

● 试验研究 Experimental Research ●

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.08.001

硅固溶强化铁素体球铁的凝固组织形貌及晶间析出相分析

翟秋亚¹, 全真¹, 徐锦锋¹, 赵新武², 何宝楼¹

(1. 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048; 2. 西峡县内燃机进排气管有限责任公司, 河南 西峡 474500)

摘要: 硅固溶强化铁素体球铁是一种生产工艺简单而力学性能优良的工程材料。借助着色腐蚀方法, 在较宽的硅含量范围内, 研究了硅固溶强化铁素体球铁的凝固组织演变规律及常见晶界析出相。结果表明, 硅固溶强化铁素体球铁的凝固组织由(石墨+奥氏体)共晶团及发源于奥氏体壳的少量的晕圈枝晶组成。随着碳当量的增大, 球化率降低, 球数减少, 球径增大, 晕圈枝晶数量减少。凝固末期的残余铁液富含 Ti、Mo、Mn、Cr 和 O 元素, 经最后凝固形成少量形态不规则的合金碳化物、氧化物、硅铁化合物等物相。

关键词: 硅固溶强化; 铁素体球铁; 凝固组织; 晶间析出相

中图分类号: TG244

文献标志码: A

文章编号: 1000-8365(2021)08-0651-05

Analysis of Solidification Microstructure and Cell Boundary Precipitates of Si Solution Strengthened Ferritic Ductile Iron

ZHAI Qiuya¹, QUAN Zhen¹, XU Jinfeng¹, ZHAO Xinwu², HE Baolou¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Xixia Internal Combustion Engine Intake and Exhaust Pipe Co., Ltd., Xixia 474500, China)

Abstract: Si solution strengthened ferritic ductile iron is a kind of engineering material with simple production process and excellent properties. The solidification microstructure evolution and common precipitates at eutectic cell boundary of Si solution strengthened ferritic ductile iron in a wide range of silicon content were studied by means of coloring etching method. The results show that solidification structure of Si solution strengthened ferritic ductile iron is composed of eutectic cells (graphite + austenite) and a small amount of halo dendrite original from austenite shell. With the increased carbon equivalent, the nodularity, nodule count, nodule size and the number of halo dendrites decreased. At the end of solidification, the residual liquid is rich in Ti, Mo, Mn, Cr and O elements. At last solidification, a small amount of amorphous alloy carbides, oxides and ferrisilicate compounds are formed.

Key words: silicon solution strengthening; ferritic ductile iron; solidification structure; cell boundary precipitate phase

硅固溶强化铁素体球铁具有良好的综合力学性能, 进而促进零件的精益化设计、低能耗生产及附加值的提高^[1-4]。其可替代许多铸钢和锻钢件, 将生产过程对环境的危害降到最低, 被誉为第二代球铁材料^[2]。因此, 利用硅固溶强化球铁来替代低牌号高成本的球铁、铸钢、锻钢件正是大势所趋。目前硅固溶强化铸态铁素体球铁生产技术已经比较成熟, 主要应用于铸管、汽车、机车等行业。然而, 实践证明, 随着硅含量或碳当量的增大, 球铁的强度指标增

大而塑性降低^[5-7], 在一定程度上制约了硅固溶强化铁素体材质的广泛应用。分析认为, 塑性指标降低的因素除了铁素体数量、固溶强化和石墨形态之外, 还与奥氏体的生长形态及晶间析出物有关。本文在常规金相检测的基础上, 采用着色腐蚀金相显示技术, 进一步分析不同碳当量铁素体球铁的凝固组织形态及晶间夹杂物分布特征, 以期为提高和改善硅固溶强化铁素体球铁的综合力学性能提供理论依据。

1 实验条件及方法

为了在宽泛的成分范围内, 在其它工艺因素不变的条件下, 全面了解碳当量对铁素体球铁微观组织和力学性能的影响, 试验过程中, 硅含量取 4 种水平, 分别为 3.0% Si、3.5% Si、4.0% Si、4.5% Si。

收稿日期: 2021-05-26

基金项目: 陕西省教育厅科研服务地方专项(17JF022)

作者简介: 翟秋亚(1963—), 女, 陕西渭南人, 教授。研究方向: 凝固技术与特种焊材研究。Email: qiuyazhai@xaut.edu.cn

通讯作者: 徐锦锋(1963—), 陕西宝鸡人, 教授。研究方向: 铸造合金组织与性能研究。Email: jinfengxu@xaut.edu.cn

在生产条件下,使用 3 t 中频感应电炉熔制铁液,出炉温度控制在 1 520 ~ 1 550 ℃。为了不影响实际生产并简化实验过程,终硅量通过孕育增硅的方法予以控制。采用包内冲入法进行球化处理,球化剂选用 Mg7RE3 合金,其加入量为 1.1% ~ 1.2%,球化处理温度为 1 490 ~ 1 520 ℃,球化处理时间为 60 ~ 100 s。用 75FeSi 进行包内孕育和随流孕育处理。包内孕育孕育剂粒度 3 ~ 12 mm,加入量 1.0%。用手端漏斗进行随流孕育处理,孕育剂粒度 0.3 ~ 0.8 mm,孕育量为 0.08%。用 BAIRD 光谱仪分析铁液的化学成分。铁液化学成分列入表 1。表中,除碳、硅元素外,其它元素含量比较稳定,波动范围较小。硅含量在 3.00% ~ 4.43%,基本满足成分设计需要。随着硅含量的增大,碳当量增大而碳含量有所减小,这符合碳、硅元素在铁液中的溶解度变化

规律。用潮模砂造型,一箱两件,试件壁厚为 25 mm 的 Y25 单铸试块,浇注温度为 1 380 ~ 1 420 ℃。用线切割截取实验样品。采用标准金相技术制取金相试样,用 BM-4XAI 带定量金相分析软件的显微镜观察和分析铸态球铁的微观组织形态。用 D/MAX-1200 型 X 射线衍射仪(XRD)分析合金的相组成。用带能谱仪的 Link-ISIS 型号扫描电镜进行微观组织分析和微区化学成分分析。

采用着色腐蚀法金相显示出球铁中的奥氏体形态及晶间析出相的形貌。着色腐蚀法原理:利用硅元素的偏析,将铸态组织还原成高温凝固组织,依据不同色相显示出球铁中的枝晶形态,把初生枝晶与共晶奥氏体区别开来,并根据枝晶形态参数、石墨球大小、外围奥氏体壳厚度等将初生石墨球和共晶石墨球区别开来^[8]。

表 1 实验测定的球铁铁液化学成分 $w(\%)$

Tab.1 The measured chemical composition of the molten iron of ductile iron

组号	C	Si	Mn	S	P	Cr	Mo	Ti	Cu	Ni	Mg	RE	碳当量
1	3.44	3.00	0.13	0.010	0.024	0.044	0.043	0.016	0.023	0.043	0.035	0.024	4.44
2	3.42	3.47	0.13	0.008	0.020	0.041	0.043	0.016	0.022	0.041	0.038	0.023	4.58
3	3.32	4.05	0.12	0.013	0.020	0.042	0.043	0.016	0.023	0.043	0.036	0.024	4.67
4	3.28	4.43	0.12	0.013	0.021	0.041	0.043	0.015	0.022	0.043	0.037	0.026	4.76

2 结果及分析

2.1 铸态铁素体球铁的组织形态

图 1 为铸态铁素体球铁中的石墨形态。图中,从(a)到(d)球化级别依次为 2、3、3、3 级,球数依次为 483、421、335、301 个/ mm^2 ,球径级别依次为 8、8、7、7 级。随着碳当量的增大,石墨球化率降低、球数减少、球径变大,特别是当 $\text{CE} \geq 4.67\%$ 时,出现了碎块状石墨,并且其数量趋于增多。这主要与碳当量

随硅含量的增大显著增大有关。这说明,较高的碳当量在一定程度上会恶化石墨的生长形态。

图 2 为 $\text{CE} = 4.58\%$ 铸态铁素体球铁的 XRD 图谱。图中仅显示了石墨和铁素体的衍射峰,而无其他物相的衍射峰,可知,球铁的微观组织由铁素体基体和石墨相组成。

图 3 为铸态铁素体球铁的微观组织。由图中可以看出,球铁的微观组织由主相铁素体和其上分布的石墨球组成。当碳当量较低时($\text{CE} = 4.44\%$),基体

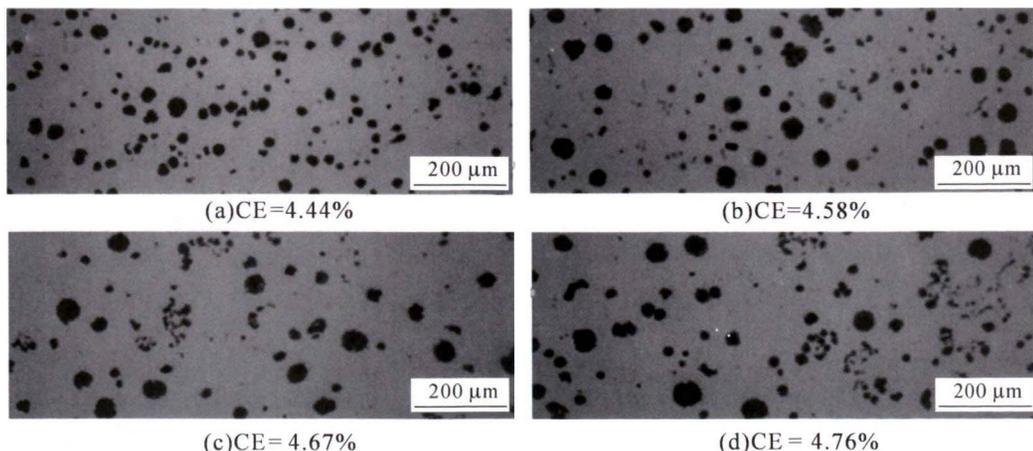


图 1 铸态铁素体球铁中的石墨形态(未腐蚀)

Fig.1 Graphite morphology of as-cast ferritic ductile iron(No etched)

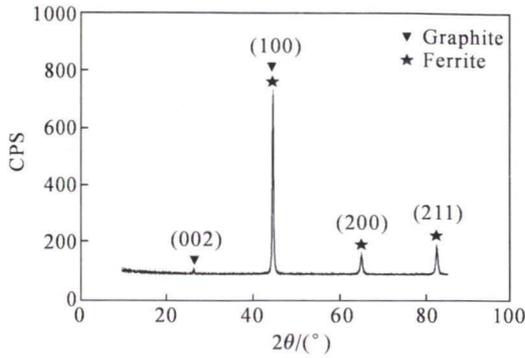


图2 硅固溶强化铸态铁素体球铁的 XRD 图谱
Fig.2 XRD spectrum of Si solution strengthened as-cast ferritic ductile iron

中形成了少量的珠光体组织;当 CE = 4.67% 时,基体组织全部由铁素体组成。并且,在铁素体晶界处,还存在少量的其他物相,因其数量和尺寸小,在

XRD 实验中未能检测出来。这些晶界析出物主要分布于铁素体晶界处,颜色发亮,形态不甚规则。

2.2 铁素体球铁的凝固组织特征

为了进一步弄清晶界物相的形貌及分布特征,采用着色腐蚀技术将铸态组织还原为高温凝固组织,清晰地显示出了铁素体球铁的凝固形态和凝固末期的组织特征。图4为铁素体球铁的着色腐蚀彩色照片。从图中可以看出,铁素体球铁的凝固组织与普通球铁无异,由(石墨+奥氏体)共晶团及发源于奥氏体壳的少量的晕圈枝晶组成。随着碳当量的增大,晕圈枝晶数量减少。在(石墨+奥氏体)共晶团和晕圈枝晶组成的晶簇的间隙,分布着少量不规则的碳化物和夹杂物,如图5、图6所示。晶间析出物常在凝固末期中形成并分布于奥氏体晶界。

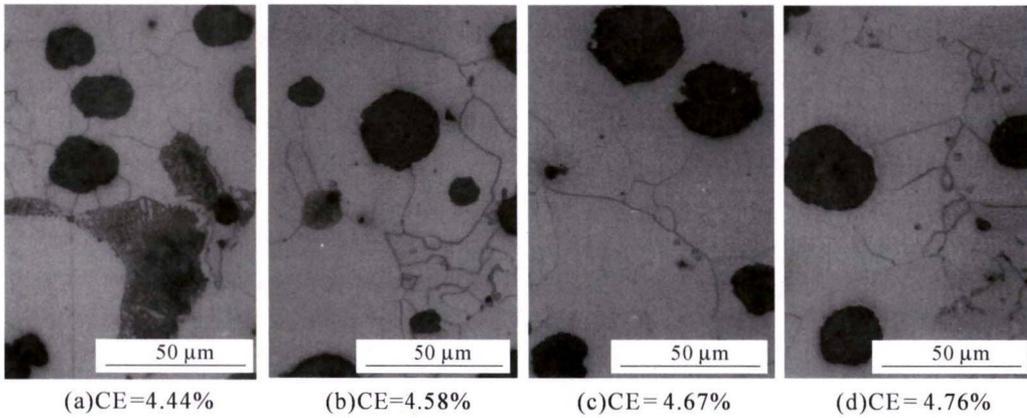


图3 铸态铁素体球铁的微观组织(4%硝酸酒精腐蚀)

Fig.3 Microstructure of as-cast ferritic ductile iron(4% Nital etched)

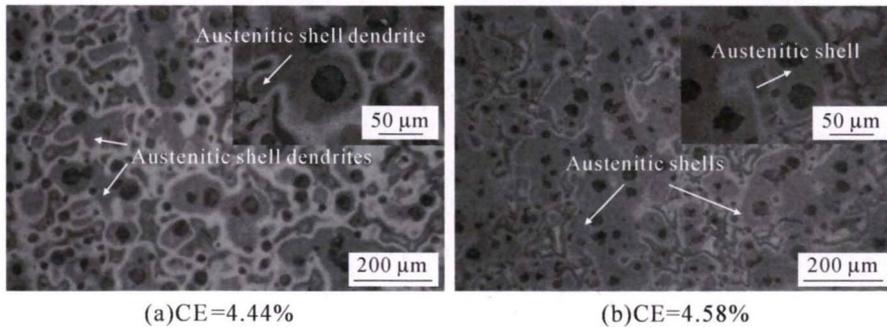
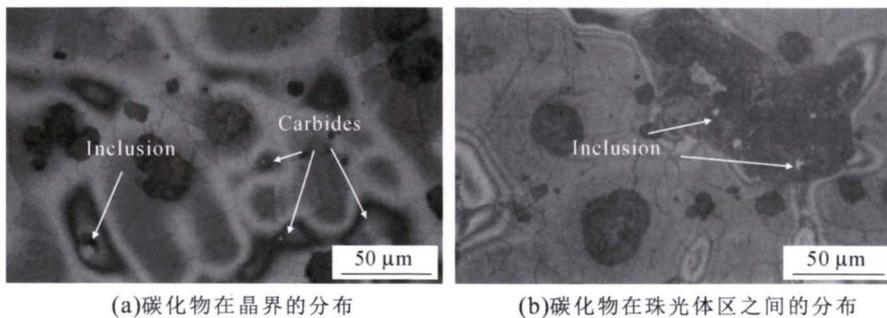


图4 球铁中奥氏体形貌

Fig.4 The austenite morphology in ductile iron



(a)碳化物在晶界的分布 (b)碳化物在珠光体区之间的分布

图5 球铁中碳化物的分布及形态

Fig.5 The distribution and morphology of carbide in ductile iron

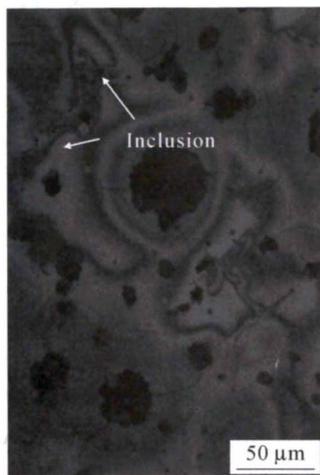


图6 球铁中夹杂物的分布及形态
Fig. 6 The distribution and morphology of inclusion in ductile iron

2.3 奥氏体晶界析出相 EDS 分析

为了准确辨析图5和图6中晶界析出物的化学组成,借助背散射电子像(BSE)对各微区不同形态的物相进行了能谱分析,测点位置如图7所示,测试结果列入表2。

结合图7和表2可知,微区A、D主要富含Mo、Mn、Cr元素,微区B、C主要富含Ti、Mo元素,微区E主要富含Cr、Mn元素,微区G主要富含Ti、Mo元素。这些元素均为正偏析元素,常富集于凝固末区(奥氏体晶界),因此A、B、C、D、E、G区的白亮物相

为Ti、Mo、Mn及Cr的合金碳化物。微区F、K主要富含Fe、Si元素,所以F、K区的不规则物相为硅铁化合物。微区H、J富含Si、O元素,微区I富含Ti、Mo、O元素,故H、J、I区的物相为氧化物夹杂。氧化物的形成主要与铁液在熔炼运输和浇注过程中与空气接触时间长,含氧量增大有关。共晶奥氏体在生长过程中,由于溶质再分配,会不断地将正偏析元素、氧元素甚至氧化物夹杂推向固液界面前沿,在凝固末区形成不致密的氧化物液膜^[9]和合金碳化物。这些晶间物相会严重恶合金的力学性能。因此,要提高和改善铁素体球铁的力学性能尤其是冲击韧性,就必须严格控制铁液中杂质元素含量,最大限度地减少和消除晶界夹杂物。

图8为CE=4.44%硅固溶强化铁素体球铁中横贯凝固末区的线扫描位置及EDS测试结果。从图中可知,凝固末区化学成分主要由Mo、Ti、Mn、C、Si、Fe等元素组成,和上述能谱点分析结果相一致。灰黑色块状物富含Si和Fe元素,可以判定为硅铁化合物或未充分溶化的孕育硅铁颗粒。另外,硅铁化合物边缘碳含量较高而且呈现灰黑色,说明其边缘有石墨相析出,这预示着该化合物质点对石墨形核与生长具有一定的促进作用。三角形亮白色块状物富含Ti、Mo及C,是富Ti、Mo碳化物。层片状物富含Fe及少量合金元素,为薄片状铁素体和渗碳体组成的机械混合物即珠光体。

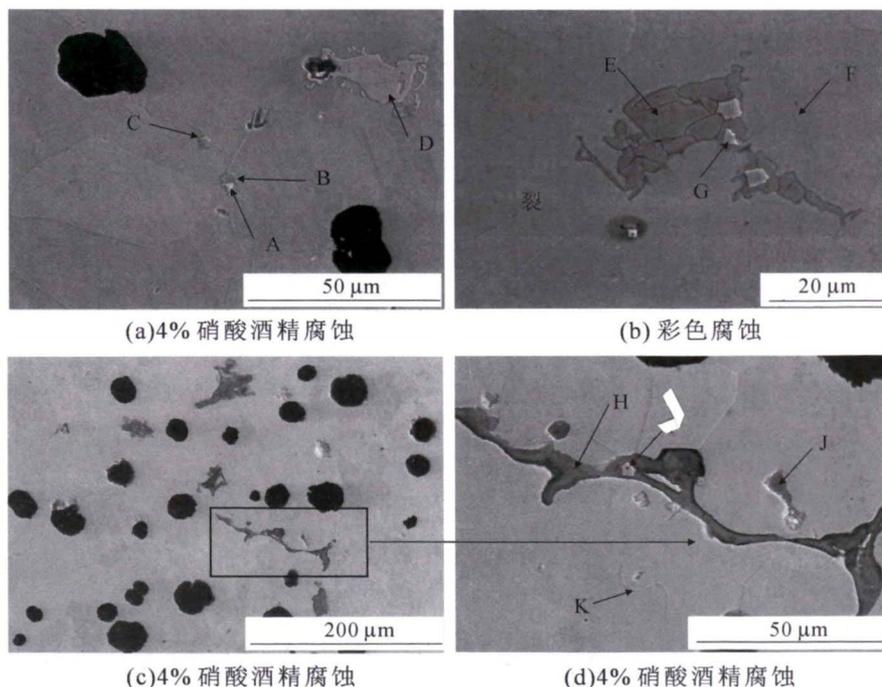
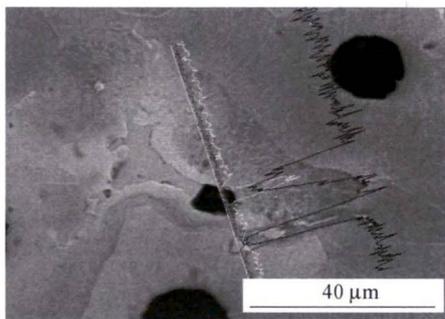


图7 硅固溶强化铁素体球铁中的晶间物相
Fig. 7 Precipitated phases at cell boundaries in Si solution strengthened ferritic ductile iron

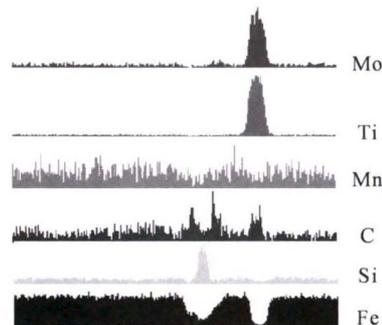
表 2 球铁中不同物相的化学成分(at%)

Tab.2 The chemical composition of different phase in ductile iron

测点位置	C	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	O	Mo	化学组分特点
A	1.58	1.83	0.48	0.57	1.16	79.77	-	14.61	富含 Mo、Mn、Cr(碳化物)
B	9.08	-	66.13	-	-	6.88	-	17.91	富含 Ti、Mo(碳化物)
C	7.62	1.65	52.11	-	-	24.07	-	14.55	富含 Ti、Mo(碳化物)
D	1.67	-	-	0.58	1.07	94.80	-	1.88	富含 Mo、Mn、Cr(碳化物)
E	1.36	0.71	-	0.63	0.53	54.10	41.84	0.83	富含 Cr、Mn(碳化物)
F	1.81	6.72	-	-	0.52	90.95	-	-	富含 Fe、Si(化合物)
G	10.42	-	63.00	-	-	10.85	-	15.73	富含 Ti、Mo(碳化物)
H	0.83	2.44	-	-	-	29.89	66.84	-	富含 Si、O(氧化物)
I	4.17	1.36	39.63	-	-	24.29	20.10	10.45	富含 Ti、Mo、O(氧化物)
J	0.81	9.90	-	-	-	43.53	45.76	-	富含 Si、O(氧化物)
K	2.57	7.24	-	-	0.43	89.76	-	-	富含 Fe、Si(化合物)



(a)线扫描



(b)元素分布

图 8 线扫描位置及元素沿扫描线分布

Fig. 8 Linescan position and element distribution along the line

综上所述,硅固溶强化铁素体球铁的凝固末期的铁液中主要富含 O、Si、Mo、Cr、Ti 及 Mn 等元素,晶间析出物相由合金碳化物、硅铁化合物和氧化物组成。

3 结语

硅固溶强化铁素体球铁的高温凝固组织由(石墨+奥氏体)共晶团及发源于奥氏体壳的少量的晕圈枝晶组成。随着碳当量的增大,球化率降低,球数减少,球径增大,晕圈枝晶数量减少。在(石墨+奥氏体)共晶团和晕圈枝晶组成的晶簇的间隙,亦即凝固末期,Ti、Mo、Mn、Cr 和 O 元素含量较高,残余铁液经最后凝固形成少量形态不规则的碳化物、硅铁化合物和氧化夹杂等物相。

参考文献:

- [1] 张建振,吴晓涛,刘兆英,等. 浅析硅固溶强化球铁及其应用前景[J]. 汽车工艺与材料,2014(3):58-63.
- [2] 袁亚娟. 瑞典 Larker Richard 研究提出“第二代球墨铸铁”的概念[J]. 现代铸铁,2010,30(6):91-92.
- [3] 张伯明,王继祥. 高 Si 球铁的新发展[J]. 现代铸铁,2013,33(5):49-58.
- [4] KURYLO P. Possibility of plastic processing of spheroidal cast iron [J]. Procedia Engineering,2012,48:326-331.
- [5] 全真,徐锦锋,赵新武,等. 孕育增硅对铁素体球铁微观组织及力学性能的影响[J]. 铸造技术,2021,42(6):333-336.
- [6] 卫东海,李克锐,吴现龙,等. 碳当量对铸态高强度球墨铸铁残余应力的影响[J]. 铸造,2014,63(4):312-316.
- [7] Larker Richard. 固溶强化铁素体球墨铸铁[J]. 铸造,2010,59(6):622-627.
- [8] 徐锦锋,翟秋亚,袁森,等. 过共晶球铁凝固过程中奥氏体的生长方式与形貌特征[J]. 金属学报,2003(2):136-139.
- [9] (日)大野笃美. 金属凝固学[M]. 北京:机械工业出版社,1983.