

铸铁凝固 及其质量控制

东南大学 苏华钦
广西大学 施居府 合编著

机械工业出版社

铸铁凝固及其质量控制

东南大学 苏华钦 合编著
广西大学 施居府



机械工业出版社

前 言

铸造行业当前已成为现代化国家国民经济中的重要产业部门之一，从航天、原子能、电子等尖端技术部门至动力、交通、矿山、冶金、机械、纺织、农机等各行各业，在不同程度上都需要各类优质铸件。从铸件材质的构成比例来看，在所有铸件中，铸铁件所占比例最大，铸铁材料在金属材料占有举足轻重的位置。机械工业与冶金工业绝大部分都是以铸铁材料为基础的，铸铁质量的好坏，直接影响我国的许多工业产品的质量，从而影响我国机器制造工业的规模 and 水平。

灰铸铁、白口铸铁、蠕墨铸铁、球墨铸铁、可锻铸铁和各类合金铸铁等工程材料的质量和性能主要取决于其凝固过程中不同的结晶生长热力学、动力学、变质、合金化、固态转变过程以及不同的结构组织。因此铸铁的凝固过程对铸铁件的质量有着决定性的作用。掌握各类铸铁在凝固过程中的形核、结晶生长规律及其组织与性能的关系，就可根据铸铁凝固理论有效而稳定地控制各类铸铁的凝固过程，从而有效地控制铸铁的组织与性能，以达到稳定生产各类优质铸铁件的目的。这对从事铸铁生产和研究的工程技术人员来说，无疑是十分重要的。

由于铸铁的凝固理论对生产优质铸铁件有着决定性的意义，目前世界各国十分重视这方面的研究与应用工作，并取得了很大的进展。我国在这方面与国外仍有较大的差距。尤其是近20年来，我国仍没有一本较系统地论述铸铁件凝固及其质量控制方面的专著。因此我们认为有必要勉力来编写这样一本专著：从阐述铸铁中石墨晶体结构、结晶的生长热力学、动力学、变质、合金化以及铸铁固态石墨化转变的基本理论入手，深入浅出地分析灰铸铁、白口铸铁、蠕墨铸铁、球墨铸铁、可锻铸铁和各类特殊合金铸铁等重要工程材料的孕育、形核、结晶生长的规律及其组织与性能的关系。从而为在生产上稳定控制各类铸铁的凝固过程提供理论依据和实用手段。在内容编排上，首先在第一章介绍铸铁的金相组织及其检测方法，为从金相组织方面研究和控制铸铁的凝固过程打下基础。随后在第二、三、四、五、六、七、八、九章中介绍铁液的制备以及各类铸铁凝固过程及其控制方法（包括孕育技术以及微量元素及稀土元素的作用），这是控制铸铁件质量的很关键的重要方面；接着在第十、十一章中介绍铸铁的固态转变及其控制方法，这是从固态转变方面去控制、改善和提高铸铁件质量的第二方面；最后在第十二章中介绍铸铁的断裂与失效分析，为从力学性能方面去控制铸铁的质量提供实用的控制手段。

全书最大的特点是既有理论分析，又有实例说明。全书内容反映了近十几年来国内外在铸铁件生产的理论和实践方面的最新成就和发展，也从不同侧面反映了铸铁合金材料研究和

生产工艺发展的新动向，并体现了国内外各个学派的主要观点。因而该书可供铸造、冶金、金属材料等专业的工厂和研究部门的工程技术人员以及大专院校师生参考。

本书在完稿过程中，得到了清华大学柳百成教授和机械工业出版社余茂祚高工的大力支持。他们从百忙中挤出时间对整个书稿进行了详尽地、认真地审阅，提出了不少的宝贵意见，使该书内容更为准确和可靠。在孕育技术方面，天津大学王春祺教授提供了许多宝贵的资料。在本书的修改、审定过程中得到了东南大学博士生施忠良同志的支持和帮助，还得到了东南大学研究生朱鸣芳、徐洪庆、吴强、汪小平、方浩、苏适以及莫嘉平同志的各种帮助，在此一并致以衷心谢意。

由于编者水平所限，疏漏与错误之处在所难免，敬请读者批评指正。

编著者

1992年7月

目 录

前言

第一章 铸铁的金相组织及其检测方法

第一节 铁碳二元相图

第二节 Fe-C-Si三元系

第三节 Fe-C-P三元系

第四节 Fe-C-Si-P四元系

第五节 铸铁研究中的检测方法

第二章 铁液的制备及其质量控制

第一节 冲天炉熔炼过程中铁液的脱硫

第二节 感应电炉熔化铸铁的特点

第三节 铸铁的双联熔炼与铁液净化工艺

第四节 铁液中溶解的气体及其对铸铁凝固过程的影响

第五节 氧在铁液中的吸附作用及其对铸铁质量的影响

第六节 氢在铁液中的溶解度及其对铸铁组织性能的影响

第七节 氮在铁液中的溶解度及其对铸铁组织性能的影响

第三章 铸铁凝固过程中石墨的形核与生长规律

第一节 铸铁中碳的存在形式及石墨晶体结构

第二节 铁液中石墨的形核

第三节 铁液中石墨的生长机制

第四章 灰铸铁与白口铸铁的凝固及其控制

第一节 灰铸铁的凝固及其控制

第二节 灰铸铁共晶团数与白口倾向的关系

第三节 白口铸铁和灰铸铁共晶生长模型的分析

第四节 莱氏体共晶与反白口

第五章 球墨铸铁的凝固及其质量控制

第一节 球墨铸铁凝固过程中球状石墨的表面能

第二节 球状石墨生长模型

第三节 过冷度与球墨生长

第四节 凝固期间球墨生长过程的研究

第五节 球墨铸铁组织的控制

第六章 蠕墨铸铁的凝固及其质量控制

第一节 蠕墨铸铁的评定方法

第二节 蠕墨铸铁的一次结晶过程及共晶生长模型

第三节 蠕墨铸铁凝固过程中蠕墨的不稳定生长

第四节 影响蠕虫状石墨生长和形态的若干因素

第五节 蠕虫状石墨铸铁凝固过程的控制方法

第七章 铸铁孕育技术

第一节 铸铁孕育技术的历史回顾

第二节 铸铁孕育剂

第三节 铸铁孕育方法

第四节 铸铁孕育处理工艺与控制

第五节 铸铁孕育效果的评价与检验

第六节 球墨铸铁、蠕墨铸铁和可锻铸铁的孕育处理

第八章 铸铁中微量元素及稀土元素的作用与控制

第一节 铸铁中的四类微量元素

第二节 促进共晶碳化物形成的微量元素——碲、铋和硼

第三节 促进珠光体形成的微量元素——砷、锑、锡

第四节	影响石墨形态和分布的微量元素——铅、碲、铋、锑和钛	147	第一节	铸铁的内应力	174
第五节	造成铸件不致密性和形成针孔缺陷的微量元素——铝	148	第二节	铸铁热处理过程中的相变	176
第六节	稀土元素的作用与控制	149	第三节	铸铁的表面硬化热处理	184
第九章	合金铸铁的凝固及其控制	154	第十一章	可锻铸铁的石墨化反应及其控制	189
第一节	低合金灰铸铁和球墨铸铁	154	第一节	可锻铸铁第一阶段石墨化反应过程	189
第二节	贝氏体及马氏体球墨铸铁	156	第二节	石墨化反应过程中析出石墨的生长模型	192
第三节	Fe-Cr-C相图及合金白口铸铁的凝固特点	158	第三节	合金元素对碳化物稳定化和渗碳体溶解的影响	194
第四节	铬基合金白口铸铁的类型及其凝固特点	162	第四节	可锻铸铁石墨化过程中影响石墨形态的若干因素	198
第五节	镍铬合金白口铸铁的类型及其凝固特点	163	第五节	控制可锻铸铁石墨化反应的主要因素	199
第六节	合金铸铁中镍的作用与镍基奥氏体铸铁	165	第十二章	铸铁的断裂与失效分析	202
第七节	铝合金铸铁的类型及其凝固特点	168	第一节	脆性材料及其断裂模型	202
第八节	高硅合金铸铁的凝固特点及其质量控制	170	第二节	铸铁的断裂脆性与组织结构的关系	204
第十章	铸铁的相变与热处理	174	第三节	铸铁断裂韧度的测定与分析	206
			第四节	铸铁的拉伸失效	211

第一章 铸铁的金相组织及其检测方法

铸铁的凝固温度并不是一定的某个温度，而是一个温度范围。铁液在凝固时，还会发生组织变化。这种变化对铸铁的性质和使用性能有很大影响。因此，了解在一定温度与成分条件下，处于平衡状态时铸铁各相的组织 and 成分就显得十分重要。在平衡状态下铸铁的组织取决于温度和成分，这样就可通过平衡相图来了解任何给定温度和成分的铸铁在平衡状态时所存在的相，从而了解铸铁的性能（尤其是高温性能）。为此，本章由浅入深，分别介绍 Fe-C 系、Fe-C-Si 系、Fe-C-P 系和 Fe-C-Si-P 系相图，并描述 Fe_3P 、 Fe_3C 和石墨等重要相的转变过程，最后介绍研究铸铁组织所采用的几种重要检测方法。

必须指出，相图存在一定的局限性，在解释铸铁合金组织时，要注意到这些局限性。相图的局限性^[1]表现在两个方面，第一是：相图只给出了合金组元的结构，而没有给出各相的分布状态，这是最大的局限性。因为相的组织分布取决于各相之间的表面能和相变引起的应变能，这种分布对于铸铁合金的力学性能起着重要的作用。例如，在只包含少量的 β 相的 $(\alpha + \beta)$ 两相合金中，如果 β 相全部分布在 α 晶粒的内部，则这种合金的力学性能主要由 α 相的性质决定。但是，如果 β 相围绕 α 相的晶界沉淀出来，则合金的强度主要是由 β 相的性质来决定。第二是：相图只表示平衡状态，而实际使用的铸铁合金很少处于平衡状态。通过适当的热处理（如淬火），常可在室温下保留高温相，而产生相图所不能表示出的一些组织（如马氏体等）。显然，在使用这些铸铁合金时，重要的问题在于要知道以什么样的速率才能达到平衡状态，以及温度对这一速率的影响。

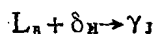
第一节 铁碳二元相图

铁碳二元相图的主要特点在于在同一相图中，反映性质截然不同的稳定系（高碳相为石墨）和介稳定系（高碳相为渗碳体）的转变反应。碳原子溶于 α 铁形成的固溶体称为铁素体，溶于 γ 铁中形成的固溶体称为奥氏体。碳含量超过溶解限度后，剩余的碳可能有两种存在方式，即渗碳体 Fe_3C 或石墨。在通常情况下，铁碳合金是按 Fe- Fe_3C 系进行转变，但 Fe_3C 实际上是一个亚稳定相，在一定条件下可以分解为铁固溶体和石墨，因此，Fe-石墨系是稳定的状态。据此，铁碳相图常表示为 Fe- Fe_3C 和 Fe-石墨的双重相图，如图 1-1 所示^[2]。

一、Fe- Fe_3C 相图分析

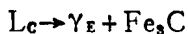
如图 1-1 所示，Fe- Fe_3C 相图可分析如下：ABCD 为液相线，AHJECF 为固相线。整个相图主要由包晶、共晶和共析三个恒温转变组成：

(1) 在 HJB 水平线 (1495°C) 发生包晶转变：



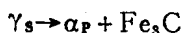
转变产物是奥氏体。此转变仅发生在含碳量为 $0.09\% \sim 0.53\%$ 的铁碳合金中。

(2) 在 ECF 水平线 (1148°C) 发生共晶转变：



转变产物是奥氏体和渗碳体的机械混合物，称为莱氏体。含C2.11%~6.69%的铁碳合金都发生这个转变。

(3) 在PSK水平线 (727°C) 发生共析转变：



转变产物是铁素体与渗碳体的机械混合物，称为珠光体。所有含碳量超过0.02%的铁碳合金都发生这个转变。共析转变温度常标为A₁温度。

此外，Fe-Fe₃C相图中还有三条重要的固态转变线：

(1) GS线——奥氏体中开始析出铁素体或铁素体全部溶入奥氏体的转变线，常称此温度为A₃温度。

(2) ES线——碳在奥氏体中的溶解限度线。此温度常称为A_{cm}温度。低于此温度时，奥氏体中将析出渗碳体，称为二次渗碳体Fe₃C_{II}，以区别于从液体中析出的一次渗碳体。

(3) PQ线——碳在铁素体中的溶解度线。在727°C时，碳在铁素体中的最大溶解度为0.0218%，600°C时降为0.008%，因此铁素体从727°C冷却下来时，也将析出渗碳体，称为三次渗碳体Fe₃C_{III}。

图1-1中的MO线 (770°C) 表示铁素体的磁性转变温度，常称为A₂温度。230°C水平线表示渗碳体的磁性转变。

二、典型白口铸铁的平衡凝固

通常按有无共晶转变来区分碳钢和铸铁，即含碳量小于2.11%为碳钢，大于2.11%为铸铁。按Fe-Fe₃C系结晶的铸铁，称为白口铸铁。

根据组织结构特征，可参照Fe-Fe₃C相图 (图1-2) 将铁碳合金按含碳量划为七种类型：

- ①工业纯铁，C<0.0218%；②共析钢，C0.77%；③亚共析钢，C0.0218%~0.77%；④过共析钢，C0.77%~2.11%；⑤共晶白口铸铁，C4.30%；⑥亚共晶白口铸铁，C2.11%~4.30%；⑦过共晶白口铸铁，C4.30%~6.69%。

现对白口铸铁的三种类型选择一个合金分析其平衡凝固时的转变过程和室温组织。

1. 共晶白口铸铁 (含碳量为4.3%)

此合金在相图中的位置，如图1-2⑤，结晶过程如图1-3所示。合金熔液冷却到1点 (1148°C) 时，在恒温下发生共晶转变L_{4.30}→γ_{2.11}+Fe₃C。此共晶体通常称为莱氏体 (L_α)。冷到1点以下，共晶奥氏体中不断析出二次渗碳体，它通常依附在共晶渗碳体上

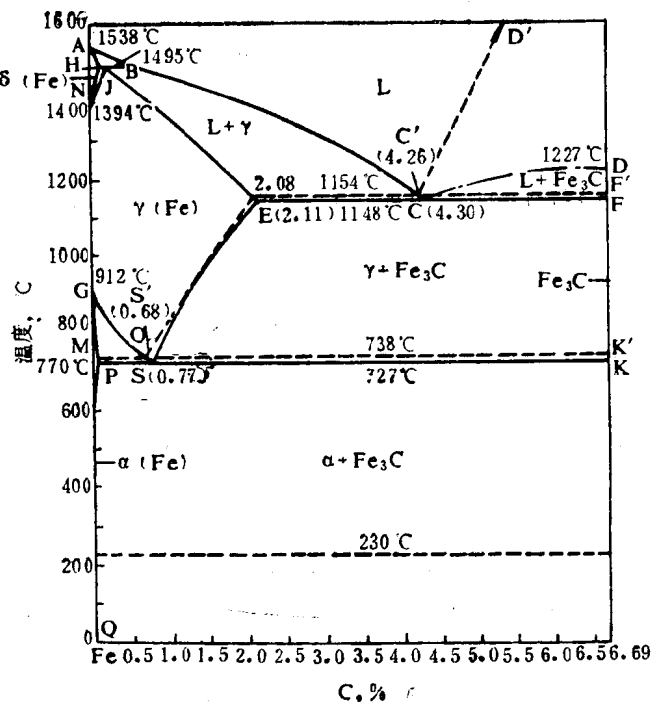


图1-1 铁碳相图

——Fe-Fe₃C相图 铁素体的居里温度 (MO线)
 -.-.-Fe₃C液相线 (计算) ——Fe-石墨相图

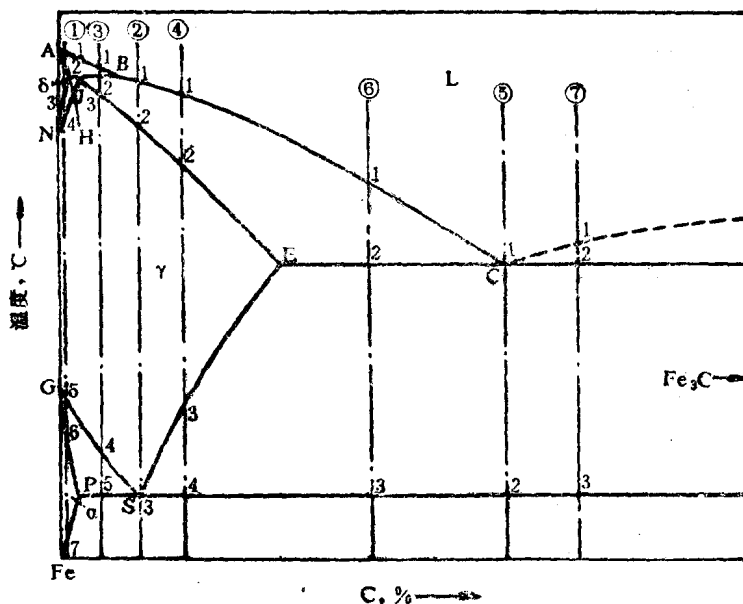


图 1-2 典型白口铸铁冷却时的组织转变过程分析

而不能分辨。温度降至 2 点 (727°C) 时, 共晶奥氏体的含碳量降至 0.77%, 在恒温下转变为珠光体。最后得到的组织是由珠光体分布在共晶渗碳体上所组成。

2. 亚共晶白口铸铁 (含碳量为 3.0%)

此合金在相图中的位置见图 1-2 ⑥, 结晶过程如图 1-4 所示。合金熔液在 1~2 点结晶出奥氏体, 此时液相成分按 BC 线变化, 而奥氏体成分沿 JE 线变化。温度降到 2 点 (1148°C) 时, 剩余液相的成分达到共晶成分, 发生共晶转变, 生成莱氏体。在 2 点以下, 先共晶奥氏体和共晶奥氏体中都析出二次渗碳体。随着二次渗碳体的析出, 奥氏体的含碳量沿 ES 线降低。当温度降到 3 点 (727°C) 时, 所有奥氏体都发生共析转变成成为珠光体。

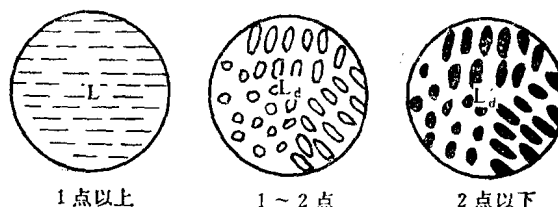


图 1-3 含碳量为 4.3% 的白口铸铁结晶过程示意图

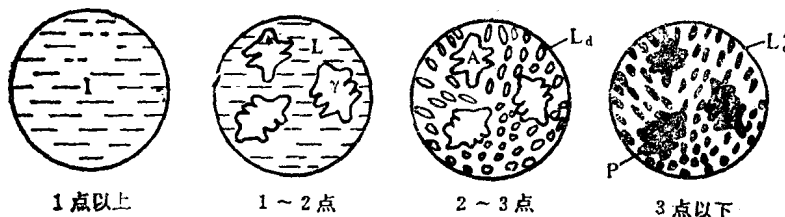


图 1-4 含碳量为 3.0% 的白口铸铁结晶过程示意图

3. 过共晶白口铸铁 (含碳量为 5.0%)

此合金在相图中的位置见图 1-2 ⑦, 结晶过程如图 1-5 所示。先共析相是渗碳体, 其余转变同共晶合金。由图 1-1 中的虚线图 (即 Fe—石墨相图) 通过对奥氏体相及被石墨所饱和的液相的两相扩散平衡测定, 得到奥氏体固相线。石墨与液相共存时, 与液相线对应的碳

量溶解度可按纽曼 (Neumann) 和申克 (Schenk) [3] 公式进行计算:

$$C = 1.30 + 2.57 \times 10^{-3} T$$

式中 C ——图 1-1 中, 石墨与液相共存时液相线的碳量溶解度 (重量百分数);

T ——图 1-1 中, 与液相线对应的温度值, $^{\circ}\text{C}$ 。

目前, 尚无法找出 Fe_3C 与液相共存时, 其液相线的碳量溶解度与温度之间的关系式。

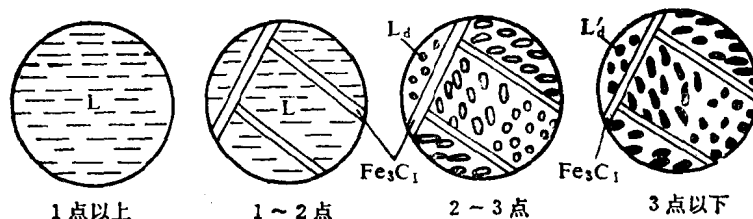


图 1-5 含碳量为 5.0% 的过共晶白口铸铁结晶过程示意图

三、从自由能-成分曲线建立 Fe-C 二元相图

根据热力学原理推测建立相图步骤如下: 首先求得各相在不同温度和成分时的自由能, 并作出自由能-成分曲线。其次, 根据公切线法则, 引出自由能-成分曲线的公切线, 找出平衡相的成分和存在范围, 然后综合画在温度-成分坐标图上。

希勒特 (Hillert) [4] 利用液相, γ (奥氏体), Fe_3C (渗碳体)、 G (石墨) 相, 以及它们之间的自由能图来表达 Fe-C 二元平衡相图 (如图 1-6 所示)。其中, a、b、c、d、e 等图分别是 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 温度下, Fe-C 系内液相, γ 相、 G 相、 Fe_3C 相所对应的自由能图。这些图是通过热力学计算得到的, 其纵轴表示自由能, 横轴表示碳量百分数。与此相对应, 在 f 图中建立 Fe-C 平衡相图 (纵轴表示温度, 横轴表示碳量百分数)。

由图 1-6 d 可知, 在 T_4 时, γ 、 L 、 Fe_3C 各相自由能曲线有一条共同的切线, 说明在此温度下发生 $L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ 的共晶反应。用类似的方法, 可找出不同温度下 γ 、 L 、 Fe_3C 和 G 各相的自由能曲线, 以及它们之间的切线、切点和

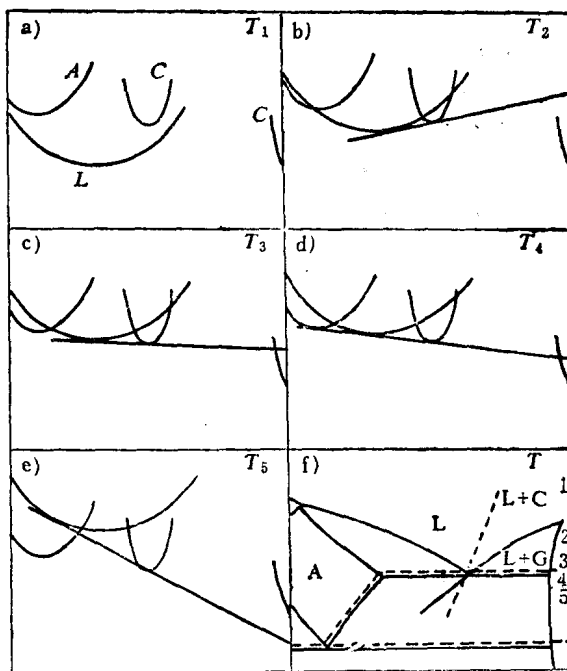


图 1-6 利用自由能关系建立 Fe-C 二元相图的过程 [4]

对应的碳量百分数, 按此可确定不同温度下各相的平衡范围及位置, 并确定相图各线的位置和范围, 将各点、线连结, 即可得到所要求的相图。图 1-6 f 的相图是根据 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 等不同温度下的各相自由能关系曲线作出的。

第二节 Fe-C-Si三元系

一、硅对Fe-C-Si三元系共晶转变的影响

希利亚德(Hilliard)和欧文(Owen) [5]

重点研究Fe-C-Si系的液-固相共存区, 参照沙伊尔(Scheil) [6]的研究成果, 作出了某一温度下L、 α 、 γ 、 Fe_3C 四相共存的平衡等温截面图(如图1-7所示), 并将液相点L置于该平衡面的边角上。研究表明, 在Si含量低到可忽略不计的程度时, Fe-C-Si介稳系的富碳相为 Fe_3C 。

图1-8是不同含硅量的Fe-C-Si三元系垂直截面图。由图可知, 当硅量提高到5%时, 共晶转变温度将由1403K上升到1434K, 当含硅量继续增加时, 介稳系共晶转变温度将随着硅的增加, γ 相凝固线的位置逐渐下移, γ 相区逐渐变小, γ - Fe_3C 共晶点含碳量也将逐渐减小。

二、硅对Fe-C-Si三元系共析转变的影响

图1-9所示为皮伏瓦斯基(Piwowsky)根据不同含硅量所作的Fe-C-Si三元系垂直截面图[7、8]。比较图1-9中的 $\delta(\alpha) + \gamma + \text{L}$ 区域, 不难发现, 随着含硅量的增大, 共析转变温度逐渐上升, 共析点的平衡含碳量逐渐减小, 同时, $\gamma + \alpha + \text{C}$ 的区域及平衡温度大幅度增加。图1-10是皮伏瓦斯基作出的温度为1053K的Fe-C-Si三元系等温截面图[7]。而图1-11是希勒特[9]作出的温度为1053K的Fe-C-Si三元系等温截面图, 1053K正好是含硅量为2.4%的Fe-C-Si三元相图对应的共析转变温度。

从图1-11可知 γ - α 、 γ - Fe_3C 两相平衡的计算范围, 可用此图对Fe-C-Si三元系共析反应($\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$)时的 γ 相成分进行计算。

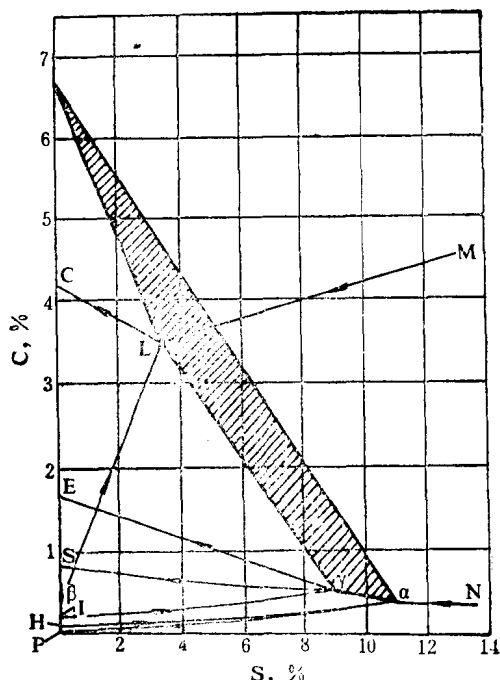


图1-7 L、 γ 、 δ 、 Fe_3C 四相共存平衡图[6]

第三节 Fe-C-P三元系

在研究Fe-C-P三元系前, 首先介绍汉森(Hansen) [10]建立的Fe-P二元相图(如图1-12所示)。该相图最大特点是对过冷具有很大的敏感性。当熔体中的磷含量(重量百分数)大于10%, 尤其是大于15%时, 该二元系就趋向于按介稳态的方式凝固和转变(如图1-12中的虚线所示); 当温度为1218K时, Fe_3P 相的形成受到抑制, 此时便趋于形成由 α 相和 Fe_2P 相形成的不稳定共晶体, 在快速凝固或在未经孕育处理的情况下, 这种趋势就更大。

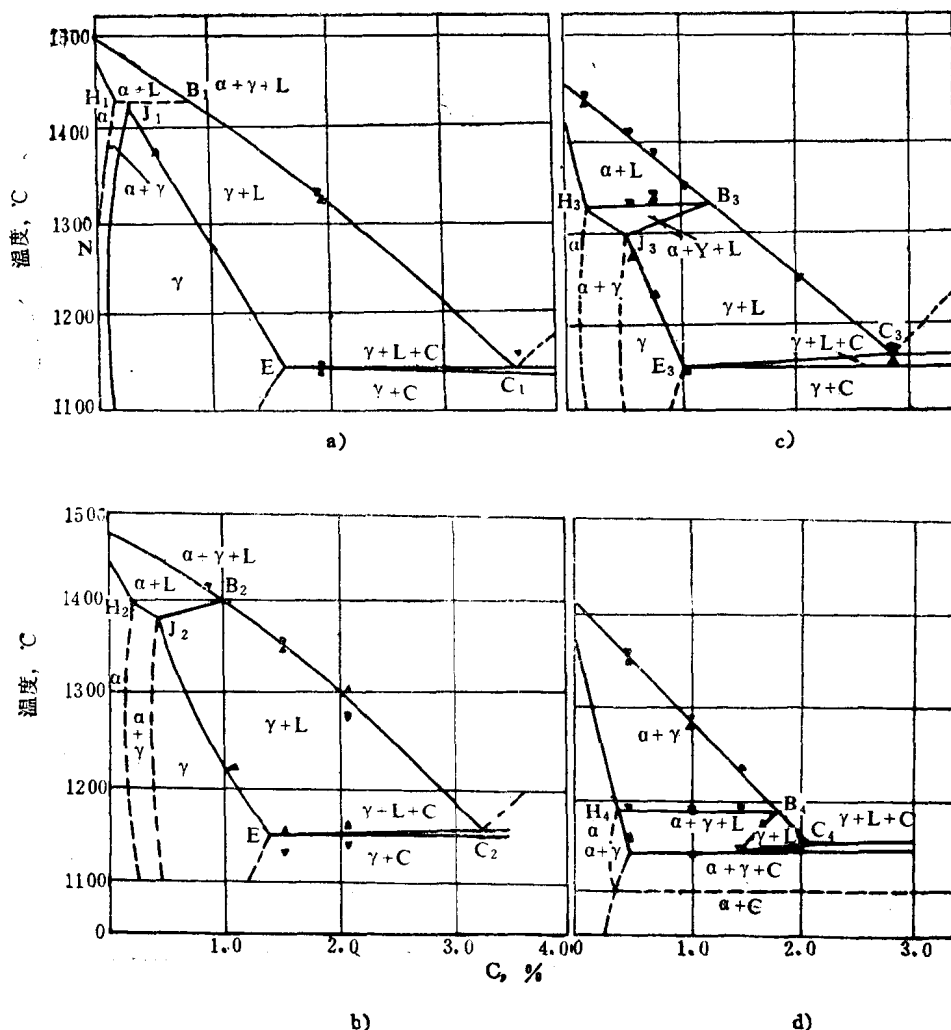


图 1-8 反映共晶转变的不同含Si量的Fe-C-Si三元系垂直截面图(5)

a) Si2.3% b) Si3.5% c) Si5.2% d) Si7.9%

▲表示升温 ▼表示降温

在Fe-Fe₃P和Fe-Fe₃C二元系的基础上，福格尔 (Vogel) [11]对Fe-C-P三元系作了研究，图1-13是根据莫罗 (Morrgh)和蒂奇 (Tutsch) [12]的研究作出的Fe-C-P三元系的投影示意图。图1-13中的罗马数字分别表示各初生相区。其中，I区是初生γ相区，II区是Fe₃C相区，III区是Fe₃P相区，Ia区是α相区，U点是包晶转变 (L+α→γ) 的相点。由图1-13可知，在Fe-Fe₃C-Fe₃P三元系中，可以存在γ、Fe₃C、Fe₃P各相之间构成的不同的二元共晶体，这些二元共晶在三元共晶形成之前已分别析出。

三元磷共晶的生长很复杂，而且通常得到的是不规则的组织。弗莱明斯 (Flemings) [13]曾研究了在凝固生长面为平面的条件下获得有关三元磷共晶的组织及条件，以便通过控制而得到片状或杆状结构组织。在Fe-C-P三元系中，石墨或Fe₃C等高碳相起着支配控制的作用，它们可导致Fe-C-P三元系形成无规则组织。威廉斯 (Williams) [14]进行的含有莱氏体共晶的有关试验表明，在含硫高的区域，还可形成针状碳化物。

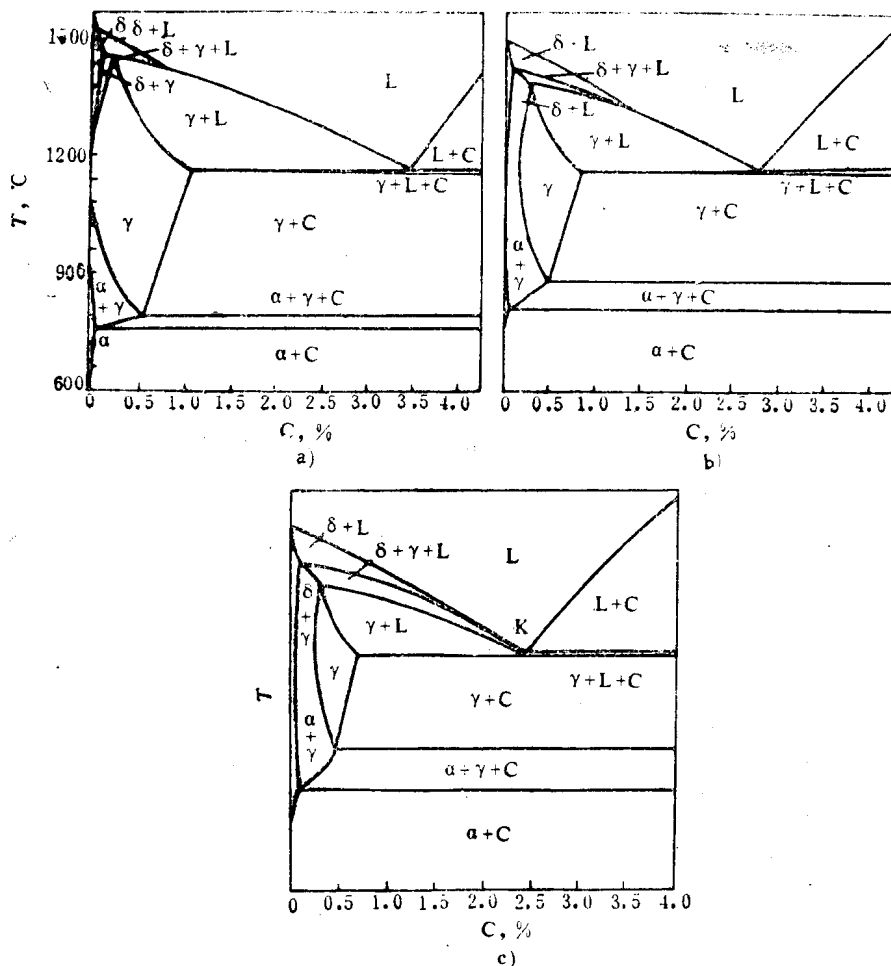


图 1-9 反映共析转变的不同含硅量的Fe-C-Si三元系垂直截面图(7)

a) Si 2.4% b) Si 4.8% c) Si 6.0%

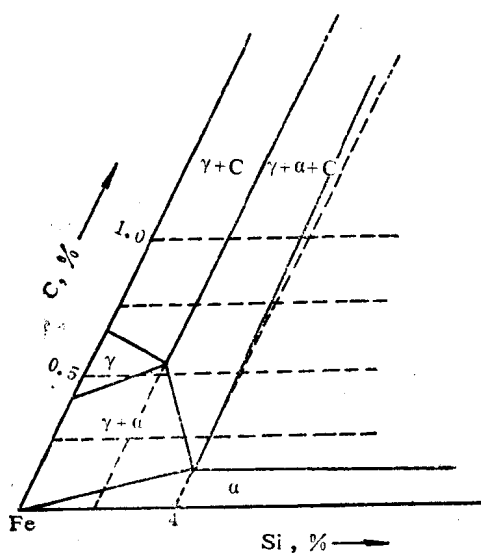


图 1-10 温度为1053K的Fe-C-Si三元系等温截面图(7)

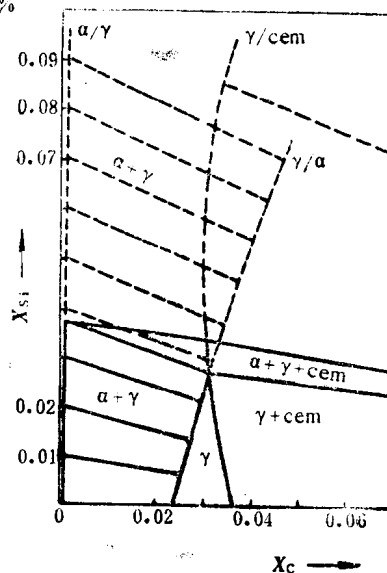
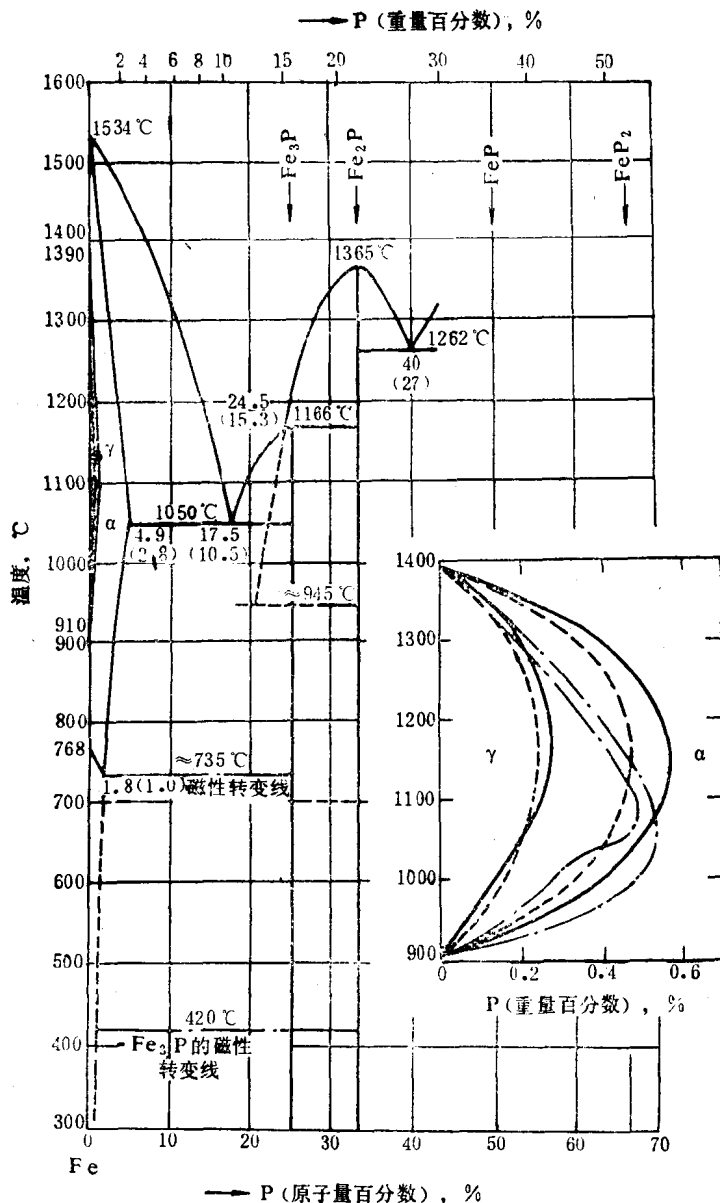


图 1-11 温度为1053K的Fe-C-Si三元系等温截面图(9)

图 1-12 Fe-P 二元相图^[10]

— 根据希勒特的数据作出的曲线^[4] — 根据希利亚德和欧文的数据作出的曲线^[5]
 根据汉森的数据作出的曲线^[10] 图中括号内的数字是重量百分数

第四节 Fe-C-Si-P 四元系

希勒特和泽德霍尔姆 (Söderholm) ^[15] 对 Fe-C-Si-P 四元系的研究表明, 硅的存在有可能使该四元素按稳态方式进行凝固, 从而获得灰铸铁组织。在凝固期间, 磷偏析于液态金属内最终形成 Fe₃P。根据不同的凝固条件, Fe-C-Si-P 四元系可能按如下两种方式之一进行凝固。即,

$$L \xrightarrow{1127K} \gamma + G + Fe_3P \quad (\text{得到灰铸铁组织})$$
 或
$$L \xrightarrow{1121K} \gamma + Fe_3C + Fe_3P \quad (\text{得到白口铸铁组织})$$

在通常情况下得到的是白口铸铁组织。必须指出,二元磷共晶尤其是三元磷共晶($\gamma + Fe_3C + Fe_3P$)的数量,大小和分布对铸铁的力学性能有很大影响,它将减低铸铁的冲击韧度,使脆性转化温度提高到室温以上,这对球墨铸铁的影响特别大。但磷共晶可提高铸铁的硬度和耐磨性,在某些耐磨铸铁中起到良好作用。

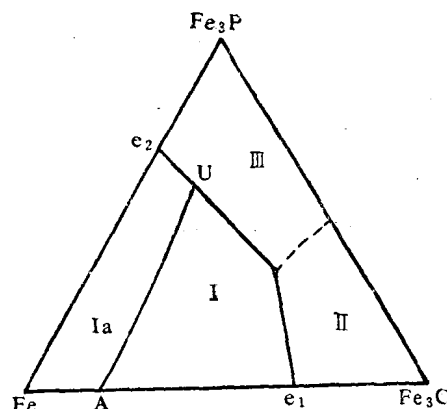


图 1-13 Fe-C-P三元系液相面的投影示意图[12]

第五节 铸铁研究中的检测方法

本节主要介绍除光学显微镜以外的研究铸铁微观组织的各种仪器和检测手段。这些仪器除了可用于组织的分析和研究外,有的还可用于控制铸铁的生产过程。例如, X射线衍射仪和透射电子显微镜(简称透射电镜或TEM)可用于观察石墨生长过程中的位错,以便分析石墨中位错的作用;借助扫描电子显微镜(简称扫描电镜或SEM)配合深腐蚀,离子轰击及热氧腐蚀技术能观察到各种石墨的三维立体形貌和内部晶体排列位向,从而确定石墨形核和生长机理。下面分别阐述X射线显微术、电子显微镜和场离子显微镜在铸铁研究中的应用。

一、X射线显微术在铸铁研究中的应用

X射线显微术是单独使用衍射X射线和透射X射线或交替使用二者而形成物体的显微像[16]。

X射线显微术[17、18]分为下列五种:①接触显微射线照相术:将样品置于靠近焦点处,在1:1放大下可通过接触显示记录X射线像。在铸铁中各组成的原子序数相差到足以产生明显的X射线标度时,就可采用这种方法。此法主要用于检测铸铁中的石墨或MnS等夹杂物的偏析、沉淀现象、扩散梯度、空穴和裂纹等等。②投射显微射线照相术:此法是接触显微射线照相术的推广。但需将试样置于接近光源处而将底片置于离光源一定距离处,以直接获得放大的X射线。此法主要用于研究铸铁中的晶界沉淀、机械或应力变形等等。③前反射线照相术:采用弯曲玻璃或金属反射镜以获得X射线的准确聚集。此法主要用于研究铸铁扭折带和亚晶结构的形成以及再结晶等。④吸收微量分析:此法可获得上述几种方法所不能获得的定量数据,但至今仍未广泛应用。⑤电子探针显微分析:用电子束斑在试样上有规律地扫描激发X射线,并通过电视技术在阴极射线管上观测。当样品直接被电子照射时,在被照射处发射出X射线连续光谱以及叠加在上面的X射线线状光谱;后者标志出样品中所含元素的特征,通过鉴定发射谱中的线条,可检测出所含元素。利用在选定线度上的强度测量,与标准相比较,则可作出高精度的定量分析。此法可用于对铸铁的中间相、扩散梯度、多相区及相界面等问题进行研究。

X射线衍射技术可用于研究铸铁中石墨的生长和孪生以及石墨的形貌等。明科夫和迈

伦^[19]利用X射线衍射技术研究了自然界中的石墨。发现在有旋转界面的自然界石墨中,也不存在旋转界面晶格完全重叠的现象。运用重叠边界理论分析,发现石墨枝晶的生长,其界面重叠的情况与理论是一致的,但正常生长的石墨却无此现象,因此认为:石墨枝晶最大的生长速度对其界面结构有某一特定要求,即要求界面处晶格重叠的密度达到最大值,以便出现更多的位错台阶提供石墨生长。道勃尔 (Double) 和赫拉威尔 (Hellawell) ^[20]用透射电镜证实了这一现象,说明其观察结果与理论结果是一致的。

中国科学院物理研究所陈熙琛^[21]等人,用热解石墨做籽晶 在Fe-C、Fe-C-S、Fe-C-S-Ce合金熔体中生长,为了观察生长层表面的形貌,采取了籽晶提拉分析法,制备成试样。当缓慢冷却至1200°C时,将籽晶从熔体中提拉出来,它的(0001)晶面为基底的外延生长层表面,呈分布密集的多边网络,这是螺旋晶生长的特征。这一晶面的X射线衍射图(1-14a)表明,这是取向一致的(0001)晶面,其单晶性良好,可由(002)晶面 $K\alpha_1$, $k\alpha_2$ 分辨的清晰予以证实,如图1-15所示。以晶面(1010)为基底的外延生长层表面,在基底上生长着若干晶体。这一表面的X射线衍射分析指出,在这一表面上既有(1010)晶面的反应又有(0001)晶面的反应。X射线衍射分析与金相分析结果相一致。(1010)面具有不稳定孪晶的特点。

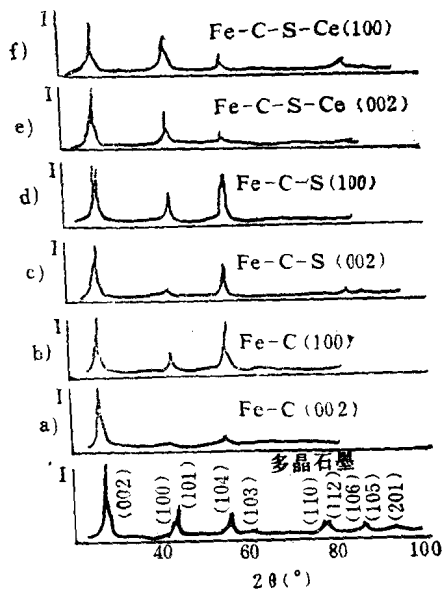


图1-14 X射线衍射图 (CuKα)
I-X射线能谱强度

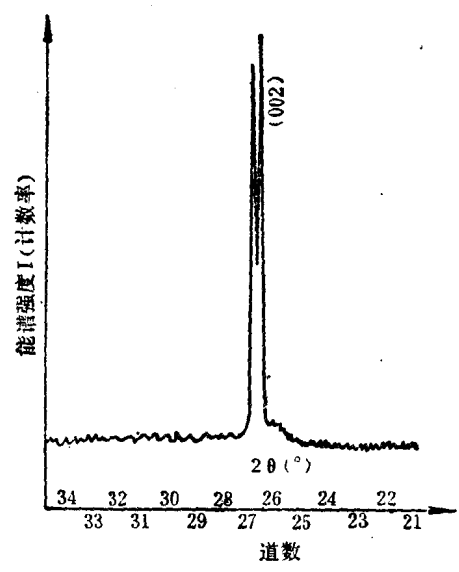


图1-15 籽晶 (0001) 晶面外延层表面X射线衍射

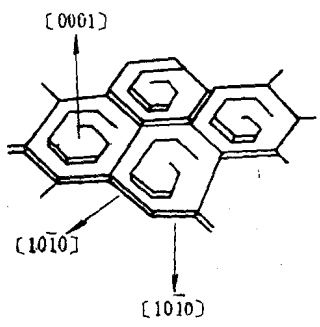


图1-16 石墨晶体生长示意图

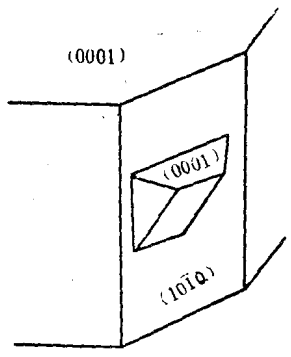


图1-17 在(1010)晶面上产生孪晶示意图

综上所述,在过共晶纯铁-碳熔体中,石墨的生长方式按图 1-16 的模型进行,即以 (0001) 晶面为基底以螺旋晶生长方式按 $[0001]$ 方向生长;而以 $(10\bar{1}0)$ 晶面为基底的生长方式比较复杂,基本上是以 $(10\bar{1}0)$ 面为基底按 $[10\bar{1}0]$ 方向呈板状树枝晶外延生长,但其中由于 $(10\bar{1}0)$ 面不稳定而产生孪生晶面而导致晶体扭转和取向改变,如图 1-17 所示。

二、电子显微镜在铸铁研究中的应用

与X射线衍射相类似,可应用电子显微镜来鉴别铸铁组织中的物相,获取有关晶粒的大小,取向与完整性方面的资料^[22,23]。扫描电镜是以数十kV加速的电子束照射石墨、用闪烁体检测出从石墨处飞来的二次电子,在阴极射线管上绘出扫描图像的装置,能够观察石墨的立体形貌或在石墨表面的凹凸状况和分枝状况。可是扫描电镜只能观察表面,对石墨内部结构的研究则必须使电子束透射。此时可采用透射电镜。它的原理是电子束透过物质时,因其结晶构造而发生衍射,获得规则排列衍射点的衍射图形。如果采用光阑,只选取衍射图形中的入射线,通常可得到明视场像,若只让某种特定的衍射线通过对物光阑,则可得暗视场像。借助于这种衍射图形和像,就可研究石墨的内部结构。通过对内部结构(即结晶的构造及其位向、缺陷种类和分布、晶粒的排列等)的研究,可以说明石墨如何长大以及石墨的形态取决于哪些因素。下面分别举例说明扫描电镜和透射电镜在铸铁研究中的应用。

1. 扫描电镜在铸铁研究中的应用

扫描电镜^[23,24]具有很大的聚焦深度,良好的浮凸衬度和很高的分辨能力,被广泛应用于铸铁的断口金相学,尤其是用于研究铸铁组织中的晶体分解、晶体生长、断裂表面、氧化、腐蚀和离子腐蚀等方面。此外,还可对存在于铸铁表面的元素进行测定和微区分析。

清华大学李春立、柳百成等人^[23]用扫描电镜观察发现了片状石墨中的平行纹理结构,说明了片状石墨沿 $[10\bar{1}0]$ 方向生长。他们还观察到蠕虫状石墨生长前端具有螺旋位错的生长特征,发现球状石墨是沿 $[0001]$ 方向按螺旋位错台阶方式长大的。

陈熙琛^[25]等人采用了酸浸深腐蚀、热氧化腐蚀、离子刻蚀以及离子轰击深腐蚀等方法,对Fe-C合金中的石墨进行了腐蚀,并在扫描电镜下观察了石墨球和蠕虫状石墨的形态和结构。根据实验结果,陈熙琛等人提出球状石墨构造模型如图 1-18 所示。该模型的特点是它给出了球的中心部分的结构以及它与边缘部分的连接。从这一模型看出,石墨球的中心

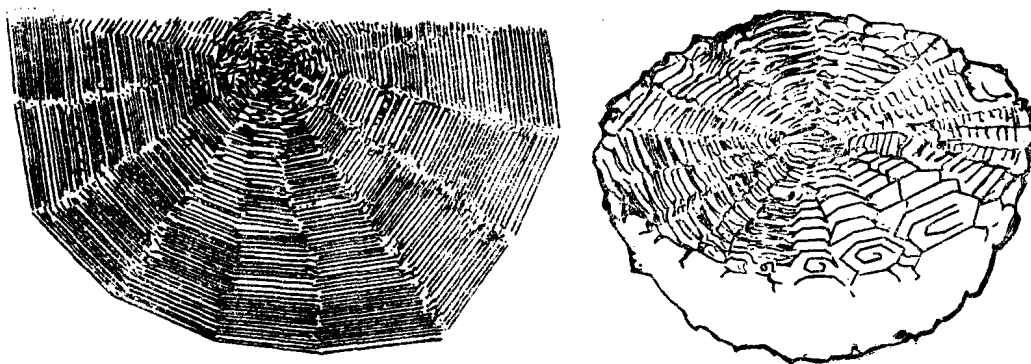


图 1-18 球状石墨的构造模型

是:“小角簇螺旋晶”的集合体,当其生长到一定尺寸之后开始分枝,促使边缘部分的生长以螺旋生长为主要方式。因此,球的外表面在大多数情况下具有螺旋生长的隆起的小丘。