

张海军 张 梅 王习东 等编

YEJIN YU CAILIAO WULI
HUAXUE YANJIU

冶金与 材料物理化学

研 究



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

冶金与材料物理化学研究

张海军 张 梅 王习东 等编

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2006

内 容 提 要

本书为李文超教授与其合作者和学生近年来发表的论文精选,内容共分四个部分:冶金物理化学新理论,其中的氧势递增原理、拟抛物面规则等理论在冶金、材料等诸多领域都有提纲挈领的作用;新型功能材料,涉及固体物理、量子化学等理论在新材料设计中之重要性;高性能结构陶瓷的研究,从热力学计算、相图判定、动力学模拟到实验结果分析,尽显物理化学理论的应用精髓;分形等理论在材料研究中的应用,将材料研究与先进的计算机技术相结合,在材料设计及其分析方法上让人耳目一新。

本书可供从事冶金与材料物理化学研究的科技人员和高等院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金与材料物理化学研究/张海军等编. —北京:冶金工业出版社, 2006. 10

ISBN 7-5024-4111-5

I. 冶… II. 张… III. ①冶金—物理化学—研究
②材料科学—物理化学—研究 IV. ①TF01 ②TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 121173 号

出 版 人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 宋 良 李枝梅 美术编辑 李 心

责任校对 侯 璐 李文彦 责任印制 牛晓波

北京兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2006 年 10 月第 1 版, 2006 年 10 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 15 印张; 399 千字; 230 页; 1—1000 册

50.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

编者的话

李文超教授是国内著名的冶金物理化学与无机非金属材料专家，冶金物理化学学会理事长。他生于1936年11月，1960年毕业于莫斯科钢铁学院金属物理化学系，近50年来一直在北京科技大学从事冶金物理化学与无机非金属材料的教学和科研工作，为我国冶金物理化学与无机非金属材料科学技术进步做出了突出贡献。他先后在国内学术刊物及学术会议上发表学术论文200余篇，有10余项成果获得了国家、省部级的科技进步奖，编著了《新型耐火材料理论基础——近代陶瓷复合材料的物理化学设计》等著作，主编了《冶金热力学》、《冶金与材料物理化学》等高等院校教材。同时还任重庆大学、安徽工业大学等多所高校的兼职教授。

李文超教授在教学中，求实严谨，诲人不倦；在科研工作中，专心致志、孜孜求索。其精深学养，高尚品格，惠及一批又一批的莘莘学子。经其所培养的博士、硕士，都已在我国钢铁、有色金属与耐火材料等行业领域崭露头角，初有建树。

师之恩情，师之教诲，时时刻刻激励我们晚辈在自己的工作岗位上不遗余力，开拓进取。时值先生华诞喜庆，为表示对恩师的敬重，表达我们秉承恩师的学术精神，特将我们近年来有代表性的论文结集付梓，恭贺恩师寿辰。

本书共分四个部分。第一部分为“冶金物理化学新理论”，其中的“氧势递增原理”、“拟抛物面规则”等理论在冶金、材料等诸多领域都有提纲挈领之作用；第二部分为“新型功能材料”，涉及固体物理、量子化学等理论在新材料设计中之重要性；第三部分为“高性能结构陶瓷与功能耐火材料”，从热力学计算、相图判定、动力学模拟到实验结果分析，尽显物理化学理论的应用精髓；第四部分为“分形等理论在材料研究中的应用”，将材料研究与先进的计算机技术相结合，在材料设计及其分析方法上让人耳目一新。

文洪杰、高立春、杜雪岩、甄强、张辉、张作泰、滕立东、董倩、王海川

等博士参与了本书的编辑工作。同时，李文超教授对所有论文都进行了审阅，其一丝不苟的工作态度，让吾辈铭感肺腑。

本书对广大从事冶金物理化学、无机非金属材料科技工作者，以及大专院校学生、研究生和教师，皆有重要参考价值。

编 者
2006 年 9 月

作者通信录

李文超	Li Wenchao	liwenchao@metall.ustb.edu.cn
董倩	Dong Qian	qiandong@kth.se
杜雪岩	Du Xueyan	duxy@lut.cn
郭宇艳	Guo Yuyan	guo@mail.chem.tamu.edu
黄绵亮	Huang Mianliang	mhuang@ameslab.gov
刘国华	Liu Guohua	bjlgh@sohu.com
刘克明	Liu Keming	fumingwang1@metall.ustb.edu.cn
赛音巴特尔	Saiyin Bater	batr888@sohu.com
滕立东	Teng Lidong	lidong@mse.kth.se, lidongt@bj.homeway.com.cn
王福明	Wang Fuming	wangfuming@metall.ustb.edu.cn
王海川	Wang Haichuan	which@ahut.edu.cn
王建军	Wang Jianjun	wang-jj@ahut.edu.cn
王金淑	Wang Jinshu	wangjsh@bjut.edu.cn
王习东	Wang Xidong	wangxidong@metall.ustb.edu.cn
文洪杰	Wen Hongjie	hjwen@bj163.com
谢丽君	Xie Lijun	xie_lijun@yahoo.com.cn
谢志鹏	Xie Zhipeng	xzp@mail.tsinghua.edu.cn
张海军	Zhang Haijun	zhanghaijun@zzu.edu.cn
张辉	Zhang Hui	zhanghui14305@sohu.com
张梅	Zhang Mei	zhangmei@metall.ustb.edu.cn
张作泰	Zhang Zuotai	zuotaizhang@yahoo.com.cn
赵海雷	Zhao Hailei	hlzhao@mater.ustb.edu.cn
甄强	Zhen Qiang	qiangzhen@ihw.com.cn

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	作 者	定价(元)
冶金与材料物理化学	李文超 主编	45.00
冶金热力学数据测定与计算方法	王海川 等编	28.00
冶金过程动力学导论	华一新 编著	45.00
冶金物理化学研究方法 (第3版)	王常珍 主编	48.00
冶金物理化学	张家芸 主编	39.00
冶金工程实验技术	陈伟庆 主编	39.00
功能陶瓷的显微结构、性能与制备技术	殷庆瑞 等著	58.00
合金相与相变 (第2版)	肖纪美 主编	37.00
金属学原理	余永宁 编	57.00
现代材料表面技术科学	戴达煌 等著	99.00
超细晶钢	翁宇庆 等著	188.00
材料加工新技术与新工艺	谢建新 等编	26.00
材料环境学	潘应君 等编	30.00
湿法冶金手册	陈家镛 主编	298.00
钨钼冶金	张启修 等编	79.00
稀土永磁合金高温相变及其应用	潘树明 著	29.00
复合不定型耐火材料	王诚训 等编	15.00
化学热力学与耐火材料	陈肇友 编著	66.00
钢铁冶金原理 (第3版)	黄希祜 编	40.00
钢铁冶金及材料制备新技术	蒋国昌	28.00
电子枪与离子束技术	张以忱 编著	29.00
真空材料	张以忱 等编	29.00
真空工艺与实验技术	张以忱 编著	45.00

目 录

I 冶金物理化学新理论

Phase Relationships and Thermodynamic Properties in the Mn-Ni-C System

Teng Lidong, Ragnhild E. Aune, Li Wenchao, Seshadri Seetharaman 4

Thermodynamics of Fe-C-j ($j = \text{Al, Si, P, S}$) Melts

Wang Haichuan, Wang Shijun, Zhou Yun, Dong Yuanchi, Li Wenchao 18

A Data Treatment Method of Carbon Saturated Solubility in Fe-C-Cr Melt

Wang Haichuan, Wang Shijun, Dong Yuanchi, Li Wenchao 24

Prediction of Thermodynamic Properties for Multicomponent System with Chou Model

Zhen Qiang, Bao Hong, Wang Fuming, Li Wenchao 31

Estimation of Gibbs Free Energy of Formation of Sialon (O' -and X-Phases)

Wen Hongjie, Li Wenchao 36

多元金属熔体黏度预报几何模型及分析比较

王习东 李文超 40

II 新型功能材料

Complex Impedance Study on Nano-CeO₂ Coating TiO₂

Zhang Mei, Wang Honglian, Wang Xidong, Li Wenchao 50

Oxygen Sensitivity of Nano-CeO₂ Coating TiO₂ Materials

Zhang Mei, Wang Xidong, Wang Fuming, Li Wenchao 56

Silica Photonic Crystals with Quasi-full Bnd Gap in the Visible Region Prepared in Ethanol

Zhang Hui, Wang Xidong, Zhao Xiaofeng, Li Wenchao, Tang Qing 61

Preparation and Characterisation of Lanthanum Doped BaTiO₃ Nanosize Polycrystals by Sol-gel Processing

Liu Jinbao, Li Wenchao, Wang Zhimin 67

Preparation and Characterization of Li⁺-modified Ca_xPb_{1-x}TiO₃ Film for Humidity Sensor

Liu Jingbo, Li Wenchao, Zhang Yanxi, Wang Zhimin 72

X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of Ceria Doped with Lanthanum Oxide

Du Xueyan, Li Wenchao, Liu Zhenxiang, Xie Kan 79

准完全带隙的光波段二氧化硅光子晶体材料的制备

张 辉 赵晓峰 唐 清 李文超 82

III 高性能结构陶瓷与功能耐火材料

Investigation of Wetting Characteristics of Liquid Iron on Dense MgAlON-based Ceramics by X-ray Sessile Drop Technique

Zhang Zuotai, T. Matsushita, Li Wenchao, S. Seetharaman 89

Study of the AlON-VN Composite Ceramic

Sainbaatar, Zhang Mei, Wang Xidong, Zhang Zuotai, Li Wenchao 102

Kinetic Studies of the Oxidation of γ -Aluminum Oxynitride

Wang Xidong, Du Sichen, Li Wenchao, Seshadri Seetharaman 108

Synthesis and Characterisation of MgAlON

Wang Xidong, Li Wenchao, Seshadri Seetharaman 119

Thermodynamic Analysis of Combustion Synthesis of Al_2O_3 -TiC-ZrO₂ Nanoceramics

Dong Qian, Tang Qing, Li Wenchao 127

Investigation on Synthesis and Erosion Resistance of β -Sialon-15R Composite Ceramics

Huang Xiangdong, Li Wenchao 135

Thermodynamics and Microstructure of Ti-ZrO₂ Metal-ceramic Functionally Graded Materials

Teng Lidong, Wang Fuming, Li Wenchao 144

Study on Erosion Resistance Properties of O'-Sialon-BN in Molten Steel

Zhen Qiang, Ding Weizhong, Li Wenchao 154

热压合成 AlON-VN 复相陶瓷的研究

赛音巴特尔 张作泰 李文超 161

晶种诱导长柱状晶生长规律与高韧性氧化铝陶瓷材料

谢志鹏 高立春 李文超 徐利华 王习东 166

燃烧合成-热压制备 Al_2O_3 -TiC-ZrO₂ 纳米复合陶瓷的力学性能与显微结构

董 倩 唐 清 李文超 174

Ca- α -Sialon 和 Y- α -Sialon 的制备

郭宇艳 王福明 李文超 刘克明 179

IV 分形等理论在材料研究中的应用

Fractal Geometry—A New Method of Microstructure Research ON Refractories

Wen Hongjie, Song Shentai, Li Wenchao 184

纳米 Al_2O_3 -SiO₂ 的分散及颗粒间力的相互作用

张海军 贾晓林 刘战杰 李文超	197
基于 WWW 的人工神经网络遗传算法系统的实现	
刘国华 包 宏 李文超	205
基于 WEB 的人工神经网络材料设计系统	
刘国华 包 宏 李文超	209
O' -Sialon-ZrO ₂ -SiC 复合材料的无压烧结合成及其热力学预报	
张海军 李文超 钟香崇	214
分形理论及其在无机材料烧结与氧化过程中的应用	
丁保华 李文超 王福明 仲维斌	220
模式识别技术在刚玉莫来石-ZrB ₂ 复合材料研制中的应用	
赵海雷 李文超 王 俭	226

I 冶金物理化学新理论

冶金与材料物理化学是应用物理化学的原理与方法,研究冶金及材料制备过程理论的学科,是冶金及材料制备的理论基础,是冶金及材料学科的一个重要分支。

冶金与材料物理化学包括冶金与材料热力学(含熔体理论)、冶金及材料动力学与冶金反应工程学、冶金及固体(含能源)电化学、材料物理化学、计算冶金与材料物理化学等分支。

冶金与材料热力学研究反应的方向和限度,以及影响反应进行的各种因素,以期控制反应,使其向所需的方向进行,从而探索新工艺、新流程、新方法和新产品。应用冶金和材料热力学可以确定冶金和材料制备体系中焓、熵及吉布斯自由能等热力学参数的变化,进而确定反应的进程。如在冶金过程中根据体系的焓变利用热化学计算,可以确知氧气转炉炼钢、铜转炉吹炼冰铜是自热过程,无需补充能量,而在铜闪速炉中进行的冰铜熔炼及在镍闪速炉中进行的铜冰镍熔炼是半自热过程。冶金热力学还应用于确定冶金反应进行的条件和方向。如冶金热力学计算表明,要在低于 1700°C 下吹炼超低碳不锈钢必须采用真空或氩氧混吹等技术措施。应用热力学可以确定冶金体系状态变化时,过程进行的限度和与其影响因素的关系。应用标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 可以计算在一定的热力学条件下(如温度、压力恒定)反应能进行的限度和生成物的理论最高产量。在材料制备过程中,利用平衡相图、热力学参数状态图等,一是可以判定复合材料体系的化学相容性;二是寻找新材料、新体系等,如根据Ga-As二元相图,找到了GaAs化合物,成为第三代半导体,进而提出了II-III-VI(即II-III-VI族化合物半导体)是具有发展前景的新的半导体体系;又如根据热力学参数状态图,确定了MgAlON-BN, TiAlON-TiN, VAlON-VN, AlON- Al_2O_3 等化学相容,可以获得相关的复合材料。

冶金与材料动力学是研究材料制备和使用过程中,反应进行的速度、机理,以及影响速率的因素等。冶金与材料动力学分为:微观动力学是从原子、分子的性质与速度的关系出发研究反应的机理与速度规律,如材料的蒸发、扩散等;宏观动力学是结合流体流动的形式来研究反应的机理与速度规律,如材料使用过程中的氧化、侵蚀等;结构宏观动力学是研究化学反应速率、热交换、质量交换,以及结构转变之间的关系等,如高温自蔓延材料合成过程。冶金反应一般都包括一系列基元反应。通过添加催化剂,可以改变反应的机理,从而改变冶金反应的速率。从机理和速率的角度来研究冶金反应的规律及其影响因素属于冶金动力学的研究范畴。冶金热力学和冶金动力学两者研究内容不同,但它们相辅相成,互相补充。掌握冶金热力学与动力学对于开发冶金工艺、新技术,对现行工艺过程的优化非常重要。

近年来,冶金与固体电化学发展很快。电化学在冶金中的应用属于冶金电化学的内容。电化学方法在冶金领域应用广泛,当今研究的前沿是氧化物直接电解,例如熔盐低温直接电解法制取金属钛、铌等,实现了节能和减少了环境污染;通过水溶液电解提纯得到高纯金属等。在固体电化学领域,各种化学传感器在医疗和环境监测领域的应用,三大无污染的化学电源:燃料电池、镍氢电池及锂离子电池是国内外研究的热点,其研发的基础是冶金及固体电化学。

在总结冶金物理化学的发展史时,魏寿昆院士和李文超教授曾将其划分为开拓期(1925~1948年)、发展期(1948~1970年)和深化期(1971年以后)三个阶段,并得到冶金物化学

术界的认同。在各个时期,都有代表性的研究成果或论文、专著。例如在开拓期,美国的奇普曼(Chipman)的炼钢炉渣基本三元系 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 中组元活度的测定结果;前苏联学者乔姆金和施瓦茨曼(Тёмкин-Шварцман)提出的炉渣完全离子溶液理论模型等对冶金物理化学起到开拓作用。在发展期,埃林厄姆-理查森图(Ellingham-Richardson)后来成为提取冶金的基础。这一时期,应用吉布斯-杜亥姆方程(Gibbs-Duhem),从已知一组元的活度求其余组元活度的方法有了较大进展;还产生了正规溶液模型、准化学平衡模型等,为溶液热力学奠定了基础。

在20世纪70年代,“固体电解质快速定氧探头的应用”被誉为冶金史上三大发明之一。固体电解质浓差电池在冶金体系热力学参数测定中的应用,成为冶金物理化学进入深化期的标志。冶金热力学数据库、计算相图相继出现,说明热力学进入了运用计算机、运用近代测试方法深化研究的新阶段。在20世纪最后30年中,日本的鞭严和美国的舍克里(Szekely)等将冶金动力学与反应工程结合并应用计算机技术建立了冶金过程计算机模拟和优化新领域。这一时期冶金物理化学发展出现新的分支,包括材料制备物理化学、计算冶金及材料物理化学。原有的传统学科分支也得到拓展,例如冶金电化学已拓展为冶金及能源电化学。

我国冶金物理化学研究起步于20世纪50年代。“文革”前,我国的冶金物理化学研究以冶金工艺理论为主,其内容逐渐由钢铁冶金工艺的相关理论拓宽到有色冶金;从以火法冶金为主扩大到火法冶金与湿法和电化学冶金并重。经过十年动乱的停滞,1979年在昆明召开的第三届全国冶金物理化学学术会议标志着我国冶金物理化学进入了新的发展时期。以后每两年召开一次的全国冶金物理化学学术会议,至今已举行了15届。我国冶金与材料物理化学学科发展已形成了自己的特点。在多金属矿综合利用物理化学、冶金与材料热力学、计算冶金与材料物理化学、材料物理化学、二次资源综合利用物理化学和环境化学等分支领域都取得了可喜的成绩。

我国冶金与材料热力学研究基础较好,学术队伍实力雄厚。1964年魏寿昆教授出版了国际上第一部活度专著《活度在冶金物理化学中的应用》;同年邹元熾研究员首次提出由含化合物的二元相图提取活度的计算方法。1973年,周国治教授引入 R 函数,简化了三元系的活度计算法。随后,又领导其研究组提出一系列二元系活度计算的新方法。在1996年,周国治教授报道了通用的几何模型,将相图计算中的对称和非对称几何模型统一起来,解决了它们带来的在计算中人为设定积分路径的问题。近年来,非平衡态热力学理论在冶金中的应用也得到重视和发展。

应用冶金与材料热力学和动力学理论,指导了我国多金属矿共生矿综合提取中的工艺流程和技术路线研究,如攀西地区钒钛磁铁矿的综合利用、内蒙古白云鄂博铁矿稀土与铌的提取与利用、广西柿竹园多金属共生矿、辽宁硼镁铁矿的综合利用等。在二次资源综合利用与环境化学领域也取得突破,我国开展了大量的实验研究和半工业试验,解决冶金厂排出的废气、渣、烟尘,湿法冶金和电解车间排放出的废液的再利用问题。

在计算冶金与材料物理化学方向,中科院过程工程研究所研发了为湿法冶金服务的水溶液及有机溶剂热物理性质数据库。其后,国家自然科学基金委又于20世纪90年代中期资助了智能化冶金动力学数据库的建立,为冶金新工艺的开发、现行冶金过程的优化提供必要的基本数据。此外,材料计算机设计与模拟、电磁冶金过程的计算机数值模拟也取得了突破。

在材料物理化学方向,我国科技工作者近年来应用物理化学、量子化学、近代数学理论,结合计算机统计模式识别、人工神经网络、遗传算法及分形研制了一系列新型氧化物与非氧化物复合材料。其中,具有典型性的有赛隆系列复合材料、功能梯度材料、氮化硼基复合材料

等,实现了以化学为基础的材料设计。在材料物理化学领域发展了结果材料制备与使用过程物理化学、功能陶瓷材料制备物理化学、梯度功能材料制备物理化学以及纳米粉末与纳米材料制备物理化学等。

从国内外冶金物理与材料物理化学的发展可以看出,冶金与材料物理化学的发展促进了冶金工艺的发展,指导了冶金工程和材料制备的实践。

当前,人类面对能源、资源与环境三大挑战。要实现国民经济可持续发展,应实行循环经济战略,即以资源利用最大化、能量消耗最小化和污染排放最低化为主线,逐渐将清洁生产、资源综合利用、生态设计和可持续消费融为一体的战略。这就要求施行“3R”原则,一是要从源头节约资源及能量的消耗和排放(reduce);二是要求产品及包装材料多次使用(reuse),减少一次用品的污染;三是“再循环”,要求在产品使用后能够变成再生资源(recycle)。中科院过程工程研究所张懿院士提出的用铬铁矿清洁生产铬盐的新工艺是应用物理化学指导“3R”清洁设计工艺生产流程设计的范例。近年来,国外提出了环境材料的概念,使材料与环境协调,维持生态平衡。

当前形势对我国冶金与材料物理化学学科提出了新课题。首先,在贫、杂、难分离金属矿综合利用和二次金属资源再利用物理化学方向,要实现更深入的发展。为了节约资源、能源,要加强采选—冶金—材料一体化新工艺、新流程的应用理论研究;还应加强计算冶金与材料物理化学研究,重视外场作用与极端条件下物理化学的研究;探索新型冶金工艺理论与技术路线,突破传统选矿、冶金、材料制备的界限,创建新的冶金与材料理论体系,探索新材料、研究开发无污染的材料制备新方法、新工艺、新技术,改进和优化现行的冶金材料制备工艺,为发展国民经济和科学技术做出新的贡献。

综上所述,可以看到冶金和材料物理化学对于冶金和材料制备工程实践的指导作用,同时,还可以看到冶金工程和材料科学工程的发展又对冶金与材料物理化学发展提出了新课题。这些都清楚地表明理论和实践之间互为依存、互相促进的关系。同样,在冶金与材料物理化学的研究与发展中,也要坚持理论与实际相结合的方法,既要掌握基本概念、基本理论,探索新概念、新理论,同时还要与冶金、材料制备工艺相结合,应用理论指导实践,从实践中发现新问题、新的研究课题、探索新的研究方向,从而促进冶金与材料物理化学的发展。

Phase Relationships and Thermodynamic Properties in the Mn-Ni-C System

Teng Lidong, Ragnhild E. Aune, Li Wenchao, Seshadri Seetharaman

Abstract In the present work, phase relationships in selected phase regions of the Mn-Ni-C system have been investigated at 1073 and 1223K by use of an equilibration technique. Alloys of Mn-Ni-C were prepared from pure Mn, Ni, and C powders by the powder metallurgy method. The phase identification of the heat-treated samples was carried out by scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The main phase compositions of the alloys have been analyzed by X-ray diffraction (XRD). The experimental results show that the site fraction of Ni in the metallic sublattice of the carbides $M_{23}C_6$, M_7C_3 , and M_3C_2 is quite low and the value is around 0.02 to 0.03. The thermodynamic activities of manganese in 16 different Mn-Ni-C alloys have been studied by solid-state galvanic cell technique with single-crystal CaF_2 as the solid electrolyte in the temperature range 940 to 1165K. The results are discussed in light of the available thermochemical information.

1 Introduction

The knowledge of the phase relationships in the Mn-Ni-C ternary system is of great importance for an understanding of the properties of alloy steels. The thermodynamics of the three binary subsystems in the Mn-Ni-C ternary system, *i. e.*, Mn-C,^[1,2] Ni-C,^[3,4] and Mn-Ni,^[5,6] are relatively well established, but, to the knowledge of the present authors, there is no experimental information available on the solid-phase relationships of the ternary system Mn-Ni-C.^[7] Because of the lack of the experimental data, there is no thermodynamic assessment available for the Mn-Ni-C ternary system. In the TCFe3 database,^[8] the Mn-C binary system has been assessed by Huang^[9] and Ni-C by Gabriel *et al*^[10] The parameters of Mn-Ni binary system were obtained from an NPL (National Physical Laboratory, Teddington, United Kingdom) unpublished work (1989). Based on the extrapolations of the binary subsystems,^[9,10] the preliminary calculations of Mn-Ni-C ternary system have been carried out using ThermoCalc software.^[11] In a previous article,^[12] some of the thermodynamic activities of Mn in the Mn-Ni-C ternary system have been reported. As a continuation of the earlier study, the present work is aimed at more experimental results of the activities of manganese in the system by the galvanic cell method as well as phase relationships by use of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy.

2 Experimental

The nominal compositions and sample numbers are identical to those described in a previous work^[12] and are listed in Table 1. Fig. 1 presents an isothermal section of the Mn-Ni-C system at 1073K

on the basis of the preliminary calculation by extrapolations of the binary systems. The locations of the alloy compositions and corresponding sample numbers are presented in Fig. 1. Alloys of Mn-Ni-C were prepared from Mn (99.9 pct pure; <150 μ m; supplied by E. Merck, Darmstadt, West Germany), Ni (99.8 pct pure; <10 μ m; supplied by E. Merck), and graphite (99.999 pct pure; -325 mesh; supplied by Aldrich, Stockholm, Sweden) powders by mixing the components in required proportions, compacting into pellets, and sintering them in a closed alumina crucible at 1273K for 2 weeks under a stream of purified argon. Details of the argon gas cleaning apparatus and the oxygen meter used in this study have been reported elsewhere.^[13] The sintered samples were placed inside quartz capsules and sealed under vacuum (0.1 Pa). The capsules were then placed in the uniform temperature zone

Table 1 The sample numbers, nominal chemical compositions (in Mass Percent) and equilibrium phases of the Mn-Ni-C alloys determined by XRD, SEM, TEM, and EMF

Sample	Ni	Mn	C	Temperature/K	Main Phases by XRD
MNC- 11	10	86.8	3.2	1073	γ -Mn, $M_{23}C_6$
MNC- 12	20	77.2	2.8	1073	γ -Mn, $M_{23}C_6$
MNC-13	30	67.6	2.4	944 to 1048	γ -Mn, M_7C_3
MNC-14	40	57.9	2.1	998 to 1154	γ -Mn, M_7C_3 , Gra ^①
MNC-21	10	84.4	5.6	1073	γ -Mn, M_5C_2 , M_7C_3
				1159 to 1223	γ -Mn, M_7C_3
MNC-22	20	75.1	4.9	953 to 1149	γ -Mn, M_7C_3
MNC-23	30	65.7	4.3	1128 to 1130	γ -Mn, M_7C_3 , Gra ^②
MNC-24	40	56.3	3.7	944 to 1144	γ -Mn, M_7C_3 , Gra
MNC-31	10	82.5	7.5	947 to 1150	γ -Mn, M_7C_3 , Gra
MNC-32	20	73.4	6.6	1003 to 1141	γ -Mn, M_7C_3 , Gra
MNC-33	30	64.2	5.8	973 to 1145	γ -Mn, M_7C_3 , Gra
MNC-34	40	55.0	5.0	981 to 1150	γ -Mn, M_7C_3 , Gra
MNC-41	10	78.4	11.6	945 to 1145	γ -Mn, M_7C_3 , Gra
MNC-42	20	69.7	10.3	946 to 1147	γ -Mn, M_7C_3 , Gra
MNC-43	30	61.0	9.0	947 to 1146	γ -Mn, M_7C_3 , Gra
MNC-44	40	52.3	7.7	954 to 1147	γ -Mn, M_7C_3 , Gra

① Gra = graphite. The graphite phase was identified by EMF, SEM, and TEM analyses.

② The graphite phase was determined by EMF measurement.

($\pm 0.5K$) of a vertical alumina reaction tube and heat treated. The duration of the heat treatment was 336 hours at 1073K and 288 hours at 1223K. After heat treatment, the samples were quenched by dropping the capsules into liquid nitrogen and crushing them immediately. The bulk compositions of the alloys have been analyzed by X-ray diffraction (XRD). The phase identification of the heat-treated samples was carried out by scanning electron microscope (SEM, JEOL, 8900R) and transmission electron microscope (TEM, H-800, JEOL). The chemical analysis of the various phases present was obtained by the electron microprobe and electron dispersion spectroscopy detector attached to the SEM and TEM units. The composition of the different phases was measured by a selection of three analyzing points from

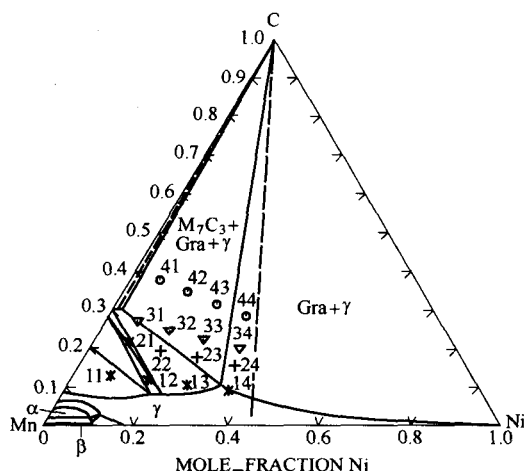
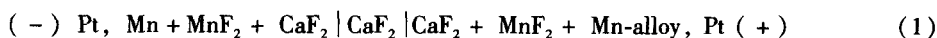
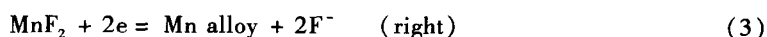
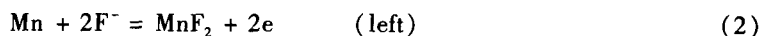


Fig. 1 Isothermal section of the Mn-Ni-C system at 1073K on the basis of the preliminary calculation by extrapolations of the binary systems using Thermo-Calc,^[11] The compositions of the studied alloys are presented in the diagram by the corresponding sample numbers. The solid lines show the phase boundaries calculated by Thermo-Calc. The dashed lines present the two boundaries of the three-phase region (γ -Mn, M_7C_3 , C) obtained by the present study

each phase in the electron microprobe analysis. The analysis volume to identify each phase is typically a few cubic microns. In a previous work,^[12] the results of electromotive force (EMF) measurements of four alloys (MNC-21 through 24) have been reported. In the present work, the thermodynamic activities of Mn in all the studied alloys have been given. The cell arrangement and EMF measuring procedure are the same as those described in the previous work.^[12] The galvanic cell used to determine the electromotive force can be represented as



The individual electrode reactions can be written as follows:



where Mn alloy presents the appropriate Mn-Ni-C alloys. The CaF_2 single crystal was used as the solid electrolyte, and it is a fluoride ion conductor ($t_{\text{F}^-} \approx 0.99$) under the experimental conditions.^[14]

3 Results and discussion

3.1 Phase composition and microstructure

The main phase compositions of all the alloys quenched at 1073K have been identified by XRD at room temperature. The XRD patterns of the samples are shown in Fig. 2 through 7. The main phase compositions of the alloys determined by XRD are listed in Table 1, and the results will be discussed in the following sections. In order to identify the chemical compositions of the equilibrium phases, some of the alloys were analyzed by use of the SEM and electron microprobe JEOL 8900R. Fig. 8(a) through (h)

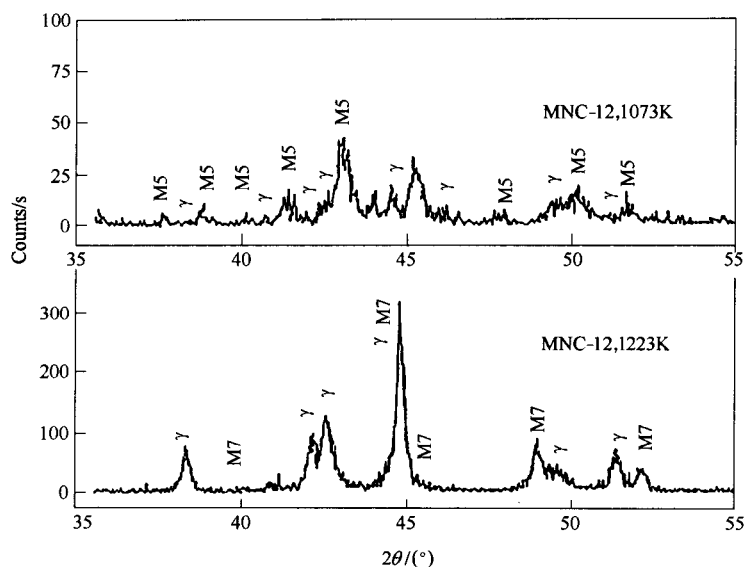


Fig. 2 XRD patterns of MNC-12 alloy annealed at 1073 or 1223K

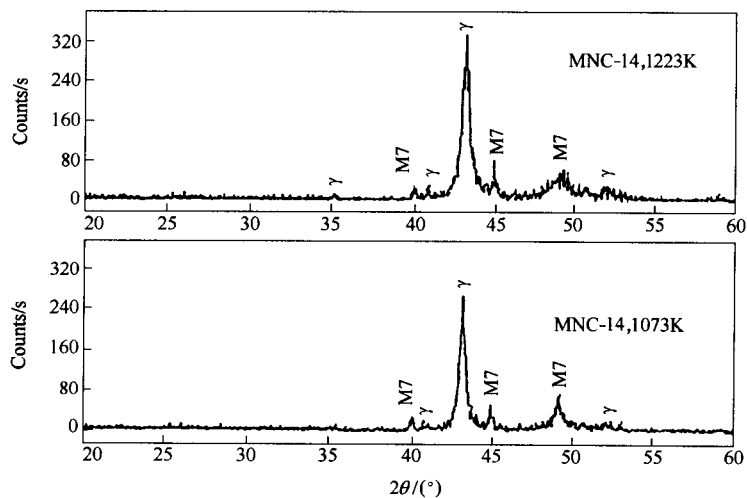


Fig. 3 XRD patterns of MNC-14 alloy annealed at 1073 or 1223K

present the SEM micrographs of MNC-11, MNC-12, MNC-14, MNC-21, MNC-22, and MNC-41 alloys annealed at 1073 or 1223K. Fig. 8(a) is the SEM photograph of the equilibrium phases for MNC-11 at 1223K. In this figure, the gray phase is $M_{23}C_6$ and the light phase is γ solid solution. At 1223K, the equilibrium phases of MNC-12 are M_7C_3 and γ phase (Fig. 8(b)). In this figure, the gray phase is M_7C_3 and the light phase is γ solid solution. In Fig. 8(c), the light phase is γ , the dark gray phase is M_7C_3 , and the dark phase is graphite. The graphite phase in MNC-14 alloy at 1073K could not be