

超低碳球墨铸铁中碳化物形成机理研究

李卓情, 刘金海, 李文涛

(河北工业大学材料学院, 天津 300132)

摘要: 通过晶相显微镜和扫描电镜的观察, 探究了超低碳球墨铸铁在金属型铸造下的两类碳化物——颗粒状碳化物和网状碳化物的形成机理。结果表明: 颗粒状碳化物是孕育剂、变质剂、球化剂经熔解或者反应生成的剩余产物的基础上形成的潜在形核核心, 并在此核心上形核长大, 其分布由于受结晶时枝晶的择优取向的影响而呈现一定的方向性; 网状碳化物则是从初晶奥氏体和共晶奥氏体中析出来依附在这两种奥氏体晶界上形成。

关键词: 超低碳球墨铸铁; 颗粒状碳化物; 网状碳化物; 异质形核; 核心的长大

1 前言

超低碳球墨铸铁在金属型铸造过程中, 在铸件的铸态组织中出现了两种不同形态和分布的碳化物, 即颗粒状碳化物和网状碳化物。当铸铁中的碳化物呈网状时, 将显著降低铸铁的综合力学性能, 而当碳化物呈球状则会显著提高铸铁的综合力学性能。因此, 弄清楚这两类碳化物的形成机理, 对提高球墨铸铁的铸态组织性能方面有很大的意义。而本文将对这两类碳化物的形核机理进行初步的探讨。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料

实验材料为超低碳球墨铸铁, 其铁水成分为: 1.0%~1.2%C、2.5%~2.7%Si、2.3%~2.5%Mn、0.3%~0.5%Cr、0.2%~0.4%Mo、P<0.03、S<0.03。变质元素为 Mg、Re、Ca 等, 孕育剂为硅钡孕育剂。铁水在 100kg 中频感应电炉中熔炼, 当铁水的温度到达 1650℃时出炉, 球化剂与变质剂采取包内冲入法。浇注温度为 1500℃, 浇注时间为 12s, 金属型采用保温冒口, 浇铸试样尺寸为 $\Phi 120\text{mm} \times 170\text{mm}$ 圆柱试样。

2.2 试验方法

对冷却至室温的试样进行本体的取样, 并制备出金相。经 4%硝酸酒精腐蚀后, 在 Nikon eclipse MA100 型光学显微镜下进行组织观察。利用 PhilipsXL30 型扫描电子显微镜和能谱仪观察分析铸态腐蚀后的试样表面形貌, 并通过能谱仪对试样表面组织进行半定量分析。

3 结果分析与讨论

3.1 颗粒状碳化物和网状碳化物的分布状态

从 $\Phi 120\text{mm} \times 170\text{mm}$ 圆柱试样的底部进行取样, 并通过金相显微镜观察到的石墨形貌如图 1 所示。由于含碳量较低, 发现在铸态基体中的石墨球的数量和体积极为细小。

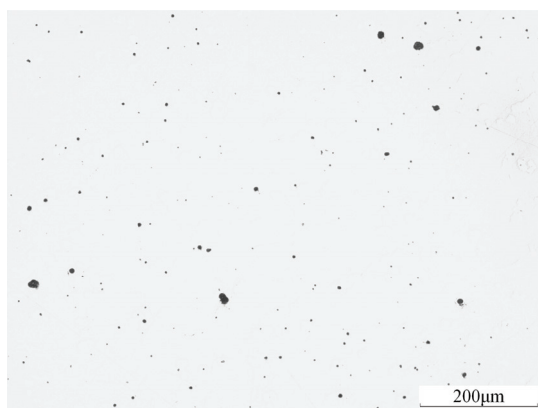


图1 低碳球铁石墨形态金相图

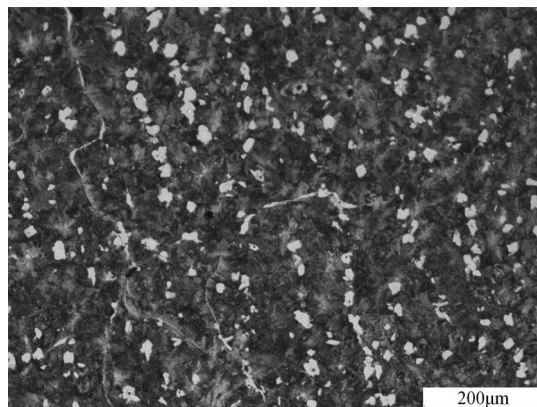


图2 低碳球铁铸态腐蚀后金相图

由图1和图2可以知道低碳球铁的铸态组织为石墨球、珠光体和碳化物，而碳化物呈现出两种形貌特征，一种是呈颗粒状，另一种是分布在晶界处的网状结构，如图2所示。从图2可以看到颗粒状碳化物呈弥散状分布在铸态的基体组织中，并且颗粒状的碳化物在铸态组织的晶粒中的排列具有一定的方向性。其原因是胞晶生长时会朝向最佳散热方向择优生长，而胞晶晶界最后凝固的小溶池有利于碳化物在此生成，胞晶的整齐排列也导致了生成的碳化物排列也较整齐^[1]。从图2中观察到网状碳化物主要分布在晶界处，出现在晶界处偏聚的趋势。其原因是在液态合金发生共晶反应后，温度下降至共晶反应线以下时，碳在奥氏体中的溶解度会不断下降，从而从初晶奥氏体和共晶奥氏体中不断析出二次渗碳体^[2]。析出的二次渗碳体会偏聚在奥氏体的晶界处，当温度下降至室温时，就会出现碳化物沿境界分布的形貌特征。

3.2 颗粒状碳化物的形核核心

在扫描电镜的明暗场中碳化物为暗灰色，碳化物周围为珠光体组织。由图1我们观察到在颗粒状碳化物的中心出现了小凹坑，小凹坑中的物质在扫描电镜下有两种形貌特征，分别命名为相貌一和相貌二，对小黑点进行扫描电镜和能谱分析其结果如图3所示。

由图3b所示，其中只有O峰和Mg峰，其中元素的原子比为O:Mg=49.5:50.5。由此原子比可以大概的判断相貌一中凹坑内的物质为MgO。其中Mg元素来源于球化处理过程中加入的稀土镁，稀土镁一方面促进了石墨的球化，另一方面和液态合金中的氧元素结合生成了MgO。由图3d所示，其中主要有C、O、Si、Cr、Mn、Fe等元素，其中元素的原子比为C:O:Si:Cr:Mn:Fe=41.99:21.96:1.51:3.88:0.83:21.83。推测其组成为Si、Cr、Mn、Fe等元素形成的化合物，这可能是由低碳球墨铸铁中的合金元素与碳化物结合后形成的间隙化合物，该化合物将作为碳化物生长的形核核心。在超低碳球墨铸铁的铸造过程中为了提高铸铁的性能，改变石墨的形态，加入了变质剂，球化剂和孕育剂。孕育剂的加入为石墨球化提供形核核心，变质剂的加入是为了减小石墨球化时的形核功，稀土镁的加入一方面是为了促进石墨化另一方是为了稳定碳化物。孕育剂加入液态铁水后，由于自身温度较低，并且在铁水中开始熔解，会吸收弥散分布的孕育剂颗粒周围的热量，使得孕育剂周围的温度降低，从而形成围绕着孕育剂颗粒的温度起伏。又孕育剂的溶解会使孕育剂颗粒周围的浓度产生起伏，形成了浓度起伏^[3]。而在液态合金中，由于碳元素的含量极少，合金元素的含量相对较多，由于成分起伏和浓度起伏的双重作用，使得液态合金中碳元素较多的部分形成石墨球的形核核心，但是在碳元素较少的地方，由于铸造时使用的金属型，冷却速度较快，使得碳元素没有充分的时间发生扩散并使得成分均匀。大量的碳的活性元素如Si等，和碳化物形成元素Cr、Mn、Fe等会朝向这些核心富集并聚集成团，如图3c所示，形成一个大的核心，这个大的核心将会重新成为颗粒状碳化物的进一步长大的核心，如图3所示，碳化物将会围绕着这个核心长大。

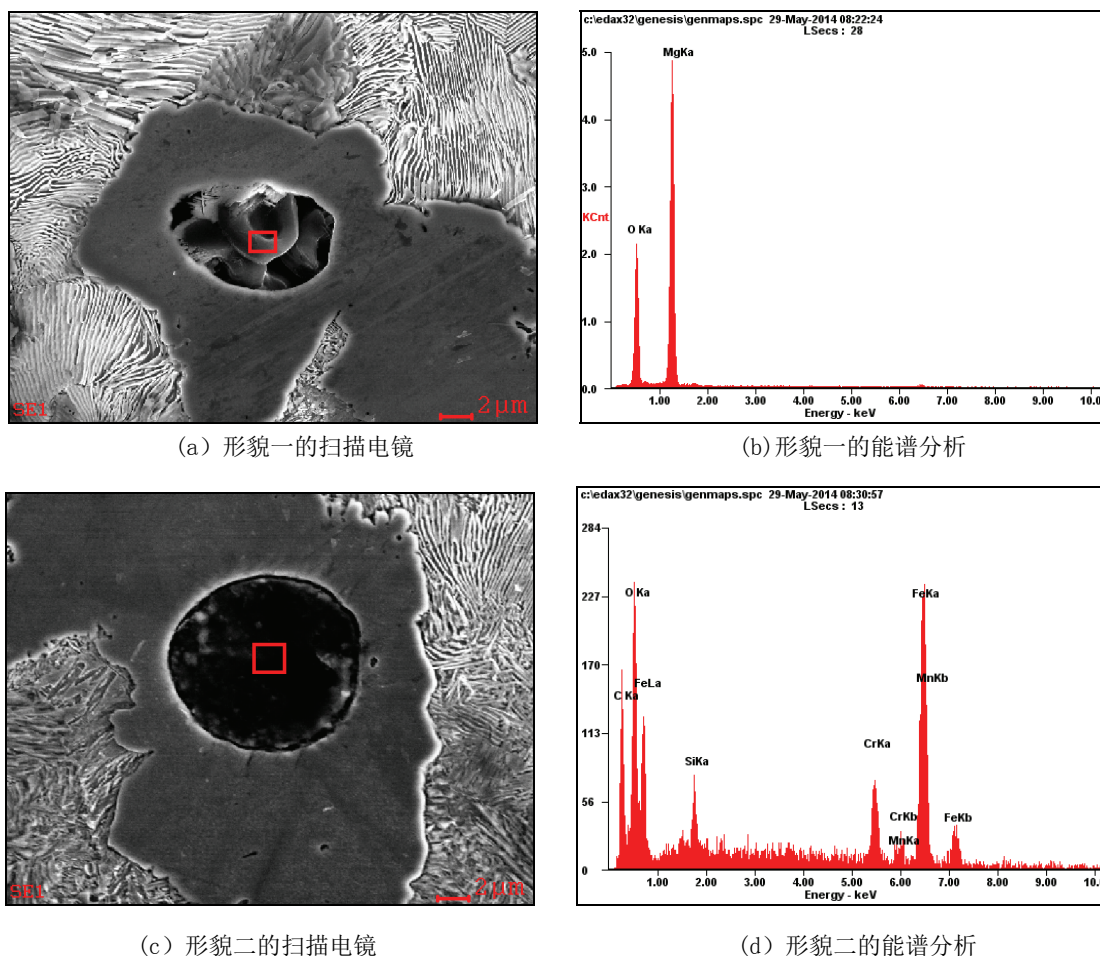


图3 低碳球墨铸铁扫描电镜和能谱分析

3.3 颗粒状碳化物的长大过程

在试验过程中,使用了硅钡孕育剂、硅钙合金的变质剂,以及稀土镁球化剂。由于这些添加剂加入到铁水中后,改变了铁水的凝固过程,使得石墨开始球化,开始出现颗粒状碳化物分布在基体上,同时晶界上也出现了网状碳化物。为了进一步解释颗粒状碳化物和网状碳化物的形成机理,设计了这两种碳化物的生长模拟图,如图4所示。通过生长模拟图来分析颗粒状碳化物和网状碳化物的形成过程和机理。

当铁水在中频感应炉中时,由于持续不断的加热,其温度很高,不具备形核的条件,还处于液相状态(如图4a)。当铁水出炉后,由于没有持续不断的温度供给,开始降温,形成部分的初生枝晶(如图4b)。当铁水进入到存在添加剂的球化包时,在生成枝晶的同时,添加剂会迅速溶解或者参与反应,没有溶解完全的颗粒或者因反应生成的高熔点化合物会逐渐的散乱分布在二次枝晶的枝晶间(如图4c)。由于枝晶的长大,会在枝晶和枝晶间开始形成晶界(如图4c)。但是对于存在于枝晶间的颗粒,由于其是因添加剂的溶解或者发生化学反应的剩余产物,这样就会在小颗粒的周围形成成分过冷区(如图4d)。而在溶解或者反应过程中会吸收热量,这又形成了温度过冷区(如图4d)。这就使得小颗粒成为了潜在的碳化物或者石墨的结晶形核的核心,在碳元素较为富集的区域,小颗粒将会促进石墨球的长大,最终长大为球状石墨。但是在碳元素较为稀少的区域,合金元素将会取代碳元素向这些形核小颗粒偏聚,例如碳化物形成元素Cr、Mn、Si、Fe等会朝向形核核心聚集最后包围着小颗粒长大。又由于最小自由能原理,这些碳化物将会以近球形方式长大(如图4e)。随着时间的推移,成分起伏和温度起伏的进一步加剧,使得枝晶存在的部分开始凝固,并且在枝晶间的颗粒状碳化物将会在固相的基体上呈现出一定的分布规律(如图4e)。当液态的铁水完全凝固后,

随着温度的降低, 碳在奥氏体中的溶解度会减小, 此时碳化物会进从先共晶奥氏体和共晶奥氏体中析出^[2], 附着在晶界上形成网状碳化物 (如图 4f)。最后由于时间的不断推移, 和温度的不断降低, 使得晶界处的液态铁水最终也凝固为固态, 并且在晶界处的碳化物最终定型为网状, 颗粒状碳化物以一定的规律或方向分布在铸态基体上 (如图 4f)。

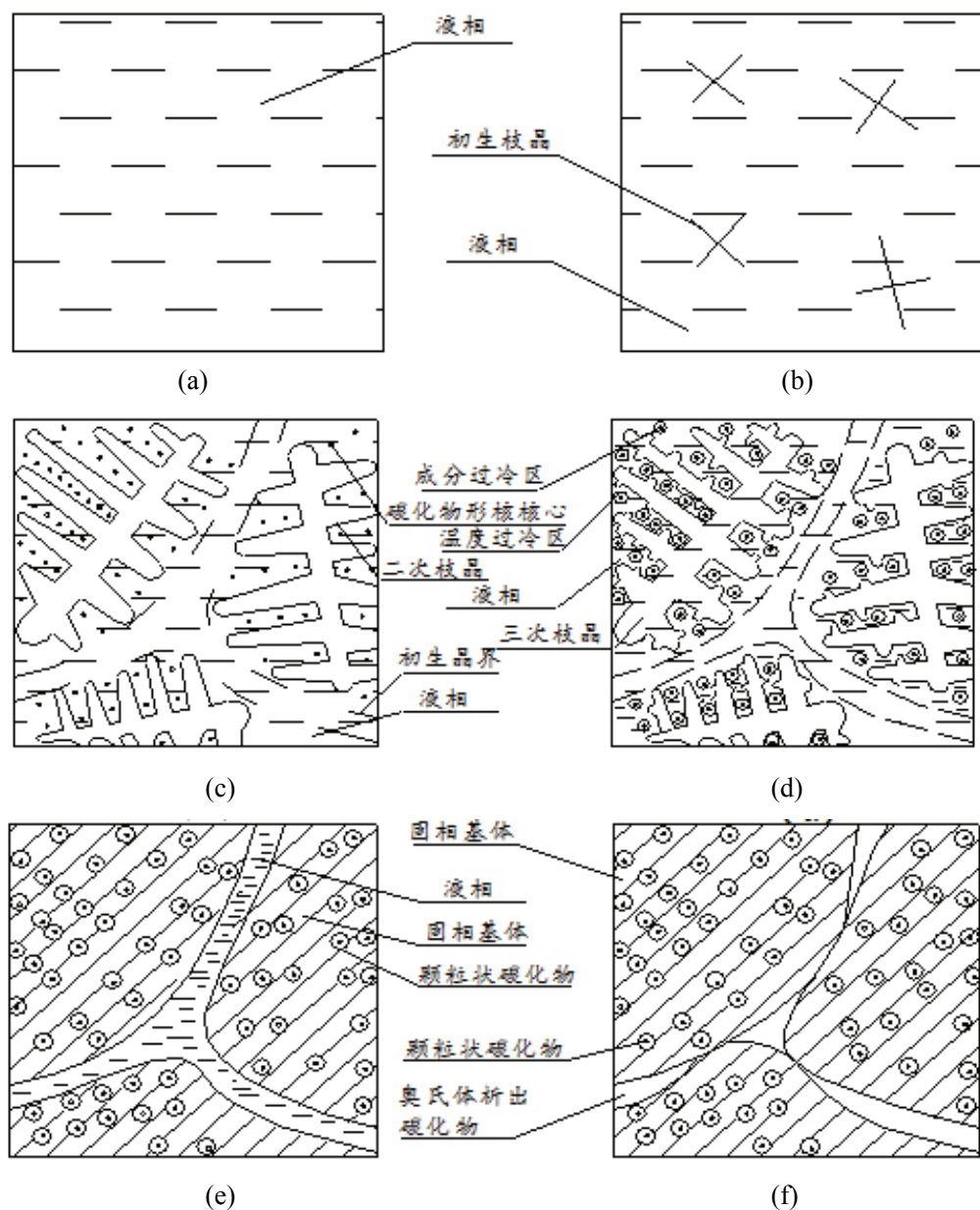


图 4 低碳球铁铸态组织中颗粒状碳化物的形成过程模拟图

4 结论

(1) 低碳铸铁的金属型铸造过程中会出现颗粒状碳化物和网状碳化物两种不同形貌结构的碳化物。颗粒状碳化物由于受铸态组织结晶时传热方向和晶粒择优取向的影响会沿一定方向进行排列。

(2) 液态铁水中加入孕育剂、变质剂、球化剂后, 这些添加剂经溶解不完全或者反应后的小颗粒周围将会产生成分过冷和温度过冷, 这些小颗粒将会是颗粒状碳化物潜在的形核核心。

(3) 碳化物依附潜在的形核核心上长大时, 将会成长为颗粒状碳化物; 碳化物从初晶奥氏体还有共晶奥氏体中析出来, 并且依附在这两种奥氏体晶界上时, 就会形成网状的碳化物。

参考文献:

- [1] 丁晖, 古可成, 刘颂, 马春燕. 铸态锰钢中的碳化物[J]. 沈阳工业大学学报, 2002, 24 (3): 185.
- [2] 崔忠圻, 谭耀春. 金属学与热处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007.
- [3] 弭尚林, 张仁智, 唐玉林, 李德珊. 中硅锰钢碳化物团球化及抗磨机理的研究[J]. 铸造, 1993, 3.