

可锻铸铁的快速退火新工艺的探讨*

郭振廷

(机械工程系)

摘 要: 本文研究了含有稀土元素和多种微量元素的复合孕育剂对可锻铸铁第一段石墨化的影响。试验结果表明:加入复合孕育剂较单独加钼能大大缩短第一段石墨化退火时间,机械性能提高,工艺稳定。对这一结果用固态石墨化理论进行分析讨论。

关键词: 可锻铸铁, 复合孕育, 固态石墨化理论

长期以来,人们致力于研究缩短可锻铸铁的退火周期,这正是从节能出发的。实际上,缩短退火周期的意义还有:减少高温下的变形,氧化,提高铸件尺寸精度和表面光洁度,减少脱碳层的厚度,降低退火箱的消耗,延长退火炉的使用寿命。简言之,就是能提高铸件质量,降低生产成本。

对铁素体基本可锻铸铁,石墨化退火包括渗碳体分解的高温石墨化和铁素体化的低温石墨化,综合国内外的研究,主要有以下几个方面:①调整可锻铸铁的化学成分;②孕育剂的合理选配及孕育新工艺的研究;③退火炉的改进以及退火工艺的改进与控制。

本文主要叙述了孕育剂的选配对第一段石墨化过程的影响,并从热力学角度对试验结果作了分析。

1 试验的方法、内容和结果

1.1 试验的方法

本文论述的试验全部是工厂生产用的铁水,采用同包铁水用不同的孕育剂。试验分两大段,第一段热处理在实验室 4Kw 小电炉内进行,不同孕育剂处理的试样对称放置,保温一定时间后开始依次取样,时间间隔 1 小时,见图 1。保温温度作过 850℃, 900℃, 920℃, 950℃ 四个档次。铁素体化保温采用同样的方法,见图 2。性能分析用试棒处理是经过上述试验后确定的,见图 3。第二段试验是在工厂热处理炉内进行。

1.2 试验内容与结果

化学成分、机械性能列于表 1 和表 2。

* 收稿日期: 1989.04.26

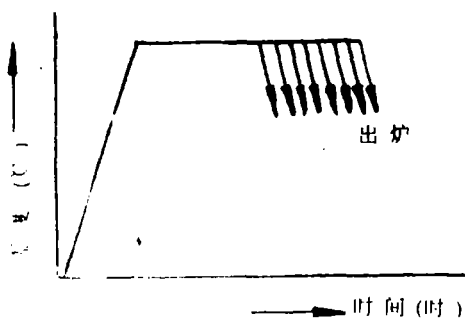


图1 高温石墨化退火试验

表1 化学成分

编号	化学成分 (%)					
	C	Si	Mn	S	P	[O]
1-40	2.8	1.51	0.339	0.15	0.043	—
2-24	2.71	2.45	0.605	0.31	0.072	0.004
2-53	2.7	2.03	0.53	0.142	0.046	—

①编号中第一个字母表示不同的两个厂,

②含氧量委托郑州机械所作,余为学校化验室作。

图4所示金相照片, a 为 1-40 按图3的曲线热处理, b 取自抗拉试样 2-53。

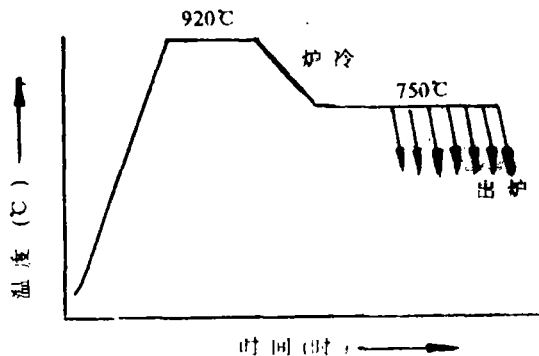


图2 低温石墨化退火试验

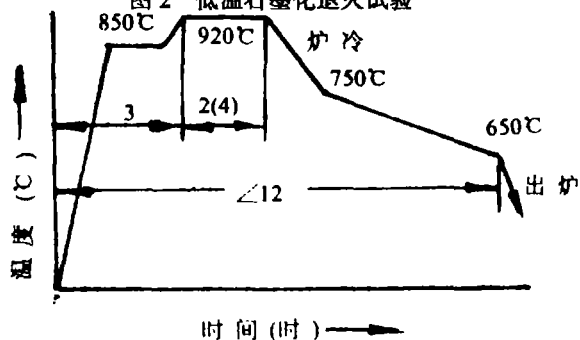


图3 抗拉试棒的热处理曲线

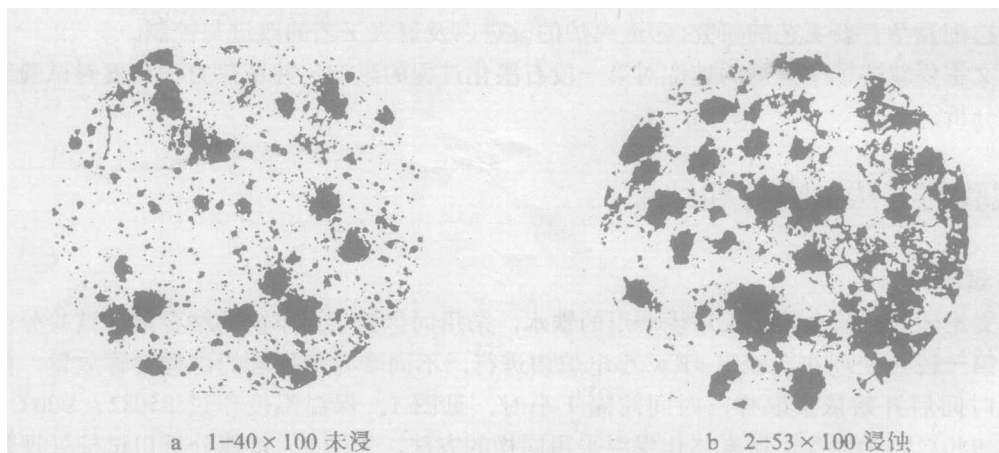


图4 金相照片

表2 机械性能

编号	机械性能							
	σ_b (J/mm ²)				δ (%)			
2-24-A	398	364	385	385	6.68	10	—	—
2-24-B	351	372	361	324	6.6	10	—	—
2-53-A	397.5	400	400	402	11.7	14.3	9	11.7
2-53-B	387	420	369.6	399.8	7.7	7	4.3 ^a	6.1

注: ①“*”号者断在标外,“-”号未测 δ ;

②编号中A用复合孕育剂,B为单加铈孕育。

表中数据表明: 采用复合孕育剂的性能优于单加铈孕育的; 对相同的孕育剂, 由于2-24含硫较高, 其综合性能较低。

表3是同包铁水用复合孕育剂和单独加铈孕育, 同样的孕育方法浇注的试棒, 分别置于生产用退火炉内靠近燃烧空侧的高温区和远离燃烧室一侧的低温区。该厂采用单端烧煤的反射炉炉内温差大 ($\Delta t > 100^{\circ}\text{C}$), 高温区温度达 $980^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 以上, 低温区温度仅只 $850^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 。试验的目的是: 观察在生产用炉的条件下, 用复合孕育剂处理的铁水, 退火热处理时, 低温区能否保证完全石墨化, 高温区是否产生性能下降, 并与单独加铈孕育的性能加以比较。

表 3

编 号		2-53-A ₁		2-53-B ₁		2-53-A ₂		2-53-B ₂	
性 能	σ_b (J/mm ²)	371	365	360	360	465	393	399	380
	δ (%)	8.3	8.3	8.0	8.3	15	10.3	11.7	13

注: ①A用复合孕育剂,B单独加铈孕育,注角中“1”表示放高温区,“2”表示放低温区;

②工厂生产牌号的要求为KT300-06。

表中数据表明: 采用复合孕育剂孕育处理无论放在高温区还是放在低温区性能均能达到KT330-08牌号的要求, 并且综合性能优于单独加铈孕育的。还表明, 用复合孕育剂处理, 含硫量高达0.30%以上, 退火时间没有延长, 性能仍达到KT300-06标准, 即用于生产上适应性很广, 对原材料没有任何特殊要求。

2 固态石墨化过程热力学

综合国内外对固态石墨化的研究, 多数认为: 析出石墨核心数目的多少和碳原子扩散的快慢是石墨化的两个限制性环节。

2.1 石墨核心的析出

据开尔文方程式[1]:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{2\sigma M}{RT\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

(1)

式中: r_2, r_1 — 分别代表两处不同的曲率半径;

P_2, P_1 — 分别代表曲率半径为 r_2, r_1 处的蒸汽压;

R — 气体常数;

σ — 界面张力;

M — 物质的原子量;

ρ — 物质的密度;

T — 绝对温度。

又有关系式: $G = G^0 + RT \ln P$

(2)

式中: G^0 — 标准状态下的自由焓;

G — 任意状态下的自由焓。

显然, 当 $r_2 < r_1$ 时, 则 $P_2 > P_1$, 所以有:

$$G_2 > G_1 \quad (3)$$

(3)式表明: 异相接触时, 不同曲率半径处蒸汽压不同, 自由焓也不同。晶粒交界处, 特别是尖角、棱角处 (即曲率半径 r 小的地方) 原子处于高能的不稳定状态, 此处碳原子首先向邻近的奥氏体溶解, 使尖角、棱角消失而留下空洞。显然在这些地方, 形成石墨核心所需要的能量较小, 为石墨形核创造了条件, 即碳原子容易聚集在这些地方而成为石墨核心。因此, 凡是能细化初晶组织, 即增加奥氏体和渗碳体接触界面的措施都能增加析出石墨核心的数目。

析出石墨核心数目愈多, 碳原子的扩散距离就愈短, 石墨化退火过程就愈快, 如表 4。

表 4 石墨核心数与所需退火时间的关系[2]

石墨核心数 (个 / 毫米 ²)	10	20	40	100	200
第一段退火所需时间 (小时)	6-7	3.5-5	2-3.5	1-2.5	0.5-1.5
第二段退火所需时间 (小时)	16-22	9-14	5-9	2-5	1-3

细化初晶组织常采用的工艺措施有: 孕育处理, 加快冷却速度例如采用冷铁、提前打箱等等。

3.2 碳原子的扩散:

析出石墨核心相同, 即碳原子扩散距离相同, 加快碳原子的扩散速度, 就能加快石墨化过程。碳原子扩散速度与碳原子的扩散机理有关, 碳原子的扩散有两种典型机理, 即间隙扩散和空位扩散, 参考图 5、图 6。

3.2.1 间隙扩散

奥氏体是碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的固溶体, 碳的扩散机率为[3]:

$$f_m = Z\gamma c \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{KT}\right) \quad (4)$$

式中: Z — 碳原子周围邻近的空余间隙数;

γ — 碳原子的振动频率;

K — 波尔茨曼常数;

ΔG_m — 间隙跳动的原子需要克服的能量障碍。

3.2.2 空位扩散

当金属晶格中无空位时, 原子的跳动频率为[3]:

$$f_N = Z\gamma \exp\left(-\frac{\Delta G_N}{KT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{KT}\right) \quad (5)$$

式中: Z 、 γ 、 K 意义同前。

ΔG_N — 按空位跳动的原子需克服的能量障碍;

ΔG_v — 空位形成能。

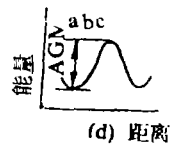
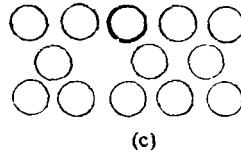
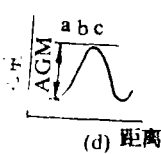
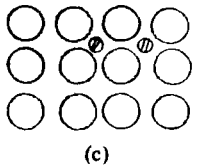
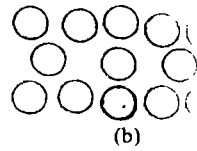
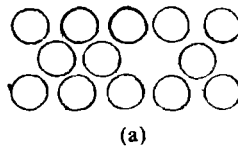
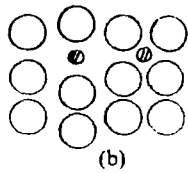
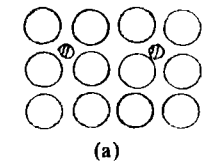


图5 间隙原子跃迁时的能量变化示意图

图6 原子跳入空位时能量的变化示意图

(5)式表明: 当金属晶体中空位缺陷时, 原子的扩散若按空位机理必须克服的能量障碍有两项: ΔG_N 、 ΔG_v , 并且 ΔG_v 较大[4]。显然, 晶体中空位时, 碳原子在铁中的扩散属于间隙扩散[5], 即:

$$f_m > f_N \quad (6)$$

但当晶格中有空位时, (5)应改为:

$$f'_N = Z \gamma \exp\left(-\frac{\Delta G_N}{RT}\right) \quad (7)$$

上式表明: 晶体中有空位时, 按空位机理扩散只需克服一个能量障碍 ΔG_N , 故按空位扩散易于进行[6], 有空位时(6)应改为:

$$f'_m < f_N \quad (8)$$

晶界处, 原子排列中缺位多, 碳原子通过晶界处比通过奥氏体晶粒扩散容易, 有资料指出: 界面扩散比晶内扩散高 $10^4 \sim 10^6$ 倍[7], 晶界处低熔点, 低沸点的金属元素在温度 t 变成气态 (若这些元素不阻碍碳化物的分解) 时, 晶界处便成为碳原子扩散的理想通道。锌气氛下快速石墨化退火就是少量的锌置于退火箱中, 在高温下, 箱内产生高压锌气氛, 气态锌原子从晶界渗入到工件内部, 加速了石墨化过程。加速碳原子扩散速度可采取如下措施:

①提高退火温度: 温度的提高, 碳原子的扩散能力增强, 碳原子的扩散速度大增, 从式(4)、式(5)看出, 温度升高, f_m 、 f_N 均加快; 同时, 温度升高铁原子的振动也加剧, 使点阵中的空位、位错缺陷大大增加, 有利于碳原子的扩散。

②适当调整化学成分: 在保证铸态全白的的前提下, 提高促进石墨化的元素例如碳、硅的含量, 降低阻碍石墨化的元素如硫、锰、铬的含量。

③孕育处理: 可锻铸铁的生产中, 好的孕育剂能起到如下作用: 细化初晶组织、细化碳化物; 净化晶界、提高冶金质量; 有利于渗碳体的分解, 能加快碳原子的扩散速度。

以上三条, 提高退火温度是我们不希望的, 调整成分受可锻铸铁的性能要求和熔化设备所限制, 所以说, 最有效的措施是孕育剂的选配和孕育新工艺的研究。

4 孕育剂及孕育处理

可锻铸铁生产中孕育剂的选配和孕育处理新工艺多年来一直是国内外人们所关注的问题,进行过大量的研究。如巴黎铸造技术中心采用提高含硅量,用硼、铋、铝孕育,使退火周期缩短,节能 20%;印度 P.L.ROY 等人用 NaCl 孕育,使退火温度降至 700℃⁽⁸⁾;苏联研制一种含 SiFe 20~25%,含碲 6~8%的孕育剂,采用型内孕育,退火时间缩短 50%⁽⁹⁾。国内采用复合孕育剂及型内孕育处理工艺使退火温度降至 800℃左右或更低,或者退火温度不变,退火时间缩短 40%以上。复合孕育剂的选配原则应该是:一类是成核元素可以增加石墨核心,缩短碳原子的扩散距离,加快石墨化过程,但在凝固时对铸铁石墨化没有强烈的促进作用,以避免在厚断面中出现麻点,如硼、铝属这类元素。另一类应有强烈地阻碍凝固时的石墨化作用,这样允许选较高的含硅量,如金属铋属这类元素。这样,复合孕育处理以后,,既能保证凝固时获得全白口组织,又能缩短退火时间。

稀土元素具有强烈的脱氧去硫能力,能细化初晶组织,在一定范围内对固态石墨化有强烈促进作用。若孕育剂中含有一定的低沸点的金属元素,而这些元素又不阻碍渗碳体的分解,它将起到如下作用:(A)铁水呈液态时,气态的金属原子的聚集与上浮,净化了铁水,提高了冶金质量;(B)热处理时,残留于铁中的微量元素,以三三二二原子形式存在,这些原子在热处理温度下呈气态,相当于增加了铁原子点阵中的空位缺陷,如前所述,点阵中空位的增加使碳原子的扩散大大加快。几种元素的物理性能列于表 5,供选配孕育剂时参考。

表 5 一些金属元素的物理性能[10]

元素名称	铋	钙	镉	铯	铕	钾	锂	钠	镁	钋	铷	铋	锶	铪	铪	铪	铪	铪
元素符号	Bi	Ca	Cd	Cs	Eu	K	Li	Na	Mg	Po	Rb	Sb	Sr	Ti	Zn	Fe	Fe	Fe
熔点 (℃)	271	850	321.2	28.6	830	63.2	180	97.8	650	250	38.8	630.5	770	304	419.5	1537	1537	1537
沸点 (℃)	1420	1440	765	685	1430	765	1437	892	1108	960	680	1440	1460	1470	907	2930	2930	2930
原子半径 (Å)	1.82	1.97	1.52	2.74	2.04	2.38	1.57	1.92	1.60	1.635	2.53	1.61	2.15	1.71	1.93	1.27	1.27	1.27
晶 型	菱形	面心立方	密集六方	体心立方	体心立方	体心立方	体心立方	体心立方	密集六方	简单立方	体心立方	菱形	面心立方	密集六方	密集六方	面心立方	面心立方	面心立方

注:①对于铁 γ -Fe 为面心立方, α -Fe 和 δ -Fe 为体心立方;

②表中 Cd、Cs、K、Mg、Na、Zn 为石墨球化元素。

5 讨 论

5.1 可锻铸铁的化学成分是影响石墨化退火及机械性能的最基本的内存因素。一味追求新工艺而忽视化学成分这一基本因素是不会成功的。建议生产条件下,一般应控制在: C 2.4~2.8%, Si 1.4~2.0%, Mn/S=2~3, S<0.2%, P<0.1%。

5.2 不同的孕育剂的作用是不同的。实践证明含有多种元素的复合孕育剂效果优于单一元素的孕育效果,应加强这方面的研究,进一步揭示其间的关系。

5.3 根据我国当前可锻铸铁生产的现状, 改造退火炉是节能的根本性措施之一。目前我国可锻铸铁退火炉多数是间歇式室状烧煤炉, 普遍存在热效率低, 温差大, 煤耗高, 工艺性差退火质量低, 特别是一些乡镇工厂。因此, 改进现有退火炉的结构, 采用先进的炉型及合理的退火制度是节能, 提高铸件质量的较为有效措施。

5.4 对固态石墨化理论的解释 (主要对高温石墨化) 虽不完全相同, 但由于石墨化过程受到铁水及处理的内部因素的影响, 又涉及到热处理过程的控制问题。为了降低能耗, 提高铸件质量, 宜采取强化石墨化的内在因素, 控制冶金质量, 改善石墨化动力学条件, 即只有采取综合措施对加速石墨化过程才有利这一点是一致的。

5.5 任何一新工艺, 其对生产的适应性强, 效果稳定, 工厂才乐意接受, 容易推广。

参 考 文 献

- (1) 大连工学院程兰征, 上海交通大学章燕豪主编. 物理化学. 上海科技出版社, 1988年4月
- (2) 郑州工学院, 西安交通大学主编. 铸铁合金及熔炼. 1978年, P357-P381
- (3) 北京钢铁学院宋维锡主编. 金属学. 冶金工业出版社, 1980年5月, P177-187
- (4) 北京钢铁学院余宗森, 田中泉主编. 金属学原理. 冶金工业出版社, 1982年2月, P156-176
- (5) 北京钢铁学院刘国勋主编. 金属学原理. 冶金工业出版社, 1980年7月, P259-287
- (6) 清华大学汪复兴主编. 金属物理. 机械工业出版社, 1981年8月
- (7) 《全国钎气(氮)可锻铸铁快速退火新工艺资料汇编》. 中华铸造技术开发公司, 京津冀可锻铸铁科技情报网, 1985
- (8) 昆明工学院郎本智等. 可锻铸铁的低温退火新工艺及其石墨化理论的探讨. 铸造. 1988, N2
- (9) [苏]A. P. Рнжиков等. 可锻铸铁孕育剂. 铸造. 1989. N5
- (10) 冶金工业部钢铁研究总院孙珍宝等编. 合金钢手册. 冶金工业出版社, 1982

Research On Malleable Cast Iron Annealing At Fast Speed Process

Guo Zhenting

(ZhengZhou Institute of Technology)

Abstract: The research work on the influence of complex inoculant with RE and various trace elements on first-stage graphitization of malleable cast iron has been carried out. The test results show that after the complex inoculant is introduced into malleable cast iron, the required time for first-stage graphitization is greatly reduced, mechanical properties are enhanced and this process is more steady than that of only adding Bi. This result has been analysed and discussed by using theory of graphitization in the solid state.

Keywords: Malleable cast iron, complex inoculation, theory of graphitization in solid state