

ADI 适宜碳硅量优化设计与控制

龚文邦¹, 刘金城², 袁志刚¹, 孙利¹, 张民堂³, 李冲¹

(1. 武汉纺织大学机械工程与自动化学院, 湖北武汉 430200; 2. WFO铁基委员会, 辽宁沈阳 110022;

3. 河南欧迪艾铸造有限公司, 河南鹤壁 456750)

摘要: 适宜碳硅含量是获得优质等温淬火球墨铸铁 (ADI) 的前提条件。分析研究了碳硅含量对ADI铸件凝固过程、奥氏体化过程、等温淬火过程及其组织的影响。结果表明, ADI铸件适宜碳硅含量范围较球墨铸铁更窄, 一般为: 3.4%~3.8%C、2.3%~2.7%Si; 适宜碳硅含量、合理的孕育球化及等温淬火工艺是获得ADI理想微观组织及优异力学性能的关键。

关键词: 等温淬火球墨铸铁 (ADI); 碳硅含量; 成分设计; 成分控制

等温淬火球墨铸铁 (ADI) 是一种性能优异的铸铁材料, 自1972年以来, 得到不断应用发展^[1-5], 特别是自20世纪90年代以来, 在重要装备的关键零件制造上得到了大量推广应用, 其力学性能和使用性能不断提高^[5-6]。优异的性能主要取决于ADI独特的奥氏体组织及细小、圆整、均匀的石墨球。为了获得所期望的ADI组织, 就必须控制ADI适宜的碳硅含量及其他化学成分, 并进行与之相应的合理的等温淬火热处理。

ADI成分中除基础元素铁外, 碳和硅的总含量最高, 约占6%~6.5%, 其他元素之和一般低于3%。碳和硅对ADI的铸件质量、热处理工艺及力学性能的影响极大, 而且二者有不少共性行为, 相互作用, 显著影响ADI毛坯的铸态组织及热处理过程的转变。

1 碳硅含量对ADI凝固组织影响及适宜碳硅量优化设计

1.1 碳硅含量对 ADI 凝固及组织的影响

铸铁中的碳由石墨和基体中的化合碳组成。基体中含碳的有固溶体 (铁素体、奥氏体) 及金属间碳化物。石墨晶体中的碳原子呈层状排列, 层与层之间的结合力较弱, 极易分层剥落, 强度很低, 由于这种结构特点, 普通铸铁的铁液结晶出石墨极易生长为片状。ADI及普通球铁结晶的石墨呈球状, 关于石墨球化的理论目前尚有不同观点, 但现代研究得出: 球状石墨是在铁液中加入球化剂 (镁是主导元素) 后形核, 并呈离异共晶生长; 球铁的凝固特性是呈粥状凝固, 石墨在铁液中形核后被奥氏体包围, 碳扩散到石墨晶核上不断长大, 石墨球外貌近似球形, 内部呈放射性, 有明显的偏振光效应; 石墨球也可在加入孕育剂硅或形成有高熔点碳化物时产生外来晶核并长大; 石墨球的组成成分主要是碳, 尚含有铁。

在球墨铸铁中, 主要由碳组成的石墨在热处理过程中参与相变, 当加热到共析转变温度以上时, 石墨球及少量游离石墨的表层碳溶解和扩散, 溶入奥氏体中, 使奥氏体增碳。当快速冷却到共析转变温度以下时, 从过冷奥氏体中析出石墨聚集于球状石墨表层, 使石墨球增大。

基体中的碳包括渗碳体 (Fe_3C) 含碳6.69%、珠光体含碳0.77%、奥氏体含碳最高可达2.11%、室温下铁素体中含碳量仅为0.0008%。

Fe_3C 中的铁原子也可被其他金属原子 (如Mn、Mo、Cr、W等) 置换而形成

作者简介:

龚文邦 (1965-), 男, 博士, 教授, 主要从事金属材料及成形过程控制与工艺研究, 等温淬火球铁 (ADI) 的研究及技术开发等工作。
E-mail: gongwenbang@qq.com

中图分类号: TG143.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2020) 08-0816-06

收稿日期:

2019-12-23 收到初稿,
2020-03-27 收到修订稿。

(FeMn)₃C等合金碳化物。渗碳体的形状多样,有大块、小块、网状等,硬度极高,而塑性极低,几乎为零。

ADI的球铁铸件原始组织一般基体以铁素体为主,不含或只有极少的渗碳体,要求石墨球多、圆整、均匀。因此,要求含碳量较高(一般为3.4%~3.8%),并采取有效的球化、孕育措施,以获得优质球铁铸件。

硅在铁中的溶解度很大,液态时为18%,固态时为15%。ADI中所含硅主要溶于铁以固溶体存在,溶于奥氏体或铁素体中。当有碳存在时,铁液中可能产生Fe₃C及Fe₃Si₂。Fe₃Si₂首先析出,但不稳定,很快分解为含硅的奥氏体。Fe₃Si₂可成为催化剂,能促进Fe₃C分解,促进石墨化^[3]。

铁液中的硅在共晶凝固时,阻碍形成碳化物,而促进共晶石墨化,形成较多的石墨球。但由于硅是负偏析元素,过高的硅可能在共晶团内部分布不均,固溶于铁素体使晶格畸变,降低韧性,易产生冷脆,提高脆性转变温度。

ADI中的总含硅量一般控制在2.3%~2.7%,其中由球化剂及孕育剂加入的硅量约占50%。这些加入铁液中的硅,不仅抑制铁液中碳化物的形成,促使原形成的碳化物分解产生较多的石墨球晶核,而且产生新的外来晶核,增加石墨球数,使从铁液中产生的石墨晶核多且细。因此,硅是强烈促进石墨化的元素。

1.2 防止 ADI 铸件石墨飘浮与缩松的碳硅含量控制

碳与硅都是促进石墨化元素,常用碳硅当量CE=(C+Si/3)表示碳硅的总作用。ADI及普通球铁均希望石墨球多而基体中的化合碳少,要求CE适当。一般依据大量的试验及生产实践数据,确定最佳的碳硅含量及CE。

针对高综合性能的ADI风镐缸体等零件,按美国Ingersoll-rand公司的企业标准IR934牌号(要求抗拉强度 $R_m \geq 900$ MPa,伸长率 $A \geq 9\%$,无缺口冲击功 $A_k \geq 120$ J)进行了试制及批量生产。对试验及生产数据统计分析^[6],其化学成分(平均值)为:3.71%C、2.71%Si、0.18%Mn、0.026%P、0.013%S,因最大壁厚65 mm还需添加有少量的Cu、Ni、Mo等合金元素;经等温热处理后达到的力学性能为:平均抗拉强度1 055 MPa,平均伸长率为12.7%。综合性能较高的主要原因是有效控制了适当的CE值(4.54%~4.66%)及低Mn、P、S含量,并实施了合适的热处理工艺规范。

一般球墨铸铁的碳硅含量范围较大(3.4%~3.8%C, 2%~3%Si)。经生产实践得出,CE<4.3%及(C+Si/7)<3.9%时,铸件易产生缩松及白口倾向;

CE>4.66%时,铸件易产生石墨飘浮。根据风镐等产品实际生产数据,得到ADI避免缩松与石墨飘浮的最佳碳硅含量范围及CE值,如图1所示。

从图1可见,力学性能最佳区的成分:3.64%~3.8%C、2.3%~2.7%Si;CE为4.54%~4.66%。不同产品生产时,须根据产品的性能要求、结构及合金配加量等具体情况适当调整碳硅含量及CE值。

1.3 ADI 的适宜碳硅量控制范围

铸铁的主要元素是铁、碳、硅,根据铸铁的有关化学成分数据及ADI试验、生产统计结果^[6],设计用等边三角形的三边分别表示铁、碳、硅的质量分数,每边等分7格,每格为元素质量分数1%,铸铁中的其他元素视为包含于铁中,绘制Fe-C-Si三元成分分布图,如图2所示。

(1)从图2可知:常用铸铁成分只分布在三角形内的很小范围,而ADI的成分分布范围更小:3.4%~3.8%C, 2.3%~2.7%Si,铁及其他元素为93.5%~94.3%。

(2)铸铁熔液在共晶线结晶凝固完毕,在Fe-C系中,共晶点含碳量为4.26%。当含有硅时,随含硅量的增加,共晶线温度升高,共晶点含碳量减少。由共晶点成分线C0'C3'与碳在奥氏体中的最大溶解线E0'E3'可知,ADI中的共晶点含碳量及碳在奥氏体中的最大溶解度均随含硅量的增加而减少。

(3)ADI的成分范围大都在C0'C3'线右方,即为过共晶铸铁,按过共晶铸铁的液态凝固规律产生相变,但是过共晶程度并不大,在这个范围内的球墨铸铁具有良好的流动性。如果过共晶程度过大,容易产生石墨漂浮等缺陷。

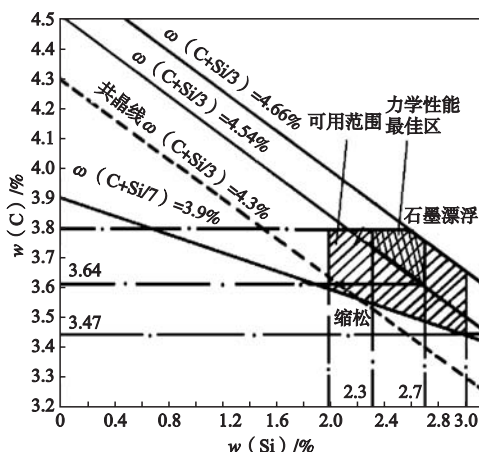


图1 ADI避免缩松与石墨飘浮的碳硅含量范围

Fig. 1 Range of carbon-silicon content that can avoid shrinkage porosity and graphite floating of ADI

一般ADI的化学成分设计原则是高C、Si，低Mn、P、S。由于球铁铸件的碳主要以球状石墨形态存在，足够的碳量有利于形成较多的细小石墨球，但过高的碳量又易产生石墨漂浮。硅是强烈促进石墨化和细化石墨球的元素，过高的硅量将提高热处理时奥氏体转变温度并增加工件的低温脆性。锰是阻碍石墨化，形成碳化物的元素，易富集于晶界，产生偏析，但在热处理时能稳定奥氏体，有利获得针状铁素体，总的希望锰量低一些为好。

应针对不同性能要求的ADI和不同壁厚，设计合适的化学成分，根据试验及生产数据分析，获得优异性能的一般非合金ADI的化学成分范围如表1。

为了进一步提高ADI的性能和满足特殊要求，有时采用合金化，除前述五个基本元素外，还添加少量Cu、Mo、Ni等元素。对厚大断面ADI件，为提高淬透性，应加入少量Mo（一般≤0.3%），将Mn量提高至0.5%~0.6%，为抵消Mo、Mn产生偏析的副作用，

同时需加入少量Cu、Ni（一般总量<1.5%）；对要求高强韧性的ADI件，有时需加少量Cu、Ni（一般总量<1%）。

2 碳硅量对ADI等温处理过程及组织的影响

2.1 碳硅含量与奥氏体化加热温度的关系探讨

在Fe-C-Si系铁液的冷凝过程中，硅提高共晶转变温度和共析转变温度，降低奥氏体中的含碳量以及共晶点和共析点的含碳量。热处理加热到奥氏体化温度，奥氏体含碳量随奥氏体化温度的升高而增加，可建立下列估算关系式：

$$C_{\gamma}=C_{S'}+\eta\left(T_{\gamma}-T_{S'}\right) \quad(1)$$

$$T_{\gamma}=T_{S'}+\left(C_{\gamma}-C_{S'}\right) / \eta \quad(2)$$

$$\eta=\left(C_{E'}-C_{S'}\right) /\left(T_{E'}-T_{S'}\right)(\% /{ }^{\circ} \mathrm{C}) \quad(3)$$

式中： T_{γ} 为奥氏体化加热温度（℃）； $T_{S'}$ 为加热时

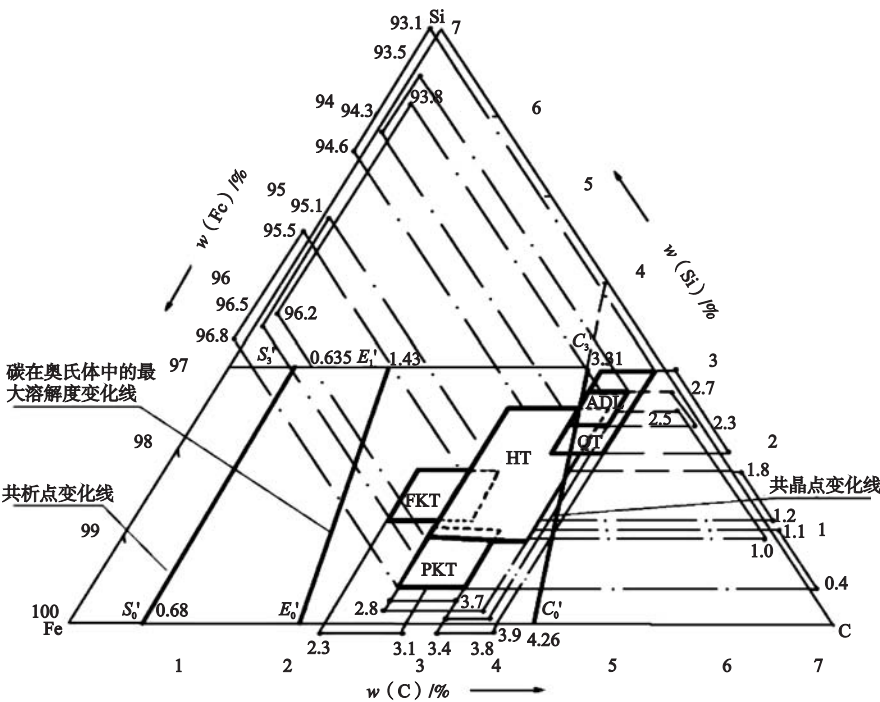


图2 铸铁及ADI的Fe-C-Si三元成分分布图
Fig. 2 Fe-C-Si triple composition map of cast iron and ADI

表1 非合金ADI的化学成分
Table 1 Chemical composition of non-alloy ADI

性能要求	化学成分 $w_B / \%$						铸件壁厚 /mm
	碳当量	C	Si	Mn	P	S	
高韧性	4.5 ~ 4.65	3.65 ~ 3.8	2.45 ~ 2.75	≤0.2	≤0.035	≤0.015	25 ~ 50
强韧性	4.4 ~ 4.6	3.6 ~ 3.8	2.4 ~ 2.7	≤0.3	≤0.035	≤0.015	
高强度	4.3 ~ 4.5	3.4 ~ 3.7	2.3 ~ 2.6	≤0.5	≤0.035	≤0.015	

共析转变上限温度 ($^{\circ}\text{C}$)，随含硅量的增加而升高， $T_s' = 738 + 40 (\text{Si}\%)^{[4]}$ ； C_{γ} 为 T_{γ} 时的奥氏体含碳量 (%)； C_s' 为加热时共析点含碳量 (%)，随含硅量的增加而减少， $C_s' = 0.68 - 0.015 (\text{Si}\%)^{[4]}$ ； C_E' 为碳在奥氏体中最大溶解度 (%)，随含硅量的增加而减小， $C_E' = 2.08 - 0.217 (\text{Si}\%)^{[4]}$ ； T_E' 为共晶区下限温度 ($^{\circ}\text{C}$)，随含硅量增加而升高， $T_E' = 1154 + 2.5 (\text{Si}\%)^{[4]}$ 。 η 为温度对奥氏体含碳量的影响系数，即一定硅含量下， T_{γ} 每升高 1°C 奥氏体中溶碳量的增值，根据 ADI 的含硅量，可计算 η 值， η 值与含硅量之间的关系如图 3 所示。

代入有关数据化简得： $\eta = [1.4 - 0.202 (\text{Si}\%)] / [416 - 37.5 (\text{Si}\%)] (\% / ^{\circ}\text{C})$

式 (1) 和式 (2) 建立了在不同含硅量时，奥氏体化加热温度与奥氏体中含碳量的估算关系，可用图 4 表示。

ADI 的奥氏体化加热温度一般采用 $840 \sim 930^{\circ}\text{C}$ ，含硅量 $2.3\% \sim 2.7\%$ ，如图 4 中的阴影部分。该范围内的奥氏体含碳量为 $0.62\% \sim 0.93\%$ 。当 ADI 含硅量一定时，若要预知奥氏体中含碳量 C_{γ} ，可从图 4 中得到奥氏体化加热温度 T_{γ} ， C_{γ} 每增加 0.1% ， T_{γ} 约升高 36°C ；当奥氏体化加热温度 T_{γ} 一定时，可通过图 4 得到奥氏体含碳量 C_{γ} ， T_{γ} 每提高 10°C ， C_{γ} 约增加 0.034% 。

图 4 是通过含硅量、 C_{γ} 和 T_{γ} 的理论计算得出的，未考虑 ADI 中其他元素 (Mn、P、S、残余稀土和残余 Mg 等) 及奥氏体化保温时间的影响。生产实践中，ADI 含硅量一定时，应按图中的奥氏体化加热温度 T_{γ} 计算的奥氏体含碳量 C_{γ} ，以及按图中的奥氏体含碳量 C_{γ} 计算的奥氏体化加热温度 T_{γ} 进行适当修正。

2.2 碳硅量对 ADI 等温转变过程及组织的影响

提高奥氏体含碳量使奥氏体转变温度降低，即稳定奥氏体，阻碍奥氏体转变，增加残余奥氏体数量及含碳量，可提高 ADI 的抗拉强度，增加工件加工硬化倾向。

硅量的提高，能提高共析温度，加宽共析转变的温度范围，降低碳在奥氏体中的溶解度，降低过冷奥氏体的稳定性，加速相变，缩短孕育期，延长转变终了的时间，促进奥氏体的转变，尤其是在奥氏体的形核与生长过程中抑制碳化物的析出，形成细小的针状铁素体 (奥氏体)，而不出现碳化物。当含硅量为 $2.3\% \sim 2.7\%$ 时，可获得高韧性的细小针状铁素体与稳定的奥氏体组织，改善 ADI 的力学性能。

图 5 所示为 Fe-C-Si 相图及奥氏体 γ 和铁素体 α 的自由能曲线和奥氏体化温度对自由能的影响。

从图 5 可知，随着奥氏体化温度升高，基体的含碳

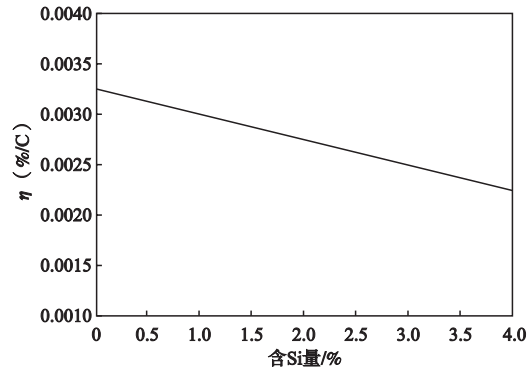


图3 根据硅量确定影响系数 η

Fig. 3 Relationship between the impact factor η and the amount of silicon

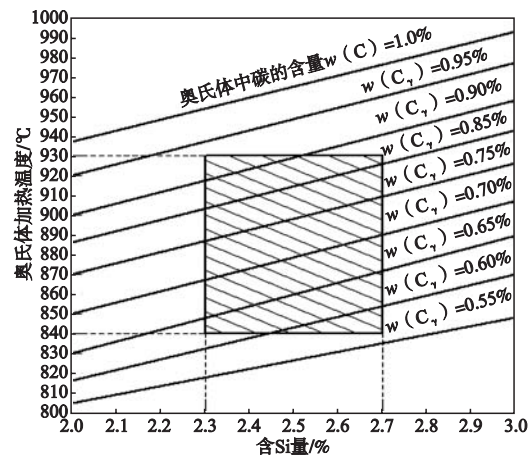


图4 由 ADI 含硅量和奥氏体含碳量确定奥氏体化加热温度

Fig. 4 Determination of austenitizing heating temperature based on silicon content of ADI and carbon content of austenite

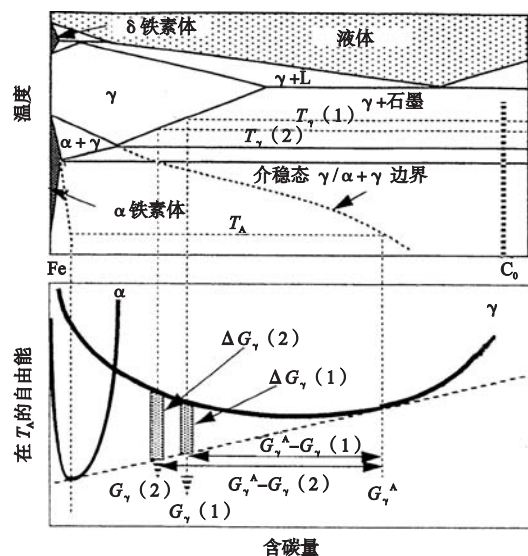


图5 Fe-C-Si 相图及奥氏体等温温度 T_A 下奥氏体 γ 和铁素体 α 的自由能曲线和奥氏体化温度对自由能影响示意图

Fig. 5 Fe-C-Si Phase diagram & Free energy curves of austenite γ and ferrite α at Austenitic austempering temperature T_A & Schematic diagram of effect of austenitizing temperature on free energy

量增加,奥铁体反应的驱动力减小,较高的奥氏体化温度 $T_{\gamma}(1)$ 将增加奥氏体的平均含碳量至 $C_{\gamma}(1)$,降低 $\Delta C(1)$,从而减小奥铁体反应的驱动力 $\Delta G_{\gamma}(1)$,即 $\Delta G_{\gamma}(1) < \Delta G_{\gamma}(2)$,减小程度正比于 $\Delta C(x) = G_{\gamma}^A - C_{\gamma}(x)$ 。在给定的奥氏体等温温度下,奥铁体反应速度将随奥氏体化温度的升高而降低^[7-10]。

从图5也可以看出,在给定的奥氏体化温度下,随着奥氏体等温温度的降低,富碳奥氏体含碳量增加,从效果上增加了奥铁体反应的驱动力(即介稳奥氏体含碳量增加,增加了铁素体形成的驱动力)。从自由能曲线的形状(二次曲线)可以合理地假定奥铁体反应的驱动力更精确地正比于 $[G_{\gamma}^A - C_{\gamma}(x)]^2$,或者 $\Delta C(x)^2$ 。

合金元素也会影响奥氏体化温度下奥氏体的含碳量 C_{γ}^0 和奥氏体等温温度下介稳平衡的奥氏体含碳量。

硅对 $\gamma/\gamma+G$ (石墨相)边界和临界温度的影响如图6所示。随着硅含量的增加,基体奥氏体的平衡含碳量降低,稳定的铁素体上临界温度升高。从效果上,奥铁体中富碳奥氏体的含碳量(G_{γ}^A)和基体奥氏体的含碳量(C_{γ}^0)之差 ΔC 增大,从而增大了奥铁体反应的驱动力 $\Delta G_{\gamma}(x)$ 。

3 高性能ADI件适宜碳硅量控制的生产实践

对ADI的研制,在实验室得出的数据与生产实际存在一定差异。以产品为研制对象,生产现场与试验研究相结合,根据产品的性能要求,设计ADI的球铁铸件成分及热处理工艺,针对美国Ingersoll-rand公司的ADI风镐缸体产品,进行了研制开发。该产品其屈服强度、冲击韧性等指标均高于欧美ADI标准,属于高韧性ADI件,力学性能及显微组织检验要求在本体上切取试样。

该产品采用电炉熔炼,湿型砂配合冷铁造型,水玻璃砂芯,熔炼过程控制球化处理温度 $1480 \sim 1510^{\circ}\text{C}$,严格控制原铁液的碳、硅含量,经炉前快速检验合格后,才能进行球化孕育处理,若不符合要求,进行调整直至符合要求。原铁液碳硅含量控制为:3.80%~3.95%C, 1.265~1.32%Si。产品化学成分为:3.65%~3.75%C、2.4%~2.7%Si、0.15%~0.25%Mn、 $\leq 0.025\%\text{P}$ 、 $\leq 0.015\%\text{S}$ 。因铸件最大厚度达65 mm,要求完全淬透为针状组织,故加少量Mo、Cu、Ni等合金元素,总量 $< 1.6\%$ 。

该ADI产品的热处理工艺为:奥氏体化($900^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) $\times 2 \sim 2.5\text{ h}$,等温淬火($375^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$) $\times 50 \sim 70\text{ min}$ 。试制及生产中发现对性能影响最大的因素是等温淬火温度和等温淬火时间,等温淬火温度偏低,不可能获得高韧性,等温淬火时间偏长,因富碳

奥氏体析出碳化物,显著降低韧性,故高韧性ADI的等温淬火时间应严格控制。

生产抽样检测的力学性能列于表2。同美国ADI标准比较,平均抗拉强度超过7.8%,平均屈服强度超过17.6%,平均伸长率超过41.1%,平均冲击值超过23.2%,平均硬度相近。

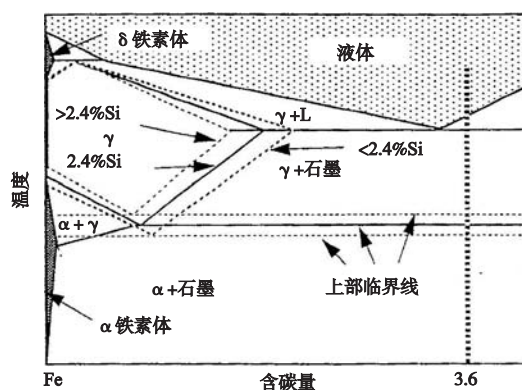


图6 硅含量对 $\gamma/\gamma+G$ 边界和临界温度的影响

Fig. 6 Effect of silicon content on $\gamma/\gamma+G$ boundary and critical temperature

表2 ADI力学性能生产检测数据
Table 2 Mechanical properties from production test data of ADI

试样 序号	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	伸长率 /%	冲击功 /J	硬度 HBW
1	984	727	12	134、123	291
2	1 054	744	15	160、168	272
3	1 005	794	9	118、119	285
4	1 008	736	14	109、115	283
5	1 194	822	10	106、136	303
6	913	858	16	124、140	266
7	976	762	14	142、152	255
8	915	752	10	150、156	278
9	1 050	756	13.4	146、148	321
10	928	723	17.6	125、133	269
均值	970	764.2	12.7	123.2	287

4 结论

(1) ADI件适宜碳硅含量范围较球墨铸铁更窄,一般控制范围为:3.4%~3.8%C、2.3%~2.7%Si,控制适宜碳硅含量是获得优质高性能ADI的必备条件。

(2) 碳硅含量对ADI的铸件质量有极大影响,且二者相互作用,显著影响ADI毛坯的凝固过程及铸态组织。控制适宜的碳硅量可避免ADI铸件产生石墨漂浮及

疏松等铸造缺陷,是获得良好球化及石墨球数量多、圆整、均匀的基础。

(3) 碳硅量显著影响ADI热处理的奥氏体化及等温转变过程及组织,适宜碳硅量是ADI件经等温淬火获得理想微观组织及优异力学性能的关键。

参考文献:

- [1] 曾艺成, 李克锐, 张忠仇, 等. 等温淬火球墨铸铁研发工作的进展与发展趋势 [J]. 铸造, 2017, 66 (9): 940-947.
- [2] 闫启栋, 韩非, 徐锦峰, 等. 国内等温淬火球铁件生产及应用新进展 [C] //2019中国铸造协会等温淬火铸件分会年会论文集, 威海, 2019: 20-24.
- [3] 吴德海. 球墨铸铁 [M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2006.
- [4] 中国机械工程学会铸造分会. 铸造手册 (第一卷): 铸铁 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
- [5] 刘金城, 龚文邦. 国外ADI的最新进展 [C] // 2019中国铸造协会等温淬火铸件分会年会论文集, 威海, 2019: 1-9.
- [6] GONG Wenbang, CHEN Guodong, LUO Li, et al. Design and control of chemical compositions for high-performance austempered ductile iron [J]. China Foundry, 2012, 9 (2): 143-147.
- [7] LIU J C, ELLIOT R. The influence of cast structure on the austempering of ductile iron. Part 3: The influence of nodule count on the kinetic, microstructure and mechanical properties of austempered Mn alloyed ductile iron [J]. International Journal of Cast Metals Research, 1999, 12: 189-195.
- [8] JOHANSSON M. Austenitic-bainitic ductile iron [J]. AFS Transaction, 1977, 85: 117-122.
- [9] DAWISH N, ELLIOT R. Austempering of low manganese ductile irons. Part I: Processing window [J]. Materials Science and Technology, 1993, 9: 572-585.
- [10] SHIOKAWA T. On the austempering of ductile cast iron, their mechanical properties and some practical applications [C]//59th Japan Ductile Cast Iron Associations License Conference, 1978.

Design and Control of Suitable Carbon-Silicon Content of Austempered Ductile Iron

GONG Wen-bang¹, LIU Jin-cheng², YUAN Zhi-gang¹, SUN Li¹, ZHANG Min-tang³, LI Chong¹

(1. College of Mechanical Engineering & Automation of Wuhan Textile University, Wuhan 430200, Hubei, China; 2. Iron Base Committee WFO, Shenyang 110022, Liaoning, China; 3. Henan Aoudi Casting Co., Ltd., Hebi 456750, Henan, China)

Abstract:

Suitable carbon-silicon content is a prerequisite for obtaining high-quality ADI. We analyzed the effects of the carbon and silicon content on the microstructure of ADI castings in the processes of solidification, austenitization, and austempering. The results indicate that the suitable carbon and silicon content in ADI is 3.4%-3.8%C, 2.3%-2.7%Si, respectively, which is narrower than that in ductile iron. The suitable carbon-silicon content and reasonable inoculating, spheroidizing, and austempering processes are the key to obtain ADI with ideal ausferritic microstructure and excellent mechanical properties.

Key words:

austempered ductile iron; carbon-silicon content; composition design; composition control