组成在三角形中确定组成点的位置时, 设边长 $=k$ 要方便些。所以, 通常更多使用这种方法作图。

根据等边三角形的几何性质, 还可以得到以下两条规则: (1) 与某边平行的线段上, 与之相对的顶角所对应之组元的浓度恒定; (2) 通过某顶角的射线上, 与另外两个顶角对应的两个组元的浓度比恒定。

也可以用直角等腰三角形表示三元体系组成。这种方法有时称为第一 Roozeboom 法。当体系的三个组元中有一个具有特殊地位时 (如水盐体系中的水), 有时用这种作图法 (图 35.2-3)。这时以直角坐标的原点 C 作为一个顶点 (代表这个特殊组元) 作等腰三角形, 另外两个锐角顶点 A, B 即代表另外两个组元。三个边也代表三个相应的二元体系。在水盐体系的场合, C 代表纯水, $\overline{CA}$,

$\overline{CB}$ 代表 $A-H_2O$ 和 $B-H_2O$ 两个二元水盐体系,而 $\overline{AB}$ 则为 $A-B$ 干盐体系。通过三角形中任一点 M 对 $\overline{CB}$, $\overline{CA}$ 边作平行线并与 $\overline{CA}$, $\overline{CB}$ 边相交于 a 和 b 。 $\overline{Ca}$ 和 $\overline{Cb}$ 的长度就分别表示 M 点 A 和 B 的含量。具体数值根据 a, b 在 $C-A$ 和 $C-B$ 上的位置按照二元体系的方法读出。这时线段长度与含量的比例是以 $\overline{CA}$ 或 $\overline{CB}=1$ 或 100 为基准,而不是以 $\overline{AB}$ 长度为基准的。由于不是正三角形,有两个不同值的三角形高 h ,同时也不存在“由三角形中任一点所作三垂线长之和等于三角形之高”的关系,所以根据垂线长度求组成的方法在这里不适用。图 35.2-3 中的 $\overline{Ma}$, $\overline{Mb}$ 只是形式上似乎是 M 点引向 $\overline{CA}$, $\overline{CB}$ 的垂线,事实上如果由 M 再向 $\overline{AB}$ 边引垂线 $\overline{Mc}$,其长度无论以 $\overline{CA}$ 边或 $\overline{AB}$ 边长度为基准都不能表示组元 C 的含量。

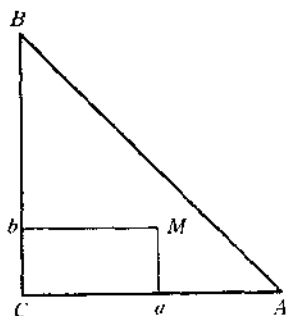


图 35.2-3 表示三元体系组成的等腰三角形

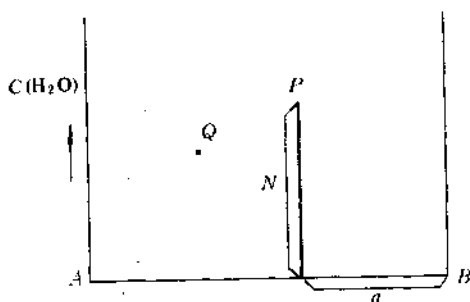


图 35.2-4 $a+b=k$ 时三元体系组成表示法

2. 用 $a+b=k$ 表达组成。在水盐体系的研究中有时用到这种表达方式。这时设干盐 A, B 的总量 $(a+b)$ 恒定(为 1 或 100),并按照二元体系表示其组成,如图 35.2-4 中的 $A-B$ 与 $A-B$ 垂直的轴上则表示第三组元 $C(H_2O)$ 的含量。比如,一体系其中干盐组成含 $A a\%$,每 1 或 100 份干盐带水 N 份,就可如图 35.2-4 所示在 $A-B$ 轴上 $a\%$ 处作垂线,并在此垂线上相当于 C 含量为 N 处得到一点 P ,点 P 即表示该体系的组成。反之,要求图中某点 Q 所代表的组成,只要从 Q 对 $A-B$ 轴引垂线,垂线高即表示 $C(H_2O)$ 或其它第

三组元)含量,而由垂足在 $A-B$ 轴上的位置则可以知道 A 及 B 的含量。用这种方法作图时, $A-B$ 轴和垂线的标度可以不同,但组元 C 含量愈高,或溶液愈稀时,组成点总是愈高。纯组元 C 的组成点将在无限远处。这是不很方便的。于是有人建议用 $M = \frac{100N}{100+N}$, 即体系中 C 的百分含量来代替 N (C 的绝对量/恒量干盐)。这样纯 C 的垂线高将是有限的(100),便于作图。但是,这就意味着同时用 $a+b=k$ 和 $a+b+c=k'$ 两种方式表达组成,增加了计算的复杂性。所以,这种作图方法主要应用于浓度较高的水盐溶液,表示局部体系的组成。

3. 用 $a=k$ 表达组成。和二元体系的情况类似,按一定量“溶剂”(A)中含有“溶质” B 和 C 各多少来表示浓度就属于这种表达方式。这时通常用直角坐标来表示组成。原点 A 为纯溶剂 A 的组成点,而纵轴、横轴坐标分别表示 B 和 C 的含量 b 和 c (见图 35. 2-5)。和二元体系中一样,用这种方法时纯 B, C 的组成点也分别在纵、横轴的无限远处。所以,相应的 $B-C$ 二元体系(干盐)无法在图中表示,就是说不能表示出完整的三元体系的组成,而只能表达稀溶液区。但是,这种方法有一优点,就是可以利用平常的坐标纸作图。此外,还可以根据具体情况分别选择两个轴的标度,这在两个溶质溶解度相差比较大时有助于使图形清晰醒目。

4. 三元交互体系。由一独立化学反应联系的四种物质构成的体系,如 $AX + BY = BX + AY$, 也是一类三元体系,称做三元交互体系。由于有四种等价的物质,不宜用三角形表示其组成。又由于有化学反应,用摩尔或当量数(分数或百分数)来表示这类体系的组成比较方便。这时可以注意到其中各物质的量之间有以下关系: $N_A + N_B = N_X + N_Y$, 其中 $N_A \cdots$ 等为 $A \cdots$ 等的摩尔或当量数。设 X, Y 和 A, B 分别为阴阳离子时,这一关系就更一目了然了,即同价的阴、阳离子的数相等。据此可以用一正方形来表示这类体系的组成。为叙述简便起见,以下就以 A, B, X, Y 等阴阳离子构成的盐(并设阴阳离子同价)来讨论。令 $N_A + N_B = N_X + N_Y = k$, 并按照二

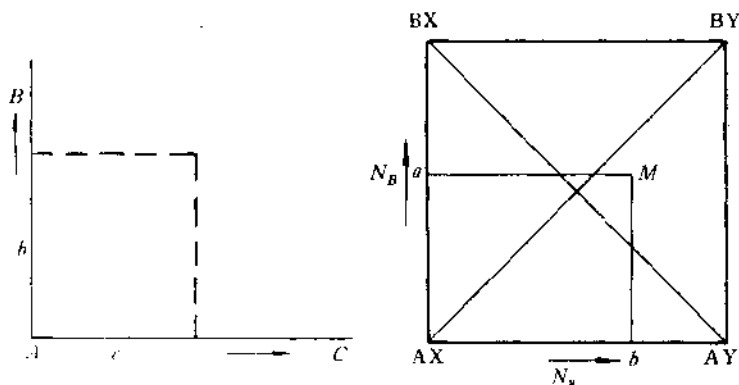


图 35.2-5 $a=k$ 时三元体系组成的表示 图 35.2-6 三元交互体系组成的表示

元体系中 $a+b=k$ 的方式分别以纵轴和横轴表示 $N_A+N_B=N_X+N_Y=k$, k 为 1 或 100。(图 35.2-6)。四个顶角是四种盐的组成点,如左下角,按其组成 B 和 Y 的含量均为零,而 A 和 X 含量则为 1 或 100,所以是 AX 的组成点。同理可以确定另外三个角所代表的盐。四个边和两条对角线分别表示由四个盐所能构成的六个二元体系;对角线和边构成的四个直角三角形,则分别表示相应的简单三元体系。为求图形中某个点(如 M 点)的组成,只须向两个边(如左、下两边)作垂线,就可根据其垂足位置和轴的标度,按照二元体系中的方法求得 N_A, N_B 和 N_X, N_Y , 即各个离子的浓度。反之,根据已知组成作图时,先在互相垂直的两个边(轴)上分别确定与阴、阳离子组成对应的点,由这两个点向正方形内引垂线,两条垂线的交点即所求的组成点。

如果想用各个盐而不是离子的含量来表示组成,可以照以下方法来推算,如图 35.2-6 所示。如以摩尔分数表示浓度, M 点的 $N_Y=b$, 则 $N_X=1-b$, $N_B=a$, 而 $N_A=1-a$ 。如果 $b>a$, 那么设全部 B 均与 Y 生成 BY , BY 之量应为 a , 剩下 $(b-a)$ 的 Y 只能与 A 结合成量为 $(b-a)$ 的 AY 。这时余下 $(1-a-b+a)=1-b$ 的 A 正好和 X 形成 $(1-b)$ 的 AX 。这样 M 的组成即可表示成 $N_{BY}=a, N_{AY}=$

$b-a, N_{AX}=1-b$ 。还可以有另一种算法。由于 $(1-a)>(1-b)$, 设全部 X 与 B 形成 $(1-b)$ 的 BX , 余下 $(a-1+b)$ 的 B 与 Y 生成 $(a+b-1)$ 的 BY , 最后剩下的 Y 有 $(b-a-b+1)=1-a$, 正好和 A 形成 $(1-a)$ 的 AY 。这时 M 的组成将是 $N_{BY}=a+b-1, N_{AY}=1-a, N_{BX}=1-b$ 。不仅如此, 由于存在 $AX+BY=BX+AY$ 反应, 还可以用四个盐来表示组成。比如前述第一种情况下虽只有三种盐, 但只要设有一个分子 AX 和 BY 作用, 就会出现一个原来没有的分子 BX 。由此可见, 即使各离子含量保持不变, 四个盐的量也会有无数种配比, 也就是说没有确定的解。所以, 用盐的含量表示组成并无好处, 平常很少用它。

在用离子浓度表示组成时, 常会碰到离子的价数不同的情况。比如由 CaSO_4 和 KCl 等构成的体系。这时为便于计算和作图, 常将氯化钾写成 K_2Cl_2 (或 $(\text{KCl})_2$) 的形式, 使其价数 ($\text{K}_2^{+2}, \text{Cl}_2^{-2}$) 和 $\text{Ca}^{+2}, \text{SO}_4^{-2}$ 相等, 并据此计算氯化钾的摩尔数。

杠杆规则和重心规则 当用 $a+b+c=k$ 的方式表达组成时, 杠杆规则在三元体系中也是适用的, 其证明方法也和二元体系中相似。不同的是在二元体系中, 两个体系(物相)混合成一新体系(物相)后, 新体系的组成点总是在原来体系组成点的联线上。而在三元体系中这点还需证实。当 q_1 份 a (组成 x_1, y_1) 和 q_2 份 b (组成 x_2, y_2) 混合后得到 $Q=q_1+q_2$ 份 s (组成 x, y) 时, 根据物料平

衡, $q_1/q_2 = \frac{x_2-x}{x-x_1} = \frac{y_2-y}{y-y_1}$ 。现在先设 $s(x, y)$ 在 $\overline{ab}$ 线上。由图 35.2-7

可知 $\frac{x_2-x}{x-x_1} = \frac{\overline{sn}}{\overline{at}}$, 而 $\frac{y_2-y}{y-y_1} = \frac{\overline{bn}}{\overline{st}}$ 。由于 $\triangle bsn$ 与 $\triangle sat$ 为相似

三角形, $\frac{\overline{bn}}{\overline{st}} = \frac{\overline{sn}}{\overline{at}}$, 也即 $\frac{x_2-x}{x-x_1} = \frac{y_2-y}{y-y_1}$, 与物料平衡推算的

结果一致。假如 s 的组成点不在 $\overline{ab}$ 线上, 比如在 s' (组成 x', y') (为简便起见设 s' 在 $\overline{st}$ 线上, 即设 $x'=x$), 则 $\frac{x_2-x'}{x'-x_1} = \frac{x_2-x}{x-x_1} = \frac{\overline{sn}}{\overline{at}} =$

$\frac{\overline{sb}}{\overline{as}}$ 。但是, $\frac{y_2-y'}{y'-y_1} = \frac{\overline{bn'}}{\overline{s't}} = \frac{(\overline{bn} + \overline{nn'})}{(\overline{st} - \overline{mt})}$ 由于 $mn' \neq 0$,

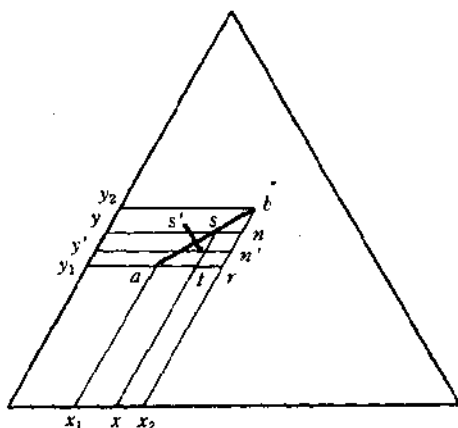


图 35.2-7 三元体系中杠杆规则之证明

$\frac{\overline{bn'}}{s't} \neq \frac{\overline{bn}}{st} = \frac{\overline{sb}}{as}$, 所以 $\frac{x_2 - x'}{x' - x_1} \neq \frac{y_2 - y'}{y' - y_1}$, 这和物料平衡计算结果矛盾。因此, s 点应在 $\overline{ab}$ 线上, 而且将 $\overline{ab}$ 分为两段, 其长度比符合杠杆规则 $\frac{\overline{sb}}{as} = \frac{q_1}{q_2}$ 。

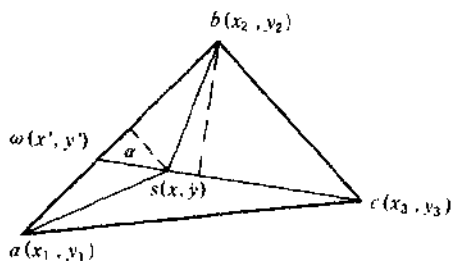


图 35.2-8 三元体系中重心规则之证明

重心规则 把杠杆规则加以推广, 就得到所谓重心规则。如由 q_1 份 $a(x_1, y_1)$ 、 q_2 份 $b(x_2, y_2)$ 和 q_3 份 $c(x_3, y_3)$ 混合成 $s(x, y)$, S 的组成可用以下方法求得。首先求 q_1 份 a 和 q_2 份 b 混合得到的 w ,

见图 35.2-8 w 应在 $\overline{ab}$ 线上, 设其组成为 x', y' , 则根据杠杆规则知道 $x' = \frac{q_1 x_1 + q_2 x_2}{q_1 + q_2}$, $y' = \frac{q_1 y_1 + q_2 y_2}{q_1 + q_2}$, w 的量当然就是 $q_1 + q_2$, 然后求 $(q_1 + q_2)$ 份 w 和 q_3 份 c 混合, 也即 a, b, c 混合得到的 $s(x, y)$ 。这时可得到

$$x = \frac{(q_1 + q_2)x' + q_3 x_3}{q_1 + q_2 + q_3}, y = \frac{(q_1 + q_2)y' + q_3 y_3}{q_1 + q_2 + q_3}$$

将上面的 x', y' 代入, 即得

$$x = \frac{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3}{q_1 + q_2 + q_3}, y = \frac{q_1 y_1 + q_2 y_2 + q_3 y_3}{q_1 + q_2 + q_3}$$

这就是重心规则的解析表达式。由于

$$q_1/q_2 = -\frac{\overline{bw}}{\overline{wa}}, q_2 = -\frac{\overline{wa}}{\overline{bw}} q_1$$

又由于

$$\begin{aligned} \frac{q_1 + q_2}{q_3} &= \frac{\overline{cs}}{\overline{sw}}, \frac{q_1 + q_2}{q_3} = \frac{q_1(1 + \frac{\overline{wa}}{\overline{bw}})}{q_3} = \frac{q_1(\overline{wa} + \overline{bw})}{q_3 \overline{bw}} \\ &= \frac{q_1 \overline{ab}}{q_3 \overline{bw}} = \frac{\overline{cs}}{\overline{sw}} \end{aligned}$$

$$\text{所以 } \frac{q_1}{q_3} = \frac{\overline{csbw}}{\overline{swab}}$$

令 $\overline{bw}$ 与 $\overline{cw}$ 之夹角为 α , 则 $\overline{sw} \sin \alpha$ 和 $\overline{bw} \sin \alpha$ 分别为三角形 Δasb 和 Δbsc 的高, $\overline{absw} \sin \alpha$ 和 $\overline{cbsw} \sin \alpha$ 则为相应三角形的面积。以 $\sin \alpha$ 分别乘上式的分子和分母, 即得 $\frac{q_1}{q_3} = \frac{\Delta bsc \text{ 的面积}}{\Delta asb \text{ 的面积}}$, 同理可证明 $\frac{q_2}{q_3} = \frac{\Delta asc \text{ 的面积}}{\Delta asb \text{ 的面积}}$ 。所以, $q_1 : q_2 : q_3 = \Delta_A bsc : \Delta_A asc : \Delta_A asb$, Δ_A 为三角形面积。这是重心规则的几何表现形式。

在实际工作中, 测量线段长度或三角形面积都不容易获得精确结果。所以, 在需要精确度较高的数据时还是解析式用得更多些。但是, 从线段长度比和面积比的关系中可以得到一些重要推论。比如, 前面曾指出, 两个体系混合后所得新体系, 其组成点必定

在原来体系组成点的联线上,而且只能在这两点之间而不能两点之外。反之,如果一个体系分解成两个新体系,则它们的组成点必定在原体系组成点的两边。与之相似,如果三个体系混合,所得新体系的组成点必定在原来体系组成点联成的三角形内,而不能在它外面。一个体系如分解成三个新体系,那么新体系组成点联成的三角形必定把原来体系组成点包围在其中。这些推论虽然很简单,但在分析体系中发生的物相变化过程时却是极为有用的。

2.1.3 四元及多元体系

要表示四元体系的组成需用三维空间图形。因此,要在平面上完整地表示四元体系的组成,就只能用透视图或用两个以上不同方向的投影图。和三元体系的情况相似,四元体系也有两种类型。一类是由四种互相等当的、没有交换反应的物质构成,例如四种金属、四种有共同阴(或阳)离子的盐等。另一类是四种以上由交换化学反应联系起来的物质构成,例如前述三元交互体系(干盐)再加水就成为四元交互体系。

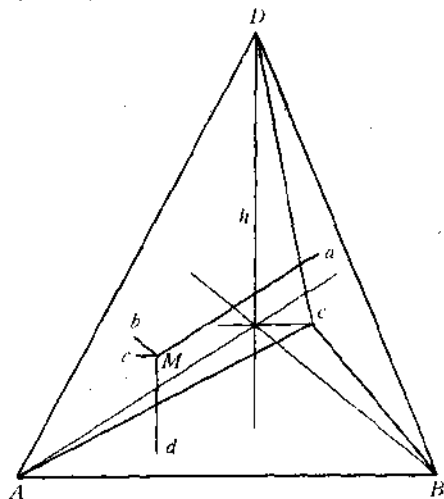


图 35.2-9 表示四元体系组成的正四面体透视图

第一类四元体系的组成也可以有 $a+b+c+d=k$, $a+b+c=k$, $a=k$ 三种表达方式。后两种方式多用于有一个组元与其它组元具有显著不同特性的场合(如水盐体系中的水)。

1. 用 $a+b+c+d=k$ 的方式时,通常用正四面体表示四元体系的组成,其透视图如图 35.2-9 所示。四面体的四个顶点分别表示四个组元 A, B, C, D 。由四个组元所能构成的六个二元体系分别由相应的棱表示,而所能构成的四个三元体系则由正四面体的四个正三角形面按前面讨论过的方法来表示组成。至于四元体系的组成则由四面体内部的点,如图 35.2-9 中的 M 来表示。

为了说明如何用四面体内的点来表示四个组元的含量,须要先回顾一下正四面体的一些重要几何性质。

和正三角形的情况类似,如果由正四面体内任一点 M 向四个面引垂线,则可以证明四条垂线长的总和($\overline{Ma} + \overline{Mb} + \overline{Mc} + \overline{Md}$) (图 35.2-10)等于正四面体的高 h 。

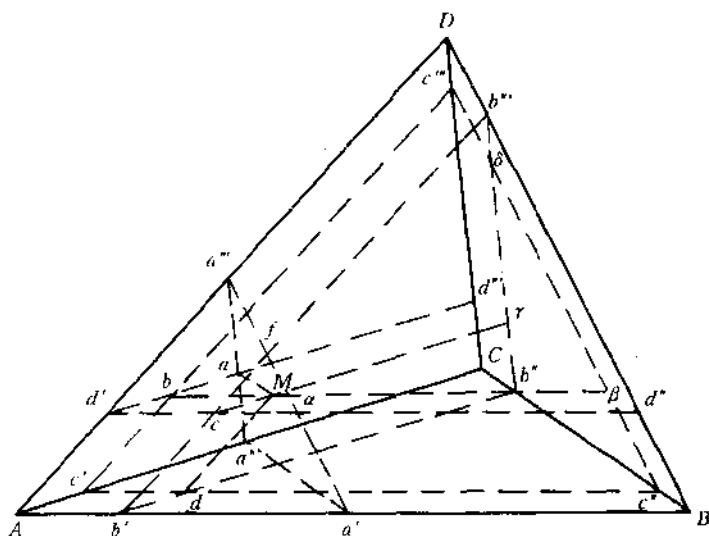


图 35.2-10 正四面体的几何性质

如果通过 M 点作与正四面体的四个面平行的面, 它们将分别与相应的棱相截。如图 35.2-10 中与 $\triangle ABC$ 平行并通过 M 点的面将与 AD 棱相交于 d' , 与 BD 棱相交于 d'' , 与 CD 棱相交于 d''' 。同样, 通过 M 点并与 $\triangle ACD$ 平行的面将与 AB, CB, DB 棱分别相交于 b', b'', b''' 。通过 M 点并和 $\triangle ABD$ 平行的面与 AC, BC, DC 棱相交于 c', c'', c''' 。和 $\triangle BCD$ 平行的面的相应交点则为 a', a'', a''' 。由图可知 $\overline{Ad'} = \overline{Bd''} = \overline{Cd'''} = \overline{Ab'} = \overline{Cb''} = \overline{Db'''} = \overline{Ac'} = \overline{Bc''} = \overline{Dc'''} = \overline{Ba'} = \overline{Ca''} = \overline{Da'''} = \overline{Db''}$ 。不难证明, $\overline{Ab'} + \overline{Ac'} + \overline{Ad'} + \overline{Ba'} =$ 四面体的棱长 S [从图 35.2-10 中可以看到 $\overline{Ab'} + \overline{b'd'} + \overline{Ba'} = S$, 其中 $\overline{b'd'} = \overline{b'f} = \overline{b'c} + \overline{cf}$, 而 $\overline{b'c} = \overline{Ad'}$, $\overline{cf} = \overline{cM} = \overline{b'd} = \overline{Ac'}$]。 $\triangle a'a''a'''$, $\triangle b'b''b'''$ 等四个截面两两相交, 可得到如图中 $\overline{bM\beta}$ 这样相交于 M 点的六条线 (为避免繁杂难辨, 图中没有全画出)。这些线可以描述为: 通过 M 点、平行于正四面体的两个面并与另外两个面相交的线。如 $\overline{bM\beta}$ 平行于 $\triangle ABC$ 和 $\triangle ADB$ 并与 $\triangle ADC$, $\triangle BDC$ 分别相交于 b 和 β 。由于 $\overline{Mb} = \overline{Ab'}$, $\overline{Mc} = \overline{d'b} = \overline{Ac'}$, $\overline{Md} = \overline{b'c} = \overline{Ad'}$, $\overline{M\beta} = \overline{Ba'}$, 所以 $\overline{Mb} + \overline{Mc} + \overline{Md} + \overline{Ba'} = S$ 。也就是说, 如从 M 点向四面体的四个面作平行于另外两个面的线, 所得到的以四个面为终点的平行线长度之和等于四面体的棱长。[这里要补充说明一点。作平行线时, 除了所指面向的面以外, 还有三个面。因此和另外哪两个面平行也就可以有三种不同的选择。不过, 从正四面体的几何性质可以证明, 无论选哪两个面, 得到的平行线长度都相等。比如图 35.2-10 中由 M 点引向 $\triangle ADC$ 的线, 既可以是 $\overline{Mb}$ (和 AB 棱平行, 也即平行于 $\triangle ADB$ 和 $\triangle ABC$), 也可以是 $\overline{Ma}$ (和 BC 棱平行), 还可以是和 BD 棱平行的线 (图中没有画出), 但是, 它们都相等, 可以任意选一条。我们这里选取 $\overline{Mb}$ 只是为了作图方便。]

从以上所述可知, 由四面体内某个点 M 向四个面引垂线, 或是由该点分别向四个面作与另外两个面平行的线, 这些线段的长都可用来表示体系中四个组元的含量。用垂线长表示时, 如设四面体高 h 为 1 或 100, 以此标度量各垂线之长, 就得到各组元的分数或百分数组成。显然, 由 M 向 $\triangle ABC$ 所引垂线长应表示组元 D 的

含量,向 $\triangle BCD$ 所引垂线长表示组元 A 的含量等。

和三元体系的情况相同,当根据组成作图时,用作垂线的方法不如用作平行线的方法方便易行。所以,通常更多用后一方法。这时,如已知组成为 $a\%A, b\%B, c\%C, d\%D$, 可以用四面体棱长 $S=100$ 为标度,从 A 顶点出发,分别在 AB, AC, AD 棱上量出 $\overline{Ab'}=b, \overline{Ac'}=c, \overline{Ad'}=d$ (图 35.2-10)。(为了便于作图,这里用 $\overline{Ab'}$, $\overline{Ac'}$, $\overline{Ad'}$ 代替上述式子中的 $\overline{Mb}, \overline{Mc}, \overline{Md}$, 从图中可知,它们是一一对应的, $\overline{Ab'}$, $\overline{Ac'}$, $\overline{Ad'}$ 的矢量和 M 就是该组成点的位置。这里应注意的是, B 的组成 b 是以 AB 棱上的 Ab' 表示的。相应地, c 应由 AC 棱上的 Ac' , d 由 AD 棱上的 Ad' 表示。

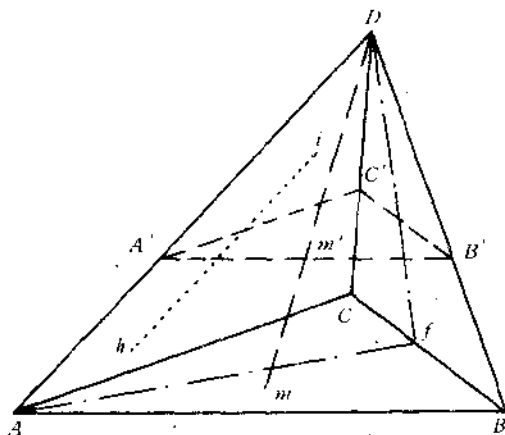


图 35.2-11 正四面体中某些特殊性质的线和面

根据上述组成表示法和四面体的几何性质也能得到以下推论:(1)在四面体内平行于某个四面体面的三角形截面上,该面对面顶点所代表的组元含量恒定。比如图 35.2-11 中平行于 $\triangle ABC$ 面的 $\triangle A'h'i'$ 上所有各点的 D 含量即 d 值恒定。(2)通过某个棱(图 35.2-11 中通过 AD 棱)作截面,与不相邻的两个面相交,并与相对的棱相交于某个点(如图中 BC 棱上的 f 点),则截面(这里就

是 $\triangle Adf$)上各点中 B 和 C 含量之间的比例保持不变,并等于 $\overline{fC}:\overline{Bf}$ 。(3)通过某个顶点(图 35.2-11 中为 D)作射线,与其对面($\triangle ABC$)交于点 M ,则 Dm 线上各点中 A,B,C 的含量保持同样的比例,具体数值可根据 m 在 $\triangle ABC$ 中的位置,按照三元体系中的方法读出。(4)四面体内平行于某个棱(图 35.2-11 中为 AD 棱)的直线上(如图中的 $\overline{hi}$),该棱所不包含的两个组元(这里即 B 和 C)含量恒定。事实上这条直线可由平行于 $\triangle DAC$ 以及 $\triangle DAB$ 的两个截面相交而得到。

此外,以 $a+b+c+d=k$ 方式表示组成时杠杆规则和重心规则在四元体系中也是适用的。这里要以 x,y,z 三个坐标来确定组成点的位置。如仍以 q_1,q_2,q_3,q_4 来分别表示四个体系(物理) a,b,c,d 的量, $x_1,x_2,\dots,y_1,y_2,\dots,z_1,z_2,\dots$,表示它们的组成,那么 a,b,c,d

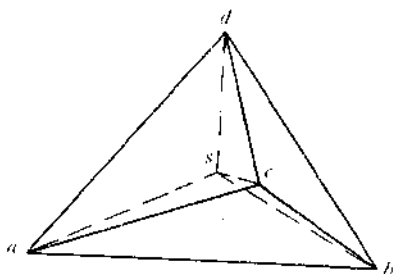


图 35.2-12 四元体系中的杠杆规则和重心规则

混合后得到 $Q=q_1+q_2+q_3+q_4$ 份 s (图 35.2-12)。 s 的组成 x,y,z 可用下式求得。

$$x = \frac{q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3 + q_4 x_4}{Q}$$

$$y = \frac{q_1 y_1 + q_2 y_2 + q_3 y_3 + q_4 y_4}{Q}$$

$$z = \frac{q_1 z_1 + q_2 z_2 + q_3 z_3 + q_4 z_4}{Q}$$

此外,还有以下关系: $q_1:q_2:q_3:q_4=Vs_{bcd}:Vs_{acd}:Vs_{abd}:Vs_{abc}$,其中 Vs_{bcd} 等是由新体系(物相) S 和原来体系中三个体系的组成点构成的四面体体积。

这些推论和规则有助于分析,判断体系中发生相变时,各相组成及其量的变化趋势。

用正四面体的透视图表示四元体系组成比较直观易懂,但是由于其中各个棱和角都已变形,本应相等的棱和角都变得不等了,用以量度组成的标度也各不相同,所以不便于进行定量计算。为此有时要用投影图。投影图有两类:中心投影和平行投影。

(1)中心投影。它是通过称做中心的某个点作射线,把组成点投射在某个投影面上。通常以四面体的某个顶点为中心,以该顶点对面的棱面为投影面作投影图。比如前面的图 35.2-11 中的 m 点就是以 D 为中心, $\triangle ABC$ 为投影面时, m' 点的投影。如以 $\triangle ABC$ 为组成三角, m 的组成可以照三元体系中所述方法读出。而根据前面所提到的推论可以知道, m 的组成中组元 A, B, C 的含量 a, b, c 之间的比例和 m' 中是相同的。所以只要知道 m' 中的 $a : b : c$, 就能在投影图中确定 m 的位置。反之,根据投影图中 m 的位置,也立即能求出 m' 中的 $a : b : c$ 。不过,只知道 A, B, C 含量之间的比例还不能确切知道 m' 的组成。为此还要作另一个包含有 D , 含量 d 的投影图,比如以 C 顶点为中心, $\triangle ABD$ 为投影面的投影图。这时可以求得 m' 中 A, B, D 含量的比例,设为 $a' : b' : d'$ 。显然 $a' : b' = a : b$ 令 $a' = ka, b' = kb$ 则 $d' = kd$, 从而得到 m' 中全部四个组元含量之间的比例 $a : b : c : d$, 其中 $d = \frac{d'}{k}$ 。令 $a + b + c + d = a + b + c + \frac{1}{k}d' = 100$ (或 1), 即可求得 m' 之组成。

不难看出,在投影中心(即某个顶角)周围三个棱面上的组成点,投影后都落在投影面的三个周边上,而周围三个棱边上的组成点则将和投影面的三个顶点重合。因此,在这些面和边上,也即相应的三元和二元体系中发生的变化,在中心投影图中得不到反映。

(2)平行投影。如果使上面所说的投影中心移向无限远处,投影射线将变为一束平行线,就成了平行投影。这里又有两种不同情况:当这些平行线与投影面垂直时,是所谓正交投影;另一种情况是平行线与投影面不互相垂直,例如所谓 Schreinemaker 投影。

(a)正交投影。图 35.2-13 就是以 $\triangle ABC$ 为投影面的正交投影图,其中 D 为正四面体顶角 D 的投影,位于 $\triangle ABC$ 的中心。

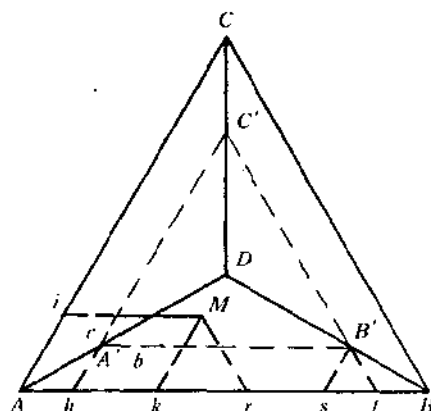


图 35.2-13 以 $\triangle ABC$ 为投影面的正交投影图

$\triangle A'B'C'$ 是平行于 $\triangle ABC$ 的截面 (如图 35.2-11 中的 $\triangle A'B'C'$) 的投影, 而截面上 m' 点的投影则为 m 。 DA, DB, DC 是四面体中 D 角周围三条棱边的投影, 它们的长度相同, 均为原来棱边的 $1/\sqrt{3}$, 而另外三条棱边 AB, BC, CA 仍然与四面体中的棱边等长。四面体中与投影面平行的其它任何线段, 也将在正交投影图中保持原来长度。比如图 35.2-11 中截面的正交投影图 $\triangle A'B'C'$ 就和原来的一样尺寸。

现在讨论如何确定上述截面中 m' 点的投影 M 在 $\triangle ABC$ 中的位置。设 m' 的组成为 $a\%A, b\%B, c\%C, d\%D$, 并设四面体棱长为 100。从前述在四面体中作图的方法可知, 通过 m' 点并平行于 $\triangle ABC$ 的截面 (图 35.2-11 中 $\triangle A'B'C'$), 其 $\overline{A'B'} = \overline{B'C'} = \overline{A'C'} = \overline{A'D} = \overline{AD} - \overline{AA'} = 100 - d = a + b + c$, 而这里的 $\overline{A'B'}$ 等和投影图 (图 35.2-13) 中的相应线段是等长的。通过 A', M, B' 作平行于 $\overline{AC}$ 边的线 $\overline{A'h}, \overline{Mk}, \overline{B's}$, 通过 B' 作平行于 $\overline{BC}$ 边的线 $\overline{B't}$ (见图 35.2-13)。从前述可知, $\overline{AB} - \overline{A'B'} = 100 - \overline{A'B'} = d$, 而这里从图中可以看到 $\overline{AB} - \overline{A'B'} = \overline{AB} - \overline{hs} = \overline{Ah} + \overline{st} + \overline{tB}$, 而且 $\overline{Ah} = \overline{st} = \overline{tB}$ 所以 $d = 3 \overline{Ah}$ 或

$\overline{Ah} = \frac{1}{3}d$ 。另一方面,还可注意到 $\overline{hk} = b$,所以 $\overline{Ak} = \overline{Ah} + \overline{hk} = b + \frac{1}{3}d$ 。

同理,作 $\overline{Mi}$ 平行于 $\overline{AB}$ 边,可以证明 $\overline{Ai} = c + \frac{1}{3}d$ 。此外,还能证明图中的 $\overline{rB} = a + \frac{1}{3}d$ 。因此,将 a, b, c 各加上 $\frac{1}{3}d$,就可以在 $\triangle ABC$ 投影面上照三元体系中的作图法直接求得 m' 点的正交投影 M 。但是,仅根据一个投影面上的 M 点,却不能反过来确定 m' 的组成,因为有四个未知数而只有三个方程式。从另一个角度看,与 $\triangle ABC$ 面垂直的线上(如图 35.2-9)中的 $\overline{Md}$ 的所有点在 $\triangle ABC$ 上的正交投影都在一个点上。所以,为了确定 m' 的组成,至少需要有两个不同面上的投影图。

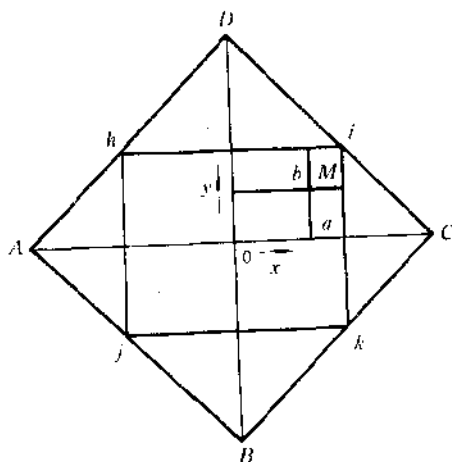


图 35.2-14 以 $\square ABCD$ 为投影面的正交投影图

也可以不以四面体棱面为投影面。如另一种正交投影就是以平行于两支不相交的棱的面为投影面。图 35.2-14 就是以和 AC 及 BD 棱平行的面为投影面,正四面体 $ABCD$ 的投影图。它是个正方形。通过正四面体中某个点 M 作平行于投影面的面,它将与四面体相截得到矩形面 $hijk$ 。设 M 点组成为 $a\%A, b\%B, c\%C$,

$d\%D, \overline{hi}(=\overline{jk})$ 的长度将正比于 $a+c, \overline{hj}(=\overline{ik})$ 的长度则与 $b+d$ 成正比。由于投影图上 AC 和 BD 的长度和原来四面体中相应棱边的长度一样, 即具有同样的标度, 如原来棱边长为 100, $\overline{hi}(jk)=a+c, \overline{hj}(ik)=b+d$, 而且 M 点到 $\overline{ik}$ 距离为 a , 到 $\overline{hi}$ 距离为 b 。如以 AC, BD 投影的交点 O 为原点, AC 为 x 轴, BD 为 y 轴, 就可用直角坐标系来确定 M 在投影图中的位置。事实上 M 的坐标为 $x = \frac{1}{2}(a+c) - a = \frac{1}{2}(c-a), y = \frac{1}{2}(b+d) - b = \frac{1}{2}(d-b)$ 。用这种正交投影时, 要完全确定 M 的组成也需要两个以上不同方向的投影图。

b) Schreinemakers 投影。这时投影线不是与投影面垂直, 而是平行于某个投影面以外的棱边。比如, $\triangle ABC$ 为投影面时, 平行于 DA (或 DB, DC) 棱。从前面关于四面体表示组成时的一些推论中可知, 只要根据体系中两个组元的含量, 就能直接在这种投影图中求得任一点 M 的位置。比如平行于 AD 棱时, 根据 B, C 的含量, 可按照三元体系的作图法, 在 $\triangle A(D)BC$ 上求得 M 的组成点。这里的三角形投影面中, 各边的长度仍与四面体棱边长度一样, 也即标度一样。但是, 四面体中代表组元 A 和 D 的顶角将重叠在一起。由于同样原因, 投影面上的点所反映的是组元 A 和 D 的总含量。因此, 要知道 A, D 分别的含量, 就需要另一个方向投影的投影图。

2. 用 $a+b+c=k$ 方式, 比如当 A, B, C 为盐, D 为水时, 就可以用这种方式作图。这时按照三元体系的作图法构成干盐的组成平面图, 而在与此组成面垂直的轴上表示水的含量。垂直轴的标度是独立的, 与组成面的标度无关。但是, 纯水的组成点总在无限远处。这种方法又称做 Jänecke 作图法, 所得到的 Jänecke 图是个三棱柱 (图 35.2-15)。显然, 这种作图法仅适用于含盐量高的浓溶液体系。另

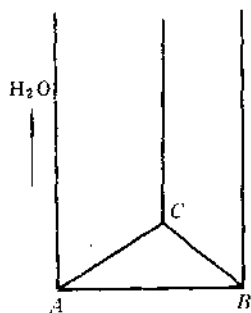


图 35.2-15 四元体系的 Jänecke 图

外,以盐的三元体系为投影面的正交投影图中,四元体系中的组成点将和干盐体系的组成点重叠在一起。

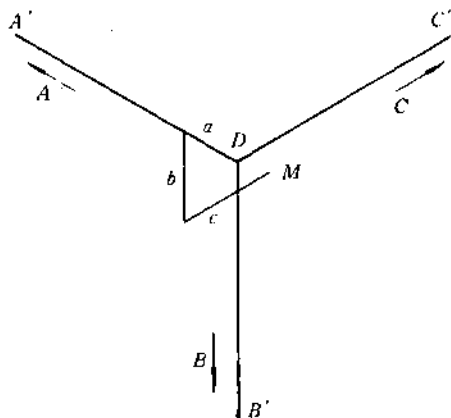


图 35.2-16 四元体系的 Löwenherz 图

3. 用 $d=k$ 的方式。水盐体系,特别在早期工作中,常用这种方式表达组成,如每千克或千摩尔水中含盐各多少克(或摩尔)。Löwenherz 图就是表示恒量水中盐的含量的图。这种图由正四面体中代表水的顶角 D 向对面三个盐构成的棱面方向作正交投影得到。由于水为恒量,干盐的三元体系在无限远处,所以只能表示四元体系中富水(稀溶液)部分的组成,见图 35.2-16。汇聚于 D 的三支棱边形成三个轴,由 D 分别指向三个盐 A, B, C 的方向。设四元体系的组成是定量水中含 a 份 A, b 份 B, c 份 C 。为求该组成点在 Löwenherz 图中的位置,也可以用前文所提到过的求矢量和的方法。就是由 D 出发沿 DA 轴量出 a 单位长,然后平行于 DB 轴量出 b 单位长,再平行于 DC 轴量出 c 单位长,得到的 M 就是所求的组成点。这里的长度和盐量的比例关系(标度)可以任意规定,不过三个轴的标度不言而喻应当一致。用这种方法虽然可以根据体系组成作图,却不能根据图形点的位置确定其组成,因为图上未能表示盐的总量。为了能读出组成,需要进行补充作图。办法是按照同

样的标度,在三个轴上量出 DA' , DB' , DC' ,使之等于于盐总量 N ($N=a+b+c$)。联结 A' , B' , C' 所得到的 $\triangle A'B'C'$ 就是于盐体系的组成三角,可以照三元体系中的方法读出 A , B , C 的含量。应当指出, $\triangle A'B'C'$ 实质上是无限大的正四面体 $ABCD$ 中平行于 $\triangle ABC$ 的一个截面,在这截面上水(D)的含量为零(因为它的边长等于盐的总量)。显然,组成不同,盐的总量不同, $\triangle A'B'C'$ 的大小也不同。所以,每个组成点都要有它特有的组成三角。此外,水的含量也不能从图中得知,通常要靠附表补充。这些是 Löwenherz 图的不足之处。它的优点是可以根据过去惯用的溶解度数据,即一定量水中的含盐量直接作图,而无须进行浓度换算。

4. 四元交互体系,有两类四元交互体系:一类由三元交互体系和与之不发生化学交换作用的第四组元(作为“溶剂”的组元,最常见的是水)构成,常以 $X, Y // A, B-H_2O$ 表示;另一类由三种阴(或阳)离子和两种阳(或阴)离子形成的六种盐构成。由于六种盐之间可以进行两个独立的化学反应,所以组元数仍为 4。这类体系常以 $X, Y, Z // A, B$ (或 $X, Y // A, B, C$ 表示。

(1) $X, Y // A, B-H_2O$ 有三种方法表示这类体系。

a) $d=k$ 。设 H_2O 为恒量,我们用 Löwenherz 图。和前面讨论过的相似,只是因为有四种盐,所以需要四个轴。又由于体系总可以用三种盐的含量表示其组成,所以仍然只要有三个矢量的和就能确定组成点的位置。这种图的空间形状是一个半八面体(或四方锥),如图 35.2-17a 所示。顶点 O 代表纯水,而四个棱的方向各表示一种盐的含量(和三元交互体系中的情况一样,正、负离子都不同的两种盐所对应的棱应处于对角线的位置)。由于各种盐之间可以发生化学交换反应,盐的含量应以当量数表示。设体系组成是 1000 克或 100 摩尔水中含 XA a 份、 XB b 份、 YB c 份。作图时由顶点 O 沿 XA 方向量 a 单位长,接着平行于 XB 方向量 b 单位长,再平行于 YB 方向量 c 单位长到 M 点,就是该体系的组成点。图 35.2-17b 是该图的正交投影,投影面是四方锥的正方底面。这里的标度也可任意确定(当然对各个盐应当一致)。为了根据图中

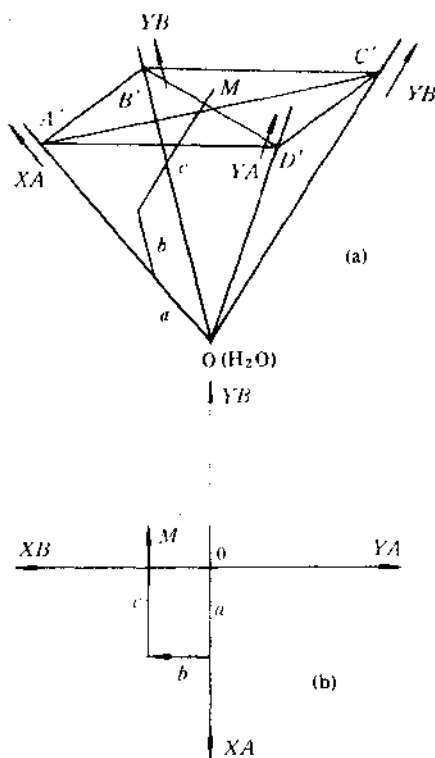


图 35.2-17 四元交互体系的 Löwenherz 图

(a)及其正交投影(b)

组成点读出体系的组成,也要使棱长(投影图上的半轴长(O - XA 等)等于各盐含量的总和。联结所得到的 A' , B' , C' , D' 可得到类似三元交互体系那样的组成正方,并用和三元交互体系中同样的方法求得 M 的组成。这种所谓的 Löwenherz 图的不足之处,是不能表示纯盐的位置。

b) $a+b+c+d=k$, Schreinemakers 法。为了弥补 Löwenherz 法的不足, Schreinemakers 提出用设体系总量恒定的方式来表示组成。这时仍然用四方锥表示,不过这时已是有限的空间图形。如图

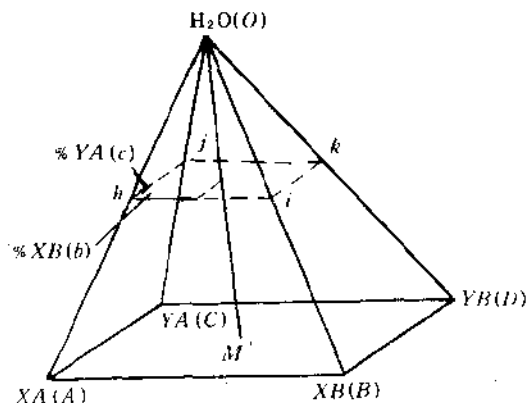


图 35.2-18 四元交互体系的 Schreinemakers 图

35.2-18 所示,以正方形 $ABCD$ 表示构成交互体系的四个盐,如 $A-XA, B-XB, C-YA, D-YB$,而四方锥顶 O 则为纯水 H_2O 。四方锥的八条边代表相应的四个二元水盐体系和四个有共同离子的二元盐类体系(没有共同离子的两对盐所构成的二元体系仍由四边形 $ABCD$ 的两支对角线表示)。四个三角形面是水和两个有共同离子的盐构成的三元水盐体系。四元体系的组成点则在四方锥内部。为确定其位置,可按照以下步骤作图。比如,根据实验测得或手册提供的数据,已知某四元体系的组成为 100 摩尔水中含 XA a 摩尔, XB b 摩尔, YA c 摩尔。作图前需先将上述组成换算为百分数(或分数),如 $\%H_2O = \frac{100}{100+N}$, $N = a + b + c$ 。为确定组成点 M 的位置,在四方锥的某条棱边,如 AO 边上,由 $A(XA)$ 起量出 $\overline{Ah}$,使等于 $\%H_2O$ (当然这是设 $AO=100$ 时)。通过 h 作平行于四边形 $ABCD$ 的截面 $hijk$ 。显然,在此截面上任何点的含水量均相同。然后,从 h 出发求 $b(\%XB)$ 和 $c(\%YA)$ 的矢量和,即可求得 M 的位置。换一种办法,也可以令干盐总量为 100($a+b+c=100$),并设四边形 $ABCD$ 中各边为 100,按照三元交互体系中的方法在四边形

$ABCD$ 中确定干盐的组成点 M' 。不难证明,联结 $O(H_2O)$ 和 M' 的联线必定通过 M 点。

应当指出,这里的四方锥中正四边形的边长和顶角周围四个棱边的长度不一定相同。也就是说,表示水含量和盐含量的标度可以不同。但是通常作图时还是使它们相等,否则周边四个三角形将只是等腰三角形,表示相应三元水盐体系的组成时不如等边三角形方便。

Schreinemakers 图的投影与以干盐方向的面为投影面的 Löwenherz 图的正交投影很相似。但是, Schreinemakers 图可以通过作侧面的正交投影图(以与干盐面垂直方向的面为投影面),反映体系中水的含量。

c) $a+b+c=k$, Jänecke 图与前面讨论过的相似,只是这里的干盐形成三元交互体系,需要以组成四方来表示体系的组成,所以得到的空间图形是个四方柱。比较 Jänecke 图和 Schreinemakers 图可以发现,它们的差别实质上是正交投影和中心投影的差别。

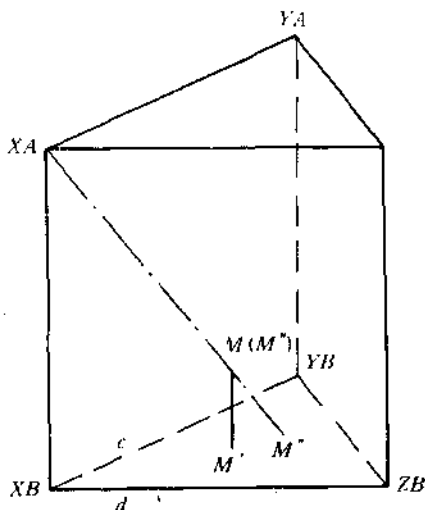


图 35.2-19 表示 X, Y, Z // A, B 体系组成的三棱柱

(2) $X, Y, Z // A, B$ (或 $X, Y // A, B, C$) 型体系, 显然, 前面讨论过的各种作图方法都不能确切反映这类体系的组成, 因为, 其中每种盐都是“等价”的, 都应当以同样方式、同样标度表示其含量。所以, 通常用三棱柱来表示这类体系(如图 35.2-19)。这里的 9 条棱边都是等长的。六个顶点为六种盐, 两端的正三角形代表两个有相同离子的三元体系, 而侧面的三个正方形则是由六种盐所能构成的三个三元交互体系。六种盐可能构成 15 个二元体系, 其中 9 个由棱边表示, 6 个处于交互体系正方形的对角线位置。后者可能存在, 也可能是不稳定的。三棱柱内则是四元体系的组成点所在。

设四元体系组成为 $a\%XA, b\%XB, c\%YB, d\%ZB$ (以摩尔或当量百分数计)。相应地, 各离子的含量应为 $X-(a+b)\%, Y-c\%, Z-d\%; A-a\%, B-(b+c+d)\%$ 。作图时, 先在相同离子构成的三元体系(如底面的 $XB-YB-ZB$) 中, 照前述方法根据 X, Y, Z 的含量求得 M' 点, 然后过 M' 作垂线(与底面垂直, 也即平行于三棱柱侧面), 并在此垂线上量得 $\overline{M'M}=a, M$ 点即该体系的组成点。

上面是根据离子浓度作图, 也可以直接根据盐的浓度作图。这时先令 XB, YB, ZB 浓度总和为 100, 因此 $\%XB = \frac{b}{b+c+d} = b', \%$
 $YB = \frac{c}{b+c+d} = c', \%ZB = \frac{d}{b+c+d} = d'$ 。然后根据 b', c', d' 在 $\triangle XB-YB-ZB$ 中得 M'' 。联结 M'' 和 XA , 并在联线上求得一点 M^0 , 使之有以下关系: $\frac{M^0M}{M-XA} = \frac{a}{b+c+d}$ 。显然, M^0 必定和前法求得的 M 点重合。

至于四元以上的体系, 自然需要四维以上图形表示其组成。虽然已做过多种尝试, 但总未能在平面上作出明白直观的图。因此, 通常用固定某些组元含量或某些组元之间比例等方法, 来减少图形维数。对于水盐体系, 还可设定某种盐已达到饱和, 只表示其余盐的组成。

2.2 相图的形式

为了表示体系状态,除了组成外,还需要温度和压力两个坐标轴。因此,完整相图的维数要比组成图多 2,或等于 $c+1$ 。

2.2.1 空间状态图

用三维以上图形表示的相图,有时称为空间状态图。从上所述可知,要完整表示二元以上体系,就要用空间状态图。图 35.2-20 就是生成连续固溶体的 $A-B$ 二元体系的 $P-T-C$ 图,其中 O_A, O_B

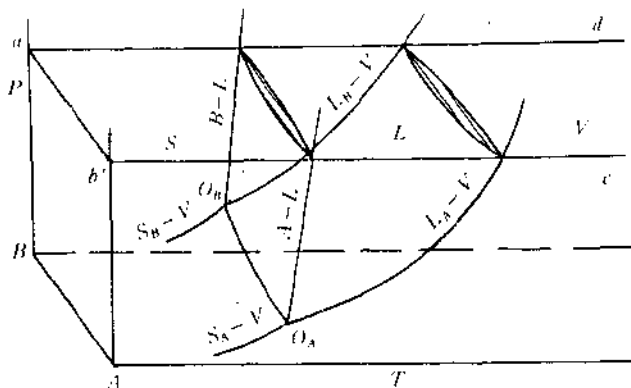


图 35.2-20 连续固溶体型二元体系的空间状态图

分别为组元 A 和 B 的三相点。相应纯组元的液-气、固-气、固-液两相平衡线 $L-V, S-V, S-L$ 分别汇集于两个三相点。随着第二组元的加入,两相平衡中两个物相的组成有了差异。因此,在两支对应的两相平衡曲线如 L_A-V 和 L_B-V 之间,随体系组成的变化形成两个不相重叠,分别表示两个物相组成的曲面。同理,两个三相点 O_A, O_B 之间则由三支分别表示固、液、气相组成的曲线联结。但是,在任何温度、压力下(在三相平衡范围内),三个物相的组成都在一条

直线(即结线)上。所以,在 P - T 图上这三支线汇成由 O_A 到 O_B 的一条曲线。

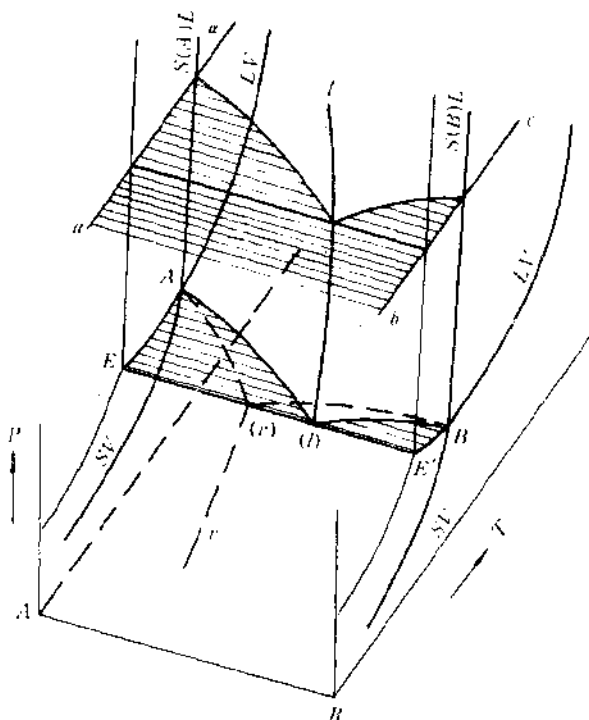


图 35. 2-21 简单低共熔型二元体系的空间状态图

图 35. 2-21 则是固态时完全不互溶的简单低共熔型体系的空间状态图。和前例不同的是,在固-液,固-气两相平衡中,固相的组成始终不变,因而其组成点总是在两个纯组元的 P - T 面上。不同温度、压力下与 A 或 B 平衡的液相组成分别形成两个曲面,它们相交得到的曲线 l 则是 A - B - L 三相平衡时液相组成点的轨迹。同理,固-气平衡中的气相组成点亦形成两个曲面并相交于 A - B - V 三相平衡中气相组成点的 v 曲线。两个三相平衡 A - B - L 和 A - B - V

的结线重迭时,体系即达到 $A-B-L-V$ 四相平衡如图中的 $E-(v)-(l)-E$ 线所示。至于 $L-V$ 曲线随组成变化的情况则和前例中一样。

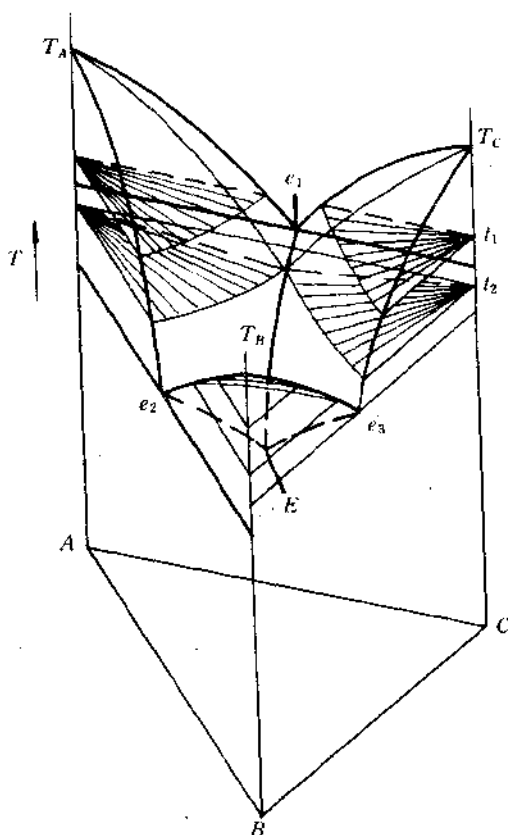


图 35.2-22 恒压下简单低共熔型三元体系的空间状态图

完整表示三元及三元以上体系的状态要用四维以上图形,不便于作图,也缺少直观性。所以,常令一个或数个参数恒定以减少图形维数,图 35.2-22 就是恒压下简单低共熔型三元体系的空间状态图。与组成三角垂直的是温度轴。表示三种固-液两相平衡时,液相组成的点构成三个曲面,它们两两相交得到三条三相平衡时

液相组成变化的单变线 e_1-E , e_2-E 和 e_3-E 。这三条线又汇聚一点 E -三元低共熔点。在这类体系中,固相组成没有变化,所以只是沿温度轴上下移动。

另一方面,虽然在平面上就可作出一元体系的完整相图,但有时又另增加一个参数,如体系的某种性质。这样得到的 T - P 性质图也就成了空间状态图,如图 35.2-23 就是增加了摩尔容积 V 作为第三个参数。这里的组分是水。由于三相平衡时固体(冰)膨胀,所以液态水的摩尔容积小于冰的容积(如虚线部分所示)。

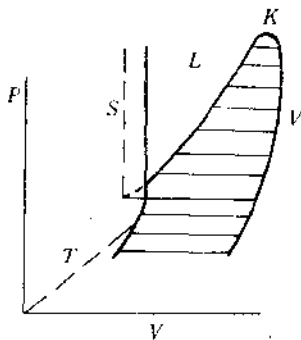


图 35.2-23 一元体系的 P - T - V 图

以上列举了几个最简单的例子,以说明空间状态图。应当指出的是,这里示出的几个图都不是很完整的。

如图 35.2-20, 35.2-21 都没有画出临界点附近的变化,图 35.2-22 略去了液-气平衡部分等。

2.2.2 等压图和等温图

由于是在平面上作图,以上的空间状态图实际上都是透视图。对于比较简单的体系来说,它们虽然都还明白直观,但不便于对物相变化进行量的分析。如果体系内变化比较复杂,那么空间图也就不那么清楚易识了。所以,如前所述,常采用设定一个或几个参数恒定不变的办法使图形减少成二维的,以便于在平面上作图。最常用的就是等压图和等温图。用一个和压力轴(P 轴)或温度轴(T 轴)垂直的平面与空间状态图相截,就在截面上得到相应的等压图或等温图。

图 35.2-20 和 35.2-21 中的 $abcd$ 面就是与 P 轴垂直,与 C - T 面平行的等压面。它们与相应空间状态图相截所得到的,如阴影部分所示,就是相应体系在此压力下的等压图。如在平面上作图,就

能更清楚显示出其中各相组成与温度的关系。

由于绝大多数无机物体系在温度不是非常高时蒸气压不大, 研究中主要感兴趣的是固、液相中的相关关系, 而压力对这种相关关系的影响较小。此外, 保持恒压有时便于进行实验, 所以一般常见的基本上是等压(而且是一个大气压)图。而且常常还忽略了气相, 并称这样的体系为凝聚体系。

对于三元体系, 只是恒压还不能使图形减为二维的。一般还要作等温图, 比如以温度为 t_1, t_2 的等温面与图 35.2-22 的空间状态图相截(阴影部分), 就得到如图 35.2-24 所示在 t_1 或 t_2 的等温图。从图 35.2-24 可以看到, 不同温度时的等温图形状可能有相当大的变化。这说明了温度变化时体系中的相关关系也发生了变化。所以, 常把若干温度下的等温图重叠画在一张图中(称为等温线图), 以便于对体系中的变化作出分析(注意, 图 35.2-24 不仅是等温, 同时也是等压图。或者说是凝聚体系的等温图)。

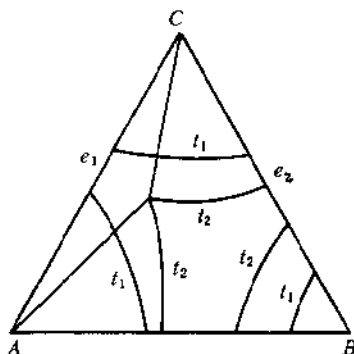


图 35.2-24 简单低共熔型三元凝聚体系的等温图

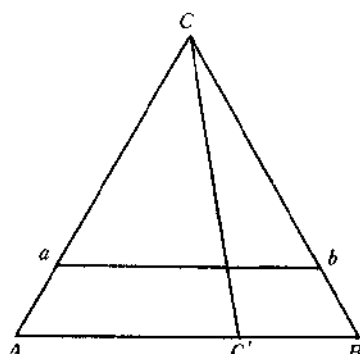


图 35.2-25 变温图中体系组成的分布

如果体系的蒸气压较高, 或者要研究的是有气相参加的相关关系, 那么对二元体系也可以作等温图, 以了解在某特定温度下随压力变化体系中所发生的相关关系变化。

2.2.3 变温图

用一个与组成三角垂直的平面和图 35.2-22 中那样的空间状态图相截,也能得到可在平面作图的截面图。这时温度是可变的,所以这种截面图称为变温(或多温)图。因为是两个平面相交得到的,所以体系的组成总是分布在一条直线上。这条直线可以平行于组成三角的某条边,可以从某个顶点出发的射线(如图 35.2-25 中的 $a-b$ 或 $C-C'$),也可以是其它任何方向的直线。不过在实际工作中还是以前两种情况居多。一是因为得到的实验数据便于分析处理,二是样品配制也较方便。

通过热分析或差热分析获得的实验资料,直接得到的常常是变温图。

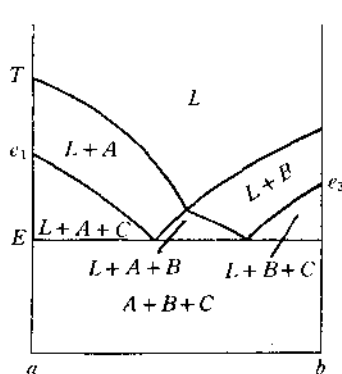


图 35.2-26 35.2-25 图中
 $a-b$ 截面的变温图

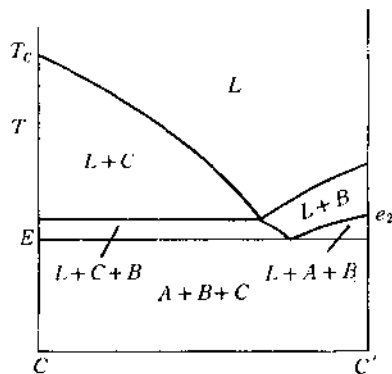


图 35.2-27 35.2-25 图中
 $C-C'$ 截面的变温图

图 35.2-26 和 35.2-27 是截面通过图 35.2-25 中的 $a-b$ 和 $C-C'$ 与图 35.2-22 中的空间状态图相截得到的变温图。为便于比较其中的符号 e_1, e_2, e_3, E, T_c 等和图 35.2-22 中的有同样含义。

可以看到,外观上变温图和二元凝聚体系的状态图有某些相似之处,但实质上它们有着根本不同的内涵。比如 $L+A$ 等两相区中和液相平衡的并非两端温度轴所代表的固相;温度变化时液相

组成并不沿图中液相线变化(通常将离开变温图平面)。又如图 35.2-27 中 $L+C$ 和 $L+C+B$ 之间的相界虽然是一直线,但这时发生的并非无变反应等等。所以,在根据变温图研究分析体系中相关系变化时,一定要注意它们之间的区别。

2.2.4 投影图

对于三元以上体系,上述办法虽能在平面上作图,但得到的都只是完整的空间状态图中的一个截面,所以不能完全反映体系中

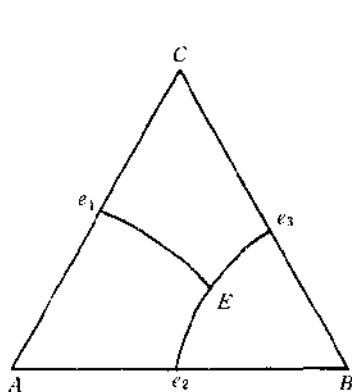


图 35.2-28 简单低共熔型三元
凝聚体系的投影图

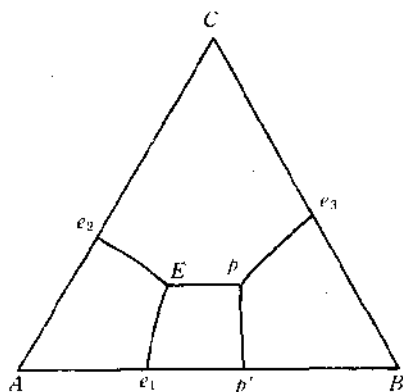


图 35.2-29 转熔型(生成一个固液异组成
化合物)三元凝聚体系的投影图

的各种变化。投影图在一定程度上弥补了这一不足,而且如果选用方法恰当,还便于对各种变化进行量的分析。所谓投影图是将空间状态图中的无变点和单变线投影在组成图上。投影的方法有多种,原则上和上节中讨论过的作组成图时的方法没有很大不同,所以不再赘述。其中用得最多的是正交投影。图 35.2-28—图 35.2-30 是投影图的几个简单例子,其中图 35.2-28 是图 35.2-22 中空间图的投影。图 35.2-29 与之相似,只是体系中生成了一个固液异组成化合物,相应地在投影图中增加了一个相区,一个转熔点 p 和一支转熔线 $p-p'$ 。图 35.2-30 则是一个四元简单低共熔体系的投

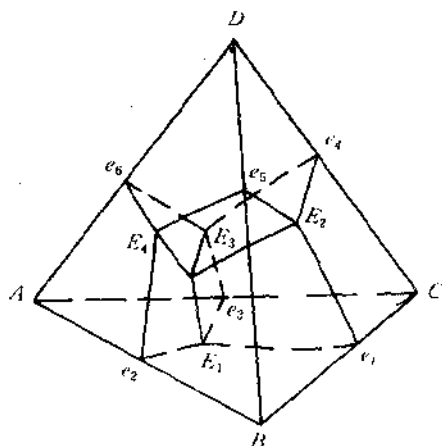


图 35.2-30 简单低共熔型四元凝聚体系的投影图

影图,其中 $e_1, e_2, \dots, e_6, E_1, E_2, \dots, E_4$ 和 E 分别为二元,三元和四元低共熔点。

参 考 文 献

- [1] В. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала Физико-Химического Анализа, изд. АН СССР, Москва, 1947.
- [2] A. Findlay (revised by A. N. Campbell), The Phase Rule, 9th ed. 1951.
- [3] J. E. Ricci, The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium, D. Van Nostrand Co. Ltd, New York, 1957.
- [4] Ф. М. Перельман, Методы Изображения Многокомпонентных Систем, изд. АН СССР, Москва, 1959.
- [5] А. М. Захаров, Диаграммы Состояний Двойных и Тройных Систем, изд. АН СССР, Москва, 1964.
- [6] А. М. Захаров, Диаграммы Состояний Четверных Систем, изд. АН СССР, Москва, 1964.
- [7] 张圣弼, 李道子, 相图原理、计算及在冶金中的应用(第五章), 冶金工业出版社, 北京, 1986.

35.3 相图主要类型

前一章已论述了各类体系组成的表示方法。本章只介绍相图的主要类型,并阐明其特点,而其他内容将在后几章中结合具体体系再加以介绍。为了避免不必要的重复,下面着重介绍凝聚体系,并分别说明一元体系、二元体系和三元及多元体系相图的基本类型。

3.1 一元体系(单组分体系)

一元体系是只有一个组分的体系。体系中不论是什么相,其组成都是纯组分,因此影响相平衡的变量通常是温度和压力。虽然在一元体系中不存在组成-性质图,但一元体系中的温度-压力图和温度-性质图是二元体系、三元体系以及多元体系化学图的基础,因此在无机相平衡中必须研究一元体系。

3.1.1 相律和 Clausius-Clapeyron 方程

对一元体系来说,根据相律($F=C-\phi+2$),即使只有一相时,最大自由度也是 2。因此,只要指定两个可变因素的数值状态就能完全确定,所以可用一个直角坐标系来图解一元体系的平衡条件,并用两个轴分别代表压力和温度。在这种图中自由度为零的无变系统以点表示,自由度为 1 的单变系统以曲线表示,而自由度为 2 的双变系统以面表示。

单独一种物质只能够形成一种气相和一种液相,但可能有一种以上晶型不同的固相。

液体和蒸气的平衡形成气化曲线,一种挥发液体和它的蒸气处于平衡状态构成一个单变系统。如果任意固定压力或温度,另一个可变因素将被确定。也就是说,在某一已知温度下,蒸气压力值

亦被确定；或者系统保持某个蒸气压力值不变，液体和蒸气只有在某一确定温度下才可能共存。如果将代表不同温度下的压力值的点用一条曲线联结起来，便得到一条表示蒸气压力随温度变化的曲线，称为气化曲线（见图 35.3-1）

“正常沸点”指的是蒸气压力等于 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ （一个标准大气压）时的温度。将一种液体（足够量）装在密闭容器里不断加热，蒸气压力就会不断上升，蒸气密度变大，而随温度增加液体密度下降，到达某一点时液体和蒸气密度相等。一个二相系统变成单相，蒸气变成一种气体。发生这种现象时的温度称为临界温度，相应的压力称为临界压力。在这种情况下代表的点，就是气化曲线的上

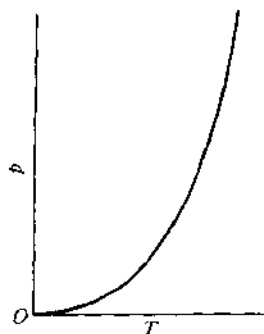


图 35.3-1 气化曲线

限；曲线的下限由过冷液体的亚稳定态的范围决定。以水为例，临界温度为 374°C ，临界压力为 $2.2038 \times 10^7 \text{ Pa}$ 。

固体与蒸气的平衡形成升华曲线，升华曲线的形状和气化曲线相似。在每个温度下也有一个确定的蒸气压力，这个压力与固体或蒸气的相对量和绝对量都无关，而只由温度决定。任何物质的升华曲线的上限都在三相点。至于下限，如果没有新相出现，理论上认为是绝对零度。假如一种物质在低于三相点的任何温度下升华压力都超过 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ （一个大气压），那么这种物质放在敞开容器里加热就会不经熔化而升华，熔化只有在高于 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的压力下才会发生，例如紫磷。如果一种物质在三相点的升华压力小于 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ （一个大气压），那么在敞口容器中加热时，会先熔化。

Le Chatelier 原理可叙述如下：如果改变一个平衡系统的温度、压力或浓度，那末在可能范围内平衡就会移动，而这种变化总会向使得所改变的因素的变动量减小的方向进行。Le Chatelier 原

理适用于任何系统和平衡情况下的一切变化(物理变化或化学变化)。不论什么情况,只要一个平衡系统的外界条件一有变化,在系统内部便会出现某种过程,这种过程总是趋于抵消外界变化的效果。

用 Le Chatelier 原理来看液体和蒸气系统所发生的变化就更清楚了。如果体积不变,加热会使系统中产生伴随有吸收热的反应或过程,因为这样能减小温度的变化量。由于气化时伴随有吸收热的过程发生,所以液体在加热时会部分(或全部)变成蒸气而使系统压力增大,因此温度增加,压力亦随着增加。同理,减小压力就会出现压力增大的过程,即气化。又因这个过程伴随有吸热现象,所以温度随之降低。

Clausius-Clapeyron 方程是 Le Chatelier 原理的定量形式,可用下列热力学方程来表示:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}$$

式中 Q 代表从一相转变成另一相时每克物质所吸收的热, V_2 和 V_1 是二相的比容, T 是发生变化时的绝对温度。这个方程只能算出曲线在某一点的斜率,算不出实际的压力值。如果方程中的量都以摩尔来计,又因液体体积与蒸气体积比较起来很小,可以略去,这样便得到下面的表示式:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{TV}$$

式中 Q 是每摩尔物质吸收的热。如果假定蒸气遵守气体定律,那末 $V = RT/P$, 代入上式便得到

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \text{ 或 } \frac{d \ln P}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

如果假定反应热(气化)在温度 $(T_2 - T_1)$ 内保持不变,上列方程经积分后得出

$$\lg P_2 - \lg P_1 = \frac{Q(T_2 - T_1)}{2.303 \times 1.985 T_1 T_2}$$

如果知道某一温度下蒸气压,就可近似地计算出另一温度下的蒸

气压。借助 Le Chatelier 原理及 Clausius-Clapeyron 方程,亦可推出升华压随温度的变化,处理方法同液体蒸气的变化。

3.1.2 水型物质和硫型物质

固体和液体的平衡形成熔化曲线,对一元体系来说一种固体和液体的系统是单变的,所以在每一温度都有某个确定的压力值。固相和液相平衡时的温度称为熔点,因此代表固体和液体平衡时温度与压力的曲线表示熔点随压力的变化。这种曲线称为熔化曲线。

从勒沙特列原理可知,在一个固体和液体的系统内增加压力,就会发生伴随体积缩小的变化。通常物质由固态变成液态总伴有体积增大,这时增加压力能使熔点升高。可是像冰和铋,固体的比容反而大于液体比容,增加压力能使熔点下降。压力对熔点的影响可应用克劳修斯-克拉贝隆方程进行计算:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_2 - V_1)}{Q}$$

以冰、水系统为例; $T = 273.18\text{K}$ 时 1000 千克水的体积 $V_2 = 1.0002\text{米}^3$;冰的体积 $V_1 = 1.0906\text{米}^3$; $Q = 79.67\text{卡} \times 10^6 \times 4.184 = 333.34\text{焦}(\text{千克} \cdot \text{米}^2 \cdot \text{秒}^{-2}) \times 10^6$; $dP = 1\text{ atm} = 101325\text{帕}(\text{千克} \cdot \text{米}^{-1} \cdot \text{秒}^2)$ 。

$$dT = \frac{(273.18)(-0.0904)(101325)}{79.67 \times 4.184 \times 10^6} = -0.0075\text{K}。$$

每增加 $1.01325 \times 10^5\text{帕}$ (1 大气压)冰点降低 0.0075K ,而对一般物质来说,却能改变 0.03K 。

在压力不超过 10^8帕 时,熔化曲线是一条直线。已知气化曲线的上限是临界点,而熔化曲线可延伸到临界温度以上很多。

固体、液体和蒸气的平衡形成三相点,从相律可知,系统这时为无变的。一元体系最常见的三相点是固体、液体和蒸气的平衡。当然,如果存在同素异形体会有其他的三相点。由克拉贝隆方程 $\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{(V_2 - V_1)}$ 可知升华(固、气)曲线不可能连续接入气化(液、

气)曲线,这是由于固体转变为蒸气的 Q 值比液体转变为蒸气的 Q 值要大,又因这二种转变中 (V_2-V_1) 值差不多,所以前者的 dP/dT 一定大于后者的 dP/dT 。换句话说,升华曲线和气化曲线一定在三相点相交。只因在三相点(固、液、气),其中固体和液体亦处于平衡,所以固体和液体形成的熔化曲线必定通过三相点。由此可见,三相点 β 是三条单变曲线的交点。

三条单变曲线在三相点周围的排列,具有二个特点。一是每条曲线越过三相点的延长线必定要在另两条曲线之间;二是在三相点附近,代表比容差最大的二个相的曲线(或者是它的亚稳延长线)占中间位置。对固体、液体和蒸气的三相点来说,实验仅得到两种排列方式,如图 35.3-2 和图 35.3-3 所示。

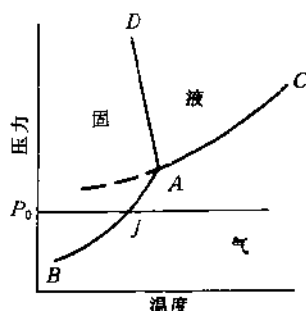


图 35.3-2 水型物质

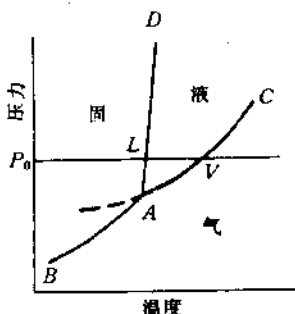


图 35.3-3 硫型物质

图 35.3-2 和图 35.3-3 这两个图的区别,是一个图内的熔化曲线 AD 朝压力轴向左倾斜,而在另一图内,熔化曲线倾向右方。前者表示熔点随压力增大而降低,后者表示熔点随压力增加而升高。水和硫便是以上两种情况的实例。

值得注意的是,三相点(固、液、气)并不等于在敞口容器里测定的熔点。在三相点,固体和液体平衡时其压力等于它们的蒸气压。例如冰的熔点为 0°C ,冰在自己蒸气压力下熔点为 0.0075°C ,由于水被空气饱和,使冰-水平衡温度降低 0.0024°C ,因此三相点的真实温度为 0.0098°C 。

将 Le Chatelier 原理运用在三相点的变化,当外界条件,如温度,压力改变时,只要存在三相,系统内就不可能产生温度或压力的变化,仅有各相的相对量的变化。外界条件的变化对系统的影响,会受到系统内部发生的反应或变化而抵消。下面讨论在体积恒定时,加热或减热时所产生的影响。固体变成液体时体积会增大,加热会使一部分固相熔化,使加的热变成潜热,保持系统温度不变,可是固体熔化伴随着体积增大,这样压力会增加,所以一定要有一部分蒸气冷凝成液体,以便使压力保持恒定。因此,加热总效果就是发生固体+蒸气 $\rightarrow$ 液体。在此过程中系统的压力和温度都没有变化。如果继续不断加热的话,固体和蒸气那一个先消失将由原来系统中两者的相对量所决定。假如蒸气先消失,系统变成固、液平衡单变系统;如果固相先消失,系统变成液、气平衡单变系统。减热时发生相反的变化,液体 $\rightarrow$ 固相+蒸气。如果熔化时体积反而缩小(如冰、铋),那么由于固相熔化要减小体积,即降低压力,所以一定量的固体变为蒸气,以保持系统压力不变。所以加热使系统发生固体 $\rightarrow$ 液体+蒸气变化;减热时同样亦发生相反的变化,液体+蒸气 $\rightarrow$ 固体。

在恒定温度下改变系统体积时亦会产生类似的变化。只要还有三相存在,体积增大必需由液体蒸发来补偿。所以,体积增大的结果是发生液体 $\rightarrow$ 固体+蒸气的变化。体积缩小而无热转移会促使相反的变化发生,即固体+蒸气 $\rightarrow$ 液体。

虽然上面只讨论了固、液和气这类三相点随温度和压力变化,但上面所说的变化同样适用于所有其他类型的三相点。因此,只要知道各相的比容以及一相转变为另一相时热效应的正或负,便能应用勒沙特列原理预先判断出外界压力和温度的变化会使系统发生什么变化。值得注意的是,在三相点处发生的转变是三个相都要发生变化。

3.1.3 多晶构型、互变性和单变性

上面讨论的是系统里只有一种固相的情况。在实际中有不少

物质在固态下会发生多晶转变,即存在几种不同的构型。从相律可知,一元体系若有三相平衡,自由度为零。一种物质的两种不同的构型只能与蒸气或者与液体共处于稳定平衡,不能同时与蒸气和液体共存。因此,在具有二种构型的一元体系中必定有二个新类型三相点(S_1 - S_2 -V 和 S_1 - S_2 -L),这里 S_1 和 S_2 代表两种不同的构型。上面已谈及三相点 S -L-V(固、液和气)是两条单变曲线 S -V 和 L -V 的交点,同样三相点 S_1 - S_2 -V 也是两条单变曲线 S_1 -V 和 S_2 -V 的交点。不仅如此,它也是与第三条 S_1 - S_2 曲线的交点。 S_1 - S_2 曲线也是一条单变曲线。当压力等于 1.01325×10^5 帕时,两个固相能共存,而这两种构型的相对稳定性开始变化的温度,称为转变点。表 1 中列出了某些物质的转变温度。

表 35.3-1 一些物质的转变点

物 质	构型转变	转变点(°C)
硝酸铵	α -正交 $\rightarrow\beta$ -正交	32.3
	β -正交 $\rightarrow$ 菱形(三方)	84.2
	菱形(三方) $\rightarrow$ 立方型	125.2
碘化汞	四方 $\rightleftharpoons$ 菱形(三方)	126
硝酸钾	正交 $\rightleftharpoons$ 菱形(三方)	129
碘化银	立方 $\rightleftharpoons$ 六方	145
硝酸银	正交 $\rightleftharpoons$ 菱形(三方)	159.6
硫	正交 $\rightleftharpoons$ 单斜	95.5
锡	β -白锡 $\rightarrow\alpha$ -灰锡	13.2
硝酸铈	正交—三角	80
	三角—等轴	142.5

所以能够形成转变曲线,是因为转变点和熔点一样,压力改变亦能使转变点上升或降低。如已知一种构型转变成另一种构型时体积的变化,亦可根据 Le Chatelier 原理推出转变曲线向左倾斜或向右倾斜。由于在所有凝聚体系中($V_2 - V_1$)值很小,因此转变点亦和熔点一样,受压力改变的影响也相当小。例如硝酸铵从 α -正

交转变到 β -正交体积, 每克物质会增加 0.022 厘米^3 , 当压力为 1.01325×10^5 帕时, 转变点为 32°C ; 若把压力增加到 2.0265×10^7 帕, 其转变点上升到 38.5°C 。硝酸铵从 β -正交型过渡到三方型时体积收缩, 所以当压力为 1.01325×10^5 帕时, 转变点为 85.85°C , 如把压力增加到 2.0265×10^7 帕时, 转变温度下降为 83.03°C 。

在具有二种不同构型的一元体系状态图中, 通常有二种情况。一种状态图的特点是液体-蒸气曲线位于两种构型-蒸气曲线交点

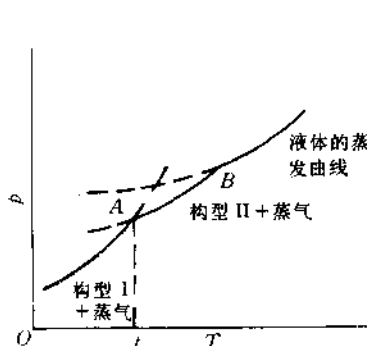


图 35.3-4 气化曲线在两个固相
升华曲线的交点上

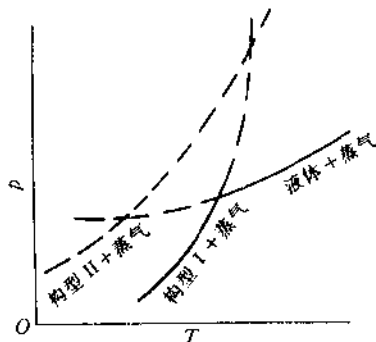


图 35.3-5 气化曲线在两个固相升华
曲线交点的下面

的上面, 见图 35.3-4。交点 A 对应的温度 t 就是两种构型 (构型 I 和构型 II) 在其蒸气压下的转变点, 它和两种构型在常压 (1.01325×10^5 帕) 下的转变点相差不多。气化曲线与构型 II 的升华曲线交点的 B 所对应的温度, 就是构型 II 在其蒸气压下的熔点, 和构型 II 在常压 (1.01325×10^5 帕) 下的熔点亦相差不多。由图 35.3-4 可知, 这两种构型的固相在低于熔化温度时都有各自的稳定温度范围。在 t 以下, 构型 I 稳定, 而在 t 以上到构型 II 熔点之间的温度范围内构型 II 稳定。在温度 t 两种构型互相平衡。构型 I $\rightleftharpoons$ 构型 II, 这种转变是可逆的, 通称为互变 (对变)。

另一种情况是, 液体的气化曲线位于两个构型固相的升华曲

在图 35.3-6a 中用实线表示的 BA, AC, AD 都是稳定平衡, 分别为构型 I 固相和蒸气、液体和蒸气、构型 I 固相和液相的平衡。图中用虚线表示的 EF, EG 和 AEH 曲线都表示介(亚)稳平衡, 它们分别代表介稳构型 I 固体的升华曲线、构型 I 固体的熔化曲线以及表示过冷液体的蒸气压和温度的关系, 其中 E 是构型 I 固体、过冷液体和过冷蒸气相平衡的三相点。从图 35.3-6 可知, 介稳相的蒸气压力在一定温度范围内总是大于稳定相的蒸气压力。在化学制备中常见到这样的情况, 当某种物质在一反应中形成时, 先出现的并不是最稳定的构型, 而是介稳构型, 然后再变为稳定状态。

介稳态物质亦可以在一定条件下稳定存在,例如白锡(β)和灰锡(α)在转变点 13.2°C 。按理在 13.2°C 以下灰锡稳定,但白锡可以在 13.2°C 以下长期处在介稳状态。但是,如果有极细的灰锡落在白锡上或者处在零下几十度,白锡会自发变成灰锡。介稳态有时会很稳定,例如碳酸钙在通常情况下稳定构型应是方解石,但其介稳相文石、霏石可以在漫长的地质年代中不变成方解石。可见这类介稳态到稳定态的转变是多么缓慢。介稳态到稳定态的转变速度,有时能用某种方法加快。其中一个重要方法就是使用对固相能起溶解作用的液体。这说明在有氯化铵溶液存在的情况下白锡能较快变成灰锡。不同溶剂对转变速度的作用也不一样。粘滞性大的溶剂通常会使转变速度减慢,例如碘化汞的黄色晶体可在矿脂内保存一年以上,而在普通情况下这种黄色晶体很快会变成红色晶体。

图 35.3-6b 中是两个对变构型存在的物质状态图。图中固相₁和固相₂都有其稳定的温度范围。 AE 曲线就是这二种固相的平衡曲线,亦称转变曲线,虚线表示的为介稳状态的情况。

另外,如果物质有两种以上构型,那末上述的互变性和单变性可以并存,例如硫就具有这种性质。硫总共有 8 种不同构型,其中只有单斜硫和正交硫表现互变性,而其他各构型对正交硫和单斜硫都是介稳的,亦就是说表现为单变性。

3.1.4 实例

上面已叙述了一元体系的基本内容,下面举几个典型的一元体系状态图为例,做进一步的阐明。

水的状态图如图 35.3-7 所示。水的升华曲线、气化曲线和熔化曲线分别用 BO 、 AO 和 CO 表示, O 是固、液、气三相(平衡)点,该点压力为 6.13×10^2 帕,温度 0.01°C 。熔化曲线 CO 向压力轴倾斜,表示增大压力时冰熔点降低。虚线 OA' 是过冷水的介稳气化曲线。临界点 A 为 374°C 和 2.25×10^7 帕。

当压力最高达 50.66×10^5 帕时,塔曼发现除普通冰外,还有其他构型的固相。根据相律,冰的每一个不同构型成为单独的一

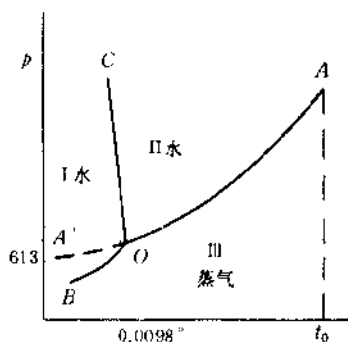


图 35.3-7 水的状态图

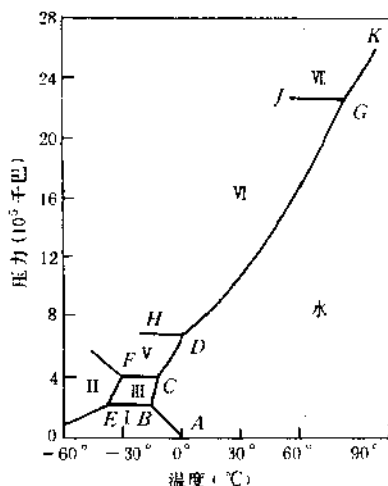


图 35.3-8 高压下冰的状态图

相,因此除固体-液体-蒸气的三相点 A 外,还有冰其他构型存在的三相点,例如 B, C, D, E, F 和 G (见图 35.3-8)。各三相点的温度和压力见表 35.3-2。除固相和液相的单变线外,还有两个不同构型固相的单变曲线。 BE 代表冰 I 和冰 II 能共存的温度和压力,而 CF, DH 和 GJ 分别代表冰 II-冰 V、冰 VI-冰 V 及冰 VI-冰 V 相平衡的压力和温度。塔曼(G. Tammann)认为还有一种构型冰 IV 存在,但布里奇曼(Bridgman)未能得到,所以图 35.3-8 中不存在冰 IV。冰 I-冰 II 的 BE 曲线的介稳延长线能伸入冰 I 区相当远。

硫虽有 8 种构型,但常见的是正交硫和单斜硫,反映这两种构型的状态图如图 35.3-9 所示。

表 35.3-2 各三相点的压力和温度

三相点	三个相的名称	温度(°C)	压力(10^4 千帕)
A	冰 I - 液体 - 蒸气	0.01	7.8×10^{-5}
B	冰 I - 冰 II - 液体	-22.0	2.074
C	冰 II - 冰 V - 液体	-17.0	3.462
D	冰 V - 冰 VI - 液体	0.16	6.257
E	冰 I - 冰 II - 冰 III	-34.7	2.128
F	冰 I - 冰 II - 冰 V	-24.3	3.442
G	冰 VI - 冰 VII - 液体	81.6	21.97

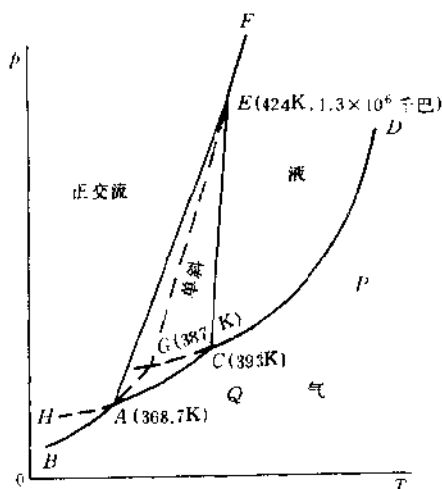


图 35.3-9 硫的状态图(示意)

现在用相律来研究硫。一个组分形成一个相的系统为双变(自由度为 2)系统,对硫来说这里可以是正交硫、单斜硫、硫蒸气或液体硫中的一种。一个组分形成两个相的系统为单变(自由度为 1)系统,在图 35.3-9 中有正交硫和蒸气(BA 曲线)、单斜硫和液体(CE 曲线)、正交硫和单斜硫(AE 转变曲线)、液体和蒸气(CD 曲

线)的平衡。一个组分形成三个相的系统为无变(自由度为零)系统,在图 35.3-9 中有正交硫、单斜硫和蒸气平衡,其三相点为 A ;正交硫、液体和蒸气平衡,其三相点为 G ;单斜硫和液体和蒸气平衡,其三相点为 C ;正交硫、单斜硫和液体平衡,其三相点为 E 。

从图 35.3-9 可知,正交硫的蒸气压在 A 温度以下比单斜硫低,所以在 A 温度以下正交硫是稳定相、单斜硫为介稳相。但是,当温度位于 A 温度和单斜硫熔点之间时,单斜硫的蒸气压比正交硫低,所以这时单斜硫为稳定相而正交硫为介稳相。正因为正交硫和单斜硫各自有其稳定的温度范围,所以在 A 点(转变点)发生的变化,即正交硫 $\xrightleftharpoons{A}$ 单斜硫是可逆的,称正交硫和单斜硫这二种构型为互变型。

人们已经发现硫还有其他构型,所以上述的硫系统之外还有其他系统,不过硫的其他构型对正交硫和单斜硫来说都是单变的。例如很容易得到珍珠母硫,只要先将硫熔化在试管内,加热到 150°C 以上然后冷却到 98°C 左右(用水浴控制),并在此温度下轻轻摩擦试管内壁,硫即结晶成珍珠母构型。珍珠母构型的硫在其熔点 106.8°C 以下所有温度内都是介稳态。对正交硫或单斜硫来说,这种硫同它们之间的相互关系都属单变型的。

磷有四种构型,分别为白磷 I、白磷 II、红磷和黑磷。磷的状态图如图 35.3-10 所示。这张图只大致示出了体系中的相平衡关系,而且图中许多线,由于实验上的困难仅仅只有几个数据,所以磷的状态图只是一张示意图。其中虚线表示的是介稳态情况,实线则表示稳定态情况。

图 35.3-10 中 AB 、 BC 、 BD 、 DE 和 DF 曲线依次分别代表红磷的升华曲线、磷的蒸发曲线、红磷的熔化曲线、黑磷的熔化曲线及红磷和黑磷的转变曲线。图中 B 、 D 分别为红磷、液体和蒸气的三相点,红磷、黑磷和液体的三相点。 ABC 曲线以下是蒸气区; $EDBC$ 区是液相; $FDBA$ 线左侧是红磷固相区, FDE 区是黑磷固相区。以上所有相都是稳定相。

IH 是白磷 II 的升华曲线,而 HG 是白磷 I 的升华曲线。由于

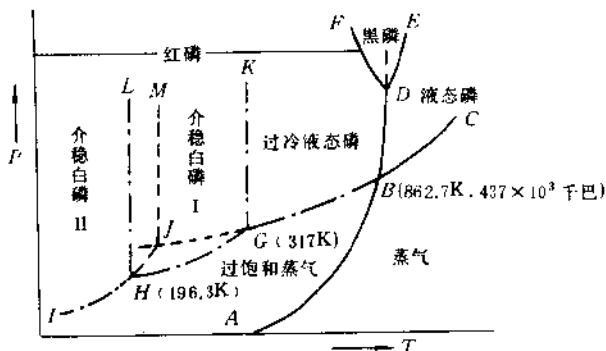


图 35-3-10 磷的状态图(示意)

气化曲线的延长线(BGJ)在上面二条升华曲线交点的上面,因此虽然白磷 I 和白磷 II 是介稳态,但这二种构型的转变是属于互变型的。HL 是白磷 II 和白磷 I 的转变曲线;HJ 是白磷 II 的升华曲线的延长线;GK 是白磷 I 的熔化曲线;JM 是白磷 II 的熔化曲线。G, H 和 J 是三个三相点,依次代表白磷 I 和液体和蒸气、白磷 II 及白磷 I 和蒸气、白磷 II (过热)及液体(过冷)和过冷蒸气的三相

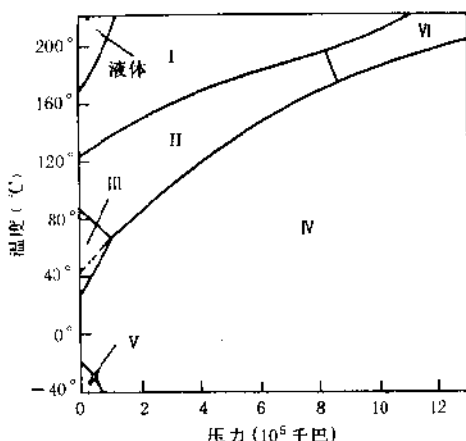


图 35.3-11 硝酸铵各构型存在的区域

对转变点的影响,图 35.3-11 是其实验结果作成的简图。他还广泛地研究了高压下的同素异形现象,并发现铋有四种不同构型,铈、碲、镓都分别有三种不同构型,但不能由此认为变体只能在高压下存在。布里奇曼通过研究转变曲线认为,在通常压力下,如温度在绝对零度,同素异形现象必定是常见的现象。

3.2 二元体系

迄今,研究得比较多、积累的资料比较完整的是二元体系的状态图。

人们都知道与无机物相平衡密切有关的体系中,以在研究范围内可忽略压力的变化的凝聚体系居多。这节主要介绍二元凝聚体系的主要类型。

从相律可知,二元凝聚体系的单相平衡是一个双变系统,在相图上由任意形状的面积来表示,并将充塞于相邻的一些二相区所没有占据的面积内。一般来说,每一个相区应有一个面积和它对应,不过有时这个面积的图形可以窄到只是一条线。二相平衡是单

变系统,在相图上可由一对共轭(边界)线(内区域)来代表。三相平衡是无变系统,在相图上由一水平直线来代表。每一个三相平衡线总共有三个二相区在其上面和下面,而三相平衡线实际上是由二条结线构成,它们可以是相接、重叠或部分重叠而成。在直线的端点和直线上的某一点(指二条结线相接处或部分重叠处)分别和三个单相区相遇。从上述可知,任何二元体系相图都是由一群不(无)变平衡系统所组成的,而这些不(无)变平衡又决定了单变平衡的存在和大致位置。对二元凝聚体系来讲,所谓不变平衡是指熔点、沸点、组元不同构型的转变点、中间相的同组成变化点以及由等温反应线所代表的三相平衡。如果再加上二相平衡的临界点,那末在大多数情况下,确定了不变平衡的位置和类型后,余下的二相区往往只有一种可能的布局。当然二相区边界的确切位置是由实验来确定的。因此,下面将通过对不同类型的三相平衡的介绍,简要地论述二元体系。

3.2.1 二元低共熔型体系

两个固态组元之间的相互作用基本上有三种情况:(1)相互之间既不互溶,又不发生化学作用;(2)相互溶解,生成固溶体;(3)发生化学作用,生成新的物相。此外,还要考虑液态的情况,即液态完全互溶、不完全互溶或完全不溶。

组元之间既不互溶又不生成新相,液态又是完全互溶,这类体系称为简单低共熔型,其状态图如图 35.3-12 所示。图 35.3-12 中 T_AE 、 T_BE 二条曲线均表示固、液相平衡时液相的组成,称它们为液相线(限)。曲线(这里是直线) T_Aa 和 T_Bb 都表示固、液相平衡时固相的组成(这里组成不变),称它们为固相线(限)。在简单低共熔型状态图中有三个单相区,即 T_AET_B 曲线以上面积、 AT_A 和 BT_B 分别表示液相 L 、固相 A 和固相 B 的相区,只是 AT_A 和 BT_B 已蜕化成一条直线。图中的三个二相区是 $L+A$ 、 $L+B$ 和 $A+B$,分别位于 aEb 直线(不变平衡线)的上面和下面。在二相区内,每一个温度都存在着同时并存的二个相,这二个相叫做共轭相。图 35.3-

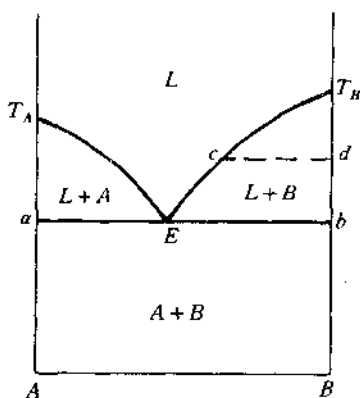


图 35.3-12 简单低共熔型状态图

12 中 c 和 d 就是在某一温度下同时并存的二个相(液相 L 和固相 B)的状态点(或称它们为共轭点)。连结代表两个共轭相组成的共轭点的水平线称为结线。在图 35.3-12 中二相区 $L+A$ 、 $L+B$ 和 $A+B$ 虽也用三块面积来表示,但每一块面积均由无限条结线扫描而成,和单相区有本质的不同。不变平衡线 aEb 是由 aE 和 Eb 二条结线相接而成。在 aEb 线上发生的三相平衡是 $L \rightleftharpoons A+B$, 称

此反应为低共熔反应,而 aEb 线称为低共熔线,其中 E 点称为低共熔点。具有低共熔点组成的物质称低共熔物,偏离低共熔点组成的物质称为亚低共熔物或超低共熔物(通常组成位于状态图左边称亚低共熔物,位于右边称超低共熔物)。处于上述平衡的三个相(液相 L 、固相 A 和固相 B)的相(状态)点在图 35.3-12 中分别以 E 、 a 和 b 来表示。

低共熔型体系中物质的物理性质取决于每一个相的性质和两相的分布状况。由二相所构成的合金,其性质是这两种物质的混合性质,也就是说,如果用任何性质对组成标绘,都应呈一条直线(如组成单位选得合适)。但是,实际上亦有偏离直线的情况,这主要由于单相物质中存在不均匀性和二相区内颗粒大小的变迁所引起的。

在某些体系中,低共熔点的成分很接近一个组元。这时低共熔物的性质和所接近的组元性质很相近。

在平衡时两共轭相的相对量可运用杠杆原理来计算。

3.2.2 和低共熔型相似的其他类型

在简单低共熔型系统中,当温度下降时,液相分解为两种固相。三相平衡中有一个液相和二一个固相,反应式为 $L \rightleftharpoons A+B$ 。

现在要讨论一种相似的情况。当温度下降时,出现一种液相分解为另一种液相和一种固相。三相平衡中,有二种液相和一种固相,三相平衡反应式为 $L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$ 。称这种反应为单转(偏晶)反应。如果是固态完全不互溶的二元凝聚体系,那末具有单转(偏晶)反应的状态图如图 35.3-13 所示。

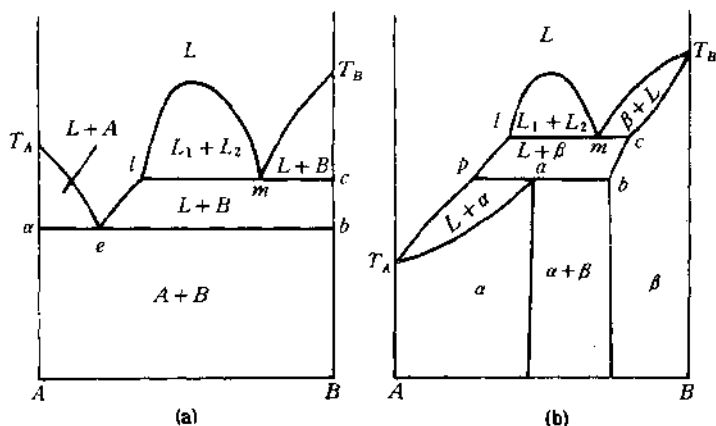


图 35.3-13 单转型二元凝聚体系状态图

这类状态图的特点是固态完全不互溶或有限溶解,液态部分互溶。液态分层的溶解度图将是具有上、下临界点的环形。如果下临界点的温度较低,以致在高于下临界温度时,环形溶解度曲线已和固、液平衡的液相线相交,而且两个液相区中的结线和固、液两相区中的结线相接(汇合),如图 35.3-13(a)和(b)中 lmc 所示。这条直线(lmc)代表 L_1 、 L_2 和 α 三个相的平衡, l 、 m 和 c 则分别代表 L_1 、 L_2 和 β 相的相状态点。由于在这条直线上发生的反应 $L_2 \rightleftharpoons L_1 + \beta$ 称为单转(偏晶)反应,因此把 m 点称为单转点。值得注意的

是,若组成在 l 至 c 范围内,体系冷却时在一定温度下都会进行单转(偏晶)反应,反应结果是有一种液体(L_2)消失,只剩下一个液相和一个固相。如果温度继续下降,在图 35.3-13a 中将会发生简单低共熔反应 $L \rightarrow A+B$;在图 35.3-13b 中将会发生 $L+\beta \rightarrow \alpha$ 反应。如组成位于 l 至 c 范围之外,体系冷却时不经过单转反应。

下面再讨论二种和简单低共熔型相似的情况。为了便于讨论、状态图用了图 35.3-14 来表示。这张状态图的特点是有二条水平

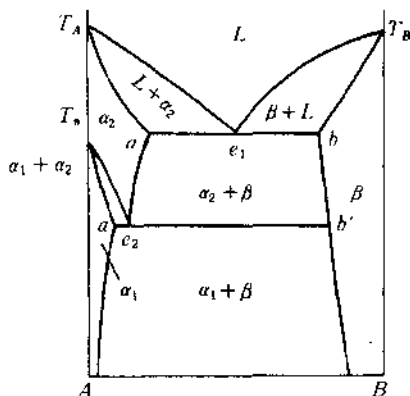
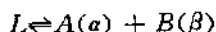
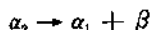


图 35.3-14 加入 B 使 A 的多晶转变温度降低并具有类低共熔型的体系

直线,在直线 ae_1b 上进行的三相平衡是液相(L)和二個固溶体(α 和 β),它们的反应为 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ 。和图 35.3-14 中低共熔反应 $L \rightleftharpoons A+B$ 没有太大的不同,只是前者二個固相是属于固溶体,而后者二個固相是纯组元而已。根据以上情况可把低共熔反应确切地用下列反应式表示:



下面再看另一水平直线 a_1e_2b' 。在 a_1e_2b' 线上进行的三相(α_2 、 α_1 和 β)平衡,其反应为



在图 35.3-14 中不难看出, a_1e_2b' 亦是由二条结线(这里是 a_1e_2 和

e_2b')相接(汇合)而成的,只是三个相都是固相。 $\alpha_2 \rightarrow \alpha + \beta$ 反应称为类低共熔反应, α_1e_2b' 称为类低共熔线,相应的 e_2 点称为类低共熔点。三相平衡中三个固相 α_1, α_2 和 β 的相(状态)点在图 35.3-14 中以 α_1, e_2 和 b' 表示。

和低共熔型类似的体系还有不少,其中之一是三相平衡中一个是固相、一个是液相、一个是气相,三相平衡反应式为 $L \rightleftharpoons V + S$ 。表示三相平衡的水平直线,同样亦是由二条结线相接而成。这是类低共熔类型二元体系的共同特征。虽然还有其它类低共熔类型体系,但只要掌握其共同特征,其他问题就可迎刃而解了。

3.2.3 二元转熔型体系

二组元之间能相互溶解。如果考虑两组元之间互溶的程度,又可分为二种情况:一是两组元可以任何比例互溶,体系内不存在三相平衡,这里从略(详见第七章);二是两种组元之间互溶有一定限度。当组元在固态中互相溶解形成固溶体时,熔点既可能降低亦可

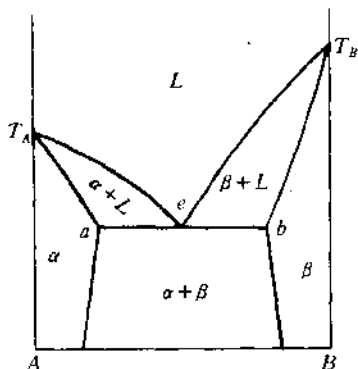


图 35.3-15 低共熔型有限固溶体状态图

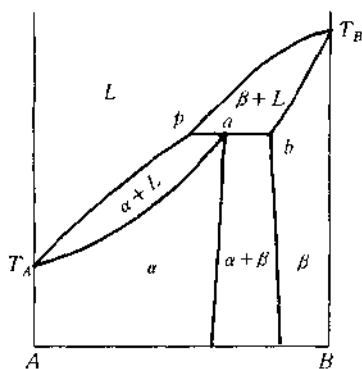


图 35.3-16 转熔(包晶)型有限固溶体状态图

能升高,液相线的温度变化趋向亦是既可能降低亦可能升高。如果任一纯组元中加入另一组元都使液相线降低,便形成低共熔型有

限固溶体,其状态图如图 35.3-15。如果加入一种组元会使液相线降低,而加入另一种组元却使液相线升高,便形成转熔型有限固溶体,其状态图如图 35.3-16 所示。

前面已论述了低共熔型状态图,下面只分析对转熔型状态图。和低共熔型状态图相同之处是它也有三个单相区、三个二相区和一个三相区。不同之处主要它只有一个两相区位于三相平衡水平线的上面,而有二个二相区在其下面。由图 35.3-16 还可以看到,三相平衡直线 pab 是由二条结线部分重叠而成的(指 pb 和 pa 或 ab),而低共熔型的三相平衡直线是由二条结线相接(汇合)而成。由于上述的不同,三相平衡的反应式为 $L+\beta\rightarrow\alpha$,称为转熔反应。 P 点称为转熔点,代表转熔反应式的直线 pab 称为转熔线,线上 p, a, b 分别代表三相中液相和 α, β 二个固相的相点。上述的三相

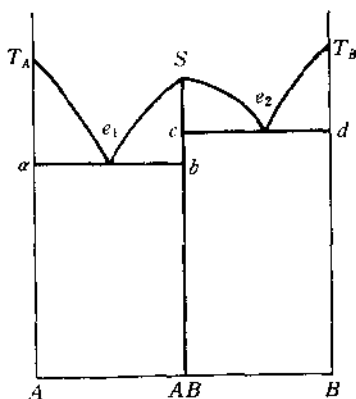


图 35.3-17 生成固、液同组成化合物
状态图

平衡转熔线还经常出现在下面二种状态图中。在讨论这二种状态图之前,我们先讨论组元和组元之间相互作用生成新相(化合物)的问题。按化合物熔融过程又可分成二种:一是熔融时固相和液相的组成相同,称固、液同组成化合物;二是熔融时固相和液相的组成不同,称为固、液异组成化合物。生成这二种化合物的状态图分别如图 35.3-17 和图 35.3-18 所示。

对图 35.3-17 来说,体系内生成的一个新相是固、液同组成化合物。从相律可知,不论体系是二元或多元体系,凡是有两个相的组成相同的,此组成构成的体系可以单组分来考虑。这样图 35.3-17 的状态图就可以分成二个状态图,即 $A-AB$ 体系和 $AB-B$ 体系,于是就成了二个简单的低共

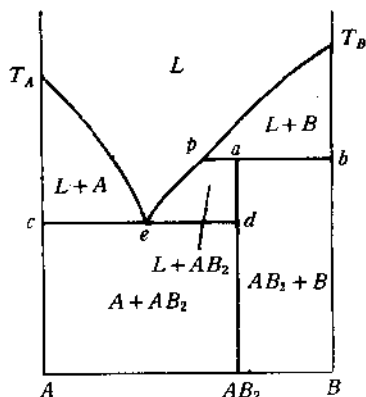


图 35.3-18a 生成固、液
异组成化合物的体系状态图

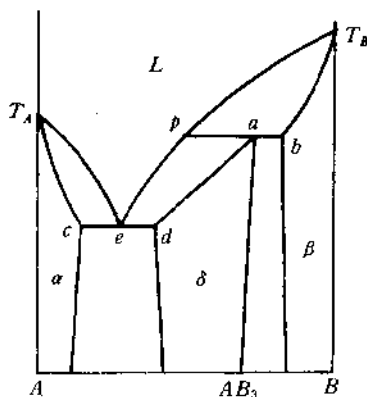
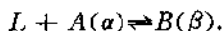


图 35.3-18b 固、液异组成化合
物和组元互溶体系状态图

熔体系。图 35.3-18 则不然,它是不能分成二个状态图的。从图 35.3-18a 可知, pab 平衡线上进行的反应为 $L+B \rightleftharpoons AB_2$, 所以亦称为转熔反应。它和图 35.3-16 的差别仅仅在于,这里的二个固相是纯组元(B)和化合物(AB_2),而在图 35.3-16 中二个固相分别为固溶体 α 和 β , 没有本质的区别。从图 35.3-18b 不难看出, pab 平衡线上的反应亦属转熔反应 $L+\beta \rightleftharpoons \delta$ 。虽然在上述三相平衡中固相不再是纯组元和化合物,而分别是以化合物和组元为主的固溶体 δ 和 β ,但是它具有转熔型的特点。

3.2.4 和转熔型相似的其他类型

在转熔型体系中,当温度下降时,液相和一种固相作用生成另一种固相。三相平衡中有一个液相和两个固相,其反应式为



下面讨论一种和转熔型体系相似的情况。当温度下降时,由二个液相相互作用而生成化合物(或固溶体)如 $L_1+L_2 \rightleftharpoons S(\delta)$ 。这种反应称为双转(分熔或合晶)反应。虽然在图 35.3-19 中三相平衡有两个液相和一个固相,但图上的三相平衡的双转线 lsm 和转熔

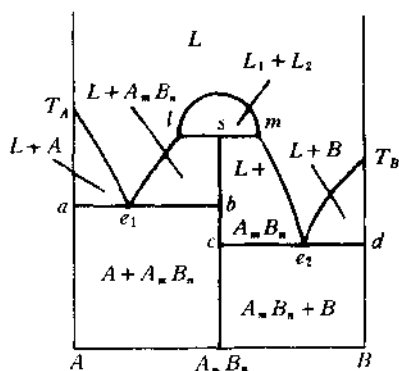


图 35.3-19 双转型生成面、液异组成化合物状态图

相 ($AmBn$) 和液体 L_2 的相点。组成在 l 和 m 之间的液体冷却时都要经过双转(分熔)过程。双转过程结束后其结晶过程和低共熔型体系一样。组成在 l 和 m 之外,其状态图实际上和低共熔型没有任何差别。

下面再讨论一种和转熔型体系相似的情况。由图 35.3-20 中 (a) 和 (b) 可知,虽状态图有较大的不同,但从其二条水平线的性质来说是相同的。第一条 ae_1b 都是低共熔线,现要讨论的是第二条 cpd 三相平衡线。在线上进行的反应为



称这类反应为类转熔反应,这条平衡线称为类转熔线。值得注意的是,这里参与三相平衡的三个相都是固相(可以是纯组元、化合物或固溶体),这是和典型转熔型体系的区别。不论类转熔型或转熔型体系,在三相平衡线上面都只和一个两相区相接触,而在此线下面却有两个两相区。类转熔线亦是由两条结线部分重叠而成。这两点和转熔型体系相同。

从图 35.3-20(a) 和图 35.3-20(b) 可知,可以由不同的原因产生类转熔型体系。前者是由于加入 B 能使 A 多晶转变温度升高,

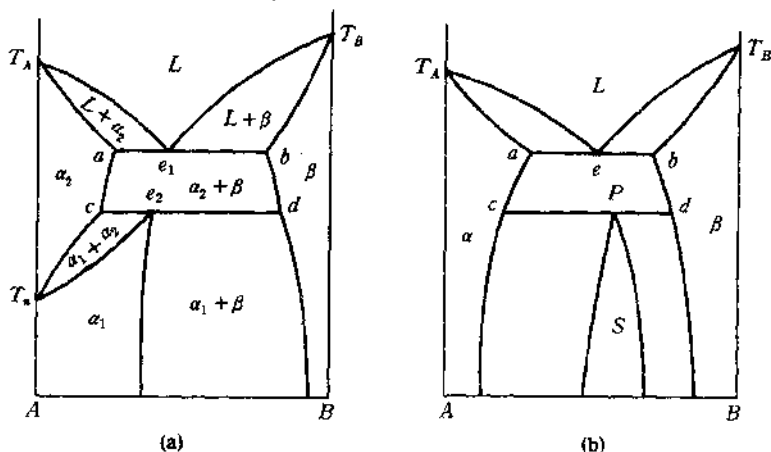


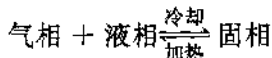
图 35.3-20 类转熔型状态图

(a) 加入 B 使多晶温度升高具有转熔型状态图

(b) 由两个固相相互作用形成类转熔型状态图

α_1 和 α_2 相区和 $\alpha_2 + p$ 相交而形成类转熔型的三相平衡；后者是由两个固相相互作用生成化合物或中间相而形成类转熔型三相平衡。由此可见理解状态图时不要被表面情况所迷惑，而要抓住本质的东西。

固态钯(Pd)溶入大量氢时，和转熔型体系的情况相似，熔解时氢作为沸腾气泡释放出来。此时三相平衡反应式为



这类特殊反应虽还没有公认名称，但可以认为它与转熔型的情况相似。

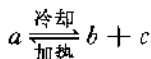
3.2.5 二元体系小结

上面讨论了低共熔反应、转熔反应、单转反应、双转反应、类低共熔反应和类转熔反应等等。凝聚体系，或恒压下三相平衡是一个无变系，所以在相图上由一条水平直线来代表。水平直线的两端和二个单相区相遇，直线上的特殊点(两条结线相接处或两结线相重

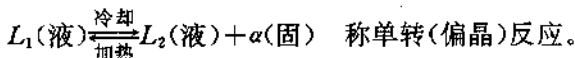
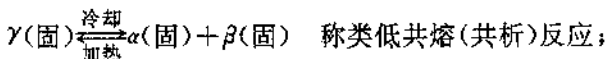
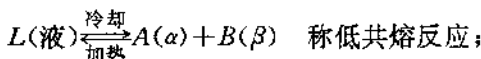
叠的一端)与另一单相区相遇。每一个三相平衡线总共有三个两相区紧接在其上下。其中属于低共熔类型或相似类型的三相平衡线,一定有两个两相区在其上面,而无变线下面只有一个两相区。属于转熔类型或相似类型的三相平衡线,则只有一个两相区紧接在无变线的上面,而有二个两相区紧接在线的下面。

从上面不难看出,在二元体系中三相平衡基本上分成两大类:一类是低共熔型;一类是转熔型。

1. 低共熔型反应,可用下式表示:

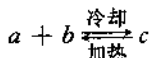


归于这一大类的有三种常见反应:

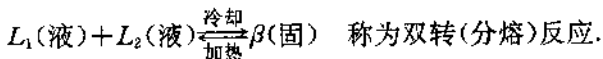
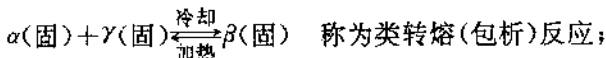
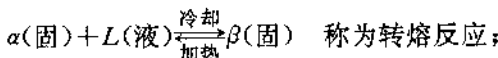


在低共熔类型中偶而会遇到 $\alpha(\text{固}) \xrightleftharpoons[\text{加热}]{\text{冷却}} \beta(\text{固}) + L(\text{液})$; $L \xrightleftharpoons[\text{加热}]{\text{冷却}} \alpha(\text{固}) + G(\text{气})$ 。它们虽目前还没有公认名称,但从实质上可认为是属于低共熔类型的反应。

2. 转熔型反应,可用下式表示:



归于这一大类的有三种常见反应:



在转熔型中有时会遇到 $G(\text{气}) + L(\text{液}) \xrightleftharpoons[\text{加热}]{\text{冷却}} \beta(\text{固})$ 反应。虽目前还没有公认名称,但亦不难看出它属于转熔型反应。

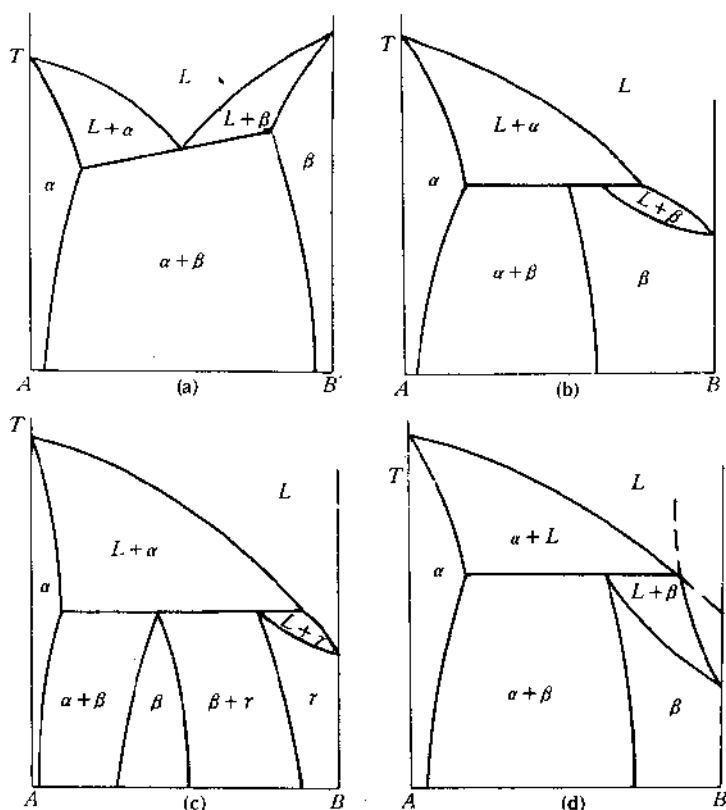


图 35.3-23 存在错误的二元状态图

或下面，亦就是说有六条边界线；

(4) 两条三相平衡线之间，一定有一个二相区，这意味着相邻的两条三相平衡线上一定有二个相是相同的；

(5) 介稳相的溶解度大于稳定相的溶解度，因此边界夹角 φ_1 ， φ_2 和 φ_3 均要小于 180° ，如图 35.3-21 所示（虚线表示介稳相情况）。

现设想出一张包括上面讨论过的各类反应的相图，如图 35.3-22 所示。

通常任何二元相图都可以认为是由一群不变平衡所组成的,而这些不变平衡线的确定又能决定单变平衡和双变平衡存在的大致位置。虽然不变平衡除三相平衡线外还包括组元或化合物的熔点、沸点以及多晶转变点在内,但最复杂的要算三相平衡线。不管二元状态图如何复杂,都可先从确定每一条三相平衡线上发生的反应着手,其他问题就会迎刃而解。读者只要分析一下图 35.3-22 就明白了。另外,根据上面讨论的五条原则,可检验图 35.3-23 中是否存在错误。

有些二元体系中不存在三相平衡,只有两相区和单相区。这些情况将在第七章中讨论。

3.3 三元体系

根据相律,对三元体系而言,最多共存物相为 5 个,最大自由度为 4,因此即使对凝聚体系来说,要完全表达出三元体系的状态图,也需要在三度空间作图,这对实际应用是不方便的。为了能在平面上作图,通常采用以下二种办法:一是先固定一个参变数,得到等温、等压图等,对凝聚体系来说通常用等温截面图或变温截面图;二是作空间状态图的投影,即把空间状态图中的点、线、面等投影在某个基面上。在这里用的投影方法是采用正交投影法。

为了便于讨论,可把三元凝聚体系分为下面几类(假定液态完全互溶):

- (1)至多包含有两相平衡的体系;
- (2)至多包含有三相平衡的体系;
- (3)至多包含有四相平衡的体系。

3.3.1 至多包含有两相平衡的体系

三元凝聚体系中,如果三对二元体系其组元之间完全互溶,亦没有形成新相,那末在这类体系中没有三相平衡和四相平衡,而只存在单相和两相平衡。

如果体系内没有最高或最低点,这类体系的空间状态图如图 35.3-24 所示。图中的上曲面是液相面,下曲面是固相面,在上下曲面之间就是固、液二相区。在液相面之上为液相区,在固相面之下为固相区。 T_A 、 T_B 和 T_C 分别代表三元体系中 A 、 B 、 C 组元的熔点。对这样的空间状态图进行正交投影,除组成三角外,没有其他几何图形。不同温度下的等温(截面)图也不复杂。图 35.3-25 中描

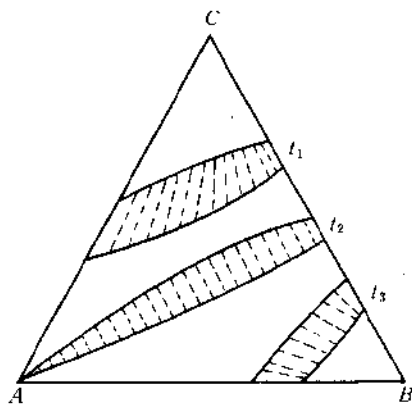
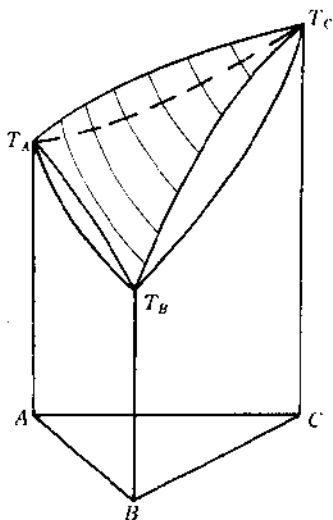


图 35.3-24 在固、液态中都完全互溶体系(无最高或最低点)空间状态图 图 35.3-25 在固、液态中都完全互溶体系(无最高或最低点)等温截面图(三个温度)

述了形成连续固溶体(固态完全互溶)的三元体系在 t_1 、 t_2 和 t_3 时的等温截面图。这里组元 C 的熔点(T_C)最高, A 的熔点(T_A)其次, B (T_B)的熔点最低。 t_1 温度介于 T_C 和 T_A 之间, t_2 等于 T_A , 而 t_3 介于 T_A 和 T_B 之间。图中靠近 C 的曲线是截面和固相面相交而得的固相线, 离 B 较近的曲线则是液相线。图中虚线为联结相互平衡的固、液两相组成的结线。从中可以看出, 在同一温度, 和不同组成的液相成平衡的固相的组成也在改变。在不同温度下, 结线的取向亦不同。当温度降低时, 结线中表示液相组成的一端向内含 B 量

增加的方向移动,这是由于 C 和 A 的熔点都比 B 的熔点高造成的。由于 t_2 等于 A 熔点,所以在 t_2 时的等温截面图上固、液相线将在 A 点汇合。图 35.3-26 表示三元固溶体的结晶过程。

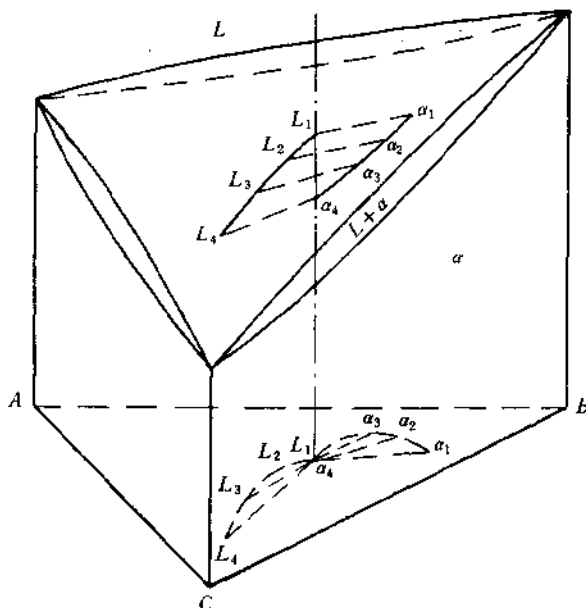


图 35.3-26 三元固溶体结晶过程示意图

假如从状态点 a (图 35.3-26, 液态) 慢慢冷却至液相面, 在 t_1 时状态点落在液相面 L_1 上, 此时 L_1 与固相面上的 a_1 相互平衡。继续降温液相的组成沿 $L_1-L_2-L_3-L_4$ 曲线变化, 而相应的固相组成沿 $a_1-a_2-a_3-a_4$ 方向移动。如果把上述样品的结晶过程正交投影到组成三角基面上, 便得到所谓蝴蝶形的图形。应当注意, 尽管在固溶体的结晶过程中结线的方向在不断地变化, 但杠杆规则还是必须遵循的。因此固、液相组成点的连线必须通过原来状态点 a (投影后为 a_1)。从中可知, 结晶刚开始时, 液相的组成点和总组成点 (状态点) 是相同的, 随着结晶过程的进行, 固、液相的量之

比亦随着变化,即固相量不断增多。当固相的组成和总组成(状态)点(a)相同时,便意味着结晶过程结束。

在结晶过程中,由于固相组成的变化是通过扩散来达到的,所以在通常的冷却速度($10\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{分}$)时,与固、液间真正的平衡相差很多,会产生所谓的滞后现象。

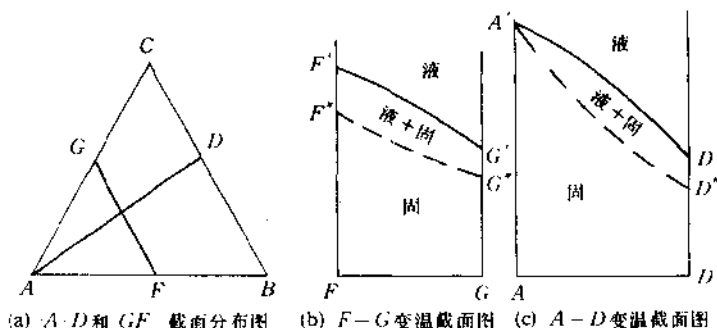


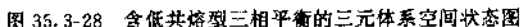
图 35.3-27 在固、液态中都完全互溶的体系的两个变温截面图

下面介绍变(多)温截面图。图 35.3-27 示出了变温截面的位置以及得到的两个截面。在图 35.3-27(a)中 FG 表示平行(亦可不平行)于 BC 的一个截面在组成三角上所处的位置, AD 表示通过组元(这里是 A)的一个截面在组成三角内所处的位置。图 35.3-27(b)和图 35.3-27(c)分别为 GF 和 AD 变温截面图。 $F'G'$ 和 $F''G''$ 之间以及 AD' 和 AD'' 之间是两相区,但不能认为是由结线扫描出来的。固溶体的结晶过程经正交投影后呈蝴蝶形,这说明相平衡的固、液相的组成并不一定位于同一个变温截面图中。虽然如此,但 $F'G'$ 和 $A'D'$ 仍是液相线,而 $F''G''$ 和 $A''D''$ 仍是固相线;在液相线上面的部分是液相区,在固相线下面是固相(单相)区。

3.3.2 至多包含有三相平衡的体系

这类体系内没有四相平衡。这时三元体系中三对二元体系中至少有一对二元体系,其中固态完全互溶,其他一对或二对二元体

第一种情况:三元体系中的三相平衡属于低共熔型。在三元体系中有一对二元体系生成连续固溶体,而有二对二元体系固态时部分互溶,其中三相平衡属于低共熔型。这类三元体系的空间状态图如图 35.3-28 所示。



对三元凝聚体系来说,有三个单相区(液相 L 和固相 α 及 β), 在图 35.3-28 中各占一个体积;有三个两相区,分别为 $L+\alpha$, $L+\beta$ 和 $\alpha+\beta$,在图中亦各占一个体积(由结线扫描而成);还有一个三相区 $L+\alpha+\beta$ 。下面将着重讨论三相区。

三元凝聚体系中的三相平衡,其自由度为 1,因此在一定温度

范围内(图 35.3-28)中 e_1 和 e_2 之间可以进行三相平衡。在此温度范围内的任一温度下,都有一个液相和两个固相(α 和 β)相平衡。把这三个相的相点联结成一个三角形,称为结线三角。在图 35.3-28 中,二相区是由“一束结线”扫描而成(体积),三相区是无限个结线三角叠加起来的,在空间状态图中亦占有一个体积。三相区的形状

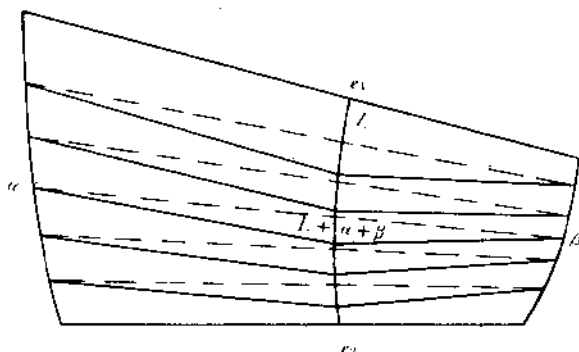


图 35.3-29 三相区的形状示意图

示意图如图 35.3-29 所示。从图中可知,温度确定后,结线三角也就确定了,同时伴随着三相平衡中三个相的组成亦被结线三角的三个顶点所确定。当温度恰好在 e_1 或 e_2 时,结线三角就蜕化成一条直线,因为这时体系已属于二元体系了。在 e_1-e_2 温度范围内进行的三相平衡反应为 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$,也称为低共熔反应。

具有低共熔型三相平衡的三元体系空间状态图的正交投影图如图 35.3-30 所示。

在图 35.3-30 中, aa_1 及 bb_1 曲线分别为三相平衡时二个固相组成变化的曲线, $e_1 e_2$ 是单变线(三相平衡中液相组成随温度变化的曲线)。在图中画出了部分结线三角,并以箭头表示单变线温度下降的方向。结线三角中钝角方向和温度下降方向一致,这是低共熔型三相平衡的特征之一。从这张投影图上可以看到,它有二个一次结晶区,一个析出 α ,另一个析出 β ,二个结晶区的分界线就是 $e_1 e_2$ 单变线。从图中还可看出,只有组成位于 $abb_1 a_1 a$ 面积内时才会

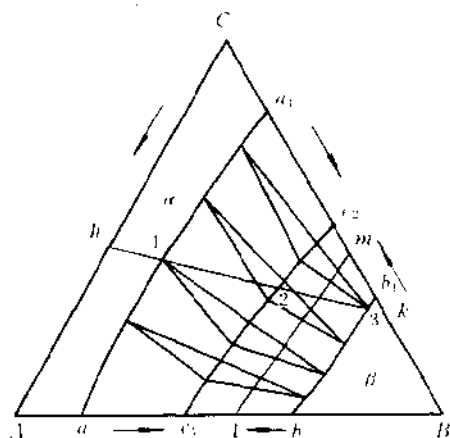


图 35.3-30 含低共熔型三相平衡的三元体系投影图

在某一温度进行三相平衡。由于单变线 $e_1 e_2$ 始终位于 aa_1 和 bb_1 二条曲线之间,所以进行的三相平衡反应为 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ 。由图中可知,这里只有一个二次结晶区,同时亦只有一个三相平衡区。结晶结束后会有三种情况,分别为单相区 α 或 β 和二相区 $\alpha + \beta$,而单相区和二相区的分界线分别为 $a_1 a$ 和 $b_1 b$ 。

如果在 e_1 与 e_2 之间的某一温度下作等温截面图,就会得到图 35.3-31 那样的图形。由于选择的温度在 e_1 和 e_2 之间,所以一定有一个三相区 (L, α 和 β),而且三相区一定呈三角形。和结线三角的三条边相邻的有三个二相区 ($L + \alpha, L + \beta, \alpha + \beta$),和结线三角的三个顶点直接接触的还有三个单相区,分别为 α, β 和液相。

图 35.3-32 为某些典型组成点的结晶(示意)路线。像图中 d 和 f 这样的结晶结束后,组成点位于均相(单相)区的体系,在进行结晶的过程中,固相组成一定不能进入两相区(结晶结束后),但和固相相平衡的液相组成可以进入两相区,但不能到达单变线($e_1 e_2$)上。至于两相区(结晶结束后)内的 c 和 g 组成点所代表的体系,则三相平衡时固,液相组成应同时到达溶解度曲线和单变线。二次结晶(三相平衡)开始,总组成(体系)正好处在结线三角的一

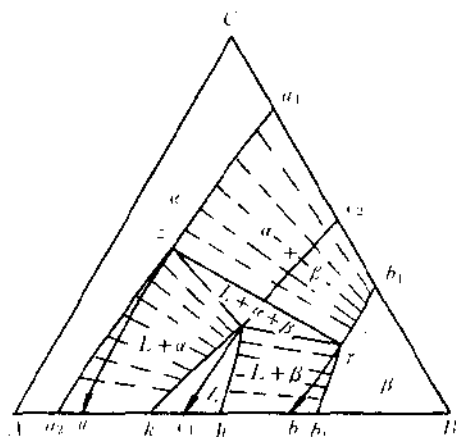


图 35.3-31 温度在 e_1 和 e_2 之间时图 35.3-30 的等温截面图

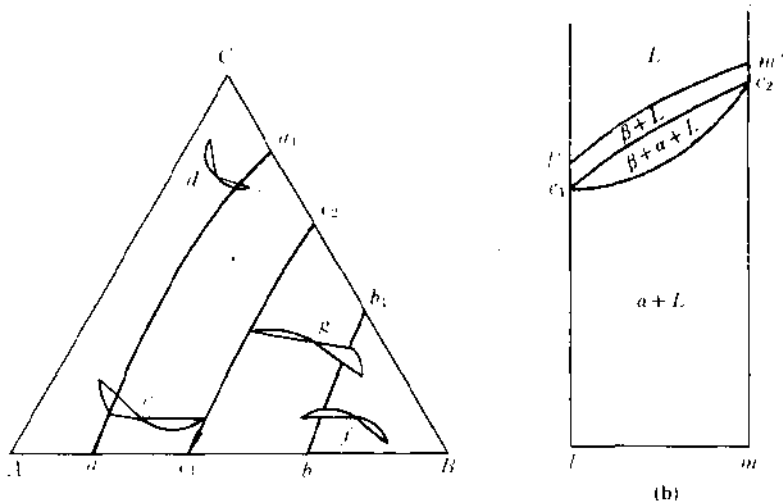


图 35.3-32 图 35.3-30 中结晶路线示意图

边上,意味有一固相的量趋于零。随着温度下降,总组成点将会落入结线三角内,意味着有三个相同时存在(L , α 和 β),三个相的量可运用重心规则求得。随着温度的不断降低,当总组成点在结线三

角的另一边(二个固相构成的结线)时,意味着液相已完全消失,只剩下二个固相(α 和 β),结晶过程亦到此结束。应当注意的是,在图 35.3-32 中两相区的结晶路线图形和均相区内(蝴蝶形)有所不同,原因是前者还需经过二次结晶后结晶过程才能结束。

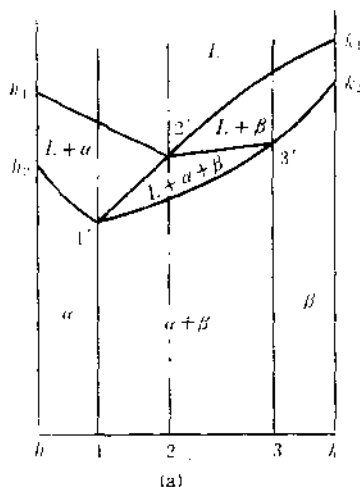


图 35.3-33 图 35.3-30 hk 和 lm 截面等温截面图

根据前面所提供的知识不难作出任何变温截面图。图 35.3-33 中(a)和(b)分别是图 35.3-30 中 hk , lm 的变温截面图。这两张图分别表示组成位于 hk , lm 上任何组成点时,一次结晶开始和结束的温度,以及二次结晶开始和结束的温度。还应当注意的是,在图 35.3-33(a)中,三相区的上面有二个二相区,下面只有一个二相区,这亦可认为是低共熔型三相平衡在变温截面图上的反映[在图 35.3-33(b)中观察不到]。

属于含低共熔型三相平衡的三元体系还存在于下面的情况之中。在三元体系中有两对二元体系在固态完全互溶,而另一对二元体系是含低共熔型三相平衡的。如果再考虑溶解度随温度的变化(虚线部分),那末其空间状态图的正交投影图则如图 35.3-34 所示。在图 35.3-34(a)中表示 C 熔点最高,(b)图中则表示 C 熔点最

低的情况。

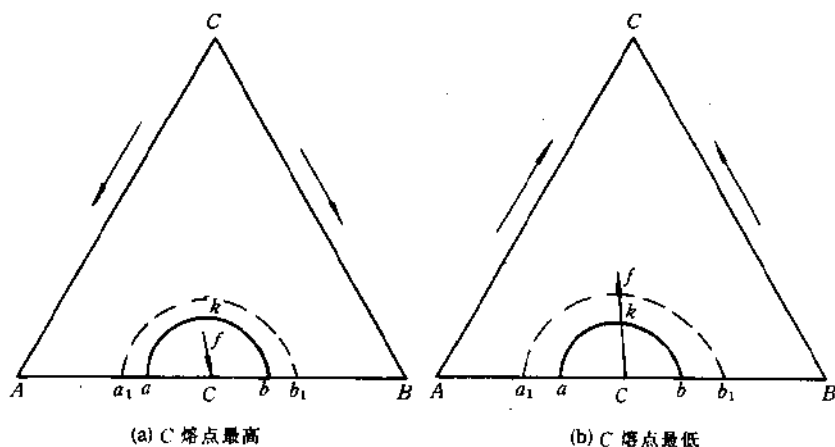


图 35.3-34 只有一对二元体系中含低共熔三相平衡的三元体系投影图

理解了前面介绍的内容后,对图 35.3-34 正交投影图的认识就容易多了。对于图 35.3-34,结晶结束后,在 a_1ACBb_1 区域内为单相区,在组成三角的其他区域内则为两相区($\alpha+\beta$)。只有温度在 $e-f$ 之间,组成位于 $akbea$ 区域内才有可能进行低共熔型三相平衡。这类体系的等温截面图和变温截面图在这里从略。

第二种情况:三元体系中的三相平衡属于转熔型。在三元体系中,有一对二元体系在固态完全互溶(生成连续固溶体),有二对二元体系在固态部分互溶,其三相平衡属于转熔型的($L+\alpha\rightleftharpoons\beta$)。这类三元体系的投影图如图 35.3-35 所示。图中 a_1a_2 和 b_1b_2 曲线是三相平衡时固相 α 和 β 组成随温度的变化曲线, p_1p_2 是三相(L, α 和 β)平衡时液相组成的变化轨迹,是一条单变线。 p_1p_2 是两个一次结晶面的交界线。在 p_1p 曲线的左方是 α 的一次结晶区,在其右方则是 β 的一次结晶区。在 Ca_2a_1A 区内,只经过两相平衡($L+\alpha$)就结束结晶过程,余下只是均相 α 固溶体;在 $a_2b_2b_1a_1$ 区内,体系在析出 α 之后还要经历三相(转熔)平衡过程后结晶过程才结束,最后剩下的是 α 和 β 二相区;值得注意的是在 $b_2p_2p_1b_1$ 区内,

体系先、后经二相、三相平衡后，液相并没有完全消失，只有再经二相平衡（ L 和 β ）后，才能结束结晶过程。至于 p_2Bp_1 区和 Ca_2a_1A 区，其结晶过程与上述相似，只是初晶析出另一种固溶体 β 而已。图 35.3-35 中还画出了部分结线三角，但应该注意的是，这些结线三角的钝角方向和温度下降方向相反（不同于低共熔型三相平衡）。

位于 p_1 和 p_2 温度之间

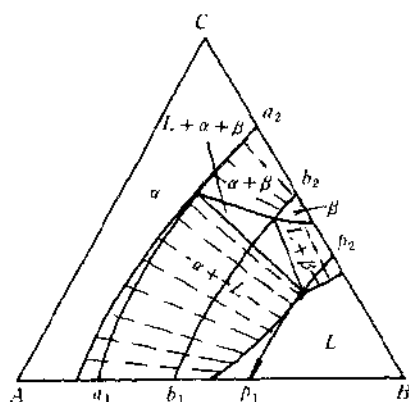


图 35.3-36 温度在 p_1 和 p_2 之间的等温截面图

图 35.3-37 中位于 ACa_2a_1A 和 Bp_2p_1B 区内的体系的结晶过程较简单，分别可写成 $L \rightarrow L + \alpha \rightarrow \alpha$ 和 $L \rightarrow L + \beta \rightarrow \beta$ 。下面讨论 $a_2b_2b_1a_1$ 区内和 $b_2p_2p_1b_1$ 区内体系的结晶过程。先讨论 n 点的情况。开始析出的晶体是 α （位

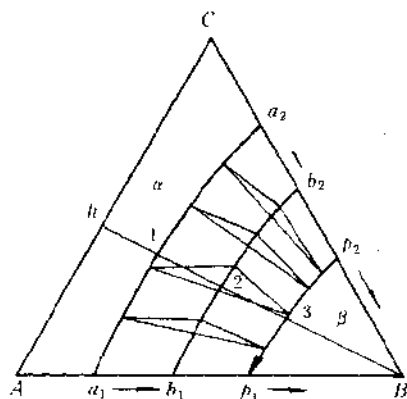


图 35.3-35 含转熔型三相平衡的三元体系投影图

的等温截面图如图 35.3-36 所示。这里应指出的是，由于各组元熔点，两个二元转熔点的相对温度高、低不同，等温截面图形状亦会有所不同，这里只画出了其中的一种。

为了进一步分析结晶过程，在图 35.3-37 中画出组成位于 $a_2b_2b_1a_1$ 区内的 n 体系和位于 $b_2p_2p_1b_1$ 区内的 m 体系的结晶路线。

图 35.3-37 中位于

于 p_1p_2 单变线左边), 此后固、液相组成分别沿“蝴蝶形”路线变化。当固相组成到达曲线 a_1a_2 上 a_3 点时, 与之平衡的液相一定同时到达单变线 p_1p_2 上 L_3 点。此时总组成点 n 位于结线三角一条边 (a_3l_3) 上, 并开始三相(转熔)平衡的二次结晶 ($L+\alpha\rightleftharpoons\beta$)。随着温度的继续下降, 液相组成从 L_3 向 L_4 改变。与此同时, α 的组成从 a_3 向 a_4 改变, β 组成则从 b_3 向 b_4 移动。当总组成点 n 位于结线三角另一边 (a_4b_4) 上时液相消失, 余下只有 α 和 β 二相, 结晶过程结束。 n 点结晶过程可简单描述为 $L\rightarrow L+\alpha\rightarrow(\alpha+L\rightarrow\beta)\rightarrow\alpha+\beta$ 。 m 点的结晶过程较 n 点复杂些。 m 点位于 p_1p_2 单变线的左边, 所以和 n 点一样, 开始析出的固相亦是 α , 随后固、液相组成则分别沿“蝴蝶形”路线变化。一旦固相组成到达溶解度曲线 a_1a_2 上 a_5 时, 与此同时的液相组成一定到达单变线 p_1p_2 线上 L_5 点, 这时不

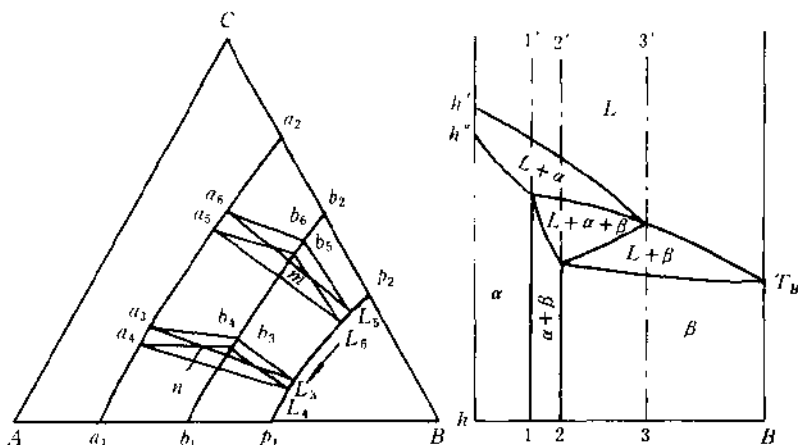


图 35.3-37 图 35.3-35 中 $a_2b_2b_1a_1$ 区 图 35.3-38 图 35.3-35 中 hB 截面
和 $b_2p_2p_1b_1$ 区内体系的结晶路线示意图 的变温截面图

仅析出 α , 还将有 β 析出。此时 m 点将位于结线三角的一条边 (a_5L_5) 上, 意味着三相转熔平衡开始。随着温度的继续下降, m 点将进入结线三角内。如再继续降温, 当 m 点位于结线三角另一边 (b_6L_6) 上, 三相平衡结束时, 不是液相消失而是 α 固相消失, 所以

三相平衡到此结束,但结晶尚未结束。只有温度再继续下降,液相才能消失,结晶过程才结束,最后为均相 β 。 m 点的结晶过程可描述为 $L \rightarrow L + \alpha \rightarrow (L + \alpha \rightarrow \beta) \rightarrow L + \beta \rightarrow \beta$ 。

从以上两个例子便可学会确定某体系的二次结晶开始和结束的温度。如再能全面理解投影图,就不难作出各种截面的变温截面图。图 35.3-38 就是图 35.3-35 中 Bh 截面的变温截面图。应强调指出的是,这里的一次结晶线形状不再是二端高中间低,三相平衡区的上面也只紧接一个二相区,而下面相却邻两个二相区。以上是含转熔型三相平衡在变温截面图上的反映特征,读者可以自己尝试作其他截面的变温图。

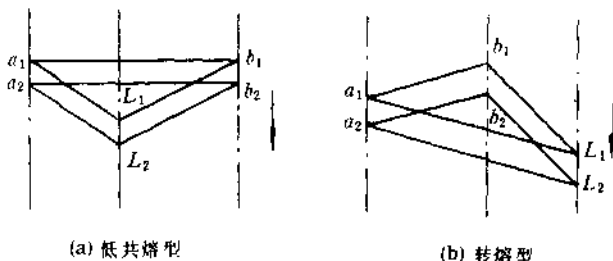


图 35.3-39 三相平衡时结线三角的变化

第三种情况:三元体系中不仅含有低共熔型的,同时还存在转熔型的三相平衡。在介绍这类体系之前,先讨论形成不同类型的三相平衡的原因,并着重分析体系在三相平衡过程中固、液相组成的变化情况。图 35.3-39(a)给出了低共熔型三相平衡过程中结线三角的变化,也就是二个固相和液相组成的变化。假设在温度 t_1 时,二个固相和液相组成分别为 a_1, b_1 和 L_1 ,当温度降低到 t_2 时,二个固相和液相组成分别为 a_2, b_2 和 L_2 ,从中可知 t_1 时的液相 L_1 位于 t_2 时的结线三角($\Delta a_2 b_2 L_2$)内。这就意味着由原来液相 L_1 中同时析出 a_1 和 b_2 两个固相,液相自身则改变为 L_2 。用反应式表示这过程可写成 $L \rightarrow \alpha + \beta$,显然它是属于低共熔型的反应。图 35.3-39(b)中所示情况则有所不同,原来液相 L_1 将在略微降温后的新结线三角

$a_2b_2L_2$ 之外,因此由 L_1 中同时析出两个固相是不可能的。根据杠杆规则和重心规则,能进行的唯一反应是 $L + \alpha \rightarrow \beta$,这显然是转熔型反应。根据以上情况分析,在几何学上得出一条判断三相平衡反应类型的规则:通过单变线上某点对单变线作切线,如该切线和两个固相组成的联线相交,则在该点进行的是低共熔反应;如该切线只能和上述联线之延长线相交,则在该点进行的是转熔反应。这一规则称为切线规则。还应指出,切线规则只是几何学上的推论和表现形式,产生不同类型的三相平衡过程的根本原因还在于物料平衡关系。现在反过来讨论第三种情况就容易了。在三元体系中有 一对二元体系,在固态完全互溶而有两对二元体系在固态是部分互溶,只是其中一对属于转熔类型,另一对属于低共熔类型。这类三元体系的投影图如图 35.3-40 所示(含 Am , An 和 Ao 截面分布)。

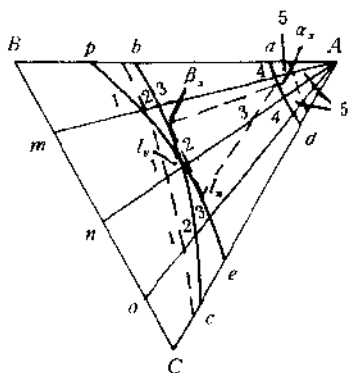


图 35.3-40 含转熔、低共熔二种三相平衡三元体系投影图

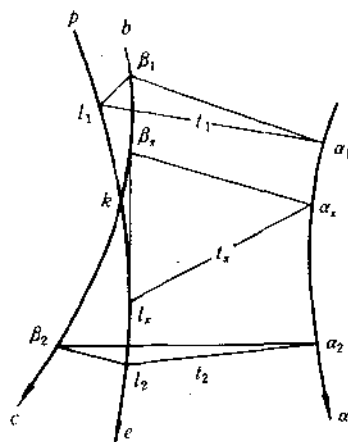


图 35.3-41 切线规则在二类三相平衡中的应用

图 35.3-40 中的单变线 pe 是划分一次结晶区的分界线,在单变线左边析出 β ,而在其右边则析出 α 。能进行二次结晶的组成位

于图中 $pbadeckp$ 区域内。结晶结束后,三元体系有二个均相区和一个两相区。在 $BbkcCB$ 之内为 β 均相区,在 $AadA$ 内为 α 均相区,而在 $bkc edab$ 之内则为 $\alpha+\beta$ 两相区。

这类三元体系的特点是有二类(转熔型和低熔型)三相平衡。为了较清楚地说明在 $p-e$ 温度之间如何由转熔型三相平衡过渡到低共熔型,下面将运用切线规则来讨论。在图 35.3-41 上,如在 L_1 处作 p 曲线的切线,切线将会和与 L_1 相平衡的固相 β_1 和 α_1 联线相交在其延长线上。根据切线规则,上面的三相(L_1, α_1, β_1)平衡属于转熔型。 $\Delta L_1\beta_1\alpha_1$ 代表 t_1 温度下的结线三角。当温度从 t_1 降到 t_x 时,情况将会有所变化。如在 L_2 处作 ep 曲线的切线,此切线和与 L_x 相平衡的固相 β_x 和 α_x 联线相交在 β_x 。根据切线规则, t_x 时三相(L_x, β_x, α_x)平衡是一种过渡型,既不是转熔型亦不是低共熔型。如温度继续下降,例如在 t_2 温度下,在 L_2 处作 ep 曲线的切线,将会和与液相 L_2 相平衡的固相 β_2 和 α_2 联线相交,根据切线规则这里的三相平衡已属于低共熔型。从上述可知,温度在 $P-l_x$ 之间进行的三相平衡为转熔型的,而在 t_x-e 温度之间进行的三相平衡却为低共熔型。

图 35.3-42 中(a) (b)和(c)三张图分别代表图 35.3-40 中 Am, An 和 AO 三个截面的变温截面图。从图中不难看出,虽然每张图中都有三个均相区(L, α 和 β)、三个二相区($L+\alpha, L+\beta$ 和 $\alpha+\beta$)和一个三相区($\alpha+\beta+L$),但是由于在每一个截面中进行的三相平衡类型不同,它必然会在变温截面图上有所反映。图 35.3-42 (a)中一次结晶线形状和图 35.3-42(c)中有明显的不同,前者一次结晶线由高温逐渐过渡到低温(虽有一转折点),后者却有明显的最低点 $3'$ 。值得注意的是,图 35.3-42 中三相区的上方只有一个二相区,而下方则有两个二相区,而在图 35.3-42(c)中三相区的上方有两个二相区,而在下方只有一个两相区,它们的不同情况是反映不同的三相平衡,前者是转熔型三相平衡,后者则是低共熔型三相平衡。图 35.3-42(b)则是过渡型的,可认为既不是转熔型亦不是低共熔型。这里还需指出的是,三相区左边呈凹形,这是温度下降

由转熔型转变成低共熔型所引起的；如果温度下降由低共熔型转变成转熔型的话，则三相区左边将会呈凸形。只要掌握不同的三相平衡的结线三角的方向，运用以前讨论过的知识，就很容易得到有关等温截面图。

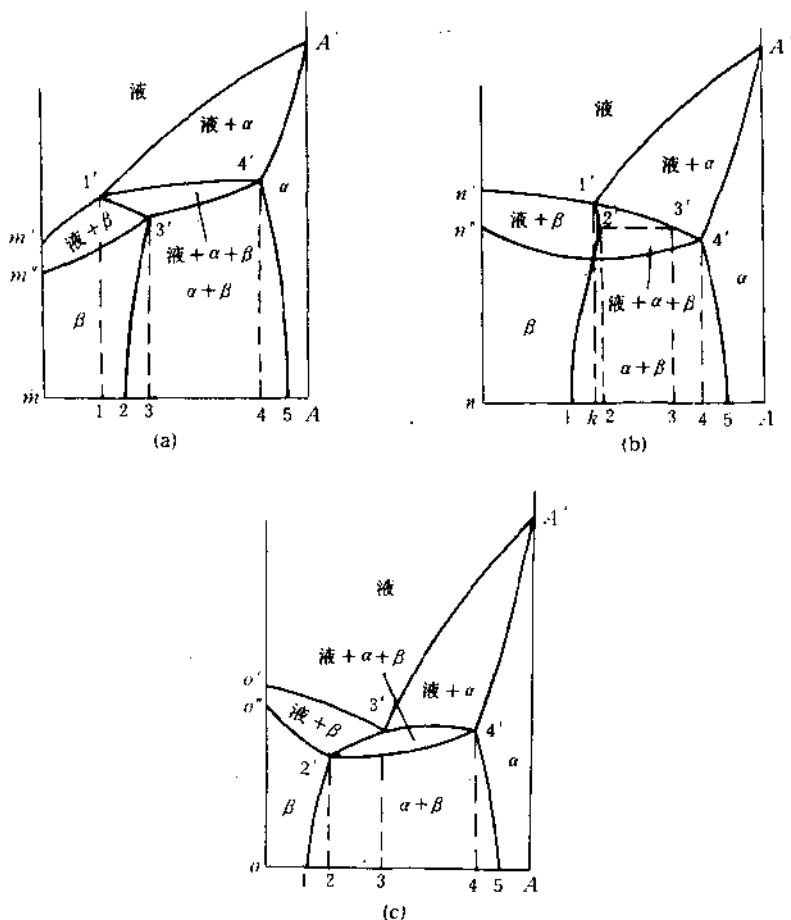


图 35-3-42 图 35.3-40Am, An, Ao 截面的变温截面图

3.3.3 包含四相平衡的体系

三元体系中含有四相平衡的系统比较复杂,有的只有一个四相平衡,有的有二个或多个四相平衡。四相平衡本身又分为低共熔型和转熔型,而转熔类型又分成反应式为 $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$ 和 $L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$ 两种。前者的三元转熔点亦称双重下降点,后者的三元转熔点为双重上升点。下面只介绍其中几种典型的情况。

第一种情况:三元体系中只含有一个低共熔型四相平衡的体系。

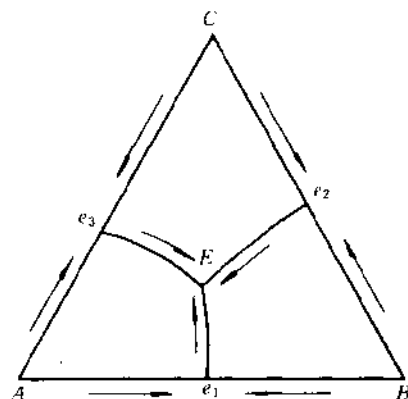


图 35.3-43 含有一个低共熔型四相平衡的三元体系投影图

若三元体系中三对二元体系都属于低共熔型,它可以是简单低共熔型,亦可以有有限固溶体生成,下面先介绍简单低共熔型的四相平衡体系。该类型的正交投影图如图 35.3-43 所示。图上有三条单变线 e_1E , e_2E 和 e_3E , 它们交于 E 点,称为三元低共熔点。三条单变线 e_1E , e_2E 和 e_3E 组成的三角形划分成三个一次结晶区。在 Ae_1Ee_2A 区域内析出 A , 在 Be_2Ee_3B 中析出 B , 而在 Ce_3Ee_1C 中则析出 C 。二次结晶区亦有三个, 在 $\triangle AEC$ 中析出 A 和 C , 在 $\triangle CEB$ 中析出 C 和 B , 在 $\triangle AEB$ 中则析出 A 和 B 。从上述可知, 二次结晶区的分界线是 AE , BE 和 CE 。三次结晶区只有一个, 就是组成三角 $\triangle ABC$ 。这意味着组成处于 $\triangle ABC$ 中的任何一个样品, 当温度到达 E 时, 都会进行 $L \rightleftharpoons A+B+C$ 三元低共熔反应。结晶结束后只有一种情况, 即都处于 $A+B+C$ 的三相区。如组成点正好落在单变线上, 那末一开始就进行二次结晶而不经一次结

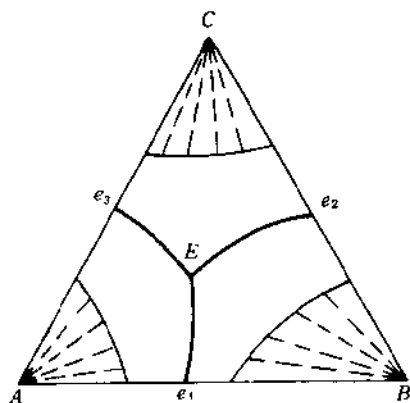


图 35.3-44a t_1 时等温截面图和等温线图

是相应的二元低共熔点, t_1 , t_2 , t_3 和 t_4 是等温截面图相应的温度。为了便于理解, 在图 35.3-44 中还画出了单变线投影图。从图 35.3-44 中 a, b, c 和 d 四张等温截面图可以看出, 二相区图形呈扇形面, 凡有三相区的图形都呈三角形, 在这二种图形以外是均相区 (这里是液相)。各相区的物相读者可自己标出。这类三元体系空间图中两相区是由无数扇形面叠加成的体积, 而三相区则是无数结线三角叠加成的体积。了解以上两点后就容易理解其等温截面图了。

把不同温度时的几张等温截面图中液相线投影在组成三角上, 就得到所谓等温线图, 如图 35.3-44e 所示。

晶; 如组成点正好落在三元低共熔点 E 上, 那末不进行一次和二次结晶而直接进行三次结晶, 其结晶过程可写成 $L \rightarrow (L \rightleftharpoons A+B+C) \rightarrow A+B+C$ 。

图 35.3-44 是图 35.3-43 在 t_1, t_2, t_3 和 t_4 时的等温截面图和等温线图, 其中假设温度高低次序是 $(T_A, T_B, T_C) > t_1 > e_1 > t_2 > e_2 > t_3 > e_3 > t_4 > E, T_A, T_B$ 和 T_C 是相应组元的熔点, 而 e_1, e_2 和 e_3

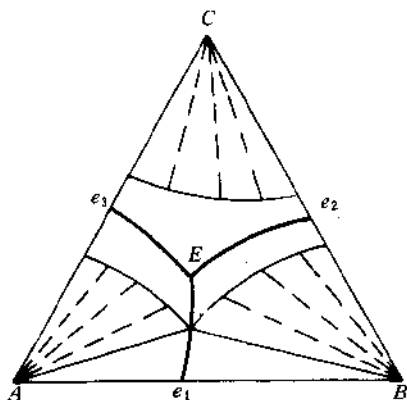


图 35.3-44b t_2 时等温截面图

为了更好地理解正交投影图和变温截面图之间的关系,必须清楚了解整个体系中每个状态点的结晶过程,而且要知道图中液相面、单变线等的温度趋向。图 35.3-45 画出了几个变温截面组成的位置分布。图 35.3-46(a)和(b)是其中 $a-b$ 组成和 $C-d$ 组成的变温截面图。在图 35.3-46(a)中,三次结晶线是三元低共熔温度 E 时的水平线。一次结

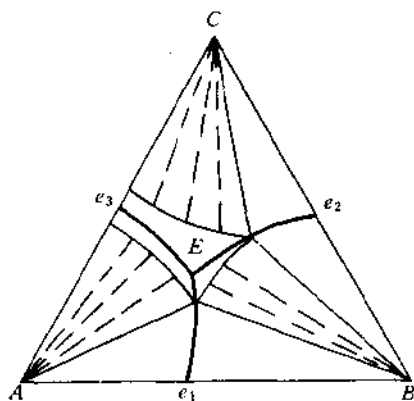


图 35.3-44c t_3 时等温截面图

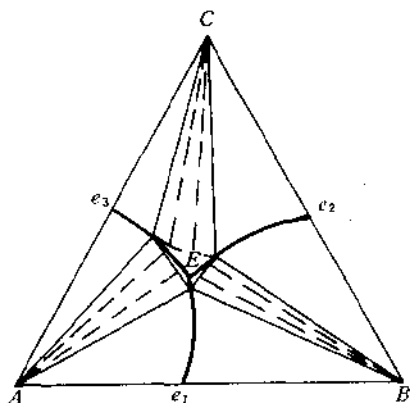


图 35.3-44d t_4 时等温截面图

晶线通常由单变线划分温度变化趋势不同的部分,而这些不同部分的交界点,也就是截线和单变线相交的点 $2'$ (图 35.3-46(b) 中为 $5'$) 通常是最低点。二次结晶线要复杂些,但通常是由二次结晶区的边界线 (AE , BE 和 CE) 和单变线 (e_1E , e_2E 和 e_3E) 把它们分为若干温度变化趋势不同的部分。其中和二次结晶边界线相交的点 (这里指 $1''$, $3''$ 和

$6''$), 其二次结晶开始温度同时亦是二次结晶结束温度,总是在三元低共熔温度 E 和单变线相交的点,温度总是和一次结晶线上最低点 ($2'$) 相一致的。至于落在组成三角的边上的组成点,其二次结晶开始的温度就是相应二元体系中的低共熔温度。由以上所述看

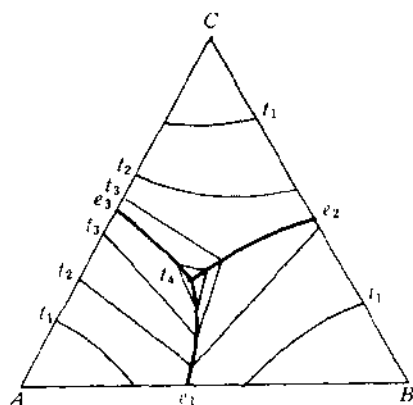


图 35.3-44e 等温线图

在什么温度下进行一次、二次和三次结晶的,但不能说明在进行结晶过程中各相的组成是如何变化的,当然通常亦不能在这种图上用杠杆规则求各相量的相互关系。虽然如此,但并不能否定变温截面图的重要意义。实际上,在具体研究一个三元体系时,常要研究各种变温截面图,才能构筑空间状态图和投影图。

图 35.3-47 是由三对低共熔型有限固溶体二元体系构成的三元体系状态图的投影图(其中 Bh 表示截面所在位置)。比较图 35.3-47 和图 35.3-43 可知,它也有 3 个一次结晶区,其分界线亦都是单变线(e_1E , e_2E 和 e_3E),有 3 个二次结晶区,只不过其分界线是 aE , bE 和 cE (图

Cd 截面的变温截面图就容易多了。这里只需指出的是,二次结晶线共分成三部分,其中 $C'5'$ 部分较特殊,成为一条水平线。这是因为在 $C5$ 线上所有的组成点都将在 $5'$ 的温度下开始二次结晶。

这里要强调说明的是,变温截面图和二元体系状态图不同。三元体系的变温截面图,只能指出组成点在相应截面上的哪些体系,是

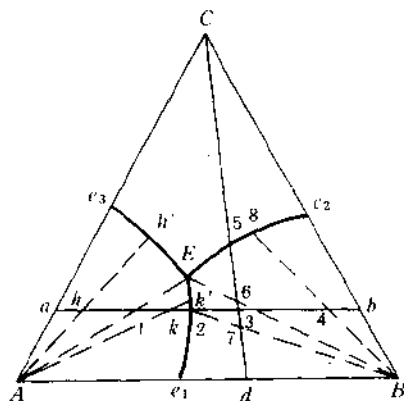


图 35.3-45 二个变温截面的组成位置分布图

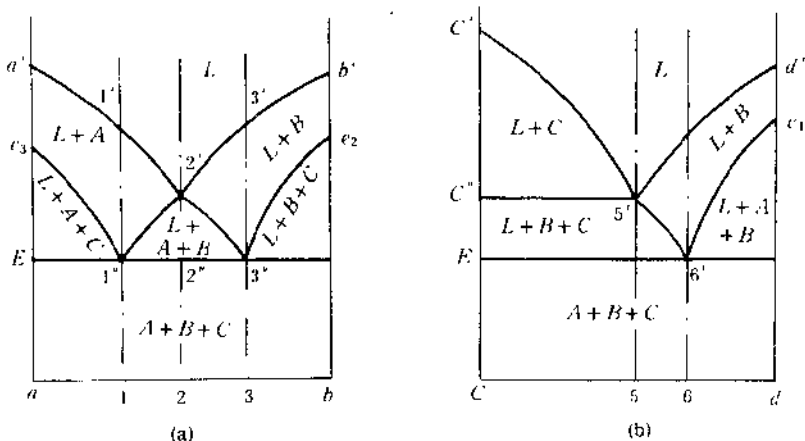


图 35.3-46 图 35.3-45 中 $a-b$ 和 $C-d$ 截面的变温截面图

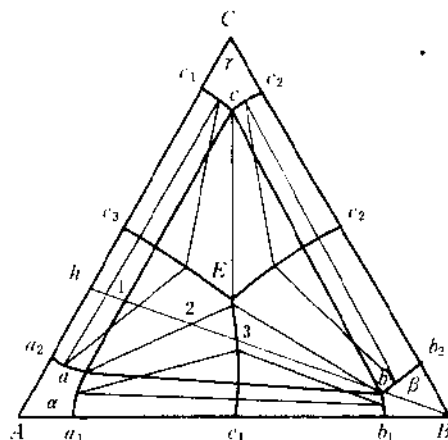


图 35.3-47 含一个低共熔(有限固溶体)四相平衡的三元体系投影图

35.3-43 中为 AE , BE 和 CE)。而且和图 35.3-43 一样, 也有一个三次结晶区, 但这里不是组成三角形($\triangle ABC$)而是 $\triangle abc$, 这是因为图 35.3-47 中析出的固相不是纯组元, 而是以组元为主体的固溶

体。结晶结束后分三种情况：有三个均相区 α , β 和 γ ；有三个二相区 $\alpha+\beta$, $\beta+\gamma$ 和 $\gamma+\alpha$ ；有一个由三个结线三角构成的三相区 $\alpha+\beta+\gamma$ 。

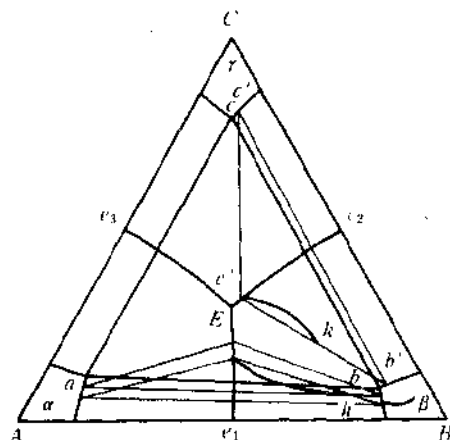
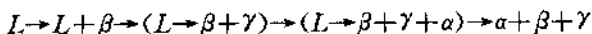


图 35.3-48 图中 k, h 点结晶过程示意图

下面以图 35.3-48 中 k 点为例讨论结晶过程。在一次结晶时析出 β ，其结晶路线仍沿蝴蝶形曲线变化。当固相组成抵 b' 时，也即液相组成到达 e' 时，开始二次结晶过程（析出 β 和 γ ）。此后，液相组成即沿 $e'B$ 变化，而固相组成分别沿 $b'b$ 和 $c'c$ 变化。当固、液相组成分别到达 c, b 和 E 时，结晶过程尚未结束，而体系又开始四相平衡。对三元凝聚体系来说，四相平衡时其体系的自由度为 0，这时固、液相组成都不能再改变，而只能在进行三元低共熔反应 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$ 时改变各相的相对量，直到液相消失，结晶过程结束为止。 k 点的结晶过程如下：



至于 h 点的结晶过程，这里只简单地写出 $L \rightarrow L + \beta \rightarrow (L \rightarrow \alpha + \beta) \rightarrow \alpha + \beta$ 。

理解投影图后就不难理解图 35.3-47 中 $h-B$ 截面的变温图（见图 35.3-49）。图中有三个三相区，分别为 $L + \alpha + \gamma$, $L + \beta + \alpha$ 和

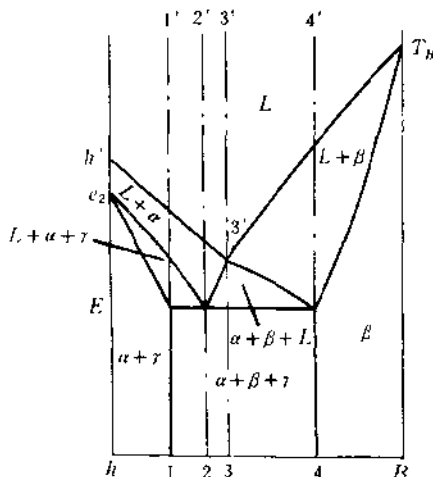


图 35.3-49 图 3.47 中 h - B 截面变温截面图

$\alpha + \beta + \gamma$ 。在 E 温度时有一条水平线，它代表四相平衡，进行三元低共熔反应 $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$ 。由于组元形成固溶体，所以这里的水平线只存在于组成 1—4 之间，因而和图 35.3-46b 有所不同。

第二种情况：含有一个低共熔型四相平衡和一个转熔型四相平衡的三元体系。

下面介绍的这类三元体系中二对二元体系属于简单低共熔体系，而另一对二元体系中生成一个固、液异组成化合物。这类三元体系的状态图的投影图如图 35.3-50 所示。和二元体系中情况一样，当生成固、液异组成化合物时，就不能将状态图割分成更简单的形式。从图 35.3-50 可知，这里有四个一次结晶区，将分别析出 A 、 B 、 C 和 S 。

值得注意的是， S 本身并不在其一次结晶面 Ee_1p_1pE 内。在这四个液相面的交界处有五条三相平衡的单变线（ e_1E 、 e_3E 、 EP 、 P_1P 和 e_2P ），其中四条单变线上进行的三相平衡反应是属于低共熔型的，它们分别为 $Ee_3(L \rightarrow A + C)$ 、 $EP(L \rightarrow C + S)$ 、 $Pe_2(L \rightarrow C + B)$ 和

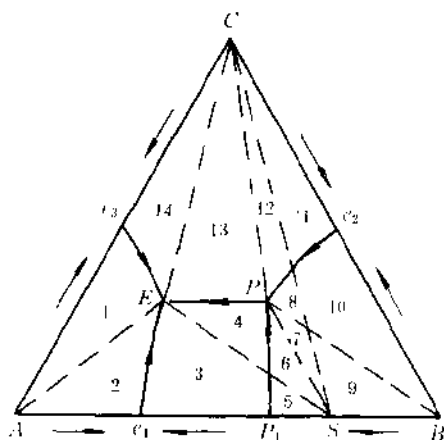


图 35.3-50 含一个低共熔和转熔型四相平衡三元体系投影图

$Ee_1(L \rightarrow A + S)$, 而另一条单变线 PP_1 上进行转熔反应 $L + B \rightarrow S$ 。至于二次结晶区的划分虽不像低共熔体系那样容易, 但组成三角的顶点和 S , 以及投影图中的无变点 E 和 P 的连线, 对划分二次结晶区仍然是很重要的。该体系内有二个三次结晶区, 在 E 温度下进行三元低共熔反应 $L \rightleftharpoons A + C + S$, 其组成区域是在 $\triangle ACS$ 内, 在 P 温度下进行三元转熔反应 $L + B \rightleftharpoons C + S$, 其组成区域是在四边形 $PCBS$ 之内。应该注意, 在 $\triangle PCS$ 内不仅进行转熔型四相平衡, 而且还进行低共熔型的四相平衡, 因此组成在这区域内的样品结晶过程较复杂。前面曾经提到用切线规则来区别三相平衡究竟属于低共熔型还是转熔型, 那么四相平衡的类型应如何判断呢? 从投影图 35.3-50 中可知, E 比周围任何单变线上任何一点温度都低, 而 P 则低于周围两条单变线而高于第三条 (有时可以是 P 高于两条单变线却低于第三条, 后面再讨论这种情况。这是三元低共熔点 E 和三元转熔点 P 的一个重要区别。另外, 也可从液相组成位于与之平衡的三个固相组成三角形内或外来加以区别, 位于三角形内的为三元低共熔点, 否则将是三元转熔点。

图 35.3-51(a) 是图 35.3-50 中体系的等温线图。所谓等温线

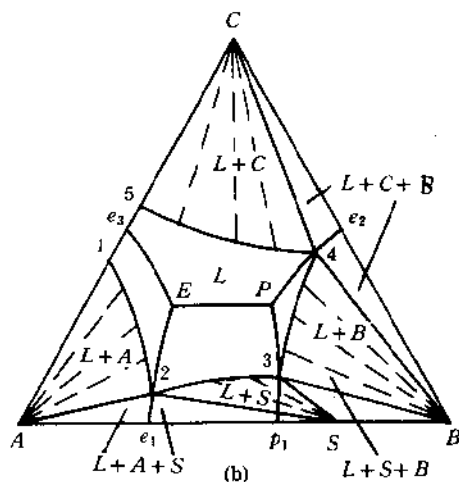
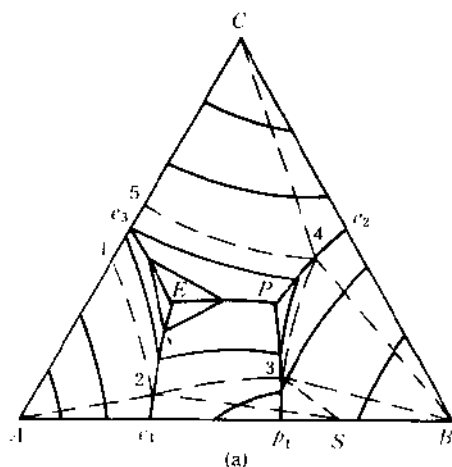


图 35.3-51 图 35.3-50 的等温线和 t 温度下等温截面图

就是将相图上温度相同的点联结成相应的曲线。由图可知, E 点周围的等温线是“封闭”的, 而 P 点周围则是“开放”的, 这同样亦反映三元低共熔点 E 和三元转熔点 P 之间的差别。知道了等温线

图,作某一温度下等温截面图就容易了。比如,设在温度 t 时的等温线是图 35.3-51(a)中 1—2—3—4—5 虚线所表示。1—2, 2—3, 3—4 和 4—5 曲线分别为 $L+A$, $L+S$, $L+B$ 和 $L+C$ 两相平衡的扇形面上的曲线,而 2, 3 和 4 点分别代表三相平衡 $L \rightarrow A+S$, $L+B \rightarrow S$ 和 $L \rightarrow B+C$ 结线三角形中的液相(处在单变线上)由此得到 t 温度下等温截面图如图 35.3-51(b)所示。

图 35.3-50 中 14 个不同区域内的结晶过程,其结果如表 35.3-3 所示。

表 35.3-3 各区结晶过程

区号	结晶过程
1	$L \rightleftharpoons A, L \rightleftharpoons A+C, L \rightleftharpoons A+C+S, A+C+S$
2	$L \rightleftharpoons A, L \rightleftharpoons A+S, L \rightleftharpoons A+C+S, A+C+S$
3	$L \rightleftharpoons S, L \rightleftharpoons S+A, L \rightleftharpoons A+C+S, A+C+S$
4	$L \rightleftharpoons S, L \rightleftharpoons S+C, L \rightleftharpoons A+C+S, A+C+S$
5	$L \rightleftharpoons B, L+B \rightleftharpoons S, L \rightleftharpoons S, L \rightleftharpoons S+A, L \rightleftharpoons S+A+C, A+C+S$
6	$L \rightleftharpoons B, L+B \rightleftharpoons S, L \rightleftharpoons S, L \rightleftharpoons S+C, L \rightleftharpoons S+A+C, A+C+S$
7	$L \rightleftharpoons B, L+B \rightleftharpoons S, L+B \rightleftharpoons S+C, L \rightleftharpoons S+C, L \rightleftharpoons S+A+C, A+C+S$
8	$L \rightleftharpoons B, L \rightleftharpoons B+C, L+B \rightleftharpoons S+C, L \rightleftharpoons S+C, L \rightleftharpoons S+A+C, A+C+S$
9	$L \rightleftharpoons B, L+B \rightleftharpoons S, L+B \rightleftharpoons S+C, B+C+S$
10	$L \rightleftharpoons B, L \rightleftharpoons B+C, L+B \rightleftharpoons S+C, B+C+S$
11	$L \rightleftharpoons C, L \rightleftharpoons B+C, L+B \rightleftharpoons S+C, B+C+S$
12	$L \rightleftharpoons C, L \rightleftharpoons B+C, L+B \rightleftharpoons S+C, L \rightleftharpoons S+C, L \rightleftharpoons A+C+S, A+C+S$
13	$L \rightleftharpoons C, L \rightleftharpoons S+C, L \rightleftharpoons A+C+S, A+C+S$
14	$L \rightleftharpoons C, L \rightleftharpoons A+C, L \rightleftharpoons A+C+S, A+C+S$

了解 14 个区内不同的结晶过程、液相面温度趋势,知道如何确定二次结晶开始和结束的温度之后,原则上就能根据投影图作出任何截面的变温截面图。图 35.3-52 只画出了图 35.3-50 中平行于 AB 边并通过 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9 和 10 结晶区的一个截面(令为

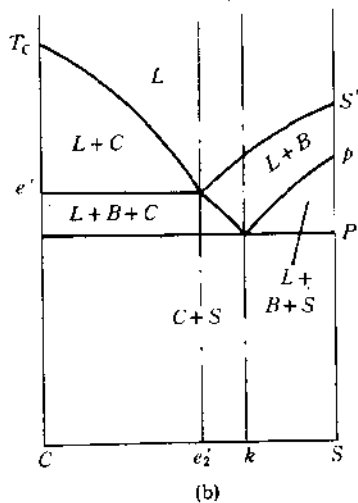
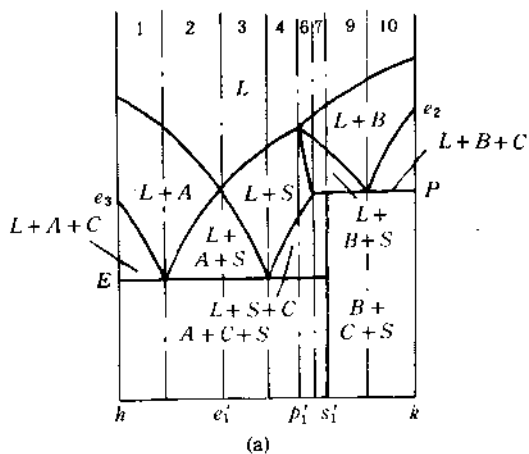


图 35.3-52 图 35.3-50 中 CS 截面的变温截面图

hk)和通过组元C的CS截面的二张变温截面图。从CS截面的变温截面可知,CS截面的确没有构成二元体系,因为在图35.3-52(b)中还含有B的四个相区($L+B$, $L+B+C$, $L+B+S$ 和 $L+B+C+S$),由此可见不能用CS来副分。

第三种情况:含有另一种转熔型四相平衡的三元体系。

前面讨论的转熔反应为 $L+B \rightleftharpoons S+C$,而另一种转熔反应为 $L+B+C \rightleftharpoons S$ 。后者的特点是不仅液相组成不在与之平衡的三个固相组成构成的三角形内,而且其中有一个固相位于与之平衡的其他三个相(二个固相和一个液相)组成所构成的三角形内。现在就来介绍这种情况。

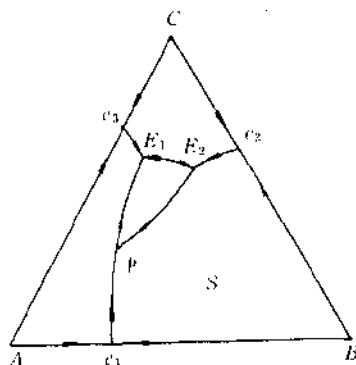


图 35.3-53 含 $L+B+A \rightleftharpoons S$ 四相平衡的三元体系投影图

假设三对二元体系都属于简单低共熔型,但在三元体系中生成一个三元固、液异组成化合物,它的三元体系状态图的投影图如图35.3-53所示。这类体系中存在的三个四相平衡,其中二个是低共熔型,一个是转熔型的。从图35.3-53可知,有六条单变线(e_3E_1 , e_2E_2 , pE_1 , pE_2 , E_1E_2 和 e_1p)分成四个一次结晶区,在 $E_1e_3Ce_2E_2E_1$ 区域内析出C,在 $E_1e_3Ae_1pE_1$ 区域内析出A,在 $E_2e_2Be_1pE_2$

区域内析出B,在 $E_1E_2pE_1$ 区域内析出S。要想得到纯S,其组成的选择不应在S附近,而应在S的一次结晶区内。应用切线规则不难判断出六个二次结晶区,其中只有在 E_2pSBE_2 区域内进行转熔型的三相平衡反应($L+B \rightleftharpoons S$),其余五个二次结晶区都进行低共熔型三相平衡反应,分别为 $L \rightleftharpoons A+C$, $L \rightleftharpoons C+S$, $L \rightleftharpoons C+B$, $L \rightleftharpoons A+B$ 和 $L \rightleftharpoons A+S$ 。 E_1 和 E_2 都是三元低共熔点,分别进行 $L \rightleftharpoons A+C$ 和 $L \rightleftharpoons C+B+S$ 平衡反应,液相组成都落在与之平衡的三个

固相组成三角形内。另外, E_1 和 E_2 都比其周围单变线上任何温度都低。这些都是三元低共熔点的特点。现在再看三元转熔点 p , 其组成位于平衡的三个固相组成的三角之外, 但进行四相平衡时 S 的组成在 ΔpAB 内, 这点和上面介绍过的四相平衡不同 (S 点在 ΔpAB 外), 所以这里进行的转熔反应不可能是 $L+B \rightleftharpoons A+S$, 而只能是 $L+A+B \rightleftharpoons S$ 。有人称前一种三元转熔点为双重上升点 (p 点比周围二条单变线都低, 但高于第三条单变线), 称后者为双重下降点 (p 点温度比周围二条单变线都高, 但低于第三条单变线)。在具体体系中究竟存在那种类型的转熔反应, 完全取决于液相和三个固相的相对位置。

从上述可知, 在空间状态图、投影图、等温截面图和变温截面图中最重要的是投影图。这是因为对复杂多元体系来说, 很难清楚地描述空间状态图, 结晶路线一般不如投影图清楚。另一方面, 原则上根据投影图能画出任何温度下的等温截面图和任何截面的变温图。但是, 实验得到的一般是不同温度下的等温截面图, 或不同组成截面的变温截面图, 然后据以作出相应的投影图。所以, 虽说投影图比较重要, 但几种图是相辅相成的。

在结束对三元体系的介绍前, 再扼要地介绍以下几点。一是当体系中的化合物属于固液同组成化合物时, 可以把它作为一个独立组分看待, 这样就可以把状态图划分为更简单的几个三元体系状态图。这种方法称为副分法。例如, 有一个二元或三元固、液同组成化合物生成时, 原投影图可按照图 35.3-54 那样副分。其中 ΔASC 等都是具有和一般三元体系相同的特征和性质的腰三元体系, $A-S$, $C-S$ 和 $B-S$ 是相应的腰二元体系。假若有更多的固、液同组成化合物, 而它们的组成点都在上述二元体系或腰二元体系的同一边上, 显然可以用同样方法把原来体系副分为更多的腰三元体系。但是, 如果有两个或两个以上固、液同组成化合物生成, 而它们的组成点又不在同一个二元体系或腰二元体系内, 情况就变复杂了。如图 35.3-55 所示, S_1S_2 形成腰二元体系, 但在 A, B, S_1 和 S_2 几点之间是沿 AS_1 还是沿 BS_2 来进行副分就不明确了。这决定

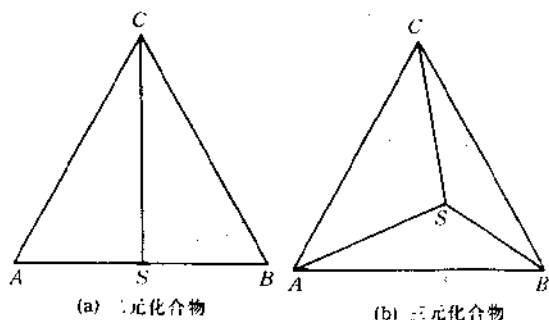


图 35.3-54 有一个固、液同组成化合物生成时的三角形副分法

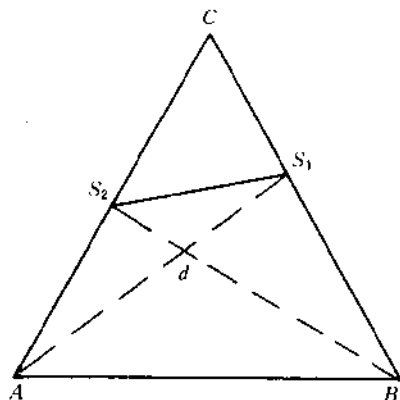


图 35.3-55 不在同一个二元体系或假二元体系边上有二个固、液同组成化合物生成时三角形副分法

于究竟是 $A-S_1$ 还是 $B-S_2$ 形成具有二元体系同样特征的假二元体系。这只有通过实验才能正确确定。

二是要通过投影图,弄清体系内有几个一次结晶区(分界线是单变线),有几个二次结晶区,各结晶区的组成范围,进行那种类型的三相平衡;有几个三次结晶区,各结晶区的组成范围,进行那种类型的四相平衡,结晶结束后有几个均相区及其组成范围;两相区有几个及其组成范围;三相区有几个及其组成范围。此外,从投影

图上箭头的方向,能了解各变温截面上一次结晶线的趋向。

三是前面讨论过的三元体系都是由三个独立物质构成。但是,还可以有另一类三元体系,它们由四个地位相同的物质构成,只是因为它们之间存在着由一个化学方程式所规定的相互关系,所以组分数仍为 3,仍归入三元体系。例如 $\text{NaCl}, \text{KCl}, \text{NaBr}$ 和 KBr 四个盐构成的体系,就存在如下关系: $\text{NaCl} + \text{KBr} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{KCl}$ 。这类体系称做三元交互体系。这里只介绍一下三元交互体系的稳定对角线。

处于对角线位置的两对盐对中,有一对的液相面相交形成单变线,而该单变线和相应盐对的对角线相交,如图 35.3-56 所示。其中 YA 和 XB 的液相面相接触形成单变线 E_1E_2 ,它和联结 YA, XB 的对角线相交于 m 。如作 $YA-XB$ 截面的变温截面图,将具有二元体系的一切特征,这一条对角线称为稳定对角线。在三元交互体系中,除生成固、液同组成化合物时可以对体系

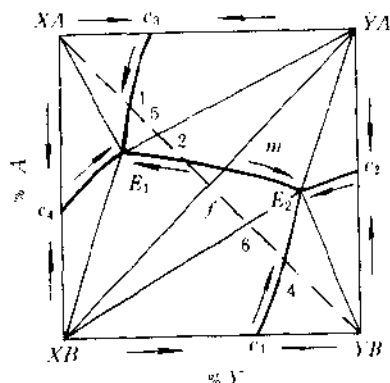


图 35.3-56 不生成固溶体和化合物并
有一条稳定对角线的三元交互
体系投影图

进行副分外,亦能用稳定对角线进行副分。在图 35.3-56 中,稳定对角线 $YA-XB$ 把三元交互体系分成二个三元体系,这样就把复杂的投影图分成了二个简单低共熔型三元体系。相应地,另一条对角线 $XA-YB$ 称为不稳定对角线。如果作 $XA-YB$ 截面的变温图,将如图 35.3-57 所示。可以看到,固态时除有 XA 和 YB 外还有 YA 和 XB ,因此不具有二元体系的性质。不是所有三元交互体系中都存在稳定对角线,例如图 35.3-58。它在两对盐对中,虽也有一对的液相面相交形成单变线,但该单变线不和相应盐对的对角

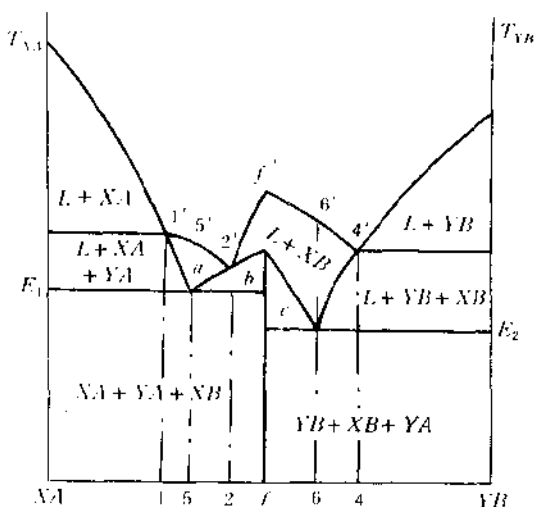


图 35.3-57 图 35.3-56 中 XA-YB 截面变温截面图

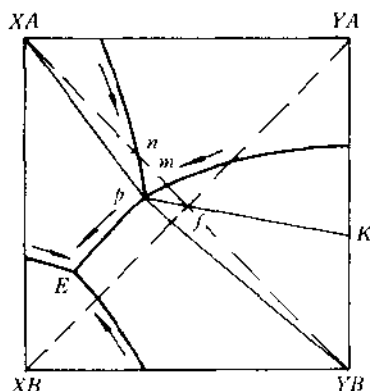


图 35.3-58 不生成固溶体和化合物亦没有一条稳定对角线的三元交互体系投影图

线相交,所以在图 35.3-58 中二条对角线都不是稳定对角线。这里 E 为三元低共熔点, p 为三元转熔点。在 $\Delta XAYBXB$ 中进行三元低共熔反应 $L \rightleftharpoons XA + YB + XB$, 而在四边形 $XA-YA-YB-p-XA$ 中进行三元转熔反应 $L + YA \rightleftharpoons YB + XA$ 。从 p 点温度高于 E 点可知, 在 $\Delta XAYBp$ 中经过二种四相平衡; 在 p 温度下进行 $L + YA \rightleftharpoons YB + XA$, 当温度降到 E 时将进行另一四相平衡 $L \rightleftharpoons XA + YB + XB$, 结晶结束后进入

XB , XA 和 YB 三相区。如作对角线 $XAYB$ 和 $YAXB$ 二个截面的变温截面图,那就能更清楚看出它们都不是稳定对角线。

3.4 多元体系

这里多元体系主要指四元体系和五元体系。多元体系相图在实际应用中有时要比二元或三元系相图有用得多,这是因为很多合金往往有四种或四种以上的元素。但是,由于四元或四元以上体系相图一般都很复杂,至今还很少见完整的四元相图。以合金体系而言,只有几十个四元体系部分被研究过,被研究过的五元体系的数目就更少了。但是,简略地讨论一下多元体系相图的基本原理还是很有必要的。

3.4.1 四元体系

四元体系中三个变量的组成,一般常用正四面体表示。根据相律可知,四元凝聚体系中最多只有五相平衡。四元体系中等温系统可有下面几种不同类型。

(1)单相平衡,它由两相边界面所包围的空间来表示。

(2)两相平衡,它由两个共轭边界面所规定的空间来表示,如图 35.3-59 所示,其中二个共轭面由结线联结。

(3)三相平衡,它存在三条共轭曲线,而三条共轭曲线本身又是由结线三角联结起来。由以上结线三角扫描形成的空间如图 35.3-60 所示。在此空间中将进行三相平衡,而属于什么类型(低共熔型或转熔型)的三相平衡将根据三个相组成的相对位置而定。

(4)不论四相平衡是属于低共熔型或转熔型(包括双重上升点型和双重下降点型),占的空间形状均呈四面体,四个物相的组成点形成四面体的顶角并与单相区相遇。上述的四面体称为四相结四面体(有时称相结四面体)。低共熔型和具有双重下降点转熔型的四相平衡由四相结三角导出形成四面体,如图 35.3-61(a)所示。双重上升点转熔型四相平衡由四边形导出形成的四面体如图



图 35.3-59 四元凝聚体系中二相平衡形状示意图

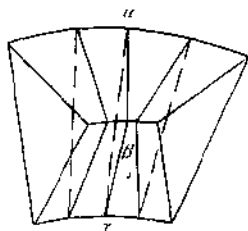
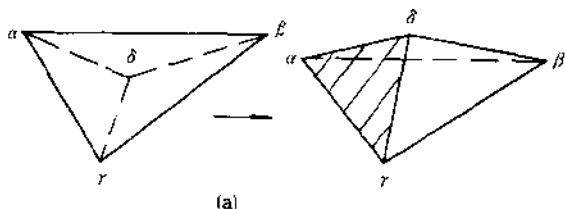
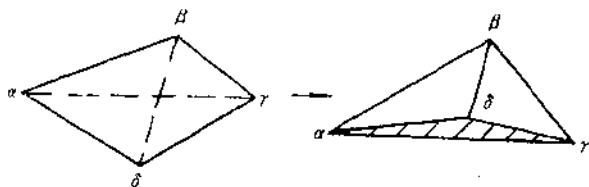


图 35.3-60 四元凝聚体系中三相平衡空间形状示意图



(a)



(b)

图 35.3-61 四元凝聚体系中四相平衡形状示意图

35.3-61(b)所示。在图 35.3-61(a)中,如 δ 正交投影在 α, β 和 γ 组成三角内,如图 35.3-61(b)所示, δ 将会在三角之外,这就是二者区别所在。

(5)对四元体系可以有四种不同的五相平衡。第一类五相平衡。以四元共晶反应为代表,它的反应式可写为 $L \xrightleftharpoons[\text{加热}]{\text{冷却}} \alpha + \beta + \gamma + \delta$ 。类低共熔反应 $\alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma + \delta + \eta$ 亦属于这种类型。整个过程如

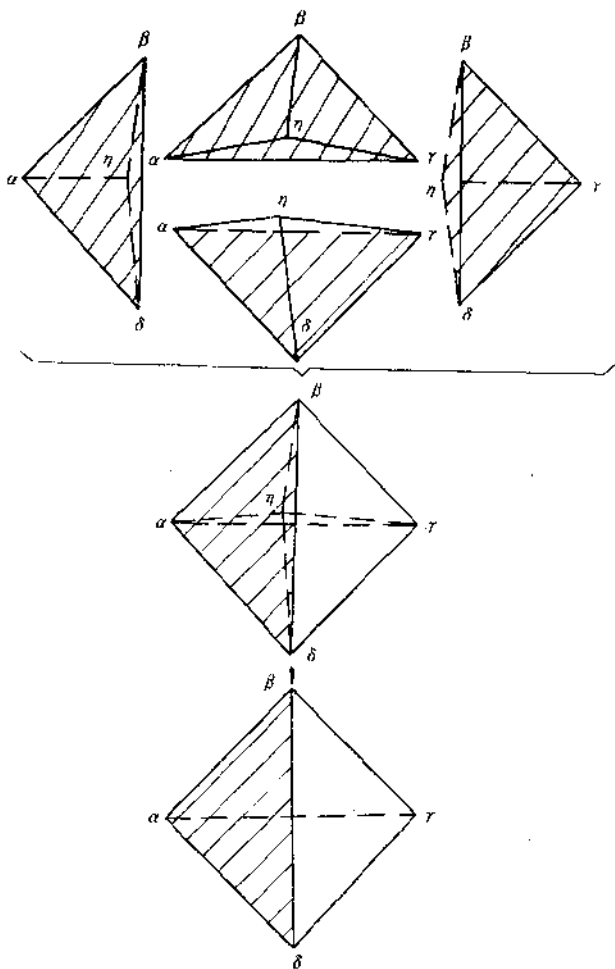


图 35.3-62 四元凝聚体系中第一类五相平衡形成过程示意图

图 35.3-62 所示。这类五相平衡是由四个四相结四面体从高温递降下来,在一确定的温度下连成一个五相的等温四面体。第五个相(η)在五相四面体的内部,这就是四个四相结四面体顶点(η)相遇的地方。在较低温度下变成单一的四相结四面体。

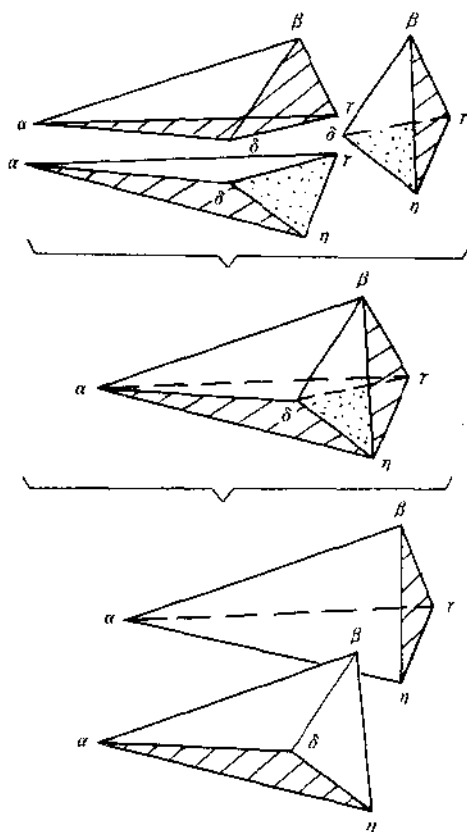
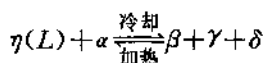


图 35.3-63 四元凝聚体系中第二类五相平衡形成过程示意图

第二类五相平衡。当温度下降时，较高温下的三个四相结四面体在某一确定温度下连接成一个五相平衡的等温六面体，六面体的顶角就是平衡中五个单相的组成点。当温度更低时分成两个四相结四面体，如图 35.3-63 所示。这里的五相平衡反应为



第三类五相平衡 $\eta(L) + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma + \delta$ 是第二类平衡的倒逆过程。当两个相结四面体从较高温度递降下来时，在某一确定温度下

形成一个等温六面体,然后在较低温度下分解为三个相结四面体。

第四类五相平衡是第一类平衡的倒逆过程。这类反应可写成 $\eta(L) + \alpha + \beta + \gamma \rightarrow \delta$ (四元转熔) 或只包含固相的类转熔 $\alpha + \beta + \gamma + \delta \xrightleftharpoons[\text{加热}]{\text{冷却}} \eta$ 。在较高温度下,由一个单一结四面体从高温降至某一确定温度,形成五相结的四面体。降至较低温度,将分成四个四相结四面体。

此外亦可以作特定组成,而温度作为变量,则可得到一系列等组成的截面。

3.4.2 五元体系

对五元体系来说,很难同时把所有各组元的组成在图上表示出来,所以一般利用等压等组成截面。如果把四个浓度变量中三个固定而只改变其中的一个,这样就能在平面图上表示出来。从相律可知,对五元凝聚体系来说,可以平衡共存的最大的相数目为6,五元共晶反应相当于 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma + \delta + \eta$, 一共可有五种六相平衡,其它四种分别为

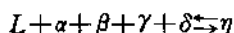
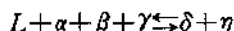
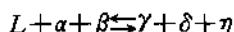
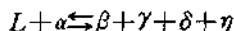


图 35.3-64 是一张四个浓度中固定三个而只改变其中一个的截面图。

从图 35.3-64 可以看出,五元体系中结晶过程最多可以分成一次结晶、二次结晶、三次结晶、四次结晶和五次结晶。在图中可以清楚地观察到各相区的分布,它们完全符合空间接触规则。凡属于直接接触的相区,二个相区只相差一个相。例如 $L + \alpha + \delta + \eta$ 相区,与它直接接触的相区有四个,分别为 $L + \alpha + \eta$, $L + \delta + \eta$, $L + \alpha + \eta + \delta + \gamma$ 和 $L + \alpha + \delta + \eta + \beta$ 。这四个相区和 $L + \alpha + \delta + \eta$ 相区中的物相只差一个。此规则亦适用于其他体系,如三元和四元体系。

对于包含两个主要组元的多元体系,如其他组元的存在并不产生除组元之外的新相,那末这样的多元体系可视作一个修正了的二元体系。实际上,大多数的二元体系就是这样建立和得到应用的。

参 考 文 献

- [1] 顾嘉珍、叶于滢,相平衡和相图基础,北京大学出版社,1991年。
- [2] 陆学善,《相图与相变》,中国科学技术大学出版社,1990。
- [3] A. Findlay, A. N. Campbell, N. O. Smith, The Phase Rule and It's Applications, 9th, edition, 1951年。中译本:源浩译,相律及其应用,上下册,化学工业出版社,1959年。
- [4] 陈运生,物理化学分析,高等教育出版社,1988年。
- [5] И. И. 费多洛夫编,徐克敏译,物理化学分析,高等教育出版社,1958年。

35.4 熔盐体系

多组分熔盐体系在冶金工业上得到广泛的应用,特别是在电解制备活泼金属时,熔盐体系既是一种电解质,又是一种电解温度调节剂(采用不同的电解质与不同组成,其液相限温度也不同)和表面覆盖剂(免于电解析出的金属被空气氧化)。

在介绍相平衡原理、相律、各种组成的表达和一般的相图类型之后,本章较为深入讨论了熔盐体系所特有的相图特点,如熔盐体系相图测定技术、三组分交互体系特点与相图类型、在电解中有着实际意义的金属与其盐构成的相图及其相互间作用本质。最后,简单地讨论了熔盐相图与其物理化学性质间的关系,以及熔盐相图在实际工作中的应用。

4.1 熔盐体系相图的测定

在测定不同熔盐体系的相图时,可选取不同的方法,主要有:

1. 目测变温法。它是一种准确而简便的实验方法,适用于测定体系的液相限。其实质为:在不停搅拌的情况下,观察加热过程中某已知组成的熔体最后一颗晶粒消失的温度;然后,再不停地搅拌,观察在冷却过程中最初晶粒生成的温度。两次记录的温度理论上应该相等,但由于体系过冷或热滞后现象,致使两个温度有所不同。在熔点附近缓慢地升降温度,反复操作,直至两次结果相近,取平均值,即为该组成熔体的液相限温度。

本方法适用于挥发性低、不吸潮、无色透明的熔盐体系,但不适用于测定结晶终了的温度。

本方法仪器装置简单、操作方便,而且可反复测定。由于过程中不断搅拌熔体,过冷和热滞后现象均大为减轻,可测得较为准确的数据,是早年测定熔点数据的主要方法。

2. 步冷曲线法(热分析法)。这是一种在熔盐中应用得比较普遍的方法。它是在冷却(或加热)的情况下记录温度-时间曲线,称之为步冷曲线(或加热曲线)。熔体的冷却速度取决于体系的热容、散热情况、体系与环境的温差及熔体内发生的相变等因素。若冷却过程中体系的热容、散热情况等基本不变,体系温度降低的速度为

$$v = -\frac{dT}{dt} = k(T_{\text{体系}} - T_{\text{环境}}),$$

其中 v 是熔体的冷却速度, T 是温度, t 是冷却时间, k 是与热容、散热情况有关的常数。

冷却曲线可分成三种类型:

(1)凹形曲线:在体系逐渐冷却时,体系与环境温差变小,因此温度下降速度逐渐变慢,形成凹形曲线。一般说来,体系不发生相变时,其冷却曲线属于此类型,比如体系始终处于熔融状态或凝固状态(固相中无相变发生);

(2)水平停顿:当熔体发生自由度为零的反应时(如恒压下纯相的熔点、二元或三元低共熔点),温度不变,从而在时间-温度曲线上出现水平停顿,当反应结束后曲线又呈凹形;

(3)转折点:当熔体中发生相变而自由度不为零时,由于放出凝固热,使体系冷却速度变慢,出现转折点,这时步冷曲线呈凸状。

由冷却曲线可以确定相界及推测熔体内可能发生的反应。对于复杂的体系,还应配合其他方法才能绘出相图。

3. 差热分析法(DTA):步冷曲线法往往不易显示出反应热小的相变,为提高灵敏度,从而发展了差热分析法。它是把试样及参比物放在相同的热环境中,然后测量二者间的温差随温度的变化,获得差热曲线(温差可以用单独的线路予以放大,从而提高测定的灵敏度)。差热曲线上的峰可以是由于体系内发生物理或化学变化产生的。一般说来,物相的熔点、沸点、相转变及低共熔反应属于物理变化;新相的生成或旧相的分解属化学变化。

本方法具有简单、灵敏、快速等一系列优点,因此目前广泛地用来测定熔盐体系相图。但是应该强调指出的是,要获得精确的体

系相图,必须根据熔盐体系的性质,采取相应的措施,包括精心设计严密的实验步骤及严格的数据处理。

在常压下测定相图,设计精密实验应包括温度与组成的可靠性两个方面:温度可以用标准物质标定(同时标定加热和冷却两条工作曲线);组成方面,除了试剂纯度及精确的称重外,对于高温脱水时易于水解,以及常温下在空气中吸潮的样品,尤须重视脱水质量,或整个操作过程都必须在干燥气氛中进行。对于不吸潮及高温下蒸汽压很低的样品,可以在通常的差热仪上进行差热分析。但是,对于易吸潮及易挥发的样品,差热仪需要改装,以使整个测定过程在干燥的封闭体系中进行。

数据处理方面,通常要善于利用相平衡原理来测定多温截面,使任何一个转折点或无变点的组成与温度由多个实验信息来决定,以提高实验测定相图的精度。

譬如,在组成三角形的一个顶点的多温截面上,如果初次结晶析出的组成不变,处于顶点与二次结晶线间的所有复体,其二次结晶的温度相同。因此该截面液相限转折点的组成与温度可由三条线(两条液相线与一条水平等温线)的交点决定,这样就提高了相图测定的精度。连接上述交点并延长相交即得体系无变点(如 E) 的组成。取体系内所有样品出现此热效应的平均温度为体系无变点温度,这样无变点(如 E 或 P) 的组成与温度的精度就提高了。

4. 差示扫描量热法(DSC):国际热分析协会(ICTA)在1977年的第五次国际热分析会议上的定义是:差示扫描量热法是用程序控制温度,测量输给物质和参比物的功率差与温度的关系的一种技术。其特点是适当地应用电能来保持样品和参比物在线性升温或降温时彼此间处于等热状态,所得的曲线是记录热流率 $\frac{dH}{dt}$ (焦耳/秒)随温度的变化关系。图 35.4-1 示出了典型的 DSC 曲线。吸热曲线峰向上(增加热功率),放热峰向下。从整个曲线来看,除纵坐标单位之外,DSC 曲线看上去非常像 DTA 曲线。但目前 DSC 的有效测定温度低于 750°C ,不适用于测定高温相图。

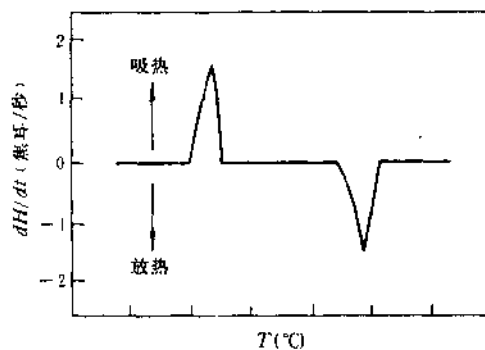


图 35.4-1 DSC 图谱

5. X 射线衍射法: 相图的类型在很大程度上取决于其中生成化合物的数目及类型(固液同组成或固液异组成化合物), 而类型又与化合物的稳定性有关。如能长成单晶, 固然可以测定其结构, 但用得最多的还是 X 射线多晶衍射法。根据 X 射线衍射图谱, 可以确定熔体的物相组成; 根据衍射图谱中峰的移动(即晶面间距或晶胞参数的变化), 可以确定固溶体的生成, 且可比较精确地定出固溶体的浓度限。应当注意, 对于易吸潮的熔盐体系, 在拍摄衍射图谱时, 通常应将样品置于带有薄膜窗口的样品罩中。

6. 显微结构法: 在透射光、反射光或偏光显微镜下研究样品的晶体形貌、光性等。通过这种研究可以确定所研究的体系内相的数目及结晶的先后顺序等。

应用高温显微镜, 不仅能够研究已经结晶的固态样品的显微结构、晶体形貌, 而且还可以观察到加热或冷却时结晶的整个过程。如用录相机或照相机摄下, 便可以方便地研究不同温度下的结晶过程。

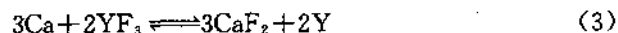
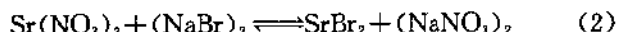
研究显微结构所用的样品, 其制备方法因所研究的体系的性质不同而异。对于透明而熔点较低的熔盐体系, 可以在两个石英片之间进行熔融; 也可以通过磨片、抛光等机械处理后制成薄片(称

磨片),然后在普通光或偏振光的透射光下进行研究(后者需用偏光显微镜)。对于不透明的熔体,只能在反射光下研究样品,对于用上述方法制成的样品,必须将磨片侵蚀后才能看清样品的显微结构。侵蚀剂的组成随熔体的不同而不同。当然,上述磨片也可以用电子显微镜(用复型)或扫描电子显微镜观察。

对于吸潮的熔盐体系,制片与观察都比较困难,因而不能用显微法进行研究。

4.2 三元交互体系

熔盐体系中常见一类由四种盐构成的体系,由于各盐之间存在着由一个化学方程式所确定的相互关系,因此这类体系应属三元体系,如



以反应(1)为例,它是由 NaCl, KF, NaF 和 KCl 四个盐构成的体系。由于有一个独立反应式关系,只有三个是独立组分,四个盐的地位完全相同,可以任意选定三个独立组分。各种类型的三元交互体系的组成都可以用正方形来表示,其组成表示方法已在前述讨论过了,这儿不再赘述。

基于前述组成表示法,纯盐的组成点应当位于四个顶点上,除四条边代表四对二元体系外,四种盐可以组合成六对二元体系。还有两对二元体系将由正方形的两条对角线代表。

但是,不是所有二元体系都能稳定存在,要由四种盐之间所发生的化学反应的方向决定。

交互反应一般是可逆反应,然而也有的反应几乎是不可逆的。在组成正方形的两条对角线中最多只能有一条代表稳定二元体系,它是与不可逆反应相联系的。另一条所代表的二元体系则由于交互反应而不能稳定存在,基于此缘故,四个盐可组合成的四种三

元体系中,最多只有两种能稳定存在。

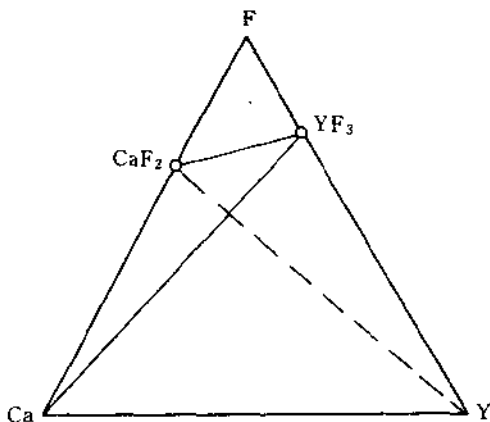


图 35.4-2 Ca-Y-F 体系

反应式(3)的物质所构成的交互体系,可以用正方形平面表达组成,也可以作为 Ca-Y-F 三元体系的一部分看待。这类体系可以视为 Ca-Y-F 三元体系中的次级体系,在等边三角形上表达组成,如图 35.4-2 所示。

三元交互体系立体图的作图法,与我们早已熟知的一般三元体系立体图的作法相同。先在与表示体系组成的正方形相垂直的垂线上记出相应的温度,然后再经过所得的各点做出平滑的面。用此法获得立体图,其图形结构与相应的简单三元体系完全相似。

三元交互体系立体图在平面上的投影也是按一般的投影方法进行的,在研究三元交互体系时,往往采用正交投影图。

应当强调指出,在正方形组成平面上,杠杆规则、重心规则及结线规则同样适用。

下面将分别以实际体系为例讨论若干种相图类型。

4.2.1 不生成固溶体与化合物的投影图

三元交互体系(凝聚)的空间状态图,可以正交投影在组成正

方形上成为正方形平面投影图。由于这里可能有四种晶体析出,因此在投影图上有四个液相面(一次结晶面)。最多可能有五对一次结晶面相交形成的五条单变线,分别汇集于两个无变点。按这些单变线在投影图上的分布,三元交互体系可以分成两种类型。

1. 不可逆的三元交互体系

如图 35.4-3 所示,由 NaCl 与 CsI 的液相面相交而形成的单变线 $\overline{E_1E_2}$,与联结 NaCl 与 CsI 的对角线相交于 m 。分析 NaCl 与

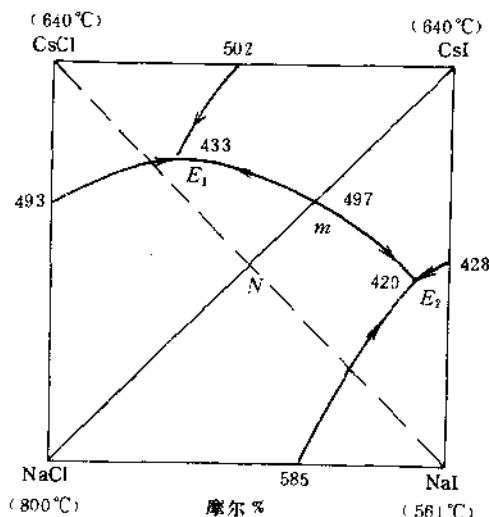


图 35.4-3 CsCl-CsI-NaCl-NaI 体系

CsI 连线上各状态点的结晶过程,可以看到 NaCl-CsI 具有二元体系的一切特征。如以这一对角线为截面,作出多温截面图,那么它和简单低共熔的二元体系状态图完全一样,在此截面上的任何组成的状态点最多只可能析出两种晶体,即 NaCl 与 CsI;相反,CsCl-NaI 截面上的不同组成点总共有可能析出四种晶体:CsCl,NaCl,CsI 和 NaI。这显然不是二元体系的性质,相应的多温截面也和二

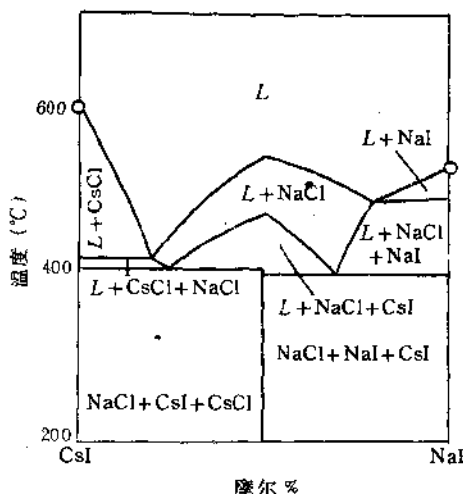
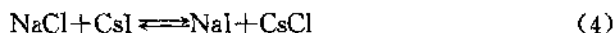


图 35.4-4 CsI-NaI 截面

元体系状态图根本不同,见图 35.4-4。由此可见,两支对角线上的两对盐对,相互作用完全不同,即一对形成二元体系,另一对不能形成。连线能形成二元体系的两个盐的对角线称为稳定对角线,用实线表示;另一条则称为不稳定对角线,用虚线表示。稳定对角线把三元交互体系副分为两个普通的三元体系 NaCl-NaI-CsI 和 NaCl-CsI-CsCl,除组成是用等腰直角三角形表示外,它们和以前讨论过的三元体系有相同的性质。因此,完全可以把它们当作普通三元体系来考虑,包括其中的结晶过程、多温截面图、等温切面图等。

值得注意的是,组成点位于两对角线交点的体系,无论原来是什么盐配成,在熔融后再结晶时,只能得到稳定对角线两端的那两种盐。如图 35.4-3 中所示,即使以 CsCl 和 NaI 配成组成为 N 的体系,在经过熔融后,也只能得到 NaCl 和 CsI。因此,可以用这种方法来确定哪一条对角线是稳定的。同理,在有化合物生成的三元交互体系中,用上法可以决定如何副分成更小的组成三角形。

稳定对角线的存在是由于交互反应



完全向左方向进行。所以,这类体系有时称为不可逆交互体系。

根据对结晶过程的分析,可以知道在单变线 E_1E_2 上,有一温度最高点 m ,它是 E_1E_2 与稳定对角线 $\text{NaCl}-\text{CsI}$ 的交点。 van Rijn 归纳出一条连结线规则:投影图上,连接两种物质(组成点)的连线和这两种物质一次结晶面的交界线,相交于该交界线上温度最高点,即 NaCl 与 CsI 连线与 E_1E_2 单变线相交于 m , m 点为 E_1E_2 线中温度最高点。这个规则对判断单变线温度趋向很有帮助。

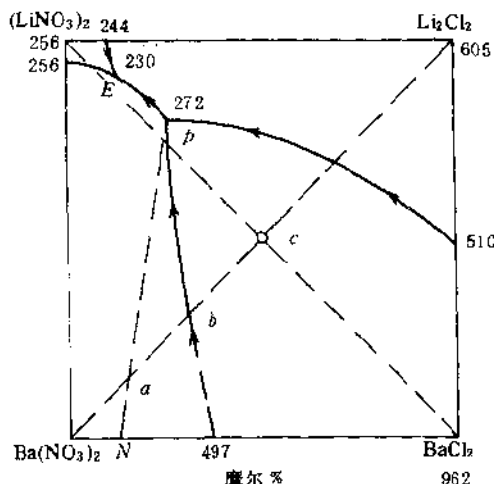


图 35.4-5 $(\text{LiNO}_3)_2-(\text{LiCl})_2-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2-\text{BaCl}_2$ 体系

2. 可逆的三元交互体系

图 35.4-5 中 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 LiCl 一次结晶面相交形成的单变线 EP 线,它不与 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2-\text{LiCl}$ 对角线相交。显然,在这种情况下没有任何一条对角线是稳定的(不具有简单二元体系的性质)。因此,这种图形不能进行副分,也就不可能形成任何稳定的普通三元

体系。这类体系可称为可逆三元交互体系。

现在来讨论一下 $\text{LiNO}_3\text{-LiCl-Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-BaCl}_2$ 体系中组成为 a (在 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-LiCl}$ 对角线上) 体系的结晶过程 (图 35.4-5)。液态体系 (高温融熔后) 冷却时, 开始将析出 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 晶体, 而液相组成将沿 ab 改变。液相组成抵 b 后, 应当有 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 BaCl_2 共同析出。这时液相组成必沿 bp 变化, 而固相混合组成则从 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 向 N 移动。当液相组成抵达 p 后, 将有第三种固相 LiCl 出现, 体系应是无变的, 因此液相组成不能再改变。但是, 由于 p 点处于互相平衡的三个固相 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 和 LiCl 的组成点构成的三角形之外, 要保持液相组成不变就不可能同时从中析出三种固体。所以, LiCl 的结晶只能靠液相和已经析出的 BaCl_2 晶体作用而进行。这就是说, 这时进行的四相平衡过程是个转熔反应:



固体混合物将随着该反应的进行从 N 向 a 移动。当固相混合物组成变到 a 时, 由于液相和 BaCl_2 同时消耗完而结束结晶过程并留下 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 LiCl 。

研究了本三元交互体系其他组成点的结晶过程之后, 可以获得以下规律性的结论: (1) 在 $p\text{-LiCl-BaCl}_2\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-}p$ 四边形中的所有体系都应当经过如下的转熔反应: $L + \text{BaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{LiCl}$; (2) 在 $\text{LiCl-BaCl}_2\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$ 三角形内的体系, 结晶过程将与转熔反应一起结束, 并剩下 LiCl , BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 三种固体; (3) 在三角形 $p\text{-LiCl-Ba}(\text{NO}_3)_2$ 内的体系, 转熔反应结束时, 结晶过程并没有结束, 还需在 E 点进行三元低共熔反应 $L \rightleftharpoons \text{LiCl} + \text{LiNO}_3 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 后才能全部结晶完毕; (4) 在 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-}p\text{-LiCl-LiNO}_3$ 区域内的体系只在 E 点进行四相平衡过程, 而不进行转熔反应; (5) 在 $\text{LiCl-Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-LiNO}_3$ 三角形内的任何体系, 无论经过什么结晶过程, 最后都将成为 LiCl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 LiNO_3 三种晶体的混合物。

通过上述结晶过程的讨论我们可以看到, 在可逆交互体系中, 两个不稳定对角线中可以挑出一对“比较稳定”的对角线来, 如图

35. 4-5 中的 $\text{LiCl}-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 对角线。此对角线上的任何一个体系(包括对角线的交点 c 在内)经过一系列的结晶过程(包括转熔反应)后最后均剩下 LiCl 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的混合晶体,在这一点上有点“像”不可逆三元交互体系中的稳定截面。由于 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 LiCl 的一次结晶面沿着单变线 E_p 的部分是彼此相接的,因而这两个盐的晶体可以在有熔体存在的条件下彼此成平衡,在转熔反应结束后剩下 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 LiCl 。因此,用配制组成为对角线交点的体系(图 35. 4-5, c 点)加以熔融后再冷却来决定稳定对角线或副分三角形时,不仅应当关心重新结晶后的物相组成,而且应当知道整个结晶过程。只要研究冷却曲线就很容易将两者区别开。

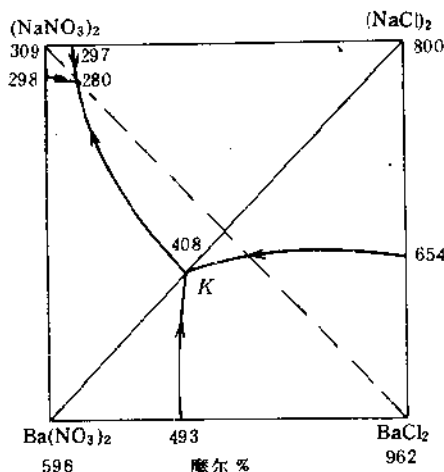
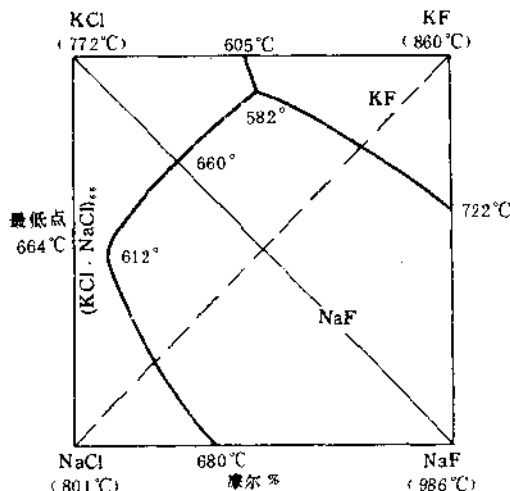


图 35. 4-6 $\text{NaNO}_3-\text{NaCl}-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2-\text{BaCl}_2$ 体系

最后,以 $\text{NaNO}_3-\text{NaCl}-\text{BaCl}_2-\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 体系为例(图 35. 4-6),看看介于可逆与不可逆三元交互体系的情况。由图可见,熔点温度为 408°C 的无变点 K 刚好落在 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2-\text{NaCl}$ 的对角线上,其性质与结晶过程很清楚,无需在此多加解释。



4.2.2 有固溶体生成的三元交互体系

下面以 KCl-KF-NaCl-NaF 体系(图 35.4-7)为例说明体系中有固溶体生成的相图特点。本体系中四个二元体系中有三个是低共熔型的,而 NaCl-KCl 体系生成带有最低点(664°C)的连续固溶体。 KCl-NaF 是稳定对角线,也属低共熔型。可以把相图副分成二个简单类型的三元体系。 KCl-NaF-KF 是三元简单低共熔型;在 NaCl-KCl-NaF 体系中只有一条带有最低点的单变线。因为有一对体系生成连续固溶体,所以交互体系中一次结晶面只有三个,分别为 KF , NaF , $(\text{KCl}, \text{NaCl})_{\text{ss}}$ 。

在体系 $\text{RbCl}-\text{Rb}_2\text{SO}_4-\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4$ 中(图 35.4-8);有二个二元体系($\text{RbCl}-\text{KCl}$ 体系与 $\text{Rb}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$ 体系)生成连续固溶体,其液相限分别从 $\text{KCl}(775^\circ\text{C})$ 与 $\text{K}_2\text{SO}_4(1076^\circ\text{C})$ 规律地向着 $\text{RbCl}_2(730^\circ\text{C})$ 与 $\text{Rb}_2\text{SO}_4(800^\circ\text{C})$ 方向降低;其余两个二元体系仍是简单低共熔型体系。故单变线也是规律地从 $e_1(690^\circ\text{C})$ 向着 $e_2(642^\circ\text{C})$

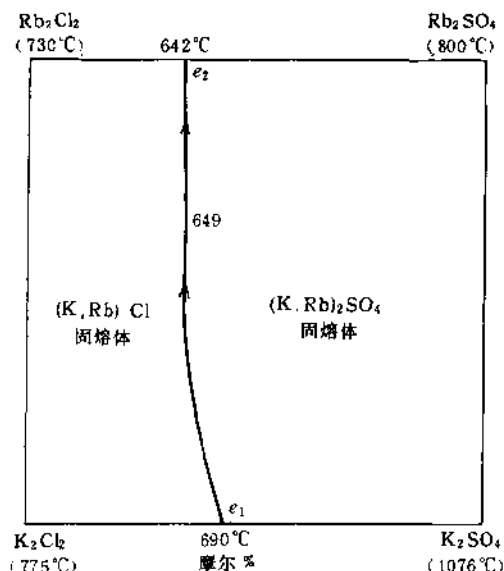


图 35.4-8 $\text{RbCl-Rb}_2\text{SO}_4\text{-KCl-K}_2\text{SO}_4$ 体系

逐渐单调地降低。所以,整个交互体系只有两个一次结晶面,颇为简单。如果要副分的话,本体系两条对角线都符合稳定对角线的要求,不管用哪一条对角线来副分都是得到两个相同类型的简单三元体系。

从以上两个实例可以看到,生成连续固溶体,使物相数目减少,从而减少了一次结晶面与单变线的数目,使图型变得简单了。

4.2.3 在二元体系中有化合物生成的三元交互体系

以 $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ 三元交互体系为例。在 $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ 二元体系中有一固液同组成的化合物 $\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{WO}_4$ 生成,故物相数增加一个。本体系内应有 5 个一次结晶面,分别属于 LiCl , Li_2WO_4 , $\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{WO}_4$, K_2WO_4 和 KCl 。体系不但可以用稳定对角线来副分(本体系为 $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-KCl}$ 对角线),同时可以用固液同组成化合物进行副分,其副分结果如图 35.4-9,成为三个

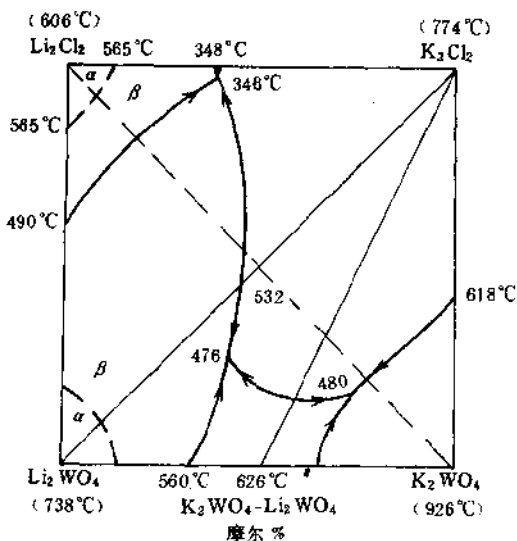
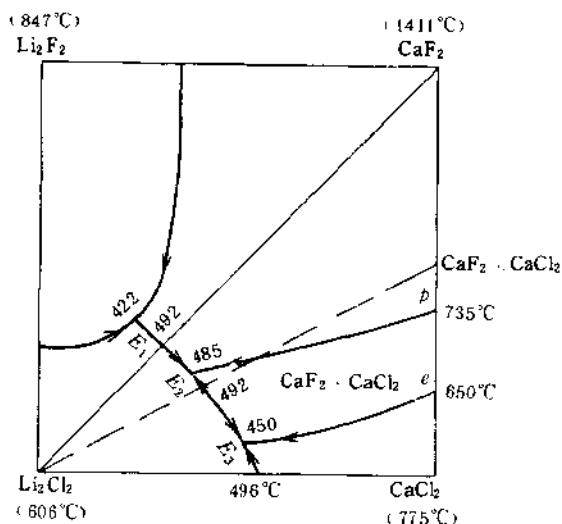


图 35. 4-9 $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ 体系

简单的低共熔型三元体系相图。顺便指出,因 LiCl 与 Li_2WO_4 在高温下有多晶转变,从而在 LiCl 和 Li_2WO_4 一次结晶面上各有一条多晶转变线,进一步把 LiCl 一次结晶面分裂成 $\alpha\text{-LiCl}$ 和 $\beta\text{-LiCl}$ 的一次结晶面; Li_2WO_4 也是如此。故本体系内总共有 7 个一次结晶面。

对于 $\text{KF-NaF-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 体系(图 35. 4-10), $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 二元体系中生成连续固溶体, $\text{KF-K}_2\text{CO}_3$ 二元系有一固液同组成复盐 $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ 生成。 $\text{NaF-K}_2\text{CO}_3$ 是稳定对角线,可把体系副分成两个简单的三元体系。 $\text{NaF-K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 体系中只有一条单变线,温度从 690°C 规律地降到 558°C ; $\text{NaF-KF-K}_2\text{CO}_3$ 体系属于图 35. 4-5 可逆三元交互体系的相图类型,有两个无变点,分别为三元低共熔点 E 和三元转熔点 p 。要提醒的是, $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ 固然是固液同组成化合物,但 p 是处于 $\text{NaF-KF-KF} \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ 组成三角形之外,在三元系中它将进行转熔反应,所以不能用它进行副



$\text{CaCl}_2\text{-LiCl-CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ 的组成三角形内,进行的应是转熔反应。因此,在考察相图时,如只注意外形相似而没有作仔细分析,就可能得出错误的结论。

4.2.4 在体系内部有化合物生成的三元交互体系

在 K_2SO_4 - $MgSO_4$ - $MgCl_2$ - KCl 体系中(图 35.4-12),一个特点是在体系内部有一固液同组成的复盐 $KMgClSO_4$ 生成。同时,在体系的两个侧边上又有两个化合物 $(KMg)_2(SO_4)_3$ 和 $KMgCl_3$ 生成。故本体系内有 7 个一次结晶面。根据三个固液同组成化合物所具有的性质,可副分成 4 个三元低共熔型体系,它们的低共熔点分别为 E_1, E_2, E_3 和 E_4 。 $KMgClSO_4$ - $KMgCl_3$ - $MgCl_2$ - $MgSO_4$ 四边形是属图 35.4-5 的可逆交互体系,有两个无变点 E_5 与 P 。这样,看来很复杂的体系,经副分后就只有两种简单的相图类型。

以上我们用实际例子讨论了若干简单、典型的相图类型。虽然实际体系一般较为复杂,只要能熟练地掌握几种基本相图类型,又

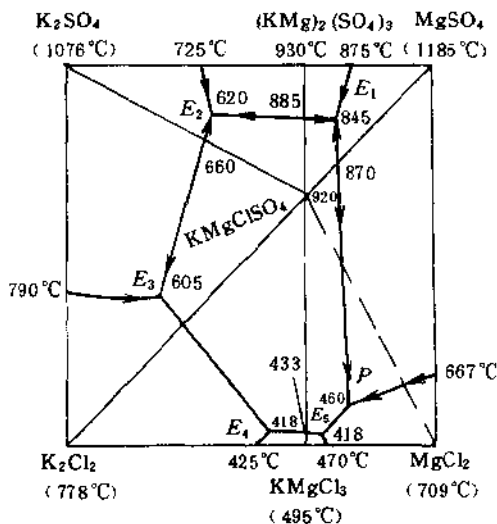


图 35.4-12 K_2SO_4 - KCl - $MgCl_2$ - $MgSO_4$ 体系

熟悉副分的方法,经过一定的实践,结合实际相图认真分析,再复杂的相图也会变得比较容易理解。

4.3 金属-金属卤化物体系

早在 1807 年 Davy 在电解熔融 KOH 时,发现无色的熔体变成红褐色。此现象被以后的研究者所证实,并发现在其他类型的熔盐电解时,也有类似的现象出现。这是电解析出的金属“溶解”于其相应熔盐之中而出现的现象。由于电解析出金属的“溶解”损失,从而使电流效率大为降低。要提高电流效率,就要对金属与其相应盐的作用本质有所了解,为此许多研究者进行了大量的工作,并提出各种见解。

这里我们从相平衡的角度,以金属-金属卤化物体系为对象来论述这一问题。先讨论这类体系相图的测定方法,尔后研究它们的

相图类型,探讨相图类型和金属-熔盐相互作用本质间的关系及其规律。

4.3.1 金属-金属卤化物体系相图的测定

测定相图的实验方法与前面(4.1节)讨论的大体相似。但是结合这类体系的特点,设计的仪器五花八门,不胜枚举。这儿只拟讨论测定相图时某些共同的方面。

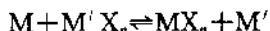
原材料要有足够的纯度。除了重视无水盐制备的质量外,金属表面氧化物的去除也不可忽视。由于金属与熔盐容易氧化、吸潮……因此在配制样品时,一般应在干燥的惰性气氛下进行。

在样品进行热处理时,热处理容器(由硼硅玻璃、石英、不锈钢等材料制成)应先抽空、充氩气(或氮气),反复多次,赶尽空气后封闭。

根据样品的不同性质,差热分析所用的坩埚(或安瓿)通常用带有盖的硼硅玻璃、石英、钼或钽制成,在封闭的惰性气氛(N_2 , Ar)下进行分析。仪器装置要根据需要适当进行改装。

4.3.2 金属-金属卤化物体系相图

金属-金属卤化物体系包含 $M-MX_n$ 与 $M-M'X_n$ 二种类型。后者有以下平衡关系:



这是 4.2 节中反应式(3)的三元交互体系,其中各种相图类型前面已讨论过,这儿不再赘述。这儿着重讨论前者。以下凡是提到“金属-金属卤化物体系相图”,均指相同金属原子的 $M-MX_n$ 型相图。

对 $M-MX_n$ 型体系相图研究得并不充分,现已报道的相图,仅限于那些直接与熔盐电解制备金属有关的体系。其相图类型主要可分为以下四类。

1. 液相分层

绝大部分碱金属(Li, Na, K, Rb, Cs)、碱土金属(Ca, Sr, Ba)的卤化物(Cl, Br, I)与金属构成的体系相图均属于本类型。

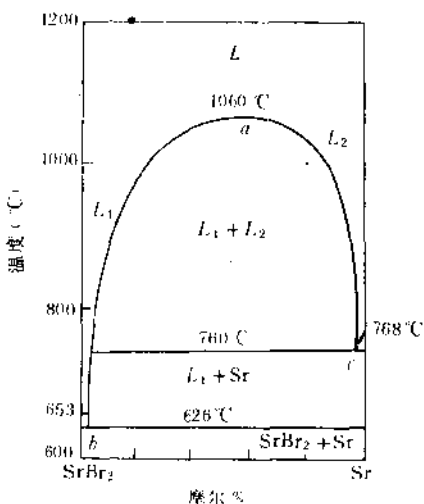


图 35.4-13 Sr-SrBr₂ 体系

为了讨论的方便,现

简单地以 SrBr₂-Sr 体系为

例,介绍其相图。图 35.4-

13 为该体系相图。Sr 的熔

点为 768°C,在 Sr 中加入

SrBr₂,达平衡后,Sr 的熔

点降低 8°C 达 760°C (T_c 令

为 L_2 相),出现一相当于

单转的水平线。同样的 Sr

加入 SrBr₂ 之中,达平衡

(令为 L_1 相)使得 SrBr₂ 熔

点降低 7°C (到 T_b),出现

一水平的低共熔线。随着

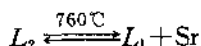
温度的升高, L_2 相与 L_1 相

的溶解度分别沿着 $\hat{ca}$ 和 $\hat{ba}$

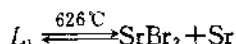
加大。当温度大于 1060°C (T_a) 二者完全互溶,而成 L 相;温度低于

T_a , L_1 和 L_2 两相分层,故 a 也称为临界点。

在温度为 T_c 时,进行的无变反应为



这种反应称为单转反应。反应结果 L_2 相消失。在温度为 T_b 时,进行低共熔反应为



现已报道的属于本类型的相图有^[1]: M-MF_n ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ 和 Sm)、 M-MCl_n ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce}, \text{Cd}$)、 M-MBr_n ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce}$) 和 M-MI_n ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

和 Zn)等。

综上所述,我们可以得出如下结论:

(1)液相分层型的体系,除个别几个外,大部分处于周期表的 S 区。反过来说,周期表中 S 区的大部分金属与其卤化物能相互溶解,当温度高于临界温度时,两者无限互溶。

(2)M-MF 体系($M=Li, Na, K, Rb, Cs$)

由图 35.4-14 可见,除 LiF 外,MF 的熔点随 M^+ 离子半径的增加而降低。由于具有 2 电子构型的 Li^+ 有极强的极化力,使共价键成分增加,因而 LiF 熔点低于 NaF。不仅 LiF, LiX 的熔点也无例外地低于 NaX($X=Cl, Br, I$)。单转温度的变化规律也与 MF 熔点变化规律相同。但是临界温度 T_c 毫无例外地由 Li-LiF 体系至 Cs-CsF 体系单调地降低。

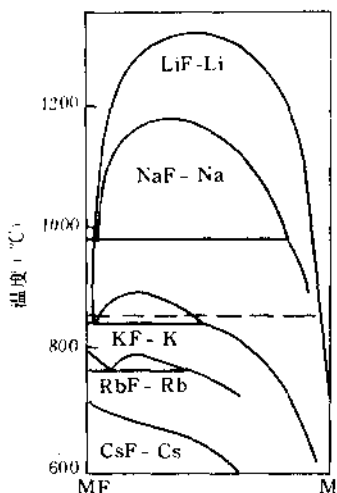


图 35.4-14 M-MF 体系, $M=Li, Na, K, Rb, Cs$

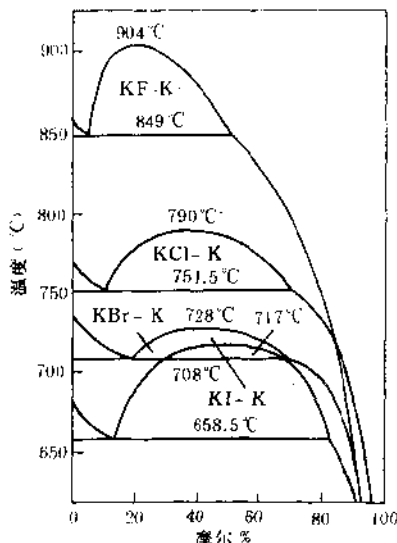


图 35.4-15 K-KX($X=F, Cl, Br, I$)体系

(3)K-KX 体系($X=F, Cl, Br, I$)

由图 35.4-15 可见, KX 熔点按 KF-KI 顺序规律地降低。因阳

离子相同,阴离子的变形性随离子半径增加而递增,KX 阴阳离子间的键,其共价成分增加,遂使 KX 的熔点从 KF-KI 逐渐降低。单转温度和临界温度也随 KX 熔点降低而降低。

由图还可以看出,金属 K 在其盐中有颇大的溶解度,且随阴离子半径加大而有加大之势。

在 Na-NaX 和 Rb-RbX(X=F,Cl,Br,I)体系中有类似的变化规律。

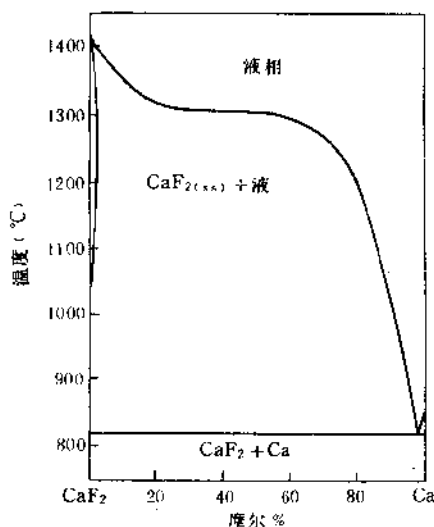


图 35.4-16 Ca-CaF₂ 体系

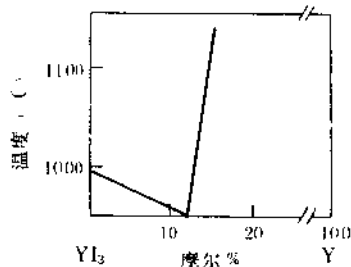


图 35.4-17 Y-YI₃ 体系

2. 低共熔型体系

以 Ca-CaF₂ 体系为例(图 35.4-16)。Bredig 不但测定了该体系的相图,而且还获得高温时 Ca 在 CaF₂ 中的固溶度(1060°C 时为 0.4 摩尔%Ca;1265°C 时为 2.0 摩尔%Ca)。本体系有一个液相区 L,一个固溶体区 CaF_{2(ss)},二个两相区,分别为 CaF_{2(ss)}+L 与 Ca+L。体系内无化合物生成,故应属低共熔型体系。

显而易见,在液相区 Ca 与 CaF₂ 完全互溶。在高温时,固相

CaF_2 尚能固溶一定量的 Ca 。

$\text{Ba}-\text{BaF}_2$ 和 $\text{Yb}-\text{YbF}_3$ 的相图也属于此类型。

顺便指出,文献上还报道过若干体系(图 35.4-17),看起来属于本类型体系,但由于它只限于相图的很小的一部分,其相图的全貌尚不清楚,难下定论。已见文献报道的有 $\text{M}-\text{MCl}_3$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Er}$), $\text{La}-\text{LaBr}_3$, $\text{M}-\text{MI}_3$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Er}$)。

3. 有低价化合物生成的体系

金属-熔盐体系具有实际意义的主要在富盐区,因而相图研究的重点也在这部分,而富金属区的相图文献报道甚少。现以 $\text{Dy}-\text{DyCl}_3$ 体系为例(图 35.4-18),讨论其特点。

由图可见,在富 DyCl_3 区有二个低价化合物(DyCl_2 和 $\text{DyCl}_{2.1}$)生成。它们是由金属 Dy 和 DyCl_3 相互作用的结果。就本体系而言,金属的“溶解”损失主要是以低价化合物的形式存在。如组成 <30 摩尔% Dy , 温度为 T_x 的熔体,当它冷却时将析出 DyCl_3 和 $\text{DyCl}_{2.1}$ 的混合盐,而没有金属 Dy 存在。如有游离的金属 Dy 存在,它会自发地与多余的 DyCl_3 作用,生成 $\text{DyCl}_{2.1}$ 和 DyCl_2 , 尔后体系趋于稳定,即体系达到平衡。

属于此类体系的相图,现已有报道的列于表 35.4-1。

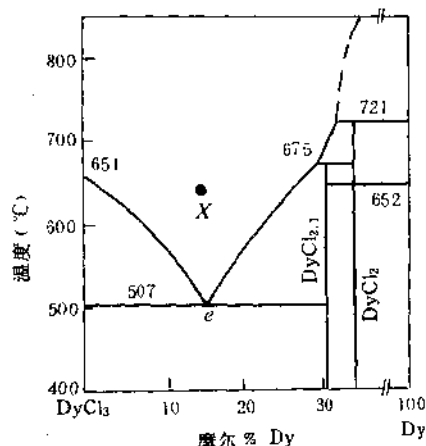


图 35.4-18 DyCl_3 - Dy 体系相图

表 35.4-1 有低价化合物生成的体系

体 系	生 成 的 低 价 化 合 物
Fe-FeF ₃	FeF ₂
Sc-ScCl ₃	ScCl ₂ , ScCl _{2.6}
La-LaCl ₃	LaCl ₂
Pr-PrCl ₃	高温液相分层, 低温有 PrCl _{2.3} 生成
Nd-NdCl ₃	NdCl ₂ , NdCl _{2.25} , NdCl _{2.29} , NdCl _{2.33}
Sm-SmCl ₃	SmCl ₂ , Sm ₅ Cl ₁₁
Gd-GdCl ₃	GdCl _{1.58}
Dy-DyCl ₃	DyCl ₂ , DyCl _{2.1}
Tm-TmCl ₃	TmCl ₂ , 其他 7 个化合物
Mo-MoCl ₆	MoCl ₄ , MoCl ₃
Ga-GaCl ₃	Ga ₄ Cl ₉ , GaCl ₂ , GaCl
Au-AuCl ₃	AuCl
In-InCl ₃	InCl, InCl ₂ , In ₄ Cl ₇ , In ₂ Cl ₃
Bi-BiCl ₃	BiCl
Te-TeCl ₆	Te ₃ Cl ₂ , TeCl ₄
Sc-ScBr ₃	ScBr _{1.5}
Pr-PrBr ₃	PrBr _{2.4}
Ta-TaBr ₅	TaBr ₄ , TaBr _{2.83} , TaBr _{2.5} , TaBr _{2.33}
Bi-BiBr ₃	BiBr
Te-TeBr ₆	Te ₂ Br
La-LaI ₃	LaI _{2.4} , LaI ₂
Ce-CeI ₃	CeI _{2.4} , CeI ₂
Pr-PrI ₃	PrI _{2.5} , PrI ₂
Nd-NdI ₃	NdI _{1.95}
Gd-GdI ₃	GdI _{2.04}
Ta-TaI ₅	TaI ₄ , Ta ₆ I ₁₄
Cr-CrI ₆	CrI ₃ , CrI ₂
Tl-TlI ₃	TlI, Tl ₃ I ₄
Sn-SnI ₄	SnI ₂
Bi-BiI ₃	BiI
Te-TeI ₆	TeI

虽然对此类体系研究得很不充分,但从已报道的体系来看,其

相应金属均为元素周期表中处于d区,p区的元素和含有f电子的稀土元素。到目前为止,尚未见有低价化合物生成的报道。显然,这是由金属原子本身的结构特点造成的。

4. 两相几乎不互溶的体系

以 Pb-PbCl_2 体系(图 35.4-19)为例。当体系达到平衡后,经差热分析发现,在 328°C (Pb 的熔点)有一条平行于组成轴的直线,即铅的凝固温度在所有组成的样品中均不变。这说明 PbCl_2 几乎不溶于 Pb 。 PbCl_2 的熔点为 500°C ,当与 Pb 共熔时,其熔点沿 $\overline{abc}$ 方向略有降低,抵达 c 点时温度为 486°C 。这说明 Pb 部分地溶于 PbCl_2 之中,从而使 PbCl_2 凝固点降低。

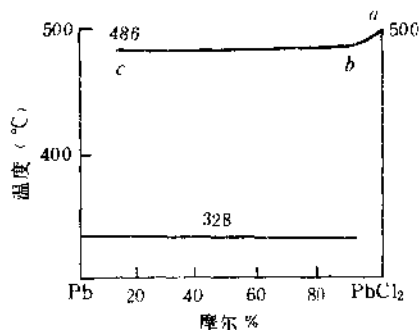


图 35.4-19 Pb-PbCl_2 体系

属于本类型的体系,已见报道的有 M-MCl_n ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Al}$)。

4.3.3 从金属-熔盐相图来看其相互作用的性质

活泼金属常是通过电解其相应熔盐来制取的。电流效率的高低,取决于电解析出的金属能否有效地分离收集起来。如果电解析出的金属挥发、氧化、溶于或部分溶于相应的熔盐及与其盐相互作用生成低价化合物等,电流效率就低。因此,许多学者很重视研究提高电流效率的方法。他们探讨金属与其盐相互作用的性质,研究这种作用的本质,有针对性地采取一些措施,以提高电流效率。前人已做了大量的工作,积累了丰富的经验,提出了若干理论。例如,有人认为生成金属雾,或金属在其盐中溶解生成原子-分子真溶液,也有人认为金属与其盐发生化学反应,可以生成低价化合物。

通过以上对金属-熔盐相图类型的讨论,可知:

(1)在液相分层与低共熔型体系内,确实存在原子或分子的真溶液。这两类的相图所涉及的金属元素,主要的是处于周期表的 S 区。从有关相图的报道来看,未见有低价化合物生成。本区元素通常不具有变价性质。有人报道了 800℃ 时某些金属在它盐中的溶解度。从表 35.4-2 可见,相图类型相同,阴离子同为 Cl,阳离子半径相差无几的几个体系,金属在其盐中的溶解度随阳离子/阴离子价数比急剧增加。

表 35.4-2 800℃ 时某些金属在其盐中的溶解度

金属元素	盐	阳离子半径(纳米)	阳离子/阴离子(价数比)	溶解度(摩尔·%)
K	KCl	0.133	1	1
Sr	SrCl ₂	0.113	2	20
Ce	CeCl ₃	0.115	3	33

这个实验事实可以从结构上得到解释:在卤化物的晶体中,卤离子远比金属离子大,这些大卤素离子作紧密堆积,离子半径较小的金属离子占据紧密堆积的八面体空隙之中,而八面体空隙数目与一价金属离子数相等。因此,在一价阳离子的卤化物中,八面体的空间实际上已经完全被填满,要在它们中间插入被溶解的金属是困难的,故金属 K 在 KCl 中的溶解度只有 1 摩尔%。

在二价及三价的盐中,相应地有 1/2 及 2/3 的空位没有被占据。所以,当盐中阴离子与阳离子的价数比最大时,金属在这种熔盐中将有最大的溶解度。在高温下,熔体中原子、离子和原子团的热运动,有利于金属与熔盐的互溶性。

(2)从相图可知,在某些体系中低价化合物能稳定存在。这些体系所含的金属正是处于周期表内具有变价性质的 d 区、p 区的金属元素和含有 f 电子的稀土元素。

(3)在某些情况下,金属-熔盐体系中生成“真溶液”和“低价化合物”两种性质的作用同时存在。如 Bi-BiBr₃(图 35.4-20)的全相图,它既有低价化合物 BiBr 生成,同时在温度超过临界温度 538℃(62 摩尔%)时,Bi 和 BiBr₃ 完全互溶。由图 35.4-20 可知,当

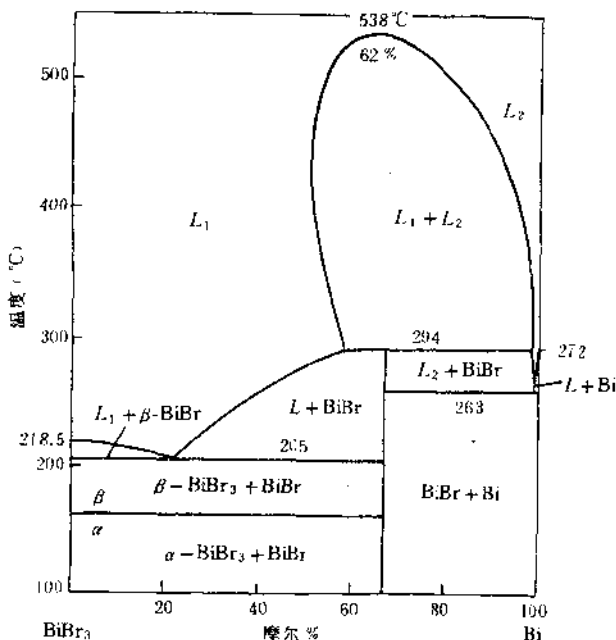


图 35.4-20 Bi-BiBr₃ 体系

体系温度高于 294℃ 时, 低价化合物 BiBr 分解, 溶解损失的主要表现为 Bi 能大量地溶于 BiBr₃ 中。当温度低于 294℃ 时, 溶解损失主要是由生成低价化合物 BiBr 引起的。

4.4 熔盐相图与物理化学性质

近代研究表明, 晶态物质熔融时, 也就是转变为液态时, 其晶体结构所特有的各质点间排列的长程有序实际上已消失, 而质点间相对排列的短程有序在一定程度上还是保留着。在温度接近体系熔点时, 熔体仍然保持着固态晶体物质的某些基本特征。因此, 在一定程度上可以由熔盐相图预测该体系熔体某些物理化学性质的变化规律; 反之, 由体系物理化学性质的变化规律, 可推断体系

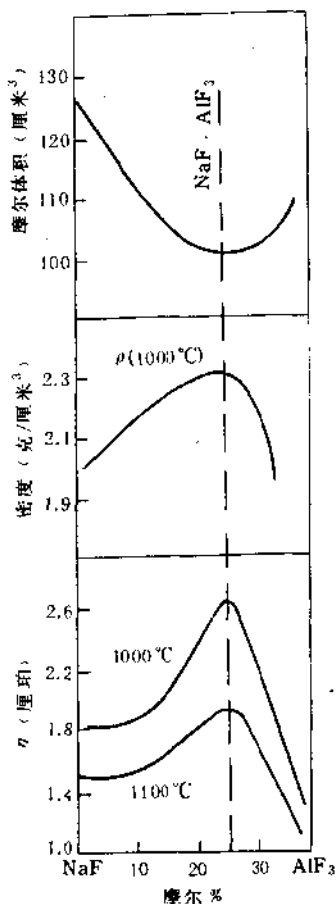


图 35.4-21 NaF-AlF₃ 体系相图与若干物理化学性质的关系

相图的某些信息。

4.4.1 熔盐相图与熔盐密度

熔盐密度的数值不论在实用上还是在理论上都有很大价值。在理论上,根据偏摩尔体积的变化情况,可以研究熔盐的结构。熔盐混合物的密度与组成的关系曲线能部分地反映出该体系的结构与组成的关系。例如,若混合物中有配合物或配离子形成,则曲线可能出现最高点或最低点。在图 35.4-21 中,NaF-AlF₃ 体系有一化合物 Na₃AlF₆ 生成,则在 AlF₃ 浓度 25.0 摩尔%处出现明显的密度最高点及摩尔体积最低点。

一般说来,若两种盐的状态图是有简单低共熔点或是连续固溶体,则熔体的密度-组成关系曲线不具有最高或最低点。但是,由于一般都不是理想熔体,故服从直线关系的极少。

4.4.2 熔盐相图与熔盐混合物的粘度

二元熔盐体系中液相结构的变化很显著地反应在粘度的变化上。一般说来,粘度与组成的关系曲线大体可以分成以下四种:

(1) 熔体生成不解离的化合物,则曲线上有尖锐的最高点。最

高点的组成相当于化合物的组成(图 35.4-22 中 *a*)。在图 35.4-21 中,由于生成化合物 Na_3AlF_6 ,则 1000°C 与 1100°C 的粘度等温线在 25 摩尔% AlF_3 处出现尖锐的最高点。

(2) 熔体生成化合物,而化合物又部分分解。这种体系的粘度等温线上有一平坦的最高点(图 35.4-22 中 *b*) 最高点与生成化合物的地方有一些偏离。

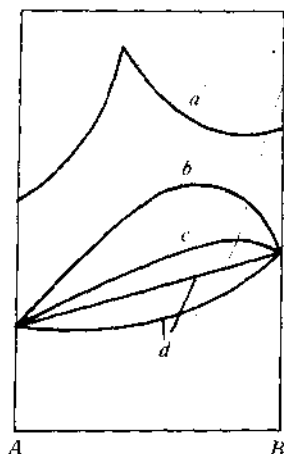


图 35.4-22 粘度等温线的
几种类型

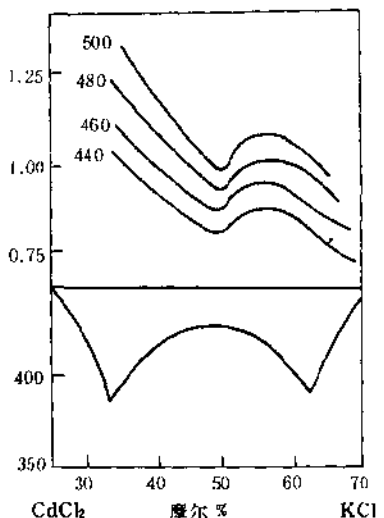


图 35.4-23 CdCl_2 - KCl 相图与熔体的
电导等温线

(3) 若熔盐发生缔合作用,而缔合分子又部分解离,则粘度等温线是一无最高点的曲线(图 35.4-22 中 *c*);

(4) 熔盐结构与组成无关,粘度等温线是一条直线或稍有点弯曲(图 35.4-22 中 *d*)。

4.4.3 熔盐相图与熔体电导

如果两个导电的盐类在熔融状态下相互作用生成二元化合物或配合物,则一般情况下应该改变熔体的离子结构。可能在熔体内

已形成配合物或配离子,因而是活泼性较低的离子,故其电导降低。显然,在电导组成图上,电导最低点应与配合物的组成相对应。由图 35.4-23 可知,在 $\text{CdCl}_2\text{-KCl}$ 体系中,组成在 30—70 摩尔% KCl 范围内,有固液同组成的 $\text{CdCl}_2 \cdot \text{KCl}$ 生成,电导等温线上出现最低点。

上述提到的熔盐相图与若干物理化学性质间的关系,是较有代表性的结果。由于熔体高温时结构颇为复杂,且研究得也不甚充分,例外者颇多。即使有所联系,也仅限于有固液同组成的化合物生成的情况,其他类型相图很难总结出系统的规律来。因而,只能说若在固态时有化合物生成,则熔点附近熔体的某些物理化学性质应该有所反映。最后结论只能由实验结果来决定。

4.5 熔盐体系相图的应用

熔盐体系相图是一个具有丰富内容的信息库,在科研、生产上得到广泛的应用。

4.5.1 在电解制备 Nd-Fe 合金中的应用

相图不仅可以指导新生产方法的设计,而且可以为进一步提高生产效率和改进生产方法提供信息。电解制备 Nd-Fe 合金就是一个很好的实例。

随着高性能永磁材料 Nd-Fe-B 的开发与应用,社会上对稀土金属钕的需求量急剧增加。由于稀土金属活泼性很强,故通常采用熔盐电解法来制备。制备稀土金属的电解质体系有两类: $\text{RECl}_3\text{-MCl}_n$ (或 $\text{RECl}_3\text{-MCl}_n\text{-M}'\text{Cl}_m$) 和 $\text{REF}_3\text{-MF}_n\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE 为稀土金属, M, M' 为碱金属或碱土金属, n, m 为 1 或 2)。前者为稀土氯化物体系,后者称为稀土氧化物-氟化物体系。虽然后一种方法电流效率较高,研究工作也很活跃,而且还有成功的报道,但它也有某些缺点。例如,电解温度偏高(1000℃以上),熔融的氟化物对坩埚腐蚀甚大(需采用特制的钼坩埚),而且 RE_2O_3 在熔盐中溶解度偏

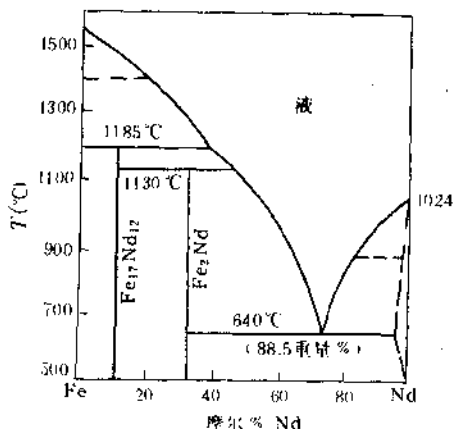


图 35.4-24 Nd-Fe 二元相图

小(一般为 2—4%),需要严格控制加入 RE_2O_3 的速度。前者电解槽结构简单,材料易得,操作易行,并有现成的设备,故氯化物熔盐电解法制备稀土金属是国内外常用的方法之一。由于金属钕的熔点为 1024°C ,故电解制备金属钕的温度应高于 1024°C 。在这样高的温度下,含稀土钕氯化物电解质的挥发,电解析出的金属钕在电解质中的溶解损失和金属在高温下的氧化作用极为严重,使得电解制备金属钕几乎不可能进行。但是,由 Nd-Fe 二元合金相图(图 35.4-24)可见,虽然 Fe 的熔点高达 1535°C ,Nd 为 1024°C ,但二者形成低共熔合金(88.5wt%Nd),其熔点可降低至 640°C 。与金属 Nd 熔点相比,几乎降低了 400°C ,且这样组成的钕铁合金正是制备 Nd-Fe-B 极好的中间合金。

利用此原理,人们设计了图 35.4-25 的电解槽,把纯铁作为阴极,石墨坩埚作为阳极,含 NdCl_3 的熔盐体系作为电解质,电解温度选在 $700\text{—}800^\circ\text{C}$ 。当电解进行时, Nd^{3+} 离子在 Fe 阴极上还原析出,并与其合金化。当金属 Nd 在 Fe 上的浓度达 88wt% 左右时,合金呈液态滴下,进入收集器内(此时 Nd-Fe 合金的比重远大于电解质)。这时阴极上又出现新鲜 Fe 表面,电解继续进行,Nd-Fe

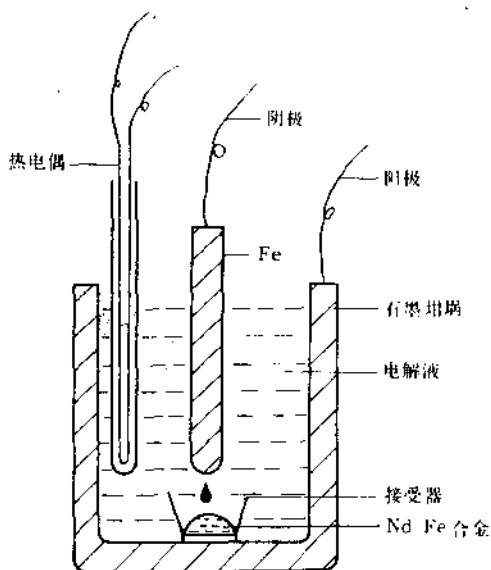


图 35.4-25 电解制备 Nd-Fe 合金的电解槽示意图

合金不断生成,滴下。如此往复,Fe 不断消耗,组成 $\sim 88\text{wt}\%$ Nd 左右的 Fe 合金在收集器内积累。只要电解条件不变,合金的组成就是稳定的。在此合金基础上,加入一定量的 Fe, B, 就可以制成所需的、高性能的 Nd-Fe-B 永磁材料。

生产方法解决了, Nd-Fe 合金电解出来了, 人们希望提高电流效率, 以降低成本。电流效率的高低, 是由电解质熔盐体系本身的性质所决定的。由 Nd-NdCl₃ 相图可见(见图 35.4-26), 800℃ 时, Nd 在 NdCl₃ 中溶解度达 27 摩尔% Nd, 即 100 个 NdCl₃ 分子中, 可溶解约 37 个 Nd 原子, 并生成一系列低价化合物(NdCl₂, NdCl_{2.27}, NdCl_{2.57}……)。在电解槽中低价化合物又进行电解, 空耗电能, 这就是电流效率低的根本原因。所以, 需要寻找 Nd 在其中溶解度小的电解质组成, 以提高电流效率。为此要测定一系列熔盐体系中 Nd 的溶解损失。换句话说, 就是要测定如下的一系列相

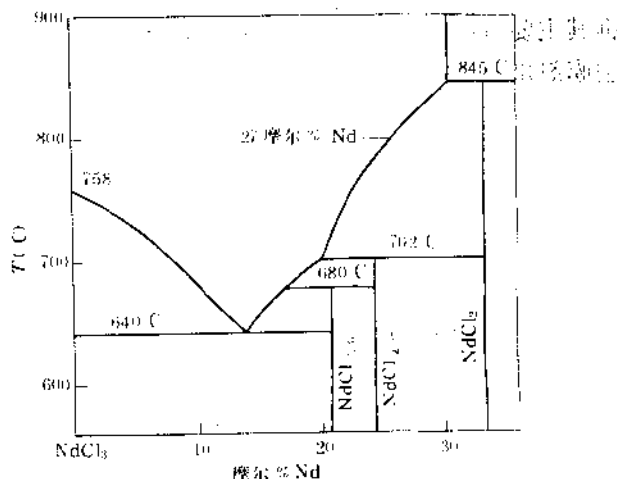


图 35.4-26 Nd-NdCl₃ 体系相图

图: Nd-NdCl₃, Nd-NdCl₃-MCl, Nd-NdCl₃-M'Cl_n-M''Cl_m..... (M, M', M'' 应是得到电子的能力小于 Nd³⁺ 的金属离子; n, m 为 1 或 2)。这是一个相图在熔盐电解中的应用实例。在对电解质的各种物理化学性质(电解质熔点、粘度、电解质与固液的界面张力、电导、密度等)及工艺条件进行系统研究的配合下,使得小试电解制备 Nd-Fe 合金的电流效率提高了 20% 以上。因此有人说,“相图是材料研究的拐棍”。确实如此,相图是一个具有丰富内容的信息库。只要我们在实际工作中自觉地利用相图,研究工作就会少走弯路,取得成效。

4.5.2 在高温铝钎剂研究中的应用

铝的焊接可分为熔化焊与钎焊。前者焊接时母材熔化而使两个铝件焊在一起,其缺点是焊件容易变形,且不好校正;后者是母材不熔化而借助铝钎剂使钎料熔化把两个铝件焊在一起,其特点母材不变形,适用于精密铝焊接,如通讯卫星上用的铝波导,焊件角度要求非常精确。

高温铝钎剂中各组分的作用交错而复杂,不易截然划分,但根据其主要的作用,可以将钎剂分为相应的三个组成部分:覆盖剂、去膜剂和界面活性剂。

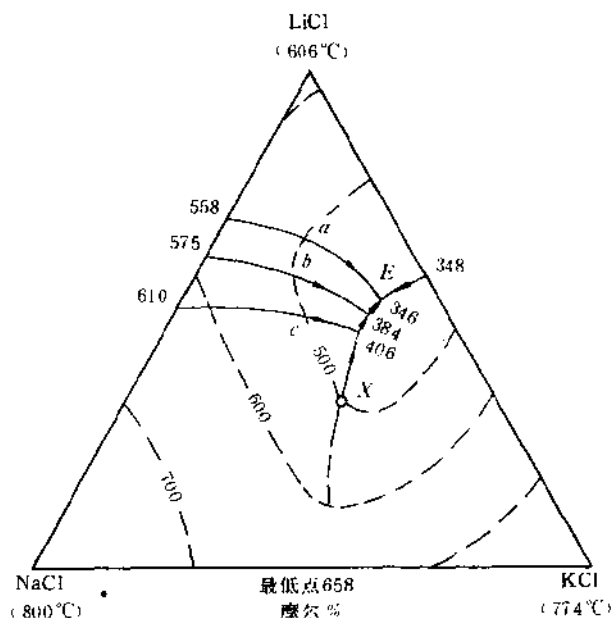


图 35.4-27 LiCl-NaCl-KCl 体系

覆盖剂本身熔化后与母材没有明显的化学作用,然而起着维持和调节钎剂熔点的重要作用。为了对比各熔盐体系用作覆盖剂的实际效果,选取 15 个熔盐体系进行对比,每个体系所选取的组成点的液相限为 500℃。这一点甚为重要,因为熔盐体系的物理化学性质(粘度、表面张力、蒸气压等)与温度关系密切,因此选取的熔盐组成其熔点严格为 500℃,就成为筛选结果可靠性的关键。组成点的选取要完全依靠相图来进行。以 LiCl-NaCl-KCl 体系(图 35.4-27)为例,由相图 500℃熔点等温线便可知 *a*, *b*, *c*, *x* 点的组成。考虑到价格、吸潮性能等因素,选取 *x* 点的组成为妥。在其他

条件不变的情况进行完全相同的流布面积实验,最后得出 LiCl - NaCl-KCl , $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-KCl}$ 等四个体系流动性能最佳。在充分研究界面活性剂和去膜剂之后,利用上述筛选的覆盖剂,成功地获得了若干最佳铝钎剂的配方,在生产实际中得到应用,钎焊出高质量钎件。

4.5.3 低价稀土卤化物相图在研制开发高效发光材料中的应用

低价稀土卤化物相图的研究,不仅加强了人们对低价稀土卤化物的物理化学性质的认识,而且可以预见新的化合物,对新材料的研制和开发具有重要意义。

相图研究可以从热力学角度了解低价卤化物存在的可能性。也可以由相图提取很难得到的热力学数据,丰富人们对低价卤化物的认识,以指导合成低价卤化物,并作为研究其性质与结构关系的依据,为开发新的功能材料打下基础。由低价稀土卤化物所得到的电光源材料已显示了它们的应用前景。将 Sm^{2+} 注入 CaF_2 晶体可以做成激光材料; CeI_2 , GdI_2 和 PrI_2 等具有 $\text{RE}^{3+}(\text{I}_2)\text{e}$ 结构,其导电性与纯金属相似。

1. 以相图为指导可简化与改善合成条件。在研究 $\text{REI}_2\text{-Al}$ 体系相图($\text{RE}=\text{Sm}, \text{Yb}\cdots$; $\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)的基础上,获得了若干新的二元化合物新相。如图 35.4-28 所示, $\text{SmI}_2\text{-KI}$ 二元体系相图中生成的 $2\text{SmI}_2 \cdot \text{KI}(\text{KSm}_2\text{I}_5)$ 与 $2\text{KI} \cdot \text{SmI}_2(\text{K}_2\text{SmI}_4)$ 为两个新相。利用相图知识,以已测定的相图为指导,便于选择合适的温度范围、原料配比及保温方式;同时,由相图的类型也能提供合成新相的难易和纯度的信息。

上述低价钐的碘化物是一类很好的发光材料。合成这类化合物,通常需要预先合成 REI_2 与 Al (A 为碱金属),再由二者按一定比例,在适当的条件下进行合成。因 REI_2 具有易水解、易氧化的性质,故操作复杂,而且有些二价稀土碘化物很难制得纯产物,因而制备纯的新相颇为困难。但是,通过对 $\text{SmI}_2\text{-KI}$ 体系相图的研究,获得了一种简便的一步直接合成法。其方法为:把 KI , Sm 和 HgI_2

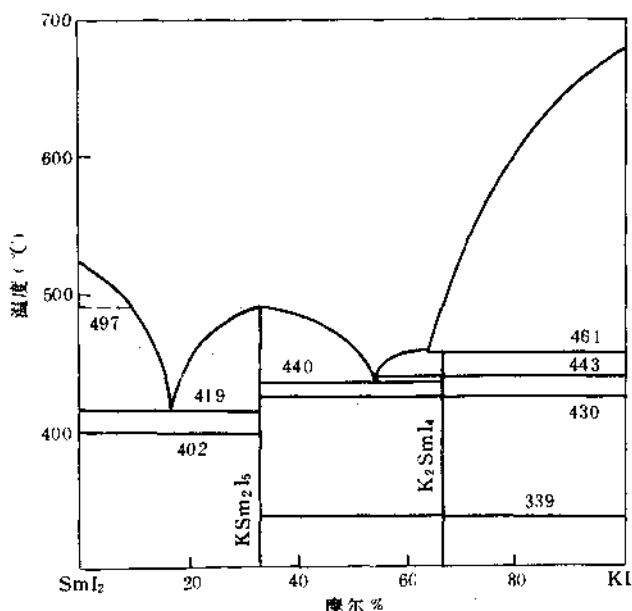
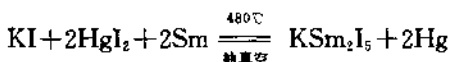


图 35.4-28 SmI₂-KI 体系相图

按一定配比混合在 480℃ 抽真空下保温, 可直接获得 KSm₂I₅ 和 Hg, 通过蒸馏把 Hg 除去, 即得纯的 KSm₂I₅。其反应式为



其次, 由图 35.4-28 可知, KSm₂I₅ 是固液同组成的化合物, 在 480℃ 合成容易获得纯相; 而 K₂SmI₄ 是固液异组成化合物, 在温度高于 461℃ 时 K₂SmI₄ 分解, 因而合成温度应低于 430℃, 难度加大, 甚至难于生成纯相。

2. 通过对低价稀土卤化物相图的研究, 发现了新的多元化合物, 从而促进由单一卤化物灯向多元卤化物灯的开发与发展。

稀土元素具有 4f 电子结构, 使其具有 f-f 组态、f-d 组态之间的跃迁, 因而能产生各种波长的光谱。由此可见稀土有着丰富的光谱, 它们是巨大的光学材料宝库, 可开发很多新型的光学材料。

稀土金属卤化物由于其蒸气压比相应金属的蒸气压高,所以 1960 年以来稀土金属卤化物作为电光源材料而受到广泛重视,被认为是未来的新光源。现在又已从单一卤化物灯(如镝灯、钪灯)发展到多组分卤化物灯(如钪钠灯)。由低价稀土金属碘化物与碱金属、碱土金属、过渡金属碘化物组成的三元或多元化合物,普遍具有高蒸气压、高发光效率、高显色性等优点。有的发光效率可达 130lm/w。与白炽灯相比,其效率提高九倍,因而引起人们的极大兴趣。

3. 通过对 $\text{REI}_2\text{-Al}$ 体系相图的研究,发现了新相,从而促进了新材料的开发。

把 AREI_3 型卤络合物填充到放电灯中,得到了在 400—500nm 波长范围内具有较强发光能力的灯。现已用于印刷、丝印和光刻。由于它的光谱与这些行业所用的高分子感光材料相匹配,所以可大量节约能源。与现在的氙灯比较,节能 80% 左右(即可用 800W 稀土卤化物灯代替 4000W 氙灯)。这种材料与当今使用的传统材料不同,它是具有一定组成与结构的低价稀土卤化物,因而具有独创性和新颖性。进一步研究可望得到具有更普遍应用价值的影视及照明光源。这将大量节约电能,并可美化环境,使照明工业向前推进一步。

参 考 文 献

- [1] E. M. Levin, C. R. Robbins et al., Phase Diagram for Ceramists, Vol. 1—T, The American Ceramic Society.
- [2] R. J. Gale, D. G. Lovering, Molten Salt Techniques, Vol. 2., New York, 1984.
- [3] G. Mamantov and J. Braunstein, Advances in Molten Salt Chemistry, Vol. 4, New York, 1981.
- [4] 顾茵珍、叶于浦,相平衡和相图基础,北大出版社,1991.
- [5] П. И. Федоров, 物理化学分析,徐克敏译,高等教育出版社,1958.
- [6] А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова, "Физическая Химия Расплавленных Солей", Москва, 1957.
"熔盐物理化学"胡方华译,中国工业出版社,1963.
- [7] 郑朝贵、叶于浦,“含稀土熔盐相图研究的综述”,第五届全国相图会议文集, Vol. 1, No. 18, 1988.
- [8] 张启运、郑朝贵、刘淑祺,金属学报, 15(1), p. 109, 1979.
- [9] 郑朝贵,物理, 19(2), p. 93, 1990.
- [10] 王世华,王晓东,物理, 19(3), 1990.

35.5 水盐体系

水盐体系,顾名思义,就是水和盐类组成的体系。海水和盐湖就是由多种盐类和水组成的稀溶液,属于水盐体系。广义的水盐体系还包括除水和盐类以外,含有某种碱或酸的体系。由于碱性物和酸性物在水中可以相互作用生成一系列盐。

水盐体系和一般的凝聚体系有很多相似之处,但又存在不同的特点。即在多种组分中有一个挥发性特别高的水,其余的组分挥发性很小。由于这个特点,在考虑整个体系状态图时,就不能不考虑气相的存在。但是,如只考虑富水部分,温度较低时,可把水蒸气压不太大的部分当作凝聚体系。由于同样的原因,水盐体系不仅在温度下降时,而且在等温蒸发时也会发生结晶过程。

此外,水盐体系中一般不生成固溶体,但经常生成化合物,而且以固、液异组成化合物居多。如在 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系中生成的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 都是固、液异组成的化合物,只有 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是固、液同组成化合物。

5.1 二元水盐体系

5.1.1 组成的表示和作图法

前面曾指出,表示二元水盐体系组成时,常根据 $a=k$ 这一原则。例如在一般盐类溶解度手册中,溶解度常以盐的克(或摩尔数)/100 克水来表示。用这一方法便于和文献数据(历史上)作比较,可免去大量换算。但这种方法有很大的缺点:一是不能运用杠杆规则;二是不太容易从图上看出生成的水合物的组成。因此,尽管它有比较简便的优点,近年来还是被一般表示二元体系组成的方法($a+b=k$)所取代。

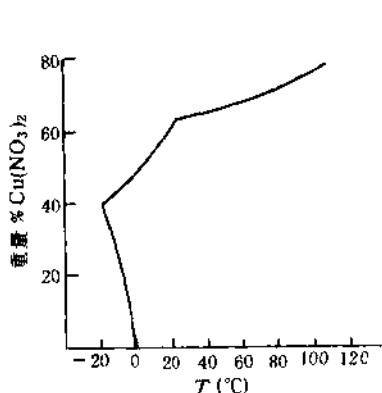


图 35.5-1 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶解度曲线

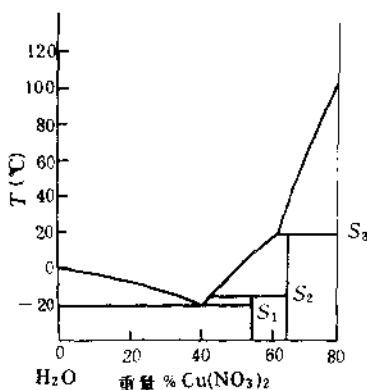


图 35.5-2 $\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
体系状态图

在作图上,传统的二元水盐体系状态图常以温度为横坐标,而以组成(溶解度)为纵坐标,并叫做溶解度曲线。以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系为例,硝酸铜的溶解度曲线如图 35.5-1 所示,而图 35.5-2 为通常的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系状态图。比较图 35.5-1 和图 35.5-2 可以看出,图 35.5-1 中溶解度曲线实质上就是图 35.5-2 (状态图) 中的液相线。从相平衡的角度看,只画出溶解度曲线是很不够的,还需知道和液相平衡的固相组成是什么。读者自己可以根据图 35.5-2 上的数据,在图 35.5-1 上画出相应的固相。

5.1.2 等温蒸发过程

前面已经提到,水盐体系不仅在冷却时,而且在等温蒸发时也能进行结晶过程。现在让我们来讨论等温蒸发过程。它和冷却过程的主要区别是,此时体系温度不变,只是由于水的蒸发,体系总组成在不断改变,体系的总量亦随着不断减少。下面以一个假设的 $\text{H}_2\text{O}-\text{S}$ 体系为例,讨论蒸发过程。

由图 35.5-3 可知,体系中生成的 $\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 均为固、液异组成水合物,而 $\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是固、液同组成水合物。如从浓度为 a 的溶液开始,在 T_1 进行蒸发,体系的状态点将随水分失去

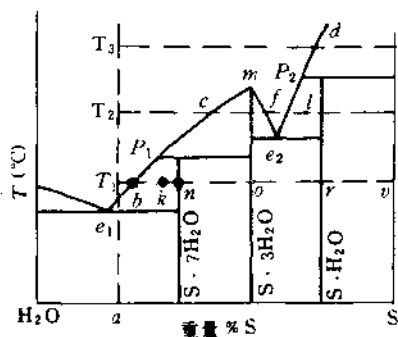


图 35.5-3 假设的 $\text{H}_2\text{O}-\text{S}$ 体系状态图

而逐渐沿水平线向右移动。当状态点变化到 b 点时,将会有 $\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体析出。进一步蒸发到 n 点,体系中 will 只剩下 $\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体。状态点从 b 改变到 n , $\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量不断增加,液相量不断减少的过程,亦就是 $\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的结晶过程。由此可见,状态点分别到达 o , r 和 v 时,体系将分别为 $\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 S 。如状态点分别位于 n 和 o , o 和 r 以及 r 和 v 之间相区内,体系将分别为 $\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 S 两相区。从 T_1 温度下的蒸发过程可以看到,如果要得到纯的 $\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体,蒸发温度就不能超过 p_1 ,脱水量也不能超过 $(n-a)Q/n$,其中 Q 为起始时体系的总量。

如果同样仍从浓度为 a 的溶液出发,不过在 T_2 温度下进行等温蒸发,那末首先析出的就不是 $\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,而是 $\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。如在 T_3 温度下进行等温蒸发,那末一开始得到的晶体就是无水盐 S ,根本不可能得到任何含水化合物。

从图 35.5-3 看,似乎只要蒸发掉所有水分,在任何温度下都能得到纯的无水盐,但实际上并非如此。在低温下蒸发得到的无水盐中常常杂有各种不同的水合物。这是由于固态时脱水不容易,温度低则更不易彻底脱水所造成的。

由此可见,要制备 $\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,温度要在 p_1 以上, m 点以下,体系状态点应在 e 和 f 之间。这样,当蒸发水至状态点组成相当于 $\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 时,液相亦完全消失,体系中只有 $\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。同理,制备纯的 $\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$,最适宜的温度应该在 m 和 p_2 之间,而制备无水盐的最适宜温度则在 p_2 以上。

由上述可知,不论水盐体系中存在多少不同的水合物,只要知

道该体系的状态图,运用相平衡规律,掌握适宜的原料成分、蒸发的温度、脱水量,就能制备体系内存在的任何一种化合物。

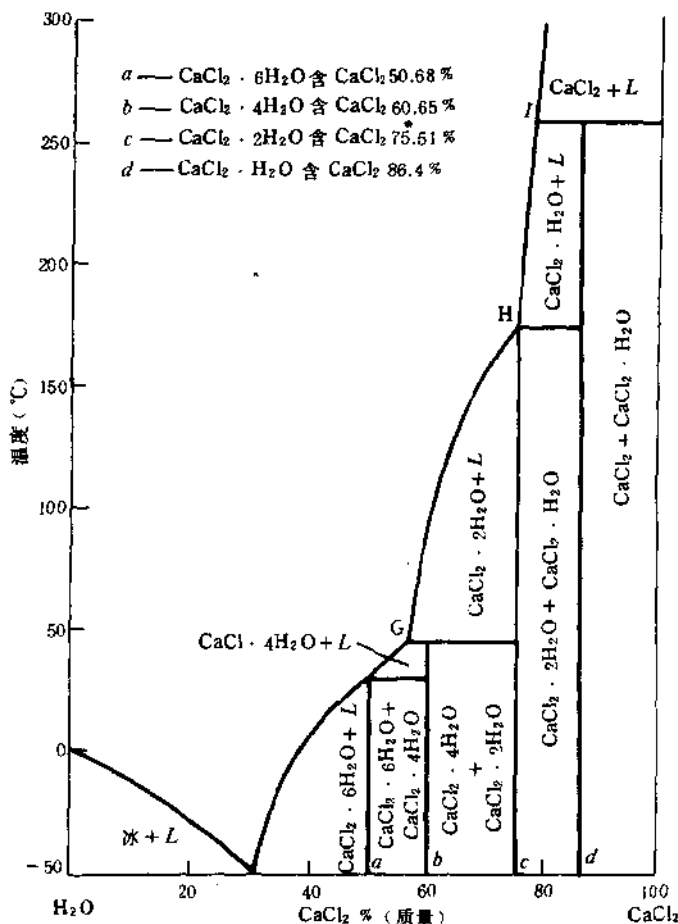


图 35.5-4 $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 二元系相图

5.1.3 相图的应用

工业生产中有关氯化钙的产品有三种规格,是根据 CaCl_2 -

H_2O 体系状态图(见图 35.5-4)而选定的。

从图 35.5-4 可知,该体系内有四种水合物,分别为, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。该体系中,冰和 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 低共熔,温度为 -49.8°C ,组成在 30wt% CaCl_2 。工业上生产的第一种产品是含 40wt% CaCl_2 的水溶液,用来喷洒道路,可消融冰雪,同时亦可用作水泥施工时的防冻剂。在制冰厂中将 40wt% CaCl_2 水溶解,稀释为 30wt% CaCl_2 ,可作冷冻介质使用。第二种产品是 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体,制备时由氯化钙溶液,在温度 $< 175^\circ\text{C}$ ($> G$ 点)下进行蒸发得到,否则就含有杂质($\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 或 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。第三种产品是无水氯化钙,但由于此产品主要用做干燥剂,所以它以 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料,放入反射炉中用烟道气加热至 1000°C 使其脱水。使用这样高的温度,主要使 CaCl_2 强烈水解,冷却后产品中还含有 CaO ,使产品呈疏松多孔,以使产品更有利于吸水。

下面介绍 $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图及其应用。从图 35.5-5 中可以看出,在该体系中有 6 个水合物存在,其中 $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaOH} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 是固、液同组成化合物,而 $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 都是固、液异组成化合物。

不论苛化法还是电解法生产的氢氧化钠溶液,其浓度都为 10% 左右。作为产品,还需将其进一步加工。常见的产品有固体和液体二种。

液碱中如含有较多水分,贮存和运输等费用就要增加,因此生产时以浓度尽量要高些,凝固点尽量低些为好。由图 35.5-5 可知,当 NaOH 含量为 45.5% 时,其结晶温度为 5°C ; 当 NaOH 浓度为 50% 时,结晶温度为 12°C 。所以,通常将 10% NaOH 蒸至 45—50% NaOH 作为成品出售,这样在通常温度下就不会发生凝固,而便于运输和贮存。另外,在上述浓度下, NaCl 和 Na_2CO_3 几乎都呈固体析出,这样就使碱的纯度较高。作为碱液,浓度尽量不要选在 38.8% NaOH 左右。

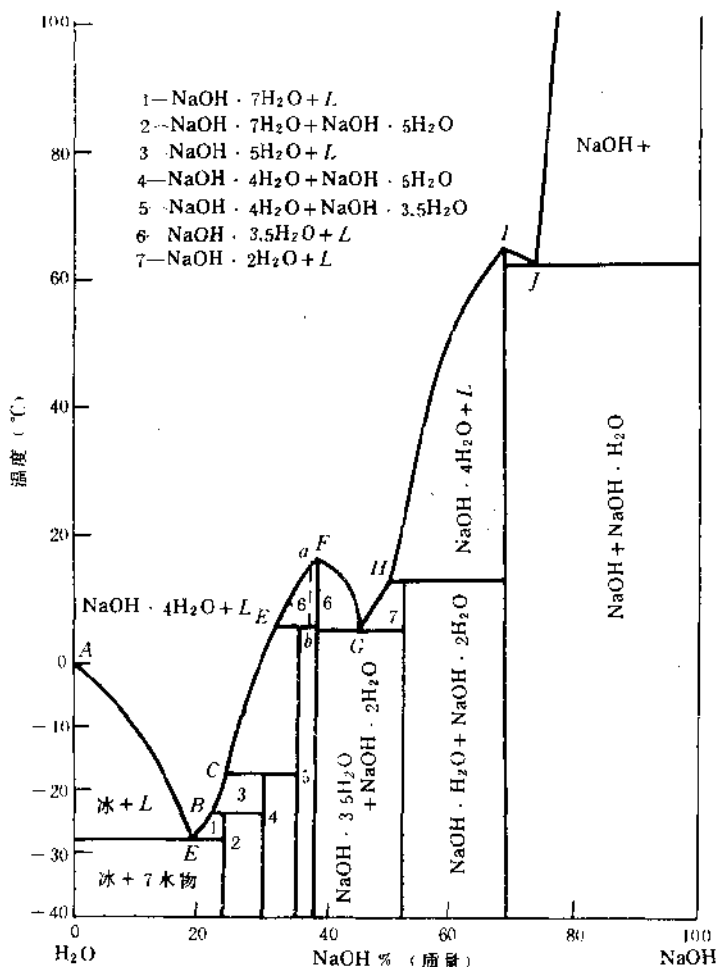


图 35.5-5 NaOH-H₂O 二元系相图

如要得到纯度较高的 $\text{NaOH} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 固体时,通常将~10% 烧碱溶液浓缩到 37%。从相图可知,温度降到 15°C 时,开始有 $\text{NaOH} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 析出;如冷却到 15—5.4°C,则会析出大部分 $\text{NaOH} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 结晶,而原料中的 NaCl 将仍留在液相,经分离就可得到较高纯度的 $\text{NaOH} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ 固体。

5.1.4 高温时的水盐体系状态图

在以上的讨论中,为了能把水盐体系当做压力变化可以忽略的凝聚体系来处理,所以没有考虑温度较高、有气相出现的情况。在某些情况下,例如在研究地层中高温下形成盐的条件等时,就不能不考虑到有气相共存时的相平衡。这时的状态图一般都比较复杂,而且和压力大小有很大关系。下面只讨论一个比较简单的情况,而且只考虑在恒压下的状态图。

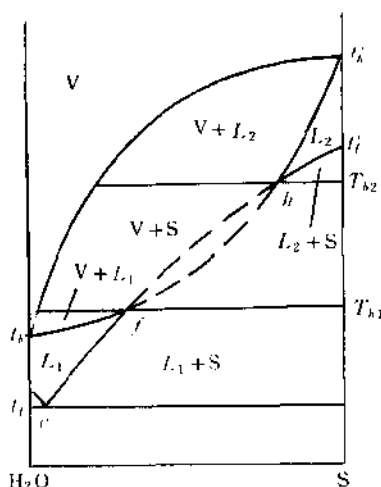


图 35.5-6 高温时的水盐体系状态图

在图 35.5-6 中 t_b 和 t_f 是纯水在该压力下的沸点和冰点,而 t_b' 和 t_f' 则为纯盐 S 的沸点和熔点, e 是冰盐低共熔点。如果图 35.5-6 中气、液平衡时的液相线 ($t_b' t_b$) 的温度比较高,或者是固、液平衡中的液相线 ($t_f' e$) 温度比较低,这两条液相线 ($t_b' t_b$ 和 $t_f' e$) 不相交,那末状态图和一般凝聚体系中简单低共熔及气、液平衡图没有什么区别。但是,由于盐的熔点一般都比较

高,水的沸点又只有 100°C ,所以上述的两条液相线就会在一定的温度和组成范围内互相交叉。其结果使状态图上多了两个三相平衡,而且都是固、液、气三相共存。如果说这两种三相平衡有所不同的话,那就是除了气相组成略有不同外,而且液相组成不同。可认为 f 点的液相是盐溶于水的溶液而在 h 点的液相则可认为是高温下水溶于熔盐中的溶液。在这二条固、液、气三相平衡线和相应气相线之间是固、气两相平衡区,任何组成的液体都不能在此区域内稳定存在,必然会被

固、气两相所代替。

通常把气-液平衡的温度称为该液体在相应压力下沸腾温度或沸点,在这温度以上,液体就全部气化。根据这样的理解,把 f 点所对应的温度 T_{b1} 称为溶液的沸腾温度,因为在此温度以上液相消失。下面再考虑 h 点所对应的温度 T_{b2} 。这里将产生一种有趣的现象,那就是这些液体在温度冷却时而不是温度上升时全部气化(同时还有固体)。和 T_{b1} 类比,把 T_{b2} 称为相应溶液的第二沸腾温度或沸点。

虽然这里讨论的是水盐体系,但可以设想,不论那种二元体系,只要两个组分的熔、沸点相差比较悬殊,相应的二支液相线就有可能相互交叉,相应的状态图就会复杂些,但只要真正理解图 35.5-6 的要点,就不难理解类似的较复杂的状态图。

5.2 三元水盐体系

5.2.1 概述

在讨论二元水盐体系时曾指出,在富水部分或温度不太高的情况下,水盐体系可以当作凝聚体系来考虑,只是研究体系的一些特点时要多加注意。对三元水盐体系来说,这些特点大致有如下几点。表示组成的方法,有时采用 $a=k$ 或者 $a+b=k$ 的原则;作图方法也有独特的地方;平常感兴趣的往往是等温截面图和等温蒸发过程,二者是紧密相联的;形成水合物是屡见不鲜的,不论是二元或三元化合物,亦不管是固、液同组成化合物还是固、液异组成化合物。正因为三元水盐体系有上述这些特点,为避免和凝聚体系重复,以下将只对这些有其特点的地方加以讨论。

在组成的表示方法上和二元水盐体系情况类似,常以一定量水(100g)中含盐多少克来表示。相应作图时,常用直角坐标,纯盐的组成点将在无穷远外。图 35.5-7 和图 35.5-8 都是硫酸钾-硫酸钠-水体系在 25℃ 时的等温截面图,只是表示组成和作图方法不

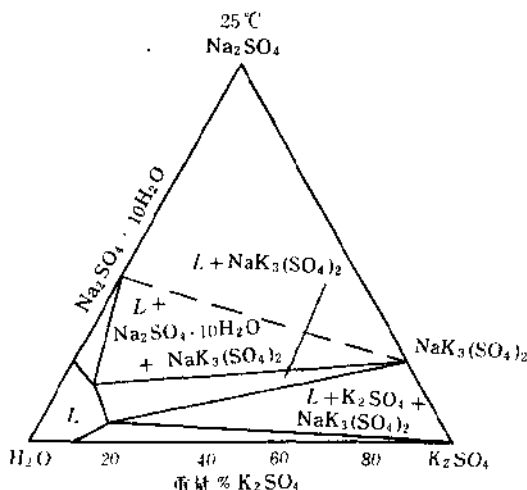


图 35.5-7 用等边三角表示组成的 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系

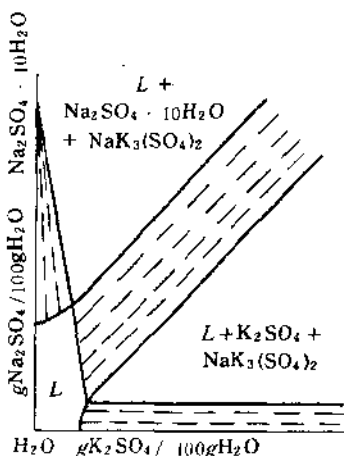


图 35.5-8 利用直角坐标表示组成的 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系

同,因而得到的图形亦有所不同。在图 35.5-8 中,由于无水纯盐组成点在无穷远处,所以原呈扇形的两相区的两边成了互相平行的两条直线,但图形的轮廓基本上还是相似的。图 35.5-8 作图法的优点是,可以在直角坐标纸上作图,并能任意选用恰当的坐标比例使研究中所要特别注意的溶解度线表达更清晰;缺点是在图 35.5-8 上不能用杠杆规则来进行计算。

即使按 $a+b+c=k$ 原

则表示组成时,也有在直角坐标上作图的。对水盐体系,常常以直角顶点代表纯水,而在两个等长的边上分别表示二种不同盐的浓度。由于计算时往往总是考虑盐的浓度,因此虽然直角等腰三角形中三条边不一样长,但亦不致引起错误。偶而也有人按 $a+b=k$ 的原则表示组成,但使用极少。

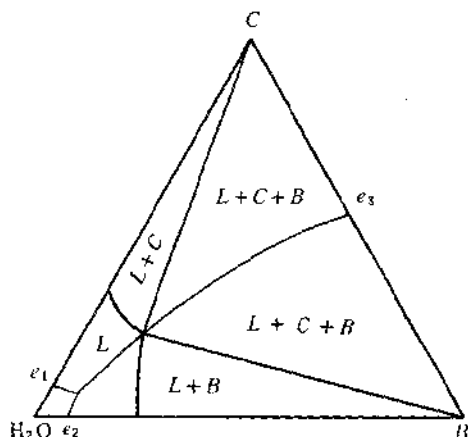


图 35.5-9 不生成化合物,亦不生成固溶体的三元体系的等温溶解度图

5.2.2 等温溶解度图和等温蒸发过程

图 35.5-9 到图 35.5-14 是比较常见的几种不同的等温溶解度示意图。为了更好地了解等温溶解度,在图中还画出了体系的正交投影,其中的溶解度线用较粗实线勾出。图 35.5-9 是体系内不生成化合物,亦不生成固溶体的三元水盐体系的等温溶解度图。对凝聚体系的等温截面图有所了解,就不难看出,所谓溶解度曲线,实质上就是固、液二相平衡区中的液相线(限),而水盐体系中常见的双饱和点,就是二个固相和一个液相组成的三相平衡区中的液相,它是与之平衡的二个固相的饱和溶液。

图 35.5-10 和图 35.5-11 是生成一个水合物的溶解度图。图 35.5-10 中生成的水合物是固、液同组成化合物,而在图 35.5-11

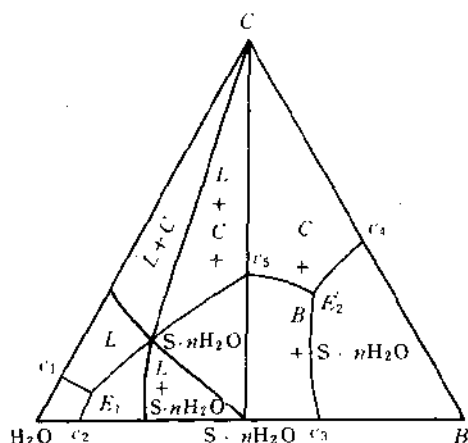


图 35.5-10 生成一个二元水合物三元体系的等温溶解度图

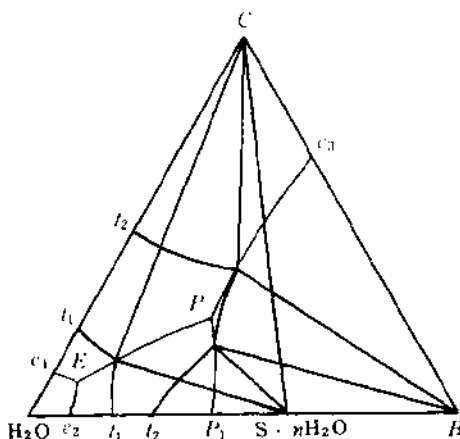


图 35.5-11 生成一个二元水合物 (固液异组成)三元体系的等温溶解度图

中生成的化合物是固、液异组成的化合物。值得注意的是,在图 35.5-11 中画出了两个不同温度时的溶解度曲线,当温度 t_1 低于三元转熔温度 P 而高于三元低共熔温度 E 时,只有二支溶解度曲

类型。一种是固、液同组成化合物,其等温溶解度和正交投影图如图 35.5-12 所示。图 35.5-12 中的正交投影图和图 35.5-10 有相似之处,都有四个一次结晶区,因为体系内除三个组分外,还有一个化合物,另外化合物的组成点和三角形三个顶点的连线都通过化合物本身的一次结晶区。后面这一特点是固、液同组成化合物的特征。

下面将介绍一张生成一个固、液异组成三元化合物的三元水

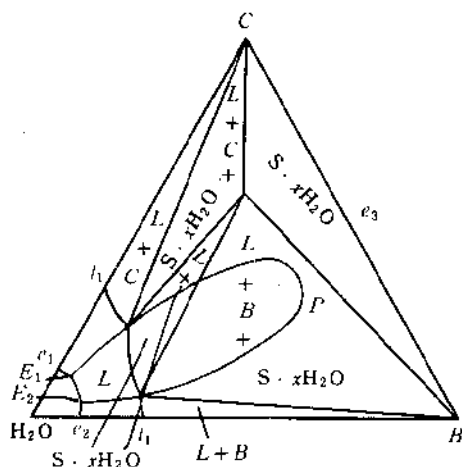


图 35.5-13 生成一个三元固、液异组成化合物三元体系的等温溶解度图

盐体系正交投影图,如图 35.5-14 所示。特别应注意的是,虽然图 35.5-13 和图 35.5-14 中都存在一个固、液异组成的三元化合物,但是在 P 点进行的四相平衡反应不是完全相同的。从图 35.5-13 和图 35.5-14 可知,这两张图最基本的区别在于 P 点(液相)和三个固相所处的相对位置不相同。在图 35.5-13 中液相和三个固相的组成点分别位于四边形的四个顶点,正因为如此这里进行 $P+C \rightleftharpoons S \cdot xH_2O+B$ 的三元转熔反应。在图 35.5-14 中情况就有所不同,一个固相的组成位于其他二个固相组成和液相组成构成的三角形之中,这里进行的反应不可能是 $P+C \rightleftharpoons S \cdot xH_2O+B$,而应该是 $L+A+B \rightleftharpoons S \cdot nH_2O$ 。由上述可清楚地看到,三元转熔反应有二种基本类型。在三元体系中究竟存在那种类型的转熔反应,完全取决于液相和三个平衡固相组成的相对位置。

从图 35.5-14 中看出,联结 H_2O 和 $S \cdot nH_2O$ 的直线将与 E_2P 单变线相交,这时相应的温度为 t_2 。当温度高于 P 低于 e_1 时,所得的等温溶解度图,是属于最简单的共饱和(低共熔)类型,根本看不

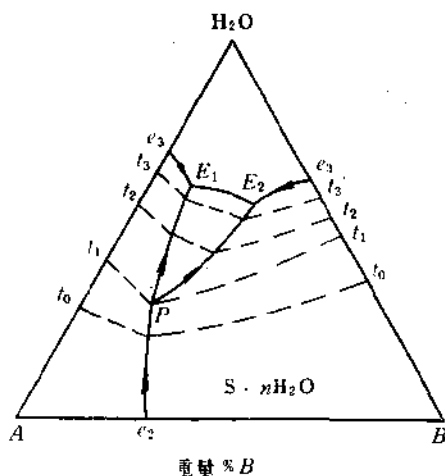


图 35.5-14 有一个固、液异组成三元化合物生成的三元体系投影和等温线图

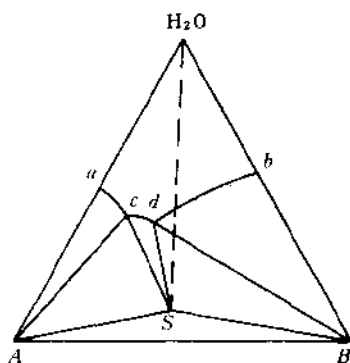


图 35.5-15 复盐按固、液异组成溶解

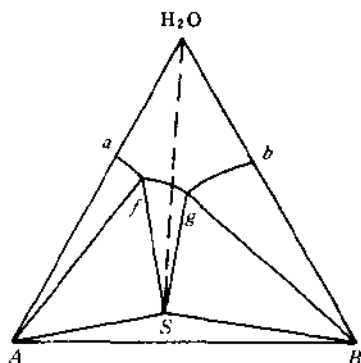


图 35.5-16 复盐按固、液同组成溶解

到 $S \cdot nH_2O$ 的存在。当温度在 t_2 和 $P(t_1)$ 之间时，在溶解度图中不仅会出现复盐 $S \cdot nH_2O$ 的溶解度曲线，而且它是按固、液异组成的方式溶解的。如图 35.5-15 所示。当温度低于 t_2 而高于 E_2 时，

在溶解度图中不仅亦出现复盐 $A \cdot B \cdot nH_2O$ 的溶解度线而且它是按固、液同组成方式溶解,如图 35.5-16 所示。从上面的情况来看,同样一个复盐,它可以在某温度范围内按固、液同组成溶解,而在另一个温度范围内却按固、液异组成溶解,甚至在某个温度范围内在等温溶解度图中根本不出现复盐。因此,在研究水盐体系时,不应把固、液同组成或固、液异组成的溶解看作复盐的特征标记。随温度的改变等温溶解度图亦随着变化,在水盐体系的应用部分对此将会加以利用,并加以进一步说明。

理解了以上这些溶解度图后,再讨论等温蒸发过程就较容易了,需要注意的是,在蒸发过程中体系的总量和总组成不断在变化。总组成将沿体系原状态点和纯 H_2O 组成点联线的延长线并向离开纯水的方向改变。下面结合图 35.5-17 分析等温蒸发过程。如果从组成为 a 的溶液出发进行蒸发,体系总组成点就沿 a 和 H_2O 联线的延长线向远离 H_2O 的方向进行。当总组成到达 b 点时,将开始有 C 晶体析出。继续蒸发时,总组成由 b 变到 x ,在不断析出 C 晶体的同时液相组成由 b 变到 ϵ_1 。在 ϵ_1 将进行溶液 C 和 $S \cdot xH_2O$ 三相平衡过程。由于 ϵ_1 组成不在 $C, S \cdot xH_2O$ 和 H_2O 三组成点构成的三角形内,这意味着在蒸发掉部分 H_2O 的同时,又要保持液相 ϵ_1 组成不变,就只能按反应 $L + C \rightleftharpoons S \cdot xH_2O$ 进行。当体系总组成到达 d 时,体系又成两个相(液相和 $S \cdot xH_2O$)。进一步蒸发,总组成由 d 逐渐变到 f ,而液体组成相应地由 ϵ_1 移向 ϵ_2 ,这时就有 $S \cdot xH_2O$ 和 B 二个固相。由于 ϵ_2 点位于由 H_2O, B 和 $S \cdot xH_2O$ 组成的三角形之内,所以能在蒸发掉部分水的同时,由液相 ϵ_2 析出 B 和 $S \cdot xH_2O$ 。在 ϵ_2 进行的三相平衡,可用下列反应表示 $L \rightleftharpoons S \cdot xH_2O + B$ 。继续蒸发时,总组成从 f 变到 h ,液相 ϵ_2 不变,并且 ϵ_2 一直和二个固相(B 和 $S \cdot xH_2O$)相平衡。在这一过程中只是改变三个相的相对量。从杠杆规则可知,当体系总组成变到 h 时,液相(ϵ_2)量为零,结晶已结束,此时只有 B 和 $S \cdot xH_2O$ 。如继续进一步蒸发,只有当气相中水蒸气压力低于 $S \cdot xH_2O$ 的离解压,才有可能使体系总组成进入 B, C 和 $S \cdot xH_2O$ 三相区。这是由

于 $S \cdot xH_2O$ 离解成 B, C 和水。三个相的相对量可以利用重心规则求出。 k 点是 BC 边上的点, 这标志着水合物已全部离解, 此时体系中没有水存在, 蒸发过程亦就完全结束。

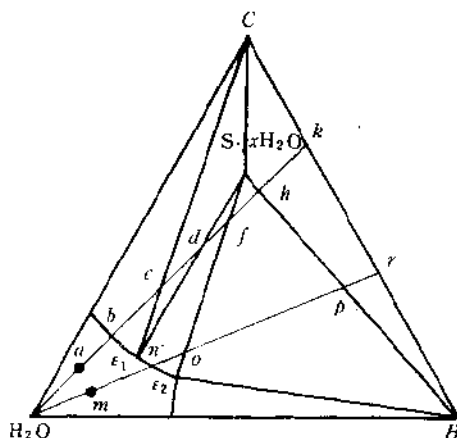


图 35.5-17 生成一个三元固、液异组成化合物
三元水盐体系的等温蒸发过程示意图

图 35.5-17 中 m 点的蒸发过程和 a 点没有什么本质的区别。随着水分不断蒸去, 体系总组成就沿 m, n, o, p , 直至 r 点。所不同的只是初晶一开始就是 $S \cdot H_2O$ 三元化合物, 蒸发过程中不经过转熔型三相平衡, 而只经过低共熔型三相平衡反应(在 ϵ_2)。蒸发的最后产物也是无水盐 B 和 C 。

从上述可知, ϵ_1 和 ϵ_2 虽然都是双(共)饱和点, 亦都是恒温时三相平衡时的液相组成点, 但由于前者进行的反应属于转熔型, 而后者属于低共熔型, 因此 ϵ_1 称为固、液异组成共饱和点, 而 ϵ_2 则称为固、液同组成共饱和点。

5.2.3 湿、固渣法

研究溶解度时, 通常是在恒温条件下, 使固、液相达到平衡, 然后分析液相组成, 便可以得到溶解度曲线上一个点。改变体系总组成就能求得若干实验点, 便能联成溶解度曲线。要正确了解体系中

相平衡的关系,除研究溶解度曲线外,还必须研究和各个饱和溶液相平衡的固相组成。在研究固相组成时,遇到的问题是容易得到纯净的固相。这是因为不少固相,尤其是水合物,离开与它平衡的

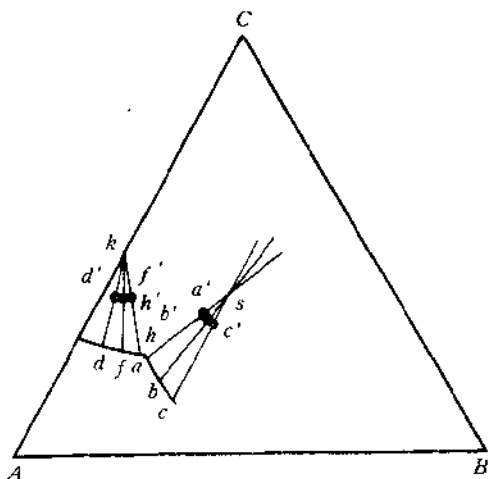


图 35.5-18 湿固渣法求得和液相平衡的固相组成

液相后本身极易发生变化,如风化或者离解等等,所以要在不使固相完全脱离母液的情况下求固相组成。这里杠杆规则起决定作用,因为根据杠杆规则,固相的组成点一定在母液的组成点和带有母液的固体的总组成点联线的延长线上。如图 35.5-18 中所示,在实验中只需求得饱和溶液 a ,以及它与它平衡、带有母液的固相组成 a' ,纯净固相的组成一定在 aa' 联线的延长线上。用同样方法可求得体系在不同总组成时的饱和溶液 a, b, c, d 等,以及与它相平衡、带有母液的固相组成 a', b', c' 和 d' 等,作出联线,并作其延长线,得到的二个交点 s 和 k ,就是要求的二条溶解度曲线相应的纯净固相组成。其中 k 为水合物, s 为三元化合物。

由上述可知,可以在不使固相完全脱离母液的情况下,求得与液相平衡的固相的真实组成。由于上述带母液的固相有时称为湿固渣,所以把上述方法称湿、固渣法或简称为湿渣法。

下面再介绍一种确定固相组成的方法——合成复体法。此法要求精确配制体系,使其总组成完全确定,另外还要求体系平衡过程中总组成不变。这样,当体系到达平衡后,只需分析液相组成即可,而无需分析带部分母液的固相组成。因为总组成在平衡过程中没有变化,那末总组成点和液相组成点联成直线,而和液相平衡的纯净固相的组成同样亦在这种联线的延长线上。如果在平衡过程中溶剂挥发较多,就会带来误差。当然,还有其他求固相组成的方法,其中大部分也是利用杠杆原理,如变更温度法(邦克洛夫特法)、显迹法(卡麦戎法)等,不过应用最广、最重要的还是湿、固渣法。

5.2.4 实际应用

三元水盐体系相图主要可用来确定盐类生产的工艺流程和讨论其合理的生产条件。

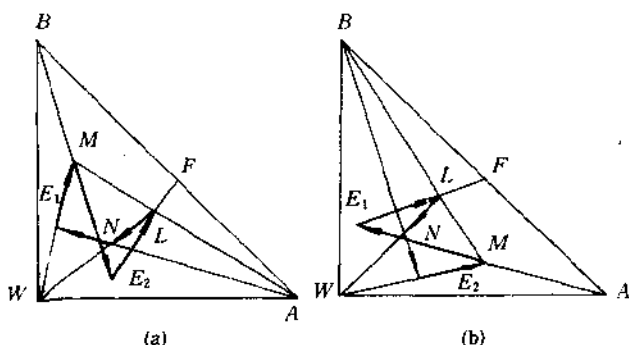


图 35.5-19 二种盐类混合物的分离

将固体混合盐或混合溶液,最终分离成为两种纯盐(A和B)。假如 $A-B-H_2O$ 三元体系内没有化合物生成、亦没有固溶体存在,那末只要不同温度下相应的共饱和溶液中A和B的比值不同,就可采用下面二种基本分离方法之一将混合盐中A和B分开

(如图 35.5-19, 其中 E_1 和 E_2 分别代表 T_1 和 T_2 温度下的共饱和点)。

第一种分离方法: 首先在 T_1 温度下, 将 E_2 组成的混合物加到 F 混合盐(原料)中使总组成点为 L [见图 35.5-19(a)], 然后加水使体系总组成点移至 N , 这时会析出 A 盐, 并同时得到 E_1 溶液; 然后在 T_2 温度下将 E_1 组成的混合物蒸去部分水, 使组成为 M , 此时析出 B 盐, 并同时得到 E_2 溶液。

第二种方法: 在 T_2 温度下将 E_1 溶液加到 F 混合盐(原料)中使总组成点为 L [图 35.5-19(b)], 然后加水至 N , 就会析出 B 盐同时得到 E_2 溶液, 在 T_1 温度下将 E_2 组成混合物蒸去水使其总组成为 M , 便能析出 A 盐同时得到 E_1 溶液。

生产上制备 KNO_3 和 $NaNO_3$ 的工艺流程, 就是根据 $NaNO_3$ - KNO_3 - H_2O 体系在 $25^\circ C$ 以及 $100^\circ C$ 的等温溶解度图, 按上述方法进行生产的, 原料成分通常为 KNO_3 25.0%, $NaNO_3$ 75.0%。其中低温有利于 KNO_3 的结晶析出, 高温则有利于得到 $NaNO_3$ 。此外, 生产上制备 KCl 的工艺流程, 主要是根据 $NaCl$ - KCl - H_2O 体系在 $25^\circ C$ 和 $100^\circ C$ 等温溶解图, 按图 35.5-19 中的方法进行。钾石盐是原料, 品位高的钾石盐含 KCl 可达 30%, $NaCl$ 含量为 70% 左右。

如果需要制取复盐, 首先要了解有关相图。从相图中可知道所要制备的复盐什么温度范围属于同组成溶解, 什么温度范围内属于异组成溶解。由图 35.5-20 中可知, Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - H_2O 体系在 $125^\circ C$ 溶解度图中复盐 $D(3Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3)$ 是属于同组成溶解。在图 35.5-21 中可知, Na_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O 体系在 $50^\circ C$ 溶解度图中复盐 $G(4K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4)$ 是异组成溶解。制备 $3Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$ (图 35.5-20 中 D) 时, 原料配比按复盐中 $Na_2SO_4 : Na_2CO_3 = 3 : 2$ 在 $125^\circ C$ 进行等温蒸发就能得到的组成为 $3Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$ 的纯复盐。如果要制备复盐 $4K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ (图 35.5-21 中 G), 情况和前者有所不同, 原料不能按复盐中 $K_2SO_4 : Na_2SO_4 = 4 : 1$ 的比例来配料, 否则就不能得到纯的复盐 $4K_2SO_4 \cdot$

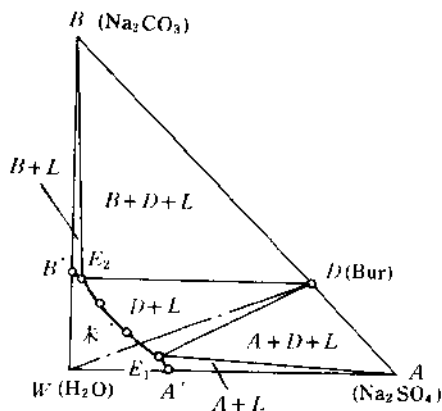


图 35.5-20 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系 125°C 相图(同成分复盐型)

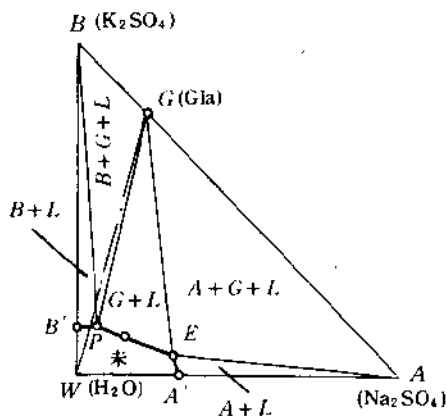


图 35.5-21 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系 50°C 相图(异成分复盐型)

Na_2SO_4 。所用的原料中 Na_2SO_4 的含量要增加,只有使原料的总组成点和 W 联结成的直线通过复盐 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 在 50°C 时的溶解度曲线,才能得到纯的复盐。当然,生产上还需考虑收率。

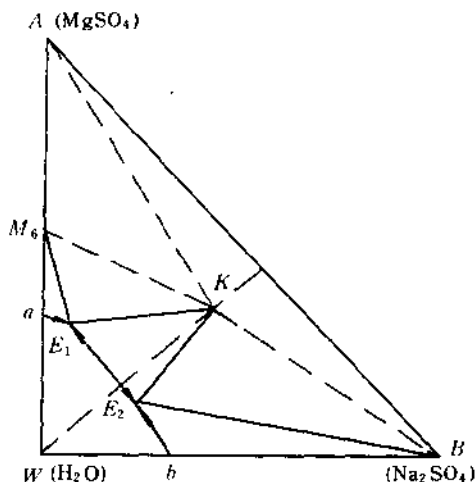


图 35.5-22 50°C 时 Na_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O 体系等温截面图

如前面所说,是同组成溶解还是异组成溶解,并不是复盐固有的特征,因为有些盐随温度变化会有所改变。从表 1 上 Na_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O 体系的溶解度数据及图 35.5-22 和图 35.5-23 中,可清楚地看出这一点。从上述可知,在 50°C 溶解度图中白钠镁矾复盐 $K(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 是固、液同组成溶解的;而当温度冷却到 25°C 时,它将开始成为异组成溶解的。温度如低于 20.7°C , 在 Na_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O 中根本不存在复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (白钠镁矾)。

表 35.5-1 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系的溶解度数据

温度 $^{\circ}\text{C}$	符号	液相, % (质量)			固 相
		Na_2SO_4	MgSO_4	H_2O	
50	E_2	31.8	0	68.2	Na_2SO_4
		28.2	5	66.8	Na_2SO_4
		24.6	10	65.4	Na_2SO_4
		23.1	12.5	64.4	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		19.9	15	65.1	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		14.3	20	65.7	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		9.9	25	65.1	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	E_1	6.2	30	63.8	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		5.5	31.1	63.4	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
		0	33.3	66.7	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
25	E_{25}	21.97	0	78.03	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
		18.80	15.34	65.86	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		13.15	21.82	65.03	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
		0	27.18	72.82	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
20.7		14.20	20.00	65.8	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
15	E_{15}	11.72	0	88.28	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
		11.73	20.73	67.54	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
		0	25.13	74.87	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
0	E_0	4.89	9.65	85.48	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
		4.63	20.0	75.37	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
		0	20.63	79.37	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

注: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 含 Na_2SO_4 42.5%, MgSO_4 35.0%; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 含 Na_2SO_4 44.2%; $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 含 MgSO_4 52.7%; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 含 MgSO_4 48.8%.

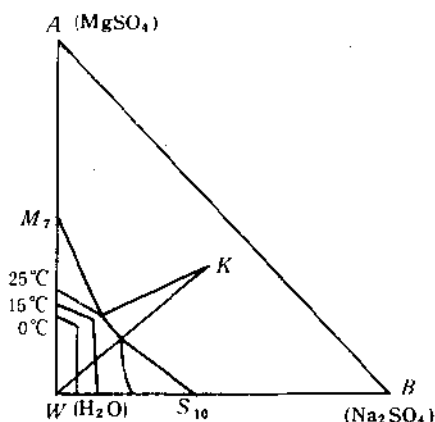


图 35.5-23 0°C、15°C 和 25°C 温度下 Na_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O 体系等温截面图

图 35.5-22 和图 35.5-23 中, M_6 为 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; K 为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; E_1 为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 双饱和点; E_2 为 Na_2SO_4 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 双饱和点; M_7 为 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; S_{10} 为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

在自然界中有各种复盐,有些复盐本身就有用,但有些复盐需分解成简单的纯盐才有较大的用途。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 复盐就属于后面一类。根据 Na_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O 体系的溶解度数据和相平衡基本知识,设计分解白钠镁矾($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)的工艺过程,可扼要归纳成下面几个步骤(参看图 35.5-24)。第一步:在 0°C 时将 H_2O 加入白钠镁矾中,使总组成点到达 M 位置,此时析出纯 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;第二步:将 E_0 溶液加温到 50°C,并加入 E_7 溶液,使其总组成点到达图 35.5-24 中 E_2 ,蒸发掉一部分水,使总组成达到图 35.5-24 中 F 点,析出白钠镁矾,同时得到 E_{50} 溶液;第三步:将 E_{50} 溶液冷却到 7°C,析出 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 并得到 E_7 溶液。重复以上步骤,就能使白钠镁矾不断地分解为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

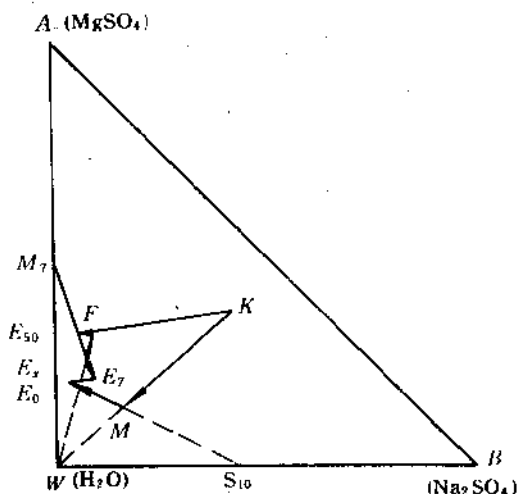


图 35.5-24 白钠镁矾分解

K 为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

M_7 为 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

S_{10} 为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

表 35.5-2 $\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系 20°C 时的数据

符号	液相(重量%)		固 相
	KCl	MgCl_2	
A'	25.55	0	KCl
	16.04	8.30	KCl
P	3.16	26.67	$\text{KCl} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	1.83	28.43	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	1.03	30.83	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
E	0.13	35.36	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
B'	0	35.47	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

盐类生产中,采用光卤石($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)加水来制取 KCl,其依据是 $\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系在 $0-100^\circ\text{C}$ 内溶解度图基本

构型一样,其中光卤石是固、液异组成化合物,而且光卤石和 H_2O 联接成的直线经过的就是 KCl 的结晶区。由于 KCl 的溶解度随温度降低而减少,因此应尽量选择低温下加水,通常是 20°C 。表 35-5-2 中列出了 $\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系 20°C 时的溶解度数据。至于工艺流程这里从略。

从上述情况来看,制备复盐时,原料配比组成点的选择很重要。实际上只要求原料配比的组成点和溶剂(H_2O)联接成的直线,一定要通过需要合成的复盐在该温度下的溶解度曲线。在该温度下复盐为同组成溶解时情况较简单,原料配比按复盐中 A/B 值就可以了。在该温度下复盐为异组成溶解时,首先改变温度,如能找到在某温度下复盐成为同组成溶解,就可按上述方法进行。如果复盐在(实验)允许温度范围内都属异组成溶解,那就不必考虑复盐中 A 和 B 的比值如何,而只需选择原料组成点和溶剂(H_2O)联接线通过复盐的溶解度曲线。实际上此原则不仅适合于复盐的制备,亦适用于酸、碱中和制盐,如 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、或简单盐和水合物。下面再介绍另外一种方法。

盐析法指在一种盐的溶液中添加第二种盐而使其析出第一种盐。其目的不仅要使第一种盐从溶液中析出,有时通过盐析还能改变这种盐的水合分子数。在生产中制备无水硫酸钠通常就是采用盐析法。从图 35.5-25 中可知, Na_2SO_4 从水溶液中结晶时,如果温度低于 32.8°C ,得到的应是 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,因此需要将 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 蒸发脱水才能得到无水 Na_2SO_4 。从图 35.5-25 中还可看出,当存在 NaCl 时会使 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的转变温度和溶解度都降低,所以可采用盐析法来制备无水 Na_2SO_4 。从图 35.5-26 可知,温度越高, Na_2SO_4 的溶解度就越小。而且从图 35.5-25 可知,随温度升高, NaCl 和 Na_2SO_4 共饱和溶液中 Na_2SO_4 含量亦减少,将有利于 Na_2SO_4 析出。综上所述,盐析温度应尽可能高些。不过生产中为了减少热量的消耗和改善操作环境,一般选在 $50\text{--}90^\circ\text{C}$,最高不超过 100°C 。根据有关资料可知,温度升至 50°C 时,纯 Na_2SO_4 溶解度为 31.7% 。在此溶液中加入 $22.3\%\text{NaCl}$ 后, Na_2SO_4 含量

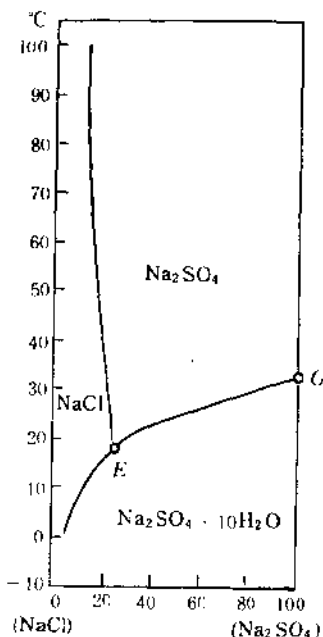


图 35.5-25 NaCl- Na_2SO_4 - H_2O 体系多温投影图

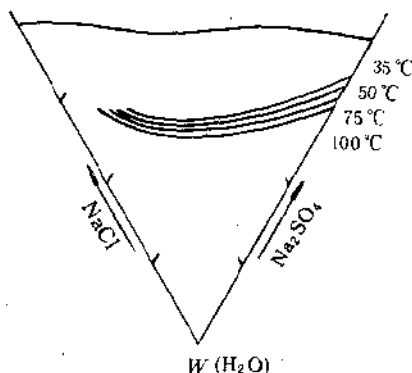


图 35.5-26 NaCl- Na_2SO_4 - H_2O 体系 Na_2SO_4 溶解度曲线

将降低到 5.17%，这样就使原 Na_2SO_4 溶液中 84% Na_2SO_4 以无水 Na_2SO_4 析出。由此可见，即使温度在 50℃，在饱和 Na_2SO_4 溶液中加入 NaCl，也可得到较多的无水硫酸钠。经固、液分离后，可用日晒法得到 NaCl。这样 NaCl 就可回收使用。当然，还需注意，若 NaCl 浓度太高，会影响无水 Na_2SO_4 的纯度。

5.3 四元和四元交互水盐体系

5.3.1 耶内克投影图(放射或中心投影图)

四元水盐体系中含有四个成盐离子，它们的情况有下面两类。

1. 这类体系是由具有共同离子(阴离子或阳离子)的三种无水盐和水构成的,称为四元水盐体系。例如 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaHCO}_3-\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 等。

2. 这类体系的特点是,除水外有两种正离子和两种负离子,四种离子可以组成四种无水单盐,它们之间存在着一个复分解反应。比如 $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系内存在着如下复分解反应: $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ 。此反应亦称交互反应,因此称这类四元体系为四元交互体系。

由于四元水盐体系中水容易挥发,所以在表示组成的立体图形中可以处于特殊的位置。前面已介绍过,简单四元水盐体系的组成通常用正四面体来表示,而四元水盐交互体系,则常采用正四棱锥来表示其组成,并以正四棱锥的顶点 W 代表水,底面正方形则代表 $\text{AX}, \text{BX}, \text{BY}$ 和 AY 四种盐形成的三元交互体系。

这里仍按凝聚体系来考虑,常用的投影都是对棱锥形等温立体图作放射投影(中心投影)或正交投影。正交投影在前几章中经常使用过,所以下面只讨论中心投影。由于中心投影是由耶内克(Jänecke)首先提出的,所以亦称耶内克投影。

正四面体的中心投影图(图 35.5-27)是以顶点 $W(\text{H}_2\text{O})$ 为放射中心来作图的。在投影图 ABC 中,三种盐的饱和面都得到放大并占有了整个三角形。三种盐的溶解度相应组成点 $A'B'$ 和 C' 却分别和 A, B, C 重合,每种盐具有的三条溶解度曲线,如 $A'E_1, A'E_3, B'E_1, B'E_2, C'E_2$ 和 $C'E_3$ 分别和三角形 ABC 各条边重合。二个盐的共饱和线 E_1E, E_2E, E_3E 都得到拉长(图 35.5-27 中右图)。

由图 35.5-27 可知,若通过某一组成点和 WC 棱边作一切面,可见它和 C 盐的饱和面的交线应是曲线。值得注意的是,这条曲线的放射投影应是一条直线,而且又是 C 盐的结晶线。如果对正四面体作正交投影,那末盐(A, B, C)的结晶线就不是直线而是曲线。四元水盐体系一般都是做放射投影,原因之一就在这里。

放射投影图的另一优点是,可根据体系的溶解度数据直接绘制,只需将有关数据换算成干盐的相对组成即可。由于放射投影不

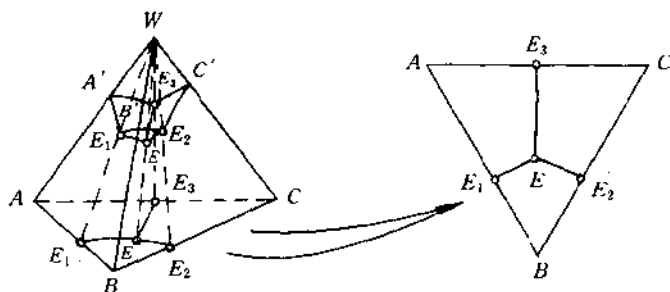


图 35.5-27 简单四元体系中心投影图的形成

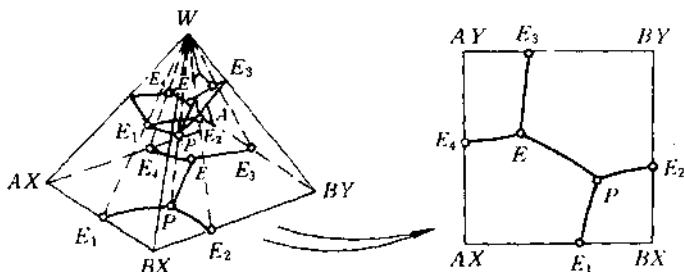


图 35.5-28 交互四元体系放射投影图的形成

仅作图方便,而且也便于分析结晶和蒸发等工艺问题,相应的计算亦较方便,所以在实践中放射投影图应用较广。有了上面的基础再讨论四元交互水盐体系的放射(中心)图就容易多了。四元交互水盐体系的组成常用正四面棱锥表示,图 35.5-28 就是简单四元交互水盐体系的放射投影图。

绘制四元交互水盐体系的放射投影图,同样只需将有关数据先换算成干盐的相对组成,然后按三元交互体系的方法表示组成。盐的浓度用分子或离子的摩尔百分数表示。在四种盐的离子浓度之间存在如下关系:

$$[A] + [B] = [X] + [Y]$$

虽然四元交互体系的组成表示法有好多种,如正四面锥体、正四面无底锥体、直角四面双锥体和四棱柱体等,实际上只要弄清其中一种,如正四面锥体,其他方法亦迎刃而解了。至于多温放射投影图将在下节中进行专门介绍,其他方面在实际应用部分加以说明。

5.3.2 四元交互体系多温相图

图 35.5-29 是四元交互体系的多温立体相图,从中可以观察到体系中各种盐的溶解度随温度的变化,稳定盐对和不稳定盐对的相互转变等等。

由图 35.5-29 可知,多温立体相图,实质上就是恒温投影图(这里是放射投影图)一张一张叠加起来的。由下面列出的图 35.5-29 中的五个不同温度下的放射投影图(图 35.5-30),能更清楚地看到这一点。图 35.5-30(a)是温度为 t_1 时盐 AY 和 BX 的液相相交而形成单变线 EE' ,而该单变线和相应盐对(即 AY 和 BX)的对角线又

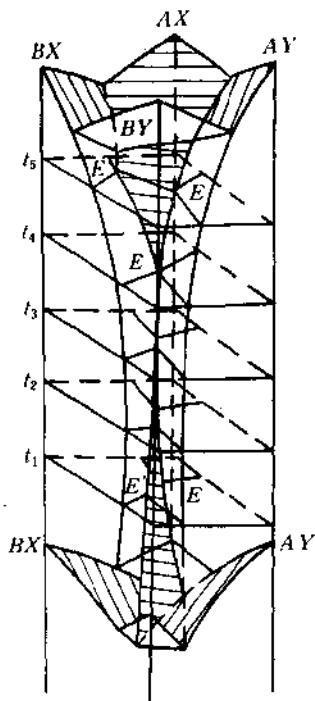


图 35.5-29 四元相互体系的多温立体相图

能相交,所以称 AY 和 BX 为稳定盐对,而相应的对角线亦称为稳定对角线。在对角线上各状态点的温度下进行等温蒸发时,析出的盐一定是 AY 和 BX 或其中一种,而不会出现第三种盐。和三元交互体系情况一样,对一个三种盐的共饱和点,是否是同组成共饱和点的判别方法,决定于液相组成是否位于与之平衡的三个固相组成点所构成的三角形内。当温度为 t_2 时,体系的性质虽和 t_1 时相同,但其中有一个共饱和点 E 位于稳定盐对的对角线上。当温度

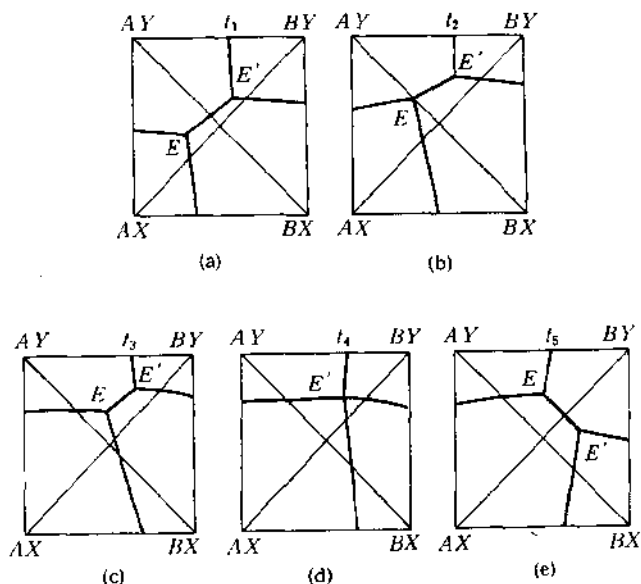


图 35.5-30 不同温度下的投影图

由 t_2 改变为 t_3 时, 由于 AX 盐随温度的升高其相对溶解度大为降低, 从而使 E 变为异组成共饱和点。这就意味着, 在 t_2 时这里发生的四相平衡反应为 $L \rightleftharpoons AX + AY + BX$, 而到 t_3 时这里却进行 $E(L) + AX \rightleftharpoons AY + BX$ 转熔反应。从图 35.5-30(c) 可知, 虽然 AY 和 BX 这两种盐的液相面相交形成单变线 EE' , 但该单变线并不和相应盐对对角线相交。与此同时还说明该体系在 t_3 时存在的复分解反应已从不可逆反应转化为可逆反应:



如果用等当量的 AY 和 BX 加水, 蒸发时首先析出的已不是 AY 或 BX , 而是 AX 。当温度继续升高至 t_4 时, 主要由于 AX 相对溶解度继续降低, 两个共饱和点 E 和 E' 重合为 E 。当温度进一步升高为 t_5 时, 从图 35.5-30(e) 中可知, 稳定盐对已由 AY 和 BX 转变为

AX 和 BY。由上述分析可知, E° 点是转变点, 相应的温度称为转变温度。 E° 点同时与四种盐相平衡, 是该体系中从一种稳定盐对 (AY 和 BX) 转变为另一种稳定盐对 (BY 和 AX) 的温度分界点。在 t_2 至 t_4 温度范围内, 虽有较稳定盐对存在, 但三种盐的共饱和点已不再是同组成共饱和点。只有在 $<t_2$ 和 $>t_4$ 的温度范围才有相应的稳定盐对存在, 而且两个三种盐共饱和点都是同组成的。因此, 称 t_2 到 t_4 温度范围为转变温度范围。生产上如何运用, 将在下一节中加以说明。

5.3.3 实际应用

我国柴达木盆地有丰富的钾盐资源, 它们多数以可溶性盐的形式存在于湖水或晶间卤水中。其中不仅含钾, 同时还存在大量的钠和镁, 而阴离子大多数为氯离子, 所以通常是先生成光卤石 ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 办法来富集钾。矿石中除光卤石外还有大量的 NaCl, 这里涉及的是一个四元水盐体系 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 。下一步就是设法把 NaCl 和 MgCl_2 除去, 以获得较纯净的钾盐。图 35.5-31 就是 25°C 时 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的耶内克投影图 (即体系组成均按干盐计算)。由图不难看出, P 点是 NaCl, KCl, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和溶液四相平衡点, $P-e$ 曲线是 NaCl, KCl 和液相三相平衡的曲线。在投影图内看到有四个一次结晶区, 分别为 NaCl, KCl, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结晶区。

下面结合图 35.5-31 扼要讨论蒸发过程。当溶液组成位于 NaCl 结晶区中, 水蒸发但没有析出固体以前, 虽然含水量在不断减少, 但在图 35.5-31 中表示不出来。当有 NaCl 析出后, 溶液的组成将沿析出固相 (NaCl) 和原组成点联线的延长线远离析出固相方向改变。当溶液组成到达三相平衡的单变线 (eP) 时, 第二个固相 (KCl) 析出, 而溶液组成只能沿单变线变化, 到达四相平衡点 (P), 继续蒸发将有光卤石 ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 析出。下面讨论如何利用这个相图来为生产和分解光卤石提供合理的工艺条件。

在实践中发现生产的光卤石矿一般只带有 NaCl, 但有时也含有 KCl。这是由于晶间卤水或湖水的组成常处于 NaCl 结晶区, 如

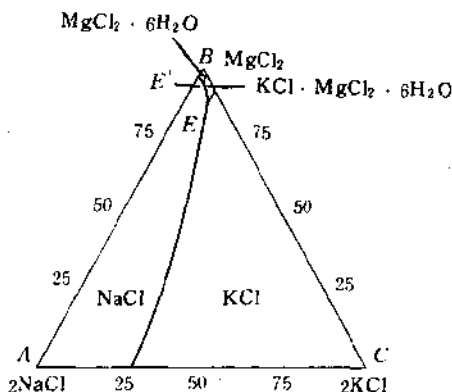


图 35.5-31 KCl-NaCl-MgCl₂-H₂O 体系
于 25℃ 下的耶内克投影图

作一条直线联结 P 和 NaCl , 那么当原料组成点位于 P - NaCl 联线的上方, 其溶液蒸发时, 继 NaCl 之后就会直接析出光卤石; 如原料组成点在 P - NaCl 联线的下方, 则继 NaCl 之后将先析出 KCl , 然后才会有光卤石析出。由此可见 NaCl - P 线是光卤石矿中, 除 NaCl 以外, 是否有 KCl 的分界线。 P - NaCl 联线上各组成点的特点是 $\text{Mg}^{++}/\text{K}^{+} \approx 83.4/10.8 \approx 7.7$ 。可见只需对各矿区晶间卤水或湖水先作 $\text{Mg}^{++}, \text{K}^{+}$ 的化学分析, 就可以判断生成的光卤石矿是否含有 KCl , 以便对工艺做适当的调整。

下面着重讨论从光卤石矿中除去镁的方法。由于氯化镁溶解度比氯化钾大得多, 因此可用水使矿石部分溶解, 让镁全部进入溶液而钾 (KCl) 仍留在固相 (还带有大量 NaCl), 然后再通过固、液分离弃去含镁溶液而得到钾盐 (含 NaCl)。现在的问题是需知道用多少水来溶解矿石, 才能使镁盐全部除去, 又能尽量减少钾的损失。如矿石的组成 (以 wt% 计) 含 KCl 18.5%, NaCl 15.57%, MgCl_2 29.53% 和 H_2O 36.4%, 问冷分解 100 吨矿石应加多少吨水。原料的组成点 (按干盐计算) 位于图 35.5-31 中 A 点, 要求加水后溶液组成在 P - e 曲线上。这意味着固相中有 KCl 和 NaCl 。生产上

要求全部镁盐进入溶液,而溶液中钾含量最低,那末从图 35.5-31 中可以看出,这相当于使溶液组成点等于 P 点。现在的问题是如何控制加水量,使光卤石全部分解,溶液组成点位于 P 点。已知图 35.5-31 中 P 点的组成为 KCl 3.35%, NaCl 1.8%, MgCl_2 25.85% 和 H_2O 69%,按干盐计算其中应含 KCl 10.8%, NaCl 5.8% 和 MgCl_2 83.4%。在图 35.5-31 中没有表示水的含量,因此不可能直接在图上运用杠杆规则求出加水量。下面将介绍一种利用物料平衡的既方便又准确的方法,数学上称它为待定系数法。首先假设加水量为 w 吨,设经冷分解后将得到 u 吨 P 溶液和 x 吨 NaCl 以及 y 吨 KCl ,然后再根据物料平衡原则就可列出下列方程式:

$$100 \text{ 吨} \times \begin{cases} \text{KCl } 18.5\% \\ \text{NaCl } 15.57\% \\ \text{MgCl}_2 \text{ } 29.53\% \\ \text{H}_2\text{O } 36.4\% \end{cases} + w \text{H}_2\text{O} \rightarrow u \text{ 吨} \times \begin{cases} \text{KCl } 3.35\% \\ \text{NaCl } 1.8\% \\ \text{MgCl}_2 \text{ } 25.85\% \\ \text{H}_2\text{O } 69\% \end{cases} + x \text{NaCl} + y \text{KCl}$$

根据加水前、后镁量平衡,又可得出下列方程式:

$$100 \text{ 吨} \times 0.2953 = 0.2585u, \quad u = 114.2 \text{ 吨}$$

根据冷分解前、后水量平衡,得出下列方程式:

$$0.69 \times u = 0.364 \times 100 + w$$

将求得的 u 值代入即求得 w 为 42.42 吨。

根据钾、钠物料平衡关系,分别求得 $x = 13.52$ 吨, $y = 14.7$ 吨。由上面的计算可知,100 吨矿石加入 42.42 吨水,便能得到 114.2 吨 P 溶液及含 13.52 吨 NaCl 和 14.7 吨 KCl 混合盐。100 吨矿石中含钾盐 18.5 吨,最后在产物的混合盐中仅有 14.7 吨 KCl ,所以冷分解 KCl 的回收率为 79.4%。

用上面得到的是 KCl 和 NaCl 混合盐。根据 $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ 体系在 25℃ 和 100℃ 时溶解度图,就能按混合盐分离方案进行分离得到纯 KCl 。

上面的例子仅涉及一个温度下的耶内克(Jänecke)投影图。由于应用多温立体相图不方便,生产中经常要运用二个或二个以上温度下的耶内克投影图,因此常把不同温度下的耶内克投影图绘

在同一张图中(图 35.5-32),这样讨论问题比较方便。

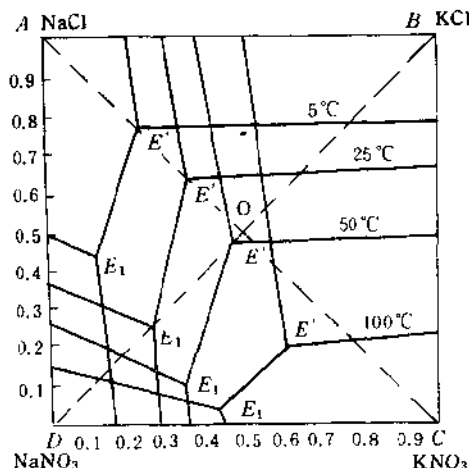


图 35.5-32 $K^+, Na^+ || Cl^-, NO_3^- - H_2O$ 体系的多温相图

从图 35.5-32 可知,在 $Na^+, K^+ || Cl^-, NO_3^- - H_2O$ 体系中四种盐($NaCl, KNO_3, NaNO_3$ 和 KCl)的溶解度随温度的改变而变化。当温度升高时 $NaCl$ 的相对溶解度降低,相应的结晶区扩大。 KNO_3 则相反,随着温度的增加其相对溶解度则大为增加,相应的结晶区缩小。当温度在 5—25°C 之间时,两对角线的交点 O 位于 KNO_3 结晶区。如水分控制适当,相应体系将会析出 KNO_3 。同理,当温度为 50°C 时则将析出 KCl ,而温度再上升为 100°C 时将会析出 $NaCl$ 。由此可见,温度对盐类的相对溶解度有很大影响。人们正是利用这种影响把各种盐从体系中分离出来。下面将扼要论述如何利用 $Na^+, K^+ || Cl^-, NO_3^- - H_2O$ 体系有关相图来解决由硝石($NaNO_3$)和氯化钾制备硝酸钾这一重要化肥的生产工艺问题。

从图 35.5-33 中可知,如原料点为 S ,假如仍采用循环法操作,那末从理论上分析, KNO_3 的析出率可达 100%。具体操作步骤如下。

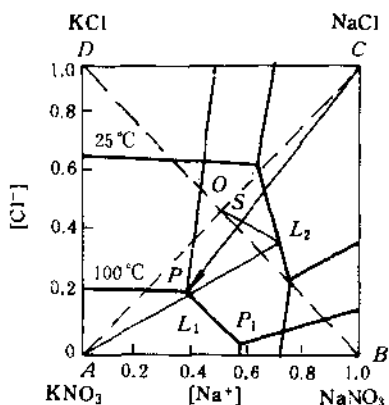


图 35.5-33 在 25°C 和 100°C 下 Na^+ , $\text{K}^+ \parallel \text{NO}_3^-$, $\text{Cl}^- \text{--} \text{H}_2\text{O}$ 交互体系的中心 (耶内克) 投影图

第一步按 S 组成点配料, 在 100°C 蒸发析出 NaCl 并得到溶液 L_1 ; 第二步将溶液 L_1 冷却到 25°C 时便能析出 KNO_3 , 同时得到溶液 L_2 ; 第三步用 L_2 溶液和等量配料点 O 配成组成为 S 的料。由此可见整个生产工艺过程为三角形 SL_1L_2 封闭循环, 即 $S \rightarrow L_1 \rightarrow L_2 \rightarrow S$, 进行多次循环。由于在循环过程中母液量和水分蒸发量均很少, 因此是比较理想的方案。

5.3.4 过程向量法

过程向量法主要是运用数学中向量(矢量)求和概念, 再根据相图的基本原理并结合相图图形表示法, 所引出的用以分析相图研究中的问题的一种简捷方法, 常运用于多元体系。

当体系发生某一过程(如蒸发、加水、结晶、溶解等)时, 液相组成的变化趋向(用箭头表示)称为过程向量或过程矢量。譬如在四元体系的放射投影图上, 虽然表现不出由于蒸发而使液相失水的过程, 但可以用向量表示由于盐的析出液相组成(干盐)的变化。在进行过程向量分析时还需考虑到体系中自由度和液相几何图形的关系。当体系的自由度为零时, 液相的温度、浓度、或其他任何参变量均不能改变, 故液相必定为一个固定点; 当自由度为 1 时, 液相只能在一度空间范围内变化, 液相组成的变化是用相图中相应的单变线来表示; 当自由度为 2 时, 液相组成可以在两度空间的范围内变化, 所以液相组成可以在相图中确定的面上变化; 当自由度为 3 时, 液相可在三度空间范围内变化, 即在相图中某一体积中变化。下面以四元体系中心投影图中固、液平衡为例, 分析在蒸发时

结晶的过程向量的情况。

恒温、恒压下一个固相和一个液相平衡时,自由度为 2。当蒸发水分,有固相析出时,过程向量的箭头可在液相饱和面上朝向不同方向,但根据物料平衡的要求,都要指向远离析出固相组成点的方向,如图 35.5-34 中的 M 和 N 点。它们表示固相析出时与之平衡的液相在其饱和面上的运动方向。

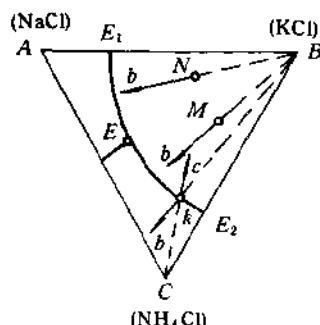


图 35.5-34 中心投影图上结晶的过程向量

如果 KCl, NH_4Cl 两个固相与它们的共饱和溶液 k 相平衡,此时蒸发水分将会有 KCl 和 NH_4Cl 同时析出,从 k 点出发的箭头 b ,表示 KCl 析出过程向量,箭头 c 表示 NH_4Cl 析出过程的向量,总的结果应是向量和 $(b+c)$ 的方向,也即从 k 到 E 的方向,而不是 k 到 E_2 。当然,由于此时体系(恒温恒压下)自由度为 1,所以液相组成应在 E_2E 曲线上。由此可见,在两个固相和一个液相平衡下蒸发水分,放射投影图上表示固相相变的向量有两个,而向量和必须要和单变线走向一致,用此表示液相组成的运动方向。因此,要求二个固相向量一定分别在单变线的两侧。当然,亦有特殊情况,此时两个向量相等而方向相反,液相组成保持不变。

在恒温、恒压下,三个固相和一个液相平衡时,体系自由度为零,此时液相组成不会改变。例如,图 35.5-35 中有 A, B, C 三个固相和共饱和溶液 E 共存,此时蒸发水分将有三个固相析出,此过程有三个向量分别以 a, b, c 三个箭头表示。它们各自要使液相朝各自方向变化,但按相律要求液相组成不允许改变。由于三个向量之和为零,故其中任意两个之和必定等于第三个而方向相反。

过程向量法的用途主要表现在两个方面:一是用来分析判断发生的过程中,哪些固相会结晶析出,哪个固相会溶解等等;二是

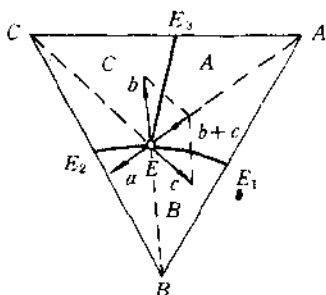


图 35.5-35 零变点上的过程向量

用来判断过程发生时液相组成移动的方向和轨迹。这里不准备举例说明,但归纳出应用时需特别注意的以下几点:(1)首先要确定与液相平衡的固相位置,否则无法画出过程矢量;(2)先假设蒸发时和液相平衡的固相均析出,画出过程向量,如与上述讨论固、液平衡时的过程向量分析相符,则说明固相都析出是正确的,如和结论不符,则应考虑有的固相溶解;(3)蒸发

时,在复盐和构成复盐的单盐之间,往往是单盐溶解,复盐析出,在水合物与相应的无水盐之间往往是水合物溶解,无水盐析出;(4)在无变点上,如遇到有两个过程向量在同一直线上,又要考虑到三个向量和为零,则第三个向量的存在是多余的;(5)加水过程是蒸发过程的相反过程,一般以蒸发时进行分析,对加水过程只需将分析结果颠倒过来即可。

过程向量法可在相图中得到运用。虽上述仅涉及到四元水盐体系的干盐相图,但分析问题的方法也适用于二元、三元、五元相图,其中包括立体图、截面图、投影图等,只是在各种情况下具体表现有所不同而已。

5.4 五元水盐体系

五元水盐体系有三种不同类型:第一种是由具有共同离子(阳离子或阴离子)的四种盐和水构成的体系,如 $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$;第二种是由三组交互盐对(四元交互体系)和水构成的体系,如 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 体系;第三种是由一个三元交互体系加上与盐不发生交换反应的另一种物质和水构成的体系,如由 $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^-$ (或 SO_4^{2-}), CO_2 和 H_2O 体系。

不管五元体系如何复杂,但它们仍然遵循相律所反映的有关规律。五元凝聚体系处于平衡状态时的物相至多为六个,而体系的自由度最多为 5。也就是说,要完整地描绘五元凝聚体系必须有五个参变数。因此,要完善地反映其中的相平衡关系是困难的。描绘五元以及五元以上体系的各种相图至今仍然很不完善。虽然一百多年来有不少科学工作者做出了巨大的努力,但研究的范围仍只局限于自然界中存在较多或生产所需要的一些体系。下面简单地介绍三种不同类型的五元水盐体系。

5.4.1 具有共同离子的四种盐和水构成的五元体系

具有共同离子的四种盐和水构成的五元体系,如 $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 。该体系中由于四种盐的阴离子相同,所以在它们之间不存在复分解反应。上述体系中包含有四个二元水盐体系(分别为 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{KCl-H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$)、六个三元水盐体系($\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{KCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系)、四个四元水盐体系($\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-KCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 和 $\text{KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系)。对这样的五元体系,在只考虑干盐组成时,可用正四面体来表示组成。设四种盐为 AM , BM , CM 和 DM 。四面体的四个顶点代表四种盐。四面体的各条棱代表两种干盐之间的组成关系。每个棱都相当于具有共同离子的两个盐和水构成的三元体系;每一个正三角形都代表三种盐和水构成的四元体系。在三角形内的点表示三种干盐之间的数量关系。四面体内的点能表示出四种干盐之间的数量关系。由上述可知,图 35.5-36 所示的并不是完整相图,亦不是等温图,而只是一张最简单的、具有共同离子的五元水盐体系在恒温、恒压下以干盐组成图为投影面的投影图。体系内没有复盐和水合物及固溶体生成。

图 35.5-36 中的点 L, Q, T, S, R 和 U 分别在六条棱上,每个点各代表两种盐的共饱和点。曲线 $Lk, Qk, Uk, Qq, Tq, qR, Tl, Ll$,

Sl, Sr, Rr 和 Ur 分别代表有第三种盐存在时两种盐的共同饱和线。 l 位于 $\triangle AMBMCM$ 内, 是 Ll, Tl 和 Sl 三条曲线的交点, 所以是三种盐 (AM, BM 和 CM) 的共饱和点。同理 k 位于 $\triangle AMBMDM$ 之内, (是 Lk, Qk 和 Uk 的交点) 是 AM, BM 和 DM 的共饱和点。点 q (位于 $\triangle AMCMDM$ 之内, 是 Tq, Qq 和 Rq 的交点) 是 AM, CM 和 DM 三种盐的共饱和点。点 r (位于 $\triangle BMCMDM$ 之内 (是 Sr, Rr 和 Ur 的交点) 是 BM, CM 和 DM 三种盐的共饱和点。曲线 kO 代表有 CM 存在时 AM, BM 和 DM 三种盐的共饱和线, qO 代表有 BM 盐存在时 AM, CM 和 DM 三种盐的共饱和线。 lO 代表有 DM 盐存在时 AM, BM 和 CM 三种盐的共饱和线。 rO 代表有 AM 盐存在时 BM, CM 和 DM 三种盐的共饱和线。而 O 点是 kO, qO, lO 和 rO 四条曲线的交点, 所以它是四种盐 (AM, BM, CM 和 DM) 的共饱和点。

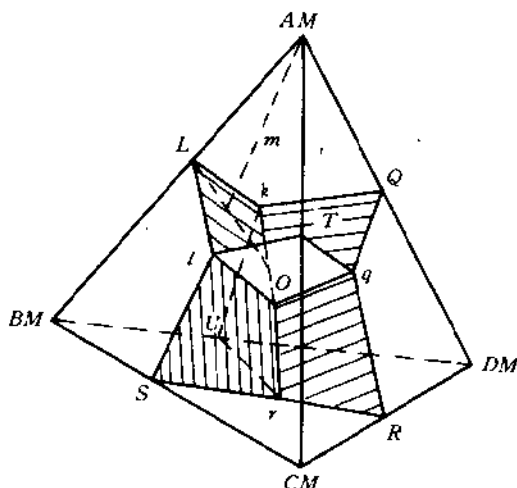


图 35.5-36 最简单的具共同离子的五元体系投影图

从图 35.5-36 中还可看到有六个为两种盐饱和的面, 它们分别是 $QkOqQ$ (AM 和 DM), $LkOIL$ (AM 和 BM), $TqOIT$ (AM 和

CM), $SrOIS$ (BM 和 CM), $RqOrR$ (CM 和 DM) $UrOkU$ (DM 和 BM)。六个饱和面将整个四面体分割为四个角锥体积。每一个角锥内有一种盐饱和, 例如 $AMLkQqTIO$ 角锥内 AM 盐饱和, 在 $BMSILkrO$ 角锥内 BM 盐饱和等。曲面 $LkOIL$ 是角锥 $AMLkQqTIO$ 和角锥 $BMSILkrO$ 的分界面, 所以它同时饱和 AM 和 BM 盐。其他角锥体及分界面含意与此类似, 这里从略。

如果体系内有复盐的水合物或复盐存在时, 每个复盐水合物 (或复盐) 都会形成自己的结晶 (体积) 区, 从而相应地增加了曲面、曲线和点的数量, 因此整个图形就更复杂了。

下面讨论等温蒸发过程。在图 35.5-36 中状态点只表示干盐的组成。设原始组成为 m , 未饱和和溶液的蒸发过程在这里表示不出来。当有一种盐 (设为 AM) 析出时, 由于其它各盐在液相中的比例关系不变, 所以液相组成将沿着析出盐的组成点 (AM) 和 m 点的联线延长线向远离 AM 方向变化。当液相组成达到两种盐共饱和面 $LkOIL$ 上时, 再蒸发将出现 AM 和 BM。此时液相点将沿着由 AM, BM 的组成点和 m 点所决定的平面和 $LkOIL$ 曲面的交线移动。当液相组成达到三种盐共饱和线 kO 上时, 不仅有 AM 和 BM 析出, 同时还有 DM 盐析出。再蒸发时液相组成将沿 kO 线向 O 点移动。当液相组成为 O 时, 四种盐 (AM, BM, CM, DM) 同时析出, 直到蒸干为止, 液相组成不会变化, 而四种盐相对含量不断变化, 直至固态总组成和原始组成一样, 结晶过程结束。从上述可知, 使用图 35.5-36 不太方便, 所以经常采用投影图。图 35.5-37 就是图 35.5-36 的中心投影图。这里值得注意的是, 这种投影图只能表示出三种盐的比例关系。整个图形都相当于投影顶点所代表的盐 (这里指 AM 盐) 已经饱和。在实际工作中选择那种盐为投影顶点, 要看具体情况而定。例如, 在 $NaCl-KCl-MgCl_2-CaCl_2-H_2O$ 体系中, 若要研究的系统涉及 NaCl 已饱和时的情况, 则可把 NaCl 当作投影点。在图 35.5-37 中投影顶点为 AM (NaCl) 盐, 所以投影图中 $TqOs$ 区代表 AM 和 CM 饱和的溶液组成, $QkOq$ 和 $LsOk$ 区则分别代表 AM, DM 和 AM, BM 饱和溶液的 (干盐) 组成。这种投影

图不能表示溶液中 AM 盐($NaCl$)的量。在这种投影图上描述等温蒸发时,不仅无法表示由不饱和溶液到有一种盐开始结晶的过程,而且也无法表示一种盐结晶到第二种盐开始结晶的过程。虽然如此,但以后的结晶过程在图 35.5-37 中表示得很清楚。

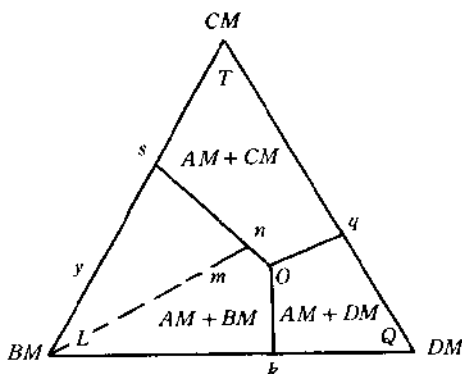


图 35.5-37 图 35.5-36 的中心投影图

AM 和 BM 两种盐同时结晶,液相组成变化可用 mn 表示。当液相组成达到曲线 Os 上 n 点时,不仅 AM 和 BM 饱和而且对 CM 亦饱和。再蒸发时,液相沿 no 从 n 向 O 点移动,固相总组成(除 AM 外)沿 LT 向 T 方向移动。当液相达到 O 点时, DM 亦析出,此时固相总组成(除 AM 外)达 Om 与 TL 线交点 y 。再继续蒸发时,液相点保留不动(O 点),固相则沿 ym 向 m 点移动。当固相总组成(除 AM 以外)达到 m 点时,完全蒸干,蒸发过程亦就结束。

5.4.2 具有三组交互盐对和水的五元体系

如果体系内具有三种阳离子(或阴离子)和两种阴离子(或阳离子)以及水构成的,就是属于具有三组交互盐对(也即四元交互体系加水)的五元水盐体系。对于这样的体系,在恒温、恒压下,在只考虑体系干盐组成时,像四元交互体系那样,可采用正三棱柱体表示。和四元体系不同的是,这里表达的不是完整体系的组成,实

质上只是一种投影图。它的三个正方形表示的是三个四元水盐交互体系在干盐组成面上的投影,它的两个正三角形则表示二个具有共同离子的四元水盐体系的投影。正三棱柱体的六个顶点,分别代表体系内六种简单盐和水形成的二元水盐体系。

没有水合物、复盐和固溶体生成的最简单五元交互水盐体系等温、等压立体图如图 35.5-38 所示。图中的六个顶点分别代表 AM, BM, CM, AN, BN 和 CN 六种盐和水二元体系。每条棱代表两种盐和水的三元体系,其中 K, H, J, D, F, L, G, M 和 E 分别代表两种盐的共饱和点,如 D 点代表 BN 和 CN 两盐共饱和溶液等。 P, Q 和 R 是三种盐的共饱和点。 R 点位于 $A, B, C \parallel M$ 体系内,是 AM, BM 和 CM 三种盐的共饱和点。 P 是 $A, B \parallel M, N$ 交互体系中 AM, BM 和 AN 的共饱和点。 Q 则是 $A, C \parallel M, N$ 交互体系中 AM, AN 和 CM 的共饱和点。由以上三点引出的三条三种盐的共饱和线,汇集于 O_1 点(位于正三棱柱体内)。 Q_1 点为 AM, BM, CM 和 AN 四种盐共饱和点。另外三点 S, Z 和 U 亦都是三种盐的共饱和点,由这三点引出的三条三种盐的共饱和线,汇集于 O_2 点,它是 AN, BN, CN 和 CM 四种盐的共饱和点。 V 点是 $A, B \parallel M, N$ 体系中 BM, BN 和 AN 三种盐的共饱和点,而 W 点是 $B, C \parallel M, N$ 体系中 CM, BM 和 BN 三种盐的共饱和点。由这两点引出的三种盐的饱和曲线相交于 O_3 ,是 AN, BM, BN 和 CM 的四种盐的共饱和点。

由图 35.5-38 可知,整个三棱柱体被分割为六部分。每部分包含正三棱柱体的一个顶点,为其顶点所代表的盐所饱和。例如 $CNMUDSEZO_2$ 为 CN 盐所饱和等等。两个体积之间的交界面上,所有点都代表为两种盐饱和的溶液干盐组成,如 $SDUO_2$ 就是为 CN 和 BN 两种盐所饱和。与三个体积接触而成的线为三种盐所饱和,如 RO_1 曲线为 AM, BM 和 CM 所饱和, UO_2 为 BN, CN 和 CM 所饱和等等。四个体积接触的公共点,则为这四个区所代表的四种盐所共饱和,例如 O_1 为 AM, BM, CM 和 AN 所饱和。四种盐的共饱和点和三种盐的共饱和点类似,基本上亦有二种类型。当共

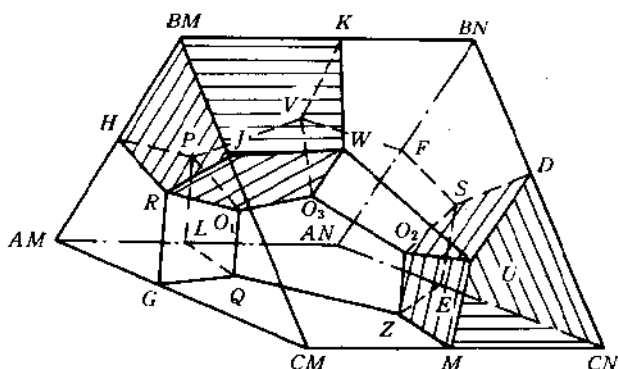


图 35.5-38 最简单五元体系的立体图

饱和点位于以相应的四种盐为顶点所构成的四面体之内时，共饱和点为同组成的，反之则为异组成的。

像图 35.5-38 那样的最简单的体系在实际中是不多见的。一般说来，大多数的组元容易生成复盐水合物和复盐。这样的图就复杂多了，但是基本原则是一样的。例如， $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-$ ， $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ 五元体系内除存在六种简单盐外，还有一个 $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 复盐生成。该体系的整个图形将被分割为 7 个体积区，每一个体积区为一个固相所饱和。这里有四个无变点分别为四种盐所饱和，其他以此类推。所以，只要真正理解了图 35.5-38，其他较复杂体系，只需注意其特点就能迎刃而解。

图 35.5-38 不是一种完整相图，亦不是等温、等压图，而是一种投影图。不但如此，而且组元 H_2O 没有反映在图上，无水盐和含水盐没有区别。即使这样，它已是一种立体图。鉴于这种图有以上不足之处，下面将结合 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系扼要地介绍在实际应用中常用的简化干基图、水图及 Na_2^{2+} 图，以弥补上述表示法的不足。

1. 简化干基图

在等温(等压)立体干基图(图 35.5-38)中已经舍去三个变量

(温度、压力和水),如再要简化,只能舍去某种盐了。六种盐中舍去哪一种,应由研究内容和目的决定。由于海水及某些卤水中含盐以 NaCl 最多,蒸发时首先对 NaCl 饱和,而且以后卤水始终是对 NaCl 饱和,所以研究苦卤的综合利用时就是要研究其他盐类与 NaCl 同时存在于固、液平衡之中的规律性。舍去 Na_2Cl_2 也就等于舍去了 Na_2^{2+} 及 Cl_2^{2-} , 5 种离子只剩下了 K_2^{2+} , Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 三种。表达三个组分关系常用等边三角形。图 35.5-39 是用正三角形来表示舍去水和 Na_2Cl_2 后的简化干基图坐标,正三角形的三个顶点分别表示 K_2^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} 。这种坐标的基准是按等当量计算的,所以把 K^+ 写成 K_2^{2+} , 而且 $\text{K}_2^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = 100$ 摩尔。

由此可引出一新的组成表示方式,称为耶内克(Jänecke)指数,用符号 J' 表示。它指相对于 $\text{K}_2^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = 100$ 摩尔的各组分的摩尔数。用耶内克指数表示组成的方式而建立的简化干基图亦称为耶内克图,是由耶内克首创的。

任何一个系统都可用 J' 值表示组成,例如该系统内含 MgSO_4 22.69wt%, MgCl_2 16.91wt%, K_2Cl_2 2.4wt%, Na_2Cl_2 19.19wt% 和 H_2O 38.81wt%。先算出总量为 100g 时各盐及水的摩尔数(MgSO_4 为 0.188, MgCl_2 为 0.178, K_2Cl_2 为 0.016, Na_2Cl_2 为 0.164, H_2O 为 2.154)、进而求出各个离子的摩尔数(K_2^{2+} 为 0.016, Mg^{2+} 为 0.366, SO_4^{2-} 为 0.188, Na_2^{2+} 为 0.164, Cl_2^{2-} 为 0.358),然后计算出 K_2^{2+} , Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 三种离子的摩尔数之和为 0.570 作为基准,按照 J' 值定义,计算出 J' 值。

K_2^{2+}	$0.016/0.570 \times 100 = 2.8$
Mg^{2+}	$0.366/0.570 \times 100 = 64.2$
SO_4^{2-}	$0.188/0.570 \times 100 = 33.0$
Na_2^{2+}	$0.164/0.570 \times 100 = 28.8$
Cl_2^{2-}	$0.358/0.570 \times 100 = 62.8$
H_2O	$2.154/0.570 \times 100 = 377.9$

按照其中 K_2^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} 的 J' 值数据,便可在简化干基图

坐标中标绘,图 35.5-39 中 M 点即为此混合盐的位置。

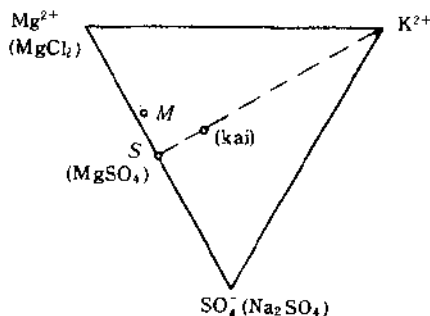


图 35.5-39 简化干基图坐标

固相的 J' 值需根据其分子式计算。如 1 摩尔 K_2Cl_2 中含 K_2^{2+} 为 1 摩尔, Cl_2^{2-} 为 1 摩尔, 其他离子为零, 求得的 J' 值为: K_2^{2+} 为 100, Mg^{2+} 为零, SO_4^{2-} 为零, Na_2^{2+} 为零, Cl_2^{2-} 为 100, H_2O 为零, 在图 35.5-39 中标出就是 K_2^{2+} 那个顶点。用同样方法计算出 Na_2SO_4 和 $MgCl_2$ 的 J' 值。图 35.5-39 中 SO_4^{2-} 顶点和 Mg^{2+} 顶点分别对应于纯 Na_2SO_4 和纯 $MgCl_2$ 。又如固相 $MgSO_4$, 其 J' 值为: K_2^{2+} 为零, Mg^{2+} 为 50, SO_4^{2-} 为 50, 其他为零, 位于图 35.5-39 中 S 点。如固相复盐 $Kai (KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O)$, 其 J' 值为: K_2^{2+} 为 20, Mg^{2+} 为 40, SO_4^{2-} 为 40, Na_2^{2+} 为零, Cl_2^{2-} 为 20, H_2O 位于图 35.5-39 及图 35.5-40 Kai 点。

以上讨论的是舍去 $NaCl$ 的情况, 简化干基图坐标只表示 K_2^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} 三种离子摩尔百分比例关系, 在这里不能表示 Na_2^{2+} , Cl_2^{2-} 和水量。事实上舍去六种盐中任一种都可以。其他五元交互体系亦可建立其自身的一套简化干基图组成表示方式及坐标。

Na^+ , K^+ , $Mg^{2+} \parallel Cl^-$, $SO_4^{2-}-H_2O$ 体系在 $25^\circ C$ 时有关相平衡数据列在表 5.3 中, 现以它为例, 简单说明简化干基图是怎样标绘制的。

表 35.5-3 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系在 25℃ 时数据(对 Na_2Cl_2 饱和)

符号	液 相				固 相
	K_2^{2+}	Mg^{2+}	Na_2^{2+}	H_2O	
A	81.9	0	196	4070	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Gla} + \text{K}_2\text{Cl}_2$
	65	17.3	142.4	3310	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Gla} + \text{K}_2\text{Cl}_2$
	50	32.4	101.6	2670	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Gla} + \text{K}_2\text{Cl}_2$
	35	46.1	64.4	2050	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Gla} + \text{K}_2\text{Cl}_2$
B	22.6	55.6	36.2	1510	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Gla} + \text{K}_2\text{Cl}_2 + \text{Pic}$
C	20.5	58.6	28.5	1450	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{Cl}_2 + \text{Leo} + \text{Pic}$
	15	66.5	16.9	1300	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{Cl}_2 + \text{Leo}$
D	11.3	72.3	11.3	1200	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{Cl}_2 + \text{Leo} + \text{Kai}$
	9	79.6	8.0	1195	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{Cl}_2 + \text{Kai}$
E	6.6	88.0	3.6	1190	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{Cl}_2 + \text{Kai} + \text{Car}$
Z	7.7	92.3	5.4	1300	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{K}_2\text{Cl}_2 + \text{Car}$
F	41.45	0	238.5	4090	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Gla}$
G	17.8	33.6	104.1	2170	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Gla} + \text{Ast}$
H	0	45.6	142	2825	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ast}$
I	16.2	54.8	43.4	1560	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Gla} + \text{Ast} + \text{Pic}$
J	15.0	56.4	39.0	1480	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Ast} + \text{Leo} + \text{Pic}$
K	8.9	69.4	12.0	1140	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Ast} + \text{Leo} + \text{Eps}$
L	0	78.6	15.9	1305	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Ast} + \text{Eps}$
N	7.7	71.0	10.0	1080	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Kai} + \text{Leo} + \text{Eps}$
O	5.4	81.0	4.7	1060	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Kai} + \text{Eps} + \text{Hex}$
P	0	87.4	4.7	1110	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Eps} + \text{Hex}$
Q	2.0	88.4	1.5	980	$\text{NaCl}_2 + \text{Kai} + \text{Hex} + \text{Pen}$
R	0	91.1	1.6	982	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Hex} + \text{Pen}$
S	1.3	90.6	1.3	950	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Kai} + \text{Pen} + \text{Tet}$
T	0	92.35	1.1	953	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Pen} + \text{Tet}$
U	1.1	91.5	1.2	940	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Car} + \text{Kai} + \text{Tet}$
V	0.3	94.7	0.3	885	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Car} + \text{Bis} + \text{Tet}$
X	0.2	99.8	0.75	957	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Car} + \text{Bis}$
Y	0	95.3	0.7	888	$\text{Na}_2\text{Cl}_2 + \text{Bis} + \text{Tet}$

Gla 为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$;Leo 为 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;Car 为 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;Eps 为 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;Tet 为 $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;Bis 为 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;Pic 为 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;Kai 为 $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;Ast 为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;Hex 为 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;Pen 为 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

在固相栏里,应注意到每一数据中都含有 Na_2Cl_2 ,而表中液相点都对 Na_2Cl_2 饱和。该体系中和液相相平衡的固相共有 13 种。可以想像,若把涉及这 13 种固相的饱和溶液数据,以及在 25°C 时出现的、但未和 Na_2Cl_2 共存的其他固相的饱和溶液有关数据亦包括进去,这类体系的相平衡关系将是多么复杂。因此,对于五元体系来说,一般根据所研究问题的需要,只绘制有关的相图。正因为如此,这里只介绍简化干基图。

为了不至于混乱,按液相中 K_2^{2+} , Mg^{2+} 的 J' 值,在图 35.5-40 中标出符号。在五元体系简化干基图中凡具有三个共同平衡固相(包括 Na_2Cl_2)的点联结起来形成液相曲线。如表 5.3 中前 5 个数据,就能联成一条 AB 曲线。又如 N 和 K 点,与液相平衡的固相中有 Na_2Cl_2 , Leo , Eps 这三种固相,但没有别的点(表 5.3 中)亦具有以上三种固相,这时只得将 N 和 K 两点联成一条直线。图 35.5-40 就是按上述原则标绘的。

对于一张完整的简化干基图,一般来说,除 Na_2Cl_2 以外,体系内有多少种固相,就应有多少个区域相对应。等温、等压下五元体系中的无变点,除 Na_2Cl_2 外还应三个固相与液相平衡,所以在无变点处应引出三条液相线。如果选定的温度恰好是体系的无变点所处的温度,这时与液相平衡的固相(包括 Na_2Cl_2)由 4 个变为 5 个,所以在无变点就应引出四条液相线。简化干基图上的点、线、面的物理意义和等温立体干基图上一一对应。需注意的是,在简化干基图上表示不出单一 Na_2Cl_2 固相的饱和溶液,因为反映在简化干基图上是整个三角形。

2. 水图和 Na_2^{2+} 图以及丹斯图

从上述可知,由于简化干基图是平面图,实际上应用较多,但它不能反映水量及 Na_2Cl_2 量,而在分析一般工艺问题时,往往需要计算水量及 Na_2Cl_2 的析出量等。为此需绘制一定的图形来反映 H_2O 及 Na_2Cl_2 ,人们分别称为水图和 Na_2^{2+} 图。

水图和 Na_2^{2+} 图通常是根据 H_2O 及 Na_2^{2+} 的 J' 值,对应于简

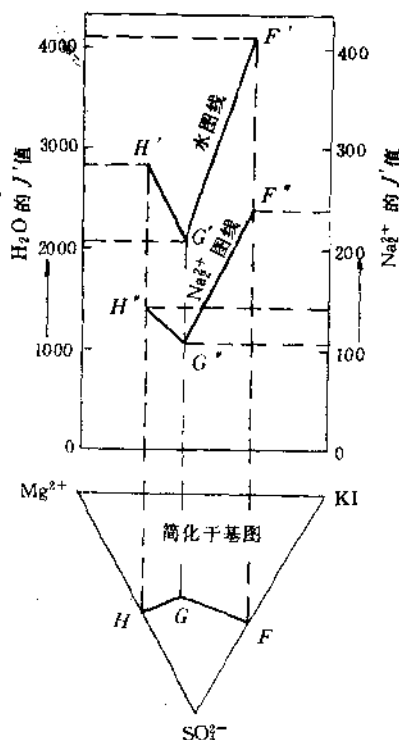


图 35.5-41 水图和 Na_2^{2+} 图

化干基图,用直角坐标进行标绘的,如图 35.5-41 所示。水图的坐标单位是 H_2O 摩尔/ $(\text{K}_2^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = 100 \text{ 摩尔})$, Na_2^{2+} 图的坐标单位是 Na_2^{2+} 摩尔/ $(\text{K}_2^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = 100 \text{ 摩尔})$ 。

在图 35.5-41 中绘出了 25°C 时 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系的水图及 Na_2^{2+} 图,它们在图上都有二条液相线。水图上的 $F'G', G'H'$ 以及 Na_2^{2+} 图上的 $F''G'', G''H''$ 分别与简化干基图上的 FG, GH 相对应。另外,纯水和纯 Na_2Cl_2 的位置应在坐标的无限远处,因为它们 J' 值都为无限大。

值得指出的是,当我们研究海水、卤水等物料时,一般将其中

离子配算成 Na_2Cl_2 , MgSO_4 , K_2Cl_2 和 MgCl_2 四种盐。在这种情况下, Na_2^{2+} 量就代表了 Na_2Cl_2 的量, Na_2^{2+} 图就相当于 Na_2Cl_2 图了。

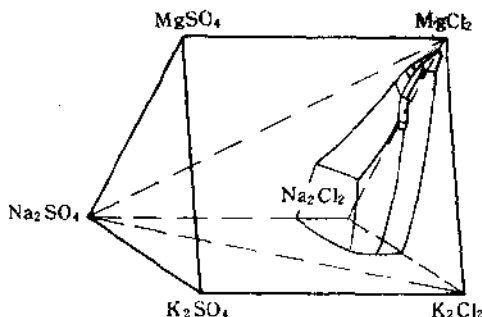


图 35.5-42 25°C 时 Na_2Cl_2 饱和溶液几何体示意

也可仿照水图和 Na_2^{2+} 图的形式, 绘制出 Cl_2^{-} 图, 用来反映相对 Cl_2^{-} 量。采用简化干基图、水图、 Na_2^{2+} 图, 再加上 Cl_2^{-} 图, 就能较全面地反映体系的情况。

上面谈到的立体干基图、简化干基图、水图、 Na_2^{2+} 图等并不是孤立的, 它们之间存在着密切的联系。 Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O 体系在 25°C 的立体干基图如图 35.5-42 所示。由于图很复杂, 这里只绘出 Na_2Cl_2 饱和溶液几何体, 它由 16 个面围成, 其中 13 个面处在正三棱柱内。由此可见, 简化干基图实质上是立体干基图的一个中心投影图。以被舍去的 Na_2Cl_2 作为投影源, 与此盐相邻的

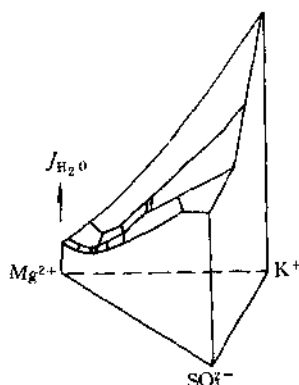


图 35.5-43 立体水图示意

3 个盐(这里是 K_2Cl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_4)构成的三角形平面作投影面。直接从三棱柱得到的投影面是等腰三角形, 不过按需要变成正

三角形就是了。至于水图(Na_2Cl_2 图)和简化干基图之间,是通过一种立体水图相联系的。简化干基图是立体水图(图 35.5-43)以底面三角形作投影面进行正交投影得到的,而水图则是立体水图的某一侧面作投影面进行的正交投影。

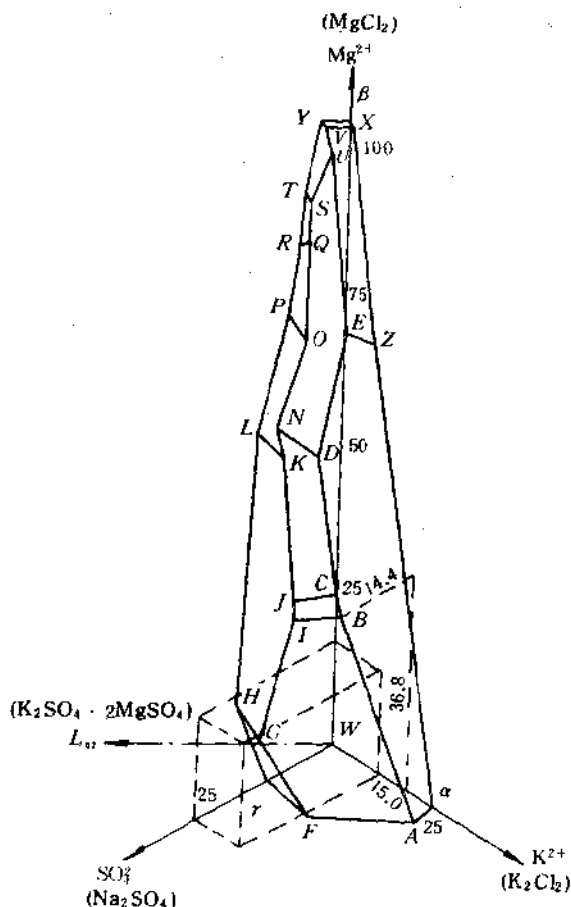


图 35.5-44 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25℃ 丹
斯图(对 Na_2Cl_2 饱和)

除了耶内克图(简化干基图)以外,五元交互体系的简化图形

还有丹斯图,这种图由丹斯首创而得名。

五元交互水盐体系丹斯图的坐标系和简单四元体系正交投影图的坐标系类似,也由三条互成 120° 角的轴构成。在 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系中,三条轴分别表示 $\text{K}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$ 相对于 1000 摩尔 H_2O 的摩尔数。丹斯图如图 35.5-44 所示。丹斯图上各区、线和点的意义亦和简化干基图上一致,这里从略。

5.4.3 由一组交互盐对加上另一物质和水构成的五元体系

具有一组交互盐对加上另一物质和水构成的五元体系,在组成表示上有其不同的特点,下面将以 $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ \parallel \text{OH}^-, \text{Cl}^-$ 以及 CO_2 和 H_2O 构成的五元体系为例简单讨论这类体系。

最简单的表示方法是用正方形来表示 $\text{NaCl}-\text{NH}_3-\text{NaOH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 体系的组成。用垂直于此平面的轴表示每摩尔 $\text{NaCl}, \text{NH}_3, \text{NaOH}$ 和 NH_4Cl 四种物质所对应的 CO_2 量。纯 CO_2 的代表点在无限远处,如图 35.5-45 所示。

在 NaHCO_3 中 1 摩尔 NaOH 对应 1 摩尔 CO_2 ,在图 35.5-45 中以 R 点表示。 Na_2CO_3 中是 1 摩尔 NaOH 对应 0.5 摩尔 CO_2 ,其代表的点应位于纵轴的 $\frac{1}{2}$ 单位处,用图中的 q 表示。同理,可用图中 S 和 Q 分别表示 NH_4HCO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 。从图 35.5-45 可知, $BDSR$ 斜平面是 $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 构成的四元交互体系的干盐图。该面上的 E_1' 为 $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{NaCl}$ 和 NaHCO_3 的共饱和点, E_2' 为 $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 和 NaHCO_3 共饱和点。另一个斜平面 $qQDB$ 是 $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 构成的四元交互体系干盐图。该面上的 E_1 为 $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{NaCl}$ 和 Na_2CO_3 的共饱和点, E_2 为 $\text{NH}_4\text{Cl}, (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 Na_2CO_3 共饱和点。

氨碱法生产过程是先用水溶解 NaCl 得到接近饱和的溶液,然后用氨饱和使其含等当量的 NaCl 和 NH_3 ,达到图 35.5-45 中的 α 点。然后用压力为 $3.5 \times 10^5 \text{Pa}$ 含 30% CO_2 的气体与上述溶液接触使其吸收 CO_2 。此时 CO_2 压力相当于 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 。将温度升高到

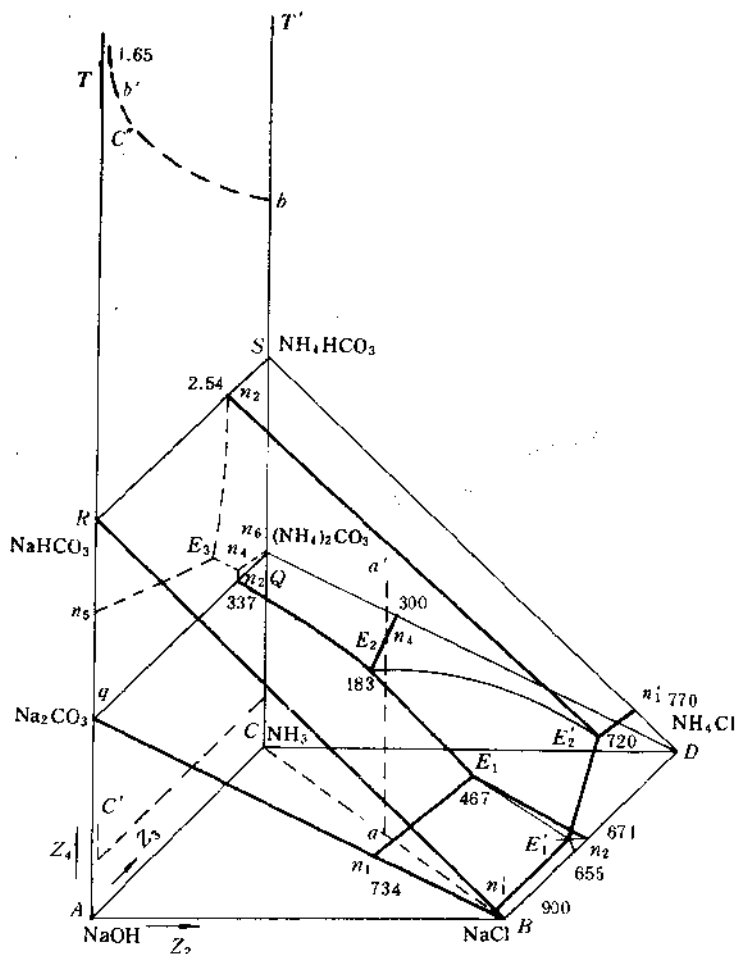


图 35.5-45 15°C $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{OH}^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ 体系

$$Z_2 = \frac{\text{Cl}^-}{\text{OH}^- + \text{Cl}^-}; \quad Z_3 = \frac{\text{NH}_4^+}{\text{Na}^+ + \text{NH}_4^+}; \quad Z_4 = \frac{\text{CO}_2}{\text{Na}^+ + \text{NH}_4^+}$$

图中数字表示压力和水的量。1.65, 1.84, 2.54 为 atm;

其余数字为摩尔 $\text{H}_2\text{O}/100$ 摩尔其它组元

40—50℃,其后在 CO_2 存在下冷却到 30℃左右(有时达 15℃)。溶液的移动路线在图 35.5-45 中用 aa' 表示,这时 NaHCO_3 结晶出来。当滤去 NaHCO_3 固体后,液相组成应位于 Ra' 联线的延长线与 $n_2'E_2'$ 的交点上。再使母液吸氨后,因为游离 NH_3 增加,就使组成点从 $BDSR$ 平面移动至 $BDQq$ 平面。从而扩大了 NH_4Cl 的结晶区,使吸 NH_3 后的母液处于 NH_4Cl 饱和区,这时可以得到 NH_4Cl 的结晶。以上就是联合制备 NaHCO_3 和 NH_4Cl 的理论基础。

目前水盐体系的范围已大大超过盐和水构成的体系,除包括碱(或酸)和水体系外,还有水和有机溶剂,盐和有机溶剂的有关体系,如 $\text{TBP-H}_2\text{O}$ 体系, $\text{TBP-C}_6\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}$ 体系, $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 体系方面的研究亦都属于水盐体系研究范畴,这里就不再介绍了。

5.5 介稳平衡与介稳相图

5.5.1 介稳态和介稳平衡

在给定温度和压力条件下,体系内物相组合处于自由能最低状态,称为热力学平衡状态。一旦外部条件(通常指温度和压力)改变,体系内的物相将改变或重新组合,以保持最低自由能,从而达到新的平衡。本章前面部分涉及的内容均属于稳定态和平衡状态。但是,实际情况并非都如此,这是因为在新的条件下,如果受到速度的影响,长时间内体系不能向平衡态转变,仍然保持原有状态,或在转变进程中停留在某一中间状态,这些非最低自由能的物相组合状态称为介稳或介稳平衡状态。一般认为介稳平衡之所以能够存在,往往是由于势垒限制了体系的转变。在图 35.5-46 中绘出了体系在转变进程中平衡和介稳平衡态的能量分布示意图。

在图 35.5-46(a)中, i 态与 f 态之间的活化能为 E_a ,意味着分子必需具有等于或大于 E_a 的能量时,才能进入活化状态并完成 i 态向 f 态的转变。如果 E_a 足够大,而温度又不太高,体系将会长期处于 i 态。从图中可知, f 为平衡态,为体系稳定构形,其自由能

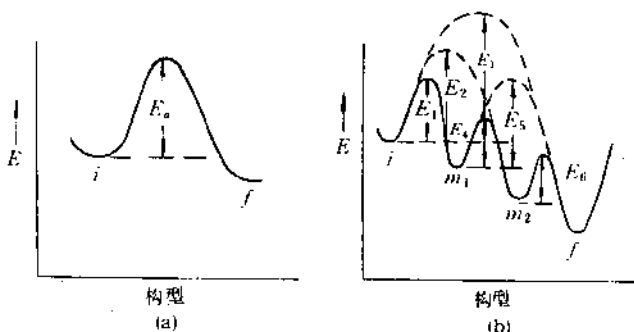


图 35.5-46 系统的构型与能态分布

具有绝对极小值; i 为介稳态, 为体系的介稳构形, 其自由能仅具有相对的极小值。

从图 35.5-46(b) 中可知, 始态 i 向终(平衡)态 f 转变时, 存在中间状态(也是介稳平衡态) m_1 和 m_2 。由 i 态向 m_1 , m_2 和 f 态转变的势垒(活化能)分别为 E_1 , E_2 和 E_3 , 其中 $E_1 < E_2 < E_3$, 所以 i 态向 m_1 转变的概率大于向 m_2 和 f 态转变的概率。因此, 当转变发生时, 始态 i 往往不是直接转变到平衡态 f , 而是经过 m_1 和 m_2 途径, 这样就使转变过程中可能观察到 m_1 和 m_2 介稳态或出现稳定态和介稳态共存的现象。 m_1 和 m_2 态是否继续转变, 将取决于活化能 E_4 , E_5 和 E_6 。

除上述原因外, 引入温度、压力和浓度以外的非热力学参数, 如应力、电场、磁场等, 也能使体系偏离热力学上的稳定态, 趋向于新的平衡。这些都是导致介稳平衡的原因。

下面讨论含液相和多种晶相(稳定或介稳变体)的单元系的自由能-温度关系(图 35.5-47)。从图中可看出, 低温时稳定相为 α , 随着温度的升高, 依次转变为高温稳定晶相 β 和液相 L , 其中 $T_{\alpha\beta}$ 为多晶转变点, $T_{\beta L}$ 为熔点。 m 相为介稳晶相, 因为其自由能在研究的温度范围内始终高于稳定相。因此, 如果体系达到平衡, m 晶相是不会出现的。但是, 当液相过冷至平衡熔点 $T_{\beta L}$ 以下时, 则会

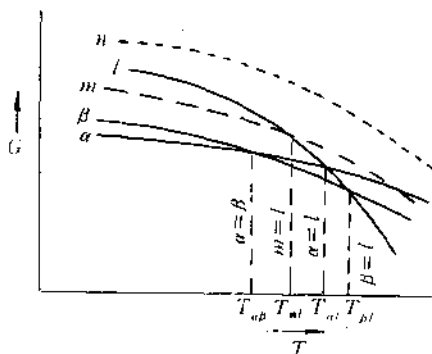


图 35.5-47 单元系的自由能-温度图

析出低温晶相 β , 可能析出介稳相 m , T_{ml} 和 T_{al} 为介稳平衡熔点。介稳平衡熔点的温度低于平衡熔点。再看 n 相的自由能曲线则始终处于最高位置, 因此在研究的温度区间内一直是非平衡相。下面结合实例来说明介稳平衡与介稳相图。

5.5.2 介稳相图

当溶液的浓度超过饱和溶液时, 相应固相就会析出; 反之, 当溶液浓度小于饱和溶液浓度时, 相应固相会溶解。以上是大家所熟知的道理。但是, 在实际中有时情况并不这样简单。

以 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系为例, 其相图如图 35.5-48 中实线所示, 虚线表示介稳相图。如果在 34°C 下, 将 Na_2SO_4 饱和溶液 L ($\sim 33\text{wt}\% \text{Na}_2\text{SO}_4$) 缓慢地不加任何扰动冷却至 25°C , 本应有 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 析出, 但是事实上并没有析出。当温度继续冷却到 15°C 时, 有固相析出, 但经鉴定都是 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 与此固相共存的液相含 Na_2SO_4 为 27% 。如果对上述体系不加任何扰动, 它能较长时间保持下来。由此可见, 固、液相之间亦处于某种平衡状态, 即介稳平衡状态。但是, 如果向此体系中加入 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 小块晶体, 即使是很少一点, 都会引起体系迅速发生相变, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 消失, 转化为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 相应的液相浓度降低为含 Na_2SO_4

11.6%。变化后的体系不管加以扰动或加入 Na_2SO_4 或者 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶种,都不再发生相变。在上述 15°C 下, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和含 Na_2SO_4 11.6% 的液相所处的平衡称为稳定平衡。处于稳定平衡状态的物相称为稳定相。而 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与含 Na_2SO_4 27% 的液相所处的平衡,只是在一定条件(指不加任何扰动,不加其他固相的晶种等)下才成立,否则立即被破坏,所以称它为介稳平衡。处于介稳平衡状态的相称为介(亚)稳相。

从以上可以看出,产生过饱和溶液是介稳平衡的一个特点。当然,并不是对所有的固相都会产生过饱和。通常,氯化物(如 NaCl , KCl , MgCl_2 等)不易产生过饱和现象,而硫酸盐都容易产生过饱和现象。

介稳平衡不仅二元体系中存在,而且在三元、四元以至四元以上体系中亦会存在,不过情况更为复杂。值得指出的是,介稳平衡和稳定平衡一样,介稳平衡的液相以及与此平衡的固相亦都需要通过实验来测定。由于介稳平衡需要在一定条件下方可能建立和保持,因此通常采用对一定组成的未饱和溶液进行等温缓慢蒸发的方法,或是进行缓慢降温的方法,进行液相和固相的分析鉴定而获得有关数据。基于体系中可能存在介稳平衡,在相平衡数据测定中不仅要分析液相的组成和鉴定固相组成(和结构),而且确定平衡是稳定还是介稳也是非常必要的。尤其是对容易产生过饱和和溶液的体系来说,达到稳定平衡的时间往往是很长的。这些在研究新的体系时都是值得注意的问题。

在绘制相图时,往往将介稳平衡数据和稳定平衡数据一起考虑,并根据同样原则进行连线和划分相区,因此介稳平衡相图和稳定平衡相图经常画在一张图上。图 35.5-48 就是根据表 5.4 中 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系的有关数据标绘的,介稳相图用虚线表示,稳定相图用实线表示。

在图 35.5-48 中 KG , GE 和 EA 曲线分别为稳定固相 Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和冰的液相线,而 GH , HF 和 FE 曲线则分别为介稳固相 Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和冰的液相线。 GH ,

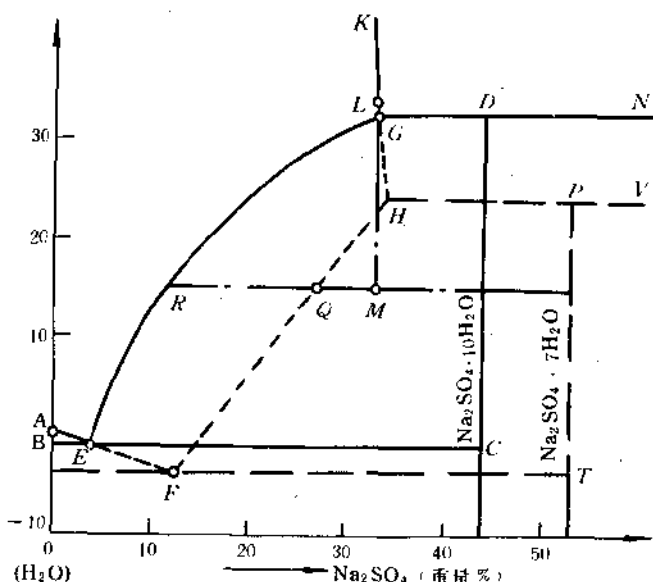


图 35.5-48 包括介稳平衡的 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系相图

HF 曲线对 GE 曲线来说是过饱和的。在它们的右侧区域分别为析出 Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的介稳区。 $CDLEC$ 区域为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 结晶稳定区, 而 KG 的右侧为 Na_2SO_4 结晶稳定区。

图 35.5-49 是包含了部分介稳平衡的 25°C 下 $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 的干基盐相图, 其中用实线表示稳定平衡, 用虚线则表示介稳平衡。从图 35.5-49 可知稳定平衡时析出 $\text{Ast}(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, 在介稳平衡时被 3 个介稳相 Na_2Cl_2 , $\text{Eps}(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 所占有, 分别形成三个介稳区, 其中的 E 点是介稳平衡中四相平衡(以上三个固相和液相)时液相组成(干盐)点。在介稳区中液相对 $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{Ast})$ 是过饱和的。图中 M 点为某海水的原料点, 在进行自然蒸发过程中, 当 Na_2Cl_2 析出, 使液相到达 K 点时, 按稳定平衡应有 Ast 伴随 Na_2Cl_2 一起析出。但是如不能达到稳定平衡, 将会出现以下

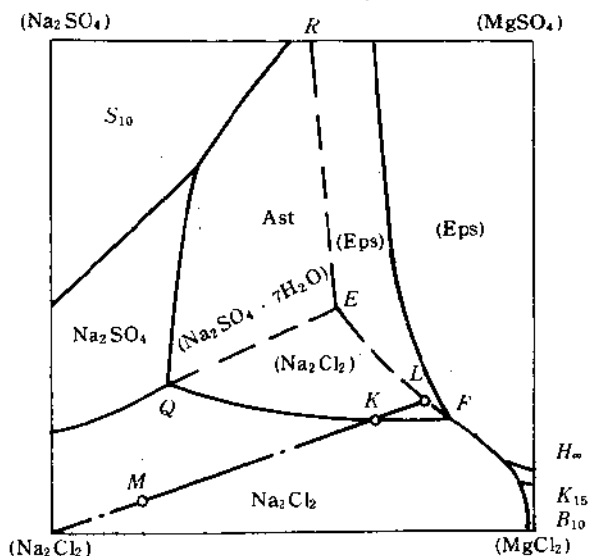


图 35.5-49 $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25℃ 相图

表 35.5-4 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系有关相平衡数据

温度 ℃	液相 (重量%) Na_2SO_4	固 相	温度 ℃	液相 (重量%) Na_2SO_4	固 相
-0.8	2.0	冰	40	32.6	Na_2SO_4
-1.2	4.0	冰 + S_{10}	-2.0	7.0	冰(介稳)
0	4.3	S_{10}	-2.85	10.0	冰(介稳)
5	6.0	S_{10}	-3.6	12.7	冰 + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (介稳)
10	8.35	S_{10}	0	15.4	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (介稳)
15	11.6	S_{10}	10	23.2	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (介稳)
20	16.1	S_{10}	20	31.0	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (介稳)
25	21.8	S_{10}	24.0	34.15	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (介稳)
30	29.0	S_{10}	20	34.6	Na_2SO_4 (介稳)
32.4	33.25	$\text{S}_{10} + \text{Na}_2\text{SO}_4$	25	34.0	Na_2SO_4 (介稳)
35	33.0	Na_2SO_4	30	33.5	Na_2SO_4 (介稳)

情况: NaCl 继续析出, 液相将沿 KL 线移动, 虽此时对 Ast ($Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$) 已过饱和, 但它并不析出, 而当液相达到 L 时, 将有 $eps(MgSO_4 \cdot 7H_2O)$ 和 $NaCl$ 共同析出。这说明介稳平衡在实际中亦是很重要的。

参 考 文 献

- [1] F. F. 普尔登, 水溶液和相图, 科学出版社, 1978 年。
- [2] 梁保民, 水盐体系相图原理及运用, 轻工业出版社, 1986 年。
- [3] 顾茵珍、叶于潜, 相平衡和相图基础, 北京大学出版社, 1991 年。
- [4] 苏裕光、王向荣, 无机化工生产相图分析(一), 基础理论, 化学工业出版社, 1985。
- [5] 吕康玲、林志祥, 纯碱生产相图分析, 化学工业出版社, 1991 年。
- [6] J Aroslav Nyvlt, Solid-Liquid Phase Equilibria, Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Praha, 1977.
- [7] А. Б. Эдиковский, Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович, Е. Ф. Соловьева, Л. Л. Эрохи, Справочник Экспериментальных Данных по Растворимости Солевых Систем, том I—IV, Госхимиздат, Москва-Ленинград, 1953—1963.
- [8] Wisniak, Jaime, Phase diagrams(a literature source book) Amsterdam, Elsevier, 1981 年, Pt A-B.
- [9] Wisniak, Jaime, Phase Diagrams(a literature source book) Supplement Amsterdam, Elsevier 1986.

35.6 氧化物体系

1899 年美国陶瓷学会曾认为：“把绝大多数传统陶瓷工业称之为硅酸盐工业可能是恰当的”。硅酸盐工业包括了整个陶瓷工业中最庞大的一部分。陶瓷工业是古老的，但近 30 年来多种多样的新型陶瓷得到飞速发展，又赋予它新的内容。特别是本世纪 80 年代发现氧化物陶瓷体系具有超导性以来，世界各国投入了大量的人力、物力研究与开发新的氧化物陶瓷体系。由于这些新型陶瓷具有独特的性能，而引起人们的高度重视。纯氧化物陶瓷具有一系列优良性质，适用于特种电器元件和耐火元件，如 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ThO_2 、 BeO 、 MgO 及尖晶石 (MgAl_2O_4) 和镁橄榄石 (Mg_2SiO_4)； UO_2 为主的核燃料已被广泛应用，而且在核反应堆中长期使用之后，仍具有保持其良好性质的独特能力；电光陶瓷，如 LiNbO_3 和掺稀土改性的锆钛酸铅 (PRZT)，它们是一种介质，可用以将电信息转变为光信息，或是在电信号指令下执行光的功能；磁性陶瓷构成了大型计算机中磁性记忆元件的基础……。在寻找新材料时，可以采用传统的尝试法，也可采用系统法。系统法是一种重要的方法，它借助于对相平衡和多晶结构的研究，通过测定体系的平衡相关系图系统地寻找新相，测定其性质。由于氧化物熔点大都偏高，因而其相图有其特有的规律。故本章拟先讨论气相与凝聚相的平衡及氧化物体系相图的测定方法与特点，尔后以硅酸盐体系为例讨论氧化物体系相图的特点与规律，最后列举出若干氧化物体系在实际中应用的实例。

6.1 气相与凝聚相的平衡

6.1.1 一组分体系

一组分体系，就其组成来说，不管它有几相共存，其组成都相

同。下面讨论氧化物陶瓷中经常用的 SiO_2 体系。图 35.6-1 是 SiO_2 体系在低压部分的相图。在高温、高压(30—40 千巴以上)下,还出现柯石英(Coesite),在自然界中,由陨石碰撞而形成的矿物中可以找到此相。在压力为 1 000 千巴以上时,已发现另一新相超英石(Stishovite)。 SiO_2 的各种低压相在实践中有着广泛的应用。

先讨论一组分体系带有共性的内容,再讨论 SiO_2 体系本身的特性。由相律可知,一组分体系在三相共存时自由度为零,温度与压力的数值是确定的,称之为不变点。换句话说,温度与压力的任何变化都要引起一个或二个相的消失。图 35.6-1 中的 a, b, c 和 d 点均为三相点。相图上的 $\hat{a}\hat{b}, \hat{b}\hat{c}$ 等曲线表示平衡时两相共存,自由度为 1,即温度或压力可在一定范围内变化而不带来相的变化。但是,如果温度由 T_1 变为 T_2 ,则压力就不能随意变化,必为线上 T_2 对应的压力 P_2 。这些曲线称为单变线。在任一相区中的一个状态点(如, α -石英单相区中的 X 点),由相律可知自由度为 2。这时压力和温度两者可在一定范围内独立改变而不会出现新相,但变化是有限的,如超过本相区抵达单变线,又会出现第二相。

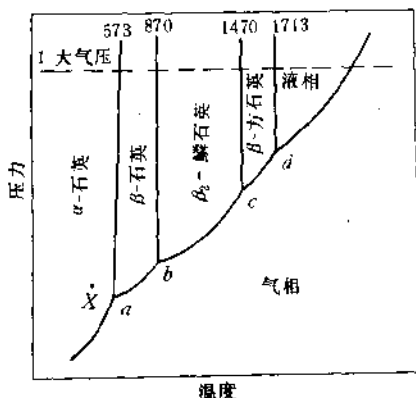


图 35.6-1 SiO_2 体系相图

从图 35.6-1 可以看出,在 SiO_2 的平衡体系中总共有 5 个凝聚相: α -石英、 β -石英、 β_2 -鳞石英、 β -方石英和液态 SiO_2 。在一个大气压时,相转变温度如该图中所示。应该指出,在 573℃时 α -石英与 β -石英的相转变是快速与可逆的。在标定热电偶时,常把此相变温度定为标准温度。图中其他相变是缓慢的,达到平衡需要很长时间,因此常出现亚(介)稳状态。亚稳状态在图中用虚线标出(图

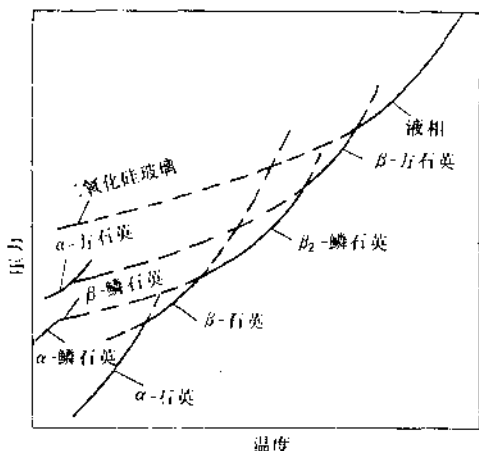


图 35.6-2 SiO_2 体系中出现亚稳相的相图

35.6-2),图中蒸气压最低的相(图中实线所示)在任何温度下都是最稳定的相,即平衡相。对 SiO_2 体系来说,这种亚稳状态相当普遍地存在,如耐火氧化硅砖中就存在此类亚稳相。液相氧化硅被冷却时形成二氧化硅玻璃,它在室温下能够长期保持这种状态。

理论上说,在任何恒定温度下体系总存在向着较稳定的状态转变的趋势,相反的过程在热力学上是不可能的,但实际上也不一定转变成图中相应的最稳定的状态。如一定温度下的二氧化硅玻璃有可能转变为 β -方石英、 β -石英或 β_2 -鳞石英,而实际上这些转变中的哪一个发生,则取决于这些变化的动力学。实际上,在 1100°C 时把二氧化硅玻璃长时间加热时,结晶析出的是 β -方石英,而它并不是以上三种中的最稳定形态,而是因为其结构与二氧化硅玻璃最相似。

将平衡相图扩展以包含亚稳态,有可能用其对非平衡态作某些推断。但是,在固定的温度或压力下可能出现的非平衡态可能是多种的,但平衡态却只有一个。

6.1.2 氧气压力对氧化物体系相关系的影响

含有可变价态金属氧化物的体系的相关系表达和解释远比不变价金属氧化物体系复杂。前者氧化物相对地说的不稳定的,且该

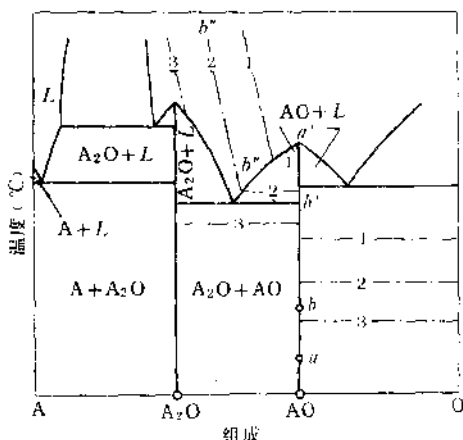
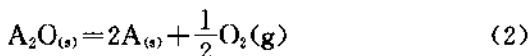
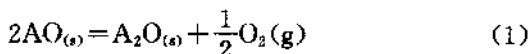


图 35.6-3 A-O 二元体系示意图

金属元素通常呈现若干不同的氧化态。因而不同相共存的稳定范围不但是温度的函数,而且也是体系氧气压力的函数。“氧气压力”可以用纯氧气压或其它含氧气体的混合物(如 CO 和 CO₂ 混合物)来表达。如在 $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$ 反应中,在一定温度下只要固定了 CO₂/CO 的比例,则氧压 P_{O_2} 就是固定的。改变 CO₂/CO 的比值,就相当于改变 P_{O_2} 值。为了充分地描述这些体系,除了在相图中通常表达的那些参数,即凝聚相的温度与组成外,还应当包括氧气压力这个参数。对于二元体系,它容易通过附加于温度组成图上一族等氧气压曲线来表达。这里我们着重讨论二元体系。示意图见图 35.6-3。图中 A-O 为假设的二元系,A 为可变价金属,除中性原子 A 外,设它具有两个不同的氧化态 A⁺和 A²⁺。先考虑如下方程式中两个固相与一个气相之间的平衡:



当三相共存(2个固相,1个气相)时,二组分体系自由度为1。因而,在二元体系组成-温度图的二相区,由以上方程确定的氧气压下,可选温度为变数。因而,在温度-组成图上,两凝聚相共存区中,氧的等压线将是平行于组成轴的一组直线(如图中①、②和③);除气相外只有一个凝聚相(固相或液相)时,体系的自由度为2。这时温度和氧气压能同时改变,故氧等压线在本区通常为斜线,如图 35.6-3 所示。

下面讨论如何测定 AO 相的液相线。这取决于加热进行的条件,如在整个加热过程中凝聚相 AO 组成保持不变,即无 A^{2+} 的还原作用,加热过程的状态变化能用一条垂线从低温向高温变化(图 35.6-3 的 $a \rightarrow a'$) a' 则为液相限。保持总组成不变,在这种类型的体系中可以细心地避免凝聚相和气相之间的反应。实践上,可以通过把凝聚相密封于带有惰性气体的容器中来实现。如上述条件得不到满足,凝聚相和氧气之间就要发生反应,且颇大地改变体系的组成。

如果保持体系的氧气压 P_{O_2} 不变,从 b 点(T_b)开始极缓慢地升高温度至 b'' 点(T_b''),则体系的组成将沿着 $b-b''-b''$ 线变化。

下面给出颇为重要的 Fe-O 二元体系,示于图 35.6-4,该体系平衡细节的讨论见文献[7,8,9]。

前述的基本原理与图 35.6-4 完全吻合。在两个凝聚相共存区,等氧压线是平行于组成轴的一组直线,凝聚相的单相区的等氧压线则是一斜线。

表述在特定氧气压下存在相的另一种可供选择的方法如图 35.6-5 所示。在此表示法中,不用凝聚相的组成,即 O/Fe 比例来表示,而只用每一个稳定相的压力和温度范围来说明。

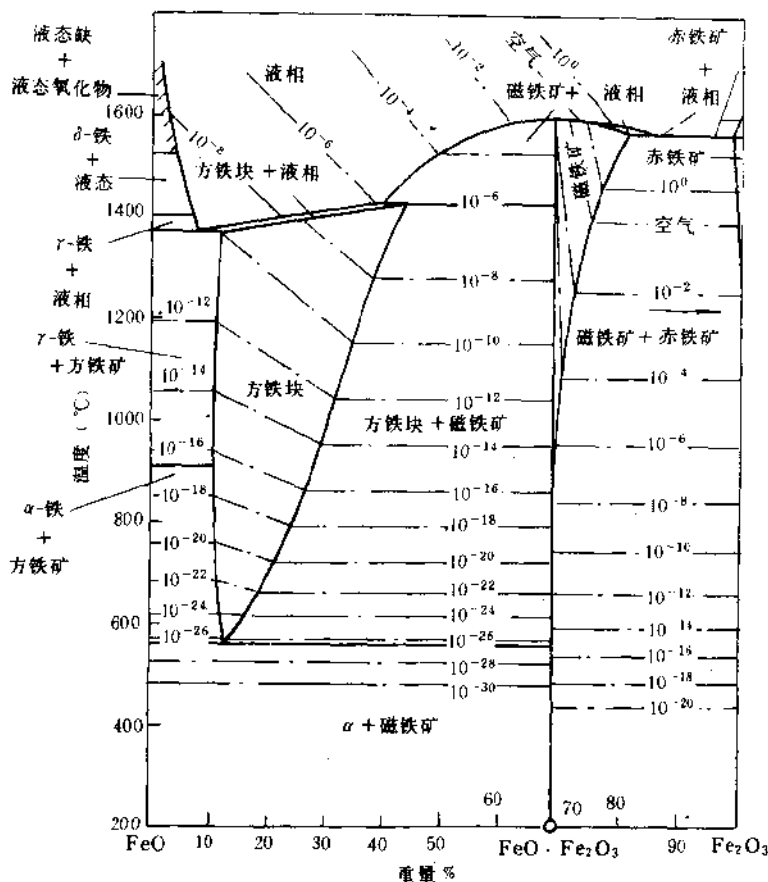


图 35.6-4 FeO-Fe₂O₃ 体系中的相关关系,点划线是氧的等压线

6.2 高温下氧化物相图的测定方法

平衡相图为这种平衡状况提供了一种清楚而简明的图解描述方法,并且是鉴定陶瓷体系的非常宝贵的工具。相图显示出在平衡时存在的每一个相的组成、相数和每一个相的相对含量。

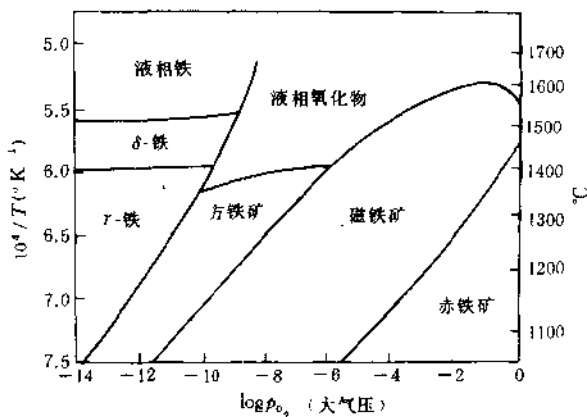


图 35.6-5 Fe-Fe₂O₃ 体系的温度-氧压图

有大量文献描述测定相平衡的各种方法。相与相之间的任何物理的或化学的差异,或对一个相的出现或消失所发生的效应都可以用来测定相平衡。归纳起来可以分为二类:(1)动态法。利用相出现或消失时体系性质的变化,包括热效应、电导、重量、蒸气压、电位、热膨胀、高温高压下的 X 射线衍射……;(2)静态法。将样品保持在恒定条件下直至体系达到平衡,尔后测定所存在的相的组成与数目(即相关系)。

6.2.1 静态法

把样品置于恒定的温度与压力下,长时间退火,直至达到平衡,尔后使用淬冷技术,保持高温的相结构。淬冷,即在水、汞、重油浴等中快速冷却。它的成功取决于从高温平衡态冷至室温的过程能否保持高温时的相状态,即淬冷过程不发生相变化。有时、高温 X 射线和高温显微镜观察能够测定高温下存在的相,那就不必淬冷了。

此方法被广泛地用以测定各种体系的相关系(包括液相关系),但淬冷法研究硅酸盐的相图有特别的方便之处。因硅酸盐液

相粘度大,结晶速度慢且淬冷样品可以用显微考察是否是液相或液相与晶相共存。在其他体系中,就不是这种情况,快速结晶改变了高温时的相关关系,使得测定液相限变成不可能。

静态法测定平衡相图需注意如下几方面:

(1)按计量比准确配置样品。应注意避免直接使用某些样品如 La_2O_3 和碱金属氧化物,因为它们或者易生成碳酸盐或在空气中易潮解;一般也应避免使用含结晶水合物,因为它们的含水量常是可变的;如原料中含有低价氧化物 FeO , CrO_2 及其他可变价氧化物,在称量过程中也极易引起误差。

将准确称量的混合物研细、研匀,在固相限温度下长时间退火均匀化后淬冷。如此反复若干次,直至样品的相结构保持不变,则认为体系已达平衡。但是,应该避免退火温度处于固-液平衡温度,在此温度下,晶体要从液相中析出,得到的产物仍是不均匀的。

(2)退火使用的容器。样品在高温下退火均匀化是在铂或其他惰性或耐热材料的容器中进行的。由铂箔(厚度 0.005—0.01 厘米)制成的小口袋或制成一头封闭的薄壁铂筒为容器,其使用温度高达接近其熔点(1755°C)。铱能令人满意地用到 1950°C 。然而,当样品中含有过渡金属离子,并在还原气氛中加热时,这些离子将要扩散进入上述容器。为此在高温下使用耐热氧化物(如 Al_2O_3 , ZrO_2)或耐热金属(如 Ta, Mo, W)是必要的。对于耐热金属,样品仍能与容器发生反应,可通过抽真空或通惰性气体或还原性气氛以避免样品对容器的氧化作用。然而,即使采取这些措施,某些氧化物、卤化物或硫族化合物样品对金属仍会有腐蚀。

(3)淬冷装置。样品的高温退火是在垂直的管式炉中进行的,以便样品能从平衡温度快速淬冷。为此,借助于很细(0.005—0.01 厘米)铂丝把样品悬挂在电炉上方,淬冷时可用电流熔化细铂丝,从而使样品掉入淬冷液体。

(4)高温温度的测定。提高测定温度的精度,首先必须选用合适的热电偶。高温下可供选用的热电偶见表 35.6-1。

表 35.6-1 高温下可供选用的热电偶

热电偶	适用温度, °C	备注
NiCr-NiSi	<1200	
Pt-Pt, 10%Rh	<1650	
Pt, 6%Rh-Pt, 30%Rh	<1750	
W-Mo	<1800	保护气氛下使用
Ir-Ir, 60%Rh	<2000	
W-W, 20%Rh	<2000	保护气氛下使用
光学高温计	>2000	

其次,长时间连续使用,热电偶的热电势易产生漂移,这是因为:(1)接头金属的相互扩散;(2)碱金属、铂、铁及其他过渡金属的污染。因此,热电偶应定期校正。方法是用已知熔点的标准物质进行标定。常用的标准物质列于表 35.6-2。

表 35.6-2 标定高温热电偶常用的标准物质

第一系列		第二系列	
化合物	标准温度(°C)	化合物	标准温度(°C)
Zn	419.4	NaCl	800.4
Ag	960.2	人造 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1201
Au	1062.6	$\alpha\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1544
透辉石 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	1391.5	人造钙长石 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1550
Pd	1549.5		
Pt	1755		

6.2.2 动态法

动态法测定相图的环境条件与静态法不同。它与静态法相比有以下优点:首先,因为无需淬冷,能很快地揭示相稳定性的限度;其次,避免了淬火期间相发生变化。

但是,在所采用的实验条件下,在平衡温度时相变必须迅速和可逆地发生而不带来过冷、偏析或其他非平衡效应。在硅酸盐体系中趋向平衡的速率是缓慢的,因而像热分析法对硅酸盐体系来说用处较少。

动态法适于测定相变温度,但不能给出关于所发生的反应的确切资料。因而除了测量温度变化外,在相变前后还要进行相的鉴别,通常采用的有化学分析、各种光谱分析、X 射线结构分析和显微结构分析。

动态法在氧化物体系中常用的有:

(1)热分析法。它是测定相图时使用的最广泛一种方法,包括:简单热分析(TA)或称之为步冷曲线法,其样品用量较多、灵敏度不高,热效应较小的相变不易观察出来;差热分析(DTA)法,其灵敏度最高,是最常用的一种方法;差示扫描量热法(DSC),灵敏度较高,并可获得定量分析数据,但该方法目前只能测定低于 600℃ 的相转变温度,因而限制了它的应用范围;热重分析法(TG),它只能涉及在加热过程有质量变化的物质,如加热过程放出或吸收 CO_2 , H_2O , O_2 ……的体系。以上各种方法中仪器构造、特点及在相图测定过程中的应用,已在前面讨论过了,这儿不再赘述。

(2)电导测定法。有若干种方法能测定物质的电导,但在构筑相图时,电导的绝对值并不重要。只要在所研究的温度范围内,样品的几何参数($\frac{L}{A}$, A ——样品的截面积, L ——样品的厚度)不变即可。电极的形式可以多种多样,只要保证接触良好就够了。如果所测定的是金属材料,上述条件容易满足。只要制成棒或厚片,再焊上稳定金属制成的导线,就可以测定电导。但是,对于氧化物材料,要使金属导线与氧化物材料充分接触,并在高温下仍保持稳定,那是很困难的。通常采用金(铂)导电胶使金片(或铂片)与样品高温烧结,尔后测定其电导。当测定液相限温度时,可以把稳定金属片作为电极置于盛有一定组成的粉末的坩埚中,固定两电极距离,并测定氧化物熔化后与电极的接触面积,尔后测定其电导。

可以用直流电也可以用交流电来测定材料的电导。在大多数情况下,简单的测量涉及测定通过样品的电位降和电流。用 XY 记录仪能自动地记录电位降和温度的关系。温度可以很缓慢地在一定范围内升降,一般升降温度的速率为 0.5℃/分或更小。当然,如

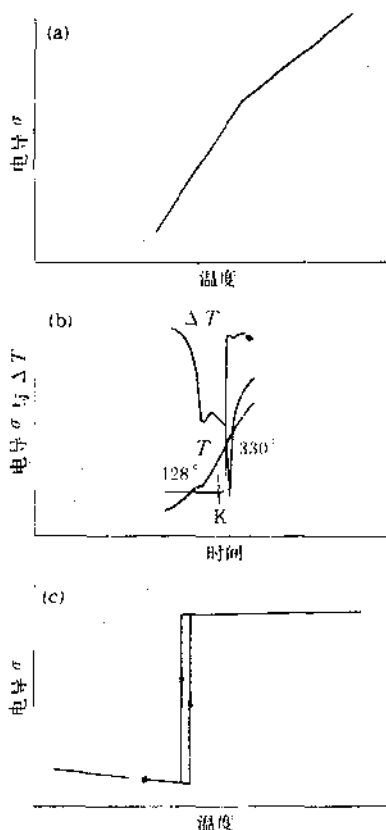


图 35.6-6 不同相转变对电导-温度曲线的影响

果需要的话也可以以较快的速率加热或冷却,同时进行 DTA 与电导的测定。

图 35.6-6 是电导-温度曲线,用以说明本方法辨认的不同类型效应。图 35.6-6 (a) 表示 $\text{KNbO}_3\text{-KTaO}_3$ 体系在固相限以下测定的一条斜率变化的线。由折线说明在固相限下有相转变,不同相电导不同,转折点对应的温度为相转变温度;在图 35.6-6(b) 中能敏锐地检出液相限。该图是温度、温差和电导对时间的关系图。电导的跳跃表明出现液相限,这个结果与图中差热峰是一致的。值得注意的是,在 128°C 时发生的多晶转变在电导曲线上没有表现出来。然而,在其他情况下,多晶转变也能敏锐地确定。像

Ag_2S , AgI , VO_2 和 V_2O_3 , 在相转变温度下,电导的变化高达四个数量级;对于图 35.6-6(c),值得注意的是,相转变温度的滞后现象,表明是一级相转变。

(3) 蒸气压的测定。在某些类型的体系中,检测相转变的方法涉及到测定蒸气压或分解压。有资料表明,在两相区中蒸气压(氧气等压线)是一条水平直线;而单相区是倾斜曲线(图 35.6-3)。可用 Knudsen 的带喷口的容器测定体系蒸气压。容器是带小孔的气密装置。将样品放入容器中,在真空下加热时,出现分解释放出气

相。控制体系温度,使蒸气压在 10^{-8} — 10^{-4} 大气压之间,则喷出的气体呈现分子流。在此蒸气压范围内,容器内蒸气压服从气体动力学方程,可依据此方程,通过测定重量损失-时间关系来确定容器内蒸气压。

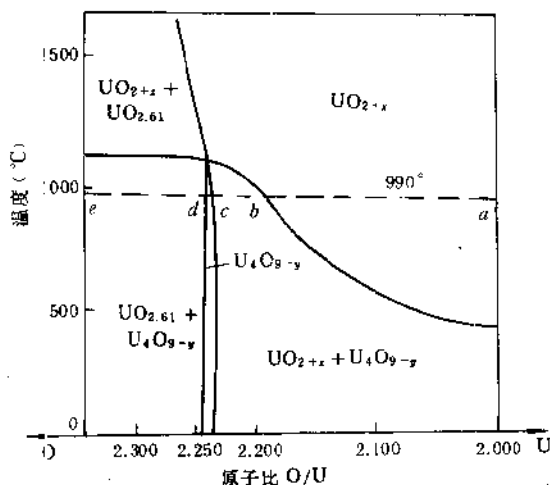


图 35.6-7a $\text{UO}_2\text{-O}$ 体系相图

作为一个例子,Blackburn(1958)研究了体系 $\text{U}_{2.0-2.8}$ 。其结果如图 35.6-7b 所示。图中示出 $\log P_{\text{O}_2}$ (分解-O/U 曲线)。首先可以观察到在 U_{2+x} 单相区稳定的组成范围内,是一条倾斜曲线。为了便于理解上述蒸气压测定结果,同时给出 $\text{UO}_2\text{-O}$ 体系相图[图 35.6-7a],以资比较。在 990°C ,与 O/U 比,在 2.00—2.20 之间是单相区 $\overline{ab}$,属 UO_{2+x} 相,在 $\log P_{\text{O}_2}$ -O/U 图上呈倾斜曲线;随氧含量的增加,在 $\overline{bc}$ 范围内属二相区 ($\text{UO}_{2+x} + \text{U}_4\text{O}_{9+y}$),在氧的离解压与组成曲线上呈水平线;当组成又一次进入 $\overline{cd}$ 单相区 (U_4O_{9+y}) 时,则离解压-组成曲线再次呈倾斜曲线;当组成进入 $\overline{dc}$ (二相区) 时,离解压-组成曲线呈水平线。因此,氧的离解压-组成曲线出现转折点处,正是体系单相区与二相区的交界点。同理,再测 1036°C , 1080°C ... 的离解压-组成曲线,获得一系列的转折点,把相应的相

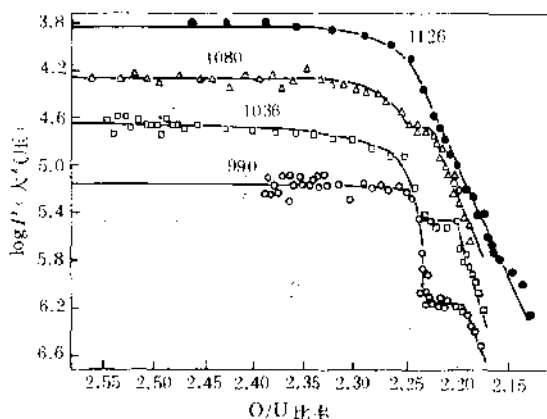


图 35.6-7b $\log P_{O_2}$ (离解压)- UO_2 曲线

变点连起来,就可获得该体系相图[如图 35.6-7a]。

氧化物体系的相转变不可避免地要伴随着发生体系的体积、电动势(对固体电解质材料)和结构变化。因而,在升、降温的情况下,通过测定体系电动势(用电动势测定仪)、体积(用膨胀仪)和高温结构(用高温 X 射线衍射仪),可揭示其相变化。这些方法就是众所周知的动态法,是测定相图的常用手段。

6.3 含二氧化硅的二元体系

氧化物体系相图种类繁多,举不胜举。这里只能以 SiO_2-MO_n 二元体系为例(M 为周期表中的金属元素)来考察一下氧化物体系相图的特点、类型及相图的某些规律。含 SiO_2 体系的材料在生产实际中具有重大意义,是耐火材料、玻璃、水泥的主要成分之一。

表 35.6-3 列出了已收集到的 SiO_2-MO_n 二元体系相图的主要信息。

由表 35.6-3 可见,含 SiO_2 体系相图可以分成四个类型:

6.3.1 简单低共熔型体系

图 35.6-8 中的 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系是典型的简单低共熔体系。 SiO_2 有三个多晶转变,分别为 573°C 时 α -石英与 β -石英的转变、在

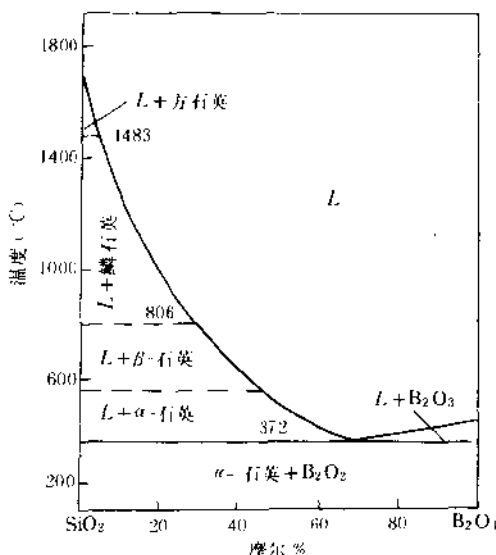


图 35.6-8 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系

806°C 时 β -石英与鳞石英、 1483°C 时鳞石英与方石英的多晶转变。属于此类型相图的,除 Be^{2+} 处于周期表的 S 区外,其余元素 B^{3+} , Ga^{3+} 和 Sn^{2+} 均处于周期表的 P 区,只有 V^{5+} 属于 d 区。

在这些体系中,各氧化物与 SiO_2 在液相时是可混溶的。其原因可能是这些阳离子的配位数可以为 4,从而有可能取代玻璃网络中的 Si,使体系为部分互溶的低共熔体系。

6.3.2 生成固液异组成化合物体系

图 35.6-9 所示为 $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ 的相图。高温下,在富 SiO_2 区有一多晶转变,鳞石英 $\xrightleftharpoons{1470^\circ\text{C}}$ 方石英;而 HfO_2 在 1950°C 也有一多晶

表 35.6-3 $\text{SiO}_2\text{-MO}_n$

$\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 体系		Mg		Li		Li —液相不混溶 $(\text{LI})_{\text{a}}$ —富 SiO_2 液相不混溶 $(\text{LI})_{\text{b}}$ —液相下液相不混溶 E —低共熔体系 2E —二个低共熔点 P —固液异组成化合物 (E) 部分—已测定的部分相图 为低共熔型			
$\text{化合物SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$ $(1:1)$ —固态下化合物 固		$1:2$							
Li	Be								
1:4 1:1 2:1	(1:2) _E 固下								
Na	Mg								
1:2 2:3(LI) _{Si} 1:1	1:2(LI) _{Si}								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co	
2:1 (LI) _{Si} 4:1 (LI) _{Si}	1:1 2:3 (LI) _{Si} 1:2 (LI) _{Si} 1:3	1:1 (LI) _{Si} 2:1 (LI) _{Si}	LI	E	LI	1:2 (LI) _{Si} 1:1 (LI) _{Si}	1:2 (LI) _{Si}	1:1 (LI) _{Si}	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	
2:1 4:1	1:1 1:2 (LI) _{Si} 1:3	1:1 3:2 (LI) _{Si} 2:1	1:1 (LI) _{Si} 固下	LI					
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	
2:1 4:1	2:1 5:3 (LI) _{Si} 8:5 3:2		1:1 P	7个化合物					
Fr	Ra	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm ³⁺	Eu ²⁺	
		1:1 3:2 (LI) _{Si} 2:1			1:1 3:2 (LI) _{Si} 2:1		1:1 3:2 (LI) _{Si} 2:1 Sm ²⁺ 1:1 (LI) _{Si} 1:2	1:3 1:2 (LI) _{Si} 2:3 1:1	

体系相图

				B E	C	N	O	F
				Al 1:2 2E	Si	p P	S	cl
Ni 1:2 (LI) ■下	Cu ⁺ , Cu ²⁺ LI	Zn 1:2 (LI) _{Si}	Ga E	Ge P	As	Se	Br	
Pd	Ag	Cd	In E	Sn ²⁺ E	Sb	Te	I	
Ru	Pt	Au	Hg	Tl 1:4 1:3 1:2 2:3 1:1	Pb ²⁺ 1:1 (E)部分	Bi	Po	
Gd 1:1 3:2 (LI) _{Si} 2:1	Tb	Dy 1:1 3:2 (LI) _{Si} 2:1	Ho 1:1 3:2 2:1 3:1 6:1 部分相图	Er 1:1 3:2 (LI) _{Si} 2:1	Tm	Yb 1:1 2:1 (LI) _{Si} 3:2	Lu	

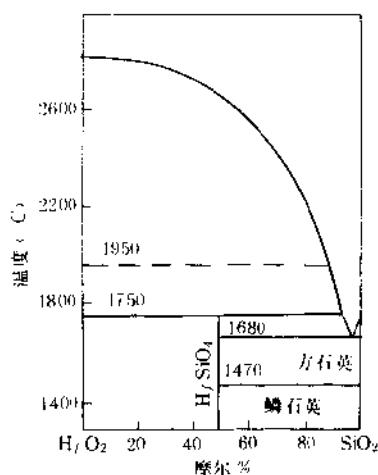


图 35.6-9 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SiO}_2$ 体系

转变。体系内有一化合物 HfSiO_4 生成。除此以外, P_2O_5 , GeO_2 与 SiO_2 组成的二元体系也属此相图类型。

6.3.3 生成固液同组成化合物体系

图 35.6-10 给出的是 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系相图。图中实线表示的是体系的平衡相图。由图可见, 体系中有一固液同组成的化合物 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (俗称莫来石) 生成。虚线表示的是亚稳相图, 表明在固相限下有一亚稳的低共熔点。固相下的亚稳液相实验

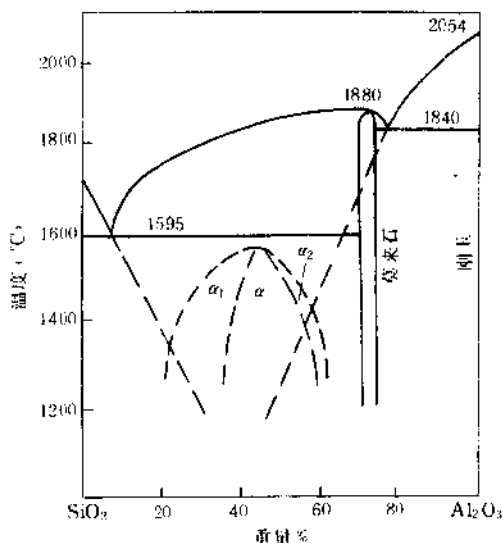


图 35.6-10 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系

上测定至 1200℃, 以便充分地获得由稳定液相限延伸的亚稳线。同时, 在固相下, 发现了 Spinodal 分解。当体系状态点处于 α 区时, 是亚稳状态, 体系自由能较高, 不稳定相 α 能自发地分裂成 α_1 和 α_2 。 α_1 和 α_2 是稳定态, 体系的自由能低于 α 。类似的 Spinodal 分解在金属和氧化物体系中是常见的。

6.3.4 液相不混溶体系

(1) 典型的液相不混溶体系: 图 35.6-11 所示为 SiO_2 - TiO_2 体系相图, 在 1780℃ 以上 L_1 与 L_2 在相当大的组成范围内 ($\overline{ab}$) 共存。

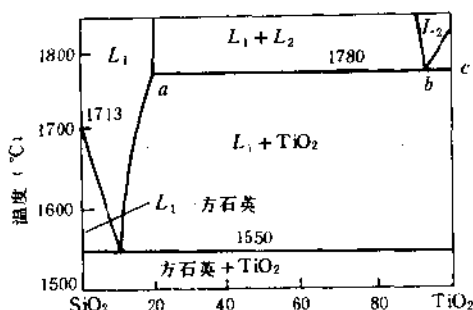


图 35.6-11 SiO_2 - TiO_2 体系

b 点是无变点, 因为在 T_b 温度时三相处于平衡: 液相 $b(L_2)$ 、液相 $a(L_1)$ 和固相 $c(\text{TiO}_2)$ 。在此温度下发生的无变反应为



此反应称为单转反应, b 点为单转点。组成在 a 至 c 范围内的体系, 在 1780℃ 冷却时都进行单转反应, 结果有一液相消失 (L_2), 只剩下另一液相 (L_1) 与固相 (TiO_2)。然后体系继续进行单变的两相过程, 不断地从液相中析出 TiO_2 。温度降至 1550℃, 发生低共熔反应, 同时析出 SiO_2 与 TiO_2 , 直至液相全部消失。处于 ab 间的组成随温度上升, 两液相的互溶度逐渐增大, 直至临界温度 T_c , 两液相完全互溶。

除 TiO_2 外, Cr_2O_3 , NiO , Cu_2O , CuO 等与 SiO_2 组成的二元体系的相图也属于本类型。

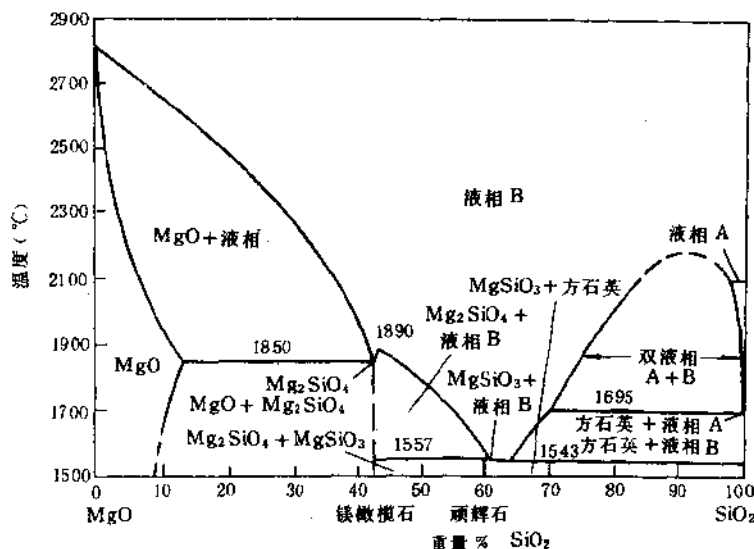


图 35.6-12 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 二元系统

(2) 在富 SiO_2 区生成不溶解体系, 液相不溶解性是很多硅酸盐体系的特性, 在二元硅酸盐体系, 如 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 体系(图 35.6-12)中, 在富 SiO_2 区两液相区只在高于 1695°C 时存在。当然, 如加入第三种氧化物, 常导致在较低的温度下存在一个稳定的两液相区。由表 35.6-3 可见, 在周期表中大部分氧化物与 SiO_2 组成的二元体系, 其相图均属本类型。

(3) 具有亚稳的液相不溶解体系。尚有一类硅酸盐体系, 如碱金属硅酸盐, 出现的不溶解二液相区全部是亚稳的, 而且它全部是在液相线之下(图 35.6-13)。这种不溶解亚稳二液相区的存在, 通常由一条不规则的或“S”型液相线显示出来, 这说明在高温下稳定熔体中可能有成簇过程或先兆的不溶解现象。如在 $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 体系中, 液相限与理想形状的偏离如此之大, 以致液相线在相当大的

组成范围内差不多是水平的。

硅酸盐相的不混溶在玻璃工艺、陶瓷和地质中有重要意义。多年来石油学家认为一些岩浆(天然硅酸盐熔体)可能发生过二液相分离,因为在某时候,天然岩浆的温度与组成可能处于二液相不混溶区,这就解释了为什么天然存在的多种火成岩,其一富含 SiO_2 , 另一则为贫 SiO_2 , 没有出现中间组成的岩石。这种现象就是液相不混溶引起的。

(4) 液相不混溶体系相

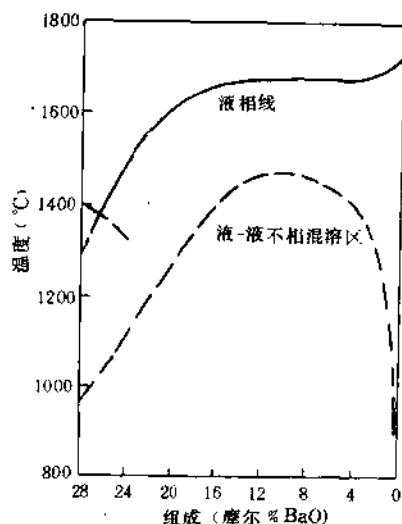


图 35.6-13 BaO-SiO_2 体系中的液相线及不相混溶区

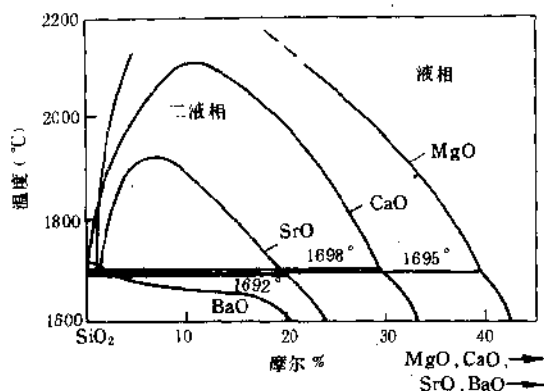


图 35.6-14 $\text{SiO}_2\text{-MO}$ 体系

图的若干规律。图 35.6-14 给出 MO-SiO_2 二元系 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$,

Ba) 富 SiO_2 区的部分相图。由图可见, 二液相不混溶区的组成宽度从 MgO 到 SrO 规律性地减小, 到 BaO 时, 液相不混溶区已处于液相限以下。

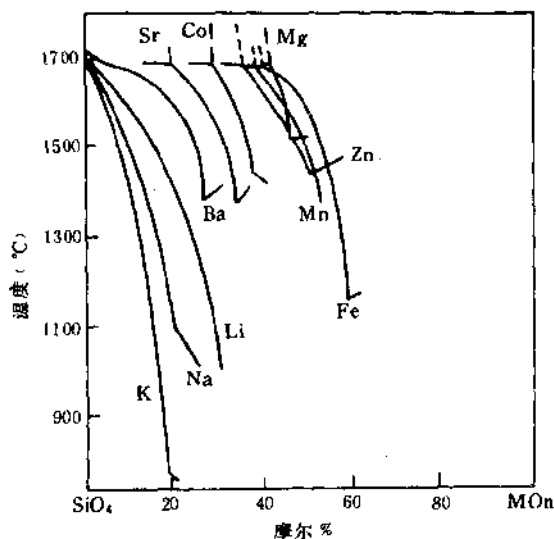
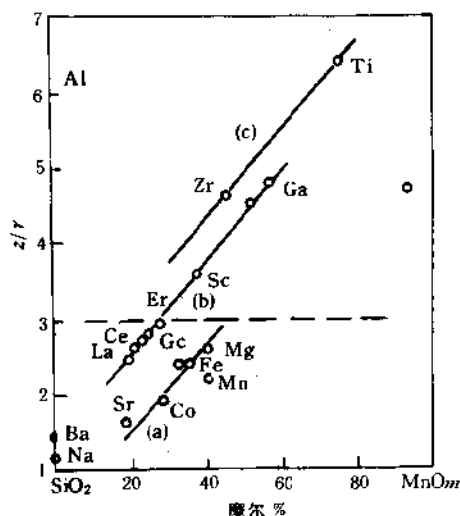


图 35.6-15 $\text{SiO}_2\text{-MO}_x$ 体系液相限

如果把碱金属或碱土金属氧化物与 SiO_2 构成的二元体系富 SiO_2 区的部分液相限集中在一起, 即构成图 35.6-15。图中示出了液相不混溶的单变水平线的一个端点, 略去靠 SiO_2 的另一个端点。由图可以看出, 随价数的增加液相不混溶的组成宽度增加, 在价数相同时, 随半径减小宽度增加, 因而有人提出, 可以粗略地用 Z (离子电荷)/ r (离子半径) 来衡量不混溶程度。现把图 35.6-15 中有关离子的离子半径及 $\frac{Z}{r}$ 值列于表 35.6-4, 把图与表中的 $\frac{Z}{r}$ 值相对照, 发现除 Zn^{2+} 有点反常外, 其余的均能很好地吻合。

表 35.6-4 若干阳离子的 Z/r 值

M^{n+}	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
r 离子半径	0.76	1.02	1.38	0.72	0.78	0.83	0.74	1.00	1.18	1.35
Z/r	1.32	0.98	0.72	2.78	2.56	2.40	2.70	2.00	1.69	1.48

图 35.6-16 在 SiO_2 - MnO 体系中液相不互溶区宽度与阳离子的 $\frac{Z}{r}$

值间关系直线。a. 二价阳离子；b. 三价阳离子；c. 四价阳离子。

Glasser 等人(1960)把各种元素氧化物与 SiO_2 组成的二元相图的不混溶相区宽度与其 $\frac{Z}{r}$ 值作图,如图 35.6-16 所示。由图可见,对 2,3,4 价金属是三条接近平行的直线,随 $\frac{Z}{r}$ 值增加,液相不混溶区组成宽度增加。4 价阳离子也是类似的平行直线,但它只有二个点,其中 Ti^{4+} 是实验值,而 ZrO_2-SiO_2 体系液相不混溶区在液相限以下,是基于已有相图推算的。由图可见,Cr 与 Al 的实验值

远偏离三条平行的直线,这可能是结构上的原因。下面简单地讨论一下结构对不混溶程度的影响。

关于 SiO_2 的结构,概括起来说,硅(Si^{4+})在多面体中心,周围配位以氧离子成正四面体的 SiO_4^{4-} ,尔后正四面体共用顶点形成线(共用二个顶点)、面(共用三个顶点)、体(共用四个顶点形成一个相当大的网络)。这样在网络中,氧离子有两种类型:(1)桥氧离子。氧离子处于两个多面体共用的顶点处;(2)非桥氧离子。氧离子只属于一个多面体。这样在结构中有过剩的负电荷,必须用低价正电荷的金属离子(如 Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+})来补偿。此低价正离子常称为“改性剂阳离子”。因此,改性剂的浓度愈大,非桥氧离子愈多,硅骨架多面体结合的程度越低,直接影响材料的性质。因而,定性地说,互不混溶现象可以看作是改性剂阳离子和硅之间竞争氧原子的结果。改性剂阳离子取得非成桥氧离子的配位,倾向于把熔体分裂成富 SiO_2 的大网络和贫 SiO_2 的小网络,这就产生了结构不同、互不混溶的两个相。当改性剂阳离子的 $\frac{Z}{r}$ 比值增大时,改性阳离子对氧阴离子的极化作用加大,互不混溶的倾向也就增加。

虽然上述解释对于绝大多数情况是适用的,但也有例外,如上述提及的 Cr^{3+} , Al^{3+} 。这说明一定还有其他因素影响互不混溶现象,其中之一就是改性阳离子的配位数。如果它是四面体配位的,则它可在网络中取代 Si^{4+} 。在这种情况下,互不混溶倾向会大大降低。如 Al^{3+} 配位数为 4,因而 Al_2O_3 - SiO_2 体系中不出现稳定的不混溶液相区,尽管其 $\frac{Z}{r}$ 值甚大。这是因为 Al^{3+} 可以进入四面体空穴并成为网络的组成部分。故相图为带有化合物 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 的固液同组成化合物型(图 35.6-10)。与此相反, Cr^{3+} 有较高的氧配位数(常为 6),是正八面体构型,而 Cr^{3+} 能断裂开氧化硅网络结构,形成另一种含 SiO_2 低的网络结构。此两种结构及成分各不相同,彼此不能混溶。因此, CrO_3 - SiO_2 二元体系属于液相不混溶型,且液相不混溶区组成宽度相当的大(即使 $\frac{Z}{r}$ 值并不大)。

当然,关于互不混溶现象在热力学上的解释以及两液相分离的机理也有不少的报道,在这儿就不赘述了。

6.4 固溶体

固溶体是十分常见的,它普遍存在于无机晶态材料之中。所谓固溶体,它是一种组成可在一定范围内变化的结晶溶体。

材料的许多物理化学性质可以通过形成固溶体的途径改变组成来改变,这已成为设计特殊性质新材料的一种手段。如: PbTiO_3 与 PbZrO_3 可生成锆钛酸铝压电陶瓷 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 固溶体 ($x=0-1$)。

简单的固溶体体系不外乎置换型固溶体和填隙固溶体两种。在置换型固溶体中,导入的原子或离子直接代替母体结构中带相同电荷的原子或离子;在填隙型固溶体中,导入的物质占有晶体结构中正常情况下空着的位置而无任何离子或原子被取代。从这两种基本类型出发,可以通过置换和填隙二种形式并存,或在主体结构中导入不同电荷的离子等方式,形成许许多多更为复杂的固溶体类型。

6.4.1 置换型固溶体

在 MgO 晶体中, Mg^{2+} 离子能被 NiO , FeO 与 CoO 中的 Ni^{2+} , Fe^{2+} 与 Co^{2+} 离子置换生成连续固溶体,其晶体组成可以表达成 $\text{Mg}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ 。图 35.6-17 是 $\text{MgO}-\text{CoO}$ 体系相图。能生成连续固溶体的还有 $\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等。此外,还有生成有限固溶体的 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}-\text{CaO}$, $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ 等体系。

从热力学上说来,第二组元进入晶态物质的晶格,使得体系熵 (ΔS) 增加,有可能导致自由焓 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 降低。因此,在任何晶体中,都有“溶解”外来原子或离子的倾向。要预示与估计给定的体系是否能形成固溶体,或体系能形成固溶体时要估计它们的固溶度范围,并非总是可能的。下面将讨论影响置换型固溶体溶解度

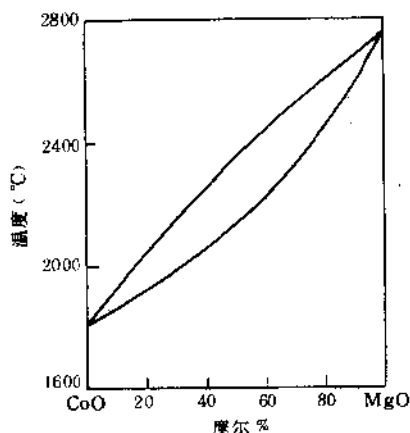


图 35.6-17 CoO-MgO 体系

的各种因素。它包括置换离子与原晶体中的离子尺寸、晶体结构、化学价等诸因素，下面分别予以讨论：

1. 离子尺寸

有人在研究合金体系时曾提出：若要形成置换型固溶体，互相取代的金属原子可容许的最大半径差为 15%。对于非金属体系固溶体，虽然难以作定量估计，但允许的大小的极限差别

看来比 15% 要稍大一些。其原因在很大程度上是因为难以定量地估计离子本身的大小。一般认为，当原子尺寸大小相近及原子价相同时，产生可互溶性，否则容易形成化合物。这儿说的尺寸相近是以 15% 为界。

现以具体实例来讨论在各离子价数均为 2 时离子尺寸对生成固溶体的影响。

图 35.6-18(a) 中， $\text{MgO}(0.072)$ 是表示 Mg^{2+} 离子的半径为 0.072 纳米， $\text{NiO}(0.069)$ 是指 Ni^{2+} 离子的半径为 0.069 纳米， R 为两个离子半径之间的差别，定义为 $R = \frac{r_{\text{大}} - r_{\text{小}}}{r_{\text{大}}}$ 。 $R_{(\text{MgO}-\text{NiO})} = \frac{0.072 - 0.069}{0.072} = 4\%$ ，远小于 15%，故可以生成连续固溶体。在

$\text{CaO}-\text{NiO}$ 体系(b)中，与图 35.6-18(a) 相比， NiO 不变，但 $r_{\text{Ca}^{2+}} > r_{\text{Mg}^{2+}}$ ，使两离子之间的差别 $R_{(\text{CaO}-\text{NiO})}$ 加大至 31%，此值远大于 15%，故只能生成部分互溶的固溶体。在 $\text{BeO}-\text{MgO}$ 体系中，也只能生成有限固溶体，因为其离子半径之差达 63%。在图 35.6-18(d) 与(e)的二元体系中，其 BeO 组分不变，另一组分由 $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ ，其离子半径增加，两离子半径之间的差别高达 77%。

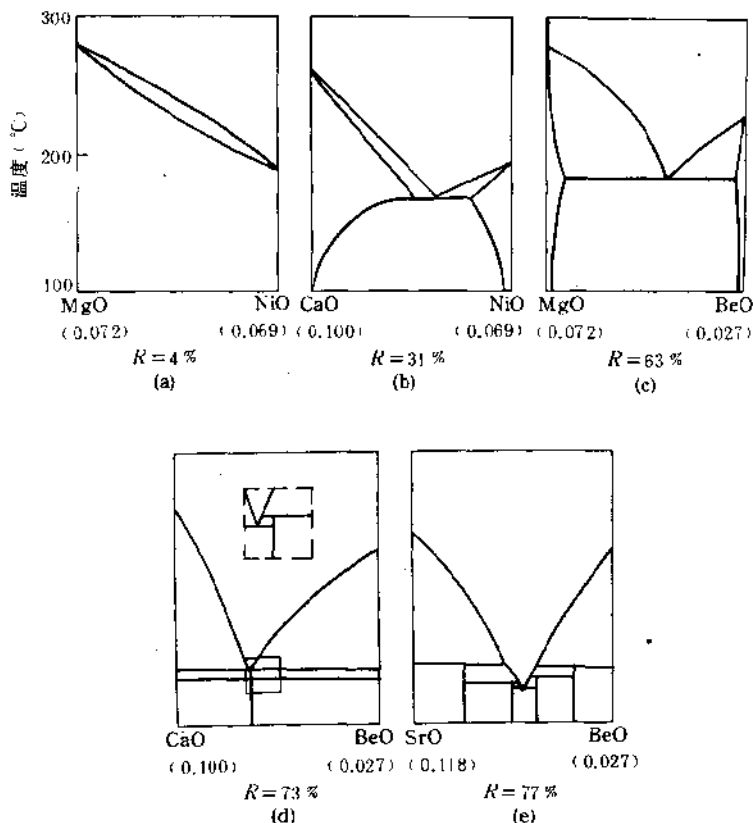


图 35.6-18 离子尺寸对相图类型的影响

组分之间的溶解度很小,可以忽略,代之生成中间化合物。生成中间化合物的数目随离子尺寸之差增大生成化合物的倾向增大。在图 35.6-18(d)中($R=73\%$)生成一个化合物 $2\text{BeO} \cdot 3\text{CaO}$ 。但是,在图 35.6-18(e)中, $R=77\%$,则生成 $\text{BeO} \cdot 3\text{SrO}$, $\text{BeO} \cdot \text{SrO}$, $3\text{BeO} \cdot 2\text{SrO}$ 和 $4\text{BeO} \cdot \text{SrO}$ 四个中间化合物。

应该说明的是,影响相图的因素颇多,离子半径也并不是一成不变的,在不同的场合,离子间的配位数不同,其离子半径也不同,故 15%规则并不那么严格,但它作为一个经验判据,还是可取的。

在相互置换的两种离子大小相差很大的体系中,常常发现较大的离子可以部分地被较小的置换;但反过来,要以一个较大的离子代替一个较小的离子则要困难得多。如在碱金属的偏硅酸盐中, Na_2SiO_3 中一半以上的 Na^+ 离子可以在高温下($\sim 800^\circ\text{C}$)被 Li^+ 取代而得到固溶体 $(\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x)\text{SiO}_3$,但在 Li_2SiO_3 中的 Li^+ 只有 10% 能被 Na^+ 置换。

2. 离子价数

离子价对固溶体的生成也有明显的影响。只有离子价相同时或离子价总和相同时,才可能生成连续固溶体。这是生成连续固溶体的必要条件。已知生成连续固溶体的体系,相互取代的离子价都是相同的。如 MgO-CoO , FeO-MgO , MgO-MnO , NiO-MgO , $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ 等体系,互相置换的离子价都相同。硅酸盐和锆酸盐是等结构的,可以通过 $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ge}^{4+}$ 间的相互置换而生成固溶体。镧系元素因它们离子半径差别甚小,在三价氧化物间能相当好地形成固溶体。实际上,早期分离镧系元素所以会遇到极大的困难,一个很重要的原因就是它们十分容易生成固溶体。

BaTiO_3 是最早的压电陶瓷。后来通过离子价相同可以互相置换生成各种类型的固溶体的原理,大大地改变了材料的性质,提高了材料的性能,从而在技术上获得了飞速的发展。当 Ba 被 Pb, Sr 和 Ca 取代时,生成固溶体 $\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$; 用 Zr, Sn 取代 Ti 时生成固溶体 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$, 于是,出现了一系列的新型材料。

当置换的离子价不同时,则要求用两种或两种以上不同离子组合起来,满足电中性取代的条件才能生成固溶体,如 $\text{PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{PbTiO}_3\text{-(Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 。

离子价不同的氧化物组成的体系,一般不生成连续固溶体,而倾向于生成化合物,如 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 体系($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.072$ 纳米, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.054$ 纳米)。两金属离子差一价时,生成有限固溶体,且体系内有一化合物 MgAl_2O_4 生成。 $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ 体系($r_{\text{Ba}^{2+}} = 0.135$ 纳米, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.054$ 纳米)中两个离子半径相差 0.081 纳米,离子价相差

1, 体系内无固溶体生成, 但有三个化合物生成, 即 $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。BaO-TiO₂ 体系 ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 0.135$ 纳米, $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.061$ 纳米) 中离子价相差 2, 体系内无固溶体生成, 但有 7 种化合物生成, 即 $2\text{BaO} \cdot 9\text{TiO}_2$, $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$, $4\text{BaO} \cdot 13\text{TiO}_2$, $5\text{BaO} \cdot 17\text{TiO}_2$, $\text{BaO} \cdot 2\text{TiO}_2$, $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ 和 $2\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ 。随着体系内离子半径与离子价差别的增加, 生成中间化合物的倾向增加, 固溶度降低, 以至于不生成任何固溶体。

3. 结构因素

生成连续固溶体的体系中, 两组元物相要有相同结构是至关重要的。但是, 反过来不一定成立, 仅仅两个相结构相同, 它们未必就能互相形成固溶体。如 LiF 与 CaO 都具有 NaCl 型结构, 但在结晶态它们并不互相混溶(即不生成固溶体)。

能在高温时生成连续固溶体(如 Al_2O_3 - Cr_2O_3 体系)的体系毕竟是有限的, 更为常见的是形成有限固溶体。在这种情况下, 两个组分就不一定要求等结构。如体系 Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 为部分互溶, 其相图见图 35.6-19 所示, 前者属橄榄石结构, 后者属硅锌矿结构, 两者晶体结构大不相同。橄榄石含有近似六方密堆积的氧离子层, 但密堆积

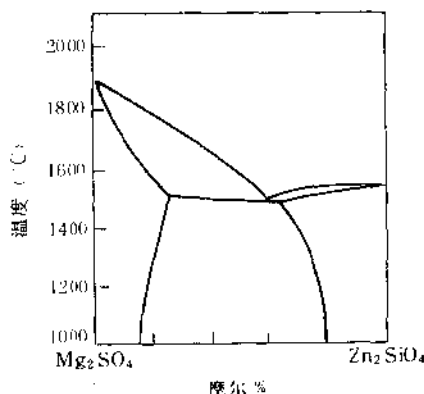


图 35.6-19 Mg_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 二元体系

的氧离子层在硅锌矿中是不存在的。两者均含有 SiO_4 四面体, 但镁在橄榄石中是八面体配位, 而锌在硅锌矿中则是四面体配位。然而, 就它们的配位要求而言, 镁和锌的要求是可变的, 它们均可采取四面体或八面体配位, 在 $(\text{Mg}_{2-x}\text{Zn}_x)\text{SiO}_4$ 有限固溶体中锌可代

替八面体位置上的镁,而 $(\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_4$ 中镁则可代替四面体位置上的锌。

Al^{3+} ($r_{\text{Al}^{3+}} = 0.0535$ 纳米)可处于四面体或八面体空隙之中,而 Cr^{3+} ($r_{\text{Cr}^{3+}} = 0.080$ 纳米)比较适合处于八面体空隙之中,很难处于四面体空隙。以 LiAlO_2 - LiCrO_2 体系为例, LiCrO_2 能形成范围广泛的固溶体 $\text{Li}(\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$, ($0 \leq x \leq 0.6$)。在此固溶体中, Cr^{3+} 与 Al^{3+} 都在八面体空隙中;然而 LiAlO_2 含四面体配位的 Al^{3+} ,不适合于 Cr^{3+} 的取代,故不存在 Cr^{3+} 在 LiAlO_2 中的固溶体。

6.4.2 填隙型固溶体

当外来原子、分子进入晶体的间隙位置时,就生成填隙型固溶体。这种类型的固溶体,在金属体系中比较普遍。原子半径较小的H,B,N进入金属晶格中未被填充的四面体与八面体空隙,成为填隙型固溶体。例如,C在铁中的填隙型固溶体就是钢,根据充填C量的不同,又可以分为低碳钢、中碳钢和高碳钢。

在氧化物体系中,填隙型固溶体是不普遍的。虽然填隙型固溶体的互溶度仍然取决于离子尺寸、离子价和结构等因素,但在一定程度上说来,结构中间隙的大小起决定的作用。如具有网状结构的硅酸盐,分子筛中间隙较大,可以预期易形成填隙型固溶体。由于外来原子、离子进入间隙,必然引起晶体结构中电价的不平衡。为保持电价的平衡,可以通过生成空位、产生部分取代或离子的价态变化来达到。这些电价平衡的方式将在下面讨论。

6.4.3 复杂固溶体机理的类型

在前面讨论较多的是基质晶体与添加物的阳离子价数相同的情况。若阳离子价数不同,又会出现什么情况呢?下面就可能的情况分别予以讨论。

(1)基质晶体结构中被置换的阳离子电荷低于取代它的阳离子。

为了保持晶体结构的电中性可以采取阳离子空位或填隙阴离

子两种办法。前者如在 NaCl 中可溶解少量 CaCl_2 , 固溶体形成的机理涉及到两个 Na^+ 被一个 Ca^{2+} 离子所取代, 一个 Na^+ 的位置仍空着。又如 MgAl_2O_4 在高温下可以溶解相当数量的 Al_2O_3 , 形成有限范围的固溶体。在固溶体中, 两个 Al^{3+} 离子取代三个位于四面体空隙中的 Mg^{2+} , 这样虽电荷平衡了, 但有一个原先被 Mg^{2+} 占有的四面体呈空位。

也可以采取后一办法, 即填隙阴离子。如 CaF_2 中能溶解少量 YF_3 , 即一个 Y^{3+} 取代一个 Ca^{2+} 。为了保持固溶体的电中性, 就得有一个 F^- 离子填充到萤石结构的空隙中去, 形成化学式为 $(\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x)\text{F}_{2+x}$ 的物质。

(2) 基质晶体结构中被置换的阳离子的电荷高于取代它的阳离子。

电荷平衡可以采取阴离子空位或填隙阳离子来保持。前者如 CaO 稳定 ZrO_2 , 生成相当大范围的固溶体。 CaO 置换 ZrO_2 后, 晶体内就产生一个 O^{2-} 空位, 化学式可以表达为 $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_{2-x}$, 即体系内阳离子总数不变, 但体系内存在阴离子空位。与此类似的有 MgO , Y_2O_3 稳定 ZrO_2 , 它是一类相当好的氧离子传导的固体电解质。后者可以采用填隙阳离子来保持固溶体的电中性。如硅铝酸盐, 它可以在硅石 (SiO_2) 结构中用 Al^{3+} 部分取代 Si^{4+} , 与此同时用一价碱金属离子 M^+ 填入 SiO_2 骨架中空着的间隙, 以保持电中性, 化学式为 $\text{Li}_x(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$, 其中 $0 < x < 0.5$ 。

(3) 双重置换。

在这种类型中, 两种置换同时发生。如在人造橄榄石 Mg_2SiO_4 中, Mg^{2+} 被 Fe^{2+} 取代, 与此同时 Si^{4+} 被 Ge^{4+} 取代而得到固溶体 $(\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x)(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)\text{O}_4$ 。类似地, AgBr 和 NaCl 形成完全的固溶体, 化学式为 $(\text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Br}_{1-y}\text{Cl}_y)$ 。另外, 只要总的电中性得到保证, 取代的离子可带不同的电荷。如钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 与钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 能生成完全固溶体, 其化学式可表达成 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x})\text{O}_8$, 其中 $0 < x < 1$ 。 $\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Na}^+$ 与 $\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Si}^{4+}$ 两种取代必定同时发生, 并达到同样的程度。

(4) 固溶体生成机理的实例。

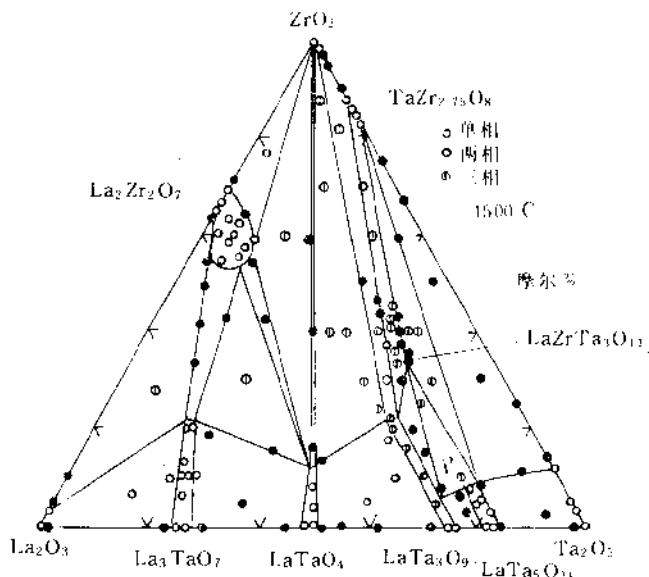
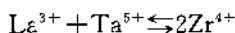


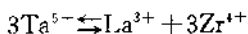
图 35.6-20 $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 在 1500°C 时的等温截面^[6]

图 35.6-20 中, 二元化合物 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-La}_3\text{TaO}_7$ 连线的两头各生成有限的固溶体, 其机理为



对于以 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为基的固溶体可以表达为 $\text{La}_{2-y}\text{Ta}_y\text{Zr}_{2-2y}\text{O}_7$, 其中 $0 < y < 0.44$; 而以 La_3TaO_7 为基的固溶体则可表达为 $\text{La}_{3-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_7$ ($0 < x < 0.165$)。 LaTaO_4 固溶体其机理同上, 连 ZrO_2 和 LaTaO_4 , 可以明显地看到, LaTaO_4 为基的固溶体是用两个 Zr^{4+} 置换一个 La^{3+} 和一个 Ta^{5+} , 同样可以表达为 $\text{La}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_{2x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.06$)。

以 LaTa_3O_9 为基的固溶体, 其机理为



其固溶体可表达为 $\text{La}_{1-x}\text{Ta}_{3-3x}\text{Zr}_{3x}\text{O}_9$, ($0 < x < 0.104$)。假定 $x = 1$, 则为“ $\text{La}_2\text{Zr}_3\text{O}_9$ ”, $\text{La}_2\text{Zr}_3\text{O}_9\text{-LaTa}_3\text{O}_9$ 连线刚好与 $\text{ZrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 边

平行。此固溶体的形成是用三个 Zr^{4+} 取代 3Ta^{5+} ，一个 La^{3+} 离子填隙进 LaTa_3O_9 晶体(钙钛型结构)。该晶体 La^{3+} 只占 $1/3$ 位置，含有相当多的空位可供 La^{3+} 占有。

6.4.4 研究固溶体的实验方法

对固溶体的研究，包括两个方面的内容：首先，是否有固溶体(包括连续固溶体和有限固溶体)生成；其次，生成固溶体的类型与机理。前者可以通过测定该体系的相图或部分相图来达到，因而测定相图的各种手段均可用以研究固溶体。后者基于固溶体不同形成机理，随组成的变化体系的密度有不同的变化，通过测定一系列不同组成固溶体的密度，便可推断可能生成的固溶体类型。

1. 固溶体生成的判据

借助于多晶 X 射线衍射的方法，可以达到两个目的。通过对 A-B 两组分混合物的定性物相分析，如发现该混合物经过处理并达到平衡后具有一套纯相的 X 射线衍射粉末图，则固溶体的存在得以证实。其次，精确地测定粉末图，可以得到固溶体组成的信息。方法为：通常组成沿着一个固溶体系列改变时，晶胞会有微小的收缩或膨胀，一旦作出组成对晶面间距 d (或晶胞体积)的校正图，就可以通过准确测定它们的晶胞参数或粉末 X 射线衍射图上某条衍射线的晶面间距 d 的转折点而得到固溶体的组成。

2. Vegard 定律

通常若一个小的离子为一个较大的离子所取代，晶胞会膨胀，反之亦然。由 Bragg 方程和晶面间距 d 与晶胞参数的关系式可知，晶胞参数的增大导致粉末线的 d 晶面间距增大，衍射图谱朝着低 2θ 值方向位移，在不等轴晶系中，随着组成的改变，晶胞在三个轴上的扩大或收缩是不同的，有时甚至一个轴扩大而其它的轴收缩(或相反的情况)。

Vegard 定律认为：“在固溶体中，晶胞参数应随组成线性变

化。”实际上, Vegard 定律往往只是近似成立, 而精确的测定揭示了对线性的偏离。严格地说, 它只能算是一个通则。该定律认为晶胞参数随组成的变化只由添加或取代离子的尺寸决定, 而忽略了取代或填隙后离子间的相互作用对晶胞参数的影响。

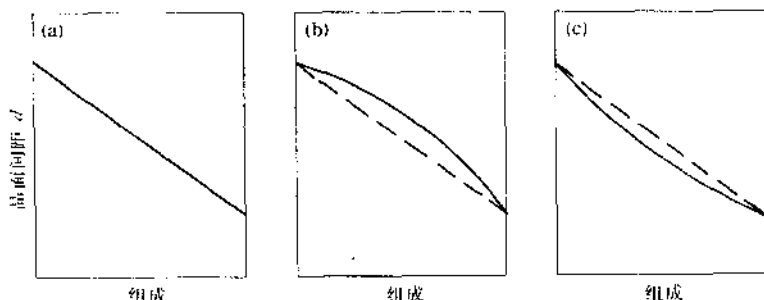


图 35.6-21 固溶体组成与晶面间距 d 的关系图

在许多固溶体系列中已观察到对 Vegard 定律的偏离。对于非金属固溶体, 已观察到对 Vegard 定律的正偏离[图 35.6-21]和固溶体在低温区分裂成不混溶的两相区之间有一定的关系。如 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 体系在高温下无限互溶, 但在较低温度下(约 950°C), 出现一个固溶体分裂的两相区, 它们属于富 Al_2O_3 与富 Cr_2O_3 固溶体的混合物。实验发现, 处于无限互溶固溶体区任一温度下(如 1560°C), 晶胞参数(a 和 c)随组成的变化呈现对线性(或 Vegard 定律)的正偏差(图 35.6-22(b))。其原因是 Cr^{3+} 与 Al^{3+} 并非均匀的混乱排列, 而是集在一起形成细小的富铝和富铬晶畴。从宏观上看固溶体是均匀的, 而实际上在刚玉结构中 Al^{3+} 和 Cr^{3+} 间倾向于彼此排斥, 从而引起晶胞参数比无 Al^{3+} 和 Cr^{3+} 离子相互作用的混乱排列时有微小的增加。在其他的固溶体系统中, 当存在对 Vegard 定律的正偏差时, 同时也发现低温下固溶体区分裂成两相区。因此, 对 Vegard 定律的正偏离, 有时被用来作为预报可能在低温下将出现固溶体分裂的依据。

在非金属体系中, 对 Vegard 的负偏离可能是不同离子间有净

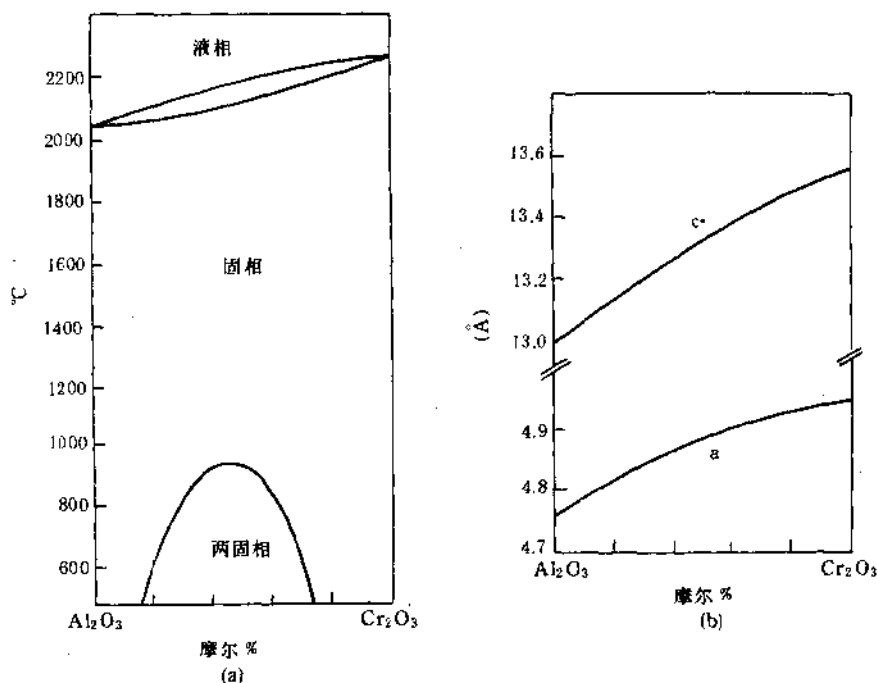


图 35.6-22 (a) Al_2O_3 - Cr_2O_3 相图;
(b) Al_2O_3 - Cr_2O_3 固溶体的晶胞参数-组成图

吸引作用的证据。在 $A-B$ 体系中, $A-B$ 相互作用可能比 $A-A$ 和 $B-B$ 之平均相互作用强。在 $A-B$ 相互作用十分强的场合下可以发生阳离子的有序化, 从而给出一种能被 X 射线衍射检测的超结构。超结构通常在特殊的组成上产生, 如在 $1:1$ 的比例时。在其他组成或 $A-B$ 相互作用不太强的场合, 阳离子的有序化只能在短程内 (几个原子直径上) 发生, 这时固溶体在表观上仍是无序和均匀的。像这样的短程有序是难以在实验上检测的, 因此眼下只能在阳离子有序化和对 Vegard 定律的负偏差之间得出十分勉强的相互关系。

如果固溶体的对称性发生变化或固溶体机理发生变化, 则不

但会发生对 Vegard 定律的微小偏离,而是在某些组成上晶胞参数会发生突变或不连续性。这是明显的,此处不再讨论。

3. 固溶体类型的实验判别

在讨论固溶体类型时,已注意到生成填隙型固溶体的条件要比置换式苛刻得多。除离子的尺寸因素外,一个更重要的因素是晶体中是否有足够大的间隙位置。在氧化物晶体中,都是以 O^{2-} 离子作密堆积,金属离子填充在氧离子构成的四面体间隙、八面体间隙之中。一般说来,具有 NaCl 结构的晶体,不大可能生成填隙型固

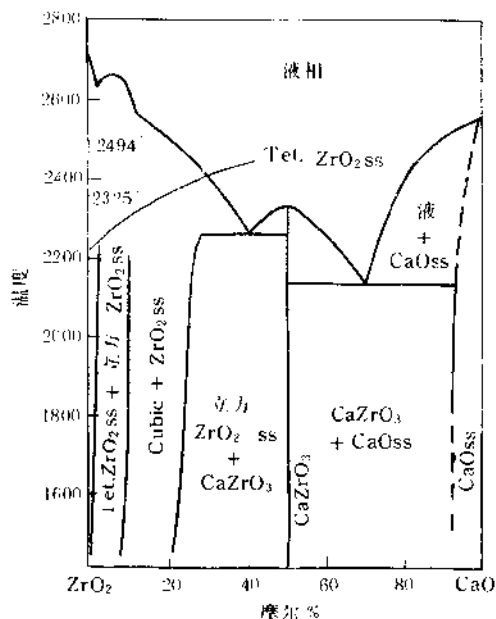


图 35.6-23 ZrO_2 - CaO 体系

溶体,因为 NaCl 结构中只有四面体间隙是空的,空间偏小,金属离子不易填入。具有空的氧八面体间隙的金红石(TiO_2)结构,或具有更大间隙的萤石(CaF_2)结构,金属离子才能填入。

对于金属氧化物体系,固溶体类型的实验判别最可靠。一个简

便的方法是导出生成不同类型固溶体的缺陷反应方程,根据缺陷方程计算的体系组成与固溶体密度的关系,并画出曲线,然后把这些数据与实验值相比较,哪一种类型与实验符合,就是什么类型。应该说,填隙机理导致密度增加,因为有额外的原子或离子加进了晶胞;而涉及空位的机理会导致密度减小。

由 $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 体系相图(图 35.6-23)可见,在富 ZrO_2 区有一 CaO 稳定立方 ZrO_2 固溶体。此固溶体可能有以下两种机理:



式(1)氧离子总数保持不变,填隙 Ca^{2+} 离子,固溶体可以表达为 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_{2x}\text{O}_2$; (2)式阳离子总数不变,有一个 Ca^{2+} 置换 Zr^{4+} ,就出现一个 O^{2-} 空位,固溶体可表达为 $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_{2-x}$ 。显然式(1)填隙 Ca^{2+} ,引起密度增加;(2)式 Ca^{2+} (原子量 40.08)离子置换 Zr^{4+} (原子量 91.22)引起密度降低。

实验结果证实,在 1600°C 时固溶体机理为(2),即产生氧空位。大量实验证实, CaO 稳定锆是氧离子导体,导电机理为空穴导体。当然,密度测定不会得出有关空位或填隙在原子层次上的细节,而只给出一种整体机理。

密度测定方法有:(1)比重瓶法;材料的体积可以从容积已精确知道的比重瓶中排代液体的办法来测量。实验方法为:首先测定比重瓶重量 $W_{\text{瓶}}$,注入已知密度 d_i 的液体,恒温后称重为 $W_{\text{瓶+液}}$,

$$V_{\text{瓶}} = \frac{W_{\text{瓶+液}} - W_{\text{瓶}}}{d_i}$$

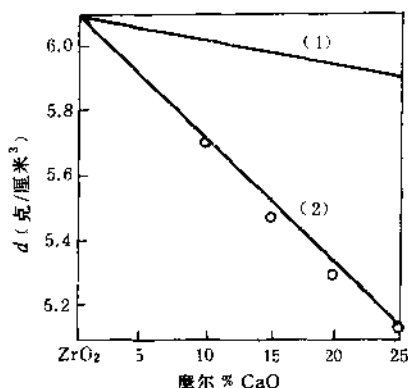


图 35.6-24 立方 CaO 稳定 ZrO_2 固溶体的密度数据(1600°C 淬火样品)

测 $W_{\text{瓶+样品}}, W_{\text{瓶+样+液}}$, 于是

$$D_{\text{样品}} = \frac{W_{\text{样品}}}{V_{\text{样品}}} = \frac{W_{\text{瓶+样品}} - W_{\text{瓶}}}{V_{\text{瓶}} - \frac{W_{\text{瓶+样品+液}} - W_{\text{瓶}} - W_{\text{样品}}}{d_i'}}$$

此法适用于测定只有几克重样品的体积。

(2) 浮沉法: 将几份材料的晶体分别悬浮在一系列密度不同的液体中, 直到找出晶体在其中不沉也不浮的某种液体。晶体的密度就等于该液体的密度。

(3) 密度梯度柱: 这是一根密度逐渐增加的液柱, 晶体从顶部投入并下沉, 直到它的密度等于液体的密度为止。晶体的密度可以从柱高对密度的校正曲线上得出。

应该指出, 材料的表面与内部不能残留空气泡, 否则引起密度偏低。克服的办法是在向材料添加部分测定液后, 用抽吸法把空气完全排除。

6.5 相图应用实例

氧化物体系熔点甚高, 故材料的成品是通过将一定组成的原料高温热处理制得的含有多种晶相与非晶相的多相体系。要获得所需要的一定组成与比例的相, 控制生产过程的组成、温度、气氛等条件显然是非常重要的。而相平衡图可作为提供温度、压力、组成对体系中存在相的数目以及相对量变化规律的依据。

在讨论氧化物体系相图的具体应用时, 有些问题是需要加以注意的。首先, 由于这类体系大多熔点高、粘度大, 因而难于达到平衡状态, 所以应对不平衡问题有足够认识并有意识地加以利用。其次, 相图不仅指示相关系和相的变化, 而且可以表示化学反应的方向, 这在合成新材料时是有用的。第三, 材料性质常取决于其结构, 希望获得特殊性能的材料, 就要求它具有特定的结构。但是, 具有某种结构的纯物质却不一定是性质最佳的材料, 而常要加入其它微量元素, 使之在保持晶体结构基本不变的情况下改性, 以求达到

最佳效果。这将涉及到固溶体在材料研究中的应用。下面对这些问题分别进行讨论。最后,以水泥生产中的实际问题,说明相图的应用。

6.5.1 亚稳相及其应用

以自由能对温度作图,是描述各种晶型的稳定性或亚稳性的有效而简便的方法。虽然自由能值往往是示意的,然而转变温度通常可以精确地知道。在材料研究中,根据材料各晶型的稳定性及性质,选取不同的温度,控制结晶条件,可以人为地使材料处于稳定或亚稳状态,从而获得具有所需要性质的各种晶型与材料。

以图 35.6-25 为例。当熔体快速冷却成玻璃体时,这种状态并非该温度时的最稳定状态。但是,它能较长时间在低温下保留高温时的结构而不变化,此态称为亚稳状态。它含有过剩内能,因而有析晶的可能。图中 $ABCD$ 为稳定态, $ABEF$ (快冷)与 $ABGH$ (慢冷)为亚稳态,即玻璃态。从热力学看,玻璃态是具有较高自由能的状态,有向低能量状态转化的趋势。但从动力学来看,由于常温下玻璃粘度很大,由玻璃态转化为晶态的速率是非常慢的,因此这种玻璃态还是能稳定地存在。以下讨论亚稳态的应用实例。

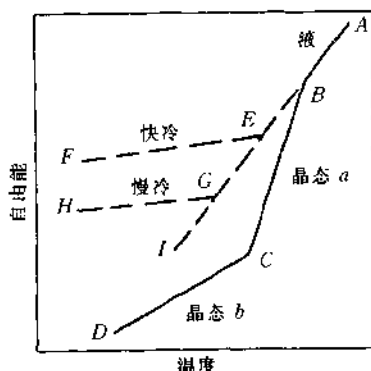


图 35.6-25 自由能随温度变化的曲线

(1)降低相转变温度,以获得低温下高导电性材料。图 35.6-26 是 AgI 的自由能温度曲线,图中显示 AgI 从 α 晶型向 β 晶型转变的温度为 145°C 。温度低于 145°C $\beta\text{-AgI}$ 是稳定相, $\alpha'\text{-AgI}$ 是亚稳相,其自由能较 β 相高,并有自发向 β 相转化的趋势;温度高于

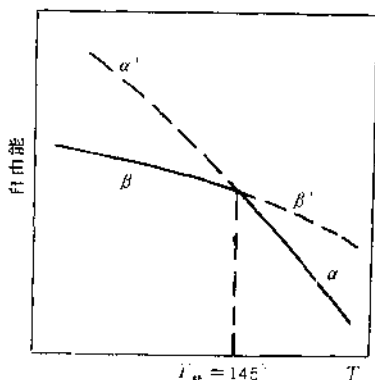


图 35.6-26 AgI 自由能-温度曲线

145℃, α 相是稳定的, 而 β 相是亚稳的。在固体电解质中, 转化温度 $T_{\text{转}}$ 非常重要。如 α 相有高的导电性, 人们希望获得在较低温度下(最好是室温)有较高导电性的材料。采取的办法就是添加其他物质以降低 $T_{\text{转}}$ 值, 或把 α 相淬火到室温, 以稳定 α 相结构。两种方法都被实验所证实。但最成功的是添加一定量的 RbI 于 AgI 之中, 生成 RbAg_4I_5 , 其 $\alpha \rightleftharpoons \beta$

转变温度 $T_{\text{转}}$ 从 145℃ 降到 27℃。在 27℃ 以下, α' 向 β 的转化仅缓慢地进行, 而且需要游离的碘作为催化剂, 否则 RbAg_4I_5 还是会相当稳定地存在。这样在相当大的温度范围内均以电导率较高的 α 相存在。

(2) 控制条件使相转变朝一定的方向进行。如图 35.6-27 所示, Ca_2SiO_4 是水泥熟料的主要成分。它有 α' , β 和 γ 三种晶型。 β - Ca_2SiO_4 是普通水泥熟料的主要成分之一, 它与水反应时凝固变硬。另一方面, γ - Ca_2SiO_4 的粘结性很差, 因此在普通水泥的生产中, 必须防止转变成 γ - Ca_2SiO_4 相。在平衡条件下, 温度低

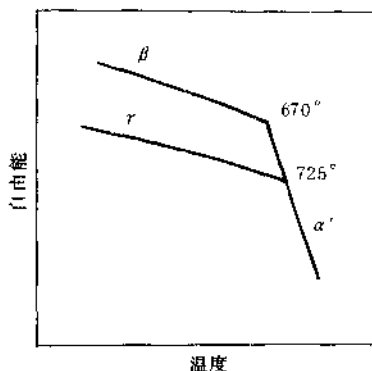


图 35.6-27 Ca_2SiO_4 的自由能-温度曲线

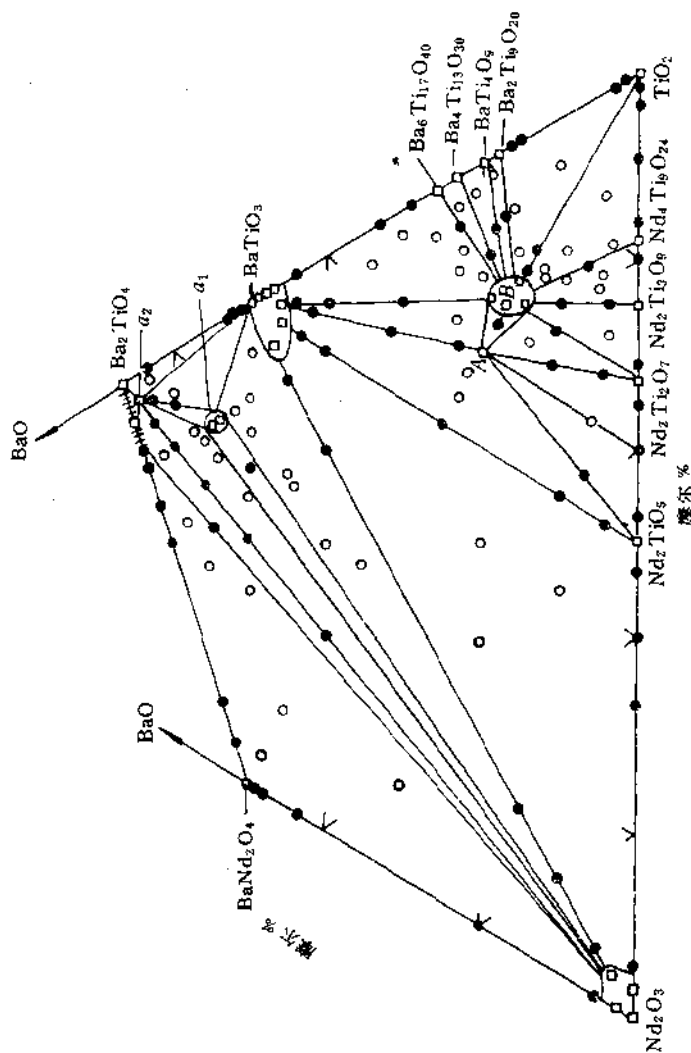


图 35-6 28 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-BaO}$ 三元体系 1250°C 的相关系

于 725°C α' 相自发地向 γ 相转变, 温度低于 670°C, β 相是亚稳的。在骤冷或加入适当的添加剂, 在 670°C 以下, 可以不发生 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 转变, 而发生过冷的 α' 到 β 相的转变。 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 是亚稳的, 它能存在

于所有温度下,有比 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 更高的自由能。

相平衡是通过一系列相变过程实现的。相变伴随着结构、体积和性质的变化,因而控制材料的相变进程便可控制材料的结构与性质。上述淬火法就是把某材料亚稳的高温相通过急冷保存下来。而该相所具有的特殊结构与性能正是我们所需要的。

6.5.2 指导寻找新材料与判别化学反应中的应用

1. 寻找新型陶瓷材料

近 20—30 年来,对无机非金属材料的研究不断取得进展,氧化物陶瓷、快离子导体和超导体相继出现。人们不但在已有材料上完善、改性提高其性能,而且还希望开拓新的领域,寻找新材料。寻找新材料既可以采用尝试法,也可以采用系统寻找法。后者越来越引起人们的重视,其方法是通过测定某多元体系相图的等温截面,搞清它们的相关系。当发现新相时,用多晶法测定其晶体结构和性质,同时扩展寻找其同晶系化合物。发现具有特殊性质的新材料时,添加微量元素以改性,使之获得高性能的功能材料。

图 35.6-28 给出了 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-BaO}$ 体系(富 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) 在 1250°C 的相关系,曾发现 A, B, Q_1 和 Q_2 四个三元新相。 B 相就是相当有苗头的介电材料,通过添加其他元素以改性,就获得了介电常数 >90 的可供直接使用的微波材料。

2. 研究增韧陶瓷

纯的 ZrO_2 在室温下为单斜晶系,晶胞参数为 $a=0.519$ 纳米, $b=0.517$ 纳米, $c=0.519$ 纳米, $\beta=99^\circ 11'$ 。约在 1150°C 时转变为四方晶系,晶胞参数为 $a=0.570$ 纳米, $c=0.516$ 纳米,它属于变形的萤石型结构,并在约 2300°C 时变为立方晶系,属于萤石型结构。当加 Y_2O_3 时可以稳定 ZrO_2 的高温相(立方 ZrO_2)至低温而不发生相变,称之为 YSZ 相(钇稳定锆相)。 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 相图见图 35.6-29。由图可见,在富 ZrO_2 区有三个单相区分别为 M (单斜

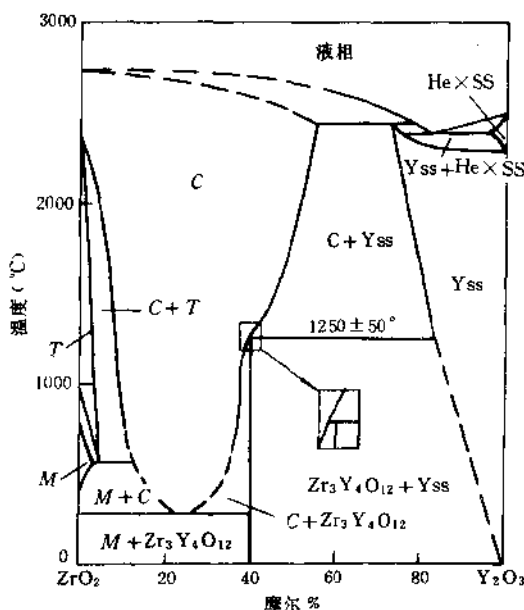


图 35.6-29 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 体系相图

ZrO_2 固溶体)、 T (四方 ZrO_2 固溶体) 和 C (立方 ZrO_2 固溶体或称 YSZ 相)。人们注意到颇为重要的两个相邻二相区, 即 $C+T$ 与 $C+M$ 。若用 $\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$ 制成一定的器件, 其状态处于 $C+T$ 相区, 长时间保温, 达平衡后淬火至室温, 以保持高温的结构 ($C+T$) (制得增韧陶瓷材料)。一旦该器件受到外界冲击 (外界给予该器件以能量) 材料中的 T 相吸收外界能量以进行相变转化为 M 相, 化解了外界的冲击力而使器件免于损坏。此现象称为增韧, 而处于 ($C+T$) 状态的锆基材料称为增韧陶瓷材料。它具有强抗冲击韧性而获得广泛的应用。

除二元增韧陶瓷外, 还可以借助三元体系相图, 寻找三元增韧陶瓷材料。以图 35.6-20 为例, La_2O_3 也可以稳定 ZrO_2 , 同样生成 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 固溶体, 称之为 LSZ 相。它具有立方萤石结构, 是氧离子

导体。当加入第三组分(如 Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 等)后,形成三元体系,也发现具有相当范围的三元 LSZ 固溶体区。四方 ZrO_2 与 LSZ 固溶体区间的二相区材料,同样具有增韧作用,这就获得了新的增韧陶瓷材料。

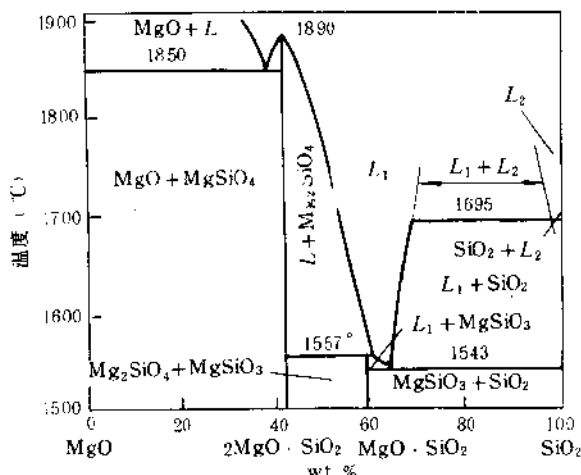


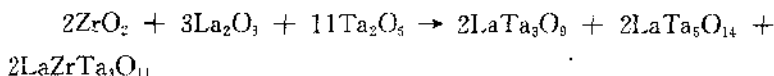
图 35.6-30 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 体系

3. 指导生产和使用耐火材料

由 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 体系相图可得到启示,在制造镁质耐火材料时,应使 MgO 含量大于 Mg_2SiO_4 (图 35.6-30),否则耐火度会由于出现液相而大幅度下降。此外,在使用镁质耐火砖时,严禁与硅砖混合砌筑,因为在炼钢平炉的冶炼温度附近,若硅砖中溶入低于 30% 的 MgO 时,则会生成大量液相。虽然组成处于二液相区而不致于引起耐火度的急剧降低,但对耐火砖的机械强度是有严重影响的。如果继续溶入 MgO ,则 MgSiO_3 与 SiO_2 形成低共熔物,使出现液相温度显著降低。因而,利用相图知识可以指导生产和使用耐火材料及其他材料。

4. 判别化学反应方向

具体材料在烧结过程可能进行的化学反应,可以通过对照相应相图得到启示。如以 ZrO_2 , La_2O_3 和 Ta_2O_5 为原料,各组分的组成相当于图 35.6-20 中的 P 点。在 1500°C 长时间退火,直到体系达平衡,发生如下的化学反应:



这样,只要反应进行充分并达到平衡,相图就包含着不同配比的组分间存在着丰富的化学反应的信息。

6.5.3 固溶体相图在开发新材料中的应用

在结晶态材料中固溶体是十分常见的。它是组成在一定范围内改变而保持均相的结晶态。材料的某些性质能通过形成固溶体的途径改变组成而获得改善。这在设计具有特殊性质的新材料时有极大的用处。

1. 寻找固体电解质

固体电解质(或固体离子导体、快离子导体、超离子导体)是一种晶体,其中的一部分离子能够导电,是一种以离子形式导电的晶体。由于电荷的携带者是离子,传电与传质同时进行,故称为固体电解质。从结构上来看,固体电解质具有部分无序结构。在其中,一部分离子按照正常的点阵特征排列,而另一部分离子处于无序的结构状态。当把固体电解质放在电场之中,这些无序分布的离子在电场作用下能定向迁移,输送电流,如同电解质溶液中的离子一样。其优点在于,它本身既是导电的电解质,又不需要容器。利用固体电解质作为燃料电池、蓄电池、离子选择电极、传感器等电解质部分,在工业生产和科研中得到广泛的应用。

由 ZrO_2 - Y_2O_3 相图(图 35.6-29)可见,所谓 YSZ(Y_2O_3 稳定 ZrO_2)相,实际上是在 ZrO_2 中加入 Y_2O_3 后,本来只有在 2300°C 时

才稳定存在的立方 ZrO_2 相,因 Y_2O_3 的加入使得立方 ZrO_2 可以在低温下稳定存在(即 YSZ 相),图 35.6-29 指出其稳定存在的范围。 ZrO_2 是一种绝缘体,本身是电的不良导体。当在 ZrO_2 中加入 Y_2O_3 并生成固溶体时,两个 Y^{3+} 离子置换两个 Zr^{4+} ,就出现一个 O^{2-} 的空位。

YSZ 是萤石型的 MO_2 结构,Zr 呈面心立方排列, O^{2-} 离子占据全部四面体空隙位置,每个 O^{2-} 离子由四个金属离子(Zr^{4+} 或 Y^{3+})配位。包含 4 个 M^{4+} 的面心立方晶胞中,有 8 个四面体空隙和 4 个八面体空隙。8 个四面体空隙全部为 O^{2-} 所占据,而 4 个八面体空隙是全空的。这些八面体空隙与四面体空隙相连形成通道,为 O^{2-} 的迁移创造一定的几何条件,但只有在 MO_2 中掺入少量 Y_2O_3 , MgO , CaO 使之形成固溶体,出现 O^{2-} 的空穴,高温时晶体中缺陷增加,才能显示出较高的导电性。YSZ 作为固体电解质,可以做成器件,用来测量金属熔体,如钢液中氧的含量;测定汽车尾气中氧含量;还可作为高温燃料电池中的电解质。

2. 制备红宝石

Al_2O_3 和 Cr_2O_3 的离子半径差 $< 15\%$,价数相同,均属刚玉型晶体结构,不生成化合物。 Al_2O_3 - Cr_2O_3 体系相图为连续固溶体型。 Al_2O_3 (刚玉)单晶的特点是硬度大,可以代替金刚石作精密仪表中的轴承。在纯刚玉中加入 3—5% 的 Cr_2O_3 ,所得固溶体(仍为刚玉单晶)呈红色,是众所周知的红宝石,是一种重要激光材料。

3. 研制压电材料

以压电材料研究为例,在其不断深入发展的过程中,从单元素 BaTiO_3 到二元固溶体的 PbTiO_3 - PbZrO_3 (PTZ),三元系 PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$,以至于四元系的研究与发展过程,材料的性质及工艺条件的改善都与其存在的相、相变和相图密切相关。正是有了相图及其有关知识,对材料的研究得以深入发展,使性能不断改善,新材料不断出现。下面列举相图在其研制过程中的

应用实例。

(1) 纯 BaTiO_3 压电陶瓷

1943 年发现 BaTiO_3 的介电常数比其他绝缘材料大 100 倍。从此,发现了一整族新的铁电材料,用它做成的电容器比其他电容器尺寸小而容量大,从而改进了电子线路,开辟了陶瓷材料的一个新用途。

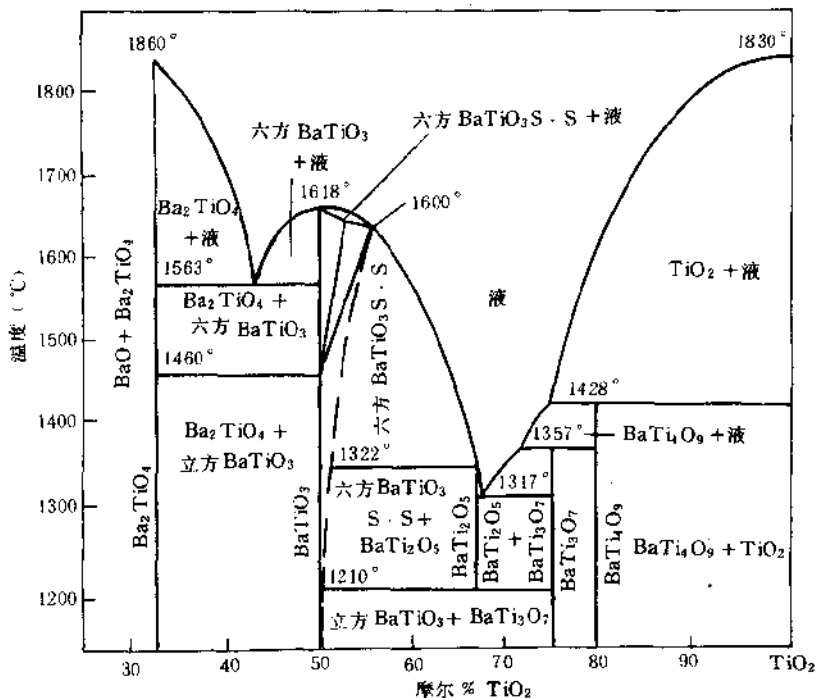


图 35.6-31 $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ 体系

随 BaTiO_3 固溶体基础研究的进一步深入,发现了许多与 BaTiO_3 结构类似的铁电体或反铁电体,主要的有 PbTiO_3 , KNbO_3 , KTaO_3 , NaNbO_3 , NaTaO_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , PbZrO_3 , PbHfO_3 等晶

体。它们都能用作压电器件,其共同点是具有 ABO_3 钙钛矿型结构, A 离子对应于 1,2,3 价, B 离子对应于 5,4,3 价, $A+B=6$ 价。能生成 ABO_3 型结构的经验公式是

$$r_A + r_{O^{2-}} = t \sqrt{2} (r_B + r_{O^{2-}})$$

其中: r_A 为 A 离子半径, r_B 为 B 离子半径, $r_{O^{2-}}$ 是 O^{2-} 离子半径, t 称为钙钛矿型结构的容限因子,一般为 0.8—1.0。

$BaTiO_3$ 在 0—120℃ 间呈四方晶相,在 120—1460℃ 间呈立方晶相,高于 1460℃ 为六方晶系(图 35.6-31)。

在 120℃ 的相变颇为重要,因为在此相变点,材料的介电常数 ϵ' 有个极大值,此温度称为居里温度 T_c 。它是铁电性-顺电性转变温度(图 35.6-32)。铁电性状态一般存在于低温条件下,因为高温时不断增加的热运动将破坏畴结构。在实际应用中,为了在使用温度下 ϵ' 最大,有必要移动居里点 T_c ,使它接近室温。若运用形成固溶体与相图知识,例如用 Sr^{2+} 取代 Ba^{2+} , Zr^{4+} 取代 Ti^{4+} 或添加第二组元,可以导致 T_c 值降低。

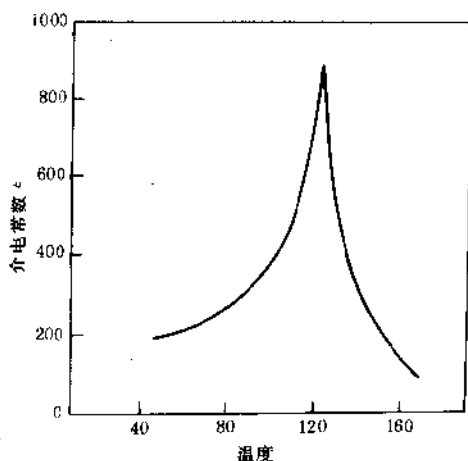


图 35.6-32 $BaTiO_3$ 陶瓷的介电常数-温度曲线

(2) 对于 $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ 二元系

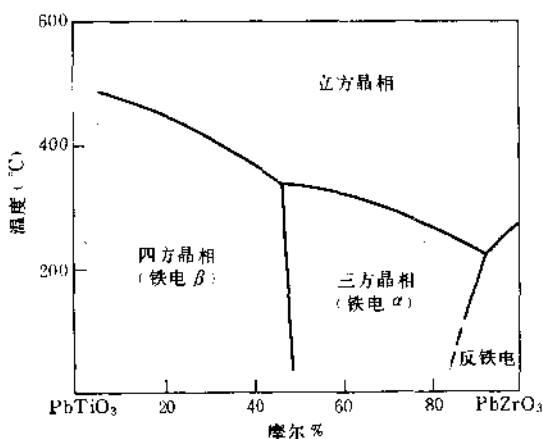


图 35.6-33 PbTiO_3 - PbZrO_3 体系相图

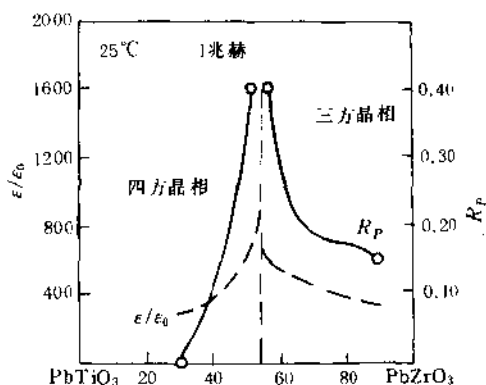


图 35.6-34 PbTiO_3 - PbZrO_3 系的介电常数及径向机电耦合系数在相界附近出现极大值

在晶态物质中加入其他物质生成固溶体时,材料的性质要发生很大变化,如晶胞参数、密度、电性质、光性质、机械性能都将发生变化,为选择新材料开辟了一个广阔的领域。

PbTiO_3 和 PbZrO_3 都不是性能优良的压电陶瓷。 PbTiO_3 是一种铁电体, 纯的 PbTiO_3 陶瓷烧结性能极差, 在烧结过程中晶粒长得偏大, 晶粒之间结合力很差, 在常温下易发生开裂, 所以没有纯的 PbTiO_3 陶瓷。 PbZrO_3 是反铁电体。两者结构相同, Zr^{4+} 与 Ti^{4+} 尺寸相近(分别为 0.072 纳米与 0.061 纳米), 可生成连续固溶体, 可表达为 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, $0 < x < 1$ 。 PbTiO_3 - PbZrO_3 体系相图如图 35.6-33 所示。由图 35.6-34 可见, 当组成为 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ 处, 即三方晶相与四方晶相交界处(54 摩尔% PbZrO_3) 压电性质、介电常数都达到最大, 可得到优于纯 PbTiO_3 或 PbZrO_3 的陶瓷材料, 称为 PZT。其烧结性能也很好。除此之外, PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})$, PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 等也有类似的相界点, 组成处于相界点附近的材料同样具有优良的压电性质。

(3) 三元压电陶瓷

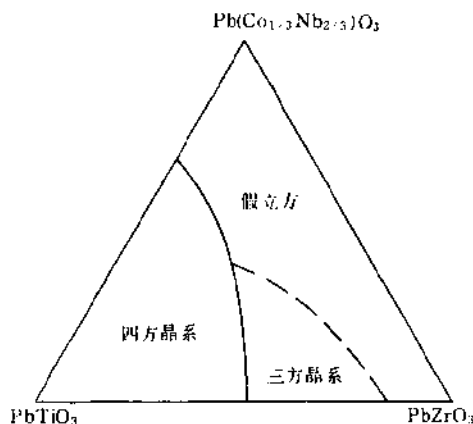


图 35.6-35 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3
三元体系相图

1965 年, 为了改善 PbTiO_3 - PbZrO_3 (PTZ) 系压电陶瓷的性能, 满足各应用领域的要求, 在 PbTiO_3 - PbZrO_3 二元系中溶入其他化合物, 形成三元固溶体体系, 获得了如图 35.6-35 所示的相图。

三元系陶瓷的特点是, PbO 的挥发减少, 容易烧结, 加入第三

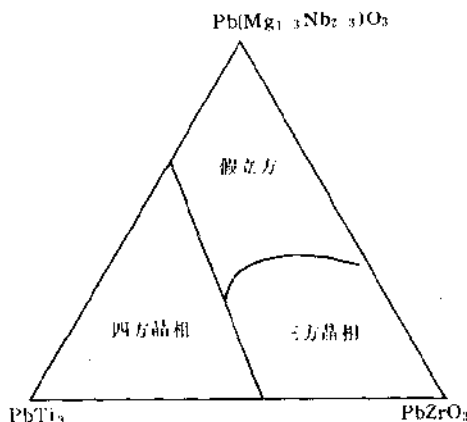


图 35.6-36 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 体系相图

组分后能大幅度地改善介电和压电性能。在 PTZ 陶瓷材料中四方与三方晶相的相界只是一个点 (54% PbZrO_3)，而三元体系 (图 35.6-35) 中的相界为一条线，较容易得到性能能满足各种要求的材料。 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 是铁电材料，居里点为 -80°C 。三相点的组成为 (27 摩尔% PbTiO_3 ，38 摩尔% PbZrO_3 ，35 摩尔% $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$)。若用 Ba, Sr 置换部分 Pb，或添加少量 Cr_2O_3 ，NiO, MnO_2 , CaO，可以改善性能，获得适合各种用途的压电材料。日本松下公司已使它商品化，并简称为 PCM。

还可以在三元系压电陶瓷的基础上溶入第四种组分，并测定四元固溶体体系相图，找出它们的固溶体相界，以指导寻找四元压电陶瓷。如进一步研究 PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}^{2+}\text{Nb}_{2/3}^{3+})\text{O}_3$ 体系，有可能获得高 ϵ 值、高压电常数和机械强度、容易烧结、压电常数耐劣化性能好的陶瓷材料。

从以上实例可以看到，相图并由它指出的相结构和相界，对于寻找高性能材料具有重大意义。正在不断地深入研究四元系或更多组元系的相图，预计将会有更优良的四元、五元系新材料被发现和投入使用。

6.5.4 相图在水泥生产中的应用

水泥中有一种称之为波特兰水泥,其主要成分是 CaO (33wt%), SiO_2 (20wt%), Al_2O_3 (6wt%), Fe_2O_3 (3wt%), 并有少量 SO_3 , MgO , K_2O , Na_2O , 其含量均少于 3%。它们存在的物相为 Ca_3SiO_5 (简化为 C_3S , 50—70wt%, 下同)、 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$, 20—30wt%), Ca_3AlO_6 (C_3A , 5—12wt%) 和 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (C_4AF , 5—10wt%)。

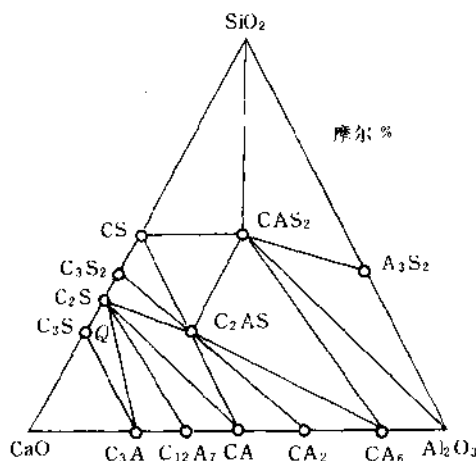


图 35.6-37 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系, 固线下等温截面波特兰水泥的组成为 Q
C=CaO, A= Al_2O_3 , S= SiO_2

可以用相图知识来指导与研究生产实际问题。在用相图研究一些实际问题时,为使问题简化,常合理地略去某些次要成分。在下面的讨论中,把组成小于 3%的成分略去,从而把水泥熟料的相组成简化为三元体系 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 。该体系的等温截面如图 35.6-37 所示。图中用 Q 标出了一种经简化的波特兰水泥熟料组成。由相图提供了以下信息:Q 点处于 C_2S , C_3S 和 C_3A 组成三角形内。于是上述三个物相就是组成为 Q 的熟料在固相下温度达平

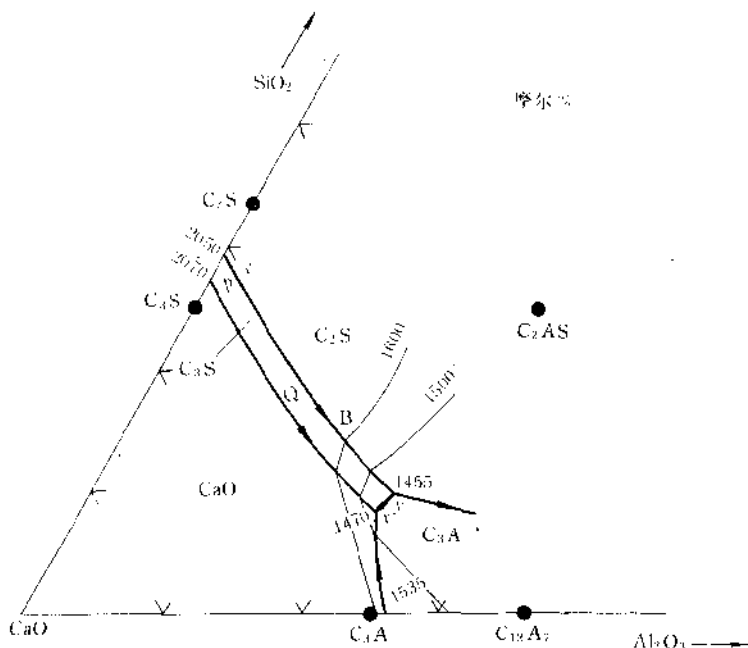


图 35.6-38 在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 的富氧化钙区相图
 其中 C_3S 为 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_2S 为 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_3A 为 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,
 C_{12}A_7 为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, C_2AS 为 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

衡的物相组分。在实践中,情况往往是在窑炉中以及在熟料冷却过程中已经达到了合理的平衡状态,三个物相的相对量可以从杠杆规则的计算来确定。由图 35.6-38 可见,上述三个物相仅在温度低于 1455°C 时才是稳定的,高于 1455°C 时(如 1500°C)存在一个液相组成为 B 及二个固相(C_2S 和 C_3S)。总组成 Q 正是处于 $B-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{S}$ 三角形内。液相、 C_2S 和 C_3S 三相的相对量可由杠杆规则的计算来确定。

窑炉中存在部分液相将加速原料生成 C_2S 和 C_3S 的反应,使物料在窑炉热区停留时间缩短至几个小时。如不出现液相,仅靠固相扩散以达到同等反应程度所需时间长达几天。

C_3A 的存在对于水泥的最后强度没有什么影响,但它对水泥的生产费用来说却是重要的。因为 Al_2O_3 有助熔作用,从而降低体系的熔点达 $\sim 600^\circ C$,这样就使窑炉能更有效地在低得多的温度下进行生产。在排放熟料时,其温度降低有更多的 C_2S 和 C_3S 沉淀出来,沉积在已有晶体的表面,此时液相组成由 B 变为 y ,析出 C_2S , C_3S , C_3A 及一部分由于快冷使有些残余液相来不及结晶而产生玻璃态。组成约 3% 的 Fe_2O_3 起着与 Al_2O_3 极为相似的作用。

由以上可以看出,由相关的相图可以指导生产工艺流程的设计,掌握与理解生产过程中出现的物相、相对含量及其发生的反应。从而可以得心应手地根据原料组分设计工艺流程,提高生产效率,降低成本。

参 考 文 献

- [1] E. M. Levin, C. R. Robbins, Phase Diagrams for Ceramists, Vol. 1, Amer. Ceram. Soc., Ohio, 1956.
- [2] E. M. Levin, C. R. Robbins, Phase Diagrams for Ceramists, Vol. I, Amer. Ceram. Soc., Ohio, 1969.
- [3] E. M. Levin, H. F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists Vol. II, Amer. Ceram. Soc., Ohio, 1975.
- [4] R. S. Roth, T. Nagas and L. P. Cook, Phase Diagrams for Ceramists, Vol. IV, Amer. Ceram. Soc., Ohio, 1981.
- [5] R. S. Roth, T. Nagas, L. P. Cook, Phase Diagrams for Ceramists, Vol. V, Amer. Ceram. Soc., Ohio, 1983.
- [6] R. S. Roth, J. R. Dennis, H. F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, Vol. VI, Amer. Ceram. Soc. Ohio, 1987.
- [7] L. P. Cook, H. F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, Vol. VII, Amer. Ceram. Soc. Ohio, 1989.
- [8] A. R. West, Solid State Chemistry and its Applications, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1984.
- [9] A. R. West, Basic Solid State Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1988.
- [10] И. И. 费多洛夫, 物理化学分析, 高等教育出版社, 1958.
- [11] И. С. 巴格也夫良斯基, 物理化学分析, 中国工业出版社, 1963.
- [12] 周公度, 无机结构化学, 科学出版社, 1982.

- [13] A. M. Alper, *Phase Diagrams (Materials Science and Technology)*, Vol. 6 (I—V), Academic, INC (London), 1970 (I—II), 1976 (W), 1978 (V).
- [14] 叶瑞伦、方永汉、陆佩文, 无机材料物理化学, 中国建筑工业出版社, 1984。
- [15] W. D. 金格瑞 (清华大学无机非金属材料教研室译), 陶瓷导论, 中国建筑工业出版社, 1982。
- [16] Chaogui Zheng, A. R. West, *J. Mater. Chem.*, 1991, T(2), 163.
- [17] Chaogui Zheng, A. R. West, *Br. Ceram. Trans. J.*, 1990, **89**, 138—147.
- [18] L. S. Darken, R. W. Gurry, *J. Am. Chem.*, 1945, **67**, 1398; 1946, **68**, 798.
- [19] A. Muan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1956, **39**, 121.

35.7 合金体系

7.1 金属和合金的特性

自然界中存在并可以利用的金属元素有 74 种,存在的非金属元素有 17 种,其中可作为合金的有 7 种。以上是人们熟知的事实。在科学技术飞速发展的今天,推进 21 世纪文明所必不可少的支柱是新能源、电子学和工业材料。这就是说,人们迫切希望随着金属合金、半导体、电介体和超导体、磁体等功能金属材料物理和化学性质研究的进展,创造出具有各种功能的材料,并不断扩展其工业应用。在这基础上,必将进一步推动科学、技术的发展。这里首先对金属和合金作简要的介绍。

7.1.1 金属的一般性质和金属键

金属元素的电负性较小,电离能也较小,因此组成金属晶体的原子,能部分地失去其电子,而以正离子的形式密堆积地排列成点阵结构,游离的电子则弥散于整个晶体点阵之中,形成所谓电子云或电子气。整个金属晶体就是靠这些自由电子和正离子之间引力结合起来的。金属中存在大量的自由电子,是金属具有优良的导热和导电性的原因。自由电子又易被可见光激发,所以金属不透明而有光泽。金属键是自由电子和正离子之间的引力所导致的结合,因此没有方向性。正离子之间的相对位置可以改变而不破坏结构,所以金属具有良好的延展性。

金属键的强度可用金属的原子化热来衡量。金属原子化热是指 1mol 的金属变成气态原子所需要吸收的能量。若原子化热的数

值较小,金属的熔点就较低,亦比较软。

反之,金属的熔点较高,同时亦较硬。例如, Li, Na, K, V, Nb 和 Ta 的原子化热分别为 161.5, 108.4, 90.0, 514.6, 719.6 和 782.4 千焦·摩尔⁻¹, 而其熔点依次为 180.54, 97.81, 63.65, 1890, 2468 和 2996℃。前三种金属较软,而后三种则较硬。

7.1.2 金属(合金)的晶体结构

金属的一个重要特征是固态下通常形成晶体。金属晶体中原子进行密堆积是由金属键的性质所决定的,因为金属键力和离子键力、范德华引力一样是无方向性的作用力。任何一种化学键,吸引和排斥总是同时并存的。不过排斥力是短程作用力,而吸引力是长程作用力。所以,当金属原子距离稍远时,相互之间的吸引力占优势,从而相互靠近,直到短程的排斥力起明显作用,吸引力和排斥达到平衡为止。要使相互之间的吸引力充分发挥作用,必然要求高配位数,使大量原子达到较高配位数的排列方式,而金属晶体必然是一种密堆积的排列形式。

常可把纯金属看作是由等径圆球进行堆积而形成晶体。绝大多数金属晶体属于为数很少的几种最密堆积,而合金的结构和性质也和密堆积排列有密切关系。在表 7.1 中列出了球的堆积,其中结构型式记号 A₁, A₂, A₃ 等按结构报告中采用的符号。

表 35.7-1 球的堆积

堆积名称	结构型式记号	堆积密度 (%)	配位数	实例
金刚石型堆积	A ₄	34.01	4	α-Sn
简单立方堆积	B ₂	52.36	6	α-Pb
简单六方堆积	A ₈	60.46	8	γ-Se
体心立方堆积	A ₃	68.02	8	W
体心四方堆积	A ₆	69.81	10	In
面心立方堆积	A ₁	74.05	12	Cu
密排六方堆积	A ₂	74.05	12	Mg

从表 35.7-1 可知,球的堆积密度最高为 74.05%,相应的结构为 A_1 和 A_3 ,其次 A_2 和 A_4 结构的堆积密度分别为 69.81% 和 68.02%。由于金属总是尽可能按密堆积排列,因此 A_1 , A_3 , A_2 和 A_4 成为金属中的主要结构型式。这点可从表 35.7-2 金属元素晶体结构中得到证实。由于有些金属元素还存在多种晶体结构,因此 74 种金属中有 118 种结构。在这些金属结构中有 24 个 A_1 (面心立方)结构、24 个 A_3 (密排六方)结构、39 个 A_2 (体心立方)结构和 2 个 A_4 (体心四方)结构。这四种结构共占 75%。

表 35.7-2 金属元素晶体结构

元素 符号	相	晶体结构	结构 符号	结构典型	晶格常数($\times 10^{-10}$ 米)		
					a	b	c 或轴角
*Ac		面心立方	A_1	Cu			
Ag		面心立方	A_1	Cu	4.086		
Al		面心立方	A_1	Cu	4.049		
*Am		密排六方		α -La			
Au		面心立方	A_1	Cu	4.078		
Ba		体心立方	A_2	W	5.025		
Be	α	密排六方	A_3	Mg	2.2858		3.5842
	β	体心立方	A_2	W			
Bi		三方	A_7	α -As	4.7457		$57^\circ 14' 12''$
*Bk		密排六方(低温)					
		面心立方(高温)	A_1	Cu			
Ca	α	面心立方	A_1	Cu	5.582		
	β	体心立方	A_2	W			
Cd		密排六方	A_3	Mg	2.9787		5.617
Ce	α	面心立方	A_1	Cu	5.16		
	β	密排六方		α -La			
	γ	面心立方	A_1	Cu			
*Cf		未知					
Cm		密排六方					
		面心立方	A_1	Cu			
Co	α	密排六方	A_3	Cu			
	β	面心立方	A_1	Mg	2.5271		4.0686
Cr		体心立方	A_2	W	2.884		
Cs		体心立方	A_2	W	6.13		

续表

元素 符号	相	晶体结构	结构 符号	结构典型	晶格常数($\times 10^{-20}$ 米)		
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i> 或轴角
Cu		面心立方	A ₁	Cu	3.6153		
Dy	α	密排六方	A ₃	Mg	3.59		5.65
	β	体心立方	A ₂	W			
Er		密排六方	A ₃	Mg	3.65		5.58
* Es		未知					
Eu		体心立方	A ₂	W	4.58		
Fe	α	体心立方	A ₂	W	2.866		
	γ	面心立方	A ₁	Cu			
	δ	体心立方	A ₂	W			
** Fm		未知					
** Fr		未知					
Ga		底心斜方	A ₁		4.524	4.533	7.661
Gd	α	密排六方	A ₃	Mg	3.64		5.78
	β	体心立方	A ₂	W			
Ge		面心立方	A ₄	C 金刚石	5.658		
** H		未知					
Hf	α	密排六方	A ₃	Mg	3.1883		5.0422
	β	体心立方	A ₂	W			
Hg		三方	A ₁₀	Hg	3.005		70°31'42"
Ho	α	密排六方	A ₃	Mg	3.58		5.62
	β	体心立方	A ₂	W			
In		体心正方	A ₆	In	4.594		4.951
Ir		面心立方	A ₁	Cu	3.839		
K		体心立方	A ₂	W	5.334		
La	α	密排六方		α -La	3.77		12.16
	β	面心立方	A ₁	Cu			
	γ	体心立方	A ₂	W			
Li	α	密排六方	A ₃	Mg			
	β	体心立方	A ₂	W	3.5088		
** Lr		未知					
** Lu		密排六方	A ₃	Mg	3.50		5.50
Md		未知					
Mg		密排六方	A ₃	Mg	3.2088		3.20
Mn	α	复杂体心立方	A ₁₂	α -Mn			

续表

元素 符号	相	晶体结构	结构 符号	结构典型	晶格常数($\times 10^{-20}$ 米)		
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i> 或轴角
Mo	β	复杂立方	A_{13}	β -Mn			
	γ	面心立方	A_1				
	δ	体心立方	A_2		8.912		
		体心立方	A_2		3.1463		
Na	α	密排六方	A_3	Mg			
	β	体心立方	A_2	W	4.239		
Nb		体心立方	A_2	W	3.301		
Nd	α	密排六方		α -La	3.66		11.80
	β	体心立方	A_2	W			
Ni		面心立方	A_1	Cu	3.5238		
*No		未知					
*Np	α	斜方					
	β	正方					
	γ	体心立方	A_2	W			
Os		密排六方	A_3	Mg	2.7341		4.3197
*Pa		体心四方					
Pb		面心立方	A_1	Cu	4.9489		
Pd		面心立方	A_1	Cu	3.8902		
*Pm		两种六方结构					
*Po	α	简单立方					
	β	三方					
Pr	α	密排六方		α -La	3.67		11.84
	β	体心立方	A_2	W			
Pt		面心立方	A_1	Cu	3.9310		
*Pu	α	单斜					
	β	体心单斜					
	γ	面心斜方					
	δ	面心立方	A_1	Cu			
	δ	体心正方	A_4	In			
	ϵ	体心立方	A_2	W			
*Ra		体心立方	A_2	W			
Rb		体心立方	A_2	W	5.63		
Re		密排六方	A_3	Mg	2.760		4.458

续表

元素 符号	相	晶体结构	结构 符号	结构典型	晶格常数($\times 10^{-10}$ 米)		
					a	b	c 或轴角
* Rf		未知					
Rh		面心立方	A_1	Cu	3.804		
Ru		密排六方	A_3	Mg	2.7041		4.2814
Sb		三方	A_7	α -As	4.506		$50^\circ 6' 30''$
Sc	α	密排六方	A_3	Mg	3.31		5.27
	β	体心立方	A_2	W			
Sm	α	复杂三方			8.99		$23^\circ 13'$
	β	体心立方	A_2	W			
Sn	α	面心立方	A_1	C(金刚石)			
	β	体心立方	A_2	β -Sn	5.8314		3.1815
Sr	α	面心立方	A_1	Cu	6.087		
	β	体心立方	A_2	W			
Ta		体心立方	A_2	W	3.303		
Tb	α	密排六方	A_3	Mg	3.60		5.69
	β	体心立方	A_2	W			
* Tc		密排六方	A_3	Mg			
Th	α	面心立方	A_1	Cu	5.09		
	β	体心立方	A_2	W			
Ti	α	密排六方	A_3	Mg	2.950		4.683
	β	体心立方	A_2	W			
Te	α	密排六方	A_3	Mg	3.457		5.525
	β	体心立方	A_2	W			
* Tm		密排六方	A_3	Mg	3.53		5.55
U	α	底心斜方	A_2O	α -u	2.8543	5.868	4.9566
	β	复杂正方					
	γ	体心立方	A_2	W			
V		体心立方	A_2	W	3.039		
W		体心立方	A_2	W	3.158		
Y	α	密排六方	A_3	Mg	3.65.73		
	β	体心立方(?)	A_1	W			
Yb	α	面心立方	A_1	Cu	5.49		
	β	体心立方	A_2	W			
Zn		密排六方	A_3	Mg	2.665		4.947
Zr	α	密排六方	A_3	Mg	3.2312		5.1477
	β	体心立方	A_2	W			

7.1.3 金属(合金)的显微结构

金属或合金除具有晶体结构外,还具有显微结构,这是因为金属或合金通常是由取向不同的晶粒所组成的。观测显微结构并对它进行定量描述是金相学的任务。金相学通常采用的实验方法有光学显微术、电子显微术、离子显微术和 X 射线显微术等。

以 Al-Si 体系合金为例,熔炼制得的样品经切取、镶嵌后,还

需进行磨光、抛光等工序,才能获得表面平整光滑的磨面。一般情况下,还必须采用适当的显示方法,才能显示出显微结构。显示方法很多,如化学显示、电解显示等。化学显示(浸蚀)法,实际上是一个电化学溶解过程。金属或合金中的晶粒与晶粒之间,晶粒与晶界之间,以及各物相之间,具有不同的自由能,在电解质溶液中则具有不同的电极电位,可组成许多微电池。电位较低部分是微电池的阳极,溶解较快,溶解处则呈现凹陷或因沉积反应产物而着色。在金相显微镜下观察时,光线在晶界处被散射,不能进入物镜而显示出黑色;在晶粒平面上的光线则散射较少,大部分被反射进入物镜而呈现亮白色。图 35.7-1 是纯 Al 的显微结构,黑色为晶界处,明亮色为晶粒处。通常称它为“网状”结构,这是单相的特征显微结构。不同组成的合金样品则显示出不同的显微结构。



图 35.7-1 纯 Al 显微结构

Al-Si 体系属于低共熔型有限固溶体,其低共熔点组成中含 Si 为 12.5wt%。当熔体样品成分恰好为 Si 12.5wt% 时,由于两个相同时析出,不同相结晶时会相互干扰,彼此都不能自由地生长,所以使结晶产物形成极细的两个物相晶粒的混合物,称为低共熔物,

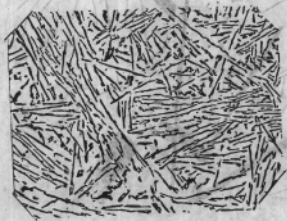


图 35.7-2 低共熔物显微结构

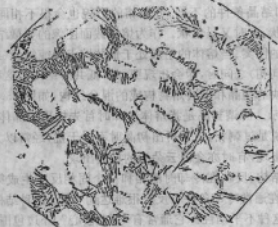


图 35.7-3 低共熔物显微结构

图 35.7-4 超低共熔 显微结构

其特征显微结构如图 35.7-2 所示。低共熔结构中体积百分含量少者称为分散相；体积百分含量多者为连续相。由于低共熔物的组成，组成和结晶条件的不同，分散相的形貌也会很不相同，有时呈棒状或片状，有时又呈粒状。作为熔体截面图像的显微结构，亦会出现不同的图案。当熔体的组成处于低共熔点和纯组元（或初级固溶体或中间相）之间时，即会出现亚（超）低共熔结构。这种结构往往是由大块的初晶和低共熔物构成的混合结构，如图 35.7-4 所示。所谓初晶是指熔体冷却时首先析出的晶，对低共熔物来说是过剩相。由于析出初晶时不受干扰，经常以平面体结晶出现，有时亦会以云朵形的枝晶出现。

转熔结构，反映在冷却时液相和一个固相反应生成新相。但是，在通常冷却条件下反应很难达到平衡。这种组织正反映了这种不平衡性。它通常有一个“核心”，外边包围着前者是原有的固相，后者是新生成的固相，从而形成多层

在实际中，常会遇到结晶不平衡的情况。例如 Cu-Ni 连续固溶体体系，体系内各组成的熔体在固态本来均应



构,但由于冷却速度太快,以致体系没有达到平衡而出现树枝结构。但是,如果经过长时间的退火,树枝状结构会消失,取而代之的将是网状结构。

随着科学技术的发展,对显微镜的要求也越来越高。在许多场合光学显微镜已无法满足分辨细微组织的需要,因为光学显微镜是用可见光做照明源,其波长为 ~ 500 纳米,即使采用高折射率的介质,显微镜分辨本领亦只能达到 200 纳米的限度。电子显微镜以电子束代替可见光为照明源,但其波长比可见光波短得多,因而能显著提高显微镜的分辨本领。电子显微镜的放大倍数已达几十万倍,分辨本领已优于 0.3 纳米。电子显微镜仪器主要有透射电子显微镜,扫描电子显微镜以及电子探针。一般来说,电子显微镜分辨本领高、放大倍数大,可以分辨光镜无法分辨的组织。然而,其设备价格昂贵,试样制作较麻烦。所以,电镜和光镜各有各的特点,它们是相辅相成的。

7.1.4 晶体的缺陷和热处理

在自然界不存在理想晶体,严格地说它亦不能用人工方法制得,而且除了可作理论模型外,在技术上目前还没有什么用处。相反,偏离理想的不完善的晶体,即一些结构和组成中存在某些缺陷的晶体,倒是具有重要的理论意义和实用价值,因为固相中的化学反应只有通过缺陷的运动(扩散)才能发生和进行。晶体中的缺陷还决定着固态物质的化学活性、光学、电学、磁学、声学、力学和热学等方面的性质。

固体中的缺陷包括原子、电子水平的微观缺陷和显微缺陷。从缺陷尺寸来看,晶体的缺陷分下面几种:

(1)点缺陷(零维缺陷)是指晶体点阵结构位置上可能存在空位或为外来杂质原子所取代,以及在点阵结构的间隙位置上存在间隙原子。

(2)线缺陷(一维缺陷)是指晶体中沿某一条线附近的原子排列偏离了理想晶体中的点阵结构。位错就是这样一种线缺陷。位

错还分为刃位错和螺旋位错。位错理论一开始仅为了解释金属的范性形变而提出来的假设,而在 50 年代后它已被实验所证实。用透射电子显微镜在合金薄膜上可直接看到位错的存在。金属材料中的位错是决定金属(合金)力学性质的主要因素之一。

(3)面缺陷(二维缺陷)是指在多晶体内晶间界面附近原子排列比较紊乱而构成的面缺陷。在晶间界面的交错处以及上述位错处却往往是催化反应的活性中心。此外,堆垛层错亦属于面缺陷。

(4)体缺陷(三维缺陷)是指在三维方向都有比较大的缺陷,往往指固体中包藏的杂质、沉淀和空洞。这些缺陷是属于异相缺陷,和基质晶体不是同一物相。

此外还有一种叫电子缺陷。在理想晶体中,电子均位于最低能级,价带中的能级完全被占据,导带中没有电子,全部空着。但是,在实际晶体中,由于存在点缺陷,会导致导带中有电子截流子,在价带中有空穴截流子,因此构成了这种电子缺陷。

金属晶体之所以容易发生形变,和位错有着密切的关系。范性形变的基本过程是在一个确定的晶体学面上,沿一确定的点阵方向滑动。这种过程的中间步骤就是刃型位错或螺旋型位错。对晶粒间界上的位错,多晶范性形变(和单晶范性形变不同)时晶粒间界有阻碍位错运动的作用,使多晶体中个别晶粒取向变化范围加大、无规则分布,往往出现织构。这种多晶范性形变给材料一种织构或择优取向。在常用的变压器中使用的 Fe-3.5%Si 的硅钢片,就存在着立方织构(001)(100),而这种织构,对硅钢片来说是非常需要的,因为它能减少磁化损耗。

金属(合金)之所以在技术上如此重要,除特殊功能外,主要是基于其力学性质。金属往往通过合金化才能获得足够的强度,即高的屈服点,以便经受应用时外界施加的应力。范性形变是借助位错进行的,合金的硬化意味着,位错与溶质相互作用使位错运动受限制。溶质能以不同形式存在,可作为溶质原子、沉淀粒子,作为在无序基体中的有序区,亦可作为第二相粒子等,从而起到合金硬化作用。

金属(合金)晶体的缺陷有多种产生过程,例如金属(合金)的形变会产生位错,辐照有时会引起位移,马氏体转变以及扩散所控制的转变会产生晶界和产生较高的自由能状态,从而改变其显微结构。在研究金属(合金)时常提及再结晶。再结晶是指通过固态下的反应可形成一种自由能较低的新的显微结构。典型的再结晶是把强烈形变的金属(合金)进行退火,退火温度一般高于金属熔点的一半。再结晶会把形变产生的缺陷大部分消除掉,建立一种新的晶界。它并不是热力学平衡的晶界,它只是把具有某种取向分布的晶粒分隔开,构成一种亚稳晶界分布——再结晶组织。这种亚稳组织对材料的许多物理性质有重大影响。

上述提及的金属退火,只是热处理中的一种。

主要的热处理有四种,分别为退火、常化、淬火和回火。退火的目的是软化;常化的目的是强化;淬火的目的是硬化;回火的目的是初化。按照需要可分别采用不同的热处理方法,这点是很重要的。要想了解热处理规程,一定要了解相转变情况。在Fe-C体系巾存在着多种相转变,正是由于有这些相转变,钢才能进行不同的热处理,所以热处理亦可理解为各种转变的作业。引起相转变的温度叫做相转变点。对Fe-C体系来说,大约为730℃,称为A₁,相变点($\gamma_{\text{奥氏体}} \rightleftharpoons \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$)。根据加热温度超过或者低于A₁点,热处理的实质会有很大变化。加热温度超过A₁点温度是退火、常化、淬火,反之,加热温度低于A₁点就是回火。对Fe-C体系而言,有人把A₁点温度称为奥氏体化温度。从奥氏体温度缓慢冷却(随炉冷却)就是退火;冷却速度稍快些(空气冷却)是常化;快速冷却(水冷、油冷等)是淬火。缓慢冷却会使钢软化,快速冷却就会硬化,软硬取决于对冷却速度的调整。回火就是使加热温度在相转变点以下。

如还要求提高耐磨性时,最高加热温度选用200℃;要求提高硬度和韧性时选用400℃;要求增加强度和韧性时则选用600℃为宜。值得注意的是,300℃回火会使钢变脆,一定要避免。钢经淬火后会变硬,并有发脆的缺点,故必须进行回火来提高韧性。

热处理实质上就是促进各种相转变的作业。固态中各种转变大部分是要通过扩散来实现的,而金属和合金中的扩散往往要以原子空位作为媒介而移动,因此不难理解,各种热处理过程和晶体的缺陷有着密切的联系。

7.2 合金体系中固态变化

这里要讨论的固态中的变化,是指体系在结晶过程全部结束后,继续冷却时体系中所发生的变化。到目前为止,对固态中变化的研究还很少,只是对合金体系,由于生产实践的需要,对固态中相变化有一定的研究。所以下面叙述的有关固态中变化方面知识,绝大部分是从研究金属体系中得到的,尽管如此,它们还是具有普遍意义的。

固态中发生的主要变化可按其起因分为三类:由溶解度变化引起的变化;多晶转变造成的变化;新相的生成和分解引起的变化。

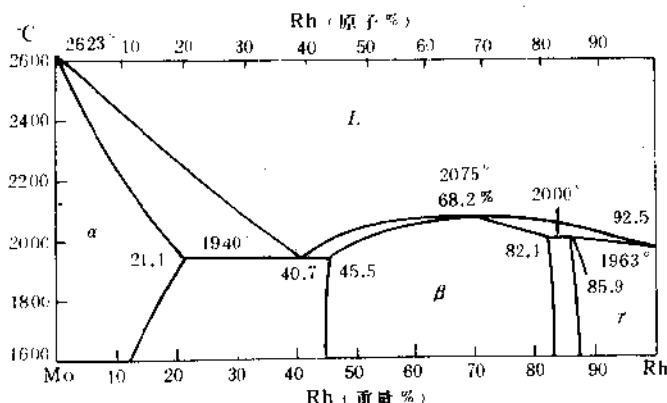


图 35.7-5 Mo-Rh 二元体系状态图

7.2.1 溶解度变化

温度改变时,在一般情况下,温度越低溶解度也就越小。但是,并非都如此,以 Mo-Rh 二元体系为例(图 35.7-5),从图中可观察到在 α 区,1600℃时 Rh 在 Mo 中溶解度为 12wt%,而当温度升至 1800℃时溶解度增加到 17wt%,在 γ 区,1600℃时,Mo 在 Rh 中溶解度为 13wt%,而当温度升至 1800℃时增至 13.5wt%。在 β 区情况相反,随着温度的降低,均匀相的范围反而有所增大。这意味着,温度降低,相互之间溶解度有所增加。

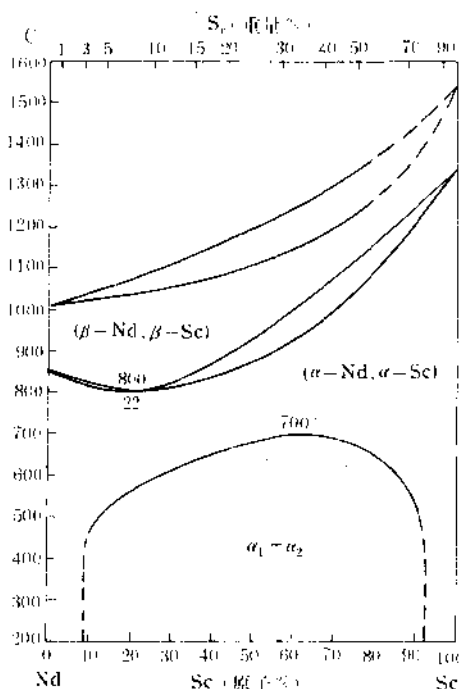
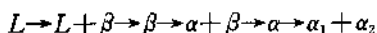


图 35.7-6 Nd-Sc 二元体系状态图

溶解度不仅可以有大小的变化,而且可以从无限互溶变为有限互溶(或相反)。图 35.7-6 所表示的就是这种情况。从 Nd-Sc 二

元体系状态图中可知 Nd 和 Sc 都有二种晶型。β-Nd 和 β-Sc 形成无极点的连续固溶体,而 α-Nd 和 α-Sc 形成具有最低点的连续固溶体(α)。随着温度的不断下降,这里出现了从无限互溶变到有限互溶,亦就是 α 固溶体分裂成 α₁ 和 α₂ 二个有限固溶体。这种情况和液态分层情况很相似。这里的 α₁+α₂ 两相区也和相应的液相分层区一样,有一定的临界点,温度为 700℃。在此临界点以上是 α 连续固溶体,在临界点以下是 α₁+α₂ 的两相平衡区。这个两相区也是由无限条结线扫描而成的,其中临界点就是代表 α₁ 和 α₂ 两个固相组成趋于一致时的温度和组成的状态点,如选定组成为 70wt% Sc,温度从 1300℃ 不断降温,冷却过程中会发生如下相变:



从上述可知,溶解度的变化引起固态变化,会使状态图变得更加复杂。

7.2.2 多晶转变

多晶转变所引起的状态图的图形变化要比溶解度改变的影响复杂得多。比如,体系中可能只有一个组分有多晶转变,也可能两个组分都有,有时甚至连生成的化合物也有多晶转变。又如,可能只有一个,也可能有许多个多晶转变。再如,可能是某高温变体与另一组分相互之间溶解度较大,而低温变体与之不互溶,也可能是相反情况等等。以上情况可能使状态图变得很复杂,不过其中的道理并不复杂。这里就举几个二元体系的例子。为了便于讨论,假设只有组分 A 有多晶转变,而且只有一个多晶转变。

(1)如果高、低温变体(分别以 A₂, A₁ 表示)在固态中和 B 都不互溶,那么体系属于低共熔型,这里又存在二种不同情况。

(a)当多晶转变温度 t_n 高于低共熔温度 t_e 时(t_n>t_e),在多晶转变温度 t_n 下,液体 L 不仅和 A₂,而且也 and A₁ 平衡,因此将有液体 L 和 A₁, A₂ 三个相共存。根据相律可知,这里的三相平衡是无变平衡。尽管整个体系的总组成能在一定范围内改变,其中的 A 却总是在同一温度下进行多晶转变。这个转变可写成 L+A₂⇌L

+ A_1 , 于是在状态图上, 在同时有 A_1 和 A_2 范围内将出现一水平线 (图 35.7-7)。

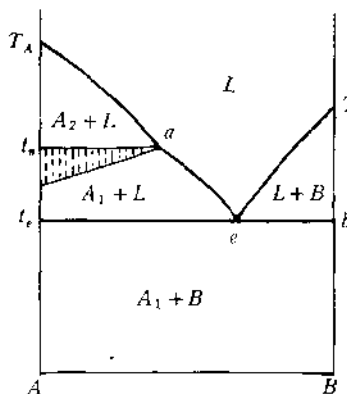


图 35.7-7 多晶转变温度高于
低共熔温度的体系

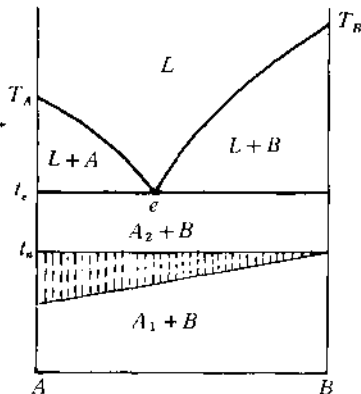
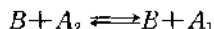


图 35.7-8 多晶转变温度低于
低共熔温度的体系

(b) 当多晶转变温度低于低共熔温度时 ($t_n < t_e$), 同样将在状态图上出现一水平线, 而且它将横贯整个状态图 (图 35.7-8)。代表多晶转变的三相平衡的反应式为



如果对体系进行热分析, 以上两种情况下的多晶转变在冷却 (加热) 曲线上将反映为水平停顿。而且, 由于热效应是 $A_2 \rightleftharpoons A_1$ 转变给出的, 所以含固体 A 越多的体系水平停顿就应该越长。在图 35.7-7 和图 35.7-8 上作出塔曼三角形, 三角形的顶端落在纯组分 A 的纵轴上。根据塔曼三角法可以用来判明发生多晶转变的组分, 也可用来区别转熔反应和多晶转变

(2) 如果高、低温变体都和组分 B 形成有限固溶体。这里假定高温变体所形成的固溶体是 α_2 , 低温变体形成的固溶体为 α_1 。值得注意的是, 在纯组分 A 进行多晶转变, 它是两相平衡 (没有液相存在) $\alpha_2 \rightleftharpoons \alpha_1$ 。这时体系的自由度是 1, 因此当体系总组成在一定范围内改变时, 转变的温度亦随着有所改变, 但所形成的两相区 $\alpha_1 +$

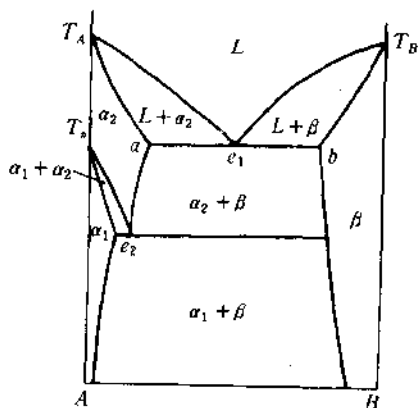


图 35.7-9 加入 B 使 A 的多晶转变温度降低的体系 ($\alpha_1 + \alpha_2$) 相区和 ($\alpha_2 + \beta$) 相区相交的情况

图上将相应地出现一条水平线。 α_1, α_2 和 β 三相共存的水平线和低共熔线是很相似的, 只是 α_2 是固溶体而不是液体。正因为如此, 把表达 α_1, α_2 和 β 三相平衡的反应式 $\alpha_2 \rightleftharpoons \alpha_1 + \beta$ 称为类低共熔反应。在图 35.7-10 中, $\alpha_1 + \alpha_2$ 两相区和 $L + \alpha_2$ 两相区相交于 e_1 点。这里将有 α_1, α_2 和液相 L 的三相平衡, 发生的反应为 $\alpha_2 \rightleftharpoons L + \alpha_1$ 。

(2) 加入 B 后使 A 的多晶转变温度升高, α_1 和 α_2 两相区将随 B 含量增多而向上延伸。如果 $\alpha_1 + \alpha_2$ 两相区和 $L + \alpha_2$ 相交 (图 35.7-11), 在图中将会出现 $\alpha_1,$

α_2 也和固、液平衡及 $L + \alpha$ 两相平衡一样是由结线扫描得来。

加入 B 对 A 的多晶转变温度的影响可有两种情况。

(1) 加入 B 后使 A 的多晶转变温度降低。 $\alpha_1 + \alpha_2$ 两相区将如图 35.7-9 和图 35.7-10 中所示, 随 B 含量增加而向下延伸。在图中, $\alpha_1 + \alpha_2$ 两相区和 $\alpha_2 + \beta$ 两相区相交于 e_2 。这里将有 α_1, α_2 和 β 三相平衡, 因此在状态

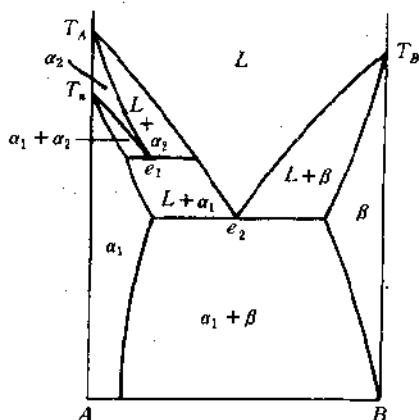


图 35.7-10 加入 B 使 A 的多晶转变温度降低的体系 ($\alpha_1 + \alpha_2$) 相区和 ($L + \alpha_2$) 相区相交的情况

α_2 和 L 三相平衡, 这种水平线将是转熔线。又如 $\alpha_1 + \alpha_2$ 两相区和 $\alpha_1 + \beta$ 两相区交于 e_2 , 那末状态图将如图 35.7-12 所示。不难看出, 如 β 相就是液相, 那末这里进行的三相平衡是转熔反应。但是, 这里是 α_1, α_2 和 β 三相平衡, 三个相都是固相, 它们之间将进行如下反应: $\alpha_2 + \beta \rightleftharpoons \alpha_1$ 。人们通常把这类反应称为类转熔反应。

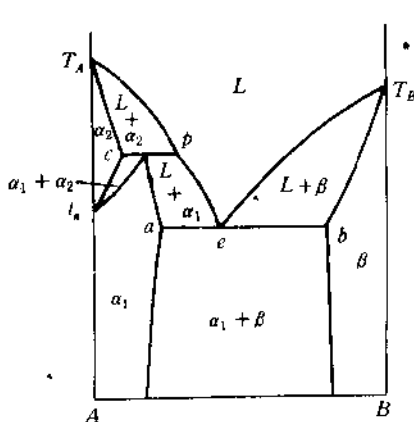


图 35.7-11 加入 B 使 A 多晶转变温度升高的体系 ($\alpha_1 + \alpha_2$) 相区和 ($\alpha_2 + L$) 相区相交的情况

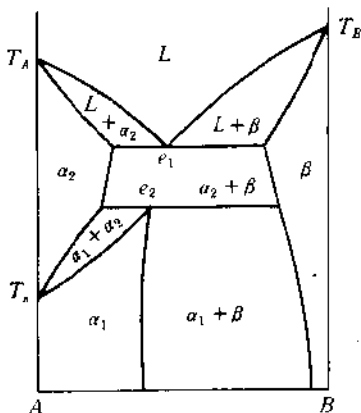


图 35.7-12 加入 B 使 A 多晶转变温度升高的体系 ($\alpha_1 + \alpha_2$) 相区和 ($\alpha_1 + \beta$) 相区相交的情况

如果 A-B 不是形成有限固溶体, 而是形成连续 (无限) 固溶体, 那末状态图会出现下面的情况 (见图 35.7-13、图 35.7-14、图 35.7-15 和图 35.7-16)。由于只要理解图 35.7-9 到图 35.7-12, 理解后四种状态图就很容易了, 故这里就不再论述。

仔细观察图 35.7-7 到图 35.7-16, 从中可以发现, 当体系中增加一个多晶变体时, 在其状态图上将相应地出现一个均相区, 两个两相区 (有时蜕化为线和点) 以及一个三相区即一条三相平衡的无变线。如果多晶变体增多, 均相区、两相区以及无变线 (三相区) 将会按比例增多 (有时也可能蜕化)。但值得注意的是, 有时并不存在一个新的三相区。如图 35.7-13 所示。

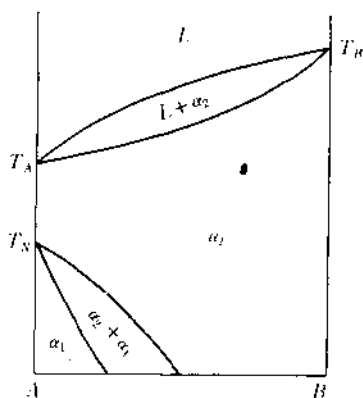


图 35.7-13 加入 B 后使 A 多晶转变温度下降

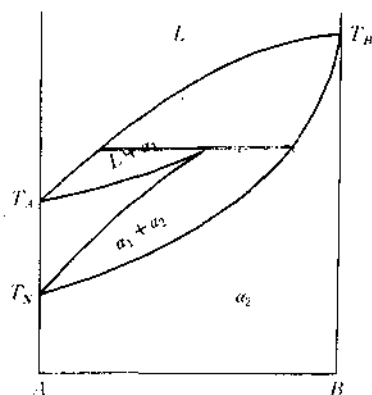


图35.7-14 加入 B 后使 A 多晶转变温度上升双体系。 $(\alpha_1 + \alpha_2)$ 相区和 $(\alpha_2 + L)$ 相区相交

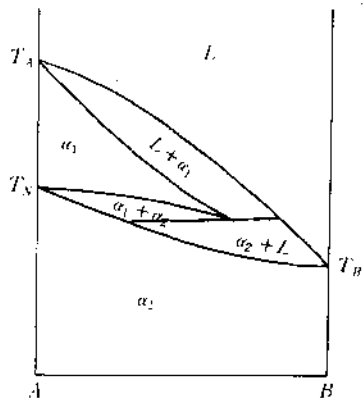


图 35.7-15 加入 B 后使 A 多晶转变温度上升的体系。 $(\alpha_1 + \alpha_2)$ 相区和 $(L + \alpha_2)$ 相区相交

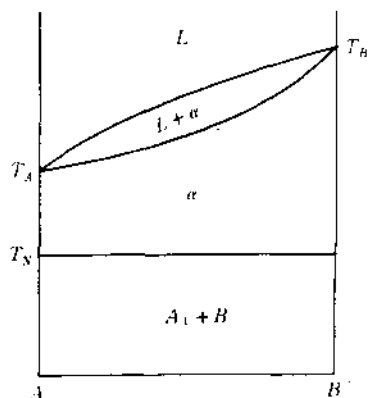


图 35.7-16 A 多晶转变在低温度下不和 B 形成固溶体

7.2.3 固态中生成新相(化合物或中间相)

结晶过程结束后体系中生成新相(化合物或中间相)的情况,主要可分为两类。

(1) 化合物由连续(无限)固溶体中生成。这种状态图如图 35.7-17 所示。由图 35.7-17 中可知,当温度降低时,由固溶体 α 中生成化合物。在这里,生成的化合物和组分之间有一定互溶性,因而形成以化合物 S 为基础的均相区 S 。在 S 区两侧,各有一个两相区使之与 α 固溶体分开。这种状态图和图 35.7-6 中下部分状态图有所不同。

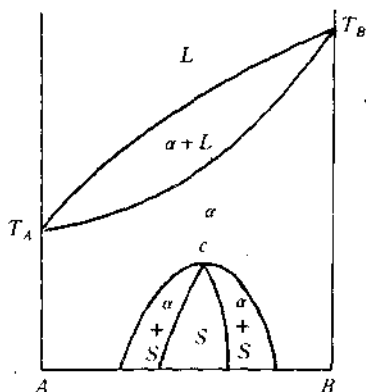


图 35.7-17 由连续固溶体中生成化合物的体系

如果把图 35.7-17 中 α 设想为液体,那么这里的情况就和从液态中生成固、液同组成化合物一样。如果作该体系的组成-性质图(温度低于化合物熔点),将会在相当于化合物的组成处出现拐点(奇异点)。这是区别生成化合物还是固溶体分裂的重要手段之一。

组成相当于化合物 S 的样品从 α 冷却到温度 c 时体系从一种固相(α)转变为另一种固相(S)。这两种固相常常是具有相同的晶格,其差别只是在 α 中两个组分原子是无序的、按统计分布的,而在另一种固相(S)中,则是按照一定的规律有秩序地排列的。这种相转变称为无序-有序转变。铜-金体系就属于这一类。该体系在高温是连续固溶体而到低温时却形成 Cu_3Au 和 CuAu 。铜和金的单质结构型式相同,都是面心立方晶体,原子半径分别为 0.128 纳米和 0.144 纳米。它们差别并不大,故在高温时形成连续固溶体。将

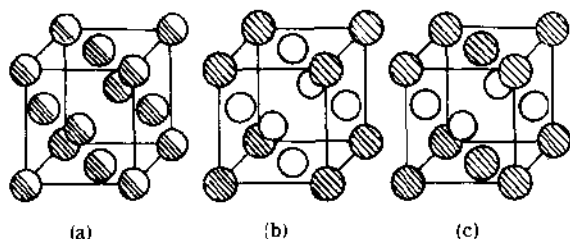


图 35.7-18 Au-Cu 体系的相结构

(a) 无序 $\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x$ (b) 有序的 Cu_3Au (c) 有序的 CuAu

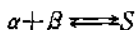
这种固溶体进行淬火处理形成无序固溶体相 $\text{Cu}_{1-x}\text{Au}_x$ 如图 35.7-18 中(a)所示。金原子完全无序地、统计地取代铜原子,仍保持面心立方晶体,只是晶胞参数略有变化。将合金进行退火热处理后,金和铜原子的分布不再无序,两种原子各自趋向确定的点阵位置。如组成为 Cu_3Au 的合金,在低于 395°C 进行退火进行等温有序化,其结构将如图 35.7-18 中(b),为简单立方。而组成为 CuAu 的合金在低于 380°C 退火进行等温有序化,其结构为四方晶系(图 35.7-18(c))。

由于 α 和 S_0 中原子排列不同,两类原子对 X_e 射线衍射能力亦不同,所以在 $S_0(\text{Cu}_3\text{Au}$ 或 $\text{CuAu})$ 的粉末衍射图上比固溶体 α 会多一些附加谱线。这些谱线被称为超结构线,而 $S_0(\text{CuAu}_3$ 或 $\text{CuAu})$ 也就被称为超结构。

无序到有序的转变有两种情况。如当温度变化时,有序化参数 ϵ 由一定值不连续地降为零,则属第一类相变,和常见的凝固、熔化、多晶转变一样,相变时 $\Delta H, \Delta V$ 有变化。如果温度变化时,有序化参数 ϵ 是连续地变为零,则称为第二类相变。第二类相变除无序-有序转变外,还可能发生在高分子化学中玻璃化转变和磁性转变等。第二类相变发生时 $\Delta H, \Delta V$ 没有变化,只是热容、等温压缩系数和等压膨胀系数有变化。

(2) 由两个固相相互作用生成化合物。图 35.7-19 中所示的就

是由结晶过程结束后留下的两个有限固溶体 α 和 β 相互作用生成新相 S 的状态图。图中低共熔线下面的那条水平线,指的是 α, β 和 S 三相平衡,进行的反应为



只要把 α 或 β 设想为液体,就不难看出这个反应和转熔反应一样。因此,把这类反应称为类转熔反应,相应的那条水平线则称为类转熔线。

和多晶转变时的情况一样,当固态中生成一个化合物时,无论是从连续固溶体中生成还是由两个固相作用而生成,都因增加一个新的物相而在状态图上增加一个均相区、两个两相区和一个三相区(一条三相平衡线),从而使状态图相应变得更复杂。

以上只讨论了固态中生成新相(化合物或中间相)。在实际中一定会有化合物或中间相的分解或分裂,由于只要掌握前面知识就很容易理解这一问题,故这里从略。

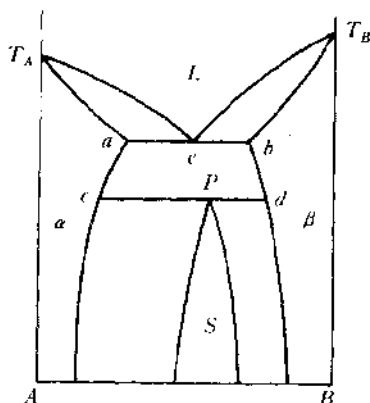


图 35.7-19 由两个固相相互作用生成化合物的体系

7.3 合金相

合金的组分可以互相溶解形成固溶体。固溶体外的均相合金相是金属间化合物。

7.3.1 固溶体的分类

合金从液态转变为固态时,仍会保持相互溶解的状态和溶剂组分的晶格。形成固溶体的组分之间,没有严格的比例关系,而是存在于一定的浓度范围内。

(1)按溶剂分类。以纯组元作为溶剂,也就是以纯组元为基础(主体)形成的固溶体,叫初级(端际)固溶体。除此之外的固溶体称为中间相。中间相可以是以某一符合简单整数比的金属间化合物为基础的固溶体,亦可以不存在任何符合简单整数比的金属间化合物,但却是有别于端际固溶体的均匀相。

(2)按固溶度分类。在一定条件下,溶质的浓度只能在一个有限的范围内变化,超过这个限度后,就不能再溶解,这个限度就叫做固溶极限或叫固溶度。具有这种固溶极限的固溶体叫有限固溶体。大部分固溶体都属于这一类。如各组元可以以任何比例互溶,所形成的固溶体就称为连续(无限)固溶体。

(3)按溶质原子在溶剂晶格中所占据的位置来分类。和前章(氧化物体系)所述类似,可分为:

(a)置换(取代)固溶体。它是指溶质原子进入到溶剂晶格内,占据原来溶剂原子占据的位置所形成的固溶体例如 Fe-Cr, Cu-Ni 等体系中的固溶体。

(b)间隙固溶体。它是指溶质原子填充在溶剂晶格中的某些空隙位置而形成的固溶体。这类固溶体的溶解度是很小的。例如碳在 γ -Fe中最大的溶解度为2.11wt%,而在 α -Fe中只有0.0218wt%。

(c)缺位固溶体。它只能在化合物基础上形成。在这种固溶体中具有过剩原子的第一组元原子位占据化合物晶格的正常位置,而第二个组元原子某些位置空着。例如, Sb 溶于 NiSb 中形成的就是缺位固溶体。

(4)按溶剂和溶质原子的相对分布分类。

(a)无序固溶体是指溶质原子按统计规律分布在溶剂晶格中,它们占据和溶剂原子等同的位置或在其晶格的空隙之中,看不出这两类原子的分布有什么规律性和秩序。大多数固溶体都是以这类相对分布存在的。

(b)有序固溶体是指溶质和溶剂原子呈有序排列的固溶体。有序固溶体既可以是置换(取代)型的,亦可以是间隙型的。大多数

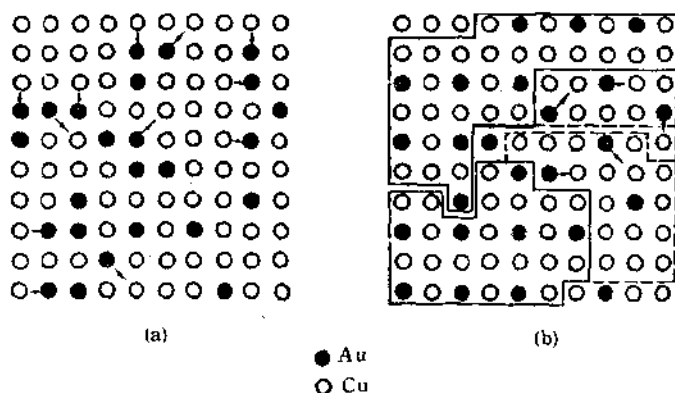


图 35.7-20 Au-Cu 体系中 Au, Cu 原子的分布

(a) 无序分布; (b) 短程有序分布

有序固溶体加热到一定温度后,会变成无序固溶体,如缓慢冷却又会变为有序固溶体。图 35.7-20(b)中实线画出的区域内两种原子均已有序化。这种局部的有序化称短程有序,这两个区域称为有序畴。由于两畴的有序化顺序正好相反,所以是两个反相有序畴,通常称为反相畴。在两个反相畴之间,经常出现无序区,如图 35.7-20 中用虚线所画出的区域。只有当各反相畴合并为一,使所有的溶质和溶剂原子在晶格中占据它们各自应该占据的所有位置,这样才会达到完全有序化(图 35.7-18),称为长程有序,此时合金就变成完全的有序固溶体,例如 Cu_3Au 和 CuAu ,并成了金属间化合物的一种。

7.3.2 影响固溶度的因素

1. 晶体结构

从表 7.3 中列出的十九种形成连续固溶体的合金来看,第一组元和第二组元的晶体结构是完全相同的,在这里没有一种合金是例外。常见的 74 种金属元素中具有面心立方和密排六方各有

24 个,体心立方晶格有 39 种,但能形成连续固溶体的合金却不多。可见两组元具有相同类型的晶格,只是它们相互完全溶解的必要条件而不是充分条件。值得注意的是,溶质原子溶入具有相同晶格的溶剂时即使不能形成无限溶解,其溶解度一般也较溶入具有不同晶格的同质溶剂中为大。例如,面心立方晶格的 Cu,Pt,Ni 等元素在 γ -Fe(面心立方)中溶解度就比在 α -Fe(体心立方)中为大;而体心立方晶格的 Mo,W,V,Cr 等元素,在 α -Fe 中溶解度就比在 γ -Fe 中溶解度大。

表 35.7-3 形成连续固溶体的合金

第一个组元	晶格类型及晶格常数($\times 10^{-8}$ 厘米)	熔点($^{\circ}\text{C}$)	第二个组元	晶格类型及晶格常数($\times 10^{-8}$ 厘米)	熔点($^{\circ}\text{C}$)
Cu	面心立方 3.61	1084.5	Ni	面心立方 3.52	1455
Au	面心立方 4.07	1064.43	Ag	面心立方 4.08	961.93
Au	面心立方 4.07	1064.43	Cu	面心立方 3.61	1084.5
γ -Fe	面心立方 3.56	1538	Pt	面心立方 3.92	1772
Bi	三方晶系 6.56	271.44	Sb	三方晶系 6.2	630.74
γ -Fe	面心立方 3.56	1538	Ni	面心立方 3.52	1455
α -Fe	体心立方 2.86	1538	Cr	体心立方 2.87	1863
γ -Fe	面心立方 3.56	1538	Co	面心立方 3.54	1494
Co	面心立方 3.54	1494	Ni	面心立方 3.52	1455
Fe	体心立方 2.86	1538	V	体心立方 3.03	1929
W	体心立方 3.16	3387	Mo	体心立方 3.14	2623
Fe	面心立方 3.56	1538	Pd	面心立方 3.88	1554
Au	面心立方 4.07	1064.43	Ni	面心立方 3.52	1455
Cu	面心立方 3.61	1084.5	Pt	面心立方 3.92	1772
Au	面心立方 4.07	1064.43	Pd	面心立方 3.88	1554
Cu	面心立方 3.61	1084.5	Pd	面心立方 3.88	1554
Ag	面心立方 4.08	961.03	Pd	面心立方 3.88	1554
α -Ti	六方晶系 2.95/4.72	1672	α -Zr	六方晶系 3.22/5.12	1865
β -Ti	体心立方 3.32	1672	β -Zr	体心立方 3.61	1865

2. 原子的尺寸

尺寸因素是指溶质元素和溶剂元素的原子半径(分别以 R_1 和 R_2 表示)相对差异的大小,可用下式表示:

$$\frac{R_1 - R_2}{R_1} \times 100\%$$

不同尺寸的异种原子组合在一起时,会引起不同程度的点阵畸变。原子尺寸相差越大,溶质原子数量越多,点阵畸变越明显,应力也就越大,点阵也就越不稳定,直到溶剂的点阵不能再维持时,便达到溶解度极限。有人对大量合金体系作过统计,其结果表明,二个组元原子的半径相对差别大于 14—15% 时便不能形成无限(连续)固溶体,只能形成溶解度较小的固溶体。对不同的体系该数值亦有所不同,以上是指铜基和银基的固溶体。对于熔点高的金属,此值一般为 8—10%,而对熔点低的金属,此值可稍大于 15%。

对间隙固溶体而言,当 $R_2/R_1 < 0.59$ 时才有利于形成较大固溶度的固溶体。

3. 电负性

元素的电负性是指这个元素的原子在异类原子的集体中或分子中能够吸引电子能力大小的比较值。鲍林规定如下标准,若 A、B 两种原子共价相结合,以 ΔE 表示 A-B 键能与 A-A 键能和 B-B 键能平均值之差,则两元素电负性之差和 $\sqrt{\Delta E}$ 成正比,这样就可得出各元素的相对值。再以氟的电负性为 4.0 作为统一的对比标准,就能得到各元素的电负性数值。两个元素的电负性差愈大,两种原子之间愈倾向于互相吸引。当电负性相差 $\Delta X < 0.4 - 0.5$ 时,对形成固溶体最为有利;当 ΔX 再增大时,则形成化合物倾向增加,而溶解度将会减少。例如,Mo-W, Fe-Cr, Cu-Ni 等电负性相差 $\Delta X \leq 0.2$ (指 Fe 和 Cr, Mo 和 W, Cu-Ni),能形成连续固溶体,而 Al 与 Au 和 Ag 虽然晶格都属于面心立方,原子半径亦很接

近(Al 为 0.1431 纳米,Au 为 0.1442 纳米,Ag 为 0.1444 纳米),但由于电负性相差大, $\Delta X \geq 0.4$ (Al,Ag,Au 电负性分别为 1.5,1.9 和 2.4),不能形成连续固溶体,而是形成中间相。

以上仅讨论了影响固溶体溶解度的几个主要因素。除此之外还受原子价因素和组元熔点的影响。一般说来,高价元素在低价元素中溶解度较大,低价元素在低价元素中溶解度较小。高熔点组元在低熔点组元中的溶解度大于低熔点组元在高熔点组元中的溶解度。

7.3.3 固溶体结构和性能

固溶体虽然仍保持溶剂原子的晶格类型,但与纯溶剂相比,其结构已有所变化,而且有时变化还很大,主要表现在以下几个方面:

1. 点阵畸变

无论在置换或间隙固溶体中,在每个溶质原子周围的一定范围内,溶剂原子排列的规律性都会受到一定的干扰,见图 35.7-21。这种现象称为点阵畸变。随着溶质和溶剂原子尺寸的不同,点阵畸变的情况也就不同。一般来说,溶质原子数目越多,点阵总的畸变亦就越大。溶质原子大于溶剂原子时,点阵畸变较溶质原子小于溶剂原子时大(图 35.7-21)。

2. 晶格参数的变化

晶格参数通常是用 X 射线衍射分析取得的统计平均值。晶体发生畸变时,晶格参数会有所变化。对置换固溶体来说,当溶质原子尺寸较大时,晶格参数增大,反之则减小。对间隙固溶体来说,晶格参数一般总是随溶质原子浓度增加而增大。当溶质浓度较低时,晶格参数与溶质含量呈直线关系;当溶质浓度较高时,则与直线有正或负的偏差。

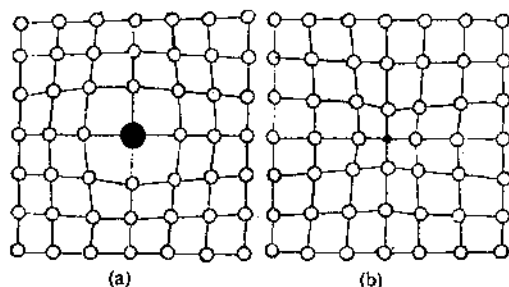


图 35.7-21 溶质原子所引起的点阵畸变示意图
(a)溶质原子大于溶剂原子；(b)溶质原子小于溶剂原子

3. 偏聚和短程有序

置换型固溶体中，往往只是在高温或浓度极低时，溶质原子才是真正无序分布的。虽然总的来说溶质原子在溶剂中的分布是无

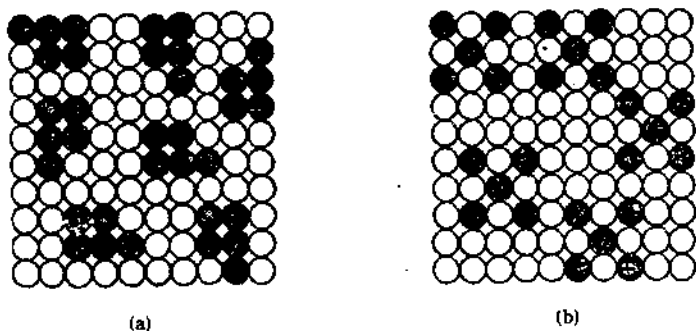


图 35.7-22 固溶体的短程有序
(a)偏聚；(b)局部有规则排列

序的，但在局部区域却往往是按一定规律排列。局部区域的短程有序存在二种不同情况(图 35.7-22)。当同种原子间的作用力比异

种原子间的作用力大时,溶质原子在溶剂晶格中容易分区聚集在一起。在这些区域内溶质原子浓度大于平均浓度,称为偏聚。另一种情况是,异种原子之间的作用力较大时,溶质原子在溶剂晶格中呈局部有规则的排列。

在实际体系中,如铁中溶解氮或碳形成的固溶体,不但在晶界和晶粒之间碳或氮分布不均匀,而且在晶粒内的分布亦不均匀,除出现一般的偏聚外,还沿 $\langle 111 \rangle$ 晶向偏聚。

固溶体区域内,组成-性质图呈U形。一般情况下,固溶体合金的屈服强度、抗拉强度和硬度等数值会高于两个组元的平均值;而在延伸率、断面收缩率、冲击韧性方面的数值会低于两组元的平均值。由此可见,前者性能值比组元高而后者性能值比组元低。

固溶体在物理性能方面的变化经常表现在电阻值升高(电导率降低),电阻温度系数减少。如果固溶体有序化程度增加,那末塑性、韧性会下降,而强度、硬度会有所提高,电阻却会明显的下降。

总的说来,固溶体合金具有优良的锻造性和焊接性,而切削加工性能较低劣。至于铸造性能,这里指的主要是流动性和偏析性。随着液、固二相区的温度和组成范围的增大,相应的流动性会变差。流动性差的合金,在结晶开始阶段,液体金属中就会形成悬浮的枝晶骨架,使金属变稠;在结晶的最后阶段,由于枝晶间缺少液体金属补充会形成许多微细缩孔。偏析的大小,主要决定于固、液相线之间的温度范围。如很大的话,在结晶过程中或在固溶体中扩散进行不完全,那末枝晶的不同部位就会保留较大的浓度差别,造成严重的偏析。这种现象的发生又会使合金的抗热裂性能较差。

7.3.4 金属间化合物

金属间化合物和一般化合物有所不同,这是由于金属晶体中存在自由电子,所以一般的原子价规律在合金中经常受到破坏。对有些金属间化合物,例如 Fe_7W_6 , Fe_3Mo , CuAl_2 , FeAl_3 等,现在还不知其组成及晶体结构的有关规律。下面仅简单介绍金属间化合物中较典型和成熟的几个例子。

(1)正常价的化合物。它是指符合原子价规律的化合物。它们的成分是确定的,可用化学分子式来表达。通常由弱电负性的金属元素(如 Mg, Al, K 等)与电负性较强的非金属和类金属元素(Si, Sb, Bi, Sn, Pb 等)所形成的就是这类化合物(带有离子键成分),如表 35.7-4 所示。

表 35.7-4 正常价化合物及其结构

NaCl 结构	反 CaF ₂ 结构	CaF ₂ 结构	闪锌矿结构 (立方 ZnS 结构)	纤锌矿结构 (六方 ZnS 结构)
MgSe	Mg ₂ Si	PtSn ₂	BeS	ZnS
CaSe	Mg ₂ Ge	PtIn ₂	ZnS	CdS
SrSe	Mg ₂ Sn	AuAl ₂	CdS	MnS
BaSe	Mg ₂ Pb		HgS	MgTe
MnSe	Cu ₂ Se		MnS	CdSe
PbSe	Ir ₂ P		AlP	MnSe
CaTe	LiMgN		GaP	AlN
SrTe	LiZnN		InP	GaN
BaTe	LiMgAs		BeSe	InN
SnTe	LiMgSb		ZnSe	
PbTe	CuMgBi		CdSe	
	CuCdSb		HgSe	
	Li ₃ AlN ₂		MnSe	
	Li ₃ GaN ₂		AlAs	
	Li ₅ SiN ₃		GaAs	
	Li ₅ TiN ₃		InAs	
	Li ₅ GeN ₃		BeTe	
			ZnTe	
			CdTe	
			HgTe	
			AlSb	
			GaSb	
			InSb	
			SiC	

表 35.7-5 电子化合物及其结构类型

电子浓度 = $3/2$ (β 相)			电子浓度 = $21/13$ (γ 相) γ -黄铜结构	电子浓度 = $7/4$ (ϵ 相) 密排六方结构
体心立方结构	复杂立方 β -Mn 结构	密排六方结构		
CuEe	Cu ₅ Si	Cu ₅ Ga	Cu ₅ Zn ₈	CuZn ₃
CuZn	AgHg	Cu ₅ Ge	Cu ₅ Cd ₈	Cu ₅ Cd ₈
Cu ₃ Al	Ag ₃ Al	AgZu	Cu ₅ Hg ₃	Cu ₃ Sn
Cu ₃ Ga ^①	Au ₃ Al	AgCd	Cu ₃ Al ₄	Cu ₃ Ge
Cu ₃ In	CoZn ₃	Ag ₃ Al	Cu ₃ Ga ₄	Cu ₃ Si
Cu ₅ Si		Ag ₃ Ga	Cu ₃ In ₄	AgZu ₃
Cu ₅ Sn		Ag ₃ In	Cu ₃₁ Si ₈	AgCd ₃
AgMg-		Ag ₃ Su	Cu ₃₁ Sn ₈	Ag ₃ Sn
AgZn		Ag ₃ Sb	Ag ₃ Zn ₈	Ag ₅ Al ₃
AgCd		Au ₃ In	Ag ₃ Cd ₈	AuZn ₃
Ag ₃ Al ^①		Au ₅ Sn	Ag ₃ Hg ₃	AuCd ₃
Ag ₃ In ^③			Ag ₃ In ₄	Au ₃ Sn
AuMg			Au ₅ Zn ₈	Au ₅ Al
AuZn			Au ₅ Cd ₈	
AuCd			Au ₃ In ₄	
FeAl			Mn ₅ Zu ₂₁	
CoAl			Fe ₅ Zn ₂₁	
NiAl			Co ₅ Zn ₂₁	
NiIn			Ni ₅ Be ₂₁	
PdIn			Ni ₅ Zn ₂₁	
(可能尚有			Ni ₅ Cd ₂₁	
MgTl			Rh ₅ Zn ₂₁	
CaTl			Pd ₅ Zn ₂₁	
SrTl			Pt ₅ Be ₂₁	
其中 Tl			Pt ₅ Zn ₂₁	
为单价)			Na ₃₁ Pb ₆	

① 在有些情况下,不同湿度时会出现不同的结构,如 Ag₃Al 在高温时为体心立方结构,在中温时为密排六方结构,在低温时为 β -Mn 结构。

这类化合物的结构稳定,通常是固、液同组成化合物,具有一

定的熔化温度。在状态图上,并不存在组成在一定范围内变化的区域,而是呈一条垂直线。这类化合物通常具有硬度高、脆性大等特点,在合金中可作为强化相而得到应用。

(2)电子化合物是指以电子浓度因素为主形成的化合物。电子浓度并不是决定这类化合物生成和结构的唯一因素,组元的原子大小和电负性对其结构也都有影响。这类化合物属金属键类型,保持一定的金属性能。所谓电子浓度是指化合物中价电子数和原子数之比(过渡金属在电子化合物中有时为0价有时为1价)。当电子浓度为 $3/2$ 时,通常形成体心立方 β 相,其结构称为 β -黄铜结构。在某些合金中还出现密排六方结构和复杂立方 β -Mn结构。当电子浓度为 $21/13$ 时,出现 γ 相。 γ -黄铜是复杂的立方结构,亦称 γ -黄铜结构,可看成27个体心立方结构的晶胞堆积而成,在这个复杂立方体中含有54个原子。当电子浓度为 $7/4$ 时,出现密排六方结构,称为 ϵ 相,其中 c/a 值为 $1.55-1.58$ 。称它为 ϵ -黄铜结构。这类化合物通常是由过渡元素和周期表第一族金属与周期表第二至第五族(主族)金属形成的。电子化合物具体情况见表35.7-5。

(3)具有砷化镍点阵及类似结构的相。砷化镍结构不具有典型金属键,而是介于金属与离子键之间。砷化镍结构如图35.7-23所示,它具有六方点阵,晶胞中有4个原子,配位数均为6。具有砷化镍结构的相,主要是由第一副族,过渡元素与第四,五,六主族元素组成。砷化镍结构相的分子式常以 AB 形式出现,但在状态图上往往以中间相形式出现。 AB 型砷化镍结构相的详情见表35.7-6。

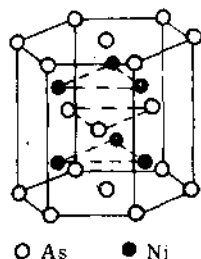


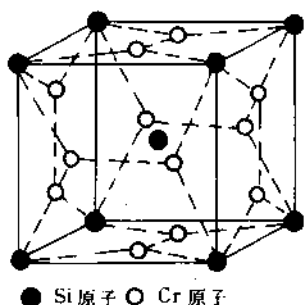
图 35.7-23 AB型砷化镍结构

表 35.7-6 砷化镍结构的 AB 型相

CrS	FeSe	NiFe	FeSu	CoSb	PdSb
CoS	NiSe	CrTe	MnSn	FeSb	PtSb
FeS	CrSe	MnTe	CuSu	NiSb	MnAs
NiS	CoTe	PdTe	PtSu	CrSb	NiAs
CoSe	FeTe	PtTe	NiSu	MnSb	NiBi
		RhTe			MnBi

值得注意的是,具有砷化镍结构的相,有时只有当其组成偏离 AB 时才稳定。如当 B 组元的六方点阵内所有的八面体中心和四面体中心位置都被 A 组元占据,就形成 A_2B 型的砷化镍结构,如 Mn_2Sn , Ni_2In 和 Ni_2Ge 。当金属原子只占据八面体中心位置的一半时,就会出现 $NiTe_2$ 和 $CoTe_2$,不过这时的结构和典型离子型结构 CaI_2 相同。

在具有砷化镍结构的相中不少具有半导体性能。

图 35.7-24 β -W 结构

(4) 拓扑密堆结构相。有不少金属的晶体结构具有面心立方或密排六方密堆积结构。这两种结构的配位数均为 12, 它们中都具有八面体和四面体两种空隙。八面体间隙 ($\gamma = 0.41\gamma_{\text{原子}}$, 其中 γ 为间隙半径, 而 $\gamma_{\text{原子}}$ 是指原子半径) 要比四面体间隙 ($\gamma = 0.225\gamma_{\text{原子}}$) 大, 所以四面体间隙堆垛的结构才是最密堆的结构。在合金中, 由于组元原子大小不同, 可以获得全部

或主要为四面体间隙的堆垛, 那末这种密堆结构相的配位数都大于 12, 可以是 14, 15, 16。这种结构称为拓扑密堆结构, 如 β -W 结构相, Laves 相, σ 相均属于这类结构。

(a) β -W 结构

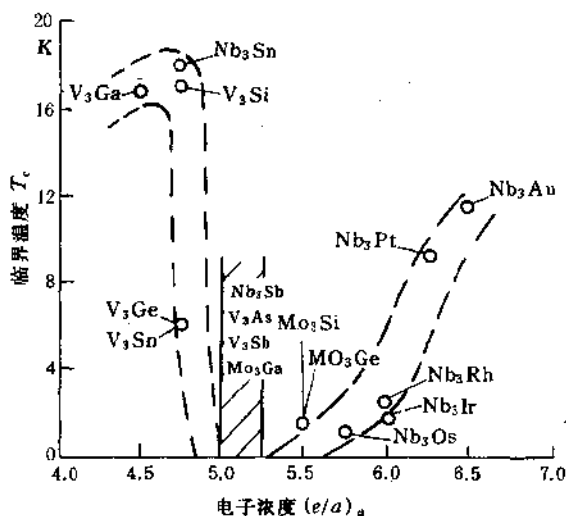


图 35.7-25 具有 β -钨结构的 A_3B 超导性的转变温度与总电子浓度的关系(在阴影区内没有超导性)

结构为 β -W 的 A_3B 化合物,属于定比成分这一类相。以 Cr_3Si 为例,在这类结构中 Si 原子占据体心立方晶格的所有点阵,在立方体的六个面上各有 2 个 Cr 原子,如图 35.7-24 所示。Si 原子周围有 12 个 Cr 原子为近邻,而 Cr 原子之配位数则为 14(其中有 10 个 Cr 原子和 4 个 Si 原子)。如果 e/a 值合适的话,这类化合物具有超导性,且其临界温度相当高。从图 35.7-25 上可以看出,具有 β -W 结构的 A_3B 相,其超导性的临界温度和总电子浓度有密切关系。

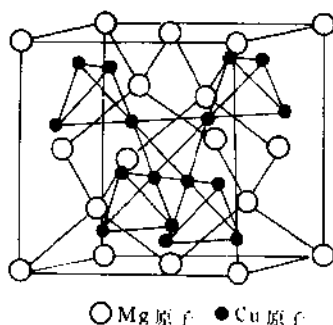
(b) Laves 相

Laves 相是非常普遍的 AB_2 型金属间化合物。构成 Laves 相的组元可以是一般金属,亦可以是过渡元素。在已知的 125 种 AB_2 型金属间化合物中,有 87 种是属于 Laves 相的(见表 35.7-7)。Laves 相有三种类型的结构,它们分别为 $MgCu_2$ 型立方结构, $MgZn_2$ 型和 $MgNi_2$ 型六方结构。形成 Laves 相的基本条件是在

表 35.7-7 Laves 相类型

MgCu ₂ 型		MgZn ₂ 型		MgNi ₂ 型
AgBe ₂	NbCo ₂	BaMg ₂	TaCr ₂	HfCr ₂
BiAu ₂	NbCr ₂	CaAg ₂	TaFe ₂	HfMn ₂
CaAl ₂	PbAu ₂	CaCd ₂	TaMo ₂	HfMo ₂
CeAl ₂	PrNi ₂	CaLi ₂	TiCr ₂	ReBe ₂
CeCo ₂	TaCo ₂	CaMg ₂	TiFe ₂	FeB ₂
CeFe ₂	TaCr ₂	CrBe ₂	TiMn ₂	MoBe ₂
CeMg ₂	TiBe ₂	FeBe ₂	UNi ₂	NbCo ₂
CeNi ₂	TiCo ₂	HfFe ₂	VBe ₂	TaCo ₂
GdFe ₂	TiCr ₂	KNa ₂	WBe ₂	TiCo ₂
GdMn ₂	UAl ₂	MnBe ₂	WFe ₂	WBe ₂
HfCo ₂	UCo ₂	MoBe ₂	ZrCr ₂	ZrFe ₂
HfFe ₂	UFe ₂	MoFe ₂	ZrIr ₂	
HfMo ₂	UMn ₂	NbFe ₂	ZrMn ₂	
HfV ₂	ZrCo ₂	NbMn ₂	ZrRe ₂	
HfW ₂	ZrCr ₂	ReBe ₂	ZrRu ₂	
KBi ₂	ZrFe ₂	SrMg ₂	ZrOs ₂	
LaAl ₂	ZrMo ₂	TaCo ₂	ZrV ₂	
LaMg ₂	ZrV ₂			
LaNi ₂	ZrW ₂			
NaAu ₂				

B 金属过量

图 35.7-26 MgCu₂ 型结构

AB_2 中 $r_A/r_B = 1.225$, 但在实际中, 电子浓度因素对结构亦有影响。MgCu₂ 型化合物中电子浓度 ~ 1.8 ; MgZn₂ 型的电子浓度 ~ 2.0 ; MgNi₂ 型化合物中的电子浓度约为 1.9 (见图 35.7-27)。

MgCu₂ 型结构是面心立方结构 (图 35.7-26), 每个晶胞中有 24 个原子 (8 个分子), 每个 A 原子周围有 4 个 A 和 12 个 B 为最近邻原子, 而每个 B 原子周围有 6 个 A

和 6 个 B 为最近邻原子。 A 原子的六方堆积双平面堆垛顺序是 $ABC\ ABC$ 。

$MgZn_2$ 型结构是密排六方结构, 每个晶胞中有 12 个原子(4 个分子)。 A 原子在这种结构中堆垛顺序为 $ABAB$ 。 A 和 B 原子的配位数分别为 12 和 16。

$MgNi_2$ 型结构亦是密排六方结构, 每个晶胞中有 24 个原子(8 个分子)。 A 和 B 原子的配位数分别为 12 和 16。 A 原子在这结构中堆垛顺序为 $ABAC\ ABAC$ 。

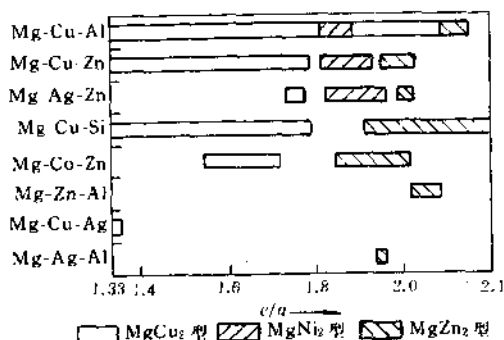


图 35.7-27 各种 Laves 相和电子浓度

在三元合金中, 各种 Laves 相存在的范围和电子浓度有密切的关系, 如图 35.7-27 所示。从图中可知在 $Mg-Cu-Al$, $Mg-Cu-Zn$, $Mg-Ag-Zn$ 三元体系存在着 $MgCu_2$, $MgZn_2$ 和 $MgNi_2$ 三种结构, 其中电子浓度起主要作用。

值得注意的是, 在所有 AB_2 型化合物中, AA 距离、 BB 距离都小于 AB 之间距离, 因此是相同原子互相接触。而具有 $CaCu_5$ 结构的化合物, 实质上是由 $MgZn_2$ 结构中把 AA 接触换成 AB 接触而得来的。

(c) σ 相

σ 相中组元都是过渡元素, 它是由于 A 和 B 原子之间发生电子迁移, A 原子失去一些电子而使 σ 相得到稳定。 σ 相具有复杂的

四方结构。称为 β -铀结构。在每个晶胞中有 30 个原子,垂直 c 轴的原子排成六角层状结构,如图 35.7-28 所示。

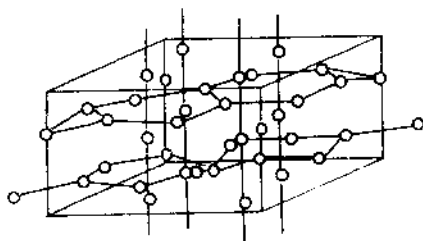


图 35.7-28 σ 相的结构

在元素周期表的第一长周期中,ⅦB 或Ⅷ所有过渡元素(Mn, Fe, Co, Ni)与 VB 或ⅥB 族金属(即 V, Nb, Ta, Cr, Mo, W)所组成的合金体系中都发现 σ 相。 σ 相相区范围列于表 35.7-8 中。虽在 Cr-Ni 体系中未发现 σ 相,但在 Ni-Cr-Mo 体系和 Ni-Cr-W 体系中都存在 σ 相,在三元体系中,往往随第三元素的加入使 σ 相区变宽。

表 35.7-8 σ 相相区的范围

合金系	σ 相区的大致范围(原子%)	备注
Cr-Mn	17~28Cr	熔点以下稳定
Cr-Fe	43~50Cr	只在固态时形成
Cr-Co	53~58Cr	只在固态时形成
V-Mn	17~28V	可能在熔点以下稳定
V-Fe	48~52V	
V-Co	以 VCo 为基(?)	
V-Ni	55~>65V	
Mo-Fe	以 FeMo 为基(?)	只在高温下稳定
Mo-Co	以 Co ₂ Mo ₃ 为基(?)	只在高温下稳定
W-Fe	50~60W(?)	只在高温下稳定
W-Co	50~60W(?)	只在高温下稳定

拓扑密堆相除上面几种外,还有属三方晶系的 μ 相(Fe_7W_6),

属于正交结构(每个晶胞有 56 个原子)的 ρ 相($\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{42}\text{Ni}_{40}$ 等)和 $\alpha\text{-Mn}$ 结构的 χ 相(每个晶胞中有 58 个原子),其典型结构为 $\text{Fe}_{38}\text{Cr}_{19}\text{Mo}_{16}$ 等。

(5) 间隙化合物当非金属元素的原子半径与金属元素的半径之比 $\frac{R_{\text{非}}}{R_{\text{金}}} > 0.59$ 时,所形成的化合物一般具有较复杂的结构。 Fe_3C 中 $R_{\text{非}}/R_{\text{金}} = 0.63$ 。在 Fe_3C 结构中每个碳原子的配位数为 6,而铁原子的配位数为 12,如图 35.7-29 所示。

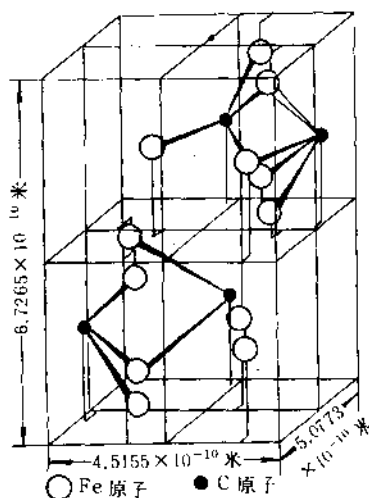


图 35.7-29 Fe_3C 的晶胞

此外, Cr_{23}C_6 , Mn_{23}C_6 , FeB , Fe_2B 亦属于这类复杂结构的间隙化合物。

当过渡元素金属和非金属形成化合物。 $R_{\text{非}}/R_{\text{金}} < 0.59$ 时,则金属元素的晶格转变为结构较简单的晶格。例如,VC 中的钒不再是原有的体心立方,而是面心立方晶格,碳原子则有规则地分布在晶格的空隙中。其结构如图 35.7-30 所示。

这类间隙化合物中各元素间原子之比为简单整数比。化学式分别为 M_4X , M_2X , MX 和 MX_2 其中 M 代表金属元素, X 代表非

金属元素。与以上这些化学式(M_4X , M_2X , MX 和 MX_2)相对应的晶格类型列于表 35.7-9。

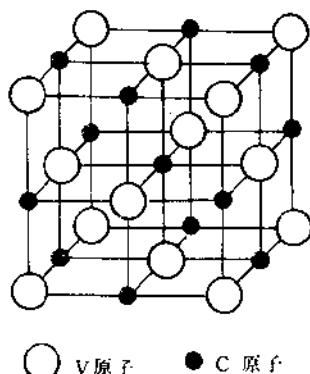


图 35.7-30 碳化钒结构

表 35.7-9 间隙化合物的结构

化合物一般式	化合物举例	晶格结构类型
M_4X	Fe_4N , Nb_4C , Mn_4N	面心立方
M_2X	Fe_2N , Cr_2N , W_2N , Mo_2N	密排六方
MX	TiC, ZrC, VC	面心立方
	WC	体心立方
	MoN, CrN	简单立方
MX_2	VC_2 , ZrH_2 , TiH_2	面心立方

7.3.5 金属间化合物结构和性能

金属间化合物的结构具有两个特点：一是结构类型一般不同于纯组分的结构；二是在金属 A 和 B 形成的金属间化合物中，它们会有两套不同的结构位置，而两种原子分别占据其中的一套。

以 $CaCu_3$ 合金为例，它的结构如图 35.7-31 所示。图 35.7-31(a)是由 Cu 和 Ca 共同组成的层，Cu 和 Cu 之间用实线相连，而 Ca 和 Ca 之间则用虚线相连。图 35.7-31(b)是完全由 Cu 原子组成的

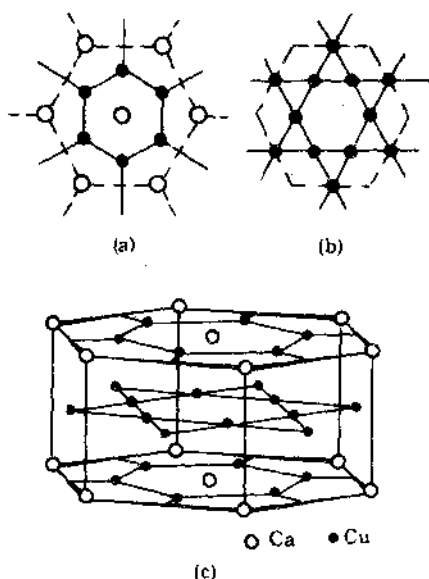


图 35.7-31 CaCu_5 结构

(a)是由 Cu 和 Ca 共同组成的层;(b)Cu 原子组成的层;(c) CaCu_5 结构

层,Cu 和 Cu 之间由实线相连,图中由虚线勾出的六角形,表示两个层堆积时的相对位置。从图 35.7-31 中可清楚看出, CaCu_5 的结构是由两种不同的层交替堆积而成的。

不少储氢材料,如 LaNi_5 , LaCo_5 , CeNi_5 等和永磁材料,如 SmCo_5 等,结构都属于 CaCu_5 结构。下面就以 CaCu_5 结构为例论述结构和性能之间的关系。

A 和 B 金属形成 AB_5 金属间化合物,当 A, B 原子半径分别以 r_A 和 r_B 表示,而当 $1.633 > \frac{r_A}{r_B} > 1.225$ 时通常属于 CaCu_5 结构。如 $\frac{r_A}{r_B} < 1.225$,那末形成的金属间化合物 AB_5 将具有 UNi_5 结构,是面心立方结构。由于上述提及到的 LaNi_5 , LaCo_5 , CeNi_5 和 SmCo_5 的 $\frac{r_A}{r_B}$ 介于 1.633 和 1.225 之间,因此都具有 CaCu_5 结构。

从图 35.7-31 可知, CaCu_5 结构在 a 层中存在八面体空隙三个,而在 b 层中存在四面体空隙共 6 个,这就为 H 原子进入空隙中提供了必要条件。形成金属氢化物的条件是,上述空隙半径要大于 0.046 纳米,氢和金属要以共价键结合,最小的氢和氢间距大约为 0.21 纳米。以 LaNi_5 为例,它的晶胞参数 $a=0.517$ 纳米, $c=0.398$ 纳米,所以能满足以上条件。为什么能将 H 原子填入 CaCu_5 结构的空隙中去,还和 H_2 分子的反键轨道 σ_{1s}^* 是空的有密切关系。 Ni 中 d 轨道的电子转给 H 中反键 σ_{1s}^* 使其变成 H 原子,这就可以说明氢进入空隙是以 H 原子形式,而放出氢时却以 H_2 分子形式。对 LaNi_5 来说, H_2 的压力大于 4×10^5 帕时 LaNi_5 能吸氢形成 LaNi_5H_6 ,当 H_2 压力小于 4×10^5 帕时 H_2 又能放出来。 LaNi_5 的每一个晶胞的体积为 0.8654 纳米³,以 LaNi_5H_6 来计算,相当于每一立升 LaNi_5 晶体能吸氢 115.2 克,而在 1×10^5 帕下 1 升气态氢重 0.0893 克,可见 LaNi_5 储氢量比液态氢的密度还大,比气态氢大千余倍。由此可见贮氢材料在较低压力下能贮存大量氢,既安全又经济,而且氢本身还无污染,所以它是一种很有前途的燃料。

SmCo_5 不仅是一种优良的永磁材料(六方结构中 c 轴是易磁化轴),而且还具有吸氢性质,这是和它具有 CaCu_5 结构分不开的。

正因为结构和性能之间存在一定的联系,所以相同的结构往往具有相同的性能。例如 σ 相通常的性能是硬而脆、间隙化合物 WC , TaC , VN 等又都具有高熔点和硬度。又如,在具有砷化镍结构的相中不少都具有半导体性能,在具有 $\beta\text{-W}$ 的 A_3B 化合物中只要 e/a 值合适都具有超导电性等。

总之,金属间化合物的结构不同于纯组元的结构,因此其性能亦不同于纯组元的性能。在科学技术空前发展的今天,要得到各种特殊性能材料,就需要探索新的物相,因为只有新的物相才会有新的特殊性能。由些可见,系统研究二元、三元以及多元体系是很有意义。

7.4 合金体系实例和应用

下面主要对两个重要的二元体系及轻稀土-铜二元体系进行分析,以便能起到举一反三作用。

7.4.1 两个重要的二元体系

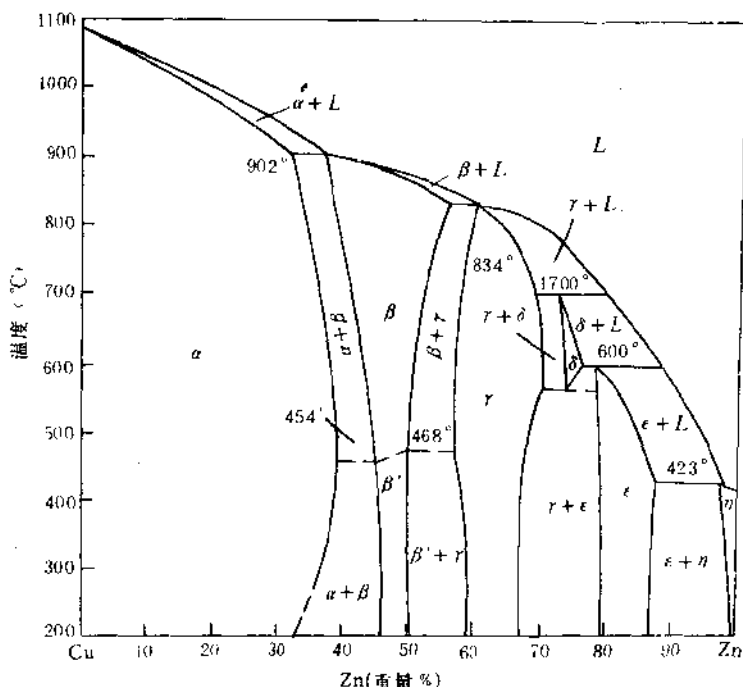


图 35.7-32 Cu-Zn 体系状态图

图 35.7-32 是 Cu 和 Zn 二元体系状态图。它的特点是体系内存在 5 个转熔反应,一个类低共熔反应和一个无序-有序转变。在固态下有 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ 和 η 6 个相,除此之外还有 β' 。5 个转熔反应分别为 $L + \alpha \xrightarrow{902^\circ\text{C}} \beta$; $L + \beta \xrightarrow{834^\circ\text{C}} \gamma$; $L + \gamma \xrightarrow{700^\circ\text{C}} \delta$; $L + \delta \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \epsilon$; $L + \epsilon \xrightarrow{423^\circ\text{C}} \eta$ 。其中 α 和 η 是属于初级(端际)固溶体,它

们分别是以组元 Cu 和 Zn 为主体的固溶体。 β, γ, δ 和 ϵ 相属于中间相,亦是固溶体。 β, γ, δ 和 ϵ 的晶体结构分别是体心立方、复杂立方(晶胞中有 52 个原子)、复杂立方和密排六方。这里的反应是 $\delta \xrightleftharpoons{558^\circ\text{C}} \gamma + \epsilon$, 亦称为类共熔反应。除此以外还存在着无序-有序转变 $\beta \xrightleftharpoons{454-468^\circ\text{C}} \beta'$ 。由于这种转变只是二相平衡,自由度为 1, 所以温度不是一个确定值而是一个区间。由图中还可以看到二条水平的虚线, 分别代表 $\alpha + \beta \xrightleftharpoons{454^\circ\text{C}} \alpha + \beta'$ 和 $\beta + \gamma \xrightleftharpoons{468^\circ\text{C}} \beta' + \gamma$ 。值得提及的是, 在这个二元体系存在着典型的电子化合物, 例如电子浓度为 $3/2$ 的 CuZn (形成 β 相)。电子浓度为 $21/13$ 的 Cu_5Zn_8 (形成 γ 相) 和电子浓度为 $7/4$ 的 CuZn_3 (形成 ϵ 相)。

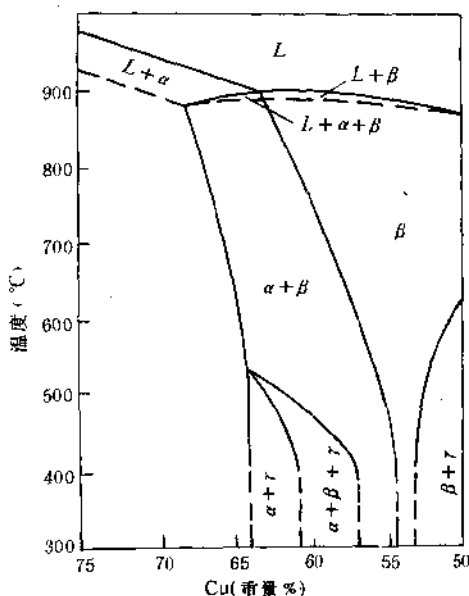


图 35.7-33 含 1wt%Sn 的 Cu-Zn-Sn 体系变温截面图

通常把组成位于 α 相区的合金称 α -黄铜, 位于 $\alpha + \beta$ 相区的称 $\alpha + \beta$ 黄铜, 位于 β 相区称 β -黄铜。黄铜的机械性能和耐蚀性都

良好,导电、导热性亦较高,而且与紫铜(指不同纯度或含有微量变质元素的纯铜)相比,价格低、比重小,色泽好,易于熔铸和加工,因此在铜合金中得到广泛应用。为提高黄铜的耐蚀性、强度、硬度和切削等性能,在 Cu-Zn 合金中加入少量的 Sn,Pb,Al,Mn,Fe,Si 和 Ni 等元素而组成的多元合金称为复杂黄铜。

在生产实践中,在添加元素含量不多的情况,仍可用 Cu-Zn 相图,只是应考虑到添加元素后 α 和 $\alpha+\beta$ 相界左右移动的情况。例如,Sn 在黄铜中的主要作用是抑制脱锌,以及提高黄铜的耐蚀性。

图 35.7-33 所示的是含 1%Sn 的 Cu-Zn-Sn 体系的变温截面图。HSn₇₀₋₁ 合金(指含 1%Sn,70%Cu,29%Zn)在平衡下应为单相 α 组织,但在实际铸造中常有 γ 相出现。又如 HSn₆₂₋₁ 合金(指含 1%Sn,62%Cu,37%Zn)在平衡下为 α 相,但在半连续浇铸条件下 β 相来不及分解,故其铸造组织为 $\alpha+\beta$ 两相组织。

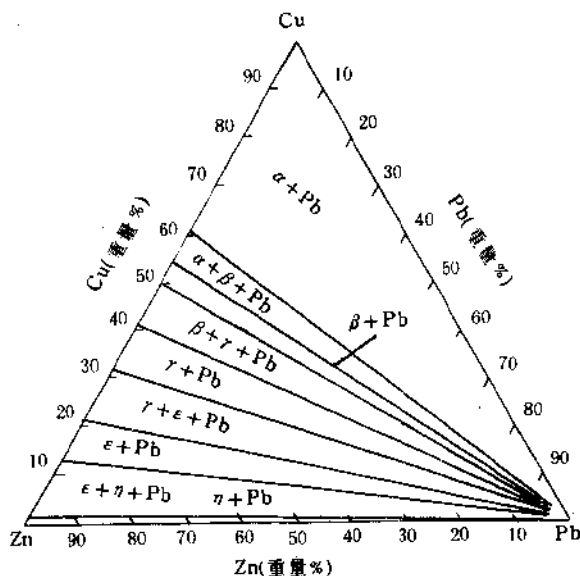


图 35.7-34 Cu-Zn-Pb 体系室温下等温截面图

铅在 α -黄铜中固溶度极小,见图 35.7-34。Pb 常呈游离态存在于铜中,因此将降低黄铜的强度和塑性,但能改善材料的切削性能和减磨性能,因而能得到光洁的表面。由于 Pb 在 α 相中溶解度小于 0.03%,而在 β 相中能溶解 0.3%以上。当 $\alpha+\beta$ 黄铜被加热时,由于 $\alpha+\beta$ 向 β 相转变,游离的 Pb 可从晶界转入晶内,从而提高高温塑性。

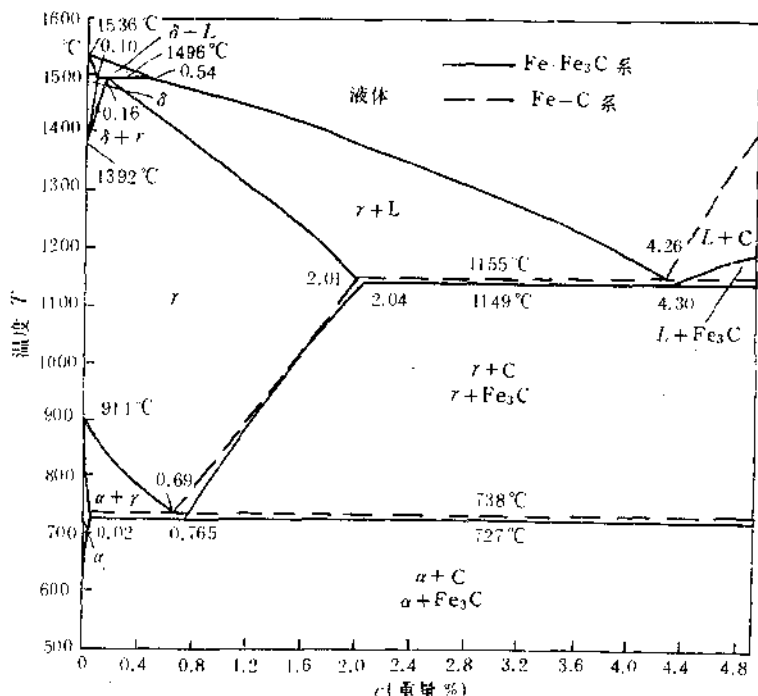


图 35.7-35 Fe-C 体系

下面分析 Fe-C 二元体系状态图(见图 35.7-35)。在图 35.7-35 中,一个是铁和碳处于平衡的相图,图中用虚线表示;另一个是铁和渗碳体 Fe₃C(相当稳定化合物)处于介(亚)稳平衡的相图,用实线表示。这二种相图相差不太大,但在下面讨论的是铁与渗碳体的相图。从图 35.7-35 中可看出,固态的变化主要是由组元存在多

晶转变而引起的。铁有 3 种多晶变体,它们分别为 α 、 γ 和 δ 。纯铁在 911℃ 以下是体心立方结构(α -铁亦称铁素体),在 1392℃ 以上也是体心立方结构(δ -铁),而在 911-1392℃ 温度之间,具有面心立方结构(γ -铁,其固溶体称为奥氏体)。在 768℃ 存在铁磁性转变,属于第二类相变。相图中包括有一个转熔反应 $L + \delta \xrightarrow{1496^\circ\text{C}} \gamma$, 一个低共熔反应 $L \xrightarrow{1149^\circ\text{C}} \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ 和一个类低共熔反应 $\gamma \xrightarrow{727^\circ\text{C}} \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 。

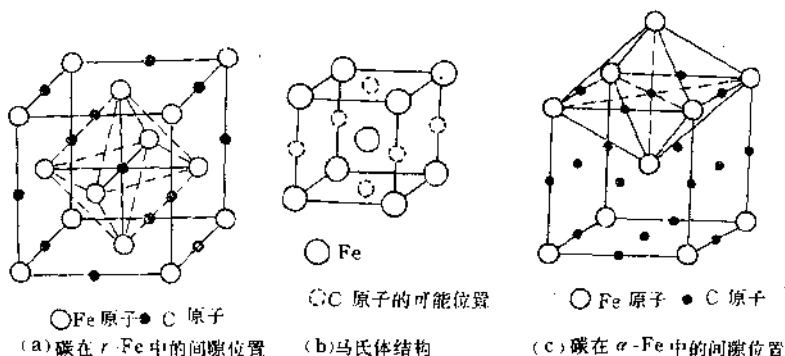


图 35.7-36 Fe-C 体系中几种晶体结构

钢铁是以铁和碳为基本元素的合金。含碳量小于 0.02% 叫做纯铁,大于 2.0% 的叫生铁,在这中间的叫钢。不同组成的碳钢是由下面四种含碳物相构成的。这四种含碳物相是渗碳体(图 35.7-29)、奥氏体[图 35.7-36(a)]、马氏体[图 35.7-36(b)]和铁素体[图 35.7-36(c)]。奥氏体是碳在 γ -Fe 中的间隙固溶体(面心立方),在高温时稳定,含一定量的铬、镍的合金钢通过淬火可在室温下得到单一的奥氏体。它不易氧化、抗腐蚀性能强。铁素体是碳在 α -铁中的固溶体,含碳量在 737℃ 时只有 0.02%,几乎接近于纯 α -Fe,所以它的性质和纯铁相似。它在室温下是稳定的,只要成分适当,冷却较慢就能得到这种铁。渗碳体是铁和碳形成的化合物

(Fe_3C)，其结构属正交晶系，非常坚硬，而且很脆。它在室温下稳定，只要冷却速度较慢就能得到这种相。马氏体是碳在 $\alpha\text{-Fe}$ 中过饱和的间隙固溶体。由于奥氏体骤冷时，铁和碳都来不及扩散，并析出渗碳体，Fe 原子只要进行错动，就能将原来的面心立方晶体转变为体心四方马氏体。碳原子无序地分布在图 35.7-36(b) 中虚线小球的位置上。

在生产中，碳钢迅速冷却时，一开始得到的是过冷的奥氏体，在 200—350℃ 之间奥氏体转变为马氏体。因此，碳钢如果进行淬火得到的主要是马氏体。马氏体和其他三种含碳相不同，它是一种不稳定的晶型，在相图上显示不出来的。

钢铁的性能依赖于化学成分和结构，这里的结构包括晶体结构和显微结构(金相组织)。晶体结构不同，相应含碳物相的机械性能亦不同，具体数值列于表 35.7-10。

表 35.7-10 含碳物相的性能

性能	铁素体	奥氏体	渗碳体	马氏体
布氏硬度	80—100	120—180	800	650—760
强度极限 ($\text{千克} \cdot \text{毫米}^{-2}$)	20—30	40—85	3.5	175—210
延伸率/%	30—50	40—60	—0	2—8
面缩率/%	75	—	—0	—

不论钢和铁在进行热处理时都要以相图为依据。例如，由于生铁中碳存在的形式不同，有白口铁、灰口铁和球墨铸铁等。如果生铁由高温状态较快冷却，碳和铁会化合成渗碳体(Fe_3C)，性能表现出硬而脆，断口呈白色，通称为白口铁。如将生铁慢慢冷却，碳大部分以石墨形式存在，断口呈灰色，称为灰口铁，它具有优良的切削加工性能。如在熔化的铁液加镁处理，使石墨呈球状，就成为机械强度较高的球墨铸铁。亚共析钢、共析钢和过共析钢是由于组成不同而引起的。从相图中可知，亚共析钢由游离的铁素体和珠光体组成(珠光体在实质上是铁素体和渗碳体共析物)；共析钢由珠光

体组成;超共析钢由珠光体和游离渗碳体组成。要使钢铁达到某种性能,除应具有一定的化学成分外,还需要通过一定的热处理才能达到。下面以共析钢为例加以说明。共析钢在室温下由珠光体组成,如果加热超过 727℃,那末在铁素体和渗碳体的晶界上会出现奥氏体晶核;当温度升至 820℃全部转变为奥氏体后再急速冷却,所得钢的晶粒较细,硬度高而脆性小。若加热温度为 1000℃,又很快冷下来,由于奥氏体向粗大晶粒转变,因而得到钢的晶粒粗大,这种钢往往容易出现裂纹而且亦很脆。若加热温度为 740℃。没有等全部转变为奥氏体就又快冷却下来,这样的钢硬度就低。由此可知,相图的建立为钢铁工业打下牢固的理论基础。相平衡在钢铁工业中的广泛应用,只是在冶金、金属材料工业中应用的一部分。

7.4.2 轻稀土-铜体系

表 35.7-11 轻稀土元素和铜的一些性质

化学符号	晶型和温度范围(℃)				密度 (克/厘米 ³)	熔点 (℃)	沸点 (℃)	外层电子 构型
	α	β	γ	δ				
Cu	面心立方				8.92	1085	2567	3d ¹⁰ 4s ¹
La	六方<277	面心立方<866	立方<920		6.19	920	3470	5d ¹ 6s ²
Ce	六方<-148	面心立方<77	立方<726	<804	6.77	604	3470	4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Pr	六方<796	立方<919			6.77	919	3020	4f ³ 6s ²
Nd	六方<856	立方<1024			7.01	1024	3027	4f ⁴ 6s ²
Pm	六方					~1080	~2460	4f ⁵ 6s ²
Sm	三方<918	立方<1072			7.298	1072	1630	4f ⁶ 6s ²
Eu	体心立方				5.245	826	1490	4f ⁷ 6s ²
Gd	六方<1262	立方<1312			7.86	1312	2730	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Cs	面心立方<477	立方<839			1.55	839	1484	4s ²

表 35.7-12 RCu 体系中金属间化合物的熔点或转熔温度

类型	名称	熔点(°C)	转熔温度(°C)	文献
R_2Cu	Eu_2Cu		437	9
	$LaCu$		525	1
	$CeCu$		516	2
	$PrCu$		563	15
	$NdCu$		670	5
	$SmCu$		720	CA86:9146k
	$ErCu$		537	9
	$GdCu$		830	10
RCu_2	$LaCu_2$	830		1
	$CeCu_2$	817		2
	$PrCu_2$	841		11
	$NdCu_2$	840		5
	$SmCu_2$	860		11
	$EuCu_2$	597		9
	$GdCu_2$	860		10
R_2Cu_7	Nd_2Cu_7		825	5,7
	Gd_2Cu_7		870	10
RCu_4	$LaCu_4$			14
	$CeCu_4$		796	
	$PrCu_4$		824	
	$NdCu_4$		745	7 面心立方 5
	$SmCu_4$		870	CA86:9146k
R_2Cu_9	Gd_2Cu_9	930		
RCu_5	$LaCu_5$		805	10
	$CeCu_5$		798(880)	2
	$PrCu_5$			12
	$NdCu_5$		870	5
	$SmCu_5$		875	12
	$EuCu_5$	847		9
	Gd_2Cu_5		925	10
RCu_5	$LaCu_5$	905		10
	$CeCu_5$	958		2
	$PrCu_5$	926		13
	$NdCu_5$	920		5
	$SmCu_5$	970		13
	$GdCu_5$		865	10

表 35.7-13 金属间化合物的结构

类型	名称	结构	空间群	晶胞参数(纳米)			文献和备注
				a	b	c	
R_2Cu	Eu_2Cu	Ce_2Cu		0.640	0.421	1.508	(9)
RCu	CeCu	FeB	$Pnma$	0.730	0.430	0.636	(2)
	PrCu	FeB	$Pnma$	0.724	0.433	0.63	(15)
	NdCu	FeB	$Pnma$	0.7279	0.4514	0.5634	(5)
	SmCu	CsCl	$Pm3m$	0.354			CA86:9146k
	EuCu	FeB	$Pnma$	0.7976	0.4407	0.6054	(9)
	GdCu	CsCl	$Pm3m$	0.3501			(10)
RCu_2	$LaCu_2$	AlB_2		0.4345		0.3819	(1)
	CeCu ₂	CeCu ₂	$Imma$	0.443	0.705	0.745	(2)
	PrCu ₂	CeCu ₂	$Imma$	0.4400	0.7024	0.7435	(11)
	NdCu ₂	CeCu ₂	$Imma$	0.4387	0.7001	0.7418	(5)
	SmCu ₂	CeCu ₂	$Imma$	0.4360	0.6925	0.7375	(11)
	EuCu ₂	CeCu ₂	$Imma$	0.4434	0.7234	0.7539	(9)
	GdCu ₂	CeCu ₂	$Imma$	0.4328	0.6378	0.7343	(10)
R_2Cu_7	Nd_2Cu_7	未定					(5)(7)
	Gd_2Cu_7						(10)
RCu_4	$LaCu_4$	$CaZn_5$	$Pmmn$	0.5169	0.810	0.4116	(14)
	CeCu ₄			0.454		0.919	(2)
	PrCu ₄			0.527		(5)面心立方	
	NdCu ₄	$CaZn_5$		0.511		0.410	(7)
	SmCu ₄	$CaZn_5$		0.519		0.415	CA85:9146k
R_2Cu_9	Gd_2Cu_9			0.500		1.39	(10)四方
RCu_5	$LaCu_5$	$CaCu_5$	$P6/mmm$	0.5187		0.4105	
	CeCu ₅	$CaCu_5$	$P6/mmm$	0.514		0.411	(10)
	PrCu ₅	$CaCu_5$	$P6/mmm$	0.5128		0.4106	(2)
	NdCu ₅	$CaCu_5$	$P6/mmm$	0.5101		0.4103	(12)
	SmCu ₅	$CaCu_5$	$P6/mmm$	0.507		0.410	(5)
	EuCu ₅	$CaCu_5$	$P6/mmm$	0.5160		0.4081	(12)
	GdCu ₅	$CaCu_5$	$P6/mmm$	0.5036		0.4102	(9)
				0.106		(10)	
RCu_6	$LaCu_6$	CeCu ₆	$Pnma$	0.8165	0.5148	1.023	(10)
	CeCu ₆	CeCu ₆	$Pnma$	0.808	0.059	1.017	(2)
	PrCu ₆	CeCu ₆	$Pnma$	0.8101	0.5081	1.0140	(13)
	NdCu ₆	CeCu ₆	$Pnma$	0.8064	0.5058	1.0113	(5)
	SmCu ₆	CeCu ₆	$Pnma$	0.806	0.5034	1.0049	(13)
	GdCu ₆	CeCu ₆	$Pnma$	0.8035	0.5019	1.001	(10)

下面将要讨论轻稀土-铜体系进行讨论。稀土元素在我国有着丰富的蕴藏量。人们发现在合金中加入稀土元素后性能会有所改善，因此引起人们对稀土合金的很大兴趣。较系统的对一类体系，如轻稀土-铜二元体系进行研究，从中可以认识有关轻稀土元素的一些性质；再加上这类体系中存在的化合物很多，从而可以研究金属间化合物的形成规律。与此同时，还可以为进一步研究组成-结构-性质提供有用数据。下面首先概述轻稀土元素和铜二元体系相图的现状，然后综述一下这类体系中存在的化合物及其结构。

在讨论轻稀土-铜形成的一系列体系之前，对轻稀土元素和铜的基本性质有所了解是很必要的，所以将它们的基本性质列于表 35.7-11 中，供读者参考。

下面是根据文献资料和实验结果，对 La-Cu, Ce-Cu, Pr-Cu, Nd-Cu, Sm-Cu, Eu-Cu 和 Gd-Cu 一系列二元体系相图做一概述。

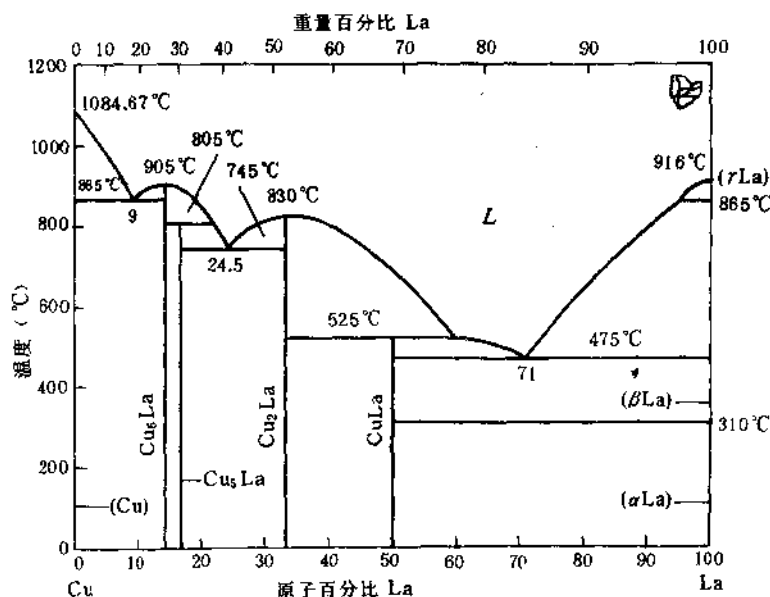


图 35.7-37 Cu-La 体系状态图

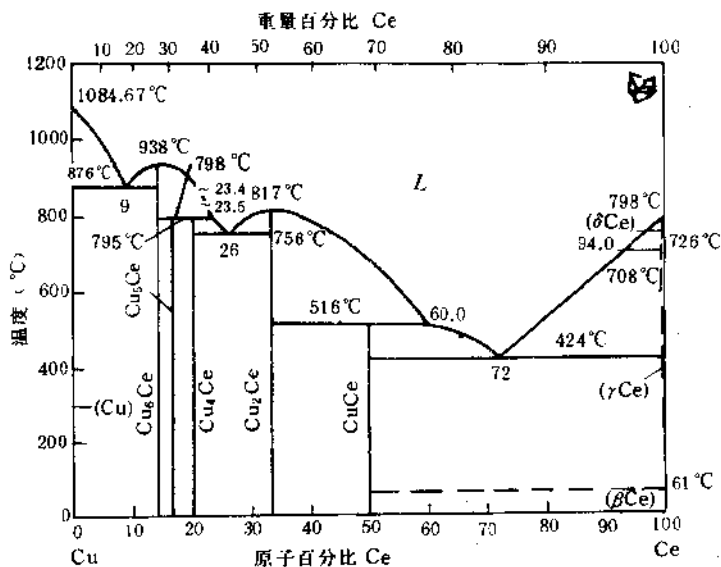


图 35.7-38 Cu-Ce 体系状态图

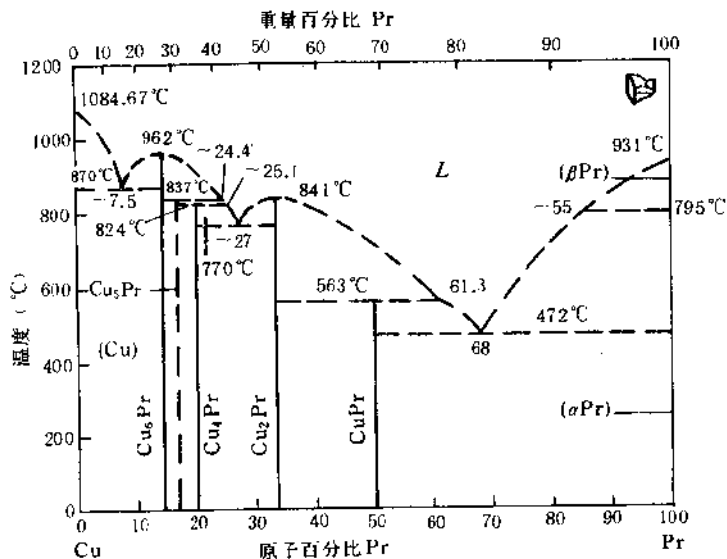


图 35.7-39 Cu-Pr 体系状态图

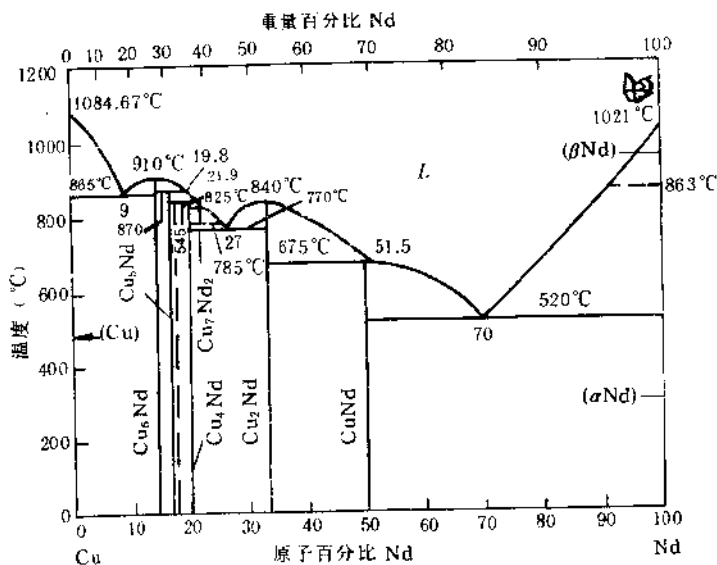


图 35.7-40 Cu-Nd 体系状态图

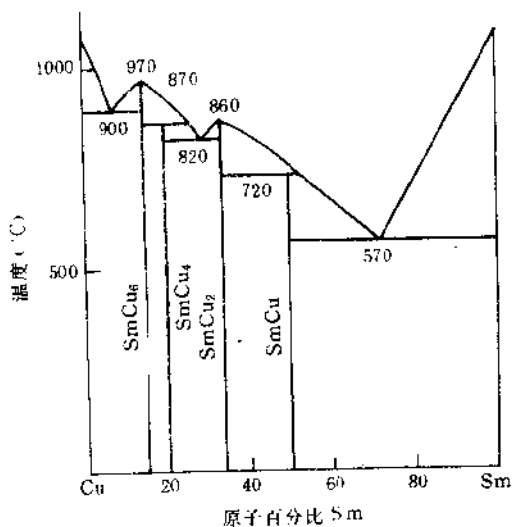


图 35.7-41 Cu-Sm 体系状态图

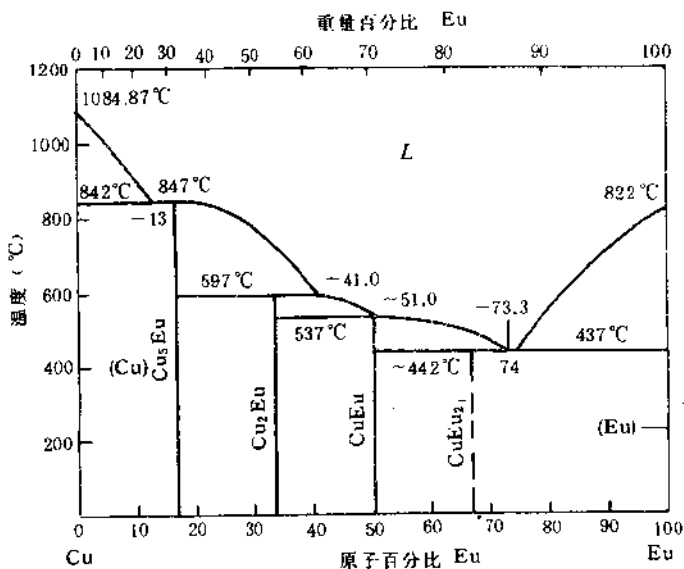


图 35.7-42 Cu-Eu 体系状态图

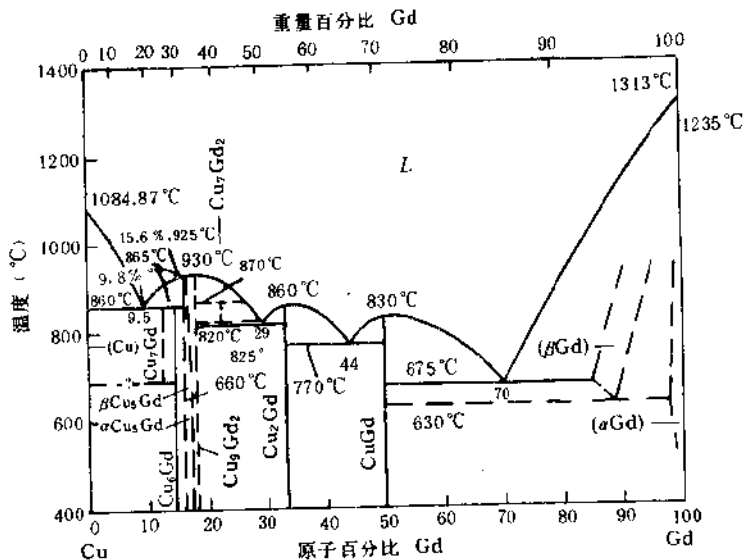


图 35.7-43 Cu-Gd 体系状态图

从图 35.7-37 到图 35.7-43 中看出,不同的轻稀土和铜形成的体系有许多相似之处,但也存在着明显差别,其中以 Eu 最为突出。为了便于讨论,现将上述体系中存在的金属间化合物(固、液同组成化合物或固、液异组成化合物)及其熔点或转熔温度和结构列于表 7.12 中;将金属间化合物结构的空位群和晶胞参数列于表 7.13 中。从表 35.7-12 和表 35.7-13 中可以清楚地看出,轻稀土和铜之间主要能生成 R_2Cu , RCu , RCu_2 , R_2Cu_7 , RCu_4 , R_2Cu_9 , RCu_5 和 RCu_6 等不同类型的化合物。当然,不是所有的轻稀土元素都能和铜生成这 8 种化合物,其中只有镱能生成 Ca_2Cu 结构的 Eu_2Cu 固、液异组成化合物。在 RCu 中当 R 为 La, Ce, Pr, Nd 和 Eu 时都具有 FeB 结构,而 SmCu 和 GdCu 却具有 CsCl 结构;其中只有 GdCu 是固、液同组成化合物,而其他都是固、液异组成化合物,从中可看到 Gd 与众不同的性质。在 RCu_2 中 R 为 Ce, Pr, Nd, Sm, Eu 和 Gd 时,都具有 $CeCu_2$ 结构,只有 $LaCu_2$ 具有 AlB_2 结构;而除 $EuCu_2$ 外都是固、液同组成化合物,这里可看到 La 和其他轻稀土元素的差异性。 R_2Cu_7 中只有 Nd_2Cu_7 和 Gd_2Cu_7 , 虽然结构还未测定,但均是固、液异组成化合物。在 RCu_4 中如 R 为 La, Ce, Pr, Nd 和 Sm 时具有 $CaZn_5$ 结构,对 $CeCu_4$ 有人提出面心立方或正交结构,对 $NdCu_4$ 亦有人提出面心立方,但 RCu_4 都是固、液异组成化合物,至于 R 为 Eu, Gd 时不存在这类化合物。 RCu_5 均为 $CaCu_5$ 结构,除 $EuCu_5$ 外,又都是固、液异组成化合物。在 RCu_6 中 R 为 La, Ce, Pr, Nd, Sm 和 Gd 存在这类化合物,而其中只有 $GdCu_6$ 是固、液异组成化合物,其余均为固、液同组成化合物。对 R_2Cu_9 来说只存在 Gd_2Cu_9 。

从上述可知,轻稀土元素的性质确实很相似,但有些元素亦表现出和其他元素在形成金属间化合物方面有较大的不同,其中以 Eu 和 Gd 最为明显, Eu 则更为突出。这些差异性和轻稀土元素本身的性质有密切关系。如 Eu, 其外层电子构型 $4f^7 6s^2$, f 层电子处于半充满,而且没有 $5d$, 还有 $6s^2$, 所以有些性质和 Ca 相似 ($4s^2$)。再从金属晶型来看,在轻稀土元素中只有 Eu 具有体心立

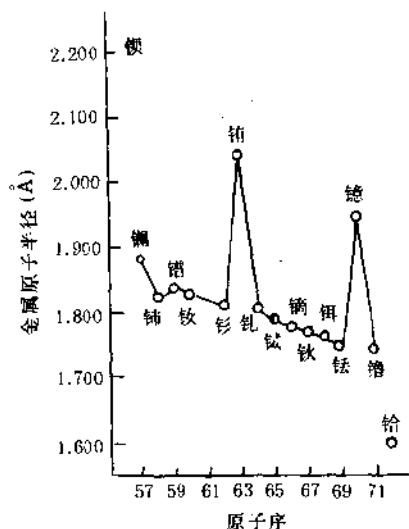


图 35-7-44 稀土金属的原子半径

方,其他元素都是六方晶型(Sm 为三方)。如再从金属元素的密度和熔、沸点来看, Eu 都和 Ca 接近而和其他轻稀土元素都离得较远。在描述稀土元素的原子序数和原子的关系图上(图 35-7-44)可以看出, Eu 处于高峰值。由此可见, Eu 和其他轻稀土元素存在不同的性质,相比之下和 Ca 在某些性质都相似。Eu 的这种特性必然会反映在和其他元素(如这里的铜)构成的体系中,这是很自然的。至于钐和镧的特殊性,同样亦能从它们的元素性质上找到原因。

注:

轻稀土-铜二元体系参考文献

- [1] S. Cirafici and A. Palenzona, *J. Less-Common Metals*, **53**, 1977, 199—203.
- [2] T. B. Rhinehammer et al, *Trans. Met. Soc. AIME.*, **230**, 1960, 1193—1198.
- [3] 顾茵珍, 刘鸿雁, 第五届溶液化学, 化学热力学、热化学及热分析论文集 1990 年。
- [4] G. Caneri, *Met. Ital.*, **23**, 1934, 803.
- [5] M. M. Carnasciali, G. A. Costa and E. A. Francechi, *J. Less-Common Metals*, **92**, 1983, 97—103.
- [6] Ch. Laks et al., *J. Less-Common Metals*, **102**, 1984, 23—28.
- [7] 顾茵珍, 宋家庆, 北京大学学报(自然科学版) **28**(2), 1990, 136—140.
- [8] Л. А. Голубков, *Мет. науки*, **6**, 1977, 180—184.

- [9] G. A. Costa and E. A. Franceschi, *J. Less-Common Metals*, **106**, 1985, 175—182.
 [10] M. M. Carnasciali, S. Cirafici and E. Franceschi, *J. Less-Common Metals*, **92**, 1983, 143—147.
 [11] A. R. Storm and K. E. Benson, *Acta Cryst*, **16**, 1963, 701—702.
 [12] K. H. J. Buschow and A. S. van der Goot, *Acta Cryst.*, **B27**, 1971, 1085—1088.
 [13] K. H. J. Buschow and A. S. van der Goot, *J. Less-Common Metals*, **20**, 1970, 309—313.
 [14] Dr. Karl A. Gschneidner, Jr., *Rare Earth Alloys*, 1961.
 [15] R. E. Walline et al., *J. Chem. Phys.*, **42**, 1965, 604.

7.4.3 相图的应用

相图研究的性质是热力学强度量,它包括熔点、沸点、蒸气压、粘度、表面张力、硬度、电阻率、密度等,涉及的内容很广。这里只局限于合金体系,而且仅从功能性材料来谈相图的应用。

1. 半导体是一门边缘技术科学,它的发展和相图研究有密切关系。人们对Ⅲ-V族元素、I-VⅢ族元素的二元体系相图进行系统测定,从中发现一系列化合物及其固溶体具有半导体性能(GaP, GaAs, InAs, InSb, CaFe 和 ZnFe 就是其中的几种),从而为半导体材料打下了基础。近年来又把它推广到三元体系或多元体系。例如,具有较好性能的激光半导体材料 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ 等。由于半导体材料往往是属于多元体系,因此要研究它的成分、结构和性能的关系,首先要研究有关体系的相平衡规律。实际上它已成为研究半导体晶体生长、材料和器件工艺、半导体中杂质和缺陷的作用、探索新型半导体材料等方面的一个重要理论根据。下面结合实例加以说明。

(1)液相外延是指从溶液中外延生长半导体单晶膜的技术。为了正确控制外延层的性质,必须知道温度、压力和各组元组成之间的关系。

配制母液时,考虑到液相外延是在冷却过程中从溶液中结晶出固相,母液应该具有该固相的饱和溶液的组成,因此相图中的液相线在这里很重要。尤其是对如 Ga-As-Al 这样的异质结激光器材料,它要求在 GaAs 衬底上液相外延生长五层不同成分的 $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ 层,而每层的组成分别为 $\text{Ga}_{0.59}\text{Al}_{0.41}\text{As}$, $\text{Ga}_{0.87}\text{Al}_{0.13}$

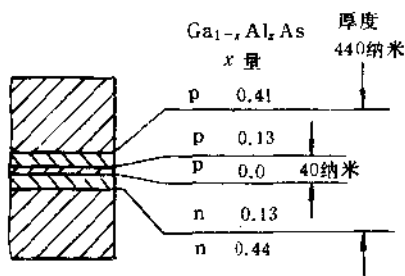


图 35.7-45 五层结构激光器对 Al, Ga, As 量的要求

As, GaAs, $Ga_{0.67}Al_{0.13}As$ 和 $Ga_{0.56}Al_{0.44}As$ 。其中第二层厚度为 200 纳米。第三层厚度为 40 纳米, 第四层厚度为 200 纳米(见图 35.7-45)。每层相应的母液组成就要根据各层生长的固相组成而定, 而实际上取决于 Ga-Al-As 三元体系中与上述固相组成互相平衡的液相组成(在液相线上)。所以, 相图是液相外延的主要物理化学基础。

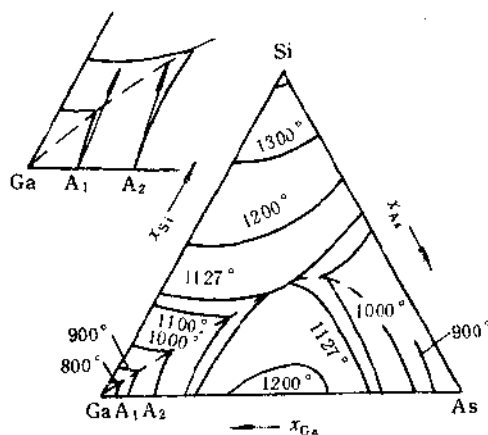


图 35.7-46 Ga-As-Si 等温线图

衬底材料的选择, 要考虑到用液相外延法生长异质结时对衬

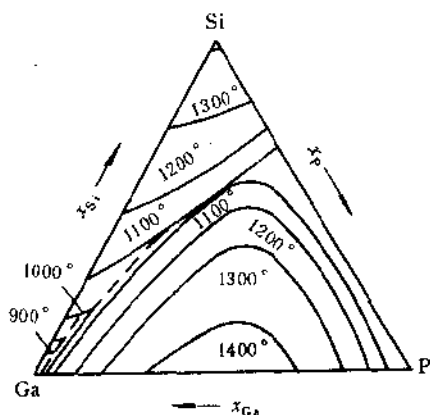


图 35.7-47 Ga-P-Si 等温线图

底材料的要求。除结构及其他物理性能外,还需考虑衬底材料在多元溶液中的稳定性。比如要从 Ga 液中用液相外延法生长异质结 GaAs 或 GaP 时,须判断用 Si 作衬底是否合适,那就一定要知道 Ga-As-Si 和 Ga-P-Si 三元等温线图(见图 35.7-46 和图 35.7-47)。母液组成相当于相应温度下 GaAs 的饱和溶液(见图 35.7-46),如在 1000°C 时相当于 A_1 点,在 900°C 时相当于 A_2 点。当母液和 Si 衬底接触时,母液组成将沿 A_1 -Si 或 A_2 -Si 直线方向变化。由图 35.7-46 可见,如温度为 1000°C, A_1 -Si 直线将会进入液相区,这就意味着 Si 衬底会不断溶解,外延不能进行。如温度为 900°C,情况将有所不同, A_2 -Si 直线将进入两相区 ($L + \text{GaAs}$),在 Si 衬底上能析出固相 GaAs,由此可见, Si/GaAs 异质外延时,只有在 $\leq 900^\circ\text{C}$ 才有可能。对于 GaP 来说,由图 35.7-47 可知,没有合适的温度能使 A-Si 直线进入两相区 ($L + \text{GaP}$),这表明这里不能用 Si 作衬底材料。实际上正是如此, GaP 的外延不是用 Si 作衬底,而往往是采用 P 或 Sn 作衬底材料。

(2) 扩散源的选择:用半导体材料制备 p-n 结时较广泛应用的技术是气相扩散。扩散源选择的原则之一是要使体系中被扩散元素(锌)的气态分压恒定,从而使样品浓度和扩散剖面图有很好的

重现性。符合这个要求的扩散源组成可从相图来确定。下面以 GaAs 中扩散锌为例,阐明扩散源组成的选择和 Ga-As-Zn 相图的密切关系。

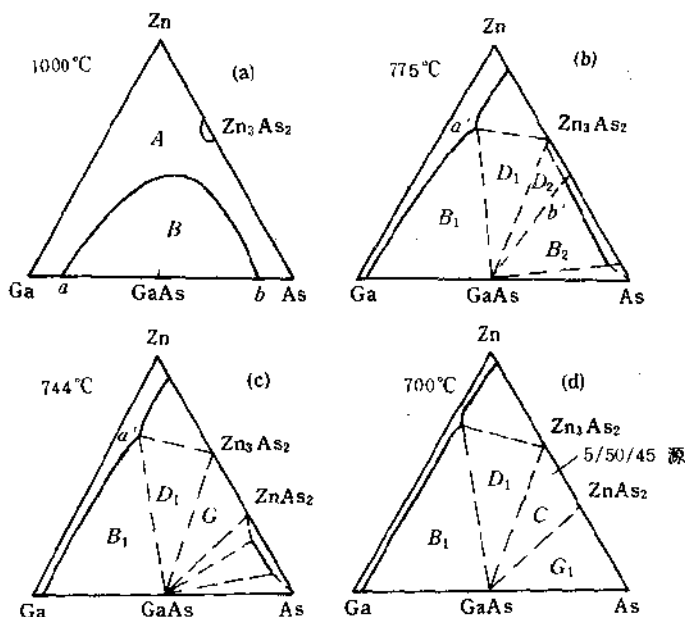


图 35.7-48 Ga-As-Zn 三元相图不同温度下等温截面(实线为液相线)

图 35.7-48(a)是 Ga-As-Zn 三元体系温度在 700—1000℃ 范围内等温截面图的示意图。如扩散源组成选在图 35.7-48(a)中的 A 区内,因处在液相区,会导致 GaAs 的分解。如其组成在 B 相区,意味着它处于液相和 GaAs 的二相区。按照相律,液相组成沿液相线变化,体系中锌蒸气的分压亦会随着变化,因此这二个相区作为扩散源都不理想。从相律可知,要使三元体系中锌蒸气分压值稳定,应选择三相区,即图 35.7-48 中 D_1 , G 和 G_1 相区。如果相区中没有液相存在,这样就能避免样品表面受液体的损伤,所以 G 相区应比 D 相区更合适。在实际工作中,选择的温度是 700℃,而

Ga:As:Zn 之比为 5:50:40(大气压%)的扩散源。它在相图中处于 G 相区。至于在 G 相区中为什么选择上述组成,是其他因素决定的。将上述组成的扩散源在 700℃ 闭管扩散 4 小时,表面锌原子浓度为 2.4×10^{23} 厘米⁻³,比用纯 Zn 作扩散源时提高三倍,结深为 5000 纳米,是用纯锌时的 1/10,而且重现性好。

2. 相图在永磁材料中的应用早在 1979 年,在研究 Nd-Fe-B 三元相图的过程中发现了一个新三元化合物 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$,具有永磁性。当时并未引起人们的注意,直到 1983 年 6 月日本住友特殊金属公司在大阪宣布,制成了名为 Neomax 新型永磁体,其主要成分由 Fe 和 Nd 以及少量 B 组成,才宣告了第三代稀土永磁(Nd-Fe-B)体的问世。以上事实有力地说明对多元合金体系的研究可以发现新的物相(如这里的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$),而新的物相会带来新的性能,为探索新的功能材料提供依据。下面将结合 Nd-Fe-B 永磁合金的制备工艺来说明它和相平衡的关系。

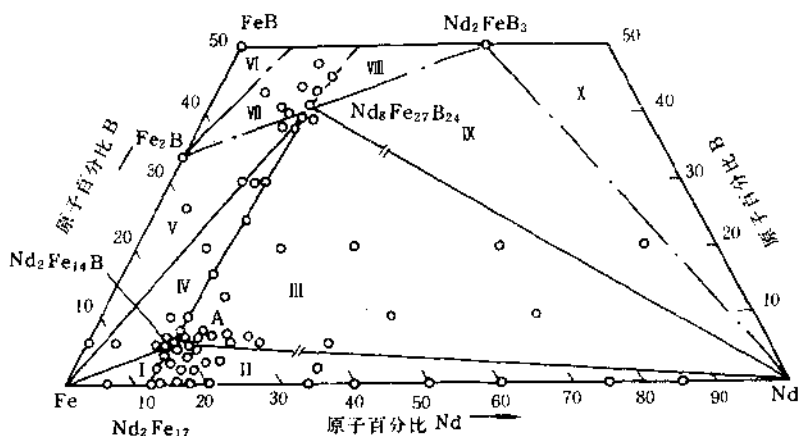


图 35.7-49 Nd-Fe-B 三元系($B \leq 50\text{at}\%$)室温截面

图 35.7-49 和图 35.7-50 是二个 Nd-Fe-B 三元体系在室温和 1000℃ 时的等温截面图。

由于永磁材料不仅要求剩余磁化强度 M_r 和矫顽力 H_c 大,而

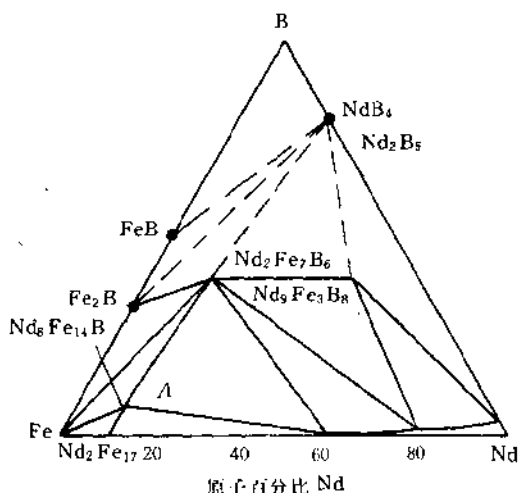


图 35.7-50 Nd-Fe-B 三元系 1000°C 等温截面

且要求最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 要大, 因此 Nd-Fe-B 型永磁材料的名义组成并不是纯化合物 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 而是接近 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 。 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 在等温截面图中位于 A, 处于三相区。这是因为要使材料得到高矫顽力需要阻止畴壁的移动。通常, 为此要调节材料的成分, 以形成磁特性不相同的两个或三个相(这里是三个相)。当然, 一定有一个具有磁性的主要物相(这里是 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), 而另外一个(或二个)则是非磁性相, 而且非磁性相最好是弥散在磁性相中。这样, 它能钉扎或俘获畴壁, 从而提高使材料退磁所需要的磁场强度(亦就是具有高的矫顽力)。从图 35.7-49 可知, 室温下材料中除主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 外还有 $\text{Nd}_6\text{Fe}_7\text{B}_6$ 和 Nd; 1000°C 时 A 除主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 以外还有 $\text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$ 和含 60 大气压 %Nd 的 (Fe) 固溶体(图 35.7-50)。从上述可知, 实际的永磁材料含有三个相: 主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和富硼相、富钕相。虽然至今对富硼相、富钕相从组成到结构研究得还不够细致和深入, 但已确知它们的存在能阻止畴壁移动, 促使晶粒长大, 富钕相在材料中还能起助烧结的作用, 所以要想得到高性能的永磁材料, 富硼相和富钕相是必不可少的。

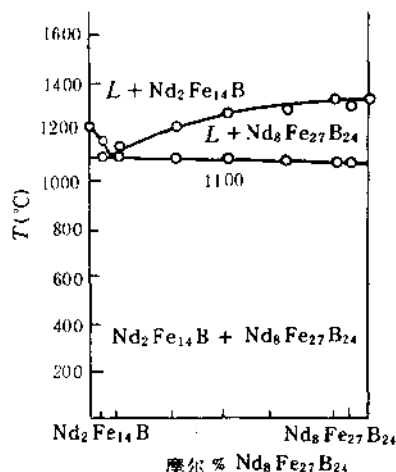


图 35.7-51 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - $\text{Nd}_8\text{Fe}_{27}\text{B}_{24}$ 二元系相图

在制备 Nd-Fe-B 永磁体时烧结温度一般不超过 1100°C ，由 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - $\text{Nd}_8\text{Fe}_{27}\text{B}_{24}$ 二元体系相图(图 35.7-51)所决定。这个体系属于简单低共熔型二元体系，低共熔温度为 1100°C 。即便在同一温度下进行烧结，晶粒长大还和烧结时间有关。所以，在给定的烧结温度下，还有一个最佳烧结时间，这点在制备永磁材料时亦不能忽略。

粉末冶金的最高温度往往在 1000°C 左右。在 Nd-Nd₂Fe₁₄B-Nd₈Fe₂₇B₂₄ 三元体系中三元低共熔反应为 $\text{L} \xrightarrow{617^\circ\text{C}} \text{Nd} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_8\text{Fe}_{27}\text{B}_{24}$ 低于 Nd-Fe 二元体系低共熔温度 647°C 。在 Nd-Nd₂Fe₁₄B-Nd₈Fe₂₇B₂₄ 体系内容易形成非晶，而且在 1000°C 左右高温烧结后原子无序度增加，因此制备 Nd-Fe-B 永磁材料还需经过回火热处理。它的作用是使非晶部分进行晶化，并能促使富 Nd 相分布得更均匀，从而使原子有序度增加，晶格亦更加完整。回火热处理温度在 600°C 左右为宜。

3. 利用相变的某些特性制备材料。当温度、压力、组成等参数改变时，体系往往会发生相应的相变。相变的种类不同，相变前、后物相的性质亦有很大差别。当然，即使是同一类相变，由于组分、组成和条件不同性质也会有所不同。下面结合形状记忆合金，说明如何利用相变的某些特性来制备具有特殊功能的材料。

形状记忆合金是指能“记忆”它在高温相状态下的形状合金，而不管它在低温下如何变形。只要加热，就会很快恢复到原来的高温状态下的形状。这类合金为什么会有这种性质呢？只要观察一下合金的相图就会发现，有不少物相的晶体结构在高温下与

低温时不同。这种晶型变化的机制大致可分为扩散型和无扩散型两类。前一类相变是晶体中每个原子通过扩散过程向新的晶格位置移动来完成的；后一类相变扼要地可认为是晶体中原子形成大集团，一齐向新的晶格位置移动来完成的。按前一类机制产生的新的低温相，不但其晶格与高温相不同，而且两者的合金元素浓度也不一样。按后一种机制产生的低温相，其晶格虽亦和高温相不同，但合金元素在两者中浓度相同。这类相变称为马氏体相变（或称剪切型相变）。马氏体相变与一般相变相比有着许多特点，例如马氏体相变具有非热激活性，在相变的同时会发生热滞后，相变所产生的晶体和原来的母晶有一定的位向关系，一般是沿母晶特定的晶面而成长成片状或透镜状，相变速度很大等等。

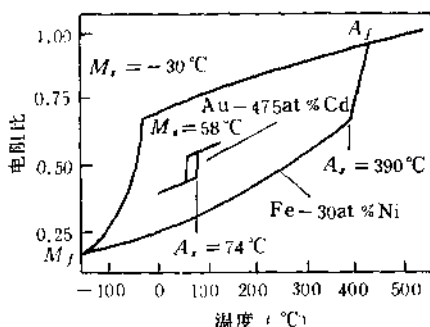


图 35.7-52 Fe-Ni 合金与 Au-Cd 合金的马氏体相变温度的比较

上面是一张比较 Fe-Ni 合金与 Au-Cd 合金马氏体相变温度的图(图 35.7-52)。图中的 M_s 点是马氏体相变的起始温度，它不因冷却速度的改变而变化。若在 M_s 温度下，不进一步冷却就不能使相变达到完全，这种性质称为马氏体相变的非热激活性，相变大致要继续到温度 M_f 。马氏体相变温度在 M_s 和 M_f 之间。这种马氏体相变的逆相变的起始温度为 A_s ，终止温度为 A_f 。如图 35.7-52 所示， A_s 和 M_s 温度之差即马氏体相变的热滞后。Fe-30 大气压 % Ni 合金中 A_s 和 M_s 温度之差达 420°C，表明这种合金热滞后明显。但是，有的合金，如 Au-Cd 合金，它的热滞后非常小 (A_s 和 M_s 温

度接近),这意味着只要冷却或加热即可发生可逆性马氏体相变。这种情况称热弹性马氏体相变。形状记忆合金就是具有热弹性马氏体相变的合金。

在表 7.14 中列出了各种形状记忆合金的相变温度和基体相的晶体结构,其中 Ti-Ni 合金的 M_s 和 A_s 的温度差只有十几度。值得注意的是,当其中 Ni 含量从 50 大气压%增加到 51 大气压%时, M_s 和 A_s 值会各降低 90℃,由此可见,Ti-Ni 合金不仅热滞后小,而且只要稍微改变一下合金元素的浓度,相应的热弹性马氏体相变温度就会随着有较大的变化,就能在较大的温度范围内使用,所以它是很好的形状记忆合金。

表 35.7-14 各形状记忆合金的相变温度和基体相的晶体结构

合金系	组成	$M_s(^\circ\text{C})$	$A_s(^\circ\text{C})$	基体相晶体结构
Ti-Ni	Ti-50Ni(at%)	60	78	B_2
	Ti-51Ni(at%)	-30	-12	B_2
Ni-Al	Ni-36.6Al(at%)	60 ± 5	—	B_2
Ag-Cd	Ag-45.6Cd(at%)	-74	-80	B_2
Au-Cd	Au-47.5Cd(at%)	58	74	B_2
Cu-Al-Ni	Cu-14.5Al-4.4Ni(wt%)	-140	-109	DO_3
	Cu-14.1Al-4.2Ni(wt%)	2.5	20	DO_3
Cu-Au-Zn	Au-21Cu-49Zn(at%)	-153	—	Heusler
	Au-29Cu-45Zn(at%)	57	—	Heusler
Cu-Sn	Cu-15.3Sn(at%)	-41	—	DO_3
Cu-Zn	Cu-39.8Zn(at%)	-120	—	B_2
In-Ti	In-21Ti(at%)	60	55	FCC
In-Cd	In-4.4Cd(at%)	40	50	FCC
Ti-Ni-Cu	Ti-20Ni-30Cu(at%)	80	85	B_2
Ti-Ni-Fe	Ti-47Ni-3Fe(at%)	-90	-72	B_2
Cu-Zn-Al	Cu-27.5Zn-4.5Al(wt%)	-105	—	B_2
	Cu-13.5Zn-8Al(wt%)	146	—	B_2

当合金(如 TiNi)处于马氏体低温相状态时,质地很柔软,易加工成各种形状。从晶体结构来看,马氏体可形成 24 种不同取向的变体,这些变体之间的界面是很易移动的。在外力作用下,通过变体间界面的移动,有利取向的变体长大,不利取向的变体收缩,

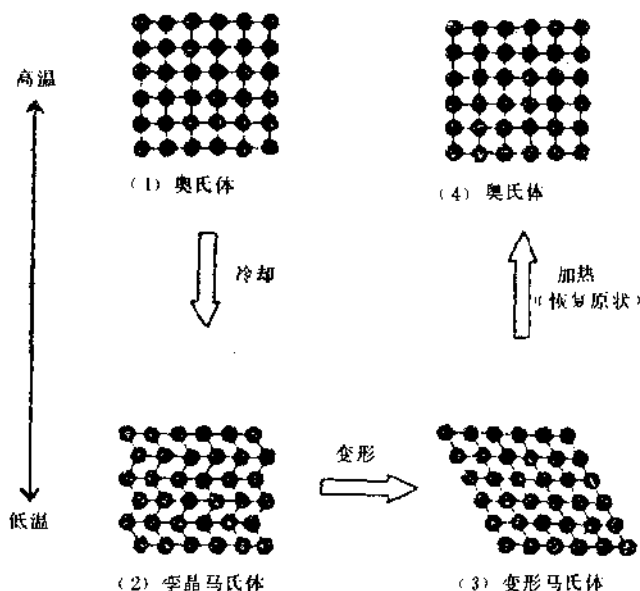


图 35.7-53 形状记忆过程中晶体结构变化的示意图

从而来完成形变。一旦加热,便沿与前面相反方向变形,使其处于高温状态。在图 35.7-53 和图 35.7-54 中分别描述了 TiNi 合金 (Nitinol) 形状记忆过程中晶体结构变化和月面天线的制作和相变过程。

卫星上应用的天线就是采用记忆合金制成的,合金材料为 TiNi。先将处于马氏体状态的 TiNi 合金丝(剪断、焊接)制成天线(伞状)而后压成小团,将伞尖焊在卫星表面上。当卫星飞至预定轨道后,依靠太阳照射所起的加热作用,通达逆相变使 TiNi 合金恢复原来形状,从而使弯曲的丝伸展成伞状天线,即可开始工作(见图 35.7-54)。这种相变不仅适用于宇航材料,而且适用于体积大而不便运输的物体。

此外,具有热弹性马氏体相变的这类合金还可用作铆钉和接头。由于这种铆钉和接头的铆接力很大,接头严密,现已应用于 F-14 喷气战斗机中的液压系统上。将来有望能在核能工业中远距离

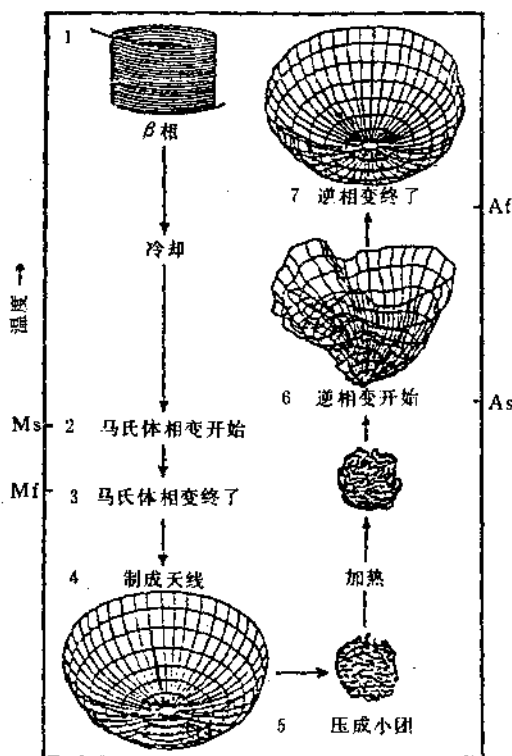


图 35.7-54 Nitinol 月面天线的制作与相变过程

操作的组装中使用。

合金相图应用的范围是很广的,上面只介绍了相平衡和相图知识在几种功能材料中的应用。为什么金属间化合物和功能金属材料有密切关系?一是金属间化合物中的原子之间是有规则排列的;二是金属间化合物处于金属和半导体、金属晶体和离子晶体之间的性质,使金属间化合物必然会在以自由电子为主要作用的半导体、磁性、超导体等领域出现很多新型材料。当能较好地制造单晶的金属间化合物时,就能进一步了解金属间化合物性质,亦就是对相变和伴随相变的各种性质进行系统深入研究后,必然会有更

多、更好的功能性金属材料的出现。

参 考 文 献

- [1] T. B. Massalski, Binary alloy Phase Diagrams, A. S. M. Metals, Park Ohio, (1986).
- [2] Wisniak, Jaime, Phase Diagrams (a literature source book) Amsterdam, Elsevier, (1981Pt. A-B, 1986).
- [3] Hansen, Constitution of Binary, Alloy, McGraw-Hill, New York, 1958.
- [4] R. P. Elliott, Constitution of Binary Alloy First Supplement, McGraw-Hill, New York, 1965.
- [5] F. A. Shunk, Constitution of Binary Alloy, Second Supplement McGraw-Hill, New York, 1969.
- [6] Landolt-Börnstein, Strukturdaten der Elemente und Inter-Metallischen Phasen, Band6/Volume 6.
- [7] I. D. H. Donnay, Crystat DATA, Third Ed., Helen, M. Ondik, Determinative Tables, Volume 2. Inorganic Compounds, 1973.
- [8] D. R. Karl, A. Gschneidner, Jr. Rare Earth Alloys, D. Van Nostrand Company, INC. (1961)
- [9] L. S. Darken, R. W. Gurry, Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill Book Company INC, New York, 1953.
- [10] J. H. Westbrook (editor), Intermetallic Compounds, 1967.
- [11] 顾蕊珍、叶于浦, 相平衡和相图基础, 北京大学出版社, 1991.
- [12] 周公度, 结构化学基础, 北京大学出版社, 1989.
- [13] P. 哈森著, 肖纪美等译, 物理金属学, 科学出版社, 1984.
- [14] 虞觉奇等编译, 二元合金状态图集, 上海科学技术出版社, 1987.
- [15] 竹内荣著, 张名大等译, 功能金属材料, 辽宁科学技术出版社, 1988.
- [16] 马兹希拉特著, 赖和怡等译, 合金扩散和热力学, 冶金工业出版社, 1984.
- [17] 徐祖耀, 金属学原理, 上海科学技术出版社, 1964.
- [18] 徐祖耀, 相变原理, 科学出版社, 1988.

35.8 计算技术在相平衡研究中的应用

计算技术在相平衡研究中的应用,主要指依据化学热力学原理和相应参数计算物质的平衡性质,亦包括通过计算,处理各种平衡性质之间的相互关系。

这里的平衡性质是广义的,泛指属状态函数的有关热力学变量。它们的相互关系则泛指在给定条件下这些变量之间的变化规律。

这些变量及其间的变化规律,有时用数据表的形式表达,有时用图形表达,可统称为相平衡信息。相平衡信息是研究物质状态和进行材料设计及工艺设计的重要依据。若用图形表达,可有:用来表示体系相状态随温度、压力和成分变化的相图;用来表示相稳定趋势的优势区图;以及用来表示诸如自由焓、熵、元素或分子的化学位、活度、蒸气压等热力学变量变化关系的所谓热力学参数状态图或性质图等等。有时把所有表达上述变化关系的图形统称为广义的相图。这时,广义的相图实际上就成为相平衡信息的总称。

相平衡研究包括测定与表达热力学理论分析和相平衡信息。原则上讲,后者应该是前者分析计算结果的不同形式的表达。人们对这种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;而相平衡信息,特别是相图的获得,则主要依赖于实验测定。其原因是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,通常相平衡的热力学计算都比较复杂,计算工作量相当大,阻碍了这方面工作的进展。70年代以后,电子计算机的应用为此提供了有力的工具,通过计算使相平衡的热力学理论研究与相平衡

的测定和表达统一地联系起来^[2]。

8.1 物相平衡的热力学依据

8.1.1 热力学主要关系式

热力学属唯象科学。它以能量在转化过程中的两条基本定律为基础,研究物质及其能量在各种变化过程中物性的变化及其相互关系。

对于均匀物质系,表达上述变化的基本热力学关系式有:

$$dU = TdS - pdV \quad (8.1-1)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (8.1-2)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (8.1-3)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (8.1-4)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (8.1-5)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (8.1-6)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (8.1-7)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (8.1-8)$$

前四个公式是状态函数 U, H, F, G 的全微分公式。后四个公式是利用全微分性质得到的所谓麦克斯韦(Maxwell)关系式。其中温度 T 、压力 p 和体积 V ,通常都可以通过实验直接测量;且常被取作观测条件而加以控制,它们是描述状态的参量。另一些量,如内能 U 、熵 S 、焓 $H \equiv U + pV$,自由能 $F \equiv U - TS$ 和自由焓 $G \equiv H - TS$,它们通常都是状态参量的函数,可由实验间接测量,或由统计方法确定。

一个给定的物质系统可以有多个状态参量,而其独立的状态参量的数目则是确定的,比方说是 n 个。在全部状态参量中挑选哪 n 个作为独立变量,其余的作为它们的函数,其选择则有一定的任

意性。

当独立的状态参量选定后,可找到一个以这些状态参量表达的状态函数,从它能得到全部的热力学性质。这个函数则称为该物系的热力学特征函数。

例如一个粒子数不变、单相、与外界只有膨胀功交往的物系,根据第一定律有

$$dU = TdS - pdV$$

由于 dU 是全微分,若以 S 和 V 作为独立变量,则由上式知

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

和 U 一样, T 和 p 也是 S, V 的函数。从左式可解出 $S=S(T, V)$, 代入右式后则可求出物态方程 $p=p(T, V)$ 。将 $S(T, V)$ 代入 $U(S, V)$, 可有 $U(T, V)$, 据此则能进一步求出定容热容

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

和定压热容

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

以上说明,以 S, V 为独立变量的函数 $U(S, V)$ 可以表征该物系的全部热力学性质。它是一个特征函数,而 S, V 则是特征变量。

同理可以阐明,以 T, V 为独立变量的函数 $F(T, V)$, 以 T, p 为独立变量的函数 $G(T, p)$, 以 S, p 为独立变量的函数 $H(S, p)$, 皆为特征函数。也可把它推广到物系和外界不只是膨胀功交往,或(和)粒子数可变的情况。

从特征函数的概念里不难理解,一个物相的特征函数是获得该物相全部热力学性质(包括相平衡)的前提。它对相平衡计算是很重要的。

8.1.2 相平衡判据

相平衡判据取自热力学第二定律。

(1) 孤立系统。第二定律在孤立系统中表述为 $(dS)_{U,V} > 0$, 亦称熵增定律。它表示孤立系统中任何不可逆变化皆引起熵增。熵达到极大值, 则系统居于平衡态。因此, 熵达极大值是孤立系统的平衡判据。

在相平衡判据中, 直接使用熵函数是不方便的。下面考虑将其转换为比较具体的平衡条件。

设一个体积 V 、内能 U 和总摩尔数 n 都不变的孤立系统, 现将其任意划分为 1, 2 两个部分, 例如是两个相。各部分相应应有 V_1, n_1, U_1 和 V_2, n_2, U_2 。显然, 应满足关系式

$$V_1 + V_2 = V, \quad n_1 + n_2 = n, \quad U_1 + U_2 = U$$

系统的熵为

$$S = S_1(V_1, n_1, U_1) + S_2(V_2, n_2, U_2)$$

今令各相的 U, n, V 在平衡态附近作微小变动。在孤立系统中, 这些变动的约束条件有

$$\delta V_1 + \delta V_2 = 0, \quad \delta n_1 + \delta n_2 = 0, \quad \delta U_1 + \delta U_2 = 0$$

熵在平衡态邻域的一级变动项为

$$\begin{aligned} \delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = & \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \delta U_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \delta V_1 + \frac{\partial S_1}{\partial n_1} \delta n_1 \right) \\ & + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \delta U_2 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \delta V_2 + \frac{\partial S_2}{\partial n_2} \delta n_2 \right) \end{aligned}$$

另外, 由于 dS 为全微分, 有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$$

分别代入上式的两相中, 并注意到变动的约束条件, 则有

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V_1 + \left(\frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1} \right) \delta n_1$$

利用极值条件 $\delta S = 0$, 由于 $\delta U_1, \delta V_1$ 和 δn_1 皆独立变动, 不为 0, 故必有

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2$$

这表明, 在平衡时, 系统内两相间的温度、压强和化学位必须相等。

自然,这也是相平衡判据。

(2)等温、等容且粒子数恒定的系统。第二定律在这样的系统中表述为

$$-(dF)_{T,v} \geq 0$$

表明任何不可逆变化都将使自由能 F 降低。降至最小值,系统则达到平衡。所以自由能最小,是这种系统的相平衡判据。

与对孤立系统的讨论相似,可利用极值条件,得到相平衡的具体条件

$$p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2$$

而温度相同是作为初始条件给出的。这样,此系统相平衡的具体条件和孤立系统相同,即达到相平衡时,系统内两相间的温度、压强和化学位必须相等。

(3)等温、等压且粒子数恒定的系统。第二定律在这样的系统中表述为

$$-(dG)_{T,p} \geq 0$$

表明任何不可逆变化都将使自由焓 G 降低。降至最小值,系统则达到平衡。所以自由焓最小,是这种系统的相平衡判据。

也与对孤立系统的讨论相似,可利用极值条件,得到相平衡的具体条件

$$\mu_1 = \mu_2$$

而温度相同、压强相同是作为初始条件给出的。这样,此系统相平衡的具体条件,也和孤立系统相同,即达到相平衡时,系统内两相间的温度、压强和化学位必须相等。

(4)平衡的稳定性^[1]。上面对孤立系统、等温等容系统和等温等压系统分别依据 $(dS)_{U,v} \geq 0$, $-(dF)_{T,v} \geq 0$ 和 $-(dG)_{T,p} \geq 0$ 讨论了各该系统的平衡判据。它们依次为熵值最大、自由能最小和自由焓最小。并分别利用极值条件,得出诸系统具体的相平衡条件皆为物相之间的温度、压强和化学位相等。在利用极值条件时,仅使用了一级微变量等于零,显然这并不区分极大或极小。因此,所得的具体平衡条件是必要的,但并不能充分判定平衡能否实现。必要

时还需使用二级微变量来排除不稳定的平衡。这一问题在相平衡计算中的实际意义在于:当以化学位相等为相平衡判据时,还应有检验平衡稳定性的步骤。

8.1.3 相律

相律是一个普遍适用于相平衡体系的规律,它给出了多元复相体系的普遍平衡条件,表达为

$$f = N - \Phi + 2$$

式中 f 表示变量总数与约束方程总数之差数,是决定整个体系状态的独立变量个数,称为体系的自由度; N 为组元数; Φ 为体系中相的数目; 2 乃考虑了 T 和 p 两个变量。

在相平衡计算中,相律具有重要作用。例如,必须给予足够的条件使 $f=0$ 才能进行计算;一个体系给出后,可能出现的相的组合必须遵循相律等。此外,根据相律导出的相区接触法则,对相平衡计算及其结果的综合都有重要作用。

8.2 二元系相图计算

组成二元系的两个纯组元,以及二元相的热力学特征函数若已知,便可通过相平衡计算获得二元相图。这里所谓二元相有两种类型:一为成分固定的化合物;二为成分可变动的溶体相。后者可以是液溶体,也可以是固溶体。当只考虑凝聚态时,特征函数通常选择自由焓 G 。

对纯组元或成分固定的化合物来说, G 只是 T 的函数;对于溶体, G 应是 T 和成分的函数。只有当含有气态或虽皆凝聚态但压力很大时,才考虑压力的影响。

它们的函数形式取决于各该相的热力学模型。这里扼要介绍二元系热力学模型及相图计算的根据和方法

8.2.1 热力学模型^[3]

1. 温度关系式

纯组元或固定成分化合物 j 的自由焓 G , 可用一组温度函数表达。例如, 当不包含磁有序或化学有序时, j 的 C_p 可表示为

$$C_{p,j} = m_{j3} + m_{j4}T + m_{j5}T^{-2} + m_{j6}T^2 + m_{j7}T^3 + \dots \quad (8.2-1)$$

它们的焓 H 和熵 S 可表达为

$$H_j = H_j(T_0) + \int_{T_0}^T C_{p,j} dT; \quad S_j = S_j(T_0) + \int_{T_0}^T (C_{p,j}/T) dT$$

从积分常数 $H_j(T_0)$ 和 $S_j(T_0)$ 可得到另外两个系数 m_{j1} 和 m_{j2} 。根据 $G = H - TS$ 可得到 G 。这样便可获得具有相同系数的 C_p, H, S 和 G 的表达式, 只是它们与温度各具有不同的函数关系:

$$\begin{aligned} C_p &= m_3 + m_4T + m_5T^{-2} + m_6T^2 + m_7T^3 \\ H &= m_1 + m_3T + m_4T^2/2 - m_5T^{-1} + m_6T^3/3 + m_7T^4/4 \\ S &= m_2 + m_3\ln T + m_4T - m_5T^{-2}/2 + m_6T^2/2 + m_7T^3/3 \\ G &= m_1 - m_2T + m_3T(1 - \ln T) - m_4T^2/2 - m_5T^{-1}/2 \\ &\quad - m_6T^3/6 - m_7T^4/12 \end{aligned} \quad (8.2-2)$$

2. 压力关系式

原则上讲, 压力的关系取决于状态方程。通常视气相为理想溶液, 只考虑混合熵的影响; 对于凝聚相则忽略压力的影响。当高压时, 凝聚相的热力学参数(例如温度函数的参数 m_i) 可视为压力的线性二阶函数。

3. 成分关系式

二元系的溶体相的自由焓 G 不仅是温度的函数, 且与成分有关。对一个置换式溶体来说, 一般表达为

$$G = X_1 {}^0G_1 + X_2 {}^0G_2 + RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) + {}^E G$$

式中 $X_1, {}^0G_1$ 和 $X_2, {}^0G_2$ 分别表示组元 1、组元 2 的摩尔分数与纯组元自由焓, ${}^E G$ 为过剩项, 或称过剩自由焓。理想溶体 ${}^E G$ 等于 0。

过剩自由焓 $^E G$ 系成分的函数,函数形式由不同的模型给出,通常有以下形式:

$$^E G = X_1 X_2 \sum_{i=0}^n A_i X_2^i \quad (8.2-3)$$

$$^E G = X_1 X_2 \sum_{i=0}^n B_i (X_1 - X_2)^i \quad (8.2-4)$$

$$^E G = X_1 X_2 \sum_{i=0}^n C_i X_1^{n-i} X_2^i \quad (8.2-5)$$

$$^E G = X_1 X_2 \sum_{i=0}^n D_i P_i(X_1 - X_2) \quad (8.2-6)$$

它们依次是以单一成分 X_2 为自变量的多项式、以两组元成分差 $(X_1 - X_2)$ 为自变量的多项式、以两组元成分 X_1 和 X_2 为自变量的齐次多项式以及以两组元成分差 $(X_1 - X_2)$ 为自变量的勒让德(Legendre)多项式。 A_i, B_i, C_i 和 D_i 是各模型不同阶数的参数。式中 $P_i(X_1 - X_2)$ 是以 $(X_1 - X_2)$ 为自变量、阶数为 i 的函数。诸式中皆有 $X_1 X_2$ 一项,当纯组元时可使过剩项消失。

上述诸模型,若 $n=0$ 则为规则溶体。这时的 A_0 或 B_0, C_0, D_0 可赋予一定的物理意义,称其为溶体组元的交互作用参数。当溶体为1摩尔原子时,例如 A_0 可表达为:

$$A_0 = Z N_0 v \quad v = (2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})/2$$

u_{AA}, u_{BB} 和 u_{AB} 表示最近邻原子为 $A-A, B-B$ 和 $A-B$ 时的键合能量。 Z 为配位数。不难看出, v 为用两个 $A-B$ 键置换各一个 $A-A$ 键和 $B-B$ 键时,引起能量变化的一半。亦称互换能。这时, $^E G$ 或者 A_0 的符号由 v 决定。异类原子间的键合能量(注意,相对于离散态皆为负值)与同类原子间比较,若前者更低,此时 v 为负值,表明异类原子间具有相对更大的引力,以致在溶体中发生短程有序。反之,若后者更低,此时 v 为正值,表明同类原子间具有相对更大的引力,以致在溶体中发生同类原子偏聚,甚至发生溶体两相分离(或称溶体产生了溶解间隙)。

诸模型中的参数 A_i, B_i, C_i 和 D_i ,亦可参照前述的温度关系式表示为温度的函数。

8.2.2 相图计算

由相律知道,在二元系中,不计压力影响,当平衡时,相的最多数目为3,且此时自由度为0,平衡成分皆系不变点。这些不变点都是相关的两相区的交点。因此,在二元系中相平衡的计算,主要是计算两相区的平衡。

1. 二元系两相平衡的热力学表达

前已指出,相平衡的依据为自由焓最小,或诸组元在各相中的化学位相等。当处理两相平衡时,采用后者更为方便。

有组元1和2组成的二元系,试讨论此系统中 α 和 β 相的两相平衡。设两个相的摩尔自由焓分别为

$$G_m^\alpha = X_1^{\alpha 0} G_1^\alpha + X_2^{\alpha 0} G_2^\alpha + RT \{ X_1^\alpha \ln X_1^\alpha + X_2^\alpha \ln X_2^\alpha \} + {}^E G_m^\alpha \quad (8.2-7)$$

$$G_m^\beta = X_1^{\beta 0} G_1^\beta + X_2^{\beta 0} G_2^\beta + RT \{ X_1^\beta \ln X_1^\beta + X_2^\beta \ln X_2^\beta \} + {}^E G_m^\beta \quad (8.2-8)$$

由于 $X_1 + X_2 = 1$,上式中的成分变量可仅用 X_2 表示。它们的偏克分子量 G_1 和 G_2 (亦即化学位 μ_1 和 μ_2)可根据下式求出:

$$G_1 = G_m - X_2 \frac{dG_m}{dX_2}$$

$$G_2 = G_m + (1 - X_2) \frac{dG_m}{dX_2}$$

这样,两组元分别在两相中的化学位为

$$\begin{aligned} G_1^\alpha &= {}^0G_1^\alpha + RT \ln X_1^\alpha + {}^E G_1^\alpha \\ G_2^\alpha &= {}^0G_2^\alpha + RT \ln X_2^\alpha + {}^E G_2^\alpha \\ G_1^\beta &= {}^0G_1^\beta + RT \ln X_1^\beta + {}^E G_1^\beta \\ G_2^\beta &= {}^0G_2^\beta + RT \ln X_2^\beta + {}^E G_2^\beta \end{aligned} \quad (8.2-9)$$

平衡时

$$G_1^\alpha = G_1^\beta; \quad G_2^\alpha = G_2^\beta$$

故有

$${}^0G_1^\alpha + RT \ln X_1^\alpha + {}^E G_1^\alpha = {}^0G_1^\beta + RT \ln X_1^\beta + {}^E G_1^\beta \quad (8.2-10)$$

和

$$^{\circ}G_2^{\alpha} + RT \ln X_2^{\alpha} + {}^E G_2^{\alpha} = {}^{\circ}G_2^{\beta} + RT \ln X_2^{\beta} + {}^E G_2^{\beta} \quad (8.2-11)$$

上两式中 α 和 β 相的自由焓 G 为已知时, $^{\circ}G_1^{\alpha}$, $^{\circ}G_1^{\beta}$, $^{\circ}G_2^{\alpha}$ 和 $^{\circ}G_2^{\beta}$ 系温度 T 的函数; ${}^E G_1^{\alpha}$, ${}^E G_1^{\beta}$, ${}^E G_2^{\alpha}$ 和 ${}^E G_2^{\beta}$ 系温度 T 和成分 X_2 的函数。不难看出, 在给定温度的情况下, 又由于 $X_1^i + X_2^i = 1 (i = \alpha, \beta)$, 上两式是 X_2^{α} 和 X_2^{β} 为待定量的二元非线性方程组。在一系列温度下解此方程组, 便可获得两相区的共轭平衡线。

2. 计算方法

可以解二元非线性方程组的数值计算方法较多, 现以牛顿-瑞普逊(Newton-Raphson)方法为例, 处理二元系的两相平衡。

将上述化学位相等导出的两个方程(8.2-10)、(8.2-11)改写为

$$F_1(X_2^{\alpha}, X_2^{\beta}) = {}^{\circ}G_1^{\beta} - {}^{\circ}G_1^{\alpha} + {}^E G_1^{\beta} - {}^E G_1^{\alpha} + RT \ln \frac{X_1^{\beta}}{X_1^{\alpha}} = 0 \quad (8.2-12)$$

和

$$F_2(X_2^{\alpha}, X_2^{\beta}) = {}^{\circ}G_2^{\beta} - {}^{\circ}G_2^{\alpha} + {}^E G_2^{\beta} - {}^E G_2^{\alpha} + RT \ln \frac{X_2^{\beta}}{X_2^{\alpha}} = 0 \quad (8.2-13)$$

设有近似值 ${}^n X_2^{\alpha}$ 及 ${}^n X_2^{\beta}$, 与真值的误差为 ${}^n \epsilon^{\alpha}$ 及 ${}^n \epsilon^{\beta}$ 。代入上式则有

$$F_1({}^n X_2^{\alpha} + {}^n \epsilon^{\alpha}, {}^n X_2^{\beta} + {}^n \epsilon^{\beta}) = 0,$$

$$F_2({}^n X_2^{\alpha} + {}^n \epsilon^{\alpha}, {}^n X_2^{\beta} + {}^n \epsilon^{\beta}) = 0$$

以泰勒公式展开, 并忽略 ϵ 二次以上的项, 则得

$$F_1({}^n X_2^{\alpha}, {}^n X_2^{\beta}) + {}^n \epsilon^{\alpha} \frac{\partial F_1}{\partial X_2^{\alpha}} + {}^n \epsilon^{\beta} \frac{\partial F_1}{\partial X_2^{\beta}} = 0$$

和

$$F_2({}^n X_2^{\alpha}, {}^n X_2^{\beta}) + {}^n \epsilon^{\alpha} \frac{\partial F_2}{\partial X_2^{\alpha}} + {}^n \epsilon^{\beta} \frac{\partial F_2}{\partial X_2^{\beta}} = 0$$

解此方程组, 可得

$${}^n\epsilon^\alpha = \frac{\begin{vmatrix} -F_1 & \frac{\partial F_1}{\partial X_2^\beta} \\ -F_2 & \frac{\partial F_2}{\partial X_2^\beta} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial X_2^\alpha} & \frac{\partial F_1}{\partial X_2^\beta} \\ \frac{\partial F_2}{\partial X_2^\alpha} & \frac{\partial F_2}{\partial X_2^\beta} \end{vmatrix}}$$

和

$${}^n\epsilon^\beta = \frac{\begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial X_2^\alpha} & -F_1 \\ \frac{\partial F_2}{\partial X_2^\alpha} & -F_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial X_2^\alpha} & \frac{\partial F_1}{\partial X_2^\beta} \\ \frac{\partial F_2}{\partial X_2^\alpha} & \frac{\partial F_2}{\partial X_2^\beta} \end{vmatrix}}$$

由此,可取 $n+1$ 的近似值

$$\begin{aligned} {}^{n+1}X_2^\alpha &= {}^nX_2^\alpha + {}^n\epsilon^\alpha \\ {}^{n+1}X_2^\beta &= {}^nX_2^\beta + {}^n\epsilon^\beta \end{aligned}$$

如此反复迭代,直至第 n 次近似值 ${}^nX_2^\alpha$, ${}^nX_2^\beta$ 的误差 ${}^n\epsilon^\alpha$, ${}^n\epsilon^\beta$ 小于规定的数值为止。这时的 ${}^nX_2^\alpha$, ${}^nX_2^\beta$ 即相应温度的平衡成分。获得各温度下的两相平衡成分,便可得到二元相图。

8.2.3 Cu-Ni 二元相图计算示例

Cu-Ni 二元系是一个比较简单的液、固态都完全互溶的体系。Cu, Ni 在固态皆面心立方结构。下面是经过热力学评估得到的一组特征函数。所有数据皆采用 SI 单位。

Cu, Ni 各以其面心立方固相为参考态,有

$${}^0G_{\text{Cu}}^{\text{PCC}} = 0; \quad {}^cG_{\text{Cu}}^{\text{Liq}} = 13054 - 9.623 * T$$

$${}^0G_{\text{Ni}}^{\text{FCC}}=0; \quad {}^0G_{\text{Ni}}^{\text{Liq}}=17614.64-10.209 * T$$

$$E_{\text{Cu}}^{\text{FCC}}=X_{\text{Cu}}^{\text{FCC}} * X_{\text{Ni}}^{\text{FCC}} * (7050.5+1.9244 * T \\ -(4581.5-2.1336 * T) * (X_{\text{Cu}}^{\text{FCC}}-X_{\text{Ni}}^{\text{FCC}}))$$

$$E_{\text{Cu}}^{\text{Liq}}=X_{\text{Cu}}^{\text{Liq}} * X_{\text{Ni}}^{\text{Liq}} * (5439.5+3.5982 * T \\ -(4581.5-2.1338 * T) * (X_{\text{Cu}}^{\text{Liq}}-X_{\text{Ni}}^{\text{Liq}}))$$

FCC 和 Liq 两相的摩尔自由焓分别为:

$$G_{\text{m}}^{\text{FCC}}=R * T * (X_{\text{Cu}}^{\text{FCC}} * \ln X_{\text{Cu}}^{\text{FCC}}+X_{\text{Ni}}^{\text{FCC}} * \ln X_{\text{Ni}}^{\text{FCC}}) \\ +X_{\text{Cu}}^{\text{FCC}} * X_{\text{Ni}}^{\text{FCC}} * (7050.5+1.9244 * T \\ -(4581.5-2.1336 * T) * (X_{\text{Cu}}^{\text{FCC}}-X_{\text{Ni}}^{\text{FCC}}))$$

和

$$G_{\text{m}}^{\text{Liq}}=X_{\text{Cu}}^{\text{Liq}} * (13054-9.623 * T)+X_{\text{Ni}}^{\text{Liq}} * (17614.64 \\ -10.209 * T)+R * T * (X_{\text{Cu}}^{\text{Liq}} * \ln X_{\text{Cu}}^{\text{Liq}}+X_{\text{Ni}}^{\text{Liq}} * \ln X_{\text{Ni}}^{\text{Liq}}) \\ +X_{\text{Cu}}^{\text{Liq}} * X_{\text{Ni}}^{\text{Liq}} * (5439.5+3.5982 * T-(4581.5 \\ -2.1338 * T) * (X_{\text{Cu}}^{\text{Liq}}-X_{\text{Ni}}^{\text{Liq}}))$$

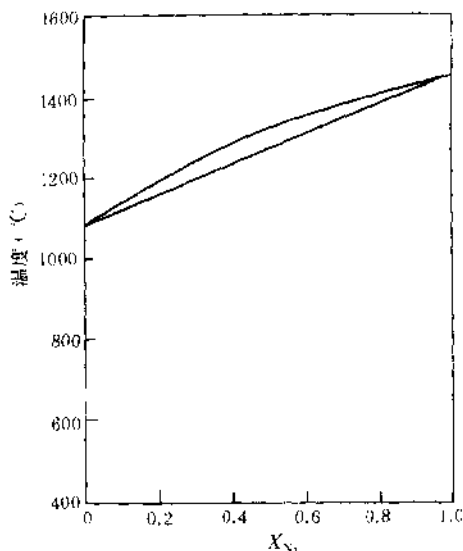


图 35.8-1 计算的 Cu-Ni 二元相图

据此可求出 Cu, Ni 分别在两相中的化学位 $G_{\text{Cu}}^{\text{FCC}}, G_{\text{Ni}}^{\text{FCC}}, G_{\text{Cu}}^{\text{Liq}}$ 和 $G_{\text{Ni}}^{\text{Liq}}$, 进而利用相平衡条件 $G_{\text{Cu}}^{\text{FCC}} = G_{\text{Cu}}^{\text{Liq}}$ 与 $G_{\text{Ni}}^{\text{FCC}} = G_{\text{Ni}}^{\text{Liq}}$, 并注意到 $X_{\text{Cu}}^{\text{L}} + X_{\text{Ni}}^{\text{L}} = 1$, 可建立起各温度下以 $X_{\text{Cu}}^{\text{FCC}}$ 和 $X_{\text{Ni}}^{\text{Liq}}$ 为自变量的两个非线性方程。图 35.8-1 便是通过解各温度下方程组得到的 Cu-Ni 二元相图。

8.2.4 二元系过剩自由焓对相图形貌的影响^[7]

过剩自由焓对相图形貌有重要影响。下面以液态和固态均形成规则溶体, 两组元固态结构相同, 且不出现中间相的假想二元系为例予以说明。

假设组元 A 和 B 的熔点相应为 800K 和 1200K; 纯组元的熔化焓皆设为 10.0 焦耳/摩尔·K (系一般金属的典型值); 固溶体的交互作用参数 A_0^S 分别设为 -15, 0, 15, 30 千焦耳/摩尔; 液相的交互作用参数 A_0^L 分别设为 -20, -10.0, 10, 20, 30 千焦耳/摩尔。用纯组元的熔点和熔化焓可分别近似求出两组元液、固相间的自由焓差。用交互作用参数可分别求出液、固两相的过剩自由焓

$${}^L G_m^L = X_A^L * X_B^L * A_0^L$$

和

$${}^S G_m^S = X_A^S * X_B^S * A_0^S$$

这样, 当选定纯组元的参考态后, 便可得到液、固两个规则溶体的摩尔自由焓。从而通过计算两相平衡得到各种二元相图。不过, 这里液、固两个规则溶体中由于交互作用参数的影响, 都有可能出现两相分离。这时, 则可能存在两个不同成分的液相或两个不同成分但具有相同结构的固相的平衡。图 35.8-2 是由各种过剩自由焓计算出的相应形貌的相图。其中图(n)是液、固两相皆理想溶体的相图; 图(i)~(r)是根据 $({}^L G_m^L - {}^S G_m^S)$ 差的符号不同, 固相线和液相线产生最低和最高共同点的相图, 其差的绝对值越大, 它们相应的共同点温度就越低或越高。图(h)是液相属理想溶体、固相具有正的交互作用参数且发生两相分离, 以致形成低共熔反应的相图。对比

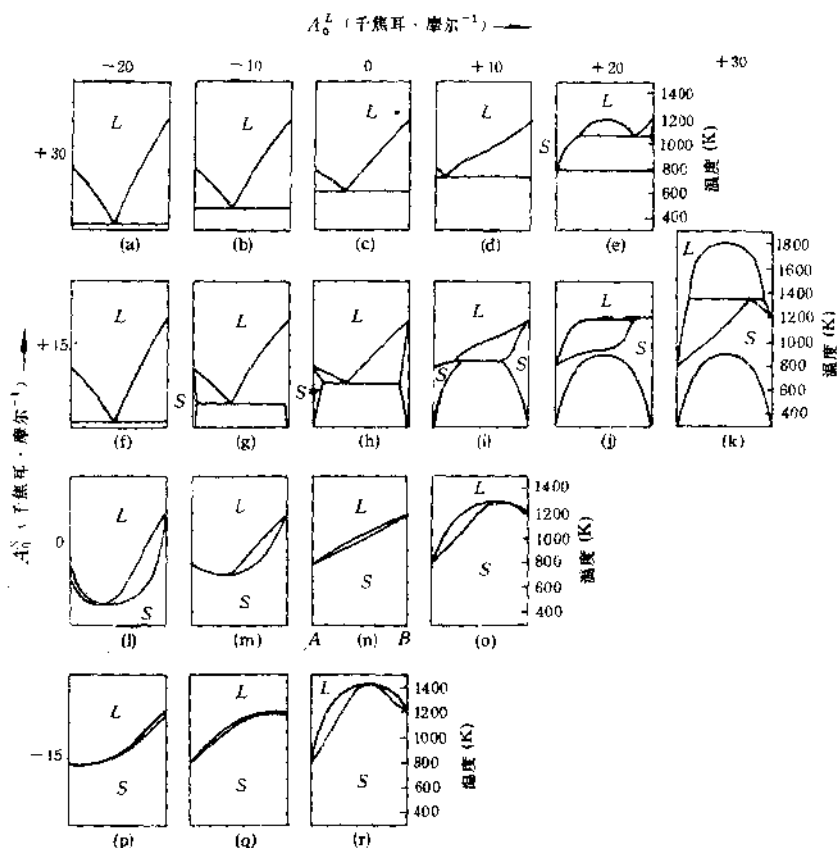


图 35.8-2 A-B 二元相图

表明 A-B 二元液相、固溶体皆为规则溶液情

况下,交互作用参数对相图形貌的影响

图(b)和(c)可看出,由于 $^S G_m^S$ 增加,固相溶解间隙加宽,从而使固相溶解度减小。图(c)、(a)表明液相随 $^L G_m^L$ 减小,其稳定性增加,从而使低共熔温度下降。图(e)、(j)、(k)中液相中具有正的交互作用参数且发生两相分离,以致形成偏晶图(e)、(j)和合晶图(k)类型的三相反应。图(d)和(i)中虽然液相过剩自由焓皆具正值,却不够

大,未发生溶解间隙,但液相线某处出现变平的所谓S形状,表明了出现溶解间隙的倾向。此外,通常认为,低共熔反应中固相的溶解度在低共熔反应温度最大,从图(d)看出,这种认识未必普遍正确,图中富B固溶体的最大溶解度相对应的温度要比低共熔温度高。

以上只考虑了液态和固态均形成规则溶体,两组元固态结构相同,且不出现中间相的假想二元系。对于两组元固态具有同素异构,液、固态形成实际溶体,且出现中间相的情况,将呈现更为复杂的相图。但其基本规律和计算方法是相似的。

8.3 无机物热力学数据库及其

在相平衡计算中的应用

8.3.1 热力学数据库的一般组成和作用^[6]

前已指出,根据物相的热力学特征函数,可得到它们的全部热力学性质。利用计算机技术,获得并合理存贮一系列物相上述函数的有关参数,设计相应的计算机程序,充分利用有关参数,处理包括相平衡在内的各种热力学关系,无疑是一项非常有实际意义的工作。

通常所谓的热力学数据库,确切地说,应该是一个数据库系统。它不仅包括有关热力学参数的数据库,还要包括能充分利用这些参数处理各种热力学关系的软件。此外,一个系统的热力学参数,通常都是利用各种实验数据通过优化处理得到的,也需要相应的优化处理软件。以上三者,通常是一个热力学数据库系统的基本组成。

在具有丰富且高质量的数据源的前提下,热力学数据库的作用主要决定于处理各种热力学关系的程序软件。例如,在有相应程序的情况下,可以计算并绘制二元、三元相图;或在一定成分限制

下计算多元复相系统的相图截面,可以计算和处理各种化学反应;也可以模拟并检验与相平衡或化学反应有关的各种预期结果。显然,这对材料的研制与开发,主要受平衡态影响的工艺过程的研究和模拟,以及一些新的理论的模拟与检验,无疑都是很重要的。

8.3.2 数据库和多元系热力学模型

多元系中包含的纯组元和成分固定的化合物(二元的或多元的),它们只是温度的函数。对它们的处理与在二元系中讨论的相同。

对溶剂相采用亚点阵概念会带来许多方便。所谓亚点阵概念是将一个固溶剂相分为若干亚点阵,分别处理它们的热力学性质^[8]。通过下面的讨论,可进一步了解此概念。

1. 相成分和亚点阵成分的关系

设有组元 C1, C2, C3 和 C4 组成的四元溶剂相,有两个亚点阵 1 和 2。两个亚点阵中原子占据的位置分别为 a^1 和 a^2 。组元 C1, C2 占据亚点阵 1 的位置;组元 C3, C4 占据亚点阵 2 的位置。这个固溶剂用化学式表示为 $(C1, C2)_{a^1} (C3, C4)_{a^2}$ 。这时,相 i 的成分有 X_1^i, X_2^i, X_3^i 和 X_4^i , 且 $X_1^i + X_2^i + X_3^i + X_4^i = 1$ 。在 1 摩尔 $(C1, C2)_{a^1} (C3, C4)_{a^2}$ 溶剂中,有 a^1 摩尔亚点阵 1 和 a^2 摩尔亚点阵 2, 且

$$(X_1^i + X_2^i)/(X_3^i + X_4^i) = a^1/a^2$$

若用 $y_j^i (j=1, 2, 3, 4)$ 分别表示诸组元在相 i 亚点阵 1 中的原子分数, 则有如下关系:

$$y_1^i + y_2^i - 1 = 0 \quad (8.3-1)$$

$$y_3^i + y_4^i - 1 = 0 \quad (8.3-2)$$

和

$$X_1^i - X_2^i = a^1/(a^1 + a^2) \quad (8.3-3)$$

$$X_3^i - X_4^i = a^2/(a^1 + a^2) \quad (8.3-4)$$

$$y_1^i = X_1^i/(X_1^i + X_2^i) = X_1^i(a^1 + a^2)/a^1 \quad (8.3-5)$$

$$y_2^u = X_2^i / (X_1^i + X_2^i) = X_2^i (a^1 + a^2) / a^1 \quad (8.3-6)$$

$$y_3^u = X_3^i / (X_3^i + X_4^i) = X_3^i (a^1 + a^2) / a^2 \quad (8.3-7)$$

$$y_4^u = X_4^i / (X_3^i + X_4^i) = X_4^i (a^1 + a^2) / a^2 \quad (8.3-8)$$

将其一般化,设系统由 C 个组元、 r 个相组成,一个相中最多有 s 个亚点阵,一个组元仅存在于一个亚点阵中,则有

$$\sum_{j=1}^C y_j^u - 1 = 0 \quad (8.3-9)$$

$$j=1, 2, \dots, C; i=1, 2, \dots, r; l=1, 2, \dots, s$$

$$\sum_{j=1}^C X_j^u = a^l / \sum_{l=1}^s a^l \quad (8.3-10)$$

$$y_j^u = X_j^u / \sum_{j=1}^C X_j^u = X_j^u / \left(\sum_{l=1}^s a^l \right) / a^l \quad (8.3-11)$$

在很多情况下,组成一个相的亚点阵中,有些阵点的位置是空着的。实际物质体系中大量存在的间隙固溶体就是这样。对于这种固溶体可分为两个亚点阵:一个为非间隙原子占据的点阵;另一个则为这个点阵的间隙位置。后者中有些位置被间隙原子占据,还有一些是空着的。例如,上述的化学式 $(C1, C2)_a (C3, C4)_a$, 其中第二个亚点阵是第一个亚点阵的间隙位置。C3 是间隙原子, C4 并不存在,而是空位。这个间隙固溶体的化学式,可表为 $(C1, C2)_a (C3, Va)_a$ 。这时, y_1^u, y_2^u 和 X_1^u, X_2^u 的关系仍如上述不变。而在 y_3^u 的计算中,由于 C4 并不存在,不能从式(8.3-7)的前一个等号求出,应从后一等号计算,故有

$$y_3^u = X_3^i (a^1 + a^2) / a^2$$

$$y_{va}^u = 1 - y_3^u$$

这时, $X_1^i + X_2^i + X_3^i = 1$ 。

在一般化的式子里,式(8.3-9)应计入 y_{va}^u ; $\sum_{j=1}^C X_j^i - 1 = 0$ 则不包括 X_{va}^i 。

不难理解,在数据库中,当定义一个相时,应说明这个相具有

的亚点阵数 s , 每个亚点阵中具有原子数 a^i , 以及诸组元在亚点阵中的占位情况。这样, 就可将相成分和亚点阵成分的关系确定下来。

2. 多元溶体相的理想混合熵和摩尔自由焓

由于熵系容量性质, 分别计算相 i 诸亚点阵中的混合熵而后相加, 即可得到该相的混合熵

$$S_m^i = -R \sum_l a^l \sum_j y_j^l \ln y_j^l$$

线性组合项表示为 $\sum_l a^l \sum_j y_j^l G_j^i$, 相 i 理想溶体的摩尔自由焓则为

$$G_m^i = \sum_l a^l \sum_j [y_j^l ({}^0G_j^i + RT \ln y_j^l)]$$

3. 多元溶体相的过剩自由焓

式 (8.2-3) — (8.2-6) 给出了二元系溶体过剩自由焓的表达式。在三元系里, 除了相应的三个二元系的过剩自由焓外, 一般尚需加上一个三元项 $X_1 X_2 X_3 A_{123}$, 亦即

$${}^E G_{m(123)} = {}^E G_{12} + {}^E G_{23} + {}^E G_{31} + X_1 X_2 X_3 A_{123}$$

其中 A_{123} 也可以是温度的函数。

对于四元系, 则有

$$\begin{aligned} {}^E G_{m(1234)} = & {}^E G_{12} + {}^E G_{13} + {}^E G_{14} + {}^E G_{23} + {}^E G_{24} + {}^E G_{34} \\ & + X_1 X_2 X_3 A_{123} + X_1 X_2 X_4 A_{124} + X_1 X_3 X_4 A_{134} \\ & + X_2 X_3 X_4 A_{234} \end{aligned}$$

实际证明, 通常多元系溶体的过剩自由焓, 考虑到三元相相应参数的影响, 便可达到足够的精度。因此, 在四元系或大于四元系的多元系里, 过剩自由焓是相应的全部二元相和三元相的过剩自由焓的和, 其一般表达为

$${}^E G_m^p = \sum_{q=1}^{C-1} \sum_{r=p+1}^C {}^E G_{pq} \sum_{s=1}^{C-2} \sum_{t=p+1}^{C-1} \sum_{v=q+1}^C X_p X_q X_r A_{pqvr}$$

过剩项亦可根据亚点阵分别计算。这时,除考虑同一亚点阵内原子之间的交互作用外,还应考虑不同亚点阵之间的原子交互作用。这在以后介绍成分可部分变动的化学计量相时再讨论。

4. 磁性对自由焓的贡献^[4,5]

具有铁磁性或反铁磁性的物相,在居里点 T_c 或奈尔点 T_N 附近,由于磁有序,物相自由焓将发生急剧变化。它们随温度变化对自由焓的贡献,与化学作用的模型相比,相离很远。因此,磁性对自由焓的贡献,是作为附加项单独考虑的。

对于纯组元或成分固定的化学计量相,前已指出, $^0G^i$ 只是 i 相在非磁性状态的自由焓。当有磁性影响时,计算其比热和相应的自由焓,应考虑磁有序带来的附加变化。对溶体相的过剩项 $^E G_m^i$ 也只是非磁性影响部分。当有磁性影响时,应附加 $^{mag}G_m^i$ 一项,即

$$G_m^i = {}^{id}G_m^i + {}^E G_m^i + {}^{mag}G_m^i \quad (8.3-12)$$

磁性项

$$^{mag}G_m^i = RT \ln(\beta + 1) f(\tau) \quad (8.3-13)$$

$$\tau = T/T_c$$

它是 T_c 和 β 的函数, β 是与总磁熵有关的参数,可通过饱和磁矩测量获得。 $f(\tau)$ 是一个半经验性的比较复杂的函数表达式。采用国际标准单位,容量为 1 个分子,则:

$$\text{当 } \tau < 1 \text{ 时, } f(\tau) = 1 - \left[\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^2}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / A$$

$$\text{当 } \tau > 1 \text{ 时, } f(\tau) = - \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right) / A$$

这里

$$A = \left(\frac{518}{1125} \right) + \left(\frac{11692}{15975} \right) \left(\frac{1}{p} - 1 \right)$$

p 是一个与物相结构有关的参数。对 BCC 为 0.4; 对 FCC, HCP 或 α -Mn 结构为 0.28。

对纯组元或化学计量相,相应应有 $^0T_c^i$ 和 $^0\beta^i$ 。对溶体相

$$T_c^i = \sum_j^c X_j^{i0} T_{cj}^i + \sum_{k=1}^{c-1} \sum_{j=k+1}^c T_{kj}^i X_k X_j$$

$$\beta^i = \sum_j^c X_j^{i0} \beta_j^i + \sum_{k=1}^{c-1} \sum_{j=k+1}^c \beta_{kj}^i X_k X_j$$

5. 成分部分可变的化学计量相

在多元系里,有些化学计量相,其成分是可部分改变的。例如,由 A, B 和 C 组成的三元系,其中有两个二元系可形成化学计量相 $A_m C_n$ 和 $B_m C_n$, 这两个化合物间 A, B 可互为置换,这时则有 $(A, B)_m C_n$ 。也可称其为线性化合物。这里 (A, B) 和 C 之间维持一定比例。对于这种相,可分为两个亚点阵。其一全部为 C 所占,另一为 A, B 所共占。两个亚点阵的原子数目分别为 a^1, a^2 , 也即 m, n 。1 摩尔 $(A, B)_m C_n$ 的自由焓则为

$$G_m = y_A {}^0G_{A_1 C_{a^2}} + y_B {}^0G_{B_1 C_{a^2}} + RT a^1 (y_A \ln y_A + y_B \ln y_B) + {}^E G_m$$

其中

$${}^E G_m = y_A y_B L_{AB}$$

L_{AB} 为亚点阵 (A, B) 中两组元的交互作用参数。如果必要亦可为温度和(或)成分的函数。线性组合项中,不是用 ${}^0 G_i (i = A, B, C)$, 而是用两个二元化合物的自由焓。这是视 $(A, B)_m C_n$ 为两个二元化合物混合而成。这里已包含了两个亚点阵之间的原子 A 与 C 以及 B 与 C 的交互作用。不难理解,混合焓仅来自 (A, B) 亚点阵。

对于 $(A, B)_{a^1} (C, D)_{a^2}$ 型的溶体,两个亚点阵之间的原子比例是固定的。这是化学计量相的特征。而各该亚点阵内的组元是可互为置换的,这也是一种成分可部分改变的化学计量相。它的自由焓为

$$G_m = y_A y_C {}^0G_{A_1 C_{a^2}} + y_A y_D {}^0G_{A_1 D_{a^2}} \\ + y_B y_C {}^0G_{B_1 C_{a^2}} + y_B y_D {}^0G_{B_1 D_{a^2}} \\ + RT \sum_i a^i \sum_j y_j^i \ln y_j^i + {}^E G_m$$

这里线性组合项由四个二元化合物的自由焓组成,实际上已包含

了不同亚点阵间原子的交互作用。理想混合熵是所有亚点阵中分别计算之和。过剩项 ${}^E G_m$ 为

$${}^E G_m = y_A y_B y_C L_{AB}^C + y_A y_B y_D L_{AB}^D + y_A y_D y_C L_{CD}^A + y_D y_B y_C L_{CD}^B$$

其中 L_{AB}^C 表示另一亚点阵全部为C所占,亚点阵(A,B)中两原子之间的交互作用参数,实际上就是三元相(A,B) $_a^1 C_a^2$ 里(A,B)亚点阵中原子的交互作用参数。 $L_{AB}^D, L_{CD}^A, L_{CD}^B$ 的含义可由此类推。不难看出,它们都来自相应的三元系中线性化合物的交互作用参数。

确切地说,上述成分可部分改变的化学计量相的过剩项 ${}^E G_m$,只是该系统过剩量的一部分。在线性组合项里不用纯组元而用二元化合物的自由焓,相对于纯组元之差,也是一种过剩量。二元化合物的两原子分别处于两个亚点阵中,根据亚点阵的划分,往往反映的是最近邻的原子的交互作用。相对于上述 ${}^E G_m$ 中同一亚点阵原子之间的交互作用来说,一般要大得多。因而在一些系统里,即是忽略了 ${}^E G_m$,也能大体上反映其基本性质。

6. 热力学数据文件及其服务程序

从以上分析中可知,热力学数据文件及其组成的数据库,主要应包括有关系统中元素、各种物相的热力学特征函数的相关参数。

应强调的是,有些参数需要指出其参考态时,必须给以明确的参考态;所有与容量有关的参数,必须说明其容量的单位。

为了利用有关参量和对应的热力学模型表示出有关物相的特征函数,并由此延伸至所有其它热力学性质,或者在需要时随时改变有关函数的参考态和容量单位,数据库应和数据文件相适应,设计必要的服务程序。

8.3.3 相平衡计算

相平衡计算程序是热力学数据库系统的重要组成部分。前已指出,它能计算的相平衡类型和范围,及其综合处理相平衡信息的能力,是决定发挥数据库系统在相平衡计算方面作用的重要关键。

在热力学数据库系统中,为了充分发挥其作用,一般都设计有

关于化学反应、优势区相图、E-pH 关系图、热力学性质图以及包括二元、三元在内的多元复相系统相平衡计算的各种计算程序。这里仅就凝聚态和含有气相的情况,扼要讨论对多元复相系统的相平衡计算。

1. 凝聚态多元复相系统的相平衡计算

多元复相系统的相平衡计算,通常是热力学数据库系统的主要应用程序。它可利用数据库中指定系统的有关数据,计算该系统在给定条件下相的组成、相对量及其成分,从而进一步组成相图或其一定限制条件下的截面。二元、三元系的处理是多元系的特例,亦寓于其中。

前已讨论过在一个多元系中相 i (溶体或化学计量相) 的自由焓 G^i 的表达。若为复相,系统的自由焓 G 应为

$$G = \sum_i n^i G^i, i=1, 2, \dots, r, r \text{ 为物相数} \quad (8.3-14)$$

n^i 为 i 相在系统中的摩尔数。平衡时,应在质量平衡条件下系统自由焓 G 最小。

质量平衡条件有

$$\sum_j y_j^l - 1 = 0 \quad (8.3-15)$$

$j=1, 2, \dots, C, l=1, 2, \dots, s$, s 为亚点阵数,

表明所有相的亚点阵中诸组元的原子分数之和皆等于 1, 且

$$\sum_i n^i \sum_l a^l y_j^l - N_j = 0 \quad (8.3-16)$$

表明组元 j 在诸相所有亚点阵中的摩尔原子数之和应等于系统中该组元的摩尔原子数 N_j 。

用拉格朗日 (Lagrange) 乘子法处理上述条件极值问题。设目标函数为 L , 则

$$L = \sum_i n^i G^i + \sum_j \mu_j \left[\sum_i n^i \sum_l a^l y_j^l - N_j \right] + \sum_l \sum_i \lambda^l (y_j^l - 1) \quad (8.3-17)$$

式中 λ^i 和 μ_j 为相应于式(8.3-15)和(8.3-16)约束条件的拉格朗日乘子。另外,可以证明,其中乘子 μ_j 就是对应诸组元 j 平衡时在各亚点阵或各相中的化学位 G_j 。

根据极值条件 $\frac{\partial L}{\partial y_j^i} = 0$, 有

$$\pi^i \left(\frac{\partial G^i}{\partial y_j^i} \right) - n^i \sum_j \mu_j a_j^i + \lambda^i = 0 \quad (8.3-18)$$

同时,在相 i 中自由焓 G^i 应为该相诸组元分数与各该组元的化学位乘积之和。即

$$G^i - \sum_j \mu_j \sum_i a_j^i y_j^i = 0 \quad (8.3-19)$$

在式(8.3-18)、(8.3-15)、(8.3-16)和(8.3-19)中待定量 n^i 、 $y_j^i \mu_j$ 和 λ^i 的数目和方程数目相等,已具有求解条件。这样,在给定温度和系统成分 N_j 的情况下,可求出一组 $n^i y_j^i$ 的解(也给出了组元 j 平衡时的化学位 μ_j),从而确定了存在的相及其数量和成分。若改变状态进行求解,便可构成相图。当然,这只是相平衡或相图计算的关键步骤,在实际过程中,还将涉及许多比较复杂的处理技巧。这里就不具体讨论了。

2. 含有气相的多元复相系统的相平衡计算

在含有气相的多元复相系统中,气相只有一个。在压力不太大时,视气相为理想气体,凝聚态与气相的摩尔体积相比,前者可忽略,并可忽略压力对凝聚态的影响。对于气相,可视其仅有一个亚点阵,成分亦采用 y_j^g 。这时,理想混合气体的自由焓为

$$G_m^{\text{gas}} = \sum_j y_j^{\text{gas}} ({}^0G_j^{\text{gas}} + \ln y_j^{\text{gas}}) + RT \ln p \quad (8.3-20)$$

式中 ${}^0G_j^{\text{gas}}$ 为组元 j 气相的自由焓, p 为系统压力。

将 G_m^{gas} 作为相 i 之一,代入式(8.3-14),用与上述同样的方法,则可在给定温度和压力求得一组包括 y_j^{gas} 在内的 y_j^i ,并可构成包括气相的相图。图 35.8-3 是对 Cd-Zn 二元系在不同压力下计算得到的包括气相的 T - X 相图^[7]。利用气-液或气-固两相间的平衡成

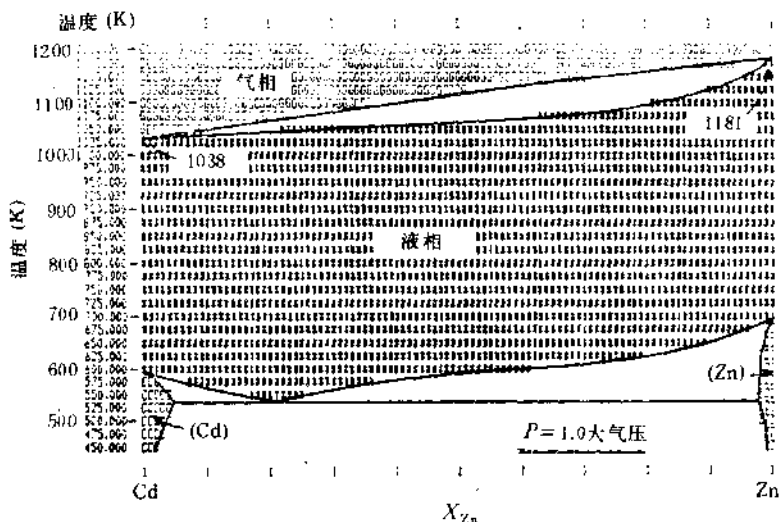


图 35.8-3a 不同压力下的 Cd-Zn 二元相图

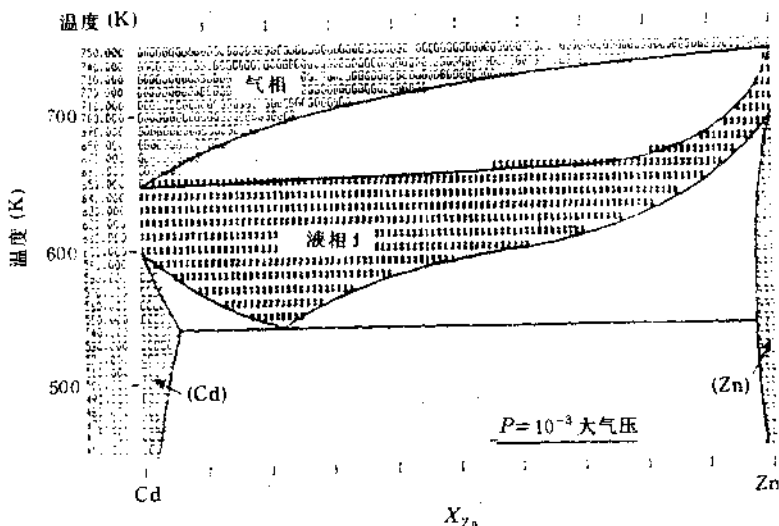


图 35.8-3b 不同压力下的 Cd-Zn 二元相图

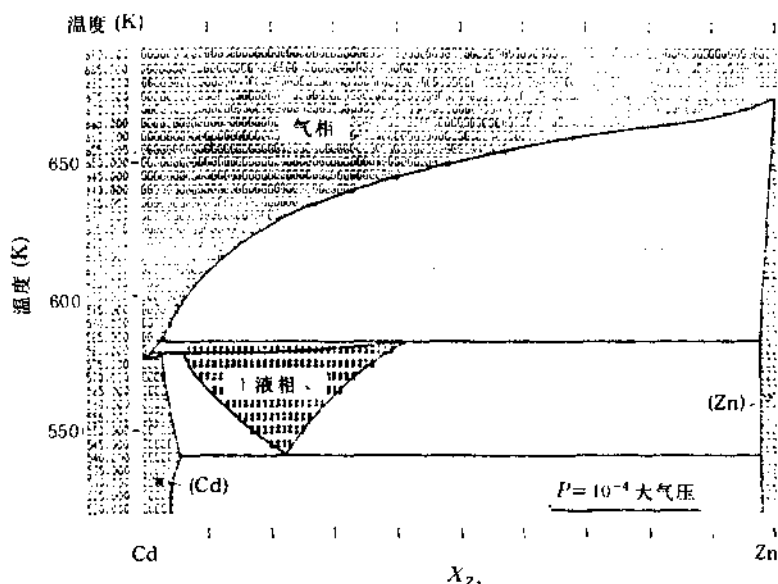


图 35.8-3c 不同压力下的 Cd-Zn 二元相图

分,获取组元的分配系数和蒸气压是很方便的。在已知有关凝聚态诸相特征函数的情况下,仅要求数据库中提供组元的沸点和气化热,即可进行这方面的计算。

8.3.4 数据来源及其评估

前已指出,热力学数据库的数据主要是形成有关物相特征函数所需的参数。原则上讲,一些物理模型的确切参数,可以通过理论计算获得。但是,当前绝大多数的物理模型都不够十分确切,它们通常都是用较为复杂的数学模型根据有关实验数据拟合而来的。

目前已有比较成熟的方法,可通过计算机技术利用来自不同方面的有关数据,提取各种系统中不同物相特征函数的有关参数。由这些参数形成的特征函数表征其它所有热力学性质,均能在相当程度上自治。人们把利用这种方法获取特征函数的过程称作物

系的热力学评估。

下面介绍物系热力学评估的主要工作内容。

式(8.2-2)中的自由焓 G 可表示一个纯组元(或成分固定的化合物)在不包含磁有序或化学有序情况下的特征函数。对一个纯组元,由于它有液、固和气态之分,有的在固态还可能有不同的同素异构状态,它将具有不同的相。每个相都应有自己的特征函数,或者说具有不同的相应参数 m_i^j ,这些相的特征函数,应能反映各相的所有热力学性质,像 H^i, S^i, C_p^i, C_v^i 等。这个元素的熔点、沸点和各种固态转变之间的转变温度,以及各种转变间的焓变和熵变,也都被这些函数确定下来。

这些参数决定了该元素的所有热力学性质。这意味着所有上述的热力学性质,都将对选定这些参数有不同程度的影响。因此,这些参数需要根据上述各种性质的实验数据,运用数学规划的方法来选定。一般来说,可被利用的有关热力学性质的实验数据是很广泛的,各种性质的每个数据 W_i ,都有可能利用该性质和特征函数的热力学关系 $F_i(m_i^j, T_i)$,建立起一个含有参数 m_i^j 的方程

$$W_i = F_i(m_i^j, T_i) \quad (8.3-21)$$

例如,式(8.2-2)反映了各种相 i 的 H^i, S^i, C_p^i 与 G 的关系,因而每个指定温度下 H^i, S^i, C_p^i 的每个实验数据 W_i ,都能建立起一个包括参数 m_i^j 的方程。再例如,一个组元的熔点的实验值 W_1 ,可以利用液-固相自由焓在此温度下相等建立起一个包括液、固相参数 $m_j^{\text{liq}}, m_j^{\text{sol}}$ 的方程。依此类推。

通常,实验数据的数目要比 m_i^j 的数目大得多。利用优化方法选择一组 m_i^j ,使它们形成的特征函数对所有实验数据误差最小,便可得到这个元素在各种相状态时特征函数的有关参数。

对二元和多元相,其特征函数的变量不仅有温度 T ,还有成分 X ,当考虑压力的影响时还有压力 p 。这时,可将式(8.3-21)一般化记为

$$W_i = F_i(C_j, X_k) \quad (8.3-22)$$

$$i = 1, 2, \dots, n; \quad j = 1, 2, \dots, m$$

这里,上述 m_i 所有相的参数都将分别表示为 C_j 。二元或多元相特征函数的所有参数亦将表示为 C_j 。总之,为表征特征函数需要的所有参数,都可表示为 C_j 。 X_k 表示 1 次测量值 W_1 所涉及的独立变量, k 则区分这些变量,它可以是温度 T ,成分 X 或压力 p 等。这里, m 为待定参数的数目,它可分属各个物相; n 为实验值数目,它可以是直接测量的,也可以是间接得到的。

直接或间接测得的各种物相的所有热力学性质,均可利用它们和特征函数的关系,建立起包括其相应参数 C_j 的方程组(8.3-22)中的有关方程。相图中的有关平衡点,乃相平衡的结果,也可利用有关相的平衡关系,建立起包括有关相的相应参数 C_j 的方程组(8.3-22)中的有关方程。前述可被利用的有关热力学性质的数据是很广泛的,指的就包括这些。不难看出,原始数据来自上述各个方面,数据库中存贮的有关参数,是经热力学评估后得到的数据。

方程组(8.3-22)可概括的范围是可选择的。可以是某元素的一个相,也可以是一个元素的各种相,还可以是二元或多元系中涉及的某个相或所有相。概括的范围愈大,方程组中涉及的 C_j 参数数目 n 以及方程数目 m 则愈多。

前已指出,通常可被利用的直接或间接测得的实验值的数目 n ,要比待定参数数目 m 大得多。 n 的加大,可以是由特征函数确定的有关热力学性质测定范围的扩大,也可以是同一性质测量次数的增加,这些对提高评估后热力学数据的自治程度和数据准确程度都是需要的。

当 $n > m$ 时,要确定一组 C_j ,使由它形成的特征函数计算的各种热力学性质的估算值 L_1 与实验值 W_1 的加权差方之和最小,这一组 C_j 便是最优解。

上述两者的加权差 v_1 为

$$[F_1(C_j, X_k) - L_1] p_1 = v_1 \quad (8.3-23)$$

p_1 称权重因子。 C_j 的最优值条件为

$$\sum_{i=1}^n v_i^2 = \text{最小}$$

根据极值条件可从以下 m 个方程求解 m 个待定参数 C_i ,

$$\sum_{i=1}^n \nu_i \frac{\partial v_i}{\partial C_j} = 0 \quad (8.3-24)$$
$$j=1, 2, \dots, m$$

可使用典型的误差方程的数值解法求解。

一个成功的优化评估程序,除了需要具有优化计算的能力外,还应能灵活地根据特征函数和各种热力学性质数据的关系,随时形成方程组(8.3-22)中相应的方程。

8.3.5 热力学数据库系统发展概况^[6]

近 20 年来,在热力学数据库系统发展中,关于相平衡计算及其结果处理、物系热力学评估等软件,虽然仍在继续完善,但已具有基本相应的计算和处理能力。物相热力学参数的评估是一项浩大的工程,且有不少系统尚待积累实验数据。周期表中绝大多数元素都已被评估过。不仅根据各该元素稳定状态的物相的实验数据,对这些稳态物相进行了评估,并利用多元相平衡数据对不少元素的介稳相也进行了评估。例如对于 Fe,除评估了面心立方(FCC)、体心立方(BCC)、液相和气态各种能于相应状态下稳定存在的相外,还评估了具有密排六方(HCP)等介稳相的热力学数据。周期表中能组成的多元物相,数目是非常浩大的。目前已基本上摆脱了盲目进行的状况,而且是在国际范围里根据技术发展需要协调进行。例如,为了发展 III-V 族半导体材料的需要,对 Al, Ga, In, P, As, Sb 6 个元素组成的系统进行了热力学评估。这 6 个元素可组成阶数不同的 57 个体系,它们分别包括二元、三元、四元、五元和六元体系各为 15, 20, 15, 6 和 1 个。再如,为钢铁技术服务的 Fe 基合金系统,由 Fe 和钢中常见元素约 11 个元素组成,它涉及不同阶数的体系数以千计。此外,为发展陶瓷、岩石和炉渣技术,对各种类型的氧化物体系的评估,也越来越引起人们关注。随着数据资源的开发,热力学数据库系统将在材料科学、冶金和化工技术中发挥更大的作用。

参 考 文 献

- [1] 王竹溪,热力学,高等教育出版社,1955,287.
- [2] L. Kaufman and H. Bernstein, Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press, New York, 1970.
- [3] H. L. Lukas, J. Weiss, E.-Th. Henig, CALPHAD, 6, 1982, p. 229.
- [4] M. Hillert and M. Jarl, CALPHAD, 2, 1978, p. 27.
- [5] G. Inden, Report of the Project Meeting CALPHAD V, Dussl dorf 4, 1. 1976.
- [6] B. Sundman, B. Jansson and J.-O. Andersson, CALPHAD, 9, 1985, p. 153.
- [7] A. D. Pelton, in Physical Metallurgy by J. W. Cahn, Ch. 7, 1985.
- [8] I. Ansara, Intern. Metals Reviews, 24, 1979, p. 20.

36. 非整比化合物

<http://www.chemdown.cn>

36.1 绪 论^[1-3]

非整比化合物是一类特殊的固态化合物。对它们的研究是固体化学中一个活跃的分支。这不仅因为某些非整比化合物有重要的技术特性和工业用途,还因为通过对它们的研究正在揭示有关固体结构化学、稳定性和动力学方面某些不寻常的信息。

非整比化合物对于传统的化学概念是一种挑战。定比定律要求,每一种化合物各组成元素的重量比不应随它的来源、制备方法、存在形态和测定方法而有任何变化。这是早在 18 世纪末由 J. L. Proust 确定的事实。19 世纪初, J. Dalton 提出了原子论和倍比定律,使化合物中各元素原子数目应有简单整数比的思想为化学家广泛接受,并成为化学发展的一块重要基石。我们经常把各组成元素有确定重量比的化合物称为化学计量化合物;因这类化合物的原子数目保持固定的简单整数比,它们也常被称为整比化合物。

在确立整比化合物概念的过程中曾发生过争论。与 Proust 同时代的法国化学家 C. L. Berthollet 曾对定比定律持激烈的反对意见。他认为:“一物质可与有相互亲和力的另一物质以一切比例相化合”。他以溶液、合金、玻璃、某些金属氧化物和碱式盐为例来证实他的观点。但是,人们很快就弄明白,溶液、合金、玻璃基本上都是混合物,而不是化合物;Berthollet 举出的几个金属氧化物和碱式盐也都是混合物。这场辩论以 Berthollet 的失败而告终,整比化合物的概念巩固了自己的地位,“非整比化合物”几乎被看作毫无意义的一个名词。

但是,对晶体的研究逐步迫使人们接受一些新的概念。早期认为晶体应有完全有序的周期性排列。Schottky 和 Wagner 以及 Fowler 等人的经典性工作奠定了晶体统计力学的基础^[4],证明所有晶体的结构周期性都不可能是完善的,都存在固有的统计无序。

晶体中的无序称为晶体缺陷。和本课题直接有关的是点缺陷。所谓点缺陷是指正常格位上的空位和间隙位置上的原子(可简称填隙子)。它们有两种主要类型:一对离开其正常格位的正负离子逐次迁移后可能定位于晶体表面,在晶体中留下两个空位,这称为 Schottky 缺陷;迁移中的原子也可能停留在间隙位置,由间隙原子和空位构成一对缺陷,这称为 Frenkel 缺陷^[5]。这些就是所谓的本征点缺陷。现代关于完善整比晶体的概念允许本征点缺陷的存在,只是要求它们有恰好平衡的极低的浓度。许多离子型晶体和许多四面体结构的半导体材料都有近似恒定的组成,都是实际的整比晶体。这类整比晶体的许多光学、传导和其它输运性质,都必须在本征点缺陷存在的基础上才能得到说明。这类整比晶体称为整比化合物。这表明,在固体化学中,化合物这一概念已从分子层次扩展到晶体层次,成为同晶体结构相联系的一个概念。

在晶体层次上,非整比化合物如同整比化合物一样,是一个极重要的概念,在固体化学中有完全明确的定义。非整比化合物不同于整比化合物,也不同于混合物,它们有明确的结构和热力学特征。从结构上说,虽然非整比晶体的组成有相当宽的变化范围,但它们的 X 射线衍射花样仍始终显示母晶胞的特征,而且晶胞参数随组成连续变化,因而不同于整比化合物。整比化合物或组成混合物的各整比化合物(如它们均为结晶体),均有自己特征的衍射花样和晶胞参数。从热力学看,在以温度 T 为纵坐标组成 x 为横坐标的相图上(T - x 图,参看图 36.2-3),整比相表示为垂直线(有恒定组成);而非整比相表示为一个面,这个面的两侧不用垂直线限定其界限,因而不代表两相共存区。在以自由能 G 为纵坐标组成 x 为横坐标的图上(G - x 图,参看 36.2-1),在固定温度下,各整比相的自由能都不变,在对应于两个整比相混合物的各个组成下,自由能是两相贡献的简单加和,因而得到联系各个整比相的直线。所以整比相常称为线相。与线相不同,非整比相在 G - x 图上表示为一段曲线,因为它们的自由能不仅是温度的函数,同时还是组成的函数。整比相的自由能仅是温度的函数,它们是单变的;非整比相的

自由能是温度和组成的函数,是热力学上的双变值,这是非整比相的另一个特点。结构随组成连续变化以及自由能是热力学双变值,这是非整比相区别于整比相和混合物的主要特点。非整比化合物是一个崭新的现代化学概念。

参 考 文 献

- [1] A. Rabenau (ed.), Problems of Nonstoichiometry, North-Holland, Amsterdam, 1970.
- [2] C. N. R. Rao and J. Gopalakrishnan, New Directions in Solid State Chemistry, Cambridge Univ. Press, 1986.
- [3] E. Kaldis (ed.), Current Topics in Materials Science, Vol. 10, chapter 3, Nonstoichiometry of Inorganic Solids, North Holland, Amsterdam, 1982.
- [4] W. Schottky and C. Wagner, *Z. Physik. Chem.*, B **11**, 1930, 163.
- [5] Ya. I. Frenkel *Z. Physik Chem.*, **35**, 1926, 652.

36.2 非整比的理论^[1]

非整比化合物经常作为高度离子型在较高温度下的物相存在。大多数非整比化合物是氧化物,但也包括某些氢化物(如 PdH_x)、碳化物(如 VC_{1-x})、碲化物(如 CoTe_x)、硫化物(如 TiS_{1+x})和氟化物(如 $(\text{Ca}/\text{Y})\text{F}_{2+x}$)。最令人感兴趣的是正离子能以多种价态存在的氧化物,如过渡金属、稀土和锕系的氧化物,这类非整比化合物常对整比组成有大的偏离。本章将首先说明非整比化合物的定义和组成范围,然后介绍有关非整比的主要理论内容和结果。

2.1 非整比化合物的定义

非整比化合物是晶胞参数随组成连续变化、自由能为热力学双变量的物相。这实际上已经是非整比化合物的定义,但尚需作些说明。

关于非整比的结构和热力学的双重判据实际上是一致的。结构是微观的,热力学是宏观的,前者为因后者为果。关于非整比的理论研究实际上也有这样两个主要的途径。本节为了对非整比有更真切的了解,形成较具体的概念,主要从热力学上作进一步的说明^[2]。

图 36.2-1 表示一个双组分体系的 G - x 关系。体系中线相 A_2B 和 AB_2 共存产生了一个非整比相“ AB ”。纯相 A 、 B 的自由能分别用 a 、 b 点表示。线相 A_2B 和 AB_2 保持准确的化学计量比时的自由能分别用 c 和 f 点表示。如要使这两个线相偏离自己的组成而保持为单相需要极高的能量,从热力学上说就是线相的偏摩自由能很高,表示在图上就是两个极锐的楔状曲线,表明不论是形成富 A 相还是富 B 相,均将导致自由能的急剧增高。但是,如果富 A 的组成不要求形成单相,而是允许纯 A 相和线相 A_2B 共存,则自由能

随组成的变化实际上只是 A 相和 A_2B 相的简单加和,在图上表示为切线 ac 。同样,切线 bf 代表 B 相和 AB_2 相共存时的自由能变化。切线 cd 和 ef 也代表两相共存时的自由能变化, cd 代表线相 A_2B 和非整比相“ AB ”共存, ef 代表“ AB ”和线相 AB_2 共存。从 d 到 e 自由能是组成的函数,是连续变化的,这是非整比相的一个主要特点。

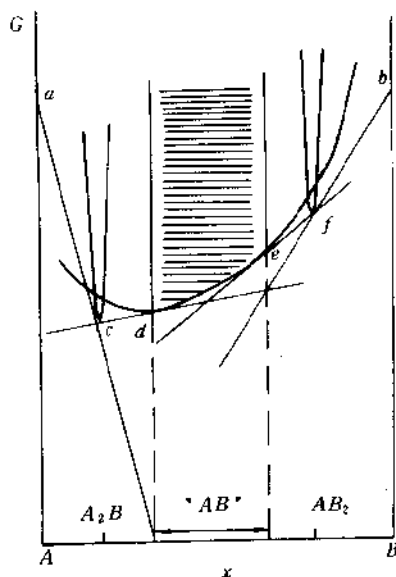


图 36.2-1 非整比化合物“ AB ”和两个线相 A_2B , AB_2 共存时的 G - x 关系

晶相组成的变化是通过点缺陷形成的。在线相中形成点缺陷需要极高的能量,因而线相有很大的偏摩自由能。非整比相较易形成点缺陷,因而自由能随组成的变化(de 曲线)是比较平缓的。图 36.2-1, de 是一条不对称的曲线,这对非整比相是一种普遍现象。这是因为使组成向富 A 或富 B 方向变化的点缺陷一般有不同的生成自由能,同时也是因为不同类型的点缺陷发生变化所需的能量,以及它们的相互作用能一般也是不同的。

热力学证明^[3],有点缺陷的晶体的自由能 G 与完善晶体的自

由能 G^* 有如下关系：

$$G = G^* + n(\Delta H_v - T\Delta S_v) - T\Delta S_c$$

这里的 ΔH_v 是形成点缺陷所需的焓, n 是点缺陷数, ΔS_v 和 ΔS_c 分别是同缺陷形成有关的振动熵和构型熵。如果把式中的各项以及 G 都作为缺陷数 n 的函数点绘成图, 则可示意地得到图 36.2-2。左图中的 T_1 代表较高的温度, 这时 $T\Delta S$ 项的贡献相对增大, $G = f(n)$ 的抛物线型曲线上的极小值点显著地低于完善晶体的自由能 G^* , 这一点对应于较大的点缺陷浓度 n 。随着温度的降低, 情况变成右图所示。这时 $G = f(n)$ 的曲线仍然是抛物线型的, 但极小值点低于 G^* 的程度越来越小, 对应的点缺陷浓度也越来越小。理论证明, 在开始导入点缺陷时, 晶体自由能总是下降的, 直至达到一个平衡的点缺陷浓度, 超过这个浓度晶体自由能将再次上升, 在较高温度下, 平衡的点缺陷浓度较大, 形成所谓的非整比相, 这一物相比完善晶体更为稳定。在较低温度下, 晶体中存在的点缺陷浓度极易超过平衡浓度, 使偏离完善晶体组成的物相不能稳定存在, 这时只能形成整比的物相。因此, 我们可以说, 非整比基本上是一种高温现象, 非整比化合物基本上只能在高温下稳定存在, 尽管这里所说的高温完全是相比较而言的。

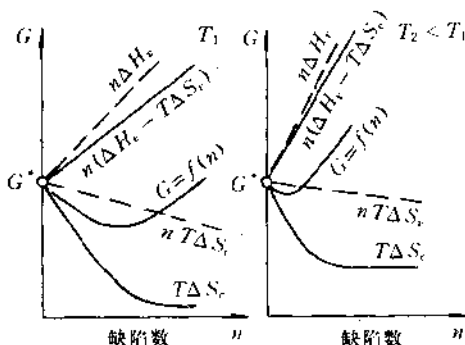


图 36.2-2 晶体自由能作为缺陷浓度函数的示意图

在降低温度时, 非整比相常常分解成两个或多个整比组成的

化合物,见图 36.2-3。由图可见,在常见的 T - x 相图上,非整比化合物表示为一个面,而整比化合物表示为一条竖线,这正是我们常把后者称为线相的原因。例如,对 Fe-O 体系^[4],在 843K 以上有一个缺铁的组成为 Fe_{1-x}O 的非整比氧化铁相是热力学上稳定的,这个物相常被称为方铁矿相。低于 843K, Fe_{1-x}O 分解成 Fe_3O_4 和 α -铁一对稳定相:

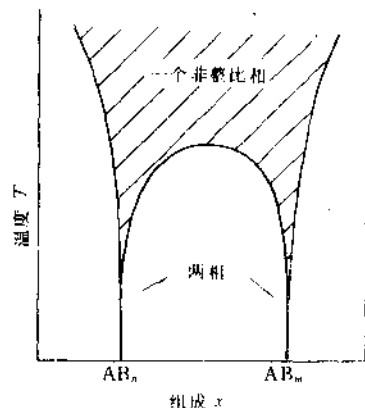
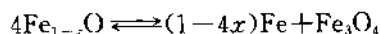


图 36.2-3 高温下的一个非整比相在较低温度下分离成两个整比化合物

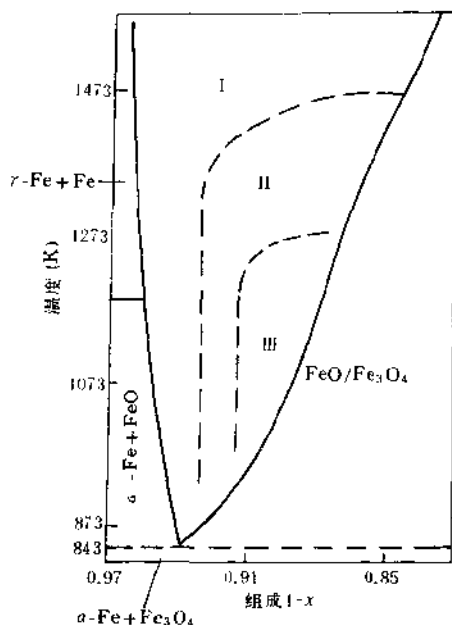


图 35.2-4 Fe-O 体系的相图

这一体系的相图如图 36.2-4 所示。图中的 I、II、III 一起构成 Fe_{1-x}O 相，I-II、II-III 间的相变尚待进一步确证。从图可见， Fe_{1-x}O 相的组成范围是随温度升高逐步增宽的。在这个相区外是 Fe_{1-x}O (图上标作 'FeO') 与 Fe(α -铁或 γ -铁) 或 Fe_3O_4 的固溶体，它们分处在这个相区的富铁或缺铁一侧。 Fe_{1-x}O 相有时也写作 "FeO" 相，虽然 FeO 的理想组成在热力学上不可能形成稳定的相，这是需要注意的。如果通过淬火(即速冷)， Fe_{1-x}O 相在室温下也能作为介稳相存在，因为这个相在退火(缓冷)时分解成 α -铁和 Fe_3O_4 是一个活化能相当高的扩散控制过程。

2.2 非整比化合物的组成范围^[5]

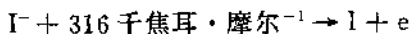
为了说明什么样的材料有可能形成非整比相，有可能存在一个明显的相对稳定的组成范围，再对点缺陷作些说明。

晶体中存在的点缺陷必将影响到它的周围，使点缺陷之间发生相互作用。在晶体中缺少一个原子形成一个空位，必将引起空位周围发生某种张弛。相反，在间隙位置注入一个原子(填隙子)也有类似变化。对金属或半金属型的晶体，这类效应往往是局域化的，被约束在最近邻的一个壳层内。对于这类结构，点缺陷的经典概念可能最接近于真实，虽然越来越多的证据表明在这类材料中空位也有发生有序化的趋势，表明点缺陷之间也存在相互作用。对离子性较大的晶体，这类效应可扩展到相当大的距离。Madelung 常数的计算表明，点缺陷的扰动可以扩及到相当大的体积，即使点缺陷的浓度低到 10^{-4} 摩尔/分米³ 也不能忽略它们之间的相互作用。这类相互作用一般是一种合作过程，并导致一种与母晶体有关的新结构。在形成这种新结构时，可能发生空位的有序化，也可能发生空位的消除。

缺陷是否容易形成，以及缺陷的类型，都强烈地依赖于结构。从根本上说，晶体采用何种结构直接同组成原子的电子结构有关。因此，要说明非整比相的产生，必须考虑有关原子的相对能级。

当金属离子欠缺生成一个正离子空位时,为保持电中性,空位近邻的正离子必须氧化成高价或减少一个负离子来平衡。上面提到的 Fe_{1-x}O 由 X 射线衍射研究证明具有 NaCl 型结构。在不同氧压下制备的试样结构都相同,但晶胞大小随氧压连续变化。这表明组成也发生了连续的变化。由晶胞大小以及每个试样的密度,可以得到每个试样的平均组成。通过这样的方法证明, Fe_{1-x}O 中的氧亚晶格基本上是完整的,只是缺失铁。要平衡一个 Fe^{2+} 空位,相邻的两个正离子都必须氧化成 Fe^{3+} ,而这又将使晶格受到进一步的扰动。因此,把 Fe_{1-x}O 中生成一个正离子空位仅仅看作一个“点”缺陷是过于简单化了。

把正离子氧化成较高氧化态,从能量的角度看是不可能的,故必须考虑另一种机理,即负离子的氧化,如 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^-$ 或 $\text{X}^- \rightarrow \text{X}$ 等,否则对整比的偏离就不可能进行到令人注目的程度。考察原子能级表可以发现,除少数例外,正离子氧化态的变化要容易得多。一个这样的例外是,在碘化钾晶体中含有极少量碘原子(若干个 ppm),生成稍稍富碘的碘化钾。可能的电荷平衡过程涉及下述两个电离过程:



由此可以清楚地看出,后一过程是占优势的机理。通过晶格的张弛可以有效地消除正离子空位,同时形成一个 I_2 分子离子。

在金属过剩的晶体中,电荷平衡原则上也可以通过晶格中正负离子之一的还原作用来实现,如 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}$ 或 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{3-}$, $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^{2-}$ 等。在这种情况下,也是改变正离子的价态要远为有利。

总之,缺陷生成最可能的过程总是伴随着正负离子氧化态的变化,只有由容易发生这类变化的元素组成的化合物才容易呈现非整比行为。正因为这样,宽组成范围的非整比化合物绝大多数是过渡金属(这里泛指 d 区、镧系和锕系)化合物。但是,决不要认为所有过渡金属的晶态化合物都是非整比的。PtS 是严格整比的,

Cr_3C_2 和 Cr_7C_3 等碳化物也是这样。这表明,在这类化合物中要形成缺陷需要极高能量。这是可以预料的,因为它们是高度共价性的化合物。我们已经说过,非整比化合物基本上都是高度离子性的。

除宽组成范围的非整比化合物外,还有一类组成范围很窄的非整比化合物,它们多数是氧族元素与 B 族金属形成的半导体化合物,如 CdS , CdTe 和 PbTe 等。这类化合物中的正离子也有可变的价态。为了方便起见,以后把宽组成范围的称为宽限非整比化合物(grossly nonstoichiometric compounds),窄组成范围的称为窄限非整比化合物(compounds deviating only slightly from the stoichiometric compounds)。窄限非整比化合物实际上可以看作含有极少量点缺陷的整比化合物。

宽限和窄限非整比化合物极难从理论上预测。 CdO 是典型的窄限非整比化合物,它有 NaCl 型结构,含极少量缺陷。碲化镍相的组成范围从 $\text{NiTe}_{1.20}$ 到 $\text{NiTe}_{2.00}$, 是典型的宽限非整比化合物。而第一过渡系三个直接相邻的金属的氧化物 Mn_{1-x}O , Fe_{1-x}O , Co_{1-x}O 却有不同的组成范围。锰和铁的氧化物属宽限的非整比化合物,它们的 $1-x$ 值分别为 1.00 到 0.956 和 0.95 到 0.88。但是,钴的氧化物却为窄限的非整比。这些事实使非整比现象至今仍有许多不清楚和不易理解的问题,理论观点歧异甚大,甚至完全否定非整比化合物存在的理论也还是不容忽视的。

2.3 非整比化合物的热力学研究^[6]

2.3.1 非平衡和微扰假说

窄限非整比化合物的组成仅稍稍偏离化学计量比,可以用存在一定浓度的点缺陷来予以说明。只有宽限非整比才是理论必须回答的一个新问题。

在热力学上,当有两个固相共存时总是把它们看作互相独立的,其中任一相的性质都不依赖于另一相。但是,如果一个组成为

x 的两相体系,其中一相刚从另一相(基质)中析出,形成微晶晶粒,尺寸只有晶胞的 3—4 倍,即体积只有大约 100 个晶胞,这时因微晶一般是无序分布的,X 射线衍射将不能发现存在两相。这些微晶可能通过相互作用交互消长。在这个意义上说,它们并非真正无序分布,而存在短程有序。这类短程有序的晶区称为微畴(microdomain)。各个微畴间可以交换微晶,并连续地改变形状和大小,亦即微畴也在相互关连地消长。在一个微畴内,两相间也存在相互作用。体积增大的微晶晶粒将受到基质相的压力。反之,体积缩小的微晶晶粒将受到一种张力。这种压力和张力可以用应变能 ξ 表征。因此,如果各个微畴全都彼此关连地消长并忽略微晶的表面能,则 1, 2 两相的自由能应分别表示为 $G_1 = f(G, P, V, T, x, \xi_{12})$ 和 $G_2 = f(G, P, V, T, x, \xi_{21})$, 这里 ξ_{12} 是相 1 受相 2 作用的应变能, ξ_{21} 是相 2 受相 1 作用的应变能,它们一般是不同的。如果体系的组成发生变化,则在一定范围内这两个相的共存不会立即发生变化,变化的将只是它们的相对比例。由于我们在实验上未能发现这两相的存在,我们观察到的是一个表观均相的体系其自由能随温度和组成双变。这是微畴假说对宽限非整比化合物的自由能是热力学双变值的解释。微畴假说实际上认为,非整比物相是以微晶和基质形式存在的整比化合物的两相体系。目前的实验技术还不能对微畴是否存在作出确切的判断,微畴仍是一种假说。

微畴假说中的两相都对应于较低温度下的整比相。例如负离子缺失的萤石型氧化物 PrO_{2-x} 在冷却时分离出一系列氧化物 $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$, 其中每一个都有极窄的组成范围,都可以看作整比相。这一系列氧化物构成一个同系列(homologous series)。锕-氧体系的相图如图 36. 2-5。 $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$ 同系列的组成和稳定范围见表 36. 2-1^[7]。需注意的是,同系列未必有相同的晶体结构,例如 Pr_7O_{12} 属三方晶系,而 $\text{Pr}_{11}\text{O}_{20}$ 属三斜晶系。加热到一定温度,形成两个宽限非整比 α 相和 σ 相,它们相隔一个窄的溶混区覆盖整个组成范围。从相图上可以看出,把 $n \geq 9$ 的任意一种化合物加热到一定温度之上,均形成宽限非整比的 α -氧化锕。但是,正如方铁矿相 Fe_{1-x}O

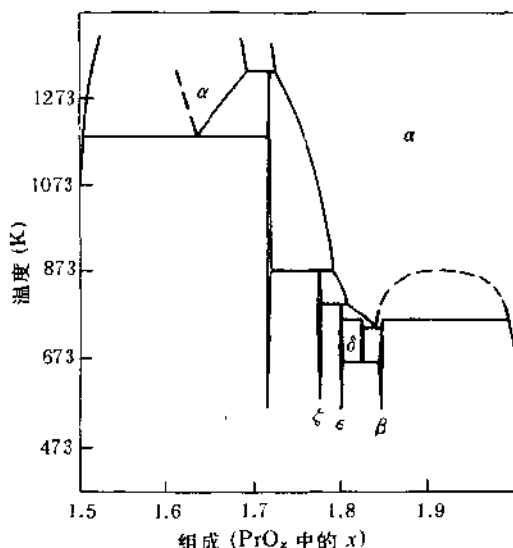


图 36.2-5 镨-氧体系相图

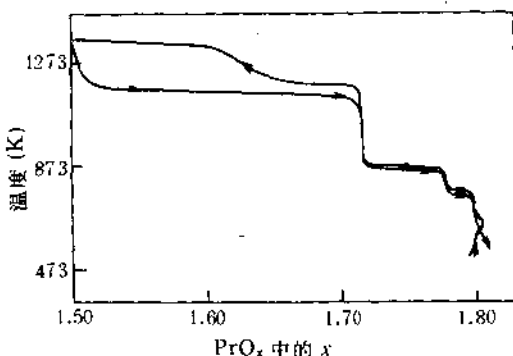
(图 36.2-4)由三个不同的区 I、II、III 组成一样,Pr-O 体系中的 α -相事实上由四个不同的区组成,每个相区都由不同的微畴组成,微畴中的结构单元都对应于低温下的整比化合物,见表 36.2-2。值得注意的是,在高温下稳定的 ϵ 相是 α 相中的基本结构单元。

表 36.2-1 $\text{Pr}_x\text{O}_{2n-3}$ 同系列

氧化物	n	PrO_x 中的 x	$T(\text{K})$ 时的稳定范围	$T(\text{K})$
$\text{Pr}_4\text{O}_6(\text{Pr}_2\text{O}_3)$	4	1.500	1.500—1.503	1273
$\text{Pr}_7\text{O}_{12}(\epsilon)$	7	1.714	1.713—1.719	973
$\text{Pr}_9\text{O}_{16}(\zeta)$	9	1.778	1.776—1.778	773
$\text{Pr}_5\text{O}_9(\epsilon)$	10	1.800	1.799—1.801	723
$\text{Pr}_{11}\text{O}_{20}(\delta)$	11	1.818	1.817—1.820	703
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}(\beta)$	12	1.833	1.831—1.836	673
PrO_2	∞	2.000	1.750—2.000 1.999—2.000	1273 673

表 36.2-2 α -氧化锆的相区和微畴结构

相 区	微 畴 结 构 单 元
α_1	$\text{Pr}_7\text{O}_{12} + \text{Pr}_3\text{O}_5$
α_2	$\text{Pr}_7\text{O}_{12} + \text{Pr}_{11}\text{O}_{20}$
α_3	$\text{Pr}_7\text{O}_{12} + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$
α_4	$\text{Pr}_7\text{O}_{12} + \text{PrO}_2$

图 36.2-6 PrO_x 体系中的时滞效应

由于微畴是一种热力学非平衡的非均相体系,在从整比相升温变成非整比相,或从非整比相降温分离成整比相时,可观察到时滞效应(hysteresis effect),图 36.2-6 示出了 PrO_x 体系的时滞效应。从图可以看到,在单相区(ϵ 相)升温曲线同降温曲线是重合的,但在两相区是不重合的。曾在 $\text{PrO}_{1.67}\text{--PrO}_{1.73}$ 的组成范围内深入地研究了这种时滞效应。可以言之成理的一种解释是,在这一组成范围内使体系冷却时,畸变立方结构的 σ 相氧化成三方结构的 ϵ 相(参看图 36.2-5)。这一晶相转变是通过立方晶胞体对角线的伸长实现的。在 ϵ 相与 σ 相交互关连生长时,晶胞长轴将沿全部四个 $\langle 111 \rangle$ 方向无序分布,生长到一定程度就可能将 σ 相包封在微畴之中。这时应变能没有达到极小值,但温度已降得足够低,不允许各个微晶重新取向成较大的晶粒,体系是介稳的。这种解释意味着微畴的形成是通过一种无序-有序的过程进行的。时滞效应正是反映

了体系处于这样一种非平衡的介稳状态。

时滞效应对负离子缺失的萤石型 PrO_{2-x} 和 TbO_{2-x} 是很典型的,但对另三个同样是负离子缺失的萤石型氧化物 CeO_{2-x} , PuO_{2-x} 和 AmO_{2-x} 却未能观察到时滞效应,它们的相变是完全可逆的。还有许多氧化物,如方铁矿相 Fe_{1-x}O 以及 Mn_{1-x}O 和 UO_{2+x} ,相变也是完全可逆的。

2.3.2 偏摩尔量

由于绝大多数宽限非整比化合物都是氧化物,把体系看作一种氧溶液研究偏摩尔焓变和偏摩尔熵变,常能取得点缺陷相互作用的间接证据。点缺陷的相互作用就是上节所述的微畴形成和生长的另一种说法,在文献上常称为点缺陷成簇或短程有序。已经分析过若干种氧化物体系的 $\Delta\bar{H}_{\text{O}_2}$ 和 $\Delta\bar{S}_{\text{O}_2}$, 所得结果有时是难以预测的。例如,负离子缺失萤石型氧化物显示出十分不同的趋势,如图

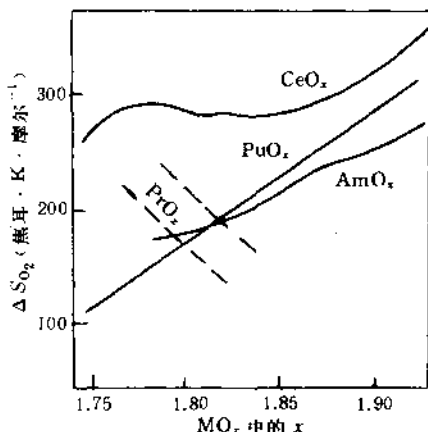


图 36.2-7 萤石型负离子缺失氧化物中氧溶液的偏摩尔熵变

36.2-7 所示。 PuO_{2-x} 和 AmO_{2-x} 的 $\Delta\bar{S}_{\text{O}_2}$ 随组成的变化基本上是单调的,而 CeO_{2-x} 的 $\Delta\bar{S}_{\text{O}_2}$ (以及 $\Delta\bar{H}_{\text{O}_2}$) 变化却有波动,在接近于能在低温下观察到有序化合物 $\text{CeO}_{1.81}$ (相当于 $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$) 和 $\text{CeO}_{1.78}$ (相当

于 Ce_xO_{16} 的组成范围内波动最为明显。但是,这三个化合物 MO_x 中的 x 从 2 下降时 $\Delta\bar{S}_{\text{O}_2}$ 都迅速下降,这大概同空位和三价离子(通过俘获电子)的局部有序化有关。相比之下,在 CeO_{2-x} 的 $\Delta\bar{S}_{\text{O}_2}$ 有明显波动的组成范围内 PrO_{2-x} 的熵变却是完全反常的。一般而言,电荷补偿电子和正离子间的迁移率将显著改变非整比二元化合物的行为。 PrO_{2-x} 的反常行为可能也出于这个原因。固溶体,如 $(\text{UPu})\text{O}_2$ 中的正离子一般很难迁移,这类体系在还原时的熵变很小,与类似的非整比化合物明显不同。

在类似的组成范围内观察到 Fe_{1-x}O 与 Mn_{1-x}O 存在着有趣的差异。 $\text{Mn}_{0.933}\text{O}$ 的 $\Delta\bar{H}_{\text{O}_2}$ 是 -100 千焦耳·摩尔⁻¹,而 $\text{Fe}_{0.933}\text{O}$ 的是 -535 千焦耳·摩尔⁻¹,鉴于锰有较高的第三电离势,这一差异是出乎意料的。另一方面, $\Delta\bar{S}_{\text{O}_2}$ 值分别是 -150 焦耳·K⁻¹·摩尔⁻¹ 和 -4 焦耳·K⁻¹·摩尔⁻¹,除非 Mn^{3+} 离子(高自旋 d^4) 周围有与局部 Jahn-Teller 畸变相联系的振动熵变,否则这一差异是令人惊奇的。现已确信,正是这一低熵值造成了 Mn_{1-x}O 有宽阔的非整比范围,在 2073K 下扩展到 $\text{Mn}_{0.82}\text{O}$ 。

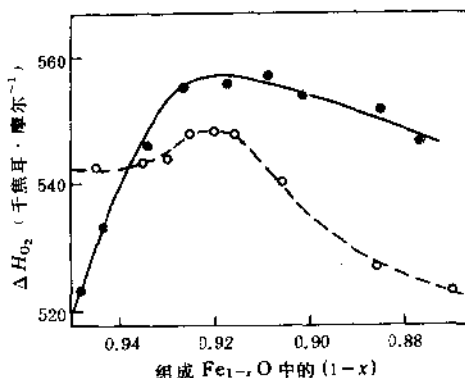


图 36.2-8 直接和间接 ΔH_{O_2} 的比较

· 量热法; · 由 e, m, f 测量计算

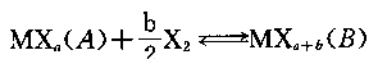
有时在解释由偏摩自由能数据算得的 $\Delta\bar{H}$ 和 $\Delta\bar{S}$ 的小变化时要很谨慎。通常所作的 $\Delta\bar{H}$ 和 $\Delta\bar{S}$ 与温度无关的假定并非非常能

成立。用量热法测得的数据也并经常与用别的方法测得的数据一致,图 36. 2-8 表示在 1348K 测得的 Fe_{1-x}O 的两组数据。不能说 $\Delta\bar{H}_{\text{O}_2}$ 随组成的变化趋势完全不相似,但直接法和间接法测得的数据间的差异要比 $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}$ 的差异大得多。直接法测得的 $\Delta\bar{H}_{\text{O}_2}$ 随铁含量的减少先是迅速上升,然后缓慢下降,表明缺陷间存在复杂的相互作用。上升和下降的变化大致发生在方铁矿相的 I - I' 区边界处(参看图 36. 2-4)。这再次说明偏摩尔量在非整比的研究中是有意义的。

2. 3. 3 微畴热力学

微畴假说至今未能成为非整比的完整理论。有某些非整比氧化物,如 TiO , VO 和 FeO , 它们的 $\Delta\bar{H}_f^\circ$ 都可以近似地表示为两个相邻氧化物相(真实的或假想的)焓的组合,这是微畴假说的主要实验基础。微畴中的局部有序来自两个完全有序的邻接相(靠近界面处例外)。从理论上还可以估计微畴的大小在 $10-10^4$ 个晶胞之间。实际上这一假说并未得到更多的实验支持,例如 $\Delta\bar{H}_{\text{O}_2}$ 并不随组成呈直线变化。

但是,我们仍可依据这一假说考虑下面的平衡:



这里的 MX_a 和 MX_{a+b} 都代表有确定计量比的化合物。由这两种整比相可以通过两种不同的方式实现一整个组成范围 MX_s ($a < s < a+b$), 或者形成 A 和 B 的两相混合物, 或者形成一个非整比相。当形成两相混合物时, 组成 MX_s 可以表示为 $(1-y)\text{MX}_a + y\text{MX}_{a+b}$, 这里的 $y = (s-a)/b$ 。当形成非整比相时, 同一组成代表一个微畴, 微畴中有 yN 个 B 的晶胞形成的微晶包含在 $(1-y)N$ 个 A 的晶胞形成的基质中。如果 X_2 与两相混合物或非整比相平衡时的化学势分别用 $\mu_{\text{X}_2}^*$ 或 $\mu_{\text{X}_2}(y)$ 表示, 则微畴的稳定条件可以用下式表示:

$$\mu_{\text{X}_2}(y) - \mu_{\text{X}_2}^* = \mu^{\text{ex}} < 0$$

这里 $\mu_{\text{X}_2}(y)$ 符号中的 (y) 表示非整比相的可变组成。满足上述条

件时体系形成非整比相要比形成两相混合物更为有利。

由微畴稳定条件已能引出若干理论上的结果,其中包括:当微畴的总有效表面能(包括前面提到过的应变能)小时有利于微畴稳定;微畴中 B 相的浓度不可能太高;微畴不可能太大。所有这些结果显然都是合理的。

2.4 非整比化合物的结构研究

由于晶体学研究方法的改进和发展,对非整比的研究是一个很大的推动。结构研究已成为研究非整比化合物最重要的途径。研究结构的方法将在 36.5 章讨论。许多重要的结果来自电子显微镜、X 射线、中子和电子衍射的研究。本节将介绍这些结果,主要包括离子型化合物中的缺陷成簇、金属型化合物中的短程有序,以及结晶学切变造成的面缺陷。

2.4.1 组成和缺陷类型

由前面的论述可知,在非整比相的形成中,点缺陷起着重要的作用。这很容易理解:如果点缺陷是 Frenkel 型的,即存在间隙原子,则晶体将比完善晶体有更高的密度。反之,如果存在 Schottky 型缺陷,即存在空位,则密度将比完善晶体的低。对宽限非整比化合物,这种预测是可以通过实验验证的。图 36.2-9 是方铁矿相的平均晶胞参数 a_0 与相组成的关系,清楚地显示出非整比相的晶胞参数随组成连续变化的特点^[9]。根据这类数据可以计算在所研究的组成范围内任意给定组成下的平均晶胞体积。实验测定的组成并未告诉我们点缺陷的类型。例如,相组成 47.85 大气压 %Fe(52.15 大气压 %O)表示每 100 个原子中有 47.85 个 Fe 原子,52.15 个 O 原子。这一组成既可写作 $\text{Fe}_{0.918}\text{O}$ 也可写作 $\text{FeO}_{1.089}$ 。前一种写法表示存在正离子空位,后一种写法表示存在间隙氧原子。在晶胞体积已知后,这两种写法的密度都可以计算,密度的实验值也不难测得,比较后就可以推断点缺陷的类型,从而写出较合理的化学

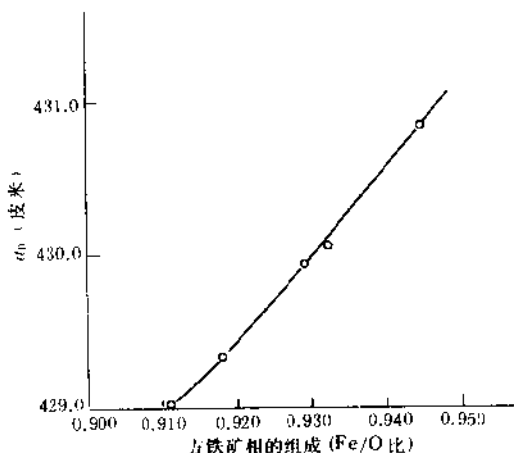


图 36.2-9 方铁矿相平均晶胞参数 a_0 与相组成的关系

式。方铁矿相是 NaCl 型的，每个晶胞包含有四个化学式量。因而对于不同缺陷类型的密度值为：

(a) 对正离子空位：

$$d_a = \frac{4}{Na^3} [(0.918 \times 55.85) + 16] \text{克} \cdot \text{厘米}^{-3}$$

(b) 对间隙氧：

$$d_b = \frac{4}{Na^3} [55.85 + (1.089 \times 16)] \text{克} \cdot \text{厘米}^{-3}$$

这里的 N 是 Avogadro 常量， a 是以厘米计的晶胞参数。在所给组成下，由图 36.2-9 得到 $a = 429.6$ 皮米，计算得到的密度值是：

$$d_a = 5.64 \text{ 克} \cdot \text{厘米}^{-3}; d_b = 6.14 \text{ 克} \cdot \text{厘米}^{-3}$$

实验测得的密度值是 $5.62 \text{ 克} \cdot \text{厘米}^{-3}$ ，这表示化学式最好写作 $\text{Fe}_{0.918}\text{O}$ ，并可认为方铁矿相存在正离子空位已得到证明。

但是应强调指出，X 射线和密度数据相结合得到的是一种平均结构、平均晶胞的结构位置平均占有图式，把这类结果解释成宽限非整比相肯定有何种基本结构、包含何种类型和多大比例无序

分布的经典点缺陷是缺乏根据的。例如 TiO 同方铁矿相一样,也有 NaCl 型的平均结构。X 射线和密度数据表明,在整比组成下两种亚晶格都有大约 15% 的空位;在 $\text{TiO}_{0.85}$ 组成下有 10.5% 的钛空位和 22.8% 的氧空位;在 $\text{TiO}_{1.20}$ 组成下空位数分别为 22% 和 6.3%, 见图 36.2-10。图中我们用符号 V_{Ti} 和 V_{O} 分别表示钛原子

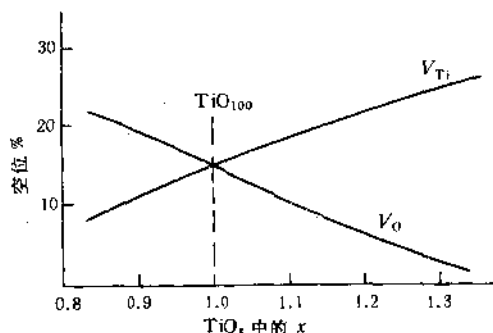


图 36.2-10 TiO_x 中钛和氧空位的百分数

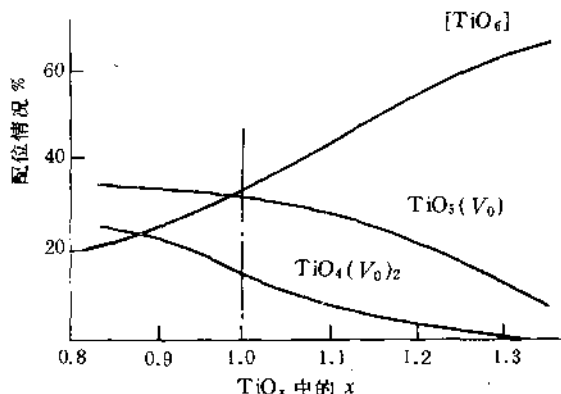


图 36.2-11 TiO_x 中钛原子周围氧原子和无序分布氧空位配位统计

空位和氧原子空位,这是由 Kröger-Vink 建议的符号,在国际上较为通用^[9]。实验时试样从 1273K 以上速冷。如在 1263K 以下退火,试样将分解成另一些低对称相的混合物,整比的 TiO 也变成一种特殊结构的有序相。钛和氧亚晶格都有相当高浓度的空位,这当然

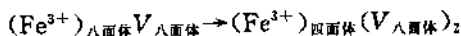
意味着有高比率的空位是紧密并列的。但是,这种结构类型正常的每个正离子周围负离子八面体配位(以及相反的配位)却决不是完全的。图 36.2-11 是钛原子周围氧原子和无序分布氧空位的配位情况随组成变化的统计处理结果。这一结果说明,高缺陷浓度的结构含义是很奥妙的,不能作简单化的解释。

2.4.2 缺陷成簇

现在我们来讨论在非整比固体中观察到的各种有序化和重组过程。从晶体结构来看,一种特定结构的初始整比晶体,变成一种宽限的非整比晶体必须经过一连串的重组过程。一种特定的结构只能容忍极低浓度的点缺陷,接着它必定要重组成某种能量更低的结构形式。随着组成的进一步变化,要不断的进行类似的重组过程,最后这些有序的缺陷或者同化成一种与母体相有关的新结构,或者被消除。缺陷的同化主要有两种形式:成簇和短程有序。缺陷的消除主要是通过晶体学剪切完成的。本节将通过若干典型的体系讨论缺陷成簇的结构证据。

1. Fe_{1-x}O

这一物相有一个基本上完善的面心立方的氧亚晶格。在有正离子空位缺陷的材料中,为保持电中性必须每个 Fe^{2+} 空位有两个 Fe^{3+} 离子来补偿。由于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 有不同的磁性, d^5 组态的 Fe^{3+} 在氧配位环境中是高自旋的,它取四面体位置比取八面体位置将更稳定些。为使对结构的扰动最小,每个四面体位置上的 Fe^{3+} 离子都伴随着两个相邻的八面体空位 $V_{\text{八面体}}$,并可把这样的结构单元看作一种络合物。这两个 $V_{\text{八面体}}$ 是这样形成的,一个是 Fe^{2+} 空位,另一个是在 Fe^{3+} 从正常的八面体位置移向四面体位置时留下的。也即:



在完整的氧亚晶格中的这种新型络合物,可以看作是铁的次高价氧化物 Fe_3O_4 尖晶石结构的一个单元。这时空位与间隙原子比是

2 : 1。

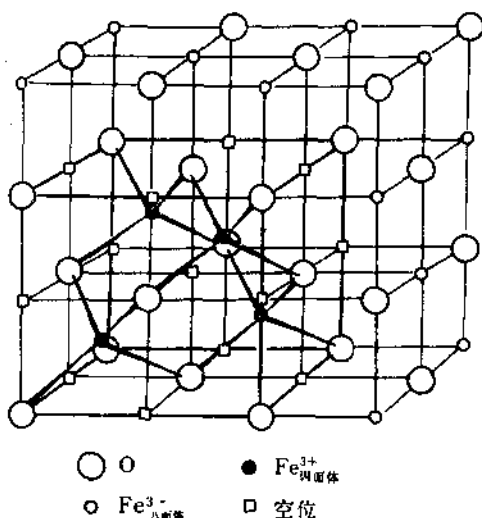


图 36.2-12 在 NaCl 型结构环绕下的 Fe_{1-x}O 中

4 个四面体配位铁原子和 13 个正离子空位组成的 Koch 簇

这种络合物在低正离子空位浓度和高温下可能是存在的,但更可能的是在方铁矿相区范围内这类络合物相互作用成簇。这种所谓的 Koch 簇由 4 个上述络合物加上 5 个另外的空位组成,见图 36.2-12^[10]。换言之,每个 Koch 簇由 4 个四面体配位的 Fe^{3+} 离子和 13 个八面体配位的空位组成。从电荷考虑,每个 Koch 簇有 8 个角顶氧离子和 6 个面心氧离子,共 14 个氧离子 28 个负电荷。Koch 簇中只有 4 个 Fe^{3+} 离子,共 12 个正电荷。每个 Koch 簇有 16 个净负电荷。为补偿这一净负电荷,可以设想 Koch 簇被置于一个腔中。这个腔连同 Koch 簇的大小为 $2 \times 2 \times 2$ 个母体 NaCl 型晶胞。腔壁上的 Fe^{3+} 离子为八面体配位,占有正常的 Fe^{2+} 离子位置。每个腔壁包含的净离子数为 19 个氧离子(38 个负电荷)和 18 个 Fe^{3+} 离子(54 个正电荷),有 16 个净正电荷,正好使整个晶体保持电中性。负电荷的 Koch 簇和正电荷的腔构成一个 Koch 络合物。

图 36.2-12 中画出了腔壁的一部分。Koch 络合物的组成为 $\text{Fe}_{23}\text{O}_{32}$, 十分接近于 Fe_3O_4 。方铁矿在低于 843K 的介稳状态退火时, 很可能会形成 Koch 络合物的聚集体, 即多簇。在多簇中, 各个 Koch 络合物彼此部分有序排列, 并与基本上未受扰动的 NaCl 型结构交互关连生长。从这一描述可以看出, NaCl 型结构是如何通过缺陷的同化作用演变成新的尖晶石结构的。

2. 富氧 UO_2 体系

$\text{UO}_{2.00}$ 和 U_4O_9 (即 $\text{UO}_{2.25}$) 在低温下作为线相互平衡。随着温度的升高它们的组成宽度增大, 到 1400K 成为组成范围为 $\text{UO}_{2.00}$ 到 $\text{UO}_{2.25}$ 的一个单相。在这种所谓的超整比相中, 有附加的氧进入了 UO_2 的萤石型结构。出乎意料的是, 附加的氧并不占有空的八面体位置, 而是占有低对称性的间隙位置, 同时还有两个氧原子从正常的位置移至间隙位置, 并留下两个空位。图 36.2-13 示出了 UO_{2+x} 中的缺陷簇, 常称 Willis 簇^[11]。图中 I、II、III、IV 4 个立方体的中心都不含铀原子, I 在左前上角, IV 在右后下角, II 在中左后方, III 在中右前方。附加的氧 E 插入立方体 II, 沿 $[110]$ 方向离体心约 100 皮米。 UO_2 晶体中占有正常位置 A, B 的两个氧原子分别沿 $[1\bar{1}1]$ 和 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 方向进入立方体 I 和 IV 的间隙位置, A 和 B 成为空位, 这两个间隙氧记作 C 和 D。在图中间隙氧 E (和 F) 及 C 和 D 作了不同的标记。 $\text{O}_E^- (\text{O}_{E,D}^-)_2 (\text{V}_\text{O})_2$ 构成 1:2:2 的 Willis 簇。但是, 2:2:2 的 Willis 簇似乎与实验符合得更好。在这种簇中, 另一个附加氧进入立方体 III, 占有位置 F。E 和 F 环绕通过 A 和 B 的一根 2 次轴相联系, 它们在结晶学上是等价的。2:2:2 的 Willis 簇可以写作 $(\text{O}_{E,F}^-)_2 (\text{O}_{E,D}^-)_2 (\text{V}_\text{O})_2$ 。为补偿过剩的负电荷, 附近立方体中的 U^{4+} 氧化成 U^{6+} , 与未氧化的 U^{4+} 作随机分布。达到富氧限 $\text{UO}_{2.25}$, Willis 簇完全有序化。如同方铁矿相可以看作 FeO 基质中包含 Koch 络合物一样, UO_{2+x} 相也可以看作 UO_2 基质中包含 Willis 簇及与之平衡的 U^{6+} 结构单元 (即 $\text{UO}_{2.25}$ 或 U_4O_9)。

某些以萤石型结构为基础的混晶中也存在类似的缺陷簇。这

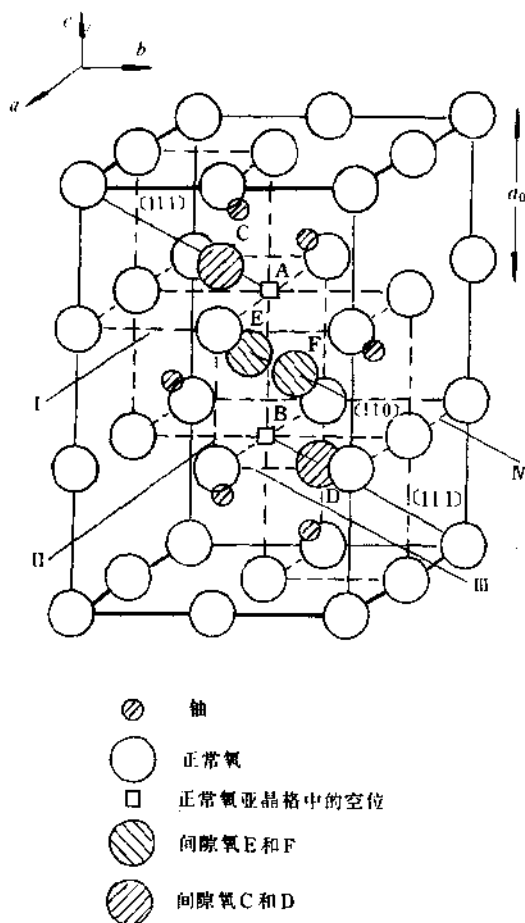
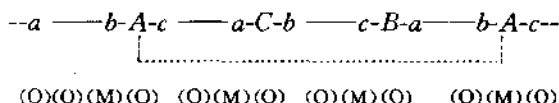


图 36.2-13 UO_{2+x} 中的 Willis 缺陷簇

类混晶可以用通式 $\text{MF}_2\text{M}'\text{F}_3$ 表示, 这里 $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{M}'=\text{Y}$ 等稀土原子。在这类混晶中一个负离子从正常位置移至间隙位置生成 $(\text{F}^-)\text{V}_\text{F}$ 对, 再同一定数目的附加 F^- 缔合构成缺陷簇。单个的簇再缔合成多簇, 但是由于 Y^{3+} 离子等较大, 这一有序化的程度是比较有限的。

3. 缺氧萤石型氧化物

已详细研究过二元稀土氧化物 CeO_{2-x} , PrO_{2-x} 和 TbO_{2-x} ($x=0.0-0.5$) 的热力学性质, 但对研究它们显得更有兴趣。所有这 3 个体系在低温下都显示出相同的一般行为, 都由若干个有序的正比相组成, 这些正比相形成化学式为 M_2O_3 的同系列, 而在较高温度下有两个宽限非正比相是稳定的。在镨-氧体系的相图上(图 36.2-5)清楚地示出了这 3 个体系有代表性的结构。它们的 σ 相都是体心立方型的, 组成范围为 $x=0.3-0.4$; α 相是萤石型的, $x=0.0-0.3$ 。两种极端的结构是 M_2O_3 (C 型氧化物) 和萤石型的 MO_2 (参看表 36.2-1)。C 型氧化物以及与非正比相有密切关系的各种结构, 都可以看作由萤石型的 MO_2 生成。为理解它们结构之间的关系, 最好是沿着立方体的 $\langle 111 \rangle$ 方向之一观察。当演变成三方晶系的 M_2O_3 相 ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Tb}$) 后, 该方向成为唯一的 3 次轴方向。沿这一 $[111]$ 方向萤石结构中的各个原子层作立方密堆积。对氧化物各层的次序可以表示为:



这里两个 A 层之间的虚线代表 $[111]$ 方向的 3 次轴。在理想的萤石结构中, A 层中的金属原子位于 2 个 a 层氧原子、3 个 b 层氧原子和 3 个 c 层氧原子构成的立方体中心。沿 3 次轴方向每两个 8 配位金属原子之间, 间隔一个氧原子构成的立方体, 见图 36.2-14。这个氧原子立方体中的 a 层氧原子与 8 配位金属原子共享, b 层和 c 层氧原子分属于周围的 C 和 B 金属串, 这些金属原子也都是 8 配位的。理想的萤石型氧化物可以看作由这些平行串组成。但是, 在 M_2O_3 中这些位置并非全有原子占有。 MO_2 单元中位于 3 次轴上的两个氧原子缺失, 形成一个“空位对”(图 36.2-14)。这种空位对仅存在于 A 层金属的串上, 使这种串上包含金属的立方体可以写作 $\text{MO}_2(\text{Vo})_2$ 。周围三个 C 层金属串和 B 层金属串上都没有

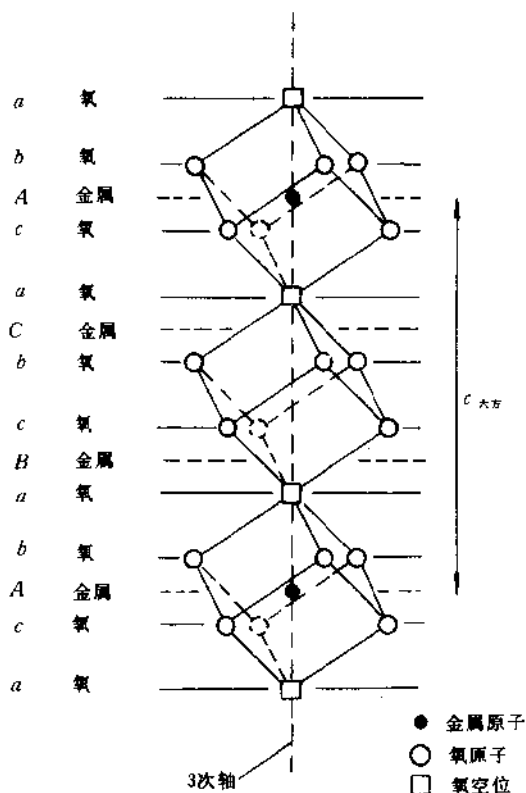


图 36.2-14 M_7O_{12} 结构中一个包含空位对的金属串，

6 配位金属立方体可表示为 $MO_6(Vo)_2$

这种空位对，但因它们都与 A 层金属串上的立方体共用一条边而各有一个空位，可以写作 MO_7Vo 。各个 A 层金属串都被套在由 B 层和 C 层金属串构成的腔中。这种平行串的络合结构和萤石型结构有密切的关系，但它属于 $R\bar{3}$ 空间群，空位对占有 2 次对称位置。 M_7O_{12} 相很可能有这样的结构。

在体心立方的 C 型氧化物中也存在这样的串，但它们不再是平行的。空位对存在于立方体的所有 $\langle 111 \rangle$ 方向并混杂堆积，见图

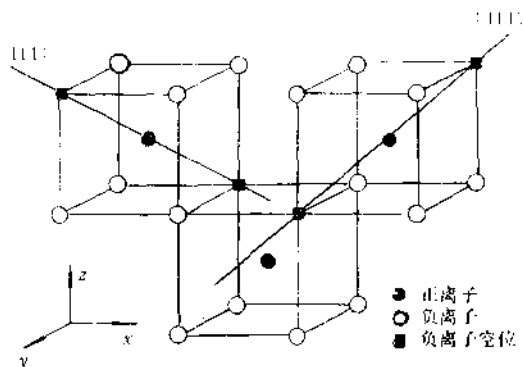


图 36.2-15 在 C 型氧化物中金属串沿所有四根
(111) 轴的交织堆积

36.2-15。在这种结构中所有金属都是 6 配位的,但 6 配位分成两类:一类是氧空位对通过 MO_8 的体对角线(空位对在串上);另一类通过面对角线(从而使不同的串最紧密地堆积)。在萤石型母体结构中,四分之一金属原子成前一类 6 配位,其余四分之三成后一类 6 配位。

这种空位对的缺陷簇模型已经成为推测 $\text{M}_2\text{O}_{2n-2}$ 系列中其余物种以及非整比相结构的基础。对氧化镨体系的研究表明,同系列中除 Pr_7O_{12} 外都属于三斜晶系。它们的衍射数据都与平行的 6 配位金属串适当排列的模型结构一致。当这些中间相在高温下发生无序化形成 α 相时,金属串(短程有序)仍然存在,只是它们的长度以及沿所有 4 个 $\langle 111 \rangle$ 方向的取向变成无序。随着氧化物进一步被还原,金属串的密度增大。这对应于增多非平行串(空位对通过 MO_8 立方体的面对角线)的数目,达到某一临界浓度,从 α 相转变成 σ 相。 σ 相中有 C 型结构,其中的金属串虽然在长度上是无序的,但因互相交织堆积而不容许发生转变。因此, σ 相的非整比应解释为 C 型结构中存在间隙氧(或氧原子对)。

2.4.3 短程有序

过渡元素(尤其是Ⅳ和Ⅴ族过渡元素)与H,C,N,O的金属型化合物为研究电子的集体效应对非整比的影响提供了实例。在许多这样的化合物中(如 TiO_x)金属和非金属位置上同时存在高浓度的空位,表明离域电子结构的重要性。电子离域要求金属-金属以及金属-非金属轨道发生重叠。当所研究的金属是第一系列过渡系元素时,涉及的轨道是3d,4s和4p,以及非金属的s和p轨道。对Ⅳ、Ⅴ族的金属,这些轨道的能量很接近,而且d轨道尚未收缩,发生轨道重叠是很可能的。这类化合物的晶体,当每个“分子”(包括空位)平均有8或9个价电子时有最大的稳定性,这进一步支持了稳定性的主要贡献来自轨道重叠。正因为这样,仅仅在离子模型的基础上来说明这类化合物中的短程有序是缺乏说服力的,我们把这类化合物称为金属型或准金属化合物正是基于这一理由。

从结构上分析,不是把这类化合物看作具有含缺陷的母体晶体结构,而是把它们看作包含正离子、负离子和空位的三元体系。这些组分排列成一种比母体更大的新结构的重复单元。这种新结构的对称性比母体结构低,称为超结构。空位的短程有序,或称空位的超结构有序,把空位同化进超结构。但是,这些看法只有形式上的意义,同上节讨论的缺陷成簇并无截然不同的界线,例如富氧限方铁矿相的Koch簇也可以看作具有超晶格 $\text{Fe}_{23}\text{O}_{32}$ 。下面我们讨论几个短程有序的实例。

1. 碳化物

对 $\text{NbC}_{0.86}$ 由2123K速冷得到的多晶试样曾作过中子散射研究。实验结果与计算的微分截面符合得很好。计算所作的假定是,以一个空位为原点,碳原子在邻近三层内有序化,位置占有的概率在第一、第二、第三层分别为0.96,0.92和0.79。这表明空位的排斥作用至少可以扩及第三层。在 VC_{1-x} 体系的研究中,发现在很宽的组成范围内都发生空位的短程有序。这种短程有序的性质尚未

完全弄清楚,但有人认为可能与有序的 V_6C_7 结构类似。 V_6C_7 结构已由 X 射线和中子衍射很好确定,其中空位也在第三近邻位置作螺旋排列。此外,还有一些直接或间接的实验证据,表明某些碳化物中存在非金属原子或空位的相互作用。

2. 非整比 TiO ^[12]

钛-氧体系是已被极仔细地研究过的体系之一,我们在 3.4 节再讨论这一体系。这里作为短程有序的一个实例,仅讨论这一体系 δ 相区($TiO_{1.25}$ 至 $TiO_{0.7}$)中的空位分布,这一相区有 NaCl 型的结构。在 1673K, O/Ti 比较低的 δ 相区是稳定的。但是,当温度低于约 1223K 时, NaCl 型 δ 相区发生一个包晶(peritectoid)反应,使 O/Ti 比有所提高,组成范围变成 $TiO_{1.25}$ 至 $TiO_{0.9}$ 。高于 1223K 时 δ 相区中的空位是无序分布的,但在发生包晶反应时空位发生有序化,只有在经过长时间退火后空位才重新趋于无序化。形成的有序结构取决于组成,有如下三种类型:(a)有序的 TiO 相,组成范围为 $TiO_{0.9}$ 至 $TiO_{1.1}$,其中每个第三个(110)面交替地缺失半数钛原子或氧原子;(b)线相 $TiO_{1.25}$,其中面心立方的氧亚晶格是完整的,但 5 个钛原子中缺失一个,空位的分布如图 36.2-16 所示,图中用虚线标出了面心立方晶格中两个相邻的($Z=0$ 和 $\frac{1}{2}$)四方层;(c) $TiO_{1.15}$ 是一个中间相,其中 TiO 和 $TiO_{1.25}$ 结构相互关连生长。这种可能性来自两种结构都有相同的面心立方氧亚晶格。有序的 TiO 相由直径大约 3 微米的微畴组成,每个微畴都包含许多宽度为 30—100 纳米的平行薄片。在 $TiO_{1.25}$ 相中,微畴不大于 10 纳米,而且观察不到片状结构。两相混合的中间相再次有片状结构的微畴,只是薄片宽度不大于 2 纳米,微畴直径约为 1 微米。

非整比的 TiO 有一个中心环绕整比值的组成范围 $MO_{1\pm x}$ 。除钛外,钒也有稳定范围为 $VO_{0.88}$ 至 $VO_{1.27}$ 的一氧化物。除此以外,第一系列过渡元素的一氧化物($M=Mn, Fe, Co, Ni, CrO$ 也许不存在)都仅能形成富氧一侧的物相。可以作这样一种概括:如果存在

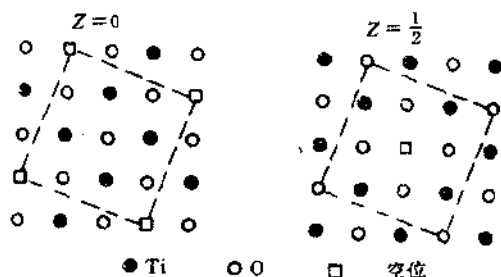


图 36.2-16 有序的 $\text{TiO}_{1.26}$ 结构

较高的氧化物,则能形成富氧的非整比相;如果存在较低的氧化物,则能形成富金属的非整比相。钛和钒的一氧化物的组成范围在 MO 两侧,就是因为存在较低(Ti_2O ; VO_x , $x < 0.5$)和较高(Ti_2O_3 , V_2O_3)氧化物。作为对照,因不存在 Fe_2O ,氧化亚铁的稳定范围中止于组成 $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ 。这一规则有助于预测非整比范围的延伸方向,但这类物相是否实际存在还取决于其它因素。例如并不存在 $\text{TiO}_{1.26}$ 至 $\text{TiO}_{1.46}$ 的物相,这是因为 Ti_2O_3 (即 $\text{TiO}_{1.5}$) 的刚玉型结构只容许存在低浓度的正离子缺陷,而不接受额外的正离子;对 TiO 的 NaCl 型结构而言,也不容许缺陷浓度高到这样的程度。

钛和钒的一氧化物相都显示金属型的导电性,这是由于它们伸展的 d 轨道(t_{2g} 轨道)形成了一个导带。在这些氧化物结构中空位的有序化也与 d 轨道的空间伸展有关。

2.4.4 结晶学切变^[13]

从前面的讨论可以看出,非整比相中不容许存在无序分布的高浓度点缺陷。缺陷可以作为一种新的结构元素同化进一种新的结构。缺陷成簇和短程有序都是这类同化方式。除这类缺陷的生成和同化外,在非整比体系中还可能发生一类完全不同的过程,其结果是缺陷的消除。这类过程称为结晶学切变(CS)。CS 过程在

钛、钼、钨等高价氧化物中尤为常见。我们先来说明这一概念,然后论述这一概念如何有助于概括许多实验事实。

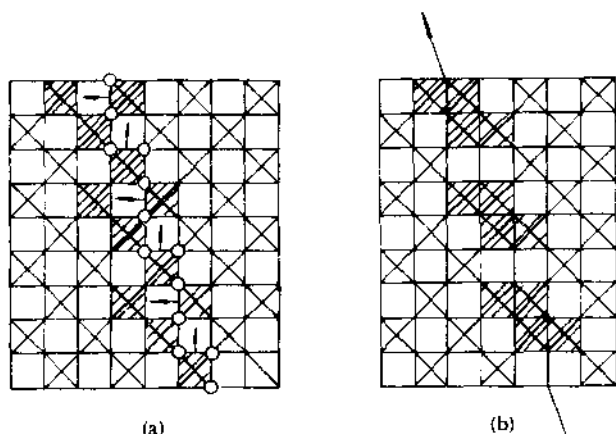


图 36.2-17 ReO_3 结构中通过结晶学切变消灭缺陷的示意图

在描述晶体结构时配位多面体的概念是很有用的。通常在描述 ReO_3 结构时把它看作彼此共用全部角顶(即氧原子)联结起来的 ReO_6 八面体,现在设想在 ReO_3 结构中生成了若干氧缺陷。已经有证据表明,某些氧化物中发生的局部还原反应可以引入这样的点缺陷。在电子显微镜下可以看到,这些点缺陷常集中成小的簇。图 36.2-17 示出了在 ReO_3 中一种给定的负离子空位构型如何通过 CS 运动沿给定的晶面改变负离子配位数使缺陷得以消除,而正离子仍保持八面体配位。图中的(a)是一层共用角顶的八面体俯视图,氧空位用(○)表示,在发生箭头所示的 CS 运动后变成(b),其中的空位已通过共用边棱得以消除。这一过程用图 36.2-18 中的两对八面体可以说得更清楚。图上氧原子已用数字标记,晶格缺陷处已缺失的两个氧原子在左图上表示为空心圆圈,当发生箭头所示的 CS 运动后,3 和 8 氧原子从联结两个八面体单元变成联结三个,1 和 6 氧原子虽仍联结两个八面体单元,但联结方式已从直线式变成边棱垂直的方式。如把原先存在点缺陷的平面看

作一个切变平面,则原结构的一部分已沿着这个平面和垂直于这个平面发生了运动,而正是垂直于切变平面的运动消除了缺陷,并改变了化学计量关系。正因为这样,这种运动被称为结晶学切变,而不简单地称作切变,因切变是没有垂直于切变平面的运动分量的。发生 CS 后,基本上完善的 ReO_3 结构被图 36.2-17(b)上用箭头标出的加阴影线的部分隔开,这一部分的结构和组成都发生了变化。

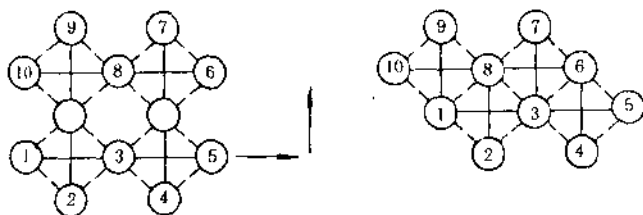


图 36.2-18 通过 CS 消除缺陷的示意图

这一过程最不同寻常之处在于,不仅 CS 平面要贯穿整个晶体,而且切变平面一般也是一个规则的夹层。这一 CS 平面夹层分隔的基本上是未受扰动的母体结构。显然,要有一个协同机理参与其中。最后得到的晶体的组成取决于未受扰动部分的宽度,以及哪个晶面发生了 CS。通常形成的夹层有确定的组成(即线相),是母体的同系列结构。如母体结构是 MO_2 ,则形成的晶体是有确定混合价正离子比率的 MO_{2n-m} ,这里的 m 是 CS 消除的负离子位置数目, n 是新平面间的夹层宽(八面体数),这方面的一个典型例子是 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 。

在二元体系中,已观察到 CS 的有金红石、 MoO_3 、 $\alpha\text{-PbO}_2$,以及 ReO_3 结构。三元系和其它体系还有新的复杂性和变化,许多 CS 物相都以 ReO_3 晶体作为基础,因为它特别能适应各种不同类型的重建过程。图 36.2-17 中的 CS 沿 $\{120\}$ 平面发生,导致每 4 个 ReO_6 八面体基团共用边棱联结。如 CS 沿 $\{130\}$ 平面发生,将形成 6 个八面体相联结,如图 36.2-19 所示, $\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ 系列的氧化物,如

Mo_3O_{23} 和 Mo_9O_{28} 等都属于沿 $\{120\}$ 切变的类型,其差别仅在于各个新平面间的八面体分别为 8 个和 9 个, $\text{M}_n\text{O}_{3n-2}$ 系列中的 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 是由 WO_3 晶体沿 $\{130\}$ 平面切变成的,两个新形成的平面间有 10 个八面体。

$\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 和 $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ 都以金红石结构为基础,视哪一组晶面用于 CS 而形成不同种类的结构。例如,在钛的系列中, $n=4-10$ 的种类涉及沿 $\{121\}$ 晶面 CS,而利用 $\{132\}$ 晶面的形成 $n=16-36$,这样形成的结构,八面体是彼此共同“面”联结起来的。这类 CS 体系对于氧原子所受张力的变化是极为敏感的。例如,整整一族 $n=16-36$ 的体系全都处于 $\text{TiO}_{1.9375}$ 至 $\text{TiO}_{1.9730}$ 的组成范围之内,其中任意两个结构组成差都异常之小。 $n=20$ 相当于 $\text{TiO}_{1.9500}$, $n=21$ 相当于 $\text{TiO}_{1.9524}$ 。

图 36. 2-19 ReO_3 结构沿 $\{130\}$ 平面发生的结晶学切变

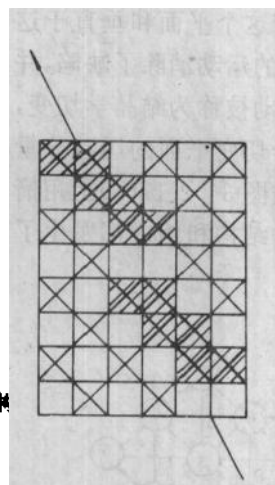


图 36. 2-20 (a) $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ 结构; (b) Mo_5O_{14} 结构

由此可见,一个氧化物体系通过 CS 过程形成什么线相,取决于氧所受张力的变化。实现这一点的方式是多种多样的,因而各个线相未必都与同一种母体结构相关。表 36. 2-3 以 MoO_2 和 MoO_3 之间的各个氧化物为例说明了这一点。

对金红石型结构空位发生协同有序化引起 CS 的机理做过广泛的研究。这一过程开始于晶体的边棱处,然后向晶体内传播。

表 36. 2-3 钼的氧化物及它们间的结构关系

MoO_x 中的 x	化学式	族	说 明
2. 000	MoO_2		金红石
2. 750	Mo_4O_{11}	$\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$	由四面体联结成的八面体夹层
2. 765	$\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$	$\text{W}_{13}\text{O}_{49}$	包含五角双锥七配位 Mo (图 36. 2-20) 的八面体复杂联结
2. 800	Mo_5O_{14}	$\text{W}_{18}\text{O}_{49}$	
2. 875	Mo_8O_{23}	$\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$	8 个八面体厚的 ReO_3 结构夹层
2. 889	Mo_9O_{25}	$\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$	9 个八面体厚的 ReO_3 结构夹层
	$\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$		四面体的 MoO_3 型条带联结, 在界面处边棱共用增多
3. 000	MoO_3		图 36. 2-21

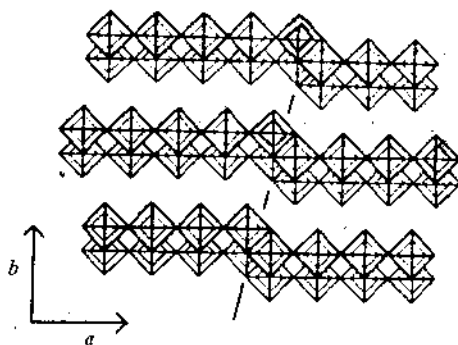


图 36. 2-21 MoO_3 结构

1. 块状结构

在 ReO_3 型的晶格中曾发现所谓的“块状”结构。这是一种能消除缺陷的十分灵活、多变的形式。在 Nb-O 体系和衍生的三元体

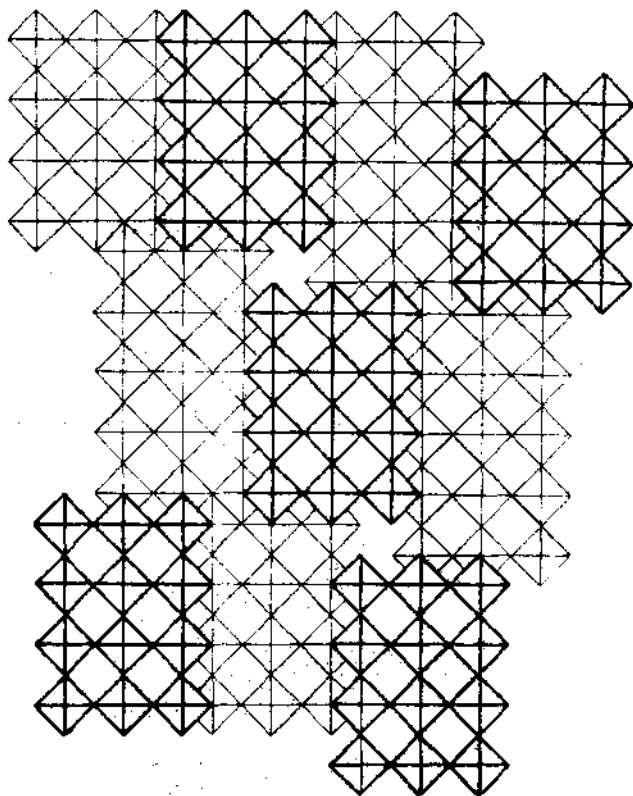


图 36.2-22 $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ 的 $(3 \times 4)_1 + (3 \times 5)_\infty$ 块状结构

系 M-Nb-O ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Mo}, \text{W}, \text{P}$), 以及某些有关的氟氧化物中都发现有块状结构。块状结构是由母体氧化物沿两个正交方向的 CS 形成的, 这一过程也称双结晶学切变。这样划分出的柱或块实际上

是无限长的,有截面 $m \times n$,这里的截面是指块的大小, m 和 n 是共用角顶的八面体数目(即母体结构互相联结的方式),常见的在 3×3 和 3×5 之间。在给定的物相中,这三种不同大小的块都曾观察到。

在切变平面处,沿柱轴方向发生半个八面体对角线的位移。例如, ReO_3 中的氧亚晶格是不变的,但金属原子错动成两层。柱外侧处的氧配位数,在未共用的块角处为 1,在边棱处为 3,在共用的角顶处为 4。在每个柱状结构内部氧仍保持直线型的二配位。在一个化合物中,两组或多组块形成一个填满空间的矩形排列,其中单个的块可以是单独的,也可以成对联结,或联结成无限的排列(参看图 36.2-22)。

块状结构的化学式可以用包含的块 $(m \times n)_p$ 表示,这里的 p 是联结在一起的块数,即柱的长度(以八面体数表示), p 常为 1,2 或 ∞ 。如果 p 是有限的,在未共用的角顶处将生成四面体位置。对一种给定的块状类型,其总的组成是 $M_{mn(p+1)}O_{3mnp-p(m+n)+4}$,在 $p \rightarrow \infty$ 的极限情况下,变成 $M_{mn}O_{3mn-(m+n)}$ 。当有一种以上块状类型存在时,每一组块的贡献加和起来。例如:

$(3 \times 4)_2$ 类型的块式为 $M_{25}O_{62}$,

$(3 \times 4)_\infty$ 类型的块式为 $M_{12}O_{29}$ 。

由两种类型的块 $(3 \times 4)_2 + (3 \times 4)_\infty$ 组成的结构式为 $M_{25}O_{62} + M_{12}O_{29} = M_{37}O_{91}$ 。

这种引人注意的双 CS 过程,以异常多变的方式容许 $M:O$ 的比率发生极微小的变化,同时保持极高的有序度。表 36.2-4 的八种不同的块状结构系列,清楚地表明了这种 CS 过程对组成变化的敏感情况。这八种结构都是 $x=2.4100$ 和 2.5000 间的 NbO_x 物相。但是,应注意相邻物相的关连生长是常见的。

由于有关的参数相当多,同一个化学式可以给出不同的块状结构,这些结构都可以看作是多形体(polymorph)。例如, M_4O_{116} 可以是表 36.2-4 中的结构,也可以是 $(3 \times 5)_\infty + (3 \times 4)_1 + (3 \times 3)_2$ 。 Nb_2O_5 至少存在 14 种变体,其中 10 种大概是块状结构。在 M -和

N-Nb₂O₅ 中(4×4)_∞的柱体以不同方式联结。图 36.2-22 代表 H-Nb₂O₅ 的结构,从中可以看出块状结构许多引人注目的性质。图中用粗线表示(3×4)个八面体组成的单个 ReO₃ 结构块,细线表示彼此共用边形成的条带(3×5)_∞结构块。

表 36.2-4 NbO_x 物相(x=2.4100至2.5000)

x	块状结构	化学式
2.4167	(3×4) _∞	Nb ₁₂ O ₂₉
2.4545	(3×4) _∞ + (3×3) ₁	Nb ₂₂ O ₅₄
2.4681	(3×4) _∞ + (3×3) ₁ + (3×4) ₂	Nb ₄₇ O ₁₁₆
2.4800	(3×4) ₂	Nb ₂₅ O ₆₂
2.4872	2(3×4) ₂ + (3×4) ₁ + (3×5) _∞	Nb ₅₅ O ₁₃₇
2.4906	(3×4) ₂ + (3×4) ₁ + (3×5) _∞	Nb ₅₃ O ₁₃₂
2.5000	(3×4) ₁ + (3×5) _∞ (4×4) _∞ (4×4) _∞	H-Nb ₂ O ₅ M-Nb ₂ O ₅ N-Nb ₂ O ₅

2.5 非整比的统计热力学处理

统计热力学在热力学性质和结构之间提供了一种形式上的联系,近年来发展很快,并已推广应用于非整比化合物的研究。从理论上说,一个缺陷晶体的自由能可以写成四项之和:

$$G(N, V, T) = G_0(N, V, T) + G_1(N_{\text{缺陷}}, V, T) \\ + G_2(N, N_{\text{缺陷}}, V, T) + G_3(N, N_{\text{缺陷}})$$

这里 G_0 是有 N 个位置的完善晶体的自由能,其余各项都代表缺陷生成所贡献的自由能。 G_1 表示孤立缺陷的生成自由能, G_2 表示缺陷间相互作用贡献的自由能, G_3 是由缺陷($N_{\text{缺陷}}$) 在 N 个位置间分布引起的构型熵所贡献的自由能。

2.5.1 缺陷的无序分布

在作统计热力学处理时,一般假定缺陷作无序分布(即忽略缺陷相互作用项 G_2),并忽略特殊的电子缺陷。在此基础上对二元化合物 $MX_{2\pm x}$ 中组分之一(x)的活度对构型项的贡献有较多研究。

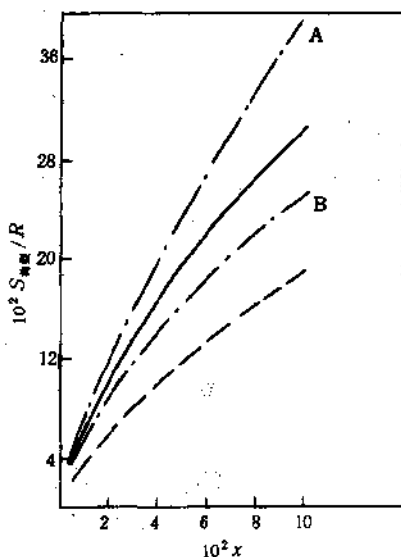


图 36.2-23 计算的 MX_{1+x} 的构型熵

—X 取代 M 格位上的原子;

B— · · X 是填隙子(1N 间隙);

A— · · X 是填隙子(2N 间隙);

——M 存在空位

图 36.2-23 是由这类研究得到的熵项与计量比(x 值)和缺陷类型的关系。图 36.2-24 对 LaH_{2+x} 成功地把活度(氢压平方根)与缺陷类型(H 填隙子)相关起来。但是,忽略缺陷间相互作用意味着在 MX_{1+x} 中的溶液偏摩尔热 ΔH_x 必须不随组成变化,这在实际上大概是极为罕见的。通常在考虑缺陷相互作用时,仅考虑最近邻之间的成对相互作用,并在有关的公式中增加一个修正项。例如,对 MX 中的 X 空位活度,在不考虑缺陷相互作用时可简单表示为

$$a_x = \exp(-g_v/kT) [(s-x)/x]$$

这里 g_v 是 X 空位的生成自由能。在考虑缺陷相互作用后变成:

$$a_x = \exp(-g_v/kT - Z_x \epsilon_v x/skT) [(s-x)/x]$$

这里 Z_x 是 X 位置的配位数, ϵ_v 是一对 X 空位间的相互作用能,这

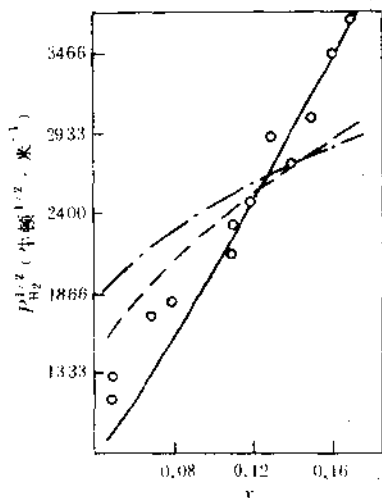


图 36.2-24 氢压平方根作为 LaH_{2+x}

组成的函数。○ 实验值；—— H 作为填隙子；在缺陷间相互作用，假定缺陷
—— La 有空位；- - - 有替代式 H

无序分布仍能在计算和实测的活度间得到相符的结果，这应部分归因于 x 和 T 的变化范围不大。同时，对于推得的相互作用能的定量意义也不应估计太高，因为虽然上述体系都是金属型的，但仅假定存在最近邻间的相互作用。

当生成缺陷成簇，或对于电子缺陷起重要作用的晶体，上述模型是过于粗糙了。在电子缺陷定域的特殊情况下，很容易对这一模型进行修正，以考虑电子缺陷的无序分布。在导入电子空穴的情况下，总缺陷相互作用能项应分写成依赖于 ϵ_{nn} 、 ϵ_{nA} 和 ϵ_{AA} 的三项，分别代表空位-空位，空位-空穴，空穴-空穴相互作用。Brebriek 曾对非整比半导体中电子缺陷作过统计热力学分析^[14]。

2.5.2 Atlas 统计模型^[15]

大多数统计热力学处理的主要不足是假定缺陷作无序分布。60 年代末，Atlas 曾提出一个精巧的模型，以处理点缺陷或缺陷簇

一项的负号表示缺陷间有吸引力。对其它类型的点缺陷也曾导出类似的公式。对 YH_{2-x} 中的氢空位， TiC_{1-x} 中的碳空位， Ce_{2+x}H 中的氢填隙子都曾与实验作过比较，并得到预期的最佳适配。得到的相互作用能分别为 -2.9 至 -5.0 ，约 $+42$ 和约 $+0.8$ 千焦耳·摩尔⁻¹。碳化物中空位间有排斥力与结构有关，在铌和钽的碳化物中也有类似情况；氢化铈体系中的正相互作用能是与观察到的超结构有序化相容的。尽管存

的部分有序问题。这一途径认为一个点缺陷将控制晶体一个小体积内相邻位置的占有情况。Atlas 假定,与缺陷生成和分布有关的自由能项可同以前的模型一样分写,但是一种给定颗粒(点缺陷或缺陷簇)的能量同局部的颗粒浓度相关。在处理时,首先把包含 N 个缺陷的晶体划分成各包含 L 个格点的相等的小体积元,令每个体积元中的缺陷数依赖于温度和缺陷间的相互作用形式。然后,如果某个体积元中有 n_i 个缺陷,则每个缺陷的局部平均间隔和局部平均能量均决定于局部的倒易缺陷浓度 $c(=L/n_i)$ 。 L 是任意选定的,以使考虑中的实际缺陷浓度最小处每个缺陷有能量 u_0 。这样就按 C 递降的次序 $C, (C-1), \dots, (C-L)$ 生成一组能级 $u_0, u_1, \dots, u_L$, 每个能量或分立的能级包含 $n_0, n_1, \dots, n_L$ 个缺陷。统计模型允许在 $(c-i)$ 能级内的 n_i 个缺陷以等概率分布于所有可用的格点。这就是说,这个模型允许每个缺陷以等概率从 L 个格点中除去 $(C-i)$ 个格点,并占有 L 个格点中的任意一个。能级中的缺陷先是除去格点,然后使缺陷的间隔逐渐加宽。

根据这一模型, N 个缺陷在 W 个格点上排列的方式总数为

$$\Omega = \prod_{i=0}^L \frac{(c-i)^{n_i} w_i!}{n_i! (w_i - n_i)!}$$

这里

$$w_i = W + [(c-i)n_i - \sum_{j=0}^L (c-j)n_j](c-i)^{-1}$$

对给定的总缺陷浓度使 $\ln \Omega$ 极大化, 由于缺陷存在引起的最或然总能量为

$$\ln(c-i) - \ln(n_i/w_i) + \sum_{j=0}^L \frac{c-j}{c-j} \ln(1 - n_j/w_j) + \mu/kT - \mu_i/kT$$

这里的 μ 是缺陷的平均化学势, i 取值 $0, 1, \dots, L$, 曾用这一统计模型分析了许多体系。例如对 CeO_{2-x} , 需要考虑的缺陷类型有氧空位和 Ce^{3+} , 因而需考虑这两类缺陷之间的相互作用。图 36.2-25 是 CeO_{2-x} 的 ΔG_0 对 x 的关系图, 图上的线都由 Atlas 模型计算得到。由图可见, 这一模型反映了实验的主要趋势, 但在低温下观察到有

序相的组成附近有较大偏差。这表明这一模型肯定优于缺陷无序分布的模型,但仍不足以完满地描述复杂的短程有序化,即使对 CeO_{2-x} 这样简单的二元体系也是这样。

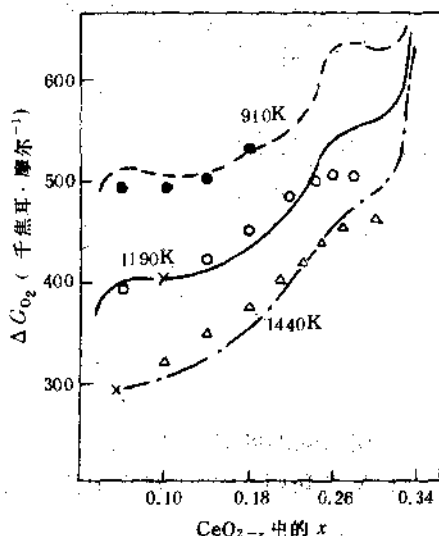


图 36.2-25 CeO_{2-x} 的 ΔG_{O_2} 对组成的关系。●, ○, △ 分别是 910, 1190, 1440K 的实验点; X 是参考点

参 考 文 献

- [1] L. E. J. Roberts(ed.), Solid State Chemistry, Butterworth, London, 1972, 243.
- [2] S. O. Toft(ed.), Nonstoichiometric Oxides, Academic Press, New York, 1981.
- [3] N. B. Hannay(ed.), Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 1, Plenum, New York, 1975.
- [4] B. E. F. Fender and F. D. Riley, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 793, 1969.
- [5] N. B. Hannay(ed.), Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 3, Plenum, New York, 1976.
- [6] A. Rabenau, Problems of Nonstoichiometry, North-Holland, Amsterdam, 1970.
- [7] L. R. Eyring and M. O. Keefe(ed.), The Chemistry of Extended Defects, in Non-

Metallic Compounds, North-Holland, Amsterdam, 1970.

- [8] E. R. Jette and F. Foote, *J. Chem. Phys.*, **1**, 29, 1933.
- [9] 苏勉曾, 固体化学导论, 北京大学出版社, 1987.
- [10] F. Koch and J. B. Cohen, *Acta Cryst.*, **B25**, 275, 1969.
- [11] B. T. M. Willis, *J. de Physique*, **25**, 431, 1964.
- [12] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna and A. Magneli, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1641, 1957.
- [13] C. N. R. Rao and J. Gopalakrishnan, *New Directions in Solid State Chemistry*, Cambridge Univ. Press, 1986.
- [14] R. F. Brebrick, *J. Solid State Chem.*, **1**, 88, 1969.
- [15] L. M. Atlas, *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 91, 1968.

36.3 重要的非整比化合物^[1]

重要的非整比化合物多数是氧化物,也多见于氟化物和硫族化合物。

在简单氧化物中,第一系列过渡元素(Ti至Ni)的NaCl型氧化物MO中,Ti和V的氧化物是金属型的,它们的高浓度空位的有序化依赖于成键中的协同性质。Mn至Ni的氧化物是半导体,它们通过各种类型的成键来同化缺陷。较高氧化物,如 MO_2 , M_2O_3 和 MO_3 ,都存在多种容许偏离整比关系的机理:剪切、双剪切、无限适配结构等。剪切和双剪切结构见于Ti,V,Nb,Mo,W以及Re的氧化物,这些元素在d区元素中形成一个对角带。在周期表中向这个对角带各元素更高原子序数一侧延伸尚未观察到有剪切结构。4d和5d过渡系元素的有关化合物很少偏离整比结构,这同它们不同氧化态有较大能量间隔有关。钼的氧化物不取剪切结构,而有无限适配结构,通过改变6和7配位正离子的相对比例来改变M:O比。某些U-O体系(尤其是 U_3O_8)也有类似行为。Zr和Hf的氧化物主要取萤石型结构。

在更复杂的结构中,通式为 ABX_3 的钙钛矿结构最重要。X可以是氧或氟。重要的铁电性氧化物 BaTiO_3 , NaNbO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 和 KTaO_3 在常温下都有畸变的钙钛矿结构,在高温时转变成立方结构。若干通式为 A_2BO_4 的晶体取 K_2NiF_4 结构,这种结构与钙钛矿结构有密切关系。四方结构的 K_2NiF_4 可以看作由一个晶胞厚度的钙钛矿层沿c方向堆积而成,相邻两层间彼此错开 $\frac{1}{2}$
 $\frac{1}{2} \frac{1}{2}$,使四方结构的c轴大致等于立方钙钛矿晶胞边长的3倍。下面我们分别介绍各类较重要的非整比化合物。

3.1 Magneli 相

Magneli 发现^[2],许多早期认定的宽限非整比相需要给予重新评价。文献认为,在 WO_2 和 WO_3 之间有四个物相,其中三个有相当的组成宽度。这四个物相通常写作 $\alpha\text{-WO}_x$ ($2.98 < x < 3.00$), $\beta\text{-WO}_x$ ($2.83 < x < 2.90$), $\gamma\text{-WO}_x$ ($2.56 < x < 2.72$) 和 $\delta\text{-WO}_x$ (WO_2)。Magneli 认为只存在四个基本上是整比的物相,即 $\text{WO}_{3.0}$, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ($\text{WO}_{2.90}$), $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ($\text{WO}_{2.72}$) 和 $\text{WO}_{2.00}$ 。对于钼-氧体系,文献报道有三个物相,即 $\alpha\text{-MoO}_x$ ($2.95 < x < 3.0$), $\beta\text{-MoO}_x$ ($2.65 < x < 2.75$) 和 $\gamma\text{-MoO}_x$ ($1.97 < x < 2.00$), 而 Magneli 认为只存在整比相 MoO_3 , Mo_9O_{25} ($\text{MoO}_{2.89}$), Mo_8O_{23} ($\text{MoO}_{2.875}$), Mo_4O_{11} ($\text{MoO}_{2.75}$) 和 $\text{MoO}_{2.00}$ 。现在已知道, Magneli 的工作并不完整,例如钼-氧体系中就还有新的线相,这可参看表 36.2-3。他的工作的主要意义在于,他说明了许多宽限非整比相实际上是由条带状的少数线相夹层组成的,而且他阐明了这些物相间结构上的关系。我们常把钼、钨氧化物中的这类整比相称为 Magneli 相。

Magneli 相是通过 CS 过程生成的,这一点我们在 2.4.4 节已作过说明,这里仅作若干补充。 Mo_8O_{23} 和 Mo_9O_{25} 结构都以 ReO_3 型结构为基础(表 36.2-3)。它们的母体结构属于立方晶系,由在三维方向都共用角顶的规则八面体(NO_6)组成,每个氧原子都与两个金属原子配位。金属-氧键以共价性占优势,因而环绕金属原子的氧原子八面体构型相当稳定。在发生还原时, O/M 比变得小于 3。但是,这并不是把与某一金属原子配位的氧原子数从 6 降低至 5(或 4)实现的,即并不是生成氧空位,而是把同某一氧原子配位的金属原子数从 2 增加到 3 实现的,即某些八面体从共用角顶变成共用边棱。这种变化并不改变金属原子周围氧的八面体配位,金属-氧键也原样未动,只是在共用边棱区的八面体稍有畸变。图 36.3-1(a)是 ReO_3 型的母体结构,是顺着八面体的体对角线的俯

视图。为便于说明问题,图中画出了两类 $(\bar{2}10)$ 晶面,分别记作 A 和 B 。晶面 A 含有金属和氧原子,组成为 $[\text{MO}_2]$;晶面 B 只含氧原子,而且所含的氧原子数只有晶面 A 的一半,所以组成写作

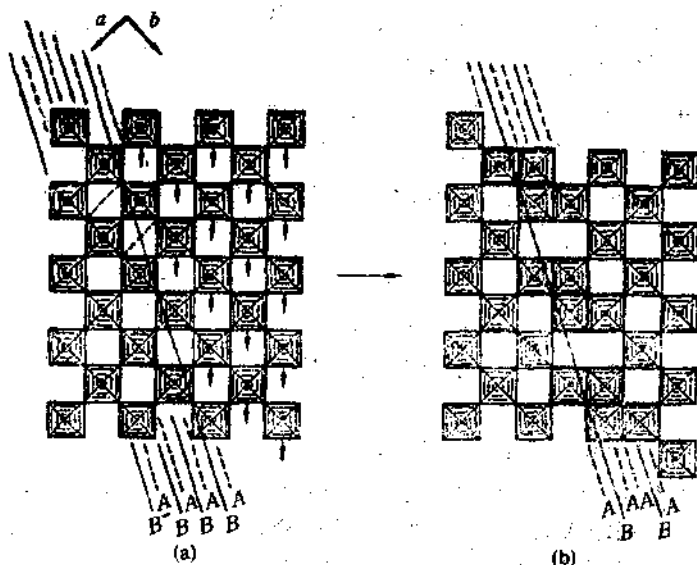


图 36.3-1 Mo_8O_{23} 和 Mo_9O_{26} 中发生的 CS 平面的类型

$[\text{O}]$ 。在母体结构中有相等数目的 A 和 B 晶面,其次序显然为 $\cdots ABABAB\cdots$ 。现在设想图 36.3-1(a) 中用实线画的整个晶面 B 上的氧原子都从晶体中除去(发生还原),这就使在它两侧相邻 A 晶面上的金属原子的八面体配位遭到破坏。为恢复 MO_6 配位,可以设想的一种简单的方式是如(a)图中箭头所示,在这个晶面右侧的所有完整八面体都向下位移,形成图 36.3-1(b)的结构。在(b)图中用实线标出的晶面 B 上的八面体都是共用边棱的,并以四联体的形式与上方和下方(都在未画出的投影方向)的类似四联体共用角顶相连,形成一个无限的二维 CS 面。这类 CS 面内的 $(\bar{2}10)$ 晶面次序变成 $ABAABA$ 。 Mo_8O_{23} 和 Mo_9O_{26} 两个 Magneli 相都有相同类型的 CS 面。图 36.3-2 是 Mo_8O_{23} 的理想结构,图中画出了三个

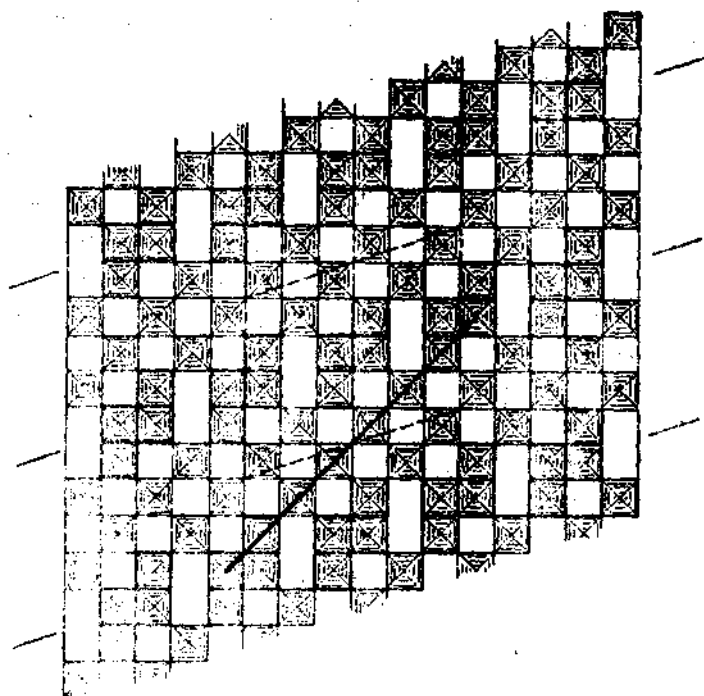


图 36.3-2 Mo_8O_{23} 的理想结构

CS 面,用虚线画出了一个二维晶胞,并用实粗线表示这些有序 CS 平面的间隔,在所指出的方向上间隔延伸八个八面体。在 Mo_9O_{26} 结构中,CS 平面也是同一类型的,但它们的相对配置稍有不同,使同一方向的间隔延伸 9 个八面体。有时我们把 CS 平面间这种特定方向上的八面体数称为夹层结构的厚度。

Mo_8O_{23} 和 Mo_9O_{26} 都属于 $\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ 族(见表 36.2-3)。已知的 n 有 8,9,10,11,12 和 14。这类同系列的生成是很简单的,只要从母体结构中规则地除去 $1/n$ 个氧原子的 B 晶面。因为 A 晶面的组成是 MO_2 ,B 晶面的组成是 O,原先它们的数目是相等的,除去 $1/n$ 个 B 晶面后通式为 $(\text{MO}_2)_n\text{O}_{n-1} = \text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ 。在铅-铋-氧三元体系中

A 10x10 grid diagram illustrating a pattern of shaded squares. The shaded squares are located at positions (row, column) where both row and column indices are odd, starting from (1,1). Specifically, the shaded squares form a 5x5 grid in the top-left corner of the 10x10 grid. There are also some faint markings outside the grid, including "B B B" and "A A A" near the bottom right corner.

3.2 铌-氧和有关体系

二元的铌-氧体系中发现有三种 Nb_2O_5 的多形体 N-、M-和 H- Nb_2O_5 ，

具有类似结构的还有宽限非整比相 $(\text{Nb}, \text{W})\text{O}_x$ ($2.5 < x < 2.7$)。这些物相中的部分 5 价铌为 6 价钨取代, 使 O/M 比高于 2.5, 其方式恰似上述二元铌-氧体系中部分 5 价铌被还原使 O/M 比低于 2.5 一样。如有部分 5 价铌为 4 价钽所取代, 将使 O/M 比低于 2.5。若再有部分氧为氟取代, 将使非金属对金属的原子比高于 2.5。

所有这些铌基氧化物和氧化物-氟化物体系的物相关系和结晶化学都受到了广泛的研究^[3],其中部分物相见表 36.3-1。

表 36.3-1 铌基氧化物和氧化物-氟化物体系中的若干物相

物相组成(理想)	非金属对金属比	物相组成(理想)	非金属对金属比
TiNb ₂ O ₇	2.3333	WNb ₄₀ O ₁₀₃	2.5122
Ti ₂ Nb ₁₀ O ₂₉	2.4167	Nb ₃₁ O ₇₇ F	2.5161
Nb ₂₂ O ₅₄	2.4545	WNb ₂₅ O ₆₈	2.5185
MgNb ₁₁ O ₃₅ F ₂	2.4667	Nb ₄₅ O ₁₆₁ F ₂	2.5231
Nb ₄₇ O ₁₁₆	2.4681	Nb ₃₄ O ₈₄ F ₂	2.5294
TiNb ₂₄ O ₆₂	2.4800	WNb ₁₂ O ₃₃	2.5385
Ti ₂ Nb ₁₆ O ₁₉₄	2.4872	MoNb ₁₅ O ₄₀ F	2.5625
Nb ₅₃ O ₁₃₂	2.4906	W ₄ Nb ₂₆ O ₇₇	2.5666
Nb ₂ O ₅ (各种多形体)	2.5000	W ₃ Nb ₁₄ O ₄₄	2.5882
WNb ₄₈ O ₁₇₃	2.5072	W ₅ Nb ₁₆ O ₅₅	2.6190
Nb ₅₆ O ₁₄₇ F	2.5085	W ₉ Nb ₁₈ O ₆₉	2.6538
		Nb ₂ O ₇ F	2.6667

所有这些物相都有块状结构见 2.4.4 节^[4]。在基本的块状结构中,可以假定有两组正交的 CS 面,一组平行于 ReO₃ 型结构的 (010) 晶面,其剪切矢量沿 $[0\bar{1}\bar{1}]$ 方向,剪切 $\frac{1}{2}$ 个晶胞矢量;另一组平行于 (100) 晶面,剪切矢量沿 $[\bar{1}0\bar{1}]$ 方向,也剪切 $\frac{1}{2}$ 个晶胞矢量,其结果形成图 36.3-4 形式的结构。这种结构可以记作 $(3 \times 3)_{\infty}$, 因为每一层由 3×3 个八面体共用角顶的九联体通过四角的 4 个八面体与相邻的相同九联体共用边棱组成无限二维结构叠置而成。这是一种最简单的双剪切结构。这种结构中的 CS 面都是块状结构。各块之间的界面,界面外的八面体分属交替叠置的各层,它们沿 $[001]$ 方向彼此相隔半个八面体的体对角线(即 $\frac{1}{2}a$),并共用一条边棱。具有这种理想 $(3 \times 3)_{\infty}$ 结构的物相尚属未知,但 M-Nb₂O₅ 有近似理想的 $(4 \times 4)_{\infty}$ 结构。

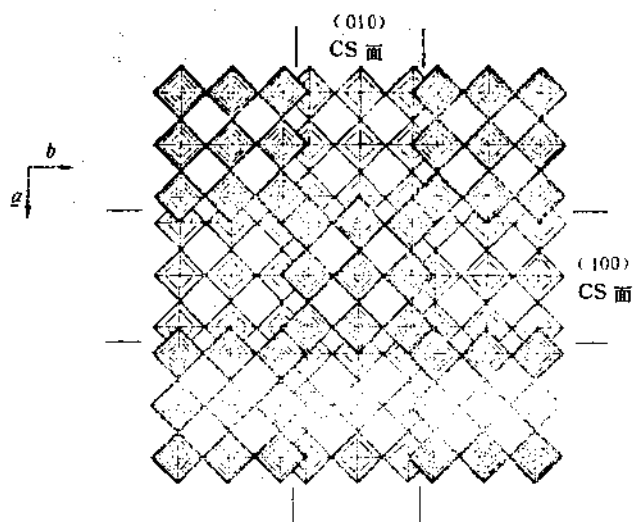


图 36.3-4 理想的 $(3 \times 3)_{\infty}$ 结构

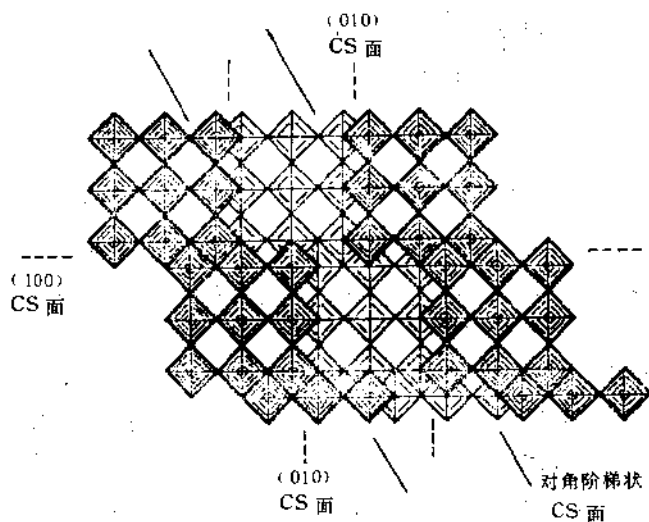


图 36.3-5 TiNb_2O_7 理想结构

除这种最简单的双剪切结构外,还有四族基本的块状结构。 TiNb_2O_7 有另一种 $(3 \times 3)_\infty$ 的理想结构,见图 36.3-5。但这种结构中各层内的联结不同于 $\text{M-Nb}_2\text{O}_7$ 结构。每个九联体中左上和右下各两个相邻的八面体,通过共用边棱联结成无限的二维层。其结果是出现一个新的对角阶梯状的 CS 面。这类 CS 面形成块状结构的条带界面,界面处各层八面体通过共用边棱联结。

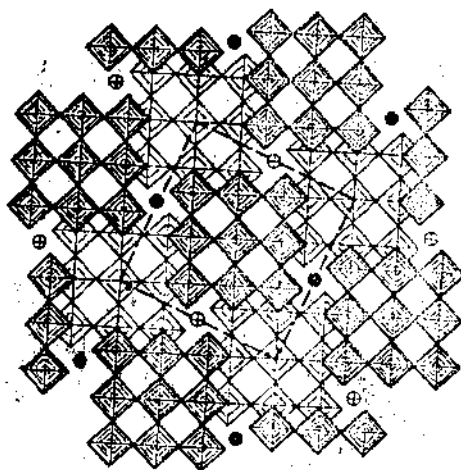


图 36.3-6 $\text{PNb}_9\text{O}_{26}$ 理想结构。● $Z=1/4$ 处的 P 原子;⊕ $Z=3/4$ 处的 P 原子

化合物 $\text{PNb}_9\text{O}_{26}$ 是另一族结构中的一个代表。这种化合物块状结构的两个层都包含 $(3 \times 3)_1$ 八面体单元,见图 36.3-6。两层之间的联结不同于前已讨论过的类型,而是一层相对于另一层作侧向位移,在 CS 平面内通过共用边棱的八面体联结成块状,在结构中沿 $[001]$ 方向形成交替分布的槽穴。这些槽穴是由相邻的四个九联体的边棱围成的,每层各两个九联体。在槽穴内这四个九联体角上的八面体角顶提供四面体配位的位置。由于这些四面体配位位置的对称性是等价的,这些槽穴中的位置只能完全空着,或者完全被占有。它们必定被完全占有,以巩固块状内各层间的联结,使整个结构稳定化。在 $\text{PNb}_9\text{O}_{26}$ 结构中,这些四面体位置为磷原子占

有,见图 36.3-6。图上画出了理想结构的晶胞,在 $[001]$ 方向的重复距离是一个八面体的体对角线,组成为 $P_2Nb_{18}O_{50}$ 。

第三种基本的结构族可以 $TiNb_{24}O_{62}$ 为代表,见图 36.3-7。这族结构中的两层也都是相同的,而且同一层中的八面体也没有通过共用各面或边接形成无限的一维层。在 $TiNb_{24}O_{62}$ 中各层都由共

一层之中。表 36. 3-2 概括了这四族基本结构, 并各举了若干实例。

表 36. 3-2 铌基氧化物和氧化物-氟化物的基本结构族

基本结构	化合物	符号表示	
		第一层	第二层
A 包含阶梯状 CS 面的两层相同的无限伸展结构, 块状联结处没有四面体位置	TiNb_2O_7 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{20}$ $\text{N-Nb}_2\text{O}_6$	$(3 \times 3)_\infty$ $(3 \times 4)_\infty$ $(4 \times 4)_\infty$	$(3 \times 3)_\infty$ $(3 \times 4)_\infty$ $(4 \times 4)_\infty$
B 一层为阶梯状无限伸展的单元联结, 另一层为离散单元, 在联结处有四面体位置	$\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ $\text{H-Nb}_2\text{O}_4$ $\text{Nb}_{17}\text{O}_{42}\text{F}$	$(3 \times 3)_1$ $(3 \times 4)_1$ $(3 \times 5)_1$	$(3 \times 4)_\infty$ $(3 \times 5)_\infty$ $(3 \times 6)_\infty$
C 两层有相同的离散单元, 在它们的联结处有四面体位置	$\text{TiNb}_{24}\text{O}_{32}$ $\text{Nb}_{21}\text{O}_{77}\text{F}$	$(3 \times 4)_2$ $(3 \times 5)_2$	$(3 \times 4)_2$ $(3 \times 5)_2$
D 两层有相同的单个离散单元, 在它们的联结处有四面体位置	$\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ $\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$ $\text{W}_5\text{Nb}_{18}\text{O}_{55}$ $\text{W}_8\text{Nb}_{18}\text{O}_{59}$	$(3 \times 3)_1$ $(3 \times 4)_1$ $(4 \times 4)_1$ $(4 \times 5)_1$ $(5 \times 5)_1$	$(3 \times 3)_1$ $(3 \times 4)_1$ $(4 \times 4)_1$ $(4 \times 5)_1$ $(5 \times 5)_1$

表 36. 3-3 有序关连生长相

化合物	物相组成
$\text{W}_4\text{Nb}_{26}\text{O}_{77}$	$\text{WNb}_{12}\text{O}_{33} + \text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$
$\text{WNb}_{68}\text{O}_{173}$	$2 \times \text{Nb}_{28}\text{O}_{70} + \text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$
$\text{WNb}_{40}\text{O}_{103}$	$\text{Nb}_{28}\text{O}_{70} + \text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$
$\text{WNb}_{26}\text{O}_{68}$	$\text{WNb}_{12}\text{O}_{33} + \frac{1}{2}\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$
$\text{Nb}_{53}\text{O}_{132}$	$\text{Nb}_{28}\text{O}_{70} + \text{Nb}_{26}\text{O}_{62}$
$\text{Nb}_{47}\text{O}_{116}$	$\text{Nb}_{26}\text{O}_{62} + \text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$
$\text{Nb}_{59}\text{O}_{147}\text{F}$	$\text{Nb}_{28}\text{O}_{70} + \text{Nb}_{31}\text{O}_{77}\text{F}$
$\text{Nb}_{65}\text{O}_{161}\text{F}_3$	$\text{Nb}_{31}\text{O}_{84}\text{F}_1 + \text{Nb}_{31}\text{O}_{77}\text{F}$

* $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$ 是一个 $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ 单胞的组成。

上述基本结构的物相可以发生相互关连生长, 形成结构更为复杂的块状结构物相。组成为 $\text{W}_4\text{Nb}_{26}\text{O}_{77}$ 的物相是一个典型代表, 它的理想结构如图 36. 3-8 所示。这个化合物是由两个已知物相 $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ 和 $\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$ 以 1 : 1 的比例有序关连生长形成的。这两

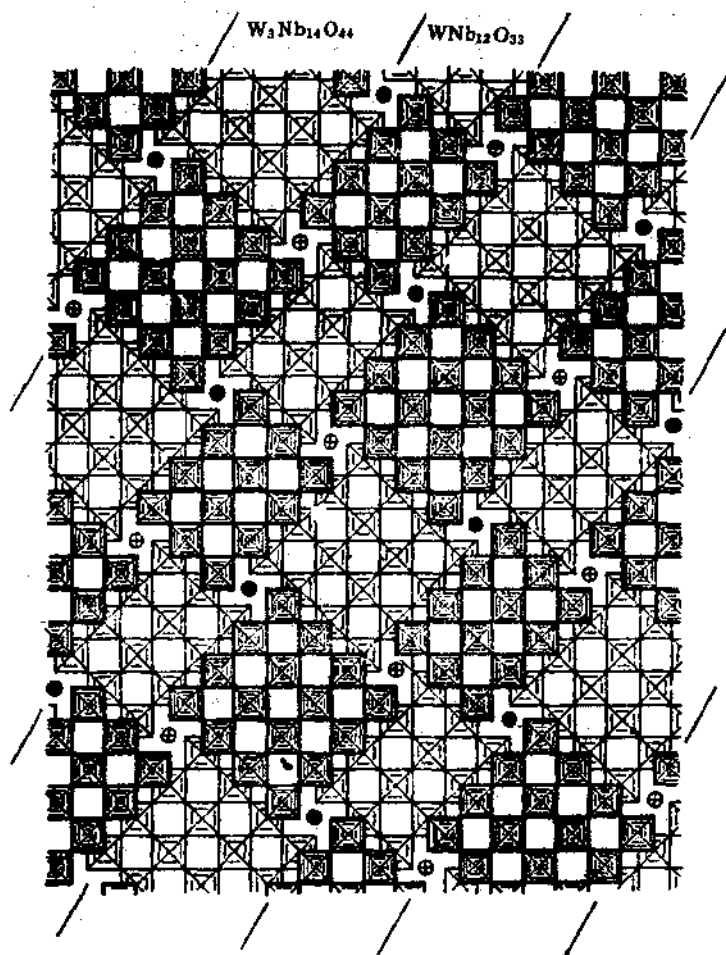


图 36.3-8 $W_6Nb_{28}O_{77}$ 理想结构。● $Z=1/4$ 处的 W 原子，⊕ $Z=3/4$ 处的 W 原子
种块状结构所以可能关连联结，是因它们都有一维是由四个八面体联结成的； $WNb_{12}O_{33}$ 中包含 (3×4) 单元， $W_3Nb_{14}O_{44}$ 中包含 (4×4) 单元。 $H-Nb_2O_6$ 中也包含有 (3×4) 单元，它能同 $WNb_{12}O_{33}$ 形成多个关连生长的物相。这类物相中较重要的见表 36.3-3。

3.3 钛-氧体系

常期以来对钛-氧体系做了许多精心的研究,对非整比化合物本性的了解有不少来自这个体系,但是,这个体系的相图仍然不很完整^[5],对物相的鉴定仍有不同的见解。图 36.3-9 是这个体系的相图。比较一致的认识是,这个体系存在一个金红石型的相区

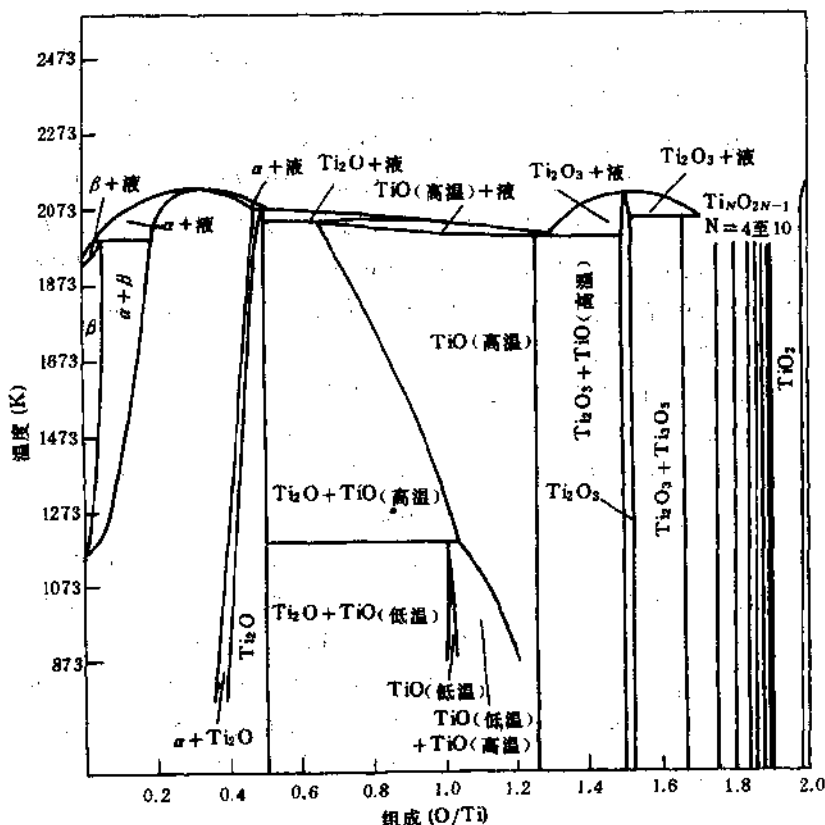


图 36.3-9 钛-氧体系相图

($\text{TiO}_{1.7}$ 至 $\text{TiO}_{2.0}$),一个NaCl型的 δ 相区($\text{TiO}_{1.26}$ 至 $\text{TiO}_{0.64}$),以及一个原固溶体。现在我们来分别讨论这些相区。

3.3.1 金红石型相区^[6]

在 $\text{TiO}_{1.7}$ 至 $\text{TiO}_{2.0}$ 的相区内存在通式为 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 的同系列物相。 $n=4$ 至10时,它们的结构彼此有密切关系,并都属于金红石型的母体结构。例如,已得到单晶并已测定结构的化合物 Ti_5O_9 中包含有 TiO_2 型结构的夹层,夹层中的 TiO_6 八面体共用角顶和边缘,在两个维度上无限伸展,在第三维度上有5个八面体的特征宽度。相邻的夹层互为异相,其含义为一个夹层内的金属原子位置是另一个夹层的间隙位置。这种联结相当于在 TiO_2 的 $\{121\}$ 晶面方向有一组CS平面,这种CS面的形成可以形式上解释为除去一个氧原子的 $\{121\}$ 晶面,随即沿这个面剪切,使相邻夹层内的 TiO_6 八面体沿CS平面共用边缘和面并合起来。这个同系列的剪切矢量为 $[0\bar{1}1]$ 方向,CS平面本身有二维刚玉型 Ti_2O_3 结构。同系列内物相之间的结构差异仅在于金红石型夹层的宽度,分别为 $n=4$ 至10个八面体。在这个同系列中的 $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ 结构较为复杂,有一种以上结构共存,也可以不把它归入这个同系列。

还存在一族新的钛氧化物,通式仍为 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$,但含有 $\{132\}$ CS面,并已观察到有两个试样 $\text{TiO}_{1.9885}$ 和 $\text{TiO}_{1.94}$,它们在结构上是不均匀的。这种不均匀结构中包含许多微畴,每个微畴都由同系列内的一个物相组成,并以规则间隔的有序 $\{132\}$ CS面为特征。一个微畴内的CS面规则间隔不同于另一个。试样 $\text{TiO}_{1.9885}$ 中的主要组分是 $n=29$ 的物相,同时还有 $n=15,16,18,22,31,36$ 的物相,以及一定量的未还原的金红石相。试样 $\text{TiO}_{1.94}$ 中含有 $n=18,19$ 和20的物相。还发现一个组成为 $\text{TiO}_{1.995}$ 的试样中存在许多不规则间隔和无序取向的 $\{132\}$ CS面(有时被称为Wadsley缺陷)和若干 $\{101\}$ 面层错,现已知错位层处是反相边界。另一个有趣的发现是,当O/Ti比降低到组成 $\text{TiO}_{1.90}$ 附近时将发生从 $\{132\}$ 族同系列到 $\{121\}$ 族同系列的转变。这表明前已提到过的 $n=10$ 的物相 $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$

确实不是均相的,同时包含上述两种结构。这些结果同时表明,在非整比固体中有序化的趋势远比许多早期工作预料的更大。

3.3.2 δ 相区

关于 δ 相区前面已经有所论述(2.4.3 节)。在这个相区同样观察到很大的有序化趋势。在低于 1223K 发生的包晶分离生成一

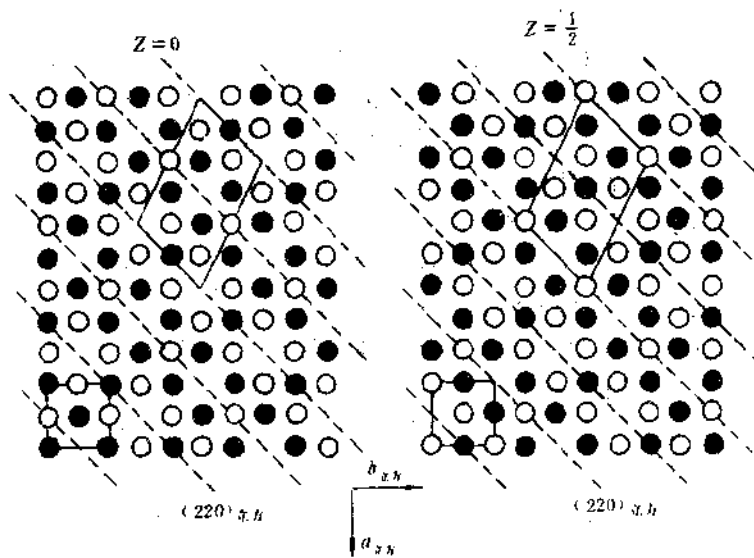


图 36.3-10 TiO 低温形式的理想结构。●钛,○氧

个近整比的低对称物相,组成为 $\text{TiO}_{1.00}$ 。这个物相的理想结构见图 36.3-10。这个低温形式的 TiO 属于单斜晶系,图中显示出了它与 NaCl 型立方亚晶胞的关系。这种结构可以看作是由钛和氧的面心立方排列穿插而成,但各缺失正常晶体的 $1/6$ 原子。这些“空位”全出现在每第三个 $(\bar{2}20)$ 立方晶面上(图中的虚线),在同一晶面 $z=0$ 的截面与 $z=\frac{1}{2}$ 的截面上缺失不同类的原子,而且都是间隔缺失的。在立方晶体中引入这些包含“空位”的晶面,使晶体的对称性降低,变成单斜晶系,每个单斜晶胞包含 10 个钛原子和 10 个

氧原子。晶胞参数为 $a=585.5$ 皮米, $b=934.0$ 皮米, $c=414.2$ 皮米, $\gamma=107^\circ32'$, 相应的假立方晶胞参数是 $a'=420.0$ 皮米, $b'=414.3$ 皮米, $c'=414.2$ 皮米, a' 和 b' 轴之间的夹角为 $89^\circ9'$ 。这个晶体属于空间群 $A2/m$, 适于占有的结晶学位置全都有原子占有。

组成范围为 $\text{TiO}_{0.7}$ 至 $\text{TiO}_{1.6}$ 的大块试样, 在低于 1223K 退火得到 Ti_2O 和单斜 TiO 相的两相混合物。但是, 在速冷得到的薄片试样中, 却存在一种介稳的正交对称性“过渡结构”。这种结构还可以存在于组成在 $\text{TiO}_{0.7}$ 至 $\text{TiO}_{1.25}$ 之间的任何试样中, 只要试样没有在低温下很好退火。在这种过渡结构中氧“空位”仅存在于每第三个 (220) 立方晶面上, 并在这些晶面内无序分布, 而钛“空位”则无序分布于所有钛原子可能占有的位置上。在良好退火后, 这种过渡结构重建成平衡的结构。

在图 36.3-8 的相图上, TiO 相的富氧极限为组成 $\text{TiO}_{1.25}$ 。在较低温度下, 存在一个组成为 $\text{Ti}_4\text{O}_5(\text{TiO}_{1.25})$ 的有序相。这一组成的试样在 973K 退火 7 天, 再在 673K 退火 7 天, 即观察到这个有序相的存在。这个物相属于四方晶系, $a=659.4$ 皮米, $c=417.1$ 皮米。如果参照图 36.3-9 来理解这个结构, 相当于每个钛原子的 (220) 立方晶面上都规则地缺失 $1/5$ 钛原子(隔 4 个缺 1 个), 而氧原子的 (220) 立方晶面是完整的, 因此 Ti_4O_5 结构不是 NaCl 型的。

另一个有趣的结果是用组成为 $\text{TiO}_{1.19}$ 在 873K 长期退火得到的试样观察到的。图 36.3-11 是这个有序的 $\text{TiO}_{1.19}$ 的理想结构。这个结构中包含 TiO 和 $\text{TiO}_{1.25}$ 两个有序相, 并沿 (210) 立方方向显示明显的纹理, 表明这两相是以交替的薄层沿 (210) 立方晶面关连联结起来的。

整个 δ 相的各种结构都与“空位”在每第三个 (220) 立方晶面上的存在有关。因此, 通常把 δ 相的结构称为 NaCl 型的, 实际上各种结构的对称性均低于立方晶系。

3.3.3 原固溶体区

这一相区的组成上限是 Ti_2O 。钛原子按六方密堆积排列, 氧

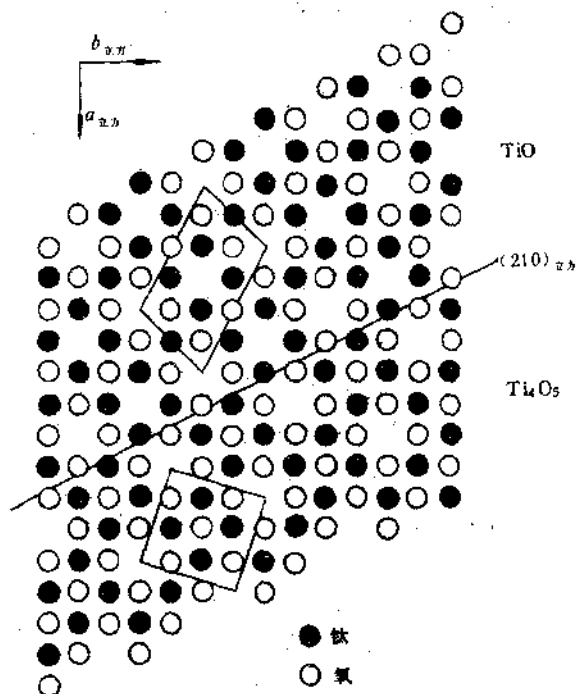


图 36.3-11 有序 $\text{TiO}_{1.19}$ 理想结构

原子作为合金化元素以可变组成有序地占有间隙位置。结构研究表明,在 Ti 至 Ti_2O 的整个组成范围内,氧原子都能以有序方式占有钛六方密堆积的八面体间隙,再次突出了发生有序化的强烈趋势。在这个相区还观察到 Ti_3O 和 Ti_4O_5 两个有序相,但这两个物相一般认为是有特定组成的固溶体,而不是整比化合物。

3.4 NaCl 型体系

第一过渡系金属的一氧化物有 NaCl 型的面心立方结构。这类体系的非整比有两种类型:双侧的 $\text{MO}_{1\pm x}$ 和单侧的 M_{1-x}O 。钛

和钒的一氧化物属于前一种类型。锰、铁、钴、镍的一氧化物属于后一种类型,它们常被称为缺金属的非整比化合物。

关于 $\text{TiO}_{1\pm x}$ 的物相和结构已在上节作过介绍。 $\text{VO}_{1\pm x}$ 的组成范围为 $\text{VO}_{0.8}$ 至 $\text{VO}_{1.30}$ 。对这类体系的研究还很不充分,但其中物相的结构与 $\text{TiO}_{1\pm x}$ 不同,而更类似于 M_{1-x}O 类型的缺陷簇结构。例如,在 $\text{VO}_{1.23}(\text{V}_{52}\text{O}_{64})$ 中观察到有序排列的缺陷簇,每个缺陷簇由一个占有四面体位置的钒填隙原子和包围它的四个钒空位组成^[7]。

缺金属非整比化合物 M_{1-x}O 的组成范围对锰为 $0 < x < 0.18$, 铁为 $-0.045 < x < 0.200$, 钴为 $0 < x < 0.012$, 镍为 $0 < x < 0.001$ 。这类化合物中的缺陷成簇有一种基本的结构单位,这就是一个占有四面体位置的金属填隙原子为四个金属空位所包围。这个基本单位的 $\text{O}:\text{M}=4:1$ (参看图 36.2-12), 称 4:1 络合物。两个这样的单位共用一条边棱组成 6:2 络合物, 3 个单位组成 8:3 络合物。4 个单位共用角顶的 14:4 络合物就是 2.4.2 节讨论过的 Koch 簇。在 Fe_{1-x}O 中还存在 5 个单位共用角顶的 16:5 络合物。这类体系中的所有物相都有形成上述络合物的缺陷成簇结构, 其中对 Fe_{1-x}O 中的方铁矿相是研究得最充分。

3.5 萤石型体系

在许多氧化物、氟化物和氧化物-氟化物体系中都发现了宽限非整比的萤石型物相。不少物相中的负离子对正离子的比值小于理想值 2, 表明存在负离子空位; 有些物相中的比值大于 2, 认为缺陷是间隙负离子。在这两种情况下都有证据表明缺陷存在于负离子亚晶格, 正离子亚晶格基本保持完善。我们的讨论也将相应地分成两部分: 负离子缺失物相 (MX_{2-x}) 和负离子过剩物相 (MX_{2+x})。

3.5.1 MO_{2-x} 氟化物相

已研究过的这类体系包括真二元体系和假二元体系。在前一

类体系中,最重要的是稀土氧化物 CeO_x , PrO_x 和 TbO_x ($1.5 < x < 2.0$), 其中镨-氧体系已在 2.3.1 节有所讨论。所有这三个体系在低温下都有相同的一般行为,都以许多有序的整比相存在,其组成符合同系列通式 $\text{M}_n\text{O}_{2n-2}$, 而在高温下有两个宽限非整比相可以稳定存在。这一事实说明,高温无序的非整比相中可能存在短程有序,其方式有可能扩展成有序相中的长程有序。在 2.4.2 节中我们已经讨论过,这类体系的主要结构特征是存在包含空位对的金属串,这是一种特殊的缺陷成簇方式。

这种金属串模型也可用来说明假二元萤石型体系的结构。这类体系中经常出现的物相是 α 相和 δ 相,有时它们间只分隔一个极窄的两相区^[8]。与真二元系不同的是,假二元系中经证实的有序相极少。在 $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 体系中发现有一个有序的中间相,其理想组成为 $\text{Zr}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}(\text{M}_7\text{O}_{12})$, 并证实有三方对称性。还发现有两个 ZrO_2 含量较高的有序相。所有这三个物相都有相当大的组成范围。但是,如果使体系达到平衡,这三个物相可能都是整比的,理想化学式为 $\text{Zr}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$, $\text{Zr}_{10}\text{Sc}_4\text{O}_{26}$ 和 $\text{Zr}_{48}\text{Sc}_{14}\text{O}_{117}$ 。图 36.3-12 是 $\text{Zr}_{10}\text{Sc}_4\text{O}_{26}$ 的理想结构,与基本的 M_7O_{12} 结构相比(图 36.2-14),区别仅在于 c 轴增长,以及除 6 配位金属原子外还有 8 配位金属原子。当这样的金属串共用边棱以有序方式组成 3 维结构时,还会出现 7 配位金属原子。 $\text{Zr}_{10}\text{Sc}_4\text{O}_{26}$ 中的锆和铈原子无序地分布于各个金属原子位置,其中有 1/14 是 6 配位的,6/14 是 7 配位的,7/14 是 8 配位的。在这个意义上说,这类物相是部分有序的。

在 $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 体系中,锆和铈原子无序地占有金属位置,显然与它们的离子半径近似有关。在 $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ 体系中, Yb^{3+} 的离子半径显著地大于 Zr^{4+} 的,但 M_7O_{12} 物相仍能存在,虽然这是这个体系中唯一的有序相。这个物相有两种变体,高温形式和低温形式,它们都有三方对称性,高温形式与 $\text{Zr}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ 同结构。在低温形式中,每个简单三方晶胞中唯一的 6 配位金属位置为锆原子占有,4 个铈原子和另两个锆原子无序地分布于 7 配位位置。在其它的 $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{稀土}$) 体系中,由于两种正离子的半径差异更大,

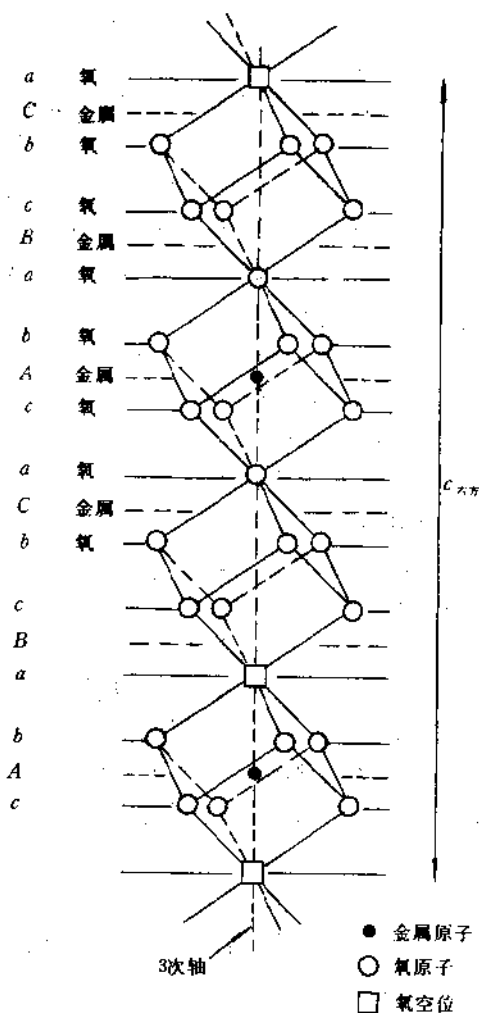


图 36.3-12 $Zr_{10}Sc_4O_{28}$ 结构中理想的 6 和 8 配位金属原子

除在 ZrO_2 - Er_2O_3 体系中有证据存在 $Zr_3Er_4O_{12}$ 外,尚未发现有序的中间相。

在无序的非整比 α 相中,很可能仍然保持这些基本的结构单元,但它们的堆积变成无序,它们的相对数目将在整个组成范围内

变化。随着堆积形式的不同,可能共存几个不同物相关连的微畴。 M_7O_{12} 微畴以及更复杂的 M_nO_{2n-2} 结构的微畴都有可能成为萤石型结构的微畴。C 型结构的微畴也可能出现于 α 相。在 CeO_2 - Y_2O_3 体系中曾观察到包含有若干 C 型结构的证据。

3.5.2 MX_{2+x} 物相

在 2.4.2 节曾介绍过 UO_{2+x} 物相以及它们中的 Willis 缺陷簇结构。这些物相在富氧的 MX_{2+x} 中很重要。

除此以外,在 YF_3 - CaF_2 固溶体中也发现有非整比的 $(Ca/Y)F_{2+x}$ 萤石型物相。热中子散射实验的结果与假定存在 $2:2:2$ Willis 簇简化计算得到的散射强度分布符合得很好。

表 36.3-4 $YO_{1.5}$ - YF_3 体系中的有序相

分析组成	晶胞	关连生长组分	计算组成	晶胞 b 轴/纳米	
				实测	计算
$YX_{2.13(4)}$	23F	$2 \times (8F) + 1 \times (7F)$	$YX_{2.130}$	12.8(5)	12.67
$YX_{2.14(5)}$	7F	$1 \times (7F)$	$YX_{2.143}$	3.85(2)	3.86
$YX_{2.14(8)}$	19F	$1 \times (7F) + 2 \times (6F)$	$YX_{2.153}$	10.5(5)	10.49
$YX_{2.14(9)}$	45F	$3 \times (7F) + 4 \times (6F)$	$YX_{2.155}$	24.8(10)	24.82
$YX_{2.16(5)}$	6F	$1 \times (6F)$	$YX_{2.167}$	3.3(1)	3.31
$YX_{2.17(1)}$	17F	$2 \times (6F) + 1 \times (5F)$	$YX_{2.176}$	9.1(4)	9.40
$YX_{2.18(3)}$	47F	$2 \times (6F) + 7 \times (5F)$	$YX_{2.191}$	25.2(10)	26.00
$YX_{2.18(7)}$	57F	$2 \times (6F) + 9 \times (5F)$	$YX_{2.193}$	31.7(12)	31.54
$YX_{2.22(0)}$	28F	$4 \times (5F) + 2 \times (4F)$	$YX_{2.214}$	15.5(6)	15.52
$YX_{2.22(5)}$	28F	$4 \times (5F) + 2 \times (4F)$	$YX_{2.214}$	15.7(6)	15.52
$YX_{2.22(9)}$	41F	$5 \times (5F) + 4 \times (4F)$	$YX_{2.220}$	22.2(9)	22.74

在三价稀土金属和钇的氧化物-氟化物体系中,也发现有富负离子的非整比萤石型物相,但这些物相似乎不取 Willis 簇结构。在 $YX_{2.13}$ 至 $YX_{2.22}$ 的组成范围内存在许多物相,它们都有稍稍偏离四方对称性的正交晶系晶胞,并已测定了 $Y_2O_3F_9$ ($YX_{2.143}$) 理想组成

物相的结构。它由 7 个萤石型亚晶胞一维堆积成一个正交晶胞(记作 7F), 晶胞参数为 $a=542.0$ 皮米, $b=3858$ 皮米 (7×551.2 皮米), $c=552.7$ 皮米, 晶胞组成为 $(Y_7O_9F_9)_4$ 。空间群为 $Abm2$ 。还曾得到理想组成为 $Y_6O_8F_8(YX_{2.187})$ 的孪生晶体, 其晶胞由 6 个萤石型亚晶胞一维堆积而成(记作 6F)。这些事实说明存在一个通式为 $Y_nO_{n-1}F_{n+2}$ 的系列, 其中包括 $n=7, 6, 5$ 的物相。还存在和 nF 单元相互关联生长形成的物相。表 36.3-4 列举了若干这类物相。

3.6 钙钛矿型氧化物^[9]

ABO_3 钙钛矿型氧化物可以通过正离子缺失(A 或 B 位)、氧缺失, 或氧过量而形成非整比化合物。

3.6.1 A-位空位型

在钙钛矿结构中, BO_3 排列成一个稳定的网络, 处于 12 配位位置的大的正离子 A 可以部分或完全缺失。钨青铜 A_nWO_3 是一类重要的非整比氧化物, 可以将其看作有 A-位空缺的钙钛矿结构^[10]。已知的有六方、四方、立方钨青铜, 其中只有立方钨青铜与 A-位空缺的钙钛矿结构有关。立方钨青铜有时被称作钙钛矿型钨青铜(PTB), 并可辨认出两类 PTB: 一类的 x 值很小($x \ll 1.0$); 另一类的 x 值较大($x \leq 1.0$)。有大 x 值的 PTB 显示出真正的青铜特性, 即金属行为和化学惰性。对这类物相的非整比性提出的一个重要问题是: A-位的原子或空位是有序化的还是无序的。 $Na_{0.75}WO_3$ 的中子衍射表明, 钙钛矿双晶胞中 A 位的 8 个钠离子中有 6 个是有序的。但是, 金属型 PTB 中 A-位空位的有序化机理尚不清楚。与在非金属型 PTB 中不同, 在金属型体系中无序的孤立缺陷或相互作用很弱的缺陷是可能存在的。

除 PTB 外, 当 $B=Ti, Nb, Ta$ 等时, 都已知有 A-位缺陷型的钙钛矿氧化物。当 B 原子处于低氧化态时, 这类化合物显示金属性, 并有钙钛矿结构。诸如 $A_{0.5}NbO_3$ ($A=Ba, Pb$ 等) 组成的化合

物,铈处于最高氧化态,不取钙钛矿型的结构。A-位缺陷型钙钛矿的一个有趣实例是 $\text{Cu}_{0.5}\text{TaO}_3$, 这一晶体取假立方的钙钛矿结构。正交晶系的晶胞有 $a=752.3$ 皮米, $b=752.5$ 皮米和 $c=752.0$ 皮米,每个晶胞含 8 个式单位。如在立方钙钛矿中一样,钽原子形成一个 TaO_6 框架,铜原子有序地占有 A 位^[11]。此外,由 WO_3 层(n 个八面体宽度)与六方钨青铜(HTB)交互生长形成的一种新型四方和方六钨青铜(ITB)是值得一提的,其中的 HTB 形成 1 至 3 个隧道宽度的条带^[12]。在 ITB 中的交互生长可以是重复的,也可以是非重复的。在铋系 ITB 中,HTB 条带经常有 1 个隧道宽度。有趣的是,当 Bi_xWO_3 中的 $x \leq 0.02$ 时,生成的似乎是 PTB 相。仅当 $x > 0.02$ 才生成 ITB 相。 WO_3 和 ReO_3 都可以看作是 A-位空缺钙钛矿的极限情形。它们都有角顶相连八面体的骨架,但 WO_3 从不取立方结构。它从低温时的三斜晶系随温度升高而转变成更对称的结构。

3.6.2 B-位空位型

钙钛矿氧化物中的 B-位空位在能量上是不利的,因为 B-位正离子一般有大的形式电荷,并且体积小。一旦 B-位产生空位,必定另有补偿因素,如 B-O 共价成键及 B-B 相互作用。B-O 键的共价性随正 B 离子电荷的增大和体积的减小而增大,B-B 相互作用在 AO_3 层取六方堆积时比立方堆积更有利。因而可以预料,B-位空位在高电荷 B 正离子并取六方变体结构的钙钛矿氧化物中更为多见。事实上,B-位空位钙钛矿确实以六方或六方-立方混合的 AO_3 堆积比 AO_3 单纯的立方堆积更为常见。B-位空位有序的钙钛矿的某些实例如下: $\text{Ba}_2\text{Sm}^{3+}\text{U}_{5/6}^{6+}\text{O}_6$ (11), $\text{Ba}_2\text{Sm}_{2/3}\text{UO}_6$ (5), $\text{Ba}_2\text{Ce}_{4/3}\text{Sb}^{5+}\text{O}_6$ (7) 和 $\text{Ba}_2\text{Ce}^{4+}\text{Sb}_{4/3}^{5+}\text{O}_6$ (9), 括号中的数字表示每有 1 个空位时的 B-位正离子数。这些空位的有序化可由超结构的形成来揭示。

已知有许多已充分研究过的 B-位空位六方钙钛矿。这类氧化物中的 B-位空位在 h-h 层间有序,这些层由共用面的 BO_6 八面体

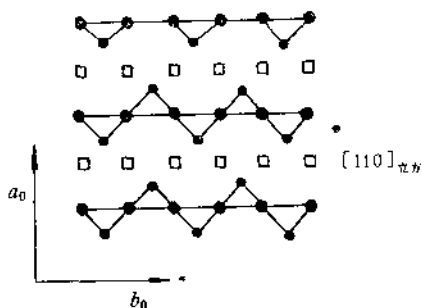
组成。例如 $\text{Ba}_3\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 采用一种 5 层的次序 (hhccc)^[13], 在 h-h 层间的八面体位置空缺。这种排列产生由 4 个八面体组成的孤立簇 $[\text{Ta}_4\text{O}_{15}]^{10-}$, 八面体共用相对的角顶成串。各层次序为 (hbc)₂ 的 $\text{Ba}_3\text{Re}_2\text{O}_9$ 也有类似结构。但 $\text{Ba}_3\text{W}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_9$ 是例外^[14]。这两个化合物采用全六方的 BaO_3 层次序。在 $\text{Ba}_3\text{W}_2\text{O}_9$ 中每层中有 2/3 的八面体位置由钨原子占有, 而在 $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_9$ 中有相邻两层的八面体位置全由碲原子占有, 另 3 层全空缺。这两种有序化都形成 $[\text{B}_2\text{O}_9]^{6-}$ ($\text{B}=\text{W}, \text{Te}$), 它由共用一个面的两个 BO_6 八面体组成 (面耦合双八面体)。两种结构中的 B 原子都向空位有明显位移, 以减小 B-B 间排斥力。

B-位空位有序的钙钛矿氧化物显示出独特的发光性。例如, $\text{Ba}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 在低于 150K 发很强的蓝光 (460 纳米)^[15]。这种高效的发光被归因于其中 WO_6 八面体的成簇。与 BaWO_4 和 Ba_3WO_6 比较, 它们分别包含孤立的 WO_4 四面体和 WO_6 八面体。更有趣的是, B-位空位有序钙钛矿能发射不同颜色的光, 只要掺杂不同的稀土激活剂即可。例如, 12 层 (hhcc)₂ 钙钛矿 $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{LaScW}_2\text{O}_{12}$ 同时用 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 掺杂, 就能在 547 纳米观察到绿色的铽发射 ($\text{Tb}^{3+}: {}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$), 并在 615 纳米观察到红色的铕发射 ($\text{Eu}^{3+}: {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$)。300 纳米磷光使 WO_6 电荷转移带受激, 仅观察到 547 纳米绿光。在 340 纳米激发从氧至 Eu^{3+} 的电荷转移, 仅观察到 615 纳米红光。与此相似, 用 Eu^{3+} 和 Tm^{3+} 掺杂的 $\text{Sr}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}$ 在适当激发下发射红光和蓝光, 同一基质用 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 掺杂发射绿光和蓝光^[16]。通式为 $\text{Bi}_x\text{B}_{m-1}\text{O}_{3m}$ ($\text{B}=\text{Ti}, \text{Nb}$ 和 W) 的铋系氧化物也可看作是 B-位缺失的钙钛矿, 其中典型的有 Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 。

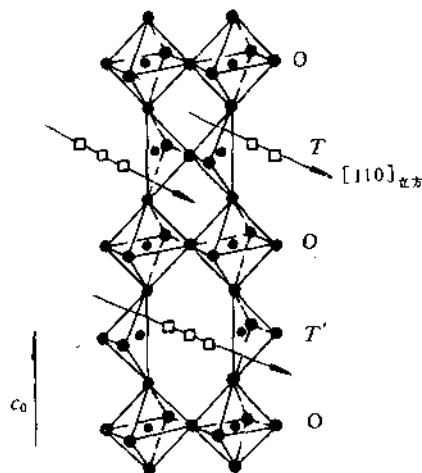
3.6.3 负离子缺失钙钛矿

在钙钛矿氧化物中, 负离子空位非整比要比涉及正离子空位的更为常见。 ABO_3 和 BO_3 骨架的负离子空位非整比都是已知的。后者的一个典型实例是非整比三氧化钨 WO_{3-x} 。 ABO_{3-x} 型的非整

比不常采用 CS 机理。ABO₃ 氧化物的缺陷有序化采用将空位同化进结构, 导致基本为钙钛矿结构的大的超晶胞。这是一种新的保守型机理。所形成的超结构依赖于 B 正离子的等同性。



(a)



(b)

图 35.3-13

(a) 褐铁矿结构。Ca₂Fe₂O₆ 的 ab 面内的空位有序化;

(b) c 方向八面体和四面体层的交替次序。小实心圆, 铁; 大实心圆, 氧;
空心方块, 氧空位

一种充分表征的负离子空位有序钙钛矿氧化物,是有褐针镍矿结构的 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ 。它们可以被看作是有 $1/6$ 负离子位置空缺的钙钛矿。由于空位有序化形成了褐针镍矿结构的正交晶胞(对 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 有 $a=542.5$ 皮米, $b=559.8$ 皮米和 $c=1476.8$ 皮米),它与立方钙钛矿明显相关: $a \simeq \sqrt{2} a_{\text{立方}}$, $b \simeq \sqrt{2} a_{\text{立方}}$, $c \simeq 4a_{\text{立方}}$ 。立方钙钛矿结构中 BO_2 的(001)面上的氧空位以下述方式有序化:[110]方向上的氧隔行缺失(图 36.3-13)。沿 c 轴的各层次序为 $\text{CaO}-\text{FeO}_2-\text{CaO}-\text{FeO}\cdots$; FeO 层内的铁原子稍有位移,使这一层内铁原子的四面体配位形成在 c 方向 FeO_6 八面体和 FeO_4 四面体按层以(OTOT'...)方式交替排列(图 36.3-13)。另一种褐针镍矿结构的新型氧化物 $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ 中, Fe^{3+} 和 Co^{3+} 分别占有四面体和八面体位置^[17]。

$\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 有类似于褐针镍矿的组成,但其结构有不同的空位有序化模式。 $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ 有正交结构, $a=543.2$ 皮米, $b=1024.2$ 皮米, $c=374.2$ 皮米,与立方钙钛矿结构的关系是: $a \simeq \sqrt{2} a_{\text{立方}}$, $b \simeq 2 \sqrt{2} a_{\text{立方}}$, $c \simeq a_{\text{立方}}$ 。其中的氧空位在立方钙钛矿的每个 BO_2 的(001)面内有序化:[110]方向上隔行的氧原子有一半被除去(图 36.3-14),因此(001)面的组成是 $\text{MnO}_{1.5}$ 。它们按 $\text{CaO}-\text{MnO}_{1.5}-\text{CaO}-\text{MnO}_{1.5}\cdots$ 次序堆积成 $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ 结构。这种结构不同于褐针镍矿的一个重要特点是锰有四方锥配位。 $3d$ 组态的 Mn^{3+} 按四方锥配位比四面体配位更有利这一点决定了 $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ 中氧空位的有序化。在 $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ 系列中过渡金属离子有 3 种不同的配位:八面体、四面体和四方锥^[18]。 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 也是一种正交结构的晶体: $a=1112$ 皮米, $b=1074$ 皮米, $c=748$ 皮米, a 和 c 轴大致都是 $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ 的 2 倍。它们的空位有序方式类似,但因 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 的 c 轴长一倍,空位有序化稍有不同(见图 36.3-14),这也很可能正是 c 轴延长的原因。 $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ 的缺陷有序化与 $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ 的相同,而 $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 在低温下取负离子缺失的 2H 钙钛矿结构,高于 1170K 转变成褐针镍矿结构。在高氧压(50—2600 巴)下制备的 SrCoO_{3-x} ($0 < x < 0.5$) 取立方钙钛矿结构。

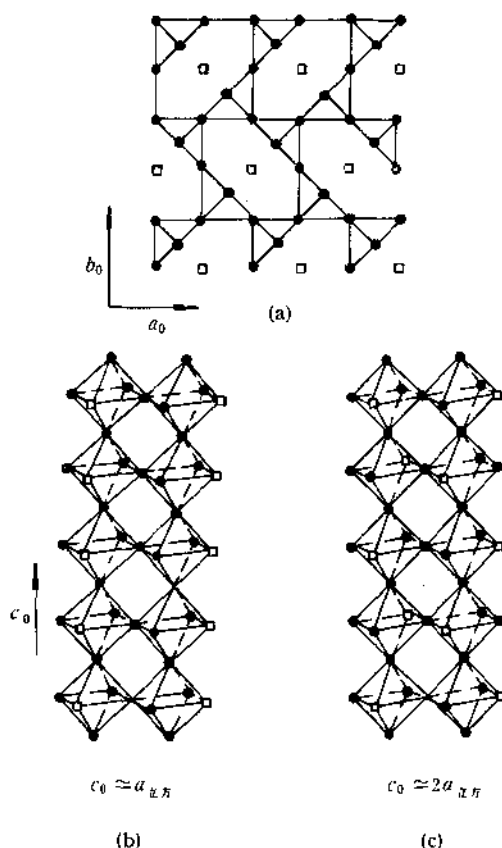


图 36.3-14 (a) $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ ab 面内的空位有序化; (b) 和 (c) 分别为 $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 内平行于 c 方向的空位有序化。实心圆, 氧; 空心方块, 氧空位

$\text{SrTiO}_{2.5}$, $\text{SrVO}_{2.5}$ 和 $\text{KTiO}_{2.5}$ 是另几种负离子空位的钙钛矿, 组成为 $\text{ABO}_{2.5}$ 。 $\text{KTiO}_{2.5}$ 的结构偏离钙钛矿较大, 每个钛原子都有氧的三角双锥配位。 $\text{SrTiO}_{2.5}$ 和 $\text{SrVO}_{2.5}$ 都有立方钙钛矿晶胞, $a \approx 390$ 皮米, 表明负离子空位是无序的。 值得注意的是, SrTiO_{3-x} 和 SrVO_{3-x} 都显示金属性, 表明与 B 正离子有关的 d 电子是离域的。

在许多 ABO_{3-x} 钙钛矿中, 在 $0 < x \leq 0.5$ 的组成范围内都显

示非整比,我们以上讨论的仅限于 $x=0.5$ 的终端物种的结构。有趣的是:当 $0 < x < 0.12$ 时, SrFeO_{3-x} 有立方结构,当 $0.15 < x < 0.28$ 取四方畸变钙钛矿结构;当 $0.28 < x < 0.5$ 为钙钛矿和褐针镍矿物相的混合物。 $\text{SrFeO}_{2.75}$ 有一个与钙钛矿相关的超晶胞: $a \approx 2\sqrt{2}a_{\text{立方}}$, $b \approx 2a_{\text{立方}}$ 和 $c \approx 2\sqrt{2}a_{\text{立方}}$ 。这一物相的空位有序化方式很象褐针镍矿: $[110]_{\text{立方}}$ 条带上交替地整行失去氧原子或保留全部氧原子,使一半铁原子成为 5 配位,另一半保持钙钛矿结构的八面体配位。 $\text{Sr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ 中发现有一种钙钛矿晶轴之一(a , b 或 c 方向)无序地延长一倍的超结构^[19],据认为这是由于存在一种微畴织构,而各个微畴在三个维度上无序地交互生长的产物。

负离子缺失的 CaMnO_{3-x} 曾在 $0 < x \leq 0.5$ 的范围内得到详尽的研究。曾鉴定过 5 种氧空位有序的组成: $\text{CaMnO}_{2.5}$, $\text{CaMnO}_{2.565}$, $\text{CaMnO}_{2.667}$, $\text{CaMnO}_{2.75}$ 和 $\text{CaMnO}_{2.80}$, 它们全部保持母体钙钛矿的结构特征。前曾提及, $\text{CaMnO}_{2.5}$ 有 Mn^{3+} 的四方锥配位。对其余组成,四方锥相对于八面体的比例从 $\text{CaMnO}_{2.5}$ 至 $\text{CaMnO}_{3.0}$ 递减。这类结构都可以描绘成畸变的母体钙钛矿的超晶格重复,但超晶格网络在(001)面内旋转一个角度 R 。文献[20]对它们的缺陷结构关系和催化活性做了详细的讨论。

负离子缺失 LaNiO_3 在空气和氧氛中的热重分析表明,生成了一系列通式为 $\text{La}_x\text{Ni}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n=7, 9, 13, 30$) 的物相。已研究过 $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ 和 $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 的空位有序化,后者属于褐针镍矿结构类型,而前者采用一种新的钙钛矿型空位有序四方超结构,有 $a \approx c \approx 2a_{\text{立方}}$, Ni^{2+} 兼有八面体和四方平面配位。电镜研究在轻度还原的 LaNiO_3 中观察到 CS 面。在 1270K 的还原性气氛中用热重法研究 LaBO_3 ($B=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 钙钛矿的稳定性发现,稳定性以下列次序变化: $\text{LaVO}_3 \sim \text{LaCrO}_3 > \text{LaFeO}_3 > \text{LaMnO}_3 > \text{LaCoO}_3 > \text{LaNiO}_3$ 。在所用的实验条件下均未得到 LaBO_{3-x} 型的氧化物。

为在组成介于褐针镍矿和钙钛矿间研究负离子的空位有序方式,曾研究过 $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3-y}$ (组成介于 Ca_2FeO_5 和 LaFeO_3 之间) 及 $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ (组成介于 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 和 CaTiO_3 之间)。发现存在

一个通式为 $A_nB_nO_{2n-1}$ ($A=La, Ca; B=Ti, Fe$) 的物相同系列。它们的结构都是在 c 方向堆积 $(n-1)$ 个钙钛矿型的 BO_6 层 (O 层) 和 1 个 MO_4 四面体层 (T 层)。当 $n=2$, 得到褐针镍矿物相, 八面体和四面体层的堆积次序为 $OTOT'OTOT' \dots$, T 和 T' 代表结构中两种不同取向的四面体 (图 36.6-1)。当 $n=\infty$, 将不存在四面体层, 堆积次序为 $OOOO \dots$, 对应于钙钛矿结构。属于该系列的 $Ca_2LaFe_3O_8$, $Ca_3Fe_2TiO_8$ ($n=3$) 和 $Ca_4Fe_2Ti_2O_{11}$ ($n=4$) 分别有 $OOTOOT \dots$ 和 $OOOTOOOT \dots$ 的堆积次序。有趣的是, 也属于该系列的 $Ca_4YFe_5O_{13}$ 相当于 $n=2.5$ 。用高分辨率电子显微镜研究表明, 它的结构由 $n=2$ 和 $n=3$ 单元按正规交互生长组成, 堆积次序为 $OOTOOTOTOOT \dots$ 。已见报道的其它有序交互生长物相有 $Ca_7Fe_8TiO_{18}$ ($n=2.33$) 和 $Ca_5Fe_4TiO_{13}$ ($n=2.5$)。

这类含铁体系的非整比行为是十分复杂的, 是否存在长程有序? 以及是否其类型取决于试样制备条件? 在 $Ca_xLa_{1-x}FeO_{3-y}$ ($\frac{2}{3} < x < 1$) 的中间组成显示出两种不同类型的行为。当在相对低温 (1370K) 的非氧化性气氛中制备时, 材料有 $Ca_2LaFe_3O_8$ ($n=3$) 和 $Ca_2Fe_2O_5$ 碎片的无序交互生长结构。如试样在空气中于 1670K 制备, 材料变成富氧的, 并有完全不同的结构。它由褐针镍矿或 $Ca_2LaFe_3O_8$ 微畴的三维交互生长, 形成一种平均来说很像立方钙钛矿的排列。单个微畴的尺寸为 $\sim 10^3$ 纳米³, 并随氧含量的增大而变小。重要的一点是, 这一体系即使在最高温度下制备也并不显示点缺陷无序分布的经典非整比行为, 点缺陷经常是结构上有序的, 形成材料的微畴织构。

负离子缺失六方钙钛矿呈现与多型性有关的有趣结构行为。 $BaMO_{3-x}$ ($M=Mn, Fe, Co$ 等) 是一类典型的体系。这类体系通过调整, AO_{3-x} 层的立方和六方堆积相对比例来改变非整比结构。以 $BaMnO_{3-x}$ 为例, 随着氧含量的降低, 结构中的立方堆积增加。但是, 伴随着氧非整比的结构变化并非是真正的多型体转变。 $BaFeO_{3-x}$ 则与此不同, $BaFeO_{2.5}$ 为三斜晶系, 褐针镍矿型;

$\text{BaFeO}_{2.52-2.64}$ 为菱形晶系; $\text{BaFeO}_{2.67}$ 为三斜晶系; $\text{BaFeO}_{2.75-2.81}$ 为四方晶系; $\text{BaFe}_{2.69-2.95}$ 为 6H 六方晶系。还曾报道过一种组成并不确切知道的 12H 物相。6HBaFeO_{2.79} 中的氧空位不均匀地分布在立方和六方层间, 堆积次序为 (cch)₂。六方层组成为 BaO_{2.5}, 立方层为 BaO_{2.835}。BaO_{2.5} 层中氧空位的有序化似乎与 SrFeO_{2.5} 中 SrO_{2.5} 层中的相似, 每 4 个 [110] 氧条带中消失 1 个, 部分共面 FeO₆ 八面体转变成共享角顶的 FeO₄ 四面体。这种结构与含锰体系明显不同。在 4HBa_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{2.85} 中, 全部空位都在六方层内, 把母体 4H 结构中成对的共面八面体转变成共边的三角双锥。含铁和含锰体系的结构差异可以用 Fe³⁺ 和 Mn³⁺ 配位习性的差异来解释: 高自旋的 Mn³⁺ d⁴ 喜欢三角双锥或四方锥环境, 而高自旋 Fe³⁺ d⁵ 更易接受八面体和四面体配位。

BaCoO_{3-x} 体系的结构也很有趣。在 1178K 已知这一体系有下列物相: 2HBaCoO_{2.85-3.0}; 7HBaCoO_{2.520-2.575}; 12H BaCoO_{2.43-2.49}; 15H BaCoO_{2.10-2.23} 以及一种正交系 BaCoO_{2.07}。上述物相中对 12H 相研究得最详尽。这一物相的堆积次序是 (ccchhh)₂。氧空位在结构中是有秩序的, 使 1/6 的 BaO₃ 层被 BaO₂ 层取代。其结果是有 1/3 的钴原子是由氧成四面体配位的。CoO₄ 四面体通过角顶与包含着其余钴原子的 4 个共面八面体条带相联。假定四面体位置的钴为 +4 价, 八面体位置钴为 +3 价, 我们将得到 12H 物相的理想组成为 BaCoO_{2.67}。用 BaO₂ 层代替 BaO₃ 层使 B 位金属原子成四面体配位, 是使 ABO₃ 钙钛矿适应氧缺失的一种新奇方式。这种方式也可能存在于另一些体系中。

在氧高度缺失的 ABO_{3-x} 钙钛矿 ($x > 0.5$) 中, La₃Ba₃Cu₆O_{18-y} 是一个有趣的实例, 其中的 B 位金属处于 3 种不同的配位环境。La₃Ba₃Cu₆O_{14.1} 的结构已被测定。氧空位在钙钛矿结构的 AO 层内有序, 在有序结构内沿 [001] 方向的各层次序为 Cu₂O₄-A₂O□-Cu₂O₄-A₂□₂-Cu₂O₄-A₂O□……。这种类型的负离子空位有序化使铜有 3 种不同的配位环境: 四方平面、四方锥和畸变八面体。在这一结构中 Cu³⁺ 离子可能占有八面体位置。

3.6.4 负离子过剩非整比

这类非整比不如负离子缺失非整比常见,这可能是由于在钙钛矿结构中引入间隙氧在能量上是不利的。有为数不多的体系显示表观的氧过剩非整比: LaMnO_{3+x} , $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_{3+x/2}$ 和 EuTiO_{3+x} 。对这类体系的研究提出了3种钙钛矿结构容纳氧过剩的可能模型:(i)在立方钙钛矿结构的 $(\frac{1}{2}00)$ 或 $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ 位置存在间隙氧;(ii)有完善的氧亚晶格,A、B位有正离子空位;(iii)生成新的氧化物相。对 $\text{LaMnO}_{3.12}$ 衍射的研究表明,氧的过剩是因 La (以 La_2O_3) 的部分消除在 A 和 B 位产生空位造成的,钙钛矿的组成变成 $\text{La}_{0.94}\square_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\square_{0.02}\text{O}_3$ 。

一旦有大的氧过剩,生成的是类钙钛矿结构的新相。容纳氧过剩同时保持钙钛矿结构特征的方式之一,是平行于(110)把立方钙钛矿切成组成为 $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+2})_\infty$ 的片,再在两片之间加一层 A 原子叠置起来。这一过程生成通式为 $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ 的同系列。这一族的重要实例是 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, 它们是同系列中 $n=4$ 的物种。

3.6.5 钙钛矿相关结构非整比

首先要考虑的是与 K_2NiF_4 结构有关的氧化物。这类通式为 A_2BO_4 的氧化物包含 ABO_3 钙钛矿和 AO 氯化钠型结构的交替层^[21]。已证实 La_2NiO_4 存在氧过剩非整比。 Ca_2MnO_4 被证实有氧缺失非整比,通过局部还原这一母体化合物可以变成 $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ 。晶胞参数为 $a=530$ 皮米, $b=1005$ 皮米, $c=1224$ 皮米,与四方 K_2NiF_4 结构的关系是 $a \simeq \sqrt{2} a_{\text{四方}}$, $b \simeq 2 \sqrt{2} a_{\text{四方}}$, $c \simeq c_{\text{四方}}$ 。负离子空位沿 $[110]_{\text{立方}}$ 隔行有序化,如在 $\text{CaMnO}_{2.5}$ 中那样形成 (MnO_5) 四方锥层。 $\text{Ca}_2\text{FeO}_{3.5}$ 的结构不同于 $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.5}$ 。 $\text{Ca}_2\text{FeO}_{3.5}$ 中的负离子空位有序化很可能与褐针镍矿结构中的相似,形成 K_2NiF_4 结构的类钙钛矿层内交替的四面体和八面体条带。

氧化物绿帘石 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$, 在 A 和 O' 位可以容许有空位,形成

物相 $A_2B_2O_6$ (ABO₃) 和 $A□B_2O_6$ (AB₂O₆)。当 A 和 B 离子高度可极化, 并且电正性不太大时, 少数 $A_2B_2O_6$ 化合物更易优先采用焦绿石结构, 而不是钙钛矿结构。Ti₂B₂O₆ (B = Nb, Ta, U) 和 A₂Sb₂O₆ 是此类氧化物的代表。在 A-Sb-O 体系中 (A = Na, K, Ag), 存在一系列 ASb₂O₆ 非整比化合物, A : Sb 的最大比值取决于 A。这类化合物中有一些是超离子导体。

3.7 硫族化合物^[22]

除氧化物外, 最重要的非整比化合物见于过渡金属的硫族(硫、硒、碲)化合物。这类化合物的组成可以表示为 MX_{2-x} (X = S, Se, Te; $0 < x < 1$)。M 主要是 VB 至 VIII 族的第一过渡系元素。其结构以负离子的六方密堆积为基础, 正离子 M 占有其中的八面体或四面体间隙。这里所说的正离子和负离子都沿袭习惯用语, 实际上在大多数情况下成键主要是共价性的。

众所周知, 等径球的平面形密堆积为六方排列。如有另一个相同的平面密堆积层置于第一层之上, 即在第三维也成密堆积, 这两层应有一个相对位移, 第二层的球应占有第一层球的间隙位置。我们可以用符号 a 和 b 分别标记这两层。如再有第三层置于 b 层之上, 它可以有两种定位方式, 一种是恰好与 a 层一样定位, 另一种是取仅剩的不同于 a 和 b 的第三种定位 c。就这三个相同的密堆积层的叠置而言, 再没有第三种可能的方式, 即它们只能有 $\cdots aba \cdots$ 和 $\cdots abc \cdots$ 两种方式。

正离子进入负离子形成的六方密堆积亚晶格有两种不同的方式。一种方式适用于较小的正离子(如 VB 族离子), 它们可以占有负离子的间隙位置, 而不显著扰动结构。它们形成与由负离子形成的相同的六方层, 也有相同的相对于负离子层的定位方式。若把正离子层记作 A, B, C。当正离子层的相邻两层负离子都取不同的定位方式, 成 $\cdots aBc \cdots$ 型, 正离子占有负离子形成的规则八面体的中心, 是 6 配位的。当有一层负离子与正离子层取相同的定位方式,

成 $\cdots aAb\cdots$ 或 $\cdots aAc\cdots$,则正离子占有负离子形成的规则四面体中心,是4配位的。

正离子进入负离子亚晶格的另一种方式适用于较大的正离子(如V、VI族离子)。在这种情况下,正离子将显著扰动负离子层的堆积方式,常常使它们变成 $\cdots aa\cdots$ 型的堆积,在第三维不再是密堆积型的。正离子的六方层相对于负离子层的定位取 $\cdots aBa\cdots$ 或 $\cdots aCa\cdots$ 两种方式,正离子都占有负离子的三方棱柱空隙的中心,是6配位的。

因这类化合物的组成为 MX_{2-x} ($0 < x < 1$),当取 $x=1$,形成MX型的化合物。MX型化合物的许多物相以NiAs结构为基础。在NiAs结构中,堆积方式为 $\cdots AbAc\cdots$,正离子占有负离子的八面体中心,负离子占有正离子的三方棱柱中心。但是,如堆积次序稍有变化,变成 $\cdots aCbAcB\cdots$,负离子也全都占有正离子的八面体中心,结构即变成NaCl型的。NaCl结构仅见于一种绿色的MnS和锆的硫属化合物中。

当取 $x=0$,形成 MX_2 型化合物,成为 MX_{2-x} 化合物的另一极端情况, MX_2 型化合物中的许多物相有 CdI_2 结构,其中负离子形成六方密堆积层,这些层的八面体空位层交替地由正离子的六方层或空位层占有,次序为 $\cdots XMX\Box XMX\Box X\cdots$ 。也即 CdI_2 结构的重复单元是 $MX_2\Box$,这里的 $\Box$ 代表完整的正离子空位层。在这两种极端结构NiAs和 CdI_2 之间,存在许多非整比相,其中大多是过渡金属的硫族化合物 MX_{2-x} 。这类物相经退火后在低温下以化合物存在,它们的结构可以看作 CdI_2 中的空位层由正离子以有序方式分布占有而成。这种残留空位的正离子层为数有限,图36.3-15示出了5种可能的方式。在方式(a)中,有1/3的正离子位置被占有,晶体组成为 $MX_2M_{1/3}=M_2X_3$;方式(b)、(c)、(d)、(e)中分别有2/3,1/2,3/4,1/4的正离子位置被占有,所有这些结构与组成的关系概括于表36.3-5。如以 a_0 表示NiAs结构中二维六角形晶胞的基本参数,

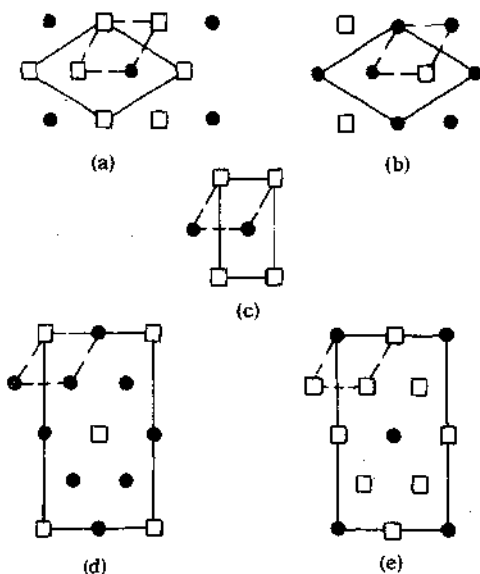


图 36.3-15 NiAs/CdI₂ 系列过渡金属化合物

中有序正离子空位的 5 种方式。●正离子；

□正离子空位

表 36.3-5 NiAs/CdI₂ 系列化合物的结构-组成关系

交替正离子层(图 36.3-15)	化学式	组成
NiAs 型	MX	MX
(d)	M ₇ X ₈	MX _{1.143} 或 M _{0.875} X
(b)	M ₅ X ₈	MX _{1.200} 或 M _{0.833} X
(c)	M ₃ X ₄	MX _{1.333} 或 M _{0.750} X
(a)	M ₂ X ₃	MX _{1.500} 或 M _{0.666} X
(e)	M ₅ X ₈	MX _{1.600} 或 M _{0.625} X
CdI ₂ 型	MX ₂	MX ₂

则(a)和(b)属三方晶系,划出的六角形晶胞 $a=a_0 \sqrt{3}$; (c)属单斜晶系,划出的矩形底面 $a=a_0$ 和 $b=a_0 \sqrt{3}$; (d)划分出单斜晶系的晶胞矩形底面 $a=2a_0, b=2a_0 \sqrt{3}$, 划分出六方晶系晶胞 a

$=2a_0$; (e) 属单斜晶系, $a=2a_0\sqrt{3}$, $b=2a_0$ 。表 36.3-6 列出了若干这类物相。

表 36.3-6 NiAs/CdI₂ 型超结构物相

类型	化合物	空间群
M_7X_8	Cr_7Se_8, Cr_7Te_8	C^2/m
	$Cr_7S_8, Fe_7S_8, Fe_7Se_8$	P_{31}
	Fe_7S_8	C^2/c
M_5X_6	Cr_5S_6	P_{31c}
M_3X_4	$V_3S_4, Cr_3S_4, Ti_3Se_4,$ $V_3Se_4, Cr_3Se_4, Fe_3Se_4,$ Co_3Se_4, Ni_3Se_4	C^2/m
	$Cr_2S_3, Cr_2Se_3,$ $Cr_2Te_3, Cr_2S_3, Cr_2Se_3$	P_{31c}
	$V_5S_8, Cr_5S_8,$ $Ti_5Se_8, V_5Se_8, Cr_5Se_8, Cr_5Te_8$	$R\bar{3}$
M_5X_8		C^2/m

但是,正离子未必以有序方式占有交替空位层中的位置,它们也可能无序地分布于这些位置。这类化合物见于钛的硫化物。在 1273K 时,形成 TiS_2 型($C\bar{3}m$ 对称性)和 Ti_5S_8 型($R\bar{3}m$ 群)的化合物,组成范围 $TiS_{1.81-1.92}$; Ti_2S_3 型(P_36mc 群)化合物,组成范围 $TiS_{1.38-1.59}$; 三方晶系的 $TiS_{1.28-1.31}$ (Ti_3S_4 型); 六方晶系的 $TiS_{1.25}$ (Ti_4S_5 型); 三方晶系的 $TiS_{1.13-1.20}$ (Ti_8S_9 型), 以及六方晶系的 $TiS_{0.97-1.06}$ (TiS 型)化合物。

在 MX_2 型化合物的层间八面体位置,也可能插入金属原子形成 $M_{1+x}X_2$ 型化合物。这类化合物仅见于铌和钽的硫族化合物,其中有 $Nb_{1+x}S_2$ ($0.12 < x < 0.5$); $Nb_{1+x}Se_2$ ($0 < x < 0.29$); $Ta_{1+x}Se_2$ ($0 < x < 0.64$)。

NiAs 作为一种母体结构在许多非整比相中起重要的作用。NiAs 是一种独特的多变的结构。它可以通过改变轴比 c/a 来吸收内应力,以保持结构对称性,而不发生相变。它可以容纳极宽的组成范围,或者通过上述过程生成 MX 缺金属一侧的 NiAs/CdI₂ 型物相,或者通过接纳额外的金属原子,直至形成极限物相 M_2X

(Ni_2In 型结构)。在后一种情况下,增加的原子进入三角双锥间隙,因每个堆积原子有一个这样的间隙,极限情况显然是 M_2X 。这是一种典型的金属型结构, c/a 值 1.22 左右。

在这类结构中,八面体和三角双锥位置间有一个共用的面,从一种位置迁移到另一种位置显得特别容易。这说明,在实验上要得到有序的理想组成的 NiAs 结构几乎有不可克服的困难。 NiAs 结构基本上只在高温下存在。在降低温度时,或者改变堆积次序,或者发生结构变形,或者根本得不到理想组成的均一物相。

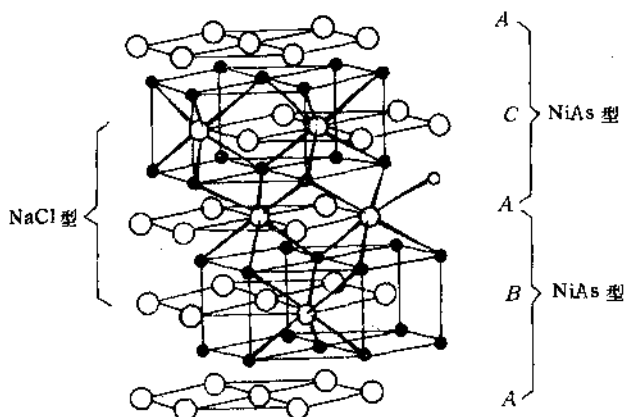


图 36.3-16 TiP 理想结构

改变堆积次序形成的典型结构之一是 TiP 。它不同于 NiAs 结构,仅在于磷原子的堆积次序是 ABAC ,见图 36.3-16。在这种结构中,磷原子有两种结晶学不同的环境:一种是与 6 个金属原子的三方棱柱体配位(与 NiAs 相同);另一种是八面体配位。这种结构可以看作由 NiAs 型和 NaCl 型夹层组成。 TiAs 、 ZrP 和 ZrAs 也采用这种结构。

如果八面体中心处的金属原子发生位移,使结构畸变成金属原子周围有某种不规则的配位,则形成 MnP 结构。在 MnP 中,6 个 Mn-P 距离从 229 皮米变至 239 皮米不等。这类结构主要为磷化物、砷化物、硅化物和锗化物采用,而硫族化合物则不取这种结

构($\text{TiSe}_{0.95}$ 例外)。

六方密堆积的轴比 c/a 理想值是 1.63, 而 NiAs 结构的轴比则可以等于, 也可以显著大于或小于理想值。这种可变性反映了成键中包含一定程度的离子性或金属性成分, 而且 NiAs 结构仅为过渡金属化合物所采用。

3.8 非整比氢化物^[23]

在本丛书第一卷专题 2 的 4.3 节中曾简单提到过非整比的氢化物, 这里再作一概括的介绍。

稀土二氢化物可以形成双侧的非整比氢化物, 即包含氢空位的 MH_{2-x} 和包含氢填隙原子的 MH_{2+x} 。即使是整比的二氢化物也包含有相等数目的空位和填隙原子。这种由一个非金属填隙原子加一个相应的非金属空位构成的缺陷称反-Frenkel 缺陷。在稀土二氢化物中这种缺陷浓度在 873K 下对 LaH_2 可高达 6%, 对 CeH_2 和 GdH_2 可高达 3%。

但是, 在 MH_{2-x} 或 MH_{2+x} 中缺陷主要不是反-Frenkel 型的, 前者主要是氢空位, 后者主要是氢填隙原子。在高缺陷浓度或低温下, 必须考虑这类缺陷间的相互作用。表 36.3-7 是由理论计算得到的缺陷相互作用能^[24]。正号代表排斥, 负号代表吸引。从所得结果可以看出, 在稀土氢化物中空位间互相吸引, 而填隙原子间彼此的排斥是相当弱的。

表 36.3-7. 某些稀土二氢化物中的缺陷相互作用能

氢化物	缺陷	温度范围(K)	缺陷相互作用能(千焦耳·摩尔 ⁻¹)
LaH_{2+x}	H 填隙原子	523—723	+1.26 至 +0.76
CeH_{2+x}	H 填隙原子	773—1023	~+0.8
GdH_{2-x}	H 空位	1073—1173	-8.8
YH_{2-x}	H 空位	1153—1473	-5.0 至 -2.9

一般来说, 非整比氢化物仅见于金属型氢化物, 即镧系、镨系

和过渡金属氢化物。由于这类金属常有吸氢性强,形成的不成整数原子比的物相是否确系非整比氢化物,常常是未经鉴定的。

参 考 文 献

- [1] J. C. Bailar, Jr. (ed.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon, 1973, 453.
- [2] A. Magneli and Arkiv Kemi, *Mineral. Geol.*, 24A, No. 2, 1946; *Arkiv Kemi*, 1, 1949 223; *Arkiv Kemi*, 1, 1949, 513.
- [3] J. D. Dunitz and J. A. Ibers (ed.), *Perspectives in Structural Chemistry*, Vol. 3, Wiley, New York, 1969.
- [4] R. S. Roth and A. D. Wadsley, *Acta Cryst.*, 19, 1965, 42.
- [5] P. G. Wabbeck and P. W. Gilles, *J. Am. Ceramic Soc.*, 49, 1966, 180.
- [6] J. S. Anderson and B. G. Hyde, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 1967, 1393.
- [7] B. Andersson and J. Gjønnes, *Acta Chem. Scand.*, 24, 1970, 2250.
- [8] L. Eyring (ed.), *Rare Earth Research*, Vol. 3, Gordon & Breach, New York, 1965.
- [9] C. N. R. Rao and J. Gopalakrishnan, *New Directions in Solid State Chemistry*, Cambridge Univ Press, 1986.
- [10] T. Ekstrom and R. J. D. Tilley, *Chem. Scripta*, 16, 1980, 1.
- [11] H. Vincent, B. Bochu, J. J. Aubert, C. C. Joubert and M. Marezio, *J. Solid State Chem.*, 24, 1978, 245.
- [12] L. Kihlberg, *Chem. Scripta*, 14, 1978, 187.
- [13] J. Shannon and L. Katz, *Acta Crystallogr.*, B26 1970, 102.
- [14] A. J. Jacobson, J. C. Scanlon, K. R. Roepelmeier, J. M. Longo and D. E. Cox, *Mater. Res. Bull.*, 16, 1981, 359.
- [15] G. Blasse and G. J. Dirksen, *J. Solid State Chem.*, 36, 1981, 124.
- [16] R. Brown and S. Kemmler-Sack, *Naturwissenschaften*, 70, 1983, 463.
- [17] K. Vidyasagar, J. Gopalakrishnan and C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.*, 23, 1984, 1206.
- [18] K. Vidyasagar, L. Ganapathi, J. Gopalakrishnan and C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1986, 449.
- [19] M. A. Alario-Franco, J. C. Joubert and J. P. Levy, *Mater. Res. Bull.*, 17, 1982, 733.
- [20] A. Reiler, J. M. Thomas, D. A. Jefferson and M. K. Uppal, *Proc. Roy. Soc., London*, A394, 1984, 223.
- [21] P. Ganguly and C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.*, 53, 1984, 193.
- [22] C. N. R. Rao (ed.), *Modern Aspects of Solid State Chemistry*, Plenum Press, New York, 1970.
- [23] L. E. J. Roberts, *Solid State Chemistry*, Butterworths, London, 1972.
- [24] J. B. Lightstone and G. G. Libowitz, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, 1025.

36.4 非整比相的性质、应用和研究方法

组成偏离整比将影响材料的许多性质,而这些性质包括徐变、烧结、晶粒生长、微孔迁移,也包括导电性和与物料传输过程有关的性质。影响这些性质的过程主要是速度控制的高温动力学过程,尤其是自扩散过程。对这些过程的研究,既有科学意义,又有技术乃至工艺上的意义。但是,从化学角度来说,对这些性质和过程并非都有普遍的兴趣。本章的讨论,将限于对非整比敏感的自扩散和有关的导电性,这些问题正越来越多地引起化学家们的注意。同时本章还将简单讨论研究非整比物相结构的常用方法。

4.1 自扩散

在固体中发生的许多结构变化都要通过扩散来进行。通常把扩散时伴随着组分间化学反应的称为化学扩散,这是研究固相反应的一个重要课题,这里不拟讨论。自扩散并不改变固相的组分物种,而仅改变基结构。对二元体系而言,两物种中移动较慢的是扩散中的速度决定物种,而且通常化合物中只有一种物种移动来实现物料传输。移动较慢的物种可以是金属(如 UO_2 中的 U),也可以是氧(对氧化物,如 TiO_2)。但是,这里可能有例外,因为除体相中的扩散外,还有表面扩散、晶粒间界扩散、气相凝聚等过程。如移动较慢的物种控制后一类扩散,则体相中扩散的速度控制可能决定于移动较快的物种。例如,UC 中的 U 是通过气相输运的,而 C 则通过固态扩散,C 的扩散系数比 U 的大 10^6 倍,C 反而是自扩散的速度的决定物种。

处理扩散问题的理论途径有两大类:一类是忽略物质结构的原子性,把扩散看作一个连续过程,其数学形式是解一个微分方程;另一类途径把扩散看作一个无规行走问题,每次跳跃一个原子间距,并作统计处理。在化学中前一种途径较为通用,其基础是

Fick 第二定律,它的一维形式是^[1]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

这里的 C 是扩散原子的浓度, x 是扩散距离, D 是扩散系数, 常以 $\text{厘米}^2 \cdot \text{秒}^{-1}$ 为单位。

应用无规行走理论也可得到基本相同的动力学^[2]。假定跳跃可沿所有方向, 可得到连续扩散系数 D 与单次跳跃距离平方和的平均值 $\langle x^2 \rangle$ 间的关系

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

有时把 $\langle x^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 称为均方位移, 它给出在时间 t 内的平均扩散距离。

在固体中的扩散是通过点缺陷以原子尺度的跳跃进行的。重要的机理包括: (a) 空位机理, 在正常位置上的一个原子跳跃进一个相邻的空位, 原子和空位以相反的方向移动; (b) 填隙子机理, 一个在间隙位置的原子通过多个可能的鞍形点之一跳跃进另一个间隙位置, 这常导致晶格发生显著的畸变。(c) 推隙子 (interstitialcy) 机理, 一个在间隙位置的原子把附近的一个晶格原子推进另一间隙位置, 它本身跳跃进晶格中生成的空位, 其净结果与填隙子机理相同, 但继发的晶格畸变得以避免。在所有上述情况下, 给定类型的原子总只在自己的亚晶格内扩散。此外, 沿表面、晶粒间界、位错线的扩散还有更复杂的机理, 这里不拟作更多的讨论。

研究固体中扩散的实验常常是困难的。为了能够观察到扩散, 需要有适当的示踪原子, 即组分原子的放射性同位素。扩散试样的表面需要很好的制备, 一般要求用完善单晶试样, 而且要恰当控制退火气氛, 表面要很好地抛光, 然后用蒸发、电沉积、溅射、加一滴含示踪物的溶液, 使试样表面镀上一薄层示踪物层, 在研究氧扩散时, 由于没有适当的放射性同位素, 试样的制备要更困难一些。尽管这样, 已经积累了许多自扩散研究的成果, 现对若干重要的非整比氧化物的研究结果作一概括介绍^[3]。

4.1.1 萤石型结构中的扩散

在萤石型结构氧化物中, 主要的缺陷是氧缺陷。在 MO_{2-x} 型

化合物中主要包含氧空位,而不是金属填隙子。与此相似, MO_{2+x} 型化合物中主要包含的是氧填隙子,而不是金属空位。当缺陷浓度较高时,将发生成簇,这在前面已作过讨论。

除直接进行示踪测定外,有关点缺陷和扩散的信息也可由淬火、辐射损伤复元,以及若干与扩散有关的过程,如离子电导、晶粒生长、徐变和烧结得到。可能得到的信息包括扩散机理、活化焓,在理想条件下还能得到扩散系数。

1. 氧自扩散

在萤石型结构中氧扩散甚快于金属扩散。因此这一过程对氧化还原动力学关系很大,而与其它质量传输过程包括氧化物的全组分传输(如烧结)关系则不大。对整比和非整比组成的 ZrO_2 , CeO_2 , ThO_2 , UO_2 , $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$, PuO_2 等的氧扩散都曾做过很多研究。 ZrO_2 是一种新型陶瓷材料,铀系的二氧化物在核工业中有重要用途。在核反应堆中用 UO_2 作为核燃料。在快增殖反应堆中用混合 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ 作燃料,还可用 $(\text{U}, \text{TU})\text{O}_2$ 作燃料。 UO_2 容易溶解大量间隙氧,形成负离子过剩相组成 UO_{2+x} ,而 PuO_2 或 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ 又能容纳大浓度的氧空位,形成负离子缺失的 PuO_{2-x} 型化合物。正因为这样,在非整比的萤石型结构中,包括 MO_{2+x} 和 MO_{2-x} ,氧扩散要比整比氧化物中更快。图 36.4-1 比较了 UO_2 和 UO_{2+x} 的数据,实测值分布在图上的条带之中,计算值画成直线^[4]。图上标作 MO_{2+x} 的化合物是指 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$,列出的是这个化合物的化学扩散系数 $\bar{D}$,同时图上还列出了 UO_{2+x} 的化学扩散系数。由图可见,对非整比偏离越大,氧自扩散系数也越大。

近似来说,氧自扩散系数 D 与 x 成正比,即 $D/x = \text{常数}$,条件是温度不变。但是,图 36.4-1 中的计算线是根据 UO_{2+x} 的缺陷模型,由下式计算的:

$$D = D_v [V_o] \exp(-\Delta H_m^o / RT) + 2D_i [O_i] \exp(-\Delta H_m^i / RT)$$

这里的 D_v 和 D_i 分别是氧的空位和间隙自扩散系数, $[V_o]$ 、 $[O_i]$ 是氧空位和氧填隙子浓度, ΔH_m 是活化焓,上标 v 和 i 分别代表空

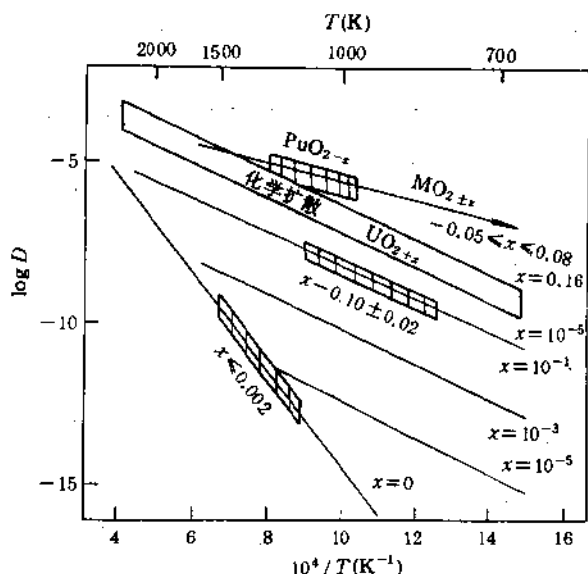


图 36.4-1 MO_{2+x} 中的氧扩散

位和间隙, R 是气体常数, T 是绝对温度。在 MO_{2+x} 中, $[\text{O}_i]$ 由 x 决定, $[\text{V}_\text{o}]$ 则忽略不计, 即仅考虑间隙扩散机理。对 MO_{2+x} ($M=\text{U}+\text{Pu}$, 常取 $\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2}$), $[\text{V}_\text{o}]$ 由 x 决定, $[\text{O}_i]$ 变得极小, 这时有空位扩散机理。计算时所用的参数是 $D_\text{o}=1.44$, $D_\text{i}=0.013$ 厘米²·秒⁻¹, $\Delta H_\text{m}^\circ=263$, $\Delta H_\text{m}^\text{i}=99.5$ 千焦耳·摩尔⁻¹, 但是, 在许多工作中, 对整比的 UO_2 或非整比的 UO_{2+x} 分别用下面的经验公式来计算氧自扩散系数, 就足够精确了:

$$D=0.26\exp(-248000/RT)\text{厘米}^2\cdot\text{秒}^{-1}$$

$$D=0.14\exp(-130000/RT)\text{厘米}^2\cdot\text{秒}^{-1}$$

这里的 $R=8.314$ 焦耳·摩尔⁻¹·K⁻¹。从这两个公式可以看出, 在有意义的温度范围内, 整比相的氧自扩散系数要比非整比相的小。

如忽略熵效应, 则由实测的扩散焓 ΔH 及活化焓 ΔH_a° , 可以计算氧 Frenkel 缺陷的生成自由能 ΔG_F° , 这里的下标 F 表示

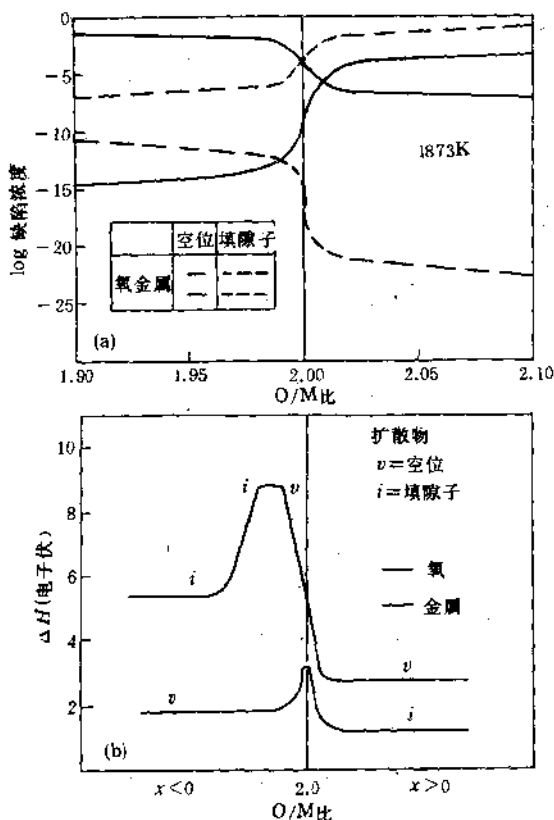


图 36.4-2 UO_{2+x} 中测得的缺陷浓度(a)和活化焓(b)

Frenkel 缺陷, 上标 O 表示氧, 公式为 $\Delta H^{\text{O}} = \frac{1}{2} \Delta G_{\text{F}}^{\text{O}} + \Delta H_{\text{m}}^{\text{O}}$, 如用 T_{m} 代表固体的熔点, 则 $T \leq 0.5T_{\text{m}}$ 的温度范围称外禀温度范围, 在此范围内的缺陷浓度是恒定的, 取决于杂质浓度和对整比的偏离。通常需要有高于 $0.5T_{\text{m}}$ 的温度, 这称内禀温度范围。在此温度范围内缺陷生成的活化焓才能被超过, 由加热生成的缺陷也才能占优势。图 36.4-2 是 UO_2 在 $x=0.10$ 组成附近缺陷浓度(间隙氧对氧空位之比, 或间隙金属对金属空位之比)随组成的变化(图 36.4-2(a)), 以及活化焓 ΔH_{m} 随组成的变化^[6], 这类变化是内禀

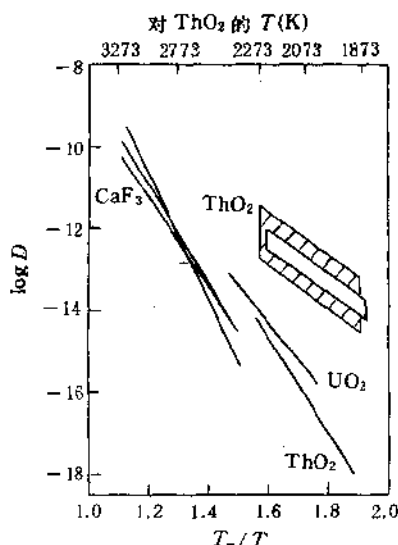


图 36.4-3 萤石型结构中的金属原子
扩散数据

温度区的特征。

以上我们主要以 UO_2 为例讨论了氧的自扩散,因为它是最有实际意义的一个体系。对萤石型的其它氧化物也作过许多类似的研究,结果概括于表 36.4-1。

2. 金属自扩散

已有 $(\text{Zr}, \text{Ca})\text{O}_{2-x}$, $\text{UO}_{2\pm x}$, $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2\pm x}$, ThO_2 和 $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2$ 等体系金属扩散的数据。如氧自扩散一样,这里将只限于指出它们在萤石型结构内的共同行为。金属扩散一般甚慢于氧扩散,但由于 D 值极

低,测定的困难甚大。表 36.4-1 中已列出了若干缺陷能数据,其中的 ΔG_i 是金属的 Schottky 缺陷生成自由能。

文献上有关萤石型结构金属扩散的许多数据是必须摒弃的,它们或者是用了过时的技术,或者是试样品质不佳,或者是数据经过了修改。这里主要的实验困难在于无法校正示踪物的蒸发损失和向试样深部的渗入,而且还常常难以控制随同示踪物沉积或生长单晶试样时混入的杂质。这类误差可以使报道的扩散系数偏高好几个数量级。图 36.4-3 是萤石型结构整比化合物中的金属扩散表数据,横坐标 T_m/T 称归一化温度。图上的阴影区是应予摒弃的、常被引用的 UO_2 中的 U 扩散和 ThO_2 中的 Th 扩散数据。这些数据多数都在低于 $0.6T_m$ 的范围内,大体在外赋温度区,对体相扩散没有典型意义。

表 36.4-1 萤石结构体系的缺陷能*

	BaF ₂	CaF ₂	(Zr,Ca)O _{2-x}	CeO ₂	(Ce,Y)O _{2-x}	PuO ₂	UO ₂ (U,Pu)O ₂	ThO ₂	(Th,Ca)O _{2-x}
$T_m(k)$	1830	1960	2980	~2870	2670	3150	3570		
T_m/T_m^* (UO ₂)	0.58	0.62	0.95	~0.91	0.85	1	1.13		
负离子									
ΔH	1.6	2.0	—	—	—	~2.6-3.0	2.1-2.8		
ΔG_f	1.6-1.9	2.2-3.1	—	—	2.7-3.0	3.1	2.8		
ΔH_m									
间隙	0.8	1.65	—	—	—	0.9-1.3	—		
空位	0.6-0.8	0.4-1.0	1.2-1.4	1.0-1.4	0.5	1.7	0.8-1.0		
						0.25, 2.7**			
正离子									
ΔH	3.8	3.8-4.4	4.0-4.3	—	—	5.6	6.5		
ΔH_m									
间隙	—	—	—	—	—	~0.2	—		
空位	—	1.5, -1.8	—	—	—	2.2-2.4	—		
ΔG_f	8.8	7.1	—	—	—	9.5	—		
ΔG_s	5.2	5.8	—	—	—	6.4	—		

* 能量单位均为电子伏, 1 电子伏=96.44 千焦耳·摩尔⁻¹.

** 包括(Th,Y)O_{2-x}的数据.

*** 目前对这类数据尚无公认数值.

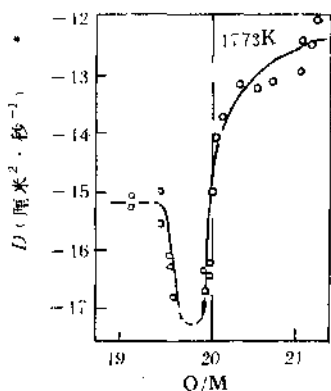


图 36.4-4 $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{2\pm x}$ 中的金属自扩散

金属在非整比相中的自扩散情况比较复杂。这是因为在 MO_2 或 MO_{2+x} 物相中金属只能形成 Schottky 型的缺陷,而在 MO_{2-x} 物相中则除 Schottky 型缺陷外还能形成 Frenkel 型缺陷,尤其当 x 比较大时,由图 36.4-3 可以看到,在 MO_{2-x} 物相中金属扩散通过空位机理或间隙机理活化焓的变化趋势相反,而且在温度不变时金属缺陷浓度将依赖于 x^2 ,这将直接影响金属扩散,以及各种金属扩散控制的过程。因此,在非整比化合物

中金属扩散将强烈地依赖于 x 。图 36.4-4 是 $(U_{0.8}Pu_{0.2})O_{2\pm x}$ 中金属自扩散的实验结果,可以看出情况是十分复杂的。

4.1.2 金红石型结构中的扩散

整比的金红石结构 TiO_2 晶体的晶胞参数为 $c=295.9$ 皮米, $a=459.3$ 皮米, $c/a=0.64$ 。由于 c 轴特短,晶胞内平行于 c 轴有一个半径 ~ 77 皮米的沟道。这一事实对金红石型结构中的扩散影响甚大,一般使平行于 c 轴的扩散大大快于垂直于 c 轴的扩散。

1. 杂质正离子的扩散

在金红石中,小的间隙杂质离子,如 Li^+ (半径 62 皮米)、 B^{3+} (25 皮米)、 Cr^{3+} (63 皮米)、 Fe^{3+} (64 皮米)、 Co^{2+} (74 皮米)、 Ni^{2+} (72 皮米)沿 c 轴都能很快地扩散。 Li^+ 沿 c 轴的扩散要比垂直于 c 轴的扩散快 10^8 倍。平行于 c 轴的 $D \approx 0.3$ 厘米²·秒⁻¹, ΔH 约为 0.33 电子伏,由理论计算沿 c 轴的填隙子迁移率表明 ΔH 将随迁移正离子半径 r 增大^[6]:

r (皮米)	60	90	110	130
ΔH (千焦耳·摩尔 ⁻¹)	71	143	214	332

这类计算也许是过于简化的描述,因为已经有定性的证据表明 Na^+ (97 皮米) 甚至 Ba^{2+} (134 皮米) 沿 c 轴也有较大的迁移率。但是,已经测定的扩散数据还不多,而且对于 CS 面以及 Ti 填隙子在封闭这类快速的沟道扩散中的作用还不很了解。

2. 氧自扩散

与萤石型结构中的情况相反,在金红石中氧扩散要慢于金属 (Ti) 扩散,见图 36.4-5。用单晶在 1620K 所作的实验表明,氧沿 a 轴的扩散要稍快些 ($D_{xx}/D_{zz} = 1.6$),这是与金属杂质沿 c 轴有很高的间隙迁移率不同的。

这种不同大概是由于沿 a 轴有较短的 O-O 间距 (252 皮米对 296 皮米),而且也很难设想大的氧离子可以通过沟道快速扩散。正常纯度的 TiO_2 在 1173K 以上显示内禀行为,内禀扩散的温度范围不可能很大,也还没有这样高温下的数据报道。一般接受的整比

TiO_2 内禀温度区的氧自扩散系数符合下式^[7]:

$$D = 0.017 \exp(-277000/RT) \text{ 厘米}^2 \cdot \text{秒}^{-1}$$

对于非整比的金红石型化合物 TiO_{2-x} , 预计 D 将随 x 增大,但进入 Magnet 相区 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 的 D 又明显变小。图 36.4-6 是用氧

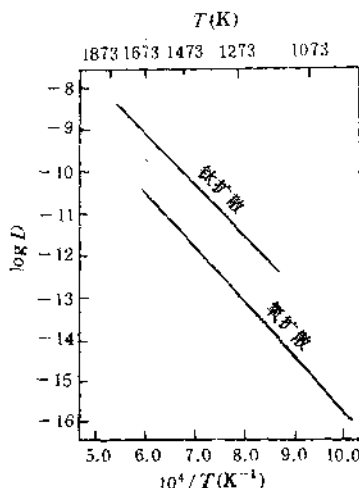


图 36.4-5 正常整比金红石中氧和钛的自扩散

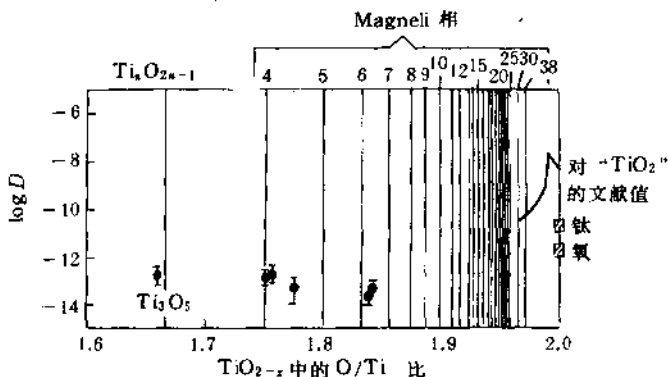


图 36.4-6 Magneli 相 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 中的氧扩散

3. 钛自扩散

前曾提及,至少在高温和低的氧分压下,钛填隙子是 TiO_{2-x} 中占优势的缺陷。因而可以预期,钛扩散要快于氧扩散,除非是活化能补偿了缺陷浓度对扩散的效应。图 36.4-5 和 4-6 已示出了有关的数据。钛的自扩散 a 轴要比沿 c 轴稍快些,公式如下^[9]:

$$D_{xx} = 0.046 \exp(-251580/RT) \text{ 厘米}^2 \cdot \text{秒}^{-1}$$

$$D_{xx} = 0.002 \exp(-203700/RT) \text{ 厘米}^2 \cdot \text{秒}^{-1}$$

这种沿 a 轴稍快于沿 c 轴的扩散与氧自扩散结果是一致的,表明扩散中的缺陷有互相取代的性质。

4.1.3 NaCl 型结构中的扩散

NaCl 型氧化物容易形成缺金属的非整比化合物 M_{1-x}O , 这里的 M 主要是 Fe, Co, Ni 和 Mn(3.4 节)。进行过最详尽扩散研究的是 NiO, 但它的非整比程度也最小($x \sim 0.001$)。因此,从非整比化合物的角度看,FeO, CoO, MnO 和某些混合氧化物也许是更值得重视的。

Fe_{1-x}O 中的方铁矿相只在 833K 以上稳定。在恒定的氧分压下,温度降低对整比的偏离增大,这一点是与其它氧化物不同的。

图 36.4-7 是 Fe_{1-x}O 中 Fe 的扩散系数^[10]。从图看到, D 对 x 的关系是不规则的: 在 1075K, D 随 x 的增大而减小; 在 1276K, D 对组成变化不敏感; 在 1473K, D 随 x 的增大稍有增大。这种不规则变化给缺陷簇的存在提供了间接证据。在面心立方晶格中。假定 $x = 0.05$, 在一个空位的最近邻有零个、一个、两个别的空位的随机概率分别为 0.54, 0.24 和 0.11。在低温下(如 1075K), D

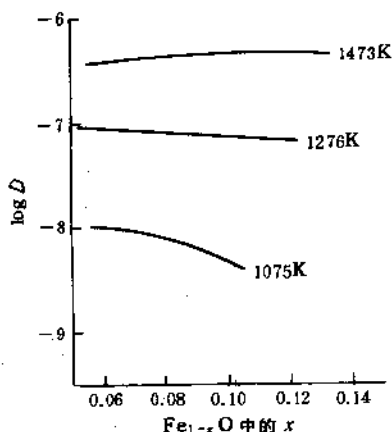


图 36.4-7 Fe_{1-x}O 中 Fe 的扩散系数

随 x 降低是由于形成了较多的不迁移的缺陷簇; 而在高温下(如 1473K), 缺陷簇的结合能与 kT 相比变得较小, 使 D 倾向于随 x 增大。

Co_{1-x}O 对整比的最大偏离要比 Fe_{1-x}O 小得多。缺陷成簇的程度也要小得多, 但是, 它的扩散活化焓 ΔH_m 与 Fe_{1-x}O 的是相似的, $\text{Fe}_{0.9}\text{O}$ 的 ΔH_m 与 $\text{Co}_{0.995}\text{O}$ 的 ΔH_m 几乎相等, 都为 130 千焦耳·摩尔⁻¹。这表明 Co 离子的扩散也通过与 Fe 相似的空位跳跃进行的。对研究十分方便的一点是, Co 与 Fe 都有一种以上放射性的示踪原子, 这就可以利用同位素的质量效应来研究钴、铁氧化物中金属扩散在细节上的区别。如同一元素有质量为 m_1 和 m_2 的两种同位素, 它们的扩散系数分别为 D_1 和 D_2 , 则有

$$f\Delta K = \frac{1 - (D_2/D_1)}{1 - (m_1/m_2)^{1/2}}$$

这里的 f 是相关系数, ΔK 是扩散原子在扩散跳跃方向通过鞍形点时的平移动能分数, $f\Delta K$ 在空位跳跃机理中反映扩散物种的变化。 Fe_{1-x}O 的 $f\Delta K$ 比 Ni_{1-x}O 或 Co_{1-x}O 的小, 而且在 1273K 时随缺陷浓度的增大而变小。这是 Fe_{1-x}O 中缺陷成簇的另一证据。而

对 Co_{1-x}O 或 Ni_{1-x}O , 它们的 x 比 Fe_{1-x}O 的小得多, $f\Delta K$ 也不随温度变化, 说明它们的正离子扩散都有单空位机理, 基本上没有缺陷成簇。

镍氧化物对整比的偏离比 Co_{1-x}O 更小, ΔH_m 与铁、钴氧化物近似。这都说明 Ni 在 NiO 中的扩散也是通过空位机理, Ni 填隙子的贡献是可忽略的。这表明在 NiO 中占优势的缺陷是镍空位, 电中性补偿要依靠电子空穴, 因而使得 Ni_{1-x}O 成为一种 p 型半导体。

在 Fe_{1-x}O , Co_{1-x}O 、 Ni_{1-x}O 中的正离子扩散快于氧扩散, 但要获得氧扩散的可靠数据, 了解其机理, 还需要做更多的工作。

钛-氧体系的 δ 相区也是 NaCl 型的, 高温形式的 TiO 有一个范围很大的同系列(3.3.2 节)。在 TiO_{1+x} 中, 钛空位浓度随 x 增大, 扩散系数也相应增大, 但对这一体系的扩散过程还研究得很不充分。

4.2 离子迁移和离子导体

典型的离子导体主要是碱金属的卤化物。其中的载流子主要是 Schottky 空位对。随着现代技术的发展, 一代新型的陶瓷质离子导体得到开发和应用, 它们主要是萤石型的氧化物。在萤石型结构中氧自扩散甚快于金属自扩散, 扩散系数常常相差 6 个数量级, 甚至更多。氧离子的迁移是这类导体导电性的决定因素。这类氧化物离子导体的基质晶体常通过部分还原或掺杂, 引入低价正离子, 成为缺氧型的非整比化合物或固溶体。低价正离子的引入需要有电荷补偿缺陷, 它们可以是氧空位或正离子填隙子。但是, 现有的技术上重要的氧化物离子导体中的电荷补偿缺陷, 几乎无一例外地是氧空位, 因而本节的讨论将限于氧空位是主要载流子的体系^[11]。

4.2.1 固体导电性

任一固体的电导率都可以表示为

$$\sigma = \sum_j \sigma_j$$

这里的 σ 为总电导率, σ_j 为固体中第 j 种载流子的分电导率, 单位为 Sm^{-1} (每米西门子), 这些载流子可以是电子性的 (即电子或空穴), 也可以是原子性的 (负离子性或正离子性缺陷)。各个分电导率可以展开写成

$$\sigma_j = C_j Z_j e \mu_j$$

式中 C_j 是第 j 种载流子数 (米^{-3}), Z_j 是这种载流子带的电荷 e 的数目 (库仑), μ_j 是它们中固体中的迁移率 (每伏每西门子米平方, $\text{m}^2 \text{S}^{-1} \text{V}^{-1}$)。

经验发现固体电导率与温度的关系可以表示为

$$\sigma T = A \exp(-E_a/kT)$$

这里的 A 是常数, E_a 是活化能, k 是 Boltzmann 常量, 氧空位的迁移率也有一个类似的关系

$$\mu T = B' \exp(-\Delta H_m/kT)$$

这里的 B' 是另一常数。把以上两式结合起来, 并假定氧空位是唯一的载流子, 则得

$$\sigma = (B'/T) C e Z \exp(-\Delta H_m/kT)$$

当氧空位浓度 $[V_o]$ 不太高时, 近似有

$$C = [V_o] N_o$$

这里的 N_o 是每单位体积中负离子格位的数目, 于是

$$\sigma = (B'/T) [V_o] N_o e Z \exp(-\Delta H_m/kT)$$

或

$$\sigma = (B/T) [V_o] \exp(-\Delta H_m/kT)$$

这里的

$$B = N_o e Z B'$$

在有掺杂的情况下, 如在 m 价正离子氧化物 M_2O_m 中掺入低

价正离子 $M_d^{(m-n)+}$ 。则如萤石型氧化物中的基质正离子是 4 价的, 即 $m=4$, 在最广泛应用的掺杂离子 M_d^{3+} (如 Y^{3+} , Sc^{3+}) 和 M_d^{2+} (如 Ca^{2+} , Sr^{2+}) 的情况下, 分别相当于 $n=1$ 和 $n=2$ 。现已证明^[12], 这类掺杂固体中的氧空位不再是自由的, 它们要与掺杂正离子构成缺陷缔合物。于是, 可以区分三种情况: 情况 1: $n=2$, 构成缺陷缔合物; 情况 2: $n=1$, 构成缺陷缔合物; 情况 3: 自由氧空位, 包括掺杂后不形成缺陷缔合物的情况。在这三种情况下, 电导率与温度关系中的指数前系数 A 和活化能 E_a 将发生变化, 并可概括于下表:

情况	指数前系数 A	活化能 E_a
1	$B(2C_M/mW)^{1/2}$	$\Delta H_m + \Delta H_{A2}/2$
2	$B(1/W)$	$\Delta H_m + \Delta H_{A1}$
3	$B(n/m)C_M$	ΔH_m

这里的 W 是缔合物的取向数, C_M 是以正离子格位分数表示的总杂质浓度, ΔH_{A2} 和 ΔH_{A1} 分别是 $n=2$ 和 $n=1$ 时的缔合焓。缔合焓 ΔH_A 表征缺陷缔合物的结合能, 可以近似表示为

$$\Delta H_A \cong Q_1 Q_2 / \epsilon r$$

这里的 Q_1 和 Q_2 是两种缺陷的有效电荷, ϵ 是固体的介电常数, r 是缔合物中两缺陷的平衡间隔。因而对 $n=2$ 有 $\Delta H_{A2} \cong 4e^2 / \epsilon r$; 对 $n=1$ 有 $\Delta H_{A1} \cong 2e^2 / \epsilon r$; 对一级近似有 $\Delta H_{A2} \cong \Delta H_{A1}$

4.2.2 萤石型离子导体

二元氧化物 CeO_2 和 ThO_2 在室温下有萤石型结构, 而 ZrO_2 仅在高温下采用这一结构。 ZrO_2 和 HfO_2 在加入二价或三价掺杂离子后仍能保持这一稳定的立方物相。 CeO_2 和 ThO_2 还能与许多二价或三价正离子形成固溶体, 掺杂浓度可以从零直到很大的数值, 而仍保持萤石型结构。

这些萤石型结构氧化物的电导率对掺杂浓度的图上都有一个峰值, 如图 36.4-8 所示。图上显示的是 ZrO_2 固溶体的电导, 掺杂

已标在各条曲线旁边,为便于讨论,我们将划分两个区:稀溶液区是电导极大值以下的区,大约相当于 MO_{2-x} 的 ($0 < x < 0.08$) 的范围;浓溶液区包括电导极大值及其以上区,大约有 $x > 0.08$ 。

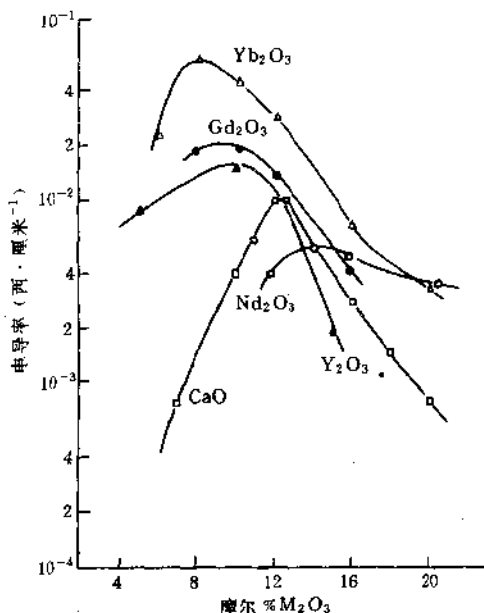


图 36.4-8 ZrO_2 固体电导率随掺杂浓度的变化

1. 稀溶液区

首先讨论 $n=2$ 的情况,即掺杂离子是 M_2^{3+} 的情况。掺杂的 CeO_2 和 ThO_2 得到了最详尽的研究。在 $\text{Ce}(\text{Ca})\text{O}_{2-x}$ 中电荷补偿缺陷是氧空位,在高氧分压和低温下该体系以离子电导占优势,在低氧分压和高温下以电子电导占优势。图 36.4-9 是在 100% 氧气氛中以离子电导为主的结果。由这些数据可以算得,在 1.0—14 摩尔% CaO ($x=0.01-0.14$) 的组成范围内,试样的活化能恒定在 0.62 ± 0.03 电子伏。在 $x=0.01-0.08$ 的稀溶液范围内,等温电导率随组成有直线变化。 $\text{Ce}(\text{Sr})\text{O}_{2-x}$ 也有类似的行为,活化能值为 0.58 ± 0.03 电子伏,与组成无关。在稀溶液范围内 σ 随 x 有直线

变化,只是 σ 值与 Ca^{2+} 掺杂的体系不同。

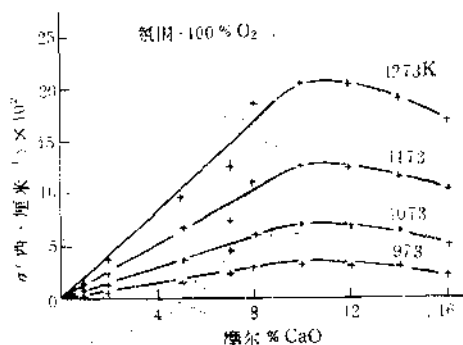


图 36.4-9 $\text{Ce}(\text{Ca})\text{O}_{2-x}$ 固溶体的等温电导率

在 500K 低温下,发现 $\text{Ce}(\text{Ca})\text{O}_{2-x}$ 的活化能,在 $x=0.003$ — 0.15 的范围内有平均的恒定值 0.93 电子伏,而且 σ 正比于 $x^{1/2}$,而不是 x ,如图 36.4-10 所示。从这些结果可以看出,973K 到 1273K 的数据相当于情况 3,这时的氧空位是自由的, ~ 0.6 电子伏的 $E_a = \Delta H_m$,而在 500K 的低温下, σ 随 $x^{1/2}$ 变化,这对情况 1 是典型的, ~ 0.9 电子伏的 $E_a = \Delta H_m + \Delta H_{A2}/2$,由此可得 ΔH_{A2} 约为 0.4 — 0.6 电子伏。

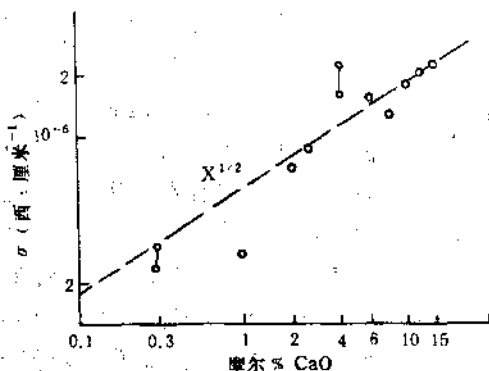


图 36.4-10 500K 时 $\text{Ce}(\text{Ca})\text{O}_{2-x}$ 固溶体的等温电导率

加二价掺杂的 ThO_2 情况较为复杂。即使在高温下活化能值仍然很高。曾对固溶体 $\text{Th}(\text{Ca})\text{O}_{2-x}$ 在 $x=0.01-0.07$ 范围内测得 E_a 为 1.16-1.42 电子伏。

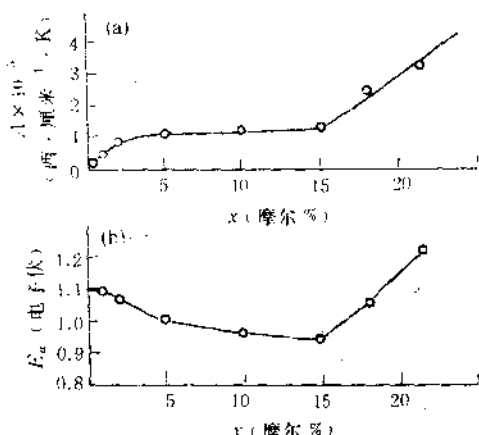


图 36.4-11 $\text{Th}(\text{Y})\text{O}_{2-x}$ 固溶体的电导数据
(a) A 随组成的变化; (b) E_a 随组成的变化

对 $n=1$, 即 M_2^{3+} 的掺杂情况, 曾在 673-1661K 的温度范围内研究 $\text{Th}(\text{Y})\text{O}_{2-x}$ 的电导, 指数前系数 A 和活化能 E_a 随组成的变化, 见图 36.4-11(a) 和 (b)。图中的横坐标 x 是指 $\text{YO}_{1.5}$ 的摩尔百分数。对 $x < 0.01$, E_a 恒定在 ~ 1.1 电子伏, A 随 x 有近似直线的增大, 这相当于存在自由氧空位的情况 (情况 3)。在 $0.075 > x > 0.01$ 组成范围内, A 保持恒定, E_a 则下降, 在 $x = 0.075$ 处 E_a 有极小值 ~ 0.95 电子伏, 这时电导率有峰值。 A 与组成无关, 是与情况 2 的缔合对形成一致的, E_a 的变化可能反映了做 ΔH_A 与组成有关。因为 M_2^{3+} 与氧空位的缔合对应是两个 M_2^{3+} 掺杂离子与一个氧空位形成的三联体, 在中间组成时缔合是不完全的。对更浓的溶液, 即 $x > 0.075$, E_a 和 A 都随 x 增大。对于其它 $n=1$ 的体系, 如 $\text{Ce}(\text{Y})\text{O}_{2-x}$ 和 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}(\text{Y})_x\text{O}_{2-x}$, 也曾观察到类似的行为。

2. 浓溶液区

对固溶体 $\text{Zr}(\text{In})\text{O}_{2-x}$ 。在 $x=0.08-0.16$ 浓度范围内的研究发现了一个有趣的事实^[13]：电导率在 $T=863\text{K}$ 时出现一个聚焦点，即不同组成的体系在这个温度下电导率相等，见图 36.4-12。这种聚焦行为对 $\text{Zr}(\text{Ca})\text{O}_{2-x}$ 和 $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_{2-x}$ 也曾观察到，只是聚焦温度高得多，分别为 $\sim 2600\text{K}$ 和 2200K 。

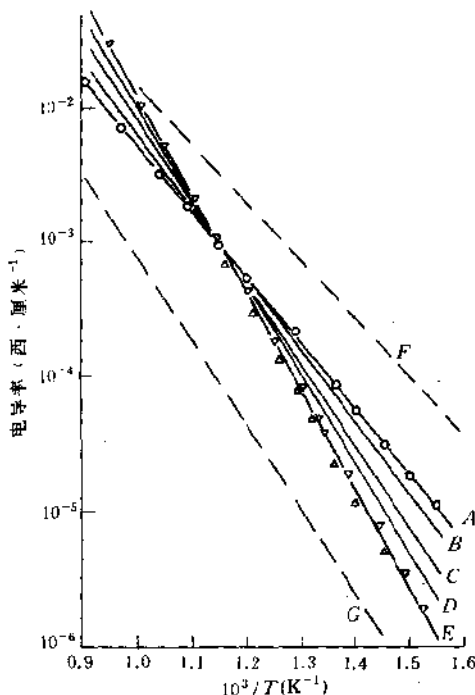


图 36.4-12 $\text{Zr}(\text{In})\text{O}_{2-x}$ 固溶体的电导率-温度关系

浓溶液区的另两个值得注意的事实是：活化能 E_a 变成与浓度有关；以及 E_a 与 A 有直线关系，并都随浓度增大。图 36.4-13 是 $\text{Zr}(\text{M})\text{O}_{2-x}$ 固溶体的 E_a 对 x 的图，活化能不仅随 x 有直线变化，而且不同的体系有相同的斜率 $6 \text{ 电子伏} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ 。这两个参数与

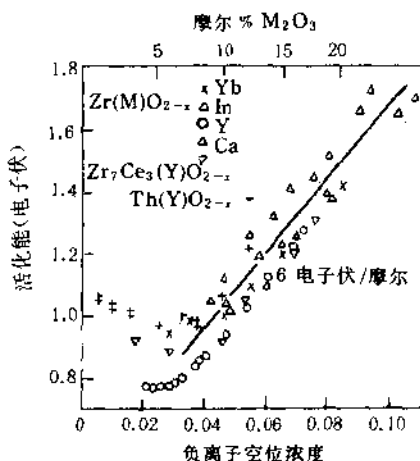


图 36.4-13 $\text{Zr}(\text{M})\text{O}_{2-x}$ 固体 E_a 对 x 的关系

组成有关,可以归因于体系内发生了某种长程有序。为描述这种效应可以引入一个与组成有关的额外的类似于 Gibbs 自由能的函数 $\Delta G(x)$,对 $x > 0.08$ 的体系,电导率 σ 变成

$$\sigma = \sigma' \exp[\Delta G(x)/kT]$$

这里的 σ' 是 $x < 0.08$ 时的电导率。但是,对于浓溶液体系尚待弄清的问题是比稀溶液体系要多得多。

4.3 电子缺陷和电子电导

在热或其它激发源的作用下,价带中的一个电子可能跃迁进入导带,成为一个自由电子,同时在价带中留下一个自由的空穴。晶体中的这类自由电子和空穴称为电子缺陷。另一方面,电子缺陷也可通过别的途径生成,例如氧化物处在一定的氧分压下,则晶体氧与气相氧处于一个平衡之中,这个平衡一定要与固相中的一个反相联系,即晶体氧原子变成 $\frac{1}{2}\text{O}_2$,同时留下两个自由电子和一个氧空位。因此简单地讲,在固体中缺陷的热生成可以有多种途径和条件。以氧化物晶体为例,正常位置上的一个氧离子可以变成填隙子

同时留下一个正常位置的空位,这就是生成了 Frenkel 缺陷,如只含有 Frenkel 缺陷,化合物可以是近整比的,而且氧填隙子数等于氧空位数。考虑到上述晶体氧与气相氧的平衡,这种情况只能存在于氧分压适中的条件下。如氧分压很低,则气相平衡将倾向于在固体中留下自由电子和氧空位。如氧分压很高,则发生相反的情况,固体中将有过剩的氧填隙子和空穴。换句话说,在非整比化合物中,电子缺陷的存在与离子性缺陷的存在是紧密联系在一起的。

上节讨论的离子电导与离子性缺陷有直接的关系(4.2.1节),同样非金属的电子电导也与电子缺陷直接有关。就内禀的热电子-空穴生成机理而言,电子缺陷的数目主要取决于导带和价带之间的能隙,并有

$$n_i = p_i = \sqrt{N_c N_v} \exp(-E_g/2kT)$$

这里的 n_i 和 p_i 分别是电子和空穴的内禀密度, N_c 和 N_v 是导带和价带的有效态密度^[14]。这个公式表明,在给定温度下, n_i 和 p_i 随能隙 E_g 指数减小,因此大能隙的氧化物很难显示大的电子电导率。表 36.4-2 给出了若干常见氧化物的带隙,以及在三个选定温度下的内禀电子载流子密度。由表可见,它们的 E_g 虽然只有 4 倍之差,而 n_i 却相差达 30 个数量级(773K)。

表 36.4-2 带隙和计算的载流子密度

氧化物	E_g (电子伏)	$n_i = p_i$ (米 ⁻³)		
		773K	1273K	1773K
Fe ₂ O ₃	2.3	1×10^{13}	3×10^{21}	8×10^{22}
TiO ₂	3.05	5×10^{16}	8×10^{19}	7×10^{21}
Ta ₂ O ₅	4.6	4×10^{10}	7×10^{16}	4×10^{18}
TbO ₂	5.75	8×10^6	4×10^{14}	1×10^{16}
MgO	6.8	3×10^3	3×10^{12}	3×10^{16}
Al ₂ O ₃	9.5	5×10^{-6}	1×10^7	5×10^{12}
BeO	10.5	3×10^{-9}	2×10^5	2×10^{11}

偏离整比或掺杂时的载流子密度可以大大高于内禀数值。例

如, CeO_2 的带隙 ~ 5.5 电子伏, 计算的内禀载流子浓度在 1273K 为 $5 \times 10^{16} \text{米}^{-3}$, 但是在这个温度下还原成 $\text{CeO}_{1.8}$ 后约为 $5 \times 10^{20} \text{米}^{-3}$, 大约比整比物相多 12 个数量级电子。掺杂 Nb_2O_5 后, CeO_2 的电子数也有相似程度的提高。

由于分电导率 $\sigma_i = C_i Z_i e \mu_i$ (4.2.1 节), 在已知 C_i 以后, 为得到电子电导率 σ_e , 我们还需要知道固体中的电子迁移率 μ_e 。

表 36.4-3 电子迁移率

材 料	$\mu_n (\text{厘米}^2 \cdot \text{伏}^{-1} \cdot \text{秒}^{-1})$	$\mu_p (\text{厘米}^2 \cdot \text{伏}^{-1} \cdot \text{秒}^{-1})$
萤石结构		
CeO_{2-x}	8.1×10^{-3} (1273K, $x=0.008$) 2.2×10^{-3} (1273K, $x=0.23$)	
HfO_2		3×10^{-4} (1273K)
ThO_2	$\approx 10^{-4}$ (1873K)	> 6 (1273K)
UO_2		7×10^{-2} (1273K)
$\text{ZrO}_2 + 10 \text{ 摩尔} \% \text{Y}_2\text{O}_3$	1.5×10^{-2} (1673K)	4.9×10^{-3} (1673K)
NaCl 结构		
CaO		$0.30 - 0.38$ (1300—1700K)
MgO	13 (1673K)	4 (1673K)
NiO		0.33 (1300—1700K)
萤石结构		
BaTiO_3	0.6 (300K) 0.1 (1370K)	
KTaO_3	0.5 (1273K)	6.4×10^{-4} (1273K)
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$		4.6×10^{-3} (1273K, $x=0.002$)
ReO_3	2.3×10^3 (4.2K) 33 (300K)	
其它		
Al_2O_3	3 ± 1 (100—350K)	
Ta_2O_5	5×10^{-2} (1373K)	
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.4×10^{-2} (1273K)	0.25 (1273K)

对于纯的非极性宽带半导体, 电子迁移率取决于电子被声学声子的散射。这类体系的电子迁移率近似从 $500 \text{厘米}^2 \cdot \text{伏}^{-1} \cdot \text{秒}^{-1}$ (ZnTe) 变到 $65000 \text{厘米}^2 \cdot \text{伏}^{-1} \cdot \text{秒}^{-1}$ (InSb), 这是室温值。这种电子的漂移性迁移率与绝对温度 T 的负 3/2 次方成正比, 因而在升温时降低。对于离子性化合物, 电子迁移率主要由电子对其

周围晶格电子云的极化作用决定,并与 $T^{-1/2}$ 成正比。这部分迁移率在高温下约为 $1-100 \text{ 厘米}^2 \cdot \text{伏}^{-1} \cdot \text{秒}^{-1}$ 。对于窄带的氧化物,电子与光学声子间的相互作用增强,产生一种类似于离子扩散的迁移机理,这部分迁移率不大,在高温下约为 $10^{-4}-10^{-2} \text{ 厘米}^2 \cdot \text{伏}^{-1} \cdot \text{秒}^{-1}$ 数量级。表 36.4-3 列出了若干氧化物的电子载流子迁移率。

4.4 混合导电性

由于总电导率 σ 是各分电导率 σ_j 之和,每种载流子对总电导率的贡献分数可以定义为

$$t_j = \sigma_j / \sigma$$

这里的 t_j 称为迁移数(transference number)。根据定义,所有载流子的迁移数之和为 1。

在研究离子和电子的混合导体时,一般要涉及离子迁移数 t_i 和电子迁移数 t_e 的相对大小。在 t_i 中包括正离子和负离子的贡献,而 t_e 则是电子和空穴迁移数之和 $t_n + t_p$ 。

对任意一种氧化物, t_i 和 t_e 都不会真正是零,所有氧化物原则上都是混合导体。但是,只有当总电导率中离子和电子的贡献都不可忽略时,谈论混合导电性才有实际意义。这里并无绝对的标准,一切依研究的兴趣而定。例如,在固体电解质燃料电池的元件中电导率超过 1% 的成分就是重要的,而同一材料用于传感器元件只有超过 10% 的贡献才有意义。甚至更小的电子迁移数(如 $< 10^{-4}$)对气体透过固体电解质也有控制作用。在通常情况下,如果合理选择温度、氛围和组成,一种材料如可以感生 0.1% 数量级的离子或电子迁移数,就应予以研究。

但是,一般所说混合导体应有近似相等的 t_i 和 t_e 。如果占优势的离子和电子载流子都只有一种类型,上述条件相当于 $C_i \mu_i \cong C_e \mu_e$ 。由于在高温下电子迁移率比离子迁移率大 10^4-10^8 倍是典型的,这表明混合导体中的离子载流子浓度必须比电子载流子

的大 $10^4 \sim 10^5$ 倍。这一条件只有在通过掺杂或引入缺陷能感生高密度迁移离子,同时又有宽带隙,因而有低浓度内禀电子载流子的氧化物时才能满足。

能满足这一条件的氧化物为数不多,其中多数是萤石结构的氧化物,包括 CeO_2 , ThO_2 , HfO_2 和 ZrO_2 ,而且后两种氧化物还必须加入足够的二价或三价杂质使之稳定化。这些氧化物都能加入相当数量的碱土或稀土氧化物形成固溶体。二价或三价离子进入萤石型晶格取代四价正离子格位后,常促进异常高浓度的氧空位的生成,可达 10—15 摩尔%。这样高浓度的离子缺陷与相当高的离子迁移率结合起来,产生了很高的离子电导率($\sim 10^{-2} \sim 10^{-1}$ 秒 $\cdot$ 厘米 $^{-1}$, 1273K),从而满足了混合导电性必须有很高离子电导率的判据。离子迁移率数据见表 36.4-4。

表 36.4-4 离子迁移率

氧化物及缺陷	正离子缺陷迁移率 (厘米 $^2 \cdot$ 伏 $^{-1} \cdot$ 秒 $^{-1}$)	氧缺陷迁移率 (厘米 $^2 \cdot$ 伏 $^{-1} \cdot$ 秒 $^{-1}$)
BeO(铍空位)	$2 \times 10^3 \exp(-2.83\text{ev}/kT)$ $= 7 \times 10^{-6}$ (1673K)	
MgO(镁空位)	$2 \exp(-2.13\text{ev}/kT)$ $= 7.8 \times 10^{-7}$ (1673K)	
Al_2O_3 (铝填隙离子)	$7.13 \times 10^7 \exp(-4.6\text{ev}/kT)$ $= 1 \times 10^{-6}$ (1673K)	
$\text{CeO}_2 + 5$ 摩尔% Y_2O_3 (氧空位)		$1.2 \exp(-0.87\text{ev}/kT)$ $= 4.3 \times 10^{-4}$ (1273K)
$\text{ZrO}_2 + 12$ 摩尔% Y_2O_3 (氧空位)		$4.2 \times 10^{-4} \exp(-0.99\text{ev}/kT)$ $= 5.1 \times 10^{-5}$ (1273K)
$\text{ThO}_2 + 7.5$ 摩尔% Y_2O_3 (氧空位)		$1.5 \times 10^{-4} \exp(-1.0\text{ev}/kT)$ $= 1.7 \times 10^{-5}$ (1273K)

这类氧化物的带隙约为 5 电子伏^[15],而且在高温下内禀的电子和空穴浓度也很低(参看表 36.4-2)。这些氧化物的导带不是 d 轨道性就是 f 轨道性的,表 36.4-3 的数据表明它们的电子迁移率不高。另一方面,它们的价带具有氧的 2p 性,这使它们的空穴迁移率也不高,这就使混合导电性必须有低的内禀电子载流子浓度,

以及相当低的电子-空穴迁移率的判据也得到了满足。

但是,要成为有用的混合型导体,它们的电性质还必须具有在还原性或氧化性环境中对抗组成波动的稳定性,这也是一个必须满足的判据。

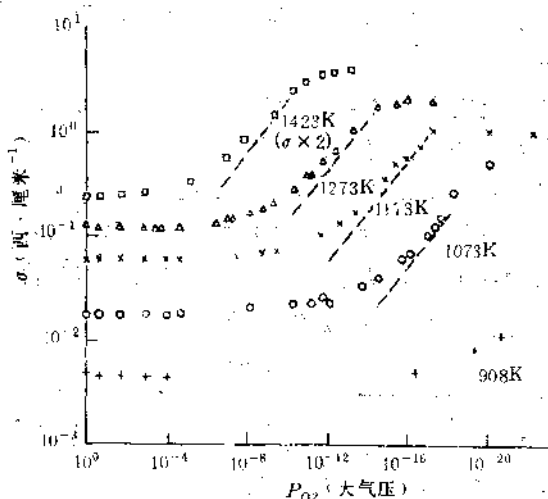


图 36.4-14 $(\text{CeO}_2)_{0.95}-(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.05}$ 在不同温度下电导率作为 P_{O_2} 的函数

对于未掺杂的 CeO_{2-x} , 由于它的 μ_n 对氧空位迁移率之比只有 10 左右(表 36.4-3 和 36.4-4), 这使它在相当大的 x 值下仍是一种混合导体。在掺杂后情况有所不同。为理解掺杂后的变化, 必须研究不同环境(以氧分压表示)下氧化物中电子缺陷和晶格缺陷的复杂平衡^[16]。表 36.4-5 列出了不同氧分压下的平衡条件和缺陷浓度。表中没有写出详尽的公式, 而仅指出各种缺陷浓度的主要影响因素, 这样也许更切合于实用。除由平衡条件决定的缺陷浓度外, 各种缺陷浓度均随温度变化。图 36.4-14 是 $(\text{CeO}_2)_{0.95}$ 加 $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.05}$ 后电导率随温度的变化, 实验时的 5 个不同的温度已标在数据点旁边。从图看到, 在温度低于 $\sim 1273\text{K}$ 时, 在试样的掺杂水平下(≈ 1 摩尔%), 在高的氧分压 P_{O_2} 下, 离子导电性占优势, 这时的总电导率与 P_{O_2} 无关, 在较低的 P_{O_2} 下, 经常有电导率 $\propto$

$P_{O_2}^{-1/4}$ 的一个分量,表明显示出 n 型电导率。由总电导率中减去不随 P_{O_2} 变化的离子电导率即得到电子电导率,在图 36.4-14 上的虚线是电子电导率随 $P_{O_2}^{-1/4}$ 的变化。

表 36.4-5 纯和 Frenkel 型掺杂氧化物中的缺陷浓度*

氧分压 P_{O_2}	平衡条件	n	P	氧空位浓度	氧填隙子浓度
低	n 等于氧空位浓度乘 2	正比于 $P_{O_2}^{-1/8}$	正比于 $P_{O_2}^{1/8}$	等于 $\frac{n}{2}$	正比于 $P_{O_2}^{1/8}$
适中	不掺杂时氧空位和氧填隙子浓度相等	正比于 $P_{O_2}^{-1/4}$	正比于 $P_{O_2}^{1/4}$	仅随温度变化	仅随温度变化
适中	掺杂, 掺杂浓度等于氧空位浓度乘 2	正比于 $P_{O_2}^{-1/4}$	正比于 $P_{O_2}^{1/4}$	正比于掺杂浓度	反比于掺杂浓度
高	掺杂, P 等于掺杂浓度	反比于掺杂浓度	等于掺杂浓度	正比于 $P_{O_2}^{-1/2}$	正比于 $P_{O_2}^{1/2}$
高	不掺杂, P 等于氧填隙子浓度乘 2	正比于 $P_{O_2}^{-1/8}$	正比于 $P_{O_2}^{1/8}$	正比于 $P_{O_2}^{1/8}$	等于 $\frac{P}{2}$

* 假定掺杂正离子比晶格正离子低 1 价。

表 36.4-6 $Ce_{1-x}N_xO_{2-x}$ 体系的 P_n 值

	组 成 (x)	$\lg P_n (1073K)$
N=Gd	0.05	-14.6
	0.10	-16.0
	0.15	-16.1
	0.20	-16.2
	0.25	-14.0
N=Ca	0.01	-10.4
	0.05	-14.1
	0.12	-13.9
N=Nd	0.02	-12.7
	0.05	-12.5
	0.075	-14.5
N=Y	0.05	-15.4
N=La	0.022	-13.4
	0.07	-14.9
	0.15	-15.3

由图 36.4-14 可以看出,在一定的掺杂水平下,离子迁移数 t_i (反映总电导率中离子电导率的贡献)随 T 和 P_{O_2} 变化。如取定 t_i 为混合电导的典型值 $t_i=0.5$,把这时的 P_{O_2} 称为 P_n ,则 P_n 将随掺杂和温度变化。表 36.4-6 是若干 CeO_2 基电解质的 1073K 时 P_n 值。数据表明,不同杂质在相同掺杂水平下也有不同的 P_n 值,而且虽然 P_n 一般随掺杂水平的增大而降低,但显示出一种饱和效应,进一步增大掺杂水平 P_n 又有所增大。对这些复杂变化目前尚无满意的解释,掺杂仍是一种经验性很强的工艺。

未掺杂的 ThO_2 经常可用下式表征其混合导电性:

$$\sigma = \sigma_p P_{O_2}^{1/4} + \sigma_i$$

上式中的 σ , σ_p 和 σ_i 分别是总、 p 型和离子性电导率。由 σ 对 P_{O_2} 的研究可得 $t_i, t_i=0.5$ 时的 P_{O_2} 称为 P_p 。 ThO_2 的 P_p 在 1073—1473K 之间近似于温度无关,等于 ~ 1 牛顿·米⁻²。当温度高于 ~ 1573 K 时,在很低的 P_{O_2} 值下开始显示 n 型导电性。

掺杂的 ThO_2 最常见的是掺 Y_2O_3 ,其结果是产生高浓度的氧空位。电导的一般特征与未掺杂的试样相同,但 σ_i 分量显著增大。在还原性条件下,电子电导发生 $p \rightarrow n$ 型的转变,因而这类电解质在低的 P_{O_2} 值下应用比较适宜,因此它们有极低的 P_n 值:

$$\log P_n = (-57.9 \times 10^3)/T + 12.4 \quad (973 - 1873K)$$

未掺杂的单斜 ZrO_2 在高于 ~ 1073 K 的温度下是一种半导体,在 $\sim 10^{-9}$ 牛顿·米⁻² 时从 p 型向 n 型转变。掺杂 Y_2O_3 (~ 1 摩尔%)后显著增大离子电导。未掺杂的四方 ZrO_2 也有混合导电性,在低于 1473K 时离子电导占优势。高于这一温度,半导体性增强。在 ~ 1 牛顿·米⁻² 时发生 $p \rightarrow n$ 的转变。掺杂的立方 ZrO_2 是一种最常用的固体氧化物电解质。因为这一材料不论在氧化性还是还原性环境中均有较高的氧离子导电性和较低电子导电性。电子电导中既有 σ_p 又有 σ_n 的贡献:

$$\sigma_p = 6.6 \times 10^2 P_{O_2}^{1/4} \exp(-1.9ev/kT) \text{ 西} \cdot \text{厘米}^{-1}$$

$$\sigma_n = 3.7 \times 10^8 P_{O_2}^{-1/4} \exp(-3.7ev/kT) \text{ 西} \cdot \text{厘米}^{-1}$$

综合这一结果,发生 $n \rightarrow p$ 转变的氧分压 P_0 为:

$$P_0 = 3.4 \times 10^{12} \exp(-3.6 \text{ eV}/kT) \text{ 牛顿} \cdot \text{米}^{-2}$$

这一条件下对应的电子电导率 $\sigma_{\min}$ 为:

$$\sigma_{\min} = 2 \times 4.92 \times 10^4 \exp(-2.8 \text{ eV}/kT) \text{ 西} \cdot \text{厘米}^{-1}$$

这类混合导电体的研究在寻找适用于磁流体发电机电极材料的工作中是很活跃的。

钙钛矿型氧化物 ABO_3 (A 是二或三价离子, B 是四价离子) 在 A 或 B 格位上都能容纳相当浓度的低价正离子, 从而形成氧空位。这类掺杂可以在 $\text{CaTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-x}$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_{2-x}$ 和 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-x}$ 体系中导致高的离子导电率, 但要使离子电导占优势 p_{O_2} 必须适中 ($\sim 10^{-1} - 10^{-11}$ 牛顿 $\cdot \text{米}^{-2}$)。

混合型导体有许多实际应用。在很多应用中常常是利用它们较高的离子导电率, 在各种电化学装置中用作固体电解质, 以产生电流、电解水, 或测定不同介质中的氧活度。在高温下把化学能转化成电能的固体电解质燃料电池有很高的效率, 而且不需要贵金属电极, 没有污染。高的离子导电率必定使欧姆损失减小, 同时低的电子迁移数 t_e 也必定使输出电压得以提高。类似的装置还能用作电解池, 从水蒸气产生 H_2 燃料, 这类装置在开路下操作时还能用于监测 M/MO 体系中的平衡氧活度。

磁流体发电要求电极能在 1773K 以上的温度下运转, 同时有西 $\cdot \text{厘米}^{-1}$ 以上的电导率, 耐热冲击、化学侵蚀和腐蚀。在这方面立方萤石型的氧化物是最引人注目的, 研究集中于用多价或五价离子掺杂^[17]。

许多氧化物基的催化剂的催化活性也与混合导电性有关^[18]。这方面的工作也吸引了许多人的注意。

4.5 电子显微镜研究

从前面的讨论可以看出, 在非整比的研究中结构研究具有基础的重要性。非整比化合物是通过扩展的缺陷生成的, 首先是在母

体结构内发生缺陷间的相互作用,然后随着缺陷浓度的增大缺陷倾向于聚集或发生断续的有序,形成一种新的有序的中间结构。研究这一事实和过程,对于非整比化合物的鉴定、物性和某些固相化学反应的研究有无可取代的价值。在结构研究中,最重要的是两种技术:一是电子显微镜;另一是 X 射线和中子衍射。

结晶化学的一个基本概念是,每个晶胞有固定的组成,这就要求固体化合物是整比的。但是,非整比晶体的存在迫使修正这一概念。人们认识到在保持基本结构不变的条件下格位的占有可以有变化,结构内可以存在相容但不同的原子聚集体,使材料出现织构,在研究非整比时“结构”一词已并不经常意味着要知道每个原子的确切位置。在更多情况下,结构是指出原子在某种已知晶体类型中的近似位置,同时描述对这种已知结构局部偏离的细节。电子显微镜技术可以观察固体中的原子或缺陷,以及它们随时间或条件(气氛、温度等)发生的变化。X 射线或中子衍射则是取得类似信息的一种时间平均方法。从这一点说,电子显微镜的观察是更为直接的,而且它有可能直接测定反应机理,以及观察发生在界面或表面处的变化。

电子显微镜(常简写作 EM)用于非整比化合物物的研究是 70 年代以来的事,尤其是高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)的出现,更是极大地推动了非整比的研究^[19]。高分辨率电子显微镜(HREM)用于晶体中原子直接成像成为第 47 届 Nobel 讨论会的议题^[20]。利用表面剖面成像技术,已能在原子水平上显示缺陷或原子的排列^[21]。扫描透射电子显微镜(STEM)以及计算机软件技术的发展,更是极大地发挥出显微镜分辨率所提供的研究结构细节的潜力。图 36.4-15 是 WO_{3-x} 晶体的一张高分辨率电子显微镜图像。电子束的入射方向平行于 c 轴。从图上可以清楚看出 ReO_3 型结构中的 CS 面。这类图像虽然是用薄片试样得到的沿一个方向的投影,仍然可以作为三维图像来看待,因为立方排列在三个方向是相同的。图 36.4-15(b)的理想模型显然极好地说明了实验的显微图像(a)。非整比使 M/O 比增大,共用边缘的八面体间金属-

图 36.4-15 $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 晶体中的 $[\bar{1}20]$ CS 面

(a) 高分辨率电子显微图像;

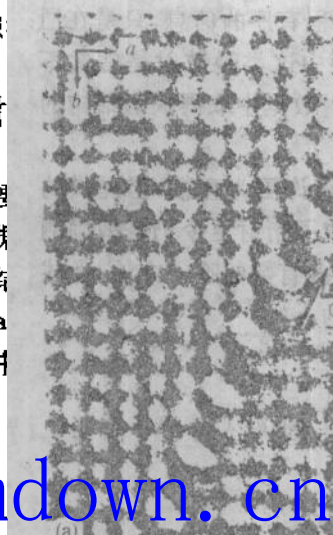
(b) $[\bar{1}20]$ CS 面的理想模型;

(c) 共用边棱八面体的畸变使间距 x 增大

金属间距比共用角顶的母体结构中的更短,但由于 CS 面连接处的畸变(图 36.4-16(c)),缩短的程度要比理想

4.6 X 射线和中子衍射

在常规的 X 射线或中子衍射实验中^[22],得到的是衍射的强度数据。对完善有序的晶体,这些数据足以确定晶胞的结构。但是,对于非整比化合物,晶胞的结构在不同部分到另一部分有所变化的,我们从这些 Bragg 衍射中得到所有这些结构的一个加权平均结构。试样中



而也能留下自己特有的信息,这就是在 Bragg 反射区之间发生的漫散射。这类漫散射负载着缺陷成簇或短程有序的信息,只是在通常的 X 射线或中子衍射的数据收集程序中这类漫散射是常常不受欢迎,并被舍弃的。现在则必须从漫散射数据中取得缺陷结构的信息。

电子显微镜技术在提供这类信息上也许更为直接,但提供的仅是沿某一选定方向的投影。X 射线和中子衍射至今仍是精确测定晶体中的原子坐标,以及部分占有位置占有数的唯一方法。上述两种技术在非整比的研究中是互相补充的。

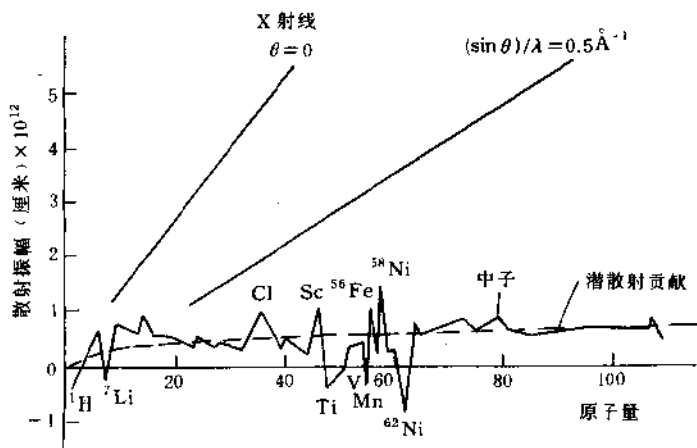


图 36.4-16 中子和 X 射线散射振幅随原子量变化的比较

在晶体结构测定中, X 射线衍射研究远比中子衍射用得更为普遍。这种情况在非整比晶体研究中有所变化。这是由于中子散射取决于原子核, 它的散射振幅并不像 X 射线那样正比于原子序数, 而是有正有负, 各种元素互不相同。它们的比较见图 36.4-16。从这一比较可见, 用中子衍射测定氢、碳、氧等较轻的原子的位置更为灵敏。用 X 射线衍射法测定重金属氧化物中氧原子的位置一般并无困难, 但非整比化合物中的氧亚晶格常常是部分占有的, 中子的附加灵敏度对于精确地测定氧原子的坐标和格位的占有数仍

有明显的意义。此外, X 射线衍射分析要区分周期表中的相邻元素或近邻元素是有困难的, 而中子衍射在这方面却有一定的优点。在高温下中子的散射强度并不因热运动而衰减, 因核对中子的散射是各向同性的。所有这些事实都使得中子衍射在非整比研究中成为一种更常用的衍射技术。

4.7 存在区研究^[23]

从根本上说, 非整比来自原生缺陷, 主要是点缺陷。但是, 理论可以证明, 任何晶态化合物在 $T > 0\text{K}$ 时都存在一定量的原生缺陷, 即使是真正的整比化合物, 也环绕着原子整数比存在一个极窄的允许组成范围。一个物相用原子百分数表示的允许组成范围称为存在区。研究非整比化合物的存在区有其特殊的重要性。因为在存在区内的组成变化也有可能影响许多物性和现象, 如晶胞常数、密度、扩散、电性(如离子电导、电子和空穴数、热 EMF 等)、介电损失、热传导、光学性质(如碱金属卤化物中的 F 色心、光传导)、磁性(如矫顽力、顺磁共振)及某些力学性质。从技术应用来说, 必须研究存在区。

我们用一个简单的实例来说明研究存在区提出的新问题。假定二元化合物 AB 和近邻相 A, B 在液态完全混溶, 图 36.4-17 是在三维 P - T - x 相图上使总压 P 保持恒定截出的一个以温度 T 为纵坐标, 以 B 原子分数 x 为横坐标的 $(T-x)_P$ 相图。图上的 A(B) 是指 B 饱和的 A 相, 余类推。在给定温度下为测定存在区的宽度 Δx_e , 即 AB(B) 和 AB(A) 的组成差, 就必须制备该温度下的晶体 AB(B) 和 AB(A)。原则上这似乎很容易做到。如把总组成为 x_1 的 A 和 B 的混合物在真空容器中加热至温度 T_1 (参看图 36.4-17), 混合物将转化成组成为 x_g 的气相、 x_L 的液相和组成为 $x_{AB(A)}$ 的 AB(A) 相。与此相似, 加热总组成为 x_2 的混合物能得 AB(B) 相。但是, 这样得到的 AB(A) 和 AB(B) 小晶体将是含有 L, A(B) 或 B(A) 的凝聚相的一部分, 对组成测定的化学分析或物理测试都是

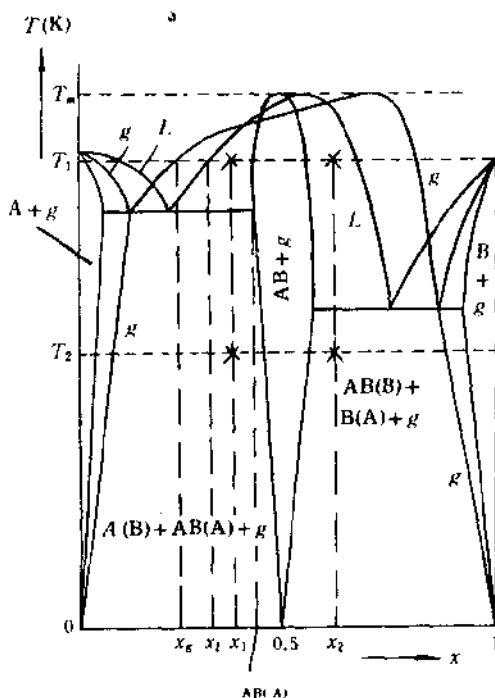


图 36.4-17 生成化合物 AB 的 A-B 体系
P-T-x 相图的 T-x 截面示意

不合用的试样。因而研究存在区要有自己的方法。

4.7.1 平衡法

用大致等摩尔数的 A 和 B 相互作用制备 AB 的单晶试样 Q，其中可能含有少量的杂相 A(B) 或 B(A)。然后把 AB 和 A 的混合物（不妨取组成 x_1 ）在真空容器中，在给定温度 T_2 （温度 T_1 也可用）下退火。此时产生的气相是与 AB(A) 平衡的，从而迫使试样 Q 也转变成终端组成 AB(A)。即使原先存在 B 的沉淀，这时也消失了。用类似的方法可得不含 A 的 AB(B)（只需取初始组成 x_2 退火）。由于不知初始试样 Q 中含有 A(B) 还是 B(A)，采用平衡法时

都必须经过两步退火。例如,为得 AB(A),第一步退火用 AB+B 混合物,以便如果存在 A(B)时将其除去;第二步退火再用 AB+A,以得到在 T_2 下不存在杂相的 AB(A)。为得 AB(B)也要经类似的两步退火。在一系列温度下进行上述实验,分析所得的 AB(A) 和 AB(B)的组成,就能弄清 AB 的存在区。

平衡法的优点是不需要有完备的 P - T - x 相图,只需知道液相线和固相线的大致位置。但是,如果晶体在 T_2 的蒸气压和扩散速度不高,不足以保证在合理的时间内完成所需的质料传输,实验就将失败。再者,如果存在区极小,常用的测试方法不能区分 AB(A) 和 AB(B),也将存在新的问题。

在这种情况下,常需借助于对组成敏感的物性。以含有极少量原生缺陷 A^+ 和 B^- 的半导体 AB 为例,符号左上角的 * 号表示有关物种是无序分布的原生点缺陷。在给定温度 T_2 下,在存在区的富 B 终端 AB(B)有 $[^*B^-] \gg [^*A^+]$,在 AB(A)终端有 $[^*A^+] \gg [^*B^-]$ 。约化电中性条件要求 $[^*B^-] = p$ 和 $[^*A^+] = n$ 。于是在 T_2 下测量 AB(B)试样的空穴浓度 p 和 AB(A)试样的电子浓度 n (例如利用 Hall 效应)就能测得 T_2 下 AB 的存在区。为避免在高温下作 Hall 测量,试样可以淬火至室温再测量。但是,这要求体系在室温下是稳定的,或 AB 单相是介稳的,并且化学平衡被冻结于 T_2 时的状态,否则结果可能并不对应于 T_2 时的情形。

4.7.2 蒸气法

上述要求 T_2 受到某些限制。 T_2 应高于某个临界温度 T_{c1} ,否则因扩散系数太小而不能完成平衡所要求的质料传输。通常 T_{c1} 大致等于 $0.5T_m$, T_m 是熔点。但 T_2 又不应高于另一临界温度 T_{c2} ,否则在淬火时成核太快,杂相生长也太快,加以电阻、Hall 效应等的温度依赖性也会使室温下的测量结果失真。许多半导体化合物的 T_{c2} 大致等于 $0.7T_m$ 。如果 T_{c1} 和 T_{c2} 的间隔在 0K 至 T_m 间只占一个极小的分数,平衡法即不适用,而必须用蒸气法。用蒸气法要求事先有蒸气压数据。现以半导体化合物 CdTe 为例讨论蒸气法的原

理。

CdTe 中的原生缺陷是 Frenkel 型的。在气相与固态 CdTe 共存时的主要分解产物据认为是 Cd 原子和 Te_2 分子, 在低 Cd 压下的主要点缺陷和载流子是 V_{Cd}^- 和空穴, 在高 Cd 压下的是间隙 Cd^+ (记作 Cd_i^+) 和电子。带双电荷的缺陷 V_{Cd}^{2-} 也可能存在。下列 8 个方程把涉及的 9 个变量 (P_{Cd} , P_{Te_2} 以及 Cd_i , Cd_i^+ , V_{Cd} , V_{Cd}^- , V_{Cd}^{2-} , e 和 h 的浓度, h 指空穴) 彼此联系起来:

$$P_{\text{Cd}} P_{\text{Te}_2}^{1/2} = K_{\text{CdTe}}$$

$$np = K_i(\text{CdTe})$$

$$[\text{Cd}_i^+] n = K_{28} P_{\text{Cd}}$$

$$[\text{Cd}_i^+][V_{\text{Cd}}^-] = K_{31}$$

$$\frac{[\text{Cd}_i^+] n}{[\text{Cd}_i]} = K_{29}$$

$$\frac{[V_{\text{Cd}}^-] P}{[V_{\text{Cd}}]} = K_{30}$$

$$\frac{[V_{\text{Cd}}^{2-}] P}{[V_{\text{Cd}}^-]} = K_{32}$$

$$[V_{\text{Cd}}^-] + 2[V_{\text{Cd}}^{2-}] + n = [\text{Cd}_i^+] + P$$

上面最后一式为电中性条件。在低 Cd 压下, 此式简化成 $[V_{\text{Cd}}^-] = P$, 在高 Cd 压下简化成 $[\text{Cd}_i^+] = n$ 。如果所有平衡常数作为温度的函数都已知, 并知道其中 1 个变量, 如存在区终端处的 Cd 蒸气分压 P_{Cd}^b , 或终端处的 Te_2 蒸气分压 $P_{\text{Te}_2}^b$ (上标 b 指终端), 则存在于区终端处原生缺陷的浓度就可以作为温度的函数计算出来, 从而整个存在区都可以作上述计算。

对 CdTe 曾据 $K_i = N_c N_v \exp(\Delta E_g / kT)$ 计算得到上面第二式中的 K_i , 公式中的 k 是 Boltzmann 常量, ΔE_g 是 CdTe 的带隙宽度, 用光学方法测得 300K 时的 ΔE_g 为 1.5 电子伏。导带有效态密度可由 $N_c = 2.5 \times 10^{19} (T/300)^{3/2} (m_e^* / m_0)^{3/2}$ 厘米⁻³ 计算, 价带有效态密度可由 $N_v = 2.5 \times 10^{19} (T/300)^{3/2} (m_h^* / m_0)^{3/2}$ 厘米⁻³ 计算, m_e^* / m_0 和 m_h^* / m_0 由热电 EMF 和 Hall 效应测量分别得到为 0.14

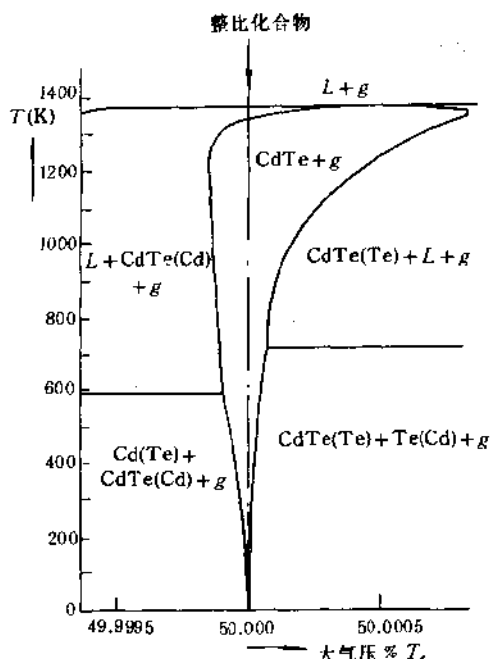


图 36.4-18 CdTe 的存在区(截面图)

和 0.35。如果电离能已知, 电离平衡常数 K_{29} , K_{30} 和 K_{32} , 可以作为温度的函数计算。这些都可由 Hall 效应随温度变化的测量得到。例如得到 $K_{29} = 2N_c \exp(-0.02 \text{ eV} / kT)$ 。因子 2 来自点缺陷 Cd_i^+ 在基态时有两种可能的电子自旋取向, 而对 Cd_i 的两个外层电子基态组态是唯一的。前曾提及, 在高 P_{Cd} 压下约化电中性条件变成 $[\text{Cd}_i^+] = n$, 代进上述第三式得 $K_{28} = n^2 / P_{\text{Cd}}$ 。于是在一个给定 Cd 蒸气压下在两个不同温度作 Hall 效应测量得到电子浓度 n , 可得 K_{28} , 再据 $K_{28} = K_{28}^0 \exp(-\Delta H / RT)$ 计算未知参数 K_{28}^0 和 ΔH , 从而确定 K_{28} 随温度的变化关系。仿此, 在一个给定低 Cd 蒸气压下选定两个温度作两次 Hall 测量, 即可得到 $K_{33} = [V_{\text{Cd}}^-] P / P_{\text{Te}_2}^{1/2}$ 。一旦 K_{33} , K_{28} , K_{CdTe} 和 K_i 都已知, K_{31} 就可由 $K_{31} = K_{33} K_{28} K_{\text{CdTe}} / K_i$ 计算。 K_{CdTe} 可基于平衡反应 $\text{Cd}_{(\text{g})} + \frac{1}{2} \text{Te}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CdTe}_{(\text{s})}$ 由已知热力

学数据计算。算得上述平衡常数,并实验测得 P_{Ca}^b 和 $P_{\text{Te}_2}^b$ 随 T 的变化后,在 0K 和 T_m 间的整个存在区就可以算出(一个总压下的截面),见图 36.4-18。

应予强调的是,利用 Hall 效应测定存在区必须用极纯的试样。痕量的未知荷电活性杂质均将与原生缺陷混淆在一起,或可能使缺陷平衡移动,导致完全错误的结果,尤其是当存在区极小时。

4.7.3 存在区内指定组成化合物的制备

如果存在区内给定温度下从 $\text{AB}(\text{A})$ 至 $\text{AB}(\text{B})$ 终端任意组成的蒸气分压都已知,或平衡法可用,则任意指定组成的化合物都不难制备。

但是,如果化合物在 $T-x$ 相图上的位置不知道,或存在区极窄,制备将碰到困难。这个问题可以在平衡法的原理下找到解决办法。

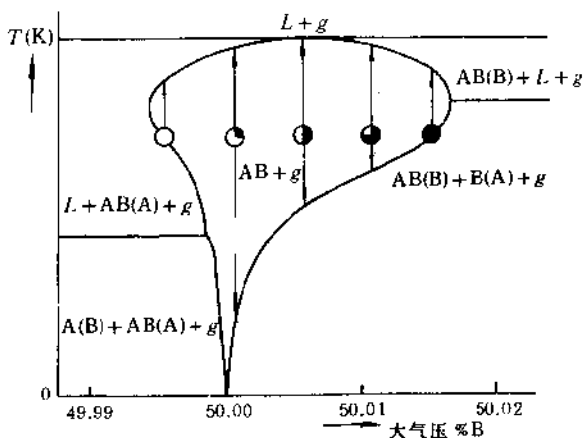


图 36.4-19 AB 单晶的制备。AB 晶体的准确组成
用圆圈表明,涂黑的比例等于 $\text{AB}(\text{B})$ 粉末的加入分数

首先在图 36.4-19 圆圈所示的温度下用一份不含杂相的 AB 粉末以 A 饱和后退火,得到 $\text{AB}(\text{A})$ 。另一份不含杂相的 AB 粉末

用 B 饱和得到 AB(B)。然后将 AB(A) 和 AB(B) 以所需比例混合起来在同一温度下退火, 在平衡时 AB 晶体的组成将等于混合物的组成。用这样的方法, 不论存在区多窄, 甚至除化合物 AB 在 $T-x$ 相图上的大致位置外一无所知, 也能制备存在区内任意组成的化合物。图上的竖箭头表示该组成下晶体稳定的温度区, 在这一温度范围内将不发生不利的沉淀效应(偏析)。上述原理不难推广至更复杂的体系。

这一方法特别适用于调整外延生长或溅射固体膜的组成, 因为薄膜的扩散路程短。但是, 实用上本法也受到一定的限制。化合物的蒸气分压决不能太高, 反应器的无功容积要尽可能小, 因为粉末混合物 AB(A)+AB(B) 的缓冲容量很低, 很容易偏离指定的组成。此外, 有关的蒸气压及扩散速度, 即所用的温度必须足够高, 以确保在合理的时间内完成所需的质料传输。

参 考 文 献

- [1] 梁昆森, 数学物理方法, 人民教育出版社, 1979, 160.
- [2] F. 瑞夫, 统计物理学, 科学出版社, 1979, 420.
- [3] G. T. Srensen, Nonstoichiometric Oxides, Academic Press, New York, 1981.
- [4] W. Breitung, *J. Nucl. Mater.* **74**, 1978, 19.
- [5] H. Blank and R. Lindner (ed.), Plutonium 1975 and Other Actinides, North-Holland Publ., Amsterdam, 1976.
- [6] O. B. Ajayi, L. E. Nagel, I. D. Raistrick and R. A. Huggins, *J. Phys. Chem. Solids*, **37**, 1976, 167.
- [7] J. M. Calvert, D. J. Derry and D. G. Lees, *J. Phys.*, D **7**, 1974, 940.
- [8] A. N. Bagshaw and B. G. Hyde, *J. Phys. Chem. Solids*, **37**, 1976, 835.
- [9] T. S. Lundy and W. A. Coghlan, *J. Phys. (Paris)*, Colloq. C9, 1973, 299.
- [10] W. K. Chen and N. L. Peterson, *J. Phys. Chem. Solids*, **36**, 1975, 1097.
- [11] P. Hagenmuller and W. Van Gool (ed.), Solid Electrolytes, Academic Press, New York, 1978.
- [12] P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy (ed.), Fast Ion Transport in Solids, Elsevier/North-Holland, Amsterdam, 1979.
- [13] D. K. Hohnke, *J. Phys. Chem. Solids*, **41**, 1980, 777.
- [14] C. K. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York, 1976.

- [15] W. H. Strehlow and E. L. Cook, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**, 1973, 163.
- [16] G. Brouwer, *Philips Res. Rep.*, **9**, 1954, 366.
- [17] C. Stein (ed.), *Critical Problems in Energy Production*, Academic Press, New York, 1976.
- [18] G. W. Berkstresser, R. J. Brook and J. M. Whelan, *J. Mater. Sci.*, **9**, 1974, 491; R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trumble, A. S. Cooper, F. J. Disalvo and P. K. Gallagher, *J. Solid State Chem.*, **14**, 1975, 395.
- [19] J. S. Anderson, *J. Phys. (Paris)* **38**(12), Suppl., 1977, 17.
- [20] L. Kihlborg, *Proc. Nobel Symp.*, 47th, *Direct Imag. Atoms*, Lidingo, Sweden, 1979.
- [21] Z. C. Kang and D. J. Smith, *Surface Science*, **175**, 1986, 684.
- [22] 周公度, 晶体结构测定, 科学出版社, 1982.
- [23] E. Kaldos(ed.), *Current Topics in Materials Science*, Vol. 10, Chapter 3, North-Holland, 1982.

内 容 简 介

本卷包括无机物相平衡和非整比化合物两个专题。内容包括相图表示法、相图主要类型、熔盐体系、水盐体系、氧化物体系、合金体系、计算技术在相平衡研究中的应用和非整比理论、重要的非整比化合物、非整比相的性质、应用和研究方法等。本书理论严谨、联系实际,可供化学、化工、地质、物理等学科的科研人员和大学的师生参考。

《无机化学丛书》

第十四卷

无机物相平衡 叶于浦 顾菡珍
郑朝贵 张维敬

非整比化合物 周永治 李家值

责任编辑 王昌泰 杨淑兰

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1997年4月第一版 开本:850×1168 1/32

1997年4月第一次印刷 印张:15%

印数:1-1 000 字数:407 000

ISBN 7-03-005150-5/O · 844

定价:32.00元