



冀春霖 教授

JICHUNLIN JIAOSHOU LUNWENJI

论文集

翟玉春 主编



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

冀春霖教授论文集

翟玉春 主编

北京
冶金工业出版社
2010

内 容 提 要

本论文集为庆祝中国冶金物理化学学科建立 50 周年暨纪念冀春霖教授而编辑出版。文集中共收录了冀春霖教授在国内外期刊杂志上发表的论文 74 篇,内容包括冶金热力学、冶金动力学、冶金电化学、冶金熔体、冶金资源综合利用、高温超导材料和固体电解质等。

本书可供冶金和材料专业的教师、科技工作者和学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

冀春霖教授论文集/翟玉春主编. 北京:冶金工业出版社, 2010. 4

ISBN 978-7-5024-5181-3

I. ①冀… II. ①翟… III. ①冶金—文集
IV. ①TF-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 037227 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 王 优 宋 良 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 王贺兰 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5181-3

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2010 年 4 月第 1 版, 2010 年 4 月第 1 次印刷

787 mm × 1092 mm 1/16; 28.75 印张; 2 彩页; 695 千字; 450 页; 1-800 册

99.00 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

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

序

冀春霖先生是东北大学教授,著名的冶金学家、教育家,东北大学冶金物理化学学科的创始人之一,我国冶金物理化学学科的奠基人之一。

冀春霖教授1930年3月26日生,河北省邯郸市人,1950年于浙江大学化工系本科毕业,1953年于东北大学研究生毕业后在东北大学任讲师、副教授、教授、博士生导师,曾任东北大学科研部副主任、基础部副主任、理学系副主任、有色金属冶金系主任。1958年创办了东北大学冶金物理化学专业,并担任冶金物理化学教研室主任。

冀春霖教授在冶金热力学、冶金动力学、冶金熔体、冶金电化学、资源综合利用、冶金工艺技术和高温超导材料等方面取得了很多具有重要理论意义和应用价值的研究成果,例如:多元体系热力学性质测定,多元多相体系化学反应动力学,原子能级海绵锆杂质铁的超标机理及去除方法,攀枝花钒钛磁铁矿球团还原过程发生灾难性膨胀的机理及解决途径,含 TiO_2 高炉渣的还原反应,金川镍钼吹炼过程降铁保硫的原理和技术,用辽宁硼镁铁矿直接制取硼砂的工艺技术, YBCO 高温超导材料的定向反应合成, Bi 系高温超导材料块体和带材的制备, 高温超导材料的结构与性能研究, 固体电解质高温化学传感器的制备及应用等。

冀春霖教授对我国冶金科学技术的发展和进步,对我国冶金工程教育做出了卓越贡献。他才思敏捷、治学严谨、学风淳正,授课生动、深入浅出、循循善诱,深受学生欢迎。他教书育人,为人师表,在40年的大学教育工作中培育了大批冶金科技人才,为我国的高等工程教育做出了重要贡献。他教出的学生中有的成为院士、博导、专家、教授,有的成为省部级领导,有的成为大企业、大公司的高管,真可谓桃李满天下。

本论文集是冀春霖教授40余年科学研究的心血结晶,为从事冶金和材料领域研究、生产和学习的教师、科技工作者和学生提供了一本宝贵的参考资料。

遵照冀春霖教授的遗愿,在中国冶金物理化学学科建立50周年之际,出版冀春霖教授论文集,以资纪念。

编者
2010年1月

目 录

I 冶金热力学和熔体性质

- ◎ Mo-Si 体系的热力学 冀春霖 3
- ◎ 论 Филиппов 的钢脱碳过程理论 冀春霖 8
- ◎ 第七届钢铁冶炼物理化学国际会议 邵象华 冀春霖 16
- ◎ 四氯化锆还原过程中铁的气相迁移——热力学在冶金中的应用之一 冀春霖 隋智通 27
- ◎ 钒酸镁盐在水中的溶解度——非钠盐添加剂提钒的基础研究 冀春霖 詹庆霖 曾桂仪 37
- ◎ Fe-C-Mn 三元系熔体中 Mn 及 C 的活度交互作用系数(1450℃) 冀春霖 张 森 俞荣祥 47
- ◎ Fe-TiO₂-FeO·TiO₂ 与 Fe-FeO·TiO₂-2FeO·TiO₂ 体系平衡氧分压的测定 薛向欣 冀春霖 54
- ◎ The Thermodynamic Activity Interaction Coefficients in Fe-C-V Melt Ji Chunlin(冀春霖) Qi Guojun(齐国均) 58
- ◎ Fe-C-Cr 三元系熔体中 Cr 及 C 的活度及活度交互作用系数(1500℃) 冀春霖 俞荣祥 张国范 刘素兰 65
- ◎ Fe-C-B 三元系熔体中 C 及 B 的活度及活度交互作用系数(1500℃) 俞荣祥 刘素兰 冀春霖 72
- ◎ Fe-C-V 三元系熔体中碳与钒的活度相互作用系数 车荫昌 冀春霖 齐国均 76
- ◎ Fe-B-Si 三元系熔体的热力学(I)——1450℃时 Si 的活度及活度交互作用系数 冀春霖 俞荣祥 刘素兰 86
- ◎ Fe-B-Si 三元系熔体的热力学(II)——1450℃时硼的活度及活度交互作用系数 冀春霖 俞荣祥 刘素兰 92
- ◎ Thermodynamic Activity of Cr and C in Fe-C-Cr Ternary Melt at 1500℃
Ji Chunlin(冀春霖) Liu Sulan(刘素兰)
..... Zhang Guofan(张国凡) Yu Rongxiang(俞荣祥) 97
- ◎ Thermodynamics of Fe-B-Si Ternary Melts at 1450℃(I)——Activity of Si and Its Interaction Coefficients Ji Chunlin Yu Rongxiang Liu Sulan 104
- ◎ NdBO₃ 和 Nd(BO₂)₃ 的标准生成自由能 奚正平 冀春霖 111
- ◎ 二元系溶液两组元活度系数的自洽性与对 Raoult 定律的偏差类型 奚正平 冀春霖 116

◎ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 的标准生成自由能	奚正平 冀春霖	121
◎ Gibbs Free Energy of Formation of NdB_4 and Nd_2FeB_3	Xi Zhengping Ji Chunlin Sun Jinzhi	126
◎ The Standard Gibbs Free Energy of Formation of $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Ji Chunlin Xi Zhengping	132
◎ $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 二元系熔渣中组元的活度	张成弢 冀春霖	137
◎ $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 二元系熔渣中组元的活度	张成弢 冀春霖	141
◎ Fe-C-Si 三元系熔体热力学	俞荣祥 冀春霖 刘素兰 张国范	146
◎ $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的标准生成自由能	奚正平 冀春霖	151
◎ NdB_4 和 Nd_2FeB_3 标准生成自由能的测定	奚正平 冀春霖	154
◎ Standard Gibbs Free Energy of Formation of Neodymium Oxyfluoride and Borates	Ji Chunlin Xi Zhengping	159
◎ 热丝活化低压气相合成金刚石薄膜	刘文科 于家斗 于广聪 冀春霖	167

II 冶金动力学

◎ 含 TiO_2 高炉型渣还原反应动力学研究	詹庆霖 冀春霖	177
◎ A Study on the Reduction Kinetics of TiO_2 in Blast Furnace Type Slags	Ji Chunlin(冀春霖) Zhan Qinglin(詹庆霖)	183
◎ 碳酸盐在 $\text{CaCO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$, CaCO_3-CuO 及 $\text{CaCO}_3-\text{SrCO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 体系中分解 的动力学研究	奚正平 冀春霖 周 廉 于广聪	190
◎ Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系反应过程研究	奚正平 周 廉 冀春霖	195
◎ CaCO_3 在 CaCO_3-CuO 和 $\text{CaCO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 体系中的分解动力学	奚正平 冀春霖	199

III 资源综合利用

◎ 攀枝花钒钛磁铁矿球团的“灾难性膨胀”及其消除办法的研究—— 钒钛磁铁矿铁、钒、钛分离的物理化学之三	冀春霖 詹庆霖 陈厚生	205
◎ 攀枝花钒钛磁铁矿钠化球团磁化焙烧时脱硫反应的研究 ——钒钛磁铁矿铁、钒、钛分离物理化学之四	冀春霖 詹庆霖 陈厚生	214
◎ 钒钛磁铁矿球团灾难性膨胀及其消除办法的研究	冀春霖 陈厚生 詹庆霖	221
◎ 钒钛磁铁矿钠化球团磁铁矿化焙烧过程的研究	詹庆霖 冀春霖 陈厚生	231
◎ 钒钛磁铁矿的磁化焙烧及其应用	冀春霖 陈厚生	241
◎ 金川 Ni - Cu 钼的吹炼过程及高钼“降铁保硫”的研究(I)——金川 Ni - Cu 钼 吹炼过程的理论研究	冀春霖 李保振 叶国瑞 崔传孟 张国范	247
◎ 金川 Ni - Cu 钼的吹炼过程及高钼“降铁保硫”的研究(II)——用含芒硝的熔剂处理 高钼、中钼及 Ni - Cu - Fe 合金的实验研究	冀春霖 李保振 叶国瑞 崔传孟 张国范	254

- ◎ 还原气氧化度与钛磁铁矿球团的金属化率 冀春霖 谌灿纶 陈厚生 262
 ◎ 硼镁铁矿碳热还原的研究 ... 崔传孟 滕力宏 丁世全 刘素兰 张显鹏 冀春霖 272
 ◎ 用硼镁铁矿制取硼砂的研究 刘素兰 奚正平 冀春霖 崔传孟 张显鹏 278

IV 超 导 材 料

- ◎ 关于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 体材料在液氮温区临界电流密度 J_c 的研究 王魁汉 樊占国 冀春霖 曾桂仪 刘素兰 王士兰 赵忠贤 郑东宁 285
- ◎ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超导体的微观组织结构对 J_c 的影响 曾桂仪 边为民 冀春霖 樊占国 王魁汉 289
- ◎ 超导化合物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 定向反应合成过程的动力学初探 樊占国 冀春霖 王魁汉 刘素兰 294
- ◎ Determination of Oxygen Non-stoichiometric Fraction, δ , in Single-phase Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{m+\delta}$
 Ji Chunlin Cui Chuanmeng Liu Sulan
 Wang Kuihan Fan Zhanguo Zhang Guofan 302
- ◎ Directed Reaction Process Producing Single-phase Superconducting Compound $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$
 Ji Chunlin Cui Chuanmeng Wang Kuihan Liu Sulan Zeng Guiyi
 Zhang Guofan Qian Cuenfu Bian Weiming Fan Zhanguo Xue Qian 305
- ◎ On Improvement of Critical Current Density of Single-phase Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ by Modification Processes
 Ji Chunlin Wang Kuihan Fan Zhanguo Liu Sulan
 Cui Chuanmeng Zhang Guofan Zeng Guiyi Qian Cuenfu Wang Shilan 310
- ◎ 定向反应合成高 T_c 超导化合物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 樊占国 冀春霖 王魁汉 崔传孟 刘素兰 314
- ◎ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 体材料在液氮温区的临界电流密度 J_c 王魁汉 樊占国 冀春霖 曾桂仪 刘素兰 王士兰 赵忠贤 郑东宁 319
- ◎ Kinetics of Formation of Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ from Constituent Compounds BaCuO_2 and $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ Fan Zhanguo Ji Chunlin 323
- ◎ High T_c Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Synthesized by Unidirectional Reaction Fan Zhanguo Ji Chunlin Wang Kuihan Cui Chuanmeng Liu Sulan 328
- ◎ 111 K Superconductor $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.45}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Prepared by Means of the Three-step Reaction Process Xi Zhengping Ji Chunlin Zhou Lian 333
- ◎ 112 ~ 114 K Superconductors $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ by Means of A Three-step Reaction Process Xi Zhengping Ji Chunlin Zhou Lian 336
- ◎ Standard Gibbs Free Energy of Formation of the High- T_c Superconducting Compound $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\delta}$ Fan Zhanguo Ji Chunlin Xi Zhengping Guan Zhongyi 340
- ◎ The Transition Temperature of Tetragonal to Orthorhombic Phase of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Fan Zhanguo Ji Chunlin Wun Juntao 347

© Highly Oriented Bi System Bulk Samples Prepared by A Decomposition-Crystallization Process Xi Zhengping Zhou Lian Ji Chunlin Wu Xiaozu 351

© Standard Gibbs Free Energy of Formation of Superconducting $YBa_2Cu_3O_x$ and Related Compounds in the Y_2O_3 -BaO-CuO System
Fan Zhanguo Ji Chunlin
..... Zhao Zhongxian 358

© 高 T_c 超导化合物 $YBa_2Cu_3O_{6.5+\delta}$ 的 Gibbs 生成自由能 樊占国 冀春霖 奚正平 管仲毅 367

© Effect of Bi/Pb Ratio and Annealing Temperature on T_c and Formation of High- T_c Phase in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor Xi Zhengping Ji Chunlin Zhou Lian 373

© Effects of Sr/Ca Ratio and CuO Content of the Superconducting Phases in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System Xi Zhengping Zhou Lian Ji Chunlin Wu Xiaozu 378

© Bi/Pb 比和退火温度对 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系超导材料的 $T_{c(R=0)}$ 和高 T_c 相形成的影响 奚正平 冀春霖 周 廉 384

© 成分对 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系超导相形成的影响 奚正平 周 廉 冀春霖 388

© High J_c YBCO Bulk Superconductors Prepared by the Zone Reaction-melting Process
Ji Chunlin Fan Zhanguo Zhang Guofan
..... Zeng Guiyi Bian Weimin Zhao Zhongxian Guo Shuquan 393

© 111 ~ 114 K Superconductors of $Bi_{2-x}Pb_{(3/2)x}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ ($x = 0.2, 0.3$) by Means of a Three-step Reaction Process
Ji Chunlin(冀春霖) Xi Zhengping(奚正平)
..... Zhou Lian(周 廉) 402

© 采用分解 - 结晶法制备高取向 Bi 系块材的研究 奚正平 冀春霖 周 廉 杜继红 王克光 407

© Bi 系银基带材的临界电流密度 奚正平 周 廉 吴燧华 陈贞国 冀春霖 413

© 区域熔炼法制备高 J_c YBaCuO 超导体 樊占国 冀春霖 张国范 赵忠贤 郭树权 416

© High Temperature Behavior of Superconducting Phases in Bi-system ... Xi Zhengping(奚正平) Zhou Lian(周 廉) Ji Chunlin(冀春霖) 421

© Bi 系超导相的高温行为 奚正平 周 廉 冀春霖 425

V 固体电解质和传感器

© 用氧浓差电池测定冰铜转炉吹炼过程熔体的氧位 冀春霖 叶国瑞 张国范 431

© 实际转炉吹炼的冰铜熔体中 S 和 Fe 活度的测定 冀春霖 许 茜 翟玉春 438

© $Sr_{0.69}La_{0.31}F_{2.31} + SrS$ 型高温定硫传感器的研制及铜液中硫活度的测定 马 平 翟玉春 田彦文 肖 飞 冀春霖 443

© $Sr_{0.69}La_{0.31}F_{2.31} + SrS$ 固体电解质材料的电性质研究 马 平 翟玉春 李光强 肖 飞 冀春霖 447

I 冶金热力学和熔体性质

- I 冶金热力学和熔体性质
- II 冶金动力学
- III 资源综合利用
- IV 超导材料
- V 固体电解质和传感器

Mo-Si 体系的热力学^①

冀春霖

(东北工学院金属物理化学教研室)

钼的硅化物(Силикомолбден)能抗酸侵蚀及抗高温氧化,它用作钼的保护层及其他高温材料的保护涂层。研究钼的硅化物生成条件及其高温下的行为有实际意义。但是,对钼-硅体系的热力学研究得很不够^[1~4]。

钼硅体系的状态图^[5]表明此体系中有三个化合物:MoSi₂(熔点 2020℃),Mo₃Si₂(熔点 2100℃)及异分化合物 Mo₃Si(分解温度 2040℃)。文献[1~4]发表了有关 Mo-Si 体系的热力学数据:

$$\text{MoSi}_2 \quad \Delta H_{298} = -31500 \text{ 卡/克分子} \quad (1)$$

$$C_p = 16.94 + 261 \times 10^{-3} T - \frac{660}{T} \quad (273 \sim 1200 \text{ K}) \quad (2)$$

$$C'_p = 0.1332 - \frac{9.447}{T} \quad (303 \sim 578^\circ\text{C})$$

$$C'_p = 0.1404 - \frac{13.864}{T} \quad (578 \sim 1148^\circ\text{C}) \quad (3)$$

$$\text{Mo}_3\text{Si}_2 \quad \Delta H_{298} = -47000 \text{ 卡/克分子} \quad (1)$$

$$\text{Mo}_3\text{Si} \quad S_{298}^\ominus = 25.24 \text{ 卡/(度} \cdot \text{克分子)} \quad (4)$$

$$C_p = 21.98 + 4.58 \times 10^{-3} T - 1.00 \times 10^5 T^{-2}$$

要对有钼的硅化物参与的反应进行热力学计算,缺少 MoSi₂ 及 Mo₃Si₂ 之标准熵值 S_{298}^\ominus , Mo₃Si 之生成热值 ΔH_{298} , 并且文献[1]中 Mo₃Si₂ 之生成热值是有疑问的。

化合物各种有关性质的数据的积累,使我们有可能用计算方法求出未知热力学性质的近似数据。

计算 MoSi₂ 及 Mo₃Si₂ 之低温热容量用德拜函数,各元素的特性温度 Θ 用林德曼公式计算

$$\Theta = 135 \sqrt{\frac{T_f}{Mv^3}} \quad (6)$$

元素在化合物中之特性温度 Θ' 用下列公式计算

$$\Theta' = \Theta \sqrt{\frac{T'_f}{T_f}} \quad (2)$$

式中 T_f ——元素之熔点, K;

T'_f ——化合物之熔点, K;

M ——元素之原子量;

v ——克原子体积。

① 本文发表于《东北工学院学报》,1963年,第2期:81~84。

用德拜函数表求出各元素在相应化合物中之视似克原子热容量 (Кажущаяся атомная теплоемкость), 然后用根据柯普定则求化合物之热容量。\$C_v\$ 按下式换算成 \$C_p\$:

$$C_p = C_v + 0.0214 C_p^2 \cdot \frac{T'}{T_f}$$

将计算得出之低温热量数据作 \$C_p - \ln T\$ 图, 图解积分求出化合物之标准熵值 \$S_{298}^\ominus\$。

计算高温热容量应用了 Л. И. 伊万诺娃所发现的规律^[7]:

$$C_p = n \left(5.283 + 1.987 \frac{T}{T_{\text{转化}}} \right)$$

式中 \$n\$——化合物分子中的原子数;

\$T_{\text{转化}}\$——熔点, 相变点或升华点, 在此处是熔点。

MoSi₂ 的热容、标准熵及生成自由能变化

计算所需之数据列于下表:

物 质	\$M\$	\$\rho\$	\$V\$	\$T_f\$	\$\Theta'\$
Si	28.06	2.32	12.10	1687	531.6
Mo	95.95	10.2	9.41	2893	311.2
MoSi ₂	152.07	—	15.6	2293	—

用计算结果作 \$C_p - \ln T\$ 图, 17.7 K 以下按 \$C_v = 464.5 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3\$ 延长至 0 K。计算表明在 70 K 以下, \$C_p\$ 与 \$C_v\$ 数值可以认为相同。

图解积分得化合物 MoO₂ 的标准熵值

$$S_{298}^\ominus = 18.06 \text{ 卡}/(\text{度} \cdot \text{克分子})$$

曲线外延部分下的面积在积分中约为 0.2 卡/(度·克分子)。

利用所求得的 \$S_{298}^\ominus\$ 值及文献[7]之 \$C_p\$ 与温度关系式求得热容量及生成自由能变化

$$C_p = 15.45 + 2.48 \times 10^{-3} T$$

$$\Delta Z^\ominus = -31967 - 9.46T + 1.03T \ln T + 0.43 \times 10^{-3} T^2 + 1.01 \times 10^3 T^{-1}$$

Mo₃Si₂ 的热容、标准熵值及标准生成热

同样方法由低温热容量求得

$$S_{298}^\ominus = 34.85 \text{ 卡}/(\text{度} \cdot \text{克分子})$$

$$C_p = 26.42 + 4.18 \times 10^{-3} T$$

按 Kubuschewski 和 Evans^[8] 方法, 求出 \$\Delta H_{298} = -90000\$ 卡/克分子, 与文献[1]的数值 -47000 卡/克分子相差一倍。尚无法判定何者较接近实际值。因此, 无法求得生成自由能 \$\Delta Z^\ominus\$ 与温度的关系式。

讨论

利用德拜函数表求出 MoSi₂ 在 298 K 的热容为 15.87 卡/度, 而按[2]实验获得的 \$C_p\$ 式计算为 15.50 卡/度, 二者可谓符合甚佳。

化合物 MoSi_2 的标准熵值可借另外两个近似计算公式加以校核。依斯特曼建议下列熵值近似计算公式(参阅[9]):

$$S' = \frac{3}{2}R \ln A_{\text{cp}} + R \ln V_{\text{cp}} - \frac{3}{2}R \ln T_{\text{熔}} + a$$

式中 S' ——每个克原子的熵值;克分子熵值 $S = nS'$, n 为分子中原子数;

A_{cp} ——平均原子量,对 MoSi_2 , $A_{\text{cp}} = \frac{56.12 + 95.95}{3} = 50.69$;

V_{cp} ——平均克原子比容;

$T_{\text{熔}}$ ——化合物熔点,对 MoSi_2 为 2293 K;

a ——常数,可取 12.5 ~ 14.5 之间的值。

文献[1]中载有 Mo 及 Si 生成 MoSi_2 时之体积变化数值:

$$\Delta V = \frac{V_{\text{化合物}} - \sum V_{\text{元素}}}{\sum V_{\text{元素}}} = -0.275$$

因此

$$\begin{aligned} V_{\text{化合物}} &= \Delta V \cdot \sum V_{\text{元素}} + \sum V_{\text{元素}} \\ &= (1 + \Delta V) \sum V_{\text{元素}} \\ &= (1 - 0.275) (29.20 + 9.41) \\ &= 24.37 \text{ 厘米}^3 \end{aligned}$$

$$V_{\text{cp}} = \frac{24.37}{3} = 8.12 \text{ 厘米}^3/\text{克原子}$$

将有关数据代入依斯特曼计算式,并取 $a = 13.5$,求得

$$S' = 6.24 \text{ 卡}/(\text{度} \cdot \text{克原子})$$

$$S_{\text{MoSi}_2} = 3 \times S' = 18.72 \text{ 卡}/(\text{度} \cdot \text{克原子})$$

又因为,雅齐米尔斯基(К. Б. Яцимирский)曾建议下列熵值之近似计算公式(参阅[9])

$$S = \sum S_{\text{元素}} - \frac{1}{3} \Delta V$$

式中, $\Delta V = V_{\text{化合物}} - \sum V_{\text{元素}}$, 对 MoSi_2 , $\Delta V = 24.37 - (24.20 + 9.41) = -9.24 \text{ 厘米}^3/\text{克分子}$ 。

将各有关数值代入雅齐米尔斯基计算式,得

$$\begin{aligned} S &= (6.83 + 2 \times 4.47) - \frac{1}{3} \times (-9.24) \\ &= 15.77 + 3.08 = 18.85 \text{ 卡}/(\text{度} \cdot \text{克分子}) \end{aligned}$$

按依斯特曼及雅齐米尔斯基近似式计算结果与由低温热容求得的熵值符合甚佳。因此,按德拜函数表求出的低温热容数据及由此获得的标准熵值是可信的,可以用于热力学计算。

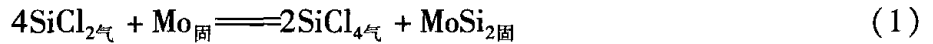
至于高温热容量,文献[2]的实验数据及本文之近似计算式的比较如下表,比较表明在 300 ~ 1200 K 之间,误差为 $\pm 3\%$ 左右,故近似计算公式可用于热力学计算,不至于引起大的误差。

对 Mo_3Si_2 因缺乏必要的实验数据(ΔV , C_p 等)无法进行校核比较。在没有新的实验数据发表前,我们认为计算所得的标准熵值及热容量的温度关系式是可用的。

T/K	按[2]	近似计算式	%	T/K	按[2]	近似计算式	%
400	16.35	16.84	-3	1200	19.52	18.83	+3
600	17.41	17.34	+0.4	1400	—	19.22	
800	18.09	17.83	+0.8	1600	—	19.72	
1000	18.84	18.33	+2				

应用举例

钼的硅化反应可以利用 $\text{SiCl}_{2(\text{气体})}$ 进行



反应(1)可以分成两个反应进行



文献[8]载有反应(2)的自由能的温度关系式:

$$\Delta Z_2^\ominus = -83000 - 12.07 \lg T + 89.47$$

反应(3)的自由能的温度关系式可利用本文推出的:

$$\Delta Z_3^\ominus = -31967 + 2.377 \lg T + 0.43 \times 10^{-3} T^2 + 1.01 \times 10^5 T^{-1} - 9.46T$$

反应(1), (2), (3)的自由能变化如下表所示。

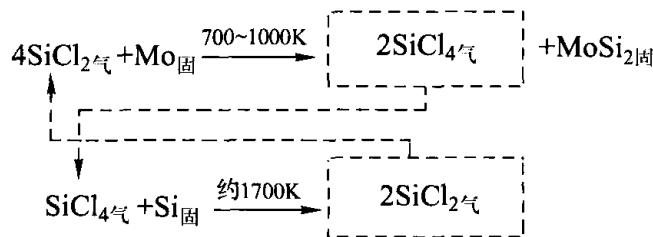
T/K	ΔZ_2^\ominus	ΔZ_3^\ominus	$\Delta Z_1^\ominus = 2\Delta Z_2^\ominus + \Delta Z_3^\ominus$	T/K	ΔZ_2^\ominus	ΔZ_3^\ominus	$\Delta Z_1^\ominus = 2\Delta Z_2^\ominus + \Delta Z_3^\ominus$
300	-56130	-32670	-162940	1200	-20100	-33870	-74070
500	-55400	-33190	-143990	1400	-10770	-33850	-54390
700	-44300	-33490	-122090	1600	-1430	-33800	-36660
1000	-29600	-33790	-92990	1700	+7100	-33700	-19540

表内数据表明,反应(1), (2)如在不同温度进行可以互为补充。例如,反应(1)在

700 K 时为不可逆反应,其平衡常数 $K_{p(1)} = \frac{P_{\text{SiCl}_4}^2}{P_{\text{SiCl}_2}^4} \approx 10^{30.2}$, 而反应(2)在 1700℃ 时的平衡常

数 $K_{p(2)} = \frac{P_{\text{SiCl}_4}}{P_{\text{SiCl}_2}^2} = 0.122$, 若 $P_{\text{SiCl}_4} + P_{\text{SiCl}_2} = 1$ 气压, 则 $P_{\text{SiCl}_2} \approx 0.91$ 气压。因此可以构成下列

循环反应:



化合物 MoSi_2 的生成自由能变化 (ΔZ_3^\ominus) 在很大温度范围内改变微小, 这可以说明 MoSi_2 的热力学热稳定性的原因。至于 MoSi_2 在高温下表现出的抗氧化能力, 可以认为是由于在 MoSi_2 表面被氧化生成 SiO_2 层, 因而阻碍了进一步氧化过程的发展。

结论

(1) 利用德拜函数计算求得了化合物 MoSi_2 及 Mo_3Si_2 低温热容数值, 从而求得此二化

合物之标准熵值:

$$\text{MoSi}_2 \quad S_{298}^{\ominus} = 18.07 \text{ 卡}/(\text{度} \cdot \text{克分子})$$

$$\text{Mo}_3\text{Si}_2 \quad S_{298}^{\ominus} = 34.85 \text{ 卡}/(\text{度} \cdot \text{克分子})$$

(2) 利用依万诺娃的方法得出 MoSi_2 及 Mo_3Si_2 高温热容温度关系式

$$\text{MoSi}_2 \quad C_p = 15.85 + 2.48 \times 10^{-3} T$$

$$\text{Mo}_3\text{Si}_2 \quad C_p = 26.42 + 4.18 \times 10^{-3} T$$

(3) 讨论了反应 $4\text{SiCl}_2 + \text{Mo} = 2\text{SiCl}_4 + \text{MoSi}_2$ 反应进行条件,并解释了 MoSi_2 热力学热稳定性的原因。

(4) 由于缺乏化合物 Mo_3Si 及 Mo_3Si_2 之可靠的生成热数据,尚不可能进行 Mo-Si 体系的全部热力学计算,此二化合物的生成热必须求诸于热化学实验。

参 考 文 献

- [1] O. Kubaschowki and J. A. Cottorall; Thermochemical data of Alloys, 1956. P. 42.
- [2] Douglas T. B., Loqan W. M.; Journal of Research of National Bureau of Standard 53, 91, 1954.
- [3] Walker R. E., Grand J. A., Heller R. R.; Journal of physical chemistry 60, 231, 1956.
- [4] King E. G., Christensen A. V.; Journal of physical chemistry 62, 499, 1958.
- [5] В. Л. Елютин, Ю. А. Павлов, Б. Д. Левин, Е. М. Алексеев: Производство ферросплавов, стр. 253.
- [6] А. И. Бродский: Физическая химия, часть I, стр. 296.
- [7] А. И. Иванова: Изв. Вчз. цветная металлургия, No. 4, 1961.
- [8] O. Kubaschewski and E. LL. Evans; Metallurgical Thermochemistry, 1958.
- [9] М. Х. Карапотьянц, Химическая термодинамика 1953.

论 Филиппов 的钢脱碳过程理论^①

冀春霖^②

(东北工学院冶金物理化学教研室)

摘 要: 本文批判性地分析了“钢脱碳过程理论”一书的内容,指出了 С. И. Филиппов 所采用的实验方法的缺点、推导脱碳过程动力学公式时的原则错误及整理实验数据时的不客观态度。作者还指出 С. И. Филиппов 对边界扩散层等基本概念之错误的引伸。

С. И. Филиппов 于 1956 年以“钢脱碳过程的理论”一书的形式发表了关于钢液中碳-氧反应实验研究及理论探讨的结果。Филиппов 实验研究了铁-碳熔体表面张力、钢中碳-氧反应平衡及反应动力学问题、推导了碳-氧反应动力学公式,并用实验结果和推导的公式解释炼钢过程的某些现象。Филиппов 的一些研究结果已被一些著作^[1]所引用。

本文就 Филиппов 在碳-氧反应平衡及动力学研究中的几个问题进行研讨。

一

Филиппов 在铁-碳熔体表面张力研究中提出了“临界浓度”(0.15% ~ 0.20% C)及“临界温度”(1500 ~ 1510°C)两个概念,并在平衡和动力学研究中力图用这两个概念去解释实验结果。

例如,Филиппов 提出了独特的 [C] - [O] 平衡曲线(参阅“钢脱碳过程理论”,俄文版 57 页 19 图),并认为它反映了铁-碳熔体碳的“临界浓度”的特征。Филиппов 关于铁液中碳-氧平衡曲线结论的可信程度应取决于其实验方法的合理性、实验数据的准确性及整理实验数据方法的合理性。Филиппов 采用静态法研究 [C] - [O] 平衡。没有采取专门措施消除气体热扩散的影响、没有采取专门措施防止坩埚中金属试样凝固时放出气体以及反应时的短暂(仅 10 ~ 20 分钟)等不能不是实验方法上的缺点。Филиппов 自己也指出关于 [C] - [O] 平衡的实验数据的重现性是不好的。我们认为上述实验方法的缺点是 Филиппов 关于平衡研究的不成功的主要原因。

应该特别指出的是,Филиппов 的 [C] - [O] 反应平衡曲线不是直接由实验获得的。平衡实验是在不同体系总压力及温度的条件下进行的。这样得到的数据经过两次校正(校正到总压力为一个大气压及温度为 1550°C)后,才获得 [C] - [O] 平衡曲线。Филиппов 发现气相总压力对平衡常数 $k \left(k = \frac{[C][O]}{p_{CO}} \right)$ 数值有影响,但是并未阐明这种影响的本质,就将所有不同压力下的 [C] · [O] 乘积 m 实验数值直线地外推到一个大气压。Филиппов 所用的校正公式为

① 本文发表于《东北工学院学报》,1964 年,第 2 期:33 ~ 42。

② 本文作者为 Филиппов “钢脱碳过程的理论”一书译者之一。

$$m = m_p + 0.65(1 - P)$$

(参阅“钢脱碳过程理论”，俄文版 54 页式(II - 25))为检验这个校正式的实验根据,我们用 Филиппов 原始数据(“钢脱碳过程理论”,俄文版 52 ~ 54 页表 3)作图 1。实验点分布很分散,无论如何,无论在 m 与 P 之间画不出直线。经过仔细校核,我们发现 Филиппов 不加任何说明地略去了大批实验点,而只用五个实验点得出上列校正式。

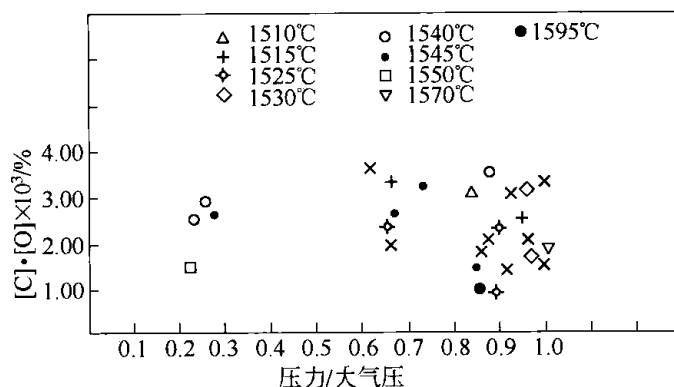


图 1 金属中碳氧浓度乘积与气相压力的关系

在考察平衡常数的温度关系式的由来时,我们发现 Филиппов 又将校正压力后的大批实验点略去,而仅选用了总间隔为 35° 的 10 个实验点,作出一条直线,得出 $\lg k$ 与 $\frac{1}{T}$ 的直线式。仍用 Филиппов 所提供的数据,作出图 2。由此图可知,也是不可能找出直线关系的。

依前所述,我们认为 Филиппов 关于钢中 $[C] - [O]$ 平衡曲线及 $[C] - [O]$ 反应热效应的结论是根据不足的。

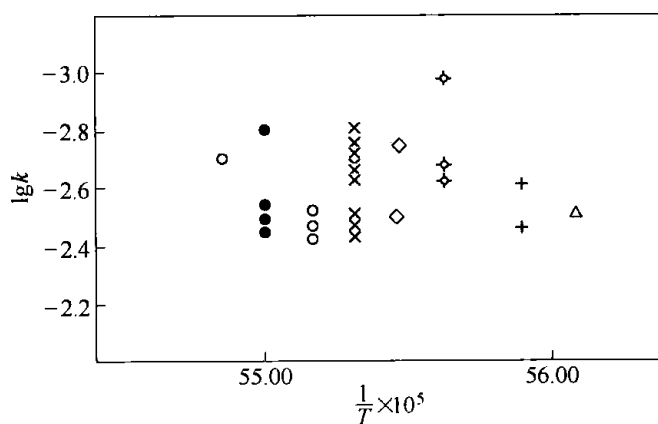


图 2 碳氧化反应平衡常数的温度函数

二

Филиппов 推导了不同条件下碳 - 氧反应动力学公式,并用于解释自己的实验数据和生产实践中的某些现象。Филиппов 曾强调指出^[2],以氧的输运为限制性环节的动力学公式(参阅“钢脱碳过程理论”,俄文版 94 页式(III - 53)):

$$-\frac{dc}{d\tau} = \frac{S_n}{V_M} \frac{[O]_0}{\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{k_x} \cdot \frac{S_{III}}{S_{II}}}$$