

Fe-C-j(j=Ti, V, Cr, Mn) 熔体的热力学性质规律*

王海川¹⁾ 王世俊¹⁾ 乐可襄¹⁾ 董元麓¹⁾ 李文超²⁾

1) 安徽工业大学冶金与材料学院, 马鞍山 243002

2) 北京科技大学冶金学院, 北京 100083

摘要 利用本文提出的热力学性质方法, 根据 Fe-C-j(j=Ti, V, Cr, Mn) 熔体中的 C 溶解度与温度及第三组元 j 之间的关系式, 研究了 Fe-C-j 熔体中第三组元 j 对 C 溶解度的影响因子 k_j 、 m_j 以及组元的活度相互作用系数与第三组元 j 原子序数间的关系, 探讨了 Fe-C-j(j=Ti, V, Cr, Mn) 熔体中不同组元热力学性质的变化规律。

关键词 Fe-C-j(j=Ti, V, Cr, Mn) 熔体, C 溶解度, 活度相互作用系数, 原子序数

中图法分类号 TF641.1, O645 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2001)09-0952-05

THE RULES OF THERMODYNAMIC PROPERTIES IN Fe-C-j(j=Ti, V, Cr, Mn) MELTS

WANG Haichuan¹⁾, WANG Shijun¹⁾, YUE Kernang¹⁾, DONG Yuanlu¹⁾, LI Wenchao²⁾

1) School of Metallurgy & Material, Anhui Polytechnical University, Maanshan, 243002

2) School of Metallurgy, University of Science & Technology Beijing, Beijing, 100083

Correspondent: WANG Haichuan, associate professor, Tel: (0555)2400573, Fax: (0555)2471263.

E-mail: whch0555@sina.com

Manuscript received 2000-09-07, in revised form 2001-01-15

ABSTRACT By a calculating method for thermodynamic property and based on the relationship expression of carbon solubility in Fe-C-j(j=Ti, V, Cr, Mn) melt and temperature and third component j obtained in this work, the effect factors of the third component j on carbon solubility k_j and m_j , and the relationship between coefficient of component j upon carbon and atomic number of third component j were studied. The objective rules among thermodynamic property of components in melt were also discussed.

KEY WORDS Fe-C-j(j=Ti, V, Cr, Mn) melt, carbon solubility, activity interaction coefficient, atomic number

Ti, V, Cr, Mn 是元素周期表中与 Fe 近邻的重要金属元素, 该类元素的铁合金是炼钢生产中重要的脱氧和合金化剂, 因此研究这类元素铁合金熔体的热力学性质对于冶金生产实践具有重要的实际意义。由于该类铁合金易于形成 C 饱和熔体, 最常用的热力学研究方法是 C 溶解度法。然而, 从利用 C 溶解度研究三元 Fe-C-j 金属熔体热力学性质已有的大量文献报道^[1-8]来看, 不同研究者采用的数据处理方法、热力学性质计算方法不尽相同, 但所有的研究均按温度条件的不同, 进行实验数据处理和热力学性质计算。由于实验误差等原因, 不同研究者即使在相同温度下, 研究相同体系所得的 C 溶解度关系式也不一致, 导致熔体组元的热力学性质参数的报道存在较大

分歧^[9]。这种状况不利于深入研究熔体组元的热力学性质以及探讨热力学性质之间的规律。

根据已有文献^[10]及本研究测定的 Fe-C-j(j=Ti, V, Cr, Mn, 下同)熔体中 C 溶解度实验数据(表 1), 利用文献^[11]的数据处理方法, 得到 Fe-C-j 熔体中的 C 溶解度(x_C)与温度(T)和第三组元 j 浓度 x_j 之间的关系式, 利用此关系式计算 Fe-C-j 熔体中组元的活度相互作用系数, 研究组元 j 对 C 溶解度的影响及组元的活度相互作用系数与组元 j 的原子序数之间的关系, 并揭示 Fe-C-j 熔体中组元的热力学性质规律。

1 热力学性质计算方法

文献^[11]研究了不同温度条件下 Fe-C-Mn 熔体中 C 的溶解度, 其数据处理方法如式(1)所示。

$$\Delta x_C^{\text{Mn}} = x_C - x_C^h = 0.1 \cdot x_{\text{Mn}} \quad (1)$$

* 收到初稿日期: 2000-09-07, 收到修改稿日期: 2001-01-15

作者简介: 王海川, 男, 1969 年生, 副教授, 博士

式中 x_C 为 Fe-C-Mn 熔体中 C 的溶解度, x_C^1 为 Fe-C-Mn 熔体中 Mn 的摩尔分数, x_C^0 为纯 Fe 熔体中 C 的溶解度。该文还研究了 Fe 基熔体中 P, Si 对 C 溶解度的影响, 但并未研究 C 溶解度关系式之间的关系, 式 (1) 也未在热力学性质计算中应用。文献 [7] 采用类似的数据处理方法研究过 1350 °C 下 Mn-Ca-j 熔体中 Cr, Al 对 Ca 的溶解度的影响。因此按这种数据处理方法中得到的 C 溶解度关系式在 Fe-C-j 熔体组元的热力学研究中没有得到应用。

本文利用文献 [11] 的数据处理方法, 将不同温度条件下 C 在三元 Fe-C-j 熔体中的溶解度分别按摩尔分数 (x_C) 和质量分数浓度 (%C) 进行处理, 得到 C 的溶解度与纯 Fe 熔体中 C 的溶解度之差与第三组元 j 之间的关系式,

$$x_C - x_C^0 = k_j \cdot x_j \quad (2)$$

$$[\%C] - [\%C]_0 = m_j \cdot [\%j] \quad (3)$$

式中 x_j , [%j] 分别为 Fe-C-j 熔体中组元 j 的摩尔分数和质量分数, k_j , m_j 为 Fe-C-j 熔体中组元 j 对 C 溶解度的影响因子, k_j , m_j 仅与组元 j 的浓度有关, 与温度无关。j 确定时 k_j , m_j 为定值 (见表 2), x_C^0 和 [%C]₀ 为 C 在纯 Fe 熔体中的溶解度与质量分数, x_C^0 和 [%C]₀ 仅仅与温度有关, 与组元 j 无关。由于 x_C^0 和 [%C]₀ 为

离散的实验值。为了利用式 (2), (3) 计算不同温度下熔体组元的热力学性质, 对 Fe 基熔体, 与纯 Fe 熔体中 C 的溶解度与温度的关系式 (4), (5) 中的 x_C^0 , [%C]₀ 分别代替式 (2) (3) 中的 x_C^0 , [%C]₀, 它们与温度的关系分别为

$$x_C^0 = 0.0520 + 0.0848 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (4)$$

$$[\%C]_0 = 0.6021 + 2.5786 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (5)$$

将式 (4), (5) 分别代入式 (2), (3) 并重新整理后, 得到

$$x_C = (0.0520 + 0.0848 \cdot 10^{-3} \cdot T) + k_j \cdot x_j \quad (6)$$

$$[\%C] = (0.6021 + 2.5786 \cdot 10^{-3} \cdot T) + m_j \cdot [\%j] \quad (7)$$

按照式 (6), (7), 可将 Fe-C-j 熔体中 C 的溶解度进行简单分离, 分别得到温度 (T) 和第三组元 j 对 C 溶解度的影响因子 k_j , m_j , 使 Fe-C-j 熔体中的 C 溶解度的物理意义更加明确, 对深入研究 Fe-C-j 熔体中组元的热力学性质间的关系提供了可能。根据等活度相互作用系数 ε_C^j , ρ_C^j , ρ_C^j 和 r_C^j 的定义^[12], 在 C 等活度条件下, 得到用影响因子 k_j , m_j 和温度 T 表示的组元 j 对 C 的一阶和二阶等活度相互作用系数分别为

$$\varepsilon_C^j = \left(\frac{\partial \ln x_C}{\partial x_j} \right)_{T, x_i \rightarrow 0} = \frac{k_j}{0.0520 + 0.0848 \cdot 10^{-3} \cdot T} \quad (8)$$

表 1 1673 K 下 Fe-C-V 熔体中的 C 溶解度的实验数据处理结果

Table 1 Experimental data and treatment result of carbon solubility in Fe-C-V melt at 1673 K

| No. | [%V] mass fraction, % | [%C] mass fraction, % | Δ [%C] mass fraction, % | x_C mole fraction | x_C^0 mole fraction | Δx_C mole fraction |
|-----|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 1 | 0.00 | 4.87 | 0.000 | 0.0000 | 0.1023 | 0.0000 |
| 2 | 1.96 | 5.13 | 0.260 | 0.0184 | 0.2006 | 0.0083 |
| 3 | 3.11 | 5.40 | 0.530 | 0.0281 | 0.2092 | 0.0169 |
| 4 | 3.90 | 5.43 | 0.560 | 0.0356 | 0.2101 | 0.0178 |
| 5 | 5.62 | 5.52 | 0.650 | 0.0511 | 0.2127 | 0.0204 |
| 6 | 5.90 | 5.66 | 0.790 | 0.0531 | 0.2171 | 0.0248 |
| 7 | 6.80 | 5.70 | 0.830 | 0.0614 | 0.2182 | 0.0259 |
| 8 | 8.20 | 5.94 | 1.040 | 0.0735 | 0.2216 | 0.0323 |

表 2 Fe-C-j 熔体中与第三组元 j 对 C 溶解度的影响因子 k_j , m_j

Table 2 Effect factor k_j , m_j of component j on carbon solubility in Fe-C-j melt

| No. | Element j | Ti | V | Cr | Mn | Fe |
|-----|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|
| 1 | Atomic number | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| 2 | k_j | 0.5500 | 0.4298 | 0.2544 | 0.1993 | 0.0000 |
| 3 | m_j | 0.1721 | 0.1247 | 0.0762 | 0.0291 | 0.0000 |
| 4 | Range of Temp., K | 1623—1773 | 1623—1973 | 1573—2273 | 1563—1963 | |

$$r_{Cj}^j = \frac{1}{2} \left(\frac{-\partial^2 \ln x_C}{\partial x_j^2} \right)_{x_C, x_j \rightarrow 0} = \frac{1}{2} \left(\frac{k_j}{0.0520 + 0.0848 \cdot 10^{-3} \cdot T} \right)^2 \quad (9)$$

$$\varepsilon_{Cj}^j = \left(-\frac{\partial \lg[\%C]}{\partial [\%C]} \right)_{x_C, [C] \rightarrow 0} = \frac{1}{2.303} \cdot \frac{m_j}{0.6021 + 2.5786 \cdot 10^{-3} \cdot T} \quad (10)$$

$$r_{Cj}^j = \frac{1}{2} \left(\frac{-\partial^2 \lg[\%C]}{\partial [\%C]^2} \right)_{x_C, [C] \rightarrow 0} = \frac{1}{4.606} \cdot \left(\frac{m_j}{0.6021 + 2.5786 \cdot 10^{-3} \cdot T} \right)^2 \quad (11)$$

根据等活度相互作用系数与活度相互作用系数之间的关系^[12],如式(12)所示,可以将Fe-C-j熔体组元的等活度相互作用系数转化为常用的活度相互作用系数,

$$\varepsilon_{Cj}^j = \varepsilon_{Cj}^j \cdot (1 + \varepsilon_C^C \cdot x_C^C + 2\rho_C^C \cdot (x_C^C)^2) \quad (12)$$

式中 $\varepsilon_C^C, \rho_C^C$ 分别为C非饱和条件下C对C的一阶和二阶活度相互作用系数, $\varepsilon_{Cj}^j, \rho_{Cj}^j$ 的值参见文献[10].将式(8)~(12)应用到Fe基熔体组元的活度相互作用系数的计算中,能够使得利用C溶解度研究Fe-C-j熔体热力学性质的工作难度降低,计算过程和公式大大简化.热力学性质参数的获取变得非常容易,只需利用一些特殊温度条件下C的饱和溶解度数据,求得第三组元j对C溶解度的影响项 k_j 和 m_j , 就很容易地计算出任意温度(熔体状态存在)下Fe-C-j熔体中组元的热力学性质参数,进而还可以得到组元的活度相互作用系数与温度之间的关系式.

2 实验结果及计算分析

利用上述计算方法,本文首先对Fe-C-Ti, Fe-C-V, Fe-C-Cr, Fe-C-Mn熔体中的C溶解度进行处理.以1673 K温度下Fe-C-V熔体中C的溶解度为例,实验数据及处理结果见表1.1623—1923 K温度下Fe-C-V熔体中第三组元V对C的溶解度的影响如图1所示,其它Fe-C-j熔体中C的溶解度实验数据及处理结果参见文献[10].

2.1 第三组元j与C溶解度影响因子之间的关系

根据式(2), (3)得到的不同Fe-C-j熔体中第三组元j对C溶解度的影响因子 k_j, m_j 见表2,对于Fe基熔体(令Fe元素的 $k_j=0$ 和 $m_j=0$).将各体系的第三组元j对C溶解度的影响因子 k_j 和 m_j 进行比较,可以发现 k_j, m_j 与第三组元j的原子序数有直接对应关系.

图2为Fe-C-j熔体中的第三组元j对C溶解度的影响因子 k_j, m_j 与组元j的原子序数之间的关系.从图中可以看出,四种元素对C溶解度的影响因子 k_j, m_j 均大于0,加入上述元素均增大Fe-C-j熔体中C的溶解度,而且 k_j, m_j 与原子序数之间呈现非常好的线性关系,说明元素周期律影响Fe-C-j熔体中C的溶解度.

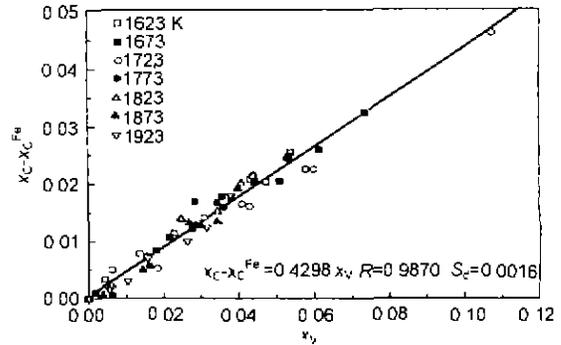


图1 不同温度下Fe-C-V熔体中V对C饱和溶解度的影响
Fig.1 Effect of V content on the carbon saturated solubility in Fe-C-V melt at different temperatures

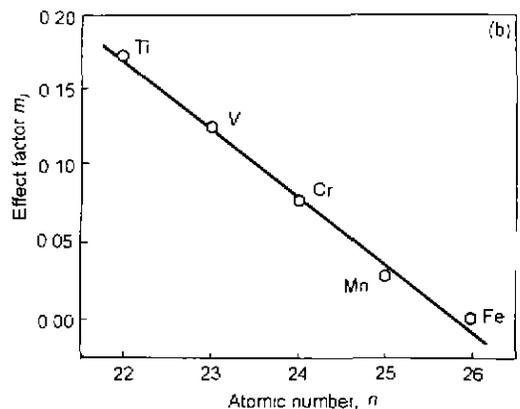
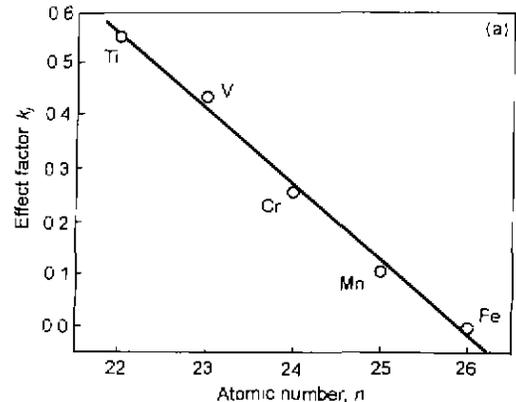


图2 第三组元j对C饱和溶解度的影响因子 k_j, m_j 与元素j的原子序数之间的关系
Fig.2 Relationship between the effect factor k_j (a), m_j (b) and atomic number of the third component j

在元素周期表中, Ti, V, Cr, Mn 为 IVB—VIIB 族元素, 原子序数从左至右依次递增, 在周期表中均处于 Fe 元素的左侧而 C 元素在元素周期表中处于 Fe 元素的右侧 (IVA 族). Ti, V, Cr, Mn 元素与 C 元素之间的相互结合力要大, 在 C 饱和状态下, Ti, V, Cr, Mn 能与 C 形成比 Fe₃C 更加稳定的化合物, 因此能增加 Fe-C-j 熔体中的 C 溶解度

同时 Ti, V, Cr, Mn 与 Fe 原子的半径相近, 这类原子形成代位型熔体, C 原子半径与之相比很小, 与这类原子形成间隙型熔体. Ti, V, Cr, Mn 元素随着原子序数的增大, 原子半径依次减小, 在 C 原子充填进入这类原子间隙的比例就增大, 则 C 的溶解度也随之增大

2.2 等活度相互作用系数之间的关系

利用式 (8) — (11) 可以计算任何熔体中任意温度条件下组元的等活度相互作用系数 ϵ_C^j , ρ_C^j , e_C^j 和 r_C^j . 以 1823 K 为例, 计算得到的组元等活度相互作用系数见表 3. 对于 Fe 基熔体, 令 Fe 元素的 $\epsilon_C^j = 0$, $\rho_C^j = 0$, $e_C^j = 0$ 和 $r_C^j = 0$. 从表中可以发现, 第三组元 j 对 C 的活度相互作用系数与组元 j 的原子序数也存在定量关系.

文献 [13] 报道了 1823 K 条件下 j 等活度相互作用系数 ϵ_C^j 与组元 j 的原子序数之间的周期关系, 并从已知的 ϵ_C^j 估计尚未进行过实验研究的其它元素的 ϵ_C^j 值. 本文对 Ti 元素的计算结果比该文的估计值要大, 而且其它三种元素 ϵ_C^j 的计算结果也要比该文报道的大一些. 但

表 3 Fe-C-j 熔体中第三组元 j 对 C 的等活度相互作用系数的影响

Table 3 Effect of the third component j on activity interaction coefficient of C at constant activity in Fe-C-j melt (1823 K)

| No. | Element j | Ti | V | Cr | Mn | Fe |
|-----|--------------------|--------|--------|--------|-------|-------|
| 1 | Atomic number | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
| 2 | ϵ_C^j | -2.662 | 2.080 | -1.231 | 0.529 | 0.000 |
| 3 | ρ_C^j | 3.544 | 2.164 | 0.758 | 0.140 | 0.000 |
| 4 | $e_C^j \cdot 10^3$ | 1.409 | -1.021 | 0.624 | 0.238 | 0.000 |
| 5 | $r_C^j \cdot 10^3$ | 2.287 | 1.201 | 0.448 | 0.065 | 0.000 |

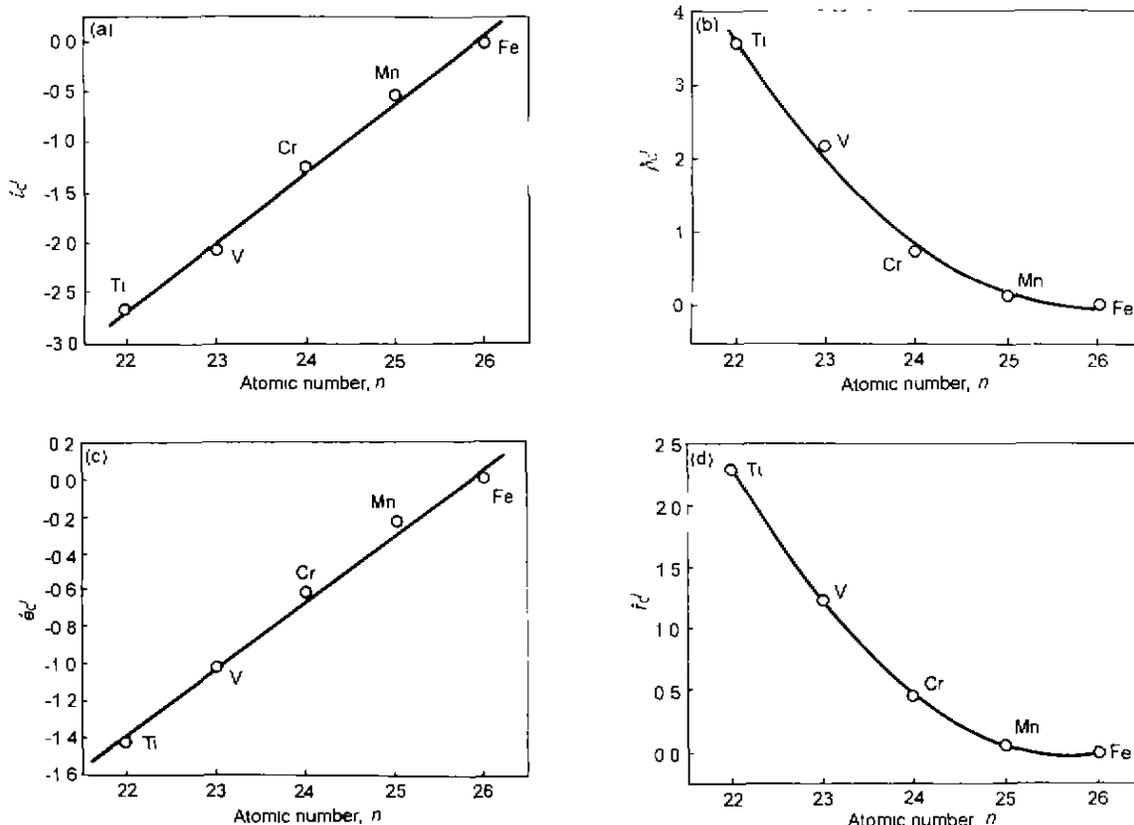


图 3 Fe-C-j 熔体中第三组元 j 对 C 的等活度相互作用系数 ϵ_C^j , ρ_C^j , e_C^j 和 r_C^j 与 j 的原子序数的关系

Fig. 3 Relationship of activity interaction coefficient ϵ_C^j (a), ρ_C^j (b), e_C^j (c) and r_C^j (d) in Fe-C-j melt and atomic number of third component j (1823 K)

本文的 ϵ_C^j 是根据大量的 C 溶解度的实验数据计算得出的, 因此本文的热力学性质参数更为可靠. 同时本文还给出了一阶活度相互作用系数 ϵ_C^j , 二阶活度相互作用系数 ρ_C^j 和 r_C^j , 而且它们与第三组元 j 的原子序数之间也存在比较好的关系. 通过研究这些金属熔体中组元的热力学性质之间的关系, 有助于更好地探索金属熔体的热力学规律和本质.

图 3 给出了 Fe-C- j 熔体中组元的等活度相互作用系数 $\epsilon_C^j, \rho_C^j, \epsilon_C^j$ 和 r_C^j 与第三组元 j 的原子序数之间的关系. 不同组元的一阶等活度相互作用系数 $\epsilon_C^j, \epsilon_C^j$ 与第三组元 j 的原子序数之间为线性关系, 二阶等活度相互作用系数 ρ_C^j, r_C^j 与组元 j 的原子序数之间为二阶非线性关系.

2.3 活度相互作用系数与温度的关系

改变式 (8)~(11) 中的 T 可以得到不同温度下的 Fe-C- j 熔体中的组元 j 对 C 的一阶、二阶等活度相互作用系数. 进而可以得出等活度相互作用系数与温度间的关系式. 以 Fe-C-V 为例, 一阶、二阶等活度相互作用系数与温度的关系式分别为

$$\epsilon_C^V = -0.547 - 0.279 \cdot (10^4/T) \quad (13)$$

$$\rho_C^V = -1.098 + 0.595 \cdot (10^4/T) \quad (14)$$

$$\epsilon_C^V = -0.126 - 0.163 \cdot (10^4/T) \quad (15)$$

$$r_C^V = -0.973 + 0.396 \cdot (10^4/T) \quad (16)$$

将 Ti, V, Cr, Mn 对 C 的一阶等活度相互作用系数分别代入式 (12), 就可以得到 Ti, V, Cr, Mn 对 C 的一阶活度相互作用系数与温度之间的关系式分别如式 (17)~(20) 所示.

$$\epsilon_C^{Ti} = -5.374 - 0.807 \cdot (10^4/T) \quad (17)$$

$$\epsilon_C^V = -5.067 - 5.313 \cdot (10^4/T) \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_C^{Cr} = & -0.467 - 1.426 \cdot (10^4/T) + \\ & 0.099 \times (10^4/T)^2 \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_C^{Mn} = & -1.240 - 0.521 \cdot (10^4/T) + \\ & 0.035 \cdot (10^4/T)^2 \end{aligned} \quad (20)$$

得到这些 Fe-C- j 熔体中组元的活度相互作用系数与温度之间的关系式后, 在用热力学分析实际问题时就可以很方便地根据实际温度选择所需要的热力学性质参数.

4 结论

(1) Fe-C- j 熔体中 C 的溶解度可分离为温度和第三组元 j 的影响项. C 的溶解度可用式 $x_C = (0.0520 + 0.0848 \cdot 10^{-3}T) + k_j \cdot x_j$ 或 $[\%C] = (0.6021 + 2.5786 \cdot 10^{-3}T) + m_j \cdot [\%j]$ 表示. 影响因子 k_j, m_j 仅与第三组元 j 有关, 而与温度无关.

(2) Fe-C- j 熔体中的 C 溶解度的影响因子 k_j, m_j 与第三组元 j 的原子序数之间存在较好的线性关系. k_j, m_j 随着原子序数的增大而减小. 影响 Fe-C- j 熔体中 C 溶解度的因素为不同组元的原子间亲和力和第三组元 j 的原子半径.

(3) 利用 Fe-C- j 熔体中 C 的溶解度与温度和第三组元 j 之间的关系式计算出的组元 j 对 C 的等活度相互作用系数与第三组元 j 的原子序数之间也存在一一对应关系.

(4) 利用 Fe-C- j 熔体中组元 j 对 C 的等活度相互作用系数可以计算出熔体中组元的活度相互作用系数, 并可以得到活度相互作用系数与温度之间的关系式.

参考文献

- [1] Ni R M, Ma Z T, Wei S K. *Steel Res*, 1990; 61: 397
- [2] Chen E B, Dong Y C, Guo S X. *Acta Metall Sin*, 1997; 33: 831
(陈二保, 董元晓, 郭士型. 金属学报, 1997, 33: 831)
- [3] Ni R M, Ma Z T, Wei S K. *Acta Metall Sin*, 1990; 26: B87
(倪瑞明, 马中庭, 魏寿昆. 金属学报, 1990; 26: B87)
- [4] Che Y C, Ji C L, Qi G J. *J Iron Steel Res*, 1988, 8(3): 7
(4. 尚昌, 冀存林, 齐国均. 钢铁研究学报, 1988; 8(3): 7)
- [5] Wei S K. *Steel Res*, 1992, 63: 159
- [6] Ding X Y. *Ph D Thesis*, University of Science & Technology Beijing, 1992
(丁学勇. 北京科技大学博士学位论文, 1992)
- [7] Banya S, Suzuki M. *Tetsu-Hagane*, 1975, 61: 2933
(万谷忠三. 铁本粹集. 铁と钢, 1975, 61: 2933)
- [8] Ma Zh T, Ni R M, Cheng W. *Steel Res* 1991, 62: 481
- [9] Wang H C, Zhang Y P, Dong Y C, Lu W C. *Ferroalloy*, 1999, 30: 1
(王海川, 张友平, 董元晓, 李文超. 铁合金, 1999; 30: 1)
- [10] Wang H C. *Ph D Thesis*, University of Science & Technology Beijing, 2000
(王海川. 北京科技大学博士学位论文, 2000)
- [11] Turkdogan E T, Leake L E. *J Iron Steel Inst*, 1955; 179: 39
- [12] Lupis C H P. *Acta Metall*, 1968, 16: 1365
- [13] Neuman F, Schenck H. *Arch Eisenhüttenwes* 1959; 30: 477