

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_2N 析出、抑制 σ 与 M_{23}C_6 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_2N 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_2N 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 solidification process is the sigma phase, with a maximum precipitated phase content of 0.7 wt. %. In the equilibrium transition process, Mo promotes the formation of the sigma phase and Laves phase, N promotes the precipitation of Cr_2N and inhibits the formation of the sigma phase and M_{23}C_6 carbide, and Cu favors the formation of the ε -Cu phase. In the non-equilibrium solidification process, Mo can promote the formation of the sigma phase and δ -ferrite, N can promote the precipitation of Cr_2N and inhibit the formation of δ -ferrite simultaneously, and Cu can inhibit the formation of δ -ferrite but has little effect on Cr_2N 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 ($\text{PREN} = \text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 30\text{N}$, 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/%^[1-2])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M₆C、M₂₃C₆、 π 、Cr₂N、R、 σ 、 χ 、Laves等^[7],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^[8]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^[9]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 σ 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铜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^[11],FactSage8.2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治的整体,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_i 表示,对应的广义坐标用 q_i 表示,其中, $i=1, 2, \dots, L; i=1, 2, \dots, K$,得出系统的一般热力学方程为:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^L Q_i dq_i + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (1)$$

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:

$$0 = \sum_{i=1}^K n_i d\mu_i \quad (2)$$

系统的相平衡条件表述为:

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

式中, n_i 为组分 i 的物质的量; μ_i 为组分 i 的化学势; n_i^{ϕ} 为相 ϕ 的元素组成 i 在该相中的摩尔数; G_m^{ϕ} 为相 ϕ 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:

$$\sum a_{hi} n_i = b_i \quad (4)$$

式中, a_{hi} 为物相 h 中组元 i 的化学计量系数, b_i 为组元 i 的摩尔数,其中, $i=1, 2, \dots, m$ 。

为了计算系统相平衡信息,数学上还需要引入Lagrange乘数 M_i ,即:

$$G_{\min} = \sum b_i M_i \quad (5)$$

式中, M_i 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:

$$C_s^* = K_e C_0 (1 - f_s)^{k_e - 1} \quad (6)$$

$$C_L^* = C_0 f_L^{k_L - 1} \quad (7)$$

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_0 为液相初始浓度。

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

(mass fraction/%)								
C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Fe
≤0.025	≤1.00	≤1.20	19.5~20.5	17.5~19.5	6.0~7.0	0.50~1.00	0.18~0.24	Bal.
0.022 1	0.658	0.715	20.19	18.71	6.26	0.651	0.215	Bal.

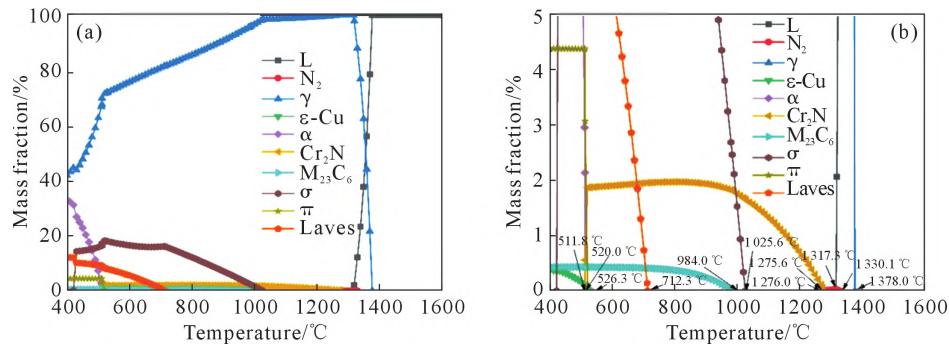


图1 平衡凝固过程的产物分布:(a)性质图,(b)局部放大图

Fig.1 Product distribution diagram of the alloy system during the equilibrium solidification process: (a) property diagram, (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、 γ 、 N_2 、 Cr_2N 、 σ 、 π 、 $M_{23}C_6$ 、Laves、 α 、 ε -Cu。1378.0℃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;1330.1~1275.6℃温度区间中出现了 N_2 ,1317.3℃时 N_2 含量达到0.03%;1276.0℃从奥氏体基体析出 Cr_2N ,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; $M_{23}C_6$ 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1378.0~1330.1℃范围内发生 $L \rightarrow \gamma$ 转变,

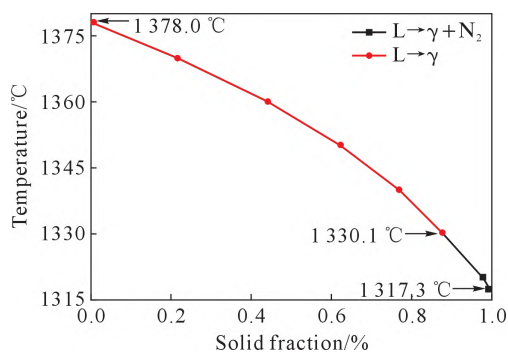


图2 平衡凝固过程中温度-固相率关系图

Fig.2 Temperature-solid ratio diagram of the alloy system during the equilibrium solidification process

变,在1330.1~1317.3℃范围内发生 $L \rightarrow \gamma + N_2$ 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_l^* 之比,即 $K_0 = C_s^*/C_l^*$,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^[12]。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,1378.0~1317.3℃为气液固的三相区,若不考虑逸出的少量 N_2 、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

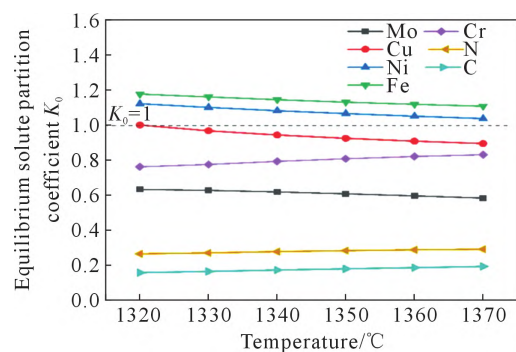


图3 溶质平衡分配系数 K_0 随温度的变化趋势

Fig.3 Variation in the equilibrium solute partition coefficient K_0 with temperature

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_2N 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_2N 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_2N 与 M_{23}C_6 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_2N 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_{23}C_6 碳化物的析出不会影响 Cr_2N 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 π 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相变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_2N 的完全溶解温度提高了 13.5 °C, σ 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 °C 降至 704.8 °C,下降了 24.9 °C,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 1 011.4 °C 增至 1 066.6 °C,提高了 55.2 °C, Laves 相的完全溶解温度从 704.0 °C 增至 733.8 °C,提高了 29.8 °C,结合图 4d, Laves 相富 Mo,故 Mo 元素促进 σ 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_2N 的开始析出温度从 1 258.5 °C 增至 1 276.0 °C,提高了 17.5 °C, Laves 相的开始析出温度降低了 27.2 °C。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^[13],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 σ 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 °C。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^[14]。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 σ 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

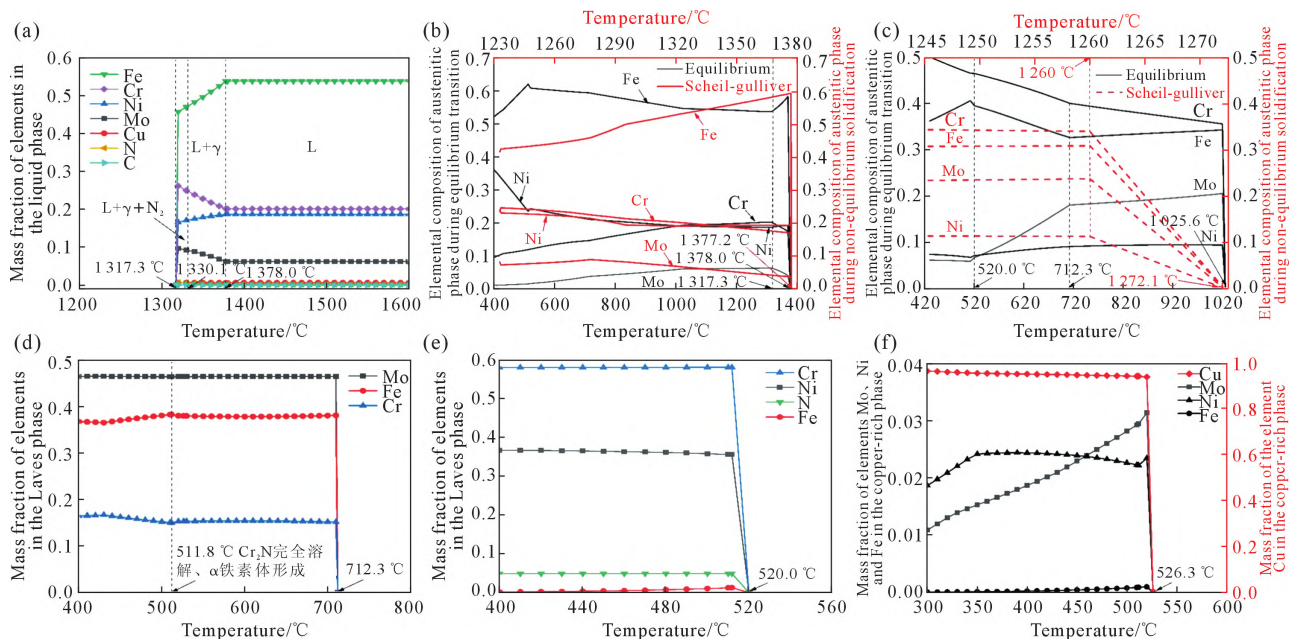


图 4 合金体系中主要平衡相的元素组成:(a) 液相,(b) 奥氏体,(c) σ 相,(d) Laves 相,(e) π 相,(f) ε -Cu 相
Fig.4 Elemental composition of the main equilibrium phases in the alloy system: (a) liquid phase, (b) austenite, (c) σ phase, (d) Laves phase, (e) π phase, (f) ε -Cu phase

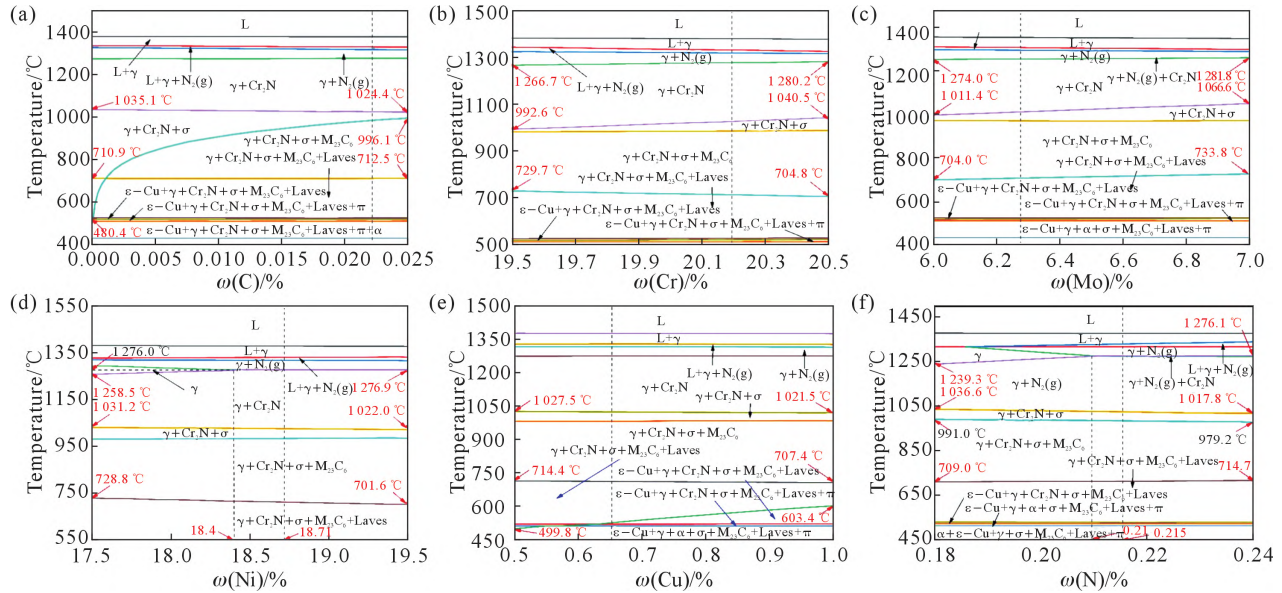


图5 合金元素在标准范围内变化对平衡体系垂直截面相图的影响:(a) $\omega(\text{C})=0\sim0.025\%$, (b) $\omega(\text{Cr})=19.5\%\sim20.5\%$, (c) $\omega(\text{Mo})=6.0\%\sim7.0\%$, (d) $\omega(\text{Ni})=17.5\%\sim19.5\%$, (e) $\omega(\text{Cu})=0.5\%\sim1.0\%$, (f) $\omega(\text{N})=0.18\%\sim0.24\%$

Fig.5 Effect of alloying element composition variation in standard range on vertical section phase diagram of equilibrium system:

(a) $\omega(\text{C})=0\sim0.025\%$, (b) $\omega(\text{Cr})=19.5\%\sim20.5\%$, (c) $\omega(\text{Mo})=6.0\%\sim7.0\%$, (d) $\omega(\text{Ni})=17.5\%\sim19.5\%$, (e) $\omega(\text{Cu})=0.5\%\sim1.0\%$, (f) $\omega(\text{N})=0.18\%\sim0.24\%$

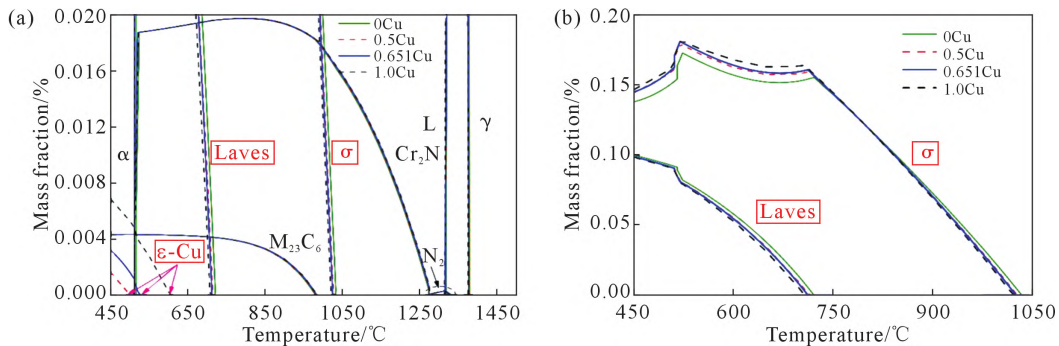


图6 Cu元素含量变化对合金体系的影响:(a) 局部平衡性质图,(b) σ 相与Laves相

Fig.6 Effect of the copper content on the alloy system: (a) diagram of the local equilibrium properties, (b) σ phase and Laves phase

中 $\varepsilon\text{-Cu}$ 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^[15] 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^[16]。铸造奥氏体不锈钢 CK3McuN 的平衡相变路径见图 7 所示, 即: $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+N_2 \rightarrow \gamma+N_2 \rightarrow \gamma+Cr_2N+N_2 \rightarrow \gamma+Cr_2N \rightarrow \gamma+Cr_2N+\sigma \rightarrow \gamma+Cr_2N+\sigma+M_{23}C_6 \rightarrow \gamma+Cr_2N+\sigma+M_{23}C_6+Laves \rightarrow \gamma+Cr_2N+\sigma+M_{23}C_6+Laves+\varepsilon\text{-Cu} \rightarrow \gamma+Cr_2N+\sigma+M_{23}C_6+Laves+\varepsilon\text{-Cu}+\pi \rightarrow \gamma+\alpha+\sigma+M_{23}C_6+Laves+\varepsilon\text{-Cu}+\pi$ 。

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 1377.2 °C 开始凝固, 凝固过程中主要的二次相包括 γ 、 δ 、 Cr_2N 、 σ 及 $M_{23}C_6$, 其中 δ 、 Cr_2N 、 σ 及 $M_{23}C_6$ 的开始析出温度分别是 1314.1、1297.1、1272.2 及 1233.0 °C, 温度在 1272.2 °C 时, $L \rightarrow \delta$ 转变结束, $L \rightarrow \sigma$ 转变开始, 液相分数为 0.001% 的凝固终点为 1228.4 °C, 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: $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+\delta \rightarrow L+\gamma+\delta+Cr_2N \rightarrow L+\gamma+Cr_2N+\sigma \rightarrow L+\gamma+\sigma+Cr_2N+M_{23}C_6$ 。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_2N 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 σ 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

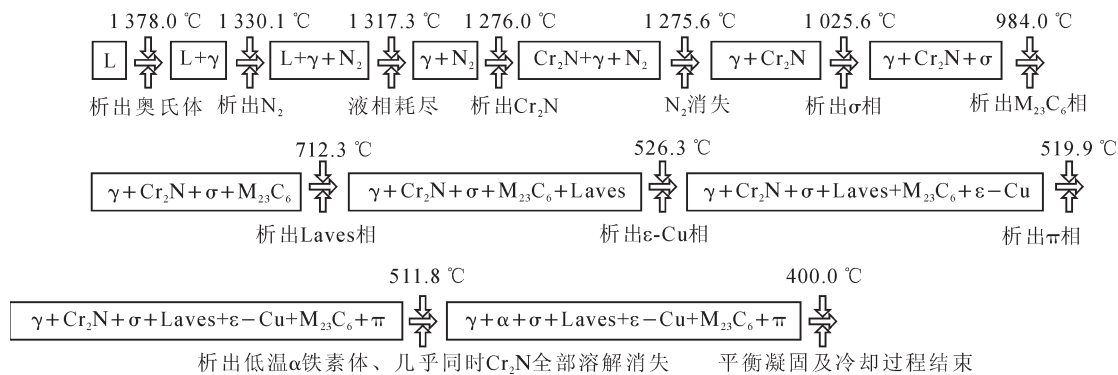


图7 平衡凝固及冷却过程的相变路径图

Fig.7 Phase transformation path of the alloy system during equilibrium solidification and cooling

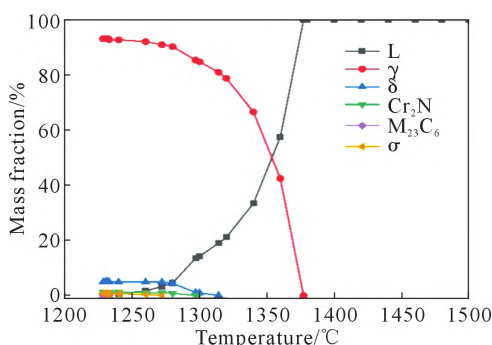


图8 非平衡凝固过程各阶段的产物分布图

Fig.8 Product distribution at various stages of the non-equilibrium solidification process

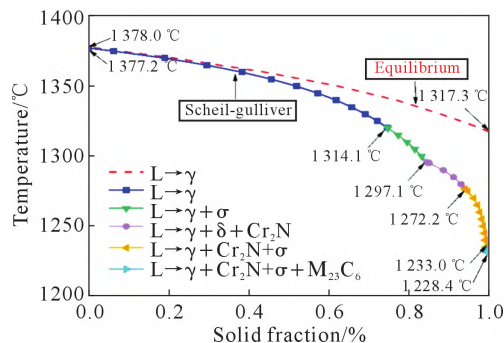


图9 非平衡凝固路径图

Fig.9 Non-equilibrium solidification path diagram of the alloy system

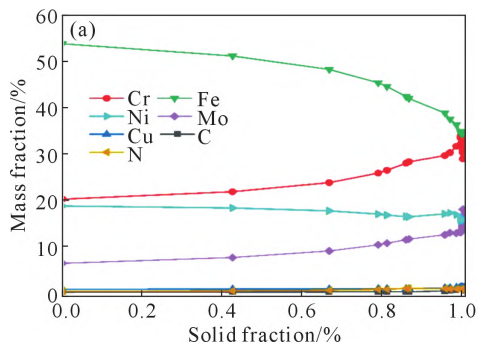
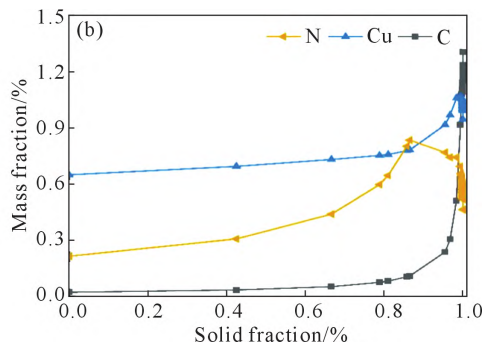


图10 液相中合金元素含量与固相率的关系曲线图:(a)整体图,(b)局部放大图

Fig.10 Relationships between the alloying element content in the liquid phase and the solid phase ratio: (a) overall diagram, (b) partially enlarged diagram



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^[17]、郝燕森等^[18]对超级奥氏体不锈钢铸锭实际凝固过程研究中所获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 δ 铁素体与 σ 相的开始析出温度和析出量,尤其对 δ 铁素体影响较大, δ 铁素体的大量形成有利于 σ 相的析出与稳定,然而Mo对 Cr_2N 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%, δ 铁素体的开始析出温度从1334.0 °C降至1308.5 °C下降了25.5 °C,

Cr_2N 的开始析出温度由1291.9 °C增至1298.2 °C提高了6.3 °C,因此N元素抑制 δ 铁素体的析出而促进 Cr_2N 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1323.8、1296.7及1277.6 °C分别析出 δ 铁素体、 Cr_2N 与 σ 相;当Cu含量为1.0%,液相在1311.3、1293.7及1274.3 °C分别析出 δ 铁素体、 Cr_2N 与 σ 相,因此Cu元素抑制 δ 铁素体的形成,然而对 Cr_2N 与 σ 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: $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+N_2 \rightarrow \gamma+N_2 \rightarrow \gamma+Cr_2N+N_2 \rightarrow$

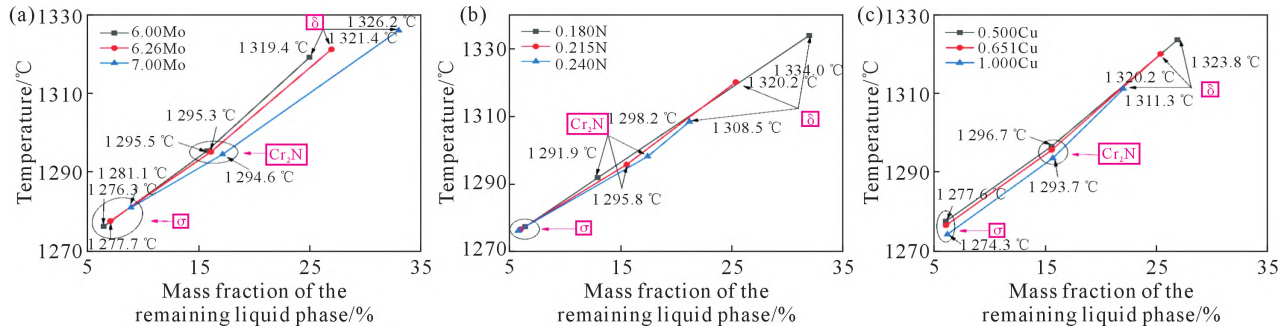


图 11 合金元素对非平衡凝固过程中主要析出相的影响:(a) 6%~7% Mo, (b) 0.18%~0.24% N, (c) 0.5%~1.0% Cu
Fig.11 Effect of alloying elements on the main precipitated phase during the non-equilibrium solidification process:

(a) 6 wt.%~7 wt.% Mo, (b) 0.18 wt.%~0.24 wt.% N, (c) 0.5 wt.%~1.0 wt.% Cu

$\gamma + \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \sigma \rightarrow \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \sigma + \text{M}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \sigma + \text{M}_{23}\text{C}_6 + \text{Laves} \rightarrow \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \sigma + \text{M}_{23}\text{C}_6 + \text{Laves} + \varepsilon\text{-Cu} \rightarrow \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \sigma + \text{M}_{23}\text{C}_6 + \text{Laves} + \varepsilon\text{-Cu} + \pi \rightarrow \gamma + \alpha + \sigma + \text{M}_{23}\text{C}_6 + \text{Laves} + \varepsilon\text{-Cu} + \pi$. Scheil-Gulliver cooling 模式下钢的非平衡凝固路径为: $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \delta \rightarrow L + \gamma + \delta + \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow L + \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \sigma \rightarrow L + \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \sigma + \text{M}_{23}\text{C}_6$ 。

(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_2N 析出、抑制 σ 与 M_{23}C_6 碳化物的形成, Cu 有利于 $\varepsilon\text{-Cu}$ 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_2N 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_2N 和 σ 相基本没有影响。

参考文献:

- [1] 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] 黄嘉璇, 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] 胡庚祥, 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.