

多组元合金的凝固热力学原理

介万奇

(西北工业大学材料学院 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)



介万奇

摘要: 以发展多元多相合金的凝固理论为目标, 探讨了多组元合金自由能描述方法及其凝固过程的热力学平衡条件。多组元合金的自由能是由各组成元素的自由能、原子的组合排列引起熵的变化决定的理想混合自由能和由原子间交互作用引起的附加自由能三部分决定的。其中附加自由能的描述是难点, 通常通过实验结果的拟合获得。固相的析出条件可通过自由能最低的热力学原理预测, 而固相和液相成分的相关性则可通过化学位相等的热力学原理计算。在实际应用中, 可以借鉴相图计算方法进行凝固过程的热力学分析, 进而获得相图精细结构的数值计算结果。以 Al-Mg-Si 合金为算例, 进行了三元合金热力学平衡条件的分析。以该热力学平衡条件计算结果为基础, 引入对固相和液相中扩散过程的分析, 则可实现多组元合金凝固路径的预测。

关键词: 多元多相合金; 凝固; 相图计算技术

中图分类号: TG111.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)12-0035-05

Thermodynamic Principles for the Solidification of Multi-Component Alloys

JIE Wanqi

(State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: As the fundamental principles for the solidification of multi-component alloys, the thermodynamic equilibrium conditions between the melt and solid phases were discussed, based on description model of Gibbs free energy for different phases. The Gibbs free energy of a multi-component alloy in a specialized phase is composed of three terms, i. e. the contributions of each pure elements, the energy introduced due to the ideal mixture of all elements, and extra energy caused by the chemical interaction among different elements. The last term is the most complicated one for description, which is normally fitted based on the experimental results. Solidification order of different phases can be predicated by comparing the Gibbs energy of different phases, and the solidification path can be evaluated by equilibrium of the chemical potentials of liquid and solid phases. As a practical method, Calphad method can be adopted for the numerical calculation in the equilibrium condition predications. The reliability of the method was proved by using the method for Al-Mg-Si system. Combining the above thermodynamic method with diffusion analyses, the solidification path can be evaluated for any real solidification process.

Key words: multi-component alloy; solidification; calphad

1 前言

凝固作为材料制备与成形加工的重要手段, 是机械零件和铸锭组织性能控制的核心技术。现代凝固理论致力于凝固过程和组织的精确预测, 从而为凝固组织的控制提供理论依据。现代凝固理论始创于 20 世纪 50 年代, 是以热力学原理为基础, 引入动力学分析方法形成

的理论体系。迄今为止, 凝固理论仅在单元和二元合金凝固过程和组织分析中与实验结果得到相互验证。而对于工业上广泛应用的多组元, 乃至多相合金, 凝固理论因为引入过多的假设, 因此理论分析与实验结果往往相去甚远。建立合理而完善的热力学模型和参数, 进而获得相关的热物性参数, 是发展多元多相合金凝固理论的重点课题。本文将对多组元合金凝固过程的热力学分析方法进行分析和探讨。

2 多元体系的自由能

与单质及二元合金系的分析相似, 多元合金系中热

收稿日期: 2012-07-02

作者简介: 介万奇, 男, 1959 年生, 教授

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2012.12.04

力学平衡条件分析的核心问题仍然是自由能的确定, 即该自由能在不同物相中随合金成分、温度、压力的变化规律。对于任意一个多组元物相 z , 其自由能 G^z 的通用表达式为

$$G^z = \sum_i m_i^z G_{i0}^{\text{ref}} + \Delta G_{\text{mix}}^z$$

式中, m_i^z 为组元 i 在 z 相中的摩尔数; G_{i0}^{ref} 为组元 i 在参考状态下的自由能; ΔG_{mix}^z 为混合自由能。

可以看出, 自由能计算的关键和难点是混合自由能 ΔG_{mix}^z 的确定, 它包含了原子排列与组合方式的变化引起的熵的变化以及异类原子之间的相互作用引起的内能的变化。因此, ΔG_{mix}^z 又可以分解为两项, 即

$$\Delta G_{\text{mix}}^z = \Delta G_{\text{mix, ideal}}^z + \Delta G_{\text{mix, ex}}^z \quad (2)$$

式中, $\Delta G_{\text{mix, ideal}}^z$ 为理想混合自由能, 是由原子的组合排列引起熵的变化决定的; $\Delta G_{\text{mix, ex}}^z$ 为考虑原子之间相互作用引起的附加自由能。

影响两相平衡的是不同组态的自由能差, 而不是它的绝对值。

多组元体系中的自由能计算通常根据物相的结构, 采用置换式溶液模型^[1]或亚晶格模型^[2]处理。其中置换式溶液模型又称为 Redlich-Kister-Muggianu 模型^[1], 其应用较为普遍, 以下重点对其进行分析。根据该模型, n 组元合金体系中液相和 fcc, bcc, cph 可以采用固溶体模型, 其摩尔自由能 G^z 可以用以下形式表述:

$$G^z = \sum_{i=1}^n x_i^z G_{i0}^{\text{ref}} + G_{\text{mix, ideal}}^z + G_{\text{mix, ex}}^z \quad (3)$$

式中, x_i 为组元 i 的摩尔分数; G_{i0}^{ref} 为参考状态下纯组元 i 的摩尔自由能。不同元素在不同状态下的 G_{i0}^{ref} 值可已有较为成熟的数值和计算模型^[3]。理想混合的自由能 $G_{\text{mix, ideal}}^z$ 表示为

$$G_{\text{mix, ideal}}^z = RT \sum_{i=1}^n x_i^z \ln x_i^z \quad (4)$$

与原子之间的相互作用相关的附加自由能 $G_{\text{mix, ex}}^z$, 对于二元和三元固溶体合金, 可以有以下不同的表示方法^[1]:

二元合金:

$$G_{\text{mix, ex}}^z = x_1^z x_2^z \sum_{l=0}^m [L_{12, l}^z (x_1^z - x_2^z)^l] \quad (5)$$

三元合金:

$$G_{\text{mix, ex}}^z = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 x_i^z x_j^z \sum_{l=0}^m [L_{ij, l}^z (x_i^z - x_j^z)^l] + x_1^z x_2^z x_3^z \left[\sum_{l=0}^3 (L_{\text{ter, } l}^z x_i^z) \right] \quad (6)$$

式中, L_{ij}^z 为 z 相中组元 i 和组元 j 的相互作用系数; L_{ter}^z 为 z 相中三组元 1, 2, 3 之间的相互作用系数。经典的热力学模型采用线性函数进行 L 参数的耦合。杜勇等^[4]

最新提出, 采用指数函数进行 L 的耦合, 可获得更为合理分析结果。

对于 n 元合金, 附加自由能 $G_{\text{mix, ex}}^{z, n}$ 可以表示为 $n-1$ 元合金自由能之和再加上 n 元溶质相互作用引起的自由能增量。

3 多元系凝固过程的热力学平衡条件

相律是分析多元多相体系相平衡条件的一个基本概念。按照相律, 如果影响多相平衡的外界因素包括压力和温度, 多元合金相变过程中的自由度为^[5]

$$f = n - \varphi + 2 \quad (7)$$

式中, f 指的是系统的自由度; n 和 φ 分别为系统的独立组元数和相数; 参数 2 代表压力和温度的影响。在常压下, 压力的影响可以忽略, 则式(7)中的 2 变为 1。

根据热力学原理, 体系在恒温恒压条件下达到平衡的一般条件是

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \cdots = \mu_i^\eta \quad (8)$$

式中, μ_i^α 、 μ_i^β 和 μ_i^η 分别为组元 i 在 α 、 β 和 η 相中的化学位。

对于 n 元合金, 系统中某一组元在 z 相中的化学位可以表示为^[5]

$$\mu_i^z = G_m + \sum_{j=2}^n (\delta_{ij}^z - x_j^z) \frac{\partial G_{\text{mix, ex}}^z}{\partial x_j^z} \quad (9)$$

式中, μ_i^z 表示组元 i 在 z 相中的化学位; x_j^z 为组元 j 在 z 相中的摩尔分数; δ_{ij} 为 Kronecker 数, 即在 $i=j$ 时, $\delta_{ij}=1$; 而在 $i \neq j$ 时, $\delta_{ij}=0$ 。

对于三元合金, 各元素在 z 相中的化学位可以表示为

$$\mu_1^z = G_{\text{mix, ex}}^z - x_2^z \frac{\partial G_{\text{mix, ex}}^z}{\partial x_2^z} - x_3^z \frac{\partial G_{\text{mix, ex}}^z}{\partial x_3^z} \quad (10a)$$

$$\mu_2^z = G_{\text{mix, ex}}^z + (1 - x_2^z) \frac{\partial G_{\text{mix, ex}}^z}{\partial x_2^z} - x_3^z \frac{\partial G_{\text{mix, ex}}^z}{\partial x_3^z} \quad (10b)$$

$$\mu_3^z = G_{\text{mix, ex}}^z - x_2^z \frac{\partial G_{\text{mix, ex}}^z}{\partial x_2^z} + (1 - x_3^z) \frac{\partial G_{\text{mix, ex}}^z}{\partial x_3^z} \quad (10c)$$

按照相平衡判据, 各组元在各相中的化学位相等, 即各相自由能曲面在各相的平衡成分处具有公共切面。如果知道了该合金体系的自由能, 就可以通过求解相平衡方程的方法获得多元合金中的溶质分凝系数。

对于 n 组元合金从液相的结晶过程, 在液相和初生固相的两相平衡中, 按照相律其自由度为 n ; 如果忽略压力的影响, 则自由度变为 $n-1$; 再进一步将温度固定下来, 则自由度变为 $n-2$ 。这一结果也可以从另一个角度得出, 式(8)为 $n-1$ 个独立的非线性方程, 但固、液两相共有 $2n-2$ 个独立的成分变量, 还必须再找到 $n-2$ 个约束条件才能确定体系的平衡状态。对于与

环境没有物质交换的保守体系，这些约束条件可以通过溶质守恒条件确定。

4 相图计算技术在凝固过程分析中的应用

在讨论二元合金结晶过程平衡条件时，通常借助相图进行分析。对于三元合金，也可以通过实验或计算获得几何相图。但对于三元以上的多元合金的结晶过程和相析出规律，采用几何相图分析将变的非常困难。同时， n 元合金系在由两相平衡的结晶过程中，其自由度仍为 n ，即使将温度和压力都确定下来，仍有 $n-2$ 个自由度，需要确定新的约束条件，而这些约束条件与几何相图耦合计算将更加困难。目前解决这个问题的较好方法就是在结晶过程中引入计算热力学技术，即相图计算技术 (Calphad)。

在过去的几十年中，相图计算技术得到快速发展。目前国际上已经有许多成熟的相图计算软件，如 Thermo-Calc^[6]，Thermosuite^[7]，MTDATA^[8]，FACT^[9] 和 PANDAT^[10] 等，同时也建立了许多相图热力学数据库，

如 SGTE 纯物质数据库^[9]、溶液数据库^[10]、半导体材料数据库^[11-13] 等。

计算热力学就是利用热力学原理计算系统的相平衡关系及各种热力学数据，绘制出相图的科学分支。热力学计算的关键是选择合适的热力学模型，模拟各相的热力学性质随温度、压力、成分等的变化。

运用相图计算方法进行热力学计算分为 4 个步骤^[14]。首先，根据体系中各相的结构特点选择合适的热力学模型来描述其自由能，这些与温度、压力和浓度有关的自由能表达式中含有一定数量的待定参数；其次，利用实测的相图与热力学数据优化出自由能表达式中的待定参数；再次，采用适当的算法和相应的计算程序，按照相平衡条件计算出相图；最后，将计算结果与实测相图和其他热力学数据进行比较，如果两者相差较大，则调整待定参数或重新选择热力学模型，再进行一次优化计算，直到计算结果和大部分相图数据及热力学数据在试验误差范围内吻合，其具体的优化过程如图 1 所示^[14]。

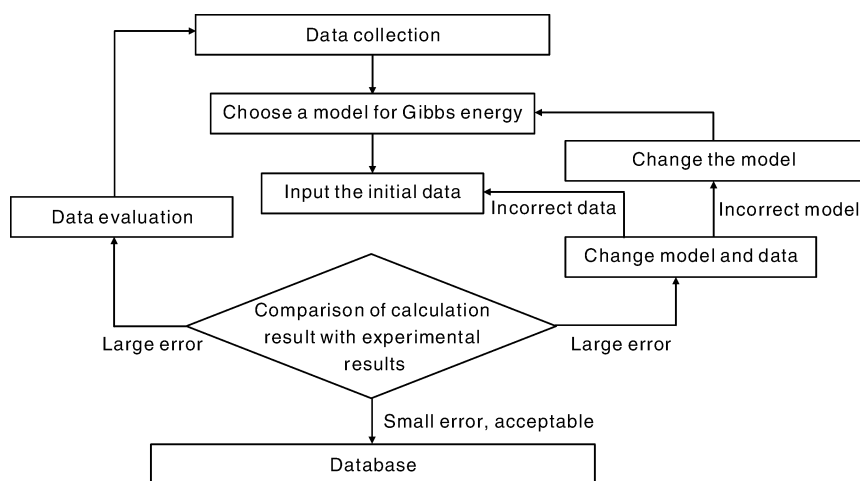


图 1 热力学模型参数优化流程图

Fig. 1 Flow chart for the optimization of thermodynamic parameters

引入计算热力学之后，只需要对体系中相图的部分关键区域和某些关键相的热力学数据进行实验测定，就可以优化自由能的模型参数，外推计算出整个相图，建立起该体系完整的相图热力学数据库，从而大大减少了相图研究的工作量。热力学计算技术不仅能获得多元合金的相图信息，还可以获得与合金体系相关的热力学量，如化学位、活度、相变驱动力、质量热容等^[15]。

现阶段关于相图的计算主要采用两种数值计算方法，即 Newton-Raphson 法和单纯形法^[14]，后者的数学推导要比前者简单。20 世纪 80 年代以来，大的计算程序相继发表，这些计算程序都能从事大量复杂计算并提供各种图表作为计算结果输出，其中如 FACT、MTDA-

TA、THERMOCALC 等已经成为通用的方法^[16]。以下介绍一种 Levenberg - Marquardt 算法 (L-M 算法)^[17-18]。

对于 α 和 β 两相平衡的过程，热力学平衡条件可写为

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = 0, i = 1, \dots, n \quad (11)$$

定义计算相平衡的目标函数为

$$F(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n f_i^2(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \mathbf{f}^T \mathbf{f} \quad (12)$$

式中

$$f_i(\mathbf{x}) = \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta \quad i = 1, \dots, n \quad (13)$$

$$\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (14)$$

$$\mathbf{f} = (f_1, f_2, \dots, f_n)^T \quad (15)$$

目标函数 $F(\mathbf{x})$ 不可能为负值。当 $F(\mathbf{x})$ 小于某一小量 ε 时, 例如 0.000 1, 可以认为已经达到了数学上的整体最小。 $F(\mathbf{x}) \leq \varepsilon$ 的实质就是相平衡准则, 即组元的化学位在各相中相等。此准则与体系自由能最小的相平衡准则等价。故数学上达到整体最小时, 体系自由能也已达到整体最小。

设 $\mathbf{J}(\mathbf{x})$ 是 $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ 的 Jacobian 矩阵, 即

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{bmatrix} \quad (16)$$

则 $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ 的梯度矩阵为

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n [f_i(\mathbf{x}) \nabla f_i(\mathbf{x})] = \mathbf{J}(\mathbf{x})^T \mathbf{f}(\mathbf{x}) \quad (17)$$

$\mathbf{f}(\mathbf{x})$ 的 Hessian 矩阵为

$$\begin{aligned} \mathbf{G}(\mathbf{x}) &= \sum_{i=1}^n [\nabla f_i(\mathbf{x}) \nabla f_i(\mathbf{x})^T + f_i(\mathbf{x}) \nabla^2 f_i(\mathbf{x})] \\ &= \mathbf{J}(\mathbf{x})^T \mathbf{J}(\mathbf{x}) + \mathbf{S}(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (18)$$

$$\mathbf{S}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n f_i(\mathbf{x}) \nabla^2 f_i(\mathbf{x}) \quad (19)$$

因此, 目标函数 $F(\mathbf{x})$ 的二次模型为

$$\begin{aligned} m_k(\mathbf{x}) &= F(\mathbf{x}_k) + \mathbf{g}(\mathbf{x}_k)^T (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) + \\ &\quad \frac{1}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k)^T \mathbf{G}(\mathbf{x}_k) (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) \\ &= \frac{1}{2} \mathbf{f}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{f}(\mathbf{x}_k) + \\ &\quad [\mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{f}(\mathbf{x}_k)]^T (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) \\ &\quad + \frac{1}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k)^T [\mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{J}(\mathbf{x}_k) + \\ &\quad + \mathbf{S}(\mathbf{x}_k)] (\mathbf{x} - \mathbf{x}_k) \end{aligned} \quad (20)$$

从而, 获得式 (12) 最小二乘解的 Gauss-Newton 法为

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k - [\mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{J}(\mathbf{x}_k) + \mathbf{S}(\mathbf{x}_k)]^{-1} \mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{f}(\mathbf{x}_k) \quad (21)$$

忽略 Hessian 矩阵 $\mathbf{G}(\mathbf{x})$ 中的二阶信息项 $\mathbf{S}(\mathbf{x})$, 可以获得 Gauss-Newton 法:

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k - [\mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{J}(\mathbf{x}_k)]^{-1} \mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{f}(\mathbf{x}_k) \quad (22)$$

Levenberg-Marquardt 算法是对 Gauss-Newton 法的一个改进, 其具体的计算公式为

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k - (\mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{J}(\mathbf{x}_k) + \lambda_k \mathbf{I})^{-1} \mathbf{J}(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{f}(\mathbf{x}_k) \quad (23)$$

该方法采用目标函数的二阶导数, 因此可以获得更好的收敛性。在普通的梯度算法中仅仅使用了目标函数的一阶导数, 收敛的方向始终是目标函数的梯度方向。而在 Levenberg-Marquardt 算法中, 采用了一个方向矢量不断调整计算的收敛方向, 可以获得更好的收敛性, 如图 2

所示^[19]。

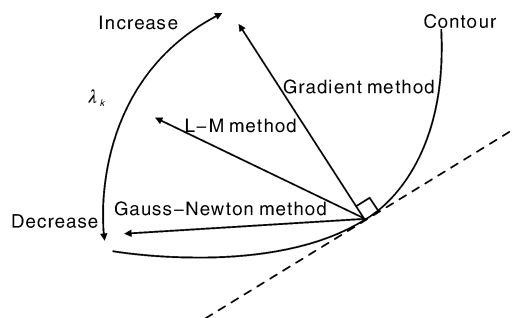


图 2 Levenberg-Marquardt 算法的搜索方向及其和其他方法的比较

Fig. 2 The descent directions of Levenberg-Marquardt's method compared with other methods

对于较大的 λ_k , 迭代式 (23) 演变成标准的梯度算法。对于较小的 λ_k , 式 (23) 又演变成 Gauss-Newton 法。因此, 引入了参数 λ_k 后, Levenberg-Marquardt 算法在 Gauss-Newton 法和最速下降法之间光滑过渡。其具体的计算在 MATLAB 中进行, 软件本身将根据下一步的计算结果来调整 λ_k 的取值, 从而实现精度和计算速度的很好结合。

5 实际算例分析

当各相中组元的化学位被导出后, 便可以写出目标函数。在目标函数中写入相应的平衡条件, Levenberg-Marquardt 算法便可以计算任何的两相平衡。作为例子, 将该方法应用 Al-Si-Mg 三元合金富 Al 端的液-固平衡的计算。其中液相和 Al 相 (fcc) 的自由能采用式 (2) 及式 (6) 计算。Al-Si-Mg 合金的热力学参数选取文献 [19] 中的数据, 见表 1^[20]。图 3 中显示了计算结果和实验相

表 1 Al-Si-Mg 合金的典型热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of Al-Si-Mg alloys

Parameters	Liquid	fcc
$L_{\text{Al,Si}}^0$	-11 655.93 - 0.93T	-3 423.91 - 0.096T
$L_{\text{Al,Si}}^1$	-2 873.45 + 0.29T	
$L_{\text{Al,Si}}^2$	2 520	
$L_{\text{Al,Mg}}^0$	-12 000 + 8.566T	4 971 - 3.5T
$L_{\text{Al,Mg}}^1$	1 894 - 3T	900 + 0.423T
$L_{\text{Al,Mg}}^2$	2 000	950
$L_{\text{Mg,Si}}^0$	-82 462.11 + 32.43T	-7 148.79 + 0.89T
$L_{\text{Mg,Si}}^1$	16 617.63 + 17.79T	
$L_{\text{Mg,Si}}^2$	2 331.67 - 0.29T	
$L_{\text{Mg,Si}}^3$	17 833.02 - 2.23T	
$L_{\text{Mg,Si}}^4$	-11 203.22 + 1.4T	
$L_{\text{Al,Mg,Si}}^0$	26 860.37 - 3.36T	
$L_{\text{Al,Mg,Si}}^1$	-21 007.19 + 2.63T	
$L_{\text{Al,Mg,Si}}^2$	-56 273.39 + 7T	

图的比较^[19]，其中实验结果取自文献[21]。可以看出，计算结果很好地吻合于实验结果。

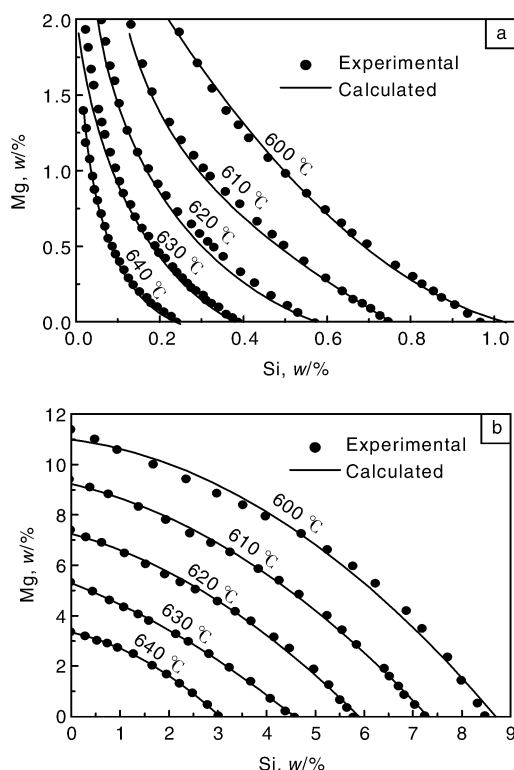


图3 Al-Si-Mg合金富Al端的液相面和固相面：(a)固相面，(b)液相面

Fig. 3 The isothermal sections of Al-Si-Mg alloy: (a) the solidus and (b) the liquidus

6 结 语

根据多组元合金不同相结构的 Gibbs 自由能及其自由能对成分的偏导数(化学位)可以实现凝固过程析出条件的预测。因此，多元多相合金热力学分析的核心是 Gibbs 自由能的数学描述。本文分析了 Gibbs 自由能的描述方法，进而探讨了多组元合金凝固的热力学平衡条件，最后采用相图计算方法，结合算例进行了凝固过程热力学平衡条件的预测。上述分析形成了多元多相合金凝固过程热力学的方法。在此基础上，引入动力学分析方法则可用于多元多相合金凝固组织的预测。

参考文献 References

- [1] Buhler T, Fries S G. A Thermodynamic Assessment of the Al-Cu-Mg Ternary System[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 1998, 19: 317–333.
- [2] Hillert M. The Compound Energy Formalism[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 320: 161–170.
- [3] Weast R C, Astle M J, Beger W H. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*[M]. New York: CRC Press, 1992: 43–46.
- [4] Ying Tang, Yong Du, et al. *Thermochimica Acta*, 2012, 527: 131–142.
- [5] Lupis C H P. *Chemical Thermodynamics of Materials*[M]. North-Holland: Elsevier, 1983: 263–294.
- [6] Andersson J O, Helander T, Höglund L, et al. Thermo-Calc & DICTRA, Computational Tools for Materials Science[J]. *Calphad*, 2002, 26: 273–312.
- [7] Cheynet B, Chevalier P, Fischer E. Thermosuite[J]. *Calphad*, 2002, 26: 167–174.
- [8] Davies R H, Dinsdale A T, Gisby J A, et al. MTDATA-Thermodynamic and Phase Equilibrium Software from the National Physical Laboratory[J]. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2002, 26: 229–271.
- [9] Bale C W, Chartrand P, Degterov S A, et al. FactSage Thermochemical Software and Databases[J]. *Calphad*, 2002, 26(2): 189–228.
- [10] Chen S L, Daniel S, Zhang F, et al. The PANDAT Software Package and Its Applications[J]. *Calphad*, 2002, 26(2): 175–188.
- [11] Yu T C, Brebrick R F. The Hg-Cd-Zn-Te Phase Diagram[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 1992, 13: 476–496.
- [12] Yu T C, Brebrick R F. Supplement: The Hg-Cd-Zn-Te Phase Diagram[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 1993, 14(3): 271–272.
- [13] Ansara I, Chatillon C, Lukas H L, et al. A Binary Database for III-V Compound Semiconductor Systems[J]. *Calphad*, 1994, 18: 177–222.
- [14] Ansara I. Comparison of Methods for Thermodynamic Calculation of Phase Diagrams[J]. *International Metals Reviews*, 1979, 1: 20–51.
- [15] Saunders N, Miodownik A P. *Calphad: A Comprehensive Guide* [M]. Oxford: Pergamon Press, 1998: 299–402.
- [16] Saunders N, Miodownik A P. *Calphad: A Comprehensive Guide* [M]. Oxford: Pergamon Press, 1998: 7–26.
- [17] Onder E M, Kaynak O. A Novel Optimization Procedure for Training of Fuzzy Inference Systems by Combining Variable Structure Systems Technique and Levenberg-Marquardt Algorithm[J]. *Fuzzy Sets and Systems*, 2001, 122: 153–165.
- [18] Li A J, Li H J, Li K Z. Modeling of CVI Process in Fabrication of Carbon/Carbon Composites by an Artificial Neural Network[J]. *Science in China E*, 2003, 46: 173–181.
- [19] Zhang Ruijie (张瑞杰). *Thermodynamic Description of Multi-Component Multi-Phase Alloys and Its Application to the Solidification Process*(多元多相的热力学描述及其在凝固过程中的应用)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2004.
- [20] Feufel H, Godecke T, Lukas H L, et al. Investigation of the Al-Mg-Si System by Experiments and Thermodynamic Calculation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 247: 31–42.
- [21] Roosz A, Farkas J, Kaptay G. Thermodynamics Based Semi-empirical Description of Liquidus Surface and Partition Coefficients in Ternary Al-Mg-Si Alloy[J]. *Materials Science Forum*, 2003, 414/415: 323–328.