

相图中紧邻相区及其边界的 对应关系(II)

赵慕愚

(吉林大学化学系)

摘 要

根据相律导出紧邻相区内不同相的总相数 Φ 及其相边界的维数 R_1 的对应关系定理和它的六条推论。应用这个定理及其推论,可导出相图原理中的边界法则和相区接触法则,可阐明由简单相图单元构成复杂三元相图所必须遵循的十条经验规则,亦可说明一、二、三、四元相图中紧邻相区及其边界的相互关系,以及其他应用。

一、前 言

紧邻相区及其边界关系的研究十分重要。它对全面了解相图、对实验测定相图和理论计算相图均有指导作用。相律并不能直接解决这个问题。因而几十年来,在这方面已经积累了很多经验规律;并进而归纳或导出以下两个重要法则^[1-3]:

1. 边界法则^[3] 它是由经验归纳出来的,尚未见到理论推导。它指出任一含有 ϕ_1 个相的相区只能被含有 ϕ_2 个相的相区所毗邻:

$$\phi_2 = \phi_1 \pm (R - R'_1), \quad (1)$$

R 是相图或相图的某一定截面的维数,即构成相图或其截面时,温度(T)、压强(P)和组成(x)中的独立参变量数, R'_1 是紧邻相区的边界的维数。

2. Палатник 和 Ландау 的相区接触法则^[4-6],其公式为:

$$R'_1 = R - D^+ - D^- \geq 0 \quad (2)$$

D^+ , D^- 分别为由第一相区越过边界到达第二相区时所增加的新相数目和减少的旧相数目。

这两个法则所指的边界都是体系点的集合。这两个法则虽得到广泛应用,但它们有缺点。

(1) 它们所解决的问题实际上是一个问题的两个侧面,但未能统一,这两个公式

也不能互推。

(2) 当把它们应用到包含无变量转变的相图或相图的一个截面的有关区域时, 都需要补充引入退化区概念^[4-6]来说明无变量转变区。

(3) 在碰到其他困难时, 相应地又引入其他修正概念^[6-7]。

以上事实说明这两个法则并不能全面反映相图的客观规律。前文^[7]已经报导, 我们根据相平衡原理, 导出了相图中紧邻相区及其相边界的对应关系规则(现改称定理)。现在我们对紧邻相区及其边界的关系有了进一步的了解, 根据对应关系定理及其推论可以阐明各类相图的紧邻相区及其边界的关系。

二、基本原理

1. 对应关系定理及其推论

首先定义有关的符号。相区是这样划分的, 其维数与相图的维数相同。 ϕ_1 、 ϕ_2 分别表示边界两侧的第一和第二相区的相数。 Φ 是这两个相区中不同相的总数。若多个相区也相交于这一共同边界, 则 Φ 也是这多个相区中不同相的总数。在计算 Φ 值时, 对于任一给定相, 即使它在不同相区中出现多次, 仍只作一个相计算。 $\Delta\phi$ 则仅表示紧邻两个相区中共有的相的数目。显然, $\Delta\phi = \phi_1 + \phi_2 - \Phi$ 。两个或多个相区的边界可以从两个不同的角度来理解:

(1) 共同边界是体系点的这样一种集合, 它是两个或几个紧邻相区的边界。我们把体系点构成的共同边界简称之为边界, 一般相图文献和上述两个法则所指的边界就是这种边界。

(2) 从相点集合的角度来理解共同相边界。紧邻两个(或多个)相区中若有共同的相, 则共同相边界是这个或这些共同相中的与紧邻相区中所有其他相平衡共存的相点的集合; 若紧邻相区中无共同的相, 因而也无共同的相点, 则共同相边界至少是这些紧邻相区中几个共存相与紧邻相区中所有其他的相平衡共存的几个相点。共同相边界的维数以 R_1 表之。在相图中, 边界维数 R_1' 和相边界维数 R_1 可以相等, 也可以不等。如图1中的

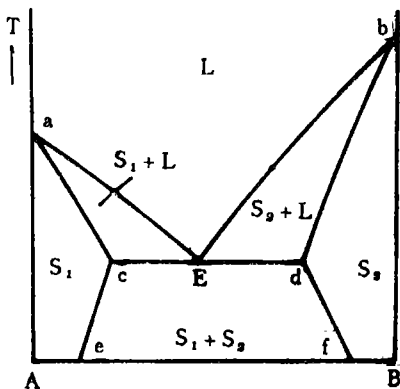


图1 二元恒压部分互溶低共晶图

中的 $L + S_1/S_1 + S_2$ 这两个相区的交界。从体系点的角度看, 这两个相区的边界是结线 cE , $R_1' = 1$ 。从相点的角度看, 这两个相区在其共同相边界上平衡共存的仅是三个恒温成分不变的相点: $c(S_1)$ 、 $E(L)$ 和 $d(S_2)$, 无自由度, $R_1 = 0$ 。因 $\Delta\phi = 1$, 三个相点中只有一个相点 $c(S_1)$ 是两个相区中共同相 S_1 的平衡相点。

我们认为相点在相平衡问题上有更重要的意义, 所以着重从相点集合的角度来理解共同相边界的性质, 从而使我们找到了 Φ 与 R_1 的关系。前文^[7]已经详细叙述了 Φ 与 R_1 的对应关系定理的推导过程, 现简述如下:

既然, 相边界是体系中平衡相点的集合, 因此, 它应该服从相律:

$$R_1 = f = (N - r - Z) + 2 - \phi + K \quad (3)$$

ϕ 是处于相边界条件下体系中的相数, r 是体系中独立的化学反应数, Z 是浓度间的其他独立限制条件数, K 是除 T 、 P 、 x 以外其他独立参变量数, 相边界维数 R_1 等于自由度 f 。

共同相边界是紧邻的两个或多个相区所共有, 因此紧邻相区中所有不同相的总数 Φ 应该等于处在相边界条件下平衡体系中的相数 ϕ , 因此紧邻相区的 Φ 值和它们的相边界的 R_1 值也有下列关系:

$$R_1 = (N - r - Z) + 2 - \Phi + K \quad (4)$$

由(4)式, 已知 Φ 可以求 R_1 ; 反之, 已知 R_1 , 由:

$$\Phi = (N - r - Z) + 2 - R_1 + K \quad (5)$$

可以求 Φ 。这两个关系式表明了 Φ 与 R_1 严格的对应关系, 因其应用范围较广而且没有例外, 故称为对应关系定理。它是在相律基础上, 引入了 $\Phi = \phi$ 的关系才得到的。因此, 它与相律略有差别, 二者处理问题的对象也有所不同。

2. 对应关系定理的推论

推论 1 Φ 的变化范围。因 $R_1 \geq 0$; 又两个相区至少包含两个相, $\Phi \geq 2$, 故得:

$$(N - Z - r) + 2 + K \geq \Phi \geq 2. \quad (6)$$

推论 2 R_1 的变化范围。因 $\Phi \geq 2$, 故

$$(N - Z - r) + K \geq R_1 \geq 0. \quad (7)$$

推论 3 在 $r = K = 0$, $N \geq 2$ 元恒压相图中, 诸单相区仅能接触于个别点上。(8)

若两个单相区 i 和 j 交于某一相边界, 则这相边界的各相点上均有:

$$x_1^{(i)} = x_1^{(j)} \quad x_2^{(i)} = x_2^{(j)} \quad \dots \quad x_N^{(i)} = x_N^{(j)}, \quad (9)$$

(9)式有 $(N-1)$ 个独立限制条件, 故 $Z = N - 1$, 又 P 恒定, $r = K = 0$, $\phi = 2$, 故:

$$R_1 = [N - (N - 1)] + 1 - 2 = 0.$$

仅有个别相点能满足 $R_1 = 0$ 的条件, 因此推论 3 为真。

推论 4 在 $r = K = 0$ 的 $N \geq 2$ 元恒压相图中, 若两个紧邻相区的相边界的 $R_1 \geq 1$, 则

$$\Delta\phi \geq 1. \quad (10)$$

用反证法来证明它。若两个紧邻相区中第一相区的各相为 $f^{(1)}, f^{(2)} \dots f^{(i)}$; 第二相区的各相为 $f^{(i+1)} \dots f^{(j)}$, 这两个相区的各相互不相同, 但这两个相区之间却有一个 $R_1 \geq 1$ 维的相边界。因 $R_1 \geq 1$, 则这相边界至少是一维相线。这两个紧邻相区必各有一个相交于这条 $R_1 \geq 1$ 的相边界上。设第一相区的第 i 个相与第二相区的第 j 个相相交于其上。但按推论 3, 任意两个单相仅能接触于 $R_1 = 0$ 的个别相点上, 而不可能交于 $R_1 \geq 1$ 的相边界上, 因此, 这不可能。故当两个紧邻相区中有 $R_1 \geq 1$ 的相边界, 则在这两个相区至少有一个共同的相, 即 $\Delta\phi \geq 1$ 。

推论 5 在 $r = K = 0$ 的 $N \geq 2$ 元恒压相图中, 当 $R_1 \geq 1$, 则 $\Delta\phi$ 的变化范围为:

$$(\Phi - 1) \geq \Delta\phi \geq 1. \quad (11)$$

已经证明 $R_1 \geq 1$, 则 $\Delta\phi \geq 1$ 。又因 $R_1 \geq 1$ 时, 两个紧邻相区中任一给定相区的最大相数可与 Φ 相等。如二元恒压相图中, $R_1 = 1$, $\Phi = 2$, 则任一给定相区的最大相数也是

2. 三元相图等亦如此。两个紧邻相区中共同相的数目至少比 Φ 小 1, 否则两个相区全同。所以 $\Delta\phi$ 最大是 $(\Phi - 1)$, 故得(11)式。

推论 6 $Z = r = K = 0$ 的 $N \geq 2$ 元恒压相图中, $R_1 = 0$,

则: $(\Phi - 2) \geq \Delta\phi \geq 0$. (12)

因当 $R_1 = 0$, 则 $\Phi = N + 1$ (因 $r = Z = K = 0$, 一般相图均满足这个条件)。两个相区中任一相区的最大相数为 $N = \Phi - 1$ 。而两个相区中共同相的数目 $\Delta\phi$ 至少比任一相区最大相数小 1, 否则两个相区全同, 故 $(\Phi - 2) \geq \Delta\phi$ 。又 $R_1 = 0$ 的两个紧邻相区之间可以无共同相, 如图 1 中二元相图中 $L/S_1 + S_2$ 。即如此, 故 $\Delta\phi \geq 0$ 。故得(12)式。

(6)、(7)、(8)、(10)、(11)、(12)式是对应关系定理的推论。由这个定理和推论可得出 N 元相图中 R_1 、 Φ 、 $\Delta\phi$ 的变化范围和规律, 有了 R_1 、 Φ 和 $\Delta\phi$ 的值, 则紧邻相区及其边界的关系就基本确定。式(8)、(10)、(11)、(12)是在 $r = K = 0$, P 恒定的条件下得到的。在其他条件下, 则应根据(4)、(5)两式讨论。

3. R_1 与 R'_1 的关系

(1) 相边界之间的一点性质。

我们讨论 $Z = r = K = 0$, $N \geq 2$, $R_1 \geq 1$, $\Delta\phi \geq 2$ 的情况。因为 $R_1 \geq 1$ 的相边界必然是两个紧邻相区中某个或某些共同相的相边界; 在这种情况下, 两个共同相边界之间均仅能接触于个别的相点上; 它们既不能相互穿过, 也不能相切于一条曲线或曲面上。如果两个相边界相互穿过, 则两个紧邻相区至少各有一个单相必然会部分重合; 如果相切于一条曲线或曲面上, 则两个单相之间有一个一维或一维以上的共同相边界; 这些都违背对应关系定理的推论 3, 因此不可能。由于共同相边界的这点性质, 紧邻相区之间的两个或两个以上的共同相边界所围成的由体系点构成的边界的形状一般不会是太复杂的。

(2) 在 $R_1 \geq 1$ 或 $R_1 = 0$ 但两个相区之间并没有无变量转变的情况下, 有:

$$R'_1 = R_1 + \Delta\phi - 1 \quad (13)$$

首先讨论 $R_1 \geq 1$ 的情况。当 $R_1 \geq 1$, 则有 $\Delta\phi \geq 1$ 。(推论 4) 当 $\Delta\phi = 1$, 则 $R'_1 = R_1$, 两个紧邻相区之间只有一个 R_1 维的相边界, 而且边界和相边界是一致的。若 $\Delta\phi = 2$, 则两个相区之间有两个 R_1 维的相边界, 这两个 R_1 维相边界包围出一个 $R'_1 = R_1 + \Delta\phi - 1 = R_1 + 1$ 维的边界。若 $\Delta\phi = 3$, 则有三个 R_1 维的相边界, 它们包围出 $R'_1 = R_1 + 2$ 维的边界, 如此等等。

当 $R_1 = 0$, 但两个相区之间并不发生无变量转变; 这两个相区之间的过渡仅只是在体系总成分有变化时才发生。 $\Delta\phi = 1$ 时, $R'_1 = R_1 = 0$, R'_1 满足(13)式。

(3) 当 $R_1 = 0$ 而且在温度变化过程中, 两个相区之间存在: (I) 一个共晶或围晶类的无变量转变, 在这种转变的中间过程存在一个 $N + 1$ 个相共存相。(II) 或一个恒沸点或恒熔点的无变量转变, 则有一个恒温的组成不变的液、气相或液、固共存区。在这两种情况下, 在相变的中间过程中均有相数比两个相区中的任一个相区的相数多一个的无变量共存区, 因此, 边界维数也多一个, 故:

$$R'_1 = R_1 + \Delta\phi \quad (13')$$

4. 对应关系定理及其推论在三元相图中的应用

一、二元相图的某些分析参看前文^[7]。现把这个定理及其推论等综合应用于三元相

图, 可得下表。

表 1 三元相图 ($r=Z=K=0$, 恒压) 中 R_1 、 ϕ 、 $\Delta\phi$ 和 R'_1 的变化规律 ($R_1 = 4 - \phi$, $\phi = 4 - R_1$)

R_1 ($2 \geq R_1 \phi \geq 0$)	2	1	0
ϕ ($4 \geq \phi \geq 2$)	2	3	4
任一相区的最大相数	2	3	3
$\Delta\phi = \phi_1 + \phi_2 - \phi$	$\Delta\phi = 1$	$2 \geq \Delta\phi \geq 1$	$2 \geq \Delta\phi \geq 0$
两个相区的相的组合类型	$\Delta\phi = 1$ $R'_1 = 2$ $L/L + S_i$ (3) $L + S_i/S_i$ (3) $S_i/S_i + S_j$ (6)	$\Delta\phi = 1$ $R'_1 = 1$ $L/L + S_i + S_j$ (3) $L + S_i/L + S_j$ (6) $L + S_i/S_i + S_j$ (6) $L + S_i + S_j/S_i$ (6) $S_i/S_1 + S_2 + S_3$ (3) $S_i + S_j/S_j + S_k$ (3)	$\Delta\phi = 0$, $R'_1 = 0$ $L/S_1 + S_2 + S_3$ (I, 1) $L + S_i/S_j + S_k$ (II, 3) $L + S_i + S_j/S_k$ (III, 3)
		$\Delta\phi = 2$ $R'_1 = 2$ $L + S_i/L + S_i + S_j$ (6) $L + S_i + S_j/S_i + S_j$ (3)	$\Delta\phi = 1$, $R'_1 = 1$ $L + S_i/L + S_j + S_k$ (II, III, 3) $L + S_i + S_j/S_j + S_k$ (II, III, 6) $L + S_i/S_1 + S_2 + S_3$ (I, I, 3)
		$S_i + S_j/S_1 + S_2 + S_3$ (3)	$\Delta\phi = 2$, $R'_1 = 2$ $L + S_i + S_j/S_1 + S_2 + S_3$ (I, I, III, 3) $L + S_i + S_j/L + S_j + S_k$ (I, III, 3)

液相为L, 固相为 S_1, S_2 和 S_3 , $i, j, k=1, 2, 3$, $i \neq j \neq k$, $i \neq k$ (3), (I, 1) 等括号中的数字: 阿拉伯数字 3, 6 等表示相的组合类型的数目, 如 $L/L + S_i$ 共有 3 个。罗马数字 I, II, III 表示三元系中三种不同类型的无变量转变。

由表 1 可以得出如下结论: 若已知 N 、第一相区的 ϕ_1 及相的组合、共同边界的性质 ($R_1, \Delta\phi, R'_1$), 则第二相区的 ϕ_2 及相的组合基本确定。

对于(1)液、固相均完全互溶, (2)液相完全互溶、固相只有一对或几对组元形成低共晶, (3)只有简单的包晶转变(无化合物的形成)等三类相图均可应用上表所示的有关原理。上表所列的某些情况是液、固相完全互溶的体系所没有的。对于形成化合物、有恒熔(沸)点的相图应综合考虑 N, r, Z 的关系, 则也可以解决这类相图的紧邻相区及其边界之间的关系。因此, 这一套方法普遍适用于各类三元相图。

5. 温度变化过程中相区和相区边界变化的规律

相图从纵的方向看, 在温度降低过程中, 体系由高温稳定相区逐步过渡到低温稳定相区, R_1 由大减小, 或者不变, 直到 $R_1 = 0$ 。以后随温度下降, R_1 又可重新增加。这以后, 又重复 R_1 减小或不变的规律, 直到 R_1 又等于 0。如此等等。这个规律是由归纳得到的, 它可以适用绝大多数情况。这个规律与高温下熵效应的作用显著有关。高温下, 不同组元之间相互溶解度较大, 给定体系的相数较少, 故相区相边界的维数 R_1 较大。随温度下降, 有分层、析出等相变发生, 相区的相数增加, R_1 减小。

三、对应关系定理及其推论的应用

1. 推导相区接触法则和边界法则

这两个法则不是普适的。在它们适用的范围内，由我们的公式出发，可以把它们推导出来。

在它们无效的情况下，显然无须证明。

(1) 相区接触法则 $R'_1 = R_1 - D^+ - D^-$ 的推导。

根据 D^+, D^- 的定义， $(D^+ + D^-)$ 是两个紧邻相区中互不相同的相的数目； $\Delta\phi$ 是两个相区中的共同相的数目，因此：

$$\Phi = D^+ + D^- + \Delta\phi \quad (14)$$

因一般相图中， $r = Z = K = 0$ ， P 恒定，按(4)式有：

$$R_1 = N + 1 - \Phi \quad (15)$$

将(14)式中的 Φ 值代入(15)式，则有

$$R_1 = N + 1 - (D^+ + D^- + \Delta\phi) \quad (16)$$

同时，在上述条件下，构成相图的维数 R 等于体系的组元数 N ，将这个关系代入(16)式，并加以整理，得：

$$R_1 + \Delta\phi - 1 = R - D^+ - D^- \quad (17)$$

在 $R_1 \geq 1$ 或 $R_1 = 0$ 但两个相区间并不发生无变量转变的情况下，有 $\Delta\phi \geq 1$ 和 $R'_1 = R_1 + \Delta\phi - 1$ ，即(13)式，将此式代入(17)式，即得：

$$R'_1 = R - D^+ - D^- \quad \text{证毕} \quad (18)$$

在 $R_1 = 0$ 同时两个相区存在无变量转变的情况下， $\Delta\phi \geq 0$ ， $R'_1 = R_1 + \Delta\phi$ ，即(13')式。将(13')式代入(17)式，可得：

$$R'_1 = R - D^+ - D^- + 1 \quad (19)$$

这就是把相区接触法则用于无变量转变区，要引入退化区概念，须由(18)式计算所得 R'_1 值增加一维的原因所在。

(2) 边界法则 $\phi_2 = \phi_1 \pm (R - R'_1)$ 的推导。 (20)

因 ϕ_2, ϕ_1 的规定次序是任意的。为讨论方便计，现规定相数较多的相区为第一相区，而且因 R 总是大于 R'_1 ，故恒有： $\phi_1 > \phi_2$ 。因此(20)式可写为：

$$\phi_2 = \phi_1 - (R - R'_1); \quad (21)$$

同样，对 $Z = r = K = 0$ 的 N 元恒压相图，有 $R = N$ ，代入(21)式，有：

$$\phi_2 = \phi_1 - (N - R'_1). \quad (22)$$

现证明此式。边界法则并不是普适的，只有 $\phi_1 = \Phi$ 时有效， $\Phi > \phi_1$ 时它无效。以三元相图的 $L + S_1 / L + S_2$ 的边界为例， $\Phi = 3, \phi_1 = 2, \Phi > \phi_1$ 。在相图中，实际边界维数 $R'_1 = 1$ ，按边界法则，有：

$$\phi_2 = \phi_1 \pm (R - R'_1) = 2 \pm (3 - 1) = 0 \text{ 或 } 4,$$

与实际相图中的 $\phi_2 = 2$ 不符，故边界法则无效。所以在边界法则有效的范围内，可令 $\phi_1 = \Phi$ ，故：

$$\begin{aligned}\phi_2 &= (2\phi_1 - 2\Phi) + \phi_2 = \phi_1 - \Phi + [\phi_1 + \phi_2 - \Phi] \\ &= \phi_1 - \Phi + \Delta\phi.\end{aligned}\quad (23)$$

按(15)式, 有 $\Phi = N + 1 - R_1$, 代入(23)式, 并加以整理:

$$\phi_2 = \phi_1 - [N - (R_1 + \Delta\phi - 1)].\quad (24)$$

将(13)式代入(24)式, 可得(22)式, 亦即(21)式. 前面已经说明为推导方便, 才规定 $\phi_1 > \phi_2$. 在实际的相图问题讨论中, 第一和第二相区的次序原则上是任意的, 即 ϕ_2 也可以大于 ϕ_1 , 若 $\phi_2 > \phi_1$, 则:

$$\phi_2 = \phi_1 + (R - R'_1).\quad (25)$$

将(21)与(25)式合并, 则得(20)式. 证毕.

(3) 两个法则的局限性. 根据上述推导过程, 可以指出在那些类情况下, 它们无效.

a. 相区接触法则. 由我们的公式推导这个法则时用了 $\Delta\phi \geq 1$ 和 $R'_1 = R_1 + \Delta\phi - 1$ 的条件, 因此这个法则只能适用于这样的条件; 若 $\Delta\phi = 0$, 它无效. 凡是要综合考虑 N, r, Z 的关系的情况, 这个法则无效. 凡是涉及无变量转变区, 这个法则需要补充引入退化区概念, 因为 $R'_1 = R_1 + \Delta\phi$.

b. 边界法则. 凡是要综合考虑 N, r, Z 的关系的情况, 凡是 $\Phi > \phi_1$ 的情况, 边界法则都无效, 其计算结果与实际相图不符.

对于所有上述各种情况, 对应关系定理及其推论均可完善处理. 因限于篇幅, 讨论从略.

2. 三元相图

因篇幅所限, 不能全面分析各类三元相图, 只讨论两点.

(1) 构成复杂三元相图所必须遵循的十条经验规则的诠释. 这十条规则是 F. N. Rhines^[8]所归纳的, 它们是:

- a. “诸单相区只能在个别的点上彼此相交. 这些点也是温度的最高点或最低点”.
- b. “诸单相区在其他地方被一个由相关的两相组成的两相区分隔开. 这两个单相区的边界曲面也总是这个两相区的边界”.
- c. “诸单相区与三相区交于若干一般是非恒温的曲线上”.
- d. “诸单相区仅在个别点上与四相共存反应面接触”.
- e. “诸两相区只能交于通常是非恒温的曲线上”.
- f. “诸两相区在其他地方被单相区与三相区分隔开. 这些两相区和单(或三)相区之间的共同边界就是包围这单(或三)相区的边界面”.
- g. “两相区与三相区交于诸结线构成的边界面上”.
- h. “两相区与四相共存反应面交于恒温的个别线上, 这些线是结线”.
- i. “诸三相区除了在四相共存恒温面上之外, 没有其他地方相交”.
- j. “诸三相区在其他地方被两相区分隔与毗邻. 这两相区所包含的两个相是两个三相区所共同具有的”.

在这十条中, b, c, d, f, g, h, j 等七条均满足 $\Phi = \phi_1$ 的条件, 故边界法则可以说明. 我们的公式可以推出边界法则, 当然也能说明; 而且根据我们的公式可把这七条中的紧邻相区及其边界的关系说的更具体, 限于篇幅, 从略. 只讨论边界法则不能说明、或者

Rhines考虑得不全面的几条。

a条,边界法则不能说明。这一条就是对应关系定理的推论3。

e条,边界法则也不能说明。现讨论如下。两个两相区相遇只可能有两种情况:一是两个相区中有一个共同相,两个相区的相的组合为: $f^{(i)} + f^{(j)}/f^{(j)} + f^{(k)}$, $\Phi = 3, R_1 = 1, \Delta\phi = 1$, 故它们的相边界是共同相 $f^{(j)}$ 与其他相平衡共存的相线, 因 $R_1 = 1$, 有一个自由度, 故这相线通常是非恒温的。这就是e条。

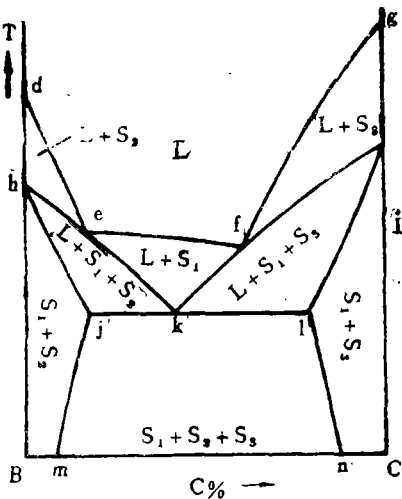
第二种情况是在有围晶转变的三元相图中, 诸两相区也可以相交于四相共存面的个别点上。这一点是Rhines没有考虑到的。

i条,边界法则不能说明。现说明如下。两个三相区在四相共存面上相交, 因 $R_1 = 0, \Phi = 4, \Delta\phi = \phi_1 + \phi_2 - \Phi = 6 - 4 = 2$, 故两个三相区只能是 $f^{(i)} + f^{(j)} + f^{(k)}/f^{(j)} + f^{(k)} + f^{(l)}$ 。因 $R_1 = 0, \Delta\phi = 2$, 故从相点角度看, 这两个三相区交于四相共存面上的两个恒温相点上。除此以外, 诸三相区不可能在其他地方相交。因为对于三元恒压相图, $2 \geq R_1 \geq 0$, 在四相共存面以外的其他地方, $R_1 = 1$ 或 $R_1 = 2$ 。若 $R_1 = 1$, 则 $\Delta\phi \geq 1$, 设第一相区为 $f^{(i)} + f^{(j)} + f^{(k)}$ 。设 $\Delta\phi = 1$, 则第二相区为 $f^{(k)} + f^{(l)} + f^{(m)}$, 这样, $\Phi = 5$, 但在三元恒压相图中 $\Phi \leq 4$, 故不可能。若 $\Delta\phi = 2$, 则 $\Phi = 4, R_1 = 0$, 这与 $R_1 = 1$ 的前提不符, 这也不可能。若 $\Delta\phi = 3$, 则两个三相区全同。 $\Delta\phi$ 最大是 3, 故没有别的可能了。若 $R_1 = 2$, 则因 $\Phi = 4 - R_1 = 4 - 2 = 2$, 现在一个三相区就有三个相了, 故也不可能。这样就证明了除四相共存面以外, 诸三相区不能在其他地方相交。

j条,边界法则可以说明。但Rhines考虑还不全面。还应补充一句: “诸三相区之间也可以被一个单相区分隔开”。

(2) 三元恒压相图的一个典型垂直截面图的分析。

若已知紧邻两个相区的 Φ 值, 即可准确判断垂直截面图(简称垂直图, 见图2)上



A40%, (B+C)60%.

图2 三元恒压部分互溶低共晶相图的一个垂直截面图

上的点和线的性质, 参看前文^[7]。现在讨论在温度变化过程中相区和边界变化的规律。即讨论由高温稳定相(液相)降温, 体系如何变化? 相变后的第二相区及相的组合情况如何? 我们以三元部分互溶的低共晶恒压相图的一个典型垂直图为例。对于这个垂直图, 仍是 $R_1 = 4 - \Phi, \Phi = 4 - R_1$ 。在这个相图中, 低温稳定相是 S_1, S_2 和 S_3 。 R_1 的变化范围为 $2 \geq R_1 \geq 0$ 。讨论液相L在降温过程中的变化。按在一定温度变化范围内, R_1 由大到小或不变的规律, 与L相交的相边界最大可能是 $R_1 = 2, \Phi = 2$ 的情况。因为在降温过程中, 只有体系点正好落在成分三角形的三个二元共晶点和三元共晶点的联接曲线上, 才会是 $L \rightarrow L + S_i + S_j$; 若体系点正好落在三元共晶点上, 才会是 $L \rightarrow S_1 + S_2 + S_3$ 。而这三线一点在整个三元成分平面上所占比例极小。在图2上只有e、f两点才是

$L \rightarrow L + S_i + S_j$ 。此外,所有的体系点在 L 相发生相变时,均满足 $R_1 = 2$ 的条件。 $R_1 = 2$, 故 $\Phi = 2$, 按三元相图相区组合的规律(见表 1), de, ef, fg 三条线($R_1 = 2$, 在立体相图中是相边界曲面。)的低温相区必须是 $L + S_i$ ($i = 1, 2, 3$); 靠近 B(60%B) 一侧的是 $L + S_2$, 靠近 C(60%C) 一侧是 $L + S_3$, 中间的相区是 $L + S_1$ 。这三个相区降温, R_1 由 2 减小到 1, $\Phi = 3$, 在 hk 和 ki 线以下的相区必须增加一个新相。同时温度较高, L 相还不到完全消失的程度, 在图上表现第二相区为 $L + S_1 + S_2$ (B 多 C 少的一侧) 和 $L + S_1 + S_3$ (B 少 C 多的一侧)。这两个三相区再降温, 相区变化有两种可能。一种是 R_1 不变, 仍等于 1, 故 $\Phi = 3$, $\Phi = \phi_1$, 所以在共同边界线 hj, il 以下, 只能是某个或某些(极少可能)相消失, 此处只能是高温稳定相 L 消失, 余下 $S_1 + S_2$ 或 $S_1 + S_3$ 两个相区。另一种是 R_1 减少到 0, 则 $\Phi = 4$, 故从三相区中必须析出一个新相, 同时在所述条件下($R_1 = 0$), 任一给定相区最大相数为 3 (见表 1), 因此必须同时有一个旧相消失, 此时 L 相消失, 故第二相区为 $S_1 + S_2 + S_3$ 。在 j, k, l 三点之间的情况就是如此。由上可见, 根据这一套方法可以比较清楚地说明这个垂直截面图在降温过程中相区及其边界变化的规律。按类似方法可以分析三元相图的其他垂直截面图。

四元及四元以上的相图的分析和其他应用另文讨论。

致谢: 在写作过程中, 曾与肖良质、李振雷、庞文琴、王宗睦、吴家琨、康鸿业等同志以及 M. Hillert、徐祖耀等教授进行过有益的讨论, 并得到沈家聪同志的支持, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Погодин, В. Я. и Аносов С. А., Основные Начала Физикохимического Анализа. Изд. Акад. Наук СССР Москва (1947).
- [2] 伏洛维克, В. Е. 和查哈罗夫, М. В., 三元系与四元系相图, 高等教育出版社, 北京 (1956).
- [3] Gordon, Paul; Principles of Phase Diagrams in Material Systems, Mc Graw-Hill, New York, (1968).
- [4] Yeh, H. C., in "Phase Diagram" 1, 168, ed. by Alper, A. M. Academic Press, New York (1970).
- [5] Палатник, А. С., и Ландау, А. И., Ж.Ф.Х., 29, 1784, 2054 (1955); 30, 2399 (1956).
- [6] Palatnik, A. S. and Landau, A. I., "Phase Equilibria in Multicomponent Systems", Holt, Rinehart and Winston Inc., New York, (1964).
- [7] 赵慕愚, 自然杂志, 3 (9), 712页 (1980). 硅酸盐学报, 9 (1), 33 (1981).
- [8] Rhines, F. N., Phase Diagrams in Metallurgy Mc, Graw-Hill, New York (1956).

THE RELATION BETWEEN THE NEIGHBORING PHASE REGIONS AND THEIR BOUNDARIES IN PHASE DIAGRAMS -- II

·

Zhao Muyu

(*Department of Chemistry, Jilin University, Changchun*)

ABSTRACT

The theorem of corresponding relation between the neighbouring phase regions (expressed by N. P. Rs) and their phase boundaries and six corollaries of this theorem were derived from the principle of phase equilibria. According to them, there are definite relations between the dimension of phase boundary (set of equilibrium phase points) R_1 , the total number of different phases in the two N. P. Rs Φ , the number of the common phases existing in the both N. P. Rs, $\Delta\phi$, and the dimension of common boundary (set of system points), R'_1 . Applying this theorem and its corollaries, the following results may be obtained. Both of the boundary rule and Palatnik-Landau's contact rule of phase regions in phase diagrams may be deduced. The ten empirical rules, concluded by F. N. Rhines and followed for constructing the complex ternary phase diagrams, may be put on a theoretical basis. The relations between the N. P. Rs and their boundaries in the phase diagrams of one-, two-, three- and four- components of different types may be explained without applying any supplementary conceptions.