

用铁的熔化热校正铁碳相图 固相线及 H 点的研究

Correction of Solidus and Point H in the Fe-C
Binary Phase Diagram by Using the Melting Heat of Iron

魏庆成 董凌燕 张平 胡建军
Wei Qingcheng Dong Lingyan Zhang Ping Hu Jianjun
(重庆大学冶金及材料工程系, 重庆, 630044)

摘 要 根据铁的熔化热数据, 校正了铁碳二元相图富铁端的固相线, 并根据校正后的固相线, 求出 H 点的碳含量为 0.064%, 结晶时碳在固、液相中的分配比为 0.12。

关键词 铁; 碳; 相图; 固相线; 熔化热

中国图书资料分类法分类号 TG113.14

ABSTRACT According to the data of the melting heat of iron, the author corrected the solidus of Fe-C binary phase diagram in the rich iron end, and according to the corrected solidus evaluated the carbon content at point H in 0.064%, the distribution ratio of carbon content in solid and liquid phase is 0.12.

KEYWORDS iron; carbon; phase diagram; solidus; melting heat

0 引 言

相图的绘制, 多数采用热分析法。对于铁基合金富铁端的平衡, 即温度接近铁的熔点的平衡建立时, 平衡的固相量极少而液相量很大。当取样进行成分分析时, 往往因固相量少、试样不易采集而使其分析不准, 因此得到的液相线比较可靠而固相线则不甚准确。用热力学的方法可以校正铁基二元相图的固相线, 只要测绘的液相线及铁的熔化热是准确的, 校正的固相线也一定准确可靠。

研究铁碳二元相图的学者很多,

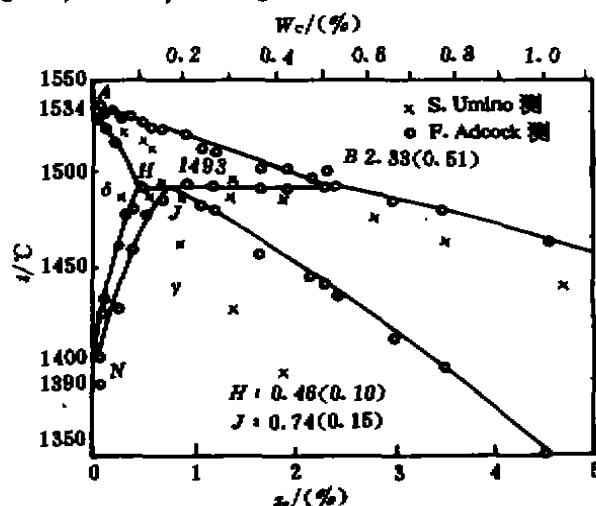


图1 铁碳相图中 δ 相与液相的平衡
 x_c ——碳的摩尔分数 w_c ——碳的质量分数

1899年 W. C. Roberts-Austen 制定了第一张铁碳相图^[2];1990年 H. W. Bakhuus Roozeboom 应用吉布斯相律绘制了比较完整的铁碳相图^[2];关于 δ 相与液相的平衡, R. Ruer, R. Klesper, J. H. Andrew, D. Binnie, S. Umino, F. Adcock 和 P. M. Hamsen 等都曾作过研究^[3], 他们得到的相图共同点是 AB 线基本为一直线, 不同的是 A、B、H、J 点的坐标不同(见表1)。图1是 F. Adcock 根据实验测得的平衡点(以“·”表示)绘制的铁碳平衡图左上部分^[3], 图中还标出了 S. Umino 测得的平衡点(以“×”表示)。1973年 John Chipman 在美国金属学会(ASM)编辑的 Metals Handbook 一书中撰写了 C-Fe 相图一节^[4], 详细绘出了铁碳相图及各种局部图, 其中左上部分局部图见图2^[4]。图中在色晶温度(1495 K)时各相碳的质量分数 W_c 是: δ -Fe—0.09%, γ -Fe—0.17%, Fe(l)—0.53%。J. Chipman 还说明 δ -Fe 及铁液的含碳量是根据已发表的一些数据的平均值。J. Chipman 绘制的铁碳相图被认为是相当完善的相图, 二十余年来一直被世界各国所采用, 我国近年出版的大百科全书^[2]及各种金属学书籍, 也都一致采用。现在我们提出一个问题, 如果 J. Chipman 绘制的铁碳相图的 AB 线是可靠的, 利用铁的熔化热, 能否检验此图 AH 线及 H 点是否正确呢?

表1 铁碳相图中 A、B、H、J 等点的坐标 ($t/^{\circ}\text{C}$, $W_c/(\%)$)

作 者	年 代	A	B	H	J	文 献
R. Ruer 和 R. Klesper	1913	1528; 0	1487; 0.36	1487; 0.07	1487; 0.18	3
J. H. Andrew 和 D. Binnie	1929	1537; 0	1495; 0.71	—	—	3
S. Umino	1935	1528; 0	1487; 0.38	1487; 0.07	1487; 0.13	3
F. Adcock	1937	1533; 0	1493; 0.51	1493; 0.10	1493; 0.16	3
P. M. Hamsen	1958	1534; 0	1493; 0.51	1493; 0.10	1493; 0.16	3
J. Chipman	1973	1538; 0	1495; 0.53	1495; 0.09	1495; 0.17	4
中国大百科全书(矿冶)	1984	1538; 0	1495; 0.53	1495; 0.09	1495; 0.17	2

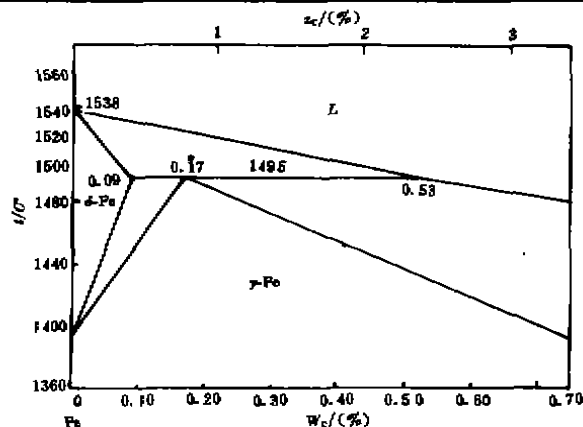


图2 J. Chipman 绘制的铁碳平衡图中的左上部分明细图

x_c ——碳的摩尔分数 W_c ——碳的质量分数

1 校正的公式及方法

当固相中碳的质量分数为 $W_{c(s)}$ 的固溶体与液相中碳的质量分数为 $W_{c(l)}$ 的液溶体在温度 T 下平衡时, 铁在两相中的化学势相等, 即

$$\mu_{Fe(s)} = \mu_{Fe(l)} \quad (1)$$

式中 $\mu_{Fe(s)}$ 及 $\mu_{Fe(l)}$ ——铁分别在固相及液相中的化学势。

由于 B 点含碳量为 0.53%, 在这样的铁碳熔体中, 碳的活度系数 (以无限稀溶液为标准态) 基本上为 1^[5], 因此可以认为, 在碳小于 0.53% 的铁碳熔体中, 碳服从 Henry 定律, 铁服从 Raoult 定律。由于与 B 点平衡的铁碳固溶体中含碳量更低, 仅 0.09%, 可以认为固溶体中的铁仍服从 Raoult 定律。这样一来, 铁在固、液两相中的活度 ($a_{Fe(s)}$ 、 $a_{Fe(l)}$) 均分别等于其摩尔分数 ($x_{Fe(s)}$ 、 $x_{Fe(l)}$), 铁在两相中的化学势分别为

$$\mu_{Fe(s)} = \mu_{Fe(s)}^{\circ} + RT \ln x_{Fe(s)} \quad (2)$$

$$\mu_{Fe(l)} = \mu_{Fe(l)}^{\circ} + RT \ln x_{Fe(l)} \quad (3)$$

式中 $\mu_{Fe(s)}^{\circ}$ 及 $\mu_{Fe(l)}^{\circ}$ —— 分别为温度 T 时纯固态铁及纯液态铁的化学势。

将 (2)、(3) 两式及 $x_{Fe} = 1 - x_c$ 代入 (1) 式, 应用 Maclaurin 公式, 化简得到

$$\Delta G_{Fe}^{\circ} = RT(x_{c(l)} - x_{c(s)}) \quad (4)$$

式中 $\Delta G_{Fe}^{\circ} = \mu_{Fe(l)}^{\circ} - \mu_{Fe(s)}^{\circ}$, 为 1 摩尔纯铁熔化的吉布斯自由能变化;

$x_{c(s)}$ 及 $x_{c(l)}$ —— 分别为碳在铁碳二元系固相及液相中的摩尔分数。

又由于
$$\Delta G_{Fe}^{\circ} = \Delta H_{Fe}^{\circ} - T \left(\frac{\Delta H_{Fe}^{\circ}}{T_{Fe}} \right) \quad (5)$$

式中 ΔH_{Fe}° —— 纯铁的摩尔熔化热;

T_{Fe} —— 纯铁的熔点, 单位为 K。

由 (4) 式及 (5) 式化简得到近似式

$$\Delta H_{Fe}^{\circ} \approx RT_{Fe}^2 \left(\frac{x_{c(l)}}{T_{Fe} - T} - \frac{x_{c(s)}}{T_{Fe} - T} \right) \quad (6)$$

即
$$\Delta H_{Fe}^{\circ} \approx \frac{RT_{Fe}^2 M_{Fe}}{100 M_c} \left(\frac{W_{c(l)}}{T_{Fe} - T} - \frac{W_{c(s)}}{T_{Fe} - T} \right) \quad (7)$$

式中 M_{Fe} 及 M_c —— 分别为铁和碳的原子量;

$W_{c(l)}$ 及 $W_{c(s)}$ —— 分别为碳在液、固相中的质量分数。

(7) 式是一个近似式, 当温度 T 愈趋近于 T_{Fe} 时, 计算的误差愈小, 因此 (7) 式可改写为

$$\begin{aligned} \Delta H_{Fe}^{\circ} &= \frac{RT_{Fe}^2 M_{Fe}}{100 M_c} \left[\lim_{T \rightarrow T_{Fe}} \left(\frac{W_{c(l)}}{T_{Fe} - T} \right) - \lim_{T \rightarrow T_{Fe}} \left(\frac{W_{c(s)}}{T_{Fe} - T} \right) \right] \\ &= \frac{RT_{Fe}^2 M_{Fe}}{100 M_c} \left[\left(\frac{\partial W_{c(l)}}{\partial \Delta T} \right)_{W_{c(l)} \rightarrow 0} - \left(\frac{\partial W_{c(s)}}{\partial \Delta T} \right)_{W_{c(s)} \rightarrow 0} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

式中 ΔT —— 铁的熔点与体系平衡温度之差值, 即 $\Delta T = T_{Fe} - T$;

$\left(\frac{\partial W_{c(l)}}{\partial \Delta T} \right)_{W_{c(l)} \rightarrow 0}$ 及 $\left(\frac{\partial W_{c(s)}}{\partial \Delta T} \right)_{W_{c(s)} \rightarrow 0}$ —— 分别以 A 点为原点, ΔT 为横坐标, W_c 为纵坐标, 液

相线及固相线在 A 点的斜率。

将 (8) 式移项得到

$$\left(\frac{\partial W_{c(s)}}{\partial \Delta T} \right)_{W_{c(s)} \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial W_{c(l)}}{\partial \Delta T} \right)_{W_{c(l)} \rightarrow 0} - \frac{100 M_c \Delta H_{Fe}^{\circ}}{RT_{Fe}^2 M_{Fe}} \quad (9)$$

此式为根据富铁端液相线斜率及铁的熔化热求富铁端固相线斜率的公式。利用此式求出的固相线斜率与实测的固相线斜率比较, 就可知道实测的固相线是否正确。

2 校正计算的结果

以 $\Delta H_{Fe}^{\circ} = 13765 \pm 418 \text{ J/mol}$ ($3.29 \pm 0.1 \text{ Kcal/mol}$ ^[6]), $T_{Fe} = 1811 \text{ K}$, $M_c = 12$, $M_{Fe} =$

55.85 代入(9)式得到

$$\left(\frac{\partial W_{c(s)}}{\partial \Delta T}\right)_{w_{c(s)} \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial W_{c(l)}}{\partial \Delta T}\right)_{w_{c(l)} \rightarrow 0} - (1.0846 \times 10^{-2} \pm 3.29 \times 10^{-4}) \quad (10)$$

根据图 2 中的数据得到

$$\left(\frac{\partial W_{c(l)}}{\partial \Delta T}\right)_{w_{c(l)} \rightarrow 0} = \frac{0.53}{1811 - 1768} = 1.2326 \times 10^{-2} \quad (11)$$

将(11)式代入(10)式得到正确的固相线的斜率为

$$\left(\frac{\partial W_{c(s)}}{\partial \Delta T}\right)_{w_{c(s)} \rightarrow 0} = 1.480 \times 10^{-2} \pm 3.29 \times 10^{-4} \quad (12)$$

校正后的 H 点的碳量为

$$W_{c(s)} = 1.480 \times 10^{-2}(1811 - 1768) = 0.064 \pm 0.014 \quad (13)$$

当结晶析出 δ 相时,碳在固、液相中的分配比为

$$\frac{\left(\frac{\partial W_{c(s)}}{\partial \Delta T}\right)_{w_{c(s)} \rightarrow 0}}{\left(\frac{\partial W_{c(l)}}{\partial \Delta T}\right)_{w_{c(l)} \rightarrow 0}} = 0.12 \pm 0.027 \quad (13)$$

以上计算的准确度依赖于铁的熔化热测试的准确度,由于 O. Kubaschewski 测得的铁的熔化热是 3.29 ± 0.1 Kcal/mol,其误差仅 3%,因而据此进行的计算其误差也很小,校正计算的结果是可靠的。

3 结 论

1) 由于铁碳二元相图中 δ 相的液相线 AB 近似一条直线,又由于在碳含量较低的液、固溶体中,碳服从 Henry 定律,铁服从 Raoult 定律,因此可以利用铁的熔化热 A 及 B 线校正测试的固相线及 H 点;

2) 正确的 δ 相的固相线斜率应为 1.480×10^{-2} ,由它计算出的 H 点的碳含量为 0.064%,当结晶析出 δ 相时,碳在固、液相中的分配比为 0.12。

3) 校正计算的精确度取决于铁的熔化热测试的精确度,由于熔化热的误差仅为 3%,因此得到的校正数据的误差也很小。

参 考 文 献

- 1 魏庆成. 根据铁的熔化热校正铁基二元相图富铁端的固相线. 重庆大学学报, 1994, 17(2), 78~82
- 2 中国大百科全书(矿冶)编辑委员会. 中国大百科全书(矿冶). 北京: 中国大百科全书出版社, 1984, 633
- 3 Hansen P M. Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill Book Company. New York (Toronto London), 1958, 353~365
- 4 ASM Handbook Committee. Metals Handbook. ASM Metals Park. Ohio. 1973, 8, 275~278
- 5 魏寿昆. 活度在冶金物理化学中的应用. 北京: 中国工业出版社, 1964, 26~31
- 6 Kubaschewski O, Alcock C. P. Metallurgical Thermochmistry. Oxford. Pergaman Press. 1979, 328