

灰铸铁凝固过程中氧活度的变化

华 勤 徐君文* 何寿高

(冶金及材料工程系)

摘 要

通过浓差电池定氧装置研究了灰铸铁凝固过程中氧活度的变化,并运用计算机绘制了灰铸铁凝固过程中氧活度的变化曲线。研究表明,在铸铁凝固过程中,氧活度随铁水温度的下降而下降,在相变时氧活度有一个突变,共晶反应时出现一个高峰,该峰值与孕育效果密切相关。

关键词 铸铁;凝固;氧活度

中图分类号 TG251

一、序 言

氧是一种极活泼的元素,与许多其它元素都有很强的亲和力。氧也是一种表面活性元素,它能减小铁液的表面张力。虽然,氧在铸铁中的含量一般只有5~100 ppm^[1],但许多人都认为氧对铸铁凝固起着作用。文献[2]认为铁水中氧对铸铁的共晶凝固温度范围,激冷倾向都有影响。Orth^[3]及Weis^[4]曾多次报导脱氧产物二氧化硅在沉淀反应中起着石墨晶核的作用。加山^[5]则认为晶体状二氧化硅极易成为奥氏体生核触媒;而且一般奥氏体核心数与二氧化硅粒子的悬浊量相对应。Lux^[6]在实验中发现氧具有粗化片状石墨和细化共晶团的作用。总之,氧在铸铁凝固过程中的作用是复杂的,其动态必须从溶解氧和化合氧两方面考虑^[7]。前者可以理解为对形核及对石墨成长时结晶速度的作用,后者起非均质核心的作用,两者的作用往往是相反的。

1962年,Weissbart做出了第一台浓差电池测氧仪。70年代,浓差电池定氧仪被应用于测量铁水中的氧含量,在较低的含量范围内定氧的再现性为(1~2) ppm^[4]。这为研究铸铁中的溶解氧提供了有效的手段。但直到目前为止,氧在铸铁凝固中的作用及氧含量的变化规律仍处于探索阶段,有待于进一步研究。

1990年10月27日收到,1991年2月4日收到修改稿。

华勤 讲师;1952年生;徐君文 副教授;何寿高 教授,上海工业大学铸造教研室,上海延长路149号,200072。

* 通讯联系人

二、实验方法与装置

本实验采用 $\text{ZrO} \cdot \text{CaO}$ 固体电解质浓差电池, 以 $\text{Mo} + \text{MoO}_2$ 为参比电极测定铸铁在凝固过程中氧活度的变化。实验改进了通常用定氧探头测定炉内或浇包铁水表面氧活度的方法, 采用将定氧探头预埋在砂型中, 并使定氧探头插入铁水中一定的距离 (见图 1) 的方法, 本实验方法具有测试值稳定, 能排除大气中氧扩散的干扰等优点, 运用微机对测试值进行数据处理。

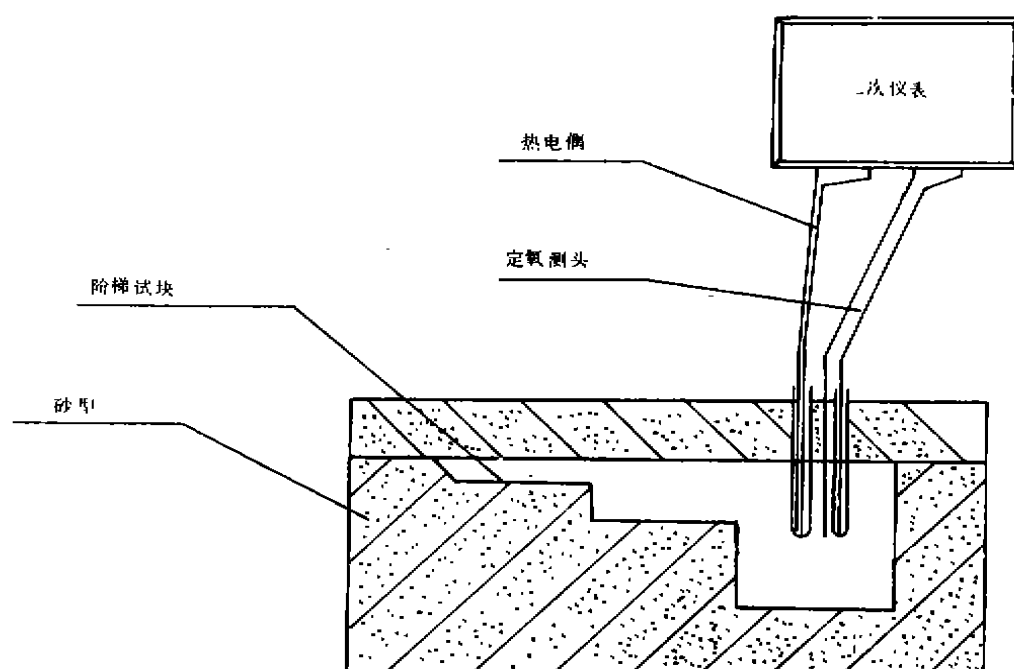


图 1 浓差电池定氧装置

表 1 试样成份分析结果

| 炉次 | C % | Si % | Mn % | P % | S % | 孕育剂加入情况 |
|----|------|------|------|-------|-------|------------------|
| 1 | 3.17 | 1.41 | 0.76 | 0.052 | 0.033 | 未加孕育剂 |
| 2 | 3.14 | 1.41 | 0.71 | 0.056 | 0.026 | 加 75 Si-Fe, 0.1% |
| 3 | 3.21 | 1.43 | 0.80 | 0.051 | 0.024 | 加 Si-Ca, 0.1% |
| 4 | 3.21 | 1.59 | 0.72 | 0.054 | 0.025 | 加 75 Si-Fe, 0.3% |
| 5 | 3.20 | 1.55 | 0.78 | 0.049 | 0.032 | 加 Si-Ca, 0.3% |
| 6 | 3.21 | 1.77 | 0.70 | 0.060 | 0.026 | 加 75 Si-Fe, 0.5% |
| 7 | 3.00 | 1.52 | 0.75 | 0.054 | 0.032 | 加 Si-Ca, 0.5% |

本实验以本溪生铁为基本炉料用硅铁、锰铁调整成份。在中频炉中溶化到 1450°C 出炉, 包内孕育后, 浇入铸型。孕育剂采用 75 Si-Fe 和 Si-Ca (Si % 64.70; Ca % 26.75; C % < 1.0 ; Al % < 3.0 ; P, S % < 0.04) 两种。浇注后试样化学成分见表 1。本实验用铂铑 -

铂热电偶测温, 测量仪表为XWT-464型自动记录仪, 同时记录温度(热电势)和浓差电池的电动势。

三、结果与分析

根据记录仪获得的数据输入微机进行处理, 得到温度、氧活度和时间三组数据, 同时与微机连接的绘图仪自动绘出曲线(图2~8)。从图中可以看出氧活度随铁水冷却逐渐下降, 当相变时, 氧活度有一个突变, 共晶转变时, 氧活度有一个高峰。这一点与氢、氮在铁水中的溶解度情况相类似。因为与液相比, 固相中氧的溶解度要低得多, 共

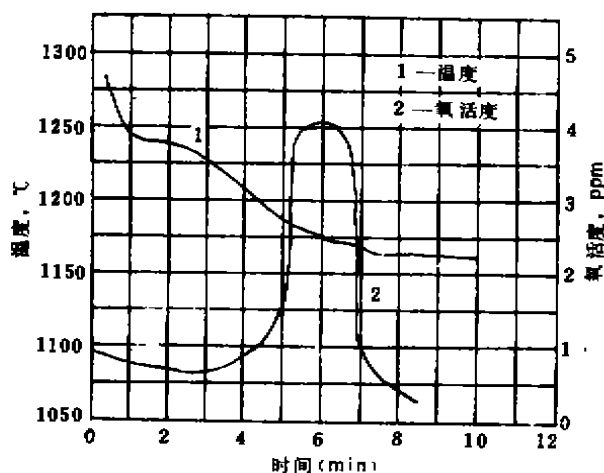


图2 未加孕育剂

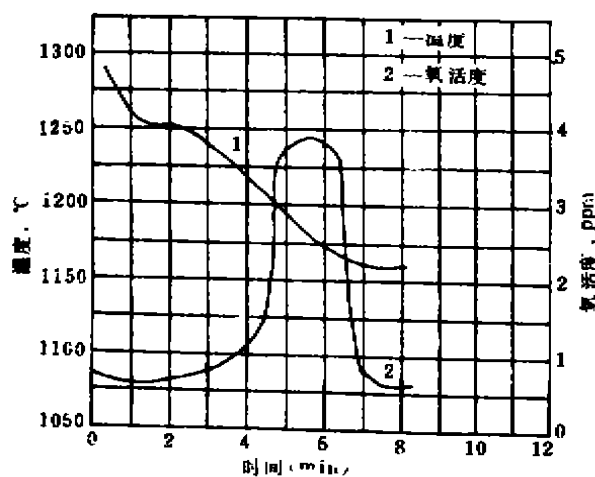


图3 加75 Si-Fe, 0.1%

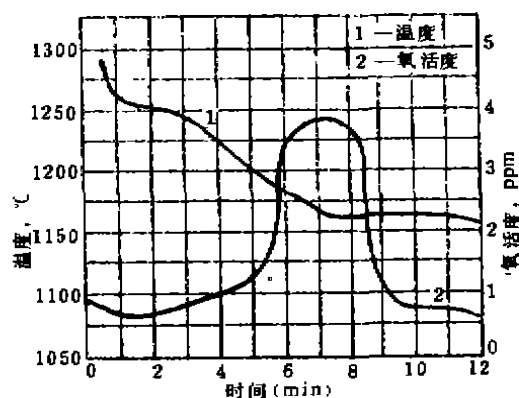


图4 加Si-Ca, 0.1%

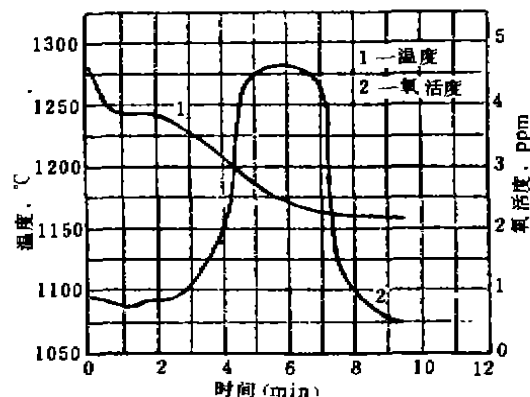


图5 加75Si-Fe, 0.3%

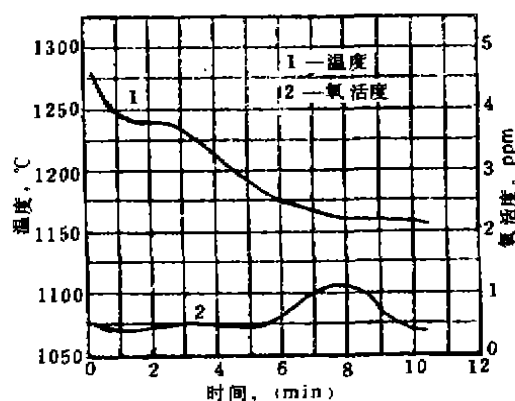


图6 加Si-Ca, 0.3%

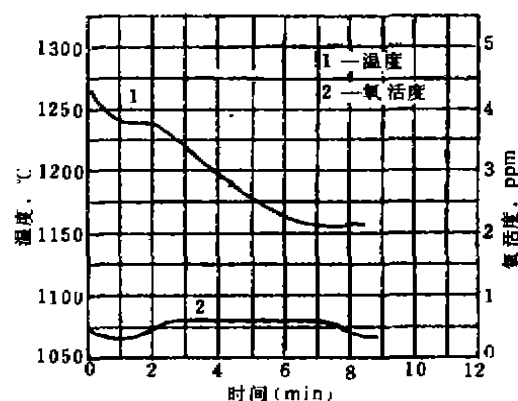


图7 加75Si-Fe, 0.5%

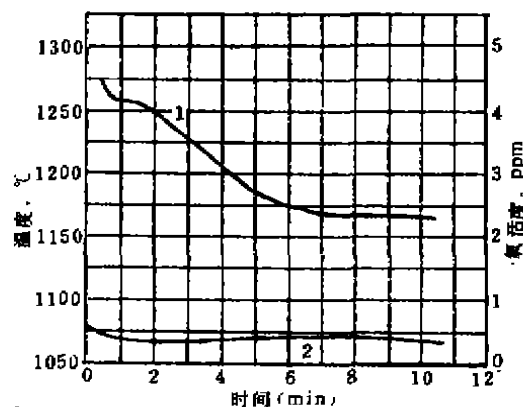


图8 加0.5% Si-Ca

晶转变时,大量固相析出,使得未凝固的液相中含氧量急剧地增加,即形成了高峰的上升部分。随着孕育剂加入量的增加,这个峰值降低。根据各炉次成份分析结果可以看出这个高峰值的降低主要是孕育剂的作用。由于铁水中存在反应: $\text{Si} + 2[\text{O}] = \text{SiO}_2$, 平衡常数 $K = \frac{\text{SiO}_2}{[\text{Si}][\text{O}]^2}$ 是温度的函数,随温度下降而增大,因此当铁水温度下降时, K 值增大, Si 的脱氧能力进一步增大,从而使铁水中的 $[\text{O}]$ 很快下降,即形成了共晶反应过程中氧活度高峰的下降。孕育处理后,铁水中存

在许多高硅的微区, 这些微区中的 Si 含量要高出「Si 好几倍, 这使反应 $\text{Si} + 2[\text{O}] = \text{SiO}_2$ 的驱动力大为增强, 以致固相中排出的「O」很难有很大的积累, 即抑制了氧活度高峰的形成。Ca 本身与氧的亲合力很强, 同时 Ca 的化合物为 SiO_2 的结晶提供「外来核心」。所以, 在相同的加入量情况下, 加入 Si-Ca 孕育试样的共晶氧活度峰值要低于 75Si-Fe 孕育试样。

为了便于将氧活度变化与铸铁组织、凝固状况进行对应分析, 将试验结果列成表 2。由此可以得出最初平衡氧活度与孕育剂加入量成线性关系(见图 9)。Si-Ca 的脱氧能力明显优于 75Si-Fe, 这符合孕育处理就是铁水脱氧的观点, 而且脱氧效果好的 Si-Ca, 孕育效果也好。图 10 是共晶团数与共晶反应前氧活度之间的关系, 可以看出无论那

表 2 不同孕育剂及不同加入量对凝固特性、组织、氧活度变化的影响

| 炉 | 7% | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------------------|----|-----------------|-------|------|-------------------|-----------------|------|------|
| 碳当量 | | 3.64 | 3.56 | 3.69 | 3.74 [*] | 3.72 | 3.80 | 3.51 |
| 共晶团数(个· cm^{-1}) | | 179 | 258 | 403 | 424 | 671 | 526 | 1613 |
| 白口宽度(mm) | | 4.5 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 石墨类型 | | E ²⁾ | E+少量A | E+A | A+少量E | A ²⁾ | A | 细A |
| 奥氏体析出温度(°C) | | 1215 | 1225 | 1225 | 1216 | 1216 | 1216 | 1232 |
| 共晶转变温度(°C) | | 1133 | 1137 | 1137 | 1135 | 1136 | 1136 | 1143 |
| 最初平衡氧活度(ppm) | | 0.90 | 0.51 | 0.79 | 0.73 | 0.58 | 0.53 | 0.39 |
| 共晶转变前氧活度(ppm) | | 4.03 | 0.84 | 3.81 | 2.06 | 1.09 | 0.58 | 0.41 |

1. 共晶团数为直径 25.4 mm 的面积中共晶团个数。

2. E—共晶体; 3. A—奥氏体。

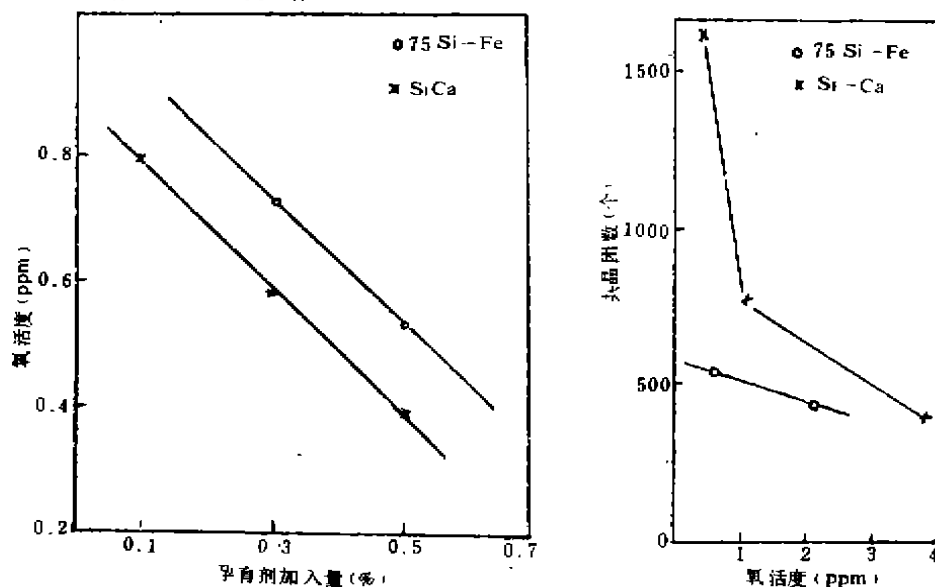


图 9 孕育剂加入量与氧活度的关系

种孕育剂, 随着脱氧能力的增加, 氧活度降低, 共晶团数不断增加。用 Si-Ca 孕育的试样, 随着氧活度降低, 共晶团数增加较快, 可以认为共晶团的形核、生长, 不仅与氧

含量有关,还受奥氏体枝晶、石墨晶核等诸方面因素的影响。

实验证明了孕育效果与脱氧效果是相关的。共晶氧活度高峰趋于平缓时($\text{Si}-\text{Ca}$ 孕育剂加入量为0.3%),从试样的石墨形态、共晶团数、白口倾向来说,这时的孕育效果是令人满意的。

四、结 论

1. 在铸铁凝固过程中,氧活度随铁水冷却逐渐下降,当相变发生时,氧活度有一个突变。特别在共晶反应,氧活度有一个高峰。
2. 铁水中氧活度与孕育剂加入量成线性关系, $\text{Si}-\text{Ca}$ 的脱氧能力明显优于75 SiFe。
3. 在孕育铸铁中,随着孕育剂量的增加,氧活度逐步降低,共晶团数不断增高。但共晶团数不仅与氧含量有关,还受奥氏体枝晶形态、石墨晶核等诸因素的影响。
4. 共晶氧活度峰值与孕育效果密切相关,当这个高峰趋于平缓时,孕育效果令人满意。

参 考 文 献

- 1 Hughes, I.C.H. The role of gases in the structure of cast iron. *AFS Trans.*, 1969, 121.
- 2 Ghorapade, S.C. Oxygen probe measurements in cast iron. *AFS Trans.*, 1975, 193.
- 3 Orth, K. 铁碳铸造合金的脱氧、孕育及脱氧作用的衰退. 国外铸造, (2) 1982, 18 (舒震译)。
- 4 Weis, W. 脱氧对铸铁结晶的重要性. 见: 铸铁冶金学. 北京, 机械工业出版社, 1983, 46. (潘振华译)。
- 5 加山延太郎. 亚共晶铸铁の初晶デンドライト核生成に及ぼす SiO_2 の影響. 铸物, 10, 1983, 621.
- 6 Lux, B. Effect of vacuum treatment of the melt on the structure of iron-carbon-silicon-sulfur alloys. *Gießerei-Forschung*, 19 (1) 1967, 49.
- 7 草川隆次. 球状黑铅铸铁制造时における酸素の挙動. 第一〇六回全国講演大会概要集, 长冈, 1984, 10.

VARIATION OF OXYGEN ACTIVITY DURING SOLIDIFICATION OF GRAY CAST IRON

by Hua Qin, Xu Junwen, He Shougao (*Dept. of Metallurgy & Materials Engineering*)
(Received 1990-10-27; revised 1991-02-04)

Abstract

Variations of oxygen activity during solidification of gray cast iron was studied using electrochemical oxygen probes and the curve of variation was recorded by computer. The experimental results show that the oxygen activity decreases as the temperature of melt drops. However, on the curve of oxygen activity vs T , a sudden change of oxygen activity appears at phase transformation, and an oxygen peak exists at eutectic transformation. The height of the peak is closely related to the effectiveness of inoculation.

Key words cast iron; solidification; oxygen activity