铸造高强韧性 Fe-Cr-B-C 合金的试验研究

赵尚丽¹,张月霞¹,王守忠²

(1. 周口职业技术学院机电工程学院,河南周口 466000;2. 商丘职业技术学院生物工程系,河南商丘 476005)

摘要: 通过中频感应电炉熔炼、覆砂铁型浇注、空冷或快冷制备出Fe-Cr-B-C合金。采用SEM (附带EDS)、XRD、冲击试验机和硬度计等,观察并测试了制备合金的组织结构和性能。 结果表明:空冷铸造合金的洛氏硬度为HRC 60,冲击韧度为7.2 J/cm²,组织由板条马氏体+残 余奥氏体基体和(Fe, Cr)₂(B, C)、(Fe, Cr)₃(B, C)、(Fe, Cr)₂₃(B, C)₆硼碳化物组 成;快冷组织较空冷减少了(Fe, Cr)₃(B, C)物相,洛氏硬度提高了HRC7.5,冲击韧度提 高了6.4 J/cm²。组织细化、硼碳化物局部断网和基体中合金元素含量提高等的共同作用,是快 冷铸造合金宏观硬度和冲击韧度提高的主要原因。

关键词:Fe-Cr-B-C合金;空冷;快冷;硬度;冲击韧度

第四代耐磨材料Fe-Cr-B-C合金因具有良好的强韧性、耐磨性、成形性及生产 成本低等特点^[1-2],目前正逐步取代铬系铸铁耐磨材料引起了国内外材料工作者的重 视与研究。通常情况下,Fe-Cr-B-C合金的生产很难达到一个平衡的状态,为此, Christodoulou等^[3]建立了一个Fe-Cr-B合金非平衡条件下的统计模型,预测出合金基体 的化学成分和共晶析出相的种类。马跃等^[4]利用相图计算软件Thermo-Calc计算并绘 制了Fe-10%Cr-B-xAl-C五元体系的垂直截面图,并通过两个成分的合金研究,证明 了Thermo-Calc计算软件中关于Fe-Cr-B-Al合金的热力学数据可靠性,可以用来指导 合金成分及热处理工艺设计。Aso等^[5]研究表明,B>2.0%和C<1.0%的Fe-15Cr-C-B 合金,铸态组织是贝氏体,硬度为HRC60,可以在铸态下直接使用。Lentz^[6]、花晓 燕^[7]和牟楠^[8]研究表明,铸造合金性能的优劣主要取决于显微组织,而合金制备工艺 会影响合金的显微组织,其中冷却速度是影响合金组织的重要因素。不同的冷却速 度对基体组织的形貌没有明显的影响,然而,冷却速度的变化对于基体上分布的第 二相却有着显著的影响。随着冷却速度的增大,基体上析出第二相其数量和尺寸逐 渐减少,分布均匀性也逐渐改善,过冷度与冷却速度为线性关系,晶粒大小和第二 相体积分数成指数函数关系。

基于上述分析,为提高Fe-Cr-B-C合金的强韧性,减少甚至省略后续热处理加 工步骤,降低生产成本,参考已有的研究成果^[9-11]和上述方法,在若干次试验的基础 上,通过熔铸与快冷工艺相结合,获得了一种性价比良好的Fe-Cr-B-C合金铸造材料 (该成果已申报国家发明专利),并通过与空冷铸件的显微组织和各组成相中合金 元素含量以及力学性能进行对比分析,揭示了合金熔铸与快冷工艺相结合的强韧性 化机理。

1 试验材料及方法

Fe-Cr-B-C铸造合金化学成分如表1所示。

以废钢、生铁、铬铁(55%Cr)、硅铁(75%Si)、锰铁(70%Mn)和硼铁 (20%B)、铌铁(60%Nb)、镍铁(40%Ni)、钛铁(40%Ti)、纯铜为原材料, 经计算配比后,在ZGXL0025-50-25型中频感应电炉内熔化,经造渣、扒渣,待钢液

作者简介:

赵尚丽(1978-),女,硕 士,讲师。主要从事凝 聚态物理方面的研究。 E-mail:zsllf2005@126.com 通讯作者: 王守忠,男,学士,教授, E-mail: wawqc@126.com 电话:13598359659

中图分类号:TG142.7 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2019) 09-0977-05

基金项目: 河南省重点研发与推广专 项基金(182400410408)。 收稿日期: 2019-04-24 收到初稿, 2019-06-10 收到修订稿。 熔清后加入硼铁合金,炉前化验成分合格后,将钢液 加热至1 500 ℃左右,采用WGG2型光学高温计测温, 加入占钢液重量0.10%~0.30%的铝脱氧,钢液转入放 有钛铁和铌铁浇包后,温度降至1 400 ℃左右时,覆砂 铁型浇注成厚度为25 mm的Y型试块若干个。待试块温 度降到约1 000 ℃左右,合金铸件四周完全转变成固态 时打开铸型,一部分试块利用自制的快冷设备水冷至 室温,另一部分试块空冷至室温。

用线切割法分别从开型快冷和空冷试块上切割出 若干20 mm×20 mm×110 mm的无缺口试样,在JB30A 型摆锤式冲击试验机上测试冲击韧性;将冲断后的试 样经磨制和抛光后做成SEM试样,经4%硝酸酒精腐蚀 后,用JSM-7001F场发射扫描电镜(附带EDS)观察 分析合金微观组织形貌和合金元素能谱分析;采用D/ MAX-PC2500型X射线衍射仪进行物相定性分析;用 HR-150A型硬度计测量洛氏硬度,用HMV-G21ST型显 微维氏硬度计测量显微硬度。试验结果均取3次测试的 平均值。

2 试验结果与分析

2.1 空冷铸造合金的试验结果

空冷Fe-Cr-B-C铸造合金的扫描电镜观察到的形 貌如图I所示,XRD物相定性分析结果如图2所示。由 图I可见,铸造合金的金相组织由不规则块状黑色基体 和大量灰白色的沿晶界呈连续网状分布的硼碳化物组 成。由图2可知黑色基体主要为马氏体,由于马氏体 的不完全转变,基体中还将含有少量残余奥氏体。灰 白色硼碳化物分别为(Fe, Cr)₂(B, C)、(Fe, Cr)₃ (B, C)和(Fe, Cr)₂₃(B, C)₆。(Fe, Cr)₃(B, C) 和(Fe, Cr)₂₃(B, C)₆位于(Fe, Cr)₂(B, C)硼碳化 物与基体之间,使得(Fe, Cr)₂(B, C)硼碳化物的网 络更为连续和紧密,严重地破坏了基体的连续性,在 提高铸造合金硬度的同时,也降低了合金的韧性。所 以,要提高Fe-Cr-B-C铸造合金的韧性,使(Fe, Cr)₂ (B, C)硼碳化物断网,减少或消除(Fe, Cr)₂₃ (B, C)₆和(Fe, Cr)₃(B, C)硼碳化物的析出量是关 键。

空冷Fe-Cr-B-C铸造合金扫描电镜下观察到的基体和硼化物中Fe、Cr、B、C元素能谱分析结果如表2所示。由表2可见,Fe、Cr、B、C元素在铸造合金中分布是不均匀的,其中Fe元素主要分布于基体中,基体中固溶的Cr、B、C元素较少;Cr、B、C元素大部分分布于硼碳化物中。其中(Fe,Cr)₂(B,C)中富集Cr、B元素程度较大,分布的Fe、C元素的质量分数较小;(Fe,Cr)₂₃(B,C)₆中分布的Cr、Fe元素量居中,分布的C元素量最多,B元素量最少;(Fe,Cr)₃(B,C)中分布的Cr元素量最少,分布的Fe 元素量最大,分布的B、C元素量居中。

2.2 快冷铸造合金的试验结果

快冷Fe-Cr-B-C铸造合金的扫描电镜观察到的形貌 如图3所示,XRD物相定性分析结果如图4所示。由图

表1 Fe-Cr-B-C 合金的化字成分 Tabel 1 Chemical composition of Fe-Cr-B-C alloy									w _I	3/%			
С	Si	Mn	Cr	В	Cu	Al	Nb	Ν	Ti	Р	S	Fe	
0.63	0.32	0.32	10.65	2.52	0.30	0.030	0.08	0.35	0.03	0.01	0.01	余量	



图1 Fe-Cr-B-C 合金的金相组织 Fig.1 Microstructure of air-cooled Fe-Cr-B-C alloy



图2 铸造合金的XRD分析结果 Fig. 2 XRD result of air-cooled Fe-Cr-B-C alloy

3可见,快冷铸造合金由不规则块状黑色基体和大量灰 白色的沿晶界呈连续网状分布的硼碳化物组成。XRD 物相定性分析结果表明(见图4),黑色基体是马氏 体+残余奥氏体,灰白色的硼碳化物分别为(Fe, Cr)₂ (B, C)和(Fe, Cr)₂₃(B, C)₆。(Fe, Cr)₂₃(B, C)₆ 硼碳化物处于基体与(Fe, Cr)₂(B, C)硼碳化物粘连在一 起。与图1和图2相比,组织明显细化,硼碳化物分布 趋于均匀化,网状硼碳化物局部区域有颈缩和断网现 象,但仍呈网状分布,硼碳化物的种类也由三种减少 为两种,(Fe, Cr)₃(B, C)硼碳化物消失,硼碳化物 体积分数明显减少,基体的连续性明显增强。

快冷Fe-Cr-B-C铸造合金扫描电镜下观察到的基体 和硼化物中Fe、Cr、B和C元素能谱分析结果如表3所 示。由表3可见,Fe、Cr、B和C元素在铸造合金中分布 也是不均匀的,其中Fe元素主要分布于基体中,基体 中固溶的Cr、B、C 元素较少;Cr、B、C 元素大部分 分布于硼碳化物中。与空冷铸造合金(表2)相比,快 冷铸造合金基体中的Cr、B、C合金元素的分布量明显 增加,其中B元素量增加最为显著,而Fe元素的分布量 相应减少,(Fe,Cr)₂(B,C)硼碳化物随基体中合金 元素的分布量增加有所增加。融入固溶体中的溶质原 子造成晶格畸变,增大了位错运动的阻力,使滑移难 以进行,组成相中合金元素质量分数增加,其强度增 加。

由文献[12]中的Fe-B-C三元相图可知,合金在 空冷凝固过程中,当钢液从1 500 ℃左右冷却到约 1 400 ℃时,开始从液相中析出初生 γ-Fe 和初生 $(Fe, Cr)_2(B, C)$ 硼碳化物。随着初晶 γ -Fe的生 长,由于B元素在 y-Fe中的极限溶解度为0.02%,而 Cr、B等元素在γ相的分配系数小于1^[13],在γ相长大 的同时, B、Cr等元素向γ相周围的液相富集。直至温 度降到1 149 ℃, B含量达到3.8%, 沿着共晶转变线发 生L→ γ -Fe+(Fe, Cr)₂(B, C)共晶反应。继续降 温至约1 000 ℃, 合金铸件四周完全转变成固态, 开 型空冷时,由于冷却速度较小,持续高温时间较长, B、Cr和C元素易向晶界处扩散,残余液相将发生L+(Fe, Cr)₂(B, C) $\rightarrow \gamma$ -Fe+(Fe, Cr)₃(B, C) 包共 晶反应, 晶界上会有(Fe, Cr), (B, C) 二次硼碳化 物沉淀出。在后续的冷却过程中,由于合金中加入的 Cr、B 等合金元素含量较高,提高了基体的淬透性, 残液将向马氏体转变,同时会伴有B、Cr和C元素向 晶界处扩散现象, 晶界上沉淀出 (Fe, Cr)₂₃ (B, C)₆ 二次硼碳化物。马氏体的不完全转变使少量残余奥氏 体残留在基体中。所以空冷铸造Fe-Cr-B-C合金组织由 马氏体+残余奥氏体基体和分布在其上的 (Fe, Cr)₂

表2 空冷合金基体和硼化物能谱分析结果 Table 2 Spectra Analysis results of matrix and boride in air-cooled alloy

组成相	合金元素质量分数/%					
组成有	Fe	Cr	В	С		
基体	91.78	6.55	0.52	1.15		
$(\mathrm{Fe},\mathrm{Cr})_{_{2}}(\mathrm{B},\mathrm{C})$	75.74	20.32	2.45	1.49		
$({\rm Fe}, {\rm Cr})_{_{23}} ({\rm B}, {\rm C})_{_{6}}$	82.53	12.61	0.82	2.31		
$(Fe, Cr)_{3}(B, C)$	86.55	10.14	1.21	1.92		



图3 Fe-Cr-B-C 合金的金相组织 Fig. 3 Microstructure of rapidly cooled Fe-Cr-B-C alloy



图4 铸造合金的XRD分析结果 Fig. 4 XRD result of rapidly cooled Fe-Cr-B-C alloy

表3 快冷合金基体和硼化物能谱分析结果 Table 3 Spectra analysis results of matrix and boride in rapidly cooled alloy

组成相	合金元素质量分数/%					
	Fe	Cr	В	С		
基体	89.67	7.51	1.20	1.62		
$($ Fe, Cr $)_2$ $($ B, C $)$	74.27	21.01	2.71	2.01		
(Fe, Cr) $_{23}$ (B, C) $_{6}$	86.48	10.02	1.78	1.72		

(B, C) + (Fe, Cr)₃(B, C) + (Fe, Cr)₂₃(B, C)₆三 种硼碳化物组成。

当铸件的温度下降至1 000 ℃左右时,如果开型 对铸件进行快冷,将减缓甚至阻止B、Cr和C元素向 晶界处扩散,可以越过(Fe,Cr)₃(B,C)相直接析出 (Fe,Cr)₂₃(B,C)₆硼碳化物^[14]。同时快冷也降低了马 氏体转变温度,在较大的过冷度下,马氏体形成的速 度很快,使残液向马氏体的转变只发生 γ -Fe→ α -Fe的 晶格改组,几乎没有B、Cr和C等元素的扩散,所以快 冷铸件马氏体基体中B、Cr和C元素含量要比空冷铸件 高。马氏体的不完全转变使少量残余奥氏体残留在基 体中。因此,快冷铸造合金组织由马氏体+残余奥氏体 基体和分布在其上的(Fe,Cr)₂(B,C)+(Fe,Cr)₂₃ (B,C)₆两种硼碳化物组成。

2.3 铸造合金的力学性能与分析

空冷和快冷铸造Fe-Cr-B-C合金的力学性能测试结 果如表4所示。由表4可知,空冷和快冷铸造合金的基 体显微硬度明显高于铁素体(HV80~170)和珠光体 (HV90~300)的显微硬度,与板条马氏体的显微硬 度相近,由此可以推断基体组织中的马氏体为板条马 氏体。空冷和快冷铸造合金的宏观硬度平均值高于基 体,而低于硼碳化物的平均硬度。由此可以认为,合 金的宏观硬度是由基体的硬度和硬质相硼碳化物的硬 度决定的。基体的硬度取决于晶粒尺寸大小和合金元 素含量的高低;硬质相的硬度与硼碳化物的种类、尺 寸大小、合金元素含量和数量相关。而硼碳化物是脆 硬相,所以基体是材料韧性的来源,基体的韧性与硼 化物的体积分数以及分布状态密切相关^[15]。

试验结果分析认为,空冷时,由于冷速较小, 铸件持续高温时间较长,铸件中各组成相生成、长大 较为充分,组织尺寸较为粗大,硼碳化物体积分数较 高,且网络连续、紧密,分布不均,破坏了基体的连 续性;基体和硼碳化物中的Cr、B和C等合金元素含量 较少,低硬度二次硼碳化物数量较多。以上因素的共 同作用导致空冷铸件强韧性较差。快冷时,由于冷却 速度较高,则过冷度增大,形核率提高,使已结晶出 的初生硼碳化物的生长倾向减小,后续转变的马氏体 尺寸也细小化,硼碳化物体积分数减小,且局部发生 颈缩甚至断网现象,分布均匀性提高,基体的连续性 增强;基体和硼碳化物中的Cr、B和C等合金元素含量 提高,低硬度二次硼碳化物数量减少,高硬度硼碳化 物数量增多。上述因素的共同作用导致快冷铸件的综 合力学性能优于空冷铸件。

文献[16]的研究采用(1 040 ± 10)℃×6 h特殊 淬火液淬火+275 ℃×6 h或440 ℃×6 h回火的热处理

表4	力学性能测试结果
Tabel 4 Test res	sults of mechanical properties

力学性能	空冷	快冷
基体硬度(HV)	480 ~ 640	820 ~ 880
(Fe, Cr) ₂ (B, C) 硬度(HV)	1 300 ~ 1 400	1 400 ~ 1 500
(Fe, Cr) ₂₃ (B, C) ₆ 硬度 (HV)	$1\ 000 \sim 1\ 400$	$1\ 000 \sim 1\ 500$
(Fe, Cr) ₃ (B, C)硬度(HV)	1 100 ~ 1 200	-
宏观硬度(HRC/HV)	60/690	67.5/920
冲击韧性/ (J・cm ⁻²)	7.2	13.6

注: 表中数据为取三次测试平均值。

工艺制造的Cr26 高铬铸铁洛氏硬度为60,冲击韧度为 10 J/cm²。快冷Fe-Cr-B-C铸造合金(洛氏硬度为67.5, 冲击韧度为13.6 J/cm²),与其相比,洛氏硬度提 高7.5,冲击韧度提高3.6 J/cm²。Cr26高铬铸铁(含 23%~28%Cr)中不仅Cr元素含量高,而且还添加 有Mo、Ni贵重元素,本铸造合金中添加Cr元素仅为 10.65%,并且不含贵重元素Mo和Ni,其后续制备工艺 较为简单,简化或省略了热处理工序,在提高金属材 料综合力学性能的同时,还降低了生产成本,建议可 作为性价比良好的耐磨金属材料应用。

3 结论

(1)铸造Fe-Cr-B-C合金在1000 ℃左右打开铸 型空冷时,铸件的组织由马氏体+残余奥氏体基体和 (Fe, Cr)₂(B, C)+(Fe, Cr)₃(B, C)+(Fe, Cr)₂₃ (B, C)。硼碳化物组成;硼碳化物沿晶界呈连续网状 分布在基体上;组织尺寸较为粗大,体积分数较大且 分布不均;基体和硼碳化物中的Cr、B、C合金元素 含量低;合金的宏观平均硬度为HRC60,冲击韧度为 7.2 J/cm²。

(2)铸造 Fe-Cr-B-C合金件在1 000 ℃左右打开 铸型快冷时,铸件的组织由马氏体+残余奥氏体基体 和(Fe, Cr)₂(B, C)+(Fe, Cr)₂₃(B, C)₆硼碳化物 组成。相对于空冷试样,组织尺寸细小,硼碳化物种 类和体积分数减少,局部出现断网现象,分布均匀性 提高,且基体中的Cr、B、C合金元素含量提高。合 金的宏观平均硬度值提高到HRC67.5,冲击韧度高达 13.6 J/cm²,综合力学性能较佳。

(3)快冷铸造Fe-Cr-B-C合金与经(1040±10)℃×
6h特殊淬火液淬火+275℃×6h或440℃×6h回火的
Cr26型高铬铸铁相比,洛氏硬度提高了7.5,冲击韧度
提高了3.6 J/cm²,建议可作为性价比良好的耐磨金属材
料应用。

参考文献:

- [1] 金波,王天瑶,郭长庆,等.中锰Fe-Cr-B/42CrMo复合轧辊包覆层显微组织特征的研究[J].铸造,2018,67(3):231-236.
- [2] 张建军,魏晓伟,王剑,等.抗磨Fe-B合金研究进展[J].铸造,2014,63(7):669-674.
- [3] CHRISTODOULOU P, CALOS N. A step towards designing Fe-Cr-B-C cast alloys [J]. Materials Science and Engineering, 2001, A301: 103–117.
- [4] 马跃,符寒光,袁园,等.铸造Fe-Cr-B-Al合金相图计算及实验验证 [J].铸造,2015,64 (10):950-954,959.
- [5] ASO S, HACHISUKA M, GOTO S. Phase transformation of i ron matrix of Fe-15 mass % Cr-C-B alloys [J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1998, 61 (7): 567–573.
- [6] LENTZ J, RÖTTGER A, THEISEN W. Mechanism of the Fe₃ (B, C) and Fe₂₃ (C, B)₆ solid-state transformation in the hypoeutectic region of the Fe-C-B system [J]. Acta Materialia, 2016, 11 (9): 80–91.
- [7] 花晓燕,郭长庆,韩继炜,等.冷却速度对Fe-Cr-B合金显微组织的影响[J].材料热处理学报,2015,36(1):47-51.
- [8] 牟楠,卢静,王冠,等.过共晶Fe-Cr-B-C合金的快冷组织与性能[J]. 热加工工艺,2018,47(18):63-66..
- [9] 张艳玲. 耐磨高硼低碳铸造合金的研究 [J]. 铸造, 2014, 63(12): 1273-1276.
- [10] 汪圣林,崔丽,贺定勇,等. Cr 对Fe-Cr-B-C系堆焊合金热处理后的组织和磨损性能的影响 [J]. 材料热处理学报,2015,36(10): 224–229.
- [11] 牟楠, 卢静, 周海铭, 等. 共晶Fe-Cr-B-C合金的快冷组织与性能 [J]. 铸造, 2017, 66(10): 1053-1056.
- [12] 宋绪丁. 高硼铁基系列铸造耐磨合金研制及其应用研究 [D]. 西安:长安大学,2008.
- [13] 蒋一,蒋业华,岑启宏,等.离心铸造高硼高速钢辊环组织及性能研究[J].铸造,2013,62(2):113-117.
- [14] 王琦环,郭长庆, Kelly P M. Fe-Cr-B合金的显微组织 [J]. 金属热处理, 2004, 29 (5): 30-32.
- [15] 刘仲礼,李言祥,陈祥. 高硼铁基合金在不同铸型中凝固的组织与力学性能 [J]. 金属学报, 2007, 43 (5): 477-481.
- [16] 毛双亮,水恒勇,陈闪闪,等.Cr26型高铬铸铁组织性能及其热处理工艺[J].铸造技术,2011,32(9):1230-1233.

Experimental Study on High Strength and Toughness of Fe-Cr-B-C Casting Alloy

ZHAO Shang-li¹, ZHANG Yue-xia¹, WANG Shou-zhong²

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Zhoukou Vocational and Technical College, Zhoukou 466000, Henan, China; 2. Department of Biological Engineering, Shangqiu Polytechnic, Shangqiu 476005, Henan, China)

Abstract:

The Fe-Cr-B-C alloy was prepared by using a medium frequency induction melting furnace, a sand-coated iron mold, and air cooling or rapid cooling. The structure and properties of the prepared alloy were observed and tested by SEM (with EDS), XRD, and impact and hardness testers, respectively. The results show that the air-cooled casting alloy has a macro-hardness of HRC 60 and an impact toughness of 7.2 J/cm². The microstructure consists of lath martensite + retained austenite matrix and (Fe,Cr)₂ (B,C), (Fe,Cr)₃ (B,C), (Fe,Cr)₂ (B,C) ₆ boron carbides. In the microstructure of the rapidly cooled alloy, the (Fe,Cr)₃ (B,C) phase was not observed, and the macro-hardness of the rapidly cooled alloy increased by HRC 7.5, the impact

phase was not observed, and the macro-hardness of the rapidly cooled alloy increased by HRC 7.5, the impact toughness increased by 6.4 J/cm² compared with those of the air-cooled casting alloy. The combination of microstructure refinement, partial disconnection of net-like distributed boron carbides and increased content of alloying elements in the matrix is the main reason for the improvement of macro-hardness and impact toughness of rapid cold casting alloy.

Key words:

Fe-Cr-B-C alloy; air cooling; rapid cooling; hardness; impact toughness