

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2017.10.006

普适的碳氮化物析出热力学模型的建立

杨永, 王昭东, 贾涛, 李艳梅
(东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 基于规则溶体模型、双亚点阵模型及第二相固溶析出理论,建立了普适的碳氮化物析出热力学模型. 采用该模型,计算了不同温度下 0.17C-0.023Nb-0.012Ti-0.004N 钢中理想配比型及缺位型析出相与基体间的热力学平衡信息,包括基体成分、析出相成分及其体积分数. 结果表明:在相同温度下,相比于理想型第二相,缺位型第二相的溶解度较大,析出体积分数较小;随着析出温度的降低,析出相逐渐由氮化钛演变为富含铌和碳的复合相,且不同类型第二相的体积分数差异逐渐缩小.

关 键 词: 理想配比型析出;缺位型析出相;热力学模型;复合析出;双亚点阵模型
中图分类号: TG 142.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2017)10-1394-05

Development of Universal Thermodynamic Model for Carbo-Nitride Precipitation

YANG Yong, WANG Zhao-dong, JIA Tao, LI Yan-mei
(State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China.
Corresponding author: LI Yan-mei, E-mail: liym@ral.neu.edu.cn)

Abstract: Based on the regular solution approximation, the two sub-lattice model and dissolution and precipitation theory, a universal thermodynamic model for carbo-nitride precipitation was established. The model was used to calculate the thermodynamic equilibrium information including matrix composition, composition and volume fraction of precipitation between sub-stoichiometric or stoichiometric precipitation and matrix of the 0.17C-0.023Nb-0.012Ti-0.004N at different temperatures. The results showed that the solubility of sub-stoichiometric precipitation is bigger than that of stoichiometric precipitation, and the volume fraction of the former is less than the latter one at the same temperature. With the decrease of the temperature, the precipitation is gradually changing from titanium nitride to complex precipitation which is rich in niobium and carbon, and the volume fraction differences in different precipitations also decrease gradually.

Key words: stoichiometric precipitation; sub-stoichiometric precipitation; thermodynamic model; complex precipitation; two sub-lattice model

基体成分、析出相摩尔分数和分布形态对钢材的组织 and 性能有着很大的影响,若能量化这些参数,对成分设计、轧制工艺及热处理工艺参数的确定和优化有较好的指导意义.

Speer 等^[1] 基于双亚点阵模型^[2]、固溶度积理论及质量平衡法则,建立了计算复杂碳氮化物析出热力学模型. Rios^[3] 按照节点点阵中合金元素的占位比例,对复合析出的第二相中空隙点阵的占位原子按照定比拆分的原则,结合固溶度积理论,建立了计算析出热力学模型. 由于该模型忽略了组元间相互作用引起的过剩自由能,其计算精度相对较差. Adrain^[4] 建立了计算含多种强碳化物形成元素的高强低合金钢中的析出热力学模型,该模型可扩展至含铝组元的情况. Xu 等^[5] 扩展了 Rios 模型,并将其用于研究液相及奥氏体中硫化物、氧化物、碳化物及氮化物的析出热力学. Grajcar^[6] 将 Adrain^[4] 模型应用到 TRIP 钢中,计算了不同温度下奥氏体与析出相间的平衡信息,

研究了第二相析出过程和组织变化情况。

目前,针对奥氏体中理想配比型第二相析出热力学研究较多,针对间隙原子缺位型第二相析出热力学研究较少。现有的热力学计算模型只适用于理想型或缺位型析出,普适性差,且模型需单独编程求解,效率低。本文建立了普适的第二相析出热力学模型,并探究不同类型第二相的析出热力学行为。

1 模型建立

1.1 Fe-M¹-M²-M³-C-N 体系析出热力学模型

假设合金组元为 M¹, M² 和 M³, 间隙组元为 C 和 N, 奥氏体基体为稀溶液。假设复合析出相分子式为 (M_t¹M_v²M_z³)(C_yN_{1-y})_p, 其中 t, v 和 z 分别为节点点阵中 M¹, M² 和 M³ 原子占位比例, 其中 $t+v+z=1$; y 和 $1-y$ 分别为间隙点阵中 C, N 原子占位比例, 各参数取值均在 0~1 范围内。 p 为非金属原子总数与金属原子总数之比: 当析出相为理想配比型时, $p=1$; 当析出相为缺位型时, $p<1$ 。假定析出相由二元组元 M¹C_p, M¹N_p, M²C_p, M²N_p, M³C_p 和 M³N_p 组成, 则该析出相的摩尔自由能为^[14]

$$G_m = tyG_{M^1C_p}^0 + t(1-y)G_{M^1N_p}^0 + vyG_{M^2C_p}^0 + v(1-y)G_{M^2N_p}^0 + z(1-y)G_{M^3N_p}^0 + zyG_{M^3C_p}^0 - TS_m + G_m^e \quad (1)$$

式中: $G_{M^1C_p}^0, G_{M^1N_p}^0, G_{M^2C_p}^0, G_{M^2N_p}^0, G_{M^3C_p}^0$ 和 $G_{M^3N_p}^0$ 分别为给定温度下各化合物组元的摩尔自由能; S_m 为混合熵; G_m^e 为过剩自由能。混合熵^[7]可表示为

$$S_m = pR[y \ln y + (1-y) \ln(1-y)] + R[t \ln t + v \ln v + z \ln z] \quad (2)$$

式中, R 为理想气体常数。目前仅知道相互作用能 $L_{CN}^{Ti} = -4260 \text{ J/mol}$, 假设 $L_{CN}^{M^1} = L_{CN}^{M^2} = L_{CN}^{M^3} = -4260 \text{ J/mol}$, $L_{M^1M^i}^C = 0$ ^[4]。基于规则溶剂模型, 过剩自由能可表示为

$$G_m^e = y(1-y)L_{CN} \quad (3)$$

平衡条件下, 各个基本组元 M¹, M², M³, C 和 N 在基体中的化学位与析出相中的相等, 故存在以下约束方程^[4]:

$$\bar{G}_{M^1C_p} - \bar{G}_{M^1} - p\bar{G}_C = 0, \quad (4)$$

$$\bar{G}_{M^1N_p} - \bar{G}_{M^1} - p\bar{G}_N = 0, \quad (5)$$

$$\bar{G}_{M^2C_p} - \bar{G}_{M^2} - p\bar{G}_C = 0, \quad (6)$$

$$\bar{G}_{M^2N_p} - \bar{G}_{M^2} - p\bar{G}_N = 0, \quad (7)$$

$$\bar{G}_{M^3C_p} - \bar{G}_{M^3} - p\bar{G}_C = 0, \quad (8)$$

$$\bar{G}_{M^3N_p} - \bar{G}_{M^3} - p\bar{G}_N = 0. \quad (9)$$

式中: $\bar{G}_{M^iY_p}, \bar{G}_{M^i}, \bar{G}_Y$ 分别为二元组元 MⁱY_p 及基体中各基本组元的偏摩尔自由能。基本组元化学位的定义^[7]为

$$\bar{G}_e = G_e^0 + RT \ln a_e \quad (10)$$

式中: 下标 e 表示组元; a 为组元的活度。二元组元的偏摩尔自由能定义为^[4]

$$\bar{G}_{MY_p} = G_m + \left(\frac{\partial G_m}{\partial Z_M} \right)_{Z_k} - \sum_{i=1}^n Z_{M^i} \left(\frac{\partial G_m}{\partial Z_{M^i}} \right)_{Z_k} + \left(\frac{\partial G_m}{\partial Z_Y} \right)_{Z_k} - \sum_{j=1}^n Z_{Y^j} \left(\frac{\partial G_m}{\partial Z_{Y^j}} \right)_{Z_k} \quad (11)$$

利用式(1)和式(11)求得各二元组元的化学位为

$$\bar{G}_{M^1C_p} = G_{M^1C_p}^0 + RT \ln t + z(1-y)(\Delta G_1 - \Delta G_3) + pRT \ln y + v(1-y)(\Delta G_1 - \Delta G_2) + (1-y)^2 L_{CN}, \quad (12)$$

$$\bar{G}_{M^1N_p} = G_{M^1N_p}^0 + y^2 L_{CN} - zy(\Delta G_1 - \Delta G_3) - vy(\Delta G_1 - \Delta G_2) + pRT \ln(1-y) + RT \ln t, \quad (13)$$

$$\bar{G}_{M^2C_p} = G_{M^2C_p}^0 + RT \ln v + z(1-y)(\Delta G_1 - \Delta G_3) - (1-v)(1-y)(\Delta G_1 - \Delta G_2) + pRT \ln y + (1-y)^2 L_{CN}, \quad (14)$$

$$\bar{G}_{M^2N_p} = G_{M^2N_p}^0 + pRT \ln(1-y) + RT \ln v + y^2 L_{CN} + (1-v)y(\Delta G_1 - \Delta G_2) - zy(\Delta G_1 - \Delta G_3), \quad (15)$$

$$\bar{G}_{M^3C_p} = G_{M^3C_p}^0 + v(1-y)(\Delta G_1 - \Delta G_2) + RT \ln z - (1-z)(1-y)(\Delta G_1 - \Delta G_3) + pRT \ln y + (1-y)^2 L_{CN}, \quad (16)$$

$$\bar{G}_{M^3N_p} = G_{M^3N_p}^0 + (1-z)y(\Delta G_1 - \Delta G_3) + RT \ln z - vy(\Delta G_1 - \Delta G_2) + y^2 L_{CN} + pRT \ln(1-y). \quad (17)$$

式中: $\Delta G_1 = G_{M^1N}^0 - G_{M^1C}^0$; $\Delta G_2 = G_{M^2N}^0 - G_{M^2C}^0$; $\Delta G_3 = G_{M^3N}^0 - G_{M^3C}^0$ 。将式(10)与式(12)~式(17)分别代入式(4)~式(9):

$$RT \ln \frac{ty^p k_{M^1C_p}}{X_{M^1} \cdot X_C^p} + v(1-y)(\Delta G_1 - \Delta G_2) + z(1-y)(\Delta G_1 - \Delta G_3) + (1-y)^2 L_{CN} = 0, \quad (18)$$

$$RT \ln \frac{t(1-y)^p k_{M^1N_p}}{X_{M^1} \cdot X_N^p} - vy(\Delta G_1 - \Delta G_2) + y^2 L_{CN} - zy(\Delta G_1 - \Delta G_3) = 0, \quad (19)$$

$$RT \ln \frac{vy^p k_{M^2C_p}}{X_{M^2} \cdot X_C^p} - (1-v)(1-y)(\Delta G_1 - \Delta G_2) + z(1-y)(\Delta G_1 - \Delta G_3) + (1-y)^2 L_{CN} = 0, \quad (20)$$

$$RT \ln \frac{v(1-y)^p k_{M^2N_p}}{X_{M^2} \cdot X_N^p} + (1-v)y(\Delta G_1 - \Delta G_2) - zy(\Delta G_1 - \Delta G_3) + y^2 L_{CN} = 0, \quad (21)$$

$$RT \ln \frac{zy^p k_{M^3C_p}}{X_{M^3} \cdot X_C^p} - (1-z)(1-y)(\Delta G_1 - \Delta G_3) + \\ v(1-y)(\Delta G_1 - \Delta G_2) + (1-y)^2 L_{CN} = 0, \quad (22)$$

$$RT \ln \frac{z(1-y)^p k_{M^3N_p}}{X_{M^3} \cdot X_N^p} + (1-z)y(\Delta G_1 - \Delta G_3) - \\ vy(\Delta G_1 - \Delta G_2) + y^2 L_{CN} = 0. \quad (23)$$

结合式(18)~式(23),消除 $\Delta G_1, \Delta G_2$ 与 ΔG_3 ,得

$$y \ln \frac{ty^p k_{M^1C_p}}{X_{M^1} \cdot X_C^p} + (1-y) \ln \frac{t(1-y)^p k_{M^1N_p}}{X_{M^1} \cdot X_N^p} + \\ y(1-y) \frac{L_{CN}}{RT} = 0, \quad (24)$$

$$y \ln \frac{vy^p k_{M^2C_p}}{X_{M^2} \cdot X_C^p} + (1-y) \ln \frac{v(1-y)^p k_{M^2N_p}}{X_{M^2} \cdot X_N^p} + \\ y(1-y) \frac{L_{CN}}{RT} = 0, \quad (25)$$

$$y \ln \frac{zy^p k_{M^3C_p}}{X_{M^3} \cdot X_C^p} + (1-y) \ln \frac{z(1-y)^p k_{M^3N_p}}{X_{M^3} \cdot X_N^p} + \\ y(1-y) \frac{L_{CN}}{RT} = 0, \quad (26)$$

$$vy \ln \frac{tX_{M^2} k_{M^1C_p}}{vX_{M^1} k_{M^2C_p}} + (1-y) \ln \frac{t(1-y)^p k_{M^1N_p}}{X_{M^1} \cdot X_N^p} + \\ z(1-y) \ln \frac{zX_{M^1} k_{M^3N_p}}{tX_{M^3} k_{M^1N_p}} + y^2(1-y) \frac{L_{CN}}{RT} = 0. \quad (27)$$

式中: $X_{M^1}, X_{M^2}, X_{M^3}, X_C$ 和 X_N 分别为 T 温度下基体中相应组元的原子分数; $k_{M^iY_r}$ 为以原子分数表示的各组元的固溶度积. 溶质原子主要存在于基体和第二相中,根据质量守恒法则可得:

$$X_{M^1}^0 = \frac{t}{1+p}x + (1-x)X_{M^1}, \quad (28)$$

$$X_{M^2}^0 = \frac{v}{1+p}x + (1-x)X_{M^2}, \quad (29)$$

$$X_{M^3}^0 = \frac{z}{1+p}x + (1-x)X_{M^3}, \quad (30)$$

$$X_C^0 = \frac{yp}{1+p}x + (1-x)X_C, \quad (31)$$

$$X_N^0 = \frac{(1-y)p}{1+p}x + (1-x)X_N. \quad (32)$$

式中: x 为复合析出相的摩尔分数; $X_{M^1}^0, X_{M^2}^0, X_{M^3}^0, X_C^0$ 和 X_N^0 分别为各组元的名义成分. 体系的热力学平衡状态由式(24)~式(32)组成的方程组确定. 该方程组共含有 9 个未知参量 $X_{M^1}, X_{M^2}, X_{M^3}, X_C, X_N, t, y, v$ 和 x ,采用数值求解法可得到不同温度下体系的热力学平衡信息. 常用的固溶度积公式采用组元的质量分数乘积的形式,需将其转换成以原子分数乘积表示的形式^[4]:

$$k_{MY_p} = X_M X_Y^p = \frac{(A_{r,Fe})^2}{10^4 A_{r,M} A_{r,Y}} \times 10^{B - \frac{A}{T}}. \quad (33)$$

式中: $A_{r,Fe}, A_{r,M}$ 和 $A_{r,Y}$ 分别为相应组元的相对原子质量; B 和 A 分别为相应固溶度积公式中的常数. 此外,该热力学模型也适用于合金组元种类较少的体系. 比如针对 $Fe - M^1 - M^2 - C - N$ 体系,假定析出相分子式为 $(M_t^1 M_{1-t}^2)(C_y N_{1-y})_p$,则热力学方程为

$$y \ln \frac{ty^p k_{M^1C_p}}{X_{M^1} \cdot X_C^p} + (1-y) \ln \frac{t(1-y)^p k_{M^1N_p}}{X_{M^1} \cdot X_N^p} + \\ y(1-y) \frac{L_{CN}}{RT} = 0, \quad (34)$$

$$y \ln \frac{(1-t)y^p k_{M^2C_p}}{X_{M^2} \cdot X_C^p} + (1-y) \times \\ \ln \frac{(1-t)(1-y)^p k_{M^2N_p}}{X_{M^2} \cdot X_N^p} + y(1-y) \frac{L_{CN}}{RT} = 0, \quad (35)$$

$$t \ln \frac{t(1-y)^p k_{M^1N_p}}{X_{M^1} \cdot X_N^p} + (1-t) \times \\ \ln \frac{(1-t)(1-y)^p k_{M^2N_p}}{X_{M^2} \cdot X_N^p} + y^2 \frac{L_{CN}}{RT} = 0. \quad (36)$$

1.2 Fe - M¹ - M² - M³ - Al - C - N 体系析出热力学模型

Al 和 N 具有较强的亲和力,体系中加入 Al,会有 AlN 析出. AlN 具有六方结构,与具有 NaCl 结构的 MY 相不互溶,将独立析出. 因此,只需在式(24)~式(27)基础上加入 AlN 固溶度积公式及修改质量平衡方程即可构建析出热力学模型^[4]:

$$k_{AlN} = X_{Al} \cdot X_N = \frac{(A_{r,Fe})^2}{10^4 A_{r,Al} \cdot A_{r,N}} \times 10^{B - \frac{A}{T}}, \quad (37)$$

$$X_{M^1}^0 = \frac{t}{1+p}x + (1-x - X_{AlN})X_{M^1}, \quad (38)$$

$$X_{M^2}^0 = \frac{v}{1+p}x + (1-x - X_{AlN})X_{M^2}, \quad (39)$$

$$X_{M^3}^0 = \frac{z}{1+p}x + (1-x - X_{AlN})X_{M^3}, \quad (40)$$

$$X_C^0 = \frac{yp}{1+p}x + (1-x - X_{AlN})X_C, \quad (41)$$

$$X_N^0 = \frac{(1-y)p}{1+p}x + (1-x - X_{AlN})X_N, \quad (42)$$

$$X_{Al}^0 = \frac{1}{2}X_{AlN} + (1-x - X_{AlN})X_{Al}. \quad (43)$$

式中: X_{Al}^0 和 X_{Al} 分别为 Al 的初始原子分数和温度 T 时基体中平衡溶解的 Al 的原子分数; X_{AlN} 为 AlN 的摩尔分数.

2 模型验证与讨论

2.1 模型验证

Mori 等^[8]测定了 Fe - 0.468C - 0.064N -

0.124Nb (at. %) 及 Fe - 0.474C - 0.0717N - 0.575Nb(at. %) 合金在 1273, 1373 和 1473K 时缺位型第二相 Nb (C_yN_{1-y})_{0.87} 析出时体系的热力学平衡信息,包括基体浓度、析出相成分及其摩尔分数。两种体系的测定结果如图 1 和图 2 中散点所示,采用本文模型计算的平衡信息如图中曲线所示,可知,基体中 Nb 浓度与 C 浓度随温度降低而减小,析出相中 C 原子占位比 y 及析出相的摩尔分数 x 随温度降低而增加。图 1b 中 1273K 温度下, y 的计算值与实测值有一定偏差,这可能是实验测定时误差较大所致,除此之外,其余各温度下计算值与实测值吻合较好,证明了模型的可靠性。

线所示。可知,基体中 Nb 浓度与 C 浓度随温度降低而减小,析出相中 C 原子占位比 y 及析出相的摩尔分数 x 随温度降低而增加。图 1b 中 1273K 温度下, y 的计算值与实测值有一定偏差,这可能是实验测定时误差较大所致,除此之外,其余各温度下计算值与实测值吻合较好,证明了模型的可靠性。

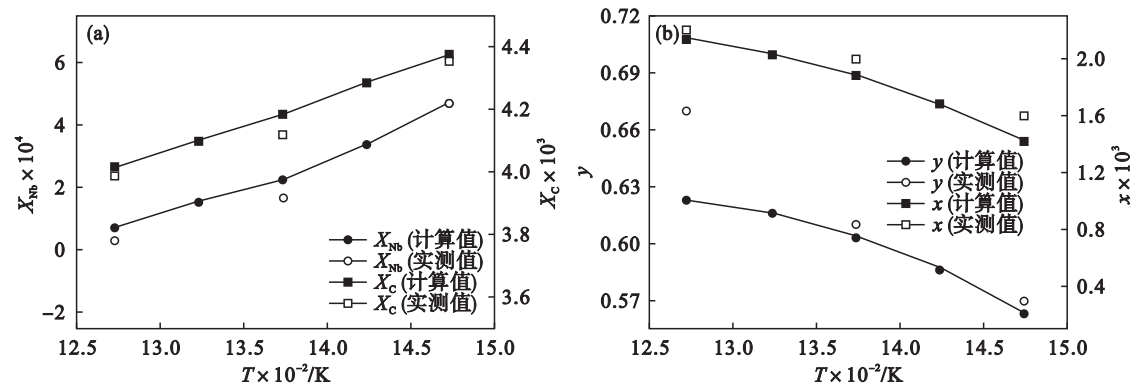


图 1 不同温度下 Fe - 0.468C - 0.064N - 0.124Nb 中 Nb (C_yN_{1-y})_{0.87} 与基体间的平衡信息

Fig. 1 Equilibrium information between Nb (C_yN_{1-y})_{0.87} and matrix in Fe - 0.468C - 0.064N - 0.124Nb at different temperatures

(a)—基体中 Nb 和 C 的原子分数; (b)—析出相摩尔分数及 C 在亚点阵中的成分。

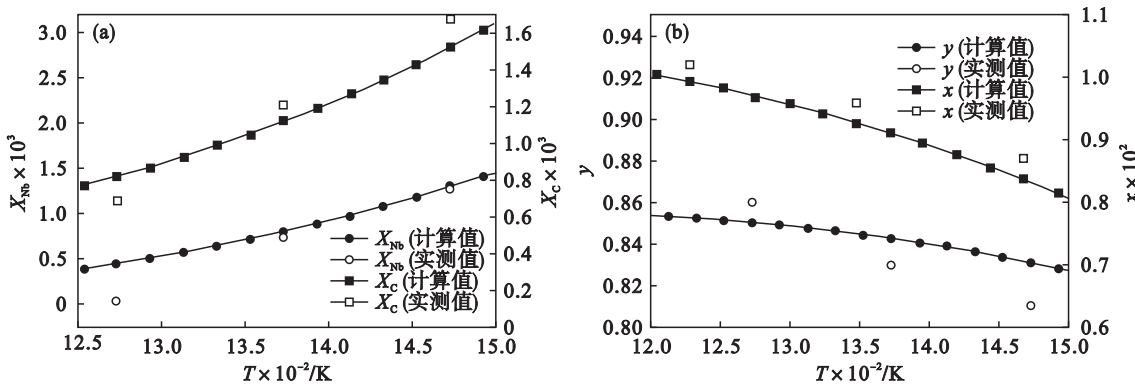


图 2 不同温度下 Fe - 0.474C - 0.0717N - 0.575Nb 中 Nb (C_yN_{1-y})_{0.87} 与基体间的平衡信息

Fig. 2 Equilibrium information between Nb (C_yN_{1-y})_{0.87} and matrix in Fe - 0.474C - 0.0717N - 0.575Nb at different temperatures

(a)—基体中 Nb 和 C 的原子分数; (b)—析出相摩尔分数及 C 在亚点阵中的成分。

2.2 析出相类型对平衡信息的影响

由于针对缺位型析出相溶解度的研究较少,多种缺位型第二相溶解度公式尚未建立。根据 Perez 等^[9]在计算 NbC_iN_j 析出动力学时提出的计算缺位型第二相溶解度的公式及钢种成分,计算了不同温度下 (Nb_i Ti_{1-i}) (C_yN_{1-y}) 及 (Nb_i Ti_{1-i}) (C_yN_{1-y})_{0.87} 与基体间的平衡信息,结果如图 3 所示。由图 3a 及 3b 可知,在相同温度下,相比于理想型析出相,缺位型析出相的溶解度较大,基体中各组元的浓度较高。由图 3c 可知,在析出初始阶

段, Nb 和 C 在析出相亚点阵中占位比例非常低,第二相初始成分接近纯 TiN_{0.87}, 缘于 TiN_{0.87} 的溶解度较 TiC_{0.87}, NbN_{0.87}, NbC_{0.87} 小。随着温度降低,析出相中 Nb 和 C 占位比例逐渐增加,这表明在连续冷却过程中,析出相成分从心部到表层逐渐变化,内层富 Ti, 外层富 Nb。析出相体积分数随温度变化曲线如图 3d 所示,摩尔分数随温度降低单调增加。相比于理想型析出相,缺位型第二相溶解度较大,其相应的析出量较少,体积分数较小。

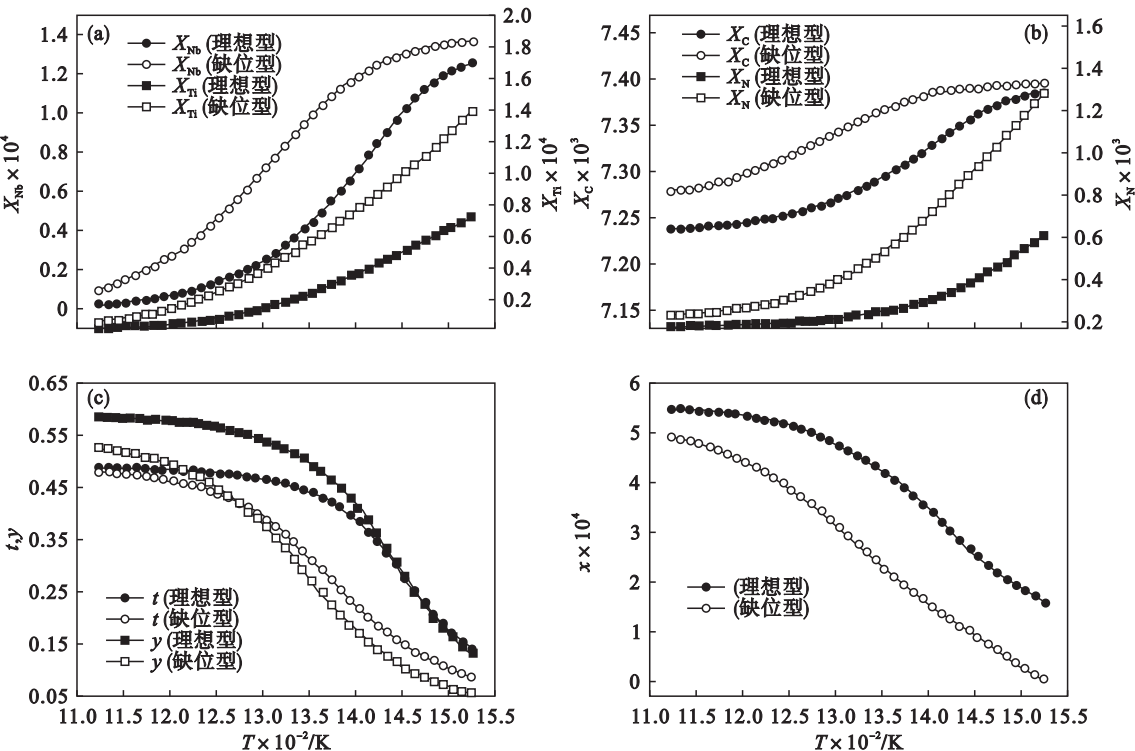


图3 不同温度下 $(\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})$ 及 $(\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})_{0.87}$ 与基体间的热力学平衡信息
Fig. 3 Equilibrium information between different precipitate and matrix at different temperatures

(a)—基体中 Nb 及 Ti 的原子分数; (b)—基体中 C 及 N 的原子分数;
(c)—析出相中 Nb 和 C 的亚点阵成分; (d)—析出相摩尔分数.

3 结 论

- 1) 建立了普适的碳氮化物析出热力学模型, 该模型既适用于理想配比型第二相析出热力学的计算, 也适用于缺位型第二相析出热力学的计算.
- 2) 缺位型第二相溶解度较理想型析出相的小. 相同温度下, 当析出相为缺位型时, 基体浓度较高, 析出相体积分数较低.
- 3) 高温下第二相开始析出时, 其成分接近为溶解度较低的纯钛氮化合物. 随温度降低, 第二相中铌和碳成分逐渐升高, 第二相转变为复合型析出相.

参考文献:

[1] Speer J G, Mehta S, Hansen S S. Composition of vanadium carbonitride precipitates in microalloyed austenite[J]. *Scripta Metallurgica*, 1984, 18(11): 1241 – 1244.

[2] Hillert M, Staffansson L I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts[J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1970, 24(10): 3618 – 3626.

[3] Rios P R. Method for the determination of mole fraction and composition of a multicomponent fcc carbonitride[J].

Materials Science and Engineering: A, 1991, 142(1): 87 – 94.

[4] Adrian H. Thermodynamic model for precipitation of carbonitrides in high strength low alloy steels containing up to three microalloying elements with or without additions of aluminium[J]. *Materials Science & Technology*, 1992, 8(5): 406 – 420.

[5] Xu K, Thomas B G, O’ malley R. Equilibrium model of precipitation in microalloyed steels[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2010, 42(2): 524 – 539.

[6] Grajcar A. Thermodynamic analysis of precipitation processes in Nb-Ti-microalloyed Si-Al TRIP steel[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 118(2): 1011 – 1020.

[7] 郝士明, 蒋敏, 李洪晓. 材料热力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 39 – 170.

(Hao Shi-ming, Jiang Min, Li Hong-xiao. *Materials thermodynamics*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 39 – 170.)

[8] Mori T, Tokizane M, Yamaguchi K, et al. Thermodynamic properties of niobium carbides and nitrides in steels[J]. *Tetsu-to-Hagane*, 1968, 54(7): 763 – 776.

[9] Perez M, Courtois E, Acevedo D, et al. Precipitation of niobium carbonitrides in ferrite: chemical composition measurements and thermodynamic modelling [J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2007, 87(9): 645 – 656.