

1 干扰元素的主要来源

1.1 铸造生铁中的干扰元素

钢材、铸钢件和铸铁件中通常都含有 S、P (一些耐磨铸铁中有时加入少量)、Pb (易切削钢中有时加入少量) 等有害元素。炼钢用生铁中所含的 S、P 等干扰元素, 可以在炼钢过程中脱除; 而铸造生铁在重熔后直接制成铸件, 相当一部分干扰元素仍然残留, 如果含量超过允许值, 就会影响铸件的性能。

在国外, 为适应生产高质量铸件的要求, 早已开始生产高纯生铁供应, 不仅满足自己的需求, 而且向世界各国的铸造行业供货。但在国内, 由于推广、应用的力度不够, 还未能充分发挥其作用。

1.2 废钢中的合金元素

近 20 年来, 各种钢材都在向薄壁化、轻量化、强韧化的方向发展, 低合金钢的应用范围日益扩大。但是, 废钢中这类合金元素的增多, 却给铸铁业带来了许多棘手的问题。目前, 各类钢材中合金元素的含量大致情况见表 1。

从上世纪 60 年代起, 铸铁行业中采用感应电炉作为熔炼设备的企业逐渐增多。用感应电炉熔炼铸铁时, 炉料中铸造生铁锭的用量很少, 废钢所占的份额增多, 而钢材中的合金元素对铸铁 (尤其是球墨铸铁) 的性能却大都有负面影响, 甚至成了污染元素。此外, 低沸点的 Pb (1 755 °C)、Sb (1 640 °C)、Bi (1 481 °C)、Te (989.8 °C)、As (615 °C 升华)、Cd (767 °C)、Zn (419.5 °C) 等元素原来用冲天炉熔炼更容易脱除, 用感应电炉熔炼时就较难脱除。

除上述原因以外, 随着废钢的需求量大增,

其来源涉及到各行各业, 混入一些污染元素, 如 Pb、Al、Zn 等, 也在所难免。

2 干扰元素对铸铁组织和性能的影响

2.1 形成碳化物

钢材中的合金元素, 如 Mn、Cr、V、Mo、Ti、B 等, 都是很强的碳化物形成元素, 而且易偏析于铸件最后凝固的部位, 在晶界处浓度很高。对于灰铸铁, 由于其组织中存在大量片状石墨, 强度本来就不高, 延性和韧性很差, 晶界处碳化物的影响并不那么明显。对于球墨铸铁, 尤其是铁素体球墨铸铁件、等温淬火球墨铸铁件和优质厚截面球墨铸铁件, 晶界处碳化物的影响往往是至关重要的。

图 1 和图 2 都是厚壁球墨铸铁件晶界处的碳化物。这类碳化物对铸件的力学性能影响很大, 而且出现这类碳化物时铸件内部往往随之产生小的缩孔或缩松。表 2 为铸铁中常见的碳化物形成元素对铸铁性能的影响。



图 1 富 Ti 的晶界碳化物

Fig.1 Grain boundary carbide rich in Ti

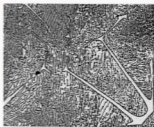


图 2 富 Mo 的复合碳化物

Fig.2 Composite carbide rich in Mo

表 1 常用钢材中的合金元素成分范围
Tab.1 Contents of alloying elements in commonly used steels

钢材品种	Mn	Cr	Ni	Mo	其他
冷轧钢板	0.2~0.3	-	-	-	Cu 0.05~1.30
热轧钢板	0.7~0.9	0.5~1.3	-	-	Cu 0.2~0.5, Ti 0.15~0.35
高强度钢板	1.2~1.5	0.3~0.7	0.3~1.3	0.3~0.5	Cu 0.3~0.4, V 0.05~0.08
厚钢板	0.6~2.0	0.4~0.7	0.1~0.5	0.3~0.4	Cu 0.30~1.30
高强度钢材	1.2~1.6	0.3~0.8	0.3~1.5	0.3~0.5	-
深拉伸钢材	1.6~2.0	-	-	-	Si 0.5~1.0
土建用耐火钢材	0.6~1.6	0.4~0.7	0.1~0.3	0.3~0.5	Cu 0.3~0.7

表2 铸铁中常见的碳化物形成元素

Tab.2 Carbide-promoting elements commonly existing in cast irons

元素	来源	在铸铁中的影响	建议的控制值
Mn	生铁、废钢	促进白口倾向,形成晶界碳化物	珠光体球墨铸铁件 0.5%, 铁素体球墨铸铁件 0.2%
Cr	废钢	促进白口倾向,0.05%以上即形成晶界碳化物	铁素体球墨铸铁件、厚大件 0.05%,一般球墨铸铁件 0.1%
V	废钢	灰铸铁中细化片状石墨,增加珠光体量,显著提高铸铁强度,含量太高即形成游高渗碳体	灰铸铁中 0.5%,球墨铸铁中 0.1%,铁素体球墨铸铁中 0.02%
Mo	废钢	形成晶界碳化物	厚大球墨铸铁件 0.05%
Ti	废钢、生铁	强碳化物形成元素,灰铸铁中促成D型石墨,球墨铸铁中导致石墨畸变	灰铸铁中 0.3%,球墨铸铁中 0.05%
B	感应炉衬	形成稳定的碳化物	0.005%

注:建议的含量控制值在特殊情况下作为合金元素加入时例外。

2.2 影响石墨球化

金属炉料中阻碍石墨球化元素的作用大致可分为2个方面:

(1)与Mg或RE元素反应,产生氧化物、硫化物和氮化物,消耗球化元素,起这种作用的因素主要是O、S、N。此外,Te、Se也是消耗球化剂的因素。

(2)提高铸铁中液相的稳定性,使石墨长大过程中,在各个方向成长不均匀而导致石墨球畸变。起这种作用的主要是P、Al、Sn、Cu、B、Sb、Ti、Nb等元素,由于这类元素的偏析倾向强,促进石墨成长的异向性,从而影响石墨的形态。图3为部分元素对石墨形态的影响。

另外,Pb、Bi等元素兼有上述两种作用。表3归纳了各种影响石墨球化的元素对球墨铸铁组织的影响。

图4为不同 $w(\text{Ti})$ 量下,As、Sn、Bi、Pb、Sb等元素对球墨铸铁中石墨形态的影响。可以看出,随着铁液中 $w(\text{Ti})$ 量增多,引起球化不良和片状石墨的各种干扰元素临界含量均降低,说明Ti使这些元素的反球化作用增大,因此它们的允许含量要相应降低。

不少工厂生产高强度球墨铸铁件时,常常加入较多的Cu。在这种条件下,应尽可能地将铸铁中的 $w(\text{Al})$ 量控制得低一些。

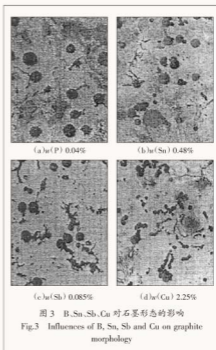


图3 B、Sn、Sb、Cu对石墨形态的影响

Fig.3 Influences of B, Sn, Sb and Cu on graphite morphology

表3 影响石墨球化的元素及其对石墨组织的影响
Tab.3 Elements influencing graphite nodularization and their influence on graphite structure

元素	作用方式	对球墨铸铁组织的影响
O、S、Se、Te	消耗球化剂,从而影响石墨的球化	易产生片状石墨或蠕虫状石墨
Sb、Sn、As、B、Al、Ti、Cu	不消耗球化剂,但偏析于奥氏体晶界,稳定液相,影响石墨的形态	石墨球不调整,形状不规则,可出现团块状、絮团状、团片状石墨,也可出现蠕虫状石墨
Pb、Bi	兼有以上两种作用	可出现团块状、絮团状、团片状、蠕虫状石墨,也可出现团片状石墨

2.3 增大缩孔、疏松倾向

$w(\text{Ti})$ 、 $w(\text{Al})$ 量增高,铁液的流动性恶化,产生表面缩孔的倾向增大。P、Mn、Cr、V、Mo等元素易偏析于最后凝固的部位,形成复合碳化物,导致产生内部缩孔、疏松的倾向增大。日本三重县技术综合研究所藤川、村川等人的研究工作表明:灰铸铁中含有Al、Ti、V、Cr、P等元素,产生缩孔的倾向增大;球墨铸铁中, $w(\text{Al})$ 量自0.02%增

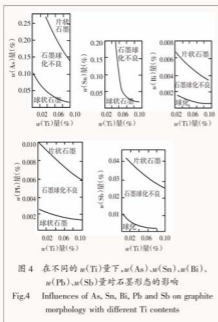


图4 在不同的 $w(\text{Ti})$ 量下, $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Sn})$ 、 $w(\text{Bi})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{Sb})$ 量对石墨形态的影响

Fig.4 Influences of As, Sn, Bi, Pb and Sb on graphite morphology with different Ti contents

加到0.4%, ρ_{Zr} 生缩孔的倾向增大。

2.4 降低灰铸铁的强度

Pb对灰铸铁的强度性能有着重要影响。如果铸铁中 $w(\text{Pb})$ 量在0.005%以下,含有Al、H、Ca等元素,就可能出魏氏体型石墨;若 $w(\text{Pb})$ 量在0.005%以上,也有可能产生魏氏体型石墨,导致强度显著降低。某公司在(使用一种厚壁灰铸铁件(厚度100~150 mm)时出现破断现象(显微组织见图5),作失效分析时发现:虽然基体组织基本上是珠光体,但 $w(\text{Pb})$ 量很高(0.025%),石墨为魏氏体型,硬度只有148 HB。

Sb或Sn是灰铸铁稳定珠光体常加入的元素,但若加入量太多,虽然硬度提高了,强度却反而会降低。图6为CE较高的灰铸铁中,Sb的加入量对灰铸铁硬度和强度的影响。灰铸铁中添加Sb,也有同样的影响,而且易于使石墨的形态变异。

另外,当灰铸铁强度低下时,有必注意Ti的有害作用。 $w(\text{Ti})$ 量高时,加上铁液中含有的S的作用,会促进D型石墨形成,导致基体组织中的铁素体增多,使铸铁的强度降低。Ti不仅来自

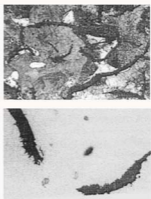


图5 厚壁灰铸铁件因 $w(\text{Pb})$ 量过高而导致的魏氏体型石墨

Fig.5 Widmanstätten-type graphite in heavy section gray iron casting caused by too high content of Pb

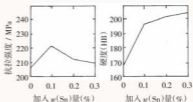


图6 $w(\text{Sn})$ 量对灰铸铁硬度和抗拉强度的影响

Fig.6 Influences of Sn adding amount on hardness and tensile strength of gray irons

废钢,我国生产的高硅铸造生铁、印度生产的铸造生铁也往往含有Ti。

2.5 降低铸铁的硬度

近年来,美国经常发生珠光体球墨铸铁的硬度低于寻常的情况,研究分析结果已明确是B的影响。当铸铁中 $w(\text{B})$ 量超过0.002%,就可以抑制Cu稳定珠光体的作用,使铸铁的硬度降低。

因此,生产中不仅要注意废钢和其它炉料中所含的B,采用感应电炉熔炼时,还应注意筑炉材料中加入的硼酸所造成的污染。

2.6 降低感应电炉炉衬的寿命

近年来,用感应电炉熔炼铸铁的企业日益增

多,炉衬寿命不高的情况也十分多见。耐火材料品质不高、筑炉工艺掌握不好是出现这类问题的主要原因,但是,也不能忽视炉料带来的问题。

如果采用镀锌钢板作炉料,Zn 受热后蒸发,侵入炉衬内,就会使炉料寿命降低。新筑的炉衬烧结期间,Zn 蒸气的影响尤为严重。

3 消除干扰元素有害作用的措施

3.1 严格管理炉料、控制铁液的化学成分

要控制各种干扰元素的影响,首先要确知问题的所在、测定可能导致产生问题的各元素含量,然后才有可能采取相应的措施。可以采用光谱分析仪分析各种合金元素、微量元素以及其它干扰元素的含量,还可根据炉前分析对铁液的成分进行动态的调整,实现实时控制。

表 4 为生产球墨铸铁件时各种合金元素、干扰元素含量的控制值(C、Si 除外),其中“阻碍铁素体化系数”,是指该元素在铁素体球墨铸铁中允许的最高含量的倒数,数值越高,稳定珠光体的作用越强。

3.2 抑制干扰元素的影响

如果球墨铸铁中含有干扰元素,影响石墨的

表 4 球墨铸铁中各种元素质量分数的控制值

Tab.4 Control limits of various alloying elements and interference elements of nodular cast iron

元素	允许最高质量分数值 (%)		阻碍铁素体化系数
	铁素体球铁	珠光体球铁	
S	0.040	0.040	25
P	0.050	0.080	20
Mn	0.200	0.500	5
Cr	0.050	0.100	20
Cu	0.150	1.500	6.7
Ni	0.500	3.000	2
Su	0.020	0.100	50
Pb	0.002	0.004	500
Sb	0.002	0.030	500
Bi	0.001	0.030	1 000
B	0.005	0.050	200
Te	0.010	0.010	100
Se	0.030	0.030	33
V	0.020	0.100	50
Mo	0.050	0.500	20
Zn	0.100	0.200	10
Al	0.020	0.020	50
As	0.020	0.100	50
Ti	0.050	0.050	20
Co	0.500	3.000	2
Cd	0.005	0.005	200

球状化、导致石墨畸变,可通过加入抗干扰元素抑制其有害作用,在这方面,首先要提到的是 Ce。

Ce 是活性很强的元素,可以与多种干扰元素作用,形成高熔点的化合物,如 $Ce_2Sb_2O_7$ 、 Ce_2S_3 、 Ce_2Pb 、 Bi_2Ce_2 、 $CeAl_2$ 等,从而抑制其有害作用。但是,Ce 的加入量应该根据干扰元素的情况通过试验确定,不能太多,否则又易于出现团块状石墨。

早年有人做过一组试验:在经过球化处理的铁液中,先加入 $w(Sb)$ 0.1%,然后再分别取样,加入质量分数不同 (0.005%、0.1%和 0.2%) 的 Ce,以观察其对石墨形态的影响。结果表明:加入 $w(Ce)$ 0.1% 的效果最好,见图 7。

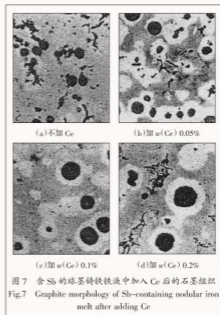


图 7 含 Sb 的球墨铸铁铁液中加入 Ce 后的石墨组织
Fig.7 Graphite morphology of Sb-containing nodular iron melt after adding Ce

3.3 采用高纯铸造生铁进行矫正

以前,世界各国生产要求特别严格的铸铁件时,大都采用瑞典生产的木炭生铁,这种生铁的杂质含量很低(见表 5),但价格昂贵,可供的数量也有限,于是就出现了可以大量生产的高纯生铁。这种生铁是将高炉炼得的铁液注入转炉中、用氧气吹炼而制成的,其中各种杂质的含量很低,而价格又具有相当的吸引力。

表5 一种瑞典木炭生铁中各种干扰元素(杂质)的含量 $w_B(\%)$

Tab.5 Contents of various interference and impurity elements of a Sweden charcoal pig iron $w_B(\%)$

Mn	P	Ti	As	Sn	Al	Cu	V	Cr	Zn	Σ 杂质
<0.01	<0.025	0.006	0.008	0.007	0.010	0.010	0.020	0.003	0.001	0.044

吹炼高纯生铁产生的炉渣中含有多种金属氧化物,从中可以提炼稀、贵的金属。例如,某处铁矿石中含有V和Ti,吹炼高纯生铁时产生的炉渣就是提炼V、Ti的原料。炼铁企业出售炉渣所得的收益几乎与生铁的价值相当。因此,炼铁厂生产的高纯生铁,可充分利用资源,在售价方面也就颇具优势,这种生铁的前景当然看好。

最早生产这种生铁的是加拿大 Quebec Sorel 的 QIT-Fer et Titane 公司,商品名称是“Sorelmetal”。后来,该公司在南非建立了RMB公司,也生产 Sorelmetal (QIT 铸造生铁)。Sorelmetal 的生产已有约 50 年的历史,起初广泛应用于美国和加拿大的汽车行业,后来销往世界各国,我国也早就有铸造企业在炉料中配用。

Sorelmetal RF-1 是高纯生铁的牌号之一,其中 5 种基本元素的含量见表 6,其他杂质的含量见表 7。

据报道,日本、俄罗斯和巴西也都生产类似

表6 Sorelmetal RF-1 高纯生铁五元素的含量 $w_B(\%)$
Tab.6 Contents of 5 main elements of Sorelmetal RF-1 high purity pig iron $w_B(\%)$

	C	Si	Mn	P	S
规格	3.90~4.70	<0.40	<0.05	<0.04	<0.025
实际测定值	4.25	0.15	0.022	0.028	0.013

表7 Sorelmetal RF-1 高纯生铁中杂质元素含量的实际测定值 $w_B(\%)$

Tab.7 Test results of impurity elements contents of Sorelmetal RF-1 high purity pig iron $w_B(\%)$

元素	实测含量	元素	实测含量	元素	实测含量	元素	实测含量
Al	0.007 45	Ce	<0.000 01	Ni	0.020 75	W	0.002 08
Sb	0.000 06	Co	0.018 17	Nb	0.000 92	Zn	0.000 04
As	0.001 00	Cu	0.002 85	Se	<0.000 01	Zr	0.000 35
Bi	0.000 00	Pb	0.000 00	Sn	0.000 13	Ba	<0.000 01
B	0.000 06	Hg	<0.000 01	Te	<0.000 01		
Ca	<0.000 04	Mn	0.002 73	Si	0.001 67		

的高纯生铁。其中日本目前有两家企业生产高纯生铁,其牌号和成分规格见表 8。

近年来,我国也已开始生产这种高纯生铁。如我国河北承德市保通铸铁型材公司生产两种高纯生铁,已经向铸造行业供货,其成分规格见表 9 和表 10。

表8 日本产高纯生铁的牌号和成分规格 * $w_B(\%)$

Tab.8 Grades and composition specifications of Japan-produced high purity pig irons* $w_B(\%)$

牌号	C	Si	Mn	P	S	Ti	Cr	As	V
DUCS-2X	3.60-3.86	0.10	0.30	0.010	0.010	0.010	0.020	0.005	0.005
DUCS-2Y	3.87-4.04	0.10	0.30	0.010	0.010	0.010	0.020	0.005	0.005
DUCS-2	3.60-4.10	0.10	0.30	0.010	0.010	0.010	0.020	0.005	0.005
DUCS-3	>3.60	0.15	0.20	0.020	0.010	0.010	0.020	0.005	0.005
DUCS-N	>3.60	0.15-0.70	0.20	0.025	0.015	0.010	0.030	-	-
DUCS-H	>3.60	0.15-0.70	0.20	0.025	0.020	0.010	0.030	-	-
DUCS-H2	>3.60	0.30	0.07	0.030	0.025	0.005	0.025	0.005	0.007
DUCS-HS	>3.60	0.71-1.30	0.20	0.025	0.020	0.010	0.030	-	-

* 未列范围者为最高值。

表9 高纯生铁的分级及成分规格 * $w_B(\%)$
Tab.9 Grade classification and composition specifications of high purity pig irons* $w_B(\%)$

牌号	C	Si	Mn	P	S	Ti	Cr	V	Al
AsiakaCT-1	3.4-3.7	0.4	0.05	0.03	0.015	0.008	0.025	0.020	0.008
AsiakaCT-2					0.015-0.025				

* 未列范围者为最高值。

表10 高纯生铁微量元素含量的最大控制值 $w_B(\%)$
Tab.10 Trace elements control limits of high purity pig irons (top limits) $w_B(\%)$

Sb	As	Sn	Bi	B	Gd	O	Se	Te	Pb
0.002	0.020	0.002	0.002	0.0006	0.005	0.0050	0.030	0.020	0.050

4 结束语

随着我国铸造业的发展,对各类铸件的质量要求日益提高,炉料带来的干扰元素的影响逐渐成为大家不得不面对的问题。使用高纯生铁是解决铸铁行业原材料困扰的重要途径之一,希望我国高纯生铁的生产能健康地发展壮大,为提高我国铸件的技术含量创造条件。MCI

(编辑:王峰, E-mail: xdat_wf@fawf.com)