

文章编号:1003-8345(2004)01-0038-04

瞬时孕育剂的形态对孕育效果的影响

盛 达

(清华大学 机械系,北京 100084)

摘要:孕育剂在铁液中的熔化速度直接影响孕育处理的效果。熔化孕育剂的粒度是影响孕育剂熔化速度的重要因素之一。目前孕育剂的粒度是用筛网号分级的,而同一筛号、但具有不同颗粒形态的孕育剂体积和表面积与体积比是不同的,因而它们熔化速度也就不同。因此,生产和使用孕育剂时,在控制其粒度的同时,还应对其形态加以控制。

关键词:瞬时孕育剂;形态;粒度;熔化速度

中图分类号:TG243.1 **文献标识码:**A

Influence of Morphology of Instantaneous Inoculant on Inoculation Effect

SHENG Da

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The melting velocity of inoculant in molten iron directly influences effect of inoculation treatment. The grain size of inoculant is one of the key factors influencing melting velocity of the inoculant. At present, the grain size of inoculants is classified according to the sieve number. However, the inoculants having same sieve number but different morphologies would have different volume and different surface area / volume ratio, thus they would be different in melting velocities, and therefore, when producing and using inoculants, it is necessary also to control their morphology while controlling their grain size.

Key words: instantaneous inoculant; morphology; grain size; melting velocity

自从1922年美国人Meehan申请孕育铸铁专利以来,80年已经过去了。现在世界上的孕育剂有1000种以上。孕育是“在熔铁中放入某种材料以引起某些物理和化学变化,这些变化与这些材料作为合金元素加入铸铁中所引起的变化是不同的。”初期孕育剂中的主要元素是硅,然后孕育剂中先后增加了钙、铝、钡、锶、锰等元素。1961年铈被引入了孕育剂。目前灰铸铁、蠕墨铸铁、球墨铸铁等铸铁生产中都普遍使用孕育剂。很明显,孕育效果由某些因素所决定。随着孕育技术的发展,孕育剂的特性对孕育效果的影响越来越引人注目。在某些条件下孕育剂的形态也是一个重要的因素,但至今还没有引起足够的注意。

1 孕育剂中各元素的特性

孕育剂是在铸铁生产过程中加入到铁液中的合金。孕育剂中的元素与铁液中的硫、氧等元素具有很强的亲和力。其反应产物在铁液中起外来核心的作用,促进从铁液中析出石墨和消除铸铁的白口。孕育剂和铁液中诸多元素的反应速度应该足够快。为了满足上述反应热力学和动力学条件,必须深刻了解孕育剂中各元素的特性,并确定在熔铁中加入孕育剂后铸铁组织和性能改善的可能性。如果在加入孕育剂后有改善组织和性能的可能性,还要制定合适的工艺保证孕育效果。

1.1 孕育剂中各元素的比热和熔点

孕育剂所包含的元素和化合物的熔点和比热(表1)决定了孕育剂的熔点和比热。当元素和它的化合物的熔点较低并低于铁液的熔点时,孕育

收稿日期:2003-11-18

作者简介:盛达(1935-),男,汉族,清华大学机械系教授

剂能在铁液中熔化。它们之间的差值越大越好,对孕育剂的熔化有利。

表1 铸铁和孕育剂中各元素的熔点和比热^[1-3]
Tab.1 Melting points and specific heats of elements in cast irons and inoculants^[1-3]

元素	熔点 /℃	热容 $C_{p,298}/J\cdot克原子^{-1}\cdot K^{-1}$	比热 $C_{p,298}/J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$
灰铸铁	1 539	25.23	0.452
球铁	1 130~1 150 1 130~1 150		0.548 (373 K) 0.912 (1 573 K) 0.418 (293 K) 0.900 (>熔点)
Si	1 415	20.18	0.720
Ca	851	24.47	0.611
Mn	1 250	26.32	0.477
Al	660	24.34	0.904
Y	1 523	26.57	0.297
La	920	27.07	0.197
Ce	798	26.94	0.192

1.2 铁和孕育剂中所含元素的原子半径和密度

孕育剂中所含元素的原子半径影响孕育剂在铁液中的扩散速度。这些元素的原子半径与密度和铁的原子半径和密度之间的差值越大,孕育剂在铁液中扩散越快。这两个参数是影响孕育剂在铁液中反应动力学的重要因素。表2中的参数表明孕育剂所含元素的原子半径大于铁的原子半径,这对它们在铁液中的扩散是不利的。硅,锰,铝,钪的密度小于铁的密度,这对扩散是有利的。钇,铈,镧的密度比铁的密度稍小,但是它们之间的差值不大,对扩散不利。使用孕育剂特别是使用含稀土的孕育剂时,选用正确的工艺是十分重要的。这样能使孕育处理得到好的效果。

表2 铁液和孕育剂中各元素的原子半径和密度^[2]
Tab.2 Atom radii of elements in cast irons and inoculants^[2]

元素	Fe	Si	Mn	Ca	Al	Y	Ce	La
半径	1.27	1.7	1.8	1.97	1.43	1.823	1.824	1.86
密度/ $g\cdot cm^{-3}$	7.2	2.5	7.4	1.54	2.7	5.51	6.672	6.15

1.3 孕育剂中各元素和铁液中氧,硫,碳等元素之间的反应热力学

孕育剂中各元素与铁液中的氧,硫,碳等元素之间有很强的亲和力。在铸铁的熔化温度内,它们的 $\Delta G^{\circ} \ll 0$ 。在孕育剂加入到铁液中后,将形成不同的化合物。它们在铁液中起异质核心的作用。这些元素与氧的亲力的顺序是:Ca>La>Ce>Al>Si>Mn>Fe;和硫的亲力顺序是:Ce>Ca>La>Al>Mn>Fe。

稀土元素和碳有很强的亲和力,LaC₂、CeC₂、

YC₂、La₂C₃、Ce₂C₃的 $\Delta G^{\circ} \ll 0$ 。当稀土加入量较少时,这些化合物作为异质核心存在于铁液之中。它能改善铸铁中的石墨形态。但是当稀土加入量较大时,它将与石墨形成大量碳化物,阻止碳从铁液中析出,增加了铸铁的白口倾向。所以稀土本质上是反石墨化元素(见表3)。

表3 几种稀土元素与碳之间化合物的 ΔG° ^[4]
Tab.3 ΔG° of compounds of some rare earth elements with carbon^[4]

化合物	$\Delta G^{\circ}/J\cdot mol^{-1}$	温度/K
LaC ₂	-115 018.16~-124 139.28	1 400~1 800
CeC ₂	-123 428~-134 515.6	1 400~1 800
YC ₂	-125 394.48~-134 515.6	1 400~1 800
La ₂ C ₃	-20 794.88	1 150
Ce ₂ C ₃	-205 434.4	1 200

2 瞬时孕育剂的形态对其熔化速度的影响

瞬时孕育剂是在浇注过程中加入到铁液中的。在铸件凝固以前孕育剂只有很短的时间进行熔化。所以孕育剂的熔化速度对熔铁的处理结果有很大的影响。除了上述反应热力学和反应动力学因素以外,孕育剂的形态是影响孕育剂效果的重要因素之一。根据物质传质动力学理论,当固相和液相相互接触时,固相到液相的传质速度是:

$$n = K_m \cdot A (C_1 - C_2)$$

n ——传质速度, mol/s

K_m ——物质的传质系数

A ——固相的表面积

C_1, C_2 ——元素在固相和液相的浓度

当物质的物理化学性能,如原子半径,粘度,密度,传质系数,孕育剂的粒度等,不变化而且生产工艺稳定时,孕育剂的形态和单位体积与表面积比值大小是影响它熔化速度的唯一因素。

孕育剂粒度的是由其所通过的筛网孔的尺寸决定的,并不包含孕育剂颗粒的形态。如果通过同一筛号的孕育剂具有不同的颗粒形态,它们的表面积和体积与表面积比值是不同的,因此孕育剂的颗粒具有不同形态时(见图1),其熔化速度也不同。比较它们的表面积,体积和表面积/体积比值(A/V),可确定对孕育剂熔化最有利的颗粒形态(见表4)。

结果表明与其它颗粒形态相比,球形的 A/V

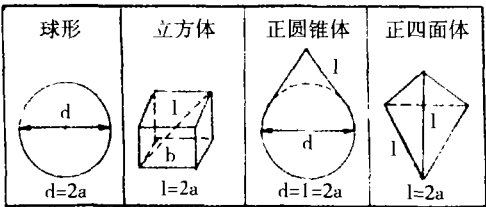


图1 孕育剂的四种形态
Fig.1 Four sorts of morphologies of inoculants

表4 通过同一尺寸筛网孔的不同形态的孕育剂的表面积
(A/cm²), 体积 (V/cm³) 和 A/V
Tab.4 Surface area (A/cm²), volume (V/cm³) and A/V ratios
of inoculants having same sieve number but different
morphologies

	球形	立方体	正圆锥体	正四面体
A	$\pi a^2=12.56a^2$	$(2/3^{1/2}a)6=8a^2$	$2\pi a^2+\pi a^2=9.42a^2$	$(3^{1/2}a^2)4=6.93a^2$
V	$4/3\pi a^3=4.19a^3$	$(2/3^{1/2}a)^3=1.54a^3$	$1/3(\pi a^2)3^{1/2}$ $=1.81a^3/3=0.86a^3$	$1/3(3^{1/2}a^2)(20/9)^{1/2}a$ $=0.86a^3$
A/V	2.99	5.19	5.20	8.06

最小, 而其体积最大。因此球形的颗粒最难熔化。多面体的面越多, 多面体的A/V越接近其外接圆的A/V。其熔化速度逐渐困难。当多面体的面数接近无穷大时, 多面体A和V的极限就是球的A和V。如果多面体的面数少而且具有锐角, 这种孕育剂的颗粒比较容易熔化。

3 生产问题的分析

1999年7月3日和2002年2月4日从韩国发来两份关于孕育剂质量问题的类似申诉。问题如下。

例1, S工厂生产的GINO S合金长期供应韩国, 以前一直没有什么问题。1999年7月3日对此合金在使用中出现的问题申诉如下:

- (1) 同等粒度的合金的熔化时间长于另一个工厂0合金, 因而最终的孕育效果下降。
- (2) 与0合金相比衰退快。
- (3) 灰铸铁的白口宽度比使用0合金时大。

对两种合金 (GINO S和0合金) 进行了对比分析与检查。它们的成分相同, 均通过了6 mm的筛孔, 然后对每种合金的20个试样的形态进行了检查。两种合金均是通过6 mm的筛网孔。GINO S合金粒度尺寸均小于6 mm。但是GINO S合金颗粒上的钝角比0合金上的多。而且0合金的试样中有一些颗粒尺寸还大于6 mm, (见表5)。

虽然0合金的一些试样尺寸大于6 mm, 但是它们颗粒上的锐角多, 或是像薄片状, 其长和宽的差

表5 0合金20个颗粒的尺寸/mm
Tab.5 Dimensions of 20 grains of the 0 alloy/mm

No.	1	2	3	4	5	3	7	8	9	10	平均值
尺寸	2.5	12.7	13	12.9	13.2	5.8	9.1	11.4	10.2	12	
No.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
尺寸	9.8	13.3	9	7	6.3	7.5	8.7	12.9	7.8	13.5	9.93

别很大。因此当它们的长度大于6 mm时, 它们的宽度却小于6 mm。它们仍可通过6 mm的筛网孔。这种合金有大的A / V比值, 因此容易被熔化。GINO S合金和0合金之间的主要差别是形态。合金颗粒的形态决定于它的加工工艺。用不同的生产工艺可得到不同形态的合金颗粒。S工厂改进了工艺, 合金的形态改善了, 满足了生产要求。

例2, 由X工厂生产的GINO S合金粒度为3~8 mm。2002年2月4日用户对此合金进行了申诉。

- (1) 当出铁温度为1 480 ℃, 浇注温度为1 436 ℃时, 粒度为3~8 mm的GINO S合金不能完全熔化。
- (2) 有时发生合金漂浮在铁液表面上的现象。

对这批合金重新进行了分析。结果表明合金的形态不利于熔化。合金颗粒上的钝角较多, 这种合金与锐角较多的颗粒相比, 熔化相对困难一些。用户要求把合金粒度从3~8 mm改为2~7 mm。两个工厂的问题类似, 这是由于两个工厂使用的设备和工艺相同。

4 结论

(1) 孕育剂的孕育效果主要由孕育剂与铁液中诸元素的反应热力学决定。当孕育剂加入铁液以后与铁液中诸元素互相作用, 生成新型核心, 作为异质核心存在于铁液中, 这时将能获得好的孕育效果。

(2) 孕育剂中各元素的原子半径和密度影响它们在铁液中的扩散速度。这也影响它们与铁液中诸元素的反应速度。但孕育剂在铁液中的反应动力学能通过改变生产工艺而改善。

(3) 孕育剂的形态不是由孕育剂的基本物理化学特性决定的, 而是决定于生产工艺, 但它影响熔化速度。具有多面体形态的颗粒, 随着面的数目的增加熔化逐渐困难。球形最难熔化。因此必须选择适当的生产工艺, 以获得良好的孕育剂的颗粒形态。

文章编号:1003-8345(2004)01-0041-04

工艺因素稳定性对冷硬铸铁凸轮轴质量的影响

李 平,魏伯康,蔡启舟,段汉桥

(华中科技大学 材料学院,湖北 武汉 430074)

摘要:大批量生产实践表明:工艺因素的细微波动会对神龙凸轮轴的材质产生大的影响,工艺因素的控制要保证“五个稳定”,即炉料配比稳定,过热温度和时间稳定,化学成分稳定,孕育剂加入量和白口深度稳定,浇注温度和时间稳定。加强工艺过程管理,保证工艺因素的“五个稳定”后,神龙凸轮轴材料质量废品率控制在3%以下,综合废品率控制在10%以下。

关键词:工艺因素;稳定性;冷硬铸铁凸轮轴;材料质量废品率

中图分类号:TG143.6

文献标识码:B

Influence of Process Factors Stability on Quality of Chilled Cast Iron Camshaft

LI Ping, WEI Bo-kang, CAI Qi-zhou, DUAN Han-qiao

(1. Materials Engineering College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The practice of large scale production showed that a slight fluctuation of process factors would cause quite obvious influence on the material quality of Shenlong car camshafts. The control of process factors should ensure “five factors must be stable” that is: charge mixture ratio must be stable; superheating temperature and time must be stable; chemical composition must be stable; inoculant amount and chill width must be stable; pouring temperature and time must be stable. As a result of intensifying process control to ensure five factors to be stable, the material quality-caused rejection rate of Shenlong camshafts has been controlled to be lower than 3%, and the comprehensive rejection rate to be lower than 10%.

Key words: process factor; stability; chilled cast iron camshaft; material quality-caused rejection rate

东风汽车公司铸造一厂于1996年开始试制神龙凸轮轴,并于1999年实现了完全国产化^[1]。但在2000年大批量生产初期,凸轮轴材料性能经常难以达到技术标准,废品率居高不下,严重影响生产发货、装车需要以及神龙公司发动机零件国产化的进程,也给工厂造成了重大经济损失。

在壳型材料、模具、冷铁、设备等生产条件固

定的情况下,工艺因素的细微波动就会对凸轮轴的质量产生明显的影响,我们在进行本田凸轮轴开发生产过程中,本田技研株式会社和本田公司的专家特别强调了凸轮轴生产过程控制的稳定,总结出了“五个稳定”;炉料配比稳定,过热温度和时间稳定,化学成分稳定,孕育剂加入量和白口深度稳定,浇注温度和时间稳定。从此“五个稳定”不难看出工艺因素的稳定对保证凸轮轴质量的重要性。

收稿日期:2003-07-15

作者简介:李平(1968-),男,高级工程师,博士生,主要从事铸造工艺、合金和材料等方面的研究。

参 考 文 献

- [1]中山大学金属系.稀土物理化学[M].北京:冶金工业出版社,1978.
[2]高等工业学校普通化学编写组.普通化学[M].上海:龙门联合书局,1995.

- [3]Sheng Da, Liu Jincheng. Cast Irons Containing Rare Earths [M]. Beijing Tsinghua University Press, 2000.
[4]Karl A, Gschneidner, Nancy Kippenhan. Thermochemistry of the Rare Earth Carbides, Nitrides and Sulfides for Steel-making[M]. Rare Earth Information Center Institute for Atomic Research, Iowa state Uni. Ames, Iowa, USA. 1972.