



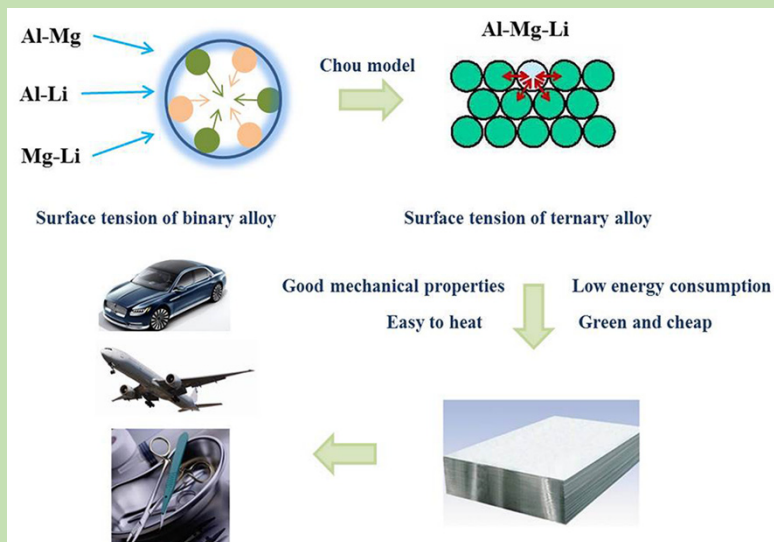
Estimation of surface tension of Al–Mg–Li ternary alloy

Shanshan LIU^{1,2}, Bo WANG^{1,2*}, Ailin ZHOU^{1,2}, Jieyu ZHANG^{1,2}, Kuochih CHOU^{1,2}

1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China

2. State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200444, China

Abstract: The characteristics of the aluminum–magnesium alloy are light, good mechanical properties, corrosion resistance, low energy consumption, green and cheap, which make it more and more popular. Currently, aluminum–magnesium alloy has been widely used in automobile manufacturing, doors and windows sheet, medical apparatus and instruments, aerospace and marine transportation and other fields. The performances of aluminum–magnesium alloy are mainly affected by its thermophysical properties. It is important to study the surface properties involved in the presence of all



liquid processes in the industrial process than other thermophysical properties. Surface tension, one of the key influence factors to the reaction of multiphase system and mass transfer, is a significant property of liquid metal, which plays a decisive role in the crystal growth of alloys, the microscopic appearance of welded joints and the cracking of metals during solidification. However, it is difficult to measure the surface tension at high temperature, only a small number of reference data can be referred to. In this work, the surface tensions of the Al–Mg, Al–Li and Mg–Li binary systems at 973 K were estimated on the basis of Butler's equation, in combination with excess Gibbs energies, and the factors influencing surface tension were studied. The calculation results showed that the surface tension of aluminum melts decreased with the increase of magnesium or lithium content, the surface tension of magnesium melt decreased with increasing additions of lithium. On this basis, the surface tension of Al–Mg–Li ternary alloy at 973 K was calculated by using Chou model. The calculation results indicated that surface tension of Al–Mg–Li ternary alloy was approximately in the range of 0.326~0.851 N/m and its surface tension increased as the aluminum or magnesium content increased. Further, the essential factors that influence the surface tension were obtained. The results have important theoretical significance and practical application value for engineering research.

Key words: Al–Mg–Li ternary alloy; Butler equation; surface tension; Chou model

收稿: 2019-04-17, 修回: 2019-05-15, 网络发表: 2019-06-05, Received: 2019-04-17, Revised: 2019-05-15, Published online: 2019-06-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51074103; 51674163); 上海市自然科学基金资助项目(编号: 16ZR1412000)

作者简介: 刘姗姗(1994-), 女, 内蒙古赤峰市人, 硕士研究生, 材料科学与工程专业, Tel: 15618273362, E-mail: shananLiu@163.com; 王波, 通讯联系人, Tel: 021-66136570, E-mail: bowang@shu.edu.cn.

引用格式: 刘姗姗, 王波, 周艾琳, 等. Al–Mg–Li 三元合金表面张力的估算. 过程工程学报, 2020, 20(1): 59–66.

Liu S S, Wang B, Zhou A L, et al. Estimation of surface tension of Al–Mg–Li ternary alloy (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(1): 59–66, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219180.

Al-Mg-Li 三元合金表面张力的估算

刘姗姗^{1,2}, 王波^{1,2*}, 周艾琳^{1,2}, 张捷宇^{1,2}, 周国治^{1,2}

1. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444

2. 上海大学高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444

摘要: 运用表面张力计算公式 Butler 方程, 与过剩吉布斯自由能结合, 计算了 973 K 温度下 Al-Mg, Al-Li 和 Mg-Li 二元体系的表面张力。结果表明, 在铝熔体中分别加入金属镁或锂, 合金表面张力随其含量增加而降低; 在镁熔体中加入金属锂, 合金表面张力随锂含量增加而降低。以此为基础, 利用 Chou 模型计算得 Al-Mg-Li 三元合金的表面张力为 0.326~0.851 N/m, 随铝或镁含量增加表面张力增大, 随锂含量增加表面张力减小。

关键词: Al-Mg-Li 三元合金; Butler 方程; 表面张力; Chou 模型

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)01-0059-08

1 前言

高温下的表面张力作为金属熔体的重要物理性质之一, 在冶金、界面与胶体科学和表面科学等学科中起着至关重要的作用, 一直是这些领域最重要的研究课题之一^[1,2]。近几年, 随着航空材料的发展, 航空航天器高载荷、高机动性及高抗压性对铝合金材料的性能提出了更高的要求, 铝合金的生产过程倍受关注^[3]。目前, 已从理论层面和实验层面证明, 铝合金熔体的充型能力、蓄气能力、变质处理效果等均与其表面张力密切相关^[4]。因此, 研究铝合金熔体的表面张力, 对深入认识其在铸造过程中发生的变化具有很大的现实意义。

金属熔体及合金的表面张力测量方法有毛细管上升法、旋滴法、滴重法和振荡射流法等^[5]。但只有少数方法能真正用于测量高温下液态金属的表面张力。由于实验测量过程存在难度大、耗时长、花费多、结果不准确等问题, 因此利用理论模型对高温下液态金属的表面张力进行计算很有必要。

目前, 大部分多元合金的热力学性质主要是利用唯像模型进行计算, 其是一种几何模型。几何模型是指中间区域性质通过边界性质预测, 即通过二元合金的性质预测三元乃至多元合金的性质, 属于经验模型范畴。在从传统几何模型到新几何模型的发展过程中, 其应用范围也由最初用于计算多元系的热力学性质, 逐步扩展到预测多元系的物理化学性质。

1960 年, Kohler^[6]提出了一种通过二元系的热力学性质推测三元系性质的几何模型, 假设 3 个二元系都是规则溶液, 且 3 个组元标准态均取纯组元, 则三元系的过剩吉布斯自由能 ΔG_{123} (kJ/mol) 表达式如下:

$$G_{123}^E = (x_1 + x_2)^2 G_{12}^E \left(\frac{x_1}{x_1 + x_2}, \frac{x_2}{x_1 + x_2} \right) + (x_2 + x_3)^2 G_{23}^E \left(\frac{x_2}{x_2 + x_3}, \frac{x_3}{x_2 + x_3} \right) + (x_1 + x_3)^2 G_{13}^E \left(\frac{x_1}{x_1 + x_3}, \frac{x_3}{x_1 + x_3} \right)$$

式中, x_1, x_2, x_3 为三元系中纯组分 1, 2, 3 的摩尔分数, ΔG_{ij}^E 为二元体系过剩吉布斯自由能 (kJ/mol)。

同年, Bonnier 等^[7]提出了不同的几何模型, 认为三元体系过剩吉布斯自由能表达式应如下:

$$G_{123}^E = \frac{x_2}{1-x_1} G_{12}^E (x_1, 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} G_{13}^E (x_1, 1-x_1) + (x_2 + x_3) G_{23}^E \left(\frac{x_2}{x_2 + x_3}, \frac{x_3}{x_2 + x_3} \right)$$

Olson 等^[8]提出了一种几何模型, 要先分析 3 个组元的性质并确定 1 个非对称组元 1, 余下的 2 个组元当作对称组元。权重选取的原则是非对称组元 1 在二元体系中的摩尔分数与其在多元系中的摩尔分数相同。由 Toop 模型可推导出三元体系过剩吉布斯自由能公式:

$$G_{123}^E = \frac{x_2}{1-x_1} G_{12}^E (x_1, 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} G_{13}^E (x_1, 1-x_1) + (x_2 + x_3)^2 G_{23}^E \left(\frac{x_2}{x_2 + x_3}, \frac{x_3}{x_2 + x_3} \right)$$

1967 年, Colinet^[9]提出的几何模型认为三元体系过剩自由能 G_{123}^E 应为

$$G_{123}^E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \frac{x_j}{1-x_i} G_{ij}^E (x_i, 1-x_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \frac{x_i}{1-x_j} G_{ij}^E (1-x_j, x_j)$$

1975 年, Muggianu 等^[10]提出了一个新的几何模型, 将三元体系过剩吉布斯自由能表达为

$$G_{123}^E = \frac{x_1 x_2}{V_{12} V_{21}} G_{12}^E(V_{12}, V_{21}) + \frac{x_2 x_3}{V_{23} V_{32}} G_{23}^E(V_{23}, V_{32}) + \frac{x_1 x_3}{V_{13} V_{31}} G_{13}^E(V_{13}, V_{31})$$

式中, $V_{ij} = (1 + x_i - x_j)/2$ 。

1980 年, Hillert^[11]对几何模型进行了初步总结, 提出了一个新模型, 三元系的过剩吉布斯自由能为

$$G_{123}^E = \frac{x_2}{1-x_1} G_{12}^E(x_1, 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} G_{13}^E(x_1, 1-x_1) + \frac{x_3}{2(1-x_2)} G_{23}^E(x_2, 1-x_2) + \frac{x_2}{2(1-x_3)} G_{23}^E(1-x_3, x_3)$$

自 1986 年起, Chou^[12]对传统的几何模型进行了大量研究, 认为传统几何模型存在以下问题: (1) 都假定二元系选点时不考虑三元系; (2) 将几何模型分为对称模型与非对称模型存在缺陷, 选择哪种模型计算都依赖人为经验判断; (3) 非对称模型使用时必须人为替各组分排序, 顺序不同计算结果不同; (4) 对称模型中, 如果多元系中有两个组分相同, 则无法还原成低一阶组元的形式。Chou^[12]建立了新几何模型, 认为其不仅可用于预测热力学性质, 还可用于估算其它物理化学性质, 如表面张力、密度、扩散系数等参数。2000 年, 周国治^[13]从理论上证明了该几何模型属于广义的几何模型范畴, 可用于计算多元系热力学性质以外的物理化学性质。

对多元合金表面张力的预测研究从未停止过。Tanaka 等^[14]利用 Butler 方程和热力学数据库计算了 Bi-Sn 二元合金的表面张力, 并提出计算多元合金表面张力的思路。孙顺平等^[15]基于二元合金表面张力, 运用 Toop 模型计算了 Al-Mg-Er 三元合金的表面张力, 为深层次研究 Al-Mg 合金体系中掺杂稀土元素的界面行为提供了参考。Trybula 等^[16,17]采用坩埚法测定了 Al-Li, Li-Zn, Al-Zn 二元合金及 Al-Li-Zn 三元合金的表面张力, 并与文献计算结果比较, 二者吻合。随后, Gancarz 等^[18-20]将理论计算和实验相结合, 得出了 Al-Zn 掺杂 Li, Na 和 Si 体系、Al-Mg 二元合金、Ca-Sn 掺杂 Zn 体系的表面张力、粘度等物性参数, 并给出了表面张力的分布规律。前不久, Mathieu^[21]采用基于 Guggenheim 模型的理想溶液扩展模型, 计算出了 36 种二元合金及 7 种三元合金的表面张力, 极大地丰富了多元系合金物性参数的数据库。

Al-Mg-Li 合金由于弹性模量高、比刚度高、密度低、抗腐蚀性能高等优点, 被公认为是航空航天领域理

想的结构材料^[22]。Al-Mg-Li 合金属于性能优良的中强可焊合金, 密度约为 2.49 g/m³, 比 LC4 合金轻 15%, 比 LY12 合金轻 12%, 是最有前途的材料。目前对 Al-Mg-Li 合金的理论研究不多, 其表面张力的公开报道更是缺乏。因此, 从理论层面上研究 Al-Mg-Li 体系的表面张力具有重要意义。本工作结合 Butler 方程和 Chou 模型, 计算了温度 973 K 下 Al-Mg, Al-Li 和 Mg-Li 二元合金的表面张力, 并在此基础上计算了 Al-Mg-Li 三元合金的表面张力, 为进一步研究界面反应、凝固等提供更多数据支持。

2 计算模型

2.1 Butler 方程

二元系液态合金的表面张力、过剩表面张力和过剩吉布斯自由能采用 Butler 方程计算。1932 年, Butler^[23]认为平衡溶液 A 有一个紧密相连的表面相, 在两相间划分出不同区域的表相, 两边都包含均匀相, 即将多组分溶液的表面相 S 和体相 B 看成是两个独立的物相, 如图 1 所示。

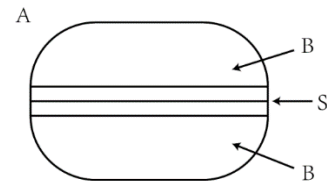


图 1 Butler 方程示意图
Fig.1 Sketch of Butler equation

并假设溶液内表面相与体相的组分在热力学上达到平衡, 由此推出用热力学性质表达的表面张力公式:

$$\sigma_{ij} = \sigma_i + \frac{RT}{S_i} \ln \frac{X_i^S}{X_i^B} + \frac{1}{S_i} (G_i^{E,S} - G_i^{E,B}) = \sigma_j + \frac{RT}{S_j} \ln \frac{X_j^S}{X_j^B} + \frac{1}{S_j} (G_j^{E,S} - G_j^{E,B})$$

$$\sum_{i,j=1}^n X_{i,j}^S = 1 \quad (0 \leq X_{i,j}^S \leq 1, i, j = 1, 2, 3, \dots, n)$$

式中, σ_{ij} 为二元熔体的表面张力(N/m), σ_i 和 σ_j 分别为纯组分 i 和 j 的表面张力(N/m), 摩尔气体常数 $R=8.314$ J/(mol·K), T 为绝对温度(K), 上标 S 和 B 分别代表表相和体相, X_i^S, X_j^S 和 X_i^B, X_j^B 分别为表相和体相中纯组分 i 和 j 的摩尔分数, $G_i^{E,S}, G_j^{E,S}$ 和 $G_i^{E,B}, G_j^{E,B}$ 分别为表相和体相中纯组分 i 和 j 的偏摩尔吉布斯自由能(kJ/mol), 其中, $G_i^{E,B}$ 和 $G_j^{E,B}$ 可从数据库或文献中获得, 而 $G_i^{E,S}$ 和 $G_j^{E,S}$ 可从 Tanaka 模型^[14]求得:

$$G_i^{\text{E,S}}(T, X_i^{\text{S}}) = \beta_i G_i^{\text{E,B}}(T, X_i^{\text{S}})$$

$$G_j^{\text{E,S}}(T, X_j^{\text{S}}) = \beta_j G_j^{\text{E,B}}(T, X_j^{\text{S}})$$

式中, β_i, β_j 为半经验参数, 很大程度上由表相和体相中的配位数比 $Z^{\text{S}}/Z^{\text{B}}$ 决定。通常计算熔融金属及其过冷亚稳态合金的表面张力时, β 取值范围为 0.75~0.83。一般认为熔体具有最小内能性, 粒子相互结合时, 它们之间的作用力处于平衡状态, 这就要求粒子之间为紧密堆积的结构。此时, 表相的原子配位数 $Z^{\text{S}}=9$, 而体相的原子配位数 $Z^{\text{B}}=12$, 所以, $\beta=9/12=0.75$ 。

S_i 和 S_j 分别是纯组分 i 和 j 的单层表面积(m^2), 其表达式如下:

$$S_n = LN_0^{1/3} V_n^{2/3} = LN_0^{1/3} (M_n / \rho_n)^{2/3} \quad (n = i, j)$$

式中, $N_0=6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 为阿伏伽德罗常数, V_n 为纯组分 i 和 j 的摩尔体积, L 的取值与熔体结构有关, 由于假设熔体为密堆积结构, 因此 L 取 1.091。

2.2 新几何模型

1995 年, Chou^[12]利用二元合金的性质, 提出了计算三元乃至多元合金体系表面张力的新几何模型, 克服了传统模型理论上的缺陷, 计算精度比传统模型高。新模型三元合金的过剩表面张力计算公式为

$$\sigma_{123}^{\text{E}} = W_{12} \sigma_{12}^{\text{E}} + W_{31} \sigma_{31}^{\text{E}} + W_{23} \sigma_{23}^{\text{E}}$$

式中, σ_{ij}^{E} 和 σ_{ij}^{S} 分别为三元和二元体系的过剩表面张力, W_{ij} 为权重因子, 计算如下:

$$\sigma_{ij}^{\text{E}} = \sigma_{ij} - x_i \sigma_i - x_j \sigma_j$$

$$W_{12} = \frac{x_1 x_2}{X_{1(12)} X_{2(12)}}, \quad W_{23} = \frac{x_2 x_3}{X_{2(23)} X_{3(23)}}, \quad W_{31} = \frac{x_3 x_1}{X_{3(31)} X_{1(31)}}$$

式中, $X_{i(j)}$ 为 $i-j$ 二元系中 i 组元的摩尔分数, 在 Chou 模型中, 其表征二元系的选点与所处理体系相关的参

数, 可由简单的线性函数计算:

$$X_{1(12)} = x_1 + \xi_{12} x_3, \quad X_{2(23)} = x_2 + \xi_{23} x_1, \quad X_{3(31)} = x_3 + \xi_{31} x_2$$

式中, ξ_{ij} 为相似准数, 表示组元 k 与二元系 ij 中组元 i 的相似程度, 计算如下:

$$\xi_{12} = \frac{\eta_1}{\eta_1 + \eta_2}, \quad \xi_{23} = \frac{\eta_2}{\eta_2 + \eta_3}, \quad \xi_{31} = \frac{\eta_3}{\eta_3 + \eta_1}$$

式中, η_k 为偏离函数, 表示与二元系 $i-j$ 和 $i-k$ 的超额吉布斯自由能的偏离程度, 其表达式不唯一, Chou 等^[24]建议用吉布斯自由能差值的平方表示:

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \int_0^1 (\Delta G_{12}^{\text{E}} - \Delta G_{13}^{\text{E}})^2 dX_1 \\ \eta_2 &= \int_0^1 (\Delta G_{21}^{\text{E}} - \Delta G_{23}^{\text{E}})^2 dX_2 \\ \eta_3 &= \int_0^1 (\Delta G_{31}^{\text{E}} - \Delta G_{32}^{\text{E}})^2 dX_3 \end{aligned}$$

由此, 根据上述三元系理想熔体的表面张力及过剩表面张力的表达式, 推出三元系表面张力的表达式:

$$\sigma_{123} = \sigma_{123}^{\text{Ideal}} + \sigma_{123}^{\text{E}}$$

式中, 三元系理想熔体的表面张力计算如下:

$$\sigma_{123}^{\text{Ideal}} = x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2 + x_3 \sigma_3$$

3 结果与讨论

通过 Redlich-Kister (R-K)^[25]多项式表达二元系的过剩吉布斯自由能函数:

$$\Delta G_{ij}^{\text{E}} = X_i X_j \sum (A_n + B_n T) (X_i - X_j)^n$$

式中, X_i, X_j 为二元系中纯组元 i, j 的摩尔分数, ΔG_{ij}^{E} 为二元系过剩吉布斯自由能, A_n, B_n 为待定参数, 可通过热力学和 CALPHAD 方法求得。二元系 Al-Mg, Al-Li 和 Mg-Li 的过剩吉布斯自由能函数如表 1^[26-28]所示, 铝、镁和锂元素的相关物理化学参数见表 2^[29]。

表 1 973 K 时 Al-Mg, Al-Li 和 Mg-Li 的过剩吉布斯自由能函数^[26-28]
Table 1 Excess Gibbs energies of Al-Mg, Al-Li and Mg-Li binary alloys at 973 K^[26-28]

System	Excess Gibbs energy, ΔG_{ij}^{E} /(kJ/mol)
Al-Mg	$X_{\text{Al}} X_{\text{Mg}} [(-12000 + 8.5660T) + (1894 - 3T)(X_{\text{Al}} - X_{\text{Mg}}) + 2000(X_{\text{Al}} - X_{\text{Mg}})^2]$
Al-Li	$X_{\text{Al}} X_{\text{Li}} [(-44200 + 20.6T) + (13600 - 5.3T)(X_{\text{Al}} - X_{\text{Li}}) + 14200(X_{\text{Al}} - X_{\text{Li}})^2 - 12100(X_{\text{Al}} - X_{\text{Li}})^3 - 7100(X_{\text{Al}} - X_{\text{Li}})^4]$
Mg-Li	$X_{\text{Mg}} X_{\text{Li}} [(-13172 + 4.3009T) + (-1912 + 2.7115T)(X_{\text{Mg}} - X_{\text{Li}}) + 2531(X_{\text{Mg}} - X_{\text{Li}})^2]$

表 2 纯金属组元 i 的原子质量、密度和表面张力^[29]
Table 2 Data of atomic mass, density and surface tension of pure metal i ^[29]

Pure metal	Atomic mass, M_i /(kg/mol)	Density, ρ_i /(kg/m ³)	Surface tension, σ_i /(mN/m)
Al	0.026982	2698.72	$\sigma_i = 871 - 0.155(T - 933 \text{ K})$
Mg	0.024305	1740.00	$\sigma_i = 577 - 0.26(T - 923 \text{ K})$
Li	0.006941	534.00	$\sigma_i = 399 - 0.15(T - 459 \text{ K})$

3.1 Al-Mg, Al-Li 和 Mg-Li 二元合金表面张力计算

Al-Mg 和 Al-Li 二元合金表面张力的实验数据均有报道^[30,31], 而未见 Mg-Li 的实验数据。图 2 是计算的 973 K 下 Al-Mg, Al-Li 和 Mg-Li 二元合金表面张力随组元成分的变化。从图 2(a)和 2(b)可以看出, 在铝熔体

中加入金属镁和锂, 随金属镁或锂含量增加, Al-Mg 和 Al-Li 二元合金的表面张力降低; 从图 2(c)可以看出, 在镁熔体中加入金属锂, 随锂含量增加, Mg-Li 二元合金的表面张力降低。

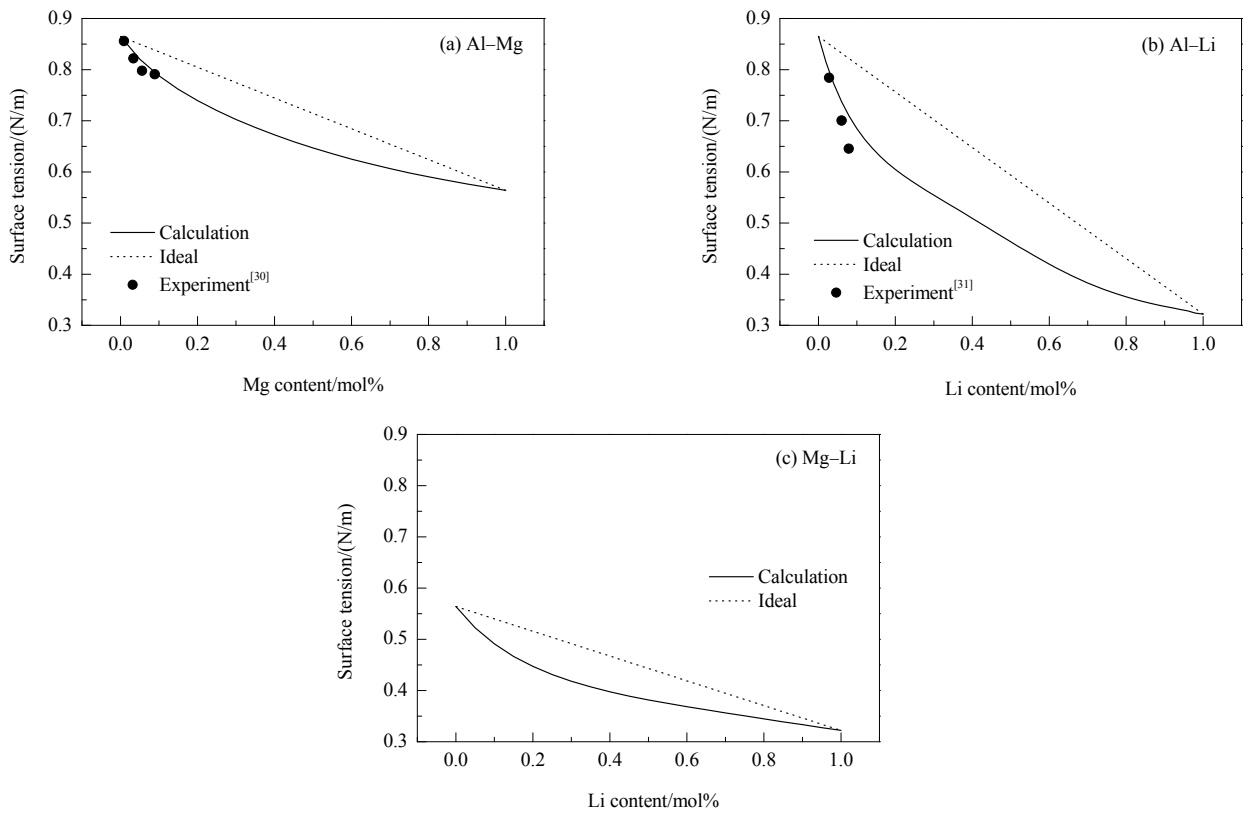


图 2 973 K 时二元合金的表面张力
Fig.2 Surface tensions of binary alloys at 973 K

表 3 Al-Mg 二元合金表面张力计算值与实验值的误差
Table 3 Error of surface tension between calculated and experimental values of Al-Mg alloy

Component/%		Surface tension/(N/m)		Error/%
Al	Mg	Calculated	Experimental ^[30]	
99.10	1.05	0.863	0.865	0.19
96.64	2.94	0.861	0.862	0.09
94.41	4.32	0.859	0.857	0.18
91.09	9.14	0.852	0.846	0.72

Al-Mg 和 Al-Li 二元合金表面张力的计算值与实验值^[30,31]的误差如表 3 和 4 所示, Al-Mg 合金的误差为 0.09%~0.72%, Al-Li 合金的误差为 12.28%~16.86%, 误差略大, 这可从以下两方面解释: 一方面 Butler 方程假设液体和作为表面相的平衡蒸汽之间的界面是单层的, 由此可推断 Al-Mg 体系的界面是单层的, 而 Al-Li 体系的界面是双层的, 导致该体系的表面张力计算值与实

验值差别略大, 但整体的表面张力变化趋势是一致的; 另一方面, 液态金属是短程有序的, 计算时假定每种原子的作用相同, 大小相似, 而 Li 原子极小, 在合金中处在间隙位置, 导致原子间作用力增大, 从而计算的表面张力误差增大。

表 4 Al-Li 二元合金表面张力计算值与实验值的误差
Table 4 Error of surface tension between calculated and experimental values of Al-Li alloy

Component/%		Surface tension/(N/m)		Error/%
Al	Li	Calculated	Experimental ^[31]	
90.00	10.00	0.685	0.787	14.86
80.00	20.00	0.605	0.707	16.86
75.00	25.00	0.578	0.679	12.28

3.2 Al-Mg, Al-Li, Mg-Li 二元合金过剩表面张力计算

Al-Mg, Al-Li 和 Mg-Li 二元合金在 937 K 下的过

剩吉布斯自由能如图3所示。从图3(a)可以看出, Al-Mg和 Al-Li 二元合金的过剩吉布斯自由能相似, 相对于理想溶液都是负偏差; Mg-Li 二元合金的过剩吉布斯自由能相对于理想溶液是正偏差, 且先增大后减小。从图3(b)可以看出, Al-Mg, Al-Li 和 Mg-Li 三个二元合金的过剩吉表面张力均为负值, 即相对于理想溶液均为负偏差, 与图2 计算的真实溶液的表面张力结果吻合。

3.3 Al-Mg, Al-Li 和 Mg-Li 三元体系表面张力计算

在研究三元系中某一组元对整个体系的作用时, 可

以固定另外两组元的含量比例, 研究该组元含量变化对三元系表面张力的影响。本研究计算时两组元的含量比例见表5。温度 937 K 时, Al-Mg-Li 三元合金的表面张力与各组元含量的关系如图4所示。从图可以看出, Al-Mg-Li 三元合金的表面张力为 0.326~0.851 N/m, 随各组元含量变化大致呈单调增加或减小的趋势, 随 Al 或 Mg 含量增加, 表面张力呈增大趋势; 随 Li 含量增加, 表面张力呈减小趋势。值得注意的是, 图4(b)显示, 在摩尔比 Al:Li=9:1 时, 表面张力随 Mg 含量增加而减小。

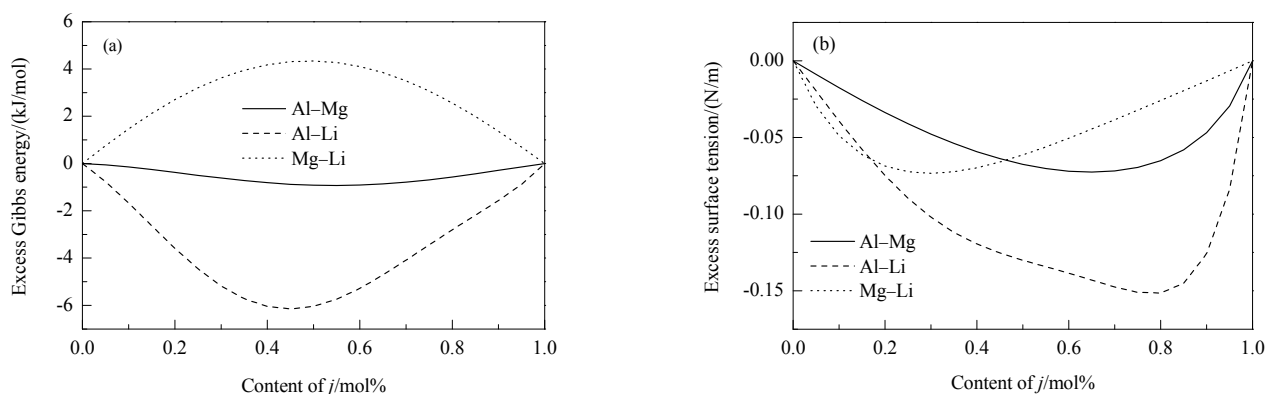


图3 973 K 时 $i-j$ 二元合金的过剩吉布斯自由能及过剩表面张力

Fig.3 Excess Gibbs energies and excess surface tensions of $i-j$ binary alloys at 973 K

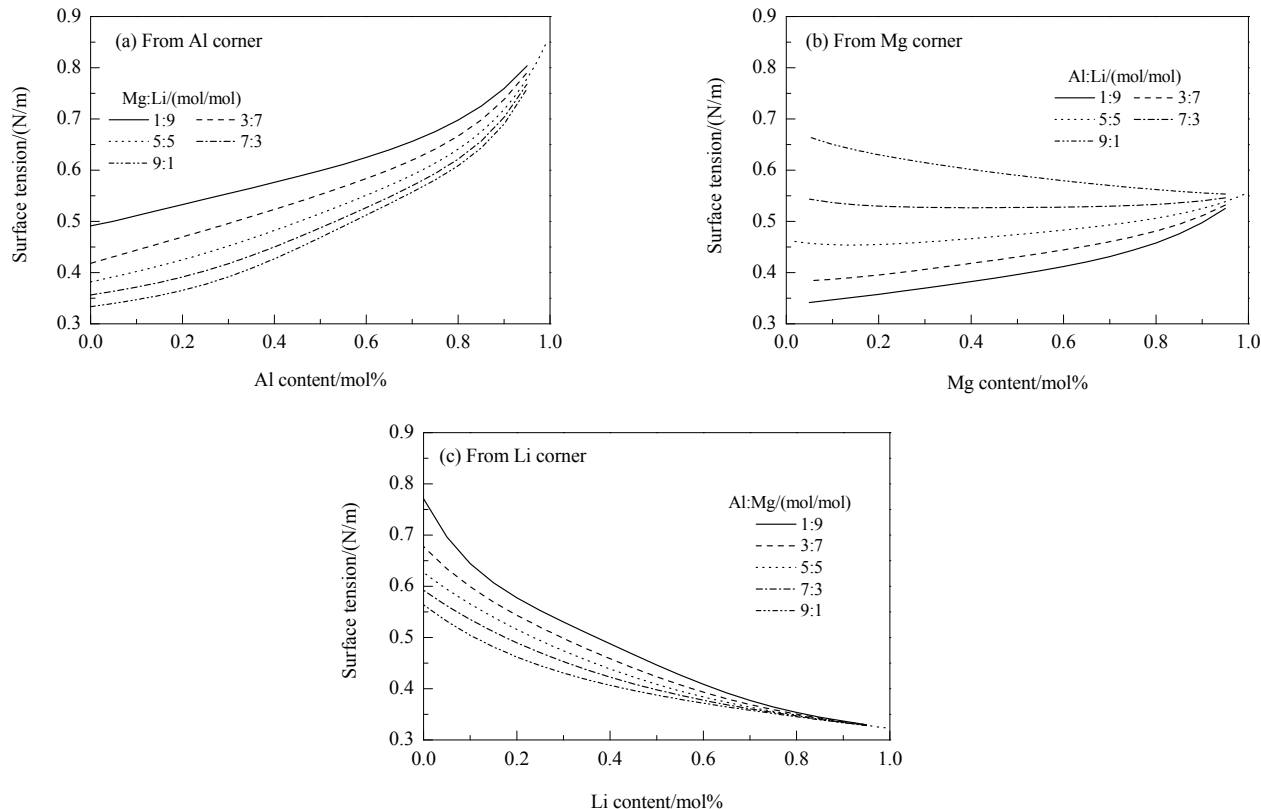


图4 973 K 时 Al-Mg-Li 三元合金的表面张力

Fig.4 Surface tensions of Al-Mg-Li ternary alloys at 973 K

表 5 Al-Mg-Li 三元合金中两组元含量摩尔比
Table 5 Molar ratios of two elements in
Al-Mg-Li ternary alloys

No.	Mg:Li	Al:Li	Al:Mg
1	1:9	1:9	1:9
2	3:7	3:7	3:7
3	5:5	5:5	5:5
4	7:3	7:3	7:3
5	9:1	9:1	9:1

3.4 Al-Mg-Li 三元合金过剩表面张力计算

Al-Mg-Li 三元合金的过剩吉布斯自由能如图 5 所示, 过剩表面张力随成分的变化如图 6 所示。从图 5 可

见, 过剩吉布斯自由能与理想溶液的偏差随元素含量变化呈正负不同的趋势; 而过剩表面张力相对于理想溶液却都是负偏差。从图 5(a)可见, 过剩吉布斯自由能随 Mg 含量增加呈先增大后减小的趋势; 图 6(a)可见, 过剩表面张力随 Mg 含量增加而增大, 而摩尔比 Al:Li=1:9 时, 随 Mg 含量增加, 过剩表面张力先减小后增大。从图 5(b)可以看出, 摩尔比 Al:Mg=9:1 和 7:3 时, 随 Li 含量增加, 过剩吉布斯自由能先增大后减小, Al:Mg=1:9, 3:7 和 5:5 时过剩吉布斯自由能随 Li 含量增加先减小而后增大, 且与理想溶液的偏差均是负的。从图 6(b)可见, 过剩表面张力随 Li 含量增加先减小后增大。

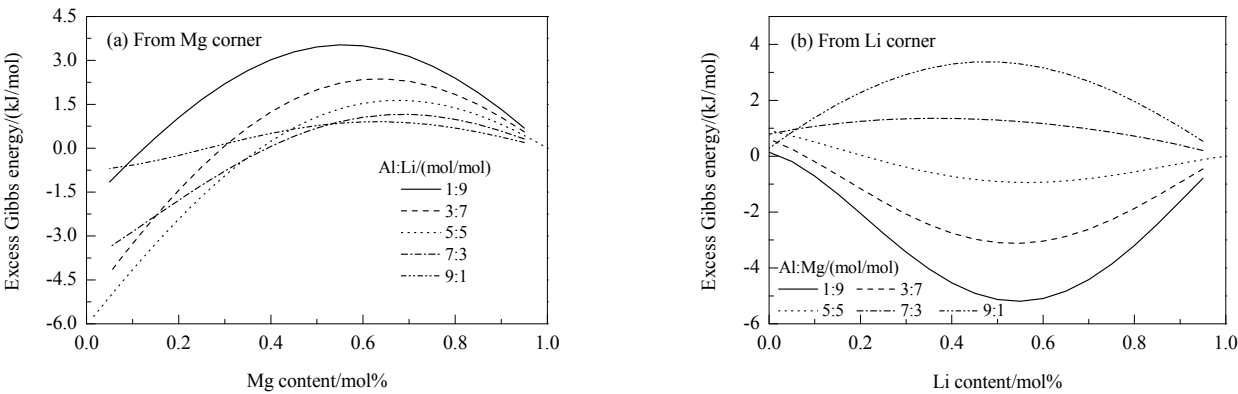


图 5 973 K 时 Al-Mg-Li 三元合金的过剩吉布斯自由能
Fig.5 Excess Gibbs energies of Al-Mg-Li ternary alloys at 973 K

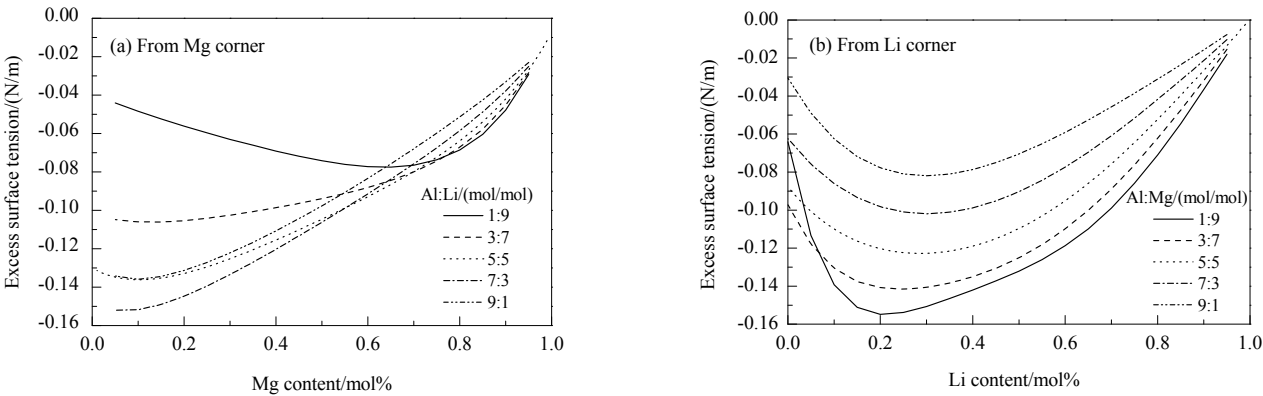


图 6 973 K 时 Al-Mg-Li 三元合金的过剩表面张力
Fig.6 Excess surface tensions of Al-Mg-Li ternary alloys at 973 K

4 结 论

采用 Butler 方程, 结合过剩吉布斯自由能, 计算了 973 K 温度下 Al-Mg, Al-Li 和 Mg-Li 二元合金及 Al-Mg-Li 三元合金的表面张力, 得到如下结论:

(1) 利用 Butler 方程计算温度为 973 K 时 Al-Mg,

Al-Li 和 Mg-Li 二元体系的表面张力与文献实验值吻合良好。

(2) 结合 Butler 方程和 Chou 模型, 计算的温度 973 K 下 Al-Mg-Li 三元合金的表面张力为 0.326~0.851 N/m, 随 Mg 含量增加, 表面张力增大, 摩尔比 Al:Li=9:1 时, 表面张力随 Mg 含量增加而减小。

参考文献

- [1] 尹东霞, 马沛生, 夏淑倩. 液体表面张力测定方法的研究进展 [J]. 科技通报, 2007, 23(3): 424–429.
Yin D X, Ma P S, Xia S Q. Progress on methods for measuring surface tension of liquids [J]. Bulletin of Science and Technology, 2007, 23(3): 424–429.
- [2] 尹振兴, 孔辉, 王海川. 关于表面张力和表面自由能的讨论 [J]. 大学化学, 2016, 31(9): 77–82.
Yin Z X, Kong H, Wang H C. Discussion on the surface tension and the surface free energy [J]. University Chemistry, 2016, 31(9): 77–82.
- [3] 刘静安. 浅谈中国铝及铝合金材料产业现状与发展战略(2) [J]. 铝加工, 2005, (6): 1–5.
Liu J A. Development strategy of aluminum and its alloy material industry in China (2) [J]. Aluminum Fabrication, 2005, (6): 1–5.
- [4] 李大勇, 石德全, 张宇彤. 液态铝合金表面张力快速检测新方法 与装置 [J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(2): 179–183.
Li D Y, Shi D Q, Zhang Y T. New method and device for fast testing surface tension of liquid aluminum alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(2): 179–183.
- [5] 范建峰, 袁章福, 柯家骏. 高温熔体表面张力测量方法的进展 [J]. 化学通报, 2004, 67(11): 802–807.
Fan J F, Yuan Z F, Ke J J. Development in measuring surface tension of high temperature molten liquid [J]. Chemistry Bulletin, 2004, 67(11): 802–807.
- [6] Kohler F. Zur berechnung der thermodynamischen daten eines ternären systems aus den zugehörigen binären systemen [J]. Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 1960, 91(4): 738–740.
- [7] Bonnier É, Caboz R. Sur l'estimation de l'enthalpie libre de mélange de certains alliages métalliques liquides ternaires [J]. Comptes Rendus, 1960, 250: 527–529.
- [8] Olson N J, Toop G W. Predicting ternary phase diagrams and quaternary excess free-energy using binary data [J]. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1969, 245(5): 905–928.
- [9] Colinet C. Estimation des grandeurs thermodynamiques des alliages ternaires [D]. Grenoble: University of Grenoble, 1967: 10–20.
- [10] Muggianu Y M, Gambino M, Bros J. Enthalpies of formation of liquid alloys bismuth–gallium–tin at 723 K—choice of an analytical representation of integral and partial thermodynamic functions of mixing for this ternary-system [J]. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 1975, 72(1): 83–88.
- [11] Hillert M. Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases [J]. Calphad, 1980, 4(1): 1–12.
- [12] Chou K C. A general solution model for predicting ternary thermodynamic properties [J]. Calphad, 1995, 19(3): 315–325.
- [13] 周国治. 新一代几何模型在估算其它物化性质中的应用 [C]//第十届全国相图学术会议论文集编委会. 全国相图学术会议论文集. 2000: 2.
Chou K C. Application of new generation geometric model in estimating other physicochemical properties [C]//Editorial committee of papers collection of the tenth national academic conference on phase diagram. Paper Collection of National Academic Conference on Phase Diagram. 2000: 2.
- [14] Tanaka T, Hack K, Hara S. Calculation of surface tension of liquid Bi–Sn alloy using thermochemical application library Chem App [J]. Calphad, 2000, 24(4): 465–474.
- [15] 孙顺平, 易丹青, 臧冰. 基于 Butler 方程 Al–Mg–Er 三元合金表面张力的计算 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(5): 930–936.
Sun S P, Yi D Q, Zang B. Calculation of surface tension of Al–Mg–Er ternary alloy based on Butler's equation [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(5): 930–936.
- [16] Trybula M, Gancarz T, Gasior W. Bulk and surface properties of liquid Al–Li and Li–Zn alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2014, 45(12): 5517–5530.
- [17] Trybula M, Gancarz T, Gasior W. Density, surface tension and viscosity of liquid binary Al–Zn and ternary Al–Li–Zn alloys [J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 421: 39–48.
- [18] Gancarz T. Density, surface tension and viscosity of liquid ZnAl+X (X=Li, Na, Si) alloys [J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 427: 97–103.
- [19] Gancarz T, Jourdan J, Gasior W. Physicochemical properties of Al, Al–Mg and Al–Mg–Zn alloys [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 249: 470–476.
- [20] Dobosz A, Gancarz T. Density, surface tension and viscosity of Ga–Sn eutectic based alloys with Zn additions [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 264: 600–606.
- [21] Mathieu V. A versatile multicomponent database for the surface tension of liquid metals [J]. Calphad, 2019, 65: 326–339.
- [22] Fridlyander I. Aluminum alloys in aircraft in the periods of 1970–2000 and 2001–2015 [J]. Metal Science and Heat Treatment, 2001, 43(1/2): 6–10.
- [23] Butler J. The thermodynamics of the surfaces of solutions [J]. Proceedings of the Royal Society of London: Series A. Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1932, 135(827): 348–375.
- [24] Chou K C, Wei S K. A new generation solution model for predicting thermodynamic properties of a multicomponent system from binaries [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1997, 28(3): 439–445.
- [25] Redlich O, Kister A. Thermo-dynamics of nonelectrolyte solutions — x - y - t relations in a binary system [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1948, 40(2): 341–345.
- [26] Li Q, Zhao Y Z, Luo Q. Experimental study and phase diagram calculation in Al–Zn–Mg–Si quaternary system [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 501(2): 282–290.
- [27] Guo C P, Liang Y, Li C R. Thermodynamic description of the Al–Li–Zn system [J]. Calphad, 2011, 35(1): 54–65.
- [28] Wang P S, Du Y, Liu S H. Thermodynamic optimization of the Li–Mg and Al–Li–Mg systems [J]. Calphad, 2011, 35(4): 523–532.
- [29] Keene B. Review of data for the surface tension of pure metals [J]. International Materials Reviews, 1993, 38(4): 157–192.
- [30] Goicoechea J. Surface tension of binary and ternary aluminium alloys of the systems Al–Si–Mg and Al–Zn–Mg [J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(19): 5247–5252.
- [31] Trybula M. Bulk and surface properties of liquid Al–Li and Li–Zn alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2014, 45(12): 5517–5530.