

Cr、V 元素对高硅钼球铁热疲劳性能的影响

吴晓明¹, 徐锦锋¹, 韩非¹, 朱铭², 赵新武³, 高军²

(1. 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西西安 710048; 2. 江苏大为泵业股份有限公司, 江苏大丰 224115; 3. 西峡县内燃机进排气管有限责任公司, 河南西峡 474500)

摘要: 采用自约束型热疲劳试验法研究了单一添加和复合添加铬、钒元素对高硅钼球铁热疲劳性能的影响。结果表明, 由于合金元素及合金化方式不同, 不同合金的主裂纹达到相同长度时热循环次数显著不同。热疲劳裂纹的主裂纹率先在试样边缘萌生, 并逐渐向试样中心扩展。热疲劳的影响因素主要有热应力和表面氧化。在相同测试条件下, 当几种合金的主裂纹达到预设长度时, 含铬高硅钼球铁时热循环次数最多, 展现出优异的热疲劳性能。

关键词: 高硅钼球铁; 钒; 铬; 热疲劳性能

高硅钼球铁良好的高温强度、抗蠕变、抗氧化和抗生长性能^[1], 使其成为汽车发动机排气歧管和涡轮壳铸件的首选材料之一。汽车排气歧管处于汽车排气系统的前端, 属于汽车耐热构件, 但实际上排气歧管不是始终在高温下工作, 而是随着汽车行驶条件和内燃机做功情况的变化处于不同的交变温度之下, 温度变化范围为0~1 000 ℃。相应地, 排气歧管在工作状态下往往要承受冷热交变的热冲击作用, 使零件内部产生循环应力, 从而产生热疲劳裂纹, 严重影响材质的使用寿命^[2-5]。因此, 对现有高硅钼球铁材质进行低合金化处理以提高和改善合金的热疲劳性能, 具有重要的工程应用价值。

本研究通过在高硅钼球铁中单一添加和复合添加Cr、V元素, 探索两种合金元素含量对高硅钼球铁高温失效行为的影响规律, 以期为进一步提高和改善高硅钼球铁热疲劳性能提供理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 合金材料的制备

在生产条件下, 使用500 kg中频感应炉熔制铁液。通过单一添加和复合添加Cr、V元素在炉内对原铁液进行低合金化处理。采用包内冲入法进行球化处理, 球化处理温度为1 500~1 520 ℃。球化剂牌号为MgRE2, 粒度为5~10 mm, 加入量为1.4%。孕育工艺为包内孕育+随流孕育, 孕育剂为75#Fe-Si合金, 包内孕育剂粒度为3~5 mm, 加入量为1.0%, 随流孕育剂粒度为0.3~0.7 mm, 加入量为0.1%。浇注温度为1 380~1 400 ℃。普通粘土砂造型。用直读光谱仪测试合金的化学成分, 四种合金的化学成分检测结果见表1。每组化学成分的铁液分别浇注8个Y型试块。图1为铸态球铁的基体组织。依据GB/T 9441—2009《球墨铸铁金相检验》标准, 并借助专业图像分析软件Image Pro Plus 6.0, 对球铁的铸态组织进行定量金相分析。铸态球铁的基体组织评定结果与力学性能见表2。由表2可知, 单一添加和复合添加Cr、V元素均对高硅钼球铁的石墨球化效果影响不大, 但是添加Cr元素会使铸态球铁的珠光体数量和合金碳化物数量均增多, 而添加V元素则会减少铸态球铁中的珠光体数量和碳化物数量。同时, 单一添加和复合添加Cr、V元素均会提升高硅钼球铁的抗拉强度而降低其塑性。

作者简介:

吴晓明(1990-), 男, 硕士生, 研究方向为硅钼球墨铸铁的组织与性能。
E-mail: 1379948997@qq.com

通讯作者:

徐锦锋, 男, 教授。E-mail: jinfengxu@xaut.edu.cn

中图分类号: TG255

文献标识码: A

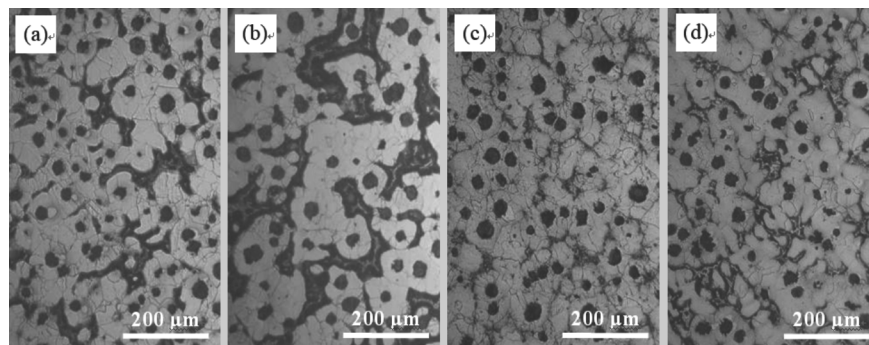
文章编号: 1001-4977(2020)11-1131-08

收稿日期:

2020-04-13 收到初稿,
2020-06-17 收到修订稿。

表1 高硅钼球铁的化学成分
Table 1 Chemical composition of high Si-Mo ductile iron

球铁合金	C	Si	Mo	Mn	P	S	Mg	Cr	V	Fe
Si-Mo	3.35	4.33	1.11	0.251	0.015	0.012	0.031	—	—	
Si-Mo-Cr	3.37	4.36	1.14	0.249	0.015	0.012	0.039	0.473	—	余量
Si-Mo-V	3.35	4.33	1.15	0.255	0.015	0.011	0.037	—	0.33	
Si-Mo-Cr-V	3.29	4.29	1.12	0.253	0.015	0.011	0.033	0.43	0.36	



(a) Si-Mo球铁 (b) Si-Mo-Cr球铁 (c) Si-Mo-V球铁 (d) Si-Mo-Cr-V球铁

图1 铸态球铁的基体组织

Fig. 1 Matrix structure of as-cast ductile iron

表2 铸态高硅钼球铁的微观组织与力学性能

Table 2 Microstructure and mechanical properties of as-cast high Si-Mo ductile iron

球铁合金	球化级别	石墨球数/(个·mm ²)	球径级别	珠光体数量/%	碳化物数量/%	抗拉强度/MPa	伸长率/%	布氏硬度HBW
Si-Mo	2	126	7	12.07	3.13	617	6.5	219
Si-Mo-Cr	2	104	6	21.45	7.36	667	1.0	306
Si-Mo-V	2	121	7	2.67	0.26	715	1.2	234
Si-Mo-Cr-V	2	119	7	8.31	1.53	672	1.1	229

1.2 热疲劳试验

采用自约束型热疲劳试验法进行热疲劳性能表征。热疲劳试样从Y形试块上截取，制成尺寸为15 mm × 10 mm × 10 mm的无缺口块状试样。热疲劳试验的上限温度 T_{max} 设定为870 ℃，下限温度 T_{min} 为20 ℃，冷却方式为水冷，热循环过程中保持水温（20 ℃左右）恒定。为避免试样表面粗糙度对试验结果产生影响，对试样采用1000#细砂纸进行打磨并抛光处理。试验设备为NBD-M1200-20IT型电阻炉。具体做法是，将样品加热到上限温度后保温10 min，而后快速淬入水中，冷却时间2 min，依此循环。采用规定裂纹长度的循环次数评定热疲劳性能。

2 结果及讨论

2.1 合金的热疲劳性能

图2为四种高硅钼球铁在870 ℃时形成的主裂纹长度达到2 mm所需的热循环次数。由图可知，由于合金元素和合金化方式不同，不同合金的主裂纹达到相同

长度所需的热循环次数不同。其中，添加Cr元素的高硅钼球铁所需循环次数最多，热疲劳性能最好；添加V元素的高硅钼球铁次之；Cr、V复合添加的高硅钼球铁再次之；普通高硅钼球铁所需循环次数最少，热疲劳性能最差。

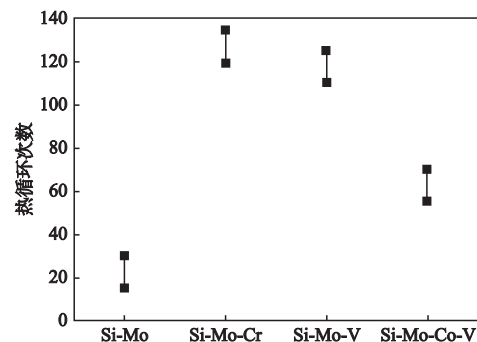


图2 四种球铁在870 ℃下主裂纹达到2 mm所需的循环次数
Fig. 2 Number of thermal cycle as the main crack reaching 2 mm at 870 ℃ for four ductile irons

2.2 热疲劳试样宏观形貌

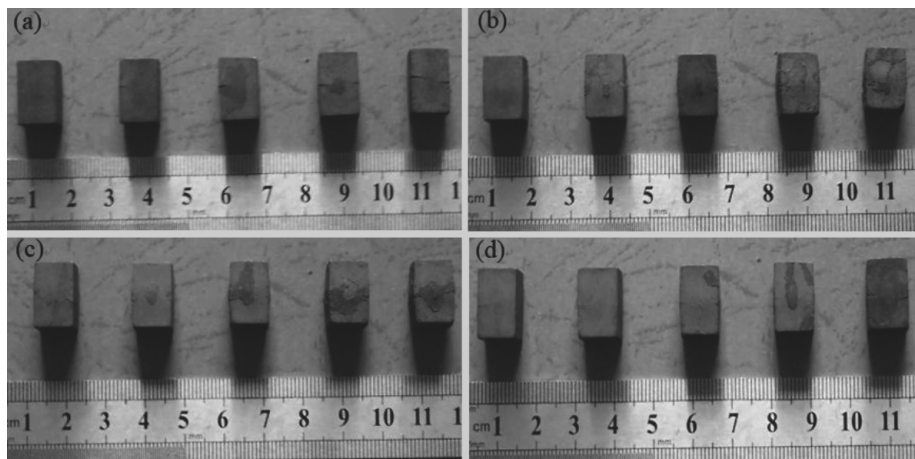
图3为四种合金试样经历热循环后试样表面的宏观形貌。可以看出,经过高温热循环之后,原试样抛光表面均形成了一层黑色的氧化层,并且随着热循环次数的增加,氧化程度和变形程度不断加剧。当循环达到一定次数时,试样表面则因出现开裂而变得凹凸不平。同时,试样表面中心的变形较边缘严重,并伴有明显的热疲劳裂纹出现。但在目视下,表面除了主裂纹外未发现有显微裂纹。对比不同热循环次数下的试样表面发现,显微裂纹并不是一开始就会出现,而是在试样变形达到一定程度后首先在试样中心一侧出现,当循环次数再度增加时,则在另一侧也开始出现裂纹。其主要原因是,一方面,在热循环过程中,由于试样尺寸较小,被加热到上限温度并保温10 min后,试样中温度分布均匀,温度梯度极小,而在随后急速冷却的瞬间,试样表层的温度陡然下降,在试样内部形成了较大的温度差。与此同时,试样内外收缩量、收缩速度不同,于是在表层产生拉应力而在内层产生压应力。反之,当试样升温时,应力状态与冷却阶段

正好相反。试样在连续加热、冷却过程中,就会不断承受这种循环热应力的作用,导致合金产生弹性变形和塑性变形,当弹性变形应力达到合金极限强度时就会在表面棱角处起裂,在交变热应力作用下进一步扩展^[6-7]。另一方面,裂纹在萌生的同时,应力区域优先被氧气浸入,裂纹前端往往发生剧烈的氧化形成脆性氧化物,从而加速裂纹的扩展。因此,交变热应力和氧化反应共同作用的结果,在试样表面靠近中心的部位首先形成一定数量的微小裂纹,随着热循环次数的增多,主应力部位的微小裂纹优先扩展,经快速扩展后发展为裂纹,最终导致合金发生热疲劳失效^[8]。

2.3 铬、钒元素对合金热疲劳性能的影响规律

2.3.1 普通高硅钼球铁

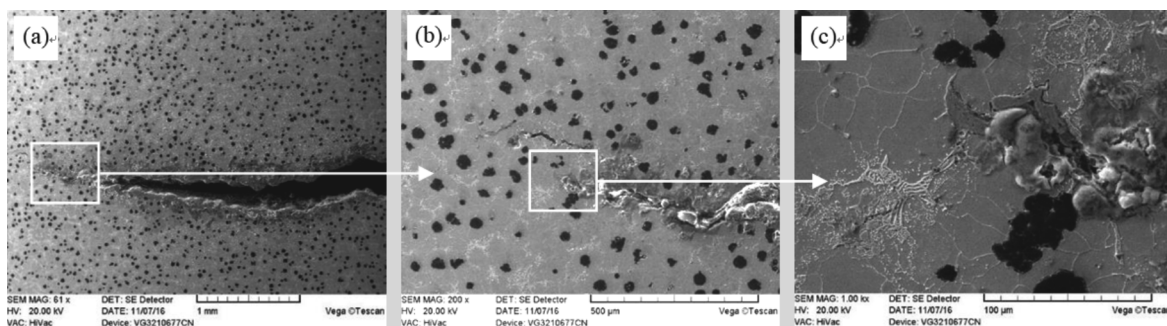
图4为普通高硅钼球铁在870 °C下循环25次后裂纹尖端处的显微组织。由图可知,主裂纹从试样边缘形成,并向试样中心扩展,且在裂纹周围仍有少量碳化物存在,碳化物的分解程度较小,说明在试验条件下碳化物分解对球铁疲劳寿命的影响不显著。裂纹前端



(a) Si-Mo球铁; (b) Si-Mo-Cr球铁; (c) Si-Mo-V球铁; (d) Si-Mo-Cr-V球铁

图3 热循环后试样表面的宏观形貌

Fig. 3 Surface macroscopic morphology of sample after thermal cycle



(a) 裂纹区域; (b) (c) 裂纹尖端区域

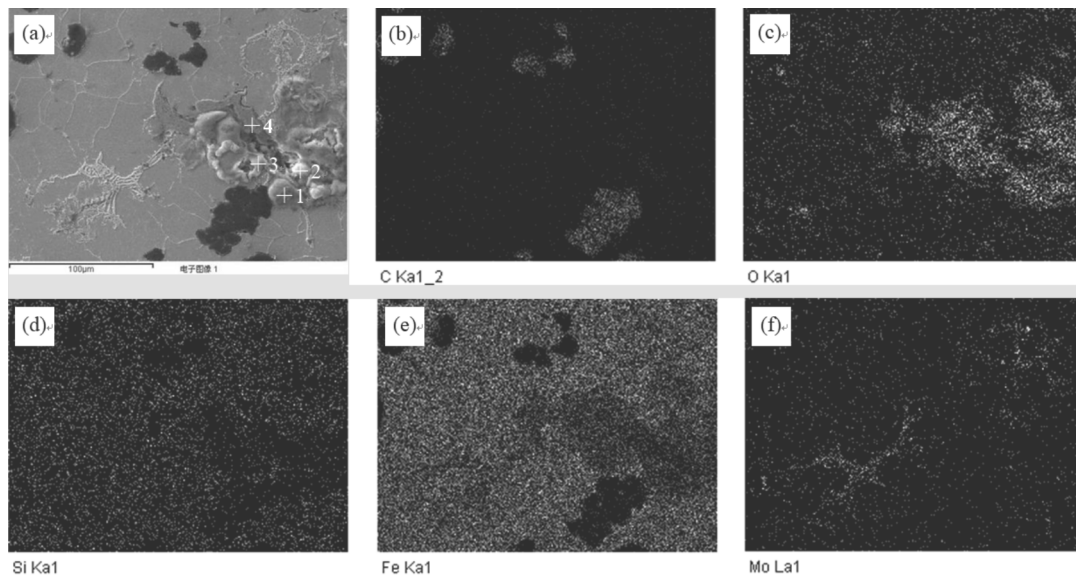
图4 高硅钼球铁热疲劳循环25次后裂纹的微观组织

Fig. 4 Morphologies of crack area and crack tip area in high-Si-Mo ductile iron after 25 times of thermal cycle

的碳化物内有细小的裂纹出现，这些碳化物通常聚集在晶界处，裂纹形成所需的能量积累超过临界值，就会在此处形成裂纹，并沿晶界碳化物向前扩展。裂纹处存在高低不平外形不规则的破碎状组织，其形态与基体组织迥异，具有非金属氧化夹杂物的基本特征，表明有氧化反应产物在此聚集，并且裂纹尖端指向晶间碳化物或珠光体区域，该区成为裂纹扩展的主要通道。

图5为高硅钼球铁在870 °C下循环25次后裂纹尖端区域的EDS面扫描分析结果和测点位置，各点测试结果列入表3。由图5可知，裂纹附近碳元素少而富含氧元素，破碎状组织实际上是尚未从基体上脱落的氧化

物。氧化物通常硬而脆，在冷热循环中很容易破碎并从基体上剥落，进而导致裂纹处新的金属裸露于空气中，发生进一步的氧化。氧化作用助力并加速热疲劳裂纹的扩展。温度越高，氧化越严重，热疲劳裂纹生成扩展的就越快。由表3可知，裂纹附近富Si、Fe的氧化物较多。根据相关研究^[9]，该处表层氧化物主要由Fe的氧化物、(Fe、Si)复合氧化物以及SiO₂等组成，每个相的分布并不连续。同时，表层还存在有少量的Mo的氧化物和Mo的硅化物。这说明，在热疲劳过程中，材料的失效受到热应力与氧化作用的共同控制。这预示着，欲提高材料的热疲劳性能，可从提高和改善材料的抗拉强度和抗氧化能力入手。



(a) 扫描区域；(b) - (f) 各元素的分布

图5 高硅钼球铁热疲劳循环后裂纹区域元素分布及测点位置

Fig. 5 Distribution of elements and location of measuring points at crack area after thermal fatigue cycle of high Si-Mo ductile iron

2.3.2 含铬高硅钼球铁

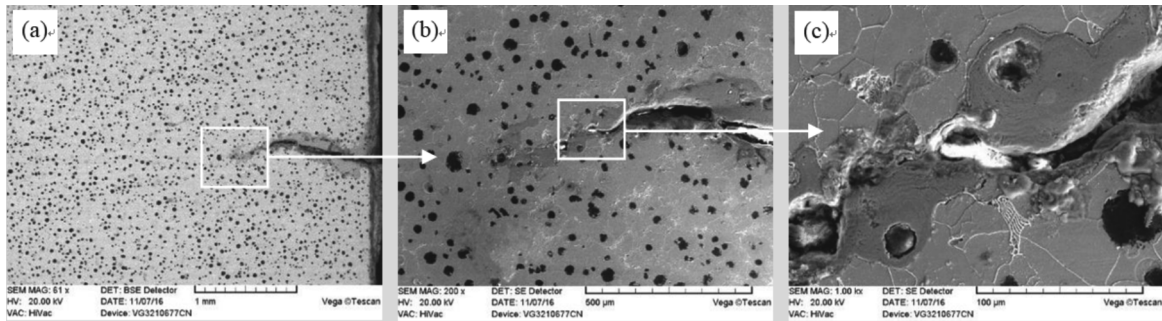
图6为含铬高硅钼球铁在870 °C下循环90次后裂纹尖端处的微观形貌。从图中可以明显看出，在裂纹旁有石墨坑的存在，这显然是氧气沿裂纹侵入材料内部，在高温下对石墨进行氧化烧损的结果。随着氧化烧损的加剧，石墨球或被烧蚀掉，或发生脱落，从而于原位留下了石墨坑。这说明，铬元素的添加可以显著地提高和改善基体的抗氧化能力，使基体的氧化反应转向氧对石墨的脱碳反应。

图7为含铬高硅钼球铁在870 °C下循环90次后裂纹尖端区域的EDS面扫描分析结果和测点位置，各点测试结果列入表4。由图7可知，添加铬元素后，裂纹周边基体中氧元素含量明显降低，说明添加铬元素后由于晶界Cr₂O₃保护膜的存在，基体抵御氧入侵的能力变

表3 高硅钼球铁EDS分析结果
Table 3 EDS analysis results of high Si-Mo ductile iron at%

测点	C	O	Si	Fe	Mo
1	1.83	64.34	1.87	31.97	—
2	11.11	68.34	3.33	17.22	—
3	1.14	77.91	0.89	20.06	—
4	14.17	48.57	1.38	34.90	0.97

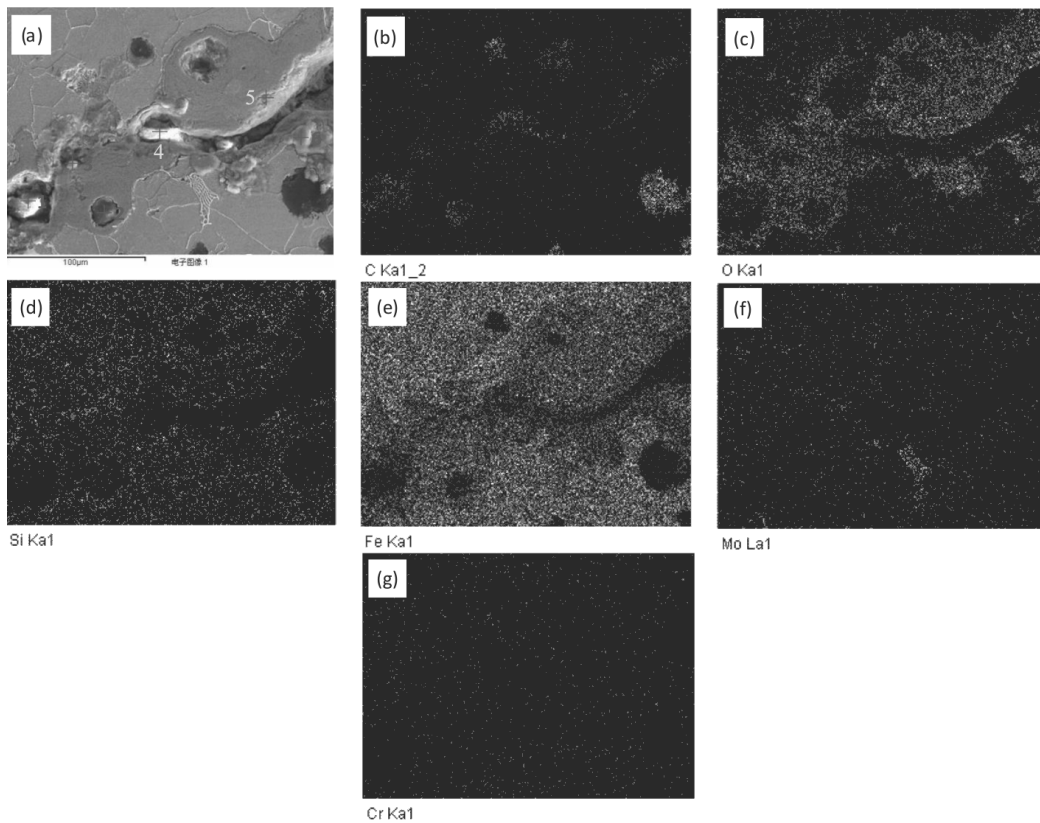
强。由表4可知，测点1、2处石墨在很大程度上被氧化；测点3、4、5、6紧贴裂纹两侧，此处Fe、O元素含量相对较高，而C、Si元素含量相对较少，说明此处主要形成了铁的氧化物，从金相结构看，裂纹从共晶团间隙穿过，其间珠光体和碳化物含量较高，氧化产物与该区有着良好的对应关系。



(a) 裂纹区域; (b) (c) 裂纹尖端区域

图6 含铬高硅钼球铁热疲劳循环90次后裂纹微观形貌

Fig. 6 Morphologies of crack area and crack tip area in high Si-Mo ductile iron with Cr after 90 times of thermal cycle



(a) 扫描区域; (b) - (g) 各元素的分布

图7 含铬高硅钼球铁热疲劳循环后裂纹区域元素分布及测点位置

Fig. 7 Distribution of elements and location of measuring points at crack area after thermal fatigue cycle of high Si-Mo ductile iron added with Cr

2.3.3 含钒高硅钼球铁

图8为含钒高硅钼球墨铸铁在870℃下循环110次后裂纹尖端处的显微组织。裂纹前端呈“V”字型。粗大的晶粒尺寸会导致较低的屈服应力，在热循环过程中，受温度影响，晶粒常常会发生异常长大，导致在多次热循环后容易产生裂纹^[10]。含钒高硅钼球铁比高硅钼球铁以及含铬高硅钼球铁的晶粒尺寸小，合金屈服强度高，热循环过程中不易产生裂纹，裂纹沿纵向扩展速度较慢，当其沿横向加宽到一定程度时，裂纹才继续沿纵向扩展。因此，含钒高硅钼球铁的裂纹特

表4 含铬高硅钼球铁EDS分析结果

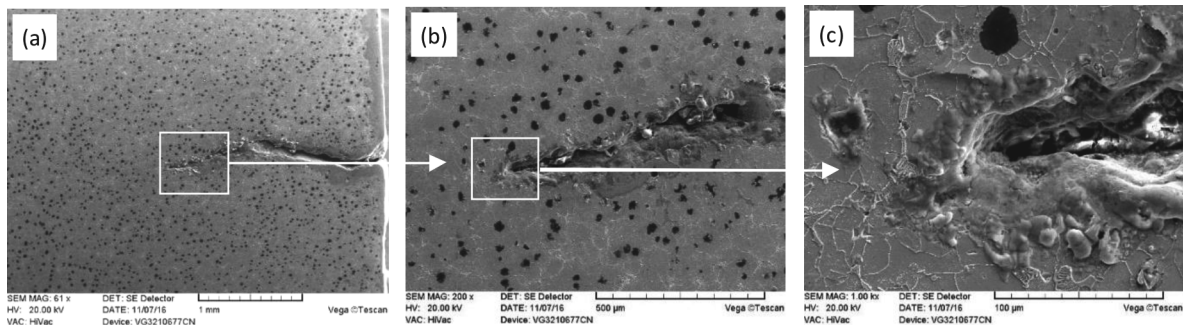
Table 4 EDS analysis results of high Si-Mo ductile iron with Cr at%

测点	C	O	Si	Fe
1	38.61	44.99	0.67	15.73
2	38.37	43.55	1.86	16.22
3	2.90	70.72	1.63	24.75
4	12.12	67.03	3.62	17.23
5	14.58	53.52	0.84	31.06
6	5.03	45.55	1.57	47.85

征是短小而较宽，弯曲程度小。

图9为含钒高硅钼球墨铸铁在870 °C下循环110次后裂纹尖端区域的EDS面扫描分析结果和测点位置，各点测试结果列入表5。由图9可知，高硅钼球铁添加钒元素后，裂纹周边基体中氧元素含量变高，表明添加钒元素后抵御氧元素入侵的能力变弱，但是由于该合金的抗拉强度较高，因而仍表现出较好的热疲劳性

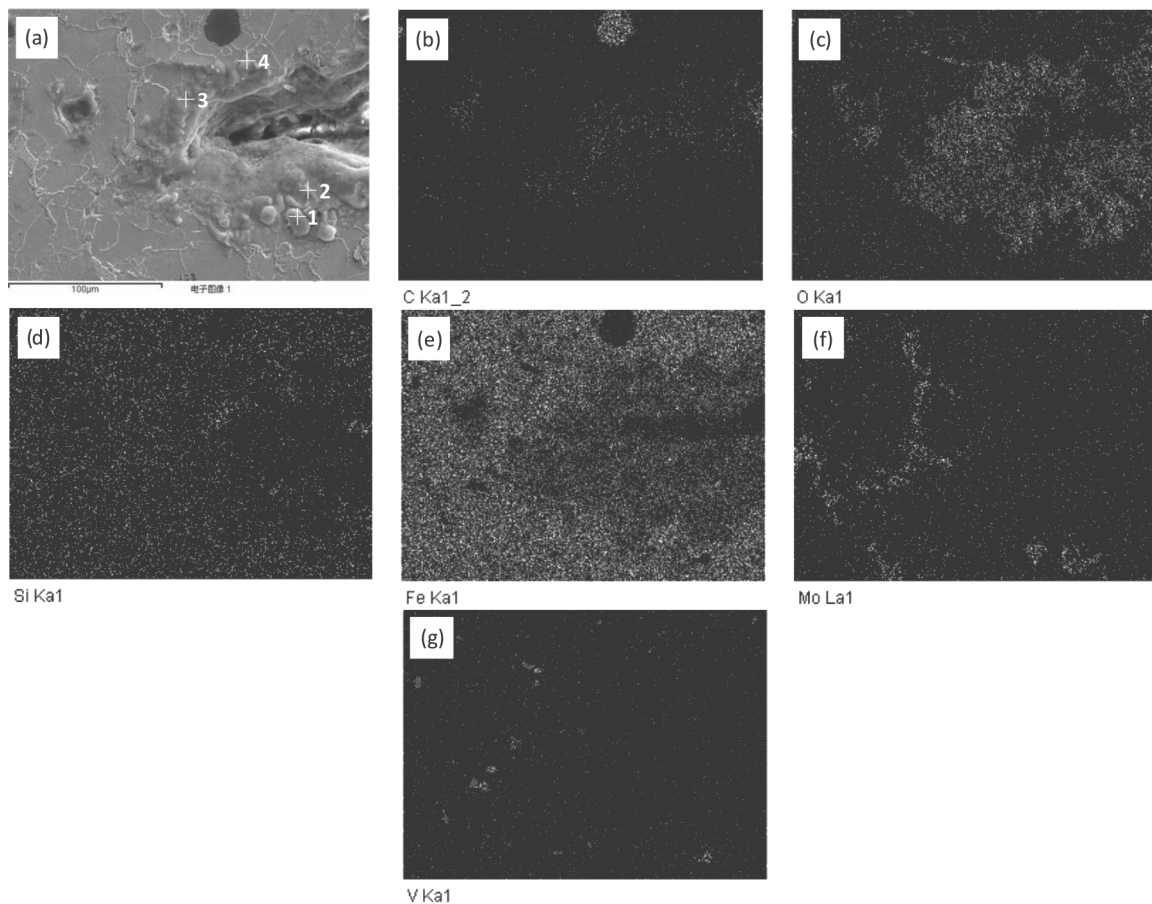
能。由表5可知，测点1、3处Fe、O、Si元素含量相对较高，说明此处形成了富铁、硅的复合氧化物，其形貌大致以球形为特征。由于氧化物硬而脆，在冷热循环中易于从基体上发生剥落，从而导致新鲜金属裸露于氧气氛围之中，使基体氧化进一步加重。氧化物不断的生成与剥落，会促进裂纹的进一步扩展。测点2、4处富含O、Fe、N元素，说明此处主要形成了氧化



(a) 裂纹区域；(b) (c) 裂纹尖端区域

图8 含钒高硅钼球铁热疲劳循环110次后裂纹微观形貌

Fig. 8 Morphologies of crack area and crack tip area in high Si-Mo ductile iron with V after 110 times of thermal cycle



(a) 扫描区域；(b) - (g) 各元素分布

图9 含钒高硅钼球铁热疲劳循环后裂纹区域元素分布及测点位置

Fig. 9 Distribution of elements and location of measuring points at crack area after thermal fatigue cycle of high Si-Mo ductile iron with V

铁和氮化物。其中,氮化物的存在主要与V元素的添加有关,V元素与N元素亲和力强,可在一定程度上提高合金的高温吸氮能力,形成氮化物。需要说明的是,由于能谱检测是半定量的,在能谱分析中,启用了能谱仪自身的自检功能,当元素含量相对较低时,对应的谱线很弱或不出现,因而测试结果中不显示元素含量。这就是表3、表4和表5中未列出部分元素含量的原因。

2.3.4 含铬、钒高硅钼球墨铸铁

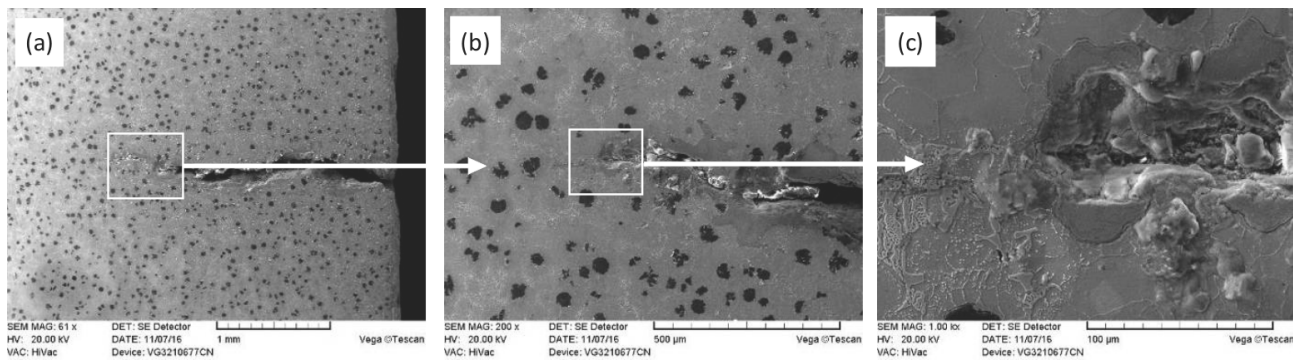
图10为含铬、钒高硅钼球墨铸铁在870 °C下循环65次后裂纹尖端处的微观形貌。由图中可以看出,裂纹前端较宽厚,大致呈“U”型,对应的热循环次数低于Cr、V元素的单独添加。其原因主要与V元素对Cr元素抗氧化性能的削弱有关,尽管V元素能细化晶粒提高抗裂性,但其与氧的亲合力大于Cr元素,率先与O反应形成不同价位的V的氧化物,从而破坏 Cr_2O_3 保护膜的连续性。同时,Cr、V元素复合添加,Cr与O的亲合力仅次于V,氧化反应容易形成更多的氧化物颗粒,使裂纹

表5 含V高硅钼球铁EDS分析结果
Table 5 EDS analysis results of high Si-Mo ductile iron with V

测点	C	O	Si	Fe	Mo	at%
1	1.36	73.04	0.96	24.64	—	
2	1.14	72.87	0.33	13.64	12.02	
3	3.74	62.91	2.31	31.04	—	
4	5.66	62.69	—	15.91	15.74	

在热疲劳过程中脱落倾向增大,从而削弱了V元素细晶强化对于提高热疲劳性能的有益作用。因此,两种元素共同作用的结果,最终导致疲劳裂纹前端加宽,热疲劳性能下降。

需要指出,在热疲劳过程中,尽管加热温度已达到完全奥氏体化温度,但由于每次热循环过程保温时间较短,碳化物分解非常缓慢,只有在多次热循环之后,才能观察到珠光体及少量合金碳化物的分解。因此,试验测定的热疲劳性能主要与合金元素的添加有关。



(a) 裂纹区域; (b) (c) 裂纹尖端区域

图10 含Cr、V高硅钼球铁热疲劳循环65次后裂纹区和裂纹尖端区域微观形貌

Fig. 10 Morphologies of crack area and crack tip area in high Si-Mo ductile iron containing Cr and V after 65 times of thermal cycle

3 结论

(1) 高硅钼球铁在热循环过程中都会产生变形和开裂,热疲劳裂纹的主裂纹率先在靠近试样中心的边缘处萌生,并逐渐向试样中心扩展。

(2) 合金元素及合金化方式不同,高硅钼球铁主裂纹达到相同长度时所需的热循环次数显著不同,热循环次数由少至多的顺序为普通高硅钼球铁→含铬、钒高硅钼球铁→含钒高硅钼球铁→含铬高硅钼球铁。

(3) 在高硅钼球铁中单一添加Cr元素进行低合金化处理,在提高合金强度的同时又能提高基体的高温抗氧化性。

参考文献:

- [1] 万仁芳. 汽车排气歧管材料现状及发展趋势 [J]. 现代铸铁, 2011 (S2): 15-22.
- [2] 杨云龙, 曹占义, 崔雷, 等. 汽车发动机排气歧管用耐热铸造合金的研究与发展 [J]. 汽车工艺材料, 2009 (5): 1-4.
- [3] 崔晓鹏, 刘海峰, 王成刚, 等. 汽车用排气歧管材料的应用现状及发展方向 [J]. 铸造, 2008, 57 (10): 1001-1004.
- [4] MELLOULIA D, HADDAR N, KÖSTER A, et al. Thermal fatigue of cast irons for automotive application [J]. Materials and Design, 2011, 32 (3): 1508-1514.
- [5] ZEY TIN H K, KUBILAY C, AYDIN H, et al. Effect of microstructure on exhaust manifold cracks produced from SiMo ductile iron [J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2009, 16 (3): 32-36.
- [6] CHANG L M, LIU J H. Effect of hot deformation on formation and growth of thermal fatigue crack in chromium wear resistant cast iron [J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2006, 13 (1): 36-39.
- [7] TONG X, ZHOU H, ZHANG W. Thermal fatigue behavior of gray cast iron with striated biomimetic non-smooth surface [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 206 (1-3): 473-480.
- [8] 杨云龙. 汽车排气歧管用耐热铸铁研究 [D]. 吉林: 吉林大学, 2013.
- [9] 王学成, 柴慧芬, 王笑天. MoSi₂新型高温结构材料的研究与开发 [J]. 材料工程, 1993 (11): 16-18, 22.
- [10] YANG J, PUTATUNDA S K. Near threshold fatigue crack growth behavior of austempered ductile cast iron (ADI) processed by a novel two-step austempering process [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 393 (1-2): 254-268.

Effects of Vanadium and Chromium Elements on Thermal Fatigue Properties of High Si-Mo Ductile Iron

WU Xiao-ming¹, XU Jin-feng¹, HAN Fei¹, ZHU Ming², ZHAO Xin-wu³, GAO Jun²

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, Shaanxi, China; 2. Duowei Co., Ltd., Dafeng 224115, Jiangsu, China; 3. Xixia Internal Combustion Engine Intake and Exhaust Pipe Co., Ltd., Xixia 474500, Henan, China)

Abstract:

The effects of single addition and compound addition of chromium and vanadium on thermal fatigue properties of high silicon molybdenum ductile iron were studied by the self-constrained thermal fatigue test. The results show that the number of thermal cycles, as the main crack in different ductile irons reaches the same length, is significantly different due to different alloying elements and alloying modes. The main crack for the thermal fatigue sample firstly initiates at the edge of the sample and gradually extends to the center of the sample. The main factors influencing thermal fatigue are thermal stress and surface oxidation. Under the same test conditions, high Si-Mo ductile iron with Cr has a maximum number of thermal cycles as the main crack in several ductile irons reaches the preset length, which exhibits excellent thermal fatigue performance.

Key words:

high Si-Mo ductile iron; vanadium; chromium; thermal fatigue properties