

两种 Fe-Ni-Cr 系气阀合金中的析出相

王立民¹, 胡日²

(1. 钢铁研究总院 特殊钢研究所, 北京 100081)

(2. 钢铁研究总院 高温材料研究所, 北京 100081)

摘要: 采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)以及X射线衍射仪(XRD)等对46Fe-33Ni-15Cr和50Fe-27Ni-20Cr 2种气阀合金中的析出相进行研究。结果表明, 固溶时效后, 46Fe-33Ni-15Cr合金中有 γ' 相、 σ 相和MC相, 而50Fe-27Ni-20Cr合金中有 γ' 相、 σ 相、MC相和Laves相; 46Fe-33Ni-15Cr合金中的 γ' 相有球状和胞状2种形态, 50Fe-27Ni-20Cr合金中的 γ' 相都呈球状, 尺寸略小, 为20~40 nm; 46Fe-33Ni-15Cr合金中的 σ 相呈条状沿晶界分布, 50Fe-27Ni-20Cr合金中的 σ 相呈针状与晶界呈一定取向分布。在700℃时效1000 h, 随着时效时间的延长, 46Fe-33Ni-15Cr中的 σ 相数量增长幅度远大于50Fe-27Ni-20Cr, 时效1000~2000 h, 两者相差不大。

关键词: 46Fe-33Ni-15Cr合金; 50Fe-27Ni-20Cr合金; 析出相; γ' 相; σ 相

中图分类号: TG142.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)09-3323-07

气阀合金是气阀材料中重要的一类, 它虽然没有马氏体和奥氏体气阀钢那样量大面广, 但由于其高温力学性能及抗氧化和抗腐蚀性能优异, 而常常被用来制造高档乘用车及大功率商用车气阀。目前我国气阀钢标准(GB/T12773-2008)中只有2种气阀合金, GH4751和GH4080A。但这2种合金中的镍含量都超过65%, 高昂的成本限制了其应用。随着国际和国内汽车排放标准的提高, 对于气阀材料的要求也越来越高, 对于新型气阀合金的研究也越来越多^[1-9], 尤其是Fe-Ni-Cr系气阀合金^[3-6], 由于其具有原材料成本低, 性能又优于奥氏体气阀钢的显著特点, 而引起越来越多的关注。46Fe-33Ni-15Cr和50Fe-27Ni-20Cr是2种新型铁基气阀合金, 已经分别被用来制造乘用车和商用车发动机排气门, 但人们对这2种合金了解比较少。本研究对这2种合金中的析出相进行了研究, 所得结论为该合金的进一步推广应用提供参考。

1 实验

实验中采用的2种Fe-Ni-Cr系气阀合金分别为46Fe-33Ni-15Cr和50Fe-27Ni-20Cr, 前者是日本发明的气阀合金, 后者是我国自主研发的专利产品。2种合金均采用真空感应冶炼, 主要成分见于表1。冶炼后的钢锭经过开坯、锻造成 $\Phi 16$ mm圆棒, 用于热处理试验和长时效处理。热处理制度为1050℃/30 min油冷+750℃/4 h空冷, 然后热处理后的试样再在700℃下进行经过100、500、1000、1500、2000 h的长期时效。长期时效后的试样进行常规力学性能测试, 并采用FEI Quanta 650FEG扫描电子显微镜(SEM), H-800型透射电子显微镜(TEM), 和X射线衍射(XRD)手段对试样的微观组织和析出相进行分析。在冲击试样上切取1 mm厚薄片, 经机械研磨, 用10%的高氯酸溶液双喷后形成透射电镜试样。将时效后试样进行

表1 气阀合金化学成分

Table 1 Chemical composition of valve alloys ($\omega\%$)

Alloy	C	Cr	Ni	Al	Ti	Mo	Nb	V	Fe
46Fe-33Ni-15Cr	0.046	14.40	33.14	2.10	2.85	0.53	0.52	-	Bal.
50Fe-27Ni-20Cr	0.060	20.46	26.37	1.03	2.25	-	1.14	0.40	Bal.

收稿日期: 2021-09-18

基金项目: 国家自然科学基金(51971226); 国家重点研发计划(2017YFB0305203)

作者简介: 王立民, 男, 1971年生, 博士, 教授, 钢铁研究总院特殊钢研究所, 北京100081, 电话: 010-62182307, E-mail: wanglimin@nercast.com

电解萃取，利用电解液逐一分离出不同的析出相，进行 XRD 和化学定量分析。

2 结果与讨论

2.1 平衡相热力学计算

采用 Thermo-Calc 热力学计算软件对 2 种气阀合金中平衡态析出相进行热力学模拟计算。2 种气阀合金中可能存在的平衡相见图 1。由于同属于 Fe-Ni-Cr 系合金，计算结果中 2 种合金均有 Laves 相、 γ'' 、 γ' 、 σ 、MC 相、G 相以及具有体心立方结构的富 Cr 相，其中的 γ'' 、G 相和 MC 相数量很少。2 种合金中的主要强化相均为 γ' 相 (Ni_3Ti)，46Fe-33Ni-15Cr 合金中的 Cr 元素较少，可以减少形成 σ 相以及富 Cr 相的可能。46Fe-33Ni-15Cr 合金中添加了一定量的 Mo，提高了固溶强化效果，但同时也增加了 σ 相和 Laves 相析出的可能性，而且 Mo 含量增加导致 σ 相数量增加的幅度要远大于 Laves 相数量增加的幅度^[6]。 σ 相是脆性相，一般在高 Cr 含量的不锈钢、耐热钢以及高温合金长期时效过程中形成，严重影响合金的韧性。50Fe-27Ni-20Cr 气阀合金中 Cr 含量较高，主要是考虑气阀工作在较强的腐蚀环境下，应具有较好的耐腐蚀性。另一方面，Cr 含量增加也增加了 σ 相和富 Cr 相形成的可能。虽然 50Fe-27Ni-20Cr 合金中的 Al 含量低于 46Fe-33Ni-15Cr， γ' 相 (Ni_3Ti) 对强度的贡献作用减弱，但 Nb 含量的增加可以形成更多的 MC 型碳化物，通过碳化物的强化弥补强度的损失。从计算结果可以看出，这 2 种气阀合金的成分设计各自有所侧重，46Fe-33Ni-15Cr 更重视有害相的控制，而 50Fe-27Ni-20Cr 则更侧重于耐蚀性的提升。

2.2 γ' 相

γ' 相通常存在于高温合金中，如变形高温合金^[10,11]、粉末高温合金^[12-15]或者单晶高温合金^[16,17]，是一种非

常重要的强化相，其本身具有较高的强度并且在一定温度范围内随温度的升高而提高，同时具有一定的塑性。铁基高温合金中 γ' 相与 γ 相基体的点阵错配度一般较小，镍基高温合金中错配度在 0.05%~1% 之间，随着使用温度的升高，错配度减小。46Fe-33Ni-15Cr 合金中的 γ' 相有 2 种形态，一种是球状，另一种是胞状。球状 γ' 相弥散分布在晶内，胞状 γ' 相分布在晶界上。当时效温度较低和点阵错配度较小时， γ' 相容易形成球形。当点阵错配度较大而析出温度又较低时容易形成胞状，在 46Fe-33Ni-15Cr 合金中， γ' 相大多数为球形，胞状 γ' 相只有很小的数量。与其他合金中的 γ' 相一样，随着时效时间的延长， γ' 相出现聚集长大现象，见图 2a 和图 2b。46Fe-33Ni-15Cr 合金经过热处理在 700 °C 时效 1000 和 2000 h 后 γ' 相的尺寸略有长大，2000 h 后 γ' 相尺寸为 30~50 nm。在 50Fe-27Ni-20Cr 合金中只有球状 γ' 相，见图 3。50Fe-27Ni-20Cr 合金中的 γ' 相明显也受合金元素扩散的控制，在长时间时效条件下， γ' 相也发生长大，尺寸略小于 46Fe-33Ni-15Cr，时效 2000 h 后 γ' 相尺寸为 20~40 nm。通过对图 3 中析出相进行定量分析可知，46Fe-33Ni-15Cr 合金在 700 °C 未时效以及长期时效 1000 和 2000 h 后 γ' 相质量分数分别为 2.11%、12.98% 和 13.05%，即后 1000 h 只增长了 0.54%，见图 4。50Fe-27Ni-20Cr 合金在 700 °C 未时效以及时效 1000 和 2000 h 后 γ' 相质量

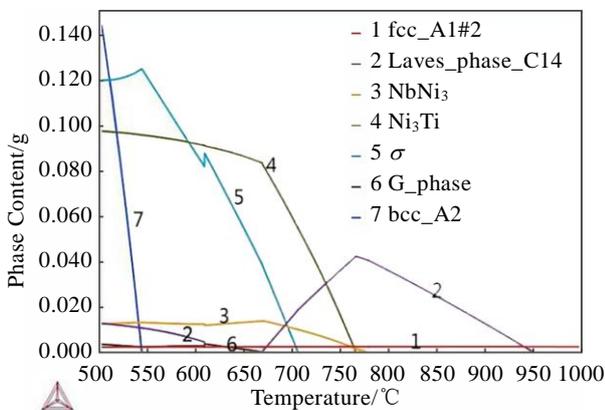


图 1 2 种合金的平衡态析出相图

Fig.1 Diagram of equilibrium precipitated phase of two alloys

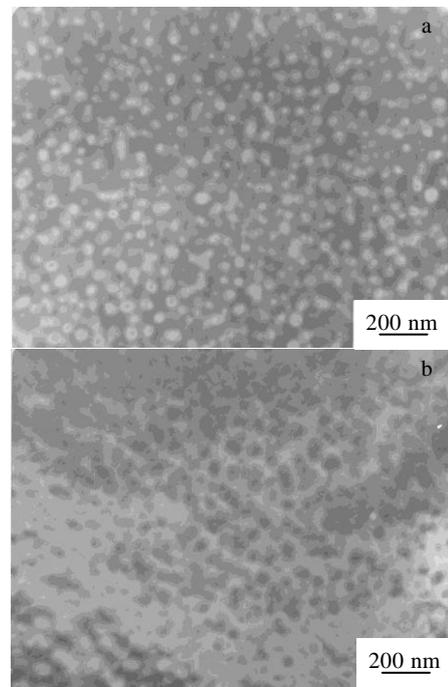


图 2 46Fe-33Ni-15Cr 合金时效不同时间的 γ' 相形貌

Fig.2 γ' precipitate phase morphologies of 46Fe-33Ni-15Cr alloy after aging for different time: (a) 1000 h and (b) 2000 h

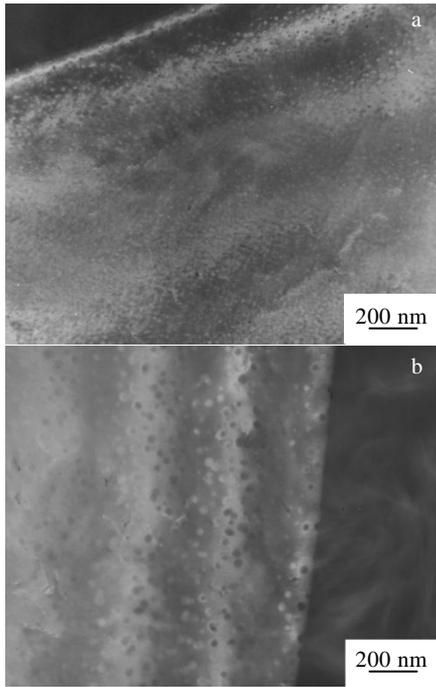


图 3 50Fe-27Ni-20Cr 合金时效不同时间的 γ' 相形貌

Fig.3 γ' precipitate phase morphologies of 50Fe-27Ni-20Cr alloy after aging for different time: (a) 1000 h and (b) 2000 h

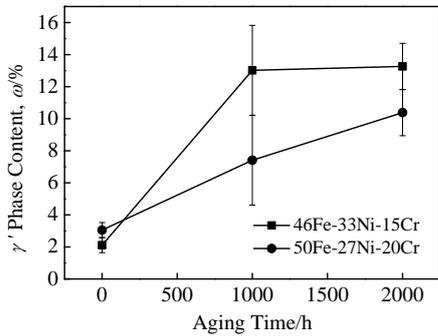


图 4 γ' 相含量与时效时间的关系曲线

Fig.4 Relationship between γ' precipitate content and aging time

分数分别为 3.05%、7.41% 和 10.38%。结果表明，2 种气阀合金中的主要强化相 γ' 相的质量分数均随时效时间的延长而增加，但增加趋势不同。46Fe-33Ni-15Cr 合金在时效前 1000 h 增加幅度最大，但在后 1000 h 增加幅度明显变小，表现为 γ' 相质量分数的增长趋于稳定。而 50Fe-27Ni-20Cr 合金虽然在前 1000 h 时效时 γ' 相质量分数增加较快，从 3.05% 增加到 7.41%，但在后 1000 h，仍然保持着较高的增长幅度，增加了 2.97%，远高于 46Fe-33Ni-15Cr 的 0.54%。即 46Fe-33Ni-15Cr 合金中的 γ' 相数量更早地趋于稳定。

γ' 相的化学式是 Ni_3Al ，合金元素 Co 可以置换 Ni，Ti、Nb 和 V 可以置换其中的 Al，而 Fe、Mo 和 Cr 既

可以置换 Ni，也可以置换 Al。热力学计算结果表明，Al 元素对 γ' 相的数量影响最为显著，其次是 Ti，而 Nb 和 Fe 相差不大，但影响程度远小于 Al 和 Ti。46Fe-33Ni-15Cr 合金中含有 2.10% 的 Al 和 2.85% 的 Ti，而 50Fe-27Ni-20Cr 合金只含有 1.03% 的 Al 和 2.25% 的 Ti，则在长期时效过程中 46Fe-33Ni-15Cr 合金中形成的 γ' 相的数量要多于 50Fe-27Ni-20Cr 合金，如时效 2000 h 后，46Fe-33Ni-15Cr 合金中的 γ' 相占 13.05%，而 50Fe-27Ni-20Cr 合金中的 γ' 相只占 10.38%。但从没经过长期时效的结果来看，46Fe-33Ni-15Cr 合金中的 γ' 相的数量要少于 50Fe-27Ni-20Cr 合金，一个是 2.11%，一个是 3.05%。这说明合金元素对 γ' 相的影响在越接近平衡态越明显。另外，由于 46Fe-33Ni-15Cr 合金中含有更多的 γ' 相形成元素 Al 和 Ti，经过长期时效，这些元素的扩散效果也更明显，能够更好地促进 γ' 相形核，也就能够使 γ' 相数量更早地趋于稳定，这也是经过 1000 h 时效后 46Fe-33Ni-15Cr 合金中的 γ' 相数量增加幅度小于 50Fe-27Ni-20Cr 合金的原因。

2.3 σ 相

σ 相是一种拓扑密排相，属于四方点阵，经常出现在镍基高温合金^[18,19]以及不锈钢^[20,21]中。它是一种脆性有害相，在合金中大量出现会影响合金的持久性能以及韧性。 σ 相的形态以及析出条件根据合金成分的不同而有所不同。46Fe-33Ni-15Cr 合金经过固溶和时效热处理后，在组织中没有出现 σ 相。但在 700 °C 时效 500 h 后组织中开始出现 σ 相。图 5 是 46Fe-33Ni-15Cr 合金时效不同时间的 XRD 图谱。图 6 为 46Fe-33Ni-15Cr 合金中 σ 相的 TEM 照片及 SAED 花样。从图 6 可以看出，析出的 σ 相沿晶界分布，呈条状。随着时效时间的延长， σ 相的数量逐渐增多。2 种合金中 σ 相数量与时效时间的关系曲线见图 7。50Fe-27Ni-20Cr 合金中的 σ 相经过固溶和时效处理后

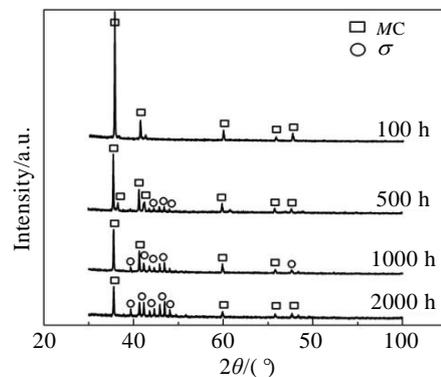


图 5 46Fe-33Ni-15Cr 合金时效不同时间的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of 46Fe-33Ni-15Cr alloy after different aging time

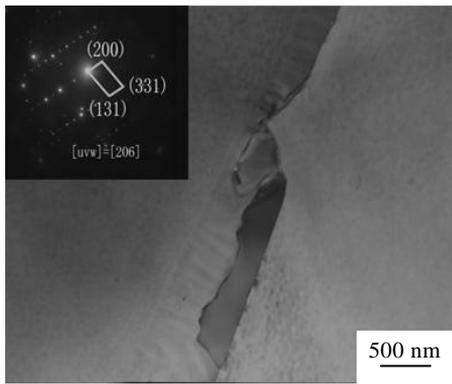


图 6 46Fe-33Ni-15Cr 合金中 σ 相的 TEM 照片及 SAED 花样

Fig.6 TEM image and SAED pattern of σ phase in 46Fe-33Ni-15Cr alloy

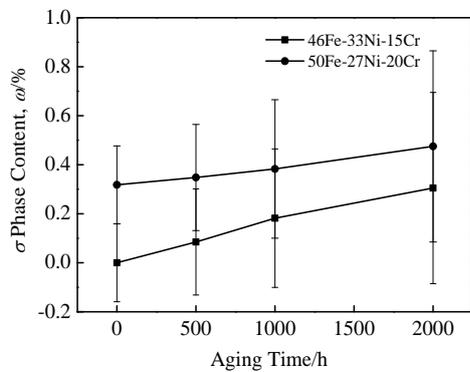


图 7 σ 相数量与时效时间关系曲线

Fig.7 Curves of σ phase content vs aging time

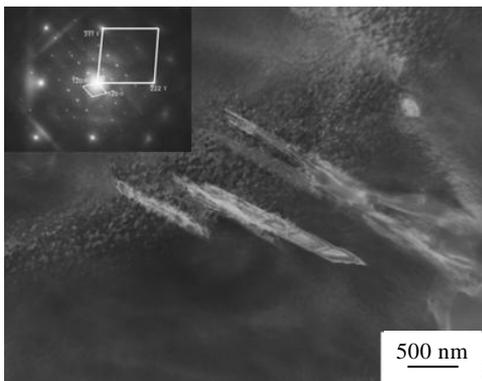


图 8 50Fe-27Ni-20Cr 合金中的 σ 相的 TEM 照片及 SAED 花样

Fig.8 TEM image and SAED pattern of σ phase in 50Fe-27Ni-20Cr alloy

就出现了(见图 8),呈针状,在晶界处形核,沿一定位向向晶内长大。这种针状的 σ 相是裂纹产生和传播的通道,可以引起沿晶断裂,降低材料的持久性能和冲击韧性。同样, σ 相在 50Fe-27Ni-20Cr 合金中的数量也是随着时效时间的延长而增加(见图 7),时效前 1000 h,增

加幅度小于 46Fe-33Ni-15Cr。50Fe-27Ni-20Cr 经过固溶和时效后 σ 相析出量为 0.318% (质量分数),在 700 °C 时效 1000 和 2000 h 后析出数量分别是 0.383% 和 0.475%,即时效前 1000 h, 50Fe-27Ni-20Cr 合金中 σ 相数量增加幅度为 0.065%/10³ h, 时效后 1000 h σ 相数量增加幅度为 0.092%/10³ h。而 46Fe-33Ni-15Cr 在 700 °C 时效 500 h 后 σ 相含量为 0.085%, 时效 1000 h 后 σ 相含量为 0.182%, 时效 2000 h 后 σ 相含量为 0.305%, 即时效前 1000 h, σ 相数量增加幅度为 0.182%/10³ h, 时效后 1000 h, σ 相数量增加幅度为 0.123%/10³ h。总而言之,在 700 °C 时效前 1000 h, 46Fe-33Ni-15Cr 合金中 σ 相数量增加幅度明显高于 50Fe-27Ni-20Cr 合金, 时效 1000~2000 h, 两者增加幅度相差不大。

在铁基高温合金中, σ 相通常为 Fe-Cr(含 Mo)型,促进 σ 相形成的元素很多,除了有 Cr、Ti、Al、W、Si 外还有 Mo、Co 和 Fe,只有 Ni 对 σ 相的形成起抑制作用。46Fe-33Ni-15Cr 合金中含有 33% 的 Ni, 高于 50Fe-27Ni-20Cr 中的 Ni, 而且后者还含有更多的促进 σ 相形成元素,如 Cr 和 Fe, 所以 50Fe-27Ni-20Cr 合金中更容易形成 σ 相, 这也是该合金经过固溶和时效就有 σ 相形成的原因。但因为固溶时效的温度为 750 °C, 高于长期时效的温度 700 °C, 所以 50Fe-27Ni-20Cr 合金固溶和时效后形成的 σ 相较多, 在后续的长期时效前 1000 h 由于温度较低, 时间较短, σ 相数量增长较慢, 但随着时效时间的延长, 合金元素扩散的数量更多, σ 相增加幅度也变大。可以推测对于 50Fe-27Ni-20Cr 合金, 在 700 °C 时效需要更长的时间才能使 σ 相的数量趋于稳定。对于 46Fe-33Ni-15Cr 合金, 虽然需要在更高温度下时效 σ 相才能形核和长大, 但在 700 °C 时效 500 h 后 σ 相刚刚具备形核能力, 此时时效, 随着时间的延长, σ 相不断地形核和长大, σ 相数量表现出了较高的增长幅度。这一阶段类似于 50Fe-27Ni-20Cr 合金在 750 °C 时效阶段。时效 1000 h 后, 随着形核能力的降低, σ 相数量增长幅度与前 1000 h 相比有所减缓, 并与 50Fe-27Ni-20Cr 合金相差不大。

2.4 Laves 相

Laves 相也是镍基和铁基高温合金以及耐热钢中常见的一种金属间化合物, 它的化学式为 B₂A, 其中 A 为大原子半径元素, B 为小原子半径元素。Laves 相的形成与合金元素种类有关, W、Mo、Al、Ti、Nb 和 Si 等元素可以促进 Laves 相形成, 而镍基及铁基高温合金中通常都是通过 Al、Ti 形成 γ' 相(Ni₃(Al,Ti))来强化, 所以这些合金通常含有 Laves 相。在 2.1 节的平衡态热力学计算中 Laves 相也是 46Fe-33Ni-15Cr 和

50Fe-27Ni-20Cr 中可能的析出相之一，但在实际试验中在 46Fe-33Ni-15Cr 合金中没有观察到 Laves 相，这是由于 46Fe-33Ni-15Cr 合金中含有较多的 Ni 元素所导致的，因为 Ni、C、B 和 Zr 等元素对 Laves 相的形成有抑制作用。50Fe-27Ni-20Cr 合金中的 Laves 相在经过固溶和时效后就已析出(见图 9)，在晶界处析出，呈不规则的块状，尺寸较大。随着时效时间的延长，Laves 相不断长大，在 700 °C 时效 2000 h 后可以看见 Laves 相尺寸进一步长大(见图 10)。此时，晶界处的 Laves 相已经连接成条状，完全覆盖在晶界上面，原晶界已经不可见。Laves 相的形态与成分关系很大，随着 Ti 含量的增加，晶界处的 Laves 相数量增多也更加粗大^[5]。相分析结果表明，固溶时效后 Laves 相的质量分数为 1.155%，时效 1000 h 后质量分数为 1.400%，增长了 21.21%，此时效范围内，Laves 相的生长速率较快，2000 h 时的析出量为 1.589%，增长了 13.50%。Laves 相的数量随着时效时间的增加逐渐减小，说明 Laves 相在时效过程中增长速率逐渐减慢。

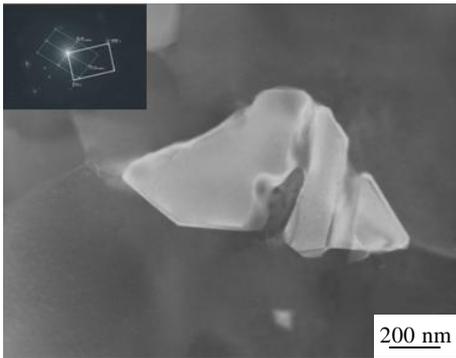


图 9 50Fe-27Ni-20Cr 合金中的 Laves 相形貌及 SAED 花样
Fig.9 Morphology and SAED pattern of Laves phase in 50Fe-27Ni-20Cr alloy

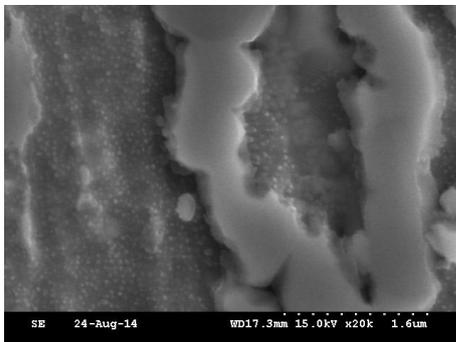


图 10 50Fe-27Ni-20Cr 合金在 700 °C 时效 2000 h 后的 Laves 相 SEM 照片
Fig.10 SEM image of Laves phase in 50Fe-27Ni-20Cr alloy after aging at 700 °C for 2000 h

微细相分析结果表明，50Fe-27Ni-20Cr 合金中的 Laves 相化学式为 $(Fe,Cr)_2(Nb,Ti)$ ，合金元素 Fe、Cr、Nb 和 Ti 对 Laves 相形成都有促进作用。随着时效时间的延长，各合金元素在基体中参与扩散的数量不断增加，导致其在 Laves 相中的质量分数增大。这些合金元素的不断扩散，一方面使新的 Laves 相不断形核，另一方面使旧的 Laves 相的尺寸不断长大，形态也发生变化，由颗粒状逐渐长大成大片状，覆盖在整个晶界上。随着时效时间的延长，形成 Laves 相的合金元素不断消耗，Laves 相形核能力逐渐减弱，表现为在数量上增加幅度减慢。

2.5 MC 相

MC 相也是 Fe-Ni-Cr 系合金中主要析出相之一，这种相也常出现在含 Nb 或 Ti 的高温合金以及不锈钢中，其中的 M 通常是强碳化物形成元素 Nb 或 Ti。在 50Fe-27Ni-20Cr 和 46Fe-33Ni-15Cr 气阀合金中的 MC 相大部分是一次析出的，尺寸较大(见图 11 及图 12)，通过 SEM 的 EDS 分析表明，这种大块状的 MC 相是 $(Nb,Ti)C$ ，见图 13 和图 14。这种大尺寸的析出相是在凝固过程中析出，所以在铸造高温合金中也常常存在^[22,23]，它们以夹杂物形式存在，在后续的锻、轧过程中会被破碎而改变形态。在 46Fe-33Ni-15Cr 和 50Fe-27Ni-20Cr 中还有一种细小的 $(Nb,Ti)C$ 相，弥散

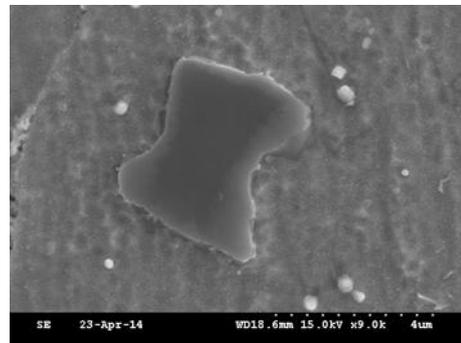


图 11 50Fe-27Ni-20Cr 合金中的 MC 相形貌
Fig.11 Morphology of MC phase in 50Fe-27Ni-20Cr alloy

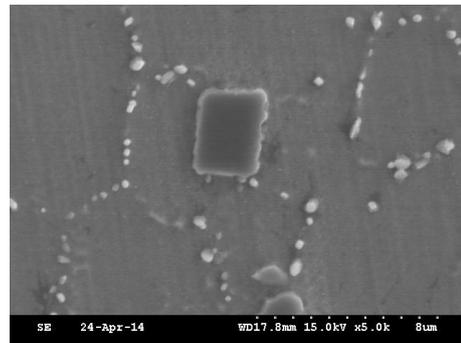


图 12 46Fe-33Ni-15Cr 合金中的 MC 相形貌
Fig.12 Morphology of MC phase in 46Fe-33Ni-15Cr alloy

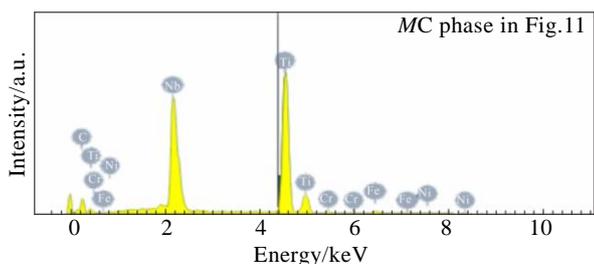


图 13 50Fe-27Ni-20Cr 合金中的 MC 相的 EDS 能谱

Fig.13 EDS spectrum of MC phase in 50Fe-27Ni-20Cr alloy

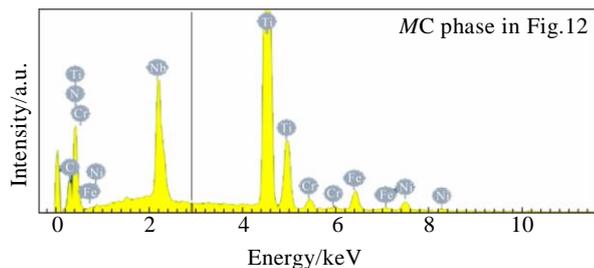


图 14 46Fe-33Ni-15Cr 合金中的 MC 相的 EDS 能谱

Fig.14 EDS spectrum of MC phase in 46Fe-33Ni-15Cr alloy

分布在晶内, 尺寸比大块状的 MC 相小得多, 见图 11 中的白色析出物。这种细小的 MC 相是在时效过程中析出的, 由于尺寸细小, 对强度有贡献, 但数量很少。无论是一次析出的 MC 还是时效析出的 MC 相都非常稳定, 46Fe-33Ni-15Cr 和 50Fe-27Ni-20Cr 2 种合金固溶时效处理后再经过 700 °C 下 2000 h 时效, 经过相分析, 结果表明 2 种合金中的 MC 数量变化很小, 说明 MC 相在 700 °C 下非常稳定。

3 结 论

1) 46Fe-33Ni-15Cr 气阀合金经固溶时效和 700 °C 2000 h 时效后组织中有 γ' 相、 σ 相和 MC 相, 而 50Fe-27Ni-20Cr 合金中有 γ' 相、 σ 相、MC 相和 Laves 相。

2) 46Fe-33Ni-15Cr 合金中的 γ' 相有球状和胞状 2 种形态, 50Fe-27Ni-20Cr 合金中的 γ' 相都呈球状, 尺寸略小, 为 20~40 nm。46Fe-33Ni-15Cr 合金中的 γ' 相的数量在时效前 1000 h 增加幅度较大, 但在后 1000 h 增加幅度明显变小。而 50Fe-27Ni-20Cr 合金中的 γ' 相的数量在前 2000 h 时效增加都较快。

3) 46Fe-33Ni-15Cr 合金中的 σ 相成条状沿晶界分布, 50Fe-27Ni-20Cr 合金中的 σ 相呈针状与晶界呈一定位向分布。在 700 °C 时效 1000 h, 46Fe-33Ni-15Cr 中的 σ 相数量增长幅度远大于 50Fe-27Ni-20Cr, 时效 1000~2000 h, 两者相差不大。

4) 50Fe-27Ni-20Cr 气阀合金的 Laves 呈不规格块

状, 分布在晶界, 随着时效时间的延长逐渐覆盖晶界。Laves 相在长期时效过程中经过 1000 h 后数量的增长速率逐渐减慢。

参考文献 References

- [1] Zhan Zongyang(詹宗杨). *Construction of Dynamic Recrystallization and Grain Growth Models for Ni-based Superalloy as Well as Its Application*(镍基超合金动态再结晶与晶粒生长模型构建及其应用)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017
- [2] Pan Jia(潘佳). *The Adjusted Method and Optimization of Process Parameters for Valve Billet with Ni-based Superalloy during the Electric Upsetting to Achieve Grain Refinement and Uniform Distribution*(镍基超合金气阀坯电墩成形均匀晶粒调控方法及工艺参数优化)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017
- [3] Hu Ri(胡日), Wand Limin(王立民), Li Jiguang(李激光) et al. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2019, 44(2): 83
- [4] Yang Shaopeng(杨少朋), Wang Limin(王立民), Gao Peng(高鹏) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2017, 38(5): 8
- [5] Xue Chengcheng(薛丞丞), Wang Limin(王立民), Jiang Yehua(蒋业华) et al. *Iron and Steel*(钢铁)[J], 2015(5): 75
- [6] Hu Ri(胡日). *Study on the Evolution Law of Long-term Aging Structure of NCF3015 Valve Alloy*(NCF3015 气阀合金长期时效组织演变规律研究)[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2018
- [7] Zhu Zhiyuan(朱治愿). *Study on Oxidation Behaviors of Nickel-based Valve Alloy at High Temperature*(镍基气阀合金的高温氧化行为研究)[D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2015
- [8] Ma Yingche(马颖澈). *Study on Some Key Problems in Centrifugal Casting Low Cost and Environment-friendly TiAl-based Car Valves*(低成本 TiAl 基环保型汽车气阀制备技术几个关键问题研究)[D]. Shenyang: Chinese Academy of Sciences, Institute of Metal Research, 2010
- [9] Xiong Chao(熊超). *Study on Suction Casting Process of Automotive Valves of γ -TiAl Based Alloys*(TiAl 基合金汽车阀真空吸铸工艺研究)[D]. Shenyang: Chinese Academy of Sciences, Institute of Metal Research, 2012
- [10] Liu Yongchang(刘永长), Guo Qianying(郭倩颖), Li Chong(李冲) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(10): 1259
- [11] Hua Hanyu(华涵钰), Xie Jun(谢君), Shu Delong(舒德龙) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2020, 56(2): 161

- [12] Zhang Ming(张明), Liu Guoquan(刘国权), Wang Hao(王浩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(10): 3258
- [13] Wu Kai(吴凯), Liu Guoquan(刘国权), Hu Benfu(胡本芙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7):1267
- [14] Zhou Xuan(周宣), Li Yuli(李宇力), Ma Tengfei(马腾飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(6): 2147
- [15] LI Hongyu(李红宇), Song Xiping(宋西平), Wang Yanli(王艳丽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(1): 64
- [16] Xue Y P, Li J R, Zhao J Q *et al. Materials Science Forum*[J], 2017, 898 : 534
- [17] Pan Y M, Zhang L F, Huang Z W. *Material Letters*[J], 2019, 241: 210
- [18] Wang Z X, Li Y M, Zhao H C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 782: 1
- [19] Oskar D, Grzegorz C, Agnieszka W S *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2020, 29(3): 1515
- [20] Lee C, Lee S, Lee C *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 207: 9
- [21] Hou Z L, Fu K J, Fang D S *et al. Materials Transaction*[J], 2021, 62(7): 995
- [22] Sun Wen(孙文), Qin Xuezhi(秦学智), Guo Jianting(郭建亭) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(4): 455
- [23] Zhang Siqian(张思倩), Wang Dong(王栋), Wang Di(王迪) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(7): 851

Precipitates in Two Kinds of Fe-Ni-Cr Valve Alloys

Wang Limin¹, Hu Ri²

(1. Special Steel Research Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

(2. High Temperature Material Research Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: Precipitates in 46Fe-33Ni-15Cr and 50Fe-27Ni-20Cr valve alloys were investigated by SEM, TEM and XRD. The results show that 46Fe-33Ni-15Cr alloy contains γ' , σ and MC phase after solution and aging, while 50Fe-27Ni-20Cr alloy contains γ' , σ , MC and Laves phase. The γ' phase has two patterns, spherical and cellular in 46Fe-33Ni-15Cr alloy. But γ' phase is spherical in 50Fe-27Ni-20Cr alloy, and its size is 20~40 nm, which is smaller than that in 46Fe-33Ni-15Cr alloy. The σ phase distributes in strip on the grain boundary in 46Fe-33Ni-15Cr alloy, but it precipitates in needle shape along the grain boundary in a certain orientation in 50Fe-27Ni-20Cr. After aging at 700 °C for 1000 h, the amount of σ phase in 46Fe-33Ni-15Cr increases more rapidly than that in 50Fe-27Ni-20Cr alloy with the increase of aging time. The amount increasing extends of σ phases of two alloys are almost the same after aging for 1000~2000 h.

Key words: 46Fe-33Ni-15Cr alloy; 50Fe-27Ni-20Cr alloy; precipitate; γ' phase; σ phase

Corresponding author: Wang Limin, Ph. D., Professor, Special Steel Research Institute, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-62182307, E-mail: wanglimin@nccast.com