

# 物理化学和炼钢

曲 英 万天骥 等译

## 物理化学和炼钢

曲 英 万天骥 等译

责任编辑 王华宗

\*

冶金工业出版社 出版

(北京 灯市口 74 号)

新华书店 北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

\*

850×1168 1/32 印张 9 7/8 字数 259 千字

1984年 8 月第一版 1984年 8 月第一次印刷

印数 00,001~3,370 册

统一书号: 15062·4018 定价 1.25 元

# 目 录

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| 1. 铁基金属溶液的热力学·····                    | 1   |
| 2. 相平衡·····                           | 15  |
| 3. 熔渣相图和热力学活度·····                    | 30  |
| 4. 高温下多元渣系的传输特性·····                  | 45  |
| 5. 渣—金属反应评述·····                      | 62  |
| 6. 钢液的脱氧·····                         | 76  |
| 7. 使用含钙复合脱氧剂的氧化物夹杂变形和去除问题·····        | 99  |
| 8. 钢液再氧化动力学·····                      | 111 |
| 9. 非金属夹杂物的去除·····                     | 131 |
| 10. 固—气反应机理和动力学·····                  | 149 |
| 11. 炼钢过程中气泡带动的环流系统的数学模型和工业测量<br>····· | 170 |
| 12. 液态铁合金中的氢和氮·····                   | 185 |
| 13. 熔铁中的碳氧反应·····                     | 207 |
| 14. 碱土金属脱硫·····                       | 220 |
| 15. 氧气顶吹转炉的吹炼反应·····                  | 236 |
| 16. 氧气炼钢法——Q-BOP/OBM和BOP中的反应状况·····   | 287 |

# 1. 铁基金属溶液的热力学

美国麻省理工学院冶金学教授

J.F.埃里奥特 (Elliott)

铁是所有钢中的主要成分。周期表中有许多其它元素也是钢的组分，它们或者作为合金元素赋予钢所要求的性能，或者作为反应剂便于钢的提炼和加工，有些元素则兼有这两种作用。许多元素是钢中不希望有的，因为它们对钢的加工或性能有不良影响，这些元素或者本来就存在于炼钢原材料中，或者是在加工过程中带进来的。还有许多元素在某些钢中需要，但在另一些钢中却不希望有，以硫为例，它对钢的热加工性能有不好的影响（即使含量很低），然而它却对某些特定钢种的冷加工性能有利。为了满足在钢的生产过程中控制成分的需要，已经花费了大量的时间和精力来测定液体和固体铁（特别是奥氏体）中溶质元素的热力学性质（在溶质元素浓度相对不高的范围内）。因此，我们对各种溶于铁中的元素的热力学性质比任何其他液体金属中的知道得多。

本文综合介绍现已掌握的溶于铁中各种元素的有关热力学特性知识以及需要加以补充之处。并指明由于现有实验方法的局限而难以获得某些有用的实验结果。最后，讨论了模拟各种溶质元素在铁液中行为的方法。

## 一、现有的热力学数据

关于溶于铁液的元素的自由能和铁液中溶质元素的二元和三元相互作用系数 (Wagner法<sup>[3]</sup>和Lupis法<sup>[4]</sup>) 方面的数据, 在最近的总结性文献[1]和[2]中进行了分析讨论。元素溶于铁液生成无限稀溶液时的标准自由能

$$M_{\text{纯}} = M_{\text{无限稀}} \quad (1)$$

如表1-1所示, 已有23个元素有了该方面的数据, 至少还有18个元素需要有这样的数据。砷和铋的数据十分需要, 因为它们可能影响还原、熔炼与炼钢操作的环境。碱金属 (K和Na) 和锌对于高炉作业的稳定性的稳定性是很重要的, 所以也希望有这些元素的数据。镁存在于渣中并可用于脱硫过程, 它在铁液中之行为的精确数据也是必需的。钡可以用作熔剂, 因此应该研究它在铁液中溶解的行为。铈、镧和其他的稀土元素 (Xt) 近几年用来控制

表 1-1 参考文献(1)和(2)中现有的自由能数据的概况

| Fe-j二元系 |                         | 尚需的 (Fe-i-j) 三元相互作用系数                                                                 |
|---------|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 现 有 的   | 尚 需 的                   |                                                                                       |
| Ag, Al, | As, Ba,                 | Fe-C-(Ce, Hf, La, Xt, Sb, Se, Te, Ti, U, Zr)                                          |
| B, C,   | Be, Bi,                 | Fe-H-(As, Ca, Hf, Mg, Pt, Sb, Se, Te, U, Zr)                                          |
| Ca, Ce, | Hf, K,                  | Fe-Mn-(B, Ca, Ce, Cr, Hf, La, Mg, Mo, Ni, Sb, Se, Te, Ti, U, V, W, Zr) <sup>(8)</sup> |
| Co, Cr, | La, Mg,                 | Fe-N-(Be, Ca, Ce, Hf, La, Mg, Na, Pb, Xt, Zn)                                         |
| Cu, H,  | Mo, Na,                 | Fe-Ni-(Al, As, B, Ce, Co, Cu, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Sb, Se, Ta, Ti, U, V, W, Zr)        |
| Mn, N,  | Nb, (Xt) <sup>①</sup> , | Fe-O-(As, Ca, Hf, K, Mg, Na, Sc, Te)                                                  |
| Ni, O,  | Sb, Ta,                 | Fe-P-(Al, As, B, Ca, Ce, Co, La, Mo, Nb, Xt, Sb, Se, Ta, Ti, U, V, W, Zr)             |
| P, Pb,  | W, Y,                   | Fe-S-(Ca, Ce, La, Mg, Xt, Se, Te, U)                                                  |
| S, Si,  | Zn, Zr                  | Fe-Si-(As, Ce, Co, La, Mg, Mo, Nb, Xt, Se, Ta, Te, Ti, U, W, Zr)                      |
| Sn, Ti, |                         |                                                                                       |
| U, V,   |                         |                                                                                       |
| Zr      |                         |                                                                                       |

① Xt指其他的稀土元素。

钢中的硫化物。近年重视了它们在超低温环境使用的钢中的应用，也需要将它们溶于铁液的行为定量化。当然，要得到这些必要的数面面临着非常重大的实验困难，这些还将在下面讨论。

对于许多并不广泛应用的合金元素我们还没有足够的热力学数据，如铍、铅、钼、铌、钽、钨、铪和锆。在研究这些元素中的许多元素（Be、Hf、Y和Zr）的行为时，问题之一是这些金属的氧化物很稳定，以致不易使用通常在某一控制氧化势下测定液体金属与该金属纯氧化物平衡的方法。即：

$$\frac{1}{x} M_x O_y = \frac{M}{x} + \frac{y}{x} O \quad (2)$$

或者：

$$CO_x + \frac{1}{y} M_x O_y = CO_{2x} + \frac{x}{y} M \quad (3)$$

这个问题也将在后面讨论。这些元素也形成非常稳定的硫化物，因此铁液与这些元素的硫化物平衡时也会发生同样的问题。

钼、铌、钽和钨的标准溶解自由能尚未测定，其原因是其氧化物的稳定性较差以及它们的蒸气压较低。

铋溶于铁液的标准自由能的可靠测定值尚未得到，这是使人吃惊的，因为可能有的实验问题的难度仅是中等程度的。

用估计值来填补某些空缺是可能的。如果已发现某一指定元素在铁液中的行为与其它一些元素的行为类似，则可用这些元素的相应性质来作为该指定元素的溶解自由能、溶解热与溶解熵的估计值。由于我们所掌握的元素特性数据越来越多，在完全没有测量值时用这种近似方法得到数据的机会也在增加，但是这些估计值不是特别可靠的。

## 二、Fe-i-j三元合金

表1-1中已列出所有在炼铁炼钢中有重大意义的元素，为了描述铁液中每两个元素的相互作用，所需要的热力学数据的数量是很多的。41个化学元素的方阵有1681项。虽然还有其他的形式来研究这些特性，但是用一阶自由能相互作用系数<sup>[3,4]</sup>来讨论需

要的数据是最容易的。由于一阶相互作用系数存在互易关系<sup>[3]</sup>，即

$$\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i \quad (4)$$

元素  $j$  对  $i$  的影响的量度，同时也给出了元素  $i$  对  $j$  的影响。所以对角线之外的项数除以 2 即得所需数据的个数。对角线上的项数，即自相互作用系数  $\varepsilon_i^i$  是 41 个。所以，要确定的性质的总数为

$$\frac{1}{2}(41^2 - 41) + 41 = 861$$

注意到下列事实是有趣的：在参考文献[2]发表时 (1974)，已有 157 对元素的二元交互作用的现成数据和 19 个元素<sup>①</sup>的自相互作用的数据。如果我们要完成表 1-1 中左边一项所列的 41 个元素的方阵，那么将是一个比过去所有的工作加在一起还要巨大的任务。如表 1-2 所指出，已完成的工作与摆在我们面前的任务相比，还差得很多。很明显，实验工作者应把自己的注意力放在那些对最常用的钢有重大关系的元素上，如 C、H、Mn、N、Ni、O、P、S 和 Si。这些元素在铁中的自由能和一阶自相互作用系数已全部测定了。在这组九个元素同其它元素之间可能有的 324 个一阶自由能交互作用系数中，参考文献[2]中已有的数据是 141 个，约占 45%。除了上面列出的从 C 到 S<sup>②</sup> 这些元素外，所有其他的  $i$ - $j$  组合的相互作用系数为 496 个，它们包括了各钢种中主要的和次要的合金元素。可以看出，在文献[2]已有的数据中，只有 16 个这样的相互作用系数数据，还剩有 16 个元素的自相互作用系数的数据。就是说仅有二分之一为已知。由于缺少大量的数据，有志于此课题的研究工作者应集中研究那些对于炼钢有重大关系的元素的组合。许多重要的组合已示于表 1-1 右边一栏。

一般来说，相互作用系数是随温度而变化的，掌握有关这种变化的数据应当是有用的。在 1974 年汇编<sup>[1]</sup>时，全部涉及的溶

① 此数字与表 2 所列数字 25 有矛盾。——译者注

② 原文如此，疑为 Si 之误。——译者注

质元素有39个。39个溶质元素的矩阵可能有的数目是780个，而关于温度对一阶自由能相互作用系数的影响，780个中只有23个已经知道。

表 1-2 铁液中自由能自相互作用系数(Fe-i)和二元相互作用系数(Fe-i-j)数据<sup>[1,2]</sup>的状况

| 体 系    | 矩阵中的项                            | 可能有的<br>总 数 <sup>①</sup> | 参考文献<br>〔2〕 中的 | 含有C、H、Mn、N、Ni、<br>O、P、S、Si为i的系统 |                |
|--------|----------------------------------|--------------------------|----------------|---------------------------------|----------------|
|        |                                  |                          |                | 可能有的                            | 参考文献<br>〔2〕 中的 |
| Fe-i   | 对 角 线 上 即 $\varepsilon_i^i$      | 41                       | 25             | 9                               | 9              |
| Fe-i-j | 对 角 线 之 外 即 $\varepsilon_{ij}^j$ | 820                      | 157            | 324                             | 141            |
|        | 总 数                              | 861                      | 182            | 333                             | 150            |
|        | 所占百分数，%                          | —                        | 21             | —                               | 45             |

① 表1-1第1和第2栏中的41个元素。

卢皮斯<sup>[5]</sup>曾指出在这些溶质元素中的一个元素的活度固定时，即在石墨饱和的Fe-C-X系合金中，各溶质元素的热力学行为可以用人们更为熟悉的无限稀溶液的形式来处理。在一个元素的活度固定时， $a_i = P$ ，他推导了溶液中某一组分的自由能、焓和熵的相互作用系数的关系式<sup>[6]</sup>。例如 $\varepsilon_j^{*i}$  和 $\eta_j^{*i}$ ：

$$\varepsilon_j^{*i} = \left[ \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial X_i} \right]_{a_i = P, x_i \rightarrow 0} \qquad \eta_j^{*i} = \frac{\partial \varepsilon_j^{*i}}{\partial (1/RT)} \qquad (5)$$

虽然这种处理溶质元素的热力学特性的方法因为带有特殊的限制而没有得到广泛使用，但是它确实能扩大铁中各元素热力学特性的基础。

铁液中各元素的相对偏摩尔溶解热 $H_i^M$ 的数据很少。在1973～1974年汇集<sup>[1,2,7,8,9]</sup>的数据中，列于表1-1的26个元素，只有5个（Al，Cu，Co，Ni，Si）是用量溶解热法得到的，一般来说这是得到该数据最适宜的方法。文献<sup>[1]</sup>和<sup>[2]</sup>所列的元素中16个元素的 $H_i^M$ 值是根据测量活度、化学平衡和相平衡后，应用吉布斯一

亥姆霍兹方程得到的：

$$\left[ \frac{\partial(G_i^M/T)}{\partial T} \right]_{P,X} = H_i^M \quad (6)$$

为了得到所列的元素的 $H_i^M$ 估计值，必须假设它们的行为属于理想溶液或规则溶液。

近来不破祐及其同事们<sup>[10]</sup>用量热法提供了铁与固体铬、钼、钽和钨的稀合金中有关 $H_i^M$ 值方面的补充资料。他们也测定了硫在铁中的 $H_s^M$ 值。这些数值示于表1-3中。重要的是应注意用量热法测量的 $H_s^M$ 值要比化学平衡法<sup>[1]</sup>得到的值大约高7.3千卡。

表 1-3 量热法测量的熔铁中各种元素的偏摩尔溶解热

| 元素和状态               | 测定温度, °C  | $\Delta H_i^M$ , 千 卡 | 参考文献              |
|---------------------|-----------|----------------------|-------------------|
| Al (液)              | 1600      | -15.4                | [11]              |
| Co (液)              | 1550~1600 | 1.6                  | [8],[9]           |
| Cu (液)              | 1550~1600 | 8/8.6/11.4           | [8],[9],[10],[11] |
| Cr (固)              | 1590      | -4.1                 | [10]              |
| Mo (固)              | 1575      | 1.4                  | [10]              |
| Ni (液)              | 1540~1600 | -4.6/-1.6            | [7],[9]           |
| S (S <sub>2</sub> ) | 1563      | -25                  | [10]              |
| Si (液)              | 1561~1600 | -31.5                | [10],[11],[12]    |
| Ta (液)              | 1593      | -8.6                 | [10]              |
| W (固)               | 1590      | 4.1                  | [10]              |

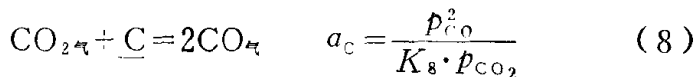
如果知道自由能相互作用系数随温度的变化关系，则通过式6的适当形式来确定焓相互作用系数也是可能的。一阶焓系数<sup>[13]</sup> $\eta_i^H$ 或 $\eta_i^H$ 为：

$$\eta_i^H = \left( \frac{\partial H_i^M}{\partial X_i} \right)_{X_i \rightarrow 1} = \frac{\partial \varepsilon_i^H}{\partial (1/RT)} \quad (7)$$

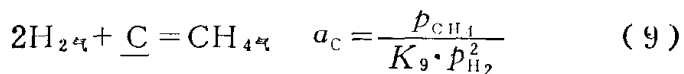
如上所述，对 $\varepsilon_i^H$ 或 $\eta_i^H$ 随温度的变化只有少量的报道。另外，这种性质只找到很少的用途，以致于即使这些数值中能够计算出的也没有制成表。还有人定义了焓相互作用系数<sup>[13]</sup>，但是它们的用途也非常少。

相图是合金系统的热力学数据中最常用的一种。虽然我们有许多Fe-X二元系的可靠相图,但遗憾的是我们缺乏甚至是重要的三元系的资料。几年前我们做了一些尝试,使用有关的热力学性质和铁中溶解元素的偏析系数来推导铁与钢液凝固过程中可能生成的新相(例如熔渣、脱氧产物、 $\delta$ 铁和 $\gamma$ 铁)之间关系的详细资料。我们曾把注意力放在Fe-Si-O<sup>[14]</sup>, Fe-Si-O-C和Fe-Al-O-C<sup>[15,16]</sup>系上,乔尔博士在我们的实验室完成了Fe-Mn-O-C和Fe-Cr-Ni-C系的工作<sup>[17]</sup>。叶格尔和菲尔布鲁克<sup>[18]</sup>推导了Fe-Si-O-Mn和Fe-Al-O-Mn系的相关系。凯及其同事们<sup>[19,20]</sup>把注意力放在预测有各种稀土元素的Fe-O-S合金中的相关系。由于对这些系统进行实验测量方面有困难,所以作者们用热力学变量和稳定性相图的形式来表达他们的结果。为了使这些研究有最大的用处,现在必须把这些热力学变量与液相(和 $\gamma$ 相)的成分联系起来。

对碳在 $\gamma$ 铁中之性质的研究,数目大到不能在此一一列举。测量主要用CO和CO<sub>2</sub>气体的平衡:



或者也有一些应用氢气和甲烷的平衡:



其测量范围相当广泛(尤其是关于温度的<sup>[20]</sup>),因此在全部奥氏体稳定区内,都能以相当高的精确度计算碳的活度;碳在奥氏体中的相对偏摩尔溶解热也必须能清楚地了解。启普曼及其同事们<sup>[21]</sup>以石墨为标准状态,得到了碳的活度 $a_{\text{C}}$ 的计算式:

$$\lg\left(\frac{a_{\text{C}}}{Z_{\text{C}}}\right) = \frac{2300}{T} - 0.92 + \left(\frac{3860}{T}\right)Y_{\text{C}} \quad (10)$$

式中 $Y_{\text{C}}$ 是原子比( $n_{\text{C}}/n_{\text{Fe}}$ );  $Z_{\text{C}}$ 是点阵比 $n_{\text{C}}/(n_{\text{Fe}} - n_{\text{C}})$ ; 而 $n_{\text{C}}$ 和 $n_{\text{Fe}}$ 分别是合金中碳和铁的摩尔数。已经测定了奥氏体中相当

多数目的合金元素 (Ni, C, O, Cr, Mn, Si, Mo和 V) 对碳的热力学性质的影响。然而, 做出 $\gamma$ 铁中合金元素行为的可靠数据的实验工作是困难而冗长的, 只有少数几个二元系的数据可用, 例如Fe-Ni、Fe-Si、Fe-Mn和Fe-Cr系。最近几年, 若干研究工作小组正在根据通常的热力学数据和相图, 把二元系的一整套数据尽可能搞完全。虽然这样的工作很费事, 但却是特别有用和有价值的, 因为将得到该体系尽可能清晰连贯的概念, 并从许多不同的来源中分出一致的和不一致的两类数据。这些小组正在库巴舍夫斯基、希拉特、昂萨拉指导下解决这类问题。最近研究的体系有 Fe-P<sup>[22]</sup>、Fe-Cu<sup>[23]</sup>、Fe-Ni<sup>[24]</sup>、Fe-S<sup>[25]</sup>和Fe-Mn-S<sup>[26]</sup>等。

大约十年前, 应用带有数据处理技术的数字电子计算机, 由已有热力学数据来计算二元合金相图的工作有了发展。昂萨拉的小组<sup>[27]</sup>考夫曼和伯恩斯坦<sup>[28]</sup>提出了一些用于这种计算的非常有用的数学方法, 从那时以来, 许多研究者对这些方法做了改进。这些研究者是希拉特、昂萨拉、考夫曼、佩尔顿、卢皮斯以及其他。他们的努力通过组织CALPHAD计划集中了起来。这些方法对于热力学数据相当广泛但还不完整的铁基系统特别有用。关于这个课题的许多文章, 已在1977年<sup>[29]</sup>美国国家标准局召开的“相图在冶金和陶瓷上的应用”会议上发表。很明显, 电子计算机方法对三元系和高阶系列中相关系测量的内插法和外推法特别有用。

### 三、实验方法

获得溶于液体和固体铁中元素热力学性质的资料的经典方法, 是通过一个化学反应使金属相中的组元与另一相中的组元平衡, 反应的平衡常数能够测定, 第二相中组元的活度(或化学位)是已知的, 它们与气体的平衡被广泛地用来确定铁中许多溶解元素的活度。碳是通过式8和式9, 氧是通过水蒸气和氢气间的反应:



硫是通过硫化氢和氢气间的反应:



氢、氮和磷则是直接测溶解度。亦广泛地使用了与固体化合物的平衡，例如氧化物、硫化物或碳化物：



根据这些反应和必需的有关资料，研究者有可能确定大多数重要的性质：活度、活度系数、相对偏摩尔性质等等。用气体平衡的方法为我们提供了铁液中氧、碳、氢、硫和氮行为的最精确的数据。这是因为用质谱法得到的气体性质的数据有高度的准确性（见表1-4）。通常是其他因素限制了这种测量的准确度：如系统的温度控制；在平衡温度下气相组成的数据和合金相中所研究元素的分析精度等。在与固相（例如氧化物）平衡的情况下，方程13、14、15中固相的标准生成自由能通常是知道的，但其精度比大多数气体化合物稍低。而上面提到的其他问题也都存在，所以预计金属相与固体化合物平衡的结果之准确度要低于与气体化合物相平衡的结果。如果人为选定或偶然碰上平衡相是一液体，则这问题就更大，因为在这种液体中相应的化合物的活度不可能精确地知道，且平衡测量可以在相当宽的温度范围内进行，因而根据与气体和固体的平衡得到的相对偏摩尔焓和熵的值，比起用量热法所得的结果来，常常是更准确些。

表 1-4 热力学数据中的误差

|           |                  |
|-----------|------------------|
| 气 体       | ± 400~500焦耳/摩尔   |
| 化学当量配合的固体 | ± 4000~6000焦耳/摩尔 |
| 其它固体      | ± >6000焦耳/摩尔     |
| 液 体       | ?                |

用各种类型的化学电池获得化合物和溶质元素的热力学性质是很成功的。随着那些与固体铁和液体铁接触时表现稳定的离子

氧化物材料的发展,已能使用电动势法来测定铁中氧的活度和合金元素对其活度的影响。在许多情况下,这种方法是令人满意的。然而,由于金属相和氧化物电解质之间的反应、电解质的多孔性以及所研究的组元同电极上其他的化学物质之间可能的置换反应,使得这种方法的应用有一定的困难。需要确定一个可靠的参比电极,其氧势应接近所研究的金属相的氧势;还需控制电极和连接导线之间的反应等等。尽管有上述的各种困难,一个电化学电池在对这种方法有经验的实验者手中,能得到很好的结果。在多数情况下,只有在仔细地进行设计和实验后,才能在炼钢温度下得到良好的结果。

有许多实验装置通过测定组元  $i$  的蒸气压  $p_i$ , 来得到铁液中该组元的活度。这些方法因为能直接得到活度,看来似乎很简单,即

$$a_i = p_i / p_i^0 \quad (16)$$

但同时必须测定选作组元标准状态的蒸气压  $p_i^0$ 。由于动力学的限制,在蒸气源相表面上该组元供给不足,使得这种方法难以被采用,并可能带来严重的误差。还有一个问题就是在系统中除了所研究的那个组元外,也许还有别的挥发性组元造成干扰。特别困难的是在两个隔得相当远的温度下难以得到一组好的平衡测量值,从而难以根据6式求得相应偏摩尔焓和熵。

为避免上述蒸气压法中的某些问题,可将质谱仪与努森喷出测量法结合起来测量;后一方法的主要优点在于,对二元合金可以得到每一组元的离子流,以便能够直接得到每个组元的活度系数。用这种方法已经测量了许多铁基合金二元系的活度。由于种种原因,这些合金不适合用其他的实验方法来研究,而单独采用努森喷出室其蒸气压又过低。这种方法对含有铬、镍和钼的合金得到了特别好的结果。应用这个方法必须极其小心地设计努森室和选择努森室的材料并精确地控制该室的温度。加藤及其同事们<sup>[31]</sup>用这个方法测量Fe-P合金和其中加入铬、钛、镍和钼后的各种合金的工作,说明了这个方法的特征。

如本文前面提到的,量热法只是在最近才取得了足够的进展,能够应用它们来得到铁合金的混合热。除了铁-硅和铁-铝合金外,钢中大多数重要的合金元素和铁混合的热效应过小,无法用滴落量热法(drop calorimetry)来测定。这样,就必须在 $1500\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 范围进行溶解量热计(solution calorimeter)的操作,问题是需要仔细地设计仪器和谨慎地选择材料。若干研究者<sup>[7~12]</sup>的研究结果表明,必须正视和解决某些问题。沃里和埃里奥特<sup>[11]</sup>使用大量的液态铁合金加入少量的溶质元素,其摩尔比大约为100/1,能直接测量某一溶质元素的相对偏摩尔焓。把两种金属按大致相近的数量比例(例如从5/1到1/5)相混合,通过测量这个系统的相对偏摩尔焓而确定低浓度时的偏摩尔性质,不可能有高的精确度。在这种情况下,必须在摩尔曲线还没有很好地建立起来的区段,测量摩尔值对成分曲线的斜率以求得相对偏摩尔性质。

#### 四、溶液模型

已经提出了各种模型来描述金属溶液中各组元的热力学特性。这些模型的有效性必须用实验测定的实际溶液中组元的特性来检验。当人们得到的模型已超出简单的单参数和双参数模型时,为了能确认几个模型中哪一个最为合适,需要进行很高精度的测量。为了描述碳在奥氏体中的行为,已经设制了许多使人眼花缭乱的模型<sup>[21]</sup>,为了从中作一明确的选择,发现需要使实验结果的不精确度减小4/5到9/10,同样的情况对于液态铁合金来说似乎也是正确的。目前,怎样才能改进现有的实验方法和化学分析方法还不清楚。如果我们要检验正在不断提出来的使人眼花缭乱的各模型的有效性,则希望有新的实验方法,用来测定那些受结构、电子排列的影响更为强烈的性质。

推导溶解行为模型时的主要问题之一是溶液组成的表示方法。摩尔分数 $x_i$ ,对于那些同理想溶液或规则溶液的偏离不大的各种溶液是有用的,对于置换式固溶体,它是“天然的”组成标尺。原子比 $y_i$ 对于间隙式固溶体是“天然的”组成标尺,在那里

同在奥氏体中的情形一样，每个溶质原子占有一个间隙位置。当我们根据性质同组成的关系，用泰勒展开对相互作用系数进行处理时，用 $y_1$ 是有利的，因为一阶和二阶相互作用系数之间存在着简单的关系。点阵比 $z_1$ ，对于那些溶液中有非常强的键，即溶剂和溶质原子实质上形成了化合物的溶液，是“天然的”组成标尺。假定化合物是 $MX_b$ 。对于一个由组元1和2构成的简单二元溶液：

$$z_2 = \frac{n_2}{n_1 - n_2/b} \quad (17)$$

应用这些不同的组成标尺的一个主要理由是要使得活度系数的对数与组成之间的函数关系是线性的。

正象早就指出的那样<sup>[32]</sup>，无论是活度系数中使用的组成标尺还是画组成图用的标尺，实际上都有很多种可能的选择。显然，没有哪一种选择对于所有类型的溶液都是“最好的”，而有时这种选定可能是主观的。然而，看来达肯<sup>[33]</sup>讨论过的原子分数( $x$ )的二次方关系式

$$\lg\left(\frac{a_2}{x_2}\right) = \beta[1 - (1 - x_2)^2] \quad (18)$$

能较好地适用于低浓度组元对拉乌尔定律显示正偏离的溶液。对于没有显著地偏离理想行为的置换式溶液，使用摩尔分数通常是合适的。这个用法已转写为原子分数的泰勒级数公式，用来处理钢中的所有溶质元素。虽然人们广泛地应用并理解了这个带有各种相互作用系数的公式<sup>[3,4,5]</sup>，但当引入二阶自由能系数及一阶和二阶焓和熵的相互作用系数时，这个公式变得有些复杂化了。

对于存在于钢中的许多重要元素，例如硅和硫，利用包含点阵比的式子，则从纯铁直到溶质元素浓度相当高的范围得出了直线关系：

$$\lg\left(\frac{a_2}{z_2}\right) = Bz_2 + D \quad (19)$$

式中 $B$ 和 $D$ 是常数。已指出<sup>[32]</sup>，这个关系导致按 $X$ 展开的泰勒

级数公式中的二阶和三阶项。当研究热力学数据的相关、制表和使用的问題时，对这个领域的专家们来说需要应用那些最适合于他们的特殊需要和兴趣的函数关系。但是，为了技术界公众的一般用途，应当有一个系统以免造成混乱。为了适应这种需要，有理由认为原子分数的泰勒级数公式是恰当的。

张信昭 译

### 参 考 文 献

1. G. K. Sigworth and J. F. Elliott, "The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys", *Metal Science*, 1974, vol.8, p.298.
2. John F. Elliott, "The Chemistry of Electric Furnace Steelmaking", *Proceedings, 32nd Electric Furnace Conf., AIME, Pittsburgh*, 1974, vol.32, pp.62—73. Also *Iron and Steelmaker*, 1975, vol.2, p.24.
3. C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley, pp. 47—63, 1952.
4. C. H. P. Lupis and J. F. Elliott, *Acta Met.*, 1966, vol.14, pp. 529—538; pp. 1019—1032; *Trans. Met. Soc.*, 1965, vol.233, pp.829—830.
5. C. H. P. Lupis, *Ibid.*, 1968, vol.16, pp.1365—75.
6. C. H. P. Lupis, *Met. Trans.*, 1974, vol.5, pp.1919—1927.
7. B. Predel and R. Mohs; *Arch. Eisenhüttenw.*, 1970, vol.41, 1, pp.61—66, 2, pp.143—149.
8. A. El-Khasan, K. Abdel-Aziz, A. A. Vertman, and A. M. Samarin; *Isv. Akad. Nauk, SSSR, Metally*, 1969, vol.3, pp.19—30.
9. Y. Tozaki, Y. Iguchi, S. Ban-ya, and T. Fuwa; *Proc., Int. Symp. on Chem. Met. of Iron and Steel*, 1971, p.130.
10. S. Nobori, K. Saito, Y. Iguchi, and T. Fuwa; *Tetsu-To-Hagane*, 1976, vol.62, No. 11, p.182 (and private communication).
11. F. Wolley and J. F. Elliott; *Trans. Met. Soc. AIME*, 1967, vol. 239, pp.1872—1883.
12. F. Koerber and W. Olesen, *Mitt., Kaiser-Wilhelm Inst.*, 1937, vol.19, pp. 131—159.
13. C. H. P. Lupis and J. F. Elliott, *Trans. TMS-AIME*, 1965, vol.233, pp. 829—830.
14. J. F. Elliott, "The Course of Reactions Involving Oxygen During the Solidification of Steels", *Proceedings, Int. Conference on the Science and Tech. of Iron and Steel*, Tokyo, September 1970, vol. p. 416.
15. J. F. Elliott and Jeryl K. Wright, "Equilibrium Phase Relationships During Solidification of Fe-O-C-X Alloys", *Canadian Met. Quart.*,

1972, vol.11, No. 4, pp. 573—584.

16. J. K. Wright and J. F. Elliott, "Reaction Kinetics During the Solidification of Steel", Proceedings, Conference on Continuous Casting, AIME Annual Meeting, February 1973, Chicago, Illinois.

17. M. M. Chochol, Sc. D. Thesis, M. I. T., June 1976.

18. R. K. Iyengar and W. O. Philbrook, *Met. Trans.*, 1973, vol.4, pp. 2181—2188, 2189—2194.

19. A. Vahed and D. A. R. Kay, *Ibid.*, 1976, vol. 7B, pp. 375—383; 1975, vol. 6B, pp. 285—287.

20. W. G. Wilson, D. A. R. Kay and A. Vahed, *J. Metals*, 1974, vol. 26, pp.14—23.

21. S. Ban-Ya, J. F. Elliott, and J. Chipman, *Trans. Met. Soc.*, 1970, vol.1, p.1313.

22. P. Spenser and O. Kubaschewski, *Arch. Eisenhüttenwes*, 1978, vol. 49, pp. 225—228.

23. O. Kubaschewski, J. F. Smith and D. M. Bailey, *Z. Metallkunde*, 1977, vol.68, pp.495—499.

24. O. Kubaschewski, K. H. Geiger and K. Hack, *ibid.*, pp. 337—341.

25. M. Hillert and L-I. Steffanson, *Met. Trans.*, 1975, vol. 6B pp. 37—41.

26. M. Hillert and L-I Steffanson, *ibid.*, 1976, vol. 7B, pp. 203—211.

27. I. Ansara, P. Desre and E. Bonnier, *J. Chim. Phys.*, 1969, vol.66, p.297.

28. L. Kaufman and H. Bernstein, *Computer calculations of phase Diagrams*, Academic Press, New York, 1970.

29. Proceedings, Workshop on "The Application of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics, Jan. 10—12, 1977, C. Carter ed., U.S. Bureau of Standards, Washington, D. C., 1977.

30. K. Yamada and E. Kato, "The Activities of Fe-P Systems at 1600°C" (This Congress).

31. K. Yamada and E. Kato; "The Activity Coefficient of Phosphorus in Fe-P-i Alloys at 1600°C", *ibid.*

32. J. F. Elliott and J. Chipman, "Composition Coordinates for the Activities of Solute Elements in Dilute Liquid Metallic Solutions" Proceedings, International Symposium on Metallurgical Chemistry, Sheffield, England, July 1971, pp. 121—129.

33. L. S. Darken, *Trans. TMS-AIME*, 1967, vol.239, pp.80—89, 90—96.