

稀土复合孕育剂的新发展

谭国华

(江苏省科技情报研究所)

我国灰铸铁约占铸铁产量的80%。但高强灰铸铁所占比例还不到10%，而目前世界主要工业国已达20%，其结果是铸件厚重，能源、资源消耗大。影响我国高强铸铁发展的主要因素之一是孕育剂品种少功能单一。而国外已开发了1000多种孕育剂，并向高效长效复合孕育剂方向发展，其综合性能好，表现在减少白口倾向、改善机械性能、延缓孕育衰退，提高孕育效果的均匀性等。有些品种还可满足产品的特殊要求，如提高耐热性、耐磨性。孕育剂发展的另一趋势是改进其生产工艺，提高合金元素的利用率，减少电耗，以及增加生产能力。

1. 稀土复合孕育剂的新品种

稀土复合孕育剂制备方法分为两类，一类是将稀土铁合金和其它元素的铁合金通过冶炼制成合金，另一类是两种合金以混合物的形式使用，即“双组份”或“多组份”。新发展的品种主要有：

1.1 Ca—Si—Mg—RE系

据日本特许报导，这种孕育剂是以多组份的形式使用，例如，CaC₂ 7份，稀土氟化物1份，Fe—Si—15%Mg合金4份，混合后使用，孕育处理含C 3.5%，Si 2.6% Mn 0.4%，P 0.08%和S 0.02%的铸铁熔体，其加入量为1.2%，铸铁的机械性能有明显提高，其抗拉强度可达到>45kg/mm²，延伸率>12%。

1.2 RE—Ca—Si—Ba—Mg—Al—Ga系

这种孕育剂含Mg 1~5.0%，RE 1~3.0%，Al 0.1~2.0%，Si 50~70%，Ca 1~5.0%，Ba 2~10%，Ga 2~8%，其余Fe其特点是可用于含硫量较高的铁原料，因为Ga易于同硫和氧相互作用，另外增加了孕育稳定性，孕育剂消耗少，机械强度明显提高。其组成及其球墨铸铁的机械特性见表1表2。

孕育剂的化学组成(%) 表1

配方	Mg	Ca	Ga	RE	Al	Ba	Zr	Y	Si	Fe
1	1.0	1.0	2.0	1.0	0.1	2.0	—	—	50	余
2	3.0	3.0	3.0	2.0	1.0	6.0	—	—	60	余
3	5.0	5.0	8.0	3.0	2.0	10	—	—	70	余
4	2.0	—	—	15.0	2.5	—	10.0	3.0	余	20

原料铁含C 3.4~3.6%，P 0.05~0.1%，S 0.18%。

从表1、表2可见，使用复合孕育剂较单纯使用稀土硅铁，孕育剂使用量减少了50%以上，抗拉强度提高28%以上，抗衰退能力也有明显增加。

孕育后铸铁的机械性能 表2

孕育剂 配方	抗拉强度 kg/mm ²	相对延 伸率%	硬度 HB	孕育剂加 入量%	稳定度 %
1	67.3	6.9	195	1.0	94
2	63.3	7.1	185	0.9	93
3	66.3	7.0	210	0.7	98
4	51.0	1.7	300	2.2	64

1.3 Cr—RE—Si—Al—Ca—C系

通过降低碳当量和增加合金含量能增加灰铁的抗拉强度，但增加了冷淬倾向。因此，大多数孕育剂加入灰铁主要是控制冷

淬,而对抗拉强度影响较小,近些年已使用的 $C-Si-Mn$ 孕育剂能细化晶粒、改进机械能性,而且还减少灰铁的冷淬,然而它较贵,使其应用受到限制。目前销售的 $Ce-Si$ 合金能于灰铁和软铁,能促进石墨鳞状结构的形成,并减少冷淬,因此用于薄壁铸件特别有效。基于此,生产了一种含有上述两种孕育剂成分的新型孕育剂,其主要成分是: $Cr 50 \sim 70\%$, $RE \sim 15\%$, $Si 5 \sim 10\%$, $Al \leq 1.0\%$, $Ca \leq 1.0\%$, $C \leq 5\%$, 其余 Fe , 这种孕育剂可以由表 4 表 5 所列的铬铁合金和稀土砖合金以 3:1~5:1 (重量比) 混和,经熔炼形成单一合金或直接以两种合金混和物的形式使用。

当以两种合金混和物使用时,其粒度均应 100% 地通过直径 6.4mm 的筛孔,并应十分均匀地混和,单一合金也应具有类似的粒度。使用此种复合孕育剂的灰铁,其碳当量在 3.6~4.3 之间时,孕育剂添加量一般 0.25~1.0%,灰铁的抗拉强度可提高 1.4~70kg/mm²,此孕育剂完全溶解,可通过漏斗加入到导管或铁水包中,其需要加入量将取决于铁水的基本组成以及所需的改进程度和类型。

铬铁合金化学成分 表 3

元素	Cr	Mn	Si	C	Fe
重量%	73.23	0.20	0.02	0.06	平衡

稀土砖合金化学组成 表 4

元素	铈	其它稀土	Si	Ca	Al	Fe
重量%	11.81	1.63	35.99	0.25	0.66	平衡

这种孕育剂用于灰铁,不但提高强度,冷淬数也明显降低,见表 5

值得指出的是当 0.3% 的 $Ce-Si$ 合金分别加入到预先加铬和未加铬的铁熔体后,前者,未能产生本孕育剂应产生的良好效果,冷淬数仍较高,抗拉强度增加不大(见表 7),因此,当使用铬铁和 $Ce-Si$ 铁两

使用孕育剂的效果 表 5

孕育剂加入量(重量%)	最终铁组成 Ce	组成 Cr%	冷淬数	抗拉强度 kg/mm ²
0.0	4.34	0.21	21	33.1
0.5	4.43	0.34	7	37.1
1.0	4.44	0.51	8	33.1
0.0	3.75	0.25	42	36.9
0.5	3.82	0.60	18	44.4
1.0	3.93	0.77	20	46.5

预加铬和未加铬的孕育效果比较 表 6

Ce-Si 加入量	最终铁组成 Ce	组成 Cr%	冷淬数	抗拉强度 kg/mm ²	备注
0.0	3.75	0.25	42	36.9	未预先加Cr
0.3	3.90	0.26	19	40.1	铁熔融时预
0.3	3.91	0.30	29	38.5	先加Cr

种合金进行灰铁的孕育时务必混和均匀后同时加入,切不可分开加入,否则效果不理想。

稀土复合孕育剂中所使用的稀土大多为富铈稀土,其中铈的含量最好在 90% 以上。通过加入含铬的稀土复合孕育剂,灰铁牌号可从 40 提高到 45 号。

2. 孕育剂熔炼工艺的改进

目前制备含镁的复合孕育剂,往往采用电弧炉和碳热还原法,加入的是液态纯镁或镁合金,因为镁的蒸汽压很高,使得镁的损耗大,很难得到含镁大于 1.5~2.5% 的合金,苏联格鲁吉亚科学院冶金研究所研究制取含镁、其它碱土元素、铈族稀土元素的复合孕育剂新工艺:在感应炉中使用硅热还原法由起始化合物(氧化物氟化物)制取合金,在罗斯托夫冶金厂的 $LICT-04$ 型感应炉中进行制取 $Si-Ca-Mg-RE$ 合金的工业化试验,在由碱土和稀土元素的氧化物和氟化物组成的混合物中,使用 75% 硅铁作为还原剂。为了提高感应电炉的生产率和石墨坩埚稳定性,对炉的结构进行了改进,减少坩埚中心部位的局部过热,这是通过减少

增埚所有部位均匀加热、改善热从增埚向炉料的传导。

为了强化原料化合物中钙、镁和稀土元素的还原过程,加速形成液态流动的均匀炉渣体系,大大地改进炉渣和金属之间的相互

作用,建议在炉料中加入铝残渣2%以上,这将导致有益元素的提取率增加,在合金中得到稳定的结构,改善熔炼的其它指标。例如电耗减少28.6%,生产量加增37.3%(见表7)

各种试验方案的主要工作指标 表 7

指 标	I	II	III	IV	V
合金的组成%					
Si	59.55	59.22	57.80	56.14	54.34
Ca	5.13	5.14	5.5	3.97	4.74
Mg	4.47	4.81	5.4	3.98	4.46
RE	6.74	6.79	6.59	6.28	6.08
Al	1.39	1.18	2.00	1.03	3.04
主要元素提取率%					
Si	90.35	90.27	92.60	89.95	91.49
Ca	39.26	39.53	44.40	32.19	40.54
Mg	50.09	54.12	63.90	47.32	56.02
RE	96.02	96.78	98.71	94.06	96.21
Al	71.36	60.57	45.62	55.35	54.35
渣的倍数	0.33	0.33	0.29	0.34	0.31
合金电耗度生	1422	1117	1015	1230	1040
产能力kg/天	3115	3868	4280	3638	4181

注:方案I采用75%硅铁作为还原剂,使用未改进结构的感应炉,方案II改进了炉结构(以下各方案均同此)炉料同I;方案III为与75%硅铁一起加入了2%铝残渣;方案IV是以65%硅铁代替75%硅铁;方案V与IV不同之处是在炉料中加入3%铝。

从表7可以看出使用75%硅铁同时添加2%铝,可提高炉的生产效率,降低电耗,减少渣量,从而提高各元素利用率。这种方法不会引起环境污染,工艺合理,投资少,易于实施。在由鼓风炉生铁制备冶金设备铸件(例如均整机框架、轧机梅花型联轴节)中采用此孕育剂,具有较好的技术经济效益。

国外开发的稀土多元复合孕育剂品种 表 9

孕 育 剂	特 点	应 用 范 围	开 发 单 位
Si-Mg-RE-Be-Cu-Fe	添加Ni, Co, V, Nb, Th, Ba, Sr	改进铸铁机械性能	乌克兰科学院铸造所
Mg-Ti-RE-Ca-Fe	使用甲基树脂作为组分粘合剂	蠕墨铸铁	
Si-Ca+Ce-Mg-Fe	制成球状双组份,分别加入		
冰晶石+Ce-Al-Mg-Ca-Si-Fe	双组份,混和后使用	球 铁	
RE-Ca-Cu	增加抗冲击性能等	耐磨铸铁	苏联水泥工业科学研究所
Si-Mg-Ca-Al-RE-Fe	在高球化率下反应均匀不激烈	球铁,蠕铁	
CaSi-SiC-Zr-SiFe-REFe ₃ -CaF ₂	用于镁合金球化剂的辅助孕育	减少镁球化剂用量2/3以上	
Mg-RE-Al-Si-Fe+Ca-Ba-Ga	孕育剂的用量减少机械性能改进	铸 铁	
RE-Si-Ca-Mg-Al-Fe	添加2%Al,提高回收率和生产能力,减少渣	铸 铁	
Cr-RE-Si-Al-Ca-C-Fe	机械性能改进,冷淬减少	灰 铁	

参考文献

1. 苏联专利 739124
2. 英国专利 2066297
3. *tumeuHoc npouylogcmlo* 1981 N1P7~8
4. 苏联专利 834141
5. 苏联专利831851
6. 欧洲共同体专利131271
7. 英国专利 1537232
8. 苏联专利 1046318
9. *Cmal* 1986N11 P31-2
10. 美国专利 4505747