

# 相图边界理论与相区接触定律 及 Gupta 方法的比较

万 强 宋利珠 冯守华\* 赵慕愚\*

(吉林大学化学学院, 长春 130061)

**摘要** 综述了恒压相图中与相邻相区及其边界关系有关的经验规则和理论法则, 重点比较了相图的边界理论和相区接触定律, 着重指出相区接触定律的不足, 并显示相图边界理论的确是一个比较基本的相理论. 还比较了 Gupta 方法和相图边界理论的方法在根据有限的信息构筑多元复杂恒压水平截面图上的优劣.

**关键词** 相图边界理论 相区接触定律 Gupta 方法

## 1 引言

Gibbs相平衡理论, 特别是相律构成了相平衡和相图的理论基础. 但相律不能解决相图中相邻相区及其边界的相互关系, 因而在这以后, 国际相图界出现了有关处理这些问题的许多经验规则和理论法则. 1915 年, Schreinemakers提出了Schreinemakers规则<sup>[1]</sup>. Vogel-Masing规则与此类似, 这个规则指出 $N$ 个相的相区与 $(N+1)$ 个相的相区以边界线相邻, 或者与 $(N+2)$ 个相的相区以边界点对顶相交<sup>[1]</sup>. 现在有时候又把 这个规则叫交叉规则. Gordon从经验总结出一个不成熟的边界规则<sup>[2]</sup>. 1955 年, Палатник-Ландау(英译名 Palatnik-Landau, 或简称为P-L)根据相平衡原理导出了一个理论法则即相区接触定律<sup>[3]</sup>. 1956 年,

Rhines总结了构成复杂三元相图所必须遵循的十条经验规则<sup>[4]</sup>. 1986 年, Gupta等人提出ZPF(zero phase fraction, 零相分区)线的概念, 并由此出发, 根据有限的信息即可构成复杂的多元水平截面图<sup>[5]</sup>. 目前, 在国际相图界, P-L相区接触定律和Gupta的工作得到了普遍的认可和广泛的应用, 特别是Gupta方法.

赵慕愚从 1981 年研究了P-L相区接触定律, 发现它有许多不足之处. 赵慕愚通过多年的研究, 提出了一套完整的系统的相图边界理论<sup>[1]</sup>. 在一些根本性的问题上, 和P-L相区接触定律相比, 相图的边界理论有明显的优点. 在构筑多元复杂的水平截面图方面, 与Gupta方法相比, 相图边界理论的方法也有一些优点.

收稿日期: 2005-07-01; 接受日期: 2005-07-22

\* 联系人, E-mail: [shfeng@mail.jlu.edu.cn](mailto:shfeng@mail.jlu.edu.cn), [muyuzhao@sina.com](mailto:muyuzhao@sina.com)

## 2 相图的边界理论与 P-L 相区接触定律的比较

### 2.1 P-L 相区接触定律<sup>[3]</sup>

Palatnik-Landau 系统地研究了多元体系的相平衡关系<sup>[2]</sup>, 其中最重要的是相区接触定律. P-L 理论对相邻相区之间的边界仅理解为边界上体系点的集合. Palatnik-Landau 通过复杂的相平衡关系式, 推导出相区接触定律. 边界的维数以  $R'_1$  表示, 在两个相邻相区转变过程中, 行将消失的相的相数为  $D^-$ , 新形成的相的相数为  $D^+$ , 相图或其截面的维数为  $R$ , 则 P-L 相区接触定律的公式表述如下:

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

Palatnik-Landau 的相平衡研究有许多贡献, 其中相区接触定律能解释相邻相区及其边界的相当多的关系, 因而受到人们的重视. 相区接触定律被认为是对相图理论的一个重要贡献. 但应指出的是, 相区接触定律仅能讨论边界的维数.

### 2.2 相图边界理论的重要内容及三个主要公式

#### 2.2.1 相边界的概念

相边界的概念是一个重要的概念. 过去没有相边界的概念时, 对于图 1 来说, 处于边界线  $aE$  线上的体系, 只有 L 相存在. 按相律, 对于  $N$  元恒压相图中, 若体系中有  $p$  个相, 则:

$$f = N - p + 1.$$

此处  $N=2$ ,  $p=1$ (液相 L), 则自由度  $f$  为 2. 但  $aE$  是一维的, 仅只有一个自由度, 为什么? 有了相边界的概念, 这个问题就比较容易理解了.

众所周知, 一个平衡体系处于任一相区, 均有体系点和一个或几个平衡相点; 边界是相邻相区的共同部分, 当然也是每个相邻相区的一部分. 那么处于边界上的平衡体系也应该有体系点和一个或几个平衡相点.

因此, 边界概念应该包含两层意思: 边界和相边界. 边界是划分相邻相区的分界线, 由体系点的集合组成. 其维数以  $R'_1$  表之. 而相边界是处于边界上平衡体系的平衡相点的集合. 其维数以  $R_1$  表之. 边界和相边界既有相互联系, 又相互区别. 曾有许多文献用

到相边界这个词, 但它通常是指一个相或者一个单相区的边界, 与上面定义的相边界的含义是不同的. 对于相平衡来说, 相边界比边界更为重要. 相图的边界理论之所以能提出, 主要是因为区分了边界和相边界这两个不同的概念, 并认识到了相边界的重要性.

边界和相边界的不同可以用图 1 的二元恒压相图的两个相邻相区  $(L+S_1)/(S_1+S_2)$  的边界为例来说明. 这两个相邻相区的边界是  $cE$  线,  $R'_1=1$ , 而相边界却是  $c, E, d$  三个平衡相点,  $R_1=0$ .  $R'_1 \neq R_1$ .

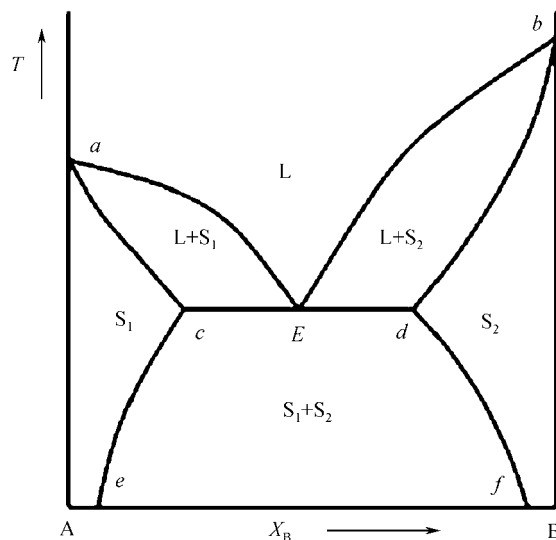


图 1 典型的等压二元相图

#### 2.2.2 相图的边界理论的两个主要公式

由相边界的基本概念出发, 结合相图所固有的特征, 可以导出相图的边界理论的两个主要公式.

##### (i) 对应关系定理

如两个或多个相邻相区的相的组合(即每个相区包含哪些相)已知, 则  $\Phi$  (两个或多个相区中所有不同相的总数)和  $p_c$  (两个或多个相区中每一个相区中都具有的相, 即共同相的数目)为已知. 从相边界的基本概念出发, 根据相平衡和化学平衡的原理可以导出  $R_1$  和  $N$  元相图中相邻相区中所有不同相的总数  $\Phi$  的对应关系定理(the theory of corresponding relation, 简称为 TCR):

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

其中  $r$  是平衡体系中实际进行的独立化学反应数,  $Z$  是平衡体系中的诸组元的浓度之间的其他独立限制条件数(不包括  $\sum_{i=1}^N X_i = \sum_{i=1}^N x_{i,j} = 1$  的条件在内);  $X_i$  为整个体系中组元  $i$  的摩尔分数,  $x_{ij}$  为组元  $i$  在  $j$  相中的摩尔分数,  $(N-Z-r)$  在相律中被称为独立组元数. 这是大家熟知的. 在一般恒压相图中,  $Z=r=0$ , 在恒压条件下,

$$R_1 = N - \Phi + 1. \quad (3)$$

有了对应关系定理, 图1中  $aE$  线的相边界维数为  $R_1 = N - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ . 这与事实符合, 也很容易理解.

推导公式(3)的思路是这样的: 边界(此处是一个通称)是两个(或多个)相邻相区的共同部分, 处于边界上的平衡体系应同时满足相邻的第一个相区和第二个相区中体系的相平衡条件, 写出两个相区的平衡体系的相平衡方程. 即在一定压力  $P$  和温度  $T$  下, 每一个组元在各个相中化学势应相等. 找出两个相区中独立的相平衡方程的总数目, 同时找出相边界上体系的诸平衡相点的物理参数的总数目. 二者相减, 再经过一系列推导, 即可以找出处于边界上平衡体系的平衡相点的独立可变的参数(如  $T$ ,  $x_{ij}$  等等)的数目, 也就是  $N$  元相图的  $N$  维空间中平衡相点可以独立变动的维数. 即  $R_1$ . 在  $N$  元恒压相图中,  $R_1$  的数值就等于  $(N - \Phi + 1)$ , 也就是公式(3). 它确定了  $R_1$  和  $\Phi$  的一一对应的关系, 故称之为 TCR. TCR 的导出思路和相律的导出思路是相似的, 因而大家容易理解.

但应着重指出TCR是不同于相律的一个独立的定理. 文献[2]对此有详尽的论证, 对于多个相区的相边界的TCR推导方法, 与上述推导过程相似, 此处从略.

#### (ii) $R'_1$ 与 $R_1$ 和 $p_c$ 之间的关系

相边界虽然重要, 但显示在相图中的边界(此处指通称)通常是边界而不是相边界, 因此还要求出  $R'_1$  和  $R_1$ ,  $p_c$  之间关系. 在两个相区过度过程中, 根据对各类相图进行分析, 有两类不同的情况, 因而  $R'_1$  和  $R_1$ ,  $p_c$  之间有两种不同的关系.

$$a) \quad R'_1 = R_1 + p_c. \quad (4)$$

在两个相区过渡过程中, 体系的质量不仅可以分布在共同相中, 同时也可以分布在非共同相中, 在各类相图中只有一种情况是这样的.

当  $R_1=0$ , 两个相邻相区分别处于边界线的高温和低温上下两侧, 如图1的  $(L+S_1)/(S_1+S_2)$ . 此时, 在两个相区过度过程, 即相变过程中, 共有  $\Phi=(N+1)$  个相(二元相图中  $N+1=3$ )均可以一定比例同时存在, 即体系的质量既可分布于共同相(此例是  $S_1$  相)也可以分布在非共同相(此例是行将消失的  $L$  相和新形成的  $S_2$  相)中, 而且它们的比例在相变过程中是不断变化的. 我们把这类情况简称之为当  $R_1=0$ , 两个相邻相区间有  $(N+1)$  个相同时存在的共存区的情况.

通过质量守恒原理, 可以建立起整个体系中每一个组元的摩尔分数  $X_i (i=1, 2, \dots, N)$  和第一相区中各相的诸平衡相点的摩尔分数  $x_{ij} (i=1, 2, \dots, N; j=1, 2, \dots, p_c, p_{c+1}, p_{c+2}, \dots, p_{c+m1})$  或第二相区中各相的诸平衡相点的摩尔分数  $x_{ij} (i=1, 2, \dots, N; j=1, 2, \dots, p_c, p_{c+1'}, p_{c+2'}, \dots, p_{c+m2})$  之间的关系式.

相变刚刚开始时, 体系的质量全分布在第一个相区,  $m_j$  为第  $j$  个相中的物质的量,  $M$  为整个体系的物质的量.

$$x_{i1}m_1 + x_{i2}m_2 + \dots + x_{ij}m_j + \dots + x_{ip_c}m_{p_c} + x_{ip_c}m_{p_c+1} + x_{ip_c+2}m_{p_c+2} + \dots + x_{p_{c+m1}}m_{p_{c+m1}} = X_i M.$$

相变完成后, 体系的质量全分布在第二个相区中,

$$x_{i1}m_1 + x_{i2}m_2 + \dots + x_{ij}m_j + \dots + x_{ip_{c+1'}}m_{p_{c+1}'} + x_{ip_{c+2}'}m_{p_{c+2}'} + \dots + x_{ip_{c+m2}}m_{p_{c+m2}} = X_i M.$$

经过一系列推导, 可以找到边界维数  $R'_1$  和  $R_1$  及  $p_c$  的关系式. 即当  $R_1=0$ , 两个相区间存在  $(N+1)$  个相的共存区, 在这些条件下,

$$R'_1 = R_1 + p_c.$$

$$b) \quad R'_1 = R_1 + p_c - 1. \quad (5)$$

在所有的其他情况下, 包括  $R_1 \geq 1$ , 或  $R_1=0$  两个相邻相区虽然总共有  $\Phi=(N+1)$  个相, 但处于边界上的平衡体系的质量全分布在共同相中(如图1,  $R_1=1$  时的  $L/(L+S_1)$  中的  $L$  相以及  $R_1=0$  时的  $(L+S_1)/(L+S_2)$  中的  $L$  相), 体系的质量分布在非共同相(如  $L/(L+S_1)$  中的  $S_1$  相)的质量只是无限小量: 这就是除了 a) 的情

况之外的所有情况. 在这些情况下, 通过质量守恒原理, 可以找到体系点上整个体系中各组元的摩尔分数  $X_i$  和各个平衡共同相中各个组元的摩尔分数  $x_{ij}(i=1, 2, \dots, N; j=1, 2, \dots, p_c)$  之间关系式:

$$x_{i1}m_1 + x_{i2}m_2 + \dots + x_{ij}m_j + \dots + x_{ip_c}m_{p_c} = X_i M \\ (i=1, 2, \dots, N; j=1, 2, \dots, p_c),$$

式中  $m_j$  和  $M$  的含义同前, 注意, 此处质量守恒的等式只有一个. 经过一系列推导, 最后可以得到公式(5).

注意, (4), (5)两式的差别不是简单的-1, 而是 a) 的情况下, 体系质量既可以分布在共同相, 也可以分布在非共同相中, 这是公式(4), (5)二式不同的根本原因所在.

公式(3)~(5)就是恒压相图边界理论中最主要的三个公式. 根据上述思路, 可写出它们的完整的推导过程.

由两个相邻相区中相的组合, 可以求  $\phi$  和  $p_c$ . 根据式(3), 由  $\phi$  可以求  $R_1$ . 根据(4)式或(5)式, 可以由  $R_1$  及  $p_c$  求出  $R'_1$ , 有了  $\phi, p_c, R_1$  和  $R'_1$  的值, 恒压相图中相邻相区及其边界的关系就很清楚了. 反之, 若已知一个相邻相区的相的组合以及其边界性质(即已知  $R_1$  和  $R'_1$ ), 则可以求出相邻的第二个相区中相的组合.

总之, 根据相图边界理论, 可以求出  $\phi, p_c, R_1$  和  $R'_1$  等物理量的数值. 有了这些物理量的数值, 可以系统说明各类恒压相图中相邻相区及其边界的关系. 从相图边界理论可以得到有关这方面的信息比相区接触定律为多.

公式(3)~(5)这三个公式和前面所引出的主要基本概念一起, 就构成了恒压相图边界理论的基本内容.

## 2.3 相图中的边界理论和相区接触定律的比较

### 2.3.1 相图边界理论与相区接触定律的关系

从相图边界理论的主要公式出发, 可以简捷地导出相区接触定律. 相反, 从 P-L 相区接触定律出发, 不能导出相图边界理论中的任何一个主要公式.

根据相区接触定律中的  $D^+$  和  $D^-$  的定义, 则  $(D^+ + D^-)$  实际上就是两个相邻相区中互不相同相的数目(不包括共同相的相数在内). 而  $\phi$  既包括  $(D^+ + D^-)$ ,

又包括  $p_c$ , 即

$$\phi = D^+ + D^- + p_c. \quad (6)$$

在一般恒压相图中, 有式(3). 很容易证明, 也很容易理解:  $N$  元恒压相图的维数  $R=N$  (恒压二、三元相图的维数是 2 或 3 等). 将这个关系式和(6)式代入(3)式, 整理可得

$$R_1 + p_c - 1 = R - (D^+ + D^-). \quad (7)$$

再根据公式(5), 可得式(1). 这样就把相区接触定律推导出来了.

而 P-L 理论以及相区接触定律均无相边界的概念, 也无  $R_1$  这个物理量. 因而由它们出发, 不可能导出相图边界理论中三个主要公式中的任何一个.

由此可见, 和相区接触定律相比, 相图边界理论是一个更基本的理论.

### 2.3.2 相区接触定律和相图边界理论的适用范围

在由相图边界理论推导出相区接触定律的过程中, 引入了下列条件:

$Z=r=0$ , 压力恒定.  $N \geq 2$ ,  $R_1 \geq 1$  或  $N \geq 2$ ,  $R_1=0$ , 但在两个相邻相区转变过程中不存在  $(N+1)$  个相的共存区的情况. 因此, 在下列情况下相区接触定律均是无效的:

①当  $Z \neq 0$  或  $r \neq 0$ ,

②  $N=1$ ,

③当  $N \geq 2$ ,  $R_1=0$  而在两个相邻相区的相的转变过程中, 存在  $(N+1)$  个相的共存区.

把相区接触定律应用于实际相图时, 在这些情况下, 相区接触定律的确无效. 此时, Palatnik-Landau 引入了退化区概念以及其他人们难以接受的方法来处理. 例如把图 1 画成图 2 的形式.

又如把正确的图 3 画成令人不能接受的与实际不符的图 4 的形状, 才能应用 P-L 相区接触定律.

我们认为这样做, 是不合适的. 而相图边界理论对所有前述三种情况都是适用的, 请参见文献[2]第三章.

2.3.3 相图边界理论对多元体系的恒温截面和等成分截面的处理比 P-L 理论全面而且深刻

相图边界理论的处理如下所述:

$N$  元体系的恒压相图维数为  $N$ , 相邻相区的边界

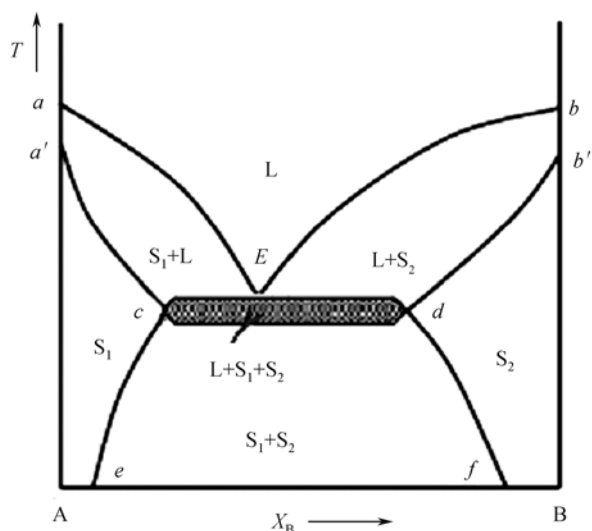


图 2 Palatnik-Landau 所画的二元相图

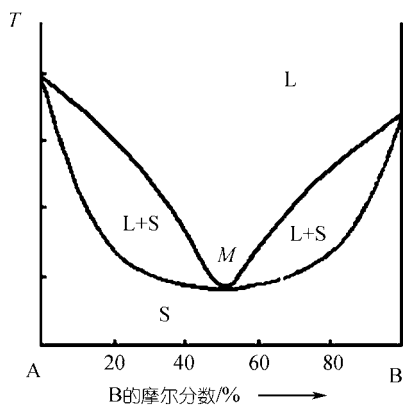


图 3 有最低共熔点的二元相图

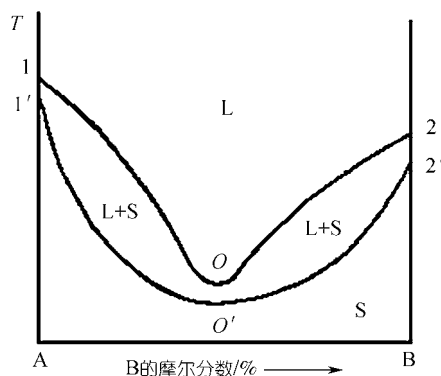


图 4 Palatnik-Landau 所画的具有最低共熔点的二元相图

维数为  $R'_1$ , 为了把  $N$  维恒压相图表现在二维平面上就必须把  $N$  维相图进行多次切割, 总共要切割  $(N-2)$  次, 即减少  $(N-2)$  维, 因此

$$(R'_1)_s = R'_1 - (N-2). \quad (8)$$

同理

$$(R_1)_s = R_1 - (N-2), \quad (9)$$

其中  $S$  代表截面 (Section). 凡是符合 (8), (9) 两式的截面叫规则截面.

相图边界理论完全能处理三元乃至更多元的体系的规则二维截面图, 为节省篇幅, 在此只讨论三元体系的恒压二维截面图.

将公式 (3)~(5) 以及公式 (8) 和 (9) 应用于三元体系的二维水平或垂直截面, 可以得到这个二维截面上

表 1 三元体系二维水平截面中  $\phi$ ,  $p_c$ ,  $R_1$ ,  $R'_1$ ,  $(R_1)_s$  和  $(R'_1)_s$  的变化规律<sup>a)</sup>

| $\phi$                                                               | 2                 | 3                                                    | 4                                           |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| $R_1$                                                                | 2                 | 1                                                    | 0                                           |
| $p_c$                                                                | 1                 | $2 \geq p_c \geq 1$                                  | $2 \geq p_c \geq 0$                         |
| $R'_1$                                                               | 2                 | $R_1 + p_c - 1 = p_c$                                | $R_1 + p_c = p_c$                           |
| $(R_1)_s = R_1 - 1$                                                  | 1                 | 0                                                    | -1                                          |
| $(R'_1)_s = R'_1 - 1$                                                | 1                 | $p_c - 1$                                            | $p_c - 1$                                   |
| 两个相邻相区中相的组合<br>$i, j, k, m = 1, 2, 3, 4$<br>$i \neq j \neq k \neq m$ | $f_i/(f_i + f_j)$ | $p_c = 2, (R'_1)_s = 1$                              | $p_c = 2, (R'_1)_v = 1$                     |
|                                                                      |                   | $(f_i + f_j)/(f_i + f_j + f_m)$                      | $(f_i + f_j + f_k)/$<br>$(f_j + f_k + f_m)$ |
|                                                                      |                   | $p_c = 1, (R'_1)_s = 0$                              | $p_c = 1, (R'_1)_v = 0$                     |
|                                                                      |                   | $f_j/(f_i + f_j + f_k)$<br>$(f_i + f_j)/(f_j + f_k)$ | $(f_i + f_j)/$<br>$(f_j + f_k + f_m)$       |

a) 在规则三元等压水平截面上没有  $\phi=4$  的情况. 方框内的情况只出现在垂直截面. 垂直截面的边界维数用  $(R'_1)_v$  表示



的  $\phi$ ,  $p_c$ ,  $R_1$ ,  $R'_1$ ,  $(R_1)_S$  和  $(R'_1)_S$  的变化规律, 如表 1 所示.

根据这个表完全可以阐明各类三元恒压水平截面图和垂直截面图上相邻相区及其边界的情况. 这个表实际上把这两类截面图的规律统一起来了. 图形互不相同的两类截面, 相图边界理论发现它们在相邻相区及其边界的关系上, 有基本相同的规律, 这也是相图边界理论的一个成功之处. 更复杂的其他类型的水平截面图和垂直截面图也可以用相图边界理论来说明. 对于非规则截面, 直接应用相图的边界理论的三个主要公式就可以讨论.

Palatnik-Landau 只是分门别类地讨论了若干水平截面图和垂直截面图上相邻相区及其边界的关系, 而且主要只涉及了共晶体系<sup>[3]</sup>.

**2.3.4 P-L 理论**仅讨论了恒压相图, 而相图的边界理论还进一步延伸到了  $P$ - $T$ - $X_i$  均可变化的多元相图

赵慕愚还将恒压相图边界理论推广到  $P$ - $T$ - $X_i$  均可变化的相图, 找出了这类复杂相图中相邻相区及其边界的关系<sup>[6]</sup>, 赵慕愚和肖平进一步找出了这类复杂相图(高压相图)的计算的热力学关系式<sup>[7]</sup>, 由宋利珠和周维亚理论计算和实验测定了 Cd-Pb-Sn 和 Cd-Sn-Zn 的各二元系和三元系的合金相图, 计算相图和实验相图符合得很好<sup>[8-12]</sup>.

这一系列的开创性的工作在国际上得到了很高的评价. 但是由于高温高压相图测定所需仪器太复杂、太昂贵, 国际上继续进行这种工作的学者为数不多.

### 3 根据有限的信息, 构筑多元水平截面图——Gupta 方法和根据相图边界理论的方法的比较

Gupta 等人提出了交叉 ZPF (zero phase fraction) 线构筑多元水平截面图的方法<sup>[5]</sup>. 这个方法可以根据有限的信息构筑复杂多元的水平截面图. 这个方法原理是这样的: 事先必须知道相图上若干体系点的相的组合(即一定成分的体系中包含哪几个相), 然后在相图上划 ZPF 线. 线的一边含有某一个相, 线的另一边不含有这个相. 若相图上总共有  $p$  个相, 则可以画出  $p$  条 ZPF 线, 这些 ZPF 线的交叉, 可以把相图分成若

干区域. 若某一个区域包含某几个相, 则可以得出这一个相区包含这几个相. 同样若另一个区域包含另外几个相, 于是又得到包含这几个相的另一相区. 如此等等, 最后可以把整个水平截面图粗略构筑出来. Gupta 等人以 A, B, C, D, E 五个组元包括  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  五个相的体系为例, 说明了他们的方法. 根据他们的方法所划出来的水平截面图可有两个. 但哪一个水平截面图是正确的呢? 他们指出: 需要有补充的实验数据才能判断<sup>[5]</sup>.

根据相图边界理论, 对 Gupta 所述的五元体系也可以处理, 也可以勾画出符合条件的水平截面图. 其原理如下<sup>[2,13]</sup>:

两个相邻相区共用一条边界线, 则二者之间只有一个不同的相; 两个相邻相区彼此间相差两个相, 则二者必共同交于一个边界点, 即对顶相交; 如果已知有三个相邻相区相交于一个点, 则很容易推出相邻的第四个相区中包含哪些相. 不相邻的相区与其间的诸边界之间也有一定规律可循, 这可以帮助构筑复杂多元的水平截面图<sup>[1]</sup>. 赵慕愚详细讨论了构筑的方法见文献<sup>[2]</sup>第五章及文献<sup>[13]</sup>. 在划边界线的走向时, 已经考虑了下列法则: 四条边界线交于一点, 其中两条夹角较小的边界线的延长线必延伸到夹角较大的两条边界线所夹的相区中. 对于 Gupta 所给的五元体系和条件, 同样也可以得到彼此略有差别的两个水平截面图. 但我们不需要补充实验数据, 仅根据热力学原理就可以论证其中的一个水平截面图是正确的, 另一个水平截面图是错误的<sup>[2,13]</sup>.

Gupta 等人还将他们的方法用到一个实际体系的水平截面图上<sup>[5]</sup>. 这个体系的 5 个组元的成分固定(Fe, 62%; Mn, 15%; Cr, 12%; Mo, 2%; Nb, 1%), 另外 3 个组元的成分  $(Al + Si + C)\% = 8\%$  (均为质量百分比); 温度固定为 700°C. 事先测定了 45 个合金体系的相的组合, 整个相图中共有  $\alpha$ -Fe, Cr, 石墨(用 G 表示),  $\beta$ -Mn,  $MSi$  (M 为金属),  $M_3Si$ ,  $Fe_5Si_3$ ,  $Mn_5Si_3$ ,  $M_2C$ ,  $M_3C$  和  $M_{23}C_6$  等相. 因  $\alpha$ -Fe 和 Cr 在所有样品中均存在, 所以在图 5 中各相区中均未标出. Gupta 等人用交叉 ZPF 线的方法得到图 5. 我们根据相图边界理论同样可以构筑上述八元体系的水平截面图, 如图 6.

比较图 5 和 6, 可以看出用相图边界理论的方法

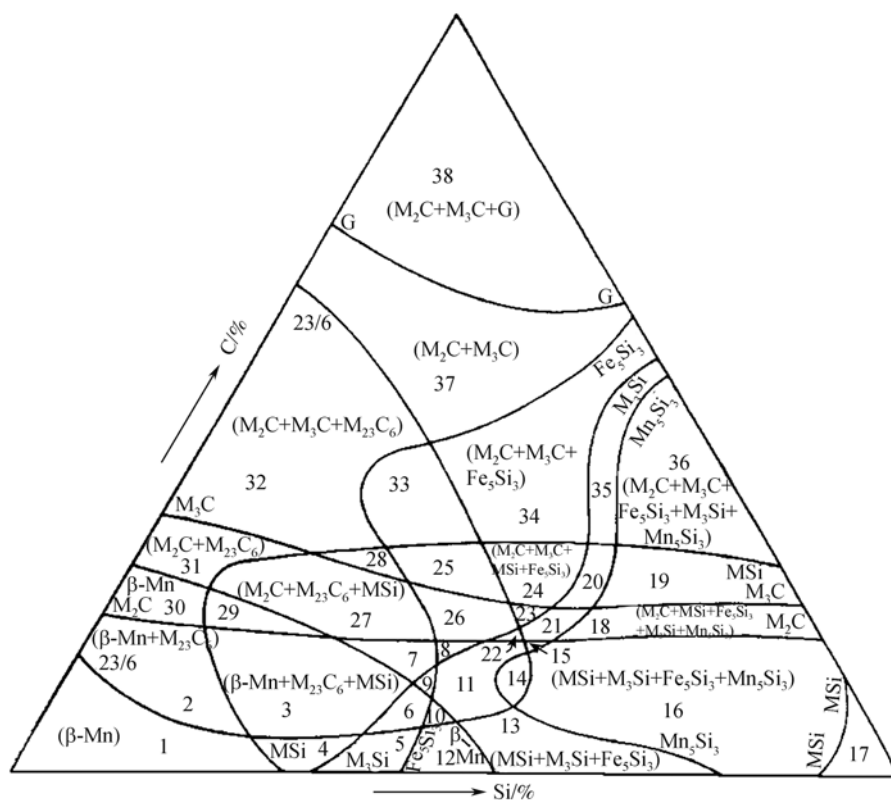


图5 用交叉 ZPF 线勾画的 Fe-Mn-Cr-Mo-Nb-Al-Si-C 体系在 700°C 时的二维截面

构筑的八元水平截面图的形状与一般书籍和文献所给的其他水平截面图较相像,也有可能将要用实验测定出来的相图形状比较接近.这有利于在以后的相图测定过程中的实验点布置,以准确测定有关相区之间的边界线的位置,从而得到准确的信息完全的八元水平截面图.人们很难根据 Gupta 等人用 ZPF 线方法所构筑的水平截面图(图 5)来布置新的实验点.

图 6 是完全根据相图边界理论推导出来的,而且不论从哪个角的两个相邻相区及其边界出发,进一步推导其他相区组合,所推导出来的相图雏形都是一样的,没有任意性.

图 5 根据 ZPF 线来粗略构筑相图的截面的方法,实际上是很复杂的.我们曾按 Gupta 方法,根据他们所给的相区组合,进行多次相图的截面的粗略构筑,我们发现他们的 ZPF 线的曲线形状有相当的任意性.按图 5,用相图边界理论推算第 14, 15 两个相区的相的组合,所得结果是第 14 相区和第 15 相区分别包含

(MSi+M<sub>3</sub>Si+Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>+Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>)和(MSi+M<sub>3</sub>Si+Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>).这就是说,从第 13 相区出发,到第 14 相区然后再到第 15 相区;而第 15 相区的相区组合(MSi+M<sub>3</sub>Si+Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>)和第 13 相区的相区组合(MSi+M<sub>3</sub>Si+Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>)却完全一样.即第 13 相区通过第 14 相区,到第 15 相区又回到了和第 13 相区一样的相区组合.这是不符合相图的一般原理的.实际上若把图 5 上的 23/6-23/6 的 ZPF 曲线的中间部分向左偏,把 Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的 ZPF 曲线的中间部分向右偏,则可使这两条 ZPF 曲线不相交.即可使第 13 相区直接与第 21 相区相连,这样就没有第 14 和第 15 两个相区了.这正是我们根据相图边界理论所推导出来的结果.文献 [2] 第 103 页指出“Gupta 所构成的图中的个别相区即相区 14, 15 是不必要的”.实际上,应该说这是错误的.我们将在另外一篇文章中,从热力学原理证明它的确是错误的,因篇幅较大,此处从略.在我们所推导出的图 6 上就没有这两个相区.另外相图边界理论还讨论了水平截面图上不相邻相区以及它们之间的诸

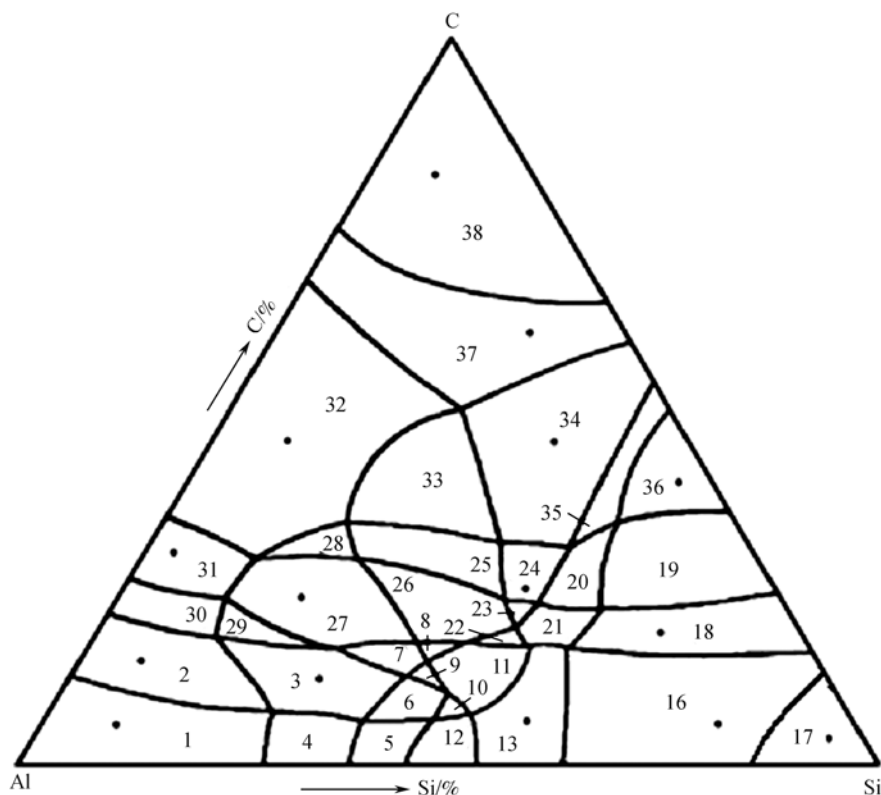


图 6 用相图边界理论勾画的 Fe-Mn-Cr-Mo-Nb-Al-Si-C 体系在 700°C 时的二维截面

边界之间的关系. 两个相区即使不相邻, 却仍可以计算这两个不相邻相区中的不同相的总数  $\phi$  以及这两个相区都共同具有的相的数目  $p_c$ , 则  $(\phi - p_c)$  就是这两个相区之间互不相同的相的数目. 有了这个数目就可以计算出这两个相区之间有几条边界线, 或者有几条边界线和几个边界点.

以上的规律有助于根据有限信息构筑复杂的多元水平截面图(文献[2]第五章第二节).

由上可见, 在根据不完全的信息构筑粗略的多元水平截面图时, 应用相图边界理论的方法, 有其特点. 把 Gupta 方法和相图边界理论的方法结合起来, 可能是有益的.

#### 4 总结和展望

和 Palatnik-Landau 的相区接触定律相比, 相图的边界理论是一个更基本的相平衡理论. 这个理论深入地研究了边界的性质, 从而引入了相边界的概念.

在这基础上根据相转变过程的特性、相平衡热力学原理和质量守恒原理, 导出了相图边界理论的两个主要公式. 利用这些公式, 可以阐述各种不同类型的相图中的相邻相区及其边界的关系, 实际上也就是阐明了相区及其边界如何构成复杂相图的规律. 因而这个理论可以应用于相图的计算, 相图的测定和相图的评估[2].

相图的边界理论在相图的教学上也有重要的应用, 因为相图的边界理论阐述了相区及其边界如何构成相图的规律, 从而使学生能更好地了解不同类型的相图之间的内在联系. 这有利于相图的讲授与学习.

在根据有限信息来构筑多元复杂恒压水平截面图方面, 和 Gupta 方法相比, 相图边界理论的方法也有其特点. 把这两种方法结合起来应用, 可能更为有益.

在相图中相邻相区及其边界的关系方面, Palat-



nik-Landau 的相区接触定律和 Gupta 用交叉 ZPF 线构筑多元水平截面图的方法是国际相图界应用得最多的两个工作, 而相图边界理论与它们相比, 确有许多优点或特点. 因此, 相图边界理论是一个有一定意义的基本性质的理论.

## 参 考 文 献

- 1 Schreinemakers, F A H. Proc K Akad Wetenschappen Amsterdam (Section of Sciences), 1915, 18, 116
- 2 赵慕愚, 宋利珠. 相图的边界理论及其应用, 北京: 科学出版社, 2004
- 3 Palatnik L S, Landau A I. Phase Equilibria in Multicomponent Systems. New York: Holt, Rinehart and Winston, Inc, 1964
- 4 Rhines F N. Phase Diagrams in Metallurgy. New York: McGrawhill, 1956
- 5 Gupta H, Morral J E, Nowotny H. Constructing multicomponent phase diagrams by overlapping ZPF lines. Scripta Metallurgica, 1986, 20: 889~894 [\[DOI\]](#)
- 6 赵慕愚. 对应关系定理及其推论在温度、压强、组成均可变化的多元相图的应用. 中国科学, B 辑, 1982, 6: 540~547
- 7 Zhao M Y, Xiao P. The principles of calculation of high pressure multicomponent phase diagrams. High Pressures-High Temperatures, 1987, 19: 513~518
- 8 Zhou W Y, Shen Z Y, Zhao M Y. Calculation of high pressure phase diagrams of binary system. J Less Common Metals, 1990, 160: 237~245 [\[DOI\]](#)
- 9 Zhao M Y, Zhou W Y, Song L Z. Calculation of high pressure phase diagrams of alloy systems. J Phys Chem Solid, 1992, 51: 921 [\[DOI\]](#)
- 10 Zhou W Y, Shen Z Y, Zhao M Y. Optimization of thermodynamic properties and calculation of phase diagrams for the Cd-Sn system at high pressure. High Pressures-High Temperatures, 1992, 24: 511~518
- 11 Zhou W Y, Shen Z Y, Zhao M Y. The determination of high pressure vertical sections of Cd-Pb-Sn ternary system. High Pressures-High Temperatures, 1988, 20: 561
- 12 Song L Z, Hua Y, Zhao M Y. Determination of the phase diagram of the Cd-Sn(0.2)-Zn ternary system at high pressure. J Alloys and Components, 1992, 187: 137 [\[DOI\]](#)
- 13 赵慕愚, 王子忱, 肖 平. 应用相图边界理论勾画多元恒温截面相图. 高等学校化学学报, 1990, 11(6): 622~627