

二元系液相分层规律及会溶和偏晶温度的预报^①

张兆春 荔建锋 吴 铸 陈念贻 彭瑞伍

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

摘 要 固相生成金属间化合物的液相分层二元系在 Miedema 的 $\Delta\phi^* - \Delta n_{ws}^{1/3}$ 图中, 分布在 $\Delta\phi^* > 1.3$ 的区域, 然而在该区域混杂有固相没有金属间化合物的液相分层二元系。为了消除这种混杂现象, 应用扩展的 Miedema 合金元胞模型研究了金属液相分层二元系固相能否生成金属间化合物的规律。在由原子参数 $\Delta\phi^*$ 与 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 及 ΔZ 张成的多维空间中, 上述两类二元系各自分布在特定的区域。据此结果, 以 $\Delta\phi^*$, $\Delta n_{ws}^{1/3}$, ΔZ , R_A/R_B 作为人工神经网络的输入特征量, 采用误差反向传递算法, 利用经已知样本集训练的人工神经网络对上述二元系的会溶温度和偏晶温度进行预报。预报结果与实测结果符合较好。

关键词 二元合金系 液相分层 人工神经网络 会溶温度 偏晶温度

中图法分类号 TF 01

根据 Miedema 提出的合金元胞模型^[1], 由金属元素 A 和 B 组成的二元合金系的诸多热力学性质, 主要取决于两种金属元素的电负性差 $\Delta\phi^* (|\phi_A^* - \phi_B^*|)$ 和 Wagner-Seitz 元胞电子云密度差 $\Delta n_{ws}^{1/3} (|n_{ws, A}^{1/3} - n_{ws, B}^{1/3}|)$ 两个原子参数。已知金属液相分层二元系在 Miedema 的两参数图 $\Delta\phi^* - \Delta n_{ws}^{1/3}$ 中, 分布在 $(\Delta n_{ws}^{1/3} - 0.3\Delta\phi^* + 0.24) > 0$ 的区域内。同时可以注意到, $\Delta\phi^*$ 是决定金属液相分层二元系固相能否生成金属间化合物的一个重要因素。固相生成金属间化合物的液相分层二元系分布在 $\Delta\phi^* > 1.3$ 的区域, 但是在该区域仍混杂有许多固相没有金属间化合物的液相分层二元系, 本文将探讨这方面的规律。

人工神经网络 (Artificial neural network, ANN) 是一类试图模拟人脑神经网络系统进行信息获取、加工及表达的新型计算机信息处理系统, 具有自学习、自适应功能。ANN 可以从大量的实验数据中直接提取隐含的、有用的信息, 因而特别适应于解决涉及非线性及复杂系

统的问题^[2]。ANN 理论是 80 年代中后期在世界范围内迅速发展起来的一个前沿研究领域, 其发展已对计算机科学、人工智能、认知科学等领域产生了重要影响。ANN 在文字识别、图象处理、智能控制以及专家系统等方面的应用研究成果也不断涌现。将 ANN 与原子参数相结合形成 ANN—原子参数方法, 就可以从已知相图中抽提信息进行相图计算 (Calphad)。这方面的内容主要集中在总结半经验规律, 预报某些特征值或整个相图^[3-6]。本文拟报道利用 ANN—原子参数方法对金属液相分层二元系的会溶温度 (Consolute temperature, t_c) 和偏晶温度 (Monotectic equilibrium temperature, t_m) 的预报结果。

1 金属液相分层二元系在 $\Delta\phi^* - \Delta n_{ws}^{1/3}$ 图中的分布

图 1 表示金属液相分层二元系 (共计 113 个) 在 Miedema 的两参数图 $\Delta\phi^* - \Delta n_{ws}^{1/3}$ 中的

① 福特—中国研究与发展基金资助项目 9716214 收稿日期: 1997-09-24; 修回日期: 1997-11-24
张兆春, 男, 33 岁, 讲师

分布, 这些二元系包括^[7, 8]固相生成金属间化合物的液相分层二元系: Cd-K, Co-Yb, Cs-Ga, Cs-In, Cs-Tl, Ga-K, In-K, Be-Ca, Cs-Cd, Cd-Rb, Rb-Zn, Ru-Yb, Rb-In, K-Zn, Na-Zn, Ni-Yb, Rb-Pb, Ga-Rb, Ge-Yb, Ir-Yb, Rh-Yb; 固相没有金属间化合物的液相分层二元系: Al-Bi, Al-Cd, Al-In, Al-Pb, Au-Ru, Ba-Ni, Be-Ga, Be-Ge, Co-Bi, Bi-Zn, Ce-Ca, Ca-La, Ca-Na, Ca-Nd, Ca-Y, Cd-Ga, Ce-Eu, Ce-Hf, Ce-Mn, Ce-Ti, Ce-U, Ce-V, Cr-Gd, Cr-Ho, Cr-La, Cr-Nd, Cr-Sm, Cr-Tb, Cu-Hg, Cu-Pb, Cu-Tl, Cu-V, Cu-U, Er-V, Fe-In, Ga-Hg, Ga-Pb, Ga-Tl, Mo-Gd, Gd-V, Ho-V, Ir-V, Mn-La, Li-Na, Li-Yb, Mg-Na, Mg-Pu, Ni-Pb, Zn-Pb, Sr-Y, Th-U, Zr-Tl, Ba-Mn, Ba-Nd, Be-In, Li-Be, Na-Be, Cs-Mg, Fe-Pb, Ca-Mn, Co-Pb, Ag-Co, Ag-Fe, Ag-Mn, Ag-Ni, Ag-Rh, Ag-U, Al-Cs, Al-K, Al-Na, Al-Tl, V-Y, V-Yb, K-Li, K-Mg, Nb-La, La-Pu, La-Ti, La-V, Li-Mn, Mg-Nb, Mg-Rb, Mg-U, Sr-Nd, Ti-Nd, Nd-V, Ni-Tl, Ti-Gd, Gd-Yb, Hf-Yb, Bi-Mn, Bi-Ga。

从图1可以看出, 固相生成金属间化合物的液相分层二元系分布在 $\Delta\phi^* > 1.30$ 和 $\Delta n_{ws}^{1/3} > 0.4$ 的区域。同时可以注意到, 虽然分类的规律比较明显, 但是仍有部分固相没有金属间化合物的液相分层二元系的代表点混杂在固相生成金属间化合物的液相分层二元系的代表点之间。这些二元系包括: Ba-Ni, Cr-Gd, Cr-Ho, Cr-La, Cr-Nd, Cr-Sm, Cr-Tb, Mo-Gd, Ba-Mn, Li-Be, Na-Be, Cs-Mg, Ca-Mn, Al-Cs, Al-K, Al-Na, Li-Mn, Mg-Rb, Ni-Tl。这表明, 在 $\Delta\phi^* > 1.30$ 的区域内, 除 $\Delta\phi^*$ 和 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 两个参数外, 还需要考虑其他因素对金属液相分层二元系固相能否生成金属间化合物的影响。

金属液相分层二元系固相能否生成金属间化合物这种与化学键有关的现象归根结蒂与物系的哈密顿量或价电子波函数有关^[9], 而可以表征能带因素的原子价电子数差 $\Delta Z(|Z_A - Z_B|)$ 就是一个包含在等效哈密顿算符或分子轨函

中的一个有效键参数。我们最近的工作表明^[4], ΔZ 是决定非过渡金属二元系液相是否分层的一个重要参数。为了消除图1中金属液相分层二元系固相没有金属间化合物和固相生成金属间化合物代表点的混杂现象, 在图1中, 再考虑 $\Delta Z^{[10]}$ 对金属液相分层二元系固相能否生成金属间化合物的影响, 即对上述在 $\Delta\phi^* > 1.30$ 区域内混杂的共40种金属液相分层二元系按 $\Delta Z \leq 1(0, 1)$, $\Delta Z = 2$ 或 3 以及 $\Delta Z \geq 4(4, 5, 6, 7, 8)$, 并考虑分类类数的合理性, 再分成3种情况分别作 $\Delta\phi^* - \Delta n_{ws}^{1/3}$ 图, 结果见图2(a), (b)和(c)。

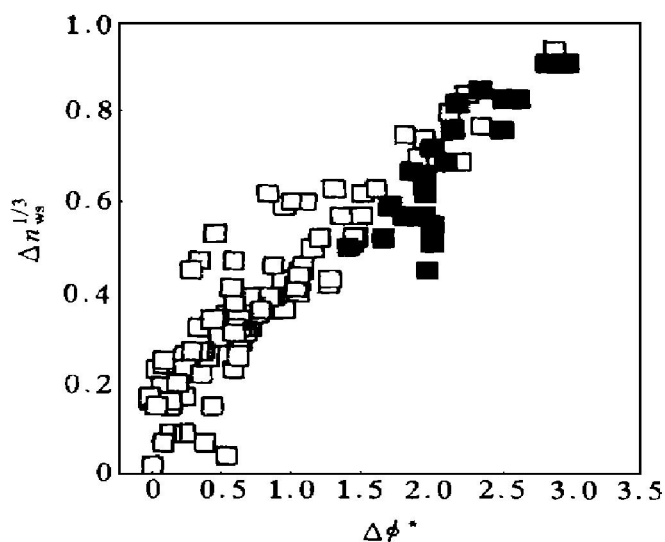


图1 113个金属液相分层二元系的 $\Delta\phi^* - \Delta n_{ws}^{1/3}$ 图

Fig. 1 Plots of $\Delta\phi^*$ versus $\Delta n_{ws}^{1/3}$ for

113 binary monotectic alloy systems

- — Binary monotectic alloy systems without compound-forming in solid state;
- — Binary monotectic alloy systems with compound-forming in solid state

可见, 除 Li-Be 二元系(固相没有金属间化合物)仍混杂在固相生成金属间化合物区域, 其它39种二元系分区情况清晰, 从而使 $\Delta Z \leq 1$, $\Delta Z = 2$ 或 3 以及 $\Delta Z \geq 4$ 的三类金属二元系成为线性模式空间。这表明在 $\Delta\phi^* - \Delta n_{ws}^{1/3}$ 图中, 若再考虑 ΔZ 这个特征量, 便可以使原来位于 $\Delta\phi^* > 1.30$ 区域内的混杂物系分开。可见 ΔZ 的确是研究金属液相分层二元系固相

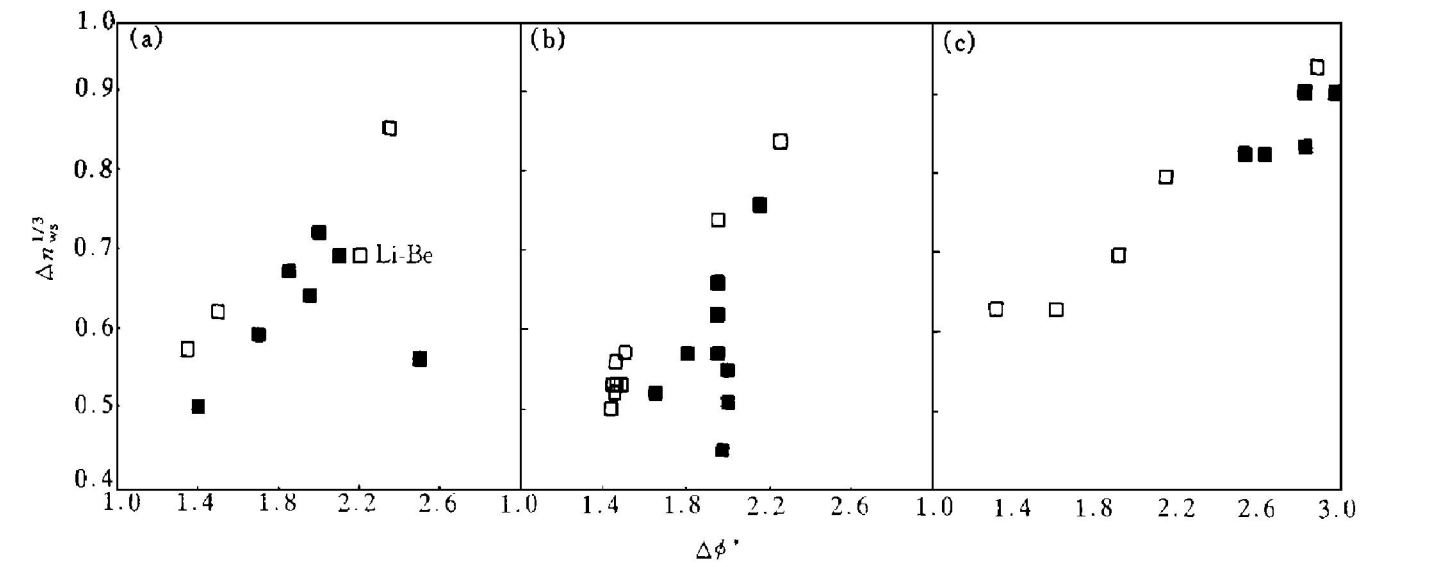


图 2 40 个金属液相分层二元系 ($\Delta\phi^* > 1.30$) 的 $\Delta\phi^* - \Delta n_{ws}^{1/3}$ 图

Fig. 2 Plots of $\Delta\phi^*$ versus $\Delta n_{ws}^{1/3}$ for 40 binary monotectic alloy systems
(a) $-\Delta Z \leq 1$; (b) $-\Delta Z = 2$ or 3 ; (c) $-\Delta Z \geq 4$
□ —Without compound forming in solid state; ■ —With compound forming in solid state

能否生成金属间化合物的一个重要因素。

2 金属液相分层二元系会溶温度 (t_c) 和偏晶温度 (t_m) 的 ANN 预报

既然 $\Delta\phi^*$ 及 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 和 ΔZ 是决定金属液相分层二元系固相能否生成金属间化合物的 3 个重要参数, 若再考虑可表征物系几何因素的几何因子(金属元素半径之比, R_A/R_B), 组成一个 4 参数模型, 就可以作为人工神经网络的输入特征量, 通过已知相图训练, 预报会溶温度和偏晶温度。应用 3 层, 即输入层、隐含层和输出层人工神经网络, 输入传递函数选用线性函数, 而隐含层和输出层则选用双曲正切 (TanH) 函数或 S (Sigmoid) 函数, 以会溶温度和偏晶温度为输出, 采用“留一法”或交叉预报方法对上述各金属液相分层二元系的 t_c 和 t_m 进行预报。所有 ANN 计算选用 BP (Back-propagation algorithm)^[11] 在 586 机上进行, 预报结果见图 3 和图 4。

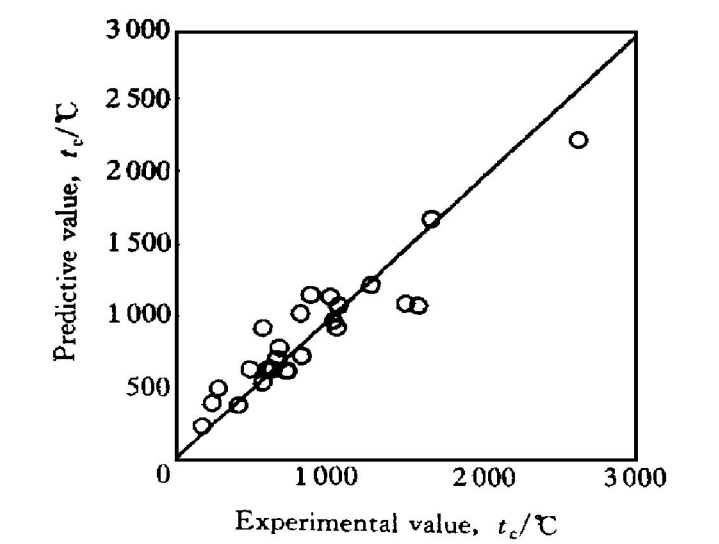
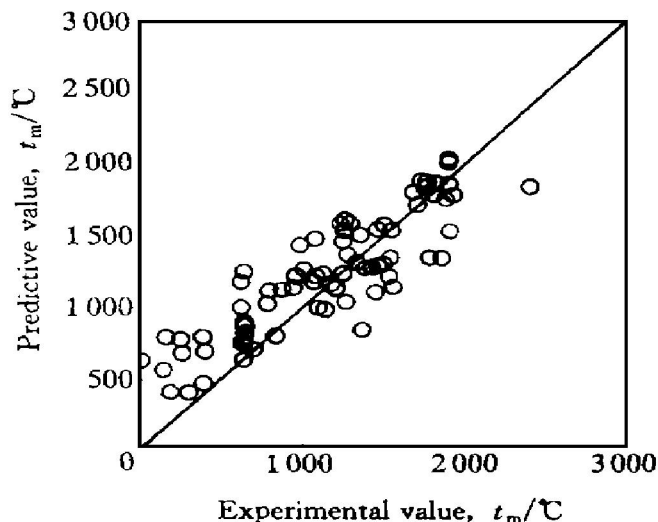


图 3 t_c 的 ANN 预报结果

Fig. 3 Results of t_c predicted by ANN

3 讨论

由图 1 可见, 绝大多数固相没有金属间化合物的液相分层二元系集中在 $\Delta\phi^*$ 较小的区域。根据 Miedema 提出的合金元胞模型, $\Delta\phi^*$ 代表电荷迁移因子, 其值较小意味着金属元素 A 和 B 化学亲和力小, 所以不倾向于生成金属

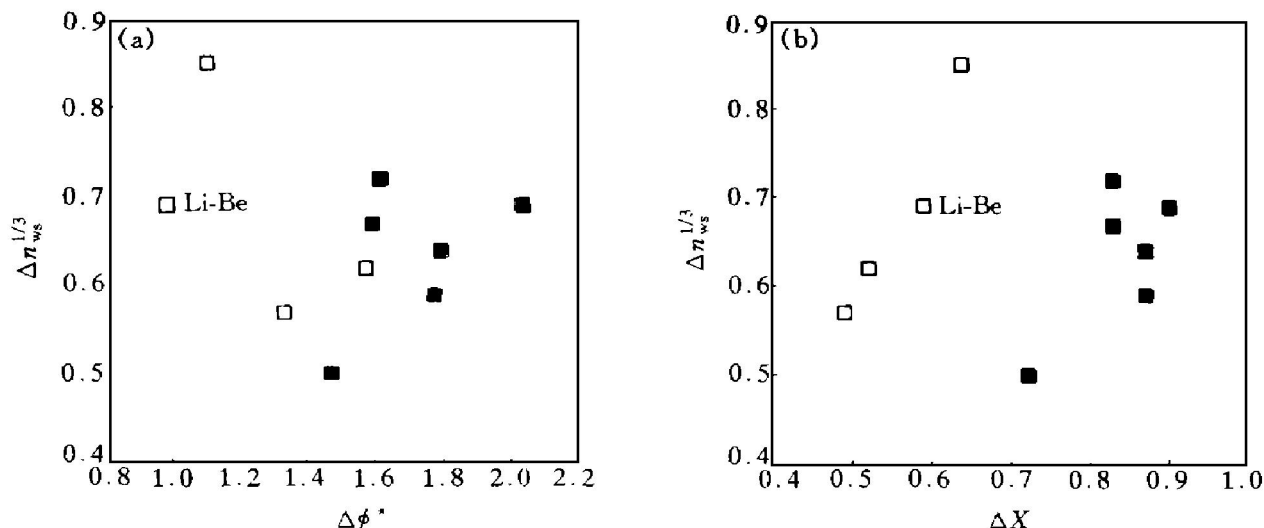
图4 t_m 的 ANN 预报结果Fig. 4 Results of t_m predicted by ANN

间化合物。只有当 $\Delta\phi^*$ 超过一定值(如对本二元系 $\Delta\phi^* > 1.30$)，固相才有形成金属间化合物的可能。但同时注意到，位于该区域的金属液相分层二元系的 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 也具有较大的值。这可解释为：一方面 $\Delta\phi^*$ 较大，易使两种异类原子产生电荷迁移，形成金属间化合物；另一方面 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 较大，则使两元胞相邻时，交界处电子云密度 $|\phi|^2$ 因波函数连续性的要求而变形，导致内能升高，异类原子倾向于少接触。我们以前的工作表明^[12]： $\Delta\phi^*$ 和 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 都较

大的二元系的过剩熵常呈负值，而且这类二元系形成的化合物中， $n_{ws}^{1/3}$ 较大的原子常形成原子团，如 Pb_4 等。因此含这类原子团的合金系中，在对应 $n_{ws}^{1/3}$ 较大、元素含量较高的固相中形成金属间化合物，在此浓度区间液相不分层；而在 $n_{ws}^{1/3}$ 较小、元素含量较高的浓度区间，上述原子团可能解体，造成内能升高，导致液相分层的发生。这个规律在本文列出的 22 个固相形成金属间化合物的金属液相分层二元系中无一例外。如果 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 很大，这会强烈促使异类原子减少接触，阻碍产生电荷迁移，因此这类二元系固相不形成金属间化合物，而液相产生分层现象。

由图 2(a) 可知，固相不生成金属间化合物的 Li-Be 二元系混杂在固相生成金属间化合物的区域。前已述及，金属二元系的 $\Delta\phi^*$ 是决定固相能否生成金属间化合物的一个重要因素，而 Miedema 所提出的 ϕ^* 是建立在元素功函实验值 ϕ 基础上的另一种电负性标度。若分别用元素的 Pauling 电负性差 ΔX ($|X_A - X_B|$) 或功函实验值差 $\Delta\phi^{[13, 14]}$ ($|\phi_A - \phi_B|$) 再对图 2(a) 中 $\Delta Z \leq 1$ 的金属二元系作 $\Delta X - \Delta n_{ws}^{1/3}$ 图和 $\Delta\phi - \Delta n_{ws}^{1/3}$ 图，结果见图 5。

可见，这两种图对固相能否生成金属间化

图5 $\Delta Z \leq 1$ 的金属液相分层二元系的 $\Delta\phi - \Delta n_{ws}^{1/3}$ 图(a) 和 $\Delta X - \Delta n_{ws}^{1/3}$ 图(b)Fig. 5 Plots of $\Delta\phi^*$ versus $\Delta n_{ws}^{1/3}$ (a) or ΔX versus $\Delta n_{ws}^{1/3}$ (b)

for binary monotectic alloy systems with $\Delta Z \leq 1$

□ — Without compound forming in solid state; ■ — With compound forming in solid state

合物的液相分层二元系分类效果良好, 且 Li-Be 二元系不再与固相生成金属间化合物的二元系产生混杂。另一方面, 在 Li-Be 二元系中, 锂元素的 $\phi^* - \phi$ 值为 0.46 V , 两者符合较好^[11], 而铍元素的 $\phi^* - \phi$ 值则为 1.68 V , 如此大的偏差在诸多金属元素中是最大的。此外, 根据元素周期表中的对角线规则, 铍、铝两元素在生成键的类型和强度以及化合物的性质等诸多方面往往很相似^[15]。铍、铝两元素的 Pauling 电负性分别为 1.5 , 功函实验值分别为 3.37 V 和 3.74 V , 然而 ϕ^* 值则分别为 5.05 V 和 4.20 V 。因此, 图 2(a) 中出现了 Li-Be 二元系的混杂现象可能是由于 Miedema 对铍元素的 ϕ^* 值确定偏高所致。

图 3 和图 4 的结果表明, 对金属液相分层二元系 t_c 和 t_m 的 ANN 预报值与实测值符合较好。与其它经验方法相比, ANN 方法仅利用基本原子参数作为其输入特征量, 在具有适当样本集的条件下, 便可以对目标函数值进行拟合或预报。既不需要事先建立某种数学模型, 也不需要计算时, 由于金属元素的性质差异而需要引入可调经验参数。本文采用的 BP 网络结构的突出优点就是它具有很强的柔性和非线性映射能力。在其训练过程中, 网络输入层、隐含层和输出层之间的连接权起着“传递特征”的作用^[16], 即通过对样本的学习, 网络不断获取知识并将其分布存贮在网络的连接权重上。由于具有自组织能力, BP 网络可以最终达到能够表征输入模式特征的状态, 此时输入特征量与目标函数之间的复杂关系便以 ANN 特有的方式——以连接权数字矩阵的形式被记录下来, 从而完成由输入模式到输出模式的非线性映照。然而, 虽然 ANN 预报结果令人满意, 但是仍有几种二元系, 如预报 t_c 时 Al-Tl 和 Al-Pb 二元系, 以及预报 t_m 时 Au-Ru , Ce-Hf , Mo-Gd , Mg-Nb 和 Hf-Yb 二元系, 其 ANN 预报结果和实测值偏差仍较大。从 ANN 自身角度分析, 这可能是由网络“过拟合”所致^[17]。ANN 是一复杂的非线性动力学系统, 有多个吸引子, 有时系统被某些吸引子吸引, 就会引

起“过拟合”。降低网络“过拟合”的一种方法是增加输入特征量, 但是这往往导致连接权重数增加, 进而需要增加样本数、延长训练时间、影响网络收敛等不良后果; 另一方面, 这也会使得输入—输出之间的关系变得复杂。由此看来, 欲降低 ANN 的“过拟合”程度, 可采用多种行之有效的方法, 如在发展一些好的经验方程来对实验结果作出合理解释的基础上, 选择合适的输入特征量; 提高所用实验数据的精度、降低噪声以及搜集尽可能多的样本, 使样本集具有代表性等。这样可有效地降低网络“过拟合”的程度, 增强网络对训练序列学习后的外延能力, 从而达到优化网络结构、提高预报精度的目的。

4 结论

利用 $\Delta\phi^*$ 及 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 和 ΔZ 三参数模型, 可使固相生成金属间化合物和没有生成金属间化合物的液相分层二元系分区情况清晰; 以 $\Delta\phi^*$ 和 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 以及 ΔZ 和 R_A/R_B 组成四参数模型, 利用经过训练的 ANN 对上述二元系的 t_c 和 t_m 进行预报, 结果令人满意, 但应注意尽可能优化网络结构, 否则部分二元系的预报结果和实测值会产生较大的偏差。

REFERENCES

- 1 Miedema A R. J Less-Common Metals, 1973, 32 (1): 117.
- 2 Lippman R P. IEEE Trans Acoust, Speech, Signal Process, 1987, 4(2): 4.
- 3 Chen Nianyi, Li Chonghe, Yao Shuwen *et al.* Journal of Alloys and Compounds, 1996, 234: 125.
- 4 Zhang Zhaochun(张兆春), Li Chonghe(李重河) and Chen Nianyi(陈念贻). Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1997, 33(12): 1252.
- 5 Wang Xueye(王学业), Qiu Guanzhou(邱冠周), Wang Dianzuo(王淀佐) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(2): 295.

- 6 Wang Xueye, Qiu Guanzhou, Wang Dianzuo *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(3): 505.
- 7 Massalski T B *et al.* Binary Alloy Phase Diagrams. Ohio: American Society of Metals, USA, 1996.
- 8 Baker H *et al.* ASM Handbook, Vol. 3, Alloy Phase Diagrams. The Materials Information Society: ASM International, USA, 1992.
- 9 Chen Nianyi(陈念贻), Xie Leiming(谢雷鸣), Shi Tiansheng(施天生) *et al.* Sciences in China(中国科学), 1981, 7: 836.
- 10 Bennett L H. Theory of Alloy Phase Formation. New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Inc, 1980: 11.
- 11 Hopfield J J. Proc Natl Acad Sci USA, 1982, 79: 2554.
- 12 Jiang Naixiang(江乃雄), Li Qingzhi(李庆芝), Chen Nianyi(陈念贻) *et al.* Sciences in China(中国科学), 1981, 7: 987.
- 13 Eastman D E. Phys Rev, 1970, 132: 1.
- 14 Michaelson H B. J Appl Phys, 1950, 21: 536.
- 15 Lee J D ed, Zhang Lianghua(张靓华), Zhu Shengyu(朱声逾) and Wang Jinyong(王近勇) transl. Newly-written Concise Inorganic Chemistry(新编简明无机化学). Beijing: Advanced Education Press, 1982: 140.
- 16 Wang Wei(王伟). Principle of Neural Network: Elementary Course and Application(人工神经网络原理: 入门与应用). Beijing: Beijing Aviation and Cosmonautics University Press, 1995: 68.
- 17 Xu Lu(许禄). Method of Chemometrics(化学计量学). Beijing: Sciences Press, 1995: 258.

SOME REGULARITIES OF MONOTECTIC BINARY ALLOY SYSTEMS AND PREDICTION OF CONSOLUTE TEMPERATURE AND MONOTECTIC EQUILIBRIUM TEMPERATURE

Zhang Zhaochun, Li Jianfeng, Wu Zhu, Chen Nianyi and Peng Ruiwu
*Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences,
Shanghai 200050, P. R. China*

ABSTRACT In the Miedema's $\Delta\phi^* - \Delta n_{ws}^{1/3}$ figure, the representative points of monotectic binary alloy system with compound-forming in solid state distribute in the region of $\Delta\phi^* > 1.3$, however, in the same region that of without compound-forming in solid state distribute. In order to eliminate the mingled phenomenon, an extended Miedema's cellular model of alloys has been applied to study the regularities of whether two metals can combine into compound or not in solid state of monotectic binary alloy systems. In the multi-dimensional space spanned by atomic parameters, $\Delta\phi^*$, $\Delta n_{ws}^{1/3}$ and ΔZ , the representative points of monotectic binary alloy systems with and without compound-forming distribute in different regions separately. In addition, by using the error back-propagation and four parameters, $\Delta\phi^*$, $\Delta n_{ws}^{1/3}$, ΔZ and R_A/R_B as the input features of an artificial neural network, the consolute temperature and monotectic equilibrium temperature of these monotectic binary alloy systems are predicted by the artificial neural network trained by known data of phase diagrams. The predicted results are in good agreement with the experimental ones.

Key words binary alloy system monotectic system artificial neural network consolute temperature
monotectic equilibrium temperature

(编辑 吴家泉)