高 Mo 超级奥氏体不锈钢和 Ni-Cr-Mo 镍基合金 析出相研究及对比

宋志刚1,徐长征2,浦恩祥3,苗亚洲1,马天军2,丰 涵1,郑文杰1

(1. 钢铁研究总院,北京 100080)(2. 宝钢特钢有限公司,上海 200940)(3. 清华大学,北京 100083)

摘 要:选择典型牌号 654SMO 和 C-276, 对高 Mo 超级奥氏体不锈钢和 Ni-Cr-Mo 镍基合金的析出相进行研究,对不同时效条件下 654SMO 和 C-276 进行组织观察、EDS 及相分析。结果表明,虽然 654SMO 和 C-276 均含有较高的 Cr、Mo 含量,但由于合金体系不同,其析出相种类形态各异,主要研究结果有:(1)654SMO 有 8 种第二相析出,分别为: σ相、Cr₂N、μ相、χ相、Laves 相、M₂₃C₆、M₆C 和 M₃C;(2)654SMO 钢的主要有害析出相为σ相、Cr₂N,其析出相的析出峰值温度为 900 ℃;(3)C-276 合金的主要析出相是 M₆C 与μ相,在本研究时效条件下,并未出现σ相析出。

关键词: 高 Mo 超级奥氏体不锈钢; Ni-Cr-Mo 镍基合金; 析出相

中图法分类号: TG142.7⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2018)03-0895-09

Cr、Mo 是提高不锈钢及耐蚀合金耐蚀性能的重要合金元素。超级奥氏体不锈钢和 Cr-Ni-Mo 系镍基合金具有稳定的奥氏体组织及较高的 Cr、Mo 含量,因而兼具优良的耐蚀性能和工艺性能,被广泛应用于化工、烟气脱硫、海洋、电站等众多领域的苛刻介质环境^[1-3]。随着中国在超级不锈钢及镍基合金方面的研究、生产装备及工艺不断进步,以及近年来国内需求的不断增加,超级奥氏体不锈钢和镍基合金研究及其产品开发在国内得到更多的关注。

较高的铬、钼含量显著提高超级奥氏体不锈钢和 Ni-Cr-Mo 镍基合金耐蚀性能的同时,也减弱了合金的 高温组织稳定性,增强了其高温析出敏感性,特别是 Mo 能显著增强金属间相的析出倾向。碳化物和金属 间相等是其主要有害相。可能的碳化物主要有 M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 、 M_3C 等,可能的金属间相主要有 σ 相、 μ 相、 χ 相、Laves 相、P 相等,其中, σ 相和 μ 相是 超级奥氏体不锈钢和镍基耐蚀合金中析出量最大,具 有拓扑密排结构(TCP),对材料性能影响最为显著的 金属间相。 σ 相具有正方点阵结构, μ 相是 B_7A_6 型化 合物,具有菱形晶体结构^[4,5]。金属间 TCP 相和 M_6C 碳化物,二者硬而脆,当二者在合金中以大尺寸颗粒 沿晶界、晶内析出时,会恶化合金的力学性能。

超级奥氏体不锈钢的发展方向是高 Cr、Mo、N,

Ni-Cr-Mo 合金兼具 Ni-Cr 合金和 Ni-Mo 合金的优良耐 蚀性能。二者均含有较高的 Cr、Mo 含量,其中超级 奥氏体不锈钢 Cr 含量更高且添加了较高的 N 元素, 而 Ni-Cr-Mo 含有更高的 Mo、Ni。正是由于较高的合 金含量,二者的加工难度也较大,在实际生产过程中, 通常采用相似的冶炼及加工设备。但由于二者不同的 合金含量及体系设计,其析出相也各有不同^[6,7],生产 工艺差异较大,如何有针对性地制订相关工艺、消除 析出相对加工及使用性能的影响,成为相关牌号及产 品开发的关键。本研究选择典型高 Mo 超级奥氏体不 锈钢 654SMO 和 Ni-Cr-Mo 镍基合金用量最广泛的牌 号 C-276,进行析出相的研究,以期对高 Mo 超级奥 氏体不锈钢及 Ni-Cr-Mo 镍基合金相关研究及开发具 有一定的借鉴意义。

1 654SMO 的析出相研究

654SMO 是 7Mo 型超级奥氏体不锈钢,其更高的 铬、钼含量增加了高温有害相的析出敏感性,而较高 的氮含量又在一定程度上起到抑制金属间相和碳化物 析出的作用。

1.1 654SMO 的相图计算

图 1 为利用 Thermol-Calc 热力学软件计算得到的 654SMO 伪二元相图,点划线表示钢的氮含量。由图

收稿日期: 2017-03-15

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0300202)

作者简介: 宋志刚, 男, 1970年生, 博士, 教授, 钢铁研究总院, 北京 100080, 电话: 010-62182495, E-mail: songzhigang@nercast.com

1 计算结果可知,除γ基体外,在1100~1180 ℃温度 区间,钢中开始出现σ相,在850~1100 ℃之间,钢 中有 Cr₂N、σ相,在850 ℃以下,钢中存在 Cr₂N、 *M*₂₃C₆、σ相等。

然而,根据文献[8-10]可知,654SMO 在实际等温 时效过程中,还存在 χ 相、Laves 相、μ 相、R 相、π 相等,这些析出相属于过渡相或亚稳相,在长期等温 时效过程中会溶入基体或转变为其它第二相。

1.2 654SMO 析出相组织观察及 EDS 分析

对 654SMO 试样进行固溶+时效处理,固溶、时 效处理均在高温马弗炉中进行,不同温度时效处理时 间均为1h,保温结束后立即出炉水淬。

654SMO 在不同温度时效后析出相的 SEM 形貌观察(如图 2 所示)表明,其第二相主要沿晶界析出, 部分在晶内析出。在 800 和 850 ℃时,析出相呈颗粒 状,主要分布于三晶粒交界处且颗粒尺寸较大,当温 度升至 900 ℃,第二相析出量明显增多,分布比较密 集,形成了空间网状结构,当温度进一步升高到 950~ 1100 ℃时,析出相分布密度减小,析出量明显减少, 颗粒尺寸增大。观察表明,654SMO 的析出峰温度位 于 850~950 ℃之间。

选择 1000 ℃时效 1 h 后的试样进行析出相的

EDS 分析 (见图 3), 其第二相的 Fe、Cr、Ni、Mo 元 素的质量分数分别为 34.61%、28.46%、12.81%、 21.12%, 可判定这些析出相为 σ 相。

1.3 不同温度时效 654SMO 析出相的相分析

对 800~1100 ℃时效 1 h 的试样进行相分析。结果 表明,在 800~1100 ℃之间进行时效 1 h,654SMO 中 的主要析出相为具有四方结构的 σ 相和六方结构的 Cr₂N(见表 1)。



图 1 654SMO 伪二元相图

Fig.1 Pseudo-binary phase diagram of 654SMO



图 2 654SMO 在不同温度时效 1 h 后的 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of 654SMO aged at different temperatures for 1 h: (a) 800 °C, (b) 850 °C, (c) 950 °C, and (d) 1050 °C



图 3 654SMO 在 1000 ℃时效 1 h 后的 SEM 形貌和 EDS 分析 Fig.3 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of 654SMO aged at 1000 ℃ for 1 h

Table 1	Crystal structure analysis of the precipitated phases
	表 1 析出相晶体结构分析

Aging temperature/°C	800	850	900	950	1000	1050
Types of precipitated phases	Cr_2N, σ					

图 4 给出了在 800~1100 ℃的温度范围内, 654SMO 试样析出相中各元素的质量分数随时效温 度的变化趋势,以及根据物理化学相分析的定性及定 量分析结果,绘制的在 800~1100 ℃温度范围内 654SMO 试样主要析出相σ相、Cr₂N 的含量随时效温 度的变化趋势。可见,在 800~1100 ℃进行时效, 654SMO 钢中析出峰值温度为 900 ℃,主要析出相为 σ相。

1.4 不同温度时效 654SMO 的析出相 TEM 观察

选择典型的时效温度 850、900、1000、1050 ℃, 对时效后的试样进行 TEM 形貌观察和选区电子衍 射分析。经 TEM 观察、分析发现,在时效试样中, 除了有 Cr₂N和 σ 相形成外,还有多种沿晶界及晶内 析出的金属间相和碳化物存在,包括 *M*₃C、*M*₂₃C₆ 等碳化物及 μ 相、χ 相及 Laves 相等金属间相,如图 5~图 8 所示。其中,μ相、χ 相及 Laves 相等在 654SMO 中属于亚稳相。

2 C-276 的析出相研究

虽然 C-276 的 Ni 含量高达 57%,但其含有较高的 Cr、Mo 含量,并不具备足够的高温组织稳定性,在 650~1090 ℃温度范围内长时间时效后,也会在晶界析出碳化物 M_6 C 或伴随产生金属间化合物 μ 相 (Ni₇Mo₆型)^[11],使抗晶间腐蚀性能下降。



- 图 4 800~1100 ℃温度范围内 654SMO 试样的析出相定量分 析结果
- Fig.4 Quantitative analyses results of the precipitated phases in 654SMO aged at 800~1000 °C



图 5 850 ℃时效 654SMO 试样中分布于三叉晶界处、呈较粗不规则形貌的 µ 相及在晶界连续分布的较为细小的 M₃C 碳化物

Fig.5 Coarse and irregular μ phase distributed at the trigeminal grain boundary and the small carbide of M_3C continuously distributed at the boundary of 654SMO aged at 850 °C: (a, c) TEM images and (b, d) the corresponding SAED patterns

2.1 C-276 的相图计算

对典型化学成分的合金进行平衡相图计算(图 9) 可知, C-276 合金的主要平衡相有 μ 相、M₆C 及 σ 相。 μ 相的开始析出温度为 1007 ℃; M₆C 的开始析出温 度为 1097 ℃; σ 相在低于 917 ℃才开始析出。三者 析出量随着温度的降低而增加。

2.2 C-276 析出相的组织观察及 EDS 相分析 对经过 760~1090 ℃不同时间时效处理 C-276 试





Fig.6 Irregular block and approximate disc $M_{23}C_6$ and χ distributed in the sample aged at 900 °C: (a, c) TEM images and (b, d) the corresponding SAED patterns



图 7 1000 ℃时效 654SMO 试样中沿晶界、呈梭形状的 M₆C 相

Fig.7 Spindle-shape M_6 C distributed at the boundary of 654SMO aged at 1000 °C : (a) TEM image and (b) SAED pattern

样进行组织观察,在各时效温度下,析出相的数目随 着时效时间的延长而增多,且析出相的数目随时效温度 的升高先增多后减少,在 870 ℃时最多。这和文献[12] 报道所得规律相似。

图 10 为时效温度为 870 ℃时,不同保温时间下 C-276 合金的析出情况。由图可知,在时效 5 min 后第 二相就开始在晶界上析出,随时效时间的延长,第二相 析出不断增加,沿晶界呈连续分布且沿平行于晶界方向 的尺寸也在不断变大,在 2 h 后晶内开始出现点状析出 相,随后析出相继续增加,在 48 h 后,开始出现长条



图 8 1050 ℃时效 654SMO 试样中大尺寸块状 Laves 相

Fig.8 Large size Laves phase distributed in 654SMO aged at 1050 $^{\circ}C$: (a) TEM image and (b) SAED pattern

状、针状与块状的析出相,在时效 72 h 后析出基本饱和,经观察,240 h 析出量与 72 h 的基本相同。

当时效温度为 1090 ℃时,各保温时间下 C-276 合金的析出量大体呈增长趋势,且没有明显大量的晶 内析出 (如图 11 所示)。

对不同时效制度处理下 C-276 合金进行了 EDS 分析。结果发现,试验钢晶内不同形貌的析出相与晶界 上的析出相成分相近,其析出相主要是富 Mo 相。图 12 为 870 ℃时效时 C-276 试样晶内、晶界析出相的 EDS 分析结果。

2.3 不同温度及时间时效 C-276 析出相的相分析



图 9 C-276 合金各相析出量与温度关系及局部放大图

Fig.9 Relations between the precipitated phase quantity and temperature of C-276 alloy (a) and local amplification figure (b)



图 10 870 ℃时效、不同保温时间下 C-276 合金组织形貌 Fig.10 Microstructures of C-276 alloy aged at 870 ℃ for different time: (a) 5 min, (b) 2 h, (c) 48 h, and (d) 72 h





对经 1200 ℃固溶+760~980 ℃不同时效处理试样进行 相分析的结果(见表 2)表明,其主要析出相是 M_6 C 与 μ 相,而 M_6 C 与 μ 相在组成成分分布上近似,这与 EDS 分析结果相吻合。

从 760 和 870 ℃时效时的结构分析结果来看,最 初在晶界上析出的第二相为 *M*₆C,*M*₆C 会在短时间内 沿晶界大量析出,而随着时效时间的延长,晶内出现 了 μ相(可能含有 *M*₆C)的析出^[13]。由于 Mo 原子在 晶界附近的扩散速率快,且作为间隙原子的 C 扩散速 率更快,因此富 Mo 的 *M*₆C 型碳化物能够沿晶界以非 均匀形核脱溶沉淀析出,而 μ相作为金属间化合物^[14] 其沉淀析出过程所涉及溶质原子在晶内的扩散过程相 对于溶质原子沿晶界的扩散速率慢,同时由于碳化物 优先沿晶界析出,导致 μ 相仅能够在晶内以均匀形核 析出为主,从而需要很长的时间才能析出^[15]。

根据定量分析结果(见图 13)可知,析出相主要 元素为 Mo、Ni、Cr、W,Mo含量最高,Ni含量次之, Mo 和 W 元素的含量随时效温度的升高和时效时间的 延长而增加,时效时间为 8、48、72 h时,对比时效 温度 760~980 ℃合金的析出相含量发现,在相同保温 时间,合金的析出量随温度升高而增加。980 ℃时效



图 12 870 ℃时效 C-276 试样的不同位置析出相的 SEM 照片及 EDS 分析结果

Fig.12 SEM images (a, c) and EDS spectra (b, d) of the precipitated phases distributed in different positions of C-276 alloy aged at 870 °C: (a, b) 72 h and (c, d) 120 h

衣 2 C-2/0 合金竹山柏柏神纪构分	C-276 合金析出相鄙	晶体结构分析
----------------------	--------------	--------

 Table 2
 Structure analysis for precipitated phases of C-276

alloy	
Aging temperature and time	Precipitated phase
760 °C/8 h	M ₆ C
760 °C/48 h	M_6 C, μ
760 ℃/72 h	M_6 C, μ
870 °C/0.5 h	$M_6\mathrm{C}$
870 °C/2 h	$M_6\mathrm{C}$
870 °C/8 h	M_6 C, μ
870 °C/48 h	M_6 C, μ
870 °C/72 h	M_6 C, μ
870 °C/96 h	M_6 C, μ
870 °C/120 h	$M_6\mathrm{C},\mu$
980 °C/8 h	M_6 C, μ
980 °C/48 h	M_6 C, μ
980 °C/72 h	$M_6\mathrm{C},\mu$

时, C-276的析出相含量在 40 h 就已经基本饱和, 870 ℃长时间时效时, C276的析出相含量达到峰值。

2.4 不同时效 C-276 试样的析出相 TEM 观察

图 14 至图 16 给出了 C-276 合金在 870 ℃、不同 时效时间的析出相 TEM 形貌及相应选区电子衍射斑 点。可以看出,随着时效时间的延长,析出相逐渐长大。 这与上文所述 C-276 合金时效处理组织观察一致。对不 同时效时间处理的试样析出相进行选区电子衍射斑点 的标定, C-276 合金的主要析出相是 *M*₆C 与 *µ* 相,这 与相分析结果一致。结合组织形貌结果可知, *M*₆C 会 在短时间内沿晶界大量析出,而随着时效时间的延长, 在晶内的主要是 *µ* 相 (可能含有 *M*₆C)的析出。

经 TEM 分析判定,得出 C-276 析出相主要为沿 晶界析出的 *M*₆C 和主要在晶内析出的 *μ* 相。

3 析出相的形成机理

由观察及分析可见,在本试验条件下,654SMO 中除了 Cr_2N 、 σ 相、 $M_{23}C_6$ 等平衡相外,还存在 μ 相、 χ 相、Laves 相、 M_6C 和 M_3C 等第二相。而 C-276 析 出相主要为 M_6C 和 μ 相,由于动力学原因,没有平衡 相 σ 相析出。

在这些析出相中, μ 相、 χ 相及 Laves 相属于金属 间化合物。 μ 相通常在含大量高熔点元素(如 Mo, W, Nb, Ru, Re 等元素)的镍基合金的时效过程中析出, 其组成式为 B_7A_6 (A=Mo/W, B=Cr, Co, Ni, Fe, Nb), μ



图 13 不同时效试样的 C276 析出相定量分析结果

Fig.13 Quantitative analyses results of the precipitated phases (a) and elements (b) of C-276 alloy





- 图 14 C-276 合金在 870 ℃时效 2 h 的 TEM 形貌和选区电子 衍射花样
- Fig.14 TEM image (a) and corresponding SAED patterns (b) of C-276 alloy aged at 870 $\,\,^\circ\!\mathrm{C}\,$ for 2 h

相在 654SMO 中属于亚稳相。 χ 相是一种金属间化合物,与 σ 相的形成有密切的关系。在 Fe-Cr-Ni-Mo 合金系统中, χ 相的组成式为 Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀, χ 相与 σ 相尺寸相当,形貌相似,T. Koutsoukis^[16]等发现 χ 相与 σ 相在时效过程中会发生相互转化,初期富铬 σ 相优先形成,使析出位置周围形成贫铬区,从而为 χ 相形核创造适合的条件,然而随着时效时间的延长, σ

- 图 15 C-276 合金在 870 ℃时效 8 h 的 TEM 形貌和选区电子 衍射花样
- Fig.15 TEM image (a) and corresponding SAED pattern (b) of C-276 alloy aged at 870 °C for 8 h

相进一步粗化的同时, χ 相逐渐向 σ 相转化。因此, χ 相在 654SMO 中属于亚稳相。Laves 相典型组成式 为 Fe₂Mo,属于六方晶系。Laves 相在 654SMO 中属 于亚稳相,在合金的长期时效过程中会溶入基体或转 化为 σ 相。然而,最有可能发生的是 Laves 相在时效 过程中溶入奥氏体基体,因为 Laves 相与基体间的界 面能要比 σ 相与基体间的界面能小得多。





 $M_{23}C_6$ 碳化物属于面心立方晶系,是奥氏体不锈钢 中最常见的碳化物析出形式,且与奥氏体基体存在特定 的位向关系,如(1,0,0)_{$M_{25}C_6$}//(1,0,0)_{γ}和[100]_{$M_{25}C_6$}//[100]_{γ}。 M_6C 碳化物属于面心立方晶系,常在含钼奥氏体合金中 出现,Goldschmidt^[17]等指出 $M_{23}C_6$ 与 M_6C 存在以下转化

关系: $M_{23}C_6 \xrightarrow{+M_0} (Fe,Cr)_{21}Mo_2C_6 \xrightarrow{+M_0} M_6C_{, \mu}$ 相与

*M*₆C 的晶体结构和成分均相似。因此,*M*₆C 颗粒可 作为μ相形核位点。*M*₃C 碳化物属于正交晶系,在不 锈钢中极为少见,654SMO 中 *M*₃C 的析出可能是碳的 晶界偏聚所致的。

在 654SMO 等含 N 量较高的超级奥氏体不锈钢中,由于 N 在奥氏体中的扩散系数比 C 高^[14],在时效 过程中过饱和的 N 优先偏聚在缺陷位置附近(如晶界 等),使得氮化物比碳化物的形核更容易。

4 结 论

1) 654SMO 有 8 种第二相析出,分别为: σ相、

 Cr_2N 、 μ 相、 χ 相、Laves 相、 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 和 M_3C 。

2) 654SMO 钢的主要有害析出相为 σ 相、Cr₂N, 其析出相的析出峰值温度为 900 ℃。

3) C-276 合金的主要析出相是 *M*₆C 与 μ 相,在本 研究时效条件下,并未出现 σ 相析出。

参考文献 References

- Lu Shiying(陆世英). Super Stainless Steel and High Nickel Corrosion Resistant Alloys(超级不锈钢和高镍耐蚀合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012
- [2] Mori G, Bauernfeind D. Materials and Corrosion[J], 2004, 55(3): 164
- [3] Yang R C, Wang H, Zheng L P et al. Materials Review[J], 2001, 15(11): 21
- [4] Cai Yulin(蔡玉林). Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J], 1982, 18(1): 30
- [5] Ma Yonghui(马永会). Journal of Chinese Electron Microscopy Society(电子显微学报)[J], 2006, 25: 116

- [6] Zeng Yanping(曾燕屏), Kou Lizhong(寇立忠), Xie Xishan(谢 锡善) et al. Transaction of Materials and Heat Treatment (材 料热处理学报)[J], 2013, 34(11): 119
- [7] Sun Binhan(孙彬涵). Research on Aging Precipitation Behavior and Corrosion Property of Super Austenitic Stainless Steel with High Mo and N (高钼高氮超级奥氏体不 锈钢时效析出行为和耐腐蚀性能研究)[D]. Shenyang: Northwest University, 2013
- [8] Heino S, Knutson-Wedel M, Karlsson B. Materials Science Forum[J], 1999, 318-320: 143
- [9] Koutsoukis T, Zormalia S, KoKKonidis P. Advanced Materials Research[J], 2010, 89-91: 301
- [10] Koutsoukis T, Redjaĭmia A, Fourlaris G. Materials Science and Engineering A[J], 2013, 561(20): 477
- [11] Liu Jinxi(刘锦溪). Study on the Mircostructure Evolution and Mechanic Properties of Superalloy Hastelloy C-276 after

long-term aging (Hastelloy C-276 合金长期时效后的组织 变化机理及对力学性能的影响规律研究)[D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2013

- [12] Yang Liang(杨 亮), Zhu Guanni(朱冠妮), Dong Jianxin(董 建新) et al. Journal of Iron and Steel Research(钢铁研究学 报)[J], 2011(12): 310
- [13] Guo Kexin(郭可信). Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J], 1978, 14(1): 74
- [14] Qin Zirui(秦紫瑞), Li Longsheng(李隆盛). Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 1995(9): 18
- [15] Jiao Shaoyang(焦少阳), Zhu Guanni(朱冠妮). Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 2011(1): 49
- [16] Koutsoukis T, Zormalia S, KoKKonidis P. Advanced Materials Research[J], 2010, 89-91: 301
- [17] Lee T H, Kim S J. Scripta Materialia[J], 1998, 39(7): 951

Research and Comparison on Precipitated Phases of High Mo Super Austenitic Stainless Steel and Ni-Cr-Mo Nickel-base Alloy

Song Zhigang¹, Xu Changzheng², Pu Enxiang³, Miao Yazhou¹, Ma Tianjun², Feng Han¹, Zheng Wenjie¹

(1. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100080, China)

(2. Baosteel Special Steel Co. LTD, Shanghai 200940, China)

(3. Tsinghua University, Beijing 100083, China)

Abstract: Typical grade 654SMO and C-276 were selected to investigate the precipitated phases of high Mo super austenitic stainless steel and Ni-Cr-Mo nickel-base alloy. Microstructure observation, EDS and phase analysis were performed for 654SMO and C-276 samples under different aging conditions. The results show that the types and morphology of the precipitated phase in 654SMO and C-276 are different due to their different alloy systems although they both contain high content of Cr and Mo element. About eight kinds of second phases are precipitated in 654SMO, which include σ phase, Cr₂N, μ phase, χ phase, Laves phase, $M_{23}C_6$, M_6C and M_3C . σ phase and Cr₂N are the main harmful phases of 654SMO and the peak precipitating temperature is 900 °C. For C-276 alloy, M_6C and μ phase are the main precipitated phases and σ phase isn't found under the present aging condition.

Key words: high Mo super austenitic stainless steel; Ni-Cr-Mo nickel-based alloy; precipitated phase

Corresponding author: Song Zhigang, Ph. D., Professor, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-62182495, E-mail: songzhigang@nercast.com