

含共晶体三、四元金属熔体作用 浓度的计算模型^①

张 鉴

(北京科技大学冶金学院, 北京 100083)

摘 要 含共晶体二元金属熔体由2个溶液组成, 含共晶体三元熔体则由3个溶液组成。仿照这两个二、三相熔体的例子, 将含共晶体三、四元金属熔体看作由3, 4个溶液组成的非均相熔体, 并利用含共晶体二元金属熔体的有关热力学参数, 针对由同类亚稳态化合物组成的对称型三元系、不同类型亚稳态化合物组成的非对称型三元系及四元系含共晶体金属熔体, 制定了相应的作用浓度计算模型。计算的作用浓度与实测活度符合, 既证明所制定的模型符合相应金属熔体的结构特性, 又证明从含共晶体二元金属熔体和三元熔体所得到的规律可以应用于含共晶体三、四元金属熔体。

关键词 共晶体 金属熔体 作用浓度

中图法分类号 O642. 541 O645. 11 TF01

一系列文献^[1-7]已对二元金属熔体、熔渣、熔盐和熔体的作用浓度计算模型作了全面而系统的介绍; 有了二元冶金熔体作基础, 进一步研究三元以上多元冶金熔体的热力学性质就有了可靠的依据。共晶体是多元冶金熔体中最简单的一种, 因此它应作为研究多元冶金熔体的起点。目前工业上广泛地应用着三、四元和多元共晶合金, 研究它们的热力学性质, 正是迫在眉睫的问题。可喜的是前人对含共晶体二元 (Cd-Bi, Cd-Sn, Cd-Pb, Bi-Sn, Pb-Sn)、三元 (Cd-Bi-Pb, Cd-Pb-Sn, Cd-Bi-Sn) 乃至四元 (Cd-Bi-Pb-Sn) 金属熔体的活度已经进行了一些研究, 并取得了比较可信的结果^[8-11], 这些可以作为制定三、四元冶金熔体作用浓度计算模型的实践基础。与此同时国内外不少学者在制定相应熔体的热力学性质模型方面, 也取得了有益的结果^[12-14], 这些对指导生产和科研实践都会起良好的促进作用。但应指出, 既符合实际, 又符合质量作用定律的模型, 目前还为数不多。本文目的在于以前人

的活度研究结果和含共晶体二元金属熔体^[1]及三元熔体^[4]作用浓度计算模型为基础, 制定既符合实际、又服从质量作用定律, 且能明晰表明熔体内部化学反应的作用浓度计算模型。

1 计算模型

1.1 三元系

根据含共晶体二元金属熔体和三元熔体的结构^[1,4], 可对含共晶体三元金属熔体的结构提出以下假说:

(1) 熔体内部仍然不同程度地保留着非均相的共晶体结构, 因此熔体实际上由3个溶液构成;

(2) 熔体中有亚稳态金属间化合物 (化学短程有序原子团) 形成, 其作用在于降低3个金属溶液的作用浓度, 并可溶解于3个金属溶液中;

(3) 3个金属溶液间的化学反应服从质量

① 收稿日期: 1998-04-15; 修回日期: 1998-07-15 张 鉴, 男, 教授, 博士生导师

作用定律。

根据这些假说,可分别制定含共晶体对称型和非对称型三元金属熔体的作用浓度计算模型。

1. 1. 1 对称型 (熔体内形成 3 个相同类型的化合物)

以 Cd-Bi-Pb 三元熔体为例,熔体内形成 3 个 AB 型亚稳态金属间化合物 CdBi, CdPb 和 BiPb, 并构成 3 个溶液 Cd+ CdBi+ CdPb, Bi+ CdBi+ BiPb 和 Pb+ CdPb+ BiPb。

令 $a = \sum x_{Cd}, b = \sum x_{Bi}, c = \sum x_{Pb},$
 $x = x_{Cd}, y = x_{Bi}, z = x_{Pb}, u = x_{CdBi}, v =$
 $x_{CdPb}, w = x_{BiPb}; N_1 = N_{Cd}, N_2 = N_{Bi}, N_3 =$
 $N_{Pb}, N_4 = N_{CdBi}, N_5 = N_{CdPb}, N_6 =$
 $N_{BiPb},$ 则有化学平衡^[1, 9]

$Cd_{(l)} + Bi_{(l)} = CdBi_{(l)}$
 $K_1 = N_4 / N_1 N_2 = 1.176647 \quad (1)$

$Cd_{(l)} + Pb_{(l)} = CdPb_{(l)}$
 $K_2 = N_5 / N_1 N_3 = 0.293204 \quad (2)$

$Bi_{(l)} + Pb_{(l)} = BiPb_{(l)}$
 $K_3 = N_6 / N_2 N_3 = 10^{[153.364/T + 0.06256]}$
 (3)

物料平衡

$a = x + u + v$
 $N_1 + (K_1 N_1 N_2 + K_2 N_1 N_3) / a = 1 \quad (4)$

$b = y + u + w$
 $N_2 + (K_1 N_1 N_2 + K_3 N_2 N_3) / b = 1 \quad (5)$

$c = z + v + w$
 $N_3 + (K_2 N_1 N_3 + K_3 N_2 N_3) / c = 1 \quad (6)$

式 (4) + (5) + (6) 并整理得

$abc(3 - N_1 - N_2 - N_3) =$
 $c(a + b)K_1 N_1 N_2 + b(a + c) \cdot$
 $K_2 N_1 N_3 + a(b + c)K_3 N_2 N_3 \quad (7)$

式 (1) ~ (7) 即为本类熔体的作用浓度计算模型,其中式 (1) ~ (6) 用以计算作用浓度,式 (7) 用以回归平衡常数。

1. 1. 2 非对称型 (熔体内形成 2, 3 个不同类型的化合物)

以 Cd-Pb-Sn 熔体为例,熔体内形成

CdPb, CdSn 和 Pb₂Sn₃ 3 个金属间化合物,并构成 3 个溶液 Cd+ CdPb+ CdSn, Pb+ CdPb+ Pb₂Sn₃ 和 Sn+ CdSn+ Pb₂Sn₃。

令 $a = \sum x_{Cd}, b = \sum x_{Pb}, c = \sum x_{Sn},$
 $x = x_{Cd}, y = x_{Pb}, z = x_{Sn}, u = x_{CdPb}, v =$
 $x_{CdSn}, w = x_{Pb_2Sn_3}; N_1 = N_{Cd}, N_2 = N_{Pb}, N_3 =$
 $N_{Sn}, N_4 = N_{CdPb}, N_5 = N_{CdSn}, N_6 =$
 $N_{Pb_2Sn_3},$ 则有化学平衡^[1, 8]

$Cd_{(l)} + Pb_{(l)} = CdPb_{(l)}$
 $K_1 = N_4 / N_1 N_2 = 0.293204 \quad (8)$

$Cd_{(l)} + Sn_{(l)} = CdSn_{(l)}$
 $K_2 = N_5 / N_1 N_3 = 0.615091 \quad (9)$

$2Pb_{(l)} + 3Sn_{(l)} = Pb_2Sn_3_{(l)}$
 $K_3 = N_6 / N_2^2 N_3^3 = 0.942672 \quad (10)$

物料平衡

$a = x + u + v$
 $N_1 + (K_1 N_1 N_2 + K_2 N_1 N_3) / a = 1 \quad (11)$

$b = y + u + 2w$
 $N_2 + (K_1 N_1 N_2 + 2K_3 N_2^2 N_3^3) / b = 1$
 (12)

$c = z + v + 3w$
 $N_3 + (K_2 N_1 N_3 + 3K_3 N_2^2 N_3^3) / c = 1$
 (13)

式 (11) + (12) + (13) 并整理得

$abc(3 - N_1 - N_2 - N_3) = c(a + b) \cdot$
 $K_1 N_1 N_2 + b(a + c)K_2 N_1 N_3 +$
 $a(3b + 2c)K_3 N_2^2 N_3^3 \quad (14)$

式 (8) ~ (14) 即为本类熔体的作用浓度计算模型,其中式 (8) ~ (13) 用以计算作用浓度,式 (14) 用以回归平衡常数。

1. 2 四元系

以 Cd-Bi-Pb-Sn 熔体为例,熔体内形成 CdBi, CdPb, CdSn, BiPb, BiSn 和 Pb₂Sn₃ 6 个金属间化合物,并根据上述三元系的同样假说,可以推知熔体内部构成 Cd+ CdBi+ CdPb + CdSn, Bi+ CdBi+ BiPb+ BiSn, Pb+ CdPb+ BiPb+ Pb₂Sn₃ 和 Sn+ CdSn+ BiSn+ Pb₂Sn₃ 4 个溶液。

令 $a = \sum x_{Cd}$, $b = \sum x_{Bi}$, $c = \sum x_{Pb}$,
 $d = \sum x_{Sn}$, $x_1 = x_{Cd}$, $x_2 = x_{Bi}$, $x_3 = x_{Pb}$,
 $x_4 = x_{Sn}$, $u_1 = x_{CdBi}$, $u_2 = x_{CdPb}$, $u_3 = x_{CdSn}$,
 $u_4 = x_{BiPb}$, $u_5 = x_{BiSn}$, $u_6 = x_{Pb_2Sn_3}$; $N_1 =$
 N_{Cd} , $N_2 = N_{Bi}$, $N_3 = N_{Pb}$, $N_4 = N_{Sn}$, $N_5 =$
 N_{CdBi} , $N_6 = N_{CdPb}$, $N_7 = N_{CdSn}$, $N_8 = N_{BiPb}$,
 $N_9 = N_{BiSn}$, $N_{10} = N_{Pb_2Sn_3}$, 则有化学平
衡^[1, 8-10]

$$Cd_{(l)} + Bi_{(l)} = CdBi_{(l)} \\ K_1 = N_5 / N_1 N_2 = 1.176647 \quad (15)$$

$$Cd_{(l)} + Pb_{(l)} = CdPb_{(l)} \\ K_2 = N_6 / N_1 N_3 = 0.293204 \quad (16)$$

$$Cd_{(l)} + Sn_{(l)} = CdSn_{(l)} \\ K_3 = N_7 / N_1 N_4 = 0.615091 \quad (17)$$

$$Bi_{(l)} + Pb_{(l)} = BiPb_{(l)} \\ K_4 = N_8 / N_2 N_3 = 10^{153.364/T + 0.06256} \quad (18)$$

$$Bi_{(l)} + Sn_{(l)} = BiSn_{(l)} \\ K_5 = N_9 / N_2 N_4 = 0.84729 \quad (19)$$

$$2Pb_{(l)} + 3Sn_{(l)} = Pb_2Sn_3_{(l)} \\ K_6 = N_{10} / N_3^2 N_4^3 = 0.942672 \quad (20)$$

物料平衡

$$a = x_1 + u_1 + u_2 + u_3 \\ N_1 + (K_1 N_1 N_2 + K_2 N_1 N_3 + \\ K_3 N_1 N_4) / a = 1 \quad (21)$$

$$b = x_2 + u_1 + u_4 + u_5 \\ N_2 + (K_1 N_1 N_2 + K_4 N_2 N_3 + \\ K_5 N_2 N_4) / b = 1 \quad (22)$$

$$c = x_3 + u_2 + u_4 + 2u_6 \\ N_3 + (K_2 N_1 N_3 + K_4 N_2 N_3 + \\ 2K_6 N_3^2 N_4^3) / c = 1 \quad (23)$$

$$d = x_4 + u_3 + u_5 + 3u_6 \\ N_4 + (K_3 N_1 N_4 + K_5 N_2 N_4 + \\ 3K_6 N_3^2 N_4^3) / d = 1 \quad (24)$$

式 (21) + (22) + (23) + (24) 并整理得
 $abcd(4 - N_1 - N_2 - N_3 - N_4) =$
 $cd(a + b)K_1 N_1 N_2 + bd(c + a) \cdot$

$$K_2 N_1 N_3 + bc(a + d)K_3 N_1 N_4 + \\ ad(b + c)K_4 N_2 N_3 + ac(b + d) \cdot \\ K_5 N_2 N_4 + ab(3c + 2d)K_6 N_3^2 N_4^3 \quad (25)$$

式 (15) ~ (25) 即为四元系金属熔体的作用浓度计算模型, 其中式 (15) ~ (24) 用以计算作用浓度, 式 (25) 用以回归平衡常数。

2 计算结果及讨论

2.1 三元系

2.1.1 对称型

图 1 (a) 为利用式 (1) ~ (6) 计算的 Cd-Bi-Pb 三元系 3 个作用浓度 N_{Cd} , N_{Bi} 和 N_{Pb} 随成分而改变的情况; 图 1 (b) 为文献 [8] 的实测结果。可以看出两者是符合得相当好的, 证明本三元熔体模型可以反映相应熔体的结构本质。

同样的, 利用式 (1) ~ (6) 计算了 Cd-Bi-Sn 三元系的作用浓度 N_{Cd} , N_{Bi} 和 N_{Sn} , 其中 N_{Cd} 与文献 [10] 的实测 a_{Cd} 对比如图 2 (a), N_{Cd} 和 a_{Cd} 的符合程度也是相当高的。由于尚无本三元系的实测 a_{Bi} 和 a_{Sn} 以与计算的 N_{Bi} 和 N_{Sn} 对比, 只好将 N_{Cd} , N_{Bi} 和 N_{Sn} 一并列于图 2 (b) 中以供同行参考。

2.1.2 非对称型

根据式 (8) ~ (13) 计算得 Cd-Pb-Sn 三元系的作用浓度 N_{Cd} , N_{Pb} 和 N_{Sn} 如图 3 (a) 所示; 图 3 (b) 所列为文献 [8] 的实测结果。从两图对比可以看出, N_{Cd} 和 a_{Cd} 符合较好, N_{Sn} 和 a_{Sn} 的符合程度也好。但 N_{Pb} 和 a_{Pb} 则相差较大, 原因是不同作者所测 Cd-Pb-Sn 三元熔体的活度 a_{Pb} 和 a_{Sn} ^[8, 9, 15], 彼此间还不一致, 致使根据它们计算的平衡常数 $K_{Pb_2Sn_3}$ 间产生较大的差别, 如表 1 所示。所以对本三元熔体的热力学性质还应作进一步的研究。

2.2 四元系

利用式 (15) ~ (24) 计算得 Cd-Bi-Pb-Sn 四元熔体的作用浓度 N_{Cd} 与实测 a_{Cd} ^[11] 对比如图 4 所示。可以看出, 两者基本符合, 证明前面制定的模型基本上可以反映本熔体的结构实

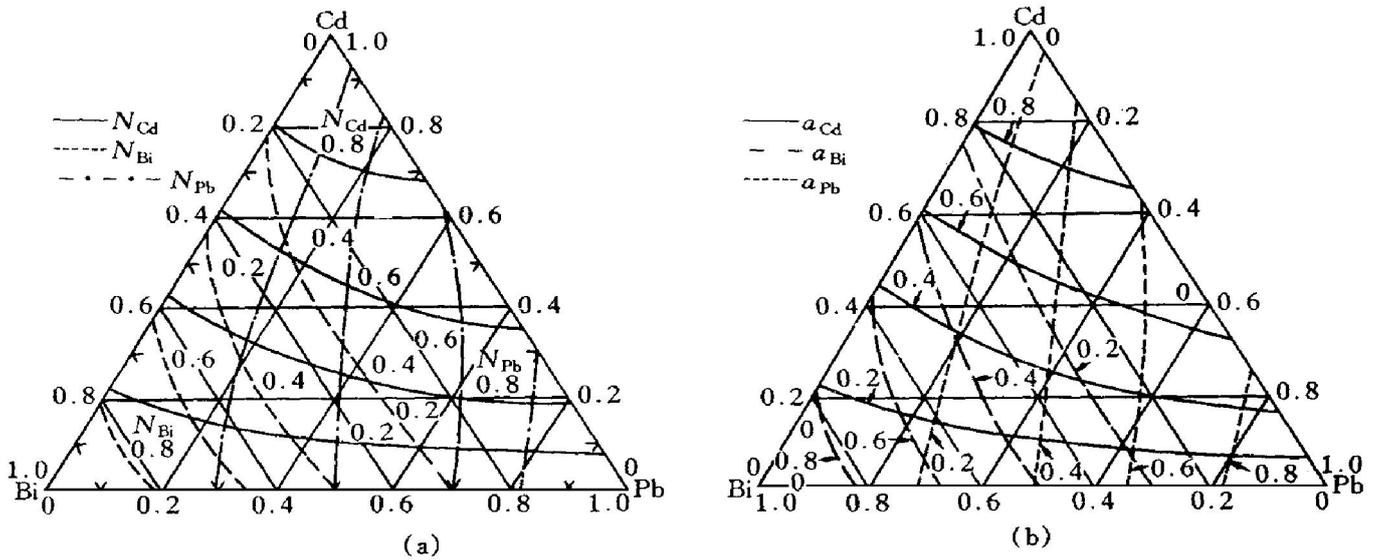


图 1 773 K 下 Cd-Bi-Pb 三元熔体计算作用浓度与实测活度的对比

Fig. 1 Comparison of calculated mass action concentrations with measured activities for Cd-Bi-Pb ternary melts at 773 K

(a) —Calculated N_{Cd} , N_{Bi} and N_{Pb} ; (b) —Measured activities a_{Cd} , a_{Bi} and a_{Pb}

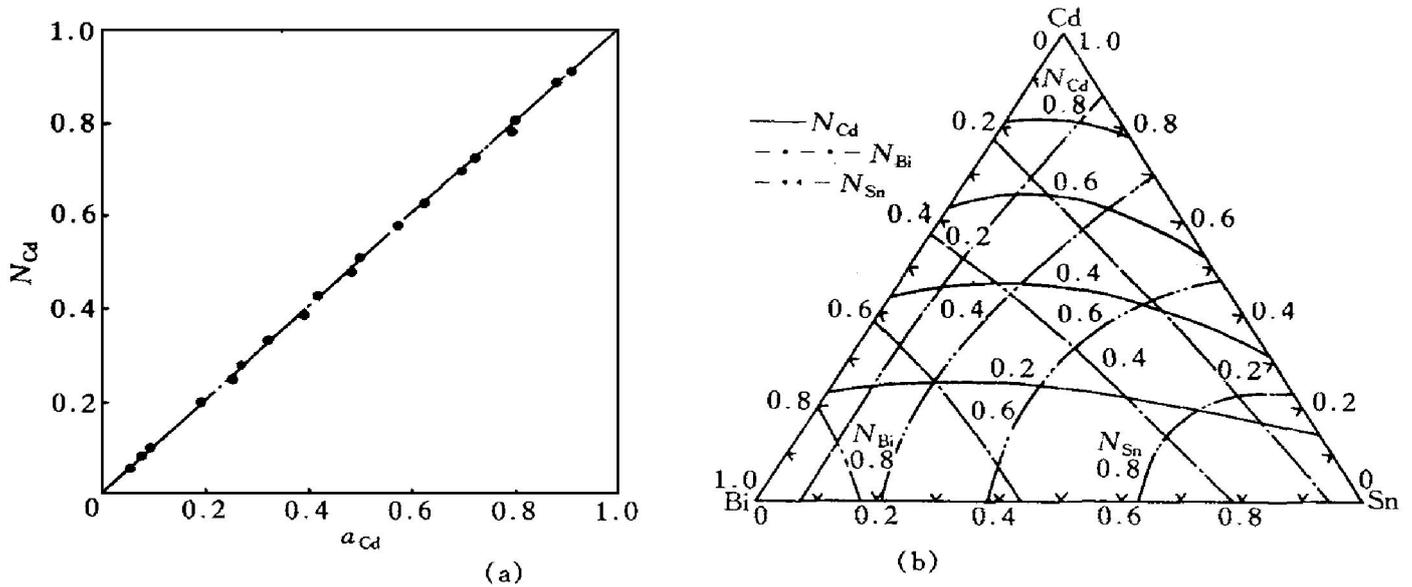


图 2 773 K 下 Cd-Bi-Sn 三元熔体计算作用浓度与实测活度的对比

Fig. 2 Comparison of calculated mass action concentrations with measured activities for Cd-Bi-Sn ternary melts at 773 K

(a) —Comparison of N_{Cd} and a_{Cd} ; (b) —Calculated N_{Cd} , N_{Bi} and N_{Sn}

际。图中有较多的 N_{Cd} 小于 a_{Cd} ，这主要是由于前述实测 a_{Pb} 和 a_{Sn} 不够准确，导致 $K_{Pb_2Sn_3}$ 不准所致。因此对这个问题还需要作进一步的研究。

以上就是三元系和四元系含共晶体金属熔

体作用浓度计算结果与实测活度的对比情况。可以看出，模型中除使用少量平衡常数（二元系 1 个，三元系 3 个，四元系 6 个）或 ΔG^\ominus 外，不使用任何经验参数。这与文献 [12] 的二元系使用 2 个，三元系使用 6 个，四元系使用 12

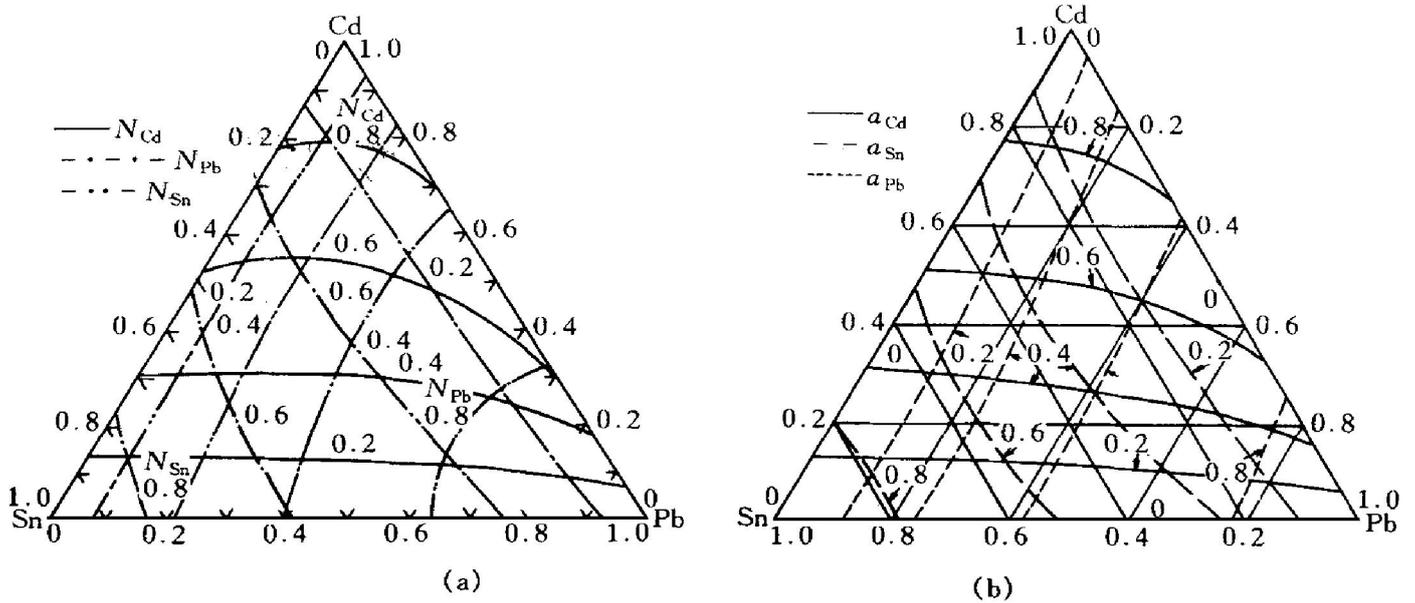


图3 773 K 下 Cd-Pb-Sn 三元熔体计算作用浓度与实测活度的对比
Fig. 3 Comparison of calculated mass action concentrations with measured activities for Cd-Pb-Sn ternary melts at 773 K
 (a) —Calculated mass action concentrations; (b) —Measured activities

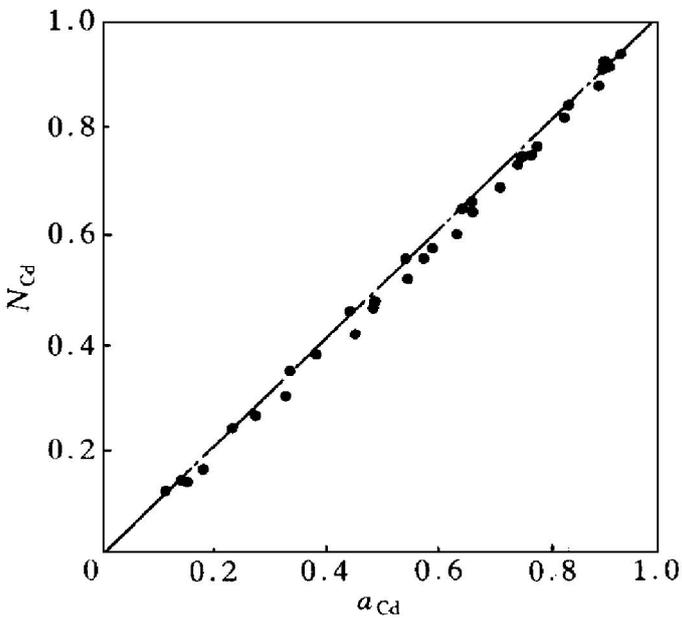


图4 773 K 下 Cd-Bi-Pb-Sn 四元熔体
 计算 N_{Cd} 与实测 a_{Cd} 的对比
Fig. 4 Comparison of calculated N_{Cd} with measured a_{Cd} for Cd-Bi-Pb-Sn quaternary melts at 773 K

个经验参数, 文献 [13] 四元系计算 γ_{Cd} 中使用 18 个经验参数的情况形成了鲜明的对比, 因此本文中的模型为理论模型, 而不是使用经验参数的经验模型。其特点是符合实际, 服从

质量作用定律, 不使用经验参数, 且简单明了, 可以明晰地反映熔体内部化学反应。

表1 从不同文献所得活度 a_{Pb} 和 a_{Sn} 计算的 $K_{Pb_2Sn_3}$ 的比较

Table 1 Comparison of K calculated by using activities a_{Pb} and a_{Sn} from different literature sources

Literature source	T/K	$K_{Pb_2Sn_3}$
[8]	773	0.942 672
[1, 9]	1050	0.633 281
[1, 5]	900	3.404 38
[1, 5]	1050	3.235 73

3 结论

(1) 制定了含共晶体三、四元金属熔体作用浓度的计算模型, 计算结果符合实际, 从而证明模型可以反映相应熔体的结构。

(2) 含共晶体三、四元金属熔体内的化学反应服从质量作用定律。

(3) 由于二元亚稳态化合物的结构不同, 含共晶体三元金属熔体的作用浓度计算模型可有对称型和非对称型之分。

(4) 本文模型的特点是符合实际, 服从质量作用定律, 不使用经验参数, 且简单明了, 可以明晰地反映熔体内部的化学反应。

REFERENCES

- 1 Zhang Jian. J Univ Sci Techn Beijing, 1994, 1 (1-2): 22.
- 2 Zhang Jian (张 鉴). Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 1997, 33 (5): 515.
- 3 Zhang Jian (张 鉴). The Chinese Journal of Non-ferrous Metals (中国有色金属学报), 1997, 7 (3): 38.
- 4 Zhang Jian. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 1997, 10 (5): 392.
- 5 Zhang Jian (张 鉴). The Chinese Journal of Non-ferrous Metals (中国有色金属学报), 1997, 7 (4): 30.
- 6 Zhang Jian (张 鉴). Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 1998, 34 (1): 75.
- 7 Zhang Jian (张 鉴). Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 1998, 34 (7).
- 8 Elliott J F and Chipman J. J Am Chem Soc, 1951, 73: 2682.
- 9 Hultgren R, Desai P D, Hawkins D T *et al.* Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. Metals Park, Ohio, ASM, 1973.
- 10 Mellgren S. J Am Chem Soc, 1952, 74 (20): 5037.
- 11 Thompson W T, Leung A and Hurkot D G. Can Met Quarterly, 1973, 12: 421.
- 12 Wilson G M. J Am Chem Soc, 1964, 86: 127.
- 13 Pelton A D. Can J Chem, 1970, 48: 752.
- 14 Chen S and Chou K-C. Calphad, 1989, 13: 79.
- 15 Das S K and Ghosh A. Met Trans 1972, 13: 803.

CALCULATING MODELS OF MASS ACTION CONCENTRATIONS FOR TERNARY AND QUARternary METALLIC MELTS INVOLVING EUTECTIC

Zhang Jian

Metallurgical Engineering School,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China

ABSTRACT Binary metallic melts involving eutectic consist of two solutions, while ternary metallic melts involving eutectic consist of three solutions. Following these two examples of two and three phases, regarding ternary and quarternary metallic melts involving eutectic as melts consisting of three and four non-homogeneous solutions correspondingly, and using thermodynamic parameters of binary metallic melts involving eutectic, calculating models of mass action concentrations for ternary symmetrical melts formed from similar metastable compounds, ternary unsymmetrical melts formed from unsimilar metastable compounds and quarternary metallic melts involving eutectic have been formulated. Calculated mass action concentrations agree with measured activities, this both shows that these models can reflect the structural characteristics of corresponding melts, and that the regularities obtained from binary metallic melts and ternary mattes involving eutectic are applicable to ternary and quarternary metallic melts involving eutectic.

Key words eutectic metallic melt mass action concentration

(编辑 吴家泉)