

球墨铸铁球化及其孕育处理研究进展

雷富军

(青海大学 机械系, 青海 西宁 810016)

摘要: 论述了球墨铸铁球化和孕育处理的国内外研究现状, 介绍了球墨铸铁石墨球化及其孕育处理的方法、石墨球化理论、孕育机理和球化、孕育处理方法, 同时介绍了球化和孕育方法在铸态下制造薄壁高强度球墨铸铁件和 Y 型高强度球墨铸铁件方面的应用。

关键词: 球墨铸铁; 球化处理; 型内孕育处理; 稀土元素

中图分类号: TG243+.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2008)13-0125-03

Research Progress on Spheroidization and Inoculation Processing of Spheroidal Graphite Cast Iron

LEI Fujun

(Mechanical Department, Qinghai University, Xi'ning 810016, China)

Abstract: The research actuality on spheroidization and inoculation of spheroidal graphite cast iron in China and abroad are discussed. The methods of graphite spheroidization and inoculation, the theories of graphite spheroidization and inoculation mechanics are all introduced. Meanwhile, the application of spheroidization and inoculation methods in producing thin-walled high-strength spheroidal graphite cast iron casting and Y-type high-strength spheroidal graphite cast iron casting is also introduced under as-cast condition.

Key words: spheroidization graphite cast iron; spheroidization process; in-mold inoculation process; rare earth elements

1947 年英国人莫罗(Morrogh JH)首次发现含铈球墨铸铁, Gagnebin 用加入 Mg 的方法在铸态铸铁中获得球状石墨, 为现代球墨铸铁发展开辟了道路。球墨铸铁被用来制造曲轴、核燃料废料储存罐等^[1], 被广泛应用于机械制造、冶金矿山、石油化工、交通运输等部门。球化处理和孕育处理是球墨铸铁生产过程的重要环节, 球墨铸铁进行孕育处理的目的是为消除球墨铸铁的白口化倾向、消除过冷石墨、促进石墨化、细化共晶团及减少晶间偏析等。本文主要介绍了国内外球墨铸铁的球化及其孕育处理的研究状况; 论述了在最佳合金化基础上, 稀土硅与球化剂同时添加后, 普通孕育是制造铸态薄壁新型球铁的重要方法, 型内孕育是在铸态下制造 Y 型高强度球墨铸铁铸件的重要方法。

1 铸铁球化及其孕育的研究现状

球墨铸铁是指向铁水中加入一定数量的球化剂和孕育剂, 通过球化及孕育处理使铁水在凝固时碳以球状石墨的形式形核和生长, 凝固后铸铁的组织中得到球状石墨的铸铁。球化处理和孕育处理是生产球墨铸铁的重要环节。

在球化处理技术方面, 目前国内外球化处理的方法主要有: 浇包冲入球化法、盖包法、压力加镁法、镁焦碳法、GF 转包法、密封流动法和型内球化处理等^[2-3]。其中, 应用最广泛的是浇包冲入球化法, 它最大的优点是操作简便, 可实现稳定生产。但是, 这种处理方法有球化剂镁的吸收率低、球化处理时因镁的大量燃烧而导致劳动条件恶化等缺点。为了克服种种缺点, 随后出现了盖包法、压力加镁法、镁焦碳法、GF 转包法、密封流动法和型内球化处理等等。目前, 国外广泛采用 GF 转包法和盖包法, 我国也正在推广使用。在球化剂方面, 国内外常用的球化剂主要有稀土镁硅铁合金、钙镁球化剂、镍镁合金球化剂、镁合金和纯镁合金, 其中应用较广泛的是稀土镁硅铁合金。我国在生产

收稿日期: 2008-01-31

作者简介: 雷富军(1964-), 男, 青海西宁人, 副教授, 硕士, 主要从事高强度钢铁材料的研究、开发与应用工作;

电话: 0971-5513275; E-mail: leifj1129@163.com

上普遍使用的球化剂是稀土镁合金, 国外许多国家因缺少稀土资源, 大都采用镁合金和纯镁, 如日本主要用的球化剂是钙镁铈球化剂^[3], 在美洲、欧洲主要用的是镍镁合金球化剂, 这种球化剂比较昂贵, 在我国基本上没有应用。

在石墨球化理论研究方面, 曾经提出的球化理论和模型主要有^[4]: 碳化铁快速分解理论、过饱和奥氏体理论、气泡学理论和模型、硫化物等石墨球核心说理论、过冷学理论、吸附理论、表面能理论、位错学理论和模型等石墨球长大理论。碳化铁快速分解理论的主要观点为首先以碳化物凝固, 然后碳化物分解析出石墨; 过饱和奥氏体理论主要观点为石墨直接从铁液中析出, 而后被奥氏体所包围, 碳通过奥氏体扩散长大成球状; 气泡学理论和模型主要观点为在镁蒸汽微小的气泡内碳原子向内扩散成球状核心, 再沿此核心长大成球状, 此学说被 Davis 所否定^[5]; 核心说理论^[6-8]的主要观点为通过电子显微镜直接观测到石墨核心物质, 这些物质有硫化物、氧化物、Mg-Si 化合物等, 从而主张液态的此类微小物质为球状石墨核心; 目前看来硫化物等核心说是被认可的石墨球化形核学说, 但它也回答不了石墨如何长大成球状的问题。过冷学理论的主要观点为由于加入镁使得石墨核心消失, 过冷状态下石墨沿 a 轴、c 轴方向长大速度差减少, 结果石墨长大成球状而非片状; 吸附理论^[9]主要观点为镁吸附在石墨上, 使石墨表面张力提高而使其成球状; 表面能理论^[10]主要观点为铁液里加入的镁等球化元素使硫的活度下降, 石墨和铁液的表面能变大, 两者的界面面积缩小而成球状; 位错学理论^[11]和模型主要观点为球状石墨是沿着螺旋位错长大成球状的。目前为止, 对于石墨球化理论还没有定论。中江秀雄等综合以前有关球化理论并结合他们的研究成果认为: 球墨铸铁液相中的镁、铈等元素的硫化物形成石墨核心, 在长大过程中成球状, 在共晶凝固开始时石墨被奥氏体所包围, 碳元素通过奥氏体固相扩散而长大。同时指出增加石墨球数的极端重要性。

孕育处理是生产球墨铸铁的重要环节之一, 所谓孕育处理就是在铸铁溶液中添加少量特殊的孕育剂促进石墨化作用, 防止渗碳体的形成、可以细化组织、提高材料力学性能。目前孕育处理方法主要有浇包孕育、液体孕育、孕育丝孕育、瞬时包

外孕育、型内孕育等方法。浇包孕育属于一次孕育, 是我国许多工厂普遍使用的方法。液体孕育属于两种铁液冲兑的孕育方式, 用于大型铸件处理; 孕育丝孕育是空心的钢丝内装有粉状孕育剂, 在直浇道进行孕育处理的方法。孕育处理又分为一次孕育和二次孕育, 以前主要以一次孕育为主。进行一次孕育有许多缺点, 如加入的孕育剂量大, 另外最大的缺点是出现孕育衰退现象。近年来国内外发展了许多二次孕育及其瞬时孕育处理, 主要的方法有: 倒包孕育、浇口杯孕育、浇包漏斗随流孕育和型内孕育等, 其中型内孕育是目前孕育效果较好的处理方法, 它是 1968 年开始研究的, 最早在欧洲开发和应用, 其后英、美、加拿大等国开始申请专利。目前, 工业发达的国家已开始应用, 尤其国外在发动机、柴油机的铸造和薄壁高强度灰铸铁的孕育处理方面达到较高水平, 我国在加强孕育处理技术研究方面推广比较慢。

关于孕育剂, 目前国内外常用的孕育剂的种类主要有 Si-Fe、Fe-Si-Ca、Si-Ba-Ca、RE-Si、Ce 系、Ba 系、Ca 系、石墨系、Fe-Si-Sr 等。其中最经济最方便的孕育剂是硅孕育剂, 如国内大多采用含质量分数为 75% 硅的硅铁, 纯硅孕育效果很差, 国外一般含有 2.5% 钙与铝。近年来, 国外对孕育剂的研究较多, 他们在硅中加入一定量的其它合金元素以得到更高的孕育效果, 其中 Fe-Si-Ca、Si-Ba-Ca 孕育剂适用于低硫铁水、高硫铁水, 有提高抗拉强度、减少白口倾向的功用; RE-Si、Ba 系、Ca 系孕育剂适用于低硫铁水, 也具有前者的功用^[12]; Fe-Si-Ca-Al-Ba 作为型内孕育剂。

在球墨铸铁孕育机理研究方面, 孕育理论和模型主要有以下几个方面: 碳化物核心理论, 主要的有 Al_3C_4 石墨核心、 CaC_2 核心、 SiC_2 核心。碳化物核心理论认为孕育剂中的有效元素与铁水中的碳反应形成碳化物作为石墨核心, 但这个理论被后来的 Fe-Si 结晶化孕育理论所代替; 氧化物理理论, 该理论认为孕育剂中的硅元素与铁水反应形成硅酸盐微粒作为石墨核心, 但这个理论无法解释衰退现象以及其他孕育所特有的现象; 均质晶核理论, 均质晶核理论认为孕育后, 硅溶解扩散时在碳局部过饱和部位生成石墨核心; 起伏成核理论, 该理论认为孕育剂在铁水中形成许多微观的浓度起伏和温度起伏, 从而形成许多石墨的结晶

核心, 这种“起伏成核理论”是目前较有代表性的理论之一; 硫化物理论, 该理论认为片状石墨铸铁中, 通过添加化学当量的 RE 元素, 形成起石墨核心作用的 RE 和 Mn 的复合硫化物, 从而促进石墨化, 而在球墨铸铁中铈和镁的硫化物作为球状石墨的核心, 增加石墨球数促进石墨化, 它是目前关于稀土孕育剂最新的孕育机理之一^[13]。Fe-Si 结晶化孕育理论^[14], 该理论认为孕育剂加入铸铁溶液中, 孕育剂中的 Si 由于氧化而生成非晶态的 SiO_2 , 孕育剂中的微量元素 Ca 由于起触媒作用而使 SiO_2 结晶化, 这种结晶化的 SiO_2 起到石墨核心的作用, 用此理论否定了 CaC_2 学说, 它也是目前最新的孕育学说之一。

2 球铁球化和孕育处理的最新发展

多年来, 许多工程师和研究人员都在研究一种提高铸铁球化和孕育效果的办法。薄壁球墨铸铁和厚壁球墨铸铁的球化方法和孕育处理工艺受到较大的重视。型内孕育由于孕育剂在型内进行, 铸件凝固时间短, 球化和孕育的效果好, 是目前球墨铸铁球化和孕育处理的最新发展。这种工艺是在浇注系统中设计孕育处理室, 把孕育剂直接放入型内反应室或者放入冒口颈、横浇道或铸件内浇口的上游型腔内进行处理, 在充型过程中完成孕育处理, 具有良好的球化和孕育效果。进行型内孕育时要注意的问题有, 所加的合金必须完全溶解, 而且要保证从浇注开始直到终了都具有适当的浓度均匀性; 不允许将未溶的剩余合金带入铸件内部, 同时浇注系统要设计集渣装置, 防止反应熔渣进入铸件。为了满足这两个方面的基本要求, 首先从孕育剂的物理形状出发, 合金的物理形状有: 单一块状、松散粒状、密集粒状或根据需要而具有的特殊形状; 一般国外采用单一块状合金的孕育剂, 其尺寸设计应能保证在浇注终了时, 孕育剂反应完全。型内孕育处理工艺的的优点为处理过程反应平稳、孕育剂吸收率高、孕育衰退倾向较小。

稀土硅与球化剂同时添加后, 普通孕育与型内孕育方法可以分别获得铸态薄壁新型高强度球墨铸铁件和 Y 型铸态高强度球墨铸铁件。利用高纯生铁(3.9%C(质量分数, 下同)、0.01%Si、0.05%Mn、0.01%P、0.006%S)、电解铁、Fe-Si、Fe-Mn、S-Fe 及纯铜, 用 10kHz、20kW 的高频电炉溶制最

终目标组成为 3.7%C(质量分数, 下同)、2.5%Si、1.0%Mn、0.02%P、0.012%S 及 1%~2.5%Cu 的球墨铸铁原铁水; 铁水温度 1773 K 时用 Fe-Si-Mg-RE(5.95%Mg(质量分数, 下同)、2.35%RE)球化剂浇包法球化处理, 考虑原铁水 S 含量 RE 目标值为 0.05%, 不足的 RE 量用 RE-Si 补充(其中 $w(\text{RE})=31.7\%$), 与球化剂同时加入。球化反应后用质量分数为 0.4%的 Fe-Si 进行孕育处理, 在 1673K 时浇入 $\phi 10\text{mm}$ 试样铸型, 用 $\phi 10\text{mm}$ 铸件加工为 $\phi 6\text{mm}$ 标准拉伸试样, 进行拉伸试验。结果表明: $w(\text{Cu})=2.5\%$ 的试样抗拉强度超过 1200MPa、伸长率 3%、硬度 310HB^[15]。获得与奥贝球墨铸铁相匹敌的铸态新型高强度、低硬度球墨铸铁。观察显微组织发现: 其组织为无渗碳体析出的全珠光体基体上分布有球化良好的小球径石墨, 而且珠光体很细化。分析认为: 通过添加与原铁水中 S 量相对应的 RE 量, 在铁水中形成充当石墨核心的硫化物, 当石墨核心数增加到临界白口石墨球数以上时, 石墨化作用抑制了渗碳体形成的同时, 使锰、铜加入量提高成为可能; 二者分布在珠光体基体上, 锰促进珠光体中渗碳体形成, 而铜阻碍固溶于奥氏体中的碳原子向石墨球扩散从而形成细化的珠光体基体, 可以铸态获得高强度球墨铸铁。

对 Y 型铸件进行了旨在提高强度的试验, 在合金化的基础上用型内孕育、孕育丝孕育等方法, 均无法获得铸态球墨铸铁抗拉强度超过 900MPa 的试样; 于是进行了稀土硅与球化剂同时添加后型内孕育的尝试。球化处理后用质量分数为 0.2%的 Fe-Si 孕育剂进行孕育处理, 浇注温度为 1723 K, 浇注时将铁水直接浇到设置在 Y 型试样铸型上部放有孕育块的型内孕育室内, 从 Y 型试样上加工拉伸试样。拉伸结果表明: 经过型内孕育处理的试样可获得 950MPa 的高强度和 4%的伸长率^[16]。观察其显微组织发现: 组织为全珠光体基体上分布有球化良好的小球径石墨, 而且珠光体较细化。

3 结语

(1) 论述了球化和孕育理论及其机理对球墨铸铁的作用, 球化机理中硫化物等核心说和石墨球长大理论是新的石墨球化学说, 孕育机理中硫化物学说和 Fe-Si 结晶化孕育理论(下转第 131页)

- SiC_p metal matrix composites by the novel MIG process with Indirect electric arc (IEA) [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(18): 7794-7800.
- [3] Uzun H. Friction stir welding of SiC Particulate Reinforced AA2124 Aluminium Alloy Matrix Composite [J]. Materials and Design, 2007, 28(5):1440-1446.
- [4] London B, Mahoney M, Bingel W, et al. Material flow in friction stir welding monitored with Al-SiC and Al-W composite markers [A]. TMS Annual Meeting, Friction Stir Welding and Processing II[C]. 2003:3-12.
- [5] Huang J H, Dong Y L, Wan Y, et al. Reactive diffusion bonding of SiC_p/Al composites by insert layers of mixed powders [J]. Materials Science and Technology, 2005, 21 (10): 1217-1221.
- [6] Zou J S, Xu R Q, Zhao Q Z, Z, et al. Study on vacuum induction brazing of SiCp/LY12 composite using Al-Cu-Si-Mg filler metal[J]. China Welding, 2003,12(2): 107-111.
- [7] 邱惠中. 扩散焊接及其在航空航天领域的应用[J]. 宇航材料工艺, 1997, (4): 27-28.
- [8] 刘黎明, 徐卫平, 杨德君, 等. 铝基复合材料扩散焊接接合区微连接行为[J]. 焊接学报, 2001, 22(2): 15-19.
- [9] Liu L M, Zhu M L, Pan L X, et al. Studying of micro-bonding in diffusion welding joint for composite [J]. Mater Sci Eng A, 2001, 315:103-107.
- [10] 牛济泰, 王慕珍, 刘黎明, 等. 扩散焊条件下 Al₂O₃/6061Al 复合树料中氧化膜的行为 [J]. 材料研究学报, 2000, 22(1): 245-246.
- [11] 赵明久, 陈礼清, 毕敬, 等. 碳化硅颗粒增强铝基复合树料 (SiC_p/2024Al) 的扩散焊研究[J]. 材料研究学报. 2000, 14(2): 136-140.
- [12] Zhao M J, Chen L Q, Bi J, et al. Diffusion bonding of silicon carbide particulate reinforced 2024Al composites [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2000, 16(5):471-474.
- [13] Zhao M J, Chen L Q, Bi J. Effect of interlayer on properties of diffusion bonded joints of silicon carbide particulate-reinforced aluminum composites [J]. Journal of Materials Science Letters, 1999, 18(24): 2005-2006.
- [14] Zhang X P, Ye L, Mai Y W, et al. Investigation on diffusion bonding characteristics of SiC_p particulate reinforced aluminium metal matrix composites (Al/SiC_p-MMC) [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, 30 (6): 1415-1421.
- [15] 张贵锋, 张建勋, 王士元, 等. 瞬间液相扩散焊与钎焊主要特点之异同[J]. 焊接学报, 2002, 23(6): 92-96.
- [16] 陈铮, 金朝阳, 顾晓波, 等. 用 Cu 箔中间层瞬间液相连接 SiC_p/Al 复合材料的界面现象与连接强度 [J]. 焊接学报, 2001, 22(5): 27-29.
- [17] Li Z, Fearis W, North T H. Particulate segregation and mechanical properties in transient liquid phase bonded metal matrix composite material [J]. Materials Science and Technology, 1995, (11):363-369.
- [18] Li Z, Zhou Y, North T H. Counteraction of particulate segregation during transient liquid-phase bonding of aluminium-based MMC material [J]. Journal of Material Science, 1995, 30 (4): 1075-1082.
- [19] Shangguan D, Ahuja S, Stefanescu D M. An analytical model for the interaction between an insoluble and an advancing solid/liquid interface [J]. Metallurgical Transaction A, 1992, 23A (2):669-680.
- [20] Zhai Y, North T H, Serrato-rodrigues J. Transient liquid-phase bonding of alumina and metal matrix composite base materials [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(6):1393-1397.
- [21] Askew J R, Wilde J F, Khan T I. Transient liquid phase bonding of 2124 aluminium metal matrix composite [J]. Materials Science and Technology, 1998, 14(9): 920-923. H

(上接第 127 页)是目前最新的孕育学说。

(2) 稀土硅与球化剂同时添加后, 用普通孕育与型内孕育方法可以分别获得铸态薄壁新型高强度球墨铸铁和 Y 型铸件铸态高强度球墨铸铁。

参考文献:

- [1] 日本铸造工学会. 铸造工学便览 [M]. 东京: 丸善株式会社, 2002:228-230.
- [2] 张伯明, 陆文华, 吴德海, 等. 铸造手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [3] 中江秀雄. 铸造工学 [M]. 东京: 产业图书出版社, 1995:1: 143-146.
- [4] 陆文华. 铸铁及其熔炼[M]. 北京: 机械工业出版社, 1981.
- [5] 日本金属学会铸造分会. 球墨铸铁的理论和实践[M]. 东京: 丸善株式会社, 1966.
- [6] 五十岚芳夫, 冈田千里. 镁处理球墨铸铁的石墨核心[J]. 铸造工学, 1998, 70(5):329-335.
- [7] 五十岚芳夫, 冈田千里. Ca, RE 及 Mg-Ti 处理的各种铸铁的石墨核心形成[J]. 铸造工学, 1999, 71(11):745-751.
- [8] 堀江皓, 小绵立宪, 阿部喜佐男, 等. 稀土类元素对薄壁球墨铸铁石墨球数的影响[J]. 铸物, 1985, 57(12):778-783.
- [9] 饭高一郎. 石墨球化理论[J]. 铸物, 1950, 22(1):1-6.
- [10] 中江秀雄, 山内崇. 硫对定向凝固 Fe-C 合金长大形态的影响 [J]. 日本金属学会誌, 1994, 58(1):30-36.
- [11] Liu Qifu, Liu Qiyang. Structure and formation of spheroidal graphite in cast irons[J]. AFS Trans, 1993, 56(2):101.
- [12] 中江秀雄, 清祐, 冈田千里, 等. 关于铸铁铁水中的硫及孕育效果[J]. 铸物, 1979, 51(9):684-690.
- [13] 雷富军. 合金元素及铁液处理方法对铸态球墨铸铁强度特性的影响[D]. 日本岩手大学: 材料物性工学科, 2003.
- [14] 中江秀雄. 铸造工学[M]. 东京: 产业图书出版社, 1995. (1): 20-22.
- [15] 雷富军, 小绵利宪, 堀江皓, 等. 铸态高强度球墨铸铁开发[A]. 日本第 65 次铸造技术部会论文集[C]. 日本仙台: 社团法人日本铸造工学会, 2002. 1-4.
- [16] 雷富军, 小绵利宪, 堀江皓, 等. 型内孕育法铸态高强度球墨铸铁机械性能[A]. 日本铸造工学会第 141 次全国讲演大会概要集[C]. 日本山形: 社团法人日本铸造工学会, 2002. 6. H