

铸铁的孕育及福士科孕育剂简介

伏克松

(福士科铸造材料(中国)公司, 上海 200233)

摘要: 本文通过对铸铁的凝固过程的分析, 结合石墨形核的特点对铸铁的孕育原理进行探讨, 按照石墨形核方式的不同对福士科各类孕育剂的特点和使用条件进行了说明。

关键词: 铸铁; 孕育; 福士科孕育剂

1 铸铁的凝固

不同碳当量的铸铁, 其凝固方式也不同。对于亚共晶铁水, 随着温度的下降, 奥氏体以枝晶形式首先析出, 其含碳量低于铁水中的含碳量。随着温度的不断下降, 奥氏体的量逐渐增多, 剩余铁水的含碳量也逐渐增加, 每形成一个共晶团, 一些热量就要散发到周围, 这就使得更接近共晶温度、并降低过冷。这种过程一直持续到剩余铁水的含碳量达到共晶成分。对于过共晶铁水, 随着温度的下降, 碳当量的浓度起伏导致过冷石墨首先析出。随着温度的不断下降, 过冷石墨的量逐渐增多, 剩余铁水的含碳量也逐渐降低。这种过程一直持续到剩余铁水的含碳量达到共晶成分。达到共晶成分(碳当量=4.3%), 就开始在平衡状态下进行凝固, 并开始进行石墨分离。

石墨分离取决于石墨量, 而石墨的最大可溶量取决于温度和其他元素的存在。总结其影响如下:

- (1) 石墨化孕育: Si、P、Al、Ni、Co、Cu。
- (2) 促进碳化物元素: V、Ti、Cr、Mn、Mo、W、N。

2 石墨形核及孕育

碳化物吸取铁水中的碳, 这样铁水中就会有较少的碳和较低的石墨活动。而通过向铁水中添加一些促进石墨分离的诱发剂(即孕育剂), 才能使石墨更好地分离, 使铁水按照奥氏体-石墨系凝固, 同时抑制碳化物的形成。因此为了获得一致和稳定的力学性能和好的加工性的铸铁就必须进行孕育处理。

添加的元素很重要, 这是因为石墨形核的基本条件是: (1) 符合异质晶核与石墨之间的晶格匹配关系; (2) 满足相互的界面能要求。按照以上石墨形核的条件我们可以把铸铁的形核分为以下几类。

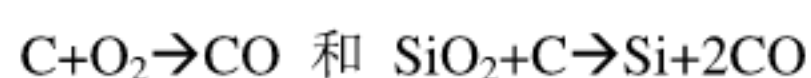
2.1 同质形核

由于晶体石墨的失配度为零, 是石墨结晶时的理想基底材料。铁液中的石墨来源如下。

(1) 未溶石墨和析出石墨: 由于生铁重熔时原有的粗片石墨来不及彻底熔解而遗留下来的石墨称为未溶石墨; 由于浓度起伏出现“碳峰”, 由此所析出的石墨称析出石墨, 这两种石墨有很高的活性, 是很好的石墨形核核心。

(2) 添加的晶体石墨: 外加的石墨只要是六方晶格的晶体而不是其他形式的碳都可促使石墨成核。球化处理前或与球化剂同时添加, 石墨都能起到很好的形核作用。

在球化反应前铁水的温度较高, 存在如下的反应:



而在球化后加入石墨虽然不会发生以上反应但会导致石墨变坏、渗碳体增多, 这是因为: 一方面添加的石墨改变了球化后的铁液界面性能; 另外天然石墨中的灰分妨碍溶解能力, 损坏形核的界面能条件, 从而降低形核效率。因此以石墨基孕育剂发展缓慢。

2.2 异质形核

异质形核由于受到晶格匹配度的影响主要有氧化物、硫化物以及少量的碳化物。

(1) 氧化物: 由于与石墨的晶格失配度较小, 因此是异质形核的主体, 而 SiO_2 又在氧化物形核中占主导地位, 由 SiO_2 形成的六角晶体硅酸盐和石墨的结构几乎相同, 因此石墨的结晶在很大程度上是由析出的 SiO_2 的数量和分布所决定的。因此目前的孕育剂主要以硅铁为基体。当然还取决于铁液中的 $[\text{O}]$ 浓度。

(2) 硫化物: 硫化物与石墨的失配度比较大, 单一硫化物很难直接成为石墨沉积的有效基底, 因此需要与一些催化元素的氧化物形成双重结构后石墨才能在其上生长。在灰铸铁中是以 MnS 为代表; 而在球墨铸铁中则是以 MgS 、 CaS 为代表, 主要是一些预处理和球化反应的生成物。

至于碳化物则比较复杂, 主要是一些类盐状结构, 占石墨核心中的极少部分。

(3) 金属型形核: 该种形核主要是金属铈及其化合物。添加少量单质铈或铈的氧化物、硫化物可明显增加球铁的石墨球数。铈和铈的化合物的熔点均低于铁液温度, 在铁液中的溶解度极低。开始共晶凝固时, 这些物质呈液态以极细小颗粒状分布于铁液中, 当温度略低于共晶温度, 便形成很多新的固-液界面。于是, 石墨以此界面为基底, 在上面形核析出。

理论上冷却速度对液滴合并粗化有重要影响, 冷速大的薄壁铸件, 液滴不易聚合, 所以铈的核心作用明显增强。近年来含铈的孕育剂已成功地使用在厚壁铸件上, 并且效果明显。该种形核方式同样适用于灰铸铁上。但将铈与含铈的轻稀土进行复合添加, 则由于铈和稀土中的铈形成金属间化合物而相互牵制, 使它们单独加入时所具有的促进形核作用受到抑制。

3 福士科孕育剂简介及适用条件

根据上述形核方式将孕育剂划分为石墨基孕育剂(同质形核)、硅铁基孕育剂(异质形核)。而在硅铁基孕育剂中又分为氧化物形核、硫化物形核、金属及其化合物形核以及特殊孕育剂四类进行描述。

3.1 石墨基孕育剂(CARBONIN LLS/LS/MS)

CARBONIN 系列增碳剂是以石油焦为原料进行高温石墨化处理而获得的和石墨具有相同的晶体结构的颗粒状碳素材料。主要使用在合成铸铁的炉内增碳, 可以作为孕育剂在球化前或覆盖在球化剂上少量使用, 但是他的吸收率随着温度的不同而不稳定。

3.2 硅铁基孕育剂(INOCULIN390、INOCULIN75、INOCULIN325、INOCULIN75+)

在 75SiFe 的基础上加入其他合金进行复合, 既可以使用电炉重熔也可使用矿热炉一次冶炼获得。溶解性好、成分吸收稳定; 能大幅度促进石墨形核, 降低白口倾向, 改善铸件机械性能和加工性能。钙、铝是孕育剂中非常重要的也是基本元素; 钡则是主要的抗衰退元素。

根据钡的含量把孕育剂分为高钡孕育剂(INOCULIN390)、中钡孕育剂(INOCULIN75+)、低钡孕育剂(INOCULIN325)和普通孕育剂(INOCULIN75), 其抗衰退能力也逐次降低, 因此在厚壁铸件和浇注时间长或一包浇注多件的情况下使用高钡孕育剂, 反之使用低钡孕育剂或普通孕育剂。另外, 高钡孕育剂(INOCULIN390)在高硫高氧的球铁铁水球化之前可以做为预处理剂使用, 一方面可以平衡铁水中的硫和氧, 提高球化等级和稳定产品性能; 另一方面提供大量的形核核心(氧化物和硫化物)。

3.3 金属及其化合物形核孕育剂(INOCULIN400)

该种孕育剂主要是以 75SiFe 为基础, 复合加入 Ca、Al、Bi 等元素。此孕育剂做为一种速效孕育剂主要用作瞬时孕育, 与低稀土球化剂配合使用效果更佳。

3.4 特殊孕育剂

以普通孕育剂或复合孕育剂为基础添加一些其他元素达到消除某种铸造缺陷或起某种特殊作用的孕育剂叫做特殊孕育剂。

3.4.1 INOCULIN SR75(含 Sr 孕育剂)

锆孕育剂在降低铁液白口倾向的同时产生的共晶团较少的, 因此抑制了树枝晶的发展, 铁液内部有效补缩通道畅通, 有效地降低了缩松的形成。另外锆孕育剂可促进 A 型石墨的形成, 适用于灰铸铁尤其是高硫铁水的一种高效能孕育剂。该孕育剂使用在球墨铸铁上可以适当地提高铸铁的抗拉强度。

3.4.2 INOCULIN920(含 La 孕育剂)

镧孕育剂在铸铁凝固过程中可促进等轴晶生长, 抑制树枝晶生长, 有效地延长了铁水内部的补缩通道, 降低了铸件缩松, 是一种适用于球墨铸铁、蠕墨铸铁和灰铸铁的特殊孕育剂。

3.4.3 INOCULIN250/900(含 Zr 孕育剂)

锆孕育剂可通过锆元素中和铁水中氮的影响, 避免出现氮气孔缺陷。同时该孕育剂能最大限度地降低铁水的过冷度, 减少碳化物的形成, 同时能促进灰铸铁中 A 型石墨生成和提高球墨铸铁的球化率, 是一种适用于灰铸铁和球墨铸铁的高效孕育剂。

另外, 目前市场上的含锶和含稀土等孕育剂从理论上不能算作是特殊孕育剂, 他们只是简单地把孕育剂与合金的功能复合到一起。

4 结束语

良好的孕育是获得优异的内部组织的必要保证, 因此选择最合适的(非最贵的)孕育剂不仅是获得高品质的铸件的需要, 也是合理控制生产成本、提高竞争力的关键。