

45Cr9Si3气阀钢电渣锭、轧制及退火过程中碳化物析出行为

刘东风^{1,2}, 郭靖^{1,2*}, 郭汉杰^{1,2}, 杨文晟^{1,2}, 段生朝^{1,2}

¹北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京

²高端金属材料特殊熔融与制备北京市重点实验室, 北京

Email: ustbliudongfeng@163.com, *b1604781@ustb.edu.cn

收稿日期: 2020年10月30日; 录用日期: 2020年11月13日; 发布日期: 2020年11月20日

摘要

通过X射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、电解实验、热力学理论计算, 对比研究了45Cr9Si3气阀钢在电渣锭、轧制及退火三种状态下所析出碳化物的类型、尺寸、形貌及析出条件。研究发现, 45Cr9Si3气阀钢中的碳化物类型主要为Cr₇C₃, 尺寸较大, 最大尺寸大于20 μm, 形貌呈条棒状; 含有少量的TiC和NbC, 尺寸较小, 最大尺寸不超过5 μm, 形貌以三角形、方形和小颗粒为主; 同时含有少量小颗Cr₂₃C₆型碳化物。根据热力学理论计算, TiC和NbC在固液两相区开始析出, 析出温度分别为1627.5 K和1619.7 K。Cr₇C₃和Cr₂₃C₆在固相中析出, 析出温度分别为1395.4 K和1193.1 K。为下一步45Cr9Si3气阀钢中碳化物细化 and 性能提升奠定理论基础。

关键词

气阀钢, 电渣重熔, 碳化物析出, 冶金热力学, 电解

Precipitation Behavior of Carbides in 45Cr9Si3 Valve Steel During ESR, Rolling and Annealing Process

Dongfeng Liu^{1,2}, Jing Guo^{1,2*}, Hanjie Guo^{1,2}, Wensheng Yang^{1,2}, Shengchao Duan^{1,2}

¹School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing

²Beijing Key Laboratory of Special Melting and Preparation of High-End Metal Materials, Beijing

Email: ustbliudongfeng@163.com, *b1604781@ustb.edu.cn

Received: Oct. 30th, 2020; accepted: Nov. 13th, 2020; published: Nov. 20th, 2020

*通讯作者。

文章引用: 刘东风, 郭靖, 郭汉杰, 杨文晟, 段生朝. 45Cr9Si3 气阀钢电渣锭、轧制及退火过程中碳化物析出行为[J]. 材料科学, 2020, 10(11): 885-894. DOI: 10.12677/ms.2020.1011107

Abstract

By means of X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), electrolysis experiment, thermodynamic calculation, the type, size, morphology and precipitation conditions of carbide precipitated from 45Cr9Si3 valve under electroslagremelting (ESR), rolling and annealing are compared and studied. The results show that the main type of carbides in 45Cr9Si3 valve steel is Cr_7C_3 , with larger size and the maximum size is more than $20\ \mu\text{m}$, and the morphology is bar-shaped. It contains a small amount of TiC and NbC , the maximum size is less than $5\ \mu\text{m}$, and the morphology is mainly triangular, square and small particles. At the same time, it contains a small amount of small Cr_{23}C_6 carbides. According to calculations based on thermodynamic theory, it is concluded that TiC and NbC begin to precipitate in the solid-liquid two-phase zone, and the precipitation temperatures are 1627.5 K and 1619.7 K, respectively. Cr_{23}C_6 and Cr_7C_3 precipitate in the solid phase, and the precipitation temperatures are 1395.4 K and 1193.1 K, respectively. It lays a theoretical foundation for further refinement of carbides and improvement of properties in steel.

Keywords

Valve Steel, Electroslag Remelting, Carbide Precipitation, Metallurgical Thermodynamics, Electrolysis

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

气阀钢属于不锈钢中的高级钢种,属于耐热钢的重要分支,多用于制造汽油发动机和内燃机等设备的进气阀和排气阀,是制造发动机的关键材料[1] [2] [3] [4]。与其它承力结构件相比,气阀的工作条件艰难,工作温度高,应力高,气体腐蚀严重,气阀的锥形表面严重损坏等,因此要求阀门钢具有高温稳定性、耐磨性、抗高温氧化性以及抗燃气腐蚀性[1] [2] [5] [6],对材料的纯净度提出了非常高的要求。

目前,在工业生产过程中,通常使用电渣重熔工艺改善气阀钢的碳化物不均匀度,提高钢的纯净度,以此提高钢的质量。然而在生产过程中由于合金元素易于偏析严重,在 ESR 过程中会在凝固末端形成粗大的碳化物[7] [8] [9],由于其高温形成和良好的热稳定性,它们将会保留到最终热处理状态,对气阀钢性能产生严重影响,特别是大尺寸夹杂物,大大降低了钢的韧性和强度,是亟待解决的工艺问题[2] [10]-[15]。如今,针对耐热钢中所析出的碳化物,国内外学者已做了大量研究。Li [16]研究了大尺寸 M_{23}C_6 型碳化物对马氏体耐热钢低温韧性的影响,发现大尺寸的 M_{23}C_6 型碳化物严重降低钢的低温韧性,在 1050°C 及以上的奥氏体化可以消除; G.R. Garcés [17]等人在研究 26Cr-3Ni 耐热钢中发现,在 1323 K 下进行 6 h 的均匀化处理足以溶解 Cr_7C_3 ,提升钢的性能并防止钢中快速 σ 相析出。但对于 45Cr9Si3 气阀钢中碳化物的析出行为研究尚少。

本文通过理论计算及显微组织分析得到电渣锭、轧制及退火过程中所析出的碳化物类型、形貌、尺寸及析出条件,为 45Cr9Si3 钢中碳化物细化和性能提升提供理论指导。

2. 实验方法

45Cr9Si3 气阀钢采用电弧炉冶炼, 经 LF、VD 和电渣重熔精炼后制成头部 220 mm × 220 mm、尾部 260 mm × 260 mm、长 1400 mm 的钢锭, 后续进行锻造、轧制及退火处理(原退火工艺为 880℃保温 4h 空冷)。实验所用 45Cr9Si3 气阀钢化学成分见表 1。对电渣锭、轧制、退火各阶段取钢样(10 mm × 10 mm × 10 mm)及电解样(Φ8 mm × 100 mm), 样品均取自中部位置, 对钢样进行打磨抛光, 于 FESEM 下观察其碳化物尺寸及形貌, 并利用 EDS 观察其成分。将电解样打磨抛光, 置于电解液中电解腐蚀, 本实验所用电解液为四甲基氯化铵、无水甲醇、丙三醇及三乙醇胺的混合溶液, 依据浸入电解液部分表面积调节好电流, 放置于 0℃~5℃冷水浴, 将电解腐蚀的试样置于盛有去离子水的容器中超声波震荡, 使试样表面碳化物脱离, 得到碳化物悬浮液, 再将碳化物悬浮液倒入离心管, 置于离心机进行离心处理, 使碳化物与杂质分离, 离心结束后, 离心管中加入去离子水, 超声振荡而后重复离心, 如此重复。将离心得到的碳化物用无水乙醇反复清洗, 稀释一定倍数进行超声分散, 滴取少量于硅片上, 待其干燥后进行喷金, 并于 FESEM 下观察; 将清洗后的碳化物烘干成粉末状, 进行 X 射线衍射, 确定其碳化物类型。依据碳化物类型, 通过热力学理论计算各碳化物的析出条件, 为下一步 45Cr9Si3 钢中碳化物细化和性能提升奠定理论基础。

Table 1. Main chemical composition of 45Cr9Si3 valve steel (wt%)

表 1. 45Cr9Si3 气阀钢主要化学成分(质量分数)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Nb	V	N	T.[O]	Fe
0.45	2.90	0.30	0.024	0.0008	8.45	0.1	0.01	0.01	0.05	0.013	0.0015	Bal.

3. 实验结果与分析

对电渣锭、轧制、退火各阶段取钢样通过扫描电镜及能谱分析, 结果如图 1 所示。观察发现在各阶段均存在一定量的富 Ti、Nb 的碳化物, 图 1(a)、图 1(b)为富 Ti 的碳化物, 尺寸相对较小, 最大尺寸不超过 5 μm, 形貌呈方形或三角形; 图 1(c)为富 Nb 的碳化物, 在 BSD 信号下呈灰白色, 形貌呈三角形, 其尺寸相对较小, 最大尺寸不超过 5 μm; 对各阶段大尺寸碳化物进行能谱分析, 发现大尺寸碳化物多为富 Cr 的碳化物, 如图 1(d)、图 1(e)、图 1(f)所示, 形貌呈条棒状, 最大尺寸甚至超过 20 μm。

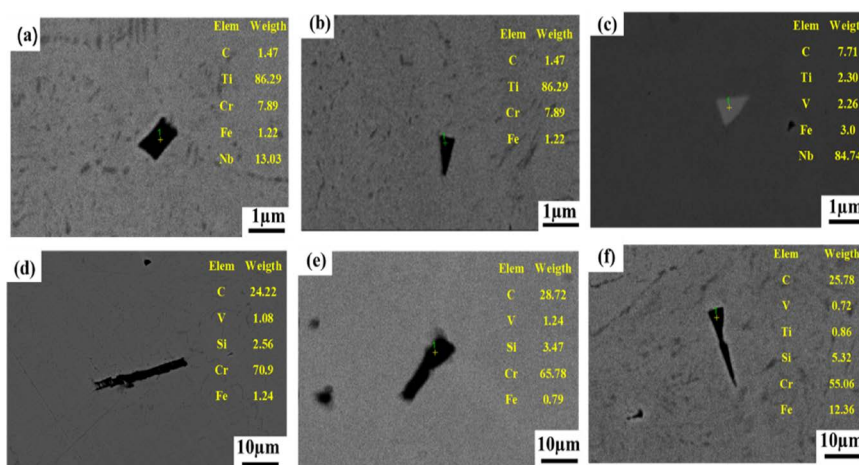


Figure 1. FESEM micrograph of typical carbide from ESR to annealing stage: (a) and (b) Ti rich carbide; (c) Nb rich carbides; (d), (e) and (f) Cr rich carbides

图 1. 从 ESR 到退火阶段的典型碳化物的 FESEM 显微照片。(a)、(b) 富 Ti 碳化物; (c) 富 Nb 碳化物; (d)、(e)、(f) 富 Cr 碳化物

为进一步观察各阶段中大尺寸碳化物类型、形貌及尺寸,对电渣锭、轧制、退火各阶段取钢样进行电解实验,将电解出的夹杂物在 FESEM 下观察。结果如图 2 所示,在电渣锭电解样品中未发现大于 $20\ \mu\text{m}$ 碳化物,图 2(a)为在轧制样中发现的大尺寸碳化物,尺寸在 $15\ \mu\text{m}$ 左右,呈条棒状,经能谱分析,为富 Cr 的碳化物;图 2(b)、图 2(c)和图 2(d)为在退火样中发现的大尺寸碳化物,尺寸大于 $20\ \mu\text{m}$,呈条棒状,经能谱分析,也为富 Cr 的碳化物。

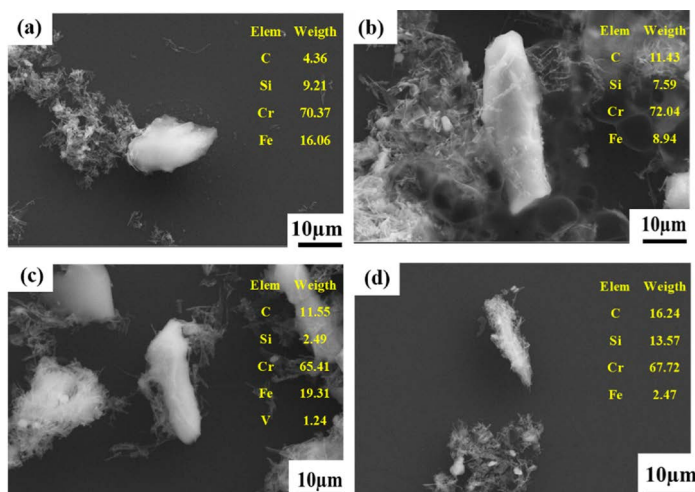


Figure 2. FESEM micrographs of large size carbides in electroslag ingot, rolling and annealing electrolytic samples: (a) Large size carbides in rolling samples; (b), (c) and (d) Large size carbides in annealed samples

图 2. 电渣锭, 轧制和退火电解样品中大尺寸碳化物的 FESEM 显微照片。(a) 轧制样中的大尺寸碳化物, (b)、(c)、(d) 退火样中的大尺寸碳化物

由上述分析可知,大尺寸碳化物集中于退火样中出现,最大尺寸大于 $20\ \mu\text{m}$,形貌呈条棒状,结合 EDS,确定其为富 Cr 的碳化物。为进一步判定大尺寸富 Cr 碳化物具体类型,将退火样电解后,收集电解粉末,烘干后进行 X 射线衍射分析,结果如图 3 所示。

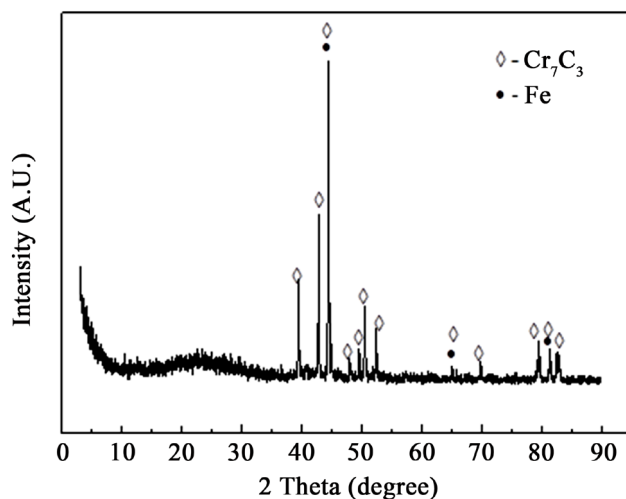


Figure 3. XRD patterns of annealed sample

图 3. 退火样品的 XRD 图谱

由 XRD 分析结果可知,在退火样中析出碳化物类型为 Cr_7C_3 。在 FESEM 观察中,发现少量富 Ti、

Nb 碳化物出现, 而在 XRD 结果中并没有检测到这两种碳化物, 分析其原因可能为富 Ti、Nb 的碳化物含量较少, 在 XRD 分析中, 当某种物质占比达 95% 以上时, XRD 就分析不出来那部分少量物质。

4. 碳化物析出热力学计算

根据实验所得出的结论, 45Cr9Si3 气阀钢中 M_7C_3 型碳化物以 Cr_7C_3 为主, MC 型碳化物以 TiC 和 NbC 为主, 另外还含有少量的 $Cr_{23}C_6$ 。分别用 Wagner 模型和 Scheil 模型计算上述各碳化物的析出条件。

4.1. 液相中碳化物析出的热力学计算

根据热力学原理, 在熔融钢的冷却过程中, 碳化物的溶解度继续下降。当沉淀元素的实际溶解度产物大于平衡溶解度产物时, 碳化物开始沉淀。由金属元素 M 和非金属元素 N 在熔融钢中的反应形成的沉淀反应公式在公式(1)中给出。



当上述反应达到平衡时, 反应 Gibbs 自由能量与 K 反应平衡常数之间的关系在方程(2)和(3)中得到表示。

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\theta}{RT} = \ln \left(\frac{1}{f_N^y \cdot w[N]^y \cdot f_M^x \cdot w[M]^x} \right) \quad (2)$$

$$\ln f_i = 2.303 \sum_{j=2}^n e_i^j (w[j]) \quad (3)$$

其中 f_i 、 f_N 、 f_M 是相应元件的活性系数; T 是反应温度, K ; R 是气体常数, 通常取 8.314; e_i^j 是元素一次相互作用系数, i 是多相中的任何元素, $j = 2, 3, \dots, n$ 。根据文献资料, 表 2 [18] [19] 列出了每个元素的初级相互作用系数。

Table 2. Interaction factors of elements to C, Cr, Ti and Nb in 45Cr9Si3 Valve steel [18] [19]

表 2. 45Cr9Si3 气阀钢中各元素对 C、Cr、Ti 和 Nb 的相互作用系数 [18] [19]

e_i^j	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Al	Cu	Ti	Nb	V	N	O
C	0.14	0.08	-0.012	0.046	0.051	-0.024	0.012	0.043	0.016	-	-0.06	-0.077	0.11	-0.34
Cr	-0.12	-0.043	-	-0.02	-0.053	-0.0003	0.0002	-	0.016	0.059	-	-	-0.19	-0.14
Ti	-	-0.0256	-	-0.11	-	0.028	-	-	-	0.048	-	-	-2.04	-1.8
Nb	-0.49	-0.01	-	-0.047	-0.045	-	-	-	-	-	0	-	0.42	-0.83

文献[20]表明 C、Cr、Ti 和 Nb 的热力学数据如下:

$$C(s) = [C], \Delta G^\theta = 22590 - 42.26T \quad (4)$$

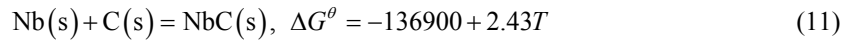
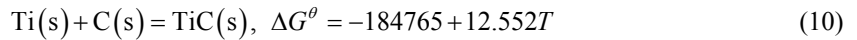
$$Cr(s) = [Cr], \Delta G^\theta = 19250 - 46.86T \quad (5)$$

$$Ti(s) = [Ti], \Delta G^\theta = -46440 - 37.03T \quad (6)$$

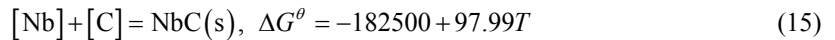
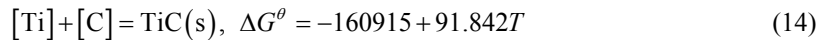
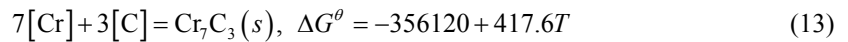
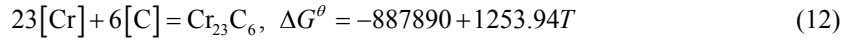
$$Nb(s) = [Nb], \Delta G^\theta = 23010 - 53.30T \quad (7)$$

$$23Cr(s) + 6C(s) = Cr_{23}C_6(s), \Delta G^\theta = -309600 - 77.4T \quad (8)$$

$$7Cr(s) + 3C(s) = Cr_7C_3(s), \Delta G^\theta = -153600 - 37.2T \quad (9)$$



由式(4)~式(11)得到液相 45Cr9Si3 气阀钢中碳化物与各溶解元件的平衡反应式及其标准 Gibbs 自由能函数, 见式(12)~式(15)



则 45Cr9Si3 气阀钢在高于液相线的温度下, 钢中析出碳化物的平衡溶度积在方程(16)~(19)中表示。

$$\ln(w[\text{Cr}]^{23} \cdot w[\text{C}]^6) = 156.99 - \frac{106794.56}{T} \quad (16)$$

$$\ln(w[\text{Cr}]^7 \cdot w[\text{C}]^3) = 50.75 - \frac{42833.8}{T} \quad (17)$$

$$\ln(w[\text{Ti}] \cdot w[\text{C}]) = 9.82 - \frac{19354.7}{T} \quad (18)$$

$$\ln(w[\text{Nb}] \cdot w[\text{C}]) = 12.11 - \frac{21950.9}{T} \quad (19)$$

对于反应 $x[M] + y[N] = M_xN_y$ 来说, 设平衡溶度积为 $Q_{M_xN_y}^\theta$, 实际溶度积为 $Q_{M_xN_y}$, 则反应的自由能表示为:

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \frac{1}{Q_{M_xN_y}} = -RT \frac{1}{Q_{M_xN_y}^\theta} + RT \ln \frac{1}{Q_{M_xN_y}} = RT \ln \frac{Q_{M_xN_y}^\theta}{Q_{M_xN_y}} \quad (20)$$

式中: T 为热力学温度, K; ΔG 为反应生成 Gibbs 自由能 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为气体常数通常取 8.314 , $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; ΔG^θ 为标准生成 Gibbs 自由能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。当平衡溶度积大于实际溶度积时, 即 $\Delta G > 0$, 则反应不能进行, 若有生成的析出物则会进行分解。当平衡溶度积小于实际溶度积时, 即 $\Delta G < 0$, 则反应向析出物的方向进行。

45Cr9Si3 气阀钢的固相线温度和液相线温度可以用式(21)和式(22) [21] [22]进行计算。

$$T_L = 1809 - (65w[\text{C}] + 8w[\text{Si}] + 5w[\text{Mn}] + 30w[\text{P}] + 25w[\text{S}] + 1.5w[\text{Cr}] + 5.1w[\text{Ni}] + 4.6w[\text{Cu}] + 2w[\text{V}] + 2w[\text{Nb}] + 3w[\text{Al}]) - 6 \quad (21)$$

$$T_S = 1809 - (344w[\text{C}] + 12.3w[\text{Si}] + 6.8w[\text{Mn}] + 124.5w[\text{P}] + 183.5w[\text{S}] + 1.4w[\text{Cr}] + 4.1w[\text{Al}] + 4.3w[\text{Ni}]) \quad (22)$$

将表 1 各数值代入, 经计算得出 $T_L = 1734.9$ K, $T_S = 1601.3$ K。

根据热力学原理, 如图 4 所示, 通过上述计算, 在 45Cr9Si3 气阀钢液相中沉淀的各类碳化物的平衡溶解度产物和实际溶解度产物被描绘成温度变化曲线。可以看到, 在液相的温度范围内, 每个碳化物的实际溶解度产物低于平衡溶解度产物, 因此不能沉淀到液相中。

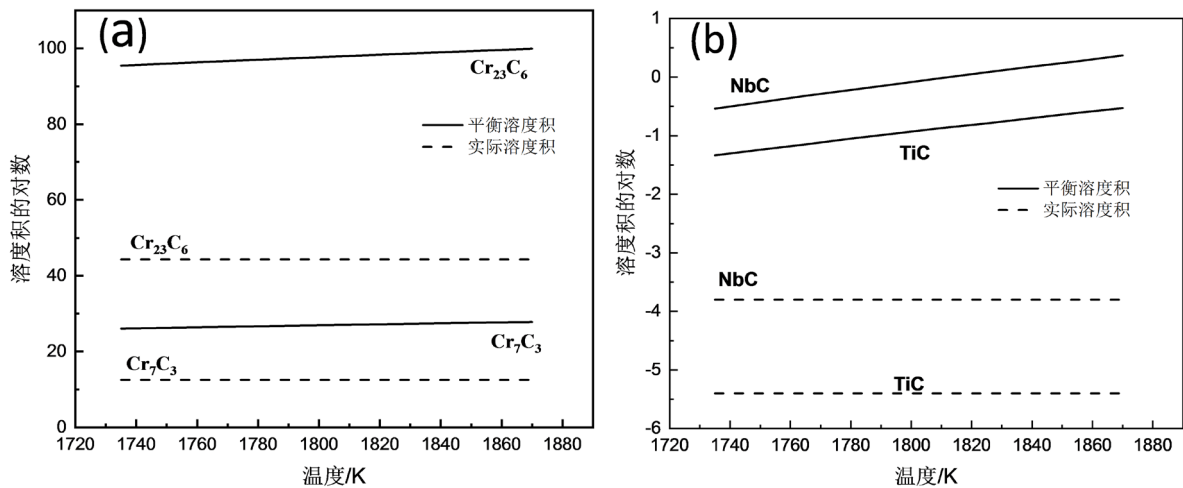


Figure 4. Temperature dependence curves of equilibrium solubility products and actual solubility products of carbides in liquid phase of 45Cr9Si3 gas valve steel: (a) Cr_xC_y ; (b) MC

图 4. 45Cr9Si3 气阀钢液相中碳化物的平衡溶解度产物与实际溶解度产物随温度变化曲线。(a) Cr_xC_y ; (b) MC

4.2. 固液前沿液相中碳化物析出的热力学计算

在熔融钢的固化过程中，溶解元素逐渐地在残余液相中富集。当熔融钢的温度降低到固体 - 液双相区时，碳、铬、钛、铌和其他固相钢部件分离。文献[23]中给出，在凝固过程中，非金属元素的固态碳和金属元素铬、钛和铌的含量可分别用公式(23)和(24)来表示。

$$w[N] = w[N_0] / [P_S (K_N - 1) + 1] \quad (23)$$

$$w[M] = w[M_0] \cdot (1 - P_S)^{(K_M - 1)} \quad (24)$$

式中， K_N 和 K_M 分别为非金属元素 N 与金属元素 M 的平衡溶质分配系数；查文献[19]得到凝固过程中，C、Cr、Ti、Nb 的溶质分配系数分别为 0.17、0.85、0.3、0.29； $w[N_0]$ 和 $w[M_0]$ 分别为开始凝固时液相中非金属元素 N 与金属元素 M 的质量分数，%； $w[N]$ 和 $w[M]$ 分别为凝固过程中固液相中非金属元素 N 与金属元素 M 的质量分数，%； P_S 为固相分数，大小与体系温度有关。具体关系见式(25)

$$P_S = \frac{(T_m - T_S)(T_L - T)}{(T_L - T_S)(T_m - T)} \quad (25)$$

其中： T_m 是纯铁的熔点，1809 K； T 是凝固过程中系统的温度，K；液相线温度和固相线温度分别为： $T_L = 1734.9$ K， $T_S = 1601.3$ K。

在图 5 中显示了固体 - 液体前部的液相碳化物沉淀曲线，其中平衡溶解度产物是液体前部的每一种碳化物的溶解度产物。如图所示，在固体 - 液双相区的 45Cr9Si3 钢的固化过程中，可以看到 Cr_{23}C_6 和 Cr_7C_3 的实际可溶性产物低于其平衡可溶性产物，因此不能沉淀析出。TiC、NbC 的实际溶度积与平衡溶度积各有一个交点，在交点以前析出 TiC。经计算得到，TiC 的析出温度为 1627.5 K，NbC 的析出温度为 1619.7 K。沉淀在固体 - 液双相区的碳化物易于核化和生长。通常，需要调整 ESR 工艺中的熔融速度，以精细碳化物的尺寸。在 ESR 过程中，可以通过抽锭式电渣重熔二次冷却工艺、快速电渣重熔和双极串联电渣连铸技术等工艺，提高冷却速率，降低夹杂物尺寸[24] [25]。

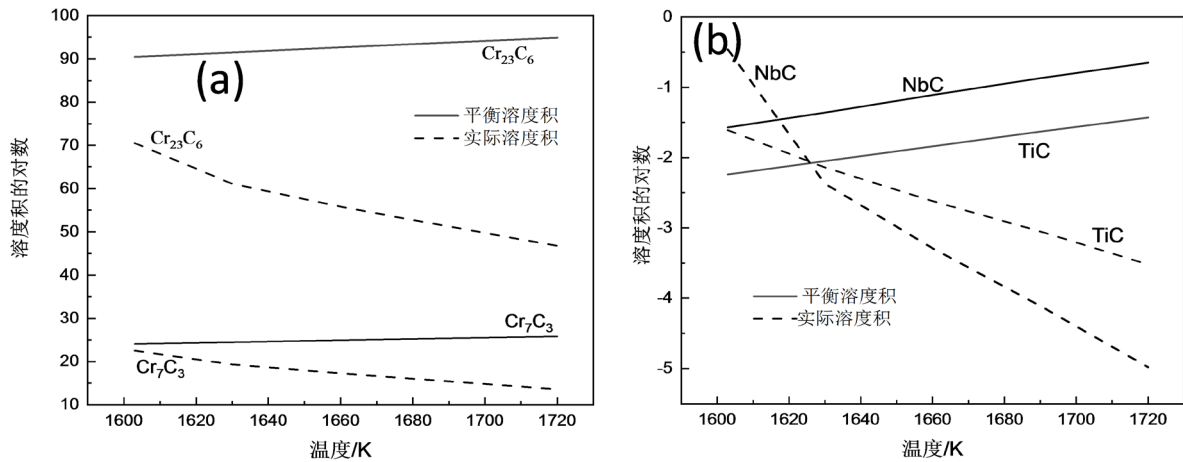


Figure 5. Curves of equilibrium solubility products and carbide actual solubility products in liquid phase at solid liquid front of 45Cr9Si3 valve steel. (a) Cr_xC_y ; (b) MC

图 5. 45Cr9Si3 气阀钢固体 - 液体前沿液相中的平衡溶解度产物和碳化物实际溶解度产物的曲线。(a) Cr_xC_y ; (b) MC

4.3. 固相区碳化物析出的热力学计算

由于在铁素体的温度区间较小，电渣重熔过程凝固速度较快，因此可以认为，此气阀钢在凝固后直接进入奥氏体区，在 δ 铁素体区消耗的溶质含量忽略不计。当钢液完全凝固，碳化物在奥氏体中的溶解度很小[26]，其析出规律与在钢液中的析出规律相似，只是浓度标准态的选择不同。

由于在 δ 铁素体的温度范围很小，ESR 过程的固化速度较快，因此可以认为气阀钢在固化后直接进入奥氏体区域。当熔融钢完全固化时，奥氏体中的碳化物溶解度非常低[26]，其沉淀率与熔融钢析出规律相似，但浓度标准状态的选择不同。

Cr 在奥氏体区形成碳化物的吉布斯自由能可通过如下化学反应式求得[19]：

$$[Cr]_L = [Cr]_\delta, \Delta G^\theta \approx 1046 \text{ J/mol} \quad (26)$$

$$[Cr]_y = [Cr]_\delta, \Delta G^\theta \approx 418 \text{ J/mol} \quad (27)$$

根据石墨 C 在奥氏体中的平衡固溶度公式[27]：

$$\lg[C]_\alpha = 1.50 - \frac{1680}{T} \quad (28)$$

得到石墨 C 溶解到奥氏体中的自由能为：

$$C(s) = [C]_y, \Delta G^\theta = 32167.20 - 28.72T \quad (29)$$

根据上述化学反应和自由能，计算奥氏体中每一种碳化物的形成反应，其中奥氏体中的合金元素和碳元素均采用 1%标准态。

$$23[Cr]_y + 6[C]_y = Cr_{23}C_6(s), \Delta G^\theta = -959797.2 + 1172.7T \quad (30)$$

$$7[Cr]_y + 3[C]_y = Cr_7C_3(s), \Delta G^\theta = -389247.6 + 376.98T \quad (31)$$

根据以上各式得出各碳化物在奥氏体中的溶度积公式：

$$\ln(w[Cr]^{23} \cdot w[C]^6)_y = 141.05 - \frac{115443.49}{T} \quad (32)$$

$$\ln(w[\text{Cr}]^7 \cdot w[\text{C}]^3)_\gamma = 45.34 - \frac{46818.33}{T} \quad (33)$$

因为奥氏体中 MC 型碳化物的溶解度很低, 实验难以测定, 只有由热力学数据推导的结果。查阅相关资料得知, TiC、NbC 在奥氏体中的溶度积见式(34)~(35)

$$\ln(w[\text{Nb}] \cdot w[\text{C}])_\gamma = 7.74 - \frac{16505.6}{T} \quad (34)$$

$$\ln(w[\text{Ti}] \cdot w[\text{C}])_\gamma = 6.33 - \frac{16121}{T} \quad (35)$$

图 6 为各碳化物在凝固过程中从固相中析出的平衡溶度积和实际溶度积。由图可知: 当钢液冷却到固相线温度时, 45Cr9Si3 气阀钢中的 TiC 和 NbC 都可以从固相中析出, 在钢继续降温过程中, Cr_7C_3 在 1395.4 K 开始析出, 其析出温度较高, 析出温度高导致形核长大时间充足, 因此 Cr_7C_3 型碳化物以大尺寸形态存在于钢中, 对钢的性能造成不利影响, 应在电渣重熔参数或热处理工艺做出相应调整。 Cr_{23}C_6 在 1193.1 K 析出, 其析出温度低, 可在热处理过程中溶解, 在回火过程中冷速较快的情况下, Cr_{23}C_6 将没有充足的时间形核长大, 因此, 在 45Cr9Si3 气阀钢中 Cr_{23}C_6 型碳化物都以小颗粒为主。对于 TiC 和 NbC, 在固液前沿就开始析出, 但钢中合金元素 Ti 和 Nb 质量分数较低, 因此钢中大尺寸碳化物以 Cr_7C_3 为主。这与实验结果是一致的。

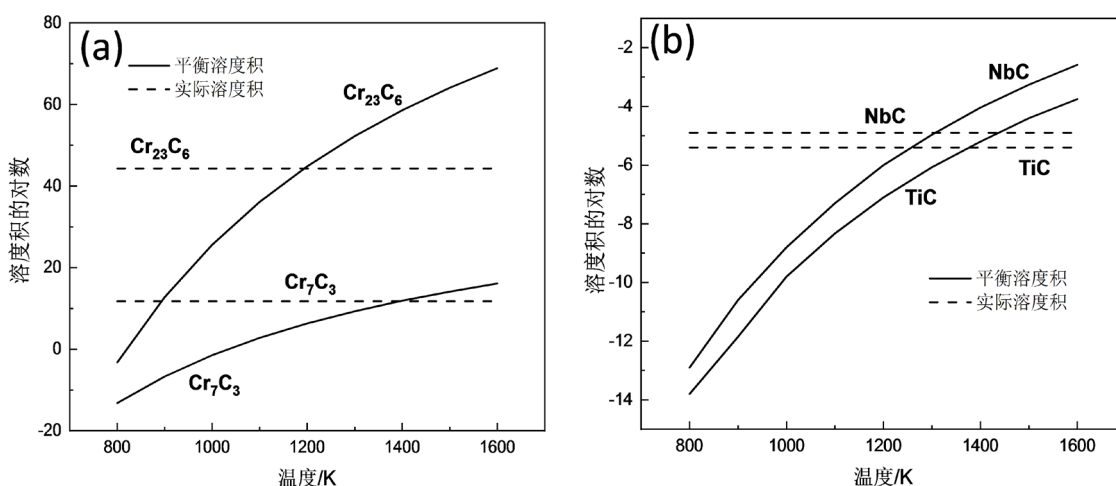


Figure 6. The curve of equilibrium solubility product and actual solubility product of carbides in solid phase of 45Cr9Si3 gas valve steel with temperature: (a) Cr_xC_y ; (b) MC

图 6. 45Cr9Si3 气阀钢固相中碳化物的平衡溶度积与实际溶度积随温度变化曲线。(a) Cr_xC_y ; (b) MC

5. 结论

1) 45Cr9Si3 气阀钢中的碳化物类型主要以 Cr_7C_3 为主, 尺寸较大, 最大尺寸大于 20 μm , 形貌呈条棒状; 含有少量的 TiC 和 NbC, 尺寸较小, 最大尺寸不超过 5 μm , 形貌以三角形、方形和小颗粒为主; 同时含有少量小颗粒 Cr_{23}C_6 型碳化物。

2) Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 、TiC 和 NbC 在液相中均不能析出, TiC 和 NbC 在固液区开始析出, 析出温度分别为 1627.5 K 和 1619.7 K。 Cr_7C_3 和 Cr_{23}C_6 在固相中析出, 析出温度分别为 1395.4 K 和 1193.1 K。

3) 大尺寸碳化物以 Cr_7C_3 为主, 集中于退火阶段析出, 在约 1400 K 开始析出, 并在约 1150 K 大量析出, 因此, 可将原热处理温度(1153 K)适当提高至一定温度, 在热处理保温过程中, 可将 Cr_7C_3 型大尺寸碳化物细化。

参考文献

- [1] Gawel, R., Kyzioł, K., Jurasz, Z., *et al.* (2018) Oxidation Resistance of Valve Steels Covered with Thin SiC Coatings, Obtained by RF CVD. *Corrosion Science*, **145**, 16-25. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.09.014>
- [2] El-Bitar, T., El-Meligy, M., Khedr, M., *et al.* (2020) Investigation of Exhaust Valve Failure in a Marine Diesel Engine. *Engineering Failure Analysis*, **114**, Article ID: 104574. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104574>
- [3] Jaswin, M.A., Lal, D.M., Rajadurai, A., *et al.* (2011) Effect of Cryogenic Treatment on the Microstructure and Wear Resistance of X45Cr9Si3 and X53Cr22Mn9Ni4N Valve Steels. *Tribology Transactions*, **54**, 341. <https://doi.org/10.1080/10402004.2010.546033>
- [4] Jaswin, M.A. and Lal, D.M. (2011) Effect of Cryogenic Treatment on the Tensile Behaviour of En 52 and 21-4N Valve Steels at Room and Elevated Temperatures. *Materials & Design*, **32**, 2429-2437. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.065>
- [5] Grzesik, Z., Smola, G., Adamaszek, K., *et al.* (2013) High Temperature Corrosion of Valve Steels in Combustion Gases of Petrol Containing Ethanol Addition. *Corrosion Science*, **77**, 369-374. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.030>
- [6] Atapour, M. and Ashrafizadeh, F. (2012) Cyclic Oxidation Behavior of Plasma Nitrided Valve Steel. *Physics Procedia*, **32**, 853-860. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.646>
- [7] Golczewski, J. and Fischmeister, H.F. (1992) Calculation of Phase Equilibria for AISI M2 High-Speed Steel. *Steel Research*, **63**, 354-360. <https://doi.org/10.1002/srin.199200534>
- [8] 罗乙娟, 郭汉杰, 孙晓林, 等. M42 高速钢电渣重熔及锻造退火后碳化物的析出[J]. 钢铁, 2017, 52(7): 68.
- [9] 宁安刚, 郭汉杰, 陈希春, 等. H13 钢电渣锭、锻造及淬回火过程中碳化物析出行为[J]. 北京科技大学学报, 2014, 36(7): 895.
- [10] 张欣杰, 张欢欢, 崔利民, 等. 奥氏体不锈钢夹杂物控制工艺技术探讨[J]. 中国冶金, 2018, 28(1): 45.
- [11] Dong, Y., Jiang, Z., Cao, Y., *et al.* (2014) Effect of Slag on Inclusions During Electroslag Remelting Process of Die Steel. *Metallurgical and Materials Transactions. B, Process Metallurgy and Materials Processing Science*, **45**, 1315. <https://doi.org/10.1007/s11663-014-0070-7>
- [12] Liu, Y., Zhang, Z., Li, G., *et al.* (2017) Evolution of Desulfurization and Characterization of Inclusions in Dual Alloy Ingot Processed by Electroslag Remelting. *Steel Research International*, **88**, Article ID: 1700058. <https://doi.org/10.1002/srin.201700058>
- [13] Yu, L., Li, W., *et al.* (2018) Effect of the Tundish Gunning Materials on the Steel Cleanliness. *High Temperature Materials and Processes*, **37**, 313-323.
- [14] Karthikeyan, T., Thomas, P.V., Saroja, S., *et al.* (2011) Grain Refinement to Improve Impact Toughness in 9Cr-1Mo Steel through a Double Austenitization Treatment. *Journal of Nuclear Materials*, **419**, 256. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.08.010>
- [15] Liu, J., Yu, H., Zhou, T., *et al.* (2014) Effect of Double Quenching and Tempering Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of a Novel 5Cr Steel Processed by Electro-Slag Casting. *Materials Science and Engineering: A*, **619**, 212-220. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.09.063>
- [16] Li, J., Zhang, C., Jiang, B., *et al.* (2016) Effect of Large-Size M23C6-Type Carbides on the Low-Temperature Toughness of Martensitic Heat-Resistant Steels. *Journal of Alloys and Compounds*, **685**, 248-257. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.294>
- [17] Garcés, G.R., Le Coze, J., Garin, J.L., *et al.* (2004) σ -Phase Precipitation in Two Heat-Resistant Steels—Influence of Carbides and Microstructure. *Scripta Materialia*, **50**, 651-654. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.11.021>
- [18] 郭汉杰. 冶金物理化学[M]. 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 2012.
- [19] 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册[M]. 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [20] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [21] 武拥军, 姜周华, 梁连科, 等. 钢的液相线温度计算[J]. 钢铁研究学报, 2002, 14(6): 6.
- [22] 冯科, 韩志伟, 王勇, 等. 碳钢实际固相线温度的理论预测及回归分析[J]. 铸造技术, 2007, 28(7): 937.
- [23] 岳尔斌, 仇圣陶, 干勇, 等. 低合金高强度钢中氮化物和碳物析出热力学[J]. 钢铁研究学报, 2007, 19(1): 35.
- [24] 耿鑫, 姜周华, 刘福斌, 等. 电渣重熔过程中夹杂物的控制[J]. 钢铁, 2009, 44(12): 42.
- [25] 臧喜民, 邓鑫, 姜周华, 等. T 型结晶器抽锭电渣重熔高速钢 90 mm 方锭新工艺[J]. 钢铁, 2016, 51(1): 39.
- [26] 王家, 黄积荣, 林建生. 金属的凝固及其控制[M]. 北京: 机械工业出版社, 1983.
- [27] 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.