

预示和描述三元溶液相 热力学性质的经验方法*

瑞典工程科学院院士
瑞典皇家工学院教授 马兹·希拉特(Mats Hillert)
北京钢铁学院名誉教授

(乔芝郁译 刘国勳校)

摘 要

本文评述了由组成三元系的二元系预示三元系性质的各种经验方法并讨论了对多组元体系的推广。使用亚正规溶液模型比较了这些方法并推导了若干可作直接比较的表达式。

对于对称体系的处理,推荐了一项通用的数值方法和等价的解析方法。对于非对称体系的处理,除了强调将非对称三元系转换为交互系进行处理和使用形式上对称的表达式的可能性以外,还推荐了一项数值方法。

引 言

由组成三元系的二元系性质预示三元溶液相的热力学性质是很有必要的,而且已经提出了许多方法。例如,Ansara(1)已经评述了这些方法。其中某些方法是以理论模型为基础的,另一些可以称为经验的方法。本文将仅仅涉及经验方法,而对其物理意义不予讨论。这些方法可以分为两组,一组可以直接使用二元系的数据,此处称之为数值方法,尽管它们是用解析法来处理二元系数据的。有时也称之为几何方法(2),因为它们可以通过几何作图来说明。另一组方法要求首先用一定的解析表达式来近似处理二元系数据。纵然,在二元系数据已经采用解析表达式的情况下(3)应用数值方法已很普遍,但这里仍称之为解析方法。在这种情况下就有可能对不同的方法直接进行比较。本文将对金属体系所采用的最普遍方法进行比较。

经验表明,由二元系性质预示三元系性质的各种方法所给出的解析表达式也可以用来处理实验数据。为此目的,选择预示方法也是很重要的。特别是,如果仅使用少数几种方法且能得到普遍一致的结果的话,那末它将具有很大的优点。

* 本文1980年10月16日收到。

解析方法

迄今，已经建立了许多表示二元系溶液相热力学性质的解析表达式(2、4、5、6)。我们也需要用这类式子来表示多元系的性质，因此采用一种易于推广到多元系的方法是适宜的，采用克分子分数以幂级数展开为基础的表达式适于此目的，本文将采用这种方法。利用幂级数展开式首先是由Mangules(7)提出的。可以用两种方法表示二元溶液相的过剩吉氏能：

$${}^E G = x_1(1-x_1)p_{12} \quad (1a)$$

$${}^E G = x_1 x_2 p_{12} \quad (1b)$$

用 p_{12} 为常数定义规则溶液模型，本文将用 ${}^0 A_{12}$ 表示。在二元系中 $x_1 + x_2 = 1$ ，所以这两个表达式是完全等价的。但是用其预示三元系的性质时，由于 $x_1 + x_2 = 1 - x_3$ ，因此就将得出不同的结果。

当二元系符合正规溶液模型时，

$${}^E G = x_1 x_2 {}^0 A_{12} + x_2 x_3 {}^0 A_{23} + x_3 x_1 {}^0 A_{31} \quad (2)$$

通常采用把二元系表达式，如方程(1b)简单累加的方法预示三元溶液相的性质。这个表达式具有一个很吸引人的性质，当其中二个组份非常类似时，它就可以还原为二元系的表达式。例如当组元2与组元3相同时，则 $A_{12} = A_{31}$ ， $A_{23} = 0$ ，则可得到：

$${}^E G = x_1(x_2 + x_3)A_{12} \quad (3)$$

此时方程(3)与方程(1b)等价。

如上所述，如果三元系表达式是通过方程(1a)累加起来的话，就会得到不同的结果：

$${}^E G = x_1(1-x_1)A_{12} + x_2(1-x_2)A_{23} + x_3(1-x_3)A_{31} \quad (4)$$

如果有二个组元相同的话，此表达式不能还原为二元系的表达式，因此它不大有吸引力。看来普遍认为方程(2)是预示三元系性质比较常用的方法。事实上方程(2)可以用无规混合的最近邻模型来证明。

参数 p_{12} 一旦随成份变化时，就可以有许多可供选择的方法，这些方法对二元系来讲是完全等价的，但在三元系中就不等价了。比如，我们可以把 p_{12} 表示为 x_1 和 x_2 的对称函数，或者仅是 x_1 的函数，或仅是 x_2 的函数，或仅是 $(x_1 - x_2)$ 的函数。但是这些表达式没有一个具有像方程(2)那样优异的性质。因此，为了在这些方法中进行选择，必须采用其他的准则。本节的其余部分将涉及到各种可供选择的方法。

当方程(1)中的 p_{12} 随成分呈线性变化时，可得到亚正规溶液模型。含有两个独立参数的二元表达式有许多形式，一个相当普遍的表达式呈如下的对称形式：

$${}^E G = x_1 x_2 (A^1_{12} x_1 + A^2_{12} x_2) \quad (5)$$

当 $A^1_{12} = A^2_{12} = {}^0 A_{12}$ 时，方程(5)还原为正规溶液模型。然而，如果三元系的性质由像方程(5)一样的二元表达式简单地累加来预示的话，那就得到一个不能还原为正规溶液模型即方程(2)的表达式。例如，第一项不是 $x_1 x_2 {}^0 A_{12}$ 而是 $x_1 x_2 (x_1 + x_2) {}^0 A_{12}$ 即 $x_1 x_2 (1 - x_3) {}^0 A_{12}$ 。因此应避免使用方程(5)。然而可以用下面的方法对方程(5)加以修正：以适当的方式利用 $x_1 + x_2 = 1$ 的关系式，就可以还原为正规溶液模型。这种用于任何表达式都可以得到理想结果的方法是以下面的参数为基础的，

$$V_{12} = (1 + x_1 - x_2)/2 \quad (6a)$$

$$V_{21} = (1 + x_2 - x_1)/2 \quad (6b)$$

对于二元系 V_{12} 和 V_{21} 分别等于 x_1 和 x_2 ，但是甚至在多元系中其和也等于 1，即： $V_{12} + V_{21} = 1$ (6c)。用 V_{12} 和 V_{21} 分别取代方程(5)括号中的 x_1 和 x_2 ，就可以对方程 (5) 进行所需要的修正，

$${}^E G = x_1 x_2 (A^{-1}_{12} V_{12} + A^2_{12} V_{21}) \quad (7)$$

根据方程(6c)，当 $A^{-1}_{12} = A^2_{12} = {}^0 A_{12}$ 时，方程(7)就变为 $x_1 x_2 {}^0 A_{12}$ 。

有趣的是用于方程(5)的方法如果再用于方程(7)的话不会再有什么效果，因为括号里只含有 V_{12} 和 V_{21} ，而它们分别等于 $(1 + x_1 - x_2)/2$ 和 $(1 + x_2 - x_1)/2$ 。以 V_{12} 代替 x_1 ，以 V_{21} 代替 x_2 就可以得到表达式 $(1 + V_{12} - V_{21})/2$ 和 $(1 + V_{21} - V_{12})/2$ ，又根据方程(6c)它们总是分别等于 V_{12} 和 V_{21} 。因此建立一个能接受任何 p_{12} 的解析表达式的计算机操作程序是 Z 可能的，分别让 $(1 + x_1 - x_2)/2$ 代替 x_1 ， $(1 + x_2 - x_1)/2$ 代替 x_2 ，可以使在二元系中等价的表达式在多元系中也是等价的。

方程(7)可以改写成下面的两种形式：

$${}^E G = x_1 x_2 ({}^0 A_{12} + {}^1 A_{12} (x_1 - x_2)) \quad (8a)$$

$${}^E G = x_1 x_2 ({}^0 A_{12} + {}^1 A_{12} x_1 + {}^1 A_{21} x_2) \quad (8b)$$

其中 ${}^0 A_{12} = (A^{-1}_{12} + A^2_{12})/2$ ， ${}^1 A_{12} = -{}^1 A_{21} = (A^{-1}_{12} - A^2_{12})/2$ ，当然方程 (8a) 和 (8b) 与方程 (7) 完全等价，选择什么表达式仅仅视方便而定。值得注意的是方程(8a)和(8b)应该附加上 ${}^1 A_{12} + {}^1 A_{21} = 0$ 的条件，如果两个组元的次序倒一下，那末 ${}^1 A_{21}$ 是(8a)的参数，方程(7)没有这个条件。这个事实可以看作倾向于使用方程(7)的论据，但这不是一个有力的论据，由于方程(8a)简单，它可能是最有吸引力的关系式。然而正像后面将要表明的那样，当由二元的相互作用进入三元的相互作用时，人们更喜欢使用 V 参量的论点变得更有力量。

如果用累加像方程(8a)那样的二元表达式来预示三元系的性质，就得到下列公式：

$${}^E G = x_1 x_2 ({}^0 A_{12} + {}^1 A_{12} (x_1 - x_2)) + x_2 x_3 ({}^0 A_{23} + {}^1 A_{23} (x_2 - x_3)) + x_3 x_1 ({}^0 A_{31} + {}^1 A_{31} (x_3 - x_1)) \quad (9)$$

如上所述，当 ${}^1 A_{12} = {}^1 A_{23} = {}^1 A_{31} = 0$ 时，方程(9)还原为正规溶液表达式。然而应该注意，即使方程(9)再加上一项 $x_1 x_2 x_3 f$ (f 是等个函数，当 ${}^1 A_{12}$ 、 ${}^1 A_{23}$ 和 ${}^1 A_{31}$ 趋于零时， f 趋于零) 也仍然具有这种好的特性。因此，没有一种正规的、有效的方法能证明用方程(7)、(8a) 或(8b)这类二元系表达式的简单累加来由二元系信息预示三元系性质的合理性。稍后，本文将讨论其他的表达式。

如果考虑到高次项的话，那末表示二元系的幂级数公式就有许多方法了。方程(7)和(8a)可以扩展为：

$${}^E G = x_1 x_2 \sum_{k=0}^n A^{k+1}_{12} V^{n-k}_{12} V_{21} \quad (10a)$$

$${}^E G = x_1 x_2 \sum_{k=0}^n k A_{12} (x_1 - x_2)^k \quad (10b)$$

因为 V_{12} 和 V_{21} 只含有以 $(x_1 - x_2)$ 形式出现的 x_1 和 x_2 ，所以这两个方程完全等价。(10a) 和 (10b) 中两组参数之间的关系见表 1 所示。

另一种方法是利用勒让德多项式，它的优点是所增加的高次项对低次项数值的影响很

小, 或者甚至没有影响。Bale和Pelton(6)详细地研究过这种多项式, 也研究了其他的正交函数。他们选择用 x_1 来表示勒让德多项式, 得到下面的方程式:

$${}^E G = x_1 x_2 ({}^0 B_{12} + {}^1 B_{12} (2x_1 - 1) + {}^2 B_{12} (6x_1^2 - 6x_1 + 1) + {}^3 B_{12} (20x_1^3 - 30x_1^2 + 12x_1 - 1) + {}^4 B_{12} (70x_1^4 - 140x_1^3 + 90x_1^2 - 20x_1 + 1) + \dots) \quad (11a)$$

为了用对称方法处理两个组元, 可以将勒让德多项式修正为下列形式:

$${}^E G = x_1 x_2 ({}^0 B_{12} + {}^1 B_{12} (x_1 - x_2) + {}^2 B_{12} (x_1^2 - 4x_1 x_2 + x_2^2) + {}^3 B_{12} (x_1^3 - 9x_1^2 x_2 + 9x_1 x_2^2 - x_2^3) + \dots + {}^n B_{12} \sum_{k=0}^n \left(\frac{n!}{k! (n-k)!} \right)^2 x_1^{n-k} x_2^k (-1)^k) \quad (11b)$$

Rand(8)已经指出由浓度参数 $Z_{12} = x_1 - x_2$ 表示勒让德多项式可能是有利的

$${}^E G = x_1 x_2 ({}^0 B_{12} + {}^1 B_{12} Z_{12} + {}^2 B_{12} (3Z_{12}^2 - 1)/2 + {}^3 B_{12} (SZ_{12}^3 - 3Z_{12})/2 + {}^4 B_{12} (35Z_{12}^4 - 30Z_{12}^2 + 3)/8 + {}^5 B_{12} (63Z_{12}^5 - 70Z_{12}^3 + 15Z_{12})/8 + {}^6 B_{12} (231Z_{12}^6 - 315Z_{12}^4 + 105Z_{12}^2 - 5)/16 + {}^7 B_{12} (429Z_{12}^7 - 693Z_{12}^5 + 315Z_{12}^3 - 35Z_{12})/16 + \dots) \quad (11c)$$

在使用勒让德多项式时, 所有方程式的系数都是相同的, 并且它们直接和(10a)、(10b)的系数相关, 正如表2所示。但是在用来预示三元系性质时, 只有对那些括号里仅仅是由 $(x_1 - x_2)$ 组成的方程式才能得出相同的结果。方程(10a)、(10b)和(11c)正是这样的方程式, 其他方程得出不同的结果, 因为它们是利用关系式 $x_1 + x_2 = 1$, 由第一类方程式推导出来的, 而 $x_1 + x_2 = 1$ 仅仅适用于二元系。分别用 V_{12} 和 V_{21} 代替 x_1 和 x_2 就可以把这些方程式很容易地转变为第一类形式。例如方程(11b)可作如下的变换

$${}^E G = x_1 x_2 ({}^0 B_{12} + {}^1 B_{12} (v_{12} - v_{21}) + {}^2 B_{12} (v_{12}^2 - 4v_{12}v_{21} + v_{21}^2) + {}^3 B_{12} (v_{12}^3 - 9v_{12}^2v_{21} + 9v_{12}v_{21}^2 - v_{21}^3) + {}^4 B_{12} (v_{12}^4 - 16v_{12}^3v_{21} + 36v_{12}^2v_{21}^2 - 16v_{12}v_{21}^3 + v_{21}^4) + \dots) \quad (11d)$$

经过这样的变换, (11d)完全和(10a)、(10b)等价, 正如已经指出的那样, 对于已经由 $(x_1 - x_2)$ 组成的方程式进行同样的变换不起任何作用。

含有勒让德多项式的表达式的缺点是计算稍微多了些。从实用的观点出发, 方程(10b)看来是最好的表达式。另一方面, 勒让德多项式具有的优点是可以从实验数据来估算参数, 因为从原则上讲, 基于正交性可以从一个已知参数确定另一个参数。实际上当引进一个新的参数时, 除非实验数据是密集的、有规则分布的(6), 否则必须对先前估计的参数作一个小的修正。此外, 从拟合过程的数据中得到每个参数的标准误差, 在人们用勒让德多项式进行计算时是有意义的, 并且可以分别作出判断。但是当人们用非正交的幂级数表达式进行计算时, 它们就失去意义了。此外, 勒让德表达式可以通过简便地降低任何较高次项的方法来得到近似的表达式, 因此可以得出结论: 这两种表达式都可以用于适当的场合, 而且只要有需要可以借助表2随时进行变换。

当确定了用何种表达式描述二元系的信息以及用什么方法建立三元系的表达式(如用二元系表达式简单加和的方法)后, 就可以把三元系的实验数据和预示的结果进行比较。由于实际三元系的影响, 预示结果与实验数据的偏差程度取决于建立的三元系表达式方法的物理意义与所讨论体系的相符程度。本文不打算讨论这方面的内容。在任何情况下, 用下面的关系式描述这种差别是很方便的;

$${}^E G = x_1 x_2 x_3 P_{123} \quad (12)$$

P_{123} 是以克分子分数表示的幂级数展开式,在最简单的情况下 $P_{123} = {}^0 A_{123}$ (常数), 如果需要下一个高次项的话, 就引进三个参数, 并可采用下面的对称表达式:

$${}^E G = x_1 x_2 x_3 (A^1_{123} x_1 + A^2_{123} x_2 + A^3_{123} x_3) \quad (13)$$

当 $A^1_{123} = A^2_{123} = A^3_{123} = {}^0 A_{123}$ 时, 方程(13)就还原为方程(12)。但是(13)式不适宜于由三元系预示四元系的性质, 因为将 $A^1_{123} = A^2_{123} = A^3_{123} = {}^0 A_{123}$ 代入(13)式会得到 $x_1 x_2 x_3 (x_1 + x_2 + x_3) {}^0 A_{123}$ 即 $x_1 x_2 x_3 (1 - x_4) {}^0 A_{123}$ 。但是我们也可以用前面提到的对方程(5)进行修正的办法对方程(13)加以修正。引进下列量:

$$V_{123} = (1 + 2x_1 - x_2 - x_3)/3 \quad (14a)$$

$$V_{231} = (1 + 2x_2 - x_3 - x_1)/3 \quad (14b)$$

$$V_{312} = (1 + 2x_3 - x_1 - x_2)/3 \quad (14c)$$

对三元系 $V_{123} = x_1$, $V_{231} = x_2$, $V_{312} = x_3$, 其和在较多组元的体系中仍然等于1, 即:

$$V_{123} + V_{231} + V_{312} = 1 \quad (14d)$$

用 V_{123} , V_{231} , V_{312} 分别代替括号里的 x_1 , x_2 , x_3 , 就可以对方程(13)进行所需要的修正

$${}^E G = x_1 x_2 x_3 (A^1_{123} V_{123} + A^2_{123} V_{231} + A^3_{123} V_{312}) \quad (15)$$

如果重复相同的方法, 方程(15)不受任何影响, 因为括号里只含 V_{123} , V_{231} 和 V_{312} , 并且以 V_{123} 为例 $V_{123} = (1 + 2x_1 - x_2 - x_3)/3$ 将修正为 $(1 + 2V_{123} - V_{231} - V_{312})/3$, 而根据方程(14d)后者总是等于 V_{123} 。等价的关系对 V_{231} 和 V_{312} 也同样成立。

正如所料, 当 $A^1_{123} = A^2_{123} = A^3_{123} = {}^0 A_{123}$ 时, 方程(15)就还原为 $x_1 x_2 x_3 {}^0 A_{123}$, 方程(15)可重写成下面两种形式:

$${}^E G = x_1 x_2 x_3 ({}^0 A_{123} + {}^1 A_{123} (x_1 - x_2) + {}^1 A_{231} (x_2 - x_3) + {}^1 A_{312} (x_3 - x_1)) \quad (16a)$$

$${}^E G = x_1 x_2 x_3 ({}^0 A_{123} + {}^1 C_{123} x_1 + {}^1 C_{231} x_2 + {}^1 C_{312} x_3) \quad (16b)$$

其中: ${}^1 C_{123} = {}^1 A_{123} - {}^1 A_{312}$; ${}^1 C_{231} = {}^1 A_{231} - {}^1 A_{123}$; ${}^1 C_{312} = {}^1 A_{312} - {}^1 A_{231}$; ${}^1 A_{123} + {}^1 A_{231} + {}^1 A_{312} = 0$, 方程(16a)、(16b)与(15)完全等价, 但是方程(16a)、(16b)有一个附加条件, 即三个 ${}^1 A$ 和三个 ${}^1 C$ 之和为零。这一点使得方程(15)较为优越, 尽管因为含有 V 而不是 x , 方程(15)显得较为复杂。如果还需要高次项的话, 可以像方程(10a)那样将方程(15)写成一般形式。像方程(10a)所表达的那样将所有二元系的贡献简单地加和起来的方法可推广到多元系。利用方程(15)的一般表达式把所有三元系的贡献简单地加和起来预示四元系的性质, 再利用类似的表达式把所有的多元系的贡献加和起来预示更多组元系的性质。

数值方法

选择不同的浓度参数, 无论是解析方法或数值方法都会得到不同的结果。人们几乎普遍地乐于采用克分子分数浓度。

在数值方法中, 二元系1-2的过剩吉氏自由能用 ${}^E G_{12}(x_1, x_2)$ 表示, 其中 $x_1 + x_2 = 1$ 。问题是对于一个三元合金为了预示其性质, 应该取二元系中那一点的数值。图1给出了表示这些不同方法的几何作图法, 每种方法都用了权重因子, 在选择权重因子时要使得最终的表达式能还原为正规溶液模型。实际上有三种方法值得特别注意(9、10、11), 这些方法的数学

表达式如下:

$$\text{Kohler: } {}^E G = \Sigma (x_1 + x_2)^2 {}^E G_{12}(x_1/(x_1 + x_2); x_2/(x_1 + x_2)) \quad (17)$$

Colinet,

$${}^E G = \Sigma \left(\frac{x_2^2}{1-x_1} {}^E G_{12}(x_1; 1-x_1) + \frac{x_1^2}{1-x_2} {}^E G_{12}(1-x_2; x_2) \right) \quad (18)$$

$$\text{Muggianu: } {}^E G = \Sigma \frac{x_1 x_2}{V_{12} V_{21}} {}^E G(V_{12}; V_{21}) \quad (19)$$

Σ 是对所有二元系求和。三种表达方法都用可以通过简单地加上新的二元系项,推广到多元系的表达式。此外,三元系的贡献可以通过下面的方法添加上去。

$$\text{Kohler: } {}^E G = \Sigma (x_1 + x_2 + x_3)^2 {}^E G_{123}(x_1/(x_1 + x_2 + x_3); x_2/(x_1 + x_2 + x_3); x_3/(x_1 + x_2 + x_3)) \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \text{Colinet: } {}^E G = \Sigma & \left[\frac{x_3/3 \cdot {}^E G_{123}(x_1; x_2; (1-x_1-x_2))}{1-x_1-x_2} \right. \\ & + \frac{x_1/3 \cdot {}^E G_{123}((1-x_2-x_3); x_2; x_3)}{1-x_2-x_3} \\ & \left. + \frac{x_2/3 \cdot {}^E G_{123}(x_1; (1-x_3-x_1); x_3)}{1-x_3-x_1} \right] \quad (21) \end{aligned}$$

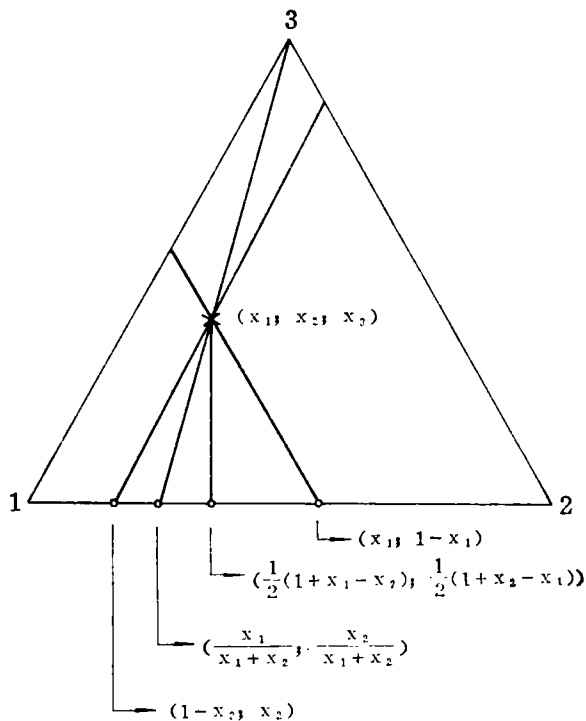


图1 选择构成三元合金值的二元边上点的不同方法

$$\text{Muggianu: } {}^E G = \Sigma \frac{x_1 x_2 x_3}{V_{123} V_{231} V_{312}} {}^E G_{123}(V_{123}; V_{231}; V_{312}) \quad (22)$$

Σ 是对所有三元系求和,可以用类似的方法建立多元系的表达式。

二元系数据已经表示为解析形式的情况下,常常应用数值方法(3),这就可以把数值方

法和解析方法直接加以比较。本文将对写成方程(7)或(8a)形式的亚正规溶液模型进行比较。进而得到下面的结果:

$$\begin{aligned} \text{Kohler: } \quad \varepsilon G &= \Sigma (x_1 + x_2)^2 \cdot \frac{x_1}{x_1 + x_2} \cdot \frac{x_2}{x_1 + x_2} \cdot \left({}^0A_{12} + {}^1A_{12} \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \right) \\ &= \Sigma x_1 x_2 ({}^0A_{12} + {}^1A_{12} (x_1 - x_2 + \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \cdot x_3)) \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \text{Colinet: } \quad \varepsilon G &= \Sigma \left[\frac{x_2/2}{1-x_1} \cdot x_1(1-x_1) ({}^0A_{12} + {}^1A_{12}(2x_1-1)) \right. \\ &\quad \left. + \frac{x_1/2}{1-x_2} \cdot (1-x_2)x_2 ({}^0A_{12} + {}^1A_{12}(1-2x_2)) \right] \\ &= \Sigma x_1 x_2 ({}^0A_{12} + {}^1A_{12}(x_1 - x_2)) \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \text{Muggianu: } \quad \varepsilon G &= \Sigma \frac{x_1 x_2}{V_{12} V_{21}} \cdot V_{12} V_{21} (A^1_{12} V_{12} + A^2_{12} V_{21}) \\ &= \Sigma x_1 x_2 (A^1_{12} V_{12} + A^2_{12} V_{21}) \\ &= \Sigma x_1 x_2 ({}^0A_{12} + {}^1A_{12}(x_1 - x_2)) \end{aligned} \quad (25)$$

Σ 是对所有二元系求和。这三种方法如图2所示, Colinet和Muggianu方法皆得到和解析方法方程(7)相同的结果。Kohler方法得到类似的结果,但多了额外的一项 $x_1 x_2 x_3 f$,

$$\text{其中 } f = {}^1A_{12} \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} + {}^1A_{23} \frac{x_2 - x_3}{x_2 + x_3} + {}^1A_{31} \frac{x_3 - x_1}{x_3 + x_1} \quad (26)$$

因此Kohler方法可以看作是方程(9)的修正式。在三元系的中心 $x_1 = x_2 = x_3$ 处 $f = 0$,和方程(9)给出的全部数值相比较,此点总是具有最低值。

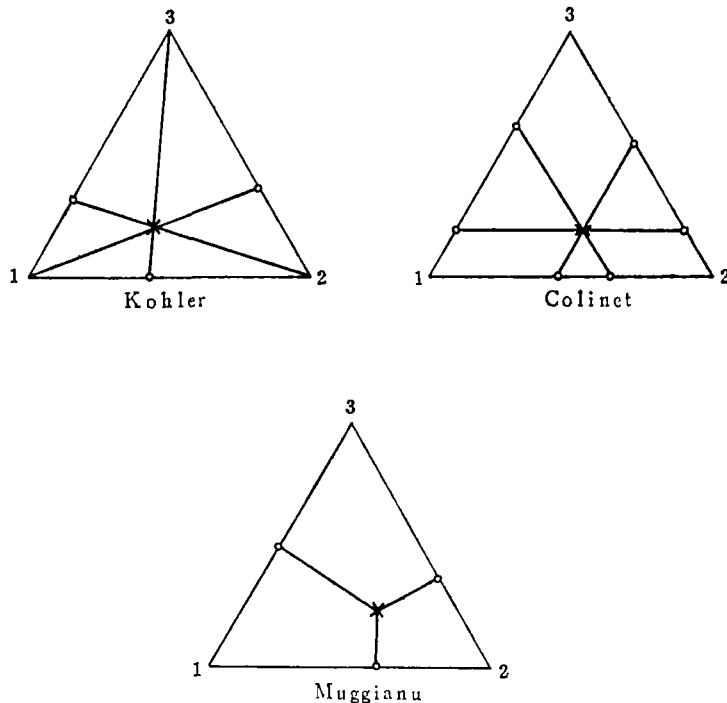


图2 由二元系预示三元系性质的某些对称方法的图解
三元合金(x)的性质决定于二元合金(0)性质的平均值

如果在表示二元系性质的解析式里含有更高次项的话,一般说来结果就会更复杂。但是 Muggianu 方法方程(19)是个例外。把它用到方程(10a)或(10b)(12)中,就可以重新得到三元表达式,对于方程(10a)这是因为含有 $V_{12} = \frac{1+x_1-x_2}{2}$ 和 $V_{21} = \frac{1+x_2-x_1}{2}$ 之故。根据方程(19),例如:分别以 V_{12} 和 V_{21} 取代 x_1 和 x_2 , 应用方程(6c),可以得到:

$$(1+V_{12}-V_{21})/2 = V_{12} \quad (27a)$$

对于方程(10b), 因为含有 x_1-x_2 , 用 V_{12} 和 V_{21} 分别取代 x_1 和 x_2 , 根据方程(19)可以得到:

$$V_{12}-V_{21}=(1+x_1-x_2)/2-(1+x_2-x_1)/2=x_1-x_2 \quad (27b)$$

因此如果选择方程(10a)或(10b)用 Muggianu 方法和解析方法都可以得到下面的表达式:

$$\begin{aligned} E G &= \Sigma \left[x_1 x_2 \sum_{k=0}^n A_{12}^{k+1} V_{12}^{-k} V_{21}^k \right] \\ &= \Sigma (x_1 x_2 \sum_{k=0}^n A_{12}^k (x_1-x_2)^k) \end{aligned} \quad (28)$$

其中第一个 Σ 是对所有二元系求和。当 Muggianu 方法用于由方程(11c)和(11d)给出的勒让德多项式时,也可以重新得到二元表达式。如果用于方程(15)或方程(15)的一般形式时 Muggianu 方法的一般形式具有同样的性质。例如,括号里含有 V_{123} 并等于 $(1+2x_1-x_2-x_3)/3$, 以 V_{123} 、 V_{231} 和 V_{312} 分别代替 x_1 、 x_2 和 x_3 , 根据方程(22),应用方程(14d)可以得到下式:

$$(1+2V_{123}-V_{231}-V_{312})/3 = V_{123} \quad (29)$$

于是可以重新获得括号内的表达式。

非对称方法

迄今为止,所有讨论的方法均以同样的方式处理各个组元,因此可以称作对称方法。然而,有时由于某种物理原因需要把组元分成不同的组,例如,组元2和3彼此很相似,但和组元1有明显的区别,我们可以预计二元系1-2和1-3是相似的。这时如果采用这类表达式来描述三元系1-2-3就很方便。在这种表达式中,当2和3相同时,它可以还原为二元表达式。如果方程(9)加上修正项 $x_1 x_2 x_3 ({}^1 A_{31} - {}^1 A_{12})$ 就可以用解析方法得到这种结果,

$$\begin{aligned} E G &= x_1 x_2 ({}^0 A_{12} + {}^1 A_{12} (x_1-x_2)) + x_2 x_3 ({}^0 A_{23} + {}^1 A_{23} (x_2-x_3)) \\ &\quad + x_3 x_1 ({}^0 A_{31} + {}^1 A_{31} (x_3-x_1)) + x_1 x_2 x_3 ({}^1 A_{31} - {}^1 A_{12}) \end{aligned} \quad (30)$$

当2=3时,则 ${}^0 A_{12} = {}^0 A_{31}$, ${}^1 A_{12} = {}^1 A_{13} = -{}^1 A_{31}$, ${}^0 A_{23} = {}^1 A_{23} = 0$

由此得到: $E G = x_1 (x_2 + x_3) ({}^0 A_{12} + {}^1 A_{12} (x_1 - x_2 - x_3))$ (31)

它和二元系的表达式方程(8a)相同。和方程(2)联系起来可以看到,当正规溶液模型适用时,所有可能的组元对,按方程(2)的方式加和起来可以得到同样富有吸引力的特征。如果引进高次项的话,就失去了这个特征。现在我们已经知道,对预先选定的组元对,再加上一项非对称项 $x_1 x_2 x_3 f$, 就可以恢复这个特征。

Toop(13)提出了一种数值方法,它也具有非对称性质,如图3所示。Toop方法的数学表达式如下:

$$\begin{aligned} \text{Toop: } EG = & \frac{x_2}{1-x_1} EG_{12}(x_1; 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} EG_{13}(x_1; 1-x_1) \\ & + (x_2+x_3)^2 EG_{23}\left(\frac{x_2}{x_2+x_3}; \frac{x_3}{x_2+x_3}\right) \end{aligned} \quad (32)$$

当Toop方法用于亚正规溶液模型方程(8a)时, 得到如下结果:

$$\begin{aligned} EG = & x_1 x_2 ({}^0A_{12} + {}^1A_{12}(x_1 - x_2 - x_3)) + x_1 x_3 ({}^0A_{13} \\ & + {}^1A_{13}(x_1 - x_3 - x_2)) + x_2 x_3 ({}^0A_{23} + {}^1A_{23}(x_2 - x_3 \\ & + \frac{x_2 - x_3}{x_2 + x_3} \cdot x_1)) \end{aligned} \quad (33)$$

方程(33)包括方程(25)中所有的项, 另外还多了一项 $x_1 x_2 x_3 f$, 其中:

$$f = {}^1A_{23} \frac{x_2 - x_3}{x_2 + x_3} \quad (34)$$

这一项是借鉴于Kohler方法的Toop方程中的最后一项。从前面对Kohler、Colinet和Muggianr方法的讨论中可以看到, 如果Toop方程的最后一项取自Colinet或Muggianr方法, 显然就可以避免这一附加项。这些新方法如图3所示。新方法2尤其具有吸引力, 因为将它用于二元系的较高次幂项的表达式方程(10a)或(10b)时, 可以得到非常简单的表达式。三元系的表达式如下:

$$\begin{aligned} \text{新的非对称模型: } EG = & \frac{x_2}{1-x_1} EG_{12}(x_1; 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} EG_{13}(x_1; 1-x_1) \\ & + \frac{x_2 x_3}{V_{23} V_{32}} EG_{23}(V_{23}; V_{32}) \end{aligned} \quad (35)$$

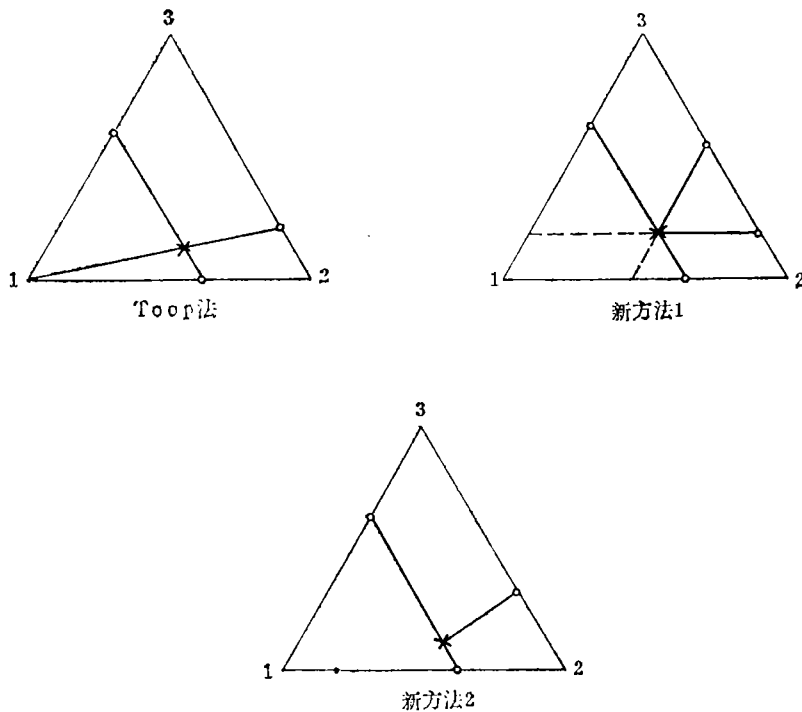


图4 由二元系预示三元系性质的某些非对称数值方法的图解
三元合金(x)的性质决定于二元合金(0)性质的平均值

将非对称模型推广到高于三元系产生了大量的关系式，这取决于如何对各组元进行分组，本文不打算进一步讨论。但是可以强调指出，采用真实的或假想的亚点阵模型可以更好地处理。这种方法将在后一节中讨论。

推 荐

由较少组元体系的性质预示较多组元体系性质的解析方法具有两个优点。其一，它可以导出微商的解析式，因而可以用来直接计算化学位；其二，它也可以用来表示实验数据。而数值方法的优点是甚至在复杂的情况下，也能获得简单的表达式。因此两类方法都是有用的，选择每种类型的一种方法，而它们彼此互相等价，这样较为有利。

看来选择Muggianu数值方法，再加上以 V 或以 $(x_1 - x_2)$ 为参数的解析方法是很有吸引力的。我们可以从方程(10a)、(11c)、(11d)中选择任意一个方程，而且很容易利用表1和表2进行变换。

如果需要用非对称表达式，作者推荐使用新的非对称方法方程(35)，描述二元系性质的不同表达式的解析等值性是可以计算的。尤其是当二元系的性质可以用亚正规溶液模型来表示时，可以采用方程(30)。

有序体系

本文只讨论了过剩吉氏能。应该强调指出，用一个确切的表达式表示位熵也是很重要的。例如，代位式溶液的理想混合熵与间隙式溶液是不同的。前者所有的原子都占据着相同的点阵位置，而后者间隙原子占据自己的亚点阵。事实上，每种类型的序具有各自的理想混合熵。

在表示有序相的理想混合熵时，可以利用特殊的克分子分数 y ， y 与每个亚点阵的位置占据情况有关。同时，在表示过剩吉氏能时，也应使用 y ，不用 x 。这样对每个亚点阵分别进行处理，得出的表达式要反映每个亚点阵里的相互作用。对于一个简单的互易系统来说，A和B占据一个亚点阵，C和D占据另一个亚点阵，就可以得到下面的表达式：

$${}^E G = y_A {}^E G_{AD, AC}(y_C) + y_B {}^E G_{BD, BC}(y_C) + y_D {}^E G_{AD, BD}(y_B) + y_C {}^E G_{AC, BC}(y_B) \quad (36)$$

如何表示不同亚点阵中原子之间的相互作用问题是与纯元素不再作为参考态有关的，因为在 y_B 、 y_D 坐标系中不存在纯元素。代之的是应该选择以AC、AD、BC和BD化合物(14)为基础的曲面参考面。因而在总吉氏能表达式里反映了不同亚点阵里的原子之间的相互作用。对于两种元素可以在一个亚点阵中相互替换，而第三种元素进入间隙亚点阵位置的三元溶液相也可以采用这种方法。颇有兴趣的是因某些物理原因要用非对称方式来处理的三元系也有利用这种方法的可能性。有些液相，其中一个组元是金属，另两个组元是非金属；或者两个组元是金属，另一个组元是非金属时常常出现这种情况。因此人们希望得到一个与四种真实的或假想的化合物有关的对称表达式。近来，这种可能性被试图用来处理Fe-Mu-S系(15)，如图4所示。此种方法可以用图中四个画圆圈点表示的四个二元合金的加权平均来预示三元系的性质。

为了表达反映体系本质的，可能与预示结果有差别的实验数据，我们可以加上一项：

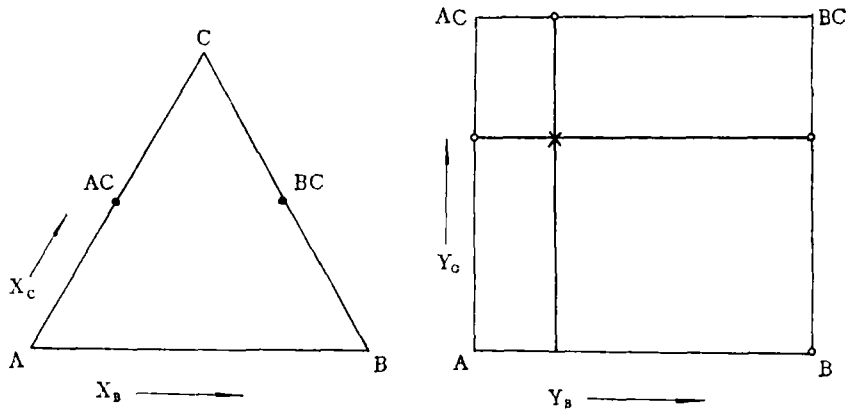


图4 高次非的对称三元系转换为交互系,在交互系中,三元系的性质决定于四个二元或假二元系性质的平均值。

$y_A y_B y_C y_D P_{ABCD}$, 其中 P_{ABCD} 是常数或者是幂级数展开式。为了推广到更多组元的体系,可以采用类似在第一部分中对 $P_{1,2}$ 所讨论的方法。

致 谢

本文陈述了作者 Calphad 小组经过多次讨论所建立和发展起来的一些个人观点。特别要感谢 I. Ansara 博士, 他提出了在数值方法与解析方法之间进行比较。感谢 M. Rand 博士, 他指出如果使用参数 Z (方程 11c), 勒让德多项式和 Muggianu 方法可以一致起来。

对瑞典技术发展委员会提供经费致以衷心的感谢。

参 考 文 献

1. I. Ansara, In Metallurgical Chemistry (Ed. O. Kubaschewski) H. M. S. O. London (1972)
2. I. Ansara, Int. Met. Rev. 24 (1979) No. 1.
3. I. Ansara, C. Bernard, L. Kaufman and P. Spencer, Calphad, 2(1978) p. 1.
4. R. O. Williams, Trans. Met. Soc. AIME 245 (1969) P2565
5. M. Hillert, In Phase Transformations, A. S. M, Metals Park, Ohio (1970)
6. C. W. Bale and A. D. Pelton, Met. Trans. 5(1974) P2323.
7. M. Margules, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Mathem. Naturw. Kl., IIa, Vol. 104 (1895) P1243.
8. M. Rand. Personal Communication.
9. F. Kohler, Monatsh. Chemie, 91 (1960) P738.
10. C. Colinet, D. E. S., Fec. des Sci., Univ Grenoble, France (1967) .
11. Y.-N. Muggianu, M. Gambino and J.-P. Bros, J. Chime Physique 72

(1975) P83.

12. K.T.Jacob and K.Fitzner, *Thermochim. Acta* 18 (1977) P197.

13. G.W.Toop, *Trans. AIME*, 233 (1965) P850.

14. M.Hillert and L.I.Stafansson, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) P3618.

15. M.Hillert and L.I.Stafansson, *Met. Trans.* 7B (1976) P203.

表一 在方程 (10a)、(10b) 中一批参数之间的转换系数

例如, 当 $n=2$, $A^2 = 2^0 A - 2^2 A$ 和 $4^1 A = 2A^1 - 2A^3$

n		$^0 A/A^1$	$^1 A/A^2$	$^2 A/A^3$	$^3 A/A^4$	$^4 A/A^5$	$^5 A/A^6$	$^6 A/A^7$	$^7 A/A^8$
0	$A^1/$	$^0 A$	1						
1	$A^1/$	$2^0 A$	1	1					
	$A^2/$	$2^1 A$	1	-1					
2	$A^1/$	$4^0 A$	1	1	1				
	$A^2/$	$4^1 A$	2	0	-2				
	$A^3/$	$4^2 A$	1	-1	1				
3	$A^1/$	$8^0 A$	1	1	1	1			
	$A^2/$	$8^1 A$	3	1	-1	-3			
	$A^3/$	$8^2 A$	3	-1	-1	3			
	$A^4/$	$8^3 A$	1	-1	1	-1			
4	$A^1/$	$16^0 A$	1	1	1	1	1		
	$A^2/$	$16^1 A$	4	2	0	-2	-4		
	$A^3/$	$16^2 A$	6	0	-2	0	6		
	$A^4/$	$16^3 A$	4	-2	0	2	-4		
	$A^5/$	$16^4 A$	1	-1	1	-1	1		
5	$A^1/$	$32^0 A$	1	1	1	1	1	1	
	$A^2/$	$32^1 A$	5	3	1	-1	-3	-5	
	$A^3/$	$32^2 A$	10	2	-2	-2	2	10	
	$A^4/$	$32^3 A$	10	-2	-2	+2	2	-10	
	$A^5/$	$32^4 A$	5	-3	1	1	-3	5	
	$A^6/$	$32^5 A$	1	-1	1	-1	1	-1	
6	$A^1/$	$64^0 A$	1	1	1	1	1	1	1
	$A^2/$	$64^1 A$	6	4	2	0	-2	-4	-6
	$A^3/$	$64^2 A$	15	5	-1	-3	-1	5	15
	$A^4/$	$64^3 A$	20	0	-4	0	4	0	-20
	$A^5/$	$64^4 A$	15	-5	-1	3	-1	-5	15
	$A^6/$	$64^5 A$	6	-4	2	0	-2	4	-6
	$A^7/$	$64^6 A$	1	-1	1	-1	1	-1	1
7	$A^1/$	$128^0 A$	1	1	1	1	1	1	1
	$A^2/$	$128^1 A$	7	5	3	1	-1	-3	-5

续表 1

n		${}^0A/A^1$	${}^1A/A^2$	${}^2A/A^3$	${}^4A/A^4$	${}^5A/A^5$	${}^6A/A^6$	${}^7A/A^7$	${}^8A/A^8$
	$A^3/128^2A$	21	9	1	-3	-3	1	9	21
	$A^4/128^3A$	35	5	-5	-3	3	5	-5	-35
	$A^5/128^4A$	35	-5	-5	3	3	-5	-5	35
	$A^6/128^5A$	21	-9	1	3	-3	-1	9	-21
	$A^7/128^6A$	7	-5	3	-1	-1	3	-5	7
	$A^8/128^7A$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1

表 2 在方程(10b) 和使用勒让德多项式的方程中一批参数之间的转换系数。对于每一个n值读至对应的参数

例如, 当 $n=3$ 或 4 , ${}^1A = {}^1B - \frac{3}{2} {}^3B$,

$n=5$ 或 6 , ${}^1A = {}^1B - \frac{3}{2} {}^3B + \frac{15}{8} {}^5B$

	0B	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B
0A	1		$-\frac{1}{2}$		$\frac{3}{8}$		$-\frac{5}{16}$	
1A		1		$-\frac{3}{2}$		$\frac{15}{8}$		$-\frac{35}{16}$
2A			$\frac{3}{2}$		$-\frac{15}{4}$		$\frac{105}{16}$	
3A				$\frac{5}{2}$		$-\frac{35}{4}$		$-\frac{315}{16}$
4A					$\frac{35}{8}$		$-\frac{315}{16}$	
5A						$\frac{63}{8}$		$-\frac{693}{16}$
6A							$\frac{231}{16}$	
7A								$\frac{429}{16}$

	⁰ A	¹ A	² A	³ A	⁴ A	⁵ A	⁶ A	⁷ A
⁰ B	1		$\frac{1}{3}$		$\frac{1}{5}$		$\frac{1}{7}$	
¹ B		1		$\frac{3}{5}$		$\frac{3}{7}$		$\frac{1}{3}$
² B			$\frac{2}{3}$		$\frac{4}{7}$		$\frac{10}{21}$	
³ B				$\frac{2}{5}$		$\frac{4}{9}$		$\frac{14}{33}$
⁴ B					$\frac{8}{35}$		$\frac{24}{77}$	
⁵ B						$\frac{8}{63}$		$\frac{8}{39}$
⁶ B							$\frac{16}{231}$	
⁷ B								$\frac{16}{429}$