● 试验研究 Experimental Research ●

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.10.001

水平连铸大直径球铁型材中夹杂物的研究

刘彩艳[1],张云鹏[1],鄢顺才[1],许皓然[1],刘永辉[2]

(1.西安理工大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710048;2.陕西华安铸铁型材有限公司,陕西 西安 710062)

摘 要:对大直径球墨铸铁型材中夹杂物的分布、尺寸、成分进行了研究。结果表明,主要的夹杂物聚集在型材中心线上方 3/4R 附近,多数呈丝状分布,且尺寸较大。SEM 结果表明,几乎所有的丝状、块状及散落状的夹杂物都分布在铁素体中,且周围通常有退化石墨存在。颗粒状夹杂物则在铁素体和珠光体中都有分布。EDS 和 EPMA 结果说明,由于 RE-Mg 球化剂与铁液中其他元素反应而导致的镁不足是促成多数夹杂物(尤其是丝状、块状和散落状夹杂物)形成的主要原因。夹杂物和退化石墨的存在对型材的力学性能不利。因此,选用合适的球化处理工艺及参数对防止夹杂物产生、保证大直径型材的组织与性能有重要的意义。

关键词:水平连铸;大直径球铁型材;夹杂物;球化衰退

中图分类号:TG249 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2019)10-1023-05

Analysis of Inclusions in Horizontal Continuous Casting Large-diameter Ductile Iron Bars

LIU Caiyan[1], ZHANG Yunpeng[1], YAN Shuncai[1], XU Haoran[1], LIU Yonghui[2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Shaanxi Huaan Cast Iron Bars Co., Ltd., Xi'an 710062, China))

Abstract: The distribution, size and composition of inclusions in large diameter ductile iron bars were studied. The results show that the main inclusions are clustered around 3/4R above the center line of the bar, and most of them are distributed in a filamentous manner with large size. SEM results show that almost all filamentous, massive and scattered inclusions are distributed in ferrite, and there is usually degenerate graphite around. Granular inclusions are distributed in both ferrite and pearlite. EDS and EPMA results indicate that magnesium deficiency caused by the reaction of RE-Mg spheroidizing agent with other elements in the iron solution is the main reason for the formation of most inclusions, especially filament-like, lump-like and scattered-like inclusions. The presence of inclusions and degraded graphite is unfavorable to the mechanical properties of the ductile iron bars. Therefore, the selection of appropriate spheroidizing process and parameters is of great significance to prevent inclusion and ensure the microstructure and properties of large diameter ductile iron bars.

Key words: horizontal continuous casting; large-diameter ductile iron bars; inclusions; degradation graphite

球墨铸铁以其高强度,高耐疲劳性和耐磨性,突出的防渗漏和减震性等优异的性能广泛应用于汽车、液压等工业领域[1-3]。通过水平连铸技术生产的球墨铸铁型材质量好、成本低,具有显著的经济效益和社会效益[2,3]。然而,大断面型材内部有时会存在夹杂物从而影响了型材的质量。本研究旨在对夹杂物的分布、形态及形成原因进行分析研究,为今后工业生产中避免夹杂物的产生提供理论依据。

1 试验材料及方法

以 ϕ125 mm 水平连铸球墨铸铁型材 QT500-7 为研究对象。在 ZSL-02 型生产线上生产,采用容量为 3 t 的中频感应炉进行合金熔炼,原材料由 25%的废钢屑和 75%的生铁组成,球化剂为 1.5%的稀土镁球化剂,其化学成分 w 为:7.5%~8.5%Mg, 2.5%~3.5%RE, 40%~60%Si, 2.0%~4.0%Ca, 和 <1%Al。孕育剂为硅-钡孕育剂,其化学成分为:62%~72%Si, 4.0%~6.0%Ba, 1.9%~3.0%Ca, 1.0%~1.6%Al 和一定量的 Mn。铁液注入到保温炉时的温度区间控制在 1 360~1 400 ℃。相关的生产工艺参数如表 1。

生产得到的球墨铸铁型材的化学成分 w 为:3.6%~3.75%C, 1.0%~1.3%Si, 0.20%~0.45%Mn, 0.03%~0.05%P, 0.01%~0.02%S。为研究夹杂物沿型材径向的分布情况,在型材的长度方向上选取 3 个

收稿日期:2019-07-08

作者简介:刘彩艳(1994-),女,陕西榆林人,硕士生.研究方向:水平连铸球墨铸铁的等温淬火热处理.
电话:18829789502,E-mail:liucaiyan2019@yeah.net.
通讯作者:张云鹏(1962-),陕西西安人,教授,博士,博士生导师.研究方向:凝固技术与新材料.电话:029-82312818,
Email: ypzhang@xaut.edu.cn

表1 水平连铸生产工艺参数
Tab.1 Technological parameters of horizontal continuous casting

起铸温度	1 380 ℃
模具	水冷石墨模具
有无二次冷却	有
牵引设备	电控液压牵引机
牵引类型	拉-停
牵引时长	1.2 s
停止时长	8.6 s
牵引步长	58 mm

不同位置,纵向截取 5 mm 厚的片状试样,并分别编号为 A、B 和 C。再按照图 1 所示的方法截取 9 个块状试样。磨制和抛光处理后,使用光学显微镜(OM)观察腐蚀前夹杂物的分布及形貌特征,后使用软件(Image Pro-Plus) 对所得照片中的夹杂物进行定量分析。经 5%的硝酸酒精腐蚀后,使用装配有 X 射线能谱仪的扫描电镜观察夹杂物周围基体的形态并测定其化学成分。应用装配有面扫描系统的电子探针微量分析仪(EPMA)测试各元素在夹杂物中的分布情况。

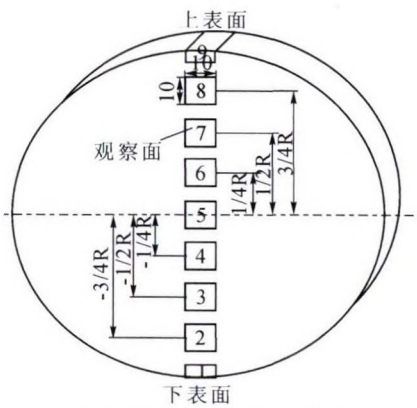


图 1 型材试样截取示意图
Fig.1 Schematic diagram of selecting samples

2 试验结果及讨论

2.1 夹杂物的分布

不同编号试块中的夹杂物的定量分析结果如图 2。显然,编号为 8 的试块中的夹杂物含量最多,因而夹杂物主要聚集在中心线上方 3/4*R* 处,此结论与蔡开科[4]等的研究结果相吻合。根据流体力学及动力学理论,造成此现象的原因是夹杂物颗粒在液态金属中的上浮运动。编号为 1 和 9 的试块中夹杂物的数量较少,这是因为试块处在型材的初生凝固壳内,该凝固壳是在水冷石墨模套的高冷速下形成的,夹杂物在其中保留了原始的形貌和尺寸[5]。编号为 2、3、4、5 的试块中夹杂物的含量相近,而试样 6、7 中夹杂物含量逐渐增加。主要是由于凝固过程中

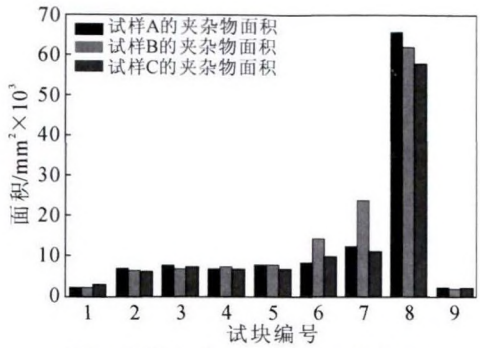


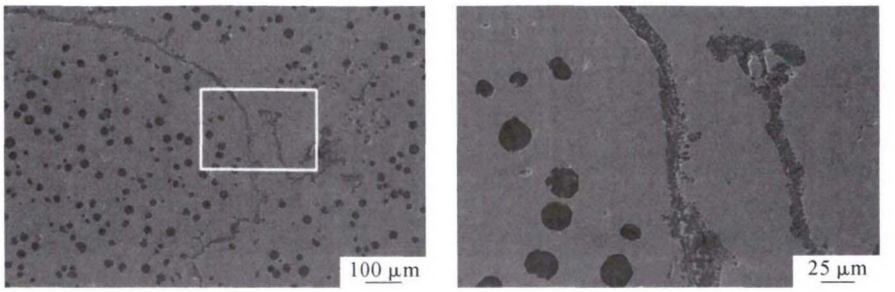
图 2 试样 A,B,C 内的夹杂物分布
Fig.2 Inclusions distribution in samples A, B and C

型材热中心线的上移, 型材 1/2*R* 和 3/4*R* 处在更长的时间后逐渐凝固,夹杂有足够的时间上浮,并且在牵引机作用下,夹杂物之间相互作用、碰撞,造成夹杂物颗粒在一定程度上重分布并在 8 号试样处聚集。A、B、C 3 个片状试样的夹杂分布趋势相同,则在型材轴向的分布差异不大,选择 B 号片状试样作为典型,对夹杂物在径向的分布特征进一步研究。

在水平连铸生产过程中, 铁液经过球化和孕育处理后,通过中间包转移到保温炉。铁液注入保温炉后,通过造渣工序将铁液中的杂质去除。但若工艺不当时, 那些没能上浮到金属液上表面的夹杂物随着型材拉拔过程,在金属液静压力的作用下,会随着金属液流入到石墨结晶器中。之后,铁液中的夹杂物如同在保温炉内一样, 会上浮到初生凝固壳中液态金属的上表面。在此过程中, 不同夹杂物之间相互碰撞,相互结合成更大尺寸和更复杂形貌的夹杂物。就单个片状试样而言, 夹杂物在各个试块中的尺寸也各不相同。根据外形的不同,大致将夹杂物分成丝状夹杂、块状夹杂、颗粒状夹杂和散落状夹杂 4 大类。编号为 1 和 9 的试块中存在的主要为颗粒状夹杂物,且多数夹杂物尺寸在 1~6 μm 之间,很少发现有尺寸大于 20 μm 的夹杂物。此外,颗粒状夹杂物在所有的试块中都有分布, 尺寸在几微米到几十微米不等。其它 3 类夹杂物仅存在于编号为 8 的试块中,且夹杂物尺寸较大。丝状夹杂物是这 3 类夹杂物中尺寸最大数量最多的, 它们的尺寸能够达到上百微米,如图 3。

2.2 夹杂物的形貌及夹杂形成原因

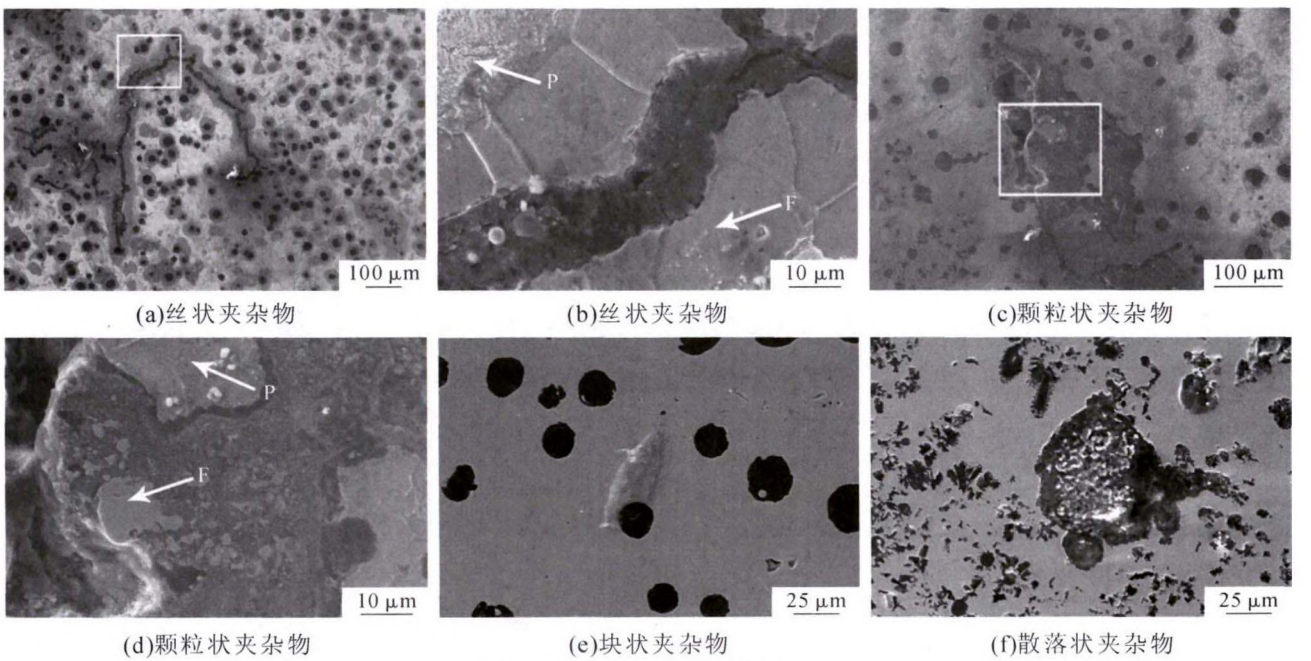
如图 3 和图 4(a)所示,丝状夹杂物在一定区域内呈连续分布, 常被不同厚度和结构组成的石墨膜包裹。在夹杂物中观察到只有极少数球状石墨存在,多数时候都能看到在其周围分布有短棒状的石墨。在高倍下可以清晰地看到丝状夹杂物“镶嵌”在铁素体中。颗粒状夹杂物分散地随机分布在铁素体或珠光体基体中,有些颗粒与石墨球相连,它们通常形状



(a)丝状夹杂物低倍视图　　(b)丝状夹杂物局部放大图

图 3 8 号试样中的大尺寸夹杂物

Fig.3 Large size inclusion in NO.8 sample



(a)丝状夹杂物　(b)丝状夹杂物　(c)颗粒状夹杂物

(d)颗粒状夹杂物　(e)块状夹杂物　(f)散落状夹杂物

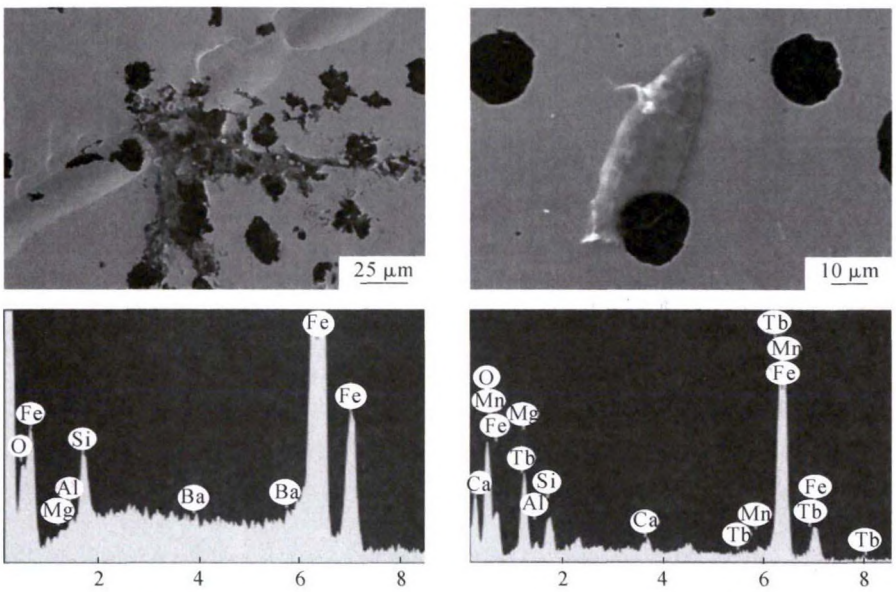
图 4 大断面球铁型材典型夹杂物

Fig.4 Typical inclusions in the large-diameter ductile iron bars

简单，如图 4(c)所示。块状夹杂物可以被看作是一种混合物，原因是在其内部常包含有小块状的铁素体且其本身呈现出疏松的结构，这种疏松结构会导致其与基体间的结合强度变差，对型材的力学性能是有害的。在块状夹杂物周围和内部都发现有短棒状石墨存在，且和夹杂物一样，它们也分布在铁素体中。散落状夹杂物通常与开花状石墨共生且分布在铁素体中。进一步的观察分析指出，散落状夹杂物其实是由颗粒状夹杂物聚集在一起而形成的一类特殊夹杂，它的出现会导致周围区域内的石墨发生异变，形成开花状石墨。

借助 EDS 及 EMPA 对不同夹杂物的成分及分布进行分析发现：相同形貌的夹杂物的组成成分相似。丝状夹杂物通常由 Mg、Ti、Si 及少量 Al、Ca 组成，其分布出现偏聚。覆盖夹杂物的石墨膜的薄厚不同，元素偏聚的位置也不同，当夹杂物的石墨膜较厚时，元素偏聚发生在膜的外表面，石墨膜较薄时，元素偏聚在石墨膜的内部；块状夹杂物主要由 Mg、Ti、Si 等 3 种元素组成，Mg 在夹杂物的某些位置聚集或遍布整个夹杂物表面；颗粒状夹杂物数量最多、分布最广，元素组成较为复杂，本研究采用非水溶液电解萃取的方法，电解液为无水乙醇的有机溶液，检测结果显示多数的夹杂物都含 Si、Ca、O，同时也有一部分富含 Mg、Al、Ca、Ba、稀土元素等。颗粒状夹杂物主要分布在铁素体中以及铁素体和珠光体的交界处，其组成元素在个体中均匀分布很少有偏聚现象产生。典型夹杂物的元素组成及元素的分布情况如图 5 和图 6 所示。

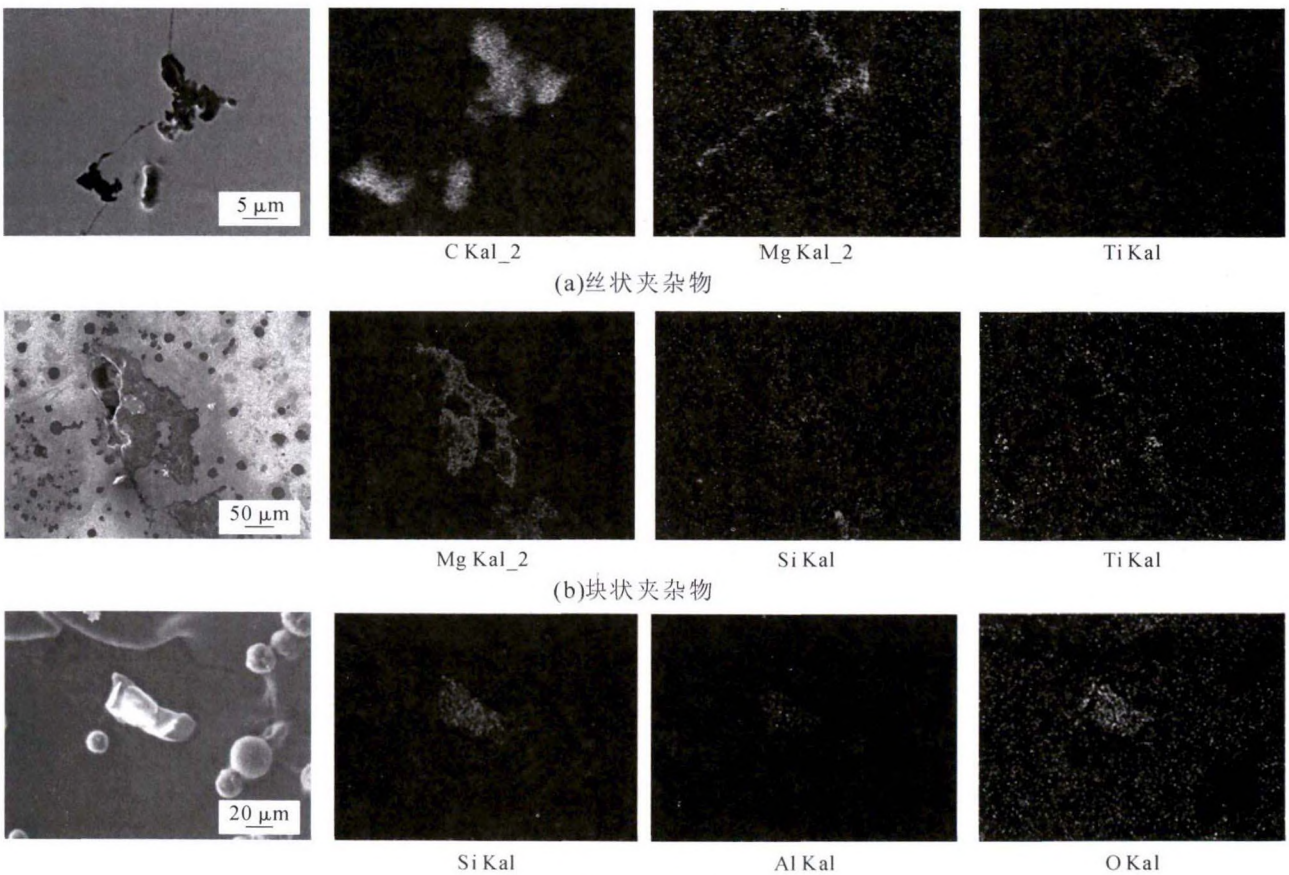
根据夹杂物的化学组成进一步分析认为，丝状和块状夹杂物产生于球化处理。在球化过程中，大块状的球化剂在短时间内很难均匀熔解到铁液中，在球化剂含量较多的部位，容易形成 Mg 元素的过剩，未被利用的 Mg 在二次氧化阶段会与氧、硫或其他元素发生反应而导致镁不足，进而促使连续结构的夹杂物的生成，并在其周围形成石墨膜和短棒状石墨。同时未熔解的球化剂会与铁液中的其他元素反



(a)颗粒状夹杂物　(b)块状夹杂物

图 5 典型夹杂物的 EDS 图

Fig.5 EDS results of typical inclusions



(a)丝状夹杂物

(b)块状夹杂物

(c)颗粒状夹杂物

图 6 典型夹杂物化学元素分布的 EMPA 图片

Fig.6 EMPA images of typical inclusions' chemical elements distribution

应形成更稳定的相,并最终保留在型材中形成块状夹杂物。颗粒状夹杂物中一部分富 Si,另一部分则含有 Ba、Al(两种元素的最主要来源是孕育剂),还有一部分则 Mg、Ca 含量较高。因此,认为颗粒状夹杂物是金属液与球化剂和孕育剂发生较复杂的化学反应形成的。形核后的夹杂物主要通过 3 种方式长大:扩散、析出、碰撞聚合,3 种方式的长大速度都取决于组成元素的含量,含量越少,夹杂物的形核数量越少、相互间碰撞的机率降低,故而形成的夹杂物

(下转第 1034 页)

侧孔倾角的变化不明显，结晶器窄面处的界面气泡上浮速度随着水口倾角的增大而先增加后减小。

参考文献：

[1] Rackers K G, Thomas B G. Clogging in continuous casting nozzles [C]//78th Steelmaking Conference Proceedings. Nashville, TN: Iron and Steel Society, Warrendale, PA, 1995: 723.

[2] 袁方明，王新华，张炯明，等. 连铸中间包水口堵塞的数值模拟[J]. 金属学报，2006，42(10): 1109-1114.

[3] Bai H, Thomas B. G. Effects of clogging, argon injection, and continuous casting conditions on flow and air aspiration in submerged entry nozzles [J]. Metallurgical and materials transaction B, 2001, 32B (8): 707-722.

[4] Zhang L, Aoki J, Thomas B G. Inclusion removal by bubble flotation in a continuous casting mold [J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 2006, 37B (8): 361-379.

[5] 张胜军，朱苗勇，张永亮，等. 高拉速吹氮板坯连铸结晶器内的卷渣机理研究[J]. 金属学报，2006，42(10): 1087-1090.

[6] Yamashita S, Iguchi M. Mechanism of mold powder entrapment caused by large argon bubble in continuous casting mold [J]. ISIJ International, 2001, 41(12): 1529-1531.

[7] 陈登福，张献光，张立峰，等. 板坯连铸结晶器内氩气泡行为的模拟研究[J]. 钢铁，2010，45(4)：20-24.

[8] Zhang L, Yang S, Cai K, et al. Investigation of fluid flow and steel cleanliness in the continuous casting strand [J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 2007, 38B (2): 63-83.

[9] 于会香，朱国森，王新华，等. 连铸板坯结晶器内钢液吹氩行为的数值模拟[J]. 北京科技大学学报，2003，25(6): 216-217.

[10] Thomas B G, Huang X. Effect of argon gas on fluid flow in a continuous slab casting mold [J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 1994, 25B (4): 527-547.

[11] Zheng S, Zhu M. Physical modeling of gas-liquid interfacial fluctuation in a thick slab continuous casting mold with argon blowing [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2010, 17(6): 704-708.

[12] Yu H, Zhu M, Wang J. Interfacial fluctuation behavior of steel-slag in medium-thin slab continuous casting mold with argon gas injection [J]. Journal of Iron and Steel Research, International. 2010, 17 (4): 5-11.

[13] Liu Z, Li B, Jiang M. Transient asymmetric flow and bubble transport inside a slab continuous-casting mold [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2014, 45B (2): 675-697.

[14] 张彩军，张林杨，刘宏强，等. 板坯塞棒和中间包上水口吹氩工艺水模型研究[J]. 铸造技术，2017，38(5)：1084-1087.

[15] 孙全利. 水口吹氩结晶器气泡运动终速的研究 [J]. 山西冶金，2014(5)：14-17.

[16] 徐海伦，文光华，唐萍. 连铸结晶器物理模拟中吹气量的相似转换[J]. 北京科技大学学报，2010，32(7)：843-848.

[17] 徐海伦，文光华，唐萍，等. 板坯连铸结晶器内吹氩参数优化[J]. 钢铁研究学报，2008，20(3)：13-17.

(上接第 1026 页)

尺寸偏小，这就是颗粒状夹杂物产生的原因。

丝状和块状夹杂物的出现会导致裂纹萌生和扩展，降低材料的强度和疲劳寿命。颗粒状、散落状夹杂物及与其共生的退化石墨会明显地减弱强度、伸长率和冲击韧度。而对于降低水平连铸大断面球墨铸铁型材内的夹杂，主要方向在于优化球化处理工艺，包括球化处理温度、处理方式、球化剂的选用以及规范的操作。

3 结论

(1)大直径型材中夹杂物主要分布在中心线上方 3/4R 处，夹杂物尺寸较大。

(2)按形貌特征将主要的夹杂物分为 4 类：丝状、块状、颗粒状和散落状。丝状夹杂物是在夹杂物聚集位置检测到的数量最多、尺寸最大的夹杂物，且它和块状夹杂物都由 Mg、Ti 和少量的其它元素组成，分布在铁素体中伴随有少量的短棒状石墨；颗粒状夹杂由富硅、富孕育剂元素、富球化剂元素 3 种成分构成，分布在铁素体中，或在铁素体和珠光体的交界处；散落状夹杂一般独立存在，分布在铁素体中且出现与之共生的开花石墨。

(3)丝状、块状夹杂物皆产生于球化处理。颗粒状夹杂物则是金属液与球化剂和孕育剂发生反应生成复杂的化合物，其形核后长大速度较慢，形成尺寸较小的颗粒。

参考文献：

[1] Iulian, Riposan, Mihai, et al. Performance of heavy ductile iron castings for windmills[J]. China Foundry, 2010, 7(2):163-170.

[2] Onsφien M I, Grong φ, Skaland T, et al. Mechanism of graphite formation in ductile iron containing rare earth metals [J]. Material Science and Technology, 1999, 15: 253-259.

[3] Llorca-Isern N, Tartera J, Espanol M, et al. Internal features of graphite in cast irons. Confocal microscopy: useful tool for graphite growth imaging[J] Micron, 2002, 33(4): 357-364.

[4] 蔡开科，邢文彬，李秀文，等. 水平连铸圆坯非金属夹杂物的研究[J]. 工程科学学报，1986(4):11-16.

[5] 岳强，陈怀昊，姚成虎，等. 钢液中非金属夹杂物碰撞、长大的研究进展[J]. 钢铁研究学报，2012，24(9):1-5.