铸铁行业如何面对加强稀土资源保护的新形势

中国铸造协会顾问　李传栻

一、概述

稀土金属在钢、铁、有色金属、石油化工、玻璃及陶瓷等基础产业中的用途广泛，铸造行业是稀土金属用量最多的行业之一。铸造行业中，稀土金属主要用于生产球墨铸铁，而在铸钢和有色金属铸造方面应用较少。

说到球墨铸铁，大家自然会想到球化剂是镁，实际上，铸铁所用的球化剂中，稀土金属也有极为重要的作用。最早宣布的、英国制成球墨铸铁的成果，所用的球化剂就是稀土金属铈。几乎与此同时，美国也宣布了用镁作球化剂的工艺。此后，由于镁的价格比稀土便宜，而且用镁作球化剂，在工艺技术方面有许多优点，镁球化工艺很快得到了广泛的认同，单用稀土作球化剂的工艺很少应用。后来，在用镁作球化剂的条件下，许多研究结果表明：如果在用镁作球化剂的同时，加入少量的稀土，可以克服单用镁处理的一些不足之处，兼有二者之美，这是球墨铸铁生产技术的重要发展。

1948年5月，美国铸造师学会（AFS）在费城举办的年会上，英国铸铁研究学会（BCIRA）的Henton Morrogh首次发表了用铈处理铁液、制成球状石墨铸铁的学术报告。

其后，美国国际镍公司（INCO）的Keith Millis等人宣称，早在1943年，INCO就已经用镁处理铁液，制成了球墨铸铁，但出于策略的的考虑，没有公开这一研究成果。

后来，虽然以镁作为球化剂的工艺应用日渐广泛，但稀土球墨铸铁问世最早却是不争的事实。

1952年，Henton Morrogh再次在AFS年会上发表论文，提出：只用镁作为球化剂，如铁液含有Ti、Pb、As、Sn等干扰元素，其对石墨形态的负面影响难以控制，若球化剂中加入少量稀土元素，就可以有效地抑制干扰元素的影响，与镁有极好的互补作用。这一发现，是后来世界各国广泛采用稀土镁复合球化剂的先导，在球墨铸铁迅速发展方面，其作用是不可低估的。

1967年，美国联合碳化物公司（Union Carbide）的T. K. McCluhan，在AFS年会上发表论文，宣布了其在Henton Morrogh工作的基础上进行的研究，用硅铁镁合金作球化剂制取球墨铸铁时，同时加入少量的铈，可以增加铸铁中石墨球的数量，并减轻铸铁的白口倾向。

此后，美国A.S. Amin、C.R. Loper等人，都在这方面进行了大量的研究工作，由镁和稀土组成的复合球化剂很快就在世界各国推广应用。

我国是稀土资源最丰富的国家，各类稀土氧化物的总储量约占世界总量的一半。对稀土资源的开发，我国也居世界首位。2010年，我国各类稀土矿的产量占世界各国总产量的97%以上。根据美国内务部和资源勘探部门2011年发布的《Mineral Commodity Summaries 2011》，2010年世界各国已探明的稀土氧化物储量、该年度稀土矿物的产量见附表。

2010年世界各国已探明的稀土矿储量和该年度的大致产量

国别	中国	独联体国家	美国	印度	巴西	马来西亚	其他各国	取整总数
已探明的储量/万t	5500	1900	1300	310	4.8	3.0	2200	11000
2010年的产量/万t	13	-	-	0.27	0.055	0.035		13

注：2010年美国未开采本国的稀土矿产，所用的稀土矿、稀土金属和合金92%自中国进口，其余的自其他国家进口。

20世纪50年代初期，我国就着手对稀土资源进行勘探、研究开发和推广应用。1960年左右，我国自行研发了稀土镁硅铁合金，用作球墨铸铁的球化剂。此后，这种球化剂的应用迅速推广，为适用于不同的生产条件，其品种逐渐增多，质量也不断改善。目前，我国球墨铸铁件的年产量为870万t，约占全世界球墨铸铁件总产量的43%，其中，绝大部分都是用稀土镁硅铁合金作球化剂生产的。

二、问题的提出

据日本铸造协会的测算，日本铸造行业每年稀土金属的用量约1000t，基本上全部从中国进口。按照铸件产量所作的粗略估算，我国铸造行业每年需用的稀土金属不低于8000t，对于这种就全世界而言属于资源稀缺的材料，数量是相当可观的。

稀土金属除广泛用于基础产业的各种材料外，还具有特殊的光、电、磁性能，是研发多种新型功能材料不可或缺的元素，例如：

（1）含稀土的永磁材料，是当前磁性最强的，已用于汽车、计算机、自动化组件、航空航天及军工设备。

（2）稀土镍氢电池的用途日渐广泛。

（3）稀土发光材料是彩色电视、各种显示器和节能灯不可缺少的。

（4）稀土激光材料已广泛用于光通信、精密加工、医疗及军工等方面。

由此看来，以前我们对待稀土有点太偏重于其“土”的一面，大量开采，大量廉价出口，而忽视了重要的“稀”字，把人参当作了萝卜。

近年来，随着科学技术的进步和可持续发展观念的增强，我国已逐步加强对稀土资源的保护。从2007年起，我国开始对稀土的生产实行指令性规划，并逐年减少出口配额。自2011年起，还适当提高了稀土的资源税和出口税税额。

2011年2月，温家宝总理主持了国务院常务会议，研究部署促进稀土行业持续健康发展的政策措施。会议指出：“稀土是不可再生的重要战略资源，在新能源、新材料、节能环保、航空航天、电子信息等领域的应用日益广泛。经过多年发展，我国稀土开采、冶炼分离和应用技术研发取得了较大进步，产业规模不断扩大。但稀土行业发展中仍存在非法开采屡禁不止，冶炼分离产能扩展过快，生态环境破坏和资源浪费严重，高端应用研发滞后，以及出口秩序较为混乱等问题，严重影响了行业的健康发展。”

会议强调，必须加快转变稀土行业的发展方式，提升开采、冶炼和应用的技术水平，坚持保护环境和节约资源，坚持控制总量和优化存量，坚持统筹国际、国内两个市场、两种资源，积极开展国际合作，力争用5年左右时间，形成稀土行业持续健康的发展格局。

由于我国稀土矿物的年产量占世界产量的97%以上，我国保护稀土资源的措施，对出口量实施控制，必然会导致世界性的稀土产品价格上涨。

日本所用的稀土，基本上全部自中国进口，相关行业对这种形势都非常敏感，日本铸造协会就在2011年1月26日召开了专题研讨会，讨论削减稀土用量的对策。

目前，在我国虽然没有稀土资源匮乏之虞，但是，近期稀土镁硅铁合金价格的飙升，已经在铸造行业引起了普遍的关注，如果从国家可持续发展的观点出发，就更应将减少铸造行业中稀土合金的用量，作为当前生产技术发展中的重要课题之一。

三、稀土在球墨铸铁生产中的作用

要想切实削减稀土的用量，或尽可能不用，必须对其作用有充分的认识。

镁、稀土和钙在铸铁中都有使石墨球化的作用。作为实际应用的球化剂，就它们各自的综合评价而言，镁是居于首位的。但是，在以镁作主要球化元素的条件下，配以适当的稀土，可以得到更好的球化效果。

这里，只能简单地叙及稀土在与镁配合作为球化剂时的一些作用。

1. 脱硫、脱氧

镁、稀土和钙，它们在铁液中都有很强的脱硫、脱氧作用。

就元素与硫、氧作用生成硫化物和氧化物的自由能而言，稀土（铈）和钙的脱硫、脱氧能力都比镁强。但是，镁的沸点为1107℃，进入铁液后迅速气化，对铁液有强烈的搅拌作用。同时，溶于铁液中的气体易于向气泡中扩散、析出，从而被气泡带

出。铁液中的氧化物、硫化物夹杂也易于被气泡吸附并排出。考虑到反应动力学方面的因素，在铁液中，镁脱氧、脱硫的作用实际上强于稀土和钙。

2. 对铸铁白口倾向的影响有其两面性

溶于铁液的稀土，促进形成碳化物的作用很强，是反石墨化元素。但是，在以镁为主的球化剂中配以少量的稀土，却可以使铸铁的白口倾向大为减轻；在加入量较多的情况下，却会增强铸铁的白口倾向。这种看似矛盾的现象，实际上并不矛盾，其原因是：稀土与硫、氧结合的能力很强，少量的稀土很快就与铁液中的硫和氧作用，形成大量细小的硫化物和氧化物，为铸铁的石墨化提供了大量异质晶核，使石墨球的数量大幅增加，便于铁中的碳向石墨球扩散，从而抑制白口的生成。如果稀土加入量较多，除与氧和硫作用以外，还有多余的溶于铁液，这部分稀土就会增强铸铁的白口倾向。

3. 抑制干扰元素的作用

球墨铸铁中，有一些元素起反球化的作用，通常称之为干扰元素。干扰元素大致可分为两类：

一类，有人称之为消耗型干扰元素，如硫、氧等，都易于与当前广泛应用的各种球化元素形成化合物。镁、稀土和钙都可以脱硫、脱氧，消除它们的负面影响，当然本身也要因此而消耗掉一部分。

球化剂中含有稀土时，其硫化物和氧化物稳定性很高，粒度细小，在铁液中难以上浮，而且这些化合物与石墨晶格的失配度很小，可作为石墨析出的异质核心。球化剂镁的氧化物（MgO）熔点高，稳定性好，在铁液中的溶解度低，但粒度稍大，可以上浮到表面成为浮渣，也可能被卷入铸件内部成为夹渣。同时，硫化镁（MgS）的密度低，易于上浮到铁液表面，但其稳定性较差，与氧接触后会形成氧化镁，将硫释放回铁液，再次与铁液中的镁反应。这种反应的不断发生，是单用镁作球化剂时球化易于衰退的主要原因之一。用稀土（铈）作球化剂时，衰退现象就不这么明显，形成夹渣的倾向也较小。

另一类是偏析型反球化元素，如钛、锑、铅、钒、铋等，在铸铁发生共晶转变时富集于共晶团之间，使石墨的形状畸变。镁抗干扰元素的能力差，而稀土元素抑制这类干扰元素有害作用的能力很强，铸铁中残留铈量（质量分数）为0.008%时，就能有效地控制干扰元素的反球化作用。因此，以镁为主的球化剂中加入稀土，可减缓球化衰退，而且形成夹渣的倾向也较小。

四、铸造行业中减少稀土合金用量的措施

基于此，节约稀土合金是我们今后必须面对的问题。实际上，目前我国铸造行业中，球化剂中稀土用量过多的情况是普遍存在的，不但浪费资源，对铸件质量也有很多负面的影响，如：球化剂中稀土用量过多，不但使铁液的过冷度增大，孕育处理的难度大，还会导致石墨球畸变。

要切实减少稀土的用量，不能只从节约的方面考虑，而且还必须提高对稀土作用的认识。在可用可不用的情况下，就应该不用；在必须采用的条件下，也应该尽可能地减少用量。当然，不用或减少用量，都要以确保铸件质量为前提，因而各企业要根据具体的生产条件、产品特点和质量要求，通过试验和分析研究，寻求最佳的工艺方案。已形成产业集团的地区，可联合进行研究开发，各企业根据自己的特长分担若干小课题进行试验，然后集中研讨，形成共有的专利技术。

以下，只就球墨铸铁的生产，提出几个可供行业同仁考虑的方面。

1. 推广应用高纯生铁

随着对铸件质量水平和质量稳定性要求的日益提高，高纯生铁的推广应用已经成为不可逆转的趋势。采用高纯生铁作为主要炉料熔炼的铁液中，各种干扰元素的含量很低，球化剂中当然就可以少用或不用稀土元素。

近年来，一些发达国家铸造行业中，高纯生铁的应用已日见增多。根据日本已发表的不完全的统计数字：1997年，其全国消费的铸造生铁中，高纯生铁所占的比重不到20%；2002年即已增长到31%。此外，据日本神户制钢所的报道，该公司近期销售的铸造生铁中，高纯生铁已增至60%左右。

目前，为适应生产优质球墨铸铁件的需求，我国已有三家为铸铁厂提供高纯生铁的企业，产品的品质已不亚于自加拿大或南非进口的Sorelmetal，而价格则便宜很多。中国铸造协会也正在着手制定有关高纯生铁的行业标准。今后，随着生产规模

的逐渐扩大，国产高纯生铁的质量还可望进一步提高，而且还将逐步增加品种，以适应不同客户多方面的要求。

日本早就有人认识到，采用感应电炉熔炼的铸铁企业，高纯生铁在炉料中所占的比重将不断提高，今后，有可能只用很少量的优质废钢调整碳含量，而以回炉料和高纯生铁作为主炉料。这样，对于铸造企业提高产品质量和降低生产成本都将大有裨益。

面对减少稀土金属用量的新形势，为了确保产品质量，高纯生铁的应用必将进一步增加。

2. 改进球化处理工艺

目前，我国铸造厂生产球墨铸铁，球化剂主要是稀土镁硅铁合金，大多数铸造厂球化处理都采用简单而粗放的冲入法，虽然操作方便，但球化剂的收得率很低，一般只有30%左右，而且处理过程中火光迸发、烟雾弥漫，恶化了作业环境，球化处理的效果也难以稳定。

笔者认为，我国作为一个铸造大国，无论是从节约资源、降低生产成本，还是从环境保护和确保产品质量方面考虑，都应该尽快摒弃当前广泛应用的冲入法。

一般的铸造厂可采用盖包法。由冲入法改为盖包法并不复杂，生产设施方面无需很大的投入，技术方面也没有难度。熟练掌握工艺后，球化剂可节省10%～15%，作业场所的环境可明显改善，产品质量也将更为稳定。

采用喂丝球化工艺，有很多优点，如：

（1）一般球墨铸铁件的球化剂中都可以不用稀土。

（2）球化剂的用量可节省很多。

（3）可以减少渣量，提高产品质量。

（4）减少球化处理产生的烟雾和闪光。

目前，我国铸造行业中采用喂丝球化工艺的厂家很少，今后应大力推广，条件适当的铸造厂，都可采用喂丝球化工艺，还可以在此基础上实施在线控制，以确保产品质量的稳定、一致。

当然，可供选用的球化工艺还很多，不必在此处赘述，铸造厂也可以根据具体条件，采用最适合自己的工艺。

3. 正确地做好孕育处理

据笔者的管见，在孕育处理方面我国不少铸造厂都过于粗放，在球化处理后只进行一次孕育处理，而且在孕育剂粒度的控制、加入方式等方面都不太严格，这是亟待改进的。

在采用低稀土或不含稀土的球化剂，力求降低球化剂用量的条件下，必须相应地强化孕育处理工艺。除个别特殊情况外，一般都应该进行二次孕育，而且孕育剂的规格、加入方式等，都应根据工厂的具体条件，通过试验予以优化。

有条件的工厂，应该用热分析仪得到铁液的冷却曲线，从而控制铸铁的冶金质量，力求球化和孕育处理后铁液的过冷度、再辉程度稳定一致。如果热分析仪只用以测定碳、硅含量和碳当量，就很不妥当了。

4. 对球化剂的选用进行试验、研究

为保护资源，减少稀土金属的用量，绝不是简单地改变料单所能奏效的，必须进行大量的试验研究工作。以下提出几点笼统的思路，供参考。

（1）生产小型球墨铸铁件时，由于铸件的冷却速率较高，组织中石墨球数很多，球化剂中可以不含稀土。如果所用的球化剂是稀土镁硅铁合金，可用镁硅铁合金替代，但要考虑适当增加球化剂的用量，同时要认真做好二次孕育，以减缓球化的衰退。

（2）生产大中型球墨铸铁件时，为了使组织中石墨球数增多，并抑制干扰元素的负面影响，还是以采用稀土镁硅铁作球化剂为好，但要尽可能地减少稀土的用量，宜选用GB/T 4138－2004《稀土镁硅铁合金》标准中稀土含量低的牌号。

（3）根据已经见到的相关资料，球化处理时往铁液中加入0.025%（质量分数）的稀土，球墨铸铁中残留的稀土量为0.008%左右，就可以获得较多的石墨球数，并抑制干扰元素的影响。减少球化剂中稀土的用量，难度并不很大，但有一个重要的条件，就是必须认真做好二次孕育处理。同时，也可能要适当增加球化剂用量，以减缓衰退。**MW**

（20120208）