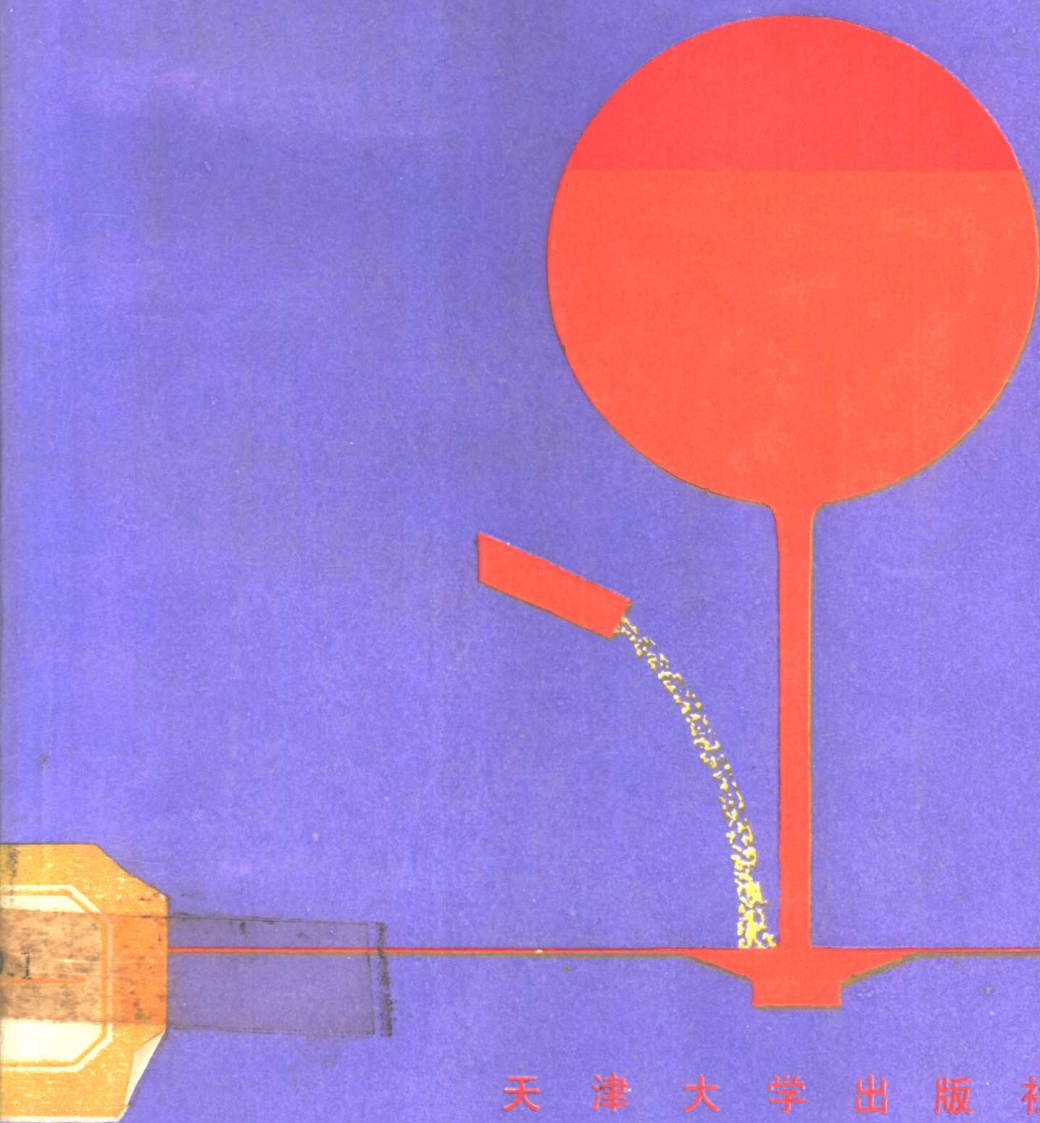


铸铁孕育 理论与实践

王春祺 编著



天津大学出版社

天津大学教材和科学著作出版基金委员会资助

铸铁孕育理论与实践

王春祺 编著

天津大学出版社

内容简介

本书是专门研究铸铁孕育的著作,包括铸铁孕育理论与实践两方面内容。本书从理论上讨论了液态铸铁的结构、石墨的形成、影响石墨化的因素、孕育机理等,分析了现有的各种孕育理论,阐述了作者的孕育观点;从实践上论述了孕育铸铁的性能、处理工艺、孕育剂、孕育方法,以及球墨铸铁、蠕墨铸铁、可锻铸铁的孕育处理过程,并提供大量孕育剂的详实资料及使用经验。

本书可作为大专院校铸造专业的本科生、研究生教材,也可供从事铸造工作和钢铁冶金工作的科技、教学人员参考。

铸铁孕育理论与实践

王春祺 编著

天津大学出版社出版

(天津大学内)

河北省邮电印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

开本: 787 × 1092毫米1/16 印张: 16 1/4 字数: 406千字

1991年3月第一版

1991年3月第一次印刷

印数: 1—2000

ISBN 7-5618-0213-7

TF · 1

定价: 9.90元

序

铸铁是重要的工程材料，广泛应用于各工业部门，在国计民生中占有重要地位。全世界铸铁年产量已达五千万吨左右。铸铁是一种复杂的多元合金，长期以来国内外铸造工作者为提高铸铁的质量和性能做了大量工作并取得了显著进展，但是还有很多基本理论问题，如石墨化，孕育机理，球化机理等至今尚未从根本上解决。近20多年来国际上专门召开过4次铸铁冶金学方面的研讨会，学者们就铸铁基本理论问题广泛交换了学术见解。

自1922年美国Meehan氏在铁水中加入硅钙进行孕育处理已有70年历史，孕育技术的重要性已日益被人们所认识，孕育技术已成为生产高质量铸铁的重要环节，也成为制造薄壁高强度灰口铸铁和高韧性、高强度球墨铸铁的基本条件。1979年美国召开了“灰口铸铁与球墨铸铁现代孕育实践”专题学术讨论会，总结了现代孕育技术在理论和实践两方面的成果，把对铸铁孕育的认识提到了新的高度。然而，国内对铸铁孕育的重要性还认识不足。《铸铁孕育理论与实践》是在铸铁孕育方面的一本专著，它对推动我国铸铁孕育理论的科学研究和提高铸铁生产水平很有帮助，是一本可读性较强的著作。

本书作者早年毕业于清华大学，曾在瑞典皇家工学院从事孕育理论研究工作，1981年在48届国际铸造年会上发表了“论铁水孕育机理”一文受到了国内外学术界的重视，多年来一直从事铸铁孕育理论及应用的研究和教学工作，积累了丰富经验，形成了自己的独立见解。书中客观地介绍了各种学派的理论观点，内容丰富，对孕育剂和孕育方法以及各种铸铁的孕育工艺作了详尽介绍，理论联系实际。

在此，我向广大铸造工作者和大专院校铸造专业的师生推荐这本书，深信这本书的出版将为提高我国铸铁孕育技术水平发挥积极的作用。

柳百成

1990年5月7日

前 言

孕育处理是改善铸铁性能的一种有效、简便而又经济的方法，它不仅是生产高强度灰口铸铁所必需的，而且是生产球墨铸铁、蠕墨铸铁、可锻铸铁、合金铸铁甚至白口铸铁所不可缺少的工序。孕育处理已经成为铸造车间的例行操作工序。

自从1922年Meehan取得孕育专利以来已有近70年的历史。孕育大大地提高了铸铁的性能，因此受到铸造工作者的密切关注，从而使孕育技术得到不断的发展而日趋完善。目前世界每年生产的孕育铸铁件达到数千万吨。

铸铁是一种非常复杂的工程材料。尽管使用铸铁的历史很悠久，但人类对铸铁的认识至今尚不透彻，铸铁学中的几个根本问题尚未完全解决，如石墨化机理、双重相图、不同形态石墨的成因、液态铸铁的结构、孕育机理、铸铁的力学性质等。各国学者在这些方面作了大量研究工作，并已召开过四次专门研究铸铁冶金学的国际性学术会议，使铸铁研究的理论水平达到相当的高度。

人们早在发明孕育技术之时就开始了铸铁孕育机理的研究，这是一个重要而又热门的课题，有着极为丰富的资料。但是对孕育机理的研究大多还没有建立在深厚的理论上。实际上孕育的机理与铸铁学的许多根本问题相关联，因此研究孕育机理必然涉及到这些根本问题。本书力求将这两者有机地结合起来，用冶金物理化学理论知识分析研究孕育的本质，以推动孕育理论研究工作的开展，最终达到认识孕育的本质和提高铸铁生产水平的目的。

本书是在原有讲义基础上根据作者多年科研和实践经验编写而成的。书中前六章为理论部分，论述了液态铸铁的结构、石墨的形成、影响石墨化的因素、孕育机理等，这为进一步研究孕育机理打下了基础；后六章为实践部分，论述了孕育铸铁的性能、处理工艺、孕育剂、孕育方法，并且提供了世界各国孕育剂的最新资料。

作者将现有的孕育理论归纳为10种，并作了客观地评述。其中有些理论已得到科学试验的验证，有些理论在历史上曾多次提出，还有些理论未能经受住长期实践的考验。书中阐述了作者的观点，即碳的活度不均及扩散衰退理论。这些理论都能从一个侧面解释孕育现象，拥有一部分支持者，但是还需要实践的进一步验证。到目前为止，尚未有一种能够圆满解释孕育现象而被共同接受的孕育理论，孕育机理尚未完全探明。

本书承孙克成教授精心审阅，王云昭高级工程师提供了许多宝贵资料，柳百成教授为本书作序，在此一并表示谢意。

作 者

1990年于天津

目 录

第一章 概论	(1)
§ 1-1 简述	(1)
§ 1-2 孕育的定义	(2)
§ 1-3 孕育铸铁简史	(2)
第二章 液态铸铁的结构和性质	(7)
§ 2-1 纯金属的熔化	(7)
§ 2-2 纯金属的液态结构	(9)
§ 2-3 液态铸铁的结构	(11)
§ 2-4 铁水中碳的活度	(14)
§ 2-5 铁水的表面张力	(16)
第三章 石墨的形成	(22)
§ 3-1 石墨	(22)
§ 3-2 石墨的析出过程	(24)
§ 3-3 石墨的成核	(24)
§ 3-4 铸铁中的非金属夹杂物	(29)
§ 3-5 石墨的异质核心	(35)
§ 3-6 共晶团的生长	(41)
§ 3-7 石墨片的生长	(46)
第四章 铸铁的石墨化	(51)
§ 4-1 影响铸铁石墨化的因素	(51)
§ 4-2 冷却速度对石墨化的影响	(53)
§ 4-3 元素对碳在铁水中溶解度的影响	(54)
§ 4-4 共晶温度变化对铸铁灰白转变的影响	(61)
§ 4-5 铁水的冶金特性对石墨化的影响	(64)
§ 4-6 渗碳体的稳定性	(68)
§ 4-7 液态铸铁的结构对石墨化的影响	(72)
§ 4-8 元素在铸铁中的偏析	(78)
第五章 铸铁的孕育机理	(86)
§ 5-1 碳化物核心理论	(86)
§ 5-2 硫化物核心理论	(90)
§ 5-3 未溶石墨质点理论	(96)
§ 5-4 硅酸盐核心理论	(97)
§ 5-5 气体理论	(98)
§ 5-6 脱氧理论	(105)

§ 5-7 表面张力理论	(109)
§ 5-8 浓度不均理论	(111)
§ 5-9 过冷理论	(118)
§ 5-10 碳化物稳定性理论	(118)
第六章 浓度不均孕育理论	(122)
§ 6-1 概述	(122)
§ 6-2 硅铁的溶解区域	(122)
§ 6-3 碳化硅和石墨的溶解区域	(127)
§ 6-4 硅铁、碳化硅和石墨的溶解速度	(128)
§ 6-5 铁水的均匀化扩散	(129)
§ 6-6 铁水的均匀化与孕育衰退	(133)
§ 6-7 石墨成核过程	(136)
§ 6-8 铁水的实际均匀化过程	(138)
第七章 孕育铸铁的性能	(140)
§ 7-1 孕育铸铁的标准	(140)
§ 7-2 密烘铸铁的标准	(140)
§ 7-3 孕育铸铁的机械性能	(142)
§ 7-4 孕育铸铁的铸造性能	(144)
§ 7-5 孕育铸铁的热分析	(145)
§ 7-6 铸铁抗拉强度的计算	(147)
§ 7-7 共晶团对灰口铸铁抗拉强度的影响	(149)
§ 7-8 灰口铸铁的质量指标	(156)
第八章 孕育处理工艺	(160)
§ 8-1 孕育处理的必要性	(160)
§ 8-2 评价孕育效果的指标	(160)
§ 8-3 化学成分的选择	(162)
§ 8-4 铁水熔化的特点	(164)
§ 8-5 铁水温度的选择	(167)
§ 8-6 铁水孕育效果的检验	(169)
§ 8-7 孕育剂的加入量	(171)
§ 8-8 孕育衰退现象	(174)
§ 8-9 铸铁孕育的缺陷	(177)
第九章 孕育剂	(181)
§ 9-1 孕育剂分类	(181)
§ 9-2 铸造硅铁	(182)
§ 9-3 硅钙	(184)
§ 9-4 锶硅铁	(185)
§ 9-5 钡硅铁	(186)
§ 9-6 锆硅铁	(188)
§ 9-7 碳系孕育剂	(189)

§ 9-8 碳硅系孕育剂	(189)
§ 9-9 稀土孕育剂	(190)
§ 9-10 稳定化孕育剂	(193)
§ 9-11 含氮孕育剂	(194)
§ 9-12 含铋孕育剂	(196)
§ 9-13 混合孕育剂	(197)
§ 9-14 我国商品孕育剂生产现状	(198)
§ 9-15 国际商品孕育剂简述	(200)
第十章 孕育方法	(209)
§ 10-1 孕育方法分类	(209)
§ 10-2 浇包孕育	(209)
§ 10-3 液体孕育	(210)
§ 10-4 型内孕育	(210)
§ 10-5 随流孕育	(215)
§ 10-6 孕育丝孕育	(217)
§ 10-7 其他晚期孕育方法	(219)
第十一章 球墨铸铁的孕育处理	(222)
§ 11-1 球墨铸铁孕育处理的目的	(222)
§ 11-2 球墨铸铁使用的孕育剂	(222)
§ 11-3 孕育剂的加入量	(224)
§ 11-4 孕育方法	(225)
§ 11-5 铸态铁素体球墨铸铁	(225)
§ 11-6 铸态珠光体球墨铸铁	(228)
§ 11-7 蠕墨铸铁的孕育处理	(231)
第十二章 可锻铸铁的孕育处理	(233)
§ 12-1 孕育的目的	(233)
§ 12-2 影响退火石墨化的因素	(233)
§ 12-3 可锻铸铁化学成分的选择	(234)
§ 12-4 孕育剂的组成	(238)
§ 12-5 铝—铋	(239)
§ 12-6 铅基合金	(241)
§ 12-7 硼—铋	(242)
§ 12-8 硼—铋—铝	(245)
§ 12-9 锑	(246)
§ 12-10 碲	(246)
§ 12-11 硅铁—铋	(247)
§ 12-12 稀土硅铁—铋	(248)
§ 12-13 硅基孕育剂	(249)

第一章 概 论

铸铁具有良好的铸造性能和工艺性能,易于加工,价格便宜,是一种重要的工程结构材料,它广泛用于国民经济各个部门。铸铁的生产在近百年有了飞速的发展,到1981年创下了年产6320万吨的记录,铸铁在全部铸造金属(年产量8131万吨)中所占的比重最大,约为78%。在铸铁中以灰口铸铁所占比重最大,年产量为5300万吨,约占铸铁件的84%。

目前,从世界铸铁的生产趋势看,普通灰口铸铁的比例明显下降,其他铸铁的比例逐渐上升。高强度灰口铸铁所占比重愈来愈大,如柴油机缸体、缸盖材质的牌号都在HT250以上,机床铸件抗拉强度大都在 300N/mm^2 以上。工业发达国家的球墨铸铁产量一般已占铸铁产量的15—30%。

我国1985年铸铁产量为603万吨,其中普通灰口铸铁所占比重最大,约为86%,而高强度铸铁、球墨铸铁、蠕墨铸铁和特种铸铁所占的比重很小。目前我国的高强度铸铁生产技术与先进工业国家相比还存在一定差距,主要表现在铸铁强度较低、耐磨性差、断面敏感性大、加工性能差。因此提高铸铁的生产技术水平,是我国铸铁工作者责无旁贷的任务^[1]。

§ 1-1 简 述

铸铁的生产工艺具有悠久的历史,到1860年铸铁的抗拉强度只有 $60\text{—}80\text{N/mm}^2$,从1909年开始,人们将珠光体铸铁规定了三个级别,其中最高级别的抗拉强度为 $180\text{—}240\text{N/mm}^2$ 。从第一次世界大战到1928年,人们应用铸铁冶金学的知识,采用在熔化铸铁时加入废钢来配料、降低铸铁的碳硅含量、使铁水过热、加快冷却速度等方法使铸铁组织得到一定的改善,从而提高了铸铁的强度。但是,当抗拉强度超过 200N/mm^2 时,再进一步增加炉料中的废钢量,反而使机械性能恶化。人们采用孕育处理的方法来解决这一问题,才使铸铁的强度大幅度提高,一般可达 300N/mm^2 以上。铸铁性能的改善主要与石墨的形状、大小、数量以及分布形式有关,经过孕育处理能够得到具有中等大小、均匀分布的A型石墨,并且共晶团数增加,抑制了白口倾向,使断面敏感性减小。

孕育铸铁的出现,在铸铁冶金学上具有划时代的意义。在本世纪20年代初,美国学者Meehan发明了孕育铸铁,或称密烘铸铁(Meehanite)。如今密烘铸铁已经形成一套独立完整的工艺,被某些专利工厂采用,它对铸铁的发展起着重要的作用。

近30年来,为提高灰口铸铁的强度和减小应力进行了大量系统的研究工作,从而使高强度灰口铸铁得到很大发展。在研制高强度灰口铸铁的进程中,一个关键环节就是孕育处理。

孕育工艺并不是高强度灰口铸铁生产中所独有的,几乎所有铸铁都使用孕育处理,此时孕育的含义就更为广泛了。

球墨铸铁、蠕墨铸铁孕育处理的作用是促进石墨化、消除游离渗碳体、细化共晶团、使石墨细小圆整、数量增多,从而使共晶团边界的脆性相(如磷共晶、碳化物)及夹杂物呈弥散分布,使机械性能(特别是塑性和韧性)明显提高。正是由于采用了先进的孕育剂和孕育工艺,才使得制造铸态球墨铸铁成为现实。

可锻铸铁和白口铸铁孕育处理的作用是促进白口、缩短固态石墨化退火时间、细化白口组织、提高白口铸铁的韧性、塑性和耐磨性。

孕育处理是一种简便、经济、行之有效的方法，以提高铸铁的质量，因此在铸造生产中得到了广泛的应用和发展。铸造工作者对孕育处理工艺进行了大量研究，不断改进孕育方法，研究发展了多种孕育剂，并已规格化、商品化，在实际应用中可根据铸铁材质、铸件要求、工艺特点选择孕育剂的品种。

§ 1-2 孕育的定义

“孕育”、“变质”、“加制”等词均表示在液态金属中添加物质而改变金属性质的一种操作。“孕育”一词是英文Inoculation的近似直译，比起“变质”(Modification)和“加制”二词使用得更为普遍。一般说来，孕育意味着促进石墨化，这对于灰口铸铁在习惯上并无疑义，而对于球墨铸铁、蠕墨铸铁和可锻铸铁，虽然“孕育”一词还是被沿用，不过含义还广泛些。

国际铸造词典中对孕育一词定义如下：孕育是往液态金属中加入少量的某种物质的一种操作，由此引起了物理化学的变化，这个变化与由该物质作为合金元素时所产生的变化不同。英文叙述如下。

"An operation which consists in adding small quantities of certain substances to a liquid metal, thus provoking physico-chemical changes which differ from those produced by the same substances when as alloying elements."

这个定义比较抽象，它说明了孕育是对液态金属的一种特殊的和不可逆的处理过程。人们已知把硅铁加到液态铸铁中可以改善石墨的分布，降低激冷倾向等等，而这些结果是不能用硅的成分的变化来加以解释的。

在铸铁孕育剂使用手册中对孕育的定义为：把某些物质少量地加入铁水中，通过影响其生核过程以改变凝固特性的处理工艺。加入铁水的物质称为孕育剂。随孕育剂加入方式和加入时间不同，便形成了各种不同的孕育工艺〔2〕。

孕育的主要目的可以归结为下列四点：

- a) 促进石墨化，抑制白口；
- b) 增加共晶团数；
- c) 减小铸件断面敏感性；
- d) 改善石墨形态，提高机械性能。

应该注意到，上述四点之间并没有什么确定的关系，不同的孕育剂和处理方法对它们的影响程度差异很大。例如抑制白口的能力和细化共晶团的能力是各不相同的，含锶硅铁与硅钙相比，前者抑制白口能力强，但共晶团数增加不多，后者抑制白口能力稍差，但却显著地增加共晶团数。

§ 1-3 孕育铸铁简史

虽然铸铁已有几千年的发展历史，但铸铁的孕育处理工艺却是近百年工业化进程中出现

的。

化铁工早就将各种碳质材料加到铁水里，以改善灰口铸铁的性能，例如煤、木炭、焦炭、炭质涂料、铁水表面的漂浮石墨以及块状的高碳生铁等都是有用的“石墨化”添加剂，但当时均未有科学纪录保存下来。20世纪初德国化铁工使用硅和一种从熔化车间房顶上捡来的“铁灰”加到浇包里以生产炉板铸件，这不仅抑制了炉板的白口倾向，而且在铸件中得到更紧密的组织。其他欧洲铸铁工匠也有一些改进灰口铸铁性能的方法，例如往浇包中加入蜂蜡片、蜡烛头以及其他挥发性材料。另一种方法是用树枝搅拌铁水将铁水混合及净化，这些方法都是为了增加铁水的成核能力、防止过冷。

用孕育处理控制灰口铸铁的组织和性能的设想，是在20年代初就已形成。大约在1922年第一个搞浇包孕育的美国人Crosby，他用石墨和硅铁的混合物作为浇包孕育剂，并试图把石墨加入到冲天炉出铁流中，但因铁水含硅量太高，很难加进去。只有降低铁水的含硅量，才能使石墨的加入较为容易，随后再加入硅，以达到预定的含硅量。这样处理的铸铁金相组织为均匀的A型石墨、珠光体基体，机械性能优于其他方法生产的铸铁。

与此同时，另一美国人Meehan发明了制造灰口铸铁的新方法，于1922年申请专利。他用硅钙、硅镁合金处理铁水，获得了均匀的高强度铸件。他在专利中表明，将上述添加物加到白口铁水中可以排除其中的气体夹杂，并在凝固时使碳析出成为石墨，使白口铁水结晶成为灰口铸铁。他说已“获得本质上均匀的产品且具有比其他方法生产的铸铁更高的强度，但并不太硬而易于加工。”一般认为，现代孕育铸铁始于密烘Meehan的专利，因此亦称密烘铸铁。在本世纪30年代以前的文章中并没有人使用孕育这个词，用孕育这个词来描述往浇包内添加材料以控制铸铁组织的处理过程大概是在30年代才出现的，而且可能是挪自医学用语“接种”（inoculation）一词。

在以后的专利中，Meehan又使用了纯钙和硅铁作为浇包添加物，并认为硅铁应是使用得最广泛的添加物。

在本世纪20年代使用铝作为浇包添加物并非罕见，其目的是将铁水的氧化程度减至最小。有的工厂将少量铝加到浇包中是为了改善铸件的强度，减少铸件中的孔洞和收缩。另外，把硅钡合金加到浇包中使铁水脱氧，也可以提高抗弯强度。

随后，铸造工作者认识到石墨相会削弱铸铁的性能，如果石墨片细小并无规则分布在基体里，可能提高铸铁的强度，因此在控制石墨形状和尺寸方面作了很多努力。硅铁已经被用来调整成分和抑制白口，但硅铁中的钙、铝含量在那时并未予以控制。

在20年代末及30年代初，专门作为孕育剂使用的铁合金还不存在。这时发现过热铁水会降低铸铁的抗拉强度，但是如果在配料中少加0.75% Si，而在浇包中补充同样数量的硅，可将过热铁水造成的抗拉强度的损失弥补过来。当时的研究者们推测商业用的硅铁中存在的“杂质”钙和铝可起到有益的作用。

30年代全世界工程铸铁的产量翻了几番，高强度铸铁的生产迅速扩大，研究新型孕育剂的工作有了长足进展。美国人Eash在30年代后期对孕育处理作了大量的研究工作，并在1941年发表了《浇包孕育对灰口铸铁凝固的影响》一文。他认为把硅铁加到铁水里可产生一个富硅微区，在这个微区里碳的活度比较高，从而有助于石墨的成核。对含2.25% C和2.25% Si的灰口铸铁，用0.7% Ni和0.35% Si进行孕育处理，其抗拉强度要比未经孕育的同成分铸铁高出140 N/mm²。但孕育对碳当量高的铸铁来说，强度的改善是较小的，这是因为在相同的铸造条件下，碳当量愈高，则过冷倾向愈小。

在这个时期出现了很多石墨化孕育剂。例如硅—锰—钼合金就是典型的复合石墨化孕育剂。铬与石墨化孕育剂联合使用，能获得高冲击值、低白口倾向的高强度铸铁。另有一种孕育剂含40%Cr、10%Mn、16%Si、1%Ca和1%Ti，其余为铁，它是一种高效孕育剂，能得到珠光体基体的灰口铸铁，具有很小的白口倾向。

经历了长期生产实践选择，孕育剂已标准化和专用化，现将1944年使用的孕育剂列入表1-1中。

表 1-1 1944年采用的某些浇包孕育剂的典型成分

序号	孕 育 剂	成 分 %								
		C	Ca	Cr	Mn	Si	Ti	Zr	Al	Fe
1	金属Ca		100							
2	Ca—Si		30—35			60—65				
3	Ca—Si—Ti		5—8			45—50	9—11		1.50	其余
4	Cr—Si—Mn—Ti—Ca	3.0	1※	38—42	8—11	14—16	1※		1※	其余
5	Cr—Si—Mn—Ti—Ca	3.0	1※	28—32	14—16	15—21	1※		1※	其余
6	Cr—Si—Mn—Zr(三级)			30—52	5—10	14—35		1—6		其余
7	Fe—Si		0.5—0.8			80—90			1.25※	其余
8	Fe—Si		0.5—0.8			74—78			1.25※	其余
9	石墨	90—100								
10	Mo—Si※※					30※				
11	Ni—Si※※※					30				其余
12	Si—C	28—46				45—56				
13	Si—C	50				42※				
14	Si—Mn				20—25	47—54				其余
15	Si—Mn—Zr		2.5		5—7	60—65		5—7	1.75	
16	Si—Ti					20—25	20—27			
17	Si—Zr					47—52		35—40		其余
18	Si—Zr					39—43		12—15		其余

注：※大约；※※60%Mo；※※※60%Ni

在本世纪40年代，研制新型孕育剂的工作没有很大进展，但是在研究处理技巧上却作了不少工作，例如把孕育剂直接加到铁水流中、加到冲天炉出铁槽铁水流中，或者在铁水从中间包倒入浇包时加入孕育剂，以达到很好的混合作用而使其均匀分布于铁水中。

1948年球墨铸铁的发明是铸铁冶金史上的一项重大进展。铁水在球化处理时需进行孕育处理，以获得最多的石墨球数和抑制碳化铁生成，一般都使用硅铁作为孕育剂。在硅铁中铝、钙含量有着相当大的影响，含Al应在1.0—1.5%，含Ca应在0.5—1.1%。

50年代在灰口铸铁和球墨铸铁领域内发表了一些经典性的著作，这为现代铸铁冶金学奠定了基础。在孕育剂方面，出现了一种含钡孕育剂，钡的加入使铸铁得到粗片状石墨均匀分布在珠光体基体上的组织。在孕育处理的方法上，用氮气作为载运工具通过导管将孕育剂颗

粒注入铁水液面下,但尚未得到令人满意的结果,因为发生铁水温度下降和导管堵塞等问题。后来设计出将孕育剂自动加入到铁水中去的电子装置,并且通过浇包下部的小孔将镁丝压入铁水的办法取得了专利。

纵然50年代的孕育技术现在已很少采用,但它们丰富了孕育工艺知识,启发了人们的思维,为进一步控制铸铁的组织开辟了新的道路。

60年代铸铁孕育处理工艺有了较大的进展。由于控制空气污染的需要,感应电炉和电弧炉日益增加,那些继续使用的冲天炉也采用了各种强化熔炼的措施,提高了铁水温度,同时造成了铁水氧化,所有这些因素均促使高效石墨化孕育剂的发展。各种复合孕育剂,特种孕育剂,含有Ba、Sr、Ce、Mg的孕育剂应运而生。型内孕育和晚期孕育或许是60年代中发展起来的最重要的同时也是最新颖的孕育技术。型内孕育的成功导致了型内球化工艺的发展,这些方法效力甚高,但是对操作控制要求很严格。

70年代型内孕育和晚期孕育技术继续发展。特别是配合自动造型线上的自动浇注装置,一种以孕育剂为芯的钢丝管在可控速度下直接进给到金属液流中,孕育基本没有衰退,孕育剂用量也非常少,仅为0.02—0.03%。这种装置使计算机控制孕育工序成为可能。在孕育剂发展方面,已为数众多的复合的、特种的孕育剂登记专利,每一种都有其独自的特性。定型的商品孕育剂已在市场上出售,包括那些用于型内孕育的压块孕育剂和球化剂,以满足各种不同的需要。孕育剂专业化生产厂生产一种孕育剂混合物,这种混合物是由硅铁、石墨、硅化物和熔剂混合组成,熔剂用来控制孕育剂的熔化速度,使用者可根据铸造车间的实际情况按要求比例进行配制^[3]。

我国孕育铸铁的发展可以追溯至1949年。当时裘锡候先生在上海设立了密烘铸铁事务所,引进和推广密烘铸铁技术,发表了系列技术文件,其中关键技术之一是孕育工艺,使用的孕育剂为硅钙,使生产的铸铁性能明显改善。

1950年王遵明先生和上海金属研究所分别开始研究镁处理球墨铸铁,使用硅铁进行后孕育处理,并一直在生产中应用。

50年代苏联援助我国建立许多工厂,推广了苏联的孕育铸铁生产技术。孕育剂以75硅铁为主,也使用硅钙,生产HT250、HT300牌号铸铁。由于硅钙不易被铁水所吸收,所以逐渐被75硅铁所取代,不过至今还有一些工厂一直沿用硅钙孕育处理工艺。

60年代我国孕育技术进展缓慢,但对球墨铸铁的孕育工艺进行了研究,采用多次孕育方法,研制成铸态铁素体球墨铸铁。

直到70年代后期,我国使用的孕育剂75硅铁都是冶金用硅铁,没有考虑铸铁孕育剂的特殊要求,例如对硅铁中的钙、铝含量没有规定范围,只规定了上限。

人们认识到孕育剂的有效作用时间是十分短促的,发展研究了各种晚期孕育方法,以克服孕育衰退问题。在开发孕育剂方面进展也很大,如研制了含Ba、RE、Sr、Zr等高效抗衰老孕育剂^[4]。在球墨铸铁中对“孕育促球”的认识更明确了。

80年代我国孕育技术取得了迅速发展,许多学者和工程技术人员学习了国外的先进孕育技术,对促进国内孕育技术的研究与发展起到很大作用。无锡柴油机厂引进了英国密烘公司的密烘铸铁生产技术,沈阳铸造研究所、上海机械制造工艺研究所先后从英国Foseco公司引进了碳系和硅系等十多种孕育剂的生产工艺和设备。初步摸清了我国75硅铁杂质元素含量,提出了铸造硅铁的钙、铝含量范围,开展了孕育技术评定方法的研究。开发了多种以75硅铁为基础的复合孕育剂,如含Ba、RE、Sr、Zr的孕育剂,满足了不同类型铸件的需要。

试验和研究了各种先进的孕育方法,如型内孕育、随流孕育、孕育丝孕育和浇口杯孕育等,并配合这些孕育方法,开发了许多种类的孕育块。

此外,为使孕育获得更好的效果,还研究了铁水冶金因素的影响,如提高铁水温度,调整化学成分,采用较高硅碳比值等。并研究和使用了合成铸铁熔炼工艺,采用强化孕育工艺等。

由沈阳铸造研究所负责的国家“七五”科技开发项目“铸铁孕育剂系列化商品化研究”工作于1988年底完成并进行了鉴定,在原有“六五”计划期间攻关项目开发的8种孕育剂的基础上,进一步提高和完善了孕育剂的系列化商品化水平。对国外孕育剂的发展水平进行了调查,制定了铸铁孕育剂优选试验方法及计算机数据处理方法。经过生产验证,确定了六类十种孕育剂组成的系列,组织铁合金厂进行商品孕育剂生产,制定了孕育剂商品供货技术条件,同时还编印了铸铁孕育剂使用手册。孕育剂系列化商品化研究确定的孕育剂系列基本满足了我国机械工业发展的需要。

参 考 文 献

- 〔1〕 曾艺成. 高强度灰铸铁生产技术发展概况. 球铁, 1986, (3):1.
- 〔2〕 王云昭. 铸铁孕育剂系列化商品化研究报告. 铸铁孕育剂系列化商品化研究鉴定会资料, 丹东, 1988, (11).
- 〔3〕 V.H.Patterson *et al.* Fifty years of progress in the inoculation of cast irons. 44th International Foundry Congress, 1977.

第二章 液态铸铁的结构与性质

铸造的实质是把液态金属浇入铸型使其凝固成一定形状的固体铸件。液态铸铁的结构和性质对铸铁凝固过程的成核和生长、石墨化倾向、金相组织、石墨形态、共晶团数、气体和非金属夹杂物的分布等产生影响，进而影响铸铁机械性能和其他物理性能。液态铸铁的结构在经过孕育处理后会发生变化，因此在研究铸铁的孕育理论时首先要研究液态铸铁的结构和性质。

§ 2-1 纯金属的熔化

一、气—液—固三态简述

从现代科学水准衡量，人类对液体状态物质的认识远不如对气体和固体认识的深刻。在气体状态下，分子可视为一弹性球体，它们之间的平均距离比其球径大得多，分子间的相互作用力可以忽略不计。对于固体状态下的物质，可用X射线衍射仪测定其晶体结构，原子在空间呈规则的几何排列，原子间有相互作用力，固体的性质由原子的总体决定。气体和固体都是“单一体”结构，即任取某一小部分，其性质都能代表整体的性质。

但是液体却是真正的“多个体”结构。相邻原子间的相对位置并不完全确定，原子间有相互作用力，一个原子的周围状况与另一原子的并不完全相同。对液体的研究可从两个方向进行，或将其看做是一种浓缩气体，或看做是一种无规则排列的固体。

二、纯金属的熔化

从金属熔化时热性质和物理性质的变化可以判断液态金属的特性。在冶金过程中金属熔体的温度一般比其熔点高100—300°C。相对来说，这个温度更接近固态的熔点而远离液态的沸点，所以从金属的熔化角度来考察金属液体的结构是最为有利的。

实验表明金属的熔化是从晶界开始的，因为晶界上的原子排列较不规则，许多原子偏离平衡位置，原子势能较高。当温度到达熔点时，晶粒间的结合受到破坏产生相对运动，晶粒内部已有相当多的原子处于活化状态，它们在晶粒内部频繁跳跃、转移，使点阵内的空位数大为增加，晶界上的原子则可以脱离原有晶粒表面而向邻近晶粒跳跃，于是原有晶粒逐渐失去固体的形状和尺寸。

当金属达到一定温度即转变为具有流动能力的液体时，还需要继续提供能量使原子间的结合进一步破坏，使原有晶粒进一步瓦解为小的原子集团。这时，外部提供的能量并不使金属的温度升高，而是使原子间的结合进一步破坏，这种能量称为熔化潜热 L_m 。熔化潜热使液体原子的平均能量比固体原子高一个数量级 L_m ，如图2-1所示。固态时原子跳离平衡位置所需激活能为 Q_s ，液态时原子跳离平衡位置所需的激活能为 Q_L ，因 $L_m =$

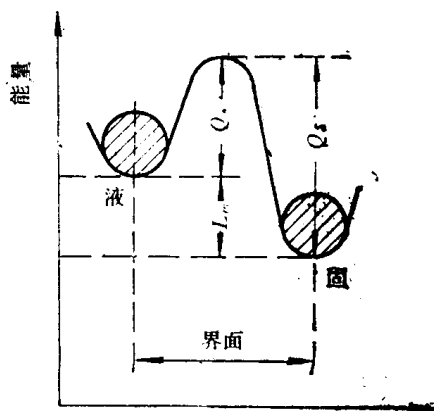


图 2-1 固—液态能量的变化

$Q_s - Q_L$, 即 $Q_L < Q_s$, 所以在液态时原子间的结合能大大减小, 原子更容易跳跃、移动。若固体表面上的原子具有大于 Q_s 的激活能, 便可越过能障而跳到液体表面, 这个过程称为熔化。若液体表面的原子具有大于 Q_L 的能量, 便可越过能障跳到固体表面, 这个过程称为凝固。

下面通过熔化时体积变化和热性质变化比较液态和固态间的差别。

表 2-1 某些常用金属熔化时的体积变化

金属名称	晶体结构	熔点(°C)	熔化时的体积变化(%)
Al	面心立方	660	+6.0
Au	面心立方	1063	+5.1
Zr	密排六方	420	+4.2
Cu	面心立方	1083	+4.15
Mg	密排六方	650	+4.1
Cd	密排六方	321	+4.0
Fe	体心立方/面心立方	1537	+3.0
Sn	四方	232	+2.3
Sb	三方菱形	631	-0.95
Ga	面心斜方	30	-3.2
Bi	三方	271	-3.25
Ge	金刚石型	937	-5.0

表2-1列出一些常见金属的晶体结构、熔点及其熔化时的体积变化, 可见, 大多数金属在变成液体时, 其比容仅增加3—5%, 即原子间的平均距离仅增加1—1.5%, 这说明原子间的作用力变化不大并且仍有较大的结合能, 原子分布也具有一定的规律性。只有少数金属在熔化时体积收缩。当固体直接升华为气体时, 体积将无限膨胀, 原子呈无规则排列, 相互间的作用力可以忽略不计。

表 2-2 若干常用金属的熔化潜热 (L_m) 及汽化潜热 (L_b)

金属名称	晶体结构	熔点(°C)	L_m (kcal/mol)	沸点(°C)	L_b (kcal/mol)	$\frac{L_b}{L_m}$
铝 Al	面心立方	660	2.5	2480	69.6	27.8
金 Au	面心立方	1063	3.06	2950	81.0	26.7
铜 Cu	面心立方	1083	3.11	2575	72.8	23.4
铁 Fe	体心立方/面心立方	1536	3.63	3070	81.3	22.4
锌 Zn	密排六方	420	1.72	907	27.5	16.0
镉 Cd	密排六方	321	1.53	765	23.8	15.6
镁 Mg	密排六方	650	2.08	1103	32.0	15.4

说明: 1kcal/mol = 4186 · 8J/mol。

表2-2列出一些常见金属的熔点和沸点及其相应的熔化潜热和汽化潜热。以面心立方结构的铝为例, 把液态的铝原子完全分离以形成气态所需之能量, 比由固体转变成液体所需的能量高27倍, 由此说明液态金属的结构和特性与固态较为接近, 而与气态相差较远[1]。

在不太高的过热温度下, 金属熔化后的原子分布仍具有一定的规律性, 其结构类似固态, 只是原子的热运动大为加剧。而在气体状态下原子间的结合已全部破坏, 相互间的作用力可忽略不计, 其体积则随容器而定。

§ 2-2 纯金属的液态结构

一、衍射分析

用X射线和中子射线研究低熔点金属（如铝、锌）的液态结构，然后将其与固态金属相比较，这样有助于对液态金属的认识。以某一选定的原子为中心，可以测得其外层原子在径向的分布函数 $\rho(r)$ ，该函数称为密度函数，即在半径为 r 的球体内的原子数与半径的关系如图2-2所示。径向距离 r 为横坐标，密度函数 $\rho(r)$ 乘以 $4\pi r^2$ 为纵坐标，曲线表示 700°C 液态铝的原子径向分布。 $\rho(r)4\pi r^2 dr$ 表示围绕所选定的中心，在半径 r 厚度为 dr 的一层球壳中的原子数，其最邻近的球壳中的原子数即为配位数。固态铝原子有固定的空间排列，衍射结果得到许多条清晰的竖线，每条线都有明确的位置（ r ）和峰值（原子数）。液态铝是一条波形的原子分布曲线，这个曲线上出现几个峰值，其中第一个比较明显，后几个不太明显，每个峰值的位置表示衍射中相邻原子间最大几率的原子间距，图中平滑曲线 $4\pi r^2 \rho_0$ 为原子完全无序分布曲线。

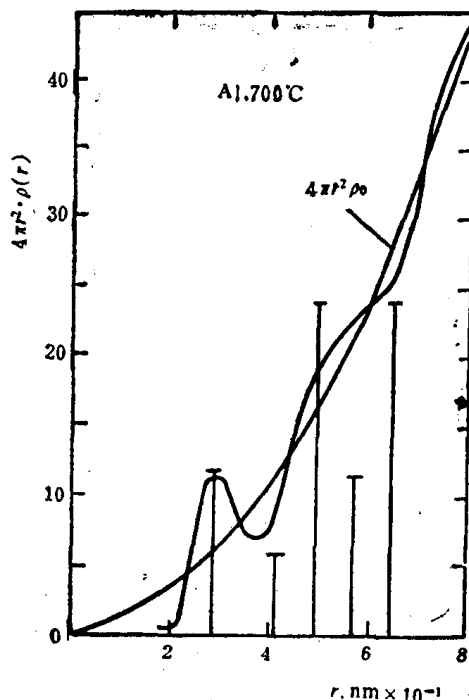


图 2-2 700°C 时液态Al原子分布曲线

由图可见，液态铝的原子分布曲线波动于平滑曲线的上下，其第一个峰值位置与固态衍射线极为相近。第二峰值尚略可见，在距离超过 1nm （ $10\text{\AA}$ ）时与平滑曲线相重，即此处的原子排列已无序了。由第一个峰值位置得出原子间的平均距离为 0.3nm （ $3\text{\AA}$ ），在 700°C 时液态铝的最邻近原子数为 10.6 ，而固态铝的配位数为 12 ，可见铝熔化后原子的排列略有改变。

由表2-3可见，金属熔化后原子的配位数略有变化，原子间距稍有增大，即过热度不高的金属熔体的结构类似晶态结构，在较小的范围内原子排列仍保持着一定的晶格秩序即短程有序。但在较大范围内，有的地方晶格变得不整齐，甚至散离晶格位置并形成空隙和空位，原子间的平均距离有所增加即长程无序。而固态金属中的原子在晶格上有固定的位置，在较大范围内仍保持其晶格秩序，称长程有序。

二、纯金属的液态结构

目前对物质液体状态的认识还很不深入，已有的几种理论试图解释试验分析所得的参数，但尚不能满意地解释液态结构。一种理论把液体看做无序的固体，即所谓晶体理论；另一种理论把液体看做原子或分子的无序堆聚，即所谓几何理论，现分述如下。

晶体理论的依据是晶格结构的差异，这种晶格结构含有以下不同形式：

- 熔化是一种有序—无序反应，原子继续被约束在晶格点阵附近，并能任意而独立的振动。
- 液体是一种伪晶体，且有大量的空穴存在。
- 液体状态乃是由晶态组元和气态组元的一定配比所构成的。