DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.12.004

CADI 磨球中 Cr 元素对其微观组织及力学性能的影响

赵跃林[1],张天翼[2],高炳臣[1],李祖来[2],冯海滨[1],山　泉[2]

(1. 云南昆钢耐磨材料科技股份有限公司,云南 昆明 653400; 2. 昆明理工大学 材料学院,云南 昆明 650093)

摘　要:针对含碳化物等温淬火球墨铸铁(CADI)磨球发生掉皮、破碎和耐磨性差等问题,通过对不同 Cr 元素含量下磨球的微观组织与性能进行分析,使 CADI 磨球的综合性能得到改善。结果表明,磨球组织由贝氏体、马氏体、碳化物、残余奥氏体和石墨球组成。随着 Cr 含量的增加,CADI 磨球中碳化物的含量增加,使 CADI 磨球的硬度增大,但其韧性也急剧恶化。此外,Cr 含量为 0.82%时 CADI 磨球在加工硬化前的硬度达到 54.2 HRC,冲击韧度值降低至 5.0 J/cm²。

关键词:含碳化物的等温淬火球墨铸铁磨球;复相组织;加工硬化;冲击韧度

中图分类号:TG249; TG113　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2020)12-1122-04

Effect of Cr on Microstructure and Mechanical Properties of CADI Grinding Ball

ZHAO Yuelin[1], ZHANG Tianyi[2], GAO Bingchen[1], LI Zulai[2], FENG Haibin[1], SHAN Quan[2]

(1.Yunnan Kungang Wear Resistant Material Science Co., Ltd., Kunming 653400, China; 2.School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: In order to solve the problems of peel loss, breakage and wear resistance of the grinding ball containing carbide isothermal quenching nodular iron (CADI), the microstructure and properties of the grinding ball under different Cr element contents were analyzed, so that the comprehensive performance of the grinding ball containing CADI could be improved. The results show that the grinding ball is composed of bainite, martensite, carbide, residual austenite and graphite ball. With the increase of Cr content, the carbide content in CADI grinding ball increases, which increases the hardness of CADI grinding ball, but its toughness also deteriorates sharply. In addition, with Cr content of 0.82%, the hardness of CADI grinding ball before work hardening reach 54.2 HRC, and the impact toughness value decreased to 5.0 J/cm².

Key words: CADI grinding ball; complex phase organization; work hardening; impact toughness

半自球磨机是采矿业中常用的设备,磨球作为球磨机中不可或缺的研磨介质,是矿山机械设备的耐磨材料中磨损量最大的耐磨件[1]。等温淬火球墨铸铁(Austempered Ductile Iron,简称 ADI)作为具有良好的韧性,能够使得磨球在服役过程中不易发生破碎现象,但随着矿石品质以及磨矿工况的改变,ADI 磨球的硬度和耐蚀性较差,严重制约了 ADI 材料磨球的使用寿命。研究者们通过向 ADI 材料中引入 Cr、Mn 等碳化物形成元素,开发出了含碳化物的等温淬火球墨铸铁材料(Carbidic Austempered Ductile Iron, CADI)[2-4],CADI 材料不仅保留了 ADI 材料的高韧性,还使 ADI 材料的硬度和耐磨性得到提升,使其成为一种极为重要的磨球材料,但是这种磨球在生产和服役过程中仍有一些问题需要研究解决[5,6]。

近年来,在 CADI 的成分控制技术的研究和其应用开发等方面不断出现新的成果[1]。其中以铬、钼、锰等碳化物形成元素对 CADI 的组织性能影响作用最为明显,P.Dhanapal 等通过 Taguchi 法研究了 CADI 材料的成分对其性能的影响[7-9],研究表明 0.6%以下的 Cr 含量可以获得优异的冲击韧度和一定的硬度,Cr 含量在 1.0%以下时 CADI 材料将具有较好的耐磨性[4,10]。但是现阶段针对 CADI 磨球中 Cr 元素对其性能的影响研究还相对较少。

本研究通过研究 Cr 元素对 CADI 磨球材料的组织与性能的变化,利用彩色金相技术,对 CADI 的磨球组织和性能进行分析,得出 Cr 元素对其组织性能的影响规律。

收稿日期:2020-10-13

基金项目:云南省重点基金资助项目(2019A003)

作者简介:赵跃林(1964-),云南大理人,工学学士,铸造工程师.主要从事 V 法铸造生产及热处理工艺设计研究方面的工作.电话:18687161595,E-mail:1069119399@qq.com

1　试验材料与方法

1.1　成分设计及制备工艺

本论文中 CADI 磨球铸造采用金属型铸造，在 900 ℃奥氏体化 3 h，进而在 230 ℃等温淬火 3 h，最后进行 6 h 的 220 ℃的回火处理。为了研究 Cr 元素对其组织性能的影响，设计了如表 1 的 3 组成分，分别编号为 1#~3#。其中 1#~3# 中 C、Si、Mn、Cu、P、S 等元素含量不变，Cr 含量呈梯度变化。

1.2　微观组织与析出相表征

从不同成分铸锭上切取试样，考虑到贝氏体与马氏体组织难以通过微观形态区分，因此使用 Lepera 试剂（10 g/L 的偏重亚硫酸钠的水溶液与 40 g/L 的苦味酸的乙醇溶液按 1:1 混合）对试样腐蚀。对腐蚀后样品进行金相观察，下贝氏体显现为蓝色，马氏体显现为棕色，碳化物显现为白色，残余奥氏体为淡黄色，拍摄金相组织照片，通过 Image-pro Plus 6.0 图像处理软件对金相中各物相组织的含量进行计算，选择 20 张金相组织照片进行统计，之后求出各物相含量的算术平均值。通过使用蔡司 EV018 扫描电子显微镜（SEM）观察样品显微结构的形态，判断元素对奥氏体等温转变过程中奥氏体分解产物形态的影响。采用 XPERT PRO-X 射线衍射仪（XRD）测试 CADI 磨球材料热处理后的相组成。

1.3　力学性能测试

将热处理后的不同成分的 CADI 磨球过球心进行线切割抽条，每个磨球取 3 个样，尺寸为 10 mm×10 mm×80 mm，再对抽条试样自中心位置起，向两边各取 22.5 mm 长制成 10 mm×10 mm×55 mm 的无缺口冲击韧性试样，使用摆锤式冲击韧性试验机进行冲击韧性测试。本文中采用洛氏硬度表示材料的硬度，按照国标《GB/T 230.1》对试样进行洛氏硬度测试，用线切割抽 10 mm×10 mm×80 mm 条取样，将试样表面打磨掉线切割加工痕迹，分别在表面、中间、心部取六个点测其洛氏硬度，取算术平均值。

表1 CADI磨球主要化学成分 w(%)

Tab.1 Main chemical composition of CADI grinding balls

编号	C	Si	Mn	Cr	Cu	P	S
1#	3.5~3.8	2.8~3.2	1.45	0.40	0.40	<0.03	<0.03
2#	3.5~3.8	2.8~3.2	1.45	0.60	0.40	<0.03	<0.03
3#	3.5~3.8	2.8~3.2	1.45	0.80	0.40	<0.03	<0.03

2　试验结果及讨论

2.1　基体微观组织与析出相表征

编号为 1#~3# 的 CADI 磨球试样的 XRD 衍射结果如图 1，CADI 磨球材料中主要含有铁素体、碳化物、残余奥氏体，其中 Cr 主要以 $(Cr,Fe)_7C_3$ 的形式存在，Mn 主要以 $(Fe,Mn)_3C$ 的形式存在 Cu 元素在 CADI 磨球材料中主要起到固溶强化的作用，主要固溶在铁素体中。

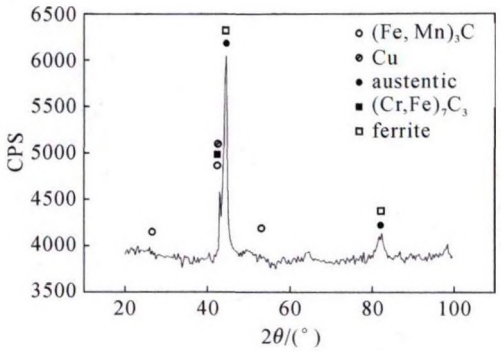


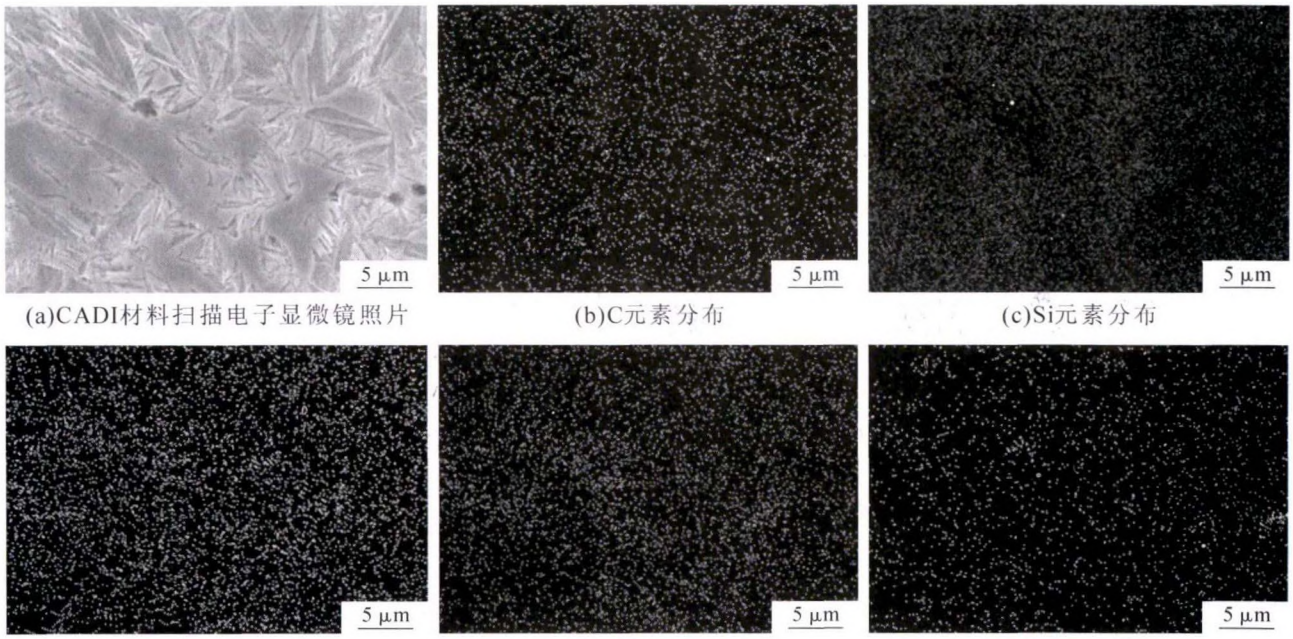
图 1 CADI 材料的 X 射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of CADI material

通过对 CADI 磨球使用 SEM 观察其微观形貌，并通过电子背散射衍射观察其元素分布，其结果如图 2。电子背散射结果可知，Cr 元素主要分布在碳化物中，Mn 在基体中分布较多，Cu 元素在碳化物中分布较少。由其 X 射线能谱仪结果如图 3，可以看出，Cu 主要分布在基体中，在碳化物中铜含量较少，Cr 元素在碳化物中含量最高，在基体中也有少量的 Cr 元素存在，Mn 含量在碳化物中出现一个峰值，在碳化物和基体晶粒的交界出也有一个峰值出现。

由图 4 看出，在 1# 试样表面位置贝氏体，马氏体含量较高，形态也较中间位置和心部更加清晰；贝氏体与马氏体形态主要以针状为主，存在少量短小的板条状马氏体组织；碳化物分布与整个视场中，可以看出长条状的碳化物并非连续结构，而是大量的条状碳化物在远离石墨球部位间断的分布；基体中的贝氏体、马氏体和碳化物之间存在大量的残余奥氏体。

随着 Cr 含量的增加，2# 和 3# 试样与 1# 试样相比，同一位置处碳化物含量增加，同时更多的 C 元素和 Cr 元素溶于奥氏体中，Cr 元素在相界处聚集，使奥氏体转变过程中碳元素的扩散受阻，减缓了贝氏体转变和马氏体转变的速度，从而导致了贝氏体和马氏体含量下降，残余奥氏体含量有所上升，随着碳化物含量的升高开始出现大量的网状碳化物组织，这是由于 Cr 元素是强碳化物形成元素，Cr 会抑制碳元素的石墨化，Cr 含量的增加会使碳化物使球墨铸铁中碳化物含量增加 Cr 元素会降低材料的贝氏体转变温度，使得在相同的等温温度下，贝氏体转变的相变的形核提前，使其在相同的保温时间下的贝氏体组织变粗。



(a)CADI材料扫描电子显微镜照片　(b)C元素分布　(c)Si元素分布

(d)Mn元素分布　(e)Cr元素分布　(f)Cu元素分布

图 2 CADI 磨球 SEM 图像与 EDS 面扫描元素分析

Fig.2 SEM image of CADI grinding ball and EDS surface scanning element analysis

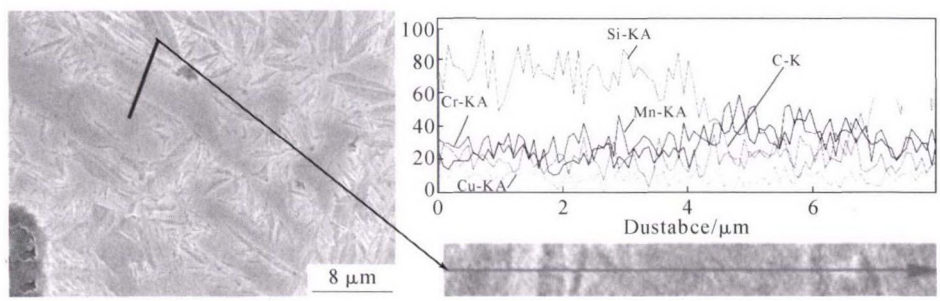


图 3 CADI 磨球定向 EDS 线扫描元素分析

Fig.3 Analysis of EDS line scanning elements with CADI grinding ball orientation

2.2 Cr 对 CADI 磨球力学性能影响分析

由图 5(a)可知随着 Cr 元素的增加，磨球材料的硬度逐渐增大，这是由于 Cr 含量的增加导致材料中的碳化物含量增加，硬质的碳化物颗粒提升了材料的基体硬度，与此同时，材料中相对较软的贝氏体相含量降低，两者的综合变化导致 CADI 材料的硬度增大。

CADI 磨球材料的冲击韧性值是判断其在服役过程中是否会发生破碎的一项重要依据。由图 5(b)中冲击韧性结果可知，随着 Cr 元素含量的增加，CADI 磨球材料的冲击韧性值呈下降趋势，在其质量分数达到第三组的 0.83%时，其韧性甚至降低至 5 J/cm^2，随着 Cr 元素的增高，磨球中碳化物含量的增加，基体组织中作为韧性相的贝氏体和残余奥氏体含量降低，同时由于 Cr 含量的增加组织中的碳化物数量变大，碳化物形态由断续的杆状转变为长条状和块状，甚至出现网状结构，这是导致 Cr 含量达到 0.82%时其韧性发生急剧恶化的主要原因。

3 结论

(1)铸造 CADI 磨球热处理后的微观组织主要由贝氏体、马氏体、碳化物、残余奥氏体和石墨球组成。复相组织保证了 CADI 磨球具有良好的综合力学性能及抗磨损能力。

(2)在相同的热处理工艺下，随着 Cr 含量的增加组织中贝氏体含量降低，碳化物含量增加，碳化物随着 Cr 含量的增加逐渐由间断的杠状，变为连续的块状和网状结构。

(3)CADI 磨球材料的洛氏硬度随着 Cr 含量的增加而升高，在 Cr 含量为 0.82%时达到 54.2 HRC，而冲击韧度值随 Cr 含量增加而急剧恶化，Cr 含量为 0.82%时降低至 5 J/cm^2。

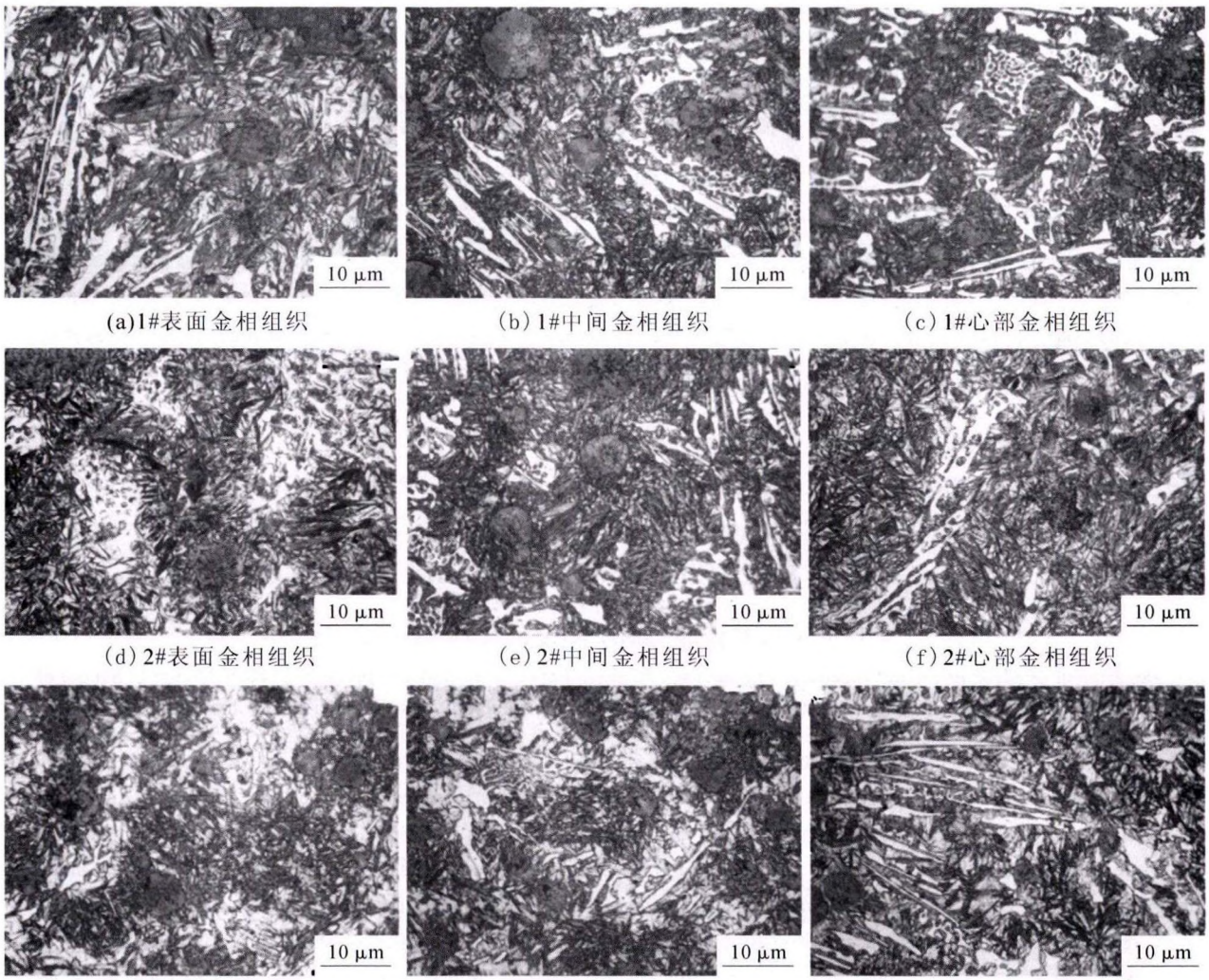


图 4　不同成分 CADI 磨球表面、中间和心部金相照片

Fig.4　Metallographic photos of surface, center and heart of different CADI grinding balls

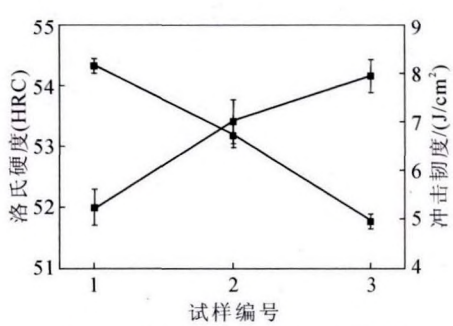


图 5　不同 Cr 含量磨球的力学性能

Fig.5　Mechanical properties of the grinding ball with different Cr contents

参考文献：

[1] 焦岩，李祖来，山泉，等. 基于数值模拟技术的大直径磨球热处理工艺优化[J]. 热加工工艺，2018(8): 219-222.

[2] 刘金海，李国禄，赵雪勃同，等. 高耐磨性奥铁体球墨铸铁研究及应用 [C]// 中国机械工程学会第 12 届全国铸造年会论文集. 广州，2011:116-119.

[3] 杨兆禹. 含碳化物奥铁体球墨铸铁磨球新型热处理工艺及磨球失效机理研究[D]. 天津: 河北工业大学，2011.

[4] 张其飞，刘兰俊，祖方遒，等. 碳化物对 CADI 硬度和冲击韧度的影响[J]. 铸造技术，2012，33(1): 17-19.

[5] 马永华. 钒对含碳化物等温淬火球墨铸铁组织和性能的影响[D]. 郑州: 郑州大学，2011.

[6] 刘金海，叶学贤，李国禄，等. ADI 和 CADI 在冶金矿山等行业中的应用及发展前景[J]. 现代铸铁，2008，28(4): 26-30.

[7] 徐扬. 含铌铬钼耐磨铸钢的热力学分析和组织与性能研究[D]. 上海: 上海大学，2016.

[8] 刘金城，时胜利. 等温淬火球铁(ADI)的微观组织与力学性能[J]. 铸造技术，2006，27(12): 1282-1285.

[9] 陈传胜，刘建升，祖方遒. 高温预处理及等温淬火工艺对含碳球墨铸铁力学性能的影响[J]. 金属热处理，2016，41(4): 161-164.

[10] 张婷，孙玉福，赵靖宇，等. 铬对 CADI 组织及性能的影响[J]. 铸造，2009，58(11): 1154-1157.