

Fe-As熔体中As的活度

董元麓 彭情强 魏寿昆 朱元凯

(北京钢铁学院)

本文采用熔化自由能法从Fe-As相图计算 a_{Fe} 。将 $\lg \gamma_{Fe}$ 对 N_{As} 进行多元回归处理,然后利用Gibbs-Duhem方程式直接积分求解。求出的铁液中砷的自身活度相互作用系数 e_{As}^{As} 在1600℃时为0.11。砷在铁液中的溶解自由能,以重量1%溶液为标准态,为:

$$\frac{1}{2}(As_2)_g = [As]$$

$$\Delta G^\circ = -64600 - 40.75T, J$$

对前人和本文的数据进行了比较及简略的讨论。

ACTIVITY OF As IN Fe-As MELT

Dong Yuanchi Peng Yuqiang

Wei Shoukun Zhu Yuankai

(Beijing University of Iron & Steel Technology)

Based on the Fe-As phase diagram, calculation was made to evaluate a_{Fe} with the method of free energy of fusion. With the multiple regression relationship of $\lg \gamma_{Fe}$ vs N_{As} , evaluation of $\lg \gamma_{As}$ was then carried out by use of direct integration of the Gibbs-Duhem equation. e_{As}^{As} at 1600°C is found to be 0.11, and the free energy of solution of As in liquid iron based on the standard of 1% weight solution is found to be

$$\frac{1}{2}(As_2)_g = [As]$$

$$\Delta G^\circ = -64600 - 40.75T, J$$

Comparison and brief discussion was made regarding the values of the present work and those given in the literature.

我国南方的一些铁矿中含有砷,在高炉冶炼过程中这些矿石中的砷进入生铁,在炼钢过程中砷留在钢内。砷能增加钢的脆性,降低钢的低温冲击韧性,难以轧制成高质量的钢板和钢管。除少数耐腐蚀钢种外,砷在钢铁中被认为是有害物质。因此,研究钢铁脱砷具有重要的意义。

研究钢铁脱砷,首先须知砷在铁液内的热力学行为。本文旨在研究砷在铁液内自身

的活度相互作用系数 e_{As}^{As} 及砷在铁液内的标准溶解自由能(以重量1%溶液为标准态)。

由于砷化合物的特性,直接测定 e_{As}^{As} 比较困难。Baicбурд和Ремень^[1]利用电动势法测定了Fe-As合金的 a_{Fe} ,再用Gibbs-Duhem方程计算 a_{As} ,得出了1300℃下, N_{Fe} 为0.5~0.9的 γ_{As} 值的曲线。陈元鼎^[2]由Fe-As相图利用熔化自由能法计算 a_{Fe} ,

[7] 裴鹤年,中国金属学会炼铁科研学术会议,1984,重庆。

[8] 裴鹤年等, The First International Symposium on Science and Technology of Ironmaking in China, 1985.

[9] Alam, M. and Debroy, T., Met. Trans. 15B(1984), 381.

[10] Rao, Y. K., J. of Metals, 35(1983), (7), 46.

再用 Gibbs—Duhem 方程计算 a_{As} 。该两文均未采用 α -函数, 所得之结果难以准确, 同时也未给出 e_{As}^{As} 值。李文超等^[3]用同样方法从相图求出 a_{Fe} , 同时采用有 α -函数的 Gibbs—Duhem 方程用图解积分法求解 a_{As} 。本文也采用同样的方法从相图计算 a_{Fe} , 但通过回归分析得出 $\lg \gamma_{Fe}$ 和 N_{As} 的关系式, 直接积分得出 γ_{As} , 从而避免了图解积分可能

带来的欠准确性。

从相图利用熔化自由能法求活度, 文献^[4,5]早有报道。图1示出了采用的 Fe—As 相图^[6]。采用 δ -Fe 的熔化热 $\Delta H = 15355 \text{ J/mol}$, δ -Fe 液态和固态的 $\Delta C_F = 1.26 \text{ J/mol} \cdot K$, δ -Fe 的熔点为 1808 K, 则液相线上温度 T 、摩尔浓度为 N_{Fe} 的溶液中的 Fe 的活度系数可写为

$$\lg \gamma_{Fe} = 0.151 \lg T - \frac{684}{T} - 0.113 + \lg N_{Fe}' - \lg N_{Fe} \quad (1)$$

式中 N_{Fe}' 为固相线上同温度 T 的固溶体内 Fe 的摩尔分数。固溶体中 Fe 的活度按服从拉乌尔定律计算 (活度系数等于 1)。

1600 °C 的 Fe 的活度系数 γ_{Fe} 则按规则溶液反比的关系计算, 即

$$\frac{\lg \gamma_{Fe}(1873)}{\lg \gamma_{Fe}(T)} = \frac{T}{1873} \quad (2)$$

计算出的液相线温度及 1600 °C 的 $\lg \gamma_{Fe}$ 值列于表 1。

将 1600 °C 时 $\lg \gamma_{Fe}$ 的数据对 N_{As} (即 $1 - N_{Fe}$) 进行多元回归分析, 得到关系式

$$-\lg \gamma_{Fe} = 3.785 N_{As}^3 - 0.146 N_{As}^2 + 0.232 N_{As} + 0.0018 \quad (3)$$

根据 Gibbs—Duhem 方程

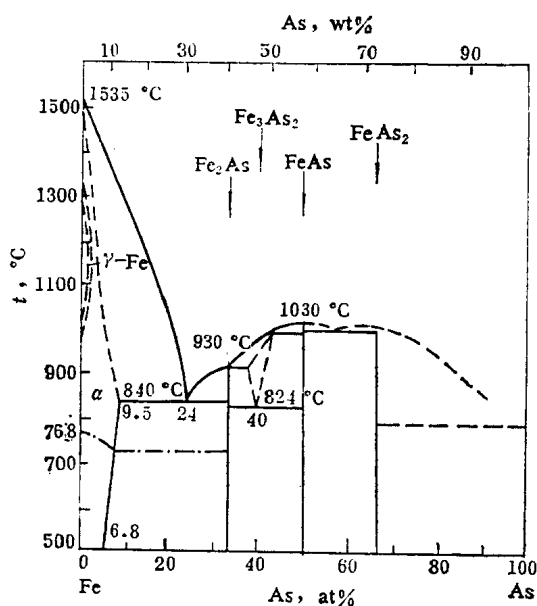


图1 Fe—As相图

表 1

$\lg \gamma_{Fe}$ 及 $\lg \gamma_{As}$ 的计算值

液相线温度 K	N_{Fe}'	N_{Fe}	液相线上 $-\lg \gamma_{Fe}$	1600 °C		
				$-\lg \gamma_{Fe}$	$-\lg \gamma_{As}$	$-\ln \gamma_{As}$
1113	0.905	0.76	0.193	0.115	0.773	1.780
1233	0.930	0.78	0.126	0.083	0.824	1.898
1308	0.940	0.80	0.096	0.067	0.874	2.013
1383	0.950	0.82	0.070	0.052	0.924	2.128
1433	0.955	0.84	0.059	0.045	0.973	2.241
1488	0.962	0.86	0.046	0.036	1.023	2.356
1543	0.970	0.88	0.034	0.028	1.075	2.476
1583	0.975	0.90	0.028	0.023	1.129	2.600
1628	0.980	0.92	0.022	0.019	1.189	2.738
1673	0.985	0.94	0.016	0.014	1.261	2.904
1713	0.992	0.96	0.012	0.011	1.355	3.121
1763	0.995	0.98	0.007	0.007	1.512	3.482
1788	0.997	0.99	0.002	0.002	1.670	3.846
1808	1	1	0	0	—	—

$$N_{As} d \lg \gamma_{As} + N_{Fe} d \lg \gamma_{Fe} = 0$$

$$\text{所以 } \lg \gamma_{As} = - \int_1^{N_{As}} \frac{N_{Fe}}{N_{As}} d \lg \gamma_{Fe}$$

$$\text{即 } \lg \gamma_{As} = - \int_{N_{As}=0.24}^{N_{As}} \frac{N_{Fe}}{N_{As}} d \lg \gamma_{Fe} - \int_{N_{As}=1}^{N_{As}=0.24} \frac{N_{Fe}}{N_{As}} d \lg \gamma_{Fe} \quad (4)$$

由于式(3)的使用范围为 $N_{As} = 0 \sim 0.24$ (即 $N_{Fe} = 1 \sim 0.76$), 所以可将它代入式(4)的右边第一项内, 但不能代入右边第二项内, 因为后者 $\lg \gamma_{Fe}$ 与 N_{As} 的关系是未知的。代入后, 则

$$\lg \gamma_{As} = \int_{0.24}^{N_{As}} \frac{1 - N_{As}}{N_{As}} (11.355 N_{As}^2 - 0.292 N_{As} + 0.232) d N_{As} + \int_{N_{As}=0.24}^{N_{As}=1} \frac{N_{Fe}}{N_{As}} d \lg \gamma_{Fe} \quad (5)$$

式(4)或式(5)的右边第二项实质上是 N_{Fe} 为 0.76 (即 $N_{As} = 0.24$) 时 1600 °C 的 $\lg \gamma_{As}$ 值, 它可借助文献[1]查出

$$1300 \text{ } ^\circ\text{C}, N_{As} = 0.24 \text{ 时, } \gamma_{As} = 0.12$$

$$\lg \gamma_{As(1873)} = \frac{1573}{1873} \lg 0.12 = -0.773$$

因此, 式(5)可改写为

$$\lg \gamma_{As} = [-3.785 N_{As}^3 + 5.823 N_{As}^2 - 0.524 N_{As} + 0.232 \ln N_{As}]_{0.24}^{N_{As}} - 0.773 \quad (6)$$

由式(6)计算出的 $\lg \gamma_{As}$ 及 $\ln \gamma_{As}$ 均列入表 1。

取低砷浓度区 ($N_{As} = 0 \sim 0.1$) 的 $\ln \gamma_{As}$ 值对 N_{As} 进行多元回归处理, 得

$$\ln \gamma_{As} = -216.04 N_{As}^2 + 34.53 N_{As} - 4.15 \quad (7)$$

$$\text{所以 } e_{As}^{As} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{As}}{\partial N_{As}} \right)_{N_{As} \rightarrow 0} = 34.53$$

$$\text{根据公式(7)} \quad e_{As}^{As} = \frac{1}{230} [(e_{As}^{As} - 1) \times \frac{M_{Fe}}{M_{As}} + 1]$$

$$\text{求出 } e_{As}^{As} = 0.11 \quad (1600 \text{ } ^\circ\text{C})$$

$$\text{当 } N_{As} \rightarrow 0, \ln \gamma_{As} \rightarrow \ln \gamma_{As}^0. \text{ 从式(7)}$$

可以看出

$$\ln \gamma_{As}^0 = -4.15$$

$$\gamma_{As}^0 = 0.0158 \quad (1600 \text{ } ^\circ\text{C})$$

砷在铁液中的溶解自由能 (重量 1 % 溶液为标准态):

$$\Delta G^0 = RT \ln \gamma_{As}^0 + RT \ln N_{As}$$

$$\Delta G^0 = RT \ln \gamma_{As}^0 + RT \ln \frac{0.5585}{74.92}$$

$$\frac{1}{2} (As_2)_g = [As]$$

$$\Delta G^0 = -64600 - 40.75 T, \text{ J}$$

表 2 列出了本文和文献[3]数据的比较。

可以看出, 两文的数据有一定的差距。文献[3]中 $\ln \gamma_{As}$ 与 N_{As} 的关系在 $N_{As} \rightarrow 0$ 区域是采用外插值, 不如本文采用的多元回归处理较为准确。

本工作蒙中国科学院科学基金资助, 特表谢忱。

表 2 1600 °C 时砷在铁液中的热力学数据

热力学数据	文 献 [3]	本 文
e_{As}^{As}	0.296	0.11
γ_{As}^0	0.0062	0.0158
溶解自由能	-79150 - 40.75T, J	-64600 - 40.75T, J

参 考 文 献

- [1] Баисбурд, С. Е., Ремень, Т. Ф., Журнал Физический Химии, Т, 42(1968), №3, 745.
- [2] 陈元鼎, 中南矿冶学院学报, 1980, №3, 125.
- [3] 李文超等, 稀有金属 (国外版) 2(1983), №1, 53.
- [4] Chipman, J., Discussion Faraday Soc. 4(1948), 15.
- [5] 魏寿昆, 活度在冶金物理化学中的应用, 中国工业出版社, 1964, 43.
- [6] Smithells, J., Metals Reference Book, 6th. Ed., Butterworths, London, 1983, 11~60.
- [7] Schenck, H., Froberg, M. G., Steinmetz, E., Arch, Eisenh, 31(1960), 671.