DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.11.017

双室样杯中 FeSi 添加剂对蠕铁热分析特征值及蠕化率的影响

姜爱龙[1],刘泽宇[2],刘庆义[1],李娜娜[1],徐振宇[2],石德全[2]

(1.潍柴动力股份有限公司,山东 潍坊 261061;2.哈尔滨理工大学材化学院,黑龙江 哈尔滨 150040)

摘　要:热分析技术在蠕墨铸铁生产的铁液质量检测中起到关键作用。铁液凝固过程的变化可通过热分析特征值中体现出来。硅是影响蠕墨铸铁凝固的重要元素,将 FeSi 添加到双室热分析样杯的单室中,研究不同 FeSi 含量对蠕铁铁液热分析特征值和蠕化率的影响。结果表明,随着样杯中 FeSi 添加剂的增加,奥氏体初始形成温度 T_{AL} 呈现先减小后增加的趋势,T_{SEF}、T_{EU}、T_{EM} 和 T_{ER} 均呈上升趋势,T_{ES} 则随 FeSi 加入量的增加而变化不大。FeSi 添加剂对不同预蠕化水平铁液的蠕化率有不同的影响,低蠕化水平铁液的蠕化率随 FeSi 加入量增加而增加,而高蠕化水平铁液的蠕化率则是随 FeSi 加入量增加而降低。随蠕铁蠕化率的增加,对应于双室铁液共晶最高温度 T_{ER} 的时间差先增加后减少,二者近似于抛物线的关系。

关键词:蠕墨铸铁;FeSi 添加剂;热分析特征值;蠕化率;双室样杯

中图分类号:TG143.49　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2021)11-0997-06

Influence of FeSi in Double-chamber Sample Cup on Thermal Analysis Characteristic Values and Vermiculating Rate

JIANG Ailong[1], LIU Zeyu[2], LIU Qingyi[1], LI Nana[1], XU Zhenyu[2], SHI Dequan[2]

(1. Weichai Power Co., Ltd., Weifang 261061, China; 2. School of Materials Science & Chemical Engineering, Harbin University of Science & Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: Silicon is an important element affecting the solidification of vermicular graphite cast iron. FeSi was added into a single chamber of a two-chamber sample cup to study the influence of different FeSi content on the characteristic value and vermicular rate of molten iron during thermal analysis. The results show that with the increase of FeSi additive, the initial austenite formation temperature T_{AL} firstly decreases and then increases, while T_{SEF}, T_{EU}, T_{EM} and T_{ER} all increase, while T_{ES} has little change with the increase of FeSi additive. The effect of FeSi additive on the vermicular rate of molten iron at different pre-vermicular levels is different. The vermicular rate of molten iron at low vermicular level increases with the addition of FeSi, while the vermicular rate of molten iron at high vermicular level decreases with the addition of FeSi. With the increase of vermicular rate, corresponding to the time difference of the maximum temperature T_{ER} of two-compartment molten iron eutectic increases first and then decreases, the relationship between the two is similar to a parabola.

Key words: vermiculating graphite cast iron; FeSi additive; characteristic values for thermal analysis; vermiculating rate; double-chamber sample cup

铸造热分析法目前被广泛的应用于铸造生产的熔体检测中[1-3]。热分析方法通过记录温度和时间的变化,测定铁液中的碳当量和碳硅含量,并以此控制浇注前的铁液质量。在蠕墨铸铁生产中,采用热分析预测铁液的蠕化和孕育情况是至关重要的。奥氏体和石墨的析出会释放结晶潜热,测量出铁液的温度变化可以反映出铁液的凝固过程,当处于亚共晶和过共晶状态时,奥氏体和石墨的析出顺序不同,因此可明显的在热分析曲线中分辨出铁液状态[4]。目前,大部分的蠕墨铸铁热分析技术都是在样杯中加入不同添加剂,使铁液的成分发生变化,同时测定温度曲线从而捕捉这种变化,并在各特征值的变化中表达出来。

FeSi 作为一种应用于铸铁生产中的常见添加剂,主要作用为增强铁液的孕育程度,改善石墨的形核条件,在铁液中可以多次加入以提高铁液的初始

收稿日期:2021-09-26

作者简介:姜爱龙(1982—),山东临沂人,高级工程师.主要从事高性能铸铁材料工艺开发及应用、先进制造技术研究及应用方面的工作.
Email: 13964616951@163.com

通讯作者:石德全(1977—),山东青州人,教授.研究方向:金属热成型智能制造和多场耦合轻合金改性.
Email: shidequan2008@163.com

形核条件并提高铸件质量[5-6]。Firican 研究表明，FeSi 处理对石墨颗粒球形度和圆度有更大的影响，对铸件表层冷却速度较大的区域影响更大[7]。Bhat 发现向铁液中加入 FeSi 会提高石墨析出的核心数量，使热分析曲线中的回升温度变低，回升速率变大[8]。Donald 等通过将铁液浇注到添加 Te 的样杯中，发现铁液的冷却曲线出现明显共晶平台，并以液相线温度和共晶温度计算铁液的碳硅含量[9]。李超等研究了不同含量的孕育剂对冷却曲线的影响，结果表明随着孕育剂含量增加，共晶最高温度和共晶再辉温度无明显变化，共晶最低温度和石墨含量上升[10]。房莉等研究了样杯结构、材质等对热分析精度的影响[11]，结果表明，采用浸入法取样可消除浇注温度和浇注量对冷却曲线的影响，石墨质样杯和铜质样杯更适用于热分析。

本文作者将 FeSi 添加剂加入到自行研制的双室热分析样杯的单室中，研究该添加剂加入量中对铁液热分析特征值的影响，以及对凝固后试样蠕化率的影响，为 FeSi 添加剂在蠕铁热分析样杯中的使用奠定基础，并丰富蠕铁铁液质量的炉前热分析评价方式。

1 试验材料与方法

试验所用铁液的化学成分如表 1，采用低含硫量的原材料以保证蠕铁铁液的质量，高纯生铁、废钢和增碳剂的含硫量分别低于 0.015%、0.020% 和 0.040%，各原材料在感应炉中熔化。通过增碳剂、硅铁和锰铁对铁液成分进行必要的调整，当铁液达到所需成分要求后，将熔体除渣后出炉，出炉温度控制在 1 500~1 510 ℃，出炉时加入铜和锡进行合金化处理。铁液出炉后，采用喂线法进行蠕化和孕育处理，蠕化线和孕育线的喂线速度分别为 19 m/min 和 15 m/min。采用光谱分析仪测试原铁液的化学成分。

采用自行研制的带 K 型热电偶的双室球型定量热分析样杯采集冷却曲线，球形型腔直径均为 30 mm，在双室样杯的单室中加入不同含量的 75FeSi 添加剂，考查该添加剂对热分析曲线和蠕化率的影响。75FeSi 的加入量分别为 0.15%、0.30% 和 0.45%，粒度均为 80 目。

表1 试验用铁液的名义化学成分 w(%)
Tab.1 Nominal chemical composition of molten iron for experiments

元素	C	Si	Mn	S	P	Cu	Mg	RE	Sn	Fe
含量	3.7~3.8	2.0~2.4	≤0.6	0.01~0.02	≤0.06	0.3~0.6	0.010~0.018	0.01~0.02	0.04~0.08	Bal.

蠕化孕育完成后，将铁液进行热分析曲线测试，将铁液分别浇入 3 种不同 75FeSi 加入量的样杯中，所测得的典型热分析曲线及特征点如图 1，各特征点的含义如表 2。待双室热分析样杯内的铁液凝固后，沿球形铸件的中心切出金相试样，通过定量金相法测得试样蠕化率。

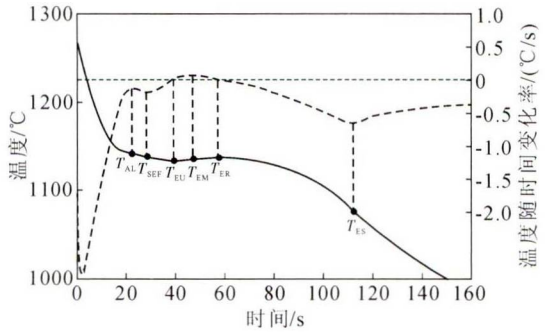


图 1 试验中所得的蠕铁典型冷却曲线及特征点示意图
Fig.1 Schematic diagram of typical cooling curve and characteristic points of vermicular graphite cast iron

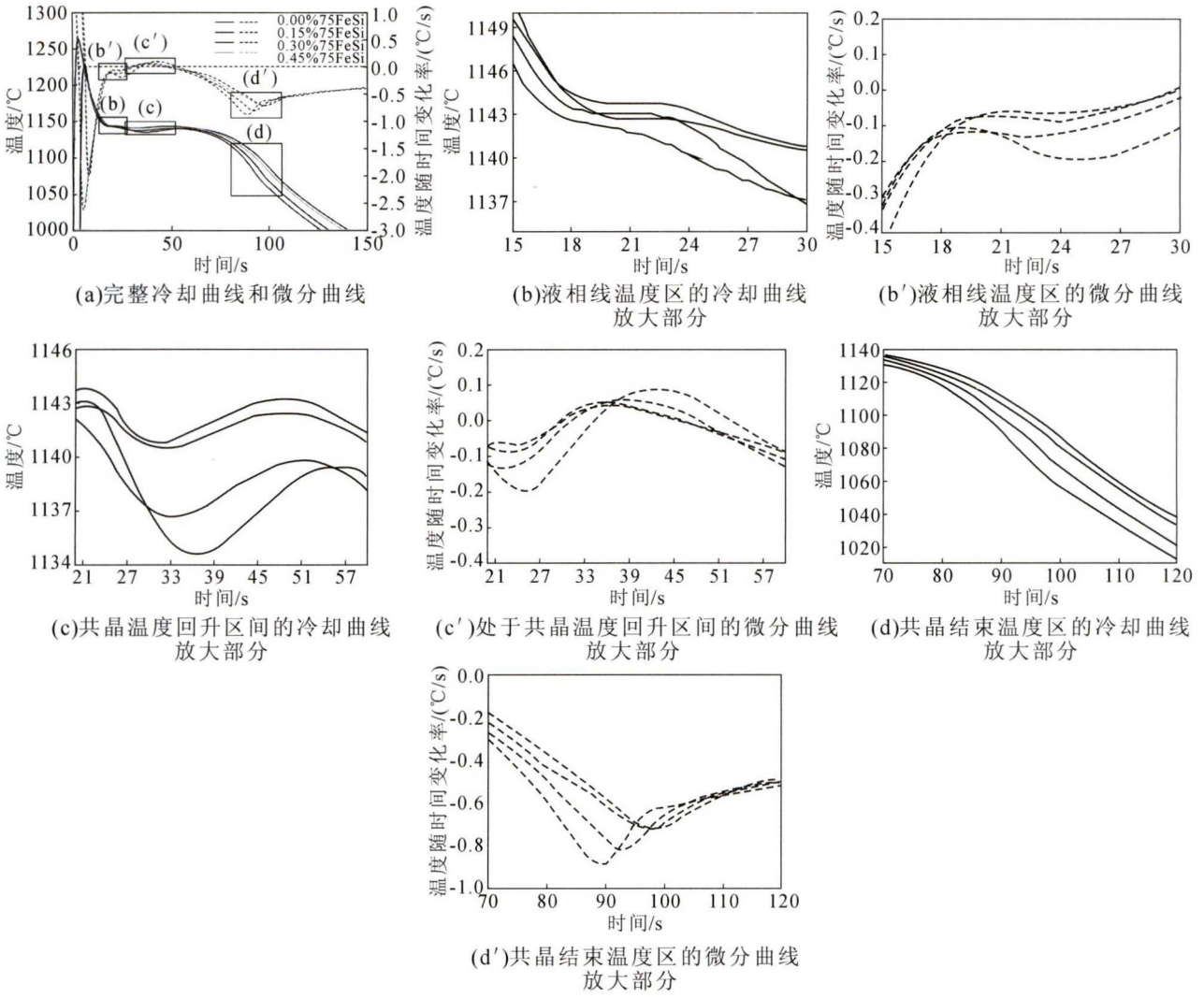
表 2 冷却曲线上各特征点的含义
Tab.2 Specification of characteristic points of cooling curve

特征点	含义
T_{AL}	奥氏体初始形成温度
T_{SEF}	共晶形核开始温度
T_{EU}	共晶最低温度
T_{EM}	最大共晶回升率温度
T_{ER}	共晶最高温度
T_{ES}	凝固终了温度

2 试验结果及分析

使用不同 75FeSi 添加剂加入量的样杯，由同包铁液测得的冷却曲线和微分曲线如图 2。

从图 2(a)可以看出，随着 75FeSi 的加入，冷却曲线在共晶回升阶段有较大变化。从图 2(b)中可得知，铁液在出现回升之前有一个短暂的温度平台出现，这说明铁液的状态为亚共晶状态，冷却时先析出奥氏体，产生的热量使冷却曲线出现了短暂的温度平台。随着冷却的进一步进行，温度曲线到达图 2(c)处时，对比未加入 75FeSi 冷却曲线可发现，未加入 75FeSi 的冷却曲线的共晶最低温度和共晶最高温度最低，在整个共晶回升阶段，该冷却曲线均处于其他曲线下方。共晶阶段冷却曲线结束于图 3(d)处，75FeSi 加入量为 0.30%和 0.45%时两条 1 冷却曲线的共晶阶段略长，同时该两条曲线在整个冷却过程中的形态十分接近，可知 75FeSi 的加入对冷却曲线



(a)完整冷却曲线和微分曲线　(b)液相线温度区的冷却曲线放大部分　(b′)液相线温度区的微分曲线放大部分

(c)共晶温度回升区间的冷却曲线放大部分　(c′)处于共晶温度回升区间的微分曲线放大部分　(d)共晶结束温度区的冷却曲线放大部分

(d′)共晶结束温度区的微分曲线放大部分

图 2　不同含量 75FeSi 添加剂样杯测得的同包铁液的冷却曲线及微分曲线

Fig.2　Cooling curves and differential curves of the same molten iron measured by cups with different amount of 75FeSi

的影响是有一定限度的。

通过微分曲线图 2(b′)发现，未加入 75FeSi 的微分曲线在初晶点过后有一个明显下降，但是加入 75FeSi 添加剂后此下降显著改善甚至消除，这表明加入 75FeSi 添加剂的样杯中铁液的放热效率更快，结晶潜热释放的速率更快。从图 3(c′)中可发现，未加入 75FeSi 添加剂的样杯的微分曲线整体处于落后趋势，75FeSi 添加剂的加入使共晶回升阶段的反应速率更快，且 75FeSi 添加剂的加入量越大，共晶回升阶段的速率越大。同时也可以发现，随着 75FeSi 加入量的增加，对共晶回升阶段速率的影响越来越小。从图 3(d′)中看出，75FeSi 添加剂的加入量不同对曲线的影响程度不同，75FeSi 添加剂加入量少的样杯内可以加速蠕化过程，使共晶反应更快结束；相反，75FeSi 添加剂加入量大，会使共晶反应时间略微延长，其原因是增加碳当量使更多的碳以石墨状态析出，释放出了更多的热量，使整体共晶时间延长。

在样杯中加入 75FeSi 添加剂的作用主要包括两个方面，一是增加了石墨生成时液体的浓度起伏，使铁液中出现高硅区，而碳的溶解度变小，促进石墨析出；另一方面，增加了石墨形核时的异质核心数量，降低了过冷度，同时细化石墨尺寸。碳通过液相和奥氏体扩散到石墨形核核心，以石墨形式析出。如果形核核心更多，则碳的扩散距离变短，有助于快速释放结晶潜热。反之，如果形核核心较少，则碳的扩散需要更长的时间才能形成石墨，释放出结晶潜热的速率变慢。

图 3 为不同包铁液测得的冷却曲线特征值随 75FeSi 添加剂加入量的变化关系。从图 3(a)看出，随着 75FeSi 添加剂加入量的增加，奥氏体初始形成温度 T_{AL} 先减小后增加，这是因为加入硅提高了碳当量，使共晶点右移，降低了初晶温度，而随着 75FeSi 加入量的继续增加，将导致局部激冷使奥氏体提前析出，放出少量结晶潜热，从而使奥氏体初始形成温度 T_{AL} 升高。随着 75FeSi 添加剂加入量的增加，过冷

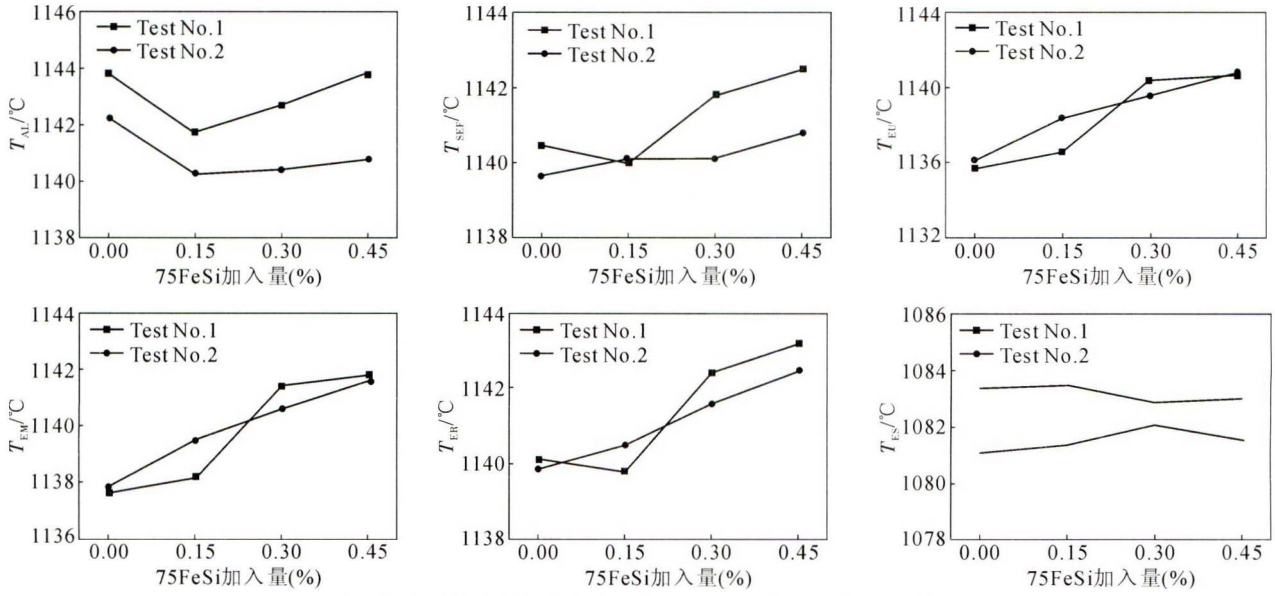


图 3 不同包铁液测得的冷却曲线特征值随 75FeSi 添加剂加入量的变化关系

Fig.3 Change of characteristic values of cooling curves of different molten iron with 75FeSi additive

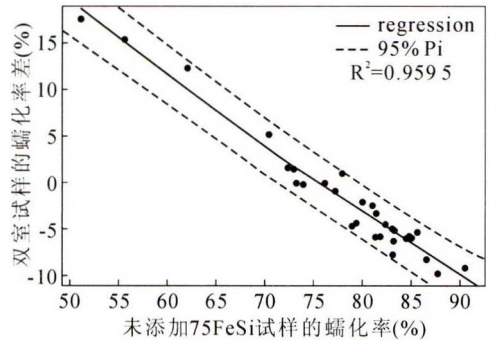


图 4 双室试样的蠕化率差随着未加 75FeSi 试样蠕化率的改变情况

Fig.4 Change of vermiculate rate difference between double-chamber samples with and without 75FeSi

度减小,共晶形核开始温度 T_{SEF} 温度也在逐渐升高,共晶反应的速率逐渐加快,T_{EU}、T_{ER} 和 T_{EM} 均上升,但 T_{ES} 则随 75FeSi 添加剂加入量的增加而变化不大。

当 75FeSi 添加剂加入量为 0.45%时,样杯中双室试样的蠕化率差随未加 75FeSi 试样蠕化率的变化如图 4 所示,这里将蠕化率差 $\Delta\eta$ 定义为加入 75FeSi 时的蠕化率 η' 减去未加 75FeSi 时的蠕化率 η。图 4 表明,75FeSi 添加剂对不同预处理铁液的蠕化率的影响不同。样杯中加入 75FeSi 后,将使原蠕化水平低的蠕铁铁液的蠕化率增加,而使原蠕化水平高的蠕铁铁液的蠕化率降低。这是因为:加入 75FeSi 添加剂可以提高蠕化不良的蠕墨铸铁的碳当量,从而提高石墨的析出能力,提高蠕化率,而对蠕化优良的蠕铁会产生促球作用,降低蠕化率。

因此,可以利用一个单室添加 75FeSi 的双样杯获得冷却曲线,并通过两样杯的冷却曲线特征值差异,实现对铁液蠕化率的检测。根据前文分析得知,加入 75FeSi 后改变较大的特征点为 T_{EU}、T_{EM} 和 T_{ER},分别用 ΔT_{EU}、ΔT_{EM}、ΔT_{ER}、代表这 3 个特征点的双室温度变化量,即加入 75FeSi 时对应特征点温度减去未加 75FeSi 时对应特征点温度。用 $\Delta t_{T_{EU}}$、$\Delta t_{T_{EM}}$、$\Delta t_{T_{ER}}$ 分别代表这 3 个特征点对应双样杯中冷却曲线的时间变化量,即加入 75FeSi 时对应特征点的时间减去未加 75FeSi 时对应特征点的时间。由实验获得的蠕化率及双样杯特征点数据如表 3。

从表 3 看出,随着未加入添加剂样杯中蠕化率的增大,特征点温度整体变化不大,但是特征点温度出现的时间变化较明显,如图 5,$\Delta t_{T_{EU}}$、$\Delta t_{T_{EM}}$、$\Delta t_{T_{ER}}$ 均随着蠕化率的增加而增加,且数据点更加集中,图 5(c)中发现在高蠕化率情况下会有下降趋势。

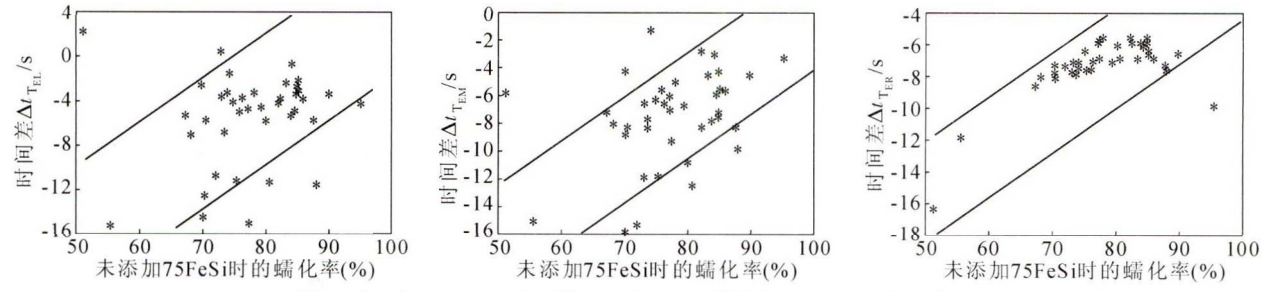


图 5 双室样杯试样的特征时间差随未加 75FeSi 试样蠕化率的变化

Fig.5 Change of characteristic time differences of double-chamber sample cup with the vermiculating rate without 75FeSi

表3 双样杯特征点数据与对应的未加75FeSi添加试样的蠕化率

Tab.3 Characteristic point data of double-chamber sample cup and corresponding vermiculating rate without 75FeSi

序号	未加 75FeSi 时的蠕化率 η(%)	特征点					
		ΔT_{EU}/℃	$\Delta t_{T_{EU}}$/s	ΔT_{EM}/℃	$\Delta t_{T_{EM}}$/s	ΔT_{ER}/℃	$\Delta t_{T_{ER}}$/s
1	51.2	3.2	2.25	7.1	-5.75	0.7	-16.25
2	55.6	1.8	-15.25	2.3	-15.00	2.9	-11.75
3	67.2	4.4	-5.25	3.5	-7.25	2.7	-8.50
4	68.2	6.9	-7.00	5.9	-8.00	4.4	-8.00
5	70.0	4.6	-2.50	3.2	-4.25	1.3	-7.25
6	70.2	2.5	-14.5	3.1	-8.75	2.2	-7.25
7	70.4	2.3	-12.5	2.8	-15.75	5.0	-8.00
8	70.4	6.3	-5.75	5.3	-8.25	4.2	-7.75
9	72.0	-0.3	-10.75	-0.1	-15.25	1.7	-7.25
10	73.0	1.2	0.50	0.3	-12.00	1.9	-7.75
11	73.2	3.6	-3.50	3.0	-6.50	2.5	-7.00
12	73.4	3.5	-6.75	2.9	-8.25	2.2	-7.75
13	73.8	6.2	-3.25	4.8	-7.75	3.4	-7.50
14	74.2	2.1	-1.50	3.1	-1.25	3.4	-7.00
15	74.8	4.2	-4.00	4.1	-6.25	4.2	-6.25
16	75.4	-0.5	-11.25	0.8	-11.75	2.2	-7.50
17	76.0	4.1	-5.00	3.5	-5.50	3.4	-7.50
18	76.2	5.3	-3.75	3.8	-6.50	2.8	-7.00
19	77.0	5.3	-4.75	4.7	-6.00	3.6	-6.75
20	77.2	3.2	-4.75	1.8	-7.00	1.4	-5.75
21	77.4	3.0	-15.05	3.6	-9.25	3.0	-5.50
22	78.0	4.7	-3.25	3.4	-5.00	2.3	-5.50
23	79.2	5.6	-4.50	4.6	-6.75	3.5	-7.00
24	80.0	3.6	-5.75	1.6	-10.75	2.1	-6.00
25	80.6	4.4	-11.25	4.8	-12.50	6.4	-6.75
26	82.1	4.5	-4.00	3.8	-2.75	2.7	-5.50
27	82.2	2.1	-3.75	1.4	-8.25	1.6	-5.75
28	83.2	5.4	-2.25	4.0	-4.50	2.2	-6.75
29	83.8	5.0	-5.25	4.1	-7.75	3.6	-5.75
30	83.9	-0.7	-0.50	-0.8	-3.00	-1.2	-6.00
31	84.4	4.1	-5.00	3.3	-5.75	2.7	-5.75
32	84.8	3.0	-2.75	1.3	-7.50	1.1	-5.50
33	84.8	6.3	-3.25	4.3	-7.25	3.0	-5.50
34	85.0	4.3	-3.00	3.0	-4.25	1.5	-6.50
35	85.2	3.1	-2.25	1.5	-5.50	0.4	-6.25
36	85.8	7.3	-3.75	5.6	-5.50	3.6	-6.75
37	87.6	3.8	-5.75	3.0	-8.25	2.4	-7.25
38	88.0	1.1	-11.5	1.1	-9.75	1.0	-7.50
39	89.8	4.5	-3.25	3.1	-4.50	0.9	-6.50
40	95.2	5.1	-4.25	4.7	-3.25	3.1	-9.75

图 6 为特征时间差 $\Delta t_{T_{ER}}$ 随未加入 75FeSi 添加剂样杯蠕化率的变化，可以看出，随着蠕化率的升高，$\Delta t_{T_{ER}}$ 呈现先增加后减少的抛物线趋势。这是因为不同蠕化水平的蠕铁铁液在加入相同的 75FeSi 添加剂后产生的作用不同。低蠕化水平的蠕铁铁液表现为蠕化不良，当加入 75FeSi 添加剂后可以使石墨生长更容易，提高蠕化率的同时减小了石墨析出的驱动力，提高了结晶潜热的释放速率，提前了 T_{ER} 点出现时间。随着蠕化率达到 75%左右时，再加入 75FeSi 添加剂后蠕化率变化不明显，此时作用效果最低，提前 T_{ER} 点出现时间的作用也最低，时间差 $\Delta t_{T_{ER}}$ 更趋于零。由于高蠕化水平的蠕铁铁液蠕化良好，大部分石墨均以蠕虫状析出，加入 75FeSi 添加剂后产生了促球作用，使共晶团中细小球团状石墨数量增加，

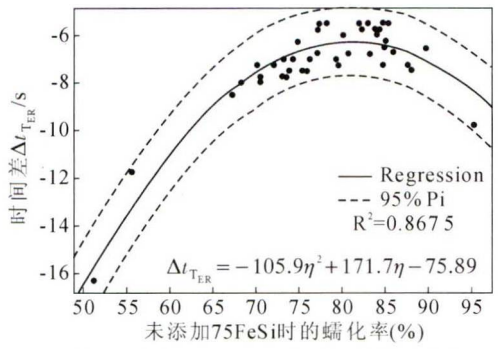


图 6 特征时间差随未加入 75FeSi 添加剂时蠕化率的变化

Fig.6 Change of characteristic time difference with the vermiculating rate without 75FeSi

进而蠕化率降低，大量细小球团状石墨的析出也会加快结晶潜热释放的速率，所以又一次提前了 T_{ER} 点出现的时间，$\Delta t_{T_{ER}}$ 远离零点。

3 结论

(1)随双室样杯中单室 75FeSi 添加剂的增加，奥氏体初始形成温度 T_{AL} 先减小后增加，共晶形核开始温度 T_{SEF}、共晶最低温度 T_{EU}、最大共晶回升率温度 T_{EM} 和共晶最高温度 T_{ER} 均逐渐升高，凝固终了温度 T_{ES} 则随 FeSi 加入量的增加而变化不大。

(2)样杯中 75FeSi 添加剂对不同预蠕化水平铁液的蠕化率的影响不同，随着样杯中 75FeSi 添加剂的增加，低蠕化水平铁液的蠕化率增加，而高蠕化水平铁液的蠕化率则降低。

(3)随着未加入 75FeSi 添加剂样杯中蠕化率的升高，双室样杯的特征时间差 $\Delta t_{T_{ER}}$ 先增加后减少，二者之间近似为二次函数的抛物线关系。

参考文献：

[1] 李瑞钧，叶寒，杨湘杰，等. 铸铁热分析冷却曲线特征参数的数据处理方法[J]. 铸造技术，2015, 36(1): 147-148.

[2] 徐振宇，李大勇，王利华. 球墨铸铁球化孕育效果评价方法研究进展评述[J]. 铸造，2014, 63(3): 237-244.

[3] 陈祥， 李言祥. 球墨铸铁铁液熔体状态评估 [J]. 铸造，2015, 64 (11): 1062-1068.

[4] 王超，孙帆，季托，等. OCC 蠕墨铸铁热分析技术介绍与案例分析[J]. 现代铸铁，2020, (1): 22-27.

[5] 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.

[6] 王毅，马洪亮，谢高峰，等. 低硅孕育剂的效果及其应用[J]. 铸造工程，2015, 39(2): 9-11.

[7] FIRICAN MC, RIPOSAN I. Graphite phase characteristics in compacted/vermicular graphite cast iron inoculated in the mould [J]. Advanced Materials Research, 2015, 1128: 72-79.

[8] BHAT MN, KHAN DMA, SINGH KK. Speed of recalescence as a measure of graphite nucleation in spheroidal graphite cast iron castings [J]. International Journal of Metalcasting, 2021, 15 (2): 602-612.

[9] STEFANESCU D, SUAREZ R, KIM S. 铸铁熔炼热分析技术发展九十年[J]. 铸造，2021，70(2): 231-246.

[10] 李超，杨湘杰，叶寒，等. 孕育剂的加入量对铸铁热分析曲线特征值及单位面积石墨数量的影响 [J]. 铸造，2016, 65(11): 1095-1098.

[11] 房莉，周小平，汪宏斌. Al-Si 合金热分析样杯的试验与研究[J]. 铸造技术，2001, 22(1): 52-53.

2022 年《铸造技术》杂志征订

1979 年创刊 月刊 西安市科学技术协会主管 西安市铸造学会主办

国内邮发代号：52-64 国外发行号：M855 中国标准连续出版物号 ISSN 1000-8365 CN 61-1134/TG

《铸造技术》杂志是集中报道国内外铸造领域先进科研成果、实用工艺技术、生产管理经验以及铸造行业发展动态的综合性科技期刊。内容涵盖铸造成型工艺和铸造材料研究，并兼顾其他金属材料成型方法。对科研院所与企业的研究人员、工程技术人员、管理人员以及高等院校师生具有参考价值。

《铸造技术》杂志刊登铸造设备、熔炼设备、环保设备、铸造原辅材料、检测仪器仪表、计算机模拟软件、3D 打印等相关信息，为铸造行业的供应商、采购商搭建平台、提供服务。

请读者从当地邮局或本刊编辑部订阅。全年 12 期，每期定价 25 元，平邮全年 300 元(含邮费)，快递全年 420 元。

银行汇款：户　名：陕西铸造技术杂志社有限责任公司
账　号：3700 0235 0920 0091 309
开户行：中国工商银行西安市互助路支行

联系地址：陕西省西安市碑林区友谊西路 127 号西北工业大学凝固楼 308 室
电话 / 传真：(029)88491681 88491682
联系人：李巧凤 13991824906
http://www.zhuzaojishu.net
Email:zzjs@263.net.cn

铸造技术杂志