

相图计算及其 在耐火材料 中的应用

张垂昌 张少伟 编著

冶金工业出版社

相图计算及其

在耐火材料

中

江苏工业学院图书馆
的应用书章

张垂昌 张少伟 编著

(京)新登字036号

内 容 提 要

本书系运用数学工具研究相图,主要用于相平衡的计算。全书可分为基础和应用两部分,1~5章属基础部分,6~9章属应用部分。基础部分主要介绍应用解析几何法和数学拟合法描述相图,应用数学分析法解析相图,建立起相平衡计算公式的基本原理、方法和步骤;此外,还安排了一定的章节介绍有关相图的基本知识和基本原理,以便读者顺利阅读本书。应用部分主要通过几类耐火材料高温相平衡计算的实例,以加深和巩固对基础知识的掌握和运用。本书可供从事相图研究的专业人员和开设相图课程的大、中专院校师生学习和参考;从实用角度出发,本书对从事耐火材料专业研究、生产和使用的科技人员颇有裨益。

相 图 计 算 及 其 在 耐 火 材 料 中 的 应 用

张垂昌 张少伟 编著

*

冶金工业出版社出版发行
(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)
新华书店总店科技发行所经销
河北省阜城县印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张8.375 字数214千字

1993年12月第一版 1993年12月第一次印刷

印数1~1890册

ISBN 7-5024-1294-8

TQ·57 定价 6.80元

前 言

相图在诸多领域广泛应用的一个重要方面是利用它进行相平衡的计算。利用相图进行相平衡计算的主要方法是图解测量法(或简称为图解法),即使用原始的或经过放大的相图,通过几何作图或几何转换,最后通过量具测量加以计算的方法。此法过程直观,但手续繁琐,在同一条件下,不同人所得结果无法一致,即使同一人所作,其结果也很难重现,加之相图这门学科的理论性较强,故这种方法很难为较多的人掌握,使相图的应用范围受到一定的限制。本书将介绍的是运用数学这门工具对相图进行研究的一种解析法,其基本原理是应用解析几何法和数学拟合法描述相图中的诸项几何要素(如点、线、面、体等),应用数学分析法解析相变化过程,建立起相平衡的计算公式和计算程序。采用数学的方法研究相图,可对实际相图的相平衡计算实现表格化,或辅以计算机储存、计算和取用,使相平衡的计算问题大为简化,从而可克服图解测量法的不足。

本书系作者近几年来在相图解析计算方面所做的工作总结,这项工作得到了冶金工业部科技司和人事教育司的大力支持和资助,曾两次被列入应用理论研究的课题;在工作过程中得到了李广平、饶东生、沈继跃、郭祝崑、任德麟、李楠、吴祖安等许多专家、教授和学者的支持、鼓励和帮助;此外,郭朝阳、田先明、何玉新、郑先华等

同志为本书所做的工作付出了艰苦的劳动,作者在此一并向他们表示衷心的感谢。

由于作者水平所限,书中错误或不当之处在所难免,恳切希望读者斧正。

编者

1993年11月

目 录

前言	I
1 概 论	1
1.1 基本概念	1
1.1.1 系统	1
1.1.2 相	1
1.1.3 组元	2
1.1.4 独立组元	2
1.1.5 自由度	3
1.1.6 平衡状态	4
1.1.7 相平衡	4
1.1.8 相图	4
1.2 相律及相律推导	4
1.2.1 相律	4
1.2.2 相律推导	7
2 单元系统	10
2.1 相图结构及相图分析	10
2.1.1 相律公式	10
2.1.2 相图结构及相图分析	10
2.2 相界的热力学模型	13
2.2.1 克拉珀龙方程	13
2.2.2 固—液（或固—固）相界方程	15
2.2.3 气—液（或气—固）相界方程	17
3 二元系统	20
3.1 相图结构、类型及析晶过程分析	20
3.1.1 相律公式	20
3.1.2 坐标系统	20
3.1.3 相图结构	22
3.1.4 相图类型	23

3.1.5	析晶过程分析	25
3.2	二元相图的相界模型、组成换算及相平衡计算	28
3.2.1	相界的数学拟合表达式	28
3.2.2	相界的热力学函数表达式	28
3.2.3	组成转换	30
3.2.4	杠杆规则	31
3.2.5	相平衡计算	32
4	三元系统	35
4.1	相图结构	35
4.1.1	相律公式	35
4.1.2	组成表示法	35
4.1.3	立体图	36
4.1.4	投影图	38
4.2	相图类型及界线性质判别	40
4.2.1	相图类型	40
4.2.2	界线性质判别	44
4.3	相平衡规则	45
4.3.1	杠杆规则	45
4.3.2	重心规则	46
4.3.3	交叉位置规则	48
4.3.4	共轭位置规则	48
4.4	析晶规则	49
4.4.1	液相组成变化路线	49
4.4.2	三角形化规则	52
4.4.3	析晶过程分析实例	52
4.5	三元相图解析几何	53
4.5.1	浓度三角形三角坐标系与直角坐标系的关系	53
4.5.2	三元相图中两点式直线方程	55
4.5.3	三元相图中两点间距离	55
4.5.4	三元相图中点到直线的距离	57
4.5.5	三元相图的组成转换	59

4.6	三元相图中曲线的数学拟合	61
4.6.1	多项式回归	61
4.6.2	直线回归	64
4.6.3	曲线回归	65
4.6.4	应用实例	67
4.7	初晶区的划分与析晶路线解析	69
4.7.1	相界曲线凸凹的判别	69
4.7.2	初晶区边界判别式	70
4.7.3	析晶路线解析	74
4.8	析晶过程相组成	76
4.8.1	相界温度—组成关系	76
4.8.2	拐点、拐点温度及其计算	77
4.8.3	液、固相组成计算	78
4.9	相平衡计算	81
4.9.1	液相量计算公式的推导	81
4.9.2	固相量计算公式	84
4.9.3	计算实例	84
4.10	二元固态溶液的三元相图的相平衡计算	90
4.10.1	状态图分析	90
4.10.2	组成点在纯组元结晶区内的相平衡计算	94
4.10.3	组成点在固溶体结晶区内的液相量计算	94
5	四元系统	98
5.1	相图结构	98
5.1.1	相律公式	98
5.1.2	组成表示法	98
5.1.3	立体图	99
5.1.4	锥形投影图	100
5.1.5	等组成截面图	103
5.2	相图类型及析晶规则	104
5.2.1	简单共熔型四元系的析晶过程	104
5.2.2	生成化合物的四元系相图	105

5.2.3	四元相图的杠杆规则及重心规则·····	107
5.2.4	四元相图的温度最高点规则·····	108
5.2.5	四元相图的切线规则·····	109
5.2.6	四元相图相边界性质的判别·····	109
5.3	四元相图解析几何·····	112
5.3.1	浓度四面体坐标系与三维直角坐标系的关系·····	112
5.3.2	四元相图中两点式直线方程·····	115
5.3.3	四元相图中两点间距离·····	116
5.3.4	四元相图中平面的三点式方程·····	118
5.3.5	四元相图的组成转换·····	119
5.4	四元相图的界面方程及锥面方程·····	122
5.4.1	四元相图中界面的数学拟合例·····	122
5.4.2	四元相图中锥面及锥面方程·····	124
5.5	四元相图的相区划分·····	127
5.5.1	立体相图中相界曲面的凸凹判别 及初晶空间边界判别式·····	127
5.5.2	锥形投影图的相区边界判别式·····	131
5.6	析晶路线解析·····	134
5.6.1	立体相图的析晶路线解析·····	134
5.6.2	锥形投影图的析晶路线解析·····	137
5.7	析晶各阶段的液相组成与固相组成的计算·····	140
5.7.1	四元相图的相界温度表达式·····	140
5.7.2	拐点、拐点温度及其计算·····	142
5.7.3	液、固相组成计算·····	145
5.8	立体图的相平衡计算·····	148
5.8.1	液相量计算公式的推导·····	148
5.8.2	计算实例·····	151
5.9	锥形投影图的相平衡计算·····	154
5.9.1	液相量计算公式·····	154
5.9.2	固相量计算公式·····	156
5.9.3	计算实例·····	157

5.10	等组成截面图的相平衡计算	164
5.10.1	等组成截面图中四面体坐标与平面直角 坐标的关系	164
5.10.2	锥面及锥体空间	165
5.10.3	相平衡计算	168
5.10.4	计算实例	170
6	粘土砖高温相组成的近似计算	175
6.1	$K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统中粘土砖最大液 相量的近似计算	175
6.1.1	引言	175
6.1.2	$T_{S-A_3S_2} = f(K, A, S)$ 方程的建立	175
6.1.3	$S-A_3S_2$ 共熔线 $A_{S-A_3S_2} = f(K)$ 方程的建立	178
6.1.4	拐点温度和拐点温度下液相量计算公式的推导	179
6.1.5	应用	179
6.2	$K_2O, Na_2O, FeO, Fe_2O_3, CaO, MgO, TiO_2$ $-Al_2O_3-SiO_2$ 各三元系的数学分析	180
6.2.1	引言	180
6.2.2	各杂质氧化物- $Al_2O_3-SiO_2$ 系统中与粘土砖 有关的局部相图	180
6.2.3	各三元系 $A_3S_2-SiO_2$ 共熔线基本数据	180
6.2.4	各三元系 $A_3S_2-SiO_2$ 共熔线基本方程	181
6.3	相平衡计算公式的建立	184
6.3.1	1100~1440℃相平衡计算	184
6.3.2	1440~1590℃相平衡计算	192
6.4	粘土砖最大液相量和高温相组成的近似计算	194
6.4.1	粘土砖的最大液相量	194
6.4.2	粘土砖高温相组成的计算程序	194
6.4.3	计算实例	197
7	$CaO-FeO-SiO_2$ 系硅砖液相量计算	198
7.1	$CaO-FeO-SiO_2$ 系相图及其基本方程的建立	198
7.1.1	$CaO-FeO-SiO_2$ 系相图	198

7.1.2	三元共熔线及二元固、液线的基本方程	199
7.1.3	CaO-FeO-SiO ₂ 系统中的组成转换	200
7.2	液相量计算	203
7.2.1	液相量公式的建立	203
7.2.2	始熔温度 t_0 的确定	204
7.2.3	拐点温度 t_1 的确定	205
7.2.4	液相量计算程序及计算实例	205
8	M-MA-M ₂ S-CMS系镁质耐火材料高温相组成的计算	208
8.1	M-MA-M ₂ S-CMS系的数学特征	208
8.1.1	引言	208
8.1.2	锥形投影图基本方程的建立	209
8.1.3	区域判别	215
8.2	液相量计算公式的推导	217
8.2.1	拐点组成及拐点温度	217
8.2.2	液相量计算通式	219
8.2.3	$\leq t_1$ 液相量关系式	219
8.2.4	$\geq t_1$ 液相量关系式	220
8.3	固相组成计算	228
8.3.1	液相组成	228
8.3.2	固相组成	231
8.4	应用	236
8.4.1	M-MA-M ₂ S-CMS系镁质耐火材料高温相组成计算表	236
8.4.2	应用实例	236
9	MgO-CaO-C ₃ S-C ₄ AF系白云石耐火材料相平衡计算	239
9.1	MgO-CaO-C ₃ S-C ₄ AF系相图及其数学特征	239
9.1.1	引言	239
9.1.2	MgO-CaO-C ₃ S-C ₄ AF系相图	239
9.1.3	锥形投影图的数学特征	241

9.1.4	组成换算	243
9.1.5	区域判别	243
9.2	相平衡计算	246
9.2.1	液相量公式	246
9.2.2	固相量公式	246
9.2.3	液相组成	247
9.2.4	MgO-CaO-C ₃ S-C ₄ AF系白云石耐火材料 高温液相量计算表	249
9.2.5	应用	251
参考文献		253

1 概 论

1.1 基本概念^[1]

1.1.1 系统

系统（或称体系、物系、系）是人们从周围环境中想象地孤立起来的一种物质范围，或一组相互作用着的物质，是我们所选择的研究对象，可以观察它在外界条件变化时所发生的变化。除了系统以外的一切物质都叫做环境。例如：对于玻璃熔炉来说，如果仅仅研究玻璃液时，则玻璃液就是系统，而池壁、火焰空间中的炉气等都算是环境；如果研究玻璃液与炉气之间的平衡，这时玻璃液和炉气就是系统，而除此以外的四周都算是环境。可见，系统与环境是人为确定的，究竟哪个算是系统，哪个算是环境，完全要看我们所选择的研究对象是什么，两者并不是固定不变的。

1.1.2 相

相（符号为 ϕ ）就是系统中具有相同物理性质和化学性质、没有界面隔开的均匀部分的总和，它与物质的数量多少无关，也与物质是否连续无关。不同相之间有分界面，还可以用机械的方法把它们彼此分开。例如一杯水，水的各部分都具有相同的物理性质与化学性质，它是均匀的，因此水就是一个相。不论水的数量多少，也不论水是连续的还是分散的，是盛放在杯里，还是分散成为细微的水滴。但如果我们在水中加入冰块，使水与冰共存，这时水与冰虽然具有相同的化学性质，但物理性质却不一样，水与冰之间有分界面，可以用机械方法把它们分开，因此这系统中的水与冰就是两相。同样道理，有水、冰与水蒸气组成的系统，就有三相了。又如 CaCO_3 煅烧时分解为 CaO 与 CO_2 ，这时系统中就有三相：其中有 CaCO_3 、 CaO 两个固相，有 CO_2 一个气相。

根据相的定义、可以进一步推论如下：对于气体，不管是单一的或是几种气体混合而成的，都只是一相，因为不同气体能够以任何比例互相均匀混合。对于液体，不管是纯粹液体或是真溶液都只是一相，而两种互不相溶的液体并存，则为二相。对于固体，固态溶液是一相。不同物质的固体并存，则有几种物质便有几相。例如，铁粉与炭粉虽然颗粒极细，混合得极其均匀，但仍为二相。同一物质，如以不同晶型并存，则每种晶型也各自成一相。例如，石英以 α -鳞石英与 α -方石英两种晶型并存，这时系统中就有二相。

1.1.3 组元

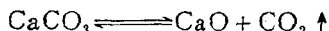
系统中每个可以单独分离出来并能独立存在的化学均匀物质称为组元。例如，对于食盐的水溶液来说， NaCl 与 H_2O 都是组元。而 Na^+ 、 Cl^- 、 H^+ 、 OH^- 等离子却不能算是组元，因为它们都不能作为独立的物质存在。

1.1.4 独立组元

独立组元(符号为C)是指独立可变的组元(或又称为组分)。独立组元与组元二者概念不同，但往往易混淆，因此应特别注意分清。独立组元数是指构成一个平衡系统中所有各相必需的最少组元数。它们的关系如下：

$$\text{独立组元数} = \text{组元数} - \text{化学反应数} \quad (1.1)$$

例如食盐的水溶液，其中 NaCl 与 H_2O 是组元，因此系统的组元数为2。同时 NaCl 与 H_2O 又都是构成这一系统各相的必不可少的组元，否则就不成为食盐的水溶液，因此系统的独立组元数也为2。又例如 CaCO_3 煅烧时，进行了以下反应：



此时系统的组元数为3。但系统的独立组元数却为2，亦即构成这一系统只有两个独立组元就行了。因为三个组元中只有两个组元是可以独立变动的，而第三组元的量完全依赖于前两个组元，能够按照化学平衡关系计算得出，不能算是独立可变的。

由此说明,系统的独立组元数只能等于或小于组元数。系统中每发生一个化学反应,独立组元数就比组元数减少一个。

对于硅酸盐系统来说,通常以每种氧化物作为一个独立组元,如果整个系统过于复杂,也可以再分为几个部分系统,有时不以个别氧化物而以复杂化合物作为部分系统的独立组元。例如,在整个 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 三元系统中,有时以复杂化合物 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 等作为部分系统的独立组元。

1.1.5 自由度

自由度(符号为 F)是表示在一定的范围内,可以任意改变而不致引起旧相消失或新相出现的独立变数。这些变数指的是组成、温度、压力等。独立变数有几个,则自由度数就为几。独立变数与总变数的关系如下:

$$\text{独立变数} = \text{总变数} - \text{非独立变数} \quad (1.2)$$

例如浓度为25g/100g水,温度为40℃的KCl水溶液(图1.1中以C点表示),其自由度应为2。因为在一定范围内,我们可以任意改变溶液的浓度,同时任意改变温度,而仍能保持原有的液相。浓度和温度两者都是独立变数。又如KCl的水溶液与固体

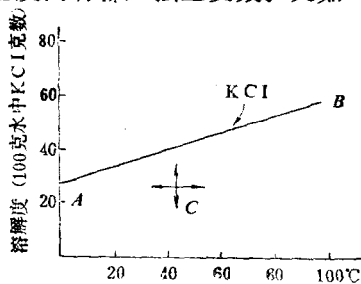


图1.1 溶解度曲线

KCl平衡共存(即饱和溶液,图1.1中以AB线表示),则自由度为1。因为KCl的溶解度(饱和浓度)随着温度的升高而增加,并与温度互相对应,在一定温度下具有一定的溶解度。例如KCl的溶解度在30℃时为36g/100g水,在50℃时为42g/100g水,温度

与饱和浓度两者存在着依赖关系，只有其中之一为独立变数，故自由度为1。

1.1.6 平衡状态

在组成、温度、压力一定的情况下，系统的状态长期保持不变，则这一系统处于平衡状态，也就是说此系统为平衡系统。

对于硅酸盐系统来说，由于一般硅酸盐物质即使在高温熔融时粘度也相当大，反应也相当慢，因此很难达到平衡状态，只有创造极为有利的条件，才有可能达到真正的平衡状态。

1.1.7 相平衡

在多相系统中，如果限于从相变化的观点来考虑系统是否建立平衡，则这种平衡称为相平衡。研究相平衡也就是研究平衡系统中相的数目、物态、性质与各个变数之间的关系。

1.1.8 相图

在研究相平衡规律时，对于简单体系，如单组元体系或理想溶液可以找到比较适用的数学方程或公式来表述之。对于较复杂体系，则很难找到准确的数学公式来表示相变的规律。因此，在实际应用上往往把实验数据绘在坐标图上，得到各种几何图形来表示相变化的规律。从这种几何图形上，可以直观且形象地看出多相平衡体系中各种聚集态和它们所处的条件（温度、压力、组成等）的关系。这种几何图形就叫做相图或状态图。相图是研究相平衡的重要工具。

1.2 相律及相律推导^[1]

1.2.1 相律

相律是以一个非常简单的形式表达平衡系统中可以平衡共存的相数 ϕ 、独立组元数 C 以及可以人为指定的自由度 F （即独立变数）三者之间的关系定律。它的普遍关系式如下：

$$F = C - \phi + n \quad (1.3)$$

式中 n 表示影响系统相平衡的外界因素的总数，包括温度、

压力、电场、磁场等。在一般情况下，外界因素仅为温度与压力，即 $n = 2$ ，故相律公式一般表示为：

$$F = C - \phi + 2 \quad (1.4)$$

由上述公式（式1.3、1.4）看出，自由度数随着系统中独立组元数的增加而增加，又随着系统中相数的增加而减少，但三者之间的关系却永远保持不变。

对于硅酸盐凝聚系统，在高温时蒸汽压也极其微弱，可以不必考虑气相；同时压力的变化对于相平衡的影响也可以忽略不计，实际上压力通常都为101kPa，可以看作为常数，相应地减少一个自由度。所以，对于硅酸盐凝聚系统，相律公式可以改为：

$$F = C - \phi + 1 \quad (1.5)$$

相律是研究相平衡问题时应用最广的一个定律，它是物理学中的普遍定律之一，也是相平衡体系严格遵守的规律之一，因而是研究多元多相体系的基础。它好比是“相图大厦”中的主要支柱。

应该指出，相律只适用于平衡系统，这往往为一般人们所忽略，而导致重大的错误。举例来说，我们在20℃的水中放置一小块冰，这时固然冰水为二相共存，但并不能以相律说明，因为系统并未处于平衡状态，冰水共存只是暂时的现象。时间稍久，冰就溶化为水，最后只剩水这一相了。另外还应指出，不论系统是由无机物质还是有机物质所组成，不论系统内有无化学反应发生，相律同样地适用。

现有的多相系统及其变化是形形色色、错综复杂的，但相律却能够把大量孤立的、表面上看来迥然不同的相变化现象归纳成类，统一在严整的体系之中，这是相律很重要的一点。我们将系统进行分类时，可以按照独立组元数分为单元系统、二元系统、三元系统等等；可以按照相数分为单相系统、二相系统、三相系统等等；也可以按照自由度数分为无变系统、单变系统、双变系统、三变系统等等。这样，就能够使我们分门别类地研究。唯有这样，才有可能使我们更深入地认识系统的内在关系，揭示系统