

铜液中的热力学模型计算^①

丁学勇 王文忠 郭 丹

(东北大学钢铁冶金系, 沈阳 110006)

韩其勇

(北京科技大学, 北京 100083)

摘 要

用模型计算了1473K下铜液中组元的 $\ln\gamma_i^0$ 和组元间的活度相互作用系数 ϵ_i^j , 结果表明计算值能较好地符合实验值, $\ln\gamma_i^0$ 和 ϵ_i^j 的符号一致率分别达到了85%和87.5%。影响 $\ln\gamma_i^0$ 和 ϵ_i^j 的主要因素是溶质 i 和溶剂Cu的电子密度 n_{ws} , 电负性 φ 和摩尔体积 V 。

关键词: 铜液 活度相互作用系数 热力学计算

无限稀溶液中组元的活度系数 $\ln\gamma_i^0$ 和组元之间的活度相互作用系数 ϵ_i^j 是冶金热力学研究的重要内容。自从Wagner^[1]提出组元间的活度相互作用系数概念后, 冶金工作者对此做了大量的工作。但由于高温实验的困难, 至今仍有大量铜液中的活度相互作用系数值未加以测定, 本文用模型计算了1473K下铜液中的 $\ln\gamma_i^0$ 和 ϵ_i^j , 并和实验值进行了比较。

1 计算方法和内容

三元系 $i-j-k$ 中, 当取 k 为溶剂, i, j 为溶质, 其摩尔分数分别为 x_i, x_j 和 x_k , 在一定温度 T 下, 由定义可得下式

$$\ln\gamma_i^0 = \frac{1}{RT}(\bar{G}_i^E)_{x_i \rightarrow 1} \quad (1)$$

$$\epsilon_i^j = \frac{1}{RT}(\frac{\partial \bar{G}_i^E}{\partial x_i})_{x_i \rightarrow 1} \quad (2)$$

$$\epsilon_i^j = \frac{1}{RT}(\frac{\partial \bar{G}_i^E}{\partial x_j})_{x_i \rightarrow 1} \quad (3)$$

式中 R 为气体常数, T 为温度

三元系 $i-j-k$ 中偏摩尔过剩自由能之间的关系为^[2]

$$\bar{G}_i^E = G^E - x_j \frac{\partial G^E}{\partial x_j} + (1 - x_i) \frac{\partial G^E}{\partial x_i} \quad (4)$$

$$\bar{G}_j^E = G^E - x_i \frac{\partial G^E}{\partial x_i} + (1 - x_j) \frac{\partial G^E}{\partial x_j} \quad (5)$$

$$\bar{G}_k^E = G^E - x_i \frac{\partial G^E}{\partial x_i} - x_j \frac{\partial G^E}{\partial x_j} \quad (6)$$

由二元系热力学性质预报三元系热力学性质有不同方法^[3-5], 经比较, 用Toop方程推得的模型更符合实验值^[6]。三元系 $i-j-k$ 的过剩自由能 G^E 和二元系过剩自由能 $G_{ij}^E, G_{jk}^E, G_{ik}^E$ 之间的关系通过Toop方程^[3]表达为

$$\begin{aligned} G^E = & \frac{x_j}{1 - x_i} G_{ij}^E(x_i, 1 - x_i) \\ & + \frac{x_i}{1 - x_i} G_{ik}^E(x_i, 1 - x_i) \\ & + (x_j + x_i)^2 G_{jk}^E(\frac{x_j}{x_j + x_i}, \frac{x_i}{x_j + x_i}) \quad (7) \end{aligned}$$

这一公式的导出是假定溶液符合正规溶液, 尽管如此, Toop等人较好地用上式用于了非正规溶液^[3, 7, 8]。

二元系过剩自由能 G_{ij}^E (同理 G_{jk}^E, G_{ik}^E)和过剩熵 S_{ij}^E 及焓变 ΔH_{ij} 之间的关系为

$$G_{ij}^E = \Delta H_{ij} - TS_{ij}^E \quad (8)$$

高温熔体由于结构复杂, 很难确定其过剩熵, 在相图热力学上常常假定其过剩熵等于零并可取得较好的计算结果^[9, 10]。此外, 假定 $S_{ij}^E = 0$ 就有

$$G_{ij}^E = \Delta H_{ij} \quad (9)$$

① 收稿日期: 1993年3月23日; 修回日期: 1993年7月27日

二元系 i - j 中(同理 i - k , j - k), 任何两种元素形成合金时的生成热可由 Miedema 模型计算得到^[11]。经推导^[6], Miedema 模型为

$$\begin{aligned} \Delta H_{ij} = & f_{ij} x_i [1 + \mu_j x_j (\varphi_i - \varphi_j)] x_j \\ & \times [1 + \mu_j x_i (\varphi_j - \varphi_i)] / \{x_i V_i^{2/3} \\ & \times [1 + \mu_j x_j (\varphi_i - \varphi_j)] + x_j V_j^{2/3} \\ & \times [1 + \mu_j x_i (\varphi_j - \varphi_i)]\} \end{aligned} \quad (10)$$

其中

$$f_{ij} = 2pV_i^{2/3}V_j^{2/3} [q/p(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - (\Delta\varphi)^2 - a(r/p)] \div [(n_{ws}^{1/3})_i^{-1} + (n_{ws}^{1/3})_j^{-1}] \quad (11)$$

式中 x_i 和 x_j 是组元 i 、 j 的摩尔分数; V_i 和 V_j 是组元 i 、 j 的摩尔体积; Δn_{ws} 是组元 i 、 j 的电子密度差; $\Delta\varphi$ 是组元 i 、 j 的电负性差; p 、 a 、 (r/p) 是常数, 且 q/p 恒等于 9.4, $a = 1$ 为固态溶液, $a = 0.73$ 为液态溶液。

联立(1)式至(10)式可得以下公式:

$$\ln \gamma_i^0 = \frac{1}{RT} 2pV_i^{2/3} [9.4(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - (\Delta\varphi)^2 - a(r/p)] \div [(n_{ws}^{1/3})_i^{-1} + (n_{ws}^{1/3})_i^{-1}] \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_i^i = & \frac{1}{RT} f_{ii} \{[(4\mu_i + 2\mu_i)(\varphi_i - \varphi_i) - 2 - 2\mu_i\mu_i \\ & \times (\varphi_i - \varphi_i)^2 / V_i^{2/3} - 2[1 + \mu_i(\varphi_i - \varphi_i)] \\ & \times [V_i^{2/3}(1 + \mu_i(\varphi_i - \varphi_i)) + V_i^{2/3} \\ & \times (-1 + \mu_i(\varphi_i - \varphi_i))]/(V_i^{2/3})^2\} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_i^j = & \frac{1}{RT} \{f_{ij}[1 + \mu_i(\varphi_i - \varphi_j)]/V_j^{2/3} \\ & - f_{ik}[1 + \mu_i(\varphi_i - \varphi_k)]/V_k^{2/3} \\ & - f_{jk}[1 + \mu_j(\varphi_j - \varphi_k)]/V_k^{2/3}\} \end{aligned} \quad (14)$$

式中

$$f_{ij} = 2pV_i^{2/3}V_j^{2/3} \{9.4[(n_{ws}^{1/3})_j - (n_{ws}^{1/3})_i]^2 - (\varphi_j - \varphi_i)^2 - a(r/p)\} \div [(n_{ws}^{1/3})_i^{-1} + (n_{ws}^{1/3})_j^{-1}] \quad (15)$$

$$f_{ik} = 2pV_i^{2/3}V_k^{2/3} \{9.4[(n_{ws}^{1/3})_i - (n_{ws}^{1/3})_k]^2 - (\varphi_i - \varphi_k)^2 - a(r/p)\} \div [(n_{ws}^{1/3})_i^{-1} + (n_{ws}^{1/3})_k^{-1}] \quad (16)$$

$$f_{jk} = 2pV_j^{2/3}V_k^{2/3} \{9.4[(n_{ws}^{1/3})_j - (n_{ws}^{1/3})_k]^2 - (\varphi_j - \varphi_k)^2 - a(r/p)\} \div [(n_{ws}^{1/3})_j^{-1} + (n_{ws}^{1/3})_k^{-1}] \quad (17)$$

当 $k = \text{Cu}$, $T = 1473 \text{ K}$ 时, 可从以上公式计算 1473 K 时铜液中的 $\ln \gamma_i^0$ 和活度相互作用系数 ε_i^i 。

2 计算结果和讨论

部分元素的参数值见表 1。

表1 部分元素的参数值^[11]

元素	$n_{ws}^{1/3}$	φ	$V^{2/3}$	元素	$n_{ws}^{1/3}$	φ	$V^{2/3}$
Sc	1.27	3.25	6.1	Rh	1.76	5.40	4.1
Ti	1.47	3.65	4.8	Pd	1.67	5.45	4.3
V	1.64	4.25	4.1	Ag	1.39	4.45	4.7
Cr	1.73	4.65	3.7	La	1.09	3.05	8.0
Mn	1.61	4.45	3.8	Hf	1.43	3.55	5.6
Fe	1.77	4.93	3.7	Ta	1.63	4.05	4.9
Co	1.75	5.10	3.5	W	1.81	4.80	4.5
Ni	1.75	5.20	3.5	Re	1.86	5.10	4.3
Cu	1.47	4.55	3.7	Os	1.85	5.40	4.2
Y	1.21	3.20	7.3	Ir	1.83	5.55	4.2
Zr	1.39	3.40	5.8	Pt	1.78	5.65	4.4

2.1 1473 K 下铜液中的 $\ln \gamma_i^0$

从(12)式结合(16)式可看出: 当 $k = \text{Cu}$ 时, 影响 $\ln \gamma_i^0$ 的主要因素是溶质 i 和溶剂 Cu 的电子密度 n_{ws} , 以及电负性 φ 和摩尔体积 V 。计算值和实验值的比较见表 2, 部分结果见图 1 和图 2。

表2 1473 K 铜液中 $\ln \gamma_i^0$ 的计算值和实验值的对比

i	计算值	实验值 ^[12]	i	计算值	实验值 ^[12]	i	计算值	实验值 ^[12]
Sc	-9.32		Ho	-9.17		Sr	-4.22	
Ti	-3.22		Er	-9.56		Ba	-4.14	
V	1.69		Yb	-9.10		H	-3.30	
Cr	4.11		Lu	-9.79		Be	0.01	
Mn	1.23	(-0.67)	Hf	-6.60		Mg	-1.65	-3.12
Fe	4.28	2.97	Ta	0.69		Zn	-1.29	-1.92
Co	2.11		W	8.22		Cd	0.22	-0.63
Ni	1.16	0.80	Re	6.61		Hg	5.68	
Y	-9.49		Os	3.70		B	-1.91	
Zr	-8.93		Ir	0.07		Al	-2.74	-5.88
Nb	0.96		Pt	4.55		Ca	2.10	-3.38
Mo	6.69		Th	-10.82		In	1.01	0.89
Tc	2.96		U	2.69		Tl	3.55	2.14
Ru	2.50		Pu	-3.55		C	-5.72	
Rh	-0.88		Cu	0	0	Si	-3.25	-5.12
Pd	5.01		Ag	0.79	1.17	Ge	-2.47	-1.71
La	-9.29		Au	-3.41	1.97	Sn	-0.45	-3.04
Ce	-9.38		Li	-1.51		Pb	3.37	1.66
Pr	-9.17		Na	6.00		N	-25.56	
Nd	9.40		K	11.85		P	-9.51	
Pm	9.86		Rb	13.10		As	-1.76	-7.61
Sm	9.53		Cs	15.04		Sb	-0.82	1.27
Eu	9.52		Ba	-5.31	-7.58	Bi	2.87	0.22

注: 括号中的值为估计值

表3 1473 K 铜液中 ϵ_i^0 的计算值和实验值的对比

i	计算值	实验值 ^[12]	i	计算值	实验值 ^[12]	i	计算值	实验值 ^[12]
Sc	26.39		Ho	30.26		Sr	16.83	
Ti	8.01		Er	31.16		Ba	17.68	
V	-3.71		Yb	30.07		H	3.42	(1.0)
Cr	-8.44		Lu	31.11		Be	-0.06	
Mn	-2.52	6	Hf	19.00		Mg	4.31	(9.8)
Fe	-8.87	-5.7	Ta	-1.77		Zn	2.84	4
Co	-4.26		W	-20.51		Cd	0.61	
Ni	-2.35		Re	-16.14		Hg	-17.17	
Y	32.55		Os	-8.88		B	3.28	
Zr	26.19		Ir	-0.16		Al	6.65	14
Nb	-2.46		Pt	11.65		Ca	5.64	7.0
Mo	-16.32		Th	39.81		In	3.21	
Tc	-7.17		U	7.79		Tl	-12.01	-4.8
Ru	-5.88		Pu	9.65		C	6.71	
Rh	2.09		Cu			Si	7.52	
Pd	12.48		Ag	-1.99	-2.5	Ge	6.20	13.4
La	34.65		Au	9.42	3.7	Sn	1.54	10
Ce	34.03		Li	2.68		Pb	-12.38	-2.7
Pr	33.44		Na	-16.37		N	38.23	
Nd	32.99		K	-46.08		P	23.14	
Pm	34.21		Rb	-58.08		As	13.70	
Sm	32.83		Cs	-72.90		Sb	2.93	(15)
Eu	32.73		Ca	18.13	(20)	Bi	-10.97	(20)

注：括号中的值为估计值

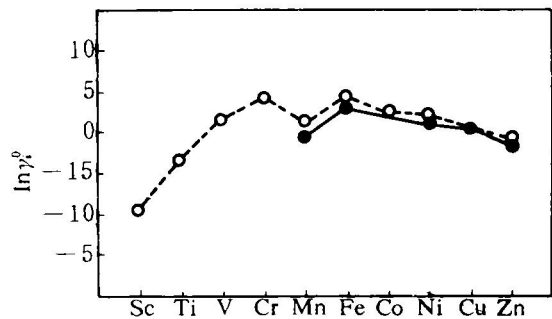


图1 1473 K 铜液中第四周期过渡元素与 $\ln \gamma_i^0$ 的关系
圆圈—计算值；黑点—实验值^[12]

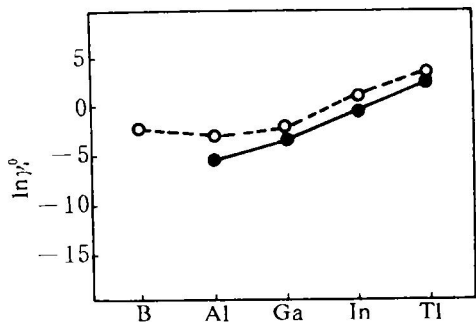


图2 1473 K 铜液中 IIIA 族元素与 $\ln \gamma_i^0$ 的关系
圆圈—计算值；黑点—实验值^[12]

从表2可知，计算结果基本和实验结果一致，符号一致率达85%（20个比较值中有3个符号不一致）。但是对 $\ln \gamma_{\text{Ca}}^0$ ，文献^[13]为0.095，与计算值符号一致而与对比值符号相反，这也说明由于实验存在误差而得到完全相反的结果。

2.2 1473 K 铜液中的 ϵ_i^0

从(13)式结合(16)式可看出，影响 ϵ_i^0 的主要因素也是溶质 i 和溶剂 Cu ($k = \text{Cu}$) 的电子密度 n_{ws} ，电负性 φ 和摩尔体积 V 。计算结果及和实验值的比较见表3，部分结果见图3和图4。

从表3、图3、图4可见，计算值和实验值基本一致，符号一致率达87.5%（16个对比值中有2个不一致），计算值和实验值处于同一个数量级范围。

计算值和实验值不完全一致有以下几个原

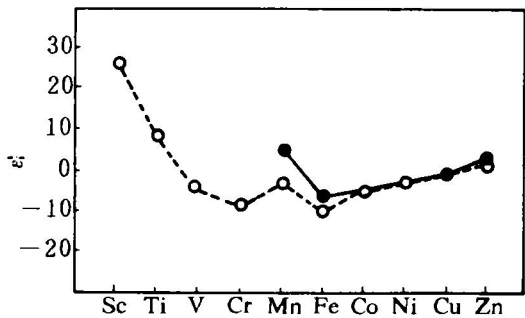


图3 1473 K 铜液中第四周期过渡元素与 ϵ_i^0 的关系
圆圈—计算值；黑点—实验值^[12]

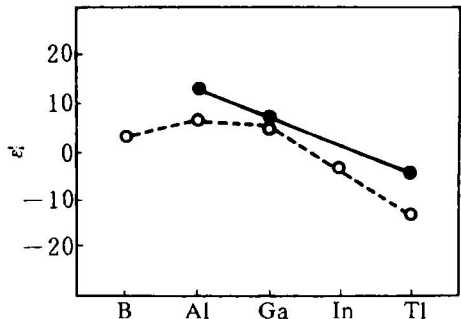


图4 1473 K 铜液中 IIIA 族元素与 ϵ_i^0 的关系
圆圈—计算值；黑点—实验值^[12]

因:

(1) 存在实验误差。由于高温实验困难,对同一系统由于实验者不同而有不同的实验结果。

(2) Miedema 模型是一个半经验模型。由于高温液体的复杂性,要完全准确地预报其热力学性质还有一定难度。

(3) 本模型的基本假定是熔体的过剩熵为零。

(4) 尽管如此,本模型对铜液中的 $\ln \gamma_i^0$ 和 ε_i^0 仍有较好的计算结果。

3 结论

以 Miedema 二元合金生成热为基础建立的热力学模型可用来计算铜液中的 $\ln \gamma_i^0$ 和活度相互作用系数。

铜液中 $\ln \gamma_i^0$ 的值取决于溶质 i 和溶剂 Cu 的相互作用,并主要由 i 和 Cu 的电子密度 n_{ws} 、电负性 φ 和摩尔体积 V 来决定。计算结果基本和实验值一致,其符号一致率达85%。

影响 ε_i^0 的主要因素是溶质 i 和溶剂 Cu 的电子密度 n_{ws} 、电负性 φ 和摩尔体积 V 。计算值

和实验值处于同一数量级,符号一致率达到87.5%。

参考文献

- 1 Wagner C. Thermodynamics of Alloys. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1952.
- 2 张圣弼,李道子等. 相图—原理、计算及在冶金中的应用. 北京:冶金工业出版社,1986,446.
- 3 Toop G W. Trans Metall Soc, AIME, 1965, 233: 850.
- 4 Hillert M. Calphad, 1980, 4: 1.
- 5 Kohler F. Monat für Chemie, 1960, 91: 738.
- 6 丁学勇. 博士论文. 北京科技大学, 1992.
- 7 Pelton A D, Thompson W T. Prog Solid State chem, 1975, 10: 119.
- 8 乔芝郁等. Toop 方法及 Toop 变通式. 北京钢铁学院科技资料室(内部资料), 1982.
- 9 Kaufman L, Bernstein H. Computer Calculation of phase Diagrams. Acad Press, 1970.
- 10 周国治,王建军. 见:全国第五届冶金过程物理化学年会论文集,西安:1984,上册:238.
- 11 Miedema A R, Châtel de P F, Boer F R. Physica, 1980, 100B: 1.
- 12 Sigworth G K, Elliott J F. Canadian Metallurgical Quarterly, 1974, 13 (3): 455.
- 13 Baker E H. Trans Inst Min Metall, 1977, 86: 23.