

铁液处理状态对初生奥氏体形核的作用机制

星山康洋¹, 林尤栋², 三宅秀和¹

(1. 关西大学 工学部 材料科学与工程系, 日本 大阪; 2. 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要:对 Fe-C 亚共晶合金熔液在 1 723 K 保温 1 h, 进行熔融玻璃净化处理, 并在净化过的铁液中添加灰铸铁、白口铁和电解铁试块, 探讨铁液净化和碳元素加入方式对初生奥氏体形核过冷度、形核数量和生长方式的影响。结果表明, 铁液经玻璃处理后, 初晶与共晶形核困难。当在净化过的铁液中添加灰铸铁后, 初晶和共晶均易于形核。不同处理状态分别起着消除或生成“Fe 的富集区”的作用, 对初生奥氏体的非自发形核有着显著的影响。

关键词:铸铁; 玻璃处理; 形核与生长; 初生奥氏体

中图分类号: TG143; TG224+.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8365(2008)07-0855-05

Effect of Molten Iron Treatment on Nucleation of Primary Austenite

Yasuhiro HOSHIYAMA¹, LIN Your-dong², Hidekazu MIYAKE¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, Japan Osaka;

2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The hypoeutectic Fe-C alloy was melted at 1 723 K, holding for 1 h, followed by molten glass purification, then grey cast iron, white cast iron and electrolytic iron were added into the purified melt, the effect of molten iron purification and the adding modes of carbon on the degree of undercooling for nucleation, the number of nucleation, and the growth morphology of the primary austenite () was investigated. The results show that it is difficult for primary and eutectic to nucleate after glass purification. When the grey cast iron is added into the purified molten iron, primary and eutectic can nucleate easily. Different treatments can eliminate or form “an enriched region in Fe”, thus has a significant effect on the heterogeneous nucleation of primary .

Key words: Cast iron; Glass treatment; Nucleation and growth; Primary austenite

铸铁的凝固过程受化学成分、杂质种类与数量、物性及结构等因素制约^[1]。初晶形核过冷度^[2]、晶核数量^[2]及 W. Patterson 晶核的形核与生长状态等都可形核能力来评价。随着铁液过热度、保温时间和冷却速度的增大, 初晶形成过冷度增大。另外认为形核数量的减少, 是形核状态由内因性倾向向外因性倾向变化的体现。这种现象是根据液态金属中存在初晶的形核质点和温度梯度^[3~5]而推断出来的^[2]。一般认为经用熔融玻璃处理的金属熔液清除了杂质(非自生形核质点), 只有在大的过冷度下才能发生结晶过程^[6,7]。本研究探讨熔融玻璃处理对铁液结晶过程的影响。

1 实验方法

1.1 实验材料

用商业纯电解铁(0.005 % C, 0.005 % P, 0.005 %

Si, 0.004 % Mn, 0.005 % S)和纯度为 99.9 % 的电极石墨分别加入高频炉中熔配铁液。于 1 623 K 时浇入壁厚为 5 mm 的水冷金属型中, 制成 Fe-3.6 % C 合金白口铸铁试块。再将其破碎成大小约 3 mm × 4 mm × 5 mm 的多角形试块, 实验用样品质量为 50 g。

1.2 添加物

为了调整经玻璃处理后 Fe-3.6 % C 合金液中的含碳量, 分别以石墨或 Fe₃C 的形式添加, 用纯电解铁和电极石墨配制成 Fe-4.5 % C 的铁碳合金, 然后分别浇入 CO₂ 水玻璃型(冷却速度缓慢)和水冷金属型中, 即可获得灰铸铁和白口铸铁试块。

1.3 玻璃处理

在 50 g 的 Fe-3.6 % C 合金液表面覆盖合金液重量 1.0 % 的粒状熔融玻璃。理化玻璃粒度为 32 目, 玻璃的成分以 SiO₂ 为主, 为 72 % SiO₂, 2 % B₂O₃, 1.2 % CaO, 0.5 % MgO, 6.9 % Na₂O, 3.2 % K₂O 以及 Al₂O₃ 4.2 % 和 Fe₂O₃。

1.4 实验方法

图 1 为实验装置简图, 其原理详见文献[1]。在实

收稿日期: 2008-04-11; 修订日期: 2008-06-09

作者简介: 星山康洋(1976-), 日本兵库县人, 工学博士, 专职讲师。研究方向: 铸造凝固过程。

验装置底部有一可以搅拌的装有冰的水槽。其上为一氩气保护的碳硅棒电阻炉。坩埚直径为 19 ± 1 mm, 高 100 mm, 坩埚材质为刚玉。预先将坩埚加热至 1 723 K, 然后加入 50 g 的 Fe-3.6 %C 合金, 快速熔化之后, 加入玻璃, 搅拌并保温 1 h。采用 Pt-Pt (Rh) 热电偶测温, 测温点位于液面以下 12.5 mm 处的坩埚中心金属液中(注: 合金液总高约 50 mm)。热电偶的精度为 $1\,873 \pm 0.4$ K, 采用带彩打的微型数显温度采集装置记录温度变化。所有的试样都以 0.2 K/s 的速度随炉冷却进行热分析至 1 273 K 为止。另外, 当达到共晶凝固开始温度时, 将试样快速放入冰水槽中急冷, 从离试样底部 10 mm 处取其断面, 用 3 % 硝酸酒精溶液浸蚀, 在 5 倍的低倍显微镜下观察初生组织^[8]。另外一组 Fe-3.6 %C 合金液用玻璃处理并保温 1 h 后, 除去熔渣, 分别加入各 5 g 的 Fe-4.5 %C 的灰铸铁、白口铸铁和电解纯铁。

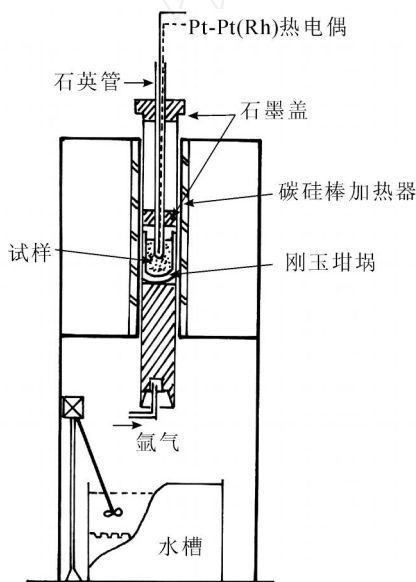


图 1 实验装置简图

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

2 实验结果

2.1 凝固热分析与凝固组织

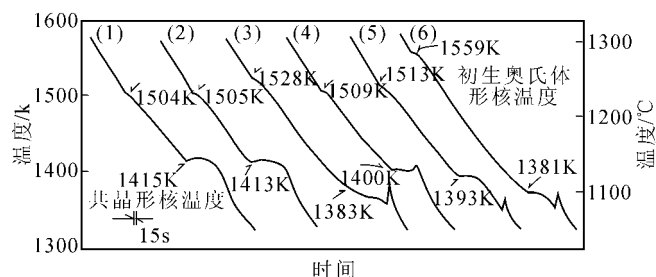
实验结果如表 1。可见, Fe-3.6 %C 合金液经用玻

璃处理并保温 1 h 后, 合金碳含量约降低 0.44 %, 而硅含量则略有增加, 其增量约 0.15 % (试样 3)。在相同成分的合金液中, 分别添加 Fe-4.5 %C 的灰铸铁和白口铁, 在未用玻璃处理的情况下, 其碳含量均有所增加, 且其增量几乎相同; 但添加电解纯铁后, 合金碳含量下降。根据试样的碳当量 ($C \% + 1/5 Si \%$)^[9] 大小, 从 Fe-C 状态图找出液相线温度与热分析测出的初晶形核温度之差定为初晶过冷度。合金的共晶平衡温度为 Fe-C 相图中石墨与奥氏体的共晶反应温度 1 426 K, 如图 2 中的热分析曲线所示。合金液在高温经过保温处理后 (试样 2), 初晶奥氏体与共晶的形核过冷度略有增加, 如图 2 中的曲线 (2)。但如果 Fe-3.6 %C 合金液经用玻璃处理并保温 1 h 后 (试样 3), 共晶形核过冷度显著增大, 可认为近乎是亚稳的共晶反应, 其石墨组织如图 3 所示。可以看到, 经玻璃处理后, 石墨由 A 型转变为 D 型过冷石墨。初晶奥氏体的凝固组织如图 4 所示。照片中的黑斑是共晶团或空洞, 初晶晶粒间的界面清晰可见。所谓内因性生长形态是指初晶奥氏体全部在合金熔体内形核, 其过程不依赖温度梯度, 呈等轴晶生长; 所谓外因性生长形态是指初晶奥氏体沿着温度梯度由坩埚壁向铸型中心方向呈柱状晶生长。不经玻璃处理又不经保温阶段, 倾向于内因性成长形态 (型), 此时的形核数为 $2.01 \times 10^5 m^{-2}$ (试样 1)。不用玻璃处理, 但保温 1 h, 倾向于外因性生长形态 (型), 形核数量减半 (试样 2)。与此相反, 用玻璃处理后保温 1 h, 显著地表现出外因性的生长形态 (型), 且形核数量大幅减少 ($1.3 \times 10^4 m^{-2}$) (试样 3)。其次是在玻璃处理并保温 1 h 后, 除去熔渣的熔液中, 分别加入灰铸铁、白口铁及电解纯铁。实验结果表明, 初晶过冷度均变小, 其成长形态近乎不经玻璃处理而保温 1 h 的合金液的奥氏体组织 [图 4b], 形核数量增加至 $7.0 \sim 7.6 \times 10^4 m^{-2}$ (试样 4, 5, 6)。其结果是 C 以石墨形态存在, 尤其是添加灰铸铁时最甚, 其石墨形态近乎 A 型, 如图 3d 所示。

表 1 实验结果

Tab. 1 Experimental results

试样 号码	化学组成 $w(\%)$		初晶奥氏体					共晶形核 温度/ K	石墨组织	
	C	Si	液相线温度 / K	形核温度 / K	过冷度 / K	生长 形态	晶核数量 / ($\times 10^4 m^{-2}$)		大小	形式
(1)	3.57	-	1 509	1 504	5		20.1	1 415	4	A, E, D
(2)	3.54	-	1 512	1 505	7		10.8	1 413	6	E, D
(3)	3.13	0.15	1 555	1 528	27		1.3	1 383	6	D, E
(4)	3.38	0.14	1 529	1 509	20		7.0	1 400	4	A, E
(5)	3.27	0.14	1 540	1 513	24		7.6	1 393	5	E, A
(6)	2.86	0.13	1 582	1 559	23		7.3	1 381	6	E



(1)未处理, 不保温 (2)未处理, 保温1h
(3)玻璃处理, 保温1h (4)玻璃处理, 加入灰铸铁
(5)玻璃处理, 加入白口铁 (6)玻璃处理, 加入电解纯铁

图2 经玻璃处理后铸铁的热分析曲线

Fig. 2 Thermal analysis curves of cast iron after glass purification

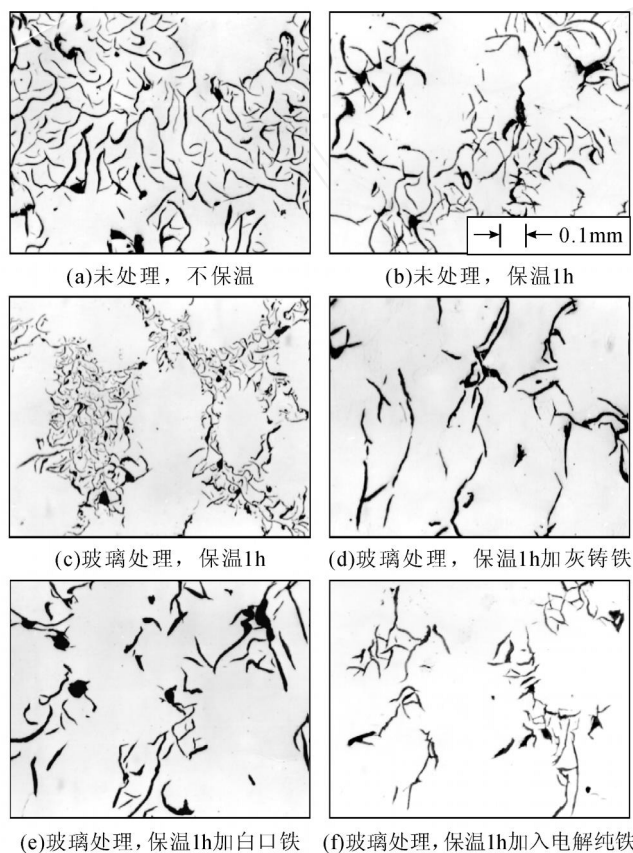


图3 玻璃处理前后铸铁的典型石墨组织

Fig. 3 Typical microstructure of graphite in cast iron after glass purification

2.2 关于熔渣

采用荧光 X 射线装置对玻璃处理前后的金属试样和熔渣进行分析,测定结果见表 2。根据 X 射线强度的大小,推断有关量的变化。在处理后的玻璃熔渣中扩散有大量的铁和 0.03 %C。而在金属试样中,玻璃处理前后其它微量元素的 X 射线强度几乎不变。

3 试验分析

经熔融玻璃处理后,初生奥氏体形核较困难,这表明熔体中与初生奥氏体形核有关的有效质点有所减

少。同时,共晶形核也变得困难。这意味着用熔融玻

表2 分析结果

Tab. 2 Analytical results

元素	玻璃处理			
	铸块		玻璃	
	处理前	处理后	处理前	处理后
As	Non	800	8 000	1 600 ~ 5 000
Zn	Non	Non	8 000	800 ~ 1 600
Cu	8 000	8 000	5 000 ~ 8 000	5 000 ~ 8 000
Ni	800 ~ 1 600	800 ~ 1 600	800	800
Fe	8 000	8 000	800	1 600 ~ 5 000
Mn	800	800	Non	Non
Cr	800 ~ 1 600	800 ~ 1 600	Non	Non

注:Non:未检测到

璃处理的铁液中促进初晶和共晶形核的外来界面减少了。其中,对于共晶,正如作者在文献[4]中所述,作为石墨形核的介质即“C 的微小集合体”在经玻璃处理后被除掉,从而造成共晶凝固困难,共晶团数量减少^[5]。

如前所述,在处理后的玻璃熔渣中残留有 0.03 % 的 C,这就表明作为对共晶起主要作用的有效杂质“C 的微小集合体”在用玻璃处理后减少。与此相对应,假定存在的“Fe 的富集部”^[2,3,11]也减少。因此无论是初晶或共晶形核都变得困难。然而在经玻璃处理的合金液中分别添加灰铸铁、白口铁和电解铁后,初生奥氏体的形核均得以改善,特别是添加 C 以石墨形态存在的灰铸铁最为有效。与此相反,添加不含 C 的电解铁对共晶形核几乎没有得到任何改善。这一研究表明,用玻璃处理过的铁液中虽然一时清除了“C 的微小集合体”,但由于添加了灰口铸铁,在石墨溶入过程中,在熔液中再次引入“C 的微小集合体”,与此同时也产生了“Fe 的富集部”,从而改善了初晶奥氏体的形核,也使共晶形核变得更容易起来^[14]。

与此相反,添加不含 C 的电解铁,在其熔化的过程中尽管一时间生成富铁区“Fe 的富集部”,这对初生奥氏体的成核略有好处。但在合金液向共晶凝固温度降温的区间,由于 C 在熔液中扩散,C 的浓度减少,使“C 的微小集合体”溶入合金液中,从而使石墨的形核能力减小,所以共晶形核没有得到改善。在这一研究所用的 3 种添加材料,除去 C 是以石墨和 Fe₃C 存在以及不含 C 的电解铁之外,灰铸铁和白口铸铁的成分相同,其杂质元素的量也相同,因此可以认为,从成分上考虑,它们对初生奥氏体形核的影响相同。

4 结论

经熔融玻璃处理的铁液,其初生奥氏体和共晶形

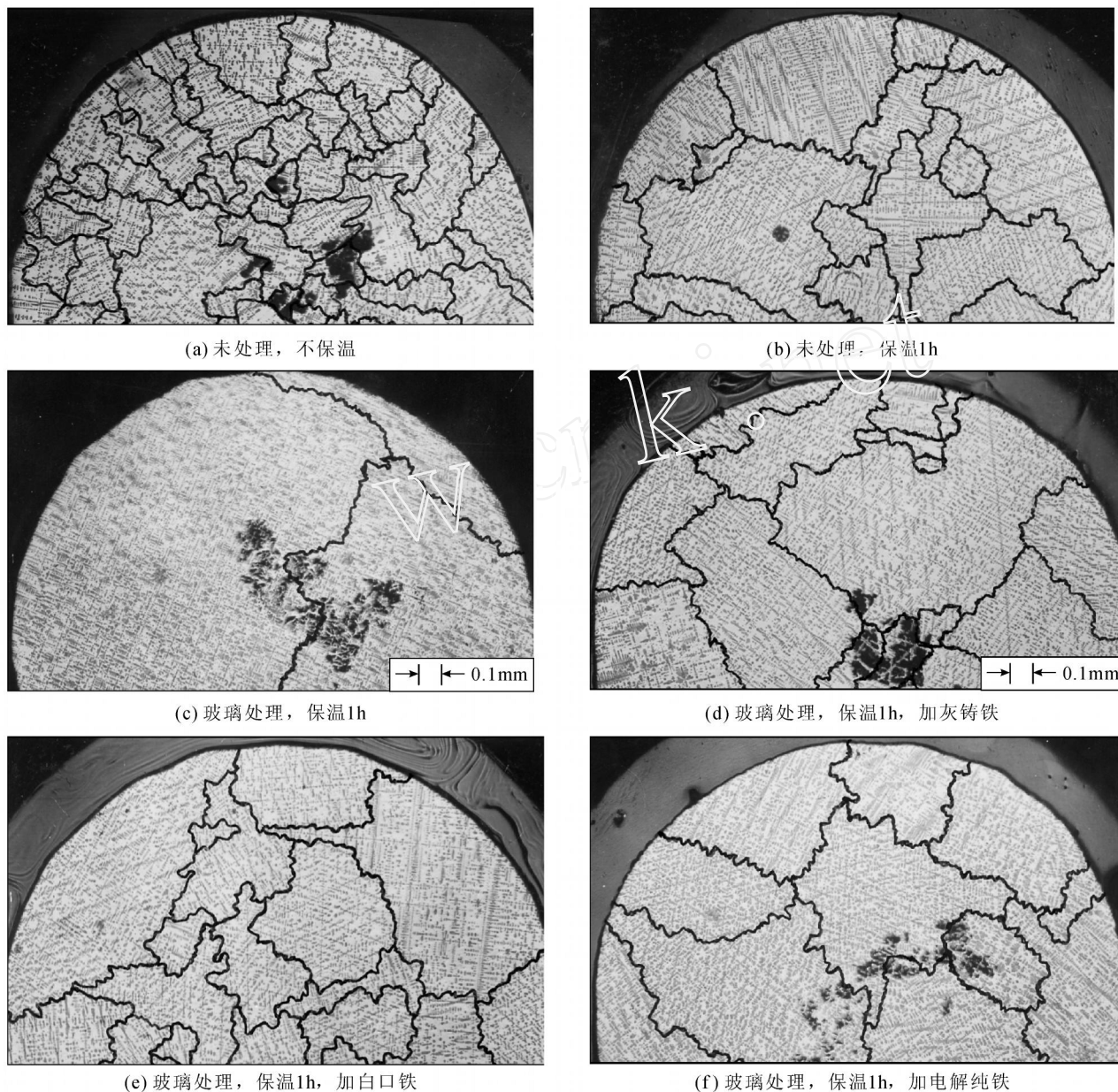


图4 玻璃处理铸铁的初晶 组织

Fig. 4 Microstructure of primary in cast iron after glass purification

核变得困难。铁液中C的加入方式不同,初晶和共晶的形核状态各异。C以灰铸铁方式添加时,初晶与共晶的形核得到改善;而以电解铁的方式加入时,对初晶的形核条件有所改善,但对共晶形核的影响不明显。作为初生奥氏体的形核介质,铁液中与“C的富集区”相对应的“Fe的富集区”对初晶奥氏体的形核起着主导作用。

参考文献

- [1] 星山康洋,林尤栋,三宅秀和. 增碳铸铁熔液的特性与凝固行为,铸造技术,2007,28(7):895-898.
Y Hoshiyama, Y Lin, H Miyake. Solidification Behaviors and Properties of Carburizing Cast Iron Melt[J]. Foundry Technology, 2007, 28(7):895-898.
- [2] H Miyake, A Okada, R Ozaki. Effects of Cooling Rate

and Melting Conditions on Nucleation and Growth of Primary Austenite in Hypo-Eutectic Cast Iron [J], IMONO, 1982, 54(7):454-459.

- [3] H Miyake, A Okada, R Ozaki. Effects of Ti and Nb on the Nucleation of Primary Austenite in Hypoeutectic Cast Iron of Fe-C System[J]. IMONO, 1983, 55(8):486-492.
- [4] R Ozaki, A Okada, H Miyake, K Ra: On the Nucleus of Graphite on Eutectic Solidification of Cast Iron [J]. IMONO, 1975, 47(6):415-421.
- [5] R Ozaki, A Okada, H Miyake. On the Nucleation Catalyst for Graphite-Austenite Eutectic of Cast Iron[J]. Kyoto Univ. Suiyokwai-shi, 1975, 18(5):272-277.
- [6] GL Powell, R E Cech. The Changes in Graphite Structure in Slag-treated Cast Iron[J], J I M, 1964/5, 93:505-509.

- [7] J Fehling, E Scheil. Kritische Betrachtungen uber die Entstehung des Kugelgraphits in Gusseisen[J]. Z. Metallkunde, 1962, 53:593-597.
- [8] H Miyake, A Okada. Revealing Method of Primary Austenite in Hypoeutectic Gray Cast Iron[J], Kansai Univ. Kogakuto-gijyutu, (1981), 7(3):31-36.
- [9] M Booth. Phase Diagram of Iron Alloys[J]. The British Foundryman, 1983, 76(3):35-40.
- [10] T Ryohei. On the Recent Iron-Carbon Equilibrium Diagram[J], Iron and Steel, 1967, 53(14):1 586-1 604.
- [11] H Miyake. Effect of Inoculation on the Primary Austenite and Graphite-Austenite Eutectic in Gray Cast Iron[J]. IMONO, 1984, 56(2):91-97.
- [12] A Okada, H Miyake, R Ozaki. The Solidification of Graphite Eutectic in Hyper-Eutectic White Cast Iron of Fe-C System Molten below Graphite Eutectic Temperature[J]. IMONO, 1983, 55(11):676-682.
- [13] Y Nakagawa, K Suzuki, A Momose. A Study on the Viscosity of Molten Iron[J], J Japan Inst Metals, 1967, 31(6):723-728.
- [14] K Nakamura, H Sumimoto. On the Inoculating Effects Caused by the Pig Iron Addition in Gray Cast Iron[J]. IMONO, 1977, 49(8):483-488.
- [15] N Kayama, K Suzuki, K Nashimoto. Effect of SiO₂ on Primary Dendrite Nucleation in Hypoeutectic Cast Iron[J], IMONO, 1983, 55(10):621-627.

铸造用球化剂脱硫剂新产品及新工艺技术转让服务

一、多功能复合球化剂

产品特点:该产品由球化剂与特种脱硫剂合成,利用球化反应时镁蒸气搅拌作用使脱硫剂在铁水中扩散脱硫。降低了球化剂中稀土镁的脱硫消耗,适合于冲天炉高硫铁水生产球铁,是普通球化剂的换代产品。

二、高效复合脱硫剂

产品特点:该产品由活性氧化钙碳化钙及活性剂助熔剂合成,是生产球铁时搅拌法或冲入法脱硫的专用脱硫剂。脱硫时可实现液、固、汽三相同步反应,反应温度低,脱硫速度快,脱硫效果好,可节约球化剂,稳定球铁质量。其中冲入法脱硫剂与球化剂同时使用,可以使冲天炉用户用高硫铁水稳定生产球铁而不必消耗过量的球化剂,在提高球铁质量的同时降低球化成本。

三、中频炉生产高纯稀土镁硅铁合金球化剂新工艺

产品特点:1. 纯度好,无偏析,粒度好,杂质少;2. 成份准,波动小,低镁合金氧化镁低于0.5%。

四、包芯线高镁芯剂合金的熔炼新工艺

产品特点:1. 纯度高,偏析小,粒度均匀;2. 成份准确,结晶度高,无粉化,金属游离少,抗氧化性强。

以上产品和工艺技术对国内外企业或个人转让和服务,也可与投资者合作。

·项目技术持有人:李铄,男,高级工程师,享受国务院政府专家特殊津贴。主要研究方向是球化剂、孕育剂、高镁包芯线球化剂、脱硫剂的生产与应用工艺。拥有球化剂和脱硫剂方面发明专利和专门技术,多次获省部级科技进步二等奖和优秀新产品一等奖。

·联系方式:地址:长春市南湖大路7066B座4门201室

宅办:0431-5519378

传真:0431-5519378

邮编:130012

手机:13804353003

Email:lishuo.jl@263.net