

样杯添加剂对蠕墨铸铁热分析曲线及试样组织的影响

姜爱龙¹, 刘泽宇², 李娜娜¹, 刘庆义¹, 宋洪达², 徐振宇², 石德全²

(1. 潍柴动力股份有限公司, 山东潍坊 261061; 2. 哈尔滨理工大学材化学院, 黑龙江哈尔滨 150040)

摘要: 采用单室加入添加剂的砂型双室热分析样杯, 研究了75FeSi和FeS₂添加剂对蠕墨铸铁液冷却曲线和石墨形态的影响, 为蠕墨铸铁热分析样杯添加剂的优选奠定理论依据。结果表明, 加入75FeSi后, 样杯试样中球状石墨数量逐渐增加, 蠕化率逐渐减小。随75FeSi含量的增加, 石墨尺寸先减小后增大, 共晶再辉温度呈现逐渐减小趋势, 冷却曲线从亚共晶逐渐向共晶转变。样杯中添加0.05% FeS₂时, 冷却曲线转变为灰铸铁凝固形式, 继续增加FeS₂含量对冷却曲线形态影响不大, 石墨由蠕虫状转变为片状。FeS₂含量由0.05%增加到0.10%时, 石墨由D型和E型转变为以A型为主+B型为辅; 当FeS₂含量达到0.20%时, 石墨形态呈现短厚状。0.45%的75FeSi或0.05%的FeS₂对于 $\Phi 30$ mm \times 40 mm的双室样杯是较为合适的加入量。

关键词: 蠕墨铸铁; FeSi; FeS₂; 双室热分析样杯; 冷却曲线

铸造热分析法因具有快速、简便和准确等优点, 在铸造生产中被广泛应用, 如用于铁液碳当量及碳硅含量的测定、球墨铸铁石墨形态的预测、灰铸铁液化学成分和力学性能的质量检测等^[1-3]。然而, 在蠕墨铸铁的蠕化孕育效果、蠕化率评价方面还有很大提升空间, 预测精度不足和预测速度是目前迫切需要解决的问题, 也是蠕铁生产中炉前快速检测最为关注的核心问题^[4]。瑞典SinterCast应用专用金属型热分析样杯浸入铁液取样, 采用孕育指数和变质指数来表征蠕铁铁液的质量, 其核心技术是通过孕育指数、变质指数与蠕化率的对应规律达到炉前快速预测的效果^[5-6]。OCC则是取适量铁液倒入特制的砂型热分析样杯, 进行蠕化状态及孕育效果的预测分析^[7]。若蠕化、孕育指数达到预定要求范围, 则进入生产线进行浇注, 实现炉前快速检测。显然, 在热分析过程中, 样杯占有极其重要的位置, 直接决定着测试结果的好坏。房莉等^[8]研究了样杯结构、材质等对Al-Si合金热分析精度的影响, 结果表明, 采用浸入法取样可消除浇注温度和浇注量对冷却曲线的影响, 石墨质样杯和铜质样杯更适用于Al-Si合金热分析。李晓微等^[9]设计了一种新型双通道热分析样杯, 有效解决了单样杯功能单一、信号采集不精确的问题。

在样杯结构固定的情况下, 添加剂是获得不同冷却曲线的关键所在。Donald和Moore通过将铁液浇注到添加Te的样杯中, 发现铁液的冷却曲线出现明显共晶平台, 并以液相线温度和共晶温度计算铁液的碳硅含量^[1]。李超等^[10]研究了不同含量的孕育剂对冷却曲线的影响, 结果表明, 随着孕育剂含量增加, 共晶最高温度和共晶再辉温度无明显变化, 共晶最低温度和石墨含量上升。在上述研究基础上, 本研究采用自行研发的砂型定量双室热分析样杯, 单室内分别加入不同含量的75FeSi和FeS₂添加剂, 获得蠕墨铸铁铁液的冷却曲线, 并检测样杯内金属液凝固后的金相组织, 研究了添加剂对冷却曲线典型特征值和石墨形状的影响。

1 试验材料及方法

试验在潍柴滨海铸造厂进行, 以生铁、废钢及回炉料为原材料进行配料, 各元

作者简介:

姜爱龙(1982-), 男, 高级工程师, 主要从事高性能铸铁材料工艺开发及应用、先进制造技术研究及应用工作。E-mail: 13964616951@163.com

通讯作者:

石德全, 男, 教授。E-mail: shidequan2008@163.com

中图分类号: TG143.49

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

05-0569-05

收稿日期:

2021-09-10 收到初稿,

2021-12-07 收到修订稿。

素的控制范围如表1所示。用热分析碳硅仪测量原铁液的碳当量(CE)及C、Si含量,其他微量元素采用碳硫分析仪和直读光谱仪检测。

试验时,铁液蠕化孕育完成后用取样勺直接在浇包中取样,将铁液同时倒入6种砂型双室热分析样杯中,其中单室添加剂的种类及含量如表2所示。采用双通道温度记录仪采集热分析曲线。双室样杯中凝固后的蠕铁试样尺寸均为 $\Phi 30\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 。

2 试验结果及分析

2.1 样杯中 75FeSi 添加剂对冷却曲线和金相组织的影响

硅铁孕育剂可增加石墨形核核心,细化石墨,增加铁液中的石墨数量。石墨析出增多的同时增加结晶潜热的释放,从而使铁液冷却曲线的共晶反应阶段发生变化。图1为同一包铁液浇入不同75FeSi添加剂含量的双室样杯时获得的冷却曲线与微分曲线,结合两条曲线确定的重要特征点参数值如表3所示。为了更准确

地比较不同添加剂含量对铁液石墨形态的影响,三组冷却曲线所对应的热分析试样中心部位的金相组织如图2所示。

表1 蠕铁铁液成分控制范围

Table 1 Composition range of the vermicular iron $w_B/\%$

C	Si	Mn	S	P	Cu	Mg
3.7~3.8	2.0~2.4	≤ 0.6	0.01~0.02	≤ 0.06	0.3~0.6	0.010~0.018

表2 样杯中单室添加剂的种类和加入量

Table 2 Types and amounts of additives in one chamber of sample cup

添加剂种类	粒度/目	加入量/wt.%
75FeSi	80	0.15
		0.3
		0.45
FeS ₂	80	0.05
		0.1
		0.2

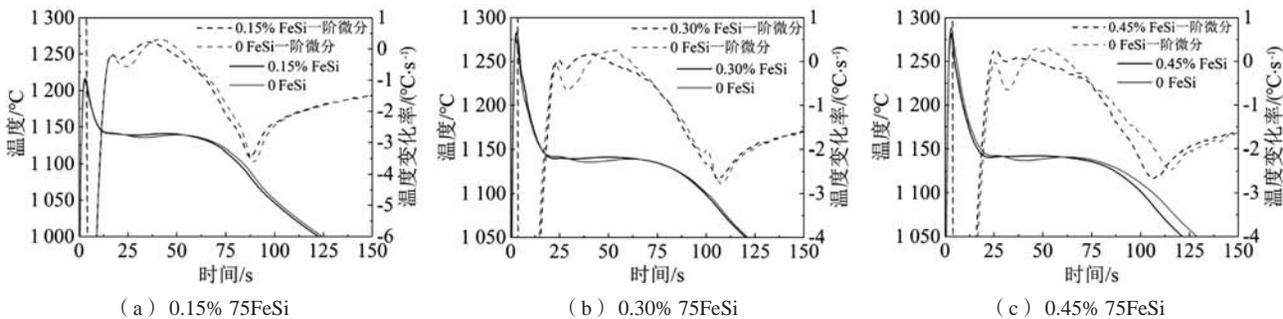


图1 不同75FeSi添加剂含量时的冷却曲线和微分曲线

Fig. 1 Cooling curves and differential curves with different contents of 75FeSi

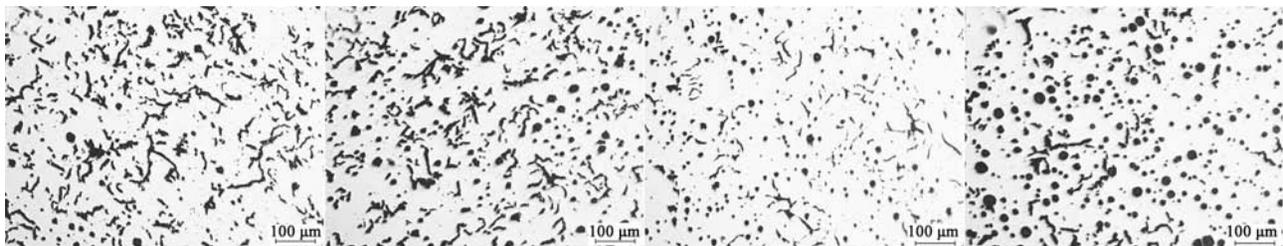


图2 添加75FeSi时热分析试样中心部位的石墨形态及蠕化率

Fig. 2 Graphite shape and vermiculating rate (VR) at the center of the thermal analysis sample with 75FeSi addition

表3 添加75FeSi时的曲线关键特征参数值

Table 3 Key characteristic values of the curves with 75FeSi addition

75FeSi添加量/wt.%	无75FeSi时特征温度/°C				加75FeSi时特征温度/°C			
	T_L	T_{EU}	T_{ER}	ΔT_1	T_L	T_{EU}	T_{ER}	ΔT_2
0.15	1 141.6	1 135.4	1 138.9	3.5	1 140.8	1 138.4	1 140.6	2.2
0.30	1 142.6	1 136.0	1 139.6	3.6	1 140.3	1 139.6	1 141.7	2.1
0.45	1 142.5	1 137.1	1 141.2	4.1	1 140.6	1 140.6	1 142.5	1.9

从图2可以看出,加入75FeSi后,球状石墨明显增加,并随着加入量的增加蠕化率逐渐降低。当75FeSi含量增加到0.30%时,石墨变得细小。通过金相组织分析软件得出,石墨的平均直径从未加75FeSi时的25.41 μm 减小到加入0.30% 75FeSi时的18.20 μm ,小球状石墨数量大大增加,蠕化率由90%减小到57%;当75FeSi添加剂含量增加到0.45%时,金相组织中含有大量的球状石墨和少量的蠕虫状石墨,此时石墨平均直径增大到23.32 μm ,蠕化率降低到46%,达到了过孕育的效果。对比表3中的特征值可以发现,加入75FeSi添加剂后,共晶再辉温度 ΔT_2 相比于原铁液 ΔT_1 减小,并且随着75FeSi添加剂加入量的增加,共晶再辉温度 ΔT_2 逐渐减小, ΔT_2 与 ΔT_1 之差逐渐增大,球状石墨的增加减小了共晶回升阶段的温度范围。

为了进一步探究75FeSi添加剂含量对铁液的影响,做出三种不同含量时仅在共晶阶段的冷却曲线,如图3所示。

从图3可以看出,加入0.15%和0.30% 75FeSi的冷却曲线均处于亚共晶凝固状态,而相比于原铁液冷却曲线共晶最低温度和共晶最高温度均升高,这是由于加入75FeSi添加剂后,硅在铁液中占据了碳的位置,降低了碳的溶解度,提高了碳当量CE,使石墨析出量增多,同时增加的化合态的Si可以增加石墨形核核心,使碳生成石墨的扩散路径变短,共晶石墨形核驱动力减小,结晶潜热释放速度加快。当样杯中75FeSi含量增加到0.30%时,此时冷却曲线有向共晶凝固状态转变的

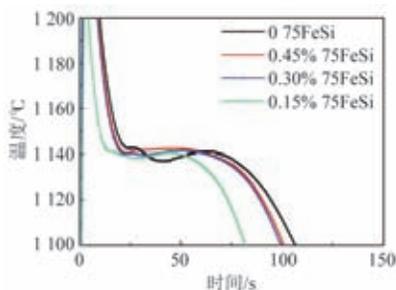


图3 不同75FeSi加入量时共晶阶段的冷却曲线

Fig. 3 Cooling curves at eutectic stage with different contents of 75FeSi

趋势,这是由于Si量的加入不仅增加了石墨形核的核心数量,同时也使铁液成分的共晶转变温度提高,共晶点向左移动,使亚共晶成分的铁液逐渐转变为共晶形态,相比于含量为0.15%时,共晶最低温度升高,共晶再辉温度 ΔT 减小,75FeSi添加量的增加使小球状石墨数量增加、蠕虫状石墨减少,小球状石墨生长速度相比于蠕虫状石墨生长速度缓慢,且石墨球生长中被奥氏体包围,释放热量减少,使得共晶回升温度范围进一步减小。当样杯中75FeSi含量增加到0.45%时,冷却曲线初晶点消失,初晶点在凝固过程中代表初生奥氏体的生成与长大,过共晶铁液中石墨成为领先相析出,石墨形核相较于奥氏体生成会释放更多的结晶潜热,使得初晶点消失,可知铁液转变为过共晶凝固状态。石墨大部分以球状形态析出,使得结晶潜热与共晶回升阶段向外散发的热量达到平衡,出现较长的共晶平台。

2.2 样杯中 FeS_2 添加剂对冷却曲线和金相组织的影响

样杯中加入 FeS_2 的目的是通过增加硫含量来消耗铁液中的残留镁。随着残留镁含量的降低,石墨将从球状到蠕虫状再到片状转变,如图4所示,从而冷却曲线也会出现相应的变化,通过冷却曲线之间的差异研究与铁液蠕化孕育效果之间的关系^[1]。

图5为不同 FeS_2 添加剂含量的双室样杯获得的冷却曲线和微分曲线,曲线关键特征参数值如表4所示,三

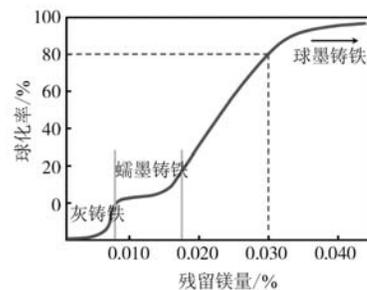


图4 残留镁量与球化率的关系

Fig. 4 Relationship between residual total magnesium content and nodularity

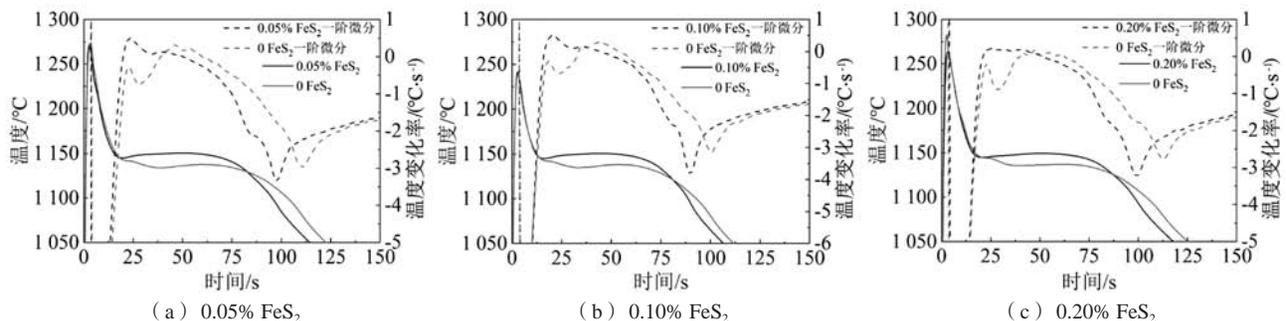


图5 不同 FeS_2 添加剂含量时的冷却曲线和微分曲线

Fig. 5 Cooling curves and differential curves with different contents of FeS_2

表4 加入FeS₂添加剂时冷却曲线的关键特征参数值
Table 4 Key characteristic values of the curves with FeS₂ addition

FeS ₂ 添加量 /wt.%	无添加剂特征温度/°C				加FeS ₂ 特征温度/°C			
	T _L	T _{EU}	T _{ER}	ΔT ₁	T _L	T _{EU}	T _{ER}	ΔT ₂
0.05	1 141.4	1 133.8	1 137.6	3.8	1 144.9	1 144.9	1 150.4	5.5
0.10	1 142.0	1 134.6	1 138.2	3.6	1 144.9	1 144.9	1 150.8	5.9
0.20	1 144.1	1 135.7	1 137.2	1.5	1 145.0	1 145.0	1 149.5	4.5

组冷却曲线所对应的热分析试样中心部位的金相组织如图6所示。

从图6可以看出,加入FeS₂后,石墨形态发生明显变化。当添加0.05% FeS₂时,蠕虫状石墨和球团状石墨变为长条片状石墨和星点状石墨,如图6b所示,此时基体组织出现较发达的枝晶形态,组织中出现较多的D型及E型石墨;当添加剂含量为0.10%时(如图6c),基体组织中没有明显的枝晶形态,D型和E型石墨形态消失,此时组织中主要以A型石墨为主,以及部分B型石墨且有少量的点状石墨;当添加剂含量增加到0.20%时,石墨数量增加,石墨形态呈现短厚状。从表4可以得出,加入FeS₂后,ΔT₂与ΔT₁之差逐渐增大,液相线温度T_L与共晶最低温度T_{EU}保持一致,并且含有添加剂的单室所测得T_L、T_{EU}基本相同,说明不同含量的FeS₂

添加剂对铁液冷却曲线的影响效果不大。

产生上述现象的主要原因为:无添加剂曲线对应的石墨生长方式为蠕虫状生长,而加入FeS₂添加剂样杯的石墨生长方式为片状生长。与片状生长的石墨相比较,蠕虫状生长的石墨结晶潜热释放慢,在凝固曲线上有T_L拐点和共晶过冷;而加入FeS₂添加剂的样杯中,S与蠕化剂中的蠕化元素反应生成的硫化物,为石墨的生长提供异质形核核心,同时S有降低碳在铁液中的溶解度、增加碳的活度的作用,从而降低了形成石墨所需的驱动力,使原本高碳当量的近共晶铸铁中石墨成为率先析出相;且加入S后降低了石墨形核的过冷度,使共晶反应开始温度更高,所以使热分析曲线的T_{AL}、T_{EU}和T_{ER}升高。为了便于观察,将三组冷却曲线绘制在一起进行对比,如图7所示。

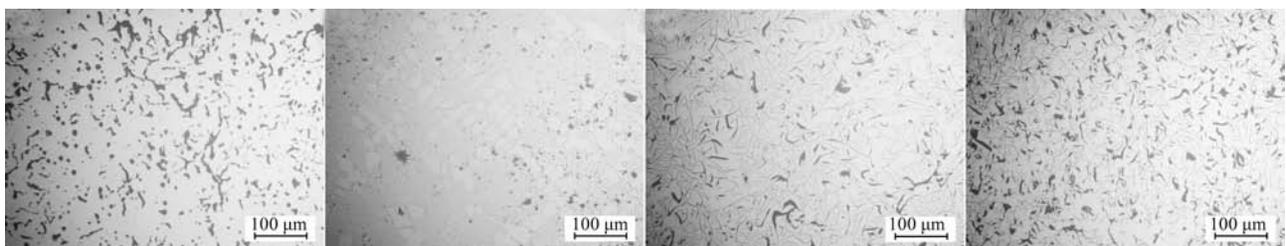
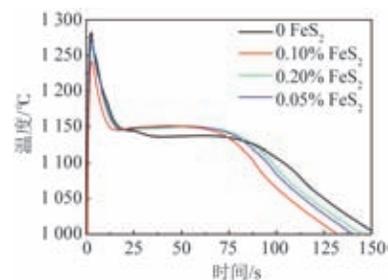
(a) 0 FeS₂(b) 0.05% FeS₂(c) 0.10% FeS₂(d) 0.20% FeS₂图6 加FeS₂时热分析试样中心部位的石墨形态Fig. 6 Graphite shapes at the center of the thermal analysis samples with different additions of FeS₂

图7表明,改变FeS₂含量对冷却曲线共晶阶段的影响并不明显,冷却曲线呈现典型的灰铸铁冷却曲线,根据图4可知,当残留镁量小于0.008%左右时,铁液向灰铸铁转变。当蠕化孕育处理后的铁液接触到样杯中的FeS₂时,铁液中的S与Mg率先发生反应生成MgS,使铁液中的镁含量降低到0.008%以下,使其变为灰铸铁。从图7中可以看出,加入0.05%的FeS₂后,样杯中的铁液已经完全变为灰铸铁,呈现灰铸铁冷却曲线形态,继续增加FeS₂对冷却曲线的影响不大,故热分析样杯中加入0.05% FeS₂即可满足需求,达到改变热分析曲线特征的目的。

图7 不同FeS₂含量的冷却曲线对比Fig. 7 Comparison of the cooling curves with different contents of FeS₂

3 结论

(1) 随样杯中75FeSi添加剂含量的增加, 冷却曲线从亚共晶凝固状态向共晶凝固状态转变, 共晶最低温度升高, 共晶再辉温度减小, 添加和未添加75FeSi的共晶再辉温度之差逐渐增大。

(2) 当加入0.45%的75FeSi添加时, 铁液达到共晶凝固, 冷却曲线出现较长的共晶平台, 0.45%的75FeSi添加剂为 $\Phi 30$ mm \times 40 mm双室样杯的合适加入量。

(3) 样杯中FeS₂含量在0.05%~0.10%时, 随着FeS₂含量的增加, 石墨形态从D型和E型石墨转变为以A型石墨为主和B型石墨为辅, 当FeS₂含量达到0.20%时, 石墨形态呈现短厚状。

(4) 样杯中加入0.05% FeS₂冷却曲线即转变为灰铸铁凝固形态, 继续增加FeS₂含量对冷却曲线影响不大, 0.05% FeS₂添加剂对于 $\Phi 30$ mm \times 40 mm的双室样杯较为合理。

参考文献:

- [1] STEFANESCU D, SUAREZ R, KIM S. 铸铁熔炼热分析技术发展九十年 [J]. 铸造, 2021, 70 (2): 231-246.
- [2] STEFANESCU D. Thermal analysis-theory and applications in metal casting [J]. International Journal of Metalcasting, 2015, 9 (1): 7-22.
- [3] 陈香. 不同冷却条件下亚共晶灰铁件凝固热分析和组织性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- [4] 姜爱龙, 刘庆义, 臧加伦, 等. 蠕墨铸铁蠕化率检测技术现状 [J]. 铸造, 2018, 67 (3): 225-230.
- [5] DAWSON S, POPELAR P. Thermal analysis and process control for compacted graphite iron and ductile iron [EB/OL]. www.sintercast.com.
- [6] 郭映芝. 蠕墨铸铁热分析系统及其熔体质量评估的研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2017.
- [7] 王超, 孙帆, 季托, 等. OCC蠕墨铸铁热分析技术介绍与案例分析 [J]. 现代铸铁, 2020 (1): 22-27.
- [8] 房莉, 周小平, 汪宏斌. Al-Si合金热分析样杯的试验与研究 [J]. 铸造技术, 2001 (1): 52-53.
- [9] 李晓微. 铸铁双通道样杯的研制与应用 [J]. 科技视界, 2015 (20): 141-142.
- [10] 李超, 杨湘杰, 叶寒, 等. 孕育剂的加入量对铸铁热分析曲线特征值及单位面积石墨数量的影响 [J]. 铸造, 2016, 65 (11): 1095-1098.
- [11] 张林海. 蠕化率对蠕墨铸铁结晶过程及缩松倾向影响研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2017.

Effect of Additives in Sample Cup on Thermal Analysis Curve and Microstructure of Vermicular Graphite Iron

JIANG Ai-long¹, LIU Ze-yu², LI Na-na¹, LIU Qing-yi¹, SONG Hong-da², XU Zhen-yu², SHI De-quan²
(1. Weichai Power Co., Ltd., Weifang 261061, Shandong, China; 2. School of Materials Science & Chemical Engineering, Harbin University of Science & Technology, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract:

The effects of 75FeSi and FeS₂ additives on the cooling curves and graphite shape of vermicular graphite iron were studied by using the double-chamber thermal analysis sample cups with additive in one chamber. This provided a theoretical basis for optimizing additives of the cups. The results showed that the numbers of spherical graphite increased and the vermiculating rate decreased after adding 75FeSi. With the increase of the 75FeSi content, the graphite size decreased at first and then increased, and the eutectic recalescence temperature decreased gradually, and the cooling curve gradually changed from hypoeutectic to eutectic. When 0.05% FeS₂ was added to the cup, the cooling curve changed into the solidification mode of gray cast iron. The continuous increase of the FeS₂ had little effect on the shape of the cooling curve, and the graphite changed from vermicular to flake. When the content of FeS₂ increased from 0.05% to 0.10%, the graphite changed from D-type and E-type to A-type. When the content of the FeS₂ reached 0.20%, the graphite became short and thick. The 0.45% 75FeSi or 0.05% FeS₂ is an appropriate addition content for $\Phi 30$ mm \times 40 mm double-chamber sample cup.

Key words:

vermicular graphite iron; FeSi; FeS₂; double-chamber sample cup for thermal analysis; cooling curve