

② 679-683

Fe-30Mn-6Si-xN 形状记忆合金层错能的热力学计算*

万见峰 陈世朴 徐祖耀
(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030)

摘要 利用包含置换原子和间隙原子的层错能热力学模型, 计算了不同 N 含量下 Fe-30Mn-6Si-xN 形状记忆合金的层错能. 计算结果表明, N 对合金层错能的作用是先增加后降低 (存在一个转折点 w_p , 对应 N 含量 (质量分数) 为 w_p); 当少量的 N 固溶在合金中 ($w_N < w_p$) 时, 由于 N 和近邻原子间的交互作用, 合金的层错能有所增加, 在 N 含量比较高时 ($w_N > w_p$), N 在层错区的偏聚对层错能的降低起了重要作用. N 在合金中不同的间隙占位, 将直接影响 w_p 值: N 位于八面体间隙位置时, w_p 约为 0.35%; 若 N 位于四面体间隙位置, w_p 仅为 0.15%.

关键词 Fe-Mn-Si 基形状记忆合金, 氮, 层错能, 八面体间隙, 四面体间隙, 热力学

中图分类号 TG139.6

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)07-0679-05

TG139.6

THERMODYNAMICAL CALCULATION OF THE STACKING FAULT ENERGY IN Fe-30Mn-6Si-xN SHAPE MEMORY ALLOYS

WAN Jianfeng, CHEN Shipu, XU Zuyao (T. Y. Hsu)
School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030
Correspondent: XU Zuyao (T. Y. Hsu), professor, Member of the Chinese Academy of Sciences,
Tel: (021)62932435, Fax: (021)62932435, E-mail: wjf80948@mail1.sjtu.edu.cn
Manuscript received 1999-12-01, in revised form 2000-03-20

ABSTRACT The stacking fault energy (SFE) in Fe-30Mn-6Si-xN alloys with different nitrogen contents has been calculated by using a thermodynamical model considering the existence of both substitutional and interstitial alloying atoms. The results show that SFE in alloys with lower nitrogen concentration ($w_N < w_p$) increases mainly due to the interaction between nitrogen and the neighboring atoms, and decreases in alloys with higher nitrogen concentration ($w_N > w_p$) that may be predominately caused from the segregation of nitrogen at stacking faults. The difference of nitrogen-occupation will directly affect the critical value of nitrogen content, w_p , when $w_N = w_p$ the alloy possesses the highest SFE. $w_p = 0.35\%N$ as N exists at octahedral interstice while N occupies the tetrahedral interstice. $w_p = 0.15\%N$.

KEY WORDS Fe-Mn-Si based shape memory alloy, nitrogen, stacking fault energy, octahedral interstice, tetrahedral interstice, thermodynamics

层错能是合金材料的一个重要物理性能, 它直接影响材料的机械特性、位错交滑移、相稳定性等, 对相变也有重要的意义. Xu 认为^[1], 对于以层错形核为主要形核机制的相变, 其相变驱动力是层错能的函数. 与 Cu 基和 Ni-Ti 基合金相比, Fe-Mn-Si 基合金具有非常低的层错能, 不全位错难以束聚, 用 TEM 节点法直接测量十

分困难, 实验中往往通过一些间接的方法 (如测量层错几率 P_{SF}) 来定性研究合金元素对合金层错能的影响, 或借用不锈钢的层错能经验公式作为判断的根据. 这样做的弊端一是结果不准确, 二是仍没有解决定量的问题, 更何况对于多元合金, 影响层错能的因素比纯金属要复杂得多. 目前大多研究者认为, 在 Fe-Mn-Si 基形状记忆合金中, Mn 在一定的浓度范围内增加合金的层错能, C, Ni 和 Al 也增加合金的层错能, 而 Si, Cr 和 Co 等则降低合金的层错能. 对于 N 的作用则存在争议: 在不锈钢中, 早期文献^[2] 认为它降低合金的层错能, 这一点不同于另一种间隙原子 C. 最近的研究^[3] 表明, N 先增加合

* 美国 Emerson 公司合作项目和教育部博士点专项科研基金 97024835 资助项目

收到初稿日期: 1999-12-01, 收到修改稿日期: 2000-03-20

作者简介: 万见峰, 男, 1972 年生, 博士生

金的层错能,到一定浓度后则降低层错能。Jiang 等^[4]在研究 Fe-30Mn-6Si-0.05N 等合金时认为少量的 N 增加了合金的层错能,而 Ullakko 等^[5]则认为 N 降低了 Fe-Mn-Si-Cr-Ni 合金的层错能,但未给出具体数据。

本文利用层错能的热力学模型^[6,7],并考虑了 N 同邻近原子的交互作用,计算了不同 N 含量下 Fe-30Mn-6Si-xN(质量分数, %) 合金的层错能。

1 fcc 结构中的层错能

在面心立方结构中, $a/6\langle 112 \rangle$ 不全位错的滑移面为原子密排面 $\{111\}_{\text{fcc}}$, 形成的层错破坏了密排面的正常堆垛顺序, 相当于在 fcc 中生成了一片包含两层 hcp 的结构。对于纯金属, 可以认为层错能 γ_{SF} 是具有两层 fcc 结构 γ 原子与具有两层 hcp 结构 ϵ 原子的 Gibbs 自由能差^[8], 即

$$\gamma_{\text{SF}} = \frac{1}{8.4V^{2/3}} \Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} \quad (1)$$

式中, V 为金属的摩尔体积, 对于合金, 其面心立方结构与密排六方结构的 Gibbs 自由能之差并不严格地等于层错能, 因为在层错区同整体相的合金成分不同, 特别是一些间隙原子(如 C, N) 由于铃木效应在层错区和在基体内浓度有明显的差别。基于此, 层错能可表示为^[6,7,9]

$$\gamma_{\text{SF}} = \gamma_{\text{b}} + \gamma_{\text{s}} + \gamma_{\text{m}} \quad (2)$$

式中, γ_{b} 为单位面积的 fcc 相和 hcp 相之间的能量差, γ_{s} 为由于偏聚等原因使合金元素在层错区和在基体中的浓度不同而引起的能量变化, γ_{m} 是磁性对 γ 的贡献。则上述层错能的表达式可表示为

$$\gamma_{\text{SF}} = \frac{1}{8.4V^{2/3}} \Delta G_{\text{b}}^{\gamma \rightarrow \epsilon} + \Delta G_{\text{s}}^{\gamma \rightarrow \epsilon} + \Delta G_{\text{m}}^{\gamma \rightarrow \epsilon} \quad (3)$$

以下将具体建立各部分自由能的计算。

2 $G_{\text{b}}(\text{sub})$ 和 $G_{\text{b}}(\text{int})$ 的计算

$G_{\text{b}}(\text{sub})$ 是全部由置换原子组成体系的自由能。对于 Fe-Mn-Si 形状记忆合金, Li 和 Xu^[10] 及 Jin 等^[11] 已建立了相变热力学计算模型, 由此得到的 $\Delta G_{\text{b}}^{\gamma \rightarrow \epsilon}(\text{sub})$ 如下

$$\Delta G_{\text{b}}^{\gamma \rightarrow \epsilon}(\text{sub}) = \sum_i^N X_{(\text{sub})i} \Delta G_{\text{b}}^{0(\gamma \rightarrow \epsilon)}(\text{sub})_i + \Delta G_{\text{b}}^{\text{E}(\gamma \rightarrow \epsilon)}(\text{sub}) \quad (4)$$

式中, $\Delta G_{\text{b}}^{0(\gamma \rightarrow \epsilon)}(\text{sub})$ 为非磁性状态下的自由能, $\Delta G_{\text{b}}^{\text{E}(\gamma \rightarrow \epsilon)}(\text{sub})$ 为混合超额自由能。Fe-Mn-Si 合金中各合金元素的晶格稳定参数取自 Dinsdale 的工作(SGTE DATA^[12])。

根据规则溶液模型, Fe-Mn-Si 合金中对应的 3 个二元系的混合超额 Gibbs 自由能为

$$G_{ij}^{\text{E}} = X_i Y_j [A_{ij}^0 + A_{ij}^1 (X_i - Y_j) + A_{ij}^2 (X_i - X_j)^2] \quad (5)$$

式中, A_{ij}^k 表示任一二元系混合超额自由能的参数, 只与温度有关而与合金的成分无关; X_i 和 X_j 为合金元素的原子分数。文献 [11] 中给出了二元系 fcc 和 hcp 相的这些系数。

当体系中含有间隙溶质原子时, 自由能的计算中必须包含间隙原子同其它溶质原子的交互作用, 这给计算增加了许多困难。Ko 和 McLellan^[13] 提出的热力学处理考虑了间隙原子的影响。这里, 间隙原子在 fcc 和 hcp 相中自由能之差用间隙原子同最近邻置换原子的交互作用能来表征, 故

$$\Delta G_{\text{b}(\text{int})}^{\gamma \rightarrow \epsilon} = E_{\text{N}}^{\epsilon} - E_{\text{N}}^{\gamma} \quad (6)$$

式中, E_{N}^{ϵ} 和 E_{N}^{γ} 分别为间隙原子 N 在 fcc 和 hcp 相中与置换原子的交互作用能。在这一热力学模型中作了以下近似:

- (1) 只考虑 N 同最近邻置换原子间的交互作用;
- (2) 置换原子间的交互作用近似为 0;
- (3) 合金元素的分布是均匀的;
- (4) 忽略点阵参数的影响。

在 fcc 结构中存在两种间隙位, 即八面体和四面体间隙位。至于 N 位于铁基多元合金的哪一种间隙位置, 目前尚无定论。Yakubtsov 等^[14] 仅考虑了 N 位于八面体间隙位置的情形, 这似不够严格。本文的计算将分别考虑 N 位于不同间隙位时的 $\Delta G_{\text{b}(\text{int})}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$, 当 N 位于八面体间隙位置时, 在其周围有 6 个最近邻的原子, 对 $\Delta G_{\text{b}(\text{int})}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ 进行计算时可直接采用 Yakubtsov 等的处理方法(简称 Y 法)。当 N 位于四面体间隙位置时, 其周围只有四个最近邻的原子。根据 Y 法有

$$E_{\text{N}}^{\epsilon} = \sum_{m=0}^4 \sum_{i=0}^{(4-k-j)(4-k)} \sum_{j=0}^4 \sum_{k=0}^4 [(n_1)_i U_{1\text{N}}^{\gamma} + (n_2)_j U_{2\text{N}}^{\gamma} + (n_3)_k U_{3\text{N}}^{\gamma}] (n_{\text{N}})_m \quad (7)$$

$$(n_1)_i + (n_2)_j + (n_3)_k = 4 \quad (8)$$

$$\sum_{m=0}^4 (n_{\text{N}})_m = N_{\text{N}} \quad (9)$$

式中, $(n_1)_i$, $(n_2)_j$ 和 $(n_3)_k$ 为置换原子的数目; $U_{1\text{N}}^{\gamma}$, $U_{2\text{N}}^{\gamma}$ 和 $U_{3\text{N}}^{\gamma}$ 为 γ 相中三种置换原子同间隙原子 N 的交互作用能; n_{N} 为单胞中 N 的原子数, N_{N} 为体相中 N 原子的总数。Fe-Mn-Si 合金属于成分无序的 fcc 系, 在 N 周围的原原子(共四个位置)是随机分布的, 而四面体间隙位只是 N 原子, 所以下式成立

$$\sum_{m=0}^4 \sum_{i=0}^4 (n_1)_i (n_{\text{N}})_m = \frac{4X_{\text{N}}X_{\text{I}} \exp(U_{1\text{N}}^{\gamma}/RT)}{\sum_Z X_Z \exp(U_{Z\text{N}}^{\gamma}/RT)} \quad (10)$$

并且有

$$\sum_Z X_Z = 1 \quad (11)$$

式中, Z 是置换原子类型; X_1, \dots, X_Z 是置换原子在基体相中的原子比; X_N 是 N 在合金中的原子比; U_{2N}^γ 是 fcc 相中间隙原子和置换原子的交互作用势. 同理可得到 hcp 相中的上述各式. 所以在 Fe-Mn-Si 合金中, $Z=3$, 可得到 $\Delta G_{b(int)}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$

$$\begin{aligned} \Delta G_{b(int)}^{\lambda \rightarrow \epsilon} = E_N^\epsilon - E_N^\gamma = 4X_N & \left[(U_{2N}^\epsilon - U_{2N}^\gamma) + \right. \\ & \frac{(U_{1N}^\epsilon - U_{2N}^\epsilon)X_1}{X_1 + X_2 \exp\left(-\frac{U_{1N}^\epsilon - U_{2N}^\epsilon}{RT}\right) + X_3 \exp\left(-\frac{U_{1N}^\epsilon - U_{2N}^\epsilon}{RT}\right)} \\ & \frac{(U_{1N}^\gamma - U_{2N}^\gamma)X_1}{X_1 + X_2 \exp\left(-\frac{U_{1N}^\gamma - U_{2N}^\gamma}{RT}\right) + X_3 \exp\left(-\frac{U_{1N}^\gamma - U_{2N}^\gamma}{RT}\right)} + \\ & \frac{(U_{1N}^\epsilon - U_{2N}^\epsilon)X_1}{X_1 \exp\left(-\frac{U_{3N}^\epsilon - U_{1N}^\epsilon}{RT}\right) + X_2 \exp\left(-\frac{U_{3N}^\epsilon - U_{2N}^\epsilon}{RT}\right) + X_3} \\ & \left. \frac{(U_{1N}^\gamma - U_{2N}^\gamma)X_1}{X_1 \exp\left(-\frac{U_{3N}^\gamma - U_{1N}^\gamma}{RT}\right) + X_2 \exp\left(-\frac{U_{3N}^\gamma - U_{2N}^\gamma}{RT}\right) + X_3} \right] \quad (12) \end{aligned}$$

Kaufman 和 Bernstein^[15] 认为

$$U_{ij}^\epsilon = \Delta G_i^{\gamma \rightarrow \epsilon} + U_{ij}^\gamma \quad (12a)$$

$$U_{iN}^\epsilon - U_{jN}^\epsilon = (U_{iN}^\epsilon - U_{jN}^\epsilon) + (\Delta G_i^{\gamma \rightarrow \epsilon} - \Delta G_j^{\gamma \rightarrow \epsilon}) \quad (12b)$$

从文献 [15] 中得到

$$U_{Fe-N}^\gamma - U_{Mn-N}^\gamma = -6 \left[1 - \exp\left(\frac{8.8 \times 10^3}{RT}\right) \right] \quad (12c)$$

对 Si 和 N 的交互作用能, 文献 [16] 中没有直接给出数据. 查阅文献 [17] 得到 1873 K 时铁液中 Si 和 N 的作用系数 ϵ_{ij} 为 5.9. 根据近似公式 $\epsilon_{ij} \approx 6[1 - \exp(-\epsilon^0/RT)]$ ^[15] (其中, ϵ^0 为能量项), 可得到一般表达式为

$$U_{Fe-N}^\gamma - U_{Si-N}^\gamma = -6 \left[1 - \exp\left(\frac{35.87 \times 10^3}{RT}\right) \right] \quad (12d)$$

由式 (12) 以及式 (12a, b, c, d) 可以计算出位于四面体间隙的 N 原子从 fcc 相到 hcp 相的 Gibbs 自由能的变化.

3 G_s 的计算

Shida^[8] 将合金元素在层错处偏聚导致的自由能变化分成三部分

$$\Delta G_s^{\gamma \rightarrow \epsilon} = \Delta G_{chm} + \Delta G_{sur} + \Delta G_{els} \quad (13)$$

式中, ΔG_{chm} 为铃木偏聚所导致的化学自由能变化, ΔG_{sur} 为由于在基体和层错区合金元素浓度不同产生的表面自由能, ΔG_{els} 为偏聚区具有不同的原子尺寸所导致的弹性自由能. 为计算 ΔG_{chm} , 以下仍将其分为置换原子和间隙原子部分

$$\Delta G_{chm} = \Delta G_{chm(sub)} + \Delta G_{chm(int)} \quad (14)$$

根据平衡条件有

$$\frac{dG^\gamma}{dx_b} = \frac{dG^\epsilon}{dx_s} \quad (15)$$

式中, G^γ 和 G^ϵ 分别为 γ 和 ϵ 相 (层错区) 的自由能, x_b 和 x_s 为合金元素分别在基体和层错区的摩尔浓度. 为了得到合金元素在基体和层错区的浓度, 将 γ 相和 ϵ 相 (层错区) 分别作为规则溶液处理, 可得到合金元素在层错区的浓度^[6,7]

$$x_{s(i)}^\epsilon = \left[1 + \sum_j \frac{x_{b(j)}^\gamma}{x_{b(i)}^\gamma} \exp\left(\frac{\Delta G_i^{\gamma \rightarrow \epsilon} - \Delta G_j^{\gamma \rightarrow \epsilon}}{RT}\right) \right]^{-1} \quad (16)$$

对于 N 元素的浓度, 则可简化为^[14]

$$x_{s(i)}^\epsilon = \left[1 + (1 - x_{b(N)}) (x_{b(N)}^\gamma)^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta_1}{RT}\right) \right]^{-1} \quad (17)$$

式中, Δ_1 是间隙原子 (如 C, N) 在 fcc 结构中同位错的交互作用势.

通过式 (16, 17) 可以得到置换和间隙原子的化学自由能

$$\Delta G_{chm} = RT \sum_i x_{b(i)} \ln \frac{x_{s(i)}}{x_{b(i)}} \quad (18)$$

在 Erricsson 的研究^[9] 中, 将表面自由能归于合金元素的偏聚, 计算公式如下

$$\Delta G_{sur} = \frac{1}{4} \Delta_2 (x_s - x_b)^2 \quad (19)$$

式中, Δ_2 为合金元素和层错的交互作用; x_s 和 x_b 分别为合金元素在层错和合金中的摩尔浓度. 由于不全位错的运动本身是一种切变, 在本文中只考虑间隙原子与层错的作用.

ΔG_{els} 这部分能量在一般的热力学计算中常被忽略. 在此亦不作具体计算.

4 G_m 的计算

磁性自由能通常采用下式计算^[18]

$$G_m = RT \ln(\beta + 1) f(\tau) \quad (20)$$

式中, $\tau = T/T_N$ (其中, T 为实际温度, T_N 为反铁磁相变点温度).

当 $\tau < 1$ 时

$$f(\tau) = 1 - \left[\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / A \quad (21)$$

当 $\tau > 1$ 时

$$f(\tau) = - \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-23}}{1500} \right) / A \quad (22)$$

其中

$$A = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right)$$

对于 fcc 和 hcp 结构, $p = 0.28$.

根据文献 [11], 可得到 Fe-Mn-Si 合金 fcc 相和 hcp 相的磁性参数分别为

$$T_{N,FeMnSi}^{fcc} = 67x_{Fe} + 540x_{Mn} + x_{Fe}x_{Mn}[761 +$$

$$689(x_{Fe} + x_{Mn})] - 850x_{Si}$$

$$\beta_{FeMnSi}^{fcc} = 0.7x_{Fe} + 0.62x_{Mn}$$

$$T_{N,FeMnSi}^{hcp} = 580x_{Mn}$$

$$\beta_{FeMnSi}^{hcp} = 0.62x_{Mn}$$

从磁性参数可以看出, 在 fcc 相中, Si 对 T_N 的影响较大, 而在 hcp 相中 T_N 仅与 Mn 含量有关. N 元素对磁性作用很小, 为了计算方便, 予以忽略.

5 层错能的计算结果及结论

采用上述方法, 对 Fe-30Mn-6Si-xN (质量分数, %, 下同) 合金在室温 (298 K) 的层错能进行了计算. 计算结果如图 1 所示.

对于不含 N 原子的 Fe-30Mn-Si 合金的层错能, 则是 w_N (质量分数, (%) 下同) $\rightarrow 0$ 时的极限值 6.72 mJ/m^2 . 图 1a,b 分别反映了合金层错能随 N 含量的变化趋势 (图 1 中的 SFE(total) 曲线), 表明 N 对合金层错能的作用是先增加后降低. N 在合金中对层错能的影响主要表现在两个方面: N 和合金中的其它溶质原子 (置换型) 之间的交互作用, 它增加合金的层错能 (图 1 中的 SFE(b)N 曲线); 在合金中, 偏聚对层错能具负影响 (图 1 中的 SFE(s)N 曲线), 即降低合金的层错能. 当 N 含量比较低时, N 和其它溶质原子的交互作用占主导地位, 偏聚的作用不明显, 由于这种合金的层错能本身就很低 ($< 10 \text{ mJ/m}^2$), 所以增加的层错能值很小. 文献 [4] 给出 N 含量分别为 0 和 0.05% 的 Fe-Mn-Si 基合金的层错几率分别为 1.8×10^{-3} 和 1.6×10^{-3} . 根据 $\gamma_{SF} \propto 1/P_{SF}$, 表明少量的 N 增加了合金的层错能, 这和本文计算趋势相

符. 当 N 含量超过一定浓度后, 层错能开始减小, 这是由于 N 的浓度增加后, 偏聚也随着增强. 当偏聚的作用超过了 N 和近邻原子间的作用时, 将导致层错能的降低. 这部分结果与文献 [14] 报道的一致. 但图 1a,b 有明显区别: 位于合金中八面体间隙位置的 N 同近邻原子的交互作用不同于位于四面体间隙, 层错能由增加到降低的临界浓度 (w_p) 有所不同, 前者 N 含量约在 0.35%, 比后者的 0.15% 要大得多. 在没有实验证明 N 在面心立方结构中的准确位置之前, 有必要同时考虑这两种可能性, 并分别进行计算. 由此可以认为, 对应于这种合金的层错能值出现转折的 N 含量位于 0.15% 和 0.35% 之间. 通过式 (17), 计算得到了 N 原子在层错区的原子分数远高于合金中 N 的名义成分 (如图 2 所示), N 在层错区的浓度 (原子分数) 可以接近 9% (质量分数约为 2%), 这说明当 N 的

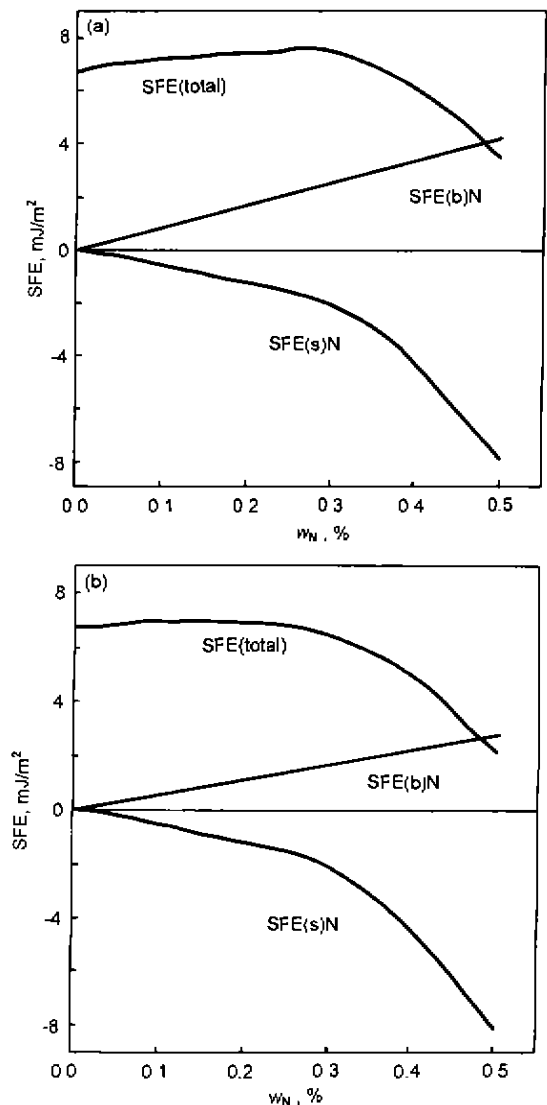


图 1 层错能随 N 含量的变化

Fig.1 The Changes of stacking fault energy with the nitrogen content when nitrogen exists at octahedral (a) or tetrahedral (b) interstices

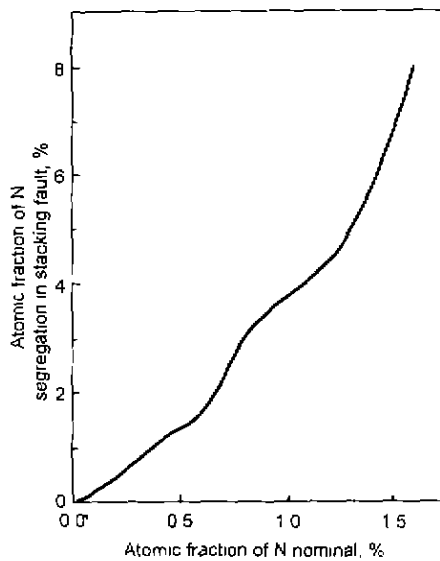


图 2 N 在层错区的偏聚与合金中 N 的名义成分的关系

Fig.2 The comparison of nitrogen content (atomic fraction) at stacking fault area and in matrix

浓度达到一定程度后, 必然造成 N 的成分偏聚, 其作用将超过 N 同近邻原子间的交互作用.

感谢上海交通大学张翼华研究员、戎咏华和金学军副教授的有益讨论

参考文献

- [1] Xu Z Y(T. Y. Hsu). *Sci Chin*, 1997; 27E: 289
- [2] Scharmin R E, Reed R P. *Metall Trans*, 1975; 6A: 1345
- [3] Ariapour A, Yakubtsov I, Perovic D D. *Mater Sci Eng*, 1999; 262A: 39
- [4] Jiang B H, Qi X, Yang S, Zhou W, Xu Z Y(T. Y. Hsu). *Acta Mater*, 1998; 46: 501
- [5] Ullakko K, Jakovenko P T, Gavriljuk V G. *Scr Mater*, 1996; 35: 473
- [6] Petrov Y N, Yakubtsov I A. *Phys Met Metallogr*, 1986; 62(2): 34
- [7] Petrov Y N, Yakubtsov I A. *Metallofizika*, 1986; 8: 56
- [8] Ishida K. *Phys Status Solidi*, 1976; 36: 717
- [9] Ericsson T. *Acta Metall*, 1966; 14: 1073
- [10] Li L, Xu Z Y(T. Y. Hsu). *CALPHAD*, 1997; 21: 443
- [11] Jin X J, Xu Z Y(T. Y. Hsu), Li L. *Sci Chin*, 1999; 29E: 103
- [12] Dinsdale A T. *CALPHAD*, 1991; 15: 317
- [13] Ko C, McLellan B. *Acta Metall*, 1983; 31: 1821
- [14] Yakubtsov I A, Ariapour A, Perovic D D. *Acta Mater*, 1999; 47: 1271
- [15] Kaufman L, Bernstein H. *Computer Calculation of Phase Diagram*. New York: Academic Press, 1970: 97
- [16] Gavriljuk V G, Duz V A, Yefimenko S P, Kvasnevskiy O G. *Phys Met Metallogr*, 1987; 64(6): 84
- [17] Liang Y J, Che Y C. *Thermodynamical Data-Handbook of Mineral*. Shenyang: Northeast University Press, 1993: 509
- [18] Hillert M, Jarl M. *CALPHAD*, 1978; 2: 227