

中间体法兰 D 型石墨的形成机理及孕育处理的重要性

余 恺, 王今胜, 李 赵, 张小虎

(中车戚墅堰机车车辆研究所有限公司, 江苏常州 213011)

摘要: 中间体是涡轮增压器的重要组成部分, 由于其特殊结构, 在法兰薄壁位置容易形成D型石墨, 影响中间体整体的力学性能。从热力学及动力学角度探讨了中间体法兰薄壁处D型石墨的形成机理, 重点介绍了孕育处理促进石墨形核的机理, 以及对改善薄壁D型石墨的作用, 最后举例并概括了适合薄壁铸件的孕育剂种类。

关键词: 中间体; D型石墨; 热力学及动力学; 形成机理; 孕育处理

进入21世纪, 随着全球汽车工业的迅猛发展, 节能减排已成为各大车企热追的方向。涡轮增压可显著提高发动机燃油效率, 在燃油车上的应用将会越来越多。据霍尼韦尔预测, 到2021年中国的车用涡轮增压器配置率将达到47%。

中间体是涡轮增压器上的一个重要部件, 在工作时起到连接两端的压壳及蜗壳作用, 同时承受着心部轴承的高速运转。中间体铸件大多数为普通灰铁 (HT250), 最新的标准中要求铸件基体石墨80%以上为A型石墨, 不允许存在D型石墨。由于中间体铸件大多数为带法兰的圆盘结构, 壁厚不均匀, 很难保证基体中的石墨形态一致, 尤其是法兰的薄壁处, 冷却速度快, 易形成D型石墨。虽然有很多资料说明D型石墨会增加灰铁的强度, 但实际证明, 基体上不均匀的石墨分布 (D型+E型+A型), 会降低铸件的力学及加工性能。目前, 很多中间体生产厂家都会遇到上述问题。

1 薄壁法兰D型石墨的形成机理

如图1所示, 涡轮增压器规格在1.4~2.0 T中间体铸件, 法兰壁厚一般为9~12 mm, 直径一般为100~125 mm。因此, 就中间体的法兰而言, 它是一种薄壁的铸件结构, 这种结构在铸造时凝固速度快, 不仅容易产生气孔、冷隔等铸造缺陷, 更容易在基体形成D型石墨, 如图2所示。D型石墨又称“枝晶石墨”或“过冷石墨”。其石墨特征是呈点状或小片状, 在奥氏体枝晶中呈无方向性分布^[1]。

分析D石墨形成机理, 先从金属凝固的理论模型来分析。液态金属的凝固即是一种形核与长大的过程, 灰铁中的石墨析出也遵循这一过程, 首先是从铁液中形成微小的晶核, 随后通过C的扩散, 这些晶核逐步长大, 直到完全凝固, 最后形成固体中的石墨形态。假设铁液中没有杂质, 铁液凝固时的石墨为均匀形核。由于液态金属中存在相起伏, 当铁液的温度降到熔点 T_m 以下时, 这种相起伏产生的规律排列的原子团被冻结下来, 形成晶胚, 但晶胚是否都能形成晶核需从热力学中的能量变化来考虑。当过冷铁液中石墨晶胚出现时, 能量发生两方面变化, 包括体积自由能的降低及表面能的增加, 总自由能变化 ΔG 可表示为^[2]:

$$\Delta G = -\Delta G_v \times 4\pi r^3/3 + \sigma \times 4\pi r^2 \quad (1)$$

式中: ΔG_v 是液固两相单位体积自由能差, σ 为晶胚单位面积表面能, r 为晶胚的

作者简介:

余 恺 (1989-), 男, 工程师, 硕士, 从事铸造工艺及原辅材料研究工作。
电话: 15189723176, E-mail: shekai.qs@crccgc.cc

中图分类号: TG251
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977 (2020) 09-0919-05

收稿日期:

2020-03-06 收到初稿,
2020-06-26 收到修订稿。

半径。 ΔG 随 r 关系如图3所示。 ΔG 在临界形核半径 r^* 时达到最大值,当晶胚半径 $r < r^*$ 时,随着晶胚的长大,体系总自由能将增加,此状况下晶胚将不会形成晶核,只要一形成就会重新熔化;当晶胚半径 $r \geq r^*$ 时,其进一步长大将会导致体系自由能减小,能够形成晶核。 r^* 在这里称为晶核的临界形核半径,即晶胚形成晶核的最小半径,此时对应的最大的体系能量为临界晶核形成功 ΔG^* ,即晶胚形成晶核所需的能量(由能量起伏来克服)。推导出 r^* 与 ΔG_v 与过冷度之间的关系,如下式^[2]:

$$r^* = \frac{2\sigma \cdot T_m}{L_m \cdot \Delta T} \quad (2)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 \cdot T_m^2}{3(L_m \cdot \Delta T)^2} \quad (3)$$

式中: T_m 为平衡凝固温度, L_m 为凝固潜热, ΔT 为过冷度,其中 T_m 与 L_m 都为常数,因此 ΔT 越大,临界形核半径 r^* 与临界晶核形成功 ΔG^* 就越小,这意味着过冷度增大,可以使较小的晶胚形成晶核,所需的形核功也越小,从而形成晶核数量也就越多。

中间体法兰壁厚一般较薄,凝固速度快,过冷度较大,属于非平衡凝固,对初晶奥氏体析出有促进作用。若铁液为亚共晶,凝固时初晶奥氏体自然会先析出。但对于近过共晶的铁液,从相的析出倾向看(热力学角度),凝固时过冷度过大,石墨所需的碳来不及扩散聚集,而铁液中有规律排列的铁原子团却广泛存在,所以在较快的冷却速度下,奥氏体的析出倾向比石墨大;再从晶体生长速度看(动力学角度),奥氏体生长属连续生长,而片状石墨的生长(螺旋型位错或旋转孪晶)属于缺陷生长,从晶体的生长方式可知:连续生长即粗糙面的生长,可以在界面的各处堆砌生长,而螺旋型位错和旋转孪晶生长的原子只能在台阶部分或旋转边界的台阶上堆砌生长^[3],所以奥氏体快于石墨的析出。这种情况下不管中间体采用铁液的碳当量高低(实际生产,亚共晶成分偏多),其薄壁法兰凝固时都会先产生发达的初晶奥氏体枝晶。接下来共晶凝固时,由于冷却速度过快,分布在初晶奥氏体枝晶间的剩余铁液存在较大过冷度 ΔT ,根据式(2)、(3)可知,此时 r^* 与 ΔG^* 就越小,越容易形核,因此发达的奥氏体枝晶间将会产生大量的石墨晶核,这些石墨晶核与共晶奥氏体形成大量的共晶团,导致共晶团之间以及与初生奥氏体之间间距小,长大空间受限,后期石墨只有微小的长大共晶转变便共晶转变结束,于是形成大量的细小点状(小片状)且无方向性的石墨,即D型石墨。

至于形成的D型石墨为何无方向性,分析如下:中间体法兰壁厚一般较薄,凝固时越靠近铸型温度越低,越先凝固,铁液的热量、凝固潜热通过固相及铸

型迅速传导出去,所以法兰凝固时的温度分布为正的温度梯度,如图4所示。正温度梯度下奥氏体枝晶生长的方向与传热方向相反,一旦有二次枝晶升入到温度更高的液态中,就会被熔化,所以奥氏体二次枝晶(平行分布)发育不完全,导致奥氏体枝晶间析出石墨无方向性。

2 孕育处理的机理和重要性

2.1 孕育处理促进石墨形核的机理

铁液的孕育处理即是在浇注前或浇注时向铁液里加入某些元素的混合物质,可降低铁液过冷度,促

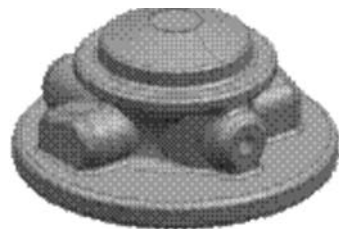


图1 中间体常见铸件结构

Fig. 1 Common casting structure of bearing housing

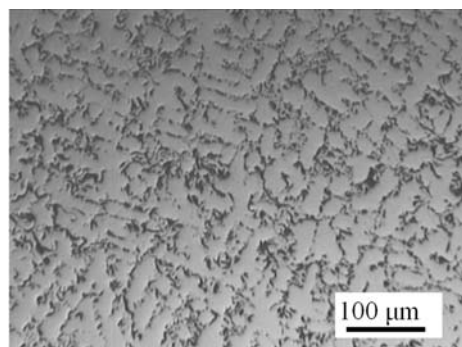


图2 D型石墨金相形态

Fig. 2 Metallographic morphology of D-type graphite

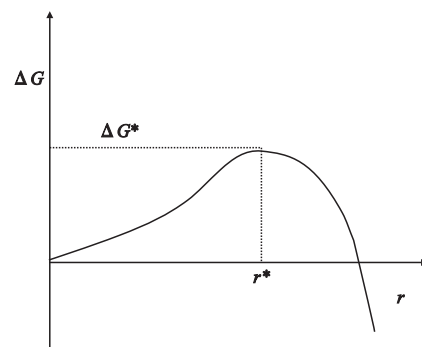


图3 ΔG 随 r 的变化曲线示意图

Fig. 3 Diagram of ΔG changing with r

进奥氏体及石墨形核，最终起到细化晶粒并获得细小均匀分布的石墨作用。自从1922年诞生了铸铁的孕育技术以来，低成本的高强铸铁在工业上已得到广泛的应用。当前，很多铸造工作者都知道孕育处理后，铸铁的组织及性能都会得到很大的改善和提高。但孕育处理的本质是什么，尤其对铸铁中的石墨形核和析出的作用机理是什么，很多铸造工作者还没有深刻的认识。下文从热力学与动力学角度，概况孕育剂的加入对铁液石墨形核的影响。

(1) 温度起伏(局部过冷)。当常温的孕育剂颗粒加入铁液中，会对周围的铁液存在一定的激冷的作用，使铁液的温度不均匀，局部温度过低，形成温度起伏，尤其在孕育剂颗粒周围形成一个局部过冷区域，产生过冷度，根据式2、3可知，过冷度可减小临界形核半径及形核功，促进形核，因此孕育剂带来的温度起伏是石墨形核的动力之一。

(2) 浓度起伏(局部过共晶)。孕育剂中含量最多的就是硅，随着孕育剂的加入，它在铁液里造成了浓度起伏，尤其是碳当量($CE=C+Si/3$)，有的微观区域碳当量急剧增加，超过共晶点的含碳量，形成过共晶。这些局部区域的过共晶也促进了石墨结晶形核，促进石墨化。

(3) 异质形核。孕育剂加入最重要的影响就是带来很多微量的异质元素。这些微量元素中的Al、Zr等可与铁液中的O形成高熔点的氧化物；Ca、Ba、Sr、RE元素可以与铁液中的C形成碳化物，如 CaC_2 、 BaC_2 、 SrC_2 、 CeC_2 等^[4]；另外含稀土或含锆系列的孕育剂加入铁液后，可以与铁液中的S形成的硫化物，如 Ce_2S 、 RE_2O_2S 、 SrS 等。

Al、Zr等高熔点氧化物在铁液中作为稳定的显微夹杂物，起着复合碳化物、硫化物形成有效形核基底的作用^[5]。现已证明这些碳化物及硫化物与石墨晶体具有共格关系，晶体结构相似，两者之间润湿角 θ 较小，石墨可依附在这些基底上形核，即常说的异质形核。根据文献[2]可知，异质形核为非均匀形核，其形核功 $\Delta G_{\#}^*$ 与均匀形核功 ΔG^* 的关系如下式：

$$\Delta G_{\#}^* = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \Delta G^* \quad (4)$$

式中： θ 为石墨晶核与异质基底的润湿角。如图5所示， θ 在 $0 \sim \pi$ 之间变化， $\Delta G_{\#}^* < \Delta G^*$ 。当异质基底的晶体结构与石墨晶核越相似时，润湿角 θ 就越小，那么形核功 $\Delta G_{\#}^*$ 就越小，说明石墨在异质基底形核仅需较小的能量，这也解释了为何孕育剂带来的异质核心可以促进石墨大量形核。

2.2 孕育处理对改善薄壁D型石墨的重要性

消除D型石墨一条关键措施是提高 T_{EU} 值，即铸

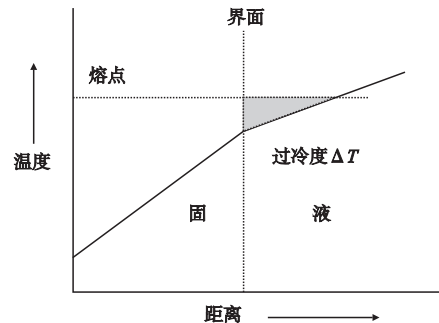


图4 正温度梯度分布示意图

Fig. 4 Schematic diagram of positive temperature gradient distribution

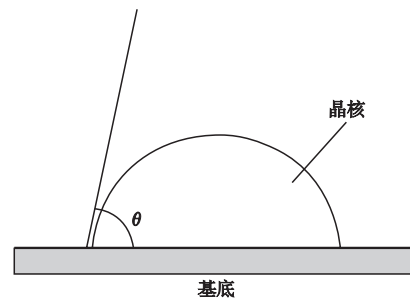


图5 非均匀形核示意图

Fig. 5 Non uniform nucleation

铁共晶转变的最低温度^[6]。目前采用最多的方法是提高浇注温度、降低冷却速度等。但合理的孕育处理也能提高 T_{EU} ，降低过冷度，对改善或消除D型石墨有重要作用。因为孕育处理可以促进铁液中的石墨异质形核，由于异质形核功 $\Delta G_{\#}^* < \Delta G^*$ ，根据式(3)可知，过冷度 ΔT 越小，形核功越大，因此相同的形核功下，异质形核仅需要较小的过冷度。而过冷度越小，铁液凝固时的温度越高且越接近于平衡凝固点，更有利于已形核石墨的继续生长。由上文分析可知，D型石墨是在强烈过冷度下产生的，虽然过冷度大形核率高，但过冷度大导致奥氏体枝晶及共晶团发达，石墨难以长大。所以合理的孕育处理对消除薄壁处的D型石墨是非常重要的。

合理的孕育处理最重要的就是选用合适的孕育剂。目前，随着薄壁铸件的需求日益增多，对基体的D型石墨含量要求也日益严格，传统的硅铁孕育剂已不能满足要求。结合上文异质形核的机理，发现多种元素的复合孕育剂对石墨形核尤为重要。这些孕育剂中除了Si、Al、Ca等常见的元素，还要加入一种或多种其他的微量元素，包括Sr、Ba、Zr、Bi、Ti或稀土元素等，能较好地控制薄壁处的D型石墨倾向。如中车戚研所采用的Si73Sr1.0、70SB-2两种混合孕育剂，对中间

体法兰薄壁处D型石墨就有很好的改善作用，两者成分含量如表1所示。

图6为某中间体的结构简图，其法兰直径 $\Phi 100$ mm，壁厚7 mm。在浇注温度、铁液成分、冷却条件都不变的前提下，采用两种孕育剂。第一种采用普通硅铁孕育剂，加入量0.6%，炉后CE 4.07；第二种采用混合孕育剂（Si73Sr1.0+70SB-2），加入量0.6%，炉后CE 4.08。浇注前对两种孕育剂的铁液做凝固曲线分析，冷却后对法兰薄壁边缘处做金相分析，结果分别如图7、8所示。从石墨形态可以看出，采用普通硅铁孕育剂法兰薄壁处存在大量的D型石墨，而采用混合孕育剂D型石墨有明显改善，大多数为片状A型石墨。从凝固曲线可以看出，采用混合孕育剂，铁液凝固时 T_{E1} 数值相对于硅铁孕育剂有一定的提高，说明混合孕育剂降低铁液过冷度效果更佳，更有利于改善D型石墨。

表1 孕育剂化学成分

Table 1 Chemical composition of inoculants $w_B/\%$

孕育剂名称	Si	Al	Ca	Ba	Sr
Si73Sr1.0	68~78	0.2~0.5	0.2~0.5		0.5~1.5
70SB-2	70~75	0.8~1.5	1.0~2.0	1.0~3.0	

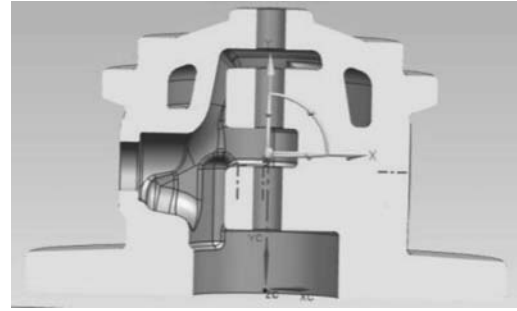
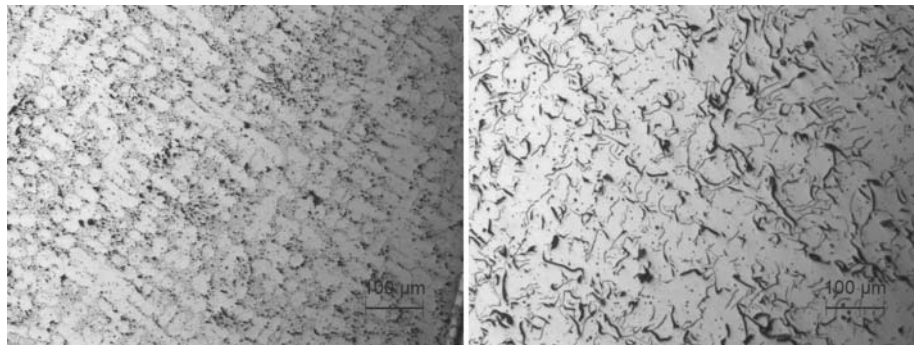


图6 某款中间体的结构简图

Fig. 6 Structure diagram of a bearing housing



(a) 硅铁孕育剂

(b) Si73Sr1.0+70SB-2混合孕育剂

图7 法兰处金相

Fig. 7 Microstructure of flange position

3 结论

(1) 中间体法兰薄壁处的D型石墨形成机理是：薄壁冷却速度大，产生了较大的过冷度，促进了初晶奥氏体及共晶团的析出，同时过冷度大降低了石墨的临界形核半径及形核功，促进了石墨在奥氏体枝晶间大量形核；但冷却速度过大，使奥氏体二次枝晶发育不完全，导致枝晶间析出石墨无方向性，最终薄壁铸件形成了大量的细小点状（小片状）且无方向性的石墨，即D型石墨。

(2) 孕育处理促进石墨形核的机理包括了三方面：温度起伏（局部过冷）、浓度起伏（局部过共晶）、异质形核，其中最关键的为异质形核，它带入的微量元素可以成为石墨有效的形核基底，降低形核所需的过冷度及形核功，促进石墨的形核及长大。

(3) 多种元素的复合孕育剂可以有效改善中间体

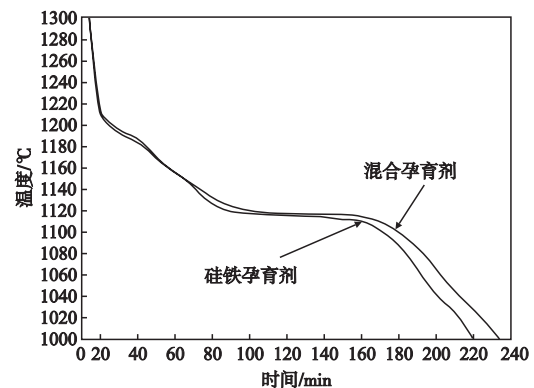


图8 铁液热分析曲线

Fig. 8 Thermal analysis curve of iron liquid

法兰的D型石墨，这些孕育剂中除了Si、Al、Ca等常见的元素，还要加入一种或多种其他的微量元素，包括Sr、Ba、Zr、Bi、Ti或稀土元素等。

参考文献:

- [1] 周定远. 铝、钛复合加入生产D型石墨铸铁 [J]. 铸造技术, 1985 (2): 31-32.
- [2] 陶杰, 姚正军, 薛烽. 材料科学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [3] 邱复兴. D型石墨和E型石墨形成机理探讨 [J]. 内燃机配件, 1989 (1): 37-39.
- [4] 李海峰. 孕育处理和合金化对灰铸铁组织和性能的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [5] 启明摘译. 灰铸铁石墨形核的控制 [J]. 现代铸铁, 2013 (2): 41-45.
- [6] 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 (11): 1095-1098.

Formation Mechanism of D-Type Graphite in Bearing Housing Flange and the Importance of Inoculation Treatment

SHE Kai, WANG Jin-sheng, LI Zhao, ZHANG Xiao-hu

(CRRC Qishuyan Rolling Stock Research Institute Co., Ltd., Changzhou 213011, Jiangsu, China)

Abstract:

The bearing housing is an important part of turbocharger. Due to its special structure, D-type graphite is easy to form in the thin-walled position of flange, which affects the overall mechanical properties of the bearing housing. In this paper, the formation mechanism of D-type graphite in the thin wall of bearing housing flange is discussed from the point of thermodynamics and dynamics. The mechanism of promoting graphite nucleation by inoculation treatment and its effect on improving the D-type graphite are mainly introduced. Finally, the kinds of inoculants suitable for thin wall castings are illustrated and summarized.

Key words:

bearing housing; D-type graphite; thermodynamics and dynamics; formation mechanism; inoculation
