

冶金 熔体的 计算热力学

张 鉴 著

冶金工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

冶金熔体的计算热力学

——金属熔体·炉渣熔体·熔盐和熔铈
·计算方法和程序

张 鉴 著

— —

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
1 9 9 8

内 容 提 要

本书综合地对金属熔体(二元系金属熔体、三元系金属熔体)、炉渣熔体(关于炉渣结构的共存理论、三元系炉渣熔体、多元熔渣的氧化能力、渣钢间锰的分配平衡、多元熔渣的脱硫能力、多元熔渣的脱磷能力、炉外精炼过程中钢液脱氧的最佳碱度)、熔盐和熔铈(熔盐作用浓度计算模型的初探、熔铈作用浓度计算模型的初探)、冶金熔体热力学性质总结及计算方法和程序进行了全面论述,是作者多年来研究成果的结晶。

图书在版编目(CIP)数据

冶金熔体的计算热力学/张鉴著. —北京:冶金工业出版社,1998.9

ISBN 7-5024-2170-X

I. 冶… II. 张… III. 熔炼-热力学-计算 N. TF02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 03118 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑:易文君 王雪涛 美术编辑:李 心 责任校对:王贺兰

北京梨园彩印厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1998 年 9 月第 1 版,1998 年 9 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 14.75 印张;392 千字;450 页;1-1500 册

36.50 元

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

本书著作人员：

张 鉴 成国光 王力军 朱 荣

前 言

1867年,古尔德伯格(Guldberg)和瓦戈(Waage)提出了质量作用定律,指出化学反应的平衡常数只随温度变化,而与生成物或反应物的浓度无关。这个定律是进行化学平衡计算的根本规律,它为研究冶金熔体结构提供了广阔的前景和可能性。长期以来,冶金工作者正是围绕着如何将质量作用定律运用于冶金过程而开展工作的。冶金熔体不同模型的演变过程正反映了人们认识客观规律不断深化的过程。

冶金熔体包括金属熔体、炉渣熔体、熔盐和熔铈,它们是冶金过程赖以进行的中间产物和精炼剂。因此,它们引起冶金工作者的广泛兴趣,提出的理论和模型也是多种多样的。就熔渣而言,人们首先提出了分子理论,肯定了熔渣中有分子存在的事实,并用自由氧化物的概念解释了炉渣脱硫、脱磷能力的变化原因。在这方面做出贡献的有申克(Schenk H.)和启普曼(Chipman J.)等。由于分子理论存在无法解释熔渣导电和电解及不能解决平衡常数不守常的缺点,另外一些学者又提出了离子理论,该理论肯定了熔渣中存在离子的事实,并定性地解释了不少冶金过程的问题。在这方面做出贡献的学者有焦姆肯(Temkin M. E.)、叶新(Esin O. A.)、萨马林(Samarin A. M.)、理查森(Richardson F. D.)、弗卢德(Flood H.)、格约瑟姆(Grjotheim K.)、卡热乌若夫(Kozheurov V. A.)和马森(Masson C. R.)等。应该指出,作为炉渣离子理论的创始人之一的萨马林在1964年出版的《炼钢生产》上册(СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ТОМ I)(Справочник)第67页对完全离子理论所做的补充中早已指出:“在熔化晶体和进一步过热溶液中,离子键会部分地转变成饱和共价键,这会促进孤立原子团或分子的生

成”。从这里可以看出,一个严肃的科学家是会根据实际情况部分地修改自己的学术观点的。由于用第二种理论不能解决平衡常数不守常和熔渣导电差异性等问题,前苏联学者丘依考(Чуйко Н. М.)进而提出了考虑未分解化合物的炉渣离子理论,并将其成功地应用于渣钢间锰和磷的分配及炉渣氧化能力的计算。但考虑到该理论尚有采用等渗系数,使用平衡常数不当和对模型缺乏论证等不完善的地方,本书作者进而又用结晶化学的事实,炉渣导电的差异性, MeO-SiO_2 渣系的分层现象,二元渣系相图中具有固液相同成分熔点的化合物的存在,晶格能和熔化能的巨大差别, $\text{CaSiO}_3\text{-CaF}_2$ 渣系中粘度与 CaSiO_3 和 $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$ 摩尔分数的正比关系,硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐等介电物质的存在及炉渣热力学参数和活度与其结构的一致性八方面的事实,对这种理论重新进行了论证,并将其重新命名为炉渣结构的(分子和离子)共存理论。到目前本书作者与课题组集体用共存理论不仅解决了 2~3 元渣系各结构单元的作用浓度的计算问题,而且已将其应用于多元渣系(6~7 元)的化学热法、低碱度渣的造渣制度制定、渣钢间锰的分配、炉渣氧化能力、脱硫能力和脱磷能力的计算、泡沫渣和埋弧渣的造渣制度研究等方面,取得了与实际相符的结果。由于单纯从炉渣的角度研究冶金问题还会有片面性,本书作者又提出了金属熔体的原子和分子(或化学短程有序原子团)的共存理论,并按含化合物、含包晶体、含饱和相、含固溶体、含共晶体和含连续固溶体六类熔体对金属熔体的作用浓度计算模型进行了讨论,进而将这种理论推广于多元金属熔体。应该指出,在这方面做出重大贡献的还有普里戈金(Prigogine I.)、许尔曼(Schürmann E.)、向井楠宏及和才京子、扎伊采夫(Zaitsev A. I.)等学者;在研究熔体中短程有序结构方面,许尔曼还有他自己的特殊贡献,但他们的共同缺点是仍然采用活度系数,其结果必然是与质量作用定律相矛盾。

为了更全面地了解冶金熔体,针对能够收集到的可靠实验数据,本书作者又用正负离子未分开的模型初步探讨了熔盐和熔钨的作用浓度计算模型,并将其一并编入本书。最后,为了方便同行

和读者使用,作者又专门写了计算方法和程序一章。

理论来源于实践,同时其预测结果还要经过实践的检验以判断其正确与否。活度是冶金熔体理论研究的实践基础和出发点,又是其预测结果检验的标准。在此,对国内外研究冶金熔体活度方面的著名学者启普曼、理查森、萨马林、万谷志郎以及我国的邹元曦、魏寿昆院士等,我们表示由衷的敬意。

本书中各种模型的主要特点是:

- (1)严格遵守质量作用定律;
- (2)服从热力学三大定律;
- (3)充分利用前人积累的热力学数据;
- (4)既有二、三元系的模型,又有多元系的模型,所以适合在生产中使用。

应该说,对一些相图还未研究清楚或热力学数据短缺较多的系统,用本书的方法解决起来也是困难的。对此类问题,还需要借助于实验将基本参数摸清后,再进行解决。

科学是继往开来的事业,在继承前人研究成果的基础上,我们做了一些工作,但离完善还有很大距离,所以诚恳地希望冶金界的前辈和同行们,不客气地指出我们工作中的缺点,使冶金熔体的理论不断向前发展。

本书所采用的符号有:

$\Delta G^\ominus$ ——标准生成摩尔吉布斯自由能(简称标准生成自由能);

$\Delta S^\ominus$ ——标准摩尔熵(简称标准熵);

ΔG^{xs} ——过剩摩尔吉布斯自由能(简称过剩自由能);

ΔS^m ——混合摩尔熵(简称混合熵);

L_i ——纯物质向饱和标准态的转换系数;或一种标准态向另一种标准态的转换系数;

$\Delta H^\ominus$ ——标准生成摩尔热焓(简称标准生成热焓);

ΔG^m ——混合自由摩尔能(简称混合自由能);

ΔH^m ——混合热摩尔焓(简称混合热焓);

- K ——平衡常数；
 a_i ——熔体中某组元的实测活度；
 a ——对炉渣而言，代表根据化学分析计算的反应前某酸性氧化物的总摩尔分数；对金属熔体而言，代表某非金属或金属性较弱的某元素的总摩尔分数；
 b ——对炉渣而言，代表根据化学分析计算的反应前某碱性氧化物的总摩尔分数；对金属熔体而言，代表金属性较强的某元素的总摩尔分数；
 c ——代表反应前中性氧化物或性能介于金属和非金属之间的某元素的总摩尔分数；
 n_i ——反应平衡后某物质的量；
 Σn_i ——根据化学分析计算的反应前熔体中某物质的量的总和；
 Σn ——冶金熔体的平衡总的物质的量；
 x_i ——冶金熔体中反应平衡后某物质的摩尔分数；
 Σx_i ——根据化学分析计算的熔体中某物质的总摩尔分数；
 Σx ——冶金熔体的平衡总摩尔分数；
 N_i ——冶金熔体中某物质的作用浓度（服从质量作用定律的浓度），即平衡归一摩尔分数：

$$N_i = x_i / \Sigma x = n_i / \Sigma n$$

 (M) ——炉渣中某物质的质量百分数；
 $[M]$ ——钢液中某物质的质量百分数。

参加本书编写的成员有：

张 鉴：前言

第1章 1.1, 1.1.2, 1.1.3, 1.1.4, 1.1.5, 1.2, 1.4, 1.5,
1.6

第2章 2.2

第3章 3.1.1, 3.1.3, 3.1.4, 3.1.5, 3.1.8, 3.3

第4章 4.1, 4.5, 4.6, 4.7

第5章, 第6章, 第7章, 第10章, 第11章, 第12章, 第
13章

成国光：第1章 1.1.1, 1.1.6, 1.1.7, 1.1.8, 1.1.9, 1.1.10, 1.3

第2章 2.1, 2.3

第3章 3.1.2, 3.1.6, 3.1.7, 3.2

第4章 4.2, 4.3, 4.4

第9章

王力军：第8章

朱 荣：第2章 2.4, 2.5

本书可作为冶金院校研究生选修课的教材, 也可作为冶金工作者的参考用书。

作 者

1997年4月12日

目 录

第一部分 金属熔体

第 1 章 二元系金属熔体	1
1.1 含化合物金属熔体结构的共存理论	2
1.1.1 Fe-Al 熔体	7
1.1.2 Fe-Si 熔体	11
1.1.3 Fe-Ti 熔体	19
1.1.4 Fe-Ni 熔体	22
1.1.5 Fe-Ge 熔体	27
1.1.6 Bi-In 熔体	32
1.1.7 Ca-Al 熔体	39
1.1.8 Ca-Si 熔体	43
1.1.9 Cr-Si 熔体	47
1.1.10 Mn-Si 熔体	50
1.2 含包晶体二元金属熔体的作用浓度计算模型	55
1.2.1 计算模型	55
1.2.2 计算结果及讨论	61
1.2.3 结论	64
1.3 含饱和相的金属熔体	65
1.3.1 Fe-C 熔体	66
1.3.2 Fe-N 熔体	72
1.3.3 Fe-S 熔体	77
1.3.4 Fe-P 熔体	83
1.4 含固溶体的金属熔体	91

1.4.1	计算模型	91
1.4.2	计算结果与讨论	97
1.4.3	结论	101
1.5	含共晶体金属熔体	101
1.5.1	计算模型	102
1.5.2	计算结果与讨论	108
1.5.3	结论	113
1.6	二元金属熔体热力学性质按相图的分类	113
1.6.1	含化合物金属熔体	113
1.6.2	含包晶体金属熔体	117
1.6.3	含饱和相的金属熔体	119
1.6.4	含共晶体金属熔体	121
1.6.5	含固溶体金属熔体	125
1.6.6	形成一系列连续固溶体的金属熔体	128
1.6.7	结论	128
	参考文献	130
第2章	三元系金属熔体	135
2.1	Fe-Mn-Si 熔体	135
2.1.1	结构单元和计算模型	135
2.1.2	计算与实测结果的比较	137
2.2	Fe-Si-C 熔体	138
2.2.1	计算模型	138
2.2.2	计算结果及讨论	143
2.2.3	结论	146
2.3	Ca-Al-Si 熔体	146
2.3.1	结构单元和计算模型	146
2.3.2	计算与实测结果的比较	147
2.4	Fe-C-O 熔体	149
2.4.1	结构单元和计算模型	149

2.4.2 计算结果及讨论	151
2.4.3 结论	156
2.5 Fe-i-P 熔体	156
2.5.1 Fe-C-P 熔体	157
2.5.2 Fe-Mn-P 熔体	159
2.5.3 Fe-Si-P 熔体	163
2.5.4 结论	165
参考文献	165

第二部分 炉 渣 熔 体

第3章 关于炉渣结构的共存理论	167
3.1 二元系含化合物炉渣熔体	174
3.1.1 CaO-SiO ₂ 熔体	174
3.1.2 MgO-SiO ₂ 熔体	184
3.1.3 MnO-SiO ₂ 熔体	187
3.1.4 Na ₂ O-SiO ₂ 熔体	194
3.1.5 CaO-Al ₂ O ₃ 熔体	200
3.1.6 MnO-TiO ₂ 熔体	205
3.1.7 CaO-B ₂ O ₃ 熔体	208
3.1.8 PbO-SiO ₂ 熔体	211
3.2 含饱和相的炉渣熔体	217
3.2.1 CaO-SiO ₂ 渣系	218
3.2.2 MnO-SiO ₂ 渣系	220
3.2.3 MgO-SiO ₂ 渣系	222
3.2.4 FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ 熔体	224
3.3 二元氧化物固溶体	226
3.3.1 计算模型	226
3.3.2 计算结果与讨论	229
3.3.3 结论	235
参考文献	235

第 4 章 三元系炉渣熔体	239
4.1 FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ 熔体	239
4.1.1 结构单元和计算模型	239
4.1.2 计算结果	243
4.1.3 结论	245
4.2 FeO-Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ 熔体	245
4.2.1 结构单元和计算模型	245
4.2.2 计算与实测结果的比较	248
4.3 FeO-Fe ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ 熔体	248
4.3.1 结构单元的确定和计算模型的建立	249
4.3.2 计算结果	251
4.4 CaO-FeO-Fe ₂ O ₃ 熔体	251
4.4.1 结构单元及计算模型	252
4.4.2 计算结果	254
4.5 CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 熔体	254
4.5.1 计算模型	255
4.5.2 计算结果与讨论	260
4.5.3 结论	266
4.6 CaO-FeO-SiO ₂ 熔体	266
4.6.1 结构单元和计算模型	266
4.6.2 计算结果与讨论	270
4.6.3 结论	276
4.7 FeO-Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ 熔体	276
参考文献	280
 第 5 章 多元熔渣氧化能力的计算模型	282
5.1 CaO-FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ 熔渣(1258~1370℃)	282
5.1.1 结构单元和计算模型	282
5.1.2 计算结果	285

5.2 CaO-MgO-FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ -S 熔渣(1550~1650℃)	287
5.2.1 结构单元和计算模型	287
5.2.2 计算结果	292
5.3 结论	293
参考文献	294
第6章 渣钢间锰的分配平衡	295
6.1 FeO-MnO-MgO-SiO ₂ 渣系的结构单元和作用浓度的计算模型	296
6.1.1 结构单元	296
6.1.2 计算模型	297
6.2 计算结果与讨论	299
6.3 结论	303
参考文献	304
第7章 多元熔渣的脱硫能力	305
7.1 计算模型	305
7.1.1 MgO-FeO-Fe ₂ O ₃ 渣系和铁液间硫的分配	305
7.1.2 CaO-MgO-FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ 渣系和铁液间硫的分配	307
7.2 计算结果和讨论	311
7.2.1 MgO-FeO-Fe ₂ O ₃ 渣系和铁液间硫的分配	311
7.2.2 CaO-MgO-FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ 渣系和铁液间硫的分配	312
7.2.3 对计算结果的讨论	314
7.3 结论	315
参考文献	316

第 8 章 多元熔渣的脱磷能力	317
8.1 如何用共存理论处理脱磷问题	317
8.2 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 三元渣系	318
8.2.1 结构单元	318
8.2.2 模型的建立	320
8.2.3 计算结果	321
8.2.4 讨论	322
8.2.5 结论	323
8.3 $\text{MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 四元系脱磷能力的计算	323
8.3.1 结构单元	323
8.3.2 计算模型	323
8.3.3 计算结果	326
8.3.4 结论	327
8.4 $\text{CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 五元渣系的计算	328
8.4.1 结构单元	328
8.4.2 计算模型	328
8.4.3 计算结果	331
8.4.4 结论	335
8.5 $\text{CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 渣系的脱磷能力	336
8.5.1 计算模型	336
8.5.2 计算结果	339
8.5.3 结论	341
8.6 $\text{CaO-MgO-FeO-MnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 渣系的 脱磷能力	342
8.6.1 计算模型	342
8.6.2 计算结果	345
8.6.3 结论	346
8.7 $\text{CaO-MgO-FeO-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 渣系的 脱磷能力	346
8.7.1 计算模型	346

8.7.2 计算结果	350
8.7.3 结论	352
8.8 本章结论	352
参考文献	355
第9章 炉外精炼过程中钢液脱氧最佳炉渣碱度	358
9.1 CaO-MgO-FeO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系精炼渣氧化能力的 计算模型	359
9.2 计算结果及讨论	362
9.2.1 (FeO)	362
9.2.2 (MgO)	362
9.2.3 (Al ₂ O ₃)	362
参考文献	365
第三部分 熔盐和熔铈	
第10章 熔盐作用浓度计算模型的初探	371
10.1 计算模型	372
10.1.1 含固溶体二元熔体	372
10.1.2 含共晶体二元熔体	375
10.1.3 含复杂化合物的二元熔体	376
10.2 计算结果与讨论	379
10.2.1 含固溶体二元熔体	379
10.2.2 含共晶体二元熔体	379
10.2.3 含复杂化合物的二元熔体	381
10.3 结论	384
参考文献	384
第11章 熔铈作用浓度计算模型的初探	385
11.1 计算模型	385
11.1.1 含共晶体二元熔体	385

11.1.2 含复杂化合物的熔体·····	389
11.2 计算结果和讨论·····	391
11.2.1 含共晶体二元熔体·····	391
11.2.2 含共晶体三元熔体·····	393
11.2.3 含复杂化合物的熔体·····	395
11.3 结论·····	396
参考文献·····	396

第四部分 冶金熔体热力学性质总结及 计算方法和程序

第 12 章 二元冶金熔体热力学性质与其相图类型的一致性 (或相似性) ·····	399
12.1 含复杂化合物的熔体·····	400
12.1.1 金属熔体·····	400
12.1.2 炉渣熔体·····	401
12.1.3 熔盐·····	403
12.1.4 熔铈·····	403
12.2 含包晶体冶金熔体·····	405
12.2.1 金属熔体·····	405
12.2.2 炉渣熔体·····	406
12.2.3 熔盐·····	406
12.3 含饱和相的熔体·····	407
12.3.1 金属熔体·····	408
12.3.2 炉渣熔体·····	408
12.4 含共晶体熔体·····	410
12.5 含固溶体熔体·····	411
12.6 结论·····	414
参考文献·····	414