

熔盐-液体金属相互溶解度的规律性*

刘刚 陈瑞亮 李重河 陈念贻

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

摘要 应用原子参数(阴阳离子半径, 价电子数, 表征金属元素价电子云密度的 $n_{ws}^{1/3}$ 参数)-人工神经网络方法研究了熔盐-液体金属系的互溶度, 会溶温度及偏晶点成分的规律. 研究结果表明, 金属元素的 $n_{ws}^{1/3}$ 愈大, 熔盐在液体金属中溶解度愈小. 训练后的神经网络可以预报熔盐-液体金属系的会溶温度和偏晶点成分. 预报值和实测值相当符合.

关键词 熔盐-液体金属系, 溶解度, 原子参数-人工神经网络方法

在以前的工作中, 曾用原子参数-人工神经网络方法总结熔盐相图^[1]和合金相图的规律^[2,3], 并用于相图若干特征的计算机预报. 本文将这一方法扩大应用于熔盐-液体金属系. 熔盐-液体金属系一般为液相分层、有限互溶的偏晶体系(Monotectic system), 在靠金属一侧体系中化学键以金属键为主, 靠熔盐一侧则以离子键为主. 因此, 须同时采用能表征金属键和离子键的原子参数, 才能总结这类体系的规律.

1 熔盐-液体金属互溶的推动力和阻力

文献[4]用量子化学计算了 Li^+ 和 Li 原子的相互作用, 证明 Li 原子的价电子向 Li^+ 离子的空轨道离域. 由此产生的“离域能”(Delocalization energy) 是互溶的推动力. 因此, 碱金属溶入碱金属卤化物熔盐中时, 部分 M^+ 和 M 原子形成因价电子离域造成的 M_n^+ 离子. 这些原子簇离子半径较大, 使静电势能减少, 形成溶解的阻力.

当碱金属卤化物熔盐溶入液态碱金属时, 因溶解后卤素离子进入金属相, 卤素离子不可能与金属相中的“电子海”融合, 使“电子海”在其周围形成“空穴”. “空穴”中离域价电子的密度应近于零. Miedema 用 $n_{ws}^{1/3}$ 参数表征金属晶体 Wagner-Seitz 元胞中价电子的电子云密度. 用参数的差值 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 表征因元胞界面处电子云密度差造成的合金化阻力^[5], 故可用液体金属元素的 $n_{ws}^{1/3}$ 表征熔盐在液体金属中溶解的阻力.

参照上述论证, 本文采用阴离子半径 R^- 、阳离子半径 R^+ 、阳离子价数 Z 、金属元素的 $n_{ws}^{1/3}$ 等原子参数研究熔盐-液体金属系.

* 国家自然科学基金资助项目 09415307

收到初稿日期: 1996-09-16, 收到修改稿日期: 1997-01-21

本文通讯联系人: 陈念贻, 教授, 上海(200050)中国科学院上海冶金研究所

2 $n_{ws}^{1/3}$ 与熔盐在液体金属中溶解度的关系

在氯离子熔盐熔点附近, 熔盐在液体金属中溶解度范围和金属元素 $n_{ws}^{1/3}$ 的对照关系如表 1 所示.

表 1 熔盐在液体金属中的溶解度^[6]和 $n_{ws}^{1/3}$ ^[5]的关系

Table 1 Relationship between the solubility of liquid halides in liquid metals and $n_{ws}^{1/3}$

Metal	$n_{ws}^{1/3}$	Solubility Mole fraction, %	Metal	$n_{ws}^{1/3}$	Solubility Mole fraction, %
Cs	0.55	Completely miscible	Ca	0.91	> 0.5
Rb	0.60	> 50	Mg	1.17	< 0.5
K	0.65	> 15	La	1.18	< 0.5
Na	0.82	> 10	Zn	1.32	Insoluble
Ba	0.81	> 5	Al	1.39	Insoluble

由表 1 可以看出, 金属元素的 $n_{ws}^{1/3}$ 愈大, 则熔盐在其中的溶解度愈小.

3 熔盐-液体金属系的若干相平衡参数

3.1 熔盐-液体金属系的会溶温度 (Consolute temperature)

以熔盐的阴、阳离子的半径和 $R^+ + R^-$ (表征熔盐的静电势能)、金属元素的 $n_{ws}^{1/3}$ 和阴离子半径 (表征熔盐溶入液体金属时造成电子海空穴的阻力) 为参数, 研究碱金属-碱金属卤化物熔盐系 (用 $M-MX$ 表示) 会溶温度的规律. 将 Li-LiF, Na-NaF, Na-NaCl, Na-NaBr, Na-NaI, K-KF, K-KCl, K-KBr, K-KI, Rb-RbF, Rb-RbCl, Rb-RbBr, Rb-RbI 等体系的会溶温度数据和原子参数值 (分别作为输出值和输入值) 训练人工神经网络, 用“留一法” (Leaving-one method) 检验训练过的人工神经网络的预报能力. 会溶温度的计算机预报值与实测值对照如图 1 所示.

若将训练集扩大到碱金属和碱土金属与其卤化物组成的熔盐-液体金属系, 增加阳离子价数 Z 为输入参数, 用“留一法”预报会溶温度, 计算机预报值和实测值对照如图 2 所示.

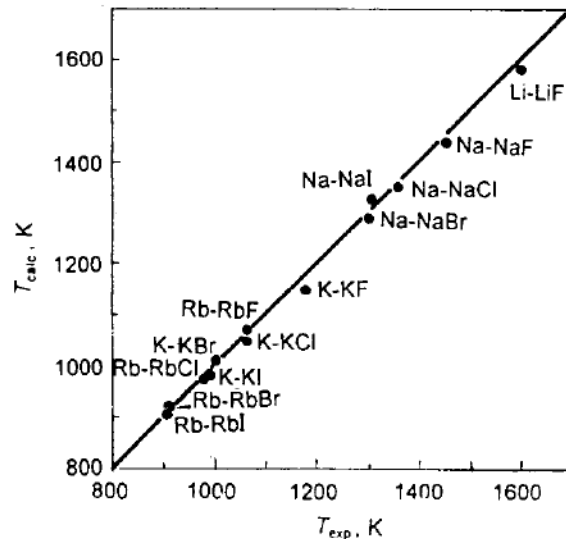


图 1 $M-MX$ 系会溶温度

Fig.1 Consolute temperature of $M-MX$ systems

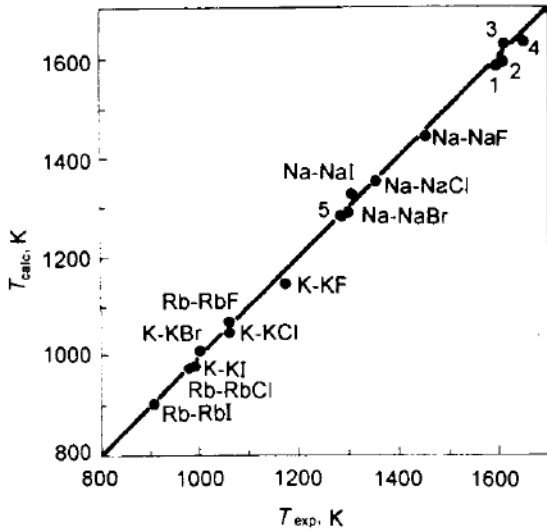


图 2 $M-MX$ 系和 $M-MX_2$ 系会溶温度

Fig.2 Consolute temperature of $M-MX$ and $M-MX_2$ systems

- 1—Ca—CaF₂ 2—Ca—CaBr₂
3—Ca—CaCl₂ 4—Ca—CaI₂ 5—Ba—BaCl₂

由图 1 和 2 可以看出, 会溶温度的计算值和实测值相当符合。

3.2 偏晶点 (Monotectic point) 成分

图 3 表示用原子参数-人工神经网络方法计算的碱金属-碱金属卤化物系 (MX 一侧) 偏晶点成分和实测值对照结果. 此处以 Li-LiF, Li-LiI, Na-NaF, Na-NaCl, Na-NaBr, K-KF, K-KCl, K-KBr, K-KI, Rb-RbF, Rb-RbCl, Rb-RbI 等体系为训练集, 用“留一法”预报各偏晶点成分. 可以看出, 偏晶点成分的计算机预报值和实测值相当符合。

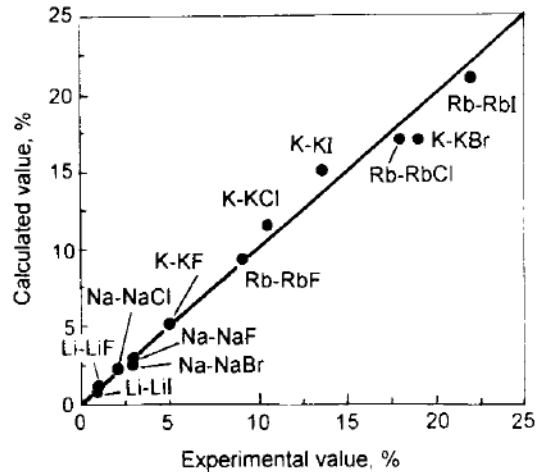


图 3 $M-MX$ 系偏晶点成分

Fig.3 Composition (mole fraction) of monotectic points for $M-MX$ system

参 考 文 献

- 1 唐 波, 钦 佩, 柳妙修, 张未名, 陈念贻. 金属学报, 1994; 30: B22
- 2 Chen Nianyi, Li Chonghe, Yao Shuwen, Wang Xueye. *J Alloys Compds*, 1996; 234: 125
- 3 Chen Nianyi, Li Chonghe, Yao Shuwen, Wang Xueye. *J Alloys Compds*, 1996; 234: 130
- 4 Chen Nianyi, Liu Honglin, Feng Pingyi. *Scientia Sinica*, 1985; B28: 464
- 5 Miedema A R. *J Less-Common Met*, 1973; 32: 117
- 6 Blander M. *Molten Salt Chemistry*. New York: Interscience Publishers, 1964: 370

REGULARITIES OF MUTUAL SOLUBILITY OF MOLTEN SALT-LIQUID METAL SYSTEMS

LIU Gang, CHEN Ruiliang, LI Chonghe, CHEN Nianyi (Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

(Manuscript received 1996-09-16, in revised 1997-01-21)

ABSTRACT Atomic parameter-artificial neural network method has been applied to study the regularities of the mutual solubility, the consolute temperatures, and the composition of monotectic points of molten salt-liquid metal systems. It has been found that larger melt's $n_{ws}^{1/3}$ is correspond to lower mutual solubility. Trained artificial neural can be used to predict the consolute temperatures and the composition of monotectic points of molten salt-liquid metal systems. The error of the results of computerized prediction is rather small.

KEY WORDS molten salt-liquid metal system, solubility, atomic parameter-artificial neural network method

Correspondent: CHEN Nianyi, professor, Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050