



教育部高等学校材料类专业教学
指导委员会规划教材 2022 年度建设项目



冶金工业出版社

普通高等教育“十四五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU “14.5” GUIHUA JIAOCAI

冶金原理简明教程

An Introductory Textbook on Principles of Metallurgy

主编 刘长友



融媒体教材



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

内 容 提 要

本书共分9章, 主要内容包括绪论、湿法分离提纯过程、冶金熔体、化合物的生成-分解反应、还原过程、氧化过程、高温分离提纯过程、冶金过程动力学及电化学冶金等。为提高学习效果, 本书配有视频、课件、试题等资料, 读者可扫描二维码阅读。

本书可作为高等院校冶金专业的短学时(32~48学时)核心课程教材, 也可作为材料和机械等相关专业的少学时(24~32学时)选修课程教材, 并可供冶金工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金原理简明教程/刘长友主编. —北京: 冶金工业出版社, 2022. 12
普通高等教育“十四五”规划教材
ISBN 978-7-5024-9337-0

I. ①冶… II. ①刘… III. ①冶金—高等学校—教材 IV. ①TF

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2022)第 236595 号

冶金原理简明教程

出版发行	冶金工业出版社	电 话	(010)64027926
地 址	北京市东城区嵩祝院北巷 39 号	邮 编	100009
网 址	www. mip1953. com	电子信箱	service@ mip1953. com

责任编辑 王 颖 美术编辑 吕欣童 版式设计 郑小利

责任校对 梁江凤 责任印制 窦 唯

北京虎彩文化传播有限公司印刷

2022 年 12 月第 1 版, 2022 年 12 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 14. 25 印张; 345 千字; 217 页

定价 49. 90 元

投稿电话 (010)64027932 投稿邮箱 tougao@cnmip.com.cn

营销中心电话 (010)64044283

冶金工业出版社天猫旗舰店 [yjgycbs. tmall. com](http://yjgycbs.tmall.com)

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

目 录

1 绪论	1
1.1 课程介绍	1
1.2 冶金原理的研究对象与研究内容	1
1.3 冶金的概念与分类	1
1.4 冶金发展史	2
1.5 冶金技术的分类与工艺流程	2
1.5.1 矿石	2
1.5.2 选矿	3
1.5.3 冶金技术	4
1.5.4 现代冶金生产工艺流程	5
1.6 现代冶金工业	6
复习思考题	6
2 湿法分离提纯过程	7
2.1 湿法冶金及其主要过程	7
2.1.1 湿法冶金技术与应用	7
2.1.2 湿法冶金技术的实现	7
2.2 水溶液中物质稳定性的影响因素	8
2.2.1 pH 值对反应的影响	8
2.2.2 电位对反应的作用	9
2.2.3 形成配合物对反应的作用	10
2.3 水的热力学稳定区	11
2.4 电位-pH 图的绘制与分析	13
2.4.1 电位-pH 图	13
2.4.2 电位-pH 图一般绘制步骤	14
2.4.3 Fe-H ₂ O 系电位-pH 图的绘制	14
2.4.4 电位-pH 图的分析	19
2.5 绘制热力学平衡图的理论基础	19
2.5.1 绘制与分析热力学平衡图的基本定律	19
2.5.2 高温水溶液热力学和电位-pH 图	20
2.6 矿物浸出	20
2.6.1 浸出的概念	21

2.6.2 浸出的分类	21
2.6.3 电位-pH 图的实例分析	22
2.7 浸出液的净化	31
2.7.1 离子沉淀法	31
2.7.2 置换沉淀法	34
2.7.3 共沉淀法	35
2.7.4 离子交换法	37
2.7.5 溶剂萃取法	37
复习思考题	38
3 冶金熔体	39
3.1 冶金熔体的概念、分类与作用	39
3.1.1 金属熔体	39
3.1.2 冶金熔渣	39
3.1.3 熔盐	40
3.1.4 熔铈	41
3.2 冶金熔体的相平衡图	41
3.2.1 二元相图简单回顾	42
3.2.2 三元相图基础	42
3.2.3 熔渣的相平衡图	51
3.2.4 熔盐的相平衡图	61
3.2.5 熔铈的相平衡图	63
3.3 冶金熔体的结构	67
3.3.1 金属熔体的结构	68
3.3.2 熔盐的结构	69
3.3.3 熔铈的结构	69
3.3.4 熔渣的结构	70
3.4 冶金熔体的化学性质	74
3.4.1 酸度与碱度	74
3.4.2 氧化性	75
3.4.3 组元活度	76
3.4.4 溶解性	78
3.5 冶金熔体的物理性质	79
3.5.1 熔化温度	79
3.5.2 密度	80
3.5.3 黏度	81
3.5.4 热容和热导率	84
3.5.5 电导率	85
3.5.6 扩散系数	85

3.5.7 表面张力	87
复习思考题	93
4 化合物的生成-分解反应	95
4.1 生成与分解反应的概念	95
4.2 化合物生成反应的热力学分析	96
4.2.1 氧势图	96
4.2.2 $\Delta_r G^*-T$ 图的应用	98
4.2.3 氧势图、硫势图及其应用	102
4.3 化合物分解反应的热力学分析	103
4.3.1 氧化物的分解	103
4.3.2 铁-氧系状态图	108
4.3.3 碳酸盐的分解反应	109
4.3.4 金属硫化物的热分解	110
复习思考题	112
5 还原过程	113
5.1 钢铁冶炼简介	113
5.1.1 高炉的系统与结构	113
5.1.2 高炉的铁前系统	115
5.1.3 高炉冶炼过程	116
5.1.4 生铁精炼过程	117
5.1.5 炉外精炼与连铸过程	118
5.2 燃烧反应	119
5.2.1 还原剂	119
5.2.2 碳-氧系、氢-氧系和碳-氢-氧系的主要反应	120
5.3 氧化物的间接还原	123
5.3.1 简单金属氧化物的 CO 还原	123
5.3.2 铁氧化物的间接还原 (CO 还原)	124
5.3.3 简单金属氧化物的氢还原	124
5.3.4 金属-氧固溶体的 CO 还原	125
5.3.5 金属复杂化合物 $\text{MeO} \cdot \text{AO}$ 的间接还原	126
5.3.6 金属生成化合物或合金的间接还原	126
5.4 氧化物的直接还原	127
5.4.1 简单金属氧化物的碳还原	127
5.4.2 铁氧化物固体碳还原	128
5.5 熔渣中氧化物的还原	129
5.5.1 熔渣中氧化物的间接还原	129
5.5.2 熔渣中氧化物的直接还原	131

5.5.3 还原产物为溶液的还原过程	132
5.5.4 熔渣中氟化物的还原机制	132
5.6 金属热还原	132
5.6.1 金属热还原法	133
5.6.2 真空还原	133
5.7 选择性还原	134
复习思考题	135
6 氧化过程	136
6.1 金属氧化概述	136
6.1.1 金属的来源	136
6.1.2 金属的氧化反应机制	137
6.1.3 溶液氧势图	137
6.2 脱碳反应	138
6.3 Si 和 Mn 的氧化	140
6.3.1 Si 的氧化	140
6.3.2 Mn 的氧化	140
6.4 脱磷反应	141
6.5 脱硫反应	142
6.6 脱氧反应	144
6.6.1 沉淀脱氧	144
6.6.2 扩散脱氧	145
6.6.3 真空脱氧	145
6.7 去气与去夹杂	146
6.7.1 去气	146
6.7.2 去夹杂	146
6.8 选择性氧化	146
6.9 二次精炼	147
复习思考题	148
7 高温分离提纯过程	149
7.1 硫化物的焙烧	149
7.1.1 焙烧的概念和分类	149
7.1.2 Mo-S-O 三元系常用平衡状态图	150
7.2 难熔熔炼	153
7.2.1 难熔熔炼设备	153
7.2.2 硫化物的难熔熔炼	154
7.3 氯化冶金	159
7.3.1 氯化冶金的概念	159

7.3.2 氯化过程的分类	159
7.3.3 氯化焙烧	160
复习思考题	164
8 冶金过程动力学	165
8.1 概述	165
8.1.1 动力学的研究对象	165
8.1.2 冶金反应的类型	165
8.2 化学反应动力学基础	165
8.2.1 化学反应速率	165
8.2.2 质量作用定律	167
8.2.3 温度对反应速率的影响	167
8.2.4 多相反应	167
8.3 扩散理论基础	169
8.3.1 扩散定律	169
8.3.2 流体流动状态与速度边界层	170
8.3.3 扩散边界层 (浓度边界层)	170
8.4 气 (液)/固反应动力学	171
8.4.1 未反应核模型	171
8.4.2 化学反应控制	177
8.4.3 外扩散控制	177
8.4.4 内扩散控制	178
8.4.5 混合控制	180
8.5 液 (气)/液反应动力学	180
8.5.1 双膜理论模型	180
8.5.2 速率表达式	181
复习思考题	181
9 电化学冶金	182
9.1 电解池和原电池	182
9.2 电动势与电极电势	183
9.2.1 电动势	183
9.2.2 能斯特方程	184
9.2.3 电极电势	184
9.3 电极过程	186
9.3.1 电极过程的概念	186
9.3.2 双电层模型	186
9.4 电极过程扩散动力学	188
9.4.1 扩散电流密度	188

9.4.2 浓差极化	189
9.5 电化学过程动力学	190
9.5.1 交换电流 i_0	190
9.5.2 零电荷电势 φ_0	190
9.5.3 电化学极化	190
9.6 全极化	192
9.7 阴极过程	192
9.7.1 极化的作用	193
9.7.2 阴极上可能发生的反应	194
9.7.3 氢在阴极上的析出	194
9.7.4 金属离子的阴极还原	195
9.7.5 金属阳离子同时放电	196
9.7.6 金属离子与氢离子同时放电	196
9.7.7 电结晶过程	197
9.8 阳极过程	197
9.8.1 金属的阳极溶解	198
9.8.2 合金阳极的溶解	198
9.8.3 不溶性阳极及在其上进行的过程	199
9.9 水溶液电解质电解	199
9.9.1 电解设备简介	199
9.9.2 电解工艺参数	201
9.9.3 电解过程与实例分析	202
9.10 熔盐电解	206
9.10.1 熔盐电解概况	207
9.10.2 熔盐电解质的性质	207
9.10.3 熔盐中质点的迁移	211
9.10.4 熔盐电解过程中的特殊现象	211
复习思考题	214
附录 历年试题	215
参考文献	216

B 生成一个三元不一致熔融化合物

该体系特点如图 3-19 所示, 三元化合物 D 不在其初晶区内, 是不一致熔融化合物, 是不稳定化合物。限于课程的性质, 这里不做深入讨论, 请查阅其他著作。

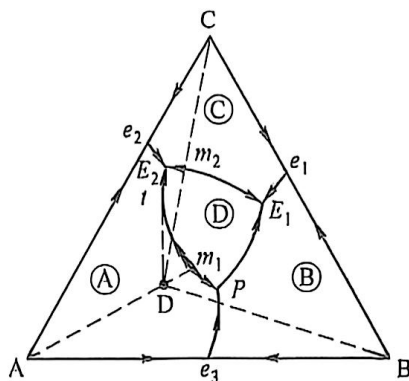


图 3-19 生成一个三元不一致熔融化合物的三元体系相图

3.2.3 熔渣的相平衡图

学习三元相图基础知识目的是分析冶金熔体的相平衡图, 特别是熔渣的三元相图, 这些内容包括 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元熔渣体系的相平衡图 (三角形划分、化合物及其性质判别、无变点及其性质判别)、 CaO-FeO-SiO_2 三元熔渣体系的相平衡图 (相图分析、等温截面图及其炼钢中的应用)、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元相图分析以及 Cu-Fe-S 三元相图 (相图分析、等温截面图及其造钼熔炼中的应用)。在介绍这些冶金熔体三元相图之前, 需要学习与之相关的重要的二元相图 (二元熔渣体系、二元熔盐和二元熔硫的相平衡图), 为理解三元相图做准备工作。

3.2.3.1 重要的二元熔渣系相平衡图

把相图基础理论与冶金生产实践相结合, 是学习相图的根本目的。实际应用的相图远较前面介绍的复杂, 一方面是因为炉渣的化学组成复杂, 另一方面是因为炉渣的温度随成分变化。冶金反应主要涉及液态渣, 所以在研究复杂二元、三元相图时, 主要关注液相面附近区域。

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系和 CaO-FeO-SiO_2 三元系是冶金炉渣的基本体系, 是高炉渣、碱性炼钢炉渣和有色冶金炉渣的基本体系, 它们的相图是研究其他炉渣相图的基础, 同时 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系在硅酸盐材料领域也占有重要地位。因此, 在学习二元渣系的时候, 主要考虑 CaO-SiO_2 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 、 FeO-SiO_2 、 CaO-FeO 与 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 二元渣系的平衡相图, 重点分析各体系的特点 (化合物、一致熔融性、共熔、转熔、各物质的作用), 为三元系熔渣相图分析打基础。

A CaO-SiO_2 伪二元相图

图 3-20 是 CaO-SiO_2 伪二元相图, 该体系中形成了多种性质不同的硅酸钙, 而且还普遍存在多晶转变现象, 所以相图比较复杂。相图中有 4 个化合物 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S , C 代表 CaO , S 代表 SiO_2 , 限于本小节)、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S)、 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (C_3S_2) 和 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CS), 其中, C_2S 和 CS 是一致熔融化合物。虽然一致熔融化合物 C_2S 和 CS 都是稳



扫一扫

查看课件 7



重要的二元
熔渣相图

定的化合物,但二者的稳定程度是不同的。 C_2S 是比较稳定的化合物,熔化时只部分分解;CS 在熔化时则几乎完全分解。 C_3S 和 C_3S_2 是不一致熔融化合物,且 C_3S 只能在一定温度范围内存在。

根据形成稳定化合物的数量,两个稳定化合物 C_2S 和 CS 将整个相图分成 $CaO-C_2S$ 、 C_2S-CS 和 $CS-SiO_2$ 3 个子区域。

在 $CaO-C_2S$ 子区域中有横线(水平线),说明有相变反应发生。在 2065°C 发生共晶反应 ($L_1 \rightarrow C + \alpha C_2S$);在 1900°C 形成化合物 ($C + \alpha C_2S \rightarrow C_3S$);在 1250°C 发生共析反应 ($C_3S \rightarrow C + \alpha' C_2S$);在 1420°C 发生无序-有序转变 ($\alpha C_2S \rightarrow \alpha' C_2S$);在 725°C 发生同素异构转变(严格应称为异晶转变, $\alpha' C_2S \rightarrow \gamma C_2S$)。

在 C_2S-CS 子区域中,在 1475°C 发生生成不一致熔融化合物的包晶反应 ($L_1 + \alpha C_2S \rightarrow C_3S_2$);在 1455°C 发生共晶反应 ($L_1 \rightarrow C_3S_2 + \alpha CS$);在 1420°C 时发生无序-有序转变 ($\alpha C_2S \rightarrow \alpha' C_2S$);在 1210°C 时异晶转变 ($\alpha CS \rightarrow \beta CS$);在 725°C 发生异晶转变 ($\alpha' C_2S \rightarrow \gamma C_2S$)。

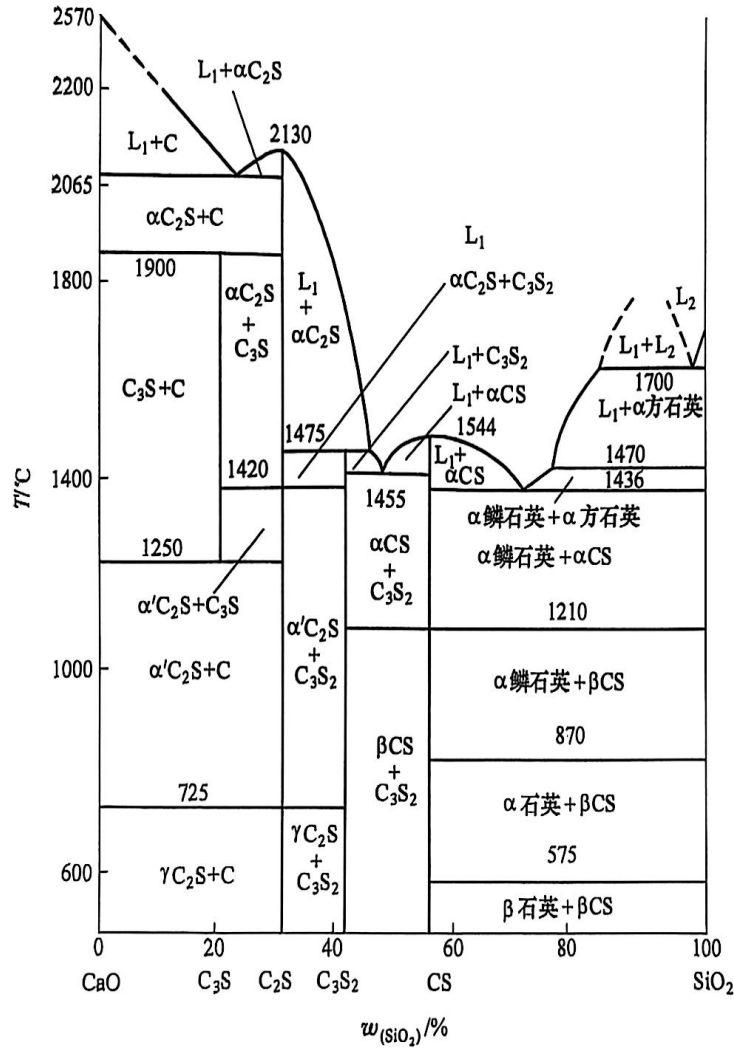


图 3-20 $CaO-SiO_2$ 伪二元相图

在 $CS-SiO_2$ 子区域中,温度高于 1700°C 时,在 SiO_2 质量分数为 $74\% \sim 99.4\%$ 范围内,液相出现分层现象;在 1700°C 发生偏晶反应 ($L_2 \rightarrow L_1 + \alpha$ 方石英或方英石);在 1470°C 发

生异晶转变 (α 方石英 $\rightarrow \alpha$ 鳞石英); 在 1436°C 发生共晶反应 ($L_1 \rightarrow \alpha\text{CS} + \alpha$ 鳞石英); 在 1210°C 发生异晶转变 ($\alpha\text{CS} \rightarrow \beta\text{CS}$); 在 870°C 发生异晶转变 (α 鳞石英 $\rightarrow \alpha$ 石英); 在 575°C 发生异晶转变 (α 石英 $\rightarrow \beta$ 石英)。

在 3 个子二元相图中, $\text{C}-\text{C}_2\text{S}$ 图中的液相线温度很高, 炉渣一般都不选择在此区域; $\text{CS}-\text{SiO}_2$ 图中共熔点右侧的液相线温度也很高, $\text{C}_2\text{S}-\text{CS}$ 图中共熔点左侧的液相线温度随 CaO 含量增大快速上升, 所以炉渣也不选择在这两个区域; 炉渣成分选择在两个低共熔点附近的区域, 比如 CaO 含量 (质量分数) 在 $35\% \sim 50\%$ 的范围内。

B $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 伪二元相图

图 3-21 是 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 伪二元相图, Al_2O_3 的熔点较高, 是优质的耐火材料。 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系有 1 个一致熔融合合物 A_3S_2 (A 代表 Al_2O_3 ; A_3S_2 为 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 莫来石, 熔点较高, 是陶瓷、黏土质耐火材料), 实际化合物的组成是不确定的 (形成固溶体), 成分落在用虚线表示的区域。相图还有两个低共熔物 (E' 和 E), 以及 1 个发生于 1470°C 的异晶转变。液相线温度高于 1600°C , 且随着 Al_2O_3 含量的增大, 液相线温度升高, 高于 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 渣系的液相线温度。因此, 对于三元系而言, SiO_2 和 Al_2O_3 含量增大, 多元渣系的熔化温度升高。

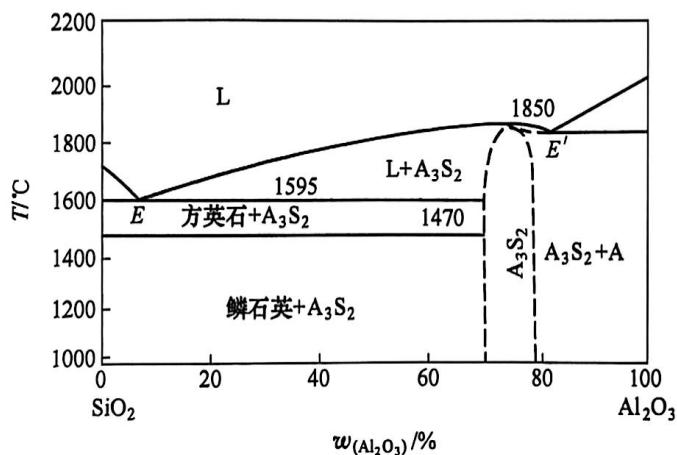


图 3-21 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 伪二元相图

C $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 伪二元相图

图 3-22 是 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 伪二元相图, 该体系有 5 个化合物, 其中 C_3A 和 CA_6 为不一致熔融合合物。在 CaO 含量 (质量分数) 为 $45\% \sim 52\%$ 范围内, 在 $1450 \sim 1550^{\circ}\text{C}$ 温度范围内二元系出现液相区, 所以炼钢中配制的炉外合成渣常选择这一组成范围。

以上讲述了 3 个二元系相图, 它们是 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 渣系的基础。在选择渣系的时候, 优先考虑形成低共熔物的成分范围, 对于三元系也是这样的。

D $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 伪二元相图

以下介绍与 $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 三元渣系相图相关的二元相图。 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 伪二元相图在前面已经介绍过了, 接下来介绍 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 伪二元相图, 如图 3-23 所示。相图的左侧, 前面已经分析过了, 因此这里主要分析相图的右侧。在右侧, 相图中有一个一致熔融合合物 F_2S (正硅酸铁, 又称为铁橄榄石, F 代表 FeO , 限于本小节); 另外, 还有 1 个低共熔

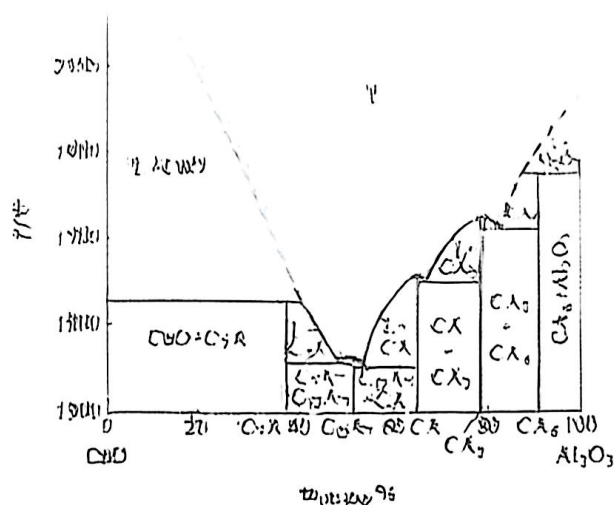


图 3-22 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 伪二元相图

物，其共熔点温度 1180℃。需要注意的是，右侧还有 1 个称为“浮氏体”的物质。Fe 的氧化物有 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 FeO 3 种，理论含氧量（质量分数）分别为 30.06%、27.64% 和 22.28%。但实际上， FeO 中氧含量（质量分数）在 23.16%~25.60% 之间变化，是一种非化学计量的 FeO ，称为“浮氏体”（常用 Fe_xO 表示，其中 $x < 1$ ）。

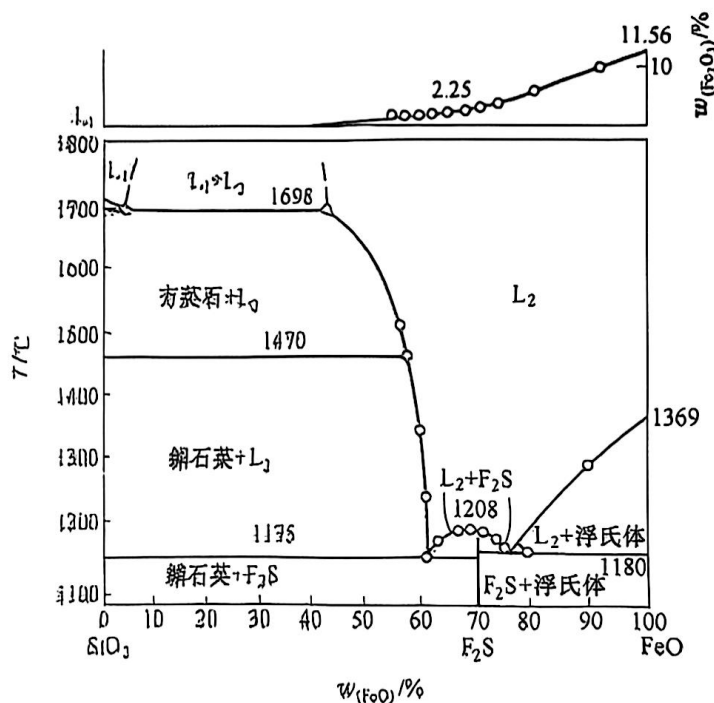


图 3-23 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 伪二元相图

在 FeO 系中，不可避免地存在一些高价铁的氧化物，如 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 ，在绘制相图时，通常须将 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 折算为 FeO 。图 3-23 顶部给出了常压（1atm）下、相应

的液相线温度下, 熔体中 Fe_2O_3 的含量曲线。在 SiO_2 含量 (质量分数) 为 20%~30% 范围内时, 亚铁硅酸盐炉渣的熔化温度为 1200℃ 左右。

E CaO-FeO 伪二元相图

图 3-24 是 CaO-FeO 的伪二元相图, 实际上该体系不是一个真正的伪二元系, 而是与 Fe 金属平衡的 CaO-FeO-SiO_2 三元渣系相图在 CaO-FeO 边上的投影图, 体系中有 1 个不一致熔融化合物 C_2F , 分解温度为 1133℃。

F $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 伪二元相图

图 3-25 是 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 的伪二元相图, 该体系有 1 个一致熔融化合物 C_2F , 有两个不一致熔融化合物 CF 和 CF_2 , 二者分解温度都在 1250℃ 以下。 CaO 的熔点在 2570℃, 形成低共熔物后, 共熔温度在 1200℃ 左右, 因此, Fe_2O_3 是 CaO 的有效助熔剂。

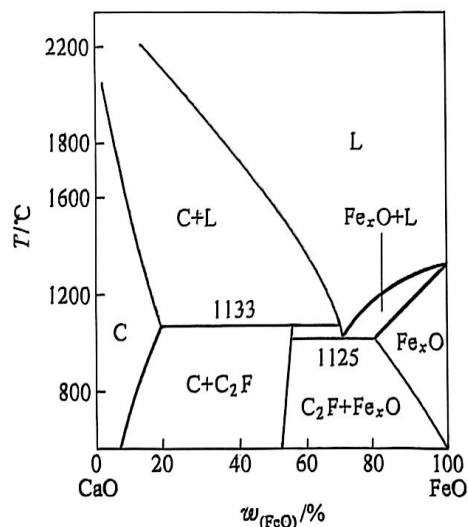


图 3-24 CaO-FeO 伪二元相图

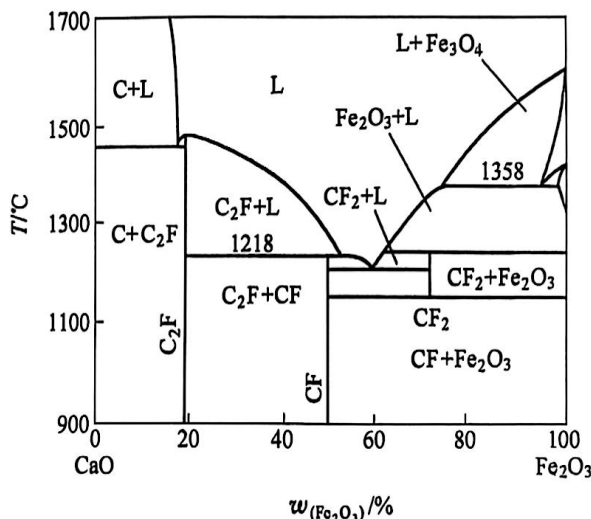


图 3-25 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 伪二元相图

到此为止, 几个重要的二元渣系相图介绍完了, 接下来介绍 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系相图。

3.2.3.2 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系相图

分析这个三元系相图的目的, 如图 3-26 所示, 是想要从相图上获得高炉渣系组成的信息。分析复杂三元相图, 无外乎要遵循子三角形的划分、反应性质的判断、确定共熔点及转熔点等几个原则。基本步骤如下。

(1) 要确定图中稳定及不稳定的化合物。该渣系有 10 个二元化合物 (详见 3 个二元系相图分析内容)、2 个三元化合物 (CAS_2 和 C_2AS) 和 3 个基本组元化合物, 因此共有 15 个化合物, 相应地有 15 个初晶区。

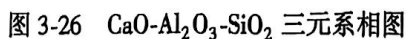
(2) 要正确连线。把相邻相区化合物的成分点用直线连起来, 用“连线规则”和



重要的三元
熔渣相图

(3) 确定共熔点(共晶点)及转熔点(包晶点)。将 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复杂的三元系划分为若干个简单的子三元系, $\text{CAS}_2\text{-CS-S}$ 子三元系, 是由一个液态互溶型二元系与两个共熔型二元系组成的。 $\text{CS-CAS}_2\text{-C}_2\text{AS}$ 子三元系, 为典型共晶三元系。 $\text{CS-C}_2\text{AS-C}_2\text{S}$ 子三元系, 为典型的生成一个不稳定二元化合物的三元系。 $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_2\text{S-C}$ 子三元系, 是生成两个不稳定二元化合物的三元系。

图 3-27 给出了该三元系在不同领域的应用：冶金炉渣，如高炉炼铁炉渣、铸钢保护渣、炉外精炼渣、锡电炉炉渣以及氧化铝生产熟料；硅酸盐领域，如耐火材料、玻璃、水泥和陶瓷等。



CaO-FeO-SiO_2 三元系相平衡图, 如图 3-28 所示, 但该相图是在与金属铁液平衡的条

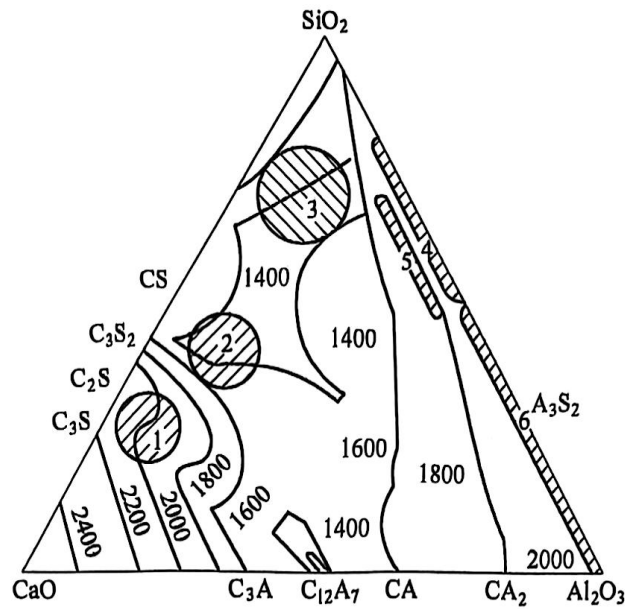


图 3-27 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系相图的应用

1—硅酸盐水泥；2—高炉渣；3—玻璃；4—耐火材料；5—陶瓷；6—高铝砖、莫来石及刚玉

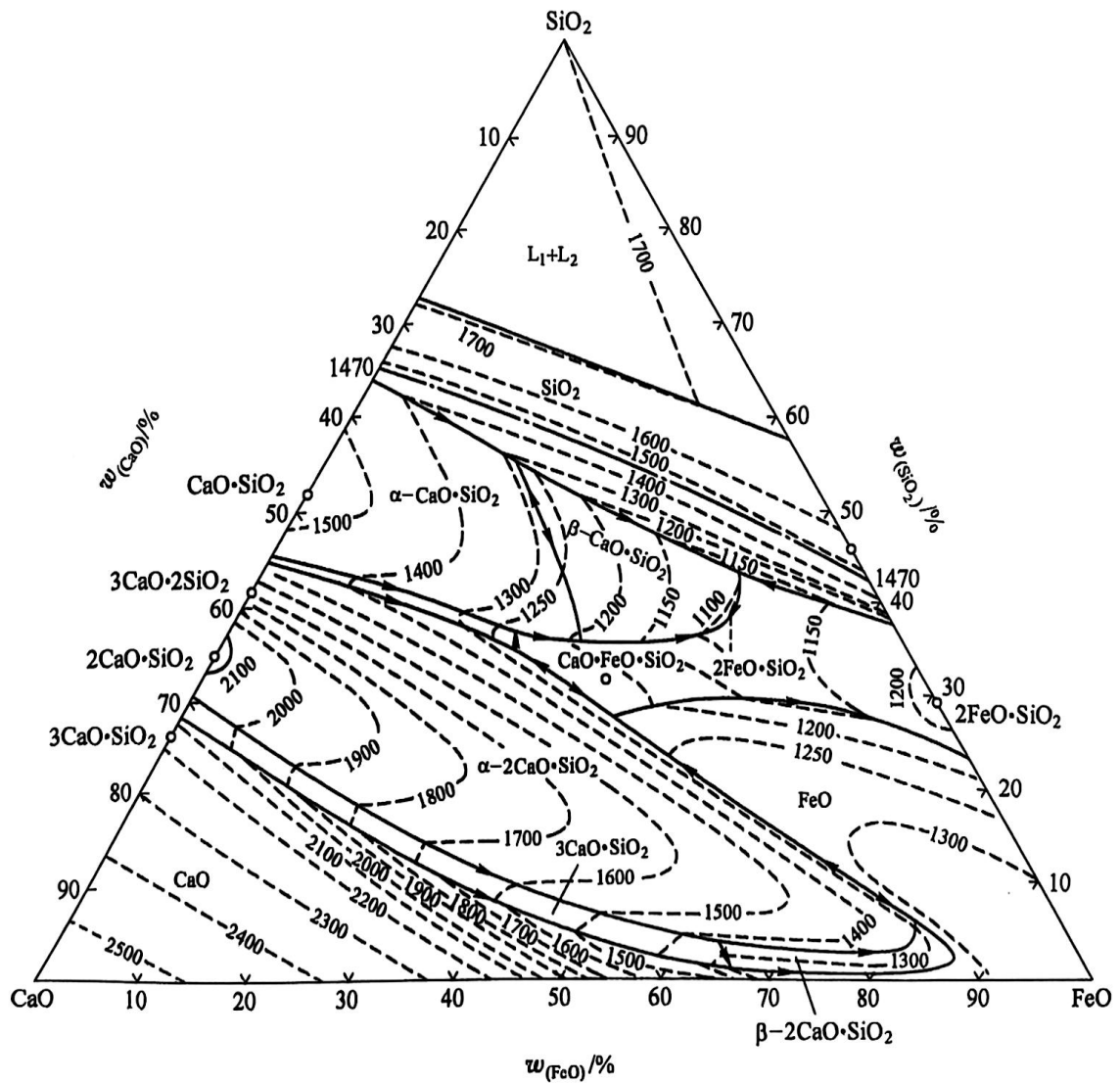


图 3-28 $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 三元系相图

件下绘制的, 不是一个真正的三元系。体系存在一系列固溶体和不一致熔融化合物, FeO 易分解、氧化成 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 , 测试较困难, 测得的相图有一定差异, 某些细节还有待完善, 但已广泛地应用于钢铁冶金领域。该相图的分析方法、步骤与 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元相图相同、相似。

稳定化合物有 CS (硅灰石, 熔点 1554°C)、 C_2S (正硅酸钙, 熔点约 2130°C)、 F_2S (熔点 1208°C) 和 CFS (钙铁橄榄石, 熔点 1230°C)。不稳定化合物有 C_3S_2 (硅钙石, 1464°C 分解) 和 C_3S (硅酸三钙, $1800\sim 1250^\circ\text{C}$ 分解)。图 3-28 中化合物未考虑偏硅酸亚铁 FS (已用小圆圈标注)。 FS 温度低于 1208°C 分解为 F_2S 和 SiO_2 , 仅存在于熔体中。

由于 CaO-FeO-SiO_2 渣系是金属氧化熔炼中出现的渣系, 利用它的等温截面图可以了解冶炼过程中熔渣组成改变、相态的变化, 从而调整熔渣组成, 使之获得利于冶炼进行的性质。但它不是材料制造过程中的渣系, 所以这里就不讨论该相图有关的子三角形划分等问题了, 而是考虑相区图, 如图 3-29 所示。

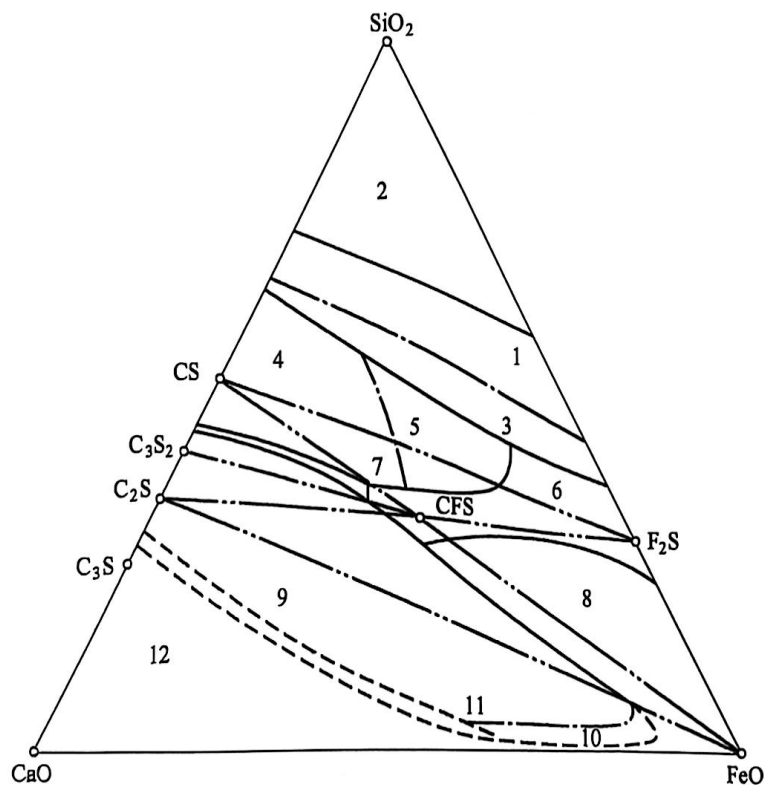


图 3-29 CaO-FeO-SiO_2 三元系相区图

1—方石英; 2—两液相区; 3—鳞石英; 4— α 硅灰石区; 5— β 硅灰石区; 6—橄榄石区;
7—硅钙石区; 8—浮氏体区; 9— α 正硅酸钙区; 10— β 正硅酸钙区; 11—硅酸三钙区; 12—石灰区

体系中有 5 个二元化合物、1 个三元化合物和 3 个组元, 共 9 种物质, 应有 9 个初晶区, 其中 3 个区域又有转变 (见图 3-29 说明的 1 与 3、4 与 5、9 与 10), 所以共有 12 个区域。2 区为宽广的液相分层区; 9 区和 10 区为很大的正硅酸钙 (C_2S) 初晶面; 体系内有某些系列的连续固溶体 (8 区); 固相内发生复杂的化学变化 (如化合物的分解或生成), 有两条晶型转变线: α 方石英 $\rightarrow$ α 鳞石英和 $\alpha\text{C}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{C}_2\text{S}$ 。但是, 在图 3-29 上这 12 个区域并非完全是初晶区, 而是将 SiO_2 区域分成了液相区和石英区, 将铁橄榄石和钙铁橄榄石区合并为 1 个区域, 统称为橄榄石区。加了 1 个, 又减了 1 个, 结果仍是 12 个。

如图 3-28 所示, 靠近 CaO 顶角和 SiO_2 顶角的区域, 其熔化温度都很高; $\text{CS-F}_2\text{S}$ 连线上靠近铁橄榄石的一个斜长带状区域, 是该三元系熔化温度比较低的区域, 是可供选择的渣系组成范围。但是, 渣系组成也不是一成不变的。渣型的选择通常取决于熔炼时冶金炉内要求达到的温度。

图 3-30 给出了不同要求冶炼时炉渣的组成区域, 如有色冶金炉渣, 炼铜炉渣、炼锡炉渣、炼铅炉渣; 碱性炼钢炉渣, 转炉渣、电炉渣。除了熔化温度, 炉渣的选择还应考虑其他因素, 如密度和黏度等。这里以黏度为例来说明。黏度简单地讲就是黏稠度, 糨糊黏稠度大, 水的黏稠度小。在冶金中, 黏度是个重要的概念, 后面还会进一步讲述。

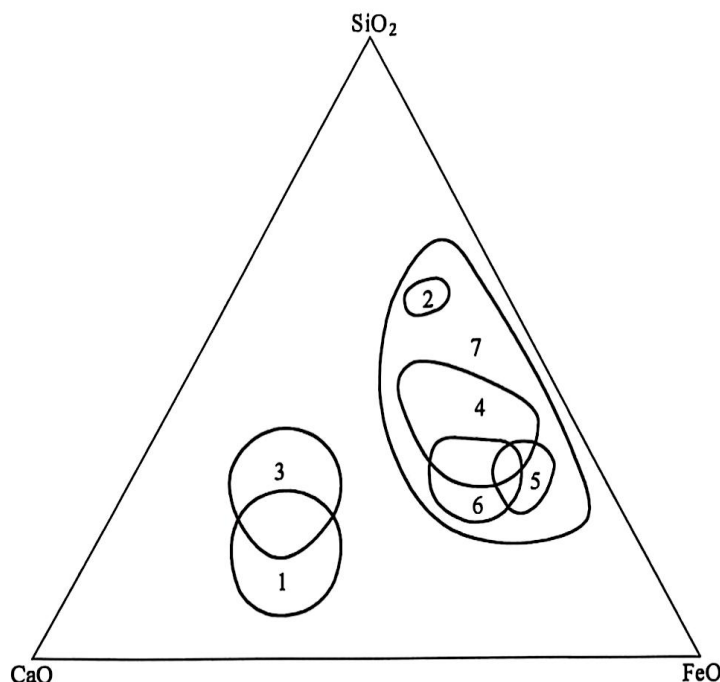


图 3-30 CaO-FeO-SiO_2 三元系相图的应用

1—碱性炼钢平炉; 2—酸性炼钢平炉; 3—碱性氧气转炉; 4—铜反射炉; 5—铜鼓风炉; 6—铅鼓风炉; 7—炼锡炉渣

下面以“氧气顶吹转炉炼钢过程中初渣和终渣成分范围的选择”为例, 讨论冶炼中如何调节熔渣的成分, 如图 3-31 和图 3-32 所示。

图 3-31 是 1400°C 三元系 CaO-FeO-SiO_2 的等温截面图。如图所示, 除 12 区以外, 其他区域均处于液固两相或三相区。由图 3-30 可知, 转炉炼钢炉渣成分处于图 3-31 上的 7、8 区, 这两个区域是固液两相区和三相区。由于固相的出现, 原有液相的黏度增加, 而液相黏度增大不利于脱硫反应的进行。为了降低黏度, 需要使炉渣处于液相区, 这就需要升高温度, 扩大 12 区的范围。

图 3-32 是 CaO-FeO-SiO_2 三元系 1600°C 下的等温截面图。12 区域虽然增大了, 但是它的基本形状没有太大的变化。

氧气顶吹转炉炼钢炉渣可简化为 CaO-FeO-SiO_2 三元系。吹炼初期, 铁水中的 Si 、 Mn 和 Fe 氧化, 迅速形成含 FeO (包括其他铁氧化物) 很高的初渣, 其成分点位于 L 点, 如图 3-32 所示。随着温度上升, 渣中 FeO 含量增加, 造渣料中的石灰 (脱 P 和脱 S) 逐渐溶于初渣, 熔渣成分沿着 LS 连线向 S 点移动。炉渣成分在 LO_1 线段内, 石灰完全溶解,

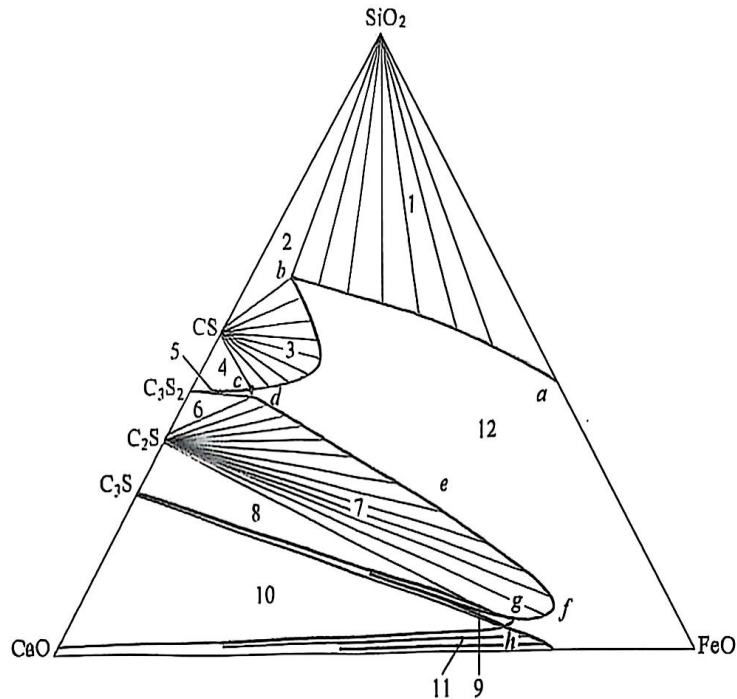


图 3-31 CaO-FeO-SiO₂ 三元系等温截面图 (1400°C)

1—L+磷石英; 2—L+α-CS+磷石英; 3—L+α-CS; 4—L+α-CS + C₃S₂; 5—L+C₃S₂; 6—L+C₃S₂+C₂S;
7—L+C₂S; 8—L+C₂S+C₃S; 9—L+C₃S; 10—L+C₃S+CaO; 11—L+CaO; 12—液相 (L)

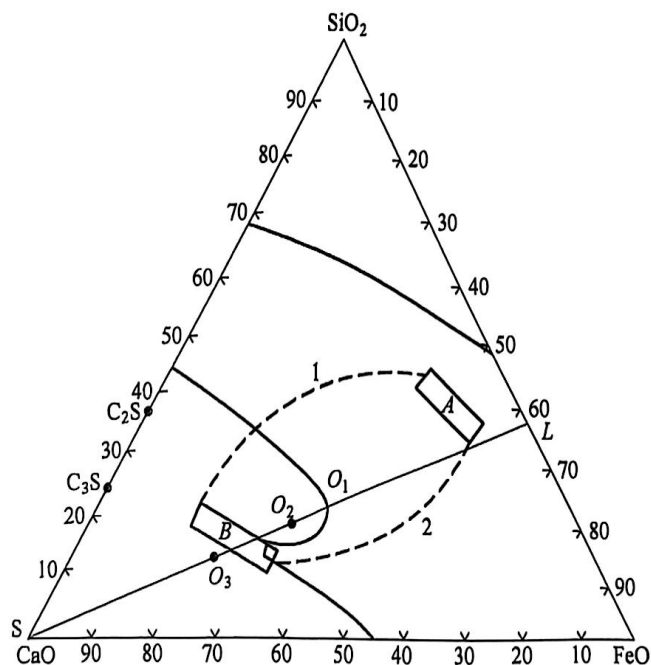


图 3-32 CaO-FeO-SiO₂ 三元系等温截面图 (1600°C, 简化图)

形成液态渣。随着 CaO 的加入, 炉渣成分位于 C₂S 初晶区内 (O₂ 点), 石灰块表面形成致密的 C₂S 壳层, 阻碍熔渣对石灰块的溶解。为了加速石灰块的溶解或造渣, 须采取适当措施: 降低炉渣熔化温度、提高熔池温度、加入添加剂或熔剂 (如 MgO、MnO、CaF₂、

Al_2O_3 和 Fe_2O_3) 等、增大渣中 FeO 含量 (显著降低 C_2S 初晶面的温度; 破坏 C_2S 壳层, 促进石灰块的溶解)。

一般转炉吹炼初期渣的组成位于图中的 A 区; 根据工艺要求 (主要是脱除磷和硫), 终渣成分需达到图中的 B 区。炉渣成分可沿 1 和 2 两条不同的途径从 A 区变化到 B 区。当炉渣中 FeO 含量缓慢增加时, 炉渣成分将沿途径 1 到达 B 区, 即通过液固两相区 ($L + \text{C}_2\text{S}$)。炉渣黏度较大, 处于“返干状态”, 不利于脱磷和脱硫。当渣中 FeO 含量增加的速率比较快时, 熔渣成分在液相区内沿途径 2 到达 B 区。熔渣的黏度比较小, 有利于 P 、 S 的脱除。炉渣中 FeO 含量的增加速率直接影响到熔渣的状态、性质以及杂质的脱除效果。

3.2.4 熔盐的相平衡图

熔盐是盐的熔融液体, 通常所说的熔盐是指无机盐的熔融体。从熔盐相平衡图, 可以获得许多有价值的信息, 如熔盐的相图可作为选择熔盐电解或熔盐电镀的电解质体系的重要依据。熔盐种类繁多, 这里仅以与工业铝电解质相关的熔盐相图为例, 来分析熔盐体系的相平衡。



熔盐与熔硫的相平衡图

工业铝电解质的主要成分为冰晶石 (Na_3AlF_6 , 溶剂)、氟化铝 (AlF_3 , 溶剂)、氧化铝 (Al_2O_3 , 炼铝原料) 和其他氟化物 (CaF_2 、 MgF_2 、 LiF 、 NaF 等, 添加剂)。铝电解质的基本体系有 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 二元系、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系和 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系。这里还是按照先二元后三元的顺序分析各个相图。

3.2.4.1 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 伪二元相图

图 3-33 是 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 伪二元相图。该体系中生成了一致熔融化合物 (冰晶石, Na_3AlF_6 , 熔点 1010°C) 和一个不一致熔融化合物 (亚冰晶石, $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, 转熔点 734°C)。冰晶石在固态下有 3 种变体, 分别为单斜晶系、立方晶系和六方晶系, 相变温度分别为 565°C 和 880°C , 分别是单斜晶系向立方晶系转变和立方晶系向六方晶系转变。冰晶石组成点处液相线较平滑, 表明冰晶石在熔化时发生一定程度的分解, 分解率约为 30%。

冰晶石将 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 伪二元体系分为 $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 和 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3$ 两个分二元系。 $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 分二元系属简单低共熔型, 低共熔温度 888°C 。 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3$ 分二元系属带有包晶 (转熔) 反应的低共熔型, 734°C 生成不一致熔融化合物亚冰晶石

($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$), 低共熔点温度为 695°C 。由于在高浓度下 AlF_3 具有很高的蒸气压, 造成实验技术上的困难, 因此 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 伪二元系相图只研究到 75% AlF_3 为止。

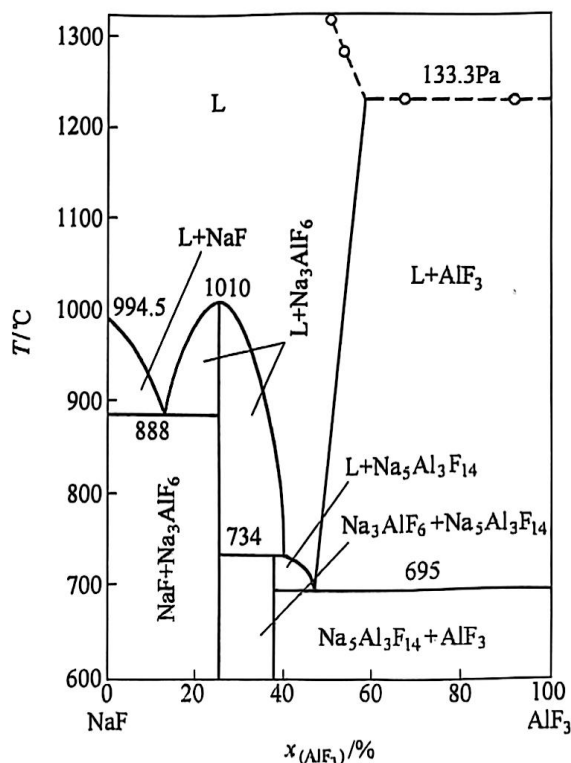


图 3-33 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 伪二元相图