

Fe-C-N, Fe-C-V 和 Fe-C-V-N 熔体活度相互作用系数

陈二保, 王世俊, 周云, 吴宝国

(安徽工业大学冶金与资源学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 实验测定了 1435 °C 温度下 C 和 N 在 Fe-C-N 和 Fe-C-V-N 熔体中的饱和溶解度. Fe-C-V 熔体中 C 的饱和溶解度计算式为 $X_C=0.2043+0.8365X_V$ 或 $-\ln X_C-9.683X_C=-11.96X_V-0.3916$. C 和 N 在 Fe-C-V-N 熔体中的饱和溶解度随 V 浓度增加而增加. 根据 Fe-C 熔体的热力学性质、Fe-C-N 熔体中 C 和 N 之间的活度相互作用系数、C 在 Fe-C-V 熔体中及 C 和 N 在 Fe-C-N 和 Fe-C-V-N 熔体中的饱和溶解度, 通过严格的热力学推导和计算, 获得了 Fe-C-N 熔体中 C 和 N 之间、Fe-C-V 熔体中 C 和 V 之间及 Fe-C-V-N 熔体中 V 与 N 之间的活度相互作用系数: $e_N^C=0.5016$, $\varepsilon_V^C=-11.96$, $e_V^C=-0.2443$ 和 $e_N^V=-0.2379$.

关键词: Fe-C-N 熔体; Fe-C-V-N 熔体; Fe-C-V 熔体; 活度相互作用系数

中图分类号: TF762.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2005)05-0529-03

1 前言

含钒的合金钢中氮化钒的析出取决于铁液中 V 和 N 的活度乘积. 在浓度一定时, V 或 N 的活度值与铁液中溶质组元对 V 或 N 的活度相互作用系数有关. 目前, 关于组元对 V 或 N 的活度相互作用系数的研究, 尤其是对 N 的活度相互作用系数的研究报道不多, 而且多为 1600 °C 时的值, 某些值还存在分歧^[1,2].

本研究用石墨坩埚实验测定了 1435 °C 温度下 N₂ 分压为标准压力(0.1013 MPa)、不同 V/Fe 质量比的熔体中 C 和 N 的饱和溶解度. 通过热力学推导和计算, 得到了活度相互作用系数 e_N^C , ε_V^C , e_V^C 和 e_N^V 等的值.

2 实验

实验在通入 0.1013 MPa N₂ 的硅钼棒电阻炉内进行.

7 孔石墨坩埚各放 80 g 金属料. 其中 1 孔放入工业纯铁 (Fe>99.97%, ω), 其余 6 孔各盛放一定质量比的工业纯铁和钒铁合金 (V=50.75%, ω). 双铂铑热电偶测温, 标准双铂铑热电偶校温, 高智能温度自动控制仪控温, 实验温度 1435 °C, 平衡时间 6 h, 自金属料完全熔化开始计时. C 和 N 溶解平衡后, 用直径 6 mm 的石英管取长度大于 30 mm 的棒状金属样. 然后取出石墨坩埚, 淬冷后取出球状金属熔体. 试样先用砂纸磨去表面层, 再用酒精清洗干净. 棒状金属样送马钢技术中心检验技术研究, 用氧氮仪以 QSO/801IIMH0006 检验标准(方法)分析 N 含量. 球状金属熔体粉碎制样后, 送本校化验中心分析 V 和 C 的含量. 1435 °C 温度下 C 和 N 溶解平衡后熔体的组成列于表 1, 其中 Fe-C-N 系只列出 C 和 N 的质量分数(ω), 余者为 Fe; Fe-C-V-N 系只列出 C, V 和 N 的质量分数(ω), 余者为 Fe. X_j 为组元 j 的摩尔分数.

表 1 Fe-C-N 和 Fe-C-V-N 熔体的溶解平衡组成

Table 1 Solubility equilibrium compositions of Fe-C-N and Fe-C-V-N melts (1435 °C)

No.	Fe-C-N melt					Fe-C-V-N melt						
	ω_C	ω_N	X_C	X_N	X_{Fe}	ω_C	ω_V	ω_N	X_C	X_V	X_N	X_{Fe}
1	0.0500	0.656×10^{-4}	0.1967	0.0002	0.8031	0.0526	0.0076	0.762×10^{-4}	0.20518	0.00698	0.00025	0.78759
2						0.0571	0.0171	0.920×10^{-4}	0.21953	0.01547	0.00030	0.76470
3						0.0576	0.0204	0.916×10^{-4}	0.22106	0.01842	0.00030	0.76022
4						0.0580	0.0195	0.858×10^{-4}	0.22235	0.01759	0.00028	0.75978
5						0.0584	0.0314	1.506×10^{-4}	0.22337	0.02826	0.00049	0.74788
6						0.0600	0.0309	1.332×10^{-4}	0.22841	0.02768	0.00043	0.74348

表 2 Fe-C-V 熔体的溶解平衡组成

Table 2 Solubility equilibrium composition of Fe-C-V melt

No.	ω_C	ω_V	ω_{Fe}	X_C	X_V	X_{Fe}
1	0.0526	0.0076	0.9398	0.2052	0.0070	0.7878
2	0.0571	0.0171	0.9278	0.2196	0.0137	0.7667
3	0.0576	0.0204	0.9220	0.2211	0.0184	0.7605
4	0.0580	0.0195	0.9225	0.2224	0.0176	0.7600
5	0.0584	0.0314	0.9102	0.2235	0.0283	0.7482
6	0.0600	0.0309	0.9091	0.2285	0.0277	0.7438

由于 Fe-C-V-N 熔体中 N 的溶解度很小, 忽略掉 N 对 C 的溶解度的影响, 即将 N₂ 看作保护性气体, 则得到如表 2 所示的 1435 °C 时 Fe-C-V 熔体中 C 溶解平衡后熔体的组成, 其中 ω_j 为组元 j 的质量分数, X_j 为组元 j 的摩尔分数.

收稿日期: 2004-09-22, 修回日期: 2004-12-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50374002)

作者简介: 陈二保(1945-), 男, 江苏省镇江市人, 硕士, 教授, 研究方向为冶金物理化学.

3 热力学推导与计算

3.1 Fe-C-N 熔体 ε_C^C 和 ε_C^N 的求值

由表1中Fe-C-N熔体溶解平衡后的组成,计算出C的摩尔分数浓度 $X_C=0.1968$.

由文献[3]报道的Fe-C系热力学性质和温度的关系式,计算得到1435℃时, $\gamma_C^0=0.7641$, $e_C^C=0.1640$ (γ_C^0 为C浓度极稀时C的活度系数,以石墨为标准态).

计算Fe-C-N熔体中 $\lg f_C$ 的Wagner式为 $\lg f_C = e_C^C[\%C] + e_C^N[\%N]$ (f_C 为熔体中C的活度系数). 根据 γ_C^0 的物理意义^[4], $\gamma_C^0 = \gamma_C / f_C$ (γ_C 为C的活度系数,以石墨为标准态). 对于C饱和的Fe-C-N熔体, C的活度 a_C 选石墨为标准时为1, 即 $a_C = \gamma_C X_C = 1$, 或 $\lg f_C = -\lg(X_C \gamma_C^0)$, 于是得到:

$$-\lg(X_C \gamma_C^0) = e_C^C[\%C] + e_C^N[\%N]. \quad (1)$$

γ_C^0 , e_C^C , X_C , [%C]和[%N]的值代入上式, 计算得到1435℃时, Fe-C-N熔体 $e_C^N=0.4306$.

文献[1]报道:

$$e_i^j = (M_i/M_j)e_j^i + (M_j - M_i)/230M_j, \quad (2)$$

式中 M_i 和 M_j 分别为 i 和 j 溶质组元的摩尔原子质量, C和N的摩尔原子质量及 e_C^N 的值代入式中, 计算得到 $e_C^N=0.5016$.

3.2 Fe-C-V 熔体的热力学性质

3.2.1 C 溶解度计算式

表2中的 X_C 对 X_V 线性回归得到:

$$X_C = 0.2043 + 0.8365X_V \quad (r=0.87). \quad (3)$$

令式中 $X_V=0$, 则得到Fe-C系1435℃时C的饱和溶解度为0.2043. 此值与由文献[1]和[3]的计算式得到的值(0.1982和0.1992)的相对误差分别为3.08%和2.56%. 表2中的 X_V 值代入上式计算出的 X_C , 与表2中 X_C 的实验值的相对误差绝对值不大于2.41%.

3.2.2 ε_C^V 和 ε_C^N 的求值

对C饱和的Fe-C-V熔体, C的活度选石墨为标准态, 则 $\ln \gamma_C = -\ln X_C$. 计算 $\ln \gamma_C$ 的Wagner式为 $\ln \gamma_C = -\ln X_C = \ln \gamma_C^0 + \varepsilon_C^C X_C + \varepsilon_C^V X_V + Q$, 其中 Q 为忽略掉Wagner式中二次项及二次以上的项对 $\ln \gamma_C$ 产生的影响. 由文献[3]报道的Fe-C系的热力学性质和温度的关系式, 计算得到1435℃时 $\ln \gamma_C^0 = -0.2691$, $\varepsilon_C^C = 9.683$. 这些值代入式中, 整理后得到:

$$-\ln X_C - 9.863X_C + 0.2691 = \varepsilon_C^V X_V + Q. \quad (4)$$

令 $Y = -\ln X_C - 9.863X_C + 0.2691$, 表2中的 X_C 值代入此式计算得到 Y , Y 对表2中 X_V 的线性回归方程为

$$Y = -11.96X_V - 0.1225 \quad (r=-0.87). \quad (5)$$

比较式(4)和(5), 得到 $\varepsilon_C^V = -11.96$, $Q = -0.1225$. 于是Fe-C-V熔体1435℃时 $\ln \gamma_C$ 的算式为 $\ln \gamma_C = 9.683X_C - 11.96X_V - 0.3916$, 式中 -0.3916 为 $\ln \gamma_C^0$ 和 Q 合并后的值. 由于C饱和时 $\ln \gamma_C = -\ln X_C$, 由此式得到Fe-C-V熔体1435℃时C的饱和溶解度的另一计算式为

$$-\ln X_C - 9.683X_C = -11.96X_V - 0.3916. \quad (6)$$

表2中的 X_V 值代入上式, 解方程得到C的饱和溶解度, 这些值与表2中的实验值的相对误差绝对值不大于2.42%.

文献[1]报道 $\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i$, 于是得到 $\varepsilon_C^N = -11.96$.

3.2.3 e_C^V 和 e_C^N 的求值

类似式(1), 得到C饱和的Fe-C-V熔体计算 $\lg f_C$ 的Wagner式为 $\lg f_C = -\lg(X_C \gamma_C^0) = e_C^C[\%C] + e_C^V[\%V] + Q'$. 式中 Q' 为忽略掉Wagner式中二次项及二次以上的项对计算 $\lg f_C$ 所引起的误差. γ_C^0 和 e_C^C 值代入此式, 整理后得:

$$-\lg(0.7641X_C) - 0.1640[\%C] = e_C^V[\%V] + Q'. \quad (7)$$

令 $Y' = -\lg(0.7641X_C) - 0.1640[\%C]$. 表2中的 X_C 和 ω_C (即[%C])代入式中, 计算得到 Y' , Y' 对表2中的 ω_V (即[%V])的线性回归方程为

$$Y' = -0.05416[\%V] - 0.05210 \quad (r=-0.88). \quad (8)$$

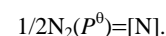
比较式(7)和(8), 得到 $e_C^V = -0.05416$, $Q' = -0.05210$. e_C^V 值代入式(2), 计算得到 $e_C^N = -0.2443$.

表2中的 X_V 值代入式(3), 计算出 X_C , X_C 的计算值与 X_V 一起换算成[%C]和[%V]. [%C]和[%V]代入式(7), 将式(7)中的 $-\lg(0.7641X_C)$ 视为 $\lg f_C$, 得到 f_C 的计算值. f_C 的实验值为 $1/(0.7641X_C)$ (X_C 为表2中的实验值). 计算结果表明, f_C 的计算值与实验值的相对误差绝对值不大于2.40%.

3.3 Fe-C-V-N 熔体热力学性质

3.3.1 求 e_N^V 的公式推导

Fe-C-N熔体和Fe-C-V-N熔体 N_2 的溶解反应式同为



反应的标准平衡常数 $K = a_N / (P^0/P^0)^{1/2} = a_N$ (P^0 为标准压力). 由于Fe-C-N熔体和Fe-C-V-N熔体中 N_2 溶解反应的温度相同, 所以反应的标准平衡常数也相同, 即

$a_{N,C}=a_{N,V}$. 式中 $a_{N,C}$ 和 $a_{N,V}$ 分别为 Fe-C-N 和 Fe-C-V-N 熔体 N_2 溶解平衡时 N 的活度. 活度为活度系数与浓度的乘积, 故此式又可表示为 $(f_N[\%N])_C=(f_N[\%N])_V$. 式中括号的下标 C 和 V 分别表示 Fe-C-N 熔体和 Fe-C-V-N 熔体, f_N 为各熔体中 N 的活度系数. 活度系数为活度系数影响之乘积, 故上式又可表示为 $(f_N^C f_N^V [\%N])_C=(f_N^C f_N^V [\%N])_V$. 式中 f_N^j 为溶质组元 j 对 N 的活度系数的影响, f_N^N 为 Fe-N 二元系中 N 对 N 的活度系数的影响, 也即 Fe-N 二元系中 N 的活度系数. 文献[5]认为, 由于氮在整个溶解度区间(铁液中)内服从 Sieverts 定律, 故 $f_N^N=1$. 于是此式又可表示为

$$(f_N^C [\%N])_C=(f_N^C f_N^V [\%N])_V, \quad (9)$$

式(9)两边取对数: $(\lg f_N^C + \lg [\%N])_C=(\lg f_N^C + \lg f_N^V f_N^N + \lg [\%N])_V$. 根据 $\lg f_i^j$ 定义^[1], $\lg f_i^j=e_i^j[\%j]$, 于是此式又可表示为 $(e_N^C [\%C] + \lg [\%N])_C=(e_N^C [\%C] + e_N^V [\%V] + \lg [\%N])_V$. 整理后得到:

$$e_N^C([\%C]_C - [\%C]_V) + (\lg [\%N])_C - (\lg [\%N])_V = e_N^V [\%V], \quad (10)$$

式中 $[\%C]_C$ 和 $[\%C]_V$ 分别表示 Fe-C-N 熔体和 Fe-C-V-N 熔体中 C 的溶解度, $(\lg [\%N])_C$ 和 $(\lg [\%N])_V$ 分别表示 Fe-C-N 熔体和 Fe-C-V-N 熔体中 N 的溶解度 ω_N 的对数, e_N^C 为 Fe-C-N 熔体 C 对 N 的活度相互作用系数 ($e_N^C=0.5016$).

3.3.2 e_N^V 和 e_V^N 的求值

令式(10)左边为 Y'' , 代入 Fe-C-N 熔体和 Fe-C-V-

N 熔体相应的实验数据, 可计算出 Y'' 值. Y'' 对 Fe-C-V-N 熔体的 $[\%V]$ (表 1 中的 ω_V) 的线性回归方程为

$$Y'' = -0.2379[\%V] - 0.05912 \quad (r = -0.98). \quad (11)$$

比较式(10)和(11), $e_N^V = -0.2379$. 式(11)中的截距不为 0, 可能是由实验误差引起的. 根据式(2), 计算出 1435 °C 时 $e_V^N = -0.8781$.

4 结论

(1) 1435 °C 温度时, Fe-C-N 熔体溶质组元 C 和 N 之间的活度相互作用系数 $e_N^C=0.5016$, $e_C^N=0.4306$.

(2) 1435 °C 温度时, Fe-C-V-N 熔体溶质组元 V 和 N 之间的活度相互作用系数 $e_N^V=-0.2379$, $e_V^N=-0.8781$.

(3) 1435 °C 温度时, Fe-C-V 熔体 C 的溶解度计算公式为 $X_C=0.2043+0.8365X_V$ 或 $-\ln X_C-9.683X_C=-11.96X_V-0.3916$; 溶质组元 V 和 C 之间的活度相互作用系数 $\varepsilon_C^V=\varepsilon_V^C=-11.96$, $e_C^V=-0.05416$, $e_V^C=-0.2443$.

参考文献:

- [1] 黄希祐. 钢铁冶金原理, 修订版 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 54, 55, 58, 183.
- [2] 梁连科, 车荫昌, 杨怀, 等. 冶金热力学及动力学 [M]. 沈阳: 东北工学院出版社, 1990. 30.
- [3] 陈二保, 董元簏, 郭上型. Mn-Fe-C 熔体活度相互作用系数 [J]. 过程工程学报, 2003, 3(4): 335-339.
- [4] 魏寿昆. 冶金过程热力学 [M]. 上海: 科学技术出版社, 1980. 388.
- [5] 陈晓怡, 韩其勇, 宋波, 等. 铁液中 Al-N, Nb-N 平衡的研究 [J]. 钢铁研究学报, 1994, 6(2): 13-19.

Activity Interaction Coefficients in Fe-C-N, Fe-C-V and Fe-C-V-N Melts

CHEN Er-bao, WANG Shi-jun, ZHOU Yun, WU Bao-guo

(School of Metallurgy & Resources, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243002, China)

Abstract: The saturated solubility of carbon and nitrogen in Fe-C-N and Fe-C-V-N melts was measured experimentally at 1435 °C. The purpose of present work is to obtain the activity interaction coefficients between solute components in these melts. The saturated solubility of carbon in Fe-C-V melt can be calculated with the following formula: $X_C=0.2043+0.8365X_V$ or $-\ln X_C-9.683X_C=-11.96X_V-0.3916$. The saturated solubility of carbon and nitrogen in Fe-C-V-N melt increases with increasing vanadium concentration. According to the thermodynamic properties of Fe-C melt, the activity interaction coefficients between carbon and nitrogen in Fe-C-N melt, the saturated solubility of carbon in Fe-C-V melt as well as the saturated solubility of carbon and nitrogen in Fe-C-N and Fe-C-V-N melts, by strictly thermodynamic derivation and calculation the activity interaction coefficients between carbon and nitrogen in Fe-C-N melt, between carbon and vanadium in Fe-C-V melt as well as between vanadium and nitrogen in Fe-C-V-N melt were obtained as follows: $e_N^C=0.5016$, $\varepsilon_V^C=-11.96$, $e_C^V=-0.2443$ and $e_N^V=-0.2379$.

Key words: Fe-C-N melt; Fe-C-V-N melt; Fe-C-V melt; activity interaction coefficients