

不同制备工艺的氧硫复合孕育剂对球墨铸铁组织和性能的影响

朱腾忠, 杜学山, 赵 康, 孙玉福

(郑州大学材料科学和工程学院, 河南郑州 450001)

摘要: 利用OM、SEM和XRD研究了不同制备工艺的氧硫复合孕育剂对球墨铸铁显微组织和性能的影响。结果表明: 机械混合工艺制备的孕育剂由Si相、 $\text{Fe}_{0.42}\text{Si}_{2.67}$ 、 FeSi_2 、 LaSi_2 和 FeS 相组成, 各元素分布较为均匀, 未出现大量氧、硫元素聚集; 而烧结工艺制备的孕育剂物相组成中出现了 LaSi 相, 并有明显的氧、硫元素的聚集。使用不同制备工艺的氧硫复合孕育剂制备的球墨铸铁抗拉强度和布氏硬度均高于使用硅钡钙孕育剂制备的试样。并且机械混合工艺制备孕育剂处理的球墨铸铁的抗拉强度和布氏硬度均最高, 分别为533 MPa和HBW 168.7。主要原因是机械混合工艺制备孕育剂处理球墨铸铁的石墨球数量最高和圆整度最优, 从而有效增强球墨铸铁抵抗塑性变形的能力。

关键词: 球墨铸铁; 制备工艺; 氧硫复合孕育剂; 金相组织; 力学性能

球墨铸铁的出现提高了机械零部件的性能和质量, 也极大促进了各种类型孕育剂的改进及发展^[1-2]。研究表明, 稀土对铸铁有孕育作用, 是由于稀土元素的强烈脱硫脱氧能力^[3]。Skaland^[4]研究了一种高效的钙钨氧硫孕育剂, 其中含有一定的硫、氧非金属组分, 用来弥补球墨铸铁铁液中大量生成石墨核心时硫、氧的贫缺, 孕育效果显著, 但价格昂贵。戴安伦^[5]运用Ba13孕育剂能有效地消除铁液中的硫和氧, 净化铁液, 同时其生成的氧化物、硫化物又可以作为形核质点, 但效果有限。因此, 在孕育过程中向铁液中添加一定的氧和硫, 可以有效提高铁液中的氧、硫含量, 可以增加石墨的形核核心数量, 改善铸件组织及性能。

本研究针对经过球化处理之后铁液的含硫、氧量低的问题, 研究一种含镧氧硫复合孕育剂, 并制定合理的孕育剂制备工艺, 对球墨铸铁进行孕育处理, 用以探究不同制备工艺的氧硫复合孕育剂对球墨铸铁组织及力学性能的影响规律及作用机理。

1 试验材料制备和方法

本试验用球墨铸铁在中频感应电炉中进行熔炼, 原料: 生铁(低磷、低硫和低锰量的优质生铁)、A3钢板、废钢。球化剂选用 FeSiMg8RE3 , 加入量为1.6%。采取包内孕育和随流相结合的孕育工艺, 采用75硅铁孕育剂进行包内孕育, 采用不同制备工艺的氧硫复合孕育剂进行随流孕育, 另采用硅钡钙孕育剂随流孕育进行对比, 加入量都为0.2%。球化处理后加入增碳剂延长孕育效果^[6]。浇注温度控制在1350~1380℃。球墨铸铁化学成分如表1所示。

采用两种工艺制备氧硫复合孕育剂: 一是机械混合工艺, 采用机械混合方法将镧硅铁、氧化铁、硫化亚铁进行混匀, 制得氧硫复合孕育剂; 二是烧结工艺, 将机械混合后的孕育剂压块后, 放入电阻炉中, 加热至800℃烧结2h, 随炉冷却后破碎, 制得氧硫复合孕育剂。

试验浇注按照GB/T 1348—2009标准浇注成Y型单铸试块。试验用试样在单铸试块上截取。利用XRD和SEM分析两种不同制备工艺的氧硫复合孕育剂的物相组成、

作者简介:

朱腾忠(1994-),男,硕士生,从事铸铁方面的研究工作。E-mail:1062312804@qq.com

通讯作者:

孙玉福,男,教授。E-mail:yufusun@zzu.edu.cn

中图分类号: TG143.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

04-0415-05

收稿日期:

2020-07-13 收到初稿,

2020-10-09 收到修订稿。

元素分布情况以及球墨铸铁的拉伸断口形貌；利用OM观察试样未腐蚀时的石墨形貌和腐蚀后的显微组织，并对球墨铸铁进行其他力学性能测试。

2 试验结果及分析

2.1 孕育剂物相组成分析

机械混合工艺和烧结工艺制备的氧硫复合孕育剂的XRD分析如图1所示。经过机械混合工艺制得的氧硫复合孕育剂，主要由单硅相、 $\text{Fe}_{0.42}\text{Si}_{2.67}$ 、 FeSi_2 、 LaSi_2 和 FeS 相组成（图1a）；经过烧结工艺制得的孕育剂试样主要由单硅相、 $\text{Fe}_{0.42}\text{Si}_{2.67}$ 、 FeSi_2 、 FeS 和 LaSi 相组成（图1b）。对比两种工艺生产的孕育剂，物相组成

表1 球墨铸铁的化学成分

Table 1 Chemical composition of ductile iron $w_B/\%$

C	Si	Mn	S	P	Cr	Mg	Cu
3.615	2.769	0.229	0.029	0.033	0.029	0.058	0.046

有所不同，机械混合工艺制备的孕育剂中出现了 LaSi_2 相，烧结工艺制备的孕育剂中出现了 LaSi 相。

机械混合工艺制备孕育剂的面扫描分析如图2所示，孕育剂中镧、钙、氧、硫等在硅铁基的基体上都有一定的聚集，但钙和镧的聚集量极少，且氧和硫元素的分布相对均匀，未出现大量聚集现象。烧结工艺制备孕育剂的面扫描分析如图3所示，孕育剂中硫含量出现明显的聚集现象，氧的面扫描分布基本和硅铁基体重

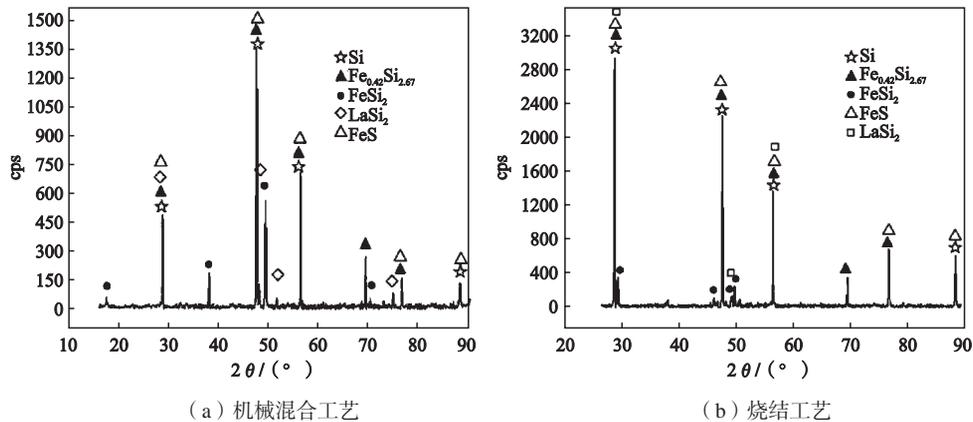
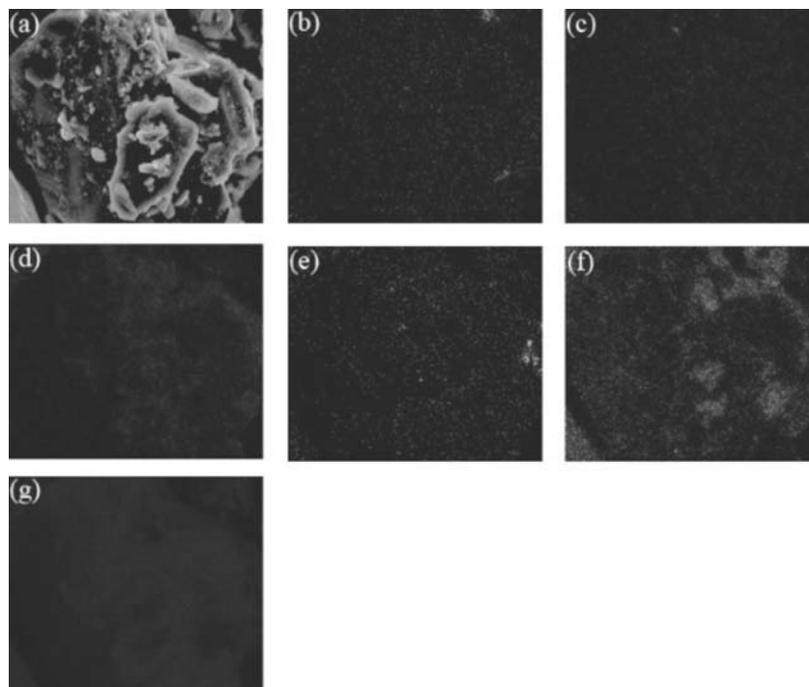


图1 不同制备工艺的氧硫复合孕育剂的XRD分析

Fig. 1 XRD analysis of oxygen-sulfur compound inoculants fabricated by two different preparation processes



(a) 扫描区域; (b) La; (c) Ca; (d) O; (e) S; (f) Fe; (g) Si

图2 机械混合工艺制备复合孕育剂面扫描

Fig. 2 Elemental maps of compound inoculant prepared by mechanical mixing process

合,并且烧结后的孕育剂中氧、硫含量明显增加;硫、铁、镧、氧和硅的分布位置重合度较高,结合图1b可知,这些区域由FeS、LaSi和SiO₂等多种化合物组成。

对比两种工艺生产的氧硫复合孕育剂,烧结工艺中,硫、氧和镧在孕育剂中的分布出现了明显的聚集现象,氧、硫和镧的含量较高,原因是在烧结过程中孕育剂表面会形成一层含钙的微量元素的氧化物或硫化物,改变了孕育剂的组成成分。

2.2 显微组织分析

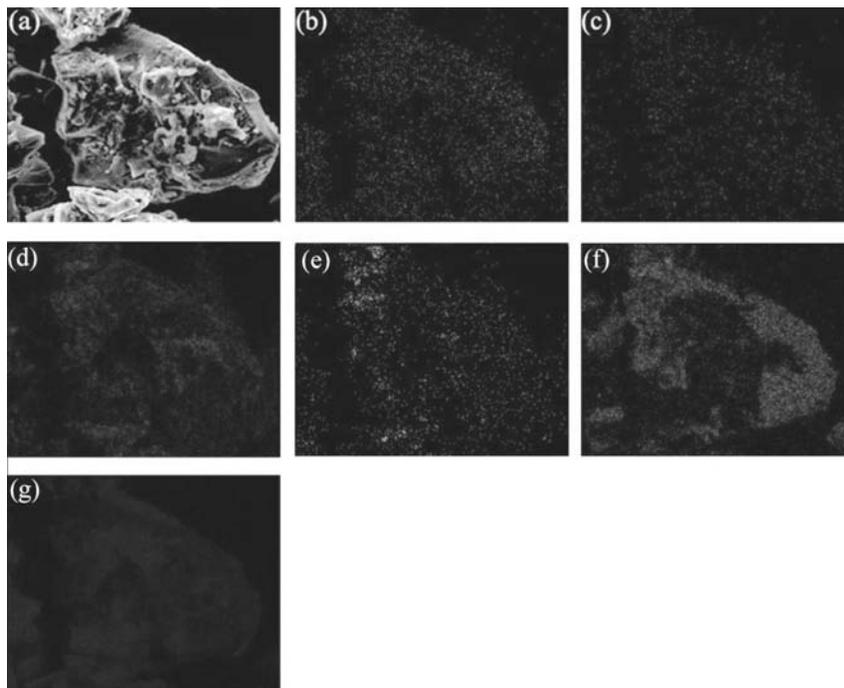
球墨铸铁铸态试样未腐蚀时的石墨形貌如图4。利用Image Pro Plus软件对金相图片中的石墨球进行数量和直径的测量。并根据GB/T 9441—2009《球墨铸铁金相检验》对球化级别和石墨球化等级进行评定^[7],如表2所示。结合图4,与硅钡钙孕育剂相比较,经不同制备工艺的氧硫复合孕育剂制备的球墨铸铁的石墨球数量、圆整度和石墨大小等级均高于经硅钡钙孕育剂制备的试样。并且机械混合工艺制备孕育剂处理的球墨铸铁的石墨球的数量最多且圆整度最高,球化级别为3

级,石墨球大小等级为6级。

球墨铸铁铸态腐蚀后的微观组织如图5所示,各试样的铸态基体组织形貌为珠光体和铁素体的混合组织。其中颜色较深的是石墨,白块状组织为铁素体,铁素体周围的灰色组织为珠光体。和烧结工艺制备孕育剂处理的球墨铸铁相比较,机械混合工艺制备孕育剂处理的球墨铸铁的铁素体量有所增加,珠光体量下降(图5a),原因是机械混合工艺制备孕育剂处理的球墨铸铁石墨球数量增多,分布更为均匀(图4a),减少了碳原子需要扩散的路程,有助于石墨球周围贫碳铁素体晶粒长大,在石墨球的附近形成大量的铁素体。而硅钡钙孕育剂处理的试样石墨球尺寸较大,视野中石墨球数量较少,铁素体含量较高(图5c)。

2.3 力学性能分析

不同孕育剂处理的球墨铸铁的力学性能如表3所示。与硅钡钙孕育剂相比较,经不同制备工艺的氧硫复合孕育剂制备的球墨铸铁抗拉强度和布氏硬度均高于经硅钡钙孕育剂制备的试样,抗拉强度较硅钡钙孕



(a) 扫描区域; (b) La; (c) Ca; (d) O; (e) S; (f) Fe; (g) Si

图3 烧结工艺制备复合孕育剂面扫描

Fig. 3 Elemental maps of compound inoculant prepared by sintering process

表2 球墨铸铁的球化等级和石墨球大小等级

Table 2 Spheroidizing grades and graphite ball size grades of ductile irons treated by different inoculants

试样	石墨球数量/(个·mm ²)	平均直径D/μm	球化级别	石墨大小等级
机械混合工艺	149	56.82	3	6
烧结工艺	138	54.65	3	6
硅钡钙孕育剂	134	68.33	3	5

育试样高出约50 MPa, 布氏硬度高出约HBW 20。其中, 机械混合工艺制备孕育剂处理的球墨铸铁的抗拉强度和布氏硬度都是最高的, 分别为533 MPa和HBW 168.7。原因是机械混合工艺制备孕育剂处理的球墨铸铁石墨球分布均匀, 石墨球数量较多, 并含有一定量的珠光体, 晶粒细小, 能有效增强试样抵抗塑性变形的能力, 能抵消球间距减小带来的影响。机械混合工艺制备孕育剂处理的球墨铸铁内部的石墨形态有片状石墨(图4a), 片状石墨对基体的割裂作用严重, 在石墨尖角处易造成应力集中, 使得材料的伸长率降低^[8]。

2.4 拉伸断口形貌分析

不同制备工艺孕育剂处理的球墨铸铁拉伸断口形貌如图6所示。球墨铸铁的断口表面凹凸不平, 表面上的圆球状物为石墨。在拉伸试样断口上, 由于拉伸过程中石墨的脱落, 使得断口上出现空洞, 断口上留下大量较大且较深的等轴韧窝和石墨空洞, 并有撕裂带出现。并观察到石墨或者石墨空洞周围密集分布的韧窝组成封闭状态的撕裂岭。撕裂岭的出现阻碍了裂纹向邻近石墨的扩展的作用, 最终得到韧性断裂的断口^[9]。蜂窝状组织形貌是由基体中较多的韧窝和碎块状石墨

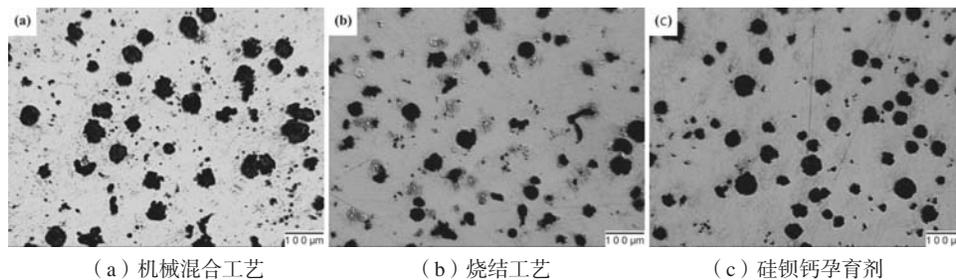


图4 不同制备工艺的氧硫复合孕育剂和硅钡钙孕育剂处理的球墨铸铁的铸态组织(腐蚀前)

Fig. 4 As-cast microstructure of ductile irons treated with oxygen-sulfur composite inoculant of different preparation processes and silicon-barium-calcium inoculant (before etch)

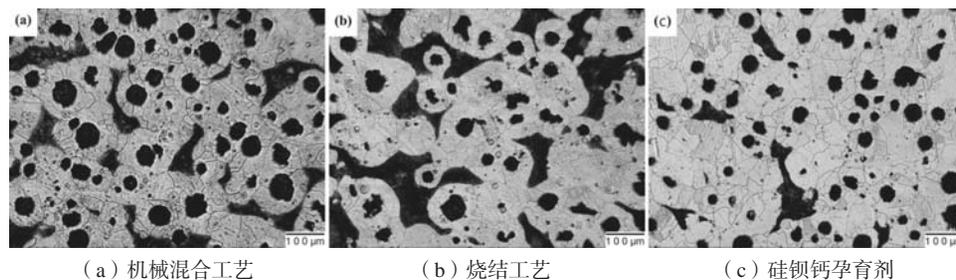


图5 不同制备工艺的氧硫复合孕育剂和硅钡钙孕育剂处理的球墨铸铁的铸态组织(腐蚀后)

Fig. 5 As-cast microstructure of ductile irons treated with oxygen-sulfur composite inoculant of different preparation processes and silicon-barium-calcium inoculant (after etch)

表3 球墨铸铁的力学性能

Table 3 Mechanical properties of ductile irons treated with different inoculants

试样	抗拉强度/MPa	伸长率/%	HBW
机械混合工艺	533	13.7	168.7
烧结工艺	520	14.0	164.0
硅钡钙孕育剂	474	14.4	146.7

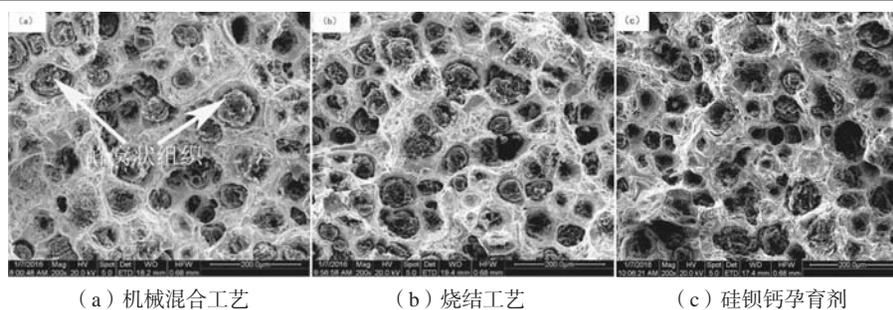


图6 不同制备工艺的氧硫复合孕育剂和硅钡钙孕育剂处理的球墨铸铁拉伸断口形貌

Fig. 6 Tensile fracture morphology of ductile irons treated with oxygen-sulfur composite inoculant of different preparation processes and silicon-barium-calcium inoculant

组成(图6a)。如图6c所示,硅钡钙孕育剂处理的试样韧窝尺寸较小和数量较多,其中还可以看到一定的河流花样,因此与其他试样相比伸长率较高。

3 结论

(1) 氧硫复合孕育剂物相分析表明,机械混合工艺制备的孕育剂各元素分布较为均匀,未出现大量氧、硫元素聚集的现象。

(2) 机械混合工艺制备孕育剂处理的球墨铸铁样石墨球数量最多且圆整度最优;平均直径相差不大;球化等级和石墨尺寸大小分别为3级和6级;基体组织中铁素体量有所增加,珠光体量下降。

(3) 经不同制备工艺的氧硫复合孕育剂制备的球墨铸铁抗拉强度和布氏硬度均高于经硅钡钙孕育剂制备的试样,并且机械混合工艺制备孕育剂处理的球墨铸铁的抗拉强度、布氏硬度均高于烧结工艺制备孕育剂处理的球墨铸铁。

(4) 综合考虑两种方式制备的孕育剂对球墨铸铁试样组织及力学性能影响,选择机械混合工艺制备氧硫复合孕育剂对球墨铸铁进行孕育处理为宜。

参考文献:

- [1] 吴德海. 球墨铸铁 [M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2006: 5-6.
- [2] 石守银, 吴小钵, 谢来旺, 等. 用长效孕育剂改善球墨铸铁的力学性能 [J]. 现代铸铁, 2014, 34(4): 40-42.
- [3] 程俊伟, 蔡安克, 钮本庆, 等. 稀土类孕育剂在薄壁复杂铸件上的应用研究 [J]. 中国铸造装备和技术, 2008(5): 37-39.
- [4] SKALAND T. Ein neuer Ansatz zum Impfen von Guß eisen mit Kugelgraphit [J]. Giesserei-Praxis, 2000(11): 486-488.
- [5] 戴安伦, 姜广杰, 朱治愿, 等. 新型球化、孕育方式对球墨铸铁缺陷的改善 [J]. 热加工工艺, 2018, 47(5): 102-105.
- [6] 陆国庆. 增碳剂对球墨铸铁的孕育作用 [J]. 铸造, 2015, 64(1): 65-68.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 9441—2009球墨铸铁金相检验 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [8] 魏传颖, 钱进, 王劲松. 球墨铸铁开花状石墨的防止 [J]. 现代铸铁, 2010(3): 79-81.
- [9] 肖志云. 镍和硅对低温高韧性耐蚀球墨铸铁组织及性能的影响 [D]. 郑州: 郑州大学, 2011.

Effect of Oxygen-Sulfur Compound Inoculant of Different Preparation Processes on Microstructure and Properties of Ductile Iron

ZHU Teng-zhong, DU Xue-shan, ZHAO Kang, SUN Yu-fu

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract:

The effect of oxygen-sulfur compound inoculant fabricated by different preparation processes on the microstructure and properties of ductile iron was studied by using OM, SEM and XRD. The results show that the inoculant prepared by the mechanical mixing process is composed of the Si phase, $Fe_{0.42}Si_{2.67}$, $FeSi_2$, $LaSi_2$ and FeS phase, the distribution of each element is relatively uniform, and there is no phenomenon of a large amount of oxygen and sulfur elements aggregation; however, the phase constituents in the inoculant prepared by the sintering process appear a new $LaSi$ phase, and there is obvious aggregation of oxygen and sulfur elements. The tensile strength and Brinell hardness of the ductile irons treated by oxygen-sulfur compound inoculant under different preparation processes are better than those treated by silicon-barium-calcium inoculant. And the tensile strength and Brinell hardness of the ductile cast iron treated with the inoculant prepared by the mechanical mixing process are the highest, which are 533MPa and HBW 168.7, respectively. The main reason is that the ductile iron treated with the mechanical mixing process has the highest number and the best roundness of graphite spheres, which effectively enhances the ability of the ductile iron to resist plastic deformation.

Key words:

ductile iron; preparation process; oxygen-sulfur compound inoculant; metallographic structure; mechanical properties