DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.01.004

稀土与镁含量对蠕墨铸铁凝固过程及石墨形态的影响

郝博魁[1],邓小洲[1],蔡启舟[2],肖凤赞[1],郑卫星[1],田韵森[1],陈　哲[2]

(1. 宜昌船舶柴油机有限公司，湖北 宜昌 443002；2. 华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室，湖北 武汉 430074)

摘　要：采用热分析技术和微观组织分析，研究了蠕化元素 RE 和 Mg 含量对蠕墨铸铁凝固过程和石墨形态的影响。结果表明，铁液经 RE 与 Mg 蠕化处理后，共晶点右移，初晶温度升高，0.019%~0.023%RE 和 0.006%~0.011%Mg 使初晶温度由原铁液的 1 152.7 ℃上升至 1 163.2~ 1 166.6 ℃。共晶凝固再辉温度 ΔT_R 与石墨形态具有确定的对应关系，随着 ΔT_R 增加，蠕化率升高，当再辉温度高于 5 ℃，蠕化率大于 50%。提高 RE/Mg 比，有利于获得高蠕化率，RE/Mg 比增加后，采用高效孕育剂，可抑制蠕化铁液的白口倾向。

关键词：蠕墨铸铁；冷却曲线；凝固过程；共晶再辉；石墨形态

中图分类号：TG143.49; TG244　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-8365(2022)01-0014-05

Effect of Rare Earth and Magnesium Contents on the Solidification Process and Graphite Morphology of Compacted Graphite Cast Iron

HAO Bokui[1], DENG Xiaozhou[1], CAI Qizhou[2], XIAO Fengzan[1], ZHENG Weixing[1], TIAN Yunsen[1], CHEN Zhe[2]

(1. Yichang Marine Diesel Engine Co., Ltd., Yichang 443002, China; 2. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The effect of vermicular element RE and Mg content on the solidification process and morphology of vermicular graphite was studied by thermal analysis and microstructure characterization. The results show that the eutectic point moves to right and the primary crystallization temperature increases after vermicularization treatment by Re and Mg alloy, and 0.019%~0.023% RE and 0.006%~0.011%Mg increase the primary crystallization temperature from 1 152.7 ℃to 1 163.2~ 1 166.6 ℃.There is a definite relationship between the eutectic recalescence temperature ΔT_R and morphology of graphite. With the increase of ΔT_R, the vermicular rate increases. When recalescence temperature is higher than 5 ℃, the vermicular rate is more than 50%. In crease Re/Mg ratio is beneficial to obtain high vermicular rate, and the chill tendency can be inhibited by using high efficiency inoculants when RE/Mg ratio is increased.

Key words: compacted graphite cast iron; cooling curve; solidification process; eutectic recalescence; graphite morphology

随着船用低速柴油机不断向高强度化、超长冲程、超高爆发压力和有效压力、高输出功率等技术方向发展，对气缸套材料的性能要求也在不断提高[1-3]。传统的灰铸铁气缸套因片状石墨尖端的缺口效应，导致其抗拉强度、抗热疲劳性较低，不能满足新型柴油机对气缸套性能的要求[4-5]。与灰铸铁相比，蠕墨铸铁具有更高强度、优良的耐热性和导热性以及抗疲劳和尺寸稳定性，可满足气缸套对材料力学性能、导热性能及抗摩擦磨损性能的要求，以应对高温高压、摩擦副往复运动的工况条件[6-7]。对于蠕墨铸铁气缸套，只有获得高蠕化率才能发挥其性能优势。但是，蠕墨铸铁生产过程中，铁液中的蠕化元素(RE、Mg)残留量范围窄，其波动对蠕墨铸铁凝固过程影响显著，增加了获得高蠕化率的难度[8]。

采用热分析技术记录铁液凝固过程的冷却曲线，基于冷却曲线的特征值，可有效研究蠕墨铸铁凝固过程及其石墨形态，为铁液的蠕化和孕育处理提供实验依据[9-11]。为此，本文作者对铁液进行不同的蠕化和孕育处理，通过凝固冷却曲线和微观组织分

收稿日期：2021-02-02

基金项目：中国船舶重工集团柴油机有限公司技术创新项目(CXC-022-2020)

作者简介：郝博魁(1983—)，学士，高级工程师. 主要从事铸造工艺及熔炼技术方面的工作. 电话：13477830834，Email: haobokui@cse.com.cn

通讯作者：蔡启舟(1964—)，博士，教授. 主要从事铸造合金凝固及组织控制的研究工作. 电话：02787558190，Email: caiqizhou@hust.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

析研究蠕化元素含量以及孕育剂种类对冷却曲线特征值和石墨形态的影响，建立石墨形态和冷却曲线特征值之间的关系。

1　试验方法

选用高纯生铁、废钢以及铬铁、钒铁、钼铁等中间合金配料，铜和锡以纯金属加入，在 20 t 中频感应电炉中熔炼，采用增碳剂调整铁液的含碳量。熔化后升温至 1 520 ℃、保温 10 min 后出炉，原铁液化学成分 w(%)：3.90~4.00 C，1.00~1.20 Si，0.70~0.80 Mn，≤0.025 P，≤0.012 S，0.20~0.30 Ni，0.15~0.25 Cr，0.20~0.30 Mo，1.60~1.80 Cu，0.04~0.06 Sb。蠕化处理采用埃肯 CompactMg 合金和 RESiFe 合金进行复合处理，孕育剂为 0.4%SiBa 或 0.4%75SiFe，蠕化工艺为冲入法，每次处理铁液 2 500 kg，蠕化处理后残留 RE 和残留 Mg 量以及浇口盆孕育剂加入量如表 1。

取蠕化和孕育后铁液浇注热分析样杯，采用 Aglient 数据采集器（34970A，美国 Agilent）记录铁液冷却过程中的温度数据，测试样杯为树脂砂型方杯、K 型热电偶，数据采集频率 70 次 /min，每种处理条件测量 3 组数据以减小试验误差。对采集数据进行处理获得铁液冷却过程中温度随时间变化的 *T-t* 冷却曲线，并对 *T-t* 冷却曲线分别进行一阶微分和二阶微分，以求得冷却曲线的特征值。

蠕化处理后铁液浇注气缸套铸件，气缸套铸件主要尺寸为，内径 326 mm、高度 2 350 mm，上部大端厚度 110 mm、下部小端厚度 55 mm，铸件重 1 600 kg。

表1 残留RE与残留Mg量及孕育剂加入量 w(%)
Tab.1 Residual RE and Mg and addition of inoculants

编号	$RE_{残}$	$Mg_{残}$	孕育加入量	浇口盆孕育量
1#	0.023	0.011	BaSi　0.5	0.10
2#	0.020	0.009	BaSi　0.5	
3#	0.019	0.008	75SiFe 0.4	
4#	0.021	0.006	BaSi　0.4	

分别从热分析样杯试样热电偶部位和气缸套大端取样，经研磨抛光观察蠕墨铸铁组织。

2　试验结果

2.1　冷却曲线

图 1 为原铁液和不同蠕化和孕育处理后铁液凝固的冷却曲线，各图中分别给出了冷却曲线的一阶微分和二阶微分曲线；并根据一阶微分和二阶微分曲线确定了却曲线的初晶温度 T_{LA}、最低共晶温度 T_{EU} 和最高共晶温度 T_{ER}，共晶凝固再辉温度 $\Delta T_R=T_{ER}-T_{EU}$。各冷却曲线的特征值列于表 2。

表2 冷却曲线上的特征温度及再辉温度/℃
Tab.2 Characteristic temperature and recalescence on the cooling curves

处理条件	T_{LA}	T_{EU}	T_{ER}	ΔT_R
原铁液	1 152.7	1 140.7	1 152.1	11.4
1#	1 166.6	1 132.6	1 136.5	3.9
2#	1 163.2	1 135.2	1 139.6	4.4
3#	1 164.5	1 133.2	1 138.6	5.4
4#	1 163.5	1 133.2	1 139.6	6.4

由图 1 和表 2 的数据可知，原铁液的初晶温度

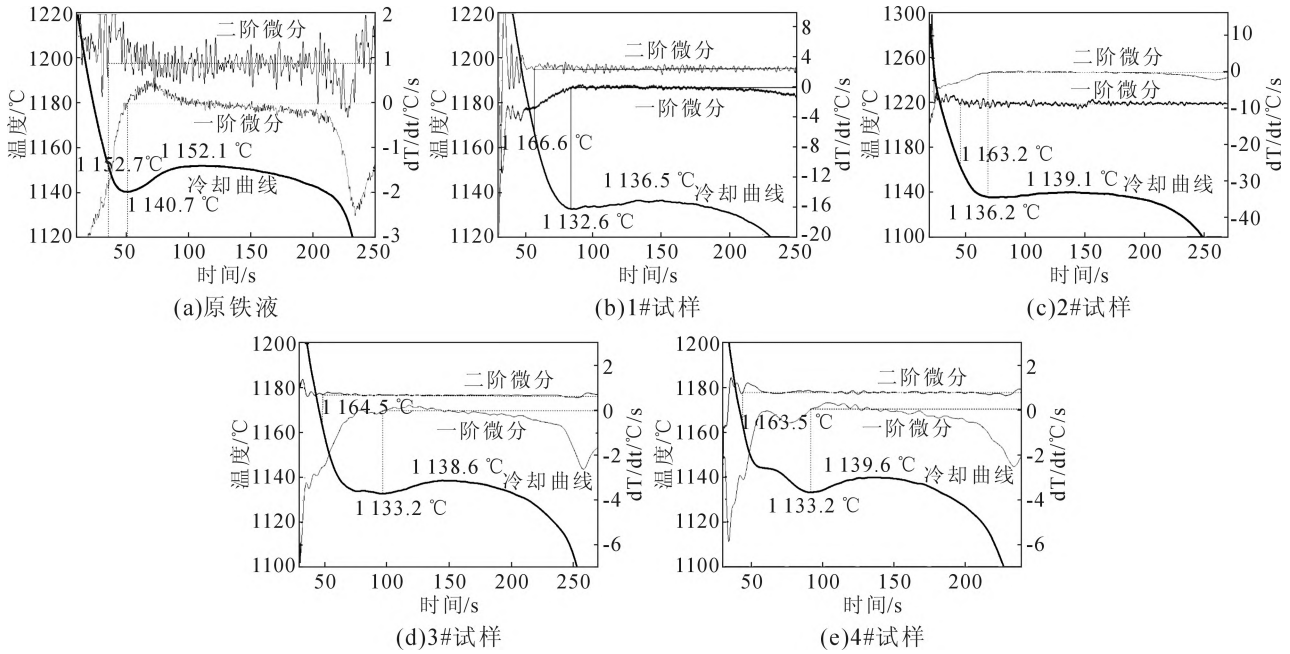


图 1 原铁液和不同蠕化和孕育处理的铁液（1#~4#）的凝固冷却曲线及一次和二次微分曲线
Fig.1 Solidification cooling curves, and the first and second differentiation curves of base iron and the irons treated with different vermicularizers and inoculants (1#~4#)

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

较低，T_{LA} 为 1 152.7 ℃，这是因为原铁液的成分为近共晶成分，初晶温度低、析出的初生奥氏体数量少；原铁液按灰铸铁共晶凝固，其最低共晶温度 T_{EU} 为 1 140.7 ℃，最高共晶温度 T_{ER} 为 1 152.1 ℃，再辉温度 ΔT_R 为 11.4 ℃。

当对铁液进行蠕化处理后，铁液凝固初晶温度上升至 1 163 ℃以上。铁液经 RE 和 Mg 蠕化处理后，共晶点右移，及铁液成分向亚共晶方向移动，使奥氏体析出温度升高。RE、Mg 同时使 T_{EU}、T_{ER} 和 ΔT_R 均出现了下降。1# 试样添加的 RE 和 Mg 最高，其初晶析出温度最高，T_{LA} 为 1 166.6 ℃；T_{EU}、T_{ER} 和 ΔT_R 分别为 1 132.6 ℃、1 136.5 ℃和 3.9 ℃，为 4 组试样中最低，呈现出球墨铸铁凝固特点[10]。4# 试样的 RE 和 Mg 量低，T_{EU} 虽然为 1 133.2 ℃，但 T_{ER} 为 1 139.6 ℃，ΔT_R 为 6.4 ℃，是 4 组中最高的，呈蠕墨铸铁凝固特点[10]。

由于蠕化剂和孕育剂的种类及加入量不同，共晶凝固再辉温度 ΔT_R 差别较大。1# 和 2# 试样的 ΔT_R 小于 5 ℃，而 3# 和 4# 试样的 ΔT_R 高于 5 ℃。

2.2 石墨形态

图 2 为热分析试样的石墨形态。图 2(a)显示，原铁液试样的石墨形态为粗片状石墨，其组织为灰铸铁共晶组织。经蠕化和孕育处理后，试样的石墨形态转变为球状和蠕虫状。1# 试样中的残留 RE 和 Mg 量高，分别为 0.023%$RE_{残}$、0.011%$Mg_{残}$，石墨形态为球状和蠕虫状，蠕化率约 30%。随着残留 RE 和 Mg 量的降低，蠕化率逐渐升高，2# 试样的石墨形态为蠕虫状+球状，蠕化率约 50%，较 1# 试样明显提高。

3# 和 4# 试样的蠕化率均高于 90%，但 4 号试样的蠕化率更高。这是因为 3# 试样的残留 Mg 量较高，RE 残留较低，而 4# 试样的残留 RE 较高，而残留 Mg 较低，可见，蠕化元素中 RE 与 Mg 的比例不同，将导致蠕化率的变化。

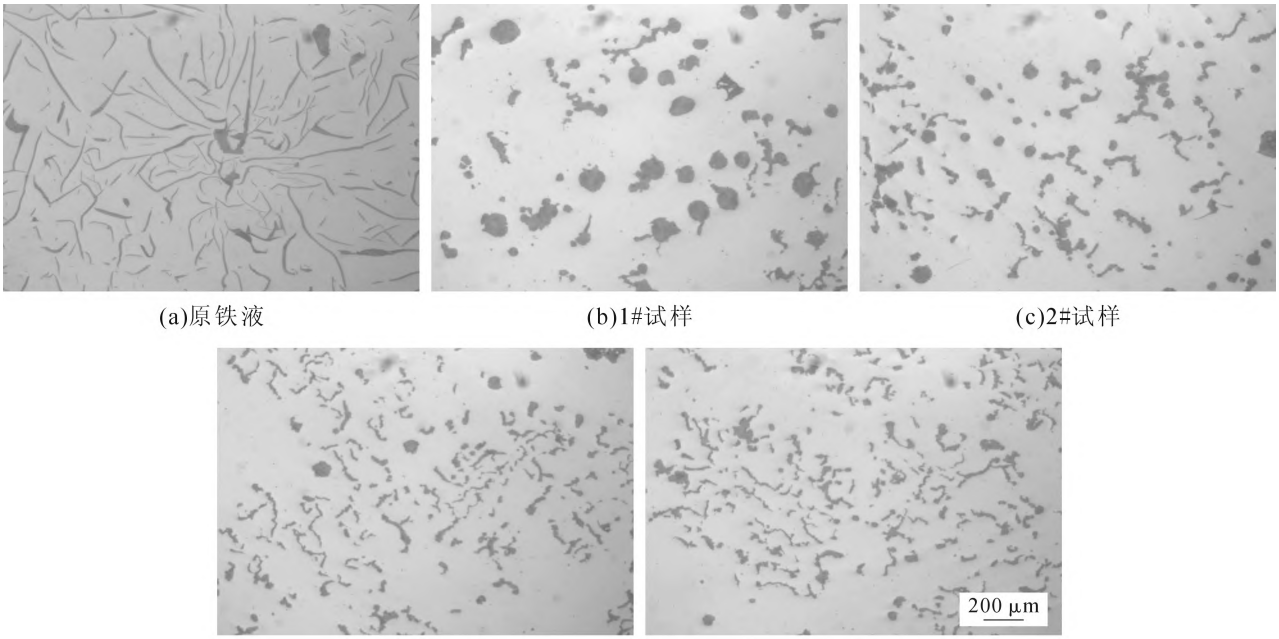
3 分析与讨论

3.1 ΔT_R 与石墨形态

铁液发生共晶转变时，伴随结晶潜热的释放，温度发生相应的变化，冷却曲线的形状发生改变。ΔT_R 代表了单位时间内释放热量的变化，在奥氏体+石墨的共晶反应中，石墨形态及生长直接影响结晶过程中潜热释放速度，因此，ΔT_R 和石墨形态存在一定的对应关系。

从图 1(a)和图 2(a)可知，原铁液共晶转变为片状石墨和奥氏体的共晶。灰铸铁的共晶转变过程，石墨前端始终与铁液接触，由于碳在铁液中的扩散速度快，石墨生长的更快，石墨的快速生长，也促进了石墨片和石墨分枝间的奥氏体的生长，导致短时间内释放了大量的结晶潜热，在 4 组样品中其 ΔT_R 最高(11.4 ℃)。由于原铁液接近共晶成分，石墨化能力较好，共晶结晶所需的过冷度小，所以其 T_{EU} 较高(1 140.7 ℃)，这与文献 [12] 报告的结果一致，即 T_{EU}≥1 140 ℃时，石墨形态为片状。

1# 试样的石墨大部分为球状石墨(图 2b)，冷却



(a)原铁液 (b)1#试样 (c)2#试样

(d)3#试样 (e)4#试样

图 2 各试样的石墨形态
Fig.2 Graphite morphologies of the specimens

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

曲线的 T_{EU} 较低(1 132.6 ℃)，其 ΔT_R 为 4 组试样中最小(3.9 ℃)。因为片状石墨共晶中石墨和奥氏体基本上是同步长大的，而球状石墨共晶则先是石墨的形核和长大，然后才是奥氏体壳的成核和长大。奥氏体壳一旦形成，由于碳在固态奥氏体中的扩散速度大大低于在铁液中的扩散速度，奥氏体外壳阻碍了碳自液相的扩散，从而使石墨球的生长速度剧烈下降。结晶过程要继续进行，就需要继续冷却，不断补充新晶核，因此，球墨铸铁的共晶结晶不但时间较长，而且其终了温度也比灰铸铁低得多。2# 试样中，蠕化率为 50%，虽然 T_{EU} 较 1# 试样有所升高，但 ΔT_R 仍然较低，为 4.4 ℃。

3# 和 4# 试样具有高蠕化率，其对应的冷却曲线(图 2d、e)上，T_{EU} 均较低，但再辉温度较高，ΔT_R 分别为 5.4 ℃和 6.4 ℃。这是因为共晶团内蠕虫状石墨高度分枝，共晶凝固速度介于球铁和灰铸铁之间，短时间内释放潜热低于灰铸铁，而高于球墨铸铁，因此，其再辉温度 ΔT_R 低于灰铸铁，而高于球墨铸铁。本实验中，3# 试样和 4# 试样的 ΔT_R 低于原铁液的，高于 1# 试样和 2# 试样。

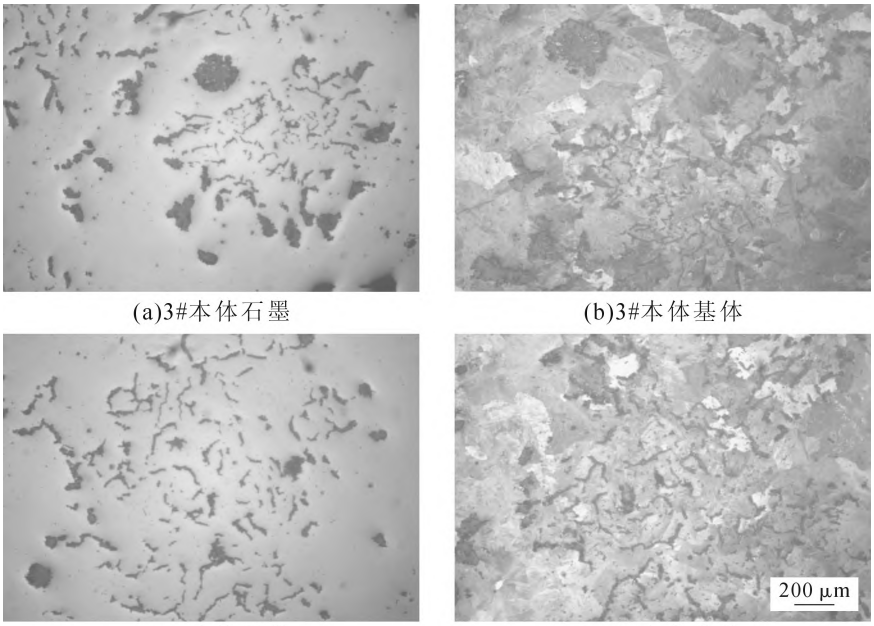
3.2　蠕化元素对蠕化率的影响

当蠕化元素含量由 1# 的 Mg0.011%、RE0.023% 降至 2# 试样的 Mg0.009%、RE0.020%时，试样的球化率下降，蠕化率由图 2 的 30%提高至图 3 的 50%。进一步减少蠕化元素含量时，蠕化率提高，3# 和 4# 试样的蠕化率均在 90%以上，说明石墨的蠕化率对铁液中的蠕化元素的变化敏感。对比图 2(d)和图 2(e)可以发现，虽然 2 组试样的蠕化元素含量相差不大，但 4# 试样的蠕化率高于 3# 试样的，这是因为 4# 试样的 RE/Mg 为 3.5，高于 3# 试样的 2.4，由此可知，适当提高蠕化元素中的 RE/Mg 比，有利于提高蠕化率。

3.3　孕育的影响

对蠕化处理铁液进行孕育处理，可延缓蠕化衰退，消除或减小铁液的白口倾向，防止基体组织中出现莱氏体和自由渗碳体。影响蠕墨铸铁白口倾向的主要因素是蠕化元素 RE 和 Mg 的含量，其中，RE 对白口倾向的影响明显高于 Mg。但是，对蠕化处理后的铁液进行过量孕育，会促进石墨球化、降低蠕化率，增加铸件形成缩孔缩松的倾向[13]。

本试验中，3# 试样的 RE/Mg 比值较低，采用了 75SiFe 孕育，4# 试样 RE/Mg 比较较高，采用了孕育效果更好的 BaSi 孕育，图 3 为 3# 和 4# 试样对应的气缸套铸件本体的金相组织。从图 3(a)和图 3(c)看出，取样部位壁厚约 150 mm，但 2 组试样的气缸套本体石墨具有较高的蠕化率，未出现蠕化衰退现象，这说明 BaSi 和 75SiFe 孕育均可有效防止铁液的蠕化衰退。由图 3(b)和图 3(d)可知，3# 和 4# 气缸套铸件基体组织为珠光体和分布于石墨之间的少量铁素体，未发现大块的自由渗碳体。这一结果表明，对低 RE/Mg 蠕化的铁液采用 75SiFe 孕育，而对高 RE/Mg 蠕化的铁液采用 BaSi 孕育，均可达到抑制蠕化铁液的白口倾向，防止莱氏体和自由渗碳体的形成。



(a)3#本体石墨　(b)3#本体基体

(c)4#本体石墨　(d)4#本体基体

图 3　3# 和 4# 气缸套铸件本体金相组织

Fig.3　Metallographic microstructure of cylinder liner castings 3# and 4#

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

4 结论

(1)蠕化处理使铁液的共晶点右移,初晶温度升高,0.019%~0.023%$RE_{残}$和0.006%~0.011%$Mg_{残}$使铁液凝固的初晶温度由1 152.7 ℃上升至1 163.2~1 166.6 ℃。

(2)共晶再辉温度和石墨蠕化率具有良好的对应关系,共晶再辉温度升高,石墨的蠕化率增加。当再辉温度低于5 ℃,蠕化率小于50%时;当再辉温度高于5 ℃,蠕化率大于50%。

(3)适当提高蠕化元素中RE与Mg的比例,有利于获得高蠕化率。RE含量增加后,应选用高效孕育剂,以抑制蠕化铁液的白口倾向,防止基体组织出现自由渗碳体。

参考文献:

[1] 丁淑富,孙笋升,冯细文. 我国船用大功率柴油机产业现状及发展趋势分析[J]. 柴油机,2012,34(5): 1-5.

[2] 於兴洲,万品军,周义,等. 稀土镁变质对船用气缸套减摩铸铁组织和性能的影响[J]. 铸造技术,2015,36(8) : 2068-2072.

[3] GRABON W, KOSZELA W, PAWLUS P, et al. Improving tribological behaviour of piston ring-cylinder liner frictional pair by liner surface texturing [J]. Tribology International, 2013, 61: 102-108.

[4] BAICCHI P, COLLINI L, RIVA E. A methodology for the fatigue design of notched castings in gray cast iron [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2007, 74(4): 539-548.

[5] 赵记霞,卢琼,方东淼. 一种珠光体高强度灰铸铁气缸套材料[J]. 内燃机与配件,2018(21): 115-117.

[6] 孙玉成,孟迪,姜爱龙,等. 蠕墨铸铁性能及其在内燃机中应用的研究进展[J]. 铸造技术,2019,40(4): 417-422.

[7] 史蒂夫·道森. 蠕墨铸铁——现代柴油发动机缸体和缸盖的材料[J]. 铸造技术,2009,30(4): 455-460.

[8] DAWSON S, SCHROEDER T. Practical Applications for Compacted Graphite Iron[C]. Transactions of the American Foundry Society & the One Hundredgth Annual Metal casting Congress, 2004.

[9] STEFANESCU D M, SUAREZ R, KIM S B. 90 years of thermal analysis as a control tool in the melting of cast iron [J]. China Foundry, 2020, 17(2): 69-84.

[10] 赵玉厚,杨喜岗,杨忠,等. 热分析特征值对蠕墨铸铁蠕化率的影响[J]. 西安工业大学学报,2015,35(8): 642-647.

[11] LACAZE J, TORRE UDL, SERTUCHA J, et al. Modelling of compacted graphite cast iron solidification-Discussion of microstructure parameters [J]. China Foundry, 2020, 17 (2): 144-149.

[12] 徐倩,杨湘杰,叶寒,等. 基于定量取样杯的凝固曲线与石墨形态的判据研究[J]. 铸造,2015,64(1): 37-40.

[13] 邱汉泉著. 蠕墨铸铁及其生产技术[M]. 北京:化学工业出版社,2010.

(上接第9页)

层的蠕变应力指数分别增加至17.5和36.7。热处理促进了非晶涂层内部原子发生结构弛豫,使得涂层中原子结构排布更加均匀,导致非晶涂层中激活剪切转变区的临界应力明显增大,非晶合金中不易萌生剪切带来承载塑性变形,因此越高温度处理后的非晶涂层蠕变抗力越大。

参考文献:

[1] 李旭强,李文生,翟海民,等. 低温热循环处理Fe基非晶粉末对爆炸喷涂涂层摩擦学性能的影响 [J]. 表面技术,2020,49 (2):151-157.

[2] 刘军,姜超平. 封孔处理对Fe基非晶涂层耐蚀性的影响[J]. 铸造技术,2015,36 (6):1471-1473.

[3] 龚玉兵,王善林,柯黎明,等. Fe基非晶合金涂层的研究进展[J]. 热加工工艺,2017,46 (10):6-13.

[4] 王立强,翟慎秋,丁锐,等. 大块非晶合金研究进展[J]. 铸造技术,2017,38 (2):274-279.

[5] WU H, LAN X D, LIU Y, et al. Fabrication, tribological and corrosion behaviors of detonation gun sprayed Fe-based metallic glass coating [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 2016, 26: 1629-1637.

[6] 林尽染. 热处理对高速电弧喷涂Fe基非晶涂层抗空蚀性能的影响[J]. 材料热处理学报,2021, 42(12): 159-165.

[7] BABU P S, JHA R, GUZMAN M, et al. Indentation creep behavior of cold sprayed aluminum amorphous/nano-crystalline coatings[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 658: 415-421.

[8] KUMAR A, NAYAK S K, BANERJEE A, et al. Multi-scale indentation creep behavior in Fe-based amorphous/nanocrystalline coating at room temperature [J]. Materials Letters, 2021, 283: 128768.

[9] ZHAI H M, MA X, CHENG B, et al. Room temperature nanoindentation creep behavior of detonation sprayed Fe-based amorphous coating[J]. Intermetallics, 2022, 141: 107426.

[10] GONG P, JIN JS, DENG L, et al. Room temperature nanoindentation creep behavior of TiZrHfBeCu(Ni) high entropy bulk metallic glasses [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 688: 174-179.

[11] DONG Q, TAN J, HUANG R, et al. Nanoindentation creep behavior of an Fe-Cr-Mo-B-C amorphous coating via atmospheric plasma spraying[J]. Intermetallics, 2022, 141: 107411.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net