DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.3034

# 铸造奥氏体不锈钢 CK3MCuN 凝固与 析出热力学模拟

#### 苏学虎

(江苏万恒铸业有限公司,江苏盐城 224000)

摘 要:采用 FactSage8.2 热力学计算软件对铸造奥氏体不锈钢 CK3MCuN 的平衡凝固及冷却过程相变以及基于 Scheil-Gulliver 冷却模式下的非平衡凝固过程展开研究。结果表明,平衡凝固过程中 Fe、Ni 元素易于奥氏体枝晶干偏 聚,Cr、Cu、Mo、C及N元素随着凝固过程的进行易于枝晶间富集,并且 Cu 偏析逐渐减弱,Fe、Cr及Ni 的偏析逐渐增强;非平衡凝固过程中 Fe、Ni 元素为负偏析,Cr、Mo、Cu、N及C为正偏析,其中 Cr、Mo 元素在凝固末期的残余液相中 偏析非常严重。平衡转变过程中析出主要的金属间相为 σ 与 Laves 相,其最大析出量分别为 18.1%与 12%(质量分数); 非平衡凝固过程析出主要的金属间相为 σ 相,其最大析出量为 0.7%。平衡转变过程:Mo 促进 σ 与 Laves 相的形成,N 促进 Cr<sub>2</sub>N 析出、抑制 σ 与 M<sub>22</sub>C<sub>6</sub>碳化物的形成,Cu 有利于 ε-Cu 相的形成;非平衡凝固过程:Mo 促进 σ 相与 δ 铁素体 的形成,N 促进 Cr<sub>2</sub>N 析出、抑制 δ 铁素体形成,Cu 能够抑制 δ 铁素体的形成,但是对 Cr<sub>2</sub>N 和 σ 相基本没有影响。

关键词:铸造奥氏体不锈钢 CK3MCuN;凝固偏析; σ相; Scheil-Gulliver 模型; 析出相; 相图计算

中图分类号:TG142.71 文献标识码:A 文章编号:1000-8365(2024)02-0179-08

## Thermodynamic Simulation of Solidification and Precipitation of Cast Austenitic Stainless Steel CK3MCuN Based on FactSage Software

#### SU Xuehu

(Jiangsu Wanheng Casting Industry Co., Ltd., Yancheng 224000, China)

Abstract: The equilibrium solidification and cooling phase transition of cast austenitic stainless steel CK3MCuN and the non-equilibrium solidification process in the Scheil-Gulliver cooling mode were investigated via FactSage8.2 thermodynamic calculation software. The results indicate that during the equilibrium solidification process, Fe and Ni are easily isolated by austenitic dendrites, while Cr, Cu, Mo, C and N are easily enriched in the interdendritic region. The interdendritic segregation of Cu gradually weakens, while the segregation of Fe, Cr and Ni gradually increases. In the non-equilibrium solidification process, Fe and Ni undergo negative segregation, while Cr, Mo, Cu, N and C undergo positive segregation, and Cr and Mo undergo very severe segregation in the residual liquid phase at the end of solidification. The main intermetallic phases precipitated during the equilibrium transition process are the sigma phase and Laves phase, with maximum precipitated phase contents of 18.1 wt. % and 12 wt. %, respectively, while the main intermetallic phase precipitated during the non-equilibrium transition process, Mo promotes the formation of the sigma phase and M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> carbide, and Cu favors the formation of the  $\varepsilon$ -Cu phase. In the non-equilibrium solidification process, Mo can promote the formation of the sigma phase and  $\delta$ -ferrite, N can promote the precipitation of Cr<sub>2</sub>N and inhibit the formation of  $\delta$ -ferrite simultaneously, and Cu can inhibit the formation of  $\delta$ -ferrite but has little effect on Cr<sub>2</sub>N or the sigma phase.

Key words: cast austenite stainless steel CK3MCuN; solidification segregation; sigma phase; Scheil-Gulliver model; precipitated phases; calculation of phase diagram

美标 CK3MCuN 材质是一种低 C、高 Ni、Cr,含 6%Mo(质量分数)、Cu、N 的高合金化铸造奥氏体不

锈钢,其焊接性、低温韧性以及加工成型性优良, 并且耐点蚀当量值(PREN=Cr+3.3Mo+30N,质量分

收稿日期: 2023-02-15

作者简介:苏学虎,1995年生,学士,工程师.主要从事金属材料铸造与热处理研究方面的工作.Email:suxh33299@163.com

引用格式:苏学虎.铸造奥氏体不锈钢 CK3MCuN 凝固与析出热力学模拟[J].铸造技术,2024,45(2):179-186.

SU X H. Thermodynamic simulation of solidification and precipitation of cast austenitic stainless steel CK3MCuN based on FactSage software[J]. Foundry Technology, 2024, 45(2): 179-186.

数 /%<sup>[1-2]</sup>)为 44.7~50.8, 能够在富含 Cl 的介质环境 与还原性酸中表现出优异的耐局部腐蚀、应力腐蚀 和均匀腐蚀能力,广泛应用于石油化工、海水淡化、 能源电力、纸浆造纸等领域[3-6]。由于铸造奥氏体不锈 钢CK3MCuN中含有较高的Cr、Ni、Mo及N元素, 因此在凝固、焊接与热处理过程中容易析出各种 第二相,如 M<sub>6</sub>C、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>、 $\pi$ 、Cr<sub>2</sub>N、R、 $\sigma$ 、 $\chi$ 、Laves 等<sup>[7]</sup>, 这些二次相的大量形成会损害钢的耐腐蚀性能和 力学性能。于建平等18从固溶、焊接过程分析了抑制 CK3MCuN 中高温金属间相(σ)产生的因素及腐蚀 性能;Phillips<sup>19</sup>研究了 CN3MN 与 CK3MCuN 的等 温转变动力学,研究表明两种合金经过时效过程均 能析出 $\sigma$ 和Laves相,然而其相变动力学过程非常 缓慢,即使在700~900℃范围内长期高温时效也未 能达到热力学平衡状态。截至目前,有关 CK3MCuN 凝固与冷却过程相变方向的研究甚少,本文采用 FactSage8.2 热力学计算软件对其进行研究,为了解 和掌握此类高钼型铸造奥氏体不锈钢的凝固与相 变等热力学信息提供理论依据。

# 1 计算模型与研究方法

FactSage 热力学计算软件是 FACT-Win/F\*A\* C\*T和 ChemSage/SOLGASMIX 两个热化学软件包 的结合,由德国 GTT-Technologies 和加拿大 Thermfact/ CRCT 合作研发,经过 20 多年的创新与发展已经 愈发成熟和完善,并且在众多领域实现了规模化普 及与广泛应用[10]。对于材料热力学而言,相图计算 (calculation of phase diagram, CALPHAD) 是迄今为 止世界上较为成熟的材料设计方法之一<sup>[11]</sup>,Fact-Sage8.2热力学软件中所有的热力学数据库均是按 照 CALPHAD 方法开发的,根据系统中各相的晶体 结构特征,每个相均基于适当的热力学模型,如液相 与无序固溶体使用替换溶体模型、金属间化合物相 使用亚点阵模型等。吉布斯自由能作为 CALPHAD 最基本的输出方式,系统可以进行评估与优化体系 内所有可用的相平衡和热力学信息,通过热力学模 型联结为自洽的整体,并且可以对数据进行适当的 内插和外推,得到的模型参数根据吉布斯自由能最 小化原理计算得出系统相平衡与相关性质。

对于含有 *K* 个组分、*L* 个广义力的系统,倘若广 义力用 *Q<sub>l</sub>* 表示,对应的广义坐标用 *q<sub>l</sub>* 表示,其中, *l*=1,2,……*L*;*i*=1,2,……*K*,得出系统的一般热力学 方程为:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{L} Q_i dq_i + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i$$
(1)  
在不考虑除了压力 P之外的其他广义力存在

的系统,当处于恒温恒压条件时,对式(1)进行积分,得出的 Gibbs-Duhem 方程为:

$$0 = \sum_{i=1}^{K} n_i \mathrm{d}\mu_i \tag{2}$$

系统的相平衡条件表述为:

$$G_{\min} = \sum n_i \mu_i = \sum_{\phi} (\sum_i n_i^{\phi}) G_m^{\phi}$$
(3)

式中, $n_i$ 为组分i的物质的量; $\mu_i$ 为组分i的化学势;  $n_i^{\phi}$ 为相 $\phi$ 的元素组成i在该相中的摩尔数; $G_m^{\phi}$ 为相  $\phi$ 的摩尔积分吉布斯自由能。

对于含有 m 个独立组元的非理想混合的多元 多相平衡体系,由质量守恒规律可知:

$$\sum a_{h,i}n_i = b_i$$
 (4)

式中,*a<sub>h,i</sub>*为物相*h*中组元*i*的化学计量系数,*b<sub>i</sub>*为组元*i*的摩尔数,其中,*i*=1,2,……*m*。

为了计算系统相平衡信息,数学上还需要引入 Lagrange 乘数 *M<sub>i</sub>*,即:

$$G_{\min} = \Sigma b_i M_i \tag{5}$$

式中,*M*<sub>*i*</sub>为平衡体系中组元*i*的偏摩尔吉布斯自由 能函数。

通过解析 m 维多变量的超越方程组将会得到 系统所有的相平衡信息。除了热力学平衡计算之 外,FactSage8.2 热力学软件的 Equilib 模块也能够 执行 Scheil-Gulliver Cooling 模式的非平衡凝固计 算。Scheil-Gulliver 方程如下:

$$C_{s}^{*} = K_{e}C_{0}(1 - f_{s})^{k_{e}-1}$$
(6)

$$C_{\rm L}^* = C_0 f_{\rm L}^{k_c - 1} \tag{7}$$

式中, $K_e$ 指有效分配系数; $C_s$ 为固相成分; $C_L$ 为液相成分; $C_L$ 为液相

研究中设置初始钢液为 100 g,温度步长为 5 ℃, 在冷却过程的每一步计算,固-液界面(边界层)始终 处于局域平衡状态,从液相析出的任意固相保持该 步骤计算所得固相成分不变,即不再参与固相之间 以及固液之间的反应,而剩余液相成分重新混合均匀 作为下一步骤计算的初始成分重复 Scheil-Gulliver 计算,运用 Equilib 模块的相平衡计算凝固界面的相 平衡信息,直至剩余液相分数为 0.001%为止,该计 算过程结束。

## 2 计算结果及讨论

利用 FactSage8.2 热力学软件中的 Equilib 模块 并选择 FSstel 钢铁数据库对表 1 中所列的铸造奥氏 体不锈钢 CK3MCuN 典型化学成分进行平衡计算, 结果如图 1 所示。



#### 表1 铸造奥氏体不锈钢CK3MCuN化学成分 Tab.1 Chemical composition of cast austenitic stainless steel CK3MCuN



(b) partially enlarged diagram

由图 1 可知,铸造奥氏体不锈钢 CK3MCuN 的 平衡凝固与冷却过程在1600~400℃的温度范围 内,体系内所有的热力学平衡相有液相、y、N<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>N、 σ、π、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>、Laves、α、ε-Cu。1 378.0 ℃高温液相开始 凝固形成初生奥氏体,直至1317.3℃液相完全耗尽; 1 330.1~1 275.6 ℃温度区间中出现了 N<sub>2</sub>,1 317.3 ℃ 时 N₂含量达到 0.03%;1 276.0 ℃从奥氏体基体析 出 Cr<sub>2</sub>N,800 ℃时最大析出量为 2.0%,温度降至 511.8 ℃将全部溶解,此时基体中 Cr 元素的重新扩 散有利于α铁素体形成,其含量在400℃迅速增至 **33%**;σ相在1025.6℃开始由奥氏体分解析出, 712.3 ℃时的第1个析出峰含量为16.1%,此时Laves 相由初始 0.1%快速增至 12%, σ 相在 520.0 ℃出现 了第2个析出峰含量为18.1%,此时π相刚好从奥 氏体中析出;M23C6碳化物在984.0℃析出,最大析 出量为 0.43%;ε-Cu 相在 526.3 ℃从基体内平衡脱 溶析出,在400℃的最大析出量达到0.4%。

合金体系平衡凝固过程的温度-固相率关系见 图 2,液相在 1 378.0~1 330.1 ℃范围内发生 L→γ转



变,在1330.1~1317.3 ℃范围内发生 L→γ+N<sub>2</sub>转 变,高温液相在1317.3 ℃完全凝固。由于温度*T*时 的平衡溶质分配系数 $K_0$ 为平衡固相溶质浓度 $C_s^*$ 与 液相溶质浓度 $C_1^*$ 之比,即 $K_0=C_s^*/C_1^*$ ,当 $K_0>1$ 时元素 易偏聚于奥氏体枝晶干,反之 $K_0<1$ 时元素易富集于 枝晶间剩余液相<sup>[12]</sup>。图3显示了高温液相向奥氏体 转变过程中主要合金元素的溶质平衡分配系数 $K_0$ 随温度的变化趋势,离虚线 $K_0=1$ 越远表明元素偏析 越严重,可以看出 Fe、Ni元素易于奥氏体枝晶干偏 聚,Cr、Cu、Mo、C及N元素将随着凝固过程的进行 易于枝晶间富集。其中,Cu元素偏析逐渐减弱,其在 1320℃时偏析基本消除;Fe、Cr及Ni元素偏析逐 渐增强。

图 4a~f 分别为 L、γ、σ、Laves、π 及 ε-Cu 相的 元素组成图。由图 4a~b 可知,1 378.0~1 317.3 ℃为 气液固的三相区,若不考虑逸出的少量 N<sub>2</sub>,Cr、Mo、 N、Cu 及 C 原子逐渐从奥氏体向高温液相内扩散, 其中 Cr、Mo 原子在液相内逐渐富集,而 Fe、Ni 原子



(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

从液相逐渐向奥氏体中扩散;由图 1b 和图 4c~d 可 知,体系温度达到 1 025.6 °C,此时 Cr<sub>2</sub>N 相的析出量 达 1.7%,奥氏体中缓慢分解出富含 Cr、Mo 及低 Ni 的 σ相,由于 Cr<sub>2</sub>N 相内与 Cr 平衡的 N 元素含量很 低,导致大量的 Cr、Mo 原子在奥氏体内重新偏聚形 成富 Cr、Mo 的微区而促进 σ 相在 Cr<sub>2</sub>N 与 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>碳 化物附近不断地形成,其最大析出含量为 18.1%;富 Cr、Mo 的 Laves 相在 712.3 °C开始形成,其中 Mo 元素含量达到 46%;Cr<sub>2</sub>N 在 511.8 °C 时将完全溶 解,造成 σ 相与 Laves 相内 Cr 元素含量分别增加 7.5%和 9.6%;M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>碳化物的析出不会影响 Cr<sub>2</sub>N 与 σ 相中 Cr 元素的分布。由图 4e~f 可知,奥氏体分别 在 526.3 °C 与 520.0 °C 析出 Cu 元素含量高达 95% 的 ε-Cu 相与富含 Cr、Ni 且含 N 的  $\pi$  相。

铸造奥氏体不锈钢的凝固及冷却过程相变对材料的组织与性能有着重要的影响,相图是研究合金相变的重要依据,由于多元多相体系相图无法直观地表达,但是通过垂直截面相图可以分析凝固与冷却过程的相变历程及析出行为。利用 FactSage8.2 热力学软件中的 Phase Diagram 模块,分别计算元素 C、Cr、Mo、Ni、Cu及N在ASTM A351/A351M-2018标准范围内变化对体系平衡相变的影响,其垂直截面相图分别如图 5a~f所示。图 5a 显示了 C 元素含量在 0~0.025%变化对 Laves 相没有影响,但是显著提高了  $M_{23}C_6$ 碳化物的完全溶解温度及析出含量。图 5b 显示了 Cr 元素在 19.5%~20.5%变化导致 Cr<sub>2</sub>N 的完全溶解温度提高了 13.5 °C,  $\sigma$ 相的开始形成温度从 992.6 °C升至 1 040.5 °C提高了 47.9 °C,

Laves 相的开始形成温度由 729.7 ℃降至 704.8 ℃, 下降了 24.9 ℃,因此 Cr 元素提高了 σ 相的高温析 出敏感性,但延缓了 Laves 相的析出。图 5c 显示了 Mo 元素在 6.0%~7.0%之间变化导致 σ 相的完全溶 解温度从1011.4℃增至1066.6℃,提高了55.2℃, Laves 相的完全溶解温度从 704.0 ℃增至 733.8 ℃, 提高了 29.8 ℃,结合图 4d,Laves 相富 Mo,故 Mo 元素促进 $\sigma$ 与Laves相的形成。Ni是强烈的形成与 稳定奥氏体的元素,图 5d 显示了 Ni 元素含量在 17.5%~18.4%之间变化引起奥氏体单相区逐渐缩小 至消失,然而 Cr<sub>2</sub>N 的开始析出温度从 1 258.5 ℃增 至1276.0℃,提高了17.5℃,Laves相的开始析出 温度降低了 27.2 ℃。通常铸造奥氏体不锈钢中添加 一定含量的铜,将会与 Cr、Ni、Mo 及 N 元素共同改 善材料抗局部腐蚀性能,一定程度增强奥氏体不锈 钢的抗菌能力<sup>[13]</sup>,由图 5e 可知,Cu 元素在 0.5% ~1.0%之间变化,整体上对平衡体系的相与组织影 响微弱,只是略微降低了 $\sigma$ 和 Laves 相的完全溶解 温度,从奥氏体内平衡脱溶析出 ε-Cu 相的开始析出 温度提高了103.6℃。中温段富铜相的析出将进一 步提高了材料的抗均匀腐蚀能力<sup>[14]</sup>。由图 5f 可知,N 元素含量在 0.18%~0.21%之间变化将会缩小奥氏体 单相区,有利于  $Cr_2N$  相的析出,抑制  $\sigma$  相与  $M_{23}C_6$ 碳化物的形成。

图 6a~b 分别为 Cu 含量(0Cu、0.5Cu、0.651Cu 及 1Cu)对铸造奥氏体不锈钢 CK3MCuN 平衡体系 局部平衡性质图、σ 与 Laves 相的影响。图 6a 显示 了 Cu 含量变化对平衡性质图的影响比较微弱,其



Fig.4 Elemental composition of the main equilibrium phases in the alloy system: (a) liquid phase, (b) austenite, (c)  $\sigma$  phase, (d) Laves phase, (e)  $\pi$  phase, (f)  $\varepsilon$ -Cu phase



图 5 合金元素在标准范围内变化对平衡体系垂直截面相图的影响:(a) ω(C)=0~0.025%, (b) ω(Cr)=19.5%~20.5%, (c) ω(Mo)=6.0%~7.0%, (d) ω(Ni)=17.5%~19.5%, (e) ω(Cu)=0.5%~1.0%, (f) ω(N)=0.18%~0.24% Fig.5 Effect of alloying element composition variation in standard range on vertical section phase diagram of equilibrium system: (a) ω(C)=0~0.025%, (b) ω(Cr)=19.5%~20.5%, (c) ω(Mo)=6.0%~7.0%, (d) ω(Ni)=17.5%~19.5%, (e) ω(Cu)=0.5%~1.0%,







中 ε-Cu 相的析出含量与开始形成温度均随着 Cu 含量的提高而明显地增加。由图 6b 可知,σ 相含量 随着 Cu 含量的提高而增加、Laves 相含量则随着 Cu 含量的提高而减小,然而σ与 Laves 相的开始形 成温度均随着 Cu 含量的提高而减小,这与沈文兴<sup>[15]</sup> 在研究 Cu 含量对 6Mo 超级奥氏体不锈钢组织影 响的结论基本一致。

平衡相变路径是研究材料凝固与冷却过程固态相变的一种非常重要的方法<sup>[16]</sup>。铸造奥氏体不锈钢 CK3McuN 的平衡相变路径见图 7 所示,即:L→ L+ $\gamma \rightarrow$ L+ $\gamma +$ N<sub>2</sub> $\rightarrow \gamma +$ N<sub>2</sub> $\rightarrow \gamma +$ Cr<sub>2</sub>N+N<sub>2</sub> $\rightarrow \gamma +$ Cr<sub>2</sub>N+ $\sigma \rightarrow \gamma +$ Cr<sub>2</sub>N+ $\sigma +$ M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> $\rightarrow \gamma +$ Cr<sub>2</sub>N+ $\sigma +$ M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>+Laves+ $\epsilon$ -Cu $\rightarrow \gamma +$ Cr<sub>2</sub>N+ $\sigma +$ M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>+Laves+ $\epsilon$ -Cu $\rightarrow \gamma +$ Cr<sub>2</sub>N+ $\sigma +$ M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>+Laves+ $\epsilon$ -Cu+ $\pi \rightarrow \gamma + \alpha + \sigma +$ M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>+Laves+ $\epsilon$ -Cu+ $\pi$ 。

利用 FactSage8.2 软件 Equilib 模块内的 Scheil-Gulliver cooling 模式计算铸造奥氏体不锈钢 CK3MCuN 非平衡凝固过程中各阶段产物随温度的 变化关系,结果见图 8。高温液相在 1 377.2 ℃开始 凝固,凝固过程中主要的二次相包括  $\gamma$ 、δ、Cr<sub>2</sub>N、σ 及 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>,其中 δ、Cr<sub>2</sub>N、σ及 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>的开始析出温度 分别是 1 314.1、1 297.1、1 272.2及 1 233.0 ℃,温度 在 1 272.2 ℃时,L→δ转变结束、L→σ转变开始,液 相分数为 0.001%的凝固终点为 1 228.4 ℃,奥氏体、 δ 铁素体和 σ 相的最大析出含量分别为 93.2%、 4.8%及 0.7%。

图 9 为铸造奥氏体不锈钢 CK3MCuN 在 Scheil-Gulliver cooling 模式下的非平衡凝固路径,即:L→ L+ $\gamma$ →L+ $\gamma$ + $\delta$ →L+ $\gamma$ + $\delta$ +Cr<sub>2</sub>N→L+ $\gamma$ +Cr<sub>2</sub>N+ $\sigma$ →L+ $\gamma$ +  $\sigma$ +Cr<sub>2</sub>N+M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>。液相中合金元素含量与固相率的关 系曲线见图 10,其中 Fe、Ni 为负偏析,Cr、Mo、Cu、N 及 C 为正偏析;当固相率达到 86.5%,由于 Cr<sub>2</sub>N 的 析出造成液相中 N 元素含量的急剧下降;固相率进 一步达到 97.0%,由于液相中  $\sigma$  相迅速析出并消耗 大量的 Cr、Ni 原子,然而 Mo 元素含量急剧上升至





18%,因此凝固末期残余液相中 Cr、Mo 元素的晶间 偏析比较严重,这与曾莉<sup>[17]</sup>、郝燕森等<sup>[18]</sup>对超级奥氏 体不锈钢铸锭实际凝固过程研究中所得的元素偏析 规律基本一致。

研究了 6.0Mo、6.26Mo 及 7.0Mo 对 CK3MCuN 的非平衡凝固过程主要析出相的影响,如图 11a 所 示,增加 Mo 元素含量将会提高  $\delta$  铁素体与  $\sigma$  相的 开始析出温度和析出量,尤其对  $\delta$  铁素体影响较大,  $\delta$  铁素体的大量形成有利于  $\sigma$  相的析出与稳定,然 而 Mo 对 Cr<sub>2</sub>N 基本没影响。图 11b 为 0.18N、0.215N 及 0.24N 对钢的非平衡凝固过程主要析出相的影 响,当 N 含量由 0.18%增至 0.24%, $\delta$  铁素体的开始 析出温度从 1 334.0 ℃降至 1 308.5 ℃下降了 25.5 ℃, Cr<sub>2</sub>N的开始析出温度由 1 291.9 ℃增至 1 298.2 ℃ 提高了 6.3 ℃,因此 N 元素抑制 δ 铁素体的析出而 促进 Cr<sub>2</sub>N 的形成。图 11c 为 0.5Cu、0.651Cu 及 1.0Cu 对钢的非平衡凝固过程主要析出相的影 响,当 Cu 含量为 0.5%,液相在 1 323.8、1 296.7 及 1 277.6 ℃分别析出 δ 铁素体、Cr<sub>2</sub>N 与  $\sigma$  相;当 Cu 含量为 1.0%,液相在 1 311.3、1 293.7 及 1 274.3 ℃ 分别析出 δ 铁素体、Cr<sub>2</sub>N 与  $\sigma$  相,因此 Cu 元素抑制 δ 铁素体的形成,然而对 Cr<sub>2</sub>N 与  $\sigma$  相基本没有影响。

### 3 结论

(1)CK3MCuN 钢的平衡凝固及冷却过程相变 路径为:L→L+ $\gamma$ →L+ $\gamma$ +N<sub>2</sub>→ $\gamma$ +N<sub>2</sub>→ $\gamma$ +Cr<sub>2</sub>N+N<sub>2</sub>→





 $\gamma+Cr_2N \rightarrow \gamma+Cr_2N+\sigma \rightarrow \gamma+Cr_2N+\sigma+M_{23}C_6 \rightarrow \gamma+Cr_2N+\sigma+M_{23}C_6+Laves \rightarrow \gamma+Cr_2N+\sigma+M_{23}C_6+Laves+\epsilon-Cu \rightarrow \gamma+Cr_2N+\sigma+M_{23}C_6+Laves+\epsilon-Cu+\pi \rightarrow \gamma+\alpha+\sigma+M_{23}C_6+Laves$ + $\epsilon$ -Cu+ $\pi_{\circ}$  Scheil-Gulliver cooling 模式下钢的非平衡 凝 固 路 径 为 :L  $\rightarrow$ L+ $\gamma \rightarrow$ L+ $\gamma+\delta \rightarrow$ L+ $\gamma+\delta+Cr_2N \rightarrow$ L+ $\gamma+Cr_2N+\sigma \rightarrow$ L+ $\gamma+Cr_2N+\sigma+M_{23}C_{6\circ}$ 

(2)平衡凝固过程 Fe、Ni 易于奥氏体枝晶干偏聚, Cr、Cu、Mo、C及N易于枝晶间富集,其中 Cu 偏析 逐渐减弱,在1320℃偏析基本消除,Fe、Cr及Ni元 素偏析逐渐增强;非平衡凝固过程 Fe、Ni 为负偏析, Cr、Mo、Cu、N及C为正偏析,其中 Cr、Mo 在凝固 末期的残余液相内偏析严重。

(3)平衡转变过程 σ 与 Laves 相的最大析出量 分别为 18.1%和 12%,非平衡凝固过程 σ 相的最大 析出量为 0.7%。

(4)平衡转变过程:Mo促进σ与Laves相的形成, N促进Cr<sub>2</sub>N析出、抑制σ与M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>碳化物的形成, Cu有利于ε-Cu相的形成;非平衡凝固过程:Mo促 进σ相与δ铁素体的形成,N促进Cr<sub>2</sub>N析出、抑制 δ铁素体形成,Cu能够抑制δ铁素体形成但是对 Cr<sub>2</sub>N和σ相基本没有影响。

#### 参考文献:

- ANBURAJ J, NAZIRUDEEN S, NARAYANAN R, et al. Ageing of forged superaustenitic stainless steel: Precipitate phases and mechanical properties [J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 535: 99-107.
- [2] 黄嘉琥,付逸芳. 耐点蚀当量(PRE)与压力容器用超级不锈钢[J]. 压力容器,2013,30(4):41-50.
  HUANG J H, FU Y F. Pitting equivalent (PRE) and pressure vessels with super stainless steel[J]. Pressure Vessel, 2013, 30(4): 41-50.
- [3] 李兵兵,陈海涛,郎宇平,等.铜对烟气脱硫环境下超级奥氏体 不锈钢耐腐蚀性能的影响[J].材料保护,2021,54(8):50-55.
   LI B B, CHEN H T, LANG Y P, et al. Effect of copper on the corrosion resistance of super austenitic stainless steel in flue gas desulfurization environment [J]. Journal of Materials Protection,

2021, 54(8): 50-55.

 [4] 李兵兵,郎宇平,陈海涛,等.超级奥氏体不锈钢的发展[J].中国 冶金,2022,32(6):54-60,70.
 LI B B, LANG Y P, CHEN H T, et al. Development of super

austenitic stainless steel[J]. China Metallurgy, 2022, 32(6): 54-60, 70.

[5] 孙长庆. 超级奥氏体不锈钢的发展,性能与应用(下)[J]. 化工设备与管道,2000(1): 52-57.
 SUN C Q. Development, properties and applications of super

austenitic stainless steel (part II)[J]. Process Equipment & Piping, 2000(1): 52-57.

- [6] 范淇元. UNS N08904 超级奥氏体不锈钢无缝管的微观组织与 力学性能研究[J]. 铸造技术,2015,36(8): 1964-1966.
  FAN Q Y. Study on microstructure and mechanical properties of UNS N08904 super austenitic stainless steel tubes [J]. Foundry Technology, 2015, 36(8): 1964-1966.
- [7] 陆世英. 超级不锈钢和高镍耐蚀合金[M]. 北京:化学工业出版 社,2012.

LU S Y.Super stainless steel and high nickel corrosion resistant alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press Co., Ltd., 2010.

- [8] 于建平,陈彩侠.超级奥氏体不锈钢 CK3MCuN 中高温相的产 生与控制探讨[J]. 焊接,2022(1): 60-64.
   YU J P, CHEN C X. Discussion on generation and control of high temperature precipitated phase in super austenitic stainless steel CK3MCuN[J]. Welding & Joining, 2022(1): 60-64.
- [9] PHILLIPS N. Phase transformations in cast superaustenitic stainless steels[D]. Ames: Iowa State University, 2006.
- [10] 李松,吕超. FactSage 在冶金和材料研究中的应用[M]. 沈阳:东 北大学出版社,2020.

LI S, LV C. Application of FactSage to metallurgical and materials research [M]. Shenyang: Northeastern University Press Co., Ltd., 2020.

- [11] LUKAS H, FRIES S G, BO S. Computational thermodynamics. The CALPHAD method [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [12] 胡赓祥,蔡珣,戎咏华. 材料科学基础(第三版)[M]. 上海:上海交 通大学出版社,2010.
  HU G X, CAI X, RONG Y H. Fundamentals of materials science (third edition)[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press Co., Ltd., 2010.
- [13] 邱文军,林刚,江来珠,等.铜对奥氏体抗菌不锈钢性能的影响

[J]. 钢铁,2009,44(3):81-84.

QIU W J, LIN G, JIANG L Z, et al. Effect of Cu on properties of antibacterial austenitic stainless steel [J]. Iron & Steel, 2009, 44 (3): 81-84.

[14] 李兵兵,陈海涛,郎宇平,等. 含铜超级奥氏体不锈钢的析出行为[J]. 金属热处理,2021,46(1): 193-199.
 LI B B, CHEN H T, LANG Y P, et al. Precipitation behavior of

super austenitic stainless steel containing copper[J]. Heat Treatment of Metals, 2021, 46(1): 193-199.

- [15] 沈文兴. Cu 对 6Mo 超级奥氏体不锈钢组织与性能的影响[D]. 昆明:昆明理工大学,2018.
  SHEN W X. Effect of Cu on the microstructure and properties of 6Mo super austenitic stainless steel [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.
- [16] 邓振强,刘建华,何杨,等. FeCrAl 不锈钢的平衡凝固相变与析

出行为[J]. 工程科学学报, 2017, 39(5): 710-720.

DENG Z Q, LIU J H, HE Y, et al. Phase transformations and precipitation behavior in FeCrAl stainless steel during equilibrium solidification[J]. Chinese Journal of Engineering, 2017, 39(5): 710-720.

- [17] 曾莉,张威,王岩. 超级奥氏体不锈钢偏析行为及元素再分配规 律[J]. 材料热处理学报,2015,36(4):232-238.
  ZENG L, ZHANG W, WANG Y. Microsegregation behavior and element redistribution in superaustenitic stainless steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(4):232-238.
- [18] 郝燕森. 超级奥氏体不锈钢合金元素偏析行为与显微组织演变 规律研究[D]. 沈阳:东北大学,2019.

HAO Y S. Research on alloying element segregation behavior and microstructure evolution of super austenitic stainless steel [D]. Shenyang: Northeastern University, 2019.