

铸铁熔炼热分析技术发展九十年

STEFANESCU Doru michael¹, SUAREZ Ramon^{2,3}, KIM Sung bin⁴

(1. The Ohio State University, Columbus, OH and The University of Alabama, Tuscaloosa, AL;
2. IK4-Azterlan, Durango (Bizkaia), Spain; 3. Veigalan Estudio 2010, Durango (Bizkaia), Spain;
4. AnyCasting Software Co., Ltd., Seoul, S. Korea)

摘要: 自从1931年Esser和Lautenbusch第一次在铸铁文献中谈及热分析以来, 铸铁的热分析技术已经走过了漫长的道路。目前, 热分析已被广泛应用于各种铸铁的过程控制。文中综述了热分析在设备和分析方法方面的最新进展, 正是这些技术进步使得热分析得以成功应用于评估化学成分、石墨化潜能、石墨形状和数量等。详细分析了热分析技术在预测收缩缺陷倾向方面的潜力和局限性, 讨论了预测力学性能和收缩倾向的实例。为了让读者更好地了解各种预测的准确性, 文中给出了一些数据和图表。

关键词: 热分析; 铸铁熔炼; 预测

虽然加热曲线的首次温度-时间记录早在1877年就有过报道^[1], 但直到1931年, Esser和Lautenbusch才将该方法应用于铸铁分析^[2], 认为灰铁的过热度越高, 共晶温度就会降低。有研究认为^[3], 较高的硅会降低过冷度, Loper等人^[4]研究了锰硫比对共晶过冷的影响, Naro和Wallace^[5]通过加热曲线揭示了钨和硫添加对铸铁组织的影响, De Sy和Vidts^[6]指出冷却曲线包含了石墨形貌的信息。经过一段时间后, 热分析技术逐渐成为在线监测金属液质量的重要方法, 而且是保证铸件质量的重要手段。虽然热分析术语的最初应用围绕快速评估铸铁中的碳当量或铝硅合金中的硅含量, 后来进一步将该方法的应用扩展到评估化学成分和冷却速度变化对凝固组织的影响。由于计算机运算速度越来越快, 计算方法更便于应用, 冷却曲线时间导数的使用使得对形核势能/潜能(孕育程度)和凝固组织基本要素(如枝晶臂间距、晶粒尺寸、石墨形态)以及室温下的微观组织的预测成为可能。最近, 收缩倾向的预测确立了热分析成为所有级别铸铁过程控制的基本工具。这一发展的主要原因是观察到一致的金属液化学成分不足以确保铸件性能满足要求。由于能够预测凝固行为, 因此热分析现在用作动态过程控制的工具^[7]。本篇评述是对早期综述文章的更新^[8]。

作者简介:

STEFANESCU Doru michael,
男, 教授, 主要从事铸铁材料研究, 铸件凝固过程组织演变计算机模拟。
E-mail: stefanescu.1@osu.edu

中图分类号: TG172
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2021)02-0231-17

收稿日期:
2020-02-10。

1 热分析的原理

最简单的热分析, 铸造工作者称为冷却曲线分析(Cooling Curve Analysis CCA), 包括记录一个或多个插入铸型的热电偶测量的温度。铸型可以是标准的砂型样杯或铸件。铁液可以浇入砂型样杯(图1a)^[9], 或浸入收集试样的金属样杯的金属液中, 然后从铁液中提取并冷却和凝固(图1b)。由于测试样杯的设计对测试结果有着重要的影响, 因此对其设计将在稍后进行更详细的讨论。冷却曲线的形状取决于凝固过程中释放的潜热与向周围环境(测试样杯和大气)散热损失的热量之间的平衡。

近期以来, Anjos等人^[10]开发了一个双样杯热分析系统, 其中一个样杯中热电偶的热接头位于中心, 另一个样杯中热接头靠近样杯壁, 如图2所示。它的一个主要优点是制作的样杯承接恒定重量的金属液, 这提高了热分析曲线的可靠性。

图3a中的冷却曲线取自Stefanescu^[11]的结果,给出了4个具有相似碳当量(CE)的铸铁在凝固过程中出现的差异。结果表明,白口铸铁的过冷度最高,片状石墨铸铁的过冷度最低。此外,蠕墨铸铁比球铁具有更高的最大过冷度。图3b^[8]介绍了冷却曲线分析中使用的标准术语,表1中给出了常用冷却曲线重要参数的定义及符号。从凝固开始到结束的时间差可以得到凝固时间,并从该温度下冷却曲线的斜率可以计算出给定温度下的冷却速度。表1中的第二列引自Persson等人给出的表示方法^[12],是商业软件ATAS所使用的术语。

下文中使用的一些基本概念将在图4中进行解释。需要注意的是,只有 TE_{low} 和 TE_{high} 参数可以直接从冷却曲线中确定。在开始凝固之前($T > T_L$),样杯内的金属液产生液态收缩。然后凝固从 T_L (或 T_{LA})开始,形成从杯壁向内生长的枝晶,直到共晶凝固开始(图中的区域1)。在亚共晶铁液中,在共晶凝固开始后,随着共晶产生量的缓慢增加(区域2),生长仍然由枝晶控制。在达到最大过冷度(TE_{low})后,共晶生成量的增加将凝固重点从枝晶为主(1区和2区)转移到以石墨为主(3区和4区)。在3区,石墨膨胀补偿了液体和枝晶的收缩。然而,在4区,当共晶生成量和石墨生成量减少时,有形成微观缩孔(微观疏松)的风险,因为石墨膨胀可能不足以补偿收缩。

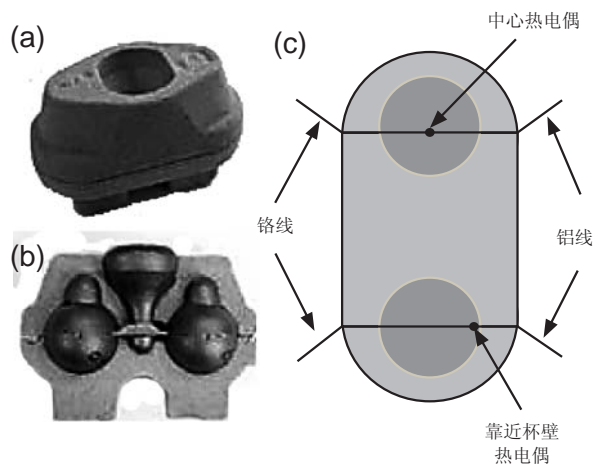
1972年Rabus和Polten^[14]根据冷却曲线数据引入计算机生成的冷却速度(温度-时间曲线的一阶导数)后,由冷却曲线更准确地确定凝固的开始和结束值才成为可能。然后,计算并研究了冷却曲线的二阶导数^[15]。有关参数如图5所示^[13](术语见表1)。然后,更高阶的,由Sparkman^[16]所做的高达5阶的导数,对曲线的解释取得了一些成功。虽然,一阶和二阶导数的物理意义是清楚的,但对高阶导数的物理意义却了解很少。

为了从冷却曲线中精确地确定凝固的开始和结束



图1 冷却曲线分析用测试样杯示例

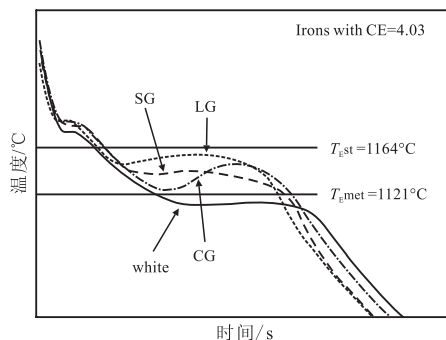
Fig. 1 Examples of test cups for cooling curve analysis^[9]



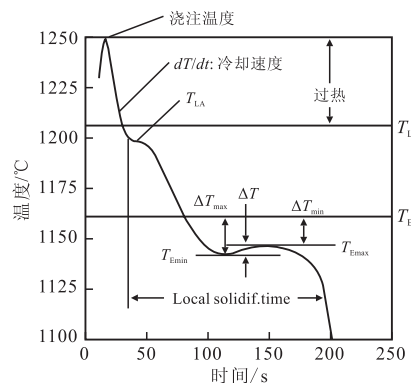
(a) 样杯外部视图; (b) 所浇注的内部试样形状图像; (c) 显示两个热电偶配置的样杯下半部分的俯视图

图2 OCC双样杯热分析铸型

Fig. 2 The OCC dual-cup thermal analysis mold



(a) 碳当量类似的四个铁液试样的冷却曲线



(b) 冷却曲线和标准术语

图3 浇注到Electro-Nite型砂型杯中的铁液冷却曲线

Fig. 3 Cooling curves of irons poured in Electro-Nite type sand cups

表1 最常用的定义冷却曲线的重要参数
Table 1 Most common terminology used to define important parameters of the cooling curve

参数	符号	
	文献 [8, 3]	文献 [12]
平衡液相线温度	T_L	
液相线温度	T_{LA}	TL
平衡共晶温度	T_E	TE
共晶凝固开始		TE_start
共晶过冷温度	T_{Emin}	TE_low
共晶回升温度	T_{Emax}	TE_high
回升度数	ΔT	
最大过冷度	ΔT_{max}	
最小过冷度	ΔT_{min}	
凝固结束温度	T_S	T_s
共晶反应期间的最小冷却速度 (一阶导数最大值)	$(dT/dt)_{min}$	
共晶反应后的最大冷却速度 (一阶导数最小值)	$(dT/dt)_{max}$	
共晶反应结束时的时间间隔 (在二阶导数上)	Δt_{end}	

值, 必须使用差热分析 (Differential Thermal Analysis, DTA)。经典的差热分析采用一个参比物进行测量^[8]。然而, 对于铸件的在线过程控制, 在计算冷却曲线导数 (计算机辅助冷却曲线分析) 的基础上开发了无参比物的差热分析 (DTA without a reference body), 因为应用于温度-时间数据的积分可以评估与能量演化直接相关的面积。原则上有两种主要方法: 分别是牛顿分析和傅里叶分析。牛顿分析只需要一个热电偶, 应用最广泛。傅立叶分析是一种更精确的分析热传导的方法, 但它需要两个热电偶, 而且数学计算也更为繁琐^[8]。

牛顿法包括, 生成冷却曲线, 相对于时间的一阶导数 (冷却速度), 生成一条零曲线 (the cooling without transformation 无转变冷却), 然后从冷却速度曲线下面的面积中减去零曲线下的面积。相的数量随时间演变的计算, 是形成相对应的相的面积 (例如, 与初生奥氏体凝固相对应的面积) 与总面积之比, 如图6所示。在数学上, 由下列方程表示:

$$f_s^t = \frac{Q_f^t}{Q_f} = \frac{v\rho c_p \int_{t_0}^t [(dT/dt)_{cc} - (dT/dt)_{zc}] dt}{Q_f} \quad (1)$$

式中: f_s^t 为时间 t 时产生的固体分数, Q_f 为总熔化潜热, Q_f^t 为 t 时产生的熔化热, v 为试样体积, ρ 和 c_p 分别为合金的密度和比热, t_0 为初始时间, dT/dt 是冷却速度, 下标 cc 和 zc 分别表示冷却曲线和零曲线。

然而, 由于牛顿分析的局限性, 目前还没有一种唯一可接受的求零曲线的方法。该方法的主要假设是试样的热梯度为零。因此, 它仅限于毕渥数 (Biot

number) 小于0.1的情况, 此处毕渥数, 其中 h 为传热系数, k 为热导率, v 为体积, A 为冷却面积^[17]。因此, 对于铝合金来说这是合理的, 但对于铸铁来说就不那么合理了。第二个困难是假设铸件和铸型之间的传热是通过对流进行的, 因此计算依赖于凝固过程中不断变化的传热系数。因此, 没有唯一的方法来计算零曲线。许多研究者提出了不同的方法^[18-21]。

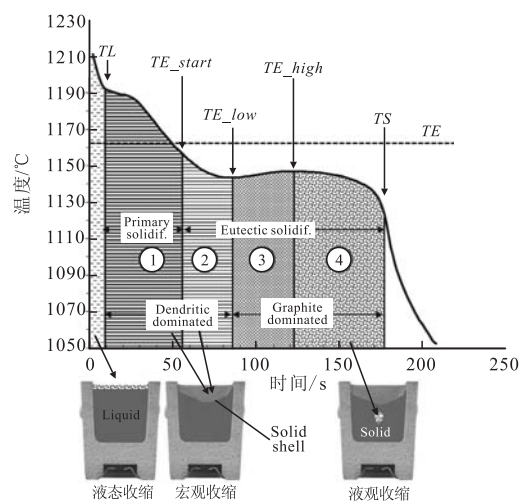


图4 亚共晶铁液的冷却曲线, 曲线的特征温度显示初生相和共晶相的凝固范围以及与收缩缺陷形成的关系

Fig. 4 Cooling curve of a hypoeutectic iron with characteristic temperatures showing solidification ranges for primary and eutectic phases and correlation with shrinkage defects formation

为了确定相变的开始和结束，目前多数商业软件使用冷却曲线的一阶导数。然而，正如Alonso等人^[22]详细讨论的那样，必须使用二阶导数对这些温度进行正确评估。图7中的例子支持这一点，可以看到，二阶导数的最大值对应于奥氏体凝固的开始，而一阶导数的最大值表示液相线停歇温度（ T_{LA} ）。此外，二阶导数上的最小值对应于共晶凝固的结束（图8）^[22]。当采用一阶导数时，计算的凝固结束出现在不合理的低温。

对这个问题更精确的数学方法是假设热传导的傅立叶分析。在测试铸件中需要两个热电偶。带有热源项的傅里叶方程为^[23-24]：

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{1}{c_p} \frac{\partial Q_f}{\partial t} \quad \text{or} \quad \frac{\partial Q_f}{\partial t} = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} - Z_F \right) \quad (2)$$

其中零曲线由 $Z_F = \alpha \nabla^2 T$ 给出。要计算这个零曲线必须知道温度场，对于圆柱形铸型，温度场可以按 $\nabla^2 T = 4(T_2 - T_1) / (r_2^2 - r_1^2)$ 计算，其中 T_2 和 T_1 分别是半径 r_2 和 r_1 处的温度。潜热和固体分数的演变按照所描述的牛顿分析计算。铝合金的典型结果如图9所示^[24]。冷却曲线与Fourier零曲线开始重合的接近凝固结束的时间，被认为是凝固结束时间。注意，这发生在冷却曲线末段的最小值之前。关于逆热传导分析的傅里叶方法（Fourier method through inverse heat conduction analysis）更详细的分析，请参阅Diószegi和Hattel的文章^[25]。

2 在铸铁生产中的应用

在工业生产中，采用各种方法和设备从凝固合金的冷却曲线中提取有用的信息，用来评估化学成分，预测碳化物的形成和孕育效果、石墨形状、收缩倾向和力学性能。

2.1 评估化学成分

热分析在铸铁熔炼过程控制中的首次应用是测定碳当量。碳当量是铸铁这种多元合金的一个参数，它包括其他重要元素如：硅、锰、磷、硫等，让多组元的铁合金在平衡图上被当作二元铁碳合金处理。碳当量可以由平衡热力学计算^[26]：

$$CE = \%C_{\text{anal}} + 0.31\%Si - 0.27\%Mn + 0.33\%P + 0.4\%S \pm m_x \%X \quad (3)$$

式中： $\%C_{\text{anal}}$ 是通过化学分析获得的碳含量， $\%Si$ 、 $\%Mn$ 、 \dots 、 $\%X$ 是其他元素含量， m_x 是各种元素的系数（例如，Si为0.31，Mn为-0.27）^[27]。

然而，由于凝固是一个非平衡过程，在大多数情况下，热力学平衡液相线温度高于热电偶测量的实际非平衡温度。通过热分析评估碳当量 CE 是基于铁液的

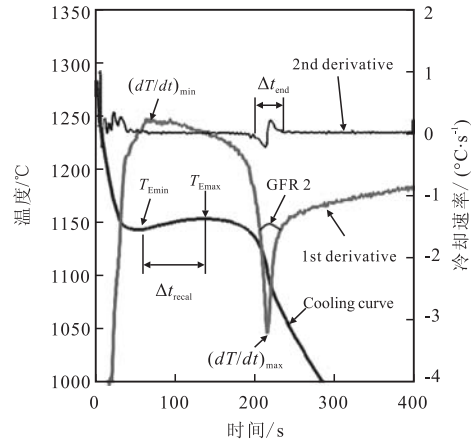


图5 冷却曲线及其一阶和二阶导数
Fig. 5 Cooling curve and its first and second derivatives^[13]

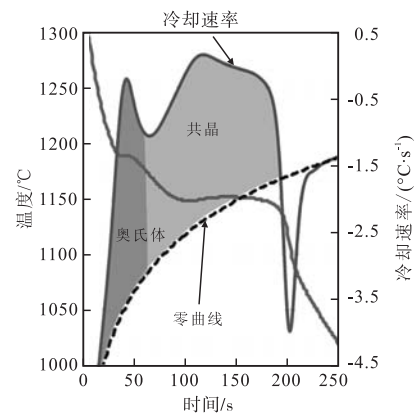


图6 根据冷却速度和零曲线下的面积计算相的数量；阴影的面积与释放的潜热成比例
Fig. 6 Calculation of the amount of phases from the areas under the cooling rate and the zero curves; the shaded areas are proportional to the latent heat released

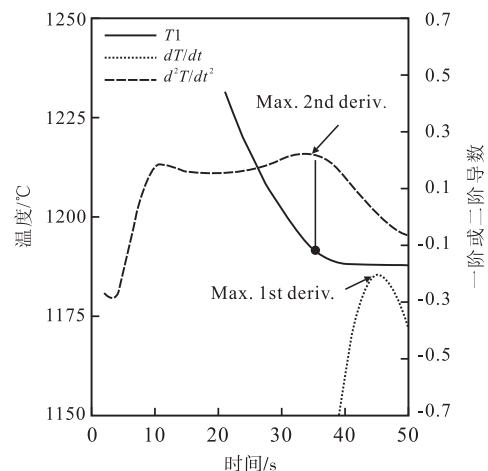


图7 使用二阶导数确定灰铁初始（奥氏体）凝固的开始
Fig. 7 The use of the 2nd derivative to establish the beginning of primary (austenite) solidification for a gray iron^[22]

非平衡（实验）液相线温度（ T_{LA} ）与其化学成分之间的关系。Humphreys^[28]根据实验数据引入了碳当量液相线（CEL）：

$$CEL = 13.46 - 0.0081 \times T_L \text{ where} \\ CEL = \%C + \%Si/4 + \%P/2 \quad (4)$$

在讨论球铁的热分析时，Sillén^[29]认为，真正的共晶温度（True Eutectic Temperature, TEP）是液相线温度与灰铁共晶温度（ TE_{low} ）一致的温度，因为碳当量不仅受化学成分的影响，而且还受冷却速度和形核水平的影响。他主张使用商用热分析设备ATAS中应用的活性碳当量（ACEL）。对于亚共晶球铁，活性碳当量计算如下：

$$ACEL = 14.45 - 0.0089 \times T_L \quad (5)$$

为了通过热分析测定C和Si，Donald和Moore^[30]使用了两个样杯，一个是标准样杯，另一个是添加了碲的样杯。该方法对Si需要使用校正系数，该系数取决于铁液中的磷含量。贺力士（Heraeus）Electro-Nite的商用设备^[31]使用式（5）和双样杯系统。此外，对于球铁，还提供了三样杯系统来确定镁含量。该系统包括一个标准样杯，一个含碲样杯，一个含碲和硫的样杯。

标准的铸铁化学成分分析方法会给出镁的总含量，或残留的镁含量，即游离镁加上结合在诸如MgS、MgO和硅酸盐等化合物中的镁。然而，控制石墨形状的是被称为“活性镁”的游离镁。Suarez等人^[32]开发了一种通过热分析估算镁的方法，该方法是在含碲的样杯中加入数量确定的镁的中和剂混合物（含22%S和78%孕育剂）。当灰铁铁液浇入含碲样杯（图10）^[32]中时，虽然碲会促进白口形成，但是浇入球铁铁液没有观察到明显的白口，这可能是由于Mg与Te发生了反应。当将Mg的中和剂混合物添加到含Te样杯中时，如果产生的冷却曲线指示出现白口，则意味着铁液中的游离镁与硫结合，由此Te造成了白口。相反，如果冷却曲线与石墨铸铁相对应，则说明存在一些未反应的镁。确定了试样中阻止Te混合物促进白口作用的最低活性Mg含量为0.006%。这个程序并不能提供活性镁的含量。它被用作确定镁是否高于某一极限的临界值或阈值^[7]。这个临界值由添加的S给出，临界值可能因铸件尺寸和生产工艺不同而变化。

2.2 预测石墨化潜能

由于冷却曲线对凝固过程中形成的碳化物数量很敏感（图11）^[7]，因此可用于预测铸铁类型，即灰口（稳定）或白口（介稳定）铸铁。原理如图12所示^[8]。如果共晶凝固的开始和结束温度都高于亚稳温度 T_{met} ，则铸铁凝固为灰口（图12a）。如果凝固结束在 T_{met} 下，则铸铁是麻口（灰口白口混合，图12b）。如果凝固开始和结束都在 T_{met} 下，则铸铁为白口（图12c）。 T_{st} 和

T_{met} 不是直线，因为它们受到凝固过程中微观偏析的影响。碳化物促进元素被排斥到液相中，液相中其含量增加， T_{st} 向下弯曲，而 T_{met} 向上弯曲。石墨化促进元素的情况正好相反。

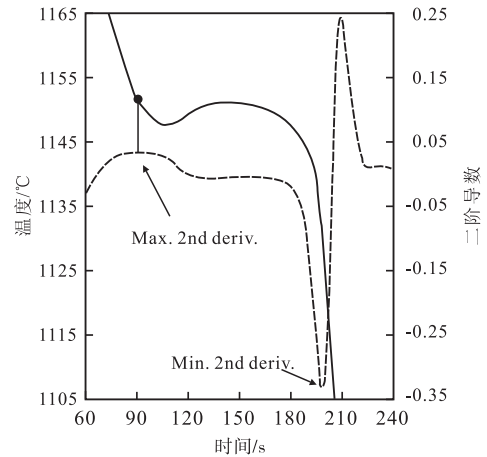


图8 使用二阶导数确定共晶凝固的开始和结束

Fig. 8 The use of the 2nd derivative to establish the beginning and the end of eutectic solidification^[22]

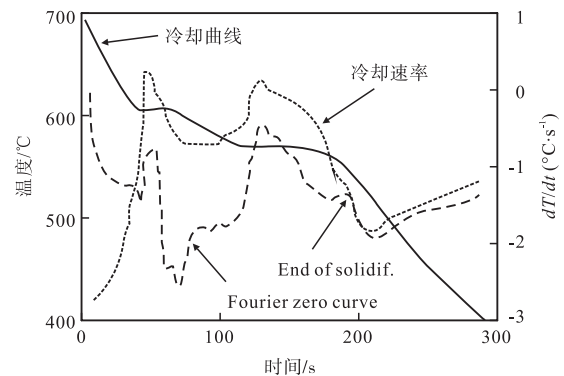


图9 铝合金的冷却曲线、冷却速度曲线和傅里叶零曲线

Fig. 9 Cooling curve, cooling rate and Fourier zero curve for an aluminum alloy^[24]

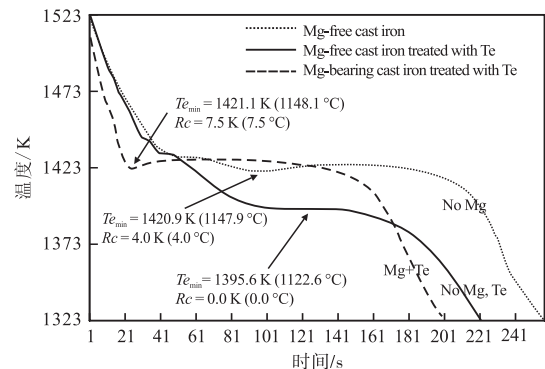


图10 不同铸铁试样记录的冷却曲线

Fig. 10 Cooling curves recorded with different cast iron samples^[32]

如上所述,由平衡热力学计算出的平衡温度 T_{st} 和介稳温度 T_{met} 忽略了工艺变量如浇注温度和孕育等工艺参数的影响。Kanno等人^[33-34]根据实验得出了相应的方程式:

$$T_{st} = 1149.1 + 4.7\%Si - 4\%Mn - 44\%P + 2.7\%Cu + \%Ni + 1.8\%Co + 13.9\%Al - 17.7\%Mo - 10.5\%Cr - 9.3\%Sn - 5.2\%Sb - 6.1\%W - 3.7\%Nb - 14.8\%V - 80.3\%B \quad (6)$$

$$T_{met} = 1142.6 - 11.6\%Si - 0.75\%Mn - 46.2\%P - 1.4\%Cu - 1.1\%Ni - 0.7\%Co - 1.8\%Al - 14.5\%Mo + 5.9\%Cr - 6\%Sn - 5.1\%Sb - 2.8\%W + 3.3\%V - 26\%B \quad (7)$$

式中:温度单位为 $^{\circ}C$,元素为质量分数%。对于Mn和S结合生成MnS,不影响平衡温度。因此,应计算溶解锰和溶解硫。同一研究者报道了灰铁中溶解锰和溶解硫的计算方法^[35]。

Sparkman和Bhaskaran^[36]发现楔形试样的白口深度与从普通样杯中获得的 T_{LA} 和 T_{Emin} 以及从含碲样杯中获得的 T_{Ewhite} 之间存在线性关系:激冷深度 $=k_1T_{LA}+k_2(T_{Emin}-T_{Ewhite})+k_3$ 。

Kanno等人^[37]使用了三个单热电偶样杯(原铁液、加孕育剂和加碲样杯)预测灰铁的共晶石墨化能力、铁液质量甚至抗拉强度。采用图13中的定义,共晶石墨化能力 EGA 计算如下:

$$EGA = \frac{DTI}{DTE} \times 100 = \frac{T_{Emin}(\text{base iron}) - T_{Emin}(\text{Te cup})}{T_{Emax}(\text{inoc. iron}) - T_{Emin}(\text{Te cup})} \times 100 \quad (8)$$

对成分为2.9%~3.5%C、1.4%~2.4%Si和0.1%~1.4%Cr范围的灰铁,白口深度 D (mm)作为 EGA 的函数计算如下:

$$D = -0.27EGA + 28 \quad (9)$$

三样杯热分析法可以预测灰铁铁液质量,但不能用于球铁,因为由于奥氏体先于石墨凝固,无法计算 T_{st} 。此外,由于Te与Mg化合,不能产生白口,不能计算出 T_{met} 。然而,由于 T_{st} 和 T_{met} 可由式(6)和式(7)计算,Kano等人^[34]开发了一种单样杯法,该方法采用从冷却曲线获得的 T_{Emin} (TSC)。由于硫与镁化合,在计算 T_{st} 和 T_{met} 时忽略它。那么, EGA 可以计算为:

$$EGA = \frac{T_{Emin} - T_{met}}{T_{st} - T_{met}} \times 100 \quad (10)$$

2.3 预测凝固和室温微观组织

Ekpoom和Heine^[38]的早期研究表明,灰铁液相线停歇温度 T_{LA} 与初生奥氏体数量之间存在线性关系(图14)。

$$\% \text{奥氏体} = 0.304T_{LA} - 653.61 \quad (11)$$

如图6所示的差热分析能计算铸铁凝固过程中产生的初生相(奥氏体或石墨)和共晶相的数量^[19]。图15提供了计算和实验验证的最新示例^[22]。注意,共晶凝

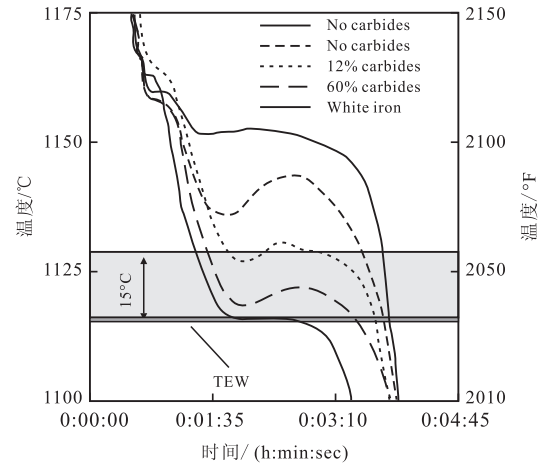


图11 碳化物含量对冷却曲线的影响

Fig. 11 Effect of the amount of carbides on the cooling curve^[7]

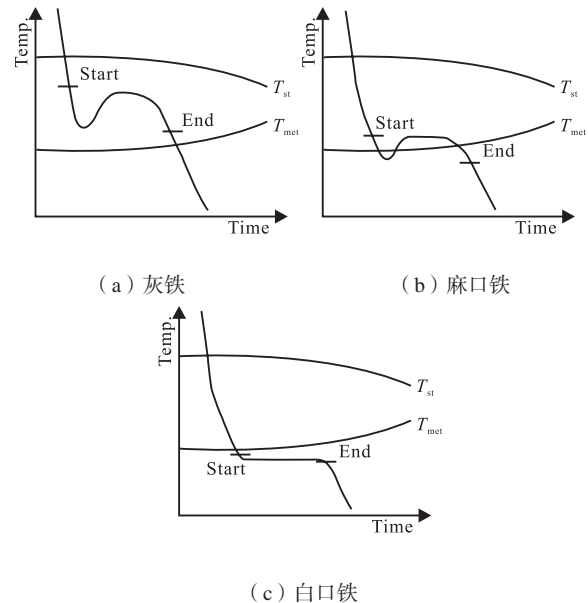


图12 预测铸铁中稳定或介稳定凝固的冷却曲线

Fig. 12 Interpretation of cooling curves to predict stable or metastable solidification in cast iron^[8]

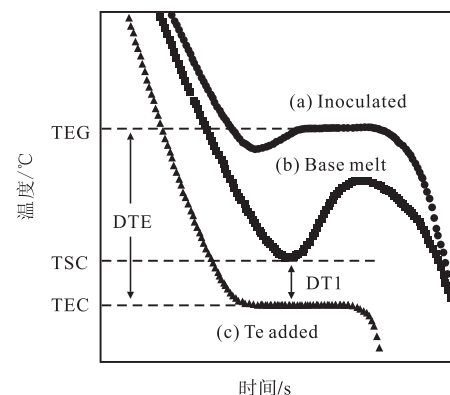


图13 灰铁三热电偶热分析术语定义

Fig. 13 Definition of terminology used in three-thermocouple thermal analysis of gray iron^[37]

固的开始和结束是从冷却曲线的二阶导数得到的。

凝固过程中的一个重要现象是枝晶凝聚 (dendrite coherency) 的出现, 即一些单个枝晶互相间的首次碰撞 (first impinge)。在枝晶聚集之前流动是不受限制的, 因为枝晶随着液体一起流动。在枝晶聚集流动受到硬的、刚性的枝晶网络约束之后, 铸件的补缩就会受到阻碍。Anjos等人^[10]使用图2所示的双样杯系统确定凝固过程中枝晶凝聚的时间。根据文献[39], 可以使用代表样杯中心的凝固曲线和靠近型壁的凝固曲线之间温差的曲线来找到凝固过程中枝晶凝聚时间; 它将对应于凝固开始后出现的温差曲线中的第一个最小值, 如图16所示。该点在一阶和二阶导数曲线上的节点 (图16的下图) 表明, 它与样杯中心热电偶的温度-时间曲线的一阶导数曲线的最大值和二阶导数的零值近似相同。因此, 液相线后的最大冷却速度表示枝晶凝聚发生的时间。

热分析也被一些研究人员用来尝试预测室温下的微观组织。Guo和Stefanescu^[40]研究了共析转变过程中冷却速度对铁素体-珠光体 (含0.19%Mn, 0.13%Cu) 和珠光体 (含0.31%Mn, 0.28%Cu) 球铁组织的影响。结果表明,

对于铁素体试样, 在相对较低的冷却速度 (0.2 K/s) 下, 一阶导数检测到两个峰 (图17a中的点2和4)^[40], 对应于铁素体和珠光体转变。冷却速度为0.4 K/s时, 只有一个顶点出现, 这表明仅发生珠光体转变 (图17b)。

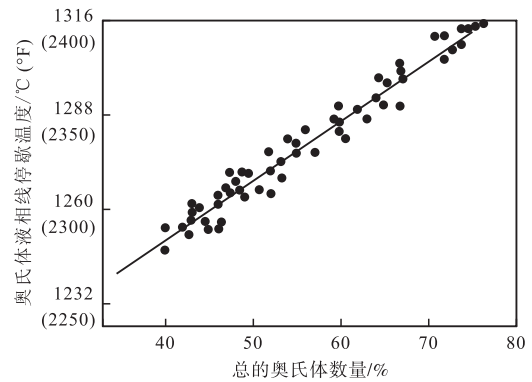


图14 液相线停歇温度与初生奥氏体数量之间的关系
Fig. 14 Relationship between the temperature of liquidus arrest and the amount of primary austenite^[38]

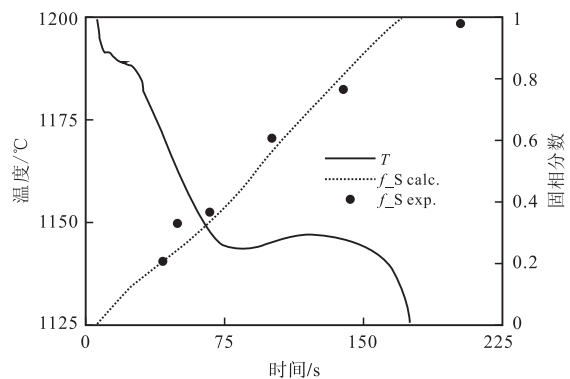
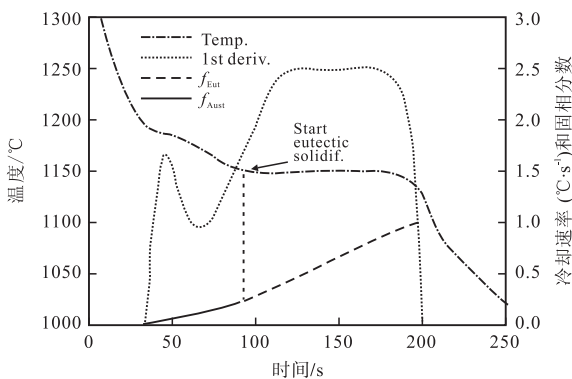


图15 初生奥氏体和共晶固相分数随时间的变化 (a) 和与淬火试验获得的试验结果 (b)

Fig. 15 Calculation of fraction solid evolution for primary austenite and eutectic (a) and comparison with experimental results obtained through quenching experiments (b); adapted after ref^[22]

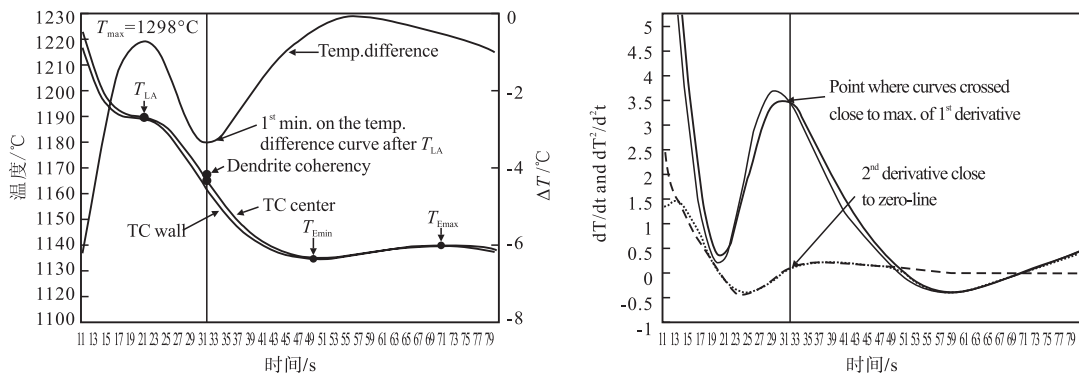


图16 枝晶凝聚点的确定

Fig. 16 Determination of the dendritic coherency point^[10]

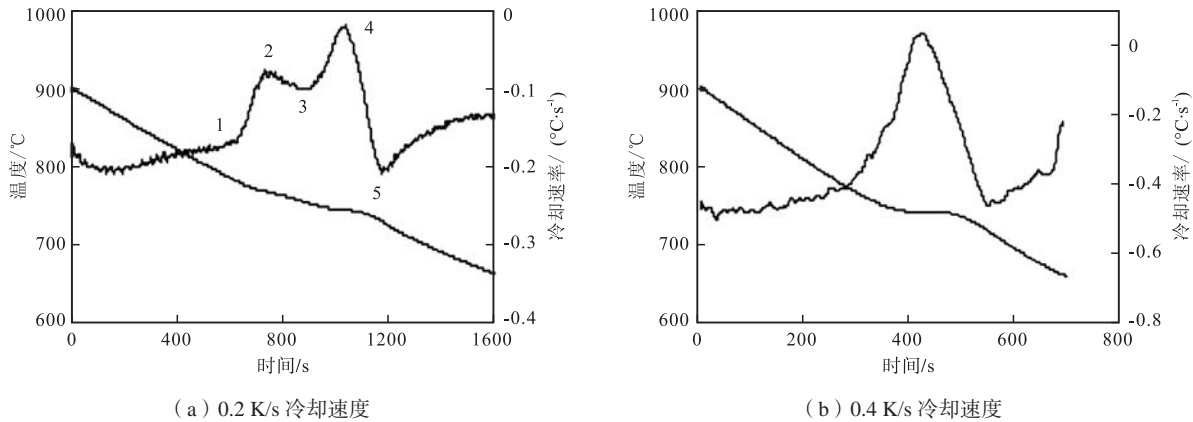


图17 铁素体球铁的冷却曲线及其一阶导数曲线

Fig. 17 Cooling curves and their first derivative curves for ferritic SG iron^[40]

在最近的一项研究中，Sertucha等人^[41]研究了孕育和铜、锰含量的变化对大量工业球铁在约50 K/min冷却速度下的室温组织的影响。得到的主要冷却曲线参数如图18所示。注意在共析转变的拐点处测量的转变速度 V_{trans} 和对应于一阶导数最大值的这个点的 T_{trans} 。

在测量的铁素体数量和参数 V_{trans} 及 T_{trans} 之间发现了一些相关性，如图19所示^[41]。

从实验数据中导出了一个统计分析方程作为冷却曲线参数的函数，铁素体含量百分比：

$$\% \text{铁素体} = f(T_{min}, \Delta T, V_{Emax}, V_{trans}, I_{Gr})$$

式中： V_{Emax} 共晶转变最后阶段的最大冷却速度， I_{Gr} 是共晶时的石墨生长因子，计算如下：

$$I_{Gr} = \frac{M_{sample} [\%C_{sample} - (2.03 - 0.2\%Si_{sample})]}{100t_{Gr}} \quad (12)$$

这里， M_{sample} 是试样的质量， t_{Gr} 是在共晶范围内的石墨生长时间。计算得到的铁素体含量与金相试样的实验测量值吻合的很好。

2.4 预测孕育效率和石墨球数

孕育处理是灰铁和球铁处理工艺的重要环节。孕育是一个短暂的过程，其效果随着保持时间的延长而降低（图20）^[7]，这一过程称为衰退。因此，孕育效率的预测是过程控制的重要组成部分。不同的孕育剂会产生不同过冷度的冷却曲线。原则上，最好的孕育剂产生最低的过冷度。

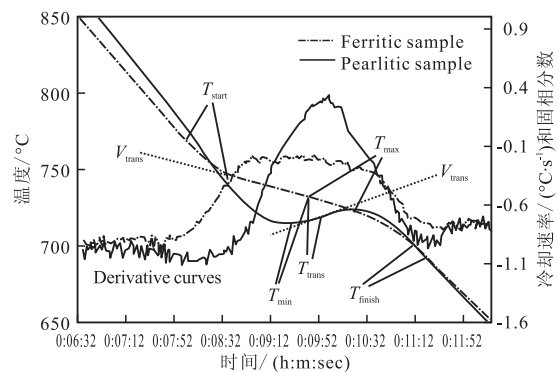


图18 固态转变区冷却曲线的临界参数

Fig. 18 Critical parameters of the cooling curve for the region of solid-state transformation^[41]

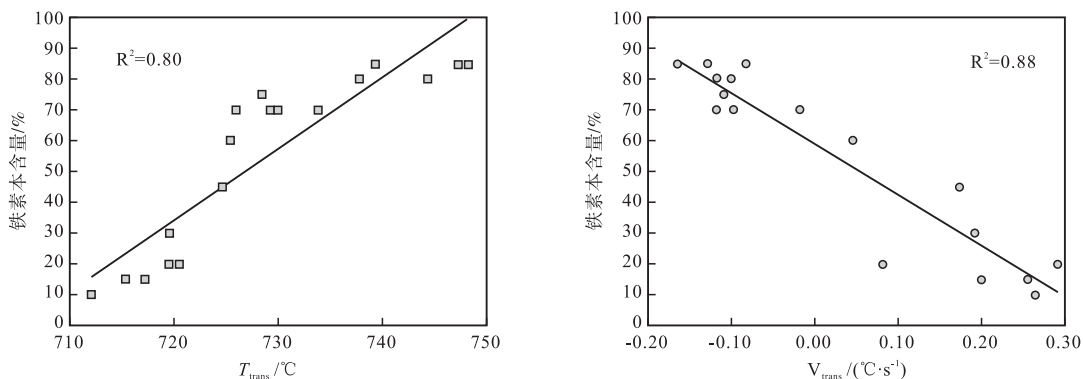


图19 冷却曲线参数与金相试样上测得的铁素体百分比之间的关系

Fig. 19 Correlation between parameters of the cooling curve and the % ferrite measured on metallographic samples^[41]

对于球铁，孕育效率是通过孕育剂防止碳化物形成和确保大量球状石墨（高球数）的能力来衡量的。可使用共晶石墨化能力EGA（Eutectic Graphite Ability）公式（10）进行估算，如图21所示^[34]。根据这个数字，石墨数可以计算为：

$$N = 6.13 \times 10^2 \times \frac{T_{Emin} - T_{met}}{T_{st} - T_{met}} - 126 \quad (13)$$

另一种石墨球数预测方法依赖于根据实验数据统计分析得出的方程^[42]。石墨球数 N 是从热分析获得的选定参数的函数： $N = f(T_{Emin}, \Delta T, (dT/dt)_{max}, G_R)$ 。热分析符号如表1所示，根据冷却曲线形状定义的一个参数 $G_R = \sum m_{Gi}/(\Delta t_i)$ 是在每个时间步长 Δt_i ，由析出石墨质量 m_{Gi} 计算的石墨形成速度。

2.5 预测石墨形状

从凝固结束时的冷却曲线中提取的信息可以评估石墨形状，图22所示为镁含量为0.006%~0.031%的镁处理铸铁估算的球化率^[13]。发现球化率与共晶反应结束时的时间间隔（在二阶导数上） Δt_{end} 之间有0.93的良好相关性。然而，来自含Ti的类似炉次的的数据，排列在图中回归线的上方。

一些热分析系统将凝固结束时冷却曲线的一阶导数上的角 θ （一些系统也将其标记为GRF2）与石墨的形状联系起来（图23）^[7]。低的角度对应于高热导率。灰铁的 θ 角通常比球铁低。

蠕墨铸铁由于镁窗口很窄，其生产工艺特别困难。这是因为石墨形状还受冷却速度和促进石墨球化的孕育作用的影响。热分析在铸铁生产过程控制中成功应用的案例有欣特卡斯特法生产蠕墨铸铁，这是工业上应用广泛的蠕墨铸铁生产方法^[43]。欣特卡斯特工艺的独特之处在于使用一个钢制样杯对铁液进行预处理，然后对浇包铁液进行校正。该系统基于在线测量-校正这一概念，概括起来包括以下步骤：用含镁合金对原铁液进行预处理；温度控制严格的铁液浸入钢制的热分析样杯；根据热分析结果，喂线机往浇包中送入数量经过计算的孕育剂和镁，使铁液达到最佳的化学成分，然后浇注。

大断面球铁件生产中的一个重要问题是避免产生碎块状石墨。正如最近的一些综述文章所述^[44-45]，这是目前一个非常活跃的研究课题。研究工作尝试将碎块状石墨的结晶与冷却曲线参数联系起来。由Sertucha等人^[46]对有产生碎块状石墨倾向的，碳当量为4.28%~4.38%的球铁浇注的大试块（热模数5 cm）做了热分析，热分析显示出多达三种不同的热停歇点，所有这些停歇点都低于稳定共晶温度，这证实了Chaudhari等人早期的工作^[47]。图24给出了所记录的带

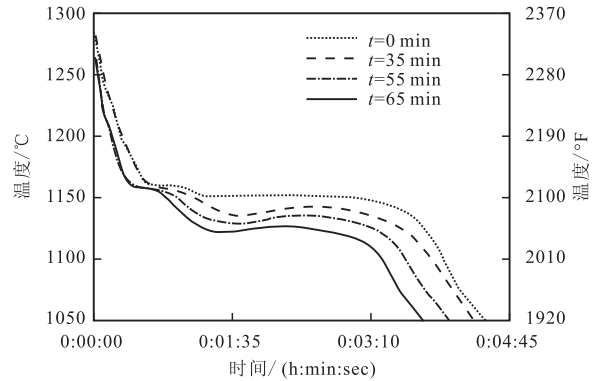


图20 孕育衰退对球铁冷却曲线的影响
Fig. 20 Effect of inoculation fading on the cooling curves of SG iron^[7]

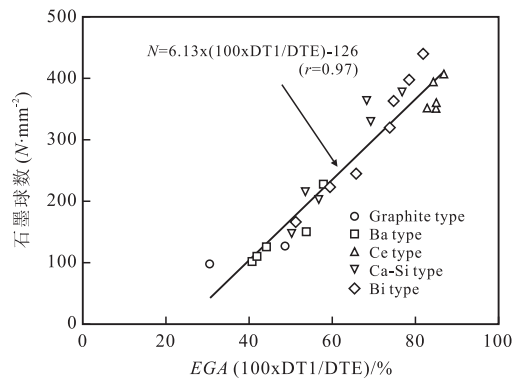


图21 采用不同合金孕育的球铁的EGA与石墨球数的关系
Fig. 21 Relationship between EGA and the graphite nodule count for irons inoculated with various alloys^[34]

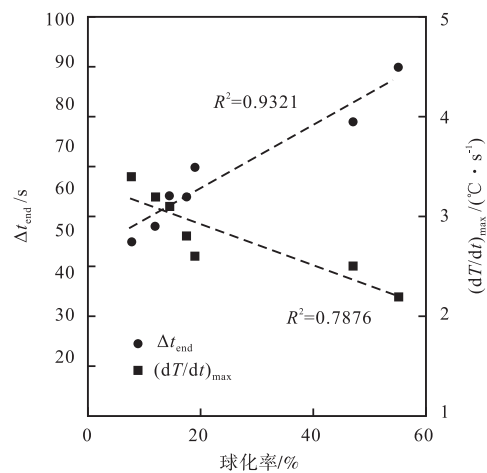


图22 利用凝固结束时的冷却曲线信息估算球化率 (Δt_{end} 和 $(dT/dt)_{max}$ ，凝固结束时的最大冷却速度)
Fig. 22 Estimation of nodularity using information from the cooling curve at the end of solidification (Δt_{end} and $(dT/dt)_{max}$, the maximum cooling rate at the end of solidification)^[13]

Chaudhary建议符号的冷却曲线实例^[46]。从冷却曲线和金相试样中确认的凝固顺序包括：初生奥氏体从液体中的形核 (T_L)、奥氏体枝晶裹着初生石墨球的初始共晶反应 (T_{ER} 停靠)、共晶组织初始有限生长 (T_{EU}) 和大量共晶组织生长 (T_{ER})。碎块状石墨共晶团和处于球状石墨共晶团中的二次石墨球在大量共晶组织生长过程中形成。曾经试图将该试块中碎块状石墨的体积与从热分析中提取的信息联系起来。没有发现一致的相关性。最好的结果是与热分析样杯的温度回升 (recalcescence) 有关, 如图25所示^[46]。令人惊讶的是, 在一些未孕育的试样中碎块状石墨含量最低。

关于符号 T_{EN} (由奥氏体枝晶包裹的初生石墨球形成初始共晶反应), 现在可以接受的是, 对于过共晶球铁的情况, 这是采用非对称共晶区概念相图上发现的奥氏体液相线停靠点。

2.6 预测收缩倾向

铁液浇注到铸型中冷却后, 出现液态收缩。在凝固过程中, 一些石墨膨胀可以补偿液态收缩。这两种现象之间的相互作用产生几种收缩缺陷, 如图26^[48]所示。其中一些是由于未能补偿收缩造成的缺陷 (pipe缩管、caved surfaces凹陷的表面), 一些是由于气体在液体合金中溶解度降低造成的 (center-line microporosity中心线缩松) 或铸型/金属界面相互作用造成的 (surface microporosity表面缩松), 有些可能是收缩和气孔同时作用的结果 (macroporosity or enclosed shrinkage宏观缩孔或封闭的缩松)。

在亚共晶铁的初始凝固过程期间, 在枝晶占主导地位的过程中 (图4), 随着比体积的减小, 液体/奥氏体混合物继续收缩 (图27)。只要糊状枝晶区的渗透性 (permeability) 足够高, 收缩就可以通过来自冒口的流量来补偿。一旦达到最大过冷度 TE_{low} , 石墨膨胀就开始, 膨胀可能持续, 也可能不持续到凝固结束。如果石墨膨胀足够大, 最终结果将是膨胀, 否则膨胀不足, 最终产生收缩, 如图27中的临界范围所示。该图还显示了凝固结束时膨胀的下降, 这通常是由于碳化物促进元素的偏析导致最后凝固区石墨生长减少而产生的。对于球铁, 糊状区铁液的渗透性远小于灰铁。这就限制了来自冒口的补缩, 同时降低冷却速度。

原则上, 具有近共晶或共晶成分的灰铁和球铁在凝固过程中都应表现出膨胀, 因此不容易形成缩孔或气孔。这对于灰铁是正确的, 但是正常生产的球铁容易产生缩松, 因为在凝固结束时石墨的生长有限, 后期主要是奥氏体收缩。这会导致比体积减小, 并在最后凝固区域产生未能补偿的收缩, 从而产生缩孔。数学上, 这表示为凝固结束时的负压, 如参考文献[48-49]中详

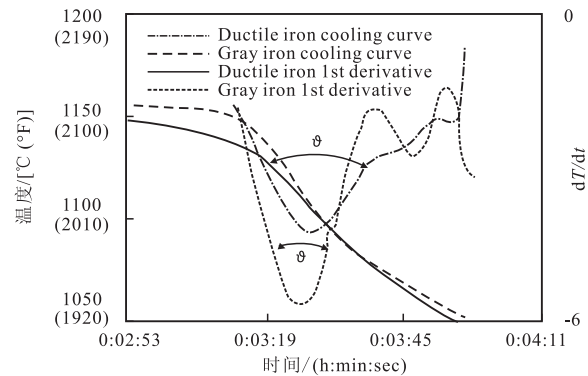


图23 灰铁和球铁凝固结束时冷却曲线的比较

Fig. 23 Comparison of end of solidification for gray and ductile irons^[7]

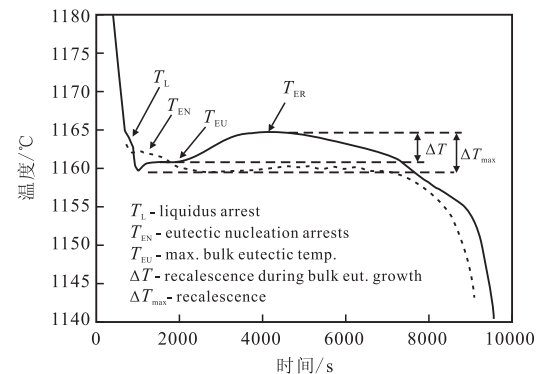


图24 碳当量4.3%和0.42%Mg热模数5cm的球铁试块的冷却曲线: 实线-孕育的; 虚线-未孕育

Fig. 24 Cooling curves of blocks with 5 cm thermal modulus produced from iron with 4.3 CE and 0.42% Mg: full line - inoculated; dotted line - not inoculated^[46]

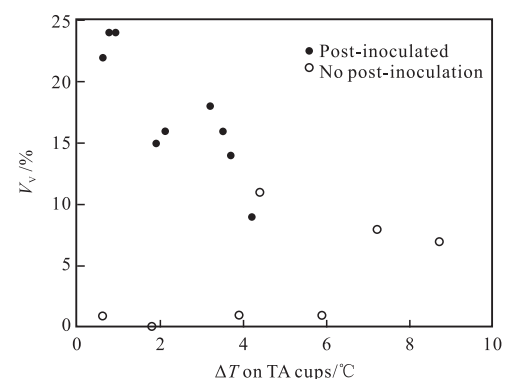


图25 试块中碎块状石墨区域的体积 (V_v) 与样杯热分析测量的 ΔT_{max} 之间的相关性

Fig. 25 Correlation between the volume of CHG regions in the test blocks (V_v) and ΔT_{max} measured from TA on cups^[46]

细描述的那样。球铁件中有时会观察到石墨球（小球与大球共存）的双峰体积尺寸分布，这表明在凝固结束时存在第二次形核波。这种行为，或者说是延续到凝固结束石墨的生长，将减少甚至阻止微观缩松。因此，了解石墨膨胀，特别是在凝固结束时的膨胀，对无缩松铸件的工艺开发至关重要。

为了这个目标，Alonso等^[50]使用一种综合的线性位移分析（Linear Displacement Analysis, LDA）-热分析实验装置测量铸铁凝固过程中的线性位移。利用该系统，可以考察温度、线性位移和固体分数演变之间的相关性（图28a）。这反过来就可以计算凝固结束时可用的抵消奥氏体收缩的石墨膨胀量。这种膨胀随着CE的增加而增加，因为CE越高，石墨量就越多（图28b），对石墨形貌也有显著的影响。发现石墨圆度（graphite roundness）0.3-0.4的蠕墨铸铁比圆度0.7的球铁的石墨膨胀要小得多（图28c）。

从这一讨论可以清楚地看出，准确预测收缩倾向在很大程度上取决于准确评估凝固过程中糊状区的渗流性和糊状区的压力变化。Svidró等人^[49]开发了一种测量方法和计算算法，以确定凝固过程中糊状区的压力。该方法包括悬浮在测量装置中的一个球形试样，该测量装置记录凝固过程中试样的温度和体积变化。热电偶布置在位于球形试样的几何中心及表面，以便进行冷却曲线傅里叶分析。这个计算算法基于克劳修斯-克拉贝龙方程（Clausius-Clapeyron）的数值解释，其中温度变化、体积变化和释放的潜热加以处理以确定凝固过程中的局部压力。所收集的碳当量3.85%的灰铁凝固过程中以固体分数为函数的冷却曲线如图29所示。该图还表示了基于测量的表面位移的计算体积变化。从图中可以看出，试样体积从凝固开始逐渐减小，直至固相分数达到0.32。石墨析出的开始时间

由表面温度曲线T2的最低温度证实也是在固相分数 $f_s=0.32$ 。在温度回升开始时体积达到最大。然后，由于形成的石墨不足以补偿奥氏体收缩，导致体积减小。

图30表示了以固体分数为函数计算的中心的压力和温度变化。y轴上的正值被解释为压缩压力，而负

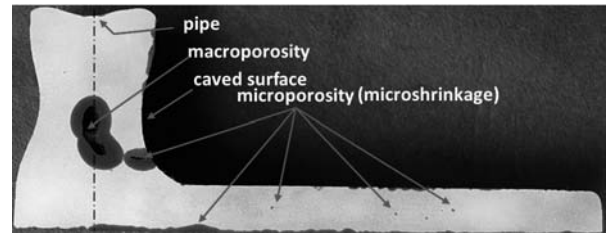


图26 实验铸件中发现的各种收缩缺陷
Fig. 26 Various types of shrinkage defects found in an experimental casting^[48]

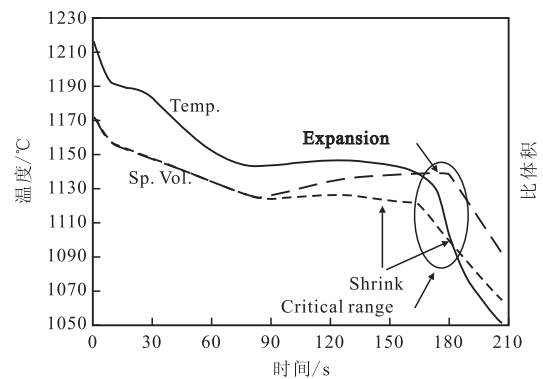
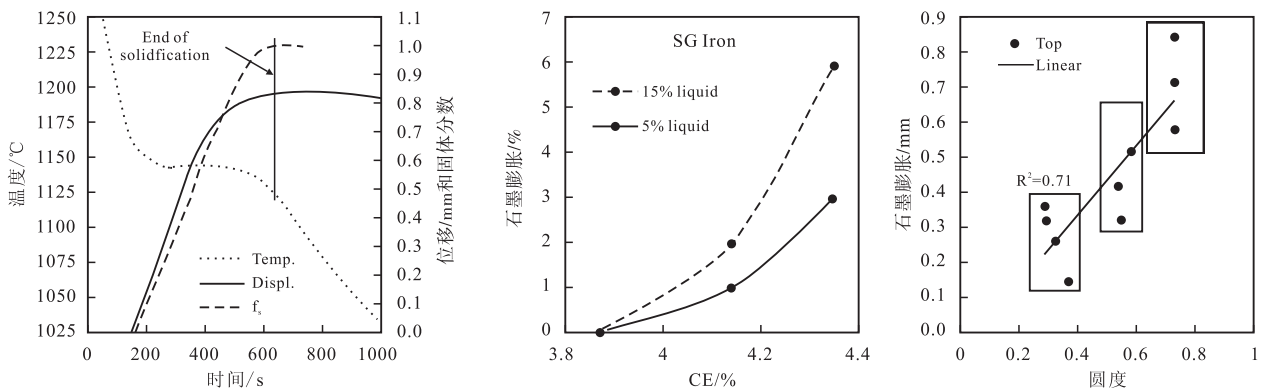


图27 铸铁凝固过程中的温度和比体积演变
Fig. 27 Temperature and specific volume evolution during the solidification of cast iron



(a) 4.35%CE球铁的温度、线性位移和固体分数随时间的演变 (b) 球铁凝固结束时可达到的石墨膨胀 (c) 石墨形状对CE为4.12%~4.44%的球铁的石墨膨胀的影响

图28 线性位移/热分析实验的解释
Fig. 28 Interpretation of LDA/TA experiments:

值被认为是膨胀压力。可以看出，膨胀压力起始于体积开始增大的 $f_s=0.32$ 处。当固体分数约为0.7时，压力再次变为压缩压力，并一直保持到凝固结束。因此， $f_s=0.7$ 区域是石墨膨胀停止补偿奥氏体收缩和微观收缩可能成为问题的区域。

对于生产无收缩缺陷铸件，浇口-冒口系统设计（通过设置冒口靠近热节点）同样重要。如果铸件与冒口的连接提前关闭，即使凝固结束时石墨膨胀足够，也可能出现收缩管和表面凹陷。在铸造生产中，由于铸型材料（铸型刚度）、浇注温度和孕育处理等因素的影响，收缩问题更加复杂。

Stefanescu等人^[51]对球铁的一项研究发现，随着石墨球数的增加，宏观缩孔减小，分散的微观缩松增大。孕育后，尽管宏观收缩有所下降，但总的分散收缩却明显增加。铸型刚度对宏观收缩有影响，但对凝固结束时的微观收缩的形成没有影响。这证明了石墨球数是预测球铁件缩松的一个重要参数，但并非充分的参数。

Lekakh和Hrebec^[52]的工作说明了预测收缩缺陷的形成是很困难的。他们的试验铸件和测量收缩缺陷装置如图31所示。该图说明了孕育和补缩能力（无冒口或冒口距离不同）对收缩缺陷的影响。可以看出，对于同一种铸铁，补缩条件不同，结果也是不同的。因此，仅从标准的热分析系统采集的信息来评估收缩程度是很困难的，这个信息只能预测铁液的质量。然而，凝固末期的冷却曲线提供的信息可以用来预测特定合金的收缩倾向。

Persson和Udroiu^[53]的研究表明，使用商用软件ATAS在凝固结束后的一阶导数曲线上形成的角 θ （见图23中的 θ 角和图32中的GFR 2）作为收缩趋势指示。 θ 角较大表示收缩趋势较高。与球铁相比，片状石墨铸铁在凝固结束时具有较窄的角度。这是由于灰铁的硬壳型凝固（skin-type solidification）与球铁的糊状凝

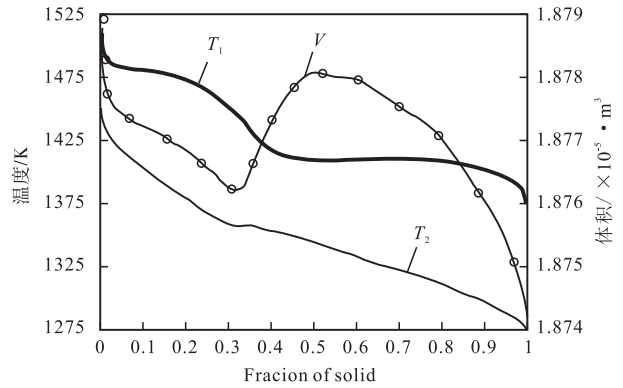


图29 冷却曲线和计算的体积（V）随固体分数的变化；T1-球形试样几何中心记录的冷却曲线，T2-球形试样表面三个不同位置测量的平均温度冷却曲线

Fig. 29 Cooling curves and calculated volume (V) as a function of fraction solid; T1 - cooling curve registered from the geometrical center of the spherical sample, T2 - average of the temperatures measured at three different positions on the surface of the sample^[50]

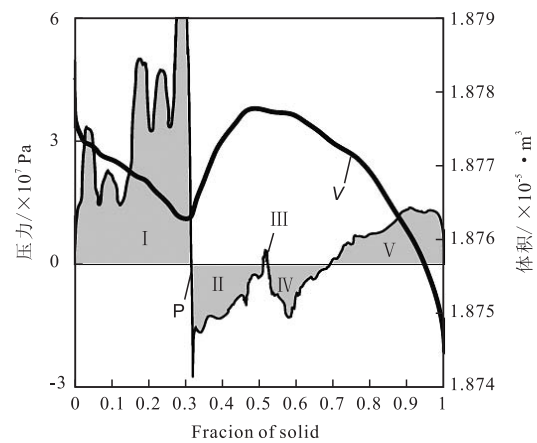


图30 以固体分数（V）为函数计算的的压力变化和计算的体积
Fig. 30 Calculated pressure change and calculated volume (V) as a function of fraction solid^[50]

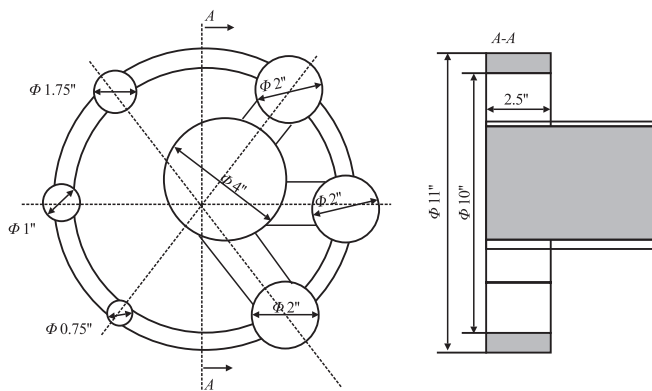
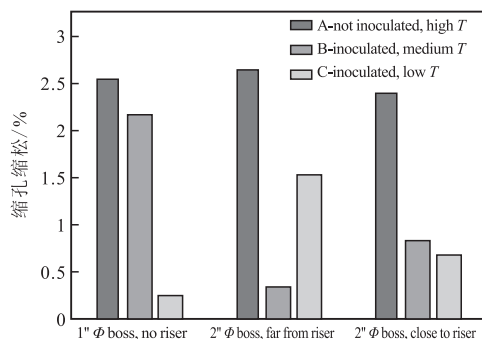


图31 试验铸件和铸件中不同位置测的缩孔缩松

Fig. 31 Experimental casting and measured porosity at different locations in the casting^[52]



固 (mushy-type solidification) 是不同的^[8]。灰铁在凝固结束时释放的潜热很小, 这决定了冷却速度的急剧增加。由于球状石墨的生长时间比片状石墨长, 球铁凝固结束时释放的潜热更多, 这导致冷却速度的缓慢增加。

Kanno等人^[34]使用圆锥形试样测量了收缩体积与单样杯热分析中 θ 角的相关性(图33a)。收缩趋势(θ 角)与通过EGA公式(13)估算的石墨球数之间的关系如图33b所示。

Erturk等人^[54]使用ATAS评估其在无冒口球铁件生产中的适用性。试验变量包括孕育的质量、铸型的树脂种类和铸型刚度。根据ATAS的说明, 为了减少宏观收缩, 枝晶区(图4中的1和2)要尽可能小, 发生膨胀的石墨区3和4要尽可能大。ATAS热分析系统可以根据碳当量计算自由石墨和收缩膨胀随温度的变化(图34)。利用ATAS能够计算铸件凝固末期的总收缩和设计无冒口的浇注系统。

另一个可以用来衡量收缩倾向的参数是凝固结束

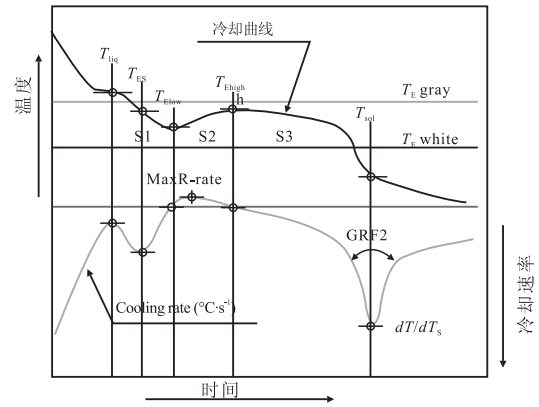
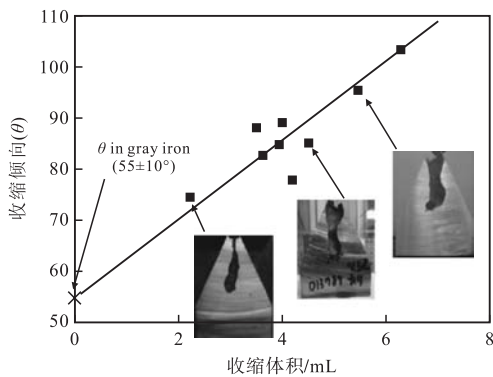


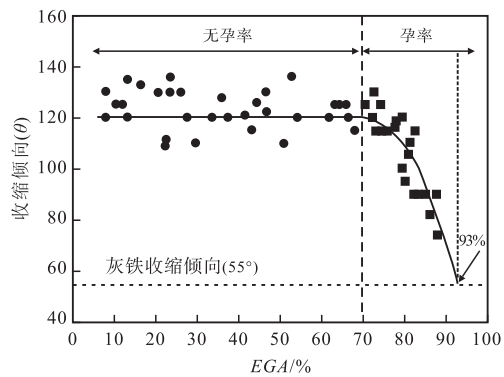
图32 ATAS分析中使用的冷却曲线参数

Fig. 32 Parameters of the cooling curve used in analysis by ATAS^[53]

时的冷却速度。灰铁具有更高的冷却速度, 在凝固结束时冷却速度比球铁快。因此, 也可以通过凝固结束时一阶导数的最小值(图32中的 dT/dT_s 或图5中的 $(dT/dt)_{max}$)来估算收缩趋势。



(a) 测量的收缩体积



(b) 根据EGA计算的石墨球数

图33 通过热分析曲线上的 θ 角估算的收缩趋势与以下各项的关系

Fig. 33 Correlation between the shrinkage tendency as estimated through the θ angle on the TA with^[34]

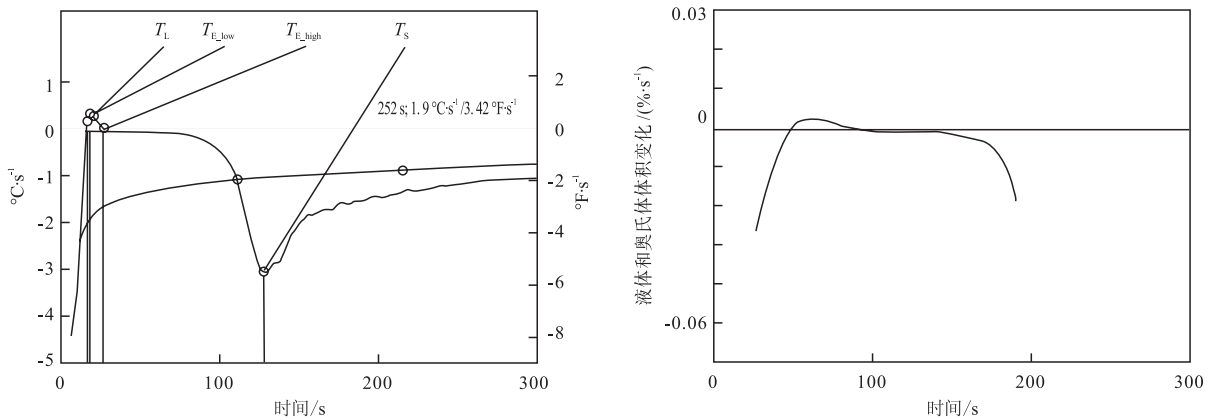


图34 凝固过程中冷却曲线的一阶导数和体积变化

Fig. 34 The first derivative of the cooling curve and the volume change during solidification^[54]

Larrañaga等人^[42]使用冷却曲线一阶导数的时间来估算收缩倾向。首先，他们导出了一个方程，用于计算凝固过程中两个连续时间步长 v_i 之间的体积变化：

$$\Delta v_i = \Delta m_\gamma (\rho_\gamma^{-1} - \rho_L^{-1}) + \Delta m_G (\rho_G^{-1} - \rho_L^{-1}) \quad (14)$$

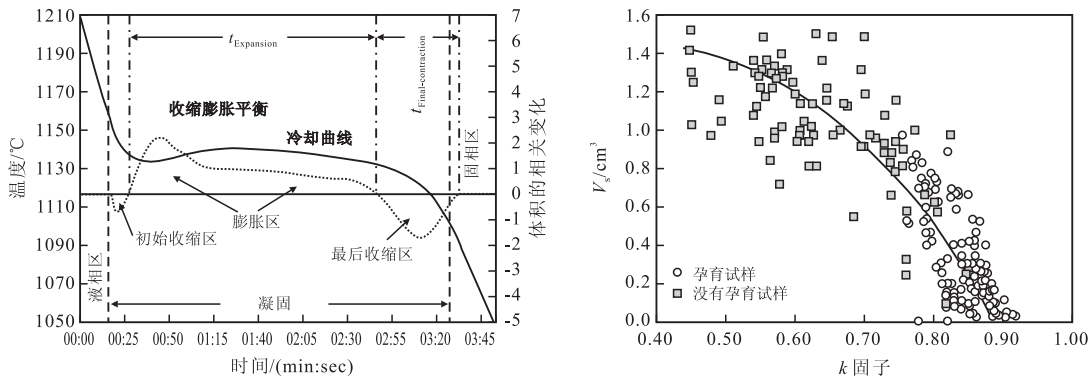
其中 m 为质量， ρ 为密度，下标 γ 、L和G分别代表奥氏体、铁液和石墨。该方程能计算凝固过程中奥氏体收缩和石墨膨胀引起的体积变化，从而计算凝固过程中不同时刻的收缩膨胀平衡，如图35a所示。他们定义比值 $k = t_{Exp} / (t_{Exp} + t_{finalcontr})$ 为铸铁收缩率的预测因子。 k 值低是高收缩的标志。该模型通过一个十字形球铁铸件（垂直浇注，在十字臂顶部有一个冒口）进行了验证。结果如图35b所示。Larrañaga等人还提出了基于热分析数据的计算石墨球数的经验公式。

预测微收缩倾向的一个新方法是将从热分析获得的信息与计算机模拟模型相结合。Kweon等人^[48]结合分析模型，使用从试验铸件上记录的冷却曲线计算出固体分数演变。该模型通过计算凝固过程中铁液中的气

体随固体分数增加和糊状区渗透性降低的演变过程，捕捉到收缩问题中一些重要的物理元素，计算结果与图26中L形铸件的试验观察结果大致相同。这些收缩缺陷是凝固过程中气孔迁移造成的，这一现象不包括在模型所描述的物理现象中。

2.7 预测力学性能

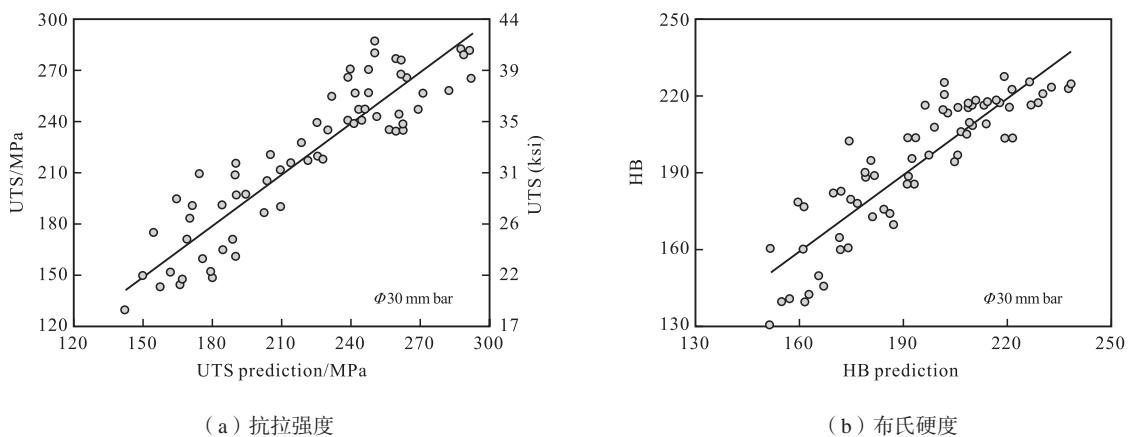
灰铁的极限抗拉强度和布氏硬度与碳当量，尤其是碳含量直接相关，与共晶和共析参数关系更为一致。由于这些参数可以准确地从热分析中获得，Udroiu^[7]根据标准热分析样杯记录的冷却曲线，为直径30 mm的灰铁试棒的UTS和HB预测建立了统计分析模型。该模型通过 T_{Emin} 和 ΔT ，以及碳当量 T_{LA} ，捕捉了石墨生核和长大对最终石墨特征的影响。模型通过选择共析转变的特征，包括过冷度和珠光体生长速度（共析回升和共析转变期间的最大冷却速度），比较全面地考虑了珠光体细度对相关性能的影响。其预测值和实验值之间的一致性如图36所示。



(a) 建议的由冷却速度曲线获得的时间和区域与微观收缩倾向之间的相关性 (b) 微观收缩体积和因子k因子之间的相关性

图35 使用时间参数评估收缩

Fig. 35 Use of time-parameters for shrinkage evaluation^[42]



(a) 抗拉强度

(b) 布氏硬度

图36 直径30 mm试棒的计算与试验结果的关系

Fig. 36 Relationship between calculation and experiments on 30 mm diameter test bars^[7]

3 结论

回顾和评述了过去90年来热分析的发展及其在工业上的应用情况,热分析的硬件和软件开发都取得了进展。热分析提供的数据的一致性在很大程度上取决于两个因素:一是浇入样杯的金属液温度和测试期间金属液的冷却速度(样杯内金属的质量);二是较高的浇注温度和较大的重量决定了较长的凝固时间,这将显著影响过冷度。这些都很难用单样杯系统来控制。据我们所知,此时只有两个系统满足恒定质量的要求,即Sintercast(图1b)和OCC(图2),但是只有Sintercast满足了上述这两个要求。

对冷却曲线的说明纠正了人们的误解,即 T_{LA} 的最大冷却速度(一阶导数的最小值)表示开始凝固的时间。事实证明,这实际上是枝晶的凝聚点^[10]。初始凝固和共晶凝固开始以及凝固结束必须根据二阶导数计算^[22]。

虽然有许多参数可以预测,但数据分散度太大,无法用于铸造过程的控制。对收缩缺陷的预测结果不仅取决于金属液的质量,还取决于浇冒口和铸件设计,热分析只能预测样杯中金属的质量和收缩趋势。因此,理想的解决方案应该是将控制的很好的热分析测量与能够描述充型、石墨膨胀和气体析出的计算模型结合起来。

参考文献:

- [1] LE Chatelier H Z. Phys. Chem., 1887, 1: 396.
- [2] PIWOWARSKI E. High strength cast iron (Hochwertiges Gusseisen) [M]. Springer Verlag, Berlin, 1961.
- [3] PIWOWARSKI E. Giesserei, 1938, 25: 523.
- [4] LOPER C R, HEINE RW, REESMAN RW, et al. Thermal analysis of ductile iron [J]. AFS Trans., 1967, 75: 541.
- [5] NARO R, WALLACE J F. Minor elements in gray iron [J]. AFS Trans, 1970, 78: 229-238.
- [6] DE S A, VIDTS J. Theoretical and applied metallurgical treatise (Traité de metallurgie structurale theorique et appliqué) [M]. Ed. Dunod, Paris, 1962.
- [7] SUAREZ R, LARRAÑAGA P, UDROIU A. Cooling curve (thermal) analysis [M]. In: D.M. Stefanescu Ed. ASM Handbook, Vol. 1A: Cast Iron Science and Technology. ASM International, Materials Park Ohio, 2017: 149-159.
- [8] STEFANESCU D M. Thermal analysis - theory and applications in metal Casting [J]. Int. J. Metalcasting, 2015, 9 (1): 7-22.
- [9] DAWSON S, POPELAR P. Thermal analysis and process control for compacted graphite iron and ductile Iron [EB/OL]. SinterCast, 2014, www.sintercast.com.
- [10] ANJOSV, DEIKE R, SILVA R C. The use of thermal analysis to predict the dendritic coherency point on nodular cast iron melts [J]. Ciência & Tecnologia dos Materiais (Science and Technology of Materials), 2017, 29: 27-33.
- [11] STEFANESCU D M. Solidification of flake, compacted and spheroidal graphite cast irons as revealed by thermal analysis and directional solidification experiments [C]//The Physical Metallurgy of Cast Iron, H. Fredriksson, M. Hillert eds. Elsevier, 1985: 151-162; MRS Proceedings, 1984, 34: 151-162, doi: 10.1557/PROC-34-151.
- [12] PERSSON P E, IGNASZAK Z, FRANSSON H, et al. Increasing precision and yield in casting production by simulation of the solidification process based on realistic material data evaluated from thermal analysis (using the ATAS MetStarsystem) [J]. Archives of Foundry Eng., 2019, 19 (1): 117-126.
- [13] CHAROENVILAISIRI S, STEFANESCU D M. The possibility of prediction of graphite shape in Mg-treated irons by means of thermal analysis [C]//Proceedings of the 7th Asian Foundry Congress, The Chinese Foundrymen's Association, Taipei, Taiwan, 2001: 91-100.
- [14] RABUS D, POLTEN S. Gieserei Rundschau, 1972, 9: 1-8.
- [15] CHEN I G, STEFANESCU D M. Computer-aided differential thermal analysis of spheroidal and compacted graphite cast irons [J]. AFS Trans., 1984, 92: 947-964.
- [16] SPARKMAN D A. Microstructure by thermal analysis [J]. AFS Trans., 2011, 119: 413-420.
- [17] LEKAKH S N, RICHARDS V L. Determining solidification parameters of alloy steels [J]. AFS Trans., 2011, 119: 521-528.
- [18] EKPOOM L, HEINE RW. Thermal analysis by differential heat analysis (DHA) of cast iron [J]. AFS Trans., 1981, 89: 27-38.
- [19] UPADHYA K G, STEFANESCU D M, LIEU K, et al. Computer-aided cooling curve analysis, principles and applications in metal casting [J]. AFS Trans., 1989, 97: 61-66.
- [20] KIERKUS W T, SOKOLOWSKI J H. Recent advances in CCA: A new method of determining baseline equation [J]. AFS Trans., 1999, 107: 161-167.

- [21] DIOSZEGI A, SVENSSON I. On the problems of thermal analysis of solidification [J]. *Mat. Sci. Eng. A*, 2005, 413–414: 474.
- [22] ALONSO G, LARRA?AGA P, SERTUCHA J, et al. Gray cast iron with high austenite-to-eutectic ratio, Part I - Calculation and experimental evaluation of the fraction of primary austenite in cast iron [J]. *AFS Trans.*, 2012, 120: 329–335.
- [23] FRAS E, KAPTURKIEWICZ W, BURBIELKO A, et al. A new concept in thermal analysis [J]. *Trans. AFS*, 1993, 101: 505.
- [24] BARLOW J O, STEFANESCU D M. Computer-aided cooling curve analysis revisited [J]. *AFS Trans.*, 1997, 105: 349.
- [25] DIOSZEGI A, HATTEL J. Inverse thermal analysis method to study solidification in cast iron [J]. *Cast Metals Research*, 2004, 17: 311.
- [26] STEFANESCU D M, LACAZE J. Thermodynamics principles as applied to cast iron [M]. In: D.M. Stefanescu Ed., *ASM Handbook*, Vol. 1A: Cast iron science and technology. ASM International, Materials Park Ohio, 2017: 31–45.
- [27] STEFANESCU D M, KATZ S. Thermodynamic properties of iron-base alloys [M]. *ASM Handbook*, Vol. 15 - Casting, 2008: 41–55.
- [28] HUMPHREYS J G. Effect of composition on the liquidus and eutectic temperatures and on the eutectic point of cast irons [J]. *BCIRA J*, 1961, 9 (5) : 609–621.
- [29] SILLÉN R. Finding the true eutectic point - An essential task for efficient process control of ductile iron [J]. *Ductile Iron News*, 2007, 2: 100–104.
- [30] DONALD W, MOORE A. *BCIRA J*, 1973, Report no.1128.
- [31] VAN D P W. Thermal analysis, principles and applications. V.Heraeus Electro-Nite [EB/OL]. https://www.heraeus.com/en/hen/homeheraeus_electro_nite/home_electro_nite.html
- [32] SUAREZ R, SERTUCHA J, LARRA?AGA P, et al. Active Mg estimation using thermal analysis: A rapid method to control nodularity in ductile cast iron production [J]. *Metall. Mater. Trans. B*, 2016, 47B: 2744–2753.
- [33] KANNO T, FUKUDA Y, MORINAKA M, et al. Effect of alloying elements on graphite and cementite eutectic temperature of cast iron [J]. *J. JFS*, 1998, 70: 465–470.
- [34] KANNO T, IWAMI Y, KANG I. Prediction of graphite nodule count and shrinkage tendency in ductile cast iron with 1 cup thermal analysis [J]. *Int. J. Metalcasting*, 2017, 11 (1) : 94–100.
- [35] KANNO T, KANG I, MIZUKI T, et al. Effect of S, Mn and RE on eutectic temperature of cast iron [J]. *J. JFS*, 2001, 73: 441–446.
- [36] SPARKMAN D A, BHASKARAN C A. Chill measurement by thermal analysis [J]. *AFS Trans.*, 1996: 969–976.
- [37] KANNO T, KANG I, FUKUDA Y, et al. Prediction of chilling tendency, graphite types and mechanical properties in cast iron, using three cups thermal analysis [J]. *AFS Trans.*, 2006, 114: 6–83.
- [38] EKPOOM U, HEINE R W. Thermal analysis by differential heat analysis (DHA) of cast iron [J]. *AFS Trans.*, 1981: 27–38.
- [39] BÄCKERUD L, CHALMERS B. *Trans. Metall. Soc., AIME*, 1969, 245: 309.
- [40] GUO X, STEFANESCU D M. Solid phase transformation in ductile iron-A benchmark for computational simulation of microstructure [J]. *AFS Trans.*, 1997, 105: 533–544.
- [41] SERTUCHA J, SUAREZ R, IZAGA J, et al. Prediction of solid-state structure based on eutectic and eutectoid transformation parameters in spheroidal graphite irons [J]. *Int. J. Metalcasting*, 2006, 19 (6) : 315–322.
- [42] LARRAÑAGA P, GUTIEREZ J M, LOIZAGA A, et al. A computer-aided system for melt quality and shrinkage propensity evaluation based on the solidification process of ductile iron [J]. *AFS Trans.*, 2008, 116: 547–561.
- [43] GUESSER W, SCHROEDER T, Dawson S. Production experience with compacted graphite iron automotive components [J]. *AFS Trans.*, 2001: 1–71.
- [44] BAER W. Chunky graphite in ferritic spheroidal graphite cast iron: formation, prevention, characterization, impact on properties: an overview [J]. *Int. J. Metalcasting*, 2019, <https://doi.org/10.1007/s40962-019-00363-8>.
- [45] STEFANESCU D M, ALONSO G, SUAREZ R. Recent developments in understanding nucleation and crystallization of spheroidal graphite in iron-carbon-silicon alloys [J]. *Metals*, 2020, 10: 221, doi: 10.3390/met10020221.
- [46] SERTUCHA J, SUAREZ R, ASENJO I, et al. Thermal analysis of the formation of chunky graphite during solidification of heavy-section spheroidal graphite iron parts [J]. *ISIJ Int.*, 2009, 49 (2) : 220–228.
- [47] CHAUDHARI M D, HEINE R W, LOPER C R. Principles involved in the use of cooling curves in ductile iron process control [J]. *AFS Trans.*, 1974, 82: 379–386.
- [48] KWEON E S, ROH D H, KIM S B, et al. Computational modeling of shrinkage porosity formation in spheroidal graphite iron: a proof of concept and experimental validation [J]. *Int. J. Metalcasting*, 2020, doi.org/10.1007/s40962-020-00417-2.
- [49] ALONSO G, STEFANESCU D M, SUAREZ R, et al. Understanding graphite expansion during the eutectic solidification of cast iron

- through combined linear displacement and thermal analysis [C] //Proc. 71st World Foundry Congress, Bilbao, Spain, 2014.
- [50] SVIDRÓP, DIÓSZEGI A, JÖHNSSON P G, et al. Determination of pressure in the extradendritic liquid area during solidification [J]. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 132: 1661–1667.
- [51] STEFANESCU D M, QIU H Q, CHEN C H. Effects of selected metal and mold variables on the dispersed shrinkage in spheroidal graphite cast iron [J]. *AFS Trans.*, 1995, 95: 189–197.
- [52] LEKAKH S N, HREBEC B. Solidification kinetics of graphite nodules in cast iron and shrinkage porosity [J]. *Int. J. Metalcasting*, 2016, 10 (4) : 389–400.
- [53] PERSSON P E, UDROIU A, VOMACKA P, et al. ATAS? as a tool for analyzing, stabilizing and optimizing the graphite precipitation in grey cast iron [C] //Proceedings 69th World Foundry Congress, 2010.
- [54] ERTURK S O, KUMRUOGLU L C, OZEL A. Determination of feederless casting limits by thermal analysis in cast iron [J]. *Acta Physica Polonica A*, 2017, 131 (3) : 370–373.
- [55] KWEON E S, ROH D H, KIM S B. Computational modeling of shrinkage porosity formation in spheroidal graphite iron: a proof of concept and experimental validation [J]. *Int. J. Metalcasting*, 2020, doi.org/10.1007/s40962-020-00417-2.

翻译自《CHINA FOUNDRY》2020年第2期

90 Years of Thermal Analysis as a Control Tool in the Melting of Cast Iron

DORU Michael Stefanescu¹, RAMON Suarez^{2,3}, SUNG Bin Kim⁴

(1.The Ohio State University, Columbus, OH and The University of Alabama, Tuscaloosa, AL; 2. IK4-Azterlan, Durango (Bizkaia), Spain; 3. VeigalanEstudio 2010, Durango (Bizkaia), Spain; 4. AnyCasting Software Co., Ltd, Seoul, S. Korea)

Abstract:

Since its first literature mention in conjunction with cast iron in 1931 by Esser and Lautenbusch, thermal analysis (TA) has journeyed a long way. Today it is an accepted and widely used tool for process control for all types of cast iron. The paper reviews the latest progress in the development of the equipment and analysis methods that makes TA successful in applications such as the estimation of chemical composition, of the graphitization potential, of the shape and number of graphite aggregates. The potential and limitations of prediction of shrinkage defects propensity is analyzed in detail. Examples of attempts at prediction of mechanical properties and shrinkage propensity are also discussed. Several graphs showing the data scattering are presented to convey the reader a better feeling of the accuracy of various predictions.

Key words:

thermal analysis; cast iron melting; prediction