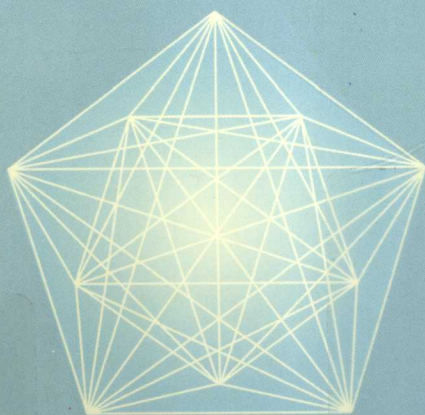
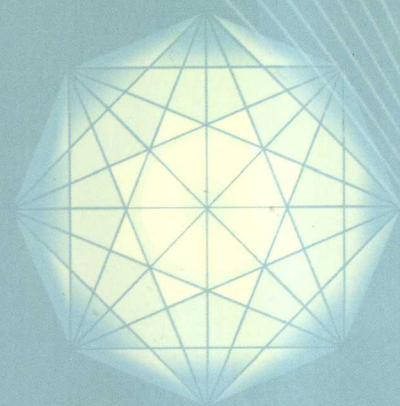
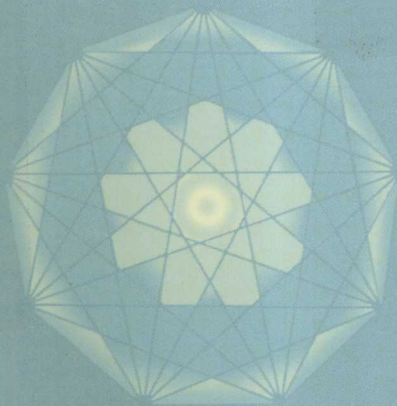



多元系相图

■ 贾成珂 著



YZLI0890114119



 冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

多元系相图

贾成珂 著



YZLI0890114119

北京
冶金工业出版社
2011

内 容 提 要

本书是以四元系相图为起点,论述到 n 元系相图的几何法则和形式规律,较详尽绘图论述了多元系多维空间一级截剖降维到三维、二维图的形式和变化规律。

本书分上下两篇。上篇详尽介绍了四元系相图理论及其应用;下篇对五元系的共晶型相图作了较详尽的解剖和论述,对六元系共晶型相图也进行了一些解剖分析。在此基础上,总结了多元系相图的一些规律和对多元系相图取解剖图的一些基本法则。尤其是总结了共晶型多元系相图从单固相到几个固相各类相图纵剖面图的形式规律,这对于研究该类多元系在一定成分变化限制条件下的物态变化规律具有重要意义。本书除了对合金型(连续及有限固溶体型)相图和化合物型(简单共晶及具有中间化合物)的多元系相图进行了论述外,还对四元系和六元系非同离子偶对盐溶液的等温蒸发结晶变化相图进行了一些分析。

本书可作为高等院校相关专业的师生、有关专业的科技人员,以及从事各种材料生产的科技人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

多元系相图/贾成珂著. —北京:冶金工业出版社, 2011. 1
ISBN 978-7-5024-5428-9

I. ①多… II. ①贾… III. ①多元—相图 IV. ①TG113. 14

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 259657 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 王之光 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5428-9

北京兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2011 年 1 月第 1 版, 2011 年 1 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 18.5 印张; 444 千字; 282 页

58.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100010) 电话: (010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

相图是物系相律的几何表达形式，它和其他科学一样，是在长期生产实践中总结出来的一门科学。一旦成为一门科学，反过来它又是指导科研和生产的基础理论。多年来，人们对合金研究、硅酸盐研究、地质矿物（如火成岩）研究以及无机化学盐的生产研究等许多方面，作为表达物系的状态变化规律，相图是最重要的一种工具。根据相图，不但能直接告诉人们选择材料的合理成分，提高材料性能以满足生产需要，而且能根据相图制定对材料生产和加工的合理工艺规程。

相图的实际应用，目前只发现应用到四元系。二元系最广，三元系较差，四元系稀少。对相图的论述程度也相应不同。在国内的这方面著作，只论述到三元系。在国外的著作只发现论述到四元系，但也不如二元系和三元系那样详尽。实际上，随着科学技术的不断发展，物质材料的需求日益复杂，多元物系的利用和研究也日益增多。拿合金材料来说，多组元合金钢、有色合金有的已达五六元和更多元以上，多元系相图的研究也必须相应跟上。

相图的特点是随着物系组元数的增多而增加表达相图形式的几何域（空间维数）。二元系相图，带温度坐标是一个平面图；三元系是立体图（三维体图）；四元系相图，单是表达成分就需要立体图，加温度坐标便是四维体图；五元系相图，单是组元成分就需要四维体图表示；六元系的成分表示则需要五维体图，以此类推。但随着空间维数的增多，相图形式的复杂性和抽象性增加，这是研究多元系相图的根本困难，也是多元系相图研究和应用受到限制的根本原因。

有见如此，著者编写这本书，对四元系相图尽量作了详尽论述，对五元系的共晶型各类相图和更复杂的含有中间相的五元系相图作了较详尽的解剖和论述，对六元系共晶型相图也进行了一些解剖分析。在这一基础上，总结了多元系相图的一些基本规律和对多元系相图取解剖图的一些基本法则。尤其是总结了共晶型多元系相图从单固相到 n 个固相各类相图纵剖面图的形式规律，这对于研究该类多元系在一定成分变化限制条件下的物态变化规律具有重要意义。

著者认为，研究多元系相图，其实际意义不在于用多元系多维空间来表达问题，而是在于对多元系多维体图的解剖，由多维体图变为低维体图，特别是二维纵剖面图。也就是说在符合成分要求条件下，用最低维数空间图表示物系

的状态变化规律，尽量减少抽象性，为更多的人容易接受和应用，才是最有意义的。这也是著者总结多元系相图成分剖面图和纵剖面图形式规律的目的所在。

本书除了对合金型（连续及有限固溶体型）和化合物型（简单共晶及具有中间化合物）的多元系相图进行了论述外，还对四元系和六元系非同离子偶对盐溶液的等温蒸发结晶变化相图进行了一些分析讨论，希望对化工生产科技人员有一定参考价值。

随着组元数的增多，相图的基本形式类型也随之增多和复杂化，无论组元数增多到多少和相图形式复杂化到多大程度，物系的物理意义和几何形式总是遵循相律法则的。本书的内容仅仅是多元系相图的九牛一毫，更多种类型的相图及其规律性则有待于进一步研究和总结。但愿本书在多元系相图的研究和应用方面起到抛砖引玉的作用。

由于著者学识有限，书中难免有不妥之处，望广大读者批评指正。

作 者

有关说明

多元系相图是在低元系相图基础上建立起来的。由于多元系相图的多维空间性，许多术语名词，也必须相应地从低元低维空间概念的名词引申为多维空间概念名词。例如，对相图的解剖，在三元系立体图上截取纵剖面图，是对三元系成分变化给予限制条件。在四元系成分四面体图上取第一级剖面是对于成分变化的第一级限制，加温度条件便是成分—温度立体图。再进一步给成分变化以限制条件，在立体图上取成分—温度纵剖面图，这样的概念容易理解。但是给五元系成分四维体图以成分变化限制条件，第一级取的就不是剖面图，而是“剖体图”或称“三维剖体图”，这是新的概念；对六元系成分体图——五维成分体图进行第一级剖取的，便是“四维剖体图”，依此类推。

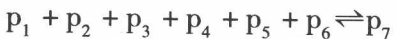
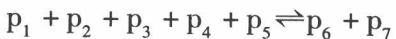
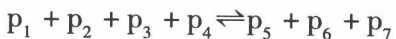
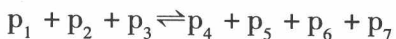
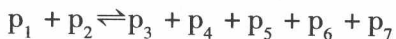
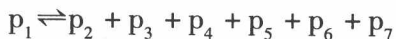
已知低元系相图中的某些几何要素，例如从二元系到四元系表达其状态变化的“共晶点”、“共晶线”、“共晶面”、“液相线”、“液相面”、“饱和线”、“饱和面”等概念，在多元系多维体相图内便相应地有“共晶三维体”、“共晶四维体”、“共晶五维体”、“液相三维体”、“液相四维体”、“饱和三维体”、“饱和四维体”等和更多维体的新名词、新概念。相区间的交界也是如此。在低元系低维空间相图内的“相区界限”、“相区界面”（或简称“相界线”、“相界面”）的概念比较熟悉，但在多元系多维空间相图内就会出现“相界三维体”、“相界四维体”、“相界五维体”和相区交界的更多维体新名词和新概念。

本书内的三维体和多维体图都用透明体图表示。其不能直接看到的几何线（被面和体挡住的）都用虚线表示（-----），能直接看到的几何线都用实线表示。液相产生非等温凝固，为表明其成分随温度下降而变化的轨迹，在剖体图、剖面图内多用密箭头线表示。在原图内只有其最多的非等温凝固（例如共晶）线用密箭头曲线表示。

在成分—温度立体图上（剖取的），其成分剖面上的截点与立体图上各点在温度方向的垂直对应指引线以及四元共晶、共析、包共晶和包晶点与各单固相的连线都用点划线（— · — · —）表示；五元共晶点与各单固相的连线用双点划线（— · · — · · —）表示；六元系的六元共晶点与单固相的连线形式是

随着组元数的增多，相图的基本形式类型也随之增多。根据相律，以其最多共存相数等温相变反应形式为基准，在定压下，等温反应类型相当于其组元

数。例如二元系只有两种基本类型，即 $p_1 \rightleftharpoons p_2 + p_3$ 和 $p_1 + p_2 \rightleftharpoons p_3$ ，决定相图的两两种基本形式。又如，六元系的六种基本类型是：



所以六元系必然有六种不同形式的等温反应型相图。但是有限固溶体型和固态互不相容的（或化合物型的）相图形式还有一定的区别（尽管等温反应类型相同）。

本书在五元系相图部分，详尽地论述了共晶型相图（属于 $p_1 \rightleftharpoons p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6$ 型），其中包括从二元、三元、四元非等温共晶到五元的等温共晶的各种类型和形式的相图；此外也论述了形式更为复杂的五元包共晶型相图（属于 $p_1 + p_2 \rightleftharpoons p_3 + p_4 + p_5 + p_6$ 型）。所以还有好多种类型的相图没有涉及到。对六元系的相图只能解剖和讨论共晶型的，还有更多的类型没有讨论。总之，对多元系相图的研究是无穷无尽的，目前仅是一个开端。就以五元系和六元系来说，还有许多种类型有待于今后解决。

目 录

上篇 四元系相图

1 概 论	1
1.1 四元系相图的成分表示法则	1
1.2 四元系的相平衡	3
1.2.1 单相状态	4
1.2.2 双相平衡	4
1.2.3 三相平衡	4
1.2.4 四相平衡	5
1.2.5 五相平衡	6
1.3 四元系的杠杆及重心定理	7
1.3.1 双相平衡的杠杆定理	8
1.3.2 三相和四相平衡的重心定理	8
2 少于五相共存的四元系相图	10
2.1 只有二相共存的四元系相图	10
2.1.1 等温体图	10
2.1.2 成分剖面—温度立体图和纵剖面图	13
2.1.3 杠杆定理	14
2.2 只有三相共存的四元系相图	15
2.2.1 基本形式举例	15
2.2.2 等温体图	16
2.2.3 成分剖面—温度立体图	18
2.2.4 凝固过程的几何法则	19
2.3 只有四相共存的四元系相图	20
2.3.1 基本形式举例分析	20
2.3.2 等温体图	24
2.3.3 成分剖面—温度立体图	26
3 具有五相共存的四元系相图	29
3.1 简单共晶型的相图	29

3.1.1	基本形式分析	29
3.1.2	等温体图	31
3.1.3	成分剖面—温度立体图及纵剖面图	32
3.1.4	典型合金的结晶过程及显微组织示意图	35
3.1.5	凝固过程的几何法则	36
3.2	有限固溶体共晶型相图	39
3.2.1	基本形式分析	39
3.2.2	等温体图	41
3.2.3	成分剖面—温度立体图及纵剖面图	44
3.2.4	典型合金的凝固过程及显微组织示意图	49
3.2.5	凝固过程的几何法则	50
3.3	四元包共晶($L + \beta \rightarrow \alpha + \gamma + \delta$)型相图	52
3.3.1	基本形式分析	52
3.3.2	等温体图	61
3.3.3	成分剖面—温度立体图	64
3.3.4	典型合金凝固过程及显微组织变化示意图	65
3.4	四元包共晶($L + \alpha + \gamma \rightleftharpoons \beta + \delta$)型相图	66
3.4.1	基本形式分析	66
3.4.2	等温体图	73
3.4.3	成分剖面—温度立体图及纵剖面图	75
3.4.4	典型合金凝固过程及显微组织变化示意图	76
3.5	四元包晶($L + \alpha + \gamma + \beta \rightarrow \delta$)型相图	76
3.5.1	基本形式分析	76
3.5.2	等温体图	85
3.5.3	成分剖面—温度立体图及纵剖面图	88
3.5.4	典型合金凝固过程及显微组织变化示意图	91
3.6	具有四元共析型相图	91
3.6.1	基本形式	91
3.6.2	成分剖面—温度立体图及纵剖面图	92
3.6.3	典型合金凝固过程及显微组织变化示意图	94
3.7	具有一个不一致熔化中间化合物的相图	96
3.7.1	基本形式分析	96
3.7.2	成分剖面—温度立体图及纵剖面图	98
3.7.3	典型合金凝固过程及显微组织变化示意图	103
3.7.4	凝固过程的几何法则	104
3.8	具有一致熔化中间化合物相图	106
4	非同离子偶对盐四元系相图	109
4.1	成分表示的几何法则	109

4.2 基本形式举例及盐的等温蒸发结晶过程分析	110
5 四元系相图实例	112

下篇 五元系及更多元系相图

6 五元系相图概论	117
6.1 五元系相图的成分表示法	117
6.2 五元系的相平衡	123
6.3 五元系的杠杆及重心定理	127
7 少于六相共存的五元系相图	129
7.1 只有二相共存的相图	129
7.1.1 基本形式举例分析	129
7.1.2 剖体图、成分剖面—温度立体图及纵剖面图	130
7.2 只有三相共存的相图	131
7.2.1 基本形式举例分析	131
7.2.2 剖体图、成分剖面—温度立体图及纵剖面图	132
7.2.3 杠杆及重心定理	133
7.3 只有四相共存的相图	134
7.3.1 基本形式举例分析	134
7.3.2 剖体图、成分剖面—温度立体图及纵剖面图	138
7.4 只有五相共存的相区	141
7.4.1 基本形式举例分析	141
7.4.2 固态相图及相界问题	146
7.4.3 剖体图、成分剖面—温度立体图及纵剖面图	149
7.4.4 典型合金凝固过程及显微组织变化示意图	155
7.4.5 凝固过程的几何法则	156
8 具有六相共存的五元系相图	158
8.1 五元系简单共晶型相图	158
8.1.1 基本形式分析	158
8.1.2 等温体图	162
8.1.3 四维体图的解剖分析	168
8.2 五元系有限固溶体共晶型相图	196
8.3 具有中间相的五元系相图举例	201

9 六元系相图	212
9.1 概述	212
9.2 简单共晶型六元系相图	214
9.2.1 形势分析和五维体图的解剖分析	214
9.2.2 典型合金的凝固过程及显微组织变化示意图	218
9.3 关于有限固溶体共晶型六元系相图	218
9.4 非同离子偶对盐的六元系相图	221
9.4.1 成分表示的几何法则	221
9.4.2 形式举例分析	222
9.4.3 等温蒸发盐结晶过程的几何法则	224
10 多元系(n 元)相图的某些基本规律和法则	226
10.1 多元系相图的一些基本规律	226
10.1.1 相图空间域(几何域)的各级组成要素	226
10.1.2 相平衡与空间域	226
10.1.3 相区交界	227
10.1.4 多元系相图中所含各级低元系相图数	227
10.1.5 n 元系共晶型相图的某些规律	227
10.2 多维体相图的解剖法则和规律	263
10.2.1 剖体图的基本规律和特性	275
10.2.2 剖体图内几何要素和形式的确定法则	275
后记	281

上篇 四元系相图

1 概 论

1.1 四元系相图的成分表示法则

四元系相图是在三元系相图基础上建立起来的。众所周知，三元系相图的成分表示，惯用正三角形面，面内任一点代表3个组元的某一成分。四元系相图，由于比三元系增加了一个组元，就不能在面上表示它的成分，而是在一个正四面体内表示它的成分。图 1-1 所示为四元系 A-B-C-D 的成分四面体图。它的4个顶点 A、B、C、D，分别表示组元 A、B、C、D 的所在位置。六条线 AB、AC、AD、BC、BD 和 CD 分别代表二元系 A-B、A-C、A-D、B-C、B-D 和 C-D 的成分线。4个正三角形面 ABC、ABD、BCD 和 ACD 分别代表4个三元系 A-B-C、A-B-D、B-C-D 和 A-C-D 的成分三角形面。所以说，一个四元系成分体是由六条二元系成分线、4个三角形成分面所组成。也就是说，一个四元系相图，是由6个二元系相图和4个三元系相图所组成。

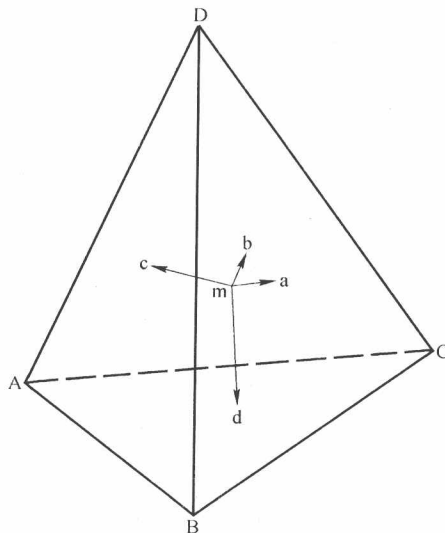


图 1-1 四元系 A-B-C-D 的成分四面体图

如果已知四元系 A - B - C - D 成分体内的某一点 m，欲确定 4 个组元 A、B、C、D 的百分数，如图 1-1 所示，可以采用自 m 点向各组元顶点的对边三角形面引垂直线的方法来确定各组元在 m 点成分中的百分数（一般多用质量分数表示）。各垂直线 ma、mb、mc 和 md，分别表示组元 A、B、C 和 D 的百分数。自任一顶点 D，向其对边三角形面 ABC 上引垂直线段作为 100 单位，该垂直线的长度等于 ma + mb + mc + md。所以它和三元系成分面内任一点，分别向三个组元对边引垂直线段，线段的长度代表各组元在该成分点上的百分数的方法是相似的。

反之，如果已知四元系的成分，如何在成分四面体内确定其成分点，可采用如图 1-2 所示的取各组元百分数的相应线段平行二元成分线逐段连接法。它是自任一顶点 D 为出发点，以 D 与各组元的二元成分线 DA、DB、DC 各作为 100 单位。例如先在 D - A 线上（100 单位）定出相当于组元 A 百分数的线段 Da，然后再以 DB 线为 100 单位取相当于组元 B 百分数的线段 ab，自 a 点平行 DB 线向三角形面 ABD 内引入，再以 DC 线为 100 单位取相当于组元 C 百分数的线段 bm 自 b 点平行 DC 向四面体内引入，于是 m 点便是该已知四元系的成分点。

如果四元系的成分变化在一定限制条件下，便可用成分剖面图和再在剖面上取截线表示。

如果组元 D 为一常量的四元系，可以用平行三角形 ABC 的剖面表示其成分。如图 1-3 所示，在成分四面体上平行 ABC 取剖面 abc，则该剖面上的任一点组元 D 都是常量。组元 A、B 和 C 的成分可以互变。剖面位置愈靠近 D 点，剖面上常量 D 所占的百分数愈高。

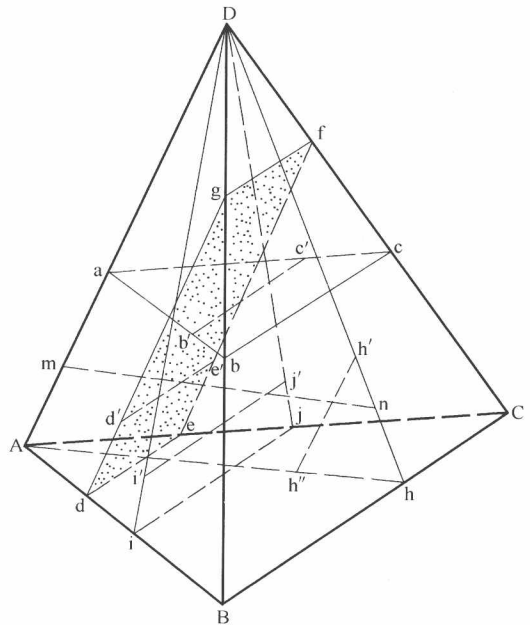
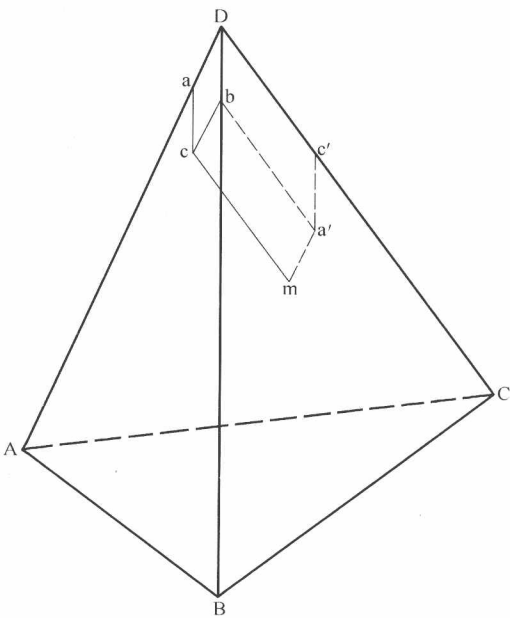


图 1-2 如何在成分四面体内确定其成分点 m 的相图

图 1-3 用平行三角形 ABC 的剖面表示其成分体图

如果在剖面 abc 上平行 bc 取线段 c'b'，则 c'b' 上的四元系成分变化更进一步受到限制，不但 D 是常量不变，而且组元 A 也是保持常量不变，只是 B 与 C 的成分互变。c'b' 愈靠近 a 点，组元 A 所占的百分数愈高。

假如在剖面 abc 上的组元 D 的百分数为 45%，则 $(A + B + C)\% = 55\%$ 。若 c'b' 线的 A 在 $(A + B + C)\%$ 中占 30%，则 A 在四元系的总量内占的百分数为 $55\% \times 30\% = 16.5\%$ 。

经过 4 个三角形面，平行 AD 和 BC 取长方形（或方形）剖面 defg，在该剖面上的成分限制条件是组元 A 与 D 的和为一常量，或 B 与 C 的和是一常量。

在 defg 面上平行 de 取截线 d'e'，该截线上的成分又进一步限制为 A、D 都是常量，只是 B、C 二组元成分互变 $B + C = \text{常数}$ 。d'e' 愈靠近 de 边，D 所占的百分数愈低。

若取 DAh 剖面，在该剖面上的成分限制条件是 B 与 C 的比值是一常数。该剖面愈靠近 C 点， $\frac{B}{C}$ 的值愈小。

平行 DA 边在剖面上取截线 h'h''，则在该线上的成分限制条件是 B、C 都是常量，只 A、D 成分可以互变。若平行 Ah 边取截线 mn，则 A 与固定比值的 B、C 之和数量互变。

四元系的成分表示，用非正四面体也是可以的。如图 1-4 所示，在四元系 A - B - C - D 成分非正四面体内任一点 m，欲确定它所含各组元的百分数，比较理想的方法是自任意 3 个组元 B、C、D，使其各与 m 点相连并引伸，分别与它们的对边三角形面 ACD、ABD、ABC 相交于 b、c、d，则：

$$B\% = \frac{mb}{Bb} \times 100\%$$

$$C\% = \frac{mc}{Cc} \times 100\%$$

$$D\% = \frac{md}{Dd} \times 100\%$$

已知组元 B、C、D 的百分数，组元 A 的百分数也就确定出来了。

这种方法对正四面体也适用，是四元系的“重心定理”。

在已知四元系成分情况下，在成分非正四面体内确定其成分点，也可采用图 1-2 中的方法。

1.2 四元系的相平衡

相平衡是物系在一定条件下（在定压、定温情况下）出现稳定的状态，在稳定状态下其共存相数是多少，各共存相在相图内存在的空间域（或称几何域）是什么；根据相律，不同组元数的物系其最多共存相数是多少；如果在温度变化时，对物系状态产生新的影响，导致物系内各相的共存关系和各相存在空间域的变化情况如何等，这些问题就是物系的相平衡问题。

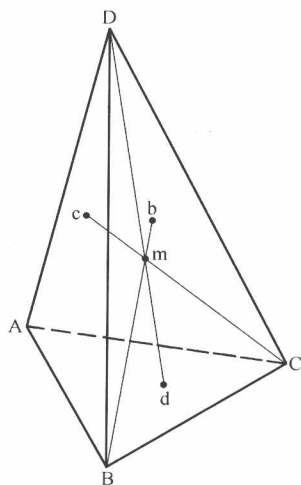


图 1-4 非正四面体图的成分表示

根据相律 $f = C - p + 1$ (定压情况), 物系各共存相的自由度 (指存在的空间维数) 为零时, 是该物系处于最多共存相数状态。自由度为零, 说明各共存相的存在空间域的维数是零, 各相只存在于相图内的一点上。在定压下, 四元系的最多共存相数是 $p = 4 + 1 = 5$ 。

1.2.1 单相状态

四元系在单相状态时 (全液相或全固相), 其自由度数是 4, 就是说在有温度变化情况下, 四元系单相在四维空间内存在。若温度不变, 其自由度数是 3, 便是在三维空间内存在。也就是在成分四面体图内存在。

1.2.2 双相平衡

四元系的双相平衡, 各平衡相的存在空间域是三维体。温度固定便是二维面。

如图 1-5 所示, 在等温下四面体图内有 α 和 β 两相共存的相区 $bckk'$ 。 kk' 若为两相的饱和临界线, 则曲面 bkk' 和 ckk' 分别为 α 和 β 的存在域, 两相曲面之间对应平衡。例如, aa' 线上的 α 相成分与 dd' 线上的 β 成分对应平衡。 nn' 线上的 α 相成分与 mm' 线上的 β 成分对应平衡。两平衡相间的关系, 以对应平衡的两相成分点间的连线表示。

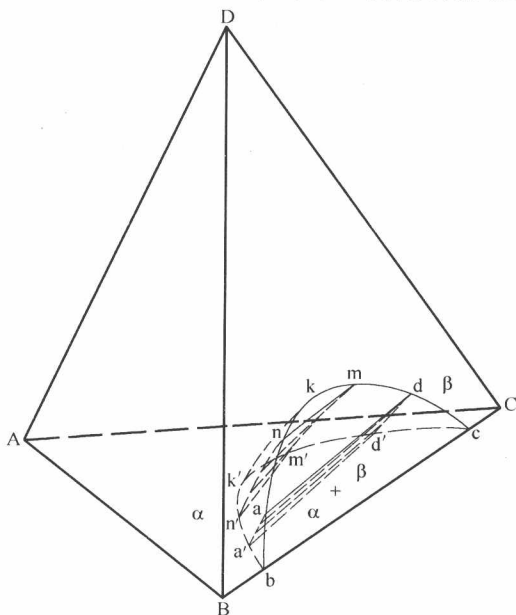


图 1-5 四元系双相平衡等温反应形式图

1.2.3 三相平衡

在等温条件下, 四元系三相平衡的自由度数是 1, 所以 3 个相在成分四面体内各在一条曲线上对应平衡。

如图 1-6 所示, α 、 γ 、 δ 三相共存区是 $acdd_3c_3a_3$ 。三相分别在 aa_3 、 cc_3 和 dd_3 上存在。它们的对应平衡关系可用连线三角形表示。例如 $a_1c_1d_1$ 、 $a_2c_2d_2$, 就是 α 、 γ 、 δ 三个相在各自成分线上不同两个位置对应平衡的连线三角形。

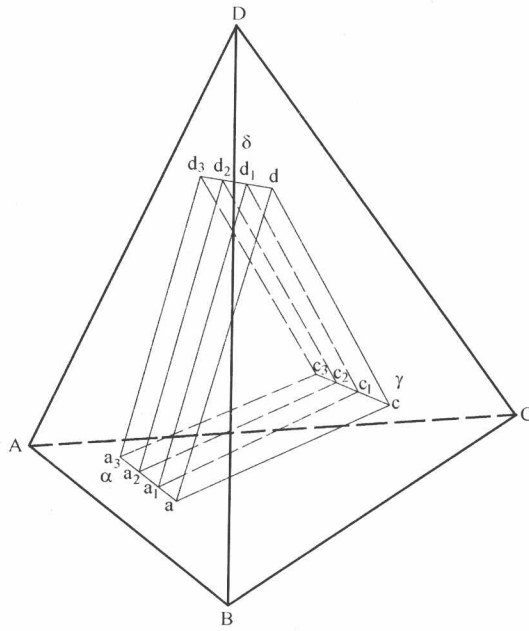


图 1-6 四元系三相平衡等温反应形式图

1.2.4 四相平衡

在等温条件下，四元系四相平衡的自由度数为零。图 1-7 所示，在成分四面体内 α 、 β 、 γ 、 δ 4 个相共存，其共存区是四面体 $\alpha\beta\gamma\delta$ 。由于 4 个相的成分各固定在 4 个点上，所以四相平衡的关系就是连线四面体 $\alpha\beta\gamma\delta$ 。

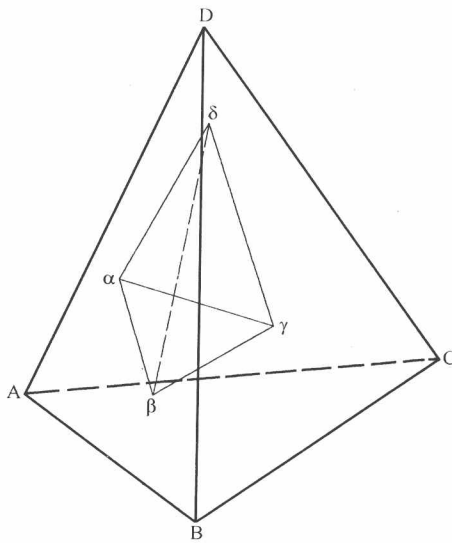


图 1-7 四元系四相平衡等温反应形式图

当然, 当温度变化时, 4 个平衡相点可能各沿一曲线变化, 4 个相便在曲线上对应平衡。

1.2.5 五相平衡

在定压下四元系最多共存相数是 5。五个相在相图内各在一个点上彼此对应平衡。它们的关系用五点连线三维体表示。在四元系里, 五相平衡也是产生等温相变反应的状态。

图 1-8 所示, 是四种不同类型等温相变反应的五相平衡形式图。四元系五相平衡的等温反应形式为:

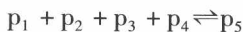
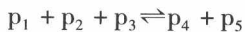
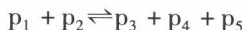


图 1-8a 所示为 $p_1 \rightleftharpoons p_2 + p_3 + p_4 + p_5$ 等温反应形式图。产生这种反应的各相位置关系是 p_1 相处于其他 4 个相的连线四面体 $p_2p_3p_4p_5$ 的内部。

在等温反应前后, 5 个相的来龙去脉不是都一样的。假若 p_1 相是液相, 这是一个四元共晶反应。在等温反应之前可以沿四条三元共晶曲线随温度下降汇集而来, 等温反应后消失。 p_2 、 p_3 、 p_4 和 p_5 4 个固相假若是固溶体, 在等温反应之前各可以有三条饱和曲线随温度下降汇集而来, 等温反应后各沿一条新的饱和曲线随温度的下降变化而去。所以后者 4 个相等温反应前后的来龙去脉是“三来一去”。

图 1-8b 所示为 $p_1 + p_2 \rightleftharpoons p_3 + p_4 + p_5$ 等温反应形式, p_1 和 p_2 两相的位置分别在 p_3 、 p_4 、 p_5 三相连线三角形的两侧。

等温反应之前, p_1 相(液相)沿三条三元共晶(包括包共晶)曲线, p_2 相沿三条饱和曲线随温度下降汇集而来, 等温反应后, 若 p_2 消失, 剩余的 p_1 相便沿一条三元共晶线产生非等温凝固 $p_1 \rightarrow p_3 + p_4 + p_5$ 随温度下降变化而去。若等温反应后 p_1 消失, 剩余的 p_2 便沿一条新的饱和曲线变化而去。 p_3 、 p_4 、 p_5 相等温反应前后的来龙去脉各是“二来二去”。“二来”是等温反应前各可能沿两条饱和曲线变化而来, “二去”是等温反应后, 由于 p_1 和 p_2 相的两种消剩的可能, 致使各可能沿两条饱和曲线随温度下降变化而去。

图 1-8c 所示为 $p_1 + p_2 + p_3 \rightleftharpoons p_4 + p_5$ 等温反应形式。其相间的位置特点是 p_4 、 p_5 两相分别位于 p_1 、 p_2 、 p_3 3 个相的连线三角形 p_1 、 p_2 、 p_3 的两侧。

各相等温反应前后的来龙去脉的特点是 p_4 、 p_5 二相和 p_1 、 p_2 、 p_3 三相分别与图 1-8b 中的 p_1 、 p_2 和 p_3 、 p_4 、 p_5 相的形式相反。

图 1-8d 所示为 $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 \rightleftharpoons p_5$ 等温反应形式。它的情况与图 1-8a 平衡相间的几何关系相似而物理意义相反。 p_5 相位于连线四面体 $p_1p_2p_3p_4$ 之内, 这是相似之处, 而等温反应前后各相的来龙去脉情况, p_5 相与图 1-8a 中的 p_1 相对应相反; p_1 、 p_2 、 p_3 、 p_4 相则与图 1-8a 中的 p_2 、 p_3 、 p_4 、 p_5 相对应相反。