

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

## Правило стыка трёх граничных линий на фазовых диаграммах

В.Е. Антонов

*Приведён новый вариант доказательства правила расположения граничных линий на двумерной диаграмме фазовых равновесий в окрестности точки соприкосновения трёх фазовых областей. Доказательство основано на возможности продолжения граничной линии в метастабильную область за точку пересечения с другой линией. Предложена уточнённая формулировка правила, делающая его независимым от выбора координатных осей, на которых построена диаграмма, и пригодным для анализа двумерных сечений фазовых диаграмм гетерогенных систем с любым числом компонентов. Рассмотрены условия и особенности применения правила на примере фазовых диаграмм одно-, двух- и трёхкомпонентных систем.*

PACS numbers: 05.70.Fh, 64.75.-g

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201304d.0417

## Содержание

1. Введение (417).
  2. Доказательство правила тройных стыков (418).
  3. Условия применимости правила (418).  
3.1. Однокомпонентные системы. 3.2. Двухкомпонентные системы. 3.3. Трёхкомпонентные системы.
  4. Заключение (422).
- Список литературы (422).

## 1. Введение

Стык трёх граничных линий — часто встречающийся элемент двумерных фазовых диаграмм и двумерных сечений диаграмм более высокой размерности. При построении диаграмм фазовых равновесий и для проверки их правильности широко используется правило, которое в наиболее общем виде можно сформулировать следующим образом:

*Продолжение линии границы между двумя фазовыми областями за точку стыка с границами третьей области должно лежать внутри третьей области.*

Встречается также эквивалентная формулировка:

*Углы между граничными линиями трёх фазовых областей, смыкающихся в одной точке, должны быть меньше  $180^\circ$ .*

Как ни удивительно, нам удалось найти только две публикации, [1] и [2], в которых приводились доказательства правила тройных стыков, причём разными способами и для двух разных типов диаграмм.

В работе [1] — одном из наиболее полных и подробных учебников по фазовым диаграммам — дано доказательство правила тройных стыков для диаграмм эвтектического инвариантного равновесия в координатах температура–состав ( $T-X$ ) в двухкомпонентных системах при постоянном давлении  $P$ . Используемый в [1] метод термодинамического потенциала позволяет доказать правило тройных стыков также и для  $T-X$ -диаграмм других типов инвариантного равновесия в двухкомпонентных системах и может быть распространён на диаграммы инвариантных равновесий в координатах температура–объём ( $T-V$ ) для однокомпонентных систем. Данный метод, однако, непригоден для  $T-P$ -диаграмм однокомпонентных систем и для двумерных сечений фазовых диаграмм систем с числом компонентов более двух.

В некоторых учебниках и справочных изданиях (например, в учебнике [3]) отмечается, что правило тройных стыков для  $T-P$ -диаграмм однокомпонентных систем может быть доказано исходя из уравнения Клапейрона–Клаузиуса, однако найти такое доказательство в литературе нам не удалось. Доказательство правила для этого частного, но важного типа диаграмм было приведено в работе [2], широко известной тем, что в ней был развит оригинальный и используемый до сих пор метод анализа фазовых диаграмм. Доказательство основывалось на возможности продолжения каждой из трёх линий фазовых равновесий в метастабильную область за точку стыка.

В настоящей статье показано, что для справедливости правила тройных стыков достаточно, чтобы метастабильные продолжения за точку стыка имели две из трёх линий. Это позволило использовать концепцию метастабильных продолжений линий фазовых границ для анализа применимости правила к тройным стыкам на диаграммах систем с любым количеством компонентов.

Доказанное правило выглядит так:

*Пусть на двумерной диаграмме фазовых равновесий или на двумерном сечении диаграммы имеется точка стыка трёх граничных линий. Если не менее двух из этих*

В.Е. Антонов. Институт физики твёрдого тела РАН,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация  
Тел. (496) 522-40-27. Факс (496) 522-81-60  
E-mail: antonov@issp.ac.ru  
Национальный исследовательский технологический университет  
"МИСИС",  
Ленинский просп. 4, 119049 Москва, Российская Федерация

Статья поступила 3 мая 2012 г., после доработки 8 июня 2012 г.

линий допускают метастабильное продолжение за точку стыка, то продолжение каждой из трёх линий должно лежать в фазовой области, границами которой являются две другие линии.

Вслед за доказательством правила в нынешней статье рассмотрены основные типы фазовых диаграмм и фазовых равновесий, для которых это правило обязано выполняться. Приведены примеры, когда правило нарушается, и объяснены причины нарушений.

## 2. Доказательство правила тройных стыков

Метастабильное продолжение граничной линии описывает то же равновесие, что и сама линия — состояние системы по-прежнему отвечает минимуму соответствующего термодинамического потенциала системы, только этот минимум уже не является самым глубоким. Если при переходе через граничную линию некоторый фазовый состав системы становится более устойчивым, чем другой, то он окажется более устойчивым также и при переходе через метастабильное продолжение линии.

Из этого, в частности, вытекает, что если граничная линия имеет метастабильное продолжение за точку стыка с двумя другими граничными линиями, то эти две линии (лучи) устойчивого равновесия лежат по разные стороны от линии с продолжением.

Действительно, пусть, как на рис. 1а, граничные линии  $ob$  и  $oc$  лежат слева от линии  $oa$  и её метастабильного продолжения  $od$ , изображённого штриховой линией. Фазовое состояние  $\{A\}$  является наиболее устойчивым состоянием системы в секторе  $aob$ , состояние  $\{B\}$  — в секторе  $boc$ , а состояние  $\{C\}$  — во всём развернутом секторе  $coa$ , включая сектор  $cod$ . С другой стороны, поскольку состояние  $\{A\}$  более устойчиво, чем состояние  $\{C\}$ , слева от линии  $oa$ , то оно должно оставаться более устойчивым, чем состояние  $\{C\}$ , также и слева от линии  $od$ , включая сектор  $cod$ . Это противоречит начальному условию, что  $\{C\}$  — самое устойчивое фазовое состояние в секторе  $cod$ . Такой сектор не может существовать, и потому линия  $oc$  должна располагаться справа от линии  $aod$ .

Пусть теперь, наряду с линией  $oa$ , за точку тройных стыков может быть метастабильно продолжена ещё одна граничная линия — например, линия  $ob$ . В соответствии с

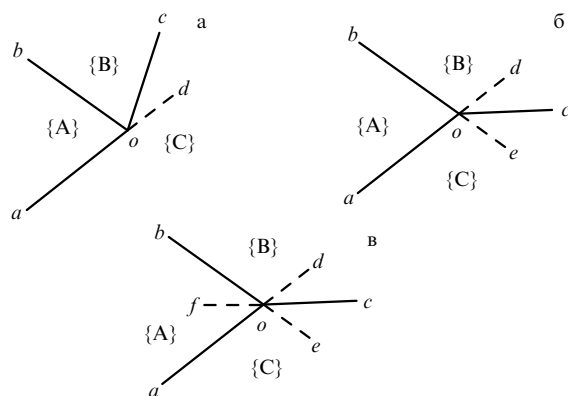


Рис. 1. Расположение границ фазовых областей (сплошные линии) и их продолжений (штриховые линии) в окрестности точки  $o$  тройного стыка. Фазовые состояния  $\{A\}$ ,  $\{B\}$  и  $\{C\}$  могут различаться как по общему количеству, так и по набору фаз.

доказанным выше, линии  $oa$  и  $oc$  должны лежать по разные стороны от линии  $ob$  и её продолжения  $oe$ . В совокупности с требованием, чтобы линия  $oc$  располагалась справа от линии  $aod$ , это позволяет линии  $oc$  находиться только в секторе  $doe$ , как на рис. 1б. В результате продолжение  $of$  линии  $oc$  попадёт в сектор  $boa$  вне зависимости от того, представляет  $of$  метастабильное равновесие или нет. Таким образом, мы приходим к ситуации, изображённой на рис. 1в, когда продолжение каждой из трёх линий лежит в фазовой области, границами которой являются две другие линии.

Отметим, что доказанное правило стыка трёх граничных линий можно использовать "по частям". Если у границы между двумя фазовыми областями может быть метастабильное продолжение за точку пересечения с границами третьей области, то это продолжение обязано лежать между границами третьей области. Если метастабильные продолжения возможны у двух границ, то продолжение каждой из трёх границ лежит в области между двумя другими границами.

## 3. Условия применимости правила

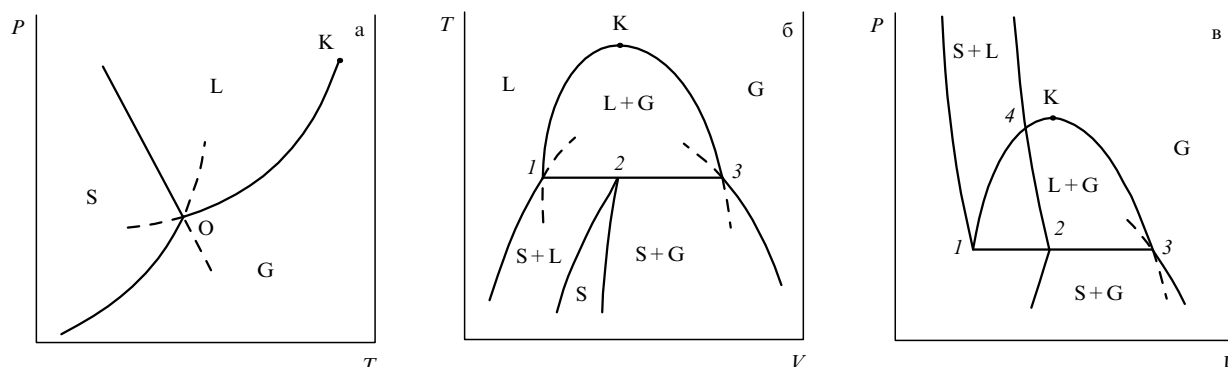
При доказательстве правила подразумевалось, что каждой точке диаграммы соответствует одно и только одно равновесное фазовое состояние системы. Гиббс [4] показал, что это условие может выполняться для гетерогенных систем, у которых каждый из компонентов присутствует в каждой из фаз, давление  $P$  всюду изотропно и эффекты, связанные с межфазными поверхностями раздела и внешними полями (электрическим, гравитационным и др.), пренебрежимо малы. Фазовое состояние таких систем однозначно определяется выбором общего количества каждого из компонентов и значениями двух внешних параметров. Возможны четыре различные пары внешних параметров: энтропия  $S$  и объём  $V$  системы (равновесие отвечает минимуму внутренней энергии  $E$  системы);  $S$  и  $P$  (минимальна энтальпия  $H = E + PV$ );  $T$  и  $V$  (минимальна энергия Гельмгольца  $F = E - TS$ );  $T$  и  $P$  (минимальна энергия Гиббса  $G = E + PV - TS$ ).

При изучении фазовых равновесий принято использовать две пары внешних параметров — либо  $T$  и  $P$ , либо  $T$  и  $V$ . Таким образом, диаграмма, точки которой однозначно определяют все возможные фазовые состояния  $n$ -компонентной системы, может быть построена на  $n + 1$  независимых осях. На двух из этих осей должны быть отложены значения внешних параметров,  $T$  и  $P$  или  $T$  и  $V$ , а на остальных  $n - 1$  осях — значения  $n - 1$  концентраций различных компонентов системы (например,  $n - 1$  мольных или массовых долей  $X_i$ ; при этом значение концентрации  $n$ -го компонента определится из условия  $X_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} X_i$ ). Точки любого сечения полной  $(n + 1)$ -мерной диаграммы также будут однозначно определять фазовые состояния системы, но уже не все, а только часть из них.

Следуя установившейся практике, мы будем для краткости называть сечения диаграмм просто диаграммами в тех случаях, когда либо очевидно, либо безразлично, какие именно параметры системы были зафиксированы, чтобы получить сечение.

### 3.1. Однокомпонентные системы

Обсуждение особенностей применения доказанного правила к различным двумерным фазовым диаграммам и



**Рис. 2.** Схематическое изображение фазовых равновесий в воде в координатах  $T$  и  $P$  (а);  $T$  и  $V$  (б);  $P$  и  $V$  (в).  $S$  — твёрдая фаза (лёд),  $L$  — жидкость,  $G$  — газ (водяной пар),  $K$  — критическая точка. Штриховыми линиями показаны метастабильные продолжения фазовых границ за точки тройных стыков.

двумерным сечениям фазовых диаграмм более высокой размерности удобно начать с  $T$ – $P$ -диаграммы воды в окрестности тройной точки "твёрдое состояние + жидкость + газ", схематически показанной на рис. 2а. Отличительной чертой диаграммы этой однокомпонентной системы является понижение равновесной температуры плавления  $T_m$  с ростом давления, обусловленное тем, что удельный объём у жидкой фазы меньше, чем у твёрдой (при плавлении  $\Delta S > 0$  и, в сочетании с  $\Delta V < 0$ , уравнение Клапейрона–Клаузиуса даёт  $dT_m/dP = \Delta V/\Delta S < 0$ ). Благодаря понижению  $T_m$  под давлением, некоторые участки  $P$ – $V$ -диаграммы воды (рис. 2в) неоднозначно отражают состояние системы, что позволит нам в конце данного раздела обсудить связанные с этим ограничения на применение правила тройных стыков.

В отношении  $T$ – $P$ -диаграммы (рис. 2а) прежде всего отметим, что ни энергия Гиббса, ни какие-либо физические свойства фаз воды не имеют особенностей на границах между областями  $\{S\}$ ,  $\{L\}$  и  $\{G\}$ . При пересечении границы энергия Гиббса одной фазы воды становится выше, чем энергия другой фазы, однако атомная конфигурация первой фазы продолжает отвечать минимуму энергии Гиббса, только этот минимум уже не самый глубокий. Перестройка одного агрегатного состояния вещества в другое происходит через образование промежуточных состояний, которые неравновесны и потому обладают более высокой энергией Гиббса, создавая потенциальный барьер между исходным и конечным состояниями. Барьер может быть очень мал, но благодаря ему каждая фаза воды может существовать конечное время в метастабильном состоянии в некоторой полосе за границей области её абсолютной устойчивости на  $T$ – $P$ -диаграмме и, в частности, находиться в равновесии с другой метастабильной фазой.

Экспериментально метастабильные равновесия обычно наблюдаются в случае, если образование новой фазы происходит путём гомогенного зарождения и роста зародышей. Для этого им необходимо приобрести в результате тепловых флуктуаций дополнительную энергию на образование поверхности раздела со старой фазой. Например, при отсутствии гетерогенного зарождения частиц твёрдой фазы (льда) жидкое состояние воды допускает сильное переохлаждение, и метастабильное равновесие между жидкостью  $L$  и газом  $G$  может реально наблюдаться — в том числе в естественных

водоёмах — в области устойчивости твёрдой фазы  $S$ , как показано штриховой линией на рис. 2а.

Перегреть лёд, как и большинство других кристаллических фаз, можно лишь специальными методами, поскольку жидкости (за редкими исключениями) полностью смачивают поверхность твёрдой фазы того же вещества, и образование жидкого слоя на поверхности плавящегося тела не требует затрат энергии на образование новой поверхности раздела [5]. Например, монокристаллы алюминия удаётся перегреть в ударной волне на 60 К выше равновесной температуры плавления [6], а поликристаллический селен можно перегреть на 5 К, создав специфическую микроструктуру [7]. Монокристаллы льда можно перегреть на 0,3 К высокочастотным электрическим полем [8] и на 5 К путём скачкообразного повышения давления [9]. Однако, для того чтобы правило тройных стыков работало, неважно, каким именно способом будет задержан переход системы в равновесное состояние, и насколько далеко за тройную точку можно продлить метастабильную линию равновесия в эксперименте.

Определить, допускает ли, в принципе, линия равновесия между двумя фазами продление за точку пересечения с границами области устойчивости третьей фазы, можно, представив, что эта третья фаза по каким-то (например, кинетическим) причинам не образуется. Если отсутствие третьей фазы не нарушит фазового равновесия, которое описывается интересующей нас линией, значит, метастабильное продолжение этой линии допустимо. Как видно из рис. 2а, в отсутствие жидкой фазы  $L$  ничто не препятствует установлению равновесия между твёрдой и газовой фазами воды за тройной точкой, в области  $\{L\}$ . Отсутствие газовой фазы позволяет реализоваться равновесию между жидкой и твёрдой фазами в области  $\{G\}$ . Таким образом, все три линии равновесия на рис. 2а могут быть метастабильно продолжены за точку пересечения, поэтому их расположение в окрестности этой точки должно подчиняться правилу тройных стыков.

Вообще говоря, нельзя исключить возможность того, что критическая точка на линии равновесия "жидкость + газ", отмеченная буквой  $K$  на рис. 2а, окажется близкой к тройной точке или даже совпадёт с ней. Энтропия и объём являются функциями состояния системы, поэтому при обходе вокруг тройной точки суммы скачков энтропии и объёма на граничных линиях между областями устойчивости жидкой, газовой и твёрдой фаз должны

быть равны нулю:

$$\Delta S_{LG} + \Delta S_{GS} + \Delta S_{SL} = 0 \quad \text{и} \quad \Delta V_{LG} + \Delta V_{GS} + \Delta V_{SL} = 0. \quad (1)$$

В критической точке исчезают различия между жидкостью и газом и для перехода между этими фазами  $\Delta S_{LG} = 0$  и  $\Delta V_{LG} = 0$ . Если критическая точка совпадает с тройной точкой, то условия (1) превращаются в  $\Delta S_{GS} = -\Delta S_{SL}$ ,  $\Delta V_{GS} = -\Delta V_{SL}$  и, в соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса, наклоны граничных линий "газ + твёрдое состояние" и "твёрдое состояние + жидкость" становятся одинаковыми:  $dT_{GS}/dP = dV_{GS}/\Delta S_{GS} = (-\Delta V_{SL})/(-\Delta S_{SL}) = dT_{SL}/dP$ . Таким образом, чем ближе критическая точка на линии равновесия "жидкость + газ" к тройной точке, тем ближе к  $180^\circ$  угол между двумя другими линиями равновесия.

Из того же свойства критической точки — равенства нулю скачков энтропии и объёма — можно аналогичным путём установить, что если линия равновесия между двумя кристаллическими фазами заканчивается в критической точке<sup>1</sup>, лежащей на кривой плавления или на кривой перехода в какую-нибудь другую кристаллическую фазу, то у этой кривой в точке стыка не будет излома.

На  $T$ – $V$ -диаграмме воды (рис. 2б) двухфазные моновариантные равновесия представлены областями, а трёхфазное инвариантное равновесие — налагающимися друг на друга конодами  $1-2$ ,  $2-3$  и  $1-3$ , где точки  $1$ ,  $2$  и  $3$  представляют равновесные значения объёмов жидкой, твёрдой и газовой фаз. В точке  $3$  смыкаются три фазовые области:  $\{G\}$ ,  $\{S+G\}$  и  $\{L+G\}$ . Если затормозить образование фазы  $L$ , то граница между областями  $\{G\}$  и  $\{S+G\}$  может быть метастабильно продолжена за точку  $3$  и, в соответствии с правилом тройных стыков, это продолжение попадёт в область  $\{L+G\}$  (штриховая линия на рис. 2б). Если не образуется фаза  $S$ , то за точку  $3$  может быть продолжена граница между областями  $\{G\}$  и  $\{L+G\}$  и лежать её продолжение будет в области  $\{S+G\}$ , что тоже показано на рис. 2б штриховой линией.

Метастабильно продолжить границу между областями  $\{S+G\}$  и  $\{L+G\}$  за точку  $3$  нельзя, поскольку граница закреплена на точках  $1$ ,  $2$  и  $3$ , а положение этих точек единственным образом определяется условиями инвариантного равновесия. Тем не менее, формальное продолжение границы  $\{S+G\}/\{L+G\}$  за точку  $3$  обязано попадать в область  $\{G\}$  в соответствии с правилом тройных стыков, так как наличие метастабильных про-

должений у двух других границ, сходящихся в точке  $3$ , обеспечивает его выполнение для всех трёх границ. Аналогичные рассуждения приводят к выводу о справедливости правила тройных стыков также и для точки  $1$ .

Равновесия, включающие жидкие и газообразные фазы, в однокомпонентных системах часто изображают на  $P$ – $V$ -диаграммах. Вместе с тем,  $P$  и  $V$  не принадлежат к числу пар внешних параметров, однозначно определяющих фазовое состояние системы. В тех местах  $P$ – $V$ -диаграммы, где каждой точке плоскости соответствует одно и только одно фазовое состояние (например, в окрестности точки  $3$  на рис. 2в), правило тройных стыков выполняется. Могут, однако, встречаться места, где такое однозначное соответствие нарушается. Например, на рис. 2в в криволинейном треугольнике  $1-2-4$  перекрываются двухфазные области  $\{S+L\}$  и  $\{L+G\}$ , относящиеся к разным температурам. Правило тройных стыков для точки  $1$  не выполняется.

### 3.2. Двухкомпонентные системы

Применение правила тройных стыков к диаграммам двухкомпонентных систем можно рассмотреть на примере  $T$ – $X$ -диаграммы системы с перитектическим равновесием, приведённой на рис. 3 (более точно, эта диаграмма представляет собой  $T$ – $X$ -сечение полной  $T$ – $P$ – $X$ -диаграммы системы плоскостью  $P = \text{const}$ ). Изображённое на рис. 3 перитектическое равновесие  $L + \beta = \alpha$  является инвариантным, положения точек  $1$ ,  $2$  и  $3$ , представляющих равновесные составы жидкости  $L$ , фазы  $\alpha$  и фазы  $\beta$ , изменяться не могут, поэтому горизонтальная граница  $1-2-3$  не может быть метастабильно продолжена ни влево за точку  $1$ , ни вправо за точку  $3$ .

В точке  $1$  сходятся границы трёх фазовых областей:  $\{L\}$ ,  $\{L+\alpha\}$  и  $\{L+\beta\}$ . При переходе вблизи точки  $1$  из области  $\{L\}$  в область  $\{L+\beta\}$  из жидкости состава точки  $1$  должны начать выделяться кристаллы фазы  $\beta$  состава точки  $3$ . При переходе вблизи точки  $1$  из области  $\{L+\alpha\}$  в область  $\{L+\beta\}$  кристаллы фазы  $\alpha$  состава точки  $2$  должны исчезнуть, превратившись в жидкость состава точки  $1$  и фазу  $\beta$  состава точки  $3$ . Во всех этих процессах дополнительно к потенциальным барьерам для образо-

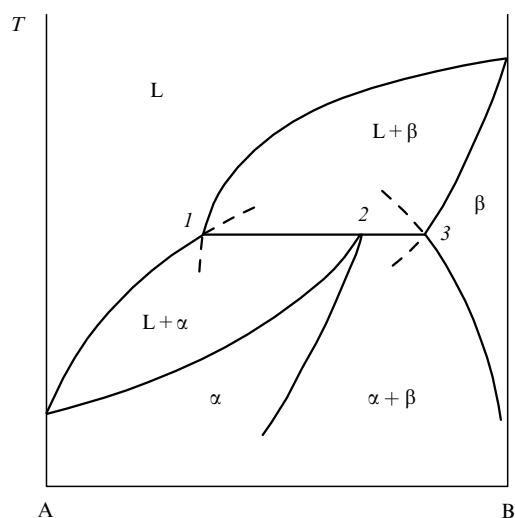


Рис. 3.  $T$ – $X$ -диаграмма двухкомпонентной системы с перитектическим равновесием  $L + \beta = \alpha$ , где  $L$  — жидкость,  $\alpha$  и  $\beta$  — две различные кристаллические фазы.

<sup>1</sup> В некоторых работах (см., например, [5], с. 292) утверждается, что линия равновесия между кристаллическими фазами не может закончиться в критической точке, вследствие того что различные кристаллические модификации вещества качественно различны между собой, так как отличаются своей внутренней симметрией. Это утверждение, однако, не учитывает существования превращений между изоморфными фазами, у которых кристаллические структуры имеют одинаковую симметрию и различаются лишь по величине параметров элементарной ячейки. Примером вещества с таким превращением является церий, в котором под давлением наблюдается переход между двумя модификациями с гранецентрированной кубической структурой. При комнатной температуре переход сопровождается скачкообразным уменьшением объёма примерно на 8 %. С ростом температуры и давления тепловой и объёмный эффекты перехода уменьшаются и при  $T \approx 550$  К и  $P \approx 1,9$  ГПа одновременно обращаются в нуль — линия фазового равновесия оканчивается в критической точке [10, 11].

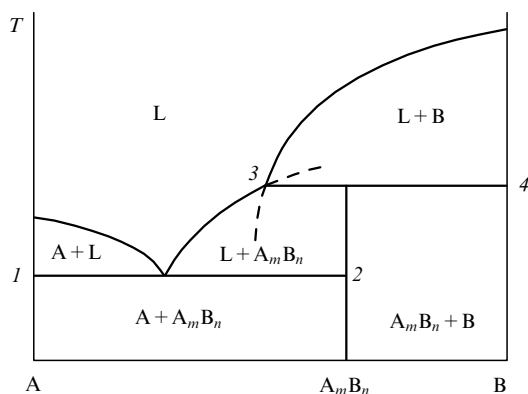


Рис. 4.  $T$ - $X$ -диаграмма двухкомпонентной системы без твёрдых растворов. Линия 1-2 — горизонталь эвтектического равновесия  $L = A + A_m B_n$ ; линия 3-4 — горизонталь перитектического равновесия  $L + B = A_m B_n$ . Штриховыми кривыми показаны метастабильные продолжения линий ликвидуса компонента В и стехиометрического соединения  $A_m B_n$  за точку стыка с горизонталью 3-4.

вания и роста зародышей новых фаз необходимо ещё и диффузионное перераспределение компонентов между фазами, поскольку их составы различны. Следовательно, процесс образования  $\beta$ -фазы можно, в принципе, задержать, и тогда граница между областями  $\{L\}$  и  $\{L + \alpha\}$  метастабильно продолжится за точку 1 в область  $\{L + \beta\}$ . Точно так же можно задержать образование  $\alpha$ -фазы в области  $\{L + \alpha\}$  и метастабильно продолжить в эту область границу  $\{L\}/\{L + \beta\}$ . Наличие метастабильных продолжений у двух границ обеспечивает выполнение правила тройных стыков для точки 1, поэтому продолжение горизонтальной границы 1-2-3 должно лежать в области  $\{L\}$ .

Аналогичное рассмотрение показывает, что правило тройных стыков должно выполняться для точки 3 перитектической диаграммы, изображённой на рис. 3. Точно так же доказывается, что правило тройных стыков выполняется в конечных точках горизонталей инвариантного равновесия на  $T$ - $X$ -диаграммах двухкомпонентных систем с эвтектическим, монотектическим, синтектическим, метатектическим и другими типами инвариантных равновесий. Условием, обеспечивающим безусловное выполнение правила для указанных  $T$ - $X$ -диаграмм, является присутствие каждого компонента в каждой фазе, участвующей в рассматриваемых равновесиях.

В системах с двумя и более компонентами, однако, встречаются фазы, в которых отсутствует один или несколько компонентов. Если такая фаза имеется в области диаграммы, примыкающей к точке тройного стыка, то две из трёх сходящихся в этой точке границ могут оказаться продолжением друг друга, и стык приобретёт Т-образную форму. В качестве примера на рис. 4 приведено  $T$ - $X$ -сечение  $T$ - $P$ - $X$ -диаграммы двухкомпонентной системы, в которой отсутствуют твёрдые растворы на базе компонентов А и В и соединения  $A_m B_n$ . Как видно из рисунка, правило тройных стыков выполняется только для точки 3, а в точках 1, 2 и 4 стыки имеют вырожденную, Т-образную форму.

### 3.3. Трёхкомпонентные системы

Следует отметить, что границы, допускающие метастабильное продолжение за точку тройных стыков, не

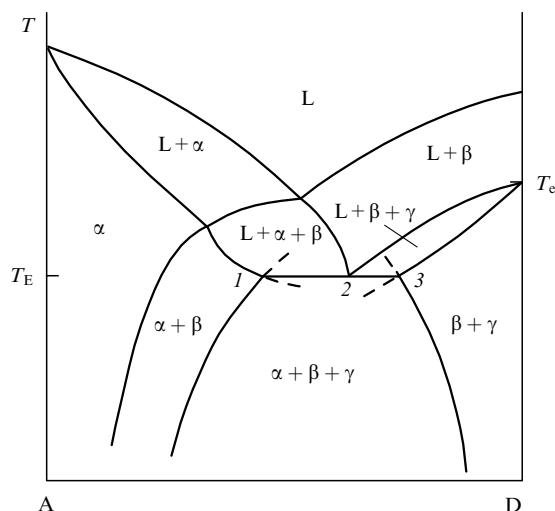


Рис. 5. Политермическое сечение трёхмерной  $T$ - $X_1$ - $X_2$ -диаграммы трёхкомпонентной системы с инвариантным эвтектическим равновесием  $L = \alpha + \beta + \gamma$  при температуре  $T_E$ . Точка D лежит на стороне BC концентрационного треугольника ABC. Символом  $T_E$  отмечена точка пересечения эвтектической горизонталей  $L = \beta + \gamma$  в граничной бинарной системе BC.

обязательно должны быть кривыми линиями или сечениями криволинейных граничных поверхностей, рассмотренными выше. Это могут быть также сечения линейчатых поверхностей, образованных конодами, благодаря чему правило тройных стыков оказывается применимым к двумерным сечениям фазовых диаграмм систем с тремя и более компонентами.

В качестве примера на рис. 5 приведено политермическое сечение трёхмерной  $T$ - $X_1$ - $X_2$ -диаграммы (более точно — изобарного сечения четырёхмерной  $T$ - $P$ - $X_1$ - $X_2$ -диаграммы) трёхкомпонентной системы с инвариантным эвтектическим равновесием  $L = \alpha + \beta + \gamma$ . На этом сечении есть два тройных стыка граничных линий в точках 1 и 3. Линия 1-2-3 представляет собой сечение горизонтальной плоскости инвариантного равновесия, поэтому, как и в предыдущих примерах, не может быть метастабильно продолжена ни вправо, ни влево.

В точке 3 сходятся границы фазовых областей  $\{L + \beta + \gamma\}$ ,  $\{\beta + \gamma\}$  и  $\{\alpha + \beta + \gamma\}$ . Как граница  $\{L + \beta + \gamma\}/\{\beta + \gamma\}$ , так и граница  $\{\beta + \gamma\}/\{\alpha + \beta + \gamma\}$  являются сечениями линейчатых поверхностей, разделяющих соответствующие объёмные фазовые области на трёхмерной  $T$ - $X_1$ - $X_2$ -диаграмме. Как видно из фазового состава областей, граничная линия  $\{L + \beta + \gamma\}/\{\beta + \gamma\}$  может быть метастабильно продолжена за точку 3 в область  $\{\alpha + \beta + \gamma\}$ , если не произойдёт образования фазы  $\alpha$ . Граничная линия  $\{\beta + \gamma\}/\{\alpha + \beta + \gamma\}$  может быть метастабильно продолжена за точку 3 в область  $\{L + \beta + \gamma\}$ , если не произойдёт образования фазы L. Поскольку две границы допускают метастабильное продолжение за точку пересечения, правило тройных стыков для точки 3 обязано выполняться, и продолжение горизонтальной границы 1-2-3 должно лежать в области  $\{\beta + \gamma\}$ .

Из аналогичных рассуждений вытекает, что расположение граничных линий в окрестности точки 1 также подчиняется правилу тройных стыков.

#### 4. Заключение

Вывод о том, что для справедливости правила тройных стыков достаточно, чтобы лишь две из трёх граничных линий допускали метастабильное продолжение за точку пересечения, позволил сформулировать правило в виде, пригодном для анализа самых разных типов фазовых диаграмм для систем с неограниченным числом компонентов. Универсальность правила в значительной степени обусловлена тем, что в нём не оговаривается, на каких именно координатных осях построена фазовая диаграмма.

Вместе с тем, применение правила в предложенной формулировке требует более строгого, чем обычно, понимания термина "метастабильное продолжение" фазовой границы. Необходимым условием существования такого продолжения является требование, чтобы фазовое равновесие, описываемое граничной линией, оставалось термодинамически допустимым за точкой её пересечения с другой граничной линией. Насколько нам известно, возможность отсутствия метастабильного продолжения у фазовых границ того или иного типа ранее в литературе не обсуждалась (скорее всего, из-за отсутствия практически важных следствий). Тем не менее, некоторые границы заведомо нельзя продлить — таковы, например, горизонтальные линии инвариантных равновесий на рассмотренных нами  $T-X$ -диаграммах. Более того, за исключением  $T-P$ -диаграмм однокомпонентных систем, нам не удалось найти ни одного примера фазовой диаграммы, на каком-либо двумерном сечении которой все три линии, образующие стык, имели бы метастабильные продолжения за точку стыка. В статье даны рекомендации для определения того, какая граничная линия допускает метастабильное продолжение, а какая нет.

Доказанное правило стыка трёх граничных линий можно использовать "по частям". Если у границы между двумя фазовыми областями существует метастабильное продолжение за точку пересечения с границами третьей области, то это продолжение обязано лежать между границами третьей области.

Для применимости правила необходимо, чтобы диаграмма однозначно описывала фазовые составы облас-

тей, прилегающих к тройному стыку. Это условие обязано выполняться в случае  $T-P-X$ - и  $T-V-X$ -диаграмм гетерогенных систем, для которых установлено выполнение правила фаз Гиббса [4], т.е. систем, у которых каждый из компонентов присутствует в каждой из фаз, давление всюду изотропно и эффекты, связанные с межфазными поверхностями раздела и внешними полями, пренебрежимо малы. Если диаграмма построена на других координатных осях, то она может неоднозначно описывать состояние системы в окрестностях некоторых тройных стыков, и к этим стыкам доказанное в статье правило применять нельзя (в качестве иллюстрации в статье рассмотрено невыполнение правила для одного из тройных стыков на  $P-V$ -диаграмме воды, схематически представленной на рис. 2в). Отметим также, что если в области диаграммы, примыкающей к точке тройного стыка, имеется фаза или фазы, в которых отсутствует один или несколько компонентов, то две из трёх сходящихся в этой точке границ могут оказаться продолжением друг друга, и стык приобретёт вырожденную, Т-образную форму (см. рис. 4).

Работа поддержана грантом РФФИ № 11-02-00401.

#### Список литературы

1. Захаров А М *Диаграммы состояния двойных и тройных систем* (М.: Металлургия, 1990)
2. Schreinemakers F A H *Koninklijke Nederlandsche Akad. Wetenschappen Proc.* **18** (1) 116 (1915)
3. Rhines F N *Phase Diagrams in Metallurgy* (New York: McGraw-Hill, 1956) p. 7 [Райнз Ф *Диаграммы фазового равновесия в металлургии* (М.: Металлургиздат, 1960) с. 13]
4. Gibbs J W *Trans. Connect. Acad.* **3** 108 (1875–1876) [Гиббс Дж В *Термодинамика. Статистическая механика* (М.: Наука, 1982) с. 61]
5. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. 1 (М.: Наука, 1995) [Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics* Vol. 1 (Oxford: Pergamon Press, 1980)]
6. Kanel G I et al. *J. Appl. Phys.* **90** 136 (2001)
7. Lu H et al. *Philos. Mag. Lett.* **76** 49 (1997)
8. Käss M, Magun S Z. *Kristallogr.* **116** 354 (1961)
9. Baumann K, Bilgram J H, Känzig W Z. *Phys. B Condens. Matter* **56** 315 (1984)
10. Понятовский Е Г *ДАН СССР* **120** 1021 (1958) [Ponyatovskii E G *Sov. Phys. Dokl.* **3** 498 (1959)]
11. Аптекарь И Л, Понятовский Е Г *ФММ* **25** 777 (1968)

#### A rule for a joint of three boundary lines in phase diagrams

V.E. Antonov

*Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences,  
142432 Crernogolovka, Moscow region, Russian Federation  
Tel. +7 (496) 522 40 27. Fax +7 (496) 522 81 60  
E-mail: antonov@issp.ac.ru  
National University of Science and Technology "MISIS",  
Leninskii prosp. 4, 119049 Moscow, Russian Federation*

The rule governing the mutual position of three boundary lines meeting at one point in a two-dimensional phase diagram is derived in a new way using the fact that a boundary line can be extended into the metastable region beyond its intersection point with another line. An improved formulation of the rule is proposed which makes it independent of the diagram axes chosen and suitable for the analysis of two-dimensional sections of phase diagrams of heterogeneous systems with any given number of components. Conditions for and some aspects of the application of the rule are considered using phase diagrams of one-, two- and three-component systems as examples.

PACS numbers: 05.70.Fh, **64.75.-g**

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201304d.0417

Bibliography — 11 references

Received 3 May 2012, revised 8 June 2012

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **183** (4) 417–422 (2013)

*Physics—Uspekhi* **56** (4) (2013)