

# 厚大球铁件及其球化剂的发展趋势

杨清,朱福生,刘燕平,肖勇,杨宇鹏

(江西省龙钇重稀土材料有限责任公司,江西 龙南 341700)

**摘要:**综述了厚大断面球墨铸铁件的球化衰退过程和机理,介绍了钇基重稀土球化剂在抗球化衰退方面的特点和使用要点,认为球墨铸铁件的大型化是一种发展趋势,因而研制新型的抗衰退球化剂意义重大。

**关键词:**厚大断面;球墨铸铁;钇基重稀土;球化剂;球化衰退

球墨铸铁问世至今已有 60 年了,其对于人类文明社会的进程发挥过巨大作用。如今,作为工程材料之一,对于国民经济,特别是对于装备制造业来说,球墨铸铁材料仍具有重要的影响,并且发展迅速之快也令人惊讶,即使在当今全球经济危机的情况下,球铁产量却并未下降。因而,有人称球墨铸铁为不适当退却中的胜利者<sup>[1]</sup>。

随着装备制造业向大功率、大吨位、高强度的方向发展,大断面球墨铸铁在材料市场上的地位越来越重要。球墨铸铁的单件质量从最初的几公斤发展到如今的几十吨、上百吨;最大断面由最初的十几毫米发展到如今的 1 米多。大断面球墨铸铁的韧性和低温性能方面要求很高,除了要保证球铁的基本性能外,还必须进行事故性试验,即 9 m 下落试验和 850 ℃ 火烧试验。由于乏燃料球铁容器要求苛刻,生产这类铸件必须汇集球铁质量控制最佳综合技术为一体,所以球铁容器铸件的生产将是当前大型厚壁球铁铸件技术水平的象征。随着世界核电工

业的发展,这种产品的需要量已被铸造界认为是个巨大的潜在市场<sup>[2]</sup>。

随着国际贸易及国内市场的扩大,低温高韧性球墨铸铁的需求日益增长。低温高韧性球墨铸铁主要用于寒冷地区的重要设备部件,如风电的变速箱、轮毂、底座、轴承、主框架等构件,铁路及地铁配件,机车及车辆配件,石油及石化配件等。近年来国内生产具有耐低温冲击性能的球墨铸铁件单位越来越多,产量也越来越大。截止 2007 年底,我国已建成风力发电场 158 个,累计安装风电机组 6 469 台,装机总容量达到 590.6 万 kW,与 2006 年相比增长 147.1%。世界风能协会预测到 2010 年,全球总装机容量会达到 1.7 亿 kW。据目前国内增长趋势,预测到 2010 年,中国总装机容量将达到 0.15~0.25 亿 kW,到 2020 年可达到 0.8~1 亿 kW,可见风电产业的潜力是巨大的,加上国家扶持清洁能源产业的发展,相信风电铸件将是众多铸造厂家的“宠儿”。由于风力发电机组多建于海边和沙漠等多风源地带,

Science and Engineering A, 2008, 479: 253-260.

[8]Fu Hanguang, Xing Jiandong. A Fundamental Research of Electromagnetic Centrifugal Cast High Speed Steel (HSS) Roll[J]. Steel Research Int., 2007, 78(3): 266-272.

[9]刘伟,李晓玲. 电磁离心铸造高速钢复合轧辊方法中国发明专利[P]. 中国专利:1559725, 2004-3-1.

[10]李丘林,刘伟,宋亮. 一种新型高碳高钨高速钢轧辊及其制备方法[P]. 中国专利:100999804, 2006-12-21.

[11]孙大乐,范群,姚利松,李小兵,汪长安. 一种电磁离心铸造高速钢复合轧辊工作层材质[P]. 中国专利:101274359, 2007-03-28.

[12]桥本光生,吉田幸一郎,大有清司. CPCプロセスによる高性能ロール开发[J]. 材料とプロセス, 1991, 4(2): 450-453.

[13]Hashimoto M, Otomo S, Yoshida K, etc. Development of high-performance roll by continuous pouring process for cladding[J]. ISIJ

Inter, 1992, 32(11): 1 202-1 210.

[14]王溪,王厚祥,陈生林. 连续复合高速钢轧辊工艺配方[P]. 中国专利:1807671, 2006-2-9.

[15]杨国明. 连续复合轧辊制造技术完成工业性试验[J]. 轧钢, 2002, 19(3): 35.

[16]邵抗振. 电磁半连续复合铸造轧辊工艺研究[D]. 郑州:河南科技大学, 2006.

[17]谦田俊夫,下夕村修,儿玉英世. ESR 复合法による高性能压延用ロール[J]. 素形材, 1990, 31(10): 15-18.

[18]Shimizu M, Shitamura O, Matsuo S, etc. Development of high performance new composite roll. ISIJ Inter., 1992, 32(11): 1 244-1 249.

[19]杨国明,宋毓佩,傅殿霞,潘一薇,张旭瑶,王延庆,杨柏. 一种复合轧辊的制造方法[P]. 中国专利:95117832.6.

风速高达 1 000 m/min 以上,而且在离地面高达 10 m 以上的高空运行,零部件在  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  或  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  的环境下服役,工况条件非常恶劣,所以对风电铸件质量指标要求很高,同时生产上也有一定的难度,应该说有一定的技术含量<sup>[1]</sup>。对球化剂、孕育剂、生铁、废钢等原辅材料,球铁成分、过程控制及检测诸多方面提出了全新的技术要求。

纵观大断面球铁的发展历史,随着大断面球铁力学性能要求越来越高,铸件单重越来越重,使用寿命要求越来越长,大断面球铁的生产技术、原料、质量标准都发生了非常大的变化。

## 1 对厚大断面球墨铸铁件球化衰退的认识

1972 年以来,国际铸造技术委员会对当时的铸造关键技术问题,提出了 15 份报告,其中,厚大断面球墨铸铁被列入其中。关于厚大断面球墨铸铁在生产中出现的问题,国际铸造学会下属的技术委员会提出了专门的报告。报告分析了厚大断面球墨铸铁的凝固特性、指出了力学性能下降的原因,并在此基础上提出了应对措施。

凝固时间长是厚大断面球墨铸铁生产中出现各种问题的根源。厚大断面球墨铸铁铸造时,其凝固时间几小时至数十小时,因而会出现严重的球化衰退、孕育衰退、铸造组织粗大以及元素偏析,导致珠光体数量增高等问题。在厚大断面球墨铸铁石墨衰退过程的认识上有很大的不同:丁霖溥等认为石墨形态衰退过程是由球状向团球状、蠕虫状、枝晶状到片状的过程<sup>[2]</sup>;方克明、张锁梅用无损探伤电解分离的方法把铸铁中几种典型的石墨萃取出来,用透射电镜和扫描电镜研究发现:大断面铸件中心的变态石墨是大量石墨枝条辐射状排列的大型石墨簇,石墨簇的轮廓呈球形,是球状石墨的过度发展,而不是球状石墨向蠕虫状石墨或片状石墨方向衰退的产物,石墨变态的基本规律是球状石墨、开花状石墨到过球化石墨<sup>[3]</sup>。在厚大断面球墨铸铁中心的变态石墨形成机理上也存在分歧:Karsay、Byhr、Btrich 认为:碎块状石墨是由于各种原因破碎而形成的<sup>[6-8]</sup>;丁霖溥认为变态石墨不是由球状石墨破碎而成而是在共晶铁液中直接形核长大的<sup>[9]</sup>。

对于球化衰退的机理,尚无统一的认识。一些

学者认为:球化元素在液态保持阶段和共晶凝固阶段时间的延长,球化元素发生衰减,出现“回硫现象”<sup>[10]</sup>;丁霖溥等在研究厚大断面球铁件生产技术中<sup>[11]</sup>归纳了两种球化衰退形式:(1)液态衰退:表现为 Mg 元素的衰退,这是普通球铁件的衰退方式;(2)共晶凝固衰退:在长时间共晶凝固条件下,表现为凝固时间引起的衰退,这是厚大断面球铁件衰退的主要方式。张玉堂发现在厚大断面球铁件生产中:球化良好的铁液经长时间共晶凝固后,球化元素并未降低到通常的临界值,并且高出此值许多时,球状石墨已经衰退了<sup>[12]</sup>;还有人认为:反球化元素和球化元素形成了化合物,降低了球化元素的浓度,干扰石墨化,加速了球化衰退<sup>[13]</sup>。

最近 30 年来国内外铸造工作者在厚大断面球墨铸铁方面进行大量的研究,逐渐掌握了生产厚大断面球墨铸铁件的生产技术,并取得了共识:大断面球墨铸铁的组织与性能取决于原铁液的质量、铸铁成分的控制和结晶条件以及所用球化剂的质量。大量研究认为,为了确保大断面球铁件的力学性能,必须针对铸件具体壁厚、浇注温度、所用球化剂、球化处理工艺、冷却参数的优化以及有效的排渣措施进行严格控制,而适当降低 CE 量、多次强化孕育、合金化和热处理是改善球铁的有效措施<sup>[14]</sup>。

## 2 球化剂对厚大断面球铁件球化衰退的影响

### 2.1 厚大断面球铁用球化剂

根据以上分析,影响球化衰退和石墨畸变的因素很多,但球化剂是影响球化衰退的主要因素。为应对球化衰退和石墨畸变,冶金工作者也提出了很多具体的应对措施,如加快冷却速度、严格生铁质量的控制、预脱硫等。但是,由于各个生产厂家受技术水平、工艺装备、原材料质量和人员操作因素的影响,很多措施无法付诸实施;特别是生铁等原材料不稳定的因素导致铸件达不到要求的现象比比皆是,因而使用含稀土复合球化剂是适应我国国情,提高厚大断面球铁件产品质量的有效手段。

资料表明我国球铁生产技术方面与国外先进国家相比还有不小的差距。美国生产的电炉可保证球化处理所需要的高温,一般经预脱硫, $w(\text{S})$ 量低,质量要优于我国处理的球铁质量,因此处理球铁可

用低镁低稀土球化剂,而且质量控制也严格,包括使用衰退时间控制器。由于我国生产大断面球铁所用的生铁来源复杂、质量不稳定,原铁液的 $w(S)$ 量波动大,预脱硫工艺并未有效地推广开来,特别是球化干扰元素含量超标,因此,我国球化剂中Mg、RE仍处在较高的水平上。国内诸多冶金工作者研究发现,用我国生铁原料生产厚大断面球墨铸铁件,RE是必不可少的,这也是稀土镁球化剂在我国广泛应用的原因。RE防止厚壁球铁件中球状石墨畸变的效果受到了重视,这也是国内外球化剂中都包含RE的主要原因之一<sup>[15]</sup>。

含稀土硅镁复合球化剂在国内一南一北主要形成了两大块球化剂生产基地,一个是以包头轻稀土为主的普通稀土球化剂;另一个是以江西龙南的重稀土为主的钇基重稀土球化剂。由于生产球铁原料成分的不同,中国合金中 $w(RE)/w(Mg)$ 的比值范围大(0.5~2.2),国外的合金 $w(RE)/w(Mg)$ 的比值范围小(0.1~0.3)。

厚大断面球化剂中RE对防止球化衰退的作用有三:(1)RE的去氧脱硫能力大于Mg,对Mg有保护作用,保证了镁的球化作用,为石墨呈球状生长创造了条件<sup>[16]</sup>;(2)辅助球化作用,RE具有较强的球化能力,球化能力Mg、Y、Ce、Ca依次递减,RE增强了抗球化衰退的能力<sup>[17]</sup>;(3)适当消除微量反球化元素Pb、Sb、Bi、As、Ti等的有害作用<sup>[18]</sup>。

## 2.2 钇基重稀土球化剂抗球化衰退机理

含稀土硅镁球化剂在生产实践中被证明是一种有效的球化剂,广泛应用于球墨铸铁件的生产中。对轻、重稀土在生产厚大断面球墨铸铁件的选择上,还存在一些分歧,尽管也有用轻稀土球化剂生产大断面球墨铸铁件的成功实例,这和各种工艺控制水平有关,但是采用重稀土球化剂成功生产厚大断面球墨铸铁高炉冷却壁、汽轮机缸体等铸件较为普遍<sup>[19-23]</sup>。而且采用重稀土球化剂相对轻稀土球化剂生产工艺控制要简便。特别是,由于重稀土开采工艺的成熟,带来了重稀土球化剂生产成本的降低,大大推进了重稀土镁复合球化剂的推广和应用研究<sup>[24]</sup>。重稀土镁复合球化剂,兼顾了Mg的优良球化作用和钇独特的抗衰退能力的特性,减少了加入量,降低了生产成本,凸显了在厚大断面球墨铸铁件制取过程中的优越性能。

对于重稀土钇的抗衰退能力优于轻稀土,有比

较统一的认识。钇的抗球化衰退的突出表现之一就是,钇基重稀土球铁重熔时球状石墨具有明显的遗传性,为球铁的焊补创造了有利条件,这是镁和轻稀土球铁无法比拟的<sup>[25]</sup>。丁霖溥、张玉堂详细研究钇基和铈基稀土抗衰退性能时发现:钇基稀土保持二级球化时间为180 min,铈基稀土为50 min<sup>[26]</sup>。郭二军、王丽萍等的研究表明<sup>[27]</sup>:Y-Mg-Si球化剂二级以上抗球化衰退时间是Ce-Mg-Si球化剂的三倍以上;笔者认为,大断面球铁件在液态高温(>1300℃)保持期间内的球化衰退状况决定了整个铸件凝固过程的抗衰退能力,高温保持阶段球化级别下降少,则在共晶阶段保持时球化级别就会相应提高,抵抗石墨畸变的保持时间就长。因此,通过采用重稀土球化剂做球化处理,能达到在球墨铸铁实际生产中采用缩短球化处理后至浇注期间的停置时间以及提高铸型冷却能力等工艺手段来防止球化衰退的同样目的。

钇基重稀土除了具有在抗球化衰退方面RE本身的共性外,它还具有更优越的抗球化衰退能力。钇基重稀土抗衰退优于轻稀土有以下几种解释:(1)Y的球化能力比Ce强,略逊于Mg<sup>[28]</sup>。(2)Y的熔点和沸点都比Ce高,而Ce的烧损又比Y高8%~15%<sup>[29]</sup>;钇基重稀土球化反应平稳,吸收率高,单位时间衰减速度比镁和轻稀土小。(3)Y可以过量加入,加入量达到正常球化需要量的3.5倍,也不出现白口,可以采用增大钇残余量的办法延长其衰退时间。(4)钇球铁抗衰退性能较强,除允许增大残余量外,可能与不“回硫”有关,Y的脱硫能力强于Mg和轻稀土。(5)钇基重稀土具有抗石墨畸变能力,使球化等级一直保持较高级别,提高了抗球化衰退能力<sup>[30]</sup>。(6)重稀土钇的抗球化元素干扰能力强,Y易与这些干扰元素形成无害的高熔点化合物( $Y_5Sn_3$ 、 $Y_5Pb_3$ 熔点高达1940℃、1760℃,而 $CeSn_3$ 、 $CePb_3$ 熔点为1163℃、1150℃);但是,RE加入量要合适,使它们与铁液中的O、S反应后仍留有足够的量与干扰元素结合才能生产熔点较高的化合物<sup>[31]</sup>;铸件越厚冷却速度越慢,球化干扰元素的破坏作用越大。

由于钇基重稀土具有区别于轻稀土的独特性能,使钇基重稀土球化剂在应用方法和效果上都有别于轻稀土球化剂。基于上述分析,可以得出以下几点钇基重稀土球化剂的使用要点:

(1)在针对目前国内生铁质量的实际情况下,充分发挥重稀土对球化干扰元素的抑制作用,在确定球化剂稀土含量时,根据实际情况,未必要走低RE或无RE高Mg的路线,确保球化效果和增强抗球化衰退的能力;但是,目前大部分球铁生产厂家仍然沿用国家标准成分,没有考虑生产实际情况来选择合适的球化剂成分。球铁生产厂家应该按照自身原材料和工艺控制水平来确定球化剂的成分,这样有利于保证球化效果。

(2)钇基重稀土对铁液的过冷度和白口倾向小,加入量范围宽,因而在对原铁液质量把握不准时,可适当加大球化剂的添加量来保证球化效果,而不致于出现由于加大球化剂使用量带来负面效果。

(3)钇基重稀土球化剂具有球化能力强的特点,对国内某些工艺装备和技术水平不高的球铁生产厂家,可以适当降低冶炼、球化、孕育和强制冷却工艺的要求,生产出合格的铸件。

(4)使用钇基重稀土球化剂生产厚大断面球铁件时,对本体和附铸试块的检测结果,无论是金相组织还是力学性能上出现较大差异时,应理性判断,即由于附铸试块和本体凝固过程的不同,为使本体性能达到要求必然要保证足够的球化元素,这样的结果会导致较快冷却的附铸试块出现球化元素过多引起的石墨畸变和力学性能下降,但并不意味铸件本体也会出现这种恶化现象。

(5)球化剂质量对球化效果具有决定作用。目前球化剂生产厂家技术和质量控制水平参差不齐,选用质量有保障的球化剂,能避免由于球化剂引入干扰元素带来的质量问题。

总之,根据实际原材料和生产工艺情况,选择恰当成分的球化剂,是生产合格铸件的关键。同时,根据实际国情,采用含重稀土球化剂生产厚大断面球墨铸铁是较为便捷的方法。

### 3 厚大断面球墨铸铁质量验收标准

我国现在执行的是GB/T1348-1988球墨铸铁标准,规定的8种球墨铸铁牌号,对于质量不小于2000kg、壁厚30~200mm的铸件,优先采用附铸试块验收力学性能。球墨铸铁国家标准中没有本体芯部性能要求,现在多数厂家是参照国外相关标准,制定本企业的企业执行标准或验收标准,风电铸件都是参照欧洲标准执行。虽然国内GB/T1348-1988

球墨铸铁标准中有QT400-18L牌号,在标准中也有-20℃温度冲击韧度相应参考值,但在通常生产条件下,在常温力学性能完全满足QT400-18的要求情况下,低温抗冲击性能却往往不能满足相应的要求。

从QT400-18高炉冷却壁的发展过程来看,最初1993年是以附铸试块性能为检测验收依据,随着对铸件质量要求越来越高,发展成为各企业普遍从心部套料解剖本体,检测心部样品性能为验收依据。由于凝固条件的不同,附铸试块性能并不能真实反应铸件本体的性能。这种检测标准的变化是厚大断面球墨铸铁件验收的一种趋势。从风电机组铸件的发展趋势来看,风力发电机功率不断增大,单件铸件也会越来越大,对性能的要求越来越高,本体性能检测也将会成为验收标准。

### 4 结束语

大量实践已证明,球铁较其它铁合金在铸造工艺性能、力学性能、经济性等方面均具有独特的优越性,未来必将更加高速发展。球墨铸铁件向大型铸件发展将是一种趋势。进一步开展大型铸件工艺技术方面的研究是一个崭新的课题。同时,球化剂作为球铁生产中不可缺少的辅助材料,进一步深化研究其作用机理,研制新型球化剂,对厚大断面球墨铸铁件的生产有重大意义。

### 参 考 文 献

- [1]盛达.球墨铸铁与球化剂的现状和发展[J].稀土铸铁,北京冶金工业出版社,2000.
- [2]孙文山,梁维中,刘军,等.大型厚壁球铁件生产现状及展望[J].现代铸铁,1993,(3).
- [3]殷作虎,姚天龙,王小伟,等.耐低温冲击球墨铸铁的生产[C].2008中国铸造活动周论文集,2008.
- [4]丁霖溥,林瑞.厚大断面球铁生产技术[J].球铁,1988,(1):68.
- [5]方克明,张锁梅.铸铁石墨的变态规律[J].现代铸铁,2005,(4):1-4.
- [6]Karsay SI.大断面球墨铸铁件石墨组织的控制.大断面球墨铸铁译文集,无锡球铁所等编.1978,10:137-141.
- [7]Buhr R K.大断面球墨铸铁中蠕虫状石墨的形成.大断面球墨铸铁译文集,无锡球铁所等编.1978,10:252-260.
- [8]Thury W.大断面球墨铸铁件石墨化的形成及防止.大断面球墨铸铁译文集,无锡球铁所等编.1978,10:274-281.
- [9]丁霖溥.球铁中枝晶状石墨形成条件和结晶过程的研究[J].球铁,1987,(3):5-9.
- [10]吴德海,钱立,胡家聪.灰铸铁球墨铸铁及其熔炼[M].北京:中国