

无孕育蠕墨铸铁的热分析及凝固特性研究

徐锦锋¹, 梁敬凡¹, 苏锦琪², 孟卫如³, 蒲震³

(1. 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西西安 710048; 2. 佛山科睿探测仪器科技有限公司, 广东佛山 528000; 3. 陕西众友特种合金科技有限公司, 陕西西安 710116)

摘要: 采用低镧镁硅铁合金对普通铁液进行无孕育蠕化处理, 借助热分析方法研究了蠕铁铁液过冷度与凝固特性之间的相关性。结果表明, 在宽泛的化学成分范围内, 工业蠕铁的共晶转变平衡温度约为1 160 ℃, 硅含量增多使铁液过冷度减小, 而蠕化元素含量增加会加大铁液过冷倾向, 蠕铁铁液的过冷度是硅含量和蠕化元素含量共同作用的结果。在非平衡条件下, 蠕铁铁液在凝固时会析出大量树枝晶组织, 凝固组织由奥氏体枝晶、形态不规则的蠕墨/奥氏体共晶团和少量球墨/奥氏体共晶团组成。随着蠕化剂加入量的增大, 尽管铁液过冷度先增后降, 但蠕化率单调下降, 凝固组织显著细化。

关键词: 蠕墨铸铁; 热分析; 过冷度; 凝固组织

蠕墨铸铁(简称蠕铁)具有较高的力学性能、优良的铸造性能和耐热及抗振性能, 在缸体缸盖上的应用日趋广泛, 是新一代高性能发动机首选材料^[1-2]。蠕铁件优良性能的获得, 主要取决于蠕化处理工艺及凝固过程的控制, 因此, 深入探索蠕铁的凝固特性具有重要的理论意义。关于铸铁凝固理论的研究, 常用的研究方法有液淬法和热分析法。前者可以确定不同温度下熔体的凝固状态, 但不能直观地展现铁液的连续相变过程, 而且实验过程控制比较严苛; 后者基于凝固过程的热效应, 通过采集铁液温度随时间的变化曲线($T-t$ 曲线)来分析铁液凝固进程, 进而利用计算机对 $T-t$ 曲线特征参数的解析, 来预测铁液碳、硅含量和过冷度(ΔT)及石墨形态参数, 乃至铸铁的力学性能等参量^[3-6]。

近年来, 诸多研究者^[7-10]采用热分析方法研究了蠕墨铸铁热分析曲线特征参数 ΔT_i ($\Delta T_i = T_{ER} - T_{EU}$)与蠕化率之间的相关性及其影响因素, 为蠕铁的在线检测奠定了良好的理论基础。然而, 铁液过冷度是制约铸铁凝固过程及微观结构的本征物理参量, 该参量常常受到碳当量、形核条件和冷却速率的交互影响, 而有关过冷度对蠕铁凝固过程作用规律的研究相对较少。本工作采用自制低镧镁硅铁蠕化剂处理铁液, 在不孕育的条件下, 研究含硅量和蠕化剂加入量与铁液过冷度及凝固特性之间的相关规律, 进一步揭示蠕墨铸铁的凝固机制, 为蠕墨铸铁生产提供理论和实验依据。

1 试验方法

采用50 kg中频感应炉熔炼铁液, 化学成分要求见表1。采用自制低镧镁硅铁蠕化剂和包底坑冲入法进行蠕化处理。蠕化剂化学成分详见文献[11], 其加入量(质量分数)分别为0.2%、0.3%、0.35%、0.38%、0.4%、0.6%、0.9%和1.1%, 蠕化处理温度在1 420~1 460 ℃范围。用炉前快速测温仪(镍铬-镍硅热电偶)测试铁液温度, 用直读光谱仪检测蠕铁的化学成分。采用KR-2000型炉前铁液质量管理仪, 在 $\Phi 30$ mm的标准样杯中测试铁液凝固过程中的温度-时间($T-t$)曲线。在样杯试样中部截取金相试样观察微观组织, 依据GB/T 26656—2011蠕墨铸铁金相检验标准测定合金的蠕化

作者简介:

徐锦锋(1963-), 男, 教授, 主要从事铸铁组织与性能研究。E-mail: jinfengxu@xaut.edu.cn

中图分类号: TG143.49

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2019)

06-0593-06

基金项目:

陕西省教育厅科研服务地方专项(17JF002)。

收稿日期:

2018-07-30 收到初稿,

2019-03-20 收到修订稿。

率 θ_v 。采用着色腐蚀技术^[12]将铸态蠕铁组织还原为高温凝固组织,在BM-4XAI光学金相显微镜下观察合金的凝固形态。借助TGA/DSC1型热分析仪(DSC)分析合金的平衡共晶转变温度,实验过程中,升温速率为20 °C/min,为防止试样挥发,通入流动的高纯氩气作为实验保护气体。

为准确求得铁液 $T-t$ 冷却曲线的特征参数值,采用式(1)计算各时刻的一阶微分值:

$$f(t_k) = \frac{T_{k+n-1} - T_k}{t_{k+n-1} - t_k} \quad (k=1,2,\dots) \quad (1)$$

式中: $n=3$; $f(t_k)$ 为冷却曲线中 t_k 时刻对应的一阶微分值; T_{k+n-1} 和 T_k 为 t_{k+n-1} 和 t_k 时刻对应的温度值。

2 结果与讨论

2.1 DSC分析

依据铁碳平衡相图,稳定系石墨铸铁的共晶转变平衡温度为1 153 °C,然而工业铸铁通常为多元合金,其平衡共晶温度会受到化学成分如Si含量和Mg、RE含量的影响,因而给铁液过冷度的确定带来一定的困难,而定量表征铁液的过冷度等特征参量有助于揭示蠕墨铸铁的凝固特性。为了准确地表征蠕铁共晶转变的过冷度,在宽的化学成分范围内对三组蠕化处理样品做了DSC分析,分别对应着不同的C、Si及Mg、RE含量。实验测定的DSC曲线和一阶微分DDSC曲线如图1所示。其中三条曲线对应的蠕化剂加入量分别为 $w_{VA}=0.35\%$ 、 $w_{VA}=0.38\%$ 和 $w_{VA}=0.9\%$,碳硅含量各有不同。由图1可知,当体系出现吸热反应时,样品开始熔化,由于温差的出现,曲线开始偏离基线,此时体系为共晶相、初生相、液相三相共存状态;随后共晶相不断熔化,直至温度升至第一个峰值,共晶相全部熔化为液相。之后,体系或进入单一液相状态,差热曲线快速回到基线附近,或随之进入初生相熔化阶段,直至熔化完毕后曲线回到基线。显然,差热曲线上第

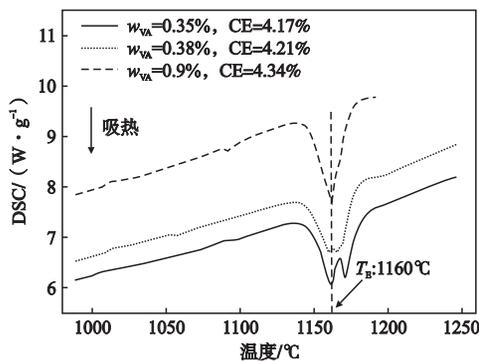


图1 DSC分析曲线

Fig. 1 DSC analysis curves

表1 蠕铁化学成分要求
Table 1 Chemical composition requirements of vermicular graphite cast iron $w_B/\%$

C	Si	Mn	P	S	Mg	La
3.4~3.8	2.4~2.9	0.5~0.8	<0.07	<0.02	0.011~0.018	0.007~0.009

一个峰值处的温度为共晶转变时相平衡温度,即本试验中共晶转变平衡温度,从图中可以看得出来,尽管三组合金的化学成分各有不同,但共晶转变平衡温度 T_E 均为1 160 °C。

2.2 凝固过程热分析

根据铸铁凝固理论,过共晶成分的铁液凝固时,首先析出初生石墨,随之发生共晶转变。图2为试验测定的碳当量 $CE=4.48\%$ 的蠕铁铁液凝固过程的热分析曲线($T-t$ 曲线)及一阶微分曲线($dT/dt-t$ 曲线),它反映了液固相变过程及其热效应。当熔体温度下降至液相线时,由于初生凝固产生的热效应较弱,因而在热分析曲线上未能出现典型的温度停歇,但在一阶微分曲线上存在一个明显的锐峰,预示着初生石墨的析出,亦即初生相析出温度 $T_{AL}=1 185$ °C;当温度下降至 T_{EN} (1 143 °C)时,微分曲线上出现第一个 $dT/dt=0$ 的锐峰,预示着共晶形核及共晶转变的开始,对应的形核过冷度 $\Delta T_{EN}=16$ °C,随之发生L(液相) $\rightarrow\gamma$ (奥氏体)+G(石墨)共晶转变。随着结晶潜热的释放,冷速逐渐变缓。当温度进一步降至共晶转变最低温度 T_{EU} ,即一阶微分曲线中 $dT/dt=0$ 对应的温度时,铁液过冷度达到最大值 $\Delta T_{EU}=17$ °C,共晶团开始大量形核并生长,并释放大量的结晶潜热,引发“再辉现象”,在热分析曲线上表现为熔体温度的回升,直至 T_{ER} 。随之共晶转变进入中后期,共晶团生长速度渐次减弱,其产生的潜热不足以弥补铁液散失的热量,曲线又呈现出下降趋势。当共晶转变接近凝固末期,冷却速率急剧变大,与之对应的一阶微分曲线与零线产生显著

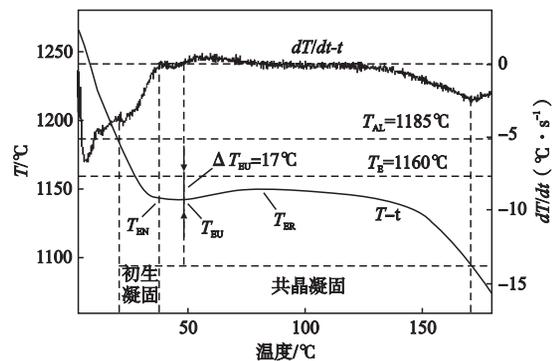


图2 蠕铁热分析曲线

Fig. 2 Thermal analysis curve of vermicular graphite cast iron

的负偏离,直至最小极值出现,对应着共晶转变的结束,然后转入固态冷却阶段。

2.3 凝固过程特征参数

铁液凝固各特征参数是化学成分、形核条件和冷却速度共同作用的结果。铁液过冷度是评价铁液冶金质量的重要指标。表2列出了通过热分析法测定的在非平衡凝固条件下,8组不同蠕化剂加入量下蠕化处理前后蠕铁铁液凝固各特征参数。

由表2可以看出,在蠕化剂加入量不足时,带入铁液中的Mg、RE元素等含量较少,不仅不会引起铁液的过冷,而且对铁液具有一定的孕育作用,使铁液过冷度下降;随着蠕化剂加入量的进一步增大,蠕化元素含量增多,在促使铁液蠕化进而球化的同时,使铁液过冷倾向增大。

2.4 硅含量对铁液过冷度的影响

在蠕铁制备过程中,原铁液的过冷度在一定程度上能够反映出铁液形核能力的大小。从表2可知,8炉次原铁液的过冷度 ΔT_{EU} 在4~23℃之间波动,并与Si含量之间存在明显的相关性(图3)。原铁液过冷度 ΔT_{EU} 随Si含量的增加而减小。这是因为硅为脱氧元素,与氧元素化合形成的 SiO_2 可以促进石墨形核,因而高的硅含量会使共晶转变温度升高,铁液过冷度减小。

原铁液的形核能力、过冷度等指标,除与铁液中Si含量有关,熔炼中工艺因素如过热温度和时间、炉料状况及配比等也对其具有显著的影响。因此,在实际生产中,除严格控制铁液的化学成分外,还应严格控制熔炼工艺过程,最大程度地防止原铁液质量发生较大的波动。

2.5 蠕化剂加入量对过冷度的影响

在原铁液成分一定的情况下,通过对比不同蠕化处理工艺下蠕铁铁液的冷却曲线,可以了解蠕化剂加入量对蠕铁凝固特征参数的作用规律。由于原铁液的化学成分及过冷度存在一定波动性,为了避免多因素引发的多重影响,分别选取化学成分、过冷度及浇注温度相近的第2、4、6炉次原铁液作为研究对象,蠕化剂加入量分别为0.3%、0.38%和0.6%。实验测定的蠕化处理铁液的热分析曲线如图4所示。图中,当蠕化剂加入量由0.3%增加至0.38%,过冷度 ΔT_{EU} 由6℃增大至9℃。随着蠕化剂加入量继续增加至0.6%,铁液过冷度 ΔT_{EU} 随之增大至17℃。可以看出,在原铁液成分一定的情况下,蠕铁铁液过冷度会随蠕化剂加入量的增加而增大。

图5是蠕化剂加入量对铁液过冷度的影响。可以看出,当蠕化剂加入量为 $w_{VA}=0.3\% \sim 0.35\%$,其原铁液过冷度数值均很大,但是加入蠕化剂后,其 ΔT_{EU} 均显著

表2 蠕铁铁液凝固特征参数
Table 2 Solidification characteristic parameters of vermicular graphite cast iron

炉次	w_{VA} ($w_B/\%$)	铁液 类型	石墨 形态	化学成分 $w_B/\%$					CE /%	T_{EU} /℃	T_{ER} /℃	ΔT_{EU} /℃	浇注温 度/℃
				C	Si	Mn	P	S					
1	0.2	原铁液	片状	3.70	2.78	0.62	0.038	0.018	4.62	1 146.5	1 159	13.5	1 370
		处理后	片状										
2	0.3	原铁液	片状	3.51	2.12	0.53	0.031	0.018	4.22	1 144	1 155.5	16	1 380
		处理后	片状										
3	0.35	原铁液	片状	3.47	1.95	0.63	0.032	0.017	4.12	1 137	1 148	23	1 390
		处理后	片状										
4	0.38	原铁液	片状	3.43	2.18	0.63	0.032	0.018	4.16	1 145	1 157	15	1 380
		处理后	片状+50%蠕状										
5	0.4	原铁液	片状	3.54	2.73	0.65	0.035	0.017	4.4	1 153	1 159	7	1 375
		处理后	80%蠕状										
6	0.6	原铁液	片状	3.65	2.51	0.62	0.037	0.017	4.48	1 143	1 155	17	1 360
		处理后	75%蠕状										
7	0.9	原铁液	片状	3.42	2.36	0.66	0.034	0.018	-	-	-	-	-
		处理后	50%蠕状										
8	1.1	原铁液	片状	3.31	2.79	0.65	0.035	0.017	4.23	1 156	1 159	4	1 375
		处理后	5%蠕状										

注: 1. $\Delta T_{EU}(\text{℃}) = T_E(1\ 160\ \text{℃}) - T_{EU}$; 2. $CE(\%) = C + 1/3Si$

减小,这说明,低镧镁硅铁蠕化剂具有较强的孕育作用。当蠕化剂加入量很少时,蠕化元素相对较少,不会引发较大的过冷,而硅含量相对较多, Si及少量的La、Mg元素与O或S元素形成的化合物将作为异质核心使铁液形核能力增加,从而使铁液过冷度减小;当蠕化剂加入量大于0.38%时,随着蠕化剂量的增大,蠕化元素Mg、La含量增多,无论原铁液过冷度如何波动,蠕化处理后铁液过冷度始终随蠕化剂加入量的增加呈显著上升趋势,也就是说,此时稀土La、Mg对铁液造成的过冷倾向开始表现出来,其过冷度主要受到蠕化元素加入量的影响,并且随着蠕化剂加入量的增加明显增大;随着蠕化剂量继续增加,当 $w_{VA}>0.6\%$,铁液过冷度并未产生单调增大的趋势,这说明,由于形核质点的增多和硅含量的相对增多,在一定程度上平衡了蠕化元素对铁液过冷倾向的影响。

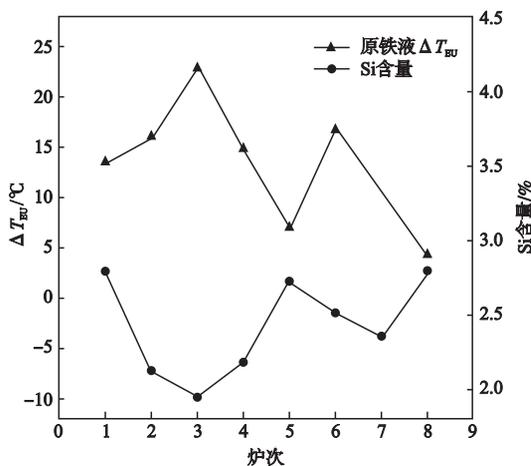


图3 铁液过冷度与Si含量的关系

Fig. 3 The relationship between undercooling and Si content of molten iron

综上所述,蠕化处理后铁液过冷度受原铁液硅含量与蠕化元素含量的双重影响。一方面,硅元素含量的增多使铁液过冷度显著减小;另一方面,蠕化元素的增加会加大铁液过冷倾向,增大铁液过冷度。在冷却速率一定的情况下,蠕铁铁液的过冷度是硅含量和蠕化元素含量共同作用的结果。

2.6 蠕铁过冷度与凝固组织之间的相关性

图6为实验测定的铁液过冷度和蠕化率随蠕化剂加入量的变化。可以看出,在铁液化学成分确定及无孕育条件下,蠕铁的过冷度随着蠕化剂加入量的增大先增大后减小,而蠕化率则呈现出单调减小的趋势。同时,蠕墨铸铁的过冷度大于球墨铸铁的过冷度,更大于灰铸铁的过冷度,该结果与文献[13]报道相一致。正是由于蠕铁的过冷度大,因而在碳当量CE分别为

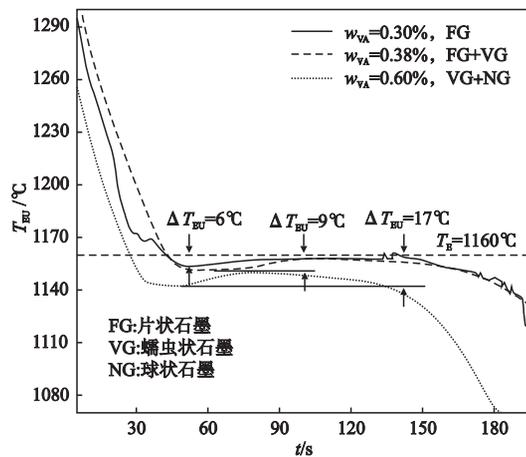


图4 蠕化剂加入量对热分析曲线的影响

Fig. 4 Effect of the amount of vermicularizing alloy on cooling curve

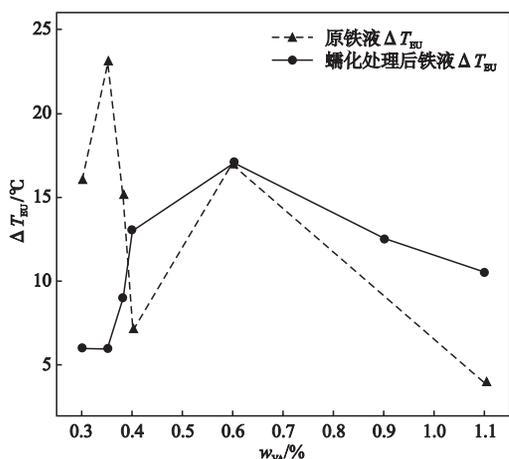


图5 蠕化剂加入量对铁液过冷度的影响

Fig. 5 Effect of the amount of vermicularizing alloy on molten iron undercooling

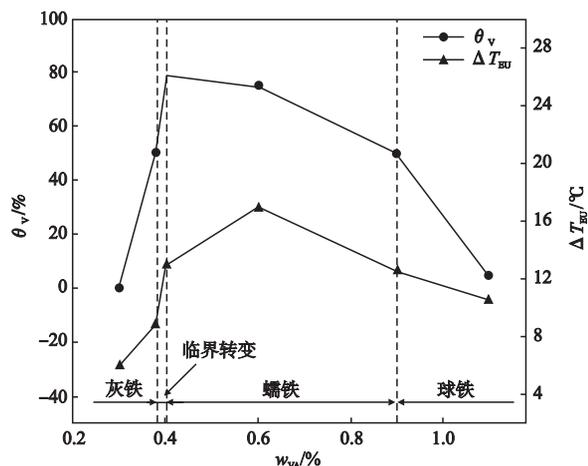


图6 过冷度和蠕化率随蠕化剂加入量的变化

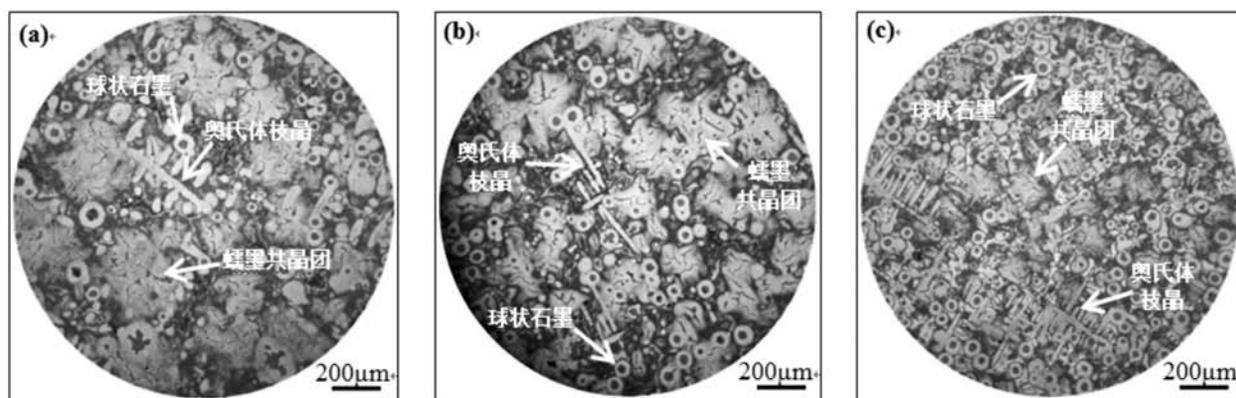
Fig.6 The change of undercooling and vermicularity with the amount of vermicularizing alloy

4.33%、4.5%、4.57%的(弱)过共晶蠕墨铸铁中,形成了大量的非平衡凝固组织——树枝晶,如图7所示。图中,先期形成的奥氏体呈淡蓝色,而后期形成的奥氏体则呈现出褐色,蠕铁凝固组织由奥氏体枝晶、形态不规则的蠕墨/奥氏体共晶团和少量球墨/奥氏体共晶团组成,并且蠕墨共晶团与奥氏体枝晶之间存在明显的生长位向关系。由于低镧镁硅铁蠕化剂的自孕育作用,凝固组织中未能形成自由渗碳体和莱氏体组织。与图6中铁液过冷度的变化趋势相对应,蠕铁的凝固组织并未随蠕化剂加入量的增大呈现出先细化后粗化的趋势,而是单向的组织细化趋势。这是因为,当低镧镁硅铁蠕化剂加入量变得较大时,促使石墨形核的质点将会增多,这在降低铁液过冷度的同时,还会造成凝固组织(奥氏体枝晶、蠕墨/奥氏体共晶团和球墨/奥氏体共晶团)的显著细化。

在过共晶蠕铁铁液凝固过程中,初生石墨优先

析出,初生石墨的形态可以是蠕虫状、不规则块状,也可能是球状。初生石墨长大一定尺寸后,其周围贫碳,易于形成碳的逸减区,进而于共晶前期发展为石墨外围的奥氏体层(壳)。奥氏体层(壳)在不断生长增厚的过程中,由于热过冷和成分过冷,固液界面变得不稳定而独立生长,形成树枝晶组织。而枝晶的析出又导致其周围富碳,从而促使共晶后期石墨/奥氏体共晶团的析出。随之共晶奥氏体与先期形成的奥氏体枝晶长为一体,形成不易分辨的、纷乱的奥氏体组织。

综上所述,在非平衡凝固条件下,过共晶蠕墨铸铁凝固时总会析出奥氏体枝晶。铁液非均质形核过冷度和晶核数量对蠕化率、蠕墨/奥氏体共晶团数量及大小、奥氏体生长方式、枝晶形态及数量均具有显著的影响,随着蠕化剂加入量的增大,尽管铁液过冷度先增后降,但蠕化率单调下降,凝固组织显著细化。



(a) $w_{VA}=0.4\%$, $CE=4.5\%$, $\Delta T_{EU}=13\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $w_{VA}=0.6\%$, $CE=4.57\%$, $\Delta T_{EU}=17\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $w_{VA}=0.9\%$, $CE=4.33\%$, $\Delta T_{EU}=12.5\text{ }^{\circ}\text{C}$

图7 蠕铁高温凝固组织

Fig. 7 High-temperature solidification structures of vermicular graphite cast iron

3 结论

(1) 在宽泛的化学成分范围内,实验测定的蠕铁铁液共晶转变平衡温度为 $1160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 硅含量增多使铁液过冷度减小,而蠕化元素含量增加会加大铁液过冷倾向,蠕铁铁液的过冷度是硅含量和蠕化元素含量共同作用的结果。

(3) 在非平衡条件下,蠕铁铁液在凝固时会析出大量树枝晶组织,凝固组织由奥氏体枝晶、形态不规则的蠕墨/奥氏体共晶团和少量球墨/奥氏体共晶团组成。

(4) 随着蠕化剂加入量的增大,尽管铁液过冷度先增后降,但蠕化率单调下降,凝固组织显著细化。

参考文献:

- [1] DAWSON S, SCHROEDER T. Practical applications for compacted graphite iron [J]. Transactions of the American Foundry Society & the One Hundredth Annual Metalcasting Congress, 2004 (5): 1-9.
- [2] SHAO S, DAWSON S, LAMPIC M. The mechanical and physical properties of compacted graphite iron [J]. Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik, 1998, 29 (8): 397-411.
- [3] STEFANESCU D M, JR C R L, VOIGT R C, et al. Cooling curve-structure analysis of compacted/vermicular graphite cast iron produced by different melt treatments [M]. Transactions American Foundrymen's Society, 1982, 90: 333-348.

- [4] HOOSHYAR H H. Thermal analysis of compacted graphite iron [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 60: 1-47.
- [5] LI Y X. Pattern recognition of thermal analysis cooling curves and quality evaluation of melt cast alloys [J]. *材料科学技术 (英文版)*, 2001, 17 (1): 73-74.
- [6] BARTOŠOVÁ M, PRIBULOVA A, EPERJEŠI Štefan, et al. Analysis of cooling curves of nodular cast iron [J]. *Journal of Casting & Materials Engineering*, 2018, 2 (1): 1-4.
- [7] LIU J H, LI G L, ZHAO X B, et al. Effect of magnesium on characteristics of thermal analysis curve of compacted graphite iron [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 284-286 (3): 1021-1024.
- [8] SUN X J, LI Y X, CHEN X. Identification and evaluation of modification level for compacted graphite cast iron [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 200 (1-3): 471-480.
- [9] LIU J, YI L, LI G, et al. Influence of fading on characteristics of thermal analysis curve of compacted graphite iron [J]. *中国铸造*, 2011, 8 (3): 295-299.
- [10] 溝渕紀夫, 关欣. 关于蠕墨铸铁的冷却曲线 [J]. *铸造*, 1986 (4): 34-36.
- [11] 徐锦锋, 梁敬凡, 邱汉泉, 等. 低镧镁硅铁蠕化剂的蠕化处理特性研究 [J]. *铸造*, 2018 (9): 772-777.
- [12] 徐锦锋, 翟秋亚, 袁森, 等. 过共晶球铁凝固过程中奥氏体的生长方式与形貌特征 [J]. *金属学报*, 2003, 39 (2): 136-139.
- [13] LABRECQUE C, GAGNÉ M. Interpretation of cooling curves of cast irons: a literature review [J]. *AFS Transaction*, 1998, 106: 83-90.

Study on Thermal Analysis and Solidification Characteristics of Non-Inoculation Vermicular Graphite Cast Iron

XU Jin-feng¹, LIANG Jing-fan¹, SU Jin-qi², MENG Wei-ru³, PU Zhen³

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, Shaanxi, China; 2. Foshan Koroy Detecting Technology Co., Ltd., Foshan 528000, Guangdong, China; 3. Shaanxi Zhongyou Special Alloy Technology Co., Ltd., Xi'an 710116, Shaanxi, China)

Abstract:

In this study, molten iron was treated by using low lanthanum content magnesium ferrosilicon alloy without inoculation, and the correlations between undercoolings of the molten iron and solidification characteristics were researched with the help of thermal analysis technology. The results indicate that the eutectic equilibrium temperature of industrial vermicular graphite cast iron is approximately 1 160 °C in a wide range of molten iron chemical composition. The increase of silicon content causes the undercooling of the molten iron to decrease, while the increase of the vermicular elements content increases the supercooling tendency. Therefore, for vermicular graphite cast iron, the undercooling is affected by both the silicon content and the content of the vermicular elements. Under the condition of the non-equilibrium solidification, a large number of dendritic structures would form. In addition, the solidification microstructure consists of austenite dendrites, irregular vermicular graphite/austenite eutectic cells and a small amount of nodular graphite/austenite eutectic cells. With the increase of the addition amount of vermicularizing alloy, although the undercooling of the molten iron increases first and then decreases, the vermicularity would decrease monotonically, and the microstructures of the alloy are significantly refined.

Key words:

vermicular graphite cast iron; thermal analysis; undercooling; solidification microstructure