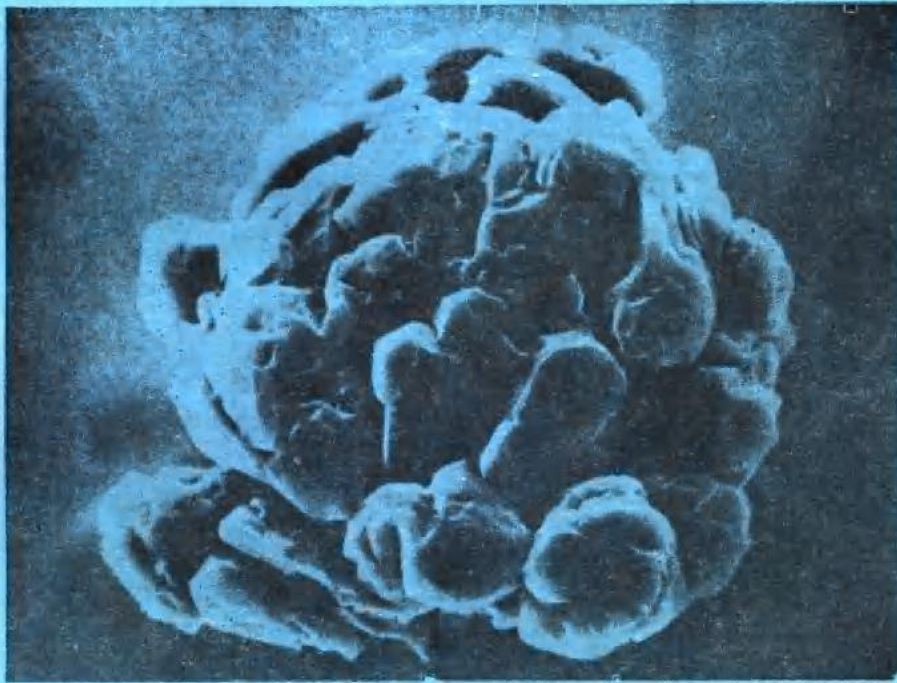


铸铁冶金学

布·刘克斯·伊·明科夫 弗·莫拉德



机械工业出版社

铸 铁 冶 金 学

——第二届国际铸铁基础理论研究论文集

布·刘克斯 伊·明科夫 弗·莫拉德
上海工业大学 华中工学院 浙江大学 合译



机 械 工 业 出 版 社

铸 铁 冶 金 学

——第二届国际铸铁基础理论研究论文集

布·刘克斯 伊·明科夫 弗·莫拉德

上海工业大学 华中工学院 浙江大学 合译

*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第 117 号)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16·印张 37·字数 911 千字

1983 年 8 月北京第一版·1983 年 8 月北京第一次印刷

印数: 0,001—4,200·定价: 3.80 元

*

统一书号: 15033·4836

原 序

本书是国际铸铁冶金学专题讨论会全部论文的汇编。会议于1974年5月29日至31日在日内瓦举行。

自美国金属学会1964年在美国底特律所组织的会议以来,这是完全致力于铸铁冶金学问题的第二次国际专题讨论会。

铸铁是一种重要的工业材料。冶金工业绝大部分是以铸铁为基础的。由于铸铁的性质复杂,影响铸铁组织的工艺过程又名目繁多,因此,要了解铸铁冶金学就必然会有困难。所以,本文集论述了诸如形核、晶体生长、热力学、熔液结构、共晶凝固与熔液的流体动力学等各方面的

问题。

这次会议将科学工作者和工业冶金学家会聚在一起。由于本文集的所有论文均系全文发表,因而就充分反映了会上表述的各种观点。今后的会议应使各种发挥过的见解进一步完善,以便对决定显微组织的机理逐渐了解得更为透彻。这将有助于从根本上改善工业生产。

谨向主办这次会议的巴泰莱日内瓦研究中心致谢,并向美国铸造工作者协会为两位美国与会者提供旅行资助致谢。

最后,向巴泰莱本部的成员们致谢,是他们在会前和会议期间协助作了安排,并为筹划本文集的出版提供了极可宝贵的援助。

编 者

译 者 序

本书是第二届国际铸铁冶金学会议的论文集。全书共五十篇论文,反映了七十年代世界各国在铸铁合金的基础理论与实际应用方面所取得的最新成果;主要内容有铸铁的液态结构、结晶及晶体生长、液态与固态转变、铸造性能、高低温性能及断裂韧性、热力学与流体动力学,以及与此有关的基础理论、检测技术和新工艺与新材料等。

第二届国际铸铁冶金学会议于1974年5月在日内瓦举行,参加会议的有美、英、日、德、法、瑞士、罗马尼亚以及苏联等十七个国家,约130名代表,其中大多数是国际上享有声誉的知名学者。本书的论文是他们多年研究的成果。因此,全书内容比较丰富,理论水平亦较高,反映了国外铸铁研究的最新成就和发展动向,表述了各种学派的主要观点。

本书对于从事铸造、金属材料和金属物理等方面的科研人员、高等院校师生和工程技术人员有较大的参考价值。

参加本书译校工作的主要人员有:上海工业大学潘振华、朱振华;华中工学院熊国庆;浙江大学杨全等。全书由熊国庆、朱振华总校。

本书原文有英、德、法三种文字。由于作者国籍不一,所用术语与符号也不尽一致。为尊重原作,除订正个别错误外,大多沿袭原文,未作更动。限于译校者水平,错误之处在所难免,希读者批评指正。

译 者

1979年4月于上海

目 录

原 序

译者序

液态铸铁的结构

一、铁-碳合金熔液结构的研究	1
----------------------	---

形核与孕育

二、影响铸铁中石墨形状的因素	9
三、铁-碳-硅合金熔液的热力学	22
四、铸铁熔液吸收氧气的动力学问题	39
五、脱氧对铸铁结晶的重要性	46
六、铸铁熔化和结晶时的冶金特性	52
七、铸铁热力学的若干几何学问题	62
八、几种球化处理合金对球墨铸铁组织和性能的影响	73
九、关于灰铸铁和球墨铸铁孕育的若干问题	96
十、型内直接孕育和球化处理用合金的选择	105
十一、中间型(蠕虫状)石墨铸铁结晶特点的一些考察	116

铸铁的稳定转变与介稳定转变

十二、铁-碳-磷共晶体的白口凝固和灰口凝固	126
-----------------------------	-----

固 态 转 变

十三、白口铸铁中奥氏体-渗碳体相混合物的显微组织和结晶学	133
十四、白口铸铁第一阶段石墨化	142
十五、铁-碳-硅合金的凝固特性和石墨化特性	151

铸 铁 的 凝 固

十六、灰铸铁定向凝固时石墨与奥氏体的共生生长	164
十七、铸铁中由过冷石墨转变到片状石墨的研究	179
十八、定向凝固铁-碳合金的共晶生长	190
十九、硫对铸铁从白口到灰口和从灰口到白口转变的影响	203
二十、硫、磷、硅与铝对定向凝固铸铁的形态和石墨结构的影响	212
二十一、片状石墨铸铁的非团状凝固	232
二十二、论铸铁中石墨外围层的形成	244
二十三、铁-碳熔液中生长的球状石墨晶体周围碳溶质的分布	267
二十四、球墨铸铁的凝固	270
二十五、控制铸铁中石墨形成的表面能与界面能的关系	280
二十六、纯铁-碳-硅合金中球状石墨的形成机理	295

铸铁中石墨的结晶学与生长特性

二十七、石墨的晶界	307
二十八、金属熔液中石墨的生长	315
二十九、金属熔液中生长的石墨晶体的分枝	329
三十、各种形态石墨的生长结构	339
三十一、碳饱和铁水中石墨晶种生长的试验	353

微量元素的作用

三十二、铸铁冶金学中的遗传性概念	363
三十三、稀土元素对镁球墨铸铁的作用	374
三十四、硫及微量元素对铸铁石墨形态的影响	389
三十五、球墨铸铁钢锭模	404

铸铁熔液的热分析

三十六、用热分析法研究镁铸铁中石墨的形核和生长	418
三十七、用热分析法控制铸铁的组织	426
三十八、整体凝固的铸铁熔液的热分析	439

熔液运动对铸态组织的影响

三十九、流体动力学与铸铁凝固的相互作用	447
---------------------------	-----

铸态组织与收缩

四十、合金及非合金灰铸铁与球墨铸铁的宏观凝固形态和收缩特性	463
四十一、各种铸铁凝固期间结晶的各阶段和外观体积的变化	479
四十二、各种参数对球墨铸铁凝固时体积变化的影响	492

机械性能

四十三、灰铸铁显微组织与机械性能的关系	499
四十四、可锻铸铁和球墨铸铁的断裂韧性	509
四十五、球墨铸铁的断裂韧性	525
四十六、球墨数和石墨体积分数对铁素体球墨铸铁断裂韧性的影响	537
四十七、论声波与球墨铸铁件的相互作用	548

高温特性

四十八、普通的和低合金的灰铸铁与球墨铸铁氧化情况比较	557
----------------------------------	-----

特种材料与特殊处理

四十九、“泡状”铸铁——一种新型多孔材料	572
五十、略论铸铁件的电子束熔融处理	578

人名索引	582
------------	-----

一、铁-碳合金熔液结构的研究

X 射线宽角衍射、中子宽角衍射和声速测量

〔西德〕 S. Steeb, U. Maier

提 要

本文分为三部分:

I. Fe-C 系熔融合金中的 X 射线和中子宽角衍射

在 Fe-C 系熔融合金中,用 X 射线衍射和中子宽角衍射可以获得它们的强度曲线,并由此推算出原子分布函数。结果如下:提高碳浓度(至 01.8%)会增加熔液内部的堆积密度,因为提高碳浓度增加了原子最近邻距离和最近邻原子数。C 的重量百分数在 1.8% 以上时,原子最近邻距离不变。03% 以上至 05.5% 时,最近邻原子数也保持不变。05.5% 是本研究中的浓度上限。

II. Fe-C 系熔融合金中的声速

在温度范围为液相线温度 $T_L \sim T_L + 150^\circ\text{C}$ 之间,测定了 Fe-C 系熔融合金的浓度和声速的关系。由声速计算压缩系数,它与浓度的关系反映了溶液结构的下列变化:03% 以上时存在近程有序区域。

III. 几种可能区域的讨论

根据文献,各举出一些论据说明熔融金属中存在化合物状结构的区域或偏析结构的区域。

1. Fe-C 系熔融合金中的 X 射线和中子宽角衍射^[1]

纯净铁水的结构,曾在 1966 年用 X 射线宽角衍射法^[2]和 1970 年用中子宽角衍射法^[3]研究过。关于 Fe-C 系,近年已发表过它的性质测定结果,即粘度测定^[4]和超声波速度测定^[5]。为了进一步获得有关 Fe-C 系合金熔液结构性质的资料,本文报导 X 射线衍射和中子衍射研究的情况。

理 论 基 础

根据文献[6],已由实验获得 X 射线衍射和中子衍射情况下的相干散射强度。对 X 射线,用角相干原子形状因数作为原子散射因数;对中子,则用角不相干散射截面作为原子散射因数。由相干散射强度计算干涉函数和衰减干涉函数。由此通过傅里叶变换,就得到对应相关函数和原子分布函数。中子衍射研究所需要的若干修正已在前文^[6]讨论过。

实 验 和 结 果

为了研究 Fe-C 合金熔液,对 X 射线衍射仪(θ - θ 衍射仪)^[7]和中子衍射仪^[8](Karlsruhe 核研究中心 2 号试验反应堆上的装置 14)的加热装置必须采取一些特殊的防护措施。这种

装置是为获得 1600°C 的高温所必须的。所用的原料为铁¹(99.99%) 和碳 (99.95%)。试样在真空感应炉的 Al_2O_3 坩埚中熔化, 在 10 兆(X-射线)和 400 兆(中子)氩气氛中分别进行测量。

1. 强度曲线

得出了纯铁以及 10 种或 11 种合金 (视所用的射线而定) 的强度曲线。含碳量为 0、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5%; 用中子衍射则尚有 5.5%。测量温度为相应于合金熔点以上 30°C~40°C。图 1 表示 X 射线强度曲线 $I_{\text{相干}}^X(S)$, 该曲线系根据早先叙述的程序^[7], 由实验数据绘制而得。图 1 还包含按原子百分数称重的原子形状因数的平方。不同曲线的形状十分相似。

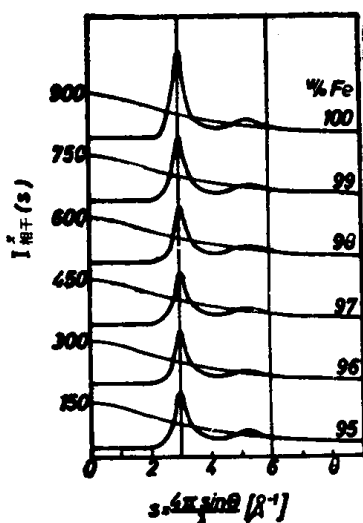


图 1 Fe-C 系: 六种不同合金的相干散射 X 射线强度

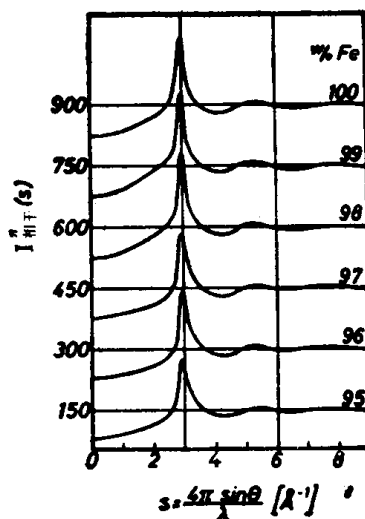


图 2 Fe-C 系: 六种不同合金的相干散射中子强度

图 2 为相干散射中子强度 $I_{\text{相干}}^N(S)$ 与 S 的关系曲线。这些曲线由早先研究^[6]的实验数据得到。图 2 中绘制的相干散射长度 $b_{\text{相干}}$ (按原子百分数称重) 的平方与图 1 中的 f^2 曲线相对应。取自文献[8]的散射截面 σ 值与散射振幅 b 的关系为 $\sigma = 4\pi b^2$ (靶恩)。

2. 原子分布曲线

通过傅立叶变换, 由图 1 和图 2 分别得到图 3、图 4。原子分布曲线沿抛物线 $4\pi r^2 \rho_0$ 波动 (ρ_0 为原子的平均数量密度)。由原子分布曲线 $4\pi r^2 \rho_0$ 中第一个峰值的位置和面积可得到两个重要数据, 即原子最近邻距离 r^I 和配位数 N^I 。

结 果 讨 论

1. 强度曲线

图 1 和图 2 中的强度曲线的第一个峰值随碳量的增加而连续变化, 从纯铁的 $S = 2.98 \text{ \AA}^{-1}$ 到含 0.5% 合金的 $2.9 \text{ \AA}^{-1}$ 。用 X 射线和中子衍射时都没有观察到另外的峰或主峰的分裂。主峰的极大值也随碳量的增加而减小, 而半高宽度则增大。这些结果意味着碳加入铁液后, 铁原子间的距离拉大了, 因而也意味着原子距离的平均偏差增大。

2. 原子分布曲线

分别与 X 射线衍射时的最大 S 值 $13 \text{ \AA}^{-1}$ 及中子衍射时的最大 S 值 $9.1 \text{ \AA}^{-1}$ 相对应的原子分布曲线的波峰表明, X 射线衍射时的半高宽度(图 3) 比中子衍射(图 4) 时的小。两种射

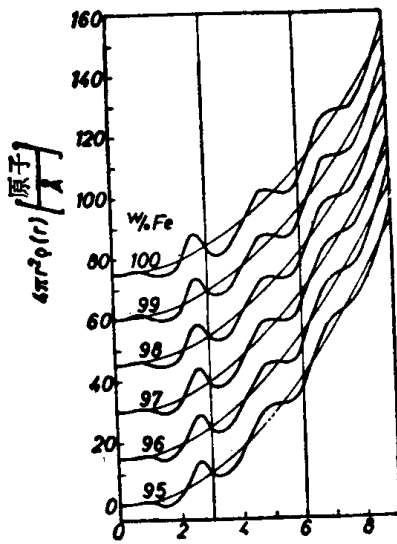


图3 Fe-C系: 原子分布曲线(X射线衍射, ρ =原子的数量密度)

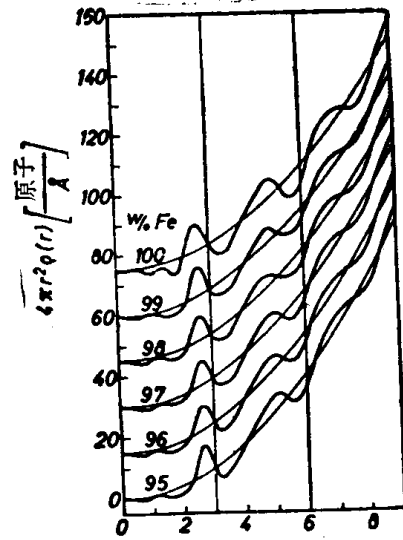


图4 Fe-C系: 原子分布曲线(中子衍射, ρ =原子的数量密度)

线的第一配位层的配位数 N^I 与浓度的关系示于图5。纯铁最近邻的原子数为9.0 (X射线衍射)或8.8 (中子衍射)。早稻田和铃木^[3]用中子衍射得到的数据为9.5。然而, 这个数据是由从零到第一个极小值的积分得到的。按照这种方法, 图3和图4中的曲线应得到11, 因为第一个极大值不是对称的。Schmitz、Pranghe和Kohlhaas^[9]用同样方法得到11.6。用他们这些曲线的对称部分重新计算得到9.2。Ruppersberg和Seemann^[1]也按对称部分计算得到8.2个原子。

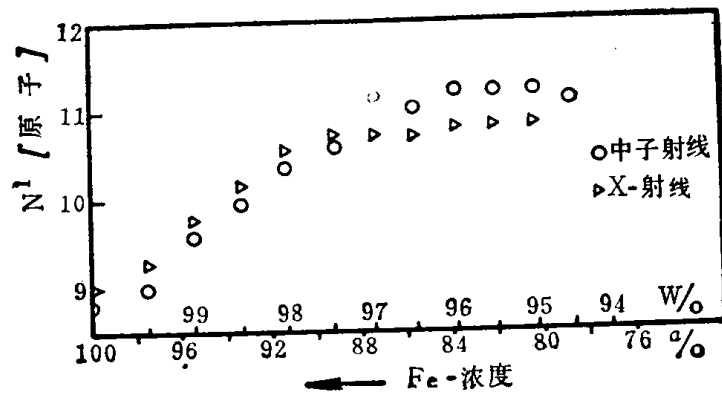


图5 Fe-C系: 第一配位层中的原子数 N^I

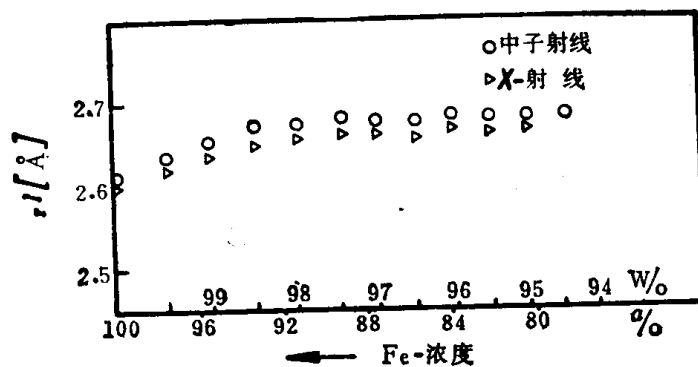


图6 Fe-C系: 第一配位层的半径 r^I

考虑到所有这些结果,可以推断出纯铁熔液含有 9 个最近邻原子。

根据图 5,在约 0.3% 以下,增加含碳量都意味着增加配位数,此后则配位数保持不变。对 X 射线或中子衍射的情况而言,其值分别为 10.8 或 11.2 个原子。

图 6 为 X 射线 ($\triangleright$) 和中子射线 ($\circ$) 实验获得的最近邻距离。根据早期的研究结果^[2,9],纯铁原子的最近邻距离为 2.6 Å,这与文献[2]的 2.52 Å 稍有出入。碳量增加到 0.18% 时, r' 增大到 2.67 Å (参看图 6)。

2. Fe-C 系熔融合金中的声速

理 论 基 础

由超声波的绝热速度 $u_{\text{绝热}}$,可以根据下式计算出绝热压缩系数 $\beta_{\text{绝热}}$:

$$\beta_{\text{绝热}} = \frac{1}{D \cdot u_{\text{绝热}}^2} \quad (1)$$

式中 D ——宏观密度。

等温压缩系数 $\beta_{\text{等温}}$ 由下式得出:

$$\beta_{\text{等温}} = \beta_{\text{绝热}} + \frac{T \cdot \alpha^2}{D \cdot c_p} \quad (2)$$

式中 T ——温度, °K;

α ——体膨胀系数;

c_p ——比热。

实 验 和 结 果

按照 Seemann 和 Klein^[10] 的资料,用脉冲法测量了到达 1400°C 时的超声波速度。脉冲频率是固定 (3×10^6 周) 的。石英晶体振荡器在室温下工作。通过 Al_2O_3 圆棒经由 BaCl_2 界面把超声波引入 Fe-C 溶液。从 1400°C 开始,每下降 $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ 测定一次,直到液相线温度为止。

图 7 表示超声波速度和温度的关系。温度系数对铁水的所有浓度都相同。

图 8 表示温度在液相线以上约 20°C 时,超声波速度和浓度的关系。纯铁的超声速度已由 Filippov 等人^[11]测定。从这一数值到浓度为 0.37% 时的最小值之间可以画成一条直线。早先的研究^[5]还测定了 Al-Mg 系熔液的超声速度,表明了原子的统计分布情况^[12]。此外,还在 Al-Sn 系和 Mg-Sn 系中进行了测定,两者都表明为近程有序排列,分别有显微偏析^[13]和化合物形成^[14]。对超声波速度测定结果的讨论清楚表明两点:等温压缩系数与浓度(容积百分数)的关系曲线低于 Raoult 的原子统计分布直线(参看图 9a, Al-Mg 系),然而,在近程有序系统中,它又位于直线之上(参看图 9c, 形成化合物的 Mg-Sn 系和图 9b, 650°C 时有偏析的 Al-Sn 系)根据这些结果,从图 9d 可看出,至少在碳浓度大于 2.5% 时,Fe-C 系熔液有近程有序区域。

图 10 表明粘度的变化情况及具有不同 r' 、 N' 特性的浓度区域(引自文献[4])。显然,含有近程有序区域的熔液粘度较高。关于这些近程有序区域是含有 Fe_3O “分子”的“化合物区”还是含有 C_n “分子”的“偏析区”的问题,应该指出,这两种可能性中无论哪一种均未在本研究

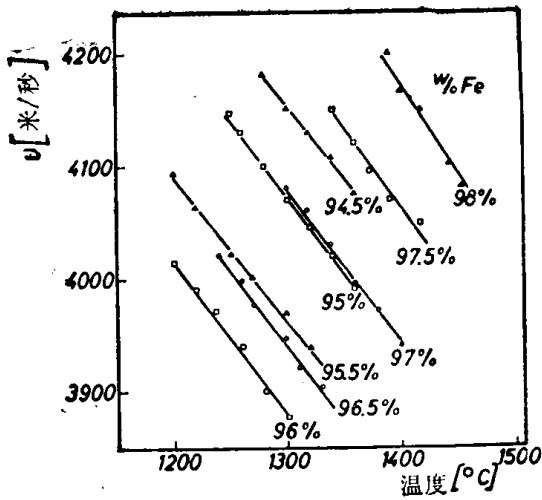


图7 Fe-C系: 超声波速度和温度的关系

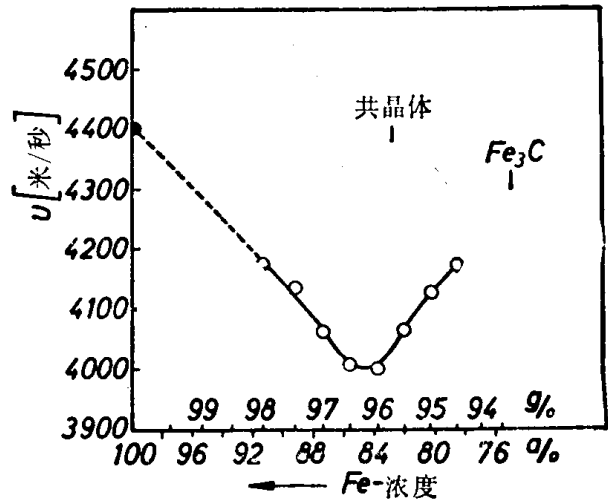
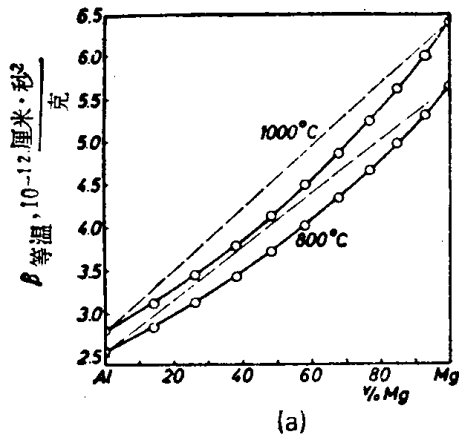
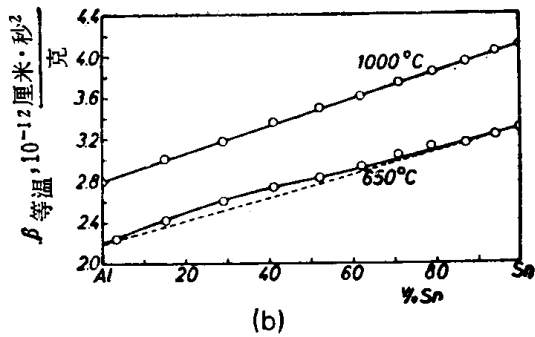


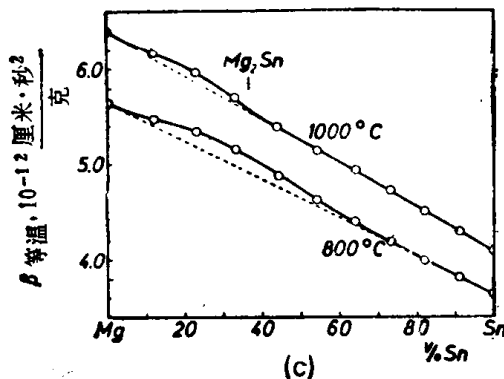
图8 Fe-C系: 液相线以上20°C时超声波速度和浓度的关系
(图中 g/o 系为 W/o 之误。——译者注)



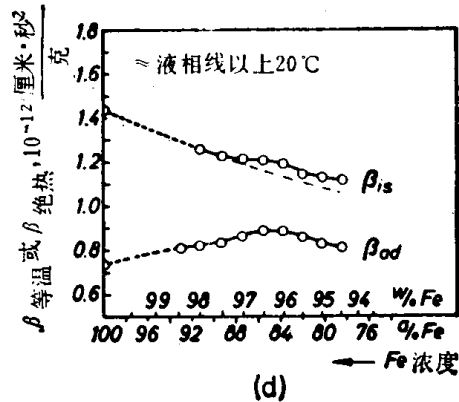
(a)



(b)



(c)



(d)

图9 等温压缩系数与浓度的关系

(a) Al-Mg系 (b) Al-Sn系 (c) Mg-Sn系 (d) Fe-C系

中得到直接的实验验证。然而,由图6可以推测 r^I 大于统计值 $r_{统计}^I = a_{Fe}r_{Fe}^I + a_Cr_C^I$; 其中 a_i 为原子百分率。这种情况意味着偏析倾向的存在。人们还可以从图5推测, N^I 大于统计值 $N_{统计}^I = a_{Fe}N_{Fe}^I + a_CN_C^I$ 。根据早期的研究^[15],这也意味着某种偏析的倾向。然而本文无法加以肯定,因为无人确切知道碳熔液的 r_C^I 和 N_C^I 。

第3节提供了不同作者关于非均质区是否含有 Fe_3O 或 O_2 这一问题的一些结论。

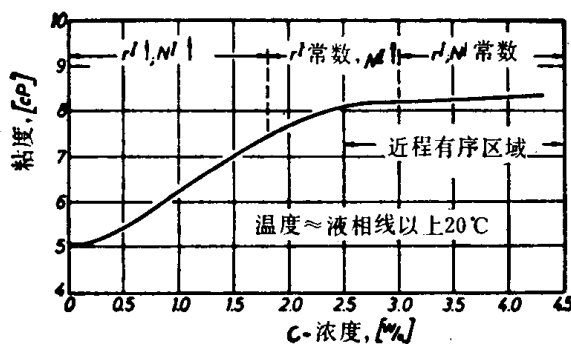


图 10 Fe-C 系: 引自文献[4]的粘度与碳浓度的关系

(图 1~10 中, V/o 、 W/o 、 a/o 分别为容积百分数、重量百分数、原子百分数。——译者注)

3. 几种可能区域的讨论

1. 含有 Fe_3C “分子”的区域

Darken^[16] 根据热力学条件得出结论, 在 Fe-O 系熔液中存在 Fe_3O “分子”的假设与热力学并不矛盾; 但他也谈到, 这是一种应该用实验加以证明的假设。文献[16]推断出一个重要事实, 即如果 Fe-O 系熔液只存在一种碳化物, 则它必定是 Fe_3C 而不是 FeC 或 Fe_2O 。

Oelsen^[17] 根据熔点下降得出结论, 它们的根源必定在于 C_n , 而不是 Fe_3C 。从已发表的活度测定结果^[17]可以断定, 这种区域呈现类似化合物的特性, 从而具有类似于 Fe_3O 的近程有序排列。还有一种众所周知的观点, 即 Fe_3C 的形核能小于石墨的形核能。然而, 应该说明, 近程有序排列不是由固态晶体组成的。此外, 它们或许是结构类似于碳化物或石墨的原子集团区域。

2. 含 C_n “分子”的区域

根据文献 [18, 19], 碳量超过 2% 的 Fe-O 系熔液含有碳的显微集团。文献 [19] 特别叙述了这类熔液中不同类型的碳分布的存在条件。1300~1400°C 之间石墨区域直径当为 10~100 Å^[18]。文献[18]把熔液看作溶液或悬浊液。Vertman 和 Samarin 在文献[20]中谈到, 不均匀性会随时间的延长而消失, 因此溶液冷却下来之后, 相应的固态性质会改变。Fe-C 熔液的强烈过热会减少石墨核心数量^[21]。Lux 和 Kurz^[22] 讨论到 Fe-O 熔液的结构对铸件性能的重要性。

最后, 应该说, 直到目前为止, 第三节的所有叙述都是用间接方法推论得到的, 未经熔融状态的衍射实验证实。

4. 结 束 语

关于 1150~1600°C 之间 Fe-O 熔液的结构, 本文报导了以下结果: 纯铁水有 2.6 Å 的最近邻距离和 9 个最近邻原子。至 0.18% 时, r^I 增大到 2.67 Å, N^I 达到 10.4 个原子。因此, 堆积密度增大。在 0.18%~3.0% 之间, r^I 保持不变, 而 N^I 继续增加直至 11.2 个原子。因此, 堆积密度进一步增大。当含碳量大于 3.5% 时, 熔液中存在近程有序区域, 其结构尚未最后肯定。提供了一些论据说明有两种可能的模式, 即形成化合物 (Fe_3C) 或偏析 (C_n)。

本文还指出了粘度和结构之间的关系。

参 考 文 献

- [1] U. Maier, S. Steeb: Phys. cond. matter **17**, 11 (1973).
- [2] H. Ruppersberg, H. J. Seemann: Z. Naturforsch. **21a**, 820 (1966).
- [3] Y. Waseda, K. Suzuki; Phys. Status Solidi **39**, 669 (1970).
- [4] W. Krieger, H. Trenkler: Arch. Eisenhüttenwesen **42**, Heft 3, 175 (1971).
- [5] U. Maier, S. Steeb: Phys. kondens. Materie **15**, 1 (1973).
- [6] W. Knoll, S. Steeb: J. Phys. Chem. Liquids **4**, 39 (1973).
- [7] H. F. Bühner, S. Steeb: Z. Metallkde. **62**, 27 (1971).
- [8] G. E. Bacon: Neutron diffraction. Oxford, Clarendon Press 1962.
- [9] N. Schmitz-Pranghe, R. Kohlhaas: Z. Naturforsch. **25a**, 1752 (1970).
- [10] H. J. Seeman, F. K. Klein: Z. angew. Phys. **19**, 368 (1965).
- [11] S. J. Filippov, N. B. Kazakov, L. A. Pronin: Izv. vyssich ucebnykh zaved, cern. Met. **9**, 8 (1966).
- [12] S. Steeb, S. Woerner,; Z. Metallkde. **56**, 771 (1965).
- [13] R. Hezel, S. Steeb: Z. Naturforsch. **25a**, 1085 (1970).
S. Steeb: Z. Naturforsch. **25a**, 740 (1970).
R. Hezel, S. Steeb: Phys. kondens. Materie **14**, 314, 307 (1972).
- [14] S. Steeb, H. Entress: Z. Metallkde. **57**, 803 (1966).
- [15] S. Steeb, R. Hezel: Z. Physik **191**, 398 (1966).
- [16] L. S. Darken: Equilibria in liquid iron with carbon and silicon, AIME Metals Technology, Techn. publication No. 1163, 1 (1940).
- [17] E. Schürmann: private communication.
- [18] A. A. Vertman and A. M. Samarin: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **134**, No. 3, 629 (1960); Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. TEkh. Nauk, No. 6 (1960); Trudy Inst. Metallurg. Akad. Nauk SSSR, No. 10 (1962) Izv. V. U. Z., Chernaya Met., No. 7 (1964).
- [19] A. M. Samarin, V. A. Izmailov: Soviet Physics-Doklady, **14**, No. 4, 392, (1969).
- [20] A. A. Vertman, A. M. Samarin et al.:Provizvod., No. 10 (1964).
- [21] E. Piwowarsky: Hochwertiges Gusseisen, Springer Verlag, (1951).
- [22] B. Lux and W. Kurz: Giessereiforschung **19**, 49 (1967).

讨 论

主席: C. Mascré

K. Löhberg: 你测定了各种原子在熔液中的分布以及一定温度下的配位数。

我的问题是: 这个温度是单用加热的方法达到的还是除加热外用过热后冷却的方法达到的?

S. Steeb: 试验结果与加热程序无关。一个衍射实验的测量时间为几个小时。试样处于热力学平衡状态。

H. Geilenberg: 在铁碳熔液中, C-C 结构相对于 Fe-C 结构而言是否随时间延长而稳定?

S. Steeb: 在熔融状态下, Fe-C 合金中不是出现 C_n 结构, 就是出现 $(Fe_3C)_n$ 结构。可以认为, 它们处于动平衡, 就是说它们将在某个地方出现或消失。你也可以说, 它们在熔液内扩散。这种原子集团的生存期将予测定, 但是到目前为止还没有做。

B. Lux: 可否请你评论一下 Vertmann 和 Samarin 等人^[1]在莫斯科的 Baikov 所做的工作? 正如你知道的, 他们主张直径 200 Å 的碳质点会在 Fe-C 熔体中形成胶态悬浮体。这种

质点能因微量元素的存在而稳定吗?

S. Steeb: 根据我们对几个系统的熔液所做的实验, 我们推测, Fe-O 溶液中含有 $(O)_n$ 的偏析区直径约 $10 \text{ \AA}$ 。然而, 直到现在为止, 这个尺寸尚未确定。关于微量元素的稳定作用, 此刻只能说: 在回答这个问题之前, 必须在熔液状态中进行相应的实验。

J. Minkoff: 碳原子集团在熔液中稳定的时间间隔多少?

S. Steeb: 可以认为, Fe-O 熔液中的碳原子集团约有 15 个原子, 每个原子的跳跃时间约为 10^{-12} 秒。因此, C_{15} 的稳定时间间隔约为 10^{-10} 秒。然而, 只有做了相应的实验以后, 我们才能精确地谈论这个问题。

G. Cole: 你在稍低于液相线的温度下做过任何实验吗? 这种实验是有意义的, 理由有二: (a) 可以看一看系统热稳定性的均匀程度如何, 因为当温度控制不良时, 即使系统似乎处在它的熔点以上, 也会产生凝固; (b) 可以看一看是否有任何提前凝固的现象。

S. Steeb: 到目前为止, 我们只涉及温度在液相线以上约 20°C 的熔融状态的实验研究。了解平衡条件下的熔融状态以后, 将进行提前凝固以及类似问题的研究。

V. Patterson: 你们的研究十分重要, 同时也极其困难, 代价也很大。在你们的研究中, 除了二元系以外, 还研究过例如 Fe-O-Si 系吗? 如果没有, 你料想会产生同样的结果吗?

S. Steeb: 直到现在, 已经彻底研究过的只是熔融状态下的纯金属和二元合金, 但没有研究 Fe-O-Si 系。尽管如此, 对这个系统的熔液应当进行研究, 因为根据文献研究以及这次会议期间听到的情况, 可以预料, Si 原子对 Fe-O 熔液的结构会有相当强烈的影响。

R. Döpp: Steeb 博士, 你说熔液含碳量达到 1.8% 时, 原子间距和最近邻原子数会增加; O 1.8% 以上时, 原子间距保持不变; 碳在 3% 以上至 5.5% 时, 最近邻原子数也保持不变。

这些现象的内因是什么? 你怎样解释?

S. Steeb: 直至 O 3% 前, 熔液中的原子堆积密度增加。这就意味着, 在增加 O 期间熔体变得更密实。这种作用的根源可能在于空间排列上的原因和化学键的作用。含 O 3% 时, 达到一定的堆积密度以后, 堆积密度就保持不变, 并产生 C_n 或 $(Fe_3O)_n$ 非均质体。

V. Kondic: 最后一张曲线图中的粘度曲线, 是在固定温度下还是在液相线以上固定温差时绘制的?

S. Steeb: Fe-O 系熔体的粘度最初是由 Krieger 和 Trenkler^[2] 在固定温度下提供的。然而, 图 10 是根据液相线以上 20°C 温差时的数据绘制的^[2]。

参 考 文 献

- [1] A. M. Samarin, V. A. Izmailov, Soviet Physics Doklady 14 (No. 4) (1969). A. A. Vertman, V. M. Glazov, Russian Metallurgy and Mining (1964) 109/110. A. A. Vertman, D. P. Ivanov, L. M. Samarin, E. S. Filipov, Litejnoe Proizvodstvo in German (1964) p. 35/37. Vertman, Litejnoe Proizvodstvo in German (1969) 30/37.
- [2] Krieger and Trenkler, Archiv Eisenhüttenwesen, 42, 175, 1971.

(华中工学院 韦世鹤译 [谢义达] 校)

二、影响铸铁中石墨形状的因素

〔苏〕 R. L. Snezhnoy, A. A. Zhukov

提 要

本文论证非金属夹杂物的大小对石墨形核能力的影响。在石墨生长的第一阶段,热力学因素(阻止节瘤形成的拉普拉斯压力)占优势。石墨愈大,动力学因素作用(例如,根据界面扩散机理,碳原子迁移到这些夹杂物上的速度与重新分布到具有最小能量部位上的速度之比)就愈大。

石墨的稳定形态可以是片状或者是球状,这取决于石墨-母液界面能和石墨亚晶界表面能之间的关系。

1. 石墨的非均质形核

大量实验数据表明,铸铁凝固期间的过冷度比较小。据此,可以断定石墨的形核以非均质形核为主。

在大多数工业纯金属的结晶中,与平衡熔点 $T_{\text{熔}}$ 有关的过冷度 ΔT 通常在 $1 \sim 20 \text{ K}$ 范围内^[1~3]。然而,当不存在非金属夹杂物时, ΔT 的数值可达约 $0.2T_{\text{熔}}$ ^[4, 5]。因而,在特殊条件下,铁水的最大过冷度可达到几十度甚至几百度^[6, 7]。在通常的熔炼和结晶条件下,过冷度也随着铸件凝固速度的提高而增加^[8]。

近年来,对于纯粹均质结晶的可能性已经产生了怀疑,因为要从凝固着的合金中排除所有的杂质与界面是困难的^[9, 10]。

为了有效地控制结晶过程,现在比以往任何时候都需要有一个关于过冷液体中晶体非均质形核的普遍理论。目前,这样一个理论还不十分成熟,仅对于在较大的非金属夹杂物上的形核确立了一般的定量规律^[9, 11]。大量报导(例如文献[3])都认为,在所有其他条件都相同时,较大的非金属夹杂物是较为有效的结晶形核基底。在大多数情况下,晶核形状被描述成位于夹杂物基底平面上并在原子尺度上是表面光滑的一个球缺体。

从三相的接触点对此表面作切线,与基底平面形成一个接触角 α 。

按照拉普拉斯定理(the Laplace theorem):

$$\sigma_0 = \sigma_1 + \sigma_2 \cos \alpha \quad (1)$$

式中 σ_0 ——基底-液体界面上的表面张力;

σ_1 ——基底-固相界面上的表面张力;

σ_2 ——固相-液体界面上的表面张力。

形成功 A^* 和球缺半径 r^* 可由下式得到:

$$A^* = \frac{16\pi\sigma_2^3}{3\Delta F_v^2} \left[\frac{(2 + \cos \alpha)(1 - \cos \alpha)^2}{4} \right] \quad (2)$$

$$r^* = \frac{2\sigma_2}{\Delta F_v} \quad (3)$$

式中 F_v ——单位体积自由能。

这一理论仅对于液相和气相的形核大体上是正确的,而在结晶相的情况下,可极其近似地假设:新的原子附着到固相的核心上并不影响原子范围内的光滑表面。

由于活性夹杂物基底可以有不同的大小,人们不禁要问,这种尺寸的差异对形核会产生多大程度的影响。人们还必须确定,在一般情况下哪些因素是必须注意的,但在特殊情况下, $\alpha=0$, $\sigma_1=0$, 等式(2)的 A^* 值也为零(但是,我们不能同意最后这个结果,因为即使对于一个理想的基底平面,二维结晶核心的形核功亦应有一定值)。

在原子尺度的粗糙表面上平直晶面的生长,或在螺旋形位错上的生长是两个例外,但在这个理论的初始条件中,这些情况均未得到考虑。

传统的非均质结晶理论的其他一些缺陷亦已被提出来了^[9]。本文为估计非金属夹杂物尺寸对新相形核的影响作了下列一些近似假设:非金属夹杂物实际上呈球状;它们的表面状态是相间能 σ_0 均匀地分配在整个外表面上。

让我们把形核过程视为新相的单原子层,通过每一层由一点开始的基本对称的生长,依次沉析在非金属夹杂物表面上的过程。

让我们把每一单层的生长机理描述为按图1所示的方式,沿球体表面螺旋环式生长迹线的单原子台阶生长,并可用下述反应式来描述:



式中 β_0 ——单个原子;

β_i ——原子的集合体,它相当于一连续的单原子层。

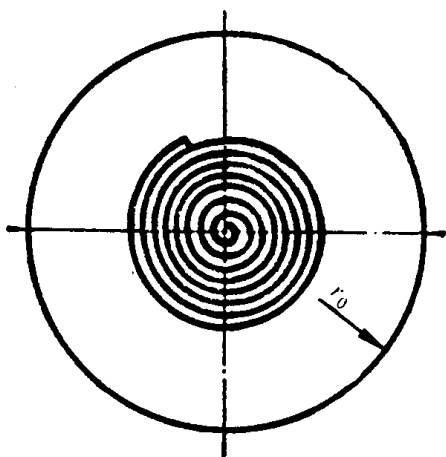


图1 在基底的球状表面上原子的
单层生长示意图

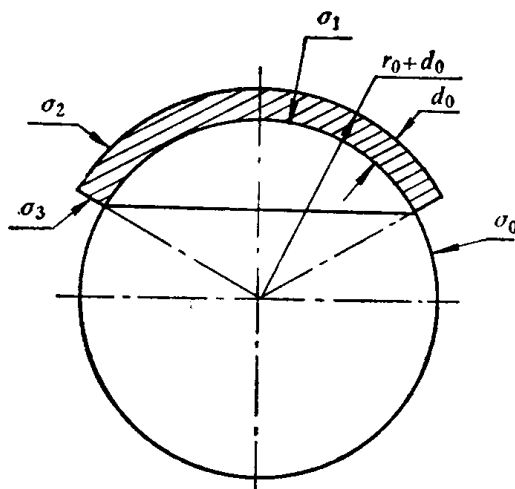


图2 液体-球状基底夹杂物-单层
新相系统中的表面张力示意图

这样就导出了这一生长过程的各个中间阶段。与传统的概念相反^[9], 这些中间阶段反映了这种单原子层形成过程的若干特点。这些特点在估计形核功和计算液体中结晶相核心的临界尺寸时是极其重要的。