

用活度相互作用系数描述多元体系热力学*

马中庭 J. Ohser D. Janke

(弗赖贝格矿业大学钢铁技术研究所, 德国弗赖贝格)

摘 要 基于 MacLaurin 级数推出了可用于同时计算熔体中溶质和溶剂活度系数的解析表达式, 其特点是保留了热力学的一致性, 且比传统的 Wagner ϵ 公式更精确. 另外, 在本文研究的体系内, 高阶活度相互作用系数对体系的热力学性质影响很小.

关键词 热力学, 活度, 模型

中图分类号 O645

THERMODYNAMIC DESCRIPTION OF MULTICOMPONENT SYSTEMS BY INTERACTION PARAMETERS

MA Zhongting, J. OHSER, D. JANKE

The Institute of Iron and Steel Technology, Freiberg University of Mining and Technology, Freiberg, Germany

Correspondent: MA Zhongting, Tel: 0 37 31/39-24 11, Fax: 0 37 31/39-24 16

Manuscript received 1997-07-07

ABSTRACT Novel analytical expressions for calculating activity coefficients of solvent and solutes are given in the present study which is based on the MacLaurin infinite series. These new expressions have thermodynamic consistency and more accuracy in comparison with traditional used Wagner's ϵ formalism. The another advantage of this treatment is found in a rather small influence of the higher order interaction parameters upon the properties of the studied systems.

KEY WORDS thermodynamics, activity, model

用 MacLaurin 级数表述的活度相互作用系数式被广泛的用于表述稀溶液特别是金属稀溶液的热力学性质. 然而, 由于精度的要求, 几乎不可能用试验的方法来确定高于二阶活度相互作用系数. 至今, 高浓度溶液中溶剂的活度系数还是用一阶活度相互作用系数来计算 (即用最简单的截断式 MacLaurin 级数). 任何截断式 MacLaurin 级数都要降低多元体系中溶剂活度系数表达式的精度^[1-4], 并且这种截断导致的热力学不一致性在高浓度区域内会引起较大的误差. 鉴于此, 人们一直努力想建立一种方法使其能够延伸到高浓度区域.

Darken^[1,5] 早在 60 年代就提出了满足热力学一致性的二次型公式, 但是, 该式未得到普遍应用. 其主要原因是: (1) 广泛建立的热力学试验数据均表述成相互作用系数; (2) Darken 二次型公式对强相互作用的三元和多元体系的适用性需要进一步的论证. 基于类化学模型的三元和多元稀溶液体系的热力学表述式首次由 Lupis^[6] 通过繁琐的数学过程推导出来, 且与 Darken

* European Coal and Steel Community (ECSC) 资助项目 7210.CC/115 及弗赖贝格矿业大学钢铁技术研究所资助项目

收稿日期: 1997-07-07

的二次型公式很相似. 最近, Pelton 和 Bale^[3,7] 提出了统一相互作用系数公式, 该式可以满足热力学一致性, 其表达式在形式上是在传统的 Wagner ϵ 公式中增加一项溶质活度系数的自然对数, 即 $\ln \gamma_{\text{solvent}}$. $\ln \gamma_i$ (i 为溶剂) 和 $\ln \gamma_{\text{solvent}}$ 的表达式是基于如下假设得到的, 即在恒定温度下多元体系的积分摩尔超额 Gibbs 自由能可以表示成一般的 Margules- 摩尔分数浓度多项式^[7]. Srikanth 和 Jacob^[4] 通过解 Gibbs-Duhem 方程式推导出与文献 [3, 7] 同样的 $\ln \gamma_{\text{solvent}}$ 表述式, 他们指出, $\ln \gamma_{\text{solvent}}$ 的计算式仅对稀溶液成立, 他们还进一步证实在高浓度区域内非精确的截断式 MacLaurin 系数或许可以沿着等浓度途径积分而精度没有很大损失. 但是, 依据浓度途径的积分通常认为要减少成分自由度并且其中蕴含着热力学不一致性, Hajra 和 Frohberg^[8,9] 提出了合适的相互作用系数式用于表述三元体系溶质热力学性质. 这些表述式是通过 MacLaurin 无穷级数以及对应边界条件的积分而得到的. 然而, 他们并未给出计算 $\ln \gamma_i$ 的公式.

本文提出了一种描述多元体系的热力学性质的新方法, 此方法保留了热力学一致性和与积分途径无关的特点. 本文还进一步对比了以下体系的计算结果 (用本文提出的方法和其它方法) 和试验结果: 1873 K 下 Ni-Fe-Cr, 1823 K 下 Fe-j-C_{sat} (j =Al, Cr, Mn, Ni) 和 1873 K 下 Fe-Ni-Ca 及 Fe-Mg-O.

1 公式的建立

本文作者采用了 Hajra 和 Frohberg^[9] 提出的方法来描述一个具有 m 组分 (即 1-2-...- i -...- m) 的体系. 设 x_k 为 k 组分的摩尔分数 ($k=1, 2, 3, \dots, m$). 这种方法的实质是用 MacLaurin 无穷级数来表述体系的积分函数性质. 此无穷级数服从以下总体及对应的边界条件: (a) 总体条件: 对于 m 组分的体系, 当 $x_1 \rightarrow 1, x_j \rightarrow 0$ ($j=2, 3, \dots, m$), 则 $\Delta^E G \rightarrow 0$; (b) 边界条件: 对于边缘的 $m-1$ 组分体系, 当 $x_i \rightarrow 1, x_j \rightarrow 0$ ($i \neq 1$ 且 $j=2, 3, \dots, i-1, i+1, \dots, m$), 则 $\Delta^E G \rightarrow 0$.

多元体系的超额 Gibbs 自由能可表示为

$$\Delta^E G = (\Delta^E G)_{x_1 \rightarrow 1} + \sum_{i=2}^m \sum_{n_1=1}^{\infty} \frac{1}{n_1!} \left(\frac{\partial^{n_1} \Delta^E G}{\partial x_i^{n_1}} \right)_{x_1 \rightarrow 1} x_i^{n_1} + \sum_{i=2}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \frac{1}{n_1! n_2!} \left(\frac{\partial^{n_1+n_2} \Delta^E G}{\partial x_i^{n_1} \partial x_j^{n_2}} \right)_{x_1 \rightarrow 1} x_i^{n_1} x_j^{n_2} + \dots \quad (1)$$

代入如上所述的边界条件, 可得

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n \Delta^E G}{\partial x_j^n} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = 0 \quad (2)$$

把式 (2) 代入式 (1) 得到

$$\Delta^E G = - \sum_{j=2}^m \sum_{n_1=1}^{\infty} (1 - x_j^{n_1}) \left(\frac{\partial^{n_1} \Delta^E G}{\partial x_j^{n_1}} \right)_{x_1 \rightarrow 1} + \sum_{i=2}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \frac{1}{n_1! n_2!} \times \left(\frac{\partial^{n_1+n_2} \Delta^E G}{\partial x_i^{n_1} \partial x_j^{n_2}} \right)_{x_1 \rightarrow 1} x_i^{n_1} x_j^{n_2} + \dots$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{j=2}^m x_j(1-x_j) \left\{ \left(\frac{\partial \Delta^E G}{\partial x_j} \right)_{x_1 \rightarrow 1} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[x_j^n \sum_{k=1}^{n+1} \frac{1}{k!} \left(\frac{\partial^k \Delta^E G}{\partial x_j^k} \right)_{x_1 \rightarrow 1} \right] \right\} + \\
&\quad \sum_{i=2}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \frac{1}{n_1! n_2!} \left(\frac{\partial^{n_1+n_2} \Delta^E G}{\partial x_i^{n_1} \partial x_j^{n_2}} \right)_{x_1 \rightarrow 1} x_i^{n_1} x_j^{n_2} + \dots
\end{aligned} \quad (3)$$

附录中给出了需代入的活度相互作用系数的定义。

如果以下各项被忽略则偏摩尔超额 Gibbs 自由能可写为式 (4):

- (a) 高于二阶的活度相互作用系数;
- (b) $\left(\frac{\partial^{n_1+n_2+n_3} \Delta^E G}{\partial x_i^{n_1} \partial x_j^{n_2} \partial x_k^{n_3}} \right)_{x_1 \rightarrow 1}$ 和类似具有更多组分的微分式;
- (c) $\left(\frac{\partial^{n_1+n_2} \Delta^E G}{\partial x_i^{n_1} \partial x_j^{n_2}} \right)_{x_1 \rightarrow 1}$, 其中 $n_1 \geq 3$ 且 $n_2 \geq 3$.

以上各项的忽略基于以下两种原因: (1) 至今尚无高阶活度相互作用系数的报道, 二阶活度相互作用系数报道的极少, 其可靠性亦需进一步论证; (2) 高温试验技术难以达到高精度。

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta^E G}{RT} &= \sum_{j=2}^m (1-x_j)x_j \left[\ln \gamma_j^\circ \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} x_j^n \right) + \sum_{n=1}^{\infty} \epsilon_j^n \left(1 - \frac{1}{n+1} \right) x_j^n \right] + \\
&\quad \sum_{j=2}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m x_j x_k \left(\epsilon_j^k + \epsilon_j^k \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x_k^n}{n+1} + \epsilon_j^k \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x_j^n}{n+1} \right) + \\
&\quad \sum_{j=2}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m \frac{\epsilon_j^k}{2} x_j^2 x_k^2 \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} (x_j^n + x_k^n) \right]
\end{aligned} \quad (4)$$

利用级数函数, 上式可写成

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta^E G}{RT} &= \sum_{j=2}^m x_j(1-x_j) \left[\frac{1}{1-x_j} \ln \gamma_j^\circ + \epsilon_j^j \left(\frac{1}{1-x_j} + \frac{\ln(1-x_j)}{x_j} \right) \right] - \\
&\quad \sum_{j=2}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m x_j x_k \epsilon_j^k \left[1 + \frac{\ln(1-x_j)}{x_j} + \frac{\ln(1-x_k)}{x_k} \right] + \\
&\quad \frac{1}{2} \sum_{j=2}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m \epsilon_j^k x_j^2 x_k^2 \left[\frac{1}{1-x_j} + \frac{1}{1-x_k} - 1 \right]
\end{aligned} \quad (5)$$

组分 i 的超额自由能可表示为

$$\frac{\Delta^E G_i}{RT} = \frac{\Delta^E G}{RT} + \frac{1}{RT} \sum_{j=2}^m (\delta_{ij} - x_j) \frac{\partial \Delta^E G}{\partial x_j} \quad (6)$$

式中, δ_{ij} 为 Kronecker 参数。即当 $i=j$ 时, $\delta_{ij}=1$; 当 $i \neq j$ 时, $\delta_{ij}=0$ 。

依据式 (6) 和 $\ln \gamma_i = \Delta^E G_i / RT$, 溶质的活度系数可由式 (5) 推出。

$$\ln \gamma_1 = \frac{\Delta^E G}{RT} - \frac{1}{RT} \sum_{i=2}^m x_i \frac{\partial \Delta^E G}{\partial x_i}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{i=2}^m \varepsilon_i^i \left[x_i + \ln(1-x_i) \right] - \sum_{j=2}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m \varepsilon_j^k x_j x_k \left[1 + \frac{\ln(1-x_j)}{x_j} + \frac{\ln(1-x_k)}{x_k} \right] + \\
&\quad \sum_{i=2}^m \sum_{\substack{k=2 \\ (k \neq i)}}^m \varepsilon_i^k x_i x_k \left[1 + \frac{\ln(1-x_k)}{x_k} - \frac{1}{1-x_i} \right] + \\
&\quad \frac{1}{2} \sum_{j=2}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m \varepsilon_j^k x_j^2 x_k^2 \left(\frac{1}{1-x_j} + \frac{1}{1-x_k} - 1 \right) - \\
&\quad \sum_{i=2}^m \sum_{\substack{k=2 \\ (k \neq i)}}^m \varepsilon_i^k x_i^2 x_k^2 \left[\frac{1}{1-x_i} + \frac{1}{1-x_k} + \frac{x_i}{2(1-x_i)^2} - 1 \right]
\end{aligned} \tag{7}$$

如组分是溶剂, 则

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_i &= \ln \gamma_1 + \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta^E G}{\partial x_i} \\
&= \ln \gamma_1 + \ln \gamma_i^0 - \varepsilon_i^i \ln(1-x_i) - \sum_{\substack{k=2 \\ (k \neq i)}}^m \varepsilon_i^k x_k \left[1 + \frac{\ln(1-x_k)}{x_k} - \frac{1}{1-x_i} \right] + \\
&\quad \sum_{\substack{k=2 \\ (k \neq i)}}^m \varepsilon_i^k x_k^2 x_i \left[\frac{1}{1-x_i} + \frac{1}{1-x_k} + \frac{x_i}{2(1-x_i)^2} - 1 \right]
\end{aligned} \tag{8}$$

式(7, 8)分别表示了多元体系中用一阶活度相互作用系数和摩尔分数描述的溶质和溶剂的活度系数. 这些描述满足了热力学一致性方程, 即 Gibbs-Duhem 方程, 与传统的 Wagner ε 公式相比, 本文的描述更加精确. 尽管这些描述在形式上较复杂, 但用计算机计算是很方便的.

式(7, 8)应用于三元体系可以得到

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_1 &= \varepsilon_2^2 \left[x_2 + \ln(1-x_2) \right] + \varepsilon_3^3 \left[x_3 + \ln(1-x_3) \right] + \varepsilon_2^3 x_2 x_3 \left(1 - \frac{1}{1-x_2} - \frac{1}{1-x_3} \right) - \\
&\quad \frac{\varepsilon_2^3}{2} x_2^2 x_3^2 \left(\frac{3}{1-x_2} + \frac{3}{1-x_3} + \frac{x_2}{(1-x_2)^2} + \frac{x_3}{(1-x_3)^2} - 3 \right)
\end{aligned} \tag{9}$$

和

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_i &= \ln \gamma_1 + \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta^E G}{\partial x_i} \\
&= \ln \gamma_1 + \ln \gamma_i^0 - \varepsilon_i^i \ln(1-x_i) - \varepsilon_i^k x_k \left[1 + \frac{\ln(1-x_k)}{x_k} - \frac{1}{1-x_i} \right] + \\
&\quad \varepsilon_i^k x_k^2 x_i \left[\frac{1}{1-x_i} + \frac{1}{1-x_k} + \frac{x_i}{2(1-x_i)^2} - 1 \right]
\end{aligned} \tag{10}$$

式中, $i, k=2, 3$ 且 $k \neq i$. 即当 $k=2$ 时, $i=3$; 当 $k=3$ 时, $i=2$.

2 举例与讨论

采用本文提出的方法和其它方法计算已进行过深入研究的 Ni-Fe-Cr 三元体系及其它体系, 并将计算结果与试验结果进行对比.

2.1 Ni-Fe-Cr 体系

图 1 给出了 1873 K 下溶质和溶剂的活度系数的计算结果与试验结果的对比. 本文采用如下方法进行计算: (1) Wagner-Lupis-Elliott ε 公式^[6]; (2) Bale-Pelton 方法^[3,7]; (3)

Srikanth–Jacob 沿等浓度途径的积分^[4]; (4) Hajra–Frohberg 方法^[8,9]. 各种计算方法均采用由 Gilby 等^[10] 用试验方法测定的一阶活度相互作用系数 ($\epsilon_{Fe}^{Fe}=1.92$, $\epsilon_{Cr}^{Cr}=1.85$, $\epsilon_{Cr}^{Fe}=2.19$), 及极稀溶液中溶剂的活度系数 ($\gamma_{Fe}^{\circ}=0.40$, $\gamma_{Cr}^{\circ}=0.46$).

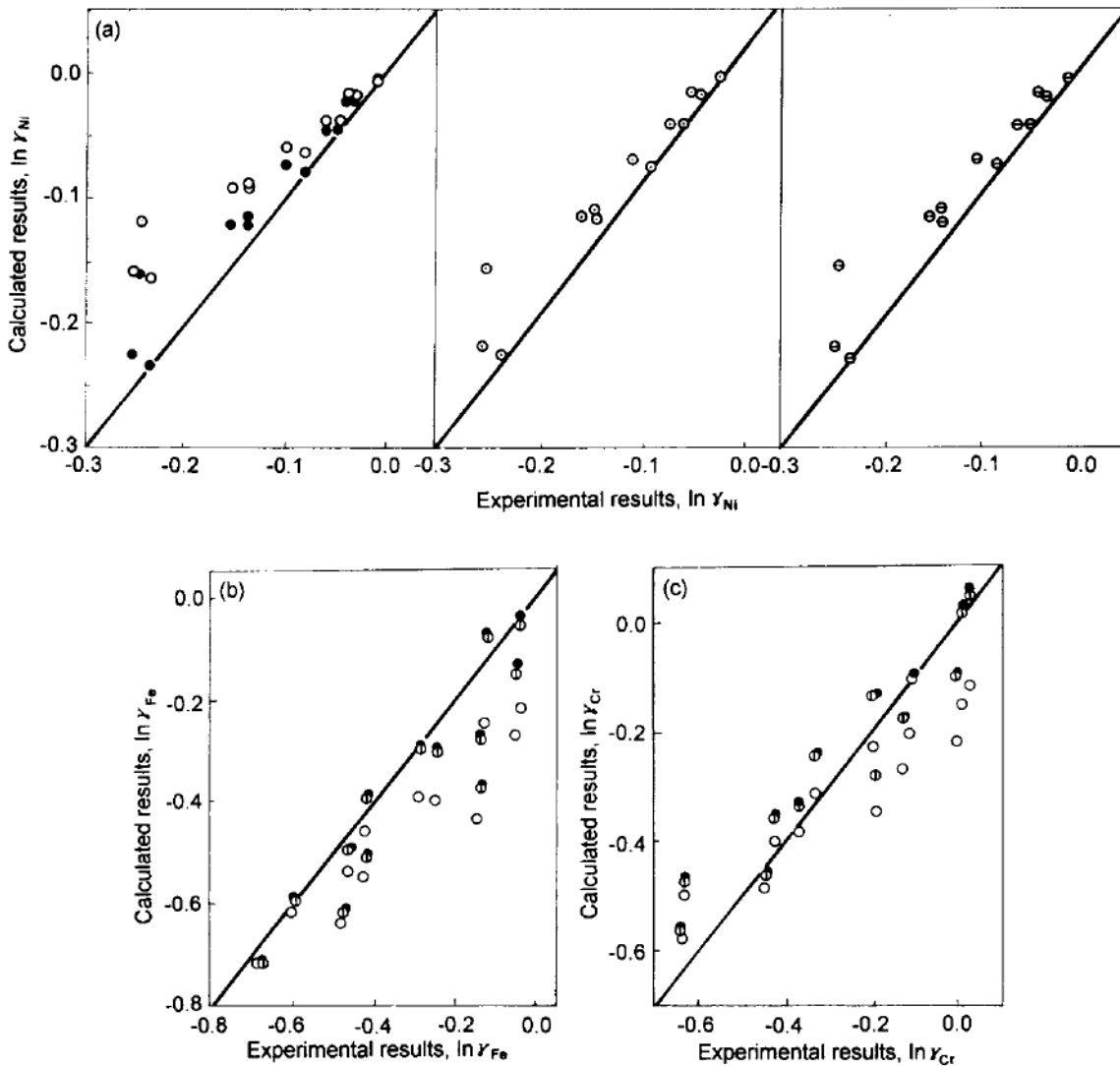


图 1 1873 K 下 Ni–Fe–Cr 熔体的试验结果与计算结果的对比

Fig.1 Comparison of calculated with experimental results for Ni–Fe–Cr melts at 1873 K, the activity coefficient of solvent Ni (a) is calculated by the methods of Bale and Pelton^[3,7] (○), Srikanth and Jacob^[4] (◻), Hajra and Froberg^[8,9] (○) and the present study (●). The activity coefficients of solutes Fe (b) and Cr (c) are calculated by the methods of Wagner–Lupis–Elliott^[6] (◻), Bale and Pelton^[3,7] (○) and the present study (●)

Wagner–Lupis–Elliott ϵ 公式广泛应用于多元体系稀溶液. 但在高浓度区域, 该式不具有热力学一致性且不能计算溶质的热力学性质. 为获得热力学一致性, Pelton 和 Bale^[3,7] 提出了所谓的“统一相互作用系数式”, 该式在形式上为简单的在 Wagner ϵ 公式 $\ln \gamma_i$ (i 为溶剂) 项中增加一项 $\ln \gamma_{\text{solvent}}$. 同时, $\ln \gamma_{\text{solvent}}$ 可通过解 Gibbs–Duhem 方程得到

$$\ln \gamma_{\text{solvent}} = -\frac{1}{2} \sum_{j=2}^m \sum_{k=2}^m \epsilon_j^k x_j x_k$$

该式只基于一阶活度相互作用系数. Srikanth 和 Jacob^[4] 提出, 溶剂截断式 MacLaurin 级数在高浓度区域是不精确的. 因此, 由 Gibbs-Duhem 方程积分得到溶质活度系数与积分途径有关. 这种沿等浓度途径积分并不一定在很大程度上失去其精度. Hajra 和 Froberg^[8,9] 近年发展了一种通过修改 MacLaurin 无穷级数来表述三元体系中溶质热力学性质的方法. 由于该方法表达式中最后一项的多变性, 很难将其结果推广至多元体系. 本文提出的方法用于描述多元体系的热力学性质, 相对于高温试验具有足够的精度. 从图 1 可以明显看出, 用本文提出的具有热力学一致性的计算公式可有效地用于表述多元体系的热力学性质, 并且对本研究体系来说本文提出的方法具有高阶活度相互作用系数对体系热力学性质影响很小的特点.

2.2 Fe-Ni-Ca 体系

Köhler 等^[11] 报道了 1873 K 下 Ca 在 Fe-Ni-Ca 熔体中的溶解度, 根据其试验结果及文献结果: $\ln \gamma_{\text{Ca}}^{\circ} = 7.56^{[11]}$, $\epsilon_{\text{Ca}}^{\text{Ni}} = -10.5^{[11]}$, $\epsilon_{\text{Ca}}^{\text{Ca}} = -0.048^{[12]}$, $\epsilon_{\text{Ni}}^{\text{Ni}} = 0.118^{[12]}$ 和 $\gamma_{\text{Ni}}^{\circ} = 0.66^{[12]}$.

用本文方法及 Wagner ϵ 公式计算了溶剂 Ca, Ni 和溶质 Fe 的活度 (表 1). 计算结果表明, 在 Ni 的质量分数 (%) 为 0—12 时 Ca 的活度保持恒定; 当 Ni 的质量分数继续增大则 Ca 的活度呈下降趋势. 这种偏离在 Köhler 等^[11] 的文章中也得到证实并进行了讨论. 用本文的方法计算出的 Ni 的活度几乎与 Wagner ϵ 公式计算的结果一样. 此外, 本方法同时给出了溶质 Fe 的活度.

表 1 1873 K 下 Ca 在 Fe-Ni 熔体中的溶解度及活度计算结果

Table 1 Solubilities of Ca in Fe-Ni melts and calculated activities at 1873 K

[%Ni]	[%Ca]	$a_{\text{Fe}}^{1)}$	$a_{\text{Ca}}^{1)}$	$a_{\text{Ni}}^{1)}$	$a_{\text{Ca}}^{2)}$	$a_{\text{Ni}}^{2)}$
6.00	0.0563	0.94	0.81	0.04	0.83	0.04
7.47	0.0563	0.93	0.69	0.05	0.71	0.05
11.33	0.1000	0.89	0.81	0.07	0.86	0.07
12.00	0.1080	0.88	0.81	0.08	0.87	0.08
15.67	0.1400	0.85	0.68	0.10	0.78	0.10
20.67	0.1560	0.80	0.41	0.13	0.52	0.13
28.80	0.3690	0.73	0.33	0.18	0.54	0.18
34.87	0.6000	0.68	0.22	0.21	0.47	0.21
38.47	0.7390	0.65	0.15	0.23	0.40	0.23

1) based on the present formalism, 2) based on Wagner's formalism

2.3 Fe-C-j 体系

Neumann 和 Schenck^[13] 报道了 1823 K 下碳在熔体中的溶解度, 表 2 列出他们的一些试验结果及有关的热力学参数. 1823 K 下取 e_{C}^{C} 的平均结果 (0.19) 用于各种计算. 计算结果表明, a_{C} 几乎保持为 1 (见表 3). 这些计算结果表明, 溶解在 Fe-C-j 体系的碳与石墨达到了平衡.

2.4 Fe-Mg-O 体系

最近, Han 等^[21] 报道了 1823, 1873 和 1923 K 下 Fe-Mg-O 熔体的试验结果, 表 4 摘录了 1873 K 下的试验结果. Fe-Mg-O 体系中的 MgO 平衡溶解度和平衡常数可表示为

$$-\lg K'_{\text{MgO}} = -\lg K_{\text{MgO}} + \lg f_{\text{Mg}} + \lg f_{\text{O}} \quad (11)$$

表 2 1823 K 下 C 在 Fe-j 熔体中的溶解度及对应的热力学参数

Table 2 Solubilities of C in Fe-j melts and corresponding thermodynamic parameters at 1823 K

<i>j</i>	$m^{[13]}$	Valid range, <[% <i>j</i>]	$\epsilon_C^j[14]$	$\epsilon_j^{[12]}$	e_C^C	γ_C^0
Al	-0.220	2.0	7.75	0.0044	358/ <i>T</i>	0.20 ^[15]
Cr	0.063	9.0	-4.39	0	246/ <i>T</i> +0.008	0.14 ^[16]
Mn	0.027	25.0	-2.16	0	158/ <i>T</i> +0.058	0.15 ^[17]
Ni	-0.053	8.0	3.21	0		0.20 ^[18]
						0.25 ^[19]

Note: $m[\%j] = [\%C]_{\text{sat}} - [\%C]_{\text{sat}}'$ where $[\%C]_{\text{sat}}$ and $[\%C]_{\text{sat}}'$ are the solubilities of C in Fe-j melts and pure liquid Fe, respectively. ϵ_i^j and e_i^j are first-order Raoultian activity interaction parameters of *j* upon *i* on mole fraction basis and Henrian activity interaction parameters on mass fraction basis, respectively. γ_i^0 represents Raoultian activity coefficient of solute *i* in infinite dilute solution with respect to pure substance

代入活度相互作用系数, 式 (11) 可写为

$$-\lg K'_{\text{MgO}} = -\lg K_{\text{MgO}} + (e_{\text{Mg}}^{\text{Mg}} + e_{\text{O}}^{\text{Mg}})[\% \text{Mg}] + (e_{\text{Mg}}^{\text{O}} + e_{\text{O}}^{\text{O}})[\% \text{O}] \quad (12)$$

式中, [%Mg] 和 [%O] 分别为 Mg 和 O 的质量分数, 下同。

由 Han 等建议的数据处理方法忽略了 Mg 对 Mg 以及 O 对 O 的活度相互作用系数的影响, 似无合适理由. 本文重新直接用式 (12) 处理他们的试验数据, 得

$$-\lg K'_{\text{MgO}} = 6.05 - 138.30[\% \text{Mg}] - 132.46[\% \text{O}] \quad (13)$$

其结果见图 2. 面 ABCA 表示了回归结果, 即式 (13). 在 1873 K 下 O 对 O 的相互作用系数为 $-0.17^{[12]}$, 由此值及式 (12, 13) 得到: $e_{\text{Mg}}^{\text{O}} = -132.29$, $e_{\text{O}}^{\text{Mg}} = -87.10$, $e_{\text{Mg}}^{\text{Mg}} = -51.20$ 和 $K_{\text{MgO}} = 8.91 \times 10^{-7}$.

由 Han 等报道的 K_{MgO} 值为 9.33×10^{-7} , 与本文处理的结果一致. 但是, Han 等报道的 Mg 对 O 的相互作用系数与本处理方法的结果有很大差别.

K_{MgO} 也可以通过被研究体系中 Mg 和 O 的 Henry 活度计算出来. Mg 和 O 的活度可由本文提出的方法及 Wagner ϵ 公式计算. 值得一提的是以纯物质为标准态的组分 *i* 的活度系数 γ_i 可通过下式转化成以 Henry 1%(质量分数) 为标准的活度系数 f_i :

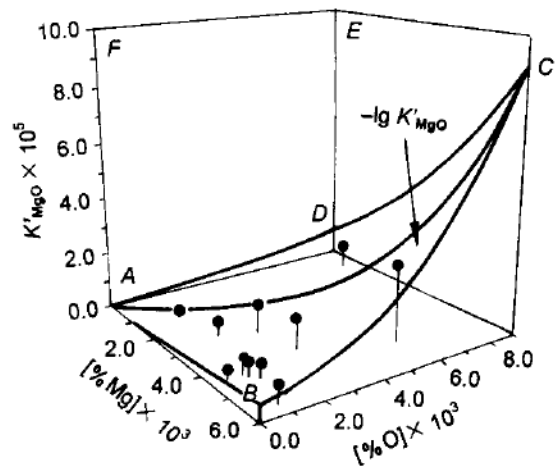


图 2 1873 K 下铁熔体中 Mg-O 的平衡
Fig.2 Mg-O equilibrium in molten iron at 1873 K, the curves AD and CD are the intersections of plane ABCA with vertical axial plane F and vertical plane E, respectively

表 3 1823 K 下 C 在 Fe-*j* 熔体中的溶解度及活度计算结果
 Table 3 Solubilities of C in Fe-*j* melts and calculated activities at 1823 K

<i>j</i>	[% <i>j</i>]	[%C] _{sat} ¹⁾	a_{Fe} ²⁾	a_{C} ²⁾	a_{C} ³⁾
Al	0.1	5.261	0.62	1.01	1.01
	0.5	5.174	0.61	1.01	1.01
	0.7	5.129	0.61	1.00	1.00
	1.1	5.042	0.60	1.00	1.00
	1.5	4.953	0.60	1.00	1.00
	1.9	4.865	0.59	1.00	1.00
Cr	1.0	5.346	0.61	1.00	1.00
	1.5	5.378	0.61	0.99	0.99
	2.0	5.410	0.61	0.98	0.99
	2.5	5.441	0.61	0.98	0.98
	3.5	5.504	0.60	0.97	0.97
	4.5	5.567	0.60	0.96	0.96
	6.0	5.661	0.59	0.94	0.94
	7.0	5.725	0.59	0.93	0.93
Mn	0.1	5.286	0.62	1.01	1.01
	1.9	5.335	0.61	1.00	1.00
	3.0	5.365	0.60	0.99	0.99
	5.0	5.418	0.59	0.98	0.98
	7.0	5.472	0.58	0.97	0.97
	10.0	5.554	0.56	0.95	0.96
	15.0	5.688	0.54	0.92	0.94
	20.0	5.824	0.52	0.89	0.91
	25.0	5.958	0.50	0.86	0.89
Ni	1.0	5.231	0.61	1.01	1.01
	2.0	5.178	0.60	1.01	1.01
	3.0	5.125	0.60	1.01	1.01
	4.0	5.071	0.59	1.01	1.01
	6.0	4.965	0.58	1.01	1.01
	8.0	4.859	0.57	1.02	1.01

1) $[\%C]_{\text{sat}} = [\%C]_{\text{sat}}' + m[\%j]$ and $[\%C]_{\text{sat}}' = 1.30 + 2.57 \times 10^{-3} T (\text{°C})^{[13]}$,

2) and 3) refer to the calculation based on the present and Wagner's formalism, respectively

$$\gamma_i = \gamma_i^\circ f_i \left(\frac{M_1}{M_1 - M_i + 100M_i} \cdot \frac{[\%i]}{x_i} \right)$$

其中, M_i 是元素 i 的原子量, $[\%i]$ 和 x_i 分别表示组分 i 的质量分数和摩尔分数.

设 $a_{\text{MgO}}=1$ (这一假设是合理的) 则 $K_{\text{MgO}}=h_{\text{O}} \cdot h_{\text{Mg}}$. 表 4 给出 Mg 和 O 的 Henry 活度及 K_{MgO} 的计算结果. 此结果表明, 用 Wagner ϵ 公式计算的 K_{MgO} 值及用本文提出的方法计算所得结果与回归结果均一致. 用本文提出的方法计算出 Mg 和 O 的活度与用 Wagner ϵ 公式计算的结果在误差范围内无差异. 本方法计算出的溶质 Fe 的活度为 1, 与实际情况一致. 此结果表明, 本文提出的方法同样可以应用于强相互作用的体系.

表 4 1873 K 下 Fe 熔体中 Mg-O 平衡的试验和计算结果

Table 4 Experimental and calculated results for the Mg-O equilibrium in molten iron at 1873 K

[%Mg]	[%O]	Henrian activity				$\gamma_{\text{Fe}}^{2)}$	Equilibrium constant, K_{MgO}	
		$h_{\text{Mg}}^{1)}$	$h_{\text{O}}^{1)}$	$h_{\text{Mg}}^{2)}$	$h_{\text{O}}^{2)}$		$K'_{\text{MgO}} \times 10^7$ 1)	$K_{\text{MgO}} \times 10^7$ 2)
0.0043	0.0006	0.00216	0.00025	0.00219	0.00026	1.00	5.40	5.69
0.0026	0.0018	0.00111	0.00107	0.00112	0.00110	1.00	11.88	12.32
0.0013	0.0015	0.00071	0.00116	0.00072	0.00118	1.00	8.24	8.50
0.0048	0.0012	0.00189	0.00046	0.00192	0.00047	1.00	8.69	9.02
0.0043	0.0011	0.00185	0.00046	0.00188	0.00048	1.00	8.51	9.02
0.0056	0.0010	0.00213	0.00033	0.00216	0.00033	1.00	7.03	7.13
0.0052	0.0055	0.00053	0.00193	0.00054	0.00199	1.00	10.23	10.75
0.0028	0.0030	0.00081	0.00171	0.00082	0.00175	1.00	13.85	14.35
0.0042	0.0030	0.00103	0.00129	0.00104	0.00132	1.00	13.29	13.73
0.0045	0.0011	0.00189	0.00045	0.00192	0.00046	1.00	8.51	8.83
0.0013	0.0080	0.00010	0.00614	0.00010	0.00630	1.00	6.14	6.30

1) calculation based on Wagner's formalism, 2) calculation based on the present formalism

3 结 论

式 (7, 8) 既适于表述多元体系稀浓度区域内溶质和溶剂的热力学性质又适于表述高浓度区域内溶质和溶剂的热力学性质, 并且此方程具有热力学一致性.

对比试验结果和计算结果可以发现, 本文提出的用于计算多元体系偏摩尔性质的方法应用广泛, 且此方法与成分途径无关. 计算结果进一步表明, 本文提出的方法在所研究的体系中高阶活度相互作用系数对组元热力学性质影响很小.

作者对 European Coal and Steel Community (ECSC) 为本课题提供的经济资助表示衷心的感谢, 第一作者马中庭对弗赖贝格矿业大学钢铁技术研究所提供的经济资助表示感谢.

参 考 文 献

- 1 Darken L S. *Trans Metall Soc AIME*, 1967; 239: 80
- 2 Schuhmann R Jr. *Metall Trans*, 1985; 16B: 807
- 3 Pelton A D, Bale C W. *Metall Trans*, 1986; 17A: 1211
- 4 Srikanth S, Jacob K T. *Metall Trans*, 1988; 19B: 269
- 5 Darken L S. *Trans Metall Soc AIME*, 1967; 239: 90
- 6 Lupis C H P, Elliott J F. *Acta Metall*, 1966; 14: 1029
- 7 Bale C W, Pelton A D. *Metall Trans*, 1990; 21A: 1997
- 8 Hajra J P, Frohberg M G. *Metall Trans*, 1992; 23B: 23
- 9 Hajra J P, Frohberg M G. *Steel Res*, 1989; 60: 479
- 10 Gilby S W, St Pierre G R. *Trans Metall Soc AIME*, 1969; 245: 1749
- 11 Köhler M, Engell H-J, Janke D. *Steel Res*, 1985; 56: 419
- 12 The Japan Society for the Promotion of Science and the 19th Committee on Steelmaking revised ed., *Steelmaking Data Sourcebook*. Gordon and Breach Science Publishers, 1988
- 13 Neumann F, Schenck H. *Arch Eisenhüttenwes*, 1959; 30: 477
- 14 Kunze J. *Nitrogen and Carbon in Iron and Steel, Thermodynamics*. Berlin: Akademie-Verlag, 1990: 160
- 15 Chipman J. *Jpn Iron Steel Inst*, 1955; 181: 97
- 16 上田 阳, 藤村侯夫, 盛 利贞. 铁と钢, 1975; 61: 2962
(Ueda A, Fujimura K, Mori T. *Tetsu Hagané*, 1975; 61: 2962)
- 17 Chipman J. *Metall Trans*, 1970; 1: 2163
- 18 盛 利贞, 藤村侯夫, 岡岛弘明, 山内昭男. 铁と钢, 1968; 54: 321
(Mori T, Fujimura K, Okajima H, Yamauchi A. *Tetsu Hagané*, 1968; 54: 321)
- 19 Burylev B I. *Izv VUZOV Cher Met*, 1961; 10: 5
- 20 Turkdogan E T. *Fundamentals of Steelmaking*. The Institute of Metals, 1996: 95
- 21 Han Qiyong, Zhou Debi, Xiang Changxian. *Steel Res*, 1997; 68: 9

附 录 A

以下诸式给出超额 Gibbs 自由能与活度相互作用系数之间的关系

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial^3 \Delta G^{xs}}{\partial x_j^3} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = \epsilon_j^j + 2\rho_j^j \quad (\text{A1})$$

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial^n \Delta G^{xs}}{\partial x_j^n} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = (n-2) \left(\frac{\partial^{n-1} \Delta G^{xs}}{\partial x_j^{n-1}} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = J_{j,j}^{(n-1)}, \quad n > 3 \quad (\text{A2})$$

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial^3 \Delta G^{xs}}{\partial x_k^2 \partial x_j} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = \epsilon_k^j + \rho_k^{j,k} \quad (\text{A3})$$

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial^n \Delta G^{xs}}{\partial x_k^{n-1} \partial x_j} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = (n-2) \left(\frac{\partial^{n-1} \Delta G^{xs}}{\partial x_k^{n-2} \partial x_j} \right)_{x_1 \rightarrow 1} + J_{j,k}^{(n-1)}, \quad n > 3 \quad (\text{A4})$$

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial^{n_1+n_2} \Delta G^{xs}}{\partial x_j^{n_1} \partial x_k^{n_2}} \right)_{x_1 \rightarrow 1} = (n_1+n_2-2) \left(\frac{\partial^{n_1+n_2-1} \Delta G^{xs}}{\partial x_j^{n_1-1} \partial x_k^{n_2}} \right)_{x_1 \rightarrow 1} + J_{j,k}^{(n_1+n_2-1)}, \quad n_1 > 3, n_2 > 3 \quad (\text{A5})$$

其中, ϵ 和 ρ 分别表示一阶和二阶活度相互作用系数, 其上下角标的定义与 Lupis 和 Elliott^[6] 定义的一致; J 为高阶活度相互作用系数.