

铸造合金及耐磨材料

——祝贺郝石坚教授八十华诞

张长军 宋绪丁 符寒光 主编



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

铸造合金及耐磨材料

—— 祝贺郝石坚教授八十华诞

张长军 宋绪丁 符寒光 主编

北 京

冶金工业出版社

2011

内 容 简 介

本书汇集了郝石坚教授及其学生的 20 篇关于铸造合金及耐磨材料的技术论文,以祝贺郝石坚教授八十华诞。文章总结了作者多年从事企业技术工作的实践经验,主要包括:铸铁凝固与铸态组织,粒状贝氏体钢抗冲蚀能力研究,中低碳空冷贝氏体钢抗磨能力研究,球墨铸铁中球状石墨形成机理探讨,有关高铬铸铁磨球的一些问题,高铬铸铁亚临界温度回火产生聚合组织的热力学分析等。

本书可作为从事铸造合金及耐磨材料生产的技术人员和研究人员的参考资料,也可供相关专业的大专院校师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

铸造合金及耐磨材料:祝贺郝石坚教授八十华诞/张长军等主编.
—北京:冶金工业出版社,2011.7
ISBN 978-7-5024-5599-6

I. ①铸… II. ①张… III. ①铸造合金—文集 ②耐磨材料—文集 IV. ①TG136-53 ②TB39-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 119442 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 李 梅 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5599-6

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2011 年 7 月第 1 版,2011 年 7 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16;15 印张;2 彩页;364 千字;227 页

56.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

编 委 会

主 编 张长军 宋绪丁 符寒光

编 委 贾晓国 陈志军 周小平 彭晓春

王林涛 吴鼎汕 王 歆

序

郝石坚教授 1952 年毕业于天津大学机械工程系。毕业后在煤炭工业部所属煤矿装备制造企业工作多年，后转入长安大学（原西安公路学院、西安公路交通大学）从事教学、科研及培养研究生工作。

1952 年正值抗美援朝战争后期，郝石坚老师来到鸭绿江畔一座工厂工作。当时国家急需铸钢件替代产品，他受命主持了国内早期球墨铸铁件的研制、生产。当时没有球化剂供应，他采用击落敌机上的铝镁合金作为球化剂，研究压力加镁方法处理球墨铸铁，经过多次试验，最终消除了加镁处理中的不安全因素，获得稳定的处理工艺和镁回收率，制成合格的球墨铸铁件。这项生产技术在东北地区尚属首创。此后又相继开发出多种低合金高强度球墨铸铁件、硅系和奥氏体耐腐蚀球墨铸铁件，缓解了当时此类铸件生产的难题。20 世纪 60 年代他在积累了大量球墨铸铁件铸造经验基础上制定了多种球墨铸铁件典型铸造工艺，这些工艺曾被一些铸造厂广泛应用，推动了我国球墨铸铁生产技术的进步。

在球墨铸铁理论方面，他在总结前人论述基础上，曾对球状石墨形成机理方面提出过新的见解。例如有关镁-稀土复合球化剂对球状石墨晶体形态和生长模式影响的论述，已经在企业的生产实践中得到证实，并获得一些业内专家的肯定。1989 年发表了《球墨铸铁中球状石墨形成机理探讨》论文，并在所撰写的《现代球墨铸铁》专著中作了论述。

近 20 年来，郝石坚教授致力于高合金铸铁和铬白口耐磨铸铁的研究，特别是对高铬铸铁显微组织形成和抗磨料磨损机制方面进行了比较深入的研究。

在显微组织形成理论方面，主要成果是发现了国内外文献上未见报道的高铬铸铁中（ $\alpha + \text{Cr}_7\text{C}_3$ ）聚合组织基体及其形成条件。这一发现使厚壁高强韧性高铬铸铁件生产工艺大大简化，降低了生产成本，提高了耐磨件寿命。这一科研成果已应用于球磨机研磨体及衬板等产品。十多年来，此种高铬铸铁件已在国内数十家工厂生产了数十万吨，经济效益非常显著。在高铬铸铁件磨损规律

的研究方面,他针对火力发电、矿山机械耐磨件使用寿命进行分析测定,找出了影响铸件寿命的因素,建立了相关的模拟试验方法。开发出多种耐磨铸件,这些铸件的可靠性和工作寿命不低于国外产品,得到了厂矿企业的高度肯定。

有关铬白口耐磨铸铁的研究成果,已收录在专著《高铬耐磨铸铁》(1993)和《铬白口铸铁及其生产技术》(即将出版)及他的学术论文中。

郝石坚教授与他的科研团队曾经对高强度粒状贝氏体抗磨铸钢作了多方面的研究、测试。在对钢的成分、制造工艺、抗磨性能进行多方面优化的基础上开发出力学性能优良、抗磨能力强,适用于制造高强度耐磨铸钢件的钢种。利用此种材料制成的重型装载机履带板、推土机铲刃、铲角、冲击磨煤机冲击板等铸件,已经成功替代进口耐磨件,应用于平朔露天煤矿、本溪南芬铁矿等大型矿山。本文集收录的《粒状贝氏体钢抗冲蚀能力研究》和《中低碳空冷贝氏体铸钢抗磨能力研究》两篇文章记录了不同工况下该钢的抗磨料磨损能力测试结果以及相关分析。

20世纪70年代前期,他曾花费几年时间设计研制了一批铸造装备。其中有电弧炉炉盖旋升式炉顶加料装置、水玻璃型砂再生流水线、连续式铸件抛丸清理走廊,并与西安冶金建筑学院(现西安建筑科技大学)教师合作,设计、研制成功容量2.5t无芯中频感应熔炼炉(获煤炭工业部科技进步奖)、与西安电炉研究所合作研制成功电弧炼钢炉可控硅-电磁转差离合器电极调节装置,均已成功投入生产运行,也为国内设计和应用这些装置的单位提供了先导技术信息。

铸铁组织形成理论是铸造领域中的核心理论问题之一。多年来,他一直注意结合生产实践,运用冶金热力学和凝固学原理,深入思索与探讨铸铁组织的形成过程和相关理论。在前人有关论述基础上陆续提出铸铁中高碳相形核、生长、铁水孕育、共晶转变、固态相变等一系列新概念,并且合理诠释了铸铁组织形成过程。这些新概念应有助于改善铸铁件质量和性能,并已收入他近年撰写的《现代铸铁学》一书中。

郝石坚教授在长安大学执教多年,亲自为本科生讲授专业课,并指导过10位硕士研究生。他所指导的硕士研究生毕业后均在各自工作岗位上表现出色,不负众望,已经在国家机关、高等学校、企事业单位从事教学、科学研究、技术工作或进入领导高层,成为社会的中坚力量。

多年来，郝石坚教授十分注意总结工作经验，即使已过古稀之年，仍然笔耕不辍。近些年在学术刊物上发表过30余篇论文，并撰写了约170万字的科技专著，已出版的专著有：《现代铸铁学》（第1版，2004；第2版，2009）、《现代球墨铸铁》（1989）、《高铬耐磨铸铁》（1993）。

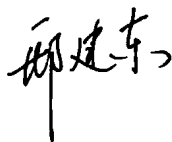
郝石坚老师从事专业工作已近60年。他在学术上造诣精深，并具有丰富的实践经验。在生活和工作中，一贯谦逊务实，淡泊名利，治学态度严谨，善于发现新鲜事物。他经常接受单位或个人的技术咨询，也经常受邀亲赴生产现场，热情无私地指导和帮助企业处理技术难题，推广应用科研成果，提高企业技术水平，深得企业广泛赞誉，被称为学者型的工程师。

这本文集主要是从郝石坚教授近些年来发表的著作中遴选、编辑而成，同时也收录了他的学生们撰写的部分优秀论文。本文集的出版一方面展示师生们近年来的学术成果，另一方面也希望这些成果能对我国铸造事业的发展有所贡献。

本文集出版之际，恰逢郝老80华诞。编辑此书，以为纪念。

莫道桑榆晚，为霞尚满天。谨祝郝老健康长寿，晚霞长驻！

西安交通大学教授



2011年4月18日

目 录

第一篇 郝石坚教授学术论文及著作摘录

铸铁凝固与铸态组织 (The Solidification and As-cast Microstructures of Cast Iron)	3
粒状贝氏体钢抗冲蚀能力研究 (Study on Erosion Resistance of Granular Bainitic Steel)	65
中低碳空冷贝氏体铸钢抗磨能力研究 (A Study on Wear Resistance of Low-medium Carbon Bainitic Cast Steel after Air Cooling of Heat Treatment)	72
球墨铸铁中球状石墨形成机理探讨 (Forming Mechanism of Nodular Graphite in Ductile Cast Iron)	80
有关高铬铸铁磨球的一些问题 (Some Problems of High Chromium White Cast Iron Grinding Balls)	91
高铬铸铁亚临界温度回火产生“聚合组织”的热力学分析 (Study on the Thermodynamics of Polyblend Structure in Cast Iron after Subcritical Tempering)	101
高铬铸铁等离子喷焊粉末研究与应用 (Research and Application of High Chromium Cast Iron Plasma Spraying Powder)	107

第二篇 郝石坚教授学生的部分优秀论文

铸态 Cu ₂₀ Ni ₃₅ Mn 合金的直接时效强化研究	张长军等	119
铸造碳化铬增强锰白铜基复合材料磨料磨损机理	张长军等	124

27% Cr 高铬铸铁组织及性能研究	彭晓春 张长军	130
铸态奥氏体高铬铸铁抗磨料磨损特性的研究	彭晓春	136
Microstructures and Properties of Coating from Cermet on Surface of H13 Steel by Vacuum Powder Sintering	Zhou Xiaoping	143
热处理对耐磨铸造 Fe-C-B 合金组织及性能的影响	宋绪丁等	150
硼含量对高硼铁基合金组织和性能的影响	宋绪丁等	156
Heat Treatment of Multi-element Low Alloy Wear-resistant Steel	Fu Hanguang et al.	163
Effect of Homogenization Temperature on Microstructure and Mechanical Property of Low-carbon High-boron Cast Steel	Fu Hanguang et al.	174
A Study on the Crack Control of a High-speed Steel Roll Fabricated by a Centrifugal Casting Technique	Fu Hanguang et al.	188
A Study of Segregation Mechanism in Centrifugal Cast High Speed Steel Rolls	Fu Hanguang et al.	199
耐磨铸造 Fe-B-C 合金的研究	符寒光 蒋志强	212
高硅耐磨铸钢研究与应用	符寒光	219

第1篇 郝石坚教授学术论文及著作摘录

郝石坚教授在国内外发表学术论文及著作摘录如下：

- 1 铸铁凝固与铸态组织
- 2 粒状贝氏体钢抗冲蚀能力研究
- 3 中低碳空冷贝氏体铸钢抗磨能力研究
- 4 球墨铸铁中球状石墨形成机理探讨
- 5 有关高铬铸铁磨球的一些问题
- 6 高铬铸铁亚临界温度回火产生“聚合组织”的热力学分析
- 7 高铬铸铁等离子喷焊粉末研究与应用



【编者按】 铸铁凝固形成的组织具有两重性并且对凝固过程的热条件高度敏感,使得铸铁铸态组织形成理论显得比较复杂。当前虽然已有大量与此有关的研究文献和试验报告发表,但是仍有许多存疑的问题待解。这篇文章在比较广泛的领域内展示和讨论了一些有关的学术论点。在此基础上,本文作者引用热力学、凝固学等相关知识,并结合作者多年来研究探索铸铁组织形成过程的学术积累,在文中提出了一些新的观点。内容涉及液态铸铁结构、铸铁凝固过程中石墨形成理论、初生相和共晶组织形成、非凝固期石墨的形成、氧和氮对铸铁组织的影响、孕育理论等,几乎涵盖了铸铁组织形成理论的方方面面,可供铸铁工作者阅读、参考。

本文的主要内容和学术观点在作者撰写的《现代铸铁学》(第1版,2004;第2版,2009,冶金工业出版社)中已经有所展示,此次发表前作者又对文章内容进行了重新整理和补充。

铸铁凝固与铸态组织

(The Solidification and As-cast Microstructures of Cast Iron)

郝石坚

长安大学

摘 要: 本文从微观角度讨论铸铁凝固和铸态组织形成过程。讨论范围比较广泛,涉及铸铁液态结构、铸铁主要组成相析出行为及共晶相形成原理、铸铁固态相变、铸铁孕育现象的微观本质。作者把握热力学基本原理,借助金属凝固理论提出一些与传统知识有别的新观点,并以这些观点和概念探索和诠释铸铁铸态组织形成原理,力求扩大铸铁知识领域,有助于提高和改进我国铸铁件的生产。

关键词: 铸铁, 凝固, 铸态组织

1 液态铸铁

20世纪60年代以来,人们利用X射线宽角衍射和中子宽角衍射方法研究铁碳合金熔液中原子分布状态,并结合超激冷液淬技术^①、离心分离技术等,获得了一些有关液态金属结构,包括铸铁液态结构的有用信息。铸铁液态结构和性质对其冶金特性、凝固过程、铸铁显微组织和工艺性质有显著影响。深入了解液态铸铁结构可为改变铸铁组成相的形核条件以及控制铸铁组织提供依据。

① 超激冷是一种使液态金属高速(例如 $2 \times 10^6 \text{ K/s}$ 的速度)冷却的手段,可使金属成为高黏性的冻结状态的过冷液体。由于冷速很高,原子难以进行扩散运动,便把液相的特征固定下来,形成非晶态物质。通过探查这种非晶态物质,可以研究液态金属结构。

1.1 液态金属

固态金属或合金具有各自的晶体结构,原子规则地排列在晶格结点并在结点附近小幅振动。当金属或合金受热升温时,输入的热量使其内能增加,原子热振动的振幅增大。当温度达到熔点时,晶粒内处于结点上的原子逐渐被激活并在晶体内部发生跳跃。转移出去的原子留下空位。而晶界上的原子比晶粒内的原子受到更大的影响,将会在晶粒表面间互相大量转移,使原有晶粒的晶格结构崩溃而成为失去规律性排列的原子集团。当晶粒消失到一定程度时,金属或合金失去固定的形状,转为液体状态。这个使金属由固态转变为液态所需外部输入的能量通常称为熔化潜热。

金属或合金的物相变化引起一些物理性质的变化。根据这些物理性质变化情况并对相关的科学试验数据加以分析,可以推测或判定两种物相结构之间存在的一些差异。

对一些纯金属进行物理性质测定表明,大多数金属熔化前后体积变化一般不超过5%,导电和导热性能变化幅度也有限。X射线衍射测定发现,稍高于熔点的液态金属与固态金属相比,原子平均间距增加1.0%~1.5%。这些现象预示着接近熔化温度的金属液中大部分原子间距并非无限制地变化,原子之间仍存在着一定的相互作用力。X射线衍射试验还证实液态金属中有许多由十几个到几百个原子组成的原子集团。在集团范围内,大体上保持着稍低于熔点的固态金属晶体结构的规律性。每个原子周围都存在着出现几率最高的相邻原子对,而且原子聚集比较紧密。远离集团范围的原子分布则呈现明显随机性。原子的这种分布状态,就是液态金属的短程有序性。

科学工作者采用X射线宽角衍射和中子宽角衍射方法探查液态金属,利用衍射线强度对某一特定原子周围一定范围(以球体半径 r 表示与该特定原子的距离)内的原子密度进行分析。图1显示以超激冷方法制取的非晶态铁(实线)与液态铁(虚线)中与某一特定原子中心不同距离(r)处的原子密度函数 $g(r)^{[1]}$ 。此函数既与X射线衍射强度有关

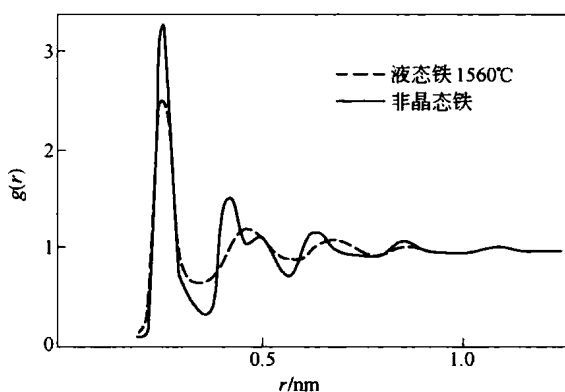


图1 非晶态铁与液态铁的 r - $g(r)$ 图

(在该金属的衍射图上,液相的主峰位置与固相主峰位置相对应),又表示某特定原子周围存在其他原子的几率随 r 而变化的规律。此图左边有一高峰,在0.2nm处 $g(r)$ 为零,表示在 $r=0.2\text{nm}$ ($r=0\sim0.2\text{nm}$)范围内不存在原子, r 值超过0.35~0.4nm后,峰值骤减,变化幅度趋于减少。说明在高峰处,出现其他原子的几率最高,随着与某特定原子距离再增加,出现其他原子的几率逐渐降低。这个试验可以说明液态金属中存在着原子集团。

X射线衍射试验曾经探查了一些金属的液态和固态原子间距和配位数,为近程有序理论提供了一些实验根据。

严格说来,液态金属(包括充分过热的液态金属)并不是真正意义上的匀质相。除了液相含有大量杂质微粒外,其各个微区的成分和结构都不完全相同,并且时时在不断变化之中。液态金属还显示亚显微尺度的温度起伏、能量起伏和结构起伏。所谓起伏,就是温

度、能量、结构随时间和空间而有所变化。被限制在有序位置附近的原子热运动能量较高，这些原子可能摆脱邻近原子的束缚而进入其他原子集团中的空穴或加入相邻的原子集团，形成新的原子集团。因此，空穴及原子集团始终处于不间断变化之中，形成液态金属的结构起伏。结构起伏体现了原子集团的能量起伏。

几种原子组成的合金熔液同样存在着结构起伏，导致不同的原子在液相微区中浓度和分布状态都在不断变化，形成浓度起伏。

浓度起伏不仅指原子分布状态，当液态金属中含有未熔的固体微粒时，微粒表面及相邻微区可能出现元素偏聚，形成原子浓度和微粒浓度双重起伏。

液态金属由许多原子集团组成。当金属加热熔化时，在晶格内呈规律排列的原子间结合能被削弱，原子平均间距加大，变成仅在原子周围十几个到几百个原子较小范围内存在一定的原子间结合能并呈现规律排列。超出这个范围，随距离增加而逐渐变成随机分布。这种处于原子集团内部的原子有序排列称为近程有序。液态金属结构的特点之一就是原子的近程有序排列。

液态金属中存在着能量起伏。由外部输入的热量使原子热运动的能量增加。原子集团内一些原子的动能超过了原子之间的结合能，摆脱了集团内的束缚而跳跃到其他原子集团或形成新的原子集团，这样就使液态金属中的原子集团分布状态及其能量存在状态时刻都在变化。原子集团的平均尺寸、跃变速度与液体金属的加热温度有关。温度越高，平均尺寸越小，跃变速度越高，能量变化越快。液态金属中这种能量分布的可变性和不均匀性就是能量起伏。

液态金属内，原子集团间存在原子密度很低的“空位”。这些空位随原子集团分布状态的变化而变化。实验证实，空位之间有自由电子流动。这些自由电子为原子集团中所有以金属键联结的原子所共有。它们只能在原子跃变时随同正离子一起流动，具有离子导电的特征。因此，许多液态金属仍具有一定的导电能力。

1.2 液态合金

合金由两种或两种以上的原子组成。不同原子间作用力与单一原子间作用力不相同，影响到液态合金中原子分布状态，使液态合金的结构远比液态金属的结构复杂。特别是两种元素原子间作用力大于单一原子间作用力时，结构变得更加复杂。液态合金衍射强度图也随合金成分和温度的变化而改变，分析此种结构的变化也相对困难一些。

液态合金中不同原子间存在着三种结合力，即第一元素（或称溶剂元素）原子之间结合力；第二元素（或称溶质元素）原子之间结合力；第一元素和第二元素两种原子间的结合力。当原子集团发生跃变时，两种原子发生按比例跃变的几率相对很低，因此，能量起伏和浓度起伏总是相伴随地发生。

浓度起伏现象对合金凝固过程以及凝固组织都有一定影响。例如，铸铁生产中常常采用的孕育技术，其作用机理与铁水中的浓度起伏现象密切相关。

1.3 铸铁的液态结构

铁碳平衡图显示，液态铸铁的温度降低到液-固相变点温度后，将有第二相由铁液析出，析出物可能是石墨或渗碳体，也可能是固溶相、机械混合物。这些固相与铁液成分相差很多，它们的析出都经过形核和生长过程。因此，不但需要足够的相变驱动力，也需要可以形成结晶核心的基础物质。这些物质可能仅通过碳原子聚合或铁碳原子结合而形成，

也可能是其他物质微晶。

液态铸铁凝固时析出的初晶中都含有碳。这些碳以不同方式依附于初晶，并赋予铸铁以不同的力学性能和物理性能。所以过去半个多世纪针对液态铸铁结构的研究都是针对碳在液相中的存在形式以及碳对于初晶形成机理和析出形态的影响。

最早流行的观点认为液态铁碳合金是碳的非饱和熔体，这种液相在化学成分上是均匀的。只当碳超过铁中的饱和浓度时，碳才以“渣”的形式析出。但是对于碳的饱和浓度是多少，并没有明确说法。这个观点随着对铸铁组织的研究和分析技术的进展而渐趋消失。

原苏联的科学工作者曾提出以胶体理论为中心的研究思路。他们把液态铁碳合金看成是一个分散系，并且对于碳原子在熔体中的分布做了一些试验，提出了碳原子集团的概念，对于认识液态铸铁结构曾经起了有益作用。

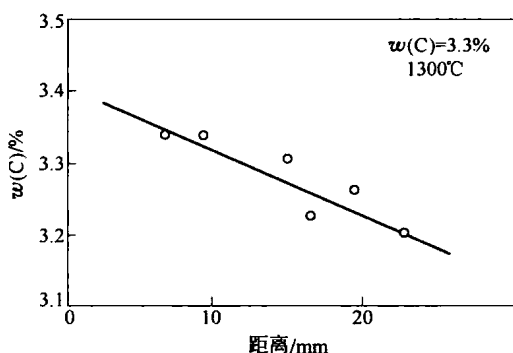


图2 离心分离试样中碳的径向分布

为了测定铁水中碳原子分布状态，有人曾经对铸铁水进行离心分离试验。利用碳的聚集物密度远小于铁的性质，希望借助离心力将碳的聚集物分离出来。试样铁水 $w(C) = 3.3\% \sim 3.5\%$ ，从 $1240 \sim 1490^\circ\text{C}$ 铁水浇注成的环状试样的不同半径处检测碳的质量分数，结果如图2所示^[2]。

此图显示取样点含碳量随着直径增大而线性递减，说明有碳原子的偏析。研究者计算了不同含碳量和不同温度铁水中存在的碳显微集团尺寸，如表1所示。

表1 不同铁水温度下碳显微集团的尺寸

$w(C)/\%$	铁水温度/ $^\circ\text{C}$	碳显微集团尺寸/nm	$w(C)/\%$	铁水温度/ $^\circ\text{C}$	碳显微集团尺寸/nm
3.30	1300	0.965	3.45 ~ 3.50	1280	0.96
3.30	1370	0.69	3.45	1350	0.70

表1中数据显示，提高铁水温度，碳显微集团的尺寸减小。

更早些时间，前苏联科学工作者还在不同含碳量下对液态铁碳合金和镍碳合金密度随过热温度及过热时间的变化进行了测定。铁碳合金含碳量在2%以下时，液态合金密度不因过热温度及高温保温时间的变化而增减。但含碳量超过2%时，液态合金温度低于 1500°C 时密度随温度上升而增加；高于此温度时，则密度渐趋下降。对这一现象的解释是：密度增加的原因是未溶的碳显微集团发生溶解，空位出现变化。超过 1550°C 时密度下降是由于表面张力下降引起。

密度变化试验表明液态铁碳合金中碳原子可能在一定范围内迁移和偏聚，形成可以影响熔体密度的偏聚状态，或者说形成碳原子显微集团。离心分离试验结果进一步证实了液态铁碳合金不是单相均质熔液，其中含有在重力作用下能从液相中单独分离出来的碳原子显微集团。

对液态铁碳合金进行过X射线宽角衍射和中子宽角衍射，从衍射强度曲线数据分析得到了液态合金中原子配位数与合金含碳量的关系。这里所说的原子配位数相当于以原子第一配位层距离为半径的球面内的原子数，与固态晶体的配位数有类似含意。此原子配位数以 N 表示。 N 与合金含碳量的关系如图3所示^[1]。

由此图可见, $w(C) < 3\%$ 时, N 随含碳量的增加而增加。

纯铁液的最近原子距离为 0.252nm , 配位数为 9 个原子。当含碳量增加到 1.8% 时, 最近原子距离为 0.267nm , 配位数为 10.4 个原子, 原子堆集密度加大; $w(C) = 1.8\% \sim 3.0\%$ 时, 配位数增加到 11.2 个原子, 但最近原子距离没有变化, 说明原子堆集密度进一步加大。当 $w(C)$

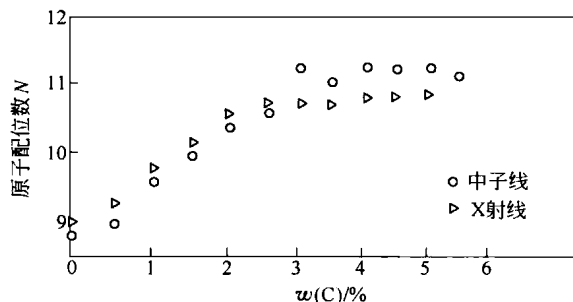


图3 液态铁碳合金含碳量对 N 的影响

$> 3.5\%$ 时, 由微激冷试样中可以探查到近程有序的原子分布结构。这是通过科学仪器进一步证实了液态铁碳合金存在碳原子的非均质状态偏聚以及液相中原子分布的近程有序性。

1.4 液态铸铁中原子集团的存在形式

正如前面讨论金属液态结构时所谈到, 原子集团在液相中不停地迁移运动, 时刻存在结构起伏。液态铸铁中以碳原子为主体的原子集团很不稳定, 在时间上和空间上时刻处于变化之中, 呈现结构起伏和浓度起伏。在不同条件下, 它们或以 C-C 原子集团形式存在 (以 $(C)_n$ 标识), 或以 C-Fe 原子集团形式存在 (以 $(Fe_3C)_n$ 标识)。

C-C 原子集团的存在是因为构成石墨晶体的碳原子最外层 π 电子由结合力较弱的 π 键联结。在 C-C 原子集团所在范围内, π 键仍是原子结合的基础。因此, 铸铁熔化时, 已有的碳原子倾向于形成 C-C 原子集团。但是随着铁液的过热程度不断提高, 碳原子已不足以维持自身的联结, π 电子挣脱原子核对 π 键的束缚而转移到铁原子的 N 电子层上, 和铁原子聚合, 形成 C-Fe 原子集团。

1.5 铁水中碳的活度

铁水中碳的活度表示经过校正而在熔液中实际起作用的有效碳浓度, 也表达实际溶液中组元间相互反应和活动能力。在热力学计算中, 以活度代替浓度能更准确地反映组元和相的变化规律。铁液中碳活度提高表明碳原子活动能力增强。由于 C-C 原子集团的形成需要碳原子迅速扩散和聚集, 因此, 提高碳活度会加强 C-C 原子集团的形成倾向。在其他条件相同情况下, 高碳铁液更易于析出石墨。可以认为, 影响碳原子在液态铸铁中聚集形式的主要内在因素是碳在铁液中的活度。

图 4^[3] 显示铁碳合金二元相图上绘出的碳等活度曲线。以冶金热力学计算铁碳合金熔液反应时, 碳活度通常以 $1\% C$ 溶液作为标准态, 研究铸铁结晶相变过程则以纯石墨作为标准态, 设定其活度为 1。石墨与过饱和铁液处于平衡共存时, 活度相等, 均为 1。当碳超过其在铁水中的溶解度时, 石墨即析出。因此在过共晶的液固相共存区内, 活度仍等于 1。

由图 4 可见, 温度相同的铁水, 碳活度随碳浓度提高而增加。这是因为含碳量提高使容纳碳原子的空位减少, 碳原子活动趋势增强所致。对于成分相同的铁水, 碳活度随温度下降而提高, C-C 原子集团稳定性相应提高, π 键强度相对增强。C-Fe 原子集团易于在过热度高的铁水中保持。这种原子集团在铁液快速冷却下可以大量保留到凝固温度, 促使渗碳体析出。

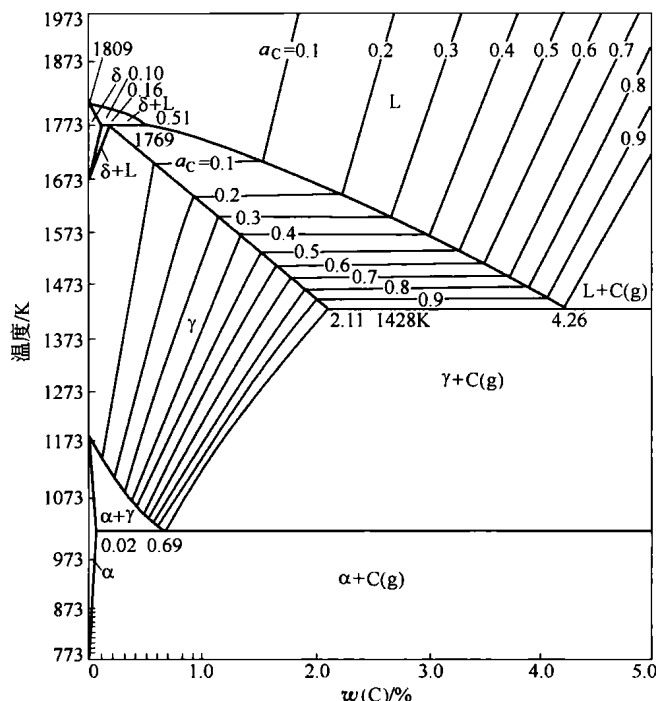


图4 铁碳合金二元相图上碳的等活度曲线

根据不同的浓度单位，碳活度可由 $a_c = f_c [C]$ 得到，其中 f_c 为活度系数，即实际溶液中活度与其浓度之比。已知活度系数可以计算活度。

铸铁是多组元合金。由于多组元的存在，即使碳浓度不变，碳的活度系数也将发生变化，需加以校正。因此计算铸铁活度时需引入校正用的相互作用系数 e ，碳活度系数可由下式求得：

$$\lg f_c = e_c^C [C] + e_c^{Si} [Si] + e_c^{Mn} [Mn] + e_c^P [P] + e_c^S [S] \quad (1)$$

式1中，右边各项分别表示碳和其他常存元素对碳活度系数对数值的影响，相互作用系数 e 值可由有关手册查得。

下面以硅为例说明元素对铁碳硅合金中碳活度及相图的影响。Neumann 等人^[4]根据硅对碳的相互作用系数 $e_c^{Si} = 2$ ，并设定此值不受温度变化的影响，计算了碳、硅浓度和温度与合金中碳活度的关系，并绘出 1400℃ 时 Fe-C-Si 三元系中碳和硅的等活度线（图5）。由图5可见，铁液中含碳量固定时，硅含量增加将使碳在铁液中的活度增大。也就是说，碳原子活动（逸出）能力随硅含量增加而增强。在相同温度下，含硅铁液中较低的含碳量相当于不含硅铁液中较高含碳量的作用，这将导致共晶转变在较低含碳量下进行。对于某一含碳量合金，硅使相图中碳等活度线移向温度较高位置，相当于发生共晶转变所需碳活度（ $a_c = 1$ ）将出现在较高温下（共析反应也有类似情况）。这就是 Fe-C 合金加入硅后共晶体含碳量降低和共晶反应开始温度提高的热力学解释。

不仅硅有这种作用，其他能够提高铁液中碳活度的元素例如镍、铜等也都能产生这种作用。这些元素对碳的相互作用系数应为正值，有助于提高稳定系共晶转变倾向，促进奥氏体-石墨共晶组织产生（石墨化）。这类元素称为石墨化元素。相反地，对碳的相互作用