

铁素体球墨铸铁原铁液含碳量的计算方法与控制技术

赵益锋

(宁波日星铸业有限公司, 浙江宁波 315113)

摘要: 风电铁素体球铁的主要成分有Fe、C和Si, 其碳含量测定的准确性很重要。本研究基于检测技术, 通过生产现场实际检测, 重点对比了直读光谱仪法、碳硅仪法和碳硫仪法三种碳含量检测方法的检测结果, 分析了直读光谱仪法和碳硅仪法现场检测碳含量的局限性和其中产生差异的原因; 分析了试样白口化程度对检测结果的影响。验证了生产现场的经验判断, 提出了注意事项和综合应用的解决办法。

关键词: 低温风电铸件; 碳含量检测方法; 白口化程度

风电铸件的材质有多种, 以轮毂为代表的铸件材质主要是QT400-18L, 是铁素体基体球铁。其成分要求和性能, 在国家标准GB/T 1348—2019^[1]有详细要求。QT400-18L材质的化学成分主要就是C、Si和Fe, 其他元素含量都较低, 尤其是促进珠光体的元素和正偏析严重的元素^[2], 都有严格的上限控制。如果以碳当量来计算, QT400-18L材质凝固过程更接近铁碳相图中的铁-石墨相图。因此碳含量的测量及控制就显得格外重要。理论上QT400-18L的基体组织是全铁素体, 但实际生产过程中QT400-18L基体中的珠光体也会控制在一个较低的范围。铁素体的理论碳含量是小于0.032%的, 珠光体的理论碳含量是0.76%^[3]。QT400-18L材质风电铸件对碳的敏感性较高。

碳是铸铁件中最重要溶质元素, 铸铁件中的碳含量的测定方法就显得特别重要。当前, 铸造厂大多通过控制原铁液的碳含量来控制最终铸件的碳含量。用来测量炉前碳含量的方法主要是碳硅仪和直读光谱仪。这两种方法都有一定局限性。对铸铁件中的碳元素的测定能力以及重视程度, 也体现了不同厂家技术和质量能力的不同。因此, 作者及公司团队认真研究了不同碳含量测定方法, 以及其在风电铁素体球铁件生产中的影响。

1 碳含量检测方法及过程

使用直读光谱仪、碳硅仪和碳硫仪三种不同的检测方法检测了100炉QT400-18L原铁液中碳的含量。每一炉铁液在出炉前取同一勺铁液, 分别浇注到碳硅仪的白口杯、直读光谱用白口试块、碳硫仪检测需要的薄片试块。然后分别记录下三种检测方法检测出来的碳含量。由于实际操作中干扰和意外, 去掉了不完整的数据。最终保留了83组完整的数据, 检测结果曲线如图1所示。

2 检测结果及分析

2.1 直读光谱法

2.1.1 直读光谱法的检测结果

使用斯派克公司生产的Spectro Lab 750 X1直读光谱仪, 最新校准时间: 2023年6

作者简介:

赵益锋(1980-), 男, 工程师, 主要研究方向为球墨铸铁铸造工艺及材料开发。电话: 15058858082, E-mail: zhaoyifen119@163.com

中图分类号: TG143.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

07-0990-08

收稿日期:

2023-07-24 收到初稿,

2023-09-16 收到修订稿。

月1日。检测保留了83组结果数据,最高值是第23次的3.94,最低值是第74次的3.62,其他具体数据略。将检测结果做成曲线,如图1中蓝色线所示。

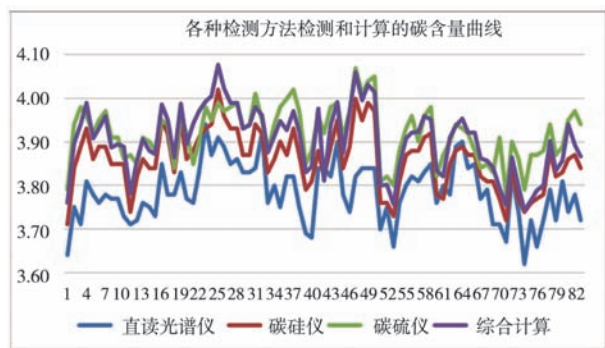


图1 直读光谱仪、碳硅仪、碳硫仪以及综合计算法检测碳含量曲线
Fig. 1 Curves of C content tested by spectro meter, carbon-silicon meter, carbon-sulfur meter and calculation

2.1.2 直读光谱仪法的准确性分析

直读光谱仪高频能量激发后能量溢出,以有波粒二象性的粒子释放出来。不同元素原子溢出的粒子的波长不同,通过感光元器件(PMT或者CCD)捕捉检测,从而能定性分析;不同元素含量不同,溢出的粒子能量或者数量不同,被捕捉到就能定量分析。理论上,只要是均质的金属材质,只要标样标定准确,在适用的检测范围内检测出来的成分是可靠的。

但是铸铁件在微观上恰恰不是均匀材质,其中大量的碳是以游离态的石墨形式存在的。所以使用直读光谱仪检测铸铁碳含量前,需要将铁液进行激冷,做成白口试块。其目的是使铸铁件里面的碳全部以白口(渗碳体)形式存在,而不是石墨。但实际生产过程中,激冷后的白口试块并不能保证能完全白口化。另一方面,白口试块在做直读光谱检测前,都需要先打磨一下,表面打磨不平,检测也是不准确的。这样,外表面的激冷层反而被打磨掉了,打磨的深度也因工人操作手法和经验不同而不同。白口试块表面被打磨掉越多,试块中游离态石墨的含量可能就会越多。这样就带来了波动性、不确定性和不准确性。

此外,在白口试块检测过程中,仪器的电极产生高频电弧将样品表面熔融。即使通有氩气保护,也难免会有部分元素的烧损和散失。这些受影响较大的元素中恰恰也包括碳元素。

2.2 碳硅仪法

2.2.1 碳硅仪的检测结果

使用某公司的炉前碳硅分析仪检测,校准时间:2023年4月。检测保留了83组结果数据,最高值是第25次的4.02,最低值是第1次的3.71,其他具体数据略。

将检测结果做成曲线,如图1中红线所示。

2.2.2 碳硅仪的准确性分析

碳硅仪检测铸铁件碳含量的理论基础,是铁碳(硅)相图,如下图2所示^[4]。当铁液的碳、硅等主要元素和微量元素一定时,理论上,铸铁共晶前的初生相析出温度 TL 是一定的。一般条件下,只要化学成分一定,这个温度不会因为冷却环境(动力学因素)而改变,这个可以参见图3所示。当有了 TL 值之后,可以算出总的碳硅当量 CE 。再结合碳硅仪后面检测出来的 TE (共晶转变温度)值,可以计算出 Si 含量和 C 量的比值,就可以算出实际的碳含量。

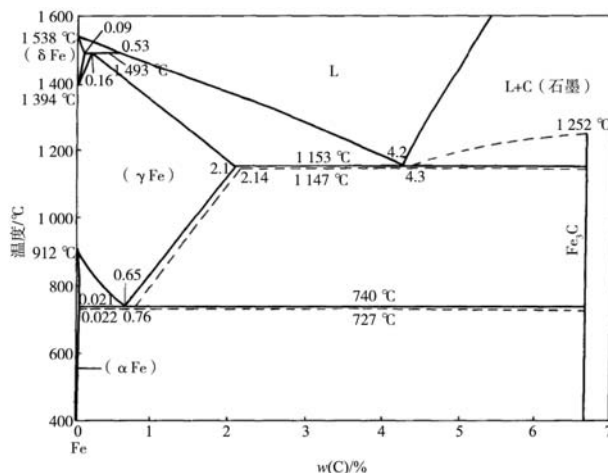


图2 铁碳相图

Fig. 2 Fe-C phase diagram

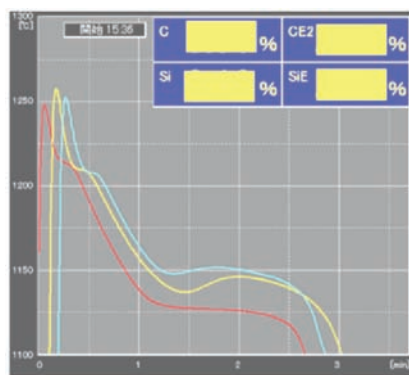


图3 不同样杯冷却曲线图

Fig. 3 Cooling curves of grey iron, carbide and inoculation cups

实际生产上,炉前的铁液大多都是亚共晶。对于稳定系铁碳合金来讲,亚共晶铁液的 TL 值是能准确检测出来的,但是 TE 值(共晶温度)受影响较大,如图4所示^[4]。如果是正常冷却,铸铁共晶在一个温度范围内进行,这样就会带来波动和不准确性。所以在用碳硅仪测碳含量时通常会使用白口杯,目的使被检测的铁

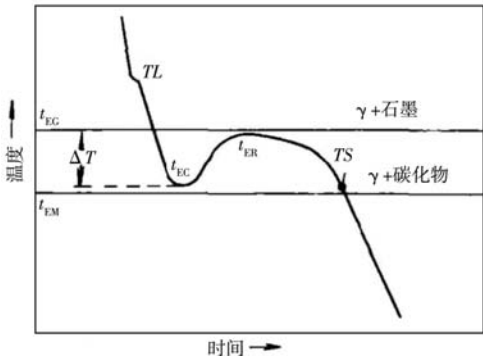


图4 亚共晶铁液冷却曲线
Fig. 4 Cooling curve of hypoeutectic metal

液完全白口化，如图3中红色曲线所示。

碳硅仪测试过程中，随着取样铁液的温度下降，首先显示在碳硅仪上的是两个数值，一个是液相线温度 TL ，一个是液相线碳当量 CEL 。这个时候还没有显示独立的C含量和Si含量。直到碳硅仪检测出介稳态共晶温度值，也就是白口化共晶温度 TE （通常在 $1\ 130\ ^\circ\text{C}$ 左右）时，才会显示出C和Si含量。

风电球铁炉前的铁液，大多都是亚共晶，这样就可以相信 TL 这个值。但是， TE 值受影响比 TL 值大。 TE 值会受到奥氏体/石墨析出释放的热量影响。如图3所示，使用的是同一勺铁液的检测。三条曲线分别是白口杯曲线，灰口杯曲线和加孕育剂的曲线。可以看到共晶转变时，奥氏体/石墨析出释放的热量可以直接提高温度 $10\sim 25\ ^\circ\text{C}$ 。所以，使用炉前碳硅仪时，一定要将样杯中的铁液充分白口化，否则不准。

2.3 碳硫仪法

2.3.1 碳硫仪的检测结果

使用的是万联达的碳硫分析仪，校准时间：2023年4月。检测保留了83组结果数据，最高值是第25次的4.02，最低值是第1次的3.71，其他具体数据略。将检测结果做成曲线，如图1中绿线所示。

2.3.2 碳硫仪的准确性分析

碳硫仪检测碳含量，通常称之为燃烧法。将被检测样品在净化后的富氧环境下充分燃烧，然后检测产生的 CO_2 的含量，最后反算出实际的样品中的碳含量。从理论上讲，燃烧法检测出来的碳含量受干扰最小，也比较接近真实的铸件的碳含量。

3 三种检测结果的对比与分析

在检测铸铁件碳含量方面，碳硫仪分析法受干扰较小，检测结果可信度较高。直读光谱仪分析法和碳硅仪分响。

根据实际的检测结果对比分析三种检测碳含量的方法。根据检测数据库提供的83组数据，分别有直读光谱检测出来的碳含量 C_{spectro} ，炉前碳硅仪检测出来的碳含量 C_{CE} ，使用碳硫仪燃烧法检测出来的碳含量 C_{Com} 。假定碳硫仪燃烧法算出来的碳是准确的，以此作为判定标准来验证炉前碳硅仪分析法和直读光谱法分析的准确性和波动性。

3.1 差值曲线比较

分别使用炉前碳硅仪分析法和直读光谱分析法得到含碳量减去燃烧法测出来的碳含量。即： $R_1 = C_{\text{CE}} - C_{\text{Com}}$ ， $R_2 = C_{\text{spectro}} - C_{\text{Com}}$ ；可以得到波动曲线分别如图5所示。 $R_3 = C_{\text{Calculate}} - C_{\text{Com}}$ ，在后文中有详细说明。

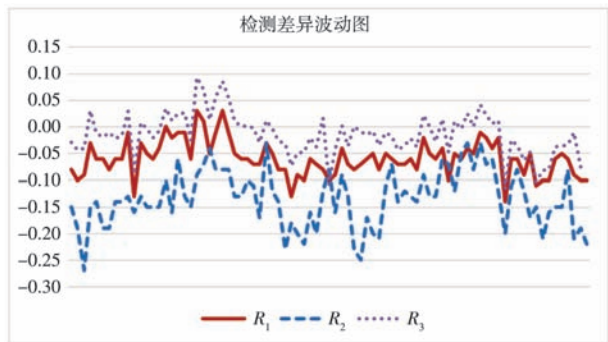


图5 检测差异波动性图
Fig. 5 Volatility curves of difference value

从图7中可以得出如下结论：

（1）就统计的数据来看， R_1 、 R_2 值大多数为负值，说明这83组数据直读光谱仪法和碳硅仪法检测出来的碳含量大多都比燃烧法测出来的要低。

（2）最理想的情况是 R_1 、 R_2 值在0上下波动。从这一点上看， R_1 是比较好的， R_2 是比较差的。

3.2 差值波动性比较

对3.1中的 R_1 、 R_2 值分别进行平方和绝对值处理，然后对比其平均值、方差和标准差，可以得到下表1。

从表1结果可以得出结论：（1） R_1 的波动都是比较小的；（2） R_2 的波动是比较大的，而且和 R_1 的差值较大。

表1 差值波动性比较
Table 1 Comparison of difference value volatility

对比项	平均值	方差	标准差
R_1^2	0.004 561	0.000 016	0.003 985
R_2^2	0.021 000	0.000 230	0.015 179
$ R_1 $	0.060 482	0.000 903	0.030 056
$ R_2 $	0.134 699	0.002 856	0.053 444

4 金相分析

为了进一步分析实际生产检测过程中，白口试块中的石墨对检测的影响，选取三组不同数据做了进一步的金相分析。如表2所示，选取的是7[#]、46[#]和81[#]样。对这三组样分别作了碳硅仪浇注试块和直读光谱仪激冷试块的金相分析。其中，碳硅仪试块，分别取了炉

前和球化后的铁液做了碳硅仪试块，如图6所示。使用水切割将试块从中间切开，观察切口位置的金相。切割位置是白口样杯热电偶附近位置，这样观察的金相更能真实反应实际情况。对直读光谱仪激冷试块，分别观察了试块磨去0.5 mm和磨去1.5 mm的两个不同深度的金相，如图7所示。然后进行金相分析。

表2 做金相分析的试块成分信息
Table 2 Chemical composition of three samples

试样	试块位置	碳硅仪			直读光谱仪		碳硫仪
		CE2	C	Si	C	S	C
7 [#]	炉前	4.29	3.89	1.20	3.78	0.98	3.97
	炉后				3.71	2.07	
46 [#]	炉前	4.32	3.89	1.29	3.74	1.05	3.97
	炉后				3.68	2.09	
81 [#]	炉前	4.27	3.86	1.23	3.74	1.00	3.95
	炉后				3.64	2.17	



图6 碳硅仪浇注试块
Fig. 6 Sample of C-Si Meter



图7 直读光谱仪试块
Fig. 7 Sample of spectrometer

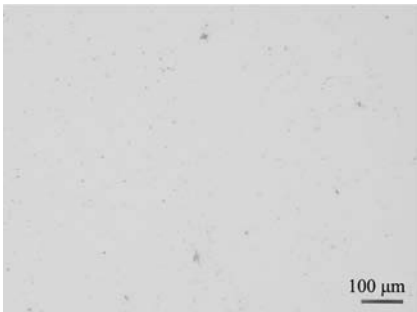
4.1 碳硅仪试块的金相分析

图8、图9和图10分别是碳硅仪分析试块7[#]、46[#]和81[#]三种炉前试样腐蚀前后的金相组织。从图中观察发现一些相似的现象。

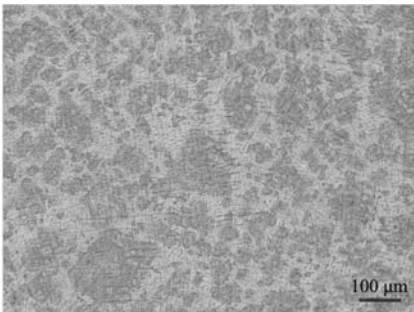
(1) 未腐蚀前的试块，理论上应该没有石墨析

出，实际观察还是有石墨存在，且不稳定，统计如表3所示。这样石墨析出释放的热量多多少少会影响的共晶温度的起伏，对TE值的捕捉有一定影响。

(2) 腐蚀后的试块，金相组织主要是由碳化物（渗碳体）和珠光体组成，分布相对均匀，符合使用

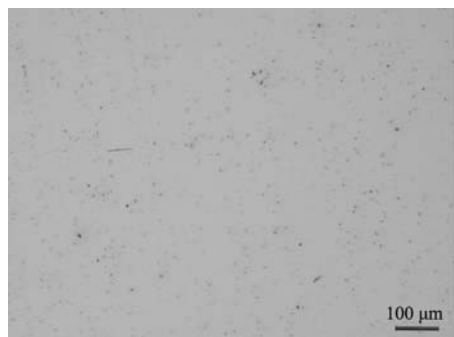


(a) 炉前未腐蚀

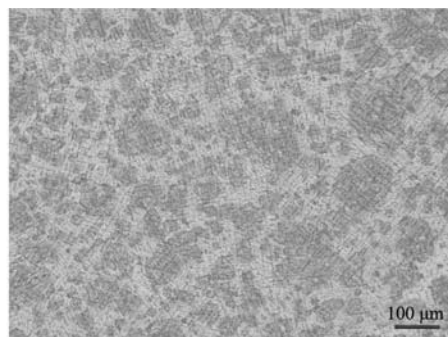


(b) 炉前腐蚀

图8 7[#]样碳硅仪试块金相
Fig. 8 7[#] sample metallography of C-Si meter



(a) 炉前未腐蚀



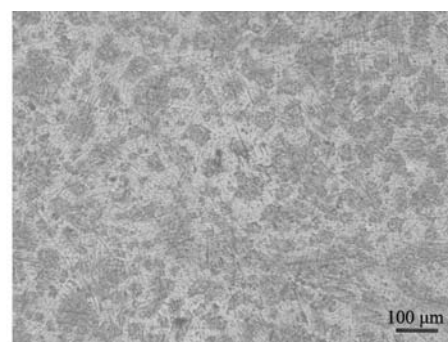
(b) 炉前腐蚀

图9 46#样碳硅仪试块金相

Fig. 9 46# sample metallography of C-Si meter



(a) 炉前未腐蚀



(b) 炉前腐蚀

图10 81#样碳硅仪试块金相

Fig. 10 81# sample metallography of C-Si meter

表3 白口试块石墨析出
Table 3 Graphite in carbide sample

试块 编号	碳硅仪 白口试块	直读光谱试块 打磨0.5 mm	直读光谱试块 打磨1.5 mm
7#	少量	少量	偏多
46#	偏多	微量	微量
81#	微量	少量	少量

Fe-Fe₃C相图计算碳当量和碳硅比例的条件。

4.2 直读光谱试块的金相分析

图11、图12和图13是直读光谱仪试块7#样、46#样和81#样的金相组织，分别是打磨0.5 mm和1.5 mm深度的腐蚀前后的金相。

从金相观察也可以看到如下现象：

(1) 直读光谱试块的金相有石墨存在，而且打磨1.5 mm的试块比打磨0.5 mm的试块的石墨析出量要略多，统计数据如表3所示。这也是影响直读光谱检测铸件碳含量的波动因素之一。

(2) 从腐蚀后金相来看，主要组织是渗碳体和珠

光体。从直读光谱检测需求来看，材质是均匀的。所以，用直读光谱检测除了碳以外的其他元素是可靠的。

直读光谱试块也含有游离态石墨，其含量和碳硅仪试块对比相差不大。但是，参照前面的对比数据，相对于碳硅仪来说，直读光谱测碳含量和碳硫仪检测值偏离较大。这说明直读光谱测碳含量和碳硫仪检测值偏离较大的原因，不仅仅是白口化不完全这一个原因造成的。直读光谱检测过程中，试块被激发熔化，也会影响到碳含量的检测。

5 检测方法的综合应用

通过以上观察和分析，碳硅仪在测量碳硅当量时受到干扰相对较小。直读光谱仪在检测硅元素时，准确性是有保障的。基于此，在实际生产过程中，可以考虑将两种检测方法综合使用。即，使用碳硅仪检测出来的CE值和直读光谱仪检测出来的Si含量来做计算，得到C含量。

还是以7#、46#和81#检测试样为例，计算出来的C含量如表4所示。发现通过这种方法计算出来的C和碳

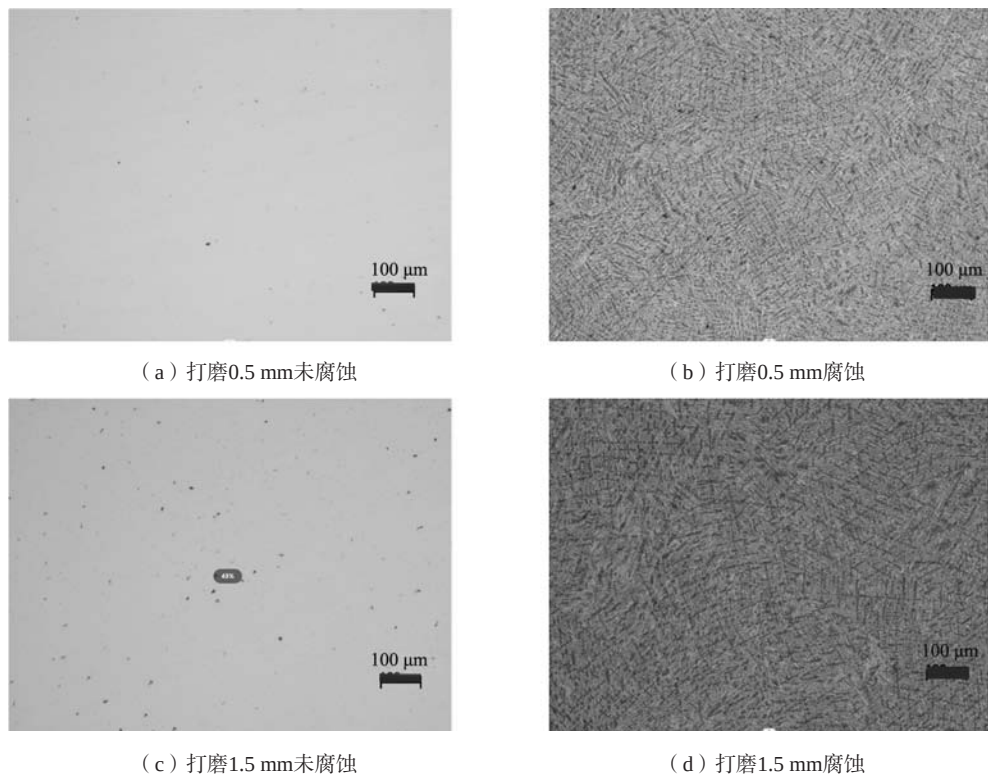


图11 7#样直读试块金相

Fig. 11 7# sample metallography of spectrometer

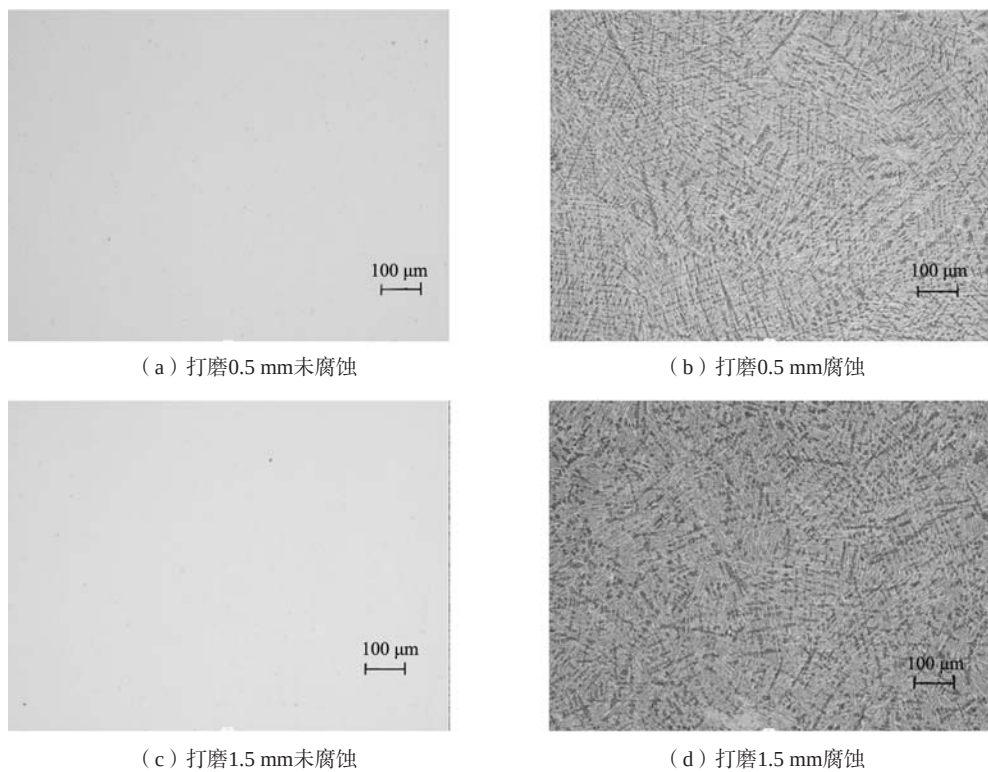


图12 46#样直读试块金相

Fig. 12 46# sample metallography of spectrometer

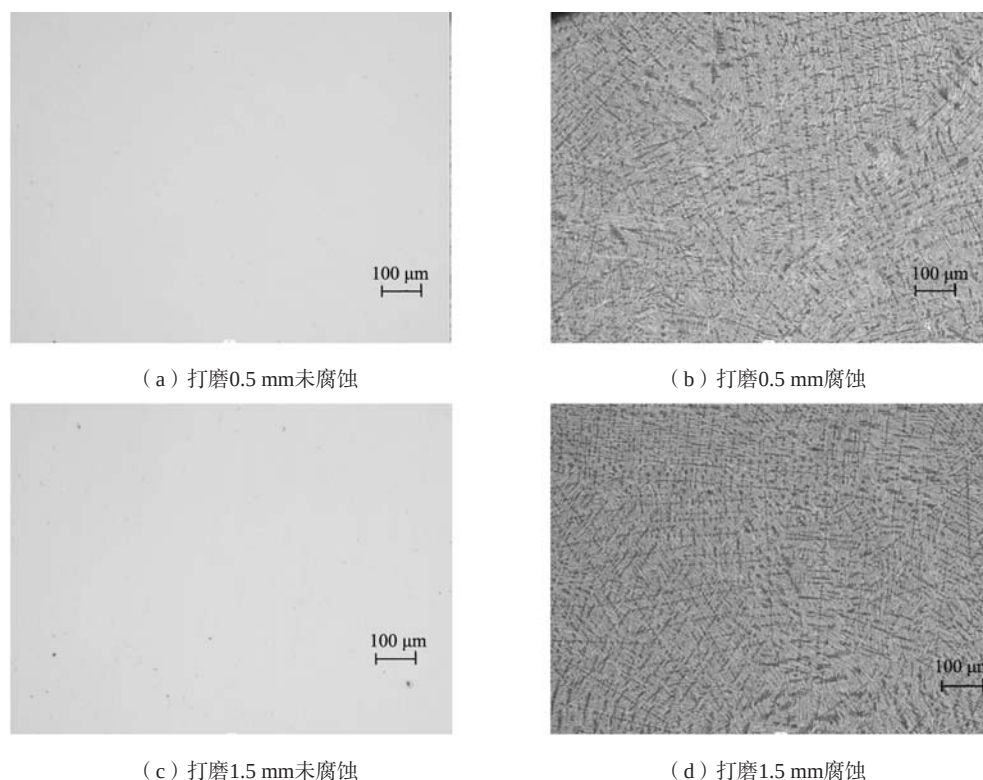


图13 81#样直读试块金相

Fig. 13 81# sample metallography of spectrometer

表4 综合应用计算碳含量表
Table 4 Calculated C content of comprehensive application

试样	试块位置	碳硅仪			直读光谱仪		碳硫仪	计算值
		CE2	C	Si	C	S	C	C
7#	炉前	4.29	3.89	1.20	3.78	0.98	3.97	3.96
46#	炉前	4.32	3.89	1.29	3.74	1.05	3.97	3.97
81#	炉前	4.27	3.86	1.23	3.74	1	3.95	

硫仪检测出来的碳含量最为接近。

用 $C_{\text{calculate}}$ 来代表综合计算值,令 $R_3 = C_{\text{calculate}} - C_{\text{Com}}$,对已检测的83组数据进行计算,可以得到综合计算值的波动曲线,如图5所示。相对而言, R_3 在“0”上下波动,范围也更小。

使用综合计算法计算碳含量之后,炉前碳含量控制更稳定了,波动范围更小,铸件质量也得到了一定程度提高。主要表现在以下几个方面:

(1) 熔炼工人更容易找到添料规律。工人在熔炼作业过程中,初步熔炼好的铁液需要检测碳和硅的含量,然后根据目标值来补碳补硅。使用综合计算法统计一个月后,一次调碳成功率从90.36%提高到98.57%。

(2) 出炉效率提高。由于炉前补碳成功率提高,无需反复测定和补碳,熔炼工人能够在单位时间内更高效的熔炼和出铁,整个生产工序节奏更好。

(3) 炉前碳含量成分波动减小。这也直接影响铸件质量,其稳定性也得到了提高。综合计算法碳含量和碳硫仪检测碳含量差值 R_3 ,单月统计, R_3^2 的方差为0.000 008, R_3^2 的标准差为0.002 807; $|R_3|$ 的方差为0.000 738, $|R_3|$ 的标准差为0.027 171。相对于碳硅仪和直读光谱仪检测的碳含量,波动都有较大幅度下降。

6 结论

(1) 相对于碳硫仪,碳硅仪和直读光谱仪检测出来的碳含量偏低。这可能与被检测试块白口化不完全有关。

(2) 碳硅仪检测出来的碳含量和碳硫仪更接近,平均差值在0.06%左右;直读光谱仪检测出来的碳含量偏差会更大,平均差值在0.135%左右。

(3) 从金相分析来看, 碳硅仪试块和直读光谱试块中都含有游离态石墨, 而且含量不稳定。但两种仪器的试块中的游离态石墨含量差异不大。

(4) 综合使用碳硅仪和直读光谱仪两种方法来计算出炉前铁液的碳含量, 其值更接近碳硫仪的检测结

果。

(5) 使用综合计算法计算碳含量之后, 炉前碳含量控制更稳定了, 波动范围更小, 铸件质量也得到了一定程度提高。

参考文献:

- [1] 中国国家标准化管理委员会. 球墨铸铁件: GB/T 1348—2019 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1986.
- [2] 张伯明. 铸造手册: 第一卷 铸铁 [M]. 3版. 北京: 机械工业出版社, 2010.
- [3] 陆文华. 铸造合金及其熔炼 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2017.
- [4] 周继扬. 彩色金相学 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.

Calculation Method and Control Technology of Carbon Content in Ferritic Ductile Iron

ZHAO Yi-feng

(Ningbo Rixing Casting Industry Co., Ltd., Ningbo 315113, Zhejiang, China)

Abstract:

The main components of ferritic wind power castings are Fe, C, and Si, the determination of its carbon content is very important. This article is based on the detection principle and the actual testing results. We focus on comparing the differences between three carbon content detection methods, spectrometer, carbon-silicon meter and carbon-sulfur meter. We study the limitations of spectrometer and carbon-silicon meter methods, further we analysis the possible reasons for the differences. We also analyze the impact of sample chilling on the detection results, verify the empirical judgment on the production site, propose precautions and comprehensive application solutions.

Key words:

low temperature wind power castings; carbon content detection method; whitening degree