

36-40 杂质元素对灰铁组织和性能的影响及其消除方法

福州大学 李树江

TG 143.2

摘要 本文综述了铅、砷、锡等杂质元素对灰铁组织和性能的影响,以及它们对铸件质量可能造成的危害,提出了消除这些杂质元素危害的有效措施。

关键词: 灰铁 杂质元素 组织 性能

188新法 铸铁

工业铸铁是一种十分复杂的多元合金,除了含有C、Si、Mn、P、S五大元素(一般情况下P、S被认为是杂质元素)外,还经常有Pb、As、Sn、Ti、Al、Bi、Sb、Zn等元素,这些元素如果不是有意加入的,就被认为是杂质元素。

杂质元素对铸铁组织和性能的影响已经引起铸造界的注意,它们的存在,可能影响铸铁结晶的成长和成核的特性,从而影响石墨的结晶形态和固体奥氏体转变而对铸铁的组织性能起决定性的作用^[1]。在铸铁生产中,对在操作过程完全正常的情况下突然发生大量废品,如针孔、白口倾向、开裂、硬度和机械性能达不到要求等,要考虑到铸铁中可能混有杂质元素。

铸铁件在木工机械中占有相当大的比例,许多木工机械的机身和机座是由铸铁制成的。在这些铸件的生产中,除了严格控制五大元素外,还要十分注意铸铁中可能含有的杂质元素的影响。

1 某些杂质元素的影响:

1.1 铅(Pb)

主要来源:生铁、废钢、废铁及其中未清除的有色金属、萤石、铜合金附加物和废铅钢板,典型含量为0.003%^[1]。

灰口铸铁中微量铅的存在引起诸如“刺刀型”、“爪形”、“魏氏体型”、“晶间状”、“网状”、“星花状”和“尖头状”这样一些不规则石墨的形成^[1-4]。铅的存在还可造成片状石墨边缘石墨刺的生成^[2,7]。

铅大大增加白口倾向^[1-3]。在普通铸铁中只要有铅,就会沿着铸件表面生成薄的白口层^[4]。

铸铁中加入少量的铅,能抑制共晶团的生长^[5],随着铅含量的增加,抗拉强度和抗弯强度下降^[3],挠度下降,硬度上升^[3,6]。

铅对灰口铸铁件的危害,是增加了在使用过程中开裂破坏的危险^[7],造成厚大断面铸件灾难性破坏和经常循环应力(尤其在高温下)时发生永久性破坏的威胁。

1.2 砷(As)

主要来源:废钢、废铁和铜合金中的杂质元素,含砷生铁,典型含量0.01%^[1]。

砷促进过冷石墨形成^[8],砷含量增加到0.045%以上,灰铁件中就会出现D型过冷石墨,以及菊花状B型石墨,方向性排列E型石墨和放射性爪型石墨。

加入微量的砷(0.01—0.013%)就可使铸铁获得定全的珠光体组织^[1,8,9]。当砷含量增加到0.045%时,就会出现网状组织,同时磷共晶量明显增多^[8]。

含砷铸件在相近化学成份下,机械性能明显下降^[10]。特别是冶金质量指标在砷含量超过 0.013% 时有明显的下降^[8]。

生产实践表明^[10-13],只要当砷含量超过 0.032%,就有可能使形状复杂,壁厚不均要求高的铸件出现裂纹。

1.3 锡 (Sn)

主要来源:浇包附加物,废钢中的合金元素,冷铁涂层。典型含量为 0.10%^[1]。

铁水中加入微量的锡^[14]就会使片状石墨弯曲,形成蛛网状石墨。这种石墨由于相互间成聚集状存在于铸铁内,造成铸铁内的薄弱环节,从而影响铸铁性能。

锡是促进和稳定珠光体的元素^[1,14,16]。锡的这种作用还与碳当量有关。共晶铸铁中加锡 0.1%,就能使铸铁珠光体量从 85% 增加到 100%;而过共晶铸铁加锡 0.1%,只能使珠光体量从 65% 提高到 90%,当要求珠光体量达到 100% 时的加锡量高达 0.5%^[16]。

当 $\text{Sn} < 0.26\%$ 时,锡可提高铸铁的抗拉强度,但也明显提高铸铁的硬度^[14]。锡恶化铸铁的冶金质量指标。

1.4 铝 (Al)

主要来源:铁合金和随废钢废铁带人,常见的典型含量为 0.01—0.05%^[1]。

铝可加强石墨化,促进片状石墨的形成,大大减小冷硬倾向^[1]。添加铝的灰铸铁,可以使其具有增加强度,减少白口以及降低硬度等特性。从而使之成为理想的工程材料^[17]。

然而,由于铝加入到铁水里,常产生针孔和熔渣^[1,17],只要含有 0.010%—0.10% 就可引起针孔,若铸铁中含钛时,铝的作用就增强^[1]。

1.5 锑 (Sb)

主要来源:废钢中的杂质元素,未清除的搪瓷铜合金中附加物的杂质元素,典型含量为 0.005%^[1]。

锑略能细化石墨^[1],但在灰铁中形成异

型石墨^[9]。锑为强烈的稳定珠光体元素,当含锑量约 0.03—0.06% 时,可获得完全珠光体基体,并且没有明显白口倾向^[1,18]。

当 $\text{Sb} < 0.05\%$ 时,可提高灰铸铁的抗拉强度^[15]。但更高的含量会降低铸铁的强度。0.85% 的锑会使灰铸铁的抗拉强度和抗弯强度降低 40%^[9]。

1.6 铋 (Bi)

主要来源:常作为浇包附加物,典型含量为 0.01%。

铋抑制灰铁共晶团的生长,并且造成明显的过冷^[9,18],促进 D 型和网状石墨形成,增加白口倾向^[1,9,18]。

1.7 硼 (B)

主要来源:作为附加物。出现在生铁和搪瓷废料中。典型含量为 0.01—0.05%^[1]。

硼增加共晶团数量,含量较大时促进奥氏体树枝状结晶^[1],硼对灰铁产生强烈的激冷作用^[1,9],当含硼 0.03—0.05% 时,就会增加灰铁的纯白口深度和激冷总深度。加入大量硼,将会在组织里出现块状碳化物。

在氮饱和的铁水中,少量的硼通过氮化硼的形成可使石墨成核,并有利于紧密石墨的形成^[9]。

1.8 铬 (Cr)

主要来源:废钢、废铁中的合金元素,浇包附加物,典型含量为 0.03—0.04%^[1]。

当灰铸铁中加入少量铬时,它能抑制铸铁组织中的游离铁素体的生成,保证完全形成珠光体,因而增加了铸铁的抗拉强度、硬度、耐磨等性能,并且在一定程度上还耐热^[10]。但铬具有强烈的白口倾向^[1]。如果加得太多,铸铁将会出现游离碳化物即白口层,特别是在边缘,铸铁的机加工性能大大降低。铸件断面越薄,形成白口层需要的铬量就越少。

1.9 磷 (P)

主要来源:某些生铁、废钢铁,典型含

量的范围较大: 0.01—0.8%^[1]。

磷在铸铁中形成磷共晶并也溶于铁素体, 因而增加基体的硬度与强度, 在含量较高时, 提高流动性, 但也增加脆性^[1]。

1.10 硫 (S)

主要来源: 焦炭、增碳剂、废铁、典型含量为 0.02—0.18%, 甚至更高^[1]。

硫在灰铁中发挥多种作用, 少量的硫产生粗晶 A 型石墨, 并由于与锰化合形成成核的有效基底而使晶胞数量增加, 然而, 大量加入会抑制共晶团的生长并增加激冷。在含量大于 0.01% 时, 这个元素对珠光体产生稳定作用^[9]。

1.11 碲 (Te)

主要来源: 通常作为浇包附加物、废钢铁中的合金元素。其典型含量为 0.005%^[1]。

碲明显地提高激冷倾向和过冷度, 在灰铁加入仅仅 0.01% 的碲可以对共晶团生长产生很大的抑制作用, 以致于会产生严重的过冷现象, 促进 D 型和网状石墨的形成^[1,5,9]。

碲激烈地增加白口倾向, 向灰铁中加入 0.02% 的碲就会产生全白口铸件^[1,9], 极大地降低铸铁的强度^[1,5]和增加机械加工的困难^[1]。

1.11 硒 (Se)

主要来源: 由废钢铁带入。

硒在铸铁中能发生与硫、碲相似作用, 向灰铁加入硒会增加过冷度和共晶团数。硒的加入量即使少于产生网状组织的量, 也会使石墨粗化, 并形成紧密片状石墨, 这种元素的影响据说会由于 H 的存在而变得更加严重^[9]。

1.12 钛 (Ti)

主要来源: 出现在生铁锭中, 观察的典型含量为 0.01—0.06%^[1]。

钛大于 0.1% 时促进石墨化^[20], 但超过 0.2% 时增加白口倾向, 减少共晶团数, 促进

D 型石墨^[5,20], 当其残留含量为 0.03—0.04% 时, 对孕育处理可以起促进作用^[20]。

1.13 钒 (V)

主要来源: 生铁、废钢和回炉料。典型含量 0.018—0.185%^[21,23]。

钒阻碍石墨化^[26], 是碳化物极强烈的稳定元素^[24,25]。它间接地稳定了珠光体, 细化共晶晶粒, 使石墨分布、尺寸趋向均匀。

1.14 锌 (Zn)

主要来源: 由废钢铁带入, 典型含量 (0.001—0.002%)。

锌对石墨的大小, 形状和分布无影响, 促进铁素体的形成^[1]。

1.15 钙 (Ca)

主要来源: 存在于铁合金中, 典型含量为 0.04%^[1]。

钙增加共晶团数量; 含量更大时增加白口深度; 提高最后加入硅铁时的孕育作用^[1]。

1.16 铜 (Cu)

主要来源: 废钢废铁中未清除的有色金属, 浇包附加物, 典型含量为 0.01—0.9%^[1]。

铜能促进珠光体组织的形成, 减少游离铁素体含量^[1,21], 从而增加灰铸铁的抗拉强度、硬度和耐磨性, 铜还能减少薄壁件和边缘的白口层危险, 大约相当于硅作用的四分之一^[21]。

1.17 钼 (Mo)

主要来源: 废钢、废铁中合金元素, 典型含量为 0.01—1.5%^[1]。

钼稳定珠光体, 增加硬度和略为促进碳化物形成^[1]。

1.18 氮 (N)

主要来源: 电弧炉熔炼时, 铁水暴露在气体中, 典型含量为 0.002—0.008%^[1]。

氮加入灰铁中对碳化物起明显的稳定作用并使激冷深度略有增加, 高氮量的存在抑制铁素体并引起全珠光体基体^[22]。

在氮量为 150ppm 时,可以在大型缓冷铸件中观察到紧密石墨。

氮量的增加可提高成核度,增加共晶团数而不对灰铁的冷却曲线产生任何影响^[9]。

铸铁中有过多氮会使铸件产生疏松^[1],气孔与裂纹^[22]。

1.19 氢气 (H₂)

主要来源:铁水熔炼时和凝固前露在空气中,湿的炉子或浇包耐火衬,典型含量为 0.0002%—0.0015%^[1]。

氢增加白口倾向和形成针孔^[1]。

2 微量元素的综合作用^[20]

铸铁中含有的各元素对铸铁的性质分别发生不同的作用,如果把元素按不同作用分类,算出各类元素浓度的代数和,就可根据它们与杂质元素浓度总和 $\sum A$ 的比值来估计铸铁的特征。

促进石墨化元素

$$\sum G = \text{Cu} + \text{Ti} + \text{Ni} + \text{Al} + \text{Sb} \dots\dots (1)$$

阻碍石墨化元素

$$\sum AG = \text{Cr} + \text{Mo} + \text{V} + \text{Sn} + \text{Pb} \dots\dots (2)$$

石墨共晶微细化元素

$$\sum EG = \text{Cu} + \text{Cr} + \text{Ni} + \text{V} + \text{Sn} + \text{Sb} + \text{Al} + \text{Ti} \dots\dots (3)$$

石墨粗化元素

$$\sum GC = \text{Al} + \text{Mo} \dots\dots (4)$$

稳定珠光体元素

$$\sum PS = \text{Cu} + \text{Cr} + \text{As} + \text{Ni} + \text{Mo} + \text{V} + \text{Sn} + \text{Sb} \dots\dots (5)$$

如果微量杂质元素浓度的总和 $\sum A$ 大,则硬度,抗拉强度,抗弯强度等值也高。

以上结论与稳定珠光体元素浓度和 $\sum PS$ 对 $\sum A$ 的比同时变大有关,铸件的性能可以根据 $\sum PS / \sum A$ 的大小来评定。

延伸率等韧性根据微细 E 型石墨所占的比例来评定,从石墨共晶微细化元素的浓度来看这也许与 T1、V 等偏析状态有一定关系。

3 防止方法和消除措施

3.1 严格控制炉料,严格控制一切材料的化学成分。

对生铁的产地和特点要掌握,对废钢要按来源分别归类,并以此判断可能含有的杂质元素。对金属回炉料要定期进行化学分析,以了解杂质元素的积累含量。

对非型材金属,有色金属废料或搪瓷废料使用时必须特别注意,打捆的废钢屑中可能含有许多未知元素,用作炉料时也必须十分小心。

配料时使用已知成分的含杂质元素较少的炉料冲淡杂质元素,使杂质元素的含量保持在有害水平以下^[1]。

3.2 适当提高铁水过热温度

适当提高铁水过热温度和延长铁水在高温下的静置时间,有利于象铅这样一些汽化点比较低的杂质元素汽化消失。

同样的道理,对含杂质较多的生铁重熔后使用,也有利于清除其中的一些杂质。

3.3 用稀土硅铁合金处理

对含铅、砷等杂质元素较多的铁水,用稀土硅铁合金进行处理,可以有效地消除这些杂质元素造成的裂纹倾向^[10-13],在高碳当量的情况下,用这种方法更为有效^[11]。

3.4 孕育处理

孕育处理,可以消除砷的影响^[1]。对含锑硅铁,含锆硅铁和含钡硅铁可以有效消除铅、砷等杂质元素的有害影响^[11,19,23]。

参考文献

1. C. R. Loper Tramp Elements in Cast Iron
《Foundry Management and Technology》Vol. 105

- 1977 (10) .p56—62.
2. N. K. Datta Influence of Lead-contaminated charge Materials on The Structure and Mechanical Properties of Gray Iron Melted in a Vertical Channel Induction Furnace 《AFS Transactions》 vol. 89 1981 p547—552.
 3. 福建省机械科学研究院, 微量铅影响灰铸铁性能的研究 (鉴定会资料) 1985. 10.
 4. 植松辉彦等 铅含有普通铸铁的异常チル生成现象に关する考察 《日本铸造协会第98回全国讲演大会要集》, 1980. 11.
 5. J. F. Wallace 硫及微量元素对铸铁石墨形态的影响 《铸铁冶金学》北京: 机械工业出版社 1983. 6 p389—403.
 6. 山田順祐等 ねずみ铸铁中の鉛による異常チルの発生について 《日本铸造协会第98回全国讲演大会讲演概要集》1980. 11.
 7. J. M. Greenhill Some Practical Observations on Lead Contamination of Cast Iron 《British Foundryman》1984, 77 (7) p370—378.
 8. 福建省机械科学研究院 微量砷对灰口铸铁组织和性能的影响 (鉴定会资料) 1985. 10.
 9. R. L. Naro, J. F. Wallace, Minor Elements in Gray Iron 《AFS Transactions》 Vol. 78, 1970 p229—238.
 10. 谭柏贤 使用含砷 (As) 生铁的一些问题 《广东省铸造学会第二届学术年会交流资料》1980. 6.
 11. 福州缝纫机厂, 福建省机械科学研究院 消除缝纫机铸件裂纹的试验研究 (鉴定会资料) 1985. 10.
 12. 福州动力机厂, 福建省机械科学研究院利用孕育处理改善柴油机灰铸铁件性能的试验 (鉴定会资料) 1985. 10.
 13. 福建省拖拉机厂、福建省机械科学研究院 改善东风-12 拖拉机箱体性能的试验 (鉴定会资料) 1985. 11.
 14. 福建省机械科学研究院, 微量砷对灰口铸铁组织和性能的影响 (鉴定会资料) 1985. 10.
 15. Addition of Tin to Cast Iron 《Modern Casting》 No 11 1979 p142.
 16. 刘文彭 锡对灰铸铁性能的影响 《云南机械》 No. 1, 1983 p7—21.
 17. R. J. Smickley K. B. Runkman The Effect of Aluminum on The Structure and Properties 《AFE Transactions》 vol 89, 1981 p205—214.
 18. C. E. Bates J. F. Wallace Effects and Neutralization of Trace Elements in Gray and Ductile Iron 《AFS Transactions》 vol 75. 1967 p815—838.
 19. Addition of Chromium to cast Iron 《Modern Casting》 No 11 1979 p142.
 20. 坂本敏正等 铸物用铸铁中の微量不纯物元素の役割について 《铸物》第53卷 1981 (8), p44—49.
 21. Addition of Copper to Cast Iron 《Modern Casting》 No 11. 1979 p143—144.
 22. Nitrogen in Cast Iron 《Modern Casting》 No11 1979 p145.
 23. 福建省机械科学研究院, 改善本省地方生铁使用性能的研究, (鉴定会资料) 1985. 10.
 24. 四川省重庆杆塔厂试验室 钒钛生铁的应用试验 《铸工》 No. 12 1971 p20—22.
 25. 四川成都前进机器厂 用钒钛生铁制作高韧性球墨铸铁 《铸工》 No. 7 1972 p19—25.
 26. 无锡柴油机厂、齐齐哈尔第二机床厂、沈阳铸造研究所 钒钛耐磨铸铁试验报告 《铸工》 No. 7 1974 p3—13.

(收稿日期: 1997—9—)