

文章编号:1005-0523(2016)06-0015-07

双液双金属高 Cr 合金/钢复合材料性能优化热力学研究

王艳林,周 孟,庞晓露,王自东

(北京科技大学材料科学与工程学院,北京 100083)

摘要:对不同企业生产的双液双金属高 Cr 合金/钢复合材料进行了热力学分析,研究其钢中微量元素的固溶与沉淀析出规律,并根据具体工况优化了复合材料化学成分,改善其性能。研究表明:Ti/Nb 基微合金钢中各微量元素固溶量随温度的减小而降低,尤其是元素 Nb、Ti 变化较明显,且 Ti 元素在全固溶温度~1 050 ℃范围内,其固溶量急速下降;系数 k_1, k_2, m_1 及 m_2 随温度的变化较复杂,各材料中系数 m_2 随温度降低而减小,系数 k_1 随温度降低而增大,可见在冷却过程中析出的第二相所占的比例是随时改变,在高温阶段以 TiN 析出为主,低温阶段以 NbC 析出为主;优化后的复合材料,其高 Cr 合金锤头处存在条带状碳化物,硬度平均为 HRC62.6,碳钢锤柄组织为贝氏体+细致的回火屈氏体,硬度平均为 HRC43.6;改进后材料的使用性能得到了大幅改善,提高了企业的市场满意度和产品的竞争力。

关键词:复合材料;成分优化;热力学;耐磨;断裂

中图分类号: TB331

文献标志码: A

DOI:10.16749/j.cnki.jecjtu.2016.06.002

锤式破碎机是广泛应用于交通、矿山、电力、冶金及化工等行业的机械设备,随着国家大力投资基础设施建设和“一带一路”国家战略的大力推进,该设备应用将越来越广,而锤头是其关键但又易磨损的配件^[1-2]。复合锤头产品主要是通过双液双金属复合铸造的方法制备,即通过冶金结合将双金属高 Cr 合金(锤头)/钢(锤柄)制备出复合锤头,锤头在工作时受力复杂,工况条件恶劣,高 Cr 合金磨损严重,而碳钢部分易开裂,为了有效防止使用时断裂,同时又赋予产品高的抗磨性,所以根据具体工艺条件,科学选材和精准设计材料显得非常重要^[3-4]。市场上使用的复合锤头目前主要存在耐磨性差,冲击韧性低,碳钢锤柄处易裂等问题^[5],所以在制备过程中需科学设计其化学成分;合理匹配浇铸温度,防止界面结合强度差,孔洞等缺陷的产生;对于后续热处理工序,需根据具体工艺参数,科学设计其化学成分,防止材料中晶粒粗化,从而降低其综合性能,尤其是碳钢锤柄部分经热处理后,其基体组织易粗化,从而导致其在工作过程中开裂^[6-7]。

微合金元素在钢中一是起到强烈的析出强化作用,另外就是有效地控制基体晶粒尺寸,从而间接地起到晶粒细化作用,而两种作用都是由微合金碳化物、氮化物、或碳氮化物的析出引起的^[8-10],并且在不同温度下形成的析出物,其析出特点及其起到的作用也不相同^[11-13]。针对某生产企业制备的复合锤头使用性能差,在市场上反应不好的现象,选择了三家不同企业生产的复合锤头产品,对碳钢锤柄材料中的四元第二相进行了热力学分析,根据分析结果和实际工况等情况,优化了双液双金属高 Cr 合金/钢复合材料化学成分,并对其组织、性能等进行了检测与分析。

1 热力学分析

关于特殊钢中多元第二相平衡固溶的热力学问题,根据处于固溶态的 M_1, M_2, C, N 元素的量必须符合

收稿日期:2016-10-15

基金项目:中国博士后科学基金(2016M591072);江西省青年科学家培养对象(20133BCB23032)

作者简介:王艳林(1982—),男,博士,博士后,高级工程师,研究方向为复合材料与制备工艺。

通讯作者:王自东(1964—),男,教授,博士,博士生导师,国防 973 首席科学家,主要研究方向为金属凝固理论、原位纳米增强金属材料。近年来承担国家 973 计划,863 计划,国家自然科学基金,国家支撑计划、总装备部预研等多个重大科研项目,获省部级科技进步一等奖 2 项,省部级鉴定 2 项,高技术向生产实际转化 2 项并获得成功,获得发明专利 16 项,共发表论文 137 篇,其中被 SCI 收录 48 篇,EI 收录 53 篇,主编、合编及合著教材 8 本。

固溶度积公式以及 M_1, M_2, C, N 各元素的含量保持物料平衡条件, 基于化学平衡法建立了钢中多元第二相平衡固溶的热力学分析模型^[14-15], 利用此模型对双液双金属高 Cr 合金/钢复合材料碳钢部分中第二相进行热力学分析, 该钢中主要微合金元素为 Ti、Nb 等, 即对 Ti/Nb 基微合金钢进行热力学研究, 其四元第二相析出物化学式为 $Nb_{(k_1+m_1)}Ti_{(k_2+m_2)}C_{(k_1+k_2)}N_{(m_1+m_2)}$, 在热力学分析过程中, $[Nb], [Ti], [N], [C]$ 分别为钢中 Nb、Ti、C、N 元素在不同温度下的固溶量, k_1, k_2, m_1 及 m_2 分别为 $Nb_{(k_1+m_1)}Ti_{(k_2+m_2)}C_{(k_1+k_2)}N_{(m_1+m_2)}$ 相中 NbC、TiC、NbN、TiN 组元的有效活度, t 为钢中多元第二相析出物的总摩尔量。采用数值迭代法对三家不同企业生产的复合锤头碳钢锤柄部分中全固溶温度; 在 800 ℃至不同微合金系的全固溶温度范围内的平衡固溶 $[Nb], [Ti], [N], [C]$; 系数 k_1, k_2, m_1, m_2 以及钢中四元第二相析出物总摩尔量 t 进行计算与分析。对于 Ti/Nb 基微合金钢的热力学分析过程中固溶度积公式中的相应常数取值如表 1 所示, 且 $A_{Nb}=92.9, A_{Ti}=47.9, A_N=14$ 以及 $A_C=12$ 。

选取三家不同企业生产的复合材料碳钢锤柄部其化学成分检测结果如表 2 所示, 由于生产此产品的企业装备、工艺及控制等不同, 其气体元素 N 含量波动较大。对碳钢锤柄材料中的四元第二相进行了热力学分析, 分析结果如下: 对材料 S_1 , 其全固溶温度 T_{AS} 为 1 317.73 ℃, 材料 S_2 , 其全固溶温度 T_{AS} 为 1 781.01 ℃, 可见此化学成分设计的材料将会出现液析现象, 材料 S_3 , 其全固溶温度 T_{AS} 为 1 513.32 ℃; 不同材料中微量元素的固溶与沉淀析出情况, 系数 k_1, k_2, m_1, m_2 以及

四元第二相析出物总摩尔量随温度的变化规律如图 1~图 3 所示, 结果表明不同元素固溶量随温度的减小而降低, 尤其是元素 Nb、Ti 变化较明显, 且 Ti 元素在全固溶温度 $T_{AS} \sim 1\ 050$ ℃范围内, 其固溶量急速下降, 所以其析出量将急速增加, 系数 k_1, k_2, m_1 及 m_2 随温度的变化较复杂, 可见在冷却过程中析出的第二相所占比例是随时改变, 在高温阶段四元第二相析出物以 TiN 析出为主, 低温阶段以 NbC 析出为主, 材料 S_2, S_3 中系数 m_2 一直较大, 说明在整个析出过程中 TiN 所占比例明显, 但材料 S_2 中在高温下析出的第二相颗粒, 尤其是液析相为微米级, 其对阻止奥氏体晶粒粗化基本无作用; 不同材料中四元第二相析出物的总摩尔量 t 随温度的降低而逐渐增大, 在 800 ℃时, 材料 S_1 中析出物的总摩尔量为 $1.682e-4$ mol, 但其第二相析出物的体积分数较小, 材料 S_2 中析出物的总摩尔量为 $5.448e-4$ mol, 材料 S_3 中析出物的总摩尔量为 $2.199e-4$ mol。

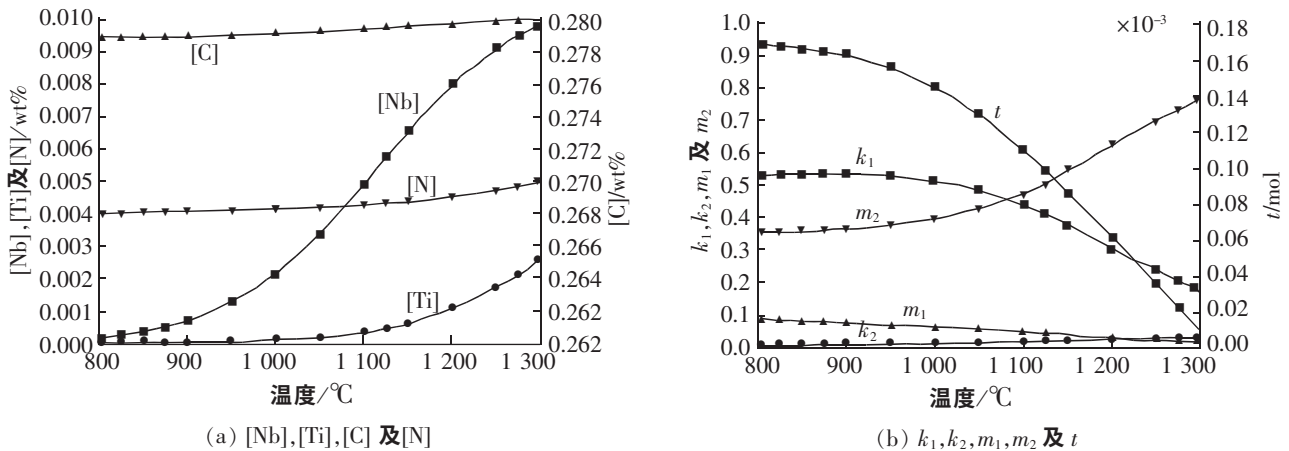
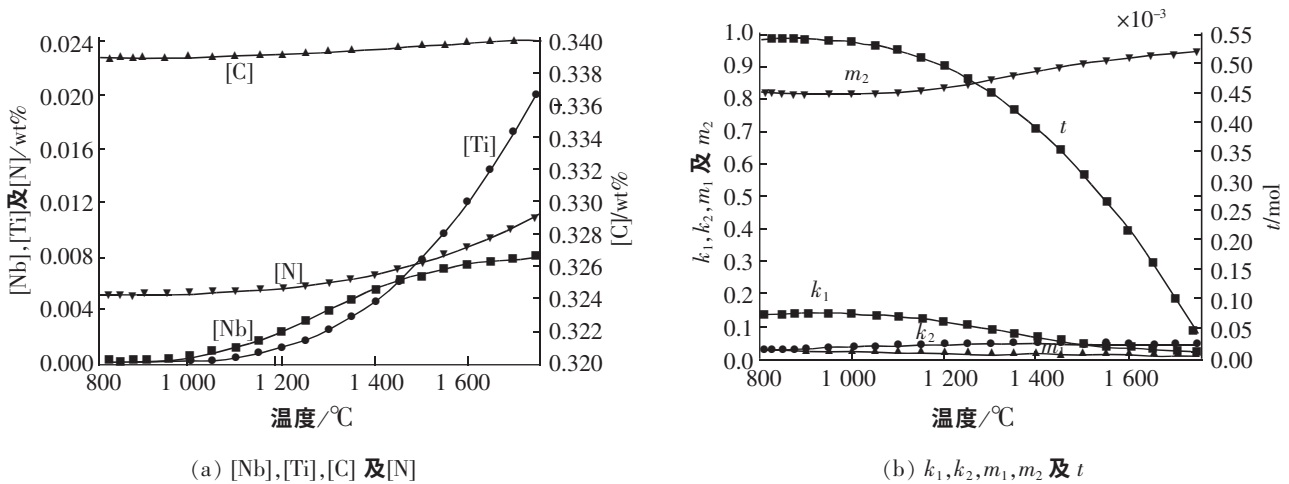
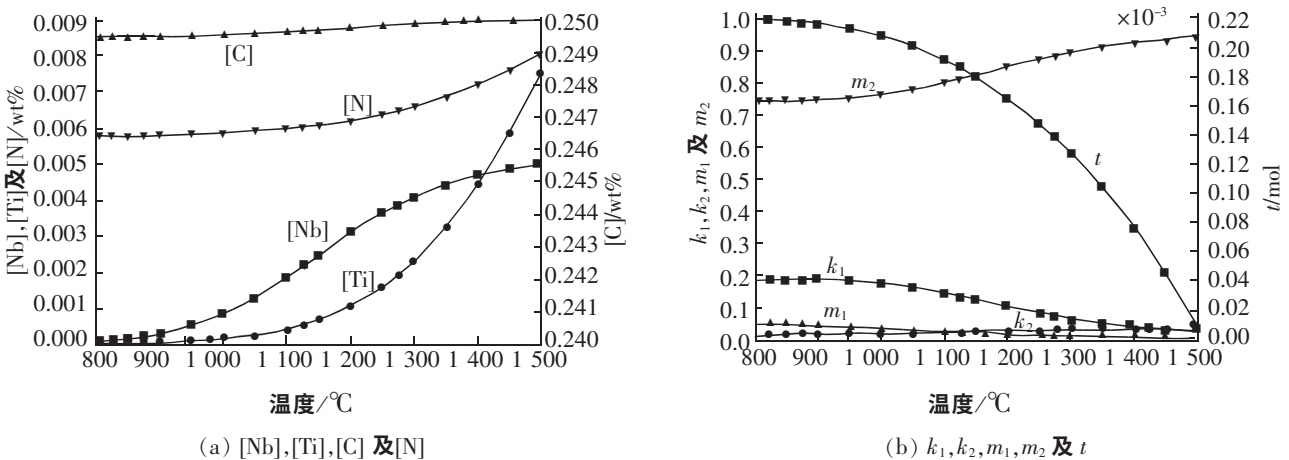
通过以上分析可知, Ti/Nb 基微合金钢中各微量元素随温度、质量分数变化, 其固溶与沉淀析出规律较清晰, 这对根据钢中各微量元素的量而科学设计生产工艺提供了依据。再者, 根据市场对碳钢锤柄使用时开裂反馈情况, 三家企业生产的不同材料中产品 S_1 市场评价差, 易开裂, 产品 S_2 市场评价一般, 产品 S_3 市场评价良好, 可见要使钢中第二相起到强烈的阻止晶粒粗化的作用, 需使第二相在合适的温度下析出, 并在钢中具有一定的体积分数。

表 1 Ti-Nb-N-C 系的热力学分析过程中各系数取值
Tab.1 The coefficient values of Ti-Nb-N-C system in thermodynamic analysis process

化合物	A	B
TiN	0.32	8 000
TiC	2.75	7 000
NbN	2.80	8 500
NbC	2.96	7 510

表 2 三家不同企业生产的材料化学成分检测结果
Tab.2 Nominal composition in material of three different companies

材料	化学成分(质量分数)wt%										
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb	Ti	N
S_1	0.28	1.19	0.68	0.019	0.006	0.99	0.186	0.28	0.01	0.003	0.005 1
S_2	0.34	1.16	0.96	0.02	0.006	1.96	0.174	0.27	0.008	0.022	0.011 5
S_3	0.25	1.22	0.67	0.034	0.026	0.98	0.004	0.21	0.005	0.008	0.008 2

图 1 材料 S_1 中 [Nb], [Ti], [C], [N] 和 k_1, k_2, m_1, m_2, t 随温度的变化规律Fig.1 The changing rule of [Nb], [Ti], [C], [N] and k_1, k_2, m_1, m_2, t with temperature in material S_1 图 2 材料 S_2 中 [Nb], [Ti], [C], [N] 和 k_1, k_2, m_1, m_2, t 随温度的变化规律Fig.2 The changing rule of [Nb], [Ti], [C], [N] and k_1, k_2, m_1, m_2, t with temperature in material S_2 图 3 材料 S_3 中 [Nb], [Ti], [C], [N] 和 k_1, k_2, m_1, m_2, t 随温度的变化规律Fig.3 The changing rule of [Nb], [Ti], [C], [N] and k_1, k_2, m_1, m_2, t with temperature in material S_3

2 实验及结果分析

根据以上热力学分析结果、具体制备工艺、市场使用反馈及实际工况等情况,优化了国内某生产厂家生产的双液双金属高 Cr 合金/钢复合材料中的化学成分,并制备出复合锤头,如图 4 所示,主要有锤柄、过渡层、锤头抗磨层组成。该材料化学成分检测结果如表 3 所示,并对其碳钢锤柄中四元第二相进行了热力学分析,其全固溶温度 T_{AS} 为 1 550.03 ℃,该材料在不同温度下不同微量元素的固溶与沉淀析出情况,系数 k_1 , k_2 , m_1 , m_2 以及四元第二相析出物总摩尔量 t 随温度的变化规律如图 5 所示,结果表明不同微量元素的固溶量随温度降低而减小,尤其是元素 Nb、Ti 变化较明显,且 Ti 元素在全固溶温度 T_{AS} ~1 050 ℃范围内,其固溶量急速下降,所以其析出量将急速增加,Nb 元素在 1 350~1 050 ℃范围内,其固溶量急速下降,系数 m_2 随温度下降逐渐较小,而系数 k_1 逐渐增大,但系数 m_2 一直大于 k_1 , k_2 及 m_1 ,在 1 050 ℃时 m_2 为 0.881 934 87,在 800 ℃时 m_2 为 0.692 531 93,说明在整个析出过程中 TiN 所占的比例明显,其四元第二相析出物的总摩尔量 t 随温度的降低而逐渐增大,在 800 ℃时为 3.671e-4 mol。

在制备过程中需对复合锤头进行热处理,其工艺参数为:在加热炉内以 60~70 ℃/h 升温到 650 ℃×1 h→1 050 ℃×4 h→风冷到 600 ℃→空冷→回火温度 430 ℃×5 h。研究表明^[16]要使钢中多元第二相析出物在热处理时能有效阻止其基体晶粒粗化,应使钢中微量元素在热处理温度下绝大部分含量已沉淀析出,而且第二相析出物颗粒尺寸为纳米级,并具有一定的体积分数,以上热力学分析结果表明,材料 S_0 的化学成分设计满足此要求,当加热温度为 1 050 ℃时,该材料中阻止奥氏体晶粒粗化的四元第二相析出物为 Nb_{0.241 593 03} Ti_{0.758 406 95} C_{0.289 914 54} N_{0.710 085 44}。热处理后对复合锤头的组织、硬度等进行了检测与分析,金相组织如图 6 所示。可见高 Cr 合金锤头处存在条带状碳化物,碳钢锤柄处组织为贝氏体+细致的回火屈氏体(为了更好地改善其综合性能,今后应适当提高淬火冷却速率,避免组织中存在贝氏体),两者界面结合良好。硬度检测结果如表 4 所示 H 高 Cr 合金锤头处的硬度平均为 HRC62.6,碳钢锤柄处的硬度平均为 HRC43.6,满足市场所要求。图 7 为材料 S_0 硬度检测 D_2 点微观组织,可见高 Cr 合金锤头处存在等轴碳化物,碳钢锤柄处主要为回火屈氏体。此材料经过近 1 年的市场使用,客户反馈材料的使用性能得到了大幅改善,碳钢锤柄工作时开裂失效问题基本杜绝,从而提高了该企业的市场满意度和产品的竞争力。所以根据具体使用工况和制备工艺,科学设计双液双金属高 Cr 合金/钢复合材料化学成分显得非常重要。



图 4 复合锤头实物
Fig.4 The composite hammerhead

表 3 材料 S_0 化学成分检测结果
Tab.3 Nominal composition in material S_0

材料	化学成分 wt%										
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb	Ti	N
S_0	0.34	0.88	0.49	0.025	0.020	1.49	0.160	0.24	0.009	0.013	0.0059

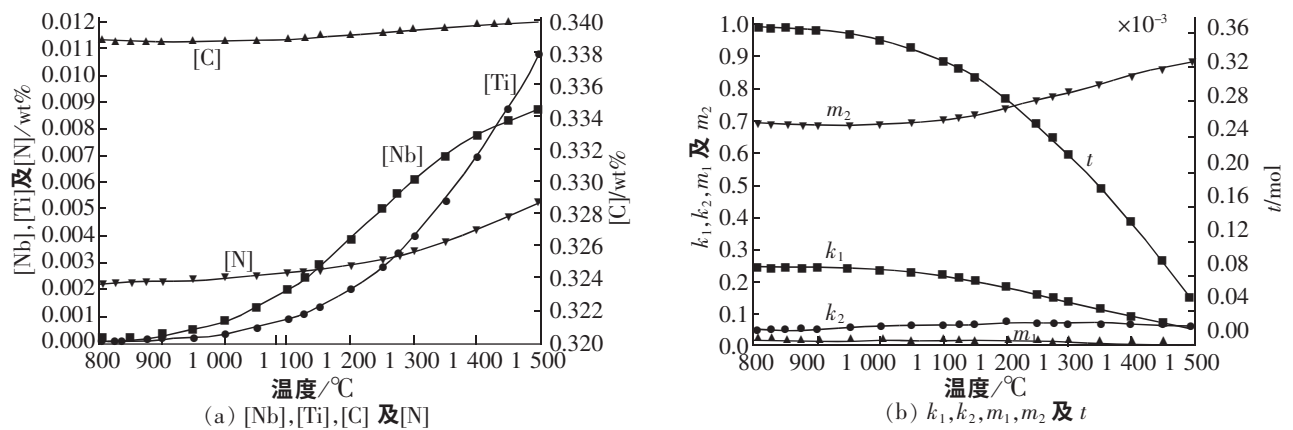


图 5 材料 S₀ 中[Nb], [Ti], [C], [N]和 k_1, k_2, m_1, m_2, t 随温度的变化规律
Fig.5 The changing rule of [Nb], [Ti], [C], [N] and k_1, k_2, m_1, m_2, t with temperature in material S₀

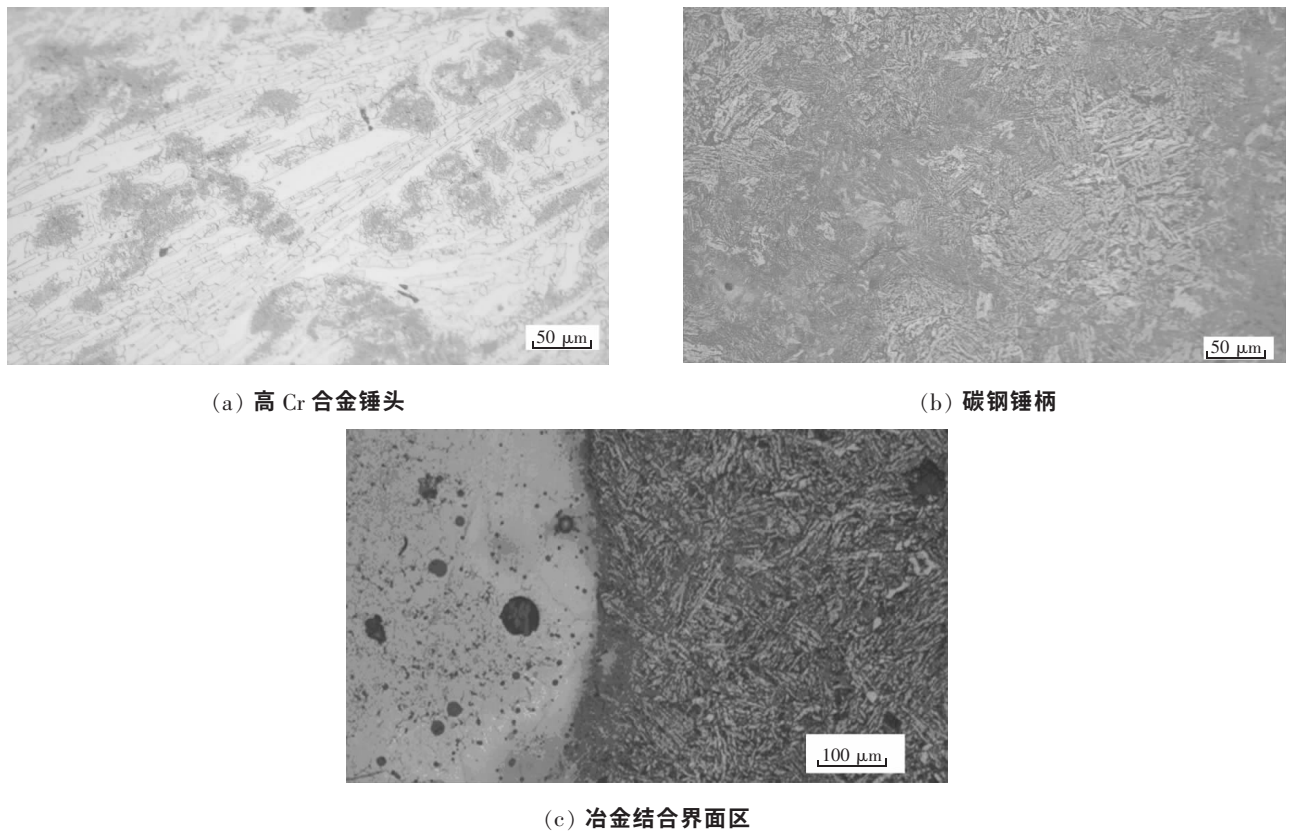
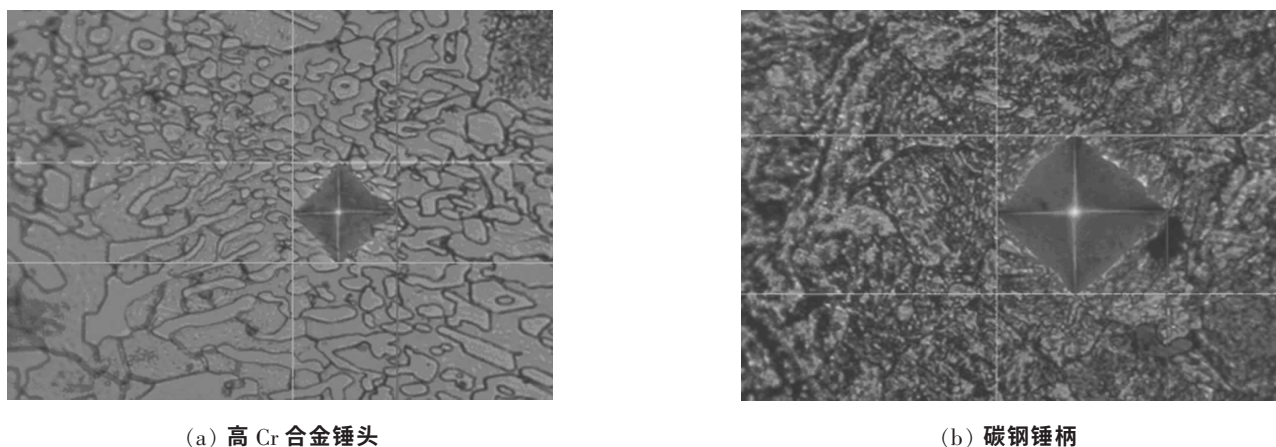


图 6 材料 S₀ 金相组织
Fig.6 The microstructure in material S₀

表 4 材料 S₀ 硬度检测结果
Tab.4 Hardness (HRC) in material S₀

材料	硬度 (HRC)		
	D ₁ 检测点	D ₂ 检测点	D ₃ 检测点
高 Cr 合金锤头	63	64	61
碳钢锤柄	43	46	42

图 7 材料 S_0 硬度检测 D_2 点微观组织Fig.7 The microstructure of hardness testing D_2 point in material S_0

3 结论

1) 热力学分析表明 Ti/Nb 基微合金钢中各微量元素固溶量随温度的降低而减小,尤其是元素 Nb、Ti 变化较明显,且 Ti 元素在全固溶温度~1 050 °C 范围内,其固溶量急速下降,各材料中系数 k_1, k_2, m_1 及 m_2 随温度的变化较复杂,系数 m_2 随温度降低而减小,而系数 k_1 随温度降低而增大,可见在钢冷却过程中析出的第二相所占比例是随时改变,在高温阶段以 TiN 析出为主,低温阶段以 NbC 析出为主。

2) 根据热力学分析及实际工况,优化后的双液双金属高 Cr 合金/钢复合材料,其高 Cr 合金锤头处存在条带状碳化物,硬度平均为 HRC62.6,碳钢锤柄组织为贝氏体+细致的回火屈氏体,硬度平均为 HRC43.6,界面结合良好,材料的使用性能得到了大幅改善。

3) 改进后的材料经过近 1 年的市场使用,客户反馈材料的使用性能得到了大幅改善,碳钢锤柄工作时开裂失效问题基本杜绝,从而提高了企业的市场满意度和产品的竞争力。根据具体使用工况和制备工艺,科学设计双液双金属高 Cr 合金/钢复合材料化学成分显得非常重要。

参考文献:

- [1] 吴振卿,关绍康. 镶铸双金属复合锤头铸造工艺的研究[J]. 铸造技术,2005,26(3):171-173.
- [2] 邵抗振,魏世忠. 高钒高速钢/碳钢双金属复合锤头铸造工艺的改进[J]. 铸造,2005,59(8):787-790.
- [3] ARONLD B K,HEIJKOOP T,LLO YD P G. Wear of cast-bonded components in a coal pulverize mill[J]. Wear,1997(203/204):663-670.
- [4] 张军,熊博文,吴振卿. 镶铸双金属复合锤头铸造工艺的研究[J]. 铸造技术,2005(10):950-952.
- [5] 闫志飞,王婵,吕建军,等. 双金属复合锤头界面特征分析[J]. 铸造技术,2016,37(3):504-506.
- [6] F.布赖恩 皮克林. 钢的组织与性能[M]. 北京:科学出版社,1999:334-335.
- [7] Rios P R. Method for the determination of molefraction and composition of amulticomponent f.c.c carbonitride[J]. Materials Science& Engineering,1991,142(1):87-94.
- [8] 傅杰,李光强,于月光. 基于纳米铁碳析出物的钢综合强化机理[J]. 中国工程科学,2011,13(1):31-42.
- [9] MEDINA S F. Determination of precipitation-time-temperature diagrams for Nb,Ti or V micro-alloyed steels[J]. J Mater Sci,1997,32:1487-1492.
- [10] HONG S G,JUN H J,KANG K B,et al. Evolution of precipitates in the Nb-Ti-V microalloyed HSLA steels during reheating[J]. Scripta Materialia,2003(48):1201.
- [11] 雍歧龙. 钢铁材料中的第二相[M]. 北京:冶金工业出版社,2006.

- [12] 郭汉杰. 冶金物理化学教程[M]. 北京:冶金工业出版社,2004.
- [13] 干勇. 现代连续铸钢实用手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2010:52-53.
- [14] 王艳林. 特殊钢中多元第二相平衡固溶的热力学分析及其应用[R]. 北京:清华大学,2015.
- [15] WANG YANLIN,ZHUO LONGCHAO,CHEN MINGWEN,et al. Thermodynamic model for precipitation of carbonitrides in microalloyed steels and its application on Ti-V-C-N system[J]. Rare Metals,2016,35(10):735-741.
- [16] WANG YANLIN,ZHOU MENG,PANG XIAOLU,et al. Applications and thermodynamic analysis of equilibrium solution for secondary phase in Ti-N-C gear steel system with nano-particles[J]. Integrated Ferroelectrics,2016,in press.

Thermodynamic Study on Performance Optimization of Two-liquid Bimetal High Cr-containing Alloy/Steel Composite Materials

Wang Yanlin, Zhou Meng, Pang Xiaolu, Wang Zidong

(School of Materials Science & Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Thermodynamic analysis was conducted for the two-liquid bimetal high Cr-containing alloy/steel composite materials manufactured by different companies, and the equilibrium solid solution and precipitation behavior of trace elements in steels was studied in different temperature and chemical composition. The chemical composition of composite materials was optimized according to the specific engineering conditions, and the performance was then improved. This study shows: the solid solution quantity of each trace element decreases as the temperature decreases in Ti/Nb microalloyed steels, and the effects of Ti and Nb are more significant, the solid solution quantity of Ti declines rapidly in the range of carbonitride full dissolution temperature, until to 10509; the changing rule of k_1 , k_2 , m_1 and m_2 with temperature is complicated and the m_2 decreases as the temperature decreases, but the k_1 increases as the temperature decreases, so the proportion of second-phase changes at any time in the process of steel cooling; at high temperature phase, the precipitated mainly is TiN and at low temperature phase, the precipitated mainly is NbC; the composite material after optimizing has banded carbide in high Cr-containing alloy hammerhead with the mean hardness HRC62.6; the organization is bainite and refined tempered troostite in carbon steel hammerhandle with the mean hardness HRC43.6; the material application performance is significantly improved after optimizing, and the enterprise's market satisfaction and the competitiveness of products are thus enhanced.

Key words: composite materials; composition optimization; thermodynamics; wear-resisting; fracture

(责任编辑 姜红贵)