

# 第三章

## 相图

## (Phase Diagrams)

若以 $\Phi_i$ 表示体系的热力学势， $Q_i$ 表示与其共轭的广延量，则通式

$$\Phi_i = \left( \frac{\partial U}{\partial Q_i} \right)_{Q_{j,j \neq i}}$$

对于含有C个组元的体系，由吉布斯-杜亥姆方程，有

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^C n_i d\mu_i = 0$$

上式可以简写成

$$\sum Q_i d\Phi_i = 0$$

在等温等压条件下

$$\sum n_i d\mu_i = 0$$

在等温等压条件下，其它偏摩尔量也有类似于上式的方程。可看出，含C个组元的体系，只有C-1个热力学势是独立的。采用的热力学变量不同，可以构成不同类型的相图，对于材料科学工作者来说，最有实用意义和最熟悉的是以温度T和成分 $x_i$  (i组元的摩尔分数) 或 $w_i$  (i组元的质量分数) 为坐标的相图。 $x_i$ 和 $w_i$ 是可以互相转换的。

### 单元系

最大可能的自由变数为2。因此完全描述单元系的相图是一个二维图形。一般选取温度T和压力p为独立变量作出p-T相图。根据相律， $F=1-\phi+2=3-\phi$ 。可能出现最大的相数为3。

图例：硫的p-T相图。硫有两种同素异构晶体： $\alpha$  (正交晶系) 和 $\beta$  (单斜晶系)。

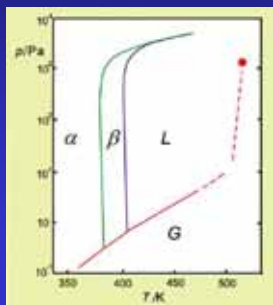
单相平衡 ( $\phi=1, F=2$ ) 在相图上表现为

一块面积。  
两相平衡 ( $\phi=2, F=1$ )， $\alpha$ 和 $\beta$ 两相平衡有4个变量要确定： $T^\alpha, p^\alpha, T^\beta, p^\beta$ ，但有如下的三个约束条件：

$$T^\alpha = T^\beta \quad p^\alpha = p^\beta \quad \mu^\alpha(T^\alpha, p^\alpha) = \mu^\beta(T^\beta, p^\beta)$$

所以，自由度为1。在相图中为一根线。

三相平衡 ( $\phi=3, F=0$ ) 三相平衡时要确定6个变量，而恰好有6个约束方程，自由度为0。在相图中为一个点。



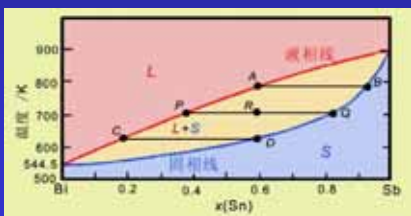
### 二元系

讨论等压相图，最大可能的自由变数为2。描述等压二元系的相图是一个二维图形。一般选取温度T和成分x或w为独立变量作出x(w)-T相图。根据相律， $F=2-\phi+1=3-\phi$ 。可能出现最大的相数为3。

图例：Bi-Sb二元相图。

单相平衡和两相平衡

单相平衡 ( $\phi=1, F=2$ )，在相图上单相平衡相区表现为一块面积。  
两相平衡 ( $\phi=2, F=1$ )，即平衡相的T (或w) 中有一个确定时，另一个也确定，平衡态也被确定。即每一个参与两相平衡的相的成分是温度的函数。它们是一对共轭的温度-成分线。把2条曲线所包围的区域称为两相区。温度固定时，2个相互平衡相的成分分别是等温水平线和这两条曲线的交点 (交点间称连接线)。



相图是在给定条件下体系中各相之间建立平衡后热力学变量轨迹的几何表达。

两类热力学变量：强度变量和广延变量。  
若选熵S、体积V、和组元摩尔数 $n_i$ 为独立变量，则体系内能U可表达为这些变量的函数：

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots)$$

T (热势)，p (力学势) 和 $\mu_i$  (第i组元化学势) 等热力学势表达为：

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \sum n_i}$$

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \sum n_i}$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, \sum_{j,j \neq i} n_j}$$

S、V、 $n_i$ 称为T、p、 $\mu_i$ 等强度变量的共轭广延量。

相律： $F = C - \phi + 2$

对于凝聚态系统中的相平衡，通常每改变 $10^3$ Pa压力，其平衡温度改变约为 $10^{-2}$ K的数量级，因此，当压力变化不大的情况下，压力的影响可以忽略。此时相律为：

$$F = C - \phi + 1$$

相区邻接法则：

相图中相邻相区中相的数目的差值一定是1。更普遍地有如下关系：

$$R' = R - D^- - D^+$$

$R'$ —两个相区边界的维数； $R$ —相图的维数； $D^-$ 和 $D^+$ 分别是从一个相区越过边界进入邻接的另一相区后消失和出现的相的数目。

相图的局限性：

相图是描述体系平衡状态的，不能说明达到平衡过程的动力学，不能知道转变后的组织，也不能判断体系中可能出现的亚稳相。由于固态材料往往难以达到整体稳定的平衡，实际测得的相图多数都或多或少地偏离真正平衡，甚至有些相实际上是亚稳相。

根据吉布斯-杜亥姆方程

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^C n_i d\mu_i = 0$$

沿 $\alpha$ - $\beta$ 平衡的相线可以写出：

$$SdT + (-Vdp) = -n^\alpha d\mu$$

$$SdT + (-Vdp) = -n^\beta d\mu$$

上两式相除消去 $d\mu$ ，得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left( \frac{S}{n} \right)^\beta - \left( \frac{S}{n} \right)^\alpha}{\left( \frac{V}{n} \right)^\beta - \left( \frac{V}{n} \right)^\alpha} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

式中 $\Delta S_m$ 和 $\Delta V_m$ 是两相的摩尔熵差和摩尔体积差，这就是克拉珀龙-克劳修斯方程。根据这一方程，可以导出相图在三相点的两相平衡相线的外延规则：任两相平衡的相线外延一定进入第三相的相区中。

体系成分固定后 (设为 $x_B$ )，在 $T_1$ 温度参与平衡的两相的相对量由杠杆规则确定。杠杆规则表达为

$$\alpha(x_B^\alpha) - x_B - (x_B^\beta) = T = T_1$$

$\alpha$ 相和 $\beta$ 相所占的摩尔分数为

$$A^\alpha(x_B^\alpha) = \frac{x_B^\beta - x_B}{x_B^\beta - x_B^\alpha}$$

$$A^\beta(x_B^\beta) = \frac{x_B - x_B^\alpha}{x_B^\beta - x_B^\alpha}$$

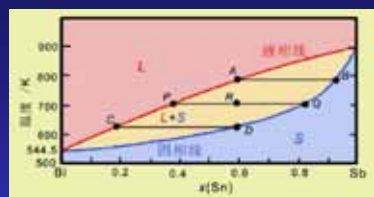
若上式用w则得质量分数。

Bi-Sb二元系，成分 $x_{Sb}=0.6$  (P点) 的二元系，在700K时的杠杆规则为

$$A^L(0.37 - P点) - 0.6(R点) - S(0.82 - Q点) T = 700K$$

$$A^L(0.37)\% = \frac{0.82 - 0.6}{0.82 - 0.37} = 48.9\% (\text{摩尔分数})$$

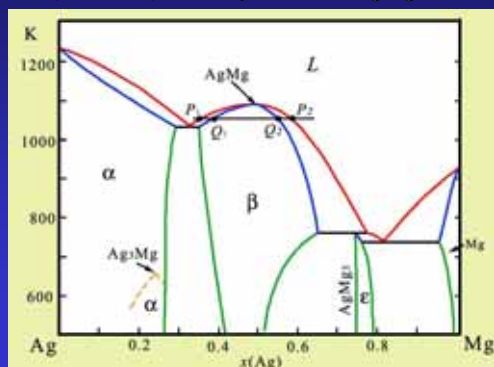
应该注意：杠杆规则是由物质守恒原理导出的，和体系是否平衡无关。例如，一个成分为 $x_B$ 的体系，分成不同成分的两部分，不论这两部分是否处于平衡，它们的相对摩尔量 (或相对质量) 都可以采用杠杆规则来计算。



由一对共轭的温度-成分曲线围成的两相区一般呈“透镜”状。在某些二元系中，两相区会出现**最高点或最低点**。

固相线和液相线出现最低点的例子-**Fe-Ni系**。

固相线和液相线出现最高点的例子-**Ag-Mg系**。

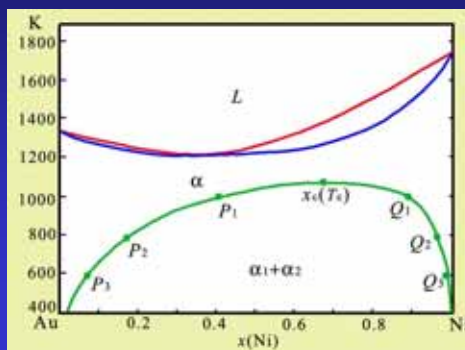


其中 $\beta$ 相是化合物。

若两组元在液态或固态在高温时可以完全互溶，在低温时溶解度减少而不能完全互溶，就会出现**互溶间隙**。

出现液态互溶间隙的例子-**Cu-Pb系**。

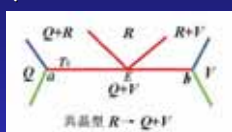
液相线和固相线出现最低点以及固态有互溶间隙的例子**Au-Ni系**。



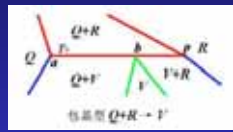
值得注意的是：液、固相线出现最低共同点，往往伴随出现固态溶解度间隙；而液、固相线出现最高共同点，共同点成分往往对应是化合物。

### 三相平衡

三相平衡 ( $\phi=3, F=0$ )，三相平衡只能在固定温度下平衡相固定的成分共存，即在一条恒温线上的3个点。这恒温线就是三相区。三相区必和由这3个相两两组成的3个两相区连接，连接的方式只能有两种：



共晶型中Q和V两相的比例：  
 $A^Q : A^V = Eb : aE$



包晶型中发生完全反应的Q和R两相的比例： $A^Q : A^R = bp : ab$

$L \rightarrow \alpha + \beta$  (共晶反应)  
 $L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$  (偏晶反应)  
 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$  (共析反应)  
 $\gamma \rightarrow L + \beta$  (熔晶反应)

$L + \alpha \rightarrow \epsilon$  (包晶反应)  
 $L_1 + L_2 \rightarrow \gamma$  (综晶反应)  
 $\alpha + \beta \rightarrow \gamma$  (包析反应)

### 恒压二元相图的中间相

中间相一般都是化合物，出现在相图的中间部分。

中间相的相区的面积所占的成分范围视2个组元在中间相的溶解度大小而定。完全没有溶解度（理论上，没有溶解度的相是没有的，这里仅指溶解度是非常小）的化合物在相图表现为一根垂直的线。也有称这类化合物为线性化合物。

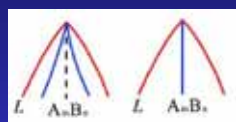
化合物溶解时可以是**同分熔化**或**异分熔化**。

同分熔化合物是一种稳定化合物，有一个固定的熔点。熔化和凝固的成分相同，所以这种化合物在固、液相也存在。当出现同分熔化合物时，可以把一个复杂的二元相图分成2个或几个简单的二元相图。

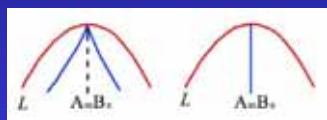
异分熔化合物是一种不稳定化合物，往往在加热到它的熔点之前就发生分解，在液态时它已不存在。

在某些情况下，中间相在一定温度下存在的成分范围并不包含这个相理想的配比成分或化学计量成分。这种情况的例子如Fe-Sb系中的 $\epsilon$ 相。

同分熔化合物一般是稳定的，但不同的化合物的稳定程度有所不同，有些化合物在液态时仍只部分分解。大量实验资料表明：液相线和固相线在化合物成分点处的形状可以反映出化合物的稳定性以及化合物的解离程度。

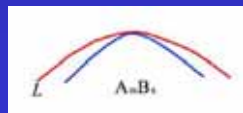


化合物在液态时不解离



化合物在液态时解离

化合物在液态和固态也发生解离

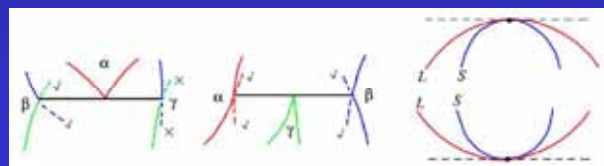


### 恒压二元相图中相区的邻接关系

二元系在恒压条件下参与平衡的最大相数是3，所以在恒压相图中只可能存在单相区、两相区和三相区。他们的接触关系：

- ①单相区和两相区以线接触；单相区和三相区以点接触。
- ②两相区分别和参与平衡的2个单相区以线接触；两相区和三相区以线接触，接触的线是两相区终止于三相区的两相连接线。
- ③三相区分别和参与平衡的3个单相区以点接触，接触点就是3个平衡相的成分点；三相区和3个两相区以线接触，所接触的3根线分别是这3个两相区的连接线。

三相平衡的3个点和2个两相区的边界线连接的外延一定进入相邻的两相区而不会进入单相区内，这一规律称作**外延规则**。



### 有序-无序转变以及磁性转变在相图上表示

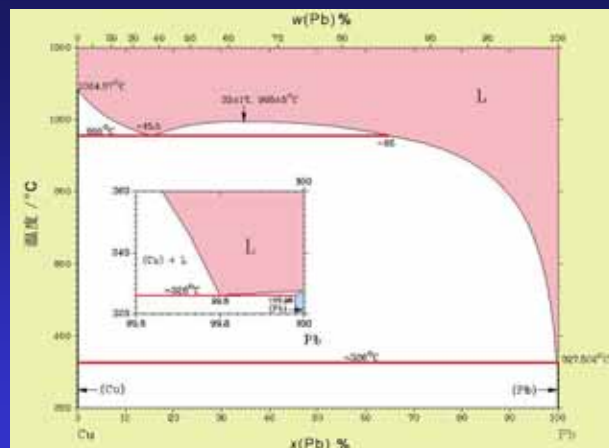
有序-无序转变可能是一级转变也可能是二级转变。

一级转变的有序相和无序相之间有两相区分隔。Fe-Ni系 $\delta$ 的FeNi<sub>3</sub> ( $\gamma'$ 相)的有序-无序转变是一级转变的例子。

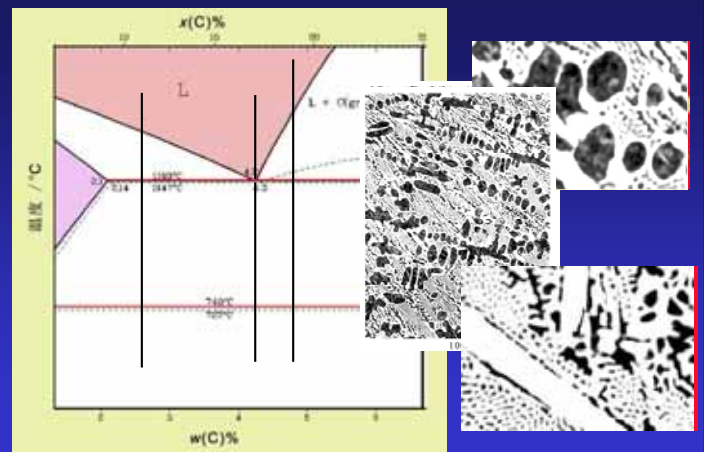
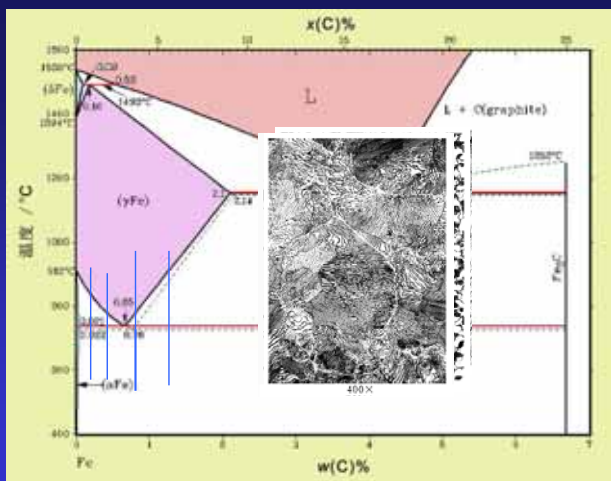
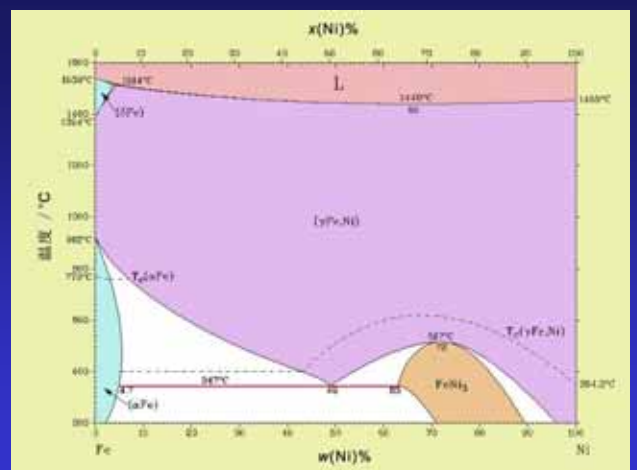
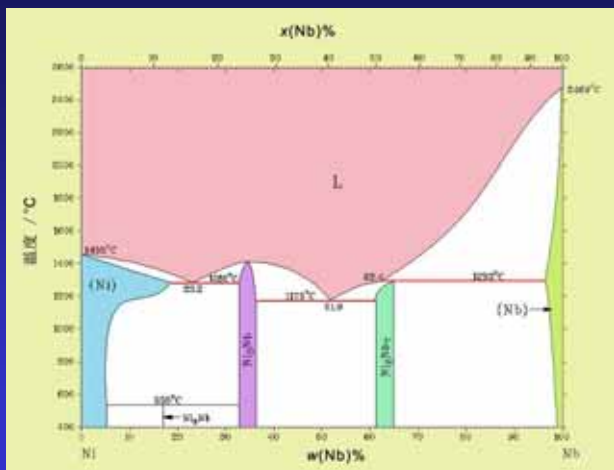
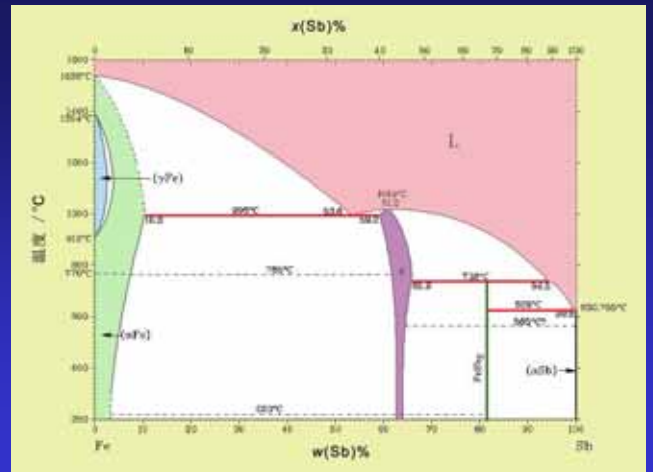
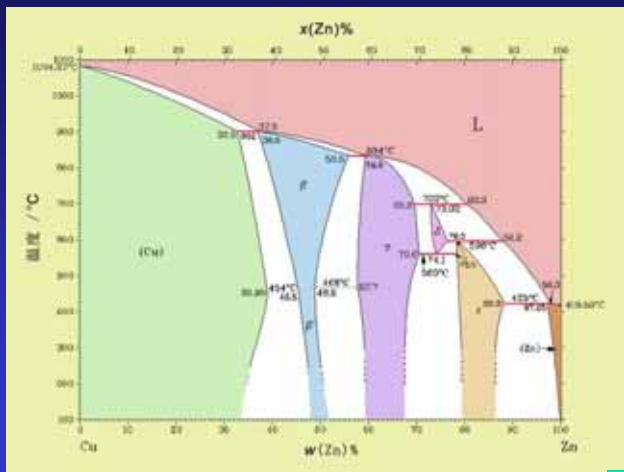
二级转变的有序相和无序相的成分点是相同的，这2个相区仅由一条线分隔。Cu-Zn系中的 $\beta$ 相的有序-无序转变是二级转变的例子。如果有有序-无序平衡相线 ( $\beta \rightarrow \beta'$ ) 进入两相区，例如 $\alpha + \beta$ 或者 $\beta + \gamma$ 两相区，这条线是水平线，在这条线以上的温度是 $\beta$ 相参与两相平衡，在这些线以下的温度是有序相 $\beta'$ 参与两相平衡。

顺磁-铁磁转变是二级相变，所以在相图上只有一条平衡相线，即顺磁相和铁磁相之间没有两相区分隔。看Fe-Sb系和Fe-Ni系相图。

下面分析一些整体的二元相图的例子







### 三元系

根据相律，对于恒压三元系有：

$$F = 3 - \phi + 1 = 4 - \phi$$

最大可能的自由度数为3。可能出现最大的相数为4。对于恒压三元相图，一般采用 $T$ 、 $x_A$ （或 $w_A$ ）和 $x_B$ （或 $w_B$ ）3个强度量作为变量，这样的相图占一个三维空间。三维相图在实用上是很不方便的。通常还固定了另一个强度变量，这样就会获得二维相图。这些二维相图有：

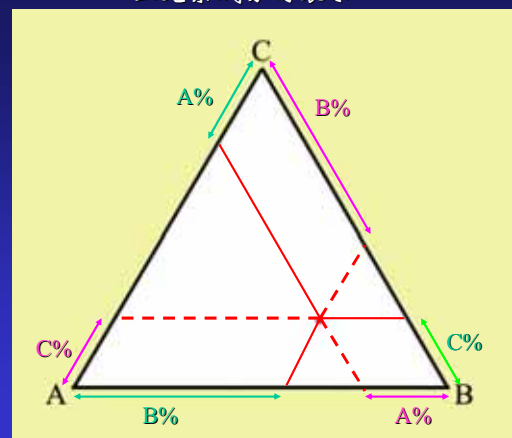
固定温度的**恒温截面**，因相图的温度坐标是垂直成分面的，所以也称**水平截面**。

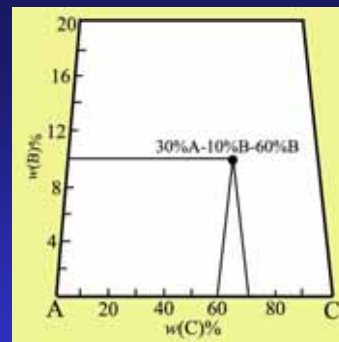
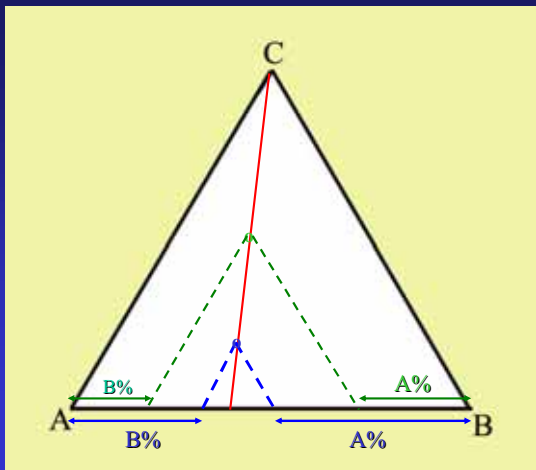
固定某一组元的成分，或固定成分间的比例，使所讨论的成分为一直线，这样的截面图垂直于成分面，称**垂直截面**。

把立体相图中所有的相线都投影到底面（成分面）上，称**投影图**。为了了解立体相图中相面随温度变化的情况，也可以作出相面的**等温线投影**。

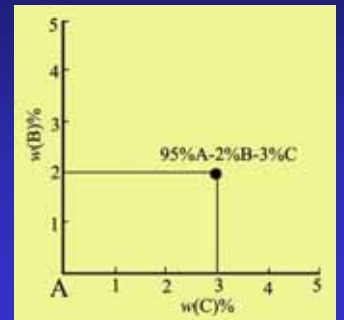
我们主要了解三元相图中各种相平衡的空间结构，研究由它们反映到截面图及投影图上的一般规律。

### 三元系成分的表示





成分的直角坐标表示



成分的等腰三角形表示

杠杆规则及重心定则

$$A^a/A^b = xb/ax$$

$$A^d = xf/df$$

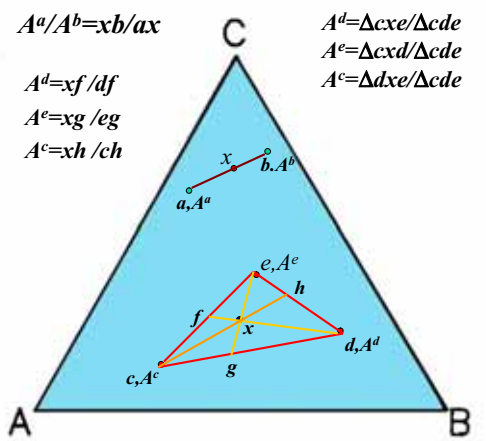
$$A^e = xg/eg$$

$$A^c = xh/ch$$

$$A^d = \Delta cxe/\Delta cde$$

$$A^e = \Delta cxd/\Delta cde$$

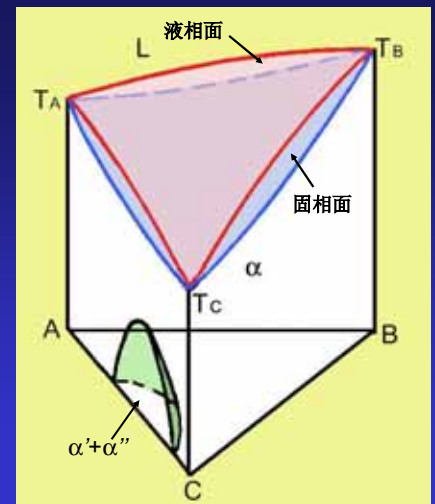
$$A^c = \Delta dxe/\Delta cde$$



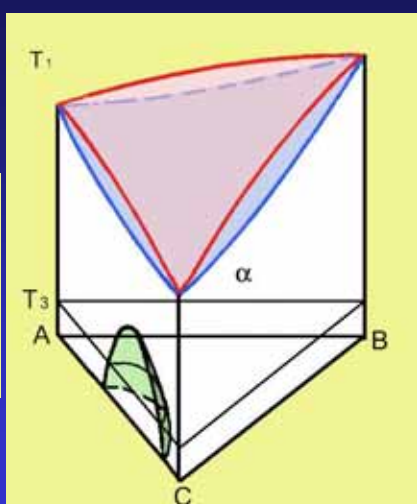
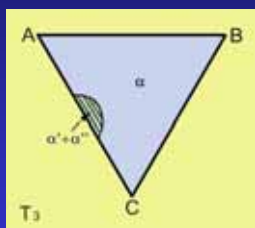
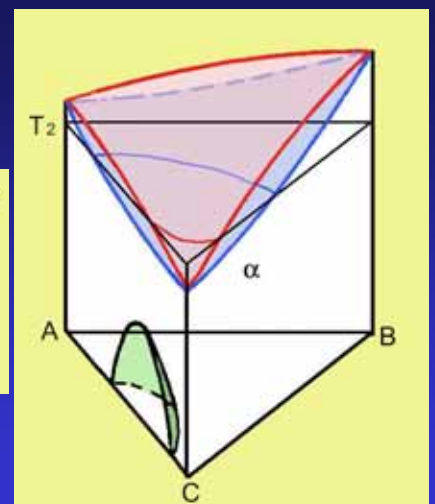
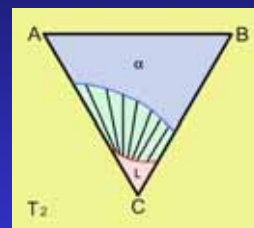
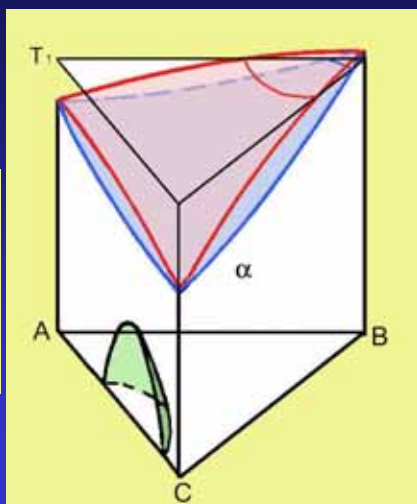
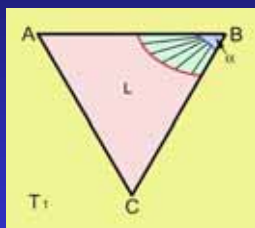
单相及两相平衡

单相平衡时  $F=4-\Phi=3$ ,  
在三元相图中占据一个三维的体积。

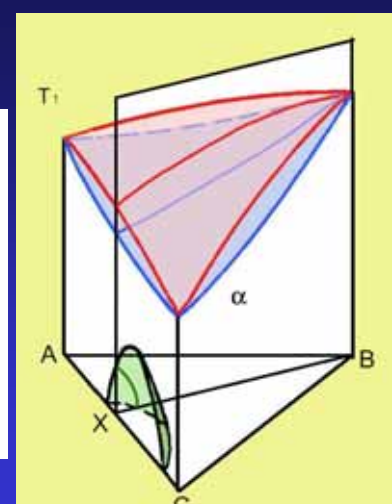
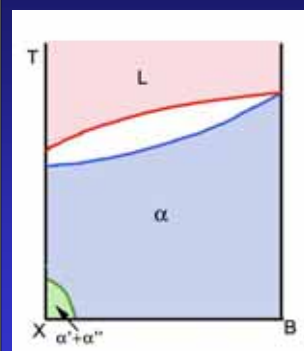
两相平衡时  $F=4-\Phi=2$ ,  
在三元相图中表现为一对共轭面。

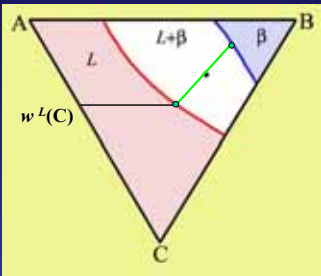


恒温截面



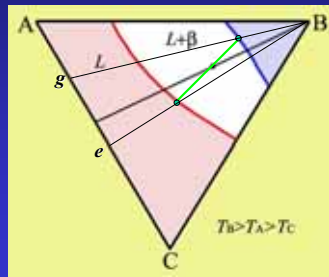
垂直截面





连结线方向的判定

$$\frac{w_A^s}{w_C^s} \left( = \frac{Cg}{Ag} \right) > \frac{w_A^L}{w_C^L} \left( = \frac{Ce}{Ac} \right)$$

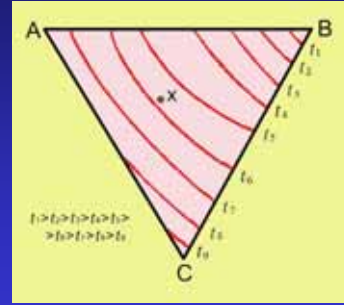


连结线的测定

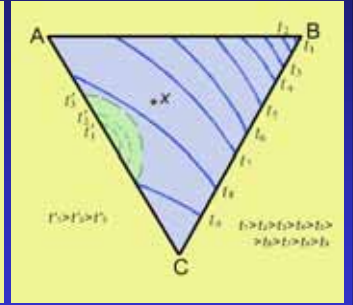
任意测定L或β相的任一组成成分就可划出连结线。

投影图

液相面等温线投影图



固相面及固溶度面等温线投影图



三相平衡

等压条件下相律： $F=C-\Phi+1$

三相平衡时，自由度  $F=1$ 。

三个平衡相的成分各是一根随温度变化的线。三根相线两两构成三个面，三个面围成的就是三相区。

$R$ 、 $Q$ 和 $U$ 分别表示参与平衡的三个相， $R$ 、 $Q$ 和 $U$ 三根相线在空间的配置有两种方式：

①中间的相线 $R$ 比两侧的相线（ $Q$ 和 $U$ ）高，这是共晶型的三相反应： $R \rightarrow Q+U$

②中间的相线 $U$ 比两侧的相线（ $Q$ 和 $R$ ）低，这是包晶型的三相反应： $Q+R \rightarrow U$

共晶型  $R \rightarrow Q+U$

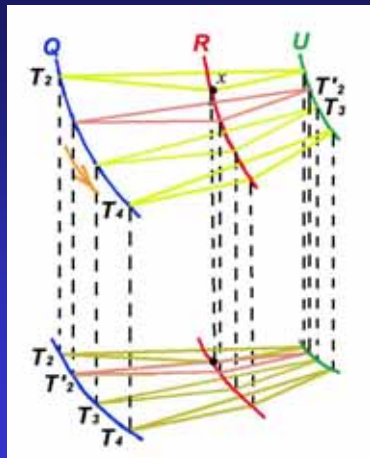
因为三个相两两也平衡，所以三相区的结构一定是由三条平行于底面的直线走出来的。当然每个温度下直线的长度不会相同。

考虑 $x$ 成分合金：

在 $T_2$ 时，只有一个 $R$ 相，即 $R$ 的相对量 $A^R=100\%$ 。

在 $T_1$ 时，有两个相： $Q+U$ ，而 $R$ 相完全消失。所以，合金 $x$ 从 $T_2$ 到 $T_1$ 之间确实发生了

$R \rightarrow Q+U$ 的反应。

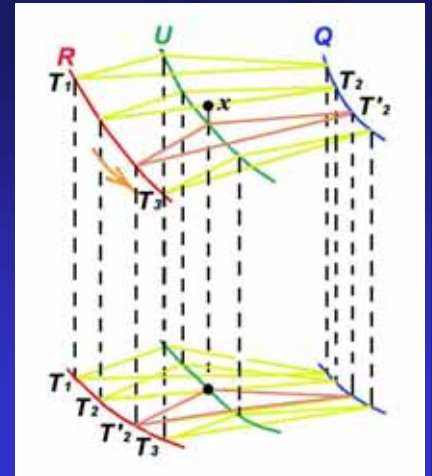


包晶型  $R+Q \rightarrow U$

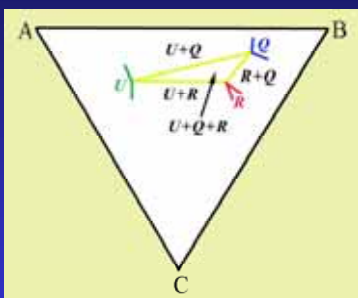
考虑 $x$ 成分合金：

在 $T_2$ 时，有两个相： $Q+R$ ， $U$ 相的相对量为0。

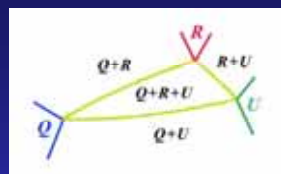
在 $T_1$ 时，只有一个 $U$ 相，即 $R$ 的相对量 $A^R=100\%$ 。所以，合金 $x$ 从 $T_2$ 到 $T_1$ 之间确实发生了  $R+Q \rightarrow U$  的包晶反应。



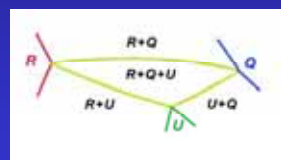
三相平衡区域在恒温截面和垂直截面的形状



三相区域的恒温截面

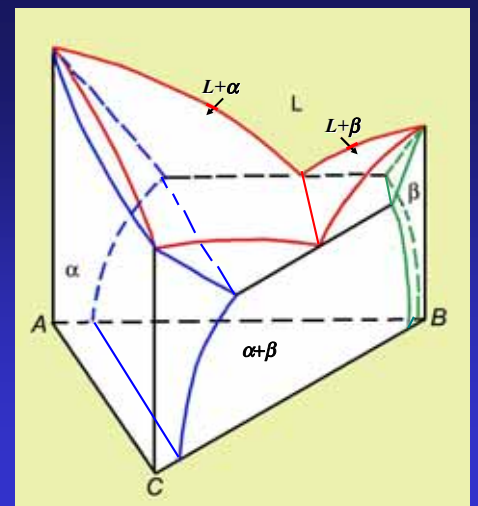


共晶区域的垂直截面

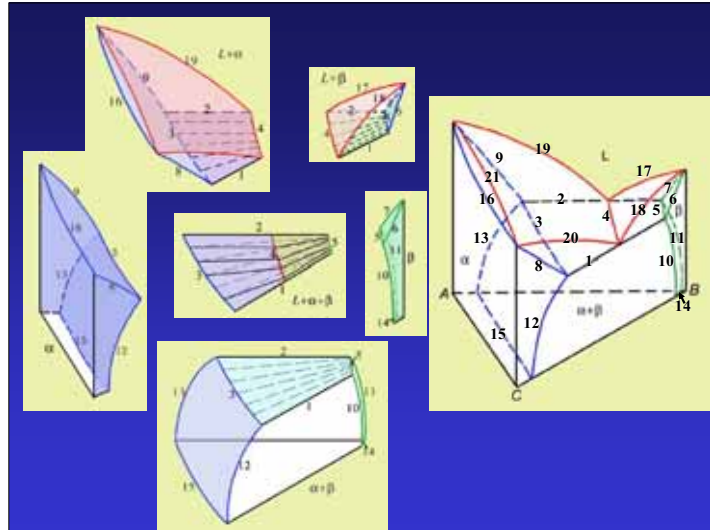
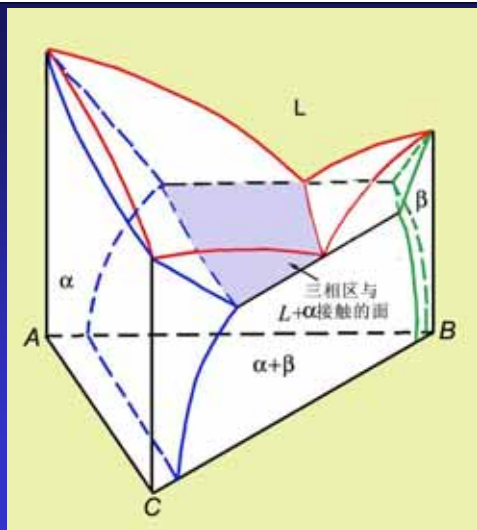


包晶区域的垂直截面

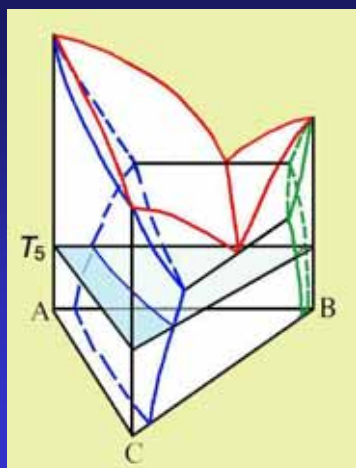
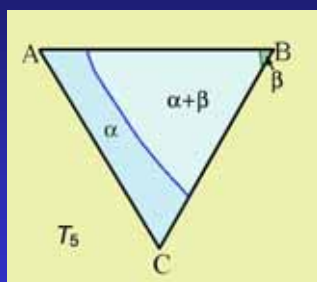
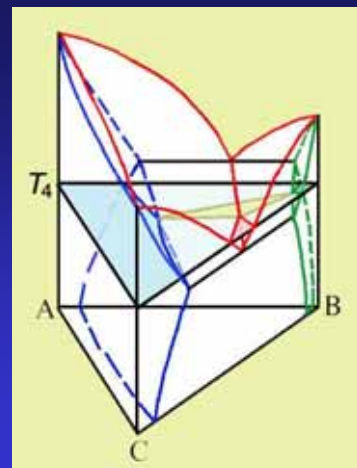
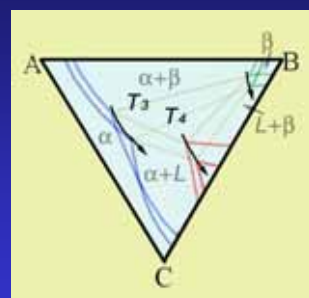
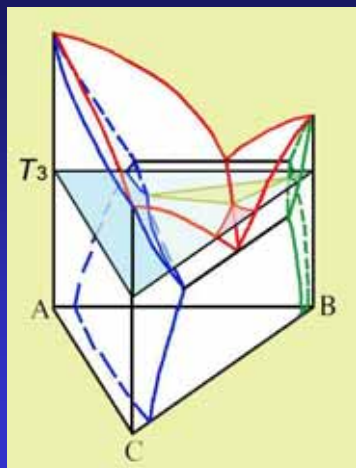
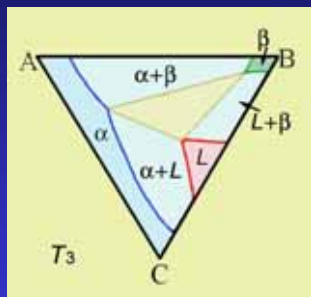
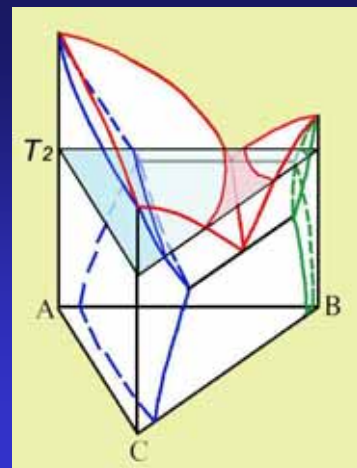
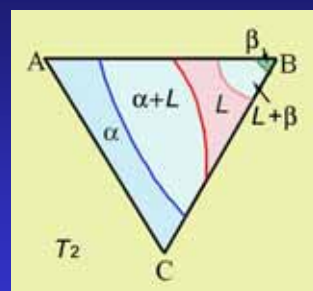
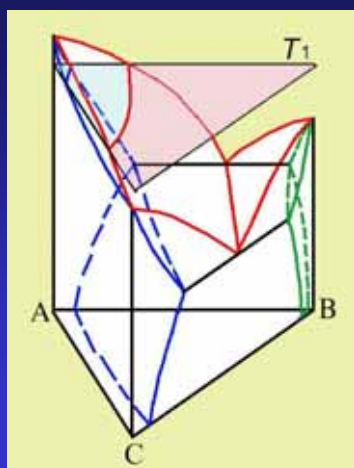
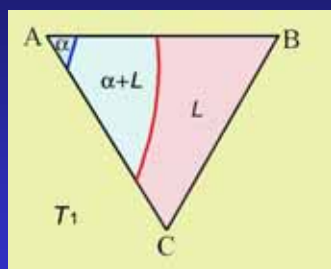
含一个共晶反应的三元系



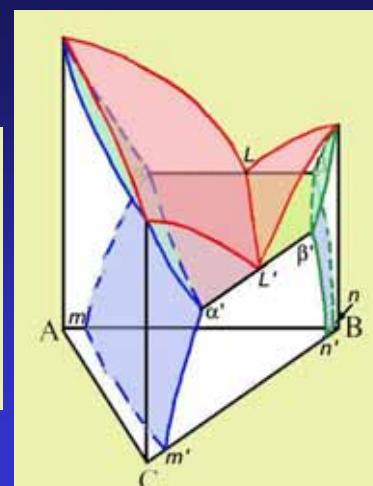
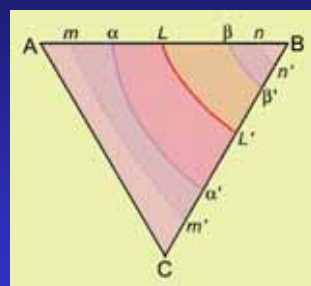




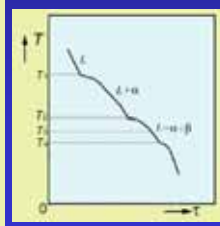
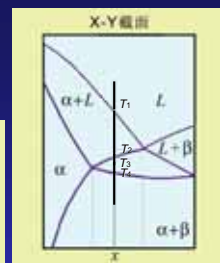
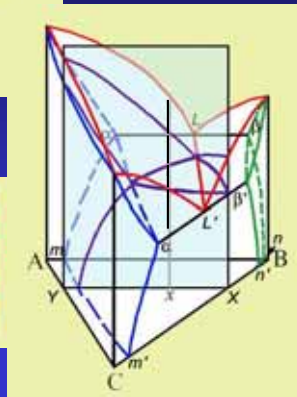
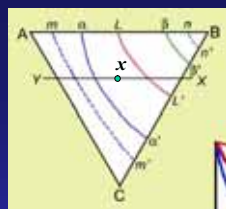
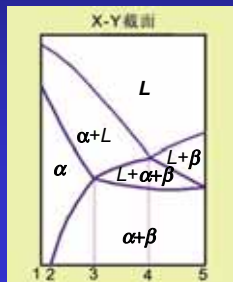
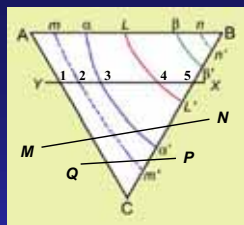
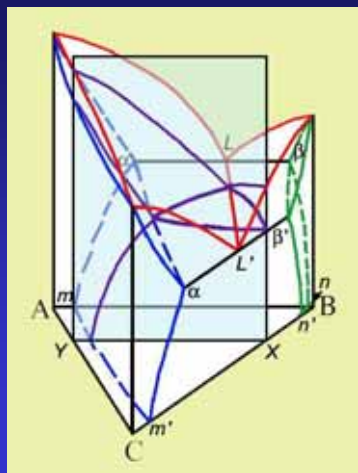
恒温截面的示例



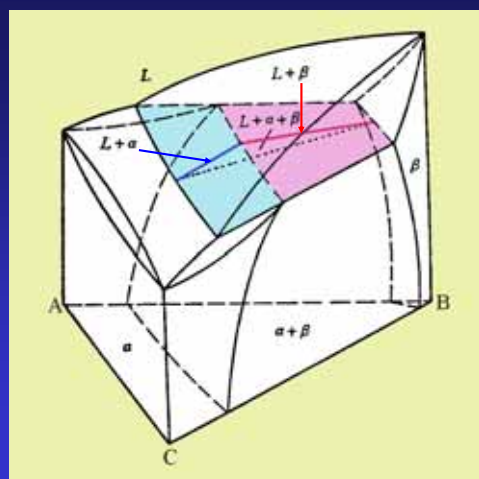
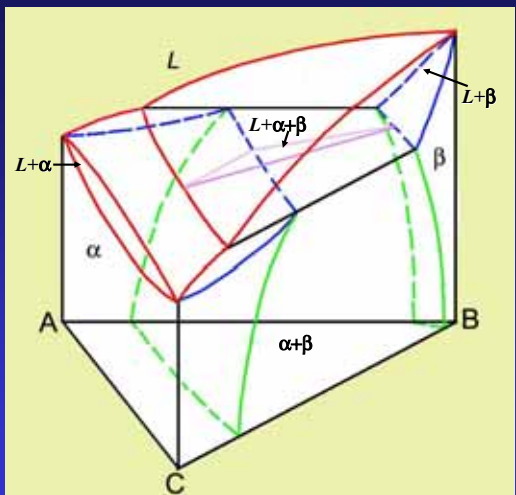
投影图



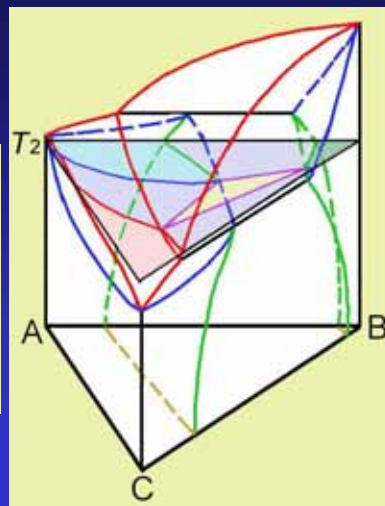
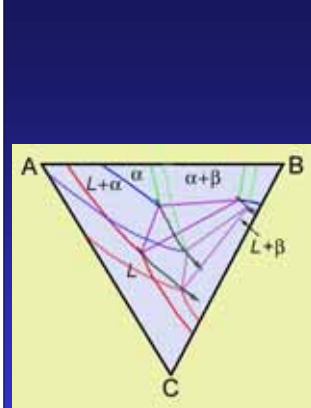
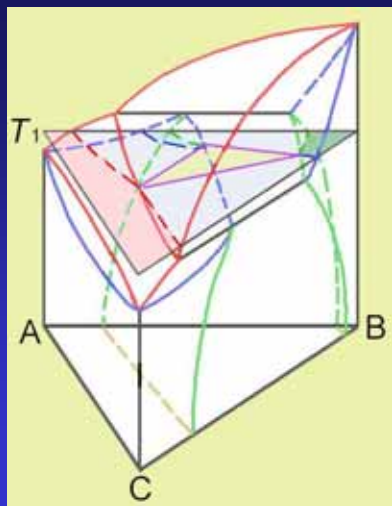
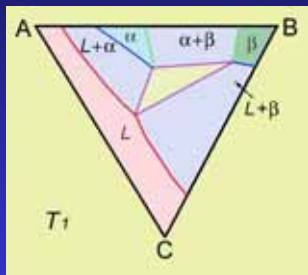
垂直截面图



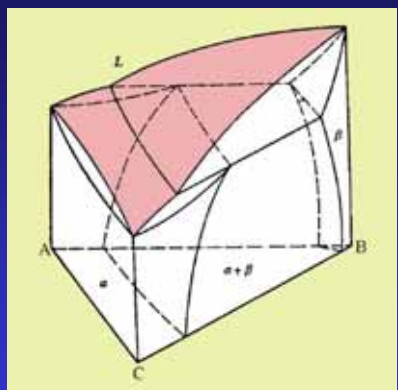
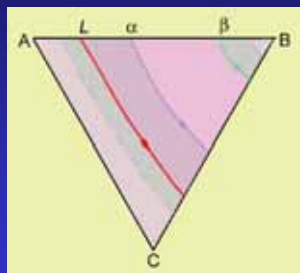
含一个包晶反应的三元系



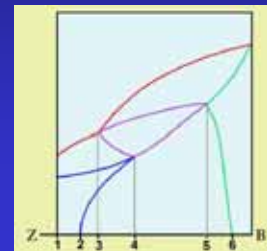
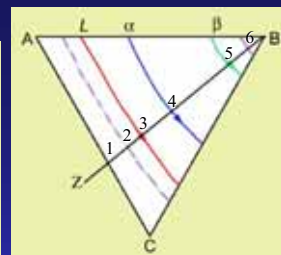
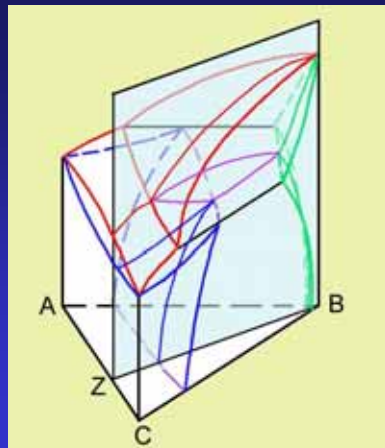
恒温截面



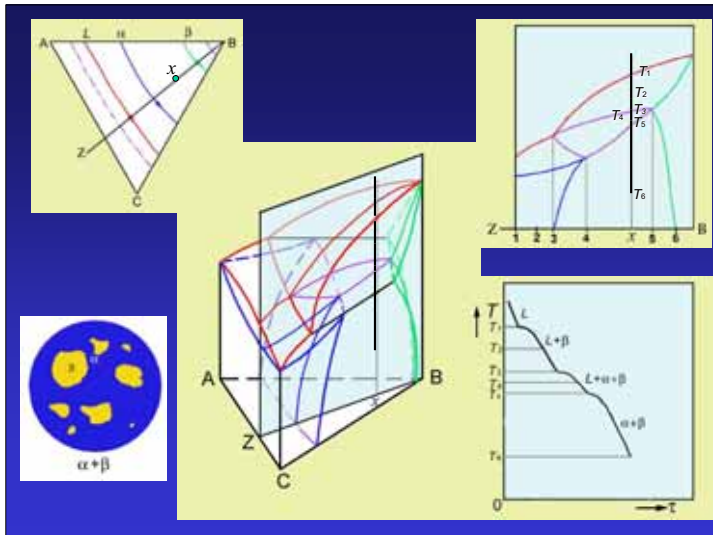
投影图



垂直截面







## 小结

I. 三相平衡的空间结构表现为三根不共面的平衡相成分的变温线;

II. 三根相线两两组成的面围成三相区, 三个相的平衡成分只由该温度的平衡相线来决定;

III. 共晶型三相平衡的三根相线, 中间的相线的位置比两边的相线高。包晶型的三相平衡的三根相线, 中间的相线的位置比两边的相线低。

IV. 三相区在恒温截面上表现为直边三角形, 垂直截面表现为曲边三角形, 共晶型的三角形顶点朝上; 包晶型的三角形顶点朝下。

V. 投影图包含了相图的基本信息。

## 四相平衡

$F=0$ , 表现为在恒定温度下四个平衡相的成分点。这个平面的四个点可以分别连成四个三角形, 这四个三角形分别是与四相平衡面接触的四个三相区。而平面的四个点又可以两两连成六条线, 这六条线分别是六个两相平衡区与四相平衡接触的六个两相区。

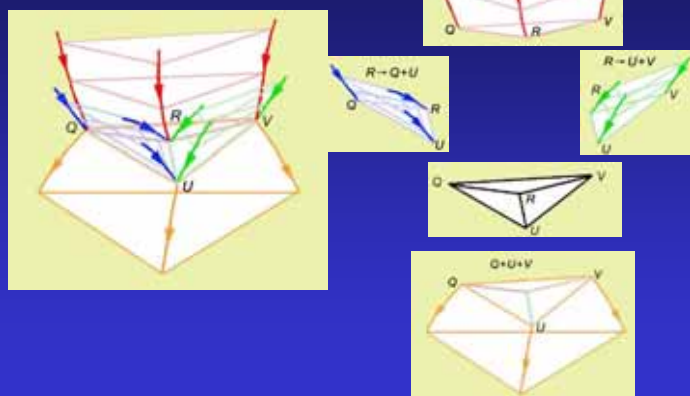
根据四个三相区与四相平面接触的情况, 可以把四相反映分为三种类型 (设四个平衡相分别为  $R$ 、 $U$ 、 $V$  和  $Q$ ):

I. 第一类四相反应: 四相平面在高温与三个三相区相接触, 低温与一个三相区接触, 反应式为:  $R \rightarrow U+V+Q$

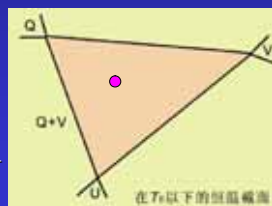
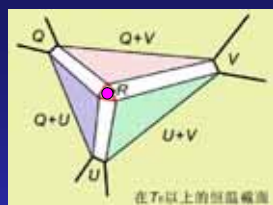
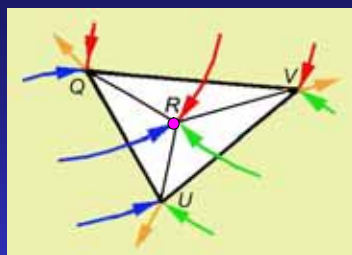
II. 第二类四相反应: 四相平面在高温和低温分别各与两个三相区相接触, 反应式为:  $R+Q \rightarrow U+V$

III. 第三类四相反应: 四相平面在高温与一个三相区相接触, 低温与三个三相区相接触, 反应式为:  $R+U+Q \rightarrow V$

第一类四相平衡在相图中的空间结构



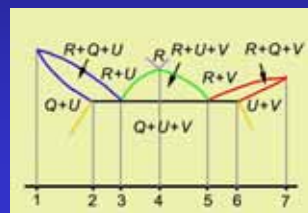
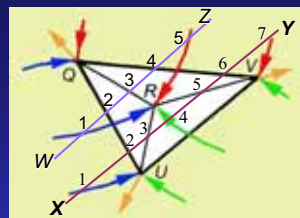
四相区邻域的投影图、恒温截面



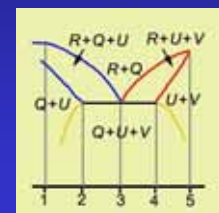
特征:

- ① 四个相点都与三根相线连接;
- ② 中间的相点的三根相线都从高温来;
- ③ 外边的三个相点的三根相线都是一根从高温来, 两根到低温去。

四相区邻域的垂直截面

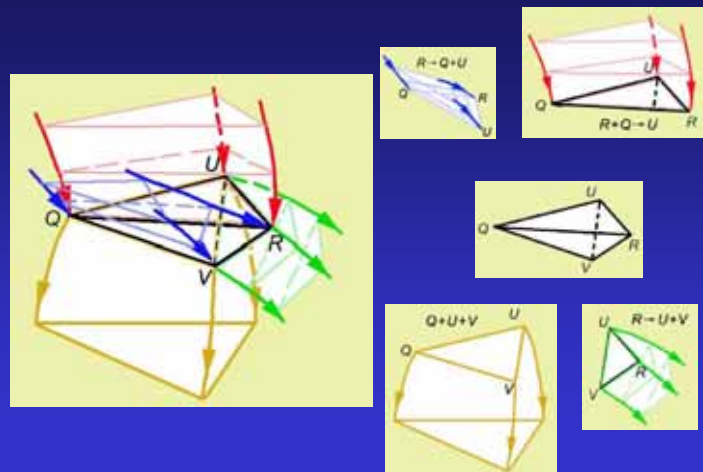


X-Y 截面

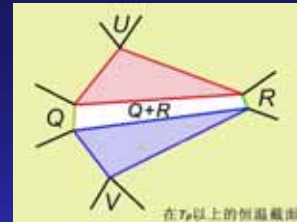
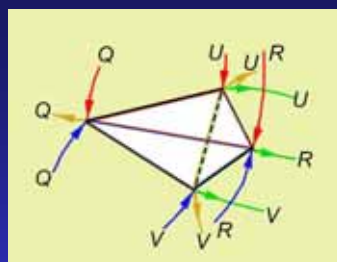


W-Z 截面

第二类四相平衡在相图中的空间结构

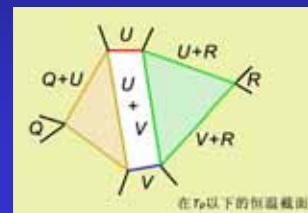


四相区邻域的投影图、恒温截面

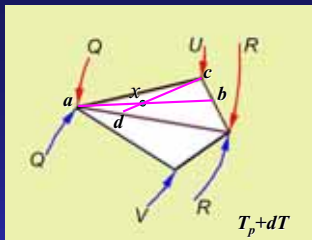


特征:

- ① 四个相点都与三根相线连接;
- ② 四相区中间与高温连接的两相区的两个相点的三根相线有两根从高温来, 一根往低温去;
- ③ 另外的两个相点的三根相线是一根从高温来, 两根到低温去。







任选一个会发生四相反应的成分 $x$ ，在四相平面稍高的温度存在 $Q$ 、 $U$ 和 $R$ 三相。根据杠杆定则：

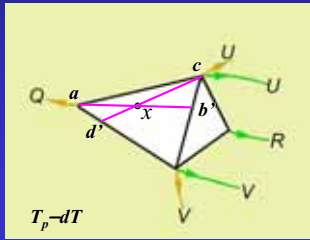
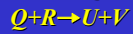
$$A^Q\% = \frac{xb}{ab} \times 100\%$$

$$A^U\% = \frac{xd}{cd} \times 100\%$$

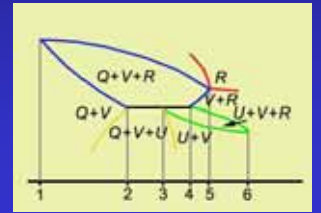
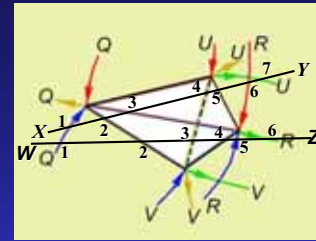
在四相平面稍低的温度存在 $Q$ 、 $U$ 和 $V$ 三相。这时， $R$ 相消失了，新生成 $V$ 相。根据杠杆定则：

$$A^Q\% = \frac{xb'}{ab'} \times 100\% \quad A^U\% = \frac{xd'}{cd'} \times 100\%$$

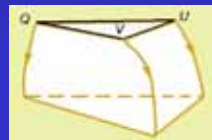
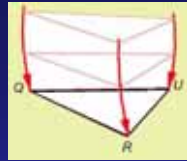
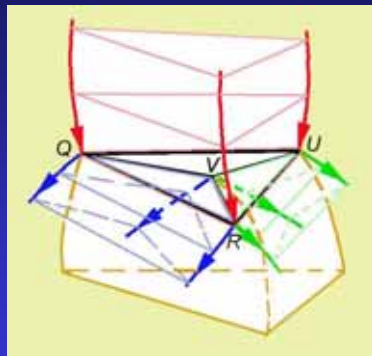
经过四相温度后， $U$ 相的量增加了， $Q$ 相的量减少了。这样，这个四相反应确实是：



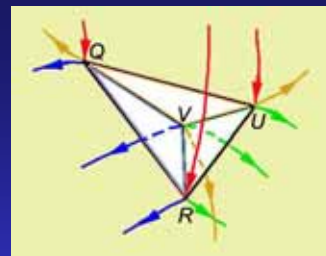
#### 四相区邻域的垂直截面



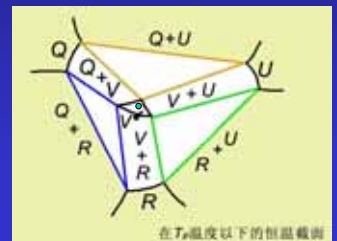
#### 第三类四相平衡在相图中的空间结构



#### 四相区领域的投影图、恒温截面



在 $T_0$ 温度以上的恒温截面

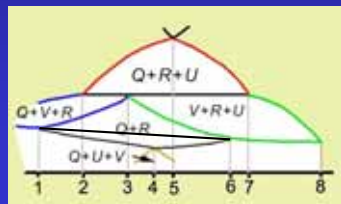
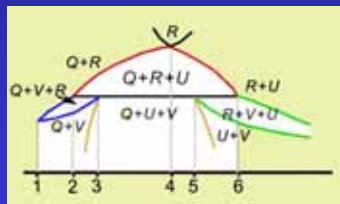
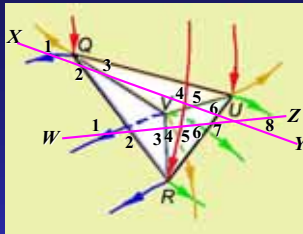


在 $T_0$ 温度以下的恒温截面

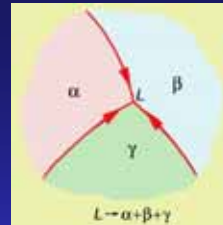
特征：

- ①四个相点都与三根相线连接；
- ②四相区外面的三个相点的三根相线有一根从高温来，两根往低温去；
- ③四相区中心的相点的三根相线都往低温去。

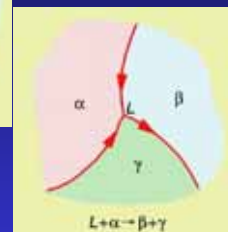
#### 四相区邻域的垂直截面



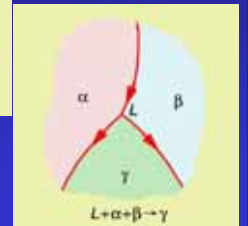
#### 从液相面判别四相反应类型



第一类

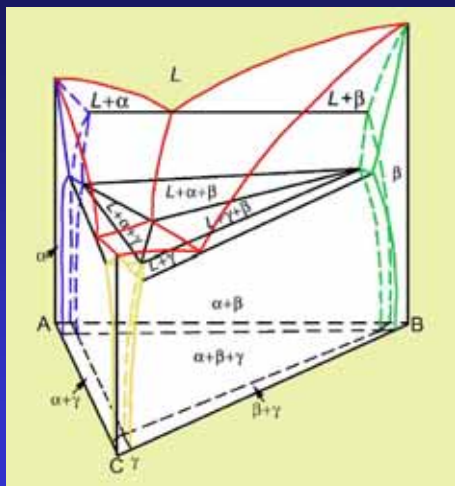


第二类

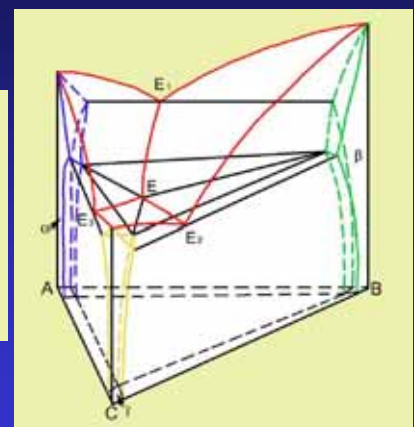
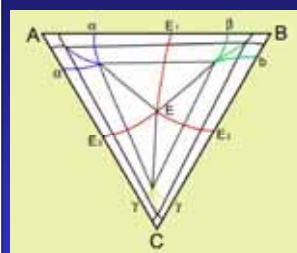


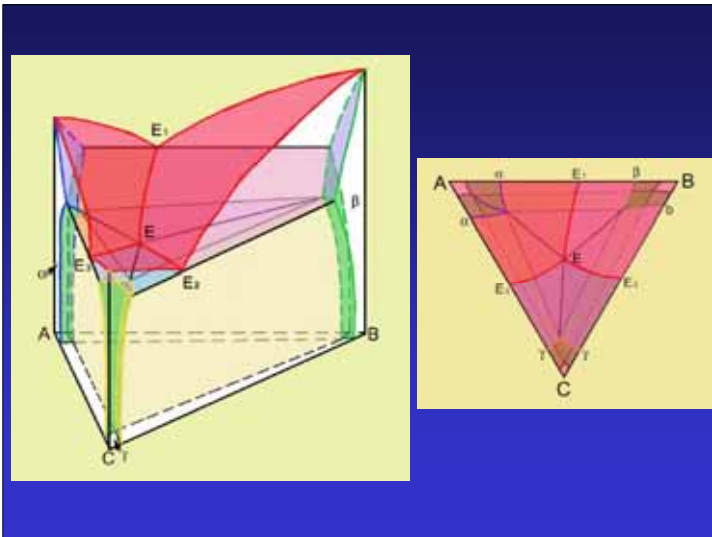
第三类

#### 构造只含一个第一类四相反应的相图

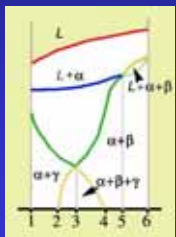
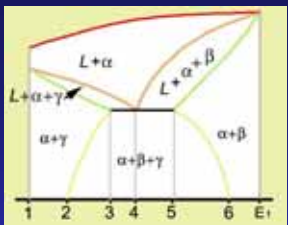
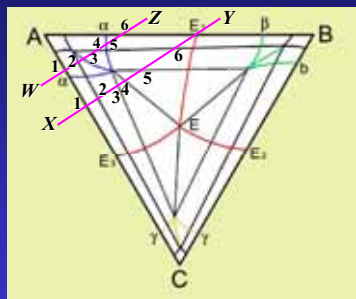


#### 投影图

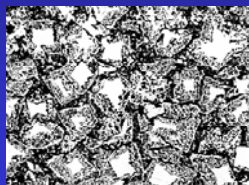
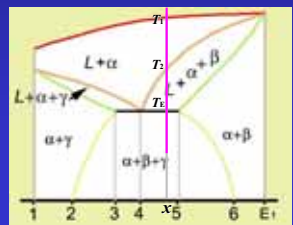
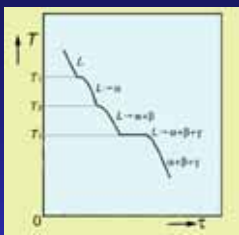
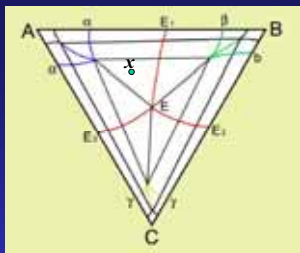




垂直截面示例

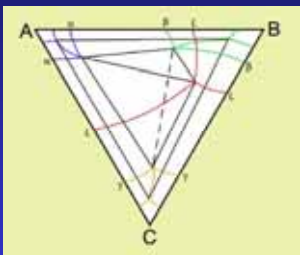
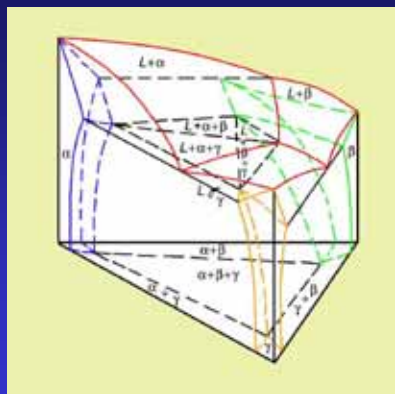


从投影图估计体系成分冷却的变化示例

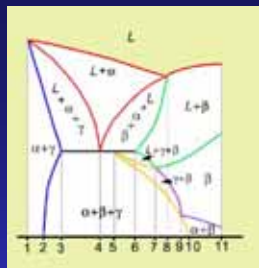
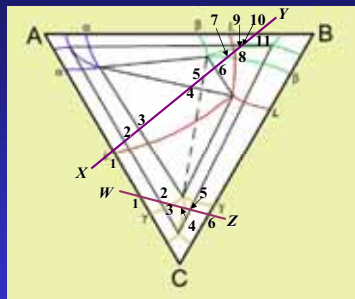


65%Bi-10%Pb-25%Sn  $\times 100$

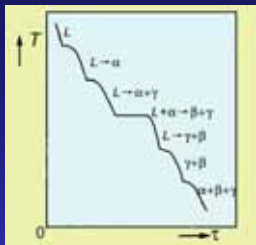
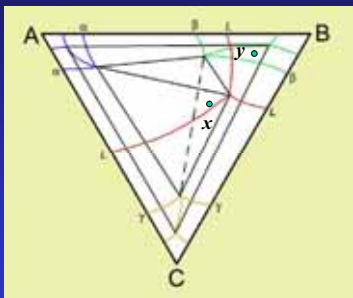
构造只含一个第二类四相反应的相图及其投影图



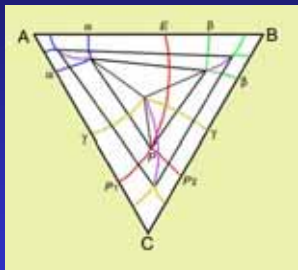
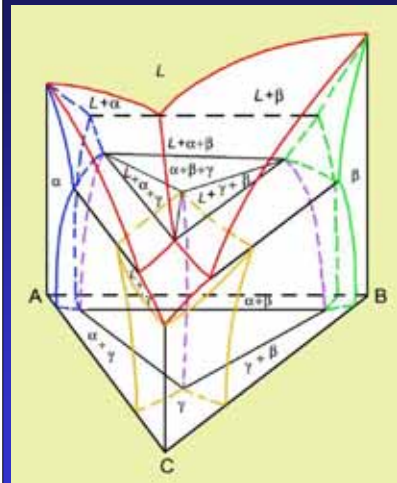
垂直截面示例



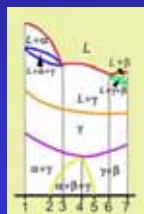
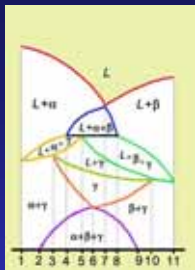
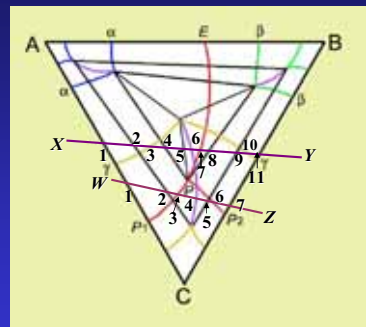
从投影图估计体系成分冷却的变化示例



构造只含一个第三类四相反应的相图及其投影图

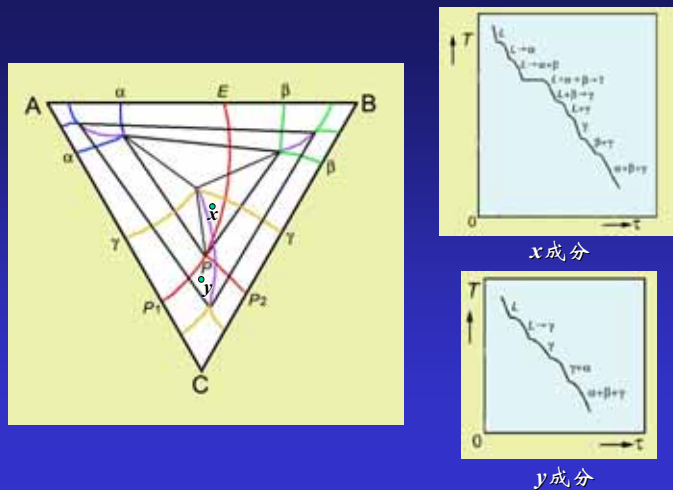


垂直截面示例





## 从投影图估计体系成分冷却的变化的示例

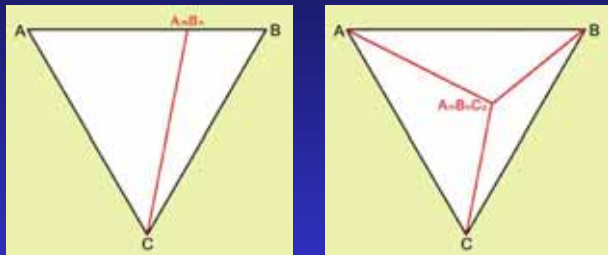


## 小结

- I. 四相平衡表现为一个等温面上的四个成分点，四个点组成的面规程四相区。四个平衡成分点分别与四个单相区连接。
- II. 四个平衡成分点三三相平衡，所以四相平面和四个三相区以面的方式连接。
- III. 四个平衡成分点两两平衡，所以四相平面和六个两相区以线的方式连接。
- IV. 四相平面与四个三相区连接的方式不同决定了三类四相反应：
  - ① 高温三个三相区、低温一个三相区，是第一类四相反应，低温的三相区的三个相是生成相。
  - ② 高温两个三相区、低温两个三相区，是第二类四相反应，高温两个三相区相邻的两相区的两相是反应相、低温两个三相区相邻的两相区的两相是生成相。
  - ③ 高温一个三相区、低温三个三相区，是第三类四相反应，高温的三相区的三个相是反应相。
- V. 根据上述关系，若在垂直截面截出四个三相区，则可以判断四相反应的类型和反应式。也可根据液相面的投影判别反应类型和反应式。

## 生成稳定化合物的三元系以及相图的简化分割

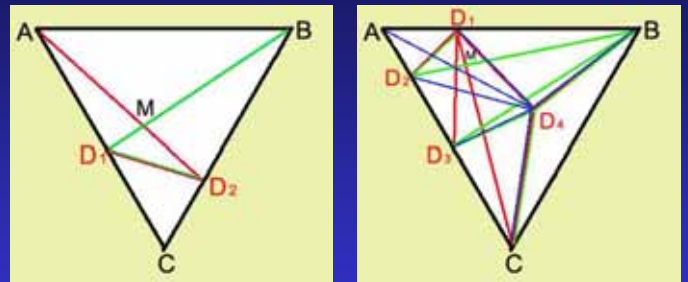
若A-B-C三元系中 $A_mB_n$ 和 $A_mB_nC_p$ 都是稳定化合物，则可以把相图简化分割。



若三元系中有 $t$ 个三元稳定化合物。有 $b$ 个二元稳定化合物，可以简化分割成简单三元系数目 $n$ 为：

$$n = 2t + b + 1$$

若有多个稳定化合物，从表面看，分割方式可能有多种，但是只有唯一的一种方式是正确的，这需要有实验确定。



由M成分体系作实验判断哪一种分割正确。

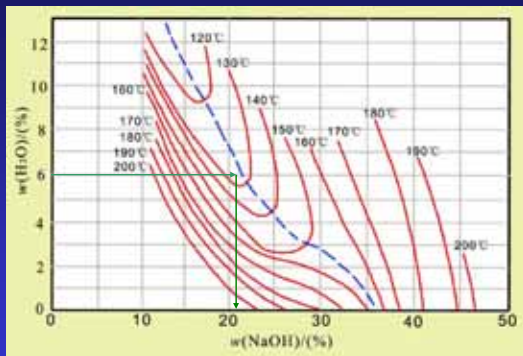
$$n = 2t + b + 1 = 2 \times 0 + 2 + 1 = 3$$

取一些分割交点成分体系作实验判断哪一种分割正确。

$$n = 2t + b + 1 = 2 \times 1 + 3 + 1 = 6$$

## 实际三元相图分析和应用举例

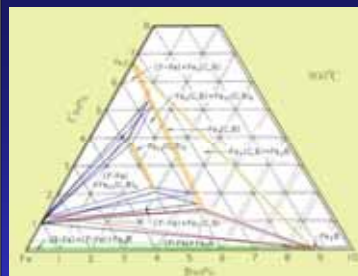
### 等温线投影图的例子



光亮淬火介质希望较低的熔点，并要求含6% $H_2O$ 。

选定 $w(NaOH)=20\%$ ， $w(KOH)=80\%$ ，外加6%的水。

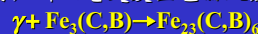
### 等温截面的例子



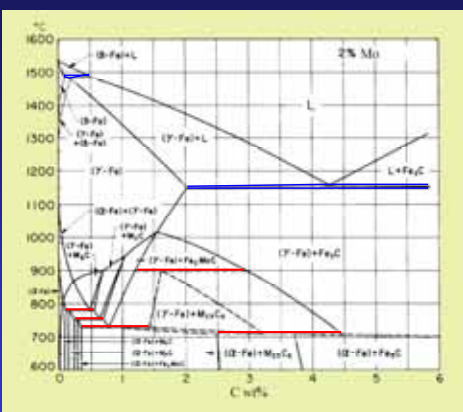
$\gamma + Fe_3(C,B) + Fe_2B$ 三相区的三角形也是底边朝低温方向移动的，所以它也是发生包晶反应：



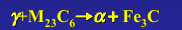
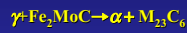
从两个温度重叠的截面看出： $\gamma + Fe_3(C,B) + Fe_{23}(C,B)_6$ 三相区的三角形是底边朝低温方向移动的，所以它是发生包晶反应：



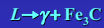
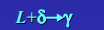
### 垂直截面的例子



#### 四相反应 (5个)

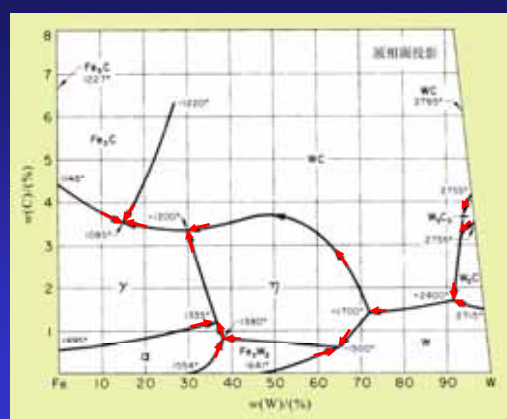


#### 三相反应 (16个)



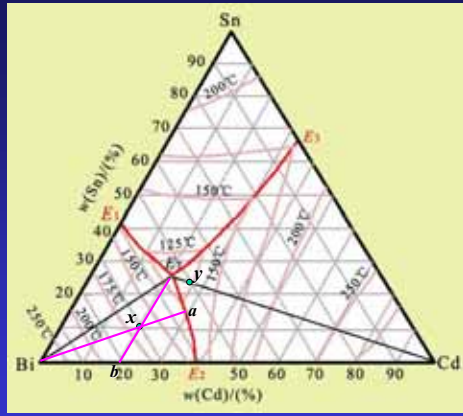
其他14个三相区因为和四相区连接，在截面上无法判定其三相反应。

### 液相面投影图的例子



- 2755~2400°C
- $L + W_5C_3 \rightarrow WC + W_2C$
- ~2400°C
- $L + W_2C \rightarrow WC + W$
- ~1700°C
- $L + WC + W \rightarrow \eta$
- ~1500°C
- $L + W \rightarrow \eta + Fe_3W_2$
- 1380°C
- $L + Fe_3W_2 \rightarrow \eta + \alpha$
- 1335°C
- $L + \alpha \rightarrow \gamma + \eta$
- ~1200°C
- $L + \eta \rightarrow WC + \gamma$
- 1085°C
- $L \rightarrow \eta + Fe_3C + WC$

## 投影图应用例子

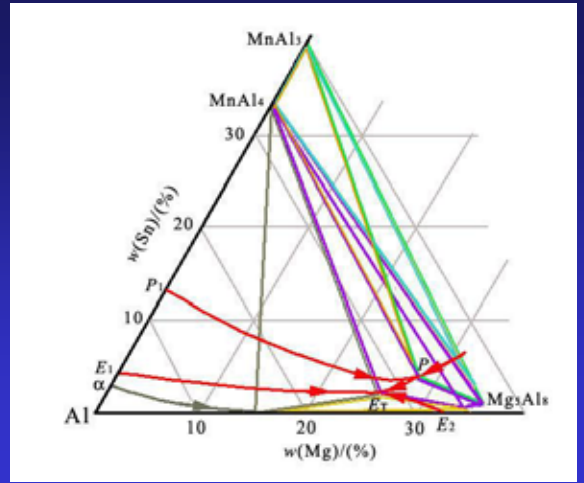


Sn和Cd在Bi中没有溶解度，Sn和Bi在Cd中没有溶解度。 $E_1(138.5^\circ\text{C})L\rightarrow\text{Bi}+\text{Sn}$ ， $E_2(145.5^\circ\text{C})L\rightarrow\text{Bi}+\text{Cd}$ ， $E_3(177^\circ\text{C})L\rightarrow\text{Cd}+\text{Sn}$ 。 $E_4(104^\circ\text{C})$ 。

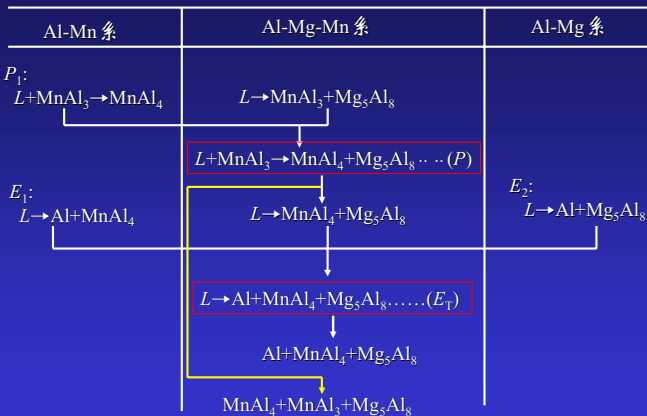
## x成分合金从液态冷却:

- ①在 $150^\circ\text{C}\sim 175^\circ\text{C}$ 之间开始凝固： $L\rightarrow\text{Bi}$ ;
  - ②在 $120^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 之间进入三相区，共晶前结晶出的Bi相对量为： $A^{\text{Bi}}=(x/a/\text{Bi}a)\times 100\%=29.8\%$
  - ③在 $104^\circ\text{C}$ 发生四相反应， $L\rightarrow\text{Bi}+\text{Cd}+\text{Sn}$ 。三相共晶的相对量为： $A^{\text{E}_4}=(bx/bE_4)\times 100\%=37\%$
  - ④两相共晶的量为： $A^{\text{E}_5}\%=1-A^{\text{E}_4}-A^{\text{E}_3}=33.2\%$
- y成分合金从液态冷却
- ①在稍低于 $125^\circ\text{C}$ 开始凝固： $L\rightarrow\text{Cd}$ ;
  - ②在 $104^\circ\text{C}$ 直接到达四相区，发生 $L\rightarrow\text{Bi}+\text{Cd}+\text{Sn}$ 反应。三相共晶的相对量为： $A^{\text{Cd}}=(E_4y/E_4\text{Cd})\times 100\%=5.7\%$
  - ③ $A^{\text{E}_4}=1-A^{\text{Cd}}=94.3\%$

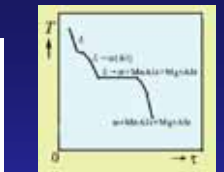
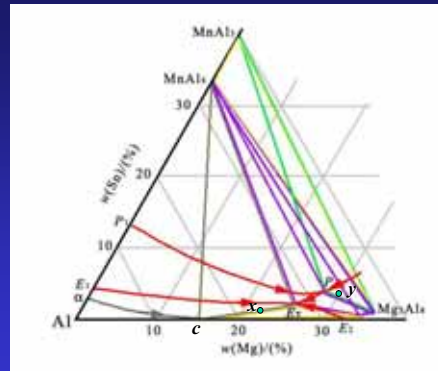
## 投影图分析的例子



## Al-Mn-Mg系中各反应之间的关系



## 从Al-Mn-Mg系的投影图分析合金冷却时发生的变化



x成分：三相共晶相相对量为 $cx/cE_1=24.4\%$



y成分

## 相图热力学

### 相平衡的判据

①体系的总摩尔吉布斯自由能 $G_m$ 达最小。设体系有 $\phi$ 个相平衡，第 $i$ 个相的摩尔相对量为 $P_i$ ，第 $i$ 个相摩尔吉布斯自由能为 $G_i^i$ ，体系的总摩尔吉布斯自由能应最小：

$$G_m = \sum_{i=1}^{\phi} P_i G_m^i \rightarrow \text{最小}$$

②任一组元在各平衡相的化学势相等，若第 $j$ 组元在第 $i$ 相的化学势为 $\mu_j^{(i)}$ ，则

$$\mu_j^{(1)} = \mu_j^{(2)} = \Lambda = \mu_j^{(i)} = \Lambda = \mu_j^{(\phi)}$$

上面②的判据只是表明相的平衡，不论是稳定或是亚稳定平衡都是符合的。所以，如果是稳定平衡，①和②的判据是等价的，否则是不等价的。

## 过剩自由能的解析表达式

### 规则溶液模型

假设：溶液中的摩尔形成焓及偏摩尔焓与理想溶液的近似相同

$$(G_m)^E = \Omega x_A x_B$$

其中 $\Omega$ 是常数，称交互作用参数。下面讨论 $\Omega$ 的物理意义。

设溶液中配位数为 $Z$ ，1mol溶液中原子总数为 $n_0$ ，则1mol溶液中

A原子总数  $n_A = x_A n_0$ ，

B原子总数  $n_B = x_B n_0$ ，

在每个原子的最近邻中有 $Zx_A$ 个A原子，有 $Zx_B=Z(1-x_A)$ 个B原子。故

$$n_{AA} = \frac{1}{2} Z n_0 x_A^2$$

$$n_{BB} = \frac{1}{2} Z n_0 (1-x_A)^2$$

$$n_{AB} = Z n_0 x_A (1-x_A)$$

$u_{AA}$ ， $u_{BB}$ 和 $u_{AB}$ 分别表示A-A、B-B和A-B原子的结合能，在0K时1mol溶液的内能 $u_0$ 可表示为

## 吉布斯自由能函数的表达式

二元系A-B在温度 $T$ 时组元A和B在 $v$ 相中的化学势为：

$$\mu_A^v = *G_A^v + RT \ln a_A^v = *G_A^v + RT \ln x_A^v + RT \ln \gamma_A^v$$

$$\mu_B^v = *G_B^v + RT \ln a_B^v = *G_B^v + RT \ln x_B^v + RT \ln \gamma_B^v$$

成分为 $x_A^v$ ， $x_B^v$ 的 $v$ 相的摩尔吉布斯自由能为

$$G_m^v = x_A^v \mu_A^v + x_B^v \mu_B^v = x_A^v *G_A^v + x_B^v *G_B^v + RT(x_A^v \ln x_A^v + x_B^v \ln x_B^v) + RT(x_A^v \ln \gamma_A^v + x_B^v \ln \gamma_B^v)$$

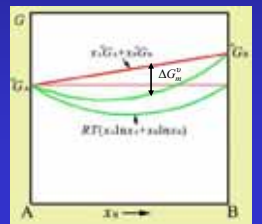
如果 $v$ 相是理想溶液，则活度

系数 $\gamma$ 为1，上式可简化为

$$(G_m^v)^I = x_A^v *G_A^v + x_B^v *G_B^v + RT(x_A^v \ln x_A^v + x_B^v \ln x_B^v)$$

实际溶液吉布斯自由能线性部分之外的称混合吉布斯自由能 $\Delta G_m^v$

$$\Delta G_m^v = RT(x_A^v \ln x_A^v + x_B^v \ln x_B^v) + (G_m^v)^E = (G_m^v)^I + (G_m^v)^E$$



$$u_0 = n_{AA} u_{AA} + n_{BB} u_{BB} + n_{AB} u_{AB}$$

$$= \frac{1}{2} Z n_0 [x_A^2 u_{AA} + (1-x_A)^2 u_{BB} + 2x_A (1-x_A) u_{AB}]$$

$$= \frac{1}{2} Z n_0 [x_A u_{AA} + (1-x_A) u_{BB} + x_A (1-x_A) (2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})]$$

上式第三项是形成溶液时内能的改变 $\Delta u_0$ 。对于凝聚态， $\Delta u_0$ 项近似是规则溶液和理想溶液在0K温度的吉布斯自由能差。

$$\Delta u_0 = \frac{Z n_0}{2} x_A (1-x_A) (2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}) = n_{AB} \Phi'$$

式中 $\Phi' = u_{AB} - \frac{1}{2}(u_{AA} + u_{BB})$  称原子的互换能。

当温度不是0K时，吉布斯自由能因熵项应增加，它增加不大，可近似看成与温度呈线性关系，忽略这项不影响讨论结果。故规则溶液的摩尔过剩吉布斯自由能为：

$$(G_m)^E = Z x_A \frac{n_0}{2} (1-x_A) (2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}) = Z x_A (1-x_A) \Phi$$

式中 $\Phi = n_0 \Phi'$ ，故交互作用参数 $\Omega$ 为

$$\Omega = Z \Phi = \frac{Z n_0}{2} (2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})$$



## 用图解法求化学势

根据化学势定义：

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_i} \right)_{T, P, x_j (j \neq i)}$$

二元系某一相（成份为 $x_B$ ）的摩尔吉布斯自由能 $G_m$ 为：

$$G_m = x_A \mu_A + x_B \mu_B$$

上式微分，得

$$dG_m = x_A d\mu_A + \mu_A dx_A + x_B d\mu_B + \mu_B dx_B$$

根据吉布斯-杜亥姆方程，恒温恒压下有

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$$

则  $dG_m = \mu_A dx_A + \mu_B dx_B$

上式两端乘以 $x_A/dx_B$ ，并利用 $dx_A = -dx_B$ ，得

$$x_A \frac{dG_m}{dx_B} = -\mu_A x_A + \mu_B x_A$$

把上式代入 $G_m$ 的式子，得

$$\mu_B = G_m + x_A \frac{dG_m}{dx_B} = G_m + (1-x_B) \frac{dG_m}{dx_B}$$

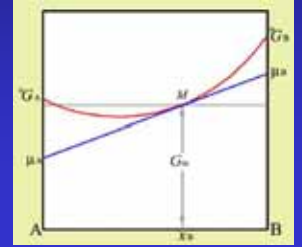
同理，有

$$\mu_A = G_m + (1-x_A) \frac{dG_m}{dx_A}$$

对于多元系，同样可以获得

$$\mu_i = G_m + (1-x_i) \left( \frac{dG_m}{dx_i} \right)_{N_j (j \neq i)}$$

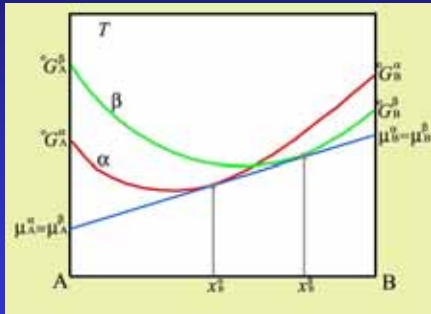
看它的几何意义：由A-B二元系 $\alpha$ 相的自由能曲线对应 $x_B$ 成分的自由能 $M$ ，以 $M$ 为切点作切线，它在A和B轴的交点就是 $x_B$ 成分 $\alpha$ 相的A和B的化学势 $\mu_A$ 和 $\mu_B$ 。



图中的M高度就是 $G_m$ ，M点的水平线与切线在A和B轴交点间的距离就是 $x_B(dG_m/dx_A)$ 和 $x_A(dG_m/dx_B)$ ，所以切线在A和B轴的交点就是 $x_B$ 成分 $\alpha$ 相的A和B的化学势 $\mu_A$ 和 $\mu_B$ 。

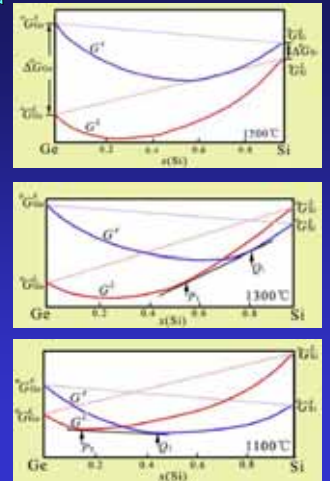
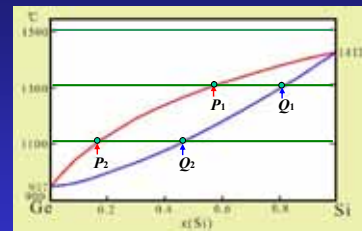
## 用作吉布斯自由能曲线公切线的方法构造相图

原理： $\alpha$ 和 $\beta$ 两相平衡时，应有 $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ ； $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$ 。即过 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相吉布斯自由能曲线平衡成分对应的点所作的切线在A轴和B轴的截距相等，这两条切线只能是重叠的公切线。所以，可以用相的自由能曲线的公切线（公切面）的切点来确定相的平衡成分。



在 $T$ 温度， $\alpha$ 和 $\beta$ 相平衡的成分分别是 $x_B^{\alpha}$ 和 $x_B^{\beta}$ ，因为他们的A以及B化学势是相等的。

## 固态和液态完全互溶型的二元相图以Ge-Si二元系为例：



在相图上两相区宽度取决于两相吉布斯自由能曲线的相对位置。纯组元的熔化摩尔自由能为

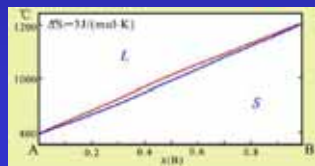
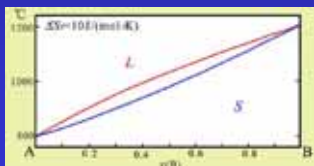
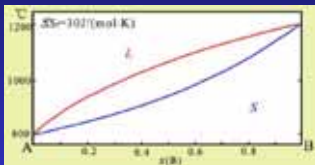
$$\Delta^\circ G_f = \Delta^\circ H_f - T\Delta^\circ S_f$$

若熔化焓加大，即在降温时 $G^S$ 曲线相对 $G^L$ 曲线下凹幅度大，结果所得公切点之间的间距变宽，最终使两相平衡的2条共轭线之间间隔变宽。

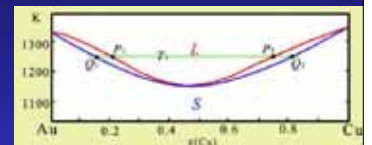
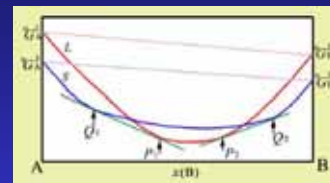
$$T_A = 800K$$

$$T_B = 1200K$$

L和S都是理想溶液



对于实际溶液，溶液偏离理想溶液， $(\Omega)^E \neq 0$ 。如果2个组元倾向于结合，即 $\mu_{AB} < (\mu_{AA} + \mu_{BB})/2$ ，交互作用参数 $\Omega$ 为负值， $(G)^E < 0$ 。若 $(G^L)^E < (G^S)^E$ ， $G^L$ 曲线会比 $G^S$ 曲线更往下凹，在一定低的温度下可能出现两个L+S区，相图会出现L+S的最低共同点。



Au-Cu相图，左图可看成是 $T_c$ 温度下的固相和液相自由能曲线的示意图。

相图出现最低共同点的示意说明

如果 $(G^L)^E > (G^S)^E$ ，建成组元在固相中更倾向于结合，当 $(G^L)^E$ 比 $(G^S)^E$ 大得更多时，相图中的固相和液相两相区会出现最高共同点。

## 溶解度间隙

当溶液的剩余吉布斯自由能 $(G^v)^E > 0$ ，对于规则溶液，其交互作用参数 $\Omega > 0$ ，吉布斯自由能曲线没有理想溶液的那样下凹，甚至在绝对零度时曲线还会变为全部上凸曲线（因 $T=0K$ 时 $(G^v)^E=0$ ），在有限温度范围内， $(G^v)^E$ 总取正值。 $(G^v)^E$ 曲线在两端点（ $x_A \rightarrow 1$ 和 $x_B \rightarrow 1$ ）处的斜率 $\rightarrow \infty$ ，这就会使 $\Delta G^v$ 曲线出现2个下凹的峰。

在拐点处：

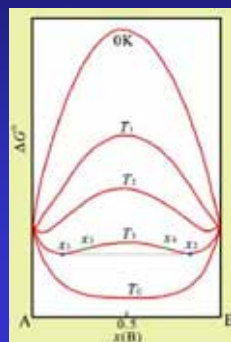
$$\frac{d^2 G^v}{dx_B^2} = 0$$

对于规则溶液，上式变为

$$\frac{d^2 G^v}{dx_B^2} = RT \left[ \frac{1}{x_B} + \frac{1}{1-x_B} - 2 \frac{Z\Phi}{RT} \right] = 0$$

拐点方程就是  $\frac{1}{x_B} + \frac{1}{1-x_B} - 2 \frac{Z\Phi}{RT} = 0$

由此得拐点成分  $(x_B)_{拐} = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{2RT}{Z\Phi}}$

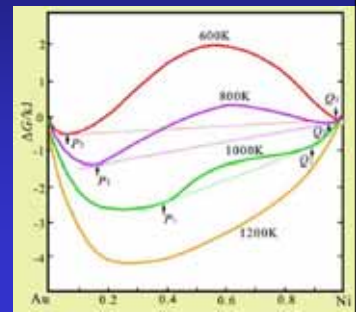
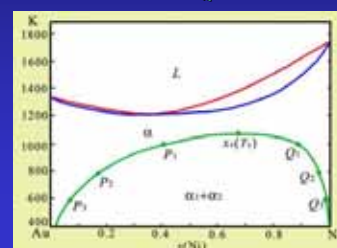


由于 $x_B$ 值需在实数区间内，故出现拐点的条件是

$$1 - \frac{2RT}{Z\Phi} \geq 0 \text{ 或 } \frac{Z\Phi}{RT} \geq 2$$

只有 $\Phi > 0$ 而且温度 $T < Z\Phi/2R$ 时，才会出现2个分开的拐点。 $T = T_c = Z\Phi/2R$ 时，2个拐点重合，即 $T_c$ 是溶解度间隙消失的临界温度。

出现固态溶解度间隙的例子 Au-Ni系



注意:

- ①虽然固相产生溶解度间隙,但在液相不一定产生溶解度间隙。
- ②因为固相的剩余吉布斯自由能 $(G^S)^E$ 比液相的剩余吉布斯自由能 $(G^L)^E$ 大,所以出现固相溶解度间隙往往伴随着液相线和固相线的最低公共点的出现。

公切线切点成分就是溶解度间隙在该温度的固溶度。按规定液体模型,吉布斯自由能曲线上各点的斜率可由下式确定:

$$\frac{dG}{dx_B} = {}^oG_B - {}^oG_A + RT \left[ \frac{Z\Phi}{RT} (1 - 2x_B) + \ln \frac{x_B}{1 - x_B} \right]$$

其中 ${}^oG_B - {}^oG_A$ 就是 ${}^oG_A$ 和 ${}^oG_B$ 连线的斜率。很易证明,公切线斜率和这条线的斜率相等,即公切点成分必须满足:

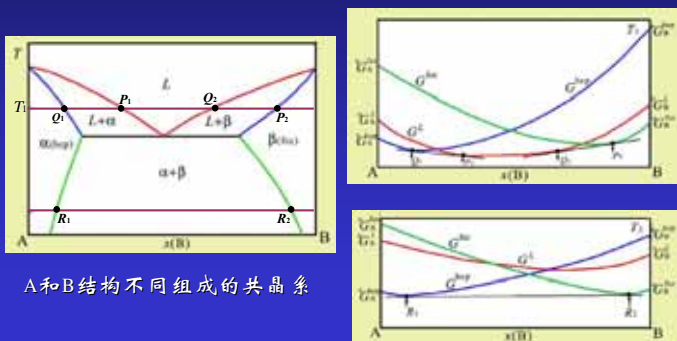
$$\frac{Z\Phi}{RT} (1 - 2x_B) + \ln \frac{x_B}{1 - x_B} = 0$$

这就是固溶度方程。当固溶度很小时  $x_B \approx \exp\left(-\frac{Z\Phi}{RT}\right)$

实际上对于二元相图的实验结果,固溶度常有如下经验关系式

$$x_B = K_1 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad K_1 \text{ 相当于 } \exp(\Delta S/R); \Delta H \text{ 为形成熔相相当于 } Z\Phi。$$

一般2个组元的固态结构不一定相同,则必有2条不同结构的固态吉布斯自由能曲线。一般不论在什么温度下B(A)组元都不会获得A(B)组元的结构( $\alpha$ ),因而就不能直接确定 ${}^oG_B^{\alpha}$ ( ${}^oG_A^{\beta}$ )。国际“相图计算(CALPHAD)”组织对解决这问题做了很多工作,他们编辑了很多金属液态、fcc、hcp和bcc结构的“点阵稳定参数”。

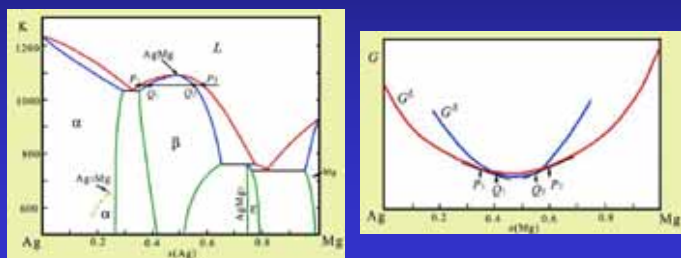


A和B结构不同组成的共晶系

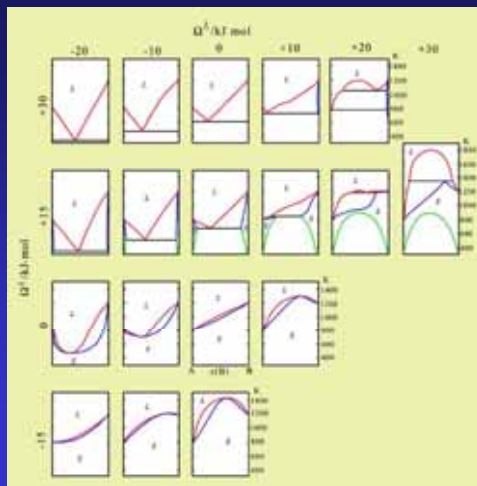
## 有中间相的二元系

只要出现中间相,说明组元间按某一定比例结合时其吉布斯自由能比以液体存在的低。中间相的恒温吉布斯自由能曲线都是比较窄的U形曲线。特别对于化合物,它越稳定,则曲线下凹越窄和越尖锐。同分熔化的化合物伴随最高同分熔点。

例子-Ag-Mg相图



## 过剩自由能数值对相图形貌的影响



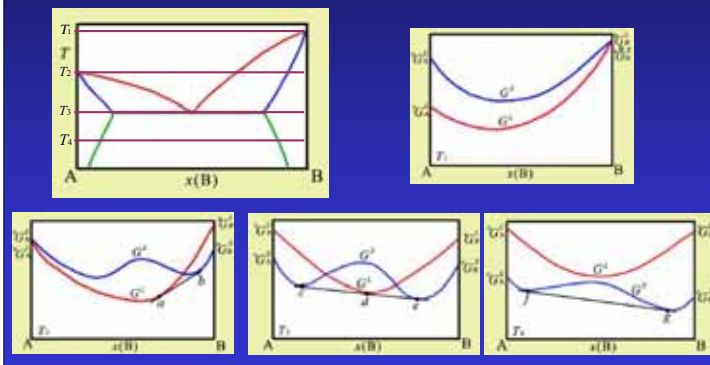
假想的A-B二元相图

$T_A = 800K; T_B = 1200K$

A和B的熔化焓均为  $10.0J/(mol \cdot K)$

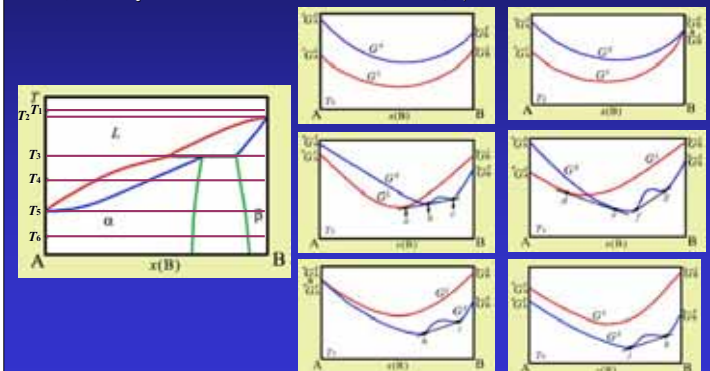
## 简单共晶系

2个固态结构相同的组元构成的二元系,如果 $(G^S)^E > 0$ ,因为一般都会有 $(G^S)^E > (G^L)^E$ 的情况,故在固态出现溶解度间隙,固相线和液相线会出现最低共同点。如果 $(G^S)^E$ 足够大,以使临界温度 $T_c$ 比固相线的最低公共点温度高时,就会出现共晶反应。

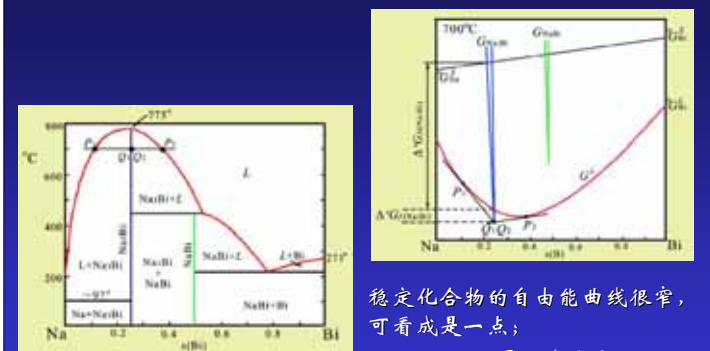


## 简单包晶系

若组成二元系的2个组元的固态结构相同,并且固相的 $(G^S)^E > 0$ ,并足够大以使固相可以产生溶解度间隙而且 $T_c$ 也足够高,又如果液相的 $(G^L)^E > 0$ 也足够大,以保证不产生液相和固相最低共同点。若未达到 $T_c$ 温度时固相已经熔化的话,这样就会出现包晶反应。



## 具有几乎没有溶解度的中间相的相图



稳定化合物的自由能曲线很窄,可看成是一点;

$\Delta^o G_f(Na_3Bi)$  是形成自由能;

$\Delta^o G_f(Na_3Bi)$  是熔化自由能;

## 计算相图

计算相图的必要性:

①审定所汇编的二元相图约2380个,尚有一千多个体系的相图尚未测定或尚未审定。但一些测定的不够准确,而其它未测量的大都是难以测定的。

②对于三元系,目前的研究尚未涉及三元系总数( $C_{83}^3 = 91881$ )的2%。

③测定三元相图的工作量比测定二元相图的工作量大得多,若测定二元系相图所需要x个,则三元系一般需要 $x^2$ 个。

④对于多元系测量工作量非常大,并且其相图难以几何表达,所以通常是按需要来计算某确定成分体系在指定温度下的平衡成分,而不一定要知道整个相图。

⑤测定的平衡图是无法预报亚稳定态的平衡,但通过计算可以预报亚稳定状态。

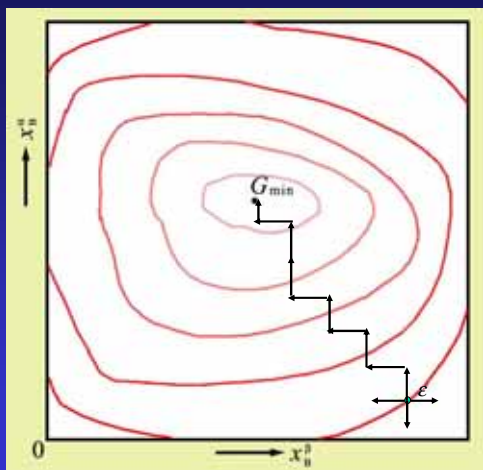


## 计算相图的两类方法：

①从头计算方法：根据物质结构基本原理计算出液体吉布斯自由能的有关热力学参数，由此计算向平衡成分。由于体系中原子间交互作用的复杂性，用这种方法来计算相图还有待时间的探索。

②热力学和相图的计算机耦合法：由实验测定或者根据一定模型从已测定的相图来提取吉布斯自由能表达式中的热力学参量，据此再计算相图。目前的所谓的计算相图，一般指的就是这种方法。

计算相图，都会遇到非线性函数最优化或是求解非线性方程组问题，解决这些问题只能用数值方法。在计算机的计算速度已大大提高的今天，给予计算相图计算极大的方便。



## 牛顿-拉普森法解方程组是应用较广泛的一种方法。

设有一个一元高次方程 $f(x)=0$ ，求方程的根。先任选一个初始近似值 $x_0$ ，假设 $x_0$ 和方程的根之间的误差为 $\Delta x_0$ ，则有

$$f(x_0 + \Delta x_0) = 0$$

用泰勒公式展开上式，并忽略 $\Delta x_0$ 的二次及高次项，得

$$\Delta x_0 = -\frac{f(x_0)}{f'(x_0)}$$

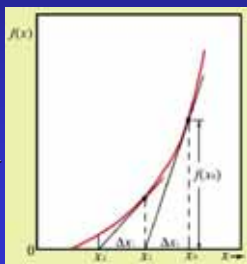
根据上式，获得第1个近似值 $x_1$

$$x_1 = x_0 + \Delta x_0$$

再设 $x_1$ 和方程的根的误差为 $\Delta x_1$ ，则又有

$$f(x_1 + \Delta x_1) = 0$$

同样，用泰勒公式展开 $\Delta x_1$ ，获得第2个近似值 $x_2$ 。如此反复逐次迭代直至误差 $\Delta x$ 小于规定误差值 $\varepsilon$ 为止。即迭代 $n$ 次数后，要求 $\Delta x_n < \varepsilon$ ，也可以要求 $|f(x_n + \Delta x_n)| < \varepsilon$ 。



按牛顿-拉普森法解此方程组，得

$$\Delta x_0 = \begin{bmatrix} -F_A & \frac{\partial F_A}{\partial y} \\ -F_B & \frac{\partial F_B}{\partial y} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial F_A}{\partial x} & \frac{\partial F_A}{\partial y} \\ \frac{\partial F_B}{\partial x} & \frac{\partial F_B}{\partial y} \end{bmatrix}^{-1}$$

$$\Delta y_0 = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_A}{\partial x} & -F_A \\ \frac{\partial F_B}{\partial x} & -F_B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial F_A}{\partial x} & \frac{\partial F_A}{\partial y} \\ \frac{\partial F_B}{\partial x} & \frac{\partial F_B}{\partial y} \end{bmatrix}^{-1}$$

以 $x_1 = x_0 + \Delta x_0$ ， $y_1 = y_0 + \Delta y_0$ 再次代入 $F_A(x, y)$ 及 $F_B(x, y)$ 式求出下一对近似值 $x_2 = x_1 + \Delta x_1$ ， $y_2 = y_1 + \Delta y_1$ 。如此反复逐次迭代直至（假设迭代了 $n$ 次）使 $|F_A(x_n, y_n)| < \varepsilon$ 以及 $|F_B(x_n, y_n)| < \varepsilon$ 为止。 $\varepsilon$ 为规定的误差，它是一个很小的正数，代表计算精度。很高的精度，是以大的计算量为代价的。

对于具体的相图，主要是设定正确的液体模型，获得剩余自由能函数的表达式，代入 $F_A(x, y)$ 及 $F_B(x, y)$ 式，然后从事计算。

## I. 以体系吉布斯自由能最小判据求平衡相成分

设A-B二元系中某成分体系在某一温度下有 $\alpha$ 和 $\beta$ 相，相对量分别为 $P^\alpha$ 和 $P^\beta$ ， $P^\alpha + P^\beta = 1$ ，则体系的总摩尔吉布斯自由能 $G$ 为

$$G = P^\alpha G^\alpha + P^\beta G^\beta = P^\alpha G^\alpha + (1 - P^\alpha) G^\beta$$

按假设的液体模型以及查找有关的热力学参数，可以计算出各相的 $G$ 。当 $\alpha$ 和 $\beta$ 成分改变时， $P^\alpha$ 和 $P^\beta$ 量改变（用杠杆规则计算）， $G^\alpha$ 和 $G^\beta$ 也改变，从而体系总吉布斯自由能 $G$ 也改变。

一般用最急下降法解决这个问题。首先选择适当的近似值 $(x_B^\alpha)_1$ 和 $(x_B^\beta)_1$ 作为计算的成分起点，然后在这个点周围取上、下、左、右几个参考点：

$$\begin{aligned} b: & (x_B^\alpha)_1 + \varepsilon, (x_B^\beta)_1; & d: & (x_B^\alpha)_1 - \varepsilon, (x_B^\beta)_1 \\ c: & (x_B^\alpha)_1, (x_B^\beta)_1 + \varepsilon; & e: & (x_B^\alpha)_1, (x_B^\beta)_1 - \varepsilon \end{aligned}$$

其中 $\varepsilon$ 是一个微量。以此计算各点成分所对应的 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相吉布斯自由能，然后再计算各点对应的体系的总自由能。选取最小值的点，以它为原始点重复上述计算，逐次向降低吉布斯自由能的方向推进，寻找最低点。

## II. 以平衡相的化学势相等判据求平衡相成分

### 基本原理：

若A-B二元系在某温度下 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相平衡，则有如下关系：

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \text{和} \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$

又因为  $\mu_i = {}^\circ G_i + RT \ln x_i + (\bar{G}_i)^E$

$(\bar{G}_i)^E$  是组元 $i$ 在所讨论的相的偏摩尔过剩吉布斯自由能，故：

$$RT \ln \frac{x_A^\alpha}{x_A^\beta} = {}^\circ G_A^\beta - {}^\circ G_A^\alpha + (\bar{G}_A^\beta)^E - (\bar{G}_A^\alpha)^E$$

$$RT \ln \frac{x_B^\alpha}{x_B^\beta} = {}^\circ G_B^\beta - {}^\circ G_B^\alpha + (\bar{G}_B^\beta)^E - (\bar{G}_B^\alpha)^E$$

${}^\circ G_B^\alpha$ 、 ${}^\circ G_A^\alpha$ 、 ${}^\circ G_B^\beta$ 和 ${}^\circ G_A^\beta$ 可从文献或数据库查出，根据所设定的液体模型得出剩余自由能的表达式，解上面的方程组就可以求出平衡相的成分。

利用这种方法求前面提出的联合方程的解

$$RT \ln \frac{x_A^\alpha}{x_A^\beta} = {}^\circ G_A^\beta - {}^\circ G_A^\alpha + (\bar{G}_A^\beta)^E - (\bar{G}_A^\alpha)^E$$

$$RT \ln \frac{x_B^\alpha}{x_B^\beta} = {}^\circ G_B^\beta - {}^\circ G_B^\alpha + (\bar{G}_B^\beta)^E - (\bar{G}_B^\alpha)^E$$

为了书写方便，令 $x = x_B^\alpha$ ， $y = x_B^\beta$ ，则

$$F_A(x, y) = {}^\circ G_A^\beta - {}^\circ G_A^\alpha + (\bar{G}_A^\beta)^E - (\bar{G}_A^\alpha)^E + RT \ln \frac{1-y}{1-x} = 0$$

$$F_B(x, y) = {}^\circ G_B^\beta - {}^\circ G_B^\alpha + (\bar{G}_B^\beta)^E - (\bar{G}_B^\alpha)^E + RT \ln \frac{y}{x} = 0$$

设有近似值 $x_0$ ， $y_0$ 与上式的真值的误差为 $\Delta x_0$ 和 $\Delta y_0$ ，代入上式有

$$F_A(x_0 + \Delta x_0, y_0 + \Delta y_0) = 0$$

$$F_B(x_0 + \Delta x_0, y_0 + \Delta y_0) = 0$$

用多变量泰勒公式展开，并忽略 $\Delta x_0$ 和 $\Delta y_0$ 的二次及高次项，得

$$F_A(x_0, y_0) + \Delta x_0 \frac{\partial F_A}{\partial x} + \Delta y_0 \frac{\partial F_A}{\partial y} = 0$$

$$F_B(x_0, y_0) + \Delta x_0 \frac{\partial F_B}{\partial x} + \Delta y_0 \frac{\partial F_B}{\partial y} = 0$$

关键是解此方程组。

以规则液体为例用牛顿-拉普森法计算液相和固相都无限互溶体系的液相线和固相线。液相和固相的偏摩尔过剩吉布斯自由能为：

$$\begin{aligned} (\bar{G}_A^L)^E &= \Omega^L (x_B^L)^2; & (\bar{G}_B^L)^E &= \Omega^L (1 - x_B^L)^2 \\ (\bar{G}_A^S)^E &= \Omega^S (x_B^S)^2; & (\bar{G}_B^S)^E &= \Omega^S (1 - x_B^S)^2 \end{aligned}$$

为什么过剩自由能的偏摩尔量是 $(\bar{G}_B)^E = \Omega(1 - x_B)^2$ ？因为化学势与自由能的关系是

$$\mu_i = G_m + (1 - x_i) \left( \frac{dG_m}{dx_i} \right)_{N_j (j \neq i)}$$

则偏摩尔过剩自由能应是

$$\begin{aligned} (\bar{G}_B)^E &= (G_B^E) + (1 - x_B) \left( \frac{d(G_B^E)}{dx_B} \right) = \Omega x_A x_B + (1 - x_B) \frac{d\Omega x_A x_B}{dx_B} \\ &= \Omega x_A x_B + (1 - x_B) \Omega (1 - 2x_B) = \Omega [x_B (1 - x_B) + (1 - x_B)(1 - 2x_B)] \end{aligned}$$

结果

$$(\bar{G}_B)^E = \Omega(1 - x_B)^2$$

还有

$${}^\circ G_A^L - {}^\circ G_A^S = \Delta H_A - T \Delta S_A$$

$${}^\circ G_B^L - {}^\circ G_B^S = \Delta H_B - T \Delta S_B$$

因而,  $F_A(x,y)$ 及 $F_B(x,y)$ 式的具体形式是:

$$F_A(x,y) = \Delta S_A(T_A - T) + RT \ln \frac{1-y}{1-x} + \Omega^L y^2 - \Omega^S x^2 = 0$$

$$F_B(x,y) = \Delta S_B(T_B - T) + RT \ln \frac{y}{x} + \Omega^L (1-y)^2 - \Omega^S (1-x)^2 = 0$$

$F_A(x,y)$ 对 $x$ 和 $y$ 的一阶导数是

$$\frac{\partial F_A}{\partial x} = RT \frac{1}{1-x} - 2\Omega^S x$$

$$\frac{\partial F_A}{\partial y} = -RT \frac{1}{1-y} + 2\Omega^L y$$

$F_B(x,y)$ 对 $x$ 和 $y$ 的一阶导数是

$$\frac{\partial F_B}{\partial x} = -RT \frac{1}{x} - 2\Omega^S (1-x)$$

$$\frac{\partial F_B}{\partial y} = -RT \frac{1}{y} + 2\Omega^L (1-y)$$

当查出 $\Delta S_A$ 和 $\Delta S_B$ 以及 $\Omega^L$ 和 $\Omega^S$ 后, 可以编程直接进行运算了。

教材附录给出的C语言计算程序是基于规则溶体的, 应注意:

- ① 高熔点组元定为A, 低熔点组元定为B;
- ② 运算符符号:  $P1=\Omega^L$ ,  $P2=\Omega^S$ ,  $DS=\Delta S$ ,  $DT=\Delta T$ ;  
 $FAX=\partial F_A/\partial x$ ,  $FAY=\partial F_A/\partial y$ ,  $FBX=\partial F_B/\partial x$ ,  $FBY=\partial F_B/\partial y$
- ③ 因 $F_A(x,y)$ 和 $F_B(x,y)$ 中有对数项, 要求各次迭代值满足 $|x_i - 0.5| < 0.5$ 和 $|y_i - 0.5| < 0.5$ 以保证对数有意义;
- ④ 迭代结束的标准是  $[(F_A)^2 + (F_B)^2]^{1/2} < 0.01$
- ⑤ 程序中要求输入有关数据以及 $x$ 和 $y$ 的原始值, 调整 $x$ 和 $y$ 的值以使它们满足条件③;
- ⑥ 程序最后可以允许把计算结果存入指定文件

## 本章小结

面临的问题:

- 一种结构的相随外界条件的变化;
- 几种相共存的体系随外界条件的变化;

目标:

- 总结出相如何随 $T$ ,  $P$ ,  $C$ 变化, 即相图几何规律;
- 找出控制相图变化的本质因素—自由能;
- 总结两相自由能相对变化决定的相图(几何热力学);
- 由热力学参数计算相图—认识的飞跃。

主线路

相图结构

体系

单元系

二元系

三元系

应用

三种规则:  
相律;  
邻接规则;  
外延规则;  
杠杆/重心规则;

掌握

各类相区的形状/各类反应: 共/包晶/各种截面图/ $T$ 改变时相变化规律;

相图热力学

单相自由能表达, 三部分;  
两相自由能变化的相对关系;

几何热力学: 影响相图形状的关键, 过剩 $G(\Omega)$ ;

计算相图: 最急下降法/总自由能最低原则;  
牛顿拉普拉斯法/公切线规则;

