

27.

FE-142
C5

高等学校教学用书

冶金与材料物理化学

北京科技大学 李文超 主编



A1025911

北京
冶金工业出版社
2001

内 容 提 要

本书内容分为热力学、动力学、电化学三部分。全书重点在加深物理化学概念的基础上,突出基本理论在冶金和材料科学中的应用。为适应学科的发展,强化与计算机学科的交叉,增加了热力学数据库的知识及动力学数据库管理系统等内容。

本书系高等院校冶金类专业本科生教材,也可作为材料、化工等专业本科生的专业基础课教材。书中诸多应用实例可供相关专业研究生和科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金与材料物理化学/李文超主编. —北京:冶金
工业出版社,2001.10
高等学校教学用书
ISBN 7-5024-2803-8

I. 冶... II. 李... III. 冶金工业-物理化学-
高等学校-教材 IV. TF01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 044900 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷39号,邮编100009)
责任编辑 宋良 美术编辑 王耀忠 责任校对 王永欣 责任印制 刘静
北京昌平百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销
2001年10月第1版,2001年10月第1次印刷
787mm×1092mm 1/16; 34.5印张; 837千字; 543页; 1-2500册
45.00元
冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893
冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081
(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

本书是按原冶金工业部制订的“九五”冶金类高等院校教材出版规划编写的,除适用于冶金科学与工程、材料科学与工程等专业本科生教学外,也可供资源、环境、化工类专业教学参考。

本书以物理化学为理论基础,结合冶金与材料科研、生产实践,分析解决实际问题,以期做到理论与实际相结合。因此,本书对相关专业的研究生及科技工作者也有参考价值。

随着科学技术的发展,冶金与材料科学的发展具有新的特点。其一,与新兴学科交叉,诸如与计算机、生物工程、高能物理等交叉,相继出现了材料设计、仿生材料、超临界冶金等等;其二,学科自身的发展,如20世纪70年代后期出现了计算化学、材料化学等等;其三,人类的可持续发展对环境提出了更加苛刻的要求,促使科技工作者努力探索绿色冶金和环境材料。因此冶金与材料科技工作者特别关注用理论指导实践,从而使学科的理论基础得以深入发展。

本书以李文超教授主编的《冶金热力学》、韩其勇教授主编的《冶金过程动力学》以及北京科技大学编印的《冶金电化学》讲义为基础,结合近几年材料化学、材料动力学、材料热力学等课程的教学实践,并考虑到学科发展的现状,对内容进行了调整与增删。全书共分3篇18章:第1篇(第1章~第5章)冶金与材料热力学;第2篇(第6章~第13章)冶金与材料动力学;第3篇(第14章~第18章)冶金与材料电化学。本书在阐述基本理论的同时,侧重于应用,通过实例分析,启迪思路,力求为应用搭桥。为扩展教材的深度与广度,书中附有参考文献;为巩固所学知识,精选了一定量的思考题与习题。全书采用国家自然科学基金委员会审定的科学名词,根据国家标准规范科学术语及物理量的表示方法,并采用法定计量单位。

本书第1篇由李文超、项长祥和邢献然教授执笔;第2篇由张家芸教授执笔;第3篇由李福燊和王新东教授执笔;李文超任主编。

全书完稿后,承蒙东北大学车荫昌教授和北京科技大学乔芝郁教授审阅,并提出许多宝贵意见,在此编者表示衷心的感谢!

虽编者作了较大的努力,限于水平,难免有叙述不清、疏漏或错误之处,敬请读者批评指正。

编 者
2000年12月

目 录

绪论	1
----------	---

第 1 篇 冶金与材料热力学

物理量符号、名称	5
第 1 章 无机热化学数据库简介	7
第 1 节 无机热化学数据库	7
第 2 节 多元多相平衡计算	10
第 3 节 应用实例	12
习题	14
第 2 章 标准吉布斯自由能变化的计算及其在冶金和材料热力学中的应用	15
第 1 节 ΔG° 的计算方法	15
第 2 节 $\Delta_r G^\circ$ 使用中的几个问题	23
第 3 节 吉布斯自由能变化的计算及其在冶金过程及材料科学中的应用	30
习题	48
第 3 章 热力学参数状态图	51
第 1 节 热力学参数状态图类型	51
第 2 节 热力学参数状态图的绘制	70
第 3 节 热力学参数状态图应用实例	73
习题	78
第 4 章 相图	80
第 1 节 二元系相图小结	80
第 2 节 三元系相图	85
第 3 节 相图的若干基本规则及相图正误的判定	92
第 4 节 相图计算	98
第 5 节 由相图提取热力学数据及相图应用实例	111
习题	117
第 5 章 真实溶液	118
第 1 节 活度与活度系数	118
第 2 节 二元系中组元活度的实验测定与计算	137
第 3 节 高温熔体模型及热力学分析	146
第 4 节 活度在冶金工程与材料科学中的应用	158
习题	163

第 2 篇 冶金与材料动力学

物理量符号、名称	167
----------------	-----

第 6 章 扩散及其应用	169
第 1 节 扩散定律、机理及分类	169
第 2 节 扩散在材料烧结过程中的应用	199
习题	203
思考题	204
第 7 章 流体中的传质及相际传质	205
第 1 节 流体流动的基本规律及相似理论	205
第 2 节 流体中的传质及相际传质	217
第 3 节 连铸中间包中流体流动及示踪剂混合的数学物理模拟 ——流体流动及传质理论在冶金中的应用实例	234
习题	239
思考题	240
第 8 章 气/固反应动力学	241
第 1 节 气/固反应动力学模型	241
第 2 节 气/固反应应用实例	254
习题	269
思考题	270
第 9 章 气/液反应动力学	271
第 1 节 气泡行为与气相和液相间的传质	271
第 2 节 气泡与钢液的作用及钢液净化动力学	282
第 3 节 氧气顶吹转炉碳含量控制的数学模型	295
习题	300
思考题	300
第 10 章 液/液相反应动力学	301
第 1 节 双膜理论及其在金属/熔渣反应动力学中的应用	301
第 2 节 界面化学反应为控速环节时速率的计算	309
习题	317
思考题	318
第 11 章 固/液反应动力学	319
第 1 节 金属及合金凝固过程动力学	319
第 2 节 固/液反应动力学应用实例——区域熔炼	326
第 3 节 固/液反应动力学应用实例之二——耐火材料的抗渣侵蚀动力学	329
习题	335
思考题	335
第 12 章 固/固相反应动力学	336
第 1 节 固/固相反应的机理	336
第 2 节 固/固相反应动力学应用实例—— Si_3N_4 超细粉制备过程动力学	352
习题	357
思考题	357

第 13 章 冶金与材料动力学数据库	358
第 1 节 智能化动力学数据库	358
第 2 节 动力学数据库应用实例	369
思考题	372

第 3 篇 冶金与材料电化学

物理量符号、名称	375
第 14 章 电解质溶液	378
第 1 节 离子和溶剂的作用	378
第 2 节 离子的相互作用	385
第 3 节 电导	399
习题	410
第 15 章 固体电解质	411
第 1 节 离子晶体	411
第 2 节 影响离子电导的因素	421
第 3 节 离子晶体电导与环境的关系	432
第 4 节 影响离子晶体导电性能的若干规则	446
第 5 节 固体电解质应用	449
习题	455
第 16 章 电化学热力学基础	457
第 1 节 电化学体系	457
第 2 节 电势-pH 图及其应用	460
习题	467
第 17 章 电极过程动力学	469
第 1 节 双电层理论及其对电化学反应的影响	469
第 2 节 巴特勒-伏尔默方程及应用	475
例题	484
习题	485
第 18 章 电化学在冶金与材料科学中的应用	487
第 1 节 电化学腐蚀与防护	487
第 2 节 电沉积	500
第 3 节 熔盐电化学及应用	503
思考题	510
附 录	511
附录 1(a) 单位转换表	511
附录 1(b) 有用常数表	511
附录 2 一些物质的熔点、熔化焓、沸点、蒸发焓、转变点、转变焓	512
附录 3 氧化物的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G^\ominus$	513
附录 4 氧化物标准吉布斯自由能 $\Delta_r G^\ominus$	516

附录 5	某些反应的标准吉布斯自由能变化 $\Delta_r G^\circ(\text{J}) = A + BT$	518
附录 6	不同元素溶于铁液生成质量 1% 溶液的标准溶解吉布斯自由能 $\Delta_{\text{sol}} G^\circ$	520
附录 7	溶于铁液中 1600℃ 时各元素的 e_i^f	521
附录 8	Cu- <i>i-j</i> 系活度相互作用系数	524
附录 9	某些物质的基本热力学数据	525
附录 10	铁系液态金属液中组元自扩散系数	531
附录 11	非铁二元系金属液中的自扩散系数	534
附录 12	非铁金属液中的扩散系数	535
附录 13	非铁合金液中的组元互扩散系数	536
附录 14	熔渣中组元的扩散系数	537
附录 15	298.15K 时标准电极电势及其温度系数	538
附录 16	298.15K 时 H_2 、 O_2 、 Cl_2 在不同金属上的超电势值	540
参考文献	541

绪 论

冶金物理化学是冶金与材料学科中的一个重要学科分支,是冶金与材料学科的理论基础。其内容包括:冶金热力学、冶金动力学与反应工程学、冶金熔体理论、冶金与固体电化学、材料物理化学、计算冶金物理化学等。随着新兴学科的发展,通过学科的交叉、移植、嫁接、综合等途径,冶金物理化学的内涵将更加丰富。

一、国外冶金物理化学的发展

1925年法拉第协会在英国伦敦召开的炼钢物理化学学术讨论会,标志着冶金物理化学的起步。1932~1934年间,德国冶金物理化学家申克(Shenck)完成了世界上第一部冶金物理化学专著《钢铁冶金物理化学导论》,这标志着冶金物理化学已发展成为一门独立的学科。冶金物理化学按学科发展规律可大致分为三个发展阶段,即开拓期、发展期和深化期。

(1) 开拓期(20世纪20年代至30年代) 虽然全世界在冶金与材料物理化学领域发表的学术论文并不多,只有几千篇,但其中确有十几篇被公认为“划时代的文献”。这些论文对本学科的发展起到了开拓性的作用。美国冶金物理化学家奇普曼(Chipman)首次测定了炼钢炉渣基本三元系 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 组元的活度,为炼钢炉渣中各类反应的计算提供了重要参数。1945年,苏联学者焦姆金和施瓦茨曼(Тёмкин-Шварцман)提出的熔渣完全离子溶液理论模型,不仅揭示了熔渣的本质,而且为低 SiO_2 熔渣体系热力学参数提供了定量计算方法。

(2) 发展期(20世纪40年代至70年代) 1948年法拉第协会在英国伦敦召开了第一届冶金物理化学学术会议,世界各国著名的冶金物理化学家都参加了此次会议,其中包括因对热力学和统计热力学做出了突出贡献而荣获诺贝尔奖的古根海姆(Guggenheim)。从此,冶金热力学进入了蓬勃发展的新阶段。在这一时期,全世界平均每年发表的学术论文上千篇,其中具有代表性的论文有:“埃林汉-理查森(Ellingham-Richardson)图”,它是提取冶金的理论基础;“达肯(Darken)的三元系活度计算”,它是对化学冶金的一大贡献。另外,瓦格纳(Wagner)提出的活度相互作用系数,被广泛用于冶金体系的热力学计算;希尔德布兰德(Hildebrand)提出的正规溶液模型;古根海姆提出的准化学平衡模型等,为溶液理论的发展奠定了理论基础。

(3) 深化期(20世纪70年代以后) 1974年,在联邦德国召开的国际炼钢学术会议上,“固体电解质快速定氧探头的应用”被誉为冶金史上三大发明之一。它开创了用固体电解质浓差电池系统地测量冶金体系热力学参数的新纪元。冶金热力学数据库、专家系统、计算冶金物理化学发展成为独立的学科分支。

二、我国冶金物理化学的发展

中国的冶金工艺起步很早,在世界冶金发展史上留下了光辉的篇章。然而,在中国,从冶金技艺发展为冶金学,却经历了漫长的发展阶段,其成熟过程远远落后于西方一些国家。冶金物理化学在本世纪30年代初已发展成为一门独立的学科,而进入50年代中期才引起我国冶金科技工作者的关注。直到1962年,才由中国科学院在上海召开了第一届全国冶金物理化学年会,并出版了论文集。当时冶金物理化学研究的核心内容是冶金工艺理论,即围

绕着冶金过程中的“四脱”(脱氧、脱碳、脱硫、脱磷)、“二去”(去气、去夹杂)进行应用物理化学理论研究。1964年在湖南长沙召开了第二届全国冶金物理化学年会,内容从黑色冶金拓宽到有色冶金;从以火法冶金为主拓宽到湿法和电化学冶金并重。该届年会曾拟定出版论文集,但由于文化大革命,文稿丢失而落空。直到1979年,才在云南昆明召开了第三届全国冶金物理化学年会。之后,每隔两年召开一次全国性的冶金物理化学年会,至今已召开了十四届。每届年会突出一个中心,如第四届突出了冶金反应工程,第五届强调了相图热力学,第六届的重点是计算冶金物理化学,第七届为稀土应用物理化学,第八届则为材料物理化学等等,且每届都出版了论文集。20世纪80年代初期,国家对应用基础研究的投资相对较多,每年还举办冶金物理化学三级学科的学术会议。诸如:熔盐物理化学、冶金反应工程、冶金工艺理论等学术会议和青年冶金学术会议,并一直坚持至今。其中熔盐物理化学学术会议已发展成为中日双边学术会议;而青年冶金学术会议每年都得到国家自然科学基金委的资助,已成为与国家自然科学基金委冶金学科联合召开的国内大型学术会议,旨在使青年冶金科技工作者脱颖而出。随着学科的发展与调整,冶金物理化学必将以其新的内涵去研究冶金与材料制备工程中的理论和应用理论问题,推动冶金与材料工程学科的发展。

三、我国冶金物理化学发展的现状

近年来,我国冶金物理化学的发展主要体现在:多金属矿综合利用的物理化学,冶金热力学,冶金短流程的理论基础,冶金动力学数据库与计算冶金物理化学,材料物理化学,二次金属资源综合利用物理化学和环境化学等诸方面,都取得了可喜的成绩。

(1) 多金属矿综合利用的物理化学 众所周知,我国金属矿的特点是金属共生,用传统的冶金流程分离金属的难度较大。如果以炼铁为主,则其他元素的回收率仅为5%~10%。这不仅造成了严重的金属资源浪费,还带来了环境污染问题。因此,如何做到合理、有效、可持续性地利用我国的多金属共生矿是摆在我国冶金科技工作者面前的一个重大问题。为此,国家在“六五”、“七五”、“八五”、“九五”的攻关计划中都将其列为重要研究课题之一。国家自然科学基金委也给予了重点资助。目前,含砷多金属矿脱砷;钒钛磁铁矿的分离;稀土元素提取分离;多金属镍矿的分离等问题,在理论研究的基础上已在工业生产中得到应用。但目前流程中存在的金属回收率不高,以及对环境的污染问题仍需深化研究。

近年来,对含铀的硼镁铁矿中有价元素的分离取得了一定进展。该大型共生矿的化学组成为:全铁(TFe)27.0%~32.6%;硼(B_2O_3)6.0%~7.5%;镁(MgO)20.0%~25.06%;铀(U)0.004%~0.01%等。经理论研究,提出了三种工艺流程,即:1)对不含铀的铁矿,磁选铁精矿炼铁,硼镁碳酸化提硼。2)对含铀低于0.004%的铁矿,建议先炼铁,富硼渣钠化提硼。3)对含铀高于0.004%的铁矿,拟采用湿法冶金流程。用碱或石灰烧结,得到碳酸化熟料提硼,残渣用于炼铁。实验室研究表明:铁的回收率达97%;硼的回收率为92.8%;铀的回收率为82.0%。为了提高硼的回收率,采用了晶种和选分结晶理论等。为了有效地分离铁、硼、铀,研究了阻溶剂、氧化剂、添加剂等的选择,提出了蒸发冷却结晶—溶剂萃取的联合工艺提取硼酸等一系列的新方法。

此外,对碳包镶、高硫、高砷等难处理的复杂金矿进行了物理化学研究,提出了水溶液磁悬浮、高压浸取等新途径。对钒钛磁铁矿熔融还原动力学研究,发现了钒和钛的两个独立的析出峰,探讨了冶金短流程中钒钛分离的动力学条件。

(2) 冶金热力学 我国的冶金热力学研究基础较好,有一支力量雄厚的研究队伍。1964年魏寿昆教授出版了世界上第一部活度专著《活度在冶金物理化学中的应用》;同年邹元羲教授首次提出了由化合物的二元相图提取组元活度的计算方法。1973年周国治教授引入了 R 函数,简化了三元系活度的计算方法。随后,周国治教授领导的课题组又发表了一系列的活度计算新方法:诸如: $\Delta_f S_{A_\eta B_\xi}^\circ$; $\Delta_f H_{A_\eta B_\xi}^\circ$; $\Delta_f G_{A_\eta B_\xi}^\circ$; $\Delta_{\text{fus}} G_{A_\eta B_\xi}^\circ$; $\Delta_{\text{fus}} H_{A_\eta B_\xi}^\circ$; $\Delta_{\text{fus}} S_{A_\eta B_\xi}^\circ$ 等方法,并编制了通用的计算程序。1986年从热力学原理出发推导了氧势递增原理,到1991年发展为自由能与组成关系的几何规则。这些成果在热力学参数的可靠性评估、利用已知的热力学数据预报未知的热力学性质、判定体系中化合物的稳定性、分析和计算热力学相图等方面,得到广泛的应用。

众所周知,相图计算有对称和非对称的几何模型,而计算过程中模型的选择需人为地设置,不尽如人意。1996年周国治教授在国际相图计算会议上,报道了通用的几何模型,解决了以往难以克服的问题,使几何模型发展到较完善的阶段。

任何冶金过程都是在多元多相体系中进行的,因此最具实际意义的是建立多元热力学模型。魏寿昆、周国治院士在新几何模型的基础上,由已知二元系的热力学性质对Ni-Cr-Co-Al-Mo五元系进行了计算与分析。

(3) 冶金短流程的理论基础 为了降低能耗,减少污染,充分利用低品位的矿产资源;为了使冶金企业灵巧化;为了促进冶金—材料一体化,冶金短流程是未来冶金工业的发展方向之一。因此,各国冶金科技工作者都在从不同的角度、不同的路径进行研究和探索。中国科学院化工冶金研究所许志宏教授利用计算机模拟,探索了熔融还原不采用二次燃烧,而将多余的气体合成高级汽油,形成冶金—化工一体化综合新流程。

(4) 冶金动力学数据库与计算冶金物理化学 冶金热力学数据库发展已趋成熟。冶金动力学及冶金反应工程学虽发展较快,但还不能实现对冶金过程的控制与优化,更不能满足开发新工艺、新流程的需要。90年代初欧共体与独联体已开始开发与研究以熔体物理性质为主的数据库。1994年中国国家自然科学基金委开始资助智能化冶金动力学数据库的建立,旨在开发一个高智能化的、可视化的冶金动力学及相关的数据库管理系统;建立一个可用于微观反应动力学和宏观动力学中,各种物质的传输性质和物理性质的计算机预测知识系统。智能化动力学数据库的建立,为开发冶金新工艺,控制优化冶金过程,设计冶金反应器提供了基本数据,加速了计算冶金物理化学的发展。

(5) 材料物理化学 1985年,日本出版了《材料设计》专著;20世纪90年代初,人们又提出了“环境材料”等概念,指出了材料学科发展的方向,即材料设计计算机化,材料与环境协调化等。为达此目的,首先需弄清材料制备及合成过程中的化学反应机理,材料与环境作用的化学本质等,而物理化学是其重要的理论基础。目前文献中利用物理化学、量子化学、数学等基础学科的理论,结合计算机统计模式识别、神经网络、遗传算法以及分形等,研究了一系列的氧化物与非氧化物复合材料,诸如:赛隆系列复合材料、功能梯度材料、氮化硼基复合材料等。利用计算机优化了材料的合成与制备工艺,预报了具有高性能的新材料合成的新工艺参数,初步实现了以化学为基础的材料设计。

(6) 二次资源综合利用与环境化学 能源、资源和环境都是人类发展面临的重大问题。二次金属资源的再利用是冶金节能和节省资源的有效途径之一。然而,废钢、渣、烟尘等的再利用,需要解决一系列的物理化学问题,诸如废钢去杂,渣中有价元素的回收,烟尘的固

结、催化等。经过近年来的实验研究与半工业探索,提出了烟尘造块,添加固化剂、氧化物催化剂和助剂,使其催化还原,获得金属化球团;利用固体泡沫渣料吸附废钢中的铜以及气相氧化废钢中的铜,再由气泡吸附脱除;采用热处理-选分结晶或添加晶种等方法,使渣中有价金属氧化物结晶长大,再用物理或化学的方法将其分离,或采用加热,使渣发生相变粉化,气相还原回收有价金属等。此外,在湿法冶金过程中进行了一些具有特色的环境化学研究工作。以三价铬取代了六价铬的电镀,达到了国际先进水平;从有色冶金的废水中脱砷,并提取金属镉、铋等的新方法;还研究了硫化氢碱溶后,电解回收单质硫的方法等等。

四、冶金物理化学今后发展动向

我国的冶金物理化学今后发展的原则是:结合国情,追踪世界前沿,加强创新,为冶金生产的发展奠定理论基础。发展目标是:

- 1) 深化多金属共生矿分离的物理化学研究,为冶金新技术的开发储备知识;
- 2) 加强精细冶金的研究,为实现无污染或低污染冶金提供理论依据;
- 3) 探讨特殊条件下冶金(材料制备)的物理化学规律,为冶金-材料一体化打下理论基础;
- 4) 强化学科的交叉,把经典的物理化学与统计力学、量子化学以及计算机信息科学等结合起来,发展计算冶金与材料物理化学。

今后发展的主要方向应是:

- 1) 贫、杂、难分离金属矿物的综合利用物理化学;
- 2) 采选-冶金-材料一体化新工艺、新流程的应用理论基础;
- 3) 二次金属资源的再利用与冶金环境化学;
- 4) 计算冶金与材料物理化学开发与研究;
- 5) 外场作用下,临界及超临界条件下的物理化学。

综上所述,冶金物理化学的发展指导了冶金和材料制备的实践,而冶金工程和材料科学的发展又提出了一系列新课题。理论和实践互为依存、互相促进、共同发展。

第 1 篇 冶金与材料热力学

物理量符号、名称

a	活度	a_R	拉乌尔活度
a_H	摩尔分数表示的亨利活度	$a_{\%}$	质量分数表示的亨利活度
c	物质的量浓度, mol/L	$c_{p,m}$	摩尔定压热容, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
E	电动势, V	F	法拉第常数, $96500 C \cdot mol^{-1}$
f	亨利活度系数	f_H	摩尔分数表示的亨利活度系数
$f_{\%}$	质量分数表示的亨利活度系数	fe_f	吉布斯自由能函数, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
K°	标准平衡常数	K'	化学反应平衡值
k	亨利常数	k_H	摩尔分数表示的亨利常数
$k_{\%}$	质量分数表示的亨利常数	Q	实际条件下组元的活度比或压力比
R	摩尔气体常数, $8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	T	热力学温度, K
$T_{i,i}^*$	纯组元 i 的熔点, K	p	蒸气压, Pa
p°	标准压力, 100kPa	p_i^*	纯组元 i 的饱和蒸气压, Pa
$x(i), x_i$	组元 i 的摩尔分数	x^0	1% (质量) 浓度对应的摩尔分数浓度
$\Delta_f H^{\circ}$	标准生成焓, $J \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G^{\circ}$	标准生成吉布斯自由能, $J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_f S^{\circ}$	标准生成熵, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$	298K 时标准生成焓, $kJ \cdot mol^{-1}$
S_{298}°	298K 时标准绝对熵, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$\Delta_{fus} H^{\circ}$	标准熔化焓, $kJ \cdot mol^{-1}$
$\Delta_{fus} G^{\circ}$	标准熔化吉布斯自由能, $J \cdot mol^{-1}$	$\Delta_{fus} S^{\circ}$	标准熔化熵, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
$\Delta_{mix} G$	混合吉布斯自由能, $J \cdot mol^{-1}$	$\Delta_{mix} G_m$	摩尔混合吉布斯自由能, $J \cdot mol^{-1}$
$G_{i,m}$	组元 i 偏摩尔吉布斯自由能, $J \cdot mol^{-1}$	$\Delta_{mix} G_{i,m}$	组元 i 偏摩尔混合吉布斯自由能, $J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_{sol} G^{\circ}$	标准溶解吉布斯自由能, $J \cdot mol^{-1}$	$\Delta_r G^{\circ}$	化学反应标准吉布斯自由能变化, $J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_r G$	化学反应吉布斯自由能变化, $J \cdot mol^{-1}$	f_i^j	j 组元对 i 组元亨利活度系数影响
e_i^j	1% 标准态时, j 对 i 的活度相互作用系数	γ_i^j	1% 标准态时, j 对 i 的二阶活度相互作用系数
$\gamma_i^{j,k}$	1% 标准态时, j, k 对 i 的二阶交插活度相互作用系数	γ	拉乌尔活度系数
γ°	稀溶液中溶质的拉乌尔活度系数	ε_i^j	纯物质标准态时, j 对 i 的活度相互作用系数
ρ_i^j	纯物质标准态时, j 对 i 的二阶活度相互作用系数	$\rho_i^{j,k}$	纯物质标准态时, j, k 对 i 的二阶交插活度相互作用系数
$w[i], w(i)$	组元 i 的质量分数	μ	化学势, $J \cdot mol^{-1}$

μ°	标准化学势, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	μ_i^*	纯物质 i 的化学势, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
α	阿法函数	ν_i	物质 i 的计量数
A_r	相对原子质量	M_r	相对分子质量
$E(e)$	低共熔点	F	自由度
$I(\lambda)$	相互作用参数	N	元素种类
M	摩尔质量, kg/mol	P	相数
R	独立反应数; 相图的维数	V	体积; 空位
W	权重因子	Z	配位数

上、下标变量符号与名称

e	标准态	*	纯物质
b	沸点	E	过剩(超额)
f	生成	g	气态
l	液态	s	固态
r	反应	m	摩尔
tr	相变	fus	熔化
vap	蒸发	ter	三元

冶金与材料物理化学,是运用热力学的基本原理与方法,来研究冶金和材料制备过程中所发生的物理变化和化学反应的宏观规律的科学。冶金与材料热力学是它的一个主要学科分支。

冶金与材料热力学是以实验为基础发展起来的一门学科。它的主要任务是:确定冶金与材料合成体系状态变化前后的能量变化关系;确定冶金与材料合成反应进行条件和方向;确定冶金与材料合成体系从一个状态到另一个状态时,过程进行的限度和影响变化大小程度的因素。它主要是研究冶金与材料合成体系中反应的方向的限度,以及影响反应进行的各种因素。其目的在于控制反应向需要的方向进行,从而研究提出冶金与材料制备的新工艺、新流程、新方法和新理论。

第 1 章 无机热化学数据库简介

第 1 节 无机热化学数据库

一、概述

冶金和材料学科是一门古老的学科,它是在大量实践的基础上发展起来的科学。而冶金和材料的发展,大大加速了人类文明进程和社会进步。在冶金和材料工程中,物质的物理和化学性质繁多,工艺参数庞大,数学计算复杂,科技人员不得不采取一些近似方法。如对复杂的工程问题,根据实际条件作一些大胆的简化、假定,略去次要因素;或固定一些参数,用少数几个变量作图运算;或对于一系列的变量,在一定范围内取其平均值等办法。尽管作了上述处理,工作量仍然巨大,计算结果不精确,可信度差,甚至导致与实际相悖的结论。

计算机的飞速发展和应用,使冶金和材料学科也有了质的跃进。计算机辅助研究(CAR, *Computer Aided Research*)、辅助教学(CAT, *Computer Aided Teaching*)和辅助设计(CAD, *Computer Aided Design*)已成为可能,从而对工艺实现了定量控制,并从更深的层次上揭示了反应机理。一般而言,研究人员和工程技术人员将冶金和材料领域的实际问题,用专门化知识经过抽象、概括,得出一个能反映问题实质的数学模型,再编制计算机程序或适当的软件,通过计算机计算得以解决(如图 1-1 所示)。

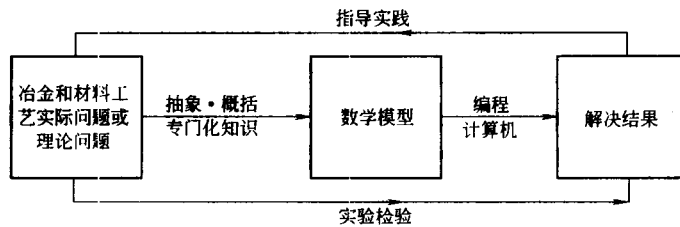


图 1-1 计算机应用示意图

随着数据库技术的出现和应用,冶金和材料学科发展进入新阶段,将浩如烟海的数据和各种工艺参数录入计算机,通过数据库技术进行数据处理,使繁琐复杂的计算变得简单,使新工艺、新流程设计成为可能,并根据材料的结构和性能设计出人类所需要的新材料。

数据库系统(DBS, *Database System*)在 20 世纪 60 年代末进入实用阶段。1969 年 IBM 公司推出数据库产品 IMS,它是基于层次数据的模型;同年,美国数据库系统语言协会的数据库任务组(DBTG)提出一个报告(通常称为 DBTG),奠定了数据库管理系统的规范;70 年代初,科德(E. F. Codd)发表一系列关系数据库的论文,定义了数据库语言的概念,创建了关系演算和关系代数两种语言,提出了规范化理论,奠定了数据库的理论基础。70 年代中期,几个关系型数据库的原型研制成功。其中著名的有 IBM 公司的 SYSTEM R 和加州大学伯克利分校的 INGRES,表明关系系统与层次系统和网状系统有同样的性能。在我们涉及的数据库中大多指关系型数据库,其发展的特点为:

- 1) 关系数据库语言符合国际标准查询语言 SQL(*Standard Query Language*);
- 2) Client/Server(客户/服务器)体系结构;

- 3) 提供用户开发工具和图形用户界面;
- 4) 支持多媒体数据;
- 5) 良好的开放性。

由此可以看出,数据库系统是为有效组织、运用、交流信息而开发的工具,它沿着最能表达信息的属性和信息之间相互关系的方向发展。冶金和材料热化学数据库属科学数据库,其最为关键的部分当属强大的数据库管理系统,不仅能够承担复杂的计算和科学图解功能,而且加上专家系统和人工智能,可进行材料设计和工艺流程的最优化等功能,指导科学研究和生产实践。图 1-2 表明热化学数据库系统的基本构架和流程。

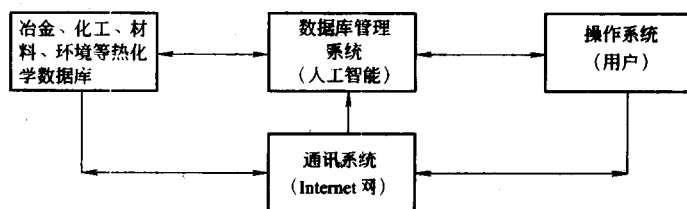


图 1-2 热化学数据库系统示意图

二、无机热化学数据库

无机热化学数据库属科学数据库,数据库系统有两大核心部分。一是数据库的外延大,收录贮存的数据、信息要尽可能全,收集的数据要经过评估,保证数据准确、可信,能够反映该领域和相关学科的本质,或能够解释现象等。另一核心部分是强大的数据库管理系统,利用热力学数据可以计算化学反应、热力学参数状态图、热平衡、多元多相平衡、相图、化合物的稳定性等等,如 Foxpro、Oracle 等都是目前比较受欢迎的多功能数据库管理系统,并且能在 Windows 平台下操作,用户界面友好,开发质量高。

无机热化学数据库的数据主要选自下列文献:

- (1) O.Knacke et al., Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Berlin: Springer-Verlag, 1991;
- (2) ACS and AIP for National Bureau of Standard, JANAF (Journal of Army Navy Air Force) Thermochemical Tables, 3rd edition, USA, 1990;
- (3) I.Barin, Thermodynamic Data of Pure Substances, FRG: VCH, Weinheim, 1989; 2nd ed. Germany: VCH Weinheim, 1993;
- (4) O.Kubaschewski et al., Materials Thermochemistry, New York: 6th edition, Pergamon Press, Oxford, 1993;
- (5) A. T. Dinsdale, SGTE Data for Pure Elements, Calphad, 1991, 15(4): 317;
- (6) R. Hultgren et al., Selected Values of Thermodynamic Properties of the Metals, & Alloys, J. Wiley & Sons Inc., USA, 1963; Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements, Ohio, USA: ASM, Metals Park, 1973; Selected Values of Binary Alloys, Ohio, USA: ASM, Metals Park, 1973;
- (7) L. V. Gurvich et al., Thermodynamic Properties of Individual Substances, 4th edition, 1~5, New York: Hemisphere Publishing Corp., 1990;

(8) J.J. Christensen et al., Hand Book of Heat of Mixing, New York: John Wiley & Sons, 1982;

(9) J. Wisniak et al., Mixing and Excess Thermodynamic Properties—A Literature Source Book, Amsterdam: Elsevier, 1978; Suppl. 1, 1982; Suppl. 2, 1986;

(10) CALPHAD (International Journal, Calculation of Phase Diagram, or Computer Coupling of Phase Diagram and Thermochemistry), ed. by L. Kaufman, Massachusetts, USA: Cambridge, 1977~1999;

(11) J. of Phase Equilibria, The former journal name: Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1980~1990 ed. by J.F. Smith, USA: ASM International, 1991~1999;

(12) T.B. Massaski et al., Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition Vol. (1~3), Ohio: ASM, Metals Park, 1990.

为了满足科学研究和生产的需要,最近佩尔顿(Pelton)和尔瑞克松(Eriksson)等人提出集成热化学数据库系统概念,即 ITD (*Integrated Thermochemical Database*),将现代化的计算机软件与经过严格评估且热力学性质自治的热力学数据以及相关参数数据耦合起来,为科学研究和生产实践提供程序、数据及其相关信息。在 ITD 系统下,用户可以方便进行下述操作(视数据库功能而言):查找和浏览任意温度、任意成分下化合物和溶液的数据,计算蒸汽压,计算复杂气相化学平衡,计算和绘制 E-pH 图,计算化学反应的热力学性质变化,实现热平衡,存放和调用专用数据,热力学性质的优化和评估,相图计算等等(如图 1-3 所示)。

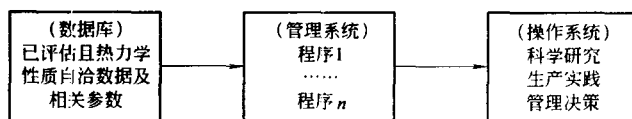


图 1-3 ITD 流程示意图

目前国内加强了集成热化学数据库的研制工作,如中国科学院化工冶金研究所在 20 世纪 80 年代研制的无机热化学数据库,收集了 2010 个无机物的基本热化学数据 35000 个之多,可完成 14 种功能,但研制时间较早,管理系统功能有待提高,用户界面也需改善;北京科技大学正在研制的稀土卤化物热力学数据库系统(REHTDB),收集了 1900 年以后的稀土卤化物热力学数据、文献来源及相图数据,REHTDB 用功能强大的 Forxpro 数据库管理系统,以 Windows 为操作平台,操作方便。但一个内涵丰富、功能齐全、性能良好的数据库系统建成需要一批研究人员长时间的不懈努力。

国外热化学数据库研制较早,美国、英国、加拿大、德国等都开发了自己的热化学集成数据库,有些数据库通过联网,可以在全世界调用,充分发挥出数据库信息共享的优势。但数据库系统与通讯用户之间有一定的法律合同,有的要租用,实现商业运营。国外主要集成热化学数据库列于表 1-1。

表 1-1 国外主要集成热化学数据库

数据库名称	国 家	主要功能和特点	数 据 库
HSC	芬 兰	5 个应用程序,菜单驱动,Windows 平台	只有纯物质数据,4600 多个无机计量化合物(元素、化合物等)

续表 1-1

数据库名称	国家	主要功能和特点	数据库
ChemSage	德国	6个应用程序模块,多元多相平衡和计量化学反应计算、拟合、评估热力学数据、绘制优势区图等	SGTE 纯物质数据库, SGTE 溶液数据库, SGTE 有机纯物质数据库, SGTE 单组元物质数据库等
THERMODATA	法国	4个应用程序,命令驱动,(法语、德语、英语)界面	30000个精选文献(1966年至今),无机化合物热力学数据库,合金相图和热化学数据库,熔盐相图和热化学数据库等
FACT	加拿大	13个应用程序,菜单驱动,用户界面友好,输入格式自由	4000个无机计量化合物数据(5000个相),熔盐体系数据库,炉渣体系数据库,水溶液体系数据库,30000个文献数据
MANLABS	美国	二元和多元相图体系计算功能	二元和多元相图程序, CALPHAD 合金数据库,氧化物数据库,可挂接 Thermo-Calc 软件
THERMO-CALC	瑞典	600多个模块化子程序,其中最重要的 POLY-3 模块可计算各种相平衡和相图	3500个化学计量化合物(SGTE 纯物质数据),200多个二元和多元系溶液和相图数据(SGTE 合金溶液),铁基合金数据库,熔盐数据库,III-V 族半导体数据库等
THERDAS	德国	7个应用程序	3500个化学计量化合物(SGTE 纯物质数据),150多个二元和三元系溶液和相图数据(SGTE 合金溶液),30000个文献数据
MTDATA	英国	10个应用程序,可分四个等级操作,集成化软件包等	3500个化学计量化合物(SGTE 纯物质数据),150多个二元和多元系溶液数据(SGTE 合金溶液)

第2节 多元多相平衡计算

一、赖彻德(Richard)规则和特劳顿(Trouton)规则

在利用热力学数据库计算时,用赖彻德规则和特劳顿规则估算未知数据是非常有用的。对于一些金属元素,赖彻德发现固体金属元素熔化熵大致相等,即单质熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}H^*$ 、熔化熵 $\Delta_{\text{fus}}S^*$ 和熔化温度 T_{fus}^* 有下述关系,称之为赖彻德规则。

$$\frac{\Delta_{\text{fus}}H^*}{T_{\text{fus}}^*} = \Delta_{\text{fus}}S^* \approx R \quad (1-1)$$

类似地,特劳顿发现金属元素的蒸发熵也大致相等,即蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H^*$ 、蒸发熵 $\Delta_{\text{vap}}S^*$ 、蒸发温度 T_b^* 存在下述关系,称为特劳顿规则。

$$\frac{\Delta_{\text{vap}}H^*}{T_b^*} = \Delta_{\text{vap}}S^* \approx 10R \quad (1-2)$$