

添加 Cu 和 Sn 对蠕墨铸铁石墨形态的影响

淡路佳孝¹, 平塚贞人², 小绵利宪²

(1. 川崎重工株式会社, 日本; 2. 岩手大学, 日本)

摘要: 在蠕墨铸铁中, 厚壁部位的力学性能通常较低, 这使其难以适应大型铸件的使用要求。力学性能偏低的原因是厚壁部位蠕虫状石墨发生了粗化, 且基体为铁素体。因此, 有必要对基体进行强化。本文研究了不同珠光体促进元素Cu、Sn添加量对石墨形态及基体组织的影响。结果表明: 随Cu和Sn的增加, 石墨形态由蠕虫状转变为球状, 基体组织由铁素体转变为珠光体; 随着冷却速度的降低, 石墨形态也会向球状石墨转变; 以上结果是受到石墨周围形成的铜锡层的影响所致。

关键词: 阶梯试块; 淬火; 显微组织; 断口形貌观察; 珠光体

蠕墨铸铁与球墨铸铁相比, 在可加工性和成品率方面具有优势, 但对于高强度大型厚壁铸件, 其适用范围有限。蠕墨铸铁中生成的蠕虫状石墨会随着壁厚增加而粗化, 基体也更容易铁素体化。与球墨铸铁相比, 从壁厚敏感性的角度来看, 蠕墨铸铁铸件内部的强度波动较大。因此, 对于需要高强度的大型厚壁铸件, 蠕墨铸铁的应用受到限制, 而不得不改用球墨铸铁。如果能够开发一种生产技术, 使大型厚壁铸件用的蠕墨铸铁能具有与球墨铸铁同等的强度, 则有望扩大蠕墨铸铁的应用范围。

通常, 对于厚壁球墨铸铁产品, 可以通过调整Cu、Sn、Mn、Sb和Ni等珠光体促进元素的成分来强化基体组织。特别是在FCD600、FCD700和FCD800等牌号中, 为获得所需抗拉强度, 有时会通过调整Cu或Sn等成分来强化基体组织。但关于厚壁蠕墨铸铁产品, 通过调整珠光体促进元素成分来详细研究其对石墨形态和基体组织影响的报道较少。

本研究通过改变常见珠光体促进元素Cu和Sn的含量, 探究了它们在壁厚变化时对蠕墨铸铁石墨形态和基体组织的影响。

1 试验方法

熔炼在使用酸性耐火材料的300 Hz中频电炉中进行, 每次熔炼量为3.0 t。熔炼材料的配比(质量分数)为生铁40%、钢屑60%。使用Fe-74%Si合金、Fe-74%Mn合金、铜屑、纯锡(纯度99%)、增碳剂, 将Cu含量设定为0.4%、0.7%、1.0%三个水平, Sn含量设定为0、0.05%、0.10%、0.15%四个水平, 通过向炉内添加试验材料, 进行铁液成分调整。使用1 t的蠕化处理用反应包, 在约1 520 °C出铁, 采用“三明治法”进行蠕化处理。随后进行孕育处理, 浇注温度为1 400 °C。蠕化剂为表1所示不含稀土(RE)的蠕化剂和表2所示RE合金($w_{\text{Ce}}+w_{\text{La}}=w_{\text{RE}}$)的混合物。Mg添加量固定为0.037%, RE添加量固定为0.012%。孕育方法是, 每次完成1 t蠕化处理, 进行0.3%的Fe-75.0%Si-1.0%Ca-1.3%Al合金包内孕育和0.07%的Fe-68.0%Si-1.5%Ca-2.0%Al-1.2%S合金流槽孕育。在蠕化处理和包内孕育后取样, 浇入金属模, 制作分析试样,

中图分类号: TG143.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2025)

12-1639-08

收稿日期:

2025-05-09。

然后使用光电直读光谱分析法进行化学分析。出铁时的化学成分见表3。试样采用图1所示的阶梯试块（质量约101.6 kg）模具，通过湿砂自动造型机造型。

在阶梯试块各壁厚部位（30 mm，100 mm，250 mm）的中心位置取样，使用光学显微镜在100倍下进行组织观察。珠光体率的测量使用图像分析装置

表1 蠕化剂的化学成分
Tab. 1 Chemical compositions of CV treatment alloy

w _B /%				
Si	Mg	Ca	Al	Fe
46.64	5.14	2.15	0.27	45.8

表2 稀土合金的化学成分
Tab. 2 Chemical compositions of rare earth alloy

w _B /%			
Si	Ce	La	Fe
32.7	22.32	11.9	33.08

表3 供试材料的化学成分
Tab. 3 Chemical compositions of specimens

C	Si	Mn	S	Mg	Cu	Sn
3.86	2.3	0.36	0.007	0.026	0.4	0
3.84	2.3	0.35	0.008	0.024	0.4	0.05
3.82	2.4	0.35	0.008	0.024	0.4	0.10
3.85	2.3	0.35	0.008	0.021	0.4	0.15
3.81	2.3	0.36	0.008	0.023	0.7	0
3.82	2.3	0.36	0.008	0.027	0.7	0.05
3.83	2.4	0.36	0.008	0.027	0.7	0.10
3.84	2.4	0.36	0.008	0.028	0.7	0.15
3.80	2.4	0.36	0.008	0.028	1.0	0
3.80	2.5	0.36	0.008	0.029	1.0	0.05
3.80	2.4	0.36	0.007	0.027	1.0	0.10
3.80	2.4	0.36	0.007	0.027	1.0	0.15

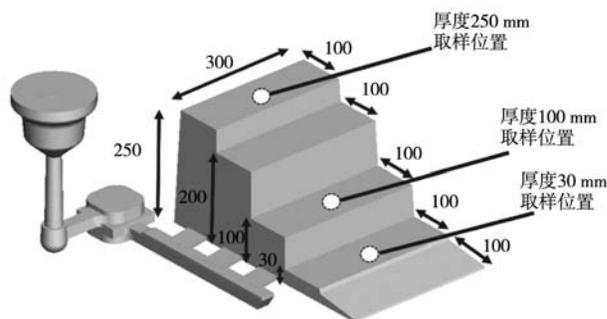


图1 供试材料示意图

Fig. 1 Schematic illustration of specimen

进行，由于壁厚试样组织波动较大，在50倍下观察5个视场，取其平均值表示。另外，将铁液浇注到浇口（CE）杯中，在所得热分析曲线（图2）的共晶最低温度前①、共晶最低温度②、共晶最高温度③、共晶凝固结束温度④各温度点进行水冷淬火。

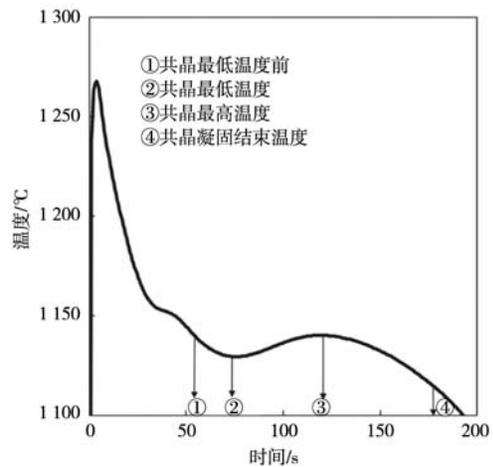


图2 凝固曲线与水冷温度

Fig. 2 Solidification curve and water cooling temperature

对于①和④，通过对热分析曲线进行微分得到冷却速率，根据其极值确认热分析曲线的拐点后进行水冷。浇口杯试样从图3的黑皮面开始约3~5 mm范围内观察石墨组织。之后，在浇口杯的同一观察部位切取试样进行破坏，使用扫描电子显微镜（SEM）观察断口组织。使用俄歇电子能谱法（AES）和场发射电子探针微区分析仪（FE-EPMA）进行定性和定量分析。制备俄歇电子能谱法试样时采用宽幅氦离子束截面抛光仪法。为避免热影响，设定氦离子截面加工温度为223 K（-50℃），加工完成后对试样表面进行分析。

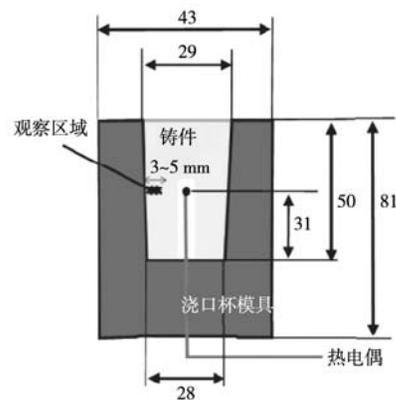


图3 浇口杯示意图

Fig. 3 Schematic diagram of CE cup

2 试验结果与讨论

2.1 组织观察

不同Cu和Sn含量下壁厚30 mm试样的显微组织见图4。Cu 0.4%时，无Sn情况下为蠕虫状石墨，珠光体率为40%，基体组织中铁素体比例较高；Sn 0.05%时，为蠕虫状石墨，但珠光体率达到85%，形成了珠光体比例较高的基体组织；Sn 0.10%、0.15%时，为球状石墨，珠光体率约90%以上，形成了珠光体基体组织。Cu 0.7%时，无Sn情况下为蠕虫状石墨，珠光体率为67%，形成了珠光体比例较高的基体组织；Sn 0.05%时，为蠕虫状石墨，珠光体率达到89%，大部分为珠光体基体组织；Sn 0.10%、0.15%时，为球状石墨，珠

光体率约90%以上，形成了珠光体基体组织。Cu 1.0%时，无Sn情况下为蠕虫状石墨，珠光体率约85%，形成了珠光体比例较高的基体组织；Sn 0.05%时，为蠕虫状石墨，珠光体率约93%，形成了珠光体基体组织；Sn 0.10%、0.15%时，为球状石墨，珠光体率约90%以上，形成了珠光体基体组织。尽管基体组织为珠光体，但在部分较大的球状石墨周围存在薄的铁素体层，且石墨轮廓与常规形状不同，有凹凸现象。

不同Cu和Sn含量下壁厚100 mm试样的显微组织见图5。Cu 0.4%时，无Sn情况下为蠕虫状石墨，珠光体率约55%，形成了珠光体和铁素体比例相近的基体组织；Sn 0.05%时为蠕虫状石墨，珠光体率达到85%，

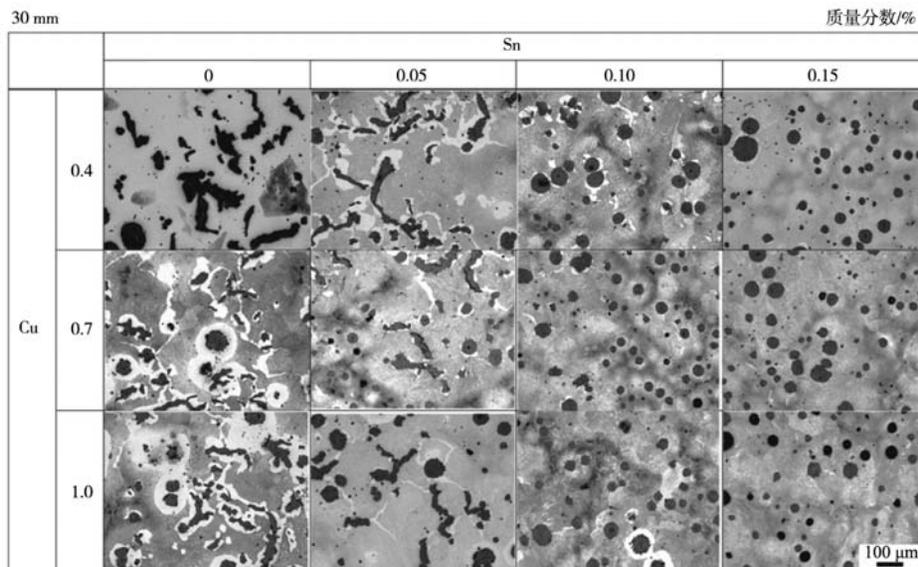


图4 不同Cu和Sn含量下30 mm厚试样的显微组织

Fig. 4 Microstructure of 30 mm thick specimens with different amounts of Cu and Sn

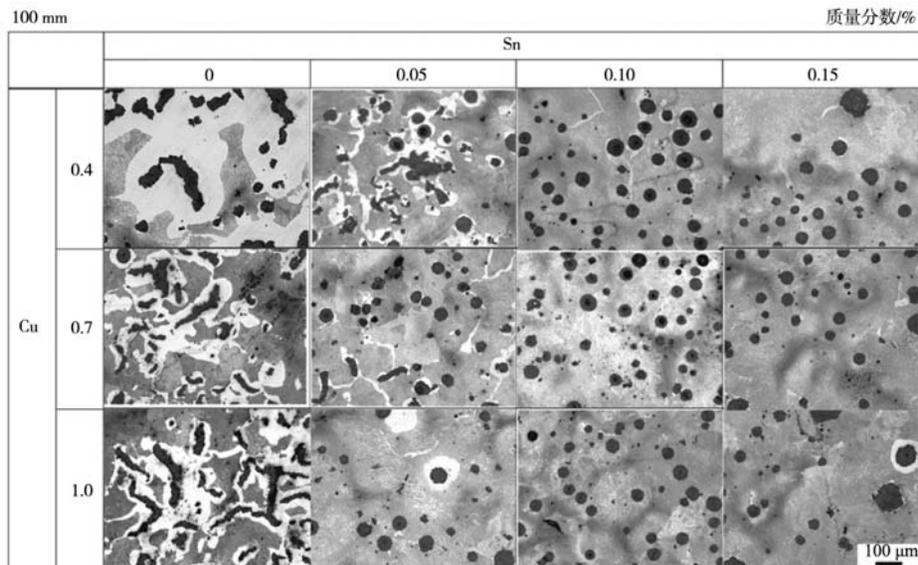


图5 不同Cu和Sn含量下100 mm厚试样的显微组织

Fig. 5 Microstructure of 100 mm thick specimens with different amounts of Cu and Sn

形成了珠光体比例较高的基体组织；Sn 0.1%、0.15%时，为球状石墨，珠光体率约90%以上，形成了珠光体基体组织。Cu 0.7%时，无Sn情况下为蠕虫状石墨，珠光体率约71%，形成了珠光体比例较高的基体组织；Sn 0.05%时为蠕虫状石墨，珠光体率达到97%；Sn 0.10%、Sn 0.15%时，为球状石墨，珠光体率约90%以上，均形成了珠光体基体组织。Cu 1.0%时，无Sn情况下为蠕虫状石墨，珠光体率约85%，形成了珠光体比例较高的基体组织；Sn 0.05%时，为蠕虫状石墨，珠光体率达到97%；Sn 0.1%、0.15%时，为球状石墨，珠光体率约90%以上，形成了珠光体基体组织。与壁厚30 mm试样类似，部分较大的球状石墨周围存在薄的铁素体层，且石墨轮廓与常规形状不同，有凹凸现象。

不同Cu和Sn含量下壁厚250 mm试样的显微组织见图6。Cu 0.4%时，无Sn情况下为蠕虫状石墨，珠光体率为30%，大部分为铁素体基体组织；Sn 0.05%、0.1%、0.15%时，为球状石墨，珠光体率约90%以上，形成了珠光体基体组织。Cu 0.7%时，无Sn情况下为蠕虫状石墨，珠光体率约66%，形成了珠光体比例较高的基体组织；Sn 0.05%、0.1%、0.15%时，为球状石墨，珠光体率约90%以上，形成了珠光体基体组织。Cu 1.0%时，无Sn情况下为蠕虫状石墨，珠光体率约65%，形成了珠光体比例较高的基体组织；Sn 0.05%、0.1%、0.15%时，为球状石墨，珠光体率约90%以上，形成了珠光体基体组织。与壁厚30 mm和100 mm试样的情况类似，部分较大的球状石墨周围存在薄的铁素体层，且石墨轮廓与常规形状不同，有凹凸现象。

由以上结果可知，随着蠕墨铸铁中Cu和Sn含量的增加，石墨形状从蠕虫状转变为球状，基体组织也转化为珠光体。进一步分析发现，壁厚越大越容易生成

球状石墨。Cu 1.0%时基体组织并未全部形成珠光体，但同时添加Sn后可以形成珠光体基体组织。

在普通球墨铸铁的研究中，HORIE等和KATAOKA等报告称，当Sn添加量达到0.5%或1.3%时，石墨形态会恶化，存在球化抑制作用。而本试验条件下制备的蠕墨铸铁，Sn最大添加量仅为0.15%，含量较少，因此石墨未恶化，球状石墨反而增加，据此可以认为，其并未受到明显的抑制作用影响。

2.2 各凝固过程中石墨形态的变化

为研究凝固过程中Cu和Sn对石墨形态的影响，对Cu 1.0%、无Sn试样和Cu 1.0%、Sn 0.15%试样，在共晶最低温度前①、共晶最低温度②、共晶最高温度③、共晶凝固结束温度④各温度点进行水冷淬火，其显微组织见图7。

无Sn试样的石墨形态：在共晶最低温度前①，为球状石墨；在共晶最低温度②时，变为球状石墨，以及部分拟球状石墨、尖角状石墨和蠕虫状石墨；在共晶最高温度③和共晶凝固结束温度④时，变为球状石墨、蠕虫状石墨，以及部分拟球状石墨和尖角状石墨。

Sn 0.15%试样的石墨形态：在共晶最低温度前①，为球状石墨；在共晶最低温度②时，变为球状石墨，以及部分凝聚状石墨、尖角状石墨和蠕虫状石墨；在共晶最高温度③和共晶凝固结束温度④时，变为球状石墨、蠕虫状石墨，以及部分拟球状石墨和尖角状石墨。

将水冷淬火的Cu 1.0%、无Sn试样和Cu 1.0%、Sn 0.15%试样破坏后，通过扫描电子显微镜（SEM）观察试样断口，结果见图8。具体破坏方法为将浇口杯试样热电偶附近区域切割成约3 mm厚的薄片，施加冲

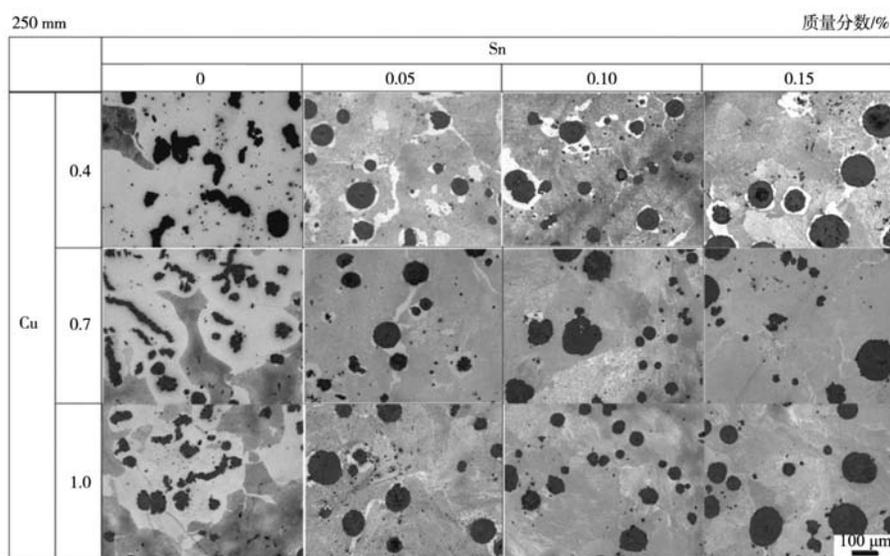


图6 不同Cu和Sn含量下250 mm厚试样的显微组织

Fig. 6 Microstructure of 250 mm thick specimens with different amounts of Cu and Sn

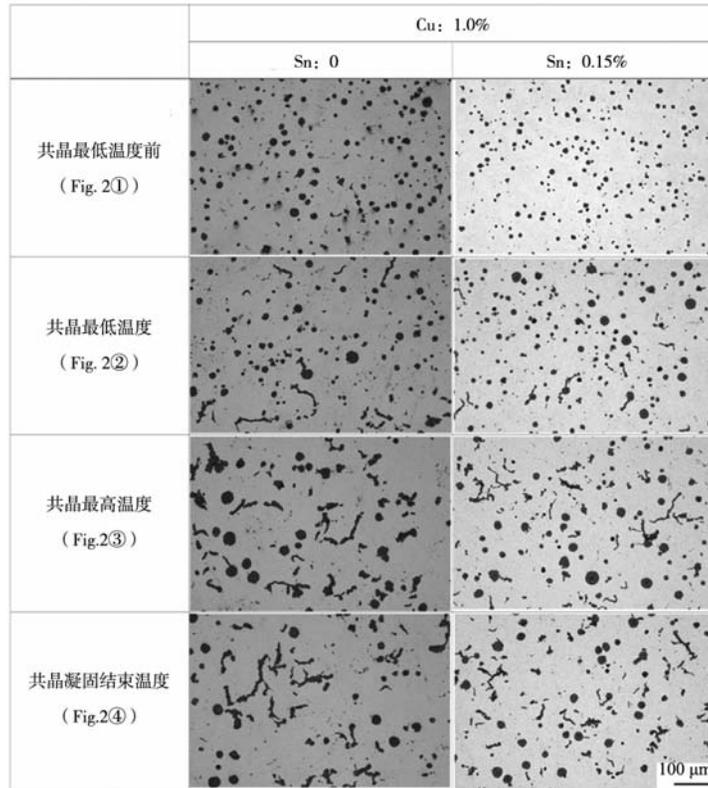


图7 各凝固过程中试样淬火和凝固后的显微组织 (未腐蚀)

Fig. 7 Microstructure of specimens quenched and solidified in each solidification process (no etching)

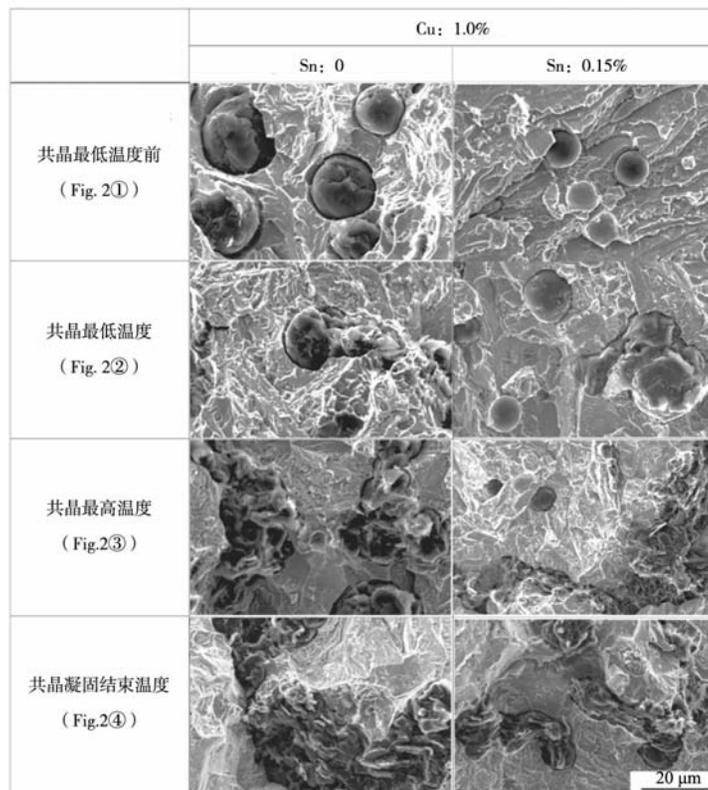


图8 各凝固过程中试样淬火和凝固后的断面SEM形貌

Fig. 8 Fracture surface SEM images of specimens quenched and solidified in each solidification process

击力使其断裂。

Cu 1.0%、无Sn情况下，在共晶最低温度前①，观察到表面带有起伏的球状石墨；在共晶最低温度②时，观察到部分球状石墨发生恶化；在共晶最高温度③和共晶凝固结束温度④时，观察到表面带有起伏的球状石墨和蠕虫状石墨。另一方面，Cu 1.0%、Sn 0.15%情况下，在共晶最低温度前①，观察到表面光滑的球状石墨；在共晶最低温度②时，观察到表面光滑的球状石墨，同时部分球状石墨发生恶化；在共晶最高温度③和共晶凝固结束温度④时，观察到表面光滑的球状石墨、表面带有起伏的球状石墨以及蠕虫状石墨。

由以上结果可知，初生石墨为球状石墨，随着凝固过程进行，分析认为球状石墨会逐渐生长为蠕虫状石墨。此外，添加Sn后，刚生成的石墨变为表面光滑的球状石墨，这与Lee等的报告中对成分相当于FCD450的铁液添加0.6% Sn时会形成表面光滑的球状石墨结果相似。另外，在图4~图6所示的Cu 1.0%、

Sn 0.15%阶梯试块的组织观察结果中，石墨形态几乎全呈球状。但是，水冷淬火的浇口杯试样的石墨形态变成了蠕虫状，由此认为冷却速度大时蠕虫状石墨增多，石墨形态会发生变化。KURIKUMA等报告称，在用壁厚敏感性试块评估蠕墨铸铁组织时，壁厚5 mm的试样为球状石墨，而壁厚60 mm的试样则为蠕虫状石墨。该结论与本研究结果不同，据此推测在凝固过程中，Cu和Sn对石墨形态产生了影响。

对Cu 1.0%、Sn 0.15%的壁厚30 mm阶梯试块取样进行俄歇电子能谱分析，结果见图9。结合图4可知其石墨状态为球状。

由图9(a)、(b)可知，在石墨周围存在厚度约100~500 nm的异相。对该异相进行面分析，结果表明石墨周围重叠存在Cu和Sn。分析认为该异相为Cu-Sn金属间化合物。

对石墨周围形成的异相进行定量分析，结果见图10。 \times 部位的Cu和Sn原子百分比分别为57.8%、18.2%，据此推测该异相为Cu₃Sn。

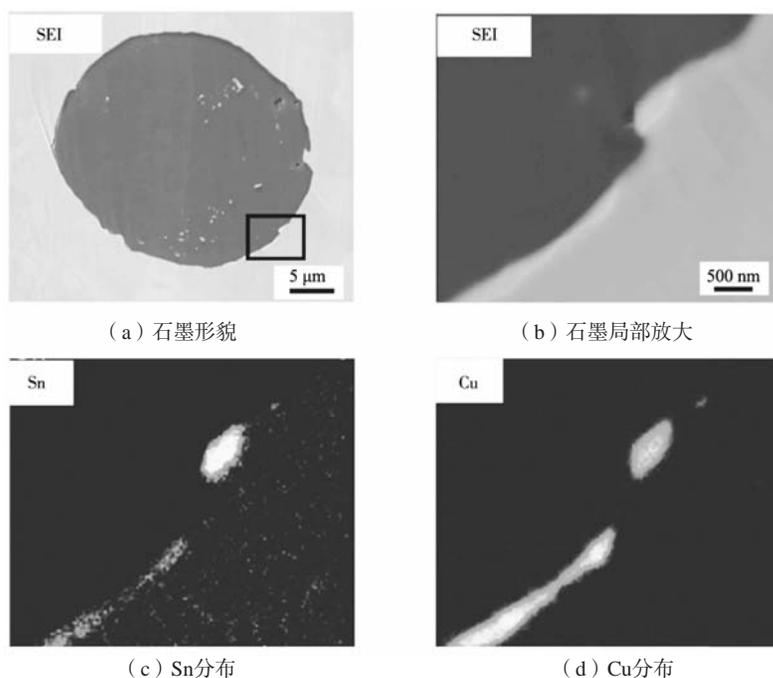


图9 含1.0%Cu和0.15%Sn试样的俄歇电子能谱分析结果(厚度30 mm的试样)

Fig. 9 Auger electron spectroscopy analysis results for sample with 1.0% Cu and 0.15% Sn (thickness 30 mm specimens)

对Cu 1.0%、Sn 0.05%的壁厚30 mm的阶梯试块切割后取样进行SEM观察。由图4可知试样存在大量蠕虫状石墨和少量球状石墨，其中球状石墨部位的SEM形貌见图11。球状石墨表面有轻微起伏，箭头所示部位有向片状石墨转变的迹象。

图12为同一试样中石墨剥落处的背散射电子成分(COMP)图像和特征X射线图像。结果显示剥落处存在Cu和Sn，形态呈网状。推测当Sn量较少，且石墨周

围形成的Cu层以及Cu-Sn层较薄时，随着石墨生长，层中产生网状裂纹，导致石墨表面出现轻微起伏。

上文中阶梯试块和浇口杯试样石墨形态不同，其原因可以解释为冷却速度大时，Cu和Sn没有充足的时间扩散到石墨周围，Cu和Sn膜层的生长时间短。因此，推测在部分没有膜层的区域，容易发生从球状石墨向蠕虫状石墨的转变。

根据以上结果，绘制改变Cu和Sn含量时铁液在凝

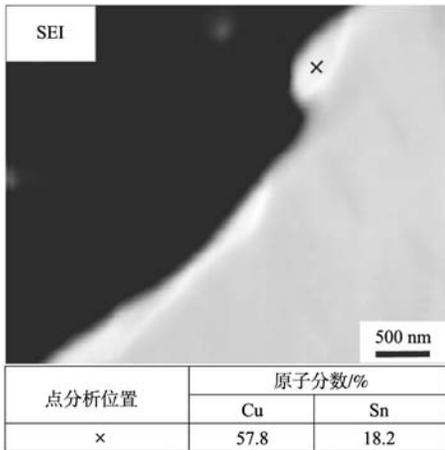


图10 石墨周围异相的SEM图像和俄歇电子能谱法定量分析结果 (厚度30 mm的试样)

Fig. 10 SEM image and quantitative analysis of different phases formed around graphite by Auger electron spectrometry (thickness 30 mm specimens)

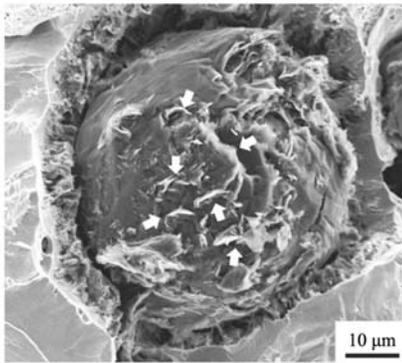


图11 球状石墨区域的SEM图像 (Cu 1.0%, Sn 0.05%, 厚度30 mm的试样)

Fig. 11 SEM image of spherical graphite area (Cu 1.0%, Sn 0.05%, thickness 30 mm specimens)

固过程中石墨形态变化的示意图, 如图13所示。

无Sn试样中, 石墨周围形成了Cu膜, 在部分未形成Cu膜或Cu膜较薄的区域, 则形成了蠕虫状石墨。ZOU等报告称, 通过添加Cu, 球墨铸铁的球状石墨周围会形成Cu膜, 抑制碳向石墨的扩散, 从而使基体珠光体化。另外, ISHIGURO等也报告称部分Cu以薄膜状包裹在球状石墨周围, 这与本研究结果相似。

在Sn 0.05%试样中, 当壁厚较小、冷却速度较大时, Sn膜在石墨周围形成。接着, Cu和Sn部分形成Cu₃Sn。随着石墨生长, Cu₃Sn产生裂纹, 裂纹处的石墨与基体接触导致碳扩散。据此推测裂纹附近的石墨会变为片状, 并向蠕虫状石墨转变。NAGASE等研究表明, 在球墨铸铁中, Cu-Sn富集区部分存在于球状石墨和珠光体基体的交界区域。

对于Sn 0.10%或Sn 0.15%的试样, 根据图8可知, Sn 0.15%试样的初生石墨为球状, 这可能是Sn膜首先

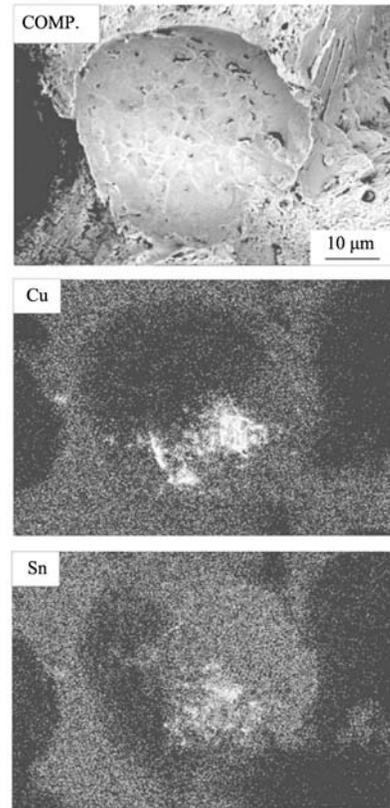


图12 含1.0%Cu和0.05%Sn试样的COMP图像和特征X射线图像 (厚度30 mm的试样)

Fig. 12 COMP image and characteristic X-ray image of sample with 1.0% Cu and 0.05% Sn (thickness 30 mm specimens)

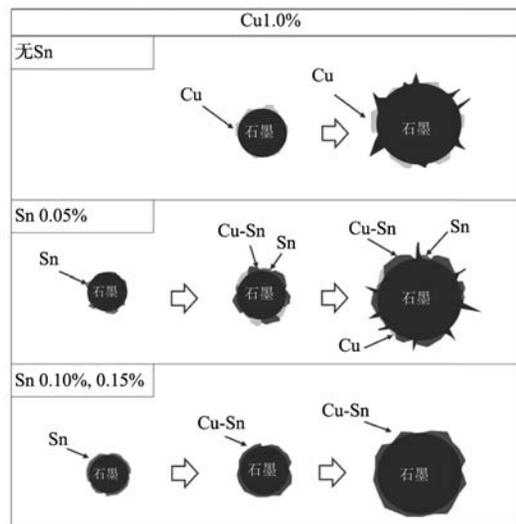


图13 凝固过程中石墨形态变化示意图

Fig. 13 Schematic diagram of graphite morphology change during each solidification process

在石墨上形成所致。接着, Cu和Sn形成Cu₃Sn。分析认为当石墨周围被Cu₃Sn化合物充满时, 则会形成光滑的球状球墨。图4~图6中球状石墨周围的凹凸状结构, 推测是从Cu₃Sn裂纹部位生长出来的石墨。

此外，Cu和Sn的存在也可能会影响共析转变过程中基体的碳浓度。当石墨周围形成Cu和Sn膜时，可以通过防止因碳扩散导致的石墨析出，使基体中的碳量增加，从而促进基体珠光体化。也就是说，随着Cu和Sn含量的增加，石墨形态从蠕虫状变为球状，基体组织中的珠光体增加。

3 结论

通过改变蠕墨铸铁中Cu和Sn的含量，研究了其对石墨形态和基体组织的影响，结论如下：

(1) 蠕墨铸铁的石墨形态随阶梯试块壁厚不同而变化。壁厚越大，越容易从蠕虫状石墨向球状石墨转变。此外，Cu与Sn同时添加时石墨更容易向球状石墨

转变。

(2) 蠕墨铸铁中，随Cu和Sn的增加，石墨周围会形成Cu和Sn的膜层。受此影响，石墨形态从蠕虫状转变为球状。并且，由于同时受到基体碳浓度的影响，基体形成了珠光体组织。

(3) 综上所述，石墨形态因Cu含量、Sn含量以及冷却速度的不同而存在差异。推测其原因在于石墨周围形成的膜的种类及膜形成所需的生长时间产生了影响。

致谢

本研究在试样制备过程中得到了アサゴエ工业株式会社的大力协助，在此谨表示深切谢意。

Effects of Cu and Sn Additions on Graphite Morphology of Compacted Vermicular Graphite Cast Iron

AWAJI Yoshitaka¹, HIRATSUKA Sadato², KOWATA Toshinori²
(1. Kawasaki Heavy Industries, Ltd., Japan; 2. Iwate University, Japan)

Abstract:

In CV graphite cast iron, the mechanical properties of the thick part tend to be low, making adaptation to large castings difficult. Low mechanical properties are caused by the coarsening of caterpillar graphite in the thick part and the ferrite matrix. It is therefore necessary to strengthen the matrix. In this study, the effects of varying the amounts of pearlite promoting elements, Cu and Sn, on graphite morphology and matrix structure were investigated. The graphite morphology changed from CV to spheroidal, and the matrix structure changed from ferrite to pearlite. In addition, the graphite morphology changed to spheroidal graphite as the cooling rate decreased. These results are considered to be due to the effect of Cu and Sn layers formed around the graphite.

Key words:

stepped test bar; quenching; microstructure; fracture surface observation; pearlite
