



S30432 钢 650 °C 持久析出相变化及其对性能的影响

王龙飞, 杨 鹏, 吴俊洁, 沈红英, 王 昊, 张燕燕, 蔡夏燕
(浙江久立特材科技股份有限公司研究院, 湖州 313028)

摘 要:采用扫描电子显微镜(SEM)、电子背散射衍射(EBSD)及透射电子显微镜(TEM)等分析方法,结合 Thermo-Calc 热力学模拟计算结果,系统研究了 S30432 钢 650 °C 持久后析出相的演变规律及其对材料持久塑性的作用机制。结果表明,S30432 钢 650 °C 持久后基体中存在大尺寸 Nb(C,N)相,高应力下易开裂形成裂纹源;且随着持久时间逐渐增加,晶界及孪晶界析出相 $M_{23}C_6$ 连续分布且明显粗化,易形成孔洞;在 650 °C、9 146~24 432 h 条件下,晶界处生成块状 σ 相, σ 相数量随着持久时间延长而增加并伴随显著粗化现象,促进微孔形核,加速了沿晶裂纹的萌生与扩展进程。这些高温持久过程中析出相的变化均对 S30432 钢 650 °C 持久塑性的降低产生重要影响。

关键词:S30432 钢;析出相;微观组织;持久塑性;Nb(C,N)相; σ 相

DOI:10. 20057/j. 1003-8620. 2025-00118 **中图分类号:**TG142. 1

Persistent Precipitation Phase Transformation of S30432 Steel at 650 °C and Its Effect on Material Property

Wang Longfei, Yang Peng, Wu Junjie, Shen Hongying, Wang Hao, Zhang Yanyan, Cai Xiayan
(Zhejiang Jiuli Hi-Tech Metals Co., Ltd., Huzhou 313028, China)

Abstract: The persistent precipitation phase transformation of S30432 steel after 650 °C creep and its effect mechanism on the material's creep ductility were systematically investigated by using analytical methods such as scanning electron microscopy (SEM), electron backscatter diffraction (EBSD), and transmission electron microscopy (TEM), in combination with the results of thermodynamic simulation calculations using Thermo-Calc. Results show that: after 650 °C creep, large-sized Nb(C,N) phases exist in the matrix of S30432 steel, which are prone to cracking and forming crack sources under high stress. With the increase of creep time, the precipitates phase $M_{23}C_6$ at grain boundaries and twin boundaries continuously distribute and significantly coarsen, which is conducive to the formation of voids. At 650 °C and 9 146 h-24 432 h, blocky σ phase is generated at the grain boundary. The number of σ phase increases with the prolongation of creep time, accompanied by significant coarsening phenomenon, which promotes the nucleation of micropores and accelerates the germination and propagation of the crack along the grain. The changes of the precipitated phases during these high-temperature long-term processes all have an important impact on the reduction of the creep ductility of S30432 steel at 650 °C.

Key Words: S30432 Steel; Precipitate; Microstructure; Creep Ductility; Nb(C,N) Phase; σ Phase

随着全球温室气体剧增、能源危机及水资源枯竭,大力发展高效、清洁、环保的高参数超超临界电站锅炉,不断提高热效率,是降低排放的有效途径。S30432 钢通过合金设计优化,在 TP304H 基础成分上,加入约 $w[\text{Cu}]3\%$,复合添加 $w[\text{Nb}]0.5\%$,通过析出强化、固溶强化及晶界稳定化的复合强化机制,赋予材料突出的高温综合性能,包括优异的高温持久强度、长期服役显微组织稳定性、抗高温氧化性及耐腐蚀性能。其相较于同类镍基合金具有显著的成本优势,现已成为超超临界机组过热器和再热器等关键高温承压部件的优选材料^[1]。

由于锅炉过热器/再热器管材长期服役于高温

高压环境,而 S30432 钢合金元素含量高,在高温长期服役条件下其微观组织、性能等均会发生变化。在之前国内外学者的研究中表明^[2-5],S30432 钢持久过程中主要的析出相是富铜相、MX 相和 $M_{23}C_6$,同时,在 700 °C 持久时效过程中有 σ 相生成^[6-7],但在其 650 °C 持久过程中析出相变化的相关研究较少。而 S30432 管材在超超临界锅炉中的服役温度为 605~650 °C,并伴随一定的高压,为降低管材失效风险,研究其在 650 °C 持久过程中析出相的变化至关重要。通过 Thermo-Calc 热动力学软件模拟计算 S30432 钢的平衡相图,并采用 SEM、EBSD 和 TEM 对 650 °C 下不同持久时间样品的析出相进行分析,探

究其持久试验过程中析出相的变化及其对性能的影响,为进一步提高S30432钢性能提供理论依据。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

实验用S30432钢由浙江久立特材科技股份有限公司提供,主要化学成分见表1。采用挤压加冷轧的生产工艺,进行1 120℃成品退火并保温20 min,挤压机为4 200T卧式挤压机,轧机为皮尔格60轧机。S30432钢在650℃下进行持久强度试验,为研究高温持久过程中析出相的变化情况,选取在260 MPa应力下持久87 h、210 MPa应力下持久1 286 h、180 MPa应力下持久7 734 h和150 MPa应力下持久9 146、14 160、24 432 h等不同持久断裂时间的试样。

1.2 微观组织分析方法

选取1.1章节中不同持久断裂时间的试样,利用电火花线切割机分离试样的断口 and 均匀变形段部分。均匀变形段经镶嵌、初磨、细磨和硅溶胶抛光制备电子背散射衍射(EBSD)分析样品,背散射电子(BSE)分析需再用三氯化铁6.25%+盐酸18.75%+去离子水75%混合溶液对抛光样品进行金相腐蚀5~8s。采用配备EBSD系统的Helios 5 CX场发射扫描电镜对试样断口进行二次电子(SE)断口分析,对均匀变形段进行BSE分析和EBSD分析,采用Talos F200X S型透射电子显微镜(TEM)进行

显微组织高分辨分析。SE分析和BSE分析电压为20kV,电流设置0.69nA;EBSD扫描步长为0.1 μm,电压为20 kV,电流设置5.5 nA,收集并标定背散射电子菊池衍射花样,经取向成像技术(OIM)软件系统处理后得到一系列晶粒取向信息。

2 实验结果和分析

2.1 热力学模拟

图1(a)、(b)为通过Thermo-Calc热动力学软件模拟计算得到的S30432钢的平衡相图及其局部放大相图,图1(c)为模拟计算得到的σ相的元素分布图。由图1(a)、(b)可知,S30432钢在650℃的主要析出相为MX相、M₂₃C₆相和Z相。其中,S30432钢中MX相和Z相均为富Nb相,故需要通过SEM和TEM做进一步的分析确认。同时,σ相的固溶温度约为760℃,所以S30432钢在650℃也有可能析出σ相。根据图1(c)所示热力学模拟数据,在650℃条件下,σ相内Fe、Cr元素的质量分数分别达到53%和42%,其比值接近1:1,可与后面SEM和TEM的能谱分析结果相对照。

2.2 650℃持久后S30432钢中的MX相

图2为S30432钢650℃下87 h和1 286 h持久试样的横截面背散射电子(BSE)照片和断口SEM照片。BSE照片能根据成分差异区分基体与析出相,由图2(a)、(b)可知,S30432钢650℃持久试样基体中分布着5 μm左右的块状析出相,通过表2(A、B为

表1 S30 432钢主要化学成分(质量分数)

Table 1 The main chemical composition of S30 432 steel

											%
C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Cu	Mo	Nb	Al	N	Fe
0.082	0.21	0.82	0.023	18.41	9.10	2.80	0.20	0.53	0.018	0.08	余量

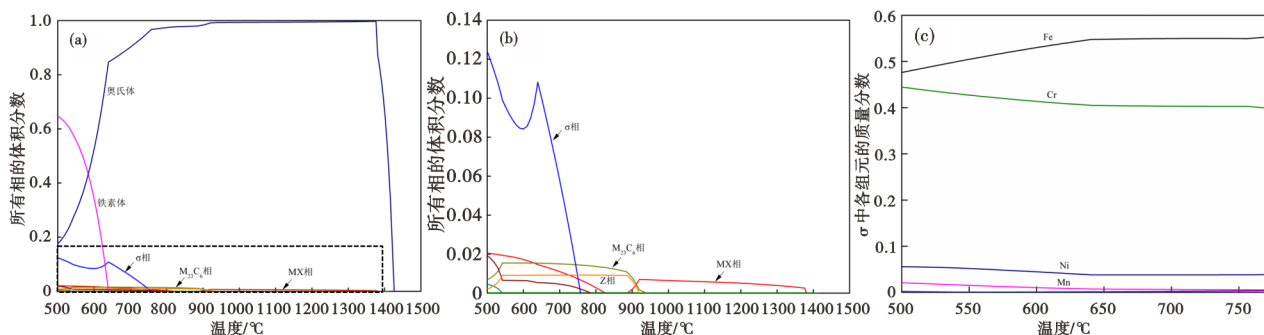


图1 通过Thermo-Calc软件模拟得到的S30432钢的平衡相图和σ相的元素分布:(a) S30432钢的平衡相图,(b) S30432钢的局部放大相图,(c)σ相的元素分布图

Fig. 1 The equilibrium phase diagram of S30432 steel and the elemental distribution of the σ phase obtained by Thermal-Cale software: (a) the equilibrium phase diagram of S30432 steel, (b) the partial enlargement phase diagram of S30432 steel, (c) the elemental distribution of the σ phase

图 2 中 BSE 照片中白色块状析出;C、D 为图 2 中断口韧窝处块状析出;E 为图 3 TEM 分析中块状析出的能谱分析可知该块状析出相富含 C、N、Nb 元素且缺少 Cr 元素,由此可初步判断其为 MX 相而非 Z 相,最后结合选区电子衍射图谱确认该块状析出相为 Nb(C,N)相。在合金体系中,Nb 与 C 和 N 的亲合力较强,易形成 Nb(C,N)相。Nb(C,N)相根据其在材料中的形成阶段可以分为一次 Nb(C,N)相和二次 Nb(C,N)相。一次 Nb(C,N)相是在材料凝固过程中形成的,而二次 Nb(C,N)相则是在热变形、高温时效或服役过程中析出的。一般来说,一次 Nb(C,N)相的尺寸较大,且一旦形成,很难通过热处理完全消除。在持久过程中,一次 Nb(C,N)相与基体的变形能力存在差异,容易导致裂纹在界面位置萌生,从而降低材料的韧性和塑性。

从图 2 (a)、(b)中不难发现,这些大尺寸块状 Nb(C,N)易发生开裂形成空洞,这是因为析出相和基体的滑动界面只能传递正应力不能传递切应力^[8],而 Nb(C,N)本身有一定脆性,当其颗粒尺寸较大时,在高应力下会发生开裂现象形成空洞从而扩展成微裂纹,故 Nb(C,N)是裂纹的起始源之一。图 2 (c)、(d)分别为图 2 (a)、(b)相应持久试样的断口 SEM 照片,从中可以发现断口韧窝结构中存在 10 μm 左右破碎的块状析出相,由表 2 SEM 能谱分析可知,该析出相同样富含 C、N、Nb 元素且缺少 Cr 元素,故判断其为 Nb(C,N)相。由此也再次说明大尺寸的块状 Nb(C,N)相是 S30432 钢持久开裂的起始源之一,会大幅降低其持久塑性。

2.3 650 °C 持久后 S30432 钢中的 M₂₃C₆ 相

图 4 是 S30432 钢 650 °C 下不同持久时间变形段析出相 BSE 图,从图 4 中可以发现晶界上存在着连续或不连续的析出相,通过表 3 (F 为图 5 TEM 中晶界析出;G 为图 7 BSE 中晶界析出;H、L 为图 8 TEM

中晶界析出)的能谱分析可知,该晶界析出相主要富含 C、Cr 元素,最后结合选区电子衍射图谱确认其为 M₂₃C₆相。M₂₃C₆是奥氏体不锈钢中常见析出相,为面心立方结构,晶格常数为 1.057~1.068 nm,其析出温度 600~950 °C,通常优先在晶界位置析出。M₂₃C₆相的生长主要依赖于碳原子的扩散,随着高温持久时间的延长,碳的扩散范围增加,从而促进 M₂₃C₆相的生长。

通过图 4 能较为明显地看到晶界 M₂₃C₆ 的变化趋势(BSE 照片中黑色衬度颗粒为 M₂₃C₆),由图 4 (a)、(b)可知,当持久时间为 87 h 和 1 286 h 时,基体晶界上 M₂₃C₆颗粒状分布;由图 4 (c)、(d)可知,当持久时间为,7 734 h 和 9 146 h 时,基体晶界上 M₂₃C₆颗粒明显长大,呈断续分布;由图 4 (e)可知,随着持久时间达到 14 160 h 时,晶界上 M₂₃C₆基本呈连续分布,且在部分孪晶界上生长出 M₂₃C₆;由图 4 (f)可知,随着持久时间达到 24 432 h 时,基体晶界上 M₂₃C₆连续分布且明显粗化,孪晶界上 M₂₃C₆也连续分布,同时,晶内也生长出颗粒状和短棒状的 M₂₃C₆。

研究表明,少量不连续的 M₂₃C₆对晶界有钉扎强化作用^[9]。而在长时持久过程中,晶界 M₂₃C₆易发生粗化现象并形成连续分布。在较高应力作用下,由于碳化物的脆性特征,当界面滑动发生时,这类析出相无法有效传递剪切应力,最终导致脆性断裂并形成楔形裂纹源,并随着时间逐渐扩展从而沿晶开裂。在低应力作用下,晶界滑移过程会在 M₂₃C₆颗粒周围诱发微孔洞形核,这些微孔洞逐步沿晶界方向聚合并,最终演变为典型的孔洞型沿晶裂纹。图 6 为 S30432 钢 650 °C 14 160 h 持久试样断口 SEM 照片,断口表面呈现典型的多面体晶粒轮廓特征,形似冰糖堆砌结构,这种形貌是沿晶脆性断裂的显著标志,这也与图 4(e)S30432 钢晶界 M₂₃C₆分布情况相符。

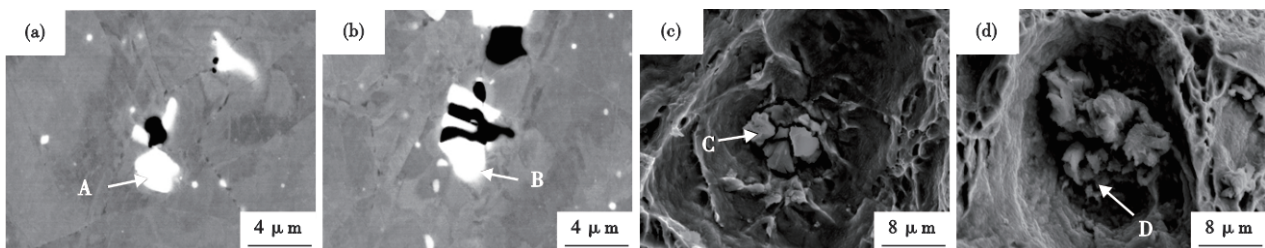


图 2 S30432 钢 650 °C 持久试样的横截面 BSE 照片和断口 SEM 照片:(a) 87 h BSE, (b) 1 286 h BSE, (c) 87 h SEM, (d) 1 286 h SEM

Fig. 2 Cross-sectional BSE images and fracture SEM images of S30432 steel specimens after 650 °C creep testing : (a) 87 h BSE, (b) 1 286 h BSE, (c) 87 h SEM, (d) 1 286 h SEM

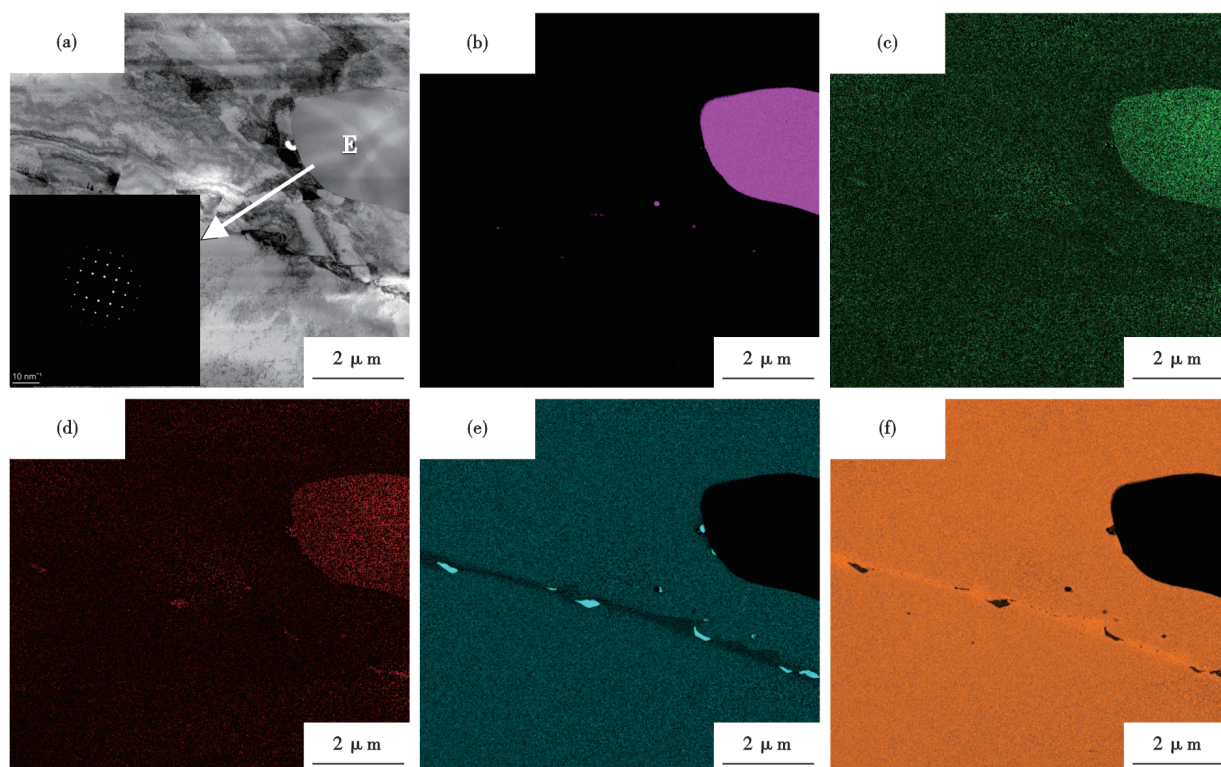


图3 S30432钢650℃87h持久试样中MX相的TEM照片:(a) BF, (b) Nb, (c) N, (d) C, (e) Cr, (f) Fe

Fig. 3 TEM micrographs of MX phase in S30432 steel after creep testing at 650 °C for 87 h: (a) BF, (b) Nb, (c) N, (d) C, (e) Cr, (f) Fe

表2 S30432钢650℃持久试样MX相中主要成分

Table 2 The mass fraction of the main elements in the MX phase of the S30432 steel creep specimen after 650 °C creep testing

图号	析出相	Cr	Fe	C	N	Nb
图2(a)	A	2.4	3.3	17.4	6.9	70.1
图2(b)	B	2.2	2.8	17.4	7.7	69.8
图2(c)	C	5.2	11.6	11.9	35.9	35.4
图2(d)	D	5.0	19.6	8.4	36.5	30.4
图3(a)	E	1.0	0.2	3.0	4.4	91.4

深入分析,晶界处 $M_{23}C_6$ 碳化物与基体界面易形成孔洞的可能原因如下:1)晶界 $M_{23}C_6$ 会显著抑制高温下晶界的滑动,这种阻碍作用导致局部应力在碳化物-基体界面处非线性累积,形成三维应力场集中。当局部应力超过界面结合强度或基体屈服极限时,微尺度塑性失稳引发孔洞形核^[10];2) $M_{23}C_6$ 与基体存在显著的力学性能梯度:碳化物硬度通常高于基体1~2个数量级,导致外力加载时,软质基体优先发生塑性变形,而硬质碳化物维持弹性状态,界面处产生应变不协调,诱发微裂纹萌生;同时两者之间的热膨胀系数差异也会导致温度波动时界面产生循环热应力,加速裂纹扩展。3)晶界本身作为

高缺陷密度区域, $M_{23}C_6$ 的析出进一步使界面能提升,降低空位形成能,加速空位的产生,空位聚集形成临界尺寸孔核,从而促进孔洞形核^[11]。

2.4 650℃持久后S30432钢中的 σ 相

图7为S30432钢650℃24432h持久试样晶界开裂的BSE照片,从图7中可以发现,晶界除 $M_{23}C_6$ 外还存在部分浅灰色块状析出相,并且在该析出相处存在明显开裂现象。通过表3和图8SEM和TEM中的能谱分析可知,24432h持久试样晶界中存在不含C元素,其中,Fe和Cr的质量分数比约为1:1的析出相,这与图1相图中 σ 相的元素质量比相近,最后结合选区电子衍射图谱确认其为 σ 相。

Sourmail等提出,合金中 σ 相的析出倾向可通过平均电子空位数(N_v)进行评估^[12]。由式(1)计算 N_v 值,当 N_v 值大于2.52时,合金中将析出 σ 相。

$$N_v = \sum_{i=1}^n N_{v,i} x_i = 0.66x_{Ni} + 1.71x_{Co} + 2.66x_{Fe} + (x_{Cr} + x_{Mo} + x_W) + 5.66x_V + 6.66x_{Zr} + 10.66x_{Nb} \quad (1)$$

式中, $N_{v,i}$ 为某元素*i*的电子空位数, x_i 为该元素*i*的摩尔分数;*n*为元素种类个数。

由式(1)计算可知,所用的S30432钢的 N_v 值为

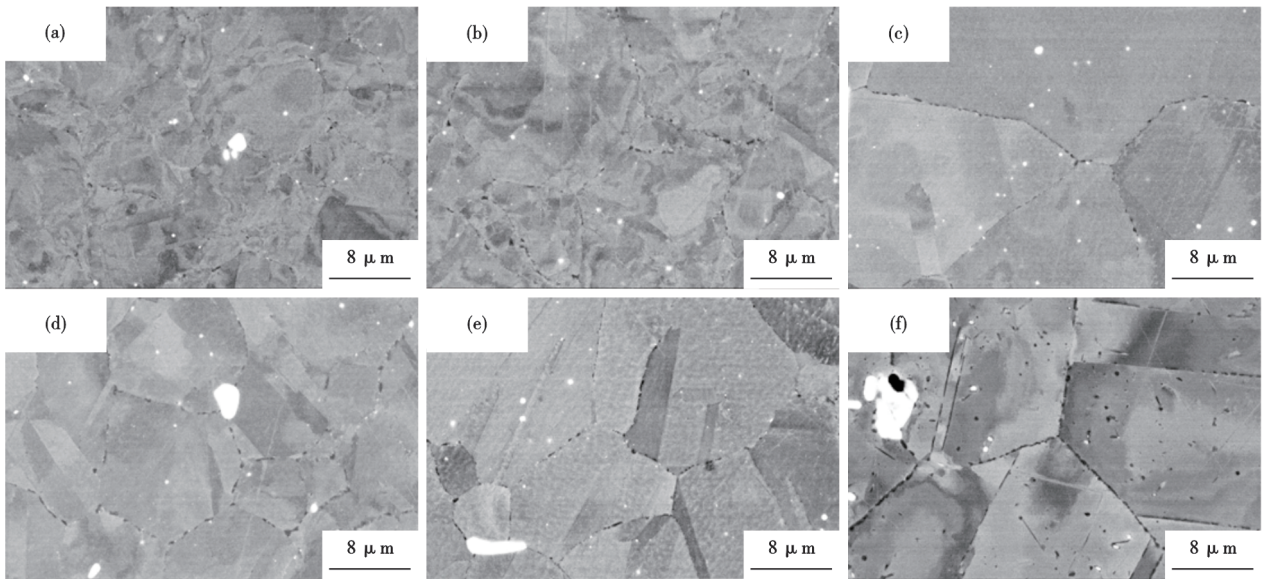


图4 S30432 钢 650 °C持久试样晶界析出相的BSE照片:(a) 87 h, (b) 1 286 h, (c) 7 734 h, (d) 9 146 h, (e) 14 160 h, (f) 24 432 h
 Fig. 4 BSE images of grain boundary precipitates in S30432 steel creep specimens after 650 °C creep testing:(a) 87 h, (b) 1 286 h, (c) 7 734 h, (d) 9 146 h, (e) 14 160 h, (f) 24 432 h

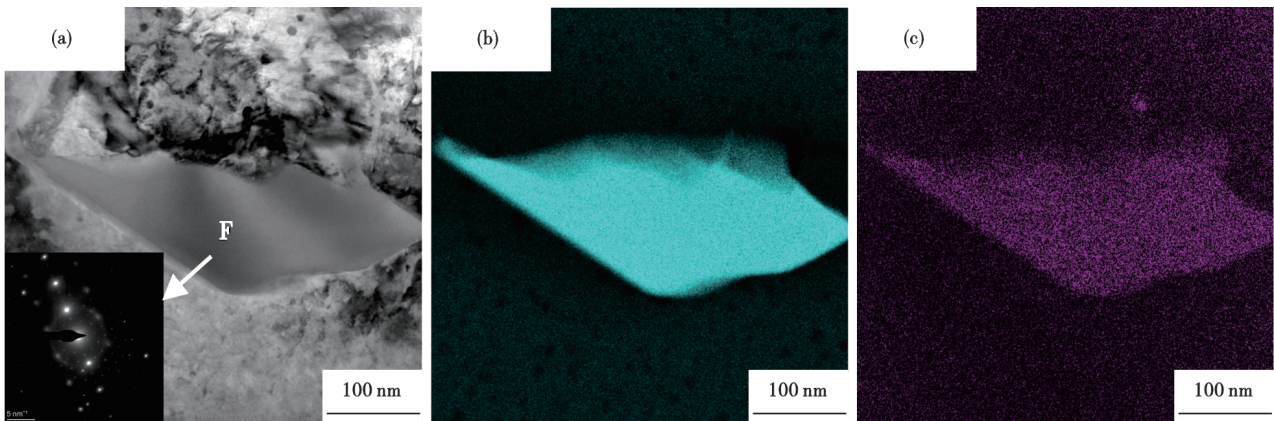


图5 S30432 钢 650 °C 87 h持久试样中M₂₃C₆相的TEM照片:(a) BF, (b) C, (c) Cr
 Fig. 5 TEM micrographs of M₂₃C₆ phase in S30432 steel after creep rupture testing at 650 °C for 87 h:(a) BF, (b) C, (c) Cr

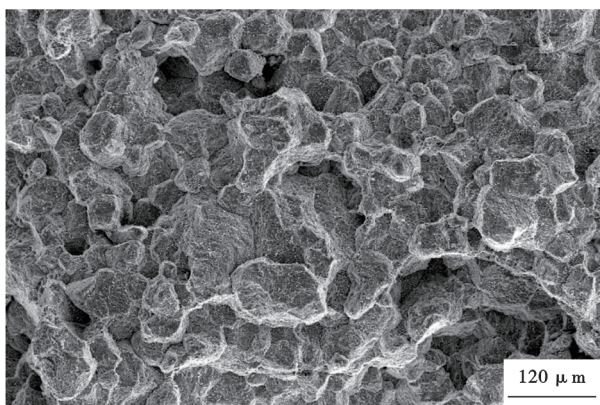


图6 S30432 钢 650 °C 14 160 h持久试样断口SEM照片
 Fig. 6 SEM images of the fracture surface of the S30432 steel creep specimen after 650 °C for 14 160 h

2.80,说明其有形成σ相的倾向,这一计算结果与Thermo-Calc软件的模拟的相图结果一致,同时也得到了SEM和TEM分析结果的支持。综上分析可得S30432钢650 °C下长时持久试样中确实有σ相生成。

图9为S30432钢650 °C下不同持久时间变形段EBSD相分布图,其中,红色为面心立方组织(FCC)基体,绿色为M₂₃C₆,蓝色为σ相,白色为开裂空洞。由于M₂₃C₆尺寸较小,除个别大颗粒外,小倍率视场下较难通过EBSD识别到M₂₃C₆,故不对其进行统计分析,而σ相尺寸较大,可通过EBSD相分布图进行统计分析。由图9(a)可知,当持久时间为7 734 h

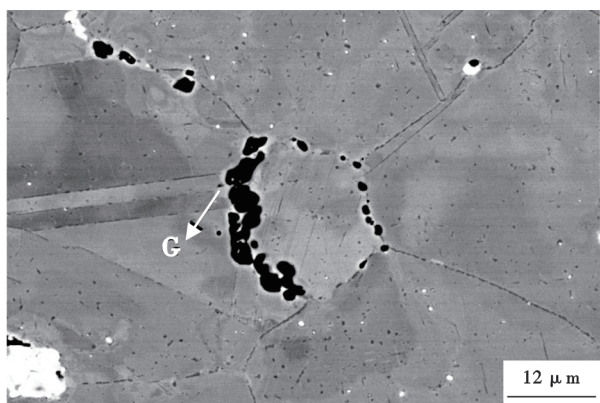


图 7 S30432 钢 650 °C 24 432 h 持久试样晶界开裂的 BSE 照片

Fig. 7 BSE images of grain boundary cracking in the S30432 steel creep specimen after 650 °C for 24 432 h

时试样中没有明显 σ 相产生;由图 9 (b)可知,当持久时间为 9 146 h,在试样晶界处出现细小的 σ 相;由图 9 (c)、(d)可知,随着持久时间的延长, σ 相逐渐长大,当持久时间为 24 432 h 时, σ 相可长大至 10 μm 左右,并出现明显开裂空洞现象。

S30432 钢持久过程中晶界上析出的块状 σ 相和 M_{23}C_6 一样是微孔洞成核的优先位置^[13],如图 7 所示,在经过 24 432 h 的持久试验后,S30432 钢晶界发

表 3 S30432 钢 650 °C 持久试样晶界上析出相中主要成分 (质量分数)

Table 3 The mass fraction of the main elements in the grain boundary precipitates of the S30432 steel creep specimen after 650 °C testing

图号	析出相	Cr	Fe	Ni	C
图 5	F	70.5	23.0	2.8	3.7
图 7	G	42.3	45.9	9.4	0
图 8(a)	H	46.3	45.3	6.9	1.5
图 8(a)	L	53.5	2.0	42.0	2.5

生 σ 相的析出并伴随着明显粗化现象,此时大量的孔洞和裂纹在晶界 σ 相处形核和扩展,最终形成典型的沿晶开裂模式,导致 S30432 钢持久塑性显著恶化。值得注意的是,高温环境加速了块状 σ 相在晶界区域的析出,削弱了晶界的强度^[14]。同时,硬脆性 σ 相在晶界处的连续分布会破坏基体组织的结构连续性,形成力学薄弱带,进而加速沿晶开裂。此外, σ 相与奥氏体基体间较低的界面结合强度导致应力传递效率下降,在变形过程中会引发显著的应力集中效应,进而诱发微裂纹的萌生^[15]。因此,持久时间从 9 146 h 到 24 432 h,晶界上 σ 相的析出数量增加且尺寸粗化长大,显著降低了 S30432 钢的持久塑性。

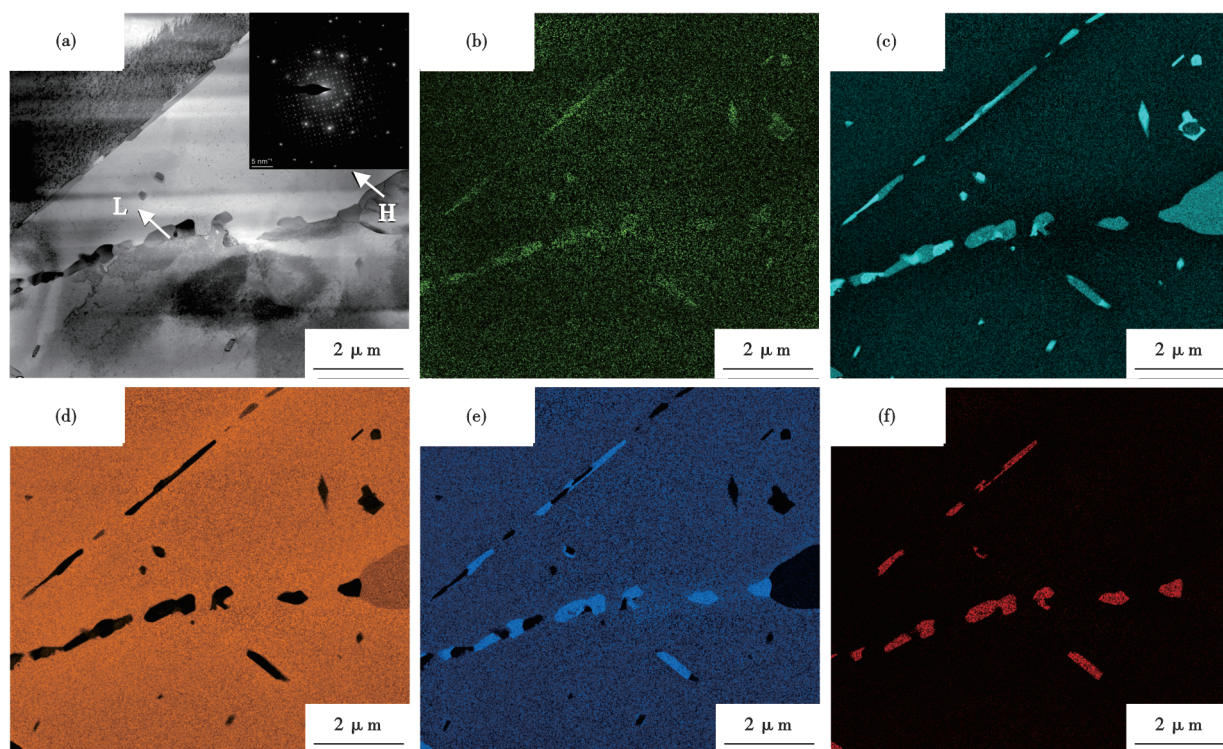


图 8 S30432 钢 650 °C 24 432 h 持久试样中晶界的 TEM 照片:(a) BF,(b) C,(c) Cr,(d) Fe,(e) Ni,(f) Si

Fig. 8 TEM images of grain boundaries in the S30432 steel creep specimen after 650 °C for 24 432 h : (a) BF, (b) C, (c) Cr, (d) Fe, (e) Ni, (f) Si

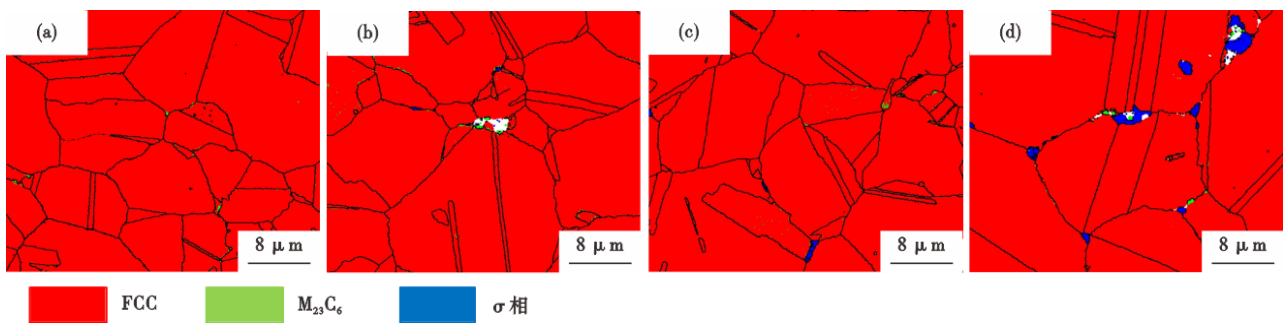


图9 S30432 650 °C下不同持久时间变形段EBSD相分布图:(a) 7 734 h,(b) 9 146 h,(c) 14 160 h,(d) 24 432 h

Fig. 9 EBSD phase distribution maps of the deformation segments of S30432 steel after 650 °C creep testing at different times : (a) 7 734 h, (b) 9 146 h, (c) 14 160 h, (d) 24 432 h.

3 结论

1) S30432 钢 650 °C 持久后基体中存在大尺寸的 Nb(C,N) 相, 高应力下开裂形成裂纹源, 降低其持久塑性。

2) S30432 钢 650 °C 持久试样随着持久时间逐渐增加, 晶界及孪晶界析出相 $M_{23}C_6$ 连续分布且明显粗

化, 由颗粒状转变为短棒状, 易形成孔洞, 造成沿晶开裂, 降低其持久塑性。

3) S30432 钢 650 °C 持久 9 146 h 后, 块状 σ 相开始在晶界析出, 随着持久时间的延长, 其析出数量增加且粗化长大明显, 促使了孔洞的形核和沿晶裂纹的发展, 降低其持久塑性。

参考文献

- [1] 杨 岩, 程世长, 杨 钢. Super304H 锅炉钢的开发和研究现状[J]. 特殊钢, 2002, 23(1): 27-29.
- [2] Iseda A, Okada H, Semba H, et al. Long term creep properties and microstructure of SUPER304H, TP347HFG and HR3C for A-USC boilers[J]. Energy Materials, 2007, 2(4): 199-206.
- [3] 杨希锐, 江宝世, 胡锋涛, 等. 高温长期服役 S30432 钢管的组织与性能[J]. 金属热处理, 2024, 49(5): 17-22.
- [4] Li Y, Wang X. Effect of aging temperatures on the microstructural stability and mechanical properties of Super304H steel[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2025, 34: 2651-2661.
- [5] Jiang J, Zhu L H. Strengthening mechanisms of precipitates in S30432 heat-resistant steel during short-term aging[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 539: 170-176.
- [6] 唐 波, 朱丽慧, 王起江. S30432 钢 700 °C 持久 σ 相的析出及其对性能的影响[J]. 动力工程学报, 2014, 34(10): 827-832.
- [7] 蒙殿武, 殷 鹰, 张学星, 等. 超超临界机组屏式过热器爆管原因[J]. 理化检验-物理分册, 2023, 59(8): 67-70.
- [8] 高彩玲, 负 柯, 王若虹, 等. 奥氏体耐热钢高温持久强度研究[J]. 价值工程, 2023, 42(28): 124-126.
- [9] Zhu W, Zhang Z Y, Long D J, et al. Creep deformation behavior, microstructure evolution, and damage mechanism of Super304H ODS steel[J]. Metals, 2023, 13(6): 1106.
- [10] Tian X, Yang B X, Ding L L, et al. Microstructural evolution of Super304H stainless steel during high-temperature creep rupture [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 770(1): 012042.
- [11] 刘俊建, 刘 润, 王万里, 等. 晶粒异常长大对服役 Super304H 管力学性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2021, 42(4): 125-131.
- [12] Sourmail T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels [J]. Materials Science and Technology, 2001, 17(1): 1-14.
- [13] 胡国栋, 冯 锐, 李书志, 等. 奥氏体耐热不锈钢中析出相研究进展[J]. 热加工工艺, 2022, 51(18): 6-11+17.
- [14] Zhang J L, Hu Z F, Gao Z Y. Microstructure evolution of Super304H austenitic steel during long-term creep at 700 °C[J]. Materials, 2025, 18(8): 1756.
- [15] Kimura K, Sawada K. Creep deformation property and creep life evaluation of Super304H[J]. Journal of Pressure Vessel Technology, 2022, 144(2): 021507.