

少量铈对高硼高速钢微观组织与力学性能的影响

吴中佳¹, 陈志国¹, 向 勇², 魏 祥¹, 张纪帅¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 中南大学 机电工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 借助光学显微镜、扫描电镜和 X 射线衍射仪研究少量铈对高硼高速钢微观组织和力学性能的影响。结果表明: 少量铈的添加能显著提高高硼高速钢的冲击韧性和磨损性能, 其冲击韧性值(a_k)由 6.7 J/cm² 增加到 14.3 J/cm², 少量铈的存在使高硼高速钢中鱼骨状硼碳化物基本消失, 大部分羽毛状硼碳化物熔断, 粒状硼碳化物增多, 硼碳化物分布更加均匀, 初生奥氏体晶粒明显细化。

关键词: 高速钢; 硼; 铈; 微观组织; 冲击韧性

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Effect of small amount of Ce addition on microstructure and mechanical properties of high-boron high speed steel

WU Zhong-jia¹, CHEN Zhi-guo¹, XIANG Yong², WEI Xiang¹, ZHANG Ji-shuai¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of small amount of Ce addition on the microstructure and mechanical properties of high-boron high speed steel were investigated by SEM, EDS and XRD. The results show that small addition of Ce can increase the impact toughness and the wear resistance of high-boron high speed steel, the impact toughness a_k increases from 6.7 J/cm² to 14.3 J/cm². In the presence of small amount of Ce, fishbone boro-carbide disappears in the high-boron high speed steel, feathery boro-carbide melts and fractures, and granular boro-carbide increases, the distribution of boro-carbide becomes more uniform, and primary austenite grain is refined.

Key words: high speed steel; B; Ce; microstructure; impact toughness

利用硼在 α -Fe 和 γ -Fe 中的溶解度低, 在铁中添加硼大部分将形成硼化物, 打破了耐磨硬质相只有碳化物的格局。在铸铁及高速钢中加入少量硼已有研究, 硼主要分布于晶界处的硼化物中, 在基体中分布甚少。SHCHEPOCHKINA^[1] 在铸铁中加入大量硼 (高达 4.2%B, 质量分数), 但总体性能不够理想。研究表明^[2-3], 钢中微量硼的存在 (0.000 5%~0.005%, 质量分数) 能够显著提高淬透性并改善韧性, 从而可以替代大量的合金元素并降低生产成本。然而硼的添加使得材料容易产生裂纹, 表现出热脆现象, 特别是当硼添加

量较大时, 其韧性显著降低, 容易发生断裂失效。虽然高硼合金的研究正受到国内外的广泛关注^[4-6], 但是目前国内外的研究主要集中在低碳高硼合金, 而对高碳高硼合金的研究甚少。

在高速钢中加入少量稀土, 可提高钢的强度和切削性能等, 如微量铈可提高钢的红硬性; 在 M2 高速钢中加入铈, 其抗弯强度、硬度和耐磨性等都有所提高^[7]。但对稀土的研究, 大多仅限于不含硼的碳钢, 稀土对高硼合金的影响研究甚少。为此, 本文作者以当前研究较少的高硼合金为研究对象, 考察少量铈对

高硼高速钢微观组织与性能的影响。

1 实验

以生铁、废钢、铬铁、锰铁、硼铁等为原料，配制实验用高硼高速钢，其名义成分如表 1 所列。样品 B2 在脱氧后，采用钟罩压入法加入稀土元素铈，两种高速钢在相同铸造条件下浇注成铸锭。

高硼高速钢铸锭经(880 ℃，退火)+(1 050 ℃，淬火)+两次(500 ℃，回火)后，将样品加工成 10 mm×10 mm×40 mm 有缺口冲击试样。在 HBRVU-187.5 型布洛维光学硬度计上测试材料的洛氏硬度，最终硬度取 5 个测量值的平均值；采用金相显微镜观察高硼高速钢的金相组织；采用 XRD 及能谱仪分析相组成；采用 Sirion 200 扫描电镜分析生成相的分布。冲击实验在摆锤冲击试验机下进行，冲击韧性值取 3 根冲击试

样的平均值。在 UMT-3 微摩擦磨损试验机上进行磨损实验，磨擦因数在转速为 120 r/min、载荷为 20 N 下进行测试，在扫描电镜下观察冲击试样断口形貌。

2 结果与讨论

2.1 少量铈对高硼高速钢铸态组织的影响

图 1 所示为不含铈(样品 B1)与含铈(样品 B2)高硼高速钢的铸态金相组织。在不含铈高硼高速钢样品(B1)中，硼碳化物比较粗大，多为层片状和鱼骨状，只有少量的颗粒状，分布也不均匀。硼碳化物主要分布在晶界，晶粒比较粗大(图 1(a)和(b))。在含铈高硼高速钢样品(B2)中，硼碳化物比较细小，分布较均匀弥散，且晶粒明显细化；同时，硼碳化物形态由粗大层片状向细小层片状和孤立岛状转变，硼碳化物明显细化(图 1(c)和(d))。

表 1 实验用高硼高速钢的化学成分

Table 1 Chemical compositions of studied high-boron high speed steel

Sample	Mass fraction/%										
	C	Cr	Si	Mn	B	Ti	W	V	Mo	Ce	Fe
B1	1.6	16.0	2.5	0.3	3.2	0.7	0.7	0.8	0.7	0	Bal.
B2	1.6	16.0	2.5	0.3	3.2	0.7	0.7	0.8	0.7	0.9	Bal.

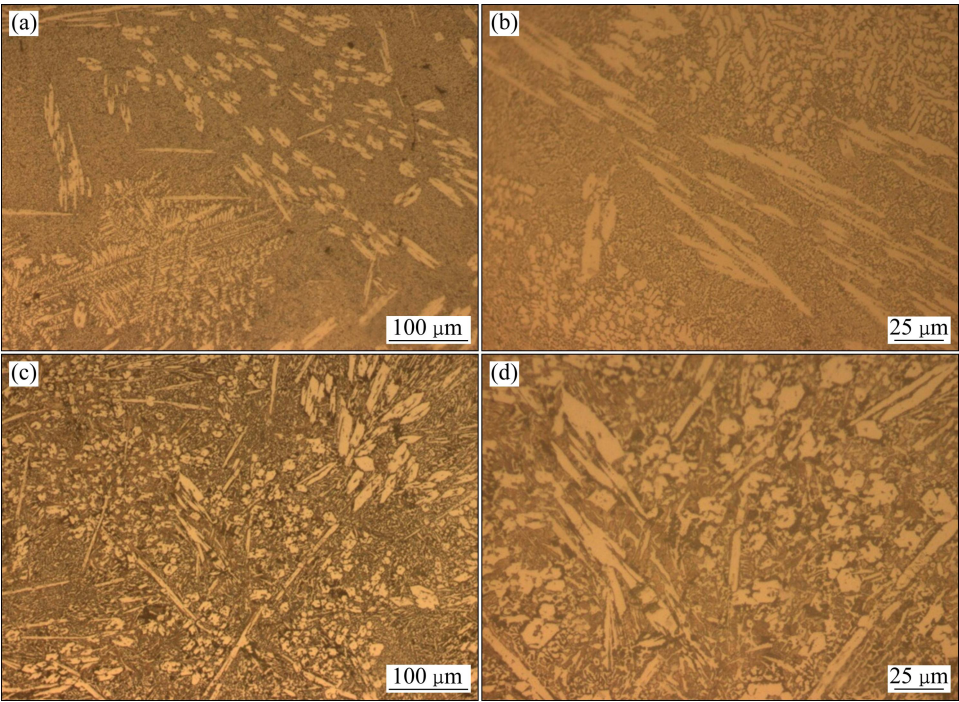


图 1 少量铈对高硼高速钢铸态微观组织的影响

Fig. 1 Effects of small amount of Ce addition on microstructures of as-cast high-boron high speed steel: (a), (b) Without Ce addition (Sample B1); (c), (d) With small amount of Ce addition (Sample B2)

图2所示为含铈高硼高速钢(样品B2)铸态微观组织及能谱分析。图2中白色成分为硼碳化物, 多数呈粒状分布, 较弥散、细小, 少量富集有呈网状的趋势, 但都已断开呈点状或者短线状。其中Ce偏聚在断开的短线状硼碳化物界面上, 该处含较多的Mo、W等, 可能还含有O、S等。稀土元素与O、S有很强的亲和力, 可以在高温下形成高熔点的O、S复杂化合物, Ce_2S_3 和 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 等^[8]。

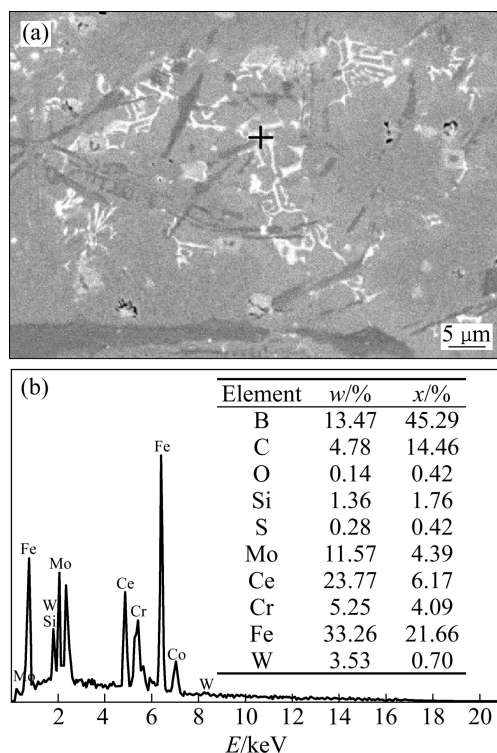


图2 含铈高硼高速钢(B2)的铸态微观组织及能谱分析

Fig. 2 As-cast microstructure (a) and energy spectrum analysis (b) of high-boron high speed steel containing Ce

可见, 加入铈后, 高硼高速钢组织得到明显的改善, 获得了较为理想的铸态组织。铈对高硼高速钢作用可能有: 1) 在钢液中加入的铈, 可以净化钢液, 起到脱O、除S的作用, 同时可以提高其形核率, 细化晶粒。非金属夹杂物与奥氏体有较小的错配度, 晶坯在非金属夹杂物上形核所需要的能量较低, 易于在非金属夹杂物上形核、长大^[9]。钢中含铈的夹杂物与 γ -Fe相之间的错配度均较小, 尤其是 $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ 和 Ce_2S_3 , 与 γ -Fe相之间的错配度分别只有7%和5%, 它们都可以作为 γ -Fe相非常有效的形核核心, 从而提高形核率, 有利于晶粒的细化。2) 铈的原子半径较大($r(\text{Ce})=0.182\text{ nm}$)、熔点低, 在合金凝固过程中容易出现成分过冷。由于铈在钢液相中的平衡分配系数 $K_0 \ll 1$, 在凝固过程中将发生严重偏析, 通过溶质原

子再分配, 铈富集在初生奥氏体生长前沿的熔体中, 造成较大的成分过冷^[10-11], 有利于奥氏体枝晶的多次分枝及枝晶间距的减小, 从而使奥氏体枝晶得到细化。在凝固后期, 由于奥氏体枝晶的细化, 奥氏体枝晶间因偏析而形成的液相熔池变小, 因此, 共晶硼碳化物得到细化。3) 在高硼高速钢凝固后期, 钢液中除富集了大量的C、B及W、Mo等合金元素外, 还富集了较多的Ce元素, 而Ce与C、B之间的电负性差值较大, 具有较强的亲合力, Ce在铁液中可以与C、B反应形成 $\text{Ce}_2(\text{B}, \text{C})$ ^[12]。因此, Ce除富集在共晶硼碳化物与奥氏体的界面外, 还可能替代部分W、Mo、Fe、Cr等合金元素, 形成含有少量Ce的 M_2C 型硼碳化物。

2.2 铈对经热处理后高硼高速钢微观组织的影响

图3所示为高硼高速钢经过(880℃, 2h, 退火)+(1050℃, 1h, 淬火)+两次(500℃, 1h, 回火)热处理后的金相组织。

由图3可知, 不含铈高硼高速钢(样品B1)少量的硼碳化物呈点状分布, 大多数呈羽毛状和鱼骨状, 且比较粗大(图3(a))。含铈高硼高速钢(样品B2)的硼碳化物多呈颗粒状分布, 只有少量呈层片状, 且层片状硼碳化物比较细小, 分布较均匀(图3(b))。

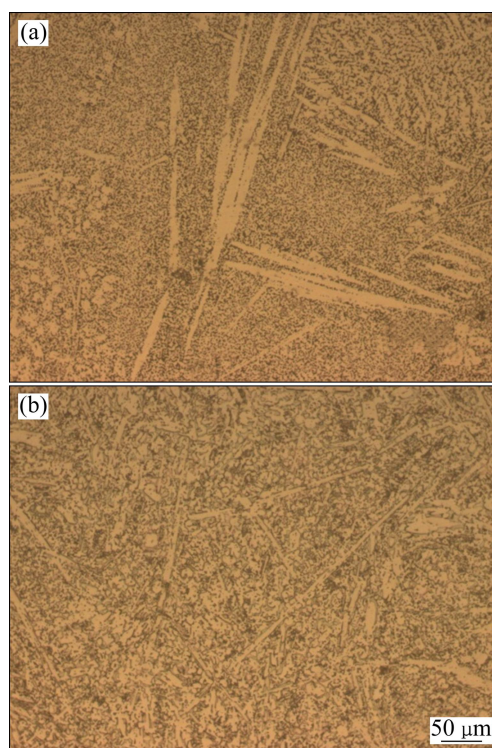


图3 铈对经热处理后高硼高速钢微观组织的影响

Fig. 3 Effects of Ce on microstructures of high-boron high speed steel after heat treatment: (a) Without Ce addition (Sample B1); (b) With small amount of Ce addition (Sample B2)

图 4 所示为不含铈高硼高速钢(样品 B1)与含铈高硼高速钢(样品 B2)经热处理后的背散射 SEM 像。在不含铈的高硼高速钢(样品 B1)中,存在粗大的层片状硼碳化物,而且分布不均匀。粗大的硼碳化物虽然能提高高硼高速钢的硬度,但容易产生微裂纹,不利于冲击韧性等性能。含铈高硼高速钢(样品 B2)中硼碳化物分布弥散、均匀,大多呈颗粒状;含较少层片状硼碳化物,与不含铈高硼高速钢(样品 B1)比较相对较少,

且分布均匀,多数已熔断(图 4(d))。

图 5 所示为高硼高速钢经热处理后的 XRD 谱。由图 5 可以看出,经热处理后高硼高速钢由马氏体、少量的残余奥氏体及硼碳化物组成。比较图 5(a)和(b),不含铈的高硼高速钢(样品 B1)中含较多 M_6C 和 M_2C 型硼碳化物,含铈高硼高速钢(样品 B2)中含 M_2C 和 MC 型硼碳化物较多, M_6C 型硼碳化物相对较少。

铈主要偏聚在晶界硼碳化物上^[13]。X 射线衍射结

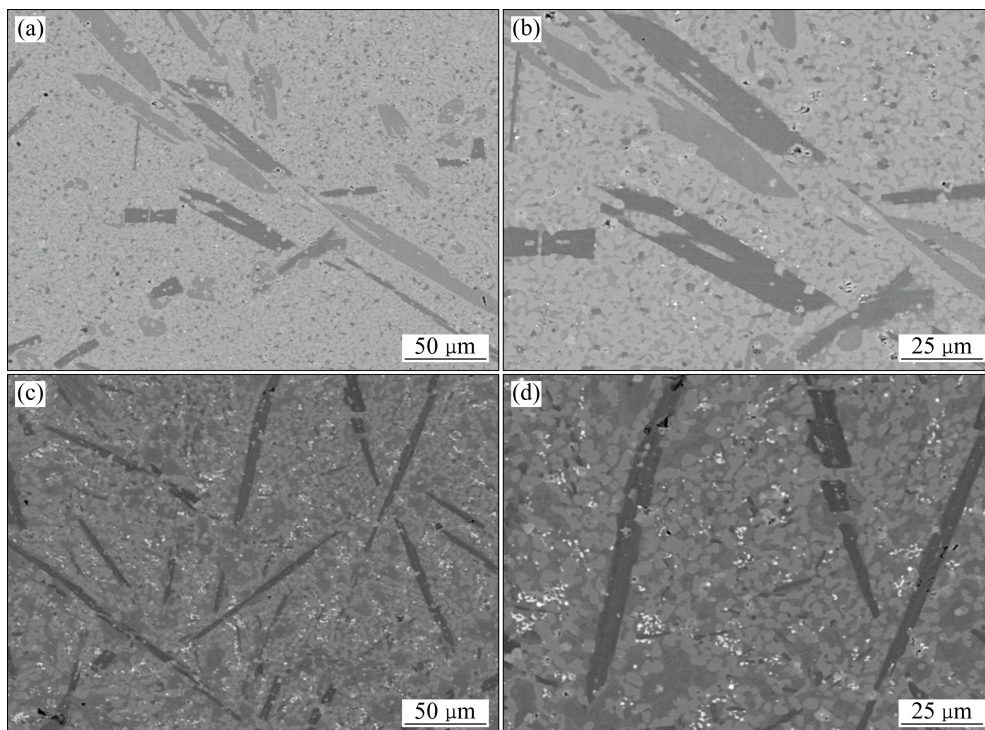


图 4 经热处理后高硼高速钢的背散射 SEM 像

Fig. 4 Backscatter SEM images of high-boron high speed steel after heat treatment: (a), (b) Without Ce addition (Sample B1); (c), (d) With small amount of Ce addition (Sample B2)

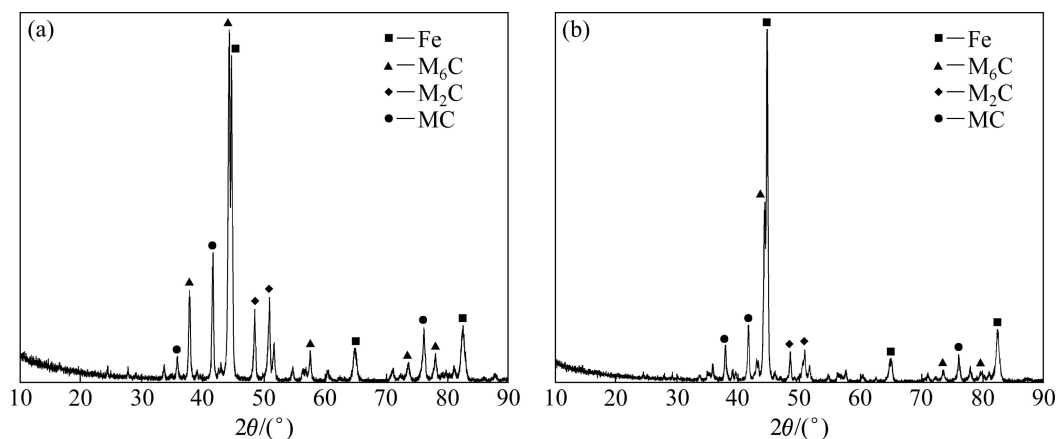


图 5 经热处理后高硼高速钢的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of high-boron high speed steel after heat treatment: (a) Without Ce addition (Sample B1); (b) With small amount of Ce addition (Sample B2)

果表明: 铈的添加不会改变硼碳化物的类型, 但使其的衍射峰强度发生改变。这可能是因为, 在高硼高速钢中的铈大部分会富集在 M_2C 型硼碳化物的界面上, 小部分铈参与 M_2C 硼碳化物的形成。而铈的原子半径比较大, 铈原子在 M_2C 型硼碳化物中将引起晶格畸变, 使得一些晶面的衍射强度发生变化^[14]。另外, 铈在高硼高速钢中可减轻 W、Mo 等合金元素的偏析, 降低碳在奥氏体中的活化作用, 促使过共晶合金组织中大量弥散分布的颗粒状硼碳化物的形成, 使共晶硼碳化物的数量大大减少, 而 W 元素偏析的减轻有利于 M_6C 型鱼骨状硼碳化物的减少。可见, 在高硼高速钢凝固过程中铈具有促进共晶硼碳化物的断网和团球化的作用, 在热处理过程中, 铈也能促进硼碳化物断网和团球化^[15]。这一方面是由于铈的加入使铸态共晶硼碳化物细化且趋向于断网分布, 有利于硼碳化物网在加热时的熔断; 另一方面, 铈作为表面活性元素在硼碳化物表面上的富集, 有利于共晶硼碳化物在加热时团聚成球状, 以降低界面的自由能。另外, 在淬火温度下, 铈的加入可以增大硼的扩散系数, 使扩散激活能降低^[16], 有利于改善硼分布的均匀性, 从而有利于硼化物的均匀分布。硼化物的形成, 必然促使一部分碳原子向基体中扩散, 有利于硼碳化物的分布, 同时在回火时能促进粒状二次硬化相在基体中析出, 有利于硬度及冲击韧性等性能的提高。

2.3 少量铈对高硼高速钢性能及断口形貌的影响

表 2 所列高硼高速钢经(880 ℃, 2 h, 退火)+(1 050 ℃, 1 h, 淬火)+两次(500 ℃, 1 h, 回火)后的性能。比较不含铈高硼高速钢(样品 B1)与含铈高硼高速钢(样品 B2)可知, 后者的冲击韧性明显提高, 冲击韧性值 a_k 达到 14.3 J/cm², 摩擦性能也有了很大提高, 但两者硬度变化不大。

图 6 所示为高硼高速钢的冲击断口形貌。可见, 断口均为准解理断裂, 不含铈高硼高速钢(样品 B1)断

口形貌更趋向于解理断裂。比较图 6(a)与(b)可知, 含铈高硼高速钢(样品 B2)的撕裂棱较多, 起伏更大。含铈高硼高速钢的冲击断口中出现少量孔洞, 孔洞直径约为 2 μm, 与热处理后粒状硼碳化物尺寸大小相近, 可能是在冲击过程中细小的硼碳化物脱落后形成的^[17], 它们可能成为韧窝。

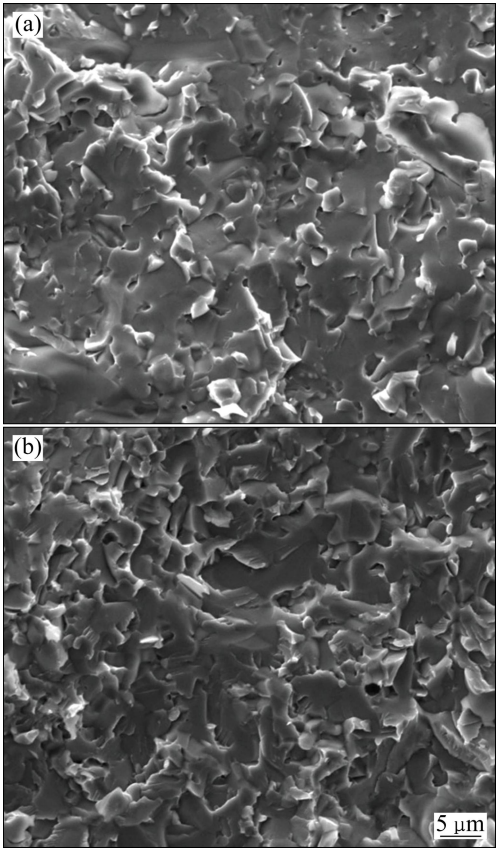


图 6 高硼高速钢的冲击断口的 SEM 像
Fig. 6 SEM images of impact fracture surface of high-boron high speed steel: (a) Without Ce addition (Sample B1); (b) With small amount of Ce addition (Sample B2)

由于粗大的硼碳化物颗粒处容易产生应力集中, 使其成为裂纹源^[18], 因此, 在不含铈高硼高速钢(样品 B1)中, 经热处理后粗大的硼碳化物分布在晶界, 在外力作用下, 微裂纹易在此处萌生, 并沿其最易扩展的方向延伸, 从而导致不含铈高硼高速钢在冲击过程中过早形成裂纹, 其冲击韧性大大降低。而含铈高硼高速钢(样品 B2), 晶界处粗大的网状硼碳化物转变为断裂的不连续球团状硼碳化物, 且粒状硼碳化物弥散地分布在基体上, 阻止微裂纹的过早萌生和形成, 同时铈的加入使晶粒得到细化, 从而增大了裂纹扩展阻力, 使冲击韧性得到明显改善。

表 2 热处理后高硼高速钢的性能

Table 2 Properties of high-boron high speed steel after heat treatment			
Sample	Friction coefficient	Hardness, HRC	Impact toughness/(J·cm ⁻²)
B1	0.642 1	62	6.7
B2	0.524 3	63	14.3

3 结论

1) 少量铈的添加可显著改善高硼高速钢的综合性能,特别是冲击韧性和耐磨损性能得到大幅提高,冲击韧性值 a_k 由 6.7 J/cm^2 增加到 14.3 J/cm^2 。

2) 加入少量铈能细化高硼高速钢中初生奥氏体晶粒,改善硼碳化物的分布,明显细化硼碳化物尺寸。

3) 含铈高硼高速钢经热处理后,其硼碳化物由鱼骨状、层片状转变为颗粒状和断裂的羽毛状,且分布均匀。

REFERENCES

- [1] SHCHEPOCHKINA J A. Cast high boron alloy: Russia, RU2347004 (C1)[P]. 2009-02-20.
- [2] 胡开华, 任美康. 含 B 中碳低合金铸钢及 B、Al、Ti 的相互作用和对冲击韧性的影响[J]. 铸造技术, 2005, 26(9): 767-769.
HU Kai-hua, REN Mei-kang. Effect of impact toughness of B, Al, Ti content in mid-carbon low alloying B cast steel[J]. Foundry Technology, 2005, 26(9): 767-769.
- [3] DATTA S, BANERJEE P S, BANERJEE M K. Effect of thermomechanical processing and aging on microstructure and precipitation hardening in low carbon Cu-B steel[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2004, 31(4): 312-318.
- [4] MA Jie, LIU Fang. The role of rare earth elements in steels and the effect of properties of steel[J]. Research on Iron and Steel, 2009, 37(3): 54-55.
- [5] GUO Chang-qing, KELLY P M. Modeling of spatial distribution of the eutectic M_2B borides in Fe-Cr-B cast irons[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(3): 1109-1111.
- [6] CHRISTODOULOU P, CALO N. A step towards designing Fe-Cr-B-C cast alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 301(2): 103-117.
- [7] FU H G, QIANG Q, XING J D. A study on the crack control of a high-speed steel roll fabricated by a centrifugal casting technique[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 474(1/2): 82-87.
- [8] 罗迪, 刑国华, 邹惠良, 严中生, 俞志中, 罗兴华. S、P 在高速钢晶界上的偏聚与稀土元素的净化作用[J]. 金属学报, 1983, 19(4): 151-156.
LUO Di, XING Guo-hua, ZOU Hui-liang, YAN Shen-sheng, YU Zhi-zhong, LUO Xing-hua. The partial gathering of S, P on grain boundary and the purification of rare earth elements[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1983, 19(4): 151-156.
- [9] BRAMFITT B L. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron[J]. Metal Trans, 1970, 7(1): 1987-1995.
- [10] TURKDOGAN E T. Physical chemistry of high temperature technology[M]. New York: Academic Press, 1980: 5-26.
- [11] LIANG G Y, SU J Y. The effect of rare earth elements on the growth of eutectic carbides in white cast irons containing chromium[J]. Cast Metals, 1991, 4(2): 83-88.
- [12] 杜挺, 韩其勇. 稀土碱土等元素的物理化学及在材料中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 64.
DU Ting, HAN Qi-yong. The physical chemistry and the application in materials of rare earth elements of alkaline[M]. Beijing: Science Press, 1995: 64.
- [13] 栾义坤, 白云龙, 宋男男, 康秀红, 李殿中. 离心铸造轧辊用高速钢的热处理[J]. 金属学报, 2009, 45(4): 470-475.
LUAN Yi-kun, BAI Yun-long, SONG Nan-nan, KANG Xiu-hong, LI Dian-zhong. Heat treatment of high speed steel used for centrifugal cast rolls[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(4): 470-475.
- [14] 李彦君, 姜启川, 赵宇光, 何镇明, 钟雪友. 铈对 M2 高速钢凝固组织的作用[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(2): 149-152.
LI Yan-jun, JIANG Qi-chuan, ZHAO Yu-guang, HE Zhen-ming, ZHONG Xue-you. The function of Ce for solidified organization on M2 high speed steel[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 1999, 17(2): 149-152.
- [15] FU H, QU Y, XING J. Investigations of solidification structures of high carbon alloy cast steel containing Re-V-Ti[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2009, 18(4): 333-338.
- [16] 苏振国, 杨永利, 田旭, 陆有, 孙世杰, 安健. 稀土元素对渗硼动力学的影响[J]. 吉林大学学报, 2010, 40(1): 83-86.
SU Zhen-guo, YANG Yong-li, TIAN Xiu, LU You, SUN Shi-jie, AN Jian. The effect of rare earth element on boronizing kinetics[J]. Journal of Jilin University, 2010, 40(1): 83-86.
- [17] ZHANG Zhan-ling, LIU Yong-ning, ZHU Jie-wu, YU Guang. Processing and properties of ultrahigh-carbon (1.6%) steel[J]. Materials Science Engineering A, 2008, 483/484: 64-66.
- [18] LI Ji-wen, ZHANG Guo-shang, WEI Shi-zhong. The microstructure and the wear resistance of the hypoeutectic high carbon Fe-B cast steel[J]. Advanced Materials Research, 2011, 146/147: 1009-1012.

(编辑 陈卫萍)