



球墨铸铁 球化和孕育机理 ——译文集——

3.5

沈阳铸造研究所
佛山球墨铸铁研究所

一九七八年十月

前言

球墨铸铁(以下简称“球铁”)做为一种新型结构材料,在世界各主要工业发达国家里,均得到飞跃发展。球铁在几种铸造合金中增长率一直遥遥领先,并向各个专业生产领域广泛渗透,现已成为世界上公认的一种基础金属材料。

国外球铁生产的大发展和他们对于球铁基础理论的深入研究是分不开的,特别是近年来由于试验与测试手段的更新,球铁基础理论的研究工作更呈现出空前活跃的局面,这对于人们更进一步认识球铁生产过程的客观规律,能动的掌握先进生产工艺,不断提高球铁质量,扩大球铁的应用范围,都是一个可喜的成就。

我国球铁不论在产量、质量、采用先进工艺等方面都处于大发展阶段,球铁的广泛应用对促进国民经济发展,实现“四个现代化”,都有着不可忽视的作用。但是由于前一阶段科学研究工作遭到“四人帮”的干扰破坏,我国球铁基础理论研究尚十分薄弱。为了在新的历史性“长征”的征途中赢得时间,努力赶超世界先进水平,将我国球铁基础理论研究促上去,我们在华中工学院、清华大学、大连工学院、哈尔滨工业大学、上海机械学院、天津大学、哈尔滨锅炉厂、长城铸造厂、“国外铸造”杂志编辑部等单位的大力支持下,协助翻译和编译了七十年代国外发表的有关球铁球化和孕育机理方面的部分文章,由我们编辑出版,供国内从事球铁科研和生产工作的同志们参考。

国外的球铁球化和孕育理论方面的研究,到目前为止也是众说纷纭,观点各异,客观上存在着不同的学派,特别是受社会制度的局限,某些研究观点具有某些片面性,我们应该本着“洋为中用”的原则,在去其糟粕取其精华的基础上,批判的吸收,以促进我们的工作,为早日实现“四个现代化”服务。

由于时间仓促,水平有限,这本译文集不论在选材、编审等方面难免有不当与谬误之处,恳切希望读者同志批评指正。

对协助本译文集译稿、校稿、制图和印刷的单位和同志们表示诚挚的谢意。

沈阳铸造研究所
佛山球墨铸铁研究所

1978年9月1日



A792847

目 录

前言

相间张力与石墨形状.....	周继扬 编译 (1)
日本近几年气相学说研究的综述.....	唐玉林 编译 (14)
大断面球铁铸件中蠕虫状石墨的产生与防止.....	丛家瑞 曹兴言 编译 (24)
相间张力与液态铸铁中结晶的石墨形状.....	B. C. Миллман 著 汪孟春译 马明权校 (36)
球墨铸铁的凝固.....	E. Seicuk 著 朱 振 华 译 (42)
铸铁中石墨球状结晶的必要条件.....	G. T. Van Rooyen 著 许振选译 李森滋校 (53)
纯Fe—C—Si合金中球状石墨的形成机理.....	J. P. Sadocha J. E. GruzLskL著 黄志光译 熊国庆校 (60)
金属熔液中石墨的生长.....	L. Minkoff B. Lux著 韦世鹤译 谢义达校 (71)
金属熔液中生长的石墨晶体的分枝.....	B. Lux等著 朱培钱 韦世鹤译 谢义达校 (84)
不同石墨形状的生长结构.....	D. D. Double A. Hellawell著 朱培钱 陈贞璧译 (92)
球铁的凝固.....	G. S. Cole著 张承甫译 熊国庆校 (106)
球墨铸铁凝固时的偏析.....	G. Jolley著 邱岳译 (125)
球铁中作为球墨核心的非金属夹杂物的特征.....	M. J. Latich J. R. Hitchings著 熊国庆译 (140)
铸铁中球状石墨形成时相界吸附的作用.....	W. C. Johnson H. B. Smartt 著 王云昭译 (157)
在Fe—C—Si铸造合金中碳和硅量对石墨形成及形态的影响.....	R. Faivre等著 黄志光译 熊国庆校 (174)
关于铸铁中石墨微观形貌的研究.....	彼得·瓦比席勒 沃尔夫刚格, 吉麦耶尔著 吴德海译 (186)

阻止铸铁石墨化元素的分类.....	强江皓 著 付玉林 译	(204)
论铸铁中石墨周围外壳的形成.....	B. Lux 等著 谢义达译 熊国庆校	(212)
关于Fe—C—Si熔液凝固时石墨周围奥氏体壳的形成	西莱茵阿亨工业大学铸造研究所报告 周继扬译	(233)
铁水中的石墨核：现象探讨.....	D. J. Swindle n C. F. Wilford 著 胡火生译 唐玉林校	(240)
灰口和球墨铸铁孕育处理的若干问题.....	R. Hummer 著 林汉同译 熊国庆校	(251)
控制激冷铸铁中球状石墨生核的基本过程.....	M. H. Jacobs 等著 高元举译 李德细校	(259)
用铝和硫变质的铸铁中的非金属夹杂物.....	原载 (Металли) 曹兴言译 李健元校	(274)
块状石墨形成机理的研究.....	P. Strizik F. Jeglitsch 著 李森溢译 许振远校	(278)
铸铁合金的一次凝固.....	M. Hecht J. C. Margaie 著 肖理明译 熊国庆校	(290)
热分析法研究镁球铁中石墨的生核和生长.....	L. BÄCKERUD 等著 林汉同译 熊国庆校	(294)
电子显微探针对球铁中Si、Cu、Ni、Mn、Mo和Cr分布的研究	N. K. Datta N. N. Engel 著 雷一妍译 熊国庆校	(303)
影响球墨铸铁和灰口铸铁中孕育作用和孕育剂衰退的某些因素	A. Moore 著 黄志光译 熊国庆校	(309)
铸铁中由于存在分散的N ₂ 、Ar和CO ₂ 等气泡，而球状石墨生成	(日) 张博 山本悟 川野豊 尾崎良平 著 郁隆英译 关洪野校	(317)
封面：加微量S _b 的球铁扫描照片 照片供稿.....	清华大学 佛山球墨铸铁研究所	
美术设计.....	李树春 陆内扬	

相间张力与石墨形状

周继扬编译

随着球墨铸铁生产的发展,国外对球化和孕育机理的研究也在不断加强。近年来,由于检测技术的改进,有关球化和孕育机理的研究,做了大量的工作,也取得了一些初步的研究成果。但有关球化机理方面仍然处于百家争鸣的阶段,有各种学说。本文从表面张力学说谈起,着重介绍一下近代的相间张力理论,它解释了用表面张力理论原来无法说明的现象,但它还不能完满地解释实际生产中的全部问题。

一、表面张力学说

表面张力、界面能与球墨形成之间的关系早在 1952 年就被 F·H·Buttner [1] 等所发现,随后一些国家的研究工作者也得到同样的结论:增加铁水的表面张力可促使球状石墨的生成。经实际测定,球墨铸铁的表面张力比灰铸铁大,石墨形状与铁水的表面张力存在一定的关系:

石墨形状 铁水的表面张力(达因/厘米)

球状 1400~1600

厚片状 950~1300

片状 800~950

表 1 含 S 量与铁水表面张力的关系⁽²⁾

含 S 量 (%)	表面张力 (达因/厘米)
0.005	1220
0.008	1100
0.02	990
0.04	960
0.08	880
0.10	840
0.125	800
0.20	760

铁水的表面张力受很多因素影响,因而,球化效果便直接受这些因素所干扰。表 1 示出含 S 量与表面张力的关系。从表看出,普通灰铸铁含 0.10~0.15% S 时,铸铁的表面张力为 800~900 达因/厘米,所以石墨为片状。

氧对铁水表面张力的影响关系见图 1⁽³⁾,随铁水中含氧量的提高,表面张力降低,球化衰退严重。与含氧量密切有关的是球铁铁水在大气下的保持时间(表 2),发现延长保温时间,表面张力下降,当保持时间超过 20 分钟后,表面张力下降到球化范围以下,所以出现球化衰退现象。

当球墨铸铁中存在某些反球化元素(如 Pb、Sb、Bi、As……等),其量又超过允许界

限，将导致铁水表面张力的降低，使铸铁出现片状石墨，影响球化(见图2)

表2 球铁铁水保持时间与表面张力关系⁽²⁾

保持时间(分)	表面张力 (达因/厘米)
2	1560
15	1480
20	1470
60	1300
90	1210

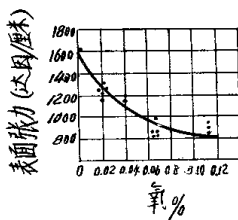


图1 氧对铁水表面张力的影响

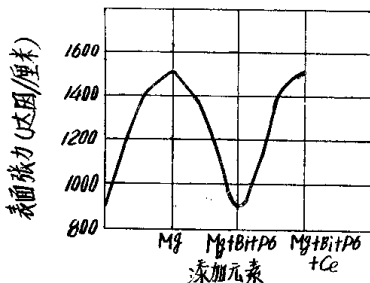


图2 反球化元素Bi、Pb及中和元素Ce对镁球铁表面张力的影响

表面张力对所形成晶体形状的这种影响是从普通结晶学原理引述出来的。根据结晶学原理，晶界的生长速度是晶体——熔体分界面上相间张力、温度和扩散系数的函数。

实际晶体的生长速度(V)可用公式(1)⁽⁵⁾表达：

$$V = \frac{3\Delta S^2 \cdot D \cdot \Delta T^2}{4\pi \bar{V} \cdot R \cdot r_{\text{相间}}} \quad \dots\dots(1)$$

式中： ΔS ——面相和液相的熵差
 D ——结晶物质的扩散系数
 ΔT ——过冷度
 $\bar{V}$ ——结晶物质的分子体积
 R ——气体常数

$r_{\text{相间}}$ ——晶体——熔体分界面的相间张力

从公式(1)可见，石墨结晶前沿的生长速度(V)是相间张力($r_{\text{相间}}$)的函数。对铸铁来

说, 石墨——熔体分界面的相间张力对石墨的生长起着直接决定性的作用。面空气——熔体分界面的表面张力($r_{\text{表面}}$)仅说明相间张力的变化而已, 它对结晶过程并没起到本质性的作用。

相间张力($r_{\text{相间}}$)如表面张力($r_{\text{表面}}$)的关系从图3分析得出(2)式:

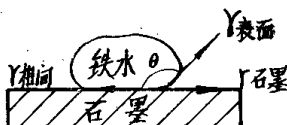


图3. 铁水的表面张力、石墨的相间张力及石墨的表面能之间的关系。

$$r_{\text{相间}} = r_{\text{石墨}} - r_{\text{表面}} \cdot \cos \theta \quad \dots\dots(2)$$

- 式中: $r_{\text{相间}}$ ——石墨—铁水相间张力
 $r_{\text{表面}}$ ——铁水—空气相间张力(常称铁水的表面张力)
 $r_{\text{石墨}}$ ——石墨—空气相间张力(常称石墨的表面能)
 θ ——石墨对铁水的润湿角(常称接触角)
 $\theta < 90^\circ$ 润湿, $\theta > 90^\circ$ 不润湿。

石墨对灰铸铁铁水的 θ 角比球铁铁水要小。

早期研究工作⁽⁶⁾根据(2)式推论, 当用球化剂对普通铁水进行变质处理时, 表面张力的变化可以作为熔体——石墨分界面上相间张力改变的近似指标, 他们认为: 表面张力的变化也能同时产生相似的石墨——熔体界面张力的变化。但因表面张力的测定比相间张力容易, 故文献中常用“表面张力”数据进行讨论。

相间张力与晶体生长的关系进一步表明, 当表面活性元素吸附到熔体——石墨界面上后会使界面能降低、接触角(θ)减小, 增大熔体对石墨的附着力, 增大石墨尖端的生长速度, 结果形成片状石墨。

表面活性元素为什么降低铁水的表面张力? 一般都用吉布斯(Gibb)吸附公式从热力学角度给予解释。

吉布斯用热力学理论证明: 表面张力的变化和液体表面层的物质浓度——即表面活性元素的浓度有关, 见(3)式:

$$e = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{dr_{\text{表面}}}{dc} \quad (3)$$

- 式中: e ——表面活性元素的过量
 c ——溶液浓度
 R ——气体常数
 T ——绝对温度

$$\frac{dr_{\text{表面}}}{dc} \text{——表面张力的变化}$$

e 是表面层表面活性元素浓度的函数, 当表面活性元素在表面层的浓度比在溶液内大时, 说明“过量”, 即 $e > 0$, 从(3)式分析则 $\frac{dr_{\text{表面}}}{dc} < 0$, 意味着表面张力 $r_{\text{表面}}$ 的增量是负值, 故表面张力降低。

所谓表面活性元素是指那些在原子结构的P⁰层上电子排列与铁的d⁸——d¹⁰排列很不一

致，所以被推向石墨——熔体界面，吸附在相间表面的元素。

在铁水中的表面活性元素可分成三大类：

球化元素、稍弱的球化元素以及反球化元素(见表3)

表3

表面活性元素的分类(2)

球化作用	元 素
强 球 化	Mg、Y、Ce ³⁺ 、Th、Li、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu
弱 球 化	Ca、Ce ⁴⁺ 、La、Na、Sr、Ba、K、Rb、Zr、Nb
反 球 化	Te、As、Sb、Sn、Al、In、Zn、Cd、Ag、Ti、Pb、Bi、Ga、B、N、O、S、H、Se

有强球化能力的表面活性元素在适量情况下可促使石墨成球，当过量时反而造成不球化，表面张力学说的观点认为：虽然Mg、Y、Ce、Ca属于表面活性元素，但它们进入铁水后，由于它们与硫、氧有强的亲和力，生成稳定的硫、氧化物，大大减少溶入铁水中的硫、氧表面活性元素含量，提高铁水的表面张力，促使石墨成球。

但是，当Mg、Y、Ce过量时，这些元素的表面活性本质又重新表现，使表面张力重新降低，图4示出在氧化气氛及真空条件下，钇的加入量与铁水表面张力的关系，镁、铈、钙与铁水表面张力的关系也有如图4的趋势。

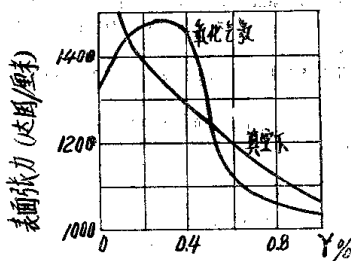


图4 加入量与铁水表面张力的关系

一些反球化元素，也只有当其量超过允许值，从而使过量(e)足以明显降低表面张力时才显出反球化的作用，如果微量的反球化元素(如Sn、Bi、Sb等)在不降低表面张力的含量下不一定破坏石墨成球。

高纯度Fe—C—Si合金，或高真空熔炼的铁水有强的球化倾向都因铁水中S、O及其他表面活性元素少的缘故。

众所周知，各种干扰元素对石墨形成的破坏作用大小是不同的，这与它们在铁水中的活性大小(常用“表面活度”表示)有关。

表4 示出Sn、Al、Cu、Bi、Sb、As、Pb、Ce对亚共晶、过共晶纯铁水的表面活度的影响。

表4 各种元素在亚共晶、过共晶纯铁水的表面活度(达因/厘米)⁽⁶⁾

成 分	Sn	Al	Cu	Ti	Bi	Sb	As	Pb	Ce
亚共晶铁水 C3.5%, Si1.0%	1420	832	360	0	4636	3000	1400	2740	1795
过共晶铁水 C3.5%, Si3.3%	1010	—	840	0	2896	2000	1060	1544	980

从表4看出,虽然都属表面活性元素,但表面活度值是不同的,以Bi、Pb、Sb、As、Ce、Sn、Al、Cu次序排列,Bi、Pb对降低表面张力的作用最大,破坏作用也最强烈。

从表4还可看出,这些元素在亚共晶铁水和过共晶铁水中的表面活度值是明显不同的,在亚共晶铁水中的表面活度值要大,约大50%。其原因是在过共晶铁水中Si较高,它阻碍活性元素向表面的推移,表面过量值(e)比亚共晶铁水要小。生产中常发现,用过共晶铁水处理球铁、球化效果往往比亚共晶铁水要好,可能这是其中的一项原因。

Ce在亚共晶铁水中的表面活度比过共晶铁水大1倍,说明铈对过共晶铁水比亚共晶铁水容易处理成球。

文献^[10]指出,要正确判断一个元素的表面活度大小及它们的反球化作用,不应该使用重量百分数,而应使用原子百分数做原位。表5是1%原子百分数的活度值。

可见,铈的表面活度值比较小,所以尽管它也是表面活性元素,但在一般残留量下,它对石墨的吸附作用是弱的,不致于阻碍成球。相反,它的脱硫、去氧作用却使它能成为良好的球化剂。

表5 某些元素在含铈球铁中的表面活度(达因/厘米)⁽¹⁰⁾

成 分	Bi	Pb	Sn	Mg
亚共晶铸铁	62000	32700	4890	
过共晶铸铁	40800	18700	6220	2740

从表5同样看出,Bi、Pb是危害较大的元素。

表4列出,Ti的表面活度为零,说明单一元素钛的反球化作用是不明显的,但同时存在有其他有害元素时,Ti的存在会加剧Bi、Pb等有害元素的干扰作用,因为它们同时存在时,Ti提高了其他元素在铁水中的表面活性。

关于其他常存元素对铁水表面性质的影响,曾有不少人做过研究。Dyson研究了S、P、C的影响⁽¹¹⁾,Haldem、Kingery测定了C、N、O、S对铁水表面能的影响⁽¹²⁾。大多数人认为:C、Si不是表面活性元素;P对表面能没有影响;N对铁水的表面能的影响不大;S、O是强烈的表面活性元素。

所以,C、Si、P对石墨成球并不起什么重大的决定作用,S、O的过量存在却严重干扰球化,因为它们显著降低表面张力。

二、近代的相间张力理论

表面张力学说在50年代期间研究较多，曾一度得到较多人的支持，可是，从60年代初开始，逐渐发现这种观点的不足，有些现象无法用此理论给予解释。

从热力学的能量观点分析，表面张力大有利于促使石墨结晶成球⁽¹⁴⁾，因为第一，高的界面能阻碍石墨成核，引起过冷及过饱和，晶体从过饱和溶液中生长；第二，片状石墨的比表面积（即单位体积所具有的表面积）比球状石墨的大，因而小的表面张力有利于片状石墨的结晶，大的表面张力只有按球状结晶，能量上才稳定。

然而，这种解释只是从球状石墨的外形进行考虑，而没有注意球状石墨的晶体内部结构。有人认为⁽¹⁵⁾：如果因为铁水的表面张力大而不成球，那么，球状石墨内部应保留形成片状时的结构图(5b)，实际上观察到的是图5c的结构。

表面张力理论很难说明的另一事实是，任何一种脱氧剂都可明显的提高铁水的表面张力，但是，好的脱氧剂并不一定促使石墨成球。Al就是一例，铁水经加铝处理后，铁水的表面张力逐渐升高，当加到0.16%时，可达1600达因/厘米⁽⁴⁾，可石墨并非成球状析出。

还有人认为，表面张力观点仅反映球形晶生长的热力学条件，只能间接的说明球形晶的生长，而动力学的影响在球状石墨生长方面也起着决定性的作用⁽²⁵⁾。

此外，这种观点没有揭示球状石墨生长的过程，生长机构含糊。

60年代初，在深入研究的基础上，开始有人提出⁽¹⁶⁾，由于石墨晶体的层状结构，使其存在明显的各向异性，各晶面相对于铁水的相间张力会有很大的区别，经计算，在无氧、硫的纯铁水中，各晶面的相间张力系数达7.7，即

$$\frac{\Gamma_{\text{柱面}}}{\Gamma_{\text{基面}}} = \frac{4330}{560} = 7.7$$

式中： $\Gamma_{\text{柱面}}$ ——石墨晶体棱柱面与铁水之间的相间张力

$\Gamma_{\text{基面}}$ ——石墨晶体基面与铁水之间的相间张力

从结晶学原理出发，各晶面相间张力的不同，必然导致各晶面生长速度的差别，他们认为应从这方面去说明球状石墨生长的过程。

这种观点，到70年代支持的人[16, 5, 17, 18, 19, 13, 14]，逐渐增多，尤其在1974年以后，由于试验方法及技巧上的革新以及采用了新的测试手段[13, 17, 14, 21]，使近代的相间张力理论得到进一步充实和发展。

(一)测定相间张力的装置

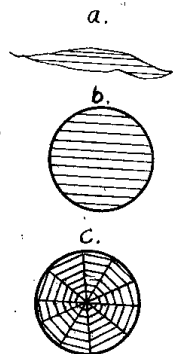


图5 石墨的内部结构⁽¹⁵⁾示意

a—片状石墨

d—球状石墨

c—球状石墨(实际的)

近来,用于测定石墨相间张力的手段多用静滴法(Sessile Drop)。

静滴法是研究高温熔融金属的表面性质一种简单明了的方法。

它包括一台用电阻加热(或高频感应加热)的刚玉管或者石墨管炉子,炉子是密封的。资料[14]介绍,石墨碳管外径90毫米,内径64毫米,管长825毫米。炉内用氢气[13]或氩气[17]保护,防止表面活性元素(氧)的进入。在管状炉膛的一端镶有耐热平面玻璃,装有照像设备。管状炉膛的另一端有一供照像用的光源(见图6)。

试样尺寸直径7毫米,高8毫米[17]放在伪单晶热解石墨(Pyrolytic)底板上,一起送进炉子的加热带中心。炉子予抽真空,要求真空度达 10^{-3} 托。然后接通电源升温到1100℃时将氢气通入炉内,还原炉内存在的氧化物,而氢对铁的表面张力没有影响。

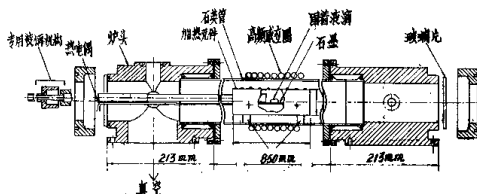


图6 静滴法测定铁水表面张力、相间张力的装置[22]

当炉温达1170℃时,试样已成稳定的液滴状,开始照像,每5℃拍摄一张液滴的图像,直到1200℃,拍完后减少电源,试样以每分钟下降10℃的冷却速度降到1140℃,切断电源。

静滴法比气泡法有优点,它可同时测铁水的表面能、石墨-铁水各界面能。

根据所拍摄的液滴照片,放大到8时,测得度量的数据,然后再用 β 角、b值两个参数分析液滴的特徵。 β 角描述液滴的形状特徵,b描述液滴的尺寸。两个数字都用来计算表面张力,再根据所测的接触角、表面张力以及从手册中查出石墨的表面能数据就可计算在石墨某一晶面上的界面能。

为了测出石墨棱柱面、基面与铁水的相间张力,使用伪单晶热解石墨作试样的底板(图7)。

这种热解石墨近似单晶体

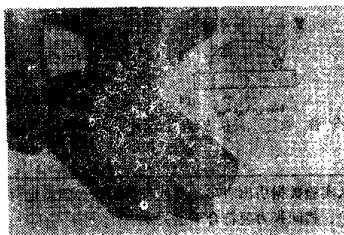


图7 静滴试样在热解石墨底板上[20]

(图8),晶向有极强的方向性,晶格尺寸为 $a=1.40\text{ \AA}$
 $C=3.75\text{ \AA}$ 密度 $\rho=2.22\text{ 克/厘米}^3$,试验[21]用的热解
 石墨底板是经特殊培制的约一吋厚的大截面伪单晶石
 墨。

(二)试验结果

1. 对纯Fe—C—Si合金或经Mg、Y、Ce处理过含
 S特别低的铁水,测出石墨柱面的相间张力($\gamma_{\text{柱面}}$)要
 比基面的相间张力($\gamma_{\text{基面}}$)大,见表6。



图8 热解石墨的晶向[21]

表6 铁水含S量对 $r_{\text{柱面}}$ 、 $r_{\text{基面}}$ 的影响[17]

序号	化 学 成 分 (%)						相间张力 (达因/厘米)		石墨形状
	S	C	Si	Mn	P	Mg	$\gamma_{\text{基面}}$	$\gamma_{\text{柱面}}$	
1	0.019	3.53	2.89	0.31	0.028		197	72	片
2	0.004	3.58	2.79	0.30	0.001		711	529	片
3	0.004	3.52	2.89	0.33	0.001	0.09	1200~1250	1350~1400	球

表7 列出另一文献[13]提供的数据,表6、7的数据绝对值不同,但所显示的规律仍
 符合这一结论。从表7看出,含S高的铸铁石墨基面的相间张力大于柱面。即 $r_{\text{基面}} > r_{\text{柱面}}$ 。

表7 1200℃含Mg、Ce、S的铸铁在石墨各晶面上的表面性质[13]

铸 铁 种 类	晶 面	表面张力 (达因/厘米)	接 触 角(度)	相间张力 (达因/厘米)
镁 球 铁	柱 面	1147.0	123.0	1720.7
	多 晶 体	1167.0	116.0	1620.8
	基 面	1127.0	115.0	1459.7
钎 球 铁	柱 面	1311.3	111.6	1576.7
	多 晶 体	1463.1	103.5	1503.7
	基 面	1334.9	104.7	1322.8
含 S 铸 铁	柱 面	1152.8	77.4	845.5
	多 晶 体	1017.1	85.0	950.9
	基 面	1056.7	105.7	1269.8

从实验数据引出[17]:要使石墨成球必须满足两个条件。

1)、相间张力要符合下述关系

片状石墨

$$\gamma_{\text{基面}} > \gamma_{\text{柱面}}$$

球状石墨

$$\gamma_{\text{基面}} < \gamma_{\text{柱面}}$$

2)、无论是基面或是柱面的相间张力都不小于 1150~1200达因/厘米

另外,从表 8 还得出柱面与石墨形状的定量关系,大致归纳为:

柱面(达因/厘米)	石墨形状
≥1150~1250	球状
1000~1100	蠕虫状
<1000	片状

表 8 各种铁水的表面性质及石墨界面特性⁽¹⁷⁾

序号	铁 水 特 点	表面张力	接触角Q(度)		相间张力(达因/厘米)			石墨形状
		(达因/厘米)	基 面	柱 面	基 面	柱 面	差数	
1	镁 球 铁	1622	140	149	1242	1390	-148	球
2	钾 球 铁	1590	141	148	1236	1348	-112	球
3	I 灰 铁	1034	101	94	197	72	125	片
4	II 灰 铁	1380	121	113	711	539	172	片
5	含磷高的灰铁	1110	141	144	863	898	-35	片
6	II灰铁加Al0.16%	1590	111	107	570	465	105	片
7	镁球铁加Bi0.2%	1049	136	147	754	880	-126	片
8	镁球铁加Bi0.2% 又加Ce0.45%	1560	140	146	1195	1293	-98	球
9	镁球铁加Sb0.25% 又加Ce4.05%	1540	141	146	1198	1277	-79	球
10	镁球铁加Sb0.25%	1034	139	143	780	826	-46	片
11	镁球铁加Sb0.08%	1560	141	148	1212	1323	-111	球
12	镁球铁加Sn0.5%	1192	139	147	900	1000	-100	片
13	镁球铁加Sn0.5% 又加Ce0.45%	1580	140	146	1210	1310	-100	球
14	镁球铁加Bi0.2% 又加Ce0.2%	1304	140	146	990	1082	-92	片

用表 8 的试验数据不难解释,加Al到普通灰铁水中,虽然表面张力提高到1600 达因/厘米,但是相间张力低于1000达因/厘米,所以石墨不能成球。降低相间张力的原因是,脱氧之后,多余的铝显出吸附活性之缘故。

Б. С. М. 指出⁽¹⁷⁾:把表面张力的变化方向与相间张力的变化趋向看为一致是不对的。他指出:表面张力的提高可以伴随石墨柱面、基面相间张力的降低。为此,早先所确定的石墨成球的物化条件要求有高的表面张力及一定的过冷,现在应以石墨柱面的相间张力为评价铁水的状态,它更符合结晶过程的物化实质。

表 8 所列各类铁水的化学成分见表 9。

表 9

化 学 成 分 (%)

铁 水 种 类	C	Si	Mn	P	S	Mg	Ce	O
镁 球 铁	3.52	2.89	0.33	0.001	0.004	0.09	—	0.0007
铸 球 铁	3.51	2.85	0.33	0.001	0.004	—	0.18	0.0008
I 灰 铁	3.53	2.89	0.31	0.028	0.019	—	—	0.0035
II 灰 铁	3.58	2.79	0.30	0.001	0.004	—	—	0.0018
含铈高的灰铁	3.52	2.9	0.30	0.001	0.003	—	0.7	0.0016

2. 反球化元素都使相间张力降低, 但影响程度有很大差别, 因而它们对石墨球的破坏能力也就不同, 在Bi、Sb、Sn中以Sn的作用最弱⁽¹⁷⁾(见表10)

表10

Bi、Sb、Sn对镁球铁相间张力的影响⁽¹⁷⁾

铸 铁 种 类	相间张力(达因/厘米)		表面张力(达因/厘米)
	基 面	柱 面	
加Bi0.2%	754	880	1049
加Sb0.25%	780	826	1034
加Sn0.5%	900	1000	1192

3. 含氧量对相间张力的影响没有直接的试验数据, 因为用氧合成铁水有困难⁽²²⁾。但通过对铁水进行等温保持与石墨形状的关系的研究, 得出结论: 镁球铁等温保持会减少相间张力, 其中对柱面相间张力的降低更为明显, 这是由于氧优先吸附在柱面上的结果。发现在头6分钟, 氧的吸附最强烈, 使柱面相间张力降到与基面相间张力相等的水平。

4. 试样在伪单晶热解石墨的柱而、基而上的静滴形状与试样金相组织中的石墨形状有明显的对应关系⁽¹³⁾(图9—12)

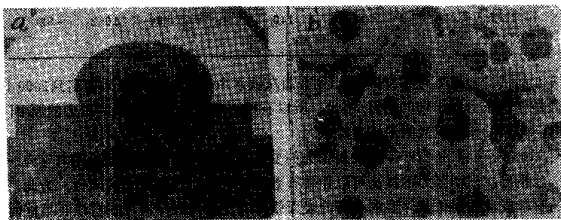


图9a 镁球铁在热解石墨柱面上的液滴形状(1200℃)

图9b 与图9a, 对应的金相组织(×250)

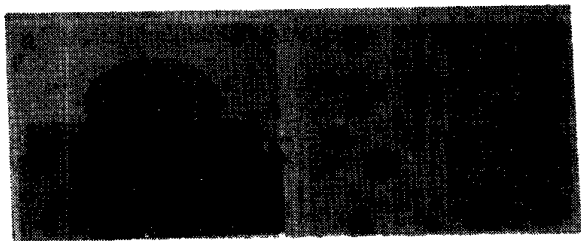


图10a 纯铁在热解石墨基面上的液滴形状(1200℃)

图10b 与图10a, 对应的金相组织($\times 250$)

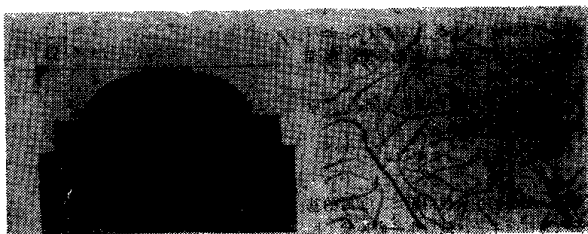


图11a 含S灰铸铁在热解石墨柱面上的液滴形状(1200℃)

图11b 与图11a, 对应的金相组织($\times 250$)

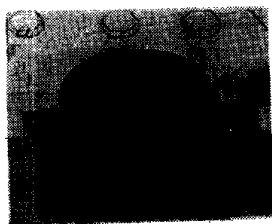


图12a 含S灰铸铁在热解石墨基面上的液滴形状(1200℃)

图12b 与图12a, 对应的金相组织($\times 250$)

(三)现代相间张力学说

铁水的表面张力虽然反映了铁水的纯净程度,表面活性元素的存在与否,但表面张力本身并不控制石墨各晶面的生长。

按结晶学的一般原理,界面能与生长速度有相反的关系⁽²¹⁾,石墨在铁水中的生长,优先在界面能低的,也就是相间张力低的晶面上发展。

石墨晶体的柱面有高的界面能。未经球化(或真空)处理的普通铁水,普通存在有S、O及其他微量表面活性元素,因为容易与C形成强的C—S, C—O共价键,它们的键能对比如下:

C—O 键能	256.16 ± 0.08 仟卡/克原子
C—S 键能	169 ± 6.3 仟卡/克原子
C—C 键能	144 仟卡/克原子

所以它们主要吸附到原先为高界面能的柱面上。

有人发现⁽²⁰⁾用俄歇扫描电子能谱仪检查,发现在石墨的柱面上确实存在S、O的吸附。俄歇式扫描电子能谱仪分辨率高,可达5μ,能反映界面2—3个原子层的特征,1977年报导⁽²³⁾开始用其研究石墨的界面吸附现象。

S、O元素吸附到柱面以后根据 Gipp原理,降低了柱面的相间张力,使:

$$\sigma_{\text{柱面}} < \sigma_{\text{基面}}$$

$$\text{于是 } v_{\text{柱面}} > v_{\text{基面}}$$

这样,石墨的生长便由无S、O时的基面生长改为柱面生长,最后生长成片状(图13)。最近的文献⁽²¹⁾介绍,用热解石墨做仔晶,研究在不同硫含量的铁水中,热解石墨仔晶上柱面、基面生长厚度的变化。发现,随S量增加,基面生长厚度无变化,柱面增厚(见表11)。

如果对普通灰铸铁进行球化处理,则球化元素(如Mg、Y、Ce)它们首先与铁水中的S、O化合,清除掉石墨柱面上的S、O表面活性元素,显著提高柱面的相间张力,使 $\sigma_{\text{柱面}} > \sigma_{\text{基面}}$,于是分枝出来的每个枝晶石墨的基面生长速度便大于柱面。结果如图13长成球状石墨。

按相间张力学说,一种好的球化元素它必需:

i)能强烈的脱氧、去硫

表11 含S量与石墨各晶面生长厚度的关系⁽²¹⁾

含S量	基面厚度 柱面厚度
0	1.8
0.04	1.7
0.10	1.0
0.40	0.5

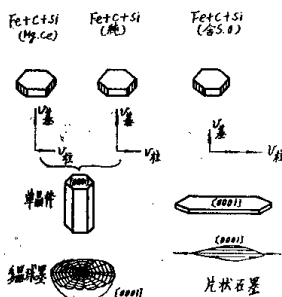


图13 石墨各晶面生长速度与石墨形状的关系

ii)能改变石墨柱面与基面的生长速度。

iii)能使石墨柱面的相间张力大于某一临界值。

另外, 同样指出, 一种反球化元素的可锻能力主要取决于它的表面活度及在铁水中的浓度。球化元素与反球化元素并不是绝对的。

现代相间张力学说比过去的表面张力理论前进了很多, 解释了用表面张力理论过去无法说明的现象。

但是, 应该指出: 相间张力理论也仍然是主要从热力学观点阐述球晶的形成过程, 缺乏从动力学角度讨论球晶的形成机构。此外, 也存在一些与生产现象不符的矛盾(例如, 硫对铸铁结晶的影响问题)。

文 献

1. Giesserei—Forschung 1970年No. 2
2. Giesserei—Praxis 1967年No. 18
3. Giesserei 1956年No. 26
4. “Кристаллизация металлов” 1960年
5. Литейное производство 1976年No. 1
6. Литейное производство 1958年No. 6
7. Литейное производство 1976年No. 6
8. Литейное производство 1968年No. 5
9. Черная Metallургия 1969年No. 7
10. Черная Metallургия 1975年No. 7
11. Trans Metallurgical Society 1963年 oct. Vol. 227
12. Journal of physical chemistry V59, 1955年
13. Trans A, F, S 1974年, 第85—94页
14. Trans A, F, S 1957年 Vol. 65 第210—221
15. Giesserei Techn—Wiss. Beih. 1961年No. 2 第65页
16. Литейное производство 1976年No. 8
17. Литейное производство 1976年No. 5
18. Iron and Steel Inst 1973年No. 2
19. Trans A, F, S, 1975年第363—370页
20. International Cast Metals Journal 1976年Vol. 1, No. 1
21. Giesserei—Forschung 1974年No. 3第121
22. “The Metallurgy of Cast Iron” 1973年第441
23. Metallurgical Transactions 1977年No. 4