

国内外 CADI 的发展现状与趋势

刘金海¹, 王昆军², 李国禄¹, 赵雪勃¹, 董天顺¹, 张建军¹

(1. 河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300132;

2. 宣化钢铁集团有限责任公司, 河北张家口 075100)

1 前言

国内外研究和实践表明, 通过等温淬火工艺获得的奥铁体球墨铸铁 (Austempered Ductile Iron, 简称 ADI) 除具有重量轻、强度高、韧性好、疲劳性能高、减震性好等优良的综合性能外, 同时还具有优异的耐磨性。ADI 要比同样硬度钢的耐磨性高, 如硬度为 HRC30—40 的 ADI 耐磨性相当于硬度 HRC60 的淬火回火钢, 另外, 相同基体显微硬度下的 ADI 耐磨性高于钢^[1]。但是, 高强度和高硬度的 1400-1100-02 (五级) 和 1600-1300-01 (六级) 牌号的 ADI, 其耐磨性与高合金耐磨铸铁相比并无优势。为进一步提高 ADI 的耐磨性, 上个世纪 90 年代, 美国开发了含碳化物的奥铁体球墨铸铁 (Carbide Austempered Ductile Iron, 简称 CADI)^[2]。在成分选择时加入 0.5%~1.5%Cr, 使基体组织中存在 10%~30%的碳化物, 这种含碳化物的 ADI 比第五和第六级 ADI 更耐磨, 且具有较高的韧性。与镍硬铸铁的耐磨性相当, 在成本方面, 比镍硬铸铁便宜, 也能够与某些高合金耐磨铸铁相抗衡。由于 CADI 具有优良的强韧性和耐磨性, 近年来, 在耐磨材料行业, 已引起了人们关注。本文对 CADI 在国内外的应用现状以及发展趋势进行了论述。

2 CADI 在农机行业的应用

CADI 的发展最初是应用于农业机械中。在农业机械工作过程中, 很多部件与土壤接触, 土壤中含有显微硬度很高的 SiO_2 、 Al_2O_3 颗粒, 对部件磨损很严重。目前, 农机配件大都使用碳钢、合金钢制作, 对于复杂的零件需要焊接成形, 工艺复杂, 制造周期长, 耐磨性低, 使用寿命短, 因此人们一直在寻求合适的材料制备农业机械配件。经过大量实验和应用证明, ADI 和 CADI 是适合于制作农机配件的新型工程材料。Truax Company^[3]的播种机保护罩, 要求耐磨, 还具有一定刚性和韧性, 原来为钢制焊接结构, 播种 500 英亩 (约合 3000 亩) 后磨穿, 更换配件耗时, 成本增加, 另外, 内部过渡不光滑, 影响种子流动。用 ADI 制造的播种机保护罩, 重量降低了 15%, 制造时间由 6 周缩短为 3 周, 使用寿命提高 1 倍多, 制造成本降低了 65%以上。

Toro Dingo^R TX 413 割草机驱动系统的主驱动轮原来设计为由 84 个焊接件和螺栓紧固件组成, 后来设计人员与铸造技术人员合作, 设计成了一个整体铸件, 经等温淬火工艺处理, 消除了原来工艺的切料、冲压、钻孔、螺栓紧固和焊接等过程中的变化因素, 驱动轮的可靠性提高, 制作成本降低了, 应用寿命增加了。

ADI 犁铧在国外已经应用了 15 年之久, 替代了表面渗碳硬化和表面堆焊硬化的钢质犁铧, 价格具有竞争优势。澳大利亚农民也采用 ADI 来制作农用机械的犁尖等配件。Poznan 的铸造研究所和农业工程研究所对 ADI 在犁铧中的应用进行了研究得出^[4], 与市场质量最好的 38GSA 钢质犁铧相比, ADI 犁铧的寿命提高了 1 倍多, 价格降低了 40%~50%。但是, 对于土壤比较松软, 不含有硬质的小石头的耕地, 采用 ADI 材质制作农机配件, 耐磨性相对降低一些。这时, 可以采用 CADI 来制作农机零件。

我国王怀林教授研究、开发生产的 CADI 在农机犁铧上的获得成功应用, CADI 犁铧的硬度 HRC53~58, 冲击韧性为 11~28J/cm², 实际装机试验表明, CADI 犁铧的使用寿命是低合金钢犁铧的 3 倍以上, 生产成本降低 20%, 具有很好的技术经济效益^[5]。

佳木斯工学院郭继伟教授研究了 ADI 耙片, 并与 65Mn 钢耙片进行了现场试验对比, 结果表明

^[6], ADI 耙片硬度与 65Mn 耙片相当, 但其耐磨性高于 65Mn 耙片 30%, 且生产工艺简单, 成本低。

3 CADI 在挖掘机斗齿中的应用

我国每年消耗斗齿类耐磨件 19 万吨^[7]。目前, 斗齿所使用的材料为普通高锰钢、合金化高锰钢、低碳马氏体合金铸钢、高铬铸铁等材质^[8]。高锰钢适用于高冲击载荷下的凿削式磨料磨损工况, 低碳多元合金钢斗齿适用于低冲击载荷下应变疲劳工况, 高铬铸铁通常是镶铸的整体斗齿。

Argentina 研究了 ADI 轮式装载机铲斗^[9]。ADI 的化学成分为: 3.1%C、2.8%Si、0.25%Mn、0.55%Ni、0.15%Mo、0.9%Cu。与合金钢铲齿 (0.31C、0.21Si、1.15Mn、0.5Cr、0.13Mo) 进行了同机对比考核。等温处理后 ADI 的力学性能与现场试验结果如表 1 所示。

表 1 ADI 力学性能与耐磨性结果

铲齿 编号	等温温 度(℃)	抗拉强度 (MPa)	冲击韧性 (J)	硬度 HRC	ASTM G65 相对耐磨性	现场铲齿应用相对耐磨性			
						24h	60h	100h	140h
C2-1	280	1320	59.5	44.7	0.62	1.78	1.55	1.45	1.35
C2-2	260	1440	65.7	45.0	0.67	1.52	1.3	1.23	1.23
C2-3	240	1230	51.9	46.7	0.65	1.06	1.07	0.91	0.92
球铁	油淬	-	-	47.5	-	1.33	1.18	1.1	1.09
合金钢				49.7	1	1	1	1	1

由表 1 可见, 260℃、280℃等温淬火 ADI 铲齿和油淬+240℃回火的球铁铲齿耐磨性相对于合金钢铲齿均有提高, 且随着使用时间的延长耐磨性降低; 280℃等温淬火获得的铲齿耐磨性提高幅度最大; 240℃等温淬火得到的 ADI 铲齿耐磨性低于合金钢铲齿。另外, 实验室耐磨性实验结果与现场实际铲齿的耐磨性考核相差很大。

广西工业大学^[10]研究了 CADI 在挖掘机斗齿中的应用。结果表明, CADI 斗齿与铸钢斗齿相比, 耐磨性提高大约 48%。

4 CADI 在选矿中的应用

在冶金、矿山、水泥、火力发电等工业领域研磨过程中, 耐磨材料的磨损、能量消耗在经济成本中占有相当大的比例。据资料^[11], 研磨成本占总生产成本的 40%~50%。另据统计^[7], 2011 年我国金属耐磨材料的消耗超过 405 万吨, 其中, 磨球消耗近 176 万吨, 而在铁矿、有色矿粉磨中消耗的磨球大约 146 万吨, 约占各行业磨球消耗总量的 83%。

目前, 在国内用于磨球的耐磨材料主要有低铬白口铸铁和高铬铸铁, 而国外多使用锻造合金钢。这些不同材料的磨球在不同工况条件下发挥了较大的作用, 但是存在着某些不可克服的问题, 如低铬白口铸铁磨球的韧性较低, 容易破碎和剥落; 高铬铸铁磨球在腐蚀性介质的湿磨条件下耐磨性优势不大, 性价比不高, 同时在大型球磨机中其韧性也显不足, 容易表面剥落; 锻钢磨球的耐磨性较低, 用量越来越少。磨球的破碎和剥落, 这将使得粉磨工序管磨机的生产率降低、研磨效率下降、能耗增加以及磨矿闭环回路的辅助设备系统磨损严重。另外, 目前我国使用的主要是铬系抗磨材料磨球, 而我国是一个铬资源贫穷国家, 90%的铬铁需要进口。因此, 根据 CADI 的所具有的性能, CADI 可以作为选矿球磨机研磨介质的优选耐磨材料, 具有非常大的前景^[12]。

印度 H.Raghavendra 等人^[11]在实验室利用 $\Phi 200 \times 300 \text{mm}$ 的小型球磨机, 控制铁矿浆料的 pH 值分别控制为 7.0、9.0、10.5, 研究了 $\Phi 25 \text{mm}$ 的 ADI 磨球的耐磨性, 并与锻钢磨球进行了对比。磨球的化学成分为 3.6C、2.8Si、0.4Mn、0.3Mo、0.01S、0.01P、0.04Mg。实验结果如表 2 所示。

表 2 ADI 磨球与锻钢磨球的耐磨性对比

编号	工艺	硬度 (HBW)	奥氏体 (%)	奥氏体 含碳量(%)	矿浆 pH 值	磨损率 $\text{cm}^3/\text{rev} \times 10^{-8}$	相对耐 磨性 ϵ
ADI-1	900℃/1h, 280℃/30min +380℃/60min	415	29	1.82	7.0	259	3.73
					9.0	198	3.30
					10.5	105	3.10
ADI-2	900℃/1h, 280℃/60min +380℃/60min	341	47	1.28	7.0	495	1.95
					9.0	392	1.67
					10.5	271	1.20
E31	锻钢球	491	-	-	7.0	965	1
					9.0	654	1
					10.5	326	1

注：相对耐磨性 ϵ = 锻钢磨球磨损率 / ADI 磨球磨损率。

由表 2 可见，尽管 ADI 磨球的硬度低于锻钢磨球，其耐磨性远高于锻钢磨球，ADI-1 工艺磨球是锻钢磨球的耐磨性是相同条件下锻钢磨球的 3 倍多，ADI-2 工艺磨球的耐磨性是相同条件下锻钢磨球的 1~2 倍；如果将 ADI-2 工艺磨球的相对耐磨性定为 1 的话，ADI-1 工艺磨球的相对耐磨性定为 1.9~2.58 倍；另外，矿浆的碱度对磨球的耐磨性影响非常大，不管是什么材质，矿浆碱度提高，磨球的耐磨性增加。再者，CADI 磨球的研磨效率高与锻钢磨球，达到 68%，而锻钢磨球为 60%。

为了进一步提高选矿磨球的耐磨性，河北工业大学与迁西奥帝爱机械铸造有限公司合作进行了近 7 年的 CADI 磨球的理论与应用研究，经过不同大小直径的磨机应用实践表明^[13-14]，CADI 磨球具有冲击韧性高（本体大于 7J），磨球内外的硬度分布均匀，抗冲击疲劳剥落性能优越。在选矿应用中反映出具有以下特点：

CADI 磨球破碎率非常低，提高磨矿效率，同时不像低铬磨球一样堵塞篦子板，产量增加 10%~20%。应用 CADI 磨球后，球磨机电力消耗可以节省 10% 左右。

磨球的表面加工硬化能力非常强，表面硬度可以达到 HRC64~68，而内部的韧性较高，所以不破碎，这是目前其他材质的磨球无法比拟的。

CADI 磨球使用过程中，不失圆，不变形，不剥落，从而有利于改善磨矿的效果，提高磁悬浮选矿的效率，降低尾矿的含铁量。

与低铬铸铁磨球相比，耐磨性提高 1~2 倍；与高铬铸铁磨球相比，耐磨性提高了 20%~40%；与锻钢球相比，耐磨性提高了 1~2 倍多。

降低球磨机周围环境的噪音 10~12 分贝。

使用 CADI 磨球后，大大改善了球磨机系统辅助设备的使用寿命。

5 CADI 的腐蚀磨损性能研究^[15]

矿物研磨有两种方式：干式研磨和湿式研磨。湿式研磨的效率远比干式研磨高，并且操作环境的粉尘和噪声等污染可以得到控制，因此，大多数金属矿石研磨都采用湿式研磨，但是在湿式磨机中，砂浆介质会给磨矿设备及配件带来腐蚀问题。研究表明，在湿式磨矿中材料的消耗要远大于干式磨矿。这意味着腐蚀作用给设备及工件带来的消耗相当严重，湿式球磨机中的工况十分复杂且较为恶劣，金属耐磨材料的失效方式为腐蚀和磨损的综合作用，腐蚀和磨损交互作用会在很大程度上加速材料的流失。因此，研究 CADI 磨球材料的腐蚀磨损特性具有非常重要的实际工程应用价值。经过对 CADI 在酸性、中性和碱性介质中的腐蚀与腐蚀磨损特性研究得出：奥氏体中奥氏体含量对 CADI 磨球在不同介质中的腐蚀磨损性能影响很大，应根据不同的介质条件，选择不同含量奥氏体的 CADI 材料。在酸性、中性和碱性介质中，随着奥氏体含量的增加，CADI 的静态腐蚀速度逐渐提

高；当奥氏体量在 22%左右时，腐蚀速度达到最大值；当奥氏体量大于 22%后，在酸性和碱性介质中 CADI 的腐蚀速度又逐渐降低，但对于中性介质，CADI 腐蚀速度变化不大。在酸性、中性和碱性介质中，随着奥氏体含量的增加，CADI 的静态自腐蚀电位逐渐降低；当奥氏体量在 22%左右时，自腐蚀电位降低到最小值；当奥氏体量大于 22%后，在酸性和碱性介质中 CADI 的自腐蚀电位又逐渐提高，但对于中性介质，自腐蚀电位变化不大。在酸性、中性和碱性介质中，在低应力和冲击载荷条件下，随着奥氏体含量的增加，CADI 的相对耐磨性逐渐降低；当奥氏体量在 22%左右时，其耐磨性降低到最小值；当奥氏体量大于 22%后，在酸性和碱性介质中 CADI 的耐磨性又逐渐提高，但对于中性介质，耐磨性变化不大。低应力载荷条件下，CADI 在碱性介质中腐蚀磨损相对耐磨性优于在酸性和中性介质中的耐磨性。在冲击载荷条件下，CADI 在酸性介质中腐蚀磨损损失较大，但是其相对耐磨性优于在酸性和中性介质中的耐磨性。

6 CADI 的热处理工艺研究

由于 ADI 组织具有优良的耐磨性能，人们首先想到了将其应用于选矿球磨机中的研磨体-磨球。要获得真正意义上的 ADI 需要正规的等温淬火热处理设备，当然需要较大的投资，因此，为了降低生产成本，20 多年前，清华大学吴德海教授领导的团队研究了水玻璃溶液连续热处理工艺制备球铁磨球，严格来讲，其组织应该为马氏体和贝氏体，并获得了较广泛的应用，但是，近年来有淡出市场的趋势。近几年，又出现了分级淬火工艺制备球墨铸铁磨球，也就是，先利用淬火油将磨球冷却到一定的温度，然后再将磨球放入到箱式电炉或者隧道窑式的电炉中保温一定时间。这种工艺的球铁磨球在生产中也获得了一定应用。特别是，最近由河北工业大学和迁西奥迪爱机械铸造有限公司联合开发出了通过加入碳化物合金元素，获得含碳化物的球墨铸铁，再经过等温淬火工艺，获得含碳化物的等温淬火球墨铸铁磨球，简称 CADI 磨球，并在铁矿的选矿中获得成功应用，技术经济效益显著。目前，人们对这三种工艺处理得到的球墨铸铁磨球的组织、性能和应用效果，存在一定的模糊认识。为此，河北工业大学对利用等温淬火、水玻璃溶液和油淬+回火的三种工艺获得 CADI 磨球进行了对比试验^[16]，结论是：

(1) 盐浴等温淬火 CADI 磨球的体积硬度大于其他两种热处理工艺制备的球铁磨球，冲击韧性略低于其他两种工艺，但完全可以满足球磨机的使用要求。

(2) 实验室和实际应用表明，等温淬火 CADI 磨球耐磨性优于其他两种热处理工艺制备的磨球。与油淬+保温磨球相比，CADI 磨球的耐磨性提高 26%，与水玻璃溶液淬火磨球相比提高 36%。

(3) 等温淬火 CADI 磨球使用过程中富碳奥氏体易应变强化，其强化能力远大于其他两种工艺的磨球，而且没有碎球和失圆。

(4) 磨球常规力学性能，如硬度和冲击韧性，不能作为衡量磨球优良的唯一性指标，实际上，磨球的耐磨性与其组织类型有很大关系。

由于 CADI 组织中存在一定数量的碳化物，与 ADI 相比，使得其冲击韧性大大降低。为了提高 CADI 冲击韧性，合肥工业大学^[17]利用高温预处理对 CADI 组织与性能的影响，结果表明：采用高温预处理对改善碳化物的形态和分布有明显的影响。随着高温预处理温度的升高、保温时间的延长，试样组织中的碳化物数量逐渐减少，硬度略有下降；经高温预处理的 CADI，表现为宏观硬度有一定程度的下降，但冲击韧性却有较显著的提高；对于含铬 0.5%、1.0%试样经过高温预处理后，与未经高温预处理相比，硬度分别下降了 3.3%、4.7%，但冲击韧性分别提高了 51.1%、78.4%；由于冲击韧性提高，抗冲击磨粒磨损耐磨性提高了 31%左右。

另外，印度 S.A.Patil 等人对经过 250℃、325℃、400℃等温处理的 CADI(3.6%C、4.3%Cr、1.9%Si)进行了-185℃超低温处理 24h 和 36h，发现经过超低温处理后的销盘式磨损 CADI 耐磨性较没有经过超低温处理试样提高^[18]。分析其原因是，在进行超低温处理时，在奥氏体的基体中，析出了弥散的碳化物。

7 CADI 的发展趋势

由于 CADI 具有独特的组织与性能特点,作为一种新型强韧性抗磨材料,已经引起了人们的重视。近几年,我国许多高等学校和研究机构从化学成分、热处理工艺等方面对 CADI 的组织、力学性能和耐磨性进行了研究,取得了很好的研究成果^[19-20]。根据我们大量的研究和实际应用表明,实验室的研究结果和现场的应用情况相差很大。其原因是:人们对这种新型抗磨材料的磨损机制还不是很清楚,特别是在具有腐蚀磨损的工况条件下的磨损机制;另外,CADI 材料的组织与性能对原始组织和工艺参数非常敏感,工业化大量生产时的工艺参数稳定性控制有较大的难度,更何况,人们对 CADI 的工业化生产过程中的某些规律掌握的还不够。CADI 不是有些人想象的那样简单,将铸件毛坯高温奥氏体化后,放到一定温度的硝盐溶液中保温一定时间取出即可。因此,为了使这种新型的抗磨材料健康地发展,还要进行许多的研究工作。

(1) 深入研究 CADI 的强化机制、腐蚀规律以及腐蚀磨损的机制。一般来讲,CADI 铸态组织中碳化物的获得是靠加入碳化物合金元素,而这一类元素都是凝固正偏析元素,微观上分布非常不均匀,严重影响了 CADI 的淬透性和腐蚀性能,以及腐蚀磨损性能。另外,材料的磨损流失都是发生在材料的表面,而真正影响 CADI 使用性能的因素是 CADI 材料或铸件表面的组织与性能。也即研究 CADI 耐磨件在服役过程中的材料表面实时的磨损机制对合理选择其工艺参数是非常重要的。

(2) 开发低成本高效的等温淬火炉。自从上个世纪 70 年代人们研究 ADI 以来,至今有 40 多年的时间了。但是,真正批量应用于商业化生产,还是进入 21 世纪之后的事。究其原因是多方面的,但是等温淬火热处理装备的发展制约了 ADI 的商业化应用。对于 CADI 的工业化生产也是如此。因此,本文在此呼吁,若要保证 CADI 抗磨材料的性能稳定,使得 CADI 耐磨铸件得到用户的认可,严格控制工艺参数的一致性是关键。如果认为简单地将 CADI 铸件经奥氏体化后放置到一定温度的等温盐浴中保持一定时间即可得到高性能的 CADI,注定是要失败的。为此,等温淬火热处理设备是一个千万不可忽视的重要因素^[21]。因此,开发适用于 CADI 耐磨铸件的高效低成本热处理设备是当务之急。

参考文献:

- [1] 刘金城 时胜利. 等温淬火球铁优越的耐磨性[J], 铸造技术, 2005, Vol.26(4): 316-320.
- [2] K. L. Hayrynen and K. R. Brandenburg. Carbide Austempered Ductile Iron(CADI) —the New Wear Material[J], AFS Trans, 2003, 111: 845-850.
- [3] John R. Keough, Tim Dorn, Kathy L. Hayrynen, Vasko Popovski, Agricultural application of austempered iron components, Jan. 2009.
- [4] Zenon Pirowski, Marek Goscianski, Construction and technology of production of casted shares rotating and field ploughs, Tekn. Kom. Energ. Roln. – OL PAN, 2009,9,231-239.
- [5] 王怀林. CADI 在农机犁铧上的应用, 第四届全国等温淬火球铁技术研讨会论文集, 2006 年 12 月, 苏州.
- [6] 郭继伟 沈大东 隋志华 金宝士, 奥贝球铁耙片的研制与应用[J], 农业机械学报, 2003,34 (2), 143-145.
- [7] 中国铸造协会, 中国铸造年鉴 (2012 年版), 2013.8.
- [8] 李兆劲, 挖掘机斗齿的磨损机理及材质[J], 大型铸锻件, 1997(2).
- [9] R.Dommarco, I. Galarreta, H. Ortiz etl, The use of ductile iron for wheel loader bucket tips, Wear, 249(2001)101-108.
- [10] 戚元霞, 挖掘机斗齿 CADI 新材料试制研究实验[D], 南宁: 广西大学, 2012.
- [11] H.Raghavendra, K. L. Bhat, K. Rajendra etl, Grinding wear behavior stepped austempered ductile iron as media material during comminution of iron in ball mills, International conference on advances in materials and processing technology, 2010,1341-1346.
- [12] 刘金海, 刘金海, 叶学贤, 张会友, 李国祿, ADI 和 CADI 在冶金矿山等行业中的应用及前景[J], 现代铸铁, 2008 (4) 26-30.

- [13] Liu Jinhai, Research and application of carbidic austempered ductile iron, *Global Casting*, 2013.3(4), 36-41.
- [14] Jinhai Liu Guolu Li Xuebo Zhao Xiaoyan Hao Jianjun Zhang, Effect of Austempering Temperature on Microstructure and Properties of Carbidic Austempered Ductile Iron, *Advanced Materials Research Vols. 284-286* (2011) 1085-1088.
- [15] 刘金海 赵雪勃 郝晓燕 等, 奥氏体含量对 CADI 腐蚀磨损特性的影响[J], 中国耐磨铸件, 2013(11).
- [16] 刘金海 吕翠花 王昆军 等, 热处理工艺对球铁磨球性能的影响, 中国机械工程学会铸造分会: 2013 中国铸造活动周论文集, 济南, 2013.11.
- [17] 张其飞, 含碳化物等温淬火球铁(CADI)热处理工艺及组织和性能的研究[D], 合肥: 合肥工业大学, 2012.
- [18] S.A.Patil, Ajay Likhite, S.U.Pathak, C.L.Gogte, CHARACTERIZATION OF CRYOGENICALLY TREATED CARBIDIC AUSTEMPERED DUCTILE IRON(CADI), *International Journal of Advance Research In Science And Engineering*, Vol. No.2, Issue No.6, June, 2013.
- [19] 李璐, 锰对含碳化物等温淬火球墨铸铁组织和性能的影响[D], 郑州: 郑州大学, 2013.
- [20] 胡小峰, 闫德胜, 戎利建, CADI 材料的热处理优化及其对耐磨性性能的影响[J], *材料热处理学报*, 2013,34(6), 108-113.
- [21] Furnace is key to CADI suolution, *Foundry Trade Journal*, 2003.03.