

高品质球墨铸铁生产的原材料选择和微量元素控制

白佳鑫

(河北龙凤山铸业有限公司, 河北武安056300)

摘要: 在球墨铸铁的生产过程中, 原材料的选择和化学成分的控制非常重要。在早期的球墨铸铁生产时期, 许多人已经研究了微量元素与石墨形态及基体组织的作用。由于微量元素对石墨的不利影响, 所允许最高含量在过去的50年间逐年降低。本文回顾了文献中所建议的一些球墨铸铁中的微量元素的最高含量, 发现对于大多数的球墨铸铁铸造厂, 仍然需要稀土元素来中和干扰元素的有害影响以提高球墨铸铁的质量。发现使用高纯和超高纯生铁非常有助于生产不同壁厚、要求高、安全性和结构复杂的以及大断面和超大断面的球墨铸铁件。采用高纯和超高纯生铁生产的球墨铸铁件具有优异的组织, 其力学性能和动态性能比当前国际球墨铸铁标准高很多, 需要进一步研究高纯、超高纯原铁液对球墨铸铁组织和性能的影响。

关键词: 微量元素; 反球化因子; 珠光体因子; 碎块状石墨; 高纯生铁; 超高纯生铁; 高品质球墨铸铁

球墨铸铁的生产包括原材料的选择和化学成分的控制, 球化处理, 孕育处理和浇注等工艺过程。在这些工艺中, 原材料的选择和化学成分的控制至关重要。球墨铸铁的化学成分元素可以分成四类: 主要元素、球化元素、合金元素和微量元素。主要元素是指铁、碳、硅、锰、磷和硫; 球化元素是镁和稀土元素例如铈等; 典型的合金元素是铜, 钼和镍; 微量元素是指那些含量非常低, 不是特意加入的, 来源于炉料, 可能对铸件组织和性能产生影响的元素。

在早期球墨铸铁的生产中, 微量元素的作用就已经研究过^[1-8]。1952年, H. Morrogh^[4]就曾指出钛、铅、锑、铋、砷、磷等微量元素对镁处理球墨铸铁的球状石墨形状具有破坏作用, 他也发现微量的稀土元素能够中和这些有害元素对球状石墨形状的破坏作用。这些作用很复杂, 其中一些元素有多种影响。一些有害元素例如铋、钛、砷、锡、铅、铝和锑抑制球状石墨形成, 促进片状, 蠕虫状或其他不希望蜕变的石墨类型形成, 这些元素经常被称为有害元素或干扰元素。当它们同时存在时, 一些元素(铋、锑、砷和铅)有加性效应, 对石墨形态有更强的影响。图1显示镁球化处理的球墨铸铁因干扰元素导致的片状石墨^[5]。一些干扰元素(锡、铅和铋)是强的珠光体促进元素。其他元素(铬、钒、钼、钛和硼)是较强的碳化物促进元素; 所有这些元素都是正偏析元素, 偏析在最后凝固区域, 形成晶间碳化物和夹杂物。图2和图3显示由于高含量的锰, 硫和其他干扰元素形成的晶间碳化物和夹杂物^[6]。这些碳化物和夹杂物的存在将会降低球墨铸铁的力学性能, 特别是冲击韧性和疲劳性能。所以, 对安全关键的球墨铸铁件以及用于高速列车、风力发电、核乏燃料储存运输容器等需要高的低温冲击性能的球墨铸铁件, 必须严格控制所有的有害杂质元素。

为了评估干扰元素对石墨形状的影响, Thielemann在1968年开发了一个干扰元素评估因子 K_i 来评估炉料对形成形态良好的石墨球的能力^[3, 7]。这个等式仅对含废

作者简介:

白佳鑫(1986-), 女, 博士, 主要从事高纯和超高纯铸铁的研发、生产及其在铁基材料中的应用。E-mail: baijiaxin_8@163.com

中图分类号: TG143.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)06-0563-09

收稿日期:

2020-01-17。

钢、生铁和回炉料的原铁液的计算有效，并不是用于最终成分。

$$K_1 = 4.4 (\% \text{Ti}) + 2.0 (\% \text{As}) + 2.3 (\% \text{Sn}) + 5.0 (\% \text{Sb}) + 290 (\% \text{Pb}) + 370 (\% \text{Bi}) + 1.6 (\% \text{Al}) \quad (1)$$

上面的等式是在1960年建立的。试验工作采用8~45 mm壁厚的试样，使用不同的生铁（来自世界各国37种不同的生铁，其中17种是球墨铸铁专用生铁），球墨铸铁回炉料和废钢。研究工作以200炉工业原铁液和163炉实验室熔炼的原铁液为基础，采用不同的试验组，具有不同含量的钛、砷、锡、锑、铅、铋和铝。

从等式(1)中可以看出，铅和铋有最强的反球化作用，之后是锑、钛、锡、砷和铝。实际上还有硒等微量元素也是反球化元素，但是它没有被包含在这个等式中。Thielemann建议当 $K_1 = 1 \pm 0.0625$ ，炉料成分不需要调整，就可以获得超过85%球状石墨的球墨铸铁。文献中常常会用“反球化作用因子”来称谓 K_1 ，随着越来越多的使用等式(1)，后来也常常用于最终成分。

已经提出了几种关系，以将球墨铸铁成分与基体组织中的铁素体和珠光体的量联系起来。其中Thielemann主要关注珠光体牌号，微量干扰元素的作用和硅的作用，并提出了如下的珠光体影响因子等式^[3, 7, 9-10, 20]：

$$P_x = 3.0 (\% \text{Mn}) - 2.65 (\% \text{Si} - 2.0) + 7.75 (\% \text{Cu}) + 90 (\% \text{Sn}) + 357 (\% \text{Pb}) + 333 (\% \text{Bi}) + 20.1 (\% \text{As}) + 9.60 (\% \text{Cr}) + 71.7 (\% \text{Sb}) \quad (2)$$

这个 P_x 因子在文献中也经常被称作质量指数，特别是对于铁素体球墨铸铁。因为元素锰和铬是碳化物促进元素， P_x 值表达了元素促进珠光体形成和碳化物形成的相对趋势。 P_x 值也表示了球墨铸铁的纯净度； P_x 值越低，球墨铸铁越纯净。

本文以下部分，采用 K_1 公式对文献和我国一些铸造厂报道的一些球墨铸铁中的微量有害元素进行了评述，讨论了用稀土来减少干扰元素的有害作用。综述了关于用控制 K_1 、 P_x 和稳定珠光体的元素之和来控制和预测球墨铸铁的性能和组织。论述了碎块状石墨形成及其预防以及采用高纯和超高纯的生铁来生产高品质球墨铸铁件的问题。

1 球墨铸铁最终成分微量元素的选择和控制

Gundlach建议当 $K_1 < 1.0$ ，可以形成球状石墨；当 $K_1 > 1.0$ ，可能形成蜕变的石墨形态，因此需要加入稀土来中和干扰元素的有害影响^[13]。表1~5给出了一些文献建议的球墨铸铁最终成分微量元素的最高含

量。表1^[11]列出了Elkem公司D. S. White^[11]建议的锑、砷和铅所允许的最高含量，可以看出这些元素的最高含量在四十年间显著降低了。

表2列出了Sorelmetal给出的影响球墨铸铁性能、

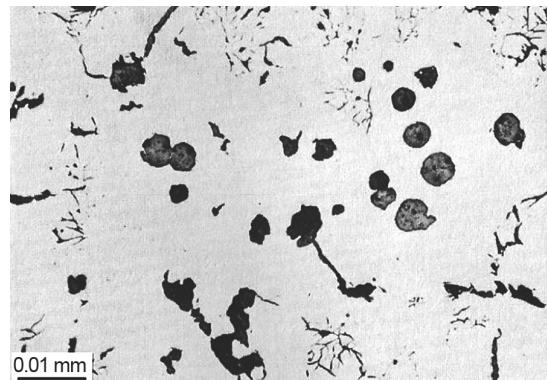


图1 纯镁处理的球墨铸铁由于高钛含量导致的片状石墨

Fig. 1 Flake graphite caused by high titanium content

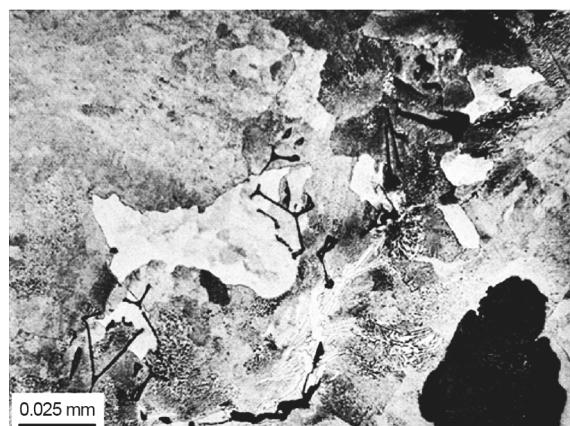


图2 球墨铸铁共晶团边界的夹杂物和碳化物
Fig. 2 Inclusions and carbides at eutectic cell boundary regions

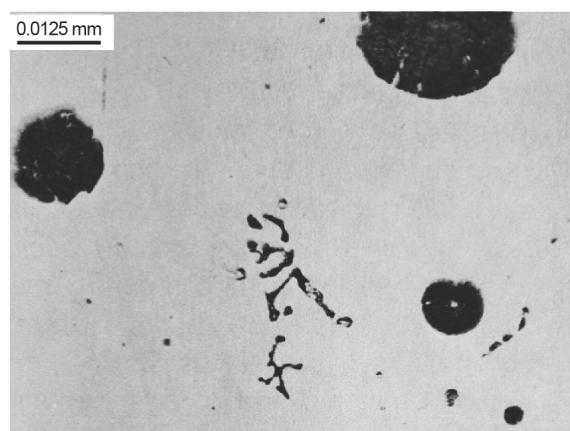


图3 球墨铸铁共晶团边界的夹杂物
Fig. 3 Inclusions at eutectic cell boundary

石墨形成和基体组织的微量有害元素的最高含量^[12]，表3给出Gundlach所建议的干扰元素最高含量^[13]。表4为美国Applied process所建议的生产ADI的微量元素的最高含量^[14]，表5是FOSECO建议的球墨铸铁微量元素的最高含量^[15]。

表2列出了10个微量有害元素，但是没有等式(1)中的锡和钛；假定钛是0.04%（通常在球墨铸铁中，钛含量需要低于0.04%），并且忽略锡，按照等式(1)计算的 K_1 值是1.579，表3给出9种微量有害元素的值，但是没有等式(1)中的砷；忽略砷，计算的 K_1 值是1.619。表4列出了16个微量元素，包括等式(1)中所有有害干扰元素；计算的 K_1 值是1.672。表5给出了14个微量元素的值，包含等式(1)中所有有害干扰元素；在这种情况下计算的 K_1 值是0.653。可以看出，对于表5，计算的 K_1 低于1.0，然而对于其他表，计算的 K_1 在1.5~1.7之间。

可以相信在实际球墨铸铁生产中，并非所有以上这些表中所列的微量元素都会达到最高含量。然而，它们中的一些将会达到或者甚至超过最高含量是可能的，所以 K_1 值很可能超过1；在这种情况下，可以加入稀土元素来中和干扰元素的有害影响。

2 采用稀土消除干扰元素的有害影响

通常，如果 $K_1 > 1.0$ ，石墨球蜕变是可能的，并且可能无法生产高品质的球墨铸铁。在这种情况下，需要加入稀土例如铈或者镧来中和这些干扰元素并且消除它们的有害影响。

干扰元素对镁处理球墨铸铁石墨形状的有害作用可分成三种类型：消耗型，偏析型和混合型。消耗型的元素包括硒和碲，它们可以与镁和稀土发生反应形成化合物，减少有效镁和稀土的含量从而阻碍球状石墨的形成。偏析型的元素如锡、锑、砷、硼、钛、铝、铋和硒在奥氏体中的平衡分配系数非常小，并且能增加碳在铁液中的活度。在共晶凝固期间，这些元素偏析在共晶团边界并且促进形成有害的石墨形状（碎块状或厚片状石墨等）。如果偏析型的元素含量相对较高，蜕变的石墨能够在凝固过程中形成。对于混合型的元素例如铝和铋，如果含量很少，它们的作用与偏析型相同；如果含量较高，它们消耗有效的球化元素，促进形成蜕变的石墨形状类型。原子质量越大，元素的破坏作用越强。对于偏析型的元素，在奥氏体中元素的平衡分配率越小，破坏作用越强；所以，在球墨铸铁中允许的临界含量越低。干扰元素的有害效果受很多因素影响，并且不同的研究结果所建议的临界含量不同。通常，临界含量是指在球墨铸铁中仅有一个元素存在时的含量。如果存在的干扰元素

数量超过一个，对球状石墨的影响会增加。铸件越厚，球状石墨中干扰元素的有害作用越强^[1, 13, 16]。

稀土能够和干扰元素发生反应形成复杂的、高熔点的金属间化合物，这就减少了它们在铁液中的有效含量，减少或消除它们在晶界区域的偏析^[1, 13, 16-17]。

表1 随着年份微量有害元素允许含量逐年降低

Table 1 Lowering of trace element levels over time
by White of Elkem

元素	年份			$w_B / \%$
	1967	1998	2007-2009	
Sb	0.000 2 ~ 0.009 0	0.008	0.003 1	
As	0.001 0 ~ 0.038 0	0.016 0	0.005 3	
Pb	0.005 0	0.004 3 ± 11	0.008 0	0.001 1

表2 Sorelmetal 建议的球墨铸铁干扰元素最高含量

Table 2 Maximum level of trace elements that can adversely affect ductile iron properties, graphite formation and matrix structure, by Sorelmetal

元素	最高含量	$w_B / \%$
Al	0.03	
As	0.01	
B	0.002	
Bi	0.002	
Cd	0.002	
Pb	0.002	
Sb	0.003	
Se	0.002	
Te	0.002	
Zr	0.01	

表3 Element Materials Technology Wixom公司Gundlach建议的干扰元素的最高含量

Table 3 Tolerances for trace elements suggested by Gundlach of Element Materials Technology Wixom

元素	最高含量	$w_B / \%$
Pb	0.02	
Sb	0.002	
Sn	0.002	
Bi	0.002	
Te	0.02	
Al	0.04	
Ti	0.05	
Zr	0.01	
Se	0.01	

对于干扰元素和稀土中和干扰元素的作用已经进行了很多试验，结果显示不同数量的杂质干扰元素需要不同数量的稀土来中和它们。在干扰元素和稀土之间有适宜的比率^[11, 16, 18-21]，取决于不同条件，这些比率通常在0.8~1.1之间^[3, 11, 16]。需要中和干扰元素的稀土数量来自于试验，因此并不是精准、科学^[12]。

对于大多数情况，采用0.01%铈来中和干扰元素的有害作用已经足够了。对于厚度小于37 mm的铸件，过量的铈可以引起蜕变的石墨和碳化物形成，特别是没有干扰元素或者干扰元素很少时^[12]。通常，原铁液中各种干扰元素越多，需要的稀土越多；同样球墨铸铁断面越厚，需要的稀土也越多。

在实际生产中，铸造厂往往喜欢加入超过需要量的稀土来减少干扰元素的有害影响。除了中和干扰元素如钛、铅、铋、砷等之外，稀土还能够帮助球化和补充镁的作用，帮助石墨形核和促使石墨形状更圆整。然而，稀土元素是很强的碳化物促进元素，数量过多可能造成含稀土的夹杂物和碳化物，从而导致高的收缩倾向。由于这些负面影响，并且因为稀土价格越来越贵，近年来稀土在球化剂中的含量已经在减少^[10, 13, 18]。

然而，当需要高品质的球墨铸铁（>90%球状）或需要在低温下具有高冲击值的球墨铸铁件时， K_1 必须非常低，因此需要更严格地控制成分。就像Riposan等指出的，炉料中加入高纯生铁非常有好处，不仅有利于控制复杂的因子 P_x 和 K_1 ，同时也提高了铁液的冶金质量^[9-11]。

3 通过控制 K_1 、 P_x 和珠光体元素之和来控制和预测球墨铸铁的组织和性能

Riposan等人^[9-10]使用不同的金属炉料，包括高纯生铁如Sorelmetal生铁，研究了干扰元素和合金元素对铸态和热处理球墨铸铁的影响。所研究的牌号是QT400-18球墨铸铁，这些球墨铸铁的反球化因子 K_1 值在0.3~2.4之间，珠光体影响因子 P_x 值在0.1~5.1。他们发现加入稀土可以消除 K_1 至2.0水平的干扰元素的反球化作用。在相对较高纯净度的原铁液中，反球化因子很低（ $K_1=0.7\sim0.8$ ）和含残余镁在0.04%~0.05%的范围，无论对于未孕育和孕育的球墨铸铁，更高的稀土含量会增加形成碳化物的倾向。所以，对于 $K_1<0.8$ 的铁液，较低稀土（0.005%~0.01%）是合适的，对于含钙硅铁合金孕育的铁液也是足够的。不需要再向钙、稀土-硅铁合金处理的球墨铸铁中加入稀土，更多的稀土是非常不利的，因为增加形成碳化物的风险。当 $K_1<1.2$ 时，加入稀土是有益的，当 K_1 大于1.2时，加入稀土是必要的，特别是当铁液中存在铅时。已经发现含

铅的废钢在生产更高伸长率的球墨铸铁中特别有害。

研究发现，锰和磷、铁液的冶金质量、稀土加入量和孕育效率、珠光体影响因子（ P_x ）和反球化因子（ K_1 ）对于QT400-18球墨铸铁的性能有重要影响。研究还发现，锰的影响取决于球墨铸铁中磷和其他微量有害元素水平。磷<0.03%、锰<0.2%、 $P_x<2.0$ 是获得铸态铁素体组织的基本条件。在锰和磷含量都低的情

表4 美国Applied Process建议的ADI的微量有害元素的最高含量

Table 4 Suggested targets and typical control ranges for production of ADI $w_B/\%$

元素	最高含量
Sn	0.02 ± 0.003 仅在需要时加入
Sb	0.002 ± 0.000 3 仅在需要时加入
P	0.04
S	0.02
O	0.005 0
Cr	0.1
Ti	0.040
V	0.10
Al	0.050
As	0.020
Bi	0.002
B	0.002
Cd	0.005
Pb	0.002
Se	0.030
Te	0.020

表5 FOSECO建议的球墨铸铁微量有害元素最高含量

Table 5 Maximum content of minor elements in ductile iron by FOSECO $w_B/\%$

元素	最高含量
Al	0.01
As	0.01
B	0.002
Cr	0.05
Mo	0.01
Sb	0.004
Bi	0.001
Pb	0.000 4
N	0.005
P	0.04
S	0.02
Sn	0.01
Ti	0.02
V	0.03

况下，增加微量有害元素 ($P_x > 2.0$)，珠光体就会在铸态组织中存在；然而，在短时间的退火热处理后，就能够得到铁素体。当在铸态铸件中需要铁素体组织时，低磷 ($P < 0.025\%$) 和较低的其他微量干扰元素 ($P_x < 2.0$) 允许相对高的锰含量 (0.32%~0.38%)。如果残余干扰元素较低 ($P_x < 2.0$)，具有较高磷 (0.04%~0.045%) 和锰 (0.25%~0.35%) 的QT400-18牌号球墨铸铁仍然能获得所需要的性能^[9-10]。

研究发现炉料中加入高纯生铁是特别有益的，不仅对控制复杂因子 P_x 和 K_1 有好处，同时也可以提高铁液的冶金质量；采用高纯生铁允许铁液具有较高的 P_x 值，或者较差的孕育效果^[9-10]。

Grenier^[20]等人研究了不同配比高纯生铁炉料浇注的铸态试样 (19 cm × 19 cm × 20 cm) 的低温 (-40 °C) 冲击功。冲击试棒是从试块中间由顶部到底部切开的试块加工而成，由此可以获得位置 (凝固时间) 和球墨铸铁纯净度对冲击值的影响。由12炉次的球墨铸铁 (C=3.2%~3.45%，Si=2.00%~2.25%，Mg=0.035%~0.050%) 获得的平均冲击功是5.5~15.8 J。他们开发了一个QI因子关系式即珠光体元素之和 (稳定珠光体元素之和)，用于评估低温冲击特性^[20]：

$$\text{珠光体元素之和} = \text{Cu} + \text{Mn} + \text{P} + \text{Mo} + \text{Cr} + \text{Sn} + \text{Sb} + \text{Ti} \quad (3)$$

从不同位置上的试样测得 P_x 因子在0.1~2.9之间，珠光体元素之和在0.09~0.55之间。图4和图5的曲线是平均冲击值线性回归结果^[20]。结果发现冲击抗力和 P_x 以及珠光体元素之和分别成线性关系。

从图4和图5中可以看出 P_x 和珠光体元素之和越低，平均低温冲击抗力越高。这些图也显示出因子 P_x 和珠光体元素之和越低，冲击抗力值的分散度越低。为了确保冲击功超过12 J， P_x 值应该低于1.0，珠光体元素之和应该低于0.25。炉料中高纯生铁越多，铸铁质量越好，厚断面球墨铸铁的伸长率越高。铸造厂现在可以通过控制干扰元素和减少总的微量元素含量来提高球墨铸铁的质量。

4 厚大断面球墨铸铁中的碎块状石墨及其预防

对于壁厚相对较薄的球墨铸铁，稀土含量太高最不利的结果就是出现含稀土的夹杂物、碳化物和收缩缺陷。然而对于厚大断面球墨铸铁，稀土含量太高可能造成碎块状石墨，含量太低可能导致片状石墨。这就使得生产厚大断面球墨铸铁更为困难。

碎块状石墨在普通显微镜下看起来是彼此孤立的碎块状，但是把试样进行深腐蚀并在扫描电镜下观察，发现碎块状石墨是互相连接，频繁分枝，并且显示一簇簇锥体状的石墨。锥体状石墨的端部很清楚地

揭示了碎块状石墨是从基面起按螺旋方式生长的。碎块状石墨对球墨铸铁的力学性能非常有害。例如，抗拉强度可能降低25%，伸长率可能降低80%~85%^[21]。碎块状石墨是厚大断面球墨铸铁中的严重缺陷，因此大量和持续不断的研究一直在进行^[1, 3, 19-29]。

对碎块状石墨形成有几种解释，然而其形成机制还未能十分清楚地理解。对一些机制仍存在争议。通常，碎块状石墨和厚大断面 (> 50 mm)，缓慢的冷却速度，孕育不充分和过高的碳、钙、硅、镍，特别是和稀土含量有关。0.02%左右的铈会促进石墨快速增长，导致碎块状石墨形成。然而，其他一些试验表明，可以允许铈含量至0.02%，不会出现碎块状石墨^[23]。

近来，Torre等人^[22]对Y2 (厚25 mm)，Y3 (厚50 mm) 和Y4 (厚75 mm) 基尔试块球墨铸铁 (欧洲标准EN1563) 研究了碎块状石墨的形成机制。这些试块具有不同含量的硅、碳和稀土，并采用了不同的孕育剂处理；这项研究工作尚不能得出石墨球数对形成碎块状石墨有影响的结论，这和很多其他研究工作的结论即孕育对碎块状石墨有影响是矛盾的。研究发现，最明显的结果就是加入稀土对减少碎块状石墨数量有

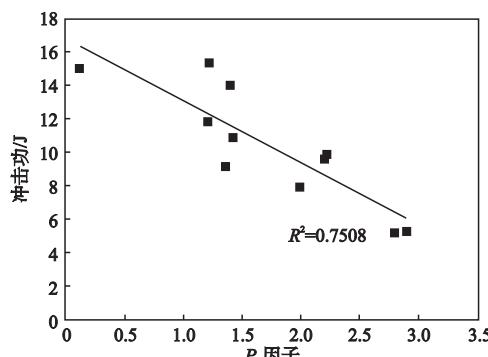


图4 -40 °C下平均冲击功和 P_x 因子的关系
Fig. 4 Linear regression fit between average impact resistance at -40 °C and P_x factor

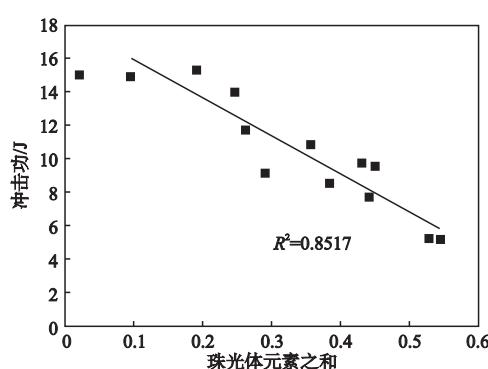


图5 -40 °C下平均冲击功和珠光体元素之和的关系
Fig. 5 Linear regression fit between average impact resistance at -40 °C and sum pearlite elements

积极作用,见图6^[22]。这个观察似乎和通常的观点相矛盾,即稀土促进碎块状石墨的形成。不过,应该强调的是,这项研究的球墨铸铁其残余稀土含量是非常低的。研究人员检查了Y2基尔试块的碎块状石墨,检测是否存在最佳的含铈或稀土值。总的的趋势是,这个尺寸的球墨铸铁,含铈0.004%~0.005%的球墨铸铁其碎块状石墨区域最小。这个值在Skaland^[29]所报道的最佳范围的低值区域,进一步增加铸件尺寸,这个值将会降低。

为了减少厚断面球墨铸铁件中的碎块状石墨,常同时加入稀土和微量干扰元素铋、锑、铅等,但是加入的稀土和微量干扰元素必须平衡。ASK开发了一种加入平衡数量的铋和铈以增加石墨球数的合金插块SMW INSERTTM,以减少碎块状石墨^[23]。然而,干扰元素铋、锑、铅和锡都是很强的珠光体稳定元素(表6)^[3],加入这些元素可能导致珠光体的形成^[1, 3, 23]。所以,生产铁素体基体的大断面球墨铸铁必须仔细小心确保加入的稀土和铋、锑、铅或锡的比例是精准的,同时还要考虑球墨铸铁中铋和锑等元素潜在的累积问题。

很显然,对碎块状石墨的形成机理还没有完全理解,仍需要做进一步深入研究以便生产高品质、无碎块状石墨的厚大断面球墨铸铁。

5 采用高纯和超高纯生铁生产高品质球墨铸铁件

2010年和2017年,河北龙凤山(LFS)铸业有限公司分别开发了高纯和超高纯铸造生铁。表7-9给出了这些生铁的典型成分。高纯生铁中的12个微量元素(Cr、V、Mo、Sn、Sb、Pb、Bi、Te、As、B、Al)之和<0.05%(表8),超高纯生铁中12个微量元素之和<0.025%(表9)。这些铸造生铁为开发高品质球墨铸铁打下了基础。

5.1 高强度、耐低温冲击韧性的铁素体球墨铸铁

多年以来,常州华德机械有限公司一直在生产用于高铁的牌号为QT400-18AL(-40℃)的高品质球墨铸铁件^[30]。华德特别注意使用纯净的炉料。通过严格控制原铁液的成分,采用低镁(5.5%~6.5%)和低稀土(0.5%~0.8%)球化剂进行球化处理,加入量仅为1.1%,华德成功地生产出高铁上的转向架轴箱,球化率超过90%。图7显示了高强度、耐低温冲击铁素体球墨铸铁的典型石墨和基体组织。

华德采用高纯生铁,球墨铸铁的反球化因子 $K_1 < 0.6$,珠光体影响因子 $P_x < 0.9$,并且球墨铸铁中所有的12个微量有害元素之和达到很低的数值($\Sigma T \leq 0.09\%$)。这样就完全消除了共晶团边界的片

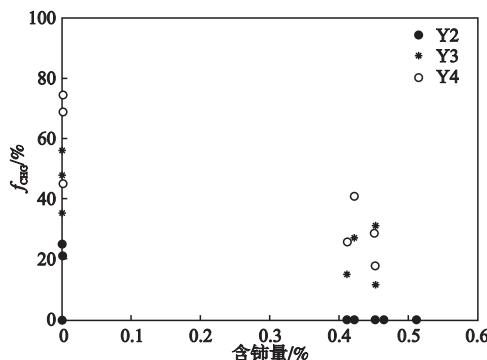


图6 含铈量对碎块状石墨数量(f_{CHG})的影响

Fig. 6 Effect of cerium addition on the amount of chunky graphite

表6 一些促进(+)或阻碍(-)珠光体元素的锰当量
Table 6 Mn-equivalent for several elements favoring (+) or preventing (-) pearlite

As	Bi	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Si	Sn	Ti	V
6.7	111	3.2	2.6			119	24	-0.9			
48				2.0					24		
					1.0				-0.9	5.2	1.2
						2.2			148	29	
				4.0	0.5		1.5				10
							1.7				13.3
								1.7	0.9		-0.6

表7 高纯生铁主要元素和微量元素的含量

Table 7 Content of main and trace elements in high purity pig iron

级别	$w_B/\%$			
	C05L	C08L	C10L	C12L
C	≥ 3.80			
Si	≤ 0.70	$0.70 \sim 0.90$	$0.90 \sim 1.10$	$1.10 \sim 1.30$
	超级	≤ 0.010		
Ti	1级	$0.010 \sim 0.020$		
	2级	> 0.020 和 ≤ 0.030		
Mn	超级	≤ 0.05		
	1级	> 0.05 和 ≤ 0.10		
P	超级	≤ 0.020		
	1级	> 0.02 和 ≤ 0.03		
S	超级	≤ 0.015		
	1级	> 0.015 和 ≤ 0.020		

表8 高纯生铁微量元素的最高含量

Table 8 Maximum content of trace elements in high purity pig iron

Cr	V	Mo	Sn	Sb	Pb	Bi	Te	As	B	Al
0.015	0.015	0.008	0.003	0.0008	0.001	0.0005	0.0005	0.0018	0.001	0.01

状石墨，夹杂物和珠光体，这一点可以通过光学显微镜观察出来（图7）。球墨铸铁的实际力学性能达到：抗拉强度400~420 MPa，屈服强度260~290 MPa，伸长率24%~26%，-40 °C冲击值14~16 J·cm⁻²，硬度HB 140~180。最近的试验证明这些球墨铸铁在-60 °C可以获得QT400-18AL (-40 °C) 牌号的性能，即比牌号规定的温度又低了20 °C。

华德公司至今为止已经生产了7万多件高铁零件，没有一件在使用中失效。日本科学家通过60年的跟踪和分析，发现铸件失效60%~70%是由于夹杂物引起的，力学性能低仅仅是失效原因之一，不是主要原因^[27-28]。华德公司球墨铸铁件寿命高是因为完全消除了夹杂物，完全消除了夹杂物是由于原铁液的高纯净度。

5.2 采用高纯生铁消除厚大断面球墨铸铁件中的碎块状石墨

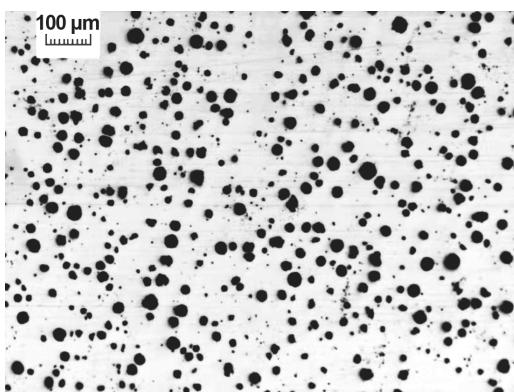
山东荣成兴邦铸业有限公司为一家英国公司生产大型球墨铸铁叶片，重量大约110 kg，长度1 500 mm；

最薄处大约3 mm，最厚处80~90 mm。叶片铸件要求高品质的球墨铸铁，不允许有碎块状石墨和收缩缺陷。然而，生产期间，碎块状石墨不时出现在厚断面处，不能满足要求。球墨铸铁叶片的炉料主要是废钢。后来，配料采用了60%高纯生铁，结果碎块状石墨完全消除，满足了客户需求。图8比较了全废钢和60%高纯生铁生产的石墨形态。采用60%高纯生铁生产的叶片完全消除了碎块状石墨。

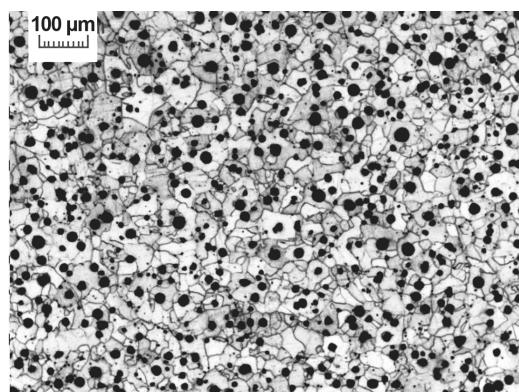
表9 超高纯生铁主要元素和微量元素的典型成分

Table 9 Typical content of main and trace elements in ultra-high purity pig iron

	C	Si	Mn	P	S	Ti	$w_B/\%$
	3.5~3.8	≤ 0.50	≤ 0.02	≤ 0.008	≤ 0.01	≤ 0.005	
V	Cr	As	Mo	Sn	Sb		
≤ 0.005	≤ 0.01	≤ 0.0008	≤ 0.002	≤ 0.0002	≤ 0.0001		
Pb	Bi	Te	B	Al	Cu		
≤ 0.0001	≤ 0.0001	≤ 0.00005	≤ 0.0001	≤ 0.001	≤ 0.008		



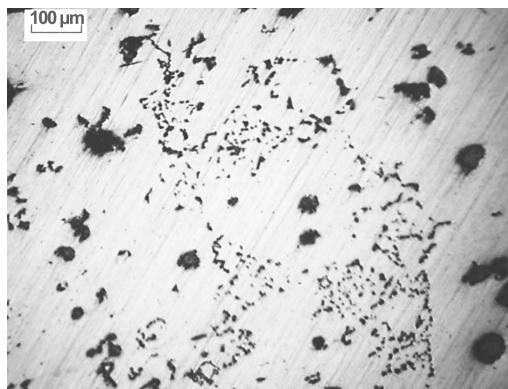
(a) 石墨形态



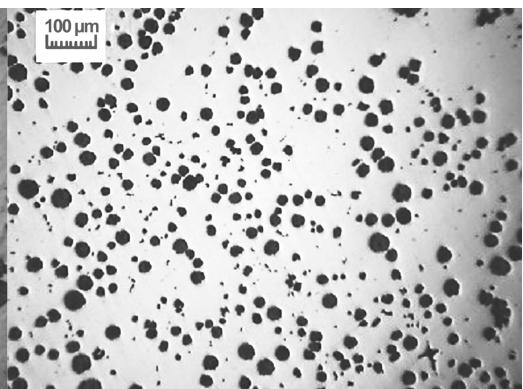
(b) 基体组织

图7 高速列车转向架高强度、高耐低温冲击铁素体球墨铸铁的典型石墨和基体组织。

Fig. 7 Typical graphite morphology (L) and matrix structure (R) of axle box for high-speed train bogie



(a) 完全用废钢生产的叶片铸件的石墨形态



(b) 60%高纯生铁生产的叶片铸件的石墨形态

图8 完全用废钢和60%高纯生铁生产的叶片铸件的石墨形态

Fig. 8 Graphite morphology in blade castings made from a fully scrap steel charge and 60% high purity pig iron

5.3 采用超高纯生铁生产超大断面球墨铸铁的试验

为了满足生产超厚大断面球墨铸铁件需求，一些单位采用超高纯生铁进行了试验研究。试验完全采用100%超高纯生铁为原料（只加入碳和一些硅铁合金）熔炼原铁液，然后用低稀土硅铁镁合金（6%镁，0.5%铈）球化处理，不加铅、铋或锑。处理后的铁液浇入Φ800 mm×1 000 mm的试块；试块和浇注系统的总重大约是4.3 t。试块中心的凝固时间非常长，大约是13 h。待试块凝固，冷却到室温，将试块切片取中心处的试样检查石墨形态。试块中心处石墨球数是20~40个/mm²，石墨有很好的球状形态，没有发现碎块状石墨。与此同时，采用其他品种的生铁制取原铁液，采用同样尺寸的试块进行了对比试验，而且用冷铁来增加冷却速率，凝固时间更加短，仅有3~4 h。除了这两点不同（生铁类型和采用冷铁），其他的试验条件完全相同。对比试验试块冷却后，切开试块检验，在试块中心区域发现大量碎块状石墨。这项试验结果证明采用超高纯生铁能够完全消除超厚大断面球墨铸铁中的碎块状石墨，并且性能优异。造成这些优异结果的主要原因之一就是原铁液的纯净度非常高。由于只采用超高纯生铁为原材料， K_t 仅为0.092 16，这个值远远低于1.0；同样，包括珠光体促进元素和碳化物稳定元素在内的12个微量元素之和仅为<0.025%；珠光体影响因子 P_x 也非常低<0.05，珠光体元素之和仅为0.053 3。由于采用了超高纯生铁，获得了超高纯的原铁液，加上优化的球化处理和孕育处理，完全消除了碎块状石墨、共晶团边界的片状石墨、夹杂物和珠光体。很显然，对于超高纯铁液和稀土在超大断面球墨铸铁中的作用还需要进一步的深入研究。

上面所述的例子仅仅是采用高纯和超高纯生铁生产高品质球墨铸铁和厚大断面球墨铸铁的许多应用的一少部分。更多的实际应用已经证明采用高纯超高纯生铁能够生产出性能优于国际标准的球墨铸铁件，并且使厚大断面球墨铸铁获得很好的球状石墨和优异的性能。

6 结束语

(1) 在过去的50年期间，球墨铸铁中的微量干扰元素的最高含量限制越来越低，原铁液需要的纯净度越来越高。不过，对于世界上绝大多数的球墨铸铁，仍然需要加入稀土元素来中和微量有害元素的影响以提高球墨铸铁质量。

(2) 采用高纯和超高纯生铁是获得高纯净原铁液非常有效的方法。减少微量干扰元素的含量可减少球化剂加入量，确保高的球化率和低的夹杂物，并能稳定生产高品质的球墨铸铁。

(3) 采用高纯和超高纯生铁能够防止厚大断面球墨铸铁件中形成碎块状石墨。

(4) 球化元素、微量干扰元素以及原铁液纯净度对球墨铸铁组织和性能的影响机理，特别是对厚大、超厚大断面和耐低温冲击的球墨铸铁的影响还需要进一步的深入研究。

致谢：作者衷心感谢常州华德机械有限公司，江苏吉鑫和山东荣成兴邦以及所有龙凤山的客户所提供的支持和帮助；对曾艺成先生、马敬仲先生、张伯明先生、巩济民先生、赵博生先生、刘金城博士、刘武城先生、白新社先生以及许多同事和铸造界的朋友们在准备本文时所给予的帮助表示衷心的感谢。

文章翻译自《CHINA FOUNDRY》2019年2期

参考文献：

- [1] ELLIOTT R. Cast Iron Technology [M]. 2nd ed., Jaico Publishing House, 2004.
- [2] STEFANESCU D M. ASM Handbook [M]. Volume 15: Castings, 4th ed, 1998.
- [3] MAGNUSSON Å L, HARTUNG C, LACAZE J. Trace elements and the control limits in SG iron [C] // The 10th International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron-SPCI10, Mar Del Plata, Argentina, 2014: 10–13.
- [4] MORROUGH H. Influence of some residual elements and their neutralization in magnesium-treated nodular cast iron [J]. AFS Transactions, 1952, 60: 439–451.
- [5] The Value of Purity (Data sheet No. 4) , in Sorel Metal Suggestions for SG Iron Production, RTZ iron & titanium inc [M]. Montreal, Canada, 2006.
- [6] KARSAY S I. Ductile iron production (I) -the state of the art [M]. Revised in part by QIT Technical Staff, QIT, Montreal, Canada, 1992.
- [7] THIELEMANN T. The effect of trace elements in spheroidal graphite cast iron [J]. Foundry Technology, 1970 (1) : 16–24.
- [8] LACAZE J. Trace elements and graphite shape degeneracy in nodular graphite cast irons [J]. International Journal of Metalcasting, 2017, 11 (1) : 44–51.
- [9] RIPOSAN I, CHISAMERA M, STAN S. Influencing factors on the as-cast and heat treated 400-18 SG iron grade characteristics [J]. China Foundry, 2007, 4 (4) : 300–303.
- [10] RIPOSAN I, CHISAMERA M, UTA V, et al. The importance of rare earth contribution from nodulizing alloys and their subsequent effect on the inoculation of ductile iron [J]. International Journal of Metalcasting, 2014, 8 (2) : 65–80.
- [11] WHITE D S. Rare earths in ductile cast iron: minimizing usage of these metals for cost reductions and to prepare for reduced supply [C] //the

- SG Iron Society Spring 2012 Annual Meeting, Muskegon Harbor Muskegon, Michigan, 2012.
- [12] MULLINS J D. Controlling the tramp (harmful) element content will make your life easier, in sorelmetal suggestions for SG iron production, RTZ Iron & Titanium Inc [M]. Montreal, Canada, 2006.
- [13] GUNDLACH R. Summary of element effects in SG iron [C] //the SG iron Society Spring 2012 Annual Meeting, Muskegon Harbor Muskegon, Michigan, 2012.
- [14] KATHY L H. The production of austempered SG iron (ADI) [C] //2002 World Conference on ADI, Louisville Kentucky, USA, 2012.
- [15] SIMMONS B. Casting quality through the elimination of metallurgical variability [C] //The Eighth International Symposium on Science and Processing of Cast Iron (SPCI8), Beijing, 2006.
- [16] SHENG Da, LIU Jincheng. Cast irons containing rare earths [M]. Tsinghua University Press, Beijing, 2000.
- [17] 周继扬. 铸铁彩色金相学 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [18] HARTUNG C, WHITE D, COPI K, et al. The continuing evolution of MgFeSi treatments for ductile and CG irons [J]. International Journal of Metalcasting, 2017, 8 (2) : 7-15.
- [19] JAVAID A, LOPER C R. Production of heavy-section ductile cast iron [J]. AFS Trans., 1995, 103: 135-150.
- [20] GRENIER S, CABANNE P M, LABRECQUE C. Review of parameters influence the low temperature impact resistance and other mechanical properties of heavy section DI castings [C] // The 71th World Foundry Congress, Bilbao, Spain, 2014.
- [21] LACAZE J, MAGNUSSON Åberg L, SERTUCHA J. Review of microstructural features of chunky graphite in ductile cast irons [C] //Keith Millis Symposium on Ductile Cast Iron, Loews Vanderbilt Hotel, Nashville, TN, 2013.
- [22] TORREU L, LACAZE J, SERTUCHA J. Chunky graphite formation in ductile cast irons: effect of silicon, carbon and rare earths [J]. Int. J. Mater. Res., 2016, 107 (11) : 1041-1050.
- [23] The Experts at ASK Chemical: Optimize Solidification and Enhance Casting Quality [EB/OL]. (2017-12-01) . <https://www.ask-chemicals.com>
- [24] BORGSTRÖM H, FOURLAKIDIS V. A review of side-lined chunky graphite phenomena [C] // Proceedings of 10th International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron, Mar Del Plata Argentina, November, 2014: 36-42.
- [25] RIPOSAN I, CHISAMERA M, Stan S. Performance of heavy SG iron castings for windmills [J]. China Foundry, 2010, 7 (2) : 163-170.
- [26] LIU P C, LI C L, WUD H, et al. SEM Study of Chunky Graphite in Heavy Section Ductile Iron [J]. AFS Transactions, 1983, 91: 119-126.
- [27] NAKAE H, FUKAMI M, KITAZAWA T, et al. Influence of Si, Ce, Sb and Sn on chunky graphite formation [J]. China Foundry, 2011, 8 (1) : 96-100.
- [28] NAKAE H, JUNG S, SHIN H C. Formation mechanism of chunky graphite and its preventive measure [J]. J. Mater. Sci. Tech., 2008, 24: 289-295.
- [29] SKALAND T. Nucleation mechanism in ductile iron [C] //AFS Cast Iron Inoculation Conference, Schaumburg, Illinois, 2005: 13-30.
- [30] 丁建中, 马敬仲, 曾艺成, 等. 低温铁素体球墨铸铁的特性及质量稳定性研究 [J]. 铸造, 2015, 64 (3) : 193-201.

Selection of Raw Materials and Control of Trace Elements in the Production of High-Quality Ductile Iron

BAI Jia-xin

(Longfengshan Casting Industry Co., Ltd., Wu'an 056300, Hebei, China)

Abstract:

During the production of ductile iron, the selection of raw materials and control of chemical composition are very important. In the early period of ductile iron production, many people studied the effect of trace elements on graphite morphology and matrix structure. Due to the adverse effect of trace harmful elements on graphite, the maximum allowable content was decreased year by year in the past 50 years. This paper has reviewed some of the suggested ductile iron trace elements in the literature and in several Chinese foundries. It is found that for most ductile iron castings, rare earth elements are still required to neutralize the harmful effects of trace elements and improve ductile iron quality. It is also found that the use of high purity and ultra-high purity base iron melts enabled integrated, safety-critical and complicated ductile iron castings of varying thickness, and heavy-section, to be produced successfully. These ductile iron castings have surprisingly good structures, and their mechanical and dynamic properties are vastly superior to those specified in current international ductile iron standards. Further study is required on the effects of using high purity and ultra-high purity base melts on the structure and properties of ductile iron.

Key words:

trace elements; anti-nodulizing factors; pearlite factors; chunky graphite; high purity pig iron; ultra-high purity pig iron; high quality ductile iron