

第四章 材料化学热力学

热力学：根据实验结果综合整理而形成的系统理论，
是一种唯现象的宏观理论，具有高度的可靠性和普遍性。

热力学特点：

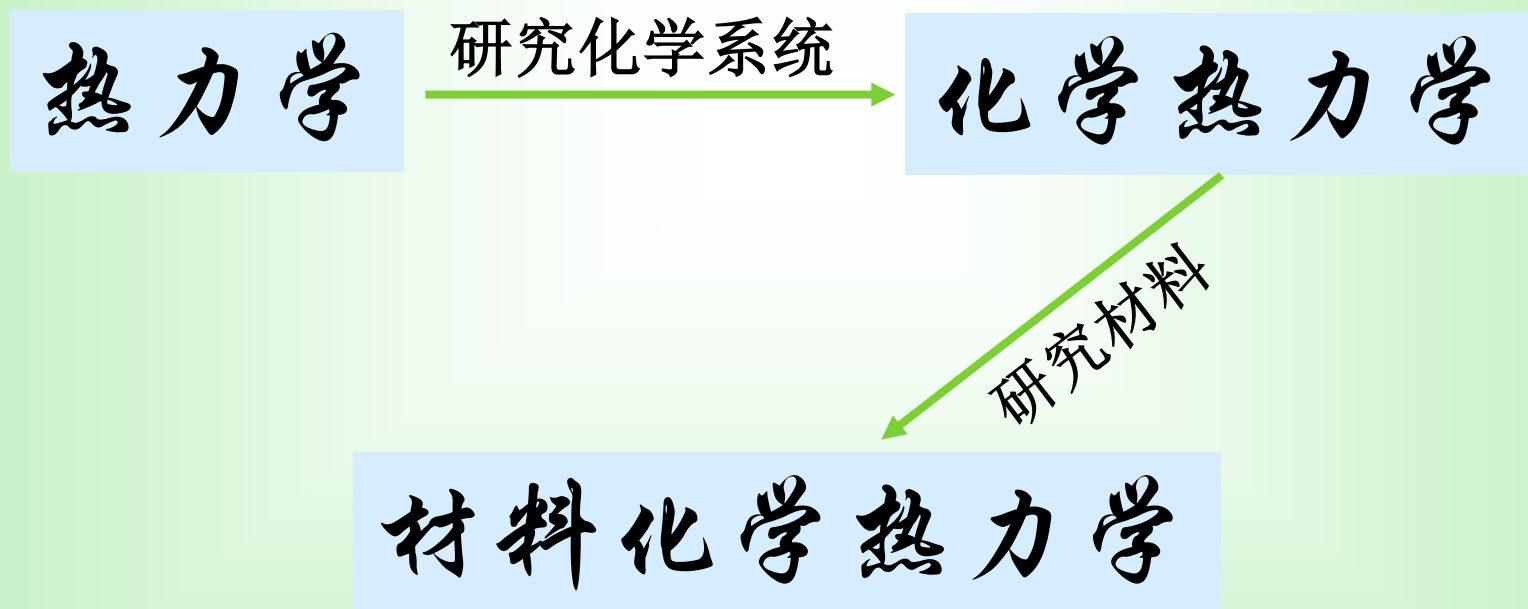
- 不涉及无机的微观结构和微观粒子的相互作用；
- 不涉及特殊物质的具体性质；
- 研究能量及其转化的理论；
- 从能量转化的观点研究物质的热性质；
- 阐明能量从一种形式转换成另一种形式时应遵循的宏观规律。

化学热力学：

用热力学原理和实验技术研究**化学系统**的宏观性质和行为的学科，
主要研究化学系统在各种条件下的物理过程及化学变化伴随着能量转化所遵循的规律，从而对**系统的性质和行为、过程的方向和限度**做出判断。

材料化学热力学：

研究材料的各种变化过程中的能量转化关系以及过程进行的方向和限度，是化学热力学在材料科学中的具体运用。



主要内容

- 化学热力学基础及应用
- 材料界面热力学
- 相图及应用

学习目的

- 体会化学热力学在材料研究中的一些运用
- 掌握界面热力学与材料性质的关系
- 能解读分析材料工艺中碰到的各种相图

4.1 化学热力学基础及应用

- 内能
- 焓
- 熵
- 吉布斯自由能
- 反应的方向和进行的限度

4.1.1 化学热力学回顾

(1) 内能 (U)

内能 = 粒子的微观动能 + 粒子的微观势能

- 动能源于粒子的运动，包括移动、旋转和振动。
- 势能与材料的结构相关，存储于化学键中，随原子或离子之间的距离变化而变化。

内能的特点：

内能属于状态函数，其值与状态有关，而与达到状态的过程无关。

体系的总能量 $E =$ 内能 + 宏观动能 + 宏观势能

热力学体系中，可忽略

体系状态变化，伴随着能量的变化，能量的变化源于两方面：一是体系从环境中吸收热量 Q ，二是体系对环境做功 $-W$ ；根据能量守恒：

$$\Delta U = Q - W$$

- **热力学第一定律**——能量具有各种不同的形式，能够从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，而在转化及传递中，能量的总量保持不变。
- 体系做功通常是源于一定压力下体积发生的变化，即压力体积功（ pV ），对于凝聚态封闭体系：

$$\Delta U = Q$$

$$W = \Delta(pV) = 0$$

其微分形式：

$$dU = dQ$$

(2) 焓 (H)

焓是状态函数，定义为体系的内能 U 与体积功 pV 之和。

$$H = U + pV$$

从一个状态到另一个状态时焓和内能的变化，

$$dH = dU + d(pV)$$

对于凝聚态的密封体系， $d(pV)$ 项可以忽略，

$$dH = \delta Q$$

其积分形式为：

$$\Delta H = Q$$



凝聚态
封闭体系

(3) 熵 (S)

——可逆过程热效应 (Q_R) 与绝对温度的比值:

$$S = \frac{Q_R}{T}$$

其微分形式为: $dS = \frac{\delta Q_R}{T}$

- **热力学第二定律**——任何自发变化过程始终伴随着隔离体系的总熵值的增加。
- **热力学第三定律**——在绝对零度时, 任何纯物质的完整晶体的熵都等于零。

一种物质在标准状态下的绝对熵称为标准熵, 用 S^\ominus 表示

$$\Delta S = S_{298\text{K}} - S_{0\text{K}} = S^\ominus$$

(4) 自由能

材料研究中最有用的一个状态函数是吉布斯自由能，等温等压下吉布斯自由能G定义为：

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS$$

吉布斯自由能的变化 (ΔG) 的表达式： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

——在任何自发变化过程中，自由能总是减少的

$\Delta G < 0$ ，过程能自发进行；

$\Delta G > 0$ ，过程不能自发进行；

$\Delta G = 0$ ，过程处于平衡状态。

当反应自由能减少并趋于零时，化学反应平衡常数：

$$\ln K = -\Delta G^\theta / RT$$

(5) 化学势 (μ)

等温等压条件下增加1 mol的物质时系统的吉布斯自由能的增加量。某一物质*i*的化学势 μ_i 可表达为吉布斯自由能*G*对该物质的摩尔数 n_i 的偏微分：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

- 化学势还可以表达成另外两个热力学变量的偏微分，即：

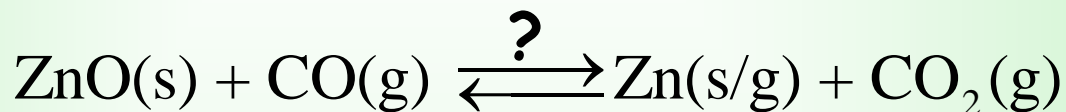
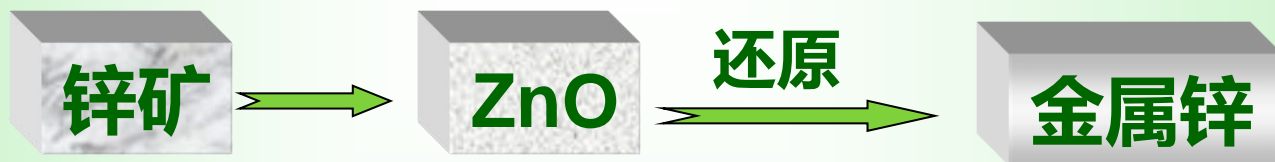
$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_j}$$

这几个偏微分是等效的，都代表物质*i*的化学势。*G*, *H*和*U*都是度量性质或广延性质的热力学变量，而化学势则是强度变量，与物质的含量无关。

4.1.2 化学热力学在材料研究中的应用



例：冶金工艺——金属锌的冶炼



$$\Delta H_{300\text{K}}^{\theta} = 65.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{1200\text{K}}^{\theta} = 180.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{300\text{K}}^{\theta} = 13.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{1200\text{K}}^{\theta} = 288.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{\theta} = \Delta H^{\theta} - T\Delta S^{\theta}$$

不可行 \leftarrow

$$\Delta G_{300\text{K}}^{\theta} = 60.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{1200\text{K}}^{\theta} = -165.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

\rightarrow 可行

300K

$$\ln K_p = \frac{-60.89 \times 10^3}{8.314 \times 300} = -24.41$$

$$K_p = 2.512 \times 10^{-11}$$

1200K

$$\ln K_p = \frac{-(-165.42 \times 10^3)}{8.314 \times 1200} = 16.59$$

$$K_p = 1.574 \times 10^7$$

向右进行良好

4.1.2.3 埃灵罕姆图的应用

1944年，埃灵罕姆通过实验测定了一系列金属在不同温度下的氧化过程的 ΔG^θ ，并作出了 ΔG^θ - T 关系图（称为埃灵罕姆图）。

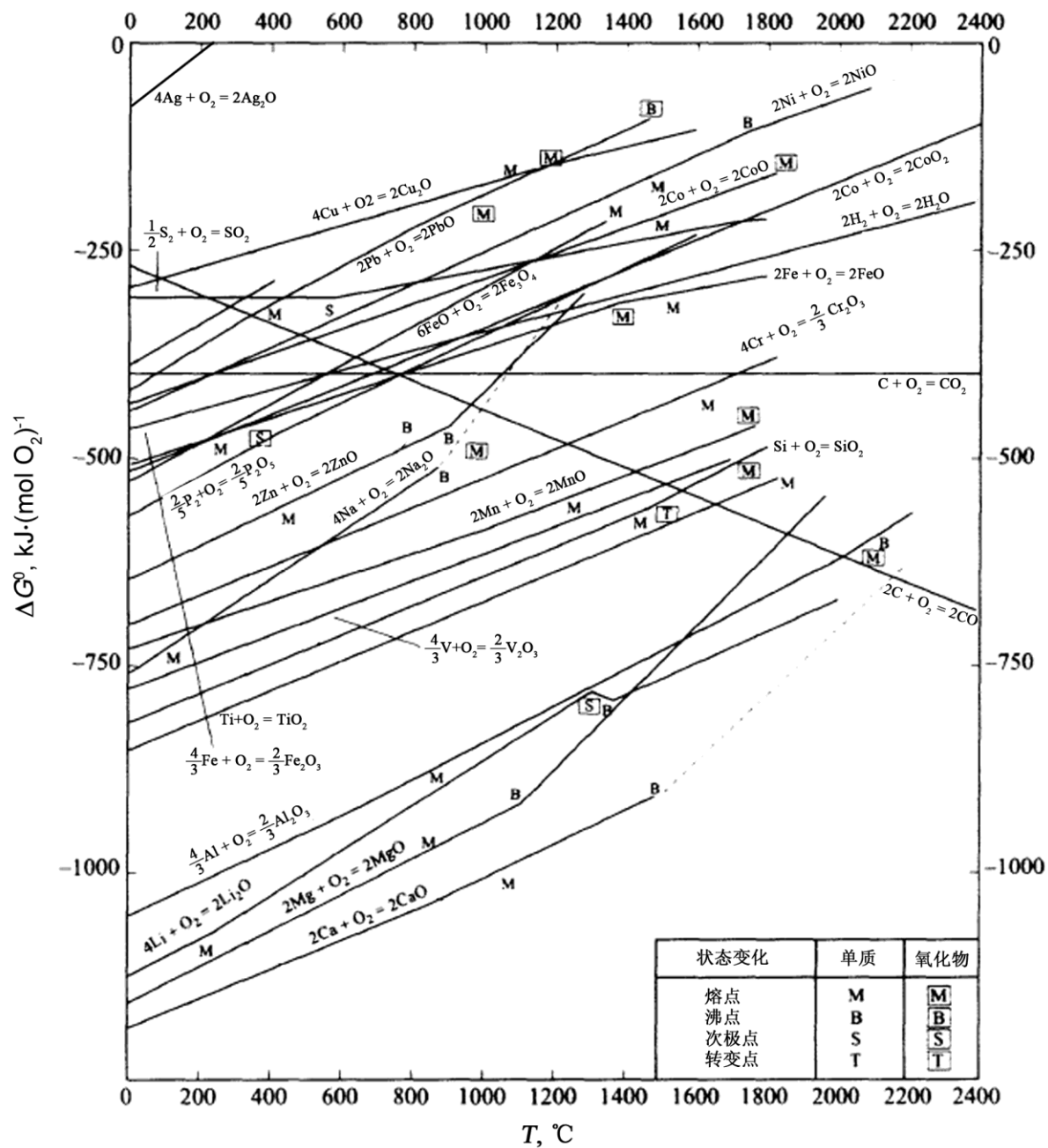
- 埃灵罕姆图—— ΔG^θ - T 关系图
- ΔG^θ - T 为近似线性关系

$$\Delta G^\theta = A + BT$$

式中， A, B 为常数。



$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta$$

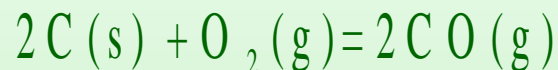


ΔG^0 - T 线的斜率:

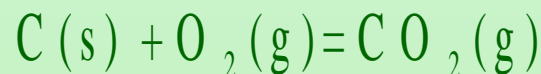
- 氧化过程气体数目减少, 则 $\Delta S^0 < 0$, $(-\Delta S^0) > 0$, 斜率为正。



- 氧化过程气体数目增加, 则 $\Delta S^0 > 0$, $(-\Delta S^0) < 0$, 斜率为负。



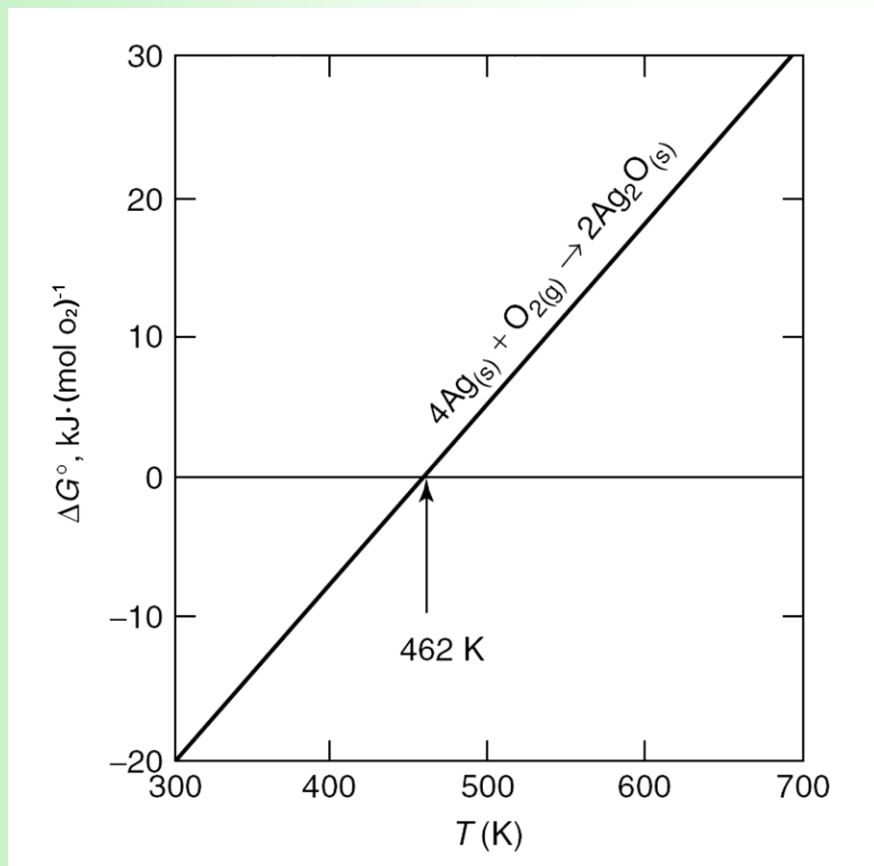
- 氧化过程气体数目不变, 则 $\Delta S^0 = 0$, $(-\Delta S^0) = 0$, 斜率为零, 即 ΔG^0 几乎与温度无关。



埃灵罕姆图的应用

- 利用埃灵罕姆图，可在很宽的温度范围内研究各种材料的热力学性质及氧化还原性质，为材料的制备和使用以及新材料的研究开发提供依据和参数。

(1) 氧化物生成平衡及控制



$$\Delta G^0 = -RT \ln P_{\text{O}_2}^{-1}$$



$$P_{\text{O}_2,eqT}$$

温度 T 下的平衡压力



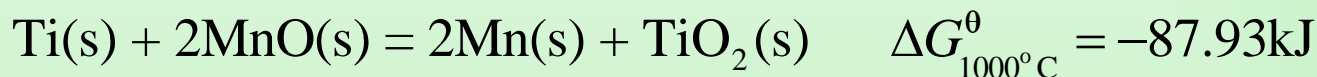
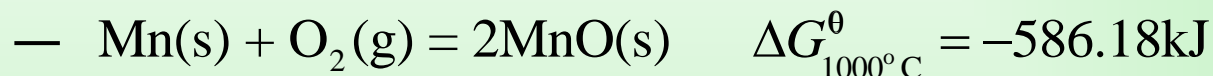
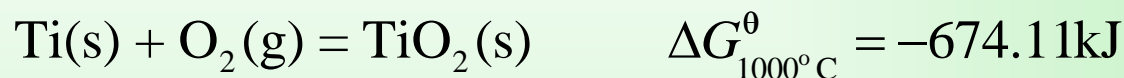
在一定温度下，通过调节氧气压，就可控制反应进行的方向

(2) 氧化物稳定性比较

- ΔG^0 - T 曲线越在下方，金属氧化物的 ΔG^0 负值越大，其稳定性也就越高。
- 在给定温度下，位于下方的 ΔG^0 - T 曲线所对应的元素能使上方 ΔG^0 - T 线的金属氧化物还原。
 - 位于 H_2O 生成线上方的金属氧化物都可被氢还原。
- 所研究的氧化还原反应两条直线之间的距离在给定温度下就代表了反应的标准自由能变 ΔG^0 。

例：TiO₂与MnO的比较

- TiO₂生成线位于MnO生成线的下方，即表明前者的稳定性大于后者。
- 1000 °C下两条氧化物生成线之间的距离：



$\Delta G^\theta < 0$ ，因此标准状态下纯金属Ti可还原MnO。

(3) 还原能力的相互反转

- 当两根氧化物生成线在某特定温度相交时，则两个元素的相对还原能力便相互反转。

例：MgO线与Al₂O₃线在1550 °C相交，
在低于交点温度（1550 °C）时，Mg可使Al₂O₃还原；
高于1550 °C 时，Al将还原MgO，温度越高，越容易还原。

- 由于CO生成线斜率为负，随着温度升高， ΔG^0 越负，CO稳定性越高。
 - 只要温度足够高，图中出现的氧化物均可被还原。
 - 高温下碳几乎能够还原所有金属氧化物，生成金属单质和CO。

4.2 材料界面热力学

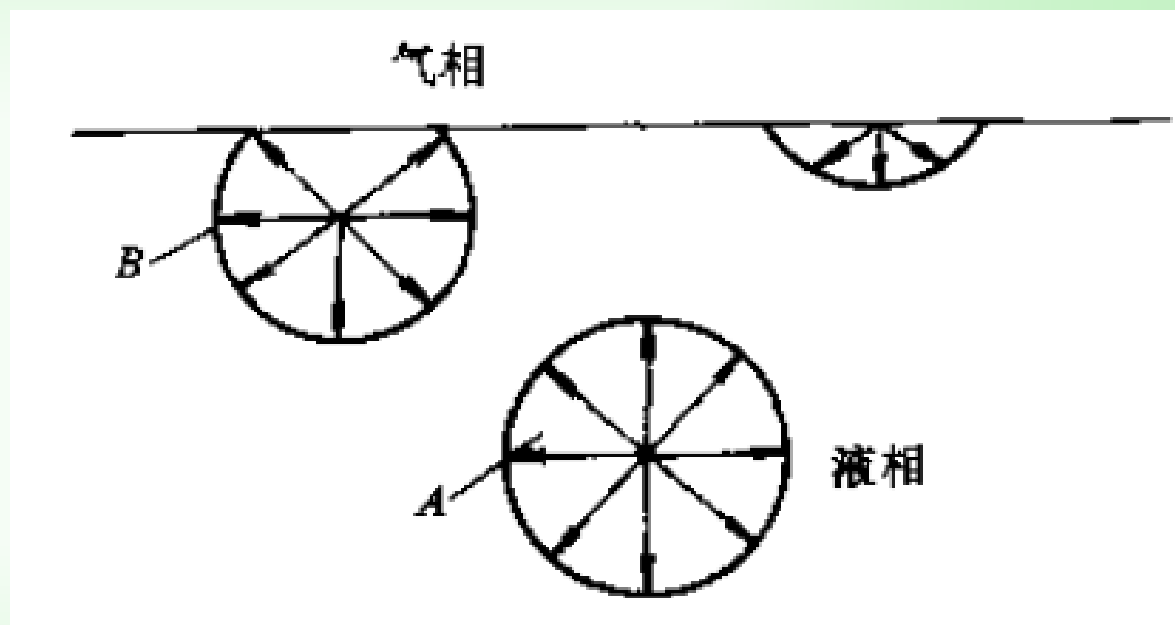
- **材料的界面**：材料与另一相接触的交界面。
若所接触的相为气体，这种界面通常称**表面**。
- 界面层通常包含几个原子层厚的区域，**原子排列和化学成分不同于内部**。
- 固体材料界面的热力学性质必须与材料内部区别开来考虑。

本节知识点:

- 表面张力和表面能
- 润湿和接触角
- 弯曲表面热力学
- 固体表面的吸附

4.2.1 表面张力和表面能

表面功:形成新表面的过程中所作的功。
非体积功。

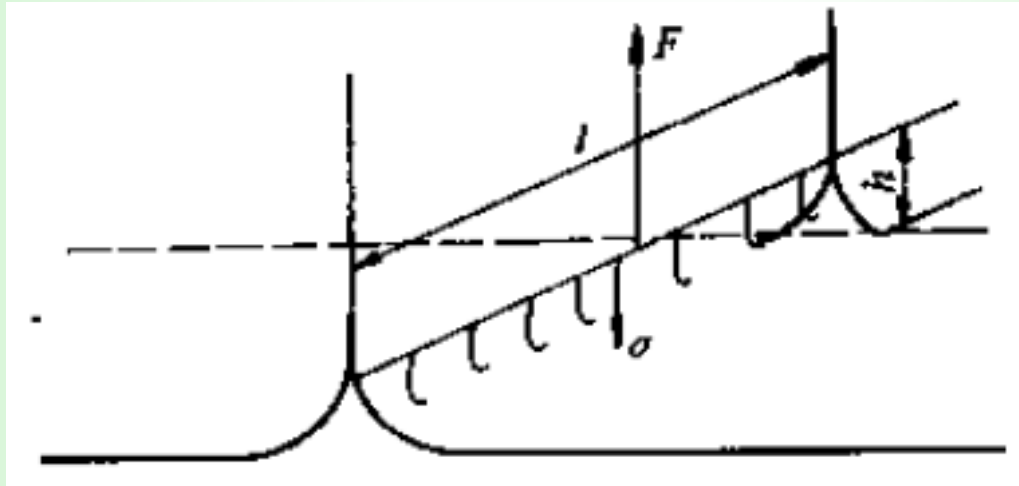


表面能 (比表面能): 在定压、定温和组成不变时, 每增加单位面积所导致的吉布斯自由能的变化, **比表面吉布斯自由能, 比表面自由能, s, g , 单位 J/m^2**

表面张力

紧张的液体表面收缩力

方向：切于液面而垂直于作用线。



- 如果液体是平面，表面张力就在这个平面上；
- 如果液体是曲面，表面张力就在这个曲面的切面上。

影响表面张力的因素

A. 物质的本性

- 表面张力是物质分子间相互作用力的结果。
- 分子间作用力越大，相应的表面张力也越大。
- 化学键越强，表面张力越大。

表 5-1 某些物质在液态时的表面张力

	氯	四氯化碳	水	氯化钠	水玻璃	氧化铁	三氧化铝	银	铜	铂
温度/℃	-30	20	20	803	1000	1427	2080	1100	1083	1773.5
$\sigma/10^3\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	25.56	26.8	72.75	113.8	250	582	700	878.5	1300	1800

金属键的物质 (Cu, Ag) > 离子键的物质 (氧化物熔体和熔盐)
> 极性共价键的物质 (水) > 非极性共价键的物质 (氯)

影响表面张力的因素

B. 接触相的性质

由于表面张力是两相交界面上的分子受到不均衡的力场所引起的，所以，当同一种物质与不同性质的其他物质接触时，表面层分子所处的力场不同，致使表面张力有显著差异。（界面张力）

表 5-2 20℃ 时不同物质相接触时的表面张力

物质 A	物质 B	$\sigma/10^3\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	物质 A	物质 B	$\sigma/10^3\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
水	苯	35.0	汞	水	415.0
	四氯化碳	45.0		乙醇	389.0
	乙醚	10.7		苯	357.0

C. 温度

表 5-3 不同温度下液体的表面张力 ($\sigma/10^3\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)

温度/℃	0	20	40	60	80	100
水	75.64	72.88	69.56	66.18	62.61	58.85
乙醇	24.05	22.27	20.60	19.01	—	—
丙酮	26.2	23.7	21.2	18.6	16.2	—
四氯化碳	—	26.8	24.3	21.9	—	—
苯	31.6	28.9	26.3	23.7	21.3	—

温度升高会导致液体分子间距离增大而作用力减小，因而表面张力下降。

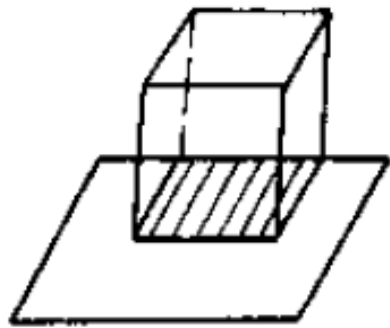
纯液体的表面张力与温度具有如下经验公式：

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^n$$

4.2.2 润湿和接触角

润湿:固体与液体接触时所发生的一种表面现象，属于固液界面行为，是指固体表面上的一种液体取代另一种与之不想混溶流体的过程。

润湿属于固-液界面行为，可分为：**沾湿**、**铺展**和**浸湿**



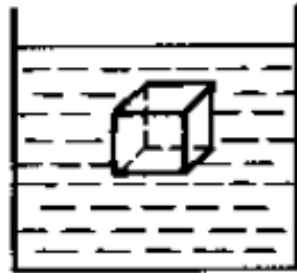
a)

附着润湿



b)

铺展润湿



c)

浸入润湿

润湿功: 拆开单位面积润湿着的界面所需的功。

润湿功大小与润湿的牢固程度。

润湿程度的度量标准——接触角

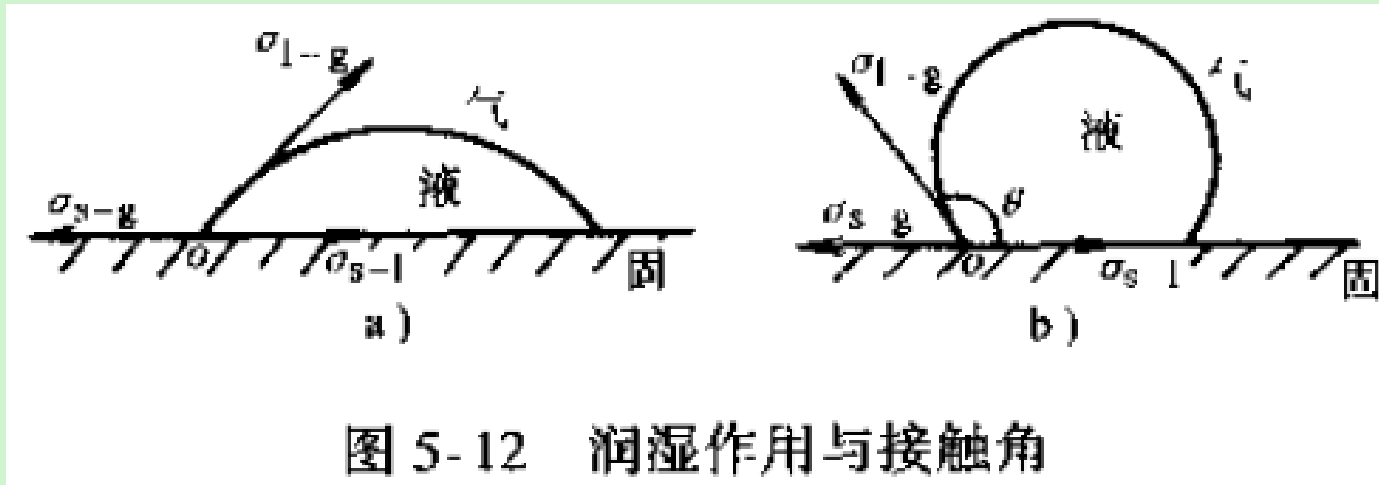


图 5-12 润湿作用与接触角

杨氏方程
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{g-s} - \gamma_{l-s}}{\gamma_{g-l}}$$

θ 称为接触角，是指三个相界面的交点 O 处包括液体在内的两界面切线之间的夹角。

- θ 角越小，液体在固体上铺展得越平，润湿性能越好；
- θ 角越大，润湿性能越差。所以 θ 也称为润湿角。

固体材料的表面润湿问题

- 固体的表面自由能（又称表面张力）越大，越易被一些液体所润湿。
- 对液体来说，一般液体的表面张力（除液态汞外）都在100 mN/m以下。
- ✓ 一类是高能表面，例如常见的金属及其氧化物、硫化物、无机盐等，为一般液体润湿；
- ✓ 一类是低能表面，包括一般的有机固体及高聚物，它们的表面自由焓与液体大致相当，约在 $25-100\text{mJ/m}^2$ 左右，它们的润湿性能与液-固两相的表面组成与性质密切相关。
- 对于固体表面来说，一般按其自由能的大小可以分为亲水及疏水两大类。较为常见的亲水表面有玻璃、金属等；疏水/亲油的表面有聚烯烃、硅等；疏水/疏油的表面有聚四氟乙烯（特氟龙）等。

4.2.3 弯曲表面热力学

1. 弯曲液面的附加压力——拉普拉斯方程

表面弯曲的液体在表面张力的作用下，表面上承受着一定的附加压力。

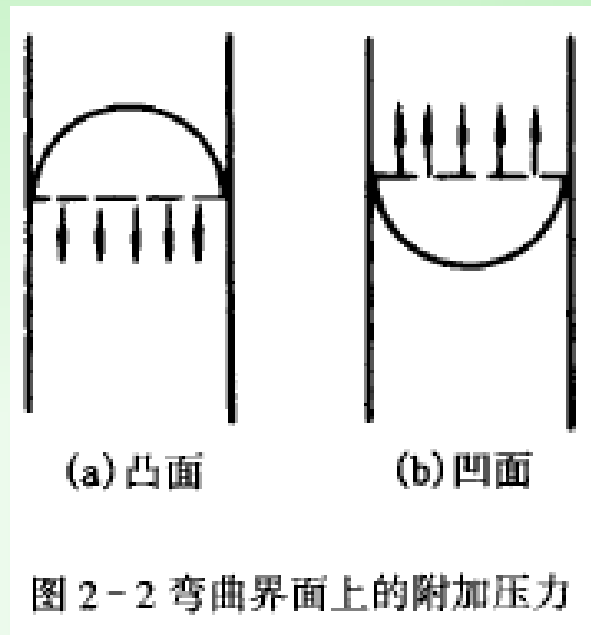


图 2-2 弯曲界面上的附加压力

在两根玻璃毛细管中，

(a)中储汞，呈凸面，在凸面与毛细管壁的交界线上作用的表面张力指向液体内部；

(b)中储水，呈凹面，在交界线上作用的表面张力指向液体上方。

2. 毛细现象

- ✓ 当毛细管浸在液体中，若液体能完全浸润管壁，则会发生毛细上升现象，液面呈凹月形。
- ✓ 反之，若液体完全不浸润管壁，则液面下降呈凸液面。

假定毛细管截面是圆周形，且管径不太大，并假定凹月面可近似看作半球形，此时不仅两个曲率半径相等，而且都等于毛细管半径 r 。

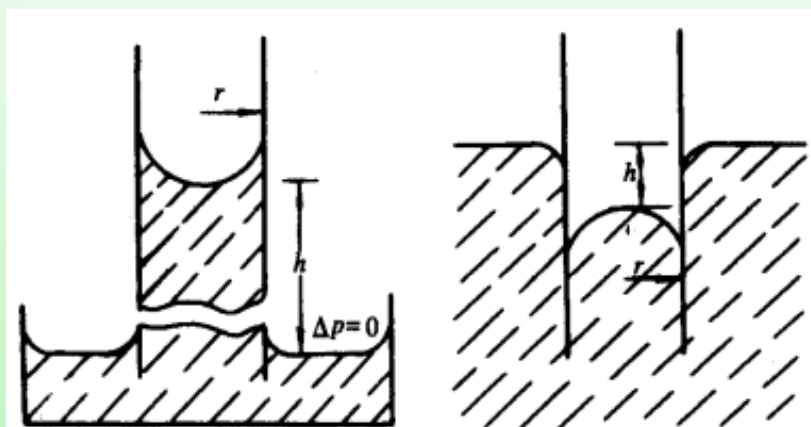


图 2-5 毛细管上升和下降现象

4.3 相平衡与相图

- **相**——在一个系统中，成分、结构相同，性能一致的均匀的组成部分。同一相内其物理性质和化学性能是均匀的。
- 不同相之间有明显的界面分开，该界面称为**相界面**。与**晶界**是不同的

相界面与晶界的区别：

- 1) 若固体材料由组成与结构均相同的同种晶粒组成，尽管各晶粒之间有界面（晶界）隔开，但它们仍属于同一种相。
- 2) 若材料是由组成与结构都不相同的的几种晶粒构成，则它们属于不同的相。

例：纯金属都是单相材料，
陶瓷材料大多为多晶多相材料。

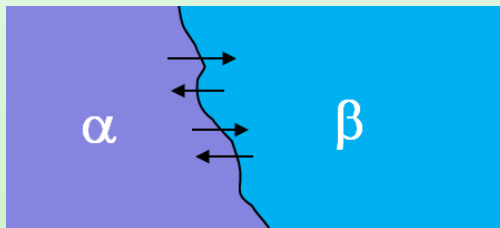


相图（平衡图或状态图）——用几何（图解）的方式来描述处于平衡状态下物质的成分、相和外界条件相互关系的示意图。

利用相图，可以了解不同成分的材料，在不同温度时的平衡条件下的状态，由哪些相组成，每个相的成分及相对含量等，还能了解材料在加热冷却过程中可能发生的转变。

4.3.1 相平衡与相律

- **组元**——系统中每一个可以单独分离出来，并能独立存在的化学纯物质。具有特定化学成分的单质或化合物。
 - 一元系或单元系、二元系、三元系
- **相平衡**——在一定的成分、温度和压力下，各组成相之间的物质转移达到了动态平衡，这时组成相的成分、数量不再变化。



- 各组元在各相中的化学势相同：

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta; \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta; \dots; \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

• 吉布斯相律

相律——处于热力学平衡状态的系统中**自由度**与**组元数**和**相数**之间的关系定律

$$f = c - p + 2$$

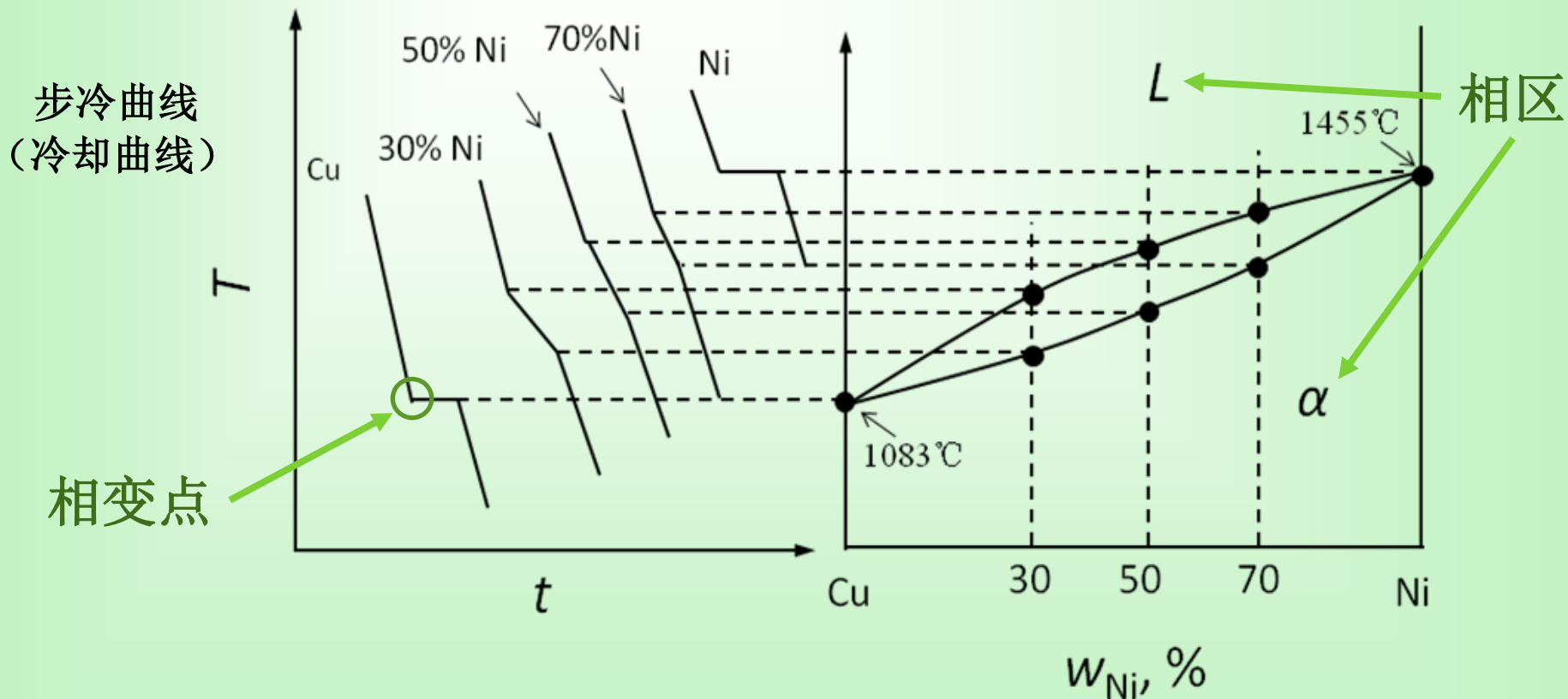
- f : 自由度数（温度、压力、组分浓度等可能影响系统平衡状态的变量中，可以在一定范围内改变而不会引起旧相消失新相产生的独立变量的数目）；
- c : 组成材料系统的独立组元数；
- p : 平衡相的数目；
- 2: 指温度和压力这两个非成分的变量

➤如果研究的系统为固态物质，可以忽略压力的影响，该值为1

➤如果电场、磁场或重力场对平衡状态有影响，2应该变为3,4,5

4.3.2 相图

4.3.2.1 相图的建立



热分析法建立相图示意图

4.3.2.2 单元系相图

只有一种组分 ($c=1$)，不存在浓度问题。

影响因素：温度和压力。

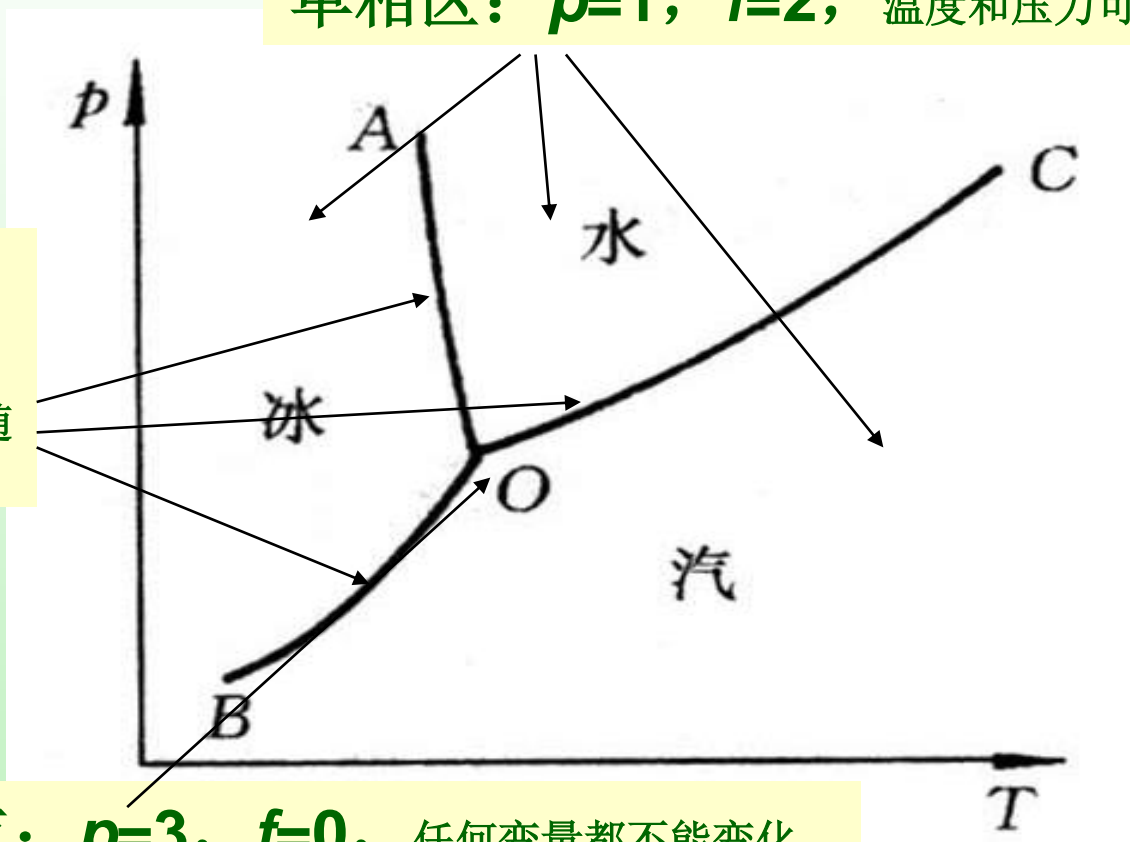
$$f = c - p + 2$$

单相区： $p=1$ ， $f=2$ ， 温度和压力可独立变化

两相共存线上：

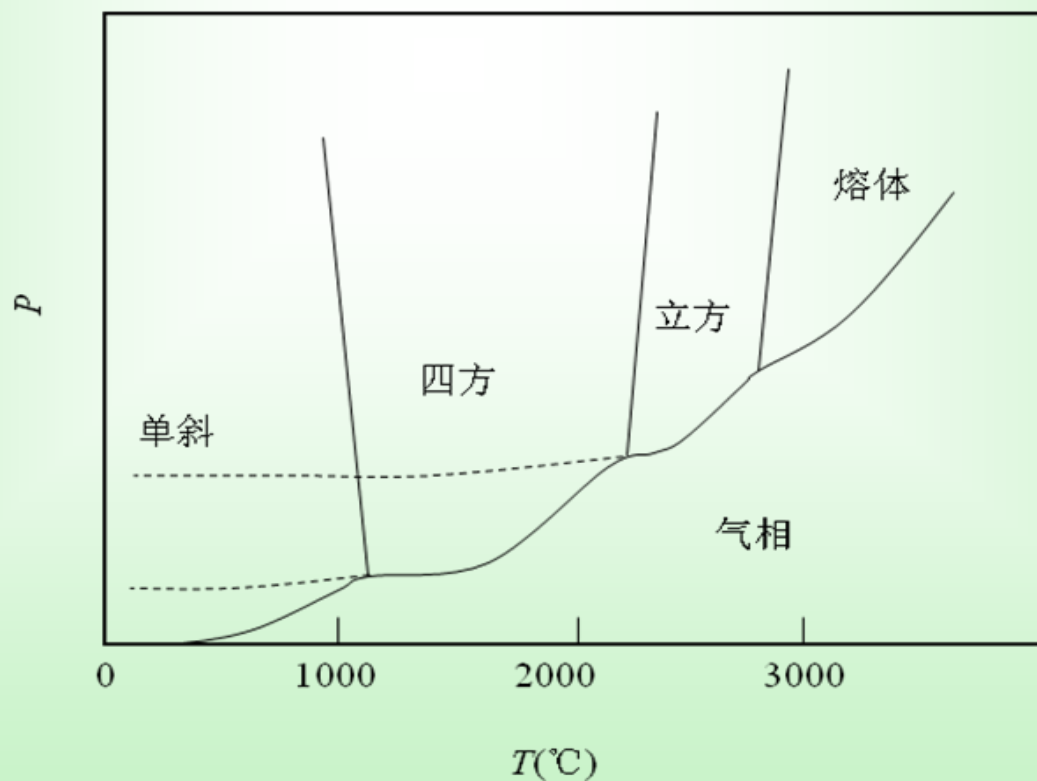
$$p=2, f=1,$$

在两相共存线上，压力随温度发生变化



三相点： $p=3$ ， $f=0$ ， 任何变量都不能变化
4,579mmHg蒸气压和0.0099°C

单组分材料的多晶转变相图



4.3.2.3 二元相图

- 有两个组元， $c=2$ ；
- 凝聚态体系（压力忽略）： $f=c-p+1=3-p$ ；
- 若 $p=1$ ，最大的自由度数 $f=3-1=2$



温度和成分

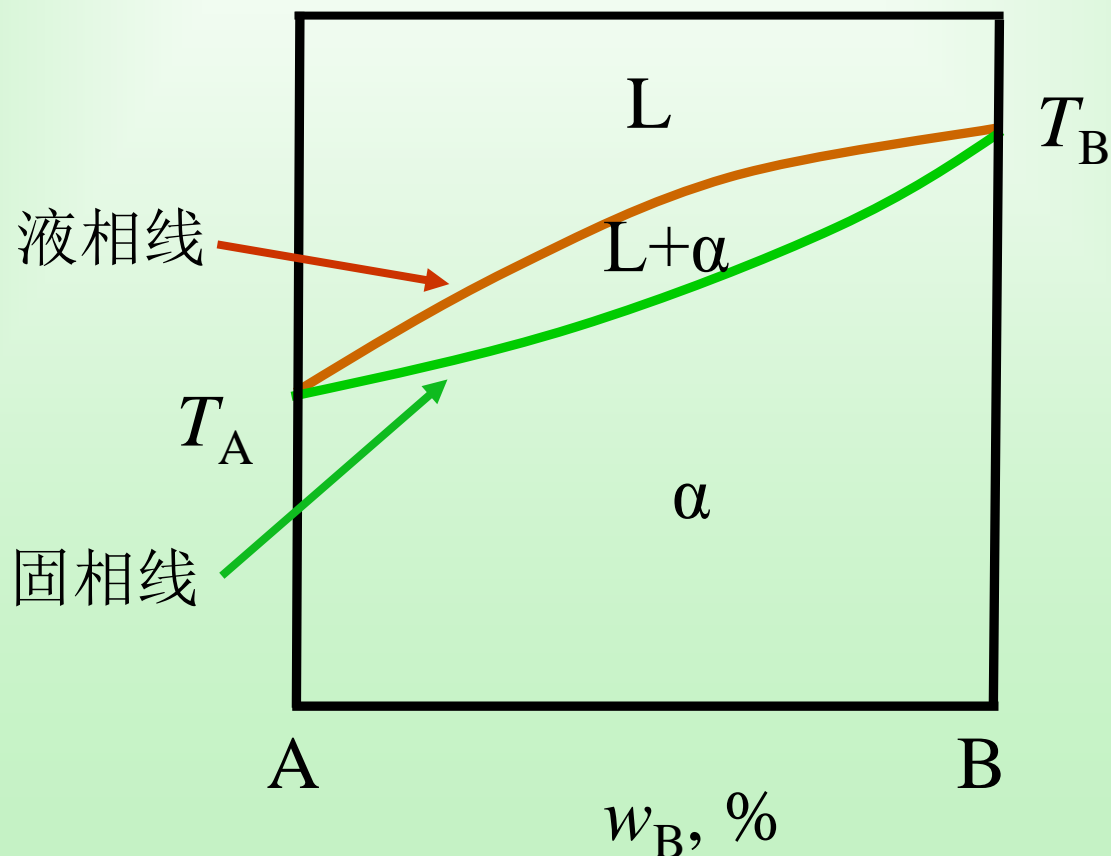
二维的平面图：

以温度和任一组元浓度为坐标轴的温度-成分图表示

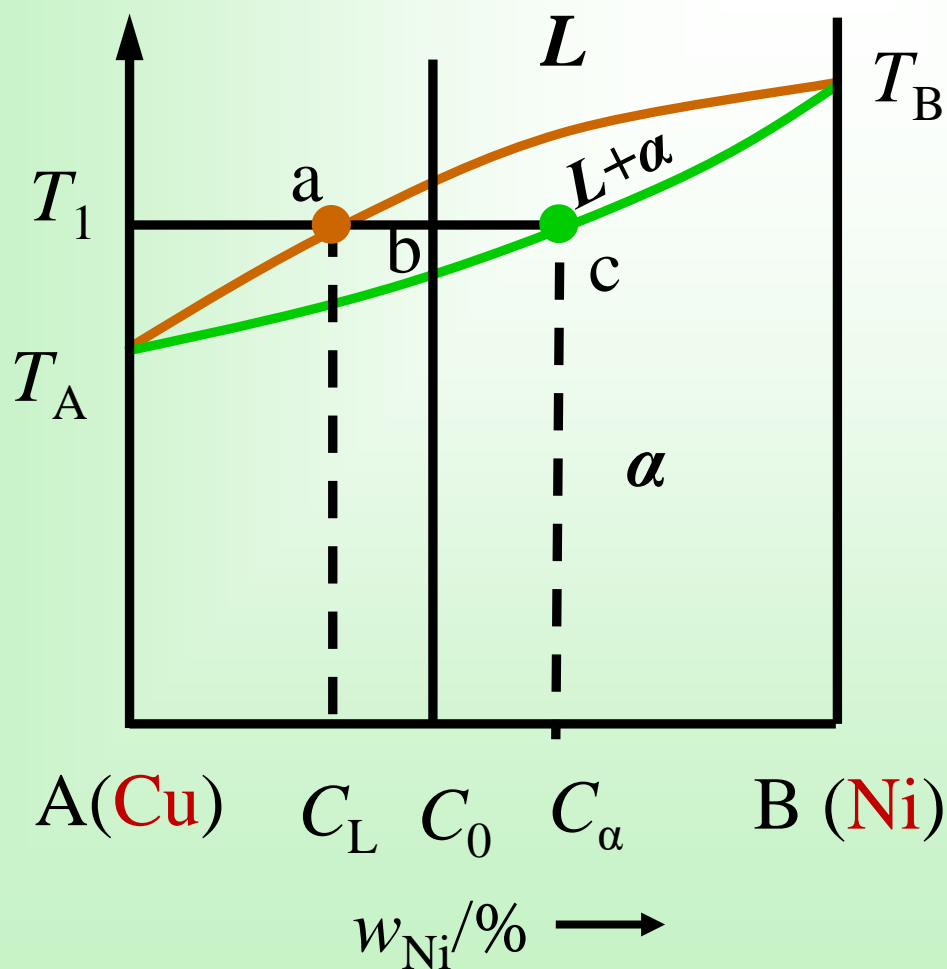
(1) 二元匀晶相图（最简单的二元相图）

- 匀晶相图——形成连续固溶体的相图

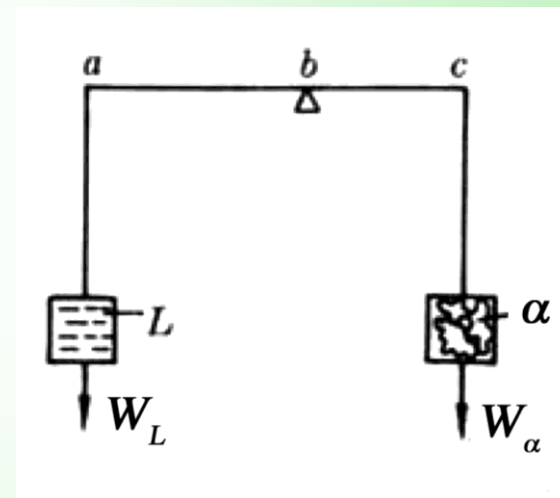
两种组元：化学性质相近、晶体结构相同、晶格常数相差不大，在液态、熔融态和固态完全互溶。



杠杆规则



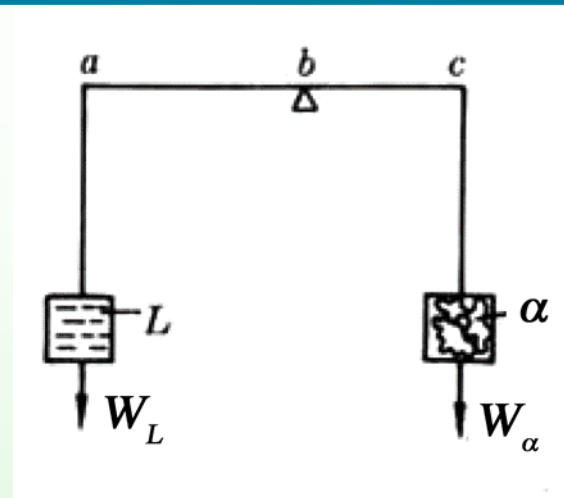
Cu-Ni相图



$$\frac{W_L}{W_\alpha} = \frac{bc}{ab} = \frac{C_\alpha - C_0}{C_0 - C_L}$$

杠杆规则推导

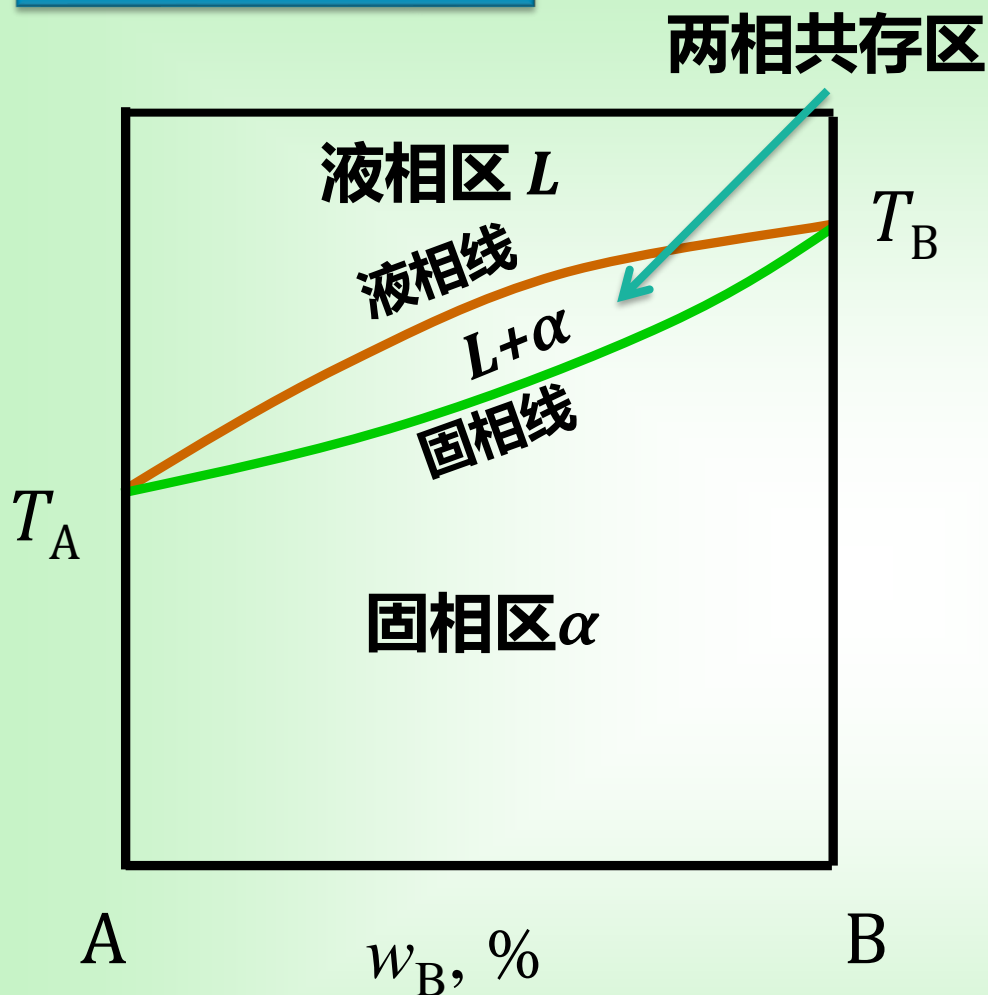
$$\begin{cases} W_L + W_\alpha = W_0 \\ W_L C_L + W_\alpha C_\alpha = W_0 \cdot C_0 \end{cases}$$



由以上两式可以得出

$$\frac{W_L}{W_\alpha} = \frac{bc}{ab} = \frac{C_\alpha - C_0}{C_0 - C_L}$$

相图分析



二元匀晶相图

2条线:

液相线、固相线

$$c=2, p=2, f=1$$

2个单相区:

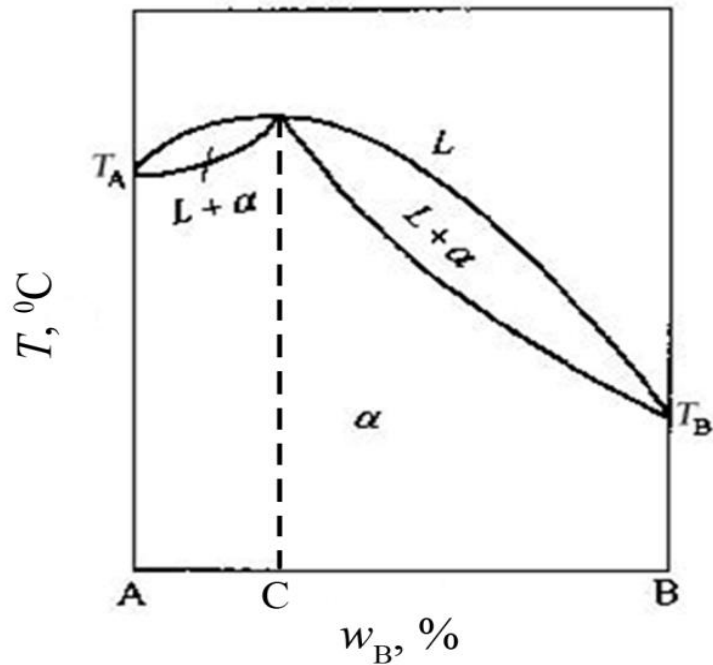
固相区、液相区

$$c=2, p=1, f=2$$

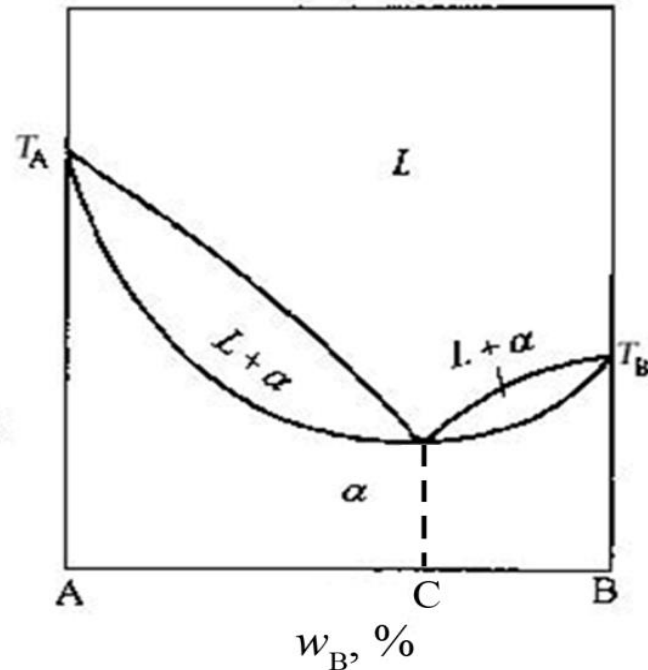
1个两相区:

$$c=2, p=2, f=1$$

有极值的匀晶相图



(a)



(b)

具有极大点

具有极小点

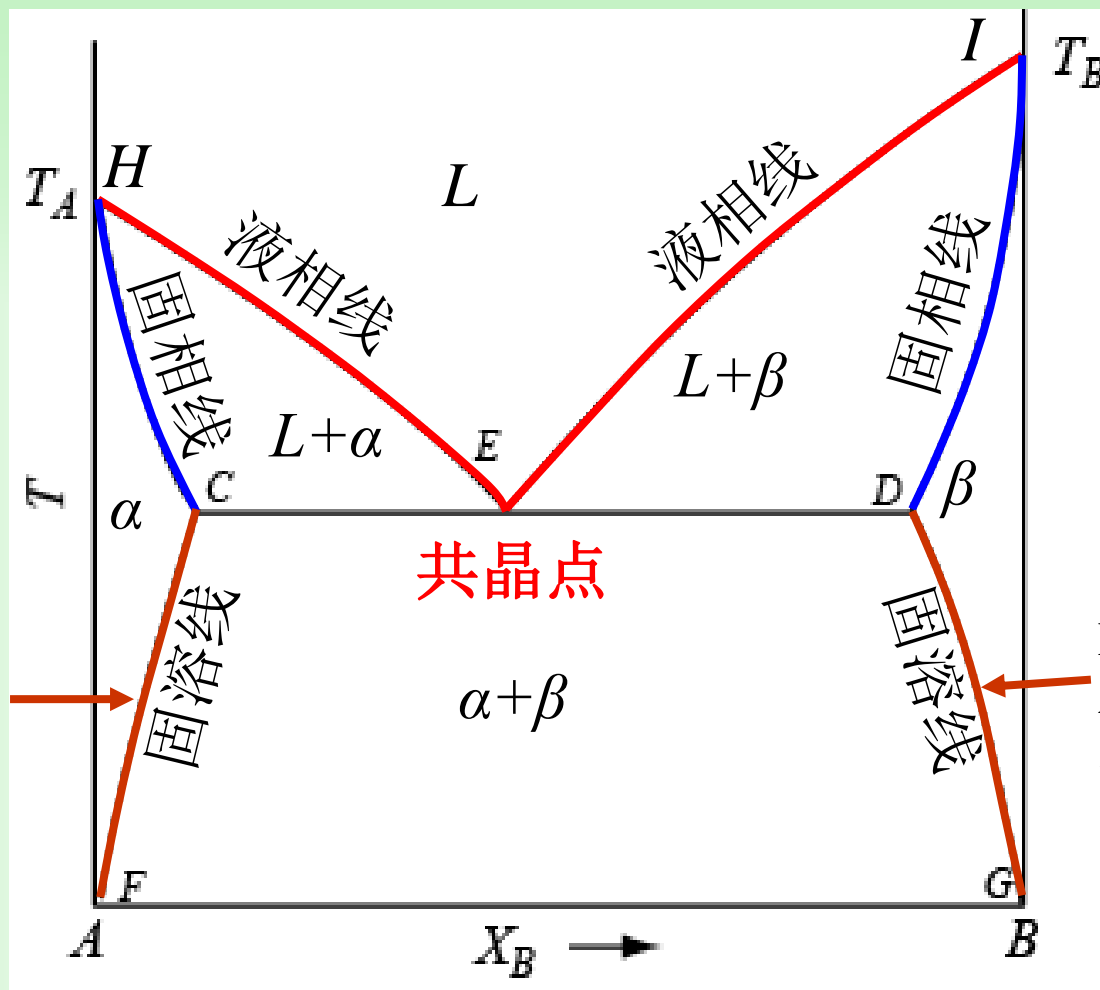
极点处，不符合相律规则，应把C合金看成特殊的组元，整个相图看作是AC和CB两个匀晶相图的组合。

(2) 二元共晶相图

——两组元（A和B）在液态可无限互溶、
固态只能部分互溶发生共晶反应时形成
的相图。

相图分析

CF线为 α 固溶体中B组元的溶解度线或固溶线



3个单相区
3个双相区

DG线为 β 固溶体中A组元的溶解度线或固溶线

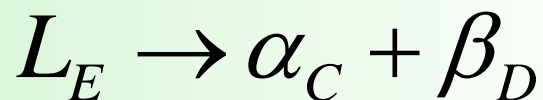
α 相：B原子溶入A基体中形成的固溶体

β 相：A原子溶入B基体中形成的固溶体

固溶线：也称固溶度曲线，反映不同温度时的溶解度变化。

共晶反应

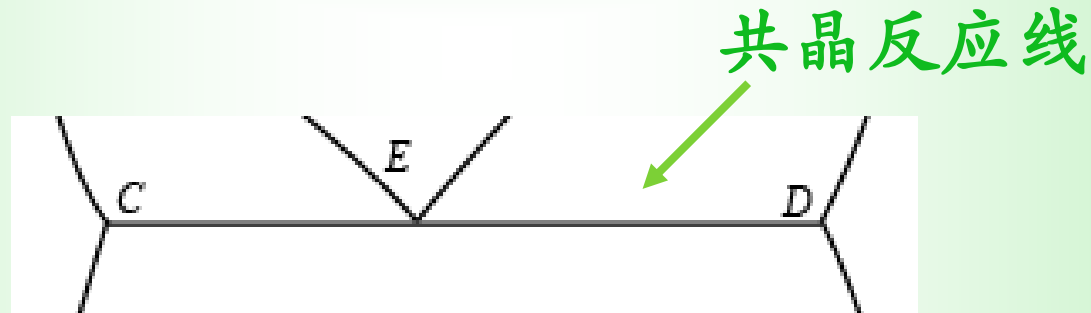
- 一个液相同时析出两种固相的反应，称为共晶反应



- 共晶反应的产物 ($\alpha_C + \beta_D$) 称为共晶体。
- 根据相律，三相平衡时有

$$f = c - p + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

- 因此三个平衡相的成分及反应温度都是确定的，在冷却曲线中出现一个平台。



- **共晶点**： α 相和 β 相同时结晶，**即低共熔点**，指在相图中由共晶成分和共晶温度确定的点（ E 点）。
- **共晶温度**：即低共熔温度，是指共晶点所对应的温度。
- **共晶成分**：即低共熔组成，是指共晶点所对应的组成。

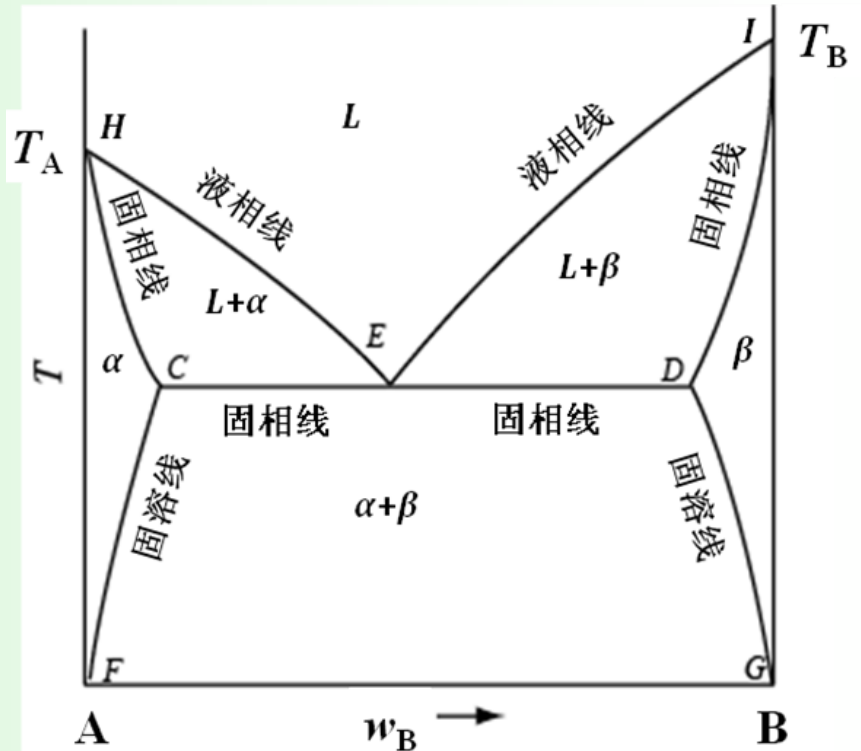
E 点的共晶反应：从组成为 C_E 的液相中同时结晶出成分为 C_C 的 α 相和成分为 C_D 的 β 相。两相的质量比 W_α/W_β 可用杠杆规则求得：

$$\frac{W_\alpha}{W_\beta} = \frac{C_D - C_E}{C_E - C_C}$$

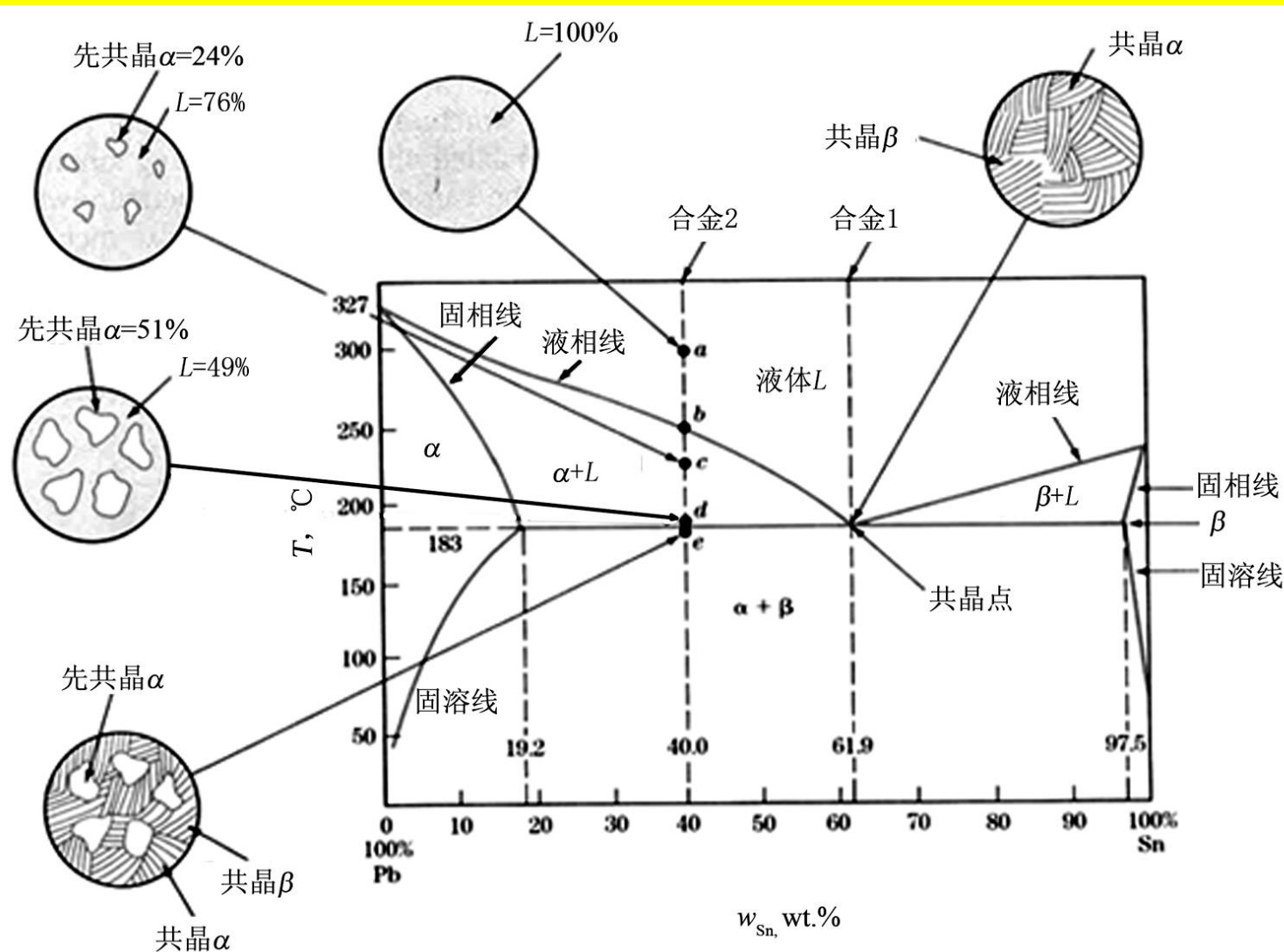
两相的百分含量为：

$$w_\alpha = \frac{C_D - C_E}{C_D - C_C} \times 100\%$$

$$w_\beta = \frac{C_E - C_C}{C_D - C_C} \times 100\%$$



实例： Pb-Sn相图



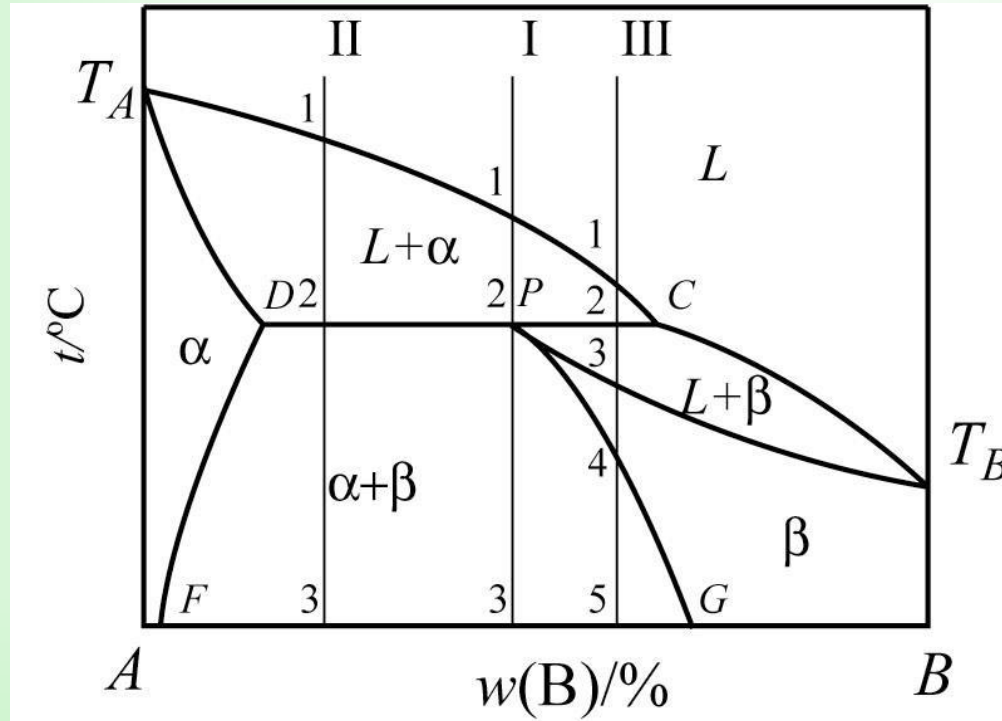
合金1共晶反应后两相百分含量：

$$w_{\alpha} = \frac{97.5 - 61.9}{97.5 - 19} \times 100\% \approx 45.4\%$$

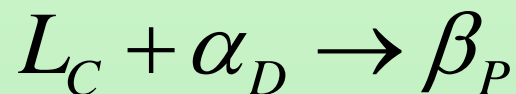
$$w_{\beta} = \frac{61.9 - 19}{97.5 - 19} \times 100\% \approx 54.6\%$$

(3) 二元包晶相图

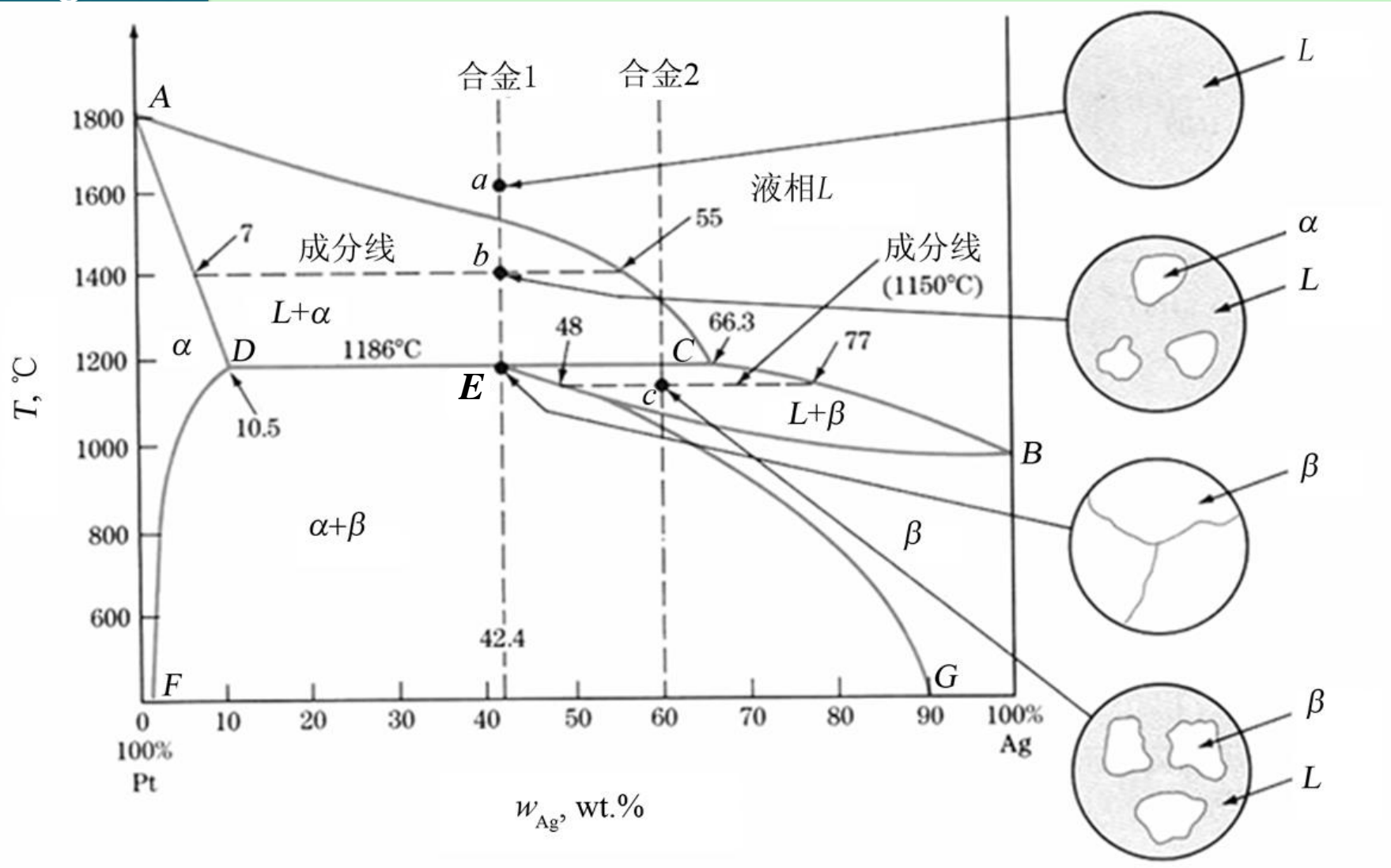
二组元组成的合金系，在液态时无限互溶且在固态时有限互溶，并发生包晶反应的相图。



包晶反应——在一定温度下，由一固定成分的液相与一个固定成分的固相作用，生成另一个成分固相的反应。

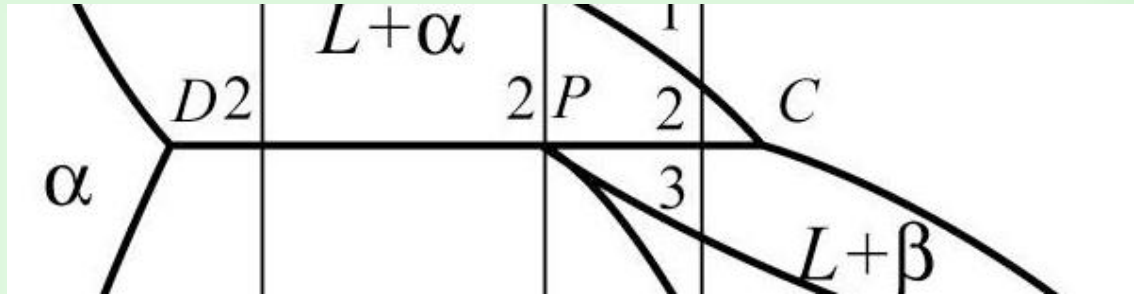


实例： Pt-Ag相图



包晶线：一条三相共存的线（ DEC ）。 E 为包晶点。

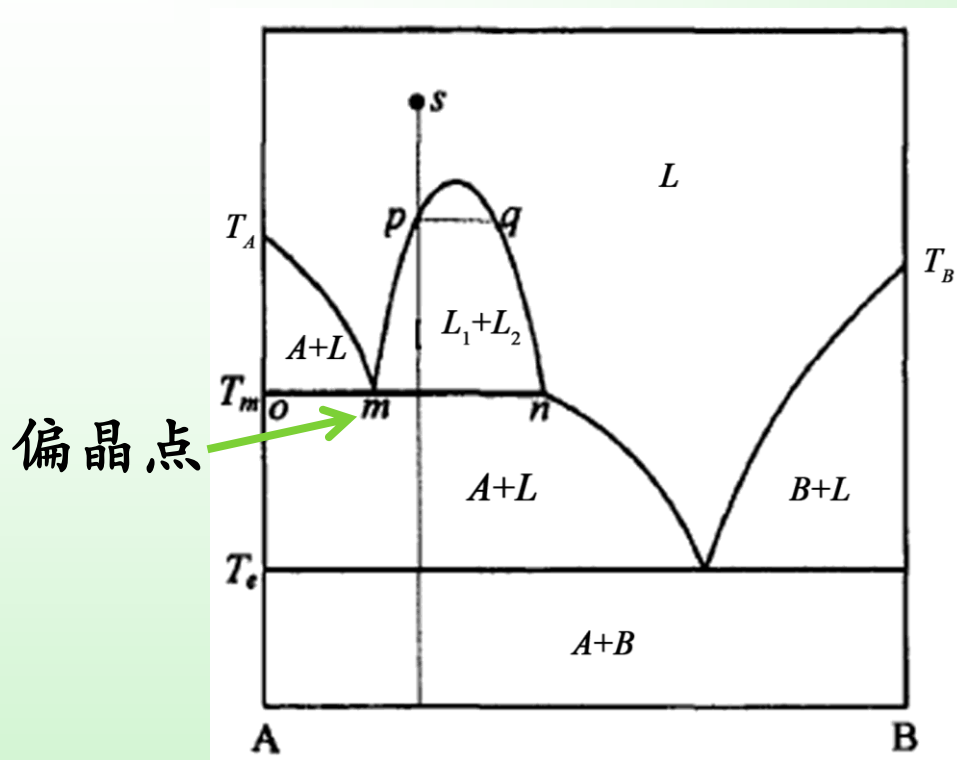
包晶反应时的相对含量计算



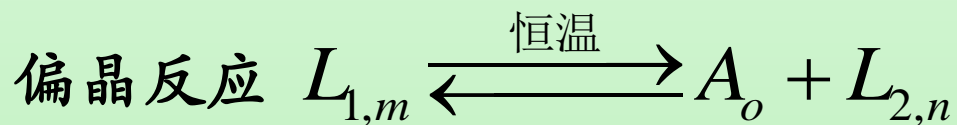
$$w_L = \frac{C_P - C_D}{C_C - C_D} \times 100\%$$

$$w_\alpha = \frac{C_C - C_P}{C_C - C_D} \times 100\%$$

(4) 二元偏晶相图

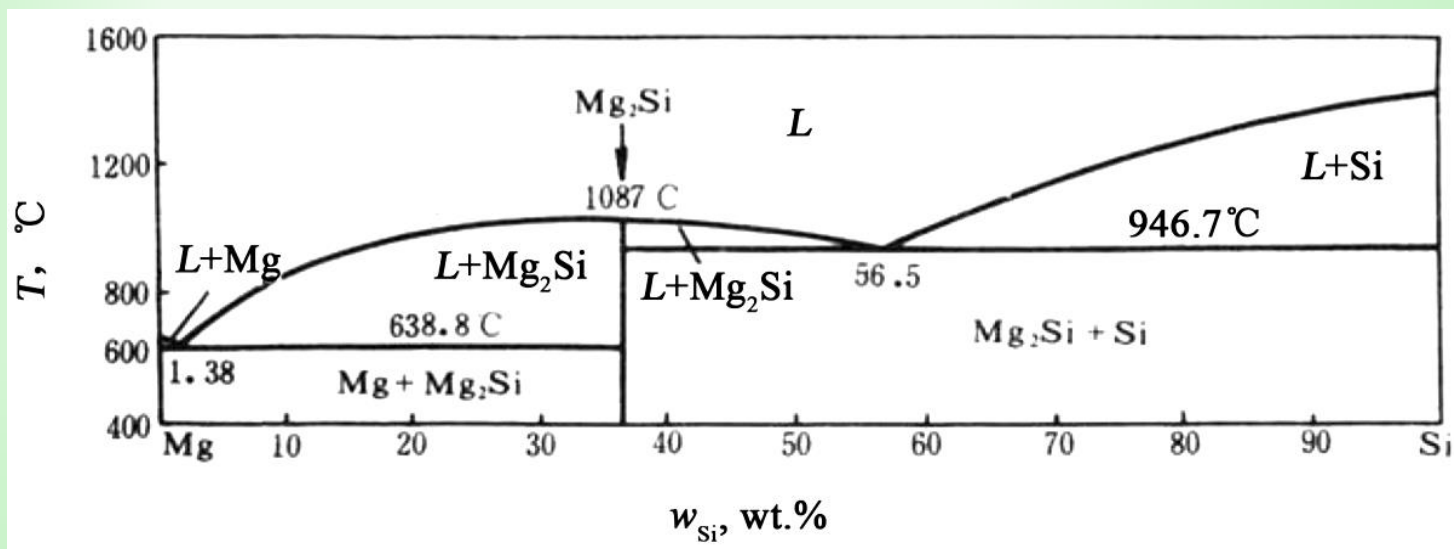


含有由两种不互溶的液体组成的两相区(L_1+L_2)



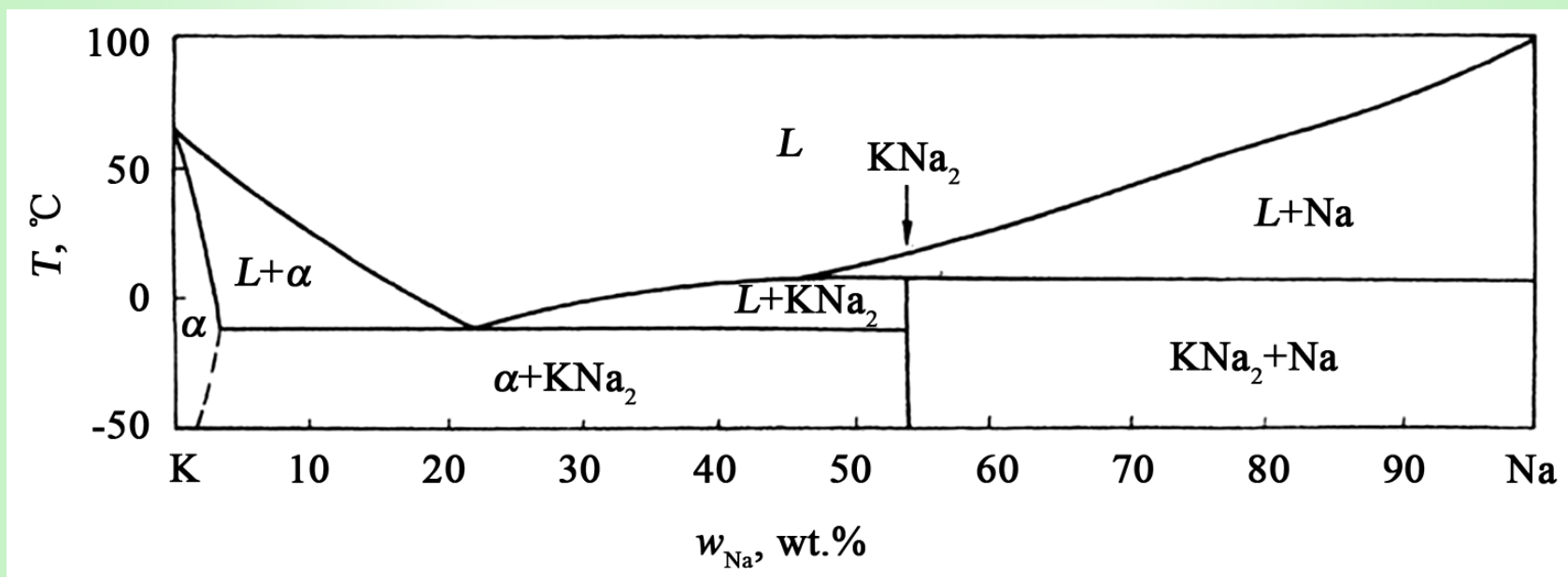
(5) 具有化合物的二元相图

- 相图中间存在化合物，故又称**中间相**。
- **稳定化合物**：有确定的熔点，可熔化成与固态相同成分液体的化合物，也称为**一致熔融化合物**



形成稳定化合物的Mg-Si相图

不稳定化合物：不能熔化成与固态相同成分的液体，当加热到一定温度时会发生分解，转变为两个相。



形成不稳定化合物的K-Na相图

(6) 二元相图的一些基本规律

1. **相区接触法则**：在二元相图中，相邻相区的相数差为1，点接触除外。例如，两个单相区之间必有一个双相区，三相平衡水平线只能与两相区相邻，而不能与单相区有线接触。
2. 在二元相图中，三相平衡一定是一条水平线，该线一定与三个单相区有点接触，其中两点在水平线的两端，另一点在水平线中间某处，三点对应于三个平衡相的成分。此外，该线一定与三个两相区相邻。
3. 两相区与单相区的分界线与水平线相交处，前者的延长线应进入另一个两相区，而不能进入单相区。

(7) 复杂二元相图的分析方法

- ① 先看清**组元**，然后找出**单相区**，分清哪些是**固溶体**，哪些是**中间相**，并注意它们存在的**温度和成分**区间。
- ② 根据相区接触法则，检查所有双相区是否填写完全并正确无误，如有疏漏，则要将其完善。
- ③ 找出所有的水平线，有水平线就意味着存在三相反应，该水平线同时表明平衡状态下发生该反应的温度。
- ④ 在各水平线上找出三个特殊点，即水平线的两个端点和靠近水平线中部的第三个点（共晶点、包晶点、共析点等）。确定中部点上方与下方的相，并分析其反应的类型，平衡相若在中部点之上，则该反应必是该相分解为另外两相；若平衡相在中部点的下面，则该相一定是反应生成相。
- ⑤ 若相图中存在稳定化合物，则可把稳定化合物看出一个组元，把复杂相图从成分是哪个划分为若干区域，化繁为简。

二元相图中的三相反应特征

恒温转变类型		反应式	相图特征
分解型 (共晶型)	共晶转变	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	共析转变	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	偏晶转变	$L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$	
	熔晶转变	$\delta \rightleftharpoons \gamma + L$	
合成型 (包晶型)	包晶转变	$L + \beta \rightleftharpoons \alpha$	
	包析转变	$\gamma + \beta \rightleftharpoons \alpha$	
	合晶转变	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$	

4.3.2.4 三元相图简述

(1) 三元相图的构成及其成分表示

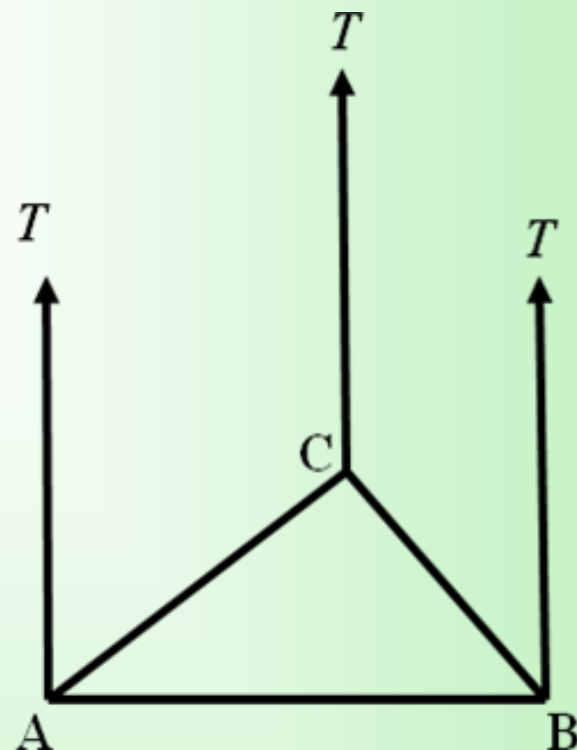
- 组元数 $c=3$
- 相率: $f=c-p+1=3-p+1=4-p$ (忽略压力)

p	1	2	3	4
f	3	2	1	0

- 自由度 $f=0$ 时, 相数 $p=4$, 最多有四相, 即在三元系统中可能存在四相平衡。
- 自由度最大为3 ($p=1$), 含两个组成变量和温度变化。存在三个独立变量, 因此完整的三元相图是三维的。

三元相图的构成

- 水平浓度三角形表示成分；
- 垂直纵轴表示温度；
- 浓度三角形与温度轴组成三角棱柱的空间图形；
- 棱柱的每个侧面表示三个二元系统，如AB，BC，AC。

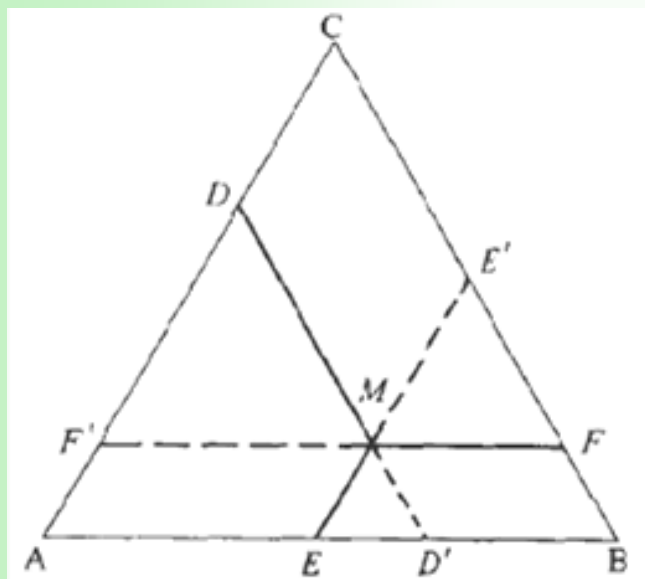


三元相图是由一系列相区、相界面和相界线所组成的。

采用简单的水平截面图、垂直截面图和投影图来表示和研究实际的三元相图。

三元相图的成分表示法

有3种，分别是等边三角形表示法（较为常用）、等腰三角形表示法和直角坐标表示法。

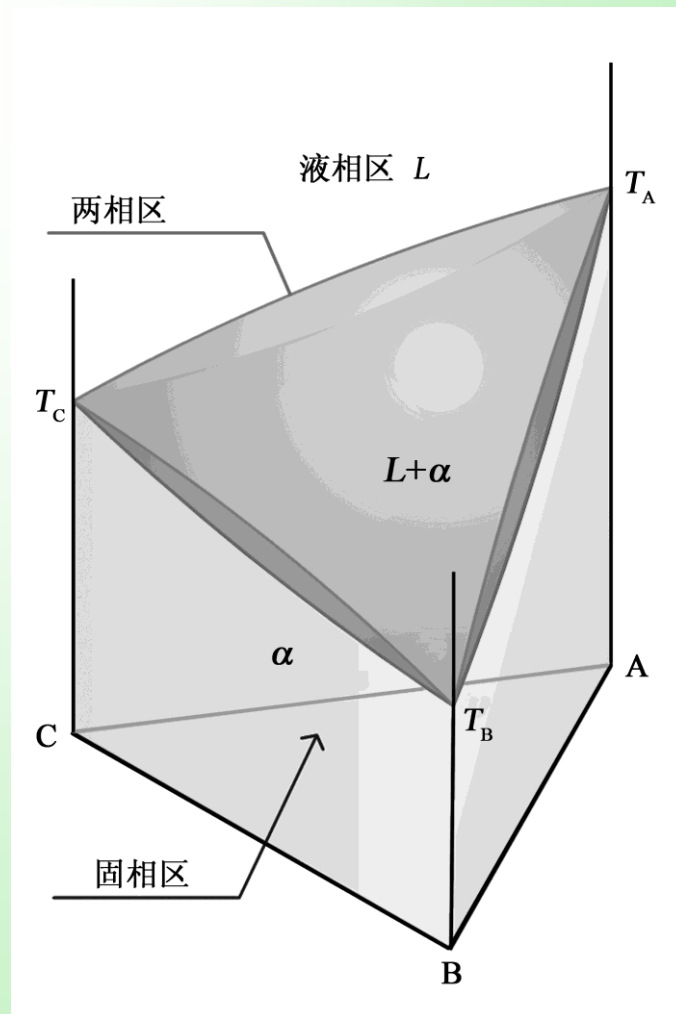


三元相图的等边三角形成分表示法

- 三个顶点分别代表三个纯组元A、B和C；
- 等边三角形的边长定为100%，三角形的三条边构成三个组元两两组成的二元系；
- M点各组元浓度的确定：
 - 1) 过M点做三条边的平行线DD'，EE'、FF'；
 - 2) 所截的顶角对面的边线线段
CD即为M中组元A的浓度(a%)，
AE为组元B的浓度(b%)，
BF为组元C的浓度(c%)

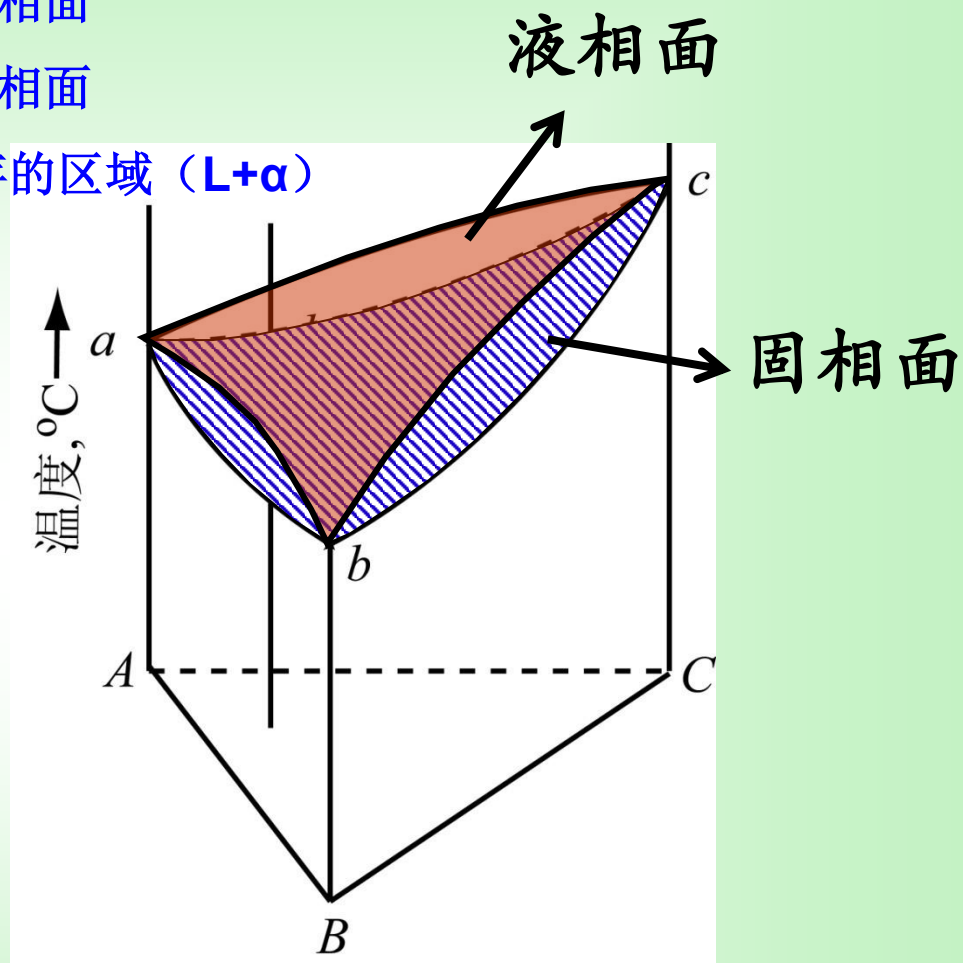
(2) 三元匀晶相图

- 3个组元不仅在液态完全互溶，形成均匀的液相，在固态也完全互溶形成单一的固溶体。
- Au-Pt-Cu、Au-Pt-Ag、Ni-Pt-Cu等都属于三元匀晶相图。



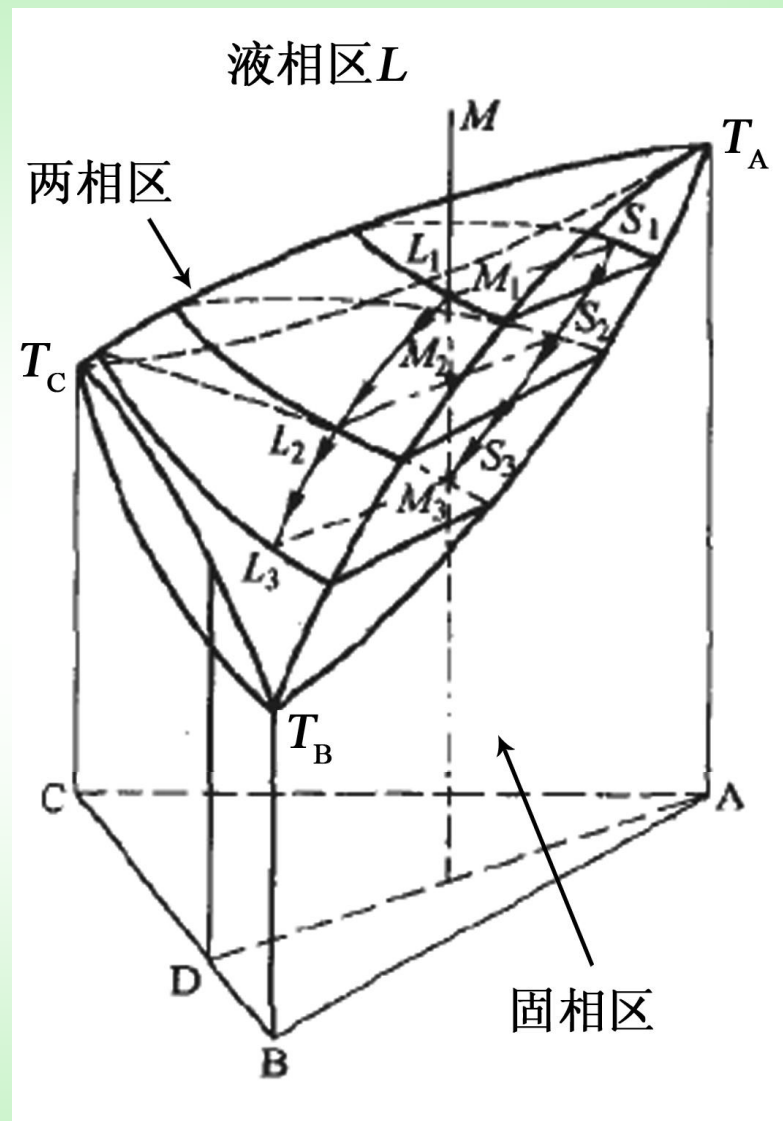
三元匀晶相示意图

- T_A, T_B, T_C 所围成的上面凸起的曲面为液相面
- T_A, T_B, T_C 所围成的下面凹下的曲面为固相面
- 在两个曲面中间的区域为固液平衡共存的区域 ($L+\alpha$)
- 液相面以上的空间为液相区 L
- 固相面以下的空间为固相区 α , 或称固溶体区



相图分析

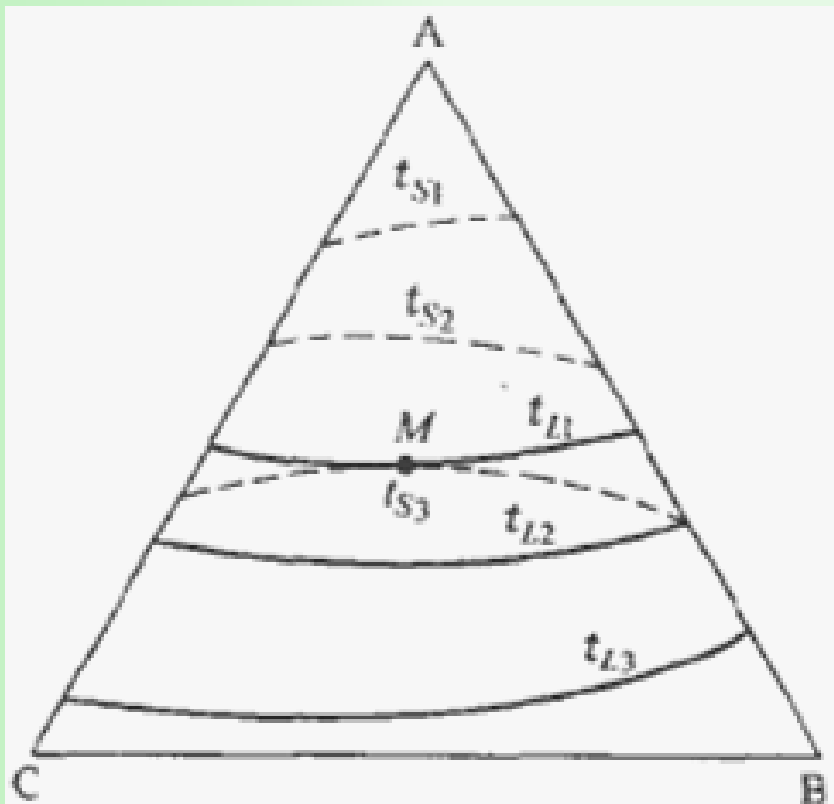
- ✓ 有一组成为 M 的熔体，在降温过程中结晶，当冷却至液相面的点时，便会开始析出固溶体 S_1 ，体系处于两相平衡，此时 L_1 即为 M_1 点的组成。
- ✓ 温度继续下降至 M_2 点，固溶体不断析出，使固溶体的组成由 S_1 变化到 S_2 ，液相组成由 L_1 变化到 L_2 。
- ✓ 温度继续下降至位于固相面上的 M_3 点，液相即将消失，结晶过程也即将结束， M_3 点的组成即为 S_3 。
- ✓ 温度低于 M_3 点，整个体系完全凝固成组成为 M 的固溶体。
- ✓ 组成为 M 的熔体的结晶过程中，液相的曲线组成沿着 L_1, L_2, L_3 的曲线变化，而固相组成则沿着 S_1, S_2, S_3 的曲线变化。
- ✓ 液相和固相之间的相对数量按杠杆规则进行计算。



三元匀晶相图中的熔体 M 冷却结晶过程示意图

投影图

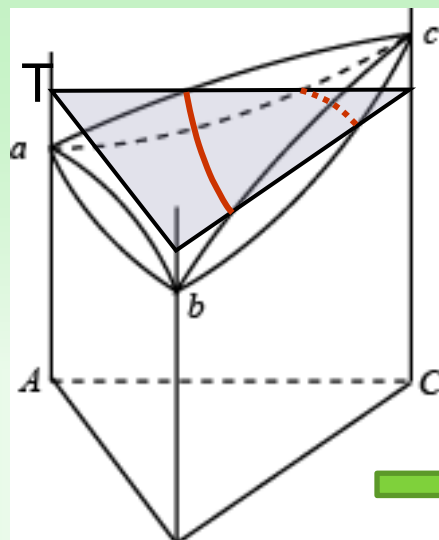
在平面上表示出温度，在立体图上设若干个等温截面。



- 实线 t_{L1} , t_{L2} , t_{L3} 表示液相面上的等温线；
- 虚线 t_{S1} , t_{S2} , t_{S3} 表示固相面上的等温线；
- t_{L1} , t_{L2} , t_{L3} 与 t_{S1} , t_{S2} , t_{S3} 相等；
- 组成M在温度 t_{L1} 时开始结晶，并在温度 t_{S3} 时结晶结束。

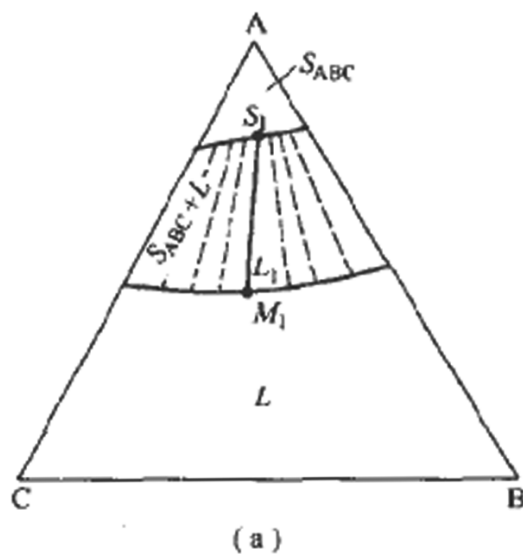
三元匀晶相图的投影

等温截面图

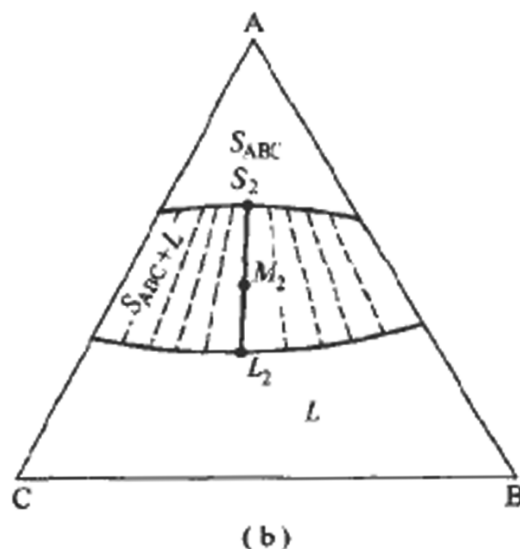


结线或共轭线:

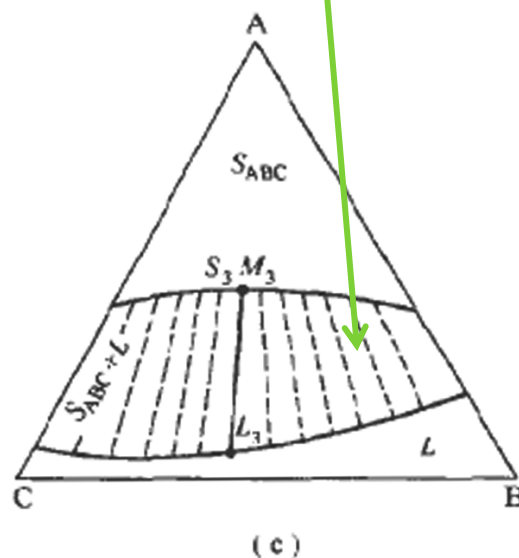
两个相平衡时组成点的联结直线。
它是通过实验确定的固-液相组成点的变化轨迹。



M_1 位于液相线上，
此时开始析出固溶体 S_1 。



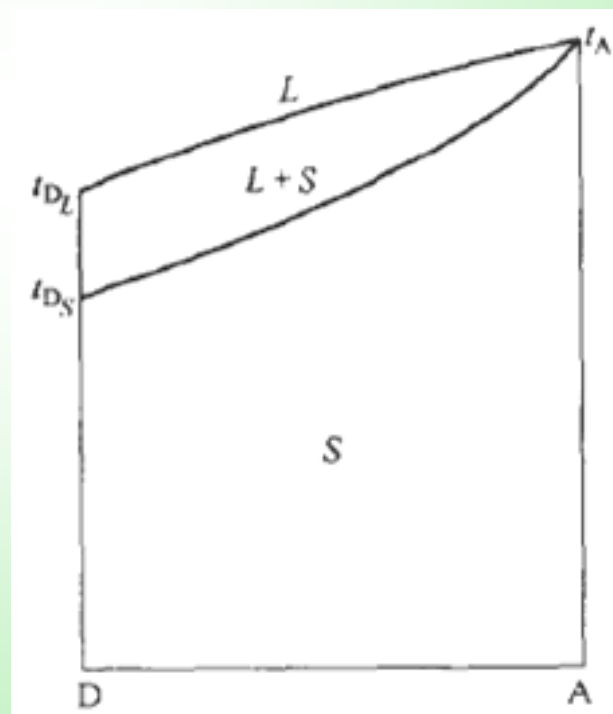
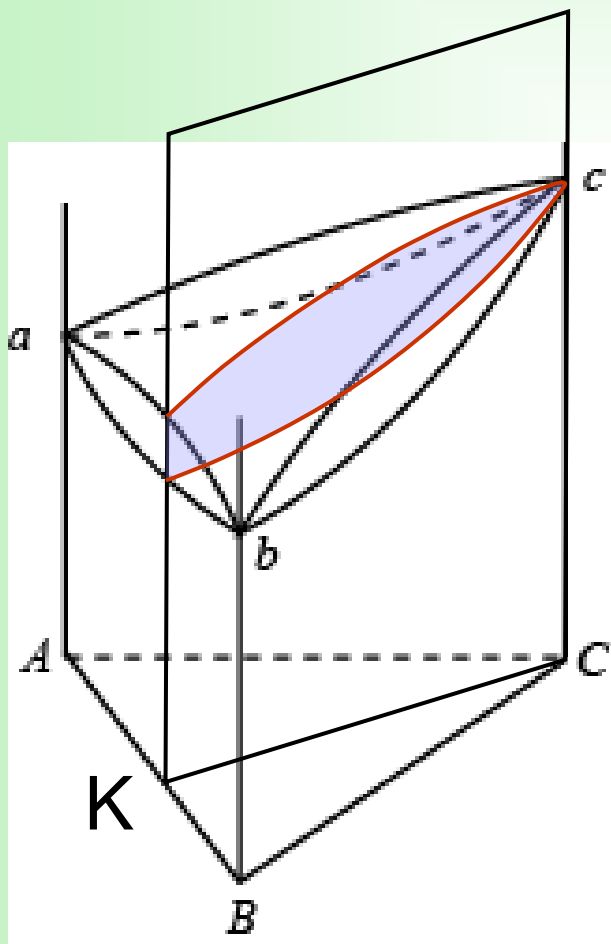
M_2 处于两相区，体系为
合金和熔体两相平衡共存。



M_3 处于固相线，液相
即将消失，结晶过程即将结束。

等组成截面图

1. 各种温度下材料存在的状态和相变过程。
2. 不能确定平衡相组分，不能利用杠杆定则计算相的相对量。
3. 是垂直截面与立体相图的相区分界面的交线，而不是平衡相的组成随温度变化的曲线。



三元匀晶相图的等组成截面