

Fe₄N 及氮在铁基体中的平衡固溶度公式

雍岐龙¹ 陈明昕¹ 赵昆渝² 曹建春²

(1 钢铁研究总院结构材料所,北京 100081;2 昆明理工大学,昆明 650093)

摘 要 根据 Thermo-Calc 和相关文献的测试数据,推导出 Fe₄N 在奥氏体和铁素体中的平衡固溶度公式分别为: $\log [N]_{\gamma} = 0.940 - 479.4/T$, $\log [N]_{\alpha} = 1.074 - 1838/T$ 。同时考虑 Fe₄N 的形成自由能而推导出氮(气)在奥氏体和铁素体中的平衡固溶度公式分别为: $\log [N]_{\gamma} = -2.752 + 1321/T$, $\log [N]_{\alpha} = -1.560 - 1214/T$ 。

关键词 Fe₄N 氮 平衡固溶度公式 奥氏体 铁素体

Formulae of Equilibrium Solid Solubility of Fe₄N and Nitrogen in Iron Matrix

Yong Qilong¹, Chen Mingxin¹, Zhao Kunyu² and Cao Jianchun²

(1 Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081;

2 Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093)

Abstract According to measured solubility data of Thermo-Calc and concerned references, the equilibrium solid solubility formulae of Fe₄N in austenite and in ferrite have been derived respectively as $\log [N]_{\gamma} = 0.940 - 479.4/T$ and $\log [N]_{\alpha} = 1.074 - 1838/T$. With considering free energy of Fe₄N formation, the equilibrium solid solubility formulae of nitrogen (gas) in austenite and in ferrite have been derived respectively as $\log [N]_{\gamma} = -2.752 + 1321/T$ and $\log [N]_{\alpha} = -1.560 - 1214/T$.

Material Index Fe₄N, Nitrogen, Equilibrium Solid Solubility Formulae, Austenite, Ferrite

根据目前最新的热力学数据,推导出 Fe₄N 特别是氮在铁基体中的平衡固溶度公式,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 Fe₄N 平衡的氮在奥氏体中的固溶度公式

Fe-N 相图中在 20at% 处存在一中间相 Fe₄N,而在靠近纯铁端的端际固溶体的固溶度曲线,实际上是 Fe₄N 与铁基体的平衡固溶度曲线而非氮在铁基体中的平衡固溶度曲线,由该曲线可推导出 Fe₄N 在铁基体中的平衡固溶度公式。

根据 Thermo-Calc 和相关文献报道的数据^[1-3],可得到与 Fe₄N 平衡的氮在奥氏体中的平衡固溶度数据(表 1)。

表 1 与 Fe₄N 平衡的氮在奥氏体中的平衡固溶度数据
Table 1 Equilibrium solid solubility data of nitrogen dissolved in austenite in equilibrium with Fe₄N

温度/K	[N] _γ /%
923	2.637 9
920	2.627 4
900	2.552 9
880	2.483 8
863	2.429 2

对表 1 数据进行回归处理,可得到与 Fe₄N 平衡的氮在奥氏体中的平衡固溶度公式:

$$\log [N]_{\gamma} = 0.940 - 479.4/T \quad (1)$$

式中:[N]_γ- 与 Fe₄N 平衡条件下固溶于奥氏体中的氮的质量百分数/%;T- 绝对温度/K。

由该固溶度公式可推出 Fe₄N 中的氮平衡固溶于奥氏体中(即化学反应 Fe₄N = [N]_γ + 4[Fe]_γ)的标准反应吉布斯自由能:

$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln [N]_{\gamma} = 9177 - 18.0 T \quad (2)$$

式中:气体常数 R 取 8.314 41 J/(mol · K),因此 ΔG 的单位为 J/mol。

2 与 Fe₄N 平衡的氮在铁素体中的平衡固溶度公式

与 Fe₄N 平衡的氮在铁素体中的平衡固溶度较小,当钢铁材料基体由奥氏体转变为铁素体时,与 Fe₄N 平衡的氮在钢中的平衡固溶度将发生明显变化,该相变温度下氮在铁基体中的平衡固溶度将由在奥氏体中约 2.430% 陡降至约 0.097%。

根据 Thermo-Calc 和相关文献^[1-3],可得到与 Fe₄N 平衡的氮在铁素体中平衡固溶度数据(表 2)。

表2 与 Fe₄N 平衡的氮在铁素体中的平衡固溶度数据
Table 2 Equilibrium solid solubility data of nitrogen dissolved in ferrite in equilibrium with Fe₄N

温度/K	[N] _α /%	温度/K	[N] _α /%
863	9.676 × 10 ⁻²	600	9.584 × 10 ⁻³
850	8.834 × 10 ⁻²	550	5.073 × 10 ⁻³
800	6.145 × 10 ⁻²	500	2.388 × 10 ⁻³
750	4.141 × 10 ⁻²	450	9.577 × 10 ⁻⁴
700	2.687 × 10 ⁻²	400	3.142 × 10 ⁻⁴
650	1.659 × 10 ⁻²	368	1.294 × 10 ⁻⁴

对表2 数据进行回归处理,可得到与 Fe₄N 平衡的氮在铁素体中的平衡固溶度公式:

$$\log [N]_{\alpha} = 1.074 - 1838/T \quad (3)$$

由该平衡固溶度公式可推出 Fe₄N 中的氮平衡固溶于铁素体中(即化学反应 Fe₄N = [N]_α + 4[Fe]_α)的标准反应吉布斯自由能:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -19.1446 T \times (1.074 - 1838/T) \\ &= 35188 - 20.561 T \end{aligned} \quad (4)$$

3 Fe₄N 的形成自由能

为了从与 Fe₄N 平衡的氮在铁基体中的平衡固溶度,推导出氮在铁基体中的平衡固溶度公式,必须考虑 Fe₄N 的形成自由能。由文献[4]的热力学数据,可计算出各温度下 Fe₄N 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、4 分别为 γ-铁和 α-铁与氮气化合生成 Fe₄N 的相关热力学数据和计算结果(Φ_T'表示摩尔吉布斯自由能函数)。

表3 γ-铁与氮气化合生成 Fe₄N 的形成自由能计算数据与结果

Table 3 Calculated data and results of formation free energy of Fe₄N produced by γ-iron compounding with N₂

温度/K	Φ _{T-Fe} '/J·(mol·K) ⁻¹	Φ _{T-N₂} '/J·(mol·K) ⁻¹	Φ _{T-Fe₄N} '/J·(mol·K) ⁻¹	ΔΦ _T '/J·(mol·K) ⁻¹	ΔG _T '/J·(mol·K) ⁻¹
1184	46.898	210.507	241.897	-50.948	49235
1200	47.295	210.819	243.378	-51.212	50366
1300	49.681	212.718	252.367	-52.716	57443
1400	51.917	214.530	260.934	-53.999	64511
1500	54.026	216.262	269.122	-55.113	71582
1600	56.023	217.920	276.968	-56.084	78646
1665	57.268	218.961	281.900	-56.652	83238

表中: ΔΦ_T' = Φ_{T-Fe₄N}' - 4Φ_{T-Fe}' - $\frac{1}{2}$ Φ_{T-N₂}', 而 ΔG_T' = ΔH₂₉₈ - TΔΦ_T' = -11088 - TΔΦ_T', 其中 298 K 时 Fe₄N、Fe、N₂ 的标准生成焓分别为 -11088、0、0 J/mol。

此外, Fe₄N 在高温下的数据为根据其热容常数 (A₁ = 112.299, A₂ = 34.141) 而计算出的结果。

表4 α-铁与氮气化合生成 Fe₄N 的形成自由能计算数据与结果

Table 4 Calculated data and results of formation free energy of Fe₄N produced by α-iron compounding with N₂

温度/K	Φ _{T-Fe} '/J·(mol·K) ⁻¹	Φ _{T-N₂} '/J·(mol·K) ⁻¹	Φ _{T-Fe₄N} '/J·(mol·K) ⁻¹	ΔΦ _T '/J·(mol·K) ⁻¹	ΔG _T '/J·(mol·K) ⁻¹
300	27.281	191.503	155.648	-49.228	3680
400	28.296	192.655	160.510	-49.002	8513
500	30.287	194.839	169.786	-48.782	13303
600	32.606	197.302	180.307	-48.768	18173
700	35.027	199.789	190.996	-49.006	23217
800	37.464	202.203	202.105	-48.854	27995
900	39.888	204.522	213.343	-48.470	32535
1000	42.311	206.728	223.925	-48.683	37595
1100	44.816	208.825	233.915	-49.762	43650
1184	46.898	210.507	241.897	-50.948	49235

由此回归可得到 γ-铁与氮气化合生成 Fe₄N 的形成自由能随温度变化的公式:

$$\Delta G = -34464 + 70.695 T \quad (5)$$

而 α-铁与氮气化合生成 Fe₄N 的形成自由能随温度变化的公式:

$$\Delta G = -11951 + 50.428 T \quad (6)$$

4 氮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:

- ① Fe₄N = [N] + 4[Fe]
- ② 4Fe(solid) + $\frac{1}{2}$ N₂(gas) = Fe₄N
- ③ 4Fe(solid) = 4[Fe]

① + ② - ③可得:

$$\text{④} \quad \frac{1}{2}N_2(\text{gas}) = [N]$$

由此可得: ΔG_N = ΔG_I + ΔG_{II} - ΔG_{III}

其中 ΔG_I 即式(2)或(4), ΔG_{II} 即式(5)或(6), 而由于在反应③中铁基体本身就是固溶体,因而固态铁溶入固态铁溶体的自由能 ΔG_{III} 可认为是零(仅对稀溶体有效)。由此可得每摩尔氮原子固溶入铁基体的自由能变化:

$$\frac{1}{2}N_2(\text{gas}) = [N]_{\gamma}, \Delta G_{N\gamma} = -25287 + 52.695 T$$

$$\frac{1}{2}N_2(\text{gas}) = [N]_{\alpha}, \Delta G_{N\alpha} = 23239 + 29.861 T$$

由此可得到氮(气)在铁基体中的平衡固溶度公式:

$$\log [N]_{\gamma} = -2.752 + 1321/T \quad (7)$$

$$\log [N]_{\alpha} = -1.560 - 1214/T \quad (8)$$

5 讨论

前面所述的有关固溶度公式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-N 合金时,通常所说的氮在铁基体中的平衡固溶度,实际上是与 Fe₄N 平衡的氮在铁基体中的平衡固溶度,这与氮元素在铁基体中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、2 所示。

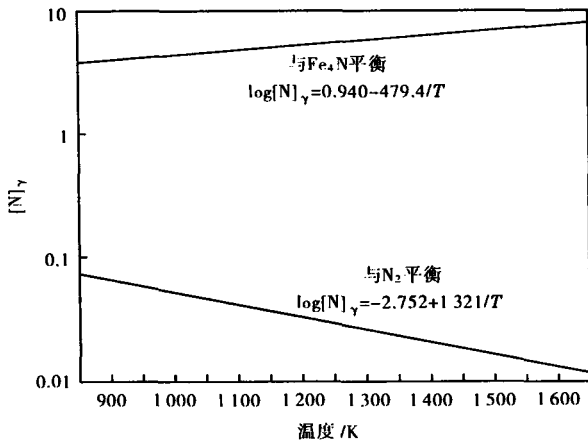


图 1 与 Fe₄N 和与 N₂ 平衡的 N 在奥氏体中的平衡固溶度的比较

Fig. 1 Comparison of equilibrium solid solution of nitrogen dissolved in austenite in equilibrium with Fe₄N and with N₂

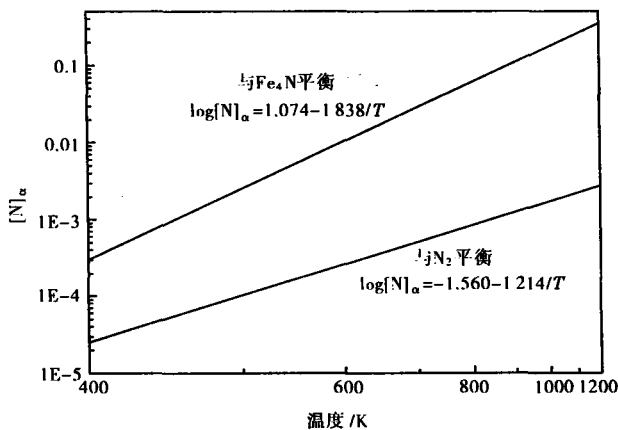


图 2 与 Fe₄N 和与 N₂ 平衡的 N 在铁素体中的平衡固溶度的比较

Fig. 2 Comparison of equilibrium solid solution of nitrogen dissolved in ferrite in equilibrium with Fe₄N and with N₂

在研究的温度范围内,氮(气)在铁基体中的平衡固溶度远比 Fe₄N 在铁基体中的平衡固溶度要小。

如在 1 173 ~ 1 480 K 温度范围内,氮(气)在奥氏体中的平衡固溶度为 0.023 7% ~ 0.013 8%;而在 800 ~ 1 173 K 温度范围内,氮(气)在铁素体中的平衡固溶度仅为 0.000 8% ~ 0.002 5%。

钢铁生产过程中,若钢中不含大量促进氮固溶的其他合金元素,所得到的平衡固溶氮含量将很难高于 0.02%。目前一般非合金钢中的氮含量多为 0.002% ~ 0.008%,高氮微合金钢中也很少超过 0.02%。由此,显然也就不可能象在 Fe-C 合金中那样采用依靠间隙固溶为主要微观强化方式的高氮含量马氏体强化工艺。而在含氮或高氮不锈钢中,必须加入大量能促进氮固溶的合金元素如铬或锰,或采用高压熔炼方法,才可能得到较高氮含量的钢材。

此外,对钢铁材料进行渗氮工艺处理时,只能依靠气体氮与钢铁材料表面达成平衡,因而渗氮层的深度将非常小,且表面渗氮层中的氮主要只能以氮化物形式存在。

最后,在对钢中的合金氮化物的固溶度公式进行热力学理论计算推导时,需要采用的也是氮气在铁基体中的固溶度公式。

6 结论

根据 Thermo-Calc 和相关文献的测试数据,推导出 Fe₄N 在奥氏体和铁素体中的平衡固溶度公式分别为: $\log [N]_{\gamma} = 0.940 - 479.4/T$, $\log [N]_{\alpha} = 1.074 - 1838/T$ 。同时考虑 Fe₄N 的形成自由能而推导出氮(气)在奥氏体和铁素体中的平衡固溶度公式分别为: $\log [N]_{\gamma} = -2.752 + 1321/T$, $\log [N]_{\alpha} = -1.560 - 1214/T$ 。由此可解释含氮钢中相关的一些重要问题,同时在相关的理论研究和实际生产中也具有相当重要的作用。

国家自然科学基金项目资助(50441032)

参考文献

- 1 Dinsdale A T. SGTE Data for Pure Elements. CALPHAD, 1991, 15 (4): 317
- 2 Van Voorthuysen E H M, Chechenin N C, Boerma D O. Low-temperature Extension of the Lehrer Diagram and the Iron-Nitrogen Phasediagram. Metall Mater Trans, 2002, 33A(8): 2593
- 3 Kooi B J, Somers M A J. An Evaluation of the Fe-N Phase Diagram Considering Long-range Order of N Atoms in γ -Fe₄N_(1-x) and ϵ -Fe₂N_(1-x). Metall Mater Trans, 1996, 27A(4): 1063
- 4 叶大伦,胡建华.实用无机物热力学数据手册(第2版).北京:冶金工业出版社,2002:354

雍岐龙(1953-),男,教授,结构所副总工程师,钢铁材料基础理论研究。

收稿日期:2006-06-12