DOI: 10.3901/JME.2020.18.073

B439铁素体不锈钢凝固过程中TiN析出热力学分析*

董旭光¹ 付俊伟²

(1. 沈阳理工大学材料科学与工程学院 沈阳 110159;
2. 合肥工业大学材料科学与工程学院 合肥 230009)

摘要: 虽然 TiN 析出热力学已有较为广泛的研究, 但 TiN 异质形核热力学报道较少。TiN 热力学计算表明, TiN 不会在熔炼过程中析出, 凝固过程中 Ti 和 N 元素被逐渐排到固、液界面, 和初始成分相比, 凝固末期液相中 Ti 和 N 的浓度分别提高了 7.4 和 3.2 倍。依据析出热力学以及钢中 MgO 及 Al₂O₃ 的能谱分析可知, 钢液冷却时首先析出镁铝尖晶石(MgO · Al₂O₃), TiN 以这些氧化物为核心进行异质形核。Ti、Nb 稳定的 B439M 铁素体不锈钢中观察到存在复合型夹杂: TiN 以氧化物为核心形核, TiN 被外层的 NbC 包裹住, 形成复合型夹杂, 试验结果和热力学计算一致。试验结果证明, Ti 优先和 N 结合形成 TiN, 而 Nb 倾向和 C 结合形成 NbC。

关键词: B439M 铁素体不锈钢; TiN 夹杂物; 凝固析出; 热力学分析

中图分类号: TG142

Precipitation Thermodynamics of TiN in B439M Ferritic Stainless Steel during Solidification

DONG Xuguang¹ FU Junwei²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159;
2. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract: The precipitation thermodynamic of TiN in ferritic stainless steel has been extensively researched. However, few works referring to the thermodynamics of TiN precipitation heterogeneously is performed. Thermodynamic calculation of TiN shows that TiN does not precipitate during the melting process in B439M ferritic stainless steel. During solidification, the content of Ti and N in the liquid is increased by 7.4 and 3.2 times the initial composition at the end of solidification. The EDS mapping and thermodynamics calculations of MgO and Al₂O₃ show that the Mg-Al spinel (MgO · Al₂O₃) will form preferentially in the melts. As a result, the composite inclusion can be observed in the microstructure. First, TiN can nucleate heterogeneously with MgO and Al₂O₃ oxides acting as heterogeneous sites. Then, NbC will nucleate with TiN as the core to form the composite include, which is in agreement with the calculated results. This can provide experimental evidences that in ferritic stainless steels, Ti tends to combine with N to form TiN, and Nb is prone to combine with C to form NbC.

Key words: B439 Ferritic stainless steel; TiN inclusion; solidification precipitation; thermodynamics analysis

0 前言

Fe-Cr 系铁素体不锈钢不含镍或者含少量镍, 是一种节镍型不锈钢, 其线膨胀系数小、冷加工硬

化倾向性低、抗氧化和应力腐蚀性能好、热导率为奥氏体不锈钢的 60%~70%, 广泛应用于建筑、交通、能源、石化医疗以及餐饮等各个领域^[1-2]。铁素体不锈钢中不可避免会有 C、N 等间隙原子存在, 间隙原子导致其室温、低温韧性差, 深冲压加工性能不足^[3], 并且降低了其耐晶间腐蚀性能^[4]。解决方法有二: 第一种方法是在熔炼过程中降低 C、N 的含量。尽管目前熔炼技术有了很大的提高, C、N

* 国家自然科学基金资助项目(51571081)。20200106 收到初稿, 20200528 收到修改稿

含量大幅度降低,然而当 C、N 含量降低到一定程度后,要继续降低难度很大、而且成本太高。第二种方法是在铁素体不锈钢中添加 Ti 和/或 Nb 稳定元素来固定 N、C 间隙原子来解决这一问题。加入 Ti 稳定元素后,组织中不可避免会形成 Ti 的 C/N 化合物。细小弥散的 Ti 的 C/N 化合物可以作为异质形核剂细化晶粒^[5-6],提高了铁素体不锈钢的强度并改善了韧性^[7]。而且,研究发现 TiN 夹杂的内部通常还会发现氧化物,如 MgO、Al₂O₃ 或者 MgO/Al₂O₃ 尖晶石,这是因为 TiN 与 MgO 及 Al₂O₃ 的点阵常数均接近,具有较低的错配度及界面能^[8-9]。

研究表明,适量的 Ti 还能抑制铁素体不锈钢中铬的碳化物(Cr₂₃C₆)的形成,避免了在晶界处因贫铬导致的晶间腐蚀^[10]。然而,如果控制不当,不锈钢组织中粗大 TiN 夹杂物会出现在晶界,在随后的轧制过程中,晶界处粗大的 TiN 夹杂物被拉长,形成一些缺陷。B439M 铁素体不锈钢为上海宝钢在 B436L 基础上添加了稳定元素 Nb 开发的一种 Fe-Cr 系超纯铁素体不锈钢。研究发现 B439M 不锈钢轧板表面出现了许多近似平行白色的条纹,经确认白色条纹为 TiN,而且,采用砂纸不能将 TiN 条纹打磨去除。TiN 的硬度较高,在轧制过程不易变形,会对钢材的表面质量、延展性及力学性能等带来不利影响^[11]。因此,研究 TiN 夹杂在铁素体不锈钢凝固过程中的析出行为,控制其尺寸及数量具有重要意义。

1 TiN 夹杂的金相及扫描电镜分析

1.1 试验材料及试验方法

试验材料为宝钢提供的 B439M 铁素体不锈钢,其具体成分如表 1 所示。首先,进行熔炼,加热温度为 1 600 °C,保温 20 min 后进行浇铸,坩埚为氧化镁,其内部尺寸为,高 150 mm,内径 100 mm。首先从铸锭上用线切割方法切割出尺寸为 10 mm×10 mm 的试样,然后进行镶样、预磨以及抛光。然后用王水腐蚀对试样进行浸蚀、清晰、吹干。最后用 MR-5000 金相显微镜对试样进行显微组织观察,用 Zeiss ULTRA 55 扫描电子显微镜分析试样的微观成分。

表 1 试验用 B439M 不锈钢的化学成分(质量分数) %

C	Cr	Si	Ti	Nb	Mn	Ni	Mo	Al	N
0.016	17.60	0.30	0.14	0.18	0.25	0.09	0.03	0.02	0.01

1.2 TiN 的形貌及成分分析

图 1 为 B439M 铁素体不锈钢 TiN 夹杂的金相

照片,图 1a 为王水浸蚀之前试样中 TiN 的形貌,图 1b 为王水浸蚀后试样的微观组织照片。图 1a 表明, TiN 夹杂在光学显微镜下为浅色,呈现规则的多面体形貌。其平均尺寸为 1~2 μm, TiN 内部的黑色颗粒为其他氧化物。观察发现部分 TiN 中心处有黑色氧化物夹杂,考虑其是以氧化物为核心异质形核生长。浸蚀后发现, TiN 大多分布于铁素体的晶界及靠近晶界位置。

(a) 浸蚀前

(b) 浸蚀后

图 1 B439M 不锈钢中夹杂物的形貌

TiN、TiC、NbN 以及 NbC 的晶体结构相同,均为 NaCl 类型的 B1 FCC 结构,而且 TiN、TiC、NbN 以及 NbC 的晶格常数差别不大。采用 SEM 对 B439M 铁素体不锈钢微观组织进行 EDS 能谱分析,成分结果如图 2 所示。图 2 表明,铁素体不锈钢添加了少量 Ti 和 Nb 稳定元素后,钢中夹杂类型变得比较复杂,不再只是单一的 TiN 夹杂。夹杂物以(Ti, Nb)(C, N)的复合碳氮化合物形式存在。另外,仔细分析发现钢中的 Ti 原子优先与 N 原子结合形成 TiN 核心,而钢中的 Nb 原子则倾向于与钢中的 C 原子结合力而形成 NbC 化合物。而且,从图 2 还可以看出,钢组织中夹杂物中各相形成顺序不同。TiN 夹杂物先形成,由于 NbC 和 TiN 具有相同的晶体结构和相近的晶格常数, TiN 可作为 NbC 的异质核心, NbC 在 TiN 上形核长大,最后 NbC 将 TiN 包裹住,形成复合型夹杂。因此, B439M 不锈钢中复合夹杂物的形成热力学重点考虑 TiN 的形成过程。

(a) SEM 图

(b) C 元素

(c) Nb 元素

(d) N 元素

(e) Ti 元素

图 2 TiN 夹杂的能谱分析

2 TiN 的析出热力学

2.1 熔炼过程中 TiN 的析出热力学

钢液中 Ti 与 N 反应形成 TiN 的反应平衡常数为

$$K_{\text{TiN}} = \frac{\alpha_{\text{TiN}}}{h_{\text{Ti}} h_{\text{N}}} = \frac{1}{f_{\text{Ti}} w(\text{Ti}) f_{\text{N}} w(\text{N})} \quad (1)$$

式中, K 为某温度下的平衡常数; $w(\text{Ti})$ 、 $w(\text{N})$ 为钢液中溶质钛和氮的质量分数; f_{Ti} 、 f_{N} 为溶质钛和氮的活度系数, 活度系数是温度 T 的函数, 且与钢液中的溶质浓度有关。

生成 TiN 的反应的标准吉布斯自由能可以采用式(2)进行计算^[12]

$$\Delta G_1^\circ = (-379\,000 + 149T) \text{ J/mol} \quad (2)$$

活度系数 f_i 可以采用 Wagner 公式^[13]来计算

$$\lg f_i = \sum_j (e_i^j w(j)) \quad (3)$$

式中, e_i^j 为元素 i 和 j 的相互作用系数。表 2^[12, 14-16] 给出了 1 873 K 条件下不锈钢钢液中 N 和 Ti 元素和钢中常用元素的相互作用系数。由于钢液中 N 和 Ti 的活度系数为温度 T 的函数, 不同温度下钢液中的 N、Ti 的活度系数可由启普曼-科里甘公式及准正规溶液理论计算^[17]

$$\lg f_{\text{N}} = (3\,280/T - 0.75) \lg f_{\text{N}, 1873\text{K}} \quad (4)$$

$$\lg f_{\text{Ti}} = (2\,257/T - 0.365) \lg f_{\text{Ti}, 1873\text{K}} \quad (5)$$

表 2 钢液中 1 873 K 温度下元素的相互作用系数

j	C	Cr	Si	Ti	Nb
e_{Ti}^j	-0.19	0.015 8	0.064 5	0.048	0.049
e_{N}^j	0.13	-0.046	0.047	-0.652 4	-0.068
j	Mn	Ni	Mo	Al	N
e_{Ti}^j	-0.043	0.010 5	0.01	0.003 7	-2.041
e_{N}^j	-0.02	0.01	-0.011	-0.058 1	0

由于 B439M 铁素体不锈钢的固相线温度 $T_{\text{S}}=1\,740\text{ K}$, 其液相线温度 $T_{\text{L}}=1\,774\text{ K}$ 。将成分(表 1)和元素作用系数(表 2)代入式(1)~(5), 就可以计算出不同温度下钢液中 TiN 形成时溶质 N 和 Ti 的浓度。图 3 为 1 873 K、液相线温度 T_{L} 以及固相线温度 T_{S} 下, 钢液中形成 TiN 时溶质 N 和 Ti 的平衡浓度。

图3 B439M铁素体不锈钢TiN形成时N和Ti的浓度

由图3可知,不同温度下钢液中形成TiN时 $w(\text{Ti})$ 、 $w(\text{N})$ 不同。可以根据图3判断已知成分 $w(\text{Ti})$ 和 $w(\text{N})$ 的钢在不同温度下是否存在TiN。由于本试验条件下B439M不锈钢的N和Ti成分点位于固相线上,远低于液相线温度下溶质Ti和N的平衡浓度。因此,由图3可知,钢液中不存在TiN。那么,钢中的TiN应该是在凝固过程中形成的。

2.2 凝固过程中TiN析出的热力学计算

随着温度的降低,钢液中的溶质元素Ti和N的溶解度逐渐下降。而且溶质Ti和N在Fe-Cr熔体中的溶质平衡分配系数小于1,因此,在凝固过程中溶质Ti和N逐渐被排出到固/液界面,使得后凝固液相中的溶质Ti和N逐渐富集。最后在凝固组织里产生成分偏析。Ti和N溶质元素在凝固过程的偏析程度可以近似采用Flemings理论式^[17]计算

$$\frac{C_L^*}{C_0} = \frac{C_S^*}{kC_0} = [1 - (1 - 2\alpha k)f_S]^{(k-1)/(1-2\alpha k)} \quad (6)$$

式中, C_L^* 为溶质在固/液界面前沿、液相中的平衡浓度,%; C_0 为钢中溶质的初始浓度,%; C_S^* 为溶质在固/液界面前沿、固相中的平衡浓度,%; k 为溶质元素的平衡分配系数,为温度的函数,温度固定时为常数; f_S 为固相的体积分数。 α 为钢的凝固参数, α 可由式(7)进行计算^[18]

$$\alpha = 4D_S t / L^2 \quad (7)$$

式中, L 为凝固组织中二次枝晶的枝晶间距, μm ; t 为凝固时间,s; D_S 为溶质元素在固相中的扩散系数, cm^2/s 。表3给出了溶质Ti和N的平衡分配系数 k 及其在固相中的扩散系数^[18]。而扩散系数 D_S 是温度的函数。然而,由于计算时使用的温度变化不大,可忽略温度对 D_S 的影响。计算温度取固、液相线温度的平均值1757 K,并将 D_S 作为常数处理。最后得到溶质N和Ti在固相中的扩散系数

$$D_{S,\text{Ti}} = 1.3623 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}, D_{S,\text{N}} = 3.5650 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}。$$

表3 溶质Ti和N的平衡分配系数及在固相的扩散系数

溶质	平衡分配系数 k	扩散系数 $D_S/(\text{cm}^2/\text{s})$
Ti	0.4	$3.15 \exp(-247693/RT)$
N	0.32	$0.008 \exp(-79078/RT)$

凝固时间 t 、二次枝晶间距 L 可由式(8)、(9)计算获得

$$t = \frac{T_L - T_S}{R_C} \quad (8)$$

$$L = 190 \times 10^{-6} R_C^{-0.4} \quad (9)$$

式中, R_C 为冷却速率,K/s。

通常铸造条件下冷却速率可以近似 $R_C = 1 \text{ K/s}$,由式(7)~(9)可以计算出溶质Ti和N的凝固参数 α ,对于溶质Ti和N, α 分别为 $\alpha_{\text{Ti}} = 0.0513$, $\alpha_{\text{N}} = 13.4305$ 。CLYNE等^[19]提出当 $\alpha > 0.1$ 时利用式(6)会产生较大的误差,并对 α 值进行了修正,提出新的参数 α' 来代替 α ,其表达式如下

$$\alpha' = \alpha \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{\alpha}\right) \right] - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\alpha}{2}\right) \quad (10)$$

修正后 α' 代替 α ,式(6)可以在任何 α 值时使用,利用修正的式(10)计算的 α_{N} 为0.4820。然后把表3的数据代入式(6),就可计算出凝固过程中液相内溶质Ti和N的偏析程度,计算结果如图4所示。

图4 凝固过程中液相区内钛和氮的偏析曲线

图4表明,在凝固过程中溶质Ti的偏析程度高于溶质N的偏析程度,如前所述这是由于溶质Ti的平衡分布系数低于N的平衡分布系数的结果。由图4还可以看出,凝固结束凝固分数为1时,液相中溶质Ti和N的浓度分别为初始浓度的7.4和3.2倍。所以,即使钢中Ti、N的初始浓度不高,随后

凝固过程中溶质的再分配仍可能使得凝固末期熔体中 Ti、N 的浓度很高, 超过该温度下 Ti 和 N 的平衡浓度, 使得 TiN 夹杂在凝固过程中形成。

在实际的凝固过程中, 随着温度的降低, 溶质 Ti 和 N 逐渐被排出到固/液界面, 使其在固/液界面前沿富集。而且, 溶质 Ti 和 N 在钢液中的溶解度随凝固温度的降低而减小。当凝固到某个温度时, 液相中 $w(\text{Ti})$ 和 $w(\text{N})$ 超过其饱和度时, 热力学上 TiN 就可能析出。因此, 可以比较 TiN 在液相中的浓度积 K_{TiN} 与同一固相分数下液相的实际溶度积 Q_{TiN} , 从热力学角度判断 TiN 能否析出, 并找到其析出时的临界固相分数。

由热力学平衡可得

$$\lg K_{\text{TiN}} = -\frac{\Delta G_1^0}{2.3RT} = \frac{379\,000 - 149T}{2.3RT} = \frac{19\,798}{T} - 7.78 \quad (11)$$

$$T = T_0 - \frac{T_0 - T_L}{1 - f_s} \frac{T_L - T_s}{T_0 - T_s} \quad (12)$$

式中, T_0 为 Fe-17Cr 铁素体不锈钢的熔点, $T_0 = 1\,789\text{ K}$ 。由式(11)和式(12)可获得饱和溶度积 $\lg K_{\text{TiN}}$ 与固相分数 f_s 的关系, 计算结果如图 5 所示。

实际溶度积 Q_{TiN} 可根据式(6)进行计算

$$\lg Q_{\text{TiN}} = \lg w(\text{Ti}) \lg w(\text{N}) \quad (13)$$

同样, 将数据代入即可计算出 $\lg Q_{\text{TiN}}$ 与固相分数 f_s 的关系, 如图 5 所示。

图 5 不同固相分数下 TiN 在液相中的溶度积与饱和溶度积

图 5 表明, 当凝固的固相分数 $f_s < 0.22$ 时, 钢液中 TiN 的溶度积的值小于对应固相分数下 TiN 的饱和溶度积的值。因此, 从热力学上说 $f_s < 0.22$ 时 TiN 不会析出; 当固相分数 $f_s > 0.22$ 时, 钢液中 TiN 溶度积值将大于 TiN 饱和溶度积的值。因此, 从热力学上说 $f_s > 0.22$ 后 TiN 将可以析出。综上所述, 在 $R_c = 1.0\text{ K/s}$ 的条件下, 只有当固相分数 f_s 超过 0.22 之后 TiN 才可能析出。

3 Al_2O_3 与 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 析出分析

图 1a 表明, 不锈钢组织中某些 TiN 夹杂的内部存在黑色的核心。根据前述的热力学分析, 核心应该是在 TiN 夹杂物形成之前形成的物质, 而且该物质还能作为 TiN 的异质形核核心。首先对内部存在异质核心的 TiN 夹杂物进行成分分析, 图 6 为 EDS 能谱面扫描的结果。

(a) SEM 图

(b) C 元素

(c) Ti 元素

(d) Nb 元素

图6 具有核心的TiN夹杂物的EDS能谱分析

图6的EDS结果表明,TiN夹杂物内部的主要由Al、Mg和O元素组成的 Al_2O_3 以及少量的MgO氧化物。不锈钢在熔炼或精炼过程中可能用Al作为脱氧剂,导致Al和钢中的氧结合形成 Al_2O_3 夹杂。同时,钢液中可能存在少量的Mg杂质,Mg也会和氧结合形成MgO,MgO还会和 Al_2O_3 形成复合的镁铝尖晶石夹杂($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)。当钢中MgO含量超过某个值时还会形成方镁石固溶尖晶石夹杂物。当

Al_2O_3 含量超过某个值时钢中可能会出现刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)固溶尖晶石夹杂物。含有 Al_2O_3 、MgO的不锈钢在熔炼过程中, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 与 Al_2O_3 、MgO与 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 之间存在如下反应^[20]。

$$2[\text{Al}]+4\text{MgO}(\text{s})=3[\text{Mg}]+\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$$

$$\lg K = \lg[(\alpha_{\text{Mg}}^3 \cdot \alpha_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}) / (\alpha_{\text{Al}}^2 \cdot \alpha_{\text{MgO}}^4)] =$$

$$50880/T - 33.09 \quad (14)$$

$$2[\text{Al}]+3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})=4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})+3[\text{Mg}]$$

$$\lg K = \lg[(\alpha_{\text{Mg}}^3 \cdot \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}^4) / (\alpha_{\text{Al}}^2 \cdot \alpha_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^3)] =$$

$$46950/T - 34.37 \quad (15)$$

由于MgO在 Al_2O_3 中的溶解度很低,可忽略不计;而 Al_2O_3 在MgO中的溶解度也很小。FUJII等^[21]进行试验测量,认为式(14)中的 $\alpha_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}$ 约为0.80,而式(15)中的 $\alpha_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}$ 约为0.47;根据WANG等^[22]的结果,式(14)中的 α_{MgO} 可以取0.99,式(15)中的 $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 可以取1。式(14)、(15)中元素Mg和Al的活度则可根据 $a_i=f_i \cdot w_i$ 计算获得。将表1的B439M不锈钢的成分及表4^[23-25]各元素对Mg、Al的相互作用系数代入 $a_i=f_i \cdot w_i$ 计算得: $f_{\text{Mg}}=1.78$, $f_{\text{Al}}=1.70$ 。然后将活度系数代入式(14)、(15)可计算出

$$w(\text{Mg})=0.008w(\text{Al})^{2/3} \quad (16)$$

$$w(\text{Al})=0.000298w(\text{Mg})^{2/3} \quad (17)$$

表4 1823 K时钢液中Mg、Al元素的相互作用系数

<i>j</i>	C	Cr	Si	Ti	Nb	Mn	Ni	Al	N
e_{Mg}^j	0.15	0.022	-0.096	-0.64	—	—	-0.033	-0.27	-0.27
e_{Al}^j	0.091	0.012	0.056	—	—	0.0065	—	0.044	0.015

根据式(16)和式(17)可计算出1873 K时钢液中MgO、 Al_2O_3 与 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的存在区间,如图7所示。本试验钢中铝的质量分数为0.02%,由图7可知,铝含量为该成分点时,当钢液中Mg的质量分数在0.000589%至0.00002196%范围内时,可以形成镁铝尖晶石 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 析出后,钢液中的Mg含量有所降低,根据图7这时 Al_2O_3 将优先析出。图6表明 Al_2O_3 的尺寸比MgO的尺寸大,且MgO位于 Al_2O_3 的内部。因此,B439M不锈钢熔炼时,随着温度的降低 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 最先形成,使得钢液中Mg含量降低,根据图7随后 Al_2O_3 将在 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 上形核并长大。结合图3中TiN的形成热力学可知,此时TiN还未开始析出。因此TiN可以 Al_2O_3 与 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 为核心异质形核生长。研究表明,MgO和TiN一样均属于NaCl类型的FCC结构,且TiN的晶格常数($a_{\text{TiN}}=4.246 \times 10^{-10} \text{ m}$)^[26],与MgO的晶格常数($a_{\text{MgO}}=4.215 \times 10^{-10} \text{ m}$)^[8]非常接近。

因此, TiN 与 MgO 错配度很小, 而 MgO 又先于 TiN 从溶体中析出, 这样 TiN 在 MgO 的形核时具有较低的界面能。同样, TiN 与 Al_2O_3 之间的错配度也比较小^[9], TiN 在 Al_2O_3 上形核也具有较小的界面能。

图 7 1873 K 时液相中 MgO、 Al_2O_3 与 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 的稳定区

而且, 由图 6 的 DSC 结果可知, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化物为 TiN 的异质核心, TiN 又被最外层的 NbC 包围, 形成复合型结构的夹杂物。众所周知, Nb 和 Ti 均为强碳化物和氮化物形成元素。如果 Ti、Nb、C、N 四种元素同时存在, Ti 到底是和 C 结合形成 Ti 的碳化物还是和 N 结合形成 Ti 的氮化物, 从目前发表的文献来看, 还未能进行判断。同样, 对 Nb 元素也存在同样的问题。根据本文的结果, 可以看出在四种元素共同存在的情况下, Ti 倾向于和 N 结合形成 TiN, 而 Nb 更易于和 C 结合形成 NbC。

4 结论

通过对 Ti、Nb 稳定的 B439M 铁素体不锈钢组织中 TiN 形成的热力学、形貌及成分分析, 主要结论如下。

(1) Ti、Nb 稳定的 B439 铁素体不锈钢中会形成复合型的(Ti, Nb)(C, N)夹杂物。 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 TiN 的核心, TiN 为 NbC 的异质核心。

(2) B439M 铁素体不锈钢熔体中不析出 TiN。液相中溶质 Ti 和 N 的富集, 促使 TiN 在凝固过程中析出。

(3) B439M 铁素体不锈钢凝固过程中, Ti 优先和 N 结合形成 TiN, 而 Nb 倾向和 C 结合形成 NbC。

参 考 文 献

[1] 张帆, 范植金, 徐志, 等. 超纯铁素体不锈钢中 TiN 析出的动力学分析[J]. 武汉科技大学学报, 2013, 36(3): 178-181.

ZHANG Fan, FAN Zhijin, XU Zhi, et al. Kinetics of TiN precipitation in ultra-clean ferritic stainless steel[J]. Journal of Wuhan University Technology, 2013, 36(3): 178-181.

[2] 周佳楠, 张国栋, 郑飞, 等. Cr13 不锈钢 CMT 堆焊金属表面高压滚压层结构与性能研究[J]. 机械工程学报, 2017, 53(8): 68-74.

ZHOU Jianan, ZHANG Guodong, ZHENG Fei, et al. Structure and property study of CMT deposited metal induced by high pressure surface rolling on Cr13 stainless steel [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2017, 53(8): 68-74.

[3] 丁茹, 王伯健, 王成, 等. 铁素体不锈钢的开发研究 [J]. 钢铁研究学报, 2009, 21(10): 1-4.

DING Ru, WANG Bojian, WANG Cheng, et al. Development and research on ferrite stainless steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2009, 21(10): 1-4.

[4] 张国栋, 杨辉, 王麒麟, 等. 铁素体不锈钢激光熔覆层组织和性能研究[J]. 机械工程学报, 2016, 52(12): 37-45.

ZHANG Guodong, YANG Hui, WANG Qiyu, et al. Microstructure and properties of laser cladding layer on ferritic stainless steel[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2016, 52(12): 37-45.

[5] 刘静, 罗兴宏, 胡小强, 等. Ti 和 Nb 微合金化对超纯 11%Cr 铁素体不锈钢组织的影响 [J]. 金属学报, 2011, 47: 688-696.

LIU Jing, LUO Xinghong, HU Xiaoqiang, et al. Effect of Ti and Nb micro-alloying on the microstructure of the ultra-purified 11%Cr ferrite stainless steels[J]. Acta Metallurgical Sinica, 2011, 47: 688-696.

[6] 傅杰, 朱剑, 迪林, 等. 微合金钢中 TiN 的析出规律研究 [J]. 金属学报, 2000, 36(8): 801-804.

FU Jie, ZHU Jian, DI Lin, et al. Study on the precipitation behavior of TiN in the microalloyed steels [J]. Acta Metallurgical Sinica, 2000, 36(8): 801-804.

[7] FUJITA N, OHMURA K, YAMAMOTO A. Changes of microstructures and high temperature properties during high temperature service of Niobium added ferritic stainless steels[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 351(1): 272-281.

[8] SKALAND T, GRONG Ø, GRONG T. A model for the graphite formation in ductile cast iron: Part I. Inoculation mechanisms[J]. Metallurgical Transaction A, 1993, 24: 2321-2345.

- [9] DU G, LI J, WANMG Z. Control of carbide precipitation during electroslog remelting-continuous rapid solidification of GCr15 steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48: 2873-2890.
- [10] HUANG X Z, WANG D, YANG Y T. Effect of precipitation on intergranular corrosion resistance of 430 ferritic stainless steel[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2015, 22(11): 1062-1068.
- [11] FU J W, NIE Q Q, QIU W X, et al. Morphology, orientation relationships and formation mechanism of TiN in Fe-17Cr steel during solidification[J]. Materials Characterization, 2017, 133: 176-184.
- [12] PAK J J, JEONG Y S, HONG I K, et al. Thermodynamics of TiN formation in Fe-Cr melts[J]. ISIJ International, 2005, 45: 1106-1111.
- [13] WAGNER C. Thermodynamics of alloys[M]. Cambridge: Addison-wesly Press, 1952.
- [14] CHUNG T I, LEE J B, KANG J G. Thermodynamic interactions of Nb and Mo on Ti in liquid iron[J]. Materials Transactions, 2008, 49(4): 854-859.
- [15] 陈二保, 王世俊. Fe-C-N, Fe-C-Nb 和 Fe-C-Nb-N 熔体活度相互作用系数[J]. 矿冶, 2007, 16(4): 45-48.
CHEN Erbao, WANG Shijun. Activity Interaction Coefficients in Fe-C-N Fe-C-Nb and Fe-C-Nb-N melts [J]. Ming & Metallurgy, 2007, 16(4): 45-48.
- [16] KIM W Y, JO J O, CHUNG T I, et al. Thermodynamics of titanium, nitrogen and TiN formation in liquid iron [J]. ISIJ International, 2007, 47: 1082-1089.
- [17] 施晓芳, 成国光. 430 不锈钢中 TiN 的形成和析出机理研究[J]. 炼钢, 2008, 24(4): 36-39.
SHI X F, CHENG G G. Study on mechanism of TiN formation and precipitation in 430 stainless steel [J]. Steelmaking, 2008, 24(4): 36-39.
- [18] 张帆, 李光强, 李永军, 等. 超纯铁素体不锈钢中 TiN 夹杂析出的热力学分析[J]. 武汉科技大学学报, 2012, 35(5): 347-351.
ZHANG Fan, LI Guangqiang, LI Yongjun, et al. TiN inclusion and its precipitation regularity in ultra-clean ferritic stainless steel [J]. Journal of Wuhan University Technology, 2012, 35(5): 347-351.
- [19] CLYNE T W, KURZ W. Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion[J]. Metallurgical Transactions A, 1981, 12: 965-971.
- [20] 覃怀鹏, 陈海涛, 郎宇平, 等. B439M 铁素体不锈钢夹杂物形成热力学计算及形貌分析[J]. 金属热处理, 2015, 40(6): 176-182.
QIN Huaipeng, CHEN Haitao, LANG Yuping, et al. Thermodynamic calculation of inclusions formation and morphology analysis of 439 ferritic stainless steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2015, 40(6): 176-182.
- [21] FUJII K, NAGASAKA T, HINA M. Activities of the constituents in spinel solid solution and free energies of formation of MgO, MgO·Al₂O₃ [J]. ISIJ International, 2000, 40(11): 1059-1066.
- [22] WANG C, VERMA N, KWON Y J, et al. A study on the transient inclusion evolution during reoxidation of a Fe-Al-Ti-O melt[J]. ISIJ International, 2011, 51(3): 375-381.
- [23] JO S K, SONG B, KIM S H. Thermodynamics on the formation of spinel (MgO·Al₂O₃) inclusion in liquid iron containing chromium[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2002, 12(33): 703-709.
- [24] 张同生, 王德永, 刘承军, 等. 钢液中镁合金复合脱氧热力学分析[J]. 材料与冶金学报, 2014, 13(2): 79-83.
ZHANG Tongsheng, WANG Deyong, LIU Chengjun, et al. Thermodynamic analysis of complex deoxidization by magnesium-alloy in the liquid steel[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2014, 13(2): 79-83.
- [25] 杨俊, 王新华. 超低氧冶炼过程镁铝尖晶石形成的热力学分析与控制[J]. 钢铁, 2011, 46(7): 26-31.
YANG Jun, WANG Xinhua. Thermodynamics analysis and control of formation of magnesia-alumina spinel during refining of ultra-low oxygen[J]. Iron and Steel, 2011, 46(7): 26-31.
- [26] 聂强强. Ti-Nb 稳定 Fe-17Cr 铁素体不锈钢中 TiN 析出行为及耐蚀性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
NIE Qiangqiang. Research of precipitating behavior of TiN and corrosion resistance of Ti-Nb stabilized Fe-17Cr ferritic stainless steel[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2018.

作者简介: 董旭光, 男, 1982 年出生, 博士, 副教授。主要研究方向为合金的成分设计及组织性能控制。

E-mail: xgdong@alum.imr.ac.cn

付俊伟(通信作者), 男, 1979 年出生, 博士, 副教授, 硕士研究生导师。主要研究方向为耐热钢、模具钢及耐热铝合金组织及性能控制。

E-mail: hitfujw@163.com