



## S31254 超级奥氏体不锈钢凝固相转变的热力学分析

张 威<sup>1</sup>, 王 旗<sup>2,3</sup>, 王丽君<sup>2</sup>, 李建民<sup>1</sup>

(1 宝武集团太原钢铁集团技术中心, 太原, 030003; 2 北京科技大学钢铁共性技术协同创新中心, 北京, 100083;

3 河北科技大学材料科学与工程学院, 石家庄, 050018)

**摘 要:** 超级奥氏体不锈钢广泛应用于海洋、环保、化工等苛刻腐蚀环境。由于合金化程度较高, 凝固过程凝固偏析严重, 析出相多且复杂。本文结合热力学计算软件 Thermo-Calc, 分析 S31254 超级奥氏体不锈钢在凝固过程中组织的组成和析出相的演变规律, 主要合金元素 Mo、Cr、Ni、N 在凝固过程发挥的功能及其对相组织演变的影响, Mo-Cr 元素交互作用对凝固相组织演变影响规律。结果表明, 该钢种液固相线温度分别是 1 394.4 °C 和 1 358.6 °C, 平衡凝固路径是  $L \rightarrow \gamma$ , 非平衡凝固路径是  $L \rightarrow L_1 + \gamma \rightarrow L_2 + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta + \sigma$ 。Mo 偏析是导致  $\sigma$  相析出的主要原因,  $\delta$  相和  $\sigma$  相析出时, 液相中 Mo 含量分别为 8.5% 和 11.3%。

**关键词:** 超级奥氏体不锈钢; 热力学计算; 凝固偏析; 析出相

**DOI:** 10.20057/j.1003-8620.2022-00232 **中图分类号:** TF771

## Thermodynamic Analysis of the Phase Transition of Supper Austenitic Stainless Steel S31254

Zhang Wei<sup>1</sup>, Wang Qi<sup>2,3</sup>, Wang Lijun<sup>2</sup>, Li Jianmin<sup>1</sup>

(1 TISCO Technology Center, Baowu Group, Taiyuan, 030003, China; 2 The Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083, China; 3 School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, 050018, China)

**Abstract:** Super austenitic stainless steel (SASS) has been developed widely for industries like marine, environmental protection, chemical industry and other harsh conditions. Due to the higher degree of alloying, the solidification segregation is more serious during solidification process, and the precipitation phases is many and complex. In this paper, the microstructure composition and evolution law of precipitated phase of super austenitic stainless steel S31254 during solidification were analyzed with thermodynamic calculation software Thermo-Calc, as well as the function of major alloying elements Mo, Cr, Ni, N during solidification and their influence on microstructure evolution, the effect of Mo-Cr element interaction on the evolution of coagulation phase organization. The results indicate that the liquidus and solidus phase line temperatures of this steel grade is 1 394.4 °C and 1 358.6 °C respectively. The equilibrium solidification path is  $L \rightarrow \gamma$ , and non-equilibrium solidification path is  $L \rightarrow L_1 + \gamma \rightarrow L_2 + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta + \sigma$ . Mo segregation is the main cause of the  $\sigma$  precipitation, and the content of Mo in the liquid phase of  $\delta$  and  $\sigma$  phases precipitation is 8.5% and 11.3% respectively.

**Key Words:** Super Austenitic Stainless Steel; Thermodynamic Calculation; Solidification Segregation; Precipitated Phase

随着现代石油、化工、海洋工业的不断发展,在特殊工况中使用的一些介质具有极强的腐蚀性,因此,工业设备使用的钢材需具有极强的抗腐蚀能力。超级奥氏体不锈钢(Super Austenitic Stainless Steel,以下简称超奥钢)在这一背景下应运而生,并随着新的工况要求而不断发展。超奥钢是一种超低C、高Mo、高Cr、高Ni、高N的奥氏体不锈钢,合金元素高达50%,耐点蚀指数(PREN: Pitting Resistance Equivalent Number) $\geq 40$ <sup>[1]</sup>。由于Mo含量显著

高于常规不锈钢,也称之为高钼不锈钢,如含6%Mo的S31254。S31254超奥钢生产中出现凝固组织粗大、偏析严重、易析出脆硬相<sup>[2-4]</sup>等问题,造成成品率低。

高合金化是超奥钢成分设计的发展趋势,利用Cr、Ni、Mo和N等合金元素的协同作用来提高耐点蚀和耐缝隙腐蚀性能。但也导致成分体系复杂,合金元素多,凝固和热加工过程由于元素偏析导致相变复杂,易析出 $\sigma$ 相, $\sigma$ 相硬而脆,严重影响不锈钢的加工性能,并降低不锈钢的耐蚀性能<sup>[5-9]</sup>。曾莉等

**基金项目:** 国家自然科学基金(51922003, U1810207), 河北省自然科学基金(E2021208017)

**作者简介:** 张 威(1980-),男,正高级工程师; **E-mail:** zhangwei@tisco.com.cn; **收稿日期:** 2022-12-11

**通讯作者:** 王丽君(1979-),女,教授; **E-mail:** lijunwang@ustb.edu.cn

人<sup>[10]</sup>研究发现 S31254 超奥钢液凝固时 Si、Cr、Mn 和 Mo 元素发生正偏析,且 Mo 在枝晶间的偏析最为严重,易导致  $\sigma$  相、Laves 相等多种相在枝晶间析出。Banovic<sup>[11]</sup>指出凝固组织中  $\sigma$  相是由于 Mo、Cr 元素溶质偏析,通过凝固末期的共晶反应( $L \rightarrow \gamma + \sigma$ )从残余液相中直接析出的。因此,理清钢中主要合金元素对凝固相变的影响规律,是实现 S31254 超奥钢组织有效控制的基础。热力学相图计算是研究 S31254 超奥钢相变的重要手段,可以为分析实际相变过程温度变化、组织演变和析出相类型等提供重要的指导。同时也有助于理清钢中易偏析元素 Mo-Cr 间的交互作用。

本文以 S31254 超奥钢为研究对象,结合 Thermo-Calc 热力学计算软件,研究了 S31254 超奥钢凝固过程中组织的组成和析出相的演变规律,主要合金元素在凝固过程发挥的功能及其对相组织演变的影响,为该钢种凝固和热加工工艺控制和钢种成分设计优化提供参考。

## 1 热力学计算方法

使用热力学计算软件 Thermo-Calc,基于 TCFE9 数据库,以 S31254 超奥钢为计算体系,国标 015Cr20Ni18Mo6CuN 钢,计算化学成分见表 1,计算 S31254 超奥钢中主要合金元素 Cr、Mo、Ni、N 单因素变化对液/固相线温度、凝固相组织演变、非平衡凝固条件下第二相析出的种类、析出固相比、析出量的影响规律;计算不同温度下 Mo-Cr 伪三元平衡相图,分析凝固过程 Mo、Cr 共偏析下凝固相组织演变规律。

使用 Equilibrium 模块计算 S31254 超奥钢平衡凝固相图;使用 Phase Diagram 模块,在表 1 成分基础上每次改变一个元素含量计算单元素伪二元平衡相图;使用 Scheil Solidification Simulation 模块计算 S31254 超奥钢 Gulliver-Scheil 模型非平衡凝固行为,并在表 1 成分基础上每次改变一个元素含量计算单元素变化对非平衡凝固后相比比例的影响。

## 2 S31254 超奥钢凝固相图的计算

实际凝固过程由于冷却速度变化,真实凝固反

应介于平衡凝固与 Scheil 非平衡凝固之间。超奥钢的平衡凝固相图如图 1 所示,热力学平衡条件下,超奥钢降温过程包含六种相组织,分别是 Liquid 相、 $\gamma$  相、 $\sigma$  相、HCP 相、 $M_{23}C_6$  相、CHI 相。其中 Liquid 相为液相(L); $\gamma$  为面心立方相奥氏体; $\sigma$  相为体心四方相,数学表达式为  $(Fe, Cr, Ni, Mn)_{10}(Cr, Mo)_4(Fe, Cr, Mo, Ni, Mn, Si)_{16}$ , 常为金属的高 Mo 高 Cr 析出物;HCP 相为六方结构相,数学表达式为  $(Fe, Cr, Mo, Ni, Cu, Mn, Si)_1(VA, C, N)_{0.5}$ , 常为金属的碳氮化析出物; $M_{23}C_6$  为金属的碳化物;Laves 相为密排六方结构相,数学表达式为  $(Fe, Cr, Mo, Ni, Cu, Mn, Si)_2(Fe, Cr, Mo, Ni, Cu, Mn, Si)_1$ , CHI 相为体心立方相,数学表达式为  $(Fe, Cr, Mo, Ni, Cu, Mn, Si)_2(Fe, Cr, Mo, Ni, Cu, Mn, Si)_1$ , 常为金属的高 Mo 高 Cr 析出物。

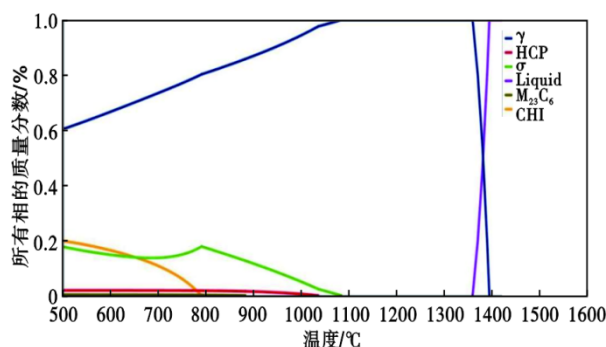


图1 超奥钢的平衡凝固相图

Fig. 1 Equilibrium solidification phase diagram of super austenitic stainless steel

S31254 超奥钢平衡相析出温度见表 2,奥氏体在 1394.4 °C 开始析出,液相在 1358.6 °C 完全消失,在温度区间为 1358.6 ~ 1084.1 °C 时相组织为单相奥氏体。当温度降低到 1084.1 °C 时开始有  $\sigma$  相析出,温度降低到 1033.0 °C 时开始有 HCP 相析出,温度降低到 882.7 °C 时开始有  $M_{23}C_6$  相析出,温度降低到 784.2 °C 时开始有 CHI 相析出。因此,要进行 S31254 超奥钢组织均匀化时,温度应高于 1084.1 °C。当对 S31254 超奥钢进行时效处理时,由于其较高的合金元素含量导致大量不同类别金属间化合物析出,恶化钢材性能,需进一步研究。

由于实际凝固过程中,存在合金元素偏析的行为,根据 Gulliver-Scheil 模型计算 S31254 超奥钢非平衡凝固相图,如图 2 所示。Gulliver-Scheil 模型假设凝固过程中固相中溶质无扩散,而液相中完全扩

表 1 S31254 超奥钢化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of S31254 super austenitic stainless steel								%
Cr	Ni	Mo	N	Cu	Si	Mn	C	Fe
20.0	18.0	6.1	0.2	0.5	0.5	0.7	0.015	bal

表 2 S31254 超奥钢平衡相析出温度/°C

Table 2 Equilibrium precipitation temperature of S31254 Super Austenitic stainless steel /°C

液相线	固相线	$\sigma$	HCP	$M_{23}C_6$	CHI
1 394.4	1 358.6	1 084.1	1 033.0	882.7	784.2

散, 方程表达为  $C_L = C_0 f_L^{(k-1)}$  ( $C_L$ -液相溶质浓度,  $C_0$ -初始溶质浓度,  $f_L$ -液相体积比例,  $k$ -溶质分配系数)。温度降低到 1 394.5 °C 开始析出  $\gamma$  相, 此时发生偏晶反应  $L \rightarrow L_1 + \gamma$ ; 温度继续降低到 1 371.4 °C 开始析出  $\delta$  相, 此时固相比为 64.5%, 全部是  $\gamma$  相, 发生共晶反应  $L_1 \rightarrow L_2 + \gamma + \delta$ ; 降低到 1 318.8 °C 时开始析出  $\sigma$  相, 此时固相比为 94.8%, 其中 88.1% 是  $\gamma$  相、6.7% 是  $\delta$  相, 发生共晶反应  $L_2 \rightarrow \gamma + \delta + \sigma$ ; 在 1 270.7 °C 完全凝固, 最终凝固组织各相比例为  $\gamma$  相 91.357%,  $\delta$  相 6.722%,  $\sigma$  相 0.938%。各析出反应发生时液相中 Mo、Cr 元素含量见表 3,  $\delta$  相析出反应开始时液相  $L_1$  中 Mo、Cr 元素含量分别为 8.5% 和 22.5%,  $\sigma$  相析出反应开始时液相  $L_2$  中 Mo、Cr 元素含量分别为 11.3% 和 25.6%。 $\delta$  相和  $\sigma$  相在凝固末期随着偏析加剧依次析出。S31254 超奥钢凝固过程无其他类型第二相析出。

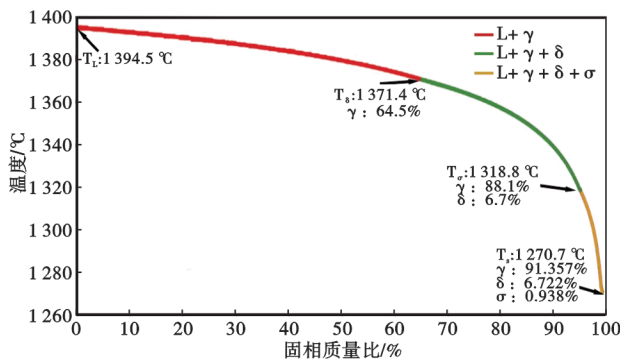


图 2 Gulliver-Scheil 模型计算 S31254 超奥钢非平衡凝固相图

Fig. 2 Non-equilibrium solidification phase diagram of S31254 Super-Austenitic steel was calculated by Gulliver-Scheil model

表 3 相转变反应发生时液相中 Mo、Cr 元素含量(质量分数)

Table 3 Contents of Mo and Cr in the liquid phase during the phase transition reaction %

液相	Mo	Cr
L	6.1	20.0
$L_1$	8.5	22.5
$L_2$	11.3	25.6

### 3 合金元素对 S31254 超奥钢凝固相变影响规律

保持其它组成元素含量不变, 分别单独改变偏析元素 Cr、Mo 和奥氏体稳定元素 Ni、N 含量, 分析单元素含量变化对平衡相图和 Gulliver-Scheil 非平衡凝固组织的影响。

#### 3.1 Cr 元素含量变化对超奥钢相图影响

Cr 元素伪二元平衡相图如图 3 所示, 钢中固相线温度由于凝固先析出相的改变, Cr 含量对液相线影响是非线性的, 随着 Cr 元素含量升高, 钢中液相线温度具有先降低后升高趋势。Cr 元素是重要的铁素体稳定元素, 凝固过程 Cr 元素在奥氏体相中溶解度较低, 随着凝固进行向晶界发生正偏析。当钢中 Cr 含量高于 20.89% 时, 平衡高温相组织由单相奥氏体转变为奥氏体相+铁素体两相共存。当 Cr 含量高于 23.18% 后, 凝固初晶相由奥氏体相转变为铁素体相。凝固过程 Cr 元素的正偏析不会导致  $\sigma$  相的析出。1 100 °C 时, 当 Cr 含量高于 20.1% 时, 平衡相组织由奥氏体相转变为奥氏体相+ $\sigma$  相; 当 Cr 含量高于 33.62% 时, 平衡相组织为奥氏体相+铁素体相+ $\sigma$  相。因此, 在固相线下至 1 200 °C 范围, 为保证平衡组织为单相奥氏体组织, 使均质化处理得以实现, 钢中 Cr 含量需低于 20.89%。

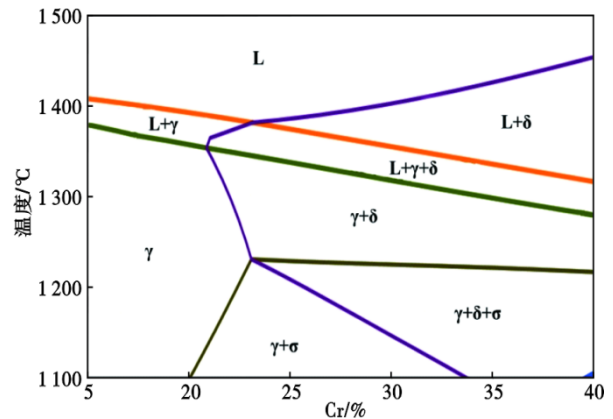


图 3 Cr 元素伪二元平衡相图

Fig. 3 Pseudo binary equilibrium phase diagram of Cr element

根据 Gulliver-Scheil 模型计算 S31254 超奥钢不同 Cr 含量下非平衡凝固相组成见表 4, 当钢中 Cr 含量高于 24% 时, 液相中初晶相由奥氏体相转变为铁素体相。随着钢中 Cr 含量升高, 钢中奥氏体比例呈降低规律, 由 97.9% 减少到 54.8%, 而钢中铁素体比例呈升高规律, 由 0 增加到 43.1%, 同时钢中  $\sigma$  相呈降低规律, 由 0.97% 减少到 0.87%。当钢中 Cr 含量

低至 16% 时,凝固组织中 铁素体相完全消失。当钢中 Cr 含量高达 24% 时,凝固末期开始析出 HCP 相。Cr 元素是强烈的铁素体稳定元素,其含量升高不会导致钢中  $\sigma$  相大量析出。

### 3.2 Mo 元素含量变化对超奥钢相图影响

Mo 元素伪二元平衡相图如图 4 所示,由于凝固先析出相的改变,Mo 含量对液相线影响是非线性的,随着 Mo 元素含量升高,钢中液相线温度具有先降低后升高趋势。当钢中 Mo 含量高于 9.01% 时,凝固初晶相由奥氏体相转变为铁素体相;当 Mo 含量高于 13.77% 时,凝固初晶相由铁素体相转变为  $\sigma$  相。Mo 元素是重要的铁素体稳定元素,凝固过程 Mo 元素在奥氏体相溶解度较低,随着凝固进行向液相中发生正偏析。当钢中 Mo 含量高于 7.15% 时,凝固过程开始有铁素体相析出,且随着 Mo 含量的升高存在一个铁素体相稳定窗口区间。当钢中 Mo 含量高于 8.68% 时,凝固过程开始有  $\sigma$  相析出。因此,超奥钢非平衡凝固相组织演变主要受 Mo 元素偏析的影响,是导致凝固过程  $\sigma$  相析出的主要原因。1 100 °C 时,当 Mo 含量高于 6.23% 时,平衡相组织由奥氏体相转变为奥氏体相+ $\sigma$  相;当 Mo 含量高于 12.2% 时平衡相组织开始析出 HCP 相,随着 Mo 含量升高,HCP 相析出区间逐渐扩大。因此,在固相线下至 1 200 °C 范围,为保证平衡组织为单相奥氏体组织,使均质化处理过程无  $\sigma$  相稳定存在,超奥钢中

Mo 含量须小于 7.15%。

不同 Mo 含量下非平衡凝固相组成见表 5,随着 Mo 含量的升高,钢中奥氏体比例呈降低趋势,由 95.8% 减少到 85.4%,而钢中铁素体比例呈升高趋势,由 3.1% 增加到 11.2%,同时钢中  $\sigma$  相比比例呈升高趋势,由 0.01% 增加到 2.3%。当钢中 Mo 含量高达 8.1% 时,凝固过程开始析出 Laves 相。因此,与 Cr 元素相比,Mo 元素是导致凝固过程  $\sigma$  相析出的主要原因。

### 3.3 Ni 元素含量变化对超奥钢相图影响

Ni 元素伪二元平衡相图如图 5 所示,随着 Ni 元素含量升高,钢中液/固相线温度逐渐降低。Ni 元素

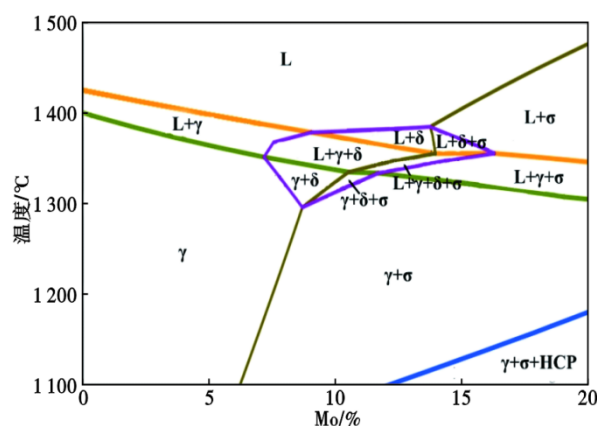


图 4 Mo 元素伪二元平衡相图

Fig. 4 Pseudo-binary equilibrium phase diagram of Mo element

表 4 不同 Cr 含量超奥钢非平衡凝固相组成

Table 4 Non-equilibrium solidification phase composition of SASS with different Cr content

Cr/%	液相线/°C	奥氏体/%		铁素体/%		$\sigma$ /%		HCP/%	
	$T_L$	相比例	析出固相比	相比例	析出固相比	相比例	析出固相比	相比例	析出固相比
16	1 406.0	97.9	0	0	-	0.97	94.3	0	0
18	1 399.9	95.8	0	2.0	86.0	0.92	94.4	0	0
20	1 394.4	91.4	0	6.6	69.3	0.89	94.6	0	0
24	1 384.4	71.8	5.7	26.2	0	0.86	94.5	0.04	98.5
28	1 396.0	54.8	27.0	43.1	0	0.87	94.2	0.15	97.5

表 5 不同 Mo 含量超奥钢非平衡凝固相组成

Table 5 Non-equilibrium solidification phase composition of SASS with different Mo contents

Mo/%	液相线/°C	奥氏体/%		铁素体/%		$\sigma$ /%		Laves/%	
	$T_L$	相比例	析出固相比	相比例	析出固相比	相比例	析出固相比	相比例	析出固相比
3.1	1 408.9	95.8	0	3.1	90.1	0.01	0.989	0	0
5.1	1 398.5	92.9	0	5.4	77.6	0.53	0.964	0	0
6.1	1 394.4	91.4	0	6.6	69.3	0.89	0.946	0	0
7.1	1 388.5	88.6	0	8.8	50.9	1.56	0.913	0	0
8.1	1 383.6	85.4	0	11.2	25.3	2.3	0.869	0.17	98.8

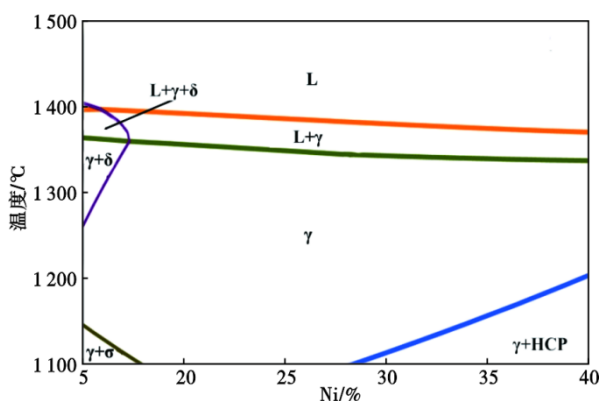


图 5 Ni 元素伪二元平衡相图

Fig. 5 Pseudo binary equilibrium phase diagram of Ni element

是重要的奥氏体稳定元素,凝固过程 Ni 元素优先在奥氏体相中析出。Ni 元素含量变化影响奥氏体组织热力学稳定性,随着 Ni 含量降低,铁素体稳定性逐渐升高。当 Ni 含量低于 15.89%,液相首先析出 δ 相,当钢中 Ni 含量低于 17.24% 时,平衡高温相组织由 γ 相转变为 γ 相+δ 相共存,且 δ 相析出区间随着 Ni 含量的减少而扩大。凝固过程 Ni 元素含量变化不会导致 σ 相的析出。1 100 °C 时,当 Ni 含量低于 17.87% 时开始析出 σ 相,且 σ 相析出区间随着 Ni 含量的降低而扩大;当 Ni 含量高于 28.43% 时开始析出 HCP 相,且 HCP 相随着析出区间 Ni 含量的升高而逐渐扩大。因此,在固相线下至 1 200 °C 范围,为保证平衡组织为单相奥氏体组织,使均质化处理过程无 δ 相稳定存在,需使 S31254 超奥钢中 Ni 含量大于 17.24%。

不同 Ni 含量下非平衡凝固相组成见表 6,当钢中 Ni 含量低于 16% 时,液相中 δ 相优先析出,当钢中 Ni 含量为 18% 时,液相中奥氏体相优先析出。随着 Ni 含量的升高,钢中奥氏体比例呈现升高趋势,由 61.9% 增加到 97.3%,而钢中 δ 相比比例呈现降低趋势,由 36.5% 降低到 0,当 Ni 含量达到 22% 时,钢中 δ 相完全消失,同时钢中 σ 相比比例呈升高的趋势,由

0.47% 增加到 1.7%。当钢中 Ni 含量达到 22% 时凝固末期有 Laves 相析出。因此,对于 S31254 超奥钢,为保证平衡凝固组织为单相奥氏体组织,Ni 含量需要大于 18%,为避免代表强烈 Mo 偏析的 Laves 相生成,Ni 含量应低于 22%。

### 3.4 N 元素含量变化对超奥钢相图影响

N 伪二元平衡相图,如图 6 所示。N 元素是强烈的奥氏体相稳定元素。N 元素含量变化影响奥氏体组织热力学稳定性,随着 N 含量降低,铁素体稳定性逐渐升高。当钢中 N 含量低于 0.035% 时,凝固过程初晶相由 γ 相转变为 δ 相。当 N 元素含量高于 0.162% 时,平衡相组织由 γ 相+δ 相转变为 γ 相,且随 N 元素含量的升高奥氏体相区逐渐扩大。当温度低于 1 217 °C 时,低 N 含量区,平衡相组织由 γ 相+δ 相转变为 γ 相+σ 相,并随着钢中 N 含量的升高,σ 相的平衡相区逐渐缩小。1 100 °C 条件下,当钢中 N 含量超过 0.3% 时,高温平衡相组织由 γ 相转变为 γ 相+HCP 相,并随着 N 含量的升高,HCP 相区逐渐扩大,当 N 含量超过 0.5% 时,HCP 相区析出温度达 1 200 °C 后不再扩大,即 HCP 相的极限析出温度为 1 200 °C。因此,在固相线下至 1 200 °C 范围,为保证平衡组织为单相奥氏体组织,使均质化处理过程无 δ 相稳定存在,需使 S31254 超奥钢中 N 含量大于 0.162%。

不同 N 含量下非平衡凝固相组成见表 7。随着 N 含量的升高,钢中 γ 相比比例呈升高的趋势,由 83.6% 增加到 96.9%,而钢中 δ 相比比例呈降低的趋势,由 14.8% 减少到 0,当钢中 N 含量达到 0.4% 时,δ 相完全消失,同时钢中 σ 相比比例呈升高的趋势,由 0.44% 增加到 1.49%。当钢中 N 含量为 0.25% 时,有 HCP 相析出,并随着 N 含量的升高呈升高趋势,由 0.14% 增加到 0.7%。因此,针对高 N 钢,需着重关注钢中析出 CrN 为代表的 HCP 相。

表 6 不同 Ni 含量超奥钢非平衡凝固相组成

Table 6 Non-equilibrium solidification phase composition of SAAS with different Ni contents

Ni/%	液相线/°C	奥氏体/%		铁素体/%		σ/%		Laves/%	
	T <sub>L</sub>	相比比例	析出固相比	相比比例	析出固相比	相比比例	析出固相比	相比比例	析出固相比
14	1 410.9	61.9	21.5	36.5	0	0.47	97.1	0	0
16	1 396.6	79.7	4.4	18.6	0	0.63	96.1	0	0
18	1 394.4	91.4	0	6.6	69.3	0.89	94.6	0	0
20	1 391.3	95.7	0	1.6	86.2	1.6	91.1	0	0
22	1 388.6	97.3	0	0	-	1.7	90.6	0.04	98.8

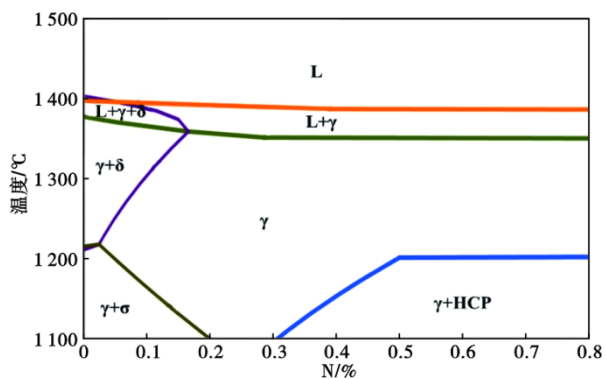


图 6 N 元素伪二元平衡相图

Fig. 6 Pseudo binary equilibrium phase diagram of N element

#### 4 Mo、Cr 元素协同作用对超奥钢相组织影响

凝固过程 Mo、Cr 元素均向晶界发生正偏析,不同温度下 Mo-Cr 伪三元平衡相图如图 7 所示,分析该相图具有重要意义。如图 7(a)所示,1 400 °C 时 S31254 超奥钢标准成分处于液相区,随着钢中 Cr 元素含量升高,出现铁素体相析出,随着钢中 Mo 元素含量升高,出现  $\sigma$  相析出。1 370 °C 平衡相图如图 7 (b)所示,随着温度降低,液相区范围缩小,S31254 超奥钢名义成分处于液相+奥氏体相区,随着液相中 Mo、Cr 含量升高,优先析出铁素体,这与非平衡凝固计算结果相一致。钢液中 Mo 元素含量继续升高导致  $\sigma$  相析出,Cr 元素含量继续升高不会导致  $\sigma$  相

析出。如图 7(c)所示,当平衡计算温度降低到 1 330 °C 时,S31254 超奥钢标准成分处于单相奥氏体区,随着钢中 Mo、Cr 元素含量升高,邻近单相奥氏体区平衡相组织为奥氏体+铁素体共存区。继续提高钢中 Mo、Cr 元素含量,相组织演变规律与图 4 相似,即钢中 Mo 元素含量继续升高导致  $\sigma$  相析出,Cr 元素含量继续升高不会导致  $\sigma$  相析出。如图 7(d)所示,当平衡计算温度降低到 1 300 °C 时,S31254 超奥钢标准成分位置处于单相奥氏体区,与图 7(c)不同的是随着温度降低, $\sigma$  相的稳定区间不断扩大,铁素体相的稳定区间不断减小。因此钢液凝固过程,存在中间相铁素体析出的窗口,而  $\sigma$  相析出的主要原因是钢中 Mo 元素的偏析,Cr 元素对  $\sigma$  相析出的影响较小。

#### 5 结论

(1)S31254 超奥钢是一种全奥氏体不锈钢;平衡凝固过程只有单相奥氏体析出,液相线温度 1 394.4 °C、固相线温度 1 358.6 °C;非平衡凝固过程,超奥钢凝固路径为  $L \rightarrow L_1 + \gamma \rightarrow L_2 + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta + \sigma$ ,最终凝固组织各相比例为奥氏体相 91.357%,铁素体相 6.722%, $\sigma$  相 0.938%。

(2)S31254 超奥钢凝固过程 Mo 元素正偏析是导致  $\sigma$  相析出的主要原因,而 Cr、Ni、N 等主要合金元素的偏析只会导致  $\delta$  相的析出。为保证超奥钢高

表 7 不同 N 含量超奥钢非平衡凝固相组成

Table 7 Non-equilibrium solidification phase composition of SAAS with different N contents

N/%	液相线/°C	奥氏体/%		铁素体/%		$\sigma$ /%		HCP/%	
	$T_L$	相比比例	析出固相比	相比比例	析出固相比	相比比例	析出固相比	相比比例	析出固相比
0.10	1 397.1	83.6	0	14.8	32.3	0.44	96.6	-	-
0.20	1 394.4	91.4	0	6.7	64.5	0.94	94.8	-	-
0.25	1 392.7	94.0	0	3.6	80.2	1.17	93.6	0.14	97.9
0.30	1 391.9	96.1	0	1.1	88.0	1.49	92.3	0.30	96.7
0.40	1 389.3	96.9	0	-	-	1.32	93.3	0.70	94.4

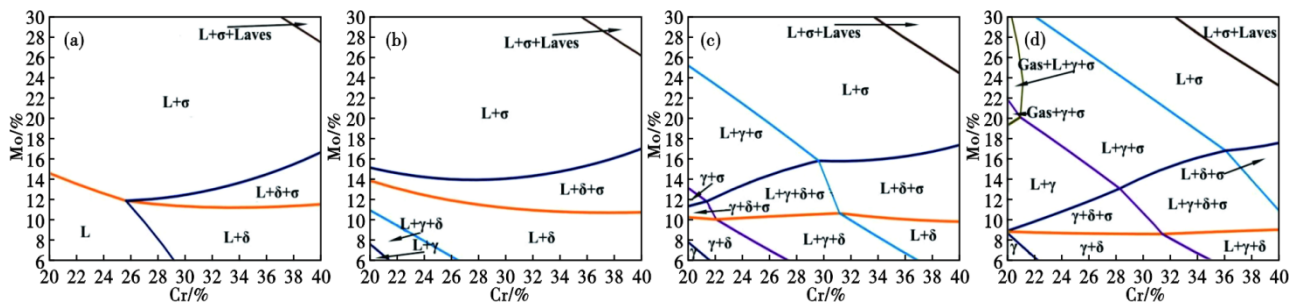


图 7 超奥钢 Mo-Cr 平衡相图:(a)1 400 °C,(b)1 370 °C,(c)1 330 °C,(d)1 300 °C

Fig. 7 Mo-Cr equilibrium phase diagram of SAAS : (a) 1 400 °C , (b) 1 370 °C , (c) 1 330 °C , (d) 1 300 °C

温下为单相奥氏体组织,钢中 Ni 含量应大于 17.24%,Cr 含量应低于 20.89%,Mo 含量应低于 7.15%,N 含量应大于 0.162%。

(3)随着钢中 Mo 元素含量升高,非平衡凝固组织中  $\delta$  相和  $\sigma$  相比比例均呈升高的趋势。其它合金元

素含量变化均会影响非平衡凝固组织中  $\gamma$  相比比例,凝固组织中  $\gamma$  相比比例的升高伴随着  $\delta$  相比比例的降低和  $\sigma$  相比比例的升高。超奥钢凝固组织中  $\delta$  相和  $\sigma$  相析出具有竞争作用。

参考文献

[1] Zhang S, Li H, Jiang Z, et al. Influence of N on precipitation behavior, associated corrosion and mechanical properties of super austenitic stainless steel S32654[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 42: 143-155.

[2] 潘 坤,陈海涛,郎宇平,等. 中温时效对超级奥氏体不锈钢 S31254 析出相的影响[J]. 金属热处理, 2014, 39(11): 72-77.

[3] 浦恩祥. 超级奥氏体不锈钢 654SMO 组织性能研究[D]. 昆明: 云南大学, 2014.

[4] 马玉喜, 荣 凡, 周 荣, 等. 固溶时效对超高氮奥氏体不锈钢析出行为的影响[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(3): 66-70.

[5] 沈文兴, 陈海涛, 郎宇平, 等. 析出相对 6Mo 超级奥氏体不锈钢腐蚀性能的影响[J]. 金属热处理, 2018, 43(7): 115-120.

[6] 仝中伟. 硼对 S31254 不锈钢固溶处理过程第二相溶解行为的影响[J]. 特殊钢, 2020, 41(4): 71-74.

[7] Banovic S W, DuPont J N, Marder A R. Dilution and microsegregation in dissimilar metal welds between super austenitic stainless steel and nickel base alloys[J]. Science and Technology of welding and Joining, 2002, 7(6): 374-383.

[8] Ohmura T, Tsuzaki K, Sawada K, et al. Inhomogeneous nano-mechanical properties in the multi-phase microstructure of long-term aged type 316 stainless steel [J]. Journal of Materials Research, 2006, 21(5):1229-1236.

[9] Fonda R W, Lauridsen E M, Ludwig W, et al. Two-dimensional and three-dimensional analyses of  $\sigma$  precipitates and porosity in a superaustenitic stainless steel [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2007, 38(11): 2721-2726.

[10] 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, 4:232-238.

[11] Banovic S W, Dupont J N, Marder A R. Dilution and microsegregation in dissimilar metal welds between super austenitic stainless steel and nickel base alloys[J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2002, 7: 374-383.

# 欢迎订阅 2023 年《特殊钢》期刊

全国各地邮局均可订阅(可破订)

邮发代号:38-183

定价:25.00 元/期、150.00 元/年

邮编:435001

地址:湖北省黄石市黄石大道 316 号、大冶特殊钢有限公司《特殊钢》杂志社

电话:0714-6297386 0510-80673212