

高等学校教材

铸造合金熔炼原理

重庆大学 董若璟 主编

GAODENG XUE
XIAO JIAO CAI

机械工业出版社

前 言

本书是根据1983年5月铸造合金及工艺教学大纲讨论会制订、同年11月铸造专业教材分编委员会(以下简称编委会)扩大会议审定的“铸造合金熔炼原理”课程教学大纲编写的。按照该教学大纲,曾拟订出本书编写提纲,广泛征求过有关兄弟院校的意见。

本书根据铸造合金熔炼工艺的需要,阐述了冶金反应的物理化学规律以及必要的物理化学基础和有关基本知识。本书编有习题,可供选作。本书按章给出了参考文献,供读者考证和深入了解有关内容。

本书采用我国法定计量单位。由于习惯的缘故,保留了国际单位制允许采用的压力单位——大气压,我国法定的压力单位为帕斯卡,二者换算关系为 $1\text{atm}=1.013\times 10^5\text{Pa}$ 。采用我国法定计量单位后,重量百分浓度、体积百分浓度、体积摩尔浓度等量的名称,本书不再使用。在许多公式中,例如亨利公式、活度公式中,可以采用各种不同的浓度,因此书中“浓度”一词是泛指,它可以是摩尔分数、质量分数、体积分数等等。书中有许多百分数就是指这些浓度。为了避免重复叙述这些量的名称,本书规定:对于混合气体,百分数指某气体的体积分数;对于溶液(合金熔体、熔渣、熔剂),则指某溶质的质量分数,除非另有说明。例如空气中含“ $\text{O}_2 21\%$ ”指 O_2 的体积分数为21%;铁水含“ $\text{C} 3.5\%$ ”指C的质量分数为3.5%。在讨论溶质活度的标准态和溶质的标准溶解自由焓的标准态时,“1%溶液”均指质量分数为1%的溶液。鉴于本学科的习惯,本书仍保留符号“% i ”,表示物质 i 的浓度。对于混合气体中的某气体 i ,“% i ”相当于 $\varphi_i\times 100$ (φ 为体积分数);对于溶液中某溶质 i ,则相当于 $w_i\times 100$ (w 为质量分数)。例如% O_2 相当于 $\varphi_{\text{O}_2}\times 100$, % $\text{O}_2=21$ 相当于 $\varphi_{\text{O}_2}=21\%$; %Mn相当于 $w_{\text{Mn}}\times 100$, %Mn=0.2相当于 $w_{\text{Mn}}=0.2\%$; %MnO相当于 $w_{\text{MnO}}\times 100$, %MnO=5相当于 $w_{\text{MnO}}=5\%$ 。书中许多公式未注明计量单位,例如 $\Delta G^\circ=f(T)$ 的单位为J,均予省略。

本书作为铸造专业“铸造合金熔炼原理”课程的教材,也可供铸造工程技术人员参考。

本书由重庆大学董若璟同志主编,钮因亿同志参加了编写,上海交通大学余滋璋同志担任主审,并经编委会审定通过。在编写本书过程中,曾得到重庆大学冶金及材料工程系、冶金原理教研室、铸造教研室的关怀和支持。编者在此谨向对本书给予大力支持的同志和单位、对编写提纲提出宝贵意见的兄弟院校以及被引用的参考文献的作者表示诚挚的谢意。

限于我们的学识水平,书中定有不少缺点和错误,恳请读者批评指正。

编 者

目 录

绪论	1	二、比较物质对氧的亲力	33
参考文献	3	三、分析氧化物分解热力学规律	34
第一章 物理化学基础	4	四、求炉气中平衡 O_2 分压和平衡比	
§1-1 活度	4	$\frac{CO}{CO_2}, \frac{H_2}{H_2O}$	36
一、活度定义及意义	4	五、分析合金氧化	37
二、活度参考态和标准态	5	六、定性分析合金元素氧化与还原	39
三、活度换算	7	七、选择脱氧剂, 比较脱氧能力	40
§1-2 熔体中组元的活度	9	§2-4 氧位图的局限性	40
一、合金熔体中合金元素的活度	9	习题	44
二、熔渣中氧化物的活度	10	参考文献	45
§1-3 反应的标准自由焓变化	12	第三章 燃烧反应	46
一、标准生成自由焓	12	§3-1 C-O系燃烧反应热力学	46
二、标准溶解自由焓	13	一、 $C + CO_2 = 2CO$	46
三、反应的标准自由焓变化	14	二、 $2CO + O_2 = 2CO_2$	49
四、等温方程的应用	16	三、 $C + O_2 = CO, 2C + O_2 = 2CO$	50
§1-4 体系自由度	16	§3-2 C-O系平衡气相成分	51
§1-5 化学反应速度	18	一、氧过量和碳过量时平衡气相成分	51
§1-6 传质动力学	19	二、 N_2 的影响	52
一、菲克第一定律	19	三、水蒸气的影响	53
二、传质通量	20	四、冲天炉炉气成分	55
三、传质系数	21	§3-3 理论燃烧温度	56
§1-7 多相反应动力学	22	§3-4 固体碳燃烧动力学	60
习题	26	一、碳和氧一次反应机理	60
参考文献	27	二、固体碳燃烧速度	60
第二章 氧位图及其应用	28	习题	63
§2-1 氧位	28	参考文献	64
一、氧位定义	28	第四章 熔渣、熔剂性质	66
二、具有氧位的物质	28	§4-1 熔渣结构理论简介	66
三、氧位意义	29	一、分子理论	66
§2-2 氧位图	29	二、离子理论	67
一、坐标轴	29	§4-2 炉渣碱度	71
二、氧位线倾斜方向和程度	30	§4-3 熔渣氧化能力	72
三、 $\frac{CO}{CO_2}$ 等比标	30	一、氧化能力影响因素	73
四、 $\frac{H_2}{H_2O}$ 等比标	31	二、铁液含氧量	74
五、 P_{O_2} 等压标	32	§4-4 熔点	76
§2-3 氧位图的应用	33	一、熔剂熔点	76
一、求反应的热力学函数值	33	二、炉渣熔点	78

§4-5 粘度	81	二、沉淀脱氧	131
一、粘度测定	81	三、扩散脱氧	133
二、熔渣粘度	82	四、真空脱氧	134
三、熔剂粘度	86	五、铜液脱氧	135
§4-6 界面性质	86	§6-2 脱磷反应	136
一、界面张力及其测定	87	一、脱磷原理	136
二、熔渣界面张力	88	二、影响磷分配的因素	137
三、熔剂界面张力	91	三、还原法脱磷	139
四、合金熔炼过程中的润湿现象	92	§6-3 脱硫反应	140
§4-7 密度	96	一、硫位图	140
一、熔剂密度	96	二、合金元素脱硫作用	140
二、熔渣密度	98	三、熔渣脱硫	143
习题	98	四、炉外脱硫	148
参考文献	99	§6-4 去气	149
第五章 合金元素氧化还原反应	101	一、气体溶解度	149
§5-1 形成溶液时氧化物的氧位	101	二、化合态气体在金属中溶解	153
§5-2 氧化还原热力学条件	104	三、气体析出条件	154
§5-3 合金元素被FeO氧化	105	四、去气原理	155
一、硅	106	习题	157
二、锰	106	参考文献	158
§5-4 合金元素被Cu ₂ O氧化	107	附录	160
§5-5 合金元素被CO ₂ 氧化	109	附表1 1600°C Fe-i系、Fe-i-j系活度相	
§5-6 合金元素选择性氧化	110	相互作用系数	160
一、去碳保铬	110	附表2a Cu-i系活度相互作用系数	162
二、碳、硅氧化转化温度	112	附表2b Cu-i-j系活度相互作用系数	162
§5-7 脱碳反应	114	附表3 氧化物生成反应标准自由焓变化	
一、铁水脱碳	114	与温度的关系	162
二、钢水脱碳	117	附表4 铁液中元素的标准 (1%溶液)	
习题	122	溶解自由焓	164
参考文献	123	附表5 铜液中元素的标准 (1%溶液)	
第六章 合金熔体内杂质的去除	125	溶解自由焓	165
§6-1 脱氧反应	125	参考文献	165
一、脱氧反应热力学	125	习题答案	166

绪 论

铸造合金熔炼是铸造生产中极为重要的一环。欲使铸件具有一定的物理、化学和机械性能,获得优质铸件,除造型和浇注工艺外,首先必须提高铸件的冶金质量,例如,保证合金的化学成分,减少非金属夹杂和气体,以及有足够的过热温度等等,而这些冶金质量又取决于合金熔炼工艺。

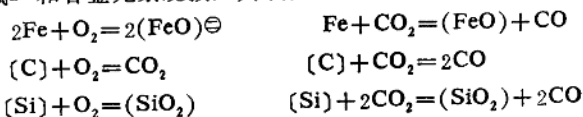
铸造合金分铸铁、铸钢和铸造有色合金三大类。就铸铁、铸钢而言,铸造合金熔炼是铸造生铁、废钢铁重熔;对于铸造有色合金,则是熔配或废料重熔。这种重熔或熔配过程,不仅改变了金属料的物态,而且还出现许多其它物理化学现象,特别是那些复杂的冶金反应⁽¹⁾。

参与冶金反应的物质,除金属相外,还有加入熔化炉内的燃料、熔剂、精炼剂、变质剂,以及炉内的炉气、炉渣、炉衬等。从物相分,这些反应大致可归纳为以下四类。

1. 金属相与气相反应

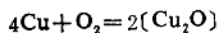
在铸造合金熔炼过程中,金属相(固体料和熔体)可直接与炉气接触,炉气中的 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2 、 H_2O (g)、 $\ominus$ 、 SO_2 及碳氢化合物等气体,将与金属相发生反应,举例如下。

在冲天炉熔炼铸铁中,炉气中的氧化性气体将与铸铁中的Fe和合金元素C、Si、Mn等发生氧化反应,使金属Fe和合金元素烧损,其氧化物有的形成炉渣,例如

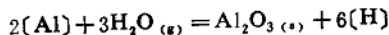


在碱性电弧炉熔炼铸钢的熔化期和氧化期,也将发生上述氧化反应。

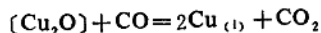
在铜合金熔炼中,Ca被炉气中 O_2 氧化,形成 Cu_2O ,并溶于铜熔体中



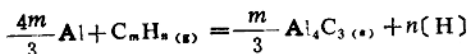
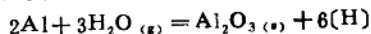
炉气中的水蒸气,能与铜熔体内Al、Si、Zn等合金元素反应;同时,反应产物氢原子溶入熔体中,例如



用木炭覆盖熔炼铜合金时,炉气中的CO能使熔体内的 Cu_2O 还原



在铝合金熔炼中,铝极易与炉气中的水蒸气、碳氢化合物反应,产生氢原子,溶入熔体内



铝合金中那些对氧亲和力比Al更大的合金元素Mg、Be等,也将被氧化性气体氧化。

2. 金属熔体与固相反应

常用铸造合金熔炼过程中,与金属熔体发生相互作用的固相有燃料、脱氧剂、覆盖剂、

① 下角标 g 表示气体, l 表示液体, s 表示固体。

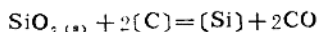
② 溶于渣中组元加圆括号, 溶于合金中的组元加方括号。

炉衬等。

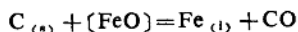
在冲天炉熔炼中，炉缸内熔融铁液与整个底焦层直接接触，焦炭中的碳将不断溶入铁液，使铁液增碳



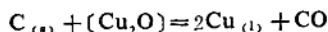
酸性工业电炉熔化铸铁时，铁水在1400℃以上保温，炉衬中的SiO₂可与铁水中的碳反应，使铁水增硅脱碳：



在碱性电弧炉炼钢中，在还原期内造白渣脱氧时，白渣中的碳粉能使钢液中的FeO脱氧还原：



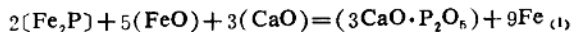
在坩埚炉内熔炼铜合金，当采用木炭覆盖时，木炭直接使熔体中的Cu₂O脱氧：



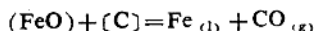
3. 金属熔体与熔渣、熔剂反应

在铸钢、铸铁熔炼过程中，炉料带入的杂质、元素氧化烧损形成的凝聚态氧化物、焦炭等燃料中的灰分、加入炉内的熔剂、被侵蚀掉的炉衬等，将形成熔渣，与金属熔体发生许多重要冶金反应。

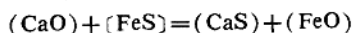
在铸钢熔炼的熔化期末和氧化期初，碱性氧化渣中的FeO和CaO与钢液内的Fe₂P反应，可去除钢渣中的磷，反应如下：



在氧化期内，渣中FeO能与钢液中的碳反应，使熔池脱碳沸腾：



在还原期内，渣中CaO与钢液中的硫反应，使钢液脱硫：



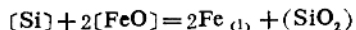
在冲天炉炉缸区，渣中FeO也会使铁水脱碳。碱性冲天炉造碱性渣，也将使铁水脱硫。

在铝、铜等有色合金熔炼中，不少熔剂能与金属熔体相互作用，对后者起着精炼和变质作用。

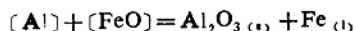
4. 金属熔体内组元间的反应

铸造合金熔体中，除含有合金元素外，还有溶解的化合物和气体，在熔炼过程中，它们在一定条件下可相互反应。

在冲天炉内的氧化性气氛中，Fe被氧化成FeO并溶于铸铁熔体后，可使Si、Mn、C等合金元素氧化烧损，例如：



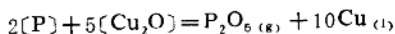
在电弧炉炼钢的熔化期和氧化期，炉料中的Si、Mn、C等合金元素，也会被溶于钢液中的FeO氧化烧损。在还原期，锰铁、硅铁、铝块加入后溶于钢液中，使钢液内的FeO脱氧还原，例如



在氧化性气氛中熔炼铜合金时，溶于熔体中的Cu₂O，能使Al、Si、Zn等合金元素氧化，例如



熔炼锡青铜时, 加入磷铜中间合金, 磷就对铜液起脱氧作用



上述种种反应, 直接影响到熔炼过程的进行和铸件的冶金质量。只有掌握了这些冶金反应的物理化学规律, 才能制订出正确、合理的熔炼工艺, 提高冶金质量, 获得优质铸件。作为一个铸造工作者, 在这方面应具有足够的知识。

研究冶金反应的规律是一门学科——冶金原理; 它是运用物理化学的基本原理去分析冶金过程, 因而又称为冶金过程的物理化学。从金属提炼直至金属加工成形都属于冶金领域, 故冶金原理研究的范围, 相应地也十分广泛。铸造合金熔炼原理实质上就是冶金原理, 但研究的对象, 仅仅局限于铸造合金熔炼过程中发生的冶金反应, 即研究合金重熔过程中冶金反应的物理化学规律。

自本世纪形成了冶金过程物理化学这门学科以来, 铸造界学术刊物上发表的许多文献都引用了冶金原理, 其中专门研究合金熔炼基本原理方面的文献也屡见不鲜, 例如“冲天炉熔炼铸铁的若干理论问题”^[2]、“冲天炉炉内化学反应”^[3]、“铸铁生产原理”^[4]、“冲天炉铁水炉外脱硫原理”^[5]、“炼钢基本原理”^[6]等等。这些文献对铸造合金熔炼过程给予了科学的说明, 提出了充分的论证。

研究冶金反应和研究其它反应一样, 首先必须研究在给定条件下, 反应进行的可能性、方向和限度; 创造何种条件才能使反应沿着预期的方向进行、达到预期的限度。也就是要研究冶金反应的热力学规律。

热力学只能预言反应的可能性, 而不回答实现这种可能性所需的时间, 即不涉及反应速度问题; 热力学只注意反应的始末态, 而不管中途经历的具体步骤, 即不涉及反应机理问题。所以, 合金熔炼原理还须研究冶金反应的机理、速度, 以及创造何种条件才能加速反应的进行, 也就是要研究冶金反应的动力学规律。

事物发展的根本原因在于事物内部。要了解冶金反应的内在原因, 必须从根本上研究参加反应各物质的性质和结构。铸造合金熔炼主要涉及到两大熔体: 熔融合金、熔融炉渣或熔剂。本书只讨论熔渣和熔剂的主要物理化学性质以及必要的结构知识。

以上所述就是铸造合金熔炼原理的基本内容。

铸造合金熔炼原理是铸造专业的一门重要技术基础课。通过本课程的学习, 掌握合金熔炼的基本规律, 为学习专业课“铸造合金及熔炼”奠定理论基础。

参 考 文 献^①

- [1] 南京工学院铸冶教研组. 铸造合金原理. 北京: 中国工业出版社, 1964
- [2] Н. Г. Гиринович. Литейное Производство, 1952, (1): 20
- [3] G. A. H. Jungbluth, K. Stockkamp. Proceedings of the Institute of British Foundrymen, 1955, 98: A141
- [4] P. Hilaire. Metals Abstracts, 1983, 18, (3): 45-0192
- [5] A. Vörös, G. Györök, Z. Szabo. 机械制造文摘铸造分册, 1982, (1): 249
- [6] F. W. Heady. AFS Trans., 1974, 82: 555

① 下有短横线的数码为期刊卷号; 圆括号内的数码为期号; 期号或卷号后的数码为文献起始页码或文摘号; 卷号或期号前的数码为期刊出版年, 图书出版年位于最末项。

第一章 物理化学基础

铸造合金熔炼原理是将物理化学的基本原理，应用于熔炼过程中发生的冶金反应。因此欲掌握冶金反应的客观规律，必须打好物理化学基础。为此，有必要回顾一下与熔炼原理密切相关的物理化学主要内容，并根据需要适当深化。

§1-1 活 度

有两类溶液，即理想溶液和稀溶液，其性质与组成间的关系较简单。例如，理想溶液中组元蒸气压与其浓度的关系遵守拉乌尔定律，稀溶液中溶剂也遵守拉乌尔定律，溶质则遵守亨利定律。合金熔炼过程中的合金熔体和熔融炉渣也是溶液，这些实际溶液的热力学规律却不那样简单。引入活度后，理想溶液和稀溶液的热力学公式就可以适用于实际溶液，解决实际溶液存在的问题就可以简化。由此可见，活度只是处理实际溶液的一个工具。

一、活度定义及意义

图1-1为500°C时Cd-Pb合金中Cd的蒸气压与其浓度间的关系⁽¹⁾。曲线为镉的蒸气压实测值 p_{Cd}^* ，一条虚线表示按拉乌尔定律计算的理论值 p_{Cd}^R ，另一条虚线表示按亨利定律（注意：这里亨利定律中亨利常数为 k_H ）计算的理论值 p_{Cd}^H 。

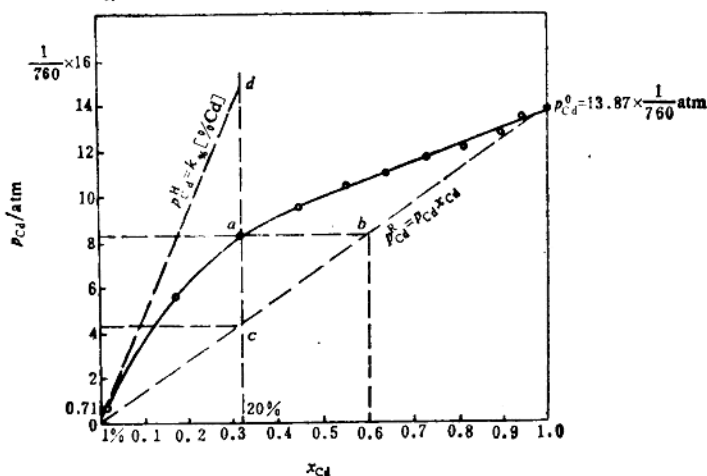


图1-1 500°C时Cd-Pb合金中Cd的蒸气压

合金含Cd 20%亦即 $x_{Cd}=0.316$ 时， $p_{Cd}^*=8.21 \times \frac{1}{760}$ atm，如图中a点。但根据拉乌尔定律计算，得

$$p_{Cd}^R = p_{Cd}^* x_{Cd} = 13.87 \times \frac{1}{760} \times 0.316 \text{ atm} = 4.38 \times \frac{1}{760} \text{ atm}$$

如c点所示。 $p_{Cd}^* \neq p_{Cd}^0 x_{Cd}$, 即实际蒸气压不遵守拉乌尔定律。由图还可看到, 过a点作水平线与拉乌尔直线交于b点, 其摩尔分数 $x_{Cd}=0.592$ 。这就是说, 以 $x_{Cd}=0.592$ 代入拉乌尔公式后, 所得蒸气压就和实测值相符。因此, 只需要将浓度加以校正, 拉乌尔定律就适用于实际溶液。以 $a_{R, Cd}$ 表示校正后的浓度, 即 $a_{R, Cd}=0.592$, 则下式成立: $p_{Cd, \lambda} = p_{Cd}^0 a_{R, Cd}$ 。略去下角标Cd, 变为

$$p^* = p^0 a_R \quad (1-1-1)$$

或

$$a_R = \frac{p^*}{p^0} \quad (1-1-1a)$$

现称校正后的浓度 a_R 为活度, 由式(1-1-1a)定义之。式(1-1-1)表明, 以活度代替实际浓度。就可以保留拉乌尔公式、使之用于实际溶液。

在本例中, 虽然镉的实际浓度 $x_{Cd}=0.316$, 但其蒸气压与活度 $a_R=0.592$ 的效果一样。所以活度可以理解为有效浓度, 这就是活度的物理意义。

既然活度 a_R 是校正后的浓度, 那么实际浓度 x 乘以校正系数 γ 即得活度

$$a_R = \gamma x$$

现称校正系数 γ 为活度系数。由此式和式(1-1-1a)得

$$\gamma = \frac{a_R}{x} = \frac{p^*}{p^0 x} = \frac{p^*}{p^R} \quad (1-1-2)$$

$\gamma = 1$ 时, $p^* = p^R$, 实际蒸气压和按拉乌尔定律计算的蒸气压为同一值, 即实际溶液就是理想溶液。 $\gamma \neq 1$ 时, $p^* \neq p^R$, 实际溶液偏离了理想溶液。因此 γ 值可以用来衡量实际溶液偏离理想溶液的程度, 这就是活度系数的物理意义。

以上将实际溶液和理想溶液进行了对比, 也可以将其和稀溶液进行对比。

由图可见, $k_{\%} = 0.71 \times \frac{1}{760} \text{ atm}$ 。根据亨利定律, 当镉Cd的质量分数为20%时, 镉的蒸气压

$$p_{Cd}^H = k_{\%} [\%Cd] = 0.71 \times \frac{1}{760} \times 20 \text{ atm} = 14.7 \times \frac{1}{760} \text{ atm}$$

因而 $p^* \neq k_{\%} [\%Cd]$ 。为了使亨利定律适用于实际溶液, 同样也只须以活度 $a_{\%, Cd}$ 代替浓度 $[\%Cd]$, $p_{Cd}^* = k_{\%} a_{\%, Cd}$ 。略去下角标Cd后得

$$p^* = k_{\%} a_{\%} \quad (1-1-3)$$

或

$$a_{\%} = \frac{p^*}{k_{\%}} \quad (1-1-3a)$$

上式为 $a_{\%}$ 的定义, 其物理意义同 a_R , 表示有效浓度。现用 f 表示浓度 $[\%i]$ 的校正系数, 即 $a_{\%}$ 的活度系数, 则

$$a_{\%} = f [\%i]$$

由此式和式(1-1-3a)得

$$f = \frac{a_{\%}}{[\%i]} = \frac{p^*}{k_{\%} [\%i]} = \frac{p^*}{p^H} \quad (1-1-4)$$

$f = 1$ 时, $p^* = p^H$; $f \neq 1$ 时, $p^* \neq p^H$ 。所以 f 值可用以衡量实际溶液偏离稀溶液的程度。

二、活度参考态和标准态

由上可知, a_R 是将实际溶液对比理想溶液引出的活度, 或者说 a_R 是参考理想溶液而引出的活度, 因此可以说理想溶液是活度 a_R 的参考态。同理, $a_{\%}$ 的参考态为稀溶液。由此可见,

欲求实际溶液中某组元的活度, 必须首先规定活度的参考态⁽²⁾。参考态不同, 同一浓度的活度值也不同。以理想溶液为参考态, 活度按式(1-1-1a)计算; 以稀溶液为参考态, 则按式(1-1-3a)计算。

如前所述, $\gamma = 1$ 时, $p^* = p^R$, 实际蒸气压和按拉乌尔定律计算的蒸气压一样, 这表明实际溶液就是理想溶液, 因此 $\gamma = 1$ 的状态就是参考态。同理, $f = 1$ 时, 实际溶液就是稀溶液, 因而 $f = 1$ 的状态就是参考态。总之, 活度系数为 1 的状态就是参考态⁽²⁾。

关于活度的参考态有各种提法。“以拉乌尔定律(或亨利定律, 下同)作为比较标准”⁽¹⁾、“以拉乌尔定律为基础”⁽³⁾、“根据拉乌尔定律”⁽⁴⁾、“以拉乌尔定律为参考”⁽⁶⁾、“以理想溶液(或稀溶液)作为参比溶液”^(6, 7)等, 都和“以理想溶液(或稀溶液)为参考态”含义相同。

由式(1-1-1a)和式(1-1-3a)知, 活度是一个比值。 a_R 是 p^* 与 p^0 之比, 即以 p^0 作为标准而确定的比值。同理, a_N 是以 k_N 为标准而确定的比值。总之, p^0 和 k_N 都是确定活度的标准, 故上述二式可概括为

$$a = \frac{p^*}{p^0} \quad (1-1-5)$$

这就是活度最一般的定义。根据此式, $a = 1$ 时, $p^* = p^0$, 实际蒸气压和标准态下蒸气压一样, 因此, $a = 1$ 的状态就是标准态^(2, 7)。

应当指出, 在亨利公式中, 因为可以采用各种浓度, 故有各种亨利常数。采用质量分数, 亨利常数为 k_N 。以 k_N 为标准, 即令 $p^0 = k_N$, 代入式(1-1-5), 得 $a_N = \frac{p^*}{k_N}$, 即式(1-1-3a)。采用摩尔分数, 亨利常数为 k_x 。以 k_x 为标准, 同理可得

$$a_x = \frac{p^*}{k_x}$$

$k_N \approx k_x$, 故 $a_N \approx a_x$ 。若采用其它浓度, 还可以得到以其它亨利常数为标准的活度。由此可见, 以稀溶液为参考态时, 由于亨利公式中浓度可以采用各种表示法, 因而, 活度有各种标准态, 并且, 根据式(1-1-5), 活度值也不同。

由图1-2(它和图1-1的差别仅在于实际溶液对理想溶液产生负偏差, 而对稀溶液产生正偏差, 这对讨论活度无关紧要)可见, k_x 为 $x = 1$ 时根据亨利定律计算的蒸气压。 $x = 1$ 时已经远远超出了亨利定律运用范围, 所以 k_x 为 $x = 1$ 时假想实际溶液仍然遵守亨利定律而求得的蒸气压。 $x = 1$ 时就是纯物质, 纯物质真正的蒸气压为 p^0 , 不是 k_x 。因此以 k_x 为标准态, 实际上是不能实现的假想状态; 这就是常说的以假想纯物质作为标准态⁽³⁾, 或以纯物质的假想状态作为标准态⁽⁶⁾。

k_N 是质量分数为1%的溶液(以下简称1%溶液)时, 根据亨利定律计算的溶质蒸气压。以 k_N 为标准态也就是以1%溶液为标准态。亨利定律只适用于稀溶液, 1%的溶液未必遵守亨利定律。由图1-2可见, k_N 由线段 lm 表示, 但质量分数为1%时, 由于不遵守亨

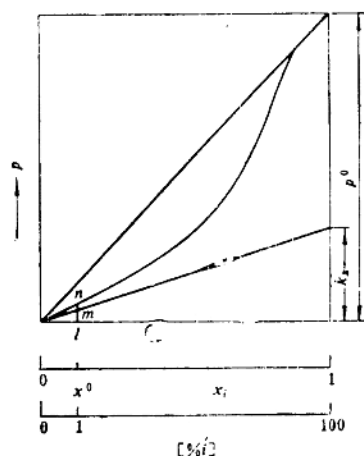


图1-2 溶质的蒸气压

利定律, 溶质真正的蒸气压为 ln 。因此以1%溶液为标准态, 严格讲也是一种假想状态, 即假想1%溶液仍然遵守亨利定律^①。

在拉乌尔公式中, 只用一种浓度——摩尔分数; 蒸气压与浓度之间, 比例常数总是 p^0 (不象亨利常数随浓度而变), 因而只有一种标准态 p^0 。 p^0 是纯物质的蒸气压, 所以, 以理想溶液为参考态时, 活度 a_R 总是以纯物质为标准态。

选此标准态, 应明确纯物质为何种凝聚态; 若为固态还应明确其晶型。通常以给定温度下稳定存在的纯物质为标准态。

现将以上几种活度小结如下, 并给出它们适用的对象。

由表可见, 以纯物质为标准态, 总是以理想溶液为参考态; 以假想纯物质或以1%溶液为标准态, 则以稀溶液为参考态。鉴于标准态与参考态之间有这种关系, 故文献中往往只说明活度的标准态, 不再指出参考态。

本书主要采用表1-1中1、3两种活度, 它们的适用对象已在表中指明, 今后除非必要, 一般不再说明其标准态。

表1-1 常用各种活度

序号	参考态 ($\gamma = 1$ 或 $f = 1$)	浓度 表示法	标准态 ($a = 1$)	活度 ($a = \frac{p^{\pm}}{p^{\pm}}$)	活度系数 ($\frac{\text{活度}}{\text{浓度}}$)	适用对象	备
1	理想溶液	摩尔分数	纯物质	$a_R = \frac{p^{\pm}}{p^0}$	$\gamma = \frac{a_R}{x}$	合金熔体的溶剂, 熔渣中的组元	以饱和溶液为标准态 ⁽⁴⁾
2	稀溶液	摩尔分数	假想纯物质	$a_x = \frac{p^{\pm}}{k_x}$	$f = \frac{a_x}{x}$	合金熔体的溶质	少用
3	稀溶液	质量分数	1%溶液	$a_{\%} = \frac{p^{\pm}}{k_{\%}}$	$f = \frac{a_{\%}}{\%}$	合金熔体的溶质	

① $f = \frac{a_x}{x} = \frac{p^{\pm}}{k_x x} = \frac{p^{\pm}}{p^H}$, 结果和式(1-1-4)一样。这就证明了: 凡是以稀溶液为参考态, 不论采用何种标准态,

同一浓度的活度系数相同。实际运算得到的这两种活度系数值常常不同, 是由于两种浓度换算时, 因简化而带来了误差。

三、活度换算

有些合金元素, 例如铁液中的Si、Al、Cu, 在接近纯溶质时, 遵守拉乌尔定律; 而在稀溶液浓度范围内, 遵守亨利定律。因此涉及到两种活度的互相换算。不仅如此, 计算标准溶解自由焓也涉及到活度换算, 见下节。

(一) a_R 与 a_x

根据表1-1得

$$\frac{a_R}{a_x} = \frac{p^{\pm}/p^0}{p^{\pm}/k_x} = \frac{k_x}{p^0}$$

对于一定的物质, 恒温恒压时, k_x 和 p^0 均为常数, 令其比为 γ^0

$$\frac{k_x}{p^0} = \gamma^0 \quad (1-1-6)$$

故

$$\frac{a_R}{a_x} = \gamma^0 \quad (1-1-7)$$

若 γ^0 已知, a_R 和 a_x 即可互相换算。

① 在早期文献^[4,8]中, 有“以稀溶液为标准态”的说法。这是由于1%溶液已经不再遵守亨利定律。但因以稀溶液和1%溶液这两个溶液作为标准态计算的活度相差不大, 所以早期文献中实际上将这两种标准态等同对待⁽⁴⁾。近年来, 已很少用“以稀溶液为标准态”这一说法了, 因为如前所述, 稀溶液已规定为一种参考态⁽⁹⁾。

根据表1-1还可得

$$\frac{\gamma}{f} = \frac{a_R/x}{a_s/x} = \frac{a_R}{a_s} = \gamma^0 \quad (1-1-8)$$

或

$$\gamma = \gamma^0 f$$

可见, γ^0 也可用以换算两种活度系数。 γ^0 还有其它用途, 见 a_R 与 a_N 换算及标准溶解自由焓。

γ^0 有多重物理意义。首先, 由式(1-1-6)知, γ^0 是溶质为纯物质时, 假想的蒸气压与真实的蒸气压之比; 其次, 由式(1-1-8)知, γ^0 也是两种活度系数之比; 第三, 当溶液为稀溶液时, $f=1$, 因而 $\gamma^0=\gamma$ 。可见, γ^0 还可理解为稀溶液中溶质按拉乌尔定律计算的活度系数。若 $\gamma^0=1$, 则稀溶液中溶质还遵守拉乌尔定律, 或者说该溶液既是稀溶液, 又是理想溶液。

(二) a_x 与 a_N

先找摩尔分数和质量分数之间的关系。令 M 和 M_i 分别表示溶剂和溶质 i 的摩尔质量, 则

$$x_i = \frac{\frac{(\%i)}{M_i}}{\frac{(\%i)}{M_i} + \frac{100 - (\%i)}{M}} = \frac{(\%i)M}{100M_i + (\%i)(M - M_i)}$$

当 $M \approx M_i$ (溶剂和溶质的摩尔质量接近) 或 $(\%i) \rightarrow 0$ (溶液为极稀溶液) 时, $100M_i + (\%i)(M - M_i) \approx 100M_i$, 所以

$$x_i \approx \frac{(\%i)M}{100M_i}$$

或

$$\frac{x_i}{(\%i)} \approx \frac{M}{100M_i} \quad (1-1-9)$$

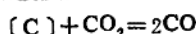
根据表1-1得

$$\frac{a_x}{a_N} = \frac{fx_i}{f(\%i)} = \frac{x_i}{(\%i)} \approx \frac{M}{100M_i} \quad (1-1-10)$$

(三) a_R 与 a_N

$$\frac{a_R}{a_N} = \frac{a_R}{a_s} \frac{a_s}{a_N} \approx \gamma^0 \frac{M}{100M_i} \quad (1-1-11)$$

例 奥氏体中的碳与 CO_2 -CO气相接反应



建立平衡, 1273K及1atm下的平衡数据如下:

$x_C \times 10^2$	6.643 (饱和)	4.507	2.743	0.928	0.233	0.0466
$\% \text{CO}$	99.3	98.7	97.5	92.4	77.9	51.6

求上述各种浓度时碳的活度 a_R 、 a_s 及 a_N 。

解 令以纯物质为标准态时平衡常数为 K 。根据反应式及 $p=1\text{atm}$ 得

$$K = \frac{p_{\text{CO}}^2}{a_R p_{\text{CO}_2}} = \frac{(px_{\text{CO}})^2}{a_R px_{\text{CO}_2}} = \frac{x_{\text{CO}}^2}{a_R (1 - x_{\text{CO}})} \quad (1-1-12)$$

以饱和溶液为标准态和以纯物质为标准态属于同一标准态, 所以式中 a_R 也是以饱和溶液为标准态而得到的活度。 $x_C=0.06643$ 时, 碳在 γ -Fe中达到饱和, $a_R=1$, 故

$$K = \frac{0.993^2}{1 - 0.993} = 140.86$$

因而式(1-1-12)变为

$$a_R = \frac{x_{CO}^2}{140.86(1-x_{CO})}$$

将 x_{CO} 值代入即可求得各种浓度时的 a_R 值, 结果见表1-2第二行。

表1-2 1273K及1atm时奥氏体中碳的活度

$x_C \times 10^2$	6.643	4.507	2.743	0.928	0.233	0.0466
a_R	1	0.532	0.270	0.080	0.0195	0.0039
γ_C	15.05	11.80	9.84	8.59	8.37	8.37
$a_x \times 10^2$	11.99	6.35	3.22	0.952	0.233	0.0466
$a_{\%}$	2.56	1.37	0.687	0.205	0.050	0.010

根据式(1-1-7)由 a_R 求 a_x , 首先须求 γ_C^0 。按 $\gamma_C = \frac{a_R}{x_C}$ 可得各种浓度下碳的活度系数 γ_C , 结果见第三行。可见, $x_C \leq 0.00233$ 时, γ_C 为常数, 即 $\gamma_C^0 = 8.37$ 。

根据式(1-1-7)求得的 a_x 值见第四行。

再根据式(1-1-10)或式(1-1-11)及 $M = 55.8$ 、 $M_C = 12$ 可算出 $a_{\%}$ 值, 见第五行。

§1-2 熔体中组元的活度

绝大多数铸造合金熔体和熔渣都不是理想溶液或稀溶液, 因此分析这些熔体参与的反应热力学时, 必须知道其中组元的活度。活度可以直接测定, 有些活度也可以计算。现将这两类熔体中组元的活度分述如下。

一、合金熔体中合金元素的活度

如前所述, 在M-i二元合金溶液中, 溶质i的活度系数将随其浓度而变化。铸造合金实际上是多元合金, 溶质的活度系数还受其它溶质的影响。令 f_i 表示M-i二元系中溶质i的活度系数。由于第三元素j的加入(i的浓度保持不变), 第二元素i的活度系数将发生变化, 因而 f_i 值必须乘以校正系数 f_i^j 才是M-i-j三元系中第二元素的活度系数 f_i 。

$$f_i = f_i^j f_i^j \quad (1-2-1)$$

上式表明, 三元系中 f_i 取决于两个因素, 一是二元系中i自身所引起的活度系数 f_i^j ; 另一是由于第三元素j加入后, 给第二元素i的活度系数带来的影响 f_i^j 。

为了研究第三元素j对第二元素i的活度系数的影响, 可以通过实验作 $\lg f_i^j - (\%j)$ 图, 如图2-3^[4, 6]所示。从该图可以看到各种第三元素j分别加入Fe-S二元系后, 对S活度系数的影响。如果在 $(\%j) \rightarrow 0$ 的区域内对 $\lg f_i^j - (\%j)$ 曲线作切线, 并令切线的斜率为 e_i^j , 则

$$e_i^j = \left(\frac{\partial \lg f_i^j}{\partial (\%j)} \right)_{(\%i)} \quad (1-2-2)$$

e_i^j 的物理意义是: 在三元系中, 当第二元素i的质量分数不变时, 每加入质量分数为1%的第三元素j到溶液内, 引起第二元素活度系数对数的变化值。因此, e_i^j 叫做活度的相互作用系数。

由式(1-2-2)得 $\lg f_i^j = e_i^j (\%j)$ 。式(1-2-1)两端取对数后可得

$$\lg f_i = \lg f_i^j + \lg f_i^j = \lg f_i^j + e_i^j (\%j) = e_i^j (\%i) + e_i^j (\%j)$$

式中 $e_i^j = \frac{d \lg f_i^j}{d(\%i)}$ 也叫做活度的相互作用系数, 它表示在 M-i 二元系中, 每加入质量分数 1% i 时, 引起它自身活度系数对数的变化值。①

推广到溶有 2、3、4……等元素的多元系, 则第 2 元素的活度系数为

$$f_2 = f_2^j f_2^i f_2^k \dots$$

所以

$$\lg f_2 = e_2^j(\%2) + e_2^i(\%3) + e_2^k(\%4) + \dots$$

$$= \sum_{j=2}^n e_2^j(\%j) \quad (1-2-3)$$

计算时, 式中 e_2^j 、 e_2^i 等借用三元系的 e_i^j 值。

e_i^j 和 e_i^i 都和温度有关。1600℃ 时 Fe-i 系的 e_i^j 和 Fe-i-j 系的 e_i^j 值见附表 1。1200℃ 附近 Cu-i 系的 e_i^j 和 Cu-i-j 系的 e_i^j 值见附表 2。

由于实验方法、实验条件的不同以及高温实验技术上的困难, 测得的同一相互作用系数值也不同。附表中这些数值并非唯一值。

例 铁水含 C 2.8%, Si 1.3%, Mn 0.9%, P 0.3%, S 0.12%, 求硫的活度。

解 从附表 1 查得

$$\begin{array}{ccccc} e_S^S & e_S^C & e_S^{Si} & e_S^{Mn} & e_S^P \\ -0.028 & 0.11 & 0.063 & -0.026 & 0.029 \end{array}$$

根据式(1-2-3)得

$$\begin{aligned} \lg f_S &= e_S^S(\%S) + e_S^C(\%C) + e_S^{Si}(\%Si) + e_S^{Mn}(\%Mn) + e_S^P(\%P) \\ &= -0.028 \times 0.12 + 0.11 \times 2.8 + 0.063 \times 1.3 - 0.026 \times 0.9 + 0.029 \times 0.3 \\ &= 0.3718 \end{aligned}$$

$$f_S = 2.354$$

$$\begin{aligned} \therefore a_S &= f_S(\%S) = 2.354 \times 0.12 \\ &= 0.282 \end{aligned}$$

二、熔渣中氧化物的活度

对渣中氧化物活度的研究, 不如对合金溶液的研究成熟。通常用渣中某氧化物的等活度 (或等活度系数) 曲线图来求活度。所谓等活度曲线, 就是在同一条曲线上, 成分不同的渣中, 某氧化物的活度相等。图 1-4⁽¹⁰⁾ 和图 1-5⁽¹¹⁾ 是与铸造合金熔炼有关的几个等活度图, 这些等活度曲线绘在浓度三角形上。使用这些三元图应注意以下几个共同问题:

(1) 根据所求某组元在一定温度下的活度及所在渣系, 选择好

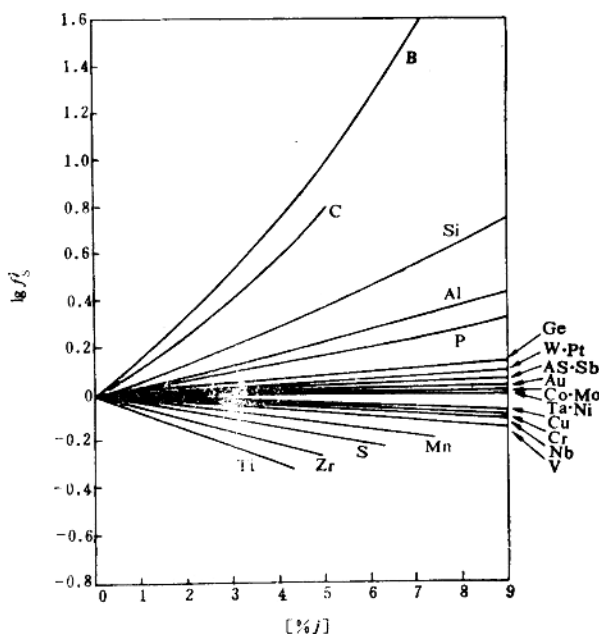


图 1-3 铁液内第三元素对 S 活度系数的影响

① 除 e_i^j 、 e_i^i 外, 还有另外的活度相互作用系数, 例如 e_i^j 和 e_j^i , 它们的定义和 e_i^j 、 e_i^i 不完全一样, 应予注意。

恰当的等活度图。如果找不到相同温度的等活度图，可以借用相邻温度的等活度图。

(2) 实际的炉渣是由成分复杂的多元素组成的。可以把渣中化学性质相近的氧化物近似地看成是一个组元，将多元系变为假三元系。

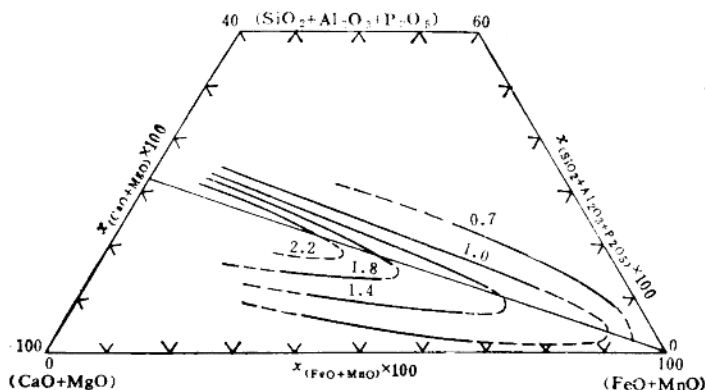


图1-4 1530~1700°C碱性渣MnO等活度系数曲线

(3) 必须掌握浓度三角形上炉渣组成的表示法，包括由已知炉渣组成在图上找到图形点，和根据图形点得到炉渣组成。

浓度三角形为等边三角形。三个顶点分别表示三个纯组元，如纯A、B、C，见图1-6a。三条边分别表示二元系的组成，如BC边表示B-C二元系组成；显然三条边上分别不含与之对应的顶点组元。三角形内任一点则表示三元系的组成。

浓度三角形具有以下主要性质：

1) 自浓度三角形内任一点P引三条平行线pf、pg和ph平行于三边，则此三条平行线之和等于边长；将边长100等分，则

$$pf + pg + ph = BC = 100$$

因此，过三角形内任一点作三边的平行线，即得该点的组成，例如P点含A40%，B50%，C10%。反之，由组成可找到图形点。

2) 在平行于任一边的直线上，与这条边对应的顶点成分相同。例如ef平行于BC，在ef上任何一点所表示的体系中，都含A40%。

3) 任一顶点与其对边某点的连线上，其余两顶点的浓度比不变。例如AD上，B与C的浓度比总是60:40。

图1-6b为局部浓度三角形，它是完整的浓度三角形的一部分。在此图中，三个组元的百分数分别与平行于三边的等分线平行标出，以区分每个组元的浓度。欲求P点的组成，可自P点得三条等分线，凡是和这三条等分线平行标出的百分数，就是P点的组成，即A40%，

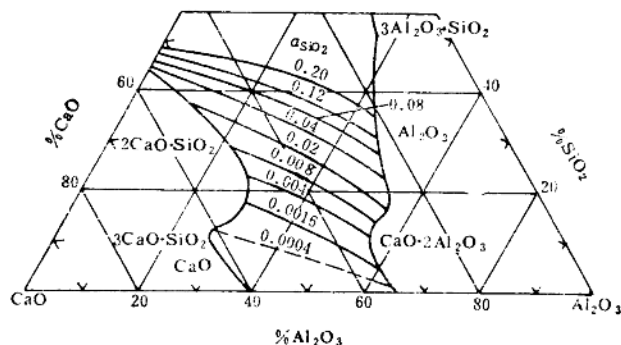


图1-5 1600°C SiO₂-CaO-Al₂O₃系SiO₂等活度曲线

B50%和C10%。这三条等分线中有一条是水平的,其两端浓度分别为A40%和B60%。因B60%不与这条等分线平行,故不是P点的组成。

(4) 等活度图上的浓度,有的采用质量分数,有的采用摩尔分数。熔渣组成通常按质量分数给出,当等活度图采用后一种浓度时,应将渣的质量分数换算为摩尔分数。

关于等活度图的具体应用,将在以后讨论。

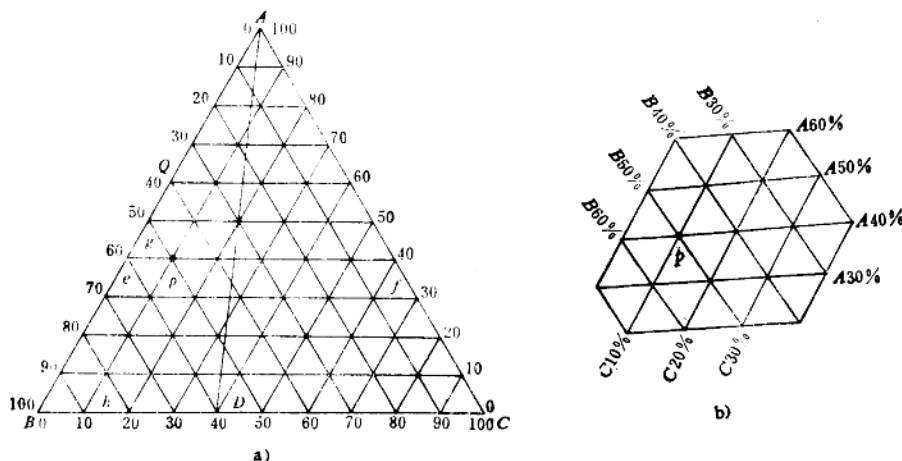


图1-6 三元浓度三角形组成表示法

a) 完整三角形 b) 局部三角形

§1-3 反应的自由焓变化

铸造合金熔炼过程通常可认为在等温等压下进行。欲判断熔炼过程中冶金反应的方向和限度,应采用自由焓判据。对于化学反应,自由焓变化 ΔG 表示为

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

这就是化学反应等温方程,式中 ΔG^0 为反应的标准自由焓变化。冶金反应往往有化合物和溶液参加,计算 ΔG^0 将涉及到化合物的标准生成自由焓和溶质的标准溶解自由焓。

一、标准生成自由焓

在1atm及反应温度下,由稳定单质生成1mol化合物时的自由焓变化称为该化合物的标准生成自由焓,以 ΔG_f^0 表示之。例如在298~1517K温度范围内, $\text{MnO}_{(s)}$ 的标准生成自由焓为



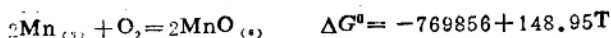
所谓标准,即:对于气体,其分压为1atm;对于凝聚相,应为纯物质。

应该注意两点:

(1) 在1atm及反应温度下,必须是稳定单质。在上例中,超过Mn的熔点1517K时,稳定单质为液态Mn,上式不适用。在1517~2054K范围内, $\text{MnO}_{(s)}$ 的 ΔG_f^0 为



(2) 生成的化合物必须是1mol。如果不是1mol,例如



该反应的 ΔG^0 不是 $\text{MnO}_{(s)}$ 的标准生成自由焓,而是它的2倍: $\Delta G^0 = 2\Delta G_f^0, \text{MnO}_{(s)}$

附表3给出了铸造合金熔炼常用氧化物生成反应的 ΔG^0 与温度 T 的关系式。表中所有氧化物均由1mol O_2 生成,所以其中许多反应的 ΔG^0 不是氧化物的 ΔG_f^0 ,而是将 ΔG_f^0 换算为1mol O_2 的 ΔG^0 。

二、标准溶解自由焓

反应 $[\text{Mn}] + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MnO}_{(s)}$ 的 ΔG^0 不是 $\text{MnO}_{(s)}$ 的 ΔG_f^0 ,这是因为Mn处于溶液中,不是单质。欲求这类有溶液参与反应的 ΔG^0 ,将涉及到标准溶解自由焓。

纯物质 i 溶解过程中, $i_{\text{解}} = [i]$ 的自由焓变化为

$$\Delta G = \bar{G} - G^0$$

式中 G^0 ——纯 i 的摩尔自由焓。当 i 为凝聚相时,通常以纯物质为标准态,故纯 i 的摩尔自由焓可用 G^0 表示;

$\bar{G}$ ——溶液中溶质 i 的偏摩尔自由焓或化学位。

$$\bar{G} = \mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (1-3-1)$$

故

$$\Delta G = (\mu^0 - G^0) + RT \ln a$$

在标准态下,溶质 i 的活度 $a = 1$,同时溶解过程的自由焓变化就是标准溶解自由焓 $\Delta G_{\text{解}}^0$ 。

所以

$$\Delta G_{\text{解}}^0 = \mu^0 - G^0$$

$$\Delta G = \Delta G_{\text{解}}^0 + RT \ln a$$

必须分清: $\Delta G_{\text{解}}^0$ 中 G^0 的标准是纯物质,而 μ^0 有各种标准。溶质活度的标准若取纯物质,则 $\mu^0 = G^0$,此时活度为 a_R ,因而上述二式变为

$$\Delta G_{\text{解}}^0 = 0$$

$$\Delta G = RT \ln a_R \quad (1-3-2)$$

由此得出重要结论:溶质若选纯物质为标准态,则任何物质溶解时,其标准溶解自由焓为零。也就是说,无法求 $\Delta G_{\text{解}}^0$,只能求溶解过程的自由焓变化 ΔG 。这就是在涉及合金溶液的热力学计算时,为何合金元素往往不以纯物质为标准态的一个重要原因。

溶质 i 的标准态若选质量分数为1%的溶液(以下简称1%溶液),活度为 $a\%$,则 $\mu^0 \neq G^0$,因而

$$\Delta G_{\text{解}}^0 \neq 0$$

$$\Delta G = \Delta G_{\text{解}}^0 + RT \ln a\% \quad (1-3-3)$$

无论溶质 i 采用何种标准态, ΔG 都一样。所以,由式(1-3-2)和式(1-3-3)得

$$\Delta G_{\text{解}}^0 = RT \ln \frac{a_R}{a\%} \quad (1-3-4)$$

将式(1-1-11)代入得

$$\Delta G_{\text{解}}^0 = RT \ln \left(\gamma_i^0 \frac{M}{100 M_i} \right) \quad (1-3-5)$$

这就是纯凝聚相溶解、形成1%溶液时,标准溶解自由焓的计算通式。文献中通常用的 $\Delta G_{\text{解}}^0$ 就是这种标准溶解自由焓。溶于铁液时, $M = 55.85$, 因而

$$\Delta G_{\text{解}}^0 = RT \ln \left(\gamma_i^0 \frac{0.5585}{M_i} \right) \quad (1-3-5a)$$