

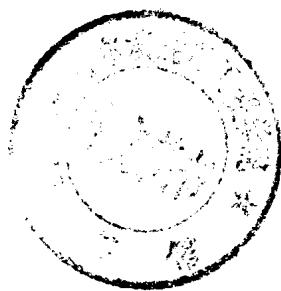
1625
L33

414072

机械工业出版社出版基金资助项目

铸铁质量及其控制技术

李荣德 于海朋 丁晖 著



00414072



机械工业出版社

序　　言

铸铁不仅具有悠久的历史，而且在当今社会仍然是一种应用广泛、性能优良和经济实用的金属材料。在铸件生产中仍是一个“大户”，占铸件的总重量的70%以上。近百年来，这个领域的学者发表了大量的论文和著作，每一部著作都是铸铁发展道路上的新的基石，献给读者的这一本颇具特色的新著，无疑是对铸铁领域的新贡献。

对铸造工作者来说，生产出完善的铸件是每一个人的追求。然而，高质量铸件的不断完善依赖于对凝固过程的不断探索。为提高铸件质量，本书在铸铁的冶金质量控制，石墨形核与生长过程及其控制，固态相变及基体组织的变化规律，孕育机理及实践等诸方面，提供了广泛而坚实的理论基础。更难能可贵的是他们在孕育铸铁的两阶段形核理论等方面还提出了新的具有创意的新观点。

读书不易，写书更难，三位中青年学者克服各种困难，把他们20年来的，包括获得国家发明奖在内的近十项研究成果和形成的学术思想积累编纂起来，并分析了大量的国内外文献，写出了第一部具有科学性、先进性和实用性的论著。在表达方式上具有简明扼要，深入浅出的特点，是一部适于铸造技术人员，特别是大学生、研究生及研究工作者的重要参考书。我祝贺三位作者奉献出的成果与读者见面了，我也愿意与作者、读者共享新书出版的欣慰。

唐玉林

前　　言

铸铁作为一种十分重要的工程结构材料，在机械工业乃至世界经济中占有重要的位置。铸铁不仅具有悠久的历史，而且又是当今社会文明和材料发展与应用的重要支柱之一。因而，在时代即将跨入 21 世纪的今天，铸铁及其控制技术仍然受到世界各国企业界和学术界的高度重视和极大关注。多少年来，人们始终不渝地在追求一种能使铸铁生产进入工艺过程更稳定、控制方法更科学、显微组织更均一、力学性能更高强、综合质量更优异的境界。应当说，这是每一位铸造工作者的责任和理想。

然而，由于铸铁是一种十分复杂的多元结构材料，要达到上述几方面的要求是很不容易的。这是因为人们对铸铁及其凝固过程的认识还很有限，许多问题尚不十分清楚；与此同时，用于铸铁研究和铸铁生产过程控制的技术尚不能准确而又严格地发挥其效果。在理论方面，一些关于铸铁冶金学方面的观点还不够成熟，有些尚处在假说阶段；一些实际生产的应用技术似乎仍建立在某些错误的理论基础上。所有这些，都限制和制约了铸铁及其相关技术的进一步发展。

基于以上各点，作者及其合作者们自 70 年代末就开始致力于铸铁结晶理论与实践这一重要领域的研究工作。经过近 20 年的不懈努力和长期艰苦的潜心研究，获得了不少新的实验结果，由此提出了新的学术观点和学术思想并通过大量的实验加以验证。例如孕育铸铁的两阶段形核理论，石墨初始形态的演变过程观察，石墨生长的模型与理论，过渡态石墨的形成特点研究等。以这些理论为基础发展了一系列铸铁孕育剂（如含氮孕育剂、含铋复合孕育剂、钙锰硅孕育剂等）和相关的铸铁制造与控制技术，如薄壁高强度铸铁生产技术，铸铁铁液质量的计算机管理系统等等。这

些成果在国内不同行业的铸造厂中的应用取得了良好的社会效益和经济效益。与此同时，作者从 70 年代中叶就开展了铸铁热分析技术的研究工作，并且将其应用于铸铁生产 的实际工艺控制中，为铸铁生产的炉前控制提供了一种行之有效的手段和方法。在这些方面，作者在国内外发表了几十篇学术论文，获得了包括国家发明奖、部省级科技进步一、二、三等奖在内的近十项研究成果。本书在这些研究成果基础上编著而成。

本书根据铸铁生产过程的基本程序进行编排。首先介绍铸铁铁液的冶金质量控制，如冶金质量控制的基本内容和铸铁计算机质量控制软件系统，然后全面阐述铸铁中石墨的形核与孕育理论，并且把叙述的重点放在铁液中浓度起伏及其实验测定、孕育铸铁的两阶段形核理论和石墨异质形核的实验验证上。第三章和第四章从晶体结晶生长的角度入手，详细地从理论上研究石墨如何从最初始的团球状演变成最终的片状、球状、蠕虫状或各种不同的过渡状态，以及这一过程受哪些因素影响，各种不同形态石墨的结构与形成特点等。第五章介绍灰铸铁和球墨铸铁用的各种孕育剂；第六章讨论了铸铁中奥氏体枝晶形成过程和铸铁固态相变的基本规律和基本过程。最后，归纳和总结铸铁的热分析和微分热分析技术及其一系列具体应用，这些对于指导生产实际具有重要意义。

本书第一章、第二章和第五章由李荣德教授执笔完成，第三章、第四章和第六章由海朋教授执笔完成，第七章由丁晖教授执笔完成。全书由李荣德教授统一、修改和定稿。

本书承蒙中国机械工程学会铸造分会副理事长兼秘书长唐玉林教授级高级工程师作序，中国农业机械学会制造技术学会铸造分会主任委员罗志健高级工程师（教授级）在百忙之中花费了大量的时间和精力对全书进行了认真的审阅，在此深表谢意。

在本书的写作过程中，三位作者得到了同事和研究生们的大力支持和无私协助，在此一并向他（她）们致谢。

著 者

目 录

序言

前言

第一章 铸铁铁液的冶金质量	1
第一节 铸铁中的杂质元素	1
第二节 铁液中的氧及其对铸铁质量的影响	3
第三节 铁液中的氮对铸铁质量的影响	10
第四节 铸铁铁液中的氢	15
第五节 铁液温度对铸铁质量的影响	16
第六节 保温时间对铁液冶金质量的影响	19
第七节 铁液质量的计算机管理	26
参考文献	30
第二章 铸铁中石墨的形核与铸铁孕育理论	33
第一节 浓度起伏不均理论	33
第二节 孕育铸铁中石墨的两阶段形核过程	38
第三节 铁液中浓度起伏的实际测定	42
第四节 石墨形核的过冷理论	45
第五节 氧化物形核理论	49
第六节 盐类碳化物形核理论	54
第七节 硫化物形核理论	57
第八节 氮化物形核理论	60
第九节 相界张力理论	61
第十节 铸铁中石墨异质形核的实验验证	65
参考文献	70
第三章 铸铁中石墨生长过程的控制	74
第一节 石墨生长初期的形态及其演变	74
第二节 凝固过程中的固-液界面形貌	97
第三节 片状石墨的类型及分布	117

第四节	生长速度突变时石墨形态的变化	127
附录 A	非金属夹杂物尺寸对石墨形核的影响	134
附录 B	界面稳定性理论	139
参考文献		145
第四章	石墨的结构特征及形成特点	149
第一节	片状石墨的结构特征和形成特点	149
第二节	厚片状石墨的形成特点	160
第三节	蠕虫状石墨的结构特征和形成特点	173
第四节	球状石墨的结构特征和形成特点	183
参考文献		192
第五章	铸铁孕育剂及其发展	195
第一节	孕育剂发展的简要回顾	195
第二节	孕育剂的基本作用及其分类	196
第三节	墨化孕育剂	197
第四节	稳定化孕育剂	206
第五节	复合孕育剂	210
参考文献		220
第六章	铸铁的基体组织及固态相变	222
第一节	初生奥氏体枝晶的形成及合金元素的影响	222
第二节	铸铁的固态相变	239
第三节	铸铁中过冷奥氏体的转变	250
参考文献		263
第七章	铸铁的热分析法和微分热分析法测试技术	266
第一节	概述	266
第二节	热分析的基本原理	267
第三节	热分析测试装置	271
第四节	热分析法在铸铁质量控制方面的应用	274
第五节	微分热分析法的原理及其应用	295
参考文献		324

第一章 铸铁铁液的冶金质量

铸铁铁液的冶金质量是获得优质铸铁件的基础。因而，在实际生产过程中不仅要根据具体情况认真对待各个生产环节，综合开展全面质量管理，还要十分重视铁液的冶金质量。经常可以在实际生产中遇到化学成分和凝固冷却条件相同或相似的铸铁件其力学性能指标相差很大的情况，这正是由于铁液的冶金质量不同而导致的。由此可见，对铸铁铁液的冶金特性进行研究并进而有效地进行严格控制是十分必要的。

铁液的冶金质量受诸多复杂的冶金热力学和动力学过程所控制。因此，表征铁液冶金质量的参数也就不止一个，有时需要从几方面去分析和衡量。目前较为常用的铁液特征参数主要有：①铁液的含气量（ N_2 、 O_2 、 H_2 等），②铁液温度，③铁液中杂质元素的含量，④铁液化学成分的稳定性等内容。本章着重从这几个方面展开讨论。

第一节 铸铁中的杂质元素

在铸铁铁液的熔炼过程中，有些微量元素，或是由于不可避免或是由于无意的卷入而可能达到影响材料熔炼质量、显微组织和力学性能的程度；有时还可能会造成诸如白口倾向过大、大量铸造缺陷出现或力学性能指标达不到要求，从而导致铸件报废的程度。所以要对铸铁中含有的这些微量杂质元素予以充分重视，以确保生产的连续稳定进行。常见的微量杂质元素有的来源于废钢，有的来源于生铁，也有的来自于熔炼或浇注过程本身。比如，元素磷的多寡主要视生铁中含磷量之高低；国内本溪生铁中一般含有 $5.20 \times 10^{-4} \sim 5.90 \times 10^{-4}$ 的钛，而鞍钢生铁则含有 1.93×10^{-3} 左右的钛^[1]。各种微量杂质元素的来源，通常含量和主要作用列于

表 1-1 中。由表可见，微量杂质元素在铸铁中的作用十分复杂，表现方式也不尽相同，需要具体问题具体分析。例如对于发动机缸体铸件的生产，一般认为，这些元素影响较大的是 Al、Pb 和 Ti，但有时其它一些元素的影响也是很显著的^[2]。

w (Ti) 一般希望不大于 0.1%，但实际上对钛的含量要求还要严格得多，因在生产中 w (Ti) 如大于 0.06% 就可能使铸铁的力学性能达不到要求。

表 1-1 铸铁中微量杂质及其来源

元素	来 源	通常 w (%)	作 用
Al	铁合金，废钢铁带入的有色金属	0.01~0.05	①促进石墨化 ②减少过冷倾向 ③ w (Al) 在 0.01%~0.10% 时可能引起针孔
Sb	废钢铁中的杂质 废钢铁中未清除的搪瓷、铜合金中杂质等	0.005	①略能细化石墨 ②当 w (Sb) 为 0.03%~0.06% 时，可获得完全珠光体组织 ③无明显白口倾向
As	钢铁及有色合金中的杂质	0.01	①对白口及石墨化无明显作用 ② w (As) 为 0.1% 时，得珠光体组织
Bi	一般属人为加入	0.010	①增加白口倾向 ②促进 D 型石墨形成 ③减小共晶团尺寸
B	搪瓷废料带入	0.01~0.05	①促进 D 型石墨形成 ②增加共晶团
Ca	铁合金	0.04	①增加共晶团数 ②含量过高时，增大白口倾向
Cr	废钢铁中的合金元素	0.03~0.04	①增加白口倾向 ②促进珠光体形成
Cu	废钢铁中未除净的有色金属	0.01~0.09	促进珠光体的形成
H ₂	湿的炉衬及浇包 耐火炉衬	0.0002~0.0015	①增加白口倾向 ②形成针孔

(续)

元素	来 源	通常 w (%)	作 用
N ₂	熔炼时铁液暴露在气体中	0.002~0.008	①促进珠光体形成 ②产生疏松倾向
Pb	废钢铁中未清除的有色金属、萤石	0.003	①增大白口倾向 ②促进D型石墨 ③降低力学性能
Mo	废钢铁中的合金元素	0.01~1.5	①稳定珠光体 ②增加力学性能 ③略为促进碳化物形成
Te	废钢铁中合金元素	0.005	①强烈增加白口 ②促进D型石墨形成
Sn	浇包附加物	0.10	w (Sb) 在 0.06%~0.10% 时促进珠光体形成
Ti	生铁锭	0.01~0.06	① w (Ti) 在 0.1%~0.25% 时促进石墨化 ② w (Ti) 大于 0.25% 时增加白口倾向，促进D型石墨产生
Zn	废钢铁	尚无数据	促进铁素体形成

第二节 铁液中的氧及其对铸铁质量的影响

一、铁液中氧的平衡热力学

关于氧在铸铁铁液中的熔解和吸附过程近些年来有不少的研究工作^[3~7]。Ostberg^[8]等人根据铁液中C、Si、O之间的平衡关系计算出了铁液中Fe-C-Si-O系中氧的溶解度和活度系数。这项研究工作的热力学基础是把CO和SiO₂相视为标准态或纯物质来处理，从而有

$$[C] + [O] = CO \quad K_{CO} = \frac{P_{CO}}{a_C a_{[O]}} \quad (1-1)$$

$$[Si] + 2[O] = SiO_2 \quad K_{SiO_2} = \frac{a_{SiO_2}}{a_{[Si]} a_{[O]}^2} \quad (1-2)$$

式中 a_{SiO_2} —— 氧化硅的活度；
 $a_{[\text{Si}]}$ —— 铁液中硅的活度；
 $a_{[\text{O}]}$ —— 铁液中氧的活度。

因假定 CO 气体的分压为 $P_{\text{CO}}=0.101 \text{ MPa}$ (1atm), SiO_2 的活度 $a_{\text{SiO}_2}=1$, 于是, 可将与 CO 平衡的铁液中的活度表示为

$$a_{[\text{O}]} = \frac{1}{K_{\text{CO}} \cdot a_{\text{C}}} \quad (1-3)$$

式中 a_{C} —— 铁液中碳的活度。

而与 SiO_2 中平衡的铁液含氧量 (氧的活度) 为

$$a_{[\text{O}]} = \frac{1}{(K_{\text{SiO}_2} a_{[\text{Si}]})^{1/2}} \quad (1-4)$$

上式中 K_{CO} 和 K_{SiO_2} 分别代表反应式 (1-1) 和 (1-2) 的平衡常数。

考虑到 C、Si 等元素对氧活度系数 f_{O} 的影响可近似为^[9]

$$f_{\text{O}} = f_{\text{O}}^0 + f_{\text{O}}^{\text{C}} + f_{\text{O}}^{\text{Si}} \quad (1-5)$$

式中 f_{O}^0 、 f_{O}^{C} 、 f_{O}^{Si} 分别为氧、碳、硅对氧的相对活度系数。

(1-5) 式也可写成：

$$\lg f_{\text{O}} = \lg f_{\text{O}}^0 \cdot \lg f_{\text{O}}^{\text{C}} \cdot \lg f_{\text{O}}^{\text{Si}} \quad (1-6)$$

这样, 即可根据活度的交互作用系数 e_j^i 和元素 j 的实际含量, 求出 f_i^j , 进而得到铁液中氧的活度系数 f_{O} 和铁液中的 $w_{[\text{O}]}$ 。例如, 当 $f_{\text{O}}^0=1$, $\lg f_{\text{O}}^{\text{C}}=e_{\text{O}}^{\text{C}} [w_{(\text{C})}] + e_{\text{O}}^{\text{C}} [w_{(\text{C})}]$ 。由此而得到的 Fe-C-Si-O 系中氧的溶解度见图 1-1。图中给出了三种成分合金的计算结果, 曲线 I : $w_{(\text{Si})} 2.0\% - w_{(\text{C})} 1.0\%$, 曲线 II : $w_{(\text{Si})} 1.0\% - w_{(\text{C})} 3.0\%$, 曲线 III : $w_{(\text{Si})} 2.0\% - w_{(\text{C})} 3.0\%$, 可见, 随铁液温度升高, 含氧量增大。

二、铁液中 C、Si 元素与 O 的平衡反应温度

(一) 平衡温度与过热温度

氧在铸铁中的溶解度在一定温度下取决于 C 与 Si 的含量, 在铁液—酸性炉衬—气相系统中, 溶于铁液中的氧与铁液中的 C 和 Si 相平衡, 即有:

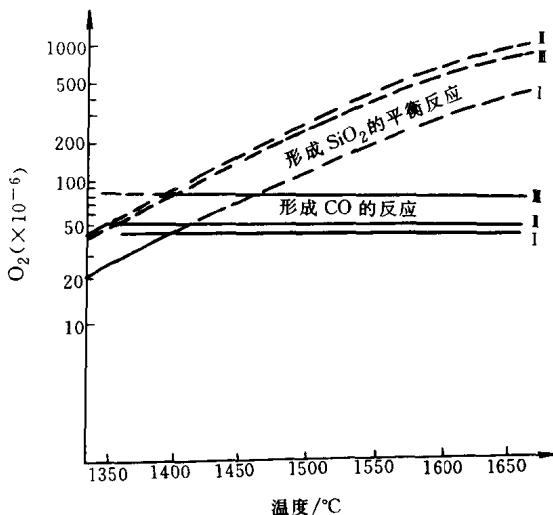


图 1-1 Fe-C-Si-O 系中氧的溶解度



根据质量作用定律，式 (1-7) 的平衡常数为

$$K_{Si,C} = \frac{a_{[Si]} \cdot P_{CO}^2}{a_{[C]}^2 \cdot a_{SiO_2}} \quad (1-8)$$

同样，如令 $P_{CO}=1$, $a_{SiO_2}=1$, 则有

$$K_{Si,C} = \frac{a_{[Si]}}{a_{[C]}^2} \quad (1-9)$$

其平衡常数与温度的关系式为

$$\lg K_{Si,C} = -27486/T + 15.67 \quad (1-10)$$

铁液中 C、Si 含量不同其相应的平衡温度也就不一样。图 1-2 给出的这一对应关系有一定的实用意义。例如在 $w(C)$ 为 3.0%， $w(Si)$ 为 2.0% 时铁液的平衡温度约为 1430°C，低于此平衡温度，则由于硅的沉淀脱氧而生成固态 SiO_2 ；高于平衡温度，生成脱氧产物 CO。换句话说，当低于平衡温度时硅被氧化，而高于平衡温度时，则碳被氧化烧损。所以低温时可称为硅影响区，高温

时，可称为碳影响区。铁液中含氧量与过热温度之间的关系如图1-3所示。一般认为铁液的过热温度须高于平衡温度50℃以上，此时，铸铁中含氧量仍随温度升高而增加，其原因是在这个温度范围内，生成 SiO_2 的反应虽不再进行，但仍有残留的 SiO_2 存在，加之此时铁液中的C还原 SiO_2 的反应还不强烈，因此铁的氧化物的生成比较明显，在这个临界温度范围内，铁液不宜过久的暴露于空气中，以免吸收过量氧气，当过热温度大于50℃达到铁液沸腾温度以后 $\text{SiO}_2 + 2[\text{C}] = [\text{Si}] + 2\text{CO}$ 的反应较为明显，铁液因一氧化碳放出而有轻微沸腾，从而使铁液中的含氧量降低和所含有的固态夹杂上浮，进而提高铁液纯洁

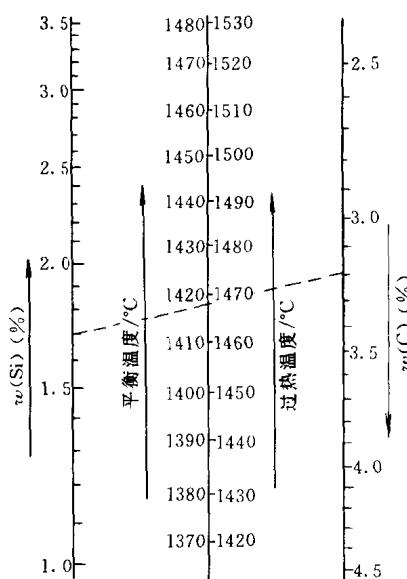


图 1-2 铁液中碳硅含量与平衡温度间的关系

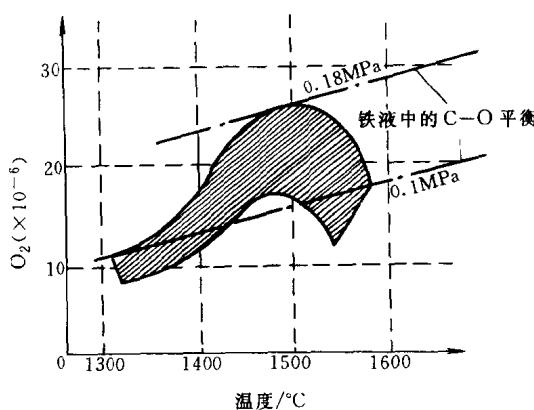


图 1-3 铁液过热温度与含氧量

度。这就是铁液应当采取高温熔炼的重要原因。

(二) 过热温度与保温时间

铁液在高温下保温时其含氧量的变化分为三种情况，一是当过热温度在 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 范围内，铸铁含氧量随时间延长而增加；其原因如上所述。二是当过热温度大于 50°C 时，随时间增长，含氧量变化不大。三是在平衡温度以下保温时（无过热度），由于铁液保温时吸收的氧与 $[\text{Si}]$ 化合，从而使铁液中的含氧量几乎没有变化，见图 1-4。

保温时间对铁液中 C、Si 含量的变化如图 1-5 和图 1-6 所示，在 1450°C 以上保温，随时间的延长含 C 量下降、

含 Si 量上升。这一理论计算值在含 Si 量的变化上与表 1-6 中的实测值不尽相同，可见，实际生产过程中元素含量的变化规律要复杂的多。这一点将在稍后进一步讨论。

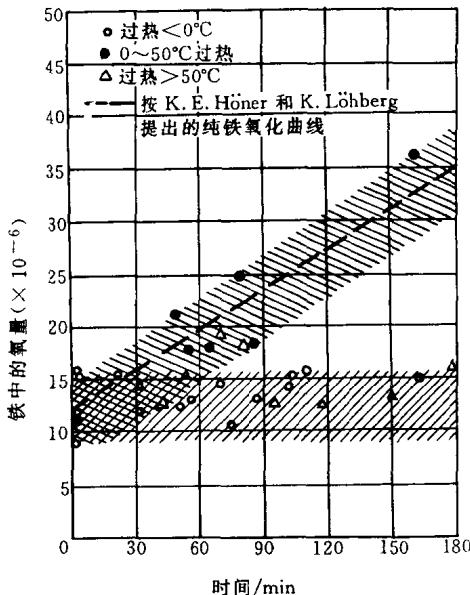


图 1-4 保温时间与含氧量的关系

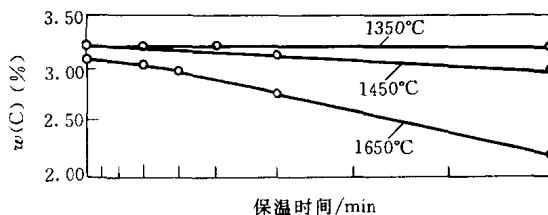


图 1-5 工频感应电炉中铁液过热温度和保温时间对碳含量的影响

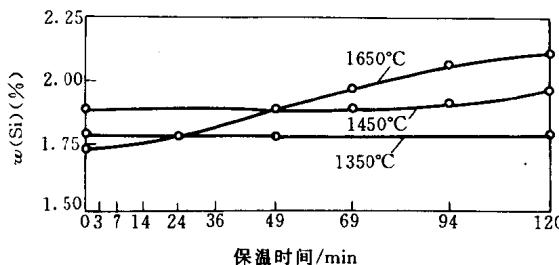


图 1-6 工频感应电炉中铁液过热温度和保温时间对硅含量的影响

三、含氧量对孕育效果的影响

从孕育角度看，铁液应含有一定量的氧，以便在孕育过程中生成各种氧化物做为石墨结晶的异质核心。大量实验结果表明铸铁中片状石墨的雏晶为球团状，其中含有异质晶核，异质晶核以硫化物、碳化物、氮化物或相当数量的氧化物如 Al_2O_3 晶核等组成。可见，铁液中的氧在孕育过程中起着十分重要的作用^[10]。

从提高孕育效果角度考虑，要求铁液具备以下条件：

- (1) 铁液必须含有足够的氧量。
- (2) 铁液中必须含有一定量的与氧有强亲和力的元素如铝、硅等，以形成外来夹杂核心。
- (3) 孕育温度不应超过 SiO_2 被还原的平衡温度以上 50℃。
- (4) 必须为 SiO_2 质点的析出留有适当时间，否则如冷却速度过快，孕育作用就可能不明显。但冷速过慢时则 SiO_2 颗粒易于聚合上浮，从而使孕育作用也减小。但铁液中含氧量过高（如含氧达 $1.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-4}$ ）以后亦会使石墨形状变坏，形成各种变态异型石墨。所以良好的孕育效果是要与适当的铁液含氧量相对应的，过高或过低都是不利的。

四、炉渣及炉气中氧的影响

根据国外的调查^[11]，炉渣中含 $w(\text{FeO})$ 在 2% 左右，炉气中 $w(\text{O}_2)$ 在 1.5%~2.0%， $w(\text{CO}_2)$ 在 13% 左右，这说明熔炼过程中炉气最好是还原性的，这样出铁温度高，不会造成对铁液的

氧化烧损。炉渣中 FeO 含量少，说明金属炉料氧化减弱。影响炉渣中 FeO 含量的主要因素为送风温度及送风湿度。送风温度与炉气中 CO₂ 含量与炉渣中 FeO 含量的关系如图 1-7 所示。随送风温度的提高，炉气中 CO₂ 含量减少，炉渣中 FeO 的活度降低，金属炉料的氧化烧损减弱。可见，采用 400℃以上热风供风，对于防止炉料氧化、减少炉渣中 FeO 含量及降低炉气中 CO₂ 含量都是很重要的。送风湿度也影响炉渣中 FeO 含量，见表 1-2。这是因为水分分解后，炉气氧化性增强，故而 FeO 生成量增多所致。

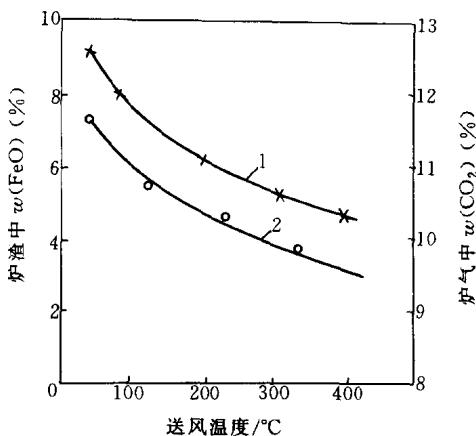


图 1-7 风温对炉渣及炉气中含氧量的影响
1—炉渣中 FeO 含量 2—炉气中 CO₂ 含量

表 1-2 送风湿度与炉渣中 FeO 量的关系

标态下送风湿度 / (g/m ³)	出铁温度 / °C	炉渣中 w(FeO) (%)
4.9	1550	1.02
10.0	1550	1.89
22.1	1500	2.99
25.8	1470	3.74

炉渣中 FeO 含量的多寡直接影响着铁液中含氧量的高低，两者之间的关系由分配定律 $L_{[O]}$ 来决定^[12]

$$L_{[O]} = \frac{a_{[O]}}{a_{(FeO)}} \quad (1-11)$$

式中 $a_{[O]}$ ——氧在铁液中的活度；

$a_{(FeO)}$ ——FeO 在炉渣中的活度，即熔渣的氧化能力。

$L_{[O]}$ ——氧的分配系数。

由于氧在铁液中含量很低，故而可认为氧溶于铁液时服从亨利定律，从而有 $a_{[O]}=w(O)$ ，于是，式(1-11)可简化为

$$L_{[O]} = \frac{[w(O)]}{a_{(FeO)}} \quad (1-12)$$

而当铁液与纯 FeO 熔渣相平衡时，铁液中的含氧量为最高；也就是说，当 $a_{(FeO)}=1$ 时， $[w(O)]=[w(O)]_{\text{饱和}}$ ，代入式(1-12)得

$$L_{[O]} = [w(O)]_{\text{饱和}}$$

可见，氧的分配系数在数值上等于氧的饱和溶解度，进而可得

$$[w(O)] = [w(O)]_{\text{饱和}} a_{(FeO)} \quad (1-13)$$

而饱和溶解度只是温度的函数^[13]

$$\lg [w(O)]_{\text{饱和}} = -6320/T + 2.734 \quad (1-14)$$

所以，可得出结论，炉渣的氧化能力越强，铁液中的含氧量越高。

炉渣中 FeO 量的多少也可用以衡量铁液中 Si、Mn 含量的变化，渣中 FeO 含量愈高，Si、Mn 烧损愈严重，所以炉渣中 FeO 含量是判断 Si、Mn 烧损量的一项重要指标。渣中 $w(FeO)<4\%$ 时，铁液中含氧量为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 4.0 \times 10^{-5}$ ，此时铸铁的质量指标较好，切削性能良好； $w(FeO)<5\%$ 时，铁液中含氧量无明显变化， $w(FeO)>8\%$ 时，铁液含氧量明显增加。因此，一般要将炉渣中 FeO 量控制在 <8% 以内。

第三节 铁液中的氮对铸铁质量的影响

一、Fe-C-Si 系铸铁熔体中氮的溶解度

Uda 和 Pehlke 等人^{[14][15]}计算了 $w(Si) 0 \sim 4\%$ 、 $w(C) 0 \sim 4\%$ 的 Fe-C-Si 合金熔体中氮的溶解度。所得结果示于图 1-8。由图可见，随熔体中含硅量增加，氮的溶解度明显下降。考虑到在通常熔炼条件下平衡常数 K 不受压力影响，因此，N 的活度系数 f_N 在所讨论范围内就不受压力影响。如选定纯铁中氮的稀溶液为参考状态，即认为此时氮的活度系数为 1。

氮在铁中的标准溶解自由能是

$$\Delta G^{\circ} = RT \ln K = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (1-15)$$

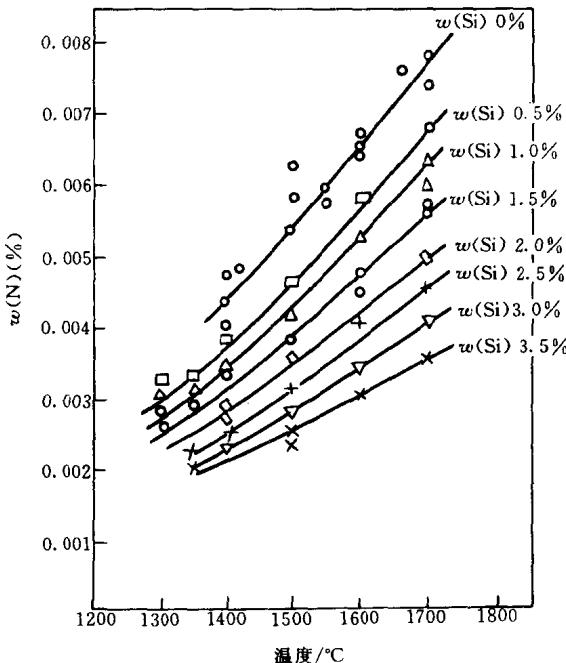


图 1-8 在 0.1MPa 压力下，碳饱和的 Fe-Si 合金中氮的溶解度

式中 ΔH^0 —— N_2 的标准溶解焓 (J/mol)；

ΔS^0 —— N_2 的标准溶解熵 (J/mol · K)。

平衡常数 K 是温度的函数，由 Van't Hoff (范德霍夫) 方程式给出

$$\lg K = -\frac{\Delta H^0}{4.575T} + \frac{\Delta S^0}{4.575} \quad (1-16)$$

由于在较小的温度间隔中 ΔH 和 ΔS 可看作常数，即有

$$\lg K = A/T + B \quad (1-17)$$

其中 $A = \Delta H^0/4.575$, $B = \Delta S^0/4.575$ 。

对于纯 Fe 液，在标准状态下氮的溶解度为

$$\lg (w(N)) = -306/T - 1.20 \quad (1-18)$$

对于 $w(Si)$ 为 2.0% 的合金液，在标准状态下氮的溶解度为