

1988年全国冶金物理化学 学术会议论文集

PROCEEDINGS OF THE NATIONAL
SYMPOSIUM ON PHYSICAL CHEMISTRY
OF PROCESS METALLURGY

中国沈阳 1988年

Shenyang, People's Republic of China 1988

中国金属学会冶金过程物理化学学会

- 荣誉理事长 郭基荪 (北京中关村中国科学院冶金所)
- 理 事 长 魏寿昆 (北京100083海淀区学院路30号北京科技大学)
- 荣誉副理事长 谭庆麟 (云南昆明市贵金属研究所)
- 副理事长 邵象华 (北京100081西直门外学院南路76号冶金部钢铁研究总院)
- 副理事长 陈新民 (湖南长沙中南工业大学)
- 副理事长 邹元境 (前中国科学院上海冶金所所长)
- 副理事长 李文超 (北京100083海淀区学院路30号北京科技大学理化系冶金物化教研室)
- 荣誉理事 威斯来 (广州五山中国有色金属总公司广州有色院)
- 理 事 (按姓氏笔划为序)
- 王 国 忱 (北京首钢钢研所)
- 王景唐 (中国科学院沈阳金属所)
- 刘树振 (武汉武钢科技情报所)
- 孙以光 (大连钢厂钢研所)
- 朱元凯 (北京100083海淀区学院路30号北京科技大学化学系)
- 许志宏 (中国科学院冶金所)
- 汪大洲 (山西太原市太钢钢研所)
- 吴崇源 (上海市天津路128号中国企业未来研究会)
- 吴筱锦 (北京中国有色金属总公司矿冶研究总院冶金室)
- 李大径 (安徽马鞍山华东冶金学院)
- 李金洋 (广州五山中国有色金属总公司广州有色院冶金室)
- 李振家 (云南工学院化工冶金及材料研究所)
- 陈永定 (北京100081西直门外学院南路76号冶金部钢铁研究总院)
- 陈永彝 (四川重庆市金属学会)
- 陈念黠 (中国科学院上海冶金所)
- 陈家镛 (北京中关村中国科学院冶金所)
- 陈肇友 (洛阳耐火材料研究所)
- 周忠华 (长沙冶金部长沙矿冶研究院)
- 邵锡钧 (江苏无锡市江南冶金职工干部学校无锡分校)
- 杨祖舜 (沈阳东北工学院119信箱冶金物化教研室)
- 杨缙琴 (广州中山大学化学系)
- 胡 新 (重庆大学冶金系)

胡光沛 (鞍钢钢研所)
 胡瑞富 (上海中宁路165号甲上海冶金技术产品研究开发中心)
 项宏瑞 (山东济南山东冶金研究所)
 张秀玲 (北京西直门里西章胡同九号中国有色金属总公司进出口公司)
 徐匡迪 (上海工业大学)
 钱家骝 (四川攀枝花攀钢钢研院炼铁室)
 唐克峰 (北京100711东四西大街46号冶金部科技司)
 唐定强 (中国科学院长春应化所)
 曹蓉江 (北京100088北京新街口外大街二号有色金属研究总院)
 梁英生 (广州市广州钢厂转炉车间)
 傅崇说 (中南工业大学冶金系)
 彭瑞伍 (中国科学院上海冶金所)
 虞宝煜 (北京100088北京新街口外大街二号有色金属研究总院)
 滕 藤 (中国科技大学)
 冀春霖 (东北工学院有色系)
 李文超 (兼)
 唐仲和 (北京100081西直门外学院南路76号钢铁研究总院)
 彭情强 (北京100083海淀区学院路30号北京科技大学理化系冶金物化教研室)

秘书长
 副秘书长

中国有色金属学会冶金物理化学学术委员会

挂靠单位 中南工业大学
 主任委员 陈新民 中南工业大学
 副主任委员 曹蓉江 北京有色金属研究总院
 陈家骝 中国科学院化工冶金研究所
 委 员 邹元贞 中国科学院上海冶金研究所
 陈念貽 中国科学院上海冶金研究所
 冀春霖 东北工学院
 杨祖磐 东北工学院
 魏寿昆 北京科技大学
 徐采栋 贵州科学院
 李文超 北京科技大学
 刘纯鹏 昆明工学院
 李振家 云南工学院
 傅崇说 中南工业大学
 李以圭 清华大学

张燕刚	郑州轻金属研究所
王景唐	中国科学院沈阳金属研究所
周忠华	冶金部长沙矿冶研究院
虞宝煜	北京有色金属研究总院
唐定强	中国科学院长春应用化学研究所
徐又元	北京矿冶研究总院
李金洋	广州有色金属研究院
陈景	昆明贵金属研究所
陈安民	西北矿冶研究院
刘振亚	株洲冶炼厂
何兆强	上海冶炼厂
陈仕武	沈阳冶炼厂
刘学良	云南锡业公司
薛鉴	株洲硬质合金厂
蒋汉瀛	中南工业大学
蒋汉瀛	中南工业大学
郭炳焜	中南工业大学

学术秘书长

学术秘书

前 言

全国冶金物理化学学术会议1988是由中国金属学会冶金过程物理化学学会及中国有色金属学会冶金物理化学学术委员会联合主办的。它是中国金属学会冶金过程物理化学学会第七届冶金过程物理化学学术会议，也是中国有色金属学会冶金物理化学学术委员会第二届冶金物理化学学术会议。

会议定于1989年第二季度在沈阳召开。

会议论文集收入110篇，其中冶金热力学44篇，冶金动力学18篇，冶金熔体性质9篇，冶金物理化学研究方法9篇及冶金物理化学的应用30篇。在评审及编辑过程中除英文摘要略加润饰及修改外，内容不变，文责自负。

会议委托东北工学院，沈阳冶炼厂，中国科学院金属研究所筹备和主持会务工作，并得到鞍山钢铁公司，锦州铁合金厂，沈阳冶炼厂，宝鸡有色加工厂，葫芦岛锌厂，金属研究所六个单位及东北工学院马慧娟等10个科研组的资助，特向上述各单位及有关同志表示衷心的感谢！

中国金属学会冶金过程物理化学学会

中国有色金属学会冶金物理化学学术委员会

1989年5月

目 录

热 力 学

1. 二元相图热力学分析方法的推广 李文超等 (1)
2. 利用两个组元的活度比计算三元系中各组元的活度 翟玉春等 (8)
3. 由两个组元活度比计算各组元活度的新方法 翟玉春等 (16)
4. 相图与熔化焓的关系 张 帆等 (24)
5. 对包含中间化合物二元系由相图计算活度的新方法 李瑞青等 (31)
6. 新对称几何模型的数学处理及其应用— $\text{NaCl}-\text{BaCl}_2-\text{SrCl}_2$ 三元熔盐
相图的计算 李瑞青等 (40)
7. 包含中间化合物二元相图的热力学分析 李瑞青等 (50)
8. $\text{MoO}_2-\text{MoO}_3$ 系热力学性质的研究 方 正等 (59)
9. 自由焓变量的Smilten's修正及溶解度常数在Smilten's积分中的应用
..... 方 正等 (68)
10. 一氧化碳分压对铁水含Nb、Mn、Si量的影响及其热力学分析
..... 何旭初等 (74)
11. $\text{NdCl}_3-\text{MgCl}_2-\text{LiCl}$ 三元体系液相线的研究 郑朝贵等 (86)
12. $\text{PrCl}_3-\text{BaCl}_2-\text{LiCl}$ 三元体系相图的研究 郑朝贵等 (90)
13. $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ 二元系的研究 乔芝郁等 (96)
14. 三元相图垂直截面的作图方法 翟富江等 (102)
15. $4\text{MnO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 二元系相图的实验研究 韩海鸥等 (108)
16. $\text{MnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 二元系相图实验研究 韩海鸥等 (116)
17. 未考虑近程序的离子溶液模型渣的组元活度 王庆祥 (125)
18. 镍液中镁—氧反应平衡的研究 韩其勇等 (131)
19. 纯铁液中镁的溶解平衡及第三组元影响的研究 张晓东等 (138)
20. 由两组元的活度积计算体系组元的活度 张拥军等 (149)
21. 三元系和多元系的热力学——由两组元的活度积计算体系组元的活度
..... 张拥军等 (159)
22. 有限元体系电位—PH图和优势区图绘制的电算方法研究 林奇生等 (166)
23. 利用 $\text{Na}^+ \cdot \beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质浓差电池测定铝中钠活度 谢 钢等 (174)
24. 稀土元素在铁基溶液中与碳、硫作用的热力学性质及相平衡研究
..... 杜 挺等 (181)
25. $\text{Ni}-\text{Y}-\text{S}$, $\text{Ni}-\text{Ce}-\text{S}$ 和 $\text{Ni}-\text{La}-\text{S}$ 金属溶液的热力学研究
..... 王龙妹等 (189)

26. Fe-C-Sn 熔液中 C 与 Sn 相互作用的研究 王正跃等 (197)
27. 纯铁液中银-氧、银-硫平衡的研究 王健生等 (206)
28. PHDDB 二元相图数据库输入系统 章六一等 (212)
29. CaO-CaF₂-SiO₂ 三元系中两相区边界上的活度 胡建虹等 (217)
30. InP₁-LnP₂ 优势区相图及 E-PH 图的计算机绘制 章六一等 (224)
31. 用固体电解质原电池电动势法研究铜-砷-氧体系中砷对氧活度的影响
..... 刘冠昆等 (230)
32. Mn-MnO 系热力学研究 (Ⅱ) Mn-MnO 系相图 陈启元等 (242)
33. SiO₂-Na₂O 熔体中 Na₂O 的热力学研究 洪道敏等 (248)
34. 四元系和多元系的热力学——由两个组元的偏摩尔量计算其余组元的偏摩
尔量 翟玉春等 (258)
35. 铁液中 [Sr] 与 [C], [Ba] 与 [C] 平衡的研究 乐可襄等 (263)
36. 3Y₂O₃·5Al₂O₃ 化合物标准生成自由能的测定 徐秀光等 (270)
37. 关于硼镁铁矿吸热还原的研究 崔传孟等 (277)
38. 含铜尾矿还原硫化焙烧热力学 毛长松等 (286)
39. Fe-C-Ti 体系的热力学研究 郭远昌等 (295)
40. 熔态 Fe-C-Ti-X (X=Si, Cr, Al, Ni) 体系热力学研究 郭远昌等 (301)
41. 二元中间化合物标准生成自由能的似抛物线规则 陈双林等 (309)
42. 用氧浓差电池测定冰铜转炉吹炼过程熔体的氧位 冀春霖等 (314)
43. Nd₂Fe₁₇ 的标准生成自由能 莫正平等 (323)
44. 电液重溶用无氧渣设计中一些问题的讨论 梁连科等 (330)

动 力 学

45. 银在 NH₄⁺-H₂O₂ 体系中浸出动力学 谭爱国等 (331)
46. 伯胺 N1923 萃取硫氰酸钴 (Ⅱ) 动力学 孙思修等 (338)
47. 伯胺 N1923 萃取 Re (VII) 的动力学 盖会法等 (344)
48. 银在过氧化氢-乙二胺四乙酸二钠溶液中溶解规律的研究 袁祖楠 (351)
49. 在氯化物熔体中铜和铜的阴极合金化 蔡伟文等 (358)
50. 硫化镍的还原动力学 刘中华等 (364)
51. 硫化银氢还原的动力学研究 刘中华等 (371)
52. 二氯化铜浸出率西冈锌矿研究 周大利等 (377)
53. 非晶态金属晶化过程的形核和核长大 卢 柯等 (387)
54. 加压氢还原铁的动力学研究 袁宪生等 (394)
55. 超声振动对盐酸浸出白钨精矿速率的影响 彭少方等 (408)
56. 氰盐溶液中 Cu 置换 Ag 的动力学 张 慧等 (414)
57. 浸出与电积过程中 Sb、Sn 和 As 的行为——脆硫铅锑精矿湿法冶炼
基础研究 赵瑞荣等 (424)

58. 煤气高温脱硫移动床的数学模型及装置的计算机设计.....肖兴国等 (434)
59. 一些添加剂对铝电解氟素阳极反应的催化作用.....温广春等 (442)
60. 黄铁矿的电化学研究.....杨松青等 (450)
61. 硼镁铁矿石还原动力学.....张显鸣等 (458)
62. 新型混合萃取体系的研究—D2 EHPA—H₂RPA*萃取Al³⁺的动
力学研究.....於静芬等 (466)

熔 体 性 质

63. 电渣重熔用无氟渣物理性质研究.....岳桂菊等 (475)
64. 钢液表层中合金元素浓度分布的研究.....杨克努等 (481)
65. Al—Sn合金的表面张力及对石墨的润湿性和附着功的研究.....边茂恕等 (487)
66. 冰晶石—氧化铝熔盐系氧离子迁移数的推测.....肖海明等 (498)
67. 熔盐溶液的量子化学.....陈念貽 (504)
68. 铸造镁合金熔渣表面张力的实验研究.....李建国等 (509)
69. 对粘度位型模型改进.....虎德兴等 (515)
70. SiO₂—FeO—Fe₃O₄—CaO—MgO系炉渣的混料模型.....单维林等 (521)
71. K₂O对CaO—SiO₂熔渣疏容的影响.....黄振奇等 (530)

研 究 方 法

72. 一种高温蒸汽压实验方法及其应用
I. 汞—铈、汞—镨、汞—铈、汞—铈和汞—铈系.....王之昌等 (537)
73. 蒙特卡洛法模拟冰晶石热分解过程.....徐 驰 (542)
74. 铝液—氟化物熔盐界面张力的测定.....李 晶等 (546)
75. 一种自动控制在线测量系统.....魏伟胜等 (554)
76. “DC—1型”电导仪测定离子溶液和熔体电导率的微机应用
..... 孙国会等 (555)
77. 计算熔体表面张力及接触角的计算机程序 (FORTRAN语言)
..... 刘清民等 (561)
78. 高温熔体粘度测定的理论依据.....胡源中 (572)
79. 高速射流流态的组合式步进压力扫描测试系统.....梁 云等 (576)
80. 激光散斑干涉法研究硬质合金的弹性模量.....吴瑞祺等 (577)

应 用

81. AOD法最佳氢氧比的计算.....赵 航 (578)
82. 酸性氧化物体系空气氧化除铁的研究.....张 策等 (584)

83. 电渣重熔用 $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ 系渣的氧渗透率.....魏季和等 (591)
84. 铂催化下铜在盐酸中的放氢反应.....陈 斌等 (600)
85. ZrO_2 在 Na_3AlF_6 熔体中的铝热还原.....张明杰等 (606)
86. 定向反应合成液氮温区超导化合物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$樊占国等 (614)
87. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.5 \pm \delta}$ 超导化合物的氧非化学计量分数 δ 的测量.....刘素兰等 (623)
88. 熔融还原热平衡与化学平衡的数学模型.....吴 铮等 (627)
89. 砷化镓电化学及其在测试中的应用.....彭瑞伍等 (637)
90. 90K超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的研究 (之一).....隋智通等 (644)
91. 90K超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的研究 (之二).....J. S. Swinnac等 (652)
92. 90K超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的研究 (之三).....隋智通等 (657)
93. 非晶态合金的形成及结晶过程.....王景唐 (663)
94. 由 SiO 制备致密化 SiC 的研究.....王魁汉等 (675)
95. 喷石灰基渣剂使铁水同时脱去磷硫的研究.....杨祖磐等 (682)
96. β -钨的亚稳性质.....黄慧民等 (687)
97. 280°C 以上拜耳法溶出加石灰降低碱耗的研究.....戚立宽等 (694)
98. 用6210脱硫剂排钨脱硫的拟议.....仇振琛等 (700)
99. 烧结法赤泥在铝酸钠溶液中的吸附性能.....高 岱等 (707)
100. 高温烧结 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体演化的研究.....罗玉长 (712)
101. 氟盐浸出钨渣的溶液化学模型.....郑昌琼等 (718)
102. 铝电解中氧在石墨电极上放电机理的量子化学研究—生成 CO 的情况.....翟玉春等 (727)
103. $\text{Al}-\text{RE}$ 合金在 $n\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 - \text{NaCl} - \text{MgF}_2 - \text{Re}_2\text{O}_3$ 系熔体中的损失.....吴文远等 (738)
104. 新型萃取体系的研究— H_2RPA^* 及其混合体系 ($\text{D}_2\text{EHPA} + \text{H}_2\text{RPA}$) 对铝的萃取行为研究.....於静芬等 (739)
105. $\text{Y}-\text{SiAlON}$ 玻璃的结晶过程.....赵乃仁 (746)
106. 全川炼铜反射炉产物的矿物学研究.....周贵珍 (758)
107. 氧气转炉烟生的综合利用.....佟树勋等 (759)
108. 新型耐蚀材料—铝钙稀土铝锡合金.....齐恩勤 (760)
109. 钒渣直接合金化的冶金原理.....陈小江 (761)
110. 关于 N_{233} 饱和萃取锆工艺的研究.....李世平 (762)

二元相图热力学分析方法的推广

李文超 折宽伟
(北京钢铁学院)

摘 要

文献〔1〕从化学位的角度导出了二元相图端部正误的判别式

$$\left(\frac{dX_B^s}{dT} - \frac{dX_B^l}{dT} \right)_{X_B \rightarrow 1} = - \frac{\Delta H_{MB}^\circ}{RT_{MB}^2} \quad (1)$$

本文在此基础上进一步推导出退化共晶型和含稳定化合物的二元相图的判别式

对退化共晶二元系当 $X_B \rightarrow X_{BE}$, $T \rightarrow T_E$ 判别式为

$$-\frac{dX_B^l}{dT} = \frac{X_{BE}^l \Delta H_{MA}^\circ}{RT_E^2} \quad (2)$$

式中, T_E 为共晶温度; X_{BE} 为共晶点组成。

对含稳定化合物的二元系, 当 X_B 从化合物 A_mB_n 的左边趋近于纯化合物的成分 y^L :

$T \rightarrow T_{MAmBn}$ 时, 则判别式为

$$\begin{aligned} \frac{dX_{AmBn}^l}{dT} &= \frac{m+n}{y} \frac{dX_B^l}{dT} \\ \frac{dX_B^l}{dT} &= - \frac{y}{m+n} \frac{\Delta H_{MAmBn}^\circ}{RT_{MAmBn}^2} \end{aligned} \quad (3)$$

当 X_B 从化合物 A_mB_n 的右边趋近于纯化合物的组或 y^R , $T \rightarrow T_{MAmBn}$ 时, 则判别式为

$$\begin{aligned} \frac{dX_{AmBn}^l}{dT} &= - \frac{m+n}{X} \frac{dX_B^l}{dT} \\ \frac{dX_B^l}{dT} &= - \frac{X}{m+n} \frac{\Delta H_{MAmBn}^\circ}{RT_{MAmBn}^2} \end{aligned} \quad (4)$$

(3)/(4) 得

$$\frac{\left(\frac{dX_B^l}{dT} \right)_{X_B \rightarrow y^L}}{\left(\frac{dX_B^l}{dT} \right)_{X_B \rightarrow y^R}} = \frac{y}{x} = \frac{n}{m} \quad (5)$$

式中, $x = \frac{m}{m+n}, y = \frac{n}{m+n}$ 。

综上所述, 利用已推导的公式可以对各种类型的二元相图端部的正误进行热力学分析, 以判别其正误。

相图和体系的热力学性质之间有着严格的必然联系。可以通过热力学理论分析来判断相图的正误, 也可以由正确的相图预报一些重要的热力学数据。

文献〔1〕提出了一种判断二元相图端部正误的新方法, 并对共晶型相图进行了检验, 但对无限互溶型、包晶型、退化共晶型、含异分熔点化合物和含稳定化合物的二元相图尚缺少分析检验, 在有关文献中也未见报道。本文对上述体系进行了分析, 从而推广了热力学分析二元相图的方法。

一、公 式 推 导

1.1 对无限互溶的二元相图 固液两相平衡的条件为 $\mu_B^L = \mu_B^S$

于是有
$$-S_B^L dT + \frac{\partial \mu_B^L}{\partial X_B^L} dX_B^L = -S_B^S dT + \frac{\partial \mu_B^S}{\partial X_B^S} dX_B^S$$

因为 $\mu = \mu_0 + RT \ln a$

于是有
$$\frac{\partial \ln a_B^S}{\partial X_B^S} \frac{dX_B^S}{dT} - \frac{\partial \ln a_B^L}{\partial X_B^L} \frac{dX_B^L}{dT} = \frac{S_B^L - S_B^S}{RT}$$

由于 $S_B^S - S_B^L = -(H_B^L - H_B^S)/T$

所以
$$\frac{\partial \ln a_B^S}{\partial X_B^S} \frac{dX_B^S}{dT} - \frac{\partial \ln a_B^L}{\partial X_B^L} \frac{dX_B^L}{dT} = -\frac{H_B^L - H_B^S}{RT^2}$$

又因为 $H^L = X_A^L H_A^L + X_B^L H_B^L, H^S = X_A^S H_A^S + X_B^S H_B^S$

当 $X_B \rightarrow 1$, 即 $X_A \rightarrow 0$ 时, 则 $H^L \rightarrow H_B^L, H^S \rightarrow H_B^S, T \rightarrow T_{MB}$

于是 $H_B^L - H_B^S = H^L - H^S = H_B^L - H_B^S = \Delta H_{MB}$

最后得到:

$$\left. \begin{aligned} \text{对组元B} \quad & \frac{dX_B^S}{dT} - \frac{dX_B^L}{dT} = -\frac{\Delta H_{MB}^S}{RT_{MB}^2} \\ \text{对组元A} \quad & \frac{dX_A^S}{dT} - \frac{dX_A^L}{dT} = -\frac{\Delta H_{MA}^S}{RT_{MA}^2} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

利用(1)式可以从相图上求出纯物质的熔化热, 把实验值与由相图计算值加以比较, 判断二元相图两端的正误。

1.2 对退化共晶型二元相图 在液相线上有 $B(L) = B(S)$

由于析出的是纯固相B, $a_B^S = 1$, 故当 $X_B \rightarrow 1, T \rightarrow T_{MB}$ 时, 有

$$\frac{dX_B^L}{dT} = \frac{\Delta H_{MB}^S}{RT_{MB}^2}$$

当 $X_B \rightarrow T_{BE}$ 时, 则 $T \rightarrow T_E$, 对于退化共晶型二元相图可认为 $X_{BE} \rightarrow e$ 。

$$H_A^L \approx H_A^S, H^L \approx H_A^S, H_A^S \approx H_A^L, H^S \approx H_A^S$$

所以

$$H_A^L = X_A^L H_A^L + X_B^L H_B^L, H_A^S = X_A^S H_A^S + X_B^S H_B^S, H_B^L - H_B^S = H_A^L - H_A^S = \Delta H_{MA}$$

最后得到

$$\frac{dX_B^L}{dT} = \frac{X_B^L \Delta H_{MA}^S}{RT_E^2} \quad (2)$$

式中, X_{BE} 为共晶点组成, T_E 为共晶温度。

利用 (2) 式可以判断退化共晶点附近液相线的走向是否合理。

1.3 对含稳定化合物的二元相图

图 1 可视为两个共晶二元系 (见图 1)。

在 $T_{MAmBn}T_{E1}$ 线上析出 $AmBn$ 的反应为 $mA(L) + nB(L) = AmBn(S)$

若反应开始时, 液相组成为 $n_A + n_B$,

$n_{AmBn} = 0$, 反应终点 $n'_A = n_A -$

$m n_{AmBn}, n'_B = 0, n'_{AmBn} = n_{AmBn}$ 。

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B},$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B},$$

$$X_{A'} = \frac{n_A - m n_{AmBn}}{n_A - (m-1)n_{AmBn}},$$

$$\text{所以 } X_{AmBn} = \frac{n_B}{n_A - (m-1)n_B},$$

$$\frac{X_{AmBn}}{X_B} = 1 / (n - (m+n-1)X_B)$$

上式对 X 微分, 对 T 求导, 取极限 (当 $X_{AmBn} \rightarrow 1, X_B \rightarrow y^L, T \rightarrow T_{MAmBn}$) 得到

$$\frac{dX_{AmBn}}{dT} = \frac{m+n}{y} \frac{dX_B}{dT}$$

或写为

$$\frac{dX_B}{dT} = \frac{y}{m+n} \frac{\Delta H_{MAmBn}^S}{RT_{MAmBn}^2} \quad (3a)$$

$$\text{式中, } y = \frac{n}{m+n}$$

同理在 $T_{MAmBn}T_{E2}$ 线上可以导出

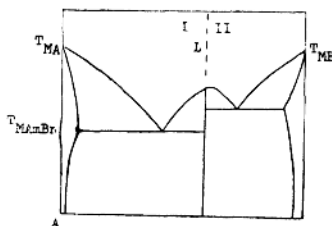


图 1 含稳定化合物的二元相图

$$\frac{dX_{A m B n}}{dT} = -\frac{m+n}{X} \cdot \frac{dX_B}{dT} \quad (4)$$

或写为

$$\frac{dX_B}{dT} = -\frac{X}{m+n} \cdot \frac{\Delta H_{MA m B n}^0}{RT_{MA m B n}^2} \quad (4a)$$

式中, $X = \frac{m}{m+n}$ 。

由式(3a)、(4a)可以得到

$$\frac{\left(\frac{dX_B^L}{dT}\right)_{X_B \rightarrow yL}}{\left(\frac{dX_B^L}{dT}\right)_{X_B \rightarrow yR}} = \frac{y}{X} = \frac{n}{m} \quad (5)$$

(5)式亦可作为含稳定化合物二元系的判别式。

二、用上述公式对一些相图进行判别

在任意二元相图中, 当*i*物质的摩尔分数 $X_i \rightarrow 1$ 时, 分别做液相线与固相线的切线, 利用显微测长仪测量並求出其斜率, 代入相应的公式求出*i*物质的熔化热 ΔH_{Mi}^0 , 再利用文献(2)给出的误差计算公式求出熔化热的误差 $\delta \Delta H_{Mi}^0$ 。然后同实验测定的该物质的熔化热比较, 看数值是否一致来判断相图正误。

在已发表的相图中, 有相当多一部分是用重量百分数表示浓度的, 为此推导了用摩尔分数和重量百分数表示相图中切线斜率的关系, 简化了计算过程。

设*a*, *b*分别为组元A、B的重量百分数; n_A , n_B 为A、B的摩尔数; X_A , X_B 则为A、B的摩尔分数; M_A , M_B 分别为A、B的分子量, 则有 $a+b=100$; $X_A+X_B=1$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A+n_B} = \frac{bM_A}{bM_A + (100-b)M_B}$$

上式对浓度微分, 对*T*求导, 得到

$$\frac{dX_B}{dT} = \frac{M_A + (M_B - M_A)X_B}{100M_B - (M_B - M_A)b} \cdot \frac{db}{dT} \quad (6)$$

当 $X_B \rightarrow 1$, 则 $b \rightarrow 100$, 上式可写为

$$\frac{dX_B}{dT} = \frac{M_B}{100M_A} \cdot \frac{db}{dT} \quad (6a)$$

同理可求出对B组元的斜率表达式。

利用(6a)式结合(1)~(4)式可以方便地判断以重量百分比表示的二元相图的正误。

下面利用导出的公式对一些相图部分区域的正误进行判别。

2.1 无限互溶型 NaNO_3 - KNO_3 相图^[3] (见图2)。由图2测得: $\xi = 0.5183$,

$T_{\text{MKNO}_3} = 608\text{K}$; $\eta_{\text{KNO}_3}^\infty = 0.08877$;

$\eta_{\text{KNO}_3}^L = 0.3747$ 。

式中, ξ 为相图中单位长度横坐标与纵坐标取值之比。代入相应公式, 求出:

$\Delta H_{\text{MKNO}_3}^{\text{计算}} = 10.443 \pm 1.523 \text{ kJ/mole}$

而实验值为:

$\Delta H_{\text{MKNO}_3}^{\text{实验}} = 9.23 \text{ kJ/mole}$ [4]

同理对 NaNO_3 端测得: $T_{\text{MNaNO}_3} = 581\text{K}$;

$\eta_{\text{NaNO}_3}^s = 0.1613$; $\eta_{\text{NaNO}_3}^L = 0.7503$ 。

图2 NaNO_3 - KNO_3 相图

代入相应的公式求出: $\Delta H_{\text{MNaNO}_3}^{\text{计算}} = 13.912 \pm 1.640 \text{ kJ/mole}$, 而实验值为:

$\Delta H_{\text{MNaNO}_3}^{\text{实验}} = 14.602 \text{ kJ/mole}$ [4]。

由上述比较得知, 该相图两端结构合理。

2.2 退化共晶型 Bi-Cu 相图, 见图3 [6]

由相图测得: $\xi = 0.001$; $T_{\text{MCu}} = 1357.6\text{K}$; $\eta_{\text{Cu}}^L = 0.0008306$, 代入相应的公式求出:

$\Delta H_{\text{MCu}}^{\text{计算}} = 12.728 \pm 1.301 \text{ kJ/mol}$; 实验值为: $\Delta H_{\text{MCu}}^{\text{实验}} = 13.054 \pm 0.837 \text{ kJ/mole}$ [6]。

由此可见, 铜端结构合理。

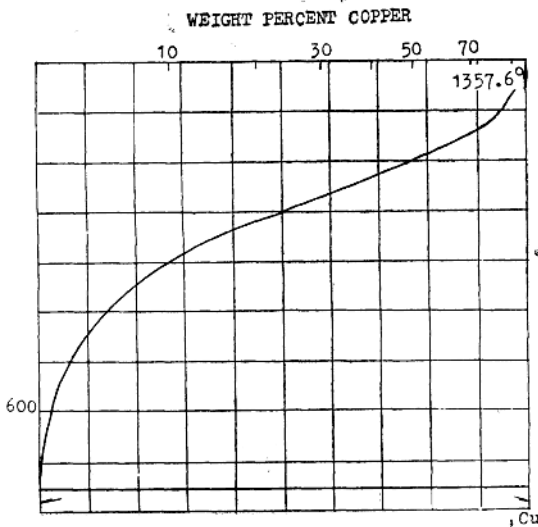
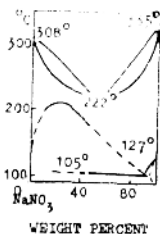


图3 Bi-Cu 相图

同理对Bi端, 测得: $T_{MBi} = 544.5K$, $T_E = 543K$
代入公式

$$\ln X_i = -\frac{\Delta H_{Mi}^*}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{Mi}} \right)$$

求出 $X_{CuE}^L = 0.006704$, 而 $\eta_{CuE}^L = 0.00002938$

代入(2)式求得: $\Delta H_{MBi}^{\text{计算}} = 10.704 kJ/mole$ 。与实验值比较 $\Delta H_{MBi}^{\text{实验}} = 10.878 \pm 0.209 kJ/mole$, 看出Bi端结构亦合理。亦可在相图XBE处做切线, 利用A组元的熔化热计算斜率, 若斜率接近于零, 则相图结构合理。

2.3 含稳定化合物的Mg-Sn相图, 见图4(5)

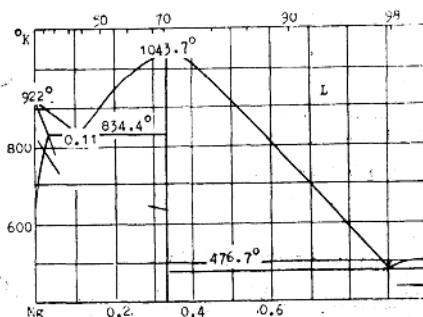


图4 Mg-Sn相图

由相图测得: $x = 0.001$, $T_{MMg_2Sn} = 1043.7K$,

$\eta_{Mg_2Sn, y^R}^L = 0.001925$, $\eta_{Mg_2Sn, y^R}^L = -0.003461$,

代入相应公式, 求得:

$$\Delta H_{MMg_2Sn, y^R}^{\text{计算}} = 52.287 \pm 6.084 kJ/mole;$$

$\Delta H_{MMg_2Sn, y^L}^{\text{计算}} = 47.011 \pm 7.832 kJ/mole$, 而实验值 $\Delta H_{Mg_2Sn}^{\text{实验}} = 48.116 \pm 0.418 kJ/mole$ (7)。由此可见, Mg_2Sn 两侧液相线的走向合理。

三、结 论

3.1 本文用多种相图验证了所导出的基本公式(1)的正确性和普遍性; 它不仅适用于固液相变, 也适用于任一等温可逆相变。

3.2 导出了公式(2), 并用它判断了部分退化共晶型相图的正误。

3.3 导出了公式(3)、(4), 并用它们判断了部分含稳定化合物相图的正误。

3.4 对以重量百分比表示的相图, 为了简化计算, 导出了求针率的公式 (6)。

参 考 文 献

- (1) 李文超、周国治, 稀有金属, 4 (1985), 2, 44.
 (2) 周国治, 李文超, 稀有金属, 2 (1986), 2, 1。
 (3) Чухрон Ф. В., Мнскраабл, Изд., "ХАГКА" МОСКВА (1974), 1, 239
 (4) Barin I., Thermodynamical Properties of Inorganic Substances, Berlin, Springer (1973), 381
 (5) Hultgren R., Selected Values of the Thermodynamics Properties of Binary Alloys, ASM, USA (1973), 407.
 (6) Hultgren R., Selected Values of the Thermodynamics Properties of Elements, ASM, USA, (1973), 154.
 (7) Kubaschewski O., Metallurgical Thermochemistry, Oxford, Pergamon, 5 ThEd (1979), 327.

EXTENSION OF THERMODYNAMIC ANALYSES ON BINARY PHASE DIAGRAMS

Li Wenchao, Zhe Kuanwei (Beijing University of Iron and Steel Technology)

Abstract

A new discriminant for the Validity of the extremities of liquidus in a binary phase diagram with a degenerate eutectic or a compound was derived as an extension of the authors' previous work.

For the phase diagram with a degenerate eutectic when a $X_B \rightarrow X_{BE}$ and $T \rightarrow T_E$, the new discriminant takes the form

$$\frac{dX_B^L}{dT} = X_{BE}^L \Delta H_{MA}^0 / RT_E^2 \quad (11)$$

here ΔH_{MA}^0 is the heat of melting of component A, X_B^L the mole fraction of B in liquid, X_{BE} is the mole fraction of component B of the eutectic composition, T_E is the eutectic temperature.

For a phase diagram with a compound $AmBn$, the derived discriminant has the form as

$$\left| \frac{\left(\frac{dX_B^L}{dT} \right)_{X_B \rightarrow y^L}}{\left(\frac{dX_B^L}{dT} \right)_{X_B \rightarrow y^R}} \right| = \frac{y}{X} = \frac{n}{m} \quad (4)$$

here $X = \frac{m}{m+n}$, $y = \frac{n}{m+n}$.

利用两个组元的活度比计算 三元系中各组元的活度

翟玉春 张拥军 傅崇说
(中南工业大学)

摘 要

本文给出一种计算三元系中各组元的活度和过剩自由能的新方法。在三元系中,如果两个组元的活度比为已知,则可由其计算体系中各组元的活度和过剩自由能。该方法已推广到三元系以上的多元系。

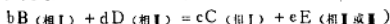
一、引 言

两个组元的活度比可用化学平衡法、质谱法和电动势法等方法测定。有时比测单一组元的活度容易。因此,用测得的活度比计算体系中各组元的活度及其他热力学性质具有重要意义。

对于三元系,由活度比计算活度已做过一些工作〔1-7〕,但大多比较麻烦。本文给出一种由已知的两组元活度比计算三元系中各组元活度的新方法,并将其推广到三元系以上的多元系。该方法仅需一组积分和一组微分步骤,相比之下是简明的。

二、方 法

三元系A-B-C中,B、C两个组元的活度比可用下面的反应加以研究



其平衡常数为

$$K = \frac{a_C^c a_E^e}{a_B^b a_D^d} \quad (1)$$

所以

$$\frac{a_C^c}{a_B^b} = K \frac{a_D^d}{a_E^e} \quad (2)$$

式中 a 表示活度, b 、 c 、 d 、 e 是化学反应方程式的系数。

若 K 为已知, a_D 和 a_E 或 $\frac{a_D^d}{a_E^e}$ 可由实验测得,则由(2)式可求得 $\frac{a_C^c}{a_B^b}$ 。