

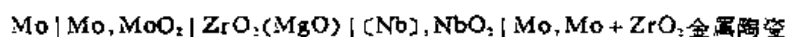
含Nb及Mn的铁液中 Mn对Nb活度系数影响的研究[†]

张圣弼 佟 亭 王济舫 魏寿昆

(北京钢铁学院)

摘 要

在前文^[1]内,作者曾利用固体电解质定氧电池对含Nb铁液中Nb的自身活度相互作用系数 e_{Nb}^{Nb} 进行了研究。本文是铁液中Nb的热力学行为研究的继续,旨在求出其中Mn对Nb活度系数的影响。本文利用前文^[1]同一实验方法及设备,在1853K及1873K两个温度进行实验。和前文不同,渣层不用固态Nb₂O₅,而是用液态Nb₂O₅。热力学分析证明,铁液中的[Nb]可以将Nb₂O₅还原为NbO₂,而在铁液中有足够量[Nb]的条件下,[Mn]将不参加还原Nb₂O₅的反应而无MnO生成。因之,电池组装和前文相同,可写为:

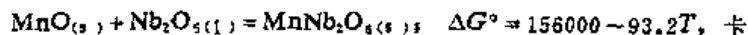
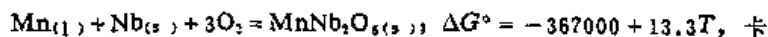


同样地根据下式: $[\text{Nb}] + 2[\text{O}] = \text{NbO}_{2(l)}$

由测得的 a_{O} 可计算 a_{Nb} 。实验证明,当[Nb]>1%时,[Mn]还原Nb₂O₅的反应即可基本上被抑制。对渣层进行X射线结构分析证实Nb₂O₅已基本上在平衡条件下变成NbO₂。根据前文的Fe-Nb二元系的资料,利用同一浓度法及同一活度法计算出 f_{Nb}^{Mn} 。作两个温度的 $\lg f_{Nb}^{Mn}$ 对[%Mn]的直线图,两种方法得出基本上一致的结果:1853K, $e_{Nb}^{Mn} = 0.18$; 1873K, $e_{Nb}^{Mn} = 0.11$ 。其温度关系式可大体上由下式表达:

$$e_{Nb}^{Mn} = \frac{12100}{T} - 6.35$$

当铁液中[%Nb]小于0.5时,[Mn]就能还原Nb₂O₅,所得渣层成分复杂,形成MnO-Nb₂O₅-NbO₂的熔体,而NbO₂及MnNb₂O₆可能以饱和相出现,使渣层成为粘滞的二相体。经数据处理估计出MnNb₂O₆的生成自由能为:

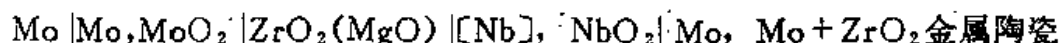


对渣层进行X射线结构分析,发现有MnNb₂O₆, Nb₂O₅, NbO₂及一些FeNb₂O₆存在。今后进行低[Nb]量的Fe-Mn-Nb三元系研究时,最好渣层采用固态NbO₂。

[†] 本文系王济舫在北京钢铁学院1981年所作的硕士论文的部分内容。参加本工作的尚有谭赞麟及胡明甫; 1983年5月25日收到。

从含 Nb 铁水提 Nb, 需要知道 Nb 在铁液中的热力学行为。在前文中^[1], 作者曾对含 Nb 铁液中 Nb 的自身活度相互作用系数 $e_{\text{Nb}}^{\text{Nb}}$ 进行研究。本文是 Nb 在铁液中热力学行为研究工作的继续, 其目的在于求出 Mn 对 Nb 活度系数的影响, 也即求出 Mn 对 Nb 的活度相互作用系数 $e_{\text{Nb}}^{\text{Mn}}$ 。

向井楠宏及田上俊男^[2]利用封闭室法测定 1570℃ 的 $e_{\text{Nb}}^{\text{Nb}}$ 为 0.0073, 由后者计算出的 $e_{\text{Nb}}^{\text{Mn}}$ 则为 0.0093。该方法实际上是采用等活度原理以计算 $f_{\text{Nb}}^{\text{Nb}}$ 。本文利用固体电解质定氧电池进行测定, 所用温度为 1853 K 及 1873 K, 电池组装如下:



实验室装置及实验方法和条件详见前文^[1], 对固体电解质的电子导电所引起的误差进行过校正, 而对它的物理及化学渗透所造成的误差, 根据本实验的条件则忽略不计^[1]。所用高纯 Fe 及金属 Nb 与前文^[1]所述者同。电解 Mn 成分为: C 0.021, P 0.005, S 0.02—0.06, Mn > 99.8%。

和前文^[1]不同之处在于, 本实验所用覆盖在铁液上的渣料不是固态 NbO₂ 而是液态 Nb₂O₅, 但平衡反应仍按反应式



计算。

热力学分析指出 (所用自由能数据及其来源见表 1), 当铁液中的 $[\text{Nb}] > 1\%$ 时, 能将 Nb₂O₅ 还原为 NbO₂:



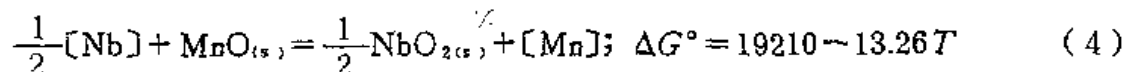
(自由能 ΔG° 的单位为 cal, 下同)。当铁液中的 $[\text{Mn}] > 0.5\%$ 时也可与 Nb₂O₅ 起反应。

表 1 引用热力学数据表
Table 1 Thermodynamic data cited

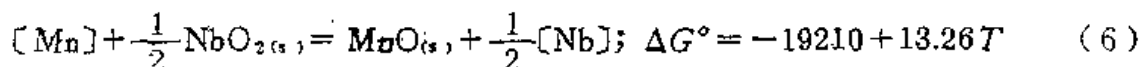
Reaction	ΔG° , cal	Range, °C	Ref. No.
$\text{Mo}_{(s)} + \text{O}_2 = \text{MoO}_{2(s)}$	$-117280 + 28.28T$	1400—1700	3
$\frac{1}{2}\text{O}_2 = [\text{O}]$	$-32750 + 1.86T$	1400—1700	3
$[\text{Nb}] + 2[\text{O}] = \text{NbO}_{2(s)}$	$-89710 + 28.27T$	1400—1700	1
$\text{Nb}_{(s)} + \text{O}_2 = \text{NbO}_{2(s)}$	$-187300 + 39.89T$	25—2150	4,5
$\text{Nb}_{(s)} = [\text{Nb}]$	$-32090 + 7.90T$	1400—1700	1
$2\text{Nb}_{(s)} + 5/2\text{O}_2 = \text{Nb}_2\text{O}_{5(l)}$	$-426380 + 86.35T$	1512—2000	4,5
$2\text{Nb}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{NbO}_{(s)}$	$-198000 + 41.40T$	25—1937	4,5
$\text{Mn}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MnO}_{(s)}$	$-92940 + 18.24T$	25—1244	5,6
$\text{Mn}_{(s)} = \text{Mn}_{(l)}$	$2900 - 1.90T$	1244	5,7
$\text{Mn}_{(l)} = [\text{Mn}]$	$976 - 9.12T$	1400—1700	8



在大量 $[\text{Nb}]$ 存在下, $[\text{Nb}]$ 可将 MnO 还原:



式 (3) 与式 (4) 合并即得式 (2). 所以可以看出, 在大量 $[\text{Nb}]$ 存在下, $[\text{Mn}]$ 可认为也起促进生成 NbO_2 的作用. 此外, NbO_2 是稳定的, 它不可能再被 $[\text{Nb}]$ 或 $[\text{Mn}]$ 还原:



式 (6) 按标准状态计算, 在高于 1449 K 时难以进行. 当其它物质的活度为 1 及 Mn 大量存在 ($a_{\text{Mn}} > 4.5$) 时, 式 (6) 在 1873 K 才能向右进行. 式 (6) 是式 (4) 的逆式. 式 (2) 到式 (6) 的氧化还原反应均按一个氧原子写出, 以便相互可以比较.

这样, 对含 Nb, Mn 的铁液, 在有相当多量 $[\text{Nb}]$ 存在的条件下, 我们可以用式 (1) 研究 $[\text{Mn}]$ 对 $[\text{Nb}]$ 活度系数的影响.

但当 $[\text{Nb}]$ 较少时, 覆盖的 Nb_2O_5 不可能生成较纯的 NbO_2 , 其成分变为复杂, 此点在后面进行讨论.

实验结果及处理

表 2, 3 分别列出 1853 K, 1873 K 下测出的电动势数据及计算出的 a_{O} 及 a_{Nb} . 表

表 2 Fe-Nb-Mn 系 1853 K 时的实验数据
Table 2 Experimental data of Fe-Nb-Mn system at 1853 K

No.	$[\text{Nb}]$ wt-%	$[\text{Mn}]$ wt-%	E V	$p'_{\text{e}} \frac{1}{4} \times 10^4$	a_{O}	a_{Nb}
9	1.16	0.03	0.3194	1.04	0.0070	0.82
10	1.40	0.28	0.3277	1.04	0.0062	1.02
11	1.07	0.37	0.3196	1.04	0.0070	0.82
12	1.60	0.41	0.3350	1.04	0.0057	1.24
13	1.43	0.44	0.3320	1.04	0.0059	1.14
14	1.64	0.67	0.3386	1.04	0.0054	1.37
15	1.54	0.81	0.3370	1.04	0.0055	1.31

表 3 Fe-Nb-Mn 系 1873 K 时的实验数据
Table 3 Experimental data of Fe-Nb-Mn system at 1873 K

No.	$[\text{Nb}]$ wt-%	$[\text{Mn}]$ wt-%	E V	$p'_{\text{e}} \frac{1}{4} \times 10^4$	a_{O}	a_{Nb}
10	1.22	0.15	0.3153	1.30	0.0082	0.77
11	1.18	0.32	0.3143	1.30	0.0083	0.75
12	1.49	0.44	0.3235	1.30	0.0074	0.96
13	1.85	0.70	0.3333	1.30	0.0064	1.25
14	1.74	0.81	0.3320	1.30	0.0066	1.21

内 p' 是固体电解质当离子电导率和电子电导率相等时的氧分压, 用以校正由固体电解质存在的电子导电产生的误差。

Fe-Mn-Nb 系中的 f_{Nb} 有下列关系:

$$f_{Nb} = f_{Nb}^{Nb} \cdot f_{Nb}^{Mn} \cdot f_{Nb}^O$$

由于熔体中 $[O]$ 含量很小, $f_{Nb}^O \approx 1$, 故可简略为:

$$f_{Nb} = f_{Nb}^{Nb} \cdot f_{Nb}^{Mn}$$

所以

$$f_{Nb}^{Mn} = \frac{f_{Nb}}{f_{Nb}^{Nb}}$$

求 f_{Nb}^{Mn} 有两种方法: (1) 同一浓度法; (2) 同一活度法。同一浓度法强调三元系 Fe-Mn-Nb 中的 f_{Nb} 和二元系 Fe-Nb 中的 f_{Nb}^{Nb} 应有同一浓度的 $[\%Nb]$, 因之 f_{Nb}^{Mn} 又等于有同一浓度的 $[\%Nb]$ 的三元系及二元系熔体的各自的活度之比:

$$f_{Nb}^{Mn} = \frac{f_{Nb}}{f_{Nb}^{Nb}} = \frac{a_{Nb(Fe-Mn-Nb)}}{a_{Nb(Fe-Nb)}}$$

利用同一活度法求 f_{Nb}^{Mn} , 由于

$$a_{Nb} = f_{Nb} \cdot [\%Nb]_{Fe-Nb-Mn} = f_{Nb}^{Nb} \cdot [\%Nb]_{Fe-Nb}$$

所以

$$f_{Nb}^{Mn} = \frac{f_{Nb}}{f_{Nb}^{Nb}} = \frac{[\%Nb]_{Fe-Nb}}{[\%Nb]_{Fe-Nb-Mn}}$$

关于二元系 Fe-Nb 的资料, 由前文^[1]图 6 及 7 可分别求出 1853 K 及 1873 K 时一定浓度 $[Nb]$ 的 $\lg f_{Nb}^{Nb}$ 。

为了便于由三元系 Fe-Nb-Mn 中 $[Nb]$ 活度的实验值求出二元系 Fe-Nb 中同一活度的 $[Nb]$ 浓度, 根据前文^[1]的表 2 及 3 的数据绘出 1853 K 及 1873 K 的 a_{Nb} 对 $[Nb]$ 浓度的关系图如图 1。

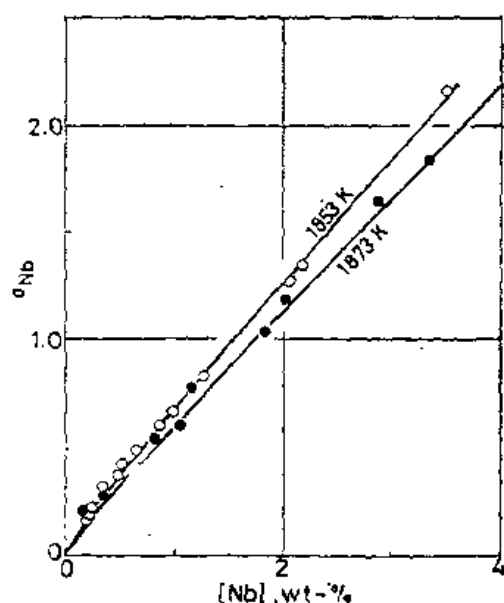


图 1 Fe-Nb 系中 a_{Nb} 对 $[Nb]$ 曲线图

Fig. 1 a_{Nb} vs $[Nb]$ of Fe-Nb melt

表 4、5 分别列出 Fe-Nb-Mn 系在 1853 K 和 1873 K 按同一浓度法及同一活度法计算出的 $\lg f_{Nb}^{Mn}$ 值。

利用最小二乘法求 $\lg f_{Nb}^{Mn}$ 对 $[\%Mn]$ 的直线斜率。当 $[\%Mn] \rightarrow 0$ 时, $f_{Nb}^{Mn} \rightarrow 1$, 因之此直线必须通过原点。此斜率即是 e_{Nb}^{Mn} , 其计算结果如表 6。

可以看出, 用同一浓度法与同一活度法求出的 e_{Nb}^{Mn} 基本上是相同的。理论分析^[9,10]指出, 只有当 Fe-Nb 及 Fe-Nb-Mn 系服从亨利定律也即 f_{Nb}^{Nb} 及 f_{Nb} 均等于 1 时, 两个方法求出的 e_{Nb}^{Mn} 值才相等。本实验二方法所得的 e_{Nb}^{Mn} 基本上相同, 只能是一种巧合。

如选用 e_{Nb}^{Mn} 在 1853 K 时为 0.18; 1873 K 时为 0.11, 则 e_{Nb}^{Mn} 与温度的关系式可粗略地表达为

$$e_{Nb}^{Mn} = \frac{12100}{T} - 6.35$$

表 4 Fe-Nb-Mn系1853K时按同一浓度法及同一活度法计算出的 $\lg f_{Nb}^{Mn}$ 值
Table 4 Calculated value of $\lg f_{Nb}^{Mn}$ of Fe-Nb-Mn system at 1853 K
by methods of same concentration and activity

No.	[%Nb]	[%Mn]	a_{Nb}	Same concentration method			Same activity method	
				$\lg f_{Nb}$	$\lg f_{Nb}^{Nb}$	$\lg f_{Nb}^{Mn}$	$[\%Nb]_{Fe-Nb}$	$\lg f_{Nb}^{Mn}$
9	1.16	0.03	0.82	-0.151	-0.185	0.034	1.24	0.029
10	1.40	0.28	1.02	-0.137	-0.197	0.060	1.60	0.058
11	1.07	0.37	0.82	-0.116	-0.180	0.064	1.24	0.064
12	1.60	0.41	1.24	-0.111	-0.201	0.090	2.00	0.097
13	1.43	0.44	1.14	-0.098	-0.198	0.100	1.80	0.100
14	1.64	0.67	1.37	-0.078	-0.202	0.124	2.20	0.128
15	1.54	0.81	1.31	-0.070	-0.200	0.130	2.10	0.135

表 5 Fe-Nb-Mn系1873K时按同一浓度法及同一活度法计算出的 $\lg f_{Nb}^{Mn}$ 值
Table 5 Calculated value of $\lg f_{Nb}^{Mn}$ of Fe-Nb-Mn system at 1873 K
by methods of same concentration and activity

No.	[%Nb]	[%Mn]	a_{Nb}	Same concentration method			Same activity method	
				$\lg f_{Nb}$	$\lg f_{Nb}^{Nb}$	$\lg f_{Nb}^{Mn}$	$[\%Nb]_{Fe-Nb}$	$\lg f_{Nb}^{Mn}$
10	1.22	0.15	0.77	-0.200	-0.210	0.010	1.30	0.028
11	1.18	0.32	0.75	-0.197	-0.205	0.008	1.26	0.028
12	1.49	0.44	0.96	-0.191	-0.230	0.039	1.68	0.052
13	1.85	0.70	1.25	-0.170	-0.250	0.080	2.24	0.083
14	1.74	0.81	1.21	-0.158	-0.245	0.087	2.18	0.098

表 6 同一浓度法及同一活度法求出的 e_{Nb}^{Mn} 值和直线关系的相关系数 r
Table 6 Value e_{Nb}^{Mn} obtained by methods of same concentration
and activity as well as corresponding value of correlation
coefficient, r , for straight-line relation

Temperature K	Same concentration method		Same activity method	
	e_{Nb}^{Mn}	r	e_{Nb}^{Mn}	r
1853	0.18	0.963	0.19	0.967
1873	0.10	0.961	0.12	0.985

讨 论

实验结果指出, 当 $[\%Nb] < 0.5$ 时, 用式 (1) 处理的 $\lg f_{Nb}^{Mn}$ 数据无论采用同一浓度法或同一活度法, 均属反常, 表现在 $\lg f_{Nb}$ 为正值. 在 $[Nb]$ 量较小时, 渣层不可能是较纯的 NbO_2 , 而是 NbO_2 与 Nb_2O_5 的溶液或混合物. 同时由式 (3) 生成的 MnO 可与 Nb_2O_5 化合为 $MnNb_2O_6$. 因之, 渣层是 $MnO-NbO_2-Nb_2O_5$ 的熔体, 其中 NbO_2 及 $MnNb_2O_6$ 均有可能呈饱和态. 渣层粘而流动性差, 也说明它是液固两相体.

采用前文^[1]的 e_{Nb}^{Fe} 及本研究的 e_{Nb}^{Mn} 数据, 计算低 [Nb] 实验的 a_{Nb} 及 a_{Mn} , 并计算 $a_{Mn} \cdot a_{Nb} \cdot a_O^2$ 值, 其结果见表 7 及表 8。可以看出, 在一定温度下脱氧常数 $K' = a_{Mn} \cdot a_{Nb} \cdot a_O^2$

表 7 1853K 下低 [Nb] 浓度时的数据分析
Table 7 Analysis of low [Nb] concentration data at 1853 K
 $e_{Nb}^{Fe} = -0.21$ $e_{Nb}^{Mn} = 0.18$ $e_{Mn}^{Fe} = 0$ $e_{Mn}^{Nb} = 0.11$

No.	[%Nb]	[%Mn]	a_O	a_{Nb}	a_{Mn}	$a_{Mn} \cdot a_{Nb} \cdot a_O^2$
1	0.19	0.029	0.0152	0.18	0.030	1.20×10^{-14}
2	0.20	0.056	0.0145	0.19	0.059	2.00×10^{-14}
3	0.20	0.089	0.0137	0.19	0.094	2.24×10^{-14}
4	0.21	0.090	0.0133	0.20	0.095	2.10×10^{-14}
5	0.28	0.12	0.0118	0.26	0.13	2.37×10^{-14}
6	0.23	0.14	0.0125	0.22	0.15	2.77×10^{-14}
7	0.32	0.19	0.0112	0.30	0.21	3.73×10^{-14}
8	0.48	0.27	0.0090	0.43	0.30	2.95×10^{-14}

av. 2.42×10^{-14}

表 8 1873K 下低 [Nb] 浓度时的数据分析
Table 8 Analysis of low [Nb] concentration data at 1873 K
 $e_{Nb}^{Fe} = -0.22$ $e_{Nb}^{Mn} = 0.11$ $e_{Mn}^{Fe} = 0$ $e_{Mn}^{Nb} = 0.07$

No.	[%Nb]	[%Mn]	a_O	a_{Nb}	a_{Mn}	$a_{Mn} \cdot a_{Nb} \cdot a_O^2$
1	0.36	0.040	0.0148	0.30	0.042	3.97×10^{-14}
2	0.31	0.048	0.0156	0.27	0.050	5.25×10^{-14}
3	0.33	0.056	0.0139	0.28	0.059	3.34×10^{-14}
4	0.29	0.060	0.0140	0.25	0.063	2.96×10^{-14}
5	0.37	0.070	0.0123	0.31	0.074	2.46×10^{-14}
6	0.37	0.073	0.0126	0.31	0.077	2.96×10^{-14}
7	0.32	0.076	0.0127	0.28	0.080	2.63×10^{-14}
8	0.35	0.12	0.0122	0.30	0.13	3.86×10^{-14}
9	0.43	0.13	0.0104	0.36	0.14	2.30×10^{-14}

av. 3.30×10^{-14}

基本上是一常数, 1853K 时 K' 的平均值为 2.42×10^{-14} , 而 1873K 时 K' 的平均值为 3.30×10^{-14} , 经处理后得下列反应的估计值:

$$[Mn] + 2[Nb] + 6[O] = MnNb_2O_{6(s)}; \quad \lg K = \frac{23400}{T} + 1.0$$
$$\Delta G^\circ = -107000 - 4.57T$$

故由其元素生成的标准生成自由能估计为:

$$Mn_{(l)} + 2Nb_{(s)} + 3O_2 = MnNb_2O_{6(s)}; \quad \Delta G^\circ = -367000 + 13.3T$$

由其氧化物生成的标准生成自由能估计为:

$$MnO_{(s)} + Nb_2O_{5(l)} = MnNb_2O_{6(s)}; \quad \Delta G^\circ = 150000 - 93.2T$$

由于 $MnNb_2O_6$ 的生成, 类似于式 (3) 的反应在高温更易于进行:

$$[Mn] + 2Nb_2O_{5(l)} = 2NbO_{2(s)} + MnNb_2O_{6(s)}; \quad \Delta G^\circ = 111000 - 70.5T$$

对铁液上的渣进行 X 射线结构分析 (表 9) 证明, 当 [%Nb] > 1 时, 和铁液平衡的渣层基本是 Nb_2O_5 (有少量的 Nb_2O_6 及 $MnNb_2O_6$), 而当 [%Nb] < 1 时, 该渣则含

表 9 铁液上渣层的X射线结构分析
Table 9 X-ray diffraction analysis of slag layer over iron melt

Measured				ASTM Standard							
%Nb=1.40		%Nb=0.35		4-0672		25-543		19-864		19-862	
%Mn=0.28		%Mn=0.12		FeNb ₂ O ₆		MnNb ₂ O ₆		Y'-Nb ₂ O ₆		β-Nb ₂ O ₆	
$d, \text{\AA}$	I/I_1	$d, \text{\AA}$	I/I_1	$d, \text{\AA}$	I/I_1	$d, \text{\AA}$	I/I_1	$d, \text{\AA}$	I/I_1	$d, \text{\AA}$	I/I_1
3.675	6	3.74	32	3.74	40	3.68	100	3.65	100	3.75	100
		3.67	26			3.60	35			3.59	80
				3.61	60					3.51	40
3.403	100	3.42	16					3.32	80		
		3.15	23								
		3.04	100					3.08	100		
2.999	15	2.96	34	3.01	40	2.98	100	2.981	100	2.91	30
		2.88	27	2.92	100	2.87	35				
		2.85	25	2.81	40						
		2.58	21	2.55	20	2.54	15			2.54	80
2.585	49	2.52	21	2.50	60	2.50	20	2.503	60	2.498	40
		2.47	24					2.441	40	2.445	40
						2.402	45				
2.406	14	2.23	16	2.17	80	2.220	10	2.220	40	2.422	50
2.227	7	2.13	16					2.198	20	2.253	30
				2.05	80	2.092	10	2.051	20	2.166	20
		1.92	18	1.91	40	1.904	10	1.912	40	2.014	10
		1.87	19	1.87	50			1.885	20	1.932	20
		1.84	18	1.85	40	1.845	25	1.828	40	1.897	20
		1.79	39	1.80	60	1.782	35	1.805	60	1.829	20
		1.76	33	1.74	80	1.745	35	1.724	40	1.766	30
1.763	54	1.76	33	1.70	80			1.703	60	1.740	40
1.704	42			1.57	40					1.722	40
1.532	8	1.57	29			1.539	15	1.540	20	1.581	60
1.523	13	1.53	20							1.529	40
		1.513	27	1.51	80						
		1.47	27			1.492	10	1.492	20		
		1.443	18	1.44	90	1.447	30	1.453	20	1.454	40
1.422	15			1.37	20			1.366	20	1.398	40
1.398	5	1.386	16							1.268	40
1.225	10	1.221	16								
		1.104	16								

有 NbO_2 , Nb_2O_5 , MnNb_2O_6 及一些 FeNb_2O_6 .

为避免复杂反应的发生, 本研究工作最好采用纯 NbO_2 与 Fe-Mn-Nb 熔体进行平衡. 纯 NbO_2 可由化学纯 Nb_2O_5 在 1100°C 恒温 2h 用 H_2 气还原制得.

结 论

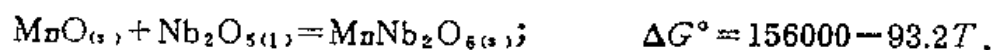
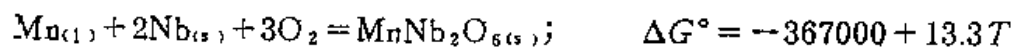
对含 $\text{Nb} > 1\%$ 的含 Mn 铁液, 当采用 Nb_2O_5 为渣料时, 利用固体电解质定氧电池的 $[\text{Nb}] + 2[\text{O}] = \text{NbO}_{2(g)}$ 反应式, 通过 a_{O} 的测定可以研究 Mn 对 Nb 活度系数的影响. 用同一浓度法和同一活度法求出基本上一致的数值:

$$1853\text{ K}, e_{\text{Nb}}^{\text{Mn}} = 0.18; \quad 1873\text{ K}, e_{\text{Nb}}^{\text{Mn}} = 0.11$$

其温度关系式估计为:

$$e_{\text{Nb}}^{\text{Mn}} = \frac{12100}{T} - 6.35$$

当铁液中含 Nb 较少时 ($< 0.5\%$), 渣层是 $\text{NbO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-MnO}$ 的熔体, 可能有饱和的 MnNb_2O_6 及 NbO_2 的固相存在. 经数据加工处理, 估计出 MnNb_2O_6 的标准生成自由能为:



在实验过程中得到冶金工业部钢铁研究总院 14 室及 9 室有关同志以及北京钢铁学院冶金物化教研室有关教师大力协助, 谨致谢意.

参 考 文 献

- 1 魏寿昆, 张圣弼, 佟亨, 谭赞麟, 稀有金属, (CSM), 2 (1983), No 1, 10.
- 2 向井楠宏, 田上俊男, 铁と鋼, 61 (1975), 2328.
- 3 Janke, D.; Fischer, W.A., Arch. Eisenhuettenwes., 46 (1975), 775.
- 4 Chase, M.W.; Curnutt, J.L.; Prophet, H.; McDonald, R.A.; Syverud, A.N., J. Phys. Chem. Ref. Data, 4 (1975), 1.
- 5 Turkdogan, E.T., Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York, 1980, p. 15-17.
- 6 Alcock, C.B.; Zador, S., Electrochim. Acta, 12 (1967), 673.
- 7 Hultgren, R.; Desai, P.D.; Hawkins, D.T.; Gleiser, M.; Kelley, K.K.; Wagman, D.D., Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, ASM, Ohio, 1973, p. 305.
- 8 Sigworth, G.K.; Elliott, J.F., Met. Sci., 8 (1974), 298.
- 9 Turkdogan, E.T., J. Iron Steel Inst., 182 (1956), 66.
- 10 魏寿昆, 活度在冶金物理化学中的应用, 中国工业出版社, 1964, p. 86.

EFFECT OF Mn UPON THE ACTIVITY COEFFICIENT OF Nb IN IRON MELT CONTAINING Nb AND Mn

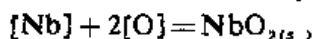
by ZHANG Shengbi; TONG Ting; WANG Jifang; WEI Shoukun
(Beijing University of Iron and Steel Technology)

(Manuscript received 25 May, 1983)

ABSTRACT

In the previous paper⁽¹⁾ written by the present authors, an investigation on the self interaction coefficient of the activity of Nb in molten iron with the solid electrolyte oxygen cell technique was reported. This paper is a continuation of the same research on the study of the thermodynamic behaviour of Nb in iron melt, the effect of Mn upon the activity coefficient of Nb being studied at 1853 K and 1873 K with the same experimental method and equipment. Instead of using solid NbO₂ as the slag layer over the iron melt, liquid Nb₂O₅ was used. Preliminary thermodynamic analysis has shown that [Nb] in the iron melt could reduce Nb₂O₅ into NbO₂, and in the presence of a certain fair amount of [Nb] in the iron melt, [Mn] in the iron melt would not take part in the reduction of Nb₂O₅ and no MnO was formed, so that the cell assembly could be written similarly as in the previous paper as:

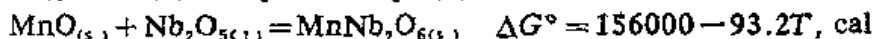
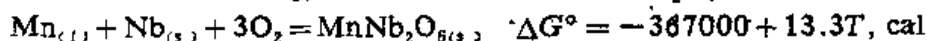
Mo | Mo, MoO₂ || ZrO₂(MgO) || [Nb], NbO₂ | Mo, Mo + ZrO₂ cermet Henceforth, value of a_{Nb} could be calculated from values of a_O by the same reaction as before:



It was shown experimentally that an amount of [Nb] bigger than 1% would suffice to suppress the reduction of [Mn] upon Nb₂O₅ and prevent the formation of MnO. X-ray diffraction analysis of the slag layer confirmed that practically all Nb₂O₅ was converted into NbO₂ by [Nb] under equilibrium conditions. with data from the previous work for the binary Fe-Nb system, values of f_{Nb}^{Mn} for the ternary Fe-Nb-Mn system were calculated on the "same concentration" as well as the "same activity" basis, and these values, after treating $\lg f_{Nb}^{Mn}$ vs [%Mn] at the two different temperatures as a straight-line relation, led to practically identical results for e_{Nb}^{Mn} : 1853 K, $e_{Nb}^{Mn} = 0.18$; 1873K, $e_{Nb}^{Mn} = 0.11$. Its relation with temperature might be roughly represented by:

$$e_{Nb}^{Mn} = \frac{12100}{T} - 6.35$$

When the [%Nb] content in the iron melt was small, say below 0.5%, it was found that [Mn] would react with Nb₂O₅ to form a slag layer of complicated composition of Nb₂O₅-NbO₂-MnO, probably saturated with NbO₂ and MnNb₂O₆, and forming a viscous two-phase melt. Evaluation of the experimental data gave estimated values of the free energy of formation of MnNb₂O₆ as follow:



X-ray diffraction analysis of the complicated slag identified the presence of MnNb₂O₆, Nb₂O₅ and some FeNb₂O₆. It is to be recommended that it would be more preferable to use NbO₂ as the slag layer over the iron melt in case that the Fe-Nb-Mn system of rather small content of [Nb] is to be studied.