

SELF-SReM4 模型的新发展及其在 C-Mn-Fe-Si 四元系中的应用*

徐匡迪 蒋国昌 张晓兵 唐恺 徐建伦 丁伟中

(上海大学上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室, 上海 200072)

摘 要 在亚正规熔体模型 SELF-SReM4.0 的基础上, 提出了可解决碳化物析出问题的 SELF-SReM4.1 模型. 并以 C-Mn-Fe-Si 四元系为例介绍了用上述二种模型计算组元活度的结果, 分析了 Si-Mn, Mn-Fe 系中的若干平衡规律.

关键词 C-Mn-Fe-Si 四元系, 热力学, 亚正规熔体模型

中图法分类号 O645.16

THE NEW DEVELOPMENT OF THE SELF-SReM4 MODEL AND ITS APPLICATION TO THE QUARTERNARY SYSTEM OF C-Mn-Fe-Si

XU Kuangdi, JIANG Guochang, ZHANG Xiaobing, TANG Kai, XU Jianlun, DING Weizhong
Shanghai Enhanced Laboratory of Ferrometallurgy, Shanghai University, Shanghai 200072

Correspondent: JIANG Guochang, professor, Tel: (021)56631515-2465, Fax: (021)56626273

E-mail: gcjiang@online.sh.cn

Manuscript received 1997-05-30, in revised form 1997-10-05

ABSTRACT On the base of sub-regular melt model (SELF-SReM4.0 model), a model SELF-SReM4.1 was designed to solve the precipitate of carbide. Taking C-Mn-Fe-Si quaternary system as an example, the calculated results of component activities by above mentioned two models are introduced and some equilibrium rules of Si-Mn and Mn-Fe systems are also analysed.

KEY WORDS C-Mn-Fe-Si quaternary system, thermodynamics, sub-regular melt model

尽管在热力学意义上(不涉及物质结构)活度理论已很成熟,但活度的应用还不很普及.一方面,已掌握的热力学规律完全可用来为新技术的开发,或为实现过程优化及控制提供理论预测,另一方面,又往往由于缺乏相应的活度数据库而使定量的分析无从实施.依赖实验测试来建立活度数据库有较大难度,需要靠计算给出系统的数据,然后用实验对若干点进行校核.所以活度的计算已成为关键课题.

Wagner 的相互作用参数是迄今最流行的多元系活度计算方法.但溶液愈浓或组元愈多,用 Wagner 相互作用参数算出的活度误差愈大,为了开发高合金钢母液、铁合金的熔融还原技术和脱磷技术,改进铁合金的传统熔炼操作,建立 Ar-O₂ 混吹脱碳(AOD),真空吹 O₂ 脱碳

* 收到初稿日期: 1997-05-30, 收到修改稿日期: 1997-10-05

(VOD) 过程控制所需的数模, 均迫切需把活度数据库扩展到高浓度合金的范畴, 这就要求建立适当的熔体模型来进行计算.

SELF-SReM4 模型属于亚正规熔体理论的范畴, 是上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室 (SELF) 为描述四元系均相区而发展的模型, 本文应用 SELF-SReM4.0^[1] 和最近提出的 SELF-SReM4.1 模型计算了有关 C-Mn-Fe-Si 四元系的活度.

1 SELF-SReM4.0 模型的应用

1.1 C-Mn-Fe-Si 系组元活度的计算

直接用于四元均相区组元活度计算的 SELF-SReM4.0 模型具有如下形式:

$$G_C^{\text{ex}} = \sum_{j=2}^{j'} \sum_{k=0}^{k'} \sum_{n=0}^{n'} A_{jkn} Y^j Z^k T^n \quad (1)$$

$$G_{\text{Mn}}^{\text{ex}} = \sum_{j=2}^{j'} \frac{A_{j00}}{j-1} + \sum_{j=2}^{j'} \sum_{k=0}^{k'} \sum_{n=0}^{n'} A_{jkn} Y^j Z^k T^n \left[1 - \frac{j-k}{Y(j-1)} \right] \quad (2)$$

$$G_{\text{Fe}}^{\text{ex}} = \sum_{j=2}^{j'} \sum_{k=0}^{k'} \frac{A_{jk0}}{j-1} + \sum_{j=2}^{j'} \sum_{k=0}^{k'} \sum_{n=0}^{n'} A_{jkn} Y^j Z^k T^n \left[1 - \frac{j-k}{Y(j-1)} - \frac{k-n}{YZ(j-1)} \right] \quad (3)$$

$$G_{\text{Si}}^{\text{ex}} = \sum_{j=2}^{j'} \sum_{k=0}^{k'} \sum_{n=0}^{n'} \frac{A_{jkn}}{j-1} + \sum_{j=2}^{j'} \sum_{k=0}^{k'} \sum_{n=0}^{n'} A_{jkn} Y^j Z^k T^n \left[1 - \frac{j-k}{Y(j-1)} - \frac{k-n}{YZ(j-1)} - \frac{n}{YZT(j-1)} \right] \quad (4)$$

$$G^{\text{ex}} = \sum_{j=2}^{j'} \frac{A_{j00}}{j-1} Y + \sum_{j=2}^{j'} \sum_{k=1}^{k'} \frac{A_{jk0}}{j-1} YZ + \sum_{j=2}^{j'} \sum_{k=1}^{k'} \sum_{n=1}^{n'} \frac{A_{jkn}}{j-1} YZT + \sum_{j=2}^{j'} \sum_{k=0}^{k'} \sum_{n=0}^{n'} \frac{A_{jkn}}{j-1} Y^j Z^k T^n \quad (5)$$

式中, G_i^{ex} ($i=C, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Si}, \dots$) 为组元 i 的过剩偏摩尔自由能; G^{ex} 是四元系的总过剩摩尔自由能; 模型所含的参数 A_{jkn} 需由已知的边界条件拟合定值; $j' + k' + n'$ 是模型的阶数, 令其均为小于 4 的整数; Y, Z 和 T 是另一种浓度表示法, 定义为

$$Y = 1 - X_1 \quad (6)$$

$$Z = 1 - \frac{X_2}{Y} \quad (7)$$

$$T = 1 - \frac{X_3}{YZ} \quad (8)$$

其中 X_i ($i=1, 2, 3, \dots$) 为组元 i 的摩尔分数. 相应碳的活度计算公式是

$$a_C = (1 - Y) \exp\left(\frac{G_C^{\text{ex}} - K}{RT}\right) \quad (9)$$

$K = 44650$, 表示碳活度标准状态转换系数. 其它三个组元的 G_i^{ex} 均以纯物质为标准状态, 活度计算公式为

$$a_i = X_i \exp\left(\frac{G_i^{\text{ex}}}{RT}\right) \quad (10)$$

在 C-Mn-Fe-Si 系中, 为拟合 A_{jkn} 参数而引用的已知边界条件示于表 1. 拟合所得的 A_{jkn} 参数数值示于表 2.

表 1 C-Mn-Fe-Si 系中用于拟和 A_{jkn} 参数的边界条件

Table 1 The used boundary conditions in C-Mn-Fe-Si

Boundary	Information	Reference
C-Mn	The equilibrium with solid MnO under different p_{CO} and 1628 K	[2]
C-Fe	G_C^{ex} (1873 K)	[3]
Mn-Fe	G^{ex} (1863 K)	[3]
Fe-Si	G_{Fe}^{ex} (1873 K)	[3]
Mn-Si	a_{Mn} (1673 K)	[4]
Mn-Fe-Si	a_{Mn} (1700 K)	[5]
C-Mn-Si	$[\%C]_{sat}$ (1673 K)	[6]
C-Mn-Fe	$[\%C]_{sat}$ (1873 K) iso- $a_C = 0.25$ ($X_{Mn} \leq 0.2$)	[7] [8]
C-Fe-Si	$[\%C]_{sat}$ (1873, 1823 K) iso- $a_C = 0.25$ ($X_{Si} \leq 0.2$)	[7] [9] [8]
C-Mn-Fe-Si	$[\%C]_{sat}$ (1903 K)	[10]

表 2 SELF-SReM4.0 给出的 C-Mn-Fe-Si 熔体 A_{jkn} 参数值Table 2 The evaluated A_{jkn} for C-Mn-Fe-Si melt according to SELF-SReM4.0

		(J/mol)				
j	k	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$
2	0	-99631.98	0	0	0	0
	1	70892.3	149273.2	-4866893	3875074	-999619.9
	2	11188.69	-6476583	10451850	-624549	629122.3
	3	8602.09	9018116	-6522831	-287777	1973013
	4	-5964.38	-4449743	1619816	2243857	-1210548
3	0	-24960.3	0	0	0	0
	1	269816.5	-5906318	26249480	-20974920	5151701
	2	-101181.5	30216970	-49750090	22538070	-2791611
	3	-15032.05	-37643380	26739840	-4854775	0
	4	26173.44	17491260	-5845056	0	0
4	0	79471.32	0	0	0	0
	1	-221034.9	7013604	-24773540	19837160	-4728691
	2	121382.5	-25283520	40333950	-15442520	0
	3	-3284.73	28009580	-13858880	0	0
	4	-21359.98	-12086190	0	0	0

1.2 Fe-Mn 及 Mn-Si 合金熔炼反应热力学的讨论

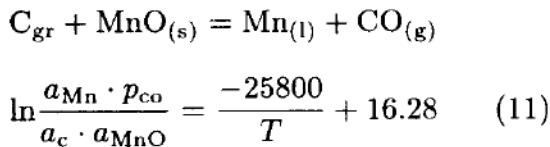
Fe-Mn 及 Mn-Si 合金是许多铁合金企业的主要产品。尽管这些合金的生产技术已经成熟, 但尚未确切地掌握其熔炼反应热力学。这不仅影响现行技术的进一步优化, 而且影响高硅

Mn-Si 合金及中、低碳 Fe-Mn 合金生产中某些重要因素的有效控制. 本节用 SELF-SReM4.0 模型对组元平衡关系进行预测并与实验对比.

(1) 熔炼 Mn-Si 时, 热力学上起决定性作用的是 C_{sat} -Mn-Si 合金和 MnO-SiO₂-CaO 渣系之间的平衡. 图 1 按 SELF-SReM4.0 模型计算绘出了三组曲线, 分别对应于 1823 K 下 [%Si]=5%, 10% 及 1723, 1773, 1823 K 下 [%Si]=1%. 这些等 [%Si]、等温线上的各点代表着不同合金与该残渣组成的平衡关系. 它们是控制 Mn-Si 熔炼过程的重要依据.

丁伟中曾用实验测定了 C_{sat} -Mn-Si 合金和 MnO-SiO₂-CaO 渣之间平衡^[6], 图 1 中三条粗实线是其在 1823 K 下测出的 [%Si]=1%, 5%, 10.5% 的平衡曲线. 可见, 计算曲线与平衡实验所得基本吻合.

(2) 高碳 Fe-Mn 的吹 O₂ 精炼称为 MOR 法. 此技术的核心是如何掌握 [C], [Mn] 的选择性氧化规律, 也即求解给定温度下可能得到的最低 [%C]. Mn-Fe 的脱碳反应如下:



由于吹 O₂ 的结果, 渣为 MnO 饱和, $a_{\text{MnO}}=1$. 假定气相中仅有 CO 和锰蒸汽, 而锰蒸汽分压 p_{Mn} 与 a_{Mn} 的平衡关系为^[11]

$$\ln p_{\text{Mn}} = a_{\text{Mn}} \cdot \exp(37.67 - 3.02 \ln T - 33430/T) \quad (12)$$

因而

$$a_{\text{c}} = a_{\text{Mn}} \cdot \exp(25800/T - 16.28) - a_{\text{Mn}}^2 \cdot \exp(21.39 - 3.021 \ln T - 7630/T) \quad (13)$$

图 2 给出的预测结果为在 2023 K 的精炼温度下, 产品为 50%[Mn]+1%[C].

2 SELF-SReM4.1 模型及其应用

开发 SELF-SReM4 模型本意是要系统地给出整个四元均相区中的组元活度数据. 但实际上, SELF-SReM4.0 模型在 C-Mn-Fe-Si 系中只能有效地用于 [%Si]<20 左右的低 Si 区. 为了描述高 Si 区, 必须进一步考虑 SiC 析出的边界条件. 此即 SELF-SReM4.1 模型的任务.

首先要说明 SELF-SReM4.1 与 SELF-SReM4.0 的一个重要区别. 按 SELF-SReM4.1 模型, 所有组元均以纯物质为标准状态, 因此式 (9) 中的 $K = 0$. A_{jkn} 参数的拟合中也不再考虑其影响.

图 3 中, ab 段是某一温度下 C-Mn-Si 系中的碳饱和线; bc 段是 SiC(β) 析出线; 而石墨-SiC(β)-合金在 b 点三相共存. 在 ab 段上, 有

$$\frac{G_{\text{C}}^{\text{ex}}}{RT} = -\ln(1 - Y) \quad (14)$$

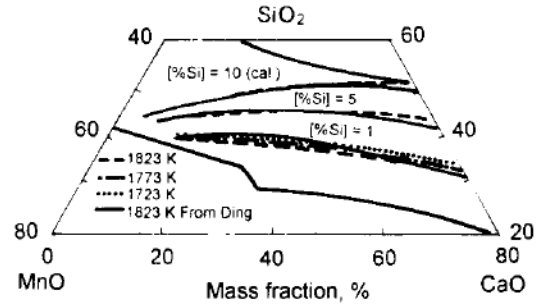


图 1 MnO-SiO₂-CaO 渣与 C_{sat} -Mn-Si 合金的平衡

Fig.1 The equilibrium between MnO-SiO₂-CaO slag and C_{sat} -Mn-Si alloy

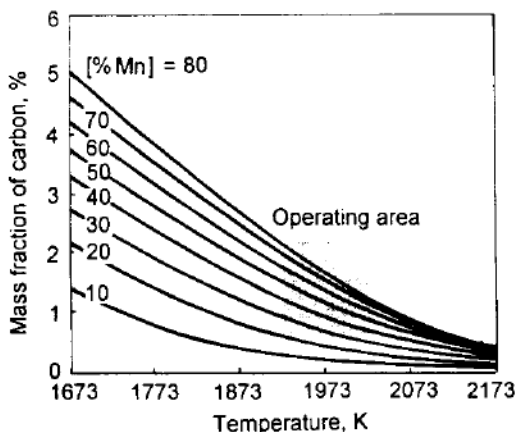


图 2 MOR 过程中温度对终点 [%Mn] 和 [%C] 的影响

Fig 2 The effect of temperature on final [%Mn] and [%C] in MOR process

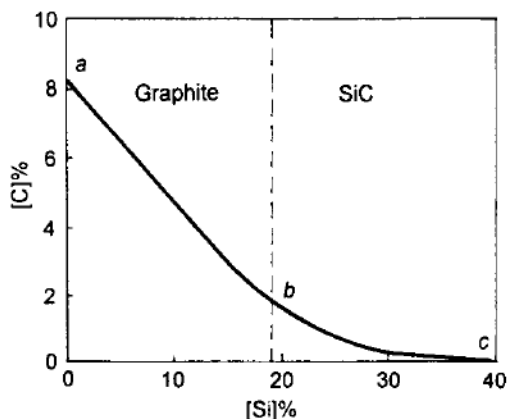


图 3 C-Mn-Si 系中的碳饱和线和 SiC(β)析出线

Fig.3 The carbon saturated curve and SiC(β) separated curve of C-Mn-Si system at 1873 K

在 bc 段上, 有

$$\frac{G_C^{ex} + G_{Si}^{ex}}{RT} = \ln K_{SiC} - \ln(1 - Y) - \ln YZ \quad (15)$$

令式 (1) — (3) 中的 $n=0$, 再将其代入式 (14) 和 (15) 即可得到 abc 线上的关系式, 其中含有 $A_{jk0}^\#$ 参数. $A_{jk0}^\#$ 参数只适用于计算 abc 线上的组元活度. 为了同时也能描述整个液相区, 还必须把其它边界条件也用于 A_{jk0} 的拟合. 例如, 可再增加以下两个边界条件:

$$(G_C^{ex})_{C-Mn} = \sum_{j=2}^{j'} A_{j0} Y^j \quad (16)$$

$$(G^{ex})_{Mn-Si} = - \sum_{k=1}^{k'} \left\{ A_{2k} + \sum_{j=3}^{j'} \frac{A_{jk}}{j-1} \right\} Z^k \quad (17)$$

$(G_C^{ex})_{C-Mn}$ 是 C-Mn 二元系中 [C] 的过剩偏摩尔自由能; $(G^{ex})_{Mn-Si}$ 表示 Mn-Si 二元系的总过剩摩尔自由能. 由 $n=0$ 的式 (1) — (3) 和 (14) — (17) 联立所得的关系式可用于拟合适应描述整个液相区, 且包括 abc 线上组元活度的 A_{jk0} 参数. 实际上, 先由式 (16) 和 (17) 拟合得到 A_{j00} 和 $1 \leq k \leq 4$ 的 $A_{2k0}, A_{3k0}, A_{4k0}$. 其它的则利用图 3 中 abc 线的坐标来拟合. 表 3 是按 SELF-SReM4.1 模型推出的 C-Mn-Si 系中的 A_{jk0} 参数.

表 3 SELF-SReM4.1 给出的 C-Mn-Si 熔体 A_{jk0} 参数

Table 3 The evaluated A_{jk0} parameters of C-Mn-Si melt by SELF-SReM4.1

	(J/mol)				
	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$
$j = 2$	515766.7	-43590.46	-179439.6	-1126557	1168272
$j = 3$	-1064194	215307.8	1923129	866079.3	-2226392
$j = 4$	549825.9	215307.8	-2722537	1953612	0

丁伟中^[6]发现 C-Mn-Si 合金熔体与 C-Fe-Si 合金有类似的关系, 即在高 Si 区内 C 和 Si 对 a_{Si} 的影响相等. 图 4 是 C-Mn-Si 合金和 Mn-Si 合金中 a_{Si} 计算值的比较, 两者吻合得很好. 由此证实了丁伟中的推断.

硅热还原法是生产中、低碳 Fe-Mn 的重要方法之一. 图 5 以 SELF-SReM4 模型为依据, 示出 1773—1873 K 下 C-Mn-Fe-Si 合金中, 与终点 [%Si] 相对应的 $a_{\text{Mn}}^2/a_{\text{Si}}$ 曲线. 由于

$$\frac{a_{\text{Mn}}^2}{a_{\text{Si}}} = K \frac{a_{\text{MnO}}^2}{a_{\text{SiO}_2}} \quad (18)$$

因此, 利用 SELF-SReM4 模型由所需的产品成分 [%Mn] 及 [%Si] 计算 $a_{\text{Mn}}^2/a_{\text{Si}}$, 再由所得的 $a_{\text{MnO}}^2/a_{\text{SiO}_2}$ 通过 SELF-SReM4.0 模型计算 (MnO) 和 (SiO₂). 从而能有效地指导配料和预测收得率.

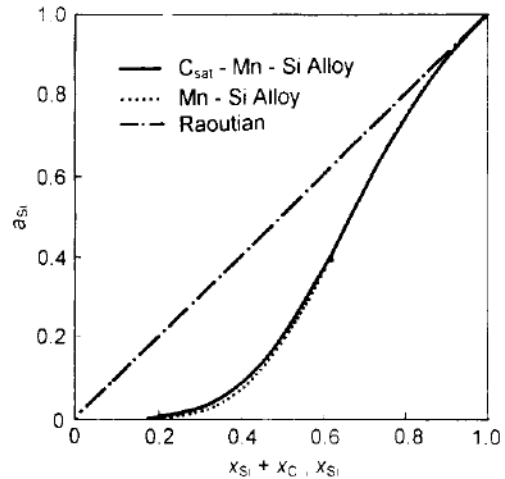


图 4 C-Mn-Si 合金和 Mn-Si 合金中组元 Si 的活度计算值的比较

Fig.4 Activity of Si in C-Mn-Si melt and Mn-Si melt at 1873 K

3 讨 论

SELF-SReM4 模型属高阶亚正规熔体模型范畴. 模型所含 A_{jkn} 参数拟合是在各种边界条件通过 Gibbs-Duhem 公式构成的共同制约下实施的. 若以 $\xi^{(m)}$ 表示 m 阶 Wangner-Lupis 型活度相互作用系数, 则 A_{jkn} 这一类参数就相当于 $j' + k' + n' = m$ 条件下的 $RT\xi^{(m)}$. 由此可见, SELF-SReM4 模型将稀溶液中的活度计算和浓溶液中的活度计算完全统一起来; 不仅给出了铁基熔体的“活度相互作用系数”, 同时也给出了 Mn, Si 等其它元素为熔剂时的“活度相互作用系数”.

周国治最近将几何模型大大地向前推进了一步^[12]. 在热力学性质预测和相图计算方面几何模型是应用最广泛的方法. 但是有两个问题, 几何模型难以解决. 实践中经常遇到不规则的均相区, 其边界往往只含各二元子系统的一部分, 或由某种饱和析出线构成, 即使是周国治最近推出的新几何模型也不易处理此类均相区. 另外, 几何模型强调只利用二元子系统作为已知值. 对于三元系, 新几何模型虽然考虑了各二元子系统是否相似, 三个组元的共同作用仍无法估计. 但实际上, 组元愈多则几个组元的共同作用也就愈不能忽略. 以四元系为例, 或许某些情况下, 四元均相区本体内组元的总合贡献可不予考虑; 四种三组元的共同作用却是举足轻重的, 而其相似性的描述则比二元系复杂得多. 相比之下, 在这两方面, SELF-SReM4 模型有优势. 确切地说, 新几何模型用于热力学性质预测和相图计算有其显著的优势; 而 SELF-SReM4 模型着眼于四元均相区全域内组元活度的系统化. 为工程问题的热力学预测提供足够可靠的组元活度数据库.

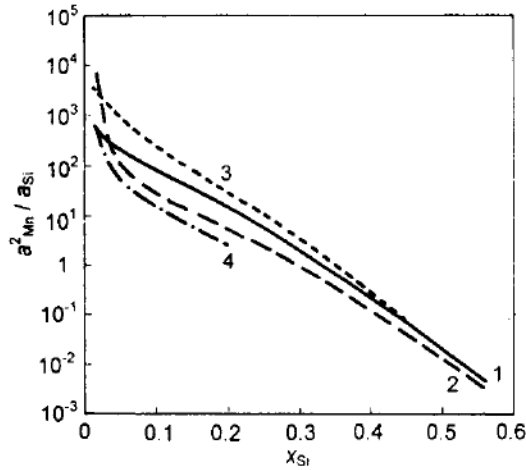


图 5 C-Mn-Fe-Si 合金中 Si 含量对 $a_{\text{Mn}}^2/a_{\text{Si}}$ 值的影响

Fig.5 The $a_{\text{Mn}}^2/a_{\text{Si}}$ values vs [%Si] in C-Mn-Fe-Si melt at 1773 or 1873 K

Curve	Alloy	a_c	T, K	Calculation model
1	C-Mn-Si	1.0 or $K_{\text{SiC}}/a_{\text{Si}}$	1873	SELF-SReM3.1
2	C-Mn-Fe-Si (Mn/Fe = 4)	1.0 or $K_{\text{SiC}}/a_{\text{Si}}$	1873	SELF-SReM4.1
3	C-Mn-Si	0.5	1873	SELF-SReM3.1
4	C-Mn-Fe-Si (Fe = 15%)	1.0	1773	SELF-SReM4.0

SELF-SReM4 模型所给出的组元活度是否可靠在很大程度上取决于所用的“边界条件”，特别是二元子系的热力学性质。近年来，韩其勇和丁学勇等以 Miedema 生成热计算模型为基础，由微观着手进行了组元活度研究^[13]。如果这一类研究能对已知二元系热力学性质的可靠性作出判断，并较确切地预报未知二元系的热力学性质，则依赖 SELF-SReM4 模型，不难进一步建立相应三元及四元均相区全域中的组元活度数据库。

4 结 论

对 C-Mn-Fe-Si 四元系的均相区，SELF-SReM4.0 适用于 [%Si] < 25% 的范围，而 SELF-SReM4.1 不受 Si 含量限制。文中给出了该四元系的均相区内的组元活度系统数据，并进而分析了 Si-Mn 和 Mn-Fe 生产中的若干平衡问题。本文还讨论了 SELF-SReM4 模型的特点，指出了它与几何模型及 Wagner 相互作用参数法的区别和联系。

参 考 文 献

- 1 Zhang X B, Jiang G C, Tang K, Xu J J, Ding W Z, Xu K D. *Calphad*, 1997; 21(3)
- 2 Katsnelson A, Tsukihashi F, Sano N. *ISIJ Int*, 1993; 33: 1045
- 3 Hultgren R. *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, 1973: 487
- 4 Tanaka A. *Trans Jpn Inst Met*, 1979; 20: 516
- 5 Gee R, Rosenqvist T. *Scand J Met*, 1978; 7: 38
- 6 Ding W Z. PhD Dissertation, *Trondheim University*, Norway, 1993
- 7 Chipman J, Alfred R M, Gott L W, Small R B, Wilsong M D, Thomson C N, Guernsey D L, Fulton C J. *Trans AIME*, 1952; 44: 1215
- 8 Darken L S. *Trans Met Soc AIME*, 1967; 239: 90
- 9 Schurmann E, Kramer D. *Giessereiforschung*, 1969; 21: 29
- 10 Tuset J Kr, Sandvik J. *SINTEF Res Rep 340358*, 1970
- 11 Kubaschewski O, Alcock C B. *Metall Thermochem*. 5th ed, Oxford: Pergamon Press, 1979: 376
- 12 周国治. 金属学报, 1997; 33: 126
(Zhou Guozhi. *Acta Metall Sin*, 1997; 33: 126)
- 13 丁学勇, 范 鹏, 韩其勇. 金属学报, 1994; 30: B49
(Ding Xueyong, Fan Peng, Han Qiyong. *Acta Metall Sin*, 1994; 30: B49)