

[文章编号] 1004-0609(2002)05-1040-10

高阶亚正规熔体模型^①

蒋国昌, 徐匡迪

(上海大学 上海市钢铁冶金重点实验室, 上海 200072)

[摘 要] SELF-SReM 模型属于高阶亚正规熔体模型的范畴。它着眼于多元金属液和冶金熔渣中均相(单一液相或单一固相)区全域内组元活度的系统化, 为工程问题的热力学预测提供足够可靠的组元活度数据库。系统地介绍了此模型的特点、结构及简化形式, 所含参数的拟合方法, 不同层次参数间的匹配关系和用于相图预报的可能性。

[关键词] 亚正规熔体模型; 熔体中的组元活度; 相图预报

[中图分类号] O 645.4

[文献标识码] A

高阶亚正规熔体(Sub-regular Melt)模型是王之昌作为客座教授引入, 上海市钢铁冶金重点实验室(Shanghai Enhanced Lab. of Ferrometallurgy)的。Pelton 和王之昌都有关于高阶亚正规熔体模型的专门论述^[1, 2]。在保持王之昌^[2]文中核心观点的基础上, 经过多次修改而成目前的 SELF-SReM 模型。此模型描述体系中过剩自由能与组元浓度的关系。

1 模型

关于四元系的 SELF-SReM4 模型已在文献[3~6]中阐明, 这里只从模型的递推关系给出用于五元系的 SELF-SReM5 模型。

SELF-SReM5 模型中不再用 y_1, z_1, t_1 等作为组元浓度坐标系, 而改用 y_1, y_2, y_3, y_4 表示。另外, 改用 a, b, c, d 表示阶数。

它采用 y_1, y_2, y_3, y_4 为浓度坐标系, a, b, c, d 表示阶数。

$$y_1 = 1 - x_1, \quad y_2 = 1 - \frac{x_2}{y_1},$$

$$y_3 = 1 - \frac{x_3}{y_1 y_2}, \quad y_4 = 1 - \frac{x_4}{y_1 y_2 y_3},$$

其中, x_i 一组元 i 的摩尔分数($i = 1, 2, 3, 4, 5$)。

$$\bar{G}_1^{\text{ex}} = \sum_{a=2}^a \sum_{b=0}^b \sum_{c=0}^c \sum_{d=0}^d A_{abcd} y_1^a y_2^b y_3^c y_4^d \quad (1a)$$

$$\bar{G}_2^{\text{ex}} = \sum_{a=2}^a \frac{A_{a000}}{a-1} + \sum_{a=2}^a \sum_{b=0}^b \sum_{c=0}^c \sum_{d=0}^d A_{abcd} \left[1 - \frac{a-b}{y_1(a-1)} \right] y_1^a y_2^b y_3^c y_4^d \quad (1b)$$

$$\bar{G}_3^{\text{ex}} = \sum_{a=2}^a \sum_{b=0}^b \frac{A_{ab00}}{a-1} + \sum_{a=2}^a \sum_{b=0}^b \sum_{c=0}^c \sum_{d=0}^d A_{abcd} y_1^a y_2^b y_3^c y_4^d \zeta_3 \quad (1c)$$

$$\zeta_3 = \left[a-1 - \frac{a-b}{y_1} - \frac{b-c}{y_1 y_2} \right] \frac{1}{a-1}$$

$$\bar{G}_4^{\text{ex}} = \sum_{a=2}^a \sum_{b=0}^b \sum_{c=0}^c \frac{A_{abc0}}{a-1} + \sum_{a=2}^a \sum_{b=0}^b \sum_{c=0}^c \sum_{d=0}^d A_{abcd} y_1^a y_2^b y_3^c y_4^d \zeta_4 \quad (1d)$$

$$\zeta_4 = \left[a-1 - \frac{a-b}{y_1} - \frac{b-c}{y_1 y_2} - \frac{c-d}{y_1 y_2 y_3} \right] \frac{1}{a-1}$$

$$\bar{G}_5^{\text{ex}} = \sum_{a=2}^a \sum_{b=0}^b \sum_{c=0}^c \sum_{d=0}^d \frac{A_{abcd}}{a-1} + \sum_{a=2}^a \sum_{b=0}^b \sum_{c=0}^c \sum_{d=0}^d A_{abcd} y_1^a y_2^b y_3^c y_4^d \zeta_5 \quad (1e)$$

$$\zeta_5 = \left[a-1 - \frac{a-b}{y_1} - \frac{b-c}{y_1 y_2} - \frac{c-d}{y_1 y_2 y_3} - \frac{d}{y_1 y_2 y_3 y_4} \right] \frac{1}{a-1}$$

$$G^{\text{ex}} = \sum_{a=2}^a \frac{A_{a000}}{a-1} y_1 + \sum_{a=2}^a \sum_{b=1}^b \frac{A_{ab00}}{a-1} y_1 y_2 + \sum_{a=2}^a \sum_{b=1}^b \sum_{c=1}^c \frac{A_{abc0}}{a-1} y_1 y_2 y_3 + \sum_{a=2}^a \sum_{b=1}^b \sum_{c=1}^c \sum_{d=1}^d \frac{A_{abcd}}{a-1} y_1 y_2 y_3 y_4$$

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59874016, 59832080)和上海市新材料研究中心课题资助项目(98JC14018)

[收稿日期] 2001-04-08; [修订日期] 2002-07-14

[作者简介] 蒋国昌(1936-), 男, 教授。

$$\frac{A_{abcd}}{a-1}y_1y_2y_3y_4 - \sum_{a=2}^a\sum_{b=0}^b\sum_{c=0}^c\sum_{d=0}^d\frac{A_{abcd}}{a-1}y_1^ay_2^by_3^cy_4^d \quad (1f)$$

SELF-SReM5 中必为零的参数可用递推方法给出:

- 1) 当 $a \geqslant 2, c \geqslant 1, d \geqslant 1$ 时, $A_{a0cd} = 0$;
- 2) 当 $a \geqslant 2, b \geqslant 0, d \geqslant 1$ 时, $A_{ab0d} = 0$;

用于 n 元系的 SELF-SReM n 模型, 可按上述的方法递推而得。

2 多元系内各参数间的相互关系

2.1 四元系内各参数间的相互关系

因为有递推关系, 所以四元系参数与二元子系参数间有确定的关系, 见表 1 和表 2。表 3 所示是 4 个三元子系的参数和四元系参数的关系。由这些表也可给出三元系参数和其二元子系参数的关系, 见表 4。

表 1 四元系参数与二元子系参数的关系 (一)

Table 1 Relationship (1) of quarternary parameters vs binary parameters

Binary	Composition	Model	Relationship
1- 2	$z = 0,$	$(\bar{G}_1^{\text{ex}})_{12} = \sum_{j=2}^j A_{j00} y^j = \sum_{j=2}^j A_j^{(12)} y^j$	$A_j^{(12)} = A_{j00}$
1- 3	$z = 1,$ $t = 0$	$(\bar{G}_1^{\text{ex}})_{13} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=2}^k A_{jk0} y^j = \sum_{j=2}^j A_j^{(13)} y^j$	$A_j^{(13)} = \sum_{k=0}^k A_{jk0}$
1- 4	$z = 1,$ $t = 1$	$(\bar{G}_1^{\text{ex}})_{14} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=2}^k \sum_{m=0}^m A_{jkm} y^j = \sum_{j=2}^j A_j^{(14)} y^j$	$A_j^{(14)} = \sum_{k=0}^k \sum_{m=0}^m A_{jkm}$
2- 3	$y = 1,$ $t = 0$	$(\bar{G}_2^{\text{ex}})_{23} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=2}^k A_{jk0} z^k \frac{k-1}{j-1} = \sum_{k=2}^k A_k^{(23)} z^k$	$A_k^{(23)} = \sum_{j=2}^j A_{jk0} \frac{k-1}{j-1}$
2- 4	$y = 1,$ $t = 1$	$(\bar{G}_2^{\text{ex}})_{24} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=2}^k \sum_{m=0}^m A_{jkm} z^k \frac{k-1}{j-1} = \sum_{k=2}^k A_k^{(24)} z^k$	$A_k^{(24)} = \sum_{j=2}^j \sum_{m=0}^m A_{jkm} \frac{k-1}{j-1}$
3- 4	$y = 1,$ $z = 1$	$(\bar{G}_3^{\text{ex}})_{34} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=2}^k \sum_{m=2}^m A_{jkm} t^m \frac{m-1}{j-1} = \sum_{m=2}^m A_m^{(34)} t^m$	$A_m^{(34)} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=2}^k A_{jkm} \frac{m-1}{j-1}$

表 2 四元系参数与二元子系参数的关系 (二)

Table 2 Relationship (2) of quarternary parameters vs binary parameters

Binary	Composition	Model	
1- 2	$z = 0,$	$(\bar{G}_2^{\text{ex}})_{12} = \sum_{j=2}^j A_{j00} \left[y^j \left\{ 1 - \frac{j}{y(j-1)} \right\} + \frac{1}{j-1} \right]$	$(G^{\text{ex}})_{12} = \sum_{j=2}^j A_{j00} y \frac{1-y^{j-1}}{j-1}$
1- 3	$z = 1,$ $t = 0$	$(\bar{G}_3^{\text{ex}})_{13} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=0}^k A_{jk0} \left[y^j \left\{ 1 - \frac{j}{y(j-1)} \right\} + \frac{1}{j-1} \right]$	$(G^{\text{ex}})_{13} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=0}^k A_{jk0} y^j \frac{1-y^{j-1}}{j-1}$
1- 4	$z = 1,$ $t = 1$	$(\bar{G}_4^{\text{ex}})_{14} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=0}^k \sum_{m=0}^m A_{jkm} \left[y^j \left\{ 1 - \frac{j}{y(j-1)} \right\} + \frac{1}{j-1} \right]$	$(G^{\text{ex}})_{14} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=0}^k \sum_{m=0}^m A_{jkm} y^j \frac{1-y^{j-1}}{j-1}$
2- 3	$y = 1,$ $t = 0$	$(\bar{G}_3^{\text{ex}})_{23} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=2}^k A_{jk0} \frac{k-1}{j-1} \left[z^k \left\{ 1 - \frac{k}{z(k-1)} \right\} + \frac{1}{k-1} \right]$	$(G^{\text{ex}})_{23} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=2}^k A_{jk0} z \frac{1-z^{k-1}}{j-1}$
2- 4	$y = 1,$ $t = 1$	$(\bar{G}_4^{\text{ex}})_{24} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=2}^k \sum_{m=0}^m A_{jkm} \frac{k-1}{j-1} \left[z^k \left\{ 1 - \frac{k}{z(k-1)} \right\} + \frac{1}{k-1} \right]$	$(G^{\text{ex}})_{24} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=2}^k \sum_{m=0}^m A_{jkm} z \frac{1-z^{k-1}}{j-1}$
3- 4	$y = 1,$ $z = 1$	$(\bar{G}_4^{\text{ex}})_{34} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=1}^k \sum_{m=2}^m A_{jkm} \frac{m-1}{j-1} \left[t^m \left\{ 1 - \frac{m}{t(m-1)} \right\} + \frac{1}{m-1} \right]$	$(G^{\text{ex}})_{34} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=1}^k \sum_{m=2}^m A_{jkm} t \frac{1-t^{m-1}}{j-1}$

表 3 三元系的参数和四元系参数的关系

Table 3 Relationship of quarternary parameters vs. ternary parameters

Ternary	Composition	Model	Relationship
123	$t = 0$	$(\bar{G}_1^{\text{ex}})_{123} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=0}^k A_{jk0} y^j z^k = \sum_{j=2}^j \sum_{k=0}^k A_{jk}^{(123)} y^j z^k$	$A_{jk}^{(123)} = A_{jk0}$
124	$t = 1$	$(\bar{G}_1^{\text{ex}})_{124} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=0}^k \sum_{m=0}^m A_{jkm} y^j z^k = \sum_{j=2}^j \sum_{k=0}^k A_{jk}^{(124)} y^j z^k$	$A_{jk}^{(124)} = \sum_{m=0}^m A_{jkm}$
134	$z = 1$	$(\bar{G}_1^{\text{ex}})_{134} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=0}^k \sum_{m=0}^m A_{jkm} y^j t^m = \sum_{j=2}^j \sum_{m=0}^m A_{jm}^{(134)} y^j t^m$	$A_{jm}^{(134)} = \sum_{k=0}^k A_{jkm}$
234	$y = 1$	$(\bar{G}_2^{\text{ex}})_{234} = \sum_{j=2}^j \sum_{k=2}^k \sum_{m=0}^m A_{jkm} z^k t^m \frac{k-1}{j-1} = \sum_{k=2}^k \sum_{m=0}^m A_{km}^{(234)} z^k t^m$	$A_{km}^{(234)} = \sum_{j=0}^j A_{jkm} \frac{k-1}{j-1}$

表 4 三元系参数和其二元子系参数的关系

Table 4 Relationship of ternary parameters vs binary parameters

Condition	Relationship
$k^* \geq k \geq 2$	$A_{2k} = \frac{A_k^{(23)}}{k-1} + \sum_{j=3}^j A_{jk} \frac{1}{j-1}$
$j^* \geq j \geq 2$	$A_{j1} = A_j^{(13)} - A_j^{(12)} - \sum_{k=2}^k A_{jk}$

2.2 五元系内各参数间的相互关系

各四元子系参数和五元系参数的关系见表 5。

表 5 各四元子系参数和五元系参数的关系

Table 5 Relationship of quinary parameters vs. quarternary parameters

Quarternary	Composition	Relationship
1234	$y_4 = 0$	$A_{abc}^{(1234)} = A_{abc0}$
1235	$y_4 = 1$	$A_{abc}^{(1235)} = \sum_{d=0}^d A_{abcd}$
1245	$y_3 = 1$	$A_{abd}^{(1245)} = \sum_{c=0}^c A_{abcd}$
1345	$y_2 = 1$	$A_{acd}^{(1345)} = \sum_{b=0}^b A_{abcd}$
2345	$y_1 = 1$	$A_{bcd}^{(2345)} = \sum_{a=0}^a A_{abcd} \frac{b-1}{a-1}$

3 SELF-SReM 模型中参数的拟合

模型推出后的下一步就是待定参数的拟合。本节以三元系模型为例介绍参数的拟合方法。

3.1 参数拟合的思路

由上一节可见 SELF-SReM 模型中的待定参数是分层次的, 如二元系参数 $A_k^{(23)}$ 、三元系参数

$A_{jm}^{(134)}$ 等等。为了保证模型具有可靠的参数, 它们的拟合定值必须分层次进行。即, 首先利用二元系的已知信息完成 $A_j^{(13)}$ 等参数的拟合。在一个三元系中, 将 3 个二元系的参数分离出来之后, 还会有一些未定值的参数必须依赖该系的整体信息才能进行拟合。 n 元系的问题依次类推。这有两方面的原因。其一, 众所周知, 二元系的实验结果一般要比三元系的可靠, 而三元系的又比四元系的可靠, 分层次进行拟合能保证信息愈可靠的愈是优先地得到利用; 其二, 要依赖该多元系整体信息同时拟合的参数常常多于子系的参数。一个多元系所含组元愈多, 必须依赖该系整体信息同时拟合的参数更是呈指数的增加。而需要同时拟合的参数愈少则其结果愈可靠。所以必须尽量把各个子系的参数都先分离出来。

3.2 SELF-SReM3 模型中参数的拟合

这里用 SELF-SReM3 模型来说明参数拟合方法。若 $A_j^{(12)}$, $A_j^{(13)}$, $A_k^{(23)}$ 已知, 该模型可改写为

$$\bar{G}_1^{\text{ex}} - [(1-z) \sum_{j=2}^j A_j^{(12)} y^j + z \sum_{j=2}^j A_j^{(13)} y^j + y^2 \sum_{k=2}^k A_k^{(23)} \frac{z^k - z}{k-1}] = \sum_{j=3}^j \sum_{k=2}^k A_{jk} [y^j - \frac{y^2}{j-1}] (z^k - z) \quad (2)$$

此式中的 $(\bar{G}_1^{\text{ex}})$ 就是三组元的综合信息。将各 (y, z) 座标和该点上已知的 $(\bar{G}_1^{\text{ex}})$ 数值代入式 (1), 就得到一个可用以进行 $j^* \geq j \geq 3, k^* \geq k \geq 2$ 条件下 $A_{jk}^{(123)}$ 拟合定值的方程组或矩阵。

$$\begin{bmatrix} \lambda_{32} A_{32} + & \cdots & + \lambda_{j^* k^*}^* A_{j^* k^*}^* \\ & \ddots & \\ \xi_{32} A_{32} + & \cdots & + \xi_{j^* k^*}^* A_{j^* k^*}^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_n \end{bmatrix} \quad (3)$$

此矩阵中的 λ , ζ 和 ϕ 都是某一已算出的数值。

若 $j^* = k^* = 4$, 由该三元系可得 15 个参数: 3 个 $A_{j0}(A_{20}, A_{30}, A_{40})$, 3 个 $A_{2k}(A_{22}, A_{23}, A_{24})$, 3 个 $A_{j1}(A_{21}, A_{31}, A_{41})$ 和 6 个 $A_{jk}(A_{32}, A_{42}, A_{33}, A_{43}, A_{34}, A_{44})$ 。若缺少 $A_k^{(23)}$ 的信息, 则有 9 个 $A_{jk}(A_{32}, A_{42}, A_{33}, A_{43}, A_{34}, A_{44}, A_{22}, A_{23}, A_{24})$ 要同时拟合出来。其余类推。若只有 $A_j^{(12)}$, $A_j^{(13)}$ 和 $A_k^{(23)}$ 的信息, 而无若干点上($\bar{G}_1^{\text{ex}}$) 的数值, 则需要同时拟合 12 个参数。此时, 体系仍用亚正规溶液描述。若 $j^* = k^* = 2$, 则完全退化为正规溶液模型; 三元系可只靠三个二元系的信息描述。因此, 只剩下 3 个参数 (A_{20}, A_{30}, A_{40})。

若已知的不是若干 (y, z) 点上 $\bar{G}_1^{\text{ex}}$ 的数值而是 $\bar{G}_2^{\text{ex}}$ 或 $\bar{G}_3^{\text{ex}}$ 或 $\bar{G}^{\text{ex}}$, 则应将模型按它们展开而不是按 $\bar{G}_1^{\text{ex}}$ 展开, 然后将它们分别代入相应的模型展开式中, 构成用以进行参数拟合的方程组。

3.3 组元排序问题

式 (2) 表明: SELF-SReM 模型是从某一个组元着手的。这就是说, 在 SELF-SReM 模型中有一个组元排序的问题。第一组元的选择尤其重要。原则是该组元的已知信息要多而可靠。其次, 以 abcd 四元系为例, 若 ab, ac, ad 间的相似性强于 ba, bc, bd; 或 ca, cb, cd; 或 da, db, dc 间的相似性, 则 a 应为第一组元。

所以在黑色金属中一般都选碳为第一组元。对 C-Si-Mn-Fe 四元系可有 2 种排序方式: C-Fe-Mn-Si 或 C-Mn-Fe-Si。前者着眼于 C-Fe 和 C-Fe-X 系的信息是多而可靠的。后者则可能对高 [Mn] 区的模拟更有利。在研究硅铁脱 Al, Ca 时, 选择合金组元的排序为 Si-Al-Ca-Fe。对四元锰渣, 曾用的排序为 MnO-SiO₂-Al₂O₃-CaO。

3.4 多元系中各组元综合信息的分类

一个体系的整体信息是指该体系所有组元的共同作用。以三元系为例, 可将它们分作如下几类。

1) 在给定的温度和压力下整个三元系是均相的, 则已知的某一组元在全系内之过剩热力学性质就是一种整体信息。这种情况主要出现于有色金属和熔盐中, 例如: Cd-Bi-Sn 熔盐等。

2) 在给定的温度和压力下整个三元系是均相的, 已知的各组元过剩热力学性质分别偏集于某一局部。借助表 1~2 可将它们以不同的形式组成另一种整体信息, 用于参数的拟合定值。

3) 给定的温度和压力下, 在三元系某均相区内或它的一局域内由实测得到的等活度线、等活度比线或等活度积线都属第三类整体信息。在熔渣体系方面, 文献上已积累了很多等活度线的资料。另外, 借助相互作用参数 (Wagner-Lupis 法) 或经修正的相互作用参数 (Peltor-Bale 法^[6]) 计算的等活度线也属于这一类信息。必须注意, 有时实验测得的只是某些特征点上的离散信息, 它们也是有重要价值的。

4) 在给定的温度和压力下部分三元系是均相的。作为其边界之一的某组元饱和析出线, 例如 C-Fe-Mn 等三元系中的 C 饱和线, 就是又一类整体信息。在该线的任一点 (y, z) 上都有 $a_C = 1$ 。

5) 在给定的温度和压力下三元系的某部分是一液相区。其边界的一部分和化学计量化合物平衡。C-Fe-Si 系就是典型例子, 其液相区边界的一部分和 SiC 平衡 (见图 1)。在这一段边界上, 作为整体信息用于参数拟合的就是在该线上任一点 (y, z) 都有 $a_C a_{\text{Si}} = (K_{\text{SiC}})^{-1}$

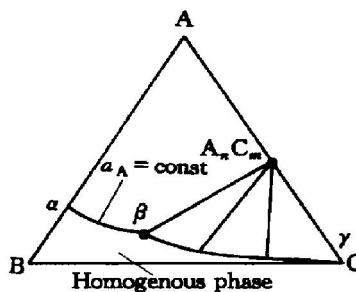


图 1 二元稳定化合物与液相区的平衡

Fig. 1 Equilibrium between liquid phase and stable binary compound

这里的 K_{SiC} 是 SiC 的生成反应平衡常数。这些体系中含有三元化学计量化合物, 图 2 所示是它和液相区边界的示意。此边界上作为整体信息可引

入周国治给出的如下关系^[7]: $\frac{d\bar{G}_B}{d\bar{G}_A} = - \frac{(x_A)_{AB}}{(x_B)_{AB}}$

$$\frac{d\bar{G}_C}{d\bar{G}_A} = - \frac{(x_A)_{AC}}{(x_C)_{AC}} \quad (4)$$

此式中的 $(x_A)_{AB}$ 表示 AB 二元系中 A 的 mole 分数。

6) 液相与非化学计量化合物平衡的边界

以 C-Fe-Cr 三元系为例说明非化学计量化合物与液相间的平衡。此系中可能出现 3 种非化学计量化合物: $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$, $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$ 和 $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 。按 Gaskell 的研究^[8], 可认为: $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ 是 Cr_3C

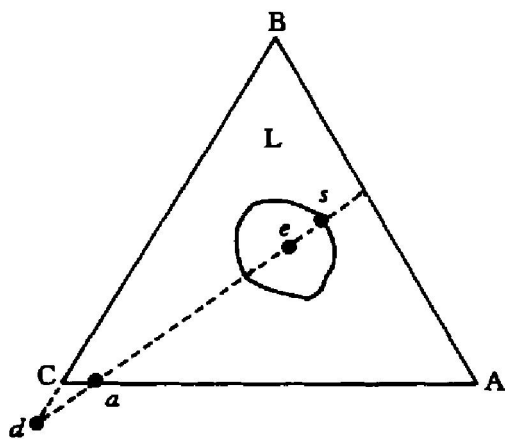


图2 三元稳定化合物与液相区的平衡

Fig. 2 Equilibrium between liquid phase and stable ternary compound

溶于 Fe_3C 中而形成的均匀固相; $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$ 和 $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 则是 Fe_{23}C_6 和 Fe_7C_3 分别溶于 Cr_{23}C_6 和 Cr_7C_3 中而形成的均匀固相。它们都是固溶体。

图3中平行于 Fe-Cr 二元系的相线 $\alpha'\beta'$ 表示1873 K下的 $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 。以 x_{Fe}^* 等表示该线上的某一点 ϕ 的组成。该线上每一点的 x_{Fe}^* 和 x_{Cr}^* 均不同, 但 $(x_{\text{Fe}}^* + x_{\text{Cr}}^*) : x_{\text{C}}^*$ 为一恒值, $(0.7/0.3)$ 。 α 点上的金属液与 α' 点上的 $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 平衡。因此, 若以M表示C, Fe, Cr, 则有

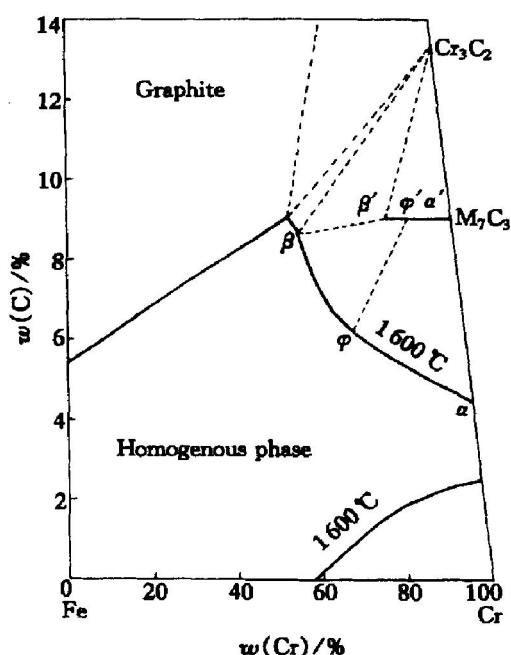
图3 非化学计量化合物与液相区的平衡^[9]

Fig. 3 Equilibrium between liquid phase and non-stoichiometric compound

$$a_{[\text{M}]}, \alpha = a_{\text{M}}, \alpha' \quad (5a)$$

$$a_{[\text{C}]}^3, \alpha a_{[\text{Cr}]}^7, \alpha = (K_{\text{Cr}_7\text{C}_3})^{-1} \quad (5b)$$

$K_{\text{Cr}_7\text{C}_3}$ 是 Cr_7C_3 的生成反应平衡常数。1873 K下

C-Fe-Cr 三元系中有一个三相区, 其中共存的三相除金属液与 $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 之外还有 Cr_3C_2 。图3中的 β 点和 β' 点都是三相达成平衡的点。在这两点上,

$$a_{[\text{M}]}, \beta = a_{\text{M}}, \beta' \quad (5c)$$

$$a_{[\text{C}]}^2 a_{[\text{Cr}]}^3 = (K_{\text{Cr}_3\text{C}_2})^{-1} \quad (5d)$$

$K_{\text{Cr}_3\text{C}_2}$ 是 Cr_3C_2 的生成反应平衡常数。

如上述, 非化学计量化合物 $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 是一个固溶体相。可用如下的SELF-SReM3模型来描述它。该模型所含参数改用 B_{jk} 以便区分, 并且 $y_1 = 1 - x_{\text{C}} = 0.7$ 。

$$\bar{G}_{\text{C}}^{\text{ex}} = \sum_{a=2}^* \sum_{b=0}^* B_{ab} y_1^a y_2^b \quad (6a)$$

$$\bar{G}_{\text{Fe}}^{\text{ex}} = \sum_{a=2}^* \frac{B_{a0}}{a-1} + \sum_{a=2}^* \sum_{b=0}^* B_{ab} / 1 - \frac{a-b}{y_1(a-1)} / y_1^a y_2^b \quad (6b)$$

$$\bar{G}_{\text{Cr}}^{\text{ex}} = \sum_{a=2}^* \sum_{b=0}^* \frac{B_{ab}}{a-1} + \sum_{a=2}^* \sum_{b=0}^* B_{ab} y_1^a y_2^b \zeta \quad (6c)$$

式中 $\zeta = 1 - \frac{a-b}{y_1(a-1)} - \frac{b}{y_1 y_2(a-1)}$

利用式(5), (6)就能统一地描述 Cr_3C_2 , $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 和合金液。即, 它们就是该系的整体信息。

7) 三元系中两互不溶的液相边界以及纯组元和液相平衡的两相区边界

三元系中也有互不溶的 α 相和 β 相平衡, 但相应的结线往往不平行于三元相图的 AB 边界。图4以 e 和 s 两点表示两互不溶液相的组成, 则

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{G}_{\text{B}}}{d\bar{G}_{\text{A}}} &= - \frac{x_{\text{B}}^s x_{\text{A}}^e - x_{\text{C}}^e x_{\text{A}}^s}{x_{\text{C}}^s x_{\text{B}}^e - x_{\text{C}}^e x_{\text{B}}^s} \\ \frac{d\bar{G}_{\text{C}}}{d\bar{G}_{\text{A}}} &= - \frac{x_{\text{A}}^s x_{\text{B}}^e - x_{\text{A}}^e x_{\text{B}}^s}{x_{\text{C}}^s x_{\text{B}}^e - x_{\text{C}}^e x_{\text{B}}^s} \end{aligned} \quad (7)$$

当 e 或 s 点为浓度三角形的端点时(如图5), 用上式也可计算纯组元和液相平衡时两相区边界上的热力学信息^[7]。

8) 属于不同温度条件的信息, 可用下式拟合。

$$A_{jkm}(T) = \eta_{jkm} - \theta_{jkm} T \quad (8)$$

四元系的信息与上述三元系的相似, 区别仅在于点上的信息变为线上的信息, 线上的信息变为面上的信息。

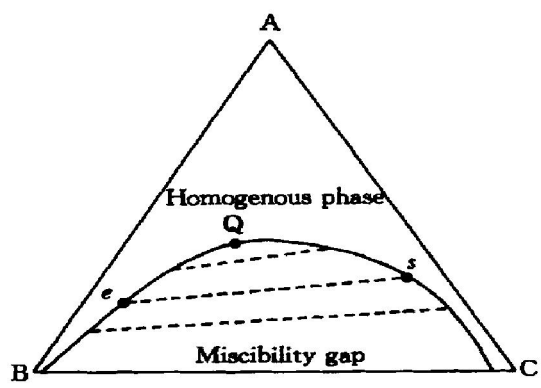


图 4 三元系中的两液相互不溶情况

Fig 4 Miscibility gap in ternary system

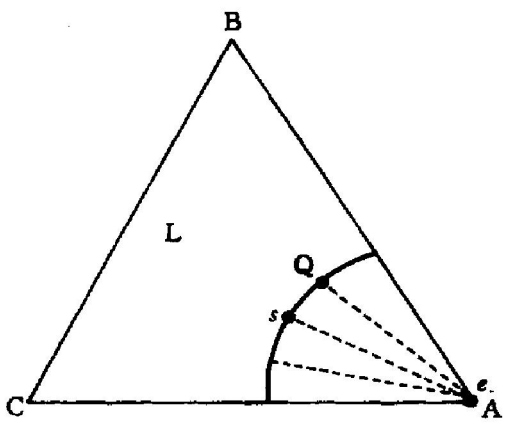


图 5 纯组元和液相区的平衡

Fig. 5 Equilibrium of pure component with liquid phase

3.5 体系旋转——SELF-SReM5 模型中参数拟合的对策

在 SELF-SReM5 模型将有更多的参数需要根据该五元系的整体信息拟合定值, 必须设法减少这一类参数。

此法还得从三元系说起。设三元系 abc , 其中 a 是第一组元。当模型的 $j^* = k^* = 4$ 且其 3 个二元子系的信息全都已知的条件下需依赖最后一步拟合来定值的参数是: $A_{32}, A_{33}, A_{34}, A_{42}, A_{43}$ 和 A_{44} 。令 $\mu = x_2/x_3$, 将此三元系的 G^{ex} 按组元的摩尔分数 x_1, x_2, x_3 展开。然后, 将该三元系“旋转”一下, 即令 c 为第一组元, 或排序改成: cab 。为易于分辨起见, 此时的模型参数改写为 C_{ikm} 。必须注意, 此时模型中

$$y = 1 - x_3 \neq 1 - x_1$$
$$z = \frac{x_2}{x_1 + x_2} \neq \frac{x_3}{x_2 + x_3} \tag{9}$$

同样, 令: $j^* = k^* = 4, \lambda = x_1/x_2$, 将用 C_{ikm} 为参数的 G^{ex} 表达式展开。

这两个展开式是从两个不同的角度描述同一体系的同一性质, 因此由同类项相等可得

$$-(4A_{40} + 3A_{41} + 2A_{42} + A_{43})x_2x_3^3 = C_{41}x_2x_3^3 \tag{10a}$$
$$-(3A_{30} + 2A_{31} + A_{32})x_2x_3^3 = -(C_{31} + 2C_{41})x_2x_3^2 \tag{10b}$$

等转换关系。由于 C_{31}, C_{41} 是易于定值的参数, 所以有了式 (10) 的辅助, 若 $j^* = k^* = 4$, SELF-SReM3 模型要依赖该三元系本体的信息一次拟合出来的参数可减至 3~4 个。

此法在四元系以上的 SELF-SReMn 模型中的推广会更繁杂一些。

4 SELF-SReM 模型中拟出参数间的匹配关系

任何一个热力学模型, 其拟出参数的可靠性对该模型的计算结果都有举足轻重的作用。在 SELF-SReM 模型中这种可靠性首先在于不同层次的参数间有确定的匹配关系。它们源于表 1~5。实际上, 这也相应于要求所用已知信息能相互匹配。这些匹配关系可在参数拟合过程中作为一类约束引入, 也可以在参数拟出后用于进行它们的校核。自然, 这是从理论上校核拟出参数的方法。

4.1 四元系中各三元参数间的匹配关系

按 SELF-SReM4 模型, 当 4 个三元系组成一个四元系时, 信息来源很不一致的各三元参数必须满足表 6 所示的关系。

4.2 五元系中各四元参数间的匹配关系

SELF-SReM5 模型中, 各四元参数间有必须遵守的匹配关系(见表 7)。

表 6 四元系中各三元参数间的匹配关系

Table 6 Correspondency among ternary parameters in quaternary system

Condition	Correspondency
$j^* \geq j \geq 2$	$A_{j0}^{(134)} = \sum_{k=0}^{j^*} A_{jk}^{(123)}$
$j^* \geq j \geq 2$	$\sum_{m=1}^m A_{jm}^{(134)} = \sum_{k=1}^{j^*} A_{jk}^{(124)} - A_{jk}^{(123)} J$
$k^* \geq k \geq 2$	$\sum_{m=1}^m A_{km}^{(124)} = \sum_{j=2}^{j^*} A_{jk}^{(124)} - A_{jk}^{(123)} J \cdot \frac{k-1}{j-1}$
$k^* \geq k \geq 2$	$A_{k0}^{(234)} = \sum_{j=2}^{j^*} A_{jk}^{(123)} \frac{k-1}{j-1}$

表 7 五元系中各四元参数间的匹配关系

Table 7 Correspondency among quarternary parameters in a quinary system

Condition	Correspondency
$2 \leq a \leq a^*, d = 0$	$A_{ab0}^{(1245)} = \sum_{c=0}^* A_{abc}^{(1234)}$
$2 \leq a \leq a^*, d = 0$	$A_{ac0}^{(1345)} = \sum_{b=0}^* A_{abc}^{(1234)}$
$2 \leq a \leq a^*, d = 0$	$A_{bc0}^{(2345)} = \sum_{a=2}^* A_{abc}^{(1234)} \frac{b-1}{a-1}$
$2 \leq a \leq a^*$	$\sum_{c=0}^* A_{abc}^{(1235)} = \sum_{d=0}^* A_{abd}^{(1245)}$
$2 \leq a \leq a^*$	$\sum_{b=0}^* A_{abd}^{(1245)} = \sum_{c=0}^* A_{acd}^{(1345)}$
$2 \leq a \leq a^*, 2 \leq b \leq b^*$	$\sum_{a=2}^* A_{abc}^{(1235)} \frac{b-1}{a-1} = \sum_{d=0}^* A_{bcd}^{(12345)}$

5 SELF-SReM 简化模型

若一个多元系只有一个浓组元, 则应该用常规的活度相互作用参数法完成分析。本节所讨论的是一多元系至少含 2 个浓组元的情况, 此时应该用 SELF-SReM 简化模型。简化的原则就是降低该稀组元相应的阶数。以 SELF-SReM3 模型的简化为例, 改用 SELF-SReM3⁻ 命名。若该三元系含有一个稀组元, 将其排为第三组元, 则 SELF-SReM3⁻ 模型为

$$\bar{G}_1^{\text{ex}} = \sum_{j=2}^i \sum_{k=0}^1 A_{jk} y^j z^k \quad (11a)$$

$$\bar{G}_2^{\text{ex}} = \sum_{j=2}^i \frac{A_{j0}}{j-1} + \sum_{j=2}^i \sum_{k=2}^1 A_{jk} \left[1 - \frac{j-k}{y(j-1)} \right] y^j z^k \quad (11b)$$

$$\bar{G}_3^{\text{ex}} = \sum_{j=2}^i \sum_{k=0}^1 \frac{A_{jk}}{j-1} + \sum_{j=2}^i \sum_{k=2}^1 A_{jk} \left[1 - \frac{j-k}{y(j-1)} \frac{k}{yz(j-1)} \right] y^j z^k \quad (11c)$$

$$G^{\text{ex}} = \sum_{j=2}^i \frac{A_{j0}}{j-1} + \sum_{j=2}^i \sum_{k=1}^1 \frac{A_{jk}}{j-1} yz - \sum_{j=2}^i \sum_{k=0}^1 \frac{A_{jk}}{j-1} y^j z^k \quad (11d)$$

可见, SELF-SReM3⁻ 模型的要点只是将相应于稀组元浓度坐标 z 的阶数 k^* 限于 1。由于在给定的条件下 z 的量级至少要比 y 的低一个量级, 所以它的次方限于 1 已足够。这样简化后, SELF-SReM3⁻ 模型总共仅有 6 个参数要拟合定值。它们是 A_{20} ,

A_{30} , A_{40} , A_{21} , A_{31} , A_{41} 。另一方面, SELF-SReM3⁻ 模型依然保持了对两个浓组元相互作用的描述精度。

当一个四元系中第 3 和第 4 两组元均为稀的时, 在 SELF-SReM4⁻ 模型中 k^* 和 m^* 同样减为 1, 因而总共仅有 9 个参数要拟合定值。它们是 A_{200} , A_{300} , A_{400} , A_{210} , A_{310} , A_{410} , A_{211} , A_{311} , A_{411} 。若该四元系中仅第 4 组元为稀的时, SELF-SReM4⁻ 模型总共仅有 27 个参数要拟合定值。它们是 A_{200} , A_{300} , A_{400} , A_{210} , A_{310} , A_{410} , A_{220} , A_{320} , A_{420} , A_{230} , A_{330} , A_{430} , A_{240} , A_{340} , A_{440} , A_{211} , A_{311} , A_{411} , A_{221} , A_{321} , A_{421} , A_{231} , A_{331} , A_{431} , A_{241} , A_{341} , A_{441} 。

在这些简化模型的参数拟合中, 可充分利用许多学者推出的活度相互作用参数。例如在 Fe-S 系中用相互作用参数法计算 $a_{[S]}$ 作为参数拟合所需的已知信息。对铁基的 Fe-Cr-P 合金, 若仅 [P] 是稀组元, 也可用修正的相互作用参数法计算 $a_{[P]}$, 以便为参数拟合提供已知信息。

6 SELF-SReM 模型用于相图预报的潜力

SELF-SReM 模型的本意在组元活度的计算。众所周知, 组元活度和相图总是紧密联系在一起。但当前用于相图预报的模型并非 SELF-SReM 模型, 而是 Lukas 程序 (TERGSS, TERFKT) 和周国治创立的综合几何模型^[10]等。为了说明 SELF-SReM 模型也能用于相图预报, 必须阐明 SELF-SReM 模型的 A_{jk} 参数能转换为 Lukas 程序的参数或综合几何模型的参数。

6.1 A_{jk} 参数向 R-K 式参数和 Lukas 程序参数的转换

此项研究是唐恺完成的, 他将 A_{jk} 参数转换成 R-K 式参数和 Lukas 程序参数后用于 Si-Al-Ca-Fe 四元系的互不溶两液相区的预报^[11]。

设 R-K 式中的参数为 B_i 。一个二元系的过剩摩尔自由能可用 SELF-SReM2 模型或 R-K 式描述如下:

$$\begin{aligned} G^{\text{ex}} &= \sum_{j=2}^i \frac{A_j}{j-1} y + \sum_{j=2}^i A_j y^j \\ &= x_1 x_2 \sum_{i=0}^i B_i (x_1 - x_2)^i \end{aligned} \quad (12)$$

因此, 得

$$\begin{aligned} B_0 &= A_2 + \frac{3}{4}A_3 + \frac{7}{12}A_4 + \frac{15}{32}A_5 \\ B_1 &= \frac{1}{4}A_3 - \frac{1}{3}A_4 - \frac{11}{32}A_5 \\ B_2 &= \frac{1}{12}A_4 + \frac{5}{32}A_5 \\ B_3 &= \frac{1}{32}A_5 \end{aligned} \quad (13)$$

一个三元系若用 Lukas 程序和 SELF-SReM3 描述, 则有

$$G^{\text{ex}} = \sum_{i=1}^{j-1} \sum_{j=i+1}^3 G_{ij}^{\text{ex}} + \prod_{k=1}^3 x_k B_{123} \quad (14a)$$

$$\begin{aligned} G^{\text{ex}} &= (1-z) \sum_{j=2}^j \frac{A_j^{(12)}}{j-1} (y-y^j) + z \sum_{j=2}^j \frac{A_j^{(13)}}{j-1} \\ &\quad (y-y^j) + y^2 \sum_{k=2}^k \frac{A_k^{(23)}}{k-1} (z-z^k) - \\ &\quad \sum_3^j \sum_2^k \left[\frac{A_{jk}}{j-1} (y^j - y^2)(z^k - z) \right] \end{aligned} \quad (14b)$$

式 (14a) 中第一项为 3 个二元子系的贡献。式 (14b) 的前 3 项是 3 个二元子系的贡献。所以,

$\prod_{k=1}^3 x_k B_{123}$ 和 $\sum_3^j \sum_2^k \left[\frac{A_{jk}}{j-1} (y^j - y^2)(z^k - z) \right]$ 必定是相对应的。设:

$j^* = k^* = 4$, 在 $\frac{x_2}{x_3} = \mu$ 的线上, 有

$$\begin{aligned} (B_{123})^3 &= \frac{1}{2} [A_{32} + A_{33} \left(\frac{2+\mu}{1+\mu} \right) + A_{34} \left(\frac{2+\mu}{1+\mu} \right) \\ &\quad \frac{3+3\mu+\mu^2}{(1+\mu)^2}] \frac{1}{3} [x_3(1+\mu) + 1] \cdot \\ &\quad [A_{32} + A_{33} \left(\frac{2+\mu}{1+\mu} \right) + \\ &\quad A_{34} \left(\frac{2+\mu}{1+\mu} \right) \frac{3+3\mu+\mu^2}{(1+\mu)^2}] \end{aligned} \quad (15)$$

即精确地说, Lukas 程序中的参数 B_{123} 之值应是组成的函数。

6.2 A_{jk} 参数向综合几何模型参数的转换

周国治创建的综合几何模型^[10] 使几何模型进入理论模型的范畴。但它仍然只依靠二元系信息进行预报, 所以特别是在描述含多相的三元系时不可避免地引入误差。SELF-SReM 模型则能有效地处理三元系的单相区。阐明两种参数的转换对两模型的互补是有益的。

这里, 用 x_i 表示三元系中的摩尔分数, 用 x_i 表示二元系中的摩尔分数。按综合几何模型, 二元系的过剩自由能为

$$\Delta G_{ij}^{\text{ex}} = x_i x_j [B_0^{(ij)} + B_1^{(ij)} x_j + B_2^{(ij)} x_j^2]$$

$$x_i = x_i + x_k \xi_j^k \quad (16)$$

展开综合几何模型的三元系过剩自由能表达式。其中所含的参数是 9 个 $B_n^{(ij)}$ 和 3 个 ξ_j 。同时, 设: $j^* = k^* = 4$ 及 $\mu = (x_2/x_3) + 1$, 按 (x_1, x_2, x_3) 展开 SELF-SReM3 模型。由两个展开式共得 14 个等式, 但其中的两个是非独立的, 所以总共是如下的 12 个等式。

$$B_0^{(12)} = [A_2^{(12)} + \frac{1}{2}A_3^{(12)} + \frac{1}{3}A_4^{(12)}] \quad (17a)$$

$$[B_1^{(12)} - B_0^{(12)}] = -A_2^{(12)} \quad (17b)$$

$$B_2^{(12)} = \frac{1}{3}A_4^{(12)} \quad (17c)$$

$$[B_0^{(31)} + 2B_1^{(31)} + 3B_2^{(31)}] = A_2^{(13)} \quad (17d)$$

$$[3B_2^{(31)} + B_1^{(31)}] = -\frac{1}{2}A_3^{(12)} \quad (17e)$$

$$B_2^{(31)} = \frac{1}{3}A_4^{(13)} \quad (17f)$$

$$\begin{aligned} B_1^{(12)} - B_0^{(12)} - B_1^{(12)} \xi_{12} - B_2^{(31)} - B_1^{(31)} - B_0^{(31)} - \\ 2B_2^{(31)} \xi_{31} - B_1^{(31)} \xi_{31} + B_0^{(23)} + B_1^{(23)} + B_2^{(23)} - \\ B_1^{(23)} \xi_{23} - 2B_2^{(23)} \xi_{23} + B_2^{(23)} (\xi_{23})^2 = -2A_{20} - \end{aligned}$$

$$A_{21} + \frac{A_{23}}{\mu} + 2\frac{A_{24}}{\mu} + (\mu-1)\frac{A_{24}}{\mu^2} \quad (17g)$$

$$\begin{aligned} 2B_2^{(12)} - 2B_1^{(12)} + B_1^{(12)} \xi_{12} - 2B_2^{(12)} \xi_{12} + \\ B_2^{(31)} (\xi_{31})^2 + B_1^{(31)} \xi_{31} + 2B_2^{(31)} \xi_{31} - B_1^{(23)} - \\ 2B_2^{(23)} + B_1^{(23)} \xi_{23} + 4B_2^{(23)} \xi_{23} - 2B_2^{(23)} (\xi_{23})^2 = \\ -\frac{1}{2}(3A_{30} + A_{31}) \end{aligned} \quad (17h)$$

$$\begin{aligned} B_2^{(12)} - B_1^{(12)} + B_1^{(12)} \xi_{12} - 2B_2^{(12)} \xi_{12} + \\ B_2^{(12)} (\xi_{12})^2 + B_1^{(31)} + 2B_2^{(31)} + B_1^{(31)} \xi_{31} + \\ 4B_2^{(31)} \xi_{31} + B_1^{(23)} \xi_{23} + 2B_2^{(23)} \xi_{23} - 2B_2^{(23)} (\xi_{23})^2 = \\ -\frac{1}{2}(3A_{30} + 2A_{31} + A_{32} - \frac{A_{34}}{\mu}) \end{aligned} \quad (17i)$$

$$\begin{aligned} 4B_2^{(12)} \xi_{12} - B_2^{(12)} (\xi_{12})^2 - 3B_2^{(12)} - 2B_2^{(31)} \xi_{31} - \\ B_2^{(31)} (\xi_{31})^2 + 2B_2^{(23)} (\xi_{23})^2 - 2B_2^{(23)} \xi_{23} = \\ -2A_{40} - A_{41} - \frac{1}{3}A_{42} \end{aligned} \quad (17j)$$

$$\begin{aligned} 2B_2^{(12)} \xi_{12} - 3B_2^{(12)} - B_2^{(31)} (\xi_{31})^2 + B_2^{(23)} - \\ 2B_2^{(23)} \xi_{23} + B_2^{(23)} (\xi_{23})^2 = \\ -\frac{4}{3}A_{40} - \frac{1}{3}A_{41} \end{aligned} \quad (17k)$$

$$\begin{aligned} 2B_2^{(12)} \xi_{12} - B_2^{(12)} (\xi_{12})^2 - B_2^{(12)} - \\ B_2^{(31)} - 2B_2^{(31)} \xi_{31} + B_2^{(23)} (\xi_{23})^2 = \\ -\frac{4}{3}A_{40} - \frac{1}{3}A_{41} - \frac{2}{3}A_{42} - \frac{1}{3}A_{43} \end{aligned} \quad (17l)$$

应该注意, 式 (17) 也是一种将三组元的综合贡献非线性地投影到二元子系上去的方法。

7 SELF-SReM 模型的特点

SELF-SReM 模型属高阶亚正规熔体模型范畴, 模型中只含一套 $A_{abcd} \dots$ 参数。它用截尾多项式来描述体系的过剩自由能。在亚正规熔体模型的理论中, 不仅考虑了邻近原子间的特征能量 (内能与对外的相互作用能之和), 还将次邻近原子构成的簇的特征能量纳入其考查的范围。体系过剩自由能的亚正规熔体模型表达式是:

$$\Delta G^{\text{ex}} = A_1 x_i x_j + A_2 x_i^2 x_j + A_3 x_i x_j^2 + A_4 x_i^2 x_j^2 + \dots \quad (18)$$

唐恺已用统计热力学证明^[12]: 该 A_1, A_2, A_3, A_4 等分别表示 ij 原子对, $i-ij$ 原子簇, $ij-j$ 原子簇和 $i-ij-j$ 原子簇特征能量的参数。而 SELF-SReM3 模型中的 z 对应的不是一个组元而是由三个组元构成的原子簇。因此, 与 z 相应的 A_{jk} 参数不仅反映与第 3 组元有关的特征能量, 而且它含有三个组元的整体信息。正因为 $A_{abcd} \dots$ 参数有明确的物理意义, 因此 SELF-SReM 模型是一个理论模型。它为今后沟通宏观性质与微观结构的研究工作打下了重要的基础。

和经验模型不同, 在 SELF-SReM 模型中, $A_{abcd} \dots$ 参数是分层次的。即它们由二元系参数、三元系参数、四元系参数 $\dots \dots n$ 元系参数组成。并且, 子系的参数都是通用性的。例如在所有含 C 的 Fe 基合金中 C-Fe 二元系参数 A_C^{Fe} 是唯一的。

若以 $\xi^{(n)}$ 表示 n 阶 Wagner-Lupis 型活度相互作用系数, 则 A_{jkm} 这一组参数就相当于 $j^* + k^* + m^* = n$ 条件下的 $\xi^{(n)}/RT$ 。由此可见: SELF-SReM4 模型将稀溶液中的活度计算和浓溶液中的活度计算完全统一起来; 它可以给出 Mn, Si, Cr 等其它元素为熔剂时的“活度相互作用系数”。

SELF-SReM 模型是严格的。模型所含 $A_{abcd} \dots$ 参数的拟合是在各种已知信息通过 Gibbs-Duhem 公式构成的共同制约下实施的。这是有别于经验模型的又一个特点。在参数拟合时 SELF-SReM 模型强调全面利用可靠的各种信息, 包括由相图提取的信息。它们可以是离散型的数据, 通过 SELF-SReM 模型而成为集合的知识。在多元系本体内, 最常用的已知信息是元素的饱和线及面, 或化合物的析出线及面。这类实测难度较小, 易于得到可靠结果。这样即保持了严格性和精确性, 在缺少某些信息时又有灵活运用可能。在铁基合金的中等浓

度区域应用 Peltor-Bale 建议的修正相互作用参数法提供一些数据也是有益的。SELF-SReM 模型中还引入了不同温度下的已知信息, 定义

$$A_{abcd} \dots = \eta_{abcd} \dots + \sigma_{abcd} \dots T$$

由此可见, $A_{abcd} \dots$ 正是相应原子簇的过剩自由能。

SELF-SReM 模型的设计从两方面保证愈可靠的已知信息对模型起愈大的作用。一方面, 由于二元系的信息较多且准确度较高, 所以拟合总是分层次地进行, 即先拟合二元系参数, 再三元系, 再四元系等等。另一方面, 各二元子系信息的可靠性也不是同等的, 因此又有一个组元分序的问题。例如, C-Fe-Cr 三元系中 C-Fe 二元系的信息 (a_C) 最可靠, Fe-Cr 的次之, C-Cr 的又次之。选择 C 为第一组元, 则由 C-Fe 系信息拟合能得到可靠的 A_{j00} , 它们对模型计算结果的影响也最大。

SELF-SReM 模型在进行参数拟合时, 体系是封闭的。多项式截尾所引起的误差已计入最后拟合定值的参数中。例如, C-Cr-Fe-Ni 和 C-Cr-Fe-P 两个四元均相区中, C-Cr-Fe 子系的参数完全相同而且其误差也只限于该子系内。

SELF-SReM 模型还特别提出了各子系的参数在它们组成多元系时能否相互吻合的问题, 并给出辨别的方法。若通不过校验, 说明用于参数拟合的某些已知信息其可靠性有问题。

SELF-SReM 模型中含有一个简化模型, 用以分析含 2 个以上浓组元和若干个稀组元的多元系。

SELF-SReM 模型着眼于多元均相 (单一液相或单一固相) 区全域内组元活度的系统化, 为工程问题的热力学预测提供足够可靠的组元活度数据库, 目前还未全面界入相图预测领域。

[REFERENCES]

- [1] Pelton A D, Flengas S N. An analytical method of calculating thermodynamic data in ternary systems[J]. Can J of Chemistry, 1969, 47: 2283- 229.
- [2] 王之昌. 三元系热力学性质的解析算法[J]. 中国科学(A), 1986, 16(8): 862- 873.
WANG Zhichang. An analytical method of calculating thermodynamic properties in ternary systems[J]. Science in China Serial A, 1986, 16(8): 862- 873.
- [3] Zhang X B, Jiang G C, Tang K, et al. A sub-regular solution model used to predict the component activities of quaternary systems[J]. CALPHAD, 1997, 21(3): 301 - 309.
- [4] Jiang G C, Xu K D. A review on thermodynamic solution

- model[A]. ISIJ The 8th Japan-China Symp. on Sci. & Techn. of Iron & Steel[C]. Tokyo: The Iron and Steel Institute of Japan, 1998. 182– 186.
- [5] Zhang X B, Jiang G C, Xu K D. Evaluation of component activity in molten $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ system with model SELF-SReM4[J]. J Iron & Steel Res Int. 2000, 7(1): 6– 8.
- [6] Pelton A D, Bale M R. A modified interaction parameter formalism for non-dilute solutions[J]. Metall Trans, 1986, 17A: 1211– 1215.
- [7] 周国治. 三元系中两相区边界上的活度[J]. 中国科学, 1978, 8(3): 312– 324.
- Chou K C. The activity on the boundary of two-phase field in ternary systems[J]. Sciences in China, 1978, 8(3): 312– 324.
- [8] Gaskell D R. The practical use of phase diagrams[J]. J of Phase Equilibria, 1993, 14(5): 543– 556.
- [9] Griffing A R, Torgeng W D, Healy G W. C-Cr-Fe liquidus surface[J]. Transactions of the Metallurgical Society of AIME.
- [10] Chou K C, Wei S K. A new generation solution model for predicting thermodynamic properties of a multicomponent system from binaries[J]. Metall Trans, 1997, 28B(6): 439– 445.
- [11] 唐 恺. 多元亚正规熔体模型 SELF-SRM4.1 的研究及其在冶金过程分析中的应用[D]. 上海: 上海大学, 1997. 83– 87.
- TANG Kai. Study on subregular solution model SELF-SReM4.1 for multicomponent system and the application to analyzing metallurgical processes[D]. Shanghai: Shanghai University, 1997. 83– 87.
- [12] 唐 恺. 冶金熔体热力学模型的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2000. 9– 12.
- TANG Kai. Study on thermodynamic solution model for metallurgical melts[D]. Beijing: University of Sci. & Tech Beijing: 2000. 9– 12.

Model of high order sub-regular melt

JIANG Guo-Chang, XU Kuang-Di

(Shanghai Enhanced Lab of Ferro-metallurgy (SELF), Shanghai University,
Shanghai 200072, China)

[Abstract] The SELF-SReM model belongs to the high order sub-regular melt model. It systemized the components activities for multicomponent metal liquid and the whole homogeneous in metallurgical slag, and provides a reliable activity databank of components for thermodynamic prediction of engineering. The characteristic, structure, simple form, fitting method of parameters, matching relationship of parameters at different levels and probability to forecast phase diagram in this model are presented systematically.

[Key words] sub-regular solution model; component activity of melt; prediction of phase diagram

(编辑 朱忠国)