

首届全国青年

冶金学术交流会

论文集

冶金工业出版社

序

1987年底，由中国金属学会冶金过程物理化学学会发起，在全国一些冶金研究院、所和学校的配合下，召开了“首届全国青年冶金学术交流会”。冶金工业出版社热情支持这一活动，承担了为大会正式出版论文选集的任务。这次大会的召开和论文集的出版是各级领导和各单位共同努力的结果。

冶金工业在我国长期内将保持“朝阳工业”的地位，是青年同志大有作为的领域。从本论文集可以高兴地看到，青年冶金科技工作者做了大量的工作，并且态度认真、结果可信。论文集内容丰富、涉及面较广泛，包括冶金物理化学、火法冶金、湿法冶金和金属材料等领域。其中不乏在本领域内处于领先地位的论文。例如，磁控溅射高温防护涂层的研究在国内还鲜为人知，硫对点状夹杂基本无影响是一个十分新颖的观点，一篇来自澳大利亚留学生的应征论文介绍了国内至今尚未应用的超快速退火方法。从另一方面看，大部分青年同志踏踏实实地从事着冶金基础科学的研究，这种求实精神是十分可喜的。冶金科学是后继有人的。

相信本论文集的出版和发行会进一步激发起广大青年冶金科技工作者的工作热情，促进冶金科学的发展，为祖国的“四化”建设添砖加瓦。

中国金属学会冶金过程物理化学学会 魏寿昆

1988年8月

前 言

在老一辈科学家陆达、魏寿昆和邵象华等的关怀、支持下，在中国金属学会的指导与帮助下，经大会筹备组全体同志共同努力，第一届全国青年冶金学术会议于1987年11月底，在北京顺利召开。来自全国各地冶金院、所和厂矿的广大青年冶金科技工作者，在会议期间进行了十分有益的学术交流，扩大了视野，加深了相互间的了解。本次大会被国内的一些报刊、电视台进行了报道，产生了十分积极的社会影响。联合国教科文组织的凯琳·格哈特女士代表该组织在中国的办事处也参加了大会。冶金工业出版社热心支持这一活动，为大会的一些优秀论文出版论文集。为此，我们在会后组成了论文集的青年编委会，在魏寿昆教授的指导下，进行了论文的选择和审稿工作。魏寿昆先生的严谨与民主的工作作风给我们树立了良好的榜样。

本论文集涉及面较广，冶金各专业人员都可找到他所感兴趣的论文。论文的特点是各类前沿科研课题和厂矿实际生产的成果性文章较多，能提供许多冶金科研新信息和解决一些实际问题的途径。由于我们经验不足，错误在所难免，请广大读者予以指正。

感谢下列单位为首届青年冶金学术会议提供了资助费用：中国金属学会、北京钢铁研究总院、北京有色金属研究总院、科学院研究生校友会和唐山冶金公司。北京钢铁学院冶金系的刘述临教授、杨天钧及李士其副教授对会议和论文集的编写给予了热情支持，特此致谢。

最后还要感谢一些青年同志为本次会议付出的辛勤劳动，他们是承琳、涂世伟、陈晓怡、胡建虹、周七云、成武、陈远法、张洪平和张兰银。

论文集编委会 1988年8月

目 录

1. $\text{Ca}\beta^{\circ}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质的研究	
北京钢铁学院 洪道敏 洪彦若 彭情强 李联生 魏寿昆	1
2. 稀土元素在铁、镍基溶液中与硫作用的热力学研究	
北京钢铁研究总院 王龙妹 杜挺 吴夜明	5
3. 矿物结构缺陷与其反应性能	
北京有色金属研究总院 李精佳	10
4. $4\text{MnO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 二元系相图的研究	
北京钢铁学院 韩海鸥 林勤 魏寿昆	12
5. 用食盐焙烧法由石煤中提取 V_2O_5 的焙烧过程热力学分析	
浙江省冶金研究所 潘茂昌	16
6. 分层体系二元相图的热力学分析	
北京有色金属研究总院 李瑞青	
北京钢铁学院 周国治	18
7. 非化学计量的 $\text{Ti}(\text{C}_x\text{O}_{1-x})_{1+x}$ 的热力学模型	
东北工学院 薛向欣	24
8. 电炉冶炼高钛渣的数学模型	
北京钢铁学院 周七云 罗庆文 刘金仁 许文照	27
9. 由二元相图求算活度的探讨	
华东冶金学院 范鹏	29
10. 铁液中 $[\text{S}_\text{r}]$ 与 $[\text{C}]$ 和 $[\text{Ba}]$ 与 $[\text{C}]$ 平衡的研究	
华东冶金学院 乐可襄 邓美珍 董元麓	
马鞍山钢铁公司钢研所 赵明琦	32
11. Fe-Si 二元系的热力学	
北京钢铁学院 胡建虹 陈廷琨 周国治	36
12. Ni-Cr 合金氧化动力学规律	
北京钢铁学院 凌燕平 李文超	39
13. 焊接熔渣物理化学性能研究近况	
北京钢铁研究总院 刁淑生 储少军	43
14. NaF-LiF-KF-SrF_2 系相图的理论计算	
东北工学院 何鸣鸿 邱竹贤	47
15. FeO 熔渣还原动力学研究	
东北工学院 黄光明 李殷泰	50
16. 酸性冲天炉内磷氧化烧损的热力学分析	
沈阳冶金机械专科学校 张永维	54
17. 高炉低钛渣脱硫动力学的研究	

重庆大学 兰洪 郇毓璋	58
18. 锆的熔盐电沉积机理	
北京有色金属研究总院 叶尚云 李国勋	62
19. 用金属钙对硅锰合金脱磷	
北京钢铁学院 成武 倪瑞明 魏寿昆	65
20. 铝液表面吸氢的模拟研究	
大连工学院 周新忠 王茂斌 高钦	68
21. Cu-Fe-S 系冰铜表面张力与密度的测定	
中南工业大学 李晶 黄志雄 刘鹏程 陈新民	72
22. 三元系和多元系的热力学——由两组元的活度比计算体系的热力学性质	
中南工业大学 张拥军 翟玉春	75
23. 冷作模具钢盐浴渗钛机理的研究	
北京钢铁学院 赵峰 王俭 罗华 玉鑑	78
24. 腐植酸钠对磁气化反应催化效应的研究	
中南工业大学 张武城 唐贤容 赵天从	80
25. 高温量热——一种重要的冶金物理化学研究方法	
北京钢铁学院 范民	84
26. 卧式半圆柱铁水熔池的气体流动特性与准数方程	
北京钢铁学院 吴铨 杨天钧	87
27. 钢表面打水原理及其在模铸半镇静钢生产中的应用	
北京钢铁学院 余京智 赵玉祥 陈襄武	90
28. 铸造铁水的电渣精炼和电化学变质处理	
北京钢铁学院 储少军 陈伯平 吕俊杰	93
29. 钒渣直接合金化同时脱硫的研究	
北京钢铁学院 殷雁 赵连刚	97
30. 复吹转炉内锰资源利用研究	
北京钢铁学院 韦远 董履仁 刘新华 金兆民	101
31. 用X-射线透视法研究矿焦混装高炉冶炼时炉料的软融滴落行为	
东北工学院 宫峰 杜鹤桂	104
32. 高炉直吹管中粉煤与热风之间的速度、温度传递	
北京钢铁学院 李振瑞	107
33. 转炉用复合造渣剂的实验室研究	
东北工学院 于景坤 刘世洲 李永秋	110
34. 方坯连铸凝固过程的传热数学模型	
北京钢铁学院 黎学玛 李士琦 马廷温	113
35. 喷吹CaSi粉对16Mn钢中非金属夹杂物的控制	
北京钢铁研究总院 张德铭 张昱 知水	117
36. 电渣重熔铸铁的初步研究	
北京钢铁学院 吕俊杰 储少军 李炳亮	121

37. 熔钢抽丝法生产普碳钢纤维的工艺总结及其分析研究	
北京冶金设备研究所 杨自玺	124
38. 喷吹CaO基粉剂对铝镇静钢中夹杂物的影响	
上海钢铁工艺技术研究 吕鹏	129
39. 挤压连铸工艺的设想	
北京钢铁研究总院 有晓民	131
40. 铬矿粉用碳预还原的研究	
东北工学院 许力贤 张永红 李殷泰	134
41. 喷吹氧化钙系渣进行钢水同时脱磷脱硫的研究	
东北工学院 钟良才 邢玉录 刘沛环	138
42. 钢铁冶金过程的能量分析及通用能量分析程序系统的建立	
中国科学院化工冶金研究所 包宏	142
43. 侧底复吹转炉的水力学研究	
鞍钢钢研所 刘溪川 金光南 郝宝升	145
44. 高炉静压力测定的实验研究	
北京钢铁学院 王斌 杨天钧	148
45. 与坩转相关的熔体流对CZ硅单晶中杂质微分凝的影响	
北京有色金属研究总院 王轲强 秦福 李英春 万群	152
46. 平炉粉尘综合利用新工艺的研究	
东北工学院 赵一红 赵庆杰 张树勋	156
47. 有限元法用于解析高炉内煤气流分布初探	
唐山工程技术学院 张玉柱	159
48. 高炉布料方程	
华东冶金学院 马乃洋	164
49. NDTE流化床的初步研究	
唐山工程技术学院 刘树钢	167
50. 急冷铸铁样品的制备与观察	
北京钢铁学院 秦子强 余宗森	170
51. 35CrMo钢水平连铸工艺参数的研究	
北京钢铁学院 郑才翔 关玉龙 王忠信 李士琦	172
52. 喷射冶金清扫阶段的流场特性研究	
北京钢铁学院 李建民 张洪 徐宝美	175
53. 高炉内硅传递过程的研究	
东北工学院 王国雄	178
54. 高炉小块焦炭与炉料的气化反应	
北京钢铁学院 高小强 杨天钧 孔令坛	181
55. 宝钢300t转炉脱磷反应	
上海宝山钢铁总厂 卢金雄	184
56. 直拉法中不同区域熔体对氧的传输作用	

北京有色金属研究总院 李英春 王健伟 秦福	188
57. 聚式流化床中气固两相横向掺混情况的试验研究	
北京钢铁学院 苍大强	191
58. 镍阳极液净化新法初探	
成都电冶厂 李大庆 周晓琴 龙靛	195
59. 硫化锌精矿直接炼锌新设想——浸没喷射直接炼锌法	
东北工学院 杨永祥 陈国发	197
60. 传统贵金属选矿中逆流洗涤流程的计算机优化设计	
长春黄金设计院 杨结	200
61. 铁及低碳钢的超快速退火	
东北工学院 施华	
澳大利亚伍伦贡大学 M.阿特金森	205
62. 电渣重熔系统边界总传热系数的测算	
东北工学院 姜周华 姜兴渭	209
63. 高速喷射钴铬合金涂层的组织与缺陷研究	
北京钢铁学院 周浪 章守华 叶锐曾 高良	213
64. 冶金因素对轴承钢点状夹杂出现率的影响	
北京钢铁研究总院 李新阳 宋贵红 徐玉兰 杜清敏	216
65. 热形变参数对热加工高碳钢再结晶过程位错密度的影响	
北京钢铁学院 李怀明 樊鄂生 杨让	220
66. $Al_2O_3-SiO_2-CaO$ 系材料断裂行为与显微结构之关系	
洛阳耐火材料研究所 张兰银 钟香崇	223
67. LC_4 合金的超塑性研究	
东北工学院 蒋兴钢 吴庆龄 马龙翔	227
68. 用TEM+EDAX法分析铈和磷在 α -Fe晶界的偏聚	
北京钢铁学院 张东彬 吴承建	230
69. 层片状共晶合金扩散边界层中的溶质分布	
大连工学院 于功利 金俊泽	233
70. RE、S对易切削不锈钢耐蚀行为的影响	
中国科学院金属研究所 陈道伦	237
71. 河南浸磷酸粘土砖的性能和使用分析	
武钢钢研所 詹晓明	241
72. 莫来石-刚玉系复合材料的高温力学性能研究	
洛阳耐火材料研究所 李庭寿 孙庚辰 钟香崇	244
73. 冷态试验中的热线速度标定	
上海宝山钢铁总厂 石洪志 彭平	247
74. α -乙基己基磷酸单(α -乙基己基)酯从硫酸溶液中萃取锆和铪的机理	
北京有色金属研究总院 张平伟 侯嵩寿	250
75. $Fe_{39}Ni_{39}B_{12}Si_8Mn_2$ 非晶合金退火过程的穆斯堡尔谱和X射线衍射研究	

北京钢铁学院 蒋建中 徐祖雄 马如璋.....	253
76. 铝电解槽连续测温的研究	
东北工学院 李景江.....	256
77. 引入假想面的辐射热交换简化段法计算	
重庆大学 梁小平.....	259

1. $\text{Ca}\beta^{\prime}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质 的研究

北京钢铁学院 洪道敏 洪彦若

彭情强 李联生 魏寿昆

1 引言

最近, 邓恩(Dunn) 和法林顿(Farrington)^[1]首次发现 $\text{Na}\beta^{\prime}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不仅是 Na^+ 的良导体, 而且还具有可与众多的二价离子进行交换的特点。他们成功地制备了一系列二价 $\beta^{\prime}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶, 从而为研究二价 $\beta^{\prime}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 开辟了新的领域。E.E. 赫尔斯特龙(Hellstrom)^[2]报道了利用熔盐交换可得到致密的二价多晶 $\beta^{\prime}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

本工作直接合成了多晶 $\text{Ca}\beta^{\prime}\text{-Al}_2\text{O}_3$, 并对其性质, 尤其是电化学性质进行了研究。把 $\text{Ca}\beta^{\prime}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为固体电解质测定的 LaF_3 标准生成自由能值与文献的数据进行比较, 吻合得很好, 同时也利用 $\text{Ca}\beta^{\prime}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为固体电解质组装的电池测定了铜液中氧的活度, 并且与 $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ 作为固体电解质组装成的电池测定相同铜液的氧活度数据进行了比较, 二者数据完全一致, 从而进一步论证了此材料作为电化学传感器是可行的, 特别说明了 $\text{Ca}\beta^{\prime}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可以用来测定高温熔体的性质。

2 实验方法

2.1 $\text{Ca}\beta^{\prime}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的合成

制备 $\text{Ca}\beta^{\prime}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多晶的方法有两种, 一种是通过离子交换获得; 另一种是直接合成。本工作采用的是后者。

$\text{Ca}\beta^{\prime}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的成分是 $\text{CaO}:\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3=1.1:0.44:6.0$ 。初始原料是高纯的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 CaCO_3 , 以及分析纯的 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。按比例配好后, 加去离子水球磨粉料 72h 左右, 然后在 1000°C 左右焙烧 $20\sim 30\text{h}$, 用玛瑙研钵重磨后再将粉料等静压成型。坯料在 1650°C 烧结 1.5h , 然后快速降温, 就得到致密的、白色的 $\text{Ca}\beta^{\prime}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质管。

2.2 烧结体的性质

对于所烧成的固体电解质管, 进行 X-射线衍射分析, 得知此材料由 $\beta^{\prime}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及少量的 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三相组成, 其中 $\beta^{\prime}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的 X 射线谱线与文献 [3] 提供的谱线一致。另一方面, 借助于 SEM 结合能谱分析得到此材料主要是 $\beta^{\prime}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。如图 1-1 所示。

基体 $\text{Ca}\beta^{\prime}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的成分为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}:\text{MgO}=6.00:1.12:0.44$, 只有少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。利用比重瓶测定此烧结体的密度 (以已知密度的乙醇液体作标准液), 得到此材料的密

度值为 $3.74\text{g}/\text{cm}^3$ ，是理论密度的97%，符合作为固体电解质的要求。

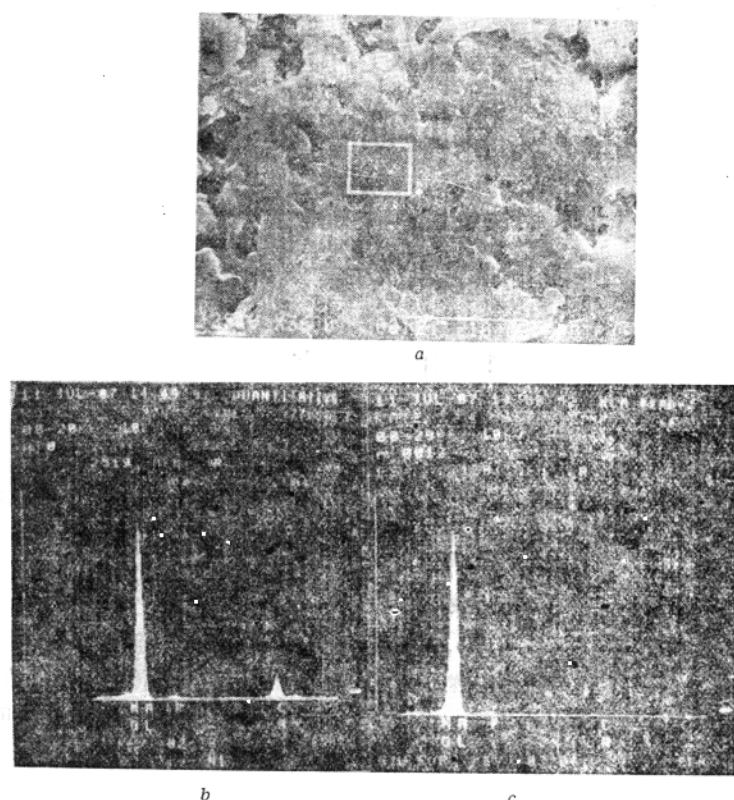


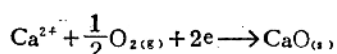
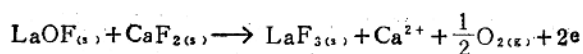
图 1-1 烧结体的显微结构及能谱
a—SEM照片，b— $\text{Ca}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 能谱，c— $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 能谱

用复平面阻抗谱法测定了此材料的电导率为 $1.23 \times 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ($T = 730\text{K}$)，介于怀特^[4]用熔盐电极测得的 $3.9 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 和用石墨电极测得的 $6.9 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ($T = 723\text{K}$) 之间。

2.3 $\text{Ca}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的电化学性质

把 $\text{Ca}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为固体电解质，组装成电池如下：

$\text{Pt} | \text{O}_2(\text{air}), \text{LaF}_3, \text{LaOF}, \text{CaF}_2 | \text{Ca}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3 | \text{CaO}, \text{O}_2(\text{air}) | \text{Pt}$
电极反应：



由于此电池敞开在大气中，因此两边电极的氧分压相等。

因此电池反应为： $\text{LaOF}_{(s)} + \text{CaF}_{2(s)} \longrightarrow \text{LaF}_{3(s)} + \text{CaO}_{(s)}$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{LaF}_3(s)} = nEF + \Delta G^{\circ}_{\text{LaOF(s)}} - \Delta G^{\circ}_{\text{CaF}_2(s)} - \Delta G^{\circ}_{\text{CaO(s)}}$$

测得的电池电动势如图1-2, $E(\text{mV}) = 181.8 - 0.0563T$

所以 $\Delta G^{\circ}_{\text{LaF}_3(s)} = -1765500 + 229.6T$, J, 与文献[5]的报道符合很好。

综上所述, 此材料可以用来组装成可逆电池, 测定有关体系的热力学性质, 而且是可靠的。

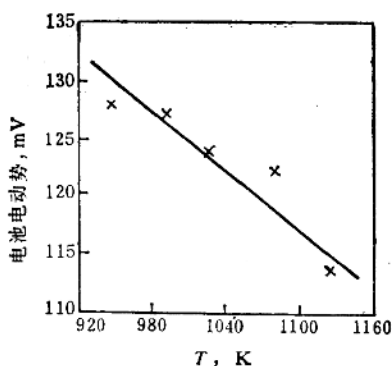
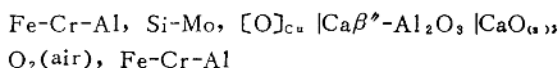


图 1-2 电动势与温度的关系

3 测定铜液中的氧

为了测定高温熔体的氧活度, 本工作利用 $\text{Ca}\beta^*-\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质测定了铜液中的氧活度。组装的电池为:



整个电池反应: $\text{CaO}(\beta^*) + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CaO}_{(\text{s})} + [\text{O}]_{\text{Cu}}$

由能斯特方程及代入相应数据, 可得:

$$\lg a_{[\text{O}]_{\text{Cu}}} = -\frac{10082E}{T} - \frac{7074}{T} + 1.975 + \frac{1}{2} \lg p_{\text{O}_2}$$

其中 $p_{\text{O}_2} = 21.28 \text{ kPa} (0.21 \text{ atm})$ (在空气中)

用 ZrO_2 作为固体电解质, 以 $\text{Ni} + \text{NiO}$ 作为参比电极测定同样的铜液, 然后进行比较。

在 1400°C 时, 用 $\text{Ca}\beta^*-\text{Al}_2\text{O}_3$ 测得的结果 $E = 55 \text{ mV}$, $a_{[\text{O}]_{\text{Cu}}} = 1.191 \times 10^{-3}$

用 CSZ 测得的结果 $E = 286 \text{ mV}$, $a_{[\text{O}]_{\text{Cu}}} = 1.107 \times 10^{-3}$

这两个数据符合得很好, 所以 $\text{Ca}\beta^*-\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质可以用来测熔体中的氧活度。

4 结 论

本工作采用以直接烧结法得到的烧结体, 通过 X 射线和 SEM 分析其成分主要是 $\text{Ca}\beta^*-\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及少量的 $\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 。此材料在 730 K 时的电导率为 $1.23 \times 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。利用 $\text{Ca}\beta^*-\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为固体电解质测定了 LaF_3 的生成自由焓与文献报导吻合得

很好。最后，还利用此材料成功地测定了铜液中的氧活度。所以，以此材料作为固体电解质来测定热力学函数及熔体性质是可靠的。

参 考 文 献

- [1] B. Dunn and G. C. Farrington, Mater. Res. Bull, 15, 1773 (1980).
- [2] E. E. Hellstrom, Solid State Ionics, 11(2) 1983, 125.
- [3] R. V. Kumar and D. A. R. Kay, Met. Trans. 16B (1985), 107.
- [4] J. T. Whiter and D. J. Fray, Solid State Ionics, 17 (1985) 1.
- [5] Barin, I, Knacke. O, and Kubaschewski. O., Thermochemical. properties of Inorganic Substances, Supplement, Springer-Verlag Berlin, (1977).

2. 稀土元素在铁、镍基溶液中与硫作用的热力学研究

北京钢铁研究总院 王龙妹 杜挺 吴夜明

1 引言

对稀土元素在铁液中脱硫的热力学,国内外学者作了些研究^[1~3],但对稀土元素在镍液中与硫相互作用的热力学性质的研究报道甚少,作者近些年开始了这方面的研究^[4]。本文研究并比较了三个常用轻、重稀土元素铈、镧、钇在镍液中分别与硫相互作用的热力学性质,为稀土在镍基合金中的开发、应用提供了重要的基础数据。

2 实验方法

实验在装有刚玉管的竖式高温钨丝炉和二硅化钼炉内进行,由DWK-702精密温度控制仪及双铂铑控温。将约500g高纯铁置于石墨坩埚中,在高纯氩气氛保护下待铁水碳饱和后,加入定量稀土元素,然后加入计算好的FeS;每次达平衡后用透明石英管取样。实验温度为1300℃, 1400℃, 1500℃。实验温度为1600℃时则采用内壁附有稀土化合物的高纯电熔氧化镁坩埚。镍液中Y、Ce、La与硫平衡实验采用高纯电熔氧化镁坩埚,实验温度为:1500℃, 1550℃, 1600℃。脱硫平衡前熔池中氧活度由ZrO₂(MgO)固体电解质定氧探头测定,要求 $a_o < 0.01$ 。采用低温无水电解操作技术分离了固体试样中的稀土夹杂物,测得了熔解状态的稀土量。稀土分析方法采用电感耦合高频等离子火炬(ICP)化学光谱法。

硫用红外光谱联合测定仪测定,并通过自制CaS(TiS₂)固体电解质定氧探头直接测定硫活度^[5]加以验证。

3 实验结果和结论

3.1 稀土脱硫平衡产物

X射线衍射结构分析表明,当硫含量较低时,铁液中脱硫平衡产物为RES,而硫含量较高时为RE₂S₃;镍液中钇、铈、镧脱硫平衡产物,分别为YS, CeS和LaS。

3.2 稀土元素脱硫常数与温度的关系

对Fe-C-S-RE (Ce, La, Nd, Sm, Y) 溶液体系 (1300~1500℃):

$$RES_{\alpha} = [RE] + [S]$$

经推导整理有:

$$\lg K'_{\text{RES}} + (e_{\text{RE}}^{\text{C}} + e_{\text{S}}^{\text{C}})[\% \text{C}] = \lg K_{\text{RES}} - e_{\text{S}}^{\text{RE}} \left([\% \text{RE}] + \frac{M_{\text{RE}}}{M_{\text{S}}} [\% \text{S}] \right) \quad (2-1)$$

对 $\text{RE}_2\text{S}_3 = 2[\text{RE}] + 3[\text{S}]$

经推导整理后则有: $\lg K'_{\text{RE}_2\text{S}_3} + (2e_{\text{RE}}^{\text{C}} + 3e_{\text{S}}^{\text{C}})[\% \text{C}]$

$$= \lg K_{\text{RE}_2\text{S}_3} - e_{\text{S}}^{\text{RE}} \left(3[\% \text{RE}] + 2 \frac{M_{\text{RE}}}{M_{\text{S}}} [\% \text{S}] \right) \quad (2-2)$$

(2-1), (2-2) 式中的 $\frac{M_{\text{RE}}}{M_{\text{S}}}$ 为稀土与硫原子量之比, 式中 e_{RE}^{C} 值取自文献 [6~9], e_{S}^{C} 取自文献 [10]。

对 Fe-S-RE (Ce, La, Nd, Sm, Y) 溶液体系 (1600℃):

同样有: $\lg K'_{\text{RES}} = \lg K_{\text{RES}} - e_{\text{S}}^{\text{RE}} \left([\% \text{RE}] + \frac{M_{\text{RE}}}{M_{\text{S}}} [\% \text{S}] \right) \quad (2-3)$

由实验数据按 (2-1)~(2-3) 式作图, 在低浓度范围作一元线性回归处理所得结果列于表2-1、2-2。表2-1、2-2中线性回归方程的截距即分别为 $\lg K_{\text{RES}}$, $\lg K_{\text{RE}_2\text{S}_3}$ 。

表 2-1 $\lg K'_{\text{RES}}$, $\lg K'_{\text{RES}} + (e_{\text{RE}}^{\text{C}} + e_{\text{S}}^{\text{C}})[\% \text{C}]$ 与 $([\% \text{RE}] + \frac{M_{\text{RE}}}{M_{\text{S}}} [\% \text{S}])$ 的关系

RE	温度 °C	$y = a + bx$ ①	e_{S}^{RE}	$\lg K_{\text{RES}}$	置信度
La	1600	$y = -5.9 + 2.8x$	-2.8	-5.9	99%
	1500	$y = -6.9 + 3.3x$	-3.3	-6.9	99%
	1400	$y = -8.3 + 4.8x$	-4.8	-8.3	95%
	1300	$y = -9.3 + 5.1x$	-5.1	-9.3	99%
Ce	1600	$y = -4.8 + 0.87x$	-0.87	-4.8	99%
	1500	$y = -5.9 + 1.6x$	-1.6	-5.9	95%
	1400	$y = -7.1 + 2.2x$	-2.2	-7.1	99%
	1300	$y = -8.6 + 3.3x$	-3.3	-8.6	99%
Nd	1600	$y = -4.3 + 0.69x$	-0.69	-4.3	99%
	1500	$y = -5.7 + 1.5x$	-1.5	-5.7	99%
	1400	$y = -7.5 + 2.0x$	-2.0	-7.5	99%
	1300	$y = -9.1 + 2.9x$	-2.9	-9.1	99%
Sm	1600	$y = -5.7 + 2.5x$	-2.5	-5.7	99%
	1500	$y = -6.4 + 3.0x$	-3.0	-6.4	99%
	1400	$y = -7.9 + 4.2x$	-4.2	-7.9	99%
	1300	$y = -8.4 + 4.9x$	-4.9	-8.4	99%
Y	1600	$y = -4.2 + 0.5x$	-0.5	-4.2	99%
	1500	$y = -4.9 + 1.2x$	-1.2	-4.9	99%
	1400	$y = -5.7 + 2.8x$	-2.8	-5.7	99%
	1300	$y = -6.5 + 3.1x$	-3.1	-6.5	99%

① $y = \lg K'_{\text{RE}}(1600^\circ\text{C})$, $y = \lg K' + (e_{\text{RE}}^{\text{C}} + e_{\text{S}}^{\text{C}})[\% \text{C}]$ (1300~1500℃),

② $x = 7[\% \text{RE}] + \frac{M_{\text{RE}}}{M_{\text{S}}} [\% \text{S}]$ (1300~1600℃)。

表 2-2 $\lg K'_{\text{RE}_2\text{S}_3} + (2e_{\text{RE}}^{\text{C}} + 3e_{\text{S}}^{\text{C}}) (\% \text{C})$ 与 $(3(\% \text{RE}) + 2\frac{M_{\text{RE}}}{M_{\text{S}}}(\% \text{S}))$ 的依赖关系

RE	温度 °C	$y^{\text{D}} = a + bx^{\text{D}}$	e_{S}^{RE}	$\lg K_{\text{RE}_2\text{S}_3}$	置信度
La	1500	$y = -15.4 + 1.7x$	-1.7	-15.4	99%
	1400	$y = -17.8 + 1.9x$	-1.9	-17.8	95%
	1300	$y = -20.1 + 2.0x$	-2.0	-20.1	99%
Ce	1500	$y = -13.5 + 2.2x$	-2.2	-13.5	99%
	1400	$y = -15.9 + 2.3x$	-2.3	-15.9	99%
	1300	$y = -18.5 + 2.6x$	-2.6	-18.5	99%
Nd	1500	$y = -12.9 + 2.1x$	-2.1	-12.9	99%
	1400	$y = -14.6 + 2.3x$	-2.3	-14.6	99%
	1300	$y = -15.7 + 2.6x$	-2.6	-15.7	99%
Sm	1500	$y = -14.6 + 1.9x$	-1.9	-14.6	99%
	1400	$y = -17.1 + 2.2x$	-2.2	-17.7	99%
	1300	$y = -18.5 + 2.4x$	-2.4	-18.5	99%

① $y = \lg K'_{\text{RE}_2\text{S}_3} + (2e_{\text{RE}}^{\text{C}} + 3e_{\text{S}}^{\text{C}}) (\% \text{C})$;

② $x = 2\frac{M_{\text{RE}}}{M_{\text{S}}} (\% \text{S}) + 3 (\% \text{RE})$ 。

镍液中钇、铈、镧脱硫常数与温度的关系

对 Ni-RE(Y, Ce, La)-S 溶液体系:

$$\text{RES}_{(\text{s})} = [\text{RE}]_{\text{Ni}} + [\text{S}]_{\text{Ni}},$$

经推导整理可得:

$$\lg K'_{\text{RES}} = \lg K_{\text{RES}} - e_{\text{S}}^{\text{RE}} \left\{ [\% \text{RE}] + \frac{M_{\text{RE}}}{M_{\text{S}}} [\% \text{S}] \right\} \quad (2-4)$$

由 (2-4) 式按 $\lg K'_{\text{RES}} \sim \left\{ [\% \text{RE}] + \frac{M_{\text{RE}}}{M_{\text{S}}} [\% \text{S}] \right\}$ 作图, 在低浓度范围作曲线的切线, 所得切线方程列于表 2-3。

表 2-3 中切线的截距就是镍液中 Y, Ce, La 的脱硫常数的对数值 $\lg K_{\text{RES}}$ 。把表 2-1~表 2-3 中给出的 $\lg K_{\text{RES}}$ 、 $\lg K_{\text{RE}_2\text{S}_3}$ 值与温度回归所得关系式分别汇于表 2-4、表 2-5。

3.3 铁、镍液中稀土元素与硫相互作用系数与温度的关系

由表 2-1~表 2-3 中切线的斜率可分别求得铁、镍液中稀土元素与硫的相互作用系数, 与温度回归后所得关系式分别汇于表 2-4、表 2-5。

3.4 铁、镍液中稀土元素脱硫平衡生成 FeS 和 RE_2S_3 的标准生成自由能与温度的关系

由表 2-1、表 2-2 中 $\lg K_{\text{RES}}$ 和 $\lg K_{\text{RE}_2\text{S}_3}$ 与温度的关系式可得到五个稀土元素在铁液

表 2-3 镍液中lgK'_{RES}与浓度的关系

温度, °C	镍液中lgK' _{RES} 与浓度的关系	K _{RES}
1500	$\lg K'_{YS} = -5.71 + 17.4 (\%Y) + 2.778(\%S)$	1.9×10^{-6}
	$\lg K'_{CeS} = -5.20 + 9.9 (\%Ce) + 4.375(\%S)$	6.3×10^{-6}
	$\lg K'_{LaS} = -5.40 + 13.2 (\%La) + 4.341(\%S)$	4.0×10^{-6}
1550	$\lg K'_{YS} = -4.78 + 14.4 (\%Y) + 2.778(\%S)$	1.6×10^{-6}
	$\lg K'_{CeS} = -4.89 + 4.9 (\%Ce) + 4.375(\%S)$	1.6×10^{-6}
	$\lg K'_{LaS} = -5.20 + 8.6 (\%La) + 4.341(\%S)$	6.3×10^{-6}
1600	$\lg K'_{YS} = -4.21 + 6.8 (\%Y) + 2.778(\%S)$	6.1×10^{-6}
	$\lg K'_{CeS} = -4.30 + 1.6 (\%Ce) + 4.375(\%S)$	5.0×10^{-6}
	$\lg K'_{LaS} = -5.1 + 5.5 (\%La) + 4.341(\%S)$	7.9×10^{-6}

表 2-4 镧、铈、铈、钕、钐在铁基溶液中的脱硫常数、脱硫平衡产物为RES, RE₂S₃的标准生成自由能(J/mol)、稀土与硫的相互作用系数与温度关系式

RE	$RES_{(s)} = [RE] + [S]$ $\lg K = -A/T + B$ $10^{-4}A \quad B$	$RE_2S_{3(s)} = 2[RE] + 3[S]$ $\lg K = -C/T + D$ $10^{-4}C \quad D$	$[RE] + [S] = RES_{(s)}$ $\Delta G^\circ = -E + FT$ $10^{-5}E \quad F$	$2[RE] + 3[S] = RE_2S_{3(s)}$ $\Delta G^\circ = -G + HT$ $10^{-5}G \quad H$	$e_{RE}^{RE} = -K/T + L$ $10^{-3}K \quad L$	$C_{RE}^{RE} = -M/T + N$ $10^{-3}M \quad N$
La	3.333 11.86	6.611 21.33	6.379 227.0	12.660 417.9	24.622 10.35	106.874 44.93
Ce	3.767 15.36	7.903 26.00	7.211 294.0	13.400 497.9	23.335 11.60	102.090 50.75
Nd	4.744 20.99	5.303 17.02	9.081 401.8	10.150 325.8	21.262 10.59	95.679 47.66
Sm	2.758 9.01	5.447 15.89	5.280 172.5	10.430 304.2	26.823 11.93	126.026 55.92
Y	2.266 7.90	6.119 23.10 ^[11]	4.338 151.2	11.710 441.0	27.495 14.12	76.384 39.23

表 2-5 钇、铈、镧在镍基溶液中的脱硫常数、脱硫平衡产物为RES的标准生成自由能(J/mol)、(%RE)标准溶解自由能(J/mol)、稀土活度系数 γ_{RE} 、自相互作用系数 e_{RE}^{RE} 、 C_{RE}^{RE} 与温度的关系式

RE	$RES_{(s)} = [RE] + [S]$ $\lg K = -A/T + B$		$[RE] + [S] = RES_{(s)}$ $\Delta G^\circ = -C + DT$		$e_s^{RE} = -E/T + F$		$RE_{(l)} = (\%RE)$ $\Delta G^\circ = G - HT$	
	$10^{-4}A$	B	$10^{-5}C$	D	$10^{-5}E$	F	$10^{-5}G$	H
Y	4.7000	20.86	8.9956	399.68	3.50200	179.0	5.2800	331.7
Ce	2.9792	11.50	5.7028	220.10	2.76228	146.0	1.3456	131.4
La	0.9996	0.25	1.9133	4.60	2.56234	131.5	-2.0577	-86.2

RE	$\log \gamma_{RE} = K/T - L$		$e_{RE}^{RE} = -I/T + M$		$e_{RE}^{RE} = -Q/T + N$	
	$10^{-4}K$	L	$10^{-4}I$	M	$10^{-3}Q$	N
Y	2.7584	15.150	12.7052	69.780	0.36480	0.2018
Ce	0.7029	4.486	3.2378	20.663	0.05898	0.0402
La	-1.0749	-6.877	-4.9513	-37.675	-0.09099	-0.0557

中脱氧平衡时分别生成RES和RE₂S₃的标准生成自由能与温度的关系式可得到Y, Ce, La在镍液中脱硫平衡时分别生成YS, CeS和LaS的标准生成自由能与温度的关系式汇于表2-5。

3.5 镍液中Y, Ce, La的标准溶解自由能, 活度系数 γ_{RE}^0 , 自相互作用系数 e_{RE}^{RE} , e_{RE}^{RE} 与温度的关系

由文献[12, 13]关于 $RE_{(1)} + \frac{1}{2}S_{2(g)} = RES_{(s)}$ 及 $\frac{1}{2}S_{2(g)} = [S]_{N_1}$ 的数据和表2-5中给出 $[RE] + [S] = RES_{(s)}$ 的实验结果可计算得到 $[\%RE(Y, Ce, La)]$ 的标准溶解自由能与温度的关系式, 结果汇于表2-5。极稀溶液服从亨利定律, 可按式计算 $\Delta G_{RE(1) \rightarrow (\%RE)}^0 = RT \ln \left(\gamma_{RE}^0 \frac{0.5871}{M_{RE}} \right)$; 由所得 $[1\%RE]$ 的标准溶解自由能数据可求得 $\lg \gamma_{RE}^0(Y, Ce, La)$ 与温度的关系式, 结果见表2-5。设此溶液为规则溶液, 则根据规则溶液推出的克原子分数相互作用系数 e_i^j 与活度系数的关系 $e_i^j = -2 \ln \gamma_i^{(14)}$, 由 $\lg \gamma_{RE}^0(Y, Ce, La)$ 数据可求得 e_{RE}^{RE} 与温度的关系式, 由 e_i^j 与 e_j^i 的互换关系式可计算出 e_{RE}^{RE} 与温度的关系式, 结果均汇于表2-5。

3.6 稀土元素在铁、镍液中脱硫能力大小顺序

本实验所得结果表明稀土元素增加硫的溶解度, 降低硫的活度, 它们在铁液中脱硫能力的大小顺序为: $La > Sm > Ce > Nd > Y$; 在镍液中: $La > Ce > Y(1600^\circ C)$, $La > Ce \approx Y(1550^\circ C)$, $Y > La > Ce(1500^\circ C)$ 。

3.7 铁液中生成RES和RE₂S₃的热力学条件

在本研究条件下发现生成RE₂S₃的含S量条件为: $[\%S] \geq 0.13$, 生成Ce₂S₃; $[\%S] \geq 0.24$, 生成Nd₂S₃; $[\%S] \geq 0.75$, 生成Sm₂S₃; $[\%S] \geq 0.30$, 生成La₂S₃; $[\%S] \geq 0.20$, 生成Y₂S₃。同时发现在含S量低于上述条件, 相应的平衡稀土含量较高时, 平衡生成的稀土硫化物为RES。

参 考 文 献

- [1] Ejima, A., Suzuki, K., Harada, N. and Sanbongi, K., Transaction of the Iron and Steel Institute Japan, 1977, 17, 349.
- [2] 王常珍, 王福珍, 杜英敏, 张小平, 金属学报 Vol.16, No.1, 1980.
- [3] 韩其勇, 项安祥, 董元宽, 杨斯夏, 李锡安, 第四届全国冶金物化学学术年论文, 1982. 8. 鞍山.
- [4] 王龙妹, 杜挺, 金属学报. 20 (1984) No.4, A286.
- [5] 曹鹤鸣, 高晋华, 王龙妹, 杜挺, 第五届全国冶金物化年论文集. 1984, Vol.1, p465.
- [6] 王龙妹, 杜挺, 稀土, 1983, No.4, 48.
- [7] 王龙妹, 杜挺, 中国稀土学报. 2(1984) No.1, 46.
- [8] 王龙妹, 杜挺, 李文采, 钢铁研究总院学报, 4(1984), No.4, 481.
- [9] Wu Yicmin, Wang Longmei and Du Ting, Journal of the Less-Common Metals, 110 (1985) 187.
- [10] S. Ban Ya and Chipman, TMS AIME, 245 (1969), 133.
- [11] 王龙妹等, 钢铁研究总院学报, 1983(3), 29.
- [12] W. G. Wilson, Electr. Furnace Conf. proc., 31(1973), p.154.
- [13] W. V. Venal, G. H. Geiger. Metall. Trans., 4(1973) p.2567.
- [14] L. S. Dorken. Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), 80,