

含稀土的球化剂 及其品质的评价

盛达 著

593.2

清华大学出版社



内容简介

含稀土的球化剂 及其品质的评价

盛达 著

TF593.2/1

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书共分五章,分别讲述球墨铸铁的产生和发展、球化剂成分的设计原则、球化剂的生产方法、球化剂生产过程的质量控制、球化剂品质的评价。作者对大量的球化剂在生产应用中出现的从理论和实践两方面进行了分析研究。本书重点是叙述球化剂火法熔制的有关问题及其品质的评价标准,包括热力学因素和动力学因素,特别是对影响生产中使用效果的动力学因素,以及生产过程质量控制对球化剂品质的影响进行全面分析,据此提出了全面评价球化剂品质的标准。同时对其他种类的球化剂也有一定的说明。本书还提出要长期稳定生产出优质球化剂,仅靠技术是不够的,必须与科学的、严格的管理相结合。希望球墨铸铁的生产厂和球化剂的生产厂对球化剂品质标准有统一的认识,对促进球墨铸铁的生产发展和应用有所帮助。

版权所有,翻印必究。举报电话:010-62782989 13501256678 13801310933

本书封面贴有清华大学出版社防伪标签,无标签者不得销售。

本书防伪标签采用清华大学特殊防伪技术,用户可通过在图案表面涂抹清水,图案消失,水干后图案复现;或将表面膜揭下,放在白纸上用彩笔涂抹,图案在白纸上再现的方法识别真伪。

图书在版编目(CIP)数据

含稀土的球化剂及其品质的评价/盛达著. —北京:清华大学出版社,2005.7
ISBN 7-302-11195-2

I. 含… II. 盛… III. 球墨铸铁—助剂—研究 IV. TF593.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 061894 号

出 版 者: 清华大学出版社 地 址: 北京清华大学学研大厦
http://www.tup.com.cn 邮 编: 100084
社 总 机: 010-62770175 客 户 服 务: 010-62776969
组稿编辑: 张兆琪
文稿编辑: 韩燕丽
印 装 者: 三河市春园印刷有限公司
发 行 者: 新华书店总店北京发行所
开 本: 185×260 印张: 6.25 字数: 147 千字
版 次: 2005 年 7 月第 1 版 2005 年 7 月第 1 次印刷
书 号: ISBN 7-302-11195-2/TF·3
印 数: 1~2000
定 价: 20.00 元

序

一

稀土在球墨铸铁中的应用是稀土在铸铁中应用的最重要领域,含稀土的球化剂是制取球墨铸铁必不可少的中间合金。盛达教授长期从事稀土在铸铁中应用的理论与实践的教学、研究和在生产中应用的工作,卓有成效。《含稀土的球化剂及其品质的评价》是作者在这方面的第三本专著。书中叙述了球化剂在铁液中反应的热力学、动力学以及为生产优良球化剂必须进行的生产过程的质量监控等重要问题,反映了作者最新研究成果,同时,还据此提出了含稀土的球化剂品质的评价标准。书中把理论问题和实践问题、技术和管理问题结合在一起叙述,形成了本书的特点。我认为此书将对从事与此有关工作的生产人员、技术人员、研究人员、教师及大学生、研究生是一本有价值的参考书,并会对稀土在铸铁中应用和球墨铸铁生产、发展有促进作用。

潘际华

中科院院士、清华大学教授、江西南昌大学名誉校长

2004年5月28日

胡以超

北京科技大学材料学院教授,博士生导师

2004.5.25

盛达教授长期从事冶金原理、铸造合金的教学与研究工作。《含稀土的球化剂及其品质的评价》是作者继《稀土铸铁》、*Cast Iron Containing Rare Earths* 两部专著后的又一部新著,也是前两个专著的延伸,选题切合实际,兼顾理论与实践两个方面。其突出点为:

(1) 球墨铸铁是不断扩大应用的工程材料之一,而球化剂是制取球墨铸铁必不可少的中间合金,球化剂品质的提高,必然对球墨铸铁的发展起促进作用。

(2) 专著提出要获得品质优良的球化剂,仅靠技术是不够的,必须与严格的科学管理相结合,这一点对球化剂的生产和应用具有指导意义。

(3) 专著对实践中发生的大量球化剂在应用中出现的问題,从理论的角度进行了分析,据此提出了评价球化剂品质的理论根据,为球化剂生产厂和应用厂统一认识提供了依据。这也是该专著的突出贡献之一。

(4) 专著中“影响球化剂使用效果的动力学因素分析”及“瞬时孕育剂颗粒形态对孕育效果的影响”等内容都是已往未见报道的新内容,既解决了实际问题,又在理论上起到了指导作用。

该专著是一部对理论研究和解决实际问题都有很大参考价值的著作,具有出版和应用价值,对从事相关工作的研究机构、工厂的技术人员以及研究生和大学生均有参考作用。

胡汉起

北京科技大学材料学院教授,博士生导师

2004.5.25

前言

铸铁材质发展历程中的三次巨大的飞跃使铸铁的抗拉强度由 $60\sim 80\text{N/cm}^2$ 提高到现在的 1500N/cm^2 以上。铸铁材质的第一次飞跃是孕育铸铁的出现(大约在 1810 年),瑞典化学家伯尔格(Bergelius)和德国物理学家斯特梅尔(Stromeyer)分别独立地制造出了硅铁。1885 年英国人进行了大量试验,把硅铁加入到白口铸铁中以生产高质量的灰铁(如何加入未见详细报道,据推测硅铁是加在浇包内的),这是最早的孕育铸铁。此后各国投入了大量力量进行研究。1924 年美国米汉(Meehan)获得了第一个孕育铸铁的专利(美国专利号 No. 1,449,068)。孕育铸铁是通过用简单的方法往铸铁中加入孕育剂,从而把铸态铸铁的抗拉强度提高到一个新的高度,自此铸铁作为一种结构材料进入了一个新的发展时期。

可锻铸铁的出现是铸铁材质的又一个重大发展。1722 年在法国出现了白心可锻铸铁,它是由白口铸铁毛坯经氧化脱碳而得,其组织为铁素体(表面)和珠光体(内部)。1931 年美国试验成功黑心可锻铸铁,近年来又发展了球墨可锻铸铁。可锻铸铁因为具有团絮状石墨,它的抗拉强度高于灰口铸铁,同时还具有一定的延伸率。但可锻铸铁必须通过热处理才能获得。

铸铁材质最重大的发展是球墨铸铁的发明。1948 年英国人莫罗等人在论文“铸铁中球状石墨的制取”一文中宣布用钐及稀土合金加入到铸铁中,随后进行孕育,成功地获得了球墨铸铁。自此开辟了球墨铸铁工业化生产的新纪元。由于铸铁中的石墨从片状变为球状,使铸铁在铸态下就有高强度和相当高的延伸率,大大推动了铸铁在生产应用中的扩大。在 20 世纪 60 年代又出现了蠕墨铸铁。蠕墨铸铁的强度与球墨铸铁接近,又具有类似于灰口铸铁的高导热率,在工业生产中获得了广泛的应用。在 20 世纪 70 年代,中国、美国、芬兰彼此独立地、几乎是同时宣布各自研究成功了贝氏体球墨铸铁。中国的是下贝氏体球墨铸铁,美国的是上贝氏体加马氏体球墨铸铁,芬兰的是上贝氏体加奥氏体球墨铸铁。芬兰的成果在芬兰、美、加、英、法等 13 个国家申请了专利。这种材料以其优异的性能引起世界各国广泛重视,被誉为 21 世纪的材料。

球化剂是目前制取球墨铸铁必不可少的重要合金。随着球墨铸铁的发展,球化剂也在不断发展。球化剂主要是用火法熔炼法制取。合金包芯线是正在逐步扩大应用的一种新型球化剂,此外工业生产中应用的球化剂还有压块状球化剂、粉状球化剂以及压力加镁时用的纯镁锭等。对于火法熔炼很难制取的高镁合金(镁 $>40\%$),还发展了双联法和用氯化物电解制取法。对球化剂人们主要关心的是其成分,其他方面则关注得不够。本书重点是叙述球化剂火法熔制的有关问题及其品质的评价标准,包括热力学因素和动力学

因素,特别是对影响生产中使用效果的动力学因素,以及生产过程质量控制对球化剂品质的影响进行全面分析。据此提出了全面评价球化剂品质的标准。同时对其他种类的球化剂也有一定的说明。与球化剂生产厂合作实践表明,要长期稳定生产出优质球化剂,仅靠技术是不够的,必须与科学的、严格的管理相结合。本书对此和球化剂品质的评价标准做了较详细的叙述,希望球墨铸铁的生产厂和球化剂的生产厂有统一的认识,对促进球铁的生产发展和应用有所帮助。

作者自第五个五年计划以来先后与首钢铸造厂、本钢轧辊厂、鞍钢轧辊厂、包钢稀土一厂、山东薛城铁合金厂、山西晋城稀土合金有限公司、新乡参进华新特种合金有限公司等合作共同承担“六五”、“七五”国家攻关课题和有关省、部级项目研究球墨铸铁、蠕墨铸铁、灰口铸铁和球化剂制取和应用,研究项目的内容及成果是本书编写的基础。

本书在编写过程中,得到了中韩合资企业(其产品主要出口韩国、日本等国)——新乡参进华新特种合金有限公司的多方帮助,特此致谢。

目 录

序一	I
序二	III
前言	V
第 1 章 球墨铸铁的产生和发展	1
参考文献	5
第 2 章 球化剂成分的设计原则	6
2.1 球化剂的出现	6
2.2 球化元素与球化剂	7
2.3 球化干扰元素	15
2.4 球化剂成分设计原则	19
2.5 球铁用孕育剂	28
参考文献	34
第 3 章 球化剂的生产方法	36
3.1 球化剂的火法冶炼	36
3.2 用一步法和二步法生产稀土硅铁的球化剂比较	42
3.3 组合法生产球化剂	44
3.4 包芯线球化剂的制造	45
3.5 压块状球化剂的制造	48
3.6 粉状球化剂的制取和应用	49
3.7 高镁球化剂的生产	50
参考文献	53
第 4 章 球化剂生产过程的质量控制	54
4.1 质量管理体系的内容	54
4.2 球化剂生产过程的质量控制	55
4.3 企业内各类人员的培训和激励体系	65
参考文献	67

第 5 章 球化剂品质的评价	68
5.1 球化剂品质评价的理论依据	68
5.2 球化剂中诸元素与铁液中硫、氧等元素间的反应热力学	72
5.3 球化剂中球化元素在铁液中的反应动力学	77
5.4 球化剂的生产质量控制水平对球化剂品质的影响	81
5.5 球化剂质量的统计分析方法	81
5.6 球化剂品质的评价标准	83
5.7 球化剂生产厂的售后服务体系	84
参考文献	84
附录 1 球墨铸铁发明人亨顿·莫罗博士	86
附录 2 中国含稀土球化剂的国家标准	87
附录 3 中国历史最悠久的含稀土的球化剂生产企业	88
附录 4 正在发展的民营球化剂专业生产企业	89

第 1 章

球墨铸铁的产生和发展

球状石墨很早就被发现了,1935—1936 年德国发表的论文宣布,一种成分为碳的质量分数约为 1.5%、硅的质量分数约 3.5% 的石墨钢中含有球状石墨,1937 年阿迪 (C. Adey) 发现活塞环中含有球状石墨。海南曼 (H. Hanemann) 在其所编辑的金相图集 *Atlas Metallographicus* 中发表球状石墨照片,此后又研究出在高温下用碱性炉渣覆盖,使高碳铁水快速凝固,在铸态下可获得球状石墨。但球状石墨并未获得工业化生产。直至 1948 年英国人莫罗等 (H. Morrogh, W. J. William. “The production of nodular graphite structures in cast iron”) 在论文中宣布用铈成功地制取了球墨铸铁,球墨铸铁才实现工业化生产。球墨铸铁一经问世即迅速发展。20 世纪 50 年代末仅年产几万 t 至 2000 年已达年产 13 102 599t (见表 1.1)。

表 1.1 1996 年和 2000 年世界主要国家的铸件产量^[3]

单位: t

	铸件总量		灰口铸铁 (GCI)		球墨铸铁 (DI)		DI/GCI/%		DI/总量/%	
	1996 年	2000 年	1996 年	2000 年	1996 年	2000 年	1996 年	2000 年	1996 年	2000 年
中国	10 903 185	13 954 629	6 945 188	8 639 966	1 434 923	2 333 470	20.7	27.0	13.2	16.7
美国	14 074 000	13 129 200	6 048 000	5 129 800	4 034 000	3 888 900	66.7	75.8	28.6	27.6
日本	6 957 163	6 276 320	3 035 667	2 640 915	2 140 540	1 937 507	70.5	63.8	30.8	27.8
德国	3 932 059	4 542 010	2 013 000	2 180 477	1 056 000	1 361 431	52.5	60.4	26.9	33.5
英国	1 452 000	968 200	699 000	594 000	454 000	356 000	65.0	59.9	31.3	36.8
韩国	1 640 400	1 651 300	943 300	905 200	450 600	495 700	47.7	50.8	27.5	30.2
世界 合计	67 882 634	64 750 239	39 684 081	34 034 171	13 197 291	13 102 599	33.3	38.5	19.4	20.2

目前球墨铸铁仍在继续发展,并具有下述特征。

首先注重环保,节约能源,加强检测,控制品质,提高劳动生产率,改善工人劳动条件。致力于铸态高韧性铁素体 (QT450-10) 和高强度珠光体球铁 (QT700-2) 的生产。控制球铁生产的因素是铸铁的成分、所用球化剂和孕育剂的类型、加入方法以及冷却条件。

对铸态铁素体球铁的成分控制而言,原铁水应有微过共晶成分,其中碳稍高(但以不出现石墨漂浮为原则),含硅量要低,干扰元素要少,要进行大孕育,即通常所说的“高碳、低硅、少干扰,大孕育”。通过孕育,终硅量应小于 3%,锰 (Mn) 越低越好(应使锰的质量

分数小于 0.4%), 硫(S)、磷(P)应低(硫的质量分数为 0.02%, 磷的质量分数为 ≤0.02%)。其中硅对球铁基体影响较大, 改变它的含量能获得不同基体的组织和相应的塑性。有研究指出当硅的质量分数为 2.6%~2.8%时, 铸铁具有最高的延伸率和冲击韧性。当硅的质量分数为 3.0%~3.5%时, 可获得全部铁素体基体, 其性能并不是最理想的。硅在铸铁中的显微偏析随着含磷量的增加而增大, 对球铁的机械性能有不良影响, 特别是在温度低于零度时影响更大。原铁水含硫低时, 可用低镁低稀土球化剂进行球化处理, 以减少“黑斑”的产生, 因黑斑主要是镁稀土硫化物和氧化物的聚集物。当用低硅球化剂时允许进行多次孕育, 保证铸态球铁的获得。

对铸态珠光体球铁而言, 生产时锰可提高至 0.8%~1.0%。有些铸件要求高耐磨性时, 锰可提高至 1.2%~1.35%, 同时加入稳定珠光体元素铜, 但铜加入量过大时会阻碍石墨球化, 一般加入量应小于 1.5%。锡(Sn)是强烈珠光体化元素, 其对硬度影响大于铜和锰, 但锡加入量大于 1.0%时, 使球状石墨畸变, 因此其含量应小于 0.08%。

目前中国已成功地生产了铸态 QT400-18、QT800-2 球墨铸铁^[6,7]。表 1.2 提供了中国球墨铸铁国家标准。

表 1.2 中国球墨铸铁标准(GB 1348—88)

牌 号	抗拉强度 /N/mm ²	屈服强度 /N/mm ²	延伸率(δ) /%	供 参 考	
	不小于			布氏硬度 (HB)	主要金相组织
QT400-18	400	250	18	130~180	铁素体
QT400-15	400	250	15	130~180	铁素体
QT450-10	450	310	10	160~210	铁素体
QT500-7	500	320	7	170~230	铁素体+珠光体
QT600-3	600	370	3	190~270	铁素体+珠光体
QT700-2	700	420	2	225~305	珠光体
QT800-2	800	480	2	245~335	珠光体或回火组织
QT900-2	900	600	2	289~360	贝氏体或回火马氏体

其次奥-贝球铁的生产正在迅速扩大^[3~5]。20 世纪 70 年代, 芬兰、中国、美国彼此独立地、几乎是同时宣布各自研究成功了贝氏体球铁。中国研究成功的是下贝氏体, 美国为下贝氏体加马氏体, 芬兰为上贝氏体加奥氏体。其中, 芬兰的成果最具有代表性, 即现在所称的奥-贝球铁。1977 年 M. Jokason 宣布芬兰的 Kgmí Kgmme 公司所属的 Karkkila 铸造厂开发了一种性能优异的新型铸铁——奥-贝球铁, 并在 1978 年召开的第 45 届国际铸造年会上宣读了有关论文。此成果已在芬兰、美、英、法、加等 13 国申请了专利, 芬兰专利号是 1996/72。它引起了各国的重视, 被誉为近几十年来铸铁冶金中的重大成果之一。奥-贝球铁和铁素体-珠光体球铁不同, 它必须通过热处理才能获得, 但它把铸铁性能提高到了一个新的高度。奥-贝球铁的美国和欧洲标准见表 1.3 和表 1.4。

表 1.3 美国奥-贝球铁的标准 (ASTM897M: 1990)

牌 号	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	延伸率/%	HB
Grade1	850	550	10	269~321
Grade2	1 050	700	7	302~363
Grade3	1 200	850	4	363~440
Grade4	1 400	1 100	1	388~477
Grade5	1 600	1 300	0	418~512



表 1.4 欧洲奥-贝球铁的标准 (EN1564)

牌 号	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	延伸率/%	HB
EN-GJS-800-8	800	500	8	260~320
EN-GJS-1000-5	1 000	700	5	300~360
EN-GJS-1200-2	1 200	850	2	340~440
EN-GJS-1400-1	1 400	1 100	1	380~480

奥-贝球铁具有一系列的优点:

(1) 强度高 由表 1.2~表 1.4 可见在同样的韧性下,奥-贝球铁的强度是普通球墨铸铁强度的两倍左右,优于或相当于碳钢、低合金钢的强度。

(2) 质量轻 奥-贝球铁中因含有石墨,同样尺寸的零件一般比钢件轻约 10%。资料提供了铸铝、锻造铝、铸钢、球铁、锻钢、热处理钢、奥-贝球铁七种不同材料的单位质量的屈服强度是依次减少的,其中奥-贝球铁的数值最低,铸铝的数值最高^[5]。

(3) 成本低 对锻造铝、铸铝、铸钢、锻钢、热处理钢、球铁、奥-贝球铁七种材料的单位成本与单位屈服强度之比(成本性能比)进行比较,奥-贝球铁的最低,锻造铝的最高^[5]。

(4) 耐磨性能好 奥-贝球铁具有高硬度,且因含有球状石墨,因此耐磨性好,又因石墨有自润滑作用,故在使用中的磨损小,使用寿命长。

(5) 减震性好 由于奥-贝球铁含有球状石墨,因此用奥-贝球铁制成的零件在使用中有良好的减震性。

虽然奥-贝球铁的生产工艺与球墨铸铁相比较为复杂,但因有了上述一系列优点,因此产量正在逐步扩大。其产品重量由 200 g 到几 t。近十几年来以 15%的速度增长^[5]。

目前奥-贝球铁的主要应用在汽车制造,铁路,通用机械,农业机械,建筑、矿山机械等领域(见表 1.5)。

表 1.5 2001 年奥-贝球铁在各工业领域中应用分布^[5]

应用领域	汽车制造	铁路	通用机械	农业机械	建筑、矿山机械
分布/%	51	16	11	14	8

随着中国经济建设的发展,中国的球墨铸铁工业得到了很大的发展。由于加大了西部的开发,因此球墨铸铁会有很大的发展潜力。

(1) 球墨铸铁的人均占有量还很小

与先进国家相比,我国球墨铸铁(以下简称球铁)人均占有量还很小。根据 2000 年的人口普查资料显示,中国、日本、美国的人口分别为 1 263 330 000、126 919 288 和 281 421 906 人,人均拥有的球铁量分别为 1.8 kg、15.3 kg 和 13.3 kg^[8~11],中国和日本以及中国和美国之间有很大的差距,中国必须付出很大努力才能赶上世界先进水平。

(2) 球铁管的发展潜力

球墨铸铁管是输送煤气、水和油的重要铸件。在 1996—2000 年它的产量从 40 万 t 增加到近 80 万 t。经济建设,特别是西部大开发,需要更多的球墨铸铁管(见表 1.6)。西部大开发是中国的重要政策之一,它为球铁管的生产提供了很大的发展空间。根据球铁管增长率的资料显示,它仍将以高增长率发展,并扩大球墨铸铁在生产中的应用。

表 1.6 在 1996—2000 年铸铁管和配件的生产增长率^[8,9]

时间	1996 年	1997 年	1998 年	1999 年
增长率/%	-8.8	2.45	18	4

(3) 汽车铸件的增长率与汽车产量增长率保持一致

促进汽车生产的发展是中国第十个五年计划中的重要政策之一。1996—1999 年,和汽车产量增长率相比,汽车铸件有类似的增长率(见表 1.7 和表 1.8)。由于汽车产量将要增加,汽车铸件有同样的发展空间,这样增产的铸件才能满足汽车生产发展的需要。2000 年、2001 年、2002 年汽车产量的增长率分别是 13%、12.7%、38.49%^[12~15],可以预计汽车铸件的生产将有类似的增长率。

表 1.7 1996—1999 年及 2002 年汽车产量的增长率

时间	1996 年	1997 年	1998 年	1999 年	2002 年
增长率/%	1.5	7.3	2.9	12.4	38.49

表 1.8 1996—1999 年汽车铸件的增长率

时间	1996 年	1997 年	1998 年	1999 年
增长率/%	1	7.1	3	12.3

(4) 新材料(奥-贝球铁)扩大应用范围

在中国奥-贝球铁的生产工艺已经被很好地掌握,它已被许多工厂应用于生产。球铁的发展为奥-贝球铁的生产发展提供了很大的空间。

(5) 提高铸件的质量比扩大产量更重要

表 1.1 的资料表明铸件总量、灰铁、球铁在 1996—2000 年的五年间的增长率分别为 28%、24.4%、62.6%。球铁的增长率比灰铁的增长率大得多,这意味着球墨铸铁在铸铁中的应用将有更大的发展空间,球铁产量会进一步增加。为此球化剂的消耗将进一步扩大,是今后仍需要关注的重要问题。

参考文献

1. Morrogh J H and W J Willians. The production of spheroidal graphite structure in cast iron. Journal of the Iron and Steel Institute, 1948, 3: 306~322
2. Gangnebin A P etc. Iron Age, 1949, 2: 77
3. 盛达, 郭成会. 稀土铸铁. 北京: 冶金工业出版社, 1994
4. 盛达. 球墨铸铁与球化剂的现状与发展. 中国稀土科技进展(中国稀土学会编). 北京: 冶金工业出版社, 2000. 283~289
5. 刘金城, 孙国雄. 国外 ADI 的最新进展. 现代铸铁, 2003, 3: 1~5
6. 严水娟. 铸态 QT400-18 和 QT800-2 铸件的生产. 现代铸铁, 2002, 4: 54~55
7. 万修根. 铸态 QT800-2 曲轴的试制. 现代铸铁, 2003, 2: 24~27
8. 中国铸造协会缪良同志提供的资料(E-mail). 7, 5, 2002
9. 王黎辉等. 现代铸铁, 2002, 2: 1~6
10. 红利. 人口学刊, 2001, 4: 39
11. 刘金塘. 人口研究, 2001, 3: 28~30
12. 中华人民共和国统计局. 中国统计年鉴(2001). 北京: 中国统计出版社, 2001
13. 王祖德. 汽车研究与发展. 2002, 2: 28~30
14. 中华人民共和国统计局. 2002 中国统计年鉴. 北京: 中国统计出版社, 2002
15. 中国汽车技术研究中心, 中国汽车工业协会. 中国汽车工业年鉴 2003. 中国汽车工业公司, 2003

第 2 章

球化剂成分的设计原则

良好的球化剂及孕育剂是制取高质量的球铁,特别是对这种铸铁材质的扩大生产起着重要作用。正是由于发现了铈可作为球化剂,从而在世界上揭开了球墨铸铁可进行工业化生产的新篇章。

2.1 球化剂的出现

在铸铁组织中存在球状石墨可追溯到几千年以前。我国早在西汉时代制造的铸件中就含有球状石墨。例如在河南省巩县出土的西汉铁铤铸铁件中具有典型的球状石墨;在河南省浞池县出土的汉魏时代的“陵右”Ⅱ式斧铸铁件中也发现有球状石墨。经初步分析,这种铸铁并不含有镁或稀土元素。近代于1930年德国阿亨工业大学的皮沃伐尔斯基(E. P. Wowarsky)报道了在质量分数为1.5%的碳(C)、3.5%的硅(Si)这种低碳高硅的铁碳合金中发现球状石墨。1937年阿迪发现在活塞环中有球状石墨存在。此后又发现高温铁水在碱性渣覆盖下快速冷却时,于铸态下可得球状石墨,但这种方法并未能发展成工业生产。

英国莫罗和威廉姆斯长时间对铸铁和镍碳(Ni-C)合金、钴碳(Co-C)合金的凝固过程进行了研究,1947年发明了铸态球状石墨,此外还发现在Ni-C和Co-C合金中加入钙(Ca)和镁(Mg)的合金,或增大Ni-C、Co-C的冷却速度时都有球状石墨析出。随后于1948年发现在过共晶铸铁中加入铈并以硅锰锆(Si-Mn-Zr)合金孕育,当铸铁中残留铈在0.02%以上时^①,可在铸态铸铁中获得球状石墨,并首先在世界上实现了球墨铸铁的工业化生产。

与此同时,从1942年起美国国际镍公司研究所在研究过程中发现往灰铸铁中加镁,并使镁的残留量大于0.04%,随后进行孕育,铸铁中的石墨以球状石墨析出。在莫罗发明用铈加入过共晶铸铁可获得球墨铸铁后不久,国际镍公司研究所的岗涅宾、米利斯(K. D. Millis)和皮林(N. B. Pilling)在美国铸造协会上发表了往铸铁中加入镍镁(Ni-Mg)合金制取球墨铸铁的论文,宣布往灰口铸铁中加镁,当镁的残留量大于0.04%时,可获得球墨铸铁,并在工业生产上成功地制出了含镁的球铁。

^① 如果没有特别说明,此书中表示成分的百分数表示物质的质量分数。

2.2 球化元素与球化剂^[3]

铈(Ce)、镁作为球化剂出现后,促进了球墨铸铁的发展。但由于铈价格太贵,镁的反应太激烈,促使各国对球化剂开展了广泛而又系统的研究,希望研制出质量更好,价格更便宜的球化剂。对球化剂有下列基本要求:

- (1) 球化能力强;
- (2) 资源丰富,价格低廉,易于生产,使用方便;
- (3) 对各种成分铁水(包括不同碳当量,含硫量及其他微量元素及合金元素等),温度及处理工艺适应能力强;
- (4) 球化处理时球化反应动力学条件好,反应平稳,易控制,合金加入量范围宽,球化处理稳定性强;
- (5) 对环境污染小,工人劳动条件好。

各国铸造、冶金工作者除了对铈、镁进行研究外还对钙、锂(Li)、钠(Na)、钡(Ba)、锶(Sr)、锌、锑(Sb)、钇(Y)等元素的球化能力进行了研究,文献[4]把它们进行了分类,见表2.1。

表 2.1 球化元素分类

球化元素	球化能力	球化条件
镁、铈、镧(La)、钙、钇	强	一般条件
锂、锶、钡、铈(Tb)	中	要求原铁水含硫极低
钠、钾(K)、锌、镉(Cd)、锡、铝(Al)	弱	冷却速度快,原铁水含硫低

其中有些元素球化能力较弱,不能单独作为球化剂的主要元素。在工业生产中应用的主要球化元素有镁、稀土元素和钙,下面分别予以介绍。

2.2.1 镁

镁是迄今为止发现的球化能力最强的球化元素,其原子序数为12,原子半径为16 nm,密度为1.74 g/cm³,熔点651℃,沸点1107℃。其蒸气压力与温度有密切关系,见图2.1^[4]。镁与硫、氧有很强的亲和力,生成MgS(熔点2000℃,密度2.8 g/cm³)、MgO(熔点2800℃,密度为3.07~3.20 g/cm³)。

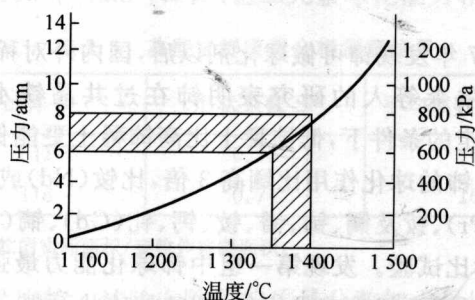


图 2.1 镁的蒸气压力与温度的关系

用镁做球化剂时,对原铁水允许有较宽范围的含硫(S)量,例如,对含硫量达0.12%~0.20%的原铁水仍可用镁成功地制取球铁。对亚共晶、共晶、过共晶的铁水均可用镁进行球化处理。当残镁量为0.04%~0.08%时,即可保证球化,所获得的球墨铸铁中的石墨球圆整。因镁的沸点低,处理时反应激烈,恶化了劳动条件,且抗衰退性能差,镁是稳定碳化物的元素,因此球化处理后白口倾向较大。镁还会恶化球铁铸造性能,球铁铸件易形成夹渣、缩松、皮下气孔等缺陷。为了发挥镁的球化能力强的优势,克服用镁做球化剂进行球化处理时产生的一系列问题,发展了许多镁合金。

(1) 镍镁、铜镁合金球化剂 这种合金熔点不高,含20%Ni的镍镁合金熔点为1095~1200℃。铜镁合金的熔点约800℃。两种合金的密度为7~7.5 g/cm³。合金熔制方便,将镁加入液态的镍或铜即可获得。由于它们密度较大,用冲入法时合金不上浮,反应平稳,操作简便、安全。通常用的镁的质量分数有15%、20%、50%,其余为镍或铜的镍镁和铜镁合金。当镁的质量分数为15%~20%时,可用冲入法。镁的质量分数为50%时,反应较剧烈,应采用钟罩压入。目前有改进型的镍镁合金,其中包含0.8%的稀土。这种合金价格较贵,使用受到限制,目前只有在特殊性能要求的球铁件上使用。

(2) 硅铁镁合金 它是继镍镁合金之后出现的一种球化剂,其价格大大低于镍镁、镍铜合金,而且硅的资源丰富,是目前国内外使用最广泛的球化剂。其镁的质量分数范围是5%~20%,硅的为45%~50%。改进型的硅铁镁合金中加入稀土(RE)1%~3%(或铈0.5%~1.5%),这种合金易于处理,适用于不同含硫量的铁水。稀土镁硅铁合金的熔点为980~1180℃,密度为3~5.5 g/cm³,处理时应采取措施防止合金漂浮。

(3) 镁焦球化剂 将焦炭浸入液态镁或由镁粉和焦炭粉压结成块,制成含镁43%左右的镁焦。因镁焦密度较小,在处理方法上应特别注意,通常用钟罩压入法,或采用专用防漂栅板(耐火材料制成),用冲入法处理,合金反应平稳,吸收率高,处理过程不增硅。

(4) 镁盐球化剂 常用的镁盐是氯化镁和氟化镁。处理时把镁盐与硅钙一起使用,在高温下钙把氯化镁还原生成氯化钙和镁,镁将使铸铁中的石墨由片状转化为球状。由于钙和氧有极强的亲和力,很容易形成高熔点的氧化钙包覆在硅钙表面而阻止钙与氯化镁进一步反应,为此在处理时要加入一定量的助熔剂(如氯化钠、氟化钙等),稀释渣的黏度,使包覆在硅钙表面的氧化钙剥落,使氯化镁继续被还原,保证球化稳定。这种球化剂价格贵,易吸湿且加入量大,铁水降温大,球化稳定性差,目前国内外用得较少。

2.2.2 稀土

自英国莫罗等人1947年发现铈可做球化剂以后,国内外对稀土的球化作用进行了更广泛深入的研究。米克尔森等人的研究表明铈在过共晶铁水中作用最大。拉利西(M. L. Lalich)指出,在一定的条件下,低铈稀土比高铈稀土更能保证球化,并发现铈是稀土中最有效的球化元素。铈的球化作用比镧高3倍,比钕(Nd)或钇大约高1.5倍。我国曾对单一稀土铈、镧、镨(Pr)、钕及镧、铈、镨、钕、钙、钆(Gd)、镝(Dy)、钇(Y)两组稀土元素分别作了球化能力的对比试验。发现第一组中铈球化能力最强,其次为钕、镨,镧的球化能力最差,即使加入量很高也很难获得均匀、圆整的球状石墨。第二组对比试验结果是镨、钕、钙、钆、铈、钇等元素球化能力较强,镝较差,镧最差。文献[5]对钇基稀土硅铁各成