

球墨铸铁预处理技术原理及生产应用实例

陈子华

(福士科铸造材料(中国)有限公司,上海 200050)

摘要 介绍了预处理技术提高球铁冶金质量(包括细化石墨球、增加石墨球数、提高球化率、改善铁液流动性和降低球铁件缩松、缩孔倾向)的基本原理,强调了其应用要点在于预处理反应 $Ba+O \rightarrow BaO$ 、 $Ba+S \rightarrow BaS$ 、 $La+S \rightarrow LaS$ 须在球化反应前进行,才能达到为铁液球化提供良好基础的目的,用高质量厚大球铁件和薄壁球铁件的生产实例说明了预处理技术的优势所在。

关键词 球墨铸铁 预处理 原理 应用

中图分类号 :TG255 文献标识码 :B 文章编号 :1003-8345(2010)05-0031-06

DOI :10.3969/j.issn.1003-8345.2010.05.004

Principle and Productive Application Examples of Pretreatment Technique Used for Nodular Irons

CHEN Zi-hua

(FOSECO Foundry Materials(China)Co. Ltd., Shanghai 200050, China)

Abstract: The basic principle of pretreatment technique used to improve metallurgical qualities of nodular irons was introduced including the refinement of the graphite nodules, increase of nodular graphite count, improvement of nodularity, improvement of flowability of the iron melt, as well as decrease of shrinkage tendency of nodular iron castings. It was stressed that the key point of its application was to ensure the pretreating reactions such as $Ba+O \rightarrow BaO$ 、 $Ba+S \rightarrow BaS$ 、 $La+S \rightarrow LaS$ to occur and finish before the nodularizing reaction with the purpose to create a good base for the nodularization of the liquid iron. Some high quality and heavy section nodular iron castings were taken as example to show the advantages of the pretreatment technique.

Key words nodular cast iron; pretreatment; principle; application

生产球铁件时,在球化处理前先对铁液进行预处理将对提高铁液冶金质量产生极为有益的作用,因而,近年来,人们越来越关注该技术的发展和应用情况,笔者在此作一简单介绍,以期能

对其正确应用提供参考。

1 预处理技术的概念

1.1 传统的预处理工艺

传统上,对铁液的预处理包括利用 SiC、FeSi 或增碳剂等添加剂进行的处理,其目的是改善铁液的性能,增加单位面积的形核核心,降低铁液

收稿日期:2009-12-20

修定日期:2010-07-15


作者简介:陈子华(1971-),男,主要负责中国区市场的技术支持工作。

$w(Al)$ 量,对铸铁蠕化率高低并无明显影响;

(5)对于上述蠕化剂,在处理温度和加入量相同条件下,铁液的 CE 超过 4.3%时,金相组织中明显出现球状石墨,蠕化率将降低。

66.

[2] Oper Timothy. Metals Handbook (vol.8) [M]. Geneva Switzerland,1973:360.

[3]子澍,杨长江,陈桂馨,等.用冲天炉高硫铁液制造蠕墨铸铁齿轮的试验[J].现代铸铁,2008,(3):56-62. 

(编辑:王峰, E-mail:xdzt_wf@fawfc.com)

(编审:袁亚娟, E-mail:xdzt-yyj@126.com)

参 考 文 献

[1]东北工学院.铸铁及其熔炼[M].北京:北京冶金出版社,1978:

的过冷度。通常的做法是：在出铁前 5~10 min 在炉内加入 SiC 或石墨质增碳剂，加入量为 0.1%~0.2%，待其溶解后快速出铁，利用这些物质新鲜的质点来改善铁液的冶金性能。

使用增碳剂在出铁前对炉内铁液进行处理，可以提高石墨球总数量、较为圆整的石墨球比例和球化率的平均值，而石墨的尺寸则有所变小。其中石墨球总数提高了 2%，较为圆整的石墨球数量(VI+V)提高了 8%，球化率提高了 1%^[1]。

1.2 现代预处理技术

笔者公司从 2004 年开始在国内推广现代预处理技术。现代预处理技术和传统预处理技术在原理和工艺上有很大差别，且特别适用于生产优质球墨铸铁件。

现代预处理技术是在球化反应前，通过加入预处理剂，将铁液中的 $w(O)$ 、 $w(S)$ 量稳定地控制在较低的水平，为球化反应提供良好的条件；同时，反应的产物能够成为稳定的形核质点和共晶转变中石墨的形核核心^[2]。

预处理剂的功能元素必须具有以下特点：(1)和铁液中 O、S 反应活性强，其氧化物、硫化物的标准生成吉布斯自由能要低；(2)这种元素的氧化物、硫化物密度尽可能小，最好和铁液类似；(3)这种元素的氧化物、硫化物的熔点要高；(4)这种元素的氧化物、硫化物的质点尺寸要适合作为形核质点。La 和 Ba 是能很好地满足这些条件的元素^[3]。笔者公司供应市场的预处理剂 Inoculin390 就是以 Ba 为主、La 为辅的产品。

2 预处理技术提高铁液冶金质量的原理

2.1 预处理技术的起因

在球化反应中，需要定量考虑的反球化元素主要是 S，一般根据 $S+Mg \rightarrow MgS$ 反应前后 $w(S)$ 、 $w(Mg)$ 量的变化来决定球化剂的加入量，除此之外，还有一个反应 $Mg+O \rightarrow MgO$ 容易被忽略。铁液中的 $w(O)$ 量与铁液温度、保温时间息息相关，缓慢熔炼的铁液紊流程度小，铁液中 $w(O)$ 量较低 (<40 ppm)，快速熔炼的铁液往往紊流程度大，铁液中 $w(O)$ 量就高 (>80 ppm)，有时甚至高达 120~140 ppm。经过计算，因熔炼条件不一

致，造成两种铁液的 $w(O)$ 量一个为 20 ppm，一个为 120 ppm，就相当于原铁液中有 0.01% 的 $w(S)$ 量波动^[4]，这是不容忽视的情况。

目前，普遍采用感应电炉熔炼，随着对铸件内外质量要求越来越高，对铸件的冶金质量、致密度、夹杂物含量的要求也更高，随着高质量生铁的使用，许多铸造厂的原铁液 $w(S)$ 量在 0.01%~0.02%，而如果我们意识不到有相当于 0.01% 的 $w(S)$ 量在波动，不加以调整球化剂的加入量，就会出现严重的冶金质量问题。若球化剂加入量相对不足，将使得石墨球圆整度差、发生球化衰退，还会引起夹杂、夹渣等表面缺陷；若球化剂加入量相对过剩，将使得游离镁含量高，而导致皮下气孔、显微缩松等铸造缺陷^[5]。因而，为使球化反应前铁液对球化剂的需求保持在一个相对稳定的水平，就必须使球化前铁液的 $w(O)$ 、 $w(S)$ 量相对固定，这就是预处理技术的起因。

生产实践证明，预处理技术的作用已远远超出了最初对它的期许。

2.2 预处理技术的应用要点

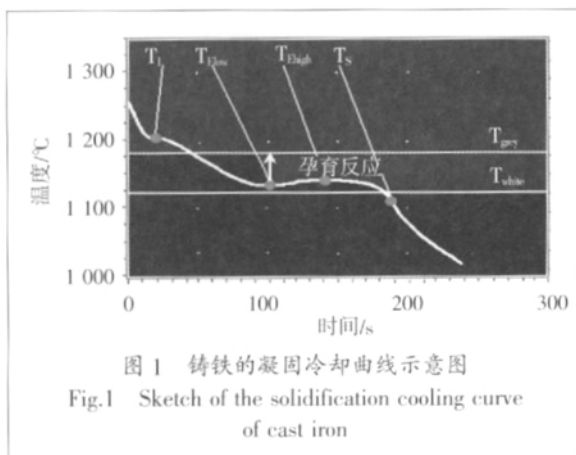
预处理技术的核心是预处理剂的使用。预处理工艺一定要在球化反应前进行，以便让 $Ba+O \rightarrow BaO$ 、 $Ba+S \rightarrow BaS$ 、 $La+O \rightarrow La_2O_3$ 、 $La+S \rightarrow LaS$ 等预处理反应在球化之前进行，为铁液球化处理提供良好的基础，同时形成大量的、长时间稳定存在的、不易衰退的形核核心。

对于冲入法球化处理，应将球化剂放在球化包包底的一侧，上面用覆盖剂覆盖严实，将预处理剂放在包底的另一侧，出铁时，让铁液直接对着放有预处理剂的一侧冲入，使得预处理反应先进行，其后球化反应再开始，否则预处理就会丧失其作用。

2.3 预处理技术与孕育处理的区别

我们的预处理剂 Inoculin390，也是一种长效孕育剂。前文已经述及其用在球化处理之前作预处理剂的原理，而用在球化处理之后作孕育剂的原理也不难理解。

对于球铁，所有的孕育一定是发生在球化反应之后的，球化反应之前的添加物，即使是通常所用的孕育剂，我们也不能称之为孕育处理，因为它和孕育处理的基本原理不符。图 1 是铸铁的凝固冷却曲线示意图。孕育的基本功能是降低铁



液的过冷度($T_{\text{grey}} - T_{\text{Elow}}$),确保共晶转变的最低温度 T_{Elow} 在界稳定转变(白口转变)温度 T_{white} 之上,防止白口($T_{\text{Elow}} < T_{\text{white}}$)和麻口的产生($T_{\text{Elow}} > T_{\text{white}}$ 但 $T_{\text{S}} < T_{\text{white}}$)。

因为球铁的 CE 很高,球铁原铁液过冷度很小(大大低于灰铁原铁液),可是球化反应之后,球铁铁液的过冷度就要大得多了,原因是强球化元素 Mg、RE 同时也是白口倾向非常大的元素,整个球化反应结束后,铁液的过冷度将达到最大,这时进行的孕育才是有效的。我们竭力推荐将球化反应和孕育剂的添加分开,让孕育剂发挥其最大功效,正是鉴于此。试想,在球化剂上面覆盖 0.4% 的孕育剂,其降低铁液过冷度的作用还不及在球化反应结束后倒包孕育的过程中添加一半该种孕育剂来得有效,这一点,运用热分析方法可以很容易地得到证实^[6]。

事实上,在球化剂上添加孕育剂只是起了覆盖和延缓球化反应进行的作用,其孕育功效非常有限,而这一作用完全可以用成本更低的废钢片来进行。

2.4 预处理技术的优点

对球墨铸铁铁液进行预处理的主要优点有:

(1)可提高 Mg 的吸收率,降低球化剂加入量 15%~30%。

(2)可去除铁液中 MgS、MgO 等夹杂,净化铁液,形成高质量的、稳定的、易扒除干渣,降低夹杂、夹杂废品^[2]。

(3)可大幅度增加单位面积石墨球数,细化石墨球,提高石墨球圆整度和球化率。

应用实践证明,在同样的工艺情况下,无论是薄壁球铁件,还是厚大球铁件,采用预处理的

单位面积石墨球数比未采用预处理的高 20%~80%,同时石墨球径更为细小^[7]。

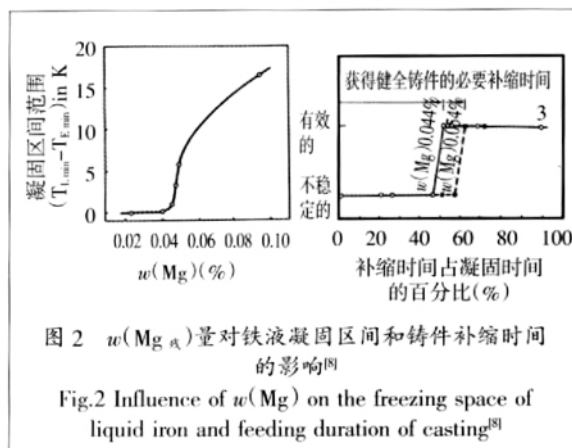
(4)使 $w(\text{Mg}_{\text{残}})$ 量更低、更稳定,减小收缩,消除缩松。

球铁球化质量的好坏与 $w(\text{Mg}_{\text{残}})$ 并没有直接的关系,真正起球化作用的是游离 $w(\text{Mg})$ 量。有时 $w(\text{Mg}_{\text{残}})$ 量高,可能是化合态的 $w(\text{Mg})$ 量高,即 $w(\text{MgS})$ 、 $w(\text{MgO})$ 量高,而此时游离 $w(\text{Mg})$ 量较低,不仅不能获得良好的球化效果,而且会形成更多的缩松、夹杂;如果在球化前对铁液进行预处理,降低了球化剂加入量,净化了铁液,可以使铁液中的 $w(\text{Mg}_{\text{残}})$ 量在更低水平(0.025%~0.035%)保证球化良好,从而大大降低了铁液的收缩倾向,易于获得组织致密、白口倾向小的健全铸件^[2]。

由图 2 可见 $w(\text{Mg}_{\text{残}})$ 量在 0.04% 以下时,铁液的凝固区间基本和 $w(\text{Mg}_{\text{残}})$ 量无关,但当铁液中 $w(\text{Mg}_{\text{残}})$ 量增加到 0.05% 甚至更高时,铁液的凝固区间迅速扩大,使得奥氏体析出范围增宽,缩孔、缩松倾向迅速增大,如果 $w(\text{Mg}_{\text{残}})$ 量在 0.06% 或更高,其收缩倾向就更大;同时,随着 $w(\text{Mg}_{\text{残}})$ 量的升高,铁液有效补缩时间占铸件整个凝固时间的百分比也必须随之增加,才有可能获得健全的铸件。换言之,在不调整补缩工艺的情况下,随着 $w(\text{Mg}_{\text{残}})$ 量的升高,铸件出现缩松的几率也大为升高。

除此之外,合理的、较低的 $w(\text{Mg}_{\text{残}})$ 量还能有效降低铁液的过冷度和白口倾向,同时还有利于铁液的过滤和补缩,为浇注系统、补缩系统的设计创造良好的条件。

(5)可大幅度提高铁液流动性。



在日常交流中有人认为 球铁单位面积石墨球的数量越多,铸件的缩松倾向就越大。其实这种说法很不全面,甚至在很多情况下是错误的,因为,铸件的缩松至少涉及到铁液的流动能力和石墨化膨胀对于缩松的影响。

的确,单位面积的石墨球数增加了,液态铁液顺利流过奥氏体和石墨的间隙的流动能力受到影响,但对于预处理后的铁液,由于残留在铁液中的 MgO、MgS 等大尺寸夹杂得到极大限度地清除,铁液的洁净度大幅提高,因而相对于预处理对铁液流动性的充分改善,石墨球数上升对铁液流动性的不利影响不值一提。这如同带着许多树枝流动的河水和带着少量细沙流动的河水,流动性孰好孰差,自然不言而喻。

(6)可大幅度提高铁液的抗衰老能力。

实际应用的热分析曲线表明,经过预处理后的铁液,其性能的稳定性非常好,在长时间内其各项性能基本无变化,衰退慢,即使球化处理 30~40 min 后浇注,对于厚大球铁件,仍然可以获得 90%的球化率;而只经过普通处理的铁液,在前期性能尚可,但随着时间的推移,其各项参数稳定性差,相对变化大,抗衰老性能差^[9]。

预处理工艺抗衰老性能强的原因是:①预处理剂中的 Ba 及 La 和铁液中的 O、S 反应,生成熔点高的氧化物、硫化物,这种质点一旦形成,不易熔化消失;②因为这些物质的比重和铁液类似,不易漂浮和下沉;③质点的尺寸非常小,在 3 μm 左右,非常适合作为形核质点。

3 应用预处理技术的生产实例

自 2004 年至今,国内已有涉及风电铸件、汽车铸件、船用发动机铸件等领域的几十个铸造厂应用了预处理技术,预处理技术的独特优点得到了广泛的认可,下面仅举几例与读者共享。

3.1 预处理能提高铁液流动性的案例

一生产西门子小齿轮箱铸件(材料牌号为 QT400-18AL)的企业,由于该铸件质量较轻、壁较薄(350 kg,主要壁厚 10 mm),而且又采用泡沫陶瓷过滤器过滤,为保证生产中能顺利浇注,工艺要求的起浇温度不低于 1 450 ℃。

在一次生产中,因电炉炉衬裂缝问题,不得不紧急出铁,出铁温度在 1 450 ℃,预处理、球化

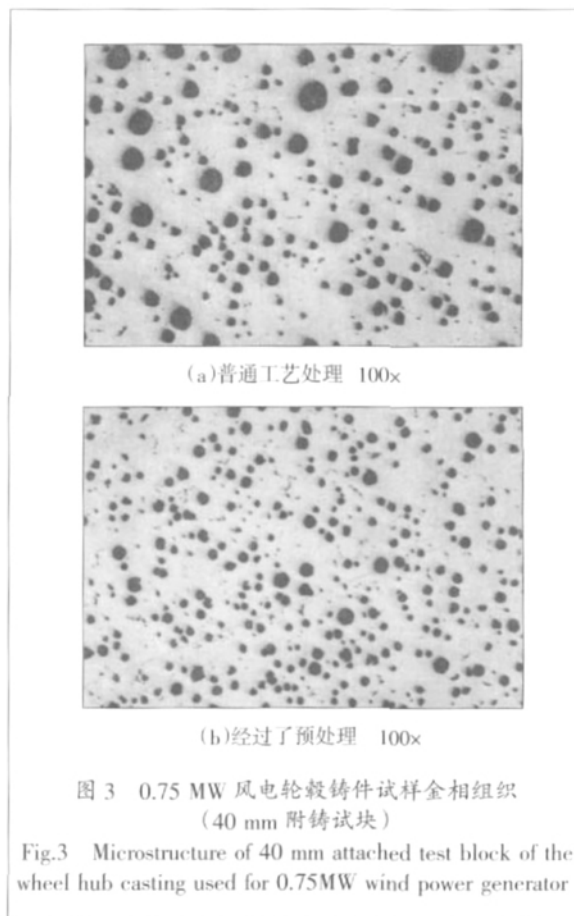
孕育后的起浇温度只有 1 320 ℃,但浇注后的结果很令人意外,不仅浇注非常顺利,而且铸件毫无问题。这就是预处理后铁液流动性得到大幅度改善的实例之一。

3.2 预处理提高铸件致密性的案例

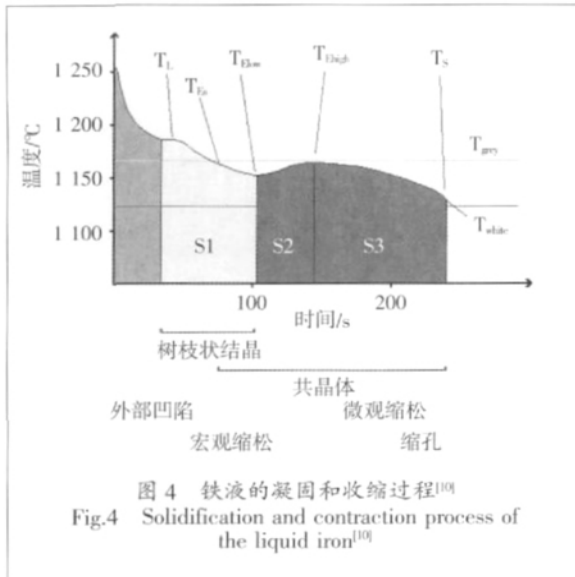
一个 0.75 MW 风电轮毂铸件试样的金相组织见图 3,其中(a)图未经过预处理,(b)图是加入 0.3%Inoculin390 预处理过的(球化剂加入量降低了 10%,包内孕育减少 0.3%),(a)和(b)其余工艺完全相同。结果是(b)的单位面积石墨球数比(a)高 30%,(a)的球级别为 5~7 级,(b)则为 6~7 级,还有,探伤时发现(a)有显微缩松,(b)则没有。

为何石墨球数多的没有出现显微缩松,而石墨球数少的反而出现了缩松呢?除了前述铁液流动性的影响外,最主要的是石墨化膨胀的影响。

我们知道,除了过共晶的初生石墨球是在共晶转变之前形成外,一般而言,石墨球都出现在共晶转变形成的过程中,石墨球的形成早晚,对石墨化膨胀和缩松形成的影响非常巨大。缩松是



在共晶转变的中后期形成的,由奥氏体和石墨球分割的孤立的晶间熔池,如果既得不到液态铁液的有效补充,又无法通过石墨化膨胀来消除这些晶间间隙,就会形成晶间缩松(如图4)。



一般认为,大球径的石墨球形成较早,出现在共晶转变的前期,这时温度较高,周围多是液态铁液,C原子可以充分地向石墨球上扩散,从而有机会和条件长大,而小球径的石墨球形成于共晶转变的中后期,这时,奥氏体枝晶已很发达,大部分区域已是液、固共存相,铁液的流动性已大大减弱,C原子的扩散较先前困难得多,这时的小石墨球因得不到更多的C原子而难以长大。图3(a)所示就是较早形成的石墨球,石墨化膨胀较早,这时周围都是液态铁液,石墨化膨胀的力传到型壁,如果其时铸件的外壳还未硬化,就可能引起型壁外移,铸件外形胀大,导致在共晶转变中后期(液态铁液补缩已经停止)最需要石墨化膨胀来消除晶间缩松时,得不到满足,就出现了缩松现象。图3(b)形成的石墨球多为共晶转变的中后期形成的,此时,铸件的外壳早已凝固,石墨化膨胀力可以充分地用来消除晶间的显微缩松。所以,经过预处理的球铁铸件,组织致密度普遍较高。

3.3 高要求薄壁球铁件生产应用案例

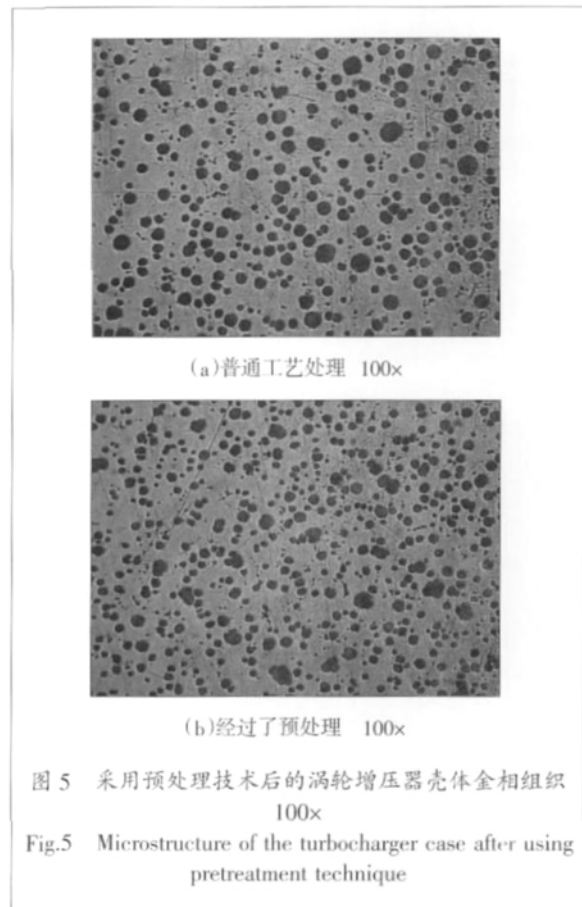
某企业生产中硅 $[w(\text{Si}) 4.5\%]$ 铬钼涡轮增压器壳体铸件,铸件质量5~7 kg,壁厚5~25 mm。采用电炉熔炼、壳形工艺生产,原铁液成分(%)为:

$w(\text{C}) 2.8 \sim 3.2$ 、 $w(\text{Si}) 3.0 \sim 3.3$ 、 $w(\text{Mn}) 0.2 \sim 0.3$ 、 $w(\text{S}) < 0.02$ 、 $w(\text{P}) < 0.05$ 、 $w(\text{Cr}) 0.65 \sim 0.85$ 、 $w(\text{Mo}) 0.65 \sim 0.75$ 。要求:本体抗拉强度 $> 600 \text{ MPa}$,伸长率 $> 8\%$,石墨球数 $> 150 \text{ 个/mm}^2$,本体球化率 $> 90\%$,本体无显微缩松。存在的问题是球化率低(75%~90%),石墨球数少(110~150个 N/mm^2),伸长率低(4%~6%)。

采用0.4%预处理剂工艺后,结合其它孕育剂产品,达到了产品质量要求,主要性能为:本体抗拉强度700~720 MPa,伸长率8.4%~8.8%,球化率92%~95%,石墨球数220~260个 N/mm^2 (如图5)。

3.4 满足欧洲标准要求的厚大风电球铁件生产应用案例

某企业生产1~3 MW风电轮毂铸件,浇注质量9~31 t,呋喃树脂砂造型,冲天炉—电炉双联熔炼,冲天炉脱硫,原铁液成分(%)为 $w(\text{C}) 3.7 \sim 3.8$ 、 $w(\text{Si}) 0.8 \sim 0.9$ 、 $w(\text{Mn}) 0.1 \sim 0.2$ 、 $w(\text{S}) < 0.02$ 、 $w(\text{P}) < 0.04$ 。原处理工艺为:球化剂加入量1.25%(采用70%RE1Mg5.5SiFe和30%钕基重稀土球



化剂) ,覆盖 0.3%SiCaBa 孕育剂 ;球化反应完毕后 ,加入 0.6%SiCaBa 孕育剂冲入处理 ;浇注时 ,随流加入 0.15%的进口孕育剂。

存在问题 :对单独满足 QT400-18AL 或 QT350-22AL 技术要求无问题 ,但对于需要同时满足 QT400-18 强度和 QT350-22 低冲(-40 ℃) 时(最近所谓的双合格要求风电铸件) ,铸件不合格率在 60%以上。主要情况是 :石墨球数少、球化率低(70 mm 附铸试块为 80~100 个/mm² ,石墨球径级别 5~6 级 ,球化率在 80%~90%) ,时有显微疏松存在 ,在满足抗拉强度、屈服强度和伸长率情况下 ,低温冲击值在 6~10 J。

解决方法 :在球化包的一侧加入 1.1%的球化剂 Nodalloy6RE ,在球化剂的上面覆盖 0.1%的 Carbonin LSS 增碳剂 ,再覆盖部分球铁压铁板和少量球铁生铁 (注意 :一定要将球化剂覆盖严实) ;在球化包的另外一侧加入 0.3%的预处理剂 Inoculin390(2~6 mm) ;采用一次出铁方式快速出铁 ,并对着放置 Inoculin390 的一侧冲入 ;出铁 2/3 左右时 ,随铁液流添加 0.5%的 Inoculin325 孕

育剂进行孕育 ;用扒渣耙进行搅拌 ,促进孕育剂溶解 ,随后添加除渣剂进行扒渣 ;浇注时 ,随铁液流加入 0.15%左右的 Inoculin400(0.2~0.7 mm) 进行随流孕育。

工艺改进后铸件 $w(\text{Si}_{\text{总}})$ 2.1%左右 ,性能为 :抗拉强度 370~385 MPa、屈服强度 238~250 MPa、伸长率 22%~25% ,低冲值 12~14 J(-40 ℃)、16~19 J(-20 ℃) ;石墨球数 180~260 个 N/mm² ,石墨球球径 6~7 级 ,60%试样 7 级 ,并彻底消除了 5 级石墨球 ,球化率 88%~93% ,材质合格率几乎 100%(如图6)。

4 结论

(1)传统预处理工艺包括利用 SiC、FeSi 或增碳剂等添加剂进行的处理 ,现代预处理技术是在球化反应前 ,通过加入预处理剂 ,将铁液中的 $w(\text{O})$ 、 $w(\text{S})$ 量稳定地控制在较低水平 ,为球化反应提供良好条件的工艺方法。

(2)预处理工艺一定要在球化反应前进行。

(3)对球墨铸铁进行预处理可以显著地提高其冶金质量 ,达到稳定生产优质铸件的最终目的。

参 考 文 献

- [1]宋克菲.使用石墨预处理方法生产风电机球墨铸铁的实例介绍[Z].中国金属加工在线 ,2008.8.22.
- [2]陈子华.预处理技术在球铁生产上的应用[J].现代铸铁 ,2008 ,28(1) :54-59.
- [3]Emmanuel Berthelet. Metallurgy Concept for Liquid Base Iron [Z].FMT Training Course, Bangkok Thailand July 2008.
- [4]Emmanuel Berthelet. Initialising Practice for Ductile Iron [Z]. FMT SGI Meeting, Leyon France March 2009.
- [5]陈子华.预处理技术在球铁生产上的应用.现代铸铁 ,2008 ,28(1) :54-59.
- [6]陈子华.提高球铁铸件冶金质量的预处理技术[A].铸铁熔炼及铁液处理技术[C].现代铸铁 ,扬州 ,2007.4 :102-107.
- [7]Fiorenzo Santorini. Modern Approach to Inoculation of Ductile & Grey Iron [Z]. FMT Training Course, Bangkok Thailand July 2008.
- [8]Bill Simmons. Foseco Preconditioning,Foseco Asia Training 2004 [Z].Shanghai China .April 2004.
- [9]陈子华.厚大球墨铸铁件生产技术[J].现代铸铁 ,2009 (2) :
- [10]Bill Simmons. Inoculation Technology[Z]. Shanghai China March 2003. MGI

(编辑 :袁亚娟 ,E-mail :xdzt-yyj@126.com)

