

前 言

《有色冶金物理化学》选题内容包括三个部分，分两册出版。第一册介绍水法冶金，第二册介绍火法冶金与熔盐。两书刊载有关有色冶金物理化学问题的论文 20 多篇，译自近年来国外的化学与冶金杂志、专著及会议集，但还未能包括冶金物理化学的全貌。

火法冶金过程物理化学主要研究对象为热力学和动力学，前者较为成熟，有许多元素及其化合物的高温热力学数据已被求出，如何利用这些数据来阐明许多复杂体系冶金反应的实际情况，具有重要意义，故选取一些热力学论文。有色冶金动力学方面的研究，总的说来尚在初级阶段，但已有事实说明它对生产有直接作用，故也选取了这方面的论文。

熔盐作为熔体，完全有可能象水作为溶剂那样，有广阔的应用领域。目前，熔盐主要是作为熔盐电解制取金属的熔体，而在冶金方面起作用。本书中选取与电解有关的论文，它包括金属在熔盐中的溶解，电极过程，熔盐结构及其物理化学性质等；另外选入一篇熔盐中的萃取，它是熔盐中分离元素的新方向。

編者 1963 年 11 月

目 录

I. 火 法 冶 金

一、氧化物的解离平衡	
——氧化物制取金属的理论基础之一	1
二、从氧化物还原成金属的过程	
——氧化物制取金属的理论基础之二	24
三、硫化物的冶金过程	36
四、四氯化钛和镁的反应速度	47
五、用氢还原五氧化二钒的动力学	55
六、关于钽、铌、钛、锆、铪和铝的氯化物与碱金属氯化物所形成的 络合物的热力学	65
七、几种矿物热分解的动力学	74
八、液体铈-稀土合金与熔盐間一些交换反应的动力学	86

II. 熔 融 盐

九、金属在熔融卤化物中的溶解	97
十、熔融电解质	134
十一、熔盐电解	153
十二、自熔融电解液中电沉积钽的阴极过程	184
十三、熔融盐电解法制取钽的过程的研究	199
十四、熔融盐极谱现状	215
十五、钽系及铌系元素在熔融盐中的萃取	229

I. 火 法 冶 金

一、氧化物的解离平衡

——氧化物制取金属的理论基础之一——

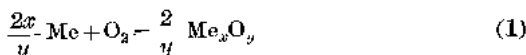
А. Д. Погорельный

制取和精炼金属的过程，可以根据它的氧化物解离压来计算。解离压是氧化物的重要物理化学性质。

一、純氧化物解离压的计算

氧化物解离时所产生氧的平衡压力，称为此氧化物的解离压；它可以从此氧化物的生成等压位或它的形成反应的平衡常数来计算。

氧化物形成反应方程式可用下式表示：

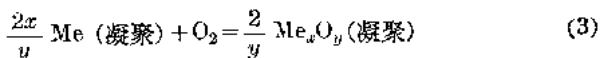


此反应体系的标准生成等压位变化以 $(\Delta Z_T^0)_{\text{生成}}$ 表示之；它是指反应从标准态的单质（金属和氧）相化合，消耗 1 克分子氧的等压位的改变值。反应 (1) 的逆向是氧化物的解离。解离反应的平衡常数与 ΔZ_T^0 可按下式互换

$$\log K_{\text{大气压}} = - \frac{1000 (\Delta Z_T^0)_{\text{生成}}}{4.575 T} \quad (2)$$

由于体系的温度不同，氧化物和金属所处的形态也将不同，因此，平衡常数的表式亦将有所不同。

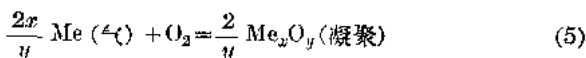
当处于平衡的金属及其氧化物都为凝聚态时，



解离反应的平衡常数直接等于氧的平衡压力

$$K_{\text{氧化物}}^0 = P_{\text{O}_2} \quad (4)$$

如果氧化物为凝聚态，而处于平衡的金属为气态时，

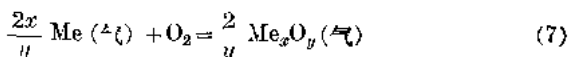


則解离反应的平衡常数应为:

$$k' = P_{\text{O}_2} P_{\text{Me}}^{\frac{2x}{y}} \quad (6)$$

常数联系着两个变量: 金属的蒸汽压和氧的压力。当金属的蒸汽压等于 1 个大气压时, 平衡常数等于氧的平衡压力 (以大气压表示)。必需知道体系的温度和金属或氧其中任何一个分压力后, 才能充分阐明平衡体系。

体系中的氧化物和金属都是气态,

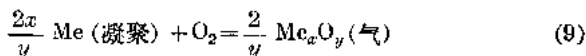


此时, 平衡常数由三个变量决定, 即金属的蒸汽压、氧化物的蒸汽压和氧的压力:

$$k = P_{\text{Me}}^{\frac{2x}{y}} P_{\text{O}_2} P_{\text{Me}_x\text{O}_y}^{-\frac{2}{y}} \quad (8)$$

需要三个量——温度和它們中間任何两个分压力, 方能充分描述平衡体系。

再有一种情况是, 研究体系中的金属为凝聚态, 而氧化物为气态,



則此时的平衡常数为:

$$k'' = P_{\text{O}_2} P_{\text{Me}_x\text{O}_y}^{-\frac{2}{y}} \quad (10)$$

氧化物解离反应的各种平衡常数可以联系起来。

当体系中氧化物为凝聚态, 則式(8)中 $P_{\text{Me}_x\text{O}_y}$ 值变为常数, 它等于此温度下氧化物的平衡蒸汽压 $P_{\text{Me}_x\text{O}_y}^0$ 。以 $P_{\text{Me}_x\text{O}_y}^0$ 代 $P_{\text{Me}_x\text{O}_y}$ 值, 并以(6)式 k' 值代入(8)式, 得到 k 与 k' 的关系式:

$$k (P_{\text{Me}_x\text{O}_y}^0)^{\frac{2}{y}} = k' \quad (11)$$

用类似的处理方法, 得到其他常数間的联系式:

$$\begin{aligned} k_{\text{Me}_x\text{O}_y}^0 &= k_{\text{Me}_x\text{O}_y} [P_{\text{Me}_x\text{O}_y}^0]^{\frac{2}{y}} [P_{\text{Me}}^0]^{-\frac{2x}{y}} = k'_{\text{Me}_x\text{O}_y} [P_{\text{Me}}^0]^{-\frac{2x}{y}} \\ &= k''_{\text{Me}_x\text{O}_y} [P_{\text{Me}_x\text{O}_y}^0]^{\frac{2}{y}} \end{aligned} \quad (12)$$

$$k'_{\text{Me}_x\text{O}_y} = k_{\text{Me}_x\text{O}_y} [P_{\text{Me}_x\text{O}_y}^0]^{\frac{2}{y}} : k''_{\text{Me}_x\text{O}_y} [P_{\text{Me}_x\text{O}_y}^0]^{\frac{2}{y}} [P_{\text{Me}}^0]^{\frac{2x}{y}} \quad (13)$$

$$k_{\text{Me}_x\text{O}_y}^0 = k_{\text{Me}_x\text{O}_y} [I_{\text{Me}}^0]^{-\frac{2x}{y}} \quad (14)$$

k 、 k' 、 k'' 、 k^0 、 P_{Me}^0 、 $P_{\text{Me}_x\text{O}_y}^0$ 值都相当于同一温度。

前已提及，从 $(\Delta Z_{\frac{1}{2}}^0)_{\text{生成}}$ 值可以计算相同温度下的平衡常数。从平衡常数可以计算氧化物解离时氧的平衡压力，即氧化物的解离压。三者—— $(\Delta Z_{\frac{1}{2}}^0)_{\text{生成}}$ 、平衡常数和解离压是对等的，从它们中任何一个都可以求出其余两个数值。但是，应该注意到，当体系中沒有凝聚相，或者只有一个凝聚相存在时，欲使解离压等于平衡常数（在数值上），必须假定是在标准状态下。此时的解离压，象 $(\Delta Z_{\frac{1}{2}}^0)_{\text{生成}}$ 一样，是标准状态下的数值。

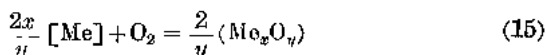
还要指出，一定温度下氧化物的解离平衡与它的形成平衡有所区别。形成平衡是指它从标准状态下的单质化合时的平衡。因此，不能从图表中所给的标准热力学数值，直接计算出实际解离平衡；须用已知的标准热力学数值，计算出其他的新函数。最合适的方法还要从实际反应的平衡常数计算氧化物的解离压。

许多金属能形成一系列氧化物，如铁生成 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 等。高价金属氧化物解离时，放出部分氧而转变成低价氧化物。此过程与氧化物解离成金属和氧一样，只是低价氧化物代替金属。反应的解离压和平衡常数仍可用与氧化物解离成金属和氧同样的公式计算，只是所用的 $(\Delta Z_{\frac{1}{2}}^0)_{\text{生成}}$ 值为低价氧化物和氧相反应时的标准生成等压位的改变。

二、氧化物在熔体中的解离

工业上，氧化物和金属的相互作用是在复杂的金属熔体或者熔融渣中进行；从物理化学观点来看，它们组成金属或氧化物的溶液。

熔体中，氧化物解离的一般表示式为：



式中 (Me_xO_y) 表示 Me_xO_y 溶解在氧化物熔渣中；而 $[\text{Me}]$ 表示 Me 溶解在金属熔体中。两种熔体互不溶解。

要找出氧化物在熔体中的解离压（即氧的平衡压力）与它及其金属本身在相应熔体中浓度之间的关系。

从氧化物的解离平衡常数的一般表示式为:

$$k = \frac{(P'_{Me})^{\frac{2r}{y}} (P'_{O_2})}{(P'_{Me_xO_y})^{\frac{2}{y}}} \quad (16)$$

当所研究的平衡体系中,金属液相逸出的金属蒸汽压为 P'_{Me} ; 氧化物液相逸出的氧化物蒸汽压为 $P'_{Me_xO_y}$, 此时氧化物解离出的氧分压力为:

$$P'_{O_2} = k (P'_{Me})^{-\frac{2r}{y}} (P'_{Me_xO_y})^{\frac{2}{y}} \quad (17)$$

根据 Гессе 定律: 物质在溶液上的平衡分压力与它在溶液中的克分子浓度成比例。饱和溶液中的分压力即等于纯物质的平衡蒸汽压, 用算式表示

$$\frac{P'_{Me}}{P^0_{Me}} = \frac{[Me]}{[Me]_{饱和}}; \quad \frac{P'_{Me_xO_y}}{P^0_{Me_xO_y}} = \frac{(Me_xO_y)}{(Me_xO_y)_{饱和}} \quad (18)$$

以 P'_{Me} 和 $P'_{Me_xO_y}$ 代入 (17) 式, 得到

$$P'_{O_2} = k \left[P^0_{Me} \frac{[Me]}{[Me]_{饱和}} \right]^{-\frac{2r}{y}} \left[P^0_{Me_xO_y} \frac{(Me_xO_y)}{(Me_xO_y)_{饱和}} \right]^{\frac{2}{y}} \quad (19)$$

根据 (18) 式, $k [P^0_{Me}]^{-\frac{2r}{y}} [P^0_{Me_xO_y}]^{\frac{2}{y}} = k^0$, 以此式代入上式, 便得到氧化物在熔体中, 解离压的最后计算式

$$P'_{O_2} = k^0 \left[\frac{[Me]}{[Me]_{饱和}} \right]^{-\frac{2r}{y}} \left[\frac{(Me_xO_y)}{(Me_xO_y)_{饱和}} \right]^{\frac{2}{y}} \quad (20)$$

如果金属熔体和氧化物熔体符合理想溶液, 上式能给出准确的结果。

当体系中的金属为纯凝聚态, 而氧化物成熔体, 此时金属的浓度便可看作饱和溶液的浓度, 即 $\frac{[Me]}{[Me]_{饱和}}$ 等于 1, 因此式 (20) 简化为:

$$P'_{O_2} = k^0 \left[\frac{(Me_xO_y)}{(Me_xO_y)_{饱和}} \right]^{\frac{2}{y}} \quad (21)$$

对于不同价态的氧化物, 如 MeO_2 、 Me_2O_3 和 MeO 等, 虽然氧化物在熔体中的浓度相同, 但由于含氧量不同 ($\frac{2}{y}$ 值不同), 因此有不同的 P'_{O_2} 值。

如果氧化物溶解在它的解离产物——金属熔体中 (如铜、铁、镍、钴、钛等), 同样可以计算解离压。氧化物在金属熔体中的浓度很低时, 式

(21) 可适合; 此时金属浓度很高, 不必考虑因少量氧化物以致金属蒸汽压降低。氧化物浓度较高时, 上式不适合。

式(20)的另一种情况是, 解离出的金属溶解, 而氧化物为游离的凝聚态。此时平衡体系的氧压力是:

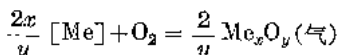
$$P_{O_2} = k^0 \left[\frac{[\text{Me}]_{\text{饱和}}}{[\text{Me}]} \right]^{\frac{2x}{y}} \quad (22)$$

从(22)式可以看出, $[\text{Me}] \ll [\text{Me}]_{\text{饱和}}$, $\frac{2x}{y} > 0$, 因此, P_{O_2} 值总是大于 k^0 (金属和氧化物都不溶解时的氧化物解离平衡常数)。在极限情况下, $[\text{Me}] = [\text{Me}]_{\text{饱和}}$, P_{O_2} 与 k^0 相等。

比较上述两种情况, 可以了解到, 金属和氧化物在熔体中的浓度, 其对解离压的影响, 是向相反的方向进行的: 氧化物的浓度增加, 解离压增加; 金属浓度增加, 解离压降低。当金属和氧化物都溶解时, 此氧化物的解离压是依它们浓度的改变从零至 $+\infty$ 变化。

熔体中, 高价氧化物解离成低价氧化物时, 式(20) — (22) 仍可适用。

如果体系属于下列平衡



例如砷、锑高温氧化, 金属氧化除去非金属杂质(碳、硫)等。这种情况下的解离压, 可从下列数式导出。按 Генри 定律 $P_{\text{Me}} = P_{\text{Me}}^0 \cdot \frac{[\text{Me}]}{[\text{Me}]_{\text{饱和}}}$ 。将 P_{Me} 值代入解离常数的一般表式中, 便得到

$$P_{O_2} = k (P_{\text{Me}_x\text{O}_y})^{\frac{2}{y}} (P_{\text{Me}}^0)^{-\frac{2x}{y}} \left(\frac{[\text{Me}]_{\text{饱和}}}{[\text{Me}]} \right)^{\frac{2x}{y}}$$

由(14)式, $k (P_{\text{Me}}^0)^{-\frac{2x}{y}} = k''$, 这样得到的最后计算式

$$P_{O_2} = k'' (P_{\text{Me}_x\text{O}_y})^{\frac{2}{y}} \left(\frac{[\text{Me}]_{\text{饱和}}}{[\text{Me}]} \right)^{\frac{2x}{y}} \quad (23)$$

例如, 溶解碳的氧化反应 $2[\text{C}] + \text{O}_2 = 2\text{CO} (\text{气})$, 可用下式:

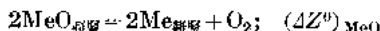
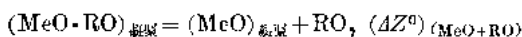
$$\frac{P_{O_2}}{P_{\text{CO}}^2} = k_{\text{CO}}'' \frac{[\text{C}]_{\text{饱和}}^2}{[\text{C}]^2}$$

表示它氧化的平衡关系。 k_{CO}'' 为 $2\text{C}(\text{凝聚}) + \text{O}_2 = 2\text{CO}(\text{气})$ 反应的解离平

衡常数, 即 $k'' = \frac{P_{O_2}}{P_{CO}^2}$ 。

三、化学結合的氧化物解离

化学結合的氧化物解离, 可假定分两步进行, 第一步分解成所組成的氧化物, 第二步是較易分解的氧化物解离成金属和氧, 并以下方程式表之



假定 MeO 、 Me 、 RO 和 $MeO \cdot RO$ 都是凝聚相, 則分解出的 MeO 的解离压可从 ΔZ^0 值計算

$$\begin{aligned} \log K = \log P'_{O_2} &= \frac{-(\Delta Z^0)_{MeO} \cdot 1,000}{4.575 T} \\ &= -\frac{2(\Delta Z^0)_{(MeO+RO)} + (\Delta Z^0)_{MeO} \cdot 1,000}{4.575 T} \end{aligned}$$

当温度高于 $MeO \cdot RO$ 的熔点时, 解离出的 RO 会溶解而形成氧化物熔融相: $2[MeO \cdot RO] = 2Me + 2[RO] + O_2$ 。

如果 $MeO \cdot RO$ 在熔体中部份解离成組成的氧化物, 其解离常数 $k = \frac{[MeO][RO]}{[MeO \cdot RO]}$ 。需知道未化合的 MeO 濃度后, 才可計算它的解离压。已知解离常数和熔体中 MeO 及 RO 两者氧化物的总量, 便可計算未化合的 MeO 濃度。

在大多数情况下, 从热力学計算解离常数是是不可能准确的, 因为缺少熵值, 同时用实验得到的热效应数值, 准确度亦較小。

測定解离常数的最滿意方法, 是求出 MeO 在熔体中的活度。假如 MeO 是揮发的話, MeO 的活度可借測定它在熔体中的蒸汽压的方法得到, 或者求出 MeO 在熔体中和游离时的解离压, 解离压可借还原反应的平衡常数得到; 假定 MeO 在 $MeO \cdot RO$ 熔体中的解离压, 当有金属存在时等于 P_{O_2} , 而游离的 MeO 的解离压, 在有金属存在时等于 $P_{O_2}^0$, 則 MeO 在熔体中的活度为 $a_{MeO} \approx \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^0}$ 。对于理想溶液, 活度即等于熔体中的濃

度, $[MeO] = a_{MeO}$ 。已知 $[MeO]$ 值, 可以求出 $MeO \cdot RO$ 的解离常数

$$k_{MeO \cdot RO} = \frac{[MeO][RO]}{[MeO \cdot RO]} = \frac{[MeO]^2}{1 - 2[MeO]}$$

当熔体中两种氧化物组成不同时, MeO 的解离压可从 $MeO \cdot RO$ 的解离常数计算出, 但这种计算只适用于理想溶液; 对于实际体系, 只是近似的結果。

对化合成硅酸盐、磷酸盐、硫酸盐与亚铁酸盐的氧化物的解离, 已进行了很多研究, 因为这类体系是最基本的和重要的工业过程。

四、氧化物的热力学性质

图 1 示一些氧化物的 $(\Delta Z^\circ)_{\text{生成}}$ 与温度的关系。每条曲线上都指出氧化物及金属的相变折点。从一个凝聚相转变为另一个凝聚相, 折点不明显; 但变为气相时, 则有明显的折点。图 1 是计算氧化物解离平衡反应的原始资料。

氧化物的解离压与温度图, 也可以作为原始资料 (图 2)。

氧化物的解离压是指氧化物解离时体系中其他气相物质的压力都为 1 个大气压时的氧平衡压力。

氧化物的热力学函数可以下列三个解析式中任何一个表示:

$$P_{O_2} = F_1(T), \log K = F_2(T), \Delta Z = F_3(T)$$

体系处于一定的相态时, 就有一个解析式与之相适应; 如体系的相态改变, 如多晶转变点、熔点、沸点等, 则旧函数将被另一个新体系的函数所代替。在相转变点时, 两个函数应该有相同的数值。

ΔH° , ΔZ° , S° 和热容数值在《热力学性质数值选辑》“Selected Values of Thermodynamic Properties”一书中收集最完全。

图上所载的标准热力学数值 ΔZ° , 是相应于下列四种形式中的一种:

- I. $\frac{2x}{y} Me (\text{凝聚}) + O_2 = \frac{2}{y} Me_xO_y (\text{凝聚}), (B = K + 2 - \varnothing = 1)$
- II. $\frac{2x}{y} Me (\text{气}) + O_2 = \frac{2}{y} Me_xO_y (\text{凝聚}), (B = K + 2 - \varnothing = 2)$

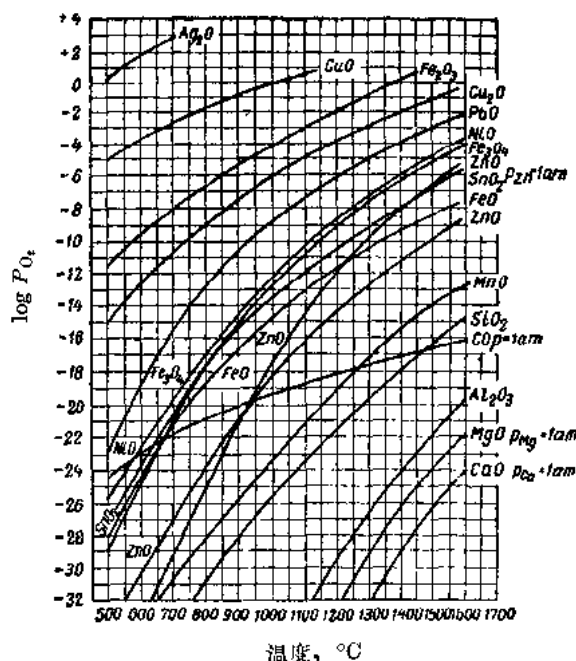


图2 氧化物的 $\log P_{O_2}$ (压力以大气压表示)对温度

$$\log K = \frac{-(\Delta Z_T^0)1,000}{4.576 T}$$

这是有深远意义的。

从 ΔZ_T^0 转换成平衡常数, 以及再从平衡常数计算氧化物的解离压, 三者所描述的体系必须一致。有熔体出现的情况下, 不能采用 ΔZ_T^0 值来计算。

以较复杂的 Ti-O 体系为例, 审视氧化物解离压的计算。图3为钛-氧体系的状态图。在此体系中, 钛有 TiO、Ti₂O₃、Ti₃O₅ 和 TiO₂ 等氧化物。一氧化钛含 25% 的重量氧, 并具有 NaCl 型晶格。它的含氧量范围为 20~30%。含氧量低的一氧化钛是晶格中氧缺位, 含氧量高的是晶格中钛缺位。这种钛和氧的固溶体构造基本上看作 TiO 晶格

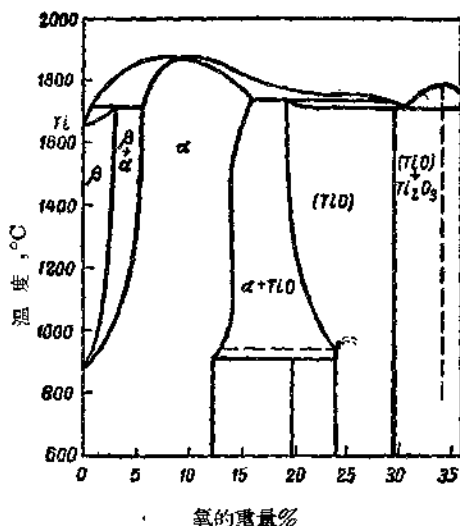
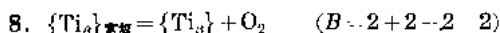


图3 钛-氧体系状态

氧在固体金属钛中的溶解量，高温时为16%，室温时减至11%。由于钛有两种同素异性体，低温时是 α -六方形结构，高温时为 β -立方体结构。因此，氧在钛中的溶解度曲线变得复杂。氧溶解后，使 α 相稳定，并且提高熔点。纯钛的熔点为 $1,670^{\circ}\text{C}$ ，但溶有10%的氧以后，所成合金的熔点增至 $1,870^{\circ}\text{C}$ 。 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 和 TiO_2 显然不形成固溶体。

TiO_2 的解离通过一系列的步骤完成，其中有三相平衡和二相平衡。在 $900\sim 1,670^{\circ}\text{C}$ 的研究温度范围内，有下列诸平衡：

1. $6\text{TiO}_2 = 2\text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{O}_2$ ($B = 2 + 2 - 3 = 1$)
2. $4\text{Ti}_3\text{O}_5 = 6\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ ($B = 2 + 2 - 3 = 1$)
3. $\text{Ti}_2\text{O}_3 = (\text{TiO})_{\text{高氧}} + \text{O}_2$ ($B = 2 + 2 - 3 = 1$)
4. $(\text{TiO})_{\text{高氧}} = (\text{TiO})_{\text{低氧}} + \text{O}_2$ ($B = 2 + 2 - 2 = 2$)
5. $(\text{TiO})_{\text{低氧}} = [\text{Ti}_\alpha]_{\text{高氧}} + \text{O}_2$ ($B = 2 + 2 - 3 = 1$)
6. $[\text{Ti}_\alpha]_{\text{高氧}} = [\text{Ti}_\alpha]_{\text{低氧}} + \text{O}_2$ ($B = 2 + 2 - 2 = 2$)
7. $[\text{Ti}_\alpha]_{\text{低氧}} = \{\text{Ti}_\beta\}_{\text{高氧}} + \text{O}_2$ ($B = 2 + 2 - 3 = 1$)



平衡 1、2、3、5、7 是在具有两个凝聚相和氧压力固定不变的情况下解离。平衡 4、6、8 形成固熔体一相。解离时，固熔体中的含氧量不断减少，氧的压力也不断降低。解离时氧的压力是否恒定，可从相律得出。

二氧化钛的生成反应 ($Ti + O_2 = TiO_2$)，不能从上列的解离平衡中任何一个平衡来描述。因此，从表中 $(\Delta Z_T^0)_{\text{生成}}$ 所计算出的 P_{O_2} ，也不适合于解离平衡中任何一个平衡。对于 TiO 的解离，也同样不能用 $2Ti + O_2 = 2TiO$ 反应的 $(\Delta Z_T^0)_{\text{生成}}$ 所计算出的 P_{O_2} 来说明 4~8 平衡中的任何一个。

由于 TiO 能在很广的温度范围内存在，有可能用实验方法测定它的 ΔZ_T^0 、热容和熵。从这些数值可以准确地计算 TiO 的 $(\Delta Z_T^0)_{\text{生成}}$ 值。此值具有一定的物理意义，它说明体系从单质（钛和氧）形成 TiO 时的 ΔZ 的变化值，而且它与反应进行的途径无关。

下面阐明 TiO 的 $(\Delta Z_T^0)_{\text{生成}}$ 与 Ti-O 合金体系的解离压之间的关系。Ti-O 体系中的含氧量也在改变。

图 4 表示 Ti-O 合金的解离压随着体系凝聚部分含氧量的改变而变化。

此图的研究者用金属（钙、镁、铝）还原 TiO_2 ，研究其平衡反应，从而计算出 Ti-O 体系在不同含氧量时的解离压。其次，根据 Ti-O 体系的状态图和体系先前已知的平衡数值，得到 Ti-O 体系完整的平衡性质图。

氧化物的 $(\Delta Z_T^0)_{\text{生成}}$ （以消耗 1 克分子氧计算）值等于氧的等温压缩功。氧的始态压力为 1 大气压，终态压力为氧化物的解离压 P_{O_2} ，

$$(\Delta Z_T^0)_{\text{生成}} = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} = RT \ln \frac{P_{O_2}}{1} = RT \ln P_{O_2}$$

解离压与体系凝聚部分的含氧量成函数关系，因此 TiO 解离时氧的等温膨胀功将等于：

$$\int_{O_2=1}^{O_2=0} RT \ln P_{O_2} dO_2$$

积分式宜用 $\left(\frac{O}{Ti}\right)$ 函数表示，O 为合金中氧的克分子数；Ti 为合金中钛的克分子数。解离时，钛量始终保持不变，所以 $d\left(\frac{O}{Ti}\right)$ 总是等于 dO_2 。

1 克分子氧需完全分解 2 个克分子 TiO。借 2 个克分子 TiO 分解出的

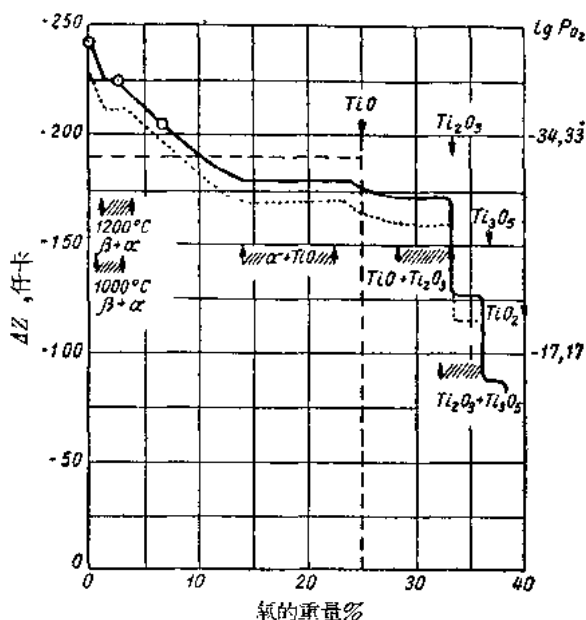


图4 鈦的氧化物解离压。阴影线表示两个固相存在的范围
— 1,000°C; 1,200°C。

氧,其从压力为解离压 $\left[P_{O_2} = F\left(\frac{O}{Ti}\right)\right]$ 时等温膨胀至1个大气压时所作的功(以仟卡表示)将为:

$$2 \int_{\left(\frac{O}{Ti}\right)=1}^{\left(\frac{O}{Ti}\right)=0} RT \ln P_{O_2} d\left(\frac{O}{Ti}\right) = \frac{2 \times 4.576 T}{1,000} \int_{\left(\frac{O}{Ti}\right)=1}^{\left(\frac{O}{Ti}\right)=0} \log P_{O_2} d\left(\frac{O}{Ti}\right)$$

积分值等于曲线 $\log P_{O_2} = F\left(\frac{O}{Ti}\right)$ 与坐标 $\left(\frac{O}{Ti}\right)=1, \left(\frac{O}{Ti}\right)=0$ 所包括的面积,下限水平线相应于 $\log P_{O_2}=0$ 。面积乘上 $2 \times 4.576 T \times 10^{-3}$, 便得到功(仟卡),它是 $TiO(\Delta Z\%)$ 生成的2倍。

积分的面积等于矩形的面积。矩形是由两个水平线 $\log P_{O_2}=0$ 、 $\log P_{O_2}$ 以及两个支距 $\left(\frac{O}{Ti}\right)=1, \left(\frac{O}{Ti}\right)=0$ 所组成。

$$\log P'_{O_2} = \frac{2(\Delta Z_T^0)_{\text{生成}} \cdot 1,000}{4.576 T}$$

它是在 $\left(\frac{O}{Ti}\right)=1$ 和 $\left(\frac{O}{Ti}\right)=0$ 間隔內的平均 $\log P_{O_2}$ 值，可以从 TiO 的 $(\Delta Z_T^0)_{\text{生成}}$ 計算得到。

图 4 表出鈦氧体系在 $1,000^\circ C$ 时 $\log P_{O_2}$ 对組成的变化 (黑綫)。黑綫与坐标 $\left(\frac{O}{Ti}\right)=1, \left(\frac{O}{Ti}\right)=0$ 所包括的面积，等于图上矩形的面积 (用虚綫表示)。 $\log P'_{O_2}$ 为上限水平虚綫。

知道 TiO 解离时的 $\log P_{O_2}$ 曲綫的行徑，可以計算 $(\Delta Z_T^0)_{\text{生成}}$ 和 $\log P'_{O_2}$ 。但是，已知 $(\Delta Z_T^0)_{\text{生成}}$ 值，还不能得到体系組成对 $\log P_{O_2}$ 的变化曲綫，也不能化成实验值。

除了利用蒸汽压以外，尚可利用偏微等压位值即 $-\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial O_2}\right)_{P,T,Ti}$ 。对于一定組成的合金，

$$\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial O_2}\right)_{P,T,Ti} = \frac{2 \times 4.576 T}{1,000} \log P_{O_2},$$

P_{O_2} 为一定組成体系的解离压。

当鈦氧体系中氧是一个克分子，而且是在标准状况下，整个溶液量相当大，以致在化合时不影响組成，这时 $\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial O_2}\right)_{P,T,Ti} = (\Delta Z_T^0)_{\text{生成}}$ 。对于一定組成的合金， $\frac{\partial \Delta Z}{\partial O_2}$ 和 $\log P_{O_2}$ 相当，已知其中一个数值，可以計算另一个。通常应用 $\log P_{O_2}$ 值最好，因为它具有最明确的物理意义。

$Ti-O$ 体系的氧化物是分步解离，从氧化物 $(\Delta Z_T^0)_{\text{生成}}$ 計算出的 P'_{O_2} 值，并不相当于氧化物解离过程的实际平衡，因为 P'_{O_2} 是解离至金属的平均值的。

有两个凝聚相的三相解离平衡，如反应 2。此解离反应的解离压为

$$\log P_{O_2} = \frac{4(\Delta Z_T^0)_{\text{生成} Ti_3O_4} - 6(\Delta Z_T^0)_{\text{生成} Ti_2O_3}}{4.576 T \times 10^{-3}}$$

形成熔体氧化物的解离，其 P_{O_2} 准确值應該根据熔体的規律性和实验結果作成图表。

特別指出，当利用 $(\Delta Z_T^0)_{\text{生成}}$ 和平均 $\log P'_{O_2}$ 值而預示其反应結果时，

会导致严重的错误。

举例说明，从 TiO_2 的 $(\Delta Z_T)_{\text{生成}}$ 值 (164 仟卡) 计算 $\log P'_{\text{O}_2}$, $\log P'_{\text{O}_2} = -164(4.576 \times 1.273)^{-1} = -30.6$, 结果会得到这样结论，即降低 TiO_2 上的氧压力至 $10^{-30.6}$ 大气压时，能够得到金属钛。从图 4 指出，在这样氧的压力下，显然只能得到 Ti_2O_3 。

又如利用 TiO 的 $(\Delta Z_T)_{\text{生成}} [2(\Delta Z_{1275}^{\text{TiO}})_{\text{生成}} = 176 \text{ 仟卡}]$ 求出的 $\log P'_{\text{O}_2}$, $\log P'_{\text{O}_2} = -176(4.576 \times 1.273)^{-1} = -32.8$ 。显然，此压力下得不到金属，而只能将含氧量降至 11%。

图 5 列出钒、钛、钨氧化物的解离压。

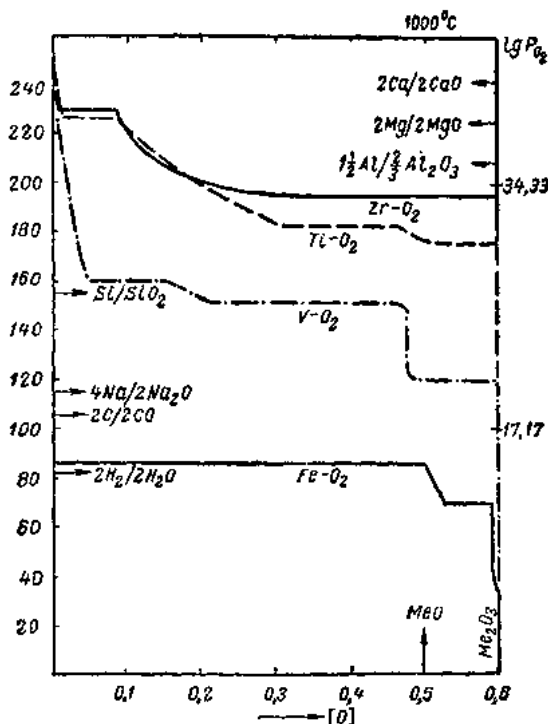


图 5 钛、钒、钨氧化物的解离压

从上面的分析,可以得出如下的結論:

1. 按氧化物的 $(\Delta Z_T^0)_{\text{生成}}$ 計算解离平衡,必須知道金属-氧体系的状态图。

2. 按 $\log P_{O_2} = \frac{(\Delta Z_T^0)_{\text{生成}} \cdot 1,000}{4.576 T}$ 式計算氧化物的解离压,只有在反应 $\frac{2x}{y} \text{Me} + \text{O}_2 = \frac{2}{y} \text{Me}_x\text{O}_y$ 与实际平衡相一致时才正确。否則, P_{O_2} 是解离至金属时的平均值。

五、金属的氧化精炼理論

金属精炼的許多方法中,最老而且流行最广的是氧化精炼法。氧化精炼是用氧或固体氧化剂氧化金属熔体中的杂质,使成氧化物轉入熔渣中或者揮发出去。

从热力学角度研究精炼过程,可把加有氧化剂的原始金属体系看作含氧量变化的一系列連續平衡。氧引入熔体后,首先与基本金属形成氧化物,因为氧分子与基本金属原子接触的可能性比与杂质原子接触的可能性大得多。生成氧化物后,此氧化物将自己的氧交給熔体中的金属杂质 (Me' 、 Me'' 、 Me'''),建立共轭平衡: $\text{MeO} + \text{Me}' = \text{Me} + \text{Me}'\text{O}$; $\text{MeO} + \text{Me}'' = \text{Me} + \text{Me}''\text{O}$; $\text{MeO} + \text{Me}''' = \text{Me} + \text{Me}'''\text{O}$ 等。这些平衡体系是由一个金属合金液相 (Me 、 Me' 、 Me'' 等) 和一个或几个氧化物凝聚相所組成;如在过程中尚有气相产物形成,則还有气相。被描述的平衡可以看作是氧在金属間的分配(杂质金属未完全氧化时)。平衡的条件是所有共存的氧化物,其解离出的氧压力要相等。

杂质的氧化过程可以按方程式 $\frac{x'}{y'} [\text{Me}'] + \text{O}_2 = \frac{2}{y'} \text{Me}'_x\text{O}_{y'}$ 描述,它表示被溶解的杂质金属氧化成游离的凝聚态氧化物。此氧化物的解离压按(22)式为

$$P_{O_2} = k_{\text{Me}'_x\text{O}_{y'}}^0 \left(\frac{[\text{Me}']_{\text{溶解}}}{[\text{Me}']} \right)^{\frac{2x'}{y'}} \quad (24)$$

从(24)式,杂质氧化物的解离压,随杂质在所熔炼金属中的濃度减少而增加(见图6)。当杂质除到一定限度时,解离压增加,以致氧化发生因