

热处理工艺对过共晶高铬铸铁组织及性能影响研究

张凯¹, 张建平², 张祯¹, 钟宁³, 卢尚文¹

(1. 湖南工业职业技术学院 汽车工程学院, 湖南长沙 410036; 2. 三一重工股份有限公司, 湖南长沙 410199; 3. 上海海事大学 海洋科学与工程学院, 上海 200135)

摘要: 采用覆膜砂铸造构建了定向凝固环境, 制备了定向凝固过共晶高铬铸铁。研究了淬、回火工艺对过共晶高铬铸铁组织、硬度、韧性和耐磨性的影响。结果表明: 热处理过共晶高铬铸铁组织中碳化物为 M_7C_3 , 基体主要为马氏体, 含有少量残余奥氏体。初生碳化物截面为六边形, 总碳化物含量随淬火温度变化无显著改变。1 100 °C淬火时, 初生碳化物发生了部分溶解。450 °C回火时, 硬度达到最大值。冲击功随回火温度升高, 先增加后降低, 450 °C以上回火, 冲击功再次增加。980、1 100 °C淬火时, 最佳耐磨性出现在350 °C回火, 而1 050 °C淬火时, 最佳耐磨性出现在450 °C回火。

关键词: 定向凝固; 过共晶高铬铸铁; 热处理; 耐磨性

高铬铸铁作为继普通白口铸铁、镍硬铸铁之后第三代耐磨材料^[1], 高铬铸铁按组织形态可分为亚共晶、共晶和过共晶三种。过共晶高铬铸铁含大体积分数高硬初生碳化物(碳化物维氏硬度大于1 200), 因此具有优异耐磨性的过共晶高铬铸铁是耐磨部件首选耐磨材料^[2], 但粗大的初生碳化物导致高铬铸铁韧性较差, 在承受高冲击力时, 硬质相易剥离, 从而制约了高铬铸铁的进一步推广应用。国内、外许多学者在提升过共晶高铬铸铁韧性方面展开了大量研究^[3-4], 铸造过程中加快冷却速度^[5], 能促进碳化物的形核、抑制其长大, 同时可形成温度梯度, 促进初生碳化物的定向生长, 这有望提升过共晶高铬铸铁耐磨性, 但关于这方面的研究报道较少。铸造过共晶高铬铸铁基体有一定量奥氏体存在, 宏观硬度低, 对碳化物的支撑效果差, 为充分发挥其耐磨性, 热处理是完全必要的。本研究采用覆膜砂铸造, 尝试建立定向凝固环境, 分析了覆膜砂铸造条件下过共晶高铬铸铁组织中碳化物形态, 研究热处理工艺对高铬铸铁组织、硬度、韧性和耐磨性的影响机理, 以期进一步提升高铬铸铁耐磨性, 促进其推广应用。

1 试样制备与试验方法

1.1 化学成分

试验用过共晶高铬铸铁铸件在国内某铸造厂300 kg中频感应炉中熔炼。该铸造厂过共晶高铬铸铁铸件主要用作耐磨衬板、耐磨管道和磨球等, 化学成分见表1。原高铬铸铁铸件采用熔模铸造, 产品存在耐冲击磨损性能差、批次质量不稳定等问题, 为提升产品的质量, 厂家联合作者共同开发覆膜砂铸造工艺并制定适配的热处理工

表1 过共晶高铬铸铁铸件的化学成分

Table 1 Chemical composition of hypereutectic high chromium cast iron for castings $w_B/\%$						
C	Cr	Cu	Mn	Si	S	P
3.2~3.6	24~27	0.4~0.6	0.6~1.2	≤1.00	≤0.06	≤0.06

作者简介:

张凯(1981-), 男, 高级工程师, 博士, 研究方向为高强耐磨材料。E-mail: jh13zhang@163.com

通讯作者:

卢尚文, 男, 副教授, 硕士。E-mail: 67398300@qq.com

中图分类号: TG251.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

09-1133-06

基金项目:

湖南工业职业技术学院校级课题 GYKYZ201903。

收稿日期:

2021-11-30 收到初稿,

2022-01-13 收到修订稿。

艺参数。

1.2 试验工艺

本研究采用覆膜砂铸造方式铸造了耐磨管道，该管道示意图如图1所示。覆膜砂铸造相较于熔模铸造，尺寸稳定性好、生产周期短、制造成本低^[6]。覆膜砂铸造流程：制壳→砂壳组合→熔炼→浇注→清砂→抛丸→精磨→取样试验、检测。以废铸铁、增碳剂、高碳铬铁、电解铜和锰铁为原料，中频感应炉熔炼后，炉前成分合格后浇注。出铁温度1 500~1 550 °C，浇注温度1 400~1 450 °C，出铁时在浇包内加入0.25wt%稀土镁硅变质处理。根据热处理和测试需要将铸件线切割成标准尺寸样品。淬火温度设定为：980、1 050、1 100 °C，保温2 h，风冷淬火后回火。回火温度设定为250、350、450、500 °C，保温6 h。

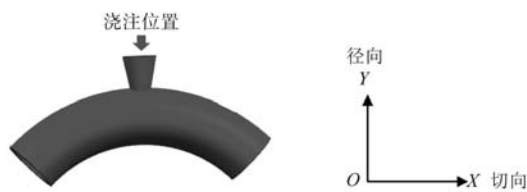


图1 覆膜砂铸造浇注示意图

Fig. 1 Diagram of pre-coated sand casting

1.3 性能测试和组织观察

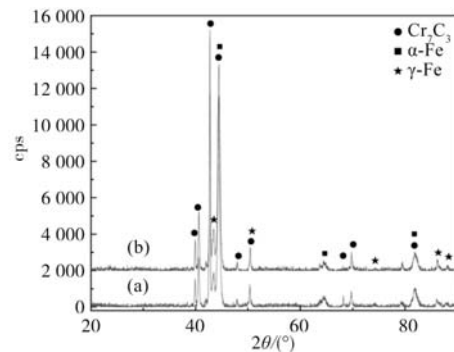
物相分析在D8Advance型X射线衍射仪上进行，采用连续扫描方式，Cu的 $K\alpha$ 射线，扫描角度 $20^\circ\sim 100^\circ$ ，步进 0.02° 。用Olympus倒立式金相显微镜对不同热处理工艺参数下的样品进行显微组织分析，显微组织观察试样在垂直OY平面内取得，经研磨和抛光后，采用4%硝酸酒精侵蚀。采用ImagePro-plus6.0软件分析初生碳化物尺寸，在铸件上随机取10个位置，每个位置样品选取三个视场，在视场内测量初生碳化物横截面面积，总计获得30个视场的初生碳化物面积总和，然后取平均值。为观察碳化物三维形貌，在垂直OX平面和垂直OY平面进行了取样，样品进行深腐蚀，腐蚀剂为4%硝酸酒精，腐蚀时间48 h。采用JEOL-7500F扫描电镜对深腐蚀碳化物形貌和显微组织进行了观察。采用HBRV-187.5型电动布洛维硬度计测量各热处理工艺下样品的硬度，每个试样测5个点，取其平均值作为试样的硬度。夏比冲击试验在ZBC2302-C型冲击试验机上进行，试样采用无缺口，尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 110\text{ mm}$ ，取5个试样冲击功的平均值。磨损性能测试在MLD型动载磨损试验机上进行，磨料为200目石英砂，测试温度常温，质量损失在往复式BrukerUMT-3摩擦试验机上进行，并设定铸态过共晶高铬铸铁耐磨性为1，各热处理工艺参数下耐磨性=铸态磨损量/各热处理工艺

参数样品磨损量，采用扫描电镜对磨损后表面形貌进行了观察。

2 试验结果与讨论

2.1 热处理工艺对物相的影响

图2为铸态和1 050 °C淬火+500 °C回火样品的X射线衍射图谱。从衍射图谱看，铸态和热处理状态下，铬的碳化物主要以 M_7C_3 形式存在，基体以马氏体为主，有残余奥氏体存在。热处理使残余奥氏体衍射峰减弱，马氏体衍射峰增强。由于Cr26系列高铬铸铁合金含量高，合金溶入奥氏体提高了其稳定性，即使经过后续热处理，仍然保留了一定量的残余奥氏体。



(a) 铸态；(b) 1 050 °C淬火+500 °C回火

图2 样品的X射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples

2.2 铸造方式对初生碳化物生长行为的影响

高铬铸铁经长时间深腐蚀后可观察到碳化物形貌、尺寸和分布。图3为垂直OX和垂直OY面碳化物形貌。过共晶高铬铸铁铸造过程中首先析出粗大的初生碳化物、再发生共晶反应形成共晶碳化物，在后续的热处理过程中，析出细小的二次碳化物。从垂直OY平面看，初生碳化物为六边形的长杆状，部分六边形存在中空结构，共晶碳化物和二次碳化物呈短棒状。

M_7C_3 初生碳化物截面为六边形，是因为初生碳化物以螺旋上升的方式生长，在旋转包抄过程中，形成中空的六边形外壳，继续向内凝固，六边形外壳逐渐增厚。如冷速过快，中空部分的熔体凝固收缩过程中得不到壳体外熔体的补充，将形成中空的六边形结构^[7]。初生碳化物的最优生长方向是最大温度梯度、最大过冷度的方向。从两个平面初生碳化物尺寸和分布看，初生碳化物优先沿OY方向生长，这是因为覆膜砂铸造时砂壳为室温，中间流道铁水到砂壳能建立较大的温度梯度，构建沿垂直砂壳(OY方向)的定向凝固环境，而初生碳化物横截面硬度显著高于纵截面^[8-9]。碳化物沿OY方向生长正好使得碳化物高硬度的横截面抵御磨料磨损，这有利于提高耐磨件的使用寿命^[10]。

前人对凝固速度与初生碳化物大小间的关系进行

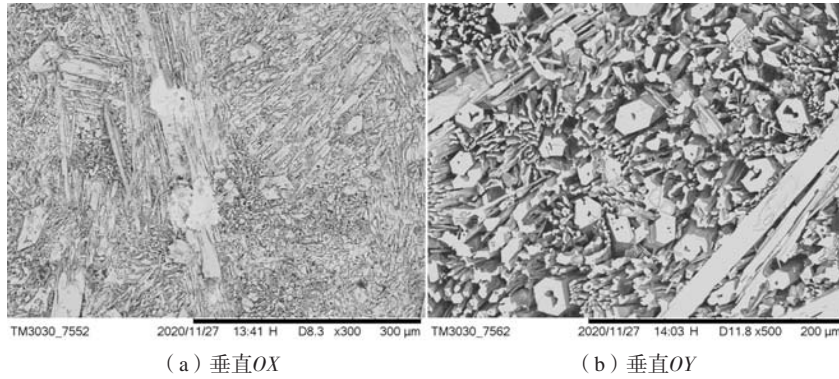


图3 深腐蚀碳化物形貌

Fig. 3 Morphology of deep corrosion carbides

曲线拟合^[11], 两者关系见式(1)。

$$B = e^{8.185} R^{-0.8079} \quad (1)$$

式中: B 为初生碳化物横截面面积, μm^2 ; R 为凝固速度, $\mu\text{m}/\text{s}$ 。

对本研究的过共晶高铬铸铁初生碳化物截面面积进行统计分析, 平均截面面积为 $357 \mu\text{m}^2$, 对应的凝固速度为 $17 \mu\text{m}/\text{s}$ 。同时, 过共晶高铬铸铁共晶产物由粗糙界面的奥氏体和光滑界面的碳化物组成^[12], 随着凝固速度的增大, 固液界面形态由发达的树枝晶变为胞状树枝晶^[13], 合金横向扩散速度滞后于凝固速度, 更多的位置成为共晶组织形核点, 从而细化共晶组织。

2.3 热处理工艺对组织的影响

图4为铸态、 $980 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 空冷淬火后的显微组织, 可看到热处理析出的细小二次碳化物。与铸态初生碳化物相比, $980 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 淬火时初生碳化物形貌无明显变化, 而 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 淬火时, 初生碳化物界面已变的模糊, 表明碳化物发生了部分溶解。

采用分析软件, 用截面法对不同淬火温度下碳化物体积分数进行了统计。各淬火温度下, 碳化物体积分数如表2。从表2可知, 随着淬火温度变化, 碳化物含量未见明显变化。根据前人对碳化物数量的相关研究和线性拟合的碳化物含量与成分($\text{Cr}=11\% \sim 26\%$, $\text{C}=2\% \sim 4\%$, $\text{Mo}=0 \sim 4\%$)的关系^[14], 见式(2)。

$$K = 12.33(\% \text{C}) + 0.55(\% \text{Cr}) - 15.2\% \quad (2)$$

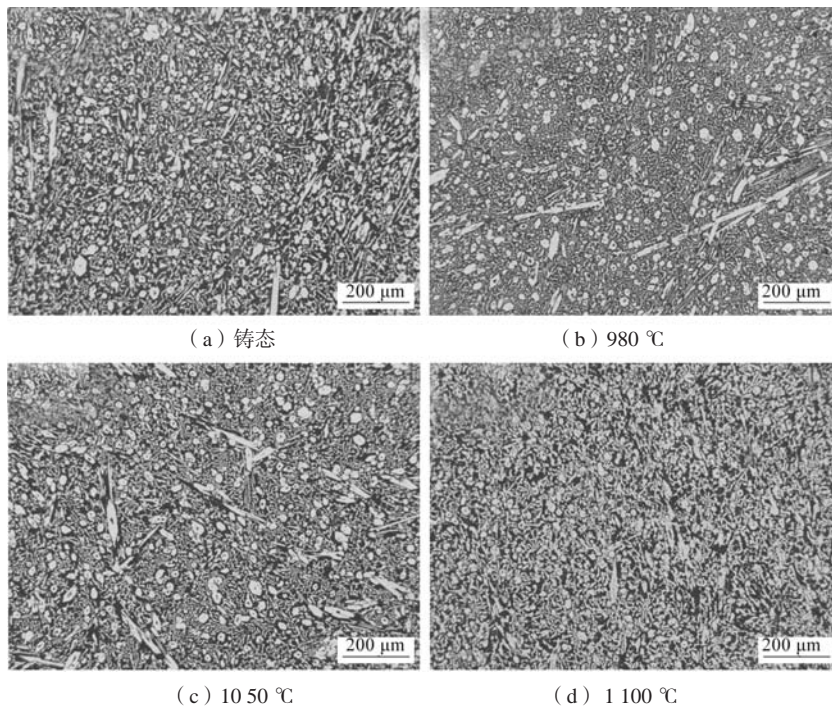


图4 铸态、不同淬火温度下显微组织

Fig. 4 Microstructure of as casting and quenching at different temperatures

估算本试验条件下过共晶高铬铸铁组织中碳化物含量约为39.24%，与本研究统计所获得的结果基本一致。

图5为1 050 ℃淬火，不同温度回火后的显微组织。回火时将发生二次碳化物的析出、残余奥氏体向马氏体的转变^[15]。随着回火温度升高，马氏体将进一步向回火索氏体转变。因回火温度远低于碳化物溶解温度，因此，回火时碳化物的形貌未发生明显的改变。

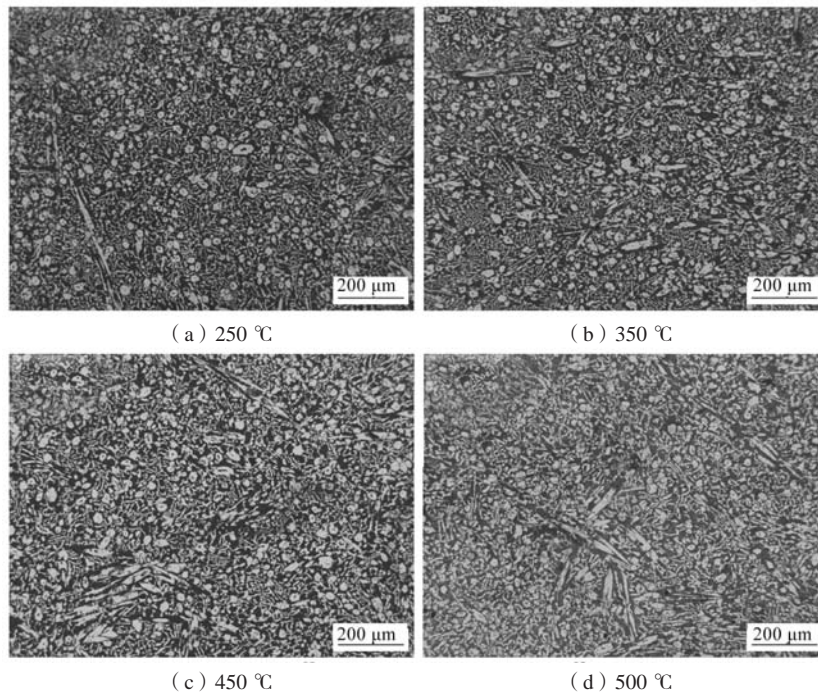


图5 1 050 ℃淬火，不同温度回火后的显微组织

Fig. 5 Microstructure of quenching at 1 050 ℃ and tempering at different temperatures

2.4 热处理工艺对硬度和韧性的影响

淬、回火温度对硬度的影响如图6。与铸态相比，热处理后硬度大幅提高，这是因为高铬铸铁合金含量高，铸态中含量大量残余奥氏体。热处理时，随着碳化物析出，奥氏体中合金含量减少、稳定性降低，残余奥氏体向马氏体转变，二次碳化物的析出和奥氏体向马氏体的转变，使得热处理后高铬铸铁硬度大幅提升。从图6可见，硬度峰值出现在450 ℃回火，随着回火温度进一步升高，马氏体将发生分解，转变为回火索氏体，从而降低基体硬度。在回火温度低于450 ℃时，碳化物析出和奥氏体向马氏体转变对硬度的提升占主导，而超过450 ℃，马氏体分解导致基体硬度降低占主导地位，高铬铸铁硬度随之降低^[16]。

冲击功随淬、回火温度的变化如图7。各淬火温度下，冲击功无明显差异。冲击功随回火温度升高，先增加后降低。铸造组织易导致裂纹扩展，因此冲击功较低^[17]。随着回火温度提高，残余应力得到释放，铸

表2 各淬火温度下碳化物体积分数
Table 2 Carbide volume content with different quenching temperature

淬火温度/℃	碳化物含量(体积分数)/%
铸态	37.53
980	37.32
1 050	37.42
1 100	37.38

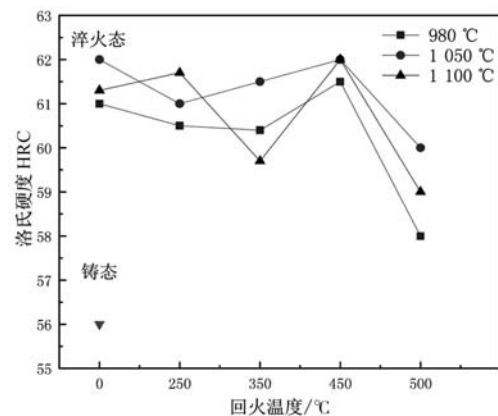


图6 高铬铸铁硬度随淬、回火温度的变化

Fig. 6 Effect of quenching and tempering temperature on Cr26 hardness

造组织得到改善，冲击功提高。而在250 ℃以上，因二次碳化物的析出，导致冲击功降低。随着回火温度进一步升高，基体组织由马氏体转变为韧性更好的回火

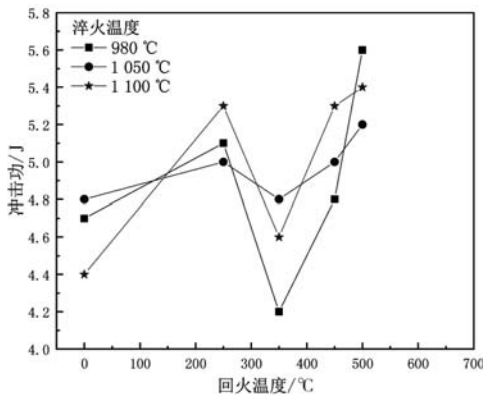


图7 不同淬、回火温度下冲击功

Fig. 7 Effect of quenching and tempering temperature on Cr26 impact energy

索氏体，冲击功随之上升^[17]，但过共晶高铬铸铁，因为大尺寸初生碳化物的存在，冲击功低于亚共晶高铬铸铁^[18]。

2.5 热处理工艺对耐磨性的影响

图8是不同淬、回火温度下耐磨性能对比，从图可知，980 °C、1100 °C淬火，最佳耐磨性出现在350 °C回火。1050 °C淬火，最佳耐磨性出现在450 °C回火，而所有热处理工艺，硬度最大值出现在450 °C回火，这表明耐磨性不仅仅与硬度有关。

过共晶高铬铸铁热处理组织由初生碳化物、共晶体（共晶碳化物、马氏体）和二次碳化物组织，其中碳化物起抵抗磨料冲蚀的作用，而基体其支撑保护碳化物的作用。基体需要一定硬度抵御磨料的侵入，保护碳化物不被剥离，防止过早磨损失效。因此，在非

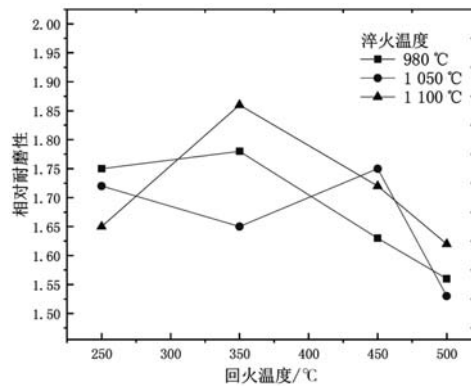


图8 磨损性能随淬、回火温度的变化

Fig. 8 Effect of quenching and tempering temperature on Cr26 wear resistance

剧烈的冲击载荷下，马氏体的基体保护作用比奥氏体更好^[19]，这也是热处理大幅提高过共晶高铬铸铁耐磨性的原因之一。

1100 °C淬火+350 °C回火样品磨损后表面形貌如图9。石英砂磨料硬度高于基体，而低于碳化物，石英砂对基体产生切向力作用，对基体产生犁削，后续磨钝的磨料对犁沟进一步产生挤压，在犁削和挤压的反复作用下，局部基体发生剥离，对周围的碳化物无法起到支撑作用，导致碳化物与基体剥落随磨料一起被冲刷走，在基体上形成凹坑^[20]。因此，在实际使用工况下，高铬铸铁的耐磨性不仅与其自身硬度、韧性、碳化物尺寸和分布有关，还受磨损环境（实际磨料类型、载荷大小等）影响，要客观评价其耐磨性，应采用接近实际使用工况的磨损试验进行评估^[21]。

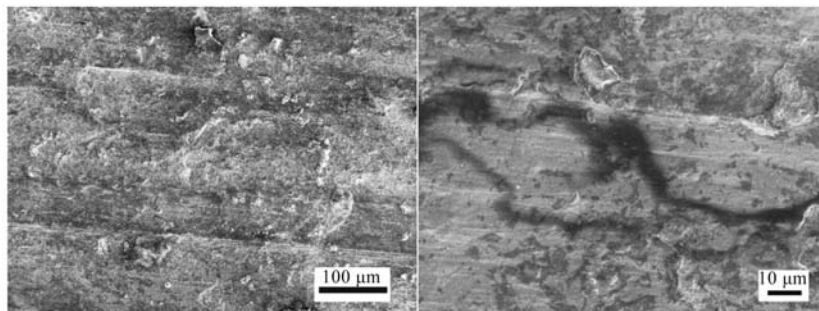


图9 磨损表面形貌

Fig. 9 Surface morphology after wear test

3 结论

(1) 覆膜砂铸造促进初生碳化物的定向生长，有利于提高耐磨性。初生碳化物截面呈六边形，总碳化物含量37%左右，不随淬火温度变化。

(2) 1100 °C淬火时，初生碳化物发生了部分溶解。所有淬火温度下，450 °C回火时，硬度达到最大

值；冲击功随回火温度升高，先增加后降低，450 °C以上回火，冲击功再次增加。

(3) 耐磨性是硬度、韧性和使用工况的综合性指标。980 °C、1100 °C淬火时，最佳耐磨性出现在350 °C回火，而1050 °C淬火时，最佳耐磨性出现在450 °C回火。

参考文献:

- [1] 郭克星, 夏鹏举. 高铬铸铁耐磨性的研究进展与展望 [J]. 铸造技术, 2018, 39 (9): 2138-2141.
- [2] 胡楠楠, 郑义征. 钕含量对Cr20过共晶高铬铸铁组织和性能的影响 [J]. 热处理, 2018, 33 (2): 26-30.
- [3] 郭强, 符寒光. 过共晶高铬铸铁中碳化物细化研究进展 [J]. 铸造, 2021, 70 (4): 401-408.
- [4] 刘旭. 稀土元素La对Cr26型高铬铸铁组织和耐磨性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2017, 46 (13): 118-121.
- [5] 黄鹏, 纪秀林, 吴怀超, 等. 冷却速度对高铬铸铁凝固组织及耐磨性的影响 [J]. 铸造, 2019, 68 (8): 854-859.
- [6] 张战场, 郭威. 精铸覆膜砂壳型工艺代替熔模精密铸造生产复杂铸钢件的稳定化应用 [R]. 上海: 第十三届中国铸造协会年会, 2017.
- [7] LESKO A, NAVARA E. Microstructural characterization of high-carbon ferrochromium [J]. Materials Characterization, 1996, 36 (4-5): 349-356.
- [8] 符寒光. 定向凝固高铬铸铁抗冲击磨损研究 [J]. 机械工程材料, 1995 (1): 43-46.
- [9] 平兆福, 郑宝超, 涂小慧, 等. 定向凝固技术在高铬铸铁中的应用 [J]. 铸造, 2021, 70 (8): 899-905.
- [10] 贾育丁, 苏俊义. 碳化物的位向及尺寸对高铬铸铁耐磨性的影响 [J]. 西安交通大学学报, 1986 (4): 63-75.
- [11] 李浩. 高铬铸铁中碳化物生长形态的研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2007.
- [12] 郝石坚. 高铬耐磨铸铁 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1993.
- [13] 潘情, 郑立静, 桑于蓉, 等. 定向凝固Ni-44Ti-5Al-2Nb-1Mo合金的组织特征 [J]. 航空学报, 2011, 32 (7): 1345-1350.
- [14] 周庆德, 饶启昌. 铬系抗磨铸铁论文汇编 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1986.
- [15] 张瑞娜, 王毅坚, 索忠源, 等. 高碳高铬铸铁淬回火工艺对组织及硬度的影响 [J]. 热加工工艺, 2018, 47 (18): 217-219.
- [16] ZHANG M X, KELLY P M, GATES J D. The effect of heat treatment on the toughness, hardness and microstructure of low carbon white cast irons [J]. Journal of Materials Science, 2001, 36 (16): 3865-3875.
- [17] 龚沛, 赵曜, 杨浩, 等. 碳、铬含量及热处理工艺对高铬铸铁力学性能的影响 [J]. 金属热处理, 2017, 42 (9): 137-142.
- [18] 史磊, 张凤营. 热处理工艺对Cr26型高铬铸铁组织和性能的影响 [J]. 铸造, 2017, 66 (4): 408-410.
- [19] 向道平, 唐建新. Cr/C比及热处理工艺对高铬铸铁抗磨粒磨损性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2004 (5): 21-23.
- [20] 郭克星, 夏鹏举. 钼对金属型铸造高铬铸铁组织和耐磨粒磨损的影响 [J]. 兵器材料科学与工程, 2019, 42 (4): 44-48.
- [21] 张楠楠, 周邵萍, 邢改兰. 固液两相流泵叶轮用Cr26高铬铸铁的冲蚀率模型及影响因素 [J]. 机械工程材料, 2019, 43 (5): 62-67.

Effect of Heat Treatment on Properties of Hypereutectic High Chromium Cast Iron

ZHANG Kai¹, ZHANG Jian-ping², ZHANG Zhen¹, ZHONG Ning³, LU Shang-wen¹

(1. Department of Automotive Engineering, Hunan Industry Polytechnic, Changsha 410036, Hunan, China; 2.Sany Heavy Industry Co., Ltd., Changsha 410199, Hunan, China; 3.Institute of Marine Materials Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 200135, China)

Abstract:

Directionally solidified hypereutectic high chromium cast iron was prepared by precoated sand casting. The effects of quenching and tempering process on the microstructure, hardness, toughness and wear resistance were studied. The results show that the carbides of heat treated hypereutectic high chromium cast iron are M_7C_3 , the matrix is mainly martensite and contains a small amount of residual austenite. The section of primary carbide is hexagonal, and the total carbide content does not change with quenching temperature. When quenched at 1 100 °C, the primary carbides were partially dissolved. When tempering at 450 °C, the hardness reaches the maximum. The impact energy increases first and then decreases with the increase of tempering temperature. When tempering above 450 °C, the impact energy increases again. When quenched at 980 °C and 1 100 °C, the maximum wear resistance appears in tempering at 350 °C, while when quenched at 1 050 °C, the maximum wear resistance appears at 450 °C.

Key words:

directional solidification; hypereutectic high chromium cast iron; heat treatment; wear resistance