

# 与 $\text{Fe}_2\text{B}$ 及纯硼平衡的在铁基体中硼的固溶度公式

雍岐龙<sup>1</sup>, 赵昆渝<sup>2</sup>, 孙新军<sup>1</sup>, 曹建春<sup>2</sup>, 曹秋野<sup>2</sup>, 管小光<sup>2</sup>

(1 钢铁研究总院 结构材料所, 北京 100081; 2 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 根据热计算和相关文献的测试数据, 推导出与  $\text{Fe}_2\text{B}$  平衡的在奥氏体和铁素体中硼的固溶度公式分别为:  $\lg [B]_{\gamma} = 3.348 - 7.503/T$ ,  $\lg [B]_{\alpha} = 3.235 - 6.692/T$ . 同时考虑  $\text{Fe}_2\text{B}$  的形成自由能而推导出与纯硼平衡的在奥氏体和铁素体中硼的平衡固溶度公式分别为:  $\lg [B]_{\gamma} = 2.287 - 2.825/T$ ,  $\lg [B]_{\alpha} = 2.874 - 2.785/T$ , 它们在相关的理论研究和生产实际应用中具有重要参考价值.

**关键词:**  $\text{Fe}_2\text{B}$  硼; 固溶度; 奥氏体; 铁素体

**中图分类号:** TD952 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2005)04-0023-04

## Equilibrium Solubility Formulae of $\text{Fe}_2\text{B}$ and Boron in Iron Matrix

YONG Qi-long<sup>1</sup>, ZHAO Kun-yu<sup>2</sup>, SUN Xin-jun<sup>1</sup>, CAO Jian-chun<sup>2</sup>,  
CAO Qiu-ye<sup>2</sup>, GUAN Xiao-guang<sup>2</sup>

(1. Central Iron and Steel Research Institute Beijing 100081, China 2. Faculty of Material and Metallurgy Engineering Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093 China)

**Abstract** According to the solubility data of Thermo-Calc and relevant references, the solubility formulae of  $\text{Fe}_2\text{B}$  in austenite and in ferrite have been derived as  $\lg [B]_{\gamma} = 3.348 - 7.503/T$  and  $\lg [B]_{\alpha} = 3.235 - 6.692/T$  respectively. When considering the formation free energy of  $\text{Fe}_2\text{B}$ , the solubility formulae of boron have been derived as  $\lg [B]_{\gamma} = 2.287 - 2.825/T$  and  $\lg [B]_{\alpha} = 2.874 - 2.785/T$  respectively, which can be used in the relevant theoretical research and in practice.

**Key words**  $\text{Fe}_2\text{B}$ ; boron; solid solubility; austenite; ferrite

## 0 引言

硼是钢中相当重要的合金元素, 硼在钢中主要以固溶状态存在或形成各种硼化物. 由于硼的原子尺寸明显小于铁但又明显大于碳和氮, 因而固溶于钢中的硼到底是间隙固溶还是置换固溶至今尚未有定论, 很多文献认为其既可间隙固溶也可置换固溶. 由于其原子尺寸的特殊性, 因而很容易偏聚于铁基体的晶界上, 这一方面使奥氏体晶界的活动性降低从而使相关的相变过程明显延缓, 如明显抑制形变奥氏体的再结晶因而在以未再结晶控制轧制工艺为主要热机械处理工艺 (TMCP) 的微合金钢中被广泛采用; 而其非常显著地抑制奥氏体-铁素体加珠光体相变的作用可显著提高钢的淬透性, 十分微量的硼 (约 0.000 7% ~ 0.001% (质量分数)) 就可起到 1% (质量分数) 以上的常用提高淬透性合金元素的作用, 使得硼在中碳合金结构钢中被广泛应用. 同时, 硼优先偏聚于铁基体的晶界上的作用还可抑制其他偏聚元素如硫、磷的偏聚从而明显减轻相关的脆性. 此外, 硼显著地抑制奥氏体-铁素体加珠光体相变但对奥氏体-贝氏体相变基本无影响的作用使得硼成为贝氏体钢中重要的合金元素<sup>[1-3]</sup>.

钢中硼含量较高时, 硼还可能形成硼化物  $\text{Fe}_2\text{B}$  和  $\text{FeB}$ , 它们具有较高的硬度和耐磨性, 因而很多机械用钢通常采用表面渗硼处理工艺来提高工件的表面硬度和耐磨性.

收稿日期: 2005-01-21. 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (项目编号: 50441032); 国家 973 计划资助项目 (项目编号: 2004CB619104).

第一作者简介: 雍岐龙 (1953~), 男, 教授, 主要研究方向: 金属材料.

为了深入研究硼在钢中的作用和控制原理,充分发挥硼元素的有利作用而避免其有害作用,必须首先了解和掌握硼在钢中的溶解和析出行为。

为此,本文根据目前最新的热力学数据,推导出与  $\text{Fe}_2\text{B}$  特别是与纯硼平衡的在铁基体中硼的平衡固溶度公式,从理论上解决了相关研究中的重要基础问题,可供相关研究和生产工作参考应用。

## 1 与 $\text{Fe}_2\text{B}$ 平衡的硼在奥氏体中的固溶度公式

$\text{Fe}-\text{B}$  相图中在 33 at% 处存在一中间相  $\text{Fe}_2\text{B}$ , 因而在靠近纯铁端的端际固溶体的固溶度曲线实际上是  $\text{Fe}_2\text{B}$  与铁基体的平衡固溶度曲线而并非纯硼在铁基体中的平衡固溶度曲线, 由该曲线可推导出  $\text{Fe}_2\text{B}$  在铁基体中的平衡固溶度公式。

根据国际上最广泛采用的热力学数据库热计算和相关文献报道的数据<sup>[4]</sup>, 可得到与  $\text{Fe}_2\text{B}$  平衡的硼在奥氏体中的平衡固溶度数据如表 1 所示。

表 1 与  $\text{Fe}_2\text{B}$  平衡的硼在奥氏体中的平衡固溶度数据的质量分数 (%)

Tab 1 Equilibrium solubility data of  $\text{Fe}_2\text{B}$  in austenite (%)

温度 /K	1 186.63	1 200	1 250	1 300	1 350	1 400	1 449.27
$[B]_y$	0.001 044	0.001 254	0.002 238	0.003 770	0.006 168	0.009 794	0.014 704

对上表数据进行回归处理, 可得到与  $\text{Fe}_2\text{B}$  平衡的硼在奥氏体中的平衡固溶度公式为:

$$\lg [B]_y = 3.348 - 7.503/T \quad (1)$$

式中  $[B]_y$  表示与  $\text{Fe}_2\text{B}$  平衡条件下固溶于奥氏体中的硼的质量百分数,  $T$  是绝对温度。由该平衡固溶度公式还可推导得出  $\text{Fe}_2\text{B}$  中的硼平衡固溶于奥氏体中(即化学反应  $\text{Fe}_2\text{B} = [B]_y + 2[\text{Fe}]_y$ ) 的标准反应吉布斯自由能为:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -RT \ln K = -RT \ln [B]_y \\ &= -19\,144.6T \times (3.3476 - 7.5026/T) = 143\,634 - 64\,089T \end{aligned} \quad (2)$$

式中气体常数  $R$  取  $8\,314.41 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ , 因此  $\Delta G$  的单位为  $\text{J}/\text{mol}$

## 2 与 $\text{Fe}_2\text{B}$ 平衡的硼在铁素体中的平衡固溶度公式

在约  $1\,186.63 \text{ K}$  ( $913.48^\circ\text{C}$ ) 的相变温度下, 将发生奥氏体加  $\text{Fe}_2\text{B}$  铁素体的包析相变, 此时与  $\text{Fe}_2\text{B}$  平衡的硼在铁素体中的平衡固溶度将发生明显变化, 由在奥氏体中的约  $0.001\,04\%$  (质量分数) 明显增大至约  $0.004\,1\%$  (质量分数)。

根据热计算和相关文献报道的数据<sup>[4]</sup>, 我们可得到与  $\text{Fe}_2\text{B}$  平衡的硼在铁素体中的平衡固溶度数据如表 2 所示。

表 2 与  $\text{Fe}_2\text{B}$  平衡的硼在铁素体中的平衡固溶度数据的质量分数 (%)

Tab 2 Equilibrium solubility data of  $\text{Fe}_2\text{B}$  in ferrite (%)

温度 /K	1 186.63	1 150	1 100	1 050	1 000	950	900
$[B]_a$	$4.103 \times 10^{-3}$	$2.780 \times 10^{-3}$	$1.537 \times 10^{-3}$	$7.773 \times 10^{-4}$	$3.387 \times 10^{-4}$	$1.502 \times 10^{-4}$	$6.013 \times 10^{-5}$
温度 /K	850	800	750	700	650	600	550
$[B]_a$	$2.135 \times 10^{-5}$	$6.360 \times 10^{-6}$	$1.900 \times 10^{-6}$	$4.776 \times 10^{-7}$	$9.421 \times 10^{-8}$	$1.231 \times 10^{-8}$	$1.245 \times 10^{-9}$

对上表数据进行回归处理, 可得到与  $\text{Fe}_2\text{B}$  平衡的硼在铁素体中的平衡固溶度公式为:

$$\lg [B]_a = 3.235 - 6.692/T \quad (3)$$

由该平衡固溶度公式还可推导得出  $\text{Fe}_2\text{B}$  中的硼平衡固溶于铁素体中(即化学反应  $\text{Fe}_2\text{B} = [B]_a + 2[\text{Fe}]_a$ ) 的标准反应吉布斯自由能为:

$$\Delta G = -19\,144.6T \times (3.2352 - 6.6919/T) = 128\,114 - 61\,936T \quad (4)$$

### 3 Fe<sub>2</sub>B 的形成自由能

为了从与 Fe<sub>2</sub>B 平衡的硼在铁基体中的平衡固溶度推导出与纯硼平衡的在铁基体中硼的平衡固溶度公式, 还必须考虑 Fe<sub>2</sub>B 的形成自由能. 由文献<sup>[5]</sup>的热力学数据, 可计算出各温度下 Fe<sub>2</sub>B 的形成自由能, 经回归而得形成自由能随温度变化的公式. 表 3 和表 4 分别为 γ-铁和 α-铁与硼化合生成 Fe<sub>2</sub>B 的相关热力学数据和计算结果.

表 3 γ-铁与硼化合生成 Fe<sub>2</sub>B 的形成自由能计算数据与结果

表 4 α-铁与硼化合生成 Fe<sub>2</sub>B 的形成自由能计算数据与结果

Tab 3 Calculation data and results for formation

Tab 4 Calculation data and results for formation free

free energy of Fe<sub>2</sub>B from γ- iron and boron

energy of Fe<sub>2</sub>B from α- iron and boron

温度 /K	1 200	1 300	1 400	1 500	1 600
Φ <sub>T-Fe</sub> <sup>′</sup> , J/(mol·K)	47.295	49.681	51.917	54.026	56.023
Φ <sub>T-B</sub> <sup>′</sup> , J/(mol·K)	17.425	18.754	20.041	21.287	22.493
Φ <sub>T-Fe<sub>2</sub>B</sub> <sup>′</sup> , J/(mol·K)	107.001	111.992	116.760	121.324	125.700
ΔΦ <sub>T</sub> <sup>′</sup> , J/(mol·K)	-5.014	-6.124	-7.115	-8.015	-8.839
ΔG <sub>T</sub> <sup>′</sup> , J/mol	-65.111	-63.167	-61.167	-59.106	-56.986

温度 /K	700	800	900	1 000	1 100
Φ <sub>T-Fe</sub> <sup>′</sup> , J/(mol·K)	35.027	37.464	39.888	42.311	44.816
Φ <sub>T-B</sub> <sup>′</sup> , J/(mol·K)	10.220	11.706	13.186	14.638	16.052
Φ <sub>T-Fe<sub>2</sub>B</sub> <sup>′</sup> , J/(mol·K)	78.163	84.463	90.509	96.276	101.769
ΔΦ <sub>T</sub> <sup>′</sup> , J/(mol·K)	-2.111	-2.171	-2.453	-2.984	-3.915
ΔG <sub>T</sub> <sup>′</sup> , J/mol	-69.650	-69.391	-68.920	-68.144	-66.822

表中, ΔΦ<sub>T</sub><sup>′</sup> = Φ<sub>T-Fe<sub>2</sub>B</sub><sup>′</sup> - 2Φ<sub>T-Fe</sub><sup>′</sup> - Φ<sub>T-B</sub><sup>′</sup>, 而 ΔG<sub>T</sub><sup>′</sup> = ΔH<sub>298</sub> - TΔΦ<sub>T</sub><sup>′</sup> = -71.128 - TΔΦ<sub>T</sub><sup>′</sup>, 其中 298 K 时 Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>2</sub>B 的标准生成焓分别为 -71.128, 0.0 J/mol

由此回归可得到 γ-铁与硼化合生成 Fe<sub>2</sub>B 的形成自由能随温度变化的公式:

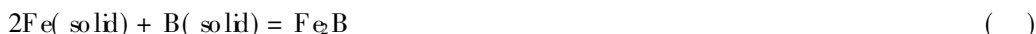
$$\Delta G = -89.545 + 20.312T \tag{5}$$

而 α-铁与硼化合生成 Fe<sub>2</sub>B 的形成自由能随温度变化的公式:

$$\Delta G = -74.800 + 6.905T \tag{6}$$

### 4 硼在铁基体中的固溶度公式的热力学推导

考虑如下化学反应:



由此可得: ΔG = ΔG<sub>1</sub> + ΔG<sub>2</sub> - ΔG<sub>3</sub>

其中 ΔG<sub>1</sub> 即式 (2) 或 (4), ΔG<sub>2</sub> 即式 (5) 或 (6), 而由于在反应 (4) 中铁基体本身就是溶体, 因而固态铁溶入固态铁溶体的自由能 ΔG<sub>3</sub> 可认为是零 (仅对稀溶体有效). 由此可得每摩尔硼原子固溶入铁基体的自由能变化为:

$$\text{B}(\text{solid}) = [\text{B}]_{\gamma}, \Delta G_{\gamma} = 54.089 - 43.777T$$

$$\text{B}(\text{solid}) = [\text{B}]_{\alpha}, \Delta G_{\alpha} = 53.314 - 55.031T$$

由此可得到硼在铁基体中的平衡固溶度公式为:

$$\lg [\text{B}]_{\gamma} = 2.287 - 2.825/T \tag{7}$$

$$\lg [\text{B}]_{\alpha} = 2.874 - 2.785/T \tag{8}$$

### 5 讨论

前面所述有关固溶度公式推导的各个步骤的回归处理中的线性相关性均非常好, 因而证明采用这种简单形式的固溶度公式对稀溶体是合理的.

在考虑 Fe-B 合金时, 通常所说的硼在铁基体中的平衡固溶度实际上是与 Fe<sub>2</sub>B 平衡的硼在铁基体中的平衡固溶度, 这与纯硼平衡的在铁基体中硼的平衡固溶度存在较大的差异. 将本文的结果绘制成图可

非常明显地看出其中的差别,如图1、图2所示。

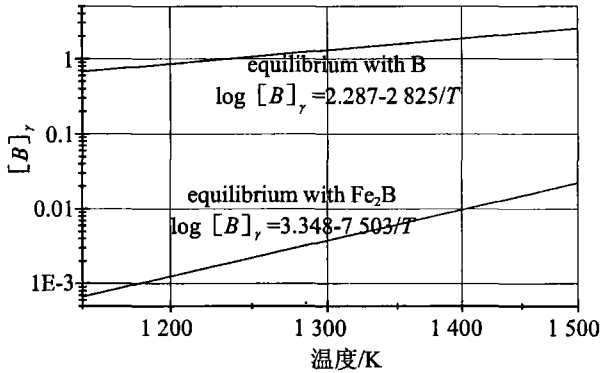


图1 与 $\text{Fe}_2\text{B}$ 和与元素硼平衡的B在奥氏体中的平衡固溶度的比较

Fig.1 Comparison between the solubilities of  $\text{Fe}_2\text{B}$  and B in austenite

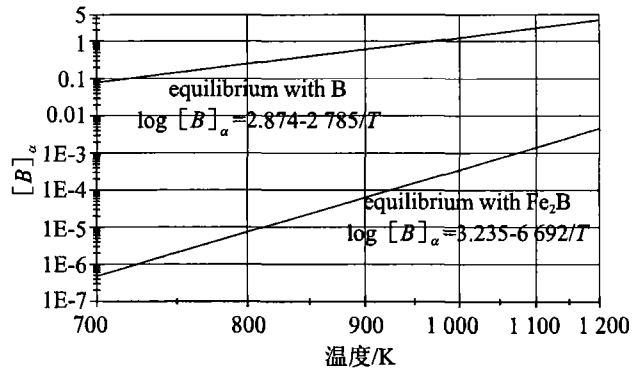


图2 与 $\text{Fe}_2\text{B}$ 和与元素硼平衡的B在铁素体中的平衡固溶度的比较

Fig.2 Comparison between the solubilities of  $\text{Fe}_2\text{B}$  and B in ferrite

可以看出,在我们所关心的温度范围内,硼元素在铁基体中的平衡固溶度比 $\text{Fe}_2\text{B}$ 在铁基体中的平衡固溶度明显要提高几个数量级。如在1187~1450 K温度范围内, $\text{Fe}_2\text{B}$ 在奥氏体中的平衡固溶度仅为0.00104%~0.0147% (质量分数),而硼元素在奥氏体中的平衡固溶度则高达0.805%~2.17% (质量分数);而在700~1187 K温度范围内, $\text{Fe}_2\text{B}$ 在铁素体中的平衡固溶度仅为0.000000478%~0.00410% (质量分数),而硼元素在铁素体中的平衡固溶度则高达0.0787%~3.37% (质量分数)。

在对钢中的合金硼化物的固溶度公式进行热力学理论计算推导时,需要采用的是硼元素在铁基体中的固溶度公式,它们在相关的理论研究工作中具有重要的作用。

## 6 结论

根据热计算和相关文献的测试数据,推导出与 $\text{Fe}_2\text{B}$ 平衡的在奥氏体和铁素体中硼的平衡固溶度公式分别为: $\lg [B]_\gamma = 3.348 - 7.503/T$ ,  $\lg [B]_\alpha = 3.235 - 6.692/T$ 。同时考虑 $\text{Fe}_2\text{B}$ 的形成自由能而推导出与元素硼平衡的在奥氏体和铁素体中硼的平衡固溶度公式分别为: $\lg [B]_\gamma = 2.287 - 2.825/T$ ,  $\lg [B]_\alpha = 2.874 - 2.785/T$ ,它们在相关的理论研究和生产实际应用中具有重要的参考价值。

## 参考文献:

- [1] 孙珍宝. 合金钢手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984
- [2] 翁宇庆. 超细晶粒钢 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003
- [3] 殷瑞钰. 钢的质量现代进展 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995
- [4] Dinsdale A T. SGTE Data for Pure Elements [J]. CALPHAD, 1991, 15(4): 317-425
- [5] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册 (第2版) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002