· 试验研究 Experimental Research ·

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.03.001

超细密 ADI 服役中的热力耦合效应及石墨球包覆层的观察

许 旸,葛利玲,严富学,罗启文,蒋百灵,刘宝建,颜国君
(西安理工大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710048)

摘 要:初步观察和分析表明,球铁空心型材垂直连铸的共晶凝固过程中,石墨及奥氏体结晶时所放出的大量潜热在石墨球外层形成了数百纳米厚的混杂态包覆层。此包覆层集纳了铁液中的杂质原子和化合物颗粒,净化了基体成分。用这种球铁坯材,通过等温淬火获得的超细密 ADI 材料,在服役中经受小幅度弹性变形时,表现出明显的热力耦合效应,即把石墨球周围一圈基体转变成为"应变时效+热时效"复合组织。这种组织的硬度比淬火硬度稍有降低,但能有效抑制疲劳裂纹的萌生,这应来源于以石墨球为中心的高温温度场启动了增殖位错的自动消弭机制。

关键词:ADI 热力耦合效应;连续铸造;位错增殖

中图分类号:TG255 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2019)03-0237-06

Investigation on Thermal-stress Coupling Effect and Transformation of the Layer Covered on Graphite Nodules in the Parts Made by ADI with Ultrafine Structure

XU Yang, GE Liling, YAN Fuxue, LUO Qiwen, JIANG Bailing, LIU Baojian, YAN Guojun
(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Our preliminary observation and analysis had shown that a hybrid transition layer covered on the graphite nodules would be formed due to a great quantity of latent heat coming from the solidification of graphite and austenite in the process of producing hollow nodular cast iron profiles by the upwards continuous casting. The layer can purify the metallic matrix in the casts because a great deal of impurities and compounds, which were formerly distributed in the metallic matrix, were collected in the layer. The nodular cast iron profiles produced by the process can be quenched into ADI with an ultrafine structure by an isothermal quenching. When the parts made from the quenched profiles were in their course of working and suffered from an elastic deformation with a high frequency and low amplitude in, an obvious thermal-stress coupling effect would happen in them, that is, the quenched structure of metallic matrix around the graphite nodules were transformed into a "strain aging and thermal aging" complex structure. The hardness of the complex structure was slightly smaller than that of quenched structure, but the complex structure can inhibited obviously the initiation of cracks. These changes in the matrix may come from automatic elimination of propagated dislocations, which were activated by micro-regions temperature fields centered at graphite nodules.

Key words: ADI; the thermal-stress coupling effect; continuous casting; propagated dislocations

大量实验证实,球墨铸铁及其等温淬火组织 ADI 中,石墨球的形态对材料力学性能有决定性影响[1-3],但目前规模化工业铸造生产很难获得直径小于 50 μm 以下石墨球的球铁,故对小直径石墨球 ADI 及其组织性能的实验观察和研究相对较少。由于普通 ADI 材料的力学性能总体上逊色于淬火钢,致使其应用空间受到限制。近年来,垂直上引无芯连铸技术的突破[4-6],在规模化工业生产上获得了 25 μm 以下直径石墨球的球铁及其 ADI,为在新视域上研究石墨球大小及其圆整度对材料性能影响的规律提供了方便。这种超细密的 ADI 材料的力学性能基本接近淬火钢,加之其独有的自润滑和吸音减震性能,能在较高服役温度(100~200 ℃)和不易加注润滑剂的场合下,表现出更好的适应性。用其制作成轴承和中小模数齿轮一类的摩擦配副类零件,比用淬火钢制成的产品具有更长寿命和使用可靠性。

如果说 ADI 的自润滑性[7]以及应力诱发硬化效应[8]是其耐磨性优于处在不良润滑环境下的淬火钢的保障因素,那么它优良的接触疲劳强度、弯曲疲劳强度和弹性持久极限寿命,则需要另找原因。等温淬

收稿日期:2018-10-09

作者简介:许 旸(1955-),陕西宝鸡人,硕士,高级工程师.研究方向:低塑性金属空心型材连续铸造.
电话:13484542798,E-mail:JHLZ_XY@sina.com

火球墨铸铁(ADI)的硬度,最高在HRC50左右,属于中等硬度,处在易于发生弹性变形的硬度区间,零件承受较大载荷后,受力部位将发生小幅度弹性变形,构成了不同于高硬度(HRC≥60)材料微小弹性变形的服役状况。在高硬度材料的疲劳失效问题研究中,微小的弹性变形或可忽略不计,但中硬度的ADI材料的小幅度弹性变形恰恰是其服役响应的主要特点,应当由此入手探究疲劳失效的机理。如果把石墨球所在位置看做孔洞,ADI实际上就是一种多孔材料,这与均质的碳钢及合金钢迥然不同,在弹性变形时会有不均匀的温度分布。因为石墨球周围变形量较大,在高频交变中有了粘性滞后,产生出热量,与不断增殖的位错相互作用,从而发生了热力耦合效应。有关均质的钢材料在疲劳过程中的温度变化、温升机制及热力耦合问题,已有较多研究[9-11],但是ADI属于非均质材料,具有(铁基+石墨)复合组织特征,其热力耦合效应研究尚属空白。鉴于ADI材料越来越接近于淬火钢的强韧性,同时又有球铁的自润滑和吸音减震性能,兼具了钢和铁的各自优点,显示出广阔的应用前景。研究ADI材料在小幅度弹性变形过程中的热力耦合效应和组织性能变化,有助于揭示其疲劳失效的微观机理。反过来讲,以此机理分析为出发点,对ADI进行组织调控,可以制造出高精度与长寿命的机械零件,特别是摩擦配副类零件。

1　实验方法

谐波减速器用的柔性轴承,为研究小幅度弹性变形的热力耦合效应提供了现成的样件。本文实验的柔性轴承,外径48 mm,内径38 mm,高8 mm,内外圈壁厚约1.0 mm,滚道底部厚度约0.7 mm。往内套圈中装入一个椭圆形断面的轴,椭圆的长短轴直径之差为1 mm。将轴承装入谐波减速器,在自制的实验台上,电机带动椭圆轴旋转,转速2 000 r/min,这样,内套圈与轴同步旋转,经受滚珠的摩擦,而外套圈在经受滚珠摩擦的同时,作小幅度变形,每分钟交替变化4 000次。

柔性轴承的制备过程:

(1)用垂直连续铸造方法拉制球铁型材,作为内外套圈的坯材。外套圈型材外径和内径:52 mm×44 mm,内套圈用直径45 mm连铸棒材。连铸型材的石墨球均为共晶石墨,球直径≤20 μm。球化率95%以上。

(2)在860 ℃正火后,粗车成半成品。

(3)等温淬火。等温淬火工艺:900 ℃保温40 min,淬入260 ℃硝盐浴中40 min。淬火后硬度48~50 HRC,显微硬度750~800 $HV_{0.01}$。原始淬火组织如图1、图2。

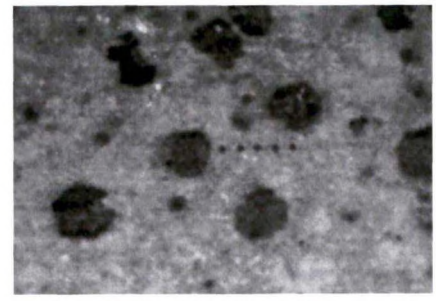


图1 超细密ADI淬火后组织　×500
Fig.1 Microstructure of ADI

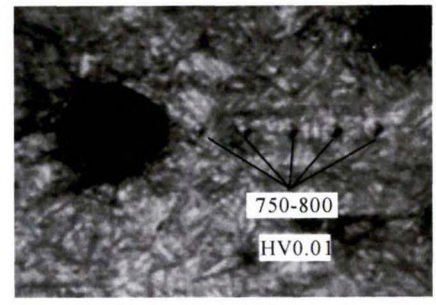


图2 超细密ADI淬火后显微硬度　×1 000
Fig.2 Micro hardness of ADI

(4)将淬火的内外套圈交由专业轴承厂磨削,并购买现成滚珠和保持架,按传统轴承制作工艺制成柔性轴承(图3)。

图3 ADI柔性轴承
Fig.3 Flexible bearing made by ADI

(5)由谐波减速器厂装配出新型谐波减速器,其中的轴承和刚性轮用超细密ADI制作。

(6)在谐波减速器厂自制的8工位实验台(图4)上,装4只新型减速器。作为对比,也装4只尺寸规格完全相同的、用传统材料(柔性轴承材料为GCr15、刚性轮用42CrMo)制作的减速器。(图3、图4)

2　实验结果

试验台每周运行5天,每天10 h运转。3个月后,传统材料(GCr15)制作的轴承间隙增大,发生噪音,拆下后观察,磨损严重,内套圈回火软化,硬度降低到45～50 HRC。

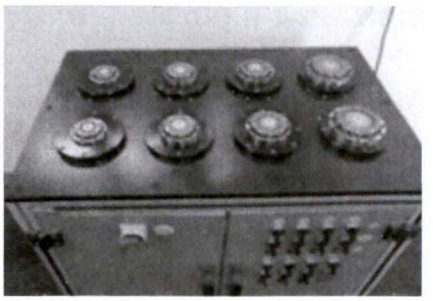


图 4 8 工位轴承试验台
Fig.4 8 station bearing test stand

ADI 材料制作的轴承，运行 13 个月，变形约 5～6 亿次，仍正常运转。拆下一只，作组织观察和显微硬度测试（图 5、图 6），并与原始淬火组织进行对比。

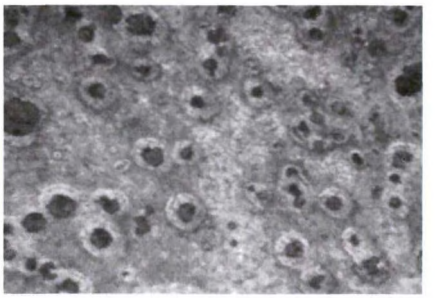


图 5 数亿次小幅度弹性变形后的 ADI 组织　×500
Fig.5 ADI structure after tiny elastic deformations

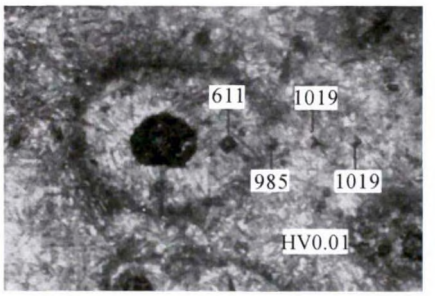


图 6 数亿次小幅度弹性变形后的 ADI 显微硬度　×1 000
Fig.6 ADI micro hardness after tiny elastic deformations

可以清楚看到，经过长时间数亿次的小幅度弹性变形，在石墨球的外围，产生了类似于牛眼铁素体形状的一圈新组织（暂称作“晕圈”），而在这晕圈之外，原来的奥铁体基体组织中，有针状或竹叶状的马氏体出现。晕圈组织的显微硬度为 600~650 HV_{001}，比淬火后的硬度 750～800 HV_{001} 有所降低，而含有马氏体的基体组织的显微硬度约为 1 000 $HV_{0.01}$，比淬火后组织的硬度有明显增加。

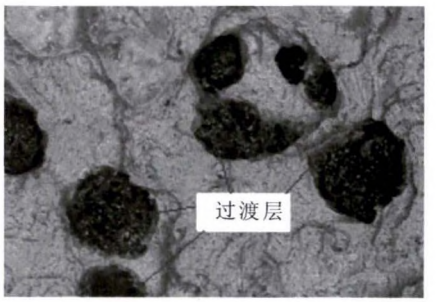


图 7 原始 ADI 的 SEM　×1 000
Fig.7 Original SEM of ADI

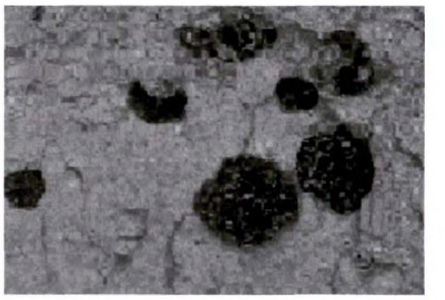


图 8 数亿次弹性变形后的 SEM　×1 000
Fig.8 SEM after hundreds of millions of times elastic deformations

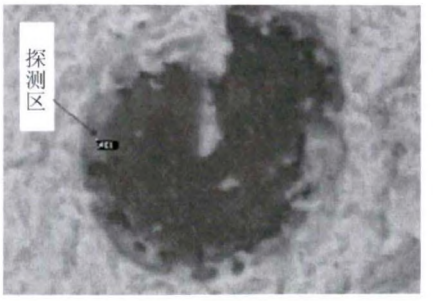
晕圈组织是以往金相分析所少见的景象，有必要做进一步观察。

对超细密 ADI 原始组织和经过 5～6 亿次小幅度弹性变形后套圈的断口形貌分别作扫描电镜观察，见图 7 和图 8。

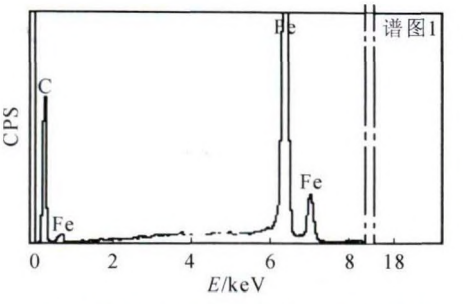
对比图 7 和图 8 可以看到，围绕石墨球的过渡层始终存在。对此过渡层作电子探针分析，结果如下：

由碳原子和铁、硅原子组成。在图 9 所示区域内，探测结果只有碳和铁，其组成比例大约是：C：45.71 (%)；79.66(at%)；Fe：54.29(%)；20.34 (at%)。

在其它区域探测，也有 1% 以下的硅或微量氧。



(a)石墨球包覆层的二次背散射照片



(b)包覆层成分的电子探针图像及其谱图

图 9 过渡层成分的电子探针图像及其谱图
Fig.9 Electro probe graph of transition layer composition

3 实验结果的初步分析

3.1 对 SEM 观察中的包覆层来源的分析

以往对普通 ADI 组织的金相和 SEM 二次电子散射(形貌)观察,较少见到石墨球周边的过渡层,即使偶尔见到,厚度也只在几十纳米级别,容易被忽略。而在本实验中,通过 SEM 背散射(成分)观察,几乎在每一个石墨球周围,都能看到一圈均匀的厚度在数百纳米以上的过渡层。它在立体上是包覆在石墨球上,故可称为包覆层。

由电子探针对过渡层成分的测定及其凝固过程的特点可以初步推测,该过渡层并非由铁碳相图所能确定的某种晶体结构,而是一种碳原子的凝聚体与 Fe-Si-O 化合物的机械混合物。本文从石墨结晶时潜热的产生和耗散分析,试对其来源作一探索。

本实验所用球铁型材乃垂直连续铸造而成。这种连续铸造方法要求铁液成分必须处在精确的共晶点上,否则其连铸生产无法持续。因此,连铸型材中的石墨球均是共晶石墨球,细小而圆整。文献[12-14]对结晶潜热在石墨球形成中的决定性作用作了描述和计算,但未涉及球径大小对结晶形态的影响。本文通过电镜扫描观察发现,在垂直连铸的冷却速度范围内,在结晶出直径 10～25 μm 石墨球时,其外围铁液吸热量多、放热量少,故温度超高,会集纳高温熔点元素或化合物颗粒,随后快速凝固成机械混合物,在石墨球外围形成包覆层。

在共晶温度结晶出石墨球时,假定其半径为 r,结晶潜热为 h,则所放出的结晶潜热 Qv 是:

$$Qv = 4/3\times\pi r3h$$

这一结晶潜热使石墨球外层铁液的温度升高,形成了厚度为 Δr 的高温球壳。由此球壳向外面温度较低的铁液放热。假设球壳上单位面积向外散出的热量为 ξ,则通过整个球面向外传出的热量 Qs 是:$Qs=4\pi(r+\Delta r)2\xi$,忽略掉球壳厚度 Δr 的影响,简化为:

$$Qs=4\pi r2\xi$$

球壳内总热量为:$Q=Qv-Qs=4/3*\pi r^3h-4\pi r^2\xi$

从而得到高温铁液球壳内的热量随石墨球半径变化的公式是:

$$dQ/dr=4\pi hr^2-8\pi\xi r$$

此式表明,高温铁液球壳内的热量与石墨球半径呈抛物线型关系,故应有最大值存在。

令 $dQ/dr=0$,求得 r 的两个根:$r_1=0$;$r_2=2\xi/h$.

显然,当 $r=2\xi/h$ 时,石墨球外围铁液球壳内热量最大,也就是温度最高。

上述包覆层在普通 ADI 组织(石墨球直径 50～120 μm)中较少见到,而在由垂直连铸空心管材所制备的 ADI 组织(石墨球直径 10～25 μm)中普遍存在,这一事实表明,当铁液成分为快速凝固所要求的共晶成分,在连续铸造的强烈冷却速度下,形成最厚的包覆层组织所对应的石墨球临界半径,在 5～15 μm。

考虑到垂直连铸凝固没有初生石墨产生,所有铁液均在共晶温度下迅速结晶,在石墨球结晶的同时,周围也有奥氏体晶粒和杂质化合物的结晶,同样将放出结晶潜热,使树枝晶生长前沿的铁液温度升高。当石墨球和奥氏体晶粒长大相遇时,其结晶前沿两种结晶潜热的热量叠加,导致铁液温度进一步升高,高温层增厚,而后又在整个系统的强力冷却下,迅速凝固,形成了更厚的不受铁碳平衡图支配的混沌物相(包覆层)。在此包覆层里,不存在经典的晶体结构,也没有固定的成分比例。

实验中对更多包覆层作了 SEM 电子探针分析,结果表明,除 Fe、C 之外,Si、O 等元素混杂其中。如图 10、图 11。

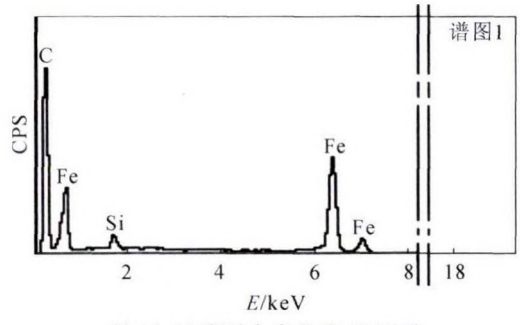


图 10 过渡层中夹杂有 Si 原子

Fig.10 Mixed with Si in transition layer

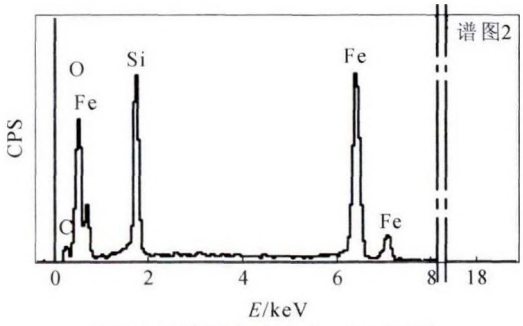


图 11 过渡层中夹杂有 Si、O 原子

Fig.11 Mixed with Si, O in transition layer

不难想象,由超高温铁液形成的球壳状包覆层吸纳了铁液中的杂质元素,使其不致于分布在奥氏体晶界上,成为影响材料力学性能的隐患。机械混合物由于形成温度很高,在随后的等温淬火过程中不易分解,完全保存在了超细密 ADI 组织之中。

包覆层球壳在冲击断口上有些比较完整地保留

下来(图 12)，有些球壳的球冠部分被冲断，露出了内部的景象(图 13)，再对比球壳脱落后在基体上所留下的球窝的凹凸不平的痕迹(图 14)，可以知道机械混合物球壳乃是在以碳原子为主的凝聚体中，钉扎了高熔点奥氏体和化合物的树枝晶。

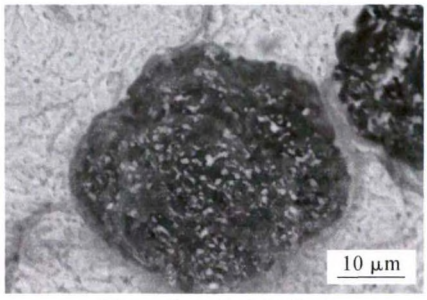


图 12 完整的球壳外观
Fig.12 Complete spherical shell

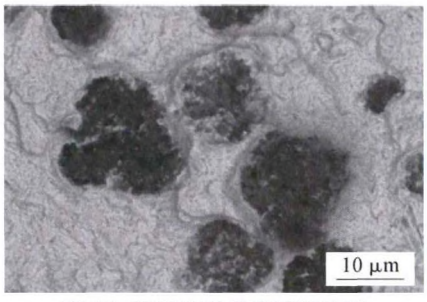


图 13 有些球壳的球冠被冲断
Fig.13 Incomplete spherical crown

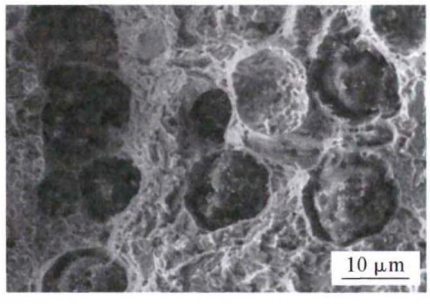
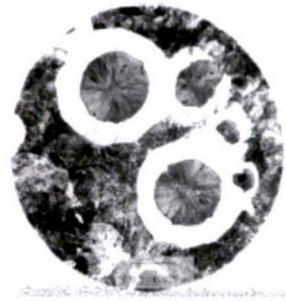
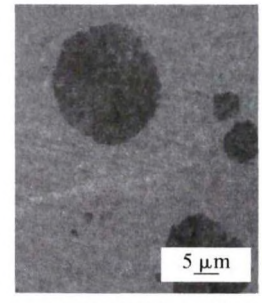


图 14 石墨球脱落后的基体窝
Fig.14 Matrix hole after graphite ball drop

由此可知，这个包覆层是一个成分混杂的区域，其形成机理是：结晶潜热使石墨球前沿铁液温度高出几百度，允许其容纳高熔点杂质元素，这些元素随着微区上液 / 固界面的推进而聚集在球壳状高温铁液中，随后迅速冷凝，形成了 C、Fe、Si、O 及其它微量合金元素及其化合物相混杂的非晶态物相。鉴于目前探测手段的限制，还不能精确测定其成分和结构。使用偏正光金相分析，能看出石墨球周边确实有一层模糊的物相，与标准的放射状石墨晶相有所区别，见图 15、图 16。



(a)教材中普通球铁中石墨球的偏正光晶相



(b)普通球铁中石墨球的偏正光晶相

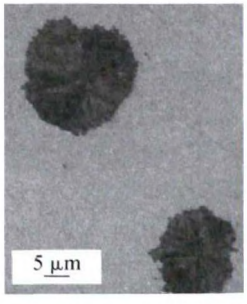
图 15 普通球铁中石墨球的偏正光晶相
Fig.15 Polarized light of crystal phase in normal nodular iron graphite ball

3.2 对金相照片中“晕圈”的分析

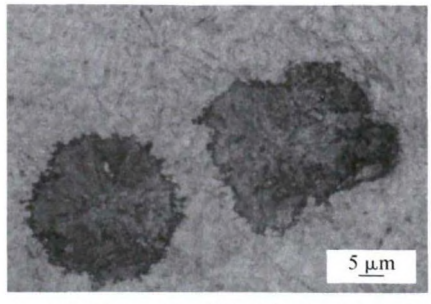
原始的 ADI 金相组织(图 1、图 2)与多次弹性变形后的金相组织(图 5、图 6)之间明显的差异：一是基体组织中出现了马氏体针片，这当然是应变时效的结果[15]；更为明显的是二：石墨球周围多出了一圈新组织。众所周知，前者产生的机理在于应力诱发马氏体相变[16]，而后者则是新现象，需要认真分析。

金属材料的小幅度弹性变形过程，实际上是一个疲劳过程。疲劳过程中的包申格效应和迟滞现象都证明了疲劳过程将耗散能量，是一个不可逆变化。如参考文献[9,10,11]所表明的，有些学者通过对疲劳过程中生热机理的研究，揭示了热力耦合效应。而图 5、图 6 所显示的严格以石墨球为中心的圆整的晕圈，指引我们从热力耦合效应的角度来作分析。

与均质的弹簧钢或轴承钢不同，当薄薄的 ADI 套圈发生弹性变形时，材料中的不同区域会有不相等的变形量。石墨所在的区域对于基体来说，相当于一个个孔洞。材料在经受弹性变形时，孔洞壁上将承



(a)连铸球铁中石墨球的偏正光晶相



(b)超细密ADI中石墨球的偏正光晶相

图 16 连铸球铁及其 ADI 中石墨球的偏正光晶相
Fig.16 Polarized light of crystal phase in continuous cast nodular iron and ADI graphite ball

受比基体中更大的畸变，从而在高频率交变中因粘性滞后而产生热量。这些热量累积起来，通过高导热的石墨球，形成一个以石墨为中心的球形温度场。另一方面，从图 12、图 13 可看到，灰色的高碳凝聚体中嵌入了许多白色的 Fe-Si-O 化合物晶粒，亦即其树枝晶伸入过渡层中，形成钉扎，这些钉扎物在基体发生形变时，与高碳凝聚体产生摩擦热，进一步增高了球形温度场的温度。当球形温度场的温度到达一定高度后，便对其温度场内的基体组织实现回火，使其位错密度减少，硬度降低。实验已经测试出，晕圈上的硬度比等温淬火后的基体硬度降低了 150~200 $HV_{0.01}$，据此可推测，球形温度场的温度，应当在 300 ℃以上。由此可知，与弹簧钢、轴承钢等钢质零件经受弹性变形时材料的温升均匀一致的情形完全不同，ADI 材料在弹性变形时，内部的温度并非均匀一致，而是在石墨球及其周围存在较高的温度场。

零件服役时弹性变形一旦开始不久，便会形成球形温度场。处在此温度场内的基体金属中的位错运动能力增大，正负位错得以攀越能垒，相互抵消。也就是说，石墨球周围的温度场持续不断地消弭着位错增殖，使其密度不能饱和，裂纹也就不会在此处产生。由此推测，牛眼形晕圈组织所隐含的意义是：高频弹性交变过程中形成的球形温度场抑制了疲劳裂纹的产生，延长了材料的使用寿命。这也就解释了本实验中轴承套圈经受数亿次弹性变形，但并未发生疲劳失效的原因。

4　初步结论和推论

(1)共晶成分的铁液在快速冷却条件下，形成小直径(25 μm 以下)石墨球和奥氏体晶粒，在此过程中会因结晶潜热的放出大于热量的传输而形成高温球壳，最后在石墨球和基体之间生成高碳凝聚体与 Fe-Si-O 化合物相混合的包覆层。

(2)实为机械混合物的包覆层保留在 ADI 中，与基体组织犬牙交错，在随后的小幅度弹性变形中，摩擦生热，并与此处较大粘弹性变形产生的热量相叠加，建立起了以石墨球为中心的局部温度场，对温度场内的材料实现回火，对不断增殖的位错形成一种自动消弭机制，使其位错密度无法饱和，疲劳裂纹在此处无从萌发。

(3)细小弥散的石墨球可以分散弹性变形量，再加之机械混合物包覆层中的摩擦热作用，方有上述热力耦合效应。而对普通 ADI(石墨球直径≥50 μm)来说，承受弹性变形时，石墨球周围基体变形量过大，部分畸变或已进入了塑性变形区，易于发生塑性累积损伤；又缺乏粘滞生热和机械混合物包覆层提供的摩擦热，形成不了球形温度场，位错增殖终将达到饱和，裂纹萌生。这或许就是超细密 ADI 材料的疲劳寿命长于粗 ADI 的原因。

(4)超细密 ADI 的硬度低于滚动轴承和渗碳淬火齿轮的硬度，若用来制作滚动轴承的套圈或者小模数齿轮，其受力部位将经受持久的高频率弹性变形，在其石墨球周围生成“晕圈”。在上述有关热力耦合效应消弭位错的机制作用下，疲劳强度显著提高，加之其良好的自润滑性能，零件的使用寿命将得到延长。

参考文献：

[1] Dommarco R C, Jaureguiberry A J, Sikora JA. Rolling contact fatigue resistance of ductile iron with different nodule counts and matrix microstructures [J]. Wear 261(2006):172-179.

[2] Wilson Luiz Guesser, et.al. Austempered Ductile Iron for Gears [J]. SAE International, 2012-36-0305.

[3] 曾东方，鲁连涛. 高速轮轨材料匹配的滚动磨损性能[J].机械工程学报，2013(13):183-189.

[4] 许旸. 一种超细密的等温淬火球墨铸铁材料及其制备方法. 中国：ZL 2016 1 0792520.X[P]，2018.7.3.

[5] 许旸. 低塑性金属空心型材的连铸成形设备. 中国：ZL 2007 1 0018928.2[P]，2009.4.22.

[6] Yan Guojun, Xu Yang, Jiang Bailing. The production of high-density hollow cast-iron bars by vertically continuous casting [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2012(212)：15-18.

[7] W.-S. Zhou, Q.-D. Zhou, S.-K. Meng, Lubricated sliding and rolling wear of austempered ductile iron[J]. Wear (1993)162-164 : 696-702.

[8] Panneerselvam S, Martis C J, Putatunda S K. An investigation on the stability of austenite in austempered ductile cast iron (ADI)[J]. Mater. Sci. Eng. (2015) A 626 237-246.

[9] 刘浩，赵军，丁桦. 疲劳过程中生热机理的实验探讨[J]. 实验力学，2008，23(2)：1-8.

[10] La Rosa G, Risitano A. Thermographic methodology for rapid determination of the fatigue limit of materials and mechanical components [J]. International Journal of Fatigue, 2000, 22:65 -73.

[11] Minh Phong Luong. Fatigue limit evaluation of metals using an infrared thermographic technique [J] .Mechanics of Materials, 1998, 28:155 -163.

[12] 朱定一，关翔峰，等. 过冷对石墨生长形态的影响[J]. 稀有金属，2005，29(2)：156-161.

[13] 肖平安，曲选辉.表面科学理论与石墨球化机理中的界面能(吸附)学说[J]. 现代铸铁，2000(4)：40-42.

[14] 马幼平，马乃恒，张社会. 球墨形成的热力学和动力学分析[J]. 热加工工艺，2001，30(3): 65-67.

[15] Vuorinen J J. Strain-hardening mechanism and characteristics of austempered ductile iron. AFS Trans. 1983 (86) :577-588.

[16] Mayr P, Vetters H, Walla J. Investigations on the stress induced martensite formation in Austempered Ductlile Cast Iron (ADI), in: Proceedings of the 2nd International Conference on Austempered Ductile Iron, Ann Arbor, MI, 1986:171-178.