DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.06.008

耐热球铁中碎块状石墨的产生机理及防止措施

钱坤才,朱贵华
(中车戚墅堰机车车辆工艺研究所有限公司,江苏 常州 213000)

摘　要:结合生产实践中铁液过冷度对石墨形核的影响,研究了耐热球铁中的碎块状石墨产生机理。结果表明,耐热球铁中热节部位极易出现碎块状石墨,而导致这种碎块状石墨出现的主要原因为铁液凝固过程中具有较高的局部成分过冷。提高铁液活性、控制 CE 及微量元素成分、选取合适的孕育剂和孕育方式、提高局部冷却速度、减少铸件热节等工艺方案可以有效防止耐热球铁中的碎块状石墨产生问题。

关键词:耐热球铁;碎块状石墨;过冷度;孕育处理

中图分类号:TG255　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2020)06-0537-04

Formation Mechanism and Prevention Measures of Chunk Graphite in Heat-resistant Nodular Iron

QIAN Kuncai, ZHU Guihua
(CRRC Qishuyan Institute Co., Ltd., Changzhou 213000, China)

Abstract: Based on the effect of the degree of hot metal supercooling on the graphite nucleation in production practice, the mechanism of the formation of chunk graphite in heat-resistant nodular iron was studied. The results show that the thermal centers of heat-resistant ductile iron are prone to the occurrence of chunk graphite, and the main reason for the occurrence of such chunk graphite is that the molten iron has high local component undercooling during the solidification process. Improving the activity of molten iron, controlling the composition of CE and trace elements, selecting the appropriate inoculation agent and inoculation method, increasing the local cooling speed and reducing the hot section of casting can effectively prevent the problem of chunk graphite in heat-resistant nodular iron.

Key words: heat-resistant ductile iron; chunk graphite; supercooling degree; inoculation

耐热球铁凭借其良好的抗热疲劳、热冲击及较好的热强性,耐热温度达到 700~800 ℃,被广泛应用于汽车涡轮增压器等产品上,由于客户对于该材质验收标准要求较高,同时涡轮增压器壳体结构较为复杂,壁厚不均匀,铸造厂在进行该产品生产时,普遍会对其原材料控制及过程管控要求更严格一些,在熔炼工艺上也会作相应的调整,比如适当提高熔炼浇注温度,选取低镁球化剂和硅钡孕育剂等等,但即便如此,在铸造生产现场该材质仍然不时会产生一些碎块状石墨问题导致铸件批量报废,给铸造生产现场的技术人员带来很大困扰。目前,关于碎块状石墨问题,国内外铸造界尚无统一认识和明确的形成机理,笔者试图通过铁液过冷度方向进行硅钼耐热球铁中碎块状石墨的研究,并通过一系列工艺手段来有效解决碎块状石墨问题。

收稿日期:2020-03-19

作者简介:钱坤才(1962-),江苏张家港人,本科,教授级高级工程师.主要从事铸钢和铸铁材料及工艺,摩擦制动材料方面的工作.电话:13646119693,
E-mail:13646119693@163.com

1　耐热球铁中碎块状石墨的研究

1.1　耐热球铁主要牌号

表 1 为硅钼耐热球铁的化学成分。可以看出,其中 Si 含量达到 4.2%~4.9%,Mo 含量达到 0.5%~0.7%,这种成分设计主要是通过提高硅含量来增加铁素体基体比例,提高奥氏体相变温度以利于保持高温条件下组织和性能的稳定性。同时利用硅的抗氧化性能来达到硅钼球铁抗高温氧化剥落的目的,Mo 能够显著提高高温抗拉强度、蠕变强度和抗热疲劳性能,但是在硅钼球铁中往往会在晶界处析出钼的碳化物,不利于伸长率提高,控制 Mn、P、S、Ni 元素的含量也是出于提高伸长率的考虑。

1.2　耐热球铁的熔炼工艺

正是由于硅钼耐热球体中含有大量硅、钼元素,因此在熔炼浇注过程中该材料相对容易氧化,另外为了尽可能降低铸件缩松倾向,熔炼技术人员会选择将碳含量适当提高,但这样往往会造成该材料的流动性能大大降低,为避免铸件冷隔和夹杂缺陷,一般会选择将熔炼、浇注温度提高 40 ℃左右,笔者所

表 1 硅钼耐热球铁的化学成分 w(%)
Tab.1 Chemical composition of heat-resistant ductile iron

类别	C	Si	Mn	P	S	Mo	Ni	Mg
中硅钼	3.0~3.4	3.75~4.25	≤0.6	≤0.07	≤0.02	0.5~0.7	≤0.5	≤0.06
高硅钼	3.0~3.4	4.40~4.90	≤0.6	≤0.07	≤0.02	0.5~0.7	≤0.5	≤0.06

在的公司在生产该材质时,熔炼温度达到 1 580~1 610 ℃,浇注温度 1 450 ℃左右。

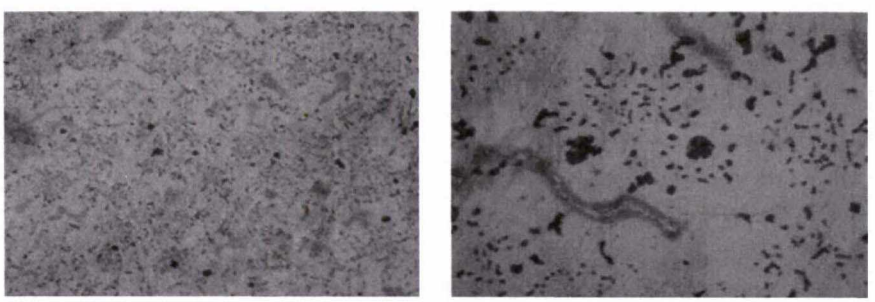
为尽量降低该材料的 Mn、P、S 等元素的含量,选取 45# 碳素钢和抚顺罕王 Q10 生铁进行熔炼,合金选用 FeMo55、FeSi75 和低硫增碳剂, 使用 2T 中频感应电炉熔炼,选择盖包工艺进行球化处理。

1.3 碎块状石墨的产生及分析

1.3.1 碎块状石墨的产生部位及分布形貌

与其他厚大铸件类似,在硅钼耐热球铁中碎块状石墨往往也出现在铸件热节、冒口过热部位,并且相对于生产其他普通球铁,在硅钼球铁中碎块状石墨更容易出现,观察这些碎块状石墨类似与灰铁中的 D 型石墨。图 1 为碎块状石墨微观组织。表面看是一些分散在基体组织中的细小的石墨碎块,但实际上在共晶团内是相互连接的。它们可能呈晶间状分布,周围有球状石墨包围的团簇状分布,而且可能较粗大也可能较细小[1]。由于碎块状石墨之间的距离很短,使 C 原子的扩散距离也较短,因而促进铁素体在碎块状石墨之间形成, 而钼的碳化物和珠光体往往存在于远离碎块状石墨区的晶界部位。

根据这种石墨形态特征分析, 这种碎块状石墨可能与奥氏体枝晶有一定关系, 支持这一推论的两个明显特征为: 碎块状石墨往往出现在奥氏体发达部位;这些碎块状石墨往往沿着奥氏体枝晶分布,并且是局部分布,并其中伴有少量球状石墨,如图 2 所示。而促进沿着这种奥氏体枝晶状生长的碎块状石墨出现的主要原因我们认为是铁液成分过冷度较高,具体依据及分析会在下文中提到。



(a)低倍 (b)高倍

图 1 类似于 D 型石墨分布的碎块状石墨
Fig.1 The chunky graphite of similar to D graphite



图 2 伴有石墨球的碎块状石墨区 ×100
Fig.2 Microstructure of the chunky graphite including spheroidal graphite

1.3.2 影响其碎块状石墨的因素

根据铸造现场跟踪调查多批次碎块状石墨产生的熔炼工艺过程, 总结发现促进碎块状石墨的产生因素有以下几点:

(1)熔炼温度过高,保温时间过长 笔者发现铁液在 1 620~1 630 ℃高温保温 30 min 以上浇注出来的铸件中就会发现少量碎块状石墨, 这可能是由于铁液有效形核质点丧失,形核能力降低,从而使得铸件成分过冷度增加,出现碎块状石墨。

(2)原铁液硫含量过低 由于本材质使用高纯炉料同时熔炼温度较高,导致炉内铁液 S 含量较低, 仅为 0.005%~0.007%, 经常会出现批量球化不良,在铸件冒口部位也会发现碎块状石墨,先后调试多批次发现通过添加适量硫铁, 将原铁液硫含量提高至 0.011%~0.016%,球化圆整度明显提高,石墨球数由 100 个 /mm² 提高至 200~300 个 /mm², 碎块状石墨基本可以消除。经过生产实践证明:硫元素在球铁中属于重要的形核元素,在 S 含量较低的情况下形核能力受到很大限制, 铁液成分过冷倾向显著增加,进而导致出现碎块状石墨。

(3)CE 偏高, 尤其是硅含量过高 通过分析对比产生碎块状石墨的实物成分和正常石墨的实物成

分，发现涡轮壳铸件碳当量达到4.7%以上(Si 4.6%以上)就会在热节部位出现明显的碎块状石墨，硅是促进石墨化能力较强的元素，当碳当量过高时(硅量较高)可能是导致局部C的过饱进而促进了碎块状石墨的生成。

(4)使用RE偏高的球化剂　硅钼球铁材质相对于普通球铁对稀土的敏感度更高，尤其是在熔炼温度较高、铁液纯净的情况下，笔者对比两种球化剂分别处理同一炉铁液的结果，球化剂成分及铸件实物成分分别如表2和表3所示，对比结果金相如图3所示，金相结果表明硅钼耐热球铁在铁液较为纯净(S、Sn、Pb、Ti等微量元素含量较低)的情况下使用低稀土球化剂效果更好，文献[2,3]提到在铁液凝固过程中由于稀土熔点较低，正偏析于共晶液体中造成局部成分过冷（Fe-Ce共晶温度仅为1 060 ℃，Fe-La共晶温度为880 ℃)，故在石墨析出并逐渐被奥氏体壳所包围时，Fe-Ce或Fe-La共晶使得奥氏体壳局部重熔，形成迟迟不能封闭的奥氏体枝晶槽，碳沿着这些奥氏体枝晶槽进行扩散从而形成呈现枝晶状分布的碎块状石墨。

表2 球化剂的化学成分 w(%)

Tab.2 The chemical composition of nodularizing alloy

类别	Mg	Si	Re	Ca
1#	5.8	44.5	1.8	2.4
2#	5.5	44.6	0.7	2.3

表3 试样实物的化学成分 w(%)

Tab.3 The chemical composition of casting

类别	C	Si	Mn	P	S	Mo	Ni	Mg	Ce
1#	3.12	4.05	0.12	0.021	0.007	0.54	0.03	0.035	0.016
2#	3.03	4.04	0.12	0.021	0.008	0.54	0.03	0.036	0.008

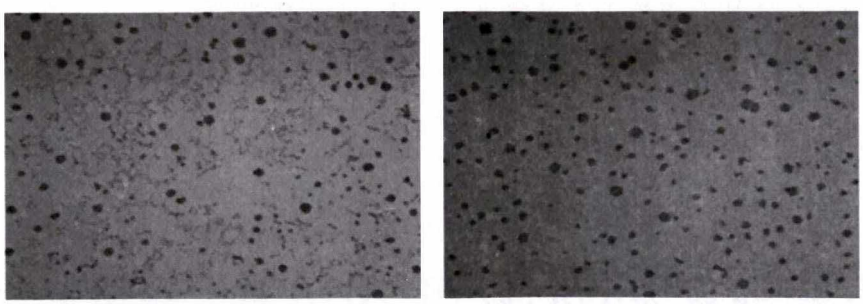
(5)冷却速度过低　我们跟踪的涡轮壳铸件出现碎块状石墨部位均在铸件热节区域(舌尖、冒口附近）这说明缓冷对于碎块状石墨的形成有重要影响。观察该区域的金相我们会发现在这些部位石墨球数较铸件其他部位明显偏少，碳化物数量显著增加，据此我们分析认为尽管冷却速度低会减少铁液的热力学过冷度，但同时会使得微量元素偏析程度增加，局部有效形核质点减少(有效的孕育质点易在长时间高温铁液中渣化，失效)，从而使得铁液成分过冷度显著提高，两者叠加最终该部位的过冷度仍然较高，而这种局部较高的成分过冷度就成了碎块状石墨形成的驱动力。

2　防止球铁中碎块状石墨产生的措施

上述5点因素在生产实践中已被验证为导致碎块状石墨的直接原因，而这几个促进碎块状石墨生成的因素具有的共同特征为提高了铁液局部成分过冷度，且这种局部成分过冷度对于奥氏体枝晶生长以及石墨的生长往往具有决定性的影响。据此我们认为导致碎块状石墨的根本原因为局部铁液中较高的成分过冷度。而为了消除硅钼耐热球铁中的碎块状石墨就是需要尽可能避免局部成分过冷度过高。具体解决方案有如下几点：

(1)控制铁液活性　控制铁液活性是生产高品质耐热球铁的关键环节，具体办法有：适当提高熔炼配比中生铁的比例，限制回炉料加入比例；避免铁液在高温下长时间保温；确保原铁液中合理的S含量(0.011%~0.016%左右)；采取合适的炉前预处理工艺(添加适量高品质碳化硅等)。

(2)合理选取CE和其他微量成分　为避免硅钼球铁中碎块状石墨的产生，推荐CE为4.5%~4.6%，Si含量尽量取标准下限。尽量避免Cr、Ni等促进铁液局部过冷度增加的元素，另外在有些无法消除碎块状石墨情况下，可以添加少量Sb(0.003%左右)或Sn，Sb、Sn均属于低熔点元素，能在凝固过程中聚集于石墨与奥氏体液固边界附近，阻碍石墨的扩散从而避免碎块状石墨的析出，这里需要指出的是这些元素的加入会不可避免的增加珠光体含量，同时增加铸件的缩松倾向，必须慎重选择。根据前文所述RE是导致碎块石墨的重要因素，尤其是高硅钼球铁或者硅钼球铁中含有较高的铬（0.8%左右）时，RE



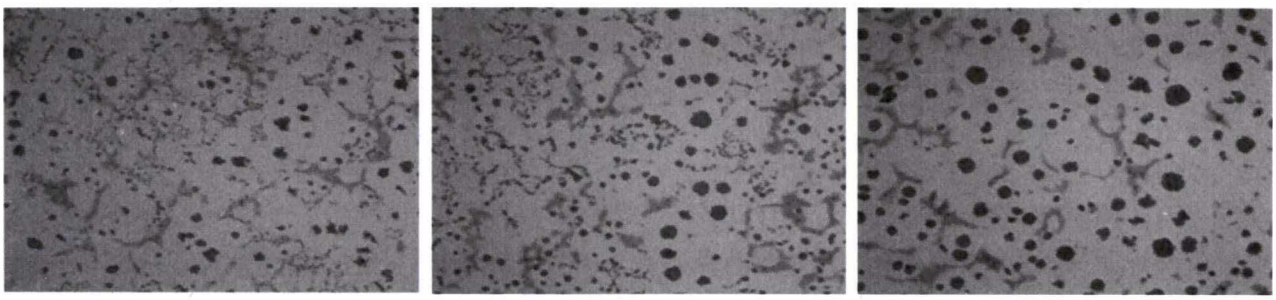
(a)高稀土球化剂　　(b)低稀土球化剂

图3 不同稀土含量球化剂制备球铁微观组织　×100

Fig.3 Microstruture of ductile iron treating with nodulizer including different rare earth contents

的加入很容易导致碎块状石墨产生，因此要尽量选用 RE 含量为 0.8%左右的球化剂或者使用无稀土球化剂。

(3)合适的孕育剂及处理方式　孕育的最重要的作用就是促进石墨形核，降低局部成分过冷度，良好的孕育处理是消除碎块状石墨的最有效的手段之一，尽管硅钡孕育剂(Ba 含量 2.0%~3.0%)被普遍作为硅钼耐热球铁的孕育处理剂，其在提高球化率、石墨球数等方面效果也较好，但其在铸件冒口等热节部位的孕育效果仍然不够理想，笔者针对硅钼耐热球铁中的碎块状石墨先后试验多种孕育剂及孕育方式，试验发现：选取含 Zr 的孕育剂(硅锶锆孕育剂或硫氧锆孕育剂）进行孕育处理对于抑制碎块状石墨效果最为显著，具体原因尚不清楚，可能是形成了 ZrN 等稳定的形核质点，降低了局部成分过冷现象，从而避免了碎块状石墨的析出。试验还发现硅钼耐热球铁应该避免使用含 Bi 或者含有稀土的孕育剂，尽管含 Bi 的孕育剂对于薄壁部位石墨球数提高明显，但是在热节处由于铁液凝固时间较长，Bi 的形核孕育作用变得很差，碎块状石墨无法消除，3 种随流孕育剂处理同一包铁液对比铸件冒口部位金相结果，如图 4 所示。



(a)硅铋孕育剂(含稀土)　(b)硅钡孕育剂　(c)硅锶锆孕育剂

图 4 不同孕育剂处理试样的金相组织　×100

Fig.4 Microstructure of casting treating with different inoculants

孕育处理尽量选择多次孕育，尤其是随流孕育，对于改善石墨形态，消除碎块状石墨效果最好，需要注意的是随流孕育的粒度控制和品质管控，硅钼耐热球铁流动性较普通球铁差，颗粒过大或者氧化严重的孕育剂容易导致铸件夹杂，笔者推荐的孕育剂粒度 0.2~0.7 mm。

(4)提高局部冷却速度。关于冷却速度对铁液的局部成分过冷度的影响，前文已有论述，对于热节部位适当提高冷却速度对于改善碎块状石墨的效果是毋庸置疑的，具体办法有：调整铸造工艺，分散入水，避免集中入水造成局部铁液过热；在局部增加冷铁或者铬铁矿砂；安装散热片等等。

3　结论

(1)耐热球铁的成分特征及熔炼工艺导致该材质铸件的热节部位极易出现碎块状石墨，根据的碎块状石墨的分布、形貌及影响因素分析得出导致其产生的主要原因为：铁液中的局部成分过冷度较高。

(2)有效控制铁液活性，维持原铁液中较高活性，对于消除碎块状石墨效果显著；成分控制也极为重要，推荐 CE 为 4.5%~4.6%，Si 含量尽量取标准下限。尽量避免 Cr、Ni 等促进铁液局部过冷度增加的元素，添加 Sb、Sn 对于抑制碎块状石墨效果明显，但需注意其负面影响。

(3)试验还发现：耐热球铁宜选用低稀土(RE≤0.8%)或者无稀土球化剂生产，含 Zr 的孕育剂(硅锶锆、硫氧锆等)对于改善碎块状石墨问题效果明显，尽量使用随流孕育进行孕育处理。

(4)任何提高局部冷却速度，缩小局部热节的措施对于消除碎块状石墨都是有益的。

参考文献：

[1] C. 哈通，O. 克奴斯塔特，K. 瓦尔典内尔. 球墨铸铁件的碎块状石墨问题[J]. 现代铸铁，2009(2)：43-47.

[2] 黄志光，叶学贤. 砂型铸造生产技术 500 问(上册)[M]. 北京：化学工业出版社，2007.

[3] 系藤春喜. 厚壁球墨铸铁件碎块状石墨形成原因及对策 [J]. 铸造工业，2014(6)：11-16.

欢迎到当地邮政局(所)订阅 2020 年《铸造技术》杂志

国内邮发代号：52-64　国外发行号：M855　国内定价：25 元/本　海外定价：25 美元/本