

长时效后 Super304H 奥氏体热强钢中析出相的强化效应

白嘉伟¹, 詹 倩¹, 迟成宇^{1,2}, 谢锡善¹

(1. 北京科技大学 材料与工程学院, 北京 100083;

2. 中国电力投资集团公司 中电投核电技术中心(北京)有限公司, 北京 100044)

摘 要: 利用透射电子显微镜(TEM)研究 Super304H 奥氏体热强钢在 650 °C 下不同时间(10~10000 h)时效过程中 3 种析出相的析出行为, 并对其强化机理进行分析; 同时, 利用三维原子探针(3DAP)研究 Super304H 不锈钢在 650 °C 时效 1 h 后富 Cu 相的早期析出行为。并详细分析富 Cu 相共格应变的强化机制。结果表明: 细小弥散的富 Cu 相均匀且高度稳定地分布在奥氏体基体上, 当 650 °C 时效时间达到 10000 h, 球形的富 Cu 相依然保持在纳米级别, 直径约为 32 nm。在时效过程中, 富 Cu 相与奥氏体基体始终保持完全共格的关系。Super304H 不锈钢显微硬度的显著提高是由于细小弥散的富 Cu 相起到共格应变强化的作用, 晶内较大尺寸的 MX 相也能够通过钉扎位错起到一定的强化作用; 晶界上呈链状分布的 $M_{23}C_6$ 相亦具有辅助强化作用。

关键词: Super304H; 富 Cu 相; 析出相; 共格强化

中图分类号: TG142.1; TG132.3

文献标志码: A

Strengthening effect of precipitate phase in Super304H austenitic heat-resistant steel after long-term aging

BAI Jia-wei¹, ZHAN Qian¹, CHI Cheng-yu^{1,2}, XIE Xi-shan¹

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. CPI Nuclear Power Institute, China Power Investment Corporation, Beijing 100044, China)

Abstract: The precipitation behavior of three precipitate phases in Super304H austenitic heat-resistant steel during long time aging (10–10000 h) at 650 °C was investigated by transmission electron microscopy (TEM), and the relevant strengthening mechanism was analyzed. Three dimensional atom probe (3DAP) was used to study the early stage of precipitation behavior of Cu-rich phase of Super304H aged at 650 °C for 1 h after solution treatment at high temperature. The coherency strain strengthening mechanism of Cu-rich phase has been investigated in detail. The results show that the dispersed fine Cu-rich precipitates exhibit spherical morphology and keep highly stable in austenite matrix, which have the size of about 32 nm in diameter, even after aging at 650 °C for 10000 h. The coherent relationship between Cu-rich phase and matrix is preserved during the whole aging process. Due to the coherency strain strengthening effect of Cu-rich phase, the microhardness of Super304H steel increases significantly; simultaneously, the MX phase can also pin the dislocations to induce the additional strengthening effect. Moreover, the chain-like $M_{23}C_6$ phase precipitated at grain boundaries can also contribute to the strengthening effect for Super304H steel.

Key words: Super304H; Cu-rich phase; precipitate phase; coherent strengthening

大力发展超超临界火力发电站是提高燃煤电厂热效率, 减少环境污染的有效手段之一。为了满足超超

临界电站锅炉过热器/再热器的用材需求, 一系列具有良好抗氧化性能和高温强度的奥氏体热强钢被相继开

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(51371031, 50931003, 50971015)

收稿日期: 2014-06-18; 修订日期: 2014-09-20

通信作者: 詹 倩, 教授, 博士; 电话: 010-62333580; E-mail: qzhan@mater.ustb.edu.cn

发, 如 TP347H、Super304H、HR3C、XA704 和 NF709 等^[1-3]。Super304H 热强钢是在 18Cr8Ni 不锈钢的基础上添加约 3%Cu(质量分数)以及微量的 Nb 和 N 等元素, 获得以富 Cu 相为主并辅以 MX 和 $M_{23}C_6$ 相进行强化的奥氏体钢^[4-5]。特别是纳米级富 Cu 相的析出, 使 Super30H 钢成为热强钢中在 650 °C 时可以获得较高高温强度的材料^[6]。因此, 富 Cu 相的析出行为及其长大规律和分布的研究具有重要的意义。有关 Super304H 热强钢的研究大部分集中在材料的力学性能、焊接工艺、晶粒控制、抗氧化性能以及高温长期组织稳定性等方面^[7-10]。目前, 工业界一般都认为富 Cu 相是 Super304H 热强钢中的一个主要强化相^[6, 11-12], 针对富 Cu 相的析出行为, 利用三维原子探针(3DAP)层析技术证实富 Cu 相中 Cu 原子在 Fe-Cr-Ni 奥氏体母相中偏聚^[13-15]。可是, 关于 Super304H 热强钢在时效过程中富 Cu 析出相的结构及与基体的界面原子结构变化, 钢中其他析出相及其与位错交互作用的强化机制的研究和分析却鲜见报道。

在此, 本文作者主要通过透射电镜的分析, 揭示 Super304H 热强钢在时效过程中各种析出相(特别是作为主要强化相的富铜相)的析出行为及其强化作用, 并分析奥氏体组织中析出相的变化以及界面原子结构对强化的影响。

1 实验

使用的材料是由日本住友公司生产的 Super304H 钢管, 状态为 1050 °C 固溶。其成分如表 1 所示。从钢管上切取试样并在 650 °C(典型的服役温度)分别时效 100、500、1000、3000、5000 和 10000 h。采用 Leica VMHT30M 显微硬度仪对材料晶内区域进行显微硬度测定, 表征材料的强化程度, 并配合 TECNAI F20 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察时效过程中材料的组织变化。采用标准的电镜样品制备方法制备 TEM 薄膜试样, 机械减薄试样至厚度为 50 μm 、直径为 3 mm 的圆片后, 采用电解双喷的方法, 在电解液为 10%(体积分数)高氯酸酒精溶液中, 电压为 50 V, 温度为 -20 °C, 将样品化学减薄。TECNAI F20 是带有高角环形探头的场发射高分辨透射电镜, 其点分辨率和信息分辨率分辨极限分别为 0.24 nm 和 0.14 nm。采用 GENERATION3.3 型三维原子探针(3DAP)分析时效样品中元素分布及其变化, 先用线切割加工 3DAP 样品成 0.5 mm $\times$ 0.5 mm $\times$ 20 mm 的方形细棒, 再采用两步电解抛光方法制取曲率半径小于 100 nm 的针尖样品。

表 1 Super304H 钢的名义化学成分

Table 1 Nominal chemical composition of Super304H steel (mass fraction, %)

C	Mn	P	S	Si	Ni
0.08	≤ 1.00	≤ 0.040	≤ 0.010	≤ 0.30	9.0
Cr	Nb	N	Cu	B	Al
18	0.50	0.08	3.0	0.003	0.005

2 结果与讨论

2.1 显微硬度

经过高温(1050 °C)固溶处理后的 Super304H 热强钢在 650 °C 时效不同时间后的显微硬度变化曲线如图 1 所示。显微硬度在时效初期快速增加, 由固溶态的 185HV 增加到时效 1000 h 后的 245HV, 表明 Super304H 在 650 °C 时效后产生了明显的时效硬化效应, 在 1000 h 时效后显微硬度达到极值, 随着时效时间的增加, 硬度出现少许的下降之后趋于稳定。

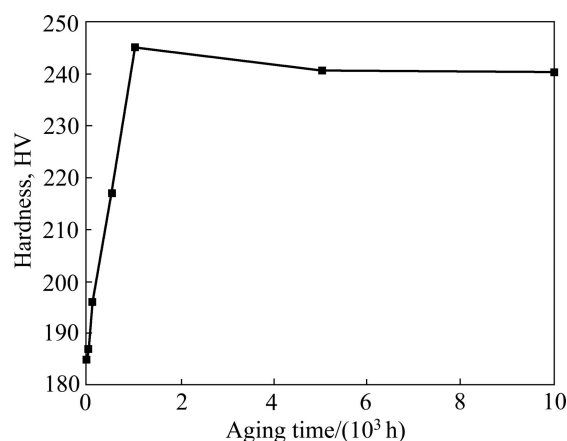


图 1 Superso4H 在 650 °C 时效的显微硬度变化曲线

Fig. 1 Microhardness change of Super304H aged at 650 °C

2.2 第二相的析出行为

2.2.1 富 Cu 相的析出行为

Super304H 热强钢在 650 °C 温度下时效后的 TEM 像和析出相的能谱分析如图 2 和 3 所示。其中, 图 2(a)~(d)分别为固溶态和时效时间分别为 10 h、1000 h 和 10000 h 后试样的 TEM 像。图 3(a)和(b)所示分别为图 2(b)中区域 A 的晶内析出相和区域 B 的晶内基体的能谱分析图。由图 2 可知, Super304H 热强钢在 650 °C 经过不同时间时效之后, 晶内都析出细小且呈球形的析出相。球形颗粒相在 10 h 时效之后迅速从基

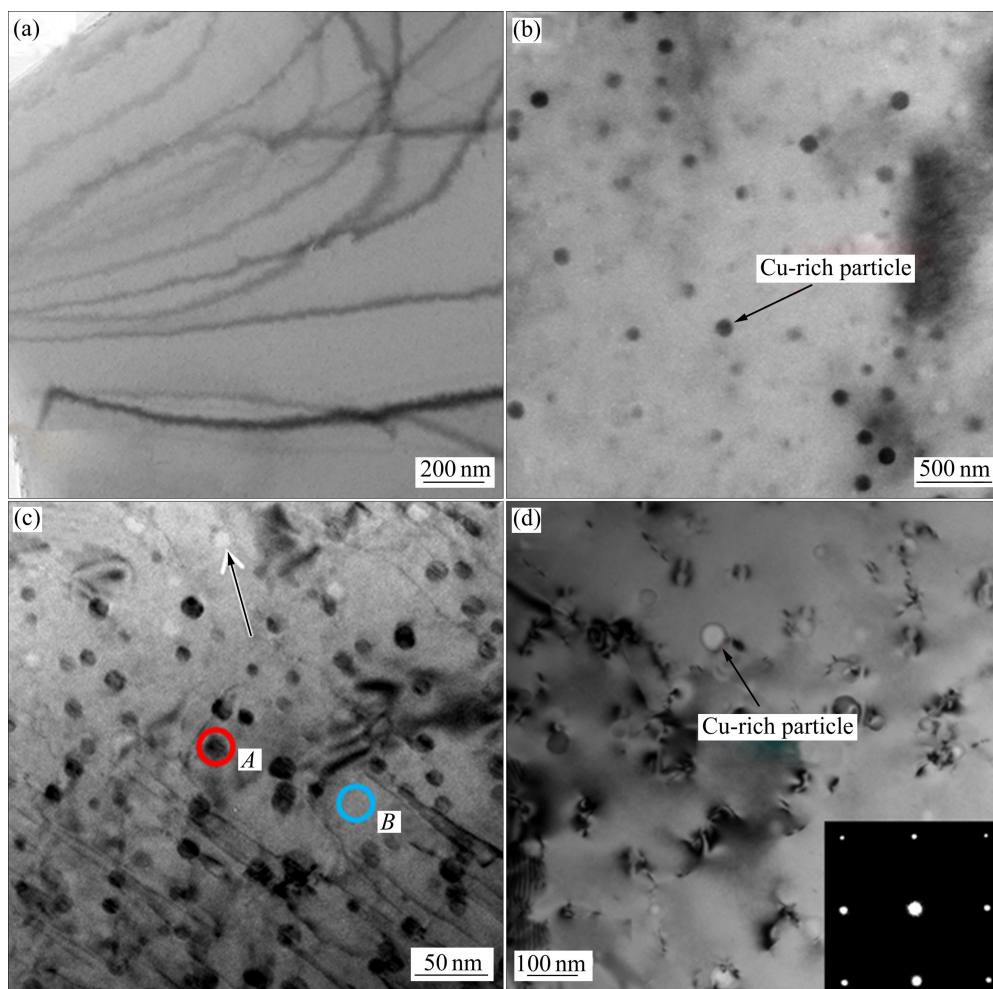


图 2 Super304H 钢中富 Cu 相在固溶态以及时效 10, 1000 和 10000 h 的 TEM 像

Fig. 2 TEM images of Cu-rich particles in Super304H steel: (a) Solid solution; (b) Aged for 10 h; (c) Aged for 1000 h; (d) Aged for 10000 h

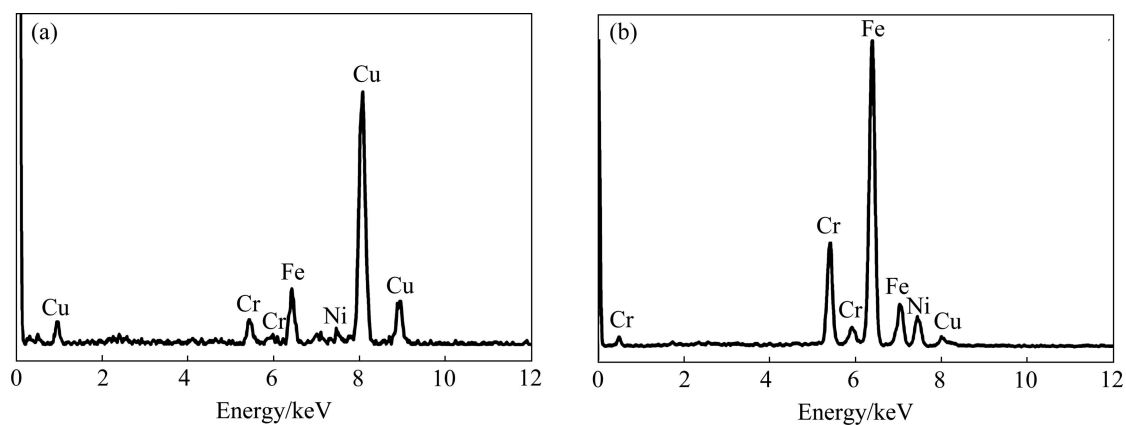


图 3 图 2(c)中区域 A 和区域 B 的能谱分析

Fig. 3 EDS analyses of A(a) and B(b) selected areas shown in Fig. 2(c)

体中析出, 尺寸约为 6~8 nm; 随着时效时间的增加析出相逐渐长大, 在 1000 h 之后析出相的尺寸达到约 14 nm; 经过时效 10000 h 后该析出相尺寸仍保持在 32

nm。因此, Super304H 热强钢在长时效之后球形析出相并不显著长大, 尺寸依然能够保持在纳米级, 从而起到良好的强化作用。图 3(a)和(b)的能谱分析表明:

晶内的析出球形相中含有较高的 Cu, 通过时效形成的均匀弥散分布的第二相颗粒为富 Cu 相, 从而导致奥氏体晶内显微硬度随时效时间的增加不断增大。图 2(d) 插图是基体与富 Cu 相的单晶电子衍射图, 衍射花样表明富 Cu 相与基体保持着共格的关系。图 2 中呈白色衬度的区域, 如白色箭头所示, 是由于在双喷减薄的过程中点蚀所造成的残留基体或者孔洞。

图 4 所示为富铜相在 650 °C 条件下长期时效过程中的尺寸变化。在初始阶段, 即从固溶态到时效 1000 h 之间, 随时效时间的延长, 富铜相在析出后迅速长大, 但其尺寸基本在 13 nm 以内。在时效 1000 h 到 10000 h 这个阶段, 富铜相尺寸从 13 nm 逐渐长大到 32 nm。可以看出, 在长时间时效过程中, 富铜相的尺寸一直保持在纳米级。对其尺寸进行拟合, 符合抛物线关系。可见, 富铜相在时效初期迅速析出后长大, 但随着时间的增长, 其长大速率变缓, 呈现出良好的弥散强化的特点。

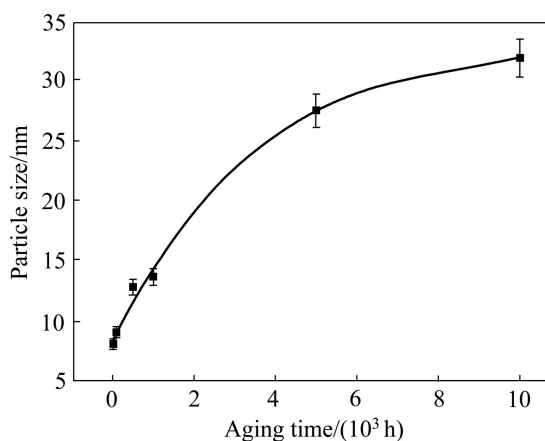


图 4 Super304H 中富铜相在 650 °C 长期时效过程中平均直径与时效时间的关系

Fig. 4 Relationship between average diameter of Cu-rich phase in Super304H and aging time at 650 °C

为了进一步研究富 Cu 相成分分布, 以时效 1000 h 和 5000 h 后的富 Cu 相颗粒为例, 采用 X 射线能谱线扫描进行分析, 结果如图 5(a) 和 (b) 所示。随时效时间的延长, 富 Cu 相颗粒尺寸增加, 且颗粒中 Cu 含量升高。在奥氏体基体中几种合金元素浓度比较稳定, 对应的曲线较为平直。Cu 原子的浓度曲线从富 Cu 相与基体的界面处开始迅速上升, 相应的 Fe、Cr 和 Ni 原子浓度曲线开始下降。在富 Cu 相的芯部, Cu 原子的含量达到最大值。结果表明: 在时效过程中, 富 Cu 相的形成是一个 Cu 原子逐渐聚集, 而其他原子(Fe、Cr 和 Ni)逐渐从富 Cu 相中排斥出去的过程。

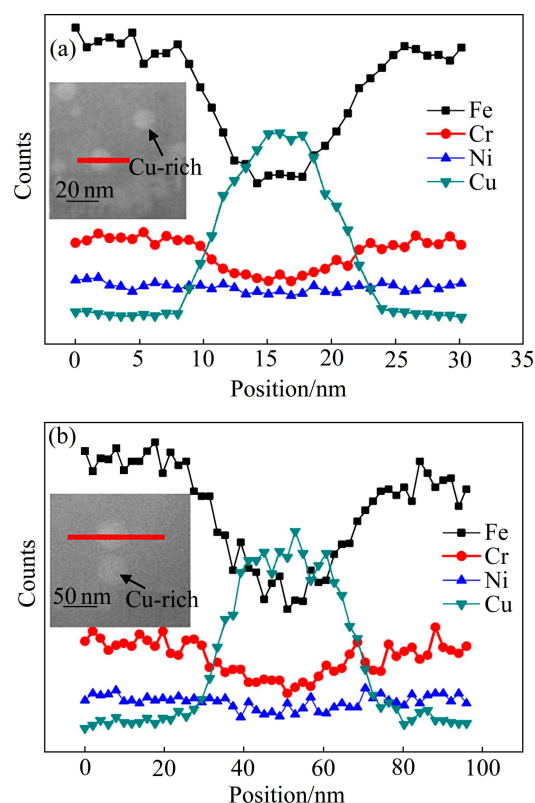


图 5 Super304H 钢中富 Cu 相在不同时效时间的线扫描分析(插图分别为对应的 STEM 像, 其中红线部分为线扫描区域)

Fig. 5 Line scanning EDS analysis of Cu-rich phase in Super304H aged for different times (Insets in (a) and (b) are corresponding STEM images, red lines are line scanning area): (a) 1000 h; (b) 5000 h

合金中纳米尺度第二相的析出与聚集长大将会极大地影响合金的性能, 特别是力学性能。从原子层面上来研究这种过程, 了解这种过程的初始情况是认识其本质的重要环节, 可以为控制和优化这种过程提供实验和理论的依据。针对富 Cu 相的早期析出行为, 由于时效初期颗粒尺寸过于细小, 采用先进的三维原子层析技术(3DAP)研究元素在原子尺度的分布情况。图 6 所示为 650 °C 时效 1 h 后铜原子的分布, 3DAP 探测区域的大小为 11 nm × 11 nm × 120 nm。由图 6 可知, 仅时效 1 h 后, Cu 原子在奥氏体基体中就已经出现了明显的偏聚而形成 1 nm 左右的富 Cu 原子偏聚区, 这与电镜观察时效过程中富 Cu 相的析出行为一致。

2.2.2 富 Cu 相与基体的界面结构关系

了解析出相与基体之间的界面关系是深入研究析出相强化效应的重要方法之一。图 7(a) 和 (b) 所示分别为在时效 10 h 以及 5000 h 之后富 Cu 相与基体的界面高分辨像。从图 7(a) 中可以看出, 在时效 10 h 后, 细

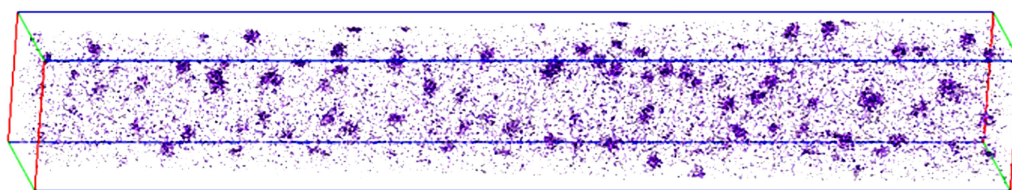


图 6 650 °C 时效 1 h 后 Cu 原子的三维空间分布图(选择区域 11 nm × 11 nm × 120 nm)

Fig. 6 3DAP image of Cu atom distributions in Super304H heat resistant steel aged at 650 °C for 1 h (selected box: range, 11 nm × 11 nm × 120 nm)

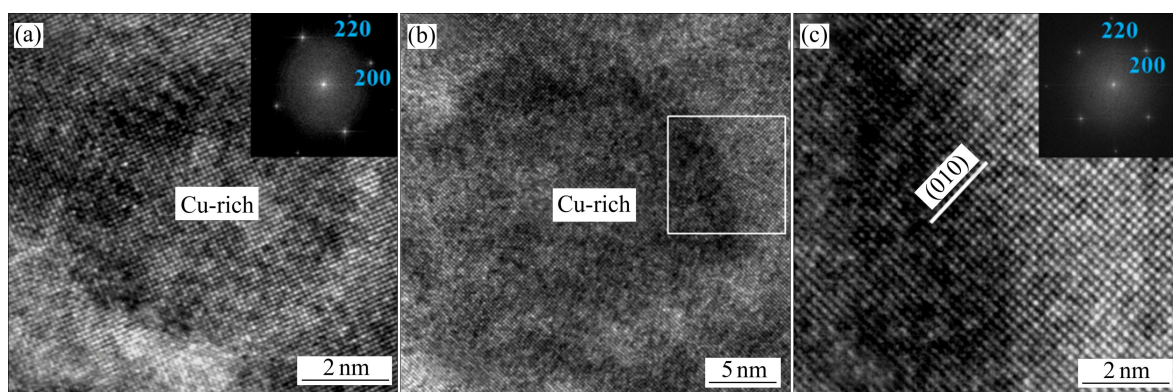


图 7 Super304H 钢在 650 °C 时效不同时间的高分辨图像

Fig. 7 HRTEM images of Cu-rich precipitates in Super304H aged at 650 °C for 10 h(a) and 5000 h(b), enlarged image from interface region marked by rectangle box(c) (Insets in (a) and (c) are corresponding fast Fourier transformation (FFT) of images)

小的富 Cu 相颗粒已经形成, 且与基体保持着完全共格关系。随着时效时间增加到 5000 h, 富 Cu 相的尺寸长大到约 30 nm, 如图 7(b)所示。由图 7(c)中放大的富 Cu 相与基体的界面结构可知, 当时效时间增加到 5000 h 时, 富 Cu 相与基体依然保持着良好的共格关系: 即 $[001]_{\text{Cu}} // [001]_{\text{matrix}}$, $(011)_{\text{Cu}} // (011)_{\text{matrix}}$ 。由此可知, 在 650 °C 下时效析出的富 Cu 相始终与基体保持着共格关系, 产生的共格应变导致富 Cu 相在长期时效过程中尺寸依然保持在纳米级, 在 Super304H 热强钢长期服役过程中起到持久的共格强化作用。完全共格的界面会导致较小的界面能, 利用奥斯特瓦尔德熟化理论计算富 Cu 相与奥氏体基体的界面能约为 $0.086 \text{ J/m}^{2[16]}$ 。较小的界面能可以保持析出相尺寸的稳定, 避免粗化率过大, 而较大的界面能往往会导致时效过程中析出相与基体快速失去共格关系, 引起第二相的结构转变, 从而失去共格应变强化的作用。另外, 由 XRD 的结果可知面心立方的基体的晶格常数为 0.359 nm, 由 PDF 卡片可知面心立方 Cu 的晶格常数为 0.361 5 nm, 通过计算可知基体与富 Cu 相的错配度仅有 0.7%, 因此, 很难区分富 Cu 相与基体的衍射斑点, 这与 TEM 结果也保持一致。

2.2.3 富 Cu 相与位错的交互作用

将 Super304H 热强钢时效 5000 h 以后的样品进行拉伸, 以观察富 Cu 相与位错的交互作用。图 8 所示是 Super304H 热强钢时效 5000 h 后拉伸变形至 5% 的 TEM 像。白色箭头标记的区域为富 Cu 相。观察可以

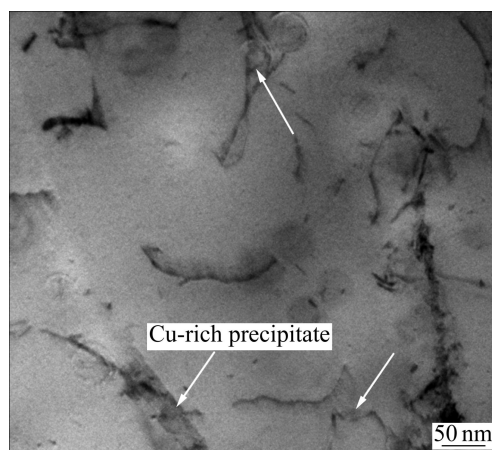


图 8 Super304H 钢在 650 °C 时效 5000 h 拉伸后富 Cu 相与位错的交互作用

Fig. 8 Interaction between Cu-rich precipitates and dislocations in Super304H aged at 650 °C for 5000 h

发现位错切过富 Cu 相留下的痕迹(箭头所指为位错切过富 Cu 相的滑移迹象)。由此可知, 细小、弥散且与基体共格的富 Cu 相可以非常有效地阻碍位错的运动, 起到显著的强化作用, 从而使 Super304H 热强钢达到良好的强化效果。

2.2.4 MX 相的析出行为

Super304H 热强钢中除了富 Cu 相为主要的析出强化相外, 仍然存在其他的析出相。图 9 所示为在 10 h 和 5000 h 时效过程中, MX 相的 TEM 像以及能谱分析。由图 9(a)可知, 在时效 10 h 后 MX 相的尺寸虽然比富 Cu 相的要大得多, 但仍然保持在纳米级; 在时效 5000 h 后其尺寸已达到约 200 nm, 且在基体中零星分布。在变形过程中位错绕过 MX 相(图 9(b)), 钉扎位错而起到强化的作用。但是, 相对于细小弥散的富 Cu 相, MX 相的数密度小且尺寸过大, 从而导致 MX 相的强化效果远不如富 Cu 相。由 MX 相与基体的界

面处的高分辨像可知, MX 相与奥氏体基体并不存在特定的晶体位向关系(图 9(d))。从 MX 相的能谱分析(图 9(c))可知, MX 相中含有较高的 Nb, 说明晶内相对富 Cu 相比较大的颗粒是富 Nb 的析出相。通过对 MX 相[011]方向的衍射花样进行标定, 再结合能谱分析, 从而证实较大尺寸的颗粒 MX 相为 NbC 相。

2.2.5 $M_{23}C_6$ 相的析出行为

图 10(a)和(b)所示为 Super304H 热强钢在 650 °C 时效 10 h 和 5000 h 后的 TEM 像。由图 10 可知, 在基体晶界处呈链状分布、长度约为 200~500 nm 的长条形析出相为 $M_{23}C_6$ 相。随着时效时间的增加, 相对于富 Cu 相以及 MX 相, $M_{23}C_6$ 相的尺寸最大。在 Super304H 热强钢中, 晶界处的 $M_{23}C_6$ 相仍有辅助的强化效果。在蠕变条件下, 裂纹一旦在晶界处形成就很容易沿晶界断裂, $M_{23}C_6$ 的存在可以阻碍裂纹扩展从而起到强化作用。另一方面, 晶界上碳化物的形成

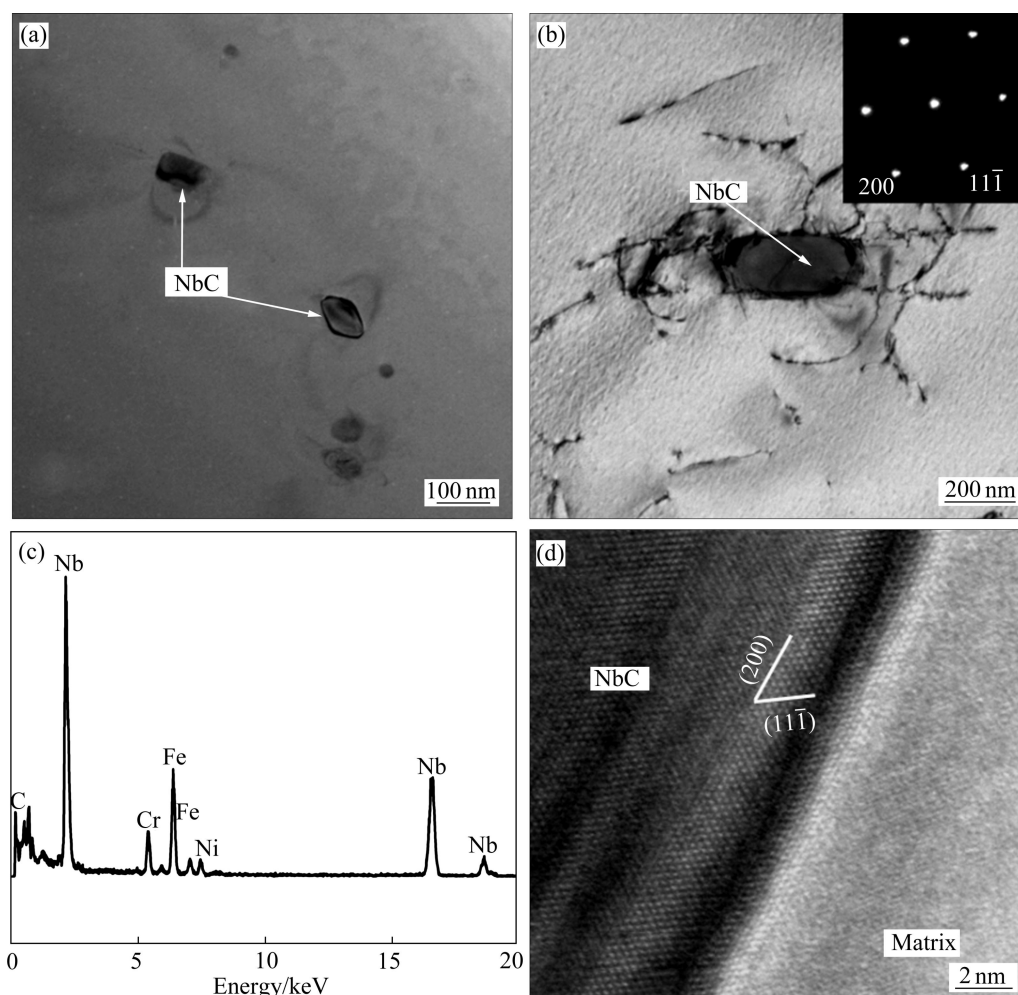


图 9 Super304H 钢在 650 °C 时效 10 和 5000 h 后 MX 相的 TEM 像和能谱分析结果

Fig. 9 TEM images of MX phase in Super304H aged at 650 °C for 10 h(a) and 5000 h(b), inset in (b) is corresponding electron diffraction pattern of MX along [011] zone axis, EDS analysis of MX phase(c), HRTEM image of interface between MX phase and matrix(d)

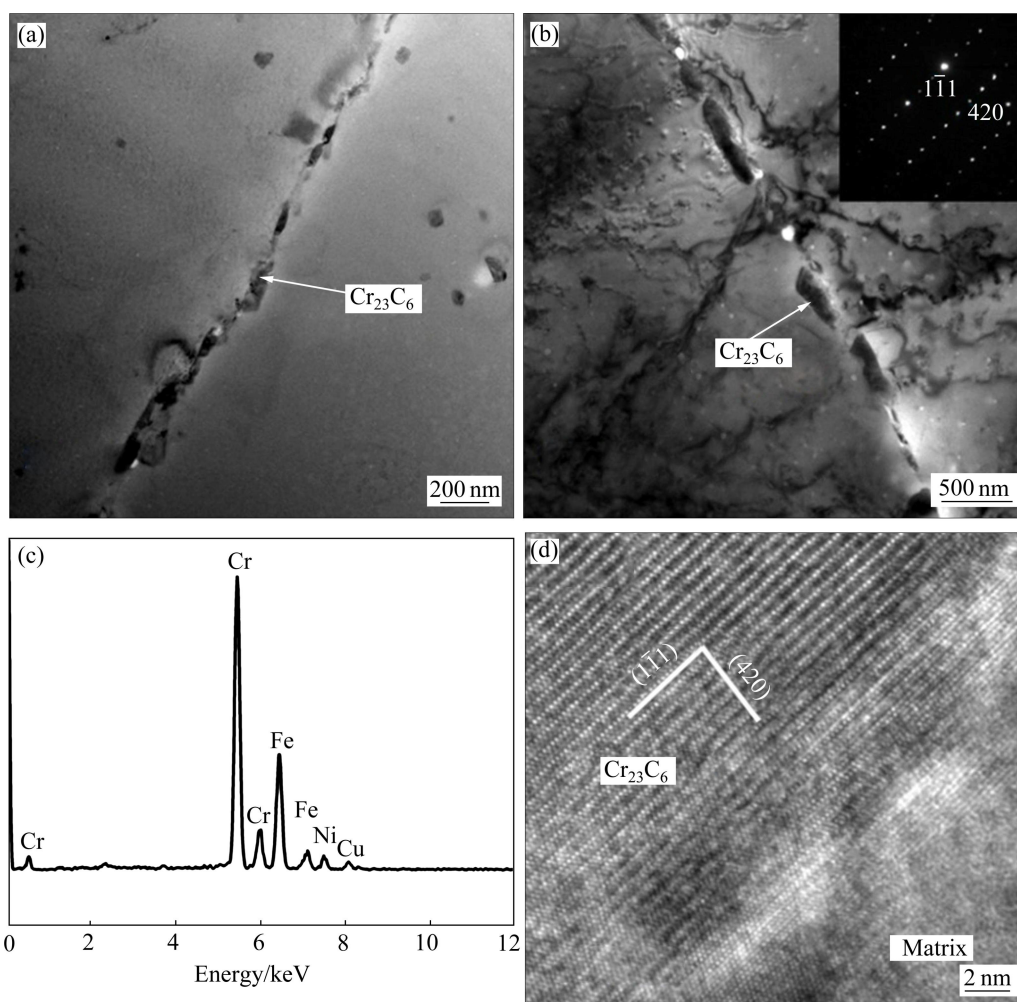


图 10 Super304H 钢在 650 °C 时效 10 和 5000 h 后 $M_{23}C_6$ 相的 TEM 像和能谱分析结果

Fig. 10 TEM images of $M_{23}C_6$ phase in Super304H aged at 650 °C for 10 h(a) and 5000 h(b), inset in (b) is corresponding electron diffraction pattern of $M_{23}C_6$ along [123] zone axis, EDS analysis of $M_{23}C_6$ phase(c), HRTEM image of interface between $M_{23}C_6$ phase and matrix(d)

易导致裂纹在晶界处萌生, 所以其强化效果并不明显。由图 10(d) 可知, 晶界析出的 $M_{23}C_6$ 相与基体同样不存在特定的晶体位向关系。由图 10(c) 可知, $M_{23}C_6$ 相中含有很高的 Cr, 同时结合电子衍射分析(图 10(b) 中插图), 表明晶界析出的较大尺寸的颗粒为 $Cr_{23}C_6$ 相。

2.2.6 Super304H 热强钢的强化机制分析

在 Super304H 热强钢中的富 Cu 析出相与基体保持共格是时效沉淀强化机制的显著特征, 而沉淀强化机制中根据位错与第二相之间的交互作用关系可分为多种强化类型: 共格应变强化、化学强化、有序强化、模量强化、层错强化以及派纳力强化。在本研究中, 奥氏体基体中产生的层错很少, 且钢中由第二相与基体的弹性模量之差所造成的强化作用相对较小, 而有序强化往往是针对金属间化合物, 因此可认为 Super304H 热强钢中富 Cu 相的强化效应主要来自于

共格应变强化和化学强化。球形析出相与位错的交互作用产生切应力的表达式^[17]为

$$\tau_p = 1.18 G e^{3/2} f^{1/2} \left(\frac{d}{2b} \right)^{5/6} \quad (1)$$

式中: G 为基体的切变模量; f 为富 Cu 相的体积分数; d 为富 Cu 相颗粒的平均直径; b 为平衡态下位错柏氏矢量的模; e 为基体与富 Cu 相的共格应变变量, e 是第二相与基体错配度 δ 的函数, 其表达式^[18]如下所示:

$$e = \frac{3K\delta}{3K + \frac{2E}{1+\nu}} \quad (2)$$

式中: δ 为错配度; K 为析出相的体积模量(110 GPa); E 为弹性模量(121 GPa), ν 为泊松比(0.31)。错配度 δ 与析出相点阵常数和基体点阵常数的公式如下:

$$\delta = \frac{|a - a_0|}{a_0} \quad (3)$$

式中: a 为析出相的晶格常数; a_0 为基体的晶格常数。

在析出过程中,富 Cu 相中的 Cu 原子含量逐渐增加。3DAP 结果表明:在时效 500 h 后富 Cu 相中 Cu 原子的含量已经超过 90%^[14]。因此,选择富 Cu 相在基本达到平衡状态下的 10000 h 来估算富 Cu 相(近似为纯 Cu)的共格强化效果。此时富 Cu 相的平均半径为 16 nm。由于基体的晶格常数为 0.359 nm,面心立方 Cu 的晶格常数为 0.3615 nm,根据式(3)可知面心立方基体与析出相的错配度为 0.7%。根据式(2),可以估算 e 为 0.5%,位错的柏氏矢量为 0.252 nm,基体的切变模量为 71 GPa。通过热力学软件 Jmat Pro 6.0 可以得到富 Cu 相在平衡态下的体积分数为 1.8%。再结合式(1),可以估算出与奥氏体基体中位错交互作用所产生的切应力约为 106 MPa。

对于化学强化作用,当位错切割过球形的富 Cu 相时,会沿着切割面形成两个新的宽度为一个柏格斯矢量的新界面,增加了界面能(τ_p),从而导致化学强化,其表达式^[19]如下所示:

$$\tau_p = \frac{2\sqrt{6}}{\pi} \gamma \frac{f}{d} \quad (4)$$

式中: γ 为第二相与基体的界面能; f 为第二相的体积分数; d 为第二相的有效直径。对于各向同性的共格界面,界面能较小,约为 0.01~0.1 J/m²。结合式(4)得到化学强化产生的屈服强度小于 1 MPa,强化效果并不明显。

对于绕过机制的 MX 相,位错绕过第二相的临界切应力(τ_{cr})表达式^[20]为

$$\tau_{cr} = \frac{Gb}{L - 1.2D} \quad (5)$$

式中: G 为基体的切变模量; b 为位错柏氏矢量的模; D 为富 Cu 相颗粒的平均直径; L 为第二相之间的有效距离。考虑到第二相之间的距离相距较远,导致粒子间的有效距离已经失效,产生的强化效果并不明显,所以相对于富 Cu 相, MX 相只起到一个辅助强化的作用。

综上所述,富 Cu 相在时效过程中对奥氏体基体产生的强化作用主要来自于富 Cu 相的共格应变强化。而尺寸较大的 MX 相虽然起到了辅助强化的作用,但效果远不如富 Cu 相的强化作用。

3 结论

1) Super304H 热强钢在 650 °C 时效 10000 h 的过程中,在晶内析出高密度弥散分布的纳米级富铜相,同时晶内析出 MX 相,晶界析出 M₂₃C₆ 相。

2) 时效过程中, Cu 原子不断在时效早期生成的富 Cu 相中聚集,而 Fe、Cr 和 Ni 原子逐渐被排斥。细小、弥散分布的富铜相始终与基体保持着良好的共格关系,在时效 10000 h 后,其平均直径依然保持在 32 nm 左右。

3) 在 Super304H 热强钢中细小、弥散分布的纳米级共格富铜相与位错的交互作用为切过机制,能够起到良好的共格应变强化作用;在晶内相对零星分布的 MX 相尺寸略大,在 650 °C 时效 5000 h 后,其平均直径约为 200 nm。晶内析出的 MX 相与位错交互作用为绕过机制,由于尺寸较大密度较小,主要起到辅助强化的作用;呈链状分布的粗大 M₂₃C₆ 碳化物主要在晶界上析出,能够起到阻碍裂纹扩展同时也会导致晶界上裂纹的产生,所以强化效果并不明显。

REFERENCES

- [1] MASUYAMA F. History of power plants and progress in heat resistant steels[J]. ISIJ Int, 2001, 41(6): 612-625.
- [2] SAWARAGI Y, OGAWA K, KATO S, NATORI A, HIRANO S. Development of the economical 18-8 stainless steel (SUPER 304H) having high elevated temperature strength for fossil fired boilers[J]. Sumitomo Search (Japan), 1992, 48: 50-58.
- [3] SOURMAIL T, BHADESHIA H. Microstructural evolution in two variants of NF709 at 1023 and 1073 K[J]. Metall Mater Trans A, 2004, 36: 23-24.
- [4] VISWANATHAN R, HENRY J, TANZOSH J, STANKO G, SHINGLEDECKER J, VITALIS B, PURGERT R. US program on materials technology for ultra-supercritical coal power plants[J]. J Mater Eng Perform, 2005, 14(3): 281-292.
- [5] SAWARAGI Y, HIRANO S. The development of a new 18-8 austenitic steel (0.1 C-18Cr-9Ni-3Cu-Nb, N) with high elevated temperature strength for fossil fired boilers[J]. J Mech Behav Mater, 1991, 4: 50-55.
- [6] ISEDA A, OKADA H, SEMBA H, IGARASHI M. Long term creep properties and microstructure of SUPER304H, TP347HFG and HR3C for A-USC boilers[J]. Energ Mater: Mater Sci Eng Energ Syst, 2007, 2(4): 199-206.
- [7] TAN Shu-ping, WANG Zhen-hua, CHENG Shi-chang, LIU Zheng-dong, HAN Jie-cai, FU Wan-tang. Processing maps and

- hot workability of Super304H austenitic heat-resistant stainless steel[J]. *Mater Sci Eng A*, 2009, 517(1): 312–315.
- [8] NOGUCHI Y, MIYAHARA M, OKADA H, IGARASHI M. Effect of grain size on creep-fatigue properties of 18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N steel under uniaxial and torsional loading[J]. *J Soc Mater Sci (Japan)*, 2007, 56(2): 136.
- [9] PRABHA B, SUNDARAMOORTHY P, SURESH S, MANIMOZHI S, RAVISHANKAR B. Studies on stress corrosion cracking of super 304H austenitic stainless steel[J]. *J Mater Eng Perform*, 2009, 18(9): 1294–1299.
- [10] 李新梅, 邹勇, 张忠文, 邹增大. 时效温度对 Super304H 钢析出相的影响[J]. *材料热处理学报*, 2009, 30(6): 51–56.
- LI Xin-mei, ZOU Yong, ZHANG Zhong-wen, ZOU Zeng-da. Effect of aging temperature on precipitation of Super304H steel[J]. *Trans Mater Heat Treat*, 2009, 30(6): 51–56.
- [11] 杨岩, 程世长, 杨钢. 铜含量对 Super304H 钢持久性能的影响[J]. *机械工程材料*, 2002, 26(10): 23–25.
- YANG Yan, CHENG Shi-chang, YANG Gang. Effect of Cu addition on the creep rupture properties of Super304H steel[J]. *Mater Mech Eng*, 2002, 26(10): 23–25.
- [12] 迟成宇, 于鸿垚, 董建新, 陈梦谔, 谢锡善. 富铜纳米析出相在 18Cr9Ni3CuNbN 奥氏体耐热钢中的时效强化[J]. *材料热处理学报*, 2011, 32(4): 58–63.
- CHI Cheng-yu, YU Hong-yao, DONG Jian-xin, CHEN Meng-zhe, XIE Xi-shan. Precipitation strengthening of Cu-rich nano-phase in 18Cr9Ni3CuNbN heat-resistant steel[J]. *Trans Mater Heat Treat*, 2011, 32(4): 58–63.
- [13] CHI Cheng-yu, YU Hong-yao, DONG Jian-xin, LIU Wen-qing, CHENG Shi-chang, LIU Zheng-dong, XIE Xi-shan. The precipitation strengthening behavior of Cu-rich phase in Nb contained advanced Fe-Cr-Ni type austenitic heat resistant steel for USC power plant application[J]. *Prog Nat Sci: Mater Inter*, 2012, 22: 175–185.
- [14] CHI Cheng-yu, DONG Jian-xin, LIU Wen-qing, XIE Xi-shan. 3DAP investigation of precipitation behavior of Cu-rich phase in Super304H heat resistant steel[J]. *Acta Metall Sin*, 2010, 46(9): 1141–1146.
- [15] 于鸿垚, 迟成宇, 董建新, 谢锡善, 崔正强, 陈孝方. 650 °C 长期时效过程中 Super304H 耐热不锈钢组织的演变[J]. *北京科技大学学报*, 2010, 32(7): 877–882.
- YU Hong-yao, CHI Cheng-yu, DONG Jian-xin, XIE Xi-shan, CUI Zheng-qiang, CHEN Xiao-fang. Microstructural evolution of heat-resistant steel Super304H during 650 °C long term aging[J]. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2010, 32(7): 877–882.
- [16] BAI Jia-wei, LIU Ping-ping, ZHU Yuan-min, LI Xiao-mei, CHI Cheng-yu, YU Hong-yao, XIE Xi-shan, ZHAN Qian. Coherent precipitation of copper in Super304H austenite steel[J]. *Mater Sci Eng A*, 2013, 584: 57–62.
- [17] ARGON A S. Strengthening mechanisms in crystal plasticity[M]. New York: Oxford University Press Inc, 2008.
- [18] MOTT N F, NABARRO F R N. Report on strength of solid[C]. London: Phys Soc, 1948.
- [19] KELLY A, NICHOLSON R B. Precipitate hardening[J]. *Prog Mater Sci*, 1963, 10: 149–151.
- [20] GLEITER H, HORNBOGEN E. Theorie der Wechselwirkung von Versetzungen mit kohärenten geordneten zonen(I)[J]. *Phys Stat Sol (B)*, 1965, 12: 235–250.

(编辑 王超)