DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.02.005

材料复合视角下的高铬铸铁组织结构

赵亚忠[1],智小慧[2],周先辉[1],黄景彬[1]

(1.南阳理工学院 机械与汽车工程学院,河南 南阳 473004;2. 石家庄铁道大学 机械工程学院,河北 石家庄 050043)

摘　要:高铬铸铁可以看成是由增强相和基体相组成的颗粒增强复合材料,从材料复合的角度对高铬铸铁磨料磨损进行了分析。结果表明:高铬铸铁中碳化物保护基体减少受磨料冲击和磨损,基体固定和支撑碳化物以免碳化物失稳或被拔出;碳化物尺寸太小容易被冲断或被连根挖出,尺寸太大脆断倾向大;碳化物间距过大,磨料落在基体上的机率增大,间距过小时又使得基体难于固定和支撑;碳化物体积分数过小不耐磨,过大会使基体过于弱化;不同组织类型的基体性能差异很大,其中马氏体基体最耐磨但韧性差。结合分析结果,综述了高铬铸铁中碳化物和基体的主要控制方法。

关键词:高铬铸铁;复合材料;碳化物

中图分类号:TG143.9;TG113　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)02-0156-05

Microstructure of High Chromium Cast Iron Under the Perspective of Composite Material

ZHAO Yazhong[1], ZHI Xiaohui[2], ZHOU Xianhui[1], HUANG Jingbin[1]

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, China; 2. School of Mechanical Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: High chromium cast iron may be considered as a particulate reinforced composite which consists of matrix materials and reinforced phase. Abrasive wear of high chromium cast iron was analyzed from the perspective of materials composition. The results show that the carbides in high chromium cast iron protect the matrix from abrasive impact and wear, and the matrix fixes and supports the carbides to prevent the carbides from instability or being pulled out. The size of carbide is too small and it is easy to be cut off or dug out by connecting roots. If the carbide spacing is too large, the probability of abrasive falling on the matrix increases, and if the carbide spacing is too small, the matrix is difficult to be fixed and supported. Carbide volume fraction is too small to wear, too large to make the matrix too weak; The matrix properties of different structure types vary greatly, among which martensite matrix is the most wear-resistant but has poor toughness.

Key words: heat treatment high chromium cast iron; composite; carbide

高铬铸铁是指铬含量为10%~40%的铸铁,一般含碳量在2.0%~3.5%。高铬铸铁以优良的耐磨性能在电力、矿山、造纸、水泥、汽车等行业得到广泛的应用。近些年国内外对高铬铸铁的合金化、组织、性能、加工工艺等有了较多的研究[1-4]。

从显微组织上看高铬铸铁由基体和碳化物组成,碳化物和基体的作用与复合材料中增强相和基体相的作用类似,符合材料复合的基本原理。在结构复合材料中,基体相除了给予材料基本的力学、物理及化学性能外,还起固定、支撑增强相的作用,并在承载时把外加载荷传递到增强相上去;增强相是主要承载相,起承受载荷的作用[5]。因此,把高铬铸铁看成金属基颗粒增强复合材料,增强相碳化物起承受磨损的作用,基体相起固定、支撑增强相的作用。

本文从材料复合角度对高铬铸铁的组成和结构进行分析,以促进高铬铸铁的研究和应用。

1　颗粒增强复合材料磨料磨损情况分析

1.1　增强相和基体相受力及磨损分析

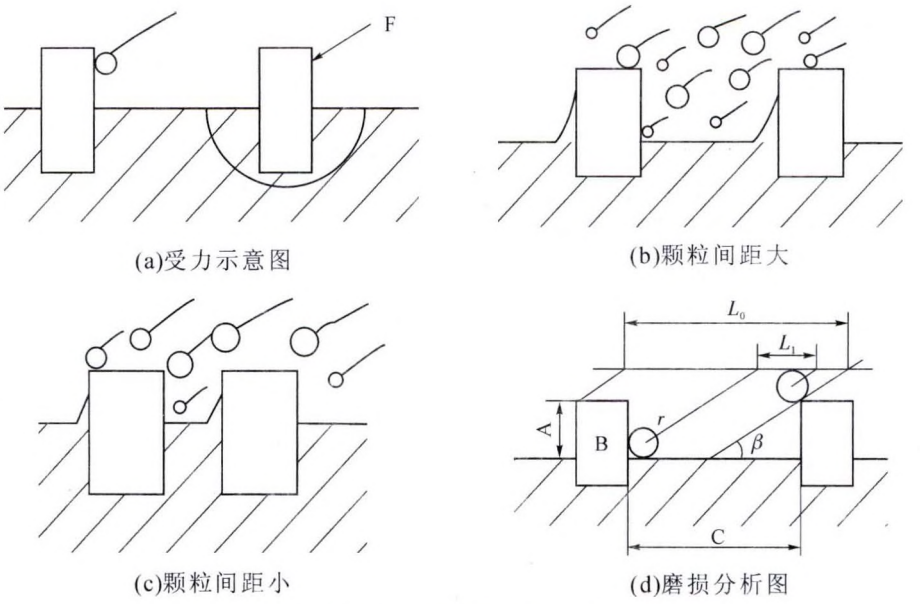
在颗粒增强复合材料磨料磨损时,假设磨料颗粒以一定角度和速度运动并给材料带来冲击和磨损,材料的磨损是基体和增强相二者磨损的总和。颗粒增强复合材料磨料磨损示意图如图1。结合微切削、脆断、疲劳和晶粒拔出四种磨损失效的机理[6],

收稿日期:2018-10-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51105211)

作者简介:赵亚忠(1971-),蒙古族,河北赤城人,博士,副教授.研究方向:高铬铸铁及其铸造技术.

电话:18211842811,E-mail:zhaoyacn@126.com



(a)受力示意图　(b)颗粒间距大

(c)颗粒间距小　(d)磨损分析图

图 1 颗粒增强复合材料磨料磨损分析示意图

Fig.1 Schematic diagram of abrasive wear of particle reinforced composites

分析颗粒增强复合材料的磨损情况。

当磨料颗粒在增强相顶部滑动或在增强相侧面滑动时，在微切削作用下给增强相造成磨损，此时增强相硬度越大材料越耐磨。

当磨料颗粒撞击在突出于基体的增强相上时，给增强相施加一个撞击力 F，如图 1(a)，增强相在撞击力的作用下可能发生脆断。是否发生脆断与颗粒动能有关，与增强相的强度和韧性有关，也与增强相的厚度和突出基体的高度有关。在增强相受力时，固定增强相的基体在力的作用下会产生一定程度的损伤，如发生塑性变形、加工硬化、产生裂纹、发生疲劳破坏等，其受力影响区域如图 1(a)中半球所示。在多次受力的情况下，基体严重破坏可能使增强相整体脱落。

当磨料颗粒冲击基体或在基体上滑动时，在微切削、疲劳和晶粒拔出等磨损机制作用下基体产生磨损。当增强相间距比较大时，如图 1(b)，磨料颗粒容易从相邻增强相之间进入对基体进行磨损，基体被磨损掉后增强相突出更多，增加了增强相被冲击破碎和被连根拔出的机率。增强相的损失，又使基体失去保护，进一步被快速磨损掉。当增强相间距较小时，如图 1(c)，磨料颗粒从增强相之间进入磨损基体的机率比较小。基体磨损小时增强相露头较低，增强相被冲断和被拔出的机率大幅降低。因此基体和增强相有效配合才能使耐磨性提高。如图 1(d)，在颗粒冲击角为 β 时，磨料落在基体上的机率为 $\alpha=L_1/L_0$。冲击角 β 增大使 α 增大，从而使高铬铸铁在泥砂中的耐磨性降低[7]。假设基体的磨损速率是增强相的 n 倍，在二者保持同步磨损的情况下，根据增强相厚度 B、增强相突出的高度 A、磨料尺寸 r、磨料冲击角度 β，理论上可以确定合适的增强相间距。

1.2 磨料磨损对高铬铸铁碳化物和基体的要求

在高铬铸铁中作为增强相的碳化物硬度高脆性大，其失效机理主要为裂纹萌生、扩展、交结所导致的脆断。对于颗粒增强复合材料，有报道称颗粒直径为 1~50 μm，颗粒间距为 1~25 μm，颗粒体积 5%~50%时强度最佳[8]。在以增强耐磨性为主时，增强颗粒需要具有高的硬度以减少磨损，需要具有一定的韧性以降低微裂纹萌生和扩展的速度。在增强颗粒形状、尺寸和形态方面，增强颗粒需要具有一定的尺寸，尺寸太小能被磨料连根拔出，增强相太薄不能经受住磨料颗粒的反复冲击而破碎；增强颗粒分布均匀，其间距适中，应使磨损后增强颗粒突出于基体之上，减小磨料落在基体上的机率；增强颗粒间距太小时其间的基体太薄，使其支撑增强颗粒的能力缺乏，增强颗粒容易被拔出；增强颗粒的形态不能严重地割裂基体。

基体相塑性韧性高而硬度低，在磨损时基体需要具有一定的硬度以减少磨损，需要具有较好的强度、塑性、韧性，以能对增强相固定和支撑。

2 高铬铸铁增强相控制

2.1 高铬铸铁中的增强相

高铬铸铁中的碳化物是在合金凝固或固态相变时自生生成的，与基体相容性较好。但受合金成分和凝固条件的限制，增强相是自生碳化物，它不能如颗粒增强高铬铸铁一样自主选择。

在热力学稳定的铬碳化物中，Cr_3C_2 稳定性最好且硬度最高，但在高铬铸铁中不出现；Cr_7C_3 的硬度和稳定性次之但韧性最好；$Cr_{23}C_6$ 硬度和韧性均差一些[9]。高铬铸铁以铬为主要合金元素，由于大量铁的存在，凝固后生成了 $(Fe,Cr)_3C$、$(Fe,Cr)_7C_3$、$(Fe,Cr)_{23}C_6$ 3 种碳化物[10]。在每种碳化物中，硬度随含铬量提高而提高。高铬铸铁中增强相的结构和性能如表 1 所示。

高铬铸铁中含铬量大于 9%时，组织中出现 $(Fe,Cr)_7C_3$ 碳化物，它的硬度达 1 300~1 800 HV。这种碳化物呈杆状或块状形态，割裂基体较轻，所以铸铁韧性好、强度高。

2.2　增强相的体积分数

根据混合定律，碳化物体积分数越高，高铬铸铁的硬度越高，理应耐磨性越好。然而，碳化物需要基体的固定和支撑，当基体损坏到一定程度时，碳化物失去支撑而损失使耐磨性降低。如果合金应用时承受冲击的作用，更应该控制碳化物的数量以保证合金的韧性。

高铬铸铁中通过改变含碳量和含铬量来控制碳化物数量。计算碳化物体积分数的经验公式如下[11]：$w_{碳化物}$=12.33%C+0.55Cr-15.2。在低应力磨料磨损时碳化物数量控制在 $w_{碳化物}$=20%~40%。

某高铬铸铁胶轮磨损试验结果表明[12]：①当磨料为硬度低于增强相的石英砂时，$w_{碳化物}$=30%~33%时磨损失重最小；碳化物体积分数过高时，基体转变为过共晶成分使耐磨性降低；②当磨料为高硬度的 Al_2O_3 时，碳化物体积分数越大耐磨性越高。

2.3　增强相硬度

碳化物的硬度越高，越有利于抵抗磨料对工件表面的侵入、切割和划伤，有利于提高耐磨性。据 Richardson 研究，在以微切削为主的条件下，材料磨后硬度 H 与磨料硬度 Hα 之比 H/Hα>0.8 时，磨损量将大为降低。销盘磨损试验表明，H/Hα>0.5~0.6 时，材料的抗磨能力随硬度 H 的提高而增强。最常见的磨料为石英（900~1 280 HV），常用增强相$(Fe,Cr)_7C_3$(1 300~1 800 HV)的硬度高于石英。提高合金 Cr 含量或加入 Nb、Ti、W、V 等强碳化物形成元素来改变碳化物组成，提高碳化物硬度。

2.4　增强相的形态和尺寸

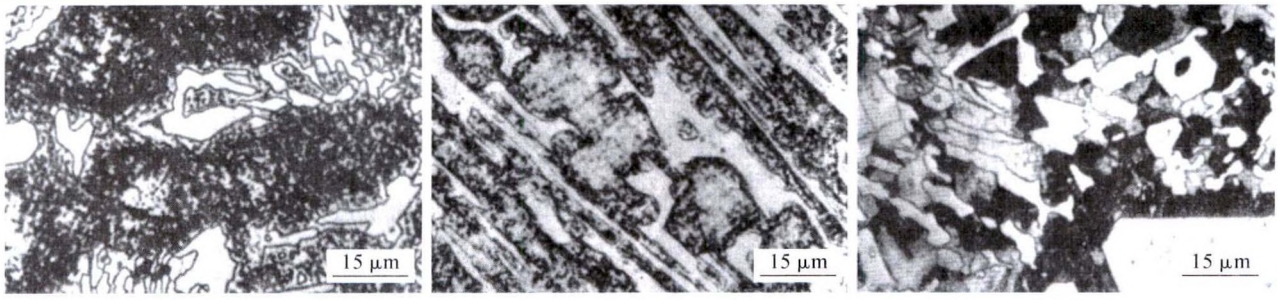
高铬铸铁中的碳化物分布和尺寸受凝固规律控制，亚共晶、共晶和过共晶铸铁的金相组织如图 2 所示。由于碳化物分布不同，对材料磨损影响较大。

亚共晶组织中存在粗大的先共晶奥氏体，碳化物以大小不同的块状分布在奥氏体周围，宏观上呈网状分布，使碳化物之间距离较远。此时基体受到增强相的保护较少，奥氏体基体(或其转变产物)被快速磨损，使碳化物过分地突出于基体而容易被冲断和拔出。共晶组织中碳化物 $(Fe,Cr)_7C_3$ 呈杆状或块状，对基体韧性损伤小；并且分布相对均匀，碳化物间距较小，对基体保护较好，耐磨性较好。因此大多数高铬铸铁为共晶或接近共晶成分的合金。过共晶组织中的碳化物为中空的六棱柱形状的$(Fe,Cr)_7C_3$，尺寸较大间距也较大，在使用时碳化物易发生脆性断裂，只能应用在冲击较弱的工况中。高铬铸铁中共晶点含碳量 C_E=4.40-0.054(Cr%)，通过调整 C 和 Cr

表1　高铬铸铁中增强相的结构和性能

Tab.1 Structure and properties of enhanced phase in high chromium cast iron

NO.	碳化物	晶格类型	晶格参数 / nm	密度 /(g/cm³)	显微硬度(HV)
1	$(Fe,Cr)_3C$	orthorhomibc	a=0.452，b=0.509，c=0.674	7.67	800~12 00
2	$(Fe,Cr)_7C_3$	hexagonal orthorhomibc	a=0.688，b=0.454 a=0.454，b=0.688，c=1.194	6.92	1 300~1 800
3	$(Fe,Cr)_{23}C_6$	rhombohedral face-centered cubic	a=1.398，b=0.452 a=1.062	6.97	1 140



(a)亚共晶　(b)共晶　(c)过共晶

图 2 高铬铸铁的组织

Fig.2 Microstructural of high-chromium cast iron

来调整合金是否为共晶合金。

在高铬铸铁中加入强碳化物形成元素，促进碳化物形核而细化碳化物，并提高碳化物硬度[13-16]。Ti、Nb 和 Ta 降低碳化物形成温度，缩小先共晶碳化物的结晶温度范围，生成异质形核质点，并富集在碳化物表面减缓碳化物的生长速率，使碳化物的尺寸减小。加入大于 2%的钒能促进 M_7C_3 型碳化物的生成，钒也形成二次碳化物，降低基体碳含量，使残余奥氏体含量减少。用 V、Ti、B 变质过共晶 Cr27 后，铸态组织中碳化物变得均匀细小，呈岛状孤立分布。

添加 RE-Al-B、RE-B、RE-V-Ti、RE-Mg 等稀土复合变质剂来脱硫、去氧、净化铁液，还能细化奥氏体并改变碳化物形态。RE 是强成分过冷元素，能吸附在碳化物择优长大方向上，抑制碳化物生长，从而使其变得均匀、孤立[17]。0.6%RE 使 Cr18W2 高铬铸铁初生奥氏体细化，碳化物由粗大板条状向细板条状、菊花状转变[18]。

3　高铬铸铁基体控制

3.1　基体成分

高铬铸铁由 Fe、C、Cr 等元素组成，碳影响碳化物的数量和分布，也影响基体的硬度和淬透性；铬能形成碳化物外，固溶于基体中的铬起固溶强化、提高淬透性的作用。各种研究均表明，高铬铸铁基体的成分为过共析合金钢，基体含铬量可通过如下经验公式计算[19]：$Cr_{基体}\%=1.95\times\frac{\%Cr}{\%C}-2.47$。

高铬铸铁中调整基体的元素主要起细化晶粒、固溶强化和提高淬透性 3 种作用。非碳化物形成元素只对基体产生作用，强碳化物形成元素对碳化物和基体都起作用。合金元素细化晶粒效果与熔炼工艺有关，固溶强化和提高淬透性元素的效果与热处理工艺有关。

3.2　基体组织

由于马氏体基体硬度最高强韧性好，高铬铸铁优先采用马氏体基体，在淬火回火后使用。高铬铸铁为脆性材料，对一般零件均使用空淬或风淬，以免出现淬火裂纹，空淬时需要合金具有优良的淬透性。随着淬火温度升高和保温时间延长，二次碳化物溶解，奥氏体中的碳含量增加，使淬火后马氏体碳含量增加，基体硬度提高；当淬火温度过高时，奥氏体碳含量过高，Ms 点降低，残余奥氏体量增加，使基体硬度降低，因此应选取适当的淬火温度。随着回火温度的升高，马氏体分解和碳化物析出速度增加，使基体硬度下降。对2.6C-15Cr-0.7Mo-0.33Cu-0.2Nb 成分的高铬铸铁，950 ℃保温后淬火，基体含碳量从保温 1 h 的 1.07%增长到保温 7 h 的 1.19%，对应地残余奥氏体体积分数从 6.42%增长到 13.81%[20]。保温 4 h 后 970 ℃淬火，之后回火温度越高，材料硬度越低，如合金硬度从 200 ℃×6 h 回火的 62 HRC降低到 500 ℃×6 h 回火的 58.1 HRC。

为便于切削加工，对高铬铸铁进行退火，使其具有珠光体基体（300~460 HV）。铬是铁素体形成元素，当合金含碳量低而含铬量高时，合金具有铁素体基体。高铬铁素体基体(70~200 HV)的耐磨性较差，但其耐腐蚀性很高。含有 1.4%~2.5%碳和 33%~40%铬的高铬铸铁具有铁素体基体，其 Cr/C>17，基体含铬量达到 25%，应用在磷酸料浆泵中和电厂烟气脱硫装置中具有优秀的耐腐蚀性能和耐磨性能[21]。

4　结论

高铬铸铁可看成是由增强相和基体相组成的颗粒增强自生复合材料，增强相是碳化物，基体相为过共析钢。高铬铸铁耐磨性能受碳化物的硬度、尺寸、体积分数、形态、分布的影响，也受基体的成分、组织的影响。碳化物保护基体免受磨料颗粒磨损，基体固定支撑碳化物免于脆断和拔出，二者配合材料才具有较良好的耐磨性。可以通过成分调整、热处理、变质处理等方法来调控高铬铸铁的基体和碳化物。

参考文献：

[1] Zhou Shaoping, Shen Yehui, Zhang Hao, et al. Heat Treatment Effect on Microstructure, Hardness and Wear Resistance of Cr26 White Cast Iron [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering. 2015, 28 (1): 140-147.

[2] Sun Ting, Song Renbo, Wang Xu, et al. Abrasive wear behavior and mechanism of high chromium cast [J]. Jounrnal of Iron and Steel Research, International. 2015, 22(1): 84-89.

[3] D. Siekaniec, D. Kopyciń ski, A. Szczęsny, et al. Effect of titanium inoculation on tribological properties of high chromium cast iron[J]. Archives of Foundry Engineering. 2017, 17(4): 143-146.

[4] 龚沛，赵曜，杨浩，等. 碳、铬含量及热处理工艺对高铬铸铁力学性能的影响[J]. 金属热处理，2017,42(9): 137-142.

[5] 任莹，路学成，许爱芬，等. 颗粒增强金属基复合材料简介[J]. 热处理. 2011,26(5): 15-18.

[6] Stachowiak G W, Batchelor A W. Engineering tribology, 2nd edition[M]. Wohurn: Butterworth-heinemann, 2000.

[7] 朱步生，彭永富，郑伟，等. 冲蚀角对高铬铸铁抗泥沙磨损性能影响的实验研究[J]. 中国水运，2014(2): 170-172.

[8] 王荣国. 复合材料概论 [M]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2011.

[9] 闵婷，高义民，李烨飞，等. 第一性原理研究碳化铬的电子结构、硬度和德拜温度[J]. 稀有金属材料与工程，2012,41(2): 271-275.

[10] 郝石坚. 铬白口铸铁及其生产技术[M]. 北京：冶金工业出版社，

2011.
[11] 慈铁军,齐纪渝,叶锋. 铬对高铬铸铁组织和性能的影响[J]. 铸造,2000,49(S1): 677-679.
[12] 刘筱薇,仵海东,周安若,等. 热处理对新型高铬铸铁组织与性能的影响[J]. 热加工工艺,2014,43(2): 173-176.
[13] Ma Youping, Li Xiulan, Liu Yugao, et al. Effect of Ti-V-Nb-Mo addition on microstructure of high chromium cast iron [J]. China Foundry,2012,9(2): 148-153.
[14] Guo Erjun, Wang Lihua, Wang Liping, et al. Effects of RE, V, Ti and B composite modification on the microstructure and properties of high chromium cast iron containing 3% molybdenum [J]. Rare Metals ,2009,28(6): 606-611.
[15] Lin Chiming, Chang Chiaming, Chen Jiehao, et al. The effects of additive elements on the microstructure characteristics and mechanical properties of Cr-Fe-C hard-facing alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 498(1): 30-36.
[16] 郭克星,夏鹏举. 高铬铸铁耐磨性的研究进展与展望[J]. 铸造技术,2018,39(9): 2138-2141.
[17] 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.
[18] 张宇彤,王丽萍. RE 对高铬铸铁变质效果的研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2005, 10(3): 7-10.
[19] 袁晓洲. 用高铬铸铁研制排渣阀过流件[J]. 新技术新工艺, 2003 (2): 38-40.
[20] 刘嘉,张锁梅,赵爱民,等. 热处理对高铬铸铁组织和硬度的影响[J]. 热加工工艺, 2013, 39(9): 28-33.
[21] 赵亚忠. 超高铬抗磨损耐腐蚀铸铁的研制及应用 [J]. 中国铸造装备与技术, 2003(3): 24-25.

(上接第 142 页)

和 Cr/C 比有关,Cr/C 比高,碳化物弥散分布,材料韧性提高;Cr/C 比低, 网状碳化物和细长的板条状碳化物对基体的割裂作用比较严重, 降低材料的韧塑性,碳化物数量多,宏观硬度相对较高。

(3)复合抗磨辊圈外层中铬铸铁的耐磨性和 Cr/C 比有关,提高 Cr/C 比,由于材料韧性提高,缓解磨损过程中应力集中和延迟磨屑的剥落, 提高耐磨性。

参考文献:

[1] 马岸奇. 不同材质的耐磨辊圈的研究[J]. 砖瓦, 2018(2):74-76.
[2] 邓建国. 提高砖瓦产品质量的好设备——高铬复合耐磨辊圈细碎对辊机[J]. 砖瓦, 1996(2):47.
[3] 颜志武, 朱中稳. 一种经济实用的耐磨辊圈 [J]. 砖瓦, 2004(2): 13-15.
[4] 娄开钧, 乐川. 提高对辊机辊圈耐磨性能的研究 [J]. 铸造, 1994,43(8):7-11.
[5] 翟启杰,王溪,苏恒渤,等. 中铬含钨复合抗磨辊圈的制造方法:中国, CN1943860[P]. 2007.
[6] 韩福生, 张在奇. 低铬白口铸铁磨球的组织与性能研究 [J]. 铸造, 1993,42(6):19-23.
[7] 李海鹏. 提高中铬铸铁综合性能的研究[D].天津:河北工业大学, 2002.
[8] 王文韶,刘俊友,刘杰. 钛强化中铬铸铁显微组织和耐磨性能研究[J]. 铸造技术, 2012,33(12):1378-1380.
[9] 李海鹏, 梁春永, 王立辉,等. 铬系白口铸铁的研究进展[J]. 中国铸造装备与技术, 2006(5):8-12.
[10] 龚建勋, 肖逸锋, 张清辉, 等. Fe-C-Cr-V 高铬堆焊合金的 M_7C_3 型碳化物及耐磨性[J]. 焊接学报, 2010, 31(1):33-36.

技术资料邮购

《铸造实用生产技术集锦》

《铸造实用生产技术集锦》本书由李德臣教授级高工编著。共七章：1、重大铸件生产技术；2、耐热耐磨产品生产技术；3、耐蚀耐磨产品生产技术；4、耐磨产品生产技术；5、铸造工艺设计；6、铸造用辅助产品生产技术；7、铸造与哲学。特快专递邮购价：97元。

邮购咨询：李巧凤　　电话/传真：029-83222071