

# 新型奥氏体 C-HRA-5 耐热钢时效过程中的沉淀相演化

方旭东<sup>1,3</sup>, 李友<sup>2</sup>, 徐芳泓<sup>1,3</sup>, 王学<sup>2</sup>

(1. 太原钢铁(集团)有限公司 先进不锈钢材料国家重点实验室, 山西 太原 030003)

(2. 武汉大学 动力与机械学院 水力机械过渡教育部重点实验室, 湖北 武汉 430072)

(3. 山西太钢不锈钢股份有限公司 技术中心, 山西 太原 030003)

**摘要:** 对新型奥氏体 C-HRA-5 耐热钢 (22Cr25Ni3Cu4W2Co) 进行 700 °C/0~15 627 h 时效试验, 采用 OM 观察时效样品晶粒尺寸和孪晶的变化, 采用 SEM+EDS、TEM+EDS+SAED 分析了时效样中沉淀相析出顺序及粗化特性。结果表明, 试验钢在 700 °C/15 627 h 时效过程中先后析出  $M_{23}C_6$ 、Z 相、富 Cu 相和 Laves 相等第二相, 其中  $M_{23}C_6$  相主要在晶界析出, 其它第二相主要分布在晶内, 未发现  $\sigma$  相的析出。在时效过程中, 富 Cu 相和 Z 相尺寸比较细小稳定, 尤其是富 Cu 相, 时效至 15 627 h 时直径约 10 nm, 它们是提高 C-HRA-5 钢热强性的主要强化相。晶界  $M_{23}C_6$  碳化物粗化速率较快, 时效 817 h 时已在晶界形成断续状分布, 时效至 15 627 h 时, 其在晶界宽度增长至 550 nm; 而晶内  $M_{23}C_6$  碳化物粗化相对缓慢。由于添加 W 元素, 在时效后期有大量针状 Laves 相在晶内析出, 主要沿长度方向长大; 另有少量颗粒状 Laves 相在晶界  $M_{23}C_6$  内部或其附近析出, 尺寸较稳定。在长期时效过程中, 未发现  $\sigma$  相的析出, 这与 C-HRA-5 钢增加 Ni 和添加 Co 元素可以抑制或延迟其析出有关。

**关键词:** 奥氏体耐热钢; 时效; 第二相

中图分类号: TG142.73

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)06-2091-09

为了提高发电效率, 减少 CO<sub>2</sub> 排放, 发展高效清洁的高参数机组是当前燃煤电站的发展方向。自 2006 年以来, 600~620 °C 等级超超临界机组在我国得到迅猛发展, 今后还要发展 650 °C 以上等级的高效超超临界火电机组<sup>[1,2]</sup>。高参数火电机组中工作温度最高的过热器和再热器需要采用具有良好高温强度及抗高温蒸汽氧化性能的材料<sup>[3-5]</sup>。目前可供选择的材料主要是新型奥氏体耐热钢以及镍基合金<sup>[6-10]</sup>, 如 CCA617、GH2984 和 Inconel740H 等。相较于成本高昂的镍基材料, 新型高等级奥氏体耐热钢具有性价比高的优势, 应用前景更为广阔。

奥氏体耐热钢主要通过服役过程中的第二相析出强化来保持热强性。例如, 在超超临界机组中广泛应用的 HR3C 钢 (25Cr20NiNbN) 主要通过添加 Nb 元素, 在高温下形成 Z 相, 阻碍位错运动, 进而提高强度<sup>[11]</sup>。另一种广泛应用的奥氏体钢 Super304H 是以 TP304H 钢为基础, 降低了 Mn 含量, 加入质量分数约

3.0% 的 Cu、0.45% 的 Nb, 并添加微量的 N 元素而得到的一种抗高温蠕变性能优异的 18-8 型奥氏体耐热钢。在高温服役过程中, Cu 元素以弥散细小的富 Cu 相在晶内析出, 同时 Nb、N 元素以细小的 MX 相形式析出, 两者的沉淀强化共同提高钢的高温强度<sup>[12-14]</sup>。Super304H 钢的蠕变性能虽优于 HR3C 钢, 但在抗氧化性能上存在不足, 限制了其应用。与 Super304H 钢相比, 新型奥氏体耐热钢 C-HRA-5 (22Cr25Ni3Cu4W2Co) 提高了 Cr 含量以保证抗氧化性能, 同时采取了保留高 Cu 含量, 明显提高 Ni 元素含量, 并添加质量分数 3%~4% 的 W 和 1.8% 的 Co 元素的多元合金设计, 其在 700 °C 下展现出明显优于 Super304H 钢的抗蠕变强度<sup>[9,10,15]</sup>。

C-HRA-5 钢优异的高温蠕变强度与其多组分合金设计及第二相强化密切相关。目前对与 C-HRA-5 钢成分相近的 Sanicro25 钢的研究主要集中在高温蠕变和低周疲劳等力学性能的评价<sup>[16-18]</sup>, 而对该类钢在高温

收稿日期: 2020-06-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51574181)

作者简介: 方旭东, 男, 1975 年生, 硕士, 教授级高级工程师, 太原钢铁(集团)有限公司, 先进不锈钢材料国家重点实验室, 山西 太原 030003, 电话: 0351-2132213, E-mail: fangxd@tisco.com.cn

条件下显微组织演变的研究较少, 对其强化机理的认识还不充分。Heczko 等<sup>[17]</sup>发现固溶态的 Sanicro25 钢中主要有大尺寸的 Z 相存在, 700 °C 疲劳试验后在晶界有  $M_{23}C_6$  析出。Chai 等<sup>[19]</sup>发现, Sanicro25 钢在 700 °C 蠕变条件下晶内有大量富 Nb 和 Cr 的第二相析出, 晶界则以  $M_{23}C_6$  碳化物析出为主。他们的研究没有报道含 Cu 析出相和含 W 析出相的析出行为。此外, 研究表明, 高 Cr 的 HR3C 钢在 700 °C 蠕变过程中存在  $\sigma$  相的大量析出<sup>[20]</sup>。C-HRA-5 的 Cr 含量较高, 可能会增大  $\sigma$  相的析出倾向。 $\sigma$  相是一种大尺寸的硬脆相, 析出后将严重恶化奥氏体钢的高温性能<sup>[21]</sup>。关于 C-HRA-5 钢高温服役中是否析出  $\sigma$  相的研究鲜见报道。针对上述现状, 亟待开展 C-HRA-5 钢高温时效条件下第二相析出演变的研究。

本工作系统研究 C-HRA-5 钢在 700 °C 时效 15 627 h 过程中第二相的析出顺序及稳定性, 并讨论多元合金设计对第二相析出的影响, 为深入阐明其强化机理提供参考。

## 1 实验

实验材料为外径 51 mm, 壁厚 14 mm 的 C-HRA-5 钢管, 化学成分 (质量分数, %) 为: 0.09C、0.24Si、0.49Mn、22.53Cr、25.0Ni、3.19Cu、3.85W、1.79Co、0.42Nb、0.16N (Fe 余量)。固溶处理工艺为 1230 °C 保温 40 min 后水淬。从固溶态钢管取样, 在 700 °C 分别进行 817、5015 和 15 627 h 时效处理。将时效后试

样磨制成金相试样, 用王水腐蚀后在 PMG-3 型光学显微镜 (OM) 下观察显微组织, 用 QUANTA400 型扫描电镜 (SEM) 观察第二相的演变, 并用 (EDS) 能谱仪分析沉淀相的成分。用线切割方法从时效样中取厚度约 0.3 mm 的片状样品, 用砂纸磨至 50~80  $\mu\text{m}$ , 在冲孔机上冲出直径 3 mm 的圆片, 然后在双喷减薄仪上进行最终减薄, 电解液采用 10% 的高氯酸乙醇溶液, 电压为 15 V, 温度为室温 20 °C。将制备成的薄膜样品在 JEM-2010 型透射电镜 (TEM) 下观察细小的沉淀相, 通过选区电子衍射 (SAED) 分析其结构。利用 SEM 的背散射电子 (BSE) 像和 TEM 图像对不同时效态的实验钢中第二相尺寸进行定量统计 (每种沉淀相测量 20 个以上粒子)。

## 2 实验结果

### 2.1 时效前后的显微组织

图 1 为实验钢时效前后的 OM 照片, 供货态试样的平均晶粒直径约为 25  $\mu\text{m}$ , 晶粒尺寸大小不均匀, 少数大尺寸晶粒的直径达 200  $\mu\text{m}$  以上。经过 700 °C 时效 817、5015、15 627 h 时, 晶粒未见明显长大, 说明实验钢在长时效过程中晶粒比较稳定。时效后试样的晶界变得清晰, 表明可能是有大量析出相在晶界析出。在供货态试样中观察到孪晶组织, 它们是在加工或固溶处理过程中形成的。时效过程中, 孪晶结构较稳定。

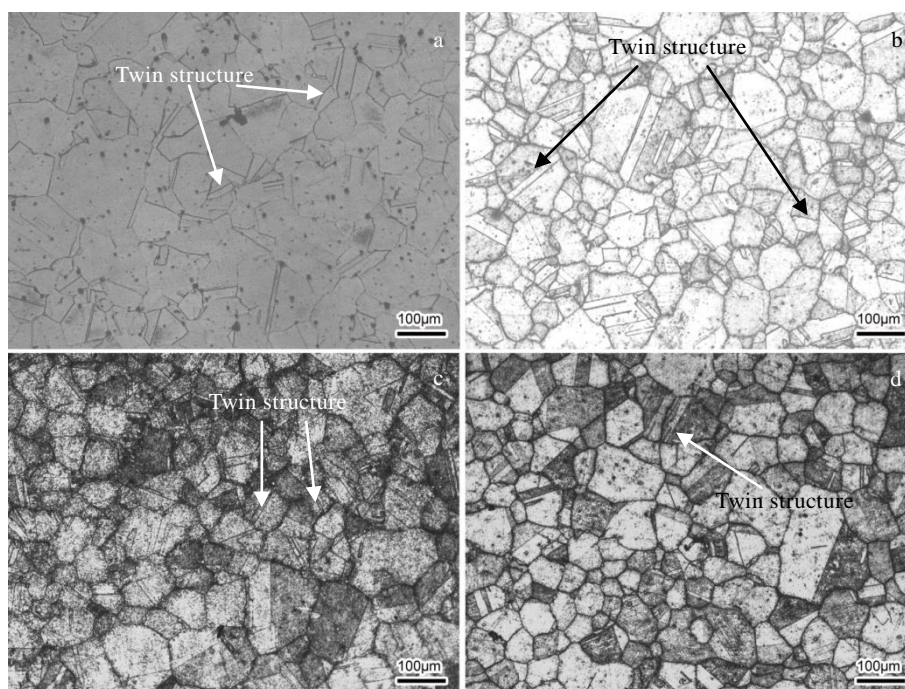


图 1 实验钢 700 °C 时效前后的 OM 照片

Fig.1 OM images of the investigated steel as-received (a) and aged at 700 °C for different time: (b) 817 h, (c) 5015 h, and (d) 15 627 h

## 2.2 析出相表征

图2为供货态试样的SEM像和TEM像,以及第二相的EDS分析结果和选区电子衍射(SAED)花样。由图2a和2b可见,晶粒内部弥散分布的析出相尺寸不一,呈块状或颗粒状,其中尺寸较大的直径在1 μm以上,尺寸较小的直径200 nm左右。EDS分析结果中出现了显著的Nb元素峰和明显的Cr元素峰,表明析出相中的Nb、Cr含量较高。结合SAED标定,确认其为四方结构的Z相。目前有不少关于9%~12% Cr马氏体钢中Z相的研究<sup>[22-25]</sup>,其化学计量式为Cr(V, Nb)N,而奥氏体钢中的Z相为NbCrN。王斌<sup>[26]</sup>认为奥氏体钢中Z相的溶解温度在1300~1350 °C之间,高于固溶处理温度,说明大尺寸的Z相是在凝固阶段

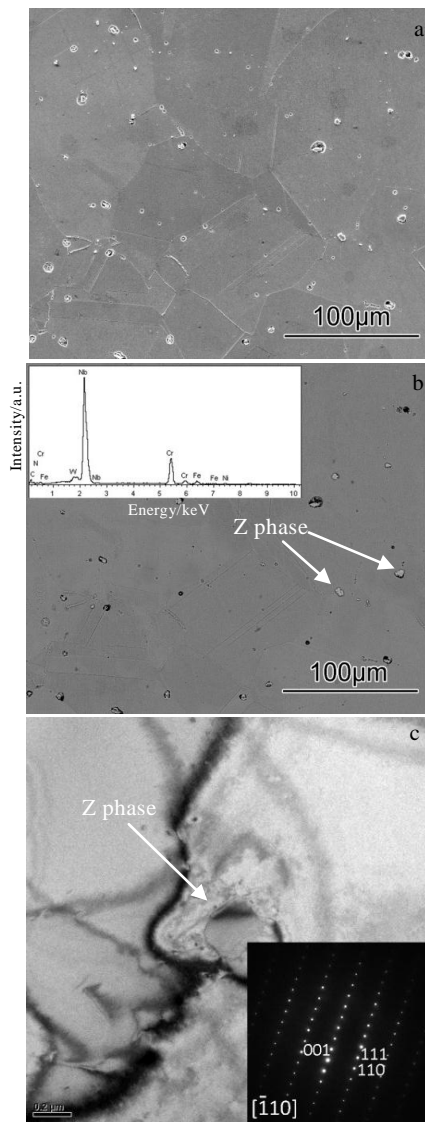


图2 实验钢供货态的析出相照片

Fig.2 SEM image (a), BSE image and EDS spectrum of Z phase (b), and TEM image and SAED pattern of Z phase (c) of the investigated steel as-received

形成的,固溶处理阶段未完全溶解,为一次Z相。在Super304H钢中,Nb元素主要以MX相形式析出。对于Cr含量高的HR3C钢,Nb元素主要以Z相形式析出。C-HRA-5钢的含Cr量介于Super304H钢和HR3C钢之间,本研究表明其Nb元素也主要以Z相形式析出。

700 °C时效817 h试样的析出相照片如图3所示。对比供货态试样,晶界明显清晰,在图3b中可见晶界处有条链状析出相断续分布。EDS分析显示其富含Cr元素,结合SAED标定结果,确定其为 $M_{23}C_6$ 型碳化物。 $M_{23}C_6$ 型碳化物一般富含Cr,Fe,C和少量其它金属元素,如Ni和W等,其溶解温度一般在800 °C左右,在固溶处理过程中可以完全溶解,所以在固溶态试样中未发现 $M_{23}C_6$ 。晶内存在较大尺寸的块状析出相和时效时形成的大量尺寸十分细小的颗粒状析出相,其中大尺寸析出相的明、暗场像分别如图3d、图3e所示,其衍射斑点标定结果表明其为Z相,直径大于200 nm,为一次Z相,在时效过程中未见明显变化,说明其比较稳定。根据EDS分析结果(图3f),细小析出相中直径40~50 nm的立方或菱形粒子富含Nb、Cr元素,为时效过程中析出的二次Z相;另一种尺寸更加细小的析出相富含Cu元素,直径小于10 nm,为富Cu相。由于富Cu相尺寸十分细小,进行电子衍射分析比较困难,根据热力学计算可知,在C-HRA-5钢中Cu元素主要以富Cu相形式析出,因此EDS结果中Cu元素含量较高的析出相可以判定为富Cu相。

时效5015 h试样的析出相照片如图4所示。随着时效时间延长,晶内析出相数量明显增多(图4a)。在TEM像中可观察到大量颗粒状和针状的析出相在晶粒内部弥散分布。细长的针状析出相富含W元素,根据SAED分析确认其为Laves相(图4b),化学式为 $(Fe, Cr)_2W$ 。晶内立方型或菱形的二次Z相尺寸略微增加(图4c);富Cu相直径约10 nm,如图4d所示。同时,随时效时间的延长,晶界的 $M_{23}C_6$ 型碳化物明显增多,宽度由时效817 h时的110 nm增加至350 nm。

时效15 627 h试样的析出相照片如图5所示。与时效5015 h试样相比,晶粒内析出相的数量和尺寸均明显增加,晶界的 $M_{23}C_6$ 粗化更加明显(图5a)。在晶界附近的晶内区域也可观察到颗粒状析出相分布,它们为富含Cr元素的 $M_{23}C_6$ 碳化物。在晶界 $M_{23}C_6$ 内部或附近可观察到有颗粒状析出相,EDS分析表明其为Laves相(图5b、5c)。由于Laves相中W元素含量高,而W的原子序数明显大于Cr元素,所以在SEM-BSE照片中,Laves相为亮白色, $M_{23}C_6$ 为灰色。Dimmler研究<sup>[27]</sup>表明,在含W的9Cr铁素体钢中,发现Laves相易在晶界 $M_{23}C_6$ 碳化物附近析出。Isik等<sup>[28]</sup>指出,铁素体钢中Laves相

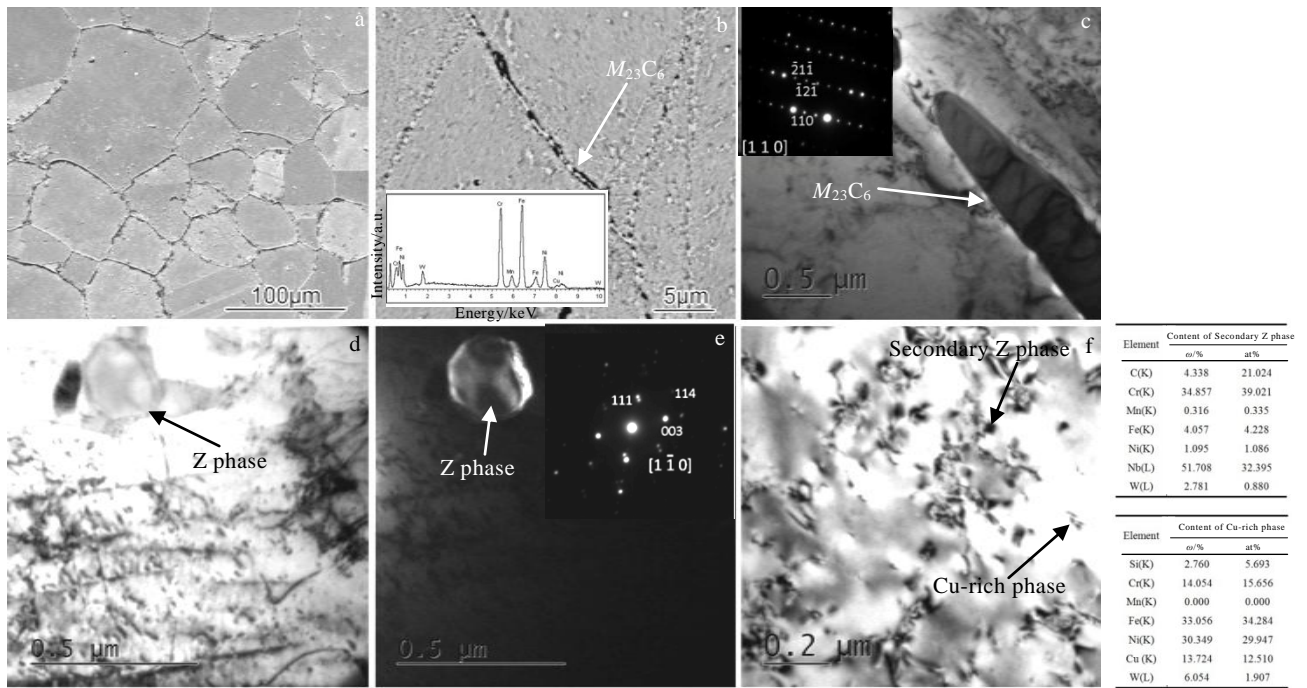


图 3 实验钢 700 °C 时效 817 h 后的析出相照片

Fig.3 Images of the investigated steel aged at for 817 h: (a) SEM image; (b) SEM image and EDS spectrum of the  $M_{23}C_6$  phase; (c) TEM image and SAED pattern of the  $M_{23}C_6$  phase; (d) TEM image Z phase; (e) TEM image and SAED pattern of Z phase; (f) TEM image and EDS analysis results of secondary Z phase and Cu-rich phase

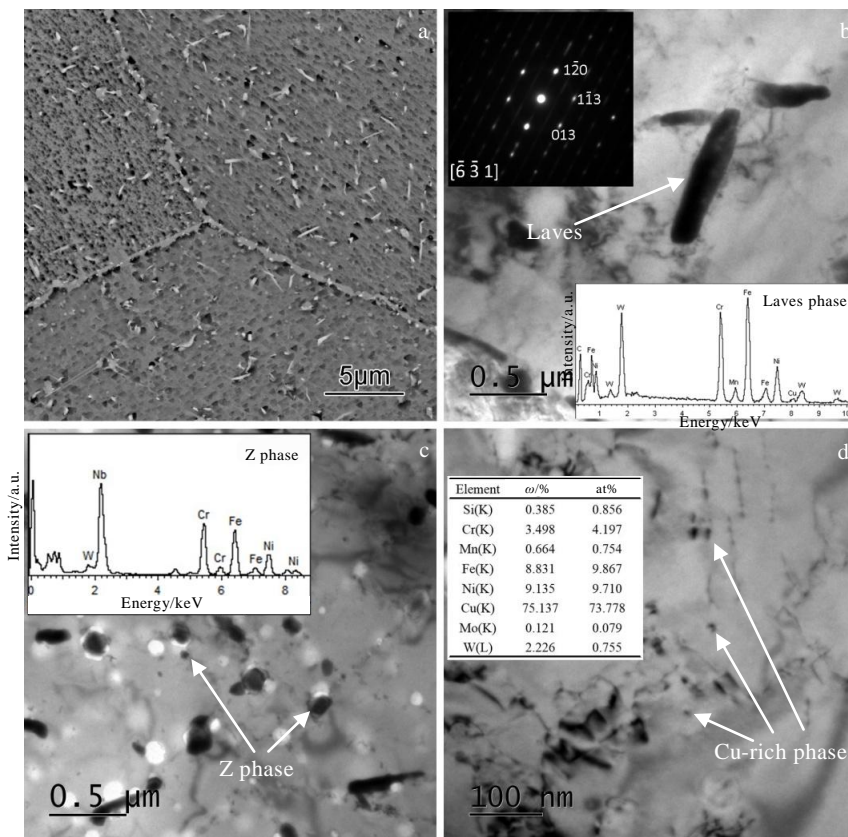


图 4 实验钢 700 °C 时效 5015 h 后的析出相照片

Fig.4 Images of the investigated steel aged at 700 °C for 5015 h: (a) SEM image; (b) TEM image SAED pattern and EDS spectrum of the laves phase; (c) TEM image and EDS spectrum of the Z phase; (d) TEM image and EDS analysis results of Cu-rich phase

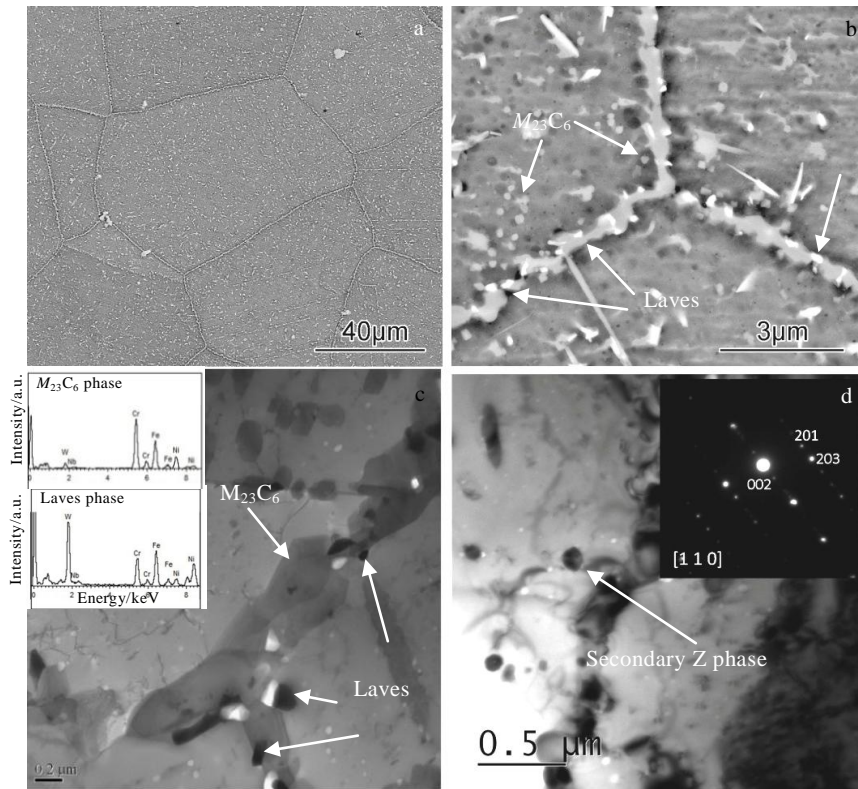


图5 实验钢 700 °C 时效 15 627 h 后的析出相照片

Fig.5 Images of the investigated steel aged at 700 °C for 15 627 h: (a, b) SEM image; (c) TEM image and EDS spectrum of Laves phase and  $M_{23}C_6$  phase; (d) TEM image and SAED pattern of secondary Z phase

的化学式为 $(Fe, Cr)_2W$ , 还含有约 7% (原子分数) 的 Si 元素, 在  $M_{23}C_6$  与铁素体的界面处存在 Si 和 Mo 元素的偏析。并且热力学计算表明, Si 和 Mo 含量的增加会促进 Laves 相的析出。在 C-HRA-5 钢中, 晶界  $M_{23}C_6$  碳化物中的 W 元素含量较高 (图 4b), 有利于 Laves 相在其内部或其附近析出。晶内的二次 Z 相直径 70~80 nm, 时效 15 627 h 过程中, 尺寸增长较缓, 对其衍射斑点进行标定 (图 5d), 进一步确认其为四方结构的 Z 相。

### 2.3 析出相的演化规律

C-HRA-5 钢在 700 °C 时效过程中第二相演化如图 6 所示, 析出相尺寸统计结果列于表 1。固溶态试样中只有初生 Z 相, 即一次 Z 相, 其尺寸大小不一, 尺寸大于 1 μm 的呈块状, 尺寸在 200~500 nm 的呈颗粒状。时效 817 h 时, 晶内析出大量二次 Z 相, 呈菱形颗粒状, 平均直径约 50 nm; 晶内同时析出大量纳米级富 Cu 相 (粒径小于 10 nm)。晶界上析出  $M_{23}C_6$  碳化物, 呈断续状分布, 宽度约 110 nm, 在晶界附近也有颗粒状  $M_{23}C_6$  析出, 平均直径约 100 nm。

时效至 5 015 h 时, 晶内二次 Z 相尺寸略微长大, 平均直径约为 60 nm; 富 Cu 相尺寸非常稳定, 粒径仍小于 10 nm; 但晶界  $M_{23}C_6$  明显粗化, 宽度增长至 350

nm, 晶界附近  $M_{23}C_6$  颗粒也长大至 200 nm。值得注意的是, 此时晶内出现大量针状 Laves 相, 尺寸约 60 nm × 500 nm, 晶界上开始析出少量颗粒状 Laves 相, 粒径约 100 nm。

时效至 15 627 h 时, 二次 Z 相尺寸缓慢增长至 75 nm, 富 Cu 相仍非常稳定, 粒径仍小于 10 nm。晶界  $M_{23}C_6$  进一步粗化, 宽度增至 550 nm, 但晶界附近  $M_{23}C_6$  长大不明显。晶内针状 Laves 相在长度方向明显长大, 尺寸约为 100 nm × 1500 nm, 晶界颗粒状 Laves 相略有长大, 直径增大至 120 nm。

以上统计分析结果表明, 在时效过程中, C-HRA-5 钢中析出大量细小的 Z 相和纳米级富 Cu 相, 它们非常稳定, 是钢中最重要的强化相<sup>[11]</sup>。在奥氏体钢中, 富 Nb 的 MX 相与 Z 相的析出受到 Nb、C、N、Cr 元素含量的综合影响。Uno 等<sup>[29]</sup>发现, 在 Nb 稳定化的 18Cr-12Ni 钢中, 当 Nb 含量低于固定所有的氮和碳所需量时, 只有 Z 相生成。在 Super304H 钢中, 富 Nb 的 MX 相与 Z 相同时存在, 且在早期时效过程中 MX 相含量占主导<sup>[30]</sup>。在 Cr 含量较高的 HR3C 等钢中, 富 Nb 相以 Z 相为主, 说明提高 Cr 含量能促进 Z 相的形成<sup>[31]</sup>。C-HRA-5 钢中的 Cr 元素含量为 22%, 高于

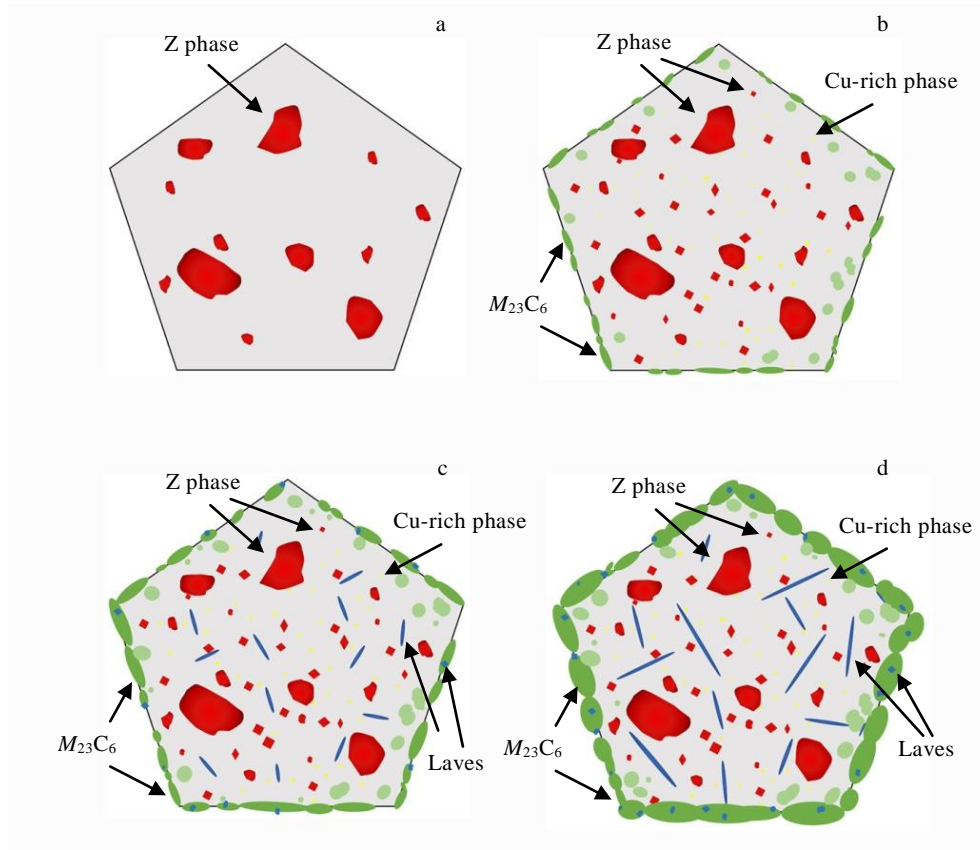


图 6 实验钢 700 °C 时效过程中第二相演变

Fig.6 Evolution of precipitates in the investigated steel as-received (a) and aged at 700 °C for 817 h (b), 5015 h (c) and 15 627 h (d)

表 1 实验钢在 700 °C 时效过程中第二相尺寸

Table 1 Dimensions of precipitates in the investigated steel during aging at 700 °C

Second phases	Primary Z phase	Secondary Z phase	Cu-rich phase	$M_{23}C_6$ on grain boundaries	$M_{23}C_6$ inside grains	Laves phase inside grains	Laves phase on grain boundaries
As-received	>1 $\mu\text{m}$ or 200~500 nm	-	-	-	-	-	-
Aged for 817 h	>1 $\mu\text{m}$ or 200~500 nm	50 nm	<10 nm	110 nm	100 nm	-	-
Aged for 5015 h	>1 $\mu\text{m}$ or 200~500 nm	60 nm	<10 nm	350 nm	200 nm	60 nm×500 nm	100 nm
Aged for 15 627 h	>1 $\mu\text{m}$ or 200~500 nm	75 nm	<10 nm	550 nm	210 nm	100 nm×1500 nm	120 nm

Super304H 钢的 18%，这一方面提高了其抗蒸气氧化性能，同时也促进了稳定第二相 Z 相的形成。

Cu 的成本低，在奥氏体钢中形成非常稳定的纳米级富 Cu 相，是一种高性价比的强化元素。研究<sup>[32]</sup>表明，当 Cu 元素的添加量在 3%~4% 时，强化效果最好，含量过高会加速富 Cu 相的粗化。富 Cu 相中 Cu 的含量大于 90%，由铜原子聚集而成。研究<sup>[13,33]</sup>发现，在

富 Cu 相粒子外表面有一层 Ni 原子聚集的外壳，提高钢中的 Ni 含量可以阻止富 Cu 相的粗化。添加 3% 左右 Cu 的 C-HRA-5 钢中的富 Cu 相在时效 15 627 h 后的富 Cu 相粒径仅约 10 nm，不仅证明了铜添加量是合适的，也证实了提高镍含量确能阻止富 Cu 相的粗化，有利于保持其长时抗高温蠕变强度。

与 Super304H 钢和 HR3C 钢不同，在 C-HRA-5

钢中出现大量 Laves 相,这是由于 C-HRA-5 钢中加入了较多的 W 元素。研究表明,含有 1.8%W 的 9Cr 钢在时效过程中也析出大量的 Laves 相<sup>[34,35]</sup>,其在时效初期对马氏体钢有沉淀强化作用,之后快速粗化,强化作用明显下降<sup>[36]</sup>。C-HRA-5 钢中的 Laves 相呈针状和小颗粒状,非常稳定。这表明 Laves 相在奥氏体和铁素体钢中形态不同,稳定性差异大,其在奥氏体中的强化效果更好。

$M_{23}C_6$  主要在晶界析出,其粗化速率较快;少量在晶界附近的晶粒内以颗粒析出,其尺寸较稳定。在 Cr-Ni 奥氏体钢中,形成  $M_{23}C_6$  所需要的 Cr 原子数目大于 C 原子数目,且 C 的扩散速率较高,所以  $M_{23}C_6$  的长大主要与 Cr 元素的扩散有关<sup>[29]</sup>。Cr 元素在晶界的扩散速率远大于晶内,所以  $M_{23}C_6$  优先在晶界大量析出。研究<sup>[37]</sup>表明,晶界  $M_{23}C_6$  一般与一侧的奥氏体晶粒保持半共格关系,与另一侧为非共格关系;而晶粒内的  $M_{23}C_6$  多与奥氏体基体保持共格或半共格关系。非共格关系时的扩散激活能较小,原子扩散速率快<sup>[38]</sup>,所以  $M_{23}C_6$  从晶界向非共格奥氏体晶粒一侧生长较快,其在晶界的粗化速率也较快,而晶内的  $M_{23}C_6$  碳化物尺寸则较稳定。在 Cr 含量较高的 HR3C 钢中,发现  $M_{23}C_6$  碳化物同样在晶界大量析出且粗化速率快,使 HR3C 钢发生时效脆化<sup>[39]</sup>。值得注意的是,在 C-HRA-5 钢的晶界也析出大量  $M_{23}C_6$  碳化物,这可能会造成韧性下降甚至出现时效脆化。

#### 2.4 $\sigma$ 相析出倾向

胡国栋等<sup>[40]</sup>发现 25Cr-20Ni 奥氏体钢在 750 °C/100 MPa 蠕变 752.3 h 后可见大量  $\sigma$  相在晶界和晶内析出。C-HRA-5 钢在 700 °C 时效 15 627 h 未发现  $\sigma$  相析出。奥氏体钢的  $\sigma$  相的析出倾向,可以用铬当量公式计算<sup>[41]</sup>:

$$\begin{aligned} Cr_{eq} = & Cr + 0.31Mn + 1.76Mo + 0.97W + 2.02V + \\ & 1.58Si + 2.4Ti + 1.76Nb + 1.22Ta - 0.226Ni (1) \\ & - 0.177Co \text{ (质量分数, \%)} \end{aligned}$$

当  $Cr_{eq}$  大于 17%~18% 时,有  $\sigma$  相析出倾向<sup>[42]</sup>。根据 C-HRA-5 钢的成分计算的  $Cr_{eq}$  为 21.9%,说明实验钢有  $\sigma$  相析出倾向。本研究在时效 15 627 h 试样中仍未发现  $\sigma$  相,表明其析出  $\sigma$  相可能需要更长的时间。从铬当量公式可以看出,钢中添加 W 会增大  $\sigma$  相的析出倾向,但增加 Ni 和添加 Co 均可以抑制  $\sigma$  相的析出。与 HR3C 钢相比,C-HRA-5 中的 Cr 元素含量降低,Ni 元素含量由 20% 提高到 25%,还添加了约 1.8% 的 Co,这可能是其  $\sigma$  相析出动力学较 HR3C 钢延迟的主要因素。此外,在 C-HRA-5 钢中,Z 相大量析出消耗了大量 Nb 和 Cr 元素,可能是其不容易形成  $\sigma$  相的另

一因素。

还可以根据 d 电子理论公式计算  $\sigma$  相的形成趋势。根据不同合金元素的 d 电子轨道能进行加权计算,得出所需要合金相当的 d 电子轨道能  $\overline{M}_d$ 。

$$\overline{M}_d = \sum_{i=1}^n X_i (M_{di}) \quad (2)$$

根据 C-HRA-5 钢中相关元素的轨道能及其比例计算,各元素的  $M_d$  分别为<sup>[43]</sup>: Cr 1.142、Ni 0.717、W 1.655、Cu 0.615、Co 0.777、Nb 2.117、Mn 0.957、Si 1.900、Fe 0.858,代入其实际含量,可得实验钢的平均 d 电子轨道能  $\overline{M}_d$  为 0.914。在铁基合金中,平均 d 电子轨道能如果大于 0.9,材料中的  $\sigma$  相即有形核的趋势。22Cr25Ni3Cu4W2Co 的 d 电子轨道能  $\overline{M}_d$  略大于 0.9,因此其有轻微的  $\sigma$  相析出倾向。2 种方法的评价结果虽有一定的差异,但均表明 C-HRA-5 钢有可能析出  $\sigma$  相,对其  $\sigma$  相析出动力学需要进行更长时间的高温时效试验研究。

### 3 结 论

1) 新型奥氏体 C-HRA-5 耐热钢在 700 °C/15 627 h 时效过程中,先后析出  $M_{23}C_6$  相、Z 相、富 Cu 相和 Laves 相,其中  $M_{23}C_6$  相主要在晶界析出,其它第二相主要分布在晶内,未发现  $\sigma$  相的析出。

2) 在长期时效过程中,析出的细小富 Cu 相和 Z 相非常稳定,尤其是富 Cu 相,时效 15 627 h 时的粒径仅约 10 nm,这 2 种沉淀相是提高 C-HRA-5 钢热强性的主要因素。晶界  $M_{23}C_6$  碳化物粗化速率较快,时效 817 h 时已在晶界上呈断续状分布,时效至 15 627 h 时,晶界宽度增加至 550 nm,晶内  $M_{23}C_6$  的粗化相对较缓慢。

3) 由于添加 W 元素,C-HRA-5 钢在时效后期有大量针状 Laves 相在晶内析出,主要沿长度方向长大;另有少量颗粒状 Laves 相在晶界  $M_{23}C_6$  内部或其附近析出,尺寸较稳定。

4) 在 700 °C/15 627 h 长期时效过程中,C-HRA-5 钢中未发现  $\sigma$  相的析出,这与其增加 Ni 和添加 Co 元素可以抑制或延迟  $\sigma$  相析出有关。

#### 参考文献 References

- [1] Viswanathan R, Coleman K, Rao U. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*[J], 2006, 83(11-12): 778
- [2] Abe F. *Engineering*[J], 2015, 1(2): 211
- [3] Viswanathan R, Sarver J, Tanzosh J B. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2006, 15(3): 255
- [4] Viswanathan V, Purgert R, Rawls P. *Advanced Materials and*

- Processes*[J], 2008, 166(8): 47
- [5] Maziasz P J, Shingledecker J P, Evans N D *et al.* *Journal of Pressure Vessel Technology*[J], 2009, 131(5): 051 404
- [6] Sun F, Gu Y F, Yan J B *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 102: 70
- [7] Athreya C N, Deepak K, Kim D I *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 778: 224
- [8] Chong Y, Liu Z, Godfrey A *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 589: 153
- [9] Korzhavyi P A, Sandström R. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 626: 213
- [10] Rutkowski B, Gil A, Czyska-Filemonowicz A. *Corrosion Science*[J], 2016, 102: 373
- [11] Iseda A, Okada H, Semba H *et al.* *Energy Materials*[J], 2007, 2(4): 199
- [12] Bai J W, Liu P P, Zhu Y M *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2013, 584: 57
- [13] Chi C, Yu H, Dong J *et al.* *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2012, 22(3): 175
- [14] Jiang J, Zhu L. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 539: 170
- [15] Chetal S C, Jayakumar T, Bhaduri A K. *Proceedings of the Indian National Science Academy*[J], 2015, 81(4): 739
- [16] Chai G, Kjellström K, Boström M. *13th International Conference on Fracture*[J], 2013, 31 035: 1
- [17] Heczko M, Polák J, Kruml T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 680: 168
- [18] Heczko M, Esser B D, Smith T M *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 719: 49
- [19] Chai G, Nilsson J O, Bostro M *et al.* In: Weng Y, Dong H, Gan Y eds. *Advanced Steels*[M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011: 385
- [20] Horváth J, Král P, Janovec J. *Acta Physica Polonica A*[J], 2016, 130(4): 960
- [21] Cao T S, Cheng C Q, Zhao J *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2019, 32(11): 1355
- [22] Kim M Y, Hong S M, Lee K H *et al.* *Materials Characterization*[J], 2017, 129: 40
- [23] Golpayegani A, Andrén H O, Danielsen H *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 489(1-2): 310
- [24] Danielsen H K, Hald J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 505(1-2): 169
- [25] Cipolla L, Danielsen H K, Venditti D *et al.* *Acta Materialia*[J], 2010, 58(2): 669
- [26] Wang Bin(王斌). *Investigation on Optimization of Microstructure and Mechanical Properties of S31042 Austenitic Heat-resistant Steel*(S31042 奥氏体耐热钢组织性能优化研究)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013
- [27] Dimmler G, Weinert P, Kozeschnik E *et al.* *Materials Characterization*[J], 2003, 51: 341
- [28] Isik M I, Kostka A, Eggeler G. *Acta Materialia*[J], 2014, 81: 230
- [29] Uno H, Kimura A, Misawa T. *Sumitomo Search*[J], 1993, 48(54): 48
- [30] Wang X, Li Y, Chen D *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 754: 238
- [31] Knowles G. *Metal Science*[J], 1977, 11(4): 117
- [32] Tan S P, Wang Z H, Cheng S C *et al.* *Journal of Iron and Steel Research, International*[J], 2010, 17(5): 63
- [33] Isheim D, Gagliano M S, Fine M E *et al.* *Acta Materialia*[J], 2006, 54(3): 841
- [34] Abe F. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36: 321
- [35] Xu Y, Nie Y, Wang M *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 131: 110
- [36] Saini N, Mulik R S, Mahapatra M M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 716: 179
- [37] Li Xinmei(李新梅). *Study on Microstructure and Properties of the Welded Joint for Super304H Austenitic Steel*(Super304H 奥氏体钢焊接接头组织与性能研究)[D]. Jinan: Shandong University, 2010
- [38] Liu Qingdong(刘庆东), Liu Wenqing(刘文庆), Wang Zemin(王泽民). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2009, 45(11): 1281
- [39] Zieliński A, Sroka M, Hernas A. *Archives of Metallurgy and Materials*[J], 2016, 61(2): 761
- [40] Hu Guodong(胡国栋), Wang Pei(王培), Li Dianzhong(李殿中) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(11): 1705
- [41] Kim Y H, Lee D J, Byun J C *et al.* *Materials and Design*[J], 2011, 32(1): 330
- [42] Conejero O, Palacios M, Rivera S. *Engineering Failure Analysis*[J], 2009, 16(3): 699
- [43] Liu Ying(刘瑛), Deng Bo(邓波), Chen Gansheng(陈淦生) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程学报)[J], 1997(7): 2



## Precipitates Evolution in Advanced Austenitic Heat Resistant Steel C-HRA-5 During Aging

Fang Xudong<sup>1,3</sup>, Li You<sup>2</sup>, Xu Fanghong<sup>1,3</sup>, Wang Xue<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel, Taiyuan Iron and Steel (Group) Co., Ltd, Taiyuan 030003, China)

(2. Key Laboratory of Hydraulic Machinery Transients (Wuhan University), Ministry of Education, School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

(3. Technology Center of Shanxi Taigang Stainless Steel Co., Ltd, Taiyuan 030003, China)

**Abstract:** The C-HRA-5 steel specimens were aged at 700 °C for 0~15 627 h. The changes of grain size and twins were observed by OM, and the evolution of the second phases in aged specimens was analyzed by SEM+EDS and TEM+EDS+SAED. The results show that the grain size of the investigated steel is stable, and the second phases precipitate during 700 °C 15 627 h aging, including Z phase, Cu-rich phase, Laves phase, and  $M_{23}C_6$  carbide.  $M_{23}C_6$  mainly precipitates on the grain boundaries, the others in the grains, but  $\sigma$  phase is not found. During aging, the Z phase and Cu-rich phase are relatively stable, especially the average diameter of the Cu-rich phase is less than 10 nm after aging for 15 627 h. These phases are the main factors increasing the strength. The coarsening rate of  $M_{23}C_6$  carbide on grain boundaries is fast. After aging for 817 h, the network of  $M_{23}C_6$  carbide is observed on grain boundaries. After 15 627 h, the width of  $M_{23}C_6$  carbide is about 550 nm. However, the coarsening rate of the  $M_{23}C_6$  inside grains is slow. In the late-stage of aging, due to the addition of W, a large number of needle-shaped Laves phases precipitate inside grains. And the coarsening of Laves phase is apparent in length but slight in width. A small amount of granular Laves phase precipitate near or in the  $M_{23}C_6$  carbides on grain boundaries and its size is stable. During the long-term of aging, no  $\sigma$  phase is found. It is because that the high content of Ni and addition of Co could inhibit or delay the precipitation of the  $\sigma$  phase in the C-HRA-5 steel.

**Key words:** austenitic heat-resistant steel; aging; second phase

---

Corresponding author: Wang Xue, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Hydraulic Machinery Transients (Wuhan University), Ministry of Education, School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China, E-mail: wangxue2011@whu.edu.cn