

Fe 液中 Ba-O, Ba-S, Ba-P 平衡的研究*

王建生 韩其勇 魏寿昆 宋 波

(北京科技大学)

摘 要 应用 Ba 蒸气平衡法, 在密封 Mo 反应室内, 用自制的 TiN 和 BaS 坩埚, 进行了纯 Fe 液中 Ba-O, Ba-S, Ba-P 平衡的研究. 得到反应:

$\text{BaO}_{(s)} = [\text{Ba}] + [\text{O}]$ 的标准自由能 $\Delta G_{\text{wt}\rightarrow\%}^{\circ} = 188500 + 38.3T \text{ J/mol}$, $e_{\text{O}}^{\text{Ba}} = 624 - 1.25 \times 10^6 / T$

$\text{BaS}_{(s)} = [\text{Ba}] + [\text{S}]$ 的标准自由能 $\Delta G_{\text{wt}\rightarrow\%}^{\circ} = 469100 - 111T \text{ J/mol}$, $e_{\text{S}}^{\text{Ba}} = 826 - 1.64 \times 10^6 / T$

1873K 下, 反应 $\text{Ba}_3\text{P}_2 = 3[\text{Ba}] + 2[\text{P}]$ 的 $K_{\text{Ba}_3\text{P}_2} = 7.76 \times 10^{-18}$, $e_{\text{Ba}}^{\text{P}} = -0.95$, $\Delta G_{\text{wt}\rightarrow\%}^{\circ} = 613200 \text{ J/mol}$.

关键词 Ba, O, S, P, Fe 液, 热力学参数

钢中加入 Ba, 金属 Ba 不但是强脱氧剂和脱硫剂, 还能有效地控制夹杂物的形状、尺寸及分布, 改善浇铸和铸造的工艺性能, 提高钢材质量^[1-4]. 金属 Ba 的沸点较高^[5,6], 使其在钢液终处理合金应用上具有一定的优越性. 由于缺乏 Ba 在铁液中的热力学数据, 在钢液终处理过程中含 Ba 合金的物理化学行为还不大清楚. 本文应用 Ba 蒸气平衡法, 测定了铁液中 Ba-O, Ba-S 及 Ba-P 反应的热力学参数.

1 实验方法

实验用炉子为双恒温带钼丝炉. 炉子下部为高温区, 温度恒定在 1873K. 上部 Ba 液温度可在 1473—1673K 范围调节. 钼反应室密封, 盖上有一测温孔可准确测定 Ba 液温度.

炉子结构及实验方法同文献〔7〕. Ba-S 平衡试验是在 BaS 坩埚, Ba-O 及 Ba-P 平衡试验是在 TiN 坩埚中进行的. Ba-O, Ba-P 平衡的 Fe 液中均分别放置有平衡反应产物相的 BaO 及 Ba_3P_2 , 以保证达到平衡状态. Ba-P 平衡所用的 Ba_3P_2 是将金属 Ba 与红磷在真空系统中 1580℃ 合成的. Ba 含量采用高频感应等离子光谱-光电法分析.

2 实验结果

2.1 纯铁液中 Ba-O, Ba-S 反应平衡常数及活度相互作用系数

图 1 为 1873K 铁液中 [%Ba] 与 [%S] 随时间的变化. 可以看出, 气液反应 3h 后反应即达到平衡, 但数据波动较大. 5h 后, 波动较小. 平衡时间定为 5h.

* 国家自然科学基金资助项目

1992 年 6 月 8 日收到初稿; 1992 年 9 月 20 日收到修改稿.

本文通讯联系人: 韩其勇, 教授, 北京(100083)北京科技大学理化系

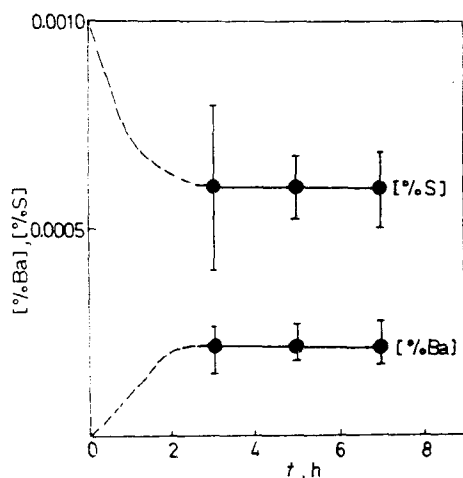
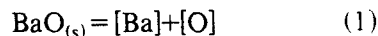


图 1 Fe液中[%Ba]与[%S]随时间的变化

Fig.1 Time dependence of [%Ba] and [%S] in molten Fe

不同温度铁液中 Ba-O, Ba-S 反应平衡数据分别列于表 1、2 中. 表 2 中最后一竖行为铁料脱氧所用的脱氧剂.

Ba-O 平衡反应可表示为



由于 $a_{\text{BaO}} = 1$, 得到

$$\lg K_{\text{BaO}} = \lg [\% \text{Ba}] [\% \text{O}] + e_{\text{Ba}}^{\text{Ba}} [\% \text{Ba}] + e_{\text{Ba}}^{\text{O}} [\% \text{O}] + e_{\text{Ba}}^{\text{S}} [\% \text{S}] + e_{\text{O}}^{\text{Ba}} [\% \text{Ba}] + e_{\text{O}}^{\text{S}} [\% \text{S}]$$

由于 $e_{\text{Ba}}^{\text{Ba}} [\% \text{Ba}]$, $e_{\text{O}}^{\text{O}} [\% \text{O}]$, $e_{\text{O}}^{\text{S}} [\% \text{S}]$ 项的数值相对较小, 可忽略. 代入 $e_{\text{Ba}}^{\text{O}} = e_{\text{O}}^{\text{Ba}}$.

$M_{\text{Ba}} / M_{\text{O}}$, 整理上式得

$$-\lg [\% \text{Ba}] [\% \text{O}] - e_{\text{Ba}}^{\text{S}} [\% \text{S}] = -\lg K_{\text{BaO}} + e_{\text{O}}^{\text{Ba}} ([\% \text{Ba}] + 8.58 [\% \text{O}]) \quad (2)$$

用类似方法处理 Ba-S 反应



$$\text{得 } -\lg [\% \text{Ba}] [\% \text{S}] - e_{\text{Ba}}^{\text{O}} [\% \text{O}] = -\lg K_{\text{BaS}} + e_{\text{S}}^{\text{Ba}} ([\% \text{Ba}] + 4.29 [\% \text{S}]) \quad (4)$$

由于不知 e_{Ba}^{S} , e_{Ba}^{O} 数值, 无法单独回归(2)和(4)式. 故采用如下方法处理试验数据:

假设 $e_{\text{Ba}}^{\text{S}} = 0$, 回归(2)式, 求得 e_{O}^{Ba} . 将 $e_{\text{Ba}}^{\text{O}} = 8.58 e_{\text{O}}^{\text{Ba}}$ 代入(4)式, 回归得到 e_{S}^{Ba} . 再将 $e_{\text{Ba}}^{\text{S}} = 4.29 e_{\text{S}}^{\text{Ba}}$ 代入(2)式重新计算. 如此迭代回归试验数据, 计算结果见表 3.

由表 3 数据, 可得反应(1)、(3)式的平衡常数及活度相互作用系数与温度关系为

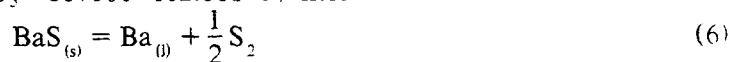
$$\lg K_{\text{BaO}} = -2.00 - 9849 / T \quad e_{\text{O}}^{\text{Ba}} = 624 - 1.25 \times 10^6 / T \quad \Delta G_1^{\circ} = 188500 + 38.3 T \text{ J/mol}$$

$$\lg K_{\text{BaS}} = 5.80 - 24516 / T \quad e_{\text{S}}^{\text{Ba}} = 826 - 1.64 \times 10^6 / T \quad \Delta G_3^{\circ} = 469100 - 111 T \text{ J/mol}$$

由文献〔8〕, 可得反应



$$\Delta G_5^{\circ} = 557180 - 102.68 T \text{ J/mol.}$$



$$\Delta G_6^{\circ} = 543920 - 123.43 T \text{ J/mol.}$$

由文献〔9〕得反应:



$$\Delta G_7^{\circ} = -117150 - 2.89 T \text{ J/mol.}$$



$$\Delta G_8^{\circ} = -135060 + 23.43 T \text{ J/mol.}$$

由(1)、(5)、(7)式可得反应:



$$\Delta G_9^{\circ} = -251530 + 143.87 T \text{ J/mol.}$$

$$\ln \gamma^{\circ} = \Delta G_9^{\circ} / RT - \ln N^0 = 22.81 - 30270 / T. 1873\text{K 时}, \gamma^{\circ} = 772.$$

表 1 Fe 液中 Ba-O 反应平衡数据

Table 1 Experimental results of Ba-O equilibrium in molten Fe

T, (°C)	No.	%Ba	%O	%S
1550	6040102	0.00121	0.00300	0.00100
	6040103	0.00122	0.00275	0.00100
	6100701	0.00017	0.00244	0.00028
	6112103	0.00024	0.00085	0.00100
	7030402	0.00028	0.00213	0.00045
	7030504	0.00029	0.00107	0.00040
	7032402	0.00048	0.00137	0.00020
	7032502	0.00032	0.00029	0.00020
	7052501	0.00016	0.00061	0.00030
	7060206	0.00073	0.00045	0.00200
	7060307	0.00016	0.00034	0.00030
	7060903	0.00039	0.00011	0.00020
	7071201	0.00018	0.00016	0.00100
	7071609	0.00066	0.00072	0.00160
	7072702	0.00015	0.00120	0.00110
	7072703	0.00008	0.00039	0.00060
	7072705	0.00007	0.00054	0.00030
1600	11-11	0.00070	0.00310	0.00150
	6092502-1	0.00030	0.00044	0.00200
	6092601	0.00022	0.00065	0.00200
	6101401	0.00047	0.00085	0.00200
	6101506	0.00052	0.00155	0.00200
	6112201	0.00040	0.00349	0.00100
	6112202	0.00046	0.00014	0.00100
	6112203	0.00019	0.00100	0.00200
	7012402	0.00046	0.00152	0.00200
	7030502	0.00071	0.00411	0.00155
	7060102	0.00040	0.00212	0.00300
	7071915	0.00022	0.00025	0.00060
	7071916	0.00042	0.00022	0.00110
1650	6042929	0.00014	0.00188	0.00280
	6101501	0.00033	0.00058	0.00200
	6101502	0.00034	0.00055	0.00200
	6101503	0.00033	0.00261	0.00300
	6120102	0.00033	0.00038	0.00100
	7012302	0.00014	0.00097	0.00100
	7030501	0.00021	0.00296	0.00330
	7030502	0.00012	0.00411	0.00045
	7032501	0.00032	0.00029	0.00020
	7060101	0.00062	0.00342	0.00300
	7060207	0.00044	0.00059	0.00200
	7060309	0.00016	0.00051	0.00030
	7060902	0.00058	0.00051	0.00030
	7071201	0.00020	0.00074	0.00120
	7071503	0.00019	0.00532	0.00160
	7071707	0.00045	0.00278	0.00300

表 2 Fe 液中 Ba-S 反应平衡数据

Table 2 Experimental results of Ba-S equilibrium in molten Fe

T, (°C)	No.	%Ba	%S	%O	Predeoxidizer
1550	6092504	0.00011	0.00200	0.00043	Ba
	7030503	0.00024	0.00020	0.00107	
	7032504	0.00068	0.00050	0.00105	
	7051101	0.00032	0.00500	0.00051	
	7071203	0.00010	0.00050	0.00053	
	7071507	0.00010	0.00260	0.00073	
	6043019	0.00015	0.00300	0.00060	Mg
	7051102	0.00030	0.00400	0.00049	
	7060306	0.00017	0.00020	0.00046	
	7071508	0.00009	0.00080	0.00074	
	7071705	0.00056	0.00480	0.00134	
1600	6042802	0.00106	0.00036	0.00109	Ba
	6042902	0.00086	0.00624	0.00179	
	6043008	0.00080	0.00239	0.00167	
	6043020	0.00011	0.00400	0.00071	
	6101507	0.00015	0.00200	0.00033	
	6120101	0.00037	0.00500	0.00088	
	7060203	0.00025	0.00044	0.00060	
	7071704	0.00008	0.00190	0.00050	
	6040101	0.00175	0.00100	0.00340	Mg
	6042930	0.00059	0.00590	0.00093	
	6043002	0.00093	0.00173	0.00224	
	6101504	0.00110	0.00800	0.00186	
	7060204	0.00036	0.00039	0.00200	
	7071603	0.00022	0.00060	0.00080	
1650	6101508	0.00015	0.00200	0.00021	Ba
	7060111	0.00047	0.00030	0.00047	
	7060208	0.00027	0.00030	0.00064	
	7060301	0.00017	0.00800	0.00091	
	7060302	0.00014	0.00700	0.00095	
	7071204	0.00021	0.00100	0.00028	
	7071505	0.00033	0.00920	0.00044	
	7071506	0.00005	0.00430	0.00058	
	7071509	0.00024	0.00370	0.00077	Mg
	7051001	0.00019	0.00700	0.00075	
	7051102-1	0.00030	0.00080	0.00049	
	7060201	0.00045	0.00500	0.00048	
	7060205	0.00024	0.00042	0.00050	
	7060304	0.00023	0.01100	0.00061	
	7071504	0.00010	0.00760	0.00053	

表 3 Ba-O, Ba-S 体系计算结果

Table 3 Calculated results for Ba-O, Ba-S system

$T_{Fe}(K)$	1823	1873	1923
$K_{BaO} \times 10^{-8}$	4.42	4.09	8.74
e_O^{Ba}	-57.8	-46.1	-21.4
$K_{BaS} \times 10^{-8}$	2.13	5.50	10.9
e_S^{Ba}	-75.8	-47.8	-28.9

由反应(3), (6), (8)式所得反应(9)式的

$$\Delta G_9^\circ = 60240 - 11T \text{ J/mol}$$

$$\ln \gamma^\circ = 7250 / T + 4.18$$

1873K 时, $\gamma^\circ = 3136$

2.2 纯铁液中 Ba-P 反应平衡常数及活度相互作用系数

对 Ba-P 反应



用上节类似方法可得:

$$\begin{aligned} -\lg[\%Ba]^3[\%P]^2 + 1187[\%O] + 615[\%S] \\ = -\lg K_{Ba_3P_2} + e_{Ba}^P(3[\%P] + 0.4511[\%Ba]) \end{aligned} \quad (11)$$

以(11)式左边诸项为纵坐标, 以 $3[\%P] + 0.4511[\%Ba]$ 为横坐标, 作图 2.

回归图 2, 得

$$\begin{aligned} -\lg[\%Ba]^3[\%P]^2 + 1187[\%O] + 615[\%S] = 17.11 - 0.95(3[\%P] + 0.4511[\%Ba]) \quad 1873K \text{ 下,} \\ \lg K_{Ba_3P_2} = -17.11, K_{Ba_3P_2} = 7.76 \times 10^{-18}, e_{Ba}^P = -0.95. \text{ 反应(10)式的 } \Delta G_{10}^\circ = 613200 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

表 4 1873K 下 Fe 液中 Ca, Ba, Mg 与 O, S, P 的平衡常数 K 值和 e_i^j 值Table 4 Values of equilibrium constants, K and e_i^j of Ca, Ba and Mg on O, S and P in molten Fe at 1873K

	Ca		Ba		Mg	
	K	e_i^j	K	e_i^j	K	e_i^j
O	5.5×10^{-9}	-457 ⁽¹⁰⁾	4.09×10^{-8}	-46	9.33×10^{-7}	-115 ⁽¹²⁾
	4.3×10^{-8}	-178 ⁽¹¹⁾				
S	5.9×10^{-8}	-106 ⁽¹⁰⁾	5.50×10^{-8}	-48	$[\%Mg][\%S] = 2.0 \times 10^{-4}$ ⁽¹²⁾	
P	7.0×10^{-14}	-3.1 ⁽¹⁰⁾	7.76×10^{-18}	-0.95		

Note: Values of K and e_i^j of Ba on O, S and P given by this study

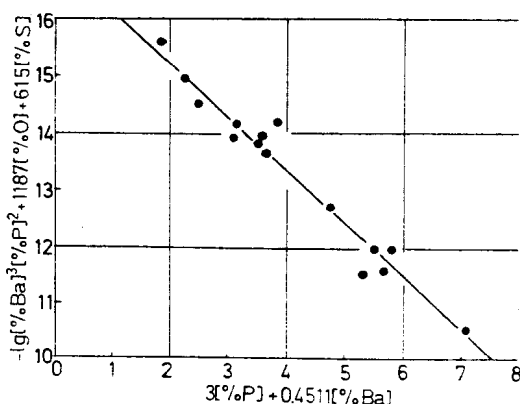


图 2 Ba-P 体系试验结果

Fig.2 Experimental results for Ba-P system at 1873K

1873K 下铁液中碱土金属 Ca, Ba, Mg 与 O, S, P 体系的平衡常数及活度相互作用系数见表 4.

由表可见, 按脱氧、脱硫能力, 顺序为 $\text{Ca} > \text{Ba} > \text{Mg}$.

参 考 文 献

- 1 严 铎, 徐思盛, 王毓麟. 钢铁, 1981; 16(4): 28
- 2 Дерябин А А, Зайко В П, Байрамов Б И, Семенов В Е, Сьрейшкова В И, Колосова З Л. СССР Патент, 996501, 1983
- 3 Чубиниазе Т А, Арсенишви А Ю, Гожилашвили Н А, Биркая Г Г, Косарев Л Н. Микеров Ю К. СССР Патент, 981424, 1983
- 4 知 水, 杨印东, 李万象. 特殊钢, 1984; (增刊): 10
- 5 Hultgren R, Orr R L, Anderson P D, Kelley K K. *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*. New York: Wiley, 1963: 43
- 6 Schins H E J, Van Wijk R W M, Dorpema B. *Z Metallk*, 1971; 62: 330
- 7 张晓东, 韩其勇, 陈 冬. 金属学报, 1990; 26: B457
- 8 Turkdogan E T. *Physical Chemistry of High Temperature Technology*. New York: Academic, 1980: 6
- 9 Sigworth G K, Elliott J F. *Met Sci*, 1974; 8: 298
- 10 Han Qiyong, Zhang Xiaodong, Chen Dong, Wang Pengfei. *Metall Trans*, 1988; 19B: 617
- 11 王鹏飞, 韩其勇. 金属学报, 1988; 24: B7
- 12 韩其勇, 周德壁. 第6届冶金过程物理化学学术会议论文集, 1986, 重庆, 1986: 166

EQUILIBRIUM OF Ba-O, Ba-S and Ba-P IN MOLTEN Fe

WANG Jiansheng, HAN Qiyong, WEI Shoukun, SONG Bo (University of Science and Technology Beijing)

(Manuscript received 8 June, 1992; revised manuscript 20 September, 1992)

ABSTRACT Study was made of the equilibrium of Ba-O, Ba-S and Ba-P in molten Fe by using of Ba vapour-liquid Fe system sealed in Mo chamber. Their thermodynamic parameters determined are:

$$\Delta G_{\text{BaO}}^0 = 188500 + 38.3T \text{ J/mol}, e_{\text{O}}^{\text{Ba}} = 624 - 1.25 \times 10^6 / T \quad \lg K_{\text{BaO}} = -2.00 - 9849 / T$$

$$\Delta G_{\text{BaS}}^0 = 469100 - 111T \text{ J/mol}, e_{\text{S}}^{\text{Ba}} = 826 - 1.64 \times 10^6 / T \quad \lg K_{\text{BaS}} = 5.80 - 24516 / T$$

$$\text{At } 1873\text{K}, K_{\text{Ba}_3\text{P}_2} = 7.76 \times 10^{-18}, e_{\text{Ba}}^{\text{P}} = -0.95, \Delta G_{\text{Ba}_3\text{P}_2}^0 = 613200 \text{ J/mol}$$

KEY WORDS Ba, O, S, P, liquid iron, thermodynamic parameters

Correspondent: HAN Qiyong, Professor, Department of Physics and Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083