

排气阀 Pyromet31V 合金混晶组织研究

郭秋娟, 李相伟*, 温冬辉, 王瑶, 樊卓志, 张书彦*, 张鹏

(东莞材料基因高等理工研究院, 广东省热交换装置先进连接工程技术研究中心, 广东 东莞 523808)

摘要: Pyromet31V 合金具有优异的蠕变断裂强度、抗热腐蚀和抗热疲劳等性能, 是制备汽车发动机排气阀的关键材料。采用 OM 和 SEM 研究排气阀不同区域内的晶粒组织、晶内 γ' 相和晶界碳化物形貌及合金混晶组织的演化行为。结果表明: 排气阀头部中心区域为细晶区, 而外部为粗晶区, 中间部位为混晶区, 各区域内晶粒尺寸呈双峰分布; 混晶组织区域内 γ' 析出相及 $M_{23}C_6$ 碳化物分布与细晶区和粗晶区的相当, 没有出现明显的成分偏析。进一步观察对比变形前后的晶粒组织发现, 排气阀头部混晶组织形貌与原始棒料中晶粒组织密切相关, 表明变形工艺对其晶体组织结构影响较小。

关键词: 排气阀; Pyromet31V 合金; 混晶; 再结晶

中图分类号: TG317

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2022)03-0425-07

引文格式: 郭秋娟, 李相伟, 温冬辉, 等. 排气阀 Pyromet31V 合金混晶组织研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(3): 425-431.
GUO Qiujuan, LI Xiangwei, WEN Donghui, et al. Study on Mixed Grains in Pyromet31V Superalloys for Exhaust Valve[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(3): 425-431.

气阀是发动机中用于输入燃料并排出废气的装置, 通常分为进气阀和排气阀, 在发动机压缩和做功的过程中, 进气阀和排气阀起到了密封燃烧室的作用, 因此承受着高温高压及气体的腐蚀。具体而言, 排气阀的盘端面最高服役温度可达 820 °C, 运行过程中承受着高频率的循环冲击载荷, 同时还受到高温氧、硫等腐蚀介质的侵蚀, 因此要求气阀材料具有优异高温强度、硬度、蠕变断裂强度和热疲劳强度等力学性能, 同时还应具备一定的抗高温氧化和耐热腐蚀性能等^[1-5]。

基于气阀的性能要求, 气阀材料通常采用耐热合金, 我国的气阀材料通常使用 21-4N、21-12N 及 23-8N 等新型奥氏体耐热钢^[6], 但是该类型钢的抗磨损能力较差, 同时随着排放法规的升级, 气阀承受的温度也不断提高, 最高可达到 1050 °C 左右, 因此 Nimonic80A、Inconel751 和 Pyromet31V 镍基高温合

金被用来制造气阀材料^[7-11]。Pyromet31V 合金具有更加优异的抗硫化物腐蚀性能, 同时由于 Mo 的加入使得合金的抗热疲劳性能得到进一步提升, 且经过析出强化处理后气阀锥面的耐磨性能也进一步强化, 因此国外更加倾向于使用 Pyromet31V 合金来制造气阀^[12]。

气阀制造工艺顺序通常为^[13-14]: 检测来料—切割棒料—倒角两端—电锻冲压—模锻—固溶处理—冷锻压—一级时效处理—二级时效处理。前期研究发现, 在 Nimonic80A 和 Pyromet31 合金制造过程中气阀头部位容易出现较为严重的混晶组织区域, 混晶组织恶化材料的高温蠕变性能^[15-18], 尤其是 Pyromet31V 合金中混晶组织形成的原因并不清楚。因此, 以 Pyromet31V 气阀材料为研究对象, 通过光学显微镜 (OM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 表征 Pyromet31V 合金中不同区域的晶粒组织形貌, 研究

收稿日期: 2021-08-29

基金项目: 广东省引进创新创业团队项目 (2016ZT06G025)

作者简介: 郭秋娟 (1982-), 女, 河北省秦皇岛, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料组织研究, E-mail: guoqiujuan84@163.com。

通信作者: 李相伟, 男, 博士研究生, 主要研究方向为高温合金材料与制备, E-mail: xiangwei_li@ceamat.com。

张书彦, 女, 博士研究生, 主要研究方向为中子科学与材料工程, E-mail: shuyan_zhang@ceamat.com。

混晶组织的形成原因,为该气阀材料的生产制备工艺供理论和科学指导。

1 实验部分

实验用合金为 Pyromet31V 高温合金,成分列

于表1。此合金经过电锻冲压、模锻工艺处理后,观察排气阀不同区域内部的晶粒组织形貌。排气阀的整体外观形貌如图1所示。从图1可见,左侧圆盘为气阀头部位置,右侧为气阀杆部位置,为了观察气阀头部和杆部不同区域的组织,沿轴向(如虚线所示方向)对气阀进行解剖。

表1 Pyromet31V合金名义成分
Table 1 Nominal Composition of Pyromet31V alloy

成分	Cr	Al	Ti	Mo	Fe	Nb	Mn	Si	C	Ni
含量 $w/\%$	22.5	1.25	2.25	2.0	15	0.85	0.1	0.1	0.04	Bal.

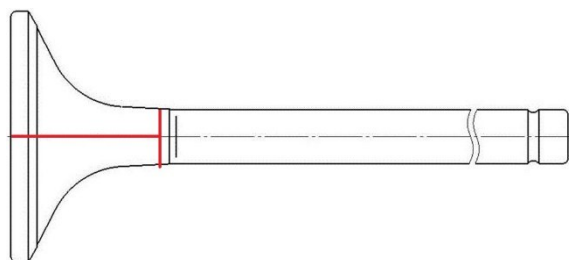


图1 气阀的整体外观形貌图
Figure 1 Entire morphology of valve

采用 Axio Scope5 金相显微镜进行低倍光学(OM)组织观察,利用带有 EDS 探头的 Zeiss Sigma500 场发射扫描电子显微镜(SEM)进行高倍组织观察及析出相成分分析。其中采用 $\text{CuSO}_4(4\text{ g}) + \text{HCl}(10\text{ mL}) + \text{H}_2\text{O}(20\text{ mL})$ 溶液作为侵蚀剂,观察晶粒组织和晶界碳化物形貌;采用体积分数10%的磷酸溶液进行电解腐蚀,观察 γ' 相微观组织形貌。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

2.1.1 头部宏观与微观组织

图2为排气阀样品的宏观晶粒组织形貌。从图2可见,排气阀样品的气阀头部包含A、B和C三个区域,其中B区域表现出明显的流线型组织,而中心区域A和边缘区域C则没有流线组织存在。

进一步采用金相显微镜,对气阀头部A、B、C三个区域的微观形貌(图3)、平均晶粒尺寸(表2)及晶粒分布情况(图4)进行观察和分析。结果发现:气阀试样A区域为细晶区,晶粒尺寸分布较为均匀,平均晶粒尺寸为 $20 \pm 8\text{ }\mu\text{m}$;B区域为明显的混晶组织区,粒径分布曲线明显偏离正态分布,样品中92%晶粒的尺寸在 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下,8%晶粒的尺寸大于 $100\text{ }\mu\text{m}$;样品中晶粒的平均尺寸为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 。

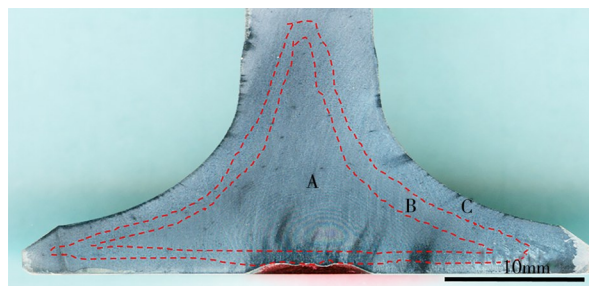


图2 气门头部位置宏观形貌
Figure 2 The Macroscopic appearance of valve head

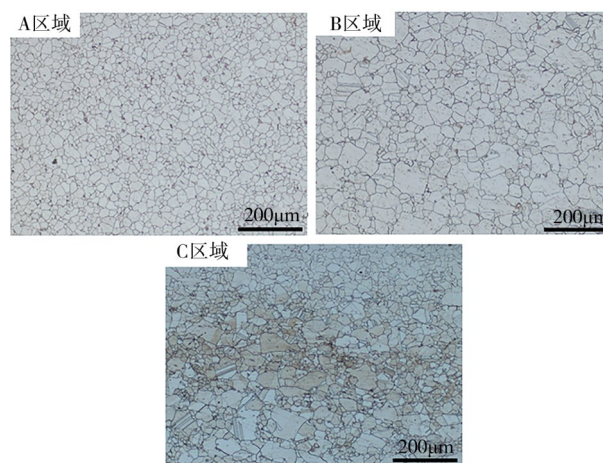


图3 气阀头部位置不同区域的OM微观组织形貌图
Figure 3 OM morphologies of different regions in valve head

表2 气阀头部位置不同区域的平均晶粒尺寸
Table 2 The average grain size of different areas in valve head

区域	A	B	C
平均粒径/ μm	20 ± 8	40 μm 占 92%, 130 μm 占 8%	40

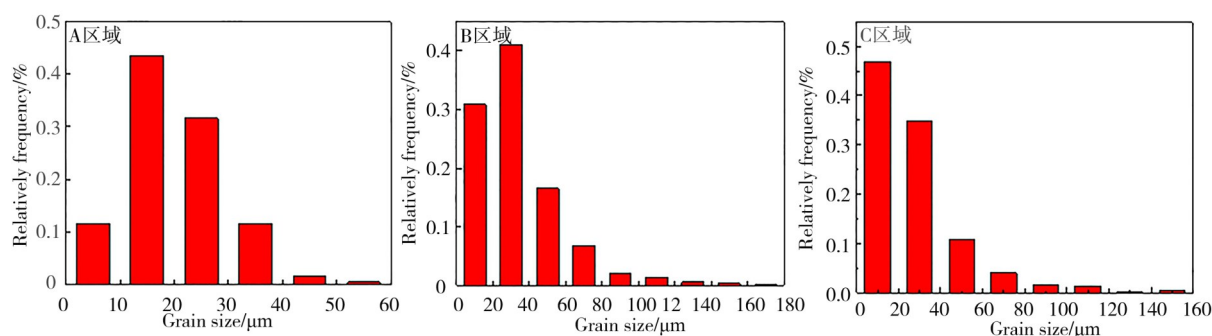


图4 气阀头部位置不同区域晶粒尺寸分布统计图

Figure 4 Statistics of grain size in valve head with different areas

2.1.2 头部析出相

图5为气阀头部A、B、C三个区域内晶界碳化物形貌。从图5可见,样品中存在大量的晶界碳化物。由EDS结果可以确认,以上碳化物均为 $M_{23}C_6$ 。进一步观察发现:样品中晶界碳化物呈现弥散状分布,但A区域晶界碳化物数量明显少于B区域和C区域,而在A区域三叉晶界附近存在较大晶界碳化物,尺寸可达 $0.8\mu m$ 。

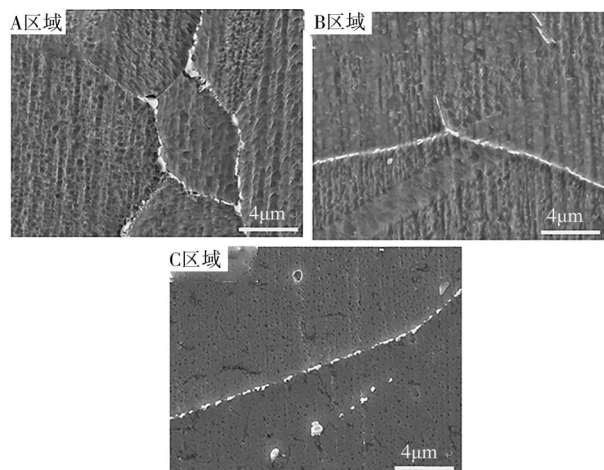
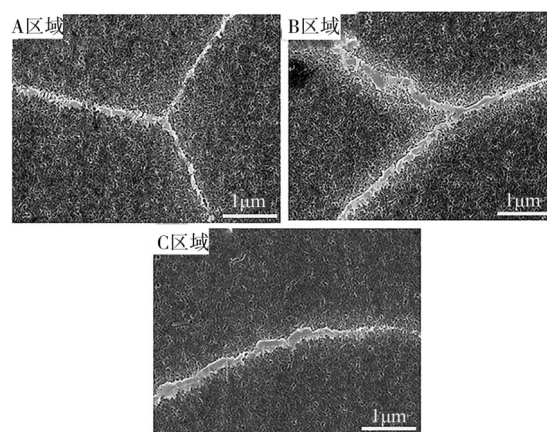


图5 气阀头部位置不同区域碳化物的SEM微观组织形貌图

Figure 5 The carbides morphologies in valve head with different areas

图6为气阀头部A、B、C三个区域内晶界 γ' 相SEM形貌。从图6可见:样品中三个不同区域内的 γ' 相尺寸及形貌相当,都是均匀的分布在 γ 基体中,晶粒内的 γ' 尺寸为 $60-70\text{ nm}$,而晶界处的 γ' 尺寸稍大,可达 100 nm ;同时,在晶界上依然可以观察到尺寸约为 $0.5\mu m$ 的析出相。结合图5中 $M_{23}C_6$ 的分布情况和尺寸,可知该析出相也是 $M_{23}C_6$ 。

图6 气阀头部位置不同区域 γ' 相的SEM微观组织形貌图Figure 6 The γ' -phase morphologies in the valve head with different areas

2.1.3 杆部宏观与微观组织

为了探究气阀头部混晶组织是由原始组织造成的,还是后续电锻或模锻工艺不合适造成的,取气阀杆部区域的样品进行微观组织表征(该位置远离气阀头部,在气阀的加工过程中认为没有产生变形),气阀杆部的宏观组织如图7所示。从图7可见,杆部组织和头部组织类似,中间部位为细晶区(A区),细晶区宽度可达 4 mm ,边部为粗晶区(B区和C区)。



图7 气阀杆部位置宏观形貌

Figure 7 Macroscopic appearance of valve stem

气阀杆部不同区域的晶粒组织形貌及晶粒的分布平均尺寸分别见图8、图9和表3。

样品中间区域(A区)为均匀的等轴细晶区域,平均晶粒尺寸为 $19\pm 7\ \mu\text{m}$,晶粒尺寸分布呈现出标准的正态分布曲线。在气阀杆部左侧位置即B区域。样品表现出严重的混晶现象,其中57%晶粒的平均尺寸约为 $130\ \mu\text{m}$,其它晶粒则为长度可达 $400\ \mu\text{m}$ 的拉长形态的晶粒,晶粒尺寸范围分布较大,其中最大可达 $800\ \mu\text{m}$,但仍然是细晶数量占据主导。气阀杆部右侧位置即C区域,其晶粒组织与B区域的基本类似,同样存在明显的混晶组织的晶粒尺寸较大,其中60%晶粒的平均尺寸约为 $200\ \mu\text{m}$,40%晶粒的平均尺寸约为 $350\ \mu\text{m}$,晶粒尺寸范围分布较大,其中最大可达 $800\ \mu\text{m}$ 。

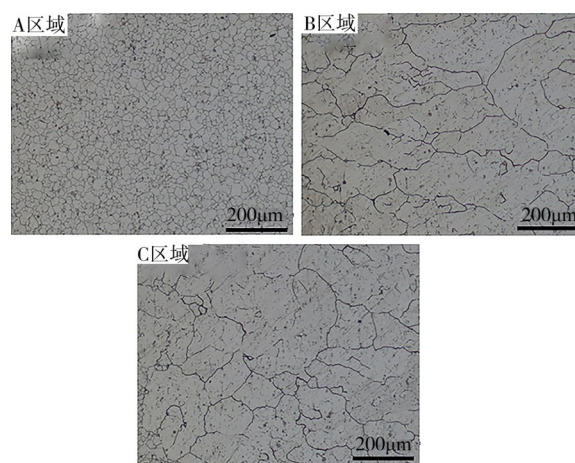


图8 气阀杆部位置不同区域的OM微观组织形貌图

Figure 8 OM morphologies of different areas in valve stem

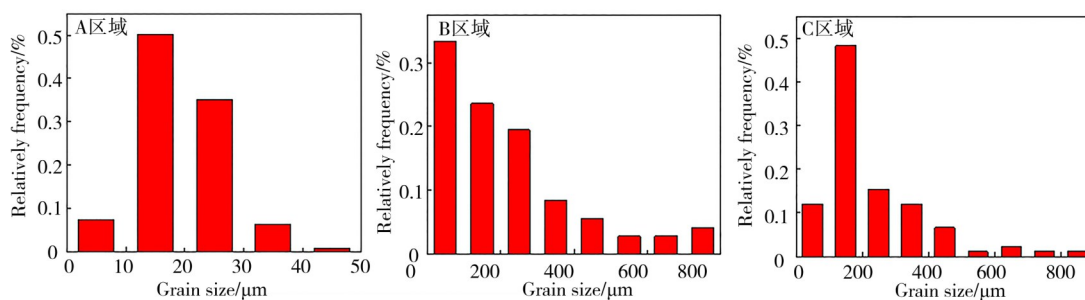


图9 气阀杆部位置不同区域晶粒尺寸分布统计图

Figure 9 Statistics of grain size in the valve stem with different areas

表3 气阀杆部位置不同区域的平均晶粒尺寸

Table 3 The average grain size of different areas in valve stem

区域	A	B	C
平均粒径	$19\pm 7\ \mu\text{m}$	$130\ \mu\text{m}$ 占57%, $400\ \mu\text{m}$ 占43%	$200\ \mu\text{m}$ 占60%, $350\ \mu\text{m}$ 占40%

2.2 分析讨论

混晶组织的形成与材料成分的均匀性、热处理工艺,以及后续热加工工艺密切相关^[19]。材料成分不均匀导致析出相不均匀分布,从而导致不同区域的第二相析出对晶粒长大的抑制作用不一致,最终造成混晶现象的产生^[20]。另外,如果材料在热处理和热加工工艺过程中处于部分再结晶区域,合金中部分区域会发生回复再结晶,而另一部分区域保持亚晶结构,在后续固溶处理过程中会发生“大晶粒吃小晶粒”的现象,则容易产生混晶^[21]。此外,精轧温

度控制不合理、夹送辊参数不当等,都可能导致混晶现象的出现^[22-24]。

在电锻和模锻过程中排气阀头部发生了剧烈的塑性变形,其中变形量由外至内逐渐减小,最外侧C区域的变形量最大并产生大量的亚晶结构,在随后的固溶热处理过程中亚晶发生回复再结晶,从而形成尺寸较小的等轴晶。同时,外部的应变速率相对内部也高很多,高应变速率变形时晶粒几乎同时变形,使再结晶发生的概率增大,细化效果显著^[25]。因此,在气阀杆部外侧的晶粒尺寸远远小于气阀杆部两侧的晶粒尺寸,而最中间位置组织变形量最小、应变速率也低,几乎没有发生回复再结晶现象,从而导致气阀杆部和杆部最中心A区域的晶粒尺寸基本一样。而在气阀的中间位置B区域,变形量介于最外侧C区域和中心A区域之间,其中部分大晶粒发生变形,产生亚晶结构,而部分大晶粒则没有发生变化,后续的热处理过程中部分区域发生回复再结

晶,再次发生“大晶粒吃小晶粒”的现象,从而导致混晶问题更加突出。同时,在气阀的中间位置,应变速率也相对外部较低,低应变速率变形时发生变形的晶粒不断转移,因而再结晶是逐步完成的,随着再结晶的晶粒发生长大,造成细化效果的下降^[25]。

通过对比气阀头部和杆部的晶粒组织发现,在头部位置中存在三个不同的区域:中心区域(A区)为平均晶粒尺寸 20 μm 的细晶区;中间部位(B区)为混晶最严重的区域,其中细晶粒尺寸与外部区域的细晶粒相同,但粗晶粒尺寸在 100 μm 以上;而外部区域(C区),晶粒尺寸相对混晶区更为均匀。与此同时,在气阀杆部远离气阀头的位置也观察到了类似现象,即中间区域为细晶区(尺寸约为 19 μm),而两侧则为粗大混晶区。因此,气阀头中混晶组织形成的原因与原始棒料晶粒组织分布密切相关,后

续的电锻、模锻和热处理都不会造成混晶的出现,相反在一定程度上还减缓了混晶问题。

进一步分析气阀杆部和头部三个不同区域(图10)的成分分布发现:无论是在头部还是杆部,A、B、C三个区域的主要合金化元素含量并没有明显差异,而且样品的成分也基本相同;另外,合金不同区域的 γ' 析出相和 M_{23}C_6 碳化物分布形式也没有明显差异,这进一步说明合金中成分偏析对排气阀混晶组织的产生影响较少。

综上所述,原始棒料中混晶的产生,可能是热加工或者热处理温度不当造成的。下一步工作需要利用 Gleeble 热模拟实验来确定 Pyromet31V 合金的再结晶温度区域,并且在加工或热处理过程中避开部分再结晶温度范围,从而消除混晶问题。

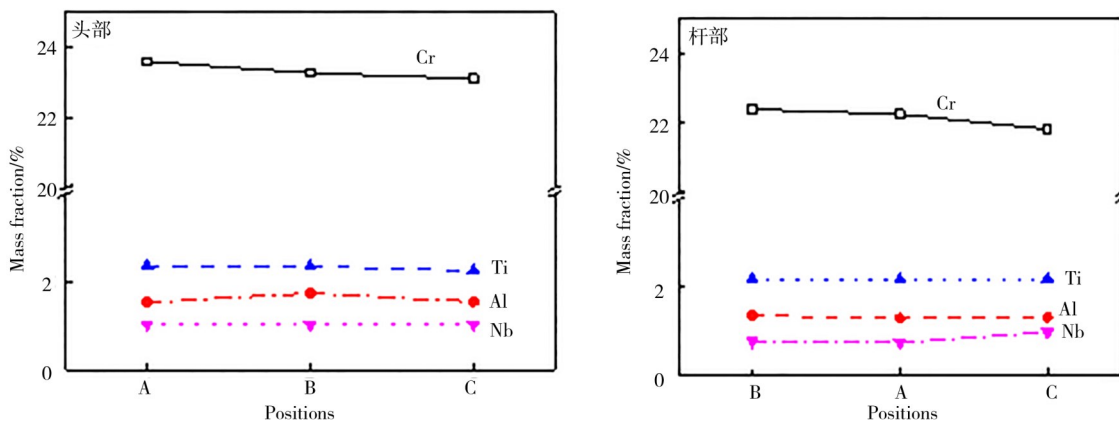


图10 气阀头部和杆部位置不同区域的成分

Figure 10 Composition distribution of different areas in valve head and stem

3 结论

采用OM和SEM研究了Pyromet31V排气阀不同区域的微观组织形貌,包括晶粒尺寸、晶内 γ' 相、晶界碳化物以及不同区域的化学成分等,得出以下结论。

(1)排气阀头部存在明显的混晶组织区域,其中中心晶粒平均尺寸为 20 μm ,最外侧晶粒平均尺寸 40 μm ,中间部位为混晶区。三个区域的 γ' 相尺寸和形貌相当,均匀分布在 γ 基体中。三个区域的晶

界碳化物数量和形貌也相似,均为 M_{23}C_6 。

(2)排气阀杆分为三个区域,中间区域为均匀的等轴细晶区域,左右两侧均为粗大的混晶区域。

(3)排气阀头部中混晶组织形成与原始棒料晶粒组织分布密切相关。排气阀头部的中间部位变形量小,应变速率低,最终头部中心部位晶粒与原始杆部组织相当。排气阀头部的外侧部分在电锻和模锻过程中外部发生了严重的塑性变形,应变速率高,变形时发生再结晶的概率增大,细化效果显著,从而两侧粗大混晶组织发生细化。

参考文献:

- [1] WOLFGANG S, BERNHARD W. Shaker-based heat and mass transfer in liquid metal cooled engine valves[J]. *Int J Heat Mass Transfer*, 2009, 52 (11-12): 2552-2564.
- [2] LIU L, ZHANG L, YANG DG. Two-phase flow-based numerical investigation of the temperature maps of sodium-cooled exhaust valves in a turbocharged engine[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 181: 115977-115985.
- [3] 张先鸣. 发动机气门材料及热处理工艺[J]. *现代零部件*, 2014(2): 49-51.
- [4] 王宇宙, 董建新. 汽车发动机用气门材料的选择及研究进展[J]. *材料导报*, 2016, 30(7): 87-93.
- [5] SERALATHAN S, TADIBOINA N R, INTURI G V, et al. Thermal analysis on different exhaust valve materials of compression ignition engine[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 33(7): 4105-4111.
- [6] 余式昌, 吴申庆, 燕纪全. 我国 21-4N 气阀钢的研究现状和发展趋势[J]. *特殊钢*, 2004, 25(4): 30-33.
- [7] LARSON J M, JENKINS L F, NARASIMHAN S L, et al. Engine valves-design and material evolution [J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1987, 109(10): 355-361.
- [8] WILTHAN B, PREIS K, TANZER R, et al. Thermophysical properties of the Ni-based alloy nimonic 80A up to 2400K [J]. *J Alloys compd*, 2008, 452(1): 102-104.
- [9] JASWIN M A, Lai D M. Effect of cryogenic treatment on the tensile behaviour of En 52 and 21-4N valve steels at room and elevated temperatures[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(4): 2429-2437.
- [10] JEONG H S, CHO J R, PARK H C, et al. Microstructure prediction of Nimonic 80A for large exhaust valve during hot closed die forging [J]. *J Mater Process Technol*, 2005, 162: 504-511.
- [11] DONG K K, DONG Y K, SEOG H R, et al. Application of nimonic 80A to the hot forging of an exhaust valve head [J]. *J Mater Process Technol*, 2001, 113: 148-152.
- [12] EVANS N D, YAMAMOTO Y, MAZIASZ P J, et al. Age induced gamma prime coarsening and hardness behavior in pyromet 31v [J]. *Microsc Microanal*, 2006, 12(2): 1044-1045.
- [13] 王媛妮. 85Cr18Mo2V 进气门电锻和模锻成形工艺研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2015.
- [14] 潘佳. 镍基超合金气阀坯电锻成形细晶调控方法及工艺参数优化[D]. 重庆: 重庆大学, 201.
- [15] 谢兴飞, 曲敬龙, 杜金辉. GH4720Li 镍基合金混晶组织对高温持久性能的影响[J]. *材料导报*, 2020, 34 (35): 375-379, 384.
- [16] 赵林林. 高强汽车结构钢 QstE500TM 奥氏体再结晶行为研究与工艺优化[J]. *冶金信息导刊*, 2016(5): 27-31.
- [17] 谢杰智, 宋建勤, 刘春林. 超低碳冷锻钢混晶组织的试验分析及改善[J]. *南方金属*, 2020(4): 19-23.
- [18] 陈兴, 刘修艳. 气门钢 Nimonic80A 热处理混晶后的探索应用[J]. *金属加工: 热加工*, 2018(9): 57-60.
- [19] QU J L, BI Z N, DU J H, et al. Hot deformation behavior of nickel-based superalloy GH4720Li [J]. *J Iron Steel Res Int*, 2011, 18(10): 59-65.
- [20] 何建中, 刘雅政, 史秉华, 等. 连铸坯组织影响混晶产生的研究[J]. *钢铁*, 2005, 40(2): 69-71.
- [21] 巫宝振, 范银平, 李飞, 等. 控冷工艺对低碳拉丝用盘条性能均一性影响研究[J]. *河南冶金*, 2002(3): 5-6.
- [22] 汪福成, 浦绍康, 罗德信. 热轧低碳钢板表面铁素体晶粒异常粗大的试验研究[J]. *轧钢*, 1990(6): 26-29.
- [23] WANG G Q, CHEN M S, LI H B, et al. Methods and mechanisms for uniformly refining deformed mixed and coarse grains inside a solution-treated Ni-based superalloy by two-stage heat treatment [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 77: 47-57.
- [24] 李宝秀, 郭明仪, 孙君君, 等. 轧制温度对深冲纯铁 CH1T 盘条组织和力学性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2018, 47(1): 165-167.
- [25] 李辉, 姚泽坤, 岳太文, 等. 热模锻工艺对 FGH4096 合金晶粒度的影响[J]. *锻压技术*, 2009, 34(2): 13-17.

Study on Mixed Grains in Pyromet31V Superalloys for Exhaust Valve

GUO Qiujuan, LI Xiangwei*, WEN Donghui, WANG Yao, FAN Zhuozhi, ZHANG Shuyan*, ZHANG Peng
(Centre of Excellence for Advanced Materials, Research Center of Heat Exchange Advanced Joining Technology,
Dongguan 523808, China)

Abstract: Pyromet31V alloy has been used in the valves of engine for its excellent creep fracture strength, hot corrosion resistance and thermal fatigue resistance. In this work, the grain structure, the morphologies of intragranular γ' phase and grain boundary of carbide in the different areas of exhaust valve, as well as the evolution behavior of alloy mixed crystal were studied by OM and SEM. The results showed that the fine grains located in the central region of exhaust valve head, the coarse grains distributed in the boundary, and mischcrystal structure dispersed between the two regions. A bimodal distribution of grain size was also found in each area. Moreover, the distribution of γ' precipitates and $M_{23}C_6$ carbides in the mixed grain region was similar to that in the fine and coarse grain region, and Composition segregation was not observed. In addition, mischcrystal morphology of the exhaust valve head was closely related to the grain morphology of the original bar, indicating that the hot deformation process had little effect on the mixed grains microstructures.

Keywords: exhaust valve; pyromet31v; mixed grain; recrystallization

(学术编辑:李艳辉)