

奥氏体化温度和合金成分对典型磨矿介质相变动力学的的影响

陈曦^{1,2}, 刘君¹, 陈学刚¹, 王福明²

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 北京科技大学, 北京 100083)

[摘要] 本文利用 J Mat Pro 软件对典型磨矿介质 ZQCr12 高铬铸球的相变动力学行为进行研究, 主要分析了奥氏体化温度及合金元素成分含量对铸球等温转变和连续冷却转变的影响。结果表明: ZQCr12 高铬铸球适宜的奥氏体化温度为 850 ~ 1 000 °C, 随着奥氏体化温度的升高和合金成分含量的增加, ZQCr12 高铬铸球的 TTT 和 CCT 曲线均向右移动, 珠光体转变和贝氏体转变被推迟, 铸件的淬透性增加, 可在更低的冷速范围内获得马氏体组织。

[关键词] 高铬铸球; 相变动力学; 奥氏体化温度; 合金成分

[中图分类号] TG164 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1003 - 8884(2022)06 - 0055 - 07

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2022.06.008

我国矿产资源丰富, 但矿物组成复杂, 必须通过选矿工序将复杂共生矿中的多种矿物分离, 提高矿石中有价成分的占比, 以满足市场要求的商品规格。磨矿分级系统是选矿工艺中不可或缺的一环, 对选矿工艺技术指标起着关键作用, 磨矿效率的高低与选矿经济效益更是息息相关。球磨机是磨矿工序中广泛使用的高细磨机械之一, 作为磨矿介质的磨球是球磨机运动必不可少的搭档, 是磨矿作业的实施者和能量的传递者, 对工艺指标、最终磨矿细度等起着至关重要的作用^[1]。

高铬铸球以高硬度、高耐磨性和低成本的优势成为公认的优良磨矿介质, 在有色金属矿山选厂、耐火材料厂等各种粉磨场景应用广泛^[2]。高铬铸铁磨球 Cr 含量一般大于 10%, 生产过程采用铸造成形 + 热处理(重新加热-淬火-回火)的工艺, 显微组织由共晶碳化物 + 二次碳化物 + 回火马氏体 + 残余奥氏体构成^[2]。虽然高铬铸铁磨球具有高硬度、较高的耐磨性, 但常常不能满足较高工况条件下磨

球应同时具有高耐磨性及冲击韧性的要求^[4]。而热处理作为高铬铸球生产的终端工序, 决定着高铬铸球碳化物的分布状态和力学性能的实现, 在提高铸球产品的强韧性和使用寿命方面, 具有无可替代的重要地位。

本文以典型牌号的 ZQCr12 高铬铸球为研究对象, 利用 J Mat Pro 软件, 研究了奥氏体化温度和 Si、Mn 和 Cr 含量对 ZQCr12 高铬铸球相变动力学行为的影响, 讨论、明确了较佳的热力学处理条件, 为铬系铸球热处理工艺参数的制定提供理论基础。

1 实验材料与计算方法

本研究对象为典型的 ZQCr12 高铬铸球, 其成分(质量分数, wt. %)为: 2.4C、0.5 ~ 0.9Si、0.5 ~ 1.0Mn、10 ~ 12Cr、0.05P、0.02S。利用 J Mat Pro 软件对 ZQCr12 高铬铸球的等温转变曲线 TTT(Temperature Time Transformation) 和连续冷却转变曲线 CCT(Continuous Cooling Transformation) 进行了计算模拟, 分析过冷奥氏体在不同条件下等温和连续冷却转变过程的相变情况。

等温转变 TTT 曲线可综合反映过冷奥氏体在不同过冷度下的等温转变过程: 转变开始和转变終了时间、转变产物的类型以及转变量与时间、温度之间的关系等, 是材料在进行等温处理时选择温度和时间的重要依据。连续冷却转变 CCT 曲线可综合

[收稿日期] 2022 - 05 - 21

[作者简介] 陈曦(1993—), 女, 山东聊城人, 工程师, 博士研究生, 主要从事金属合金化与相变及大宗工业固废处置方面的研究工作。

[引用格式] 陈曦, 刘君, 陈学刚, 等. 奥氏体化温度和合金成分对典型磨矿介质相变动力学的影响[J]. 有色设备, 2022, 36(6): 55 - 61.

反映过冷奥氏体在连续冷却转变过程时的转变温度、时间和转变量之间的关系,是分析转变产物组织与性能的依据,也是制定热处理工艺的重要参考资料。

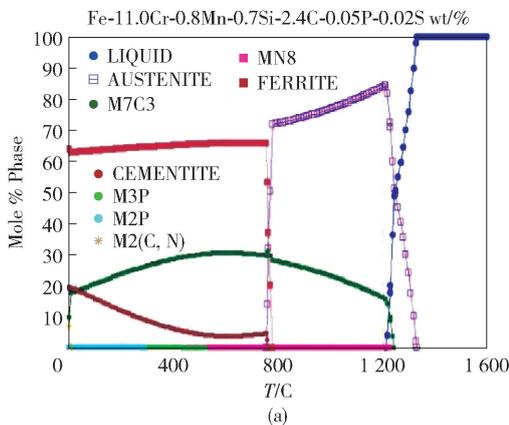
J Mat Pro 软件(Java-based Materials Properties software)是由英国 Thermotech 开发的一套功能强大的金属材料性能模拟软件,可用于稳态和亚稳态的相平衡计算、铸造模拟的凝固性能计算、热物理及物理性能计算、机械性能计算、相变动力学计算等,普遍应用于合金成分设计、材料加工工艺设计及金属热处理与焊接工艺设计等方面。本文利用该软件中铸铁材料的相变动力学模块计算分析 ZQCr12 高铬铸球的等温转变曲线和连续冷却转变曲线。

2 计算结果与分析

2.1 奥氏体化温度对高铬铸球相变动力学的影响

2.1.1 奥氏体化温度区间确定

在对 ZQCr12 高铬铸球进行 TTT/CCT 曲线计算



之前,需明确其奥氏体化温度区间,首先利用 Cast Iron 中 Thermodynamic Propertites 的 Step Temperature 模块计算了 ZQCr12 高铬铸球在 0 ~ 1 600 °C 的温度-相组成图和固相-时间关系图,成分取 2.4C、0.7Si、0.8Mn、11Cr、0.05P、0.02S,计算过程中不考虑 Dia、Gra 和 Gas 相,如图 1 所示。由计算结果可知,奥氏体的稳定存在区间为 758 ~ 1 332 °C,而液相完全消失的温度为 1 060 °C,铁素体开始析出温度为 790 °C。为保证充分奥氏体化且不熔化,同时考虑奥氏体晶粒不过分长大,ZQCr12 高铬铸球的奥氏体化温度应选择 850 ~ 1 000 °C,在此温度区间内,铸球组织均由奥氏体基体、M₇C₃ 和 MnS 第二相组成,当奥氏体化温度从 850 °C 升到 1 000 °C,奥氏体占比由 73.1% 增加到 76.75%,M₇C₃ 占比由 26.84% 减少到 23.19%,MnS 占比无明显变化,如图 2 所示。

2.1.2 奥氏体化温度对高铬铸球 TTT 曲线的影响

利用 Cast Iron 中 Phase Transformation 的 TTT/

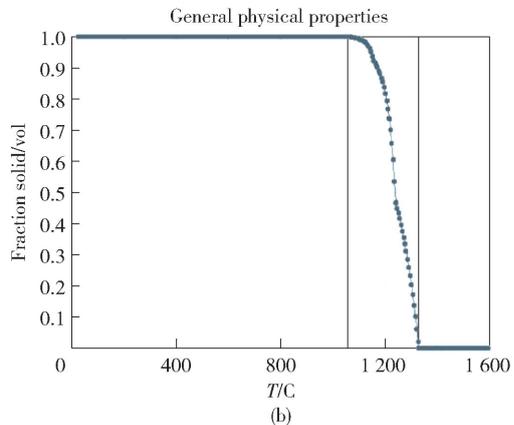


图 1 ZQCr12 的温度-相组成图 (a) 及固相-时间关系图 (b)

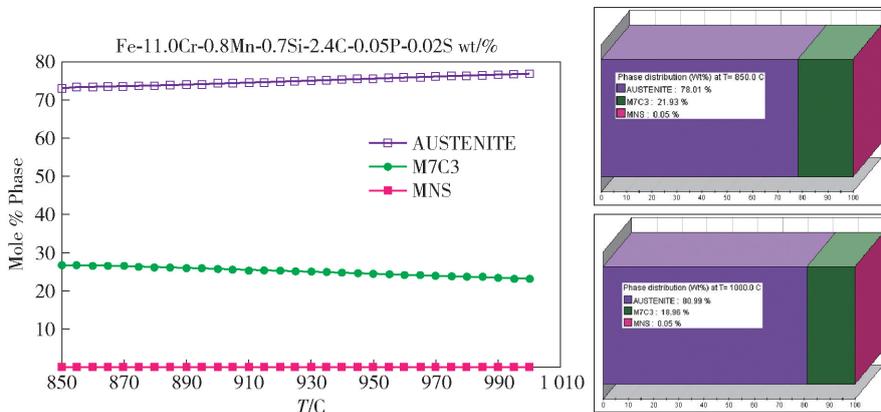


图 2 850 ~ 1 000 °C 的奥氏体化温度区间内温度-相组成关系图

CCT Diagrams 模块, 计算了不同奥氏体化温度下 ZQCr12 高铬铸球的 TTT 曲线, 如图 3 所示。其中: ASTM 奥氏体晶粒度级别为默认 9 度, 相转变开始

点设为 99.9%, 结束点为 0.1%。同时, 表 1 列出不同奥氏体化温度下的不同组织类型的转变参数情况。

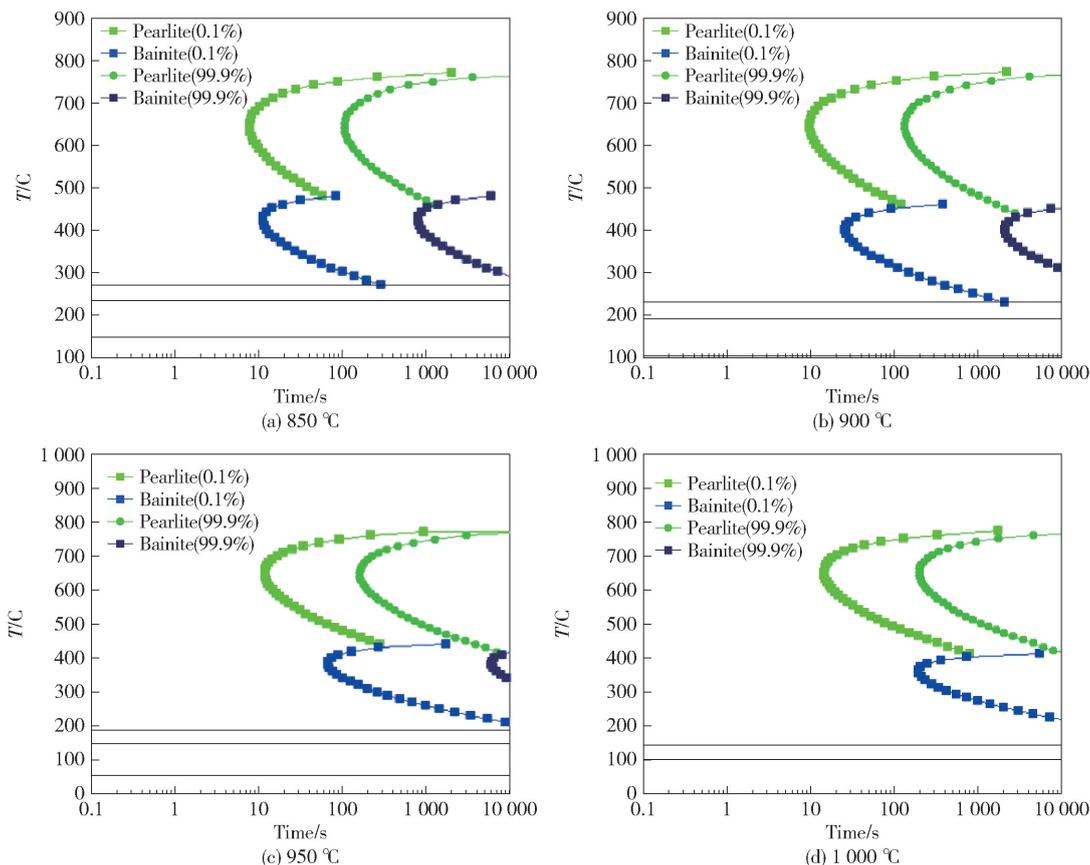


图 3 不同奥氏体化温度时 ZQCr12 高铬铸球的 TTT 曲线

表 1 奥氏体化温度对等温转变组织的影响

奥氏体化温度/°C	850	900	950	1 000
珠光体转变鼻尖温度/°C	651	652	649	652
珠光体转变孕育期/s	8	10	12	15
珠光体转变温度区间/°C	461 ~ 780	442 ~ 781	419 ~ 782	412 ~ 783
贝氏体转变鼻尖温度/°C	421	402	379	362
贝氏体转变孕育期/s	11	26	68	195
贝氏体转变温度区间/°C	272 ~ 493	232 ~ 470	189 ~ 444	143 ~ 417
马氏体转变开始温度 M_s /°C	272	232	189	143

当奥氏体化温度为 850 °C 时: 珠光体转变发生在较高的等温温度区间范围内 (461 ~ 780 °C), 其鼻尖温度 (转变孕育期最短处) 为 651 °C、孕育期为 8 s; 贝氏体转变作为中温转变, 其转变开始温度 (B_s) 约为 421 °C、孕育期为 11 s; 马氏体转变的开始温度

(M_s) 为 272 °C; 此外, 随着等温时间的延长, 相变组织的转变量不断增加。因此, 当 ZQCr12 高铬铸球经奥氏体化后快速冷却至 460 °C 以上而后保温时, 组织主要进行高温扩散型的珠光体转变; 快冷至 270 ~ 450 °C 并保温时, 将发生中温贝氏体转变; 快

冷至 270 ℃ 及以下时,将发生低温马氏体切变,这也是保证铸球耐磨性的重要组织类型。

随着奥氏体化温度的提高,珠光体和贝氏体转变区间逐渐向右和右下移动,TTT 曲线整体向右下移动,其中:珠光体转变孕育期略有增加,从 8 s 增加到 15 s;贝氏体转变孕育期明显增加,由 11 s 增加到 195 s,其转变区域明显向右下移动。这是由于当奥氏体化温度越高或保温时间越长时,形成的奥氏体晶粒越大,固溶的第二相越多,奥氏体的成分越均匀,增加奥氏体的稳定性,新相形核和长大的所需时间越长,过冷奥氏体分解的孕育期增加、TTT 曲线右移。

2.1.3 奥氏体化温度对高铬铸球 CCT 曲线的影响

不同奥氏体化温度下 ZQCr12 高铬铸球的 CCT 曲线如图 4a ~ 图 4d 所示。

当奥氏体化温度为 850 ℃ 时,随着冷却过程的

进行,在小于 10 ℃/s 的冷速范围内,过冷奥氏体依次经历高温扩散型珠光体转变和中温贝氏体转变,当冷速大于 10 ℃/s,过冷奥氏体几乎不再经历珠光体转变和贝氏体转变,而是当温度为 272 ℃ 时直接进行马氏体转变。这意味着当 ZQCr12 高铬铸球的奥氏体化温度为 850 ℃ 时,若想得到大部分为马氏体的组织,其冷却速度需大于 10 ℃/s。

当奥氏体化温度为 900 ℃ 时,在 10 ℃/s 的冷速下,过冷奥氏体不再发生贝氏体转变,同时珠光体转变被推迟,向右下移动,如图 4b 所示。随着奥氏体化温度的进一步提高,过冷奥氏体的珠光体和贝氏体转变被进一步推迟。当奥氏体化温度为 1 000 ℃ 时,在 10 ℃/s 的冷速下,过冷奥氏体不再发生珠光体转变,而贝氏体转变的开始冷速也减至 1 ℃/s 之后,如图 4d 所示。即:随着奥氏体化温度的升高,可

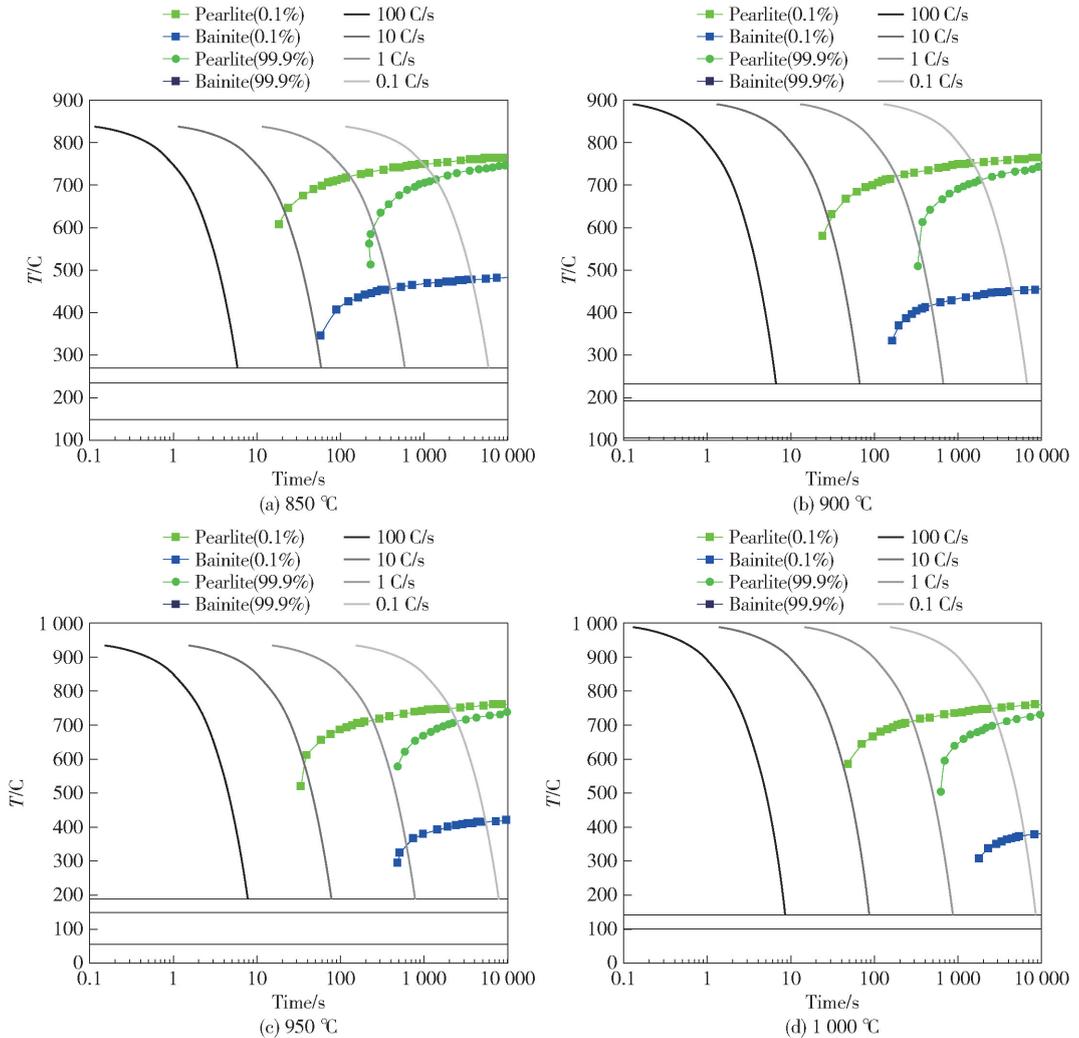


图 4 不同奥氏体化温度时 ZQCr12 高铬铸球的 CCT 曲线

在更低的冷速下获得更多的马氏体组织。这是由于：当奥氏体化的温度越高或保温时间越长时，组织中的碳化物溶解越完全，合金元素分布越均匀，奥氏体晶粒越粗大，晶界面积越少，铁素体形核的位置越少，导致奥氏体越稳定，从而推迟了珠光体转变和贝氏体转变，可在更低的冷速范围内获得全马氏体组织。

对于实验所用 ZQCr12 高铬铸球，当奥氏体化温度为 850 ~ 1 000 °C，若想得到全马氏体组织，需将冷速保持为 10 °C/s 以上为宜。常用的冷却介质，如自来水、淬火油、无机盐水溶液等，均可满足要求，冷却性能如表 2 所示^[5]。但为避免冷速过快增加铸件变形开裂的倾向，应探索合适的冷却制度，以保证铸件的合格率及提高综合性能的可能。

表 2 常见冷却介质的冷却性能

冷却介质	温度/°C	状态-浓度	最大冷却速度		300 ~ 200 °C 平均冷却速度/(°C/s)
			所在温度/°C	速度/(°C/s)	
自来水	20	静止	259	908	566
	20	循环	478	1 116	630
	40	循环	473	1 039	588
	60	循环	467	827	475
L-N32 机械油	40	静止	446	146	—
	60	静止	474	160	—
	80	静止	476	159	—
氯化钠水溶液	20	静止 - 5%	506	1 702	800
	20	静止 - 10%	529	1 827	710
	20	静止 - 20%	719	624	408
	20	静止 - 30%	744	419	266

2.2 合金元素含量对高铬铸球相变动力学的影响

2.2.1 合金元素含量对高铬铸球 TTT 曲线的影响

在实际生产过程中，高铬铸球难免出现成分波动的情况，根据生产中合金成分波动范围，计算了奥

氏体化温度为 850 °C、其他参数一致时，不同 Si、Mn 和 Cr 含量合金体系的等温转变情况，TTT 曲线如图 5 所示，相关参数如表 3 所示。

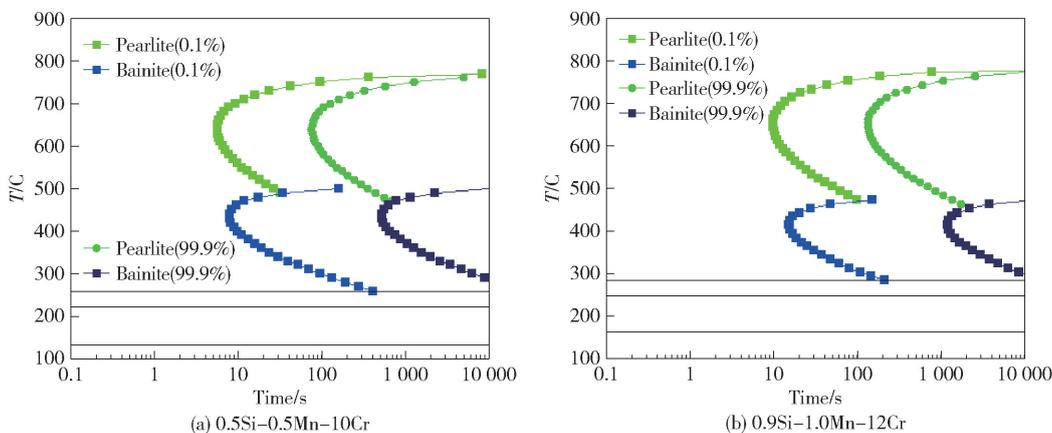


图 5 不同合金元素含量的 ZQCr12 高铬铸球 TTT 曲线

表 3 合金元素含量对等温转变组织的影响

合金成分	0.5Si-0.5Mn-10Cr	0.9Si-1.0Mn-12Cr
珠光体转变鼻尖温度/℃	639	653
珠光体转变孕育期/s	6	10
珠光体转变温度区间/℃	469 ~ 774	463 ~ 786
贝氏体转变鼻尖温度/℃	429	413
贝氏体转变孕育期/s	8	15
贝氏体转变温度区间/℃	259 ~ 506	284 ~ 483
马氏体转变开始温度 Ms/℃	259	284

随着 Si、Mn 和 Cr 含量的增加,高铬铸球的 TTT 曲线整体向右移动:珠光体转变的鼻尖温度由 639 ℃ 升高至 653 ℃,孕育期由 6 s 延长至 10 s,贝氏体转变的鼻尖温度由 429 ℃ 降低至 413 ℃,贝氏体转变的孕育期由 8 s 延长至 15 s;马氏体的开始转变温度由 259 ℃ 升高至 284 ℃。其中,Ms 点的升高是固溶于奥氏体中的碳含量减少所致。对于 Ms 点,一般有如下经验公式^[6]:

$$M_s(^\circ\text{C}) = 535 - 317w_c - 33w_{Mn} - 28w_{Cr} - 17w_{Ni} - 11w_{Si} - 11w_{Mo} - 11w_W \quad (1)$$

图 5 为两种不同成分 ZQCr12 高铬铸球的奥氏体相与式(1)相关的合金成分。可知,低合金的

0.5Si-0.5Mn-10Cr 奥氏体相中固溶 C 含量为 0.72wt.%、Si 含量为 0.63wt.%、Mn 含量为 0.38wt.%、Cr 含量为 1.99wt.%;高合金的 0.9Si-1.0Mn-12Cr 奥氏体相中固溶 C 含量为 0.54wt.%、Si 含量为 1.77wt.%、Mn 含量为 0.85wt.%、Cr 含量为 2.33wt.%。根据式(1)计算可知,0.5Si-0.5Mn-10Cr 奥氏体中固溶的合金元素可使 Ms 降低 303 ℃,而 0.9Si-1.0Mn-12Cr 奥氏体中固溶的合金元素使 Ms 降低 284 ℃,相应地,其 Ms 略高一些。因此,在调节组织的 Ms 时,需更注重考虑固溶于奥氏体中的合金元素含量。

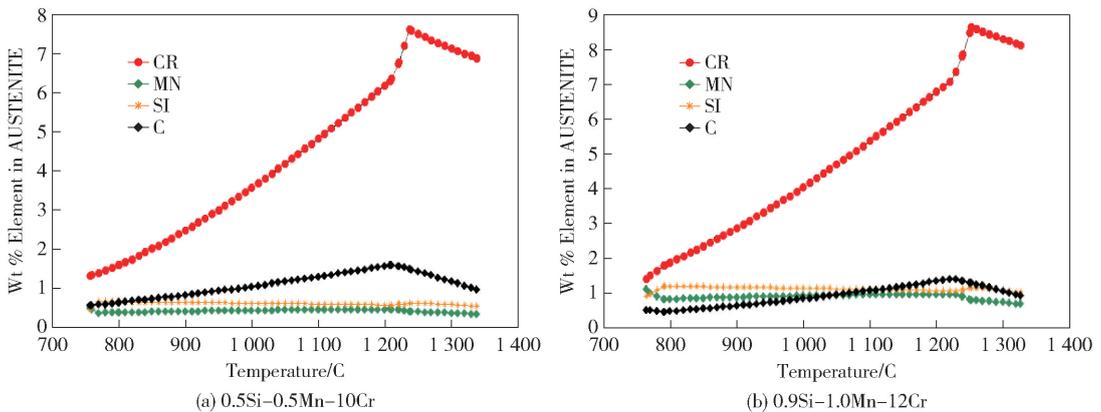


图 6 (a) 0.5Si-0.5Mn-10Cr 和 (b) 0.9Si-1.0Mn-12Cr 的高铬铸球中奥氏体相的合金成分

2.2.2 合金元素含量对高铬铸球 CCT 曲线的影响

不同合金含量合金体系的连续冷却 CCT 曲线如图 7 所示,可知,随着 Si、Mn 和 Cr 含量由 0.5Si-0.5Mn-10Cr 增加到 0.9Si-1.0Mn-12Cr,由于合金含量的增加,奥氏体的稳定性增加,降低了过冷奥氏

体的转变温度,使高铬铸球的 CCT 曲线整体向右下移动,珠光体及贝氏体转变均被推迟,获得全马氏体的临界冷速降低,铸件的淬透性增加,有利于提高强度和硬度。但会对塑韧性造成损害,考虑铸件所需保证的冲击韧性,铸件中合金元素添加不宜过量。

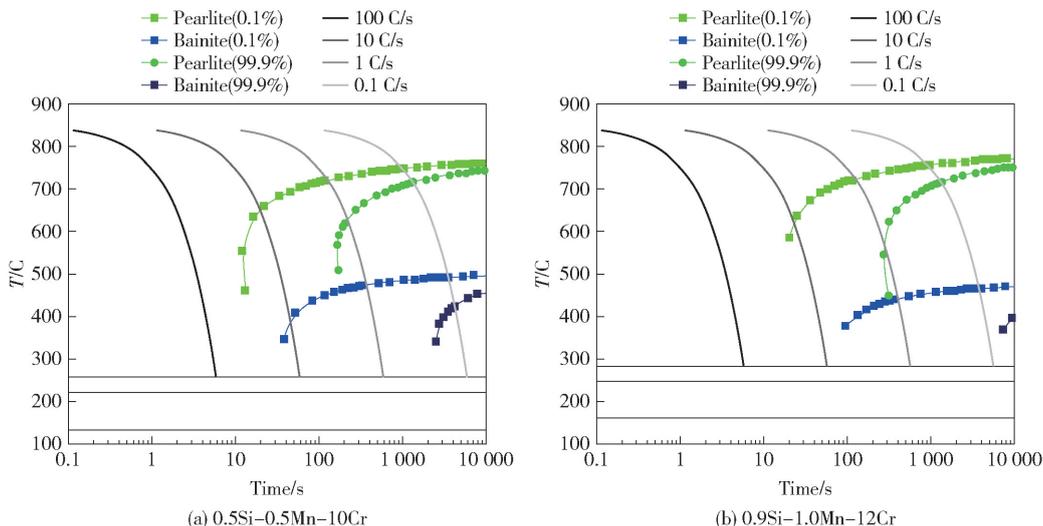


图7 不同合金元素含量的 ZQCr12 高铬铸球 CCT 曲线

3 结论

本章利用 J Mat Pro 软件研究了奥氏体化温度和合金元素含量对 ZQCr12 高铬铸球相变动力学的影响,主要结论如下:

(1) 为保证充分奥氏体化且不熔化,同时考虑奥氏体晶粒不过分长大,ZQCr12 高铬铸球适宜的奥氏体化温度为 850 ~ 1 000 °C,在此温度区间内,铸球组织均由奥氏体基体、 M_7C_3 和 MnS 第二相组成,且占比差别不大。

(2) 经 850 °C 奥氏体化的 ZQCr12 高铬铸球,当快冷至 460 °C 以上而后保温时,组织主要进行高温扩散型的珠光体转变;快冷至 270 ~ 450 °C 并保温时,将发生中温贝氏体转变;快冷至 270 °C 及以下时,将发生低温马氏体切变,这也是保证铸球耐磨性的重要组织类型。随着奥氏体化温度的升高和合金成分含量的增加,ZQCr12 高铬铸球的 TTT 曲线均向右移动。

(3) ZQCr12 高铬铸球在高温奥氏体化后的连续冷却过程中,发生的相变有珠光体转变、贝氏体转变和马氏体转变。随着奥氏体化温度和合金元素含

量的增加,ZQCr12 高铬铸球的 CCT 曲线向右移动,珠光体转变和贝氏体转变被推迟,铸件的淬透性增加,可在更低的冷速范围内获得马氏体组织,但欲获得全马氏体组织,需将冷速保持为 10 °C/s 以上为宜。为了避免冷速过快增加铸件变形开裂的倾向,应探索合适的冷却制度,以保证铸件的合格率及提高综合性能的可能。

[参考文献]

- [1] 吕佳,杨月. 球磨机在我国的发展现状分析[J]. 科技创新与应用,2015(10):106.
- [2] 党君鹏. 高铬耐磨铸球的热处理工艺试验[J]. 铸造技术,2012,33(1):83-84.
- [3] 潘继勇. 我国铸造磨球的生产及研发现状[J]. 铸造,2013,62(3):210-221.
- [4] 高玉和,张天文. 矿用磨球种类及性能研究现状[J]. 江西冶金,2021,41(3):62-68.
- [5] 马伯龙. 热处理工艺设计与选择[M]. 北京:机械工业出版社,2013.
- [6] 夏立芳. 金属热处理工艺学[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2008.

(下转第 66 页)

[5] 赵云. 吉恩镍业冶炼厂卧式转炉吹炼生产高冰镍工艺及实践[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(6): 34 - 37.

[6] 魏寿昆, 洪彦若. 镍铈选择性氧化的热力学及动力学[J]. 北京钢铁学院学报, 1981(3): 54 - 65.

Study on the “Iron Removal and Desulfurization” Metallization Smelting Process of Secondary Nickel Concentrate

GU Ming-jie, QI Yong-feng, CAI Dong-yuan, CHEN Xue-gang, LU Jin-zhong, LI Zhi, SHI Run-ze

Abstract: This paper studies the feasibility of the process of producing metallized nickel matte from secondary nickel concentrate by periodic operation of “oxygen-enriched side-blowing oxidation smelting + centralized reduction of slag”. The results show that the nickel content in the slag can be reduced from 7.63% to 0.66% after centralized reduction treatment, producing metallized nickel matte (Ni + Cu \geq 76%, Fe < 3%, S: 16% - 20%), which achieves the goal of the short “melting, iron removal, sulfur reduction” process of secondary nickel concentrate. The optimum process parameters are concentrate with the ratio of oxygen to feed of 10-45Nm³/t and reductant ratio of 0.5% - 1%. The periodic operation method of “oxygen-enriched side-blowing bath smelting + centralized reduction of slag” can produce metallized nickel matte, significantly improve the product yield of nickel anode plates, increase the heat utilization rate, production efficiency and capacity, and reduce production cost.

Key words: oxygen-enriched side-blowing bath smelting; reverberatory furnace; secondary nickel concentrate; metallized nickel matte; the ratio of oxygen to feed ▲

(上接第 61 页)

Effects of the Austenitizing Temperature and Alloy Composition on Phase Transformation Kinetics of Typical Grinding Media

CHEN Xi, LIU Jun, CHEN Xue-gang, WANG Fu-ming

Abstract: This paper uses J Mat Pro software to study the kinetic behavior of phase transformation of typical grinding media, ZQCr12 high-chromium cast balls, and analyzes the effects of the austenitizing temperature and alloy composition on the isothermal transformation and continuous cooling transformation of the cast balls. The results show that the suitable austenitizing temperature of ZQCr12 high-chromium cast balls is 850 - 1 000 °C. With the increase of the austenitizing temperature and alloy composition, the TTT and CCT curves of ZQCr12 high-chromium cast balls are shifted to the right, the pearlite transformation and bainite transformation are delayed, and the hardenability of castings is increased, thus martensite can be obtained in a lower range of cooling rate.

Key words: high-chromium cast ball; phase transformation kinetics; austenitizing temperature; alloy composition ▲