

热分析法测定灰铸铁锰含量的研究

天津大学 李贵成 洪 鹰 刘卫京

【摘要】文中提出了一种测定灰铸铁含锰量的新方法,并进行了较充分的讨论。在理论分析基础上,对冷却曲线反应锰含量的判据做了选定,建立了锰含量与判据间的数学模型。实践表明,该方法是可行的。

关键词: 热分析法 灰铸铁 锰含量

Research on the Thermal Analysis Method to Determine the Mn Content in Grey Cast Iron

Li Guicheng, Hong Ying, Liu Weijing
(Tianjin University)

Abstract

In this paper, a new method to determine the Mn content in grey cast iron has been put forward and proved. On the base of theoretical analysis, the criteria on cooling curves concerned with Mn content has been selected. Mathematical model describing the relationship between the criteria and the Mn content has been established. Facts have proved that the method is useful.

众所周知,用微分热分析法可以测定灰铸铁铁水的碳当量(CEL)、碳含量(C%)和硅含量(Si%)。对灰铸铁中的一个重要元素—锰的含量测定则研究得较少。其原因是锰含量与常规判据间无明显相关关系,或者是未找到合理的判据所致。其实,锰作为一种重要元素,对灰铸铁的力学性能和铸造性能有不可忽视的影响。显然,若能在炉前测出铁水的锰含量,对于提高铸件质量有重要意义。

一、测定灰铸铁中锰含量的可能性

测定灰铸铁含锰量的依据要视其作用而定。锰的第一作用是扩大奥氏体区域,在相同凝固条件下,使初生奥氏体与共晶体的比值增大,即相对增加奥氏体的析出量,减少共晶体

的析出量。锰的第二作用是影响相图形态,使铸铁相图共晶点的碳含量增加。锰的第三个作用是使灰铸铁的白口倾向增大,因为锰是阻碍石墨化元素。尽管锰与硫化合可抵消一部分锰本身阻碍石墨化的作用,但是一般锰的加入量均超过“锰硫比”,所以锰增大灰铸铁白口倾向的作用仍有一定的体现。

鉴于上述三点作用,若能在灰铸铁的冷却曲线上及其微分曲线上找到相应的判据,那么灰铸铁含锰量的测定就有极大的可能性。

二 锰含量测定原理

1. 锰能扩大灰铸铁的奥氏体相区

增加灰铸铁中锰的含量就相当于增加奥氏体的析出量,因此可通过试样冷却过程中奥氏

体的变化来测定锰含量。图1是灰铸铁的冷却曲线及其微分曲线。曲线2比曲线1含锰量略高一些,判据BM是液相温度 T_L 与共晶温度 T_E 之间奥氏体析出的最大冷却速率。当灰铸铁含锰量增加时,奥氏体析出量的增加表现在两个方面:一是奥氏体析出速率增加,则奥氏体析出阶段释放出的潜热也大,由于潜热增加,冷却曲线下降就会趋于平缓;二是延长了奥氏体的析出时间,从而使 T_L 与 T_E 之间这段冷却曲线斜率变小。以上两方面原因均可导致微分曲线上的判据BM降低。

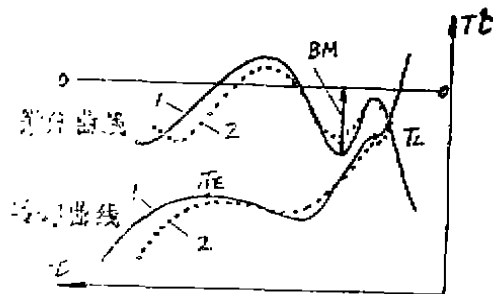


图1 灰铸铁的冷却曲线及微分曲线
1—微分曲线 2—冷却曲线

如果把样杯中的试样看作整体凝固,同样可以得到以上结论。图2是试样的冷却曲线及其放热速率曲线。阴影部分的面积代表初生奥

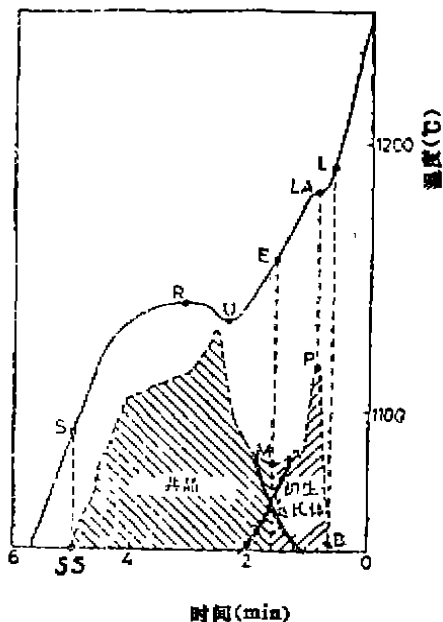


图2 试样的冷却曲线及其放热速率曲线
——冷却曲线 ----整体凝固速率

氏体和共晶体放出的潜热。可以说,第一峰下部分的面积表示奥氏体的析出量,第二峰下部分的面积表示共晶体的析出量。实际上,放热速率曲线系微分曲线, S 点为共晶终止温度。

当灰铸铁含锰量增加时,就增加了初生奥氏体的析出量,由于放出的潜热增加,则阴影部分第一峰下部的面积将相应增大。B 点和 P 点的位置不会变化,所以这部分面积的增加只有靠M点的上移, M 点的上升说明冷却曲线上E点的斜率降低,也就是判据BM的减小。M点的上移表现看来似乎增加了共晶峰部分的面积,但由于取样时铁水总量一定,增加了奥氏体析出量必然减少共晶体的析出量,故使冷却曲线上U到S点的冷却时间缩短,所以 S 点和 SS 点右移,代表共晶潜热的面积反而减小。从整体凝固考虑,灰铸铁含锰量增加同样导致判据BM的减小。

2. 锰能改变相图的形态

每增加1%锰可使共晶点含碳量增加0.03%,换言之,锰含量的增加可导致相同共晶点的右移。由于共晶点右移,相图的液相线相应提高。若有某种成分的亚共晶灰铸铁,当含锰量增加时,必然使其冷却曲线上液相温度 T_L 升高。显然,液相温度 T_L 也是灰铸铁含锰量多少的判据之一。

3. 锰能增大灰铸铁的白口倾向

图3是用微机现场测试记录的亚共晶灰铸铁冷却曲线及其微分曲线。当含锰量增加时,由于灰铸铁冷却时白口倾向增大,其冷却曲线的共晶温度 T_E 必降低,且共晶回升温度 $\Delta T (=DT = T_E - T_0)$ 减小。 ΔT 减小可使微分曲线上

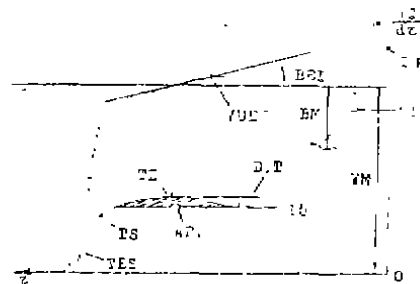


图3 亚共晶灰铸铁的冷却曲线及其微分曲线
(图中符号意义如文中所述)

代表冷却曲线回升最大速率的 VUE 降低。

微分曲线上的判据 BET 是该段分曲线对水平轴夹角, 它表示冷却曲线共晶部分温度变化的加速度。当 VUE 减小时, BET 必然减小, 所以灰铸铁含锰量增加就导致判据 BET 减小。判据 BET 不单纯与白口倾向有关, 而且与冷却曲线共晶部分的共晶量有关, 当含锰量增大时, 初生奥氏体量增加且共晶量减少, 此时共晶凝固的潜热降低, 从而使共晶过冷度更大, 导致 BET 更小, 所以判据 BET 是共晶凝固的综合参数。

三、数学模型

根据灰铸铁含锰量增大时, 判据 BM、BET 均减小而 T_L 增大的原则, 可以通过回归分析软件用微机建立数学模型。数学模型是灰铸铁含锰量测试与计算的基础, 故要求精确可靠, 不可含有不稳定因素(即不稳定判据)。为达到这一点并验证原理的正确性, 在建立数学模型时, 输入了如图 3 所示的全部判据。冷却曲线上判据为, 铁水浇入样杯时的最高温度 T_M 、液相温度 T_L 、共晶生核温度 T_D 、共晶温度 T_E 、共晶回升温度 DT 、共晶面积 AR 、共晶转变特征温度 T_S 、共晶终止温度 T_{ES} 。微分曲线上的判据为, 初生奥氏体析出最大冷却速度 BM、共晶回升最大速度 VUE、共晶冷却速率对水平轴夹角(共晶冷却加速度) BET。

逐步回归分析结果表明, 输入的多余判据均予剔除, 只保留了 BM、BET 和 T_L 三个判据, 最终得到 HT200 以上牌号灰铸铁含锰量数学模型:

$$Mn = 1.095 - 5.748 \times 10^{-3} BM + 0.11496 \times 10^{-3} T_L - 0.5416 BET$$

从该数学模型可见, 判据 BM 和 BET 前面的系数为负, 而 T_L 前的系数为正, 这说明灰铁的含锰量与 BM、BET 成反比, 与 T_L 成正比的道理。

灰铸铁含硅量通常要影响到冷却曲线的液相温度 T_L 和共晶温度 T_E , 当然也要引起判据 BM 的数值变化。在灰铸铁成分测试中, 如果根据一条冷却曲线, 按含硅量数学模型计算出灰

铁的含硅量再把含硅量代入另一数学模型来计算含锰量, 那么硅含量就起到对 BM、 T_L 的修正作用。计算锰含量数学模型的另一种形式是:

$$Mn = 0.546 - 6.941 \times 10^{-3} BM + 0.13882 \times 10^{-3} T_L - 0.4414 BET + 0.2828 Si$$

这个数学模型必须和含硅量数学模型同时使用才比较理想, 因为其中多一项硅含量修正值。

四、测试系统及软件

1. 测试系统

微机测试系统由 APPLE 基本系统配置必要附件组成(图 4)。样杯中的热电偶信号经信号调节单元截取冷却曲线中 $1100^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 部分, 经数据放大器放大后, 送入 12 位 A/D 转换接口转换成离散的数字信号进入微机。在软件支持下进行冷却曲线及微分曲线显示、判据分析、逻辑判断以及含锰量计算等工作, 最后打印出数据。测试软件存盘, 使用时由磁盘驱动器读入微机。为使热电偶冷端不受环境温度变化的影响, 在热电偶补偿导线终端设置一个 40°C 恒温槽。在信号调节单元的输入端, 通过切换开关与一直流电位差计相连, 以便随时校对冷却曲线的取值(温度)范围。

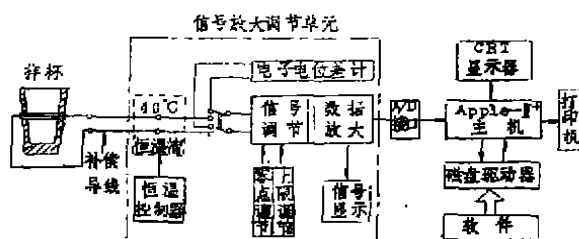


图 4 微机测试系统

2. 测试软件

测试软件用 BASIC 语言编写, 程序框图如图 5 所示。

程序工作开始在 CRT 上映字幕, 显示软件名称和功能。以人一机对话形式输入日期和炉次。微机问是否校对冷却曲线上下限, 若校对按动 Y 键。可用直流电位差计输入对应 $1100^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 的毫伏信号, 以校核系统的测试精度。校对完毕后, 微机再问是否校对, 若对校对结果不满意可再按 Y 键, 若满意则按 N 键便

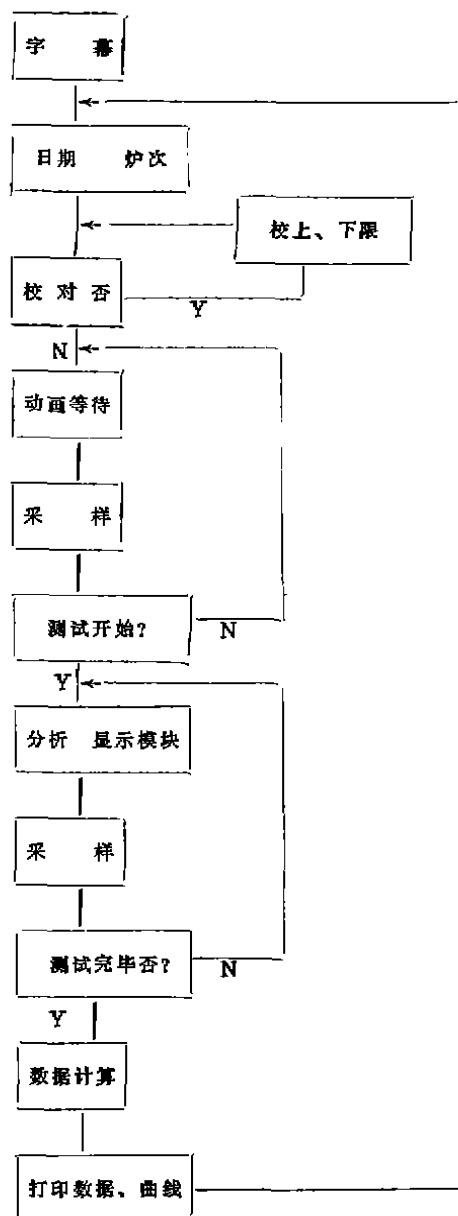


图5 程序框图

进入等待动画状态（即等待铁水浇入样杯时的准备状态）。此时微机不断采集样杯中热电偶温度信号，当温度值小于规定的1100℃时，继续显示动画。若采样信号大于1100℃，分析显示模块开始工作。它一方面把采样点描绘在CRT上组成冷却曲线，同时进行微分处理，把微分曲线也显示在CRT上。另一方面要分析所需要的判据是否存在，若分析到判据，则随时在冷却曲线及微分曲线的相应点处打印标记，以使操作者监视判据分析的精确程度。在分析显示

模块工作的同时，要不断转入采样和测试完毕与否两个模块。转入采样模块的目的是不断采集冷却曲线新的数据点。转入测试完毕与否模块的目的是检查冷却曲线是否完整。若冷却曲线测试完毕，则微机利用灰铸铁含锰量数学模型计算锰含量，并打印计算结果、冷却曲线及微分曲线，然后转入下一炉次的测试准备阶段。

五 测试数据

在铸造车间现场测的15组数据如表所示。表中判据 T_L 、BM、BET为微机软件分析计算出的数值。表中Mn计算一项为微机根据第一个数学模型计算出的含锰量，Mn化验一项为同一试样化学分析结果，表中最末一项为以上二项的差值。由表可见，15个试样的最大绝对误差为0.22%，其余均较小。据另外33组试样的测定和分析表明，绝对误差小于0.07%者占15个，大于0.07%而小于0.1%者有18个，大于0.1%者为零。可见，应用上述3个判据和含锰量数学模型得到的测试数据精确度是令人满意的。本测试系统可以作为铸造车间炉前快速测定铸铁锰含量用。应用表明，绝对误差没有超过0.22%者。

在第二个锰含量数学模型中，因增加了硅含量修正项，故计算锰含量应先测得硅含量。硅含量的测定一般使用有磷涂料的样杯，使试样产生白口凝固。本测试系统使用无磷样杯，省掉了共晶温度 T_E 判据，其原因是灰口凝固时 T_E 不稳定。实践证明，共晶温度 T_E 可用DT、BET、AR三个判据代替，其效果较理想。计算灰铸铁含硅量的数学模型为：

$$Si = -3.655 + 5.173 \times 10^{-5} T_L - 0.352 DT + 1.323 BET + 3.890 AR$$

模型中各判据的意义如前述。当微机分析上述判据并计算出灰铁的含硅量后，再把此量代入第二个计算含锰量的数学模型中，便可计算出灰铸铁的锰含量。囿于篇幅，其数据表从略，两个数学模型仅供参考。

由于本测试系统使用了系统微机，软件采用高级语言编写，给判据分析带来方便，可进

表 现场测的数据

序号	LL (°C)	BM (°C/min)	BET (弧度)	Mn 计算 (%)	Mn 化验 (%)	Mn 计 - Mn 化 (%)
1	1200.81	46.34	0.2812	0.80	0.86	-0.06
2	1206.07	40.23	0.3149	0.78	0.68	+0.12
3	1188.37	34.46	0.1699	0.93	0.99	-0.06
4	1206.65	41.27	0.2495	0.86	0.83	+0.03
5	1206.00	41.38	0.2003	0.89	1.11	-0.22
6	1190.93	28.66	0.1899	0.96	0.99	-0.03
7	1199.69	37.90	0.1696	0.92	0.87	+0.05
8	1195.04	46.03	0.1601	0.88	0.86	+0.02
9	1178.16	39.03	0.1040	0.95	0.99	-0.04
10	1198.01	41.39	0.1898	0.89	0.86	+0.01
11	1218.34	54.60	0.2428	0.79	0.78	+0.01
12	1210.67	53.84	0.1688	0.83	0.81	+0.02
13	1198.30	36.97	0.2837	0.87	0.69	-0.02
14	1208.63	43.37	0.2010	0.88	0.95	-0.07
15	1215.86	39.79	0.2473	0.87	0.87	0

行判据逻辑处理,使灰铸铁的含锰量预测成为可能,并达到了一定测试精度,使灰铸铁成分炉前快速测试增加了锰含量这一重要参数。

须指出的是,本系统的数学模型适用 HT 200~HT300 冲天炉熔炼的灰铸铁。为确保测试精度,浇入样杯的铁水温度宜在 1350°C 以上。样杯采用方型,用自硬树脂砂制成,内部尺寸为 40×40×50(mm),壁厚 7mm。样杯中穿入用石英管保护的镍铬—镍硅热电偶。从铁水浇入样杯到微机打印出结果只需 3~3.5 分钟。开机校对测试温度范围后,整个系统是自动工作的,操作者的工作只是待一炉铁水测试完毕后,更换一个新的样杯而已。

参 考 文 献

- 1 C. R. LOPER(美)等. 铸铁冶金学. 北京: 机械工业出版社, 1983.
- 2 B. T. HRIBOUSEK(瑞士)等. 铸铁冶金学. 北京: 机械工业出版社, 1983.
- 3 陶文华. 铸铁及其熔炼. 北京: 机械工业出版社, 1983.
- 4 J. VAN, EIGHAM. APPLICATION OF THERMAL ANALYSIS IN THE IRON FOUNDRY. AFS INTERNATIONAL CAST METALS JOURNAL, 1977(2)
- 5 R. W. HEINE. EUTECTIC SOLIDIFICATION OF WHITE IRON AND INTO EFFECTS ON MALLEABLE IRON CASTINGS. AES TRANSACTIONS, 1977, 85

(编辑: 田世江)

铸造用醇酸树脂系粘结剂的研究

福州大学 吴章宏 林丽英 杨毓坤 郭燃灯

【提要】探讨了铸造用醇酸树脂系粘结剂中酯化剂的作用。并以化工厂下脚料代替甘油或季戊四醇作酯化剂,该下脚料兼有对粘结剂的改性作用。合成的粘结剂与合脂粘结剂相仿,某些性能优于合脂粘结剂

关键词: 醇酸树脂粘结剂 酯化剂 粘结剂的改性

《铸造》1991.7

• 19 •