

Ce 变质处理对含硼过共晶高铬铸铁组织与性能的影响

王新华, 焦玉琳

(河南警察学院, 河南郑州 450046)

摘要: 采用金属型分别铸造Ce变质处理前、后过共晶高铬铸铁, 提高其耐磨性。借助于OM、SEM、XRD、硬度计和磨损试验机等仪器设备研究分析了Ce变质前、后过共晶高铬铸铁组织与性能。结果表明: 变质处理前、后过共晶高铬铸铁组织均由初生 M_7C_3 +共晶 M_7C_3 +奥氏体+马氏体组成。与变质前相比, 变质后初生 M_7C_3 的形貌由长六边形转变为圆整的六边形, 尺寸减小了44.9%, 体积分数增大了30.2%。铸铁的洛氏硬度、冲击韧性和抗弯强度分别提高了5.0%、43.4%和39.2%, 磨损失重减少了50.7%。Ce的化合物 Ce_2O_3 作为 M_7C_3 异质形核核心的有效性是中等的, Ce对夹杂物有球化、净化作用。细化了的初生碳化物与基体相互保护, 提高了铸铁表面耐磨性。变质前铸铁的磨损机制以微切削为主, 断裂脱落为辅, 变质后铸铁的磨损机制变为以微切削为主。

关键词: 过共晶高铬铸铁; 变质处理; 组织性能强韧性机理; 干滑动磨损

作者简介:

王新华(1970-), 男, 博士, 教授, 主要从事金属材料铸造工艺与摩擦磨损方面的研究工作。电话: 13598325765, E-mail: 13598325765@163.com

中图分类号: TG143

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)07-0810-09

基金项目:

国家高等职业教育创新发展行动计划基金项目(XM-16-2019); 河南省科技攻关基金项目资助(232102320205)。

收稿日期:

2022-09-05 收到初稿,
2022-12-22 收到修订稿。

过共晶高铬铸铁由于含有较多的高硬度的 M_7C_3 碳化物, 因而比亚共晶高铬铸铁更适于制造耐磨铸件^[1], 在矿山、地质、电力等机械设备中得到了广泛应用。在过共晶高铬铸铁生产过程中, 为了提高铸件的淬透性和抗磨性, 改善铸件基体的致密度, 增加马氏体含量, 往往在铸材中加入较多的Mo、Ni、Cu等较为贵重元素, 使得过共晶高铬铸铁成本居高不下, 而且初生碳化物尺寸也较为粗大、韧性差, 亦存在着裂纹缺陷, 致使尺寸较大和形状复杂的铸件难以生产^[2]。目前, 有关通过合金化^[3-4]、变质处理^[5-6]、铸造工艺^[7-8]和热处理工艺^[9-10]等方法, 来改善过共晶高铬铸铁强韧性的研究已有很多报道。但如果只利用其中的某一方法往往具有一定的局限性, 很难达到提高过共晶高铬铸铁整体力学性能的目的。硼是我国的富有元素, 钢中加入微量的硼可以显著增加淬透性, 获得优异的力学性能, 可节约大量的贵重稀缺合金元素^[11], 而且在铸态下铸铁基体中将出现数量可观的奥氏体和马氏体^[12], 提高基体的强韧性。硼是强碳化物形成元素, 在铸铁中添加硼, 可使得熔融铁液中的碳原子增加, 造成碳原子在铁液中富集, 从而增加了碳原子生长核心, 细化碳化物晶粒, 改善碳化物的形貌与分布^[13]。然而当B含量加入过多时, 各种碳化物也相应增多和变粗, 还会有新的硼化物形成^[14-15], 对基体的割裂作用增强, 反而会降低材料的韧性。因此, B在钢铁中的加入量也需加以合理控制。热处理是改善钢铁材料组织性能常用的手段, 但对于含有低熔点B的过共晶高铬铸铁, 高温加热时铸件会出现大的变形量而受限。Al-Mg合金变质剂可使铸铁的组织中疏松现象得到有效遏制, 碳化物趋于圆整和细化^[16]。稀土变质处理不仅能够细化金属材料的组织, 使金属材料的强韧性均得到提高, 而且还可以净化铁液, 减少铸造夹杂, 裂纹和气孔等缺陷^[17], 对于优化铸铁的微观组织和力学性能以及铸造性能等都会产生较大的影响。稀土与镁配合使用对组织的细化效果更为理想, 稀土中加入少量铝可以细化初生奥氏体枝晶^[18], 因而复合变质处理可以产生相互促进的效果。金属材料采用金属型铸造时, 比常规砂型铸造冷速大, 可以细化晶粒尺寸, 对改善材料的韧性有利^[19]。目前国内外对于

高铬铸铁的研究主要集中在亚共晶和共晶型，而对过共晶高铬铸铁的研究较少，特别是有关Ce变质处理对含硼过共晶高铬铸铁组织与性能的影响的研究鲜见报道。通过Ce变质处理，细化初生碳化物尺寸，改善过共晶高铬铸铁强韧性，对于提高铸件的质量和耐磨性意义重大。

鉴于上述原因，为提高过共晶高铬铸铁整体力学性能，降低生产成本，本工作以适量的B替代Mo、Ni等贵重元素，B以硼铁的形式加入，提高铸材的淬透性，通过合理的调控B含量，抑制硼化物的析出，提高铸铁的抗裂性。Al、Mg以铝镁合金的形式直接加入到铸材中，起联合脱氧脱硫作用，减少脱氧程序，提高生产率。添加适量的Mn、Si起沉淀脱氧脱硫作用。借助于Thermo-Calc 软件及JMatPro软件进行模拟及实际铸造试验，分析了成分对组织的影响，设计了一种新型的过共晶高铬铸铁材料，后用稀土Ce对其进行复合变质处理，经熔炼和金属型浇注，分别制备出变质处理前、后两种过共晶高铬铸铁试样，通过对比分析它们的组织性能和耐磨性，揭示了Ce变质处理改善含B过共晶高铬铸铁的强韧化机理，并探讨分析了其干滑动磨损机制，以期为通过多种方法来获得性价比良好的铸材研发提供理论参考。

1 试验材料与方法

通过热力学软件模拟试验和实际铸造试验，分析成分对铸铁组织的影响，优化设计的过共晶高铬铸铁的化学成分见表1。以废钢、锰铁、低碳和高碳铬铁、低硅生铁、铝镁合金、硼铁等为原料，配制过共晶高铬铸材。经优化变质剂Ce（纯度99.9%）的加入量为0.352%。熔炼在SSF-30A3-751高频感应电炉中进行，参考上述文献[1]、[8]、[13]等优化制订相应的熔铸工艺规范。熔炼过程中先将已配制好的废钢、锰铁、低碳和高碳铬铁、低硅生铁装入炉内，待炉料熔清后，再加入铝镁合金、硼铁。炉前化验成分合格后（用ARL-3460型直读光谱分析仪进行成分测定），当温度达到1 520~1 550 ℃时出炉（用热电偶测定铁液温度），用冲入法在浇包内加入变质剂Ce，保温10 min。当温度达到1 420~1 450 ℃时将铸铁液浇入合金铸铁金属型中，浇注成125 mm×100 mm×25 mm的试样。金属型的壁厚与试样厚度比约为1:1，表面刷醇基涂料，浇注时预热到150 ℃。试样凝固后（温度大约950~1 000 ℃）迅速脱模并将其放置于支架上空冷，当温度下降到700 ℃以下时再埋入干砂中缓慢冷却，使其自回火以降低内应力。

采用DK7725型电火花线切割机在试样底部分别切取10 mm×10 mm×10 mm的铸铁块作为微观组织观

表1 含硼过共晶高铬铸铁化学成分
Table 1 Chemical composition of boron-containing hypereutectic high chromium cast iron $w_B/\%$

Cr	C	B	Mn	Si	Al	Mg	Fe
25.48	3.31	0.77	1.48	0.5	0.79	0.12	余量

察和X射线衍射分析试样，经打磨抛光至距表面1 mm左右，分别采用6%硝酸酒精和5 g FeCl₃+100 mL H₂O+50 mL C₂H₆O₂两种腐蚀剂进行轻腐蚀和深腐蚀，腐蚀时间均为60 s。抗弯强度测试在英制Instron1195万能材料试验机上进行，用作测试的试样尺寸为3 mm×4 mm×35 mm，采用三点弯曲法测量，跨距为30 mm，加载速率为0.5 mm/min。采用CLYMPVS-DEM型金相显微镜观察显微组织，用S3400N场发射扫描电镜（附带EDS）观察试样的微观结构、弯曲断口和磨损表面形貌，分析成分含量等，在扫描电镜下采用Image-ProPlus软件计算初生碳化物体积分数、尺寸和共晶碳化物体积分数，计算方法参见文献[20-21]，参照YBT 5338—2006《钢中残余奥氏体定量测定X射线衍射仪法》，计算残余奥氏体和马氏体的体积分数。用D8ADVANCE X-射线衍射仪进行物相分析，用HR-150A洛氏硬度计检测宏观硬度，用HMV-2T显微硬度计测定显微硬度，载荷为0.5 N，加载时间为10 s。用JEM-2100F型FEM透射电子显微镜观察夹杂物形貌和选区电子衍射，标定夹杂物的物相。加速电压：200 kV，倒易空间标尺为1/nm；冲击试验在JB-300B半自动冲击试验机进行，尺寸为10 mm×10 mm×55 mm的标准无缺口冲击试样。利用GWL-1000型“球-盘”滑动摩擦磨损试验机进行干滑动磨损耐磨性试验，变质处理前后铸铁圆盘试样尺寸均为 $\phi 70$ mm×3 mm，对磨件为 $\phi 5$ mm的Si₃N₄球（HV 1 420.3），滑动半径为4 mm，速度为0.168 m/s，载荷为25 N、时间为6 min。用TG328A分析天平称量试样磨损前、后的质量，用磨损失重评价耐磨性。试验结果均取三次测试结果的平均值。

2 试验结果与分析讨论

2.1 显微组织分析

图1是经Ce变质处理前、后过共晶高铬铸铁的金相图片。从图1可见，变质处理前、后铸铁的微观组织均由白色的初生碳化物和共晶碳化物+黑色的基体组成，可见其铸态组织均属于典型的过共晶组织，初生碳化物内包裹有共晶基体组织。变质前铸铁中的初生碳化物形状多为不规则的长六边形，具有较多的尖锐棱角，少量为杆状和块状，尺寸比较粗大，数量较少，分布不均，受力时易产生应力集中萌生裂纹，对铸铁的力学性能危害较大。共晶碳化物多呈条状、片状、

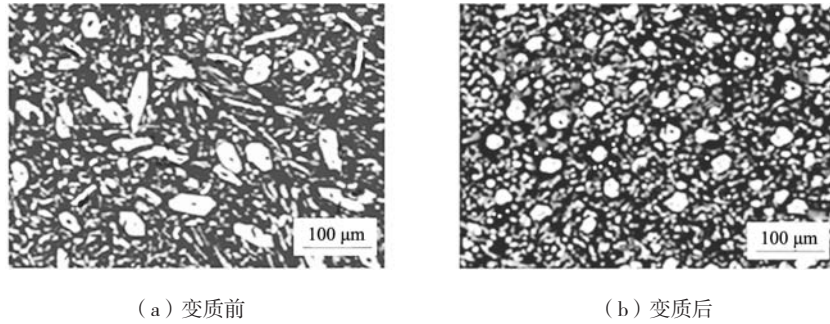


图1 变质处理前后铸铁的金相图片

Fig. 1 Metallographic pictures of cast iron before and after metamorphic treatment

少量为粒状，数量较多。变质后铸铁中的初生碳化物形状多为圆整的六边形，少量为团块状，尺寸明显减小，数量增加，分布均匀性提高，有利于改善铸铁的韧性。共晶碳化物多为细小的条状、片状和粒状，数量相对减少。可见过共晶高铬铸铁经Ce变质处理后，其组织形状、尺寸、分布、数量等都有明显的改变。

图2是利用Thermo-Calc软件及JMat Pro软件，通过CALPHAD方法研制的变质前Fe-25Cr-xC%铸铁的平衡相图。从图2可知，当其C含量大于3.15%时，凝固过程发生过共晶反应，从液相中首先析出初生 M_7C_3 型碳化物，析出温度约为1 300 °C，当温度接近1 180 °C时，共晶 M_7C_3 开始析出，当温度降低800 °C以下时，由于金属型铸造冷却速度较快，加之B的诱发促进作用，部分共晶奥氏体在冷却过程中将转变为马氏体，随着温度的下降，由于马氏体的转变不完全性，剩余的部分成为残余奥氏体。

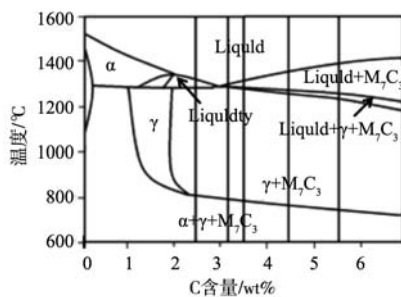


图2 Fe-25Cr-xC%铸铁平衡相图

Fig. 2 Equilibrium phase diagram of Fe-25Cr-xC% cast iron

图3是经Ce变质处理后过共晶高铬铸铁XRD物相测定结果。结合图2、图3可知，变质前、后铸铁中的初生碳化物和共晶碳化物都是 M_7C_3 型，基体组织均由马氏体及残余奥氏体组成。不同的是铸铁经Ce变质处理后，增加了 Ce_2O_3 相。在XRD结果中，碳化物个别峰位的峰强比变化差别较大，判断该碳化物的生长具有一定的择优取向，在过共晶高铬铸铁生产过程中，利用该性能有目的的去制备铸铁材料，可以优化其耐磨

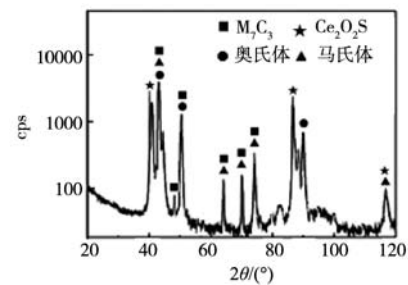


图3 变质后铸铁的XRD图

Fig. 3 XRD patterns of cast iron

性^[22]。铸铁中加入硼元素后并未发现有新相产生，可以判断硼元素主要固溶于基体中^[23]，这有利于在保证铸材具有足够硬度的情况下不增加材料的脆硬性。

表2是经Ce变质处理后过共晶高铬铸铁中各相体积分数和初生 M_7C_3 尺寸平均测试结果。从表2可知，变质后铸铁中初生 M_7C_3 体积分数由18.2%提高至23.7%，尺寸由13.27 μm减小为7.31 μm，相对变质前初生 M_7C_3 体积分数提高了30.2%，尺寸减小了44.9%。共晶 M_7C_3 和残余奥氏体积分相对变质前分别减少了16.2%和3.9%，马氏体积分相对变质前提高了24.6%。变质前、后残余奥氏体积分始终远大于马氏体积分，奥氏体自身的显微韧性好，这有利于改善铸铁的朔韧性。Ce变质处理致使初生 M_7C_3 数量的增加，是其体积分提高主要原因所在，共晶 M_7C_3 体积分下降归因于其数量的减少，残余奥氏体积分减少是致使马氏体体积分的提高主要原因所在，但不排除几者

表2 铸铁中各相体积分数与初生 M_7C_3 尺寸Table 2 Volume fraction of each phase and size of M_7C_3 in cast iron

变质处理	初生 M_7C_3 体积分/数/%	共晶 M_7C_3 体积分/数/%	残余奥氏体体积分/数/%	马氏体体积分/数/%	初生 M_7C_3 的尺/寸/μm
变质前	18.2	32.8	0.542	0.061	13.27
变质后	23.7	27.5	0.521	0.076	7.31

之间是相互关联的。

表3、表4是经Ce变质处理前、后过共晶高铬铸铁中碳化物和基体EDS分析结果。由表3、表4可知，基体中Fe的含量最高，C、Cr、Si、Mn的含量依次降低。初生 M_7C_3 和共晶 M_7C_3 中Cr、C的含量较高，Fe的含量较低，Si、Mn的含量依次降低。初生碳化物和共晶碳化物都是富Cr的碳化物，变质前、后初生碳化物和共晶碳化物中 $(Fe+Cr)/C$ 的比值接近7:3，说明变质前、后的碳化物都是 M_7C_3 型，这与铸铁的XRD分析结果相一致。与变质前相比，变质后，基体组织中的Fe含量

表3 变质前碳化物和基体EDS成分分析结果
Table 3 EDS Composition analysis results of carbide and matrix before metamorphism at%

项目	Fe	Cr	Mn	Si	C
基体	70.54	10.92	1.26	2.09	15.19
共晶 M_7C_3	34.46	31.69	1.07	0.53	32.25
初生 M_7C_3	24.29	36.07	0.35	1.03	38.26

表4 变质后碳化物和基体EDS成分分析结果
Table 4 EDS Composition analysis results of metamorphosed carbides and matrix at%

项目	Fe	Cr	Mn	Si	C
基体	73.40	10.68	1.83	2.16	11.93
共晶 M_7C_3	30.03	34.75	0.62	0.68	33.92
初生 M_7C_3	25.53	35.32	0.79	0.85	37.51

相对提高了4.05%，C含量降低了21.46%，Cr含量降低了2.2%；共晶 M_7C_3 中的Fe含量降低了12.86%，Cr含量提高了9.66%，C含量提高了5.18%；初生 M_7C_3 Fe、Cr、C含量变化不明显，但变质前、后初生 M_7C_3 中的Cr、C含量都始终高于共晶碳化物，而Fe含量都始终低于共晶碳化物。合金元素含量的高低对于金属材料的组织性能都有显著的影响^[24]，因此铸铁经Ce变质处理后，各组成相中的元素的原子分数（或质量分数）的变化，将会引起它们的力学性能的改变。

2.2 晶界净化与二维点阵错配度计算分析

图4是经Ce变质处理前、后过共晶高铬铸铁中的夹杂物透射电镜典型形貌和选区电子衍射照片。在试验过程中，通过对铸铁中的夹杂物显微形貌观察发现，变质前铸铁中的夹杂物的显微形貌分别为椭圆形、长条形和不规则多边形和块状；变质后铸铁中的夹杂物的形貌近似为球形。选区电子衍射分析结果表明，变质前铸铁中的椭圆形、长条形和不规则多边形的夹杂物都是MnS，块状的夹杂物为BN，它们主要存在于晶界处。变质后铸铁中的似为球形的夹杂物为 $Ce_{10}OS_{14}$ 和 $CeAl_{11}O_{18}$ 的团聚体，主要存在于晶粒内。

图4a和图4b分别给出的是变质前不规则多边形夹杂物MnS的形貌和该形貌夹杂物选区电子衍射图。从图4a可见，这种形貌的夹杂物，尖锐棱角较多，易于产生局部应力集中萌生裂纹，降低铸铁的强韧性。从图4b可见，夹杂物A区的电子衍射花样呈规则

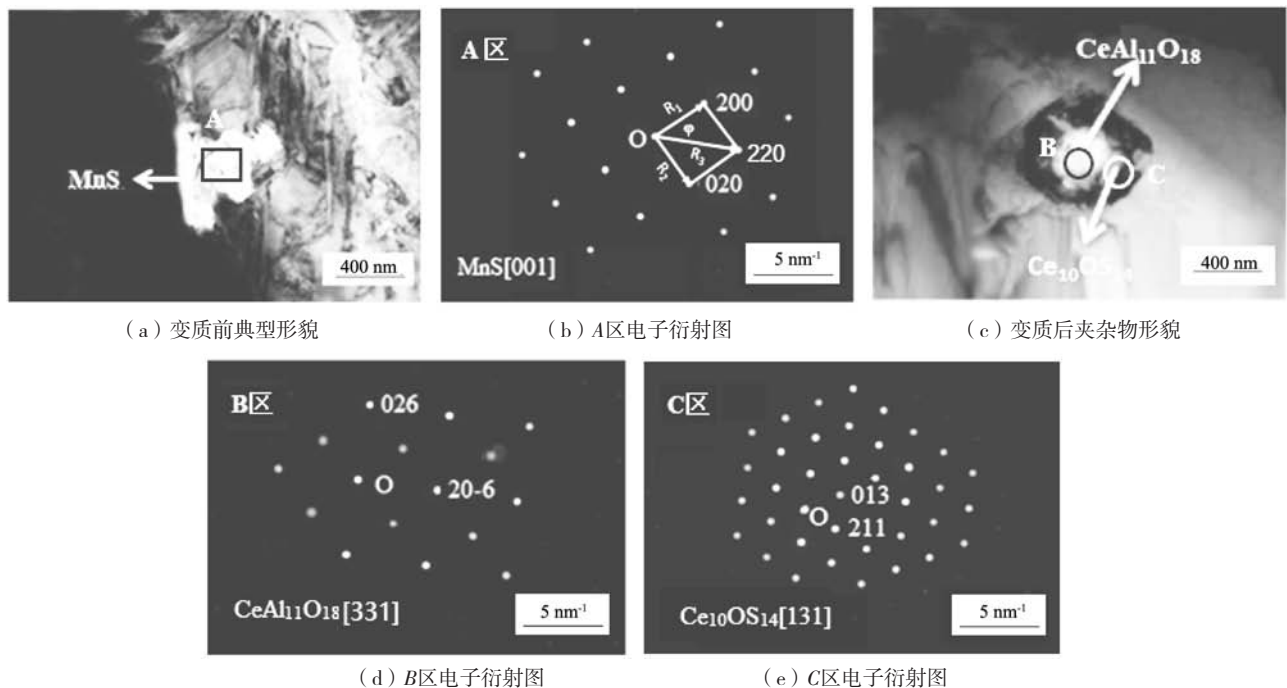


图4 变质前后铸铁中夹杂物典型形貌和电子衍射图
Fig. 4 Typical morphology and electron diffraction of inclusions in cast iron before and after metamorphism

的斑点,可知夹杂物为单晶。由图中标定的 $[001]$, (200) 和 (020) 等信息可将夹杂物指标化^[25-26]为 α -MnS。指标化方法步骤为:图4b所示,将距主衍射斑点 (000) 和 200 、 020 斑点连接起来,组成一个特征四边形,测得 R_1 、 R_2 、 R_3 的矢量长度 $R_1=R_2=3.840$ nm, $R_3=5.415$ nm, $\Phi_{12}=90^\circ$ 。则 $R_2/R_1=1$, $R_3/R_1=1.4138$ 。倒易空间标尺为 $1/\text{nm}$,故 (200) 和 (020) 两晶面之间的间距 $d_1=1/R_1=0.2604$ nm,根据 $R_2/R_1=1$, $R_3/R_1=1.4138$ 、 $\Phi_{12}=90^\circ$ 、晶带轴 $[001]$,晶面 (200) 和晶面 (020) 等这些信息查PDF卡片,结果表明,计算得到的 $d_1=0.2604$ nm与PDF卡片中的 α -MnS的 $d=0.2610$ nm吻合,从PDF卡片中得知 $a/d=2$,可计算得到 $a=2d=0.5208$ nm,与PDF卡片中的 α -MnS的晶格常数 $a=0.5224$ nm吻合,故可判定该夹杂物为 α -MnS。

图4c、图4d和图4e分别给出的是变质后夹杂物形貌和该夹杂物的选区电子衍射图。从图4d和图4e可见,夹杂物B区和C区的电子衍射花样呈规则的斑点,可知B区和C区的夹杂物均为单晶。根据图4d中的标定的 (026) 、 (206) 、 $[331]$ 和图4e中的 (013) 、 (211) 、 $[131]$ 等信息可将夹杂物分别指标化为 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 和 $\text{Ce}_{10}\text{OS}_{14}$ (指标化方法步骤同上),即图4c中的夹杂物为 $\text{CCeAl}_{11}\text{O}_{18}$,和 $\text{Ce}_{10}\text{OS}_{14}$ 的团聚体,主要存在于晶粒内。由此可知,铸铁经Ce变质处理后,转变为含Ce的夹杂物,形貌近似为球状,易于上浮,起到了进一步的脱硫氧的作用,净化了晶界,减少甚至抑制了铸铁中有害夹杂物MnS和BN析出,减小了应力集中,降低了裂纹萌生几率,减少了B的夹杂损失,促进了B在碳化物和基体中的固溶,从而改善了材料的强韧性。

如图5中箭头所指是经Ce变质处理后,在试验过程中观察发现存在于初生碳化物中的夹杂物。从图5可见,这种夹杂物的形貌为粒状,初生碳化物是围绕着粒状夹杂物形核长大的,说明初生碳化物在生长过程中与夹杂物产生了结合现象。通过EDS成分分析(表5),夹杂物中的原子 $\text{Ce}:\text{O}:\text{S}=1.7:2.06:1$,由此可以判定存在初生 M_7C_3 碳化物内部的夹杂物为 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 稀土化合物,这与上述的XRD分析结果相一致。文献[27-28]研究表明, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 的形成的自由能较小,而且是在 1500°C 以上形成的,高于初生 M_7C_3 碳化物的析出温度 1300°C ,属于高温稳定化合物,能够成为初生 M_7C_3 碳化物非均质形核核心。为判定 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 作为初

表5 初生碳化物中的稀土化合物EDS成分分析
Table 5 EDS composition analysis of rare earth compounds in primary carbides at%

C	O	Mg	Al	Si	S	Cr	Mn	Ce	Fe
25.01	16.68	0.56	0.97	0.05	8.11	21.12	0.84	13.81	13.58

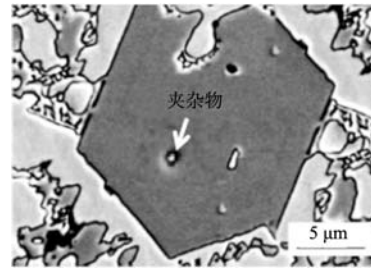


图5 M_7C_3 中的稀土化合物

Fig. 5 Rare earth compounds in primary carbides

生 M_7C_3 的形核核心的有效性,根据Bramfitt^[29]提出的二维点阵错配度理论,计算了 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 与 M_7C_3 的二维点阵错配度。为使原子间界面匹配更好,二维点阵错配度计算选择低指数晶面进行。 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 和 M_7C_3 的晶体关系如图6所示,图6中大实线圆代表 M_7C_3 ,小空心圆代表 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 。 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 和 M_7C_3 型碳化物属于六方晶系,从Jade6软件的PDF卡片中查询到, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 晶格常数分别为 $a=b=0.4008$ nm, $c=0.6833$ nm, M_7C_3 晶格常数分别为 $a=b=0.69$ nm, $c=0.45$ nm。 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 与初生 M_7C_3 碳化物的二维点阵错配度计算结果如表6所示,从表6可知, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}[001]$ 面与 $\text{M}_7\text{C}_3[1\bar{1}0]$ 面的二维点阵错配度为 $6.2\% > 6\%$ 。据文献[29]判据, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 作为初生 M_7C_3 碳化物的非均质形核核心的有效性是中等的,从而细化了初生 M_7C_3 尺寸。

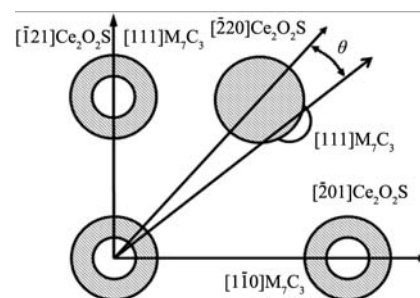


图6 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 和 M_7C_3 的晶体关系

Fig. 6 Crystal relationship between $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ and M_7C_3

表6 M_7C_3 和 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 之间的二维错配度
Table 6 Planar misfit between orthorhombic M_7C_3 and $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$

匹配界面	$[001] \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} / [1\bar{1}0] \text{M}_7\text{C}_3$
$[uvw] \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$	$[\bar{1}21] [\bar{2}20] [\bar{2}01]$
$[uvw] \text{M}_7\text{C}_3$	$[111] [1\bar{1}1] [1\bar{1}0]$
$d \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$	11.27 11.34 10.53
$d \text{M}_7\text{C}_3$	10.73 10.73 9.73
$\cos\theta$	0 5.26 0
$\delta/\%$	6.2

2.3 力学性能与耐磨性测试

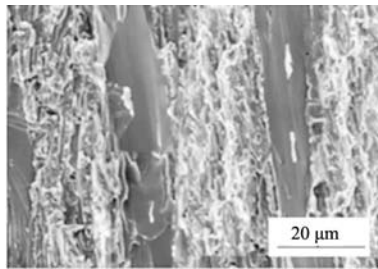
表7是经Ce变质处理前、后过共晶高铬铸铁中各组成相显微硬度以及铸铁的抗弯强度、冲击韧性、宏观硬度和表面磨损失重的测试结果。从表7可知,变质后,铸铁的抗弯强度、冲击韧性、宏观硬度和各组成相的显微硬度均有不同程度的提高,磨损量减少。与变质前相比,初生 M_7C_3 平均显微硬度提高了3.5%,共晶 M_7C_3 显微硬度提高了2.5%,基体显微硬度提高了7.3%,铸铁的抗弯强度提高了39.2%,冲击韧性提高了43.4%,宏观硬度提高了5.0%,磨损量减少了50.7%。由此可知,铸铁经Ce变质处理后,组织中各相的显微硬度和铸铁的宏观硬度提高幅度均较小,而抗弯强度

和冲击韧性提高幅度较大,磨损量减少最为显著。各组织结构的显微硬度的提高主要与它们的合金元素变化及尺寸细化有关(表3、表4和图1),铸铁的宏观硬度随初生 M_7C_3 的体积分数的提高及尺寸细化而提高,抗弯强度和冲击韧性的提高主要与初生 M_7C_3 的尺寸细化、形貌圆整化和有害夹杂物的减少等相关(图1、表2和图4)。磨损量的显著减少除与铸铁的宏观硬度和抗弯强度和冲击韧性的提高等有关外,还应于初生碳化物的数量与分布等相关。经Ce变质处理后,铸铁中的初生碳化物的硬度提高、尺寸减小、数量增加,分布均匀提高,所以铸铁的耐磨性提高。

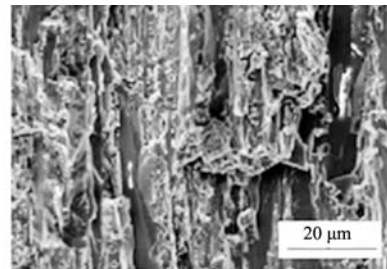
图7是经Ce变质处理前、后过共晶高铬铸铁弯曲

表7 铸铁的力学性能和磨损失重测试结果
Table 7 Test results of mechanical properties and wear of cast iron

变质处理	初生 M_7C_3 HV	共晶 M_7C_3 HV	基体 HV	抗弯强度/MPa	冲击韧性/($J \cdot cm^{-2}$)	宏观硬度 HRC	磨损量/mg
变质前	1 663.02	852.78	612.63	588.96	4.42	61.6	52.2
变质后	1 721.32	874.35	657.25	819.63	6.34	64.7	26.4



(a) 变质前



(b) 变质后

图7 变质处理前后铸铁断口形貌

Fig. 7 Fracture morphology of cast iron before and after modification

断口扫描电镜照片。从图7可见,初生碳化物的断口形貌近似为平面,显得较为光滑,断口上存在有共晶基体组织,由此可以推断初生碳化物断口是沿其近似对称面断开的,纵向断口近似垂直于铸铁表面。共晶组织的断口形貌显得凸凹不平,较为粗糙,由此可以推断共晶组织的断口是沿着共晶碳化物与基体的界面断开的,断裂区有很多结晶状的小近平面,没有观察到塑性断裂的特征。显然变质前、后铸铁的弯曲断裂方式均为脆性断裂,但变质后铸铁的断口形貌显得较为粗糙。金属材料中的第二相粒子和夹杂物形状、分布和尺寸等对断口形貌有很大影响。变质前铸铁中的初生碳化物形状多为不规则的长六边形,具有较多的尖锐棱角,尺寸较为粗大,分布不均(图1),夹杂物主要为 MnS 、 MnS 的形貌为不规则多边形、长条形和椭圆形,其中不规则多边形夹杂物尖锐棱角较多,且分布在晶界处(图4),材料断裂时能引起应力集中的点较多,导致共晶基体组织更易于解理,解理断裂面比

较光亮平齐,呈现出明显的解理断口特征,如图7a所示。如变质前初生碳化物断口较为宽长,几乎贯穿整个断口,断口边沿较为光亮平齐,表明其为粗大的棱柱状或杆状结构,受力时裂纹易于扩展贯通而脆断。变质后铸铁中的初生碳化物形状多为圆整的六边形,尺寸明显减小,分布均匀提高(图1)。铸铁中的夹杂物为 $Ce_{10}OS_{14}$ 和 $CeAl_{11}O_{18}$ 的团聚体,形貌为球形,存在于基体晶粒内(图4),净化了晶界,阻碍了位错的移动和裂纹的萌生,能引起应力集中和位错塞积位置较少,致使共晶碳化物和基体的断口越来越不规则,局部区域有撕裂棱,相邻的小近平面间以撕裂方式相接,呈现出明显的准解理断口特征,如图7b所示。如变质后初生碳化物断口较为窄短,断口边沿较不光亮平齐,表明其为细小的棱柱状结构。细小的晶粒晶界面积大,位错密度相对就大,阻碍位错运动的能力增强,降低了裂纹萌生的几率,不易发生断裂。上述因素会引起铸铁力学性能的变化,从而表现出不同的弯

曲断裂特征。

图8是经Ce变质处理前、后过共晶高铬铸铁试样表面磨损形貌与磨痕的纵截面形貌。在铸铁试样与钢球的对磨过程中，由于共晶基体组织（共晶碳化物+基体）的硬度低于对磨钢球的硬度首先被磨掉，初生碳化物便裸露出来，由于初生碳化物的硬度高于对磨钢球的硬度，钢球不能够对其产生切削运动，可起抗磨骨架作用。图8a是变质前铸铁试样表面磨损形貌，可见磨损表面上的划痕较为宽深且连续，表面还粘附大量的颗粒状磨屑，基体的最初表面已不复存在，这表明在磨损中初生碳化物随着共晶基体被切削而不断的断裂脱落，甚至于整体脱落，起不到抗磨骨架的作用，使得基体材料失去保护而被大量切削掉。图8b是变质前铸铁试样表面磨痕的纵截面形貌，可见初生碳化物内裂纹数量较多，存在着块状断裂脱落现象。这是因为变质前铸铁试样中的初生碳化物尺寸较为粗大，粗大的初生碳化物在对磨球正压力的作用下，内部将产生严重的应力集中，由于其韧性较差，极大地影响着应力能的释放，易产生裂纹，裂纹会在摩擦过程中形核并扩展^[30]。当裂纹扩展并相互贯通时，从而引起断裂脱落，脱落后的初生碳化物成为坚硬的磨

料，会进一步加大摩擦磨损，故变质前铸铁试样表面磨损量较大。图8c是变质后铸铁试样表面磨损形貌，可见磨损表面上的划痕变得较为窄浅且断续，多数磨屑被碾压成片状，贴附在磨损表面上，形成磨屑粘附层，起隔离作用，降低铸铁试样的磨损率，磨损表面上还存在着较多的基体最初表面，表明其遭受磨料的破坏程度较为轻微。图8d是变质后铸铁试样表面磨痕的纵截面形貌，可见初生碳化物内裂纹数量不但少，而且也没有块状脱落现象。这是因为变质后铸铁试样中的初生碳化物尺寸明显减小，铸铁的强韧性提高，抵抗裂纹萌生的抗力和裂纹扩展的抗力提高，细化了的初生碳化物与共晶基体相互保护^[31]，故其磨损量较小。显然变质前铸铁试样的磨损机制以微切削为主，断裂脱落为辅，变质后铸铁试样的磨损机制变为以微切削为主。

表8是过共晶高铬铸铁变质前、后磨损表面矩形方框内EDS平均分析结果。为便于对比分析，矩形方框的大小以及在变质前、后磨损表面上所取位置基本相同。从表8可知，变质前、后铸铁磨损表面含有Fe、Cr、C、Si、Mn、O、N等元素，其中Fe、Cr、C、Si、Mn来自于铸铁试样，Si、N来自于对磨钢球，O来自

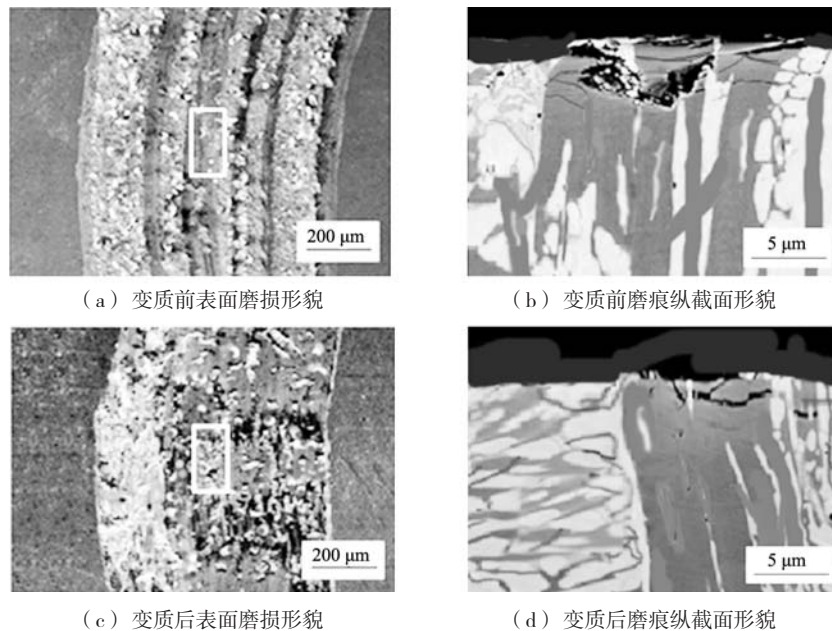


图8 变质处理前后铸铁表面磨损形貌与磨痕的纵截面形貌

Fig. 8 Wear morphology and longitudinal section morphology of wear marks on cast iron surface before and after modification

表8 变质前后磨损表面EDS成分分析结果
Table 8 EDS Composition Analysis results of wear surface before and after deterioration $w_B/\%$

变质	Fe	Cr	C	Si	Mn	O	N
变质前	48.33	15.13	4.49	3.53	1.27	18.14	9.11
变质后	45.42	14.18	1.57	3.45	1.28	25.97	8.13

于大气。变质后铸铁试样磨损表面C、Fe、Cr含量的减少，说明磨损表面上粘附的磨屑较多，影响了实际成分测试结果。O含量明显增加，说明铸铁试样磨损表面发生了较为剧烈的氧化磨损，形成了较为致密的氧化物薄层，起减磨抗磨作用。这主要是因为当对磨钢球遇到较为细小高硬度的初生碳化物时，不能够对其进

行有效切削,发生了滑动摩擦而产生大量的热量,致使磨损表面温度升高,Fe与O反应生成了大量的氧化物所致^[32]。而N、Si含量稍有减少,说明来自于对磨球的磨屑有所减少,对磨球的磨损量减少,有利于提高对磨偶件的配副性。由此可知,铸铁试样在与钢球的对磨过程中还伴有氧化磨损现象的发生。

2.4 强韧化分析

由表7可知,过共晶高铬铸铁经Ce变质处理后,铸铁的宏观硬度提高了5.0%,冲击韧性提高了43.4%,抗拉强度提高了39.2%,铸铁的强韧性得到了明显的改善。研究分析认为,相对于由初生碳化物+共晶碳化物+马氏体+残余奥氏体组成的复相材料来说(图2、图3),初生碳化物可以看成材料的一种增强体。结合图1、图7可知,初生碳化物为柱状结构,增强体的尺寸、分布和体积分数等的变化对材料的强韧性具有重要影响。由于稀土元素Ce表面活性大,能量高,Ce易于和熔体中的O和S等结合^[33],生成了可以作为初生碳化物形核核心的稀土化合物质点 Ce_2O_2S (图3、图5), Ce_2O_2S 与 M_7C_3 的二维点阵错配度为6.2%(表6),作为初生碳化物的形核核心的有效性是中等的,促进了碳化物的非均匀形核,从而细化了初生碳化物尺寸,改善了初生碳化物的形貌与分布(图1),提高了初生碳化物体积分数(表2),这是铸铁经Ce变质处理后,宏观硬度稍有提高,冲击韧性和抗拉强度却大幅度提高的主要因素所在。再者,Ce易吸附偏聚于初生碳化物前沿,造成铁液成分过冷,降低了合金元素扩散速度^[34],这一方面阻止初生碳化物长大,促进组织非自发形核,进一步细化了铸铁组织(图1),另一方面改变了合金元素在各相中平衡分配系数(表3、表4),进一步优化铸铁组织和性能。另外,生成了含Ce的夹杂物 $CeAl_{11}O_{18}$ 和 $Ce_{10}OS_{14}$ 团聚球状体,易于上浮去

除,起到了进一步的脱硫氧的作用,净化了晶界,减少甚至抑制了铸铁中有害夹杂物MnS和BN析出,减少了B的夹杂损失,促进了B在碳化物和基体中的固溶,进一步提高了碳化物和基体的力学性能。上述因素的综合作用正是过共晶高铬铸铁经Ce变质处理后强韧性均有不同程度的提高的机理所在。

3 结论

(1) 过共晶高铬铸铁经Ce变质处理前、后,其表面微观组织均主要由初生 M_7C_3 +共晶 M_7C_3 +残余奥氏体+马氏体组成。变质前初生 M_7C_3 型碳化物形貌多为不规则的长六边形,尖锐的棱角较多,数量较少,分布不均;变质后初生 M_7C_3 形貌转变为较圆整的六角形或块状,数量增加,分布均匀性提高。

(2) 变质前过共晶高铬铸铁中的主要夹杂物是MnS,形貌多为不规则多边形,存在于晶界处,易于产生应力集中萌生裂纹,降低材料的韧性。变质后存在于基体晶粒内的夹杂物主要是 $Ce_{10}OS_{14}+CeAl_{11}O_{18}$ 的团聚体,形貌为球形,并净化了晶界。能够成为初生 M_7C_3 非均质形核核心的是Ce的化合物 Ce_2O_2S , Ce_2O_2S [001]面与 M_7C_3 [110]面的二维点阵错配度为6.2%,有效性是中等的,从而细化了初生 M_7C_3 尺寸。

(3) 变质前过共晶高铬铸铁中的初生 M_7C_3 平均尺寸为13.27 μm ,体积分数为18.2%。铸铁表面的洛氏硬度为HRC 61.6,冲击韧性为4.42 J/cm²,抗弯强度为588.96 MPa,磨损量为52.2 mg。变质后初生 M_7C_3 尺寸减小了44.9%,体积分数增大了30.2%。铸铁的洛氏硬度、冲击韧性和抗弯强度分别提高了5.0%、43.4%和39.2%,磨损失重减少了50.7%。细化了初生 M_7C_3 与基体相互保护,铸铁表面的磨损机制转变为以微切削为主。

参考文献:

- [1] 刘进志, 智小慧, 郭京波, 等. 稀土钪孕育对过共晶高铬铸铁铸态组织的影响 [J]. 热加工工艺, 2009, 38 (11): 47-48.
- [2] 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.
- [3] 郭红星. 钨对铸态过共晶高铬铸铁组织、力学性能和磨料磨损性能的影响 [J]. 金属热处理, 2017, 42 (4): 72-76.
- [4] 喻石亚, 郑开宏, 王海艳, 等. Ti/W对过共晶高铬铸铁显微组织及力学性能的影响 [J]. 铸造, 2014, 63 (12): 1202-1207.
- [5] HOU Yuncheng, WANG You, PAN Zhaoyi, et al. Influence of rare earth nanoparticles and inoculants on performance and microstructure of high chromium cast iron [J]. Journal of Rare Earths, 2012, 30 (3): 283-288.
- [6] 王康康, 王荣峰, 吴瑞瑞, 等. RE-Mg对高铬白口铸铁性能和组织的影响 [J]. 铸造, 2018, 67 (3): 248-251.
- [7] HUANG Z F, XING J D, GAO Y M, et al. Microstructure and properties of hypereutectic high chromium white cast iron prepared under pressure [J]. Ironmaking Steelmaking, 2011, 38 (5): 359-362.
- [8] 寇小平, 夏鹏举, 杨帆, 等. B对金属型铸造高铬铸铁组织和性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2014, 34 (12): 1316-1318.
- [9] 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.
- [10] 张凯, 张建平, 张祯, 等. 热处理工艺对过共晶高铬铸铁组织及性能影响研究 [J]. 铸造, 2022, 71 (9): 1133-1138.
- [11] 符寒光, 邢建东, 雷永平. 含硼白口铸铁的研究进展 [J]. 铸造, 2008, 57 (9): 878-884.
- [12] LU H, LI T, CUI J, et al. Improvement in erosion-corrosion resistance of high-chromium cast irons by trace boron [J]. Wear, 2017, 376

- (1): 578-586.
- [13] 郭克星, 夏鹏举. 含硼Cr26高铬铸铁组织和性能研究 [J]. 热加工工艺, 2020, 49 (12): 45-48.
- [14] 王康康, 王荣峰, 吴瑞瑞, 等. B对Cr27型高铬白口铸铁组织和性能的影响 [J]. 铸造技术, 2017, 38 (10): 2344-2347.
- [15] 张建军, 高义民, 邢建东, 等. 锻造加热处理对高硼铸造铁基金属组织与性能的影响 [J]. 西安交通大学学报, 2010, 44 (8): 112-116.
- [16] 李秀兰, 谢文玲, 周新军, 等. Al-Mg和V-Ti对高铬铸铁初生碳化物变质机理的影响 [J]. 金属热处理报, 2015, 40 (11): 132-135.
- [17] 郭克星. Mo、B、RE-Mg合金元素对离心铸造轧辊用高铬铸铁耐磨性的影响 [D]. 汉中: 陕西理工大学, 2020.
- [18] 马国睿. 高铬铸铁稀土复合变质处理的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2005.
- [19] 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.
- [20] 王逊, 史雅琴, 马永庆. Fe-Cr-C系相图中 M_7C_3 体积分数的计算 [J]. 大连海事大学学报, 2001, 27 (4): 88-91.
- [21] 刘艳, 彭志方. 多相合金组成相结构体积分数及相含量之间关系的测算 [J]. 金属学报, 2003, 39 (1): 22-26.
- [22] 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.
- [23] 皇志富, 邢建东, 高义民. 硼对半固态过共晶高铬铸铁组织及性能影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40 (2): 244-247.
- [24] 赵尚丽, 张月霞, 王守忠. 铸造高强韧性Fe-Cr-B-C合金的试验研究 [J]. 铸造, 2019, 68 (9): 977-981.
- [25] 孟庆昌. 透射电子显微学 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998.
- [26] 柴多里, 杨少东, 袁新松, 等. α -MnS 纳米晶的制备与表征 [J]. 硅酸盐学报, 2011, 39 (7): 1175-1178.
- [27] 杨庆祥, 高聿为, 廖波, 等. 夹杂物在中高碳钢堆焊金属中成为初生奥氏体非均质形核核心的探讨 [J]. 中国稀土学报, 2000, 18 (2): 138-141.
- [28] 智小慧, 邢建东, 高义民, 等. 钛细化过共晶高铬铸铁的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37 (1): 101-104.
- [29] BRAMFITT B L. Planar lattice disregistry theory and its application on heterogistry nuclei of metal [J]. Met. Trans., 1970 (1): 1987-1990.
- [30] 杨乘东, 吉建立, 周荣锋, 等. 过共晶高铬铸铁半固态成形组织和性能 [J]. 铸造, 2009, 58 (1): 7-9, 13.
- [31] WANG Y, GOU J F, CHU R Q, et al. The effect of nano-additives containing rare earth oxides on sliding wear behavior of high chromium cast iron hardfacing alloys [J]. Tribology International, 2016, 103: 102-112.
- [32] 陈康敏, 王树奇, 杨子润, 等. 钢的高温氧化磨损及氧化物膜的研究 [J]. 摩擦学学报, 2008, 28 (5): 475-479.
- [33] 杨俊, 陈二保, 王世俊, 等. Al-Mg合金在钢水中脱氧脱硫的行为分析及应用 [J]. 矿冶, 2006, 15 (4): 52-55.
- [34] 李建国, 陈永亮, 杜茂华, 等. 添加纳米 CeO_2 的Ni基金属喷涂层组织和耐磨性研究 [J]. 热加工工艺, 2006, 35 (19): 41-42.

Effect of Ce Modification on Microstructure and Properties of Boron-Containing Hypereutectic High Chromium Cast Iron

WANG Xin-hua, JIAO Yu-lin

(Henan Police College, Zhengzhou 450046, Henan, China)

Abstract:

The wear resistance of hypereutectic high chromium cast iron was improved by metal mold casting before and after Ce modification. By means of OM, SEM, XRD, hardness tester and wear testing machine, the microstructure and properties of hypereutectic high chromium cast iron before and after Ce modification were studied. The results show that the microstructure of hypereutectic high chromium cast iron before and after modification is composed of primary M_7C_3 + eutectic M_7C_3 + austenite + martensite. Compared with the pre-modification M_7C_3 , the morphology of the primary M_7C_3 transformed from a long hexagon to a rounded hexagon, the size decreased by 44.9%, and the volume fraction increased by 30.2%. The Rockwell hardness, impact toughness and bending strength of cast iron are increased by 5.0%, 43.4% and 39.2% respectively, and the weight loss is reduced by 50.7%. The compound Ce_2O_3S of Ce is moderately effective as the heterogeneous nucleation core of M_7C_3 , and Ce can spheroidize and purify the inclusions. The refined primary carbides protect each other with the matrix, which improves the surface wear resistance of cast iron. The wear mechanism of the cast iron is changed from micro-cutting mainly and fracture shedding as auxiliary.

Key words:

hypereutectic high chromium cast iron; modification treatment; tissue property; dry slip wear