

文章编号: 1004- 0609(1999)03- 0627- 04

Al-Si-Fe 三元合金各组元活度的计算^①

吴贤熙

(贵州工业大学冶金系, 贵阳 550003)

摘 要: 由 Al-Si-Fe 三元系的三个二元子系用 Bonnier 法计算和讨论了 Al-Si-Fe 合金在不同温度下各组元的活度。结果表明, 该三元系中各组元活度均有负偏差, 尤以 Fe 的偏差为大。当 Al 含量较高时, 合金中 Al 的活性可近似于纯金属 Al 的活性。三元系中 Al 含量不变时, 增加 Fe 的含量, 即用 Fe 代替部分 Si 可使 Al 的活度有所增加。对于 Al-Si-Fe 三元系的计算, Bonnier 法比其它解析计算方法简单。

关键词: Al-Si-Fe 三元系; 活度; 计算

中图分类号: TG146. 21; TG113. 14

文献标识码: A

铝硅铁合金作为一种代替纯铝的炼钢复合脱氧剂近年来在国内得到了广泛的应用, 并且由于该合金的脱氧效率高于传统的纯铝和硅铁合金, 因而得到越来越广泛的重视。利用铝硅铁三元合金的活度, 可对用碳热法、金属热还原法进行铝硅铁三元合金生产的反应起始温度、合金元素的收得率等重要参数进行理论预测并制定生产工艺, 因此国内外近年来开展了 Al-Si-Fe 三元合金各组元活度的研究^[1~3]。

我们注意到 Al-Si-Fe 三元系中三个相邻二元系的活度数据正好符合 Bonnier^[4]等人提出的由三个二元系的活度计算三元系各组元活度条件的条件, 因此本文采用 Bonnier 法对 Al-Si-Fe 三元合金各组元活度进行计算并加以讨论。

1 计算

1.1 Al-Si-Fe 合金 1873 K 等摩尔超额自由能变量的计算及曲线绘制

对 Al-Si-Fe 三元系中的 Al-Fe 和 Si-Fe 二元系, 我们选用 Darken^[5]在研究二元金属溶液热力学性质时认为规律性较强的 1873 K 下 Hsni 和 Elliott 的数据。对 Al-Si 二元系, 我们引

用 ЛлоєBa 等人^[6]在 1973 K 下测定的铝活度值及原文作者用 Gibbs-Duhem 方程求出的硅活度值, 并近似地按正则溶液模型中活度系数与温度的关系式

$$\ln \gamma(T_2) / \ln \gamma(T_1) = T_1 / T_2 \quad (1)$$

将活度系数换算至 1873 K。各二元系等摩尔超额自由能变量 ΔG^E 的计算列于表 1~ 3, 并绘于图 1。

表 1 1873 K 时 Al-Fe 系的 ΔG^E

Table 1 ΔG^E of Al-Fe binary system at 1873 K

x_{Al}	$\lg \gamma_{Al}$	$\lg \gamma_{Fe}$	$\overline{\Delta G}_{Al}^E$ /(J·mol ⁻¹)	$\overline{\Delta G}_{Fe}^E$ /(J·mol ⁻¹)	ΔG^E /(J·mol ⁻¹)
0.10	-0.990	-0.012	-35505	-431	-3938
0.30	-0.590	-0.113	-21158	-4053	-9184
0.50	-0.300	-0.300	-10757	-10757	-10757
0.70	-0.110	-0.598	-3945	-21447	-9196

由图 1 可见, Al-Fe 系的 ΔG^E 曲线对称性较好, 符合正则溶液性质 ($a = \ln \gamma_{Al} / N_{Fe} = \ln \gamma_{Fe} / N_{Al}$), 而 Al-Si, Si-Fe 两个二元系均有较大负偏差, 尤以 Si-Fe 为甚。由此可见 Al-Si-Fe 三元系中三个相邻二元系的活度数据符合 Bonnier 法条件, 可以由此三个相邻二元系计算三元系的等摩尔自由能变量 ΔG^E 及活度。

① 收稿日期: 1998- 07- 08; 修回日期: 1999- 03- 26

吴贤熙(1948-), 男, 硕士, 副教授

表 2 1873 K 时 Si-Fe 系的 ΔG^E

Table 2 ΔG^E of Si-Fe binary system at 1873 K

x_{Si}	$\lg \gamma_{\text{Si}}$	$\lg \gamma_{\text{Fe}}$	$\overline{\Delta G}_{\text{Si}}^E$ /(J·mol ⁻¹)	$\overline{\Delta G}_{\text{Fe}}^E$ /(J·mol ⁻¹)	ΔG^E /(J·mol ⁻¹)
0.10	-2.150	-0.050	-77111	-1793	-9326
0.20	-1.630	-0.133	-5845	-4770	-15506
0.34	-1.000	-0.330	-35845	-11834	-20008
0.46	-0.500	-0.720	-17933	-25824	-2492
0.66	-0.125	-1.050	-4485	-37660	-15765

表 3 1873 K 时 Al-Si 系的 ΔG^E

Table 3 ΔG^E of Al-Si binary system at 1873 K

x_{Si}	$\lg \gamma_{\text{Al}}$	$\lg \gamma_{\text{Si}}$	$\overline{\Delta G}_{\text{Al}}^E$ /(J·mol ⁻¹)	$\overline{\Delta G}_{\text{Si}}^E$ /(J·mol ⁻¹)	ΔG^E /(J·mol ⁻¹)
0.25	-0.574	0.041	-8937	639	-1755
0.45	-0.611	0.032	-9510	498	-4005
0.65	-0.389	-0.332	-6167	5171	-5837
0.85	-0.119	-1.474	-1850	-22953	-5017

在图 1 中分别取 Fe:Al 为 9:1, 4:1, 3:2, 2:1, 1:4 和 1:9 及 N_{Si} 为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5, 求出三元系中相应的 ΔG^E 值列于表 4。由表 4 的数据在 Al-Si-Fe 三元系中作等摩尔超额自由能线示于图 1。

1.2 Al-Si-Fe 三元合金各组元活度的计算

由图 1 Al-Si-Fe 三元系的等摩尔自由能线, 借助斜率、截距法按式(2)、(3)即可求出三元系中所需组分合金中的 Al 在 1873 K 时的活度系数及活度。

$$\Delta G_{\text{Al}}^E = G^E + (1 - x_{\text{Al}})(\partial \Delta G^E / \partial x_{\text{Al}}) \cdot x_{\text{Si}} x_{\text{Fe}}$$

(2)

$$\Delta G_{\text{Al}}^E = RT \ln \gamma_{\text{Al}}$$

(3)

用类似方法亦可求出 Al-Si-Fe 三元系

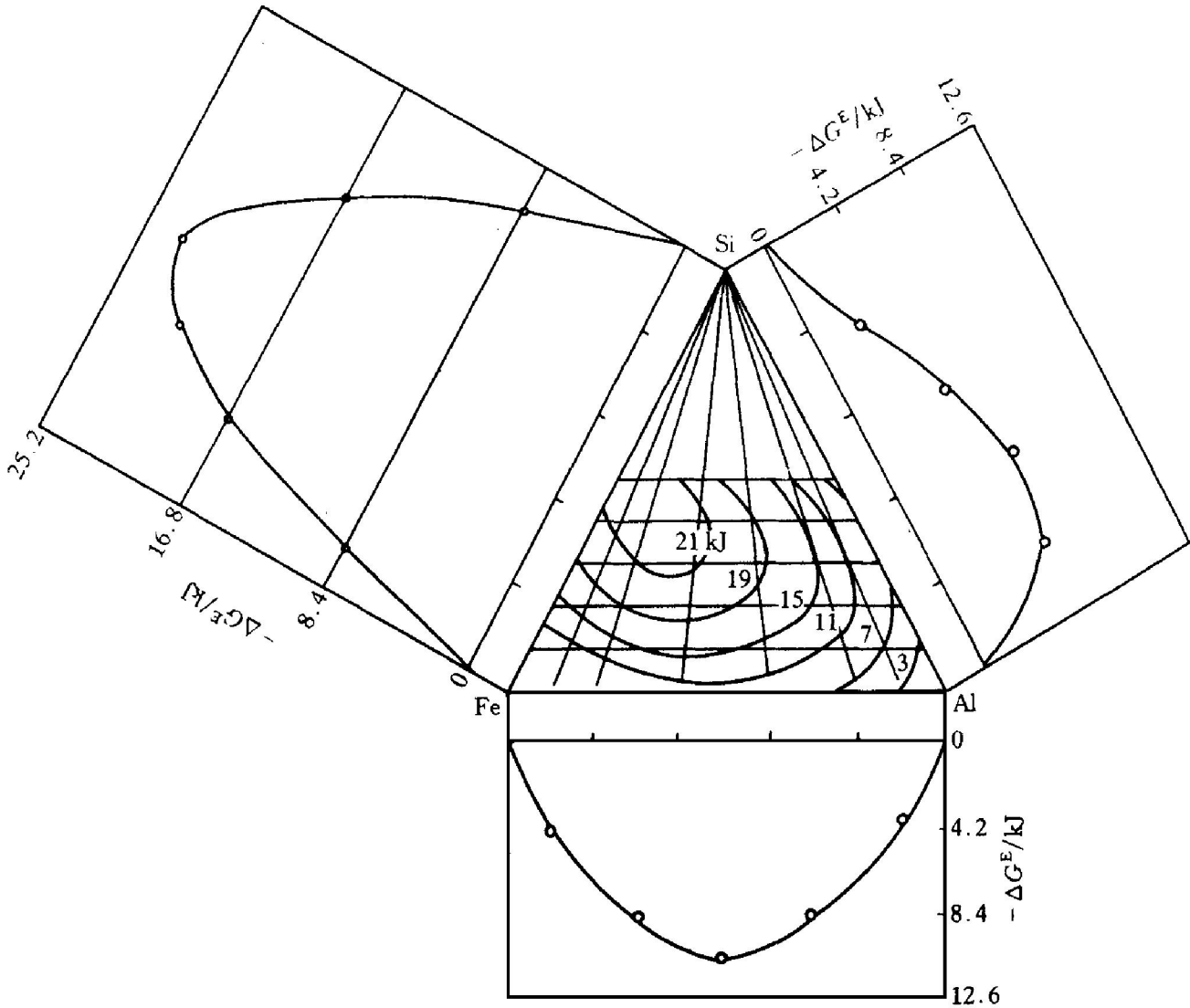


图 1 1873 K 时 Al-Si-Fe 三元系及各有关二元系等摩尔超额自由能变量曲线

Fig. 1 Integral excess molar free enthalpy changes of Al-Si-Fe ternary and three binary systems at 1873 K

表 4 1873 K Al-Si-Fe 三元系等
摩尔超额自由能 ΔG^E

Table 4 ΔG^E of Al-Si-Fe ternary
system at 1873 K (J/mol)

x_{Si}	Fe-Al					
	9:1	4:1	3:2	2:1	1:4	1:9
0.1	-12389	-14686	-16569	-16569	-11297	-7870
0.2	-17853	-19414	-20125	-18159	-13514	-9987
0.3	-20723	-21673	-21464	-18912	-14016	-10514
0.4	-21840	-23723	-21338	-18410	-12008	-10293
0.5	-22426	-20711	-17334	-13849	-10418	-8703

1873 K 时 Si 和 Fe 的活度系数及活度。对于其它温度下 Al-Si-Fe 三元系中各组元的活度及活度系数,可近似地按正则溶液模型中活度系数与温度的关系(1),将活度系数值换算至所需温度,即可求出该温度下的活度及活度系数。如任给组分为 $x_{Al}=0.787$, $x_{Si}=0.185$, $x_{Fe}=0.025$ 的 Al-Si-Fe 三元合金,在图 1 中按上述斜率、截距法及公式(2)、(3)求出 Al, Si, Fe 组分 1873 K 的活度及活度系数: $\gamma_{Al}=0.973$, $\alpha_{Al}=0.766$; $\gamma_{Si}=0.356$, $\alpha_{Si}=0.066$; $\gamma_{Fe}=0.075$, $\alpha_{Fe}=0.002$ 。

将计算结果近似地按正则溶液模型的活度与温度关系式(1)换算至 1223 K, 1273 K 和 1323 K 的。为便于比较也将文献[7]在 1273 K 下用电动势法测定的 Al-Si-Fe 三元系中 Al 的活度及其用 Schuhmann^[8]法计算的 Si, Fe 活度数据同列于表 5 中。由表中 Al 活度数据可知,本计算与与文献[7]实测值是相当一致的。

表 5 Al-Si-Fe 三元合金中各组元活度

Table 5 Activities in Al-Si-Fe ternary system
($x_{Al}=0.787$, $x_{Si}=0.188$, $x_{Fe}=0.025$)

T/K	γ_{Al}	α_{Al}	γ_{Si}	α_{Si}	γ_{Fe}	α_{Fe}
1223	0.959	0.755	0.154	0.029 0	0.009	0.000 23
1273	0.960	0.756	0.166	0.031 2	0.011	0.000 30
1323	0.962	0.757	0.178	0.033 4	0.013	0.000 33
1273 ^[8]	0.96	0.75	0.17	0.22	< 0.04	< 0.01

2 讨论

由表 5 可见,我们的计算结果与文献[7]

相比较,虽然 Al 的活度值相当一致,但在 γ_{Si} , γ_{Fe} 上却有较大差异。从表 3 及图 1 中 Si-Al 二元系的 ΔG^E 可看出,在低硅一侧 Si 活度为负偏差,在高 Si 一侧则变为正偏差,其转折点大约在 $x_{Si}=0.4\sim 0.5$ 处,而 Mitani 在文献[7]中计算的 Si 活度在整个液相区均为正偏差。

经研究,这是由于积分求 γ_{Si} 时,文献[7]不是以液相中开始析出固相 Si 组成作积分起点造成的。因而也使后来 Mitani 用 Schuhmann 法在 Al-Si-Fe 三元系的计算中使 α_{Si} 值总为正偏差,对该三元系中的 γ_{Fe} 的计算也有同样问题,所以导致表 5 中计算结果与 Mitani 计算在 γ_{Si} , γ_{Fe} 上有出入。

由表 5 的计算结果可看出,在 Al-Si-Fe 三元合金中 Al, Si 的活度均为负偏差,尤以 Fe 的偏差最大,因此在 Al-Si-Fe 三元合金中,当 Fe 含量较少时,可将其作为 Al-Si 二元合金处理。从表 5 中还可看出,三元系中 Si 的负偏差也较大,故在 Al-Si-Fe 三元合金中含铝较高时可近似于 Al 金属的活性。这使我们有可能用生产成本较低的电热法等生产含铝较高的铝硅铁合金,在铝热法生产过程中代替金属铝作还原剂。

为进一步讨论,我们计算了 1273 K 时 Al-Si-Fe 三元系部分液相区 Al 的等活度线,见图 2。

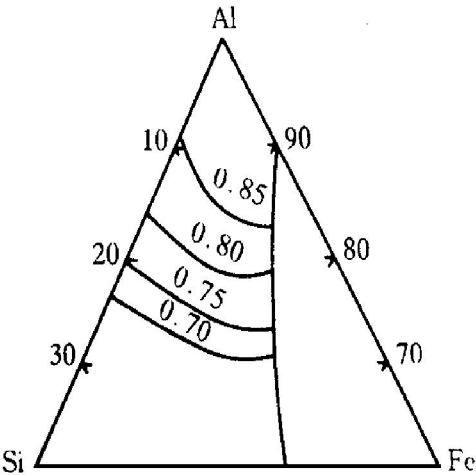


图 2 1273 K 时 Al-Si-Fe 三元系液相 Al 的等活度线
Fig. 2 Iso-activity of Al in liquid zone of
Al-Si-Fe ternary system at 1273 K

由图2中等活度线走向可以看出,当三元系中Al组成不变时,随铁含量增加,Al的活度增大。说明在Al-Si-Fe三元合金中,当Al的含量不变时,用铁代替部分硅可使铝的活度有所增加。从文献[1]计算的1873 K时Al-Si-Fe三元合金中组元Al的等活度线图也可看出同样趋势。

3 结论

(1) 由已知的Al-Si-Fe三元系中三个相邻的二元系活度值可用Bonnier法计算Al-Si-Fe三元系各组元的活度值。

(2) 在Al-Si-Fe三元系中,由于Si与Fe的活度负偏差较大,当铝含量较高时,合金中铝的活性可近似于纯金属铝的活性。

(3) 当Al-Si-Fe三元系中Al的含量不变时,增加铁的含量,即用铁代替部分硅可使铝的活度有所增加。

REFERENCES

- 1 Tang Kai (唐恺), Xu Jianlun (徐建伦), Ding Weizhong (丁伟中) *et al.* Nonferrous Metals (有色金属), 1997, (1): 28.
- 2 Wang Zhichang (王之昌). Science in China (中国科学), 1986, (8): 862.
- 3 Pelton A D and Flengas S N. Can J Chem, 1969, 47: 2283.
- 4 Bonnier E, Caboz R and Hebd C R. Acad Sci, 1960, 250: 507.
- 5 Darken L S. Trans Metal Soc AIME, 1967, 239: 82.
- 6 Лосева А Ф, Алемухамедов А И, Тюменцев В Н, Лужнова М А. ЖФХ, 1977, 51: 495.
- 7 Mitani H and Nagai H. J Jpn Inst Light Met, 1971, 21: 648.
- 8 Schuhmann R Jr. Acta Metal, 1955, 3: 219.

Activity calculation of each component in Al-Si-Fe ternary system

Wu Xianxi

Department of Metallurgy, Guizhou University of Technology, Guiyang 550003, P. R. China

Abstract: From the three relative binary systems of Al-Si-Fe ternary system, the activity of each component in the Al-Si-Fe ternary system at various temperatures was calculated and discussed. The activities of all components in the ternary system have negative deviations, especially very high for Fe. When the content of Al is higher, the activity of Al in the alloy is nearly equal to the activity of pure Al. In the Al-Si-Fe ternary system, when the content of Al is constant, if the content of Fe increases, the activity of Al will increase. For the calculation of Al-Si-Fe ternary system, the method is simpler than another analysis method.

Key words: Al-Si-Fe ternary system; activity; calculation

(编辑 袁赛前)