

# 冶金物理化学研究方法

(下册)

东北工学院冶金物理化学教研室

一九八〇年八月

## 第九章 冶金反应平衡研究

### § 1、研究冶金反应平衡的必要性

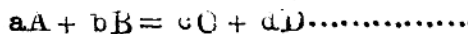
我们伟大的祖国，地大物博，矿藏丰富，尤其多金属共生矿蕴藏量很大，为了合理的分离这些有益元素，必须了解冶金过程物理化学变化规律，从而为改进现有的冶金过程和寻求新的冶金过程指出途径。在冶金物化研究中平衡的研究是一个很重要的方面。

高温冶金过程一般存在下列几种反应：

1. 熔体反应，例如合金元素溶解在铁液中，生成合金熔体等；
2. 气相—凝聚相反应（凝聚相包括固相，金属液，熔盐，炉渣等。）  
例如各种化合物的分解反应，金属氧化，金属氧化物的还原，硫化物的氧化焙烧，金属和金属氧化的卤化。钢的脱碳反应，真空冶金反应等；
3. 两相的熔体—熔体反应，例如有益元素在渣—金两相间的分配，钢液脱磷，脱硫，硫化矿的造钨熔炼等；
4. 两相的固相—熔体反应，例如炉渣和炉衬的反应，高熔点金属的电解反应等；
5. 三相的气体—炉渣液—金属液反应，例如高炉中用一氧化碳还原炉渣中有益元素的反应等；
6. 三相的炉渣液—金属液—炉衬反应及四相的气体—炉渣液—金属液—炉衬反应等等。

冶金反应虽然千差万别，各有各的特殊性，但也有共性，共同遵循着某些物理化学变化规律。

冶金反应一般可用下方程式表示：



A, B, C, D 可为气相, 液相或固相, 反应在一定 T 下的标准自由能变化为:

$$\Delta G_T^\circ = (c\Delta G_C^\circ + d\Delta G_D^\circ) - (a\Delta G_A^\circ + b\Delta G_B^\circ) \dots\dots\dots (2)$$

自由能变化为

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln J \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K$$

$$= -RT \ln \left( \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b} \right) \dots\dots\dots (4)$$

$\Delta F_T$  小于零, 反应从理论上讲就可以进行。所以冶金反应平衡研究的中心问题就是求有关热力学数据和平衡常数, 知道反应进行的限度, 计算出  $\Delta F_T^\circ$ , 从而我们可以按平衡移动原则控制(3)式的 J 项, 使反应向我们所希望的方向进行。

高温下纯物质之间的反应等可以利用现有的热力学数据进行计算, 以判断反应进行的可能性。但是在下述几种情况下, 必须进行平衡研究以求平衡常数或其它的热力学数据:

1. 含有熔体的化学反应或者固溶体反应, 则必须利用活度以求  $\Delta F_e$ 。

例如, 对于炼铁, 炼钢反应来说, 首先应解决某合金元素溶于 Fe 液的  $\Delta \bar{G}$ :

设合金元素的浓度为 x %

$$A = [A]$$

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{G}^\circ + RT \ln f \{x\% \} \quad (8)$$

$$= \Delta G^\circ + RT \ln a \quad (5)$$

这就需要知道 f 值。

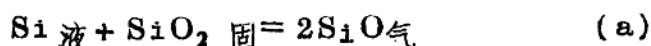
又如，某氧化物溶于炉渣液的  $\Delta\bar{F}$ ，

$$AB = (AB) \quad \text{采用纯物质为标准态}$$

$$\Delta\bar{G} = RT \ln \gamma_N = RT \ln a \quad (6)$$

这就需要知道  $\gamma$  值。

2. 一些低价化合物的热力学数据，目前知道的较少，尚不能由热数据计算，可以通过平衡研究间接计算，例如  $\text{SiO}$  的  $\Delta G^\circ$  生成可通过下方法求得：

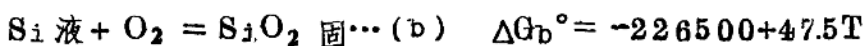


$$K_p = p^2 \text{SiO}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -2RT \ln p_{\text{SiO}}$$

用  $\text{Ar}$  作携带气体，测定不同温度下平衡时之  $p_{\text{SiO}}$ ，从而算出  $\Delta G_a^\circ = 151300 - 70.07T$

将 (a) 式与下式相加：



$$\text{则得 } \text{Si 液} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SiO 气} \quad \Delta G^\circ = -37600 - 11.3T$$

这种间接方法在冶金物化研究中是经常应用的。

3. 求复合氧化物等的标准生成自由能，这些数据有些文献中没有，或者不准确，需用实验测定。由此还可以算出反应的热效应及反应熵。

$\Delta H$ ：

$$\text{按 } \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\Delta H = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT} \text{ 积分此式得}$$

$$\Delta H_T = 4.575 T_1 T_2 \frac{\lg K_{p_1} - \lg K_{p_2}}{T_1 - T_2} \quad (7)$$

求得的热效应为在温度  $T_1$  和  $T_2$  间的平均值。如果两温度间的差不超过  $150^\circ\text{C}$ ，则数据误差不大。

$\Delta S$  :

按  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  关系，可以求得反应熵  $\Delta S$

4. 求金属液中元素之间相互作用系数，偏克分子热力学诸量炉渣组元的活度等。

用平衡法求热力学数据，虽然在有的情况下没有电动势法准确，但是适用性广泛，仍然是广被采用的。另外，平衡法可以同时求出几种物质的活度或气相分压，可以揭示物质相互之间相互影响的规律。

本章将介绍高温冶金反应平衡研究的几种基本方法以及得到准确结果所应采取的一些措施。最后，对多相体系平衡研究及活度  $\Delta F$  等热力学数据测定举几个实例说明。

## § 2. 高温平衡研究的主要方法概述

由于反应类型不同，可采取不同方法，同一类型反应，也可采取不同方法。

### 1. 气相—凝聚相反应

研究气相凝聚相反应的平衡主要应用压力计法，定组成气流法和循环法，现简述如下：

(1) 压力计法和体积法适用于由一种气体组成的体系例如化合物的分解反应，金属的氢化，氧化，氯化等。

此法虽然是经典的，但是因为方法简便，所以还经常被采用。这种方

法原则上可归结为:

(a) 如研究分解反应, 例  $M_eO_2 = M_e + O_2$

将被研究的化合物放在炉内, 将体系密封、抽空, 加热到实验温度, 然后测定平衡气相压力。即所谓压力计法。

$$\text{按 } \Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln p_{O_2}$$

可以求出平衡常数:

(b) 如研究化合反应, 例  $Z_r + H_2 = Z_rH_{1.98}$  (H:  $Z_r$  达不到 2 : 1)

将被研究金属放入炉内, 将体系密封, 抽空, 加热到实验温度, 通入一定量  $H_2$ , 使  $Z_r$  氢化, 达到平衡后测氢之压力, 原始的  $H_2$  量减去平衡时氢的量, 即为样品的含氢量, 一般称此法为体积法当压力低于 25 mm Hg 柱左右时, 用麦式真空计测量气体压力, 这样可以增加测量的准确度。

在上述反应中有两个独立组元和三个相, 其自由度为  $F = C - P + 2 = 1$ 。

这点说明, 在成分不改变的情况下, 气相的平衡分压的数值仅决定于温度, 亦即  $p = f(T)$ 。

实验装置示意图如下:

(此图见下页)

测定时应注意问题:

a. 炉管, 耐火材料, 反应容器等预先可能吸附气体, 需在高真空下先将装置升温除气, 用麦氏真空计测定压力变化。

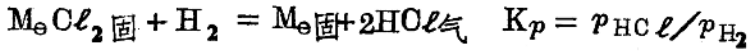
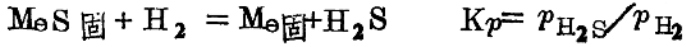
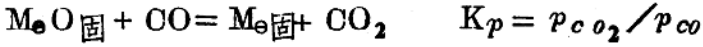
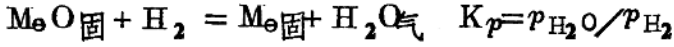
b. 粉末状试料易反应达平衡, 但往往在常温下吸附了气体, 所以需在升温前抽空脱气。

a. b 两项措施, 都是为了消除另外的气体来源, 以免给实验带来误差。

c. 计算时，氢气的量必须进行修正，因高温时的气体压力比室温时大。而测量仪器是处于室温。

(2)定组成气流法

这种方法适用于气相由两种（或两种以上）气体组成的体系，例如



反应等。

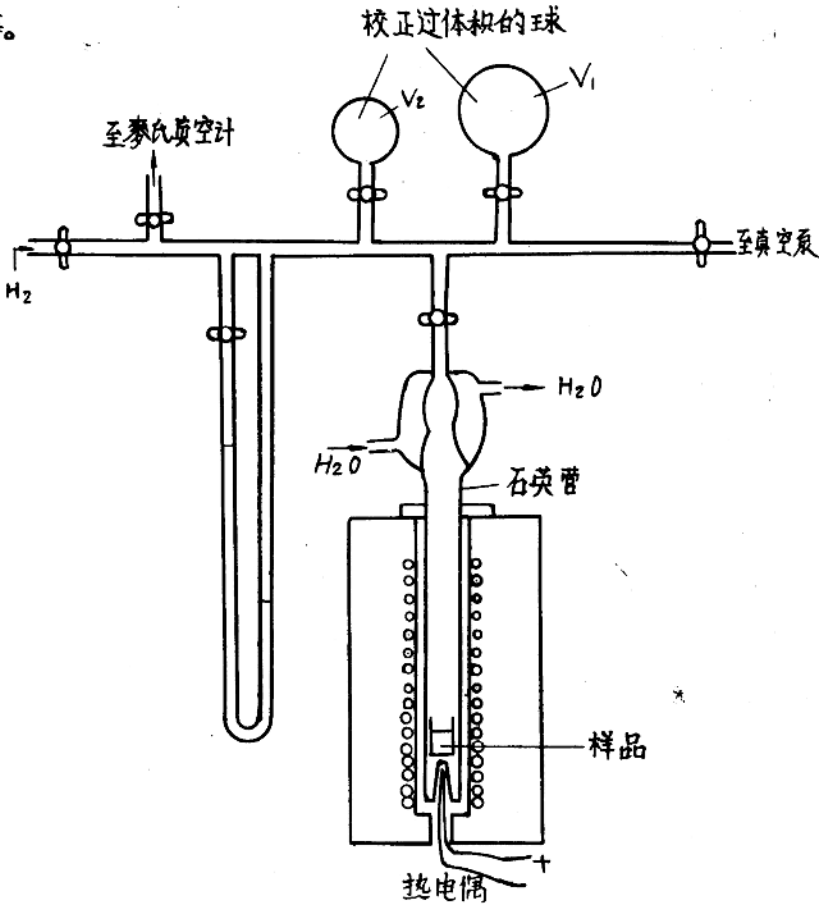


图1、体积法装置示意图

此方法的基本原理是：控制气相组成一定，让其连续经过所要研究的凝聚相，根据凝聚相重量变化或外观变化以确定平衡特性。

例如，研究  $F_eO$  用  $CO$  还原的平衡情况， $F_eO + CO = F_e + CO_2$ ，可以使一定组成的  $CO$  和  $CO_2$  混合气体（即  $p_{CO_2}/p_{CO}$  一定）连续通入炉内，在实验过程中用热天秤称量  $F_eO$  和  $F_e$  混合物重量的变化，若混合物重量增加，表示反应向氧化反应方向进行，反之，向还原反应方向进行。不改变实验温度，用不同组成的气相（根据第一次实验结果确定气相组成）做同样的试验，如此继续下去，求出试样重量不改变时的气相组成。很明显，最后所用的平衡气相组成即为  $F_eO + CO = F_e + CO_2$ ，反应在此温度下的平衡气相组成，按  $K_p = p_{CO_2}/p_{CO}$  即可算出平衡常数。

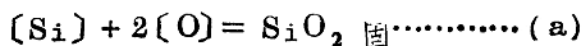
如果是研究反应的平衡常数和温度的关系，也可以在每次试验时，气相组成不变而改变温度。根据试样重量的变化情况，不断变化温度，直至试样重量不变化时为止，此温度即为  $F_eO + CO = F_e + CO_2$  平衡的温度。

利用这方法研究气—固相反应平衡，工作量往往很大，为此可将试料制成条状置于炉中，因炉内各部分温度不同，反应情况就不同冷却后用显微镜观察样品不同部位的相变化，以确定平衡温度。

在应用定组成气流法研究平衡时，一般都是先进行热力学估算，求出不同温度下的平衡气相组成，然后再进行实验。

此法的优点是气相组成已知，同时不要求什么特殊设备。自 1945 年以后被广泛采用，以后又发展用来研究气相—熔体之间的平衡及相平衡等等。现在仍为研究平衡的主要方法。

利用此法可以求熔体组元的活度，在一定温度下对应于一个气相组成熔体组元有一定活度值。进而求出脱氧常数，例如， $1600^\circ C$  用硅脱氧：

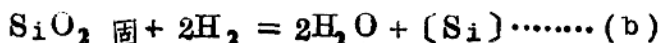




$$K_a = \frac{1}{a_o^2 \cdot a_{Si}} = \frac{1}{f_o^2 C_o^2 \cdot f_{Si} C_{Si}}$$

为了求K, 必须求  $a_o$  及  $a_{Si}$ , 可以分别做下面两个实验:

实验1. 在 1600°C 下研究下反应



$$K_b = \frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2} a_{Si} = \frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2} C_{Si} f_{Si}$$

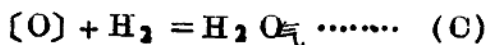
$$\frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2} \text{ 已知}$$

在  $C_{Si}$  的浓度从 0.006% ~ 0.061% 内, 发现  $\frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2} C_{Si} = \text{常数}$

$= 2.83 \times 10^{-4}$ , 也就是说  $f_{Si} = 1$ . 在这个浓度范围内硅在铁中可看做稀溶液, 所以:

$$a_{Si} \doteq C_{Si}$$

实验2, 在 1600 °C 下研究下反应平衡



$$K_c = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} a_o} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} C_o f_o}$$

测定不同  $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$  时的  $C_o$ , 发现氧的浓度至 0.22% 时, 如果铁液

中无  $S_i$  存在。  $C_o$  与  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  乘积为常数，约为 3.95，即

$$K_2 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} C_o} \doteq 3.95$$

说明  $f_o = 1$   $C_o = a_o$

溶液中加入不同量  $S_i$  以后，测定  $C_o$ ，发现

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot C_o} \neq 3.95$$

因此要用活度代替浓度，即

$$K_c = 3.95 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} C_o f_o}$$

求出各不同浓度时的  $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} C_o}$  值，按上式即可求出各浓度时氧的活度系数

$f_o$ 。按  $a_o = f_o C_o$ ，即可求得氧的活度  $a_o$ ，于是可以求出硅脱氧平衡常数  $K_a$ 。硅的脱氧常数为硅脱氧平衡常数的倒数。

所用的实验装置之一示意于图 2。氢气流量用流量计控制，即  $P_{H_2}$  一定，水蒸气分压  $P_{H_2O}$  用恒温水浴控制，后面将详细讨论，此处省略。

应用定组成气流法应当注意的问题：

由于体系内有温度梯度存在，结果使得气体浓度场不均匀，高温区富集着分子量小的气体，较冷的部分富集着分子量大的气体，这种现象叫做热扩散。它会使实验产生很大的误差。

热扩散现象必须设法消除或将实验数据进行修正。以后将叙述。

(3) 循环法 (或叫迴旋法)

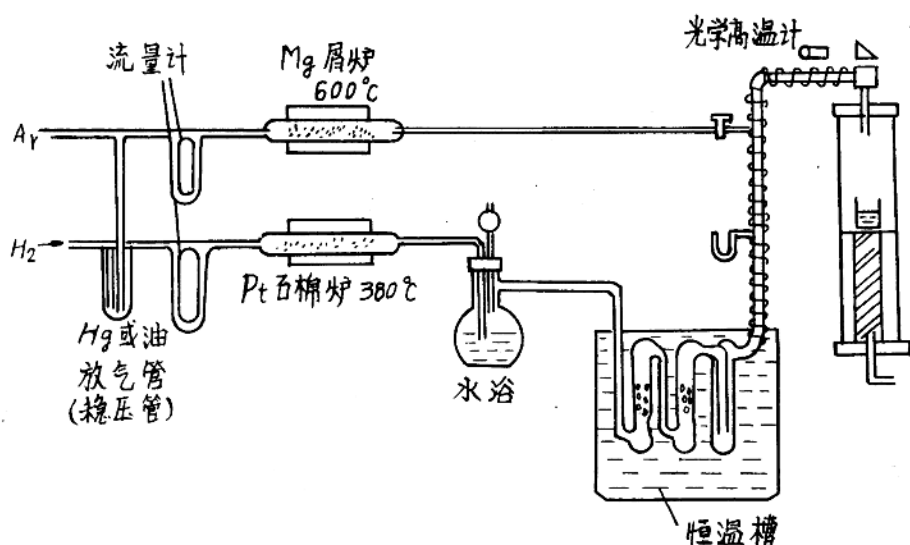
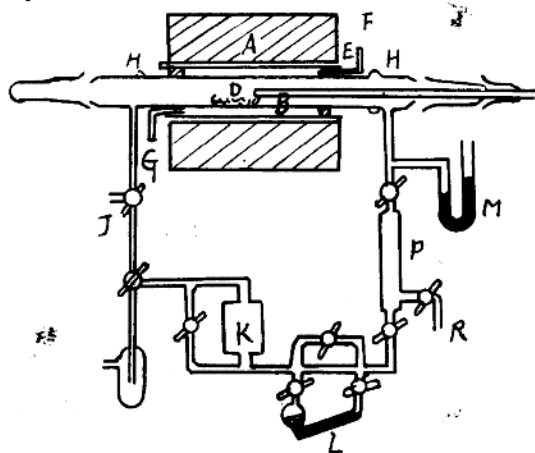


图2.  $[O] + H_2 = H_2O$  气平衡研究装置



A—炉子；B—反应管（再结晶钢玉管）；C—含有氧化物和金属的舟；D—再结晶钢玉热电偶套管；E—氧化铝保护管；F、G—净化气体入口和出口；H—钢玉管和玻璃管的封接处；J—气体入口；K—全玻璃电磁气体循环泵；L—气体流量计；M—汞压力计；P—隔离并收集气体用；R—引向气体分析装置的支管。

图3. 循环法装置示意图

循环法的实质是使气体在密闭的反应体系内循环。气相的循环流动，当速度足够高时，基本上就可以消除因热扩散引起的气相组成的不均匀性。

根据所研究的压力范围和反应物质的性质可选用不同形式的循环泵。

循环法装置示意图如上页。

可通过取样支管取气体样品进行分析，确定平衡是否到达，但这样会引起循环气体量减少，使实验产生误差。比较合适的是采用物理方法进行分析，如电导，固体电解质电池，同位素分析等。当某物理性质不变化时，表明体系平衡。

此法在近几十年内已经成为研究多相反应平衡的常用方法之一，缺点是装置比较复杂，需要有气体循环泵。

## 2. 熔体-熔体反应，熔体-固体反应

将被研究物质置于坩埚中，通过搅拌等加速反应，平衡时取样分析。根据实验结果计算有关热力学数据。

从原理上比较简单，但因高温实验难做。在技术上还有一系列需要注意的问题，详见后面的叙述。

## § 3. 冶金反应平衡研究的有关实验技术

### 1. 炉子和温度

研究平衡反应的炉子要求有较长的加热带和足够长的恒温带和能准确的控制温度。最合适的炉子为电阻加热的管式炉。加热带的长度最少15cm长，要求整个坩埚置于炉子恒温带内。钼丝炉能保证 $1600 \pm 2$  °C的恒温带适合较准确的平衡研究用。如果用感应加热研究渣金平衡，由于渣不能被感应，因此渣的温度低于金属相的温度，必须采取辅助加热的办法，例如采取渣层上部用电阻丝加热或用电弧加热等，但温度场仍不能均匀。

如果研究气相—凝聚相平衡，实验证明，炉内在有气体流动的情况下温度场的分布与无气体流动时温度场的分布明显的不同。由于气流的导热作用，炉子的高温带部分向气体的流动方向移动。例如，如果气体由炉管底部引入，高温带向上移，反之向下移。所以在测定恒温带时必须在有气体流动的情况下测定。气体种类和流速也有影响，应做气体组成流速—恒温带曲线，以便气体成分和流速变化时，适当调整坩埚的位置。

如用感应加热，气体的温度往往比受感应的金属熔体温度低很多，所以需要对熔体上部的气体进行予热，常用的办法是将导气管外面缠上加热线，示意图如右：

如果气体不经过予热，体系只能到达稳定态，而不是该温度下的平衡态。

在使用其它炉子的情况下，气体也应予热，一般在管外予热。

## 2. 建立所需要的化学位

当研究气相和凝聚相之间的化学反应平衡时，气相中元素的化学位可以很容易地由适当的气体混合物来控制。例如，用CO还原金属氧化物的反应：

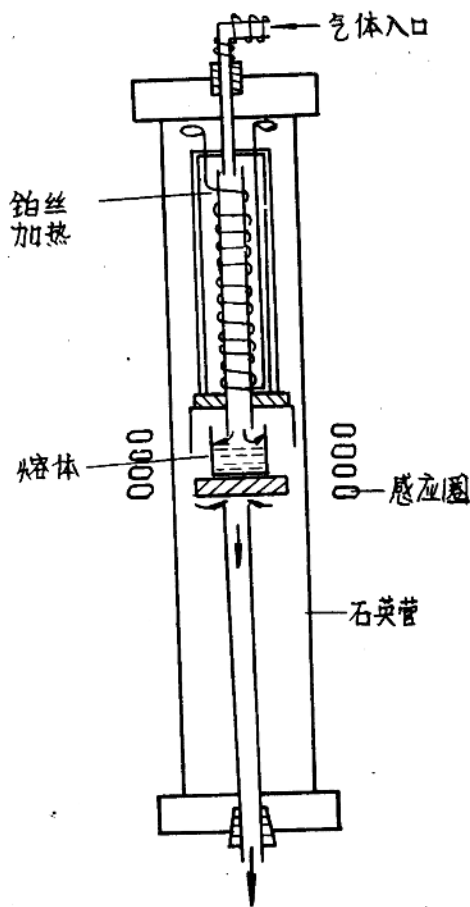
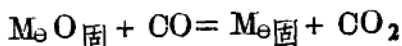


图4. 气体予热方法



气相  $p_{CO_2}/p_{CO}$  控制着反应的氧位。按

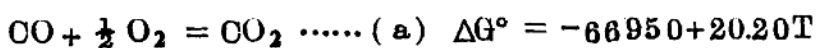
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln p_{CO_2}/p_{CO}$$

$$K_p = p_{CO_2}/p_{CO}$$

如  $p_{CO_2}/p_{CO}$  大于平衡值，则为氧化性气氛，金属被氧化；反之， $p_{CO_2}/p_{CO}$  小于平衡值，则为还原性气氛，金属氧化物被还原。

我们控制一定的  $p_{CO_2}/p_{CO}$  比，即能控制反应的方向。也就是说通过  $p_{CO_2}/p_{CO}$  比控制反应的氧位。

$CO_2 - CO$  气体混合物怎么能控制氧位呢？这是由于在高温下，气相中的  $CO$ ， $CO_2$  与  $O_2$  之间存在着下列平衡：



$$K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$\therefore p_{O_2} = \frac{1}{K_p^2} \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)^2$$

或 
$$\log p_{O_2} = -2 \log K_p + 2 \log \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)$$

反应 (a) 的标准自由能变化和温度的关系，已由分子光谱数据准确地算出。

例如，在  $1000^\circ K$  时  $\Delta G^\circ (a) = -46760$  卡，可以算出此时之  $K_p = 1.66 \times 10^{10}$

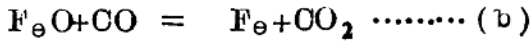
$$\therefore p_{O_2} = \frac{1}{(1.66 \times 10^{10})^2} \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)^2$$

根据实验测定，在  $1000^\circ K$  时与  $F_e$ ， $F_eO$  成平衡的气相组成为

$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = 0.624$ , 代入上式, 则气相中平衡的氧压为  $1.41 \times 10^{-21}$  大气压。

这个氧压即是与  $CO-CO_2$  成平衡的氧压, 又是与  $Fe+FeO$  成平衡的氧压。后者可证明如下:

由实验测得:

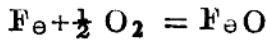


在 1000K 时, 测得此反应之  $K = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = 0.624$

所以  $\Delta G^\circ_{1000K} = -RT \ln K = -4.575 \times 1000 \lg 0.624 = -940$  卡 (a) -

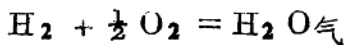
(b) 得  $Fe + \frac{1}{2} O_2 = FeO \dots\dots (c)$   $\Delta G^\circ_{1000K} = -47700$  卡由 (c) 式知道, 当在一定温度下, 氧压大于平衡值时,  $Fe$  就被氧化, 反之  $FeO$  就被还原。所以通过控制混合气体的  $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  比, 即可间接制气相的氧压, 也就是说控制了氧位 (此处所说的氧位是广义的)。

通过以上讨论的关系给我们一个启示, 当氧化物的分解压力很低时, 例如



1000K 时  $p_{O_2} = 1.41 \times 10^{-21}$  这样低的压力无法用压力计法直接测定氧压, 就可以使  $Fe-FeO$  的混合物与能产生一定氧压的气相混合物建立平衡, 间接的求出  $p_{O_2}$ 。

同样道理, 我们也可以用  $H_2-H_2O$  气混合气体来控制氧位。这是因为在高温下  $H_2O$  气要分解



$$K_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

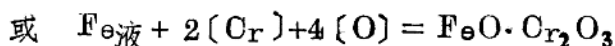
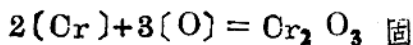
$$p_{O_2} = \frac{1}{K^2} \left( \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2$$

$$\lg p_{O_2} = -2 \lg K_p + 2 \lg \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$$

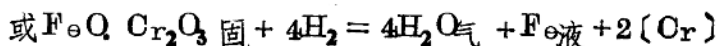
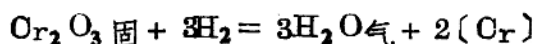
通过以上关系可以算出，当气相中  $p_{H_2O}/p_{H_2}$  比值由1变化到0.0001时，气相中的氧分压由  $3 \times 10^{-12}$  大气压变化到  $3 \times 10^{-20}$  大气压。

$p_{H_2O}/p_{H_2}$  4个数量级的变化，引起氧压8个数量级的变化。 $p_{H_2O}/p_{H_2}$  只要在1到0.0001之间变动，就可以控制气相中的氧压由  $10^{-12}$  到  $10^{-20}$  大气压之间变化。

在很多情况下，用气相中某元素的化学位来确定熔体中某元素的化学位。例如，研究Fe液中的Cr-O平衡关系：



因为熔体中的氧含量与气相中  $p_{H_2O}/p_{H_2}$  有关，两相中氧位相等，所以可借助于研究下两反应的平衡情况：



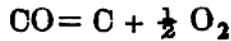
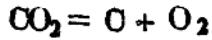
了解上两反应的平衡情况。

类似地，我们可以用  $H_2 - H_2S$  混合气体来控制气相中  $P_{S_2}$  以研究钢液脱硫反应，求硫化物的生成自由能等，用  $H_2 - HCl$  混合气体控制气相中的  $P_{Cl_2}$  以研究氯化反应等等。研究氮化物的问题可以用  $H_2 - NH_3$  做气相，对碳化物可以用  $H_2 - CH_4$  做气相等…余此类推。

不同性质的反应，要求建立不同化学位的气相，能建立适用于高温平



衡研究化学位的气体混合物的种类不是太多，常用的如表1所示。必须注意，很多气体混合物不可避免的能建立两种化学位，例如，CO和CO<sub>2</sub>的气体混合物即能建立一定的氧位，也能建立一定的碳位，因为CO和CO<sub>2</sub>在高温下能分解产生O和C



CO<sub>2</sub>量多，氧位高，CO量多，碳位高。

选择那一种气体混合物，不仅仅决定于所需要的化学位，也决定于气体混合物是否容易制备，控制和分析。例如，在1500℃下相当于石墨活

度为0.01的碳位，即可以用H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> ( $\frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}} \approx \frac{10^{-5}}{1}$ )混合物来达到，也可以用CO-CO<sub>2</sub> ( $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \approx \frac{10^2}{1}$ )混合物来达到。很明显用CO

-CO<sub>2</sub>混合物比H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>混合物好，因为前者容易获得，控制，分析。

为什么研究熔体平衡问题常常通过气相的化学位来控制熔体的化学位呢？概括起来有下述三个方面的原因：

(1) 气体反应的热力学数据是根据气体分子的光谱数据计算得的，比较可靠，不同研究者所得数据接近，所以公认气体的热力学数据准确。

(2). 在冶金反应条件下，气体混合物接近一个大气压，气体分子间影响极小，接近于理想气体，计算简便。

(3). 从实验方法上讲容易实现。因气体混合物较易配制。

表2所列为某些气体的生成自由能和温度的关系式，可供计算时参考。

(表见下页)