

本篇內容，除介紹團狀和雪明碳鐵共晶外，將介紹 A、D 型石墨共晶胞的凝固程序，此外，亦分析了共晶胞在鑄鐵中的形態、共晶胞的生長方程式，以及 A、D 共晶型石墨析出之間的距離。我們觀察到一種至關重要的共晶成長速率，在此速率下，共晶會從一種類型轉變成另一種類型，衍生出一個結合了最大過冷度、鑄鐵冷卻率、共晶胞數目和共晶生長率的數學方程式。使一種共晶結構在特定轉變速率、轉變溫度和共晶胞轉變數目下，平順地變成另一種結構。鑄鐵接種會增加含片狀石墨的共晶胞數目與球墨鑄鐵內部的球化石墨顆粒數，同時會減少過冷。增加接種的強度能使雪明碳鐵共晶結構平順地轉變成雪明碳鐵和 D 型共晶結構的混合體，繼而轉變成 D、A 型共晶混合體，最後變成單純的 A 型共晶結構。此外，我們亦研究了鑄鐵的調質機制。

1. 序言

鑄鐵是最重要及用途最廣的合金金屬，在 1920 年[1]揭露了接種現象，並於 1924 年[2]由 Meeh 申請專利。先前許多與接種現象有關的研究，皆在 [3]進行總結和分析。常用於矽鐵基的 Ba、Ca 和 Sr 等元素，是最重要的鑄鐵接種劑，含有這些元素的矽鐵是做為複合接種劑。

2. 石墨共晶的凝固

灰口石墨晶核是在過冷至低於石墨共晶平衡溫度 T_r (圖1a) 後，於液體合金狀態下生成，並在成長過程中呈現出玫瑰花形 (圖1b)。沃斯田鐵是在石墨玫瑰花形的凹面形成晶核，並圍繞著玫瑰花形的中央部位，沿著枝脈成長，形成共晶胞。每一個晶核都會形成一個單一共晶胞，換言之，晶核的數目也代表共晶胞的數目。球墨鑄鐵的每一個石墨晶核會產生一個單一球化石墨顆粒 (圖2a)，當凝固過程持續進行時，沃斯田鐵殼將會直接在球化石墨顆粒上形成晶核，並於此時開始發生共晶轉變。

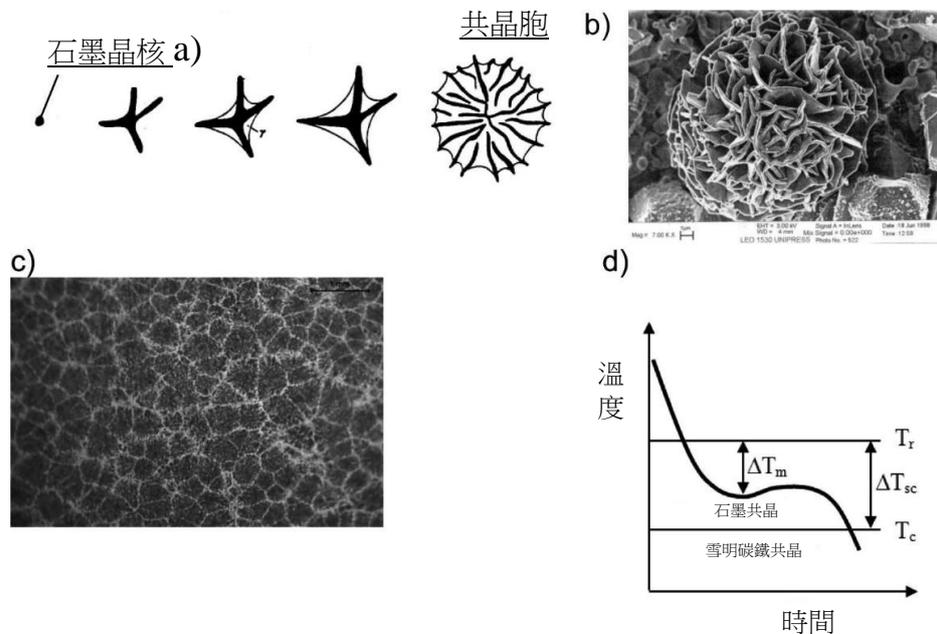


圖 1.(a)片狀石墨共晶胞凝固程序(b)共晶胞的電子照相掃描圖(c)金相試樣顯示的石墨共晶胞邊界(d)鑄鐵冷卻曲線圖

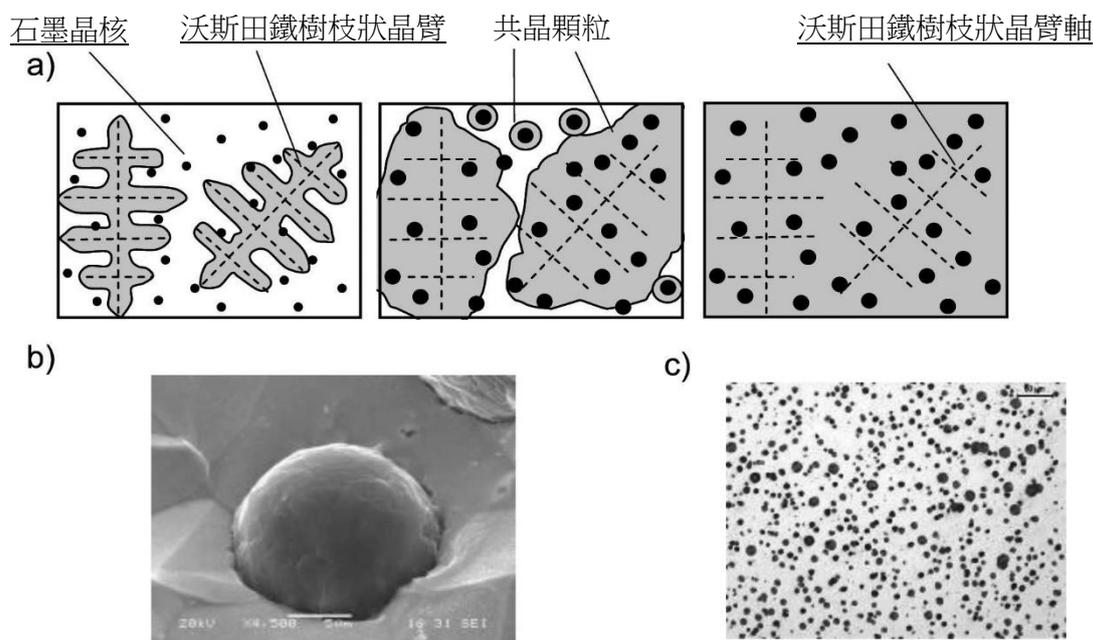


圖 2. (a)球墨鑄鐵的凝固程序，(b)球墨鑄鐵裂解的球狀石墨顆粒，(c)球墨鑄鐵的金相組織

3. 雪明碳鐵共晶的凝固

一個共晶胞可能含有許多球墨顆粒（圖 2a），因此，僅能藉由球化石墨顆粒的數目，判定球墨鑄鐵的晶核數目，而非藉由共晶胞的數目（圖 2）。

雪明碳鐵晶核是在鑄鐵過冷至低於雪明碳鐵共晶平衡溫度 T_c （圖 1d）後，於液體合金狀態下生成，並在成長過程中呈現出板形。沃斯田鐵會在這一塊板上形成晶核，並以樹狀形式成長，最終包覆著雪明碳鐵（圖 3a）。常見的共晶結構凝固前端即在此形成，且在成長過程中發生雪明

碳鐵從板塊發展成纖維的過程（圖 3b, c），同時形成雪明碳鐵共晶胞（圖 3d）。共晶胞中央部位的雪明碳鐵是呈現板狀，但是周邊部位卻呈現纖維狀。白鑄鐵的共晶胞剖面（可在金相試樣中看見）顯示於圖 3e。

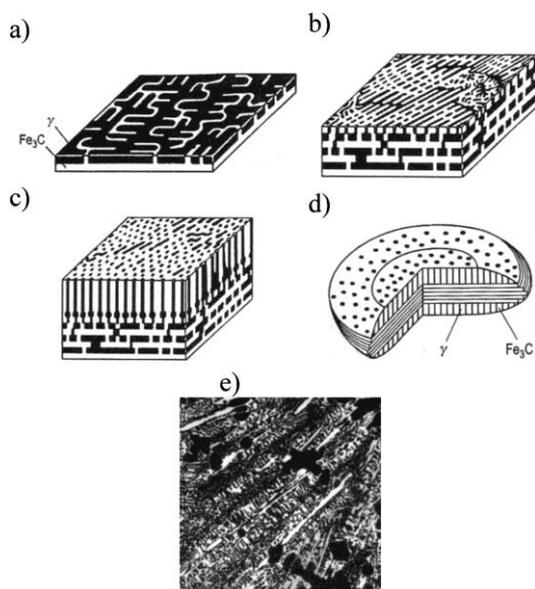


圖 3. 雪明碳鐵共晶胞的連續發展圖 (a, b, c)、晶胞圖(d)，以及雪明碳鐵共晶胞的剖面微結構圖(e)[4]

4. 共晶胞的形態

典型的片狀石墨灰口鑄鐵有兩種共晶結構。

A 型石墨共晶胞是在低過冷度下形成，而 D 型石墨共晶胞是在高過冷度環境下形成。A、D 型石墨共晶胞的基本架構外觀如圖 4a, b 所示，剖面金相圖形如圖 4c, d 所示。A 型共晶結構的基本架構顯示少數石墨晶體結晶錯誤[5]，而導致分枝發展不良（圖 4a），另一方面，D 型基本架構

存有大量結晶錯誤，則導致分枝過多。

5. 晶胞生長率

共晶成長理論[4]提供了一個結合共晶生長率 u 和過冷度 ΔT 通用的方程式：

$$u = \mu \Delta T^2 \quad (1)$$

其中 μ 為共晶胞的生長係數。

片狀石墨共晶胞的生長係數值是取決於鑄鐵的化學成分，其數值列於[6]，因此，若鑄鐵含有 2% 的 Si，則方程式(1)如下所示：

$$u = 1,7 \cdot 10^{-6} \Delta T^2; \text{cm/s} \quad (2)$$

讀者可能會發現晶胞的生長率與過冷度的增加呈正比。

6. 界面距離

界面距離 λ 是共晶胞內連續石墨架構樹枝之間的距離，在金相試樣上可觀察到（圖 5a 和 5c 分別顯示 A、D 型）。D 型的界面距離小於 A 型。

共晶生長理論[4]指出，共晶胞內的界面距離是取決於共晶胞的生長率，而研究指出[7]，可藉由以下方程式確定界面距離：

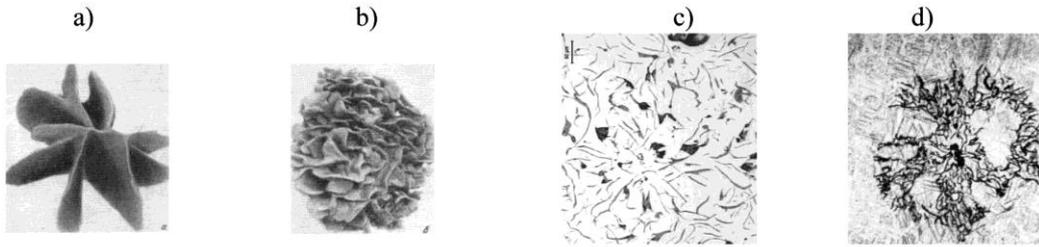


圖 4. A 型(a)和 D 型(b)共晶胞的石墨基本架構圖、晶胞剖面金相圖：在低過冷（低生長率）環境下形成的 A 型石墨共晶結構(c)，以及在高過冷（高生長率）環境下形成的 D 型石墨共晶結構(d)

A 型共晶

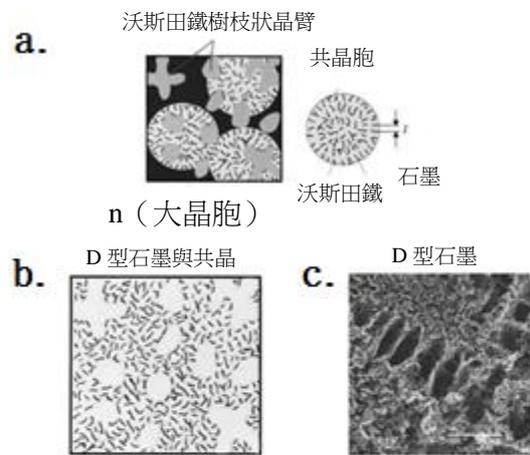
$$\lambda = 136.8 u^{-0.50}; \mu m \quad (3)$$

D 型共晶

$$\lambda = 16,1 u^{-0.25}; \mu m \quad (4)$$

這些方程式衍生的圖形指出，在 A 和 D 型石墨共晶結構之間的界面距離區間出現不連續（圖 6）。

高過冷度狀態



低過冷度狀態

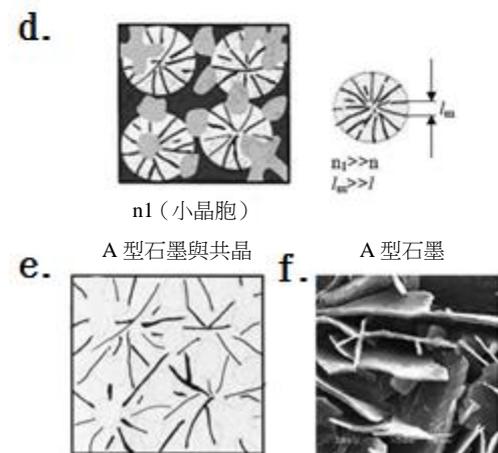


圖 5. 過共晶鑄鐵凝固和石墨析出之間的界面距離圖 (a,d)、A、D 型石墨共晶圖(b,e)、A、D 型石墨電子顯微鏡外觀掃描圖(c,f)

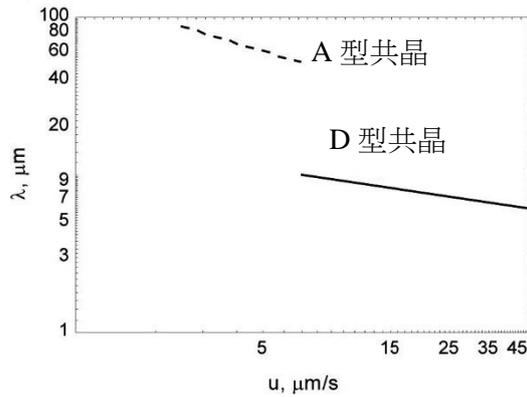


圖 6.生長率對界面距離的影響

從圖 6 可知存有一種速度成長範圍（大約 7 到 10 $\mu\text{m/s}$ ），界面距離的間隔即在此範圍內發生變化。

研究自由能與共晶生長率關係的基礎理論著作[8]，證明了共晶結構會按照一項名

為轉變率之重要共晶生長率，轉變成其他不同的結構。此項經由鑄鐵實驗研究[2, 9]確認的一般能量原理指出，A 型石墨共晶結構轉變成 D 型結構的轉變率為 $u_{kr}=1\div 30\mu\text{m/s}$ 。若低於此比率，則會形成 A 型，因為此時 A 型結構的自由能最低。若高於此比率，則會產生 D 型，因為此時 D 型石墨的自由能低於 A 型（圖 7a）。同樣地，石墨雪明碳鐵共晶亦具有一個經實驗證明的轉變率（ $u_{D,c}=85\div 250\mu\text{m/s}$ ）[9]，若高於此比率範圍，則會形成雪明碳鐵共晶，因為此時其自由能低於 D 型共晶的自由能（圖 7b）。在轉變範圍附近同時觀察到一種類型的共晶，可透過不同比例的共晶混合體「平順地」轉變成另一種類型（圖 8）。

7. 鑄鐵內的共晶轉變

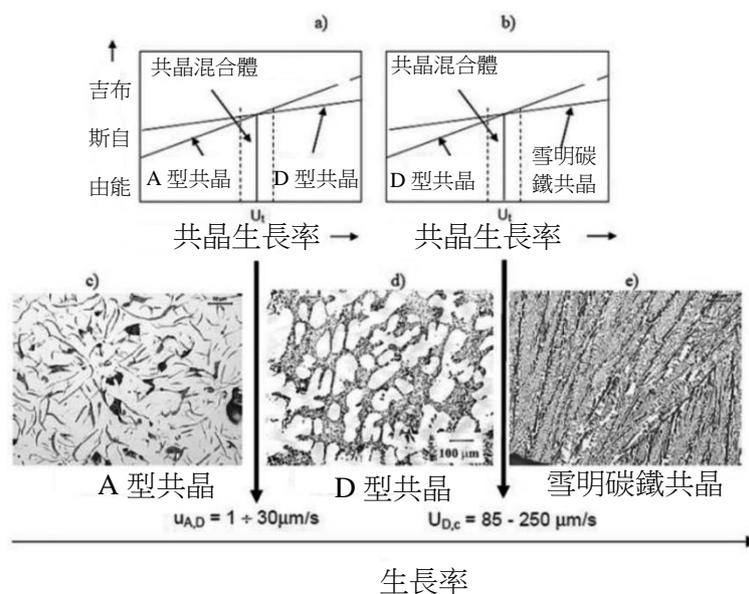


圖 7.生長率對共晶自由能的影響(a,b)、 $u_{A,D}$:D-A 至 D 型共晶的轉變率， $u_{D,C}$:D 型至雪明碳鐵共晶的轉變率，

A、D 及雪明碳鐵共晶的個別微結構(c,d,e)、純 Fe-C 合金的轉變率值

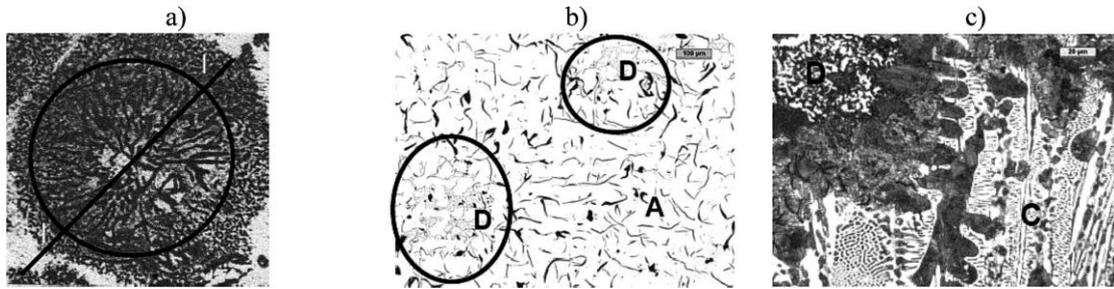


圖 8.(a)共晶胞、A 型共晶中央區域，D 型共晶外圍區域，(b)依據平面 I-I 切割的晶胞外觀及(c)D 型和雪明碳鐵共晶，以接近轉變率 $u_{D:C}$ 之比率形成的混合體 (圖 7)

8. 共晶胞的數目

鑄鐵之共晶胞數目 N 的變化非常明顯 (例如圖 9c)。D 型共晶的形成與數目相對較少的晶胞有關，而 A 型石墨共晶的形成則與大量共晶胞有關[10]。

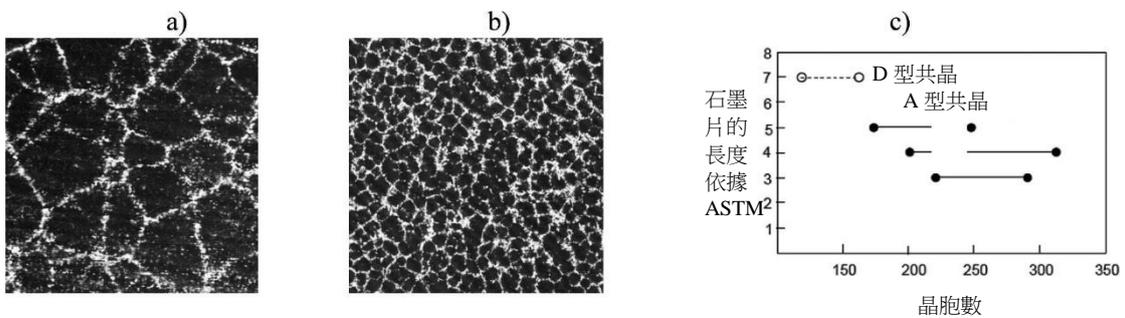


圖 9.在 ASTM 標準下(c)，鑄鐵共晶胞(a,b)及晶胞數和共晶類型對石墨片長度的影響

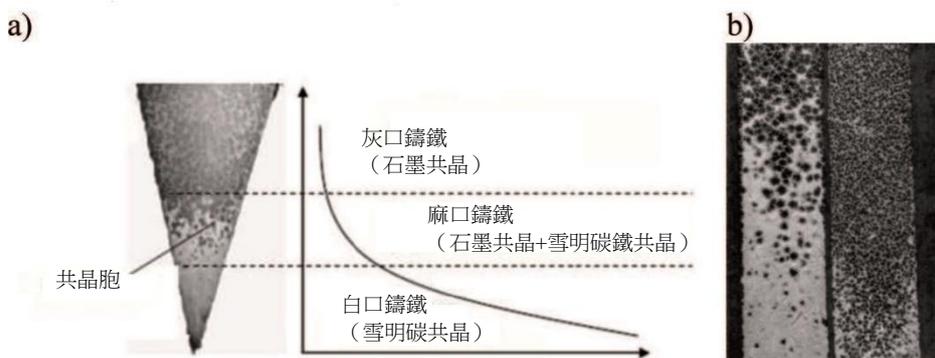


圖 10.楔形激冷試驗 (雪明碳鐵共晶成形) 與沿著其高度發展的冷卻率(a)，以及共晶胞對鑄件激冷傾向的影響(b)

9. 激冷試驗

從標準鑄件中之雪明碳鐵共晶結構的多寡，可判定鑄鐵的白口傾向，此結構通常呈現楔形 (圖 10)。

沿著楔形高度發展的冷卻率，如圖 10b 所示。從圖中可知，在一定的冷卻率 (即晶胞的生長率) 區間內，石墨 (灰口鑄鐵) 是透過共晶混合體 (麻口鑄鐵) 轉變成雪明碳鐵 (白口鑄鐵)。

10.計算

計算包括含有相同化學成分的未接種和接種後鑄鐵

(C=3.16%;Si=2.08%;P=0.091%)。

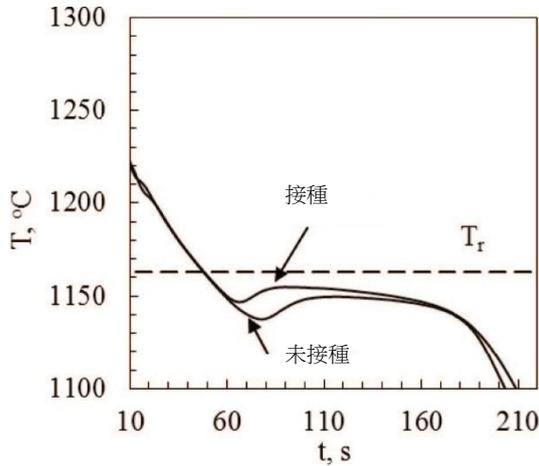


圖 11. 鑄鐵的冷卻曲線

從冷卻曲線(圖11)可知,平均冷卻率是取決於溫度

$T_r(T_r=1153.9+5.25Si-14.88P=1164.4^\circ$

C), 得出 $Q=3.1_C/s$ 。

從金相圖像可以確定以下參數:共晶胞的數目 $N=5011cm^{-3}$ and $N=42404cm^{-3}$, 以及未接種和接種後鑄鐵的界面距離 $l=14\mu m$ 和 $l=53\mu m$, 這兩個數值分別對應 D 和 A 型共晶。

過冷度

參照[11], 考量方程式(1)和固化過程中生成之熱能的熱平衡, 以及流入模具的熱, 即可衍生出帶有缺失的一般性共晶合金過冷度方程式:

$$\Delta T_m = \left(\frac{4c_{ef} Q^3}{\pi^3 f_l \Delta H_e N \mu^3} \right)^{1/8} \quad (5)$$

其中:

Q—合金的冷卻率

c_{ef} —沃斯田鐵的比熱

ΔH_e —石墨共晶的潛熱

μ —共晶胞的生長係數

採用先前指出的數據和

$c_{ef}=15.2J/(cm^3 \cdot ^\circ C)$ and $\Delta H_e=2028.8J/cm^3$, 可計算出以下最大過冷度(圖 11):

未接種的鑄鐵

$$\Delta T_m = \left[3.1^3 \frac{4 \cdot 15.2}{0.74 \pi^3 \cdot 2028 \cdot 5011 \cdot (1.7 \cdot 10^{-6})^3} \right]^{1/8} = 33.5^\circ C \quad (6)$$

接種後的鑄鐵

$$\Delta T_m = \left[3.1^3 \frac{4 \cdot 15.2}{0.74 \pi^3 \cdot 2028 \cdot 42404 \cdot (1.7 \cdot 10^{-6})^3} \right]^{1/8} = 25.6^\circ C \quad (7)$$

這些數值與按照冷卻曲線獲得之數字相當 ($\Delta T_m=24.2_C$ 及 $\Delta T_m=32.2_C$, 圖 11)

晶胞生長率

根據過冷度數值與方程式(2)、(6)和(7), 分別計算出最大過冷度 ΔT_m 條件下的晶胞生長率, 如下所示:

未接種的鑄鐵

$$u = 1.7 \cdot 10^{-6} (33.5)^2 = 19.7 \mu m/s \quad (8)$$

接種後的鑄鐵

$$u = 1.7 \cdot 10^{-6} (25.6)^2 = 11.1 \mu m/s \quad (9)$$

圖 5 指出, A 型共晶轉變成 D 型共晶的轉變率為 $10\mu m/s$ 。轉變率計算值在圖 6 顯示的範圍內, 且該圖顯示出兩種共晶混合體。計算結果指出, 接種後之鑄鐵在 A 型共晶(較低的生長率)的形成傾向方面, 高於未接種的鑄鐵, 而較高的生長率, 則

呈現出較高的 D 型共晶形成傾向。圖 12 的微結構證明了此看法。

界面距離

參照晶胞生長率計算值（方程式(8)和(9)），根據方程式(3)、(4)、(8)和(9)計算以下界面距離：

A 型共晶

$$\lambda = 136,8 (11,1)^{-0,50} = 41,1 \mu m \quad (10)$$

D 型共晶

$$\lambda = 16,1 (19,7)^{-0,25} = 7,7 \mu m \quad (11)$$

A 至 D 型共晶的界面距離比率值為 5.3，接近實驗值 3.8 (ASTMA247-47)。值得注意的是，這些數值與未接種和接種後之 Al-Si 合金的共晶數值（大約為 5）非常接近。

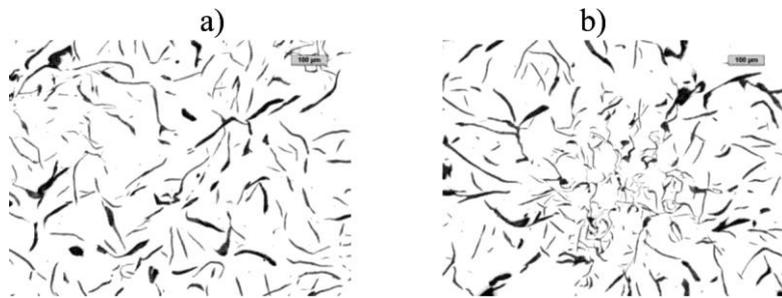


圖 12.未接種鑄鐵的 A 型共晶和未接種鑄鐵的 A 型和 D 型共晶混合體

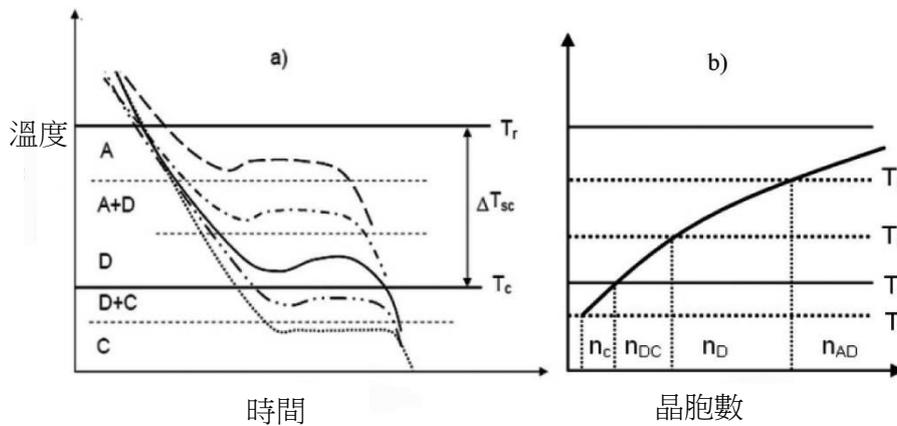


圖 13. 鑄鐵的冷卻率及 A 至 D 型共晶的轉變溫度 T_t 、A 至(A+D)、(A+D)至 D、D 至(D+C)與(D+C)至 C，以及晶胞數對共晶轉變溫度的影響(b)

轉變溫度和晶胞的轉變數目

從方程式(5)可知，晶胞數增加會導致鑄鐵的過冷度減少，且從方程式(1)可知，共晶胞的生長率也會隨之降低。計算結果指出，晶胞生長率的變化範圍非常大，從高強度接種後鑄鐵(50000cells/cm³)的大

約 10 μ m/s，到麻口鑄鐵的大約 160 μ m/s；麻口鑄鐵為接種用的原生鐵 (1cell/cm³)。此廣泛的範圍完全涵蓋了圖 7 的轉變率，而該圖是顯示 A \rightarrow (D+A) \rightarrow D \rightarrow (D+雪明碳鐵) \rightarrow 雪明碳鐵的轉變。

方程式(1)和(5)的分析結果指出，轉變率不同可歸因於不同的轉變溫度 T_t 和

轉變的晶胞數 N_t ，在這些條件下，一種類型的共晶結構會轉變成其他類型。這些皆顯示於圖 13 的鑄鐵曲線、方程式(5)的簡圖，以及轉變溫度和轉變的晶胞數中。轉變的晶胞數 n_t 和轉變溫度 T_t ，將鑄鐵的凝固範圍（圖 13）分割成五個區域。第一個區域有大量的晶胞和低過冷度，而 A 型就在此區域形成。第二個區域的晶胞數較少、過冷度較高，A 和 D 型混合體在此區域形成。D 型共晶結構在第三個區域形成，第四個區域由雪明碳鐵和 D 型混合體構成，第五個區域則僅有雪明碳鐵共晶。接種效率提升會使晶胞數增長（圖 13b），

若晶胞數超過轉變次數 n_D （圖 13b），將僅能獲得 A 型共晶結構，若晶胞數超過轉變次數 n_D' ，則可獲得 A 和 D 型共晶混合體，依此類推。

激冷試驗

[12]指出，以下方程式可得出鑄鐵的相對白口傾向：

$$CT_w = \frac{\Delta T_m}{\Delta T_{sc}} \quad (12)$$

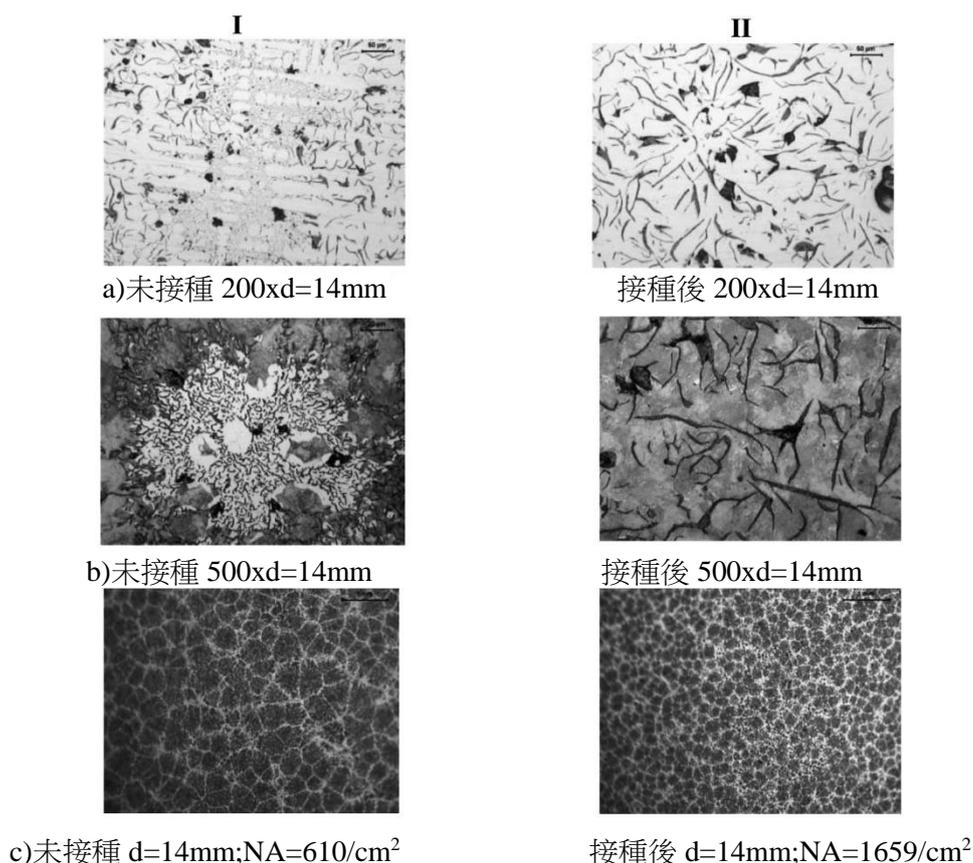


圖 14.晶胞數(c)對石墨片之間的界面距離(a)和鑄鐵基地組織類型(b)之影響。長條 14mm 直徑。a)倍率 200x 未腐蝕 b)倍率 500x 硝酸酒精腐蝕 c)倍率 10x 定態腐蝕

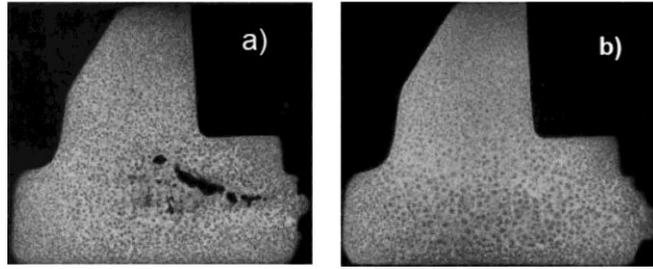


圖 15.(a)大量晶胞數鑄鐵的縮孔，以及(b)少量晶胞數鑄鐵無縮孔

(圖14. IIb)，進而增加鑄鐵的強度。

方程式(6)和(7)分別為未接種和接種後鑄鐵的過冷度 ΔT_m 方程式。溫度範圍 $\Delta T_{sc}=48.1$ (圖 1)，所以未接種鑄鐵的相對白口傾向計算值為 0.69，高於接種後鑄鐵的計算值(0.53)，此結果與實務相符。方程式(5)和(12)指出白口傾向是取決於晶胞數，晶胞越多、過冷度越低，則白口傾向越低。圖 10b 的圖像亦證明了此點。

11. 接種的二次效果

波來鐵化基地

如前所述，接種處理會增加D型石墨轉變成A型石墨共晶結構的機率。D型的特徵為石墨片之間的距離較小。在共析轉變過程中，碳在沃斯田鐵內擴散造成片狀石墨減少，有利於形成肥粒鐵，簡言之，減少鑄鐵的晶胞數，有利於提高形成肥粒鐵基地的機率。圖14的圖像亦證明了此點，該圖顯示減少晶胞數 ($N_f=610\text{mm}^{-2}$ ，圖14Ic)，石墨片之間的距離也會隨之縮短 (圖 14Ia)，且會在基地形成肥粒鐵 (圖 14. Ib)。如果存有大量晶胞 ($N_f=1659\text{mm}^{-2}$ ，圖14. IIc)，則石墨片之間的距離會大很多 (圖14. IIa)，且在鑄鐵結構中僅會形成波來鐵基地

縮孔

接種處理不僅會增加晶胞數，同時會在凝固過程中產生更多壓力 [13]，而擴大鑄鐵的預收縮。如果鑄模的鋼性不足，將會導致縮孔擴大 (圖 15)，如果在接種過程中去除雪明碳鐵共晶結構，則可減少縮孔傾向。

機械屬性

接種處理會增加晶胞數，促進形成波來鐵基地，並將D型石墨轉變成A型共晶結構。此外，接種處理亦會減少白口傾向，進而減少鑄鐵的碳當量，且所有這些都會增加鑄鐵的機械屬性。

12. 球墨鑄鐵

如同片狀石墨鑄鐵，在球墨鑄鐵鐵水中加入接種，可產生更多有助於形成石墨晶核的基質，以大幅增加球化石墨的顆粒數。此即表示將熱導入模具的熱導率不變時，將會在凝固過程中產生更多的熱，進而降低過冷度。在許多應用中，當完成球化處理後，球墨鑄鐵都含有雪明碳共晶和球化石墨顆粒的混合體 (圖 16)。球墨

鑄鐵的接種過程，會導致凝固溫度上升超過轉變溫度 T_c (圖 1d)，使雪明碳鐵共晶消失 (圖 16b)。

13. 總結及鑄鐵的接種機制

從以上研究可知，鑄鐵接種過程的各種效果可以回答以下問題：為什麼共晶胞的數目會受到接種的影響而增加，且過冷度會下降，以及為什麼共晶結構的形態會發生變化？

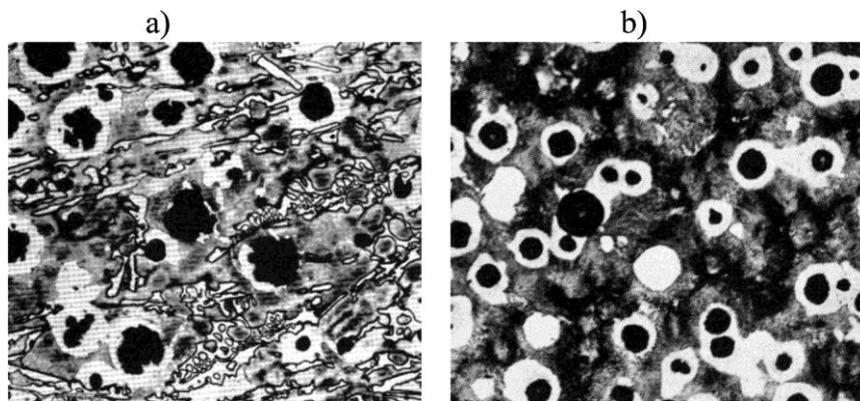


圖 16. 球墨鑄鐵經過球化處理後的金相(a)，以及球化處理和接種處理後的金相(b)

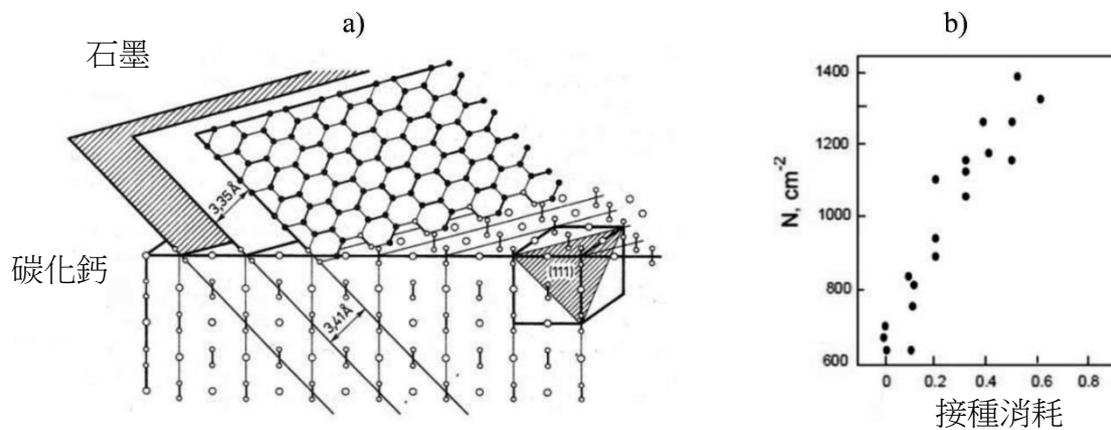
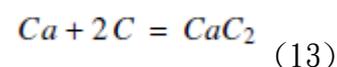


圖 17. 石墨和碳化鈣晶格參數的相似度(a)，以及接種消耗 (含鈣添加物的矽鐵) 對石墨共晶胞數目的影響(b)

石墨初晶形成異質晶核，而共晶胞係從石墨的初晶開始生長。之前的研究[14, 15]指出，將鈣導入鐵水後，部分鈣會在局部去氣和脫硫過程中消耗，剩餘的鈣會與碳發生反應而形成碳化鈣。



由於石墨和碳化鈣的晶格參數類似（圖 17），因此碳顆粒可做為石墨晶核成形的額外基質，而其他鋁和鎂等單純的接種劑亦具有類似的作用。將更大量的接種劑導入鐵水以增加基質數的做法，會產生更多的共晶胞，此情形與鑄造實務相符（圖 17b）。

晶胞數增加表示將熱導入模具的熱導率不變時，將會在凝固過程中產生更多的熱，進而降低過冷度，且晶胞的生長率也會隨之降低（方程式(2)），而界面距離卻會增加（方程式(3)和(4)）。在一種與轉變之晶胞數對應，且至關重要的晶胞生長率下，會發生共晶轉變。當接種效率增加，晶胞數也會增加（圖17b），同時會發生以下轉變： $C \rightarrow (D+C) \rightarrow D \rightarrow (D+A) \rightarrow A$ ，球墨鑄鐵則會發生 $(K+C) \rightarrow K$ （其中C—雪明碳鐵共晶、D和A—共晶結構的類型、K—共晶的顆粒類型）。除一次接種效果（即共晶胞數增加，石墨結構體也隨之增加）外，還會發生二次效果，例如減少白口傾向、促進波來鐵基地的形成，以及改變鑄鐵的縮孔傾向。