

新型铸态耐磨蚀高铬铸铁的韧化机制研究

邓家祥¹, 郑宝超², 李鹏飞¹, 涂小慧², 李卫²

(1. 襄阳五二五泵业有限公司, 湖北襄阳 441004; 2. 暨南大学先进耐磨蚀及功能材料研究院, 广东广州 510632)

摘要: 采用合金熔炼和浇注的方法制备出新型亚共晶组织的耐磨/蚀高铬白口铸铁WH16, 相比于传统的渣浆泵过流件用材Cr33, 其在成分设计上降低了C含量, 以及Cr, Mn, Ni, Cu等合金元素含量, 但仍保持两者的Cr/C相当。通过对其显微组织和力学性能的研究表明, WH16的组织中 M_7C_3 型碳化物体积分数约为33.4%, 且均匀、孤立地镶嵌于奥氏体基体中, V的加入有利于碳化物团球化。研究结果表明, WH16组织中均匀、弥散分布的 M_7C_3 型碳化物抑制了裂纹的穿晶断裂, 在脆性断口上形成小于 $10\ \mu\text{m}$ 的裂纹, 低于Cr33断口面上 $18\sim 30\ \mu\text{m}$ 的裂纹, 韧化性能显著提高, 洛氏硬度与断裂强度分别达到HRC42与 $1\ 790.3\ \text{MPa}$, 与Cr33基本相同, 而 ε_{max} 和冲击韧性(a_k)显著提升, 分别可达21.9%和 $4.0\ \text{J/cm}^2$, 相比Cr33分别提高85.5%和81%。

关键词: 韧化性能; 高铬铸铁; 断裂强度

作者简介:

邓家祥(1969-), 男, 高级工程师, 主要研究方向为特种钢铁材料的研发及其铸造工艺性能优化。电话: 0710-3722192, E-mail: djx2605@163.com

通讯作者:

郑宝超, 男, 硕士生导师, 主要研究方向为金属耐磨材料、耐蚀材料、金属基复合材料等。电话: 020-85220890, E-mail: zhengbaochao@126.com

中图分类号: TG251.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)08-0832-06

基金项目:

国家重点研发计划项目(2017YFB0304700); 广东省科技计划项目(201806040006; 2017B090903005; 2015A040404023; 2014B090907005)。

收稿日期:

2019-05-28 收到初稿,
2019-07-11 收到修订稿。

目前大量的固-液双相流体传输装置——渣浆泵被广泛地应用在磷化工、有色金属冶炼、矿山冶金行业, 以及燃煤电厂脱硫中浆料传输的生产环节中^[1-3], 而与浆料接触的过流件(渣浆泵泵壳、护板、叶轮)需要同时具备抵抗液相环境下酸、碱、盐等液体的腐蚀, 以及不同尺度下硬质固体颗粒物对材料表面的冲蚀磨损, 腐蚀+磨损的协同作用加速了设备器件失效, 降低了材料的服役周期, 提高了生产成本。

渣浆泵的泵壳和叶轮的用材以高铬白口铸铁为主, 根据不同的使用工况通常可选的牌号有Cr33、KmTBCr26、Cr30、A49等^[4-5]。在高铬白口铸铁中碳化物 M_7C_3 ($M=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}$ 等)具有较高的硬度, 在浆料的冲蚀作用中主要起抵抗磨损的作用, 而奥氏体基体具有较好的抗蚀性, 能够显著抵抗腐蚀性介质的侵蚀^[6-8]。磷化工生产过程中的浆料具有酸性介质pH值在 $1\sim 4$ 之间, 加速铁原子的腐蚀; SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 PO_4^{3-} 等离子易形成原电池; 以及受到毫米尺度上的硬颗粒物的冲刷等特点。通常在磷化工选矿环节中的严苛工况下, 过流件通常以高铬白口铸铁Cr33(Cr含量 $35\%\sim 39\%$)作为主要的抗磨/蚀材料。但由于高铬白口铸铁的铸造性较差, 极易产生晶粒粗大, 脆韧性差, 在使用过程中具有严重的开裂倾向, 显著降低材料的耐磨抗蚀性^[9-12]。

本课题在过流件新型高铬白口铸铁Cr33的基础上, 通过成分设计, 调控白口铁中Cr和C的含量, 降低材料中碳和铬的含量, 但保证Cr/C比相近, 设计出一种新型亚共晶组织的耐磨/蚀高铬白口铸铁WH16, 目的是为了保证材料的整体硬度(HRC)和断裂强度不变, 并随着奥氏体含量的增加改善材料的耐蚀性能。白口铸铁中的硬质碳化物(Fe, Cr) $_7\text{C}_3$ 型颗粒均匀弥散分布在基体上, 通过组织结构的调控显著降低材料的脆性, 达到精准提高白口铸铁韧性的目的。本文通过对其微结构和力学性能分析, 探索材料成分与其韧化机制间的变化规律。

1 试验材料及方法

制备的高铬白口铸铁目标成分如表1所示, Cr33与WH16的Cr/C比分别为16.35

和17.71，比值相近。合金的熔炼在中频感应炉中进行，主要的原材料包括：钼铁、钒铁、高碳铬铁、电解铜、电解镍、废钢等，按熔化温度由低到高的顺序加入炉中；将熔融态合金加热至 $(1\ 520 \pm 100)$ °C，保温2 min；加入纯铝去氧处理，加入量0.01 g Al/kg，加入Fe-75Si作为孕育剂，浇注温度 $(1\ 450 \pm 10)$ °C，浇注Y-block试块，按照ASTM A781/A781 - M95标准执行^[13]，将制备完成的试样在250 °C下进行低温去应力处理，然后将试块进行均匀化高温退火处理。

选用Ultima IV型的X-ray衍射仪对高铬铸铁进行物相分析，试验机参数：衍射靶材Cu靶，扫描区间 $10^\circ \sim 90^\circ$ ，扫描步进长度 $0.01^\circ /s$ 。试样的显微组织观察以及试样断口形貌在带有能谱(EDS)的ZEISS ULTRA 55型扫描电子显微镜(SEM)上观察，试样的腐蚀介质选用王水腐蚀2 min，用6vol.%的硝酸酒精溶液腐蚀5 min；冲击试样按国标GB/T 229—2007执行，试样尺寸：10 mm × 10 mm × 55 mm，无缺口，冲击试验在JBW-300HC仪器化金属摆锤冲击试验机上进行；压缩性能检测按照GB/T7314—2017执行，在WDW-300HC型万能试验机上测量，试样尺寸： $\Phi 5$ mm × 7 mm；显微硬度(HV)的测量在硬度计HXD-1000TMSC/LCD上进行测试，加载时间15 s，载荷10 gf。

2 试验结果与讨论

2.1 高铬铸铁的微观结构

图1为Cr33和WH16两种铸态高铬白口铸铁的XRD

衍射图谱，依据图2^[14]的Fe-Cr-C凝固合金相图的截面图可以看出，两种白口铸铁的基体组织均为铁素体(α)和奥氏体(γ)组成。C含量2.15%，Cr含量35.17%的Cr33与WH16相比，铁素体 α 相中的(110)晶面的主衍射峰较强，表明Cr33中 α 相的含量较高，WH16中 α 相含量减少， γ 相的含量相对增加；其次XRD的衍射结果表明，室温下Cr33中存在 M_7C_3 和 $M_{23}C_6$ 两种碳化物，在WH16中碳化物以 M_7C_3 为主，且未检测出其他碳化物的衍射峰，表明WH16的微观组织主要由奥氏体基体(含少量的铁素体)和碳化物 M_7C_3 构成。

图3为Cr33与WH16高铬白口铸铁的金相组织形貌图。从图3a中可以看出Cr33组织中 M_7C_3 的碳化物呈团簇，长条状分布，基体由铁素体和奥氏体构成，并且在铁素体和奥氏体晶界的位置析出大量的二次碳化物，晶界处析出的二次碳化物具有稳定晶界的作用，即“钉扎效应”，可以阻碍晶粒在后续的热处理过程中进一步长大，起到增强基体强度，细化基体晶粒的作用；图3b中WH16的碳化物形态相对比较均匀，孤立弥散地镶入奥氏体基体，且奥氏体为基体的主要相组成。

通过对Cr33和WH16中碳化物体积分数进行测量，将图3a-b中 M_7C_3 所占体积分数进行标定，结果表明Cr33中碳化物体积分数为 $(30.7 \pm 5)\%$ ，如图3a中的区域测得，而WH16中碳化物所占体积分数为 $(33.4 \pm 5)\%$ ，如图3b中区域测得，比Cr33中碳化物约高8.7%，两者的碳化物体积基本相当。

图4a为WH16的背散射(BSE)相结构图，研究发

表1 高铬白口铸铁的化学成分

Table 1 Chemical composition of two grades of high chromium white cast irons

种类	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Fe
Cr33	2.15	1.10	1.18	<0.03	<0.016	35.17	2.20	1.76	—	余量
WH16	1.67	0.91	0.95	<0.03	<0.016	29.58	1.51	2.02	0.15	余量

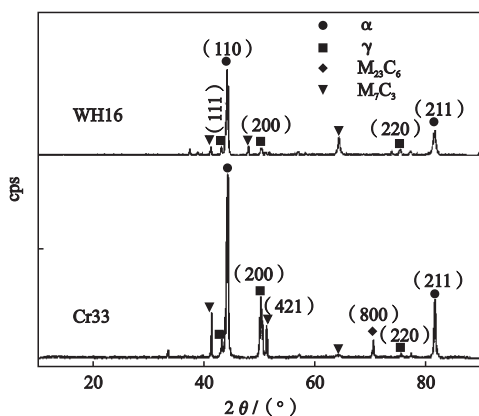


图1 铸态高铬白口铸铁的XRD衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of as-cast Cr33 and WH16

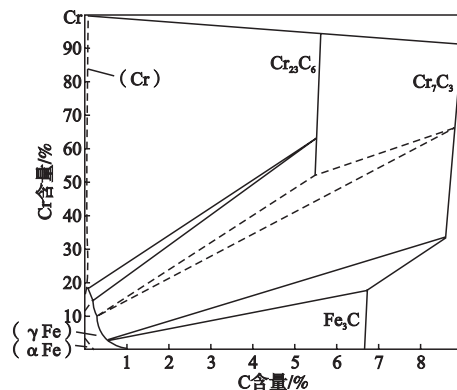


图2 Fe-Cr-C三元合金相图
Fig. 2 Ternary phase diagram of Fe, Cr and C

现WH16碳化物的中心区域与其边缘区域存在不同的成像衬度,如图4a中的点1与点2位置,且在WH16的BSE中为大概率事件,如图4b虚线标定区域,但在Cr33碳化物的BSE成像中并未发现明显的衬度变化,如图4c所示。由于元素的原子序数不同导致背散射电子成像的衬度也不同,因此,分别对两个区域内的成分进行统计,点1和点2中的Cr、C、Fe、Mo的含量均较高,而WH16中碳化物衬度较灰暗的区域(点1)V含量偏高,主要是因为V,Mo是强碳化物的形成元素,其先于Cr,Mo,Mn等合金元素形成初生碳化物,随着V含量的降低,其他碳化物以其为异质核心形核长大,形成 M_7C_3 型碳化物,因此V具有较好的孕育效果,且起到改变碳化物形态的作用;另外由于VC、MoC等碳化物的熔点分别为2 605 ℃、2 680 ℃附近,这些碳化物通常存在钒铁、钼铁以及废钢中,在熔炼过程中难以熔化,通常会以游离的方式存在于金属液,常作为变质剂,对碳化物的形态/核有显著的影响,Mo,V的加入有利于促进碳化物的团球化。

2.2 高铬白口铸铁组织的力学性能检测分析

图5为Cr33与WH16洛氏硬度(HRC)对比图。从图中可以看出, Cr33和WH16的硬度分别为HRC(44±2)和HRC(42±2), Cr33宏观硬度比WH16高约4.5%。导致高铬铸铁硬度的波动主要有两个方面原因,高铬铸铁的硬度与材料成分中的Cr/C比有直接关系,公式(1)为高铬铸铁的宏观硬度与Cr/C之间关系方程式^[2]。公式(1)表明材料的宏观硬度(HRC)随着Cr/C的增加呈现递减趋势,这与试样测得的结果相吻合,新型高铬铸铁WH16虽然降低了C和Cr的含量,但是维持了较高的Cr/C比,耐磨材料维持硬度不变对材料保持抗磨性具有促进作用。

$$HRC=61.9-1.32(\omega_{Cr}/\omega_C) \quad (1)$$

其次,高铬铸铁的宏观硬度与组织中各相的显微硬度(HV)及硬质碳化物的体积分数有关,由于铸态组织中析出相差异以及成分变化导致其局部区域硬度发生起伏。图6a-b为检测Cr33和WH16不同区域下各相显微硬度表征图,结果表明Cr33的基体硬度分布

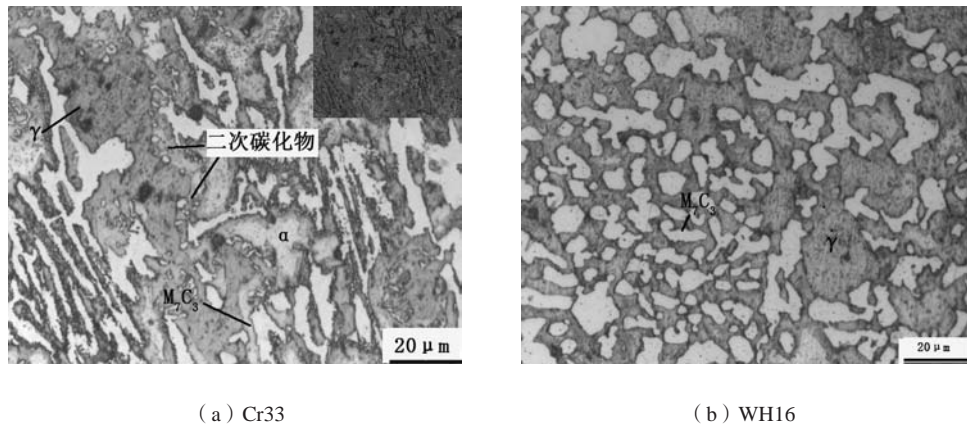
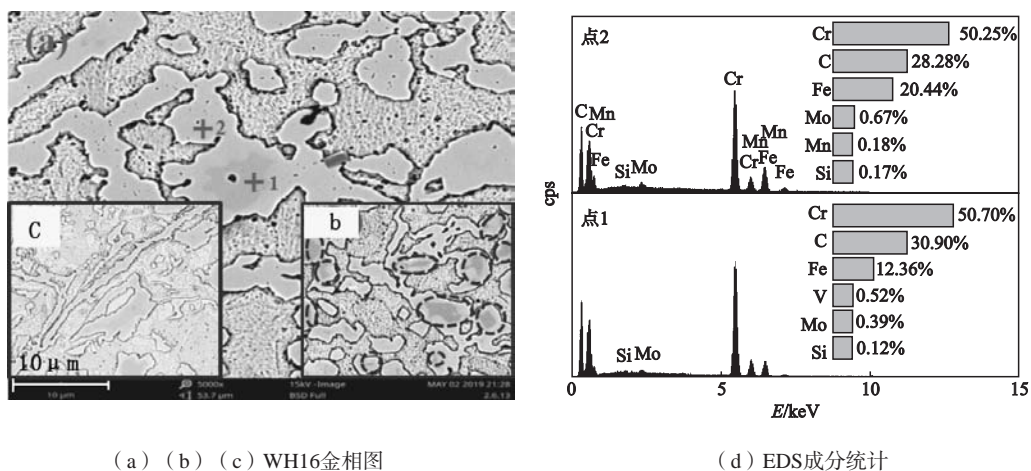


图3 铸态高铬白口铸铁的金相组织

Fig. 3 Microstructures of as-cast Cr33 and WH16



(a) (b) (c) WH16金相图

(d) EDS成分统计

图4 WH16组织中EDS检测区域与成分统计图

Fig. 4 BSE image and EDS analysis results in 1 and 2 zones of WH16

不均,基体的硬度在HV310~364,但局部区域硬度高达HV530.0,这是由于Cr33基体中存在大量的二次碳化物对基体有显著的增强作用,此外,Cr33中初生碳化物 M_7C_3 的显微硬度在HV 2 275.2~2 638之间;然而WH16的基体主要是奥氏体,且分布较为均匀,其显微硬度主要集中在HV385.7~393.4之间,碳化物的显微硬度在HV1 981~2 170之间,碳化物硬度低于Cr33中碳化物硬度,直接导致WH16的洛氏硬度低于Cr33,但由于WH16中碳化物的含量比Cr33高8.7%,这对WH16的宏观硬度有促进作用,导致两者的HRC值相近。

2.3 高铬白口铸铁的韧化性能分析

图7为Cr33和WH16两种白口铸铁的压缩力学曲线,结果表明Cr33的断裂强度可达1 742.7 MPa,而WH16的断裂强度为1 790.3 MPa,与Cr33的断裂强度相当,这与上文中测得的HRC值表现出相同的变化趋势,抗磨材料WH16与Cr33具有相近的硬度和断裂强度是保证其耐磨性相当的前提。此外Cr33的最大 ϵ_{max} 仅能够达到11.8%,表明材料的硬脆性较大,导致渣浆泵的叶轮在服役过程中出现断裂,如图中线条区域,叶

轮盘的整体断裂图,而WH16的 ϵ_{max} 则能达到21.9%,相比Cr33的塑性变形能力提高约为85.5%,在两者硬度相当,相同的服役环境下,WH16展现出了较好的抵抗塑性变形能力。

为了进一步分析WH16的韧化性能改善机制,分别对Cr33与WH16进行冲击断裂韧性检测和分析。如图8所示,Cr33的冲击韧性(2.2 ± 0.3) J/cm²,WH16的冲

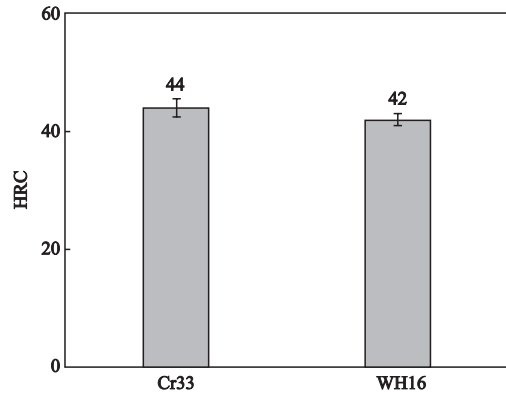


图5 Cr33与WH16宏观硬度
Fig. 5 Hardness comparison of Cr33 and WH16

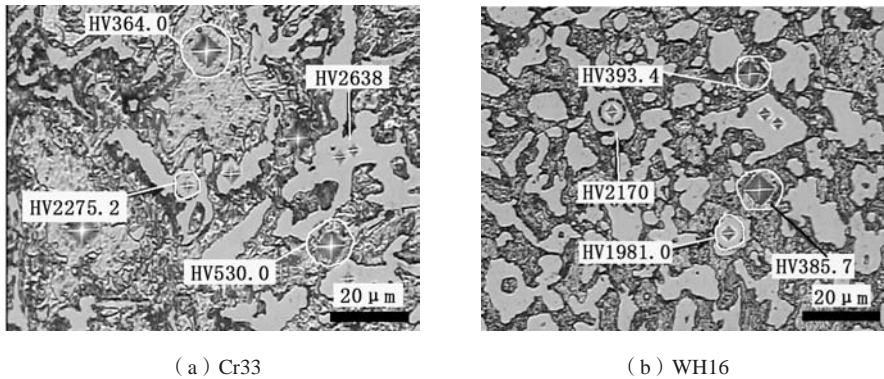


图6 Cr33和WH16显微硬度表征金相组织
Fig. 6 Microhardness of Cr33 and WH16

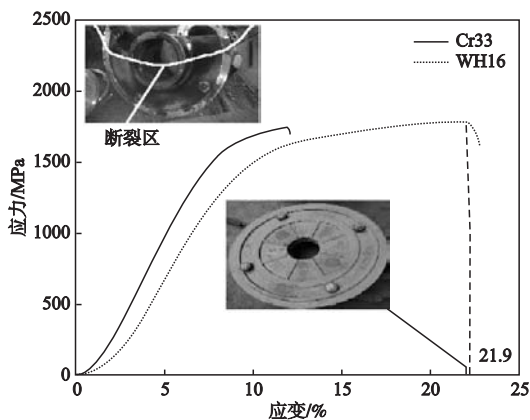


图7 Cr33和WH16应力应变曲线
Fig. 7 Stress-strain curves of Cr33 and WH16

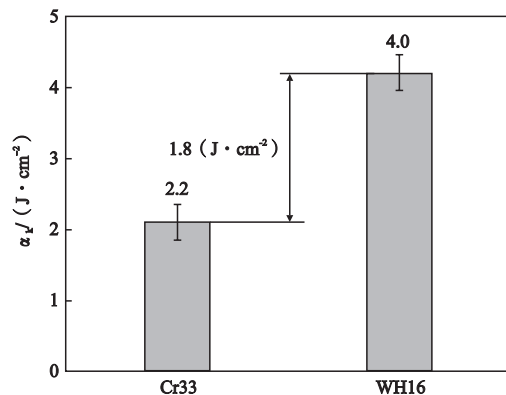
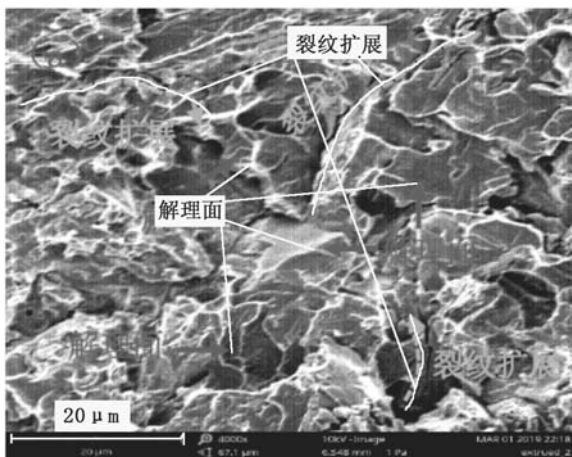


图8 冲击韧性对比图
Fig. 8 Impact toughness comparison chart

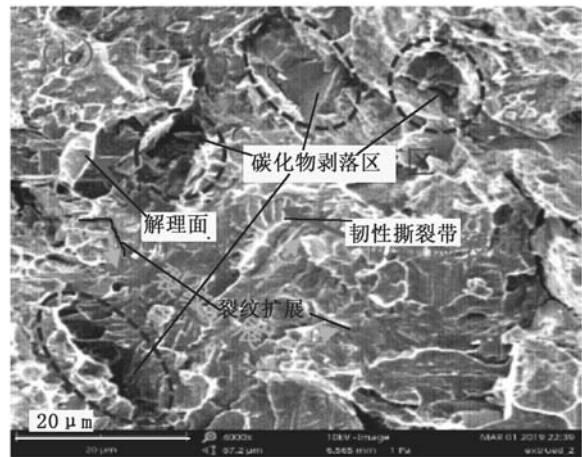
击韧性可达 $(4.0 \pm 0.3) \text{ J/cm}^2$ ，两者的冲击韧性相差约 1.8 J/cm^2 ，WH16的冲击韧性比Cr33提高约81%，冲击韧性提高显著。由于断裂韧性是反映材料抵抗裂纹扩展的能力，材料的断裂韧性越高越不容易发生断裂失稳，WH16的抗冲击载荷能力强于Cr33，在相同的硬度情况下，韧性提高可以有效抵抗磨料对表面的冲击，进一步提高材料的耐磨性，提高使用寿命。

图9a-b为两种材料的冲击断口形貌图，从图9a中可以看出，Cr33断口为典型的脆性断口，断裂面上存在大量的解理平面，而解理断裂是在正应力作用产生的一种穿晶断裂。此外在断裂面上还存在18~30 μm 长的裂纹，这是由于Cr33的组织中 M_7C_3 呈长条状分布，在冲击过程中裂纹往往都是在脆性相中产生，而裂纹

的扩展通道也是沿着脆性材料的方向上进行延伸，因此，在断口面上存在大量碳化物穿晶断裂产生的平整的解理面，而WH16的断口上也存在大量的解理面如图9b所示，其形成机制与Cr33相同，均为碳化物断裂所致，但在WH16断面中裂纹扩展的长度约10 μm 左右，主要是孤立碳化物直径远小于Cr33中长条状碳化物的尺寸，裂纹断裂通道较小，扩展长度受到抑制，这也是其韧性提高的主要原因。此外，断裂的碳化物会发生剥落，形成剥落坑，图中划线区域为碳化物断裂产生的剥落坑，剥落坑中存在断裂的解理面，在其断口面上发现了较多河流状的韧性撕裂带，主要其韧性基体在变形过程中发生塑性变形所致。



(a) Cr33



(b) WH16

图9 冲击断口形貌对比SEM图

Fig. 9 Impact fracture morphologies of as-cast Cr33 and WH16

3 结论

通过对高铬白口铸铁WH16和Cr33微观组织结构和力学性能研究，结果表明，WH16在保证强度的情况下，其塑韧性获得显著的改善，为其在高应力冲击载荷下服役得到较好的支撑，本文具体得到如下结论。

(1) 高铬白口铸铁Cr33与WH16组织均为亚共晶组织，Cr33中的硬质碳化物以 M_7C_3 为主，含少量 M_{23}C_6 ，体积分数为 $(30.7 \pm 5)\%$ ，基体为 γ 相与 α 相混合组织；WH16显微组织中碳化物以 M_7C_3 为主，体积分数为 $(33.4 \pm 5)\%$ ，比Cr33中碳化物约高8.7%，基体以 γ 相为主。

(2) Cr33与WH16的宏观硬度分别为HRC (42 ± 2) 和HRC (44 ± 2) ，WH16的硬度比Cr33低4.5%，两者的抗拉强度分别为1 742.7 MPa和1 790.3 MPa，表明WH16的宏观硬度和抗拉强度与Cr33相当。

(3) 高铬白口铸铁的WH16最大压缩率 ε_{\max} 为21.9%，相比Cr33提升近85.5%；WH16的冲击韧性(a_k)为 4.0 J/cm^2 ，比Cr33提高近81%，表明WH16相比Cr33具有较好的塑韧性和抗外界高应力冲击的能力。

(4) V合金元素的加入形成VC等碳化物，有利于 M_7C_3 型碳化物的形核与生长，还有利于碳化物的团球化。

(5) 通过对WH16和Cr33的冲击断口形貌分析，两者均为脆性断口，在冲击断面上存在大量解理台阶，但WH16中均匀，离散分布的碳化物在冲击过程中裂纹的扩展通道受到抑制，在其断口面上存在小于10 μm 裂纹，且断裂的碳化物容易剥落形成剥落坑，而Cr33由于存在长条状的碳化物，为裂纹扩展提供长距离的通道，导致其断面上的裂纹长度可达18~30 μm ，这是WH16其韧性性能提高的主要原因。

参考文献:

- [1] ZHI Xiaohui, XING Jiandong, FU Hanguang. Effect of niobium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron [J]. *Materials Letters*, 2008 (62) : 857-860.
- [2] 刘石球, 脱硫渣浆泵用新型耐磨耐蚀高铬铸铁的组织 and 性能 [D]. 黑龙江: 哈尔滨工业大学学位论文, 2014: 1-2.
- [3] 郝石坚. 铬白口铸铁及生产技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 43-45.
- [4] 张山纲. 高铬铸铁A49的耐磨耐蚀性探索 [J]. *铸造设备与工艺*, 2013 (4) : 28-33.
- [5] 子澍, 马中利, 唐铃凤. 对K_mTBCr₂₆白口铸铁的实验研究和生产应用 [J]. *铸造设备研究*, 2008 (4) : 32-34.
- [6] 武文忠, 邢建东, 苏俊义. 高温环境中碳化物稳定性对合金抗磨性的影响 [J]. *金属学报*, 1997, 33: 1066-1078.
- [7] 邢建东, 张安峰, 陆文华. 含铬碳化物的氧化稳定性 [J]. *西安交通大学学报*, 1993 (27) : 83-92.
- [8] XIAO B, XING J D, FENG J, et al. A comparative study of Cr₇C₃, Fe₃C, and Fe₂B in cast iron both from ab initio calculations and experiments [J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2009 (42) : 1-16.
- [9] 张瑛洁, 赵芳欣, 尹绍奎. 耐热耐磨Cr₃₃Ni₄Mo白口铸铁件裂纹的产生和预防 [J]. *铸造*, 1999 (8) : 27-28.
- [10] 唐希英. 高铬锰耐磨铸铁在渣浆泵上的开发应用 [J]. *机械工程师*, 2006 (9) : 62-63.
- [11] MA Yu, LIU Ying, LI Jun, et al. Effect of alloying method on microstructure and wear resistance of Fe-Cr-V-B base alloy [J]. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2016 (6) : 625-632.
- [12] 蒋业华, 李祖来, 戚亭, 等. 氧化铝矿用渣浆泵过流件高铬铸铁Cr₂₈的腐蚀磨损性能 [J]. *铸造技术*, 2006 (4) : 333-336.
- [13] ZHENG Baochao, HUANG Zhifu, XING Jiandong, et al. Three-body abrasive behavior of cementite-iron composite with different cementite volume fractions [J]. *Tribology Letters*, 2016 (62) : 1-11.
- [14] HUGH Baker. Alloy phase diagrams [M]. *ASM Handbook*, 1992: 1596.

Study on Toughening Mechanism of a Wear-Corrosion Resistance High Chromium Cast Iron

DENG Jia-xiang¹, ZHENG Bao-chao², LI Peng-fei¹, TU Xiao-hui², LI Wei²

(1. Xiangyang Wuerwu Pump Industry Co., Ltd., Xiangyang 441004, Hubei, China; 2. Institute of Advanced Wear & Corrosion Resistant and Functional Materials, Jinan University, Guangzhou 510632, Guangdong, China)

Abstract:

A wear-corrosion resistant high chromium hypo-eutectic white cast iron WH16 for slurry pump overflowing parts was prepared based on traditional material Cr33 by reducing some elements content such as C, Cr, Mn, Ni, Cu etc., and keeping the same value ratio of Cr to C. The microstructure observation and mechanical properties testing results show that the volume fraction of M₇C₃ type carbide is about 33.4vol.% in WH16, and the carbide particles are embedded uniformly in the austenite matrix. The addition of V is beneficial to carbide spheroidization. In addition, the hardness and fracture strength are HRC 42 and 1790.3 MPa, respectively, which are the same as Cr33. However, the compressibility and breaking strength of WH16 can reach 21.9% and 4.0J/cm², respectively, which are improved 85.5% and 81%, respectively, compared with C33. The main reason for this phenomenon is the isolated carbides inhibit the transcrystalline fracture of the crack in carbide phase, and the length of cracks on the brittle fracture surface is less than 10 μm that is lower than 18-30 μm cracks on Cr33 fracture surface.

Key words:

toughening properties; high chromium white cast iron; breaking strength