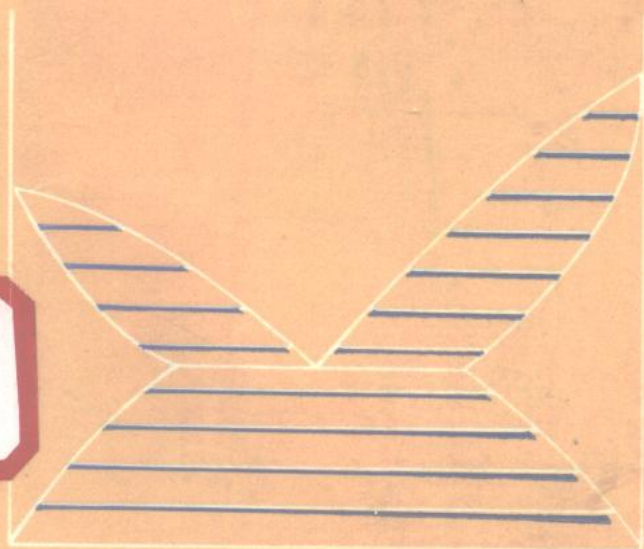


相图基础与耐火材料相平衡

编 著

李广平
张垂昌
李柳生
张少伟

冶金工业出版社



相图基础与耐火材料相平衡

李广平 张垂昌 编著
李柳生 张少伟

冶金工业出版社

(京)新登字036号

图书在版编目(CIP)数据

相图基础与耐火材料相平衡/李广平等编著. -北京: 冶金工业出版社, 1994.6

ISBN 7-5024-1356-1

**I. 相… II. 李… III. ①相图-基本知识②耐火材料-相平衡
IV ①TQ175.1②TU54**

中国版本图书馆CIP数据核字(94)第02435号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷39号, 邮编100009)

北京昌平百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店

经销 1994年6月第1版, 1994年6月第1次印刷

850mm×1168mm 1/32; 6,375印张;165千字; 102页; 1-2000册

7.00元

目 录

1. 相律、一元系统及氧化物的热力学稳定性	(1)
1.1 相律	(1)
1.2 一元系统	(1)
1.3 氧化物的热力学稳定性	(2)
2. 二元系统	(5)
2.1 二元系统相图的基本类型	(5)
2.2 二元系统相图的结构	(6)
2.3 二元系统的自由度	(6)
2.4 二元系统的析晶路线	(7)
2.5 二元凝聚系统相图的相律分析	(9)
2.6 二元固溶体形成的条件	(10)
2.6.1 热力学条件	(10)
2.6.2 晶体化学条件	(10)
2.7 二元系统的无变反应	(11)
3. 三元系统	(13)
3.1 三元系统的构成	(13)
3.2 三元系统的自由度	(14)
3.3 三元系统液面投影图	(14)
3.4 三元系统若干规则	(15)
3.4.1 三元系统组成读法	(15)
3.4.2 三元系统的杠杆规则	(15)
3.4.3 三元系统的重心规则、交叉规则和共轭规则	(15)
3.5 三元系统的基本类型及其析晶路线	(17)
3.5.1 有一个共晶点的简单三元系统	(17)
3.5.2 含一个二元化合物的三元系统	(19)
3.5.3 在液化边界线上一段共析、一段回吸的三元系统	(22)
3.5.4 含一三元化合物的三元系统	(23)

3.5.5	含二液区的三元系统	(24)
3.5.6	含一个全固溶和两个机械混合物端员二元系统 的三元系统	(26)
3.5.7	由三个全固溶二元系统端员组成的三元系统	(28)
3.6	三元无变反应	(29)
3.6.1	用重心规则判断无变反应的性质	(29)
3.6.2	$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统的无变点	(31)
3.6.3	三元系统无变反应的特征和类型	(31)
3.7	三元系统固面投影图	(33)
3.8	三元系统的等组成截面 (纵截面)	(35)
3.9	三元系统的等温截面	(42)
3.10	邻相区规则	(44)
3.11	示意的三元系统相图	(46)
3.12	三元系统相组成计算	(49)
4.	四元系统	(50)
4.1	四元系统的构成	(50)
4.2	四元系统中混合物组成的读法	(50)
4.3	四元系统的自由度	(51)
4.4	四元系统的平衡关系	(52)
4.5	四元系统的结晶过程	(53)
4.5.1	四元系统的典型结晶过程	(53)
4.5.2	四元系统结晶过程各阶段分析	(55)
5.	含过渡元素氧化物的系统	(60)
5.1	引言	(60)
5.2	二元系统	(60)
5.2.1	相图特征	(60)
5.2.2	结晶过程	(61)
5.2.3	$\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相图	(63)
5.3	三元系统	(65)
5.3.1	相图特征	(65)

5.3.2	结晶过程	(66)
5.3.3	$\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 相图	(69)
5.4	四元系统	(74)
5.4.1	相图特征	(74)
5.4.2	结晶过程	(75)
5.4.3	$\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 相图	(77)
6.	多元系统	(82)
6.1	多元系统相关系的表达	(82)
6.2	多元系统物相计算的解析方法	(85)
7.	硅质耐火材料的相平衡	(91)
7.1	SiO_2 系统	(91)
7.2	含 SiO_2 的二元系统	(93)
7.3	硅砖的矿化剂	(97)
7.4	硅砖的抗渣性	(98)
7.5	CaO 和 MgO 作为硅砖矿化剂的比较	(98)
7.6	含 SiO_2 二元系统的二液区宽度	(98)
7.7	含 SiO_2 的三元系统	(99)
7.8	Al_2O_3 的效应	(101)
7.9	R_2O 的效应	(103)
7.10	TiO_2 的效应	(103)
7.11	Cr_2O_3 的效应	(104)
7.12	氧化铁的效应	(105)
7.13	优质硅砖	(106)
8.	硅酸铝耐火材料的相平衡	(107)
8.1	硅酸铝耐火材料的相平衡	(107)
8.1.1	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 二元系统	(107)
8.1.2	杂质氧化物对 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 二元混合物无 变点的影响	(108)
8.1.3	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系统	(109)
8.1.4	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}$ 系统	(110)

8.1.5	Al_2O_3 - SiO_2 -氧化铁系统	(112)
8.1.6	其它 Al_2O_3 - SiO_2 -杂质氧化物系统	(113)
8.1.7	硅酸铝耐火材料的结晶相和玻璃相	(115)
8.2	用三元相图估算粘土砖相组成	(116)
8.2.1	1%杂质氧化物形成的三元液相量计算	(116)
8.2.2	粘土砖相组成的计算公式	(119)
8.2.3	粘土砖相组成的估算	(120)
8.2.4	计算实例	(120)
9.	镁质耐火材料的相平衡	(123)
9.1	MgO	(123)
9.2	MgO - CaO 系统	(123)
9.3	MgO - CaO - SiO_2 系统	(123)
9.4	MgO - R_2O_3 系统和 MgO - FeO 系统	(126)
9.5	尖晶石-硅酸盐系统	(126)
9.6	MgO -尖晶石-硅酸盐系统	(129)
9.7	MgO - MA - M_2S - C_2S 四元系统	(132)
9.8	MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 系统	(136)
9.9	MgO - CaO - ZrO_2 - SiO_2 系统	(137)
10.	镁铝砖相关系分析	(139)
10.1	MgO - MA 二元系统	(139)
10.2	MA - CMS 假二元系统和 MgO - MA - CS 三元系统	(140)
10.3	MgO - M_2S 二元系统、 MA - M_2S 二元系统、 MgO - MA - M_2S 三元系统和 MgO - MA - M_2S - C_2S 四元系统	(145)
10.4	MA - MF 二元系统和 MF - CMS 假二元系统	(147)
10.5	MgO - MA - MF - M_2S - CMS 五元系统	(147)
10.6	MgO - Al_2O_3 - TiO_2 三元系统	(148)
10.7	R_2O_3 的溶解—脱溶作用和 MgFe_2O_4 的还 原—氧化反应	(149)

10.7.1	R_2O_3 的溶解—脱溶作用	(149)
10.7.2	$MgFe_2O_4$ 的还原—氧化反应	(150)
10.8	镁铝砖化学组成的讨论	(151)
10.9	图10-4、10-5在镁砖中的应用	(152)
10.10	小结	(153)
11.	镁铬耐火材料的相平衡	(154)
11.1	概述	(154)
11.2	铬矿	(154)
11.3	镁铬砖的 CaO/SiO_2 比和基本相组合	(157)
11.4	$MgO-R_2O_3$ 和 $MgO-FeO$ 二元系统	(158)
11.5	尖晶石的固溶	(160)
11.6	MR-CMS假二元系统	(160)
11.7	$MgO-R_2O_3-CS$ 系统	(163)
11.8	R_2O_3 的溶解—脱溶作用	(167)
11.9	$MgO-CaO-R_2O_3-SiO_2$ 四元系统	(169)
11.10	B_2O_3 对镁铬砖高温性能的影响	(172)
12.	白云石耐火材料的相平衡	(175)
12.1	白云石耐火材料的相平衡	(175)
12.1.1	白云石耐火材料的平衡相组成	(175)
12.1.2	$CaO-MgO$ 二元系统	(176)
12.1.3	$CaO-MgO-SiO_2$ 三元系统	(176)
12.1.4	$CaO-MgO-C_4AF$ 系统	(178)
12.1.5	$CaO-MgO-C_3A$ 三元系统	(180)
12.1.6	$CaO-C_3A-C_2F$ 系统	(182)
12.1.7	白云石耐火材料的液相形成温度	(183)
12.1.8	白云石耐火材料与 SiO_2 的反应	(183)
12.1.9	白云石耐火材料与氧化镁的反应	(183)
12.1.10	结语	(184)
12.2	$CaO-MgO-C_2S-C_4AF$ 系统相图及其热平衡计算	(186)

12.2.1	引言	(186)
12.2.2	实验过程	(187)
12.2.3	实验结果和讨论	(188)
12.2.4	镁白云石耐火材料的热平衡	(190)
12.2.5	计算四元混合物液相量的方法	(191)
12.2.6	镁白云石混合物在1295℃和1550℃的液相量	(192)
参考文献		(196)

1. 相律、一元系统及氧化物的 热力学稳定性

1.1 相律

1876年由J.威拉德 吉布斯 (Willard Gibbs) 提出的相律是多相平衡系统中最基本的规律。它表明了自由度 (F) 与独立组分数 (C)、相数 (P) 及外界影响因素 (n) 之间的一般关系: $F=C-P+n$ 。通常只考虑温度、压力两个外界影响因素。其相律式为: $F=C-P+2$ 。对于可忽略气相影响的凝聚系统 (即视压力为常数), 其相律式为 $F=C-P+1$ 。

1.2 一元系统

一元系统的相关系一般用 P - T 图表达。图中的每一点均代表一特定的压力-温度值。图1-1示出了 SiO_2 系统的相图, 全图共划分为6个 SiO_2 变体的相区。用此图可以确定在任何压力-温度下能存在或共存的相。例如, 在 A 点 (1000°C , 500MPa), 高温石英是稳定相; 在 B 点, 高温石英与鳞石英共存; 在 C 点, 高温石英、鳞石英和方石英三者共存。在 C 点, 系统的自由度为零。即

$$F=1-3+2=0$$

说明在 C 点, 条件 (压力, 温度) 不能变化, 否则将导致一相或二相消失。

在 B 点, 高温石英与鳞石英共存。但这二者的共存不能单独地确定相结合的 P 和 T , 因为这二相可以在许多 P - T 值的条件下 (CBD 沿线) 共存, 但可以规定该二相组合的压力和温度。如规定高温石英与鳞石英在 1000°C 共存, 则由相图可以推断, 系统的压力为稍低于 100MPa 。同样, 也可以规定压力, 推断温度。即这两个变数中, 一个是独立变数, 另一个是从属的。具有一个独

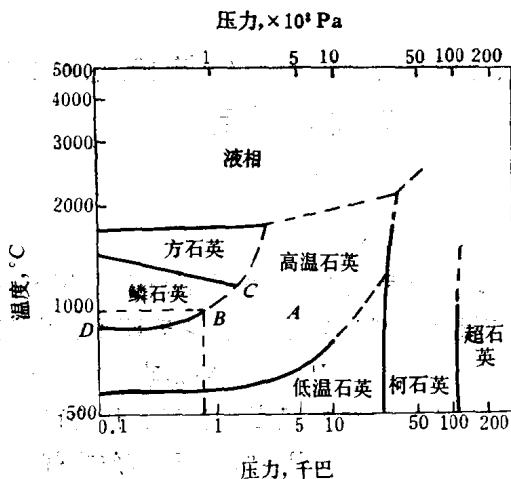


图1-1 SiO_2 系统相图 (P - T 图)

立变数的说法意味着系统只有一个自由度。在这种情况下,

$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$

也就是说, 图中各线都是单变线。

在高温石英单独存在的区域 (例如 A 点), 压力和温度可以独立地变化而保持相数不变。

$$F = 1 - 1 + 2 = 2$$

一元系统的自由度:

$$F = C - P + 2 = 3 - P$$

由此可见, 一元系统的共存相最多为三个 (此时的自由度为零), 自由度最大为2 (只有一相存在时)。

在变量为温度和压力的一元相图中, 只有单相区。在单相区里, 该相的能量最低。在两相共存的曲线上, 二相的自由能相等。

1.3 氧化物的热力学稳定性

氧化物稳定性的定量判据是标准生成自由能 (ΔG°)。图1-2为 ΔG° (对消耗1mol氧而言) 与温度的关系。 ΔG° 的负值愈大, 氧化物愈稳定; 亦即图下部的氧化物比上部的氧化物稳定。例如, CaO 和 MgO 最稳定, Cr_2O_3 和 MnO 较不稳定, Cu_2O 和 NiO

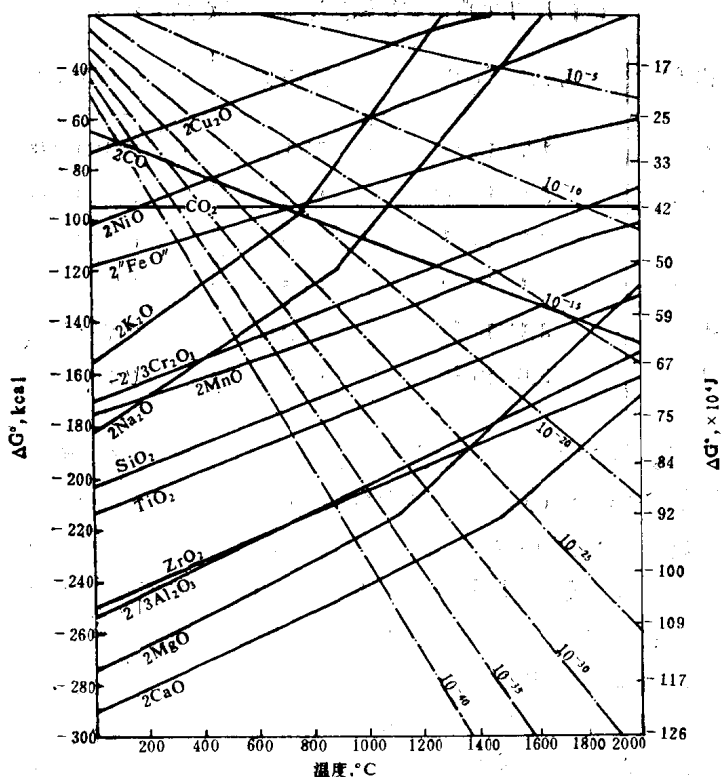


图1-2 氧化物标准生成自由能与温度的关系 (ΔG° - T 图)

最不稳定。

氧化物的稳定性也可以用与金属及最低价态氧化物平衡的气相氧压 PO_2 (平衡) 来表示。氧化物的 PO_2 愈高, 稳定性愈低 (表1-1)。平衡氧压与标准生成自由能的关系为

$$\Delta G^\circ = -2.3RT \log PO_2 = -RT \ln PO_2$$

图1-2中大多数自由能曲线的斜率是正值, CO_2 线基本上呈水平, CO 线的斜率为负值。斜率的大小和正负是根据由单质生成化合物时的熵变决定的, 即

$$\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT} = \Delta S^\circ$$

ΔG° 与温度的关系可写成 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ 。因此, ΔG° - T 关系曲线的斜率一般为正值 ($\Delta S^\circ < 0$)。大多数氧化物属于

表1-1 1600K时氧化物的平衡氧压 (P_{O_2})

氧化物	平衡氧压, Pa	氧化物	平衡氧压, Pa
CaO	1.7×10^{-26}	MnO ₂	3.3×10^{-13}
MgO	5.6×10^{-23}	Cr ₂ O ₃	4.4×10^{-11}
ZrO ₂	3.0×10^{-21}	FeO	6.0×10^{-6}
Al ₂ O ₃	2.1×10^{-20}	Cu ₂ O	25
B ₂ O ₃	4.1×10^{-18}	Fe ₂ O ₃	1.7×10^4
SiO ₂	3.0×10^{-16}	CuO	2.5×10^6

这种情况。如 ΔS° 为零，自由能不随温度而变化， ΔG° 线是水平的。例如 $C + O_2 = CO_2$ 反应是由1mol O_2 生成1mol CO_2 ，对熵值无影响。对 $2C + O_2 = 2CO$ 反应，1mol气体 (O_2) 产生2 mol 气体 ($2CO$)，熵值大大增加 ($\Delta S^\circ > 0$)，故该反应的曲线有一负斜率。把该线的走向与其他 ΔG° 线比较，说明碳是一种极强的还原剂，在高温下尤其如此。

除碳以外，由单质形成氧化物的反应在发生相变以前，其 ΔG° —温度曲线几乎都是相互平行的。因为根据 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ 的关系式，生成这些氧化物的熵变是差不多相等的。

图1-2中绘有一组 $\log P_{O_2}$ (平衡) 等值线 (虚线)，各线与一实线的交点表示金属与其最低价氧化物处于无变平衡时的氧压。在某一特定温度下，如表示金属—金属氧化物平衡共存的实线位于某一虚线下面，该氧化物在选定氧压下是稳定相；相反，如实线在虚线上面，则全是稳定相。

2. 二元系统

2.1 二元系统相图的基本类型

二元系统相图的基本类型有如下几种（图2-1~2-6）：

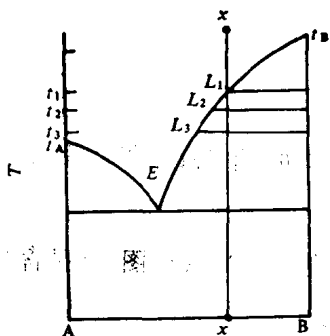


图2-1 简单的二元机械混合物系统

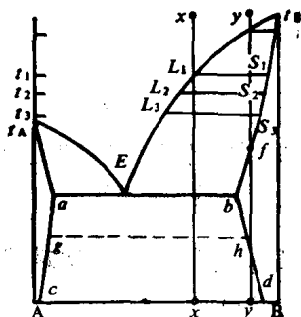


图2-2 部分固溶的二元系统

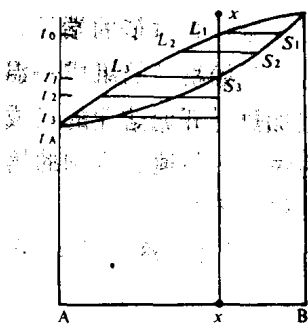


图2-3 完全固溶的二元系统

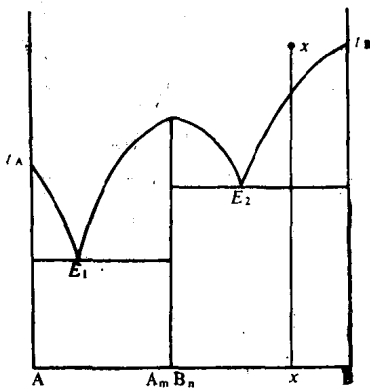


图2-4 有一个一致熔融合物的二元系统

图2-1、2-2和2-3是机械混合物到完全固溶的系列；图2-1与图2-4和图2-5是机械混合物与形成化合物的系列，其中图2-4和

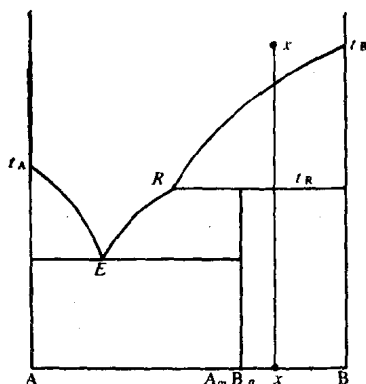


图2-5 有一个分解熔融化合物的二元系统

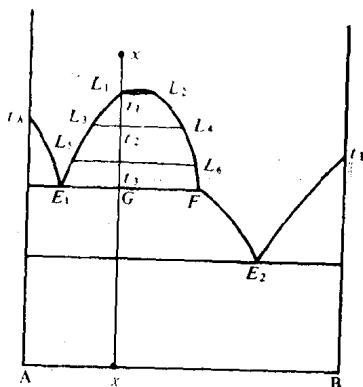


图2-6 含二液区的二元系统

图2-5是化合物为一致熔融或分解熔融的两种形式；图2-6是含二液区的简单二元相图。

2.2 二元系统相图的结构

一般的二元相图用横坐标表示组成，纵坐标表示温度。二元相图的主要结构要素为液线（液化线）、固线（固化线）和无变点（共熔点或反应点）。无变点的位置比较接近熔点低的端员。

液线是混合物加热时完全熔化或冷却时开始析晶的组成—温度轨迹，固线是混合物冷却时完全凝固或加热时开始熔化的组成—温度轨迹；无变点是液相线和固相线的统一。与纯化合物的熔点一样，在该点发生相变时，温度和组成保持不变。

图2-2还有两条线 $a-c$ 和 $b-d$ ，称为溶线；混合物冷却时，在该线上发生固溶体的脱溶；加热时则相反。

由于这些线、点的存在，整个二元系统被划分为若干相区；液相区、（固+液）相区、（固+固）相区等。

2.3 二元系统的自由度

$$F = C - P + 2 = 2 - P + 2 = 4 - P$$

由于相数最小是1，二元系统的最大自由度是3。这三个自由度是压力、温度和二组元之一的浓度（ P 、 T 和 X_A ）。

对二元凝聚系统

$$F = C - P + 1 = 2 - P + 1 = 3 - P$$

共存相最多三个，最大自由度是2，即温度和二组元之一的浓度（ T 和 X_A ）。

2.4 二元系统的析晶路线

以图2-1、2-2、2-3为例。设三图的混合物 X 组成相同，二端点的熔点相同，图2-1和2-2的液线位置相同。混合物冷却时的析晶路线为各图中的 $X-X$ 线。对系统2-1而言，混合物以高温液态冷却至液线 t_B-E 的温度 t_1 时，开始析出固相 B ，此时组成为 L_1 的液相与固相 B 处于平衡，自由度 $F = 3 - 2 = 1$ 。温度下降，液相组成沿 t_B-E 线朝 E 点移动，继续析出 B ；在 t_2 、 t_3 ……，组成为 l_2 、 l_3 ……的液体分别与固相 B 平衡。温度降至 t_E ，液体中同时析出 B 和 A ，固相 B 和 A 与液相平衡（ $F = 3 - 3 = 0$ ），在恒温下液相干涸，最后留下 B 和 A 两种晶体。这时的自由度 $F = 3 - 2 = 1$ ， B 和 A 含量的比例为 $\overline{A_E} : \overline{B_E}$ 。

图2-2的混合物 x ，冷却时的凝固路线与图2-1相似；不同之处是析出的固相为组成沿固线不断变化的固溶体 S_1 、 S_2 ……，到 t_E 点，同时析出固溶体 b 和 a ，直至凝固结束。温度下降，两种固溶体的组成分别沿溶线 $b-d$ 和 $a-c$ 变化。

混合物 y 冷却时在 f 点完全凝固。继续冷却，在 h 点开始发生固溶体（组成为 y ）的脱溶，形成组成为 h 和 g 的两种固溶体（ B 、 A ） ss 和（ A 、 B ） ss （在 h 点，固溶体 g 之量为零）。温度下降，二固溶体的组成分别沿 $h-d$ 和 $g-c$ 变化。

图2-3中， x 以高温液态冷却至 t_0 时，开始析出组成为 S_1 的固溶体（ B 、 A ） ss ，它与组成为 L_1 的液相处于平衡。温度下降，液相组成沿液线移动，固相组成沿固线移动，先后有 L_2 与 S_2 、 L_3 与 S_3 的平衡等等。对本例而言，至 t_1 时，最后析出固溶体 S_3 。

的组成正好与混合物 x 的等组成线相遇，液体干涸，凝固结束，最后留下的固相是组成为 x 的 $(B, A)_{ss}$ 。

三图中都会有结线（连接同温度下平衡共存相的直线），可用杠杆定律计算各温度下的固、液相含量比例，例如图2-2中 t_2 时的固、液相含量分别为 $(\overline{L_2x}) \times 100 / (\overline{L_2S_2})$ 和 $(\overline{S_2x}) \times 100 / (\overline{L_2S_2})$ 。由计算可知，在同样的温度下，若混合物组成相同，图2-2系统的液相量低于图2-1、图2-3则更低。图2-3的液化温度高于前两者，固化温度则高得更多。

混合物的熔化路线、步骤与凝固路线相同，但方向相反。以图2-1为例，混合物 x 由低温加热至 t_E （共熔点）时，混合物开始熔化，液相与固相 B 和 A 平衡，自由度 $F=3-3=0$ 。在恒温下液相逐渐增多，固相相对减少，直至固相 A 完全熔化。这时系统减少一相，自由度增加1。温度上升，液相组成沿液线由 T_E 向 t_E 移动，先后发生 L_3 与 B 、 L_2 与 B 和 L_1 与 B 的平衡，自由度为 $3-2=1$ 。当液相组成与混合物 x 等组成线相遇，固相消失时，自由度增加1。在液线以上的温度下， $F=3-1=2$ ，即温度和组成可以同时变化，不会导致一相的消失和新相的出现。

图2-4相当于两个简单的二元系统，其结晶路线与图2-1相似。

图2-5有一个分解熔融的化合物 $D(A_mB_n)$ ，当混合物 x 冷却至液线时，固相 B 开始析出；继续冷却，液相组成由 $x-x$ 线与液线的交点，沿液线向 R 移动，沿线的液相均与固相 B 平衡。至 t_E ，发生 $L+B \rightleftharpoons D$ 的反应，吸回 B ，析出 D ，直到液相干涸，得到 B 和 D 两种晶体。

含二液区的二元系统图2-6的析晶过程和上述情况类似，混合物 x 从高温液态冷却至 t_1 ，开始形成 L_1 和 L_2 两种平衡共存但不混溶的液体。温度下降，二液体分别沿拱分左右二弧线变化，在 t_2 、 t_3 ……分别形成 L_3 和 L_4 、 L_5 和 L_6 等各对平衡共存的液体，在给定温度下，每对液体中二端员含量的比例可用杠杆定律测定，例如 t_2 的 $L_3/L_4 = (\overline{xL_4}) / (\overline{xL_3})$ 。冷却至 t_{E1} ，发生 $L_{E1} = L_F + A$ 的反应（此时自由度为零），冷却时系统温度保持