

三元液态合金体系 Ni-Mg-Cu, Ni-Al-Si 和 Ni-Cu-Co 的活度预测

王丽娜, 杨红卫, 陶东平

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 应用分子相互作用体积模型对二元和三元液态合金的组元活度进行预测及拟合, 计算结果与实验数据吻合较好. 对 Ni-Mg-Cu, Ni-Al-Si 及 Ni-Cu-Co 三组三元系预测的总平均相对误差及最小的拟合总平均相对偏差分别为 12.0% 和 9.0%, 表明分子相互作用体积模型比较适用于这类液态合金的活度预测.

关键词: 体积模型; 活度系数; 液态合金; 镍基合金

中图分类号: TF64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2007)06-0007-05

Activity Prediction of Liquid Ni-Mg-Cu, Ni-Al-Si and Ni-Cu-Co Alloys

WANG Li-na, YANG Hong-wei, TAO Dong-ping

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The Molecular Interaction Volume Model (MIVM) is introduced for the prediction and fitting of the activities of liquid alloys Ni-Mg-Cu, Ni-Al-Si and Ni-Cu-Co in the ternary systems. The calculated results are in agreement with the experimental data. The average relative errors of the prediction and the fitting for the Ni-Mg-Cu, Ni-Al-Si and Ni-Cu-Co alloys are 12.0% and 9.0% respectively. It is indicated through the results that the model is suitable for predicting thermodynamic properties of liquid alloys.

Key words: Volume Model; activity coefficient; liquid alloys; nickel alloy

0 引言

镍基合金以其很好的耐热性能、抗腐蚀性能及很强的抗氧化性被广泛应用于航空、冶金机械、焊接等领域^[1], 因而研究其合金熔体的热力学性质对于材料及冶金生产实践具有重要的实际意义. 而作为计算热力学性质的关键数据, 活度及活度系数一直是材料科技、工程工作者主要关心的热力学性质之一. 几十年来, 对熔体热力学性质的理论与经验模型的研究取得了许多成果, 例如 Van der Waals 方程、正规溶液模型、新一代溶液几何模型、似晶格溶液模型、双亚晶格模型及 Wilson 模型^[2]等. 分子相互作用体积模型只采用二元经验参数 γ_i^∞ 和 γ_j^∞ 的实验数据, 就能预测多元合金体系的热力学性质, 且有一定的物理意义^[2,3], 故论文尝试采用该模型对涉及 Al, Mg, Cu 的镍基三元液态合金的活度进行预测, 并与实验值作系统比较.

1 分子相互作用体积模型 (MIVM)

根据统计热力学和流体相平衡理论, 可推导出液体及其混合物正则配分函数新的表达式, 从而建立一个新的液态合金体系的热力学模型^[3], 即分子相互作用体积模型(简称为 MIVM), 在应用该模型预测三元

收稿日期: 2007-06-12. 基金项目: 国家自然科学基金和上海宝钢集团联合资助项目(项目编号: 50274039).

第一作者简介: 王丽娜(1977-)女, 在读硕士研究生. 主要研究方向: 铁基、镍基液态合金的热力学研究.

E-mail: springcome0598@tom.com

液态合金热力学性质时,需先确定该体系相关二元系的参数 B_{ij} 和 B_{ji} ,其方法有两种:

1.1 无限稀活度系数法

对于 n 组元液态合金中的任一组元 i 的活度系数表达式为:

$$\ln \gamma_i = 1 + \ln \left(\frac{V_{mi}}{\sum_{j=1}^n x_j V_{mj} B_{ji}} \right) - \sum_{k=1}^n \left(\frac{x_k V_{mi} B_{ik}}{\sum_{j=1}^n x_j V_{mj} B_{ji}} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{Z_i \sum_{j=1}^n x_j B_{ji} \ln B_{ji}}{\sum_{l=1}^n x_l B_{li}} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{Z_j x_j B_{ij}}{\sum_{l=1}^n x_l B_{ij}} \right) \left(\ln B_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^n x_l B_{ij} \ln B_{ij}}{\sum_{l=1}^n x_l B_{ij}} \right) \right) \quad (1)$$

上式中 x_i, x_j 分别为二元系中 i 和 j 的摩尔分数; V_{mi} 和 V_{mj} 分别为纯物质 i, j 的摩尔体积; B_{ij} 和 B_{ji} 为 i, j 二元系的分子对位能相互作用参数,定义式为:

$$B_{ij} = \exp \left[\frac{-(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ii})}{kT} \right] \text{ 和 } B_{ji} = \exp \left[\frac{-(\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{jj})}{kT} \right]; \quad (2)$$

$\varepsilon_{ij}, \varepsilon_{ii}$ 和 ε_{jj} 分别为 $i-j$ 二元系中 $i-j$ 分子对位能、纯物质 i 中 $i-i$ 分子对位能和纯物质 j 中 $j-j$ 分子对位能; Z_i, Z_j 分别为纯物质 i 和 j 的配位数^[4],计算方法如式(3),

$$Z_i = \frac{4\sqrt{2\pi}}{3} \left(\frac{r_{mi}^3 - r_{0i}^3}{r_{mi} - r_{0i}} \right) \rho_i r_{mi} \exp \left(\frac{\Delta H_{mi}(T_{mi} - T)}{Z_c R T T_{mi}} \right) \quad (3)$$

式中 r_{0i} 和 r_{mi} 分别为熔点时径向距离的初值和第一峰值,可近似为 $r_{0i} = 0.918 d_{covi}, r_{mi} = \sigma, d_{covi}$ 为原子的共价半径的2倍, σ_i 为原子直径; $\rho_i = V_i/V_{mi} = 0.6022/V_{mi}$ 是分子密度; ΔH_{mi} 为熔化焓; $Z_c = 12$ 为最近邻配位数,数值如表1. 对于 $i-j$ 二元液态合金系,当 $x_i \rightarrow 0$ 和 $x_j \rightarrow 0$ 时,该二元系无限稀活度系数 γ_i^∞ 和 γ_j^∞ 的表达式为:

$$\ln \gamma_i^\infty = 1 - \ln \left(\frac{V_{mj} B_{ji}}{V_{mi}} \right) - \frac{V_{mi} B_{ji}}{V_{mj}} - \frac{1}{2} (Z_i \ln B_{ji} + Z_j B_{ij} \ln B_{ij}) \quad (4)$$

$$\ln \gamma_j^\infty = 1 - \ln \left(\frac{V_{mi} B_{ij}}{V_{mj}} \right) - \frac{V_{mj} B_{ij}}{V_{mi}} - \frac{1}{2} (Z_j \ln B_{ij} + Z_i B_{ji} \ln B_{ji}) \quad (5)$$

表1 所需组元的相关参数

Tab. 1 The related Parameters of some components

i	$V_{mi}^{[6]}/$ ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta H_{mi}^{[7]}/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\sigma_i^{[7]}/\text{nm}$	$d_{covi}^{[7]}/\text{nm}$	$\chi_p^{[6]}$
Al	11.3[1 + 1.5 × 10 ⁻⁴ (T - 933.52)]	10.7	0.286	0.268	1.5
Ni	7.43[1 + 1.51 × 10 ⁻⁴ (T - 1726.15)]	17.6	0.249	0.23	1.8
Si	11.1[1 + 1.4 × 10 ⁻⁴ (T - 1687)]	46.4	0.264	0.225	1.8
Mg	15.3[1 + 1.6 × 10 ⁻⁴ (T - 922)]	8.95	0.32	0.272	1.2
Cu	7.94[1 + 1.0 × 10 ⁻⁴ (T - 1356.55)]	13.0	0.256	0.234	1.8
Co	7.6[1 + 1.4 × 10 ⁻⁴ (T - 1768)]	15.2	0.25	0.232	1.7

通过(4)式,(5)式可求取分子对相互作用参数 B_{ij}, B_{ji} ,然后通过(1)式即可得到组元 $i-j$ 的活度值.

一般情况下,常用二元系的两组元无限稀活度系数均可查到,但有时只有其中一个组元的无限稀活度系数,此时可采用无限稀活度系数与电负性的关系来估算另一个组元无限稀活度系数,即:

$$\frac{\gamma_i^\infty}{\gamma_j^\infty} = \frac{\chi_{pj}}{\chi_{pi}} \quad (6)$$

χ_p 表示 Pauling 电负性. 所谓电负性是指分子中元素原子吸引电子的能力^[5]. 元素的电负性越大,表

示它的原子在分子中吸引共用电子的能力越强,是无单位量纲.具体数值如表1.

此外,无限稀活度系数还可由作图外推得到,通过已知的实验活度系数与组分的关系按照图形本身的规律外推到 $x \rightarrow 0$ 或 $x \rightarrow 1$ 则可得该组元的无限稀活度系数.

1.2 优化实验数据法

如果缺乏二元系的无限稀活度系数的实验数据 γ_i^∞ 和 γ_j^∞ , 则可根据实验测定的活度或活度系数来拟合求取参数 B_{ij} 和 B_{ji} . 方法是在给定一系列实验数据的条件下,为了得到最优的参数值,必须选择一个目标函数(简称为 $O \cdot F$), 并以此来控制运算. 本文中所采用的目标函数如下:

$$O \cdot F = \pm \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (a_{i-\text{exp}} - a_{i-\text{cal}})^2 \right]^{1/2} \leq \varepsilon_a \quad (7)$$

式中 $a_{i-\text{exp}}$, $a_{i-\text{cal}}$ 分别为组元 i 的活度实验值和计算值, ε_a 为目标函数的最大值. 在进行优化时,通过调节 MIVM 参数 B_{ij} 和 B_{ji} 的值,以使目标函数值最小,该所得参数 B_{ij} 和 B_{ji} 即为最优参数. B_{ij} , B_{ji} 均为相应二元系实验温度下的值.

如果所需预测体系的温度与其二元系实验温度不同,则采用(2)式进行转换. 由(2)式可知参数 B_{ij} 和 B_{ji} 与 T 关系. 理论上 $(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{jj})$ 和 $(\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ii})$ 应该依赖于温度,但是对于近似估算,可以假设其与温度无关. 因此,若已经得到某温度下的参数 B_{ij} 和 B_{ji} 值,可以通过(2)式计算得到所需要温度下的 B_{ij} 和 B_{ji} 值,计算结果如表3.

2 计算结果及分析

2.1 二元液态合金体系

组元活度预测值的平均相对误差 S_i^* 和标准偏差 S_i 分别为:

$$S_i^* = \left(\frac{100}{n} \right) \sum_{i=1}^n \left| \frac{a_{i-\text{pre}} - a_{i-\text{exp}}}{a_{i-\text{exp}}} \right|, S_i = \pm \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (a_{i-\text{pre}} - a_{i-\text{exp}})^2 \right]^{1/2} \quad (8)$$

式中 $a_{i-\text{pre}}$ 和 $a_{i-\text{exp}}$ 分别表示 $i-j$ 二元液态合金中组元 i 的活度预测值和实验值, n 为实验数据的个数. 计算结果见表2.

表2 MIVM 模型在二元液态合金体系中预测及拟合的 B_{ij} , B_{ji} 及活度偏差 S_i , S_j

Tab.2 The values of B_{ij} , B_{ji} and S_i , S_j of the binary liquid alloys i, j in MIVM

$i-j$	T/K	γ_i^∞	γ_j^∞	B_{ij}	B_{ji}	$\pm S_i$	$\pm S_j$	$S_i^*/\%$	$S_j^*/\%$
Cu-Co ^[9]	1 823	5.697	8.333	0.757 4	0.956	0.043 6	0.035 4	5.299 7	3.793 4
Cu-Co _{-fit}				0.86	0.86	0.0188	0.040 8	2.269 9	4.740 6
Ni-Co ^[10]	1 273	1.215	1.215	0.987 6	0.984 2	0.024 4	0.016 9	2.620 5	2.961 5
Ni-Co _{-fit}				0.760 0	1.210 0	0.021 6	0.015 9	2.643 7	2.343 4
Ni-Cu	1 823	1.906	2.227	0.845	1.041 7	0.014 3	0.015 7	2.792 9	2.691 4
Ni-Cu _{-fit}				0.93	0.94	0.005 9	0.009 4	1.275 7	1.868 6
Al-Si	1 100	0.048 ^[P]	0.04	1.250 3	1.341 0	0.017 9	0.049 1	2.733 8	48.504 5
Al-Si _{-fit}				0.640 0	1.760 0	0.013 7	0.011 8	1.966 0	12.182 5
Al-Ni ^[1]	2 000	0.009	0.02	1.159 4	1.580 1	0.033 5	0.026 7	8.065 8	31.887 9
Al-Ni _{-fit}				1.41	1.32	0.013 4	0.029 5	9.242 5	18.313 6
Mg-Ni	1 000	0.042 8 ^[11]	0.006 45	0.879 9	1.722 8	0.066 9	0.005 7	8.559 7	36.189 3
Mg-Ni _{-fit}				0.93	1.46	0.000 5	0.054	3.122	7.498 6
Si-Ni ^[12]	1 873	0.002 5 ^[13]	0.008 2	2.516 9	0.101 1	0.009 6	—	12.905	—
Si-Ni _{-fit}				2.59	0.14	0.009 3	—	13.191 9	—
Mg-Cu	1 100	0.044 ^[P]	0.149	1.435 2	0.845 6	0.019 1	0.030 2	20.576 3	21.193
Mg-Cu _{-fit}				1.66	0.67	0.003 3	0.031 7	5.804 8	7.761 4
总平均预测偏差						0.026 8		14.023	
总平均拟和偏差						0.019 2		6.377 6	

除特殊注明外皆源自文献[8]. [P]由 Pauling 电负性估算得到. fit B_{ij} 和 B_{ji} 由拟合得到. Cu-Co 活度数据由画图得到.

由表2可见 MIVM 模型在预测二元液态合金体系中预测总平均标准偏差和相对偏差分别为:0.027, 14.02%, 拟合总平均偏差分别为:0.0192%, 6.38%.

2.2 三元液态合金体系

对于一个三元系,只需其3个二元系的3对6个 γ_i^∞ 和 γ_j^∞ 的实验数据,即可确定3对6个 B_{ij} 和 B_{ji} 进行预测.表3为计算三元系所需要的二元相关数据,它们由表2中数据经(2)式计算得来.将 MIVM 应用于 Ni-Mg-Cu, Ni-Al-Si 和 Ni-Cu-Co 系的热力学性质预测,预测结果如表4.

表3 二元液态合金中的参数和 在所需温度下的值

Tab.3 The values of B_{ij} and B_{ji} of the binary liquid alloys i, j at certain temperature

$i-j$	T/K	B_{ij}	B_{ji}	$B_{ij}^*_{-fit}$	$B_{ji}^*_{-fit}$
Mg-Cu	1 173	1.373 4	0.951 1	1.590 3	0.706
Mg-Ni	1 173	0.896 7	1.59	0.94	1.380 7
Cu-Ni	1 173	1.065 5	0.769 7	0.923 4	0.893 3
	1 873	1.040 5	0.848 8	0.951 9	0.931 8
Al-Ni	1 173	1.286 8	2.181	1.796 5	1.605 4
Al-Si	1 173	1.233	1.316 7	0.658	1.699 2
Ni-Si	1 173	4.366	0.025 7	4.57	0.043 3
Cu-Co	1 873	0.763	0.957	0.863	0.863
Ni-Co	1 873	0.987 9	0.984 6	0.765 6	1.203 8

表4 三元液态合金中,组元2的活度预测值和拟合值的平均相对偏差和标准偏差

Tab.4 The average relative errors and the standard errors of predicted and fitting values of activities of the second components in the ternary liquid alloys

组元 1-2-3	T/K	m	$\pm S_{2-pre}$	$S_{2-pre}^*/\%$	$\pm S_{2-fit}$	$S_{2-fit}^*/\%$
Ni-Mg-Cu ^[14]	1 173	18	0.013	7.607	0.011 1	6.547
Ni-Al-Si ^[15]	1 173	19	0.149	18.11	0.101	12.593
Ni-Cu-Co ^[16]	1 873	27	0.072 3	10.288	0.056 9	7.846
总平均偏差			0.078 1	12.0	0.073 2	9.0

体系实验值源自所注文献. Pre:预测值. fit:拟合值.

由表4,在 Ni-Mg-Cu 系中,用无限稀活度系数法计算所得的18组预测值与相应实验值比较的平均标准偏差和相对偏差分别为0.013和7.607%. Cu-Ni 系拟合得最小的标准偏差和相对偏差分别为0.011 1和6.547%. Mg-Cu 和 Mg-Ni 系拟合对该体系不好,在表2中,它们的预测值与实验值比较误差也较大,分别为20.6%和22.3%,拟合后误差为6.7%和5.3%,但在三元系中,预测的效果比拟合的好.

同理,在 Ni-Al-Si 系中,直接用无限稀活度系数法计算所得预测值与实验值比较,最大标准偏差和相对偏差分别为0.149和18.11%,对该三组二元系全部拟合得到最好的预测结果,分别为0.101和12.593%. 在 Ni-Cu-Co 系中三组二元系预测及拟合的效果与实验值比较均较好,三元系效果亦较好,所计算的预测数值与实验值比较偏差分别为0.072 3,10.288%,拟合后与实验值的最小偏差为0.056 9,7.846%. 可见,引起偏差的原因除与体系本身的特征有关外,还和该体系的相关二元系有很大的关系.此外,所选取的活度实验值;通过作图及 Pauling 电负性得到的无限稀活度系数及在 B 参数转换过程中等,都会引起误差.但总体来说预测效果较好,表明该模型在液态合金体系活度预测中具有良好的稳定性及可靠性.

3 结论

通过分子相互作用体积模型对 Ni-Mg-Cu, Ni-Al-Si 和 Ni-Cu-Co 液态合金及其相关二元系的组元活度进行预测及拟合,预测结果与实验值符合较好.预测及拟合的总平均相对偏差分别为:12.0%,9.0%,总

平均标准偏差分别为:0.078 1,0.073 2.结果表明:分子相互作用体积模型是两参数模型,对于多元液态合金体系,只需其子二元系的无限稀活度系数 γ_i^∞ 和 γ_j^∞ 的实验数据,便可确定 B_{ji} 和 B_{ij} ,预测该体系的热力学性质.

参考文献:

- [1] Yong Du, Narcis Clavaguera. Thermodynamic assessment of the Al - Ni system [J]. Journal of alloys compounds, 1996, 237: 20 ~ 32.
- [2] 陶东平. 分子相互作用体积模型的基本特征和应用[J]. 昆明理工大学学报:理工版, 2004, 29(4): 15 - 21.
- [3] D P Tao. A new model of thermodynamica of liquid mixtures and its application to liquid alloys[J]. Thermochem. Acta, 2000, 363: 105 - 113.
- [4] D P Tao. Prediction of the Coordination Numbers of Liquid Metals[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2005, 36A (12): 3495 - 3497
- [5] 杨宏孝. 天津大学无机化学教研室编. 三版. 无机化学[M]. 北京:高等教育出版社, 2002:146 - 147.
- [6] 陶东平. 液态合金和熔融炉渣的性质[M]. 昆明:云南科技出版社, 1997:314 - 315.
- [7] 高胜利, 陈三平, 谢刚. 化学元素周期表[M]. 北京:科学出版社. 2006.
- [8] Hultgren R, Dessi P D, Hawkins D T, et al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloy[M], ASM . Metals Park, OH, 1973.
- [9] Palumbo M, et al. Thermodynamic analysis of the stable and metastable Co - Cu and Co - Cu - Fe phase diagrams[J]. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2006, 30: 171 - 178.
- [10] Toshio Oishi, Yoichi Tobiyama, Kenii Tanabe, et al. Activities of Co - Ni and CoO - NiO solid solutions at 1273K[J]. J. Japan Inst. Metals. 1984, 48(5):549 - 553.
- [11] Jacobs M H G, Spencer P J. A critical thermodynamic evaluation of the system Mg - Ni [J]. Calphad, 1998, 2(4): 513 - 25.
- [12] Tatsuya Tokunaga, Kzumasa Nishio, Hiroshi Ohtani, et al. Thermodynamic assessment of the Ni - Si system by incorporating ab initio energetic calculations into the CALPHAD approach [J]. computer coupling of phase Diagrams and Thermochemistry. 2003, 27: 161 - 168.
- [13] Stukalo V A, Batalin G I, Kurach V P. Thermodynamic properties of nickel - silicon molten alloys [J]. Izv, Akad. Nauk. SSSR. Met., 1979, (6):81 - 4. (Russ).
- [14] Jacobs M H G, Spencer P J. Thermodynamic evaluations of the systems Al - Si - Zn and Cu - Mg - Ni[J]. Journal of alloys and compounds, 1995, 220: 15 - 18.
- [15] Bonnet M, Rogez J, Castant R. EMF investigation of Al - Si, Al - Fe - Si and Al - Ni - Si liquid alloys[J]. Thermochemica Acta, 1989, 155: 39 - 56.
- [16] Morachevskii A G, Tsymbulov LB. Thermodynamic Properties of Liquid Alloys of the System Nickel - Copper - Cobalt[J]. Journal of Applied chemistry, 2005, 78(1): 57 - 63. Translated from Zhurnal Prikladnoi Khimii, 2005, 78(1): 59 - 65.