

Al-Si, Ca-Al, Ca-Si, Ca-Al-Si 合金熔体

作用浓度计算模型^①

成国光 张 鉴

(北京科技大学冶金系, 北京 100083)

摘 要

根据含化合物金属熔体的共存理论, 用回归分析法确定了 Al-Si, Ca-Al, Ca-Si 及 Ca-Al-Si 各合金熔体的结构单元。通过将计算的各合金组元的作用浓度分别与其实测的活度值进行比较, 均得到了满意的结果。并求出了所有化合物的标准生成自由能。

关键词: Al-Si Ca-Al Ca-Si Ca-Al-Si 合金熔体 共存理论 作用浓度

关于 Al-Si, Ca-Al, Ca-Si, Ca-Al-Si 合金体系的实测活度值已经有了较多报道^[1-3]。为了系统地研究液态溶液的有关热力学性质, Prigogine 和 Defay 曾在论著^[4]中详细阐述了理想缔合溶液模型, 认为溶液中可能存在缔合物, 但这种方法脱离不了使用活度系数进行数学处理; 文献^[5]提出了含化合物金属熔体的共存理论, 这种理论从研究熔体结构出发, 不采用活度系数而能系统地计算出全成分范围内组元的作用浓度, 并已经在 Fe-Si, Bi-In 等熔体上得到了成功应用^[6,7]。本文根据含化合物金属熔体的共存理论, 用回归分析法确定了 Al-Si, Ca-Al, Ca-Si 及 Ca-Al-Si 各高温熔体的结构单元, 然后进一步建立其相应的作用浓度计算模型, 为以后更深入地研究这些合金熔体的有关热力学性质打下基础。

1 Al-Si 熔体作用浓度计算模型

表 1 列出了 Al-Si 合金熔体在 1 873 K 时

表 1 1 873 K 时 Si-Al 合金熔体的实测活度值和平衡常数 K

$\sum n_{Si}$	a_{Al}	a_{Si}	K
0.1	0.891	0.048	1.765 338
0.2	0.771	0.110	1.556 420
0.3	0.649	0.187	1.376 037
0.4	0.519	0.283	1.363 386
0.5	0.394	0.398	1.313 675
0.6	0.287	0.518	1.289 243
0.7	0.189	0.645	1.331 247
0.8	0.110	0.771	1.364 816
0.9	0.048	0.891	1.388 622

* : 平衡常数平均值 $\bar{K} = 1.416 532$

的实测活度值^[1]。从表 1 中的数据可以看出, Al, Si 的活度值随着组分的变化呈现出良好的对称性负偏差, 对于产生这种现象的根本原因, 本文认为在高温熔体内部形成了 AlSi 化合物, 进一步用回归分析法求出了形成此化合物较为守常的平衡常数 $\bar{K} = 1.416 532$ (见上表)。

① 于 1993 年 1 月 3 日收到初稿

在此基础上, 计算出了各组元的作用浓度变化情况, 计算结果如图 1 所示。从图中看出, 计算的作用浓度 N_{Al} , N_{Si} 与实测的活度值 a_{Al} , $a_{\text{Si}}^{[1]}$ 相当符合, 进一步算出生成 AlSi 标准生成自由能为: $\Delta G_{\text{AlSi}}^{\circ} = -5\,425.77 \text{ J/mol}$ (1873 K)

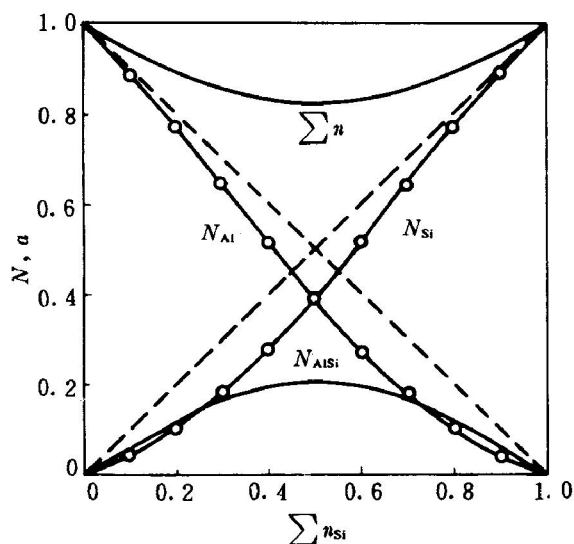


图 1 1873 K 时 N_{Al} , N_{Si} 与 a_{Al} , a_{Si} 的比较

圆点— a_{Si} , a_{Al} ; 实线— N_{Si} , N_{Al}

2 Ca-Al 熔体作用浓度计算模型

从 Ca-Al 合金相图可以得出^[8]: 在不同的条件下, 此合金能形成 Al_2Ca 和 Al_4Ca 两种固态化合物。文献^[9-11]已经报道了形成这两种化合物的标准生成自由能; Sommer 等人也测定了在 980 K~1 190 K 之间的 Al-Ca 合金的一些热力学性质^[12]; 在活度的测定方面, Jacob 和 Schürman 分别测得了 1 373 K 和 1 623 K 两温度下的 Ca、Al 活度值^[2,3]。对于高温液态 Ca-Al 熔体, 根据本文的研究得出: 只有同时考虑 Al_4Ca , Al_2Ca 和 AlCa 存在的情况下, 才能求得符合实际的结果。因此, 确定熔体中的结构单元为: Al 原子, Ca 原子以及 Al_4Ca , Al_2Ca 和 AlCa 三种化合物。在此基础上, 根据化学平衡和物料平衡, 推导了该熔体作用浓度计算模型, 并回归出了 1 373 K 和 1 623 K 下生成各化合物的平衡常数, 进而得出了 $\lg K \sim T$ 和 $\Delta G^{\circ} \sim T$

的一般表达式为:

$$\left. \begin{aligned} \lg K_{\text{Al}_4\text{Ca}} &= \frac{13\,590.80}{T} - 7.48 \\ \Delta G_{\text{Al}_4\text{Ca}}^{\circ} &= -260\,400.72 + 143.31T \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

(J/mol, 1 373~1 623 K)

$$\left. \begin{aligned} \lg K_{\text{Al}_2\text{Ca}} &= \frac{10\,094.30}{T} - 5.41 \\ \Delta G_{\text{Al}_2\text{Ca}}^{\circ} &= -193\,406.58 + 103.71T \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

(J/mol, 1 373~1 623 K)

$$\left. \begin{aligned} \lg K_{\text{AlCa}} &= \frac{4\,910.34}{T} - 2.24 \\ \Delta G_{\text{AlCa}}^{\circ} &= -94\,082.19 + 42.87T \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(J/mol, 1 373~1 623 K)

通过将模型计算的 Ca, Al 组元的作用浓度 N_{Ca} , N_{Al} 分别与实测的活度值 a_{Ca} , $a_{\text{Al}}^{[2,3]}$ 相比较, 均得到了满意的结果, 其比较情况如图 2, 3 所示。

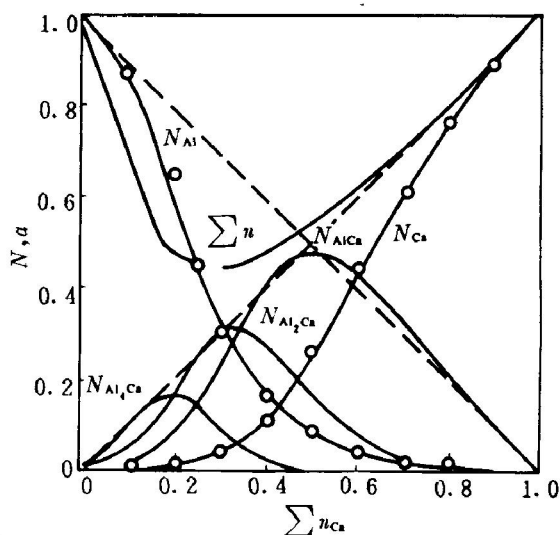


图 2 1373 K, N_{Ca} , N_{Al} 与 a_{Ca} , a_{Al} 的比较

圆点— a_{Al} , a_{Ca} ; 实线— N_{Al} , N_{Ca}

3 Ca-Si 熔体作用浓度计算模型

根据相图, Ca-Si 合金能形成 Ca_2Si , CaSi 和 CaSi_2 三种化合物^[8], 进一步查阅文献^[13], 发现此合金除了能形成以上三种化合物外, 还能形成 Ca_5Si_3 化合物。对于高温 Ca-Si 熔体, 文献^[3]已经测得了 1623 K 下, Ca-Si 的活度值。通

过应用含化合物金属熔体的共存理论对本熔体进行研究表明:这四种化合物都能在高温液态下存在,而且理论计算值与实测值^[3]完全一致。其对比情况如图4所示。同时,模型还得出1623 K下生成各种Ca-Si化合物的标准生成自由能分别为:

$$\Delta G_{\text{Ca}_2\text{Si}}^\circ = -67\,733.46 \text{ J/mol};$$

$$\Delta G_{\text{Ca}_5\text{Si}_3}^\circ = -216\,204.2 \text{ J/mol};$$

$$\Delta G_{\text{CaSi}}^\circ = -53\,245.94 \text{ J/mol};$$

$$\Delta G_{\text{CaSi}_2}^\circ = -35\,632.59 \text{ J/mol}.$$

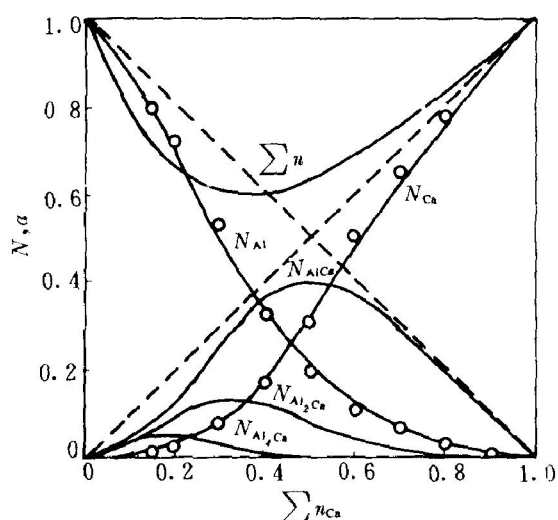


图3 1623 K下, N_{Ca} , N_{Al} 与 a_{Ca} , a_{Al} 的比较

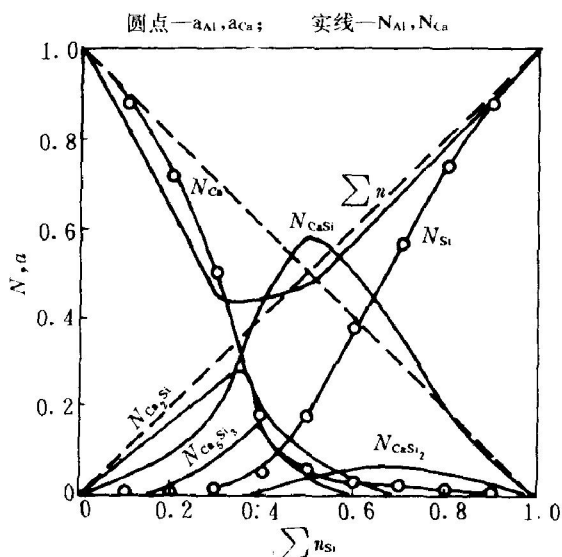


图4 1623 K时 Ca-Si 熔体计算的 N_{Ca} , N_{Si} 与实测的 a_{Ca} , a_{Si} 的比较

圆点— a_{Ca} , a_{Si} , 实线— N_{Ca} , N_{Si}

4 Ca-Al-Si 熔体作用浓度计算模型

根据前面对 Al-Si, Ca-Al, Ca-Si 二元合金熔体的作用浓度模型研究结果,确定 Ca-Al-Si 熔体的结构单元为 Ca 原子, Al 原子, Si 原子以及 CaAl , CaAl_2 , CaAl_3 , Ca_2Si , Ca_5Si_3 , CaSi , CaSi_2 和 AlSi 分子。在此基础上,推衍了此三元合金熔体的作用浓度计算模型,同样得到了符合实际的结果,如图5所示。

从以上对四个合金熔体作用浓度模型的研究可以充分看出,只要合理地确定熔体的结构单元,必定能计算出符合实际的结果。并在此基础上,可以进一步研究三组元以上的合金熔体的热力学性质。

5 结论

(1) 含化合物金属熔体的共存理论对 Al-Si, Ca-Al, Ca-Si 及 Ca-Al-Si 合金熔体都是适

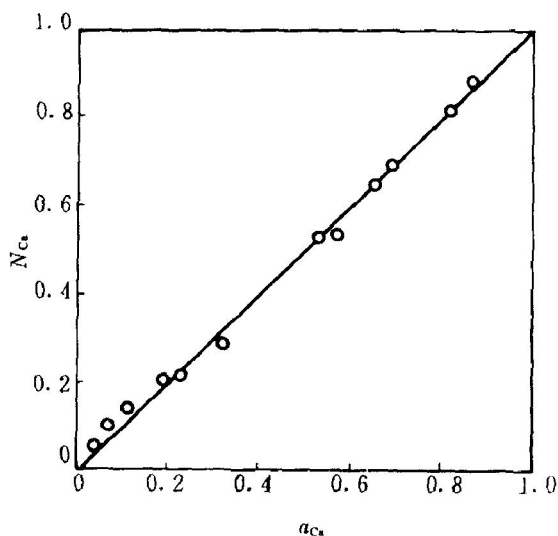


图5 1623 K Ca-Al-Si 熔体计算的 N_{Ca} 与实测的 a_{Ca} ^[3]的比较

(下转 32)

把分子比提高到 6.7, NaCl 添加量提高到 15wt.-%。

(2) 研究了此体系的初晶温度、变温电导率、变温密度。变温性质所反映的规律与过去研究的恒温性质有很大不同, 它更能反映生产实际情况。

(3) 综合评述了 NaF-AlF₃-BaCl₂-NaCl 系的各物化性质与各因素的关系, 结合工业生产对电解质的要求, 在研究基础上, 推荐了三组节能型电解质成份区, 其电导率比工业上传统采用的电解质的电导率提高 30%~90%, 其它各项性质满足要求。

(4) 推荐的成份之一已用于贵州铝厂精铝生产中, 从 91 年 5 月采用至今, 每吨铝节电 1200 kW·h, 增产 8%, 各项操作稳定, 效果可靠。

参考文献

- 1 李德祥等. 轻金属, 1982, (9): 21.
- 2 张中林. 博士论文, 东北工学院, 1991.
- 3 朱伟勇等编. 最优设计理论与应用, 沈阳: 辽宁人民出版社, 1981.
- 4 邱竹贤, 张明杰等编著. 熔盐电化学理论与应用, 沈阳: 东北工学院出版社, 1989.

(上接 27 页)

合的。分别推导了它们的作用浓度计算模型, 并取得了满意的结果。

(2) 确定 Al-Si 合金熔体在 1 873K 下存在有 Al₄Ca, Al₂Ca 和 AlCa 三种化合物; Ca-Si 合金熔体在 1 623 K 下有 Ca₂Si, Ca₅Si₃, CaSi 及 CaSi₂ 四种化合物存在。并分别得出了以上所有化合物的标准生成自由能大小。

参考文献

- 1 陈稼祥. 炼钢常用数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984, 533.
- 2 Jacob K T, Srikanth S, Wasecla Y. Trans JIM, 1988, 29(1): 50.
- 3 Schürmann E, Fubnders P, Litterscheidt H. Arch Eisenhutlen,

1975, 46(8): 473.

- 4 Prigogine I, Defay R. Chemical Thermodynamics, London: Longmans Green, 1954, 410.
- 5 张鉴. 北京科技大学学报, 1990, 3(12): 201.
- 6 张鉴. 钢铁研究学报, 1991, 3(2): 7.
- 7 成国光, 张鉴. 化工冶金, 1992, 13(1): 10.
- 8 Massalski T B *et al.* Binary Alloys Phase Diagrams, New York: American Society for Metals, 1986, 98: 636.
- 9 Notin M, Hert J. Calphad, 1982, 6: 49.
- 10 Veleckis E. J Less-Common Metals, 1981, 80: 241.
- 11 Notin M, Gachon J C, Hert J. J Chem Thermodyn, 1982, 14: 425.
- 12 Sommer F, Lee J J, Predel B Z. Metallk, 1983, 74: 100.
- 13 Villars P, Calver L D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, New York: American society for Metals, 1985, 2.