

过共晶高铬铸铁中碳化物细化研究进展

郭 强, 符寒光

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘要: 过共晶高铬铸铁是一种优良的耐磨材料, 广泛应用于渣浆泵过流件的生产。随着过共晶高铬铸铁中含碳量的不断增加, 其组织中的初生碳化物变得粗大, 在承受高冲击力或大颗粒冲击下会出现开裂的情况。为了改善过共晶高铬铸铁的韧性, 提高其综合性能, 国内外许多学者在细化碳化物领域做了大量的研究, 文中总结了过共晶高铬铸铁中碳化物的细化最新研究成果, 主要包括变质和孕育、半固态处理、脉冲电流三种方法。结合当前情况, 展望了未来过共晶高铬铸铁中碳化物细化的研究发展前景。

关键词: 过共晶高铬铸铁; 碳化物细化; 变质和孕育; 半固态处理; 脉冲电流

过共晶高铬铸铁因其耐磨性远高于普通铸铁, 是一种更具有应用前景的耐磨材料。研究者们通过合理地控制工艺过程, 使过共晶高铬铸铁可用于渣浆泵的生产制造, 获得了更耐磨、使用寿命更长的产品。但随着过共晶高铬铸铁中含碳量的增加, 其组织中初生碳化物也变得粗大, 导致其韧性相对较差, 在承受高冲击力或大颗粒冲击的情况下, 可能会发生开裂的现象, 这一缺陷在一定程度上制约了过共晶高铬铸铁的应用。近年来, 为攻克这一难题, 国内外许多学者进行了大量细化过共晶高铬铸铁中碳化物的研究。本文对目前所研究的细化方法进行了总结, 系统地归纳了细化的机理, 并展望了未来过共晶高铬铸铁中碳化物细化的研究发展方向。

1 高铬白口铸铁发展状况

铬系白口铸铁在耐磨材料发展史上具有里程碑式的地位。铬系白口铸铁具有很高的初始硬度, 在低冲击、低应力磨损条件下具有优异的耐磨性^[1], 是一种优良的耐磨材料。目前, 我国铬系白口铸铁^[2]有10个国家标准牌号, 具体化学成分参见现行的抗磨白口铸铁件标准GB/T 8263—2010^[3]。国际现行的耐磨铸铁标准规范有ASTM-A532/A532M-10 (2019)^[4]和ISO21988^[5]。

根据含铬量不同, 铬系白口铸铁可以分为低铬、中铬和高铬铸铁三种类型。高铬铸铁是一种备受关注的抗磨材料, 早在1917年高铬白口铸铁作为一种铁基耐磨合金 (25%~30%Cr、1.5%~3.0%C、0.0%~3.0%Si、铁基) 获得了美国专利, 20世纪60年代以后, 由于电炉熔炼的广泛应用, 使得高铬铸铁得到快速的发展^[6]。

高铬白口铸铁一般指含铬量大于12%的合金白口铸铁, 因为铬的大量加入, 形成了呈独立分布的杆状, 且显微硬度高达HV 1 300~1 800的 $(Fe, Cr)_7C_3$ (简称 M_7C_3)型碳化物, 与普通白口铸铁中呈网状的 Fe_3C (HV800~1 200)碳化物相比, 高铬白口铸铁中的碳化物对基体的破坏减小, 同时提高了材料的耐磨性和韧性。因此, 在国内外Cr15、Cr20、Cr26系列高铬耐磨铸铁均已大批量生产和应用^[7-8]。

2 过共晶高铬铸铁研究现状

过共晶高铬铸铁中的初生碳化物为 M_7C_3 型, 其基体组织为马氏体和残余奥氏体, 在严酷的低角度的冲击腐蚀磨损条件下性能优良, 是制作渣浆泵过流件的首选

作者简介:

郭 强 (1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事先进材料制备研究。E-mail: 1538808712@qq.com

通讯作者:

符寒光, 男, 研究员, 博导。电话: 010-67396244, E-mail: hgfu@bjut.edu.cn

中图分类号: TG257

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2021) 04-0401-08

基金项目:

国家自然科学基金 (52075010)。

收稿日期:

2020-09-25 收到初稿,

2020-11-09 收到修订稿。

材料。近年来,国内外研究人员设计的过共晶高铬铸铁的含碳量和含铬量逐渐变高,以进一步提高过共晶高铬铸铁的硬度和耐磨性^[9],并取得了一定的成果。

20世纪90年代,加拿大与澳大利亚的研究人员^[10]率先开发出一系列高铬铸铁,具体化学成分可见表1^[7],其中含碳量为5%、Cr含量为35%的过共晶高铬铸铁A217效果最好,该铸铁的 M_7C_3 碳化物体积分数达到44%以上,硬度达到HRC64.4,大大提高了渣浆泵过流件的使用寿命。

2010年加拿大人R. J. Chung^[11]在此基础上进一步提高含铬量和含碳量,设计了一系列的高铬铸铁的化学成分,其中包括亚共晶、共晶和过共晶高铬铸铁,称为45-1至45-6,具体成分为45%Cr、1%~6%C、2%Mn和0.5%Si。

2017年J. Cui^[12]通过局部特性图和计算分析研究了Cr含量对高铬铸铁的浆液侵蚀行为的影响。具体成分为5%~35%Cr、5%C、2.2%~2.8%Mn和0.8%~1.4%Si。

石家庄泵业集团有限责任公司^[13-15]研制的高碳超高铬白口铸铁(以下简称A31材料)成分为:4.0%~6.0%C、30%~40%Cr。A31的实验室耐磨性是kmBtCr25的1.3~2.1倍,现场实验中材质为kmBtCr25的渣浆泵过流部件前护板在使用120 h后失效,而材质为A31的前护板在使用432 h后仍可用。

研究者设计高含碳量提高了过共晶高铬铸铁的耐磨性,使得由此制造的产品使用寿命延长,带来了可观的经济效益,但同时过高的含碳量让铸铁的冲击韧性下降,限制了产品在较大冲击载荷情况下的应用。因此,通过细化过共晶高铬铸铁中碳化物,提高其韧性,获得综合性能更好的过共晶高铬铸铁具有重要意义。

3 过共晶高铬铸铁碳化物细化的研究现状

目前细化过共晶高铬铸铁中碳化物的方法有很多种,比如合理运用铸型对液态金属的激冷作用^[1]、适当降低浇注温度、定向凝固技术^[16-17]、高温塑性变形^[18]、悬浮铸造^[8]等。而半固态法、孕育和变质处理、脉冲电流处理是目前较为常用的几种方法。

3.1 半固态处理

半固态加工技术是通过剧烈搅拌或控制固、液相的温度区间来得到流动性优良的浆料的一种加工工艺。这种加工技术可使材料的晶枝组织球化、细化。当前应用于铁基合金的半固态加工方法包括剪切冷却辊压法、倾斜板冷却体、半固态重熔法和近液相线铸造法以及电磁搅拌法等。

周荣峰^[19]、许燕玲^[20]、吉建立^[21]、黄志富^[22]研究

了半固态重熔法对过共晶高铬铸铁的影响,研究结果表明:铸铁中碳化物形貌的演化过程包括3个阶段,即熔断阶段、球化阶段及合并长大阶段;碳化物演化过程是溶质原子扩散和相界面张力共同作用的结果。

黄志富等^[23-25]采用倾斜冷却体法制备了4C-17Cr过共晶高铬铸铁半固态浆料,试验过程如图1所示^[21]。研究认为:合适的浆料温度可得到理想的凝固组织,浆料温度太低,成形组织不致密;浆料温度较高,碳化物形貌会明显恶化。因此,从组织细化、等轴化角度分析,认为浆料温度在1 227~1 335 °C时所对应的制浆工艺参数细化组织较理想。

黄志富等^[26-27]采用倾斜冷却体法制备了半固态过共晶高铬铸铁,试验参数为:金属液浇注温度为1 350 °C,型腔中半固态浆料温度为1 256 °C,冷却体的流经长度为450 mm,倾斜度为30°。所制备试样的冲击韧性与常规过共晶高铬铸铁试样相比提高了大约1倍以上,其相对于亚共晶高铬铸铁提高了约32%。但是过共晶高铬铸铁组织中存在大量的缩松,对铸铁韧性、硬度及耐磨性的提高产生了不利影响。

为消除组织疏松,黄志富等^[28]采用离心铸造法将其制备成环形铸件,其中离心机(卧式)转速为1 440 r/min。在离心力的作用下可部分消除组织中的缩松,在过共晶高铬铸铁环中,径向外场附近的初生碳化物比内径场附近的初生碳化物更加细小,试样在径向外表面和径向内表面上的冲击韧性值与常规方法制备的铸铁相比,分别提高了约36%和138%。

黄志富等^[29]使用冷却斜体法并施加150 MPa的机械压力在金属模具中制备了4%C-17%Cr过共晶高铬铸铁。在150 MPa的压力铸铁组织中没有收缩孔隙。与常规铸铁、未施加压力的半固态试样相比,冲击韧性

表1 渣浆泵材料成分
Table 1 Composition of slurry pump materials

合金 ^a	概述/设计成分 ^b	
A05	高铬铸铁ASTM A532 111A (27% Cr, 3% C)	热处理
A07	铬钼铸铁ASTM A532 11B (15% Cr, 3% Mo, 3% C)	热处理
A12	过共晶高铬铸铁 (30% Cr, 4.5% C)	铸态
A14	低碳高铬铸铁 (27% Cr, 2% C)	铸态
A25	高硬度NiCrMo钢	铸态
A49	耐腐蚀白口铸铁 (30% Cr, 1.5% C)	铸态
A51	耐腐蚀白口铸铁 (40% Cr, 1.5% C)	铸态
A61	过共晶高铬铸态,与A12相似孕育细化	热处理
A217	含铬(35%)含碳(5%)过共晶高铬铸态细化初生碳化物	热处理
C26	双相不锈钢 (CD-4MCu)	铸态
C55	超级双相不锈钢 (Ferralium 255)	铸态

注: a. 凡曼贸易有限公司; b. 包含少量镍、钼、铜、锰、硅。

分别提高了约121%和17%。此外,使用尺寸为80~100目的SiC颗粒作为磨料,其耐磨性分别提高了约78%和20%。

田琴、李润娟^[30]、靳明坤^[31-31]采用倾斜板式流变挤压成形工艺制备过共晶高铬铸铁半固态挤压件,挤压力对半固态挤压件性能的影响比较大,当挤压力较小时,挤压件内部易形成较大的缩孔、缩松,其初生 M_7C_3 型碳化物不易长大,平均横截面直径较小;挤压力较大时,则情况相反。综合来看,挤压力为20 MPa可制备出性能较优异、内部质量较好的半固态挤压件。

3.2 变质与孕育处理

孕育与变质处理是较为简单且经济的细化晶粒的方法。过共晶高铬铸铁孕育处理主要是提高形核率、细化晶粒和细化碳化物。变质处理主要是促使碳化物孤立状和团球化,改善碳化物形态,同时还要改善夹杂物形态和分布,以提高其综合力学性能和减少铸造缺陷。常用变质剂类型包括:K、Mg、Al、Nb、V、Ti、Re等以及它们的混合物。

3.2.1 K变质

刘强^[33]将K元素添加到4.78%C-26.88%Cr过共晶高铬铸铁,发现K可在一定时间限制内使初生 M_7C_3 碳化物变得具有规则且均匀分布。因为K熔点低,是表面活性元素,吸附在固液界面上,造成成分过冷,在碳化物择优生长表面的吸附与偏聚改变碳化物的结晶惯习面,从而改变了碳化物晶粒生长速率。

3.2.2 Mg变质

寇小平^[34]和马幼平^[35]发现经Mg基复合变质剂可细化过共晶高铬铸态组织,在不降低过共晶高铬铸铁的硬度的情况下,可显著提高其韧性。Mg基复合变质剂^[36-37]的去气和净化作用使得热力学过冷度增加,促进了熔液的均匀形核,使形核率提高;由于相变温度的降低,原子扩散速度变慢,形核后长大速度下降,使凝固组织进一步得到细化。同时Mg是表面活性元素,极易吸附于铸铁熔液的液固界面处,Mg在形核核心表面的富集将起到一层膜的作用,这层膜可阻碍基体及碳化物的长大。

3.2.3 Al变质

智小慧^[38-39]研究了Al对4.0%C-20.0%Cr的过共晶高铬铸铁的初生 M_7C_3 碳化物的影响。研究认为Al可细化碳化物,关键是对加入量的把控,少量Al可在凝固过程中富集于初生碳化物的边界处,阻碍其生长,有利于初生碳化物的细化;但是随着铝含量的增加,初生碳化物的生长时间也随之增加,不利于初生碳化物的细化。

Yilmaz等^[40-41]向Fe-17.2%Cr-4.2%C过共晶高铬铸铁中加入TiBAl孕育剂,然后将铸态铸铁进行热处理,加热温度为1 000 °C,保温时间分别设定为1 h、2 h,保温后进行空冷。研究发现,TiBAl加入量为1%时,细化效果最好,可使初生碳化物尺寸减小,轮廓变得清晰。热处理对初生碳化物的尺寸影响不大,但是二次碳化物尺寸有所增加,尺寸的增加与热处理过程中的保温时间有关。试验证明,加热到1 000 °C保温1 h后空冷,获得的力学性能最好。试样宏观硬度为HRC68,经过夏比V型缺口冲击试验的冲击吸收功为13.5 J。

3.2.4 V、Ti、Nb变质

(1) V变质。笮秋攀^[42]和洗卫泉^[43]认为V可使共晶碳化物得到明显的细化,V可形成碳化物 V_6C_5 ,而V含量的增加并不改变V的碳化物的类型。

(2) Ti变质。智小慧^[44-45]、符寒光^[46]、黄志富^[47-48]等人研究了Ti对4C-20Cr过共晶高铬铸铁显微组织的影响。Ti在组织中可形成碳化物TiC,根据Bramfitt二维晶格错配度理论,TiC与初生碳化物 M_7C_3 两相错配度为10%,且TiC较为细小,呈弥散分布,故TiC可作为中等有效的异质形核点,有利于碳化物的细化。

智小慧^[43]进一步研究热处理温度对Fe-4.0C-18.0Cr-1.0Mo-1.0Ti过共晶高铬白口铸铁组织和力学性能的影响。随着热处理温度的升高,碳化物会不断溶解,随着碳的扩散,析出的二次碳化物由 M_3C 变为 M_7C_3 ,残余奥氏体含量增加。在1 000 °C的温度下,宏观硬度和基体显微硬度达到峰值,分别为HRC 64.6和HV 850。但当温度升高到1 050 °C时,因为残余奥氏体的增加,硬度有所下降。合金冲击韧性随着热处理温度的升高,变化不大,其值在6.1~6.9 J/cm²的范围内。

R. J. Chung^[49-50]研究了Ti对Fe-25%Cr-4%C过共晶高铬铸铁的细化作用。试验结果表明,Ti可增加材料的

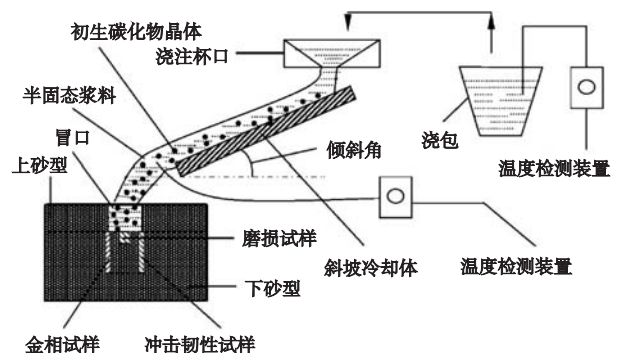


图1 倾斜冷却体法制备半固态过共晶高铬铸铁示意图
Fig. 1 Schematic diagram of inclined cooling body method for preparing semi-solid hypereutectic high-chromium cast iron

宏观硬度和耐磨性；但当含Ti量超过6%时，随着Ti含量的增加，Ti会进一步消耗铸铁中的碳，导致铸铁从过共晶组织转变为亚共晶组织，组织中的初生碳化物减少，从而使硬度和耐磨性变差。

刘强^[51]根据Murakami的理论，使用了极值统计的方法，计算出了不同含Ti量和不同冷却速度下的初生碳化物、TiC、二次碳化物最大尺寸的回归曲线，同时计算碳化物的圆度。刘强认为碳化物尺寸、形态、分布会极大程度地影响材料的力学性能。在热处理过程中^[52]，随着保温温度的降低、保温时间的缩短，尺寸较小的细 M_7C_3 二次碳化物的数量会增加。反之，随着保持温度的升高、保温时间的延长，尺寸大于 $11.2\ \mu\text{m}$ 的粗大 M_7C_3 型碳化物的数量增加。另外，马氏体体积分数随着保温时间的延长而增加。最佳的热处理方法是接近共晶温度的保温温度和较长的保温时间。

D. Siekaniec^[53]使用了Ti作为变质剂细化过共晶高铬铸铁，与未变质试样相比，变质后材料的耐磨性至少提高20%。当含有变质剂为0.66%时，初生碳化物最细小，使得耐磨性达到最好。

(3) Nb变质。智小慧^[54-55]研究了Nb对过共晶高铬铸铁的细化作用，Nb可在过共晶高铬铸铁中形成NbC，NbC较碳化物先析出，Nb的添加降低了铁液中的碳含量，且可作为异质形核点，从而降低了初生碳化物 M_7C_3 的尺寸，形状变得规则。

Sha Liu^[56-57]通过试验和第一性原理研究了Nb对过共晶Fe-Cr-C合金的影响。利用分子动力学计算了初生碳化物 M_7C_3 的熔点为 $1\ 625\ \text{K}$ ，可先于碳化物析出；利用第一性原理计算界面能、结合键，发现NbC与 M_7C_3 的界面能小于 M_7C_3 固液界面能，从理论方面证明了NbC可作为异质形核点。

Yingchao Zhang^[58]研究了Ti和Nb对过共晶高铬铸铁Fe-25%Cr-3.7% C的初生碳化物的影响，添加Nb (1.54%)后，初生碳化物 M_7C_3 由原先 $76\ \mu\text{m}$ 细化到 $40\ \mu\text{m}$ ；同时添加Nb (1.19%)和Ti (0.31%)后，初生碳化物可细化到 $22\ \mu\text{m}$ ；先添加Ti (0.29%)然后添加Nb (1.22%)，初生碳化物可细化到 $11\ \mu\text{m}$ 。Zhang认为先加入Ti后加Nb可生成TiC-NbC核壳结构，根据Bramfitt二维晶格错配度理论，TiC-NbC与初生碳化物 M_7C_3 两相错配度为 $5.7\% < 6\%$ ，且较为细小，呈弥散分布，这种结构可作为有效的异质形核点，细化效果十分好。

通过研究者的探索，Nb和Ti均可作为异性形核点，使得碳化物具有更高的形核率，从而获得更细小的组织，综合来看，通过调控Nb和Ti的比例，使之生成具有核壳结构的TiC-NbC，会产生最好的效果。

3.2.5 稀土变质

稀土对过共晶高铬白口铸铁的作用主要有以下

两个方面：第一，稀土元素有利于碳化物析出，稀土元素能增加基体的畸变能，从而使得碳化物周围的空位缺陷数量增多；第二，稀土元素可以改变碳化物的分布和形态，使碳化物由网状变为断网、团块状甚至点状分布。稀土元素可消耗铁液中的氧和硫元素，避免这些元素在边界聚集，对组织产生有害的作用。此外，生成的氧硫化物较稳定，可作为异质形核点，提高碳化物的形核率。

(1) Ce。智小慧、符寒光等人^[59-61]研究了稀土铈对4.0C-20.0Cr过共晶高铬铸铁铸态组织的影响。研究发现稀土铈可以细化过共晶高铬铸铁中的初生碳化物，随着稀土铈加入量的增加，初生碳化物逐渐细化，但当稀土铈的加入量超过1.0%时，初生碳化物逐渐细化趋势变缓。在稀土铈的加入量为0.5%时，冲击韧性由原来的 $2.6\ \text{J}/\text{cm}^2$ 提高到 $3.9\ \text{J}/\text{cm}^2$ 。智小慧在 M_7C_3 碳化物内部发现白色物质并且确定为 Ce_2S_3 。 Ce_2S_3 的熔点为 $1\ 887\ ^\circ\text{C}$ ，热力学计算表明， $1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 时 Ce_2S_3 在过共晶高铬铸铁铁液中已经生成，并能稳定存在。运用Bramfitt提出的二维点阵错配度公式进行计算，结果表明， Ce_2S_3 与 M_7C_3 碳化物的错配度仅为4.5%，具有良好的匹配。说明 Ce_2S_3 可以作为其异质形核核心，起到细化碳化物的作用。

(2) La。周野飞^[62]研究了 La_2O_3 对过共晶Fe-Cr-C中碳化物的影响。随着 La_2O_3 的增加，初生碳化物逐渐细化。随着 La_2O_3 添加量的增加，材料的耐磨性变好，添加4% La_2O_3 的Fe-Cr-C熔覆层具有最佳的耐磨性能。 LaAlO_3 和 M_7C_3 之间的晶格错配度为8.37%，这表明 LaAlO_3 作为主要 M_7C_3 的异质核是中等有效的。

(3) Y。杨庆祥、员霄^[63-64]以纳米级合金粉末形式将含量为3%的 Y_2O_3 加入5.0C-27Cr的药芯焊丝中堆焊。采取多道搭接的方法进行堆焊，从而使所获得的堆焊合金成分受到基板母材影响的可能性尽量减少。结果表明：未添加 Y_2O_3 堆焊合金初生 M_7C_3 比较大，其平均尺寸在 $22\ \mu\text{m}$ ，硬度为HRC55，磨损量为 $0.85\ \text{mg}/\text{mm}^2$ 。经纳米 Y_2O_3 改性之后，堆焊合金的初生 M_7C_3 尺寸变小，其平均尺寸为 $16\ \mu\text{m}$ ，硬度为HRC57，磨损量减少为 $0.59\ \text{mg}/\text{mm}^2$ ， Y_2O_3 与正交 M_7C_3 之间的二维错配度为8.59%， Y_2O_3 可以成为 M_7C_3 的非均质形核核心，从而细化了过共晶Fe-Cr-C堆焊合金的初生 M_7C_3 碳化物，提高了过共晶Fe-Cr-C堆焊合金表面耐磨性。

Sha Liu^[65]等人在此基础上研究了Fe-Cr-C-Ti- Y_2O_3 涂层，其单个初生碳化物的平均面积由未处理的 $434.7\ \mu\text{m}^2$ 减小为 $94.2\ \mu\text{m}^2$ 。研究发现：TiC可在纳米 Y_2O_3 上成核，通过错配度计算， Y_2O_3 与TiC的错配度为7.3%，表明 Y_2O_3 可作为TiC的非均质核，使TiC颗粒增加并分散分布。无数分散的TiC粒子可进一步作为初生

M_7C_3 碳化物的非均质核，在细化初生 M_7C_3 碳化物和促进其均匀化方面发挥作用。

3.3 脉冲电流

脉冲电流细化处理过共晶高铬铸铁具有不改变合金成分、简洁方便、环境清洁等优点，能有效细化凝固组织并且改善性能，引起了国内外广泛关注。国外对脉冲电流改性技术的研究相对较早，国内研究近年也较为活跃，并取得了一定成绩。研究者发现脉冲电流对液态金属的作用机理主要有以下几个方面：电迁移效应、起伏效应、趋肤效应、电磁力效应等。利用它们可以有效地控制液态金属凝固过程中的传热、传质和动量传输过程，进而会影响到金属的成分分布、凝固组织及其形态等。

周荣峰^[66]、张玲^[67]对凝固过程中的4.27C-29.79 Cr过共晶高铬铸铁试样通以电流强度为2 000 A、频率为20 Hz的脉冲电流。研究发现：脉冲电流作用下，高铬铸铁中碳化物尺寸显著减小，一部分杆状初生碳化物完全分解小片状，一部分初生碳化物局部溶解成2~3 μm 的细小球状和絮状碳化物。铸铁中碳化物不再为单一的 M_7C_3 型，同时出现了MC型、 $M_7C_{0.45}$ 型、 $M_{23}C_6$ 型等新类型的碳化物。

李帅^[68-69]对4.4C-25Cr过共晶高铬铸铁进行脉冲电流处理，实验装置如图2所示^[72]。研究发现脉冲电流促使碳化物的细化的速度与碳化物的初始尺寸有关，尺寸较小的碳化物细化和粒化速度较快，尺寸较大的碳化物细化和粒化的速度较慢。

周荣峰、陈华^[70]对过共晶高铬铸铁近液相线熔化后的凝固过程进行脉冲电流处理，研究发现增大脉冲频率和电压都有助于过共晶高铬铸铁凝固组织中碳化物的细化。周荣峰认为，脉冲频率增加，则脉冲电流产生的电磁力也会随之增加，在电磁力的作用下，碳化物发生破碎，碳化物尖端部分所产生的焦耳热效应增加，使得碳化物分解的更快，更加细小，圆整程度增加。同时脉冲电压和电流增加，会使得熔体温度增加，组织中的错位和缺陷数量增加，原子速度扩散增加，在以上作用下，碳化物的尺寸变小，圆整度增加。

吕海洋^[71]将1 360 $^{\circ}\text{C}$ 到1 276 $^{\circ}\text{C}$ 凝固过程中的过共晶高铬铁熔体经过了1 200 V、45 Hz和10 μs 脉冲宽度的脉冲电流处理。实验证明，在脉冲电流的作用下，凝固组织中的初生碳化物从粗棒状变为六角块状或颗粒状。初生碳化物的平均直径从220 μm 减小到60 μm ，显微硬度从HV1 412增加到HV1 511。显微压痕结果显示，微裂纹的平均长度从20.7 μm 减小到5.7 μm ，且没有发现明显的微裂纹扩展。共晶碳化物的层间间距从26.3 μm 减小到17.8 μm 。此外，试样的平均腐蚀速率从2.65 $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 降低到1.74 $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 。吕

海洋认为脉冲电流作用时间与细化效果呈一定相关关系，随着作用时间增加，初生碳化物平均直径、共晶碳化物片层厚度和间距均先减小后增大；最佳的作用时间为30 min。

白丹^[72]研究发现不同温度区间内脉冲电流处理对初生碳化物影响效果不同，合金液相线以上脉冲电流处理更有利于细化初生碳化物。白丹认为：在熔体凝固过程中，脉冲电流可以起到磁致收缩效应和电迁移的作用，磁致收缩效应可增加熔体的压力，从而起到了“电致过冷”的作用，对初生碳化物的细化较为明显；电迁移作用可以提高C原子在熔体中的扩散能力，使得C原子在初生碳化物内部可以进行穿透扩散，提高了初生碳化物的固溶强度，使得致密性变好，主要可使初生碳化物的性能得到改善。

耿保玉^[73]研究发现在初级碳化物的预成核阶段、成核和初始生长阶段时进行脉冲电流处理，随着电流密度的增加，初生碳化物的尺寸先减小后增加。在后期生长阶段，初生碳化物的尺寸会持续减小。耿保玉^[74]通过试验证明，过共晶高铬铸铁熔体上施加500 A的电流脉冲，可使材料中的碳化物横向尺寸从200 μm 减小至100 μm ，纵向的晶粒尺寸从800 μm 减小至200 μm 。初级碳化物的平均显微硬度从HV1 409增加到HV1 493。通过分析，脉冲电流不会引起初生碳化物晶体类型的变化，但会使得晶格参数 a 、 b 和 c 分别降低了0.005 \AA ，0.012 \AA 和0.005 \AA 。耿保玉认为，由于Fe离子和Cr离子之间的能量差，在脉冲电流的作用下，使得晶胚获得更多的Fe离子，导致碳化物中Cr的平均含量降低，而碳化物的生长与Cr的扩散有关，这就导致碳化物长大的条件受到限制，从而细化了碳化物的尺寸。

脉冲电流对初生碳化物的细化作用是十分明显的，也可大大提高材料的硬度和耐磨损性能，是细化碳化物的一种高效且有发展前景的方法，但是在实际生产中，大型设备中部件的大小可达到几米，如何将其运用到设备的制造和生产将是一大挑战。

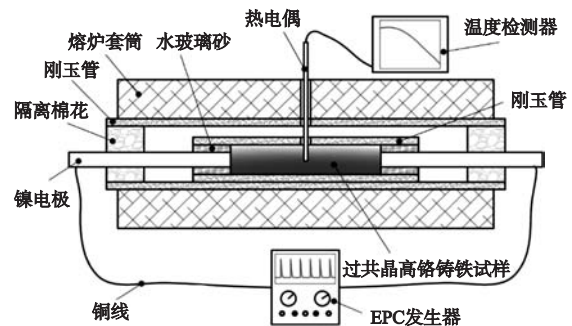


图2 脉冲电流实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of pulse current experimental device

4 展望

随着我国冶金、矿山、煤炭、水利、电力等领域的不断发展,对用于输送含各种固体颗粒的流体介质的渣浆泵^[75-77]的要求也越来越高,不仅要求其具有优异的耐磨性,也需要其具有一定的冲击韧性和耐腐蚀性。含高碳高铬的过共晶高铬铸铁经过细化技术的处理及热处理后理论上基本能满足大多数工况的使用要求。随着对碳化物细化技术的成熟,过共晶高铬铸铁将成为未来渣浆泵的首要选择。为了进一步细化过共晶高铬铸铁中的碳化物,应该从以下几方面入手。

(1) 把计算机模拟技术与凝固等理论相结合,模拟 M_7C_3 型碳化物形核和生长过程,深化 M_7C_3 型碳化物生长规律的认识。

(2) 将理论上可以细化碳化物的方法尽快用于实践,不断探索新型细化碳化物的研究方法如悬浮铸造、复合变质剂等。

(3) 提高合金元素掺杂含量的精确性,研究多种合金元素的联合作用机理;不断优化化学成分比,保证材料综合性能的同时不增加经济成本;不断优化铸造工艺和热处理工艺,简化流程,降低损耗。

参考文献:

- [1] 魏世忠,徐流杰. 钢铁耐磨材料研究进展 [J]. 金属学报, 2020, 56(4): 523-538.
- [2] 李卫,邓世萍,宋量,等. 铸造耐磨材料 [J]. 铸造设备与工艺, 2019(1): 61-68.
- [3] 李卫,朴东学. GB/T 8263-2010 抗磨白口铸铁件 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [4] Jurisdiction of ASTM Committee A04 on Iron Castings. ASTM-A532/A532M-10(2019) Standard Specification for Abrasion-Resistant Cast Irons [S]. West Conshohocken, PA: ANE. RefSTM International, 2019.
- [5] International Standards Organization. ISO 21988: 2006 Abrasion-resistant cast irons Classification [S]. International Standards Organization, 2006.
- [6] 姜良朋,张克平,姚亚萍. 铬系白口铸铁组织与性能的研究进展 [J]. 铸造技术, 2016, 37(6): 1162-1165.
- [7] 子澍. 展望高铬铸铁的发展 [J]. 铸造技术, 2008(10): 1417-1420.
- [8] 李绍利,智小慧,符寒光. 适于制造渣浆泵的过共晶高铬铸铁细化工艺研究进展 [J]. 煤矿机械, 2007(2): 117-119.
- [9] 符寒光. 铸造金属耐磨材料研究的进展 [J]. 中国铸造装备与技术, 2006(6): 2-6.
- [10] LLEWELLYN R J, YICK S, DOLMAN K F. Scouring erosion resistance of metallic materials used in slurry pump service [J]. Wear, 2004, 256(6): 592-599.
- [11] TANG X H, CHUN G R, PANG C J, et al. Microstructure of high (45wt.%) chromium cast irons and their resistances to wear and corrosion [J]. Wear, 2010, 271(9): 1426-1431.
- [12] CUI J. GUO L, LU H, et al. Understanding effects of Cr content on the slurry erosion behavior of high-Cr cast irons through local property mapping and computational analysis [J]. Wear, 2017, 376-377: 587-594.
- [13] 张山纲,张剑波,朱保钢,等. 高碳高铬白口铸铁材料及其应用 [J]. 铸造技术, 2005(9): 842-845.
- [14] 张山纲,黄伟,赵占军,等. 超高铬白口铸铁脆性初化技术 [J]. 铸造技术, 2004(6): 408-410.
- [15] 赵亚忠. 超高铬抗磨耐腐蚀铸铁的研制及应用 [J]. 中国铸造装备与技术, 2003(5): 24-25.
- [16] DONG Shyen Yang, JI Syuan Lin, DAR Jen Pen, et al. The Effect of directionally chilled microstructure on hypereutectic high-chromium white cast iron [J]. Advanced Materials Research, 2014, 912-914: 399-403.
- [17] LIU Fei, JIANG Ye-hua, XIAO Han, et al. Study on fragmentation and dissolution behavior of carbide in a hot-rolled hypereutectic high chromium cast iron [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 618: 380-385.
- [18] LIU Fei, JIANG Ye-hua. Microstructure evolution and impact toughness of sandwich structured composite prepared by centrifugal casting and hot rolling process [J]. Materials Science and Technology, 2015, 31(3): 295-302.
- [19] 田琴,周荣锋,蒋业华,等. 过流冷却体表面形状和倾斜角度对过共晶高铬铸铁中初生碳化物形貌及尺寸的影响 [J]. 机械工程材料, 2012, 36(7): 50-52.
- [20] 许燕玲,周荣锋,蒋业华,等. 半固态过共晶高铬铸铁部分重熔保温过程中的组织演变 [J]. 铸造, 2008(3): 230-233.
- [21] 吉建立,王铁旦,周荣锋,等. 半固态高铬铸铁重熔过程中初生碳化物的细化 [J]. 材料热处理学报, 2010, 31(8): 81-84.
- [22] 皇志富,邢建东,贺伟. 重熔时间对半固态过共晶高铬铸铁初生相的影响 [J]. 西安交通大学学报, 2005(3): 282-285.
- [23] 皇志富,黄卫东,张安峰,等. 半固态过共晶高铬铸铁的冲击及磨损性能研究 [J]. 西安交通大学学报, 2005(7): 775-778.
- [24] LIU Shibin, MENG Xiangcai, LI Hong-bo, et al. Effect of technology for semi solid state cooling plate on primary carbides and mechanical property of hypereutectic high chromium cast Iron [J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 556-562: 100-104.
- [25] HUANG Zhifu, XING Jiandong, ZHANG An-feng. Microstructure and property of hypereutectic high chromium cast iron prepared by slope cooling body-centrifugal casting method [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2006, 22(6): 775-778.
- [26] HUANG Zhifu, XING Jiandong, ZHANG An-feng. Investigation of microstructure and impact toughness of semisolid hypereutectic high chromium cast iron prepared by slope cooling body method [J]. Asian Network for Scientific Information, 2006, 6(8): 1635-1640.
- [27] 皇志富,邢建东,张安峰,等. 半固态过共晶高铬铸铁浆料在离心力作用下的凝固组织 [J]. 特种铸造及有色合金, 2006(8): 489-491.
- [28] HUANG Zhi-fu, XING Jian-dong. Microstructure and properties of hypereutectic high chromium white cast iron prepared under pressure [J]. Ironmaking & Steelmaking, 2011, 38(5): 359-362.

- [29] HUANG Zhi-fu, XING Jian-dong. Microstructure and properties of semisolid hypereutectic high chromium cast iron prepared by slope cooling body method [J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2010, 37 (8) : 607–611.
- [30] 李润娟. 过共晶高铬铸铁半固态浆料制备及挤压成形 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.
- [31] 靳明坤, 吉建立, 周荣锋, 等. 半固态流变挤压过共晶高铬铸铁组织均匀性分析 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2009, 29 (5) : 428–430.
- [32] 靳明坤. 过共晶高铬铸铁挤压成形件质量及其冲击磨料磨损性能分析 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2009.
- [33] LIU Qingyang, YANG Hua, DING Hai-min, et al. Effect of potassium on as-cast microstructure of a hypereutectic high chromium cast iron [J]. *China Foundry*, 2011, 8 (2) : 202–206.
- [34] 寇小平, 夏鹏举, 杨帆, 等. 稀土镁对轧辊用高铬铸铁变质效果的研究 [J]. *热加工工艺*, 2015, 44 (19) : 90–92.
- [35] 马幼平, 李泽宇, 刘玉高, 等. 复合变质对过共晶高铬铸铁凝固组织的影响 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2007 (6) : 35–38.
- [36] 马国睿, 郭二军, 王丽萍. 稀土镁对高铬铸铁变质效果的研究 [J]. *哈尔滨理工大学学报*, 2005 (4) : 33–35.
- [37] 杨国栋. 复合变质对过共晶高铬铸铁组织细化研究 [J]. *金属加工 (热加工)*, 2015 (11) : 38–39.
- [38] MICHIRU Sakamoto, LIU Hua-nan, MIKIO Nomura, et al. Tribological stability of Al_2O_3 short fiber reinforced high Cr cast irons [J]. *Wear*, 2001, 251 (1) : 1414–1420.
- [39] ZHI X, HAN Y, LUI J. Effect of aluminum on the primary carbides of a hypereutectic high chromium cast iron [J]. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2015, 46 (1) : 33–39.
- [40] YILMAZ S O, TEKER T. Effect of TiBAl inoculation and heat treatment on microstructure and mechanical properties of hypereutectic high chromium white cast iron [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 672: 324–331.
- [41] GUO Erjun, WANG Liping, HUANG Yongchang, et al. Effects of rare earths and Al on structure and performance of high chromium cast iron containing wolfram [J]. *Journal of Rare Earths*, 2006, 24 (2) : 238–242.
- [42] 竺秋攀, 陈明安, 王海艳, 等. V和Ti对过共晶高铬铸铁组织和性能的影响 [J]. *铸造技术*, 2017, 38 (12) : 2813–2817.
- [43] 洗卫泉, 王海艳, 郑开宏, 等. V和W对过共晶高铬铸铁显微组织和力学性能的影响 [J]. *铸造技术*, 2016, 37 (7) : 1402–1406.
- [44] ZHI Xiaohui, XING Jiandong, FU Hanguang, et al. Effect of titanium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron [J]. *Materials Characterization*, 2007, 59 (9) : 1121–1126.
- [45] ZHI Xiaohui, XING Jiandong, GAO Yiming, et al. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of a Ti-bearing hypereutectic high chromium white cast iron [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2007, 487 (1) : 171–179.
- [46] FU Hanguang, WU Xiaojun, LI Xueyi, et al. Effect of TiC particle additions on structure and properties of hypereutectic high chromium cast iron [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2009, 18 (8) : 1109–1115.
- [47] HUANG Zhifu, XING Jiandong, ZHI Xiaohui, et al. Effect of Ti addition on morphology and size of primary M_7C_3 type carbide in hypereutectic high chromium cast iron [J]. *Materials Science and Technology*, 2011, 27 (1) : 425–430.
- [48] ZHOU Yefei, YANG Yulin, YANG Jian, et al. Effect of Ti additive on $(Cr, Fe)_7C_3$ carbide in arc surfacing layer and its refined mechanism [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258 (17) : 6653–6659.
- [49] CHUNG R J, TANG X, LI D Y, et al. Effects of titanium addition on microstructure and wear resistance of hypereutectic high chromium cast iron Fe-25wt.%Cr-4wt.%C [J]. *Wear*, 2008, 267 (1) : 356–361.
- [50] CHUNG R J, TANG X, LI D Y. Microstructure refinement of hypereutectic high Cr cast irons using hard carbide-forming elements for improved wear resistance [J]. *Wear*, 2013, 301 (1) : 695–706.
- [51] LIU Qiang, PÄR Göran Jönsson, KEIJI Nakajima. Estimation of the Maximum carbide size in a hypereutectic high chromium cast iron alloyed with titanium [J]. *The Iron and Steel Institute of Japan*, 2013, 53 (12) : 2176–2183.
- [52] LIU Qiang, PETER Hedström, ZHANG Hongwei, et al. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Ti-alloyed hypereutectic high chromium cast iron [J]. *The Iron and Steel Institute of Japan*, 2012, 52 (12) : 2288–2294.
- [53] SIEKANIEC D, KOPYCIŃSKI D, SZCZĘSNY A, et al. Effect of titanium inoculation on tribological properties of high chromium cast iron [J]. *Archives of Foundry Engineering*, 2017, 17 (4) : 143–146.
- [54] ZHI Xiaohui, XING Jiandong, FU Hanguang, et al. Effect of niobium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron [J]. *Materials Letters*, 2008, 62 (6-7) : 857–860.
- [55] QU Yinhu, XING Jiandong, ZHI Xiaohui, et al. Effect of cerium on the as-cast microstructure of a hypereutectic high chromium cast iron [J]. *Materials Letters*, 2008, 62 (17) : 3024–3027.
- [56] LIU Sha, WANG Zhijie, SHI Zhijun, et al. Experiments and calculations on refining mechanism of NbC on primary M_7C_3 carbide in hypereutectic Fe-Cr-C alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 713: 108–118.
- [57] KAŇA V A, ZÁDĚRA, KRUTIŠ V. Effect of alloying elements on properties and structure of high chromium cast irons [J]. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2018, 63 (2) : 609–614.
- [58] ZHANG Yingchao, SONG Renbo, PEI Yu, et al. The formation of TiC-NbC core-shell structure in hypereutectic high chromium cast iron leads to significant refinement of primary M_7C_3 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 824: 1–10.
- [59] ZHI Xiaohui, XING Jiandong, FU Hanguang. Effect of fluctuation, modification and surface chill on structure of 20%Cr hypereutectic white cast iron [J]. *Materials Science and Technology*, 2009, 25 (1) : 56–60.

- [60] KAORU Yamamoto, SUZSAKORN Inthidech, NOBUYA Sasaguri, et al. Influence of Mo and W on high temperature hardness of M_7C_3 carbide in high chromium white cast iron [J]. *Materials Transactions*, 2014, 55 (4): 684–689.
- [61] ZHI Xiaohui, LIU Jinzhi, XING Jiandong, et al. Effect of cerium modification on microstructure and properties of hypereutectic high chromium cast iron [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2014, 603: 98–103.
- [62] ZHOU Yefei, YANG Yulin, QI Xiaowen, et al. Influence of La_2O_3 addition on microstructure and wear resistance of Fe-Cr-C cladding formed by arc surface welding [J]. *Journal of Rare Earths*, 2012, 30 (10): 1069–1074.
- [63] YUN Xiao, ZHOU Yefei, Yang Jian, et al. Refinement of nano- Y_2O_3 on microstructure of hypereutectic Fe-Cr-C hardfacing coatings [J]. *Journal of Rare Earths*, 2015, 33 (6): 671–678.
- [64] 杨庆祥, 赵斌, 员霄, 等. 纳米 Y_2O_3 对过共晶Fe-Cr-C堆焊合金表面微观组织与耐磨性的影响 [J]. *表面技术*, 2015, 44 (4): 42–47.
- [65] LIU Sha, ZHANG Jin, WANG Zhijie, et al. Refinement and homogenization of M_7C_3 carbide in hypereutectic Fe-Cr-C coating by Y_2O_3 and TiC [J]. *Materials Characterization*, 2017, 132: 41–45.
- [66] 周荣锋, 陈华, 王铁旦, 等. 脉冲电流作用下高铬铸铁中碳化物形貌变化 [J]. *材料热处理学报*, 2011, 32 (7): 57–61.
- [67] 张玲. 脉冲电流对过共晶高铬铸铁初生碳化物的影响 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.
- [68] 李帅. 过共晶高铬铸铁脉冲电流热处理组织研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [69] LI Shuai, ZHOU Rong-Feng, ZHOU Ye-Hua, et al. Influence of electric current pulse (ECP) on carbides in hypereutectic high chromium cast iron during austenitizing [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2013, 34 (12): 80–84.
- [70] CHEN Hua, ZHOU Rongfeng, JIANG Yehua, et al. Effect of electric current pulse parameters on the solidification microstructure of hypereutectic high-chromium cast iron near-liquidus melted [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2014, 36 (2): 177–182.
- [71] LÜ Haiyang, ZHOU Rongfeng, LI Lu, et al. Effect of electric current pulse on microstructure and corrosion resistance of hypereutectic high chromium cast iron [J]. *Materials*, 2018, 11 (11): 2220.
- [72] 白丹. 脉冲电流作用下过共晶高铬铸铁的组织演变研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- [73] GENG Baoyu, ZHOU Rongfeng, LI Lu, et al. Change in primary (Cr, Fe) $_7C_3$ carbides induced by electric current pulse modification of hypereutectic high chromium cast iron melt [J]. *Materials*, 2018, 12 (1): 32.
- [74] GENG Baoyu, ZHOU Rongfeng, LI Yongkun, et al. Effect of electric current pulse on size of primary carbides in hypereutectic high chromium cast irons in different solidification stages [J]. *Materials*, 2019, 6 (12): 126551.
- [75] 史东丽, 钱坤才. 大型高铬铸铁叶轮凝固过程应力场数值模拟及铸造工艺优化 [J]. *铸造*, 2020, 69 (9): 972–976.
- [76] 魏丹, 罗铁钢, 董应虎, 等. WC定位增强高铬铸铁复合材料的研究 [J]. *铸造*, 2020, 69 (2): 142–148.
- [77] 谢文芳, 邵星海, 毛志平. 纳米陶瓷中间合金增强高铬铸铁铸渗层的研究 [J]. *铸造*, 2020, 69 (2): 154–158.

Research Progress of Carbide Refinement in Hypereutectic High-Chromium Cast Iron

GUO Qiang, FU Han-guang

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract:

Hypereutectic high chromium cast iron is an excellent wear-resistant material. It is widely used in the production of flow parts of slurry pumps. With the continuous increase of carbon content in hypereutectic high chromium cast iron, the primary carbides in the microstructure become coarse, and cracks will appear under the impact of high impact or large particles. In order to improve the toughness of hypereutectic high chromium cast iron so as to improve its comprehensive performance, many scholars at home and abroad have done some researches in the field of carbide refinement. This article introduces the latest research results of refining carbides in hypereutectic high-chromium cast iron. It mainly includes three methods: modification and inoculation, semi-solid processing, and electric current pulse. Combining the current situation, the future directions of research and development for refinement of carbides in hypereutectic chromium cast iron is proposed.

Key words:

hypereutectic high chromium cast iron; carbide refinement; modification; semi-solid; electric current pulse