

热处理对大直径 CADI 磨球微观组织和性能的影响

钟兆栋^{1, 3}, 陈灿光², 桂劲松², 姚永茂², 涂小慧^{1, 3}, 李卫^{1, 3}

(1. 暨南大学先进耐蚀及功能材料研究院, 广东广州 510632; 2. 宁国市华丰耐磨材料有限公司, 安徽宁国 242300; 3. 暨南大学高性能金属耐磨材料技术国家地方联合工程研究中心, 广东广州 510632)

摘要: 对 $\Phi 150\text{mm}$ CADI磨球分别用盐浴等温淬火、油淬等温淬火和水-空交替等温淬火三种等温淬火工艺进行热处理, 测定了热处理后磨球的洛氏硬度和冲击吸收能量, 使用X射线衍射仪(XRD)、光学显微镜(OM)和扫描电镜(SEM)对大直径磨球内部不同部位的物相和微观组织进行表征。试验结果表明: 三种热处理后的大直径CADI磨球的微观组织十分相似, 均由针状铁素体、富碳奥氏体、碳化物和球状石墨组成。经过盐浴等温淬火热处理后, 磨球心部到表面的洛氏硬度在HRC53.37~57范围内, 心部和1/2半径(1/2R)处冲击吸收能量分别为11.98 J、13.78 J; 经过油淬等温淬火热处理后, 磨球心部到表面的洛氏硬度在HRC51.95~55.20范围内, 心部和1/2R处冲击吸收能量分别为12.28 J、14.8 J; 经过水-空交替等温淬火热处理后, 磨球心部到表面的洛氏硬度在HRC52.73~55.75范围内, 心部和1/2R处冲击吸收能量分别为12.7 J、13.78 J。经过水-空交替等温淬火处理后的大直径CADI磨球的组织和力学性能与盐浴和油淬工艺相近, 磨球内外性能差异小。水-空交替等温淬火工艺有望替代盐浴和油淬等温淬火工艺。

关键词: CADI磨球; 盐浴等温淬火; 油淬等温淬火; 水-空交替等温淬火

作者简介:

钟兆栋(1995-), 男, 硕士生, 主要从事金属耐磨材料研究。E-mail: zhongzhaodong@hotmail.com

中图分类号: TG255
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2021)04-0409-06

基金项目:
国家重点研发计划(2017YFB0305100)。
收稿日期:
2020-12-07 收到初稿,
2021-01-21 收到修订稿。

含碳化物的等温淬火球墨铸铁(Carbidaustempered ductile iron, CADI)是目前发展较快、性价比高、综合性能优异的耐磨材料^[1-3]。CADI磨球常用作于矿山机械设备中半自动球磨机的研磨介质, 以替代锻钢球^[2]。CADI组织一般由针状铁素体、富碳奥氏体、碳化物和球状石墨组成, 实际生产中还会存在少量的珠光体。针状铁素体具有高硬韧性, 综合性能好, 与奥氏体一起被称为奥铁体^[4]。奥铁体构成CADI材料的基体组织, 为了得到奥铁体基体, 就需对CADI磨球进行等温淬火热处理^[5-6]。

目前在工业生产中, CADI磨球等温淬火工艺一般采用盐浴等温淬火和油淬等温淬火^[7-8]。盐浴等温淬火的工艺稳定性好, 产品质量稳定。但是盐浴缺点明显: 盐浴的成本高, 对人体伤害大, 对环境有害。油淬等温淬火同样也有成本较高、污染大, 淬火过程对工人身体伤害大等缺点^[9-10]。

水获取方便, 成本低, 无污染, 是一种很好的淬火介质。用水淬代替盐浴、油淬等温淬火, 企业可以降低生产成本, 增加经济效益。但是水的冷速过大, 大直径的CADI磨球在水淬时容易造成开裂。本文尝试一种水-空交替等温淬火新工艺, 对 $\Phi 150\text{mm}$ CADI磨球等温淬火时, 进行水冷-空冷交替冷却, 同时让磨球在水中不断滚动, 待磨球表面温度冷却至等温温度左右时, 将磨球放入箱式炉等温处理。此工艺避免了磨球的开裂, 使磨球的性能与盐浴或油淬等温淬火处理的磨球性能相当。

本文选用 $\Phi 150\text{mm}$ CADI磨球, 在其等温淬火热处理过程中分别使用盐浴等温淬火, 油淬等温淬火和水-空交替等温淬火三种热处理工艺, 对比三种热处理工艺下 $\Phi 150\text{mm}$ CADI磨球表面、1/2R处(心部到表面的中间位置即半径的1/2处)和心部三处部位的组织和性能差异, 探讨等温淬火工艺对CADI磨球组织和力学性能的影响,

为改进传统的CADI磨球热处理工艺提供一些新思路。

1 试验材料及方法

本试验选用的 $\Phi 150$ mm CADI磨球是在宁国市华丰耐磨材料有限公司生产的,采用金属型铸造,用喂线法进行球化和孕育处理,所使用球化包芯线和孕育包芯由禹州恒利来合金有限责任公司生产。磨球成分如表1所示。

将 $\Phi 150$ mm的铸态磨球分为四组,分别标记0[#]、1[#]、2[#]和3[#],0[#]不进行热处理,1[#]、2[#]和3[#]磨球分别进行盐浴等温淬火、油淬等温淬火和水-空交替等温淬火处理。热处理工艺如图1所示,表2是三种热处理工艺的等温处理工艺参数。

盐浴淬火介质使用硝酸钾与亚硝酸钠按质量比1:1配制的混合盐,油淬淬火介质使用矿物油,水-空

淬火介质使用常温自来水。

在0[#]、1[#]、2[#]和3[#]磨球的表面、1/2R处和心部获取尺寸为10 mm×10 mm×10 mm的试样,然后采用X射线衍射仪(XRD)对试样的物相进行表征。试样的球化效果使用JX-2000金相评级软件进行评定,评价标准参照GB IT9441—2009球墨铸铁金相检验。试样的微观组织采用光学显微镜(OM)观察,同时使用Image-Pro Plus软件对磨球的碳化物含量进行定量统计,针状铁素体和奥氏体含量统计按照标准GB/T 8362—1987钢中残余奥氏体定量测定X射线衍射仪法进行测定。磨球表面、1/2R处和心部的洛氏硬度采用布洛维光学硬度计测定。磨球1/2R处和心部的冲击吸收能量采用JB-300b型号金属摆锤冲击试验机测定,冲击试样无缺口,试样尺寸为55 mm×10 mm×10 mm。冲击断口形貌采用扫描电镜(SEM)表征。

表1 磨球化学成分
Table 1 Chemical composition of grinding ball

C	Si	Mn	Cr	P	S	Mo	Cu	$w_B/\%$
3.5~3.7	2.8~2.9	1.6~1.8	0.35~0.4	0.01~0.015	0.007~0.01	0.2~0.24	0.43~0.52	

2 试验结果分析与讨论

2.1 铸态磨球组织形貌

表3为0[#]磨球的球化效果评定结果。磨球表面、1/2R处和心部的球化级别均为3级;表面球化率略高于心部;石墨球大小级别均为8级;表面石墨球平均尺寸与心部相近;表面石墨球数量比心部多19.2%。磨球1/2R处和心部的球化效果略差于磨球表面,见图2。

0[#]磨球表面、1/2R处和心部位置的金相组织如图3所示。铸态磨球组织均由珠光体、碳化物和球状石墨组成。用Image-Pro Plus软件对石墨、碳化物的含量进行定量统计,各相含量列于表4。

2.2 热处理态磨球形貌及物相分析

2.2.1 XRD分析

分别对1[#]、2[#]和3[#]磨球试样的表面、1/2R处和心部进行X射线衍射分析,结果如图4所示,1[#]、2[#]和3[#]磨球的表面、1/2R处和心部均出现了 α 相和 γ 相。同时出现比较强的 M_7C_3 型碳化物的衍射峰,说明组织中的碳化物主要是 M_7C_3 型碳化物。

2.2.2 组织形貌

1[#]、2[#]和3[#]磨球在分别经过盐浴、油淬和水-空交替三种等温淬火热处理后,磨球表面、1/2R处和心部的组织形貌如图5所示。

图5a、5d和5g分别是1[#]磨球的表面、1/2R处和心

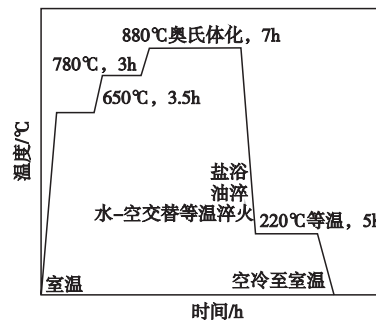


图1 CADI磨球热处理工艺图

Fig. 1 CADI grinding ball heat treatment process drawing

表2 等温处理工艺参数
Table 2 Isothermal treatment process parameters

编号	热处理工艺	等温处理工艺参数
1 [#]	盐浴等温淬火	直接在220 °C盐浴池中保温5 h
2 [#]	油淬等温淬火	油淬到210~220 °C取出放入220 °C箱式炉中保温5 h
3 [#]	水-空交替等温淬火	水-空交替淬火到210~220 °C后在220 °C箱式炉中保温5 h

表3 球化效果评定
Table 3 Spheroidizing effect evaluation

位置	球化级别	球化率/%	石墨大小级别	石墨颗粒平均直径×100/mm	石墨球个数(个/mm ²)
表面	3	88.38	8	1.11	480.67
1/2R处	3	88.40	8	1.24	466.5
心部	3	87.23	8	1.26	391.67

部；图5b、5e和5h分别是2#磨球的表面、1/2R处和心部；图5c、5f和5i分别是3#磨球的表面、1/2R处和心部，1#进行的是盐浴等温淬火。观察图5a、d、g可知，在此热处理工艺下磨球表面针状铁素体较细小，但部分针状铁素体出现了粗化现象，奥氏体含量较多，碳化物溶解的较多，变得细而小。1/2R处和心部的针状铁素体则呈现出部分粗化且整体变长的组织形貌，奥氏体含量相对于表面较少，碳化物含量较表面更多，形

态粗大，依然存在“鱼骨状”的碳化物。观察图5b、e、h、c、f、i可知2#和3#各部位的组织结构和形貌和1#基本一致。在等温淬火阶段，针状铁素体优先在石墨球周边形核、生长。在图5中能看到，在石墨球周围分布着针状铁素体，奥氏体分布在针状铁素体之间。此时CADI组织结构主要由针状铁素体、富碳奥氏体、碳化物和球状石墨组成。1/2R处和心部与表面相比，富碳奥氏体含量较少，是因为在等温过程中，1/2R处和心部

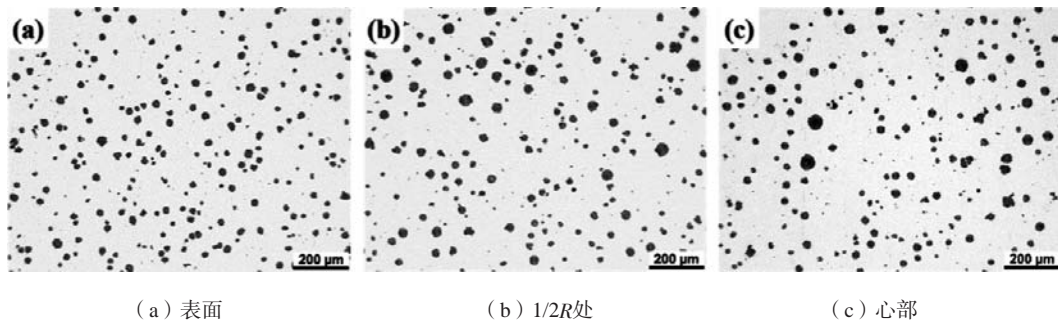


图2 铸态磨球内部不同位置的石墨形貌

Fig. 2 Graphite morphologies in different zones of as-cast grinding ball

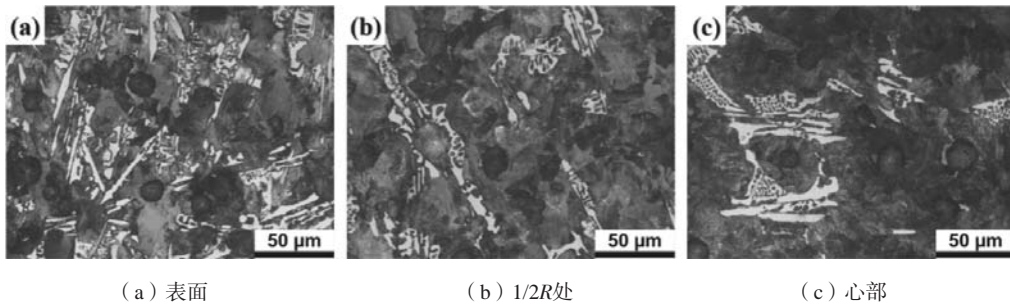


图3 铸态磨球的金相组织

Fig. 3 Microstructure of as-cast grinding balls

表4 铸态磨球内部各相含量
Table 4 The content of each phase in as-cast grinding ball

位置	石墨含量/%	碳化物含量/%	珠光体含量/%
表面	8.1	7.59	84.61
1/2R处	7.8	6.24	85.66
心部	7.28	5.41	87.31

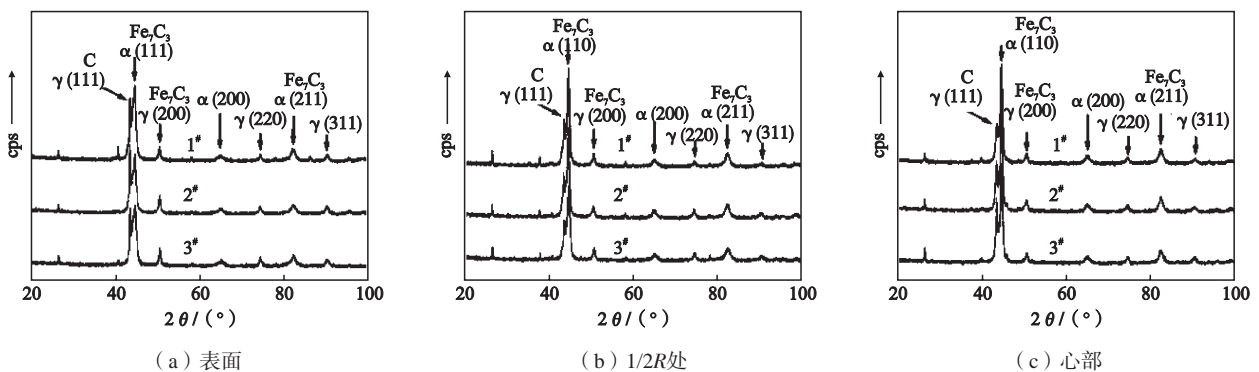


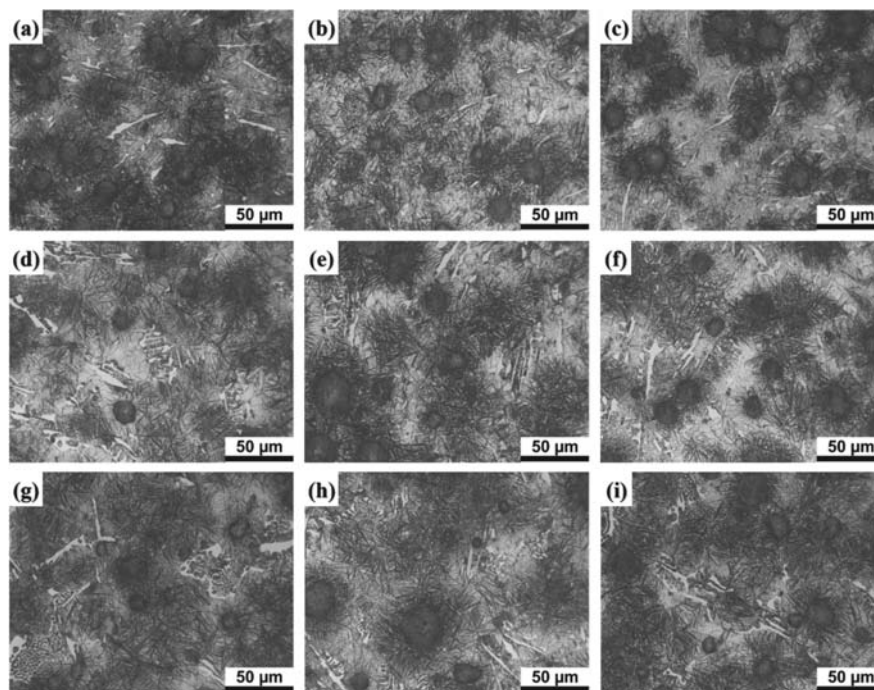
图4 CADI磨球不同部位的X射线衍射图谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns in different zones of CADI grinding ball

的碳原子更容易扩散，富碳奥氏体更容易发生转变，因此富碳奥氏体的含量更少，而针状铁素体含量更多。在不同工艺下磨球的相同部位，他们的组织构成基本一致，各相含量有一些差异。通过ImageProPlus图片处理软件对金相图片中碳化物体积分数进行统计，利用XRD数据按照标准GB/T 8362—1987 钢中残余奥氏体定量测定 X射线衍射仪法测定针状铁素体和奥氏体含量，结果如图6所示。在表面，1[#]、2[#]和3[#]磨球的富碳奥氏体含量在54%~55%之间，1[#]的针状铁素体含量略低，约为32.91%，2[#]和3[#]的针状铁素体含量在34%~35%之间，1[#]、2[#]和3[#]的碳化物含量在1%~2%之间，1[#]与2[#]

和3[#]相比碳化物含量较多。在1/2R处，1[#]的富碳奥氏体含量略低，约为33.6%，2[#]和3[#]的富碳奥氏体含量在34%~35%之间，1[#]、2[#]和3[#]的针状铁素体含量接近，在51%~52%之间，1[#]的碳化物含量最多，约为5.4%。在心部，1[#]的奥氏体含量还是略低，约33.7%，1[#]、2[#]和3[#]的针状铁素体含量分别为55.2%、51.77%和50.81%，1[#]的碳化物含量也比2[#]和3[#]的高，约为4.5%。

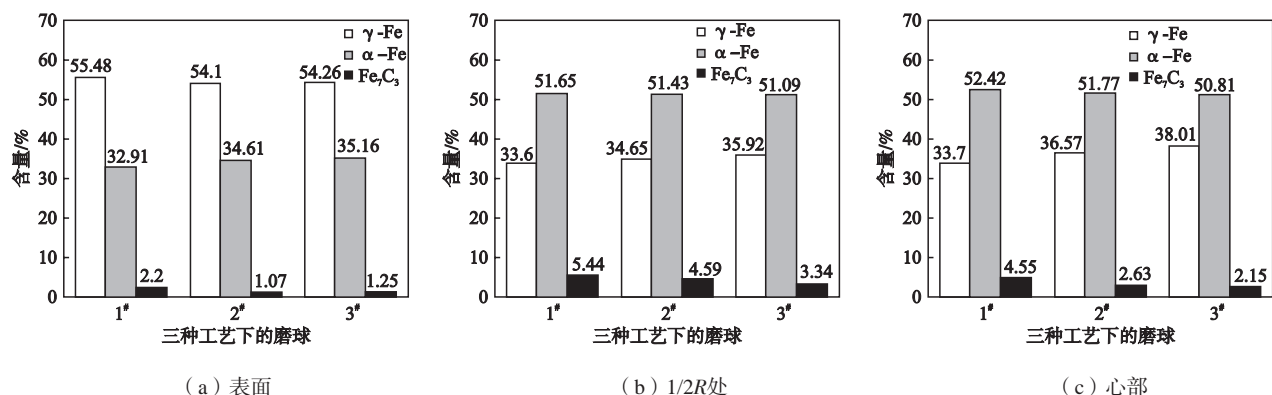
综上所述，1[#]、2[#]和3[#]磨球的组织结构和形貌相似，从表面到心部的组织变化规律一致；在相同部位，1[#]、2[#]和3[#]磨球的相含量虽有差异，但差异不大。



(a)、(d)和(g)分别是1[#]磨球的表面、1/2R处和心部；(b)、(e)和(h)分别是2[#]磨球的表面、1/2R处和心部；(c)、(f)和(i)分别是3[#]磨球的表面、1/2R处和心部

图5 三组热处理态磨球的不同部位

Fig. 5 Microstructure indifferent zones of heat-treated grinding balls



(a) 表面

(b) 1/2R处

(c) 心部

图6 三种工艺下磨球内不同部位的相含量

Fig. 6 The content of each phase in different zones of grinding ball under three heat treatment processes

2.3 力学性能

1[#]、2[#]和3[#]磨球的洛氏硬度和冲击吸收能量如图7所示,图7a是1[#]、2[#]和3[#]不同部位的洛氏硬度值。对于不同工艺下的CADI磨球,其各部位的硬度值都在HRC50以上,其中,1[#]、2[#]和3[#]的表面到心部的硬度值递减,3[#]磨球的硬度值内外差异最小。在表面、1/2R处和心部,1[#]、2[#]和3[#]之间的硬度值差异不大。

图7b所示,1[#]磨球1/2R处和心部冲击吸收能量分别为13.78 J、11.98 J,2[#]磨球1/2R处和心部冲击吸收能量分

别为14.8 J、12.28 J,3[#]磨球1/2R处和心部冲击吸收能量分别为13.78 J、12.7 J。在1/2R处,2[#]磨球的冲击吸收能量较高,在心部位置,则是3[#]的冲击吸收能量较高。从图7b可以看出,在同一部位,1[#]、2[#]和3[#]的冲击吸收能量差异依然不大。综上所述,磨球经过三种等温淬火处理后,3[#]的洛氏硬度值和冲击吸收能量与1[#]和2[#]相当。

图8是1[#]、2[#]和3[#]磨球经过一次冲击断裂后的SEM断口形貌。在1[#]、2[#]和3[#]磨球的1/2R处和心部的断口形貌均表现为解理断裂特征。

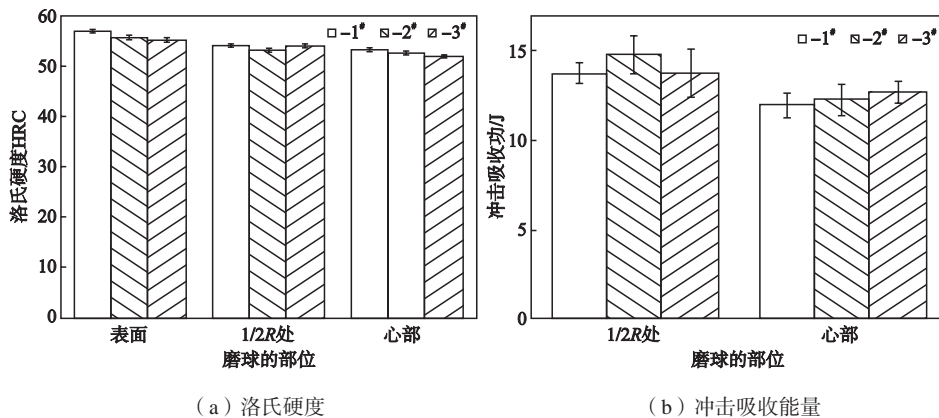
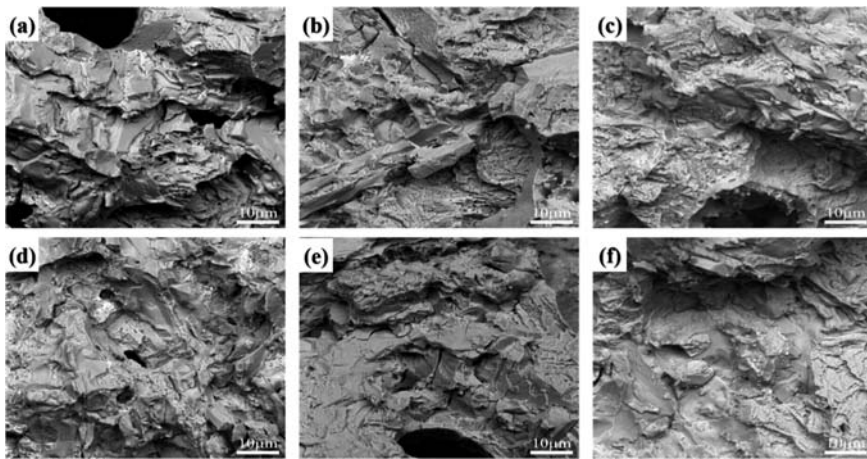


图7 三种工艺下磨球内不同部位的力学性能

Fig. 7 Mechanical properties in different zones of grinding ball under three heat treatment processes



(a)、(b)、(c)分别是1[#]、2[#]和3[#]磨球的1/2R处的断口形貌;(d)、(e)和(f)是1[#]、2[#]和3[#]磨球的心部断口形貌

图8 1[#]、2[#]和3[#]磨球冲击试样的断口形貌

Fig. 8 Fracture morphologies of 1[#], 2[#] and 3[#] impact samples

3 结论

(1) $\Phi 150$ mm CADI磨球分别经过盐浴、油淬和水-空交替等温淬火后,磨球内部组织结构和形态基本一致,从表面到心部组织变化规律相同,同一部位各相含量略有差异。

(2) $\Phi 150$ mm CADI磨球分别经过盐浴、油淬和水-空交替等温淬火后,磨球内各部位的洛氏硬度值和冲击吸收能量相近。

(3) 经过水-空交替等温淬火处理后的大直径CADI磨球,其组织和性能都达到了盐浴和油淬等温处理的效果。水-空交替等温淬火工艺有望在大直径CADI磨球生产中替代盐浴和油淬等温淬火工艺。

参考文献:

- [1] 程海强, 符寒光. CADI研究进展及展望 [J]. 中国铸造装备与技术, 2017 (1): 1-5.
- [2] LIU Jin-hai, XIONG Peng, FU Bin-guo, et al. Effects of austempering temperature on microstructure and surface residual stress of carbidaustempered ductile iron (CADI) grinding balls [J]. China Foundry, 2018, 15 (3): 173-181.
- [3] 刘金海, 叶学贤, 张会友, 等. ADI和CADI在冶金矿山等行业中的应用及前景 [J]. 现代铸铁, 2008 (4): 26-30.
- [4] 刘金海, 王昆军, 李国祿, 等. 国内外CADI的发展现状与趋势 [J]. 现代铸铁, 2015, 35 (6): 40-45.
- [5] 涂小天. CADI磨球成分设计及其热处理工艺优化 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- [6] 胡小锋, 闫德胜, 戎利建. CADI材料微观组织及其耐磨性能的研究 [J]. 铸造, 2014, 63 (5): 419-423.
- [7] 胡小锋, 闫德胜, 戎利建. CADI材料的热处理优化及其对耐磨性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2013, 34 (S1): 108-113.
- [8] 赖伟基, 李杰, 郑宝超, 等. 显微组织对CADI磨球冲击磨损性能的影响 [J]. 铸造, 2019, 68 (4): 325-331.
- [9] 姚永茂, 周健, 陈全心, 等. 两种热处理工艺对CADI铸球力学性能和耐磨性的影响 [J]. 铸造, 2017, 66 (7): 749-753.
- [10] 陈灿光, 徐锦锋, 陈全心, 等. CADI磨球异常组织分析与对策 [J]. 铸造技术, 2020, 41 (8): 710-714.

Influence of Austempering Process on Microstructure and Performance of Large Diameter CADI Grinding Ball

ZHONG Zhao-dong^{1,3}, CHEN Can-guang², GUI Jing-song², YAO Yong-mao², TU Xiao-hui^{1,3}, LI Wei^{1,3}

(1. Institute of Advanced Wear&Corrosion Resistant and Functional Materials, Jinan University, Guangzhou 510632, Guangdong, China; 2. NingguoHuafeng Wear-Resistant Material Co., Ltd., Ningguo 242300, Anhui, China; 3. National Joint Engineering Research Center of High Performance Metal Wear Resistant Materials Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, Guangdong, China)

Abstract:

In this study, the $\phi 150$ mm CADI grinding balls were heat-treated by three austempering processes: salt bath austempering, oil quenching austempering and water-air alternating austempering. The Rockwell hardness and impact absorption work of the grinding balls after heat treatment were measured. The phase constituents were analyzed by XRD, and the microstructure was observed by OM and SEM for different zones of the large diameter grinding balls. The test results show that the three heat-treated large-diameter CADI grinding balls have an extremely similar microstructure, which is composed of acicular ferrite, carbon-rich austenite, carbides and spheroidal graphite. After the salt bath austempering heat treatment, the Rockwell hardness from the center to the surface of the grinding ball is in the range of HRC 53.37 to 57, and the impact absorption energy at the center and $1/2R$ are 11.98 J, 13.78 J, respectively; after oil quenching austempering heat treatment, the Rockwell hardness from the center to the surface of the grinding ball is in the range of HRC 51.95 to 55.20, and the impact absorption energy at the center and $1/2R$ are 12.28 J, 14.8 J, respectively; after water-air alternating austempering heat treatment, the Rockwell hardness from the center to the surface of the grinding ball is in the range of HRC 52.73 to 55.75, and the impact absorption energy at the center and $1/2R$ are 12.7 J, 13.78 J, respectively. The microstructure and performance of the large-diameter CADI grinding ball after the water-air alternating austempering treatment are similar to those of the salt bath and oil quenching process, and the difference in the inner and outer properties of the grinding ball is small. The water-air alternating austempering process is expected to replace the salt bath and oil quenching austempering process.

Key words:

CADI grinding ball; salt bath austempering; oil quenching austempering; water-air alternating austempering