

# 二元液态合金体系组元活度的热力学一致性检验

王 嵩, 陶东平, 杨红卫

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 根据所查文献中大量液态合金组元活度的实验数据, 采用科学计算机软件及方法, 获取了这些数据的拟合曲线, 并应用 Gibbs-Duhem 方程的  $\alpha$  函数法对 30 个二元液态合金体系组元活度数据进行检验; 计算出二元系组元的活度值, 与实验值进行比较, 得出了 30 个二元液态合金体系两组元的总平均相对误差分别为 1.60% 和 1.70%, 并补充了 12 个体系的无限稀活度系数; 表明应用 Gibbs-Duhem 方程的  $\alpha$  函数法可以很好的检验实验数据的热力学一致性, 并准确地计算出组元的无限稀活度系数。

**关键词:**  $\alpha$  函数法; 液态合金; 热力学; 冶金熔体

**中图分类号:** TF61 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2008)03-0015-05

## Verification of Thermodynamic Consistency of Component

### Activity Data of Binary Liquid Alloys

WANG Song TAO Dong-ping YANG Hong-wei

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

**Abstract** Based on of a large quantity of experimental data on liquid alloy element activity from the literature the fitting curve is obtained with the adoption of scientific methods and calculation software. The component activity data of 30 binary liquid alloys are verified by the  $\alpha$ -function which is the conversion of Gibbs-Duhem equation. Through the comparison between calculated values and the experimental data, it is found out that the average relative errors of the two components are 1.60% and 1.70% respectively. Furthermore, the infinite dilute activity coefficients of 12 binary liquid alloys are suggested. It is indicated through the results that the method is suitable to verify the thermodynamic consistency of experiment data and to calculate the infinite dilute activity accurately.

**Key words**  $\alpha$ -function; liquid alloy; heat transfer theory; metallurgical melt

## 0 引言

液态合金是冶金、铸造、焊接、和玻璃等工业生产过程中形成的熔体, 其物理化学性质直接或间接地决定着诸多工艺生产过程中的各项技术经济指标的优劣, 并在现代新产品、新技术和新工艺的研究、设计和开发中起着重要的作用。半个世纪以来, 人们从不同的科学领域和层次上对液态合金的物理化学性质展开了广泛深入的研究, 并获取了大量的实验数据<sup>[1]</sup>, 但对这些数据的可靠性缺乏较为精确的检验。文中根据所查文献中大量液态合金组元活度的实验数据, 采用科学计算机软件及方法, 获取了这些数据的拟合曲线, 通过 Gibbs-Duhem 方程的  $\alpha$  函数<sup>[2]</sup>, 计算出二元系组元的活度值, 与实验值进行比较, 以验证实验数据的热力学一致性。

收稿日期: 2008-01-21. 基金项目: 国家自然科学基金 (项目编号: 50764006); 云南省应用基础研究基金 (项目编号: 2006E002M).

第一作者简介: 王嵩 (1982-), 男, 在读硕士研究生. 主要研究方向: 二元液态合金的热力学研究.

E-mail: wangsonggd@yahoo.com.cn

## 1 Gibbs-Duhem 方程的 $\alpha$ 函数法

在熔体的活度研究中,通常情况下是测定体系中一个组元的活度,其他组元的活度则可用 Gibbs-Duhem 方程计算,但有时为了确保实验数据的可靠性,对体系各组元的活度都进行测定,并用 Gibbs-Duhem 方程进行验证.然而直接应用该方程,图解积分有缺陷,需要变通处理. $\alpha$  函数法即是应用 Gibbs-Duhem 方程检验熔体活度数据的主要方法,其推导过程简述如下:

对 1-2 二元系 Gibbs-Duhem 方程可写为:

$$x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (1)$$

由于  $\bar{G}_i = G_i^0 + RT \ln a_i$  且  $d\bar{G}_i = RT d \ln a_i (T, P = \text{常数})$ .

上式中  $x_1, x_2$  分别为二元系中组元 1 和 2 的摩尔分数,  $\bar{G}_i$  为溶液内组元  $i$  的 Gibbs 偏摩尔自由能;  $G_i^0$  为溶液内组元  $i$  纯物质状态时的 Gibbs 自由能.

式 (1) 和 (2) 联立可得:

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \quad (3)$$

$$\int_{x_1=1}^{x_1} d \ln a_1 = \int_{x_1=1}^{x_1} - \frac{x_2}{x_1} d \ln a_2$$

$$\ln \gamma_1 = \int_{x_1=1}^{x_1} - \frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2 \quad (4)$$

当  $x_2 = 1$  时,  $\ln \gamma_2 = 0$  而  $\frac{x_2}{x_1} = \infty$ , 曲线不能与坐标轴相交. 因此图解法受到了限制. 为此引入  $\alpha$  函数, 其定义如下:

$$\alpha_i = \frac{\ln \gamma_i}{(1-x_i)^2} \quad (5)$$

当  $x_i \rightarrow 1$  时, 虽然分子和分母值都为 0,  $\alpha_i$  仍为有限值<sup>[21]</sup>. 由式 (4) 分部积分可得:

$$\ln \gamma_1 = - \frac{x_2}{(1-x_2)^2} (1-x_2) \ln \gamma_2 + \int_{x_2=0}^{x_2} \ln \gamma_2 \frac{dx_2}{(1-x_2)^2}$$

$$\text{即 } \ln \gamma_1 = - \alpha_2 x_1 x_2 + \int_{x_2=0}^{x_2} \alpha_2 dx_2 \quad (6)$$

$$\text{或 } \ln \gamma_1 = - \alpha_2 x_1 x_2 - \int_{x_1=1}^{x_1} \alpha_2 dx_1 \quad (7)$$

由于  $\alpha_i$  在所有浓度下都是有限值, 故可用图解积分法得方程 (7) 中第 2 项的积分值. 所以根据上式可以由组元 2 的  $\alpha$  函数算出另一组元 1 的活度系数  $\gamma_1$ . 可以看出, 在无限稀溶液中,  $x_2 \rightarrow 0, \alpha_2 x_1 x_2 \rightarrow 0$  则有

$$\ln \gamma_1^\infty = \int_0^1 \alpha_2 dx_1 \quad (8)$$

可以看出  $\ln \gamma_1^\infty$  值即为  $\alpha_2$  函数曲线下全浓度范围内的面积, 应用图解积分可求.

以二元系 Pb-Sn 1050K 为例, 介绍用  $\alpha$  函数法检验实验活度数据的具体步骤如下:

如图 1 所示: 采用多项式拟合 9 个点的实验数据, 获得  $\ln \gamma_{Sn} \sim x_{Sn}$  的实验曲线, 表达式为:  $\ln \gamma_{Sn} = 3.4724x_{Sn}^4 - 11.296x_{Sn}^3 + 14.172x_{Sn}^2 - 8.2881x_{Sn} + 1.9397$  (拟合余差: 0.0031907) 拟合余差公式为

$$\text{norm}(d, 2) = \sqrt{\sum_{i=1}^n d_i^2} \quad (9)$$

上式中  $\text{norm}(d, 2)$  表示拟合余差,  $d_i$  表示第  $i$  点拟合值与实际值之差

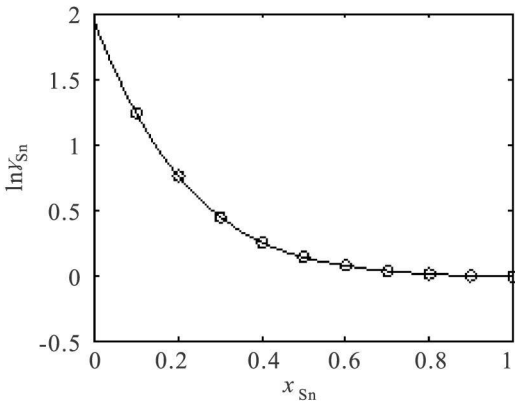


图1 Pb-Sn二元系的  $\ln Y_{Sn}$  (1050K)

Fig.1 The  $\ln Y_{Sn}$  of binary Pb-Sn liquid alloys at 1,050K

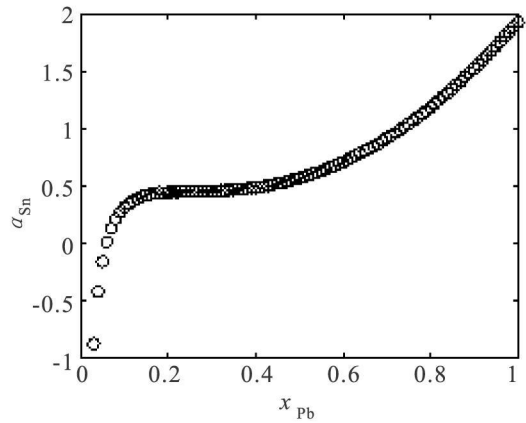


图2 Pb-Sn二元系的函数  $\alpha_{Sn}$  (1050K)

Fig.2 Variation of the  $\alpha$  function for Sn with the mole fraction of Pb for liquid Pb-Sn Alloys at 1,050K

从图 1 中的实验曲线取  $x_{Sn} = 0 \sim 1.0$  范围内均匀的 100 个实验数据按  $\alpha$  函数定义式 (5), 计算获得  $\alpha_{Sn} \sim x_{Pb}$  曲线, 如图 2 所示. 从图 2 可知,  $\alpha$  函数值在  $x_{Pb} \leq 0.1$  (或  $x_{Sn} \rightarrow 1$ ) 时较大的偏离了曲线趋势, 这是因为  $\alpha$  函数为发散函数, 在靠近 0 点某处发散. 为了更真实的计算  $\alpha$  函数值, 必须将图 2 曲线进行外推.

图 3 反映了  $\alpha$  函数通过外推后的真实曲线. 由图 2 可观察到  $\alpha_{Sn}$  函数在  $x_{Pb} \leq 0.1$  时, 曲线趋势出现明显变化, 即  $\alpha$  函数超出收敛域, 开始发散. 因此这些点应该舍去, 取  $x_{Pb} \geq 0.1$  的计算值, 进行多项式拟合, 并外推至  $x_{Pb} = 0$  处. 如图 3 所示, 在外推时尽量保持原曲线趋势不变, 并将拟合误差控制为最小, 获得在  $x_{Pb} = 0$  处的外推值  $\alpha_{Sn} = 0.3875$ . 再根据外推曲线按公式 (7) 和 (8) 计算组元 Pb 的活度及无限稀活度系数  $Y_{Pb, cal}^{\infty} = 2.195$  (其实验值  $Y_{Pb, exp}^{\infty} = 2.206$ ).

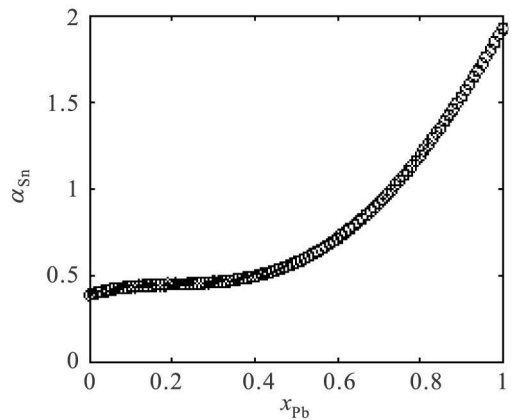


图3 Pb-Sn二元系  $\alpha_{Sn}$  对  $x_{Pb}$  函数外推图

Fig.3 The extended variation of the  $\alpha$  function for Sn with the mole fraction of Pb for liquid Pb-Sn Alloys at 1050K

## 2 计算结果与分析

### 2.1 计算结果

应用  $\alpha$  函数法对 30 个二元液态合金体系活度数据进行检验, 计算出 2 组元的无限稀活度系数. 其中正偏差体系 10 个, 平均相对误差为 0.58% 和 0.57%; 负偏差体系 10 个, 平均相对误差为 1.94% 和 2.36%; 混合偏差体系 10 个, 平均相对误差为 2.26% 和 2.52%; 计算出二元液态合金的总平均偏差为 2.27% 和 2.19%; 并补充了 2 个体系的单组元无限稀活度系数和 10 个体系的两组元无限稀活度系数, 计算结果见表 1.

组元活度计算值的平均误差和标准偏差分别为:

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

其中  $n$  为实验数据个数,  $a_{i, exp}$  和  $a_{i, cal}$  分别表示组元  $i$  活度的实验值与计算值;  $Y_{i, exp}^{\infty}$ ,  $Y_{i, cal}^{\infty}$  分别表示组元  $i$  无限稀活度系数的实验值与计算值.

表 1 二元液态合金体系的计算结果

Tab 1 The calculated results for the binary liquid alloys

$i-j$	$T/K$	$Y_{i,exp}^{\infty}$	$Y_{i,cal}^{\infty}$	$Y_{j,exp}^{\infty}$	$Y_{j,cal}^{\infty}$	$\pm S_i$	$\pm S_i^e / \%$	$\pm S_j$	$\pm S_j^e / \%$
正偏差体系									
Cu-Ni	1823	2.227	2.487	1.906	1.960	0.0033	0.88	0.0024	0.37
Cu-Tl	1573	3.403	3.426	7.385	6.775	0.0037	0.49	0.0075	1.20
Co-Fe	1863	1.051	1.038	1.590	1.583	0.0034	0.68	0.0026	0.49
Bi-Sn	600	1.356	1.357	1.158	1.177	0.0008	0.16	0.0006	0.16
Cd-Zn	800	4.154	4.392	3.304	3.260	0.0037	0.75	0.0034	0.47
Pb-Sn	1050	2.195	2.206	6.816	7.239	0.0019	0.38	0.0036	0.60
Sn-Zn	750	4.578	4.791	1.956	1.977	0.0033	0.68	0.0037	0.59
In-Pb	673	1.349	1.336	1.754	1.812	0.0008	0.13	0.0006	0.21
Cd-In <sup>[3]</sup>	773	—	2.211	—	2.146	0.0025	0.90	0.0050	0.89
Ga-Pb <sup>[4]</sup>	1000	—	1.515	—	3.496	0.0059	1.36	0.0064	1.36
平均偏差						0.0026	0.58	0.0032	0.57
负偏差体系									
Au-Cu	1733	0.110	0.119	0.160	0.165	0.0033	1.89	0.0058	1.84
Cu-Mg	1150	0.186	0.167	0.031	0.035	0.0023	1.47	0.0059	1.58
Cu-Si	1753	0.169	0.146	0.006	0.005	0.0158	3.79	0.0110	6.84
Cu-Sn	1400	0.317	0.296	0.007	0.005	0.0027	1.60	0.0067	1.19
Al-Mg	1073	0.526	0.487	0.168	0.162	0.0040	1.43	0.0042	1.01
Bi-In	900	0.340	0.336	0.500	0.592	0.0043	0.90	0.0024	1.23
Bi-Tl	750	0.027	0.027	0.238	0.245	0.0103	4.88	0.0134	3.02
Pb-Bi	757	—	0.452	—	0.452	0.00004	0.01	0.00004	0.01
Cu-Pt <sup>[5]</sup>	157	—	0.145	—	0.008	0.0088	3.11	0.0199	6.48
Pd-Ni <sup>[6]</sup>	185	—	0.297	—	0.186	0.0013	0.36	0.0006	0.41
平均偏差						0.0053	1.94	0.0070	2.36
混合偏差体系									
Bi-Cd	773	1.167	1.166	1.000	1.017	0.0040	1.36	0.0031	0.56
Na-Tl	673	0.003	0.004	0.022	0.020	0.0060	2.93	0.0061	2.80
Pb-Tl	773	0.714	0.739	0.796	0.766	0.0029	1.31	0.0044	1.16
Ag-Cd	1223	0.308	0.298	—	0.088	0.0044	1.06	0.0012	1.27
Sb-Zn	850	1.262	1.127	—	0.220	0.0075	2.06	0.0057	1.37
Fe-Au <sup>[7]</sup>	1880	—	0.290	—	2.089	0.0006	0.18	0.0008	0.21
Ni-Bi <sup>[8]</sup>	1773	—	1.529	—	6.743	0.0134	2.08	0.0107	2.61
Al-Mg <sup>[9]</sup>	1000	—	0.564	—	0.797	0.0034	1.27	0.0045	0.85
Te-Bi	911	—	0.065	—	0.056	0.0193	5.00	0.0104	3.49
Ga-Cu <sup>[10]</sup>	1373	—	0.026	—	0.189	0.0323	5.40	0.0222	7.60
平均偏差						0.0094	2.27	0.0069	2.19
液态合金总偏差						0.0057	1.60	0.0057	1.70

\* 表示除特殊标记外,二元系实验数据皆源自文献[11]

## 2. 2 分析与讨论

由表 1 可见,大多数数据都能较好地满足 Gibbs-Duhem 方程,根据计算结果,将各体系分类如下:

a 两组元偏差均在 1% 以内的,热力学一致性最好.有 8 个正偏差,2 个负偏差和 1 个混合偏差共 12 个体系满足此类情况.

b 两组元的偏差都在 4% 以内的,热力学一致性较好.有 2 个正偏差,5 个负偏差,7 个混合偏差共 13 个体系满足此类情况.

c 两组元偏差都在 4% ~ 10% 以内的,热力学一致性较差.有 3 个负偏差和 2 个混合偏差共 5 个体系

满足此类情况.

总结上述结果, 可知在对二元液态合金组元活度系数的测量中, 正偏差普遍效果较好, 负偏差和混合偏差效果相对较差. 这与合金本身的性质和测量手段有关, 此处不做详细讨论. 在进行热力学性质研究和应用时, 前两种情况的数据的准确性较高, 热力学一致性较好, 而后一种情况的实验数据的热力学一致性较差.

### 3 结 论

采用 Gibbs-Duhem 方程的  $\alpha$  函数法对液态合金实验活度数据进行检验, 较准确的计算出液态合金体系的无限稀活度系数, 检验了这些实验数据的热力学一致性, 评估了实验数据的可靠程度, 为应用这些数据提供依据.

### 参考文献:

- [ 1 ] 陶东平. 液态合金和熔融炉渣的性质—理论、模型、计算 [M]. 昆明: 云南工业出版社, 1997.
- [ 2 ] 魏寿昆. 活度在冶金物理化学中的应用 [M]. 北京: 中国工业出版社, 1964: 67.
- [ 3 ] Bruno Prede, Hermann Berka. Beitrag Zur Frage Nach Den Thermodynamischen Eigenschaften und Dem Aufbau Flüssiger Kadmium-Indium-Legierungen [ J ]. Z Metallkunde Bd 1976 (H. 3): 67.
- [ 4 ] KWONG A F, MUNIR ZA. THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIQUID GALLIUM-LEAD ALLOYS [ J ]. Journal of the Less-Common Metals 1973( 30): 387- 395.
- [ 5 ] PARK Y G, Gaskell D R. The Thermodynamic Activities of Copper and Iron in the System Copper-Iron-Platinum at 1300°C [ J ]. Metallurgical Transactions B, 1989, 20B(4): 127.
- [ 6 ] BITTERMANN H, KOPECKY K, TOMISKA T. Thermodynamics of Liquid Nickel-Palladium Alloys by Computer-Aided Knudsen Cell Mass Spectrometry [ J ]. Journal of Alloys and Compounds 1993, 196: 53- 57.
- [ 7 ] JOSEF TOMISKA, HANS NOWOTNY, LA SZLO ERDELYI, ADOLF NECKEL. Auswertung Massenspektrometrischer Messungen zur Bestimmung der Thermodynamischen Mischungseffekte in Binären Legierungen. Das System Gold(L)-Eisen(L) [ J ]. Z Metallkunde Bd 1977 (H. 5): 68.
- [ 8 ] IWASE M, MCLEAN A. Activities in Nickel-Bismuth Alloys [ J ]. Metallurgical Transactions B, 1985, 14B( 12): 765.
- [ 9 ] BHATTY J, GARE S P. Thermodynamic Study of Liquid Aluminum-Magnesium Alloys by Vapor Pressure Measurements [ J ]. Metallurgical Transactions B, 1976, 8B(6): 271.
- [ 10 ] ALLOCK C B, JACOB K T. Solubility and Activity of Oxygen in Liquid Ga and Ga-Cu Alloys [ J ]. Journal of the Less-Common Metals 1977, 53: 211- 222.
- [ 11 ] HULTGREN R, DESSIP D, HAWKINS D T et al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys [M]. ASM, Metals Park, OH, 1973.