

球墨铸铁件表面球化衰退的微观组织特征及防止措施

修 坤, 毕 勇, 王建东

(一汽铸造有限公司铸造研究所, 吉林长春 130062)

摘要: 研究了苯磺酸硬化呋喃树脂砂球铁件表面球化衰退的微观组织特征及防止措施, 并对球墨铸铁件表面球化衰退层微观组织中的第二相粒子结构进行了分析。结果表明, 表面球化衰退层微观组织中的第二相粒子是MgS或(Mg, Mn)_xS_y粒子, 具有FCC结构及近球形八面体形貌特征。控制铸造工艺因素、使用低硫苯磺酸固化剂、防渗硫涂料、昆腾树脂、派普树脂以及碱酚醛树脂等, 均可使表面球化衰退减轻, 并且昆腾树脂、派普树脂及碱酚醛树脂用于防止球墨铸铁件表面球化衰退效果最佳。

关键词: 呋喃树脂砂; 表面球化衰退; 第二相粒子

中图分类号: TG221 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4977 (2016) 02-0162-04

Microstructure Characteristics and Preventive Measures of Surface Spheroidization Decaying of Ductile Iron Castings

XIU Kun, BI Yong, WANG Jian-dong

(Foundry Research Institute of FAW Foundry Co., Ltd., Changchun 130062, Jilin, China)

Abstract: Microstructure characteristics and preventive measures of surface spheroidization decaying of ductile iron castings were studied, and the ductile iron castings were produced by toluene sulfonic acid hardening furfural resin-bonded sand. The second phase particles of surface spheroidization decaying microstructure were also analyzed. The results show that the second phase particles are MgS or (Mg, Mn)_xS_y particles, and the structure is FCC and the morphology is the octahedron. The surface spheroidization decaying can be reduced by controlling casting process, low sulfur toluene sulfonic acid hardener, preventing sulfur dope coating, Guentner resin, Pypo resin and alkaline phenol-formaldehyde resin, Guentner resin, Pypo resin and alkaline phenol-formaldehyde resin are most effective for the prevention and control of surface spheroidization decaying.

Key words: furan resin sand; surface spheroidization decaying; second phase particle

苯磺酸硬化呋喃树脂砂因其生产铸件尺寸精度高及生产效率高优点而广泛应用于球墨铸铁件的生产^[1-2], 但使用苯磺酸硬化呋喃树脂砂生产球铁件表面的球化衰退一直困扰着球铁件的生产厂家, 大批科研人员一直致力于球铁件表面球化衰退的研究^[1-6], 但对球铁件表面球化衰退的原因及机理等^[1,5-6]研究的较多, 而对球铁件表面球化衰退的防止措施报道得较少。文献[1, 5-6]认为球铁件表面微观组织球化衰退成片状石墨或蠕虫状石墨主要是由于苯磺酸受热气化进入熔融金属表面消耗表面层内残留的有效Mg引起的, 但均没有明确说明Mg的存在形式, 有待于深入研究。本文的目的是对苯磺酸硬化呋喃树脂砂生产的球墨铸铁件表面球化衰退的微观组织特征及防止措施进行研究, 并对球墨铸铁件表面球化衰退层微观组织中的第二相粒

子结构进行了分析, 给出切实可行的防止表面球化衰退的措施。

1 试验方法

选用车间生产桥壳及减速器壳球铁铸件用牌号QT450-10, 其化学成分(质量分数)为: 3.7%~3.9% C、2.6%~2.9% Si、0.2~0.35% Mn、0.1%~0.2% Cu、≤0.06% P、≤0.02% S、0.04%~0.06% Mg、0.025%~0.04% RE。试验合金用中频感应电炉熔炼, 出炉温度为1 480~1 520 ℃, 浇注温度为1 360~1 420 ℃。呋喃树脂砂的粘结剂用呋喃树脂, 固化剂用对甲苯磺酸, 原砂及再生砂采用不同比例。

试验金相试样切成10 mm×10 mm×20 mm的试块, 通过光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、能

收稿日期: 2015-08-21收到初稿, 2015-12-11收到修订稿。

作者简介: 修坤(1964-), 男, 博士, 高工, 研究方向为汽车铸件合金材料及工艺。电话: 0431-87977981-6011, E-mail: kxiu66@163.com

谱分析 (EDS)、电子探针 (EPMA) 及透射 (TEM) 等对试样表面的显微组织、成分分布进行分析。

车间正常生产工艺生产的试样及粘土砂型生产的试样的微观组织如图1及图2所示。

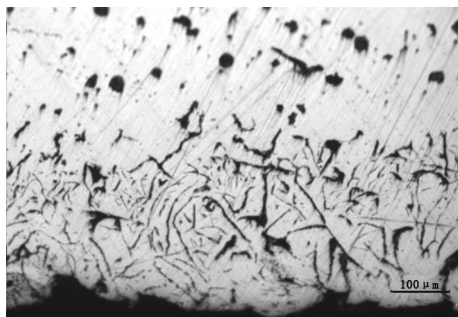


图1 采用正常生产工艺生产球铁试样表面球化衰退层微观组织
Fig. 1 The microstructures of degraded spheroidization layer for ductile iron samples with the normal production process

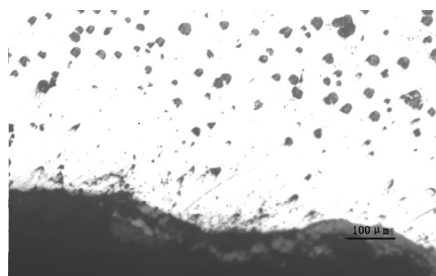
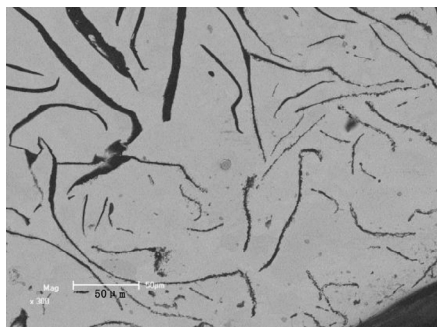


图2 湿型砂生产的球铁试样表面球化层微观组织
Fig. 2 The microstructures of spheroidization layer for ductile iron samples of clay-bonded sand

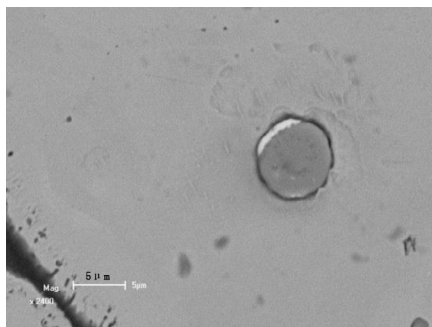
2 试验结果及分析

2.1 表面球化衰退的微观组织特征分析

图3是表面球化衰退层片状石墨区背散射图^[4], 从



(a)



(b)

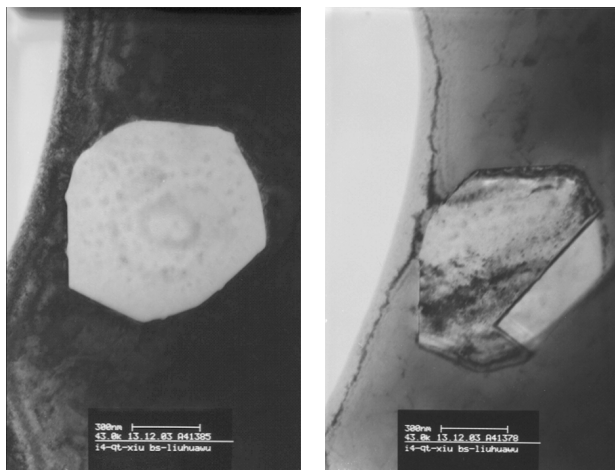
图3 表面球化衰退层片状石墨区背散射

Fig. 3 The back scattering image in the flake graphite area of the ductile iron surface degradeate spheroidization layer

图3中可以清楚看到球化衰退层内有很多球状粒子存在, 粒子尺寸在1~5 μm的范围内, 能谱分析认为这些粒子可能是Mg与S或O形成的^[4]。

基于前期的研究^[1], 苯磺酸受热气化进入熔融金属表面消耗表面层内残留有效Mg引起球铁件表面球化衰退, 消耗的残留有效Mg可能与S或O形成了第二相粒子, 并且第二相粒子存在于表面球化衰退层微观组织中 (图3)。

图4是第二相粒子TEM形貌图片, 从图中可以清晰看出第二相粒子呈近球形八面体形貌。



(a)

(b)

图4 第二相粒子TEM形貌图片

Fig. 4 The TEM morphology of second phase particle

图5是第二相粒子TEM衍射图谱, 经过标定, 该第二相粒子为FCC结构, $a \approx 5.18\text{Å}$ 。对比标准的MgS、MgO、MnS、MnO单胞参数, 并且结合能谱的结果, 可知第二相为MgS或 $(\text{Mg}, \text{Mn})_x\text{S}_y$ 粒子。

通过TEM证实, 表面球化衰退层微观组织中的第二相粒子是MgS或 $(\text{Mg}, \text{Mn})_x\text{S}_y$ 粒子, 具有FCC结构和近球形八面体形貌特征。表面球化衰退层微观组织中的第二相粒子形成机理是: 苯磺酸受热气化进入熔融金属表面消耗表面层内残留有效Mg, 引起球铁件表面球化衰退, 消耗的残留有效Mg与S形成了FCC结构的MgS或 $(\text{Mg}, \text{Mn})_x\text{S}_y$ 第二相粒子, 并且第二相粒子存在于表面球化衰退层微观组织中。

2.2 表面球化衰退防止措施

(1) 控制铸造工艺因素。在前期的研究中^[4], 得出随着固化剂苯磺酸用量的增加、再生砂含量的增加、

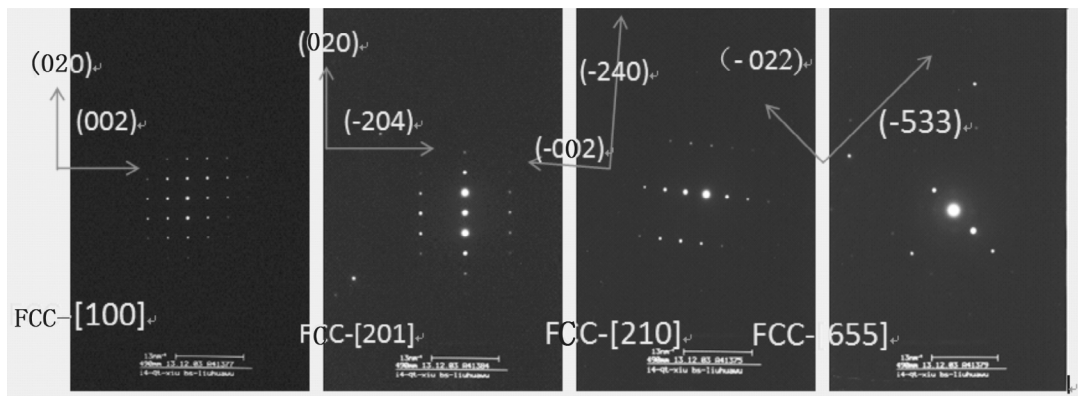


图5 第二相粒子TEM衍射图谱

Fig. 5 The TEM diffraction patterns of second particles

浇注温度的增加、局部过热等，表面球化衰退层厚度增加，因此在实际生产中可以通过控制这些铸造工艺因素来减小表面球化衰退层厚度。在树脂砂造型过程中，通过控制使用较低的固化剂苯磺酸用量(0.35%)，较低的再生砂含量(0.33%)，较低的浇注温度(1360℃)，以及防止局部过热等铸造工艺措施，可使表面球化衰退层厚度控制在0.2 mm以内，如图6所示。从图6中可以看出表面球化衰退层厚度比车间正常生产的球铁试样表面球化衰退层厚度(图1所示)减少很多。控制这些铸造工艺因素来减小表面球化衰退层厚度的机理主要是减少硫增加的途径及降低消耗残留有效Mg的工艺因素。

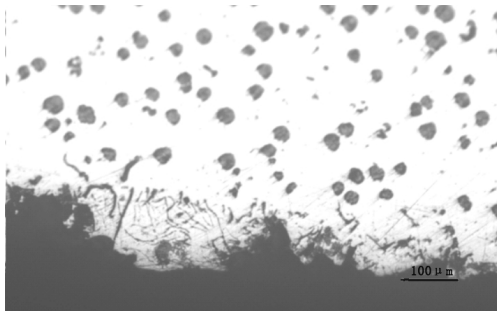


图6 控制铸造工艺因素生产的球铁试样表面球化衰退层微观组织

Fig. 6 The microstructures of the degraded spheroidization layer for ductile iron samples with controlling casting process

(2) 使用低硫苯磺酸固化剂。通常供应商提供的苯磺酸固化剂的硫含量在25%左右，降低苯磺酸固化剂硫含量(脱硫)生产工序复杂及成本增加。本实验使用的低硫苯磺酸固化剂硫含量为6%~13%。图7为使用低硫苯磺酸固化剂生产的球铁试样表面球化衰退层微观组织，与图1相比，球化衰退层厚度降低，并且球化衰退层微观组织中石墨以蠕虫状石墨为主，基本没有片状石墨，进一步说明球化衰退减轻。使用低硫苯磺酸固化剂球化衰退减轻的主要原因是低硫固化剂苯磺酸受热气化进入熔融金属表面的[S]减少了的缘故。

使用低硫苯磺酸固化剂生产的球铁试样表面球化

衰退减轻，但是距离实际生产需要还有一定差距。

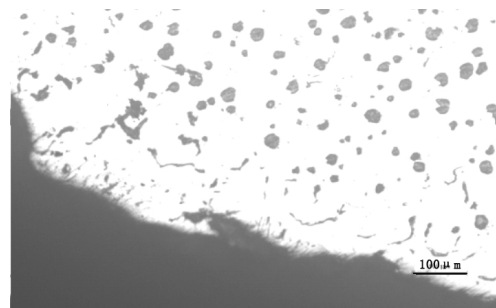


图7 使用低硫苯磺酸固化剂生产的球铁试样表面球化衰退层微观组织

Fig. 7 The microstructures of degraded spheroidization layer for ductile iron samples with low sulfur toluene sulfonic acid hardener

(3) 使用防渗硫涂料。使用防渗硫涂料减轻表面球化衰退的原理是防渗硫涂料层强度高、致密，可以阻止硫进入与型壁接触的熔体表层。图8是使用防渗硫涂料(涂料层较厚)生产的球铁试样表面球化衰退层微观组织，与图1相比，表面球化衰退层厚度明显减小。这主要归于防渗硫涂料层阻止硫渗入的原因。

图9是使用防渗硫涂料(涂料层较薄)生产的球铁试样表面球化衰退层微观组织，与图8相比，表面球化衰退层厚度有所增加。表面球化衰退层厚度有所增加



图8 使用防渗硫涂料(涂料层较厚)生产的球铁试样表面球化衰退层微观组织

Fig. 8 The microstructures of degraded spheroidization layer for ductile iron samples with preventing sulfur dope coating

的主要原因可能是涂料层较薄不致密阻止硫渗入的效果减轻引起的。

(4) 使用昆腾树脂和派普树脂。图10是使用昆腾树脂和派普树脂生产的球铁试样表面球化衰退层微观组织，图10与图1相比，试样表面基本无球化衰退层，表面球化效果基本与使用湿型砂型的表面球化效果(图2)一致。使用昆腾树脂和派普树脂试样表面基本无球化衰退层的机理是昆腾树脂和派普树脂及催化剂都不含有硫的原因。

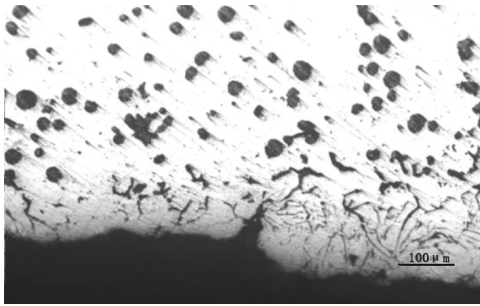


图9 使用防渗硫涂料(涂料层较薄)生产的球铁试样表面球化衰退层微观组织

Fig. 9 The microstructures of degraded spheroidization layer for ductile iron samples with preventing sulfur dope coating

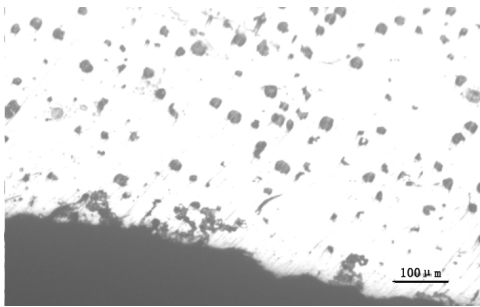


图10 昆腾树脂和派普树脂生产的球铁试样表面球化衰退层微观组织
Fig. 10 The microstructures of degraded spheroidization layer for ductile iron samples with Guentner resin or Pypso resin

(5) 使用碱酚醛树脂。图11是使用碱酚醛树脂生产的球铁试样表面球化衰退层微观组织，图11与图1相比，球铁试样表面有微小的球化衰退层，表面球化效果接近使用湿型砂型的表面球化效果(图2)。使用碱

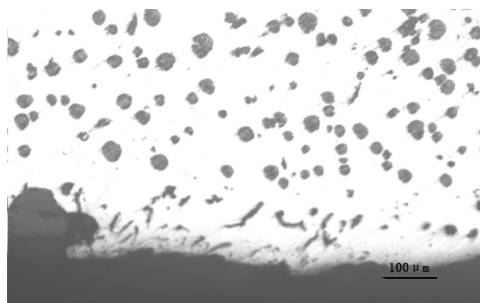


图11 碱酚醛树脂生产的球铁试样表面球化衰退层微观组织
Fig. 11 The microstructures of degraded spheroidization layer for ductile iron samples with alkaline phenol-formaldehyde resin

酚醛树脂表面球化效果接近使用湿型砂型的原理是碱酚醛树脂及催化剂不含有硫的缘故。

3 生产验证

到目前为止，一汽铸造技术中心车间已经使用昆腾树脂和派普树脂批量生产桥壳、减壳等军车铸件，已有2年时间，桥壳、减壳等军车铸件表面球化良好，没有因表面球化衰退引起的桥壳断裂，并且生产操作方便以及过程控制可行。一汽铸造技术中心使用昆腾树脂和派普树脂开发和生产球铁铸件已经彻底解决了球铁件的表面球化衰退缺陷，铸件表面质量稳定，并取得了较好的经济效益，赢得了信誉。

4 结论

(1) 表面球化衰退层微观组织中的第二相粒子是MgS或(Mg, Mn)_xS_y粒子，具有FCC结构和近球形八面体形貌特征。

(2) 控制铸造工艺因素，可使表面球化衰退层厚度控制在0.2 mm以内，但不稳定，受人为因素影响很大，过程控制较难。

(3) 使用低硫苯磺酸固化剂，表面球化衰退减轻，过程容易控制，但是距离实际生产需要还有一定差距。

(4) 使用防渗硫涂料，表面球化衰退层厚度明显减轻，但受防渗硫涂料层厚度、致密性、均匀性影响很大，过程控制较难。

(5) 使用昆腾树脂和派普树脂，表面基本无球化衰退层，表面球化效果基本与使用湿型砂型的表面球化效果一致，过程控制容易实现。

(6) 使用碱酚醛树脂，表面有微小的球化衰退层，表面球化效果接近使用湿型砂型的表面球化效果，过程控制容易实现。

参考文献:

- [1] 修坤, 王成刚, 吴景波, 等. 球墨铸铁件表面球化衰退的研究 [J]. 铸造, 2014, 63 (6): 599-607.
- [2] 修坤, 胡玲海. 呋喃树脂及其在树脂砂中应用的研究进展 [C]//中国铸造活动周论文集, 2009: 425-435.
- [3] 高广阔, 石力军, 常世俭, 等. 高强度铸态球墨铸铁整体桥壳材质及工艺的研究开发 [J]. 铸造, 2012, 61 (6): 604-609.
- [4] 修坤, 张世超. 小行星架铸件热处理裂纹缺陷分析与消除 [J]. 铸造, 2015, 64 (5): 472-474.
- [5] 曾大新, 毛高波. 树脂自硬砂对球铁件表面组织的影响 [J]. 现代铸铁, 1997 (1): 18-20.
- [6] 陈立夏. 呋喃树脂砂铸件缺陷及防止措施 [J]. 铸造, 1990 (7): 39-41.

(编辑: 刘冬梅, ldm@foundryworld.com)

(选自《铸造》2016年第2期)