DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.11.008

21-4N 气阀钢平衡凝固相变与析出行为研究

王英虎 1,2

(1. 攀钢集团研究院有限公司,四川攀枝花 617000 2. 海洋装备用金属材料及其应用国家重点试验室,辽宁 鞍山 114009)

摘 要:借助 Thermo-calc 软件,对 21-4N 气阀钢所属的 Fe-(20~23)Cr-(8~11)Mn-(3~6)Ni-(0.3~0.6)N-(0.3~0.7)C-(0~0.4)Si 多元体系凝固过程中的相变和析出行为进行了研究。采用 Thermo-calc 中的 TCFE9 数据库对该体系的垂直截面图计算,分析了不同组元对平衡凝固和冷却过程中相变与析出的影响,得到了 21-4N 钢的平衡凝固相变析出路径。结果表明,21-4N 钢由 1 500 °C 平衡冷却至 650 °C 的过程中完整平衡相变路径为:L→L+ δ →L+ γ + δ →L+ γ →L+ γ →L+ M_7C_3 → γ + $M_{23}C_6$ + Cr_2N + δ 。凝固过程中, δ 铁素体相是否产生取决于体系中 N、C、Ni 与 Cr 含量,N、C 与 Ni 含量增加可缩小 δ 铁素体相稳定区,Cr 含量增加可扩大 δ 铁素体相稳定区; M_7C_3 相是否析出主要取决于体系中 的 C 含量;C 与 Cr 含量增加可促进 $M_{23}C_6$ 析出,Cr 还可以促进 σ 相析出;N 可以抑制 $M_{23}C_6$ 析出并促进 Cr₂N 的析出。

关键词:21-4N 气阀钢;析出行为;凝固模式;相变;Thermo-calc 软件

中图分类号:TG244;TG113 文献标识码:A 文章编号:1000-8365(2019)11-1163-08

Equilibrium Solidification Phase Transition and Precipitation Behavior in 21–4N Exhaust Valve Steel

WANG Yinghu^{1,2}

(1. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, China; 2. State Key Laboratory of Marine Equipment Made of Metal Materials and Application, Anshan 114009, China)

Abstract: With the help of thermo-calc software, the phase transition and precipitation behavior of Fe- (20-23)Cr-(8-11) Mn-(3-6)Ni-(0.3-0.6)N-(0.3-0.7)C-(0-0.4)Si multi-component system of 21-4N valve steel was studied. TCFE9 database in thermo-calc was used to calculate the vertical section of the system, and the influence of different components on phase transition and precipitation during equilibrium solidification and cooling was analyzed. The precipitation path of phase transition of 21-4N steel was obtained. The results show that the complete equilibrium phase transition path of 21-4N steel during the process of equilibrium cooling from 1 500 °C to 650 °C is as follows: $L \rightarrow L+\delta \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+M_2C_3 \rightarrow \gamma + M_{23}C_6 + Cr_2N \rightarrow \delta$. During solidification, the generation of delta ferrite phase depends on the content of N, C, Ni and Cr in the system. The ferrite phase stabilization zone can be reduced by increasing the content of N, C and Ni, while the ferrite phase stabilization zone can be increased by increasing the content of Cr. The precipitation of M_2C_3 phase mainly depends on the content of C in the system. Increasing the content of C and Cr can promote the precipitation of $M_{23}C_6$ and promote the precipitation of Cr_2N .

Key words: 21-4N exhaust valve steel; precipitation behavior; solidification mode; phase transformation; Thermo-calc software

53Cr21Mn9Ni4N 气阀钢简称 21-4N, 是 1952 年美国研发的 Cr-Mn-Ni-N 系高氮奥氏体耐热钢^[1]。 我国自 20 世纪 70 年代引进此钢,随着汽车工业向 着高速高负荷方向发展,21-4N 钢的需求量也逐步 增加,但由于其具有较高的 N 含量,一方面冶炼困 难,成分不好控制,另一方面 21-4N 钢的层状析出

收稿日期:2019-08-02

作者简介:王英虎(1992-),河北衡水人,硕士生.研究方向:先 进金属材料及加工技术.电话:15222229016, E-mail:hihihowareyou@163.com 物较多,在服役过程中有大量由碳化物和氮化物组 成的形状不规则的层状析出物,导致基体贫铬,降低 钢的耐腐蚀性,尤其是高温耐蚀性。因此,如何通过 合理的合金成分设计及有效的热处理手段减少层状 析出物提高 21-4N 钢的综合性能,一直以来倍受国 内外材料及冶金研究学者的关注^[23]。有很多软件基 于热力学数据建立特殊合金系的相图,这些软件可 以计算多种元素间的相互作用,建立从液相到室温 的平衡相图,Thermo-calc 软件是应用最广泛的热力 学计算软件之一^[45]。本文采用 Thermo-calc 软件热

力学计算与查阅相关文献相结合的方法,对 21-4N 气阀钢所属的 Fe-Cr-Mn-Ni-N-C-Si 多元系相图进 行计算和分析,以明确该体系的凝固相变及第二相 析出规律,以及不同组元对 21-4N 钢相变和析出的 影响,最终为 21-4N 钢在实际中的应用提供可靠的 合金成分控制及热处理工艺依据。

研究方法 1

通过对相图的分析来研究 21-4N 气阀钢凝固 及冷却过程中的相转变及析出行为。采用 Thermo-calc 软件在热力学方面对 21-4N 气阀钢所属的 Fe-Cr-Mn-Ni-N-C-Si 多元系的垂直截面图进行计 算。计算过程使用了 Thermo-calc 软件中专门用于 计算钢铁材料相图和热力学性质的铁基数据库 TCFE9. 合金成分以质量百分比进行输入. 各组元总 摩数为1,压力为101.325 kPa(1个标准大气压),在 平衡条件下对数据库中所存在的相不加任何限制 条件。使用 Thermo-calc 进行相图计算时需要考虑 所用数据库对合金元素含量范围的要求,否则容易 造成较大的计算误差。 GB/T222 标准 53Cr21Mn9Ni4N(21-4N)气阀钢的化学成分及本文 计算成分范围如表 1 所示。计算所用 Thermo-calc 软件 TCFE9 数据库对元素含量范围的要求如表 2 所示。由表 1 与表 2 可知, Thermo-calc 软件的铁基 数据库 TCFE9 完全满足 21-4N 气阀钢计算成分的 要求。通过对计算结果的分析,讨论 Fe-Cr-Mn-Ni-N-C-Si 多元系中各组元对 21-4N 气阀 钢凝固及冷却过程平衡相组成和相变路径的影响, 并得到具体的平衡相变及析出路径图;通过计算 Fe-Cr-Mn-Ni-N-C-Si 多元系垂直截面相图, 主要研 究 δ 铁素体相、 γ 相、Cr₂N、M₂₃C₆、M₇C₃和 σ 相的平 衡相转变及析出规律。使用 ω 加元素下标表示对应 元素的质量分数,如C的质量分数表示为 ω_{c} ;使用 $\omega_{\rm C}$ -T 表示多元体系中除 C 和基体元素 Fe 外其他元 素质量分数一定时的垂直截面图、其他情况以此 类推。

Fe-Cr-Mn-Ni-N-C-Si 多元系垂 2 百截面图

用 Thermo-calc 软件计算成分为 Fe-20.32Cr-8.58Mn-0.41N-0.54C-0.21Si-0.41Ni 的 21-4N 钢由 1 400 ℃高温液相至 500 ℃的平衡相组成, 计算结 果如图1所示。可以看出,该成分的21-4N 气阀钢在 凝固过程中没有发生高温 δ 铁素体向 γ 奥氏体的 转变,在1376℃开始有γ相出现,1204℃析出M₂₃C₆, 1103 ℃析出 Cr₂N.σ 相的析出温度为 589 ℃。M₂₃C₆、 Cr₂N 的析出量均在温度降低的过程中逐渐增加, 然后析出量几乎不再随温度发生变化:在 500~589 ℃ 范围内, σ 相的析出量随温度降低而增加。



图 1 Fe-20.32Cr-8.58Mn-0.41N-0.54C-0.21Si-0.41Ni 21-4N 钢 平衡相含量与温度的关系图 Fig.1 Graph of calculated equilibrium phases at different temperatures of Fe-20.32Cr-8.58Mn-0.41N-0.54C-0.21Si-0.41Ni 21-4N steel

2.1 ω_N-T 垂直截面相图

计算 Fe-(20~23)Cr-(8~11)Mn-(0.3~0.6)N-0.54C -0.21Si-0.41Ni 多元系的 ω_N-T 垂直截面图, 分别得 到 Mn 质量分数 ω_{Mn} 为 8%、9%、10%和 11%时, 650~1 500 ℃的 ω_N-T 垂直截面图, 如图 2(a)~(d)所 示;得到 Cr 质量分数 $\omega_{\rm Cr}$ 为 20%、21%、22%和 23% 时的 ω_{N} -T 垂直截面图, 如图 3(a)~(d)所示。

由图 2 可以看出,Fe-20.32Cr-(8~11)Mn-(0.3~0.6)N-0.54C-0.21Si-0.41Ni 多元系由 1 500 ℃ 平衡冷却至 650 ℃过程中主要发生 δ 铁素体向 γ 奥 氏体转变、 $M_{23}C_6$ 的析出和 Cr_2N 的析出。 δ 铁素体的

Tab.1 Chemical composition of 21–4N steel for gas valve							
标准成分范围(%)	0.48~0.58	20.00~22.00	8.00~10.00	0.35~0.50	≤0.35	3.25~4.50	≥0.90
计算成分范围(%)	0.30~0.70	20.00~23.00	8.00~11.00	0.30~0.60	0~0.40	3.00~6.00	-
	Tab.2 Recom	表2 TCFE9数 Imended compo	数据库中各合金 sition limits of	元素含量范围的 alloying elemen	的要求 nts in TCFE) database	
元素	Cr	Mn	Ν	(C	Si	Ni
成分范围(%)	0~30.00	0~30.00	0~5.00	0~7	7.00	0~5.00	0~20.00

表1 21-4N气阀钢化学成分 w(%)

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



析出温度随着 N 含量的增大而降低, δ 铁素体向 γ 奥氏体转变的温度随着 N 含量的增大而升高,因此 N 含量的提高缩小 liquid+ δ 与 liquid+ δ + γ 相区。N 是强烈的奥氏体稳定化元素,21-4N 钢中加入 N 会 抑制钢中铁素体相的形成,显著降低铁素体含量,使 奥氏体相更加稳定^[6]。 $M_{23}C_6$ 的析出温度随着 N 含量 的提高而降低,这表明 N 含量提高可以抑制有害相 $M_{23}C_6 生成。N 可以阻碍 M_{23}C_6$ 的形核与长大,其原

升高,较高的 C 含量可以促进 M₂₂C₆ 形核并提高其

固溶温度。 富 Cr 的 $M_{23}C_6$ 型的碳化物中含有近 4 倍

于 C 原子的金属 Cr 原子, 而一个 Cr 原子的质量比

4 倍的 C 原子的质量还要多,以质量分数计算,形成

 $M_{23}C_6$ 型碳化物时,一份C就可以把多达16倍质量

的金属 Cr 从固溶体中移出。21-4N 钢存在较为突出 的问题就是大量层状 M₂C₆ 型碳化物析出、导致基

体严重贫 Cr,降低钢的抗腐蚀性能,尤其是高温腐

蚀性^[9,10]。在设计 21-4N 成分时可以通过控制 C 含量

来减少层状 M₂C₆ 型碳化物的析出,提高钢的综合

因是:M₂₃C₆中的 M 主要是 Cr 元素,N 能够减缓 Cr 原子的扩散,增加 Cr 原子溶解度。阻止晶界 Cr 量 的降低可以提高高氮钢耐晶间腐蚀能力。Cr₂N 的析 出温度随着 N 含量的提高而升高,N 可以与 Cr 形 成氮化物,N 含量的增加可以促进 Cr₂N 的析出,这 与相关文献[7,8]的研究结果是一致的。

图 2 中的 A_1, A_2, A_3 和 A_4 点均为液相、 $\gamma 与 \delta$ 三相共存点, A_x 点的左侧会有高温 δ 铁素体在平 衡冷却的过程中出现, 发生 $\delta \rightarrow \gamma$ 转变, A_x 点的右侧 不再有 δ 铁素体出现。随着 Mn 含量增加, A_x 点逐 渐向右(N 含量高的方向)偏移, Mn 含量在 8%~11% 范围内使 liquid+ δ 与 liquid+ δ + γ 相区增大。

可以看出,Fe- (20~23)Cr-8.58Mn-(0.3~0.6)N-0.54C-0.21Si-0.41Ni多元系的平衡相组成与相变路径与图2相同,Cr含量的变化只对该体系相变温度产生影响,不会影响平衡相组成与相变路径。随着Cr含量增加, B_x 点向右偏移,使liquid+ δ 与liquid+ δ +y相区扩大。

2.2 ω_c-T 垂直截面相图

采用上述方法得到 N 质量分数 ω_N 为 0.3%、 0.4%、0.5%和 0.6%时的 ω_C T 垂直截面图,如图 4(a) ~ (d) 所示。可以看出,C 含量的提高使 liquid+ δ 与 liquid+ δ + γ 相区缩小,这同图 2 和图 3 中 N 对 δ 铁 素体的作用相同,可以稳定奥氏体相抑制高温 δ 铁 素体相生成。随着 C 含量的增加, $M_{22}C_{6}$ 的析出温度





(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a~c)可以,随着N与C含量增加 σ 相的析出温度 降低,这表明N与C均有抑制 σ 相生成的作用。其 原因是N能够降低Cr原子扩散并增加Cr原子的 溶解度,C可以与Cr形成富Cr的M₂₃C₆型碳化物, 均可阻碍 σ 相的形核^[11]。 σ 相在 ω_{α} 超过 20%的合 金中形成较快,但是由于 σ 相一般是在低温下形成 的,其形成的动力学过程十分缓慢,在 600 ~800 ℃ 温度范围内析出需要较长时间。因为 σ 相是一种硬 脆相,Konosu 等人发现 $\gamma 与 \sigma$ 相的边界是在拉伸 过程中裂纹最先生成的地方, σ 相的析出还降低钢 的抗晶间腐蚀与点蚀性能^[12,13]。

2.4 ω_{Mn}-T 垂直截面相图

图 6 为 N 质量分数 ω_N 为 0.3%、0.4%、0.5%和 0.6%时的 ω_{Mn} -T 垂直截面图。由图 5 可知, Mn 的加 入会明显提高 N 的固溶度。Mn 含量在 8%~11% 时, $\delta \rightarrow \gamma$ 转变温度随着 Mn 含量增加而略有降低, 这与图 2 的计算结果一致。Mn 一般被认为是奥氏 体形成元素,在低温时可以有效稳定奥氏体相,阻 止奥氏体向马氏体转变;而在高温且 Mn 含量较高 时可能会促进铁素体形成^[14,15]。

2.5 ω_N-T 垂直截面相图

图 7 为 N 质量分数 ω_N 为 0.3%、0.4%、0.5%和 0.6%时的 ω_{N} -T 垂直截面图。由图 7(a)(b)可以看出, Ni 含量增加可使 δ 铁素体稳定区减小,Ni 在 21-4N 钢中的主要作用是促进形成奥氏体相并使其在室 温时仍为稳定相。 $M_{23}C_6$ 及 Cr_2N 的析出温度随着 Ni 含量的增加略有升高,有研究发现,Ni 元素可能对 第二相的析出动力学产生影响^[16]。

2.6 ω_{si}-T 垂直截面相图

图 8 为 N 质量分数 ω_N 分别为 0.3%、0.4%、 0.5%和 0.6%时的 ω_{s} -T 垂直截面图。可以看出,Si含 量的增加对 δ 铁素体与 γ 奥氏体形成温度几乎没有 影响。有研究表明,在奥氏体不锈钢中质量分数 1% 以下的 Si 含量对相平衡几乎没有作用,更高的 Si 含量才会促进铁素体形成^[17]。Si 含量的增加使 M₂₃C₆ 及 Cr₂N 的析出温度略有升高,Si 在高氮钢钢中对 碳氮化物的影响作用也尚不清楚。

3 21-4N 钢的平衡凝固相变与析出路径

图 9 为 21-4 N 气阀钢多元体系平衡凝固相与 析出路径。可以看出,高温 δ 铁素体是否在平衡凝固 过程中出现主要取决于 N、C、Ni 与 Cr 的含量,当奥 氏体稳定元素 N、C 与 Ni 含量高时,在凝固过程中 将不再产生 δ 铁素体,不出现虚线框 1 中的 L+ δ 与 L+ γ + δ 相区;当铁素体元素 Cr 含量较高时, δ 铁素 体相将在高温相变时出现。M₇C₃ 只在 C 含量较高 的情况下才会析出,当 C 含量较高时才会出现虚线 框 2 中的 γ +M₇C₃ 相区。各合金元素的含量只对 M₂₃C₆、Cr₂N 与 σ 相的析出温度产生影响,对各析出 相的析出路径没有影响。

4 结论

(1)21-4N 气阀钢完整的平衡凝固相变析出路 径为:L→L+ δ →L+ γ + δ →L+ γ →L+ M_7C_3 → γ + $M_{23}C_6$ → γ + $M_{23}C_6$ + Cr_2N → γ + $M_{23}C_6$ + Cr_2N + δ_{\circ}

(2)Fe- (20~23)Cr- (8~11)Mn- (3~6)Ni- (0.3~0.6)



(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

王英虎,等:21-4N 气阀钢平衡凝固相变与析出行为研究



图 9 21-4N 气阀钢平衡凝固相变析出路径

Fig.9 Equilibrium solidification phase transformations and precipitation path of 21-4N exhaust valve steel

N-(0.3~0.7)C-(0~0.4)Si 多元系中各合金元素的变化 只对相变温度产生影响,不会改变平衡相组成和相 变路径。 δ 铁素体是否在平衡凝固过程中出现主要 取决于 N、C、Ni 与 Cr 含量,N、C 与 Ni 是奥氏体相 稳定元素,增加 N、C 与 Ni 含量可使 δ 铁素体相稳 定区缩小;Cr 是铁素体相稳定元素,增加 Cr 含量可 使 δ 铁素体相稳定区扩大。Mn 与 Si 对平衡相变与 析出的影响不显著。

(3) M_7C_3 是否析出主要取决于多元体系中的 C 含量,当C含量较高时才会有 M_7C_3 相析出; $M_{23}C_6$ 主要受 C、Cr与N含量的影响,随着C与Cr含量 增加, $M_{23}C_6$ 的析出温度升高,随着N含量增加, $M_{23}C_6$ 的析出温度降低; Cr_2N 的析出主要受N含量 的影响,随着N含量增加, Cr_2N 的析出温度升高; σ 相的析出主要受 Cr含量的影响,随着 Cr含量增加, σ 相的析出温度升高。

参考文献:

- [1] 晏尚华,曹美姣,李宁,等. 固溶温度对 21-4N 气阀钢组织与性能的影响[J]. 特钢技术,2016,22(4): 4-8.
- [2] 田志明, 王洪刚. 奥氏体耐热钢 21-4N 碳化物析出行为研究[J].冶金信息导刊, 2006(2): 24-27.
- [3] 陈胜,周悠,丁逊.高合金钢微量元素控制与热加工工艺改进的 研究——奥氏体耐热钢(21-4N)的缺陷分析及工艺改进[J].湖北 师范大学学报(自然科学版),2004,24(3):49-52.
- [4] 胡书茂,邹德宁,张艳,等.时效硬化不锈钢中析出相的数值模 拟和实验研究[J].铸造技术,2017,38(4):97-99.
- [5] Wang Q, Zhang B, Yang K. Thermodynamic Calculation Study on Effect of Manganese on Stability of Austenite in High Nitrogen Stainless Steels [J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2016, 47(7): 3284-3288.
- [6] 周荣锋,杨王玥,孙祖庆,等.碳、锰含量对低碳(锰)钢过冷奥氏
 体形变过程中铁素体形核率的影响 [J]. 工程科学学报,2005, 27(1): 35-39.
- [7] 房菲,李静媛,王一德.18Mn18Cr 高氮钢析出相特征及形成机

制[J]. 北京科技大学学报,2014(6): 000768-779.

- [8] 陈雨来,房菲,李静媛,等.C含量对高氮奥氏体不锈钢 18Mn18CrN 析出行为的影响 [J].材料热处理学报,2015,36 (9):94-102.
- [9] 夏晓玲,李玉清.5Cr21Mn9Ni4N 钢中碳化物层状析出与晶界沉 淀[J].特殊钢,1993(6):36-40.
- [10] Lippold J C, Kotechi D J. 陈剑虹译. 不锈钢焊接冶金学及焊接性[M]. 北京: 机械工业出版社, 2008.
- [11] 邓振强,刘建华,何杨,等. FeCrAl 不锈钢的平衡凝固相变与析 出行为[J]. 工程科学学报,2017,39(5): 710-720.
- [12] Konosu S, Mashiba H, Takeshima M, et al. Effects of pretest aging on creep crack growth properties of type 308 austenitic stainless steel weld metals [J]. Engineering Failure Analysis, 2001, 8(1): 75-85.
- [13] Lopez N, Cid M, Puiggali M. Influence of o-phase on mechanical

properties and corrosion resistance of duplex stainless steels [J]. Corrosion Science, 1999, 41(8): 1615-1631.

- [14] Yoshinitsu O, Kazuya M, Noboru W, et al. Effect of manganess and chromium on microstructure and toughness of Fe-Cr-Mn alloys resulting from solid-solution treatment [J]. Inst. Metals, 1989 (53): 502-263.
- [15] Binder W O, Franks R, Thampson J. Austenitic Chromium-maganess-nikel steels containing nitrogen [J]. Trans ASM, 1955 (47): 231-263.
- [16] Peckner D, Bernstein I M. Handbook of Stainless Steels[J]. British Corrosion Journal, 1977, 13(2): 56-56.
- [17] Kim Y J, Chumbley L S, Gleeson B. Determination of isothermal transformation diagrams for sigma-phase formation in cast duplex stainless steels CD₃MN and CD₃MWCuN [J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2004, 35(11): 3377-3386.

襄阳聚力新材料科技有限公司

一、招聘销售工程师

一门的

任职要求:

- 1. 本科及以上学历,铸造、耐火材料、冶金、有色金属专业,熟悉二维、三维绘图软件者优先考虑。
- 2.2年以上铸造行业耐火材料销售或铸造涂料销售经验者。
- 3.2年以上铸造行业用中频炉或压铸行业工业炉销售经验者。
- 4.2年以上铸造行业铁合金生产或销售经验者。
- 5.2年以上耐火材料技术研发或产品应用经验者。
- 6.2 年以上铸造涂料技术研发或产品应用经验者。
- 7.2年以上有在铸造厂工作经验,对中频炉熔炼或造型工艺熟悉者。
- 8. 在压铸厂或铝厂工作2年以上,对有色金属铜铝熔炼工艺流程熟悉者。

二、招聘销售经理

任职要求:

1. 大专及以上学历,铸造、耐火材料、冶金、有色金属专业,熟练掌握办公软件,懂产品市场宣传,营销策划者 优先考虑。

2.5年以上铸造行业耐火材料销售、铸造涂料或类似工业品销售经验者。

- 3.5年以上铸造行业用中频炉或压铸行业工业炉销售经验者。
- 4. 性格外向, 诚信可靠, 乐观向上, 抗压力强。
- 5. 逻辑思维清晰,做事干净利落,工作效率高。
- 6. 善于多部门或多层次沟通协调。

三、销售助理

任职要求:

- 1. 男性,30岁以下,本科学历,身体健康,适合经常出差。
- 2. 性格外向, 诚信可靠, 乐观向上, 抗压力强。
- 3. 逻辑思维清晰,做事干净利落,工作效率高。
- 4. 善于多部门或多层次沟通协调。
- 有意向者请将简历发送至邮箱 wuhaiyan@xyjllc.com