

Ag-Cu 系相图和热力学性质*

谢佑卿 张晓东

(中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

摘要 CC 理论中反映组元间不同相互作用规律的 Gibbs 自由能函数都能以相同的精度来绘制 Ag-Cu 系相图. 由这些函数求得组元的偏摩尔性质值相同, 这暴露出传统合金热力学的不足之处. 由 Ag-Cu 系的能量、体积、原子排布和电子结构相关性研究选择的 G-函数, 求得了合金及其组元的各种平均热力学性质. CC 理论是建立合金设计用的晶体结构参数、电子结构参数和多种性质数据库的知识系统.

关键词 Ag-Cu 系 相图 热力学性质 Gibbs 自由能

金属与合金的特征晶体理论(简称 CC 理论)是合金相结构层次与原子结构层次(习惯上称电子结构层次)沟通的理论. 文献[1~3]已经证明, 只有对相的能量、体积与相中原子排布和原子的电子结构进行相关性研究, 才能正确地确定合金系统的能量函数、体积函数和电子结构.

本文列举了 CC 理论中合金及其组元的各种平均热力学性质函数的一般形式, 证明了 CC 理论中所有 G-函数均可用来计算 Ag-Cu 合金的平均热力学性质和绘制其相图, 但由不同的 G-函数求得组元的平均热力学性质是不相同的. 依据 Ag-Cu 合金的正确 G-函数, 计算了组元 Ag 和 Cu 的各种平均热力学性质.

1 合金的热力学性质

1.1 合金的 Gibbs 自由能

在 CC 理论中, 合金相的 Gibbs 自由能函数的一般式是

$$G = \sum_{i=0}^I x_i^A G_i^A + \sum_{i=0}^I x_i^B G_i^B - TS^m, \quad (1)$$

式中 x_i^A , x_i^B , G_i^A , G_i^B 分别是 A 和 B 组元的第 i 种特征晶体的原子百分浓度和 Gibbs 自由能; i 从 0 变到 I ; I 是配位数, 对于 fcc 结构, $I = 12$; T 是绝对温度; S^m 是混合熵.

G_i^α 可由纯金属热力学理论求得(这里 $\alpha = A$ 或 B):

$$G_i^\alpha = H_i^\alpha - TS_i^\alpha, \quad (2)$$

在等压条件下焓 $H_p(T)_i^\alpha$ 和熵 $S_p(T)_i^\alpha$ 分别为

$$H_p(T)_i^\alpha = \int_0^T C_p(T)_i^\alpha dT + P \int_0^T V_p(T)_i^\alpha dT + H_p(0)_i^\alpha, \quad (3)$$

$$S_p(T)_i^\alpha = \int_0^T (C_p(T)_i^\alpha / T) dT, \quad (4)$$

式中 $C_p(T)_i^\alpha$ 和 $V_p(T)_i^\alpha$ 是 α 组元第 i 种特征晶体的比热和摩尔体积。

G_i^α 还可以采用 SGTE 数据库中的温度幂级数形式描述^[4]

$$G_i^\alpha = a_i^\alpha + b_i^\alpha T + c_i^\alpha T \ln T + d_i^\alpha T^2 + e_i^\alpha T^3 + f_i^\alpha T^{-1}, \quad (5)$$

这里 a_i^α , b_i^α , c_i^α , d_i^α , e_i^α 和 f_i^α 是系数。

应当指出的是, 在 CC 理论中 a_i^α 是以绝对温度零度时, α 组元第 i 种特征晶体的摩尔势能 E_i^α 代替。 E_i^α 与电子结构的关系由纯金属单原子理论描述^[5, 6]。

对于无序固溶体, (1) 式应为

$$G = x_A \sum_{i=0}^I x_A^{(I-i)} x_B^i G_i^A + x_B \sum_{i=0}^I x_A^{(I-i)} x_B^i G_i^B - TS^m, \quad (6)$$

$$S^m = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \quad (7)$$

式中 x_A 和 x_B 是合金中组元 A 和 B 的成分, R 是气体常数。

(6) 式还可改写成

$$G = x_A G_0^A + x_B G_I^B + G^{\text{ex}} - TS^m, \quad (8)$$

$$G^{\text{ex}} = x_A \sum_{i=0}^I x_A^{(I-i)} x_B^i (G_i^A - G_0^A) + x_B \sum_{i=0}^I x_A^{(I-i)} x_B^i (G_i^B - G_I^B), \quad (9)$$

这里 G^{ex} 是合金的过剩 Gibbs 自由能, G_0^A 和 G_I^B 是合金相的初态特征晶体的 Gibbs 自由能, 当合金相与纯元素 A 和 B 具有相同的晶体结构类型时, 则 $G_0^A = G_A^0$, $G_I^B = G_B^0$, (8) 式变成

$$G = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + G^{\text{ex}} - TS^m. \quad (10)$$

由 G_i^A 和 G_i^B 与 i 的 3 种关系^[1] (即 I 型、II 型和 III 型), 得到 9 种 Gibbs 自由能组合函数, 它们的差异在于过剩 Gibbs 自由能函数 G^{ex} 的不同。在 G^{ex} 函数中存在有组元 A 和 B 的初态和终态 4 个特征晶体的 Gibbs 自由能, 原则上只要有 4 个不同成分合金的生成热实验值便可求得, 对于给定的合金相, 在所有 G^{ex} 函数中, G_A^0 (或 G_0^A), G_B^0 (或 G_0^B) 分别具有相同的数值, 但 G_I^A 和 G_0^B 分别具有不同的数值。

1.2 组元的平均摩尔热力学性质

组元的过剩摩尔 Gibbs 自由能函数具有 3 种类型

$$\text{I 型: } \begin{cases} G_A^{\text{ex}} = x_B (G_I^A - G_A^0), \\ G_B^{\text{ex}} = x_A (G_0^B - G_B^0); \end{cases} \quad (11)$$

$$\text{II 型: } \begin{cases} G_A^{\text{ex}} = \{[(I-1)x_B^2 + x_B]/I\} (G_I^A - G_A^0), \\ G_B^{\text{ex}} = \{[(I-1)x_A^2 + x_A]/I\} (G_0^B - G_B^0); \end{cases} \quad (12)$$

$$\text{III 型: } \begin{cases} G_A^{\text{ex}} = \{[(I-1)x_A x_B + Ix_B]/I\} (G_I^A - G_A^0), \\ G_B^{\text{ex}} = \{[(I-1)x_A x_B + Ix_A]/I\} (G_0^B - G_B^0); \end{cases} \quad (13)$$

过剩 Gibbs 自由能函数 G^{ex} 是由上述组元的 G_A^{ex} 和 G_B^{ex} 组合而成。

组元的混合摩尔 Gibbs 自由能函数是

$$G_A^m = G_A^{\text{ex}} + RT \ln x_A, \quad G_B^m = G_B^{\text{ex}} + RT \ln x_B; \quad (14)$$

组元的平均摩尔 Gibbs 自由能函数是

$$G_A = G_A^0 + G_A^m, \quad G_B = G_B^0 + G_B^m; \quad (15)$$

组元的摩尔熵函数是

$$\begin{cases} S_A = -(\partial G_A^m / \partial T)_p = -(\partial G_A^{\text{ex}} / \partial T) - R \ln x_A, \\ S_B = -(\partial G_B^m / \partial T)_p = -(\partial G_B^{\text{ex}} / \partial T) - R \ln x_B; \end{cases} \quad (16)$$

组元的混合摩尔熵函数是

$$S_A^m = -R \ln x_A, \quad S_B^m = -R \ln x_B; \quad (17)$$

组元的过剩摩尔熵函数是

$$S_A^{\text{ex}} = S_A + R \ln x_A, \quad S_B^{\text{ex}} = S_B + R \ln x_B; \quad (18)$$

组元的活度函数是

$$a_A = x_A \exp(G_A^{\text{ex}} / RT), \quad a_B = x_B \exp(G_B^{\text{ex}} / RT); \quad (19)$$

组元的活度系数函数是

$$\begin{aligned} r_A &= \exp(G_A^{\text{ex}} / RT), \\ r_B &= \exp(G_B^{\text{ex}} / RT). \end{aligned} \quad (20)$$

2 Ag-Cu 系相图

2.1 Ag-Cu 系相图特征

图 1 是评估的 Ag-Cu 系相图^[7,8]. Ag-Cu 系的平衡相有: (L), 无间隙的液体; (Ag), 富 Ag 相, fcc 固溶体; 和 (Cu), 富 Cu 相, fcc 固溶体. 在共晶平衡温度(1 052.1 K), (Ag) 的最大固溶度为 14.1% Cu, (Cu) 的最大固溶度为 4.9% Ag, (L) 的成分是 39.9% Cu.

2.2 Ag-Cu 系相图的计算

以液体 Ag 和 Cu 为标准状态, 经计算机优化处理的 Ag-Cu 合金 G-函数是^[7]

$$\begin{aligned} \Delta G_k &= x_{\text{Ag}} \cdot \Delta G_{\text{Ag}k}^0 + x_{\text{Cu}} \cdot \Delta G_{\text{Cu}k}^0 + \\ &\quad (a_k + b_k T) x_{\text{Ag}} x_{\text{Cu}} + (a'_k + b'_k T) \cdot \\ &\quad x_{\text{Ag}} x_{\text{Cu}} (x_{\text{Ag}} - x_{\text{Cu}}) + \\ &\quad RT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \end{aligned} \quad (21)$$

当 $k = f$ 时, 函数适用于 fcc 晶体; 当 $k = L$ 时, 函数适用于液体. (21) 式中各参量值列于表 1 中. 用此优化函数重新绘制的 Ag-Cu 相图与实验评估相图符合很好.

为了便于将 CC 理论导出的 G-函数计算结果与(21)式的结果直接比较, 也采用液体

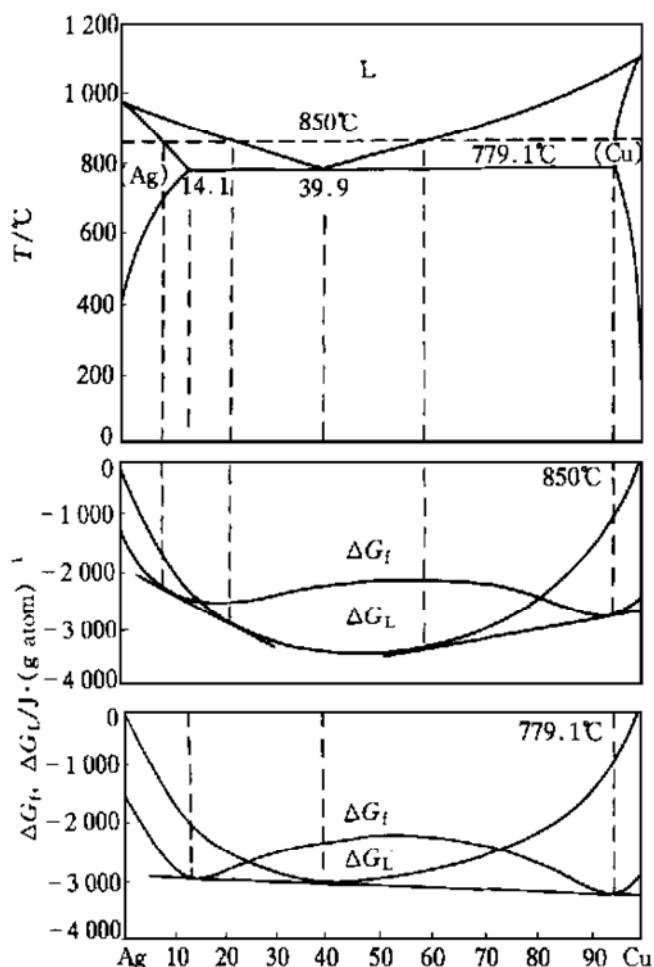


图 1 Ag-Cu 系相图及温度为 1 052.1 K 和 1 123 K 时的 ΔG_f , ΔG_L 随成分的变化

Ag 和 Cu 为标准状态, 并且令特征晶体的 Gibbs 自由能也具有直线温度关系. 为此将(10)式改变为

$$\Delta G_k = x_{\text{Ag}} \Delta G_{\text{Ag}k}^0 + x_{\text{Cu}} \Delta G_{\text{Cu}k}^0 + G_k^{\text{ex}} + RT(x_{\text{Ag}} \ln x_{\text{Ag}} + x_{\text{Cu}} \ln x_{\text{Cu}}), \quad (22)$$

式中 G_k^{ex} 具有 9 种形式; 各参量与温度的一般关系式是

$$\left\{ \begin{array}{l} G_{\text{Ag}k}^0 = G_{\text{Ag}k}^0(c) + a_{\text{Ag}k}^0 \cdot T, \quad G_{\text{Cu}k}^0 = G_{\text{Cu}k}^0(c) + a_{\text{Cu}k}^0 \cdot T, \\ G_{\text{I}k}^{\text{Ag}} = G_{\text{I}k}^{\text{Ag}}(c) + a_{\text{I}k}^{\text{Ag}} \cdot T, \quad G_{\text{O}k}^{\text{Cu}} = G_{\text{O}k}^{\text{Cu}}(c) + a_{\text{O}k}^{\text{Cu}} \cdot T, \\ \Delta G_{\text{Ag}k}^0 = (G_{\text{Ag}k}^0(c) - G_{\text{AgL}}^0(c)) + a_{\text{Ag}k}^0 \cdot T, \\ \Delta G_{\text{Cu}k}^0 = (G_{\text{Cu}k}^0(c) - G_{\text{CuL}}^0(c)) + a_{\text{Cu}k}^0 \cdot T. \end{array} \right. \quad (23)$$

表 1 Ag-Cu 合金 Gibbs 自由能函数(21)式中的参量值

ΔG_{AgL}^0	0 J/克原子	ΔG_{Agf}^0	(-11 945+ 9.67T) J/克原子
ΔG_{CuL}^0	0 J/克原子	ΔG_{Cuf}^0	(-13 054+ 9.62T) J/克原子
a_{L}	15 171 J/克原子	a_{f}	34 532 J/克原子
b_{L}	-2.537 J/K·克原子	b_{f}	-9.178 J/K·克原子
a_{L}'	-2 425 J/克原子	a_{f}'	-5 996 J/克原子
b_{L}'	0.946 J/K·克原子	b_{f}'	1.725 J/K·克原子

(23) 式中各参量值列于表 2 和表 3 中, 在很宽的温度范围内检验了由(21)式和 CC 理论中各 ΔG_k 函数计算的结果, 均符合很好. 这里只列出温度在 1 052.1K 和 1 123K 时的 ΔG_{f} 和 ΔG_{L} 值(见表 4 和表 5). 为了使(22)式与(21)式起点相同, 令两式中的 $\Delta G_{\text{Ag}k}^0$ 和 $\Delta G_{\text{Cu}k}^0$ 相同. 图 1 中描绘了由第 9 ΔG_k 函数所得 ΔG_{f} 和 ΔG_{L} 的图形特征. 表 4 和表 5 中的结果表明, CC 理论中的所有 ΔG 函数值几乎是相等的, 它们均可用来计算 Ag-Cu 系相图.

表 2 CC 理论中 fcc 晶态 Ag-Cu 合金 Gibbs 自由能函数中的参量值

函数号 ^{a)}	$G_{\text{Agf}}^0(c)$	$G_{\text{Cuf}}^0(c)$	$G_{\text{If}}^{\text{Ag}}(c)$	$G_{\text{Of}}^{\text{Cu}}(c)$	a_{Agf}^0	$a_{\text{If}}^{\text{Ag}}$	a_{Cuf}^0	$a_{\text{Of}}^{\text{Cu}}$
2	-284 240	-336 490	-242 653	-349 573	9.67	-11.234	9.62	3.791
3	-284 240	-336 490	-268 816	-323 411	9.67	-3.658	9.62	-3.786
4	-284 240	-336 490	-245 851	-309 078	9.67	3.790	9.62	-7.129
5	-284 240	-336 490	-301 069	-331 184	9.67	-10.372	9.62	-6.582
6	-284 240	-336 490	-301 559	-306 582	9.67	3.991	9.62	-7.780
7	-284 240	-336 490	-297 323	-282 911	9.67	3.794	9.62	-14.714
8	-284 240	-336 490	-238 870	-394 943	9.67	-12.258	9.62	16.046
9	-284 240	-336 490	-278 952	-318 321	9.67	-1.254	9.62	-5.041

a) 由于第 1 函数中 $G_{\text{If}}^{\text{Ag}}(c)$ 和 $G_{\text{Of}}^{\text{Cu}}(c)$ 不能唯一地分离, 故未被采用. G 单位: J/克原子, a 单位: J/K·克原子

表 3 CC 理论中液态 Ag-Cu 合金 Gibbs 自由能函数中的参量值

函数号 ^{a)}	$G_{\text{AgL}}^0(c)$	$G_{\text{CuL}}^0(c)$	$G_{\text{IL}}^{\text{Ag}}(c)$	$G_{\text{OL}}^{\text{Cu}}(c)$	a_{AgL}^0	$a_{\text{IL}}^{\text{Ag}}$	a_{CuL}^0	$a_{\text{OL}}^{\text{Cu}}$
2	-272 519	-323 726	-254 449	-329 016	0	-3.660	0	2.075
3	-272 519	-323 726	-265 075	-318 437	0	0.479	0	-2.071
4	-272 519	-323 726	-267 244	-311 435	0	-2.074	0	-1.413
5	-272 519	-323 726	-255 883	-312 380	0	-3.381	0	-1.305
6	-272 519	-323 726	-280 645	-310 315	0	-0.529	0	-1.544
7	-272 519	-323 726	-277 811	-300 851	0	2.072	0	-5.563
8	-272 519	-323 726	-252 957	-348 683	0	-3.996	0	-1.385
9	-272 519	-323 726	-269 970	-315 883	0	0.166	0	-1.907

a) 说明同表 2

表 4 Ag-Cu 合金的 ΔG_f 和 ΔG_L 随成分的变化(单位: J/克原子, 温度: 1 052.1 K)

		x_{Cu}										
		0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1
(21) ^[7]	ΔG_f	-1 771	-2 795	-2 805	-2 594	-2 358	-2 200	-2 188	-2 356	-2 699	-3 122	-2 933
	ΔG_L	0	-1 823	-2 517	-2 842	-2 959	-2 942	-2 822	-2 602	-2 242	-1 618	0
2	ΔG_f	-1 771	-2 803	-2 822	-2 618	-2 386	-2 233	-2 220	-2 386	-2 722	-3 137	-2 933
	ΔG_L	0	-1 820	-2 511	-2 834	-2 950	-2 933	-2 813	-2 594	-2 237	-1 615	0
3	ΔG_f	-1 771	-2 805	-2 824	-2 620	-2 389	-2 235	-2 222	-2 386	-2 723	-3 137	-2 933
	ΔG_L	0	-1 824	-2 519	-2 845	-2 963	-2 946	-2 826	-2 605	-2 246	-1 619	0
4	ΔG_f	-1 771	-2 805	-2 825	-2 622	-2 390	-2 237	-2 223	-2 388	-2 724	-3 137	-2 933
	ΔG_L	0	-1 824	-2 519	-2 845	-2 963	-2 947	-2 827	-2 607	-2 247	-1 620	0
5	ΔG_f	-1 771	-2 846	-2 891	-2 678	-2 466	-2 313	-2 277	-2 425	-2 745	-3 145	-2 933
	ΔG_L	0	-1 824	-2 519	-2 844	-2 962	-2 945	-2 825	-2 605	-2 245	-1 619	0
6	ΔG_f	-1 771	-2 806	-2 826	-2 623	-2 391	-2 238	-2 225	-2 389	-2 725	-3 138	-2 933
	ΔG_L	0	-1 824	-2 519	-2 844	-2 962	-2 945	-2 826	-2 605	-2 245	-1 619	0
7	ΔG_f	-1 771	-2 807	-2 828	-2 625	-2 394	-2 240	-2 227	-2 391	-2 726	-3 139	-2 933
	ΔG_L	0	-1 824	-2 511	-2 845	-2 963	-2 946	-2 826	-2 605	-2 245	-1 619	0
8	ΔG_f	-1 771	-2 807	-2 820	-2 615	-2 383	-2 230	-2 218	-2 384	-2 721	-3 136	-2 933
	ΔG_L	0	-1 824	-2 519	-2 844	-2 962	-2 945	-2 825	-2 605	-2 245	-1 619	0
9	ΔG_f	-1 771	-2 824	-2 862	-2 674	-2 454	-2 308	-2 296	-2 455	-2 778	-3 169	-2 933
	ΔG_L	0	-1 825	-2 519	-2 845	-2 963	-2 946	-2 826	-2 605	-2 245	-1 619	0

表 5 Ag-Cu 合金的 ΔG_f 和 ΔG_L 随成分的变化(单位: J/克原子, 温度: 1 123 K)

		x_{Cu}										
		0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1
(21) ^[7]	ΔG_f	-1 086	-2 352	-2 508	-2 396	-2 221	-2 088	-2 064	-2 181	-2 427	-2 699	-2 251
	ΔG_L	0	-2 027	-2 835	-3 234	-3 396	-3 396	-3 266	-3 005	-2 573	-1 830	0
2	ΔG_f	-1 086	-2 360	-2 525	-2 421	-2 251	-2 122	-2 098	-2 212	-2 453	-2 715	-2 251
	ΔG_L	0	-2 023	-2 828	-3 226	-3 387	-3 386	-3 257	-2 998	-2 568	-1 827	0
3	ΔG_f	-1 086	-2 362	-2 528	-2 423	-2 253	-2 124	-2 099	-2 213	-2 453	-2 715	-2 251
	ΔG_L	0	-2 028	-2 837	-3 237	-3 400	-3 400	-3 269	-3 009	-2 576	-1 832	0
4	ΔG_f	-1 086	-2 362	-2 529	-2 425	-2 255	-2 126	-2 101	-2 215	-2 454	-2 715	-2 251
	ΔG_L	0	-2 027	-2 837	-3 237	-3 400	-3 400	-3 271	-3 010	-2 577	-1 833	0
5	ΔG_f	-1 086	-2 404	-2 594	-2 501	-2 331	-2 193	-2 155	-2 252	-2 475	-2 723	-2 251
	ΔG_L	0	-2 027	-2 836	-3 236	-3 399	-3 399	-3 269	-3 009	-2 576	-1 832	0
6	ΔG_f	-1 086	-2 363	-2 530	-2 426	-2 257	-2 128	-2 103	-2 217	-2 456	-2 716	-2 251
	ΔG_L	0	-2 027	-2 836	-3 237	-3 399	-3 399	-3 269	-3 009	-2 576	-1 832	0
7	ΔG_f	-1 086	-2 364	-2 532	-2 429	-2 259	-2 130	-2 105	-2 218	-2 457	-2 716	-2 251
	ΔG_L	0	-2 028	-2 837	-3 237	-3 399	-3 399	-3 269	-3 009	-2 576	-1 832	0
8	ΔG_f	-1 086	-2 359	-2 523	-2 418	-2 248	-2 119	-2 096	-2 211	-2 452	-2 714	-2 251
	ΔG_L	0	-2 028	-2 837	-3 237	-3 400	-3 400	-3 269	-3 009	-2 576	-1 832	0
9	ΔG_f	-1 086	-2 381	-2 565	-2 477	-2 319	-2 197	-2 174	-2 282	-2 508	-2 747	-2 251
	ΔG_L	0	-2 027	-2 837	-3 237	-3 400	-3 400	-3 269	-3 009	-2 576	-1 832	0

3 Ag-Cu 合金系中组元的热力学性质

通过对 Ag-Cu 合金系的电子结构、能量和体积的相关性研究^[3], 已经确定 CC 理论中第 9 G-函数是 Ag-Cu 合金系的正确 Gibbs 自由能函数:

$$\Delta G_k = x_{Ag} \Delta G_{Agk}^0 + x_{Cu} \Delta G_{Cuk}^0 + \frac{(I-1)x_{Ag}^2 x_{Cu} + I x_{Ag} x_{Cu}}{I} \cdot (G_{Ik}^{Ag} - G_{Agk}^0) + \frac{(I-1)x_{Ag}^2 x_{Cu} + I x_{Ag} x_{Cu}}{I} (G_{0k}^{Cu} - G_{Cuk}^0) + RT(x_{Ag} \ln x_{Ag} + x_{Cu} \ln x_{Cu}). \quad (24)$$

依据第 2 节中的公式计算了温度为 1 052. 1K 时组元 Ag 和 Cu 的平均摩尔热力学性质 (单位为 J/克原子和 J/K·克原子) 随浓度的变化, 结果列于表 6 中. 组元的平均原子体积, 平均势能随浓度的变化在文献[1, 2]中已经报道.

表 6 Ag-Cu 合金中 Ag 和 Cu 的平均摩尔热力学性质(温度: 1 052. 1 K)

	x_{Cu}								
	0. 10	0. 20	0. 30	0. 40	0. 50	0. 60	0. 70	0. 80	0. 90
$\Delta G_{\text{f}}^{\text{Ag}}$	- 1 748	- 2 130	- 2 723	- 3 568	- 4 733	- 6 327	- 8 558	- 11 893	- 17 818
$\Delta G_{\text{f}}^{\text{Cu}}$	- 10 207	- 4 599	- 1 744	- 1 55	634	831	546	- 154	- 1 227
G_{Ag}^{m}	- 2 01	- 5 83	- 1 176	- 2 021	- 3 186	- 4 780	- 7 011	- 10 346	- 16 271
G_{Cu}^{m}	- 7 564	- 1 956	899	2 488	3 277	3 473	3 189	2 489	1 416
$G_{\text{Ag}}^{\text{ex}}$	721	1 370	1 946	2 450	2 881	3 240	3 526	3 740	3 882
$G_{\text{Cu}}^{\text{ex}}$	12 590	12 130	11 436	10 507	9 343	7 944	6 311	4 442	2 339
s_{Ag}	1. 11	2. 30	3. 59	5. 04	6. 69	8. 66	11. 15	14. 59	20. 40
s_{Cu}	24. 16	18. 21	14. 56	11. 80	9. 48	7. 41	5. 47	3. 62	1. 81
s_{Ag}^{m}	0. 88	1. 86	2. 96	4. 25	5. 76	7. 62	10. 02	13. 39	19. 15
s_{Cu}^{m}	19. 16	13. 39	10. 02	7. 63	5. 77	4. 25	2. 96	1. 86	0. 88
$s_{\text{Ag}}^{\text{ex}}$	0. 23	0. 44	0. 63	0. 79	0. 93	1. 04	1. 13	1. 20	1. 25
$s_{\text{Cu}}^{\text{ex}}$	5. 0	4. 82	4. 54	4. 17	3. 71	3. 16	2. 51	1. 76	0. 93
α_{Ag}	0. 977	0. 936	0. 874	0. 794	0. 695	0. 579	0. 449	0. 307	0. 156
α_{Cu}	0. 421	0. 800	1. 108	1. 329	1. 454	1. 487	1. 440	1. 329	1. 176
V_{Ag}	1. 086	1. 169	1. 249	1. 323	1. 390	1. 448	1. 496	1. 533	1. 558
V_{Cu}	4. 214	3. 999	3. 694	3. 322	2. 908	2. 479	2. 057	1. 661	1. 306

CC 理论中, 不同的 Gibbs 自由能函数反映了组元间不同相互作用的规律, 由它们计算的组元热力学性质也是不相同的. 如果采用偏摩尔性质表示组元的性质, 则由所有的理论 G-函数计算的结果都是相同的(省略), 这一事实表明偏摩尔性质不能代表组元的性质.

4 结论

(i) CC 理论中的全部 G-函数均可用来描绘 Ag-Cu 系相图, 由理论 G 函数和半经验的 (21) 式求得的合金平均热力学性质和组元的偏摩尔性质相等. 这一事实证明若不对合金系的“能量”、“体积”、“原子排布”和“电子结构”进行相关性研究, 不能正确选择 G-函数.

(ii) (21) 式是不能将组元的贡献进行分离的函数, 只能用对函数求导所得的偏摩尔性质来描述组元的性质, 然而偏摩尔性质并不代表组元的性质^[2]. CC 理论中的各 G-函数是可将组元的贡献进行分离的函数, 由不同的 G-函数求得组元的平均热力学性质是不相同的, 它们描绘了组元之间相互作用的不同规律.

(iii) 本文依据对 Ag-Cu 合金系的“能量”、“体积”、“原子排布”和“电子结构”的相关性研究所确定的第 9 G-函数, 求得了 Ag-Cu 合金和组元 Ag 和 Cu 的各种平均摩尔性质.

(iv) 总结对 Ag-Cu 合金的系统研究可知, CC 理论是使合金相的原子排布结构层次(或晶体结构)和原子的电子结构层次沟通, 并使这两个结构层次与材料的基本属性“能”和“形”紧密关联的系统理论.

应用 CC 理论对 Ag-Cu 合金进行了“能量”、“体积”、“原子排布”和“电子结构”的相关性

研究,正确地选择了适合于 Ag-Cu 系的势能相互作用函数、体积相互作用函数和 Gibbs 自由能函数;确定了 Ag-Cu 合金中 Ag 和 Cu 的特征晶体的电子结构;计算了特征晶体的晶格常数、结合能、体弹性模量和热膨胀系数;推算了 Ag-Cu 合金及其组元的平均电子结构参数和平均性质,揭示了 Ag-Cu 合金系形成的本质。

按照 CC 理论、合金的有序化和原子偏聚的实质是特征原子浓度变化的过程,为此只要建立特征原子浓度与有序度和偏聚因子的关系式,便可推算有序合金和原子偏聚合金(不论是平衡态还是非平衡态,不论其是否实际存在)的电子结构参数、晶体结构参数、弹性(体弹性模量、杨氏模量、切变模量 Poisson 比)、磁性、全套热力学性质以及比热和热膨胀系数随温度的变化。

应当指出,CC 理论尚须扩展到材料的表面、界面和位错区原子状态的研究,建立在外力作用下材料的强度和变形与材料内部结构的关系式。在此之前,CC 理论还不能对这些力学性质进行定量计算。但是 CC 理论已能很好地计算合金相的弹性和相中原子间结合能,将这些资料结合现已积累的组织形貌和缺陷与力学性质关系的知识,可以对材料的力学性质作出恰当的估计。

CC 理论尚须研究周期势场的偏离和各类晶体缺陷对导电的自由电子散射机制的影响。在此之前,CC 理论尚不能对在外电场作用下材料的导电率进行定量的计算。但由于 CC 理论已经给出了各特征原子和合金的电子结构,将这些资料结合现已积累的晶体中原子排布特征与导电率关系的知识,对材料的电导性也能作出定性的估算。

总之 CC 理论具备了金属材料系统科学框架特征,它可以作为建立合金系的成分-结构参数-性质彼此关联的数据库的知识系统,它将成为金属材料设计系统工程的理论基础。

参 考 文 献

- 1 谢佑卿. Ag-Cu 合金的原子能量和 Gibbs 自由能函数. 中国科学, E 辑, 1997, 27(6): 488
- 2 谢佑卿, 张晓东. Ag-Cu 合金的原子体积和体积相互作用函数. 中国科学, E 辑, 1998, 28(1): 12
- 3 谢佑卿, 张晓东. Ag-Cu 合金的电子结构. 中国科学, E 辑, 1998, 28(2): 103
- 4 Dinsdale A T. SGTE data for pure element. CALPHAD, 1991, 15: 317
- 5 谢佑卿. 固体中多原子相互作用的新势能函数. 中国科学, A 辑, 1992, 22(8): 880
- 6 谢佑卿, 马柳莺, 张晓东. 确定晶体电子结构的单原子状态自治法. 科学通报, 1992, 37(16): 1529
- 7 Subramanian P R, Ferepezo J H. The Ag-Cu (silver-copper) system. Journal of Phase Equilibria, 1993, 14(1): 62
- 8 Murray J L. Calculations of stable and metastable equilibrium diagrams of the Ag-Cu and Cd-Zn system. Metall Trans A, 1984, 15: 261~ 268