

· 试验研究 ·

## 奥氏体不锈钢中氮溶解度的热力学计算和实验研究

沈春飞<sup>1,2</sup> 蒋兴元<sup>2</sup> 李 阳<sup>1</sup> 李双江<sup>1</sup> 尹世友<sup>1</sup> 姜周华<sup>1</sup>

(1 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004; 2 宝钢股份有限公司不锈钢事业部, 上海 200431)

**摘 要** 采用热力学分析方法,对固态不锈钢 304、304L、301S 和 301L(γ-相)以及奥氏体不锈钢熔体中氮溶解度进行了计算,得出了氮溶解度的计算模型;同时通过 1 kg MoSi 电阻炉对 4 种奥氏体不锈钢在 1 520 ~ 1 580 °C 和 33 ~ 100 kPa 压力下的渗氮行为进行了实验研究。结果表明,氮在固态奥氏体不锈钢的 γ-相中的溶解度最高;在常压冷却、凝固过程中存在的液相、δ-相至 γ-相的转变;当不锈钢熔体中相对于 δ-相过饱和的氮在钢中以气泡形式析出,则降低了奥氏体钢的氮含量,所以采用常压快速冷却或加压浇注有利于冶炼高氮奥氏体不锈钢。

**关键词** 奥氏体不锈钢 氮溶解度 热力学计算 渗氮试验

## Thermodynamic Calculation and Experimental Research on Nitrogen Solubility in Austenite Stainless Steel

Shen Chunfei<sup>1,2</sup>, Jiang Xingyuan<sup>2</sup>, Li Yang<sup>1</sup>, Li Shuangjiang<sup>1</sup>, Yin Shiyou<sup>1</sup> and Jiang Zhouhua<sup>1</sup>

(1 School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, 110004;

2 Stainless Steel Business Unit, Baoshan Iron and Steel Co Ltd, Shanghai 200431)

**Abstract** The solubility of nitrogen in solid stainless steel 304, 304L, 301S and 301L (γ-phase) and in melts of austenite stainless steel has been calculated by using thermodynamic analysis method to get computational model for solubility of nitrogen in the steels, and the experimental research on nitriding behavior in four austenite stainless steels has been carried out by 1 kg MoSi electric resistance furnace with 33 ~ 100 kPa at 1 520 ~ 1 580 °C. Results show that the solubility of nitrogen in γ-phase in solid austenite stainless steels is highest; in cooling and solidifying process at normal pressure there is a transformation process from liquid phase, δ-phase to γ-phase; the nitrogen content in austenite steel shall decrease if supersaturated nitrogen to δ-phase in melt of stainless steel precipitates as gas bubble, so it is available to melt high nitrogen austenite stainless steel by using quick cooling at normal pressure or pressurized casting.

**Material Index** Austenite Stainless Steel, Nitrogen Solubility, Thermodynamic Calculation, Nitriding Experiment

氮是一种强烈的奥氏体稳定化元素,在奥氏体不锈钢中加入氮,可以部分取代价格昂贵的镍来稳定奥氏体组织。氮作为合金元素能够提高奥氏体不锈钢的一般腐蚀、点蚀、应力腐蚀和晶间腐蚀性能以及不锈钢的强度等机械性能。常温常压下,氮在多数组分钢液中的溶解度符合 Sievert 定律;而在加压状态下,氮的溶解度并不完全服从 Sievert 定律<sup>[1-3]</sup>。

研究表明,氮在铁液中的溶解度最高,其次为 γ 相,δ 相最低,在高氮含量的铁液凝固过程中,氮将以气体或氮化物的形式大量析出。在 Fe-Cr 合金中,氮在 γ 相的溶解度最高,在 δ 相中的溶解度低于液相和 γ 相,采用快速冷却的方式通过 Fe-Cr 合金中的 δ 相区,可以获得较高氮含量的固态合金<sup>[4]</sup>。

本文根据热力学方法,研究氮在液态和固态不锈钢中的溶解行为,得出了 304、304L、301S 和 301L 奥氏体不锈钢氮溶解度的计算模型;并对不同温度和压力条件下,不锈钢熔体中的渗氮行为进行了实

验研究。

### 1 热力学计算方法

研究选取 304、304L、301L 和 301S 奥氏体不锈钢,钢种的化学成分如表 1 所示。

表 1 实验用不锈钢化学成分/%

钢种	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	N
304	0.046	0.88	0.47	18.3	8.24	0.06	0.003	0.046 0
304L	0.023	1.08	0.42	18.1	8.16	0.09	0.005	0.023 0
301L	0.025	0.93	0.45	17.35	7.14	0.07	0.005	0.115 8
301S	0.121	1.68	0.44	16.45	6.25	0.10	0.003	0.045 2

#### 1.1 氮在铁液中溶解度的计算模型

氮在铁液中的溶解反应可表示为:

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

$$\text{平衡常数 } K_N = \frac{f_N \cdot [N]}{(p_{N_2}/p^0)^{1/2}} \quad (2)$$

式中: [N]- 钢水中氮的质量分数/%;  $p_{N_2}$ - 氮气压强/Pa;  $K_N$ - 氮的反应平衡常数;  $f_N$ - 氮的活度系数;  $p^0$ - 标准大气压/Pa。

对(2)式取对数, 得:

$$\lg[N] = \frac{1}{2} \lg(p_{N_2}/p^0) + \lg K_N - \lg f_N \quad (3)$$

氮溶解的平衡常数  $K_N$ , 不同研究者测定其值有一定的差异, 本文采用 Fujio 等人的测定值<sup>[5]</sup>:

$$\lg K_N = -\frac{518}{T} - 1.063 \quad (4)$$

氮的活度系数  $f_N$  可由(5)式求得:

$$\lg f_N = \sum e_N^j \cdot [j] + \sum r_N^j \cdot [j]^2 \quad (5)$$

( $j = C, Si, Mn, S, P, Cr, \dots$ )

式中: [j]- 钢液中组元 j 的质量分数/%;  $e_N^j$ - 钢液中组元 j 对氮的一阶相互作用系数;  $r_N^j$ - 钢液中组元 j 对氮的二阶相互作用系数。

1 600 °C 下不锈钢熔体中常见元素对氮的相互作用系数见表 2 所示<sup>[6]</sup>。

而其它温度下氮的相互作用系数由 Chipman 等人<sup>[7]</sup>所给的计算公式求出:

$$\lg f_{N,T} = \left( \frac{3\,280}{T} - 0.75 \right) \sum e_{N,1.873}^j \cdot [j] \quad (6)$$

不锈钢中 S、P、O 的含量甚低, 且  $e_N^S$ 、 $e_N^P$ 、 $e_N^O$  的绝对值亦不大, 式(6)中可忽略它们的影响。由式(3)~(6)可得氮在钢液中溶解度的热力学计算模型, 如式(7)所示:

$$\lg[N] = \frac{1}{2} \lg(p_{N_2}/p^0) - \frac{518}{T} - 1.063 - \left( \frac{3\,280}{T} - 0.75 \right) \left( 0.118[C] + 0.043[Si] + 0.011[Ni] + 3.5 \times 10^{-5}[Ni]^2 - 0.024[Mn] + 3.2 \times 10^{-5}[Mn]^2 - 0.11[Mo] + 7.9 \times 10^{-5}[Mo]^2 - 0.048[Cr] + 3.5 \times 10^{-4}[Cr]^2 \right) \quad (7)$$

不同奥氏体不锈钢熔体中的氮的溶解度计算模型为:

(1) 304:

$$\lg[N]_{\text{sat}}^{304} = \frac{1}{2} \lg(p_{N_2}/p^0) + \frac{1\,660.67}{T} - 1.561\,2 \quad (8)$$

(2) 304L:

表 2 1 600 °C 下元素对氮的相互作用系数

Table 2 Interaction coefficients of elements on nitrogen at 1 600 °C

二阶相互作用系数	C	Si	S	P	O	Cr	Mn	Mo	Ni
$e_N^j$	0.118	0.043	0.007	0.048	-0.12	-0.048	-0.024	-0.013	0.011
$r_N^j$	-	-	-	-	-	$3.5 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-5}$	$7.9 \times 10^{-5}$	$3.5 \times 10^{-5}$

$$\lg[N]_{\text{sat}}^{304L} = \frac{1}{2} \lg(p_{N_2}/p^0) + \frac{1\,673.22}{T} - 1.564\,0 \quad (9)$$

(3) 301L:

$$\lg[N]_{\text{sat}}^{301L} = \frac{1}{2} \lg(p_{N_2}/p^0) + \frac{1\,606.82}{T} - 1.548\,9 \quad (10)$$

(4) 301S:

$$\lg[N]_{\text{sat}}^{301S} = \frac{1}{2} \lg(p_{N_2}/p^0) + \frac{1\,557.59}{T} - 1.537\,6 \quad (11)$$

式中:  $[N]_{\text{sat}}$ - 不锈钢液中氮的溶解度/%。

## 1.2 固态铁中渗氮的热力学分析

在不同晶格结构 ( $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe,  $\delta$ -Fe) 的固态铁中, 氮溶解过程的  $K_N$  与  $T$  的关系不同, 1984 年日本学术振兴学会的推荐值为:

$$\lg K_{N(\alpha)} = -\frac{1\,520}{T} - 1.04 \quad (400 \sim 910 \text{ °C}) \quad (12)$$

$$\lg K_{N(\gamma)} = \frac{450}{T} - 1.995 \quad (910 \sim 1\,390 \text{ °C}) \quad (13)$$

$$\lg K_{N(\delta)} = -\frac{1\,520}{T} - 1.04 \quad (1\,390 \sim 1\,536 \text{ °C}) \quad (14)$$

1 200 °C 下固态不锈钢中氮的相互作用系数如表 3 所示<sup>[8]</sup>。

表 3 1 200 °C 下元素对氮的相互作用系数

Table 3 Interaction coefficients of elements on nitrogen at 1 200 °C

元素	C	Si	S	P	O	Cr	Mn	Mo	Ni
$e_N^j$	0.065	0.198	-	0.074	-	-0.093	-0.030 9	-0.080	0.016

注: 表中 P、Cr 作用系数来源于参考文献<sup>[9]</sup>。

由此可得固态 304 不锈钢相中氮的溶解度的计算式:

$$\lg[N]_{\gamma}^{304} = \frac{1}{2} \lg(p_{N_2}/p^0) + \frac{450}{T} - 0.244\,3 \quad (15)$$

式中:  $[N]_{\gamma}$ - 氮在固态不锈钢  $\gamma$  相中的溶解度/%。

## 2 氮溶解度的实验研究

实验采用 MoSi<sub>2</sub> 电阻炉, 将 1 kg 钢料放入坩埚内随炉升温, 900 °C 以上时底吹氩气保护, 温度分别控制在 1 520、1 550、1 580 °C, 钢料熔清后取 0<sup>#</sup> 钢样。

向金属熔池内吹入一定量的氮,保持渗氮压力分别为 33、66、100 kPa;吹氮完毕后开始计时,分别在 2、5、10、15、20、25、40、45 min 取样,对样品进行切割研磨后利用氮氧分析仪测定样品中的氮含量,实验装置如图 1 所示。

### 3 计算与实验结果的分析与讨论

#### 3.1 不锈钢熔体渗氮结果分析

不同奥氏体不锈钢熔体在不同温度和渗氮压力下,钢水中氮的含量随时间变化如表 4 所示。

从表 4 可以看出,当实验进行到 40 min 时,氮的溶解度基本达到

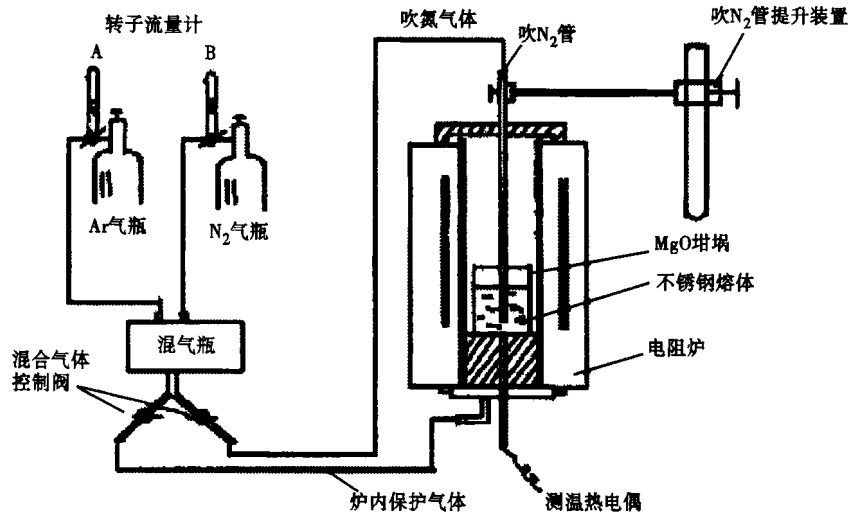


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematics of experimental device

表 4 奥氏体不锈钢熔体渗氮实验过程中氮含量的变化/%

Table 4 Variation of nitrogen content in melts of austenite stainless steels in experimental process / %

时间/ min	100 kPa(304)			66 kPa (304)	33 kPa (304)	100 kPa(304L)			100 kPa(301L)			100 kPa (301S)
	1 520 °C	1 550 °C	1 580 °C	1 550 °C	1 550 °C	1 520 °C	1 550 °C	1 580 °C	1 520 °C	1 550 °C	1 580 °C	1 550 °C
0	0.052	0.050	0.053	0.053	0.053	0.027	0.029	0.028	0.122	0.124	0.122	0.054
2	0.076	0.073	0.080	0.074	0.074	0.073	0.071	0.066	0.145	0.137	0.127	0.083
5	0.114	0.109	0.114	0.107	0.086	0.116	0.118	0.098	0.165	0.156	0.146	0.108
10	0.159	0.154	0.152	0.143	0.102	0.165	0.167	0.154	0.183	0.177	0.174	0.142
15	0.189	0.176	0.172	0.153	0.121	0.199	0.196	0.177	0.198	0.183	0.185	0.162
20	0.207	0.191	0.182	0.163	0.124	0.218	0.209	0.198	0.215	0.199	0.194	0.170
25	0.219	0.210	0.195	0.177	0.126	0.226	0.211	0.210	0.218	0.207	0.201	0.192
40	0.231	0.223	0.216	0.181	0.128	0.234	0.226	0.218	0.222	0.214	0.208	0.207
45	0.232	0.223	0.216	0.181	0.128	0.234	0.226	0.218	0.223	0.215	0.208	0.207

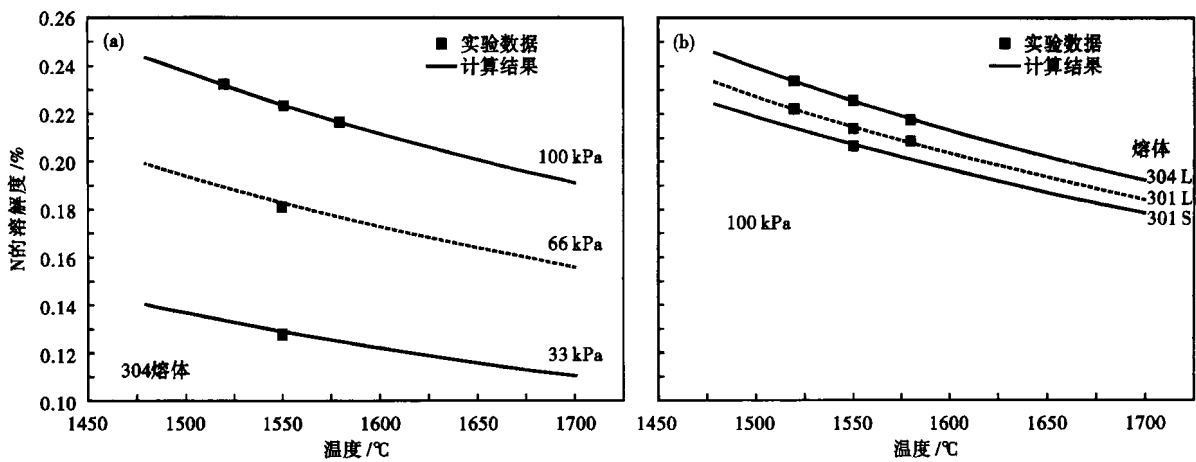


图 2 不锈钢熔体中氮溶解度的计算值和实测数据的对比:(a)304 钢,33 ~ 100 kPa;(b)304L,301L,301S 钢,100 kPa

Fig. 2 Comparison between calculated value and measured value of solubility of nitrogen in melts of stainless steels: (a) steel 304, 33 ~ 100 kPa; (b) steel 304L, 301L and 301S, 100 kPa

平衡,渗氮压力越大,氮的溶解度愈大,反应温度越高,氮的溶解度越小,不同奥氏体不锈钢熔体显示了基本相同的变化规律。

不锈钢中氮溶解度的计算值和实测数据的对比

如图 2 所示。模型计算值和实验数据吻合较好。

#### 3.2 固态不锈钢熔体渗氮结果分析

固体(γ相)304 不锈钢中氮溶解度的计算结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,氮在固态 304 不锈钢

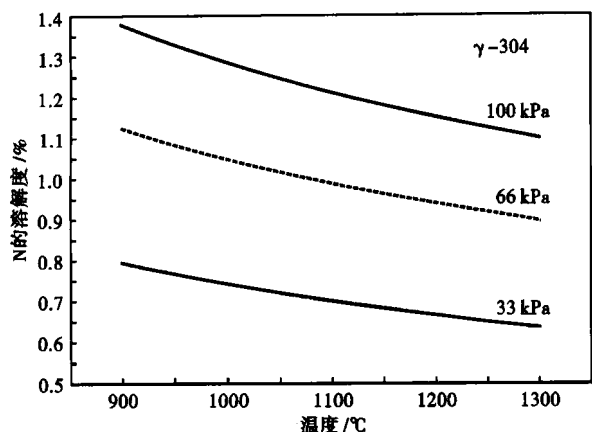


图 3 304 不锈钢  $\gamma$  相中氮溶解度的计算结果

Fig. 3 Calculated results of solubility of nitrogen in  $\gamma$ - phase of stainless steel 304

$\gamma$  相中的溶解度随渗氮压力的提高逐渐增加。在渗氮压力为 100 kPa 时,氮在固态 304 不锈钢  $\gamma$  相中溶解度的质量分数在 1.1% 以上,远高于相同温度条件下氮在液态 304 不锈钢中的溶解度;在不同压力条件下,氮溶解度的变化规律基本相同。随温度的提高,氮在固态 304 不锈钢中的溶解度逐渐减小。模型计算结果表明,氮在 304L、301L 和 301S 不锈钢中的溶解度也显示了与 304 不锈钢基本相同的变化规律。

Fe-18Cr-8Ni-2Mo-N 奥氏体不锈钢高压加氮工艺的研究<sup>[10]</sup>,得出在 100 ~ 700 kPa 氮压力下,氮在  $\delta$  相中的溶解度最低,随体系氮压力的提高,钢液凝固过程中并不经过  $\delta$  相而直接从液相形成  $\gamma$  相,避免了钢液冷却过程中氮气泡的生成。

304 不锈钢的成分接近 Fe-18Cr-8Ni-2Mo-N,在钢液凝固过程中也存在着 L $\rightarrow$  $\delta$  $\rightarrow$  $\gamma$  的转变过程。从计算结果来看,氮在奥氏体区的溶解度最大,因此可以通过两种方式生产高氮的奥氏体不锈钢:(1)快速冷却钢液,尽量减少钢在  $\delta$ -铁素体区的停留时间,使相对  $\delta$ -铁素体区过饱和的氮来不及生成氮气泡就进入奥氏体区;(2)钢液在高氮气压力下冷却、凝固,使钢液在冷却过程中不通过  $\delta$ -铁素体区而直接进入奥氏体区。

### 4 结论

(1)选取合适的热力学参数对奥氏体不锈钢熔体中氮的溶解度进行了计算,通过与不同温度和压力下的渗氮行为的研究结果对比,表明实验结果和热力学计算值吻合较好。

(2)采用热力学方法对固态奥氏体不锈钢( $\gamma$ 相)中氮的溶解度进行了计算,结果表明氮在固相(奥氏体区)304、304L、301L 和 301S 不锈钢中的溶解度远高于液相中的溶解度。

(3)可通过两种方式生产高氮的奥氏体不锈钢:快速冷却钢液,尽量减少钢液在  $\delta$ -铁素体区的停留时间,使相对  $\delta$ -铁素体区过饱和的氮来不及生成氮气泡就进入奥氏体区;钢液在高氮气压力下冷却、凝固,使钢液在冷却过程中不通过  $\delta$ -铁素体区而直接进入奥氏体区。

### 参考文献

- 1 Anson D R, Pomfret R J, Hendry A. Prediction of the Solubility of Nitrogen in Molten Duplex Stainless Steel. ISIJ International, 1996, 36 (7): 750
- 2 Dimitrov V I, Jekov K, Avinc A. Prediction of the Solubility of Nitrogen in Steels Obtained by Pressurised Electroslag Remelting Process. Computational Materials Science, 1999, 15 (4): 400
- 3 Jiang Z H, Huang Z Z, Li H B, et al. The Nitrogen Solubility in Molten Stainless Steel. Steel Research International, 2005, 76 (10): 740
- 4 Feichtinger H K, Stein G. Melting of High Nitrogen Steels. Materials Science Forum, 1999 (318-320): 261
- 5 Fujio I, Yshiro B Y, Tasuku F. Solubility of Nitrogen in Liquid Iron and Iron Alloys Containing the Group VI a Elements. Tetsu-To-Hagane, 1982, 68 (8): 946
- 6 Satir-Kolorz A H, Feichtinger H K. On the Solubility of Nitrogen in Liquid Iron and Steel Alloys Using Elevated Pressure. Zeitschrift Fur Metallkunde, 1991, 82 (9): 689
- 7 Chipman J, Corrigan D A. Prediction of the Solubility of Nitrogen in Molten Steel. Metallurgical Society of AIME, 1965 (233): 1249
- 8 Kunze J. Nitrogen and Carbon in Iron and Steel-Thermodynamics. Akademie Verlag, Berlin, 1990
- 9 Шенк Г. Физико-Химия Металлургических Процессов, Ч. 11 Производство Сталл, Пер. С. Нем. Харьков-Киев ГОС. Научн-Техн Изд-Во Украины, 1936
- 10 Speidel M O, Uggowitzer P J. Cast High Nitrogen Steels. Proceedings of 59WFC. Hague, Netherland WFO, 1993

沈春飞(1968-),男,博士研究生,高级工程师,1991年北京科技大学毕业,不锈钢冶炼技术研究和产品质量控制。

收稿日期:2010-04-19

欢迎订阅 2011 年《特殊钢》杂志

邮发代号:38-183

定价:16.00 元/期 96.00 元/年

全国各地邮局订阅