

我国灰铸铁研究和生产的最新进展*

苏华钦 徐洪庆 郭新立

(东南大学)

前 言

灰铸铁是最古老的铸造合金之一,迄今已有几千年的历史。到目前为止,世界各国的每年灰铸铁产量占铸铁总产量的60~80%。我国铸铁件的产量约占铸件总产量的84%,而灰铸铁件又约占铸铁件总产量的86%,但高强度灰铸铁的比重却很小。长期以来,我国把主要力量投入球铁、蠕铁和特种铸铁的实验研究,对灰铸铁的生产技术重视不够,因而在高强度灰铸件的强度、铸造工艺、耐磨性、寿命、断面敏感性、加工性能等方面,均与国外有较大差距。近年来,国内的铸造工作者意识到这个问题,并大力开展了这方面的研究工作,在下列三个方面取得了明显的新的进展。

1. 孕育剂与孕育处理工艺

孕育处理是控制与提高灰铸铁材质性能最有效和最经济的手段之一。为了适应不同生产工艺条件、不同类型铸件对材料和工艺性能的要求,国外已开发了1000多种孕育剂,创造了多种孕育处理工艺,并使孕育剂、孕育处理设备商品化,近几年来我国在孕育剂及孕育方法方面做了许多工作,主要进展如下:

1.1 孕育剂的研制

1.1.1 75% Si—Fe。沈阳铸造所等单位对我国铸造用75% Si—Fe中的Ca和Al

的含量对孕育效果的影响进行了研究。研究指出:含Cu—0.67%和含Al—0.8%的75% Si—Fe,其石墨化效果最好。中国农机研究院研究指出:75% Si—Fe在孕育后的短时间内孕育效果很好,而且材料价廉,来源广,仍是生产中很适用的一种孕育剂,只是要采取适当的措施,克服它衰退快的缺点。

1.1.2 含Ba孕育剂。Ba在改善铸件壁厚敏感性和提高抗衰退能力方面有显著效果,它的主要作用是抗衰退性好,而不是高效。目前长春稀土合金厂,南京特种合金厂均有含Ba为4~8%的孕育剂生产。

1.1.3 含Ca—Ba复合孕育剂。东南大学硕士研究生等人研制了化学成份(%)为Ca—2~15, Ba—2~10, C—10~25,其余为Si的长效高效复合孕育剂,能使CE=3.5~3.7%的铁水稳定达到HT350牌号。

无锡球墨铸铁研究所研制了MBC孕育剂,这种孕育剂含有Ba、Ca等元素,试验研究指出,MBC孕育整样的石墨片比较短小,到13分钟才开始出现枝晶石墨,这比75% Si—Fe延长一倍多的时间。根据阶梯试块的测定数据表明:不论是从不同断面的最大硬度差值或相同断面上的硬度差,还是从硬度随浇注时间的变化上,MBC孕育试样的断面敏感性都优于75% Si—Fe。在生

*本文系苏华钦教授1989年9月赴日本东京参加“第四届国际铸铁物理冶金学研讨会”期间,应邀在名古屋大学讲学时讲稿。因版面所限,本文第3部份理论与基础研究,以及50篇参考文献名称略去。

——编者

产条件下,在无锡柴油机厂的生产条件下,在原铁水化学成份基本相同的情况下,分别采用75% Si—Fe和MBC两种孕育剂进行处理,在三角试块的白口金相组织和硬度基本相同的前题下,其CE与机械性能的关系如图1所示。看出在CE=3.9~4.10%时,采用MBC孕育剂要比75% Si—Fe孕育的铸铁强度提高20—50MPa左右。

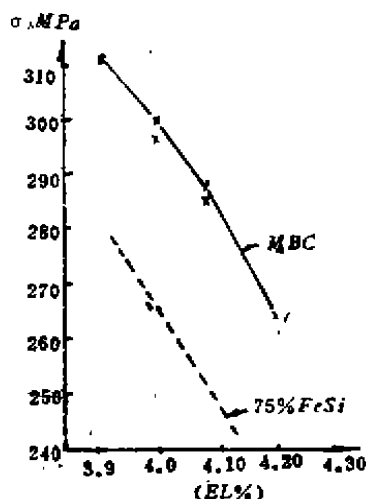


图1 用MBC孕育剂与用75% Si—Fe孕育时灰铸铁强度的比较

1.1.4 含RE孕育剂。华中工学院,清华大学等单位的试验研究指出,少量稀土元素能提高孕育效果的均匀性,并显著减小白口倾向,延长孕育作用时间,但不同CE和含S量都有合适的加入量和相应的残留量,超过此加入量,白口倾向又会增加,重新出现D型和E型石墨。

华中工学院对多元(RE、Al、Ca、Cu、Cr、Mn、Si)复合孕育剂进行了正交试验,优选了两种高强度铸铁孕育剂。对实验数据进行了回归分析,得出了一个具有显著性的铸铁强度与复合孕育剂各组元含量之间的关系的回归方程。在所研究的范围内,孕育剂加入量为0.4%时,铸铁强度与孕育剂中各组元之间的关系为:

$$\sigma_b = 23.4 - 0.009 RE + 0.275 Al + 0.135 Ca + 0.013 Cu + 0.162 Cr + 0.145 Mn$$

内蒙古工学院试验研究了富铈稀土硅铁(Ce10)作为孕育剂以考察其在高Si/C比铸铁中的孕育效果。Ce10的化学成份(%)为Ce—9.75,其它RE—12.2, Si—44.04, Ca—1.1, Fe余量,研究指出,富铈稀土硅铁的孕育效果具有双重性,Ce的硫化物可稳定形核,有强的减小白口和促进石墨化作用。当原铁水Si/C比值大于0.7时,利用RE的后一作用,共晶液内发生过冷,奥氏体的生长得到发展,而且由于Si/C比值高,奥氏体数亦增加得较多。

济南汽车制造总厂研制了RE—Ca—Ba孕育剂,它的主要成份(%)为RE—5~10, Ca—2~9, Ba—3~8, Al—1~2, Si—60~65。试验指出,这种孕育剂与75% Si—Fe相比较,能提高灰铸铁强度,减少D型石墨,增强抗衰退能力和不明显降低铸件断面敏感性。而且对于防止天然气发动气缸盖铸件的渗漏有较明显的效果。采用这种孕育剂,当CE=3.9~4.1%, Sr/C=0.6~0.8时可稳定生产HT250灰铸铁件。

1.1.5 含Sr孕育剂。东北工学院、佛山球铁所、二汽、河北工学院等均进行了试验,结果证明,含Sr孕育剂能使厚断面不出现缩孔与缩松,而薄断面能消除白口,减少铸件生产缩松,缩孔的可能性,而且这种孕育剂溶解迅速,衰退慢,但目前仍停留在试验室及少量试验研究上,尚未正式用于工业生产。

1.1.6 含Zr孕育剂。含Zr孕育剂也可提高抗衰退能力,Zr的固N₂,固O₂能力强,有利于消除铸件中的气孔,改善铁水流动性和减小白口倾向,便于得到均匀细小的

A型石墨。天津拖拉机厂、郑州机械所、河北工学院等均进行了试验。天津铁合金厂、南京特种合金厂已生产出含Zr6%左右的孕育剂。它和含Sr孕育剂一样,尚未正式用于工业生产。

此外,浙江大学研制的C—Si系孕育剂,其主要化学成份(%)为: C—15~20, Si—55~65, Ca—1~6。用该孕育剂比用75% Si—Fe孕育的铸铁机械性能高,抗弯强度提高幅度达15~65MPa,该孕育剂的壁厚敏感性小,可用同一牌号的铁水浇注不同壁厚的铸件,适用于组织流水生产。用C—Si系孕育剂处理后的铸铁组织中的石墨主要为A型,珠光体量大于90%,能满足HT200的技术要求。上海工业大学等单位研制了选用氮化铬(稳定化添加剂)富铈合金(石墨化孕育剂)和Cu(微合金化元素)组成的N₂系复合孕育剂。试验指出:这种孕育剂对提高灰铸铁综合机械性能具有强烈的作用。适合于高碳当量(C_E>3.8%)的铁水,对厚大、耐磨、复杂的高强度灰铸铁的生产具有很大的使用价值。北京钢铁学院运用金相和电子探针等试验手段对纯Si孕育的灰铸铁试样进行考察证实,对灰铸铁铁水来说,纯硅亦有孕育作用,但其衰退较快,因而,通常在试验中,其孕育效果往往得不到充分体现。上海机床铸造厂等单位将灰铸铁的孕育、复盖两道工序合而为一,研制了孕育复盖剂,它的主要成份为稀土复合孕育剂和占铁水重量0.1%的珍珠岩复盖剂机械混合而成。使用时可将这种孕育复盖剂经200℃烘干,在铁水释放至铁水包的1/3时,在炉前出铁槽均匀撒到铁水流上,然后冲入包内,用该孕育复盖剂(以不同的加入量)处理HT200原铁水,性能可达HT250~HT300,处理HT250原铁水,性能可达HT300~HT350,生产的机床类零件,弹

性模量可稳定在 1.3×10^5 MPa以上,导轨断面硬度差不大于HB15,经济效益显著。

上海工业大学根据资料综合,对选择灰铸铁石墨化孕育元素的最佳组合作了探讨,指出:从孕育效果来看,对孕育剂的要求可归纳为:减少白口倾向,改善机械性能和延缓孕育衰退等。根据上述要求,孕育剂成份可按下列原则来选择:

孕育效果 { A. 减少白口—促进石墨化—石墨系、Si系。
B. 改善机械性能 { 改善石墨形态 > 硅系, 碳, 碳系
{ 细化共晶团
加Ca, Sr, Ba, Ce, Zr, V, Ti等
C. 延缓衰退—含Ca, Ba, Ce, Zr等元素的硅系和碳硅系。

此外,若考虑到材料的一些特殊要求,如铸件断面厚大,有耐热性能和耐磨性能要求时,孕育剂中还可加入Cr、Mo、Cu、Ni、Mn、Sn等元素构成复合孕育剂。

1.2 孕育处理工艺

孕育处理工艺主要有包内孕育法和迟后孕育法两种。由于从包内孕育后到浇注开始的几分钟内,孕育作用已消失一半,孕育效果不断降低。与国外一样,近年来,我国研究和开发了多种迟后孕育方法。如瞬间孕育、喷射孕育、液流孕育、型内孕育、浇口杯孕育、孕育丝孕育等等。其中主要是型内孕育和液流孕育,另外,为了配合型内孕育、浇口杯孕育,还发展了多种类型孕育块,其中一些已能作为商品供应。试验及生产情况表明所采用的多种孕育方法,其效果都很明显。

1.2.1 喷射孕育。东南大学研制了喷射孕育试验装置,在现场进行了工艺参数摸索的试验,采用测温定氧探头,探讨了喷射孕育的机理。试验结果表明:在冲天炉铁水成份(%)为C—3.24, Si—1.62, Mn—

0.52, $P=0.150$, $S=0.112$ 的条件下,经喷射孕育处理(孕育量为0.16%)铸铁的抗拉强度、布氏硬度、弹性模量分别为270 MPa、2040 MPa、117000 MPa,与孕育量为0.4%的包内孕育相比,抗拉强度提高30 MPa,布氏硬度、弹性模量相当。断面敏感性试验表明,喷射孕育的最大硬度差(阶梯试块)为20 HB,比包内孕育小17 HB。作者还研究了喷射孕育的最佳工艺参数,分析了影响喷射孕育效果的因素,并指出喷射孕育优于包内孕育的关键在于,前者的铁水氧活度比后者低 $(3\sim5)\times 10^{-2}$ 和缩短了孕育后到凝固的时间,从而增加了铁水凝固的核心数,消除了孕育衰退,使孕育效果提高。

1.2.2 型内孕育。型内孕育可有效地促进石墨化,减少或消除白口,增加共晶团数,改善石墨形态和基体组织,降低孕育合金消耗,避免孕育衰退,提高材质的机械性能。天津大学从型内孕育灰铸铁中用腐蚀法将片状石墨共晶团从基体中完整地取出来,在配有能谱仪的扫描电镜下观察石墨外来核心,研究这些异质晶核多为Al、Ca、Mg、Fe、Na、K的复合硅酸盐,共晶体结构有六方点阵,也有非晶态。他们还通过解剖孕育室熔解区探讨了型内孕育机理及其孕育效果显著的根本原因是:孕育剂Si-Fe合金在溶解时与铁水中的碳形成SiC晶体,在共晶凝固时SiC分解出石墨直接在铁水中生长,为铁水提供了大量晶核。

2. 高强度灰铸铁生产方法的发展

近几年来,许多工厂和研究单位、高等院校合作,根据铸件的不同要求以及具体生产条件,研究并发展了与其相适应的高强度灰铸铁的生产方法,其中有些已用于生产。

2.1 合成铸铁

目前在国外已较普遍采用感应电炉或冲天炉—电炉双联熔炼,炉料用50%以上废钢,其余为回炉料和铁屑。用合成铸铁工艺来生产高强度灰铸铁。

近年来,我国第二汽车厂铸造一厂与郑州机械所合作,使用中频电炉对比了普通工艺熔炼灰铸铁与合成铸铁配比熔炼灰铸铁的试验研究得出下列结论:

(1)采用60%以上废钢和回炉铁,不用生铁,熔炼的合成铸铁,克服了生铁遗传性,铸铁白口倾向小,金相组织好,机械性能高,铸造性能好,铸件断面组织性能均匀,生产成本低,是适用于发动机缸体,缸盖类薄壁高强度灰铸铁件的较好材料。

(2)选择合适的炉料种类,正确的增碳增硅工艺,较高的过热温度是生产中获得较高质量合成铸铁的主要工艺环节。使用电极石墨增碳,碳化硅增硅,可得到较高性能合成铸铁,碳当量与合成铸铁的机械能有着直接的线性关系。碳的影响比硅大。试验指出,当合成铸铁的过热温度 $<1500^{\circ}\text{C}$ 时,机械性能较低, $>1500^{\circ}\text{C}$ 以后,性能提高。

(3)在碳当量为4.0%时,合成铸铁的抗拉强度大于250 MPa,比电炉熔炼的普通灰铸铁高30~50 MPa,抗弯强度为20~30 MPa的合成铸铁比冲天炉熔炼的灰铸铁的机械性能大约提高一个牌号。如图2所示。

用75% Si-Fe孕育的合成铸铁机械性能比用75%硅铁孕育的普通工艺灰铸铁高,但用Zr硅铁孕育的合成铸铁机械性能在高碳当量时比普通工艺灰铸铁高,在低碳当量时则低。

我国天津、上海等地也进行了合成铸铁的试验工作,并已用于生产。上海工业技术大学的试验研究指出,普通铸铁中存在B型石墨,而合成铸铁中曾发现。合成铸铁和普通铸铁中存在B型石墨,而合成铸铁中未曾

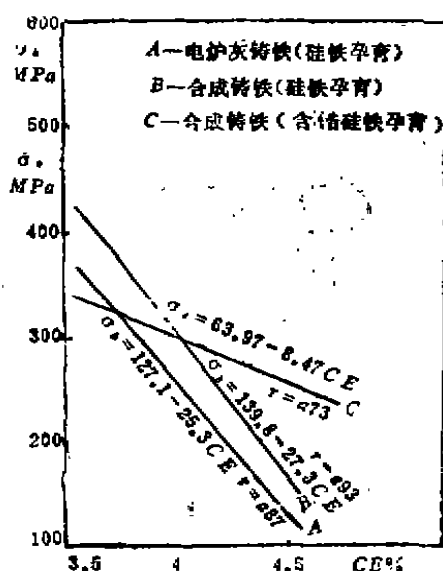


图2 合成铸铁碳当量与抗拉强度(σ_b)的回归曲线发现。合成铸铁和普通铸铁中都存在珠光体和游离铁素体,但相比之下,合成铸铁具有发达的先共晶奥氏体,且铁素体的分布形式削弱了石墨对基体的割裂作用,从而改善了综合性能。

2.2 低合金灰铸铁

在国外广泛采用了生产低合金化铁水的方法,这种方法是调整原铁水的化学成份,使其达到较高的碳当量,在炉内(或包内)加入少量的Cr、Ni、Cu、Mo等合金元素,再经孕育处理,得到石墨细小、珠光体含量高、片间距小的组织,从而获得低合金化的高强度灰铸铁。

近年来,我国有不少单位在这方面做了工作,主要是,研究所加入的合金元素如Ni、Cr、Mo等的影响规律,合适的成份范围及稳定的生产工艺;其次寻找新的、加入量小、便宜的合金元素,如Sn、Sb、Te、Ti等。

2.2.1 改善灰铸铁的机械性能,可用降低铁水的碳当量,然后进行孕育处理的方法。但此时往往因铁水铸造性能恶化而增加

铸件缺陷,当然也可用合金化的方法来提高灰铸铁的硬度和强度、耐热性、耐蚀性及耐磨性,但此法又不够经济,因而清华大学研究了用微量稀土硅铁合金处理高碳当量的铁水,从而明显提高了铸铁的强度。研究指出:用0.1~0.6%稀土硅铁处理冲天炉,可使石墨由粗大的A型转变为均匀分布的短小A型,能有效地清除白口,并提高抗拉强度。

2.2.2 天津机床铸造厂在HT200冲天炉原铁水中加入0.04~0.06%的金属Sb,使铸铁性能得到改善。Sb是强烈阻止铸铁石墨化与促进珠光体生成的元素。加入微量Sb之后,它可使铸件几乎完全消除铁素体组织而获得珠光体组织,并使珠光体组织细化。共晶团数目增加,石墨尺寸变小,从而提高了铸件硬度、致密度和磨性。

2.3 高Si/C比低应力灰铸铁

在碳当量或共晶度一定时,增加Si与C的比值,使之达到0.7~0.9的铸铁,在我国称之为高Si/C值铸铁。这种铸铁区别于低Si/C值(0.4~0.5)铸铁,加工后试样反映出的抗拉强度较高(约提高30~60 MPa)。在我国机床、内燃机、液压件和造船行业铸铁车间中,这种高Si/C值铸铁已被推广采用。

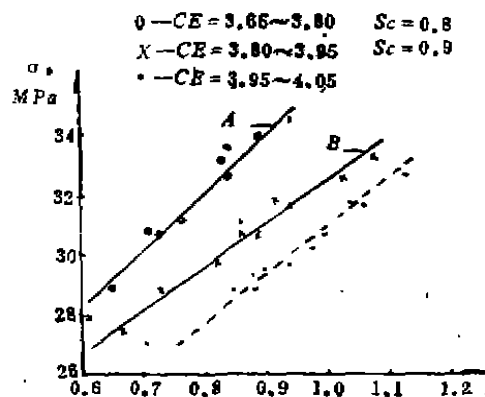
高Si/C比铸铁在凝固—石墨化的过程中,与同样碳当量的低Si/C比铸铁一样,共晶石墨可在很宽的范围内波动,这种波动影响铸铁强度,采用图象分析仪确定试样中石墨含量,不同Si/C比铸铁强度和石墨含量的关系如表1所示。共晶度(S_c)代表铸铁成份,表中两组数据(1.2与3.4)间,共晶度相差0.1,其平均强度相差66.5 MPa,每组内高Si/C值其强度均较高,其提高幅度以高共晶度的为大。例如 S_c 为0.9~

Si/C与石墨含量成份及机械性能

表1

序号	C (%)	Si (%)	C/E (%)	Sc	Si/C	石墨含量 (%)	ΔG	σ_b (MPa)	$\Delta\sigma_b$ (MPa)	σ_b (MPa)
1	3.07	1.59	3.53	0.82	0.45	12.53	4.69	305	36	32.3
2	2.63	2.33	3.45	0.8	0.87	7.84	—	341	—	—
3	3.34	1.73	3.92	0.91	0.83	13.98	1.52	219	97	267.5
4	2.97	3.52	3.87	0.9	0.91	11.56	—	316	—	—

0.91, 高 Si/C 值较低 Si/C 值可提高强度 97 MPa。故为提高强度不能仅只考虑降低 Sc。抗拉强度与共晶度之间的关系密切相关。根据生产数据整理, 在一定共晶度下, 抗拉强度与 Si/C 值之间的关系, 也有较好的相关性如图 3 所示。由图 3 知抗拉强度为不同 Sc 值时的 Si/C 函数, 图中相关系数 r 都达到 0.94 以上, 因此, 计算抗拉强度应同时考虑 Sc 与 Si/C 值。

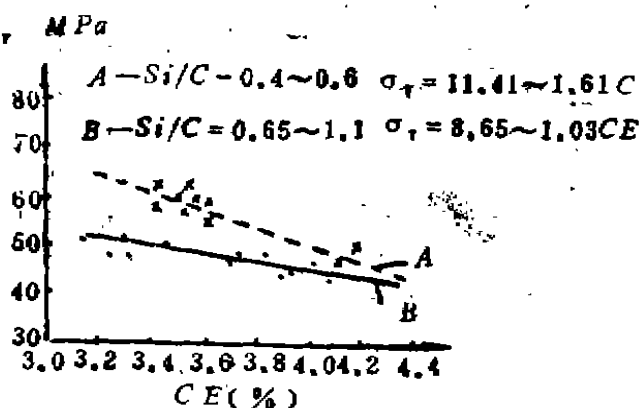
图3 灰铸铁抗拉强度 σ_b 与Si/C的关系

$$A - \sigma_b = 22.2640 Si/C + 145612, r = 1$$

$$B - \sigma_b = 14.3917 Si/C + 182272, r = 0.94$$

高 Si/C 值铸铁强度较高, 原因是多方面的, 例如珠光体中铁素体被强化等, 但主要是初生奥氏体析出量大, 使基体中石墨数量相对减少。例如 C/E 为 3.45~3.53 Si/C 由 0.45 提至 0.87, 石墨通过定量金相观察, 减少 37%。但必须指出初生奥氏体不仅数量而且含 Si 量高, 故碳份容易析出, 在邻近的枝晶石墨上集聚, 因而奥氏体被铁素体化, 铸件断面上金相组织不易均匀。此外河北工学院研究了高 Si/C 比铸铁水的冶金特性, 内蒙古工学院提出在采用高 Si/C 值提

高铸铁强度的同时, Mn/S 值也是值得考虑的, 以稳定铸铁的生产工艺。因为按常规, Mn 量约为 S 量的 3~4 倍时, 可以平衡 S 的不利影响, 但试验证明, 为提高铸铁强度与硬度, Mn 量低于以上比值反而有效。

图4 CE和Si/C对残余应力(σ_r)的影响

北京机床研究所的试验结果绘于图 4, 由图可知, 高 Si/C 铸铁的残余应力虽然也随 C/E 的减小而增大, 但增大的幅度小于 Si/C 铸铁, 而且在相同的 C/E 下, 残余应力值就低, 在低 C/E 时尤为明显。试验表明, 高 Si/C 铸铁的弹性模量 E 较高 (HT350 的 E 值可达 140000~155000 MPa), 这样, 采用高 Si/C 比铸铁时, 由于残余应力的降低和弹性模量的提高, 必然促进铸件尺寸稳定性的提高。

东南大学对铸铁 Si/C 比的选择进行了较全面的验证工作, 同时也考虑了一些工艺因素对灰铸铁残余应力的影响, 试验中采用了大小两种普通应力框测量残余应力。