

机电部沈阳铸造研究所 (SRIF)

Shenyang Research Institute of Foundry

Ministry of Mechanical and Electronic Industry

硕士研究生学位论文

摘要汇编

A Collection of Abstracts from
Theses for Master's Degree

1983~1989

1990 · 2

宝剑鋒從磨礪出
梅花香自苦寒來

庚午年書 姜希尚

前 言

这里，我们十分高兴地献给您这份文献，她是我所近几年来培养的硕士学位研究生学位论文摘要汇编。希望通过这本文献的交流，能增强我们之间的友谊。

我所创建于1957年，主要从事铸钢、铸铁、铸造有色合金，特种铸造、铸造工艺、造型材料、铸造设备及仪器的研究与开发；设有一个较大规模的试验厂；拥有先进的试验设备和检测仪器；“中国铸造学会”、“全国铸造标准化委员会”、“全国重要铸件及造型材料检测中心”的常设机构设在我所。全所现有专业技术人员 400 余人，其中，教授级高级工程师8人，高级工程师80人，工程师185人。

这本论文摘要汇编的技术内容涉及到特殊性能的铸造合金（含铸钢、铸铁、铸造有色合金、铸造钛合金）、特种铸造新工艺新材料、铸造用新型涂料、大型铸件及高合金钢铸件用造型材料、计算机数值模拟及 CAD 技术等。有些研究成果已达到国内外先进水平，为我所的科研工作增添了新的活力。

谨此，敬请指教。

唐玉林

1990年2月

目 录

单一稀土元素蠕化作用研究.....	申泽骥 (1)
高碳中锰钢铸态碳化物孕育处理.....	耿承伟 (9)
奥氏体镍铸铁在高温浓苛性碱中耐腐蚀性能的研究.....	王志新 (14)
用三维有限元法预测铸钢中的缩孔缩松.....	赵 健 (18)
铸型蓄热系数对铸造应力的影响.....	郑晓红 (25)
析出硬化不锈钢时效过程的分析及其中不同相的研究.....	马越初 (30)
SiMn系耐热铸铁组织与性能的研究.....	赵 会 (36)
石墨铸铝阻浮工艺的研究.....	牛小平 (44)
压铸基础工艺因素对压铸件质量影响的研究.....	杨元洪 (52)
树脂砂型(芯)中金属渗透发生的机理及其防止.....	胡 清 (56)
缩松预测的数学模型及其预测参数的研究.....	薛 祥 (63)
变质处理对改善铬26白口铁性能的研究.....	阴世河 (69)
硅溶胶精铸用型壳远红外——热风联合干燥过程物理化学变化的研究	周子成 (75)
CO ₂ 气硬聚丙稀烯酸盐制型(芯)材料及工艺的研究.....	戴斌煜 (82)
高碳锰铬钢悬浮铸造的研究.....	韩玉成 (91)
铸钢件阶梯式浇注系统微机辅助设计.....	陆德平 (98)
低碳马氏体不锈钢汽蚀过程及组织作用.....	乔宝骅 (105)
冲天炉最佳送风湿度的研究.....	冯新生 (112)
铸造用碱性酚醛树脂及硬化机理的研究.....	余明伟 (117)
型砂的流变特性及其对冲击紧实的影响.....	孙 伟 (122)
铸钢件铸造工艺CAD基本过程研究.....	李延伟 (130)
冲击载荷高应力条件下高铬铸铁湿态腐蚀磨损特性的研究.....	孙超英 (135)
高硅耐热钢组织、力学性能及抗氧化性的研究.....	周向阳 (145)
碱性树脂砂气硬制芯研究.....	邱士珍 (153)
含缩孔、缩松区ZG42CrMo130t游车大钩服役能力评价及失效模式研究	赵芳欣 (160)
形状特征值与模数法及其在外冷铁工艺设计上的应用.....	侯庆旭 (171)
高Si/C中铬白口铸铁组织及磨损特性的研究.....	李 卫 (179)
硅溶胶型壳石英粉粒度分布对铸件表面粗糙度影响的研究.....	黄景福 (190)
二维带缩孔、缩松区缺陷铸件使用安全性评定方法研究.....	张超群 (201)

铸造Ti—6Al—4V合金的固态相变、相结构及其对力学性能影响的研究	尹立新 (215)
铸造工艺分析计算机图学基础.....	苏仕方 (225)
铸件市场需求预测数学模型的建立与应用.....	扎士君 (237)

单一稀土元素蠕化作用研究

研究生 申泽骥(80级)

导师 唐玉林高级工程师

姜炳煥高级工程师

李德瑞工程师

一、前言

稀土在蠕化剂中应用很广,经初步研究表明,稀土蠕化剂的组成不同,蠕化作用也不同〔1.2〕。因此,研究各单一稀土元素的蠕化能力,对改进稀土蠕化剂,扩大其蠕化范围,减小其激冷倾向以及更合理地利用稀土资源都有重要意义。以往,这方面的研究很少〔3.8〕。本文将研究轻稀土中的四种主要稀土元素La、Ce、Pr、Nd的蠕化作用特点,同时考查混合稀土蠕化剂的蠕化作用与单一稀土元素蠕化作用的关系,探索改进和研制稀土蠕化剂的新途径。

二、试验条件及方法

在30公斤中频电炉中熔化铁水。原铁水成分为C3.5~3.7%, Si2.5~3.0%, Mn0.6%, P0.05%, S0.02~0.03%蠕化处理在2公斤浇包内进行。使用的蠕化剂是纯度为99.5%以上的单一稀土金属及不同组成混合稀土或稀土硅铁合金,采用包底冲入法或钟罩压入法处理。处理后将铁水倒包,用75%硅铁孕育。

蠕化率是按蠕墨面积占石墨总面积百分比计算的。单个石墨颗粒采用形状系数 $F(F = \frac{4\pi A}{L^2})$, A是石墨的实际面积, L是周长)判别, F小于0.7为蠕墨。图1给出了一些单个石墨颗粒的F值。

三、试验结果及分析

1. 单一稀土元素处理铸铁的石墨形态

试样检验结果得到石墨形态与稀土残量的关系如图2所示。图中的横座标表示各单一稀土元素的残量,纵座标分三个区,分别表示各类石墨形态。全过冷石墨水平线以下为第一个区域,该区域中的石墨是A型片状石墨和细小过冷石墨。全过冷石墨水平线至全蠕墨水平线为第二个区域,它是细小过冷石墨和蠕虫状石墨的混合区。全蠕墨水平线以

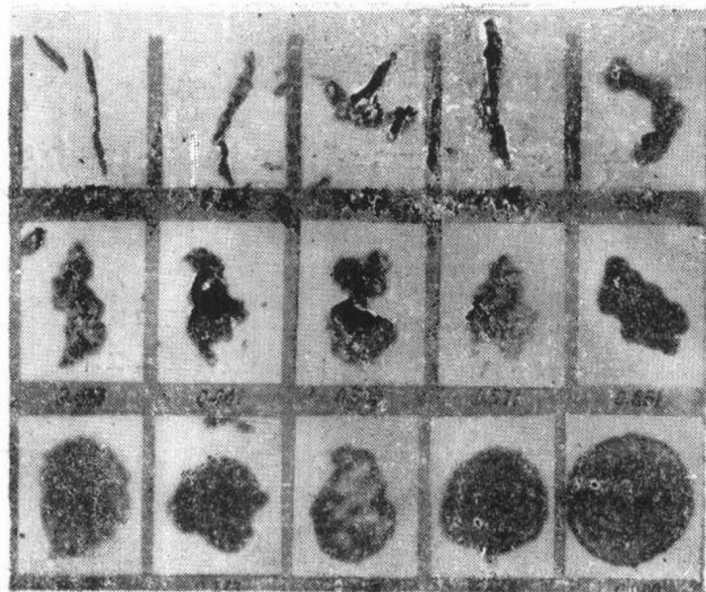


图1 单个石墨颗粒形状系数值

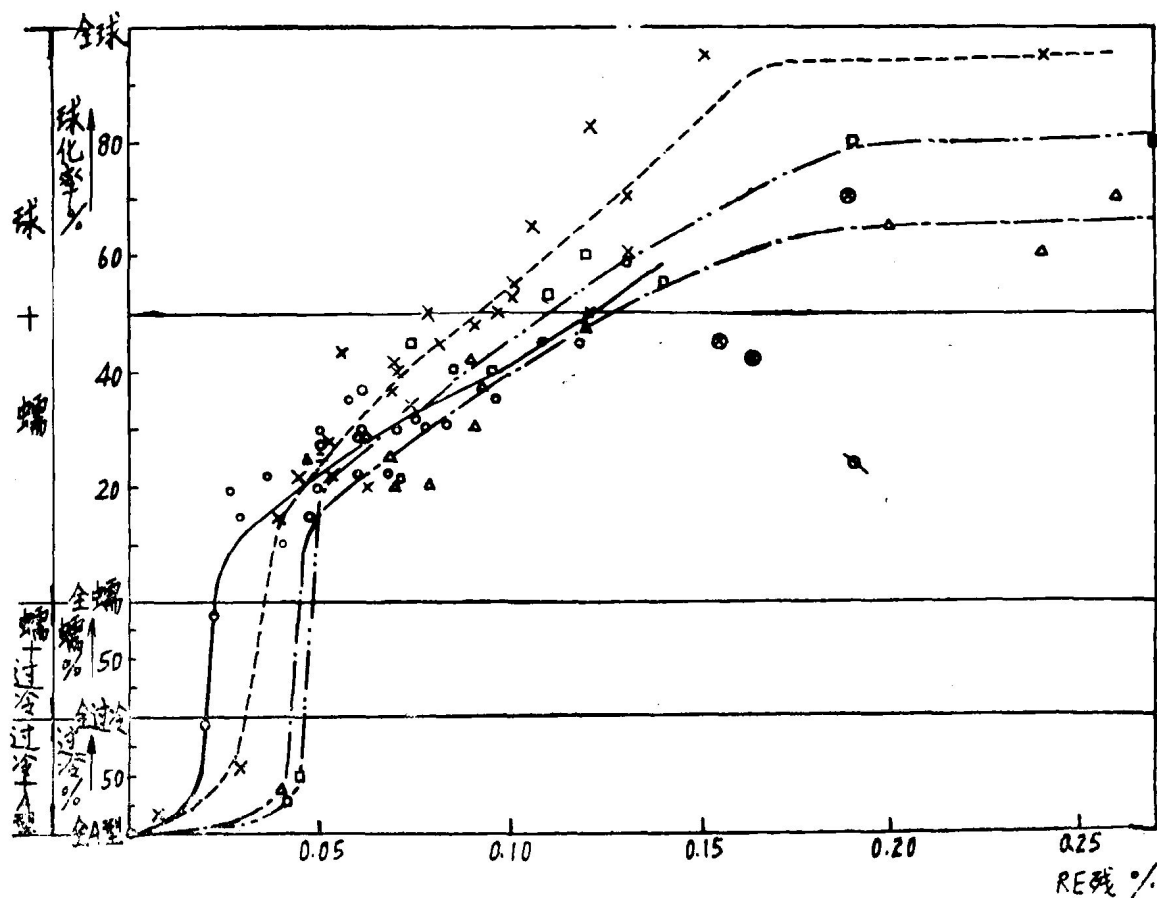


图2 单一稀土处理铸铁的石墨形态与稀土残量的关系

注:
 0 La处理曲线
 φ Ce处理曲线
 — Pr处理曲线
 △ Nd处理曲线
 □

φ, ×表示基体中有大量碳化物的试样。

上的蠕虫状加球状石墨为第三区。比较图2中的四条曲线可以看出, La、Ce、Pr、Nd处理铸铁的石墨形态随稀土残量的变化基本相同。第一个区域内的石墨形态都对应着一定的稀土残量范围, 随稀土残量增加, 稀土灰铁中过冷石墨比例逐渐增加, 直至大部分是过冷石墨。第二个区中的曲线所对应的稀土残量范围都很窄, 这表明: 石墨由细小过冷态转变为蠕虫状是突变, 难于得到蠕、片混合石墨组织。曲线与全蠕墨水平线的交点是形成全部蠕虫状石墨组织的临界点。稀土残量值达到这一点, 可得到全部蠕虫状石墨。稀土残量小于此临界点得到灰铁, 大于此临界点得到蠕铁或球铁。在第三个区域中, 按曲线的形状又可分为上、中、下三段。下段曲线陡然上升, 说明蠕墨出现时往往伴随有一定量的球墨形成, 很难得到百分之百的蠕墨组织。事实上, 蠕墨共晶团中的一些纤维状分枝, 在二维金相磨面上有时会呈现球状或团状。中段曲线近乎于一条倾斜的直线。这段曲线对应的稀土残量范围很宽, 随稀土残量增加, 石墨组织中的球墨百分率呈线性增加(或蠕墨百分率呈线性减少), 石墨形状由蠕虫状逐渐过渡到球状。

为了划分蠕铁和球铁, 本文把蠕化率50%做为分界线。蠕化率大于或等于50%的铸铁称为蠕铁, 蠕化率小于50%的铸铁称为球铁。曲线与球化率水平线的交点的横座标是蠕铁稀土残量的上临界点。曲线的上段近于水平, 在这段曲线对应的稀土残量范围内, 稀土残量增加, 球化率增加很小。这段曲线在图中位置的高低标志着单一稀土元素的球化能力。比较图2中各曲线可知, Ce的球化能力最好, Nd稍次, Pr的球化能力较低。

2. 单一稀土元素蠕化作用的定量分析

正如图2所示, 由蠕虫状石墨向球状石墨过渡阶段, 曲线基本上是直线, 这样就容易建立蠕铁的蠕化率与稀土残量关系的回归方程。 $X\%$ 表示稀土残留量, $f(x)$ 表示球化率, $1-f(x)$ 即为蠕化率。回归方程计算结果见表1, 求得的回归方程对应的回归直线示于图3。

表1 稀土元素蠕化作用回归方程

蠕化剂	回归方程	相关系数	标准离差	下临界点		上临界点		残量差值 %
				x_0	$f(x_0)$	x_1	$f(x_1)$	
La	$f(x)=4.0x+0.02$	0.910	0.0433	0.026	0.13	0.12	0.50	0.094
Ce	$f(x)=6.4x-0.08$	0.943	0.0676	0.039	0.17	0.091	0.50	0.052
Pr	$f(x)=4.6x-0.07$	0.874	0.0536	0.047	0.15	0.124	0.50	0.077
Nd	$f(x)=5.0x-0.04$	0.950	0.0444	0.050	0.21	0.110	0.50	0.060

表1中回归方程的下临界点是试验中测得的蠕铁最低稀土残量。稀土残量低于此下临界点, 回归方程不再适用。回归方程的上临界点是按球化率 $f(x)=50\%$ 计算的。稀土残量大于上临界点, 已不属于蠕铁范围。稀土残量保持在下、上临界点之间就能得到蠕铁。

由表1可知, 各元素蠕铁的残稀土量范围排列次序是La>Pr>Nd>Ce。蠕化剂的允许残量范围越宽, 其处理铁水时获得蠕铁的几率越高, 越有利于蠕铁生产的稳定, 因而蠕铁中蠕化剂残量差值范围的大小, 代表了蠕化剂的蠕化能力。La、Ce、Pr、Nd四种

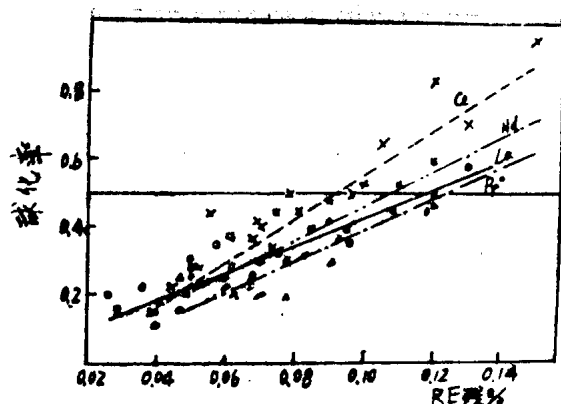


图3 稀土元素蠕化作用回归直线

注: ———OLa铸铁 - - - ×Ce铸铁
- · - · - ΔPr铸铁 · · · · - □Nd铸铁

稀土元素蠕化能力的排列次序与其球化能力的排列次序正好相反。

回归方程的下临界点稀土残量表明残留在铁水中的稀土促使石墨由片状向蠕虫状转变的能力。下临界点稀土残量越低,该元素促使石墨由片向蠕转变的能力越强。四种稀土元素在蠕铁中下临界残量的排列次序是: $La < Ce < Pr < Nd$ 。La促使石墨由片状向蠕虫状转变的能力最强,所以La是很好的蠕化元素。

在生产上或试验室中,用稀土残量在炉前控制石墨形态还有困难。为了便于应用,我们计算了蠕化率与稀土金属加入量关系的回归方程。 $X\%$ 表示稀土金属加入量, $f(x)$ 表示蠕铁的球化率,回归方程统计结果见表2。回归直线及试验点的分布绘于图4。从回归方程的统计结果看,稀土金属加入量与蠕化率也有较好的线性关系。

表2 蠕化率—稀土加入量回归方程

蠕化剂	回归方程	相关系数	标准离差	下临界点		上临界点		加入量差值 %
				x_0	$f(x_0)$	x_1	$f(x_1)$	
La	$f(x)=0.53x+0.049$	0.70	0.053	0.25	0.18	0.85	0.5	0.60
Ce	$f(x)=2.04x+0.042$	0.80	0.125	0.10	0.24	0.22	0.5	0.12
Pr	$f(x)=1.47x+0.03$	0.87	0.084	0.125	0.21	0.32	0.5	0.195
Nd	$f(x)=1.69x+0.042$	0.92	0.084	0.125	0.25	0.27	0.5	0.145

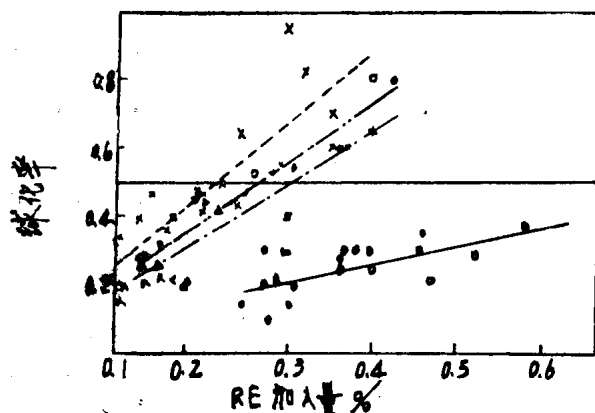


图4 单一稀土蠕铁球化率—稀土加入量关系

注: ———OLa铸铁
- - - ×Ce铸铁
- · - · - ΔPr铸铁
· · · · - □Nd铸铁

3. La蠕铁和Ce蠕铁石墨形态的特点

为了深入研究La和Ce对石墨形态的不同影响,用图像分析仪考查了La蠕铁和Ce蠕

铁的石墨形状特征。图5绘出了La蠕铁和Ce蠕铁石墨平均形状系数 $\bar{F}$ ($\bar{F} = \frac{\sum F_i}{n}$, 其

中 F_i 是第 i 个石墨颗粒的形状系数, n 是所检查的各视场石墨颗粒总数)和球化率的关系曲线,按 F 的定义,石墨颗粒外形愈圆整, F 值愈大。由图5可见,在石墨平均圆整程度 F 相同情况下,Ce蠕铁球化率较高,这说明,在Ce处理铁水时较容易形成圆整的球状石墨。La使石墨形成圆整球状的能力较差。在一个视场内平均石墨颗粒数 $\bar{n}$,La蠕铁比相同蠕化率的Ce蠕铁高,这表明La蠕铁共晶团中石墨分枝程度比较高,La在铸铁结晶过程中促使石墨分枝的能力比Ce强。

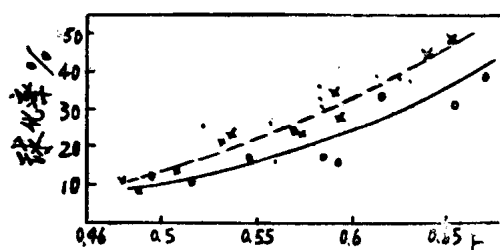


图5 La、Ce蠕铁球化率与 F 的关系
——La蠕铁——Ce蠕铁

表3 La、Ce蠕铁石墨形状统计参数

La 蠕 铁	试样号	4092	4101	4172	4141	4094	平均值
	蠕化率(%)	91.7	91.2	88.0	86.9	86.4	88.8
	$\bar{F}$	0.488	0.533	0.494	0.525	0.508	0.507
	标准离差	0.238	0.232	0.245	0.237	0.248	0.241
	$\bar{n}$	39	69	45	68	44	53
Ce 蠕 铁	试样号	4064	4041	4135	4081	4175	平均值
	蠕化率(%)	95.0	92.3	89.6	86.1	78.9	88.4
	$\bar{F}$	0.469	0.485	0.480	0.508	0.532	0.494
	标准离差	0.228	0.225	0.244	0.237	0.240	0.235
	$\bar{n}$	36	48	34	42	37	39

注: $\bar{n}$ 是 0.26mm^2 视场内石墨颗粒数平均值。

4. 混和稀土蠕化作用的估算

不同变质剂对铸铁石墨变质能力之间的换算关系是大家感兴趣的问题之一。

我们定量地研究了单一稀土的蠕铁蠕化率与稀土加入量的关系, 这为确定各元素蠕化作用之间的换算关系奠定了基础。影响单一稀土蠕化作用回归方程的三个重要参数是: 下临界加入量 x_0 、斜率 a 和下临界点球化率 $f(x_0)$, $f(x_0)$ 愈小愈有利于获得高蠕化率的蠕铁。 $f(x_0)$ 可以确定方程的常数项 b 。由表1和表2可以看到La、Pr蠕铁的 $f(x_0)$ 值较小, Nd、Ce蠕铁的 $f(x_0)$ 值较高。

利用单一稀土蠕化作用方程的 x_0 、 a 和 $f(x_0)$ 可以推算混合稀土的蠕化作用。在铸铁中, 不同稀土元素间不会有显著的相互作用。因此, 混合稀土的蠕化作用只是各单一稀土蠕化作用的叠加。

表4 XtCe45—1的主要成分

稀土总量	Ce	La	Pr	Nd
>98%	>45%	25~27%	5~7%	16~20%

现以混合稀土金属XtCe45—1为例, 说明推算混合稀土蠕化作用的方法。该稀土的主要成分见表4。La、Ce、Pr、Nd四元素占XtCe45—1的绝大多数, 其它稀土元素的作用忽略不计。计算时按Ce: La: Nd: Pr=46: 26: 16: 6=0.48: 0.27: 0.187: 0.063计算。

(1) 求 X_0 。La、Ce、Pr、Nd的 X_0 分别为0.25%, 0.10%、0.125%、0.125%。用E表示下临界加入量时各元素的Ce当量(La的Ce当量是0.4, Pr和Nd的Ce当量都是0.8, Ce本身是1)则 $ERE=0.4 \times 0.27 + 1 \times 0.48 + 0.063 \times 0.8 + 0.187 \times 0.8 = 0.79$ 。

XtCe45—1的蠕化下临界加入量是 $X_{0RE} = \frac{0.1}{ERE} = \frac{0.1}{0.79} = 0.129\%$ 。

(2) 求 $f(x_0)$

由表2可知, La、Ce、Pr、Nd的 $f(x_0)$ 分别为0.18、0.24、0.21、0.25。混合稀土的 $f(x_0)$ 由各元素实际加入量与单一元素做蠕化剂时下限加入量之比确定。XtCe45—1的 $f(x_0)$ 计算式为:

$$f(x_0) = 0.18 \times \frac{0.27 \times 0.127}{0.25} + 0.24 \times \frac{0.48 \times 0.127}{0.1} + 0.21 \times \frac{0.063 \times 0.127}{0.125} + 0.25 \times \frac{0.187 \times 0.127}{0.125} = 0.23$$

(3) 求斜率 a

La、Ce、Pr、Nd的蠕化作用回归直线斜率分别为0.53、2.04、1.47和1.69。混合稀土XtCe45—1的蠕化作用推算直线斜率 a 为:

$$a = 0.53 \times 0.27 + 2.04 \times 0.48 + 1.47 \times 0.063 + 1.69 \times 0.187 = 1.53$$

(4) 确定混合稀土蠕化作用回归方程

设所求方程为: $f(x) = ax + b$ 、其中 a 已求得。由 $(x_0, f(x_0))$ 确定 b ; $b = 0.23 - 1.53 \times 0.127 = 0.036$ 。所求方程为:

$$f(x) = 1.53x + 0.036$$

该方程所对应的直线和用XtCe45—1处理平均含硫0.023%电炉铁水的试验结果都绘制在图6中。试验结果和计算结果相符。还可以根据生产中对稀土蠕化剂蠕化范围的要

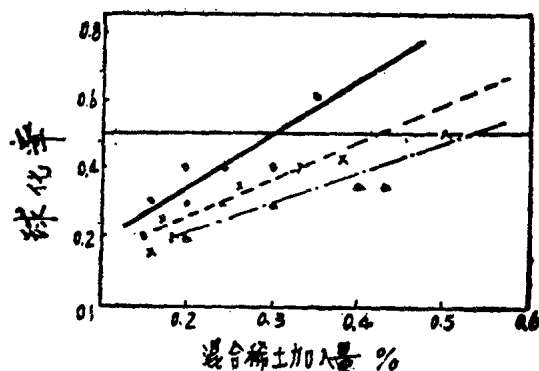


图6 三种混合稀土金属的蠕化作用推算方程和试验结果的比较

注：—— XtCe45—1 计算线
○ 试验点；
--- XtLa40 计算线
× 试验点；
····· La, Pr, Nd混合蠕化金属
△ 计算线
△ 试验点。

求设计混合稀土中各元素的配比。例如在La、Pr、Nd三种稀土元素组成的蠕化剂中，已知，La:Pr=3.3:1如何确定Nd的比例，使蠕化剂的蠕化加入量范围是0.34%。

计算时先设La:Pr:Nd=3.3:1:C，再按上面介绍的计算步骤求出 x_0 、 $f(x_0)$ 、a、b。这四个参数都是c的函数。这样可以得到方程的形式是：

$$f(x) = xL(c) + g(c)$$

再把加入量范围 $x_1 = x_0 + 0.34$ [$x_0 = H(C)$]， $f(x_1) = 0.5$ 代入方程就可以确定C值，这里C=0.7，即La:Pr:Nd=3.3:1:0.7=0.66:0.2:0.14。这种混合稀土蠕化作用推算方程是 $f(x) = 0.88x + 0.035$ 。该方程下临界点是[0.187, 0.2]，上临界点是[0.53, 0.5]，蠕化加入量范围是0.53%—0.187% $\approx$ 0.34%。

在稀土硅铁合金中起变质作用的是稀土。一定量的合金加入铁水，对其变质程度如何，取决于合金带入铁水纯稀土量的多少。所以，要计算稀土硅铁合金的蠕化作用推算方程，可以先求相应的纯稀土混合金属的蠕化作用方程，然后再根据该合金中的稀土品位，换算成稀土硅铁的加入量—球化率推算方程。这样算得的Xt21和La—Nd稀土硅铁合金的蠕化作用推算方程分别是：

$f(x) = 0.31x + 0.036$ 和 $f(x) = 0.327x + 0.04$ 。方程的下临界点分别为[0.625, 0.23]和[0.55, 0.22]，上临界点分别为[1.5, 0.5]和[1.4, 0.5]，蠕化加入量范围分别为1.5%—0.625% $\approx$ 0.87%和1.4%—0.55% $\approx$ 0.85%。图7绘出了两条推算直线和用Xt21及La—Nd合金处理电炉铁水得到的试验点的分布情况。

四、结论

1. La、Ce、Pr、Nd四元素处理铸铁得到的石墨形态随稀土残量变化的基本规律相同。在石墨由蠕虫状向球状过渡阶段，蠕化率与稀土残量之间有很好的线性关系。蠕铁的球化率—稀土残量（或加入量）关系方程准确地反映了单一稀土元素的蠕化作用特点。由回归方程确定的各单一稀土蠕铁的残稀土量（或加入量）范围排列次序是La>Pr>Nd>Ce。获得蠕铁所需的最低稀土残量排列次序是La<Ce<Pr<Nd。La蠕铁的

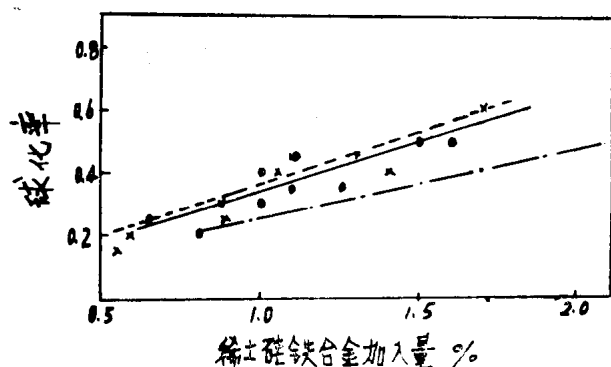


图7 两种稀土硅铁合金的加入量—蠕
铁球化率推算方程及试验点分布

注: —○— Xt21 计算线
试验点;
---×--- La—Nd合金 计算线
试验点;
—·—折合成含总稀土20%的La
—Nd稀土合金计算线

残稀土量范围最宽, 下限残稀土量最低, 所以La是很好的蠕化元素。

2. 增加混合稀土蠕化剂中的含La量, 可以扩大蠕化剂的加入量范围, 有利于稳定地生产蠕铁, 所以稀土蠕化剂应以La为主。

3. 根据各单一稀土蠕化作用回归方程, 可以估算混合稀土金属及其硅铁合金的蠕化作用。估算的结果与试验的结果相符合。用这种方法还可以根据生产的具体要求, 设计混合稀土蠕化剂中各稀土元素的比例。

学位论文答辩委员会成员:

主席 杨景祥 副教授

委员 程宽中 副教授

杜怀生 副教授

唐荣级 高级工程师

邓咸照 高级工程师

答辩通过日期: 一九八三年七月十三日

高碳中锰钢铸态碳化物孕育处理

研究生 耿承伟 (81级)

导师 唐荣级 高级工程师

一、前言

高碳中锰钢是一种新型球磨机衬板用钢,由于在半马氏体、半奥氏体的基体上镶嵌了大量弥散分布的块状、似球状碳化物,所以兼具有高锰钢和白口铁的特点,能使衬板寿命提高50%以上。

高碳中锰钢之所以具有优良的抗冲击磨损的性能,主要在于冶炼和浇注凝固过程中,经过碳化物孕育处理,消除了在热处理过程中难以消除的粗大网状、片状碳化物,使之呈孤立的块状析出。

本文主要研究孕育剂对高碳中锰钢铸态碳化物生长的作用及作用效果,以及影响孕育处理的条件及因素,寻求新的碳化物块状化孕育剂,使该钢种广泛地应用在低能量反复冲击下的耐磨件上,同时也为过共析钢中网状碳化物处理提供新途径。

高碳中锰钢中铸态碳化物是以渗碳体为主,少量的合金元素构成合金渗碳体。因而碳化物孕育剂的选择应遵循如下原则:1)孕育剂中的孕育元素与碳的亲合力应大于 Fe_3C 及合金渗碳体中元素与碳的亲合力;2)形成的碳化物能够作为渗碳体类碳化物生核基底;3)孕育剂不恶化材质的性能。再综合经济效益,我们选择钛、钒作为碳化物的孕育剂。

二、试验条件及方法

在50kg碱性中频炉中熔炼高碳中锰钢,使用废钢、炼钢生铁及铁合金作原材料。当钢水升温达 $1560 \pm 10^\circ C$ 后以0.2%Al终脱氧。控制钢水温度不变,加粒度4~7mm之间的钒钛孕育剂进行孕育,孕育剂化清后出钢、浇注。

实验用的原钢水成分为:1.5~1.7%C, 1.35~1.45%Si, 6.5~7.0%Mn, 1.9~2.0%Cr, S、P控制在下限。采用砂——铁型同箱浇注,铸出砂型、铁型 $\phi 20$ 、 $\phi 30$ 、 $\phi 40$ mm的金相试棒。

从试棒相同部位切取金相试样,检查孕育效果。取碳化物长与宽的比值作为形状系数来评定碳化物的孕育效果。以一试样三个以上任意视场内的碳化物形状系数作为该试样的孕育效果等级,级数愈大,孕育效果愈差。孕育效果等级分八级,1~2级为良好,7级以下为孕育失效。

三、实验结果的讨论

1. 钛、钒孕育处理的研究

(1) 单元素钛、钒孕育处理的作用

随着钛的孕育量的增加,碳化物边缘由平滑的几何曲线变成粗糙的边界,碳化物由大片状、网状破碎成不规则的块状,最后收缩成小而分散的不规则块状。

钒也有相同作用,但钒对碳含量的变化较敏感,原钢水中碳含量超过1.7%后,易出现莱氏体型碳化物。此时即使增加钒的孕育量,效果不明显。经X射线分析表明:增加钒的孕育量,渗碳体型碳化物也增加,超过1.0%V后,碳化物孕育效果无大变化。更高的碳引起大块莱氏体出现。

铸造体系的激冷能力对孕育效果也有影响,冷却速度愈大,碳化物愈小,且多呈长条状沿晶界分布。在相同孕育剂量的情况下,相同铸型不同直径试样上碳化物形态的差异不如同直径不同铸型的大。用正交分析方法,得到了试样直径、孕育量、孕育效果的关系式,这些关系式服从同一种数学表达式。可以肯定,钛、钒孕育碳化物的机制是相同的。由此可以得到如下结论:一定的孕育效果是与一定的孕育剂加入量和冷却速度相对应。

(2) Ti—V复合孕育剂的孕育作用

用正交设计方法分析了Ti—V复合孕育中,Ti、V分别对孕育效果的贡献及它们相互作用对孕育效果的影响,结果如下:

a. 钛钒复合孕育剂中钛对孕育效果的影响大于钒,而钛、钒相互作用对孕育效果影响相当于钒对复合孕育效果的影响。由于复合作用的结果,冷却能力对孕育效果的影响减少很多,复合孕育中孕育效果基本不受铸件大小的影响。

b. 复合孕育中钛、钒的各自作用不同于单独钛、钒的作用。它们的作用规律因铸型不同而异。砂型铸造中,低Ti、V有较好孕育效果。砂型铸造中 $\phi 30\text{mm}$ 试样达到良好孕育效果所需的Ti、V孕育最小,而铁型铸造,直径大的比直径小的好些。根据实验结果,提出了钛、钒配比与孕育效果的关系。

(3) 孕育后碳化物形态及构成

孕育效果达到1~3级,碳化物边缘由一组平行生长着的针(片)状碳化物组成,随着孕育效果变差,这种针(片)状碳化物减少,直至消失。由电子显微镜观察,看到它们是在块状碳化物某些部位直接生长出来的。由复膜形貌上还可发现,块状碳化物中有镶嵌组织存在,经分析为Ti、V的碳化物、碳氮化物。电子探针分析表明,C、Ti、V在碳化物中的分布并不均匀,这与形成的物相有关。电子衍射谱证实这种高碳的粒子为Ti、V的碳化物。铸态试样的X射线和电子衍射分析发现,由于孕育剂的加入,钢中存在过渡相 FeC 。

电子探针检测结果表明,钒在钢的基体和渗碳体中有一定的固溶度,X射线证实钒的孕育量增加,渗碳体量也增加。

锰不单独形成碳化物,只形成合金渗碳体。钢中存在少量的 Fe_7C_3 ,分布在块状碳

化物边缘。

(4) 孕育机理初探

a. 发生孕育过程的温度范围:将试样在 1100°C 以下各临界温度保温淬火或炉冷或正常热处理,发现都使碳化物变小而分散。因此低温下不可能实现碳化物的块状化。在 1250°C 、 1340°C 保温、淬火、未孕育的碳化物呈集中分布的莱氏体。炉冷情况下,未孕育试样碳化物呈粗大网状,孕育后的碳化物呈网状分布的莱氏体,而孕育的碳化物是块状,它们的边缘也出现了条状(针状)的碳化物。

显然在液固两相区就存在Ti、V碳化物构成孕育质点,在凝固过程中这些质点就足以引起碳原子的偏聚,在随后的结晶过程中形成块状碳化物。这些针(片)状碳化物是在高温降温过程中不平衡脱溶过程中形成的。所以孕育的特征主要表现在凝固和高温冷却过程中,凝固和降温都影响着碳化物的生长。

b. 低的温度梯度、高的凝固界面推进速度是碳化物孕育处理的基本条件之一。高碳中锰钢是过共析钢,未孕育的非平衡态凝固易产生伪共晶组织,也就是在凝固后期,各相结晶的晶粒之间存在着远远大于平衡浓度的液相。这些高碳富集层极易形成网状分布的粗大碳化物。孕育处理的目的也就在于消除这些碳的富集带,使碳化物以孕育剂为生核质点,生长成为块状。

凝固前沿相界面不稳定时,以枝晶组织出现,从而把这种碳的富集带分割成小“液潭”。这样就不会出现大条状碳化物。反之,以平面生长,碳化物只能沿晶界分布,而结晶前沿的温度梯度和界面推进速度决定界面状态。大的凝固相界面速度和小的温度梯度是保证孕育的一基本条件。在实验条件下,砂型铸造使试样近于同时凝固,控制了网状碳化物的出现,所以砂型孕育效果好于铁型。铁型铸造直径大时好于小时。

钛、钒碳化物,碳氮化物作为孕育碳化物的结晶核心是碳化物孕育处理的基本条件之二。TiC、VC是钛、钒在钢中主要存在形式,它们稳定性高于渗碳体,弥布于钢液中成为孕育铸态碳化物核心。这主要是这些碳化物的结构和孕育碳化物的晶胚形成的界面状态服从异质生核理论。根据界面能产生原理,两个相接触的相面结构(原子排列、几何情况、原子大小、原子间距)愈接近,它们的界面能愈小。钛、钒碳化物与渗碳体在二维方向上点阵的错配度不大,又钛、钒碳化物中常出现碳原子的空位,产生点阵畸变,这更适合碳化物的生核、生长。实验表明渗碳体型碳化物可以直接在Ti、V碳化物质点上形核。块状碳化物中的Ti、V碳化物粒子,已由电子衍射分析得到证实。

结晶除了结构条件之外,还有结晶的动力学条件——形核的过冷度 ΔT 。由于孕育提供了渗碳体碳化物可以在上形核、生长的Ti、V碳化物的质点,所以在较小的过冷度下,形核率呈幂指数上升。然而过大的过冷度 ΔT 使钢液中渗碳体晶胚均质形核。显然 ΔT 可以控制异质生核与均质生核的比例。铁型铸造时 ΔT 较大,一方面增加自生生核的能力,另一方面使碳原子扩散到块状碳化物上困难,所以此时的孕育效果差。因此冷却速度应有一定的要求。

c. 孕育碳化物的生长

(i) 凝固过程中生长:在凝固过程中,碳化物生长形态除受 $r\text{-Fe}$ 生长形态控制之外,更主要取决于它的结构特征。渗碳体型碳化物一般为板条状,其生长界面为光滑的

不会长成球状；只有按照粗糙的界面生长，才不显示出物质的定向生长的晶面。然而光滑界面可以在 ΔT 较大时转变为粗糙表面。所以对于孕育的渗碳体型碳化物，团块的基本条件是有一定的过冷度，因而直径过大时孕育效果反而变差。

(ii) 固相中生长：由于孕育后碳化物弥布于基体上，所以固相下析出的二次碳化物就会在这些块状碳化物上直接生长。碳化物周围包复着针状碳化物就是相界面扩散控制的产物。钛钒孕育剂改变了碳原子的脱溶过程。使之由原来的连续脱溶转变为孕育液的不连续脱溶。

钛、钒孕育不但使碳化物形态发生变化，也使固态下碳化物形成方式发生了改变。对碳化物进行X射线和电子衍射物相分析还发现固态析出的碳化物中还有一定量的 FeC 、 Fe_7C_3 。 FeC 和 Fe_3C 是一组脱溶贯序： FeC （圆片）—— Fe_3C 。从碳化物构成来看， Fe_7C_3 可以由两个 Fe_3C 和 FeC 组成，所以 Fe_7C_3 也是这个脱溶贯序的一个过渡相。加入孕育剂后这种过渡相占碳化物的比例明显增大。

孕育造成过渡相的出现，在于固态下脱溶产物的形核阻力——界面能和应变能。以块状碳化物为基时阻力为应变能，直接在晶界上成核，生长的阻力表现为界面能。脱溶初期，应变能小于界面能，所以未孕育时脱溶相不可能在晶界上长成针片状组织。

这种过渡相出现在形核数目多和碳析出动力较大情况下。

(iii) 钛、钒孕育作用比较：钛、钒有相同结构的碳化物，表现为相同的单元素孕育规律。但它们单元素孕育差别在于微量合金化，钒多促进了游离渗碳体的产生。

在复合孕育中，它们相互作用表现在两方面：一是钛作为比钒强的氧化、氮化、硫化物元素，在钢液中消耗O、N、S，保护了钒；二是钛、钒形成的复合碳化物更稳定，更适合生核。

2. 工艺因素对复合孕育作用的影响

(1) 孕育、浇注温度和孕育后停留时间的影响

实验发现提高孕育处理温度，钛呈氧化夹杂而损失。延长孕育后的保温时间，同样表现在钛的损失率为6.3%min。

(2) 杂质元素的影响

考察S、O、N对孕育效果影响发现：S、O、恶化孕育效果，使块状化的碳化物呈条状，氮的含量超过正常含量的三倍后，碳化物形态发生粗化。

3. 钛—硅处理剂的研究

为了降低钢的制造成本进行了Ti—Si处理剂的研究工作。

(1) 单独硅处理的作用：Si是缩小 γ 区，增加碳活度的元素。高碳高硅使碳化物粗大，Si多碳化物块状化困难，超过1.5%Si后出现粗大条网状分布的破碎碳化物。较少量的Si使碳化物分化，但不能成块状。

(2) Ti—Si处理结果：以Ti作孕育剂、Si作辅助剂联合处理，发现Si在一定范围内，也能使碳化物块状化，特别是针状碳化物较大。这说明Si促进了固态下碳的扩散。

(3) 硅的作用分析：硅是良好的脱氧剂，保护了钛，以起到核心的作用；活化了碳化物孕育核心的表面，增加碳的活度；造成成分过冷，使渗碳体型碳化物的生长由光滑的平面生长变为粗糙界面生长。