

超高纯生铁在高质量铸件生产中的应用

白佳鑫^{1, 2}, 刘武成^{1, 2}, 白鹏十翰^{1, 2}

(1. 河北龙凤山铸业有限公司技术中心, 河北邯郸 056300; 2. 河北省高纯生铁技术创新中心, 河北邯郸 056300)

摘要: 论述了超高纯生铁在高质量铸铁生产中的应用, 包括高质量的球墨铸铁、蠕墨铸铁和等温淬火球墨铸铁 (ADI) 铸件生产。高质量球墨铸铁要求影响组织的Cr、V、Mo、As等化学成分非常低, 以减少珠光体和不良碳化物的形成。采用超高纯生铁生产的高质量球墨铸铁在普通显微镜下观察不到明显的晶界片状石墨和珠光体组织, 从而保证材料在低温下具有良好的力学性能。采用超高纯生铁生产的高质量蠕墨铸铁, 可以大大改善蠕墨铸铁的疲劳强度和机加工性能。采用超高纯生铁生产的高质量ADI产品, 可以保证材料具备较高疲劳强度。

关键词: 高纯生铁; 球墨铸铁; 蠕墨铸铁; ADI

球墨铸铁的发明大大地提高了铸铁的性能, 开启了球墨铸铁工业化生产时代。在球墨铸铁生产中, 人们了解到原铁液的重要性, 并进行了大量深入研究。其中稀土可以消除有害元素的干扰作用, 提高球化率和球墨铸铁的性能。这些研究工作主要分为两个方面, 一是如何通过加入稀土和其他元素消除微量干扰元素的破坏作用, 二是如何通过提高原铁液的纯净度将这些微量干扰元素的含量降至极低, 来避免微量干扰元素的破坏作用。本文论述了原铁液的纯净度的重要性, 指出超高纯生铁是生产大断面高质量球墨铸铁、蠕墨铸铁和ADI的重要前提。

1 超高纯生铁在生产高质量球墨铸铁中的重要作用

1.1 原铁液对球墨铸铁性能的影响

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。高质量球墨铸铁含有Fe、C、Si、Mn、P和S等主要元素, 其中要求P含量 $\leq 0.012\%$ 、S含量 $\leq 0.015\%$, 对影响其球化处理的元素Ti、As、Sn、Sb、Pb、Bi、Al等元素提出了更低的要求, 同时对原料生铁中促进珠光体形成的元素Cr、V、Mo、As、Cu、Sn、Pb、Bi、Sb等微量元素提出了更低的要求。英国Morrogh认识到一些元素对球墨铸铁的石墨反球化作用, 并提出了稀土可以降低反球化元素的影响, 提高球化率和球墨铸铁的性能, 但当影响球化作用的Ti、As、Sn、Sb、Pb、Bi、Al等元素达到一定含量时, 加入稀土元素也无法消除反球化元素对球墨铸铁的球化影响, 所以高质量球墨铸铁零件必须采用超高纯生铁来生产。

此外, 德国Thielemann结合大量的试验数据, 总结出了反球化指数 K_1 的经验公式^[1]:

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

当反球化指数 $K_1 \leq 1.0$ 可以生产出球化率在80%以上、无明显片状石墨、达到欧洲和ASTM球化标准要求的球墨铸铁。但当反球化指数 $K_1 > 1.0$ 时, 就会产生球化不良现象, 需要加入稀土增强球化效果, 如果反球化指数 $K_1 > 2.0$ 时, 加入稀土元素也无法消除球化不良现象, 而产生片状石墨。

同时为保证铸件组织性能需降低珠光体组织的产生, 尤其是降低形成珠光体元

作者简介:

白佳鑫 (1986-), 女, 高级工程师, 博士, 主要从事超高纯生铁材料的提纯及应用研究工作。电话: 13013299852, E-mail: 326036784@qq.com

中图分类号: TG143

文献标识码: B

文章编号: 1001-4977 (2022)

01-0066-05

收稿日期:

2021-05-08 收到初稿,

2021-07-29 收到修订稿。

素Sn、Pb和Bi等元素的含量，对安全性能要求较高的风电、核电、高铁用球墨铸铁必须降低Cr、V、Mo、Ti和B等易和C形成碳化物的元素，以降低因形成碳化物组织对铸件低温冲击性能和抗疲劳性能的影响。

为保证球墨铸铁铁素体含量，减少珠光体组织出现，则要求对生铁中的促进珠光体元素进行严格限制。促进珠光体元素为Mn、Cu、Cr、V、Mo、As、Sn、Pb、Bi、Sb等，可用Thielemann提出的珠光体系数 P_x 表示^[2]：

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

所以为了消除晶界片状石墨、珠光体和碳化物等对高质量球墨铸铁的不利影响，要求原料生铁中的Ti、Cr、V、Mo、As、Sn、Sb、Pb、B、Al等元素尽可能的低。

1.2 纯净原铁液在高质量球墨铸铁生产中的实践

随着温度的降低，球墨铸铁韧性也明显降低，在超低温（-60~-40℃）环境下，不仅力学性能要保持

抗拉强度 ≥ 400 MPa，伸长率 $\geq 18\%$ ，更重要的是低温冲击功 ≥ 12 J，采用高纯生铁、超高纯生铁为主要原材料，严格限制了P、S、Mn等有害元素和反球化微量元素含量^[3]，并严格控制促进珠光体和碳化物的微量元素，消除晶界夹杂和畸形石墨，以达到纯净化“零夹杂”球墨铸铁的生产要求，满足其铸件对冲击性能的影响^[4]。

我国2007年开始相继开发了少量高纯生铁，2010年河北龙凤山铸业有限公司采用“三精法”高炉直接还原规模化生产高纯生铁，并通过铁水罐精炼深度提纯工艺成功研制生产了铸造用超高纯生铁，满足了高质量纯净“零夹杂”球墨铸铁对原材料的需求。

常州华德采用龙凤山的高纯生铁生产球墨铸铁，球墨铸铁的反球化指数 $K_1 < 0.60$ ，珠光体系数 $P_x < 0.90$ ，球墨铸铁铸件中12个微量元素之和 $\Sigma T \leq 0.09\%$ ，如图1所示，铸件完全消除了共晶团边界的片状石墨和珠光体。球墨铸铁的力学性能如表1所示，试验证明，这些球墨铸铁的性能达到了国际标准的求^[5]。

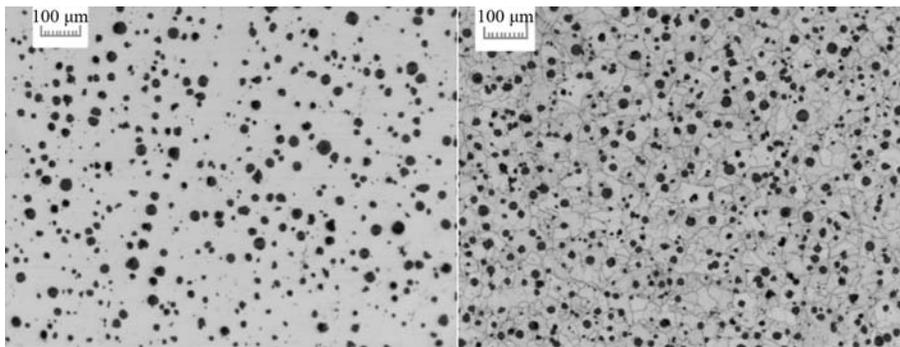


图1 高速列车转向架轴箱（-60℃）QT400-18AL铁素体球墨铸铁的典型石墨和基体组织

Fig. 1 Typical graphite and matrix microstructures of the high-speed train bogie axle box (-60 °C) QT400-18AL ferrite ductile iron

表1 QT400-18AL的力学性能与低温冲击吸收功（-60℃）
Table 1 Mechanical properties and low temperature impact absorption work (-60 °C) of the QT400-18AL ferrite ductile iron

项目	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	冲击吸收功/J
标准要求值	≥ 400	≥ 240	≥ 18	≥ 12
统计值	405~419	255~264	21~29	12.9~15.2

注：原铁液 $K_1 < 0.6$ ， $P_x < 0.9$ ，12个微量有害元素之和 $\Sigma T \leq 0.09\%$ 。

1.3 纯净原铁液在大断面球墨铸铁生产中的实践

碎块状石墨是厚大断面球墨铸铁中的严重缺陷，造成抗拉强度降低，伸长率降低更为严重，尤其是低温下材料的力学性能，包括关键的低温冲击功。因此，大量和持续不断的研究一直在进行。研究发现，

加入Bi、Pb、Sb和稀土元素可以减少厚断面球墨铸铁件中的碎块石墨，然而Bi、Pb和Sb等元素都是很强的珠光体稳定元素，加入这些元素可能导致珠光体的形成，同时还要考虑球墨铸铁中Bi、Pb和Sb等元素的累积问题^[6]。

2017年，河北龙凤山铸业有限公司开发了超高纯铸造生铁，为开发高品质大断面球墨铸铁打下了基础。已经采用超高纯生铁进行了试验研究。在不加入Bi、Pb和Sb等强珠光体形成元素的情况下，试验采用龙凤山生产的超高纯生铁为原料，利用含稀土元素的硅镁合金进行球化处理，经过5~6 h的凝固，浇注成 $\Phi 800$ mm \times 1 000 mm，重4.3 t的球墨铸铁核乏燃料储运容器试块。

试验取样及结果见图2，试块中心处石墨球数是

20~40个/mm²，石墨有较好的球状形态，没有发现碎块状石墨，力学性能良好，见表2，满足了核电工业的严苛需求。目前，超高纯生铁已经用于生产大断面核乏燃料储运罐。

2 超高纯生铁在生产高质量蠕墨铸铁中的作用

作为一种新型的铸铁材料，较之普通灰铸铁和铝合金，蠕墨铸铁具有至少高75%的抗拉强度，高45%的弹性模量和几乎高一倍的疲劳强度。蠕墨铸铁已经广泛应用于各个工业部门，质量从2 kg到17 t，包括排气歧管和涡轮增压器壳体，大型固定和工业动力发动机用气缸盖、底座、支架和联轴节、铸锭模，汽车气缸缸体、底座、支架和联轴节，卡车制动鼓、泵壳和液压元件等。

像球墨铸铁一样，蠕墨铸铁原铁液要求的低硫含量（0.005%~0.020%）和含磷量（0.04%）。但不像球墨铸铁对微量元素限制那样严格，蠕墨铸铁允许甚至加入有利于形成蠕虫状石墨的元素，但是对于钛和铬等形成碳化物的元素需要限制^[7]。

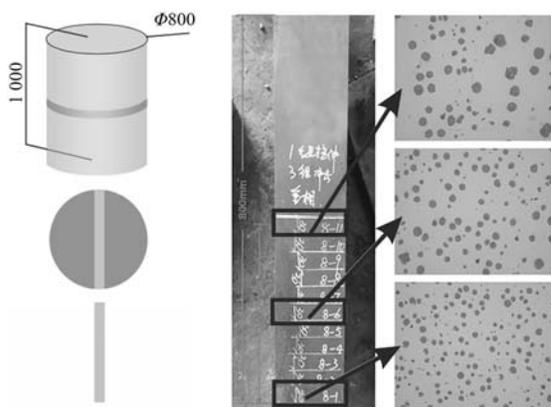


图2 球墨铸铁核乏燃料储运容器取样位置及典型部位组织石墨形态
Fig. 2 Graphite morphology and sampling location of the ductile iron nuclear spent fuel storage and transportation vessel

表2 球墨铸铁核乏燃料容器典型部位的力学性能与低温冲击吸收功

Table 2 Mechanical properties and low temperature impact energy absorption of typical parts of the ductile iron nuclear spent fuel storage and transportation vessel

编号	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	-40℃冲击吸收功/J	球化率/%
要求值	≥250	≥200	≥8	≥4	≥80
8-1	391	264	26.1	4.8	92
8-6	381	245	23.5	4.5	95
8-11	377	243	20.6	4.2	92

已经证明，如图3所示，钛在铸铁中形成碳氮化钛夹杂物，有助于裂纹扩展，并降低弯曲强度15%，降低疲劳性能^[8]。立方钛碳氮化物夹杂物比碳化钨更硬，显著增加刀具的磨损，大大降低刀具寿命。如图4所示，钛含量从0.01%到0.02%的小幅度增加会使加工蠕墨铸铁（Compacted graphite iron，简称CGI）刀具寿命减少约50%。对于需要大量机加工的零件，如气缸体、气缸盖等，钛含量必须尽可能低，一般要求小于0.02%，至少要小于0.04%，否则将严重影响大批量生产的机加工。

铬能提高铸铁的高温强度，也稳定珠光体，但更强烈促进碳化物形成。铬可以形成 $(Fe, Cr)_3C$ 等非常稳定的碳化物，当铬含量超过0.10%时，碳化物甚至难以在退火过程中消除，从而严重影响机加工性能。因此，铬在蠕墨铸铁中不用作珠光体稳定剂，铬含量应尽可能低，一般要求低于0.08%^[9]。

为了获得蠕化率80%以上的蠕墨铸铁，国外通常均采用优质原铁液生产的生铁，以保证所需的性能。我国一些生产蠕墨铸铁的企业，例如中国重汽集团济南动力有限公司、亚新科国际铸造（山西）有限公司、四川共享铸造有限公司、河南奥兰船舶柴油机有

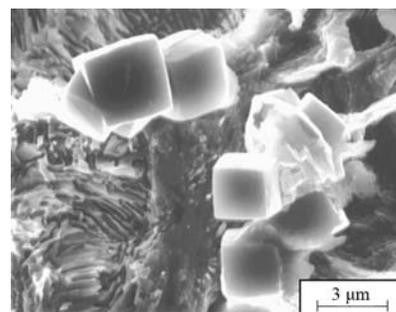


图3 立方钛碳氮化物夹杂物扫描电镜形貌
Fig. 3 Scanning electron microscopy morphology of the cubic titanium carbon nitride inclusions

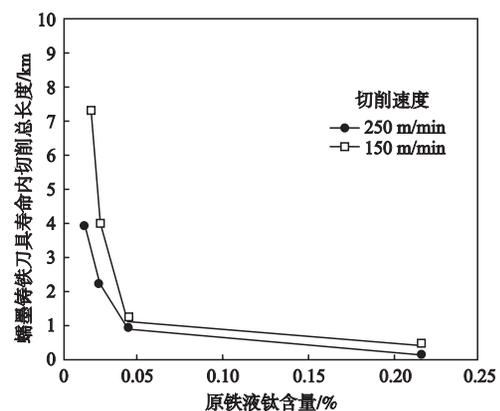


图4 原铁液钛含量与刀具切削总长度的关系图
Fig. 4 Diagram of the relationship between the content of titanium and the total length of cutting tool

限公司等采用了龙凤山高纯生铁，生产高质量的蠕墨铸件，应用于国内外汽车、船舶及动力设备上。

3 超高纯生铁在生产高质量ADI生产中的作用

ADI是一种由球墨铸铁通过等温淬火得到以奥氏体为主要基体，强度高、韧性好的铸造新材料，由于其独特的微观组织和性能，近年来发展迅猛，在安全性能要求高的零件上获得了广泛应用。尤其是风力涡轮机有很多零部件是ADI铸件。铸铁件几何形状相当复杂，有些尺寸相当大，服役条件苛刻，一旦安装上去直到风力发电机完成服役前不允许损坏失效。风电涡轮机铸件比其他行业的部件要求更严格和更具挑战性。在过去的十年中，风力涡轮机齿轮箱的尺寸越来越小。随着尺寸减小，齿轮箱的扭矩密度增大，对材料提出了更高的要求。ADI的比重由于在其组织中有近10%左右的石墨，故同一体积的零件比锻钢要轻约10%。世界著名风电齿轮箱生产商芬兰Moventas公司，认为在开发下一代风电齿轮箱时，最可行的解决方案是采用ADI铸件^[10]。事实上，欧洲多年以前就已经在开发生产风力涡轮机中的ADI行星齿轮，并为此专门开发

了ADI处理专用热处理炉。据了解，北欧一些国家正在考虑建造更大型ADI专用热处理炉来处理更大的ADI零部件，以满足风力涡轮机的需求。

通常材料强度越高，夹杂物和晶界碳化物对其性能的影响越严重，尤其是对疲劳强度影响更为严重。因为夹杂物和晶界碳化物本身就是相当于裂纹，是引发裂纹进一步扩展，导致疲劳失效的主要原因^[11]。夹杂物尺寸越大，疲劳强度越低，极大地影响材料在服役中的安全性和可靠性。因此，选择高纯净的原铁液是生产高质量ADI铸件的重要保证。由于对于疲劳性能的要求严格，国内外一些ADI铸件开发生产企业除了有常规组织性能检测设备，还配备了疲劳试验机等检测设备。

国外在生产ADI铸件时都采用高纯原铁液，以保证高质量的球墨化。目前国内一些生产ADI铸件的企业，采用了龙凤山定制的超高纯生铁生产的ADI汽车安保件，由于原铁液非常纯净， K_1 值和11种微量元素的总和都非常低（高纯生铁 $K_1 \leq 0.26$ ， $P_x \leq 0.63$ ，11种微量元素含量总和 $\leq 0.05\%$ ；超高纯生铁 $K_1 \leq 0.10$ ， $P_x \leq 0.28$ ，11种微量元素含量总和 $\leq 0.03\%$ ），生产的铸件组织如图5、6所示，均满足了高质量ADI铸件的要求。

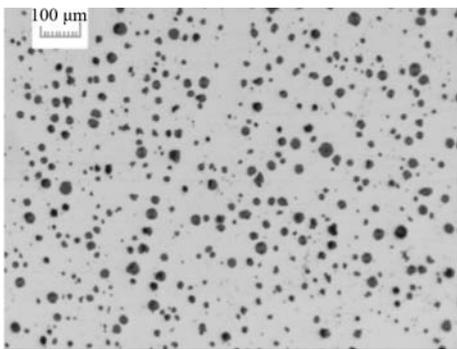


图5 超高纯生铁生产ADI铸件的石墨组织形态

Fig. 5 Graphite microstructure of the ADI castings produced by the ultra-high purity pig iron

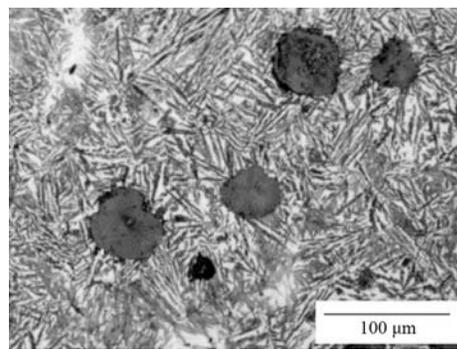


图6 超高纯生铁生产ADI铸件的基体组织

Fig. 6 Matrix microstructure of the ADI castings produced by the ultra-high purity pig iron

4 结论

(1) 超高纯生铁作为铸造原料应用于高端铸造件中可以防止碎块状石墨的出现，从而提高其力学性能，尤其是低温冲击功。

(2) 采用纯净原铁液可以大大改善蠕墨铸铁的疲

劳强度和机加工性能。

(3) 采用纯净原铁液在生产ADI铸件，尤其是要求高疲劳强度的ADI铸件，是十分重要的一环。近年来对可再生能源的需求日益增大，促使风力涡轮发电机尤其是大功率涡轮发动机迅猛增长，这为高要求的大断面球墨铸铁ADI铸件带来了发展机遇。

参考文献:

- [1] THIELEMANN T. The effect of trace elements in spheroidal graphite cast iron [J]. Foundry Technology, 1970 (1): 16-24. (In German).
- [2] LACAZE J. Trace elements and graphite shape degeneracy in nodular graphite cast irons [J]. International Journal of Metalcasting, 2017, 11 (1): 44-51.
- [3] 白佳鑫. 高品质球墨铸铁生产的原材料选择和微量元素控制 [J]. 铸造, 2020 (6): 563-571.
- [4] 白佳鑫, 刘武成, 白新社. 纯净“零夹杂”球墨铸铁 [J]. 铸造工程, 2020 (5): 11-18.
- [5] 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.
- [6] The experts at ASK chemical: optimize solidification and enhance casting quality [EB/OL]. <https://www.ask-chemicals.com>.
- [7] 李蒙. 多元合金化大断面球墨铸铁组织和性能的分析 [J]. 中国冶金, 2019 (4): 47-53.
- [8] 熊飞翔, 杨碧涛, 胡珊珊, 等. 高速铣削蠕墨铸铁的切屑形成及表面质量的研究 [J]. 工具技术, 2020 (1): 9-15.
- [9] 陈跃, 沈百令, 张永珍, 等. 石墨形态和铬含量对铸铁干摩擦学性能的影响 [J]. 钢铁研究学报, 1999 (2): 47-51.
- [10] TANAKA Y. Effect of graphite nodule diameter on water embrittlement of austempered ductile iron [J]. Journal of Iron and Steel Research (International), 2005 (3): 40-45.
- [11] 龚文邦, 刘金城, 袁志刚, 等. ADI适宜碳含量优化设计与控制 [J]. 铸造, 2020 (8): 816-821.

Application of Ultra High Purity Pig Iron to the Production of High Quality Castings

BAI Jia-xin^{1,2}, LIU Wu-cheng^{1,2}, BAI Peng-shi-han^{1,2}

(1. Technology Center, Hebei Longfengshan Casting Industry Co., Ltd., Handan 056300, Hebei, China; 2. Hebei High Purity Pig Iron Technology Innovation Center, Handan 056300, Hebei, China)

Abstract:

The application of ultra-high purity pig iron to the production of high-quality cast iron was discussed, including the productions of high-quality ductile iron, vermicular graphite cast iron and ADI castings. The high quality ductile iron requires very low chemical components such as Cr, V, Mo and As that affect the microstructure, so as to reduce the formation of pearlite and bad carbides. The high-quality ductile iron produced by the ultra-high purity pig iron cannot observe the obvious grain boundary flake graphite and pearlite structure under the ordinary microscope, so as to ensure the good mechanical properties of the material at low temperature. The high quality vermicular graphite cast iron produced by the ultra-high purity pig iron can greatly improve the fatigue strength and machinability of the vermicular graphite cast iron. The high quality austempered ductile iron (ADI) produced by the ultra-high purity pig iron can ensure high fatigue strength of the material.

Key words:

high purity pig iron; ductile iron; vermicular graphite cast iron; ADI