

· 冶炼与凝固 ·

## 硼和铈复合处理对 S32654 不锈钢凝固和析出的影响



禹江涛<sup>1,2</sup>, 张树才<sup>1</sup>, 周杰<sup>3</sup>, 李花兵<sup>1</sup>, 姜周华<sup>1</sup>

(1 东北大学冶金学院, 沈阳 110819; 2 宝山钢铁股份有限公司中央研究院, 上海 201999;

3 中信金属股份有限公司, 北京 100027)

**摘要:** 超级奥氏体不锈钢合金含量极高, 带来优异性能的同时导致了枝晶组织粗大、偏析严重和析出敏感性强等瓶颈问题, 调控超级奥氏体不锈钢凝固组织和析出行为至关重要。本研究在超级奥氏体不锈钢 S32654 的基础上进行了 B 和 Ce 复合处理, 系统研究了 B 和 Ce 复合处理对凝固组织和时效析出行为的影响。结果表明, 经  $w[B]$  0.002% 和  $w[Ce]$  0.035% 复合处理后, 凝固过程中, 夹杂物均已变性为含 Ce 夹杂, 数量密度和尺寸均增大, 且无硼化物形成; 枝晶组织显著细化, 二次枝晶间距减小 25%;  $\sigma$  相数量增多, 尺寸明显减小; Mo 元素偏析明显减轻, 凝固组织得到显著改善。时效析出过程中, Ce 显著增加  $\sigma$  相和  $Cr_2N$  形核位点的作用占主导, 促进了其形核; B 和 Ce 可共同抑制  $\sigma$  相生长, 大幅减小其尺寸, 但对  $Cr_2N$  的生长影响不大。总体而言, B 和 Ce 复合处理对 S32654 凝固组织和时效析出具有良好的改善效果。

**关键词:** 超级奥氏体不锈钢; 硼; 铈; 凝固组织; 析出行为;  $\sigma$  相;  $Cr_2N$

**DOI:** 10.20057/j.1003-8620.N250514 **中图分类号:** TF03

## The Effect of Composite Treatment with Boron and Cerium on Solidification and Precipitation of S32654 Stainless Steel

Yu Jiangtao<sup>1,2</sup>, Zhang Shucan<sup>1</sup>, Zhou Jie<sup>3</sup>, Li Huabing<sup>1</sup>, Jiang Zhouhua<sup>1</sup>

(1 School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2 Research Institute, Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai 201999, China; 3 CITIC Metal Co., Ltd., Beijing, 100027, China)

**Abstract:** The high alloy content of super austenitic stainless steel brings excellent performance, but also leads to bottleneck problems such as coarse dendritic structure, severe segregation, and strong precipitation sensitivity. It is crucial to regulate the solidification structure and precipitation behavior of super austenitic stainless steel. In this paper, B and Ce composite treatment was carried out on the basis of super austenitic stainless steel S32654, and the effects of B and Ce composite treatment on solidification structure and aging precipitation behavior were systematically studied. The results showed that after composite treatment with 0.002% B and 0.035% Ce, during the solidification process, the inclusions all transform into Ce containing inclusions with increased number density and size, and no borides form; The dendritic structure is significantly refined, and the secondary dendrite spacing is reduced by 25%; The number of  $\sigma$  phases increases and the size significantly decreases; The segregation of Mo element significantly reduces, and the solidification structure is significantly improved. During the aging precipitation process, Ce significantly increases the role of the  $\sigma$  phase and  $Cr_2N$  nucleation sites, slightly promoting their nucleation; B and Ce can jointly inhibit the growth of the  $\sigma$  phase, significantly reducing its size, but have little effect on the growth of  $Cr_2N$ . Overall, the composite treatment of B and Ce has a good improvement effect on the solidification structure and aging precipitation of S32654.

**Key Words:** Super Austenitic Stainless Steel; Boron; Cerium; Solidification Structure; Precipitation Behavior;  $\sigma$  phase;  $Cr_2N$

随着现代工业的不断发展, 普通奥氏体不锈钢在极端严苛环境中的耐腐蚀性能和力学性能难以满足需求, 合金含量更高且综合性能更为优异的超级奥氏体不锈钢应运而生<sup>[1]</sup>。超级奥氏体不锈钢在烟气脱硫、石油化工和海水淡化等服役环境中展现

出了广阔的应用前景, 是众多高端领域急需的关键材料<sup>[2-3]</sup>。然而, 极高的合金含量是一把“双刃剑”, 在显著提升性能的同时, 也给超级奥氏体不锈钢的生产制造带来了系列瓶颈问题。在凝固过程中, 高合金含量会导致超级奥氏体不锈钢枝晶粗大、元素

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (52325406, 52374334, U1860204)

**作者简介:** 禹江涛 (1996—), 男, 博士; **E-mail:** yujiangtao@baosteel.com; **收稿日期:** 2025-08-11

**通信作者:** 姜周华 (1963—), 男, 博士, 教授; **E-mail:** jiangzh@smm.neu.edu.cn

Editorial Office of Special Steel. OA under CC BY-NC-ND 4.0

偏析严重,且金属间相大量析出;在热处理和热加工过程中,极强的析出敏感性会导致二次相快速析出且调控困难,恶化加工和服役性能<sup>[4]</sup>。其中,高牌号超级奥氏体不锈钢 S32654 的上述问题尤为突出。因此,探索超级奥氏体不锈钢凝固组织和析出行为的改善方法至关重要。

合金元素组成是影响凝固组织和析出行为的重要因素。众多研究者已尝试通过优化主合金元素含量来调控超级奥氏体不锈钢的凝固和析出问题。作为超级奥氏体不锈钢中金属间相( $\sigma$ 、 $\chi$ 、Laves 相等)和碳氮化物( $\text{Cr}_2\text{N}$ 、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 等)的主要组成元素, Cr、Mo 和 N 等主合金元素的优化均可在一定程度上改善凝固组织并抑制析出相的形成<sup>[5-6]</sup>。然而,大幅调整主合金元素含量和配比会导致服役性能难以维持原有标准、析出机制复杂化以及成本增高等问题,并不能从根本上改善超级奥氏体不锈钢的凝固和析出问题。因此,探索其他更为经济且有效的方法具有重要意义。

微合金化方法是改善金属材料组织和性能的有效途径<sup>[7-8]</sup>。在众多微合金化元素中,B 被认为是一种经济且高效的元素,已被广泛应用于镍基合金、低合金钢和不锈钢中<sup>[9-10]</sup>。在热处理和热加工过程中,B 元素可凭借晶界偏析特性抑制晶间析出相形成<sup>[11]</sup>。然而,B 的添加量较低时在凝固阶段改善效果极为微弱,当 B 含量较高时钢中又会形成硼化物恶化后续加工和服役性能<sup>[12-13]</sup>。因此,单独 B 微合金化具有一定的局限性。众多研究表明,稀土元素 Ce 可净化钢液、细化枝晶组织,促进析出相弥散分布,对凝固组织有显著的改善效果<sup>[14-15]</sup>。然而,我们先前的研究表明,Ce 微合金化会导致 S32654 时效析出过程中数量大幅增加,难以满足抑制析出的调控需求<sup>[16]</sup>。基于上述现状,考虑对 S32654 进行 B 和 Ce 复合处理,有望让 B 和 Ce 发挥协同作用,进而改善凝固组织并调控析出行为,突破超级奥氏体不锈钢制备瓶颈问题。

本研究在超级奥氏体不锈钢 S32654 的基础上进行了 B 和 Ce 复合处理,系统研究了 B 和 Ce 复合处理对凝固组织和时效析出行为的影响,阐明了 B 和

Ce 复合处理细化凝固组织、改善凝固偏析和析出的作用机制,揭示了 B 和 Ce 复合处理对时效析出过程中  $\sigma$  相和  $\text{Cr}_2\text{N}$  形核与生长的影响机理,对 B 和 Ce 在超级奥氏体不锈钢中复合应用具有重要参考价值。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验材料制备

本研究使用 25 kg 加压感应炉冶炼了 B 和 Ce 复合处理的超级奥氏体不锈钢 S32654 和空白钢。将工业硅、金属锰、金属铬、电解镍、金属钼、电解铜和工业纯铁等合金料熔化后,通过高纯氮化铬(含  $w[\text{N}]11.26\%$ )和气相渗氮(冶炼压力 0.12 MPa)进行氮合金化,随后加入镍镁合金(含  $w[\text{Mg}]20\%$ )进行脱氧,最终进行 B 和 Ce 复合处理。在 B 和 Ce 复合处理的钢中,B 以硼铁加入,Ce 以高纯度稀土 Ce(含  $w[\text{Ce}]99.5\%$ 以上)的形式加入,两者收得率分别为 90% 和 21%。最后,浇入铸铁磨具中。利用化学分析手段检测了两实验钢的实际化学成分,结果见表 1。于铸锭相同位置留取凝固组织试样后,将铸锭在 1 280 °C 高温均质化 8 h,随后在 1200 °C 经热锻和热轧制成 6 mm 薄板,用于时效析出实验。

### 1.2 凝固组织分析和表征

从铸锭相同位置切取凝固组织分析试样,尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm。利用光学数码显微镜(ODM, Olympus DSX 510)对抛光打磨后的试样进行初步观察,并通过 Image-pro Plus 6.0 软件对夹杂物的数量和尺寸进行统计和分析。通过扫描电子显微镜(SEM, Carl Zeiss Ultra Plus)和能谱仪(EDS, Oxford x-max 50)对夹杂物和析出相的形貌和成分、枝晶干和枝晶间成分进行观察和分析。在王水( $\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$ )中于 1.7 V 左右对样品进行 5~15 s 电解腐蚀,利用 ODM 观察了枝晶组织,并通过 OLYCIA m3 图像分析软件测量二次枝晶间距。将用于析出相观察和分析的样品在 3 g 草酸+100 mL 盐酸中腐蚀 5~10 s,电压约为 1.5 V,并通过 Image-pro Plus 6.0 软件对析出相的数量和尺寸进行统计和分析。

### 1.3 时效析出行为分析和表征

在 6 mm 热轧板上切取 10 mm×10 mm×5 mm 的

表 1 实验用超级奥氏体不锈钢化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of the experimental super austenitic stainless steel

钢号	C	Si	Mn	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	O	B	Ce	Fe
B0Ce0	0.014	0.37	2.96	0.003 9	24.42	22.54	7.32	0.44	0.50	0.002 4	-	-	余量
B0.002Ce0.035	0.013	0.39	2.99	0.002 1	24.46	22.52	7.30	0.46	0.50	0.001 4	0.001 9	0.035	余量

金相样品,进行1 200 °C固溶处理30 min。随后,在1 000 °C进行不同时间(0.5~12 h)等温时效处理,并通过水淬保留微观组织。对这些样品打磨抛光后,在3 g草酸+100 mL盐酸中电解蚀刻3~20 s,电压为1~2 V。利用ODM和SEM对初始组织和时效处理后的微观组织进行观察和分析,使用OLYCIA m3软件对初始晶粒尺寸和不同时效处理制度下的析出相面积分数进行分析。对每个样品采集20张SEM图像,并使用Image-pro Plus 6.0软件统计晶间和晶内析出相的特征(数量、尺寸等)。此外,通过EDS对两实验钢中析出相成分进行了检测。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 硼和铈复合处理对凝固组织的影响

为了揭示B和Ce复合处理对S32654凝固组织的影响,对两实验钢进行了系统的分析。首先,对实验钢中典型夹杂物进行了观察,如图1所示。B0Ce0钢中夹杂物主要有两类:黑色的类球形MgO夹杂物如图1(a)和灰色的不规则MnS夹杂物,且MnS主要围绕MgO形成,如图1(b)所示。图1(c)(d)为B0.002Ce0.035钢中的两类典型夹杂物:白色平滑的椭球形或球形的Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S氧硫化物夹杂和白色不规则的Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化物夹杂。此外,在B0.002Ce0.035钢中未观察到硼化物形成,钢中夹杂已完全变性为稀土夹杂,与我们先前的研究结果相符<sup>[17]</sup>。

为进一步明晰B和Ce复合处理对S32654中夹杂物特征的影响,对两实验钢夹杂物尺寸分布、平均尺寸和数量密度进行了统计,如图2和图3所示。可以看出,B0Ce0钢中约70%的夹杂物均小于1 μm。经过B和Ce复合处理后,1 μm以下夹杂物占比有所降低,但仍达到了57%;同时,夹杂物平均尺寸由0.85 μm增大至1.24 μm。此外,B0.002Ce0.035钢中夹杂物数量密度显著提高,由241个/mm<sup>2</sup>增至

547个/mm<sup>2</sup>。Ce元素活性较高<sup>[18]</sup>,极易与钢中杂质元素反应生成大量含Ce夹杂物,这些含Ce夹杂物在冶炼过程中易碰撞和聚集,从而导致B0.002Ce0.035钢中夹杂物的尺寸增大<sup>[19]</sup>。此外,25 kg加压感应炉熔炼时夹杂物上浮脱除难度较大,可能也是导致数量和尺寸增大的原因之一。

图4为两炉S32654铸锭中心典型枝晶组织形貌和二次枝晶间距统计结果。不难看出,B0Ce0钢中枝晶组织较粗大,一次枝晶和二次枝晶间距均较宽,如图4(a)所示。相比之下,B0.002Ce0.035钢中枝晶组织显著细化,一次枝晶增多,二次枝晶间距明显减小。统计结果表明,B和Ce复合处理后,二次枝晶间距由45.86 μm减小至34.18 μm,细化了25.5%,如图4(c)所示。

此外,进一步观察了B和Ce复合处理对凝固过程中二次相析出和元素偏析的影响,析出相的典型形貌如图5所示。可以发现,两实验钢凝固组织中均形成了大量灰色不规则析出相。对这些析出相的元素组成进行了检测,每种钢中至少测量5个析出相并取平均值以减少实验误差,最终结果见表2。与现有研究对比可以判定<sup>[20]</sup>,本研究中凝固析出相形态和成分均符合σ相特征,且B和Ce复合处理对成分影响不大。此外,对两实验钢中σ相数量密度和平均尺寸进行了统计,结果如图5(d)所示。B0Ce0钢和B0.002Ce0.035钢中σ相数量密度分别为235、321个/mm<sup>2</sup>,σ相平均尺寸分别为10.46、8.23 μm。因此,经B和Ce复合处理后,σ相数量增多,尺寸明显减小。此外,在B0.002Ce0.035钢中观察到了σ相以含Ce夹杂物为核心析出现象,如图5(c)所示,这可能是导致σ相增多的主要原因。

众所周知,凝固析出相的形成与元素偏析息息相关。Mo元素作为S32654体系内偏析最为严重的主合金元素,对σ相的形成起着关键的作用。为揭

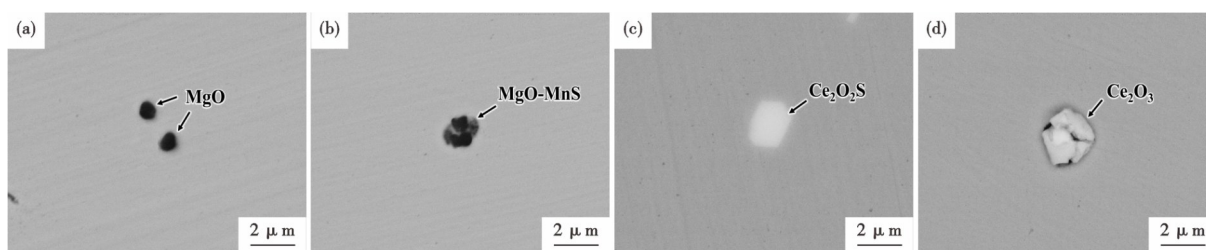


图1 两炉S32654铸锭中典型的夹杂物形貌:(a) B0Ce0-MgO, (b) B0Ce0-MgO-MnS, (c) B0.002Ce0.035-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S, (d) B0.002Ce0.035-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 1 Typical morphology of inclusions in the two heats S32654 ingots: (a) B0Ce0-MgO, (b) B0Ce0-MgO-MnS, (c) B0.002Ce0.035-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S, (d) B0.002Ce0.035-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

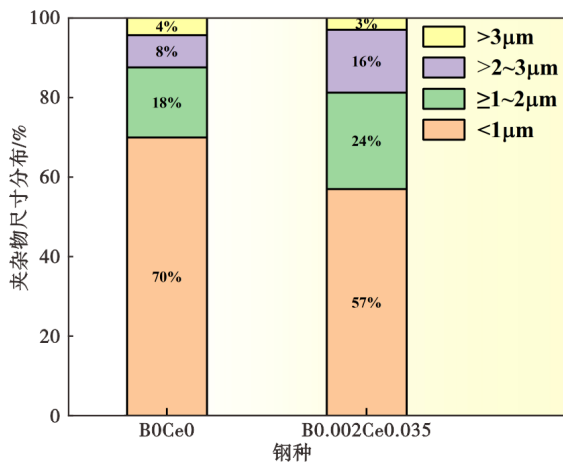


图 2 B 和 Ce 复合处理对 S32654 中夹杂物尺寸分布的影响  
Fig. 2 Effect of B and Ce combined treatment on the size distribution of inclusions in S32654

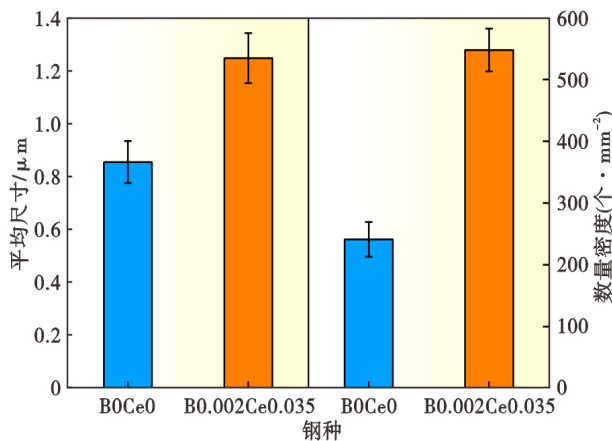


图 3 B 和 Ce 复合处理对 S32654 中夹杂物平均尺寸和数量的影响  
Fig. 3 Effect of B and Ce combined treatment on the average size and number of inclusions in S32654

示 B 和 Ce 复合处理对 Mo 元素偏析的影响,利用

SEM-EDS 对两实验钢中各五组枝晶间和枝晶干的 Mo 元素质量分数进行了检测,如图 6 所示,并通过式(1)计算得出了 Mo 偏析系数  $K_{\text{Mo}}$ 。

$$K_{\text{Mo}} = \frac{C_{\text{Mo1}}}{C_{\text{Mo2}}} \quad (1)$$

式中,  $C_{\text{Mo1}}$  为枝晶间区域的 Mo 质量分数,%;  $C_{\text{Mo2}}$  为枝晶干区域的 Mo 质量分数,%。可以看出,两实验钢枝晶干的成分差别不大,但 B0.002Ce0.035 钢的枝晶间成分 ( $C_{\text{Mo1}}$ ) 比 B0Ce0 钢明显降低。因此, Mo 偏析系数也相应从 1.82 (B0Ce0 钢) 降低至 1.64 (B0.002Ce0.035 钢), 即 Mo 偏析显著减轻。

综上, B 和 Ce 复合处理对 S32654 凝固组织的影响如下: 夹杂物均已变性为含 Ce 夹杂, 且数量密度和尺寸均增大; 枝晶组织显著细化, 二次枝晶间距减小 25%;  $\sigma$  相数量增多, 尺寸明显减小; Mo 元素偏析明显减轻。因此, B 和 Ce 复合处理显著改善 S32654 的凝固质量。结果表明, 在  $w[\text{B}]$  不高于 0.004% 时, 对凝固组织的影响相对较小。因此, B 和 Ce 复合处理后, 对凝固组织的改善作用主要归因于 Ce。可以发现, B0.002Ce0.035 钢中没有硼化物形成, 如图 1 所示, 对凝固组织无明显影响。在此基础上加入 0.035%  $w[\text{Ce}]$  后, 形成了大量含 Ce 夹杂物, 可作为奥氏体和  $\sigma$  相的形核核心<sup>[20-22]</sup>, 显著促进形核, 对凝固组织和析出相细化十分有利。其次, 钢中的溶质 Ce 可提高 S32654 体系中元素过冷, 抑制枝晶生长, 从而进一步细化枝晶组织。此外, 溶质 Ce 还可降低  $\sigma$  相初始形核所需 Cr、Mo 浓度条件<sup>[20]</sup>, 提升共晶析出温度, 增大 Cr、Mo 元素活度和限制析出相生长空间, 这些综合作用进一步促进了  $\sigma$  相的细小弥散分布。因此, 经 B 和 Ce 复合处理后, 微量 B

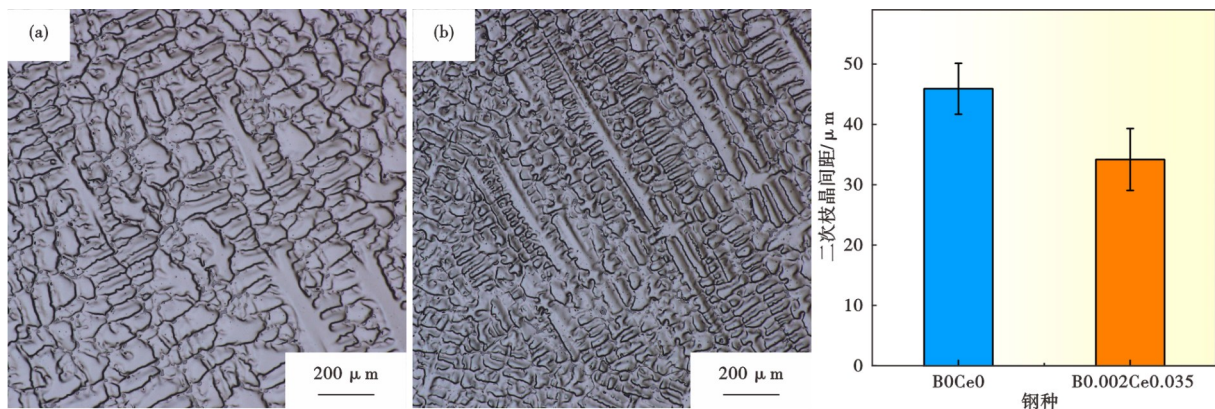


图 4 两炉 S32654 铸锭中心枝晶形貌和二次枝晶间距: (a) B0Ce0, (b) B0.002Ce0.035, (c) 二次枝晶间距  
Fig. 4 Typical micrographs of dendrite structures and SDAS at the center of two heats S32654 ingots : (a) B0Ce0, (b) B0.002Ce0.035, (c) SDAS

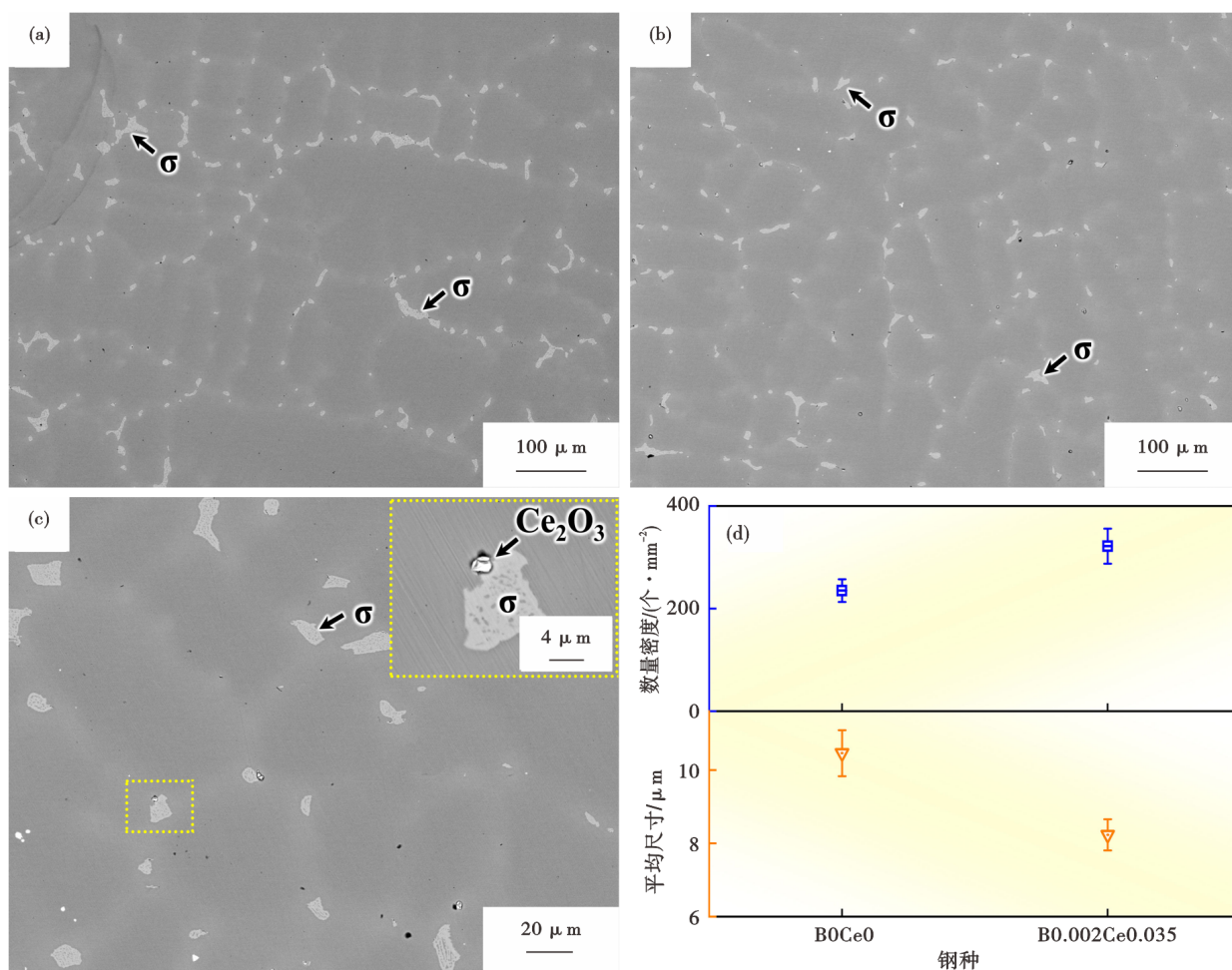


图 5 两炉实验钢中典型析出相 SEM 形貌和特征统计: (a) B0Ce0、(b) B0.002Ce0.035、(c) B0.002Ce0.035 中析出相高倍形貌; (d) 析出相数量和尺寸统计结果

Fig. 5 Typical SEM morphology and characteristic statistics of precipitates in two heats experimental steels: (a) B0Ce0, (b) B0.002Ce0.035, (c) high magnification morphology of precipitation in B0.002Ce0.035; (d) statistical results of the number and size of precipitation

表 2 两实验钢铸锭中 σ 相的元素组成 (质量分数)

Table 2 Elemental compositions of σ phases formed in the two heats experimental steels

钢号	Cr	Mo	Ni	Mn	Fe
B0Ce0	27.87	24.54	14.43	3.34	29.82
B0.002Ce0.035	28.24	23.77	13.98	3.32	30.69

对凝固组织无明显影响, Ce 微合金化的有益作用仍可充分发挥, 凝固组织得到了显著改善。

## 2.2 硼和铈复合处理对时效析出行为的影响

图 7(a)(d) 为两实验钢在 1200 °C 固溶处理 30 min 后的典型微观组织。可以看出, 两实验钢均由完全的奥氏体组成, 已无二次相存在。B0Ce0 和 B0.002Ce0.035 钢的晶粒尺寸分别为 177.69、

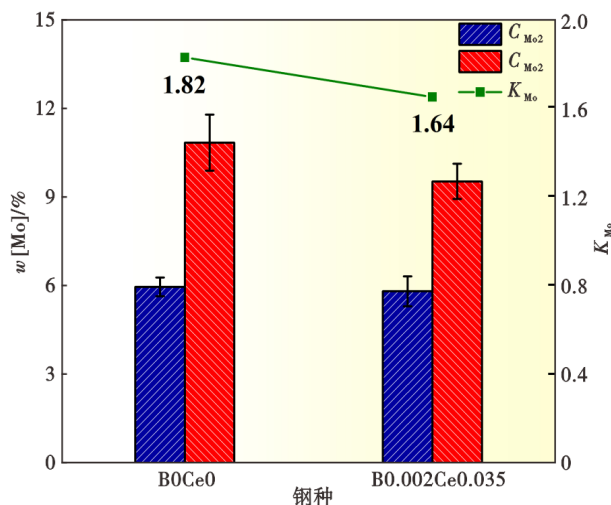


图 6 两炉实验钢中 Mo 元素偏析

Fig. 6 Segregation of Mo element in two heats experimental steels

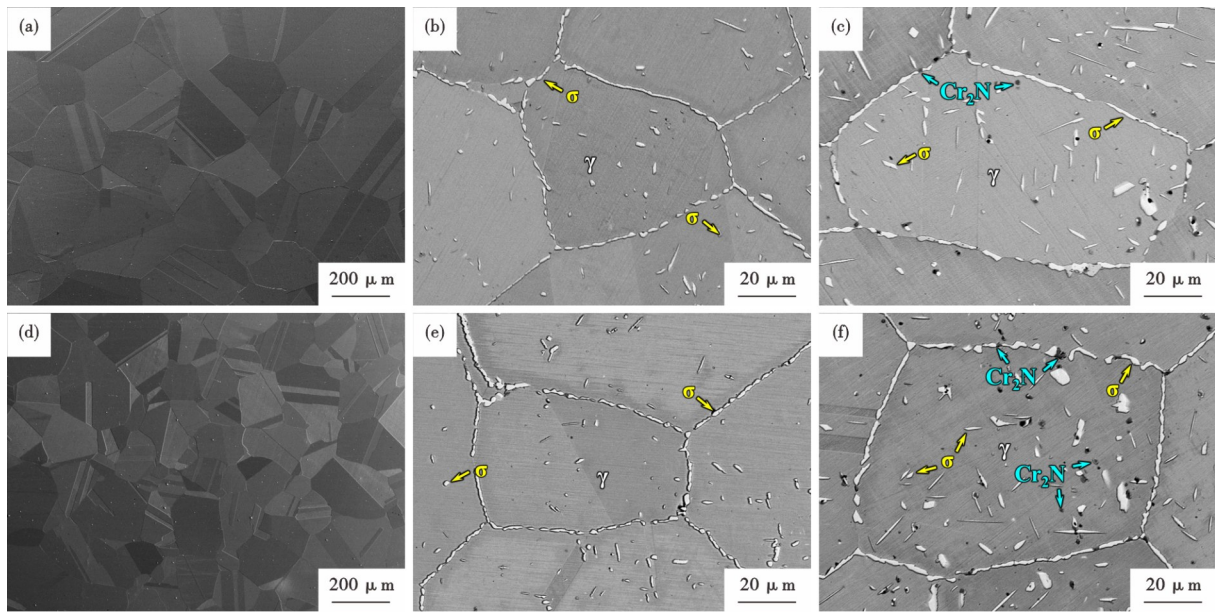


图7 两实验钢 1 000 °C 时效不同时间的典型微观组织：(a) B0Ce0-固溶；(b) B0Ce0-2 h；(c) B0.002Ce0.035-2 h；(d) B0.002Ce0.035-固溶；(e) B0Ce0-6 h；(f) B0.002Ce0.035-6 h

Fig. 7 Typical microstructures of two heats experimental steels aged at 1 000 °C for various times: (a) B0Ce0-solution treatment; (b) B0Ce0-2 h; (c) B0.002Ce0.035-2 h; (d) B0.002Ce0.035-solution treatment; (e) B0Ce0-6 h; (f) B0.002Ce0.035-6 h

133.45 μm。因此, B 和 Ce 复合处理显著细化了晶粒。随后, 对两实验钢在 1 000 °C 进行了不同时间的等温时效实验, 图 7(b)(c)(e)(f) 为时效 2、6 h 样品的典型微观组织。时效 2 h 后, 晶界和晶内均形成了亮白色的 σ 相[图 7(b)(c)]。其中, 晶间 σ 相较窄, 而晶内 σ 相多为块状和棒状。时效时间延长至 6 h 后[图 7(e)(f)], 两实验钢中 σ 相数量显著增多, 尺寸明显增大。此外, 钢中形成了一些黑色 Cr<sub>2</sub>N。相比之下, B0.002Ce0.035 钢中 σ 相和 Cr<sub>2</sub>N 数量更多, 析出倾向更强。利用 EDS 确定了两实验钢中析出相的成分和类型, 见表 3。每种析出相均至少测量了 5 个并取平均值以减小实验误差。

表 3 两实验钢中析出相的化学成分(质量分数)

Table 3 Chemical compositions of precipitates formed in two heats steels

相类型	钢号	Cr	Mo	Ni	Mn	N	Fe
σ	B0Ce0	30.85	22.11	11.74	2.52	-	32.78
	B0.002Ce0.035	30.63	21.97	11.59	2.34	-	33.47
Cr <sub>2</sub> N	B0Ce0	80.06	6.95	1.46	0.99	5.23	5.31
	B0.002Ce0.035	79.86	6.88	1.49	1.00	5.31	5.46

为进一步分析 B 和 Ce 复合处理对 S32654 时效析出行为的影响, 对两实验钢时效 0.5~12 h 后的析出相面积分数进行了统计, 结果如图 8 所示。随着时效时间延长, 晶间和晶内析出相面积分数均增

大。经 B 和 Ce 复合处理后, 在相同时效条件下晶间和晶内析出相面积分数均更高。相对而言, 时效 2 h 内, 析出相面积分数增幅较小, 随着时效时间延长, 析出相面积分数增幅逐渐扩大。因此, B 和 Ce 复合处理会轻微促进短期析出, 而会显著促进长期析出。为分析 B 和 Ce 复合处理对晶间和晶内析出相的具体影响, 对析出相的数量和尺寸进行了详细的统计。超过 2 h 时效后, 晶界已基本被 σ 相完全覆盖[图 7(b)(e)], 难以辨认晶间析出相形态。因此, 对 1 000 °C 时效 0.5 h 的试样进行了观察, 典型形貌如图 9(a)(b) 所示。可以看出, B0.002Ce0.035 钢中析出相数量更多, 且断续程度明显高于 B0Ce0 钢。对两实验钢晶间 σ 相平均尺寸进行了统计, 结果如图 9(c) 所示。可以看出, B0.002Ce0.035 钢中晶间 σ 相明显减小, 析出相聚集长大倾向得到了抑制。

为验证 B 和 Ce 复合处理是否对晶内析出相也有类似的作用, 对晶内 σ 相和 Cr<sub>2</sub>N 的数量密度和等效尺寸进行了统计, 如图 10 所示。随着时效时间延长, σ 相和 Cr<sub>2</sub>N 的数量密度和等效尺寸均增大。同时, Cr<sub>2</sub>N 的数量密度低于 σ 相, 且等效尺寸也小得多。在相同时效条件下, 经 B 和 Ce 复合处理后, σ 相和 Cr<sub>2</sub>N 的数量密度均有所增大[图 10(a)], 且时效 2 h 后增幅更为明显。此外, B0.002Ce0.035 钢中 σ 相的等效尺寸小于 B0Ce0 钢, 但两实验钢中 Cr<sub>2</sub>N 的

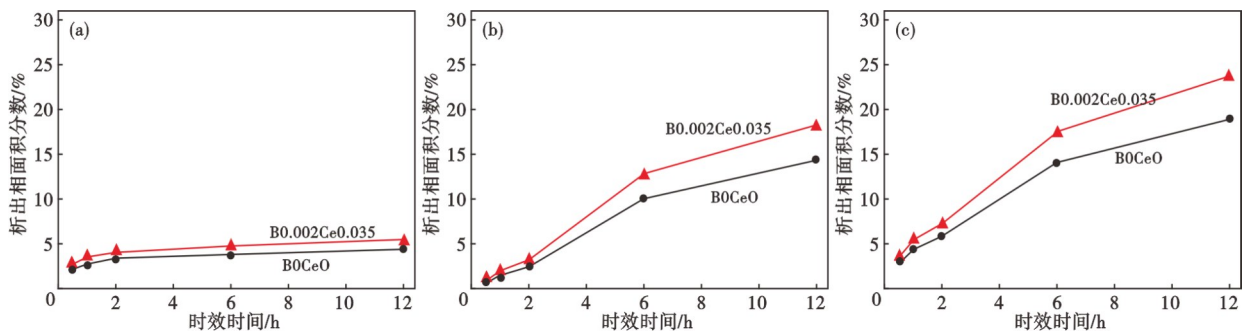


图 8 两实验钢 1 000 °C 时效 0.5~12 h 后的析出相面积分数: (a) 晶间, (b) 晶内, (c) 总量

Fig. 8 Area fraction of precipitates in the two heats experimental steels aged at 1 000 °C for 0.5–12 h: (a) intergranular, (b) intra-granular, (c) total

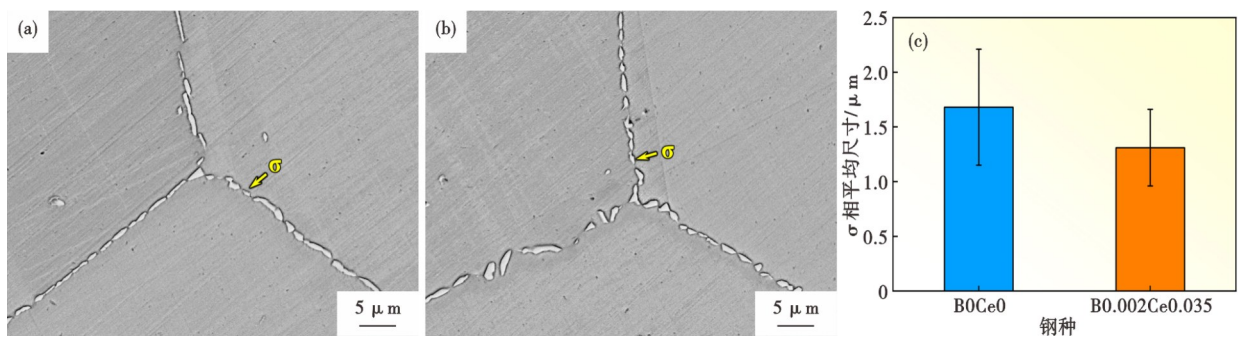


图 9 两实验钢 1 000 °C 时效 0.5 h 后晶间析出相高倍 SEM 微观组织: (a) B0Ce0, (b) B0.002Ce0.035, (c) 平均尺寸

Fig. 9 High magnification SEM microstructures of intergranular precipitates in two heats experimental steels aged at 1 000 °C for 0.5 h: (a) B0Ce0, (b) B0.002Ce0.035, (c) average size

尺寸相差不大[图 10(b)]。根据奥斯特瓦尔德熟化方程[式(2)]对两实验钢中  $\sigma$  相和  $\text{Cr}_2\text{N}$  的粗化速率进行了拟合<sup>[23-24]</sup>, 结果如图 11 所示。

$$r^n - r_0^n = K_p t \quad (2)$$

式中,  $r$  为析出相的平均半径;  $r_0$  为析出相的初始平均半径;  $K_p$  为粗化速率系数;  $n$  为析出相的生长系数

(本研究取 3<sup>[24]</sup>);  $t$  为时效时间。B0Ce0 和 B0.002Ce0.035 钢中  $\sigma$  相粗化速率系数分别为  $2.22 \times 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$  和  $1.90 \times 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$ , 而  $\text{Cr}_2\text{N}$  的粗化速率系数分别为  $0.072 \times 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$  和  $0.082 \times 10^{-21} \text{ m}^3/\text{s}$ 。这进一步证实了 B 和 Ce 复合处理能抑制  $\sigma$  相生长, 但对  $\text{Cr}_2\text{N}$  的影响相对较弱。

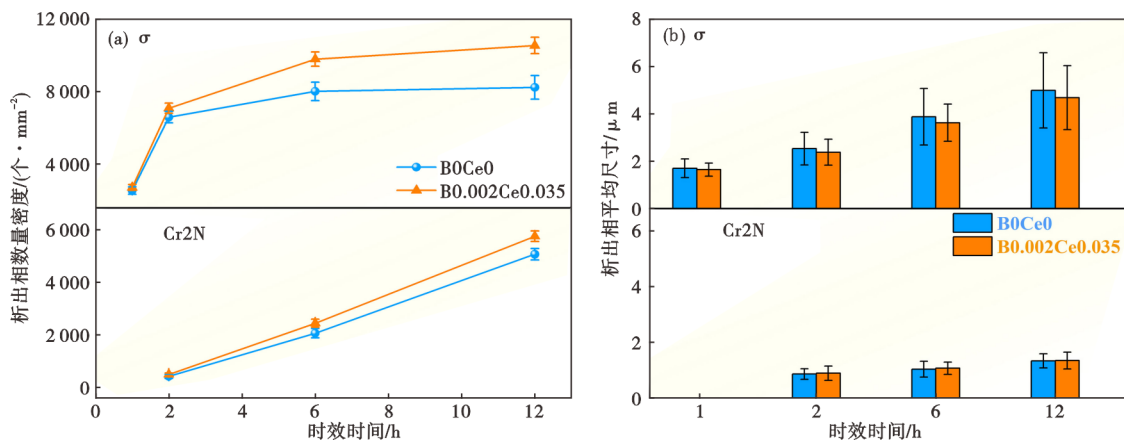
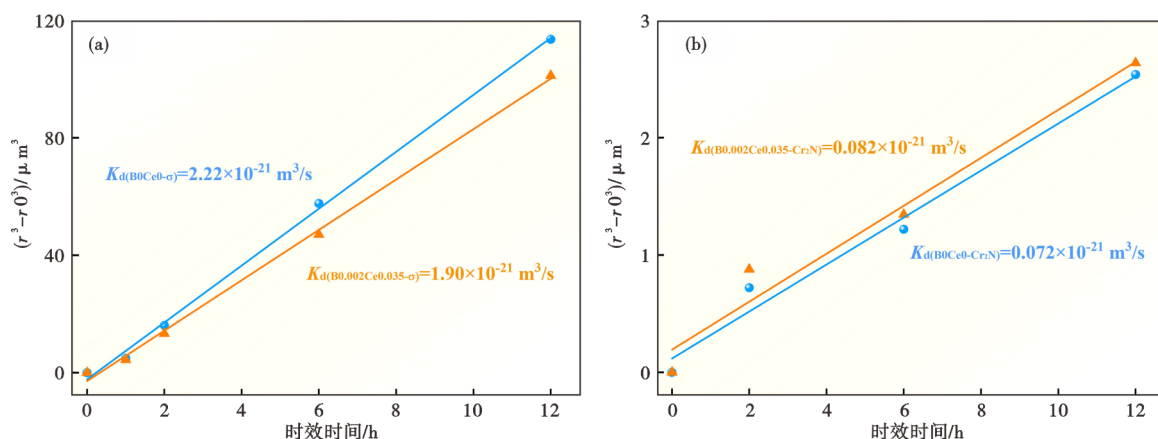


图 10 两实验钢中晶内析出相数量密度和等效尺寸随时间的变化: (a) 数量密度, (b) 平均尺寸

Fig. 10 Number density and equivalent size variation of intragranular precipitates with time in two heats experimental steels: (a) number density, (b) average size

图 11 两实验钢中晶内析出相的粗化速率拟合: (a)  $\sigma$ 相, (b)  $\text{Cr}_2\text{N}$ Fig. 11 The coarsening rate fitting of intragranular precipitates in two heats experimental steels: (a)  $\sigma$  phase, (b)  $\text{Cr}_2\text{N}$ 

综上, B和Ce复合处理促进了等温时效过程中 $\sigma$ 相和 $\text{Cr}_2\text{N}$ 的形核,且长时间时效后促进作用更显著。同时, B和Ce复合处理还抑制了 $\sigma$ 相生长,但对 $\text{Cr}_2\text{N}$ 生长的影响较弱。B和Ce复合处理对析出相形核的影响机制如下。在添加0.035%的Ce后, $\sigma$ 相驱动力和Cr活度均会有所增加<sup>[20, 25]</sup>。此外,奥氏体晶粒也会显著细化,从而导致晶间 $\sigma$ 相形核位点增加[图7(a)]。同时,固溶Ce会促进晶格畸变和Cr、Mo扩散,含Ce夹杂物可凭借与 $\sigma$ 相的良好晶格匹配性提供形核位点,且其与基体间的高密度位错区可为形核供能,从而综合促进晶内 $\sigma$ 相的形核<sup>[20, 26-27]</sup>。然而, B微合金化后, B的晶界偏析会降低晶界能并抑制Cr、Mo偏析<sup>[28-29]</sup>,从而减少晶间 $\sigma$ 相的形核位点。此外, B也会反扩散回晶内占据空位和位错,从而减少晶内 $\sigma$ 相的形核位点。但随着时效时间延长, B会因分布变得分散导致抑制形核作用削弱。因此, B和Ce复合处理后, $\sigma$ 相的形核位点仍会增多,且随着时效时间延长, Ce对形核的促进作用会逐渐大于B的抑制作用,导致 $\sigma$ 相数量增多。 $\text{Cr}_2\text{N}$ 通常在长时间时效后才会出现,此时 $\sigma$ 相已大量形成, B0.002Ce0.035钢中会形成更多的局部富氮区域,为 $\text{Cr}_2\text{N}$ 提供有利形核条件。此外, Ce还会提高 $\text{Cr}_2\text{N}$ 析出驱动力和Cr活度,并促进Cr和N扩散,而B并不会削弱 $\text{Cr}_2\text{N}$ 的形核能力<sup>[30]</sup>。因此, B和Ce复合处理也促进了 $\text{Cr}_2\text{N}$ 的形核。

在B和Ce对形核的促进作用下,大量 $\sigma$ 相会同时生长。因此,元素的消耗会变得分散,导致单个析出相生长速率减缓<sup>[25]</sup>。此外, B也会在 $\sigma/\gamma$ 界面处富集,从而减缓Cr、Mo的传输,抑制 $\sigma$ 相的聚合。

因此, $\sigma$ 相的生长受到了显著抑制。由于 $\text{Cr}_2\text{N}$ 的析出动力学远低于 $\sigma$ 相<sup>[31]</sup>,生长较为滞后,因此, B和Ce复合处理对 $\text{Cr}_2\text{N}$ 生长的影响并不明显。

### 3 结论

1) B和Ce复合处理后,凝固过程中,枝晶组织显著细化,二次枝晶间距减小25.47%,凝固析出相尺寸减小21.31%, Mo元素偏析减轻;时效析出过程中, $\sigma$ 相和 $\text{Cr}_2\text{N}$ 形核略有促进,但 $\sigma$ 相生长被显著抑制,而 $\text{Cr}_2\text{N}$ 的生长变化不大。B和Ce复合处理对S32654凝固组织和时效析出具有良好的改善效果。

2) B和Ce复合处理对凝固组织的影响主要以Ce的改善作用为主。一方面, Ce促进大量含Ce夹杂物形成,作为奥氏体和 $\sigma$ 相的形核核心,显著促进形核;另一方面,溶质Ce可提高元素过冷,抑制枝晶生长,并降低 $\sigma$ 相形核难度和限制 $\sigma$ 相生长,从而促进其细小弥散分布。因此, B和Ce复合处理显著改善了凝固组织。

3) Ce可通过细化晶粒和促进含Ce夹杂物形成而增加形核位点,从而促进 $\sigma$ 相形核。虽然B可通过晶界偏析抑制 $\sigma$ 相形核,但Ce的细晶作用会促使B的分布更分散,从而削弱了B抑制 $\sigma$ 相析出的作用。B和Ce复合处理后, Ce的作用占主导,最终促进了 $\sigma$ 相形核。更多的 $\sigma$ 相形核导致元素消耗变得分散,同时, B易在 $\sigma/\gamma$ 界面富集,这两种作用均抑制了 $\sigma$ 相生长。此外, Ce提高了 $\text{Cr}_2\text{N}$ 析出驱动力和Cr活度,促进了Cr和N扩散,而B对 $\text{Cr}_2\text{N}$ 形核基本无影响。因此, B和Ce复合处理促进了 $\text{Cr}_2\text{N}$ 的形核,但对其生长的影响较弱。

## 参考文献

- [1] 孙长庆. 超级奥氏体不锈钢的发展, 性能与应用(上)[J]. 化工设备设计, 1999, 36(6): 38-44.
- [2] Hu X, Chen C, Wang Y F, et al. Enhanced thermoplasticity of 7Mo-0.4 N contained super austenitic stainless steel through pre-deformation[J]. Materials & Design, 2023, 230: 111955.
- [3] 罗永赞. 近代超级不锈钢的发展[J]. 特殊钢, 2000, 21(4): 5-8.
- [4] 高建兵, 范思鹏, 张树才, 等. 新型超级奥氏体不锈钢654SMO偏析行为及均匀化工艺[J]. 钢铁, 2018, 53(8): 83-89.
- [5] 廖露海. 超级奥氏体不锈钢S32654组织与性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2023.
- [6] Song Z G, Pu E X. Precipitated phases of superaustenitic stainless steel 654SMO[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2017, 24(7): 743-749.
- [7] Guo Y, Zhao Y, Wang K, et al. A comparative study of hot ductility of unadded and Ce-added SA508-4N RPV steels[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 16038-16050.
- [8] Comineli O, Abushosha R, Mintz B. Influence of titanium and nitrogen on hot ductility of C-Mn-Nb-Al steels[J]. Materials Science and Technology, 1999, 15(9): 1058-1068.
- [9] 黄 瑞, 赵四新, 黄宗泽. 硼对铬锰钼系含硼调质钢淬透性的影响[J]. 钢铁研究学报, 2021, 33(5): 437-442.
- [10] 陶学儒, 耿 鑫, 姜周华, 等. 硼元素对FB2钢组织和力学性能的影响[J]. 钢铁, 2022, 57(10): 158-169.
- [11] 童志博, 彭其春, 沈冬冬, 等. 硼在钢中的作用及应用[J]. 中国冶金, 2013, 23(5): 12-16.
- [12] 郭建新, 刘俊友, 刘 杰. 硼含量对Mn<sub>13</sub>Cr<sub>2</sub>高锰钢铸态组织和性能的影响[J]. 铸造, 2011, 60(4): 386-389.
- [13] 曾 莉, 王 斌, 徐 梅, 等. 硼对奥氏体不锈钢高温氧化性能的作用机理[J]. 特殊钢, 2023, 44(2): 61-64.
- [14] Wang Q, Wang L J, Zhang W, et al. Effect of cerium on the austenitic nucleation and growth of high-Mo austenitic stainless steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51(4): 1773-1783.
- [15] 谢 康, 莫金强, 张 威, 等. 稀土Ce对441铁素体不锈钢碳氮化物析出的影响与控制[J]. 特殊钢, 2024, 45(6): 1-7.
- [16] Yu J T, Zhang S C, Li H B, et al. Influence mechanism of cerium addition on precipitation behaviour of super austenitic stainless steel S32654[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 24: 7108-7120.
- [17] 张树才. 超级奥氏体不锈钢S32654的制备及组织与性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2019.
- [18] Zhang R Z, He J S, Xu S G, et al. The roles of Ce and Mn on solidification behaviors and mechanical properties of 7Mo super austenitic stainless steel[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 22: 1238-1249.
- [19] Yang C Y, Luan Y K, Li D Z, et al. Effects of rare earth elements on inclusions and impact toughness of high-carbon chromium bearing steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(7): 1298-1308.
- [20] Zhang S C, Yu J T, Li H B, et al. Refinement mechanism of cerium addition on solidification structure and sigma phase of super austenitic stainless steel S32654[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 102: 105-114.
- [21] Fruehan R J. The free energy of formation of Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S and the non-stoichiometry of cerium oxides[J]. Metallurgical Transactions B, 1979, 10(2): 143-148.
- [22] Vahed A, Kay D A R. Thermodynamics of rare earths in steel-making[J]. Metallurgical Transactions B, 1976, 7(3): 375-383.
- [23] Sim G M, Ahn J C, Hong S C, et al. Effect of Nb precipitate coarsening on the high temperature strength in Nb containing ferritic stainless steels[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 396(1-2): 159-165.
- [24] Ostwald W. Analytische Chemie (3rd ed.) [M]. Leipzig: Engelmann, 1901.
- [25] Zhang S C, Li H B, Jiang Z H, et al. Effects of Cr and Mo on precipitation behavior and associated intergranular corrosion susceptibility of superaustenitic stainless steel S32654 [J]. Materials Characterization, 2019, 152: 141-150.
- [26] Liu C, Jiang Z H, Zhao J B, et al. Influence of rare earth metals on mechanisms of localised corrosion induced by inclusions in Zr-Ti deoxidised low alloy steel[J]. Corrosion Science, 2020, 166: 108463.
- [27] Li D Z, Wang P, Chen X Q, et al. Low-oxygen rare earth steels [J]. Nature Materials, 2022, 21(10): 1137-1143.
- [28] Prithiv T S, Gault B, Li Y J, et al. Austenite grain boundary segregation and precipitation of boron in low-C steels and their role on the heterogeneous nucleation of ferrite [J]. Acta Materialia, 2023, 252: 118947.
- [29] Yu J T, Zhang S C, Li H B, et al. Influence mechanism of boron segregation on the microstructure evolution and hot ductility of super austenitic stainless steel S32654[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 112: 184-194.
- [30] Yu J T, Zhang S C, Li H B, et al. Influence mechanism of boron addition on the precipitation behavior of super austenitic stainless steel S32654[J]. Metals and Materials International, 2025, 31(3): 728-741.
- [31] Liao L H, Zhao Z X, Xu F H, et al. Influence of N on precipitation behavior and transformation kinetics of super austenitic stainless steels after isothermal ageing at 900 °C[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19: 3670-3684.