

X45CrSi93 气阀钢断裂失效分析

胡瑜 徐茂钧 甘朝福 郭志 黄明

(重钢集团东华特钢公司)

摘要 电镜及金相检验结果分析表明, X45CrSi93 气阀钢失效形式为准解理脆性断裂。在气温 0~5℃ 时的低温形变和钢中 3.06% Si 是造成脆性断裂的原因。提高形变温度以及降低钢中 Si 含量可以增加材料的韧性而消除脆性。

关键词 X45CrSi93 失效分析 低温形变和高硅含量

Failure Analysis of the Fracture on Valve Steel X45CrSi93

Hu Yu, Xu Maojun, Gan Zhaofu, GuoZhi, HuangMing

(DongHua Special Steel Company of Chongqing Iron and Steel Group)

Abstract The failure of valve steel X45CrSi93 was examined by SEM and metallographic test. The results show that the failure mode was the quasi-cleavage fracture. The fracture was due to the dislocation motion to be limited during the low-temperature deformation at 0~5℃ and 3.06% Si of X45CrSi93 steel would restrict the dislocation cross slip. By increasing the deformation temperature and reducing excessive silicon content, the toughness of X45CrSi93 steel would be improved.

Key words X45CrSi93 failure analysis low-temperature deformation and excessive silicon content

1 前言

X45CrSi93 为 Cr-Si 系马氏体阀门钢, 用于内燃机的进排气阀。阀门端部位于燃烧室中, 工作温度在 700~850℃ 之间, 燃气中还含有 V_2O_5 、 SO_2 、PbO 等对阀门产生严重的高温氧化腐蚀的气体, 同时阀门承受 2000~5000 次/min 的高速运动和频繁动作, 以及 7~15MPa 的爆发压力, 使其受到机械疲劳和热疲劳的作用, 阀门还受到燃气的冲刷腐蚀磨损及阀座间的摩擦磨损, 因此, 阀门钢应具有高的热强性、硬度、韧性、抗高温氧化性, 耐磨蚀性, 并要求在高温下有良好的组织稳定性和加工工艺性^[1]。我国自上世纪 50 年代就从前苏联引进了 4Cr9Si2、4Cr10Si2Mo 的生产技术^[2], 时隔半个多世纪该材料至今仍作为国产车型的主要气门材料。随着汽车工业的飞速发展, 我国开始大量引进日、美、欧系车型的生产技术, 而与之相配套的气门材料则引用 EN、

ISO 标准中的 X45CrSi93。该材料的热强性、硬度、抗高温氧化高温腐蚀性优于 4Cr9Si2 与 4Cr10Si2Mo 相当, 但其性价比超过 4Cr10Si2Mo; 因 Si 含量在 3% 左右, 钢的脆性增加, 冷加工性能恶化, 冷拔生产有很大的难度。从目前的发展态势看, 该材料有取代 4Cr9Si2、4Cr10Si2Mo 的趋势, 其市场价值远在 3 亿元/年以上。因此, X45CrSi93 气阀钢生产工艺的研发具有十分重要的意义。2008 年 1 月, 正值隆冬季节, 气温在 0~5℃, 我公司试生产了一批 X45CrSi93 材料, 生产过程中拉拔、矫直脆断严重, 生产无法正常进行。本文针对这一问题, 分析产生脆断的原因, 并进行大量的工艺试验, 解决了 X45CrSi93 材料的脆断难题。

2 检验与结果

2.1 断口宏观形貌

从生产现场截取断口试样观察: 断口的基本形

态为典型的脆性断口特征，在断裂前没有可以察觉到的宏观塑性变形。断口表面平齐，与轴线垂直，呈灰色，边缘没有剪切唇边，当断口在强光下转动时可见闪闪发光的解理小刻面；同时断口表面呈现出裂缝急速扩展形成的放射性撕裂棱形，从断口上可以看出，裂缝从图 1 中的 A 点起始，向放射性撕裂棱线方向发展。

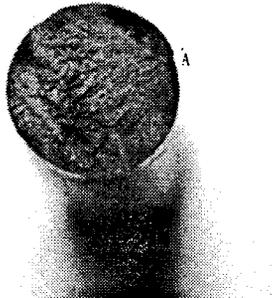


图 1 断口宏观形貌

2.2 扫描电镜分析

为查明断裂的微观机制及其它细节，在扫描电镜下分析断口的微观形貌，如图 2、3、4 所示。从图片中可以看出，其微观形貌有大量的解理面、河流花样、韧窝与撕裂棱等，是典型的准解理断裂特征。其裂缝沿某一特定的结晶学平面扩展，形成穿晶断裂，而这一特定的准解理小平面并不与基体体心立方的解理面 $\{100\}$ 严格对应^[3, 4]，但也有学者用实验证明其取向还是沿 $\alpha - \text{Fe} \{100\}$ 面^[5]；同时这个断裂过程是不连续的，时常在隐藏的裂缝相连接时发生剧烈的塑性变形，形成所谓的撕裂棱。或形成微孔聚合的韧窝，甚至韧窝带。此外，在准解理面上还可以观察到粗短而明显的河流花样，并且河流起源于解理面的心部而流向四周晶界。

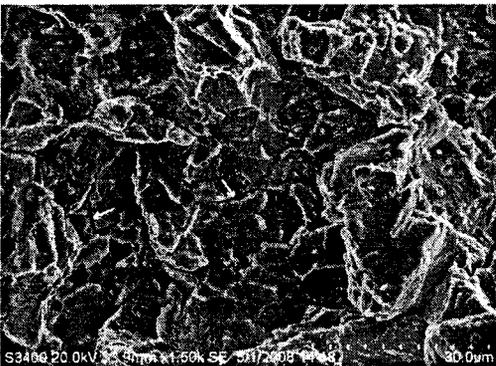


图 2 断口的微观形貌 (箭头所示处为穿晶裂纹)

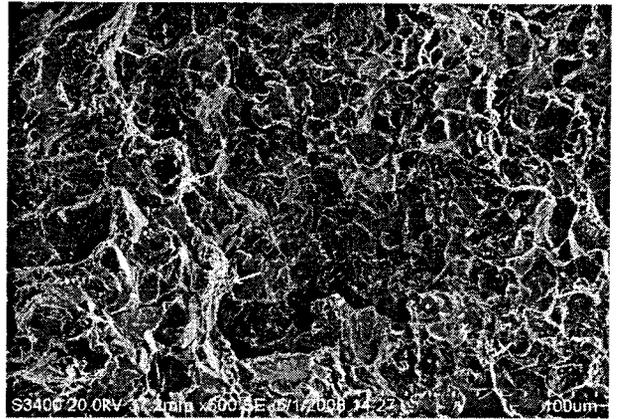


图 3 断口的微观形貌 (箭头所示处为韧窝带)



图 4 断口的微观形貌
(A—河流花样；B—台阶；C—撕裂棱)

2.3 金相检验

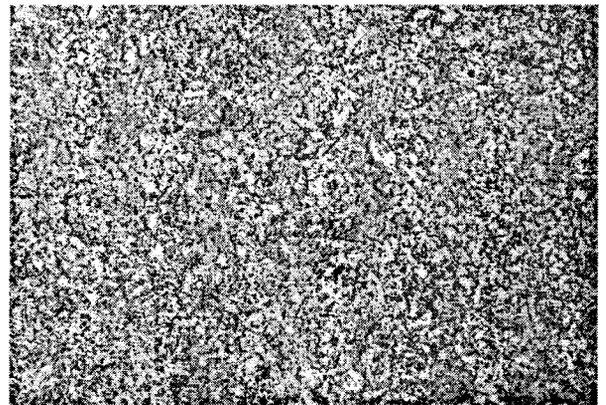


图 5 粒状珠光体 500X
(材料 X45CrSi93)

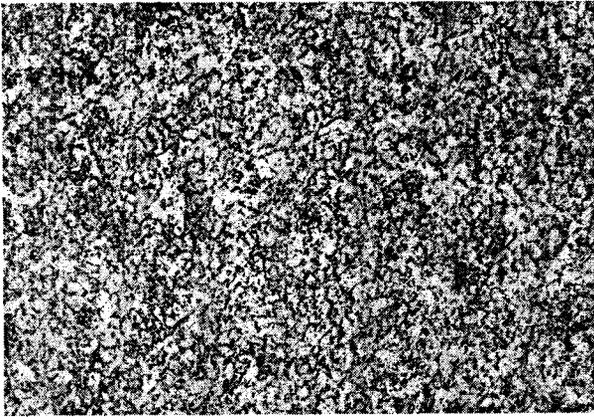


图6 粒状珠光体 500X
(材料: 4Cr9Si2)

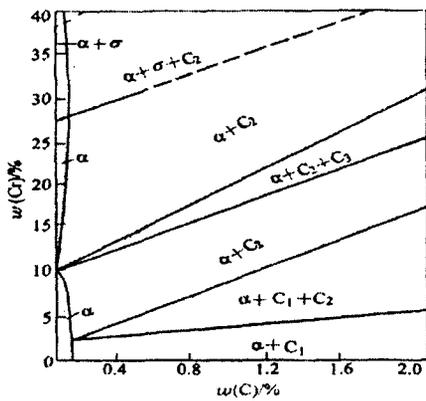


图7 Fe-Cr-C 三元平衡图

对缺陷试样的横向组织进行分析。经磨抛腐蚀后, 在高倍下可见基体组织为粒状珠光体, 并有大大

量尺寸不超过 $2.5\mu\text{m}$ 的粒状碳化物在晶内、晶界上弥散析出, 从图 5、图 6 的金相照片可以看出, X45CrSi93 的金相组织与同期正常生产的 4Cr9Si2 并无明显区别。该碳化物经图 7 的 Fe-Cr-C 三元平衡图计算^[5]以及 X 射线物相分析(图 8), 可确定该碳化物为 Cr_7C_3 或 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 。

$\text{C1}-(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$; $\text{C2}-(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, $\text{C3}-(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$

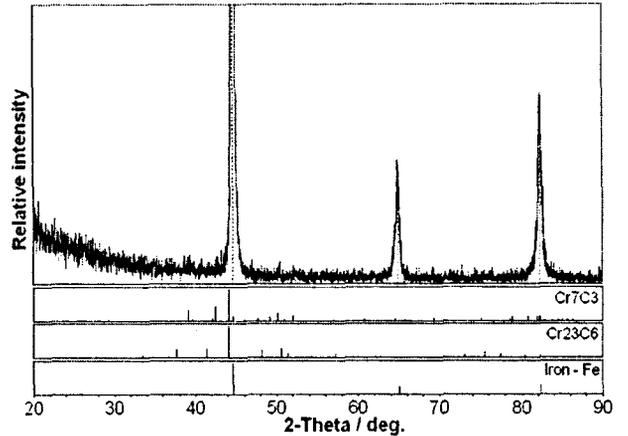


图8 X 射线衍射谱

2.4 化学成份分析

对断口部位和基体金属进行化学成份分析, 结果表明两处化学成份相同, 如表 1 所示。由表可见缺陷处金属成份的构成与基体相同, 该钢的化学成份符合 ISO683-15:92、EN10090-1998 标准中 X45CrSi93 钢的要求。

表 1 钢的化学成份 (%)

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Al	As	Sn
ISO683-15:1992												
EN10090-1998	0.4 ~ 0.5	2.7 ~ 3.3	≤0.80	≤0.040	≤0.040	8.0 ~ 10.0	≤0.60					
实测值	0.45	3.06	0.36	0.025	0.005	8.89	0.12	0.10	0.03	0.03	0.022	0.01

Vallomy J.A 研究表明^[6], 在 Cu 和 Sn 中的最高含量分别为 $\text{Cu} < 0.1\%$ 、 $\text{Sn} < 0.02\%$ 情况下, 当 $\text{As} > 0.025\%$ 时将影响钢的冷拉及深冲性能。从表中数据可以看出, 杂质元素不影响该钢的冷加工性能。

2.5 硬度测试

经布氏硬度计测定, 心部硬度为 HB229 ~ 255, 均在技术要求范围之内。

与正常生产 4Cr9Si2、4Cr10Si2Mo 的硬度值相当。

3 断裂原因

通过以上对断口的宏观、微观形态的检验, 我们可以判定 X45CrSi93 的断裂形式为准解理断裂。其

断裂原因为环境温度太低、钢中 Si 含量偏高所致。

该材料生产时正值冬季, 环境温度常在 0°C 左右, 材料形变处于低温高应变速度状态, 材料韧性大幅度降低, 见表 2。拉拔、矫直时断裂率高达 100%, 生产无法正常进行。据文献^[8, 9, 10]介绍, X45CrSi93 是体心立方晶体, 在室温时的滑移面有 {110}、{112}、{123}, 潜在的滑移系有 48 个, 滑移后位错在晶内组成胞块亚结构; 随着温度的降低, 滑移系的减少, 在晶内不能同时启动 5 个独立的滑移系, 尤其是交叉滑移不能顺利进行, 致使材料的塑性变形不连续, 在晶界、孪晶界、碳化物质点处产生位错的塞积引

起很大的应力集中, 如果该处积累的弹性应变能不能通过一定的塑性变形松弛掉, 则诱发解理裂纹的萌生而促成脆性断裂。

表 2 X45CrSi93 不同温度的冲击值

温度 (°C)	0	5	30
冲击功 (J)	13.1	13.7	75.1

同时合金元素可以通过影响 α -Fe 的形变方式来影响材料的韧性。该材料的 Si 含量高达 3.06%, 超出了文献资料^[11-13]关于耐热钢 Si 含量的上限值: 由于 Si 增大了钢的脆性, 一般限制在 3% 以下。

鉴于上述原因, 我们进行了提高形变温度、降低钢中 Si 含量的工艺试验, 以期解决材料的脆性断裂。

4 工艺试验

4.1 形变温度控制试验

把冷拉、矫直断裂的 X45CrSi93 坯料加热至 300 °C 保温 2h, 并在生产现场用炭火炉烘烤, 提高环境温度, 使形变温度控制在 100~250 °C 范围, 温拔、温矫均正常。将温加工正常的坯料冷却至室温 (0~5 °C), 再进行拉拔、矫直, 则又重新发生脆断。通过采用温加工工艺, 挽救了该批材料, 其中, 温拔-温矫-磨削工艺的成材率达 82.43%, 温矫-磨削工艺的成材率为 87.43%。

4.2 化学成分控制试验

2008 年 6~7 月, 我公司重新冶炼了一批 X45CrSi93, 钢中 Si 含量控制在中下限: 2.9%, 生产时的气温为 30~38 °C。生产过程按正常的工艺: 坯火、碱煮、酸洗、润滑、拉拔、消应退火、矫直、磨削、探伤, 整个过程虽未采用温拔、温矫的温加工工艺, 但生产过程正常, 材料未发生脆性断裂。其中, 拉拔-矫直-磨削工艺的成材率达 86.32%, 矫直-磨削工艺的成材率达 86.42%。

通过采用以上两种工艺措施, 彻底解决了 X45CrSi93 的脆性断裂问题。

5 讨论

5.1 应力状态及应变速度对材料脆性—韧性转变的影响

生产过程中发现, 经过五模回转式矫直机开卷矫直未断的材料, 在通过十一辊矫直机时脆断。取断裂的材料进行室温 (0~5 °C) 拉伸试验, 材料则呈图 9 所示的韧性断裂状。我们认为这可能与材料的应力状态及应变速度有一定的关系。十一辊矫直

机的矫直速度远远大于五模回转式矫直机, 也就是说十一辊矫直机的加载速度远大于五模回转式矫直机; 材料矫直时的应力状态、加载速度与拉伸时截然不同。

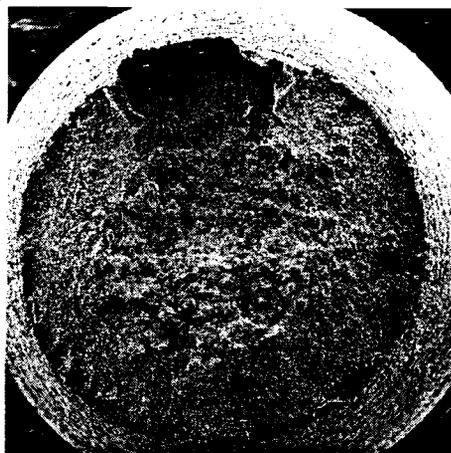


图 9 韧性断口形貌

由金属力学可知^[12, 13], 任何复杂的应力状态都可以用切应力和正应力表示。切应力促进塑性变形, 对塑性韧性有利; 拉应力促进断裂, 不利于塑性和韧性。材料最大切应力 $\tau_{\max}=(\sigma_1-\sigma_3)$ 与最大当量正应力 $S_{\max}(S_{\max}=\sigma_1-\nu(\sigma_2+\sigma_3))$ 之比称为应力状态的柔度系数(亦叫软性系数) α , 即 $\alpha=\tau_{\max}/S_{\max}$ 。

α 值愈大, 应力状态愈“柔”、愈易变形而较不易开裂, 即愈易处于韧性状态; α 值愈小, 则相反, 愈易倾向脆性断裂。

如果塑性体处于三向拉应力状态时, 材料是脆性的; 而脆性体如果处于三向压应力状态时, 材料则会呈现出塑性。

当提高应变速度时, 材料的剪切强度将增加, 并因而使拉、切强度比降低, 这是对塑性不利的因素; 同时相对形变速率增加, 并超过某一限度(如 10-1/s)会限制塑性变形发展, 使塑性变形极不均匀, 结果变形抗力提高了, 并在局部高应力区形成裂纹。

5.2 形变温度对材料脆性—韧性转变的影响

X45CrSi93 形变温度处于 0~5 °C 时, 材料呈脆性准解理断裂, 而形变温度提高到 100~250 °C 时, 材料恢复了韧性。其 300 °C 时的热拉伸断口形态为韧性断裂, 图 10 中可以看出其微观形态为微孔聚合的韧窝以及少量分布于其中的第二相质点。从工艺试验中可以看出: 随着形变温度的提高, 材料由脆性向韧性转化; 而降低形变温度时, 材料则由韧性向脆性转变。其微观机理如下。

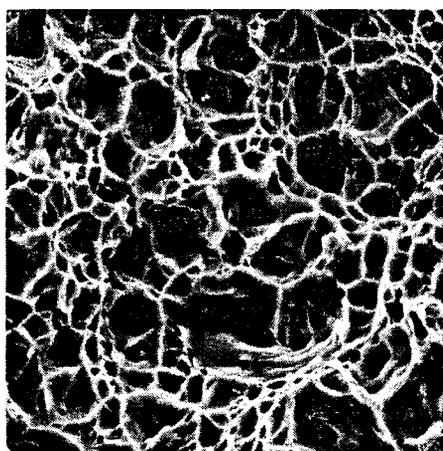


图 10 300°C 时韧性断裂试样断口

Stroh 认为^[14], 任何形式的应力集中, 可能有两种后果, 一是激活附近的 F-R 源, 另一是产生微裂纹。前者导致塑性断裂而后者便促进脆性断裂, 一般来说 F-R 源被杂质原子钉扎着, 在一定应力 σ 下, 要激活它便需要相应的激活能 $U(\sigma)$, 因此提高温度有利于激活 F-R 源。

单位时间内, F-R 源被激活的几率 P :

$$P = \nu \exp \{ -U(\sigma)/kT \}$$

ν — 位错振动的频率。

Seeger 理论认为^[15], 提高温度可以激活交滑移, 螺型位错通过交滑移方式越过障碍, 使滑移得以继续进行, 位错的自由路程显著增大, 材料硬化系数随之降低, 材料塑性增加。交滑移的几率 P :

$$P = P_0 \exp[-E_0(\tau)/kT]$$

E_0 — 交滑移激活能;
 τ — 外加切应力。

Tetelman-McEvily 对 Hall-Petch 公式 $\sigma_s = \sigma_0 + k d^{-1/2}$ 以及 Petch 解理断裂应力关系式 $\sigma_r \approx 4\mu\gamma_m/\kappa$, $d^{1/2}$ 进行研究后认为^[16]:

温度升高 σ_s 下降: $\sigma_s \approx B \exp(-CT)$, 故升温

表 3 Si 对 α -Fe 韧性的影响

合金元素	原子%	晶粒度	脆性转变温度 θ_c (°C)	换算为 4.5 级晶粒度时的 θ_c (°C)
Si	1.5	6	-37	-30
Si	3	6~7	-4	6
Si	6	4~7	100	105

钢中的 Cr 通过细化晶粒和形成第二相质点来影响材料的脆性转变温度的, 它和热处理后的组织密切相。

工艺试验中发现:

同样处于低温应变, Si 含量低于 3% 的 4Cr9Si2

能增加韧性。

增加有效比表面能 γ_m , σ_r 也增加, 不易发生解理断裂。使 γ_m 增加的因素有:

增加可移动的位错数目 (n);

增加位错的运动速度 (V), $V \propto L$

$$\nu_0 \exp[-\Delta H/kT];$$

增加位错的运动时间 (Δt)。

温度升高可达到增加 n 、 V 、 Δt 的目的。

从上述理论, 我们可以看出温度对材料的脆—韧转变影响很大。塑性变形的本质是位错移动和增殖, 提高温度有助于激活 F-R 位错源, 有利于位错运动, 使滑移易于进行; 当形变温度低于某一温度时, 位错源激活受阻, 那些需要热激活提供能量以越过能垒的形变机制如交滑移、束集以及靠扩散过程来协助位错超越障碍的扩散形变机制如带割阶的位错运动、攀移等会受到制约, 在晶界、孪晶界、第二相质点处产生应力集中而诱发解理裂纹的形核, 降低了材料的理论强度: $\sigma_c = \sqrt{E\gamma_s/\alpha_0}$, 如果此时不能通过塑性变形把裂纹前端积累的弹性应变能松弛掉, 则裂纹会很快在外加应力的作用下失稳扩展, 形成脆性断裂。

5.3 合金元素对材料脆性—韧性转变的影响

钢中含 C 量增加, 塑性变形抗力增加, 不仅冲击韧性降低, 而且韧脆转变温度明显提高, 转变的温度范围也加宽。

钢中的 O、N、P、S、As、Sb 和 Sn 等杂质对韧性也是不利的。P 降低裂纹表面能, 都起着提高韧—脆转变温度的不利作用。

钢中的 Si 能阻止交叉滑移的进行, 使 α -Fe 的脆性转变温度升高 (见表 3), 甚至提高孪生温度, 降低韧性^[17, 18]。

在拉拔、矫直时未发生脆断;

Si 含量高于 3% 的 X45CrSi93 在形变温度由 0~5°C 升至 100~250°C 时, 材料由脆性转为韧性;

Si 含量低于 3% 的 X45CrSi93 在形变温度为 30~38°C 时, 材料是韧性的。

我们认为,低温应变时,位错交滑移受 Si 高的影响不能启动而使材料变脆,降低 Si 含量可减少对位错交滑移的阻碍、降低脆性转变温度,从而使 X45CrSi93 的韧性提高;高温应变时,尽管有 Si 高的不利影响,但热激活仍能使交滑移、攀移等多种形变机制启动,材料体现出很好的韧性。因此, Si 含量控制在中下限并配合以较低的 Cr、C 含量是提高 X45CrSi93 材料韧性的途径之一。

5.4 碳化物质点对材料脆性—韧性转变的影响

少量的塑性变形若能使碳化物脆性相断裂或与基体分开,则就会产生裂纹,降低断裂强度;脆性相愈大,则这种降低愈多。

晶界总会沉淀碳化物脆性相,从而可以阻止晶界区的塑性松弛,起到硬化作用。这种硬化可以通过位错堵塞机理在晶界产生裂纹而降低韧性。

晶内碳化物,排列较密,可缩短位错堵塞距离,使解理断裂不易发生,从而提高解理断裂强度^[19];也可阻止裂纹伸展,并使裂纹尺寸限于颗粒间距,从而提高解理断裂强度^[20]。

碳化物也可通过影响晶粒度而间接影响韧性,碳化物相大小对于晶粒度有不同的影响。碳化物越细小弥散晶粒度越细,反之晶粒越粗。晶粒细,滑移距离短,在障碍物前塞积的位错数目较少,相应的应力集中较小,而且由于相邻晶粒取向不同,裂纹越过晶界有转折,需要消耗更多的能量;晶界对裂纹扩展有阻碍作用,裂纹能否越过晶界,往往是产不产生失稳扩展的关键。晶粒越细,则晶界越多,阻碍作用越大。

从金相观察, X45CrSi93 在晶内、晶界上的碳化物非常细小弥散且晶粒度为 7~8 级。X45CrSi93 在低温、高 Si 时形变会因位错移动受阻在碳化物颗粒处产生许多微裂纹,并随外加载荷的加大而演变成准解理断裂;提高行变温度、降低钢中 Si 含量,受阻的位错会因热激活以交滑移、攀移等方式穿越碳化物颗粒障碍实现晶体的滑移,同时裂纹尖端的集中应力得以松弛、裂纹尖端钝化、弹性能消散,裂纹的扩展变慢甚至停顿下来。以上分析可以看出: X45CrSi93 材料中高度弥散分布的碳化物不是造成本次脆性断裂的根本原因。

6 结论

- 6.1 X45CrSi93 失效形式为穿晶准解理断裂;
- 6.2 断裂是因形变温度低(0~5℃)和 Si 含量(3.06%)高所致,而非晶内、晶界分布的碳化物所引起;
- 6.3 提高形变温度、降低钢中 Si 含量可提高 X45CrSi93 的韧性。

参考文献

- [1]孙智,倪宏昕等.现代钢铁材料及其工程应用.北京,机械工业出版社,2007.
- [2]马鸣图.先进汽车用钢.北京,化学工业出版社,2008.
- [3]张栋,钟培道等.失效分析.北京,国防工业出版社,2004.
- [4]胡世炎.破断故障金相分析.北京,国防工业出版社,1979.
- [5]Beachem C.D., Met.Trans., 4, 1999 (1973).
- [6]Houdremont E. Handbuch der Sonderstahlkunde, 1956.
- [7]Vallomy J.A. Industrial Heating, 1985; (6):34.
- [8]肖纪美.金属的韧性与韧化.上海科学技术出版社,1980.
- [9]余永宁.金属学原理.北京,冶金工业出版社,2005.
- [10]刘国勋.金属学原理.北京,冶金工业出版社,1980.
- [11]章守华.合金钢.北京,冶金工业出版社,1981.
- [12]何肇基.金属的力学性质.北京,冶金工业出版社,1982.
- [13]赵志业.金属塑性变形与轧制理论.北京,冶金工业出版社,1990.
- [14]Stroh A.N., Adv.Phys., 6, 418 (1957).
- [15]哈宽富.金属力学性质的微观理论.北京,科学出版社,1983.
- [16]A.S.Tetelman and A.J.McEvily, Jr., Fracture of Structural Materials, (1967).
- [17]H.Liebowitz, Ed., Fracture, An Advanced Treatise, Vol. I-VII, (1968~1971).
- [18]W.C.Leslie, Iron and Its Dilute Substitutional Solid Solutions, Met, Trans., 3, (1972).
- [19]G.T.Hahn and A.R.Rasenfield, Acta Met., 14 (1966), 1815.
- [20]D.P.H.Hasselmann and R.M.Fulrath, J.Am.Ceramic Soc., 49 (1966).