

前 言

“工艺金属学”，顾名思义是有关加工工艺的金属学。译者们已感到用“研究金属材料的成分、组织与性能之间的关系”来定义金属学已不够完整了，因为加工工艺也会影响材料的组织和性能；同时也感到在过去的金属学教学中乃至本专业课程设置中，都比较地重视材料的使用性能，而于工艺性能方面未给予应有的地位。在金属材料发展史上不乏这样的事例，即具有某种特别优良的使用性能的材料却不一定具有良好的加工工艺性能，有时工艺性能问题竟决定着一种使用性能优越的材料能否实际应用，因之有必要探讨如何控制金属材料的成分、组织使之获得良好的工艺性能。1978年4月高等学校一机部对口专业座谈会确定选译这方面的文献，并定名为《工艺金属学》(译文集)。

本译文集选自英国金属学会应用冶金和金属工艺分会于1975年在伦敦举行的一次题为“合金成分及显微组织控制与加工的关系”讨论会上的论文。这些论文分别发表在《Metals Technology》杂志第三卷1976年第3期、第5、6期及第8期上，这里选译了17篇，包括铸造、超塑成形、粉末冶金、切削加工和压力加工五个方面。内容较为广泛、丰富、新颖，不仅可作为高等学校金属材料及热处理专业教学参考书，还可供有关冶金、铸造、压力加工、粉末冶金和机械制造工艺专业师生及工程技术人员参考。

本译文集各篇的译校者见篇末，全文由武汉工学院沈豫立详校，上海工业大学史美堂审阅，最后由沈豫立整理定稿。太原工学院侯增寿、吉林工学院卢光熙及上海工业大学赵子伟等同志对本译文集的译校组织工作起了重要作用。

由于我们水平有限，因此在译校方面，难免有不妥甚至错译之处，敬请读者批评指正。

主编 沈豫立

序

“工艺金属学”是适应金属材料加工工艺向高速、自动、精密、低消耗方向发展而逐渐形成的一门新型的边缘学科。它着重研究和探讨金属材料成分、组织结构、缺陷(包括杂质)与加工工艺性能之间的内在联系和变化规律。熟悉这门学科,就有可能把过去对加工工艺过程中一些凭经验的片面认识发展到规律性的、比较完整的认识;也有可能由宏观的表面现象深入到微观的本质的领域进行探讨。随着现代材料科学的发展,这门学科作为金属材料的加工工艺基础理论而被人们所重视,它对充分发挥金属材料的性能潜力,使金属材料的加工工艺适应于向高速、自动、精密、低消耗方向发展有着积极的指导意义和促进作用。这门学科在国外进展很快,并在研究和生产应用方面取得了显著的成效。在《工艺金属学》(译文集)中所选 17 篇论文,从铸造、超塑成形、粉末冶金、切削加工和压力加工等五个方面集中反映了近年来(70 年代)国外在本学科领域中作出的一些主要成果。例如通过合理调整合金成分,适当控制金相组织、杂质含量以及第二相粒子的分布,有效地改善了金属材料所要求的铸造性能、切削性能或压力加工性能等加工工艺性能,同时又保证获得优良的使用性能;对于塑性差,难以加工的重要用途的金属材料,提出了有效的超塑性成形工艺,并且扩大了成形范围;对于加工工艺原理以及组织结构和性能之间的关系和变化规律,应用了现代测试技术如透射电子显微镜、扫描电子显微镜、定量金相显微镜、电子探针 X 射线微区分析仪等进行研究;在论文中提供了一系列测试数据,颇有参考价值;理论分析也较中肯,可引以作为借鉴。

主审 史美堂

目 录

铸造

1. 激冷球铁中球状石墨异质晶核的鉴定 1
2. 铁类合金和其它高熔点合金的压铸 16
3. 合金成分与铸造的关系 28

超塑成形

4. 超塑性的物理冶金学 40
5. 超塑性铝基合金 65
6. 超塑性锌-铝合金的生产 74

压力加工

7. 显微组织和成分变量对钢的热压力加工的影响 82
8. 成分与显微组织对奥氏体不锈钢热压力加工性能的影响 93
9. 铜基合金的成分和显微组织对压力加工性的影响 105

10. 加工镍基合金的成分与组织

状况 112

11. 铝合金的成分和显微组织的控制与压力加工的关系 126

切削加工

12. 锻钢的显微组织对其切削性能

的影响 136

13. 中碳钢切削性能的控制 145

14. 几种常用非铁金属及其合金的

显微组织与切削性 169

粉末冶金

15. 压制烧结型铁基粉末冶金合金

系的发展 187

16. 粉末锻件合金系的发展 207

17. 硬质合金产品的合金系统和

工艺 219

铸 造

1 激冷球铁中球状石墨异质晶核的鉴定

M.H. 杰克布斯 (Jacobs)

T.J. 洛 (Law)

D.A. 麦耳弗德 (Melford)

M.J. 斯托韦耳 (Stowell)

内 容 简 介[⊖]

数年来,关于球墨铸铁中所形成的石墨球,究竟是不是在悬浮于铁水中的外来粒子上异质成核的,一直是有争论的。本文作者们研究过镁处理激冷球铁中石墨球成核的特定情形,得到了有关异质成核的确实证据和数据资料:(a)晶核的形状、结构和成分;(b)孕育剂在控制晶核的有效性方面所起的作用。作者们所取得的成就,应直接归功于 EMMA-3 型电子显微镜-微区分析仪上所设的高分辨率分析装置。晶核的特征是:(a)有二重结构,即里面是一个硫化物核心,外面包上一个取向附生的氧化物壳;(b)呈小盘状,盘的两面朝着过饱和碳的铁水,石墨可在上面取向附生长。作者们还得到了证据,即表面活性硫可使晶核“中毒”而失效。

本文探讨 Fe-C-Si 激冷球铁中石墨球的成核机理。之所以作此探讨,是出自这样一个动机,即用金属型铸造法,来生产高强度、高塑性、且在凝固期间对缩松不敏感的小型球铁铸件。众所周知,白口铸铁在凝固时,有可观的收缩量,若没有足够的补缩将导致显著的缩松度。生产激冷球铁可能的好处有三:

(i) 球铁有比灰口铁为高的机械性能

(ii) 当石墨碳析出百分率较碳化物析出百分率大时,收缩最小,铸件的成品率增大

(iii) 如能得到完全铁素体基体的激冷球铁,就有可能取消铸后的石墨化热处理,因而也就免除了有关的费用支出。

所以,本研究的总目的是获得由完全铁素体(即没有碳化铁)和高体积百分率的球状石墨组成的铸态组织。曾以硅铁粉孕育的镁处理铁水作试验,所得到的激冷铸造试样含有高体积百分率的碳化铁(图 1-1 a),而当镁处理铁水改用“修珀希德”(Superseed,一种专利,是一种含锶的硅铁粉)进行孕育时,则激冷铸件的显微组织有所好转,即含有较高密度的石墨球和较低体积百分率的碳化铁(图 1-1 b)。

⊖ 这是译者加的标题,以下各篇均同——主编者注

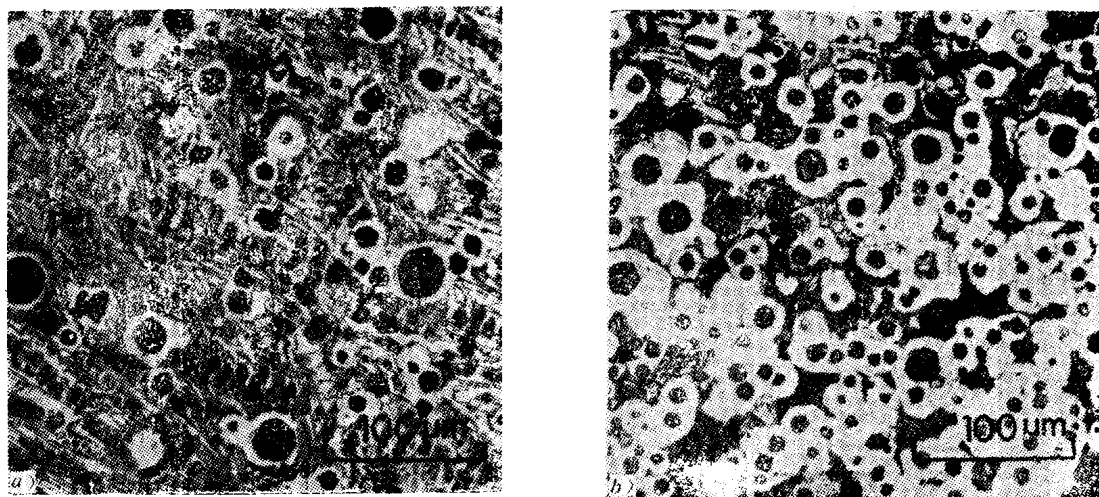


图1-1 镁处理激冷铸铁试样光学显微照片

a) 铸造硅铁孕育：石墨球密度 $5 \times 10^4/\text{cm}^2$ ，镁回收率 0.03%

b) “修珀希德”孕育：石墨球密度 $15 \times 10^4/\text{cm}^2$ ，镁回收率 0.03%

对比图 1-1 a 和 b，鲜明地说明了，要得到理想的铸态组织必须解决石墨化不良这一冶金学问题。石墨化不良之所以发生，是由于在激冷铸造期间石墨球所能得到的生长时间过短（铁水凝固之前的冷却速率约为 25K/s ）所致。显然，为了获得高度石墨化，要有高密度石墨球晶核。换句话说，如果能够产生足够的石墨晶核，就能够使所有的碳在凝固期间很快地析出而不能形成碳化铁。所以，要解决石墨化问题，就要揭露影响石墨球成核的因素。本文作者准备回答下列问题：

(i) 在凝固期间，石墨球是不是在悬浮于铁水中的微粒上异质成核的？

(ii) 如果对 (i) 问题的回答是肯定的，那么这晶核的形态如何，化学成分和晶体结构又怎样？

(iii) 如果晶核的化学成分与加入铁水中的球化剂和（或）孕育剂有关，那么这些添加剂对于增加成核率在成分上能否最佳化？

在较早的一篇文献^[1]中，作者们提供了关于石墨在外来粒子上成核机理的一些研究结果，同时详细报导过在激冷铸造中铁水化学成分对形成的石墨球密度的影响。本文只专注于对异质晶核的实际鉴定，报告某些新的实验结果，以此作为早期文献的补充。

背景材料

多年来，关于铁水中的添加剂（球化剂和孕育剂）促进石墨成球的机理，一直是一个争论的课题。详细对论述此问题的广泛文献进行评论，超出了本文的范围。虽然如此，对与本文提到的新实验结果有关的一些球化假说，仍进行了简略的评价。

关于石墨成核机理，曾提出三种主要的假说：

(i) 在由于加入孕育剂而产生的类盐碳化物上成核

(ii) 在球化剂和（或）孕育剂产生的硫化物、氧化物或氮化物粒子上成核

(iii) 在悬浮于铁水中的气泡上成核。

所有这三种假说都牵涉异质成核, 仅在所需基底的类型方面不同。勒克司 (Lux) [2], [3] 是这样一个假说的主要提倡者, 此假说认为类盐的离子键碳化物粒子能使石墨成核。他发表的许多著作都论及碳化钙 (CaC_2), 他指出, 石墨在 CaC_2 晶体的碳层上取向附生长似乎是可能的。同样, 如果应用含铈或含钡的孕育剂, 则碳化铈和碳化钡也可为石墨的生长提供有效的核心。然而, 就本文作者所知, 还没有直接的金相证据来证明这个机理; 例如, 还没有在球心找到并确实鉴定有碳化物粒子。

还有发表过的实验资料指出, 石墨球中心存在着非金属粒子, 但不是碳化物粒子。瓦里克 (Warrick) [4] 用电子探针微区分析仪研究过用稀土硅化物和稀土硅化物加镁处理的铸铁中的石墨球, 证明硫和稀土及 (或) 镁集中在球的中心。他认为这些粒子是硫化物, 而且就是石墨的实际核心。莱克怀斯 (Likewise) 和罗森斯提耳 (Rosenstiel) 等 [5] 研究过镁处理球铁, 并发现硅和镁以一定的浓度比处在球心。该球心粒子是用机械办法取出的, 随后用电子衍射鉴定为贵橄榄石 ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。有趣的是, 珀切朗 (Percheron) 和塞普提尔 (Septier) [6] 用加入含硼和氮的硅铁镁的办法得到了完全铁素体球铁砂型铸件。这一结果归因于铁水中氮化硼 (BN) 粒子的形成, 这是后来由鲍尔 (Ball) [7] 证实的。BN 具有六方晶体结构, 晶格参数与石墨非常相似, 因此可以设想, 它是石墨取向附生长的好基底。

所有上述假说都涉及在固体上异质成核, 非金属粒子是从铁水中析出的。有一些研究者提出一个与此不相容的途径, 即石墨是在悬浮于铁水中的气泡上进行异质成核的。引入气泡的一种方法是加入在铁水中起泡的元素, 例如: Li、Na、Mg、S、K、Ca、Se、Sn、Te、Ba、Pb 及 Bi。这些元素已由许多研究者 [8]~[10] 研究过。通常, 用这些元素孕育而形成的石墨球, 其体积百分率比常规孕育法低得多。所以, 这一机理即使能够存在, 而能否用于工业铸铁生产却是靠不住的。有人还研究过另外两种引入气泡的方法 [9]、[10]:

(i) 加入在室温下吸收了大量气体 (特别是氢) 的稀土元素, 这些元素在高温下又将气体释放出来并进入铁水中

(ii) 吹入甲烷、氮、氩或一氧化碳, 使之穿过铁水。

此外, 已经得到了气泡引入与石墨球形成之间的实验关系。亚马莫托 (Yamamoto) 等人 [10] 得到过空心的石墨球, 他们将这一情况解释为石墨在气泡内的向心生长未完成。有时在空穴中看到了氧化物或硫化物粒子, 但是这不能被看作实际的晶核。

应该注意, 亚马莫托等 [10] 向通常析出片状石墨的铁水中加入硫 (硫形成硫的蒸汽泡) 得到了低密度球状石墨。这与一般的看法是显著对立的。一般认为, 溶于铁水的硫原子对于球状石墨的形成是有害的。托马斯 (Thomas) 和格鲁兹利斯基 (Gruzleski) [11] 根本不用球化剂而在高纯 Fe-C 合金中得到了球状石墨, 而在含 S 0.1% 的 Fe-C-S 合金中只得到了含粗片状石墨的铸态组织。

在有关球墨铸铁文献中, 载有许多供查阅的元素, 有些元素属于球化剂或孕育剂 (如 Mg、Ce), 它们促进石墨球的生长; 而另一些元素被称为破坏性元素或抑制剂 (如 S、O), 因为它们对石墨球的生长有有害的影响 (见勒克司 [3]、班纳季 (Banerjee) [12] 和威塞 (Wieser) 等 [13] 的评论) 早期有人曾提出一个模型 [3] 来解释孕育剂和抑制剂的显著影响, 他们认为在铁水与石墨的界面上的表面活性及伴生的吸收外来原子的效应, 将影响石墨在不同的结晶学方向上的生长率。关于这个模型有两点假设:

(i) 石墨球沿石墨晶体的 c 轴以放射状生长, 而片状石墨则选择垂直于 c 轴的方向生

长

(ii) 石墨的棱柱面, 即非密排面, 比底面有更高的表面能和吸收能力。

该模型假定外来原子附着在石墨的棱柱面上。孕育剂附着于石墨棱柱面上, 使棱柱面的生长比底面缓慢, 因而使石墨呈球形生长, 而破坏性元素则有相反的作用。

后来, 亨特 (Hunter) 和恰德威克 (Chadwick) 的研究^{[14]、[15]}指出, 上述假设 (i) 是不正确的。他们证明, 虽然石墨底面确实在球周垂直于球径, 但在球心却几乎平行于球径, 因而提出, 孕育剂一般发挥三方面的作用:

(i) 使石墨生长所需的过冷度增大到某一值, 在这样大的过冷度下, 非协同生长的石墨的本来形态就是球状

(ii) 妨碍石墨与固态金属接触

(iii) 与杂质反应形成化合物, 作为石墨的有效成核剂。

一般认为第 (i) 点可能是通过在石墨与铁水的界面上孕育剂的直接吸收引起的, 但是脱硫、脱氧和清除其他杂质也可能是促进因素。应当注意, 约翰逊 (Johnson) 等^[16]最近曾用俄歇 (Auger) 电子分光仪研究过镁处理铸铁中的破碎状石墨球, 任凭其微表面集中技术灵敏度如何高, 也未能发现镁原子与石墨的联系。莫里沃佛 (Moreover)、西耳丘克 (Selcuk) 和柯克伍德 (Kirkwood)^[17]最近指出, 由于加入少量的镁 (或铈), 铁水的表面能及相应的铁水与石墨之间的界面能将大大增加。此表面能和界面能之所以增加, 被认为是由于镁或铈与硫化合而沉淀, 因而从铁水中去除了表面活性硫的缘故。他们在著作中指出, 高的界面能作为石墨成核的障碍而引起过冷, 随后, 石墨在高碳过饱和状态下以球形生长形态析出。

从这一简短的综述, 我们清楚地看到, 文献中关于球状石墨的形成存在着非常混乱的证据和相互矛盾的假说。本文将给某些机理以新的阐明, 特别是阐明加与不加铈的镁处理铸铁石墨球的成核机理。

实验方法

材料和铸造

高纯生铁 (C3.6~3.8%) 在一个容量为 45kg 的感应炉中熔化。铁水含硅量约为 2.3%, 由加入铸造级硅铁 (Si45~50%) 来得到。铁水中典型含硫量为 0.01%。随后向铁水中加入 1% 硅铁镁进行球化, 并加入 1% 铸造级硅铁或修珀希德进行孕育。这些添加剂的成分列于表 1。当铁水温度约 1673K 时, 注入预热过的 (约 473K) 铸铁销轴铸型; 所得圆柱形销轴铸件尺寸为直径 16mm, 长 75mm。铸造操作的更详细的情况在一篇较早的文献^[1]中作过说明。

表 1 添加剂的化学成分 重量%

	铸造级硅铁	修珀希德	镁 硅 铁
Si	77.8	76.3	45.5
Al	1.2	0.3	1.1
Ca	0.6	0.15	1.4
Sr		0.7	
Ti	0.12	0.04	0.06
Mg			8.3
S	无	无	0.002
Fe	余量	余量	余量

试样制备

块状试样磨面用常规机械抛光方法制备。抛光时用纯酒精作抛光润滑剂 (在水中抛光会

破坏掉石墨球心部的粒子)。适合于在 EMMA-3 型电子显微镜-X 射线微区分析 两用仪上检查的薄膜试样, 是将一个圆片放在爱德华兹 (Edwards) IBT $\ominus$ 200 装置中用离子 轰击 减薄法制备的。萃取复型是用标准方法制备的。

试样检查

块状试样磨面用斯特里沃斯坎 $\ominus$ S4 型扫描电子显微镜检查。该仪器装有一个沃提克 (Ortec) 固体 Si (Li) X 射线探测器。薄膜和萃取复型的检查用英国原子能学会 (AEI) EM6G 型透射电子显微镜或 EMMA-3 型电子显微镜-微区分析两用仪。后者适合于作微粒的精确鉴定^[18]。

试验结果

铸造级硅铁孕育铁水中晶核的鉴定

块状试样磨面

用铸造级硅铁孕育的铸铁中, 石墨球在微小的外来粒子上异质成核的最初证据, 是在用扫描电子显微镜检查机械抛光的块状试样磨面时获得的。被检表面含有许多石墨截球体, 并且在部分截球体的中心含有直径为 $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ 的粒子。这些粒子因原子序数不同而在反差上比周围的石墨亮。所观察到的大部分粒子在断面上略呈等轴状, 但无清晰的形貌。后来证明 (下面详述), 这些粒子呈六方盘状, 同时还得到了一张说明其形貌的扫描电子显微照片。图 1-2 a 表示石墨球截面, 其心部粒子的高倍象示于图 1-2 b。由于球心粒子为盘状, 盘面刚好与试样磨面齐平的机会是少有的, 所以图 1-2 a 的示例只能看作偶然的巧合。

图 1-2 c 所示的球心粒子的典型能量分散 X 射线谱是用斯特里沃斯坎 S4 型扫描电子显微镜得到的。这个粒子含有 Mg、Al、Si、S 和 Ca (如后面将指出的, 强烈的铁峰发生于基体而不是发生于粒子)。粒子中氧的存在是用迈克罗斯坎 $\ominus$ 2A 型微区分析仪检出的。未对粒子进行定量化学分析, 因为粒子太小了。

如果有理由断定大多数 (如果不是全部) 石墨球的中心都含有一个外来粒子的话, 就可用一个实验来评定含外来粒子的石墨球数。曾用扫描电子显微镜全面仔细检查过包含 80 个截球的区域, 揭示出 10% 的截球含有一个粒子。这些粒子由特征 X 射线谱 (图 1-2 c) 鉴定都是相同的。显然, 只有在靠近石墨球的直径范围截取, 才能发现这些粒子。如果假定所有的石墨球的平均半径均为 $10 \mu\text{m}$, 其中心粒子平均半径均为 $1.5 \mu\text{m}$, 就可算出 (见附录) 磨面上所显示的石墨球中, 用扫描电子显微镜发现含有一个粒子的应占 12%。实验值与计算值之间相当吻合。这证明前述假设是正确的, 即大多石墨球含有一个外来粒子。

薄膜试样

铸铁薄膜试样是用氩离子轰击减薄法制备的, 氩离子加速电压为 5kV。将制成的薄膜试样放在 EMMA-3 型电子显微镜-微区分析仪中检查, 看到含有许多截球, 而且有一些是沿直径剖开的, 其中心含有外来粒子。一个例子示于图 1-3 a, 而图 1-3 b 是这个球心粒子的一张

$\ominus$ 似为 Ion Bombardment Thinner (离子轰击减薄器) 的缩写, 用作仪器代号——译者注

$\ominus$ Stereoscan, 体视扫描之意——译者注

$\ominus$ Microscan, 有细光栅扫描之意——译者注

放大的显微照片, 这个粒子被解释为稍与电子束倾斜的六方盘状。图 1-3 b 上标有 A、B 和 C 的地方用电子探针作过 X 射线微区分析, 其选区直径为 200nm, 工作电流为 50nA, 加速电压为 100kV。从粒子边缘即 A 和 C 处所得 X 射线谱是一样的, 如图 1-3 c 所示。图中录下了 Mg、Al 和 Si 的峰头 (可以断定, 氦峰是由离子轰击带来的)。图 1-3 d 所示为当电子探针位于粒子中心即 B 处所得 X 射线谱, 在这个谱上又加上了强烈的 S 峰和 Ca 峰。这说明该粒子具有一个二重的成分结构。这是一个极为重要的试验结果, 将在下面讨论。

图 1-3 b 所示粒子夹在石墨中, 但进一步用离子轰击法减薄时, 便可从粒子边缘得到一个电子衍射花样 (图 1-3 e), 这是一个点阵参数为 $0.770 \pm 0.005 \text{ nm}$ 的立方晶体的 $\langle 332 \rangle$ 晶向的花样。

从铁基体中萃取的粒子

在研究抛光面时, 在铁的基体上也观察到直径为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 的富 Mg、Al 和 Si 的小粒子。这些粒子被叫作“基体粒子”。曾萃取出这种粒子并用 EMMA-3 仪进行检查。我们在早期文献^[1]中曾充分报导过能肯定鉴定粒子的形状、化学成分和晶体结构的实验证据, 故这里只引用其结果。

基体粒子呈六方盘状, 直径为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$, 估计厚约 $0.3 \mu\text{m}$, 如图 1-4 a 所示。每一个盘状粒子的一个很重要的特点是都具有二重性。其中心区域由直径约为 $0.05 \mu\text{m}$ 的更小的粒子构成, 可在暗场下与外部区域区别开来; 而且, 中心区小粒子与外壳的化学成分和结构也不同。有关这一点的重要试验结果摘要如下:

(i) 外部区域含 Mg、Al 和 Si (图 1-4 b) 而中心区域富含 Ca、Mg 和 S (图 1-4 c)

(ii) 外部区域含氧 (图 1-4 d)

(iii) 由电子衍射^[1]发现, 外部区域是由点阵参数为 $0.770 \pm 0.005 \text{ nm}$ 的立方晶胞构成的单晶体。结合化学和结构资料, 外部区域可鉴定为尖晶石型的含 Mg、Al 和 Si 的氧化物

(iv) 类此, 中心粒子可鉴定为复合硫化物, 即 $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{S}$, 它具有面心立方晶胞,

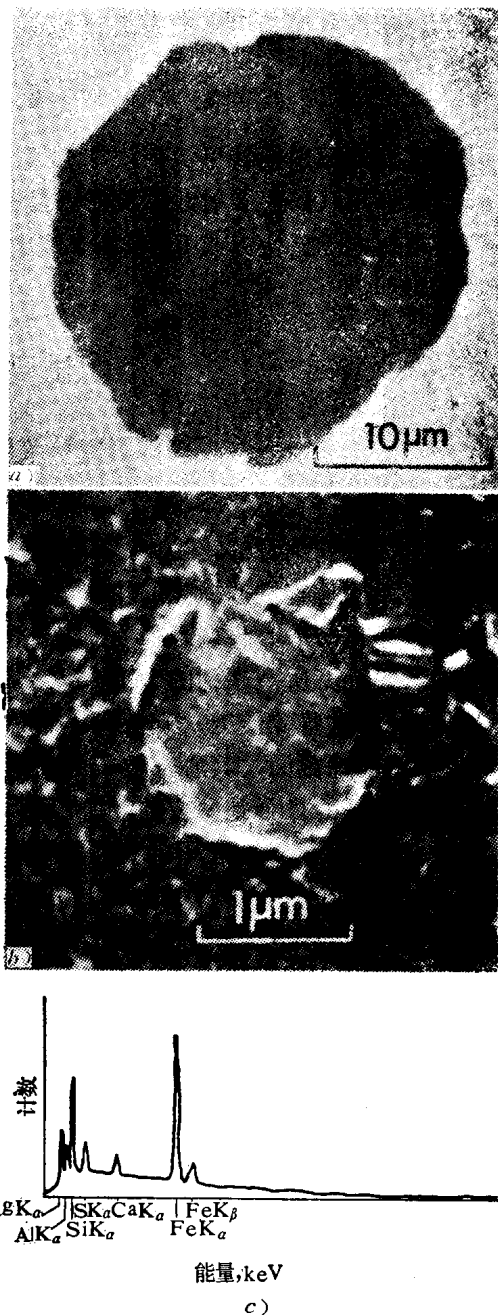


图 1-2 得自铸造级孕育试样的扫描电镜分析结果
a) 截球的二次电子显微照片, 示出其中心有一六方形外来粒子 b) a 中所示球心粒子的高倍象 c) 球心粒子的典型 X 射线能谱

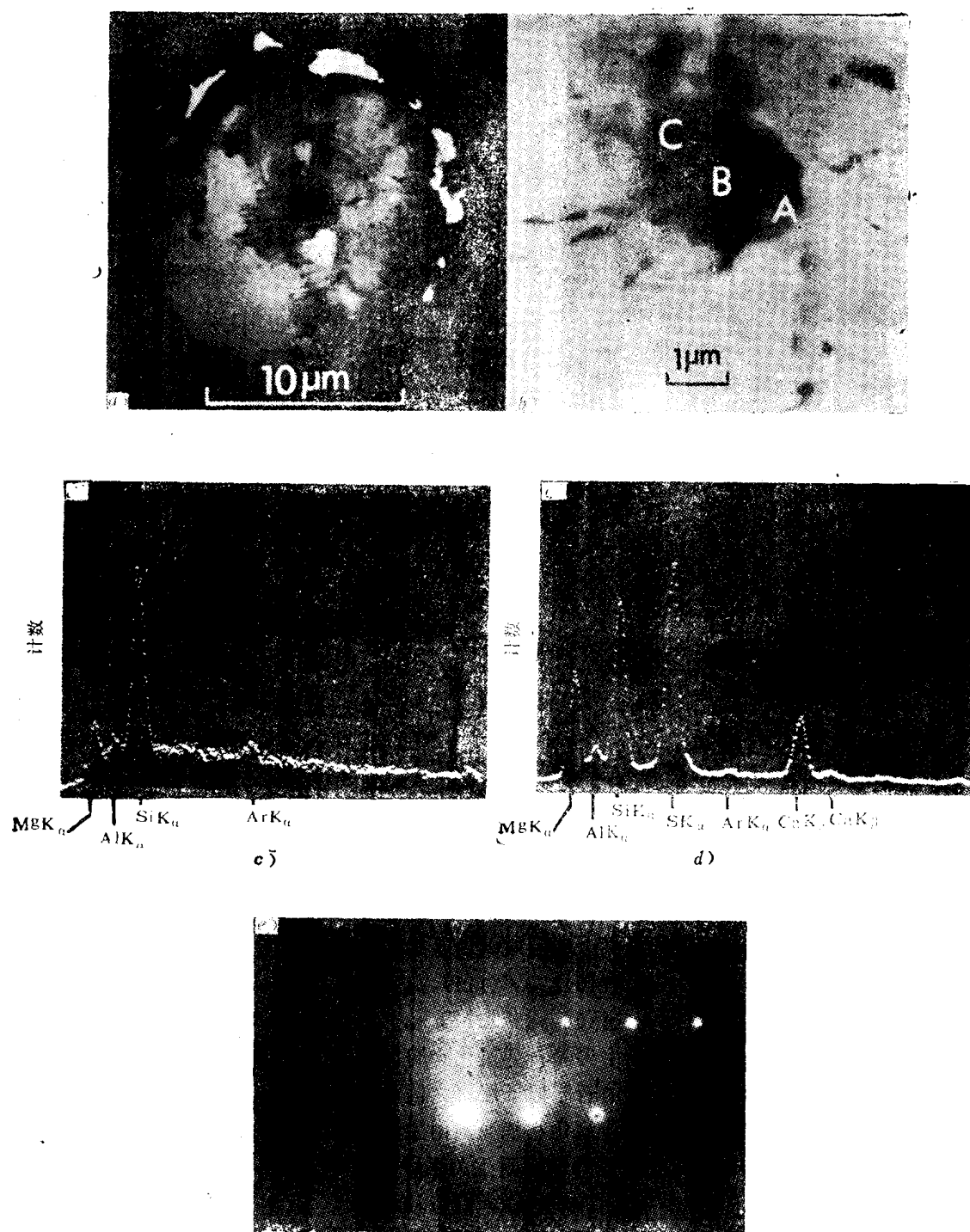


图1-3 铸造级孕育的离子轰击减薄膜试样用EMMA-3电子显微镜-微区分析两用仪的试验结果
 a) 沿直径剖开的石墨球, 心部有一六方盘状粒子 b) a) 中所示六方盘状粒子的高倍照片, 上面标出了进行X射线微区分析的A、B、C三处 c) 在A、C二处得到的能量分散X射线谱 d) 在B处得到的能量分散X射线谱
 e) 得自六方盘状粒子边缘的选区电子衍射花样

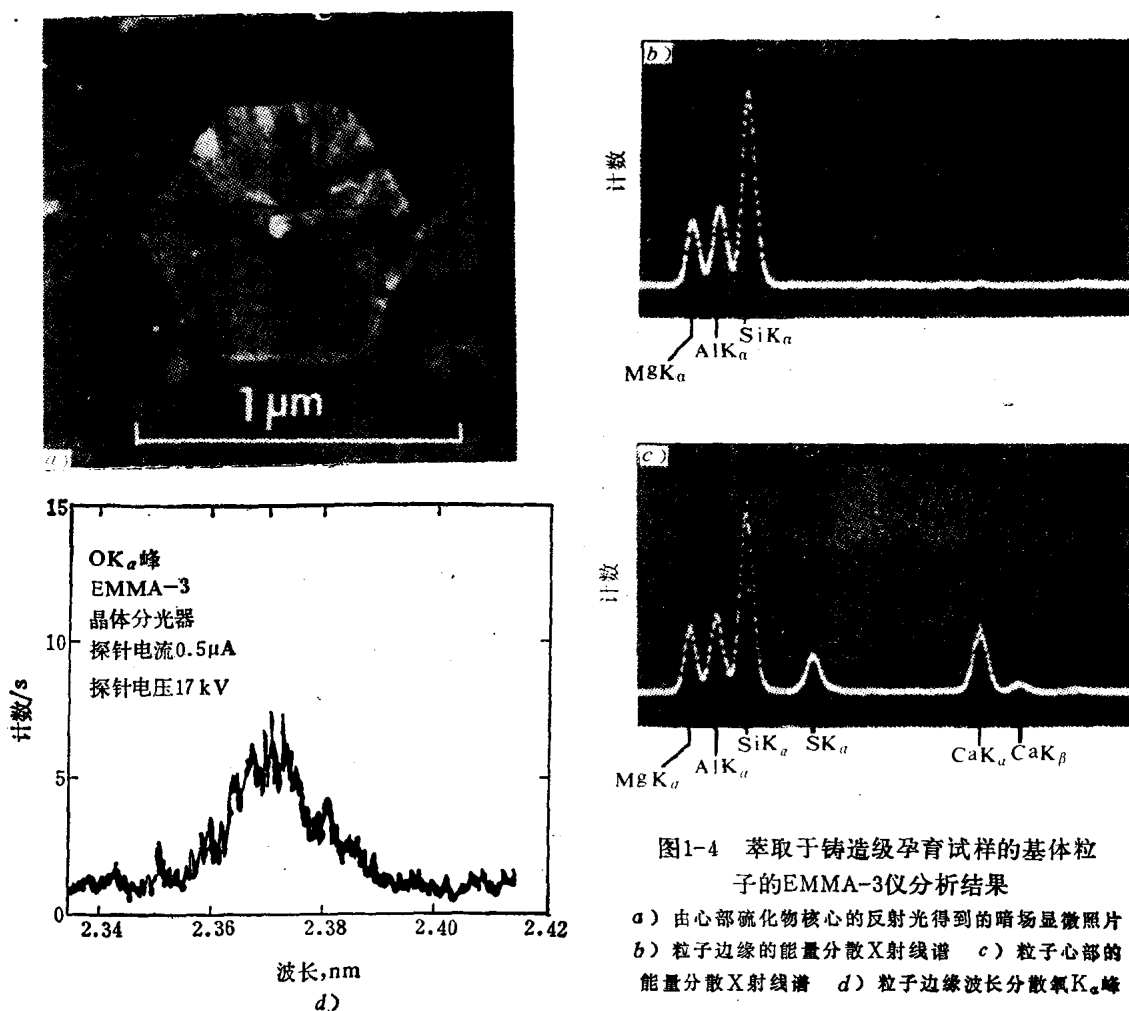


图1-4 萃取于铸造级孕育试样的基体粒子的EMMA-3仪分析结果

a) 由心部硫化物核心的反射光得到的暗场显微照片
b) 粒子边缘的能量分散X射线谱 c) 粒子心部的能量分散X射线谱 d) 粒子边缘波长分散氧 K_{α} 峰

点阵参数为 $0.545 \pm 0.005 \text{ nm}$

(v) 硫化物粒子与氧化物外壳之间的取向关系是:

$$(110)_{\text{硫化物}} // (111)_{\text{氧化物}}$$

$$[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{硫化物}} // [2\bar{1}\bar{1}]_{\text{氧化物}}$$

(vi) 每个基体粒子的主表面由尖晶石型氧化物的两个(111)面构成, 而(111)面又被一薄层石墨覆盖着; 邻接氧化物的石墨原子层(六棱柱体的底面)以伪同晶方式生长。当在1150 K的铁水中形成粒子时, 估计氧化物基底与附生的石墨之间常发生约8%的错配

(vii) 石墨附生物与氧化物基底的取向附生关系^[1](图1-5 a 和 b) 是:

$$(00\cdot1)_{\text{石墨}} // (111)_{\text{氧化物}}$$

$$[10\cdot0]_{\text{石墨}} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{氧化物}}$$

(viii) 粒子外部区域(即尖晶石型氧化物)被硫轻微染污。用Si(Li)固体探测器探测时硫量太小(见图1-4 b), 而用一种晶体分光器时, 则比EMMA-3型仪上的固体探测器灵敏^[19](图1-6 a)。被观察的粒子曝露在EMMA-3仪的高真空中时, 发生硫的蒸发现象。这证明硫是吸附在粒子上并且只是松散地与粒子相结合的。图1-6 a所示的对于硫的X射线

中的铝和锶含量时, X射线强度的相对变化, 仍是很重要的。对于用修珀希德孕育的铸件而言, 当修珀希德中加入 0.1% 的铝粉时, 球心粒子的铝含量相对于其他成分是增加的。而当修珀希德中再以 1% 的锶富化时, 粒子中的锶含量较之以正常修珀希德孕育的, 并无明显不同。

从铁基体中萃取的粒子

以正常修珀希德孕育的试样中, 萃取出来的基体粒子具有二重结构。其主要特征是:

(i) 具有六方盘状形貌, 直径为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ (参看图 1-7 a)

(ii) 有一个一氧化钛独立核心 (约 $0.05 \mu\text{m}$)

(iii) 有一个 Mg、Al、Si、Ti 复合氧化物外壳, 经鉴定为尖晶石型氧化物, 点阵参数为 $0.770 \pm 0.005 \text{nm}$

(iv) 尖晶石型氧化物被所吸附的硫染污 (图 1-7 b)。此污染程度较从铸造级硅铁孕育的铸件中萃取出来的基体粒子严重, 但在 EMMA-3 型仪的真空中曝露六小时后, 同样消失

(v) 通过电子衍射, 在粒子的 (111) 晶面上找到了取向附生的石墨薄层

(vi) 在早期文献^[1]中提出的资料指出, 这些基体粒子在约 1673 K 的铁水中析出, 也就是在浇铸前析出。为什么一氧化钛能在修珀希德孕育铁水中析出, 而不在硅铁孕育铁水中析出, 其原因还不能确定, 但显然与向铁水中加入锶有些关系。

修珀希德中增加铝或锶, 都会显著地影响基体粒子的成分。加 Al 0.1% 时, 所孕育的试样中的基体粒子具有尖晶石型氧化物结构, 此氧化物有 (a) 铝含量增高和 (b) 点阵参数增大到 $0.775 \pm 0.005 \text{nm}$; 加铝 0.5% 时, 尖晶石近似 γ 氧化铝 ($a = 0.790 \text{nm}$)。所以, 使孕育剂富铝的结果, 是球心粒子 (见“块状试样磨面”一节) 和基体粒子的铝含量均增大。

如再加锶 1% 富化修珀希德, 并以之孕育铸件, 则所萃取的基体粒子有两种类型:

(i) 粒子类似于以正常修珀希德孕育的, 即具有 TiO-尖晶石粒子二重结构

(ii) 具有二重结构的六方盘状 (见图 1-8 a), 但核心是含 Sr、Ca 和 Mg (见图 1-8 b) 的硫化物粒子, 外部区域也是由尖晶石型氧化物构成。复合硫化物中含锶是值得注意的重要观测结果。

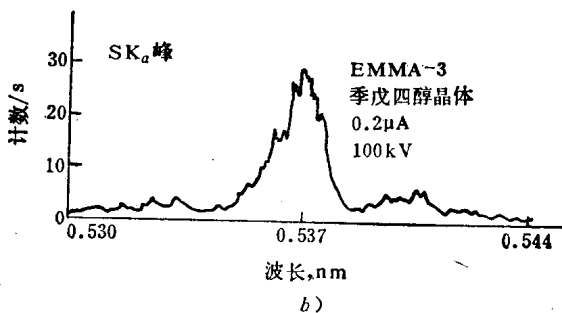
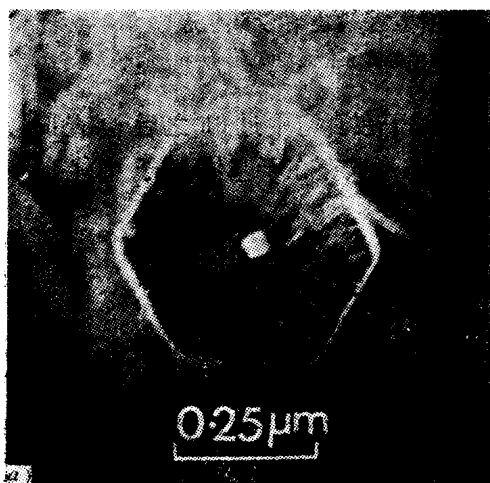


图1-7 修珀希德孕育试样萃取基体粒子的EMMA-3仪分析结果

a) 暗场像, 反映TiO中心粒子(022)面 b) 在真空中曝露几分钟后硫的污染情况

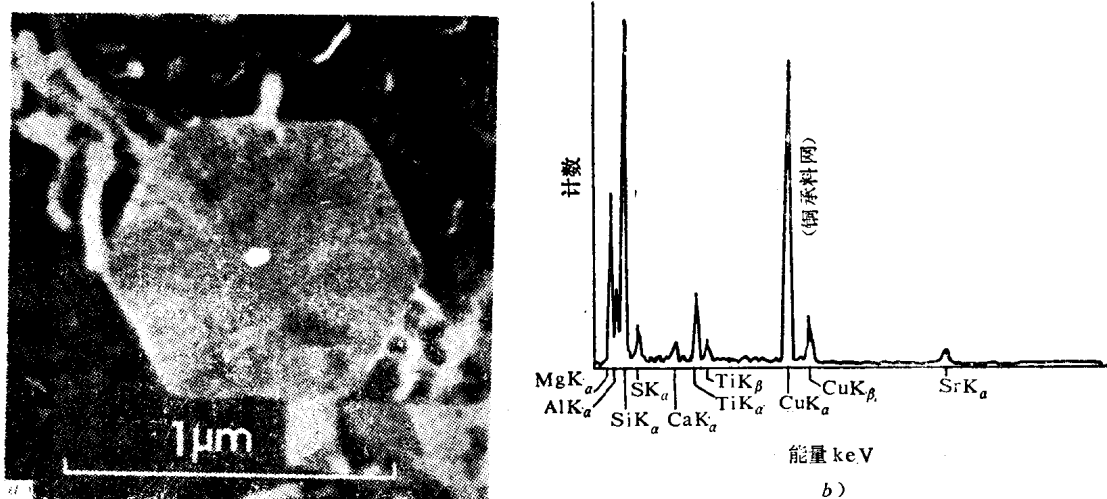


图1-8 富铝修珀希德孕育试样萃取基体粒子的EMMA-3仪分析结果
a) 暗场显微照片, 由发生于中心硫化物核心的反射光摄得 b) 中心区域的能量分散X射线谱

讨 论

本研究的第一个目的,是在过去研究实验的条件下,证明激冷球铁试样中的石墨球是在微小外来粒子上异质成核的。通过扫描电子显微镜对抛光块状试样所进行的研究,就足以充分证明外来粒子位于石墨球的中心。对于铸造级孕育试样而言,发现粒子含O、Mg、Al、Si、S和Ca,直径约为1μm,并证明,粒子的形貌是六方盘状。在修珀希德孕育试样中观察到,粒子都含有同上的元素,还含有铈,粒子尺寸也同上。含有中心粒子的截球之多,使作者们足以推断,试样中含有中心外来粒子的石墨球占很大的比例,或许还是全部。仅这些研究结果就足以证明“外来粒子是石墨球的有效晶核”这一假设。

第二个目的,也是关键性的目的,是得到关于外来粒子的形状、化学成分和晶体结构的详情。如果能够指出该种粒子能为石墨取向附生生长提供适宜的基底,便能证明它们能起成核的作用。而且,如果晶核的成分与所用孕育剂有关,就可借以阐明铸造级硅铁和修珀希德作为孕育剂的相对效能。为了得到所需的结果,必须充分利用由EMMA-3型电子显微镜-X射线微区分析仪提供的高分辨率分析装置。

首先考虑用铸造级硅铁孕育试样的情形。从抛光块状试样到离子轰击减薄的薄膜试样,一直到萃取基体粒子,各级试验结果都提供了关于成核粒子的生动资料。其结果指出:

(i) 球心粒子为六方盘状,含有O、Mg、Al、Si、S和Ca(由抛光块状试样得到的证据)

(ii) 在离子轰击减薄的薄膜试样上发现,球心盘状粒子在化学上是不均匀的:Ca和S限于在粒子中心区域,粒子外部区域具有立方晶体结构,点阵参数为 $0.770 \pm 0.005 \text{ nm}$

(iii) 基体粒子的许多特点与上述(i)、(ii)球心粒子的相同。基体粒子也呈六方盘状,直径约为1μm;在化学上和结构上也是不均匀的,核心为(Mg,Ca)硫化物,周围是一个(Mg,Al,Si)尖晶石型氧化物外壳。此氧化物点阵参数为 $0.770 \pm 0.005 \text{ nm}$ 。

概而言之,可以断定,基体粒子实质上与球心粒子是相同的。

那么,为什么基体粒子没有充当石墨的有效晶核呢?可解释于下。我们曾指出,基体粒子外围的氧化物壳被所吸附的而只受松散束缚的硫原子染污。可以相信,就是这些硫污染物“毒害”了这些粒子,使之失效而不能充当形成石墨球的晶核。通过电子衍射,在基体粒子的两个(111)面上找到了一薄层石墨。这被解释为初始的取向附生生长(石墨的底面平行于氧化物基底的(111)面),而硫污染物必然阻止石墨的成核或生长。所提出的这一机理强调硫对石墨球成核有两方面的影响。一方面,硫是成核粒子不可缺少的成分。一般认为,在凝固期间,铁水中的硫与镁(由球化剂带入)及钙(由孕育剂带入)化合,形成复合硫化物小粒子(Mg, Ca)S,而悬浮于铁水中。这一反应降低了溶于铁水中的硫量,因而减轻了硫的过饱和度。所形成的复合硫化物粒子随后就对尖晶石型氧化物的生长起异质晶核作用。每一个复合硫化物粒子都被夹在尖晶石型氧化物中,妨碍了自身的生长。随着铁水的进一步冷却,硫的过饱和度增加,通过硫原子在尖晶石氧化物与铁水的界面上的吸附,硫的过饱和度又降低。硫的另一方面的影响,也是不利的影响。早期文献^[1]指出,就铸造级孕育铁水的特定情形而言,硫化物-氧化物二重粒子在石墨液相线 Θ 以上的温度就析出了。因此,一个粒子究竟是形成石墨球的异质晶核,还是因硫的毒害而致钝化,便取决于它的成核和生长的特殊动力学。可以断定,一大批潜在的晶核由于硫的毒害而钝化了,因为我们在实验中看到了许多基体粒子,它们就是钝化了的无效晶核。

其次,再来看修珀希德孕育试样情形。再说一次,基体粒子可看作被硫毒害而钝化了的潜在晶核。下面是两个关键现象:

(i) 以正常修珀希德孕育时,球心粒子含O、Mg、Al、Si、S、Ca和Sr,而基体粒子是TiO-氧化物二重盘状,受到硫的严重污染,同时还含有非微量的铈

(ii) 以富铈的修珀希德孕育时,球心粒子含O、Mg、Al、Si、S、Ca和Sr,而基体粒子有两种形式:(a) TiO-氧化物盘状和(b) (Sr, Mg, Ca)硫化物-氧化物盘状。

由这些观察可作下述推论:第一,以正常修珀希德孕育时,所有TiO-氧化物粒子都是无效晶核,而所有硫化物-氧化物粒子才是有效晶核;第二,以富铈的修珀希德孕育时,所有TiO-氧化物粒子都是无效晶核,而只有一部分硫化物-氧化物粒子才是有效晶核。早期文献^[1]曾经断言,TiO-氧化物粒子在高温下从铁水中析出,并在冷却期间被硫严重“毒害”。而且,复合硫化物的铈含量还控制析出温度。可信,当使用正常修珀希德而达到Sr、Ca和Mg的平衡时,将使得硫化物刚好在相应于所研究的合金的石墨液相线温度之下析出。继后,硫化物外生成尖晶石型氧化物,

于是产生了一个悬浮于铁水中的粒子。这粒子就是在高度过饱和碳的条件下,适合于石墨成核的理想粒子。这样,所有这些粒子都是有效的晶核,而且被硫毒害的可能性极小。在孕育剂中不加入铈或加铈过多,都会破坏硫化物中的Sr、Ca和Mg的临界平衡,使得硫化物的析出

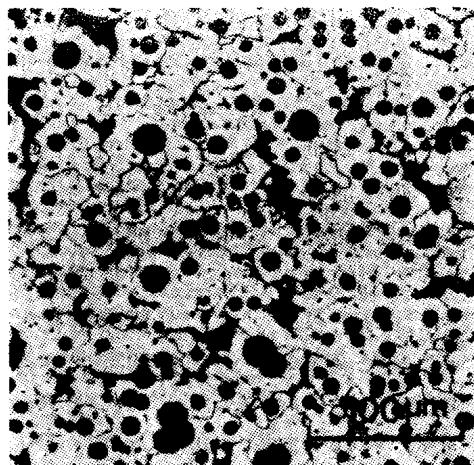


图1-9 正常修珀希德孕育镁处理激冷球铁试样的光学显微照片(石墨球密度为 $25 \times 10^4/\text{cm}^2$, 镁回收率为0.05%)

Θ 应为石墨析出温度。下同。——译者注

和随后的被氧化物包封的过程都在高于石墨液相线的温度下进行,这就会发生硫中毒。基于这些论证,可以断定,正常修珀希德成分是最优的,用它作孕育剂,可利用铈的有利作用。

本研究强调,在成核粒子的组成中,Mg、Sr、Ca是不可缺少的。实际上,Mg的加入是为了形成起始硫化物和包围硫化物的氧化物的需要。相应地,为了增加铁水中镁的回收率而改进了向铁水中加入硅铁镁的方法^[1]。图1-1b所示的修珀希德孕育试样的镁回收率为0.03%,石墨球密度为 $15 \times 10^4/\text{cm}^2$ 。对比一下图1-9,图1-9的试样中,镁的回收率为0.05%,石墨球密度为 $25 \times 10^4/\text{cm}^2$,基体组织虽不完全是铁素体,但碳化铁的体积百分率是极低的。由于制成了几乎完全铁素体基体组织的激冷球铁,于是,作者们的全部目的都达到了。

本文极为精彩的资料中所报导的金相结果,是由诸如扫描电子显微镜,能量分散X射线分析仪,以及电子显微镜-微区分析仪等一些现代研究手段提供的,特别是用EMMA-3仪得到的化学和结晶学综合资料是最重要的。若没有这样的资料而要对异质晶核作出肯定的鉴定,事实上是不可能的。因此,早先的研究者们之所以不能阐明这个关于球状石墨成核的复杂机理,可认为主要就是因为以前缺乏带有足够高分辨率分析装置的金相工具。

最后,应该着重指出,现在所有研究结果都是得自激冷球铁试样,作者不曾检查砂型球铁试样。虽然如此,我们仍可预期,同样的晶核在砂型铸造凝固期间也将起作用,但在砂型中,较慢的冷却速率无疑会对石墨球的成核动力学和随后的生长速率有不可忽视的影响。我们还预期,类似的异质成核机理在球化剂和孕育剂成分不同时也可运用。但是这一见解有待于对这些过程的较详细的金相研究来证实。

结 论

1. 在用硅铁或修珀希德孕育的镁处理铸铁中,所形成的石墨球是在悬浮于铁水中的外来粒子上异质成核的。
2. 成核粒子有盘状形态及由硫化物核心和包围硫化物核心的氧化物外壳构成的二重结构。
3. 氧化物壳有两个晶面朝着过饱和碳的铁水。在这晶面上,石墨能作取向附生生长。
4. 依次,硫化物核心又存在着适合尖晶石氧化物取向附生生长的晶面。
5. 二重晶核形成的动力学受随球化剂和孕育剂带进铁水的某些元素控制。不可缺少的元素是Mg、Al、Ca和Sr(Sr仅在修珀希德中存在)。
6. 在一定条件下,潜在二重晶核可被所吸附的硫染污而成钝化晶核。
7. 晶核的肯定性鉴定完全是利用EMMA-3型电子显微镜-X射线微区分析两用仪提供的高分辨率分析装置作出的。因此说明,这种仪器是适合于作微粒鉴定的理想的仪器。

参 考 文 献

- [1] M. H. Jacobs et al.; Metals Technol., 1974, 1, 490.
- [2] B. Lux; Mod. Cast., 1964, 45, (5), 222.
- [3] B. Lux; Giessereiforschung, 1970, 22, 65 and 161; see also (English version); Cast Met. Res. J., 1972, 8, 25 and 49.
- [4] R. J. Warrick; Trans. AFS, 1966, 74, 722.

- [5] A. P. Von Rosenstiel et al.; Cast Met. Res. J., 1966, 2, 14.
 [6] J. C. Percheron and L. Septier; Rev. Mét., 1971, 68, 365.
 [7] D. L. Ball; Mod. Cast., 1968, 54, 59.
 [8] H. Stradelmaier; Z. Metallkunde, 1960, 51, 601.
 [9] A. A. Gorshkov and N. G. Rudenko; 'Gases in cast metals' (ed. B. B. Gulyaev), 77; 1965, New York, Consultants Bureau Enterprises, Inc.
 [10] S. Yamamoto et al.; Met. Sci. J., 1975, 9, 360.
 [11] P. M. Thomas and J. E. Gruzleski; J. Iron Steel Inst., 1973, 211, 426.
 [12] S. Banerjee; Brit. Foundryman, 1965, 58, 344.
 [13] P. F. Wieser et al.; 'Mechanism of graphite formation in iron-silicon-carbon alloys', 1967, Cleveland, Ohio, Malleable Founders Society.
 [14] M. J. Hunter and G. A. Chadwick; J. Iron Steel Inst., 1972, 210, 117.
 [15] M. J. Hunter and G. A. Chadwick; ibid., 707.
 [16] W. C. Johnson and B. V. Kovacs; Scr. Metall., 1974, 8, 1309.
 [17] E. Sencuk and D. H. Kirkwood; J. Iron Steel Inst., 1973, 211, 134.
 [18] M. H. Jacobs; J. Microscopy, 1973, 99, (2), 165.
 [19] M. H. Jacobs; 'Advances in analysis of microstructural features by electron-beam techniques', 80; 1974, London, The Metals Society.

附 录

在扫描电子显微镜下露出晶核的石墨截球所占比例的计算

符号说明:

N_v = 石墨球数目/cm³

N_s = 块状试样机械抛光面上, 显露的截球数目/cm²

$\bar{R}$ = 完整石墨球的平均半径

n_v = 晶核数目/cm³

n_s = 块状试样机械抛光面上, 显露的晶核数目/cm²

$\bar{r}$ = 晶核的平均半径 (设晶核为圆盘状, 其半径为 r , 厚度为 t , $r \gg t$).

根据富耳曼 (Fullman) 提出的关系^[20]:

$$N_v = \frac{N_s}{2\bar{R}} \quad (1)$$

及

$$n_v = \frac{2n_s}{\pi \bar{r}} \quad (2)$$

若每一个石墨球含一个晶核, 则

$$N_v = n_v \quad (3)$$

因此,

$$\frac{n_s}{N_s} = \frac{\pi}{4} \frac{\bar{r}}{\bar{R}} \quad (4)$$