

哈尔滨理工大学

硕士学位论文

喂线技术生产蠕墨铸铁的工艺研究

姓名：李柏

申请学位级别：硕士

专业：材料加工工程

指导教师：吴玉彬

20090301

喂线技术生产蠕墨铸铁的工艺研究

摘要

本文通过对现有传统的蠕墨铸铁生产工艺的研究,发现现有的生产工艺存在着蠕化元素残留范围窄,蠕化处理产生大量的烟雾严重影响生产环境等方面的局限,使得传统方法很难稳定生产蠕墨铸铁。通过研究应用喂线技术生产球墨铸铁对球化元素残留量的控制范围,使用喂线处理站消除球化处理过程中产生的大量的烟雾与弧光的特点,得出喂线技术应用在蠕墨铸铁生产中具有其他技术无法替代的优势。

本文在分析蠕虫状石墨生长机理的基础上,试验研究了通过炉内加入 CaC_2 预脱 S,出炉后加入纯 Mg 与稀土硅铁包芯线蠕化,同时加入 75-Si-Fe 包芯线孕育,金相分析不同量的纯 Mg 包芯线与不同量的稀土硅铁包芯线对铸铁石墨形态的影响,同时通过浇注梯形试样研究不同冷却速度对铸铁石墨形态的影响。

在 10kg 铁水中,炉内加入 140g CaC_2 进行预脱 S,包内加入 $\varnothing 5\text{mm}$ 纯 Mg,稀土硅铁包芯线蠕化处理,75-Si-Fe 包芯线孕育处理,浇注梯形试样,对每次试验进行金相分析,研究结果表明:

1. 加入 $\varnothing 5\text{mm}$ 纯 Mg,稀土硅铁包芯线蠕化处理,75-Si-Fe 包芯线孕育处理 10kg 的铁水可以获得蠕墨铸铁;
2. 加入 $\varnothing 5\text{mm}$ 稀土硅铁包芯线 75mm 和 75-Si-Fe 包芯线 440mm (粉料加入比重 0.0273%和 0.125%),同时加入 180~200mm 纯 Mg 包芯线 (粉料加入比重为 0.0225%~0.025%) 可以获得蠕化率在 65%以上的蠕墨铸铁。低于该范围蠕化率急剧下降,铸铁石墨形态为条片状石墨灰铸铁倾向严重,超过该范围蠕化率急剧下降,铸铁石墨形态趋近于球状石墨,石墨球化倾向严重;
3. 加入 $\varnothing 5\text{mm}$ 纯 Mg 包芯线 200mm 和 75-FeSi 包芯线 440mm (粉料加入比重 0.025%和 0.125%) 同时加入 0~50mm 稀土硅铁包芯线 (粉料加入比重为 0.0%~0.018%) 对铸铁的石墨形态无影响;
4. 梯形试验的直径由 $\varnothing 10\sim 35\text{mm}$ 之间不断变化,铸铁的蠕化率由 15%~95%呈直线变化。石墨以球状石墨雏晶形式首先析出,由于蠕化元素的分布不均匀,球状石墨生长发生畸变最终形成蠕虫状石墨。

关键词 蠕墨铸铁；喂线技术；Ø5mm 包芯线；冷却速度

Study on Production of Compacted Graphite Iron with the Cored Wire

Abstract

This paper brings forward a study task, which traditional production process of the compacted graphite iron, found it is difficult to produce stably it, because the very small remanents extension of Mg and Re, smoke and arc light. The cored wire technique can control the Mg and Re in a small remanents extension and the cored wire station can cancel the smoke and arc light in produce the nodular cast iron, made it is the best method to produce compacted graphite iron.

This paper research the mechanics of the compacted graphite and influence of the Mg cored wire and Re cored wire and coolant rate on the graphite in the cast iron, by adding CaC_2 to desulfur in the furnace and adding 75-Si-Fe cored wire to inoculant, adding difference Mg and Re cored wire and trapezoid method.

In 10 kg iron metal, adding 140g CaC_2 in the furnace and $\varnothing 5\text{mm}$ 75-Si-Fe cored wire to inoculant, adding difference Mg and Re cored wire and trapezoid method, made the metallographical phase. The result is:

1. This method can produce the compacted graphite iron by adding $\varnothing 5\text{mm}$ 75-Si-Fe cored wire to inoculant, adding Mg and Re cored wire;
2. Adding $\varnothing 5\text{mm}$ 75-Si-Fe cored wire and Re cored wire in the ladle (Wt is 0.0273% and 0.125%, the length is 75mm and 440mm) and adding different Mg cored wire (wt is 0.0225%~ 0.025%, the length is 180~200mm) can make the Vermicular Graphite Percentage above 65%. Below this extension the graphite tend to flake graphite, above extension the graphite tend to spheroidal graphite;
3. Adding $\varnothing 5\text{mm}$ 75-Si-Fe cored wire and Mg cored wire in the ladle (Wt is 0.025% and 0.125%, the length is 200mm and 440mm) and adding different Mg cored wire (Wt is 0.0%~0.018%, the length is 0~50mm). it is no influence on the graphite.
4. Diameter of trapezoid in the $\varnothing 10\sim 35\text{mm}$ and the Vermicular Graphite

Percentage is in the 15%~95% line change. The graphite first separate in spheroidal graphite, gradually grows compacted graphite because of the non-uniform of the Mg and Re.

Keywords compacted graphite iron, injection, Ø5mm cored wire, cooling rate

哈尔滨理工大学硕士学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的硕士学位论文《喂线技术生产蠕墨铸铁工艺的研究》，是本人在导师指导下，在哈尔滨理工大学攻读硕士学位期间独立进行研究工作所取得的成果。据本人所知，论文中除已注明部分外不包含他人已发表或撰写过的研究成果。对本文研究工作做出贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明。本声明的法律结果将完全由本人承担。

作者签名：李柏

日期：2009年3月12日

哈尔滨理工大学硕士学位论文使用授权书

《喂线技术生产蠕墨铸铁工艺的研究》系本人在哈尔滨理工大学攻读硕士学位期间在导师指导下完成的硕士学位论文。本论文的研究成果归哈尔滨理工大学所有，本论文的研究内容不得以其它单位的名义发表。本人完全了解哈尔滨理工大学关于保存、使用学位论文的规定，同意学校保留并向有关部门提交论文和电子版本，允许论文被查阅和借阅。本人授权哈尔滨理工大学可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文，可以公布论文的全部或部分内容。

本学位论文属于

保密 ☐ ，在 年解密后适用授权书。

不保密 ☒。

(请在以上相应方框内打v)

作者签名：李柏

日期：2009年3月19日

导师签名：吴玉彬

日期：2009年3月19日

第1章 绪论

1.1 课题背景

随着对汽车发动机性能和排放要求的不断提高,柴油发动机技术的迅速发展。新型直喷式柴油机将在更高的汽缸压力下工作,最大爆发压力今年来逐渐提高。最大爆发压力越高,燃烧小路越高,越有利于改善柴油机性能,越有利于减少排放污染和降低噪声。但燃烧压力越高,作用在发动机曲轴轴承上的力学载荷和热载荷越大,导致早期疲劳断裂的可能性就越大。面对燃烧压力不断提高这一不可逆转的趋势,灰铸铁和铝合金的性能已不能满足柴油机技术发展的要求。这就迫使柴油机设计师不得不寻求性能更好的材料来满足新型柴油机对材料的要求。

蠕墨铸铁具有球墨铸铁的强度,和灰铸铁相比又有类似的防振、导热能力及铸造性能,而又比灰铸铁有更好的塑性和耐疲劳性能。现代的铁液处理工艺已能确保得到必须的蠕状石墨,因此在缸体上的应用已无技术障碍,而采用蠕墨铸铁生产缸体可以使发动机单位功率所需的质量低于铝合金,这就促使了蠕墨铸铁的应用与发展^[1]。

1.2 蠕墨铸铁简要介绍

最早关于蠕墨铸铁的报道见于Morrogh1984年的著作中。他在研究钕处理球铁的过程中发现了“厚片状石墨”。但是当时的研究均是如何获得球状石墨,把这种“厚片状石墨”视为球化不良的产物而设法消除。到20世纪60年代中期人们对它的研究才取得一定的突破:美国国际镍公司的R.D.Shelleng分别于1966年和1969年取得英国专利(专利号1069058)和美国专利(专利号3421886),主要的镁-钛系合金制取蠕虫状石墨铸铁;随后,奥地利的W.Thury等人于1970年获得用混合稀土制取蠕虫状石墨铸铁的奥地利专利(专利号290592)。1976年美国国际镍公司根据英国铸造研究协会提供的配方,加以改进后,生产了“Foote”合金作为工业产品投放市场,以后蠕墨铸铁才迅速发展^[2]。

在1977年的第44届国际铸造年会上正式成立了“蠕墨铸铁委员会”,规定了蠕虫状石墨铸铁(Vermicular Graphite Cast Iron)或致密状石墨铸铁(Comacted Graphite Cast Iron)的名称和标准。

目前国外生产中使用效果较好的蠕墨铸铁件有大马力柴油机缸盖、钢锭模、排气管、液压件、壳体、刹车盘、飞轮、滑轮以及齿轮等。随着现代汽车工业的发展,蠕墨铸铁的制造工艺及检验方法将越来越完善。目前较为先进的生产工艺是瑞典Sinter-cast铸造公司研究成功的用于控制大量生产条件下蠕墨铸铁生产的一套计算机控制的工艺系统(System1000)^[3]。

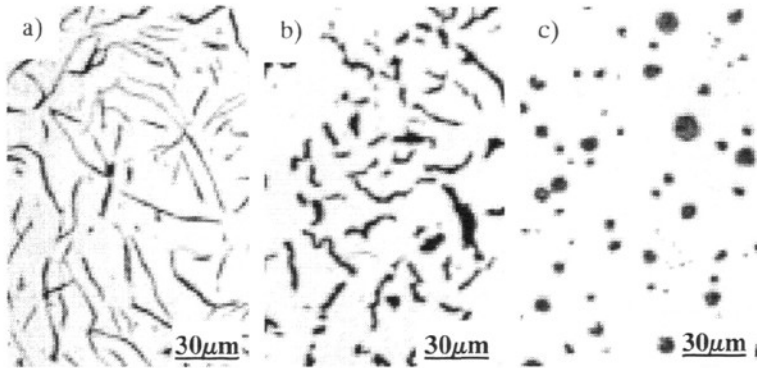
我国从1965年开始研究稀土高强度铸铁,第一阶段是代替废钢生产高强度灰铸铁的阶段,经过反复实验,研究稀土在铸铁中的应用,得出不加废钢,用稀土处理铁水生产高强度灰铸铁(即蠕墨铸铁)的生产工艺。但是由于生产的不稳定性和技术的缺乏,各工厂又逐渐恢复生产高强度孕育铸铁,第二阶段是自1975年开始至今,是蠕墨铸铁的研究及开发阶段。根据我国稀土资源丰富,国内汽车工业的发展,以及国外蠕墨铸铁的发展推动下,科研单位、高校及工厂纷纷展开了对蠕墨铸铁的实验研究和开发^[4]。

1.2.1 蠕墨铸铁的化学成分、组织和性能特点

1.2.1.1 化学成分 生产蠕墨铸铁一般采用的碳当量为 4.3%~4.7%,其化学成分为 C=3.6~3.8%,Si=2.0~3.0%,P=0.05~0.08%,S<0.03%,Mg_残=0.012~0.018%,RE_残=0.02~0.05%。

1.2.1.2 蠕铁的组织特点 蠕墨铸铁的石墨形态是蠕虫状,它比片状石墨短、粗,对基体的割裂作用比片状小,而且蠕虫状石墨的端部呈圆形,应力集中小。蠕墨铸铁的显微组织特征是蠕虫状石墨的分布往往是不均匀的,成聚集状,常常伴有球状石墨同时存在。在蠕墨铸铁共晶团内部,石墨像片状石墨一样是互相连接的。但是由于变质元素的作用,蠕虫状石墨的端部呈球形,并与共晶团边界有一段间隙。蠕虫状石墨在共晶结晶的末期,石墨生长前端与液态铁水是隔离的,(近期微观研究发现,在蠕虫状石墨端部有极微细的液态通道)从整体上看在相邻的共晶团之间存在一条由金属基体构成的边界,这就强化了蠕虫状石墨共晶团之间的相互联系。蠕铁由于稀土的作用,使内部杂质的浓度减小,共晶团的晶界得到净化,增强了共晶团边界的联系,并使共晶团的数量增多(相对于灰铸铁),蠕铁的共晶团尺寸比球铁大。

石墨形态: 根据铸铁石墨形态的不同可将铸铁分为灰铸铁、蠕墨铸铁和球墨铸铁三类。如图 1-1^[5]所示灰铸铁的石墨形态是一种无规则生长的片状石墨,球墨铸铁的石墨形态是一种单独存在的球状。蠕墨铸铁的石墨形态同灰铸铁类似但石墨更短更厚实并且边角圆滑。

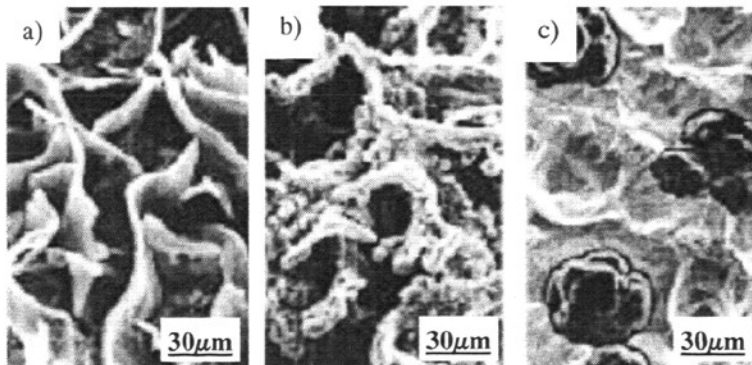


a)灰铸铁石墨形态 b)蠕墨铸铁石墨形态 c)球墨铸铁石墨形态

图1-1 蠕墨铸铁与灰铸铁和球墨铸铁的不同石墨形态

Figure 1-1 Gray iron compacted graphite iron, and ductile iron are differentiated by the shape of the graphite particles

如图1-2^{[5]12-14}所示，通过深度腐蚀扫描电镜照片可以更加清晰的看出三种铸铁石墨三维形态的不同。团须状的蠕虫状石墨与基体紧密的结合提高石墨与基体之间的附着力。



a)灰铸铁石墨形态 b)蠕墨铸铁石墨形态 c)球墨铸铁石墨形态

图1-2 三种石墨形态的深度腐蚀扫描电镜照片

Figure 1-2 Deep-etched scanning electron micrographs show the three-dimensional shape of the graphite

基体组织：一般蠕墨铸铁基体组织具有强烈形成铁素体的倾向，铸态基体组织以铁素体为主，与珠光体组成的混合基体。

共晶团：蠕墨铸铁的共晶团包括蠕虫状石墨-奥氏体共晶团和球状石墨-奥氏体共晶团两部分^[6]，在每个蠕虫状石墨-奥氏体共晶团内石墨互相连接，与灰铸铁的结构相^[7]，蠕虫状石墨成簇聚集，相邻的共晶团中的石墨被奥氏体隔

开，共晶团近似球状。

1.2.1.3 主要性能 力学性能：由于这种介于灰铸铁和球墨铸铁的石墨形态使其组织和性能处于球墨铸铁和灰铸铁之间，具有良好的综合性能。力学性能明显优于灰铸铁，它的导热、吸振与铸造性能却胜过球墨铸铁。其典型的性能如表1-1^{[7]15-17}所示：

表1-1 蠕墨铸铁与灰铸铁和球墨铸铁的典型力学性能比较

Table 1-1 Typical properties of pearlitic gray compacted and ductile cast irons

力学性能	灰铸铁	蠕墨铸铁	球墨铸铁
抗拉强度 (MPa)	250	450	750
弹性模量(GPa)	105	145	160
延伸率 (%)	0	1.5	5
导热率 (W/mK)	48	37	28
相对减震能力	1	0.35	0.22
硬度 (BHN)	179-202	217-241	217-255
R-B疲劳强度 (MPa)	110	200	250

影响蠕墨铸铁力学性能的主要因素：蠕化率的影响：通常蠕化率大于50%既视为蠕墨铸铁，显然蠕化率越低，越接近球墨铸铁，其强度和伸长率越高。对于球墨铸铁是不允许有片状石墨的，因此100%的蠕化率是基本上不存在的，即使达到100%，其抗拉强度只有300mp。蠕虫状石墨类型影响：按蠕虫状石墨的长厚比可分为1，2，3型。1型长厚比最小，但厚度小，使抗拉强度及断后伸长率不是最大。2型长、厚都较1型的增加，但厚度较3型的增加明显，因而抗拉强度及断后伸长率最大。3型长厚比大，石墨细长，断后伸长率最差。基体组织的影响：同样蠕化率的情况下，珠光体基体的抗拉强度大于混合基体的，更大于铁素体基体的抗拉强度，但断后伸长率正好相反，铁素体基体断后伸长率最高。

铸造性能：流动性：蠕墨铸铁碳当量高，接近共晶成份，又经蠕化剂去S去氧，因而具有良好的流动性。收缩性：蠕墨铸铁的线收缩率0.9%~1.1%，与灰铸铁的相当。蠕墨铸铁的体收缩率与蠕化率有关，蠕化率高，体收缩小，蠕化率低，体收缩大。增加含C量可以减少体收缩。蠕墨铸铁体收缩处于灰铸铁与球墨铸铁之间。白口倾向：蠕墨铸铁在薄壁及尖角处的白口倾向比灰铸铁大，比球墨铸铁小，与原铸液成分、蠕化剂种类及孕育处理有关，以稀土元素

作蠕化剂的蠕墨铸铁白口倾向大,而以Mg-Ti制取的白口倾向小。断面敏感性:蠕墨铸铁的蠕化率越高,断面厚度对蠕化率的敏感性越小。蠕墨铸铁抗拉强度随壁厚的增加而呈下降趋势,但下降趋势比较缓慢,即蠕墨铸铁抗拉强度的断面敏感性小于灰铸铁。

使用性能:致密性:用蠕墨铸铁制造无缩孔、缩松的致密铸件比球墨铸铁容易,比普通灰铸铁困难些,但较高牌号合金灰铸铁容易。因而蠕墨铸铁广泛用于耐压件,如大功率柴油机缸盖、液压阀体等。耐磨性:蠕虫状石墨对机体的削弱不像片状石墨那样严重,而吸油、自润滑、储油性能又优于球墨铸铁。一般认为,蠕墨铸铁具有较好的“减磨”、“耐磨”综合性能。减震性:若以灰铸铁1.0,则蠕墨铸铁为0.6,球墨铸铁为0.35。切削性能:根据东风公司经验,卡车排气管由HT150改为RuT300,钻刀具消耗定额增加5%。概括的说蠕墨铸铁的切削性能介于球墨铸铁和灰铁铁之间,随着蠕化率的降低,切削性能向球墨铸铁靠近,随着珠光体量的增加,切削性能相应下降。蠕墨铸铁的切削性能与采用的蠕化剂有关,用含有钛、铝的蠕化剂制取的蠕墨铸铁切削性能差。蠕墨铸铁具有较高的强度和塑性、韧性,其组织和性能与灰铸铁有较大的区别,加工蠕墨铸铁必须有相的刀具材料,刀具几何参数及加工工艺参数,以获得最佳的加工效果。耐热疲劳性能:热疲劳失效形式是开裂、龟裂和变形,决定材料耐热疲劳性能的主要因素有材料的常温、高温强度与变形抗力以及导热性、组织定性与抗氧化、抗生长性能。蠕墨铸铁的耐变形能力优于铁素体球墨铸铁,耐开裂能力和耐龟裂能力比球墨铸铁差,但优于灰铸铁。综合考虑,在多种情况下,铁素体蠕墨铸铁比球墨铸铁和灰铸铁更适合于制造耐热疲劳的零件。具有综合的耐热疲劳性能是蠕墨铸铁的一大特色^[8-12]。

1.2.2 蠕墨铸铁的优越性能

综上所述,蠕铁与灰铸铁、球墨铸铁以及铸造铝合金相比有以下优点:

1.相对于灰铸铁,蠕墨铸铁有以下几种优越性:

- a) 较高的抗拉强度,可以减薄壁厚来减重;
- b) 较好的韧性,抗裂纹的安全极限较高;
- c) 较高的抗氧化性、抗生长性;
- d) 壁厚敏感性小。

2.相对于球墨铸铁,蠕墨铸铁有以下几种优越性:

- a) 较好的铸造性能,因此铸件的出品率高,可以生产复杂而又承受压力

较高的零件;

b) 比较高的导热性能;

c) 比较低的热膨胀系数;

d) 高温工作时有较好的尺寸稳定性;

e) 较低的弹性模量。

3.用于制造发动机缸体,蠕墨铸铁和铝合金相比,有以下优点:

前者常温抗拉强度和刚度是后者的2倍,而在工作温度,前者是后者的5倍;并且蠕铁的摩擦磨损特性优良、制造成本很低^[13,14]。

1.3 蠕墨铸铁的发展

1.3.1 国外蠕墨铸铁的发展现状

近几年,蠕墨铸铁的应用,特别是在欧洲,得到了长足的进展。这是人们在发现蠕墨铸铁后,国外首次把它作为一种材料在发动机缸体等重要铸件上广泛使用。应用的同时又掀起了相应地进一步深入研究的高潮^[15]。

随着应用的扩大,蠕墨铸铁标准的制订也提上了日程。美国在1985年就制订了ASTM A 842-85的标准,并在1991和1997年进行了确认和完善。由于主要用在汽车工业,故美国又在2001年制定了SAEJ1887标准。德国铸造协会在2002年3月制订了W50蠕墨铸铁标准。国际铸造标准委员会在2000年9月22日举行会议,认为应在美国ASTM、德国W50标准的基础上制订蠕墨铸铁标准,并在2002年10月用ISO16112公布了工作草案。欧盟则已决定套用ISO标准。美国在前年(2003年)就把蠕墨铸铁的产量从球墨铸铁中分离出来统计,表明了他们对蠕墨铸铁的重视程度。

德国的学者认为铸铁不再是一种老材料,而美国Ashland公司的M.W.Swartzlander把球铁、等温淬火球铁(ADI)和最近应用的蠕墨铸铁称之为形成了“新的铁时代”。今年6月的GIFA展览会上,许多铸造企业都把蠕墨铸铁作为供货范围,并举出了相应的生产实例。例如宝马汽车公司(BMW)的V8柴油发动机缸体,戴姆勒-克莱斯勒汽车公司(Daimler Chrysler)的12升排量8缸发动机缸体,达夫公司(DAF)的12.6升排量、功率为390kW的六缸发动机缸体都用蠕墨铸铁铸造。年产35万吨发动机铸件的弗里茨-维特公司(Fritz Winter)在研究开发的基础上,2003年安装了一条KW(Kuengel Wagner)静压多触头造型线,砂箱尺寸为1350×1100×4004mm,每年生产3万吨发动机薄壁蠕墨铸铁缸体。年产400万个发动机缸

体, 200万个缸盖的爱森·布吕(EisenBruehl)公司在充分对比的基础上, 已开始在轿车发动机缸体上使用蠕墨铸铁。德国阿乌哥斯特·坎泼公司(August Kuepper GmbH), 已成为一个蠕墨铸铁的专业生产厂, 380个人, 使用2条迪砂造型线, 每年生产3万6千吨蠕墨铸铁件, 主要供奥迪、奔驰、大众、宝马、司科达等汽车公司的排气管与增压器壳体。美国福特(Ford)公司与辛特(Sinter)合作, 在1999年在巴西已生产出10万个蠕墨铸铁V6缸体。瑞典达劳斯(Daros)活塞环厂开发了蠕墨铸铁活塞环。

目前, 福特汽车公司率先在其 2.6 升的 V61ino 柴油机上使用由蠕墨铸铁铸造的发动机气缸体, 福特汽车公司采用蠕墨铸铁工艺后, 在发动机性能、尺寸、重量和成本方面将占有优势。在蠕墨铸铁材料的帮助下, 福特发动机将能满足 EuroIV 排放要求^[16,17]。欧宝公司采用了蠕墨铸铁生产 2.5 升 V6DTM 赛车发动机气缸体, 并取得了巨大的成功见表 1-2^[18], 赛车取得成功后, 欧宝公司又对 2 升直列 4 缸气缸体采用原灰铸铁工装生产, 并在原灰铸铁生产线上加工, 对两种材质的成品气缸体进行噪音和震动性评价, 结果表明, 采用蠕墨铸铁气缸体装的发动机较灰铸铁气缸体发动机相当大的降低了噪音, 而减震性得到了提高。

基于以上的成功, 欧宝公司又对1.4~1.6升家庭一代汽油发动机气缸体系列按蠕墨铸铁材质进行了全面设计, 其前提是不改变气缸体加工自动生产线和发动机及整个车的装配尺寸, 减轻重量, 保持或提高发动机的刚度, 尺寸稳定性和震动性能^[18]。

表1-2 V6标准缸体用赛车缸体的比较

Table 1-2 The differenc of cylinder boby

参数	标准缸体(灰铸铁)	1995年赛车缸体(蠕墨铸铁)	提高幅度(%)
缸筒间联结厚度	—	3mm	-57.1
内径变形	32.09 μ m	8.7 μ m	-71.9
耐磨性	—	7mm	大于40
重量(kg)	56.9	45.0	-20.4
功率(马力)	168	457	172
重量/功率	0.334	0.100	-70.2

1.3.2 国内蠕墨铸铁的发展现状

我国对蠕虫状石墨的认识, 也是随着球墨铸铁的出现而开始的。尤其是60年代初, 我国某些单位用稀土硅铁合金制取稀土球铁时, 这种石墨更为常见。

然而,和国外一样,它却是被认为构成“黑斑”缺陷的组织来对待的。有意识地把含有这种石墨的主要作为新兴材料来研究应用,首先是山东省机械设计研究院邱汉泉从1965年用稀土处理铁液开始的,并先后在济南材料试验机厂和济南机床铸造厂代替该厂产品的主要高级铸铁进行工业生产^[19,20]。

另外,20世纪60~70年代,包头钢铁厂利用稀土制作“球铁钢锭模”,使用寿命大幅度提高。而前苏联制作的球铁钢锭模无法正常使用。最终证实包钢的钢锭模实际是蠕铁的。

20世纪70~80年代末是蠕墨铸铁研究最为活跃的时期,在此期间国内外发表了大量有关的研究论文。我国也十分重视,先后被列为“七五”和“八五”攻关项目。20世纪90年代以来,研究报道较少,主要进入推广应用阶段。

据统计,近几年来蠕墨铸铁作为铸造合金增长幅度较大,其主要原因是蠕铁在轿车发动机上的大规模应用。我国山东汶上精良机械有限公司、威海堰机车工艺研究所等单位生产的火车用内燃机气缸盖,一汽无锡柴油机厂生产的汽车用内燃机气缸盖已广泛应用蠕铁^[21]。

东风汽车公司对蠕墨铸铁的研究和实践始于1979年。当时经过对越自卫反击战的洗礼,东风卡车名声大噪,以马力大、越野性能好、跑得快、省油等一系列优点引起了国人的注目,东风车畅销也自此开始。但当时东风卡车可靠性差、备件难求。当时在总工程师孟少农的主持下,列出了100多项攻关项目,逐个解决,排气开裂即是攻关项目之一,曾被列为二汽的“零号战役”。排气管原设计材HT15-31(即现牌号的HT150),在山区重载工况下,行驶8000~10000 km即因开裂而损坏。分析失效的排气管,发现基体中珠光体全部分解,石墨明显氧化生长,铸件开裂是因热疲劳强度低所致。曾试验在材料中加Cr(质量分数:0.4%~0.6%)、铸件结构上加散热筋,均收效甚微。后又试用铸态球铁(珠光体量约20%),行驶30000km不开裂,但变形严重,以致拆下来就装不上去。1979年底开始试制蠕铁排气管,并进行了装车试验。1981年用户调查结果令人鼓舞:山区重载行驶80000km,不开裂,变形也只有2~3mm。于是联合郑州机械研究所、北京农机学院,成立三家四方(二汽、郑州所、北京农机学院三家,二汽又有工艺所和铸一厂两方)的“蠕墨铸铁排气管大量流水生产研究”课题组,并申报为国家“六五”计划攻关项目,开始了系统而深入的研究包括蠕铁性能研究、六类蠕化剂对比试验、大量流水生产质量控制研究、加工性能研究等等),于1984年5月正式在流水线上生产,成为我国第一家大量流水生产蠕墨铸铁件的工厂^[22]。

1.4 蠕墨铸铁的生产工艺现状

目前,国内外都是通过一定形式向一定成分的铁水中加入适量的蠕化剂来获得蠕铁。蠕化处理方式和球墨铸铁的处理工艺相似,但远比球化处理难以控制。这主要是由于铁水中的蠕化元素残留量范围很窄造成的^[23]。因此,各国铸造工作者对蠕铁的开发与研究主要集中在蠕化作用范围较宽的蠕化剂的研制上。目前,国际上应用的蠕化剂主要有两大类:一类是英、美等国采用的以 Mg 为主加干扰元素 Ti 等配比微量 Ce 制得的蠕化剂;另一类是德国等采用的稀土混合金属以及苏联和我国采用的稀土合金。

1.4.1 以镁为基的蠕化剂

1.4.1.1 以镁单独处理铁水 1949 年利用金属镁在一定条件下生产蠕铁的工艺已申请了专利,该专利说明加入铁水中的镁首先起脱 S 作用;其次残留在铁水中的镁元素才起着影响石墨结构的作用。当残留量不足以产生全部球化石墨时则产生蠕虫状石墨,而且只有当 $Mg_{残}=0.015\sim0.020\%$ ^[24]时才能得到蠕虫状石墨,但用纯镁处理铁水稳定性较差。

1.4.1.2 Mg-Ti-Ce 系蠕化剂 英国铸铁研究会采用成分为 4~5%Mg, 8~10.5%Ti, 0.23~0.35%Ce, 4~5.5%Ca, 1.0~1.5%Al, 48~52%Si 的合金对亚共晶的铁水和过共晶铁水进行处理,试验结果表明加入 Ti 元素可以有效的阻止石墨球的形成,从而扩大了 $Mg_{残}$ 的范围。当铁水中有 0.06~0.13%Ti 存在时, Mg 的范围扩大到 0.015~0.03%,而且对原铁水的含 S 量放宽。

1.4.1.3 Mg-Ti-Al 系蠕化剂 罗马尼亚铸造工作者对此进行了研究,认为钛的存在增大了阻止石墨密集的能力,并进行了一系列的反映各元素综合干扰作用的研究,总结得出干扰作用系数 k_1, k_2 如公式(1-1)与公式(1-2)所示:

$$k_1=4.4Ti+2.0As+2.3Sn+5.0Sb+290Pb+370Bi+1.6Al \quad (1-1)$$

$$k_2=k_1/Mg_{残} \quad (1-2)$$

k_2 减小,石墨由片状,片+蠕,蠕+球向球状转变,蠕铁的 k_2 值在 10~25, k_2 取决于 k_1 ,但更重要的是取决于 $Mg_{残}$,而 $Mg_{残}$ 直接受铁水中 S% 的影响。

1.4.1.4 我国采用的 Mg-Ti-Ce 合金 目前我国生产蠕墨铸铁的蠕化剂主要是 Mg-Ti-Ce 合金,其成分见表 1-3。第二汽车制造厂曾采用 1XtTiMg10-5 合金试生产 EQ140 汽车发动机排气管(最小壁厚为 5mm),处理过程反应平稳,白口倾向

小，经试生产证明适于薄壁蠕铁件的生产，但炉前处理的稳定性有待于进一步研究。

表1-3 稀土蠕化剂Mg-Ti-Ce 合金成分
Table 1-3 The compositions of Mg -Ti-Ce alloy

牌号	主要化学成分(%)				
	RE	Ca	Mg	Ti	Si
1XrTiMg10-5	0.2~2.0	4~6	4~6	7~10	<48
10XrTiMg6-5	7~10	4~6	—	4~7	<48
1XrTiMg6-5	0.5~2.0	4~6	4~6	4~7	<48

1.4.1.5 利用 Mg-RE合金加入Al和Ba作蠕化剂 Al, Ba加入可降低Mg的蒸汽压或生成Mg-Ba金属间化合物，这些化合物在300~800℃时容易分解，高温时易熔化，从而避免了烟雾及沸腾。用这种合金处理铁水时，当Ce%=0.02~0.04%时，石墨由片状变为蠕虫状。

1.4.1.6 美国近年来提出用高Mg-Ce合金附加微量Al,Ca处理铁水生产蠕铁 这种合金扩大了铁水生产蠕铁的含S量范围，在铁水含S量增加后，反而会增加蠕虫状石墨的几率。由于工艺稳定性差，尚有待于进一步研究。

1.4.2 以稀土合金为基的蠕化剂

1.4.2.1 以混合稀土金属作为蠕化剂 英国于1947年用Ce处理铁水制取球墨铸铁时发现，当铁水中S%<0.015%，Ce%>0.02%，Si含量足够高时，过共晶铁水析出了蠕虫状石墨。从此世界各国开始了用Ce处理铁水制取蠕铁的研究。奥地利研究部门成功地用稀土铺混合金属(RE%达99.0%，49%Ce)获得了蠕虫状石墨。这一方法在德国得到了广泛应用稀土混合金属的加入量取决于原铁水的S%和O%，只要保证RE%>0.02%的残留量即可。这种工艺生产要求铁水的基本成分与球铁相似，C<3.7%,Si<3.0%。

1.4.2.2 稀土-硅-铁系蠕化剂 稀土硅铁合金是原苏联和我国经常采用的蠕化剂，这种合金通常含有稀土元素20~30%，Si%=40~50%，其余为Fe。我国是稀土资源丰富的国度，从1965年起我国铸造研究人员就开始了稀土硅铁制取蠕铁的工作。稀土加入铁水后，起脱S、脱氧净化铁水作用，残余的稀土元素才起蠕化作用。

1.4.2.3 稀土-硅-钙合金蠕化剂 针对稀土硅铁合金蠕化处理不够稳定，加入量

范围较窄的问题,我国铸造工作者在稀土硅铁合金基础上开发了稀土硅钙合金。合金成分为10~15%的稀土,15~20%Ca,50%Si,其余为Fe。实验表明,稀土和钙都有蠕化作用,由于钙的加入,放宽了合金的加入范围,白口倾向减小。稀土硅钙与铁水相互作用后,会在其表面生成氧化膜和S化物薄膜,阻碍合金和铁水进一步反应。因此必须打破这层薄膜,通常采用助熔剂(如萤石)或Mg,Zn,Al引爆。这种合金适合于低S高温铁水,并适合于大量生产薄壁蠕铁件。

1.4.2.4 稀土-镁合金蠕化剂 国外以Mg为主的蠕化剂稀土元素含量都比较少,一般小于1%。我国开发生产球铁的稀土镁合金作为蠕化剂。如我国普遍使用的6#合金;7~9%Mg,6%~8%RE,35~40%Si等。其中镁元素除了起蠕化作用外,还可起引爆和搅拌作用。在稀土镁合金中加入一定量的元素Zn(熔点419℃,沸点907℃),可协助镁起到引爆和搅拌作用。提高蠕化元素的吸收率,此外,Zn还可以提高蠕化剂的密度,从而提高合金的吸收率。

1.4.3 以钙为主的蠕化剂

根据有关文献介绍,日本研究人员在硅钙颗粒表面覆盖 CaCl_2 ,稀土氯化物、Bi(氧化铍或氯化物)和铝(Al_2O_3 , AlCl_3)制成蠕化剂,稀土元素作为球化剂,铍、铝作为反球化元素。

合金成分为:15% CaCl_2 ,球化剂和反球化剂总量小于25%,其余为硅钙。这种蠕化剂具有易熔于铁水、成分均匀能力强、渣量少等优点。另一种以钙为主,加入少量Mg、Ce、Bi和Al制成蠕化剂。

欧洲两家铸造厂在试用以钙为主的Ca-Ce-Si-Fe合金,由于Ce和Ca同时加入可减少Ce单独使用时的加入量。用来处理 $S=0.015\%$ 的合金成分为35%Ca、3%RE、50%Si,其余为铁,当加入量大于1.4%时即可获得蠕墨铸铁^[25,26]。

1.4.4 现有生产工艺的局限性

以镁为基的蠕化剂的处理工艺局限:

1. 用镁生产蠕墨铸铁是非常困难的,获得蠕虫状石墨的残留镁量范围仅有0.005%, $Mg_{残}=0.015\sim0.020\%$,要求这样精确的控制镁的含量,在大规模生产上是很难做到的。采用钛或铝作反球化剂,残留镁的上量也仅为0.030%,而且由于钛的化合物的存在,机械加工变得困难,回炉料和废铸件中残存钛,也会引起钛的积累和污染的问题。

2. 镁的熔点为 651°C , 沸点为 1107°C , 在铁水浇注时反应激烈, 自行沸腾, 产生烟雾和刺眼的镁光, 工作环境差。

3. 镁的加入量是由处理的铁水的重量以及铁水的含 S 量来决定的。铁水的称量微量变化和含 S 量的波动都会影响蠕化效果。一般铁水必须进行预处理, 使处理后的铁水含 S 量 $S\% < 0.02\%$ 。

以稀土为基的蠕化处理工艺局限:

1. 获得蠕虫状石墨的残留稀土量稍高于镁的残留量, 但也仅为 $R \text{ 残} = 0.016 \sim 0.030\%$, 而且稀土处理时的白口倾向比较大。

2. 稀土的密度为 6.768g/cm^3 时, 熔点是一般在 1000°C 左右。由于稀土合金没有沸腾能力, 合金的密度较小, 处理时易漂浮在液面, 得不到很好的搅拌。另外, 稀土元素属于重原子金属, 原子半径大, 在铁水中的自扩散能力弱, 须人工搅拌或加入少量镁才行; 目前还没有较好的搅拌方法。

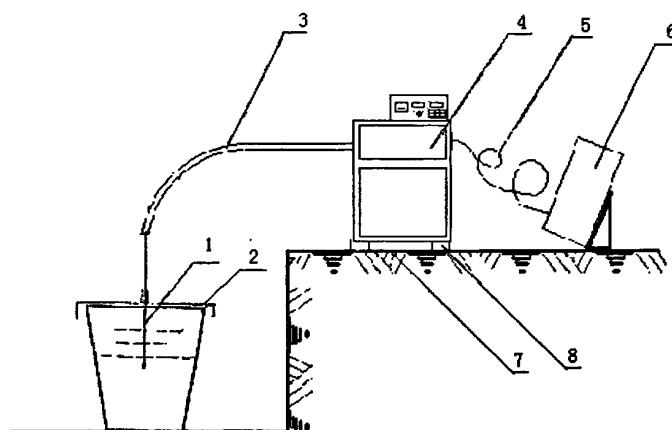
3. 与镁一样, 稀土的加入量也是由铁水的重量和铁水的含 S 量决定的, 铁水加入蠕化剂前必须进行脱 S 预处理^[27]。

1.5 喂线技术与其在蠕墨铸铁生产中应用的优势

1.5.1 喂线技术

喂线技术最早起步于二十世纪七十年代的日本主要应用于钢的精炼技术。主要在钢水中完成以下操作: 进行精炼以获得氧、S 含量很低的清洁钢; 进行加钙处理, 以改变夹杂物的特性; 添加合金元素, 以精确调整钢水的化学成分或使其微合金化^[28]。随着喂线技术在炼钢生产中的成功应用, 工业发达国家如: 美国、法国、德国、意大利等先后进行了在铸铁生产中采用喂线技术的研究和应用。经合金包芯线技术用于铸造生产完成铁水脱 S、加镁处理、微合金化、孕育处理。所谓喂线技术, 是包芯线制造技术和应用技术的总称。它是先将欲加入到钢水和铁水中的各种添加剂(脱氧剂、脱 S 剂、变质剂、合金等)破碎成一定颗粒度, 然后通过包芯机用冷轧钢带将其包裹成为一条具有一定直径尺寸的芯线, 最后用喂线机以一定速度将其喂入到钢水或铁水底部, 随着包芯线外皮的熔化, 添加剂在指定的位置释放出来, 以达到处理钢水和铁水的目的^[29]。由于铁液高度的压力作用和包盖隔断空气的有效流动, 再加上合金包芯线是以一定速度的连续插入, 这样既可避免镁蒸汽的瞬间大量爆发, 保证高镁合金的安全加入, 又可避免镁的大量逸出和烧损, 提高镁在铁液中吸收率^[30]。

喂线技术具有以下优点：合金利用率高、添加剂用量少、处理成本低、操作安全可靠、对环境污染小、易实现机械化和自动化^[31]。喂线技术示意图如图 1-7 所示：



1. 包芯线 2. 包盖 3. 导管 4. 喂线机 6. 线圈 7. 安装平台 8. 安装用槽钢

图1-7 卧式喂线机的安装示意图

Fig. 1-7 The installation map of horizontal wire feeding machine

1.5.2 喂线技术理论依据

通过喂线技术学者的研究，以下的几组数据是喂线技术应用高 Mg 合金生产球墨铸铁的主要工艺参数同时也说明了喂线技术在实际生产中应用的理论依据。

喂线速度；喂线长度；铁水处理温度；包芯线的质量；包芯线进入铁水的入射角度。构成了喂线技术的主要工艺参数。

包芯线外皮的熔化机理：

不少学者认为，包芯线的熔化过程是这样的：包芯线刚进入铁水（或钢水）时包芯线周围的铁水由于受到激冷而形成一层“铁壳”→“铁壳”随时间的推移受热逐渐熔化→包芯线的包皮不断软化→到处理包的底部时包皮熔化，从而使钢皮包覆的粉剂开始与铁水（或钢水）接触并发生反应。根据这一熔化理论，他们推导出了一个包芯线熔化时所处钢水深度的计算公式，见公式(1-2)。

$$H = A\delta\left[1 - \frac{\delta}{D}\right] \times V \quad (1-2)$$

式中： H 包芯线的喂入深度，mm； D 包芯线直径，mm； V 包芯线的喂入速度，m/min； d 钢皮厚度，mm； A 与钢皮材质铁水（钢水）相关的系数。

1.5.3 喂线技术在铸铁生产中的应用

1.5.3.1 合金化 喂线技术为往铁水中加入合金提供了一个有效而又精确的控制方法，由于所添加的元素在合金化过程中被氧化的机会很少，因而添加元素的收得率很高；其次由于可以在已装满铁水的炉子或铁水包中进行喂线处理，因而便于进行合金成份微调，这在其它方法条件下是难以做到的；再就是由于加量精确，因而可以使加入的合金总量最少，从而节约合金的费用。

1.5.3.2 孕育处理 将合金芯线技术应用于灰铁的孕育处理：1) 是基于用其进行合金化时的高效率；2) 是能精确地控制孕育剂的加入量；3) 是能实现随流孕育和瞬时孕育。由于用包芯线添加合金和孕育剂准确，收得率高，而且容易重现，因而与常规的方法相比，即可大幅度降原材料的消耗，又可消耗孕育不足和因安全系数方面的许多原因而出现过孕育的可能性，并从根本上避免用人工方法添加合金或孕育剂的处理作业中造成的误差。采用和不采用合金芯线技术的元素标准偏差，见表 1-4。

表 1-4 元素标准偏差(Wt %)

Table 1-4 Standard deviation of elements(Wt %)

元素	范 围	标准偏差	
		不喂线	喂线
Si	1.90~2.20	0.09	0.05
Cr	1.15~1.40	0.03	0.02
Cu	0.20~0.25	0.07	0.01

1.5.3.3 脱S 国内球墨铸铁厂多采用酸性冲天炉生产铁水，原铁水的含S量通常可达到0.15%，为了比较经济地生产优质球墨铸铁，必须在加镁处理之前，将原铁水地含S量降到0.015%左右。当前，都是在用 CaC_2 进行脱S，即向铁水中喷入或洒入颗粒状碳化钙。这类方法地优点是成本低，操作简单，但存在反应不彻底，常产生有公害的炉渣和析出反应性炉尘，对环境和人体造成严重影响。用喂线法加入铁水中的碳化钙会被完全消耗掉，因而再不能形成有公害的炉渣；其次是再也不能析出反应性炉尘；第三碳化钙的用量将大大减少(如用常规方法除掉0.10%S，每吨铁需消耗11kg碳化钙，情况最好的铸造厂也得7kg

左右，而用喂线法时，却只需加入4.5kg。

1.5.3.4 加镁球化处理 在过去虽然已研制出许多具有各种各样各有优点的加镁球化工艺，但他们都存在着这样或那样的缺点。常用的球化处理工艺除冲入法，还有转包法、盖包法、型内法、喂线法等。表中列出的是喂线法和其他加镁处理方法之间的一些简要对比。

从表 1-5 可以看出，在对铁水进行加镁处理时，喂线法较之其它方法具有许多优越性。喂线法不仅具有污染小、可控性好、渣量小、温度损失小、增硅量低的有点，而且有资本投入较低、维护费用低、处理成本低、生产效率高等优点。

表 1-5 喂线法和常规加镁处理方法的对比

Table 1-5 Comparison between wire injection process and common adding magnesium method

—	冲入法	转包法	型内法	盖包法	喂线法
环境改善	差	好	好	好	好
过程控制	差	好	差	好	好
渣量	多	少	少	多	少
资本投入	低	高	低	低	低
温度损失	小	高	小	小	小
维护费用	低	高	低	低	低
处理成本	高	低	低	高	低
增硅量	高	低	低	高	低
生产效率	高	高	低	高	高

1.5.3.5 球铁的孕育处理 将喂线技术用于孕育处理是基于其进行合金化时的高效率；再就是由于它能精确地控制孕育剂的加入量，因而还可以减少孕育剂的消耗，降低生产成本。上世纪70年代中叶，美国、德国相继开展了喂线法孕育处理铸铁的应用研究，这项技术在80年代初得到应用发展，现已成为灰铁、蠕铁及球铁的孕育处理的有效技术手段。最主要的喂线应用场合是随流孕育和浇包喂线孕育。芯线的规格在直径9~16mm，而孕育用的芯线分两种：一是随流浇注用的直径较细，一般为2.4~5.0mm；另一种为往铁液包内喂入的直径粗些，视铁液量的多少选择，直径在6~13mm^[32]。

1.5.4 喂线技术应用在蠕墨铸铁生产中的优势

针对于在 1.4.4 中提到的现有蠕墨铸铁生产中存在的局限性，喂线技术的优势所在如下：

1. 针对于现有工艺中蠕化元素的残留量范围窄的缺点：

喂线技术应用在浙江某厂生产的球墨铸铁铸件。通过直读光谱对球化处理过的铁水进行成分分析如表 1-6 所示^[33]。

表 1-6 直读光谱分析结果(Wt %)

Table 1-6 Result by direct-reading spectrograph (Wt %)

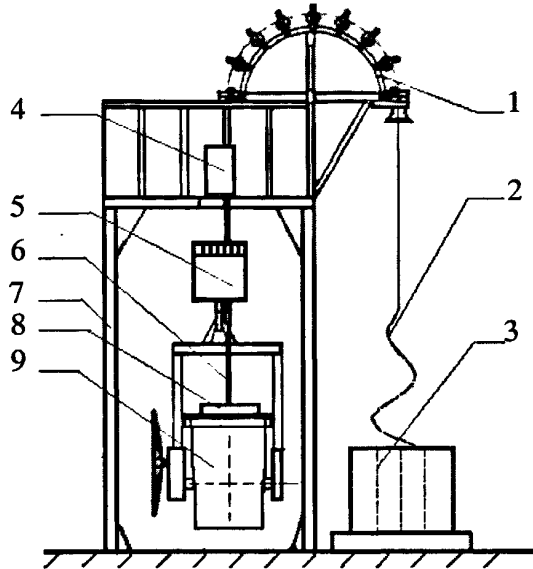
批次号	化学成分(%)						
	C	Si	Mn	P	S	RE	Mg
W16H	3.70	2.78	0.24	0.033	0.013	0.010	0.034
W17F	3.66	2.81	0.27	0.034	0.014	0.009	0.039
W17C	3.65	2.79	0.27	0.035	0.015	0.012	0.037
W17K	3.72	2.85	0.27	0.031	0.012	0.010	0.039
W17L	3.67	2.79	0.27	0.033	0.012	0.009	0.031
W18A	3.72	2.75	0.27	0.034	0.014	0.011	0.037
W18B	3.79	2.77	0.26	0.041	0.014	0.013	0.036
W18E	3.78	2.71	0.25	0.037	0.015	0.009	0.036
W18H	3.68	2.73	0.27	0.038	0.012	0.012	0.037
W18I	3.74	2.74	0.28	0.042	0.016	0.013	0.039
W18J	3.71	2.73	0.27	0.038	0.013	0.011	0.040
W18K	3.71	2.82	0.26	0.039	0.014	0.013	0.038
W19A	3.80	2.79	0.27	0.042	0.014	0.012	0.033
W19E	3.79	2.76	0.28	0.041	0.014	0.011	0.032

从表 1-6 中我们可以得出在进行的 14 次取样中铸铁中 Mg_残被控制在 0.03%~0.04%，RE_残被控制在 0.009%~0.013%。这说明喂线技术可以精确的将铸铁中的 Mg_残和 RE_残。

2. 针对于镁的熔点为651℃,沸点为1107℃，在铁水浇注时反应激烈，自行沸腾，产生烟雾和刺眼的镁光，工作环境差的缺点：

喂线技术通过铸造用喂线处理站的应用，可避免蠕化剂的大量逸出和烧损，提高蠕化剂在铁液中的吸收率，防止镁蒸气的瞬间大量爆发，保证合金的安全加入，又可减少镁光，烟尘的污染，改善生产环境。铸造用喂线处理站示意图如图 1-8 所示。

喂线技术可以同计算机技术相结合提高铸造生产的自动化水平，图1-9为喂线技术的自动化控制流程。如图中所示如果可以迅速的取代即将处理的铁水的各种参数喂线技术就可一精确的控制包芯线的加入量与加入速度，这样就达



1.包芯线圈 2.包芯线 3.导线架 4.喂线机 5.处理包挂钩
6.喂线导管 7.处理站 8.包盖 9.处理包

图 1-8 典型的立式喂线处理站

Fig. 1-8 Classical vertical treatment station of wire injection process

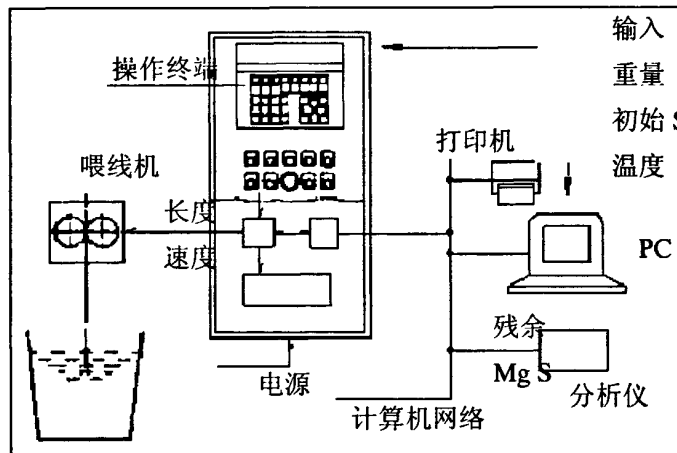


图1-9 喂线自动控制系统

Fig. 1-9 Cored wire control system

到了实时的控制铁水的成分进而控制组织达到铸造生产的闭环控制。

通过以上的说明我们可以总结出喂线技术在蠕墨铸铁生产中的几点优势：

1. 可以精确稳定的控制铁水蠕化元素的残留量。
2. 又可减少镁光，烟尘的污染，改善生产环境。
3. 提高铸造生产的自动化水平达到铸造生产的闭环控制^[34]。

1.6 课题的主要研究内容

1. CaC_2 的加入量对铸铁中 S 含量的影响；
2. 纯 Mg 包芯线加入量对蠕墨铸铁石墨形态的影响趋势，获得蠕虫状石墨的最佳纯 Mg 包芯线加入量；
3. 稀土硅铁包芯线加入量对蠕墨铸铁石墨形态的影响趋势，获得蠕虫状石墨的最佳稀土包芯线加入量；
4. 铸件的冷却速度对铸铁石墨形态的影响。

第2章 试验材料及研究方法

2.1 试验材料

2.1.1 试验用包芯线

由于在喂线法生产蠕墨铸铁的试验过程中,只需要处理 10kg 的铁水。根据以往的研究表明,整个包芯线喂入铁水包的处理过程中完全熔化,才能达到最佳的处理效果,而蠕化处理对成分的要求极为严格,处理 10kg 的铁水通过计算只需要加入及克至十几克的蠕化剂,所以我们选择 $\varnothing 5\text{mm}$ 的包芯线。分别生产蠕化处理用纯 Mg 包芯线,稀土包芯线和孕育处理用 75-Si-Fe 包芯线(以下简称 Mg 线,稀土硅铁线和硅铁线)。表 2-1 为三种包芯线内粉料的成分。图 2-1 和图 2-2 分别为生产 $\varnothing 5\text{mm}$ 的生产设备与生产出的 $\varnothing 5\text{mm}$ 包芯线。

表 2-1 三种包芯线内粉料的成分

Table 2-1 Component cored wire

粉料名称	钝化纯 Mg		75-Si-Fe		稀土硅铁	
化学成分(%)	Mg	99	Si	75	Ce	30
					Si	37
	MgO	1	Fe	其余	Ca	1.8
					Fe	其余

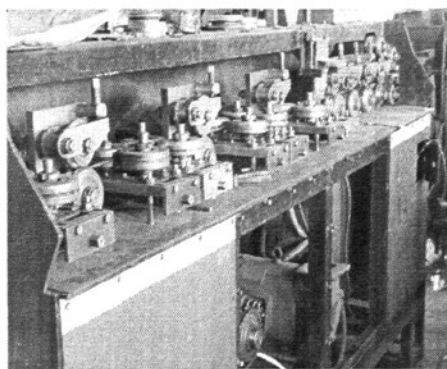


图 2-1 $\varnothing 5\text{mm}$ 包芯线的生产设备

Fig. 2-1 Production facility of the $\varnothing 5\text{mm}$ cored wire

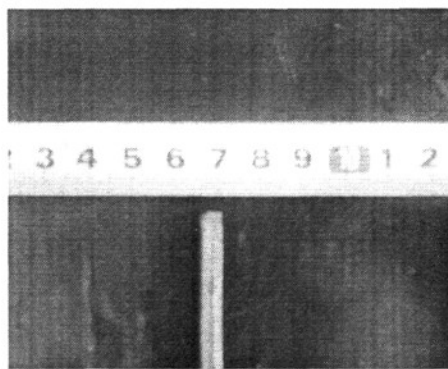


图 2-2 $\varnothing 5\text{mm}$ 包芯线

Fig. 2-2 $\varnothing 5\text{mm}$ cored wire

取不同长度的 Mg 线，稀土硅铁线和硅铁线对长度和质量进行测量获得单位长度的 Mg 线，稀土硅铁线和硅铁线所含有的粉料质量如表 2-2 至表 2-4。

表 2-2 单位长度 Mg 线纯 Mg 含量

Table 2-2The weigh of Mg Per unit milimeter cored wire

序号	长度(mm)	质量(g)	单位长度 Mg 质量 (g/mm)	平均值(g/mm)
1	98.0	6.27	0.064	0.0125
2	103.3	6.50	0.065	
3	118.9	7.49	0.063	
4	98.9	6.33	0.064	
5	97.7	6.16	0.063	

表 2-3 单位长度稀土硅铁线稀土硅铁含量

Table 2-3The weigh of RE-Si-Fe Per unit milimeter cored wire

序号	长度(mm)	稀土硅铁含量(g)	单位长度稀土硅铁含 量(g/mm)	平均值(g/mm)
1	110.4	9.83	0.089	0.0365
2	101.7	9.15	0.090	
3	112.2	9.76	0.087	
4	119.6	10.64	0.089	
5	99.0	8.71	0.088	

表 2-4 单位长度硅铁线 75-Si-Fe 含量

Table 2-4The weigh of 75m-Si-Fe Per unit milimeter cored wire

序号	长度(mm)	硅铁的含(g)	单位长度硅铁的含 量(g/mm)	平均值(g/mm)
1	103.0	8.343	0.081	0.0285
2	99.4	7.852	0.079	
3	100.0	8.30	0.083	
4	100.8	7.862	0.078	
5	97.3	7.784	0.080	

经过对三种 Ø5mm 包芯线测量，得出 Ø5mm 包芯线外皮钢带长 120mm 质量为 6.3g，单位长度钢带重 0.0525g/mm。

2.1.2 试验用炉料

试验用炉料成分与配料后计算的炉料成分，采用100kw中频感应电炉熔炼铁水，每炉10kg。铁水出炉温度为1420℃~1460℃。经过对炉料的成分进行计算配比试验需要的原铁水成分，经过计算的原铁水成分如表2-5所示。

表 2-5 炉料配比
Table 2-5 Charge material mixture ratio

炉料 名称	炉料成分(%)					配料 比例 (%)	炉料 重量 (kg)
	C	Si	S	Mn	P		
铸 18 生铁	4.08	1.85	0.044	0.43	0.092	90	9
Q235	0.14~0.22	0.30	0.050	0.30~0.65	0.045	10	1
配成铁 水成分	3.686~3.694	1.69	0.0446	0.417~0.452	0.0873	—	10

2.1.3 试样的制备

通过喂线法生产蠕墨铸铁，为获得合格蠕化率的蠕墨铸铁，需要根原铁水的含 S 量加入适量脱 S 剂将铁水中 S 的含量控制在 0.01~0.015% 范围内。出炉后加入合适量的蠕化剂，使铸铁中的石墨蠕化。铸件的壁厚对蠕墨铸铁的蠕化率产生影响。为获得加入脱 S 剂的最佳加入量，蠕化剂的最佳加入量以及铸件的壁厚对石墨形态的影响，本文设计了如下的试验方案。

1. 根据生铁与废钢的成分计算配料确定原铁水中的含 S 量范围，加入不同量的脱 S 剂，直读光谱分析脱 S 前后的含 S 量，根据脱 S 效率选择合适的脱 S 剂与加入量将铁水的含 S 量控制在 0.01%~0.015%。

2. 参考传统蠕墨铸铁工艺中 Mg 的加入量以及喂线技术在球墨铸铁生产中应用的数据，计算加入铁水中的 Mg 量与稀土量根据计算出的 Mg 线加入量。熔炼 10kg 铁水加入脱 S 剂，分别加入不同的 Mg 线进行处理同时加入固定量的稀土线与 0.125% 75-Si-Fe，获得形成蠕虫状石墨最优的 Mg 残留量的范围。

3. 熔炼 10kg 铁水加入适量的脱 S 剂，在蠕虫状石墨形成的最优的 Mg 的加入量范围内加入 Mg 线同时加入不同的量的稀土线在加入 0.125% 75Fe-Si，取金相片样，直读光谱样获得铸铁中稀土残留量对石墨形态的影响趋势获得形成蠕虫状石墨最优的稀土残留量的范围

4. 熔炼 10kg 铁水加入适量的脱 S 剂，在蠕虫状石墨形成的最优的 Mg 的加入量范围内加入 Mg 线同时加入最佳量的稀土硅铁线，浇注梯形试样，获得不同的凝固时间对铸铁石墨形态的影响趋势。

2.2 分析方法

2.2.1 材料的成分分析

材料的成分分析采用哈尔滨东安发动机公司铸造 3 车间的 ARL4460 直读光谱仪对试样的成分进行光谱分析。

2.2.2 石墨形态的观察

选取浇注好的试样，在砂轮上将其一面磨平到脚，用水砂纸初磨，在使用 01-05 金相砂纸依次磨光，没换一号砂纸时，应将试样清洗、擦干并在水平旋转 90 度后继续磨光，最后用 Cr_2O_3 进行抛光。

采用 OLYMPUS GX71 倒置式金相显微镜，最大放大倍数 1500 倍，最小分辨率 $0.37\mu\text{m}$ 对试样进行石墨形态的观察，分别选取 100 倍和 500 倍的放大倍数照金相。

2.2.3 能谱分析

能谱分析采用 FEI Sirion 型扫描电镜所配的能谱仪对试样所选的区域进行能谱分析。能谱的最大分辨率 129eV。

第3章 CaC_2 加入量对铁水中 S 含量的影响

3.1 引言

根据蠕墨铸铁中蠕虫状石墨的形成机理，蠕化元素加入后先对铸铁进行脱 S 脱 O 后残留在铸铁中的蠕化元素才起到蠕化的做用。要获得蠕虫状石墨铸铁中的蠕化元素残留量范围很窄，所以要严格控制蠕化元素的加入量。铸铁中的 S 对铸铁中的蠕化元素的残留量影响很大，所以试验中要对蠕化处理前的铁水进行预脱 S，减小 S 对蠕化元素的影响。

3.2 CaC_2 脱 S 的试验结果

根据所配的炉料成分计算所得原铁水含 S(0.417~0.452%)，根据传统蠕墨铸铁生产的要求，要求蠕化处理前原铁水的含 S(0.01%~0.02%)。所以要对蠕化处理前的铁水进行脱 S 预处理。本试验选择 CaC_2 作为脱 S 剂。

根据对 5 炉 10kg 铁水 CaC_2 加入前后的成分对比如表 3-1:

表 3-1 CaC_2 加入前后铁水成分对比

Table 3-6 Componet of the cast iron int treatment of CaC_2

试样名称		化学成分(%)					加入 $\text{CaC}_2(\text{g})$	脱 S 效 率(%)
		C	Si	Mn	P	S		
第 1 炉	原铁水	3.86	1.64	0.31	0.076	0.38	80	0
	脱 S 后	3.78	1.66	0.35	0.074	0.38		
第 2 炉	原铁水	3.89	1.58	0.32	0.083	0.39	100	35.9
	脱 S 后	3.88	1.60	0.32	0.079	0.025		
第 3 炉	原铁水	3.92	1.56	0.32	0.076	0.038	120	57.9
	脱 S 后	4.10	1.56	0.35	0.075	0.016		
第 4 炉	原铁水	3.96	1.58	0.33	0.078	0.042	140	73.3
	脱 S 后	4.01	1.54	0.35	0.073	0.0107		
第 5 炉	原铁水	3.94	1.42	0.30	0.064	0.040	160	70
	脱 S 后	3.88	1.44	0.34	0.066	0.012		

根据对处理前后成分的对比以及要求蠕化处理钱原铁水的含 S 量必须控制在 0.01~0.02%内的要求，可以观察到每 10kg 的原铁水中加入 140g 的 CaC_2 ，可以达到将铁水中的 S 降低到 0.0107 可以达到要求。为了确定这试验的可重

复性，对 3 炉 10kg 铁水 CaC_2 加入前后的成分对比如表 3-2:

表 3-2 CaC_2 加入前后铁水成分对比

Table 3-2 Componet of the cast iron int treatment of CaC_2

试样名称		化学成分(%)					加入 CaC ₂ (g)	脱 S 效 率(%)
		C	Si	Mn	P	S		
第 1 炉	原铁水	3.76	1.59	0.37	0.076	0.38	110	40.0
	脱 S 后	3.78	1.60	0.36	0.073	0.228		
第 2 炉	原铁水	3.88	1.57	0.37	0.081	0.39	120	61.8
	脱 S 后	3.88	1.60	0.32	0.079	0.015		
第 3 炉	原铁水	3.90	1.57	0.38	0.074	0.038	130	68.0
	脱 S 后	4.20	1.56	0.35	0.075	0.012		

根据表 3-1 和表 3-2 本文绘制了 CaC_2 的加入量与脱 S 效率的关系曲线见图 3-1。

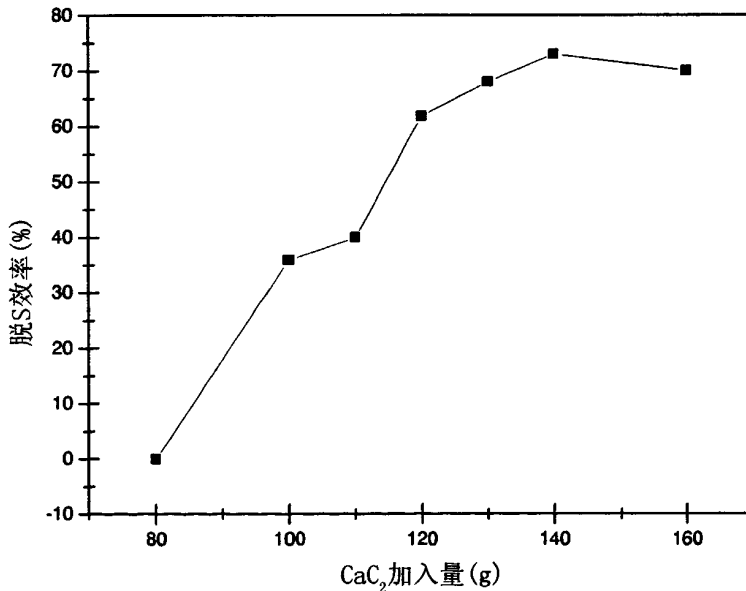


图 3-1 CaC_2 加入量与脱 S 效率的关系

Fig. 3-1 The relationship of the the desulphurization efficiency and the CaC_2 adding

3.3 CaC_2 脱 S 的机理分析

在整个的曲线上我们可以观察到，随着 CaC_2 的加入量不断的增加 CaC_2 的脱 S 效率有放缓的趋势。加入 80g 的 CaC_2 理论上来说会脱掉 40g 的 S，但是

试验结果显示并脱 S, 根据 CaC_2 的脱 S 机理, 铁水中 CaC_2 的脱 S 体系, 脱 S 产物为 CaS 、 CaO 。该体系中 $S=8$ 、 $R=3$ 、 $C=5$ 、 $F=5$ 、 $f=2$ 。铁水会发生式(3-1)至式(3-3)等三个独立的平衡反应。



$$\Delta G^0 = 2750 - 82.88T \quad \text{J/mol}$$



$$\Delta G^0 = -352790 + 106.7T \quad \text{J/mol}$$



$$\Delta G^0 = -462750 + 137.74.7T \quad \text{J/mol}$$

在 $a_c=1$ 时, 根据以上 3 个平衡反应的 ΔG^0 可求出平衡时的 a_s 、 a_o 和 p_{co} 值, 即式 3-4 至式 3-6

$$\lg a_s = -18424/T + 5.57 \quad (3-4)$$

$$\lg a_o = -18424/T + 5.57 \quad (3-5)$$

$$\lg p_{co} = -24311/T + 11.53 \quad (3-6)$$

由此求得各温度下平衡时的 a_s 、 a_o 和 p_{co} 值(见表 3-3)。

表 3-3 CaC_2 脱 S 体系平衡时 a_s 、 a_o 和 p_{co} 值

Table 3-3 Equilibrium value of a_s 、 a_o and p_{co} in dusulphurization system of CaC_2

T(°C)	$a_s \times 10^5 (\%)$	$a_o \times 10^3 (\%)$	a_s / a_o
1250	5.81	8.22	141
1300	5.77	6.19	107
1350	5.73	4.75	82.8
1400	5.70	3.70	64.9
1450	5.76	2.93	51.6

由表 3-3 可知, 独加入 CaC_2 进行铁水脱 S 时, 脱 S 极限可达 $a_s=10^{-6}\%$, 脱氧极限可达 $a_o=10^{-8}\%$ 。使用 CaC_2 之所以比使用 CaO 脱 S 效果好是因为后者

$p_{\text{CO}}=1\text{p}^\circ$ 时,相应的平衡 a_{O} 只能达到 10-5%;而前者在 CaC_2 、 CaS 、 CaO 共存的平衡体系中,由反应(3-6)控制的 a_{O} 大约可达到 10-8%,平衡时的 $a_{\text{O}}/a_{\text{S}}$ 值在 103~283 之间,所以 a_{S} 也能达到很低的水平。可见降低 a_{O} 是降低 a_{S} 的前提。虽然 CaC_2 脱 S 体系具有很强的脱 S 能力,但在实际生产中喷吹 CaC_2 并不能达到深脱 S 的效果,这是因为采用 CaC_2 脱 S 属于固、液两相反应,反应速度较慢,在实际生产条件下没有足够的时间使其达到所期望的深脱 S 程度。

通过以上的分析就可以解释了,加入 80g 的 CaC_2 没有脱 S 效率的原因,加入的 CaC_2 并没有和铁液中的 S 充分的反应。

3.4 本章小结

在喂线技术生产蠕墨铸铁的炉前脱 S 预处理的试验中本文选择了在 10kg 的铁水中加入 140g CaC_2 的加入量,经过试验证明可以将原铁水中的 S 控制在 0.01~0.015%之间。

第4章 蠕化剂加入量与铸件冷却速度对石墨形态的影响

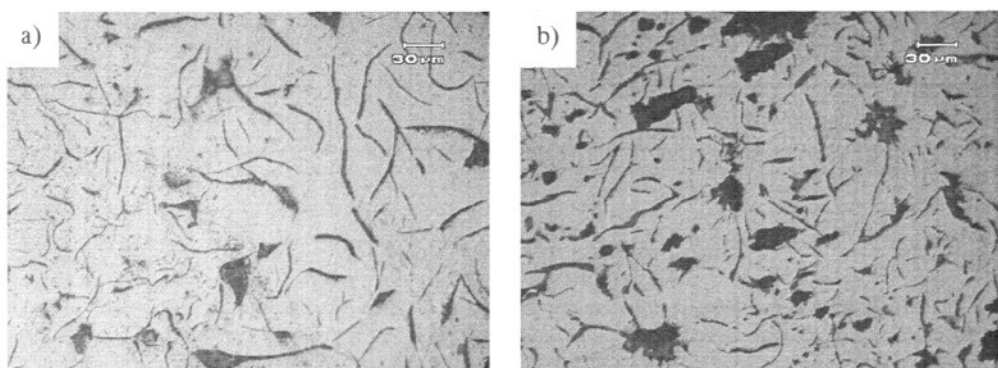
4.1 引言

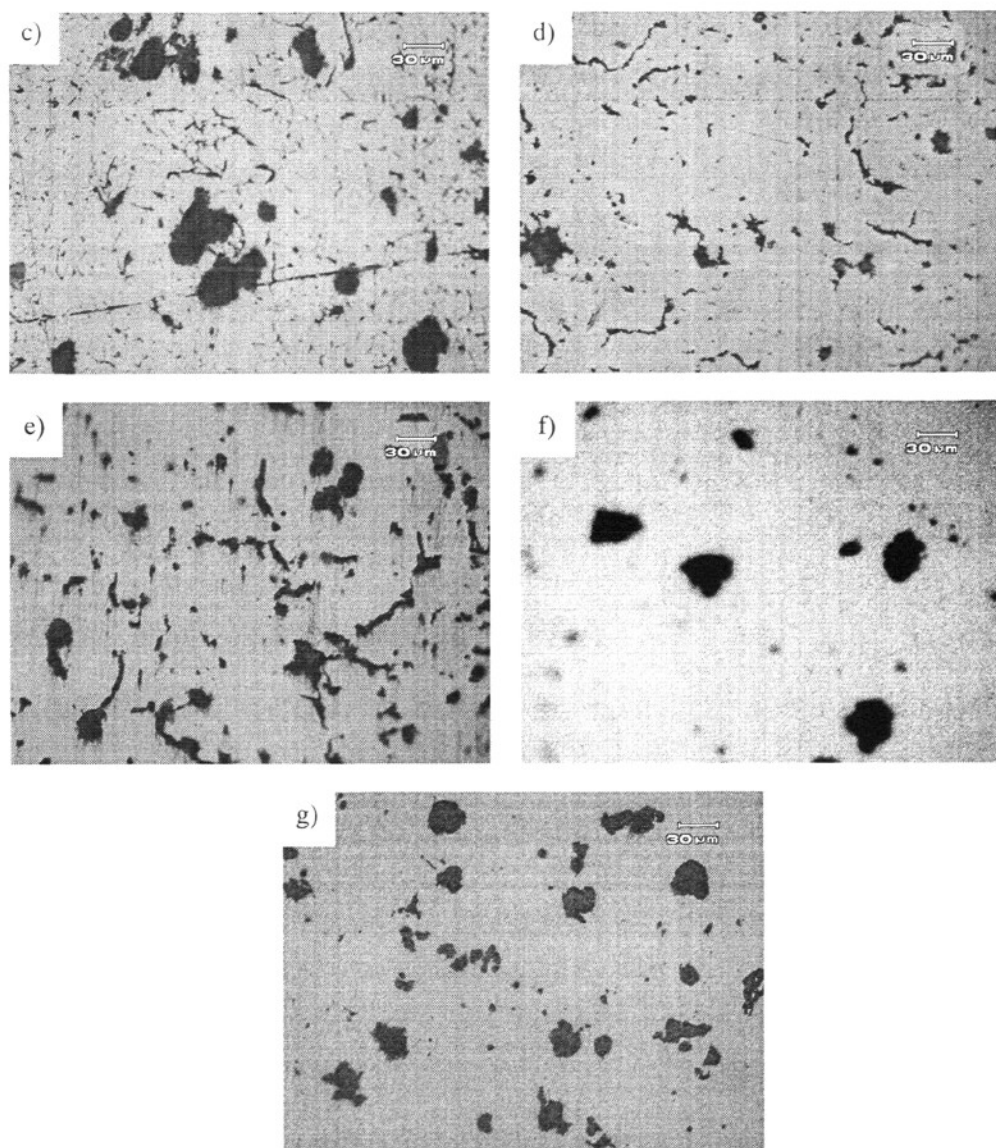
试样研磨、抛光后，光镜下观察石墨形态以及其分布，选择具有代表性的试样进行拍照和腐蚀观察金相基体组织。参照的金相图来源于《中华人民共和国国家标准 GB7216-87》、《中华人民共和国机械行业标准 JB/T 3829-1999》和《铸铁彩色金相学》。本文研究的内容并未涉及到铸铁基体组织，所以未对试验进行腐蚀，只观察石墨形态。

4.2 纯 Mg 线加入量对铸铁石墨形态的影响

4.2.1 试样金相观察结果

为确定 Mg 线加入量对石墨形态的影响趋势，通过试验确定 Mg 线的最佳加入量，试验中加入一定量的稀土硅铁 0.0273%和 75-Si-Fe0.125%，改变加入 Mg 的量，如图 4-1 所示分别为加入 Mg 范围在 0.0125~0.0225%金像照片。由图中观察到随着 Mg 线加入量的增加，石墨形态的变化趋势为片状石墨+C 型石墨→片状石墨→数量更多的 C 型块状石墨→蠕虫状石墨→球状石墨。最佳的 Mg 加入量范围为 0.0225%~0.025%。





a) 0.0125% b) 0.015% c) 0.0187% d) 0.0225% e) 0.025% f) 0.0375% g) 0.05%

图 4-1 不同的 Mg 线加入量对石墨形态影响

Fig.4-1 Morphology of different Mg effect the graphite

4.2.2 纯 Mg 线加入量对蠕化率的影响

通过对纯 Mg 线加入量对铸铁石墨形态的影响的试验分析, 本文得出如图 4-2 所示, 同时加入稀土硅铁 0.0273%, 75-Si-Fe 0.125%时, 纯 Mg 线加入量

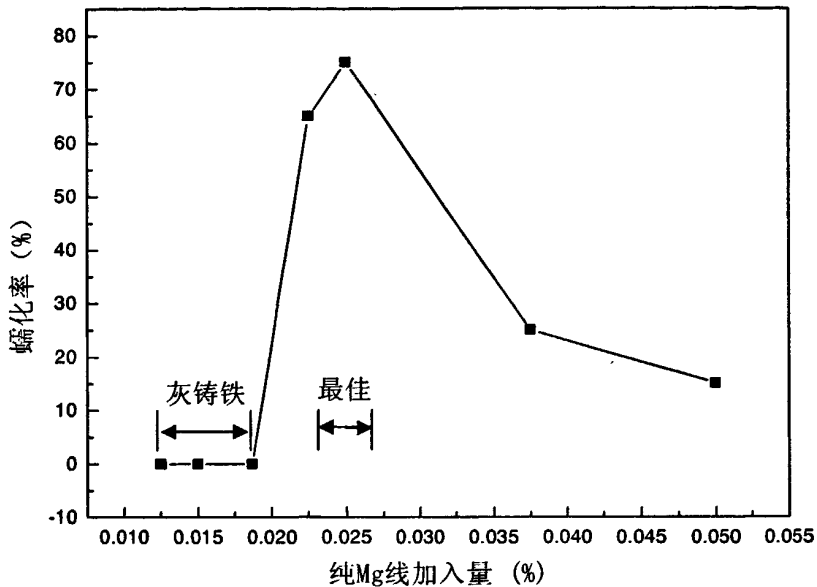


图 4-2 纯 Mg 线加入铁水中钝化 Mg 的比重对铸件蠕化率影响

Fig. 4-2 Effect of the ratio of compacted graphite with the pure Mg

对铸件蠕化率影响。

如图中所示，随着纯 Mg 加入量不断的增加，在纯 Mg 加入量在 0.0125%~0.0187% 范围内铸件的最终石墨形态为片状石墨。0.0225%~0.025% 范围内铸铁中出现蠕虫状石墨，蠕化率在 75%~85% 范围内。当加入量超过 0.025% 时铸铁的球状石墨的数量急剧的增加，蠕虫状石墨的数量急剧的降低。需要得到蠕化率在 75% 以上的 Mg 的加入量范围只有 0.0025% 范围窄较难控制。

4.3 稀土硅铁线加入量对铸铁石墨形态的影响

4.3.1 试样金相观察结果

以纯 Mg 线加入的最佳值为基础，在 0~50mm 的范围内改变稀土硅铁线的加入量，得出如图 4-3 所示不同的稀土硅铁加入量对石墨形态的影响。通过对图 4-3 对比可以发现，稀土硅铁加入量在 0.0~0.0273% 的范围内，并未对铸铁的石墨形态起到决定性的因素。为了证明这一试验结论我们对三次试验进行了能谱分析。

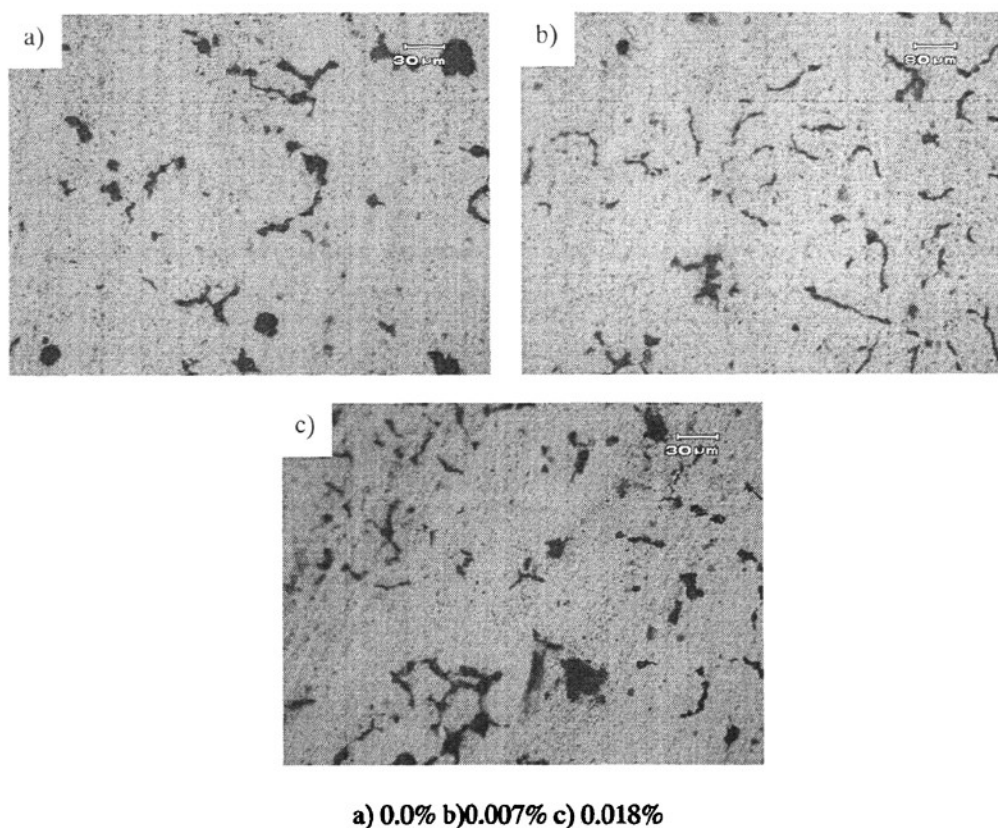


图 4-3 不同的 Mg 线加入量对石墨形态影响

Fig.4-3 Morphology of different Mg effect the graphite

4.3.2 试样的能谱分析结果

图 4-4 到图 4-6 分别为 R-31 试验,R-32 试验和 R-33 试验的 EDS 分析。图 4-7 到图 4-9 分别为 R-31 试验, R-32 试验和 R-33 试验的 EDS 分析时所选区域的扫描电镜照片。表 4-1 为能谱分析的成分,通过对以上试验结果的对比得出,随着稀土硅铁的加入,铁水中 Ce 的含量逐渐的增多,所选区域的能谱成分已经证实了这儿一点。

所选区域的金相图也证实了在金相观察中的试验结果,稀土硅铁加入量在 0.0~0.0273% 的范围内,并未对铸铁的石墨形态以及蠕化率起到决定性的因素。试验中的 Ce 含量有不断的提高但是 R-31 试验中我们并未加入稀土硅铁,所以得出能谱定量分析并不完全准确,但是我们可以对其三次试验进行对比分析。

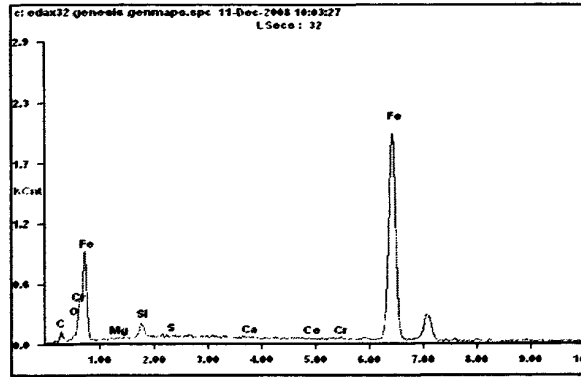


图 4-4 试验的 EDS 分析

Fig. 4-4 EDS analyse of the experiment

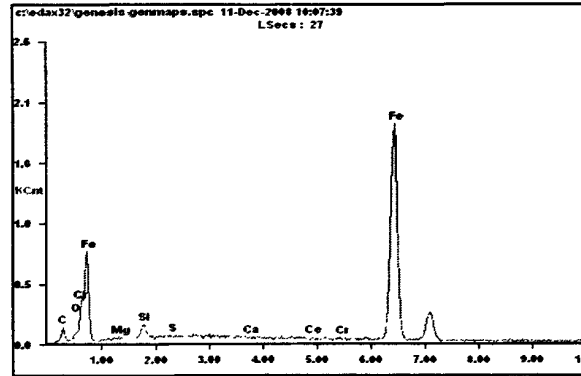


图 4-5 试验的 EDS 分析

Fig. 4-5 EDS analyse of the experiment

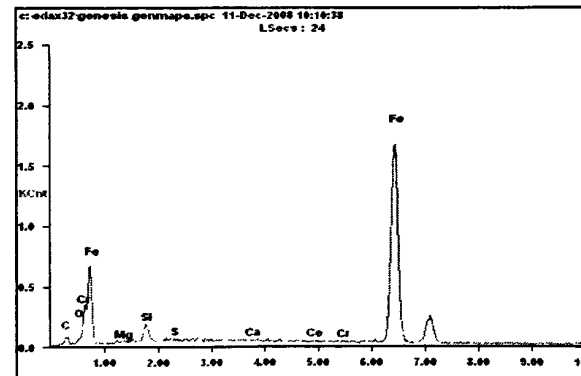


图 4-6 试验的 EDS 分析

Fig. 4-6 EDS analyse of the experiment

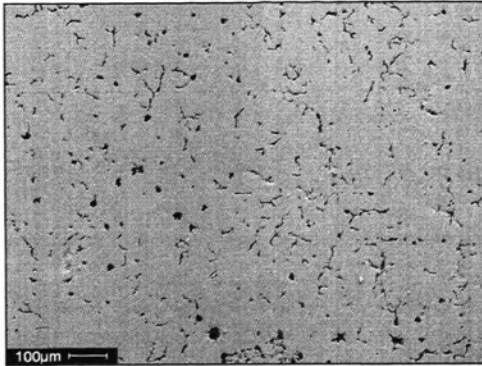


图 4-7 试验的 EDS 分析所选区域
扫描电镜照片

Fig. 4-7 EDS analyse of the area (SEM)

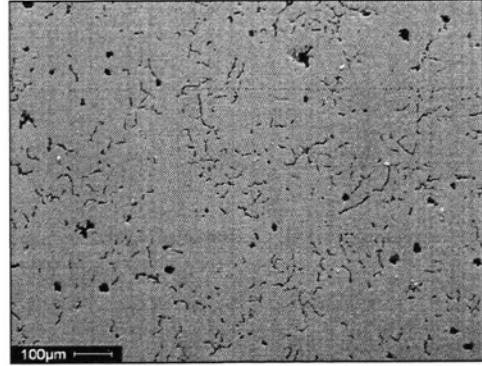


图 4-8 试验的 EDS 分析所选区域
扫描电镜照片

Fig. 4-8 EDS analyse of the area (SEM)

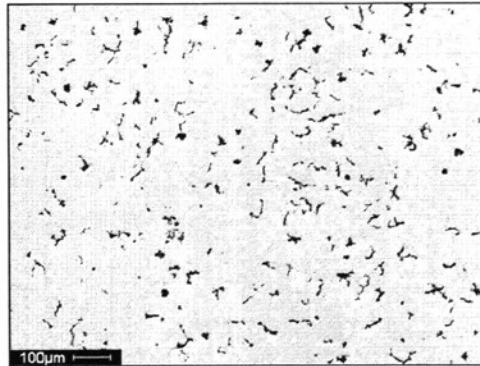


图 4-9 试验的 EDS 分析所选区域扫描电镜照片

Fig. 4-9 EDS analyse of the area (SEM)

表 4-1 能谱分析的成分

Table 4-1 Compennet of EDS analyse

试验 编号	化学成分 (%)								
	C	O	Mg	Si	S	Ca	Ce	Cr	Fe
R-31	09.23	00.00	00.12	01.86	00.12	00.19	00.26	00.31	87.90
R-32	10.85	00.00	00.10	01.61	00.10	00.13	00.60	00.44	86.17
R-33	09.34	00.00	00.07	02.22	00.06	00.25	00.75	00.33	86.98

4.3.3 稀土硅铁线加入量对蠕化率的影响

如图 4-10 所示加入 Mg 0.025%, 75-Si-Fe 0.125%同时分别加入不同量的稀土硅铁对铸铁蠕化率的影响。

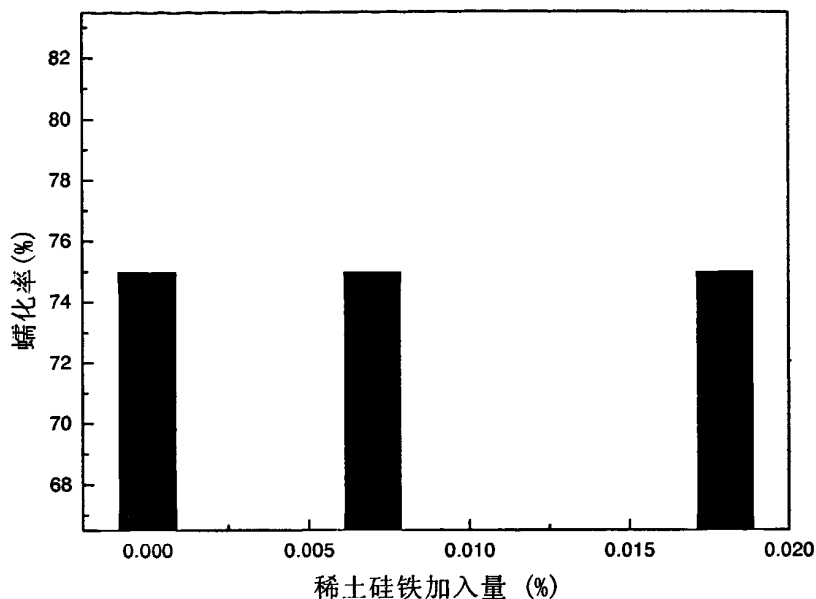


图 4-10 稀土硅铁加入比重对铸件蠕化率影响

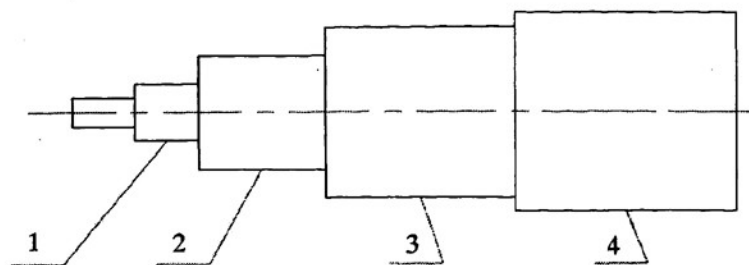
Fig. 4-10 Effect of the ratio of compacted graphite with the pure RE-Si-Fe

加入一定量的纯 Mg 与稀土硅铁加入量在 0.0~0.0273% 的范围内，我们可以得出在该范围内，蠕墨铸铁的蠕化率主要受纯 Mg 线加入量的影响，而与稀土硅铁的加入量无关。稀土的加入量并未对铸铁的蠕化率造成影响，所以本文得出文中起蠕化作用的元素主要的 Mg，在加入稀土硅铁 0.0~0.0273% 的范围内，由于稀土硅铁的加入量过少，并未起到蠕化的作用。

4.4 铸件的冷却速度对石墨形态的影响

4.4.1 试验的金相观察结果

在进行 R-31 到 R-33 试验的过程中浇注了梯形试样，观察铸件的冷却速度对石墨形态的影响趋势，过程中只取到了 R-31 试验和 R-33 试验的梯形试样 R-32 试验的梯形试样未取到。如图 4-11 为梯形试样的不同取样位置。随着取样位置的不同，铸件的取样处的直径不断的增加，取样处铸件的冷却速度不断的减慢，通过观察取样处的金相就可以得出铸件的壁厚对蠕墨铸铁石墨形态的影响趋势。

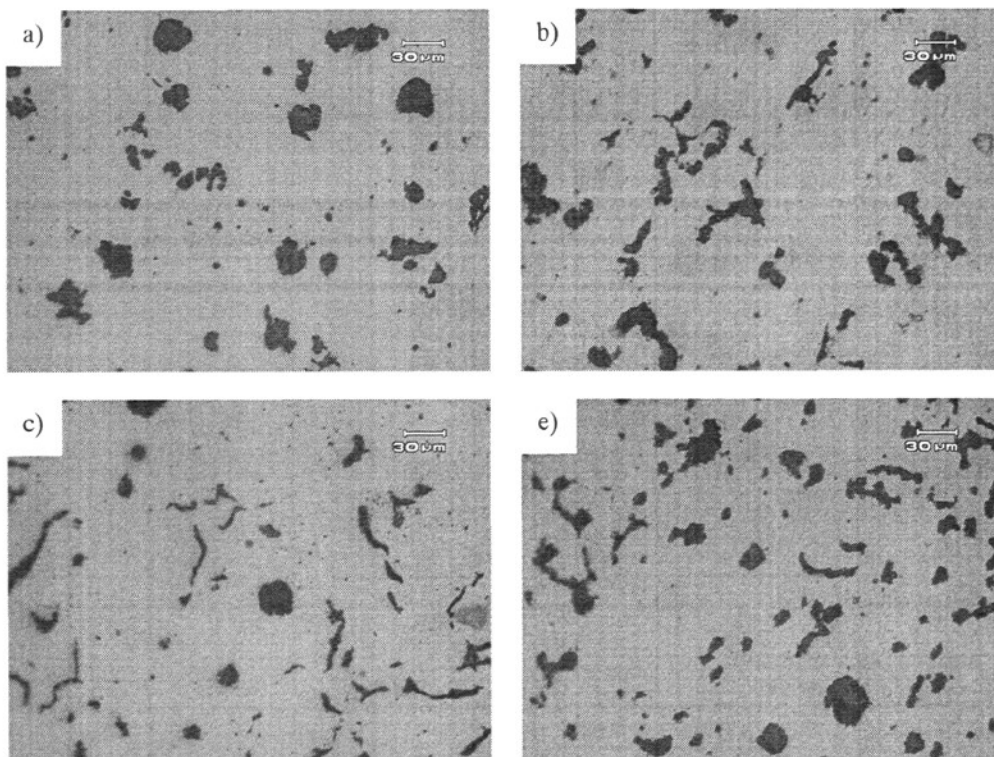


1. 取样位置 a 2. 取样位置 b 3. 取样位置 c 4. 取样位置 d

图 4-11 梯形试样的取样位置

Fig 4-11 Sampling point of trapezoid method

图 4-12 为 R-31 试验的四个取样位置的金相照片，放大 500 倍。对蠕化等级进行评定蠕化率分别为 15%、45%、75%和 95%。

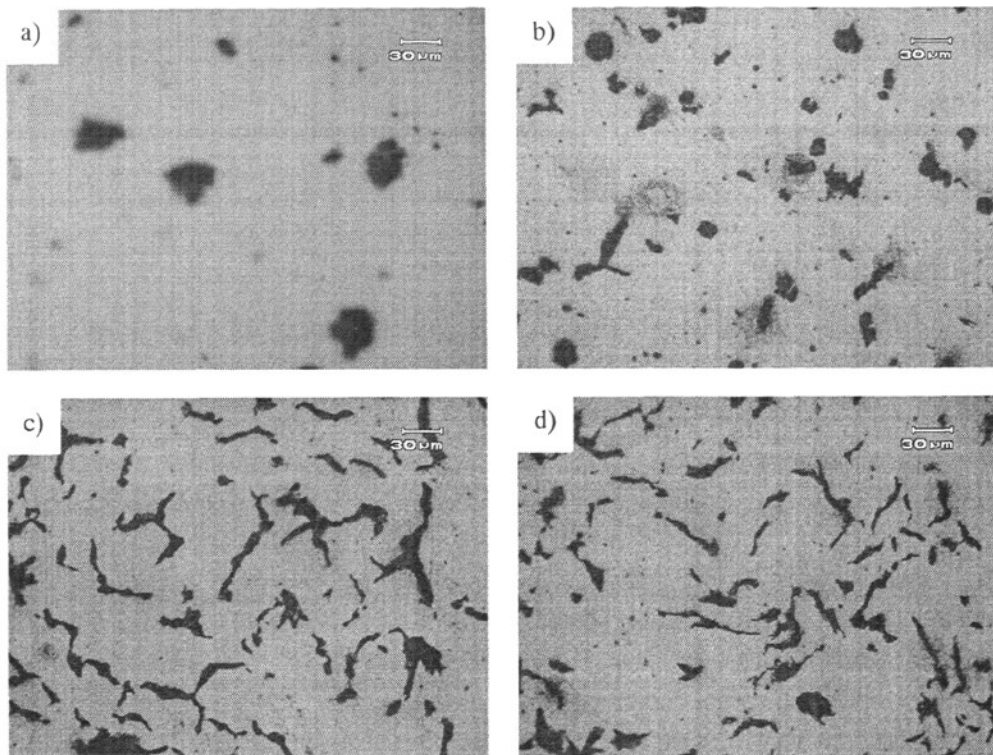


a) 取样位置 a b) 取样位置 b c) 取样位置 c d) 取样位置 d

图 4-12 不同取样位置金相照片

Fig. 4-12 Graphite morphology of the difeerent point

图 4-13 为 R-33 试验的四个取样位置的金相照片，放大 500 倍。对蠕化等级进行评定蠕化率分别为 15%、25%、75%和 85%。



a) 取样位置 a b) 取样位置 b c) 取样位置 c d) 取样位置 d

图 4-13 不同取样位置金相照片

Fig. 4-13 Graphite morphology of the difeerent point

4.4.2 冷却速度对蠕化率的影响

本文通过对铸件的不同的冷却速度对蠕墨铸铁铸铁石墨形态影响的试验中分析（对梯形试样不同的取样位置的金相分析）得出如图 4-14 不同的取样位置的直径对蠕化率的影响。图中观察到随着取样位置的变化（试样的冷却速度逐渐的减慢），可以清晰的观察到铸铁中的蠕虫石墨的形成过程，由球状石墨→球状石墨畸变→蠕虫状石墨生成→蠕虫状石墨长大。试样结果说明，本次试样中蠕墨铸铁的蠕化率对壁厚的铭感性很强，在取径变化一倍的范围内蠕墨铸铁的蠕化率成线性趋势增。

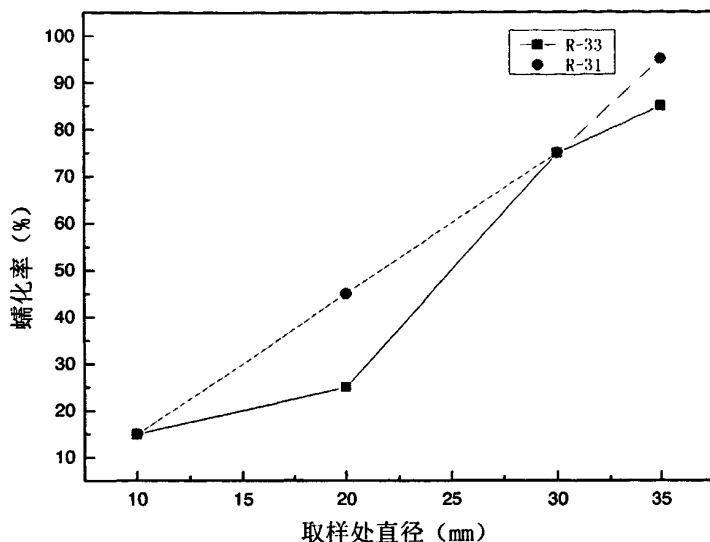


图 4-14 梯形试样不同直径对蠕化率的影响

Fig. 4-14 The effect of diameter sample tapping on the ratio of compacted cast iron

4.5 石墨蠕化机理分析

4.5.1 铸铁中石墨的生长机理

用光学显微镜、扫描电镜、透射电镜和高分辨电镜对铸铁中几种典型石墨的微观形貌和微观结构的研究结果如图 4-15 至图 4-20 所示：铸铁中的片状石墨沿 $[10\bar{1}0]$ 方向的生长速度比沿 $[0001]$ 方向的生长速度快得多，因此片状石墨的厚度较薄，而面积却相对很大如图 4-15。虽然在生长过程中沿 $[0001]$ 方向也发生分支如图 4-17，但分支的速度不足以使沿基面方向增厚。片状石墨是典型的层状结构如图 4-16 和图 4-18。层间靠范德瓦尔斯力结合，层间结合力较弱，垂直片层的方向为 $[0001]$ 方向。

随着铸铁液中变质剂元素的增加，石墨晶体沿 $[0001]$ 方向的生长速度增大。石墨中出现了许多锥体状的单元。这些锥体部分组成石墨块体，锥体的取向略有不同，但锥体部分的 $[0001]$ 方向与整体石墨切面的长度方向垂直。具有这种结构的石墨其切面多为蠕虫状，一般称为蠕虫状石墨图 4-19 和 4-20。当铸铁液中变质剂元素的量适当时，石墨晶体沿 $[0001]$ 方向的生长速度进一步增

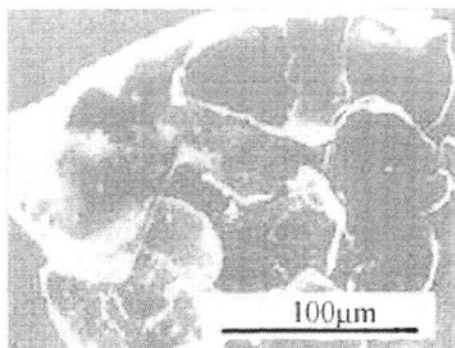


图 4-15 从铸铁中萃取出来的片状石墨
(SEM)

Fig. 4-15 Typical flake graphite extracted from cast iron (SEM)

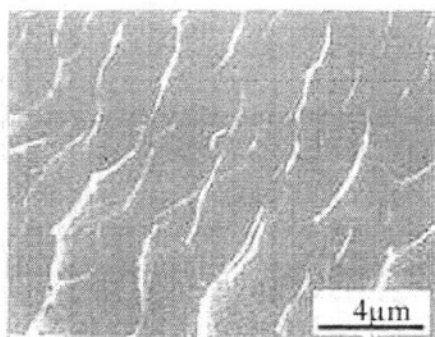


图 4-16 用 Ar 腐蚀过后的铸铁中典型的片状石墨片层结构 (SEM)

Fig. 4-16 Liminar structure of falke graphite in cast iron after deep etching with Ar (SEM)

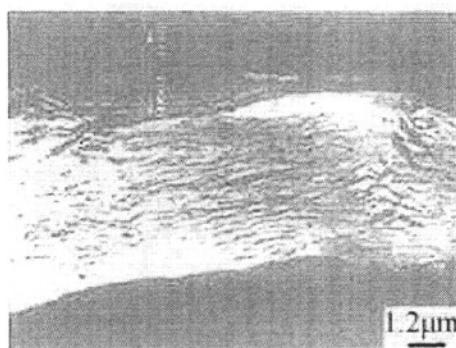


图 4-17 从铸铁中萃取出来的片状石墨纵切薄膜的透射电镜照片 (TEM)

Fig. 4-17 TEM photo of typical graphite cutdiaphragm extracted from cast iron

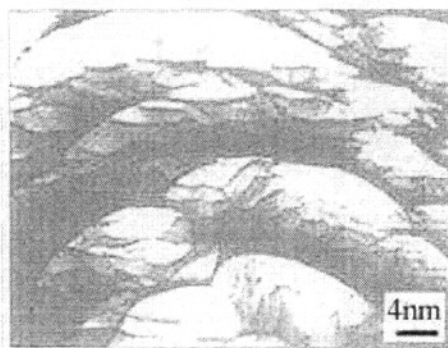


图 4-18 从铸铁中萃取出来的片状石墨面薄膜透射电镜照片 (TEM)

Fig. 4-18 TEM photo of a longitudinally off diaphragm from the graphite extracted

大。石墨成锥体状生长。这些锥体围绕着一组核心成放射状排列。锥体的轴向为 $[0001]$ 方向。如果石墨晶体沿 $[0001]$ 方向生长的速度与沿 $[10\bar{1}0]$ 方向生长的速度相差不大时,锥体排列成一致密的球体,即形成石墨球如图 4-20。据几种典型石墨微观形貌和微观结构的分析,铸铁中石墨变态的基本规律是:随着石墨晶体沿 $[0001]$ 方向的生长速度增加,石墨由片状石墨→蠕虫状石墨→球状石墨→开花状石墨→过球化石墨。铸铁液中变质剂元素的增加,主要是使石墨晶体沿 $[0001]$ 方向的生长速度增大^[35]。

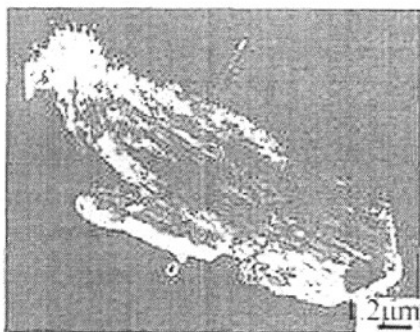


图 4-19 从铸铁中萃取出来的蠕虫状石墨薄膜的透射电镜照片(TEM)

Fig. 4-19 TEM photo of a vemicular graphite diaphragm extraxcted from cast iron

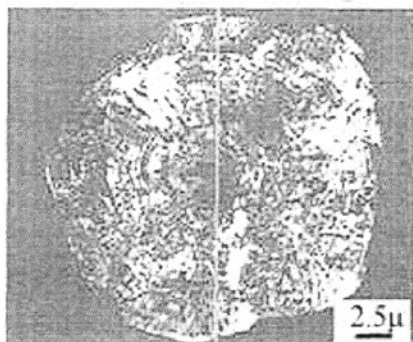


图 4-20 从铸铁中萃取出来的球状石墨薄膜的透射电镜照片(TEM)

Fig. 4-20 TEM photo of a spheroidal diaphragm extraxcted from cast iron

4.5.2 蠕虫石墨生长机理的研究

由于金属熔体的不透明性、高温性以及现代测试技术的局限性,基本上都是采用液淬-热分析法研究蠕虫状石墨铸铁的凝固过程。目前的研究得出的蠕虫石墨形成机理,基本上倾向于“共晶生成理论”。其主要内容是建立在球墨铸铁的石墨球化机理之上。

在球化理论方面,哈工大等单位分别采用液淬、热分析、扫描电镜观察、电子探针等先进手段进行试验,并系统地提出了自己的观点:球状石墨是从液相中直接析出长大的;在液态就可能发生石墨畸变;石墨生成的结构机理是以螺旋位错方式长大如图 4-21;石墨畸变的原因是氧、S 等表面活性原子堵塞螺旋位错台阶从而阻碍了石墨的球状生长;镁、稀土等球化元素的作用在于其脱氧、脱 S 的“清扫剂”作用等等。铸铁凝固过程中的石墨球化的倾向是晶粒界面能(吸附)的变化和螺旋错位生长的结果。在普通铁液中含 S 量较高,由于石墨的单晶结构为六方晶格,底层的原子排列较密,结合力较大,碳原子在晶体底层 $[0001]$ 面上结合,活性元素氧、S 吸附在棱柱面 $[10\bar{1}0]$ 上,所以石墨晶体在 a 向即 $[10\bar{1}0]$ 晶向长大,最终形成片状石墨。加入 Mg 或稀土元素后,这些元素与氧、S 结合力很强,发生了脱氧、去 S 的作用,使石墨沿 $[10\bar{1}0]$ 面 a 向生长的速度减慢;同时球化剂中的稀土、Mg 等元素吸附在棱柱面 $[10\bar{1}0]$ 上,阻碍了碳原子在该晶面上的扩散生长,结果碳原在 c 向 $[0001]$ 晶向聚集,以螺旋方式不断长大;球化元素促使石墨分支,以相同的速度生长,形成由很多辐射状分

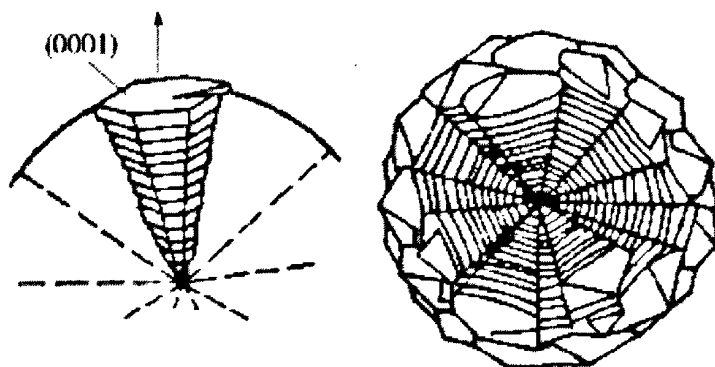


图 4-21 石墨的螺旋生长示意图

Fig. 4-21 Graphite screw growth

布的锥形螺旋晶体所组成的多晶体石墨球。当向铁水中加入的球化剂量少于促使石墨球化的最低量时，由于石墨生长前沿液相的 S、氧含量在镁或稀土元素的作用下，聚集在棱柱面上的状态存在瞬时变化，使得石墨时而 a 向生长，时而 c 向生长，以厚片状分支长大；另外蠕化元素对奥氏体的生长产生干扰，易形成石墨生长前端与液相相连接的微细通道，最终形成蠕虫状石墨^[36]。

4.5.3 石墨生长的热力学和动力学理论

为说明铸铁中各种石墨形态形成的原因，科学工作者做出了长期的努力，提出了几种理论，其中界面能学说和界面过冷学说比较具有代表性。界面能学说的基础是石墨晶体结构的各向异性导致个晶面生长速度不同，表面活性元素的吸附或脱附改变了各晶面的界面能从而引起了石墨生长形态的变化^[37,38]，这一学说从热力学方面解释了石墨形态形成的规律，揭示了石墨各种生长形态的能量要求。而界面过冷学说依据界面稳定动力学理论^[39]和小平面生长稳定性理论^[40]，在过冷学说和吸附学说的基础上，从动力学观点考察石墨表面生长的不稳定性 and 台阶生长不稳定性的原因，提出石墨生长形态取决于生长的石墨和铁液界面处的过冷度。

4.4.3.1 热力学理论的主要内容 在石墨形核阶段，由于晶核尺寸较小，体积自由能变化和石墨于铁液间的界面能是影响石墨初生形态的主要因素^[41]，也就是说热力学因素对石墨形核产生效应。根据 R.H.McSwain 等人对石墨-铁液界面能与石墨生长形态关系的研究结果，可以有以下结论^[42]。

1. 铁液表面张力的大小反映了铁液的纯净程度和表面活性元素在铁液中存

在与否和多少，但表面张力本身控制不了石墨的生长方向；

2. 石墨晶面-铁液之间的界面张力与其生长速率有相反的关系：界面能小的晶面生长速率大，界面能大的晶面生长速率小。石墨生长形态首先取决于石墨棱面的界面能 $\gamma_c[10\bar{1}0]_{-L}$ 与石墨基面-铁液界面能 $\gamma_c[0001]_{-L}$ 之间的大小关系：当 $\gamma_c[10\bar{1}0]_{-L} < \gamma_c[0001]_{-L}$ 时，获得片状石墨；当 $\gamma_c[10\bar{1}0]_{-L} > \gamma_c[0001]_{-L}$ 时，得到球状石墨；

3. 石墨生长形态还取决于石墨-铁液间的界面能数值的大小，只有石墨各晶面的相间界面能 γ_{c-L} 均不小于 $1.150\sim 1.200\text{J/m}^2$ 时，才能获得球状石墨；

4. 根据石墨棱面-铁液界面能的大小可以判断石墨结晶形状的熔体状态：当 $\gamma_c[10\bar{1}0]_{-L} = (1.150\sim 1.250)\text{J/m}^2$ 时，石墨形成球状， $\gamma_c[10\bar{1}0]_{-L} = (1.000\sim 1.100\text{J/m}^2)$ 石墨为蠕虫形状； $\gamma_c[10\bar{1}0]_{-L} < 1.000\text{J/m}^2$ 时，石墨为片状；

5. 形成球状石墨必须满足的两个条件： $\gamma_c[10\bar{1}0]_{-L} > \gamma_c[0001]_{-L}$ 和石墨各晶面的相间界面能 γ_{c-L} 均不小于 $1.150\sim 1.200\text{J/m}^2$ 。

从热力学角度计算的球状石墨的必要条件^[43]，也可以说明石墨生长初期形态变化的原因：片状石墨形成界面所需要的能量与石墨的体积成线性关系，而形成球状石墨所需要的能量是石墨体积的次幂的函数。所以当一个稳定的石墨形核后片状石墨生长所需的能量比球状石墨生长所需要的能量少。

4.4.3.2 动力学理论的主要内容 在石墨球状核心形成后，随着温度的下降，石墨球的生长方式决定了石墨的最终形态。由 Snezhnoy R.L 等提出的球面上突起生长条件分析得出：球表面的突起物中止亦即球墨生长的临界条件用公式(4-1)表述。

$$\Delta\omega_0(C)^* = 2D_L M \gamma_{CL} \omega(C) / (D_{imp} \rho RT) \quad (4-1)$$

式中： $\Delta\omega_0(C)^*$ 为熔体中碳的临界饱和浓度； D_L 为熔体中碳的扩散系数； M 为碳的摩尔质量； γ_{CL} 为碳晶体晶面和液体的界面能； $\omega(C)$ 为平直生长界面上

的碳的平衡浓度； D_{int} 为界面/相间扩散系数； ρ 为石墨密度； R 为气体常数； T 为熔体转变温度。

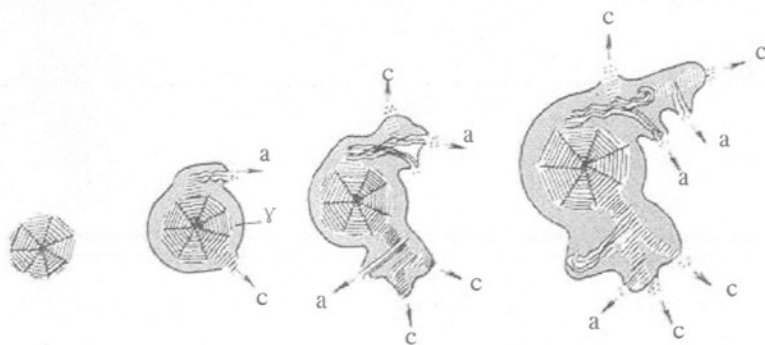
从式(4-1)中可以看出：通过控制扩散系数 D_L ，界面扩散系数 D_{int} ，转变温度 T 以及界面能 γ_{CL} ，就可以调整界面前沿浓度梯度，从而控制生长初期石墨形态的演变。奥氏体在石墨生长端部的形成，急剧减小碳的体积扩散能力 D_L ，表面活性元素S、O的除去，可以增加碳原子的界面扩散能力，使石墨生长具有从片状向蠕虫状到球状转变的趋势。

由于石墨晶体具有各向异性，只有较大的 $\Delta\omega_0(C)^*$ 值才能够抑制石墨棱面上突起物的生长。考虑到吸附的原子对于降低形核相生长速度的影响，界面上因浓度梯度而形成的溶质富集使 $\Delta\omega_0(C)^*$ 值增大。也就是说，为了阻止突起物长大并抑制结晶过程中杂质原子的富集，必须使熔体有一个较大的过冷度才能获得球状石墨^[44-48]。

4.4.3.3 试验结果的成因 一些理论研究者^[49]分析得出了蠕墨铸铁中蠕虫状石墨的形成机理：球化元素与反球化元素在石墨晶体棱面及基面上的不均匀吸附是促进石墨发生形态变化的主要因素。经过蠕化处过的铁液除含有球化元素外，还含有反球化元素，故变质元素对石墨形体的影响比球墨铸铁复杂。球状雏晶向蠕虫状转变，球状雏晶向蠕虫状石墨的转变机理如图 4-22 所示，由于蠕墨铸铁中含有的变质元素偏低，球状雏晶生长到一定尺寸后，石墨发生畸变。球化元素符合要求的部位，石墨(0001)面沿 c 方向生长；而那些球化元素不足或存在反球化元素的部位，石墨沿 a 轴外延后直接以 a 切向生长。共晶转变时奥氏体壳不能把他们包围，而是与其直接向液体中共生生长，而形成蠕墨共晶团。图 4-23 示出了有球状雏晶变化发展的蠕虫状石墨三维结构。

本文支持以上的观点，并通过对本文试验的分析可以解释产生图 4-2，图 4-10 以及图 4-14 的试验结果。

铁水浇入铸型后，石墨以球状雏晶的形式析出，后开始长大，随着蠕化元素(Mg+RE)加入量的不断增加铁水中铁水中蠕化元素的分布逐渐的均匀，在加入球化元素很低的范围时，球状石墨雏晶沿 a 切向生长结果石墨凝固后以条片状的形式保存下来形成了灰铸铁。当球化元素加入的范围在一定的范围内时，石墨的生长方式如图 4-23 所示，石墨以蠕虫状石墨的形式保存下来形成了蠕墨铸铁。随着球化元素的加入量继续增加，球状石墨个方向均沿(0001)面沿 c 方向生长，铁水凝固石墨以球状的形式保存下来形成的球墨铸铁。产生图 4-28 的试验结果，本文认为石墨以球状雏晶形式析出后，逐渐长大。而石墨的长大需要一定的时间，如图 4-14 所示，取样点 a 处的冷却速度最快，石墨以球状



a-石墨 $[10\bar{1}0]$ 棱面 c-石墨 $[0001]$ 基面 γ -奥氏体壳 ...-变质元素

图 4-22 球状雏晶向蠕虫状石墨转变原理图

Fig. 4-22 The schematic diagram of compacted graphite growth from nodular crystallite

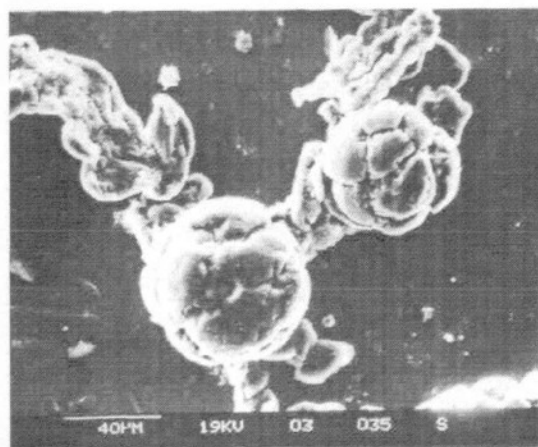


图 4-23 由球状雏晶发展成的蠕虫状石墨

Fig. 4-23 The schematic diagram of compacted graphite growth from nodular crystallite

雏晶的形式析出后还没有来得及长大就已经凝固，石墨以球状石墨的形式保存下来。随着取样位置的变化由 b 到 d，梯形试样的冷却速度逐渐的降低，石墨长大的时间逐渐的延长，石墨有足够的时间以图 4-22 所示的方式生长，结果铸铁中球状石墨的数量不断的下降蠕虫状石墨的数量上升，蠕化率不断的提高。所以试验表明蠕墨铸铁的对断面厚度非常的敏感。

本文认为，在应用喂线技术生产蠕墨铸铁的工艺中，蠕化元素的加入量与铸件的壁厚是生产工艺中最主要的两个工艺参数。要根据铸件的具体形状来确定工艺。

4.6 本章小结

1. 应用喂线技术生产蠕墨铸铁具有，可以精确稳定的控制铁水蠕化元素的残留量，又可减少镁光，烟尘的污染，改善生产环境和提高铸造生产的自动化水平达到铸造生产的闭环控制的优势。

2. 10kg 铁水中，炉内加入 140g CaC_2 进行预脱 S，纯 Mg，稀土硅铁蠕化处理，75-Si-Fe 孕育处理 10kg 的铁水可以获得蠕墨铸铁。

3. 10kg 铁水中，炉内加入 140g CaC_2 进行预脱 S，在加入 $\varnothing 5\text{mm}$ 稀土硅铁包芯线 75mm 和 75-FeSi 包芯线 440mm（粉料加入比重 0.0273%和 0.125%）同时加入 180~200mm 纯 Mg 包芯线（粉料加入比重为 0.0225%~0.025%）可以获得蠕化率在 65%以上的蠕墨铸铁。低于该范围蠕化率急剧下降，铸铁石墨形态为条片状石墨灰铸铁倾向严重，超过该范围蠕化率急剧下降，铸铁石墨形态趋近于球状石墨，球墨铸铁倾向严重。

4. 10kg 铁水中，炉内加入 140g CaC_2 进行预脱 S，在加入 $\varnothing 5\text{mm}$ 纯 Mg 包芯线 200mm 和 75-FeSi 包芯线 440mm（粉料加入比重 0.025%和 0.125%）同时加入 0~50mm 稀土硅铁包芯线（粉料加入比重为 0.0%~0.018%）对蠕虫状石墨的形成主要受纯 Mg 加入量的影响。

5. 梯形试验的直径由 $\varnothing 10\sim 35\text{mm}$ 之间不断变化，铸铁的蠕化率由 15%~95%呈直线变化。石墨以球状石墨雏晶形式首先析出，由于蠕化元素的分布不均匀，球状石墨生长发生畸变最终形成蠕虫状石墨。

结论

本文对喂线技术生产蠕墨铸铁的工艺主要做了三方面的研究，纯 Mg 包芯线的加入量对铸铁石墨形态变化的影响，稀土硅铁包芯线加入量对铸铁石墨形态的影响以及铸铁的冷却速度对石墨形态的影响。通过对以上的三方面的研究本文做出如下的结论。

1. 应用喂线技术生产蠕墨铸铁具有，可以精确稳定的控制铁水蠕化元素的残留量，又可减少镁光，烟尘的污染，改善生产环境和提高铸造生产的自动化水平达到铸造生产的闭环控制的优势。

2. 10kg 铁水中，炉内加入 140g CaC_2 进行预脱 S，纯 Mg，稀土硅铁蠕化处理，75-Si-Fe 孕育处理 10kg 的铁水可以获得蠕墨铸铁。

3. 10kg 铁水中，炉内加入 140g CaC_2 进行预脱 S，在加入 $\varnothing 5\text{mm}$ 稀土硅铁包芯线 75mm 和 75-FeSi 包芯线 440mm（粉料加入比重 0.0273% 和 0.125%）同时加入 180~200mm 纯 Mg 包芯线（粉料加入比重为 0.0225%~0.025%）可以获得蠕化率在 65% 以上的蠕墨铸铁。低于该范围蠕化率急剧下降，铸铁石墨形态为条片状石墨灰铸铁倾向严重，超过该范围蠕化率急剧下降，铸铁石墨形态趋近于球状石墨，球墨铸铁倾向严重。

4. 10kg 铁水中，炉内加入 140g CaC_2 进行预脱 S，在加入 $\varnothing 5\text{mm}$ 纯 Mg 包芯线 200mm 和 75-FeSi 包芯线 440mm（粉料加入比重 0.025% 和 0.125%）同时加入 0~50mm 稀土硅铁包芯线（粉料加入比重为 0.0%~0.018%）对蠕虫状石墨的形成主要受纯 Mg 加入量的影响。

5. 梯形试验的直径由 $\varnothing 10\sim 35\text{mm}$ 之间不断变化，铸铁的蠕化率由 15%~95% 呈直线变化。石墨以球状石墨雏晶形式首先析出，由于蠕化元素的分布不均匀，球状石墨生长发生畸变最终形成蠕虫状石墨。

参考文献

- [1] 陈位铭, 金胜灿. Sincast 蠕墨铸铁的大规模生产[J]. 汽车工艺与材料, 2005, 12 (5): 20-21.
- [2] 邱汉泉. 国内外蠕墨铸铁评述[J]. 铸工, 1979, 23 (4): 10-11.
- [3] FARIAS C R, BENAVENTE J. Compacted Graphite Iron Production at Using a Process Control System[J]. AFS Translations, 1997, 33 (105): 947-949.
- [4] 孙国熊, LOPER C R. 紧密石墨形状及其生长特点[J]. 铸造, 1985, 12(3): 6-12.
- [5] MORROGH M, WILLAMS W J. The Production of Nodular Graphite Structures in Cast Iron[J]. Journal of the Iron and steel Institute, 1948, 14(3): 12-13.
- [6] 中国机械工程学会铸造分会. 铸造手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002: 421-423.
- [7] EVANS E R. Compacted Graphite Cast Irons and Production by a Single Alloy Addition[J]. AFS International Cast Metals, 1976, 12(3): 12-14.
- [8] 支德喻. 铸铁件及其应用[J]. 汽车与材料工艺, 2002, 3(6): 1-7.
- [9] STEFANECU D, ROXAANA R. Lightweight iron Castings-can they Replace a Luminumc Astings?[J]. Foundryman, 2003, 1(9): 221-224.
- [10] 何柞芝. 蠕墨铸铁理论与实践[M]. 北京: 机械工业出版社, 1985: 30-63.
- [11] 陈位铭, 刘长锁. 辛德卡斯铸造技术法生产的蠕墨铸铁的工艺性能及应用[J]. 汽车与材料工艺, 1999, 2(11): 22-24.
- [12] 何柞芝. 蠕墨铸铁理论与实践[M]. 北京: 机械工业出版社, 1985: 110-130.
- [13] 陈位铭. 蠕化剂的研究概况[J]. 汽车与材料工艺, 1996, 12(5): 18-21.
- [14] 郑州机械研究所. 稀土、镁元素对铸铁变质作用的研究[J]. 铸造, 1983, 1(3): 14-21.
- [15] 陈位铭, 金胜灿. 蠕墨铸铁 CA6110 柴油机缸体的试验研究[J]. 铸造技术, 2006, 27(4): 341-342.
- [16] GUESSER W, DWSON S. Production Eperience With Compacted GraphiteIron Automotive Components[J]. AFS Transactions Papre, 2001,

- 12(71): 1-11.
- [17] STEFANECU Charoenvilaisiri, RUXANDA D M. Thin Wall Compacted Graphite Iron Casting[J]. AFS Transaction, 2001, 12(110): 1113-1130.
- [18] 黄进达. 蠕墨铸铁汽缸盖研制[D]. 长春: 吉林大学硕士论文, 2005: 5-6.
- [19] 王家沂, 黄积荣. 金属的凝固及其控制[M]. 北京: 机械工业出版社, 1983: 179-213
- [20] 何柞芝. 蠕墨铸铁理论与实践[M]. 北京: 机械工业出版社, 1985: 114-118.
- [21] 于化顺. 蠕墨铸铁生产技术与工艺[J]. 现代铸铁, 2002, 56(3): 38-39.
- [22] 万仁芳. 汽车蠕墨铸铁件的应用与发展[J]. 铸铁, 2006, 23(1): 26-27.
- [23] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1993: 135-153.
- [24] 郑州机械研究所. 稀土、镁元素对铸铁变质作用的研究[J]. 铸造, 1983, 12(3): 14-2.
- [25] 栗熊勉. 应用热分析法测定石墨蠕化率[J]. 铸物, 1986, 158(12): 816-832.
- [26] 杨景祥. 微分热分析法测试蠕墨铸铁的蠕化率[J]. 球铁, 1983, 45(1): 1-8
- [27] 张国志. 电磁场对铸铁凝固过程中石墨生长的影响[D]. 沈阳: 东北大学硕士论文, 2005: 24-27.
- [28] 吴荷生, 吴玉彬. 用高镁合金包芯线生产球墨铸铁[J]. 铸造, 1999, 48(8): 33-34.
- [29] 吴荷生, 曹为民. 什么是包芯线[J]. 黑龙江冶金, 1993, 12(1): 42-45.
- [30] 巫智瑞, 吴荷生, 吴玉彬. 用喂线法进行球化脱S处理的工业化试验[J]. 铸造技术, 2003, 23(1): 36-38.
- [31] 王世俊, 乐可襄. 钢包喂含镁包芯线脱S工艺研究[J]. 钢铁, 2001, 36(5): 20-23.
- [32] 巫玉智. 高镁合金喂线技术在球墨铸铁生产中的应用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2002: 36-42.
- [33] 吴哲. 用喂线技术生产厚大断面球墨铸铁件的研究与应用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学硕士论文, 2006: 24-26.
- [34] 李荣德. 铸铁质量及其控制技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998: 149-159.
- [35] 方克铭, 张锁梅. 铸铁石墨的变态规律[J]. 现代铸铁, 2005, 2(4): 1-3.
- [36] 郝宝红, 陈方方. 球墨铸铁的球化基理及性能研究[J]. 北京石油化工学院学报, 2008, 15(3): 53-54.

- [37] MCSWAIN R H. Surface and Interfacial Energy Relationships Controlling Graphite Formation in Cast Iron[J]. The Metallurgy of Cast Irons, 1975, 12(3): 423- 442.
- [38] 王家忻. 金属的凝固及其控制[M]. 北京: 机械工业出版社, 1977: 45-50.
- [39] MULLINS W, SEKERKA R F. Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy[J]. Journal of Applied Physics, 1964, 35(2): 444-451.
- [40] CHERNOV A A. Stability of Faceted Shapes[J]. Crystal Growth, 1974, 24(3): 11-31.
- [41] 马幼平. 球墨形成机理的热力学和动力学分析[J]. 热加工工艺, 2001, 34(3): 65-67.
- [42] 李荣德, 于海朋. 铸铁质量及其控制技术[M], 北京: 机械工业出版社, 1998: 83-86.
- [43] ROOYEN G. T. Conditions Necessary for Nodular Crystallization of Graphite in Cast Iron[J]. AFS International Cast Metals, 1976, 23(3): 53-56.
- [44] SNEZHNOY R L. 影响铸铁中石墨形态的因素[M]. 杨全., 译. 北京: 机械工业出版社, 2005, 9-21.
- [45] 阚乃本. 晶体生长的物理基础[M]. 上海: 上海科技出版社, 1982: 83-86.
- [46] LUX, B. 论铸铁中石墨外围层的形成[M]. 朱子源, 译. 北京: 机械工业出版社, 1983: 244-265.
- [47] MINKOFF I. Graphite Growth from Metallic Solution[J], The Metallurgy of Cast Iron, 1975, 12(3): 473-493.
- [48] MULLINS W W. Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 35(2): 444-451.
- [49] 周继扬. 铸铁彩色金相学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002: 89-115.
- [50] Miroslav Gavlik, Erich Janosch. Electromagnetic Stirring and Improved Product Quality[J]. In Peter H Scholes, 2004, 23(3): 144-156.

攻读硕士学位期间发表的学术论文

- [1] 李柏, 吴玉彬. 基于单片机控制的牙轮自动加工系统的设计[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2008(已发表)

致谢

本文是在导师于吴玉彬教授的悉心指导下完成的。在论文的选题、理论解析、实验的指导与实施、论文的构思与写作等方面得到了导师耐心细致地指导和热情帮助。导师渊博的知识、科学的风范、严谨的治学作风、深邃的洞察能力、勇于探索而无私奉献的精神，都对学生影响颇深，终生受益。导师不仅在宏观上把握最新科研动向，而且对具体工作给予有力的指导，亲历亲为；不仅在学术上得到了导师的谆谆教导，在生活上也给予了我深切的关怀。值此论文完成之际，谨向培养、教育我的导师致以最崇高的敬意和深深的谢意！

在整个研究过程中，得到了吴荷生老师的帮助，在此致以诚挚的谢意！

最后，向所有曾在学习、生活中给予关心、支持和帮助的老师、同学和朋友们表示衷心的感谢！

作者：[李柏](#)

学位授予单位：[哈尔滨理工大学](#)

本文读者也读过(10条)

1. [朱丹](#) [超声波实时检测蠕铁蠕化率及自动控制系统研究](#)[学位论文]2010
2. [姚国秀](#), [李晓华](#), [常国威](#) [蠕墨铸铁发展现状与前景](#)[会议论文]-2006
3. [张伯明](#) [蠕墨铸铁在发动机上的应用](#)[会议论文]-2008
4. [黄瑞](#) [普通低磷铁生产蠕墨铸铁汽缸盖渗漏的防止](#)[学位论文]2006
5. [彭可武](#) [直流矿热炉制备富铜新型变质剂及对铸铁石墨蠕化作用的研究](#)[学位论文]2005
6. [黄党怀](#), [陈龙](#), [王永康](#), [张忠礼](#), [陈琴语](#), [赵红梅](#) [蠕墨铸铁在载重汽车缸盖上的试生产](#)[会议论文]-2010
7. [周永寿](#) [珠光体蠕墨铸铁在增压柴油机缸盖上的应用研究](#)[学位论文]2004
8. [贺闻豪](#), [唐志平](#), [黄元吉](#) [船用柴油机缸头的蠕墨铸铁消失模铸造研究](#)[会议论文]-2009
9. [子澍](#), [刘觉](#), [杨太平](#), [周尔范](#), [李新](#) [用高硫铁液制造蠕墨铸铁的试验研究](#)[会议论文]-2010
10. [孙娜](#), [周宏](#), [李孝艳](#), [单宏宇](#), [任露泉](#) [摩擦因素对激光仿生耦合蠕墨铸铁摩擦磨损性能的影响](#)[会议论文]-2007

本文链接：http://d.wanfangdata.com.cn/Thesis_Y1547555.aspx