

孕育对蠕墨铸铁热分析曲线特征值及蠕化率的影响

范艳林¹, 刘金海¹, 侯捷铭¹, 田丙山², 刘长起², 李寅国²

(1.河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300132;

2.天津撒布浪斯探测仪器有限公司, 天津 300402)

摘要: 蠕墨铸铁生产时, 孕育效果对蠕墨铸铁的凝固过程有很大影响, 本文使用热分析技术研究了孕育剂加入量对蠕墨铸铁凝固过程热分析曲线特征值的影响。改变孕育处理时的孕育剂加入量, 制备不同孕育效果的蠕墨铸铁, 现场采集置于凝固试样中心的热电偶温度并绘制凝固过程热分析曲线, 使用 Matlab 软件求导获得热分析微分曲线并确定各个特征值。结果表明, 随着孕育剂加入量增加, 特征值 TAL 和 TSEF 呈降低趋势, TEU、TER 和 TES 呈上升趋势, ΔTR 和蠕化率呈下降趋势。

关键词: 蠕墨铸铁; 孕育处理; 热分析; 特征值; 蠕化率

蠕墨铸铁是在 20 世纪 60 年代发展起来的一种新型铸铁材料, 由于其石墨形态头部圆钝, 对基体组织割裂作用小, 且在立体空间内相互连接, 具有良好的导热性能, 受到了世界各国铸造工作者的广泛重视。经过多年的探索和实践, 蠕墨铸铁在很多工业领域得到了应用和推广, 较典型的有冶金设备用件、锭模、金属型、液压类铸件、机床类铸件、纺织机械铸件, 尤其近十年来, 蠕铁在发动机及交通运输车辆铸件上得到了非常广泛的应用^[1]。

在蠕墨铸铁生产过程中, 由于蠕化处理后的铁水中镁及稀土元素的存在, 铁液的白口倾向大, 因此必须进行孕育处理以防止基体组织中出现莱氏体和自由渗碳体。同时, 孕育剂的加入可以增加共晶结晶核心, 细化共晶团和石墨, 改善铸件断面组织的均匀性, 提高力学性能。然而在实际生产中良好的孕育反而会增加石墨球的数量, 导致蠕化率降低, 即通常所说的“孕育促球”现象, 这在蠕墨铸铁生产中是不希望出现的。

本文主要通过研究不同孕育剂加入量的蠕墨铸铁凝固热分析曲线, 观察孕育剂加入量对热分析曲线特征值的影响, 探究孕育剂加入量对蠕墨铸铁凝固过程的影响, 以期对蠕墨铸铁的稳定生产起到指导作用。

1 试验方法与方案

试验中所用的热分析仪器为天津撒布朗斯探测仪器有限公司研发的 TSP-3610 四通道数据采集仪, 该仪器集成了信号采集、信号放大、滤波、A/D 转换、数据存储及显示功能, 通过补偿导线与特制样杯基座相连。热分析样杯为树脂砂制成的圆形样杯, 壁厚 5mm, 内径 $\Phi 30\text{mm}$, 样杯中心安放有直径 $\Phi 0.5\text{mm}$ 的 K 型热电偶, 热电偶焊点距离样杯顶端 30mm, 此种样杯四周散热条件相同, 样杯内铁水凝固过程平稳, 热分析曲线对凝固过程中的相变敏感, 可以满足试验的要求。

试验中所使用的材料主要成分见表 1。使用 30kg 中性中频感应电炉熔炼铁液, 出炉温度为 1550°C , 浇注温度不低于 1350°C 。蠕化处理在凹坑式球化包中进行, 将蠕化剂、孕育剂、覆盖剂依次置入包底凹坑中, 采用冲入法进行处理, 铁水一次出净。试验中保持每炉铁水化学成分不变, 调整蠕化处理时的孕育剂加入量呈梯度分布, 蠕化处理前铁液化学成分和蠕化处理孕育剂、蠕化剂加入量见表 2。

表 1 材料主要化学成分

(w_B/%)

炉料	C	Si	Mn	P	S	Mg	RE
生铁	3.74	1.32	0.1	0.05	0.02	—	—
废钢	0.055	0.023	0.21	0.018	0.019	—	—
硅铁	—	72.96	—	0.04	0.02	—	—
孕育剂	—	70	—	—	—	—	—
蠕化剂	—	43.96	—	—	—	4.26	8.62

“—”表示含量不计

表 2 蠕化处理前铁液化学成分及蠕化处理孕育剂、蠕化剂加入量

试样	C%	Si%	Mn%	P%	S%	孕育剂 Wt%	蠕化剂 Wt%
1	3.53	2.02	0.147	0.029	0.02	0	0.5
2	3.5	1.97	0.135	0.03	0.02	0.2	0.5
3	3.51	1.99	0.152	0.031	0.02	0.4	0.5
4	3.54	2.01	0.134	0.03	0.02	0.6	0.5
5	3.52	1.99	0.15	0.031	0.02	0.8	0.5

孕育处理后取适量铁液浇入样杯中采集并记录不同孕育量的蠕墨铸铁凝固热分析曲线, 由于在数据采集和传输过程中存在电磁信号的干扰, 使曲线易出现锯齿状波动, 影响特征值结果的确定, 所以需要对采集的曲线进行滤波处理, 以排除电磁信号的干扰, 使曲线变的平滑。而后使用 Matlab 软件对曲线求导获得微分曲线和各特征值点。

2 结果与分析

在蠕墨铸铁凝固热分析曲线上能够表征蠕墨铸铁凝固特性的特征值点主要包括 TAL、TSEF、TEU、TER、 ΔTR 、TES, 这些特征值的具体含义在下文逐步给出, 通过微分曲线求得这些特征值以及试样金相组织的蠕化率如表 3。

表 3 试验结果

试样	孕育剂 Wt%	TAL/°C	TSEF/°C	TEU/°C	TER/°C	TES/°C	ΔTR /°C	蠕化率/%
1	0	1193	1174	1122	1136	1083	14	77.1
2	0.2	1184	1167	1128	1138	1084	10	75.2
3	0.4	1175	1159	1134	1140	1087	6	68.0
4	0.6	1168	1153	1137	1143	1092	8	70.8
5	0.8	1163	1151	1139	1145	1094	4	60.7

2.1 孕育剂加入量对初晶阶段特征值的影响

TAL 是铸铁凝固时的液相线温度, 对于亚共晶成分的蠕墨铸铁来说即为初晶奥氏体析出温度。从图 1 中可以看出 TAL 随孕育剂加入量增加而呈现明显的下降趋势。这是由于孕育剂中所含有的 Si 元素在蠕化处理时随孕育剂熔解进入铁液, 提高了铁液中的硅含量, 从而使得铁水的碳当量增加。

初晶奥氏体中的碳含量 (1.8%~2.1%) 要比铁液中的碳含量 (3.5%) 低很多, 因此初生奥氏体要在铁液中形核需要一定的成分起伏, 即在铁液中随机出现的碳当量较低的微区。随着铁液中碳当量增加, 这种成分不均匀区域形成时所需要的浓度起伏增大, 适合奥氏体形核的微区出现的概率降低, 微区的平均尺寸减小, 不利于奥氏体的形核与生长^[2]。因此随着碳当量的增加, 奥氏体形核所需要的临界晶核尺寸就要降低, 根据临界晶核尺寸与过冷度之间的关系, 临界晶核半径 (其中), 因此初生奥氏体析出所需要的过冷度增加, 表现在热分析曲线上就是 TAL 逐渐降低。

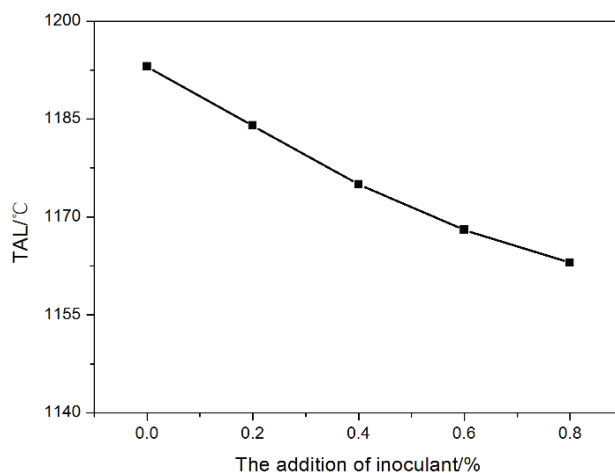


图1 孕育剂加入量对 TAL 的影响

2.2 孕育剂加入量对共晶阶段特征值的影响

从图2中可以看出,随着孕育剂加入量的增加,TEU的值逐渐升高。TEU是蠕墨铸铁共晶过程中最大过冷度点,它表征的是铁液在共晶初期形核阶段所需要的过冷度大小^[3],TER是蠕墨铸铁共晶阶段最高温度,它在热分析曲线上是一段短小的平台,在这个阶段共晶组织生长所放出的热量与从样杯表面向外界环境散出的热量达到一个平衡状态,样杯中心温度维持在一个恒定值。随着孕育剂加入量增加TER呈现缓慢上升的趋势。TES是稳定系共晶凝固终止温度,随孕育剂加入量增加,TES呈现上升趋势。

TSEF点在以往的资料中被认为是共晶晶核开始形核的温度^[3],而在本试验中随着孕育剂加入量增加,共晶晶核的形成温度必然要升高,因此TSEF点应该随着孕育剂加入量增加而升高,但从试验中得到的结果却恰恰相反,随着孕育剂加入量增加TSEF呈现明显的下降趋势。从图2和图3中可以看出,TSEF的变化规律与石墨晶核形成并无必然联系,与初生奥氏体的析出温度却有很好的相关性,因此作者推测TSEF点并不是共晶晶核的形成温度点,而是奥氏体枝晶生长阶段临近结束时冷却曲线上所出现的拐点,真正的共晶晶核形成温度应该在TSEF到TEU之间的某一温度,具体如何确定这一温度点需要后续试验深入研究。

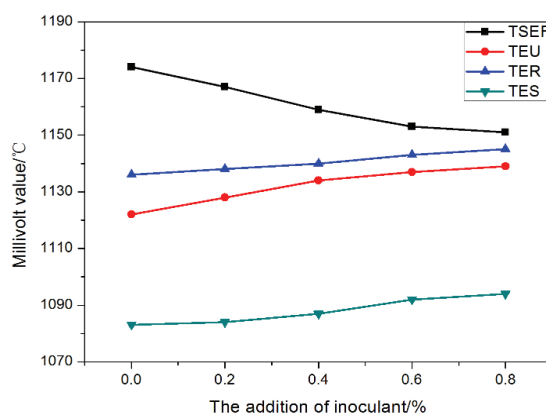


图2 孕育剂加入量对共晶阶段特征值的影响

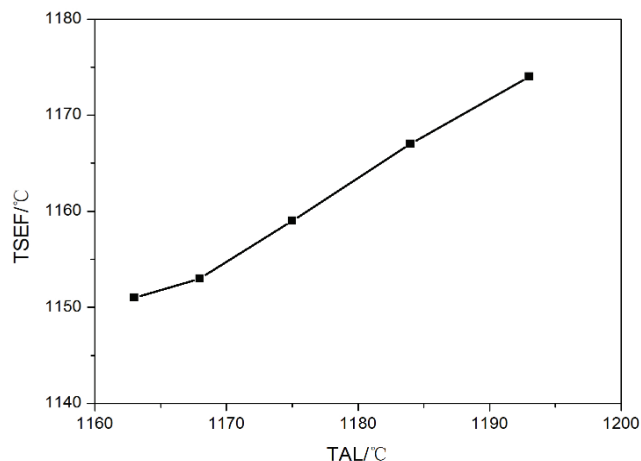


图3 TAL 与 TSEF 之间关系

蠕墨铸铁共晶时，首先会形成石墨晶核，随后石墨晶核的生长导致周围形成贫碳区，奥氏体晶核就在这些贫碳区形成，最终两者共同生长形成共晶组织。孕育剂加入到铸铁中，会起到三方面的作用：（1）孕育剂在铁液中熔解吸热会使周围区域铁液温度降低，为石墨晶核的形成提供足够的过冷条件；（2）孕育剂熔解后在周围会形成一个富硅区域，硅是一种促石墨化元素，它会提高铁液中碳的活度，促进碳的扩散。在富硅区域碳是处于一种过饱和的状态，因而碳更容易聚集形成石墨晶核，这相当于降低了石墨晶核形成所需要的过冷度，提高了石墨晶核形成的数量^[4]；（3）孕育剂在铁水中是逐步熔解的，熔解后会残留很多的微小硅铁颗粒，这些颗粒悬浮在铁液中作为石墨晶核形成的异质晶核衬底，大大降低石墨晶核形成所需要的能量起伏，降低石墨形核的过冷度^[5]。孕育剂在铁液中这三方面的作用都会促进铁液中石墨晶核的形成，降低石墨晶核形成和生长所需要的过冷度，因此，孕育剂加入量越多，TEU 的值越大。

共晶组织生长时，碳是一个从奥氏体枝晶生长界面向液相扩散，同时从液相向石墨晶核聚集的过程。由于奥氏体中所含的碳量与铁液中的碳量相差较小，奥氏体枝晶生长时需要向液相中排除的碳量也较小，因此这个过程会进行的很快。而液相中向石墨晶核聚集的碳量要比奥氏体向液相排出的碳量大得多，这就需要很大范围的液相向石墨晶核生长界面输送碳原子，碳原子想要跨越这么大的距离扩散到石墨晶核表面，其所需要的时间要比碳从奥氏体生长界面扩散到液相中长得多。因此制约共晶组织生长速度的因素就是碳在液相中的扩散速度。

共晶开始阶段形成的晶核散乱的分布在铁液中，晶核数目的增多使得相邻晶核之间的平均距离下降，共晶晶核生长时碳从铁液扩散到石墨核心的距离减小，在相同过冷度条件下，共晶生长速度增加，结晶潜热放出速度就会增加。此外，孕育剂在铁液中熔解所形成的富硅区域随时间的推移，逐步向外辐散，提高周围铁液硅含量，进而使得邻近富硅区铁液中的碳活度增加，碳在铁液中的扩散速度增加，这也会缩短碳从液相扩散到石墨晶核表面的时间，提高共晶组织的生长速度。因此，孕育剂加入量越多，共晶组织生长速度越快，单位时间内放出的热量就多，结晶潜热放出与样杯散热的平衡点就会上移，共晶阶段最高温度 TER 越高。

共晶晶核数量越多使得共晶组织生长速度加快，从而使得共晶从开始到结束所需要的时间减少，在这个过程中样杯向外界散出的热量就减少，样杯整体降温越小，即样杯共晶凝固结束温度越高，即 TES 点温度越高。

2.3 孕育剂加入量对 ΔTR 和蠕化率的影响

ΔTR 是从 TER 到 TEU 之间的差值，由于在这个阶段共晶晶核爆发生长，样杯中心温度持续升高。随着温度升高，过冷度是逐渐减小的，共晶生长的速度也随之降低。此外由于共晶组织的生长，残存液相逐渐减少，这也使得共晶生长的速度逐渐降低，最终共晶结晶潜热的放出速度与样杯散热速度到达平衡点，即 TER。

ΔTR 和蠕化率随孕育剂加入量的增加整体上呈下降趋势, 如图 4 所示, 这是由于孕育剂的加入促进了共晶晶核的形成, 每个形成的晶核都在液相中独立生长, 从液相中聚集碳元素。随着晶核数量的增加, 每个晶核之间在空间上的距离减小, 能够为石墨球的生长提供碳元素的液相体积减小, 因此石墨球的生长速度就会下降。虽然石墨核心数量的增加使得共晶整体的生长速度加快, 但是单个晶核的生长速度必然要减小, 因此石墨核心更容易被奥氏体壳所包围而形成球状石墨, 使得铸态组织中球状石墨增多, 即蠕化率降低。球状石墨由于被奥氏体壳所包围, 因此液相中的碳要想扩散到石墨核心上需要透过奥氏体壳的包围, 碳在奥氏体中的扩散速度只有在液相中的二十分之一左右, 因此球状石墨的生长速度要远低于蠕虫状石墨的生长速度。所以随着组织中球状石墨数量的增加, 共晶反应的放热速度逐渐降低, 因此在这个阶段的温度回升逐渐减小, 即 ΔTR 的值随着蠕化率的降低而降低。

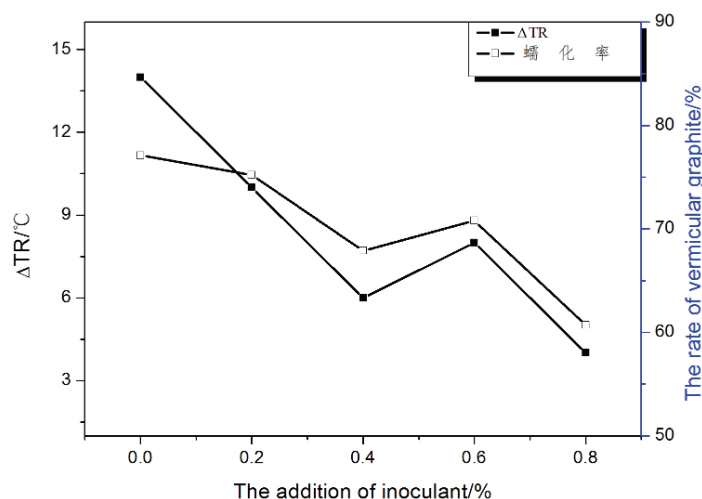


图 4 孕育剂加入量对 ΔTR 和蠕化率的影响

3 结论

- (1) 随着孕育剂加入量增加, 铁液碳当量升高, 初生奥氏体析出温度 TAL 下降。
- (2) TSEF 点温度与共晶晶核之间关系不明显, 而是受初生奥氏体析出温度影响较大。
- (3) 孕育剂促进共晶晶核的形成与生长, 随孕育剂加入量增加, 孕育剂熔解形成的富硅区域, 以及未完全熔解的孕育剂形成的异质晶核都促进了共晶晶核的形成, 使共晶晶核形成所需要的过冷度降低, 共晶最大过冷度 TEU 上升。共晶晶核形成后独立生长, 晶核数量的增加使得共晶生长放出结晶潜热的速度增加, 共晶结晶潜热释放与样杯散热平衡温度 TER 升高。随孕育剂加入量增加, 共晶反应整体速度增加, 共晶结束温度 TES 升高。
- (4) 随孕育剂加入量增加, 球状石墨增加, 共晶生长速度减缓, 蠕化率降低, 共晶阶段温度回升 ΔTR 减小。

参考文献:

- [1] 李明, 刘庆义, 张行河, 李娜等. 发动机铸铁件新材料工艺探讨[J]. 铸造设备与工艺, 2009, 6.
- [2] Heine R W. The Fe-C-Si Solidification Diagram for Cast Iron[C]. AFS Transactions, 1986, 94: 391-402.
- [3] Mihai CHISAMERA, Stelian STAN, Iulian RIPOSAN, Eduard STEFAN, George COSTACHE. Thermal analysis of inoculated grey cast irons. The Annuals of "DUNAREA DE JOS" University of GALATI: 12
- [4] 周继扬. 影响铸铁凝固组织的隐形因素 (I) [J]. 现代铸铁, 2005, 02: 20-25.
- [5] 王春祺, H.Fredriksson. 论铁水孕育机理[J]. 铸工, 1982, 03: 1-10.