

D型石墨铸铁在600~700℃时抗氧化性的研究

陕西机械学院 王 琥 张兆云 罗伏生
西安电工铸造厂 郭令军

【提要】试验了合金元素钛以及铸型冷却条件对灰铸铁抗氧化性的影响,研究了石墨大小和D型石墨的含量对灰铸铁抗氧化性的影响。试验结果表明:石墨越细小,灰铸铁的抗氧化性越好;D型石墨铸铁的抗氧化性优于A型石墨铸铁。

关键词: D型石墨 钛 抗氧化性

The Experimental Study on the Oxidation Resistance
of D-Type Graphite Cast Iron at 600~700℃

Wang Hu, Zhang Zhaoyun, Luo Fusheng
(Shanxi Institute of Mechanical Engineering)

Guo Lingjun
(Xian Foundry works of Electrician)

Abstract

This Paper investigates the effects of the lengths of A-type graphite and the percentages of D-type graphite on the anti-oxidizing properties of gray cast iron on the basis of the experiments of the variations of Ti content and the mold cooling condition. The experimental results show that the shorter the length of A-type graphite, the more excellent the oxidation resistance of gray cast iron and the anti-oxidizing property of D-type graphite cast iron is much better than that of A-type graphite cast iron.

一、问题的提出

F. Henke^[1]曾指出,粗大的初生石墨是极其有害的,共晶度不要比1大太多,细小的过冷石墨使铸件产生内部不易氧化,同时又能改善表面氧化皮的粘附作用。作者为了玻璃瓶模具的选材,在分析了大量的试验研究结果的基础上,采用改变铸型冷速及加钛的方法来获得数量不等的D型石墨铸铁,并进行了一系列的氧化试验。

二、试验方法

1、一般试验方法

熔炼设备为20kg中频感应电炉。试验工艺及参数如表1所示。

表 1 试验采用的熔化及浇注工艺

项 目	灰 铸 铁
铁水过热温度(℃)	1480~1500用快速微型热电偶测量
浇注温度(℃)	1380~1400
孕育剂及加入法	75%Si-Fe撒在铁水表面并搅拌
孕育剂加入量	0.4%
合金元素加入方法	炉料化清后加入炉中

本刊 1989 年 第 2 期 要 目 预 告

不同碳当量下 Si/C 比变化对灰铸铁性能和组织的影响;

强化高碳当量灰铸铁组织初探;

用热分析法测定可锻铸铁铁水的白口倾向;

水玻璃石灰石砂气流冲击造型可行性研究;

SO₂法冷芯盒树脂砂用 L-88型无机过氧化物的

研究与应用;

玻璃纤维网过滤铝硅合金的机理探讨;

电渣熔铸双金属复合斗齿;

铸铁硬度测量与换算问题的探讨;

铸造名词术语 (GB5611-85);

《第七届全国铸造学术年会论文集》论文摘要。

《铸造》1989.1

本试验采用了干砂型、($\phi 22 \times 380$)金属型、($\phi 30 \times 360$)以及石墨型($\phi 30 \times 360$) (以下分别以G、J、M、表示)。金属材料系HT200;石墨型为电极石墨。各种试验的设计成份)如表2所示:低碳当量选择为CE4.0%,Ti波动范围:0.04~0.258%中碳当量CE4.20%,Ti波动范围0.042~0.258%;高碳当量CE4.42%,Ti波动范围0.072~0.197%。为了避免基体组织不同的影响,对所有试样都进行了铁素体化退火处理。金相试样从距试样顶端40mm处截取,原始组织均在距中心 $\frac{1}{2}$ 半径处评定。

表2 加钛系列的设计化学成分

编 号	化 学 成 分(%)			
	CE	C	Si	Ti
T _{1.1}	3.937 4.003	3.17	2.30	0.040
T _{1.6}		3.23	2.27	0.072
T _{1.2}		3.23	2.32	0.106
T _{1.7}		3.22	2.18	0.141
T _{1.3}		3.23	2.31	0.173
T _{1.8}		3.25	2.25	0.197
T _{1.4}		3.25	2.10	0.258
H _{2.1}	4.195 4.220	3.44	2.26	0.042
H _{2.2}		3.41	2.34	0.091
H _{2.3}		3.44	2.30	0.164
H _{2.4}		3.44	2.34	0.218
No	4.393~	3.65	2.40	0.072
No	4.45	3.53	2.29	0.197

2. 氧化试验方法

本试验选用氧化增重作为判断铸铁抗氧化性好坏的依据。氧化试样尺寸为 $\phi 12.5 \pm 0.03 \times 25 \pm 0.1$ mm表面光洁度为V₇。加工后试样用苯液、乙醇多次清洗、除去表面的油渍,并置于干燥器中备用。试样在试验前用感量0.1mg光学分析天平称量,然后放入刷过涂料的 $\phi 25 \times 25$ mm。耐火圆形粘土坩埚中,彼此相互隔离,并按一定顺序置于不锈钢钢板上,而后将钢板连同试样一起放入电炉中。试样与炉壁至少相隔12.5~25.0mm,用隔热的耐火纤维板封住炉门,以确保炉内温度均匀。氧化时间从温度达到规定温度算起,保温150小时后断电,随炉冷却到200~300℃出炉。冷到室温后,立即称量。根据4或5个平行试样的氧化增重值来评定材料的抗氧化性。

三、试验结果和分析讨论

铸型冷却速度和钛量对低碳当量(CE3.937~4.003)、中碳当量(CE4.195~4.22)和高碳当量(CE4.393~4.45)灰铸铁抗氧化性的影响见图1~3图。

由图可见,

(1)随铸型冷速的增大,相同钛量的铸铁的抗氧化性显著提高,尤其在高CE条件,铸型的影响十分明显。

《铸造》1989.1

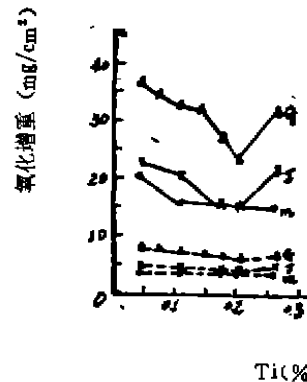


图1 铸型冷速和钛量对低碳当量灰铁抗氧化性的影响
(—700℃——600℃时间150h)

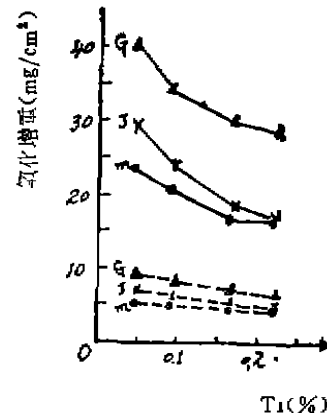


图2 铸型冷速和钛量对中碳当量灰铁抗氧化性的影响
(—700℃——600℃时间150h)



图3 铸型冷速和钛量对高碳当量灰铁抗氧化性的影响
(—700℃——600℃时间150h)

(2)在钛量小于0.21%时,不论铸型冷速及碳当量高低,钛或多或少地改善铸铁的抗氧化性能,但改善程度以中碳当量和低碳当量灰铸铁较为明显。

(3)在下述条件下,钛量的波动对灰铸铁抗氧化性影响不大。(1)高碳当量,所有铸型,Ti含量为0.075~0.2%;(2)低碳当量,石墨型,钛含量为0.106~0.258%;(3)中碳当量,金属型及石墨型,Ti含量为0.16~0.22%。

铸铁的性能取决于显微组织及其组织组成物的相对量和分布特征,以及所添加的合金元素。对于经退火处理,未经合金化处理的铸铁而言,影响铸铁抗氧化性的组织主要是指石墨的数量和特征。

据[2]报道,钛是增大铁水过冷度的元素。业已证明,增大铸型的冷速及添加钛,有利于石墨的细化、D型石墨含量增加。铸型冷速和钛量对低碳当量、中碳当量和高碳当量灰铸铁石墨组织的影响参见表3~5。典型金相照片见图4

图5。

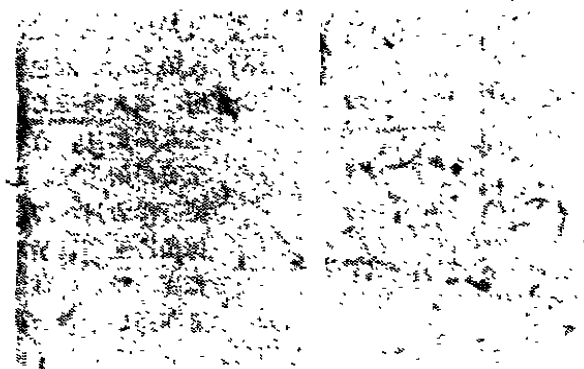
对照铸铁显微组织中的石墨和氧化增重值，可以清楚地看到：石墨尺寸及分布与氧化增重有明显的对应关系，不论碳当量如何，石墨的尺寸越小，抗氧化性越好。石墨的分布特征对铸铁的抗氧化性影响很大，D型石墨铸铁的抗氧化性优于D、A、混合型石墨铸铁，而D、A混合型石墨铸铁的抗氧化性优于A型石墨铸铁，同时铸型冷速快细化石墨的作用比添加钛要强烈，因而表现在提高抗氧化性的程度上，钛型冷速的作用亦比钛大。

表 3 铸型冷速和钛含量对低碳当量灰铁石墨分布类型和长度 (100×) 的影响

石墨 分布 类型	Ti % 及 长度	编 号						
		Ti1	Ti5	Ti2	T.7	Ti3	Ti6	Ti4
		0.040	0.072	0.106	0.141	0.173	0.197	0.258
G	A+15 mm	A+10% D13	A+20% D12	A+20% D12	A+30% D10	A+50% E10	A+15% D13	
J	D+1 0% A	—	D+1 0% A	—	D	D	D+10% A	
M	D+1 0% A	—	D	—	D	D	D	

表 4 铸型冷速和钛含量对低碳当量灰铁石墨分布类型和长度 (100×) 的影响

石墨 分布 类型	Ti % 及 长度	编 号			
		H11	H21	H31	H41
		0.042	0.091	0.134	0.213
G	A30mm	A+10% D20mm	A+20% D13mm	A+35% D13mm	
J	A+30% D15mm	A+50% D12mm		D	D
M	A+60% D12mm	A+50% D8mm		D	D



(a)GTi1 100× (b)GTi6 100×

图 4 钛量对低碳当量灰铁石墨的影响

从图 1 可见，在干砂型及金属型条件下，低碳当量的灰铸铁随钛量的增加，其抗氧化性开始得到改善。随后反而有下降趋势，这一点从图 6 可得到证明。随着含钛量的增加，D型石墨的含量增加，Ti量再增加（如>0.2%Ti）A型石墨增多，D型石墨减少，随后石墨粗大[2][3]，因而所表现为，铸铁的D型石墨含量及抗氧化性均是向下降的趋势。



(a)G37 100× (b)m37 100×

图5铸型冷速对高碳当量灰铁石墨的影响

表 5 铸型冷速和钛含量对高碳当量灰铁石墨分布特征和长度 (100×) 的影响

石墨 分布 类型	Ti % 及 长度	编 号		
		G	J	M
		0.075	0.194	0.213
37	A+C45mm	A+40% D15mm	A+40% D13mm	A+40% D18mm
67	A+C43mm	A+40% D13mm	A+40% D13mm	A+40% D18mm

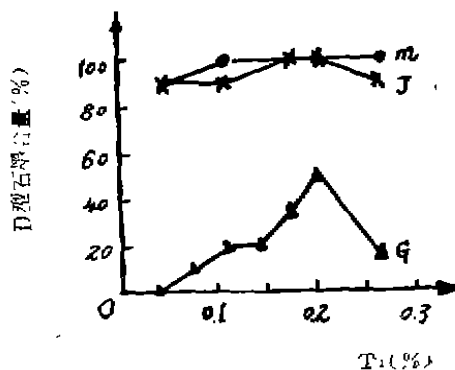


图6 钛量对低碳当量灰铁D型石墨含量的影响

在碳当量、石墨的分布特征和石墨大小基本固定的情况下，钛量稍许增加，铸铁的抗氧化性基本没有变化（变化幅度小于8%，在处理数据的误差范围内）。这一结论有如下解释：1. 铸铁中的钛除了不到10%

溶解于基体外,其主要分配在氮化物、碳化物中[4]。碳化钛的存在虽然会使石墨的数量有所减小,但减小的程度(假定铸铁中加入0.2%Ti全部变化为碳化钛时,其减少的碳量不超过0.05%),不足以对铸铁的抗氧化性产生影响。2.如果说钛溶解在铁的固溶体中,由于钛和铁的化合价相同(均为+3价)、钛的阳离子取代铁的阳离子也不会使已形成的氧化铁(Fe_2O_3)氧化皮引起根本性的变化[5]。3.据文献[6]报道,对一般铸铁来说,钒钛夹杂物(TiC 、 TiN 、 $Ti(CN)$)的存在并不引起其性能的显著改变,因此常常从钒、钛对金属基体和石墨的影响上考虑其加入量,以及加入量的多少。

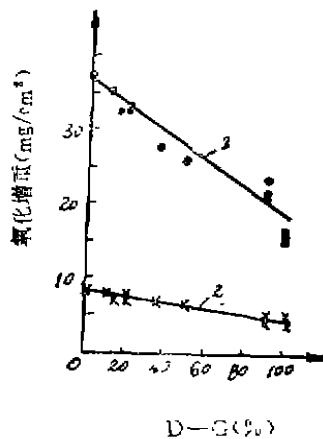


图7 D型石墨含量对低碳当量铸铁抗氧化性的影响
(曲线1—700°C; 曲线2—600°C)

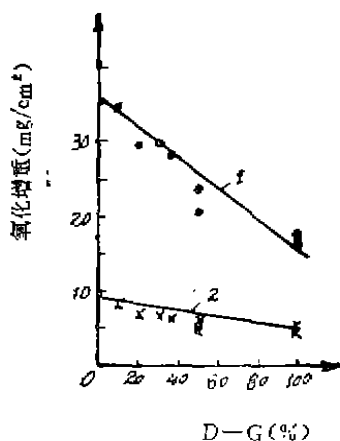


图8 D型石墨含量对碳当量灰铸铁抗氧化性的影响
(曲线1—700°C; 曲线2—600°C)

(2)已氧化的D型石墨部位被Fe、Si、Mn的氧化物填充,氧化物的存在阻碍了氧沿石墨进入的速度。因而在铸铁表面形成一层氧化膜后,D型石墨铸铁的氧化就变得缓慢了。而A型石墨铸铁仍有露于铸件表

《铸造》1989,1

面的氧化而脱掉的残留石墨片[10],其氧化仍是直接的。

D型石墨铸铁的非直接氧化事实(“自堵塞”现象)的原因是,D型石墨铸铁的氧化象球墨铸铁一样,在靠近正常组织存在一定宽度的脱石墨带(图9~10),而A型石墨铸铁没有发现脱石墨带。



图9 J37灰铁(D+60%A)800°C的脱石墨带 500×



图10 JR59蠕墨铸铁(磷化率10%)800°C脱石墨带 100×

四、结论

1.改变铸型的冷速以提高灰铸铁的抗氧化性比添加合金元素钛更有效,钛只有对亚共晶灰铸铁(低碳当量和中碳当量)充分发挥作用。

2.石墨细小,铸铁的抗氧化性提高。D型石墨含量增加,铸铁的氧化增重值减少。D型石墨铸铁的抗氧化性优于A型石墨铸铁。

3.影响灰铸铁抗氧化性的因素是石墨的大小和数量,添加钛和增大铸型冷速能改善灰铸铁的抗氧化性能,是它的细化石墨,促进D型石墨的形成有关,钛没有形成钝化膜和改变氧化层结构的作用。

4.本试验为玻璃瓶模具的选材提供了某些依据。

参考文献

- 1 Henke, F. 耐热特种铸铁, 耐热铸铁译文集, 1983
- 2 Khan, H. M. Influence of Titanium on the Structure of Gray Cast Iron. AFS International Cast Metals Journal, 1978, 3: 35~41
- 3 秦国仁, A1、Ti、Si/C对D型石墨铸铁强度的影响, 铸造技术, 1987, (2), 6~8
- 4 陈景瑞 钛元素在铸铁中存在状态及分布规律, 耐磨铸铁论文集 1986

稀土对悬浮铸造铬钼钒钢性能的影响

沈阳铸造研究所 白英辉

(提要)采用悬浮铸造工艺,加入稀土复合悬浮剂,能够显著改善铬钼钒钢的综合性能。通过对试件的金相组织、夹杂物形态与分布和机械性能的分析,探讨了稀土悬浮剂对铬钼钒钢性能影响的机理。提出了稀土复合悬浮剂的合适加入量为1.5~2.0%,认为钢中稀土残留量宜为0.06~0.08%。试验表明,铸件的机械性能均有较大程度的提高,其中ak值最为显著,可达1.4~3倍。

关键词: 稀土 悬浮铸造 铬钼钒钢

Effects of RE Suspension Agent on Properties of Cr—Mo—V Cast Steel

Bai Yinghui

(Shenyang Research Institute of Foundry)

Abstract

The research on the application of rare earths to ferrous alloys is a widely concerned research subject both in side and outside the country. In this paper, quality improvement of Cr—Mo—V cast steel has been investigated with a new technology, suspension casting for adding RE. According to the examinations of microstructure, shape of inclusion, the distribution of RE in casting and mechanical properties, the mechanism of effects of RE suspension agent on properties of cast steel has been analysed. The suitable addition (1.5~2.0%) of RE suspension agent and RE content (0.06~0.08%) in the steel were determined. The results show that the mechanical properties are considerably increased by the action of RE suspension agent, specially ductility and impact toughness, and the morphology shape and distribution of inclusion are also improved.

铬钼钒钢是被广泛用于火电设备的耐热钢种。这种材料的铸造性能较差,生产中经常发生裂纹等铸造缺陷而影响铸件的使用。为了解决这个问题,我们在试验室条件下,采用悬浮铸造加入稀土复合悬浮剂工艺,对其性能进行综合研究,寻求应用稀土复合悬浮剂悬浮铸造,改善铸件的凝固过程和结晶条件等,解决铬钼钒钢铸造缺陷的途径。

在本试验中,使用了由不同厚度断面组成的阶梯试件(图1),用来比较、分析稀土复合悬浮剂对不同厚度断面的铸件性能影响和组成变化,试块重30kg左右。

一、工艺参数

1. 悬浮剂加入量

悬浮剂的合适加入量是悬浮铸造的重要工艺参数。依理论计算,参考有关资料[1],并且综合考虑

试验结果,确定悬浮剂加入量为1.5% (按铸件浇注钢水重量百分比计)。设计悬浮剂合适加入量时,既要考虑悬浮剂对金属液的热作用,又要兼顾悬浮剂对液态金属的化学作用,从而充分发挥其改善金属凝固特性及结晶条件等效能。

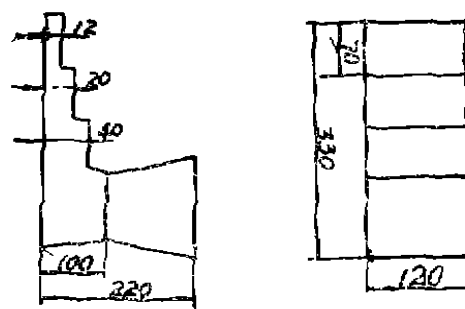


图1.阶梯试块

- 5 艾万思R.U(英)华保定译·金属的腐蚀与氧化·北京,机械工业出版社,1976
- 6 钟训官,钢铁铸件金相图谱,成都,四川人民出版社,1981
- 7 Greene, J.R等 Cast Iron in high Temperature Service.

- Corrosion, 1955, 11-315~321
- 8 周定远,钎焊合金加入生产D型石墨铸件铸造技术1285(21):29
- 9 布·刘克斯 等,钢铁冶金学,北京,机械工业出版社,1983

(编辑:王惠惠)