DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.06.006

铁素体耐热不锈钢 0.1C-18Cr-1Al-1Si 铸造合金析出相研究

李　阳[1,2],张　威[1,2],王　琦[1,2],曾　莉[1,2]

(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. 山西太钢不锈钢股份有限公司 技术中心,山西 太原 030003)

摘　要:采用相图计算、透射电子显微镜分析等手段,研究了铁素体耐热不锈钢 0.1C-18Cr-1Al-1Si 铸造合金析出相种类、析出规律和形貌。结果表明:0.1C-18Cr-1Al-1Si 在平衡状态下平衡相由铁素体相、α-Cr 相、AlN 相、M_7C_3 相、$M_{23}C_6$ 相等组成;随着温度降低,$M_{23}C_6$ 相中 C 含量先升高后降低,Fe 含量逐渐降低,Cr 含量逐渐升高;$M_{23}C_6$ 相具有复杂面心结构,M_7C_3 晶体结构为正交结构;AlN 为密排六方结构,密排面为(0001),密排面的面间距 d=0.476 nm。

关键词:铁素体耐热不锈钢;析出相;相图计算

中图分类号:TG142;TG113　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)06-0540-04

Study on Precipitated Phase of Ferritic Heat Resistant Stainless Steel Casting Alloy 0.1C-18Cr-1Al-1Si

LI Yang[1,2], ZHANG Wei[1,2], WANG Qi[1,2], ZENG Li[1,2]

(1. State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel Materials, Taiyuan Iron and Steel (Group) Co., Ltd., Taiyuan 030003, China; 2. Technology Center of Shanxi Taigang Stainless Steel Co., Ltd, Taiyuan 030003, China)

Abstract: By means of phase diagram calculation and transmission electron microscope analysis, the precipitate types, precipitate regularity and morphology of 0.1C-18Cr-1Al-1Si cast alloy of ferrite heat-resistant stainless steel were studied. The results show that the equilibrium phase of 0.1C-18Cr-1Al-1Si alloy is composed of ferrite phase, α-Cr phase, AlN phase, M_7C_3 phase and $M_{23}C_6$ phase. With the decrease of temperature, the content of C in $M_{23}C_6$ phase first increase and then decrease, the content of Fe gradually decreases, and the content of Cr gradually increase. The crystal structure of M_7C_3 is orthogonal. AlN is a hexagonal structure with dense row, and the dense row plane is (0001), and the spacing of the planes d is 0.476 nm.

Key words: heat resistant ferritic stainless steel; precipitated phase; phase diagram calculation

电力是现代社会使用的主要能源之一,近年来我国的电力工业飞速发展,其中火电机组占 70%以上,我国"富煤少油缺气"的能源结构决定了在未来很长时间内煤电的主体地位难以改变。锅炉是火电机组中最重要的部件,是决定火电厂安全稳定运行的关键[1,2]。电站锅炉中过热器和再热器中管材在安装时,需要使用大量的连接板件,目前使用的材料是高铝铁素体耐热钢中板,其中 0.1C-18Cr-1Al-1Si 是代表钢种。

0.1C-18Cr-1Al-1Si 是一种 Cr18 型的铁素体耐热不锈钢,通过复合添加适量的 Al、Si 等元素,其高温服役条件下表面会形成大量的 Al_2O_3 和 SiO_2,这两种氧化膜与 Cr_2O_3 氧化膜形成复杂的复合氧化膜结构,致密性大幅增强,可以保证材料在 900 ℃以上高温煤灰腐蚀环境下具有优异的抗氧化性能[3,4]。

该材料含有较高的铬、硅、铝等合金元素,其析出相种类多、结构复杂,对性能的影响较大。本文针对 0.1C-18Cr-1Al-1Si 的析出相种类、析出温度和演化规律等进行研究,可为该材料的成分优化和加工提供参考。

1　试验材料及方法

试验采用的试样是采用工业化生产的铁素体耐热不锈钢 0.1C-18Cr-1Al-1Si 铸造合金,其主要化学成分如表 1 所示。

采用热力学模拟软件 Thermo-Calc 对 0.1C-18Cr-1Al-1Si 铁素体耐热不锈钢铸造合金进行热力学计算,得到该材料平衡状态下不同析出相在

收稿日期:2019-02-13

基金项目:山西省科技重大专项(20181101016)

作者简介:李　阳(1985-),河北邯郸人,工程师,硕士.主要从事不锈钢产品开发及工艺研究方面的工作.

电话:0351-2132213,E-mail:Bury_heart@163.com

表1 试验材料化学成分 w(%)
Tab.1 Chemical composition of test materials

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	N
0.090	0.960	0.830	0.020	0.001	18.200	0.930	0.012

不同温度下含量分布，同时计算了不同的析出相的元素组成随温度的变化规律。在材料上切取试样，打磨、抛光、双喷处理后，采用透射电子显微镜(TEM)观察主要析出相的形貌、结构、成分等特征。

2 0.1C-18Cr-1Al-1Si 热力学平衡相图计算

热力学平衡相图是材料不同相在不同温度下无限长时间保温后的理论含量，在实际生产时该条件无法达到，因此相比例与理论计算值有差别，但是该结果仍然可为研究材料析出相特性提供参考[5]。

图 1 是采用 0.1C-18Cr-1Al-1Si 典型成分计算的热力学平衡相图以及该材料的主要服役温度 500~600 ℃区间的局部放大图。从图可知，铁素体相从液相中开始析出的起始温度为 1 522 ℃，温度下降至 1 410 ℃时液相消失，全部凝固为铁素体组织，在铁素体相中开始析出 AlN 相，且析出量最大含量约为 0.02%，温度区间为 1 200 ℃以下，温度继续降低时保持稳定；温度继续降低至 1 250 ℃时开始析出奥氏体相，随着温度降低，奥氏体相含量逐渐升高，在 1 185 ℃达到最高点 7%，之后开始下降，在 1 150℃以下时消失；M_7C_3 碳化物从 1 150 ℃开始析出，在 1 100 ℃时析出相达到最高点 0.5%，之后渐渐下降；在 1 050 ℃时开始析出 $M_{23}C_6$ 碳化物，温度继续下降到 830 ℃时，析出量达到 1.5%，在更低温度下保持稳定；温度下降到 568 ℃时开始析出 σ 相，并在 563 ℃时回溶；α-Cr 相在 570 ℃开始析出，随着温度的下降析出量逐渐增高，200 ℃达到最大值 18%，温度再降低保持不变。

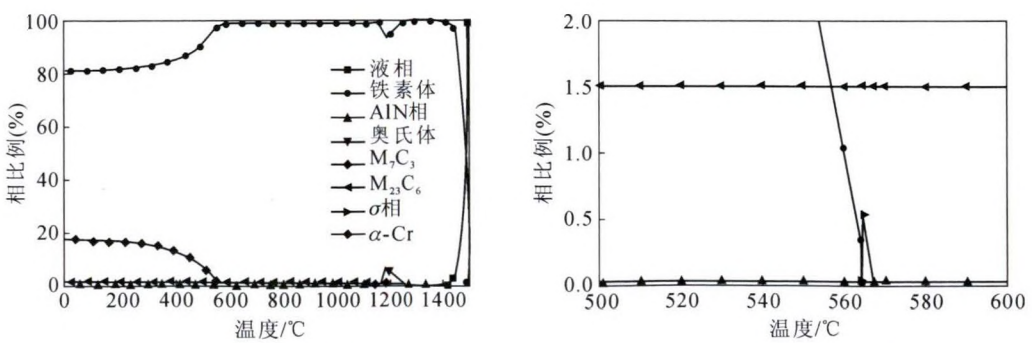
3 温度对析出相组分的影响

图 2 是 0.1C-18Cr-1Al-1Si 中不同的析出相的元素组成随温度的变化规律。图 2(a)为析出相 AlN 中元素含量随温度的变化规律，可以看出，AlN 主要由 Al 和 N 两种元素构成，不同温度下 Al 和 N 的含量几乎保持不变，质量百分比保持在 66%和 34%；图 2(b)为析出相 M_7C_3 中元素在 1 100~1 190 ℃区间内随温度的变化规律，可以看出，M_7C_3 主要主要由 Fe、Cr、C、Mn 四种元素构成，不同温度下 Mn 和 C 两种元素含量保持不变，质量百分比分别保持在 9%和 0.5%，Cr 元素质量百分比随温度的提高由 73%缓慢降低至 69%，Fe 元素质量百分比随温度的提高由 17.5%缓慢升高至 21.5%；图 2(c)为析出相 $M_{23}C_6$ 中元素含量随温度的变化规律，可以看出，与 M_7C_3 类似，$M_{23}C_6$ 中同样由 Fe、Cr、C、Mn4 种元素构成，不同温度下 Mn 元素质量百分比保持在 6%不变，C 元素质量百分比含量随温度提高先升高，在 500 ℃达到最大值 5%，继续提高温度后含量降低，Fe 元素质量百分比含量随温度提高而提高，特别是 500 ℃以上时升高速度迅速增大，在 1 100 ℃时增加到 35%，Cr 质量百分比随温度提高由 92%逐渐下降到 60%；图 2(d)是 σ 相中元素含量随温度的变化规律，σ 相主要由大量的 Fe、Cr 元素及微量的 Al、Mn、Si 元素组成，随着温度变化，各元素含量保持不变，Fe 和 Cr 质量百分比分别为 52%和 46%。

4 主要析出相形貌及分布特征

析出强化是高铝铁素体耐热钢最主要的强化机制。在相图计算基础上，对 0.1C-18Cr-1Al-1Si 的主要析出物进行了观察分析，发现其实际的析出相种类主要包括 $M_{23}C_6$ 相、M_7C_3 相、AlN 相等。

图 3 是材料中 $M_{23}C_6$ 和 M_7C_3 两种碳化物的 TEM 形貌，可以看出，$M_{23}C_6$ 相主要分布在晶界，其



(a)热力学平衡相图　　(b)局部放大相图

图 1 0.1C-18Cr-1Al-1Si 热力学平衡相图
Fig.1 The thermodynamic phase diagram of 0.1C-18Cr-1Al-1Si alloy

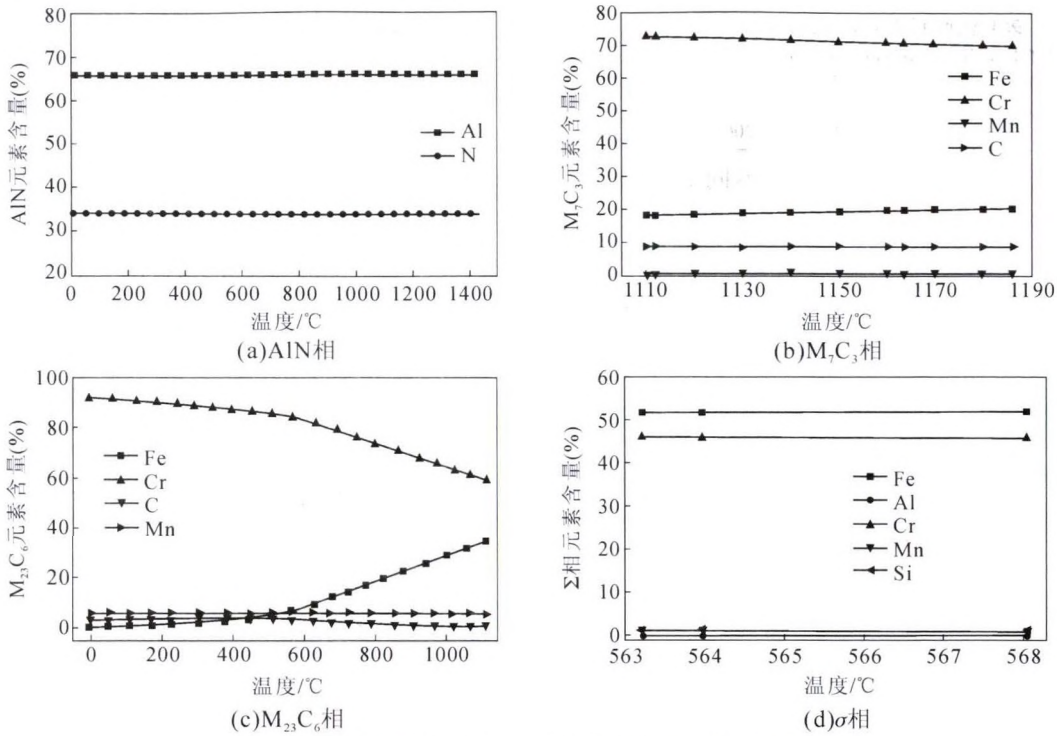


图 2 温度对 0.1C-18Cr-1Al-1Si 各析出相元素的影响

Fig.2 Effect of temperature on elements in precipitated phases of 0.1C-18Cr-1Al-1Si alloy

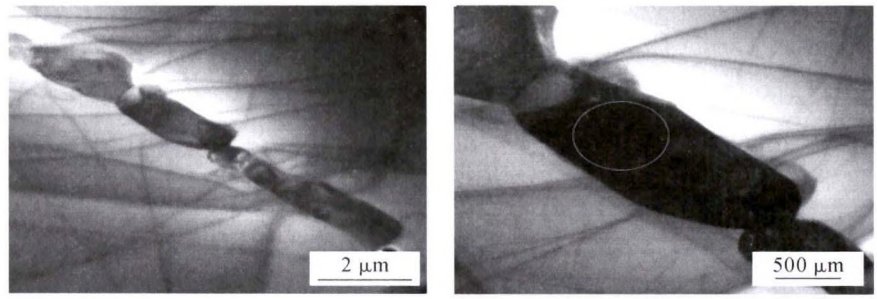


图 3 碳化物 $M_{23}C_6$ 相及 M_7C_3 相的 TEM 形貌

Fig.3 TEM images of carbide phases $M_{23}C_6$ and M_7C_3

基本化合结构为$(Cr、Fe)_{23}C_6$，具有复杂的面心立方晶体结构，细小的 M_7C_3 嵌在 $M_{23}C_6$ 内部，基本化合结构为$(Cr、Fe)_7C_3$，晶体结构为正交立方结构，其晶格常数为：a=0.453 7 nm，b=0.695 nm，c=1.23 nm。

图 4 是 0.1C-18Cr-1Al-1Si 中 AlN 在 TEM 下观察到的组织相貌，形状为正方形，晶格结构为密排六方，密排面为(0001)。密排面之间的间距为 0.476 nm，与理论值 0.498 nm 十分接近。由于铁素体基体在室温下的晶格结构为体心立方，晶格常数 a=0.287 nm，AlN 析出相晶格常数与基体的差距较大，从液量凝固时，很难与基体保持共格关系或半共格关系，所以其与基体之间为完全非共格关系，产生的高界面能可促进形核。同时，新形成的碳化物与基体之间出现新的界面，界面能增加，但碳化物与 AlN 是完全共格关系，它们之间的界面能很低，可以减少 AlN/α 基体界面能，因此碳化物容易在 AlN 和基体

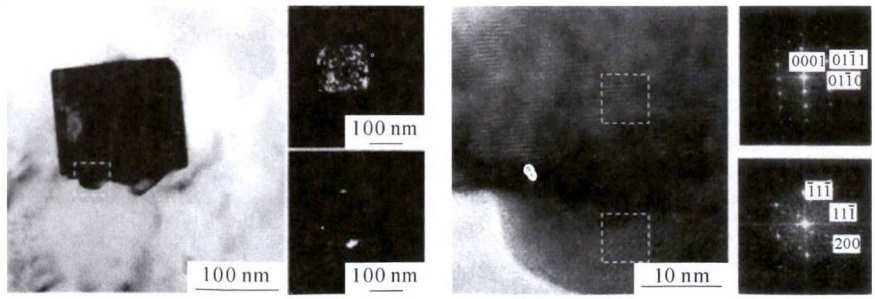


图 4 AlN 析出相的 TEM 形貌

Fig.4 TEM images of AlN Phases

界面形核并长大。晶内细小弥散的 AlN 相与位错交互作用产生的 Orowan 强化机制降低了晶粒的回复速率，提高了组织的稳定性。

5 结论

(1)相图计算表明铁素体不锈钢 0.1C-18Cr-1Al-1Si 在平衡状态下平衡相由铁素体相、α-Cr 相、AlN 相、M_7C_3 相、$M_{23}C_6$ 相等组成。

(2)AlN、M_7C_3 相、σ 相中的元素含量随温度的变化不明显；随着温度降低，$M_{23}C_6$ 相中 Mn 含量基本保持不变，C 含量先升高后降低，Fe 含量逐渐降低，Cr 含量逐渐升高。

(3)$M_{23}C_6$ 相主要在晶界析出，由 $(Cr、Fe)_{23}C_6$ 构成的间隙化合物，具有复杂面心结构；M_7C_3 晶体结构为正交结构，晶格常数为：a=0.453 7 nm，b=0.695 nm，c=1.23 nm，沿着[110]方向存在长周期结构；AlN 为密排六方结构，密排面为(0001)，密排面的面间距 d(0001)=0.476 mm。

参考文献：

[1] 王敬忠，刘正东，包汉生，等. 中国超超临界电站锅炉关键材料用钢及合金的研究现状[J]. 钢铁, 2015, 50(8): 1-9.

[2] Lucon E. A closer look at the fracture toughness of ferritic/martensitic steels [J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 367: 575-580.

[3] 都元学，王瑛玮，刘庆伟. 电站锅炉用耐热钢 X10CrAl18 板材的研制[J]. 鞍山科技大学学报，2004, 27(5): 335-339.

[4] Dening Zou, Yuqing Zhou, Xin Zhang, et, al. High temperature oxidation behavior of a high Al-containing ferritic heat-resistant stainless steel[J]. Materials Characterization, 2018(136)：435-443.

[5] Jincheng Hu, Hongmei Song, Ming Yu, et al. Thermo-Calc calculation and experimental study of microstructure of SUS 410S and SUS430 ferrite stainless steels at high temperature [J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2007,14(5)：183-188.

TSFA便携式非接触红外测温仪
铸造测温的跨越



采用德国技术，激光/望远镜瞄准，只要扣动按键，炉内熔化温度、出炉温度、浇包温度、浇注开始与终了温度、冒口溢流温度就会瞬间显示。全程检测，快速、准确、方便。4米内目标不受距离影响。测温范围：1000~2000℃，铸铁、铸钢、铝铜不同合金发射率可调。

产品特点及技术参数

- 瞄准方式：激光/望远镜瞄准
- 目标距离：4 m 内测量与距离无关
- 激光聚焦：3600 mm距离激光聚焦为24 mm光斑
- 测量模式：最大值/最小值显示/记忆功能
- 扫描功能：对测量目标快速扫描并显示出测量的最大值
- 报警方式：高低温声光报警
- 存储功能：2000 个数据点

唐盛电子

纳米级短波精确测量物体温度，特别是熔融金属液态温度；带USB接口及软件，可设定仪器参数、存取数据可下载、连接计算机可以显示实时温度及温度曲线，对合金熔化及浇注温度的控制提供可靠的适时测量。

西安唐盛电子有限责任公司

地址：西安市雁翔路132号开元新村4单元201室
电话：029-83290862　　传真：029-88473613
Email: xatomson@163.com　　QQ：517221382