

球墨铸铁与球化剂的现状和发展

盛达

TG143.5

TG255

摘 要: 球墨铸铁优良的性能及奥—贝球铁的发展使球铁在 21 世纪仍有良好的发展前景, 本文综述了影响球铁和球化剂发展的主要因素, 并指出计算机模拟技术在铸造中应用可预测组织、性能和可能出现的缺陷, 从而为消除缺陷, 优化工艺提供依据, 计算机的应用将有力地促进球铁的发展。

关键词: 铸铁, 球铁, 数值模拟, 球化剂

铸造, 计算机模拟

球墨铸铁问世至今已有 52 年, 其发展

铁产量并未下降, 奥—贝球铁的出现增强了球铁的竞争地位。

迅速之快令人惊讶, 即使在经济不景气的情况下, 球铁仍然有所发展, 有人称球墨铸铁为不适当退却中的胜利者, 指出: 球墨铸铁由于其高强度、高韧性和低价格, 所以在材料市场上仍占有重要的地位, 尽管近年来钢铁铸造总产量有所下降, 但球

1. 球铁的生产和研究现状

目前世界上球铁产量 (1996) 年达到 13, 97, 291 吨 (未包括俄罗斯) 一直保持在较高的水平上, 世界各主要国家球铁产量见表 1。

表 1 世界各国主要国家球铁产量 [1]

(1996) 年

	铸造厂家	球铁产量	球铁/灰铁%	球铁/铸件总量%
美国	2,950	4,034,000	66.70	28.66
日本	1,418	2,140,540	70.51	30.77
中国	10,997	1,434,923	20.66	13.16
德国	780	1,506,000	52.46	26.86
法国	507	869,192	90.41	38.29
英国	348	484,000	64.95	31.26
中国台湾		270,746	32.31	26.85
世界总产量 (未包括俄罗斯)	22038 未包括台湾	13,197,291	33.26	19.44

表 1 数据表明中国球铁水平较低, 还有很大的落展潜力。

1.1 常规球铁

目前常规球铁——即以铁素体和珠光体为基体的球铁仍占球铁产量中的绝大部分比例,因此注意提高常规球铁的性能和质量,在保持球铁的竞争地位中起了重要的作用。

1.1.1 对影响球铁质量的因素加强控制

球铁的组织与性能取决于铸铁的成份和结晶条件以及所用球化剂的质量,研究认为为了确保球铁的机械性能,必须针对铸件具体壁厚、浇注温度、所用球化剂、球化处理工艺、冷却参数的优化以及有效的排渣措施进行严格控制,而适当的降低碳当量,合金化和热处理是改善球铁的有效措施。

1.1.2 有效控制铁素体球铁和球光体球铁的生产[2]

控制球铁基体的主要因素有铸铁的成份、所用球化剂、孕育剂的类型,加入方法以及冷却条件等。

铸态铁素体球铁的成份控制

微过共晶成份,其中碳稍高,但不出现石墨漂浮,含硅稍低,孕育剂硅量应少于3%,锰越低越好,应使 $Mn < 0.04\%$,硫、磷应低,使 $S \leq 0.02\%$ 、 $P \leq 0.02\%$,这是因为硅可改善球铁组织和相应的塑性, $Si=3.0\sim 3.5\%$ 可得到全部铁素体组织。有研究指出, $Si=2.6\sim 2.8\%$ 时,铸铁具有最高的延伸率和冲击韧性,但硅在铁中的显微偏

析随着含磷量的增加,这种偏析越严重,并对机械性能有不良影响,特别是当温度低于零度时影响更大,而含硫低可以选用低镁低稀土球化剂球化,并减少“黑斑”缺陷的产生,而“黑斑”主要是镁、铈硫化物和氧化物的聚集物,此外也要用低硅球化剂以保证可以进行多次孕育。

对珠光体球铁而言,在生产时铸铁成份中锰可提高至0.8~1.0%,有些铸件如果是用作高耐磨性曲轴时,锰可提高至1.2~1.35%,生产铸态珠光体球铁的主要手段是添加稳定珠光体元素铜。加入量大于1.8%时,它阻碍石墨球化,但促进基体完全珠光体化,一般球铁中铜含量应小于1.5%,锡是强烈的珠光体化元素,其对硬度的影响大于铜和锰,但 $Sn \geq 1.0\%$ 时使石墨畸变,因此其含量应限制在0.08%以下。

1.1.3 稀土在球铁中的作用

稀土能促进镁合金的球化效果(球化率和球的圆整度),它对壁厚球铁件中防止球状石墨畸变的效果受到了重视,这也是国内外球化剂中都包含稀土的主要原因之一。

在铸件中有些元素能破坏和阻碍石墨球化,这些元素即所谓的球化干扰元素,干扰元素分为两类,一是消耗球化元素型干扰元素,它们与镁、稀土生成 MgS 、 MgO 、 $MgSe$ 、 RE_2O_3 、 RE_2S_3 、 RE_2Te_3 等,使球化元素降低从而破坏了球状石墨形成;另一类是晶间偏析型干扰元素,包括锡、锑、砷、铜、钛、铝等在共晶结晶时,

这些元素富集在晶界，促进使碳在共晶后期形成畸形的枝晶状石墨，球化干扰元素原子量越大，其干扰作用越强，现在许多研究都已找到了干扰元素在铸铁中的临界含量，当这些元素含量小于临界含量时，并不能形成畸变石墨。

在有干扰元素的铸铁中，加入稀土可消除其干扰作用，有研究报告指出在铸铁中干扰元素之和应小于 0.10% 即 $\Sigma = \text{Ti} + \text{Cr} + \text{Sb} + \text{V} + \text{As} + \text{Pb} + \text{Zn} + \dots < 0.10\%$

有研究指出，中和铁水中的 Al、Sb、Ti、Pb、Bi 等只要加放 0.005~0.04%Ce 即可，例如，中和 Ti、Pb、Sb、Al 等只要分别加入 0.005~0.007%、0.014%、0.15% 和 0.008% 的 Ce 即可。

干扰元素在铸件壁厚，冷却速度慢的情况下破坏作用更大。

干扰元素对球铁基体也有影响，Te、B 强烈促进白口形成，Cr、As、Sn、Sb、Pb、Bi 稳定珠光体，Al、Zr 促进铁素体。

值得注意的是，目前正在发展一些球化元素与干扰元素复合球化剂，以改善大断面球铁的处理效果及石墨球的圆整度。

1.1.4 球铁检测加强

球铁检测是保证其质量的重要措施，目前正在研究发展在线分析，即产品在生产过程中进行分析，以确定其质量，已有不少单位在大批量生产条件下利用超声波对铸件质量进行分析。

在利用超声波测定铸铁组织时，片状

石墨的声速为 4500m/s、蠕墨铸铁为 5400m/s、球墨铸铁 5600m/s，此外在铸铁中高频衰减率的变化也可判断铸铁类型，球铁中心频率为 5MHz 而片状铸铁仅为 1.5MHz。目前还有单位正在用超声波作球化级别的测定，已可测定合格的球化级别和不合格的产品（3 级和 4 级之间），但还不能进行更细分级测定，此方法正在完善中。

1.2 奥—贝球铁

20 世纪 70 年代，芬兰、中国、美国彼此独立地，几乎是同时宣布各自研究成功了贝氏体球铁，中国研究成功的是下贝氏体，美国为下贝氏体+马氏体，芬兰为上贝氏体+奥氏体，芬兰成果最具代表性，即现在所称的奥—贝球铁。1977 年 M.Jokason 宣布芬兰的 Kgmj Kgmme 公司所属的 karkkila 铸造厂开发了一种特性优异的新型铸铁，即奥—贝球铁，并在 1978 年召开的第 45 届国际年会上宣读了有关论文，此一发明在美、英、法、加等 13 个国家申请了专利（美国专利号：3860457，芬兰专利 1996/72，原西德专利 2852870），引起了各国重视，被誉为近几十年来铸铁冶金中的重大成就之一。

奥—贝球铁兼备高强度、高韧性和高耐磨性。如英国的标准有 NE-GJS-800-8，EN-GJS-1000-5，EN-GJS-1400-1，它的性能见表 2。

表2 部分国家奥——贝球铁性能^{[2][3][4]}

牌号		σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ_b (%)	HB
英国	EN-GJS-800-8	800	500	8	260~320
	EN-GJS-1000-5	1000	700	5	300~360
	EN-GJS-1200-2	1200	850	2	340~440
	EN-GJS-1400-1	1400	110	1	380~480
美国	Grade1	875	560		269~321
	Grade2	1050	700	10	302~363
	Grade3	1225	875	7	363~440
	Grade4	1400	1085	4	388~477
	Grade5	1610	295	1	418~512
德国	GGG80B	800	500	6	280~310
	GGG100B	1000	700	5	280~340
	GGG120B	1200	950	2	330~390
	GGG140B	1400	1200	1	400~442
	GGG150B	1500			421~475
日本	FCD900A	900	600	8	
JIS	FCD1000A	1000	700	5	
5503	FCD1200A	1200	900	2	>340

奥—贝球铁成份与常规球铁成份相同,球化剂和处理工艺也相同,其差别是必须进行等温淬火处理,等温淬火温度不同时可分别获得上贝氏体+奥氏体,下贝氏+奥氏体,下贝氏+马氏体等不同基体。这种铸铁成本高、生产难度较大,目前应用面虽在不断扩大,但其总量并不大,被人们称之为21世纪材料。

2. 球化剂的现状

球化剂是目前获得球铁的主要手段之一,在与包钢稀土一厂共同完成国家攻关课题“稀土三剂系列化”时,我校课题组对世界上100多个球化剂生产厂,国内主要合金生产厂进行调研,取得了英、美、法、德、日、前苏联、印度等十几个国家50多家合金生产厂的产品样本及国内主要球化剂生产厂的产品样本,为对比国内外球化剂性能及今后球化剂生产改进提供了依据。

2.1 球化剂的类型

按生产方式分有下述几种

(1) 球化剂的类型

包括镁硅系合金、稀土镁硅系合金、钙系合金（日本用的较多），镍镁系合金、纯镁合金、稀土合金。

上述合金中目前世界上用的最为广泛的是稀土镁硅铁合金，但中国合金中 RE/Mg 的比值范围大（0.5~2.2），国外的合金 RE/Mg 的比值范围小（0.1~0.3）。中国合金中稀土大于等于镁含量的占多数，小于镁含量的占少数，而国外（除前苏联一些合金外）球化剂合金中的稀土含量几乎都小于镁含量，因此稀土三剂系列化课题组建议除保留 FeSiMg8E18 外（此合金是效果优良的蠕化剂），其它全部球化剂中 RE/Mg ≤ 1，随后修订的国家标准中采纳了这个建议。

钙镁球化剂主要是日本生产和应用，如日本信越（SHIN—ETSU）生产的钙系合金 NC5、NC10、NC15、NC20、NC25 中镁含量从 4~28% 变动，但钙含量变化较小，其变化范围为 20~31%；此类合金白口倾向小，但要求处理温度高，处理后渣量大。

镍镁合金在美洲、欧洲均有应用，美国国际镍公司生产的镍镁合金最高达 82~85%，其中 Mg、Ca 分别为 13~16，及 20，镍最低的 57~61%（其中 Mg4.0~4.5%，Ca<2.5，Fe32~36）。德国金属化学公司生产的镍镁合金中 Ni47~51%，Mg15~17%，C ≤ 1.0%，Si28~32%，RE1.0% 余 Fe。这些合金的优点是比重大，反映平稳，镍

可起合金化作用，其特点是价格贵，这种合金在中国基本没有应用。

镍硅系合金目前在中国基本上已不用。纯镁合金处理时要用专用的压力加镁包，镁的吸收率高，但处理安全措施要极为严格，生产中应用比例较小。

稀土是发明球铁时使用的球化剂，它的发现推进了球铁工业应用的进程。但价格高，白口倾向大，过量会使石墨变态，现在已不作为球化剂单独使用，仅作为辅助球化元素。

(2) 压块状球化剂

用镁粉和铁粉及所设计的硅含量直接加压成型，这种球化剂中含硅很低，通常称为低硅压块状球化剂，因而为后续的孕育提供了大的余地，有利于生产铸态球铁，但这种合金易漂浮，处理效果波动大，处理时最好跟块状球化剂混合使用。

(3) 包芯线型球化剂

将镁粉、铁粉包覆在薄钢板或钢板中，将其快速送入铁水中达到球化目的，这种球化剂较贵，且设备投资大，但处理时合金吸收率高，因此处理球铁的总成本几乎没有提高。

(4) 粉状球化剂

这种球化剂是俄罗斯的一个专利，使用时将镁粉与抑制剂混合放入包内，并使铁水从合金表面上流过，逐层与合金反映达到球化效果，这种专门工艺称之为 MC。

2.2 球化剂的应用

目前国内外在球铁生产中主要应用火法冶炼的合金，压块球化剂、包芯线球化剂、粉状球化剂应用的很少，火法冶炼

的球化剂在生产中应用占 90% 以上, 目前这类合金中增加 Ba、Ca、Cu、Ni 等以达到控制基体目的, 对合金中的氧化镁含量已有限量指标。现对中国 33 个典型工厂和美国 77 个工厂生产球铁工厂进行对比分析。

中国 33 个工厂的基本情况是: 33 个工厂总计有 36 个熔炉, 其中电炉 (中频、工频、电弧炉) 9 个占 25%, 冲天炉 22 个占 61%, 冲天炉—电炉双联熔炼厂 4 个占 11%, 高炉 1 个占 3%, 球铁处理温度大于 1500°C , 4 个占 11%, $1450\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 20 个, 占 56%, $1350\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 6 个, 占 16.7%, $1300\sim 1350^{\circ}\text{C}$ 2 个, 占 5.6%; 大于 1270°C 1 个占 2.7%; 铁水含硫量小于等于 0.03% 占 20%; 处理方法中冲入法占 94%, 喷吹法占 3%, 压力加镁法 3%, 用量最大的 6# 合金 Mg8RE8 占 46%, 其次为 Mg8RE5 占 17%, Mg9RE5 占 11%。

美国 77 个工厂的基本情况是:

熔化设备冲天炉占 30%, 感应电炉占 63%, 球化处理温度 $1482\sim 1538^{\circ}\text{C}$ 占 75%; 原铁水在球化处理前有 50% 工厂采用预脱硫工艺, 有 90% 的工厂 S 小于 0.025%, 球化处理方法中在美国大工厂中冲入法占 36%, 而小厂 (小于 200 吨/周) 冲入法仅占 22%, 压入法、多孔塞法、型内处理法、Tundish 盖包法、压力加镁法则占绝大部分比重, 使用的球化剂中含镁大于 % 的占 8.2%, Mg4~6% 占 63.3%, 含镁小于 4% 占 16.4%, 纯镁占 5%, 其它的镁合金占 8.2%。

资料表明中国生产球铁方面还有不小的差距, 美国生产的电炉可保证球化处理

所需要的高温, 一般经预脱硫, 含硫量低, 质量要优于我国处理球铁的质量, 因此处理球铁可用低镁、低稀土球化剂, 而且质量控制也严格, 包括使用衰退时间控制器。

我国从 90 年到现在球化剂生产已有了很大变化, 稀土镁合金国家标准经过修订, 对合金中的 RE 作了重大调整, 除保留 Mg8RE18 以外, 其它合金中 Mg/Re 均大于 1, 工厂使用的合金中稀土量有所下降, Mg8RE5—7 的合金应用大量增加, 电炉也增加了不少, 但原铁水中的含硫量变化不大, 预脱硫工艺未有效地推广, 因此我国球化剂中 Mg、RE 仍处在较高的水平上, 新的球化处理工艺在我国推广不多, 如在美国占有很大比例的 Tundish 盖包法在我国几乎还未得到应用, 这些都是我国球铁生产厂待解决的问题。

2.3 球化剂在使用中的问题及质量控制指标

影响球化剂质量的因素有: 成分、粒度、形状、密度、MgO 含量等。

这里仅就火法冶炼生产的球化剂分析, 例举不少工厂使用中反映的问题:

- (1) 球化剂成分不准。
- (2) 球化剂粉化合金粒度不合要求。
- (3) 球化剂密度波动大、有些球化剂上浮快, 反应过于激烈, 安全无保证。
- (4) MgO 含量过高, 球化处理不良, 球化剂加入量过大。
- (5) 球化处理后衰退快。
- (6) 球化后白口倾向大。

要解决上述问题, 应从两方面入手:

一是合金生产厂提供质量合格的产

品。首先要完善氧化镁分析问题,其次严格控制原材料,控制促进合金粉化的元素和干扰元素,加强管理,第三要严格执行准确的冶炼工艺,控制好影响球化剂质量的主要指标,第四是提供用户所要求的粒度。

另一方面对生产的工人进行培训,让它们懂得合金特性及准确的使用方法。生产中的问题与生产工人素质直接相关,有些工人只是教什么做什么,不能举一反三,这是不行的。需要合金生产厂家和使用厂家的配合,普及提高对球铁的认识和生产技术水平,这样才能使我国球铁生产保持良好的发展势头。

3.计算机在球铁生产中的应用^{[6][7]}

球铁由于其糊状凝固的特征决定所生产的铸铁由于补缩不良经常产生缩孔、疏松等缺陷,为了能在铸件生产以前预测这些缺陷情况,早在60年代国内外就开展了铸造过程数值模拟。铸造过程数值模拟是使用数值模拟技术,在计算机虚拟的环境下模拟实际铸件形成过程,包括金属液体的充型过程、冷却凝固过程、应力形成过程、判断成型过程中主要因素的影响程度,预测组织、性能和可能出现的缺陷,为优化工艺减少废品提供依据。

1962年丹麦的Forsund第一个采用电子计算机模拟铸件的凝固过程,此后美国、英国、德国、日本、法国等相继开展了这方面的研究。我国于70年代末开始,大连理工大学、沈阳铸造研究所率先在我国开展了一技术的研究,并分别于1980年发表

了研究报告(郭可初等,大型铸件凝固过程的数字模拟,大连工学院学报,1980(2)1—16;沈阳铸造研究所,铸件凝固热场电子计算机模拟,铸造,1980(1)14—22),此后在我国高等院校投入大量人力开展了这项研究,在“六五”、“七五”期间国家攻关项目中都有计算机在铸造中应用的攻关项目,“六五”的项目为“大型铸钢件凝固控制”、“七五”项目为“大型铸钢件铸造工艺CAD”,组织产、学、研联合攻关,大大推动了此项技术在我国的发展,目前清华大学、华中理工大学已分别能提供FT—Star 和华铸 CAE—Inte CAST4.0 商品化学的软件并在三明重型机器有限公司等单位应用,获得了良好的效果。

计算机数值模拟由前处理、中间计算和后处理三部分组成,包括几何模型的建立,格点划分,求解条件(初始条件和边界条件)的确定,数值计算,计算结果的处理及图形显示。其所用的数值模拟的基本方法主要是有限差分法,有限元法和边界元法。目前铸造中应用的较多的领域是:

1)凝固过程数值模拟,主要进行铸造过程的传热分析。包括数值计算方法的选择,潜热处理、缩孔缩松预测判别,铸件、铸型界面传热问题处理。

2)流动场数值模拟,涉及动量、能量与质量传递,其难度较大。使用的数值求解技术有 MAC 法、SAMC 法, SOLA—AOF 法以及 SOLA—MAC 法。

3)铸造应力模拟,此项研究开展较晚,主要进行弹塑性状态应力分析,目前有 Heyn 模型,弹塑性模型,Perzyna 模型,

统一内变量模型等。

4) 组织模拟, 目前尚处起步阶段。分宏观、中观和微观模拟。能计算形核数, 分析初晶类型, 枝晶生长速度, 模拟组织转变, 预测机械性能。目前有确定性模型, Monte、Cellular、Automaton 等统计法模型、相场模型等。

计算机及其应用是目前迅速发展的技术领域, 铸造作为重要的工业领域之一, 理应加强投入。研究开发计算机在铸造研究及生产领域的应用, 彻底改变过去那种“睁眼造型, 闭眼浇注”的状态, 计算机的应用也必将会促进球墨铸铁的应用和发展。

参考文献:

- [1] A modern casting staff Report, 31th Census of world Casting. Production—1996 modern casting, December 1997, 40—41
- [2] 盛达, 郭成会: 稀土铸铁 北京, 冶金工业出版社 1994
- [3] British standard BS EN 1564 1997
- [4] American standard ASTM 897—90
- [5] 房贵如, 王云昭: 现代球墨铸铁的诞生、应用及技术发展趋势现代铸铁, No.1, 2000 3—10
- [6] 陈之亮, 刘瑞祥, 林汉同: 铸造过程数值模拟, 福建铸建“十五”发展战略研讨会专题报告文集, 福州, 福建省铸造协会, 2000, 5, 17—21
- [7] 林国荣: 铸件形成过程计算机数值模拟的发展及其在我省的应用, 福建铸造“十五”发展战略研讨会专题报告文集, 福州, 福建省铸造协会 2000, 5, 22—33