

有色冶金原理

(上册)

中南矿冶学院有色冶金系

一九八三年十一月

光
融

目 录

第一章 冶金炉渣	(1)
§ 1—1 概述.....	(1)
§ 1—2 炉渣的组成.....	(2)
§ 1—3 炉渣系二、三元平衡状态图.....	(3)
§ 1—4 熔融炉渣的结构.....	(20)
§ 1—5 熔融炉渣的物化性质.....	(26)
§ 1—6 熔渣的活度.....	(38)
习 题.....	(41)
第二章 化合物的离解~生成反应	(42)
§ 2—1 研究化合物离解~生成反应的意义.....	(42)
§ 2—2 离解~生成反应的 $\Delta G_T^0 \sim T$ 关系式.....	(43)
§ 2—3 氧化物的自由焐图.....	(47)
§ 2—4 氧化物的离解和金属的氧化.....	(53)
§ 2—5 碳酸盐的离解.....	(66)
习 题.....	(70)
第三章 氧化物的还原	(71)
§ 3—1 燃烧反应.....	(71)
§ 3—2 氧化物用 CO 、 H_2 气体还原剂还原.....	(79)
§ 3—3 氧化物用固体还原剂 C 还原.....	(84)
§ 3—4 复杂化合物和溶液中氧化物的还原.....	(89)
§ 3—5 金属热还原.....	(93)
§ 3—6 氧化物还原实例.....	(96)

§ 3—7 氧化物还原动力学·····	(103)
习 题·····	(108)
第四章 硫化矿的火法冶金·····	(109)
§ 4—1 概 述·····	(109)
§ 4—2 金属硫化物的热力学性质·····	(110)
§ 4—3 焙烧过程热力学·····	(113)
§ 4—4 焙烧过程中的气相组成·····	(120)
§ 4—5 硫化物焙烧的动力学·····	(121)
§ 4—6 硫化矿氧化生成金属·····	(124)
习 题·····	(148)
第五章 氯化物和硫化物的火法氯化过程·····	(150)
§ 5—1 概 述·····	(150)
§ 5—2 氯化反应的热力学·····	(150)
§ 5—3 氯化反应的动力学·····	(159)
习 题·····	(161)
第六章 粗金属的火法精炼过程·····	(162)
§ 6—1 粗金属火法精炼的目的、方法及分类·····	(162)
§ 6—2 熔析精炼·····	(162)
§ 6—3 萃取精炼·····	(164)
§ 6—4 区域(带熔)精炼·····	(165)
§ 6—5 金属的精馏过程·····	(167)
§ 6—6 粗金属的氧化精炼·····	(167)
§ 6—7 硫化精炼·····	(173)
习 题·····	(175)
主要参考书·····	(177)

第一章 冶金炉渣

§ 1—1 概述

炉渣，熔化后称为熔渣，是火法冶金的一种产物。由于火法冶金的原料和冶炼方法种类繁多，因而炉渣的类型很多，成分非常复杂。但总的说来，炉渣是各种氧化物的熔体，这些氧化物在不同的组成和温度条件下可以形成化合物、固溶体、溶液以及共晶等。除了氧化物以外，炉渣还可能含有其他盐，如氟化钙 CaF_2 、氯化钠、硫酸盐等，这些盐有的来自脉石，有的是作为助熔剂加入的。

冶金炉渣的主要作用是使矿石和熔剂中的脉石和燃料中的灰分集中，并在高温下与主要的冶炼产物金属、铀等分离。

在黑色冶金中，炉渣的产出量是金属产量的30—100%（按重量计）。而在有色冶金中，炉渣的产出量按重量计、特别是按体积计时都超出金属或铀许多倍，一般说来，按重量计约为3—5倍、按体积计约为8—10倍。因而冶炼过程的技术经济指标在很大程度上与炉渣有关。

冶金炉渣除了使脉石集中与金属或铀分离外，还起着下面这些作用。

1) 熔渣是一种介质，其中进行着许多极为重要的冶金反应，如渣中的 FeO 可以氧化金属中的杂质，渣中的 FeO 又可被碳还原等。在某些冶炼过程中，提取金属的主要反应就是在炉渣介质中进行的。例如，在铅还原熔炼时，溶体在炉渣中的硅酸铅便可直接从炉渣中被还原剂（ CO 、 C 、 Fe 等）还原。金属在炉渣中的损失量主要决定于这些反应的完全程度。

2) 炉渣也是这样一种介质，在其中发生金属液滴或铀液滴的沉降分离，沉降分离的完全程度对金属在炉渣中的机械杂质损失起着决定性的作用。

3) 对鼓风炉和高炉这一类竖炉说来，炉内可能达到的最高冶炼温度决定于炉渣的熔化温度，最高冶金温度大致为炉渣熔化温度加上一定的过热温度（150~250℃）。在炉渣组成一定的情况下，企图用向炉子增加热量的办法来提高炉温是不可能的，因为多供应的热量只能促使更多的炉渣熔化（生产率提高）。

4) 在金属和合金的熔炼和精炼时，炉渣与金属熔体的组分相互进行反应，从而可以通过炉渣对杂质的脱除和浓度加以控制。同时炉渣层（即使是很薄的一层）能保护金属熔体不受炉气的饱和和氧化。

5) 在某些情况下，炉渣不是冶炼厂的废弃物，而是一种中间产物。例如，高炉炼锰铁时，对高铁锰矿石常先产出富锰渣，再将富锰渣冶炼为锰铁合金。钛铁矿也常用电炉冶炼成高铁渣，再进而提取 TiO_2 。又如对含铜、铅、砷和其他杂质很多的锡矿，常先进行造渣熔炼使90%的锡造渣，只产出少量集中大部分杂质的金属锡，然后再冶炼含锡渣提取金属锡。

6) 在用矿热式电炉进行的冶炼过程中, 炉渣 (以及电极周围的气膜) 起着电阻的作用并可用调节电极插入渣中深度的方法来调节电炉的功率。

要使炉渣起到上述的各项作用, 就必需根据原料冶炼过程的特点合理地选择炉渣的成分, 使之具有适合要求的物理化学性质, 如适当的熔化温度和酸碱性、较低的粘度和比重等。

§ 1—2 炉渣的组成

冶金炉渣是极为复杂的体系, 常由五、六种或更多的氧化物组成, 并含有其他化合物、如氟化物、硫化物等。但是炉渣中含量最多的氧化物通常只有三种, 其总含量可达 80% 以上, 这三种氧化物对高炉渣而言是 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 , 对有色渣和钢渣说来是 FeO 、 CaO 、 SiO_2 。

某些有色冶金炉渣和黑色冶金炉渣的成分列举在表 1—1 中。

组成炉渣的各种氧化物可分为三类:

1) 碱性氧化物: CaO 、 MnO 、 FeO 、 MgO 等, 这类氧化物能供给氧离子 O^{2-} , 如

某些冶金炉渣的成分和含量 (重量%)

表 1—1

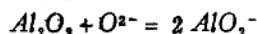
炉渣成分	有色冶金炉渣				黑色冶金炉渣				
	铜反射炉 造钼熔炼	氧化镍 矿古风 炉熔炼	铅古风炉 还原熔炼	锡精矿 反射炉 熔炼	高 炉 炼 铁	碱性平 炉炼钢	酸性平 炉炼钢	氧气顶吹 转炉炼钢	碱性电 弧炉炼 钢
SiO_2	35—47	35—40	28—36	16—50	30—40	10—20	55—60	7—14	32
CaO	3—15	20—25	11—28	1—28	35—50	30—50	0—10	44—54	62
FeO	50—54	25—20	40—27	55—15	< 3	10—30	15—40	全 Fe 14—40	0.6
Al_2O_3	4—18	10—13		2—16	5—20				5
MgO		4—10			5—10			2—3	3
MnO						5—20	5—20	5—8	0.2
P_2O_5						2—4			
ZnO			12—5						
S					1—2				
Cu	0.25— 0.40								
Ni		0.2—0.3							
Pb			0.5—1.0						
Sn				6—26					



2) 酸性氧化物: SiO_2 、 P_2O_5 等, 这类氧化物能吸收氧离子而形成复合阴离子, 如

$$\text{SiO}_2 + 2\text{O}^{2-} = \text{SiO}_4^{4-}$$

3) 两性氧化物: Al_2O_3 、 ZnO 等, 这类氧化物在酸性氧化物过剩时可供给氧离子而呈碱性, 而在碱性氧化物过剩时则会吸收氧离子形成复合阴离子而呈酸性, 如:



熔渣中的金属阳离子和复合阴离子在凝固后将形成各种硅酸盐和硅铝酸盐, 如 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Ca_2SiO_4)、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 等。对于硅酸盐中酸性氧化物与碱性氧化物的相对量, 常用矿物学中的硅酸度来表示:

$$\text{硅酸度} = \frac{\text{SiO}_2 \text{ 中氧原子数}}{\text{各碱性氧化物氧原子数之和}}$$

如单硅酸盐 ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 等), 二硅酸盐 ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 等), 三硅酸盐等。

对于冶金炉渣的酸碱度, 习惯上常用硅酸度 (有色冶金) 和碱度表示。

$$\text{硅酸度} = \frac{\text{酸性氧化物中氧的重量之和}}{\text{碱性氧化物中氧的重量之和}}$$

$$\text{碱度} = \frac{\text{CaO重量}\%}{\text{SiO}_2\text{重量}\%} \quad \text{或} \quad \frac{(\text{CaO} + \text{MgO}) \text{重量}\%}{(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \text{重量}\%}$$

例 1—1 某锤锻风炉还原塔炼炉渣成分为: SiO_2 36%、 CaO 10%、 FeO 40%、 ZnO 8%, 求硅酸度?

解: 按 1 公斤炉渣计

$$\begin{aligned} \text{硅酸度} &= \frac{0.36 \times \frac{32}{60}}{0.10 \times \frac{16}{56} + 0.40 \times \frac{16}{71.8} + 0.08 \times \frac{16}{81.4}} \\ &= 1.44 \end{aligned}$$

例 1—2 某高炉渣中含 CaO 42%, SiO_2 40%, 求其碱度?

解: $\text{碱度} = \frac{42}{40} = 1.05$

§ 1—3 炉渣系二、三元平衡状态图

由于有色渣及钢渣主要由 FeO 、 CaO 、 SiO_2 组成, 而高炉渣主要由 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 组成, 因而炉渣的物理化学性质在很大程度上与 $\text{CaO} \sim \text{Al}_2\text{O}_3 \sim \text{SiO}_2$ 三元系和 $\text{CaO} \sim \text{FeO} \sim \text{SiO}_2$ 三元系有关, 为了深入分析这两个三元系平衡状态图, 有必要先了解 $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \sim \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \sim \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO} \sim \text{SiO}_2$ 等几个二元系。

一、 $Al_2O_3 \sim SiO_2$ 二元系

这个二元系是硅铝质耐火材料的基本状态图,故研究较充分,已先后提出八种相图,主要分歧在于图中莫来石 ($3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$) 是稳定化合物还是不稳定化合物,是化合物还是固溶体。图 1-1 中列出了比较切合实际的一种状态图,图中 A_3S_2 (为了简便起见,在以后的分析中,以 $A-S-C-F$ 分别代表 $Al_2O_3-SiO_2-CaO-FeO$, 化合物的分子数标于右下角) 为不稳定化合物, $1810^\circ C$ 时, $A_3S_2 \rightleftharpoons Al_2O_3 + L_{(P)}$, 进行包晶反应。在 $1545^\circ C$ 时, 存在共晶反应, $L_{(E)} \rightleftharpoons S + A_3S_2$ 。 $1470^\circ C$ 为 SiO_2 的晶型转变温度, $1470^\circ C$ 以下为鳞石英, $1470^\circ C$ 以上为方石英。

由图 1-1 可看出,整个体系的熔化温度(液相线温度)都很高,最低温度(E点)仍达 $1545^\circ C$ 。作为二元系炉渣是不行的,但作为耐火材料则是适当的,图 1-1 上部列出了常见的铝、硅质耐火材料的组成范围,可相应查出熔点范围。

二、 $CaO \sim Al_2O_3$ 二元系

$CaO \sim Al_2O_3$ 二元系已发表的状态图主要有两种,对于 CaO, Al_2O_3 间形成不稳定化合物 C_3A , 稳定化合物 C_6A_3, CA 是一致的,不同点在于一种状态图中还生成不稳定化合物 C_3A_6 , 而另一种则认为还生成稳定化合物 CA_2 和 CA_6 。图 1-2 中选择应用较广的第二种状态图。

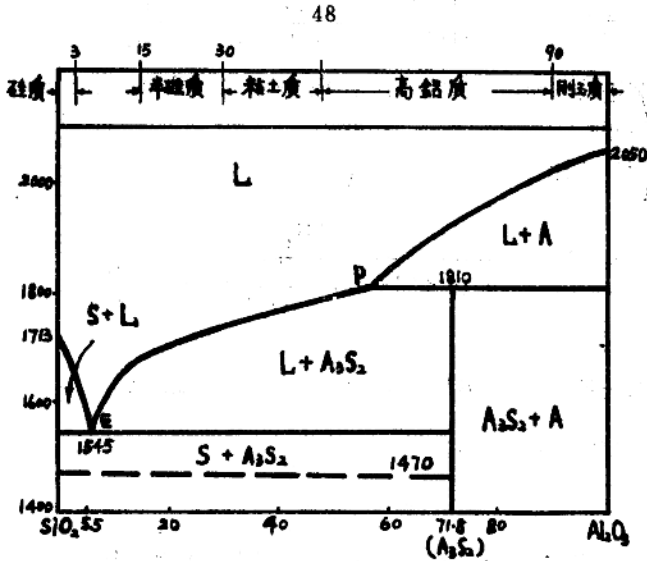


图 1-2 中由于生成三个稳定化合物 (C_6A_3, CA, CA_2), 因而可分解为四个二元系来分析。 $C_6A_3 \sim CA$ 和 $CA \sim CA_2$ 为生成共晶的二元系, $C \sim C_6A_3$ 和 $CA_2 \sim A$ 为包含一不稳定化合物因而即有共晶也有包晶反应的二元系。各化合物的组成、熔点, 共晶温度、包晶温度皆在图中标明。

三、CaO~SiO₂ 二元系

CaO~SiO₂ 二元系已发表的状态图主要有两种，对于 CaO、SiO₂ 间形成稳定化合物 CS (硅灰石)、C₂S 和不稳定化合物 C₃S₂ (硅钙石)、C₃S 是一致的，不同点仅在于 C₃S 在高温下的变化，一种认为 C₃S 在 1900℃ 存在包析反应 C₃S ⇌ C + C₂S，一种认为 C₃S 在 2070℃ 存在包晶反应 C₃S ⇌ C + L。图 1—3 中采用后一种状态图。

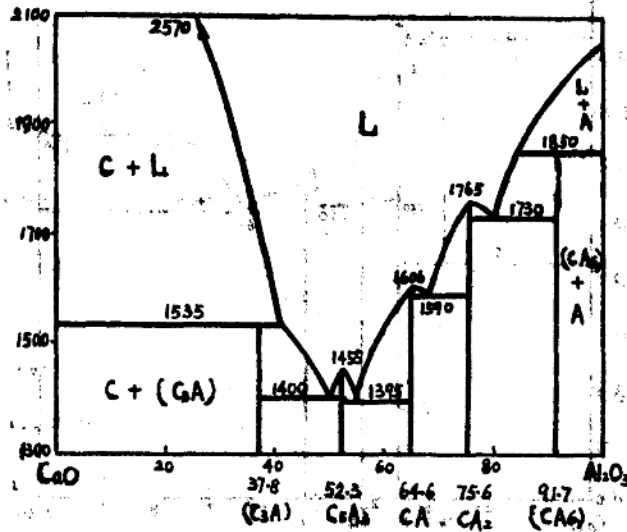
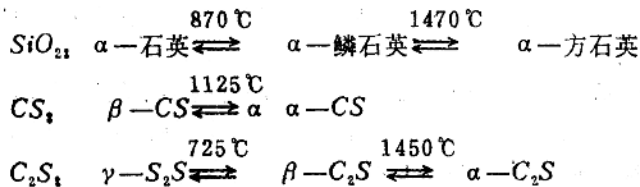


图 1—2 CaO~Al₂O₃ 系状态图

图 1—3 中由于生成两个稳定化合物 CS、C₂S，故可分解为三个二元系来分析，C₂S~CS 二元系包含有一不稳定化合物 C₃S₂，故有共晶反应，也有包晶反应。C~C₂S 二元系与 C₂S~CS 二元系同一类型，但不稳定化合物 C₃S 在 1250℃ 以下温度不存在，1250℃ 时进行共析反应 C₃S ⇌ C + C₂S。CS~S 二元系除在 1436℃ 进行共晶反应外，由于存在二液相分层区，因而在 1705℃ 时进行偏晶反应 L₂ = L₁ + S。

图 1—3 中化合物 SiO₂、CS、C₂S 在不同温度具有不同的结晶形态。为了使图形简明，在图未划出晶型转变的水平线，仅标出各化合物晶型转变的温度点。各化合物晶型转变的情况为：



对高炉渣而言，CaO、SiO₂ 是最主要的成分，由 CaO~SiO₂ 二元系可看出，该二元系的熔化温度（液相线温度）都很高，但当 CaO、SiO₂ 含量大致相等时 (CaO/SiO₂ = 1)，

熔化温度最低，存在两个低熔共晶（1436℃、1460℃），因而高炉渣中CaO、SiO₂的含量比（即碱度）一般皆控制在1.0左右。当渣中还含有第三种（Al₂O₃）或多种氧化物（MgO、FeO）时，熔化温度还可进一步降低，这可由后述的三元系状态图看出。

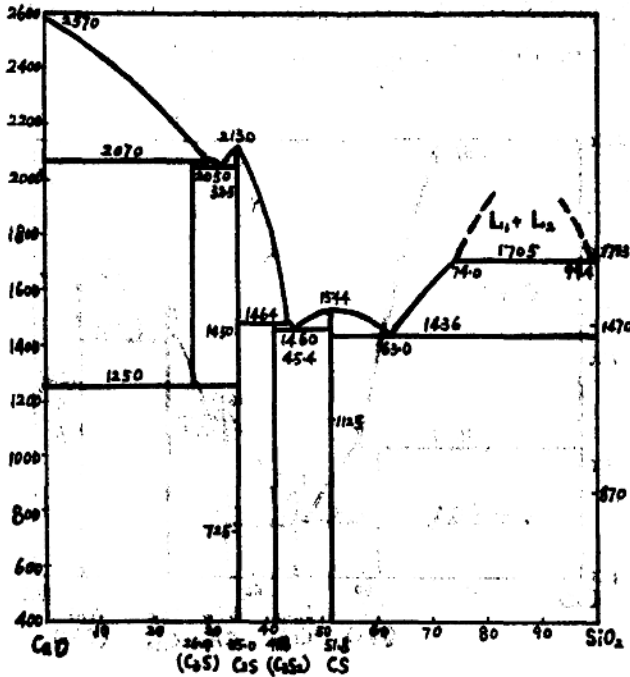


图 1-3 CaO~SiO₂系状态图

四、FeO~SiO₂ 二元系

图 1-4 为 FeO~SiO₂ 二元系状态图，严格说来，这不是一个真正的二元系。因为 FeO 并不是一个定组成化合物，而是溶解有 Fe₂O₃ 的固溶体，将 Fe₂O₃ 看成 FeO·Fe₂O₃，因而有一部分 Fe 系以 Fe₂O₃ 形态存在。此外 FeO 的硅酸盐在熔化后易分解 $3FeO = Fe_2O_3 + Fe$ ，FeO 也容易氧化为高价氧化物。在作该二元系状态图时，系将各种含铁氧化物皆折算为 FeO，因而实际上是一假二元系状态图。在图上标出了液相（在液相线温度下）中 Fe₂O₃ 含量随 SiO₂ 含量而改变的曲线。当无 SiO₂ 时，液体 FeO 中 Fe₂O₃ 含量为 11.56%，随着 SiO₂ 含量的增加，液相中 Fe₂O₃ 含量降低，当液相成分接近 F₂S（29.4% SiO₂）时，Fe₂O₃ 含量为 2.25%。

如图 1-4 所示，FeO~SiO₂ 二元系存在一稳定化合物 F₂S（铁橄榄石），因而可分成两个二元系。F₂S~S 二元系有一低熔共晶（1177℃），并存在有液相分层区及偏晶反应。F₂S~Fe 二元系为一简单共晶（1178℃）二元系。

2FeO·SiO₂ 的熔点为 1205℃，其液相曲线是平滑的，说明熔化后易分解。此外 FeO、SiO₂ 之间还可生成另一化合物 FeO·SiO₂，但由于该化合物易分解 $2(FeO \cdot SiO_2) = 2FeO \cdot$

$5SiO_2 + SiO_2$, 故未出现在状态图中。

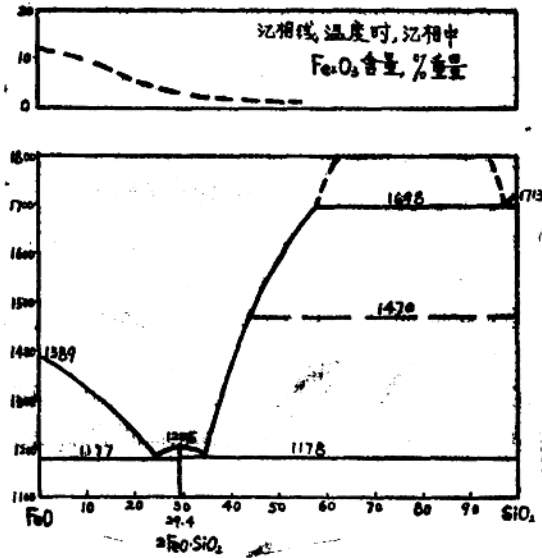


图 1-4 $FeO \sim SiO_2$ 系状态图

由图 1-4 可看出, 该体系在 F_2S 附近 ($SiO_2, 80\% \pm$) 熔化温度最低 ($1180 \sim 1200^\circ C \pm$), 就熔化温度这一性质而言, 完全能满足有色冶金炉渣的要求。然而由于含 FeO 高, 比重大, 与金属和铈的分离效果不好, 且对硫化物的溶解度也很大, 都将使金属损失加大。因而常往炉渣中加入 CaO , 以改善炉渣的上述性能。

五、 $CaO \sim Al_2O_3 \sim SiO_2$ 三元系

$C-A-S$ 三元系状态图是高炉渣的基本状态图, 也是各种硅酸盐材料的基本状态图,

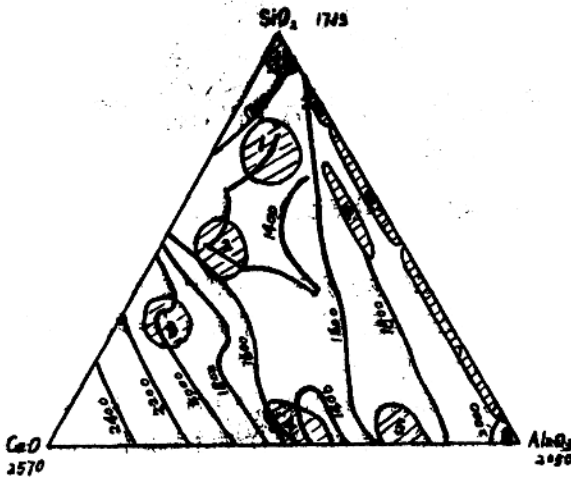


图 1-5 $C-A-S$ 三元系中
各种材料的组成范围

- 1—玻璃;
- 2—高炉渣;
- 3—硅酸盐水泥;
- 4—高铝水泥;
- 5—低钙铝酸盐水泥;
- 6—刚玉;
- 7—高铝质耐火材料;
- 8—粘土质耐火材料;
- 9—陶瓷;
- 10—半硅质耐火材料;
- 11—硅质耐火材料。

具有广泛的实用价值。同时C—A—S三元系状态图也是研究得极为透彻的状态图，可以进行明确、具体的分析，深入细致地分析该状态图对于培养分析，使用三元系状态图的能力有着极为重大的意义。

图1—5中标明了C—A—S三元系应用于各种硅酸盐材料的组成范围。

图中绘出了等熔化温度曲线。

图1—6为C—A—S三元系状态图，该体系基本情况为：

简单化合物三个：S、C、A。

二元化合物十个：其中稳定化合物五个——CS、 C_2S 、 C_3A_3 、CA、 CA_2 ，不稳定化合物五个—— (C_3S_2) 、 (C_3S) 、 (C_3A) 、 (CA_3) 、 (A_3S_2) 。

三元化合物两个：稳定化合物 CAS_2 (20.1%C、36.7%A、43.2%S，钙长石)， C_2AS (40.9%C、37.2%A、21.9%S，钙铝黄长石)。

由于一共有15个化合物，每一化合物都有首先结晶析出的液相面 (即 $L \rightleftharpoons S$ 平衡)，故图中共有15个初晶液相面，(图中用○表示)，各液相面间的界限是二元共晶线或包晶线。

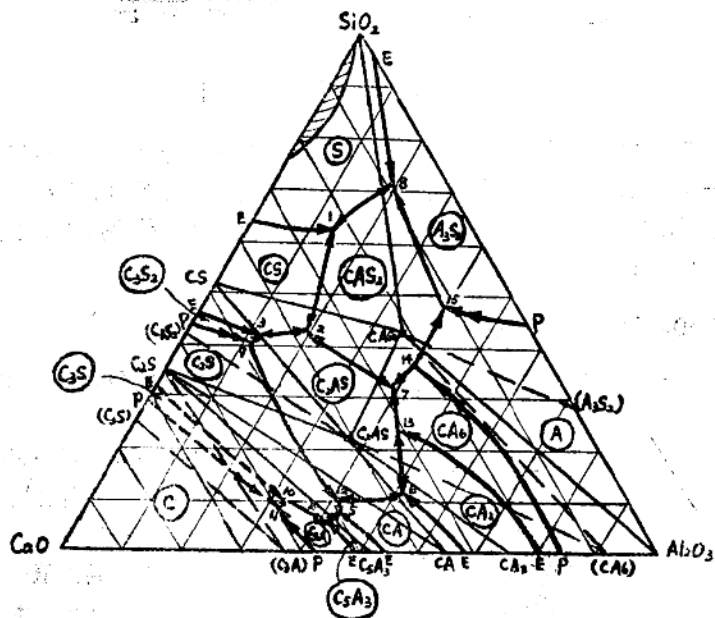


图1—6 CaO—Al₂O₃—SiO₂三元系状态图

二元共晶点8个 (在边上用E表示)，二元包晶点五个 (用P表示)。

二元共晶线23条，图中用单箭头表示，二元共晶线上的相平衡为 $L = S_1 + S_2$ ，即组成在共晶线上的液相与相邻两固相平衡，如图1—7中 $L_{E3-E} = S_A + S_C$ 。

二元包晶线5条，图中用双箭头表示，二元包晶线上的相平衡为 $S_1 + L_2 = (S_2)$ ，即组成在包晶线上的液相与相邻两固相平衡， S_1 为稳定化合物， (S_2) 为不稳定化合物。如图1—7中

$$S_B + L_{P_1-P} = S_{(AB)}$$

对于如何判断是共晶线还是包晶线，可应用切线规则，即在曲线上任一点作切线，该切线必与曲线相平衡的两固相的组成点的连线或延长线相交，与连线相交的是共晶线，与延长线相交的是包晶线。如图1-7中 E_1-E 线上任一点切线 ab 与 $A \sim (AB)$ 连线相交于 a 点，故 E_1-E 为二元共晶线。 P_1-P 线上任一点切线 cd 与 $B \sim (AB)$ 连线的延长线交于 c 点，故 P_1-P 为二元包晶线。

三元共晶点八个(1-8点)，其特征是三条二元共晶线的箭头同时指向该点，点上的相平衡为 $L \rightleftharpoons S_1 + S_2 + S_3$ ，即该点组成的液相与其相邻的三固相平衡，如图1-7中 E 点， $L_E \rightleftharpoons S_A + S_C + S_{(AB)}$ 。

三元包晶点七个(9-15)，其特征是三条二元共晶线或包晶线的箭头不是同时指向该点，点上的相平衡为 $S_1 + L \rightleftharpoons S_2 + S_3$ ，即该点组成的液相与其相邻的三固相平衡，其中 S_3 为不稳定化合物，如图1-7中 P 点， $S_B + L_F \rightleftharpoons S_C + S_{(AB)}$ 。

对于C-A-S三元系这类复杂的状态图，可以按划分三角形的规则划分为若干局部的三元系。即凡有一不变点(即三元共晶点和三元包晶点， $f = K - \phi_i + 1 = 3 - 4 + 1 = 0$ ，自由度为0，为不变点)，必有一相应的三元系，该三元系的三组分就是该不变点与液相相平衡的三固相。因而，可以将C-A-S三元系分为15个小三元系(15个三角形)。现将15个不变点的组成，温度、特征、相平衡反应，相应的三角形等列于下表中。

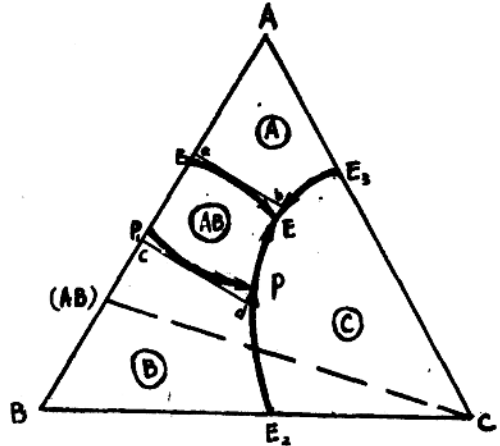


图1-7

图1-8中列出了C-A-S三元系中各稳定化合物的熔点，不稳定化合物的分解温度

各二元及三元共晶及包晶点温度，并将各液相面上温度相等的点连接成为等温曲线，对熔化过程而言，称为等熔化温度曲线。该图可用于已知炉渣成分查其熔化温度。如某高炉渣中 $CaO 40\%$ 、 $SiO_2 40\%$ 、 $Al_2O_3 10\%$ ，其他成分 10% ，先将 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 三成分换算为总量 100% ，即 $CaO 44.3\%$ 、 $SiO_2 44.3\%$ 、 $Al_2O_3 11.4\%$ ，即可在图上查出该渣的熔化温度应低于 $1350^\circ C$ 。该图也可用于查出各种硅酸盐材料的熔化温度。

详细分析图1-8可看出，熔化温度的变化是有规律的，即化合物温度最高，并向二元包晶点、共晶点方向不断降低，再由二元共晶、包晶点向三元包晶点、三元共晶点方向降低，三元共晶点的熔化温度最低。 $C-A-S$ 三元系中熔化温度最低点是1点(图1-6)， $1170^\circ C$ ，温度最高点是 CaO 角， $2570^\circ C$ 。有一种情况应特别注意，即图内有几条二元共晶线跨两个三角形联结两个三元共晶点(如图1-6中1-2线、2-3线、4-5线、6-12线、6-13线、2-7线、14-15线、1-8线)，两端温度低，中间温度高，哪末温度最高点

无变点	相平衡反应	对应三角形	特征	度 ℃	组成(重量)		
					CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	$L \rightleftharpoons S + CS + CAS_2$	$\Delta S \sim CS \sim CAS_2$	共晶	1170	23.3	14.7	62.0
2	$L \rightleftharpoons CS + CAS_2 + C_2AS$	$\Delta CS \sim CAS_2 \sim C_2AS$	共晶	1265	38.0	20.0	42.0
3	$L \rightleftharpoons CS + (C_3S_2) + C_2AS$	$\Delta CS \sim (C_3S_2) \sim C_2AS$	共晶	1310	47.2	11.8	41.0
4	$L \rightleftharpoons C_2S + (C_3A) + C_3A_3$	$\Delta C_2S \sim (C_3A) \sim C_3A_3$	共晶	1335	49.5	43.7	6.8
5	$L \rightleftharpoons C_2S + CA + C_3A_3$	$\Delta C_2S \sim CA \sim C_3A_3$	共晶	1335	52.0	41.2	6.8
6	$L \rightleftharpoons C_2AS + CA + CA_2$	$\Delta C_2AS \sim CA \sim CA_2$	共晶	1505	37.5	53.2	9.3
7	$L \rightleftharpoons C_2AS + CAS_2 + (CA_0)$	$\Delta C_2AS \sim CAS_2 \sim (CA_0)$	共晶	1380	29.2	39.0	31.8
8	$L \rightleftharpoons S + CAS_2 + (A_3S_2)$	$\Delta S \sim CAS_2 \sim (A_3S_2)$	共晶	1345	9.8	19.8	70.4
9	$L + C_2S \rightleftharpoons C_2AS + (C_3S_2)$	$\Delta C_2S \sim C_2AS \sim (C_3S_2)$	包晶	1335	48.2	11.9	39.2
10	$L + (C_3S) \rightleftharpoons C_2S + (C_3A)$	$\Delta (C_3S) \sim C_2S \sim (C_3A)$	包晶	1455	58.3	33.0	8.7
11	$L + C \rightleftharpoons (C_3S) + (C_3A)$	$\Delta C \sim (C_3S) \sim (C_3A)$	包晶	1470	59.7	32.8	7.5
12	$L + C_2AS \rightleftharpoons C_2S + CA$	$\Delta C_2AS \sim C_2S \sim CA$	包晶	1380	29.2	39.0	31.8
13	$L + CA_2 \rightleftharpoons C_2AS + (CA_0)$	$\Delta CA_2 \sim C_2AS \sim (CA_0)$	包晶	1475	31.2	44.5	24.3
14	$L + A \rightleftharpoons CAS_2 + (CA_0)$	$\Delta A \sim CAS_2 \sim (CA_0)$	包晶	1495	23.0	41.0	36.0
15	$L + A \rightleftharpoons CAS_2 + (A_3S_2)$	$\Delta A \sim CAS_2 \sim (A_3S_2)$	包晶	1512	48.2	42.0	9.7

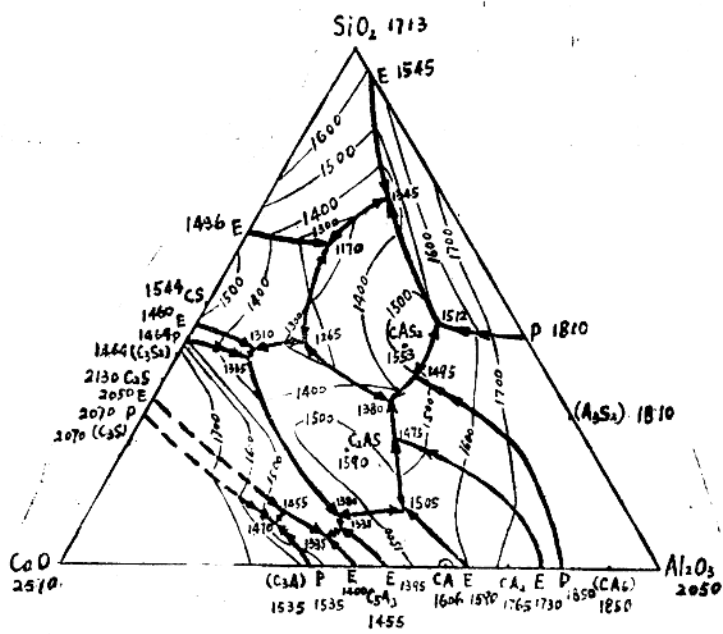


图 1—8 C—A—S 三元系中各化合物，共晶点，包晶点温度及等熔化温度曲线

的位置如何判断呢？可以应用温度最高点规则加以判断。即二元共晶线必与其液相相平衡的两固相的组成点的联线相交，该交点就是二元共晶线上的温度最高点。图 1—9 中以二元

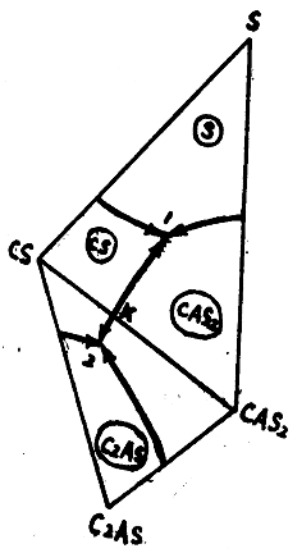


图 1—9 二元共晶线上的温度最高点

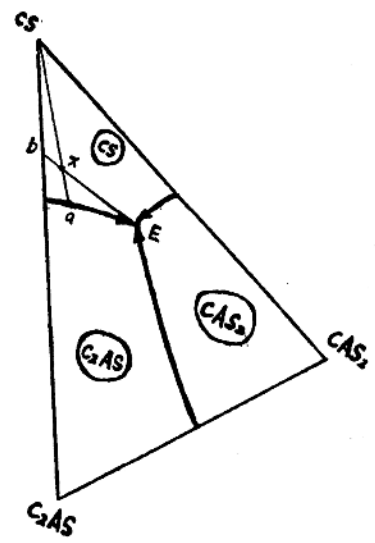


图 1—10 CA~CAS₂~C₂AS 三元系

共晶线 1—2 为例，与 1—2 线上的液相平衡的两固相是 CS、CAS₂，1—2 线与 CS—CAS₂ 组成点联线的交点 K 就是 1—2 线上的温度最高点。

以上为 C—A—S 三元系状态图的全面分析。为了能深入牢固地掌握三元系状态图，需要分析液体在冷却过程中相态、组成的变化规律，以下将 C—A—S 三元系分成八个局部进行讨论。

1. $\Delta S \sim CS \sim CAS_2$ 、 $\Delta CS \sim CAS_2 \sim C_2AS$ 、 $\Delta CAS_2 \sim CA \sim CA_2$

这三个局部三元系都是生成三元共晶的三元系，现以 $\Delta CS \sim CAS_2 \sim C_2AS$ 来进行分析，因为高炉渣中酸性渣组成位于该三角形之内。

图 1—10 为 $CS \sim CAS_2 \sim C_2AS$ 三元系，若一有高炉渣，其组成为 x 点，该高炉渣由高温熔化状态冷却时，相态及组成如何变化？

组成为 x 的熔渣冷却到液相面温度时，由于 x 点位于 CS 的初晶液相面，故应析出固相 CS。当温度继续降低时，析出的固相仍为 CS，液相的冷却方向根据等比例规则（ $\angle CAS_2 \sim CS \sim C_2AS$ 的分角线 ca 上任何一点，CAS 和 C₂AS 的相对量不变），由于只析出 CS 而 CAS₂、C₂AS 不变，故液相应沿 x—a 方向冷却。冷却过程中固、液相间的相对量可应用杠杆规则求出，即液相达 a 点时，液相相对量为 $x a / CS - a$ ，固相相对量为 $CS - x / CS - a$ 。

液相达 a 点后，将沿二元共晶线 a—E 冷却，此时发生二元共晶反应 $L_{aE} \rightleftharpoons S_{CS} + S_{C_2AS}$ ，将析出固相 C₂AS，固相 CS 中不断增加 C₂AS，固相组成将沿 CS—C₂AS 的组成点联线变化，由 CS 变化至 b 点，同样液相相对量为 $b x / bE$ ，固相相对量为 $x E / bE$ 。

液相达 E 点后，发生三元共晶反应 $L_E \rightleftharpoons S_{CS} + S_{C_2AS} + S_{CAS_2}$ ，固相中将增加第三组份 CAS₂，固相组成将进入三角形内部，由 b 变化到 x 点，当固相组成达 x 点后，根据杠杆规则可知，液相已反应完毕，熔渣全部冷却为 x 组成的固相。

冷却过程文字叙述是很繁杂的，以下介绍一种列表分析的方法，现将上面的分析列于表 1—2 中。

表 1—2 x 组成的液相的冷却过程

液相组成	平衡反应	固相组成	固相组成
x → a	$L_{x-a} = S_{CS}$	CS	CS 点
a → E	$L_{a-E} = S_{CS} + S_{C_2AS}$	CS + C ₂ AS	CS → b
E	$L_E = S_{CS} + S_{C_2AS} + S_{CAS_2}$	CS + C ₂ AS + CAS ₂ 出现	b
液相消失		CS + C ₂ AS + CAS ₂	b → x

由上分析也适用于其余两个初晶液相面，同时也适用于 S—CS—CAS₂ 三元系和 CAS₂—CA—CA₂ 三元系。

表 1-3 x_1 组成的液相的冷却过程

液相组成	平衡反应	固相物质	固相组成
$x_1 \rightarrow b$	$L_{x_1-b} \rightleftharpoons S_{C_2AS}$	C_2AS	C_2AS 点
$b \rightarrow P$	$L_{b-P} = S_{C_2AS} - S_{C_2S}$	$C_2AS + C_2S$	$C_2AS \rightarrow a$
P	$L_P + S_{C_2AS} \rightleftharpoons S_{C_2S} + S_{(C_3S_2)}$	$C_2AS + C_2S + (C_3S_2)$ 出现	a
液相消失*		$C_2AS + C_2S + (C_3S_2)$	$a \rightarrow x_1$

* 由于 x_1 点位于 $\Delta C_2S \sim C_2AS \sim (C_3S_2)$ 中, 冷却后的固相中只有这三个物质, 因而冷却过程应在 P 点 (液相与该三种物质平衡) 结束, 而不能沿 $P \rightarrow E$ 线继续冷却, 因为如果这样将出现 CS 固相。

表 1-4 x_2 组成的液相的冷却过程

液相组成	平衡反应	固相物质	固相组成
$x_2 \rightarrow c$	$L_{x_2-c} \rightleftharpoons C_2S$	C_2S	C_2S 点
$c \rightarrow P$	$L_{c-P} + S_{C_2S} = S_{(C_3S_2)}$	$C_2S + (C_3S_2)$	$C_2S \rightarrow e$
P	$L_P + S_{C_2S} = S_{(C_3S_2)} + S_{C_2AS}$	$(C_3S_2) + C_2S + C_2AS$ 出现	e
P (液相减少)	$L_P + S_{C_2S} = S_{(C_3S_2)} + S_{C_2AS}$	$(C_3S_2) + C_2AS + C_2S$ 消失	$e \rightarrow f$
$P \rightarrow E$	$L_{P-E} = S_{(C_3S_2)} + S_{C_2AS}$	$(C_3S_2) + C_2AS$	$f \rightarrow g$
E	$L_E = S_{(C_3S_2)} + S_{C_2AS} + S_{CS}$	$(C_3S_2) + C_2AS + CS$ 出现	g
液相消失		$(C_3S_2) + C_2AS + CS$	$g \rightarrow x_2$

表 1-5 x_3 组成的液相的冷却过程

液相组成	平衡反应	固相物质	固相组成
$x_3 \rightarrow h$	$L_{x_3-h} \rightleftharpoons S_{C_2S}$	C_2S	C_2S 点
$h \rightarrow j$	$L_{h-j} + S_{C_2S} \rightleftharpoons S_{(C_3S_2)}$	$C_2S + (C_3S_2)$	$C_2S \rightarrow (C_3S_2)$ 点
j	$L_{h-j} + S_{C_2S} \rightleftharpoons S_{(C_3S_2)}$	$(C_3S_2) + C_2S$ 消失	(C_3S_2) 点
$j \rightarrow l$	$L_{j-l} \rightleftharpoons S_{(C_3S_2)}$	(C_3S_2)	(C_3S_2) 点
$l \rightarrow E$	$L_{l-E} \rightleftharpoons S_{(C_3S_2)}$	$(C_3S_2) + CS$	$(C_3S_2) \rightarrow i$
E	$L_E \rightleftharpoons S_{(C_3S_2)} + S_{CS} + S_{C_2AS}$	$(C_3S_2) + CS + C_2AS$ 出现	i
液相消失		$(C_3S_2) + CS + C_2AS$	$i \rightarrow x_3$

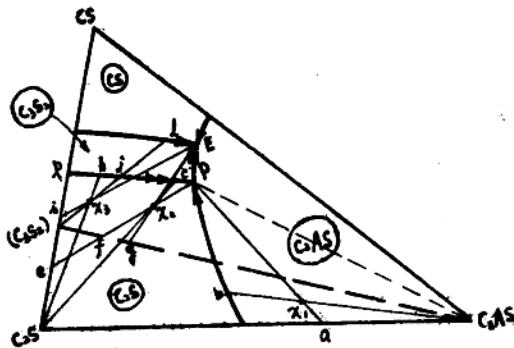


图 1-11 CS~C₂S~C₂AS 三元系

2. $\Delta CS \sim C_2S \sim C_2AS$, $\Delta S \sim CAS_2 \sim A$

这两个局部三元系中都已包含有一个不稳定化合物，因而各包含两个三角形。这两个三元系都属于含有一三元共晶和一三元包晶的三元系，类型完全相同。现以高炉渣所处于 CS~C₂S~C₂AS 三元系（图 1-11）为例进行分析。由图可见 C₂S~C₂AS~(C₃S₂) 三元系的不变点 P 穿入 CS~(C₃S₂)~C₂AS 三元系，故应将两三元系合并讨论。

图中 CS~P~P~C₂AS~CS 部分冷却情况与图 1-10 相同，故不作分析。以下用列表法分析组成为 x₁（表 1-3）、x₂（表 1-4）、x₃（表 1-5）的冷却过程。

3. $CAS_2 \sim C_2AS \sim CA_2 \sim A$ 四边形

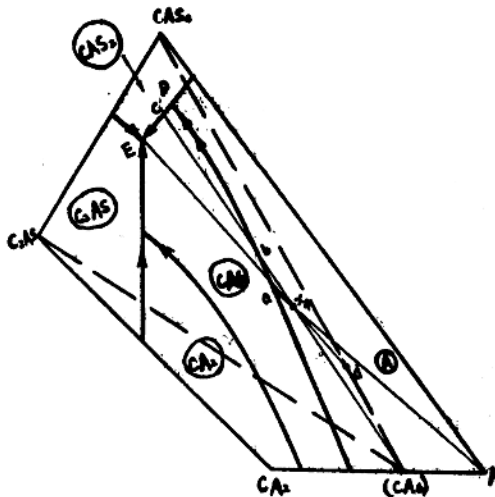


图 1-12