国内外超大直径特种环件材料 对比分析

孙亦凯^{1,2},蔡 欣²,郑雷刚^{2*},胡小强²,王秀梅¹

¹沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 ²中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心,辽宁 沈阳

收稿日期: 2023年3月1日; 录用日期: 2023年4月7日; 发布日期: 2023年4月14日

摘要

为了打破国外对超大直径特种环件材料技术的垄断地位,利用光学显微镜、扫描电镜、ASPEX全自动夹杂物分析仪、拉伸试验机、冲击试验机等对国内外超大直径特种环件材料的化学成分、夹杂物、组织与力学性能等进行了观察检测及对比分析。结果表明:国内添加V、B、RE综合微合金化后的新型钢种42CrMo4M,杂质元素和有害元素较国外环件材料42CrMo4显著降低,且在夹杂物的最大直径、数密度及面积百分比对比发现,自主研发材料中的夹杂物更加均匀,占比更少,纯净度较国外环件材料大幅提升;国内外环件材料组织均为回火马氏体组织,通过对比两种材料的硬度及拉伸冲击性能得出自主研发环件性能优于国外环件,为新型环件材料的进一步优化提供了数据支撑。

关键词

超大直径特种环件,纯净度,微观组织,力学性能

Comparative Analysis of Extra-Large Diameter Special Ring Materials at Home and Abroad

Yikai Sun^{1,2}, Xin Cai², Leigang Zheng^{2*}, Xiaoqiang Hu², Xiumei Wang¹

¹School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang Liaoning ²Shenyang National Research Center of Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang Liaoning

Received: Mar. 1st, 2023; accepted: Apr. 7th, 2023; published: Apr. 14th, 2023

*通讯作者。

Abstract

In order to break the monopoly position of extra-large diameter special ring material technology abroad, the chemical composition, inclusions, microstructure and mechanical properties of extra-large diameter special ring materials at home and abroad were observed, measured and compared by means of optical microscope, scanning electron microscope, ASPEX automatic inclusion analyzer, tensile testing machine and impact testing machine. The results show that: The impurity elements and harmful elements of 42CrMo4M steel after the addition of V, B and RE comprehensive microalloying in China are significantly lower than that of 42CrMo4 foreign ring material. Moreover, compared with the Angle of the maximum diameter, number density and area percentage of inclusions, it is found that the inclusions in the self-developed materials are more uniform and take up less proportion. Therefore, compared with foreign ring materials, the purity is greatly improved; the microstructure of ring materials at home and abroad is tempered martensite. By comparing the hardness and tensile impact properties of the two materials, it is concluded that the performance of the self-developed ring is better than that of the foreign ring. It provides data support for further optimization of new ring materials.

Keywords

Extra-Large Diameter Special Ring, Purity, Microstructure, Mechanical Properties

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). <u>http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u> CODE Open Access

1. 引言

目前,我国经济正处于持续高速发展时期,随着我国许多重大技术装备领域的快速发展,工程机械 用大型环件已经大量应用于风电法兰、轴承套圈等工程领域[1] [2] [3]。但是这种超大直径特种环件的生 产工艺十分复杂,而且某些特殊用途的大型环件,如盾构机主轴承套圈、核电密封环等,服役周期长、 更换困难,这对于大型环件的质量和性能都提出了极高的要求[4] [5] [6]。目前,国内外超大直径特种环 件选材主要为 42CrMo 系列中碳合金钢。

42CrMo 钢具有高均质、高淬透以及良好的抗疲劳性能等[7],因此多用于制造在耐冲击、耐磨损的 环境中工作的轴承,包括盾构机主轴承的套圈及重型机床的轴承等超大直径特种环件材料[8]。王毛球等 [9]研究发现 42CrMo 钢经等温处理后的组织为下贝氏体,碳化物主要在原奥氏体晶界上没有碳化物,具 有较好的耐延迟断裂性能,且抗拉强度达到1500 MPa。孙宸等[10]、马东良等[11]通过对 42CrMo4 钢构 件超大直径特种环件的实物进行解剖分析,发现大尺寸夹杂物及大晶粒导致样品表面以及心部冲击韧性 比较低,加入钒和硼、钛微合金化后能起到净化钢液、细化晶粒的作用,从而提高其力学性能。许多研 究表明,稀土元素的加入可以起到变质夹杂、降低应力集中的作用,进而减缓 42CrMo 钢构件裂纹的产 生[12][13][14]。此外,稀土元素还能抑制有害元素发生晶体偏聚以及沿晶断裂[15][16][17]。Hamidzadeh 等[18]发现稀土元素可以提高形核率进而细化碳化物,使 AISID2 钢的冲击韧性得到了明显提高。

目前,国内外对 42CrMo 钢开展了大量研究,但由于国内工艺和设备限制,国产 42CrMo4 环件材料性能始终不能达到进口环件材料水平。且我国这种大型环件材料完全依赖进口,已经成为国家的卡脖子

难题[19]。因此,打破国外对该材料技术的垄断地位,实现国产化刻不容缓。前期,作者所在团队基于 V、 B、RE 综合微合金化的设计思想,开发了新型环件材料用中碳轴承钢 42CrMo4M [20]。本文系统分析进 口环件材料的冶金质量、组织和性能,形成材料数据库,与自主研发环件进行全面对比,为新型环件材 料的进一步优化提供数据支撑。

2. 实验材料与方法

实验用钢分别为进口环件材料用 42CrMo4 钢(S0)及国内同时加入 V、B、RE 元素进行综合微合金化 的新型环件材料用 42CrMo4M 钢(S1),其化学成分根据国标 GB/T 20125-2006 利用等离子体发射光谱仪 测得。气体元素含量则通过碳硫分析仪及氧氮氢分析仪测得,其样品为 φ4 mm 且重量为 0.5 g~1 g 的表面 车光的块状样品。化学成分与气体元素含量结果如表 1 所示。

 Table 1. Chemical compositions of the experimental steels (wt.%)

 表 1. 实验用钢的化学成分(wt.%)

试样	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Мо	V + B + RE
S0	0.41	0.26	0.69	0.004	0.0054	1.14	0.26	≤0.04
S1	0.39	0.26	0.65	0.005	0.0014	1.14	0.26	0.15

进口环件材料用 42CrMo4 钢(S0)与新型环件材料用 42CrMo4M 钢(S1)采用相同的高温回火和低温回 火热处理工艺如图 1 所示:先做正火,900℃保温两个小时,2 小时升到 900℃,空冷;再做淬火,870℃ 保温两个小时,2 小时升到 870℃,油冷;最后做回火,低温回火是 22 分钟升到 160℃保温 3 个小时后 空冷,高温回火是 1.5 小时升到 660℃保温 3 个小时后空冷。



Figure 1. Heat treatment process (low temperature tempering on the left, high temperature tempering on the right) 图 1. 热处理工艺(左图为低温回火, 右图为高温回火)

热处理之后,将经高温回火和低温回火后的两种样品通过线切割机分别在纵向切取 4 mm × 4 mm × 4 mm 试样,并进行镶嵌,然后通过机械磨抛后,制成夹杂物检测试样。然后借助 ASPEX 全自动夹杂物分 析仪以及扫描电子显微镜和能谱仪对夹杂物的种类、尺寸、形貌特征、直径及面积百分比进行表征和分 析。对两种实验用钢的夹杂物的类型、尺寸分布及面积百分比等进行对比,进一步比较分析进口环件材 料用 42CrMo4 钢(S0)与新型环件材料用 42CrMo4M 钢(S1)的纯净度。

同时,在热处理后的两种样品上分别切取标准的力学性能试块,并利用线切割加工成金相、硬度、 拉伸、冲击试样。金相样首先依次经 120 目、400 目、800 目、1000 目和 2000 目的砂纸磨平并消除磨痕, 然后利用抛光机进行抛光,直到磨痕全部消除表面光亮如明镜,接着用 4%的硝酸酒精溶液进行侵蚀,直 到亮面呈现灰色,侵蚀完立刻用清水及酒精进行冲洗并用吹风机吹干,最后通过金相显微镜及扫描电镜 观察侵蚀后样品的组织形貌。硬度试样的前期处理方式与金相样品一样,不过不需要抛光且只需用 400 目的砂纸磨平即可,然后用洛氏硬度计进行检测,各打五个点及平均值进行分析。拉伸试样各加工 3 支 (M10 拉伸试样),然后利用 AG-100KG 型电子万能拉伸试样机进行室温拉伸实验,各取三组数据的平均 值为最终结果。冲击需要做室温(25℃)、0℃、-20℃、-40℃、-60℃和-80℃的冲击实验,每个温度做 3 支试样,各加工了 18 支试样(V 型缺口冲击试样),然后借助冲击试样机进行检测,最后利用扫描电子显 微镜观察冲击断口的宏观形貌和微观形貌,根据其断裂形貌特征,确定韧脆转变温度。

3. 实验结果

3.1. 夹杂物对比分析

进口环件材料用 42CrMo4 钢(S0)没有加入稀土元素处理,其主要的非金属夹杂物为 MnS 和 Al₂O₃,以及相互组合形成的复合型夹杂物,图 2 所示为进口环件材料用 42CrMo4 钢(S0)中夹杂物的扫描电镜图 像和 EDS 分析结果。Al₂O₃夹杂物呈深黑色颗粒状形态,具有高熔点,在热处理过程中,其附近会存在 应力集中; MnS 夹杂物呈深灰色长条状形态,会促使材料发生解理断裂;复合型夹杂物应为少量 Al₂O₃ 夹杂物被 MnS 夹杂物包裹的状态。

国内新型环件材料用 42CrMo4M 钢(S1)加入了稀土元素 La 和 Ce,其主要的非金属夹杂物为稀土硫 化物和少量稀土氧化物,以及稀土硫化物和 Al₂O₃形成的复合型夹杂物,图 3 为 S1 钢中夹杂物的扫描电 镜图像。稀土硫化物呈亮白色颗粒状形态,尺寸较小,弥散的分布在基体中。



Figure 2. SEM image and EDS analysis of inclusions in S0 steel (a) MnS; (b) Al₂O₃; (c) MnS + Al₂O₃ 图 2. S0 钢中夹杂物的 SEM 像和 EDS 分析(a) MnS; (b) Al₂O₃; (c) MnS + Al₂O₃



Figure 3. SEM image of inclusions in S1 steel (a) rare-earth sulfide; (b) Rare earth complex inclusions 图 3. S1 钢中夹杂物的 SEM 像(a) 稀土硫化物; (b) 稀土复合夹杂物

3.2. 组织与力学性能分析

3.2.1. 微观组织分析

在观察组织之前,首先按照 7:2:1 的配比配制好饱和苦味酸溶液,然后将溶液放到水浴锅中进行加热, 先加热到 99℃再冷却至 65℃保温 4~5 min,接着将磨抛好的平行金相试样侧放入苦味酸溶液中 1 min 左 右,最后用水和酒精冲洗干净并用吹风机吹干。因为回火温度不会影响晶粒度,所以只对低温回火后的 国内外环件材料用钢进行了检测,如图 4 为 S0 和 S1 钢的原奥氏体晶粒 OM 形貌。通过 Image-Pro Plus 6.0 软件统计得到 S0 钢的晶粒平均直径为 0.01652 mm, S1 钢的晶粒平均直径为 0.01783 mm,并通过与金属 平均晶粒度测定图谱 GB-6394-2002 对比得出两种钢的晶粒度均为 7~8 级。

图 5 为进口环件材料用 42CrMo4 钢(S0)和国内新型环件材料用 42CrMo4M 钢(S1)经低温回火和高温 回火后的 OM 微观组织和 SEM 微观组织。由图 5 可知,国内外两种环件材料用钢经低温回火后均为板条 状马氏体组织,且板条边界非常清晰; S0 和 S1 两种材料经调质处理后均为回火索氏体。结合晶粒度和 金相组织得出:进口环件材料用 42CrMo4 钢(S0)和国内新型环件材料用 42CrMo4M 钢(S1)晶粒尺寸均匀, 且具有高均质的特点。



Figure 4. OM morphology of primary austenitic grains of S0 and S1 steels (a) S0 steel; (b) S1 steel 图 4. S0 和 S1 钢的原奥氏体晶粒 OM 形貌(a) S0 钢; (b) S1 钢



Figure 5. OM microstructure and SEM microstructure of S0 and S1 steels after tempering 图 5. S0 和 S1 钢回火后的 OM 微观组织形貌和 SEM 微观组织形貌

3.2.2. 硬度与拉伸冲击性能分析

首先依次对国内低温回火、国内高温回火、国外低温回火和国外高温回火后的 42CrMo4 钢进行编号, 记为 1#、2#、3#、4#。硬度检测采用的是洛氏硬度计,4 个硬度样在五个方向各打五个点取平均值。结 果见表 2: 1#为 53.0HRC、2#为 27.7 HRC、3#为 49.5 HRC、4#为 21.1HRC,可以看出 1#和 2#的硬度明 显强于 3#和 4#的硬度,因此说明,国内新型环件材料用 42CrMo4M 钢(S1)的硬度已经达到甚至超过进口 环件材料用 42CrMo4 钢(S0)的硬度。

 Table 2. Comparison of tensile properties and hardness of ring materials at home and abroad

 表 2. 国内外环件材料拉伸性能和硬度对比

编号	Rm/Mpa	Rp0.2/Mpa	A/%	Z/%	硬度/HRC
1#	2060	1332	8.7	37	53.0
2#	912	786	18.3	67.3	27.7
3#	1802	1267	8.7	34	49.5
4#	795	633	24.2	70	21.1





国内外环件材料经低温回火和高温回火后的拉伸性能,包括抗拉强度、屈服强度、断后伸长率及断后收缩率,如表2所示。国内环件材料 42CrMo4M 钢的低温回火后的抗拉强度和屈服强度分别达到2060 Mpa 和 1332 Mpa,由此看出,国内环件材料的拉伸性能也达到了国外环件材料的拉伸性能要求,甚至要优于国外环件材料。

分别检测国内外环件材料的室温(25℃)冲击性能及 0℃、-20℃、-40℃、-60℃和-80℃的低温冲击性能,结果如图 6 所示,高温回火后的国内环件材料 42CrMo4M 钢在-40℃和-60℃低温环境下的冲击功分别为 124 J 和 92.5 J,明显优于国外环件材料,因此国内环件材料的冲击韧性较国外环件材料也有显著提升。图 7 为经 660℃回火、不同温度冲击后的 S1 钢和 S0 钢的冲击断口宏观形貌,金属材料的冲击断口 通常分为纤维区、放射区和剪切唇三部分,分别对应裂纹形成过程中的形成区、扩展区和断裂区。通过对比放射区大小,对材料的冲击韧性进行初步评价。

通过对比发现,在0℃和室温下,两种材料均为韧断材料,基本没有放射区,断口表面略有起伏,

同时剪切唇面积较大;在-40℃时,S0钢中间区域出现明显放射区,剪切唇面积有所减少,冲击功略低于S1钢;在-80℃时,两种材料均为脆断材料,大面积为放射区,断口表面平整,剪切唇消失,S1钢冲击功略低于S0钢。因此国内环件材料的耐低温性能已达到国外环件材料水平。





图 7. 经 660℃回火、不同温度冲击后的 S1 钢(左)和 S0 钢(右)的冲击断口宏观形貌。(a)、(e): 室温; (b)、(f): 0℃; (c)、(g): -40℃; (d)、(h): -80℃ 根据断裂机制的不同,冲击断口表面常见韧窝、解理台阶等微观形貌特征,并且韧窝是金属韧性断裂的主要特征,图 8 为经 660℃回火、不同温度冲击后的 S1 钢和 S0 钢的冲击断口微观形貌,可以看出室温及 0℃时,S0 和 S1 两种材料断口的微观形貌主要以韧窝状为主,分布稀疏,且孔洞普遍偏小;在-40℃时,两种试样断口放射区边缘的微观形貌仍然是韧窝状为主,但是逐渐出现解理刻面的趋势,孔洞大小不均;在-80℃时,两种试样表现为明显可见的解理特征,仅在断面坡口处发现小面积韧窝,紧密分布且大小不均。由此得出,国内外两种材料都具有良好的耐低温性能,结合冲击功强度得出国内环件材料的 韧脆转变温度略低于国外环件材料为-60℃左右。



Figure 8. Impact fracture morphology of S1 steel (left) and S0 steel (right) after tempering at 660°C and impact at different temperatures. (a), (e): room temperature; (b), (f): 0°C; (c), (g): -40° C; (d), (h): -80° C 图 8. 经 660°C回火、不同温度冲击后的 S1 钢(左)和 S0 钢(右)的冲击 断口微观形貌。(a)、(e): 室温; (b)、(f): 0°C; (c)、(g): -40° C; (d)、(h): -80° C

4. 结论

1) 国内自主研发环件材料采用 V、B、RE 综合微合金化,杂质元素和有害元素较国外环件材料显著

降低,纯净度提高。

2) 国内外环件材料组织均为回火马氏体组织,自研环件材料硬度及拉伸、冲击性能都略优于国外环件材料。

3) 通过对比国内外超大直径特种环件的综合性能形成数据库,为新型环件材料的进一步优化提供了数据支撑。

基金项目

感谢国家重点研发计划 2020YFB2006800、沈阳市中青年科技创新人才支持计划项目 RC220474、福建省中科院 STS 计划配套项目 2020T3009。

参考文献

- [1] 何溪明. 机械工程用大型环件内部缺陷超声无损检测研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
- [2] 吕超然, 史超, 蒋伟斌, 等. Al 对 42CrMo 螺栓钢淬透性的影响[J]. 金属热处理, 2020, 45(10): 164-170.
- [3] 潘祖诒, 赖朝彬, 石荣才, 等. 高强度螺栓钢的研制与应用[J]. 钢铁, 2001, 36(4): 47-49.
- [4] 杨敏, 崔冕, 李占阳, 等. 回火温度对 42CrMo 钢金相组织及力学性能的影响[J]. 现代冶金, 2019, 47(1): 4-5.
- [5] 李进,陈增武,刘定坤. 42CrMo 钢高强度叶片轴的热处理[J]. 大型铸锻件, 2000(4): 25-27.
- [6] Seitz, J., Jenkouk, V. and Hirt, G. (2013) Manufacturing Dish Shaped Rings on Radial-axial Ring Rolling Mills. Production Engineering, 7, 611-618. <u>https://doi.org/10.1007/s11740-013-0486-y</u>
- [7] Brnic, J., Turkalj, G. and Canadija, M. (2015) Study of the Effects of High Temperatures on the Engineering Properties of Steel 42CrMo4. *High Temperature Materials Processes*, **34**, 27-34. <u>https://doi.org/10.1515/htmp-2014-0011</u>
- [8] 盾构机用大断面高碳铬轴承钢组织性能控制研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2015.
- [9] 王毛球, 董瀚, 惠卫军, 陈思联, 翁宇庆. 热处理对 42CrMo 钢的耐延迟断裂性能的影响[J]. 金属学报, 2002(7): 715-719.
- [10] 孙宸. 厚大断面 42CrMo4 钢组织调控与强韧化机制研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- [11] 马东良,刘佳佳,马东辉. 微合金化元素对 42CrMo 钢组织与性能的影响[J]. 中国重型装备, 2016, 128(2): 40-42+45.
- [12] Garrison, W.M. and Maloney, J.L. (2005) Lanthanum Additions and the Toughness of Ultra-High Strength Steels and the Determination of Appropriate Lanthanum Additions. *Materials Science and Engineering A—Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **403**, 299-310. <u>https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.05.021</u>
- [13] 刘晓,杨吉春,高学中.稀土对 2Cr13 不锈钢夹杂物的变质及对冲击韧性的影响[J].北京科技大学学报,2010, 32(5):605-609.
- [14] Liu, X., Yang, J.C., Yang, L. and Gao, X.Z. (2010) Effect of Ce on Inclusions and Impact Property of 2Cr13 Stainless Steel. Journal of Iron and Steel Research International, 17, 59-64. <u>https://doi.org/10.1016/S1006-706X(10)60198-7</u>
- [15] Lin, Q., Chen, B.W., Tang, L., Li, L.S., Zhu, X.Y. and Wang, H.B. (2003) Effects of Rare Earth on Behavior of Precipitation and Properties in Microalloyed Steels. *Journal of Rare Earths*, **21**, 167-171.
- [16] Qin, L., Feng, G. and Zhu, X. (2007) Behaviors of Lanthanum and Cerium on Grain Boundaries in Carbon Manganese Clean Steel. *Journal of Rare Earths*, 25, 485-489. <u>https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60461-X</u>
- [17] Yang, C.Y., Luan, Y.K., Li, D.Z. and Li, Y.Y. (2019) Effects of Rare Earth Elements on Inclusions and Impact Toughness of High-Carbon Chromium Bearing Steel. *Journal of Materials Science & Technology*, 35, 1298-1308. <u>https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.01.015</u>
- [18] Hamidzadeh, M.A., Meratian, M. and Saatchi, A. (2013) Effect of Cerium and Lanthanum on the Microstructure and Mechanical Properties of AISI D2 Tool Steel. *Materials Science and Engineering A—Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **S71**, 193-198. <u>https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.01.074</u>
- [19] 陈闽杰, 刘小波, 贺石中. 大型盾构机主轴承润滑故障诊断与对策[J]. 润滑与密封, 2010, 6(5): 113-117.
- [20] 邢嘉倪, 蔡欣, 郑雷刚, 等. 淬火及回火温度对新型中碳合金钢 42CrMo4M 组织性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2022, 43(5): 124-133.