DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.3010

Fe–Cr–B 白口铸铁的组织与性能研究

刘仲礼[1],陈　祥[2]
(1. 烟台大学核装备与核工程学院,山东 烟台 264005;2. 清华大学 材料学院,北京 100084)

摘　要:白口铸铁是一种不可替代的传统耐磨钢铁材料,在组织上以共晶碳化物为耐磨相,虽然硬度较高,但韧性偏低,限制了其寿命及应用工况。本文研究一类以硼化物为耐磨相的 Fe-Cr-B 新型白口铸铁,旨在获得优良的综合性能,来发展传统白口铸铁。该类白口铸铁在成分上具有低碳、高铬、高硼的特点;铸态条件下,基体为大部分板条状马氏体,耐磨相为比共晶碳化物显微硬度更高的共晶硼化物 M_2B;具有良好的淬透性,可像镍硬铸铁一样不经过热处理直接应用,且具有良好的综合性能。

关键词:白口铸铁;硼化物;显微硬度;板条状马氏体;淬透性
中图分类号:TG143.1　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2023)04-0371-05

Study on the Microstructure and Properties of Fe–Cr–B White Cast Iron

LIU Zhongli[1], CHEN Xiang[2]
(1. School of Nuclear Equipment and Nuclear Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China; 2. School of Materials and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: White cast iron is a traditional unreplaced wear-resistant material that takes eutectic carbides as the wear-resistant phase, possessing high hardness but low ductility, thus limiting the lifetime and work conditions. In this paper, a new Fe-Cr-B white cast iron was studied, which uses borides as the wear-resistant phase to achieve better comprehensive properties. This kind of white cast iron is characterized by low C, high Cr and high B chemical compositions. Under as-cast conditions, the matrix is mostly lath-type martensite, and the wear-resistant phase is eutectic borides, i.e., M_2B, the microhardness of which is higher than that of carbides. Fe-Cr-B white cast iron possesses higher hardenability and can be used without quenching, similar to Ni-harden white cast iron. Moreover, the comprehensive properties of the Fe-Cr-B white cast iron are fairly good.

Key words: white cast iron; borides; microhardness; lath-type martensite; hardenability

白口铸铁是一类传统耐磨材料,在冶金、矿山、建材、能源等领域应用广泛[1-2]。虽然近些年研究不多,但因其消耗量巨大(国内约 100 万吨/年),依然值得我们去关注与研究。传统白口铸铁组织中含有硬度较高的耐磨共晶碳化物相,具有良好的抗磨料磨损能力,在耐磨钢铁材料中具有不可替代的地位[3-6]。

传统白口铸铁发展经历了普通白口铸铁、镍硬白口铸铁和高铬白口铸铁 3 个阶段,其硬度和韧性不断提高,使用寿命及工况范围也不断扩大[7-8]。但在应用过程中仍存在韧性储备不足的缺点,只能应用于冲击不高的工况条件,在冲击较高时,容易产生断裂或破碎失效。

硼在铁中独特的作用为解决白口铸铁韧性偏低问题提供了新思路。硼在铁中溶解度极低(700 ℃以下低于 0.000 4%(质量分数)),当硼含量超过溶解度,就会形成硼化物[8]。硼化物具有较高的硬度(如 Fe_2B 硬度可达 1 200~1 600 HV[9],与 M_7C_3 硬度相当),可用作耐磨相。Fe-B 相图中存在与 Fe-C 相图相似的共晶反应,因此以硼化物替代碳化物来形成一种新型的白口铸铁是可能的。国内外对该类材料均有一定的研究,从不同的材料体系研究其组织与性能,并取得了一定成果。研究表明,在低碳、高硼条件下,可以形成类似共晶碳化物的共晶硼化物,而且该硼化物具有良好的硬度与稳定性,从实践上说明了该类白

收稿日期:2023-01-17
基金项目:国家自然科学基金面上项目(52175192)
作者简介:刘仲礼,1973 年生,博士,教授.研究方向:铸铁、特殊钢的研究.电话:13573577615,Email:liuzhongli@ytu.edu.cn
引用格式:刘仲礼,陈祥.Fe-Cr-B 白口铸铁的组织与性能研究[J].铸造技术,2023,44(4):371-375.
LIU Z L, CHEN X. Study on the microstructure and properties of Fe-Cr-B white cast iron[J]. Foundry Technology, 2023, 44(4): 371-375.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

口铸铁的可能性[10-19]。

本文研究一类以硼化物为耐磨相的新型白口铸铁，在成分上具有低碳、高铬、高硼的特点，并研究其组织与性能。

1 实验材料与方法

采用 100 kg 中频感应炉熔炼，碱性炉衬。原材料包括：废钢、低碳铬铁、锰铁、硅铁、钒铁、硼铁、镍板等。采用熔模铸造方式制备基尔试块模型，浇注温度(1 430±10) ℃。除了硼元素的含量外，Fe-Cr-B白口铸铁其他成分的检测均通过 SPECTRO LABM10 直读光谱仪确定。硼元素含量在钢铁研究院采用化学分析的方法测得。采用 Axio OBS 倒置型光学显微镜、X 射线衍射仪(XRD，7000X，Shimadzu)、ZEISS 场发射扫描电子显微镜(Sigma300)对试样的显微组织及物相进行分析。宏观硬度值使用洛氏硬度计(600MRD)测量。用 HV-1000A 型显微硬度计测量样品基体以及硬质相硼化物的显微硬度值，负载 50 g，加载时间为 10 s。每个实验样品的宏观硬度与显微硬度值均以其 3 次测量结果的平均值来确定。在摆锤式冲击试验机(ZBC2452-EB)上对材料的冲击韧性进行测定。加工成 10 mm×10 mm×55 mm 的无缺口试样，每种状态下加工出 3 个相同的样品，取 3 次测量的平均值为最终结果。按照 GB/T 225-2006 标准进行 Fe-Cr-B 白口铸铁的淬透性试验。为了减少偶然性，共进行 2 组相同的实验(样品相同，实验参数相同)。热处理实验均在 N7/H 型马弗炉中进行。

2 实验结果与讨论

2.1 化学成分

熔炼后材料的化学成分如表 1 所示。

表1 Fe–Cr–B 白口铸铁化学成分 *w*/%
Tab.1 Chemical composition of the Fe–Cr–B white cast iron

C	B	Cr	Si	Mn	Ni	V	Fe
0.27	1.66	17.23	1.07	1.32	2.67	1.23	Bal.

Fe-Cr-B 白口铸铁在成分上具有低碳、高铬、高硼的特点，与传统高铬白口铸铁(BTMCr15)相比，Fe-Cr-B 白口铸铁的成分中 Cr、Si、Mn 基本处于同一范围，高铬白口铸铁 C 含量范围为 2.0%~3.6%，而 Fe-Cr-B 白口铸铁的碳含量为低碳钢范围；Ni 的含量比高铬白口铸铁稍高，其目的是为了提高其淬透性及韧性。不含 Mo 元素，但增加 V，主要是 Mo 元素会形成形状不规则的硼化物，从而降低材料的韧性[20]。含有大量 B 元素，是普通硼钢硼含量的 200 多倍。为了解实验材料的凝固过程与产物，利用JMat-Pro 软件在该成分下进行计算，结果如图 1 所示。

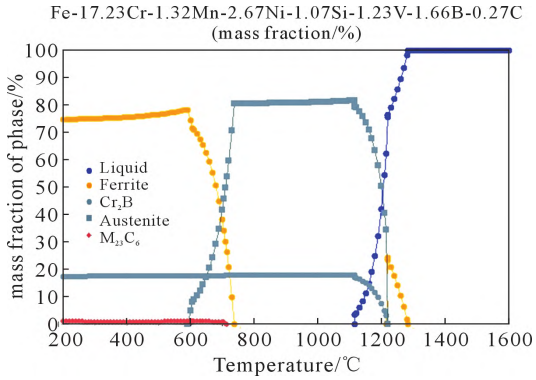


图 1 Fe-Cr-B 白口铸铁凝固过程及相组成
Fig.1 Solidification process and phase composition of the Fe-Cr-B white cast iron

从图 1 可以看出，合金的凝固方式可概述为：合金液随着温度缓慢降低至 1 283 ℃时，高温 δ 相逐渐从液相中形核析出，至 1 219 ℃时，δ 相数量到达极值，硼化物与 γ 相开始生成，存在 L→γ 相+硼化物的共晶反应；温度继续下降，在 1 115 ℃液相基本转为固相而消失；当温度继续降低至 738 ℃时开始析出铁素体，在 710 ℃发生共析反应。在常温条件下，Fe-Cr-B 白口铸铁凝固后的平衡相包括：铁素体、奥氏体、共晶硼化物，以及 $M_{23}C_6$ 复合型的碳化物。

2.2 铸态组织

图 2(a)为光学显微镜下 Fe-Cr-B 白口铸铁的铸态组织形貌，图 2(b)为扫描电子显微镜下硼化物及基体形貌特征照片。由图 2(a)可以看到 Fe-Cr-B 白口铸铁铸态组织基本上是条块状共晶硼化物与基体

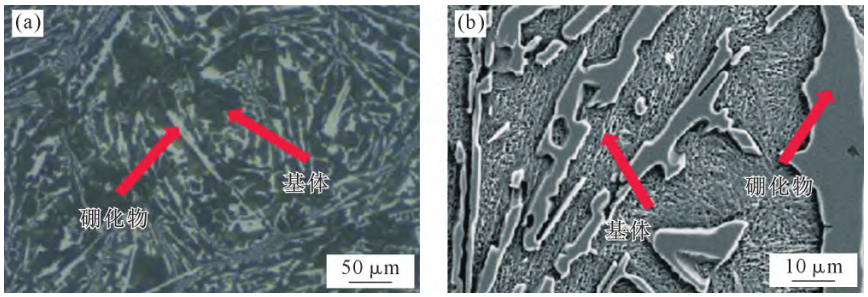


图 2 Fe-Cr-B 白口铸铁铸态组织形貌：(a) 光学显微镜，(b) SEM
Fig.2 Microstructure of as-cast Fe-Cr-B white cast iron: (a) OM image, (b) SEM image

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

组成。在扫描电镜下，共晶硼化物形态类似于传统高铬白口铸铁中的共晶碳化物(图 2(b))；而基体的板条状马氏体特征明显。由图 2 可知，采用所设计的成分，在铸态条件下，材料是由共晶硼化物与大部分板条状马氏体基体组成。

利用 Image-pro 以及 Photoshop 软件对铸态下 Fe-Cr-B 白口铸铁的组织中硬质相的面积分数进行测定。在光学显微镜 100 倍放大条件下，选取 5 个不同视场区域下的金相组织照片，通过对金相图中不同组织进行渲染后的颜色差异，进行面积分数的统计，根据 5 次测量值的平均值作为最终结果(表2)。

表 2 不同视场硼化物面积分数

Tab.2 Area fraction of the birode in different fields of view

序号	面积分数/%	平均值/%
1	20.67	
2	23.19	
3	23.40	22.37
4	21.78	
5	22.80	

根据对 5 组图片中硼化物及基体的面积分数进行平均值计算可知：共晶硼化物的面积百分比为 22.37%，基体的面积百分比为 77.63%。对含共晶相的耐磨铸铁，一般要求共晶相数量超过 20%，这样才能起到耐磨骨架的作用[21]。可见实验合金组织中硬质相含量比较高，可以满足作为耐磨相含量上的要求。

2.3　白口铸铁的铸态物相分析

Fe-Cr-B 白口铸铁铸态下 XRD 衍射图谱如图 3 所示。由图 3 可知，铸态试样的显微组织的衍射图谱主要由铁素体峰、M_2B 硼化物峰和少量的奥氏体峰组成。结合显微组织分析结果可知，Fe-Cr-B 白口铸铁的铸态基体组织主要由马氏体和少量残余奥氏体组成。

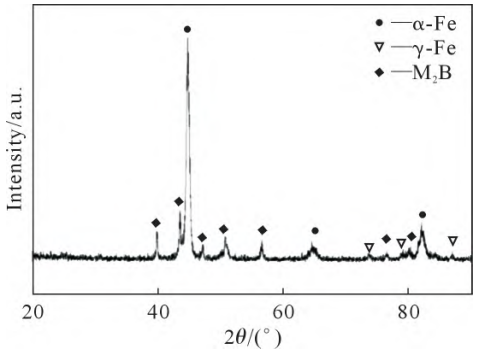


图 3　铸态 Fe-Cr-B 白口铸铁 XRD 分析图

Fig.3　XRD analysis of as-cast Fe-Cr-B white cast iron

为了能够明确各类元素在铸态组织中的实际分布情况，利用扫描电镜中的 EDS 分别对基体和硼化物进行检测，结果如图 4~5 所示。由图 4 可以看出，共晶硼化物中 M_2B 中的 M 主要是 Cr、Fe、Mn、V，不含 C、Si 与 Ni。Cr 主要存在于硼化物中，Cr 增强材料中硼化物硬度的同时可以改善其网状结构，使得基体连续性变好，提高材料韧性。由图 5 可以看出，基体中则主要含有 C、Si、Ni、Cr、Mn、V、Fe，B 含量很低。

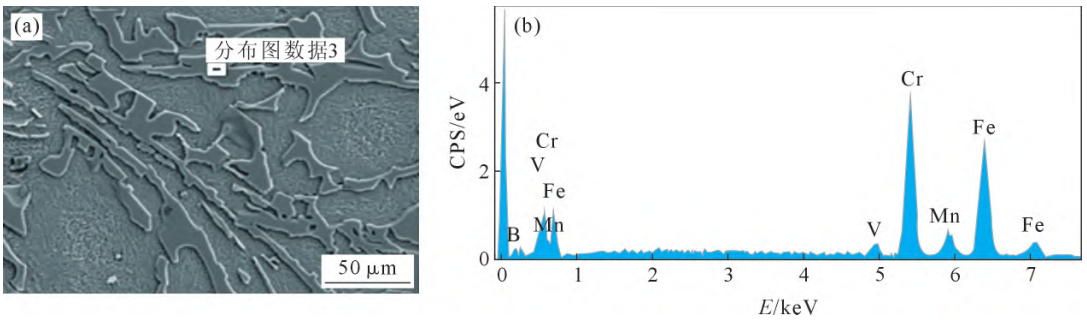


图 4　硼化物 EDS 分析结果：(a) 分析区域，(b) EDS 检测结果

Fig.4　EDS analysis results of boride: (a) analysis area, (b) EDS results

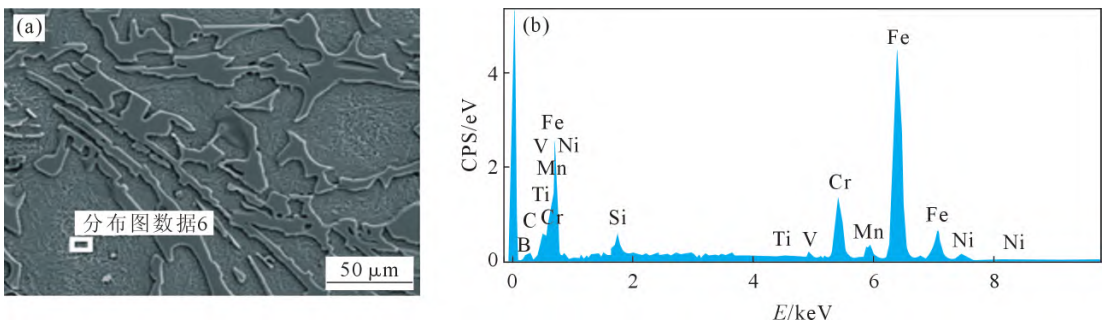


图 5　基体 EDS 分析结果：(a) 分析区域，(b) EDS 检测结果

Fig.5　EDS analysis results of the matrix: (a) analysis area, (b) EDS results

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

从以上分析可以看出，Fe-Cr-B 白口铸铁的成分设计思路基本得以实现，即：硼主要形成了硼化物，在基体中含量极低；而碳不溶于硼化物，主要分布在基体中，这样硼化物数量和基体性能可以通过调整硼元素与碳元素的含量分别进行控制，从而根据工况条件来设计成分，所以该材料具备先进材料的特点。

2.4 铸态力学性能

图 6 为 Fe-Cr-B 白口铸铁铸态下对基体和硼化物进行的显微硬度测试的压痕情况。根据测量结果，板条状硼化物的显微硬度为 2 164.0 HV，基体的显微硬度为 378.3 HV。硼化物的显微硬度明显超过了普通高铬白口铸铁中的硬质相 M_7C_3 的显微硬度(1 500~1 800 HV)，更适合作为白口铸铁的耐磨相；而基体铸态条件下具有较高的显微硬度，符合马氏体基体的硬度范围特点。

采用硬度仪检测材料的宏观硬度为 54.1 HRC。由前面的金相分析可知，基体在铸态条件下为马氏体，加之硼化物也具有较高的硬度，导致其铸态硬度较高。这个特点与镍硬白口铸铁类似，所以在某些工况条件下，可以不进行淬火处理而直接使用。

对材料进行 250 ℃回火后，硬度与冲击韧性均测试 3 次取均值，并观察断口形貌。样品回火后硬度值为 53.6 HRC，与铸态相比硬度略有降低；冲击韧性为 2.63 J/cm^2。

图 7 为回火 250 ℃后样品冲击断口形貌的扫描照片。由断口形貌可知，基体断裂后存在很多韧窝，属于韧性断裂；而硼化物断面比较光滑、平整，属于典型的脆性断裂。硼化物本身没有韧性，属于硬脆相，材料的韧性全部来自于基体。所以材料受到冲击时，通常情况下是共晶硼化物先出现裂纹源，此后裂纹沿着硬质相硼化物不断扩展，最后造成断裂。综合断口形貌特征分析可知，Fe-Cr-B 白口铸铁材料铸态下整体属于脆性断裂。

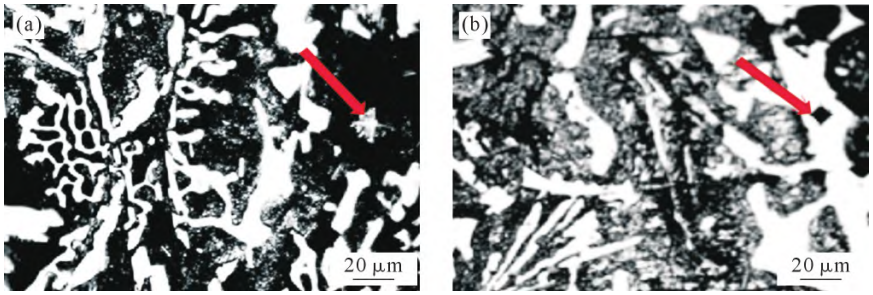


图 6 Fe-Cr-B 白口铸铁铸态组织显微硬度测量的压痕：(a) 基体，(b) 硼化物

Fig.6 Microhardness indentation of as-cast Fe-Cr-B white cast iron: (a) matrix, (b) boride

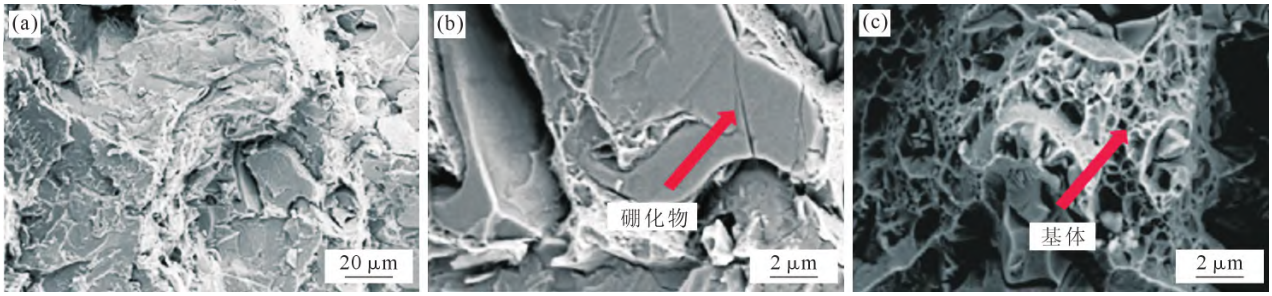


图 7 250 ℃回火样品冲击断口形貌：(a) 全貌，(b) 硼化物，(c) 基体

Fig.7 The impact fracture morphology of sample tempering at 250 ℃: (a) entire morphology of the impact fracture, (b) boride, (c) matrix

2.5 淬透性

采用国标端淬实验方法，测定的淬透性曲线如图 8 所示。由图 8 可知，Fe-Cr-B 白口铸铁具有优良的淬透性，这对于白口铸铁而言具有非常重要的意义。因为组织中含有大量的导热性能差的共晶化合物，而且材料属于脆性材料，淬透性不好，容易导致淬火裂纹。从 Fe-Cr-B 白口铸铁铸态组织分析，即使采用冷却速度非常慢的熔模铸造，基体也转变成了马氏体，结合淬透性曲线，可以认为该材料的淬透性很好，可以空冷淬火。

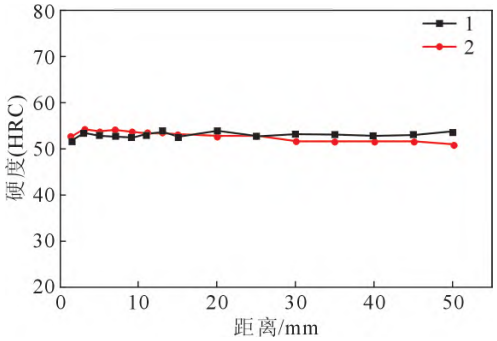


图 8 Fe-Cr-B 白口铸铁的淬透性曲线

Fig.8 Hardenability curve of Fe-Cr-B white cast iron

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3　结论

(1)Fe-Cr-B 白口铸铁在成分上具有低碳、高铬、高硼的特点，在组织上以硼化物为耐磨相，硼化物具有比碳化物更高的显微硬度，更适合作为耐磨相。材料具有优良的淬透性，基体在铸态时即为韧性较好的板条状马氏体和分布在板条间的奥氏体。

(2)在微观组织中，碳主要分布在基体中，硼主要分布在硼化物中，其他合金元素按照其特点在基体与硼化物中分布。由于碳、硼元素的分布特点，可以通过改变 2种元素的含量，从而改变硼化物及基体性能，可以根据工况进行材料性能的设计，使该类白口铸铁具有先进材料的特点。

(3)材料优良的淬透性，使其在铸态具有优良的性能，可以使其像镍硬白口铸铁一样，不经过淬火热处理直接使用，而且具备非常优良的综合性能。

参考文献：

[1] CHENJI T W, SIMBI D J, NAVARA E. Wear performance and cost effectiveness--a criterion for the selection of grinding media for wet milling in mineral processing operations[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(12): 1387-1390.

[2] GATES J D, DARGUSCH M S, WALSH J J, et al. Effect of abrasive mineral on alloy performance in the ball mill abrasion test[J]. Wear, 2008, 265(5-6): 865-870.

[3] HEINO V, KALLIO M, VALTONEN K, et al. The role of microstructure in high stress abrasion of white cast irons[J]. Wear, 2017(388-389): 119-125.

[4] 平宪忠，乔峰，朴东学. 以高铬铸铁为例探讨抗磨白口铸铁件磨损特性[J]. 铸造技术，2019, 40(12): 1286-1290.
PING X Z, QIAO F, PIAO D X. Wear characteristics of anti-wear white cast iron--taking high chromium cast iron as an example[J]. Foundry Technology, 2019, 40(12): 1286-1290.

[5] JENA P S M, SAHU J K, RAI R K, et al. Influence of duplex ferritic-austenitic matrix on two body abrasive wear behaviour of high chromium white cast iron[J]. Wear, 2018, 406-407: 140-148.

[6] 李永力，唐秀丽. 变质处理及热处理对低合金白口铸铁组织和韧性的影响[J]. 机械强度，2017, 39(3): 545-550.
LI Y L, TANG X L. Influence of modification and heat treatment onmicrostructure and impact toughness of low alloy white cast iron[J]. Journal of Mechanical Strength, 2017, 39(3): 545-550.

[7] 李茂林. 我国金属耐磨材料的发展和应用[J]. 铸造，2002, 51(9): 525-529.
LI M L. Development and application of wear resistant metal materials in China[J]. Foundry, 2002, 51(9): 525-529.

[8] 本溪钢铁公司第一炼钢厂. 硼钢[M]. 北京：冶金工业出版社，1977.
The first steel mill of benxi steel and iron company. Boron steel [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1977.

[9] 章守华. 合金钢[M]. 北京：冶金工业出版社，1980.
ZHANG S H. Alloy steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1980.

[10] CHEN X, LI Y X. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 528(2): 770-775.

[11] CHEN X, LI Y X, ZHANG H M. Microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron with about 4 wt% chromium[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46: 957-963.

[12] 王志胜，陈祥，李言祥. 高硼耐磨合金的变质处理[J]. 铸造，2017, 66(6): 603-608.
WANG Z S, CHEN X, LI Y X. Morphology improvement of boride in high-boron wear resistance alloy[J]. Foundry, 2017, 66(6): 603-608.

[13] LIU Z L, LI Y X, CHEN X, et al. Microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron[J]. Materials Science and Engineering: A , 2008, 486(1-2): 112-116.

[14] LIU Z L, CHEN X, LI Y X, et al. Effect of chromium on microstructure and properties of high boron white cast iron[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, 39: 637-641.

[15] LIU Z L, LI Y X, CHEN X. Effect of tempering temperature on microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron[J]. China Foundry, 2012, 9(4): 313-317.

[16] LIU Z L, CHEN X, LI Y X, et al. High boron iron-based alloy and its modification[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2009, 16(3): 37-42, 54.

[17] 刘仲礼，李言祥，陈祥，等. 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.
LIU Z L, LI Y X, CHEN X, et al. Microstructure and mechanical properties of high boron iron-based alloy solidified in different moulds[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2007, 43(5): 477-481.

[18] MA S Q, XING J D, LIU G F, et al. Effect of chromium concentration on microstructure and properties of Fe-3.5B alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(26): 6800-6808.

[19] HUANG Z F, XING J D, GUO C. Improving fracture toughness and hardness of Fe_2B in high boron white cast iron by chromium addition[J]. Materials & Design, 2010, 31(6): 3084-3089.

[20] GUO C Q. Improving the ductility and toughness of Fe-Cr-B cast irons[D]. Brisbane: The University of Queensland, 2002.

[21] 苏俊义. 铬系耐磨白口铸铁[M]. 北京：国防工业出版社，1990.
SU J Y. Chromium wear-resistant white cast iron[M]. Beijing: National Denfense Industry Press, 1990.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net