

含稀土金属溶液、 氢氧化物和超导氧化物的 物理化学

01

王龙妹 等 著

冶金工业出版社

含稀土金属溶液、氢化物和 超导氧化物的物理化学

王龙妹 等著



冶金工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

含稀土金属溶液、氢化物和超导氧化物的物理化学/王
龙妹等著. -北京: 冶金工业出版社, 1996. 3

ISBN 7-5024-1766-4

I. 含… II. 王… III. 稀土金属-稀土化合物-物理化学
IV. TF845

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 14771 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

北京社科印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1996 年 3 月第 1 版, 1996 年 3 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 6.25 印张; 167 千字; 192 页; 1-1000 册

12.00 元

前 言

本专著收集了作者等人 80 年代以来的科研成果论文。

本书主要阐述了稀土在金属溶液、储氢合金材料的基础——稀土氢化物和含稀土超导氧化物材料中的物理化学行为。本书中第 1~9 篇的内容主要论述了含稀土金属铁、镍液的热力学性质；第 10~13 篇的内容主要论述了稀土氢化物的热力学及相图；第 14~17 篇的内容主要论述了稀土超导氧化物材料的制备及反应机制。

作者在研究中采用了多种试验方法，并对不同反应体系设计了不同的研究平衡方法：如金属液与反应产物直接平衡法；固体电解质浓差电池测氧活度法；气-固平衡法等等。作者开创了在真空密封状态下分析稀土氢化物中氢含量的新技术，还采用 Sol-Gel（溶胶-凝胶）法制备超细粉末状态的预反应物，合成出超导氧化物材料。

作者经研究得到的稀土在金属溶液中的热力学参数和有关相图，对稀土在冶金、材料领域中的应用具有理论和实际意义。作者在稀土氢化物体系中研究所得的等压下温度与组分关系的相图，等温下压力与组分关系的相图以及晶体结构的变化与组分压力-温度关系的数据，对开发新型、绿色、清洁的能源材料，对解决目前储氢材料合金生产中存在的一些根本问题具有指导意义。作者还从物理化学角度揭示了用 Sol-Gel 方法制备超细粉末预反应物以及制备超导氧化物的反应机理，并阐明了由于反应活化能值的降低，大大加快了反应速度，显著改善了超导材料的微观组织，提高了其重要的物理性能的机理。

本书所介绍的研究成果丰富了冶金热力学和含稀土功能材料的基础数据和内容，发现并提出了一些有理论和实用价值的新观点，对稀土资源的综合利用、提高材料的质量、开发新型高技术

EAC5967

材料具有指导作用。

本书可供钢铁冶金、稀土功能材料、超导材料科学等方面的研究人员、工程技术人员及管理干部和高等院校有关专业的师生参考。

本书虽经几次修改，但错误难免，欢迎读者指正。

王龙妹
一九九五年六月
于北京

目 录

1. 金属镧、钇在碳饱和铁水中脱硫的 热力学参数测定	(1)
2. 稀土元素在铁基溶液中与硫作用生成 RES 与 RE_2S_3 的热力学研究	(11)
3. 铁液中 La-S-O 平衡的研究	(23)
4. 钇在铁液中脱氧、脱硫和脱硫氧的 热力学研究	(35)
5. Ni 液中 $[Y] - [O]$ 平衡的研究	(46)
6. Ni 液中 Y-S-O 平衡的研究	(54)
7. Ni 液中 Ce-O, Ce-S, Ce-S-O 平衡的研究	(63)
8. Ni-Y-S, Ni-Ce-S 和 Ni-La-S 金属溶液的 热力学研究	(70)
9. A STUDY OF THERMODYNAMICS AND PHASE EQUILIBRIA IN ORDER TO PREDICT THE BEHAVIOR OF YTTRIUM IN IRON AND STEEL	(78)
10. THERMODYNAMIC STUDIES IN THE SYSTEM SmH_2-SmH_3	(84)
11. LARGE HOMOGENEITY RANGES IN THE RARE EARTH HYDRIDES: A FICTION TO BE REVISED	(101)
12. NEW T-X PHASE DIAGRAM IN THE SYSTEM CeH_2-CeH_3 INVESTIGATED BY DSC	(113)
13. DSC INVESTIGATION OF THE PHASE	

TRANSITIONSIN THE SYSTEM

- LaH₂-LaH₃ (130)
14. REACTION SEQUENCING AND KINETICS
IN THE Y-Ba-Cu-O SYSTEM. (142)
15. SYNTHESIS OF YBa₂Cu₃O_{6.5±x} HIGH-TC
SUPER-CONDUCTOR FROM DIFFERENT
PRECURSORS (154)
16. MECHANISM AND KINETICS OF
REACTION RELEVANT TO THE
Y-Ba-Cu-O SYSTEM (165)
17. KINETIC STYDY OF THE FORMATION
OF THE YBa₂Cu₃O_{6.5-x} COMPOUND WITH
DIFFERENT PRECURSORS (182)

金属镧、铈在碳饱和铁水中 脱硫的热力学参数测定

王龙妹 杜 挺 李文采

冶金部钢铁研究总院

1. 实验方法和实验装置

1.1 原料

采用二次轰击熔炼的纯铁作为研究碳饱和铁水中镧、铈与硫平衡的原料，化学成分见表 1-1。

表 1-1 二次轰击熔炼的纯铁化学成分

元 素	C	Si	Mn	S	P	Al	N	O
重量, %	<0.001	0.0045	0.012	约 0.008	<0.005	0.024	0.006	<0.183

二次轰击熔炼的纯铁经碳饱和后氧的活度用 ZrO_2 (MgO) 管组成的固体电解质定氧探头测定为 $a_o < 10\text{ppm}$ 。金属镧、铈纯度均 $> 99.9\%$ ；硫化亚铁为分析纯。

1.2 实验装置

实验在装有刚玉管的竖式钼丝炉内进行。用 DWK-702 精密温度控制仪调节炉温。石墨坩埚纯度 $> 99.5\%$ 。氩气经脱汽和脱氧预处理。

1.3 实验过程

采用直接法测定镧、铈在碳饱和铁水中的脱硫常数。将约 500g 高纯铁置于石墨坩埚氩气氛中熔化，待铁水碳饱和后加入一定量的镧、铈，随后加入纯硫化亚铁，平衡后用石英管取样。试验温度为 1300°C ， 1400°C ， 1500°C 。

金属镧、钇用化学光谱法分析，碳和硫用红外光谱联合测定仪测定，并用低温无水电解液法分离出稀土硫化物测定溶解状态的稀土与硫，对平衡产物进行 X 光结构分析。

2. 实验结果

2.1 得到相互作用系数 e_{La}^C 、 e_Y^C 与温度的关系

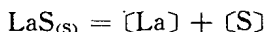
用未配硫前 $[Fe] - [C]_{\text{饱和}} - [La, Y]$ 系的平衡数据，根据有关文献的同一活度和同一浓度相互作用系数互换关系式求得的 e_{La}^C 、 e_Y^C 值列于表 1-2。

表 1-2 e_{La}^C 、 e_Y^C 、 e_S^C 与温度的关系

温度, °C	1300	1400	1500
e_{La}^C	-0.539	-0.402	-0.236
e_Y^C	-0.576	-0.392	-0.258
e_S^C	0.149	0.132	0.118

2.2 得到镧、钇的脱硫常数与温度的关系

$[Fe] - [C]_{\text{饱和}} - [S] - [La]$ 系中：



$$K' = [\%La][\%S]$$

式中 K' —— $[Fe] - [C]_{\text{饱和}} - [S] - [La]$ 系中金属镧脱硫的表观常数。

$$K = a_{La}a_S = f_{La}[\%La]f_S[\%S]$$

$$\lg K = \lg K' + e_{La}^{La}[\%La] + e_S^{La}[\%La] + e_S^S[\%S] + e_{La}^S[\%S] + e_{La}^C[\%C] + e_S^C[\%C] \quad (1)$$

式中， $e_{La}^{La} = -0.0085$ ， $e_S^S = 233/T - 0.153$ ，在本实验温度及低镧、硫范围内， $e_{La}^{La}[\%La] \leq 5 \times 10^{-4}$ ， $e_S^S[\%S] \leq 1 \sim 1.6 \times 10^{-4}$ 。因此，第二、四项可略去。 $e_Y^Y = 0.004$ ， $e_Y^Y[\%Y] \leq 3.5 \times 10^{-4}$ ， $[Fe] - [C]_{\text{饱和}} - [S] - [Y]$ 系按上述方法同样处理。根据

$$\theta_S^C = \frac{1711}{T} - 4.951$$

可计算得到不同温度下铁碳饱和熔体中 e_S^C 的值 (列于表 1-2)。故式(1)可整理成:

$$\begin{aligned} & \lg K'_{\text{LaS}} + (e_{\text{La}}^C + e_S^C)(\%C) \\ &= \lg K_{\text{LaS}} - e_S^{I,a}([\%La] + 4.34[\%S]) \end{aligned} \quad (2)$$

同样, 可整理得到:

$$\begin{aligned} & \lg K'_{\text{YS}} + (e_Y^C + e_S^C)(\%C) \\ &= \lg K_{\text{YS}} - e_S^Y([\%Y] + 2.778[\%S]) \end{aligned} \quad (3)$$

按照式 (2)、(3), 将实验结果绘图, 取图中钨、钼、硫低浓度点范围作一元线性回归处理, 所得切线方程列于表 1-3, 1-4。

表 1-3 $\lg K'_{\text{LaS}}$ 与浓度的关系

温度 ℃	$\lg K'_{\text{LaS}}$ 与 $([\%La] + 4.34[\%S])$ 的关系	相关系数 (r)
1300	$\lg K'_{\text{LaS}} - 0.39[\%C] = -7.14 + 27.1([\%La] + 4.34[\%S])$	0.99
1400	$\lg K'_{\text{LaS}} - 0.27[\%C] = -6.48 + 23.4([\%La] + 4.34[\%S])$	1.00
1500	$\lg K'_{\text{LaS}} - 0.118[\%C] = -5.73 + 20.5([\%La] + 4.34[\%S])$	0.98

表 1-4 $\lg K'_{\text{YS}}$ 与浓度的关系

温度 ℃	$\lg K'_{\text{YS}}$ 与 $([\%Y] + 2.778[\%S])$ 的关系	相关系数 (r)
1300	$\lg K'_{\text{YS}} - 0.427[\%C] = -6.5 + 10.5([\%Y] + 2.778[\%S])$	1.00
1400	$\lg K'_{\text{YS}} - 0.26[\%C] = -5.67 + 8.2([\%Y] + 2.778[\%S])$	0.97
1500	$\lg K'_{\text{YS}} - 0.14[\%C] = -4.86 + 7.41([\%Y] + 2.778[\%S])$	0.99

表 1-3、1-4 中切线的截距就是真正的脱硫常数。

$$1300^\circ\text{C} \quad K_{\text{LaS}} = 7.20 \times 10^{-8} \quad K_{\text{YS}} = 3.16 \times 10^{-7}$$

$$1400^\circ\text{C} \quad K_{\text{LaS}} = 3.31 \times 10^{-7} \quad K_{\text{YS}} = 2.14 \times 10^{-6}$$

$$1500^\circ\text{C} \quad K_{\text{LaS}} = 1.86 \times 10^{-6} \quad K_{\text{YS}} = 1.38 \times 10^{-5}$$

把三个温度的脱硫常数进行线性回归处理得到:

$$\lg K_{\text{LaS}} = -23257/T + 7.39 \quad (4)$$

$$\lg K_{\text{YS}} = -22663/T + 7.9 \quad (5)$$

由(4)、(5)式可得到 1600℃ 的脱硫常数:

$$\lg K_{\text{LaS}} = -5.03 \quad K_{\text{LaS}} = 9.33 \times 10^{-6}$$

$$\lg K_{\text{YS}} = -4.2 \quad K_{\text{YS}} = 6.31 \times 10^{-5}$$

2.3 得到镧、钇的表观脱硫常数与温度的关系

在 $[\% \text{La}] + 4.34 [\% \text{S}] \rightarrow 0$, $[\% \text{Y}] + 2.778 [\% \text{S}] \rightarrow 0$ 时, 分别得到 $[\text{Fe}] - [\text{C}]_{\text{饱和}}$ 体系中镧、钇的表观脱硫常数与温度的关系。

由表 1-3、1-4 可得到在 $[\% \text{La}] + 4.34 [\% \text{S}] \rightarrow 0$, $[\% \text{Y}] + 2.778 [\% \text{S}] \rightarrow 0$ 时, 三个温度的 $\lg K''_{\text{LaS}}$ 、 $\lg K''_{\text{YS}}$ 关系, 见表 1-5, 1600℃ 的数据由外推法得到。把实验条件所得不同温度下的碳饱和浓度代入表 1-5, 由此得到:

$$1300^\circ\text{C} \quad \lg K''_{\text{LaS}} = -5.32 \quad K''_{\text{LaS}} = 4.8 \times 10^{-6}$$

$$\lg K''_{\text{YS}} = -4.51 \quad K''_{\text{YS}} = 3.1 \times 10^{-5}$$

$$1400^\circ\text{C} \quad \lg K''_{\text{LaS}} = -5.14 \quad K''_{\text{LaS}} = 7.2 \times 10^{-6}$$

$$\lg K''_{\text{YS}} = -4.38 \quad K''_{\text{YS}} = 4.2 \times 10^{-5}$$

$$1500^\circ\text{C} \quad \lg K''_{\text{LaS}} = -5.12 \quad K''_{\text{LaS}} = 7.6 \times 10^{-6}$$

$$\lg K''_{\text{YS}} = -4.14 \quad K''_{\text{YS}} = 7.2 \times 10^{-5}$$

$$1600^\circ\text{C} \quad \lg K''_{\text{LaS}} = -5.04 \quad K''_{\text{LaS}} = 9.1 \times 10^{-6}$$

$$\lg K''_{\text{YS}} = -4.09 \quad K''_{\text{YS}} = 8.1 \times 10^{-5}$$

回归处理得:

$$\lg K''_{\text{LaS}} = -2897/T - 3.49$$

$$\lg K''_{\text{YS}} = -5487/T - 1.1$$

表 1-5 不同温度下的 $\lg K''_{\text{LaS}}$ 、 $\lg K''_{\text{YS}}$ 关系

温度, °C	$\lg K''_{\text{LaS}} = \lg K - (e\text{f}_{\text{La}} + e\text{S})(\% \text{C})_{\text{饱}}$	$\lg K''_{\text{YS}} = \lg K - (e\text{f}_{\text{Y}} + e\text{S})(\% \text{C})_{\text{饱}}$
1300	$\lg K''_{\text{LaS}} = -7.14 + 0.39(\% \text{C})_{\text{饱}}$	$\lg K''_{\text{YS}} = -6.5 + 0.427(\% \text{C})_{\text{饱}}$
1400	$\lg K''_{\text{LaS}} = -6.48 + 0.27(\% \text{C})_{\text{饱}}$	$\lg K''_{\text{YS}} = -5.67 + 0.26(\% \text{C})_{\text{饱}}$
1500	$\lg K''_{\text{LaS}} = -5.73 + 0.118(\% \text{C})_{\text{饱}}$	$\lg K''_{\text{YS}} = -4.86 + 0.14(\% \text{C})_{\text{饱}}$
1600	$\lg K''_{\text{LaS}} = -5.03 - 0.002(\% \text{C})_{\text{饱}}$	$\lg K''_{\text{YS}} = -4.2 + 0.02(\% \text{C})_{\text{饱}}$

2.4 得到相互作用系数 e_S^{La} 、 e_S^Y 与温度的关系

表 1-3、1-4 中作回归处理所得切线的斜率即是 e_S^{La} 、 e_S^Y 值。由此看到 e_S^{La} 、 e_S^Y 与温度的影响是明显的，而且与浓度的影响甚大（见表 1-6）。表 1-6 中还列出了较高浓度处理所得的 e_S^{La} 、 e_S^Y 值，以便比较。经线性回归处理得到：

$$e_S^{La} = -63684/T + 14.99 \quad (6)$$

$$e_S^Y = -47072/T + 19.5 \quad (7)$$

表 1-6 e_S^{La} 、 e_S^Y 与温度和浓度的关系

温度, °C	1300		1400		1500	
e_S^{La}	-27.1	-3.22	-23.4	-2.98	-20.4	-1.31
$[\%La] + 4.34[\%S]$	<0.0565	$0.06 \sim 0.17$	<0.0725	$0.07 \sim 0.25$	<0.0855	$0.12 \sim 0.37$
e_S^Y	-10.5	-0.82	-8.2	-0.61	-7.4	-0.48
$[\%Y] + 2.778[\%S]$	<0.0675	$0.17 \sim 0.3$	<0.155	$0.16 \sim 0.25$	<0.105	$0.3 \sim 0.8$

2.5 得到碳饱和铁水中硫化镧、硫化钇的标准生成自由能与温度的关系

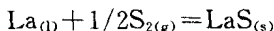
由(4)、(5)式可分别得到：



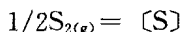
$$\Delta G^\circ_{LaS} = -445180 + 141.46T \quad \text{J/mol 镧}$$

$$\Delta G^\circ_{YS} = -433800 + 151.21T \quad \text{J/mol 钇}$$

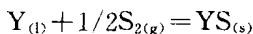
2.6 得到镧、钇在碳饱和铁水中的溶解自由能与温度的关系



$$\Delta G^\circ = -123250 + 25.3T, \times 4.18 \text{J/mol} \quad (10)$$



$$\Delta G^\circ = -32280 + 5.6T, \times 4.18 \text{J/mol} \quad (11)$$



$$\Delta G^{\circ} = -117140 + 19.83T, \times 4.18\text{J/mol} \quad (12)$$

由式(10)一式(8)一式(11)得:

$$La_{(l)} = [La]$$

$$\Delta G^{\circ} = 15430 - 14.11T, \times 4.18\text{J/mol} \quad (13)$$

由式(12)一式(9)一式(11)得:

$$Y_{(s)} = [Y]$$

$$\Delta G^{\circ} = 18820 - 21.91T, \times 4.18\text{J/mol} \quad (14)$$

2.7 碳饱和铁水中三个温度下镧、钇与硫的平衡关系

从图 1、2 可看到不同温度下镧、钇与硫达到平衡时都有一个硫含量的最低点。

镧、硫平衡时:

$$1300^{\circ}\text{C} \quad [\%S] = 0.005$$

$$1400^{\circ}\text{C}, 1500^{\circ}\text{C} \quad [\%S] = 0.003$$

钇、硫平衡时:

$$1300^{\circ}\text{C} \quad [\%S] = 0.009$$

$$1400^{\circ}\text{C}, 1500^{\circ}\text{C} \quad [\%S] = 0.005$$

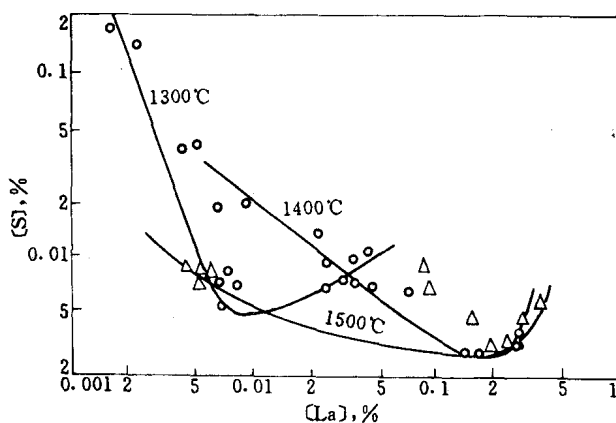


图 1 $[\text{Fe}]-[\text{C}]_{\text{饱和}}-[\text{S}]-[\text{La}]$ 系中三个温度下的镧、硫平衡关系

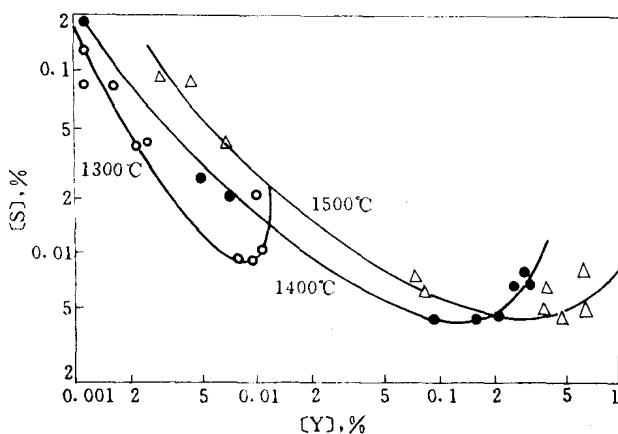


图 2 $[\text{Fe}]-[\text{C}]_{\text{饱和}}-[\text{S}]-[\text{Y}]$ 系中三个温度下的钇、硫平衡关系

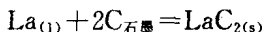
3. 讨 论

3.1 平衡产物

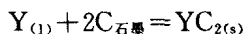
在碳饱和的铁水中, 本实验镧、钇的浓度在不能生成 LaC_2 、 YC_2 , 并且不影响平衡相硫化镧、硫化钇生成的范围内。下面分别用热力学计算加以证明。

$$C_{\text{石墨}} = [\text{C}]$$

$$\Delta G^\circ = 5400 - 10.1T, \times 4.18\text{J/mol} \quad (15)$$



$$\Delta G^\circ = -8000 - 2T, \times 4.18\text{J/mol} \quad (16)$$



$$\Delta G^\circ = -12000 - 2T, \times 4.18\text{J/mol} \quad (17)$$

由式(16)-式(13)-2×式(15)得:



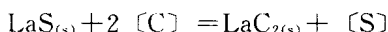
$$\Delta G^\circ = -34230 + 32.31T, \times 4.18\text{J/mol} \quad (18)$$

由式(17)-式(14)-2×式(15)得:



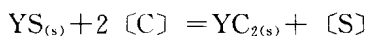
$$\Delta G^{\circ} = -41620 + 40.11T, \times 4.18\text{J/mol} \quad (19)$$

由式(8)+式(18)得:



$$\Delta G^{\circ} = 72710 - 1.57T, \times 4.18\text{J/mol} \quad (20)$$

由式(9)+式(19)得:



$$\Delta G^{\circ} = 62060 + 3.96T, \times 4.18\text{J/mol} \quad (21)$$

由(18)、(20)式计算得到在1300~1500℃碳饱和铁水中生成LaC₂所需镧的活度在0.39~0.58以上,硫的活度在 $3.24 \times 10^{-6} \sim 2.39 \times 10^{-7}$ 以下;同样,由(19)、(21)式可求得生成YC₂所需钇的活度在0.8~3.6以上,硫的活度在 $3.6 \times 10^{-6} \sim 2.3 \times 10^{-7}$ 以下。本实验镧、钇、硫的活度均不在这个范围。

对所取渣样进行X光分析,未发现有LaC₂、YC₂。

3.2 K、K'、K"三者的关系

K为只随温度变化的真正的脱硫常数, K'为 $[\text{Fe}]-[\text{C}]_{\text{饱和}}-[\text{S}]-[\text{La}, \text{Y}]$ 四元系中随浓度变化的表观脱硫常数, K"为当 $[\% \text{La}] + 4.34[\% \text{S}] \rightarrow 0, [\% \text{Y}] + 2.778[\% \text{S}] \rightarrow 0$ 时, $[\text{Fe}]-[\text{C}]_{\text{饱和}}$ 体系镧、钇的表观脱硫常数, 比较表1-7所列K'、K"与K值可看出碳对脱硫的影响。碳降低镧、钇的活度, 而提高硫的活度, 降低硫的溶解度而提高镧、钇的溶解度, 提高的镧、钇的溶解度大于提高的硫的活度。因此, 表观脱硫常数K"在1300~1500℃比脱硫常数K提高0.5~2个数量级。表1-5的 $(e_{\text{La}}^{\text{C}} + e_{\text{S}}^{\text{C}})$ 、 $(e_{\text{Y}}^{\text{C}} + e_{\text{S}}^{\text{C}})$ 值随温度升高而逐渐减小, 在1600℃接近零, 这说明碳对镧、钇和硫的相互作用系数的正负影响在1600℃几乎抵消。

表 1-7 不同温度下的 K、K'、K"值

温度 ℃	K_{LaS}	K'_{LaS}	K''_{LaS}	K_{YS}	K'_{YS}	K''_{YS}
1300	7.2×10^{-8}	$3.3 \times 10^{-5} \sim 3.6 \times 10^{-4}$	4.8×10^{-6}	3.2×10^{-7}	$7.2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$	3.1×10^{-5}

续表 1-7

温度, °C	K_{LaS}	K'_{LaS}	K''_{LaS}	K_{YS}	K'_{YS}	K''_{YS}
1400	3.3×10^{-7}	$4.3 \times 10^{-5} \sim 9.2 \times 10^{-4}$	7.2×10^{-6}	2.1×10^{-6}	$7 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$	4.2×10^{-5}
1500	1.9×10^{-6}	$2.8 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$	7.6×10^{-6}	1.4×10^{-5}	$1.7 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$	7.2×10^{-5}
1600	9.3×10^{-6}		9.1×10^{-6}	6.3×10^{-5}		8.1×10^{-5}

4. 结 论

(1) 得到镧、钇的脱硫常数与温度的关系:

$$\lg K_{\text{LaS}} = -23257/T + 7.39$$

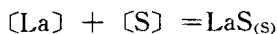
$$\lg K_{\text{YS}} = -22663/T + 7.9$$

(2) 得到 $[\text{Fe}] - [\text{C}]_{\text{饱和}}$ 体系镧、钇的表观脱硫常数与温度的关系:

$$\lg K''_{\text{LaS}} = -2897/T - 3.49$$

$$\lg K''_{\text{YS}} = -5487/T - 1.1$$

(3) 得到硫化镧、硫化钇在碳饱和铁水中标准生成自由能与温度的关系:



$$\Delta G^\circ = -445180 + 141.46T, \text{ J/mol 镧}$$



$$\Delta G^\circ = -433800 + 151.21T, \text{ J/mol 钇}$$

(4) 得到镧、钇在碳饱和铁水中的溶解自由能与温度的关系:

$$\text{La}_{(\text{l})} = [\text{La}] \quad \Delta G^\circ = 64560 - 59.04T, \text{ J/mol}$$

$$\text{Y}_{(\text{l})} = [\text{Y}] \quad \Delta G^\circ = 78740 - 91.67T, \text{ J/mol}$$

(5) 得到 e_{S}^{La} 、 e_{S}^{Y} 与温度和浓度的关系 (见表 1-6):

$$e_{\text{S}}^{\text{La}} = -63684/T + 14.99 \quad e_{\text{S}}^{\text{Y}} = -47072/T + 19.5$$

(6) 得到 1400~1500°C 时, 稀土金属与硫平衡曲线中的最低

硫含量:

$[La]-[S]$ 平衡曲线: $[S]_{最低}=0.003\%$

$[Y]-[S]$ 平衡曲线: $[S]_{最低}=0.005\%$

(7) 通过对 K 、 K' 、 K'' 值的比较发现, 由于 $(e_{La}^C + e_S^C)$ 、 $(e_Y^C + e_S^C)$ 差值随温度逐渐减小, 碳对镧、钇和硫的相互作用系数的正负相反影响, 在 1600°C 几乎抵消。

参 考 文 献

- [1] W. G. Wilson, D. A. R. Kay and A. Vahed, Journal of Metals, 26 (1974), No4. 14~23.
- [2] C. W. Sherman and J. Chipman, Journal of Metals, 4 (1952), 527.
- [3] A. Ejima, K. Suzuki, N. Harada, K. Sanbongi, Transaction of the Iron. and Steel Institute Japan, 17 (1977), 349.
- [4] Z. Bůžek, Hutnické Listy, 1977, 10, 718~722.
- [5] W. A. Fischer, H. Bertram, Archiv fur das Eisenhütten Wesen, 1973, 44, 87~96.
- [6] Z. Bůžek, PŘehled Vlivu Průkřna Aktivitu Kyslíku, Hutnické Listy Rok, 1979, čís. 10, 699~704.
- [7] 王龙妹、杜挺、纯铁液中 $[Y]-[S]-[O]$ 平衡的研究, 北京钢铁研究总院学报, 1983, 1.
- [8] Du Ting, The Production and Applications of less Common Metals, The Metals Society and the Chinese Society of Metals. Book 1, Hang Zhou, 8-11, Nov. 1982, Paper 11.
- [9] 魏寿昆, 活度在冶金物理化学中的应用, 中国工业出版社, 1964, 92~93.
- [10] G. K. Sigworth and J. F. Elliott, METAL SCIENCE, 8 (1974) 298~311.
- [11] S. Ban-Ya and J. Chipman, TMS-ALME, 245 (1969), 133~143.
- [12] W. G. Wilson, Electric Furnance Proceedings, 31 (1973), 154~161.