



东北大学博士丛书

# 合金熔体热力学模型、 预测值及其软件开发

丁学勇 等著



NEUPRESS  
东北大学出版社



# 合金熔体热力学模型 预测值及其软件开发

ISBN 7-81054-307-5



9 787810 543071 >

ISBN 7-81054-307-5

TF·6 定价: 22.00元

# 合金熔体的热力学模型、预测值及其软件开发

丁学勇 范 鹏 罗利华 著  
王文忠 韩其勇

东北大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

合金熔体的热力学模型、预测值及其软件开发/丁学勇等著. —沈阳:东北大学出版社, 1998.4

ISBN 7-81054-307-5

I. 合… II. 丁… III. 合金-热力学; 热力学-模型  
IV. TF01

### 内容提要

第一部分以 Miedema 二元合金生成热模型为基础, 建立起了计算熔体活度及活度相互作用系数的模型, 用这一模型可以计算除 O, S, Se, Te 四种元素外的任何基体, 任何组元的  $\ln\gamma_i^0$  和组元之间的一级、二级活度相互作用系数。

模型推导出影响  $\ln\gamma_i^0$  和活度相互作用系数的因素是组元的电子密度  $n_{WS}$ , 电负性  $\phi$  和摩尔体积  $V$ 。

经过对比证实, 由模型计算出的  $\ln\gamma_i^0$  和实验值基本吻合, 对铁基合金正负号一致率达 95.7%, 对铜基和钴基合金达到了 84% 以上。对一级活度相互作用系数, 通过计算值和实验值进行对比, 对液态铁合金正负号一致率达 80% 以上, 且随实验结果的可靠性提高而提高; 对固态铁合金, 一致率达 83% 以上; 对锰液和铜液也达到 87% 以上。计算值和实验值基本上处于同一数量级。

第二部分以该模型为基础, 进行了软件编制的工作, 介绍了冶金热力学数据的现状、软件开发的基础、软件开发及软件运行实例等内容。

本书适用于从事冶金、材料科学研究的科技工作者。

©东北大学出版社出版

(沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号 邮政编码 110006)

沈阳市第六印刷厂印刷

东北大学出版社发行

开本: 850 × 1168 1/32

字数: 182 千字

印张: 7

印数: 1 ~ 1000 册

1998 年 4 月第 1 版

1998 年 4 月第 1 次印刷

责任编辑: 刘宗玉

责任校对: 米 戎

封面设计: 唐敏智

责任出版: 秦 力

定价: 22.00 元

## 序

丁学勇博士长期从事金属熔体热力学模型计算的研究,曾先后应邀到美国、奥地利等国家进行学术交流、开展国际合作,在冶金热力学模型研究方面颇有影响。今天丁博士又出版新著《合金熔体的热力学模型、预测值及其软件开发》,这可以说是冶金物理化学学科领域的一件喜事。该书总结了合金熔体热力学模型计算方面的多年研究成果,其内容是目前新兴的“计算冶金物理化学”学科分支的主要内容之一。作者在 Miedema 二元合金生成热模型及实验数据的基础上,建立了计算三元合金熔体的  $\ln \gamma_i^0$ ,  $\epsilon_i^j$ ,  $e_i^j$ ,  $\rho_i^j$ ,  $\rho_i^i$ ,  $\rho_j^j$  模型,对三元系 Fe-i-j、Co-i-j 和 Cu-i-j 的活度进行了大量的计算,计算结果大部分和实验数据相符合。考虑到实验测定活度数据的困难和繁杂性,该模型的预测值与实验值的一致是非常令人鼓舞的。我国著名冶金学家、中国科学院院士魏寿昆教授在评价其研究成果时指出“对大量的合金体系的活度数据进行计算和预估在国内尚属首次,在国外也属少见,是一个良好的尝试。”中科院化工冶金研究所许志宏研究员称“它是在前人大量实测活度系数基础上的飞跃”,“其研究处于国际领先的水平”。

本书的意义还在于其广泛的应用前景,如可以用来指导冶炼工作,可以用来帮助研究金属的性质,可以用于冶金相图方面的研究工作等。因此,本书不仅具有较高的学术价值,而且具有重要的应用价值,是一本十分难得的关于合金熔体热力学方面的学术专著。

张廷安 博士

1998年3月于东北大学

## 前 言

元素间的相互作用系数是熔体热力学的基础之一。由于高温实验困难,所以大量的热力学数据还不能加以测定,即使测定,其结果也相差较大。本书利用 Miedema 生成热模型推导出了适用于除 O, S, Se, Te 外的任何基体,任何组元的  $\ln\gamma_i^0$ 、一级和二级活度相互作用系数模型。这些模型适用于不同温度的固态和液态溶液。经过大量的实验数据比较,本模型的吻合程度较好。

由本书模型为基础,以 Visual Basic 程序开发语言为工具成功开发了一套基于 Windows 操作系统平台的多界面,包含数据查询、修改和活度系数及活度计算等功能的冶金熔体热力学数据库软件包。文中,对模型预测值与日本学术振兴会的推荐值进行了对比。本数据库软件包提供了精度高、数据全面的合金熔体热力学参数值。

借本书出版之际,对北京科技大学理化系李文超教授表示我深深的感激之情,因为正是在他的帮助和启发之下,本人才能够开始进入计算冶金物理化学领域;感谢北京科技大学理化系魏寿昆院士、周国治院士和中科院化冶所的许志宏教授及东北大学冶金与材料化学系隋智通教授对本工作所给予的支持和帮助;感谢张艳允硕士和曹文斌博士在计算程序和软件开发方面所给予的帮助;感谢国家自然科学基金委、霍英东青年教师基金会对该研究及本书出版所给予的经费资助。

作 者

1998 年 1 月

# 目 录

## 第一部分 合金熔体的热力学模型

第一章 绪 论	(1)
1.1 铁基溶液的热力学研究	(1)
1.2 其他基体中溶液的热力学研究	(8)
1.3 规则溶液(正规溶液)模型介绍	(9)
1.4 Miedema 生成热模型介绍	(10)
1.5 几何模型介绍	(14)
第二章 活度及活度相互作用系数模型的建立	(18)
2.1 基本热力学关系式	(18)
2.2 基本假定	(19)
2.3 几何模型的选定	(20)
2.4 i-j-k 三元系中 $\ln \gamma_i^0, \epsilon_i^j, \epsilon_i^k, \rho_i^j, \rho_i^k, \rho_i^{jk}$ 模型的建立	(20)
2.5 Toop 方程的应用	(23)
2.6 Hillert-Toop 方程的应用	(27)
2.7 讨 论	(31)
2.8 结 论	(33)

第三章 模型应用 .....	(34)
3.1 模型求算 .....	(34)
3.2 1600℃时铁基、钴基以及 1200℃时铜基合金中 $\ln\gamma_i^0$ 的计算结果及讨论 .....	(38)
3.3 活度相互作用系数的计算结果及讨论 .....	(47)
3.4 结 论 .....	(106)
第四章 结 论 .....	(107)
第一部分参考文献 .....	(110)
第一部分附录 .....	(113)
附录 I 活度及活度相互作用系数模型的推导 .....	(113)
附录 II 建立模型所用的元素参数值 .....	(124)
附录 III 考虑过剩熵时的研究 .....	(128)

## 第二部分 合金热力学数据库软件开发

第五章 热力学数据现状 .....	(138)
5.1 冶金熔体热力学简介 .....	(138)
5.2 冶金热力学数据库现状 .....	(141)
5.3 本课题的意义、目的和内容 .....	(143)
第六章 软件开发基础 .....	(145)
6.1 实验数据及特点 .....	(145)
6.2 理论模型 .....	(157)



6.3	合金熔体中的热力学计算模型 .....	(158)
6.4	金属熔体热力学数据库系统方法 .....	(164)
6.5	软件开发工具——Visual Basic 软件 .....	(165)
<b>第七章</b>	<b>软件开发</b> .....	<b>(172)</b>
7.1	系统总体结构 .....	(172)
7.2	数据录入 .....	(173)
7.3	数据库功能开发 .....	(175)
<b>第八章</b>	<b>软件运行实例及功能</b> .....	<b>(202)</b>
8.1	数据查询 .....	(202)
8.2	利用数据库数据计算 .....	(206)
8.3	软件功能 .....	(211)
<b>第二部分</b>	<b>参考文献</b> .....	<b>(212)</b>
<b>第二部分</b>	<b>附录</b> .....	<b>(214)</b>
附录 I	计算程序 .....	(214)
附录 II	Windows 环境下开发的软件 1 和软件 2 .....	(214)

# 第一部分 合金熔体的热力学模型

## 第一章 绪 论

### 1.1 铁基溶液的热力学研究

#### 1.1.1 现有的热力学数据

元素间的相互作用系数是冶金热力学的基础之一,自从1952年C.Wagner<sup>[1]</sup>提出组元间相互作用系数概念后,冶金工作者对此做了许多工作,并取得了很大的进展,这可以从1963年J.F.Elliott、M. S. Gleiser<sup>[2]</sup>,1968年H. Schenck、E. Steimety<sup>[3]</sup>,1968年日本学术振兴会<sup>[4]</sup>,1974年G.K.Sigworth, J. F. Elliott<sup>[5]</sup>,1975年J.F.Elliott<sup>[6]</sup>及1984年日本学术振兴会<sup>[7]</sup>等6篇总结性文章中得知。但是对不同体系的研究进行得极不平衡,有些体系的研究甚多,结果也较完善,而对有些体系的研究很少,结果也相差较大。造成这样的原因是由于有些高温实验较困难,比如Ca、Mg由于其溶解度小,蒸气压大<sup>[8]</sup>,使热力学测定较为困难,又如Mo、Nb、Ta和W的标准溶解自由能的测定较困难是由于其氧化物的稳定性较差以及它们的蒸气压较低<sup>[9]</sup>。

在缺少实验数据的情况下,如果要了解某一元素的热力学行为就只能根据已知相似的元素的行为来进行估计,这一般不特别可靠,特别是没有相似的元素数据时,估计更加困难<sup>[9]</sup>。

1978年在巴黎召开的第七届钢铁冶炼物理化学国际会议上<sup>[9]</sup>,J.F.Elliott总结了对炼铁炼钢有重大意义的元素已有的热力学数据概况(见表1-1,表1-2),指出要完成表1-1中左边一项所

列的 41 个元素的方阵是一个比过去所有的工作加在一起还要巨大的任务。

表 1-1 参考文献[5]和[6]中现有的自由能数据的概况<sup>[9]</sup>

Fe-j 二元素		尚需的 (Fe-i-j) 三元相互作用系数
现有的	尚需的	
Ag, Al,	As, Ba,	Fe-C-(Ce, Hf, La, Xt, Sb, Se, Te, Ti, U, Zr)
B, C,	Be, Bi,	Fe-H-(As, Ca, Hf, Mg, Pt, Sb, Se, Te, U, Zr)
Ca, Ce,	Hf, K,	Fe-Mn-(B, Ca, Ce, Cr, Hf, La, Mg, Mo, Ni, Sb, Se, Te,
Co, Cr,	La, Mg,	Ti, U, V, W, Zr) <sup>[6]</sup>
Cu, H,	Mo, Na,	Fe-N-(Be, Ca, Ce, Hf, La, Mg, Na, Pb, Xt, Zn)
Mn, N,	Nb, (Xt) <sup>①</sup> ,	Fe-Ni-(Al, As, B, Ce, Co, Cu, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Sb,
Ni, O,	Sb, Ta,	Se, Ta, Ti, U, V, W, Zr)
P, Pb,	W, Y	Fe-O-(As, Ca, Hf, K, Mg, Na, Se, Te)
S, Si,	Zn, Zr	Fe-P-(Al, As, B, Ca, Ce, Co, La, Mo, Nb, Xt, Sb, Se,
Sn, Ti,		Ta, Ti, U, V, W, Zr)
U, V,		Fe-S-(Ca, Ce, La, Mg, Xt, Se, Te, U)
Zr		Fe-Si-(As, Ce, Co, La, Mg, Mo, Nb, Xt, Se, Ta, Te, Ti,
		U, W, Zr)

① Xt 指其他的稀土元素。

### 铁液中自由能自相互作用系数 (Fe-i)

表 1-2 和二元相互作用系数 (Fe-i-j) 数据<sup>[5,6]</sup>的状况<sup>[9]</sup>

体系	矩阵中的项	可能的 总数 <sup>①</sup>	参考文献 [6]中的	含有 C, H, Mn, N, Ni, O, P, S, Si 为 i 的系统	
				可能的	参考文献 [6]中的
Fe-i	对角线上即 $\epsilon_i^j$	41	25	9	9
Fe-i-j	对角线之外即 $\epsilon_i^j$	820	157	324	141
	总 数	861	182	333	150
	所占百分数, %	—	21	—	45

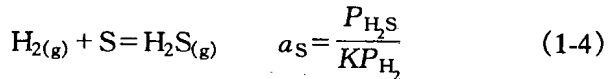
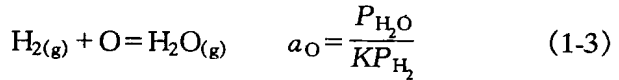
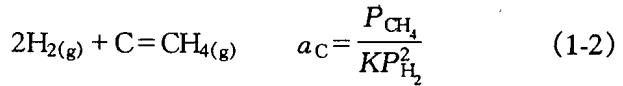
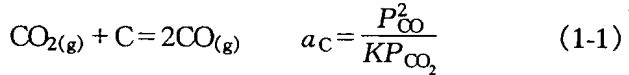
① 表 1-1 第 1 和第 2 栏中的 41 个元素。

### 1.1.2 实验研究方法

获得溶于液体和固体铁中元素热力学性质的经典方法是通过一个化学反应使金属相中的组元与另一相中的组元平衡, 反应的

平衡常数能够确定,第二相中组元的活度(或者化学位)是已知的,它们与气体的平衡被广泛地用来确定铁中许多溶解元素的活度。

碳、氧、硫的活度可分别由以下反应确定:



而氢、氮的活度可通过气体平衡直接测定。现在广泛地采用固体化合物的平衡,如氧化物,硫化物,碳化物和氮化物的平衡:



根据这些反应有可能确定活度,活度系数,相对偏摩尔性质等。

用各种类型的化学电池测定化合物和溶质元素的性质较成功。用固体电解质电池可以测量铁中氧的活度和合金元素对其活度的影响。

有许多实验装置通过测定组元  $i$  的蒸气压  $P_i$  来得到铁液中该组元的活度。

$$a_i = P_i / P_i^0 \quad (1-9)$$

由于动力学方面的限制,在蒸气源相表面上该组元供给不足使得这种方法难以被采用,并可能带来严重的误差。还有一个问题就是在系统中除了所研究的那个组元外,也许还有别的挥发性组元造成的干扰。

### 1.1.3 理论研究方法

#### 1.1.3.1 二元系

多年来,人们提出了几个溶液模型,试图合理地解释活度系数随成分的变化。玛格尔斯(Margules)1895年对此作了首次尝试,他建议采用一幂级数来描述二元溶液的活度系数  $\gamma_1$  和  $\gamma_2$  与成分的关系,对于给定温度:

$$\ln \gamma_1 = \alpha_1 X_2 + 1/2 \alpha_2 X_2^2 + 1/3 \alpha_3 X_2^3 \quad (1-10)$$

$$\ln \gamma_2 = \beta_1 X_1 + 1/2 \beta_2 X_1^2 + 1/3 \beta_3 X_1^3 \quad (1-11)$$

式中  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta_1, \beta_2, \beta_3$  为系数,对于在整个成分范围内成立的这些式子,吉布斯-杜亥姆关系式表明,第一项系数  $\alpha_1$  及  $\beta_1$  均为零。另外,如果系统能够仅以二次项来表示,则  $\alpha_2$  等于  $\beta_2$ 。随后,波特(Porter)<sup>[12]</sup>对某些二元非电解质溶液给出了如下二次近似式:

$$\ln \gamma_1 = \alpha X_2^2 \text{ 和 } \ln \gamma_2 = \alpha X_1^2 \quad (1-12)$$

基于这些研究,希尔德勃兰德(Hildebrand)<sup>[13]</sup>假设组元随机分布,其混合熵等于理想排列时的熵,于1929年提出了正规溶液的概念。根据这个模型,二元素溶液相的过剩自由能  $G^E$  可用下式表示:

$$G^E = \alpha_{12} X_1 X_2 \quad (1-13)$$

$\alpha_{12}$  叫做交互作用参数,且只与温度有关,不随成分而变。一般用实验来确定(详见1.3节)。在对正规溶液模型的修正时,提出了亚规则溶液模型理论<sup>[14]</sup>,在正规溶液模型中只考虑最近邻的配位原子之间的相互作用,并且认为原子排列是完全随机的,因此把交互作用参数  $\alpha_{12}$  看作常数。而亚规则模型考虑了次近邻配位原子的影响,因而把  $\alpha_{12}$  看作是成分的线性函数,即

$$\alpha_{12} = AX_1 + BX_2 \quad (1-14)$$

$$G^E = X_1 X_2 (AX_1 + BX_2) \quad (1-15)$$



系数  $A$  和  $B$  与温度有关,由实验确定。古根海姆 (Guggenheim)<sup>[15]</sup> 提出的拟化学理论认为:既然异种原子之间交换能不能等于零,那么,原子之间的混合就不可能是完全无规的。考虑到了这一点,拟化学理论仿照化学平衡式给出下列关系式:

$$(1-1) + (2-2) = 2(1-2) \quad (1-16)$$

$$\frac{(1-2)^2}{(1-1)(2-2)} = e^{-2\phi/ZKT} \quad (1-17)$$

由此式可导出二元系的过剩自由能  $G^E$

$$G^E = \frac{Z}{2} RTX_1 \ln \left[ \frac{N_1 - NN_{1-2}}{NX_1^2} \right] + \frac{Z}{2} RTX_2 \ln \left[ \frac{N_2 - NN_{1-2}}{NX_2^2} \right] \quad (1-18)$$

式中  $N_1, N_2$  分别是溶液中组元 1 原子及组元 2 原子的总数;  $NN_{1-2}$  是在某一个特定构型时, 1-2 原子对的总数。除了上述模型, 还有中心原子模型<sup>[16]</sup>等。这些模型导出的表达式虽然物理意义明确, 但往往不能很好地符合实验结果。

为了获得适用范围更广泛的关系式, 古根海姆 (Guggenheim) 提出<sup>[17]</sup> 用一个级数展开式来描述过剩积分摩尔量, 亦即过剩自由能与成分的关系:

$$G^E = X_1 X_2 \sum_i A_i (X_1 - X_2)^i \quad (1-19)$$

式中  $A_0, A_1, A_2 \dots$  是由实验数据确定的系数。

由于上式的局限性, 达肯<sup>[18]</sup> 建议将整个浓度范围内分为二个区域: 两个端部区域和一个中心区域。他提出了一个二次式来描述两个端部区域内活度系数与浓度的关系。对于区域 (I)  $0 < X_2 < X_2'$ :

$$\log(\gamma_2/\gamma_2^0) = \alpha_{12}(X_1^2 - 1) = \alpha_{12}(-2X_2 + X_2^2) \quad (1-20)$$

$$\log \gamma_1 = \alpha_{12}(1 - X_1)^2 \quad (1-21)$$

对于区域 (II),  $X_2'' < X_2 < 1$ ,

$$\log \gamma_2 = \alpha_{21}(1 - X_2)^2 \quad (1-22)$$

$$\log(\gamma_1/\gamma_1^0) = \alpha_{21}(X_2^2 - 1) = \alpha_{21}(-2X_1 + X_1^2) \quad (1-23)$$

$\gamma_1^0$  为无限稀溶液的活度系数,  $\alpha_{12}, \alpha_{21}$  为由试验数据确定的与温度有关的系数。这些式子满足无限稀状态下的极限溶液定律。

威尔逊(Wilson)<sup>[19]</sup>提出了另一个经验关系式,指出剩余自由能在整个浓度范围内均为溶质浓度的函数。温度一定时,二元系

$$\ln \gamma_1 = -\ln(X_1 + \Lambda_{12}X_2) + X_2 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{X_2 + \Lambda_{12}X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + \Lambda_{21}X_1} \right] \quad (1-24)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(X_2 + \Lambda_{21}X_1) + X_1 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{X_2 + \Lambda_{12}X_2} - \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + \Lambda_{21}X_1} \right] \quad (1-25)$$

式中参数  $\Lambda_{12}$  和  $\Lambda_{21}$  均为正值,由几个浓度下  $\gamma_1$  及  $\gamma_2$  实验值来确定。对理想溶液,  $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$ ; 当系统对理想溶液产生正偏差时,  $0 < \Lambda < 1$ ; 产生负偏差时,  $\Lambda > 1$ 。

威尔逊方程对于许多有机溶液很适用,对某些金属溶液<sup>[20]</sup>也成立。适用于与理想溶液偏差不很大的情况,对具有正偏差的溶液,结果会更满意些。

还有许多别的经验式,如希拉特(Hillert)<sup>[21]</sup>黑拉(Haira)<sup>[22]</sup>等人提出的经验式。

以上各经验式中,对不同体系需要用试验数据来拟合曲线得到参数。故需要做大量的试验。

### 1.1.3.2 三元系

达肯<sup>[23]</sup>从吉-杜方程导出对三元系适用的热力学关系式:

$$(1 - \chi_3) \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial \chi_3} + \chi_3 \frac{\partial \bar{G}_3}{\partial \chi_3} = \chi_2 \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial \chi_2} + (1 - \chi_2) \frac{\partial \bar{G}_3}{\partial \chi_2} \quad (1-26)$$

组元 1 为溶剂, 2 和 3 为溶质; 用 2 和 3 的活度系数  $\gamma_2$  和  $\gamma_3$  表示, 得到:

$$(1 - \chi_3) \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \chi_3} + \chi_3 \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial \chi_3} = \chi_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \chi_2} + (1 - \chi_2) \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial \chi_2} \quad (1-27)$$

这一关系式说明各溶质活度系数间热力学一致性的条件。任何所提出的关于活度系数  $\gamma_2$  和  $\gamma_3$  与成分的关系式,均必须满足上述热力学关系式。

Chipman 指出,为了适当地表示炼钢过程中反应的平衡,必须知道溶质对活度系数的影响。

瓦格纳(Wagner)<sup>[1]</sup>利用剩余偏摩尔自由能的泰勒级数展开式对组元 2 的活度系数在零点展开,得如下表达式:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^0 + & \left[ \chi_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \chi_2} + \chi_2^2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \chi_3} + \dots \right] \\ & + \left[ 1/2 \chi_2^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial \chi_2^2} + \chi_2 \chi_3 \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial \chi_2 \partial \chi_3} + \dots \right] \end{aligned} \quad (1-28)$$

对三元系,忽略二次项,得

$$\ln \gamma_2 / \gamma_2^0 = \epsilon_2^2 \chi_2 + \epsilon_2^3 \chi_3 \quad (1-29)$$

$$\epsilon_2^2 = \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \chi_2} \right)_{\chi_1 \rightarrow 1} \quad \epsilon_2^3 = \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \chi_3} \right)_{\chi_1 \rightarrow 1} \quad (1-30)$$

并且满足  $\epsilon_2^3 = \epsilon_3^2$ 。

忽略三次项,得

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^0 + \sum_{j=2}^n \epsilon_i^j \chi_j + \sum_{j=2}^n \rho_i^j \chi_j^2 + \sum_{jk=2}^n \rho_i^{jk} \chi_j \chi_k \quad (j \neq k) \quad (1-31)$$

由重量百分数表示的相互作用系数与由摩尔分数表示的相互作用系数之间的关系为:

$$\epsilon_i^j = 230(M_i/M_1)e_i^j + (M_1 - M_i)/M_1 \quad (1-32)$$

$$\epsilon_i^j = 230(M_j/M_1)e_i^j + (M_1 - M_j)/M_1 \quad (1-33)$$

其中  $M$  为下标所示组元的原子量,1 为溶剂。

#### 1.1.4 小 结

由此节可见,由于实验方法上的困难,造成了大量的相互作用系数未加以测定,即使加以测定,基于同样原因也造成了数据的不准确。二元及三元模型或各种经验关系式由于其局限性难以对实

验进行预测,因而有必要找到一种能对未知组元的活度相互作用系数进行预测的方法。

## 1.2 其他基体中溶液的热力学研究

除铁基以外的热力学研究较少, Sigworth 和 Elliott<sup>[5][24][25]</sup>搜集了现有液态钴基、铜基合金中相互作用系数的数据。

成武<sup>[26]</sup>用密闭容器液液平衡法测定了钙在锰液中的溶解度及第三组元 Al, Fe, Si, Ni, Cr, C 对钙溶解量的影响以及对钙的活度相互作用系数, 宋波<sup>[8]</sup>用气液平衡法测定了锰液中钙的饱和溶解度以及第三组元 C, Ni, Si, Al, As, Cr 对钙的活度相互作用系数。

由此可见, 除铁基外其他基体的相互作用系数测定还太少, 测定后也有矛盾之处, 如宋波<sup>[8]</sup>测定的  $e_{Ca}^C = -0.074$  而成武<sup>[26]</sup>测定的  $e_{Ca}^C = 0.15$ 。因而如果能找到一种简单的计算方法判别其正负号并估计其数量级大小将是十分有益的。

## 1.3 规则溶液(正规溶液)模型介绍

由于本文的模型推导是假定溶液的过剩熵为零, 因而对规则溶液模型作一介绍。

1929年, Hildebrand<sup>[13]</sup>提出了正规溶液概念, 定义为: 当一个组分从理想溶液转换到具有相同组成的溶液时, 如果没有熵的变化, 并且总的体积保持不变, 后者就叫做正规溶液。这个定义的真正含义是: 正规溶液的混合熵和理想溶液一样, 或者说过剩熵等于零。正规溶液的形成来自完全无规的混合, 而按  $G^E = U^E + PV^E - TS^E = U^E$ , 可见溶液的非理想性完全来自于过剩内能的贡献。正规溶液和理想溶液的差别就在于过剩内能不等于零, 也就是说混合热不等于零。

Guggenheim 及其学派发展了 S-正规溶液 (Strictly Regular