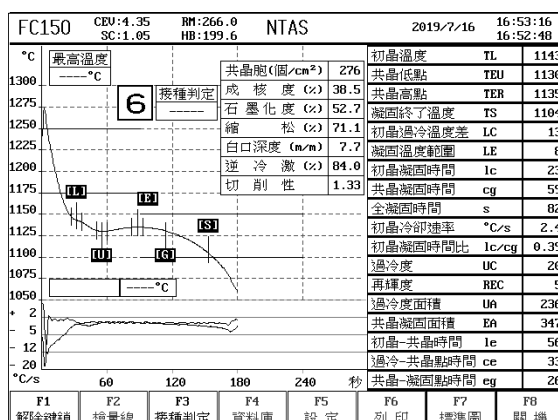
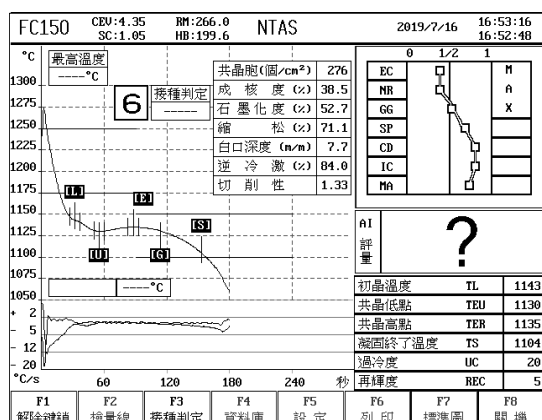


1. 熱分析冷卻曲線：

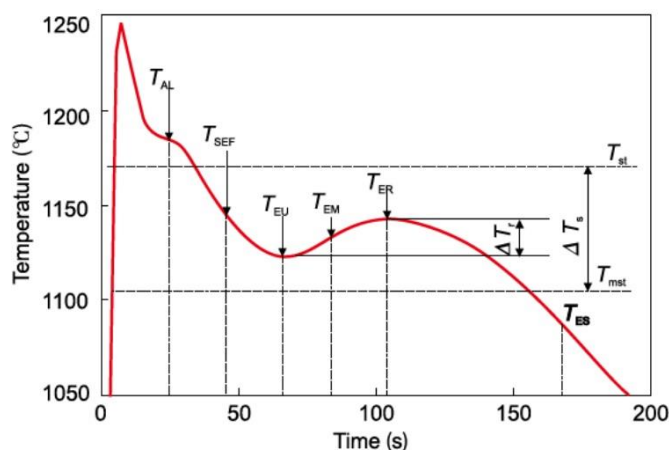
- (a) 可量測鐵水的液相溫度、共晶溫度、液相線碳當量、碳飽和度、碳(C)含量、矽(Si)含量等。
- (b) 可偵測鐵水凝固之共晶過冷溫度、共晶再輝溫度、穩定系(石墨)共晶溫度、準穩定系(碳化物)共晶溫度、固相溫度等。
- (c) 可預測一些冶金及機械性質，如共晶石墨化能力、接種效果、球化率、球墨數目、收縮與微縮孔發生傾向、硬度與抗拉強度等。

◎ 偵測鐵水之凝固冷卻曲線特徵

- 共晶過冷溫度
- 共晶再輝溫度
- 穩定系(石墨)共晶溫度 TE(st)
- 準穩定系(碳化物)共晶溫度 TE(mst)
- 固相溫度



一典型的亞共晶石墨鑄鐵曲線凝固冷卻曲線



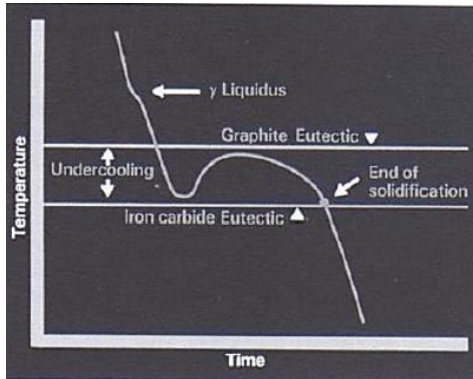
2. 預測共晶組織及接種成效

(1) 穩定系共晶石墨組織或準穩定系碳化物組織

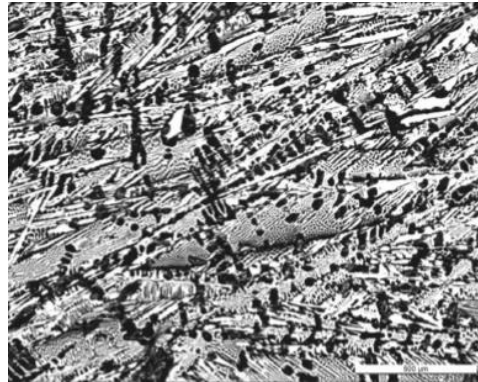
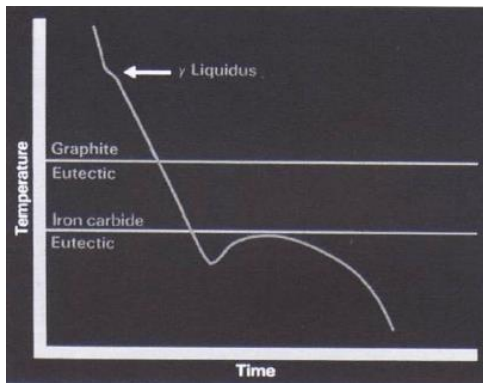
(a) 共晶反應開始及結束溫度均在 $TE(st)$ 以上 -- 得到石墨組織

(b) 共晶反應開始及結束溫度均在 $TE(mst)$ 以下 -- 得到碳化物組織

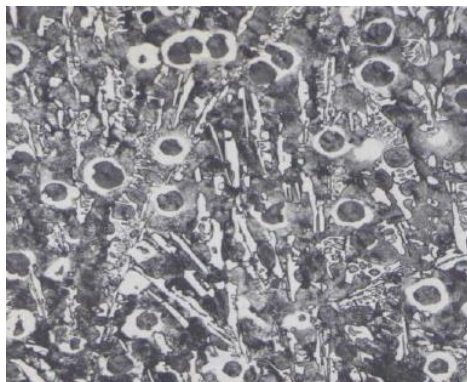
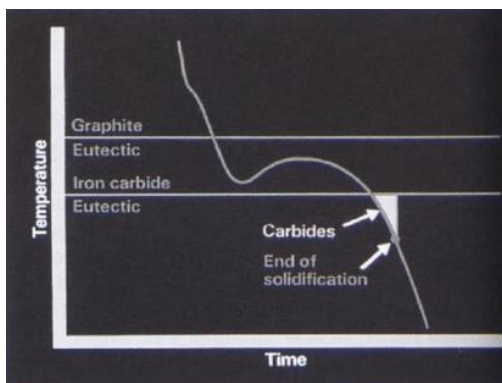
(c) 共晶反應開始溫度在 $TE(mst)$ 以上，但共晶反應結束溫度在 $TE(st)$ 以下 -- 得到石墨及碳化物混合組織



熔液過冷在 Stable 與 Metastable 共晶反應溫度之間，無碳化物晶出



熔液之過冷完全低於準穩定系(Metastable)共晶溫度，形成白口鑄鐵



介於上述二者之間，金相組織包含石墨相及碳化物

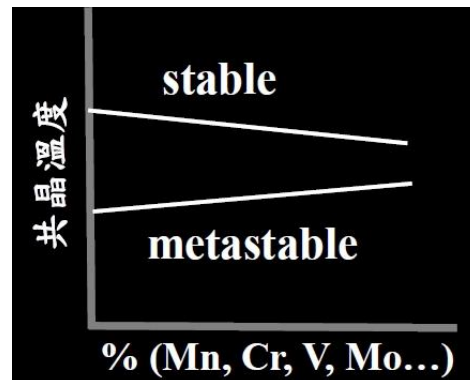
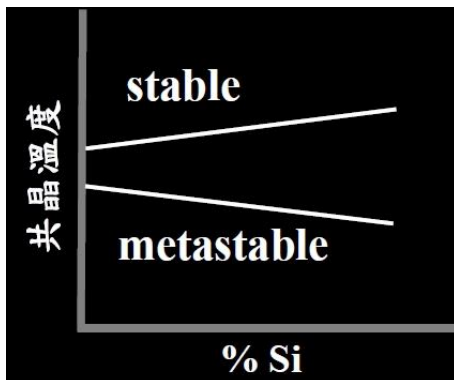
3. 合金元素對共晶溫度之影響

(a) Si 擴大穩定系與準穩定系二者之溫度區間

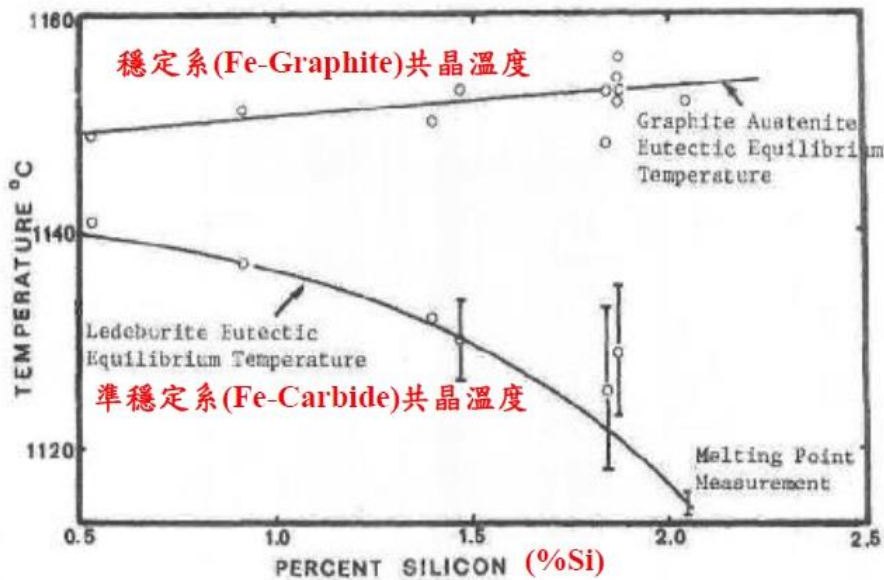
(i) 提升穩定系統之共晶反應溫度 L (熔液) $\rightarrow \gamma$ (沃斯田鐵) + C (石墨)

(ii) 降低準穩定系統之共晶反應溫度 L (熔液) $\rightarrow \gamma$ (沃斯田鐵) + Fe₃C (碳化物)

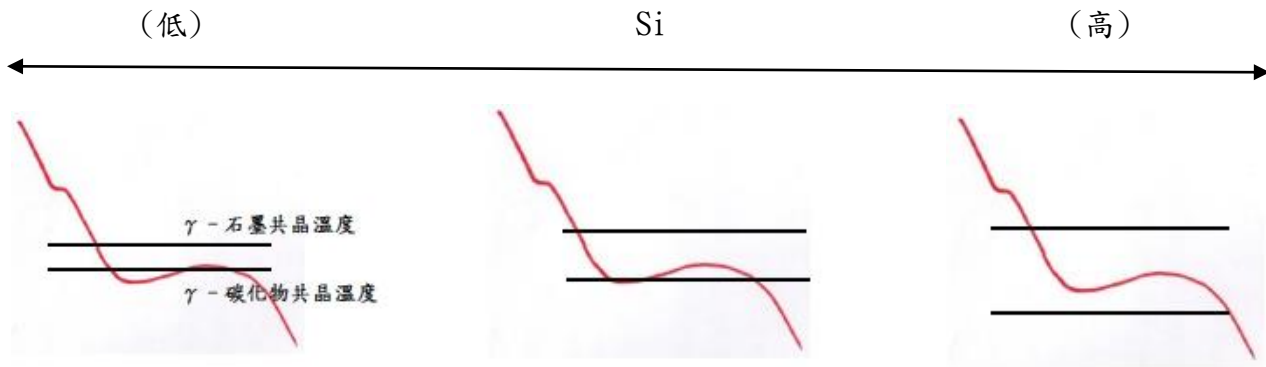
(b) Mn, Cr, V, Mo 等縮小穩定系與準穩定系二者之溫度區間



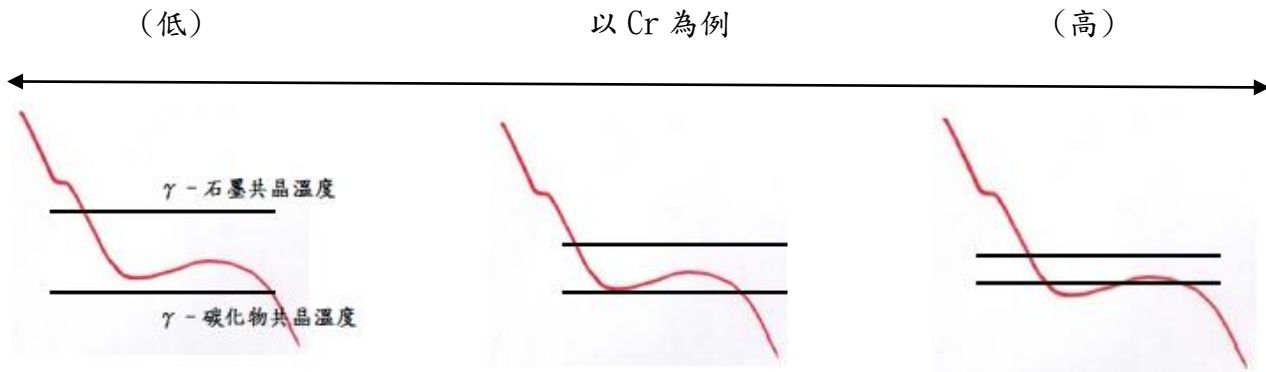
4. Si 對於穩定系及準穩定系共晶溫度之影響



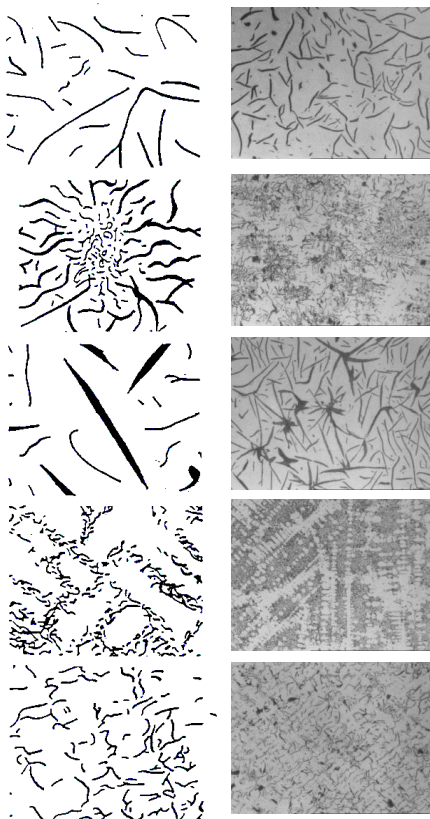
5. Si: 促進石墨化



Mn, Cr, V, Mo: 促進碳化物



6. 片狀石墨型態之分類(依 AFS)



A 型：無方向性、均勻分布

大小均一的無方向性片狀石墨分佈，接近亞共晶鐵水及充分接種者，多可獲得此類型石墨。機械性能最佳。

B 型：無方向性、菊花狀分布

菊花叢狀石墨分佈，其微細石墨叢附近常有肥粒鐵化現象。當凝固過冷度較大時，會產生此類型石墨。

C 型：無方向性、析炭狀分布

偶而的粗大片狀石墨以任意方向散佈其間者，又稱凝析石墨。通常過共晶鐵水會發生此類型石墨，它會降低鑄鐵的強度。

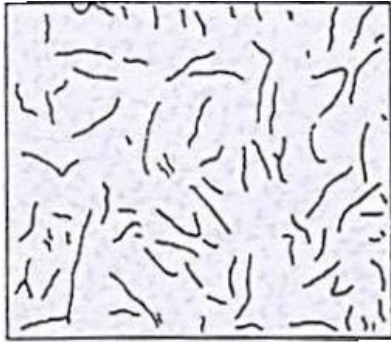
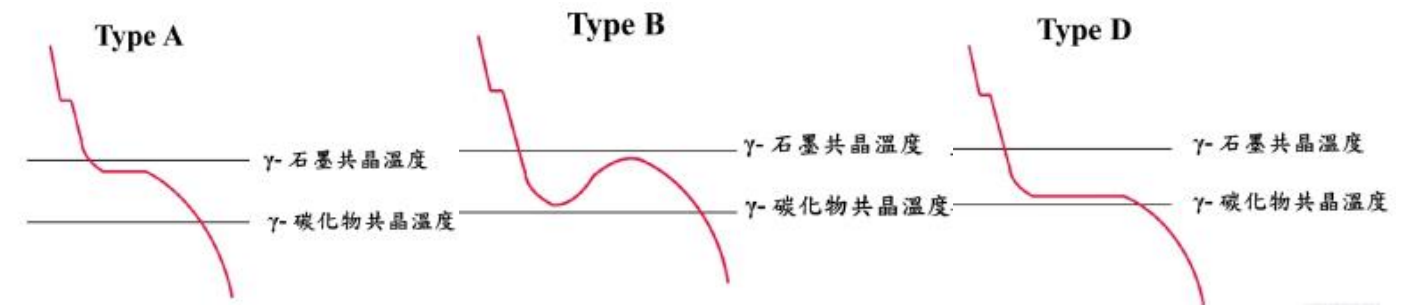
D 型：無方向性、共晶狀分布

任意方向分佈的微細片狀石墨，較快冷速率及鐵水內有碳化物穩定元素者，易產生這類型石墨。D 型石墨會伴隨肥粒鐵而危害到鑄鐵的強度，但耐耗磨性佳，有其特殊的應用場合。

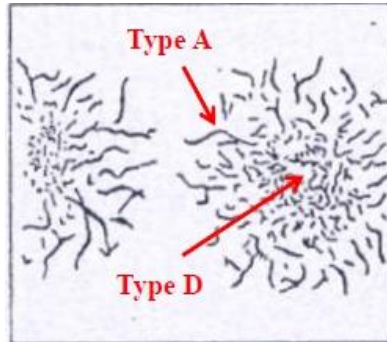
E 型：方向性、樹枝狀分布

具方向性分佈的微細片狀石墨，亞共晶鐵水的碳當量較低，且冷卻速率較快時，容易得到 E 型石墨與碳化物組織。強度較 D 型高，但低於 A 型石墨者。

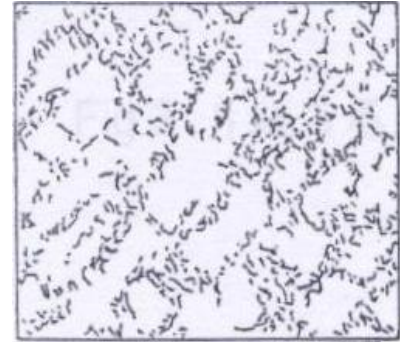
7. 片狀石墨和冷卻曲線的關係



片狀石墨呈無方向性
均勻分佈

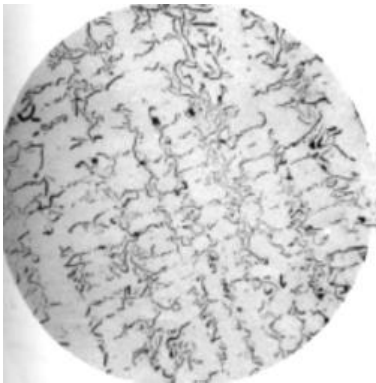


外部片狀及內部細小
捲曲的片狀石墨聚集
成菊花狀分佈



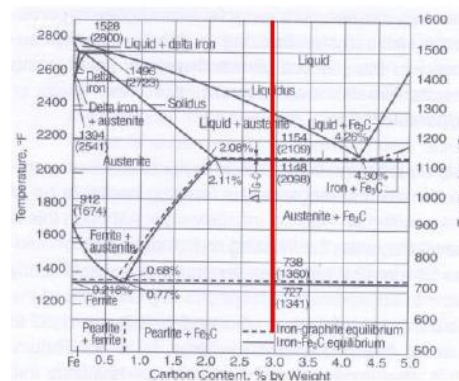
細小捲曲的片狀石墨在 樹
枝晶間呈無方向性分佈

E 型石墨



片狀石墨在樹枝晶二次分枝間呈方向性分佈

Fe-C 平衡相圖



- (1) E 型石墨並不是過冷石墨，碳當量低或冷卻速度較大時，往往會在灰鑄鐵中看到 E 型石墨。

因此高規格之灰鑄鐵中一般會存在 E 型石墨。

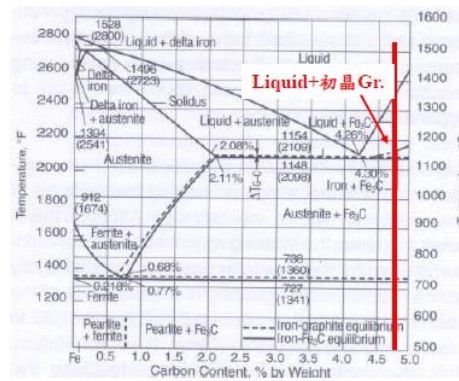
- (2) 它對於灰鑄鐵的強度性能一般沒有負面影響，反而會是有利的。

- (3) E 型石墨並不能藉由接種來消除。

$\text{Liquid} \rightarrow \gamma$ (初晶沃斯田鐵) + $L' \rightarrow \gamma$ (初晶沃斯田鐵) + (γ + Gr.) [共晶反應]

C 型石墨

Fe-C 平衡相圖

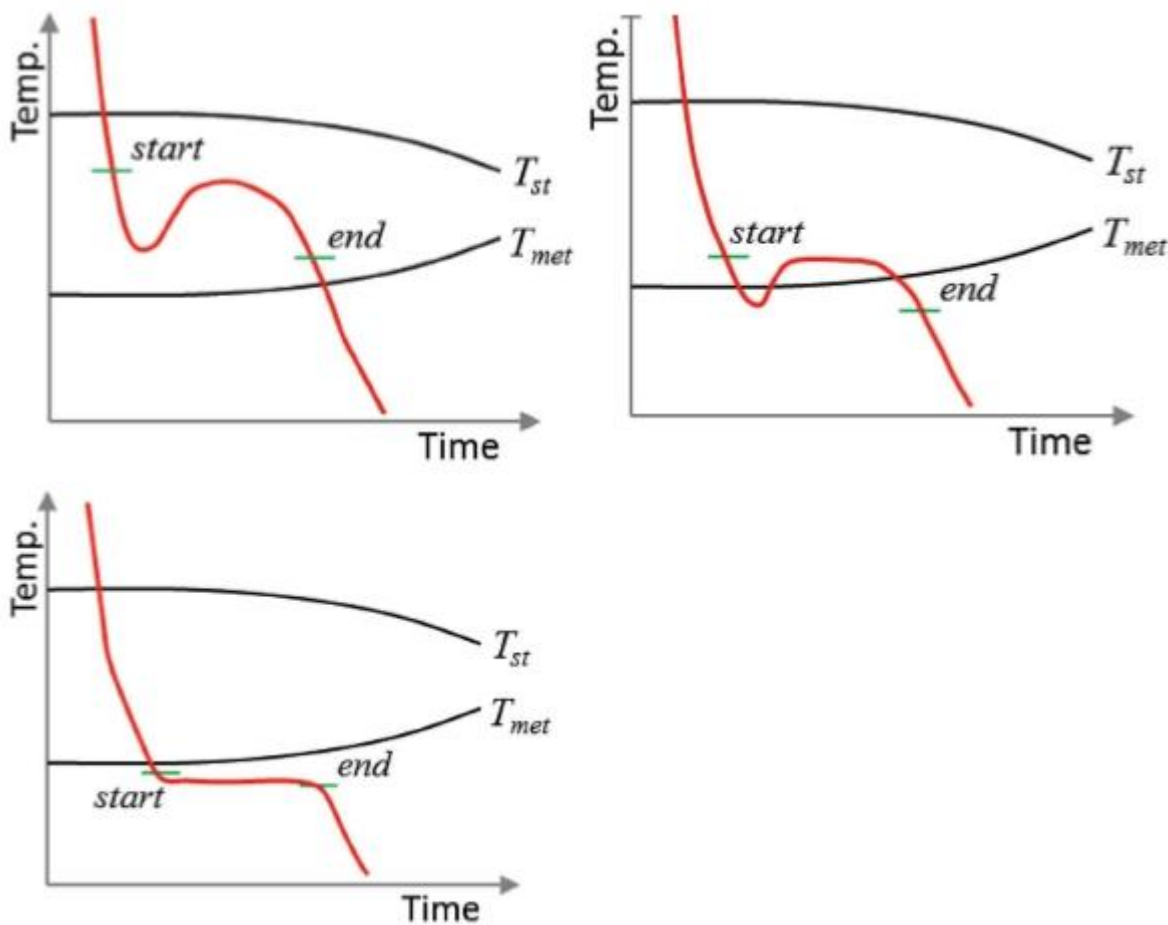


發生在過共晶組成。

C 型石墨是對初晶粗大直片狀石墨的描述。

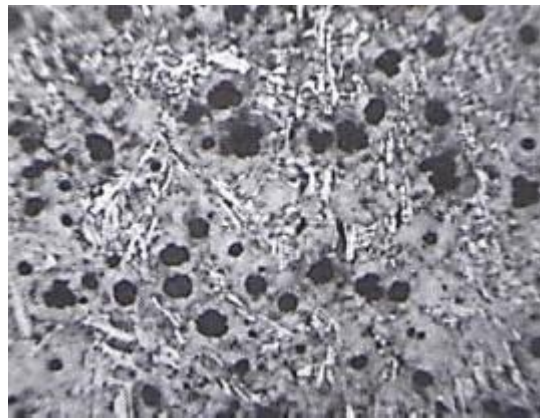
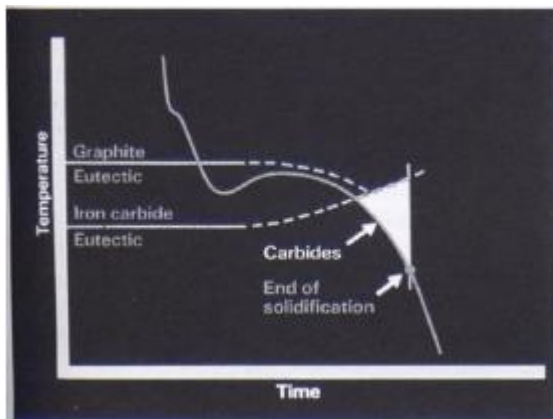
$\text{Liquid} \rightarrow \text{Gr. (初晶石墨)} + \text{L}' \rightarrow \text{Gr. (初晶石墨)} + (\gamma + \text{Gr.})$ [共晶反應]

8. TE(st)與 TE(mst)之溫度並非一直線(恆溫)而是一曲線



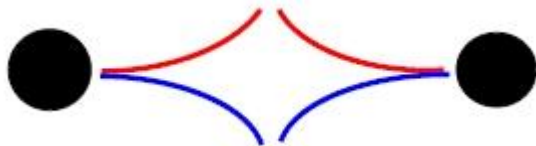
特別說明：TE(st)之溫度隨凝固時間逐漸下降，而TE(mst)之溫度隨凝固時間逐漸上升，此係與合金元素之凝固偏析有關，碳化物促進元素(Mn, Cr, Mo, V...)會偏析聚集至未凝固之熔液中，而石墨促進元素(Si, Ni...)會聚集在已凝固之固態中，此不同合金元素之凝固偏析現象是造成TE(st)與TE(mst)溫度變化之主因。

9. 逆冷激(共晶細胞間界碳化物)



在共晶細胞間界 Si 降低↓，但 (Mn、Cr、V、Mo ...) 增加↑

Mn, Cr, Mo, V... (碳化物促進元素)

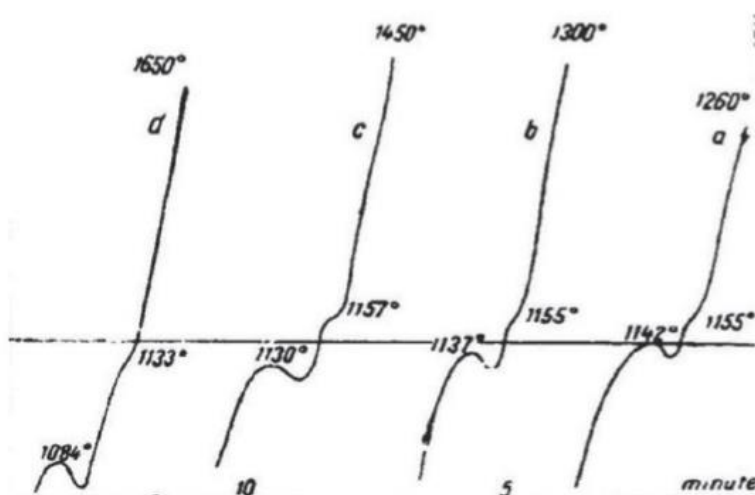


Si, Ni... (石墨促進元素)

解決之道：(1) 有效接種以縮短二個球墨之間的距離

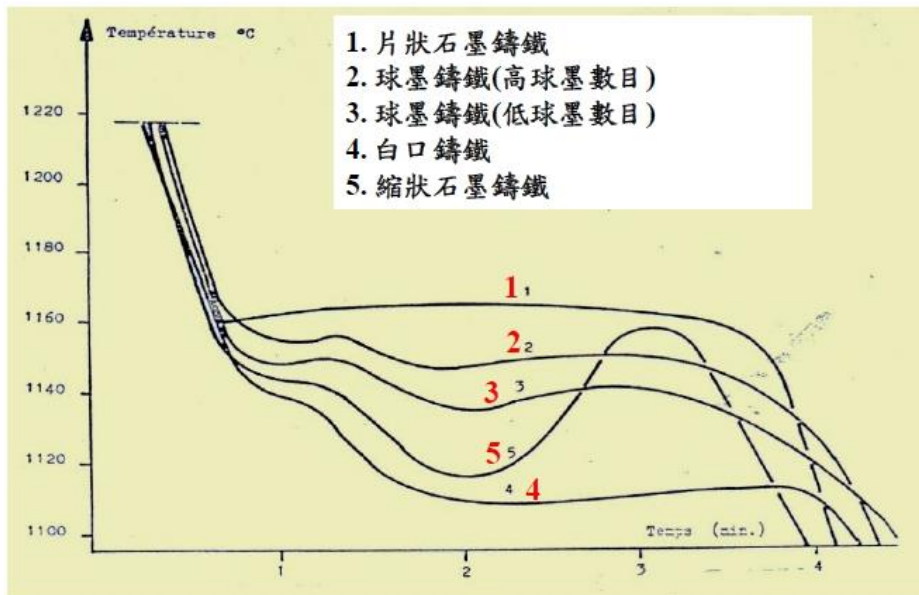
(2) 須降低 Mn、Cr、V、Mo... 等元素之含量

10. 熔解過熱溫度對於共晶溫度的影響

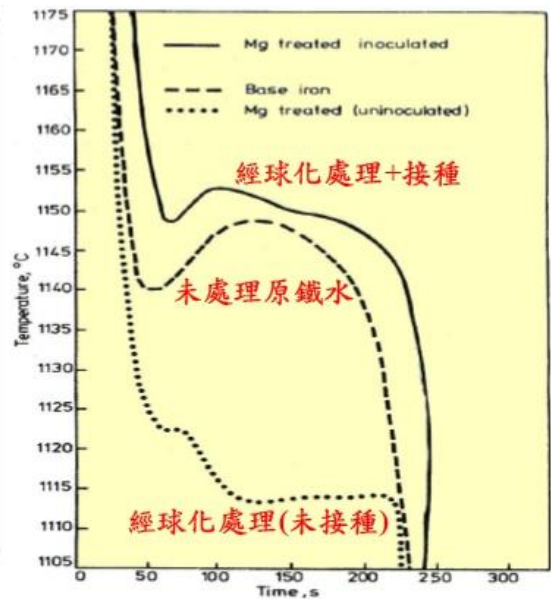
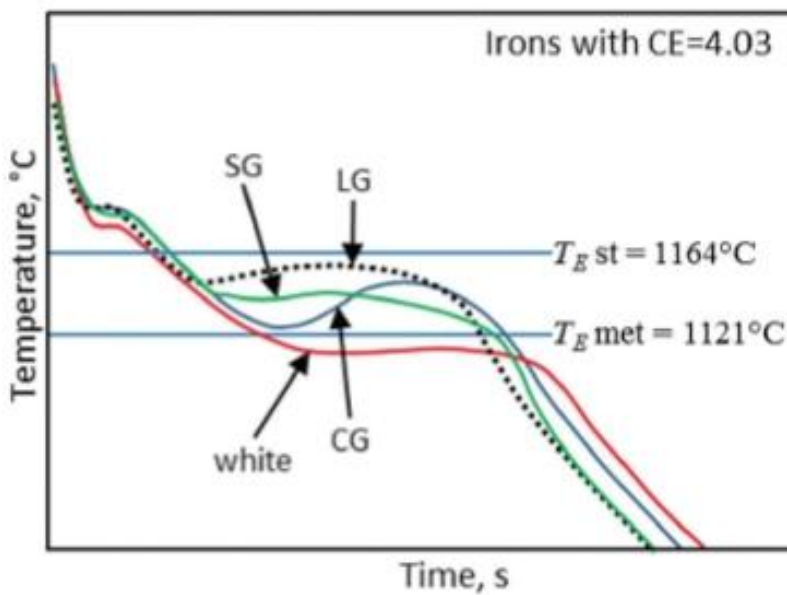


過熱溫度愈高，共晶過冷度亦愈大，鐵水品質愈差。

11. 不同石墨鑄鐵之凝固冷卻曲線特徵及石墨生長模式



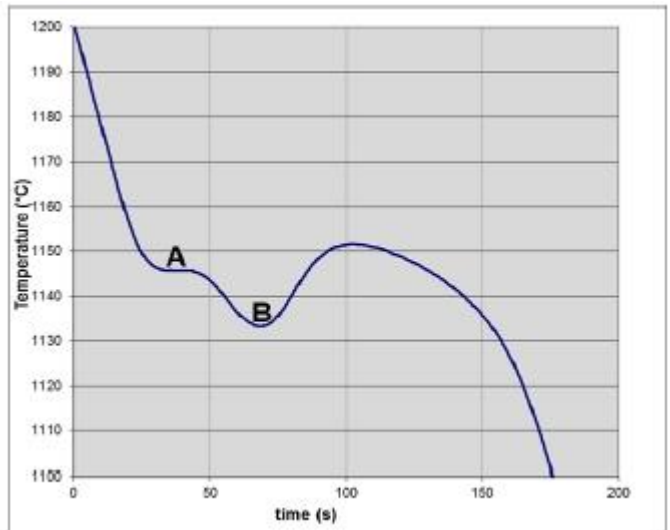
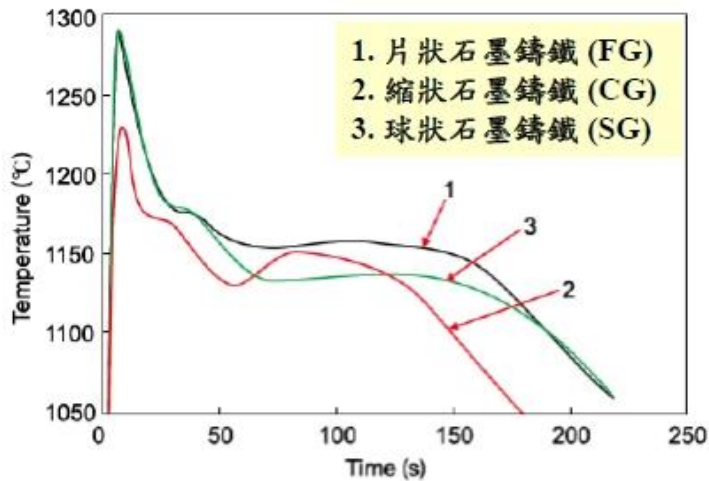
12. FC(LG) , FCD(SG) , FCV(CG)冷卻曲線的變化



(LG) 片狀石墨鑄鐵
(SG) 球狀石墨鑄鐵
(CG) 縮狀石墨鑄鐵
(white) 白口鑄鐵

(SG) 球狀石墨鑄鐵

13. 不同石墨形態之生長模式



共晶過冷(B): 欲促進共晶石墨之結晶時需要有一驅動力以讓鐵水中之碳原子(C)溶出，
此驅動力即是共晶過冷(undercooling)

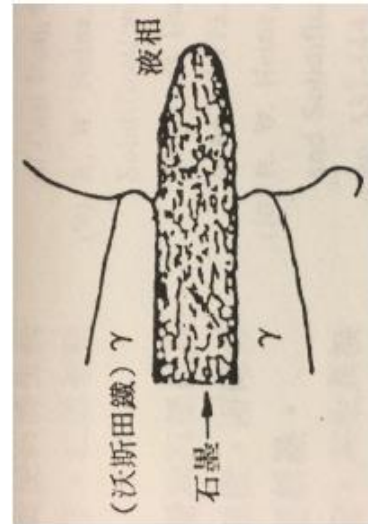
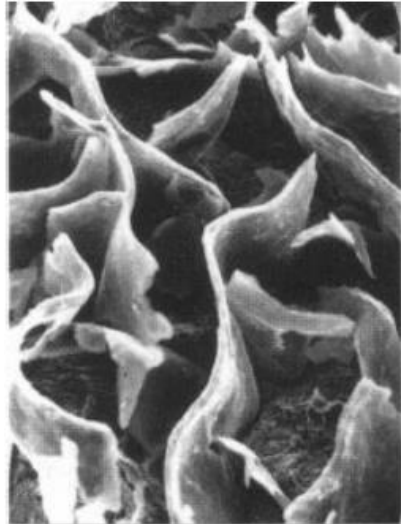
- 促進石墨析出：碳(C)、矽(Si)、接種處理(inoculation)
- 阻礙石墨析出：鎂(Mg) [經 Mg 球化處理之球墨鑄鐵其過冷度較灰口 鑄鐵大]。

14. 片狀石墨

片狀石墨在共晶生長過程中，石墨端部之生長總是快於沃斯田鐵之前緣而伸入熔液中。由於碳(C)原子在熔液中之擴散速度約為在固相沃斯田鐵中之 20 倍，故石墨之生長速度極快，並使得石墨生長尖端周圍熔液的碳(C)含量明顯降低，此又會有利於沃斯田鐵之析出。故片狀石墨之共晶生長所需之驅動力較低，亦即所需之共晶過冷度(undercooling)亦較小。

片墨鑄鐵之凝固冷卻曲線顯示，共晶過冷溫度(TEU)是高於球墨鑄鐵及縮墨鑄鐵，且由於 TEU 較高，因此較接近於共晶再輝溫度(TER)，故共晶再輝程度 $\Delta TR (= TER - TEU)$ 亦較小。

• 灰口鑄鐵(Gray Iron) -- 片狀石墨 (Flake graphite)

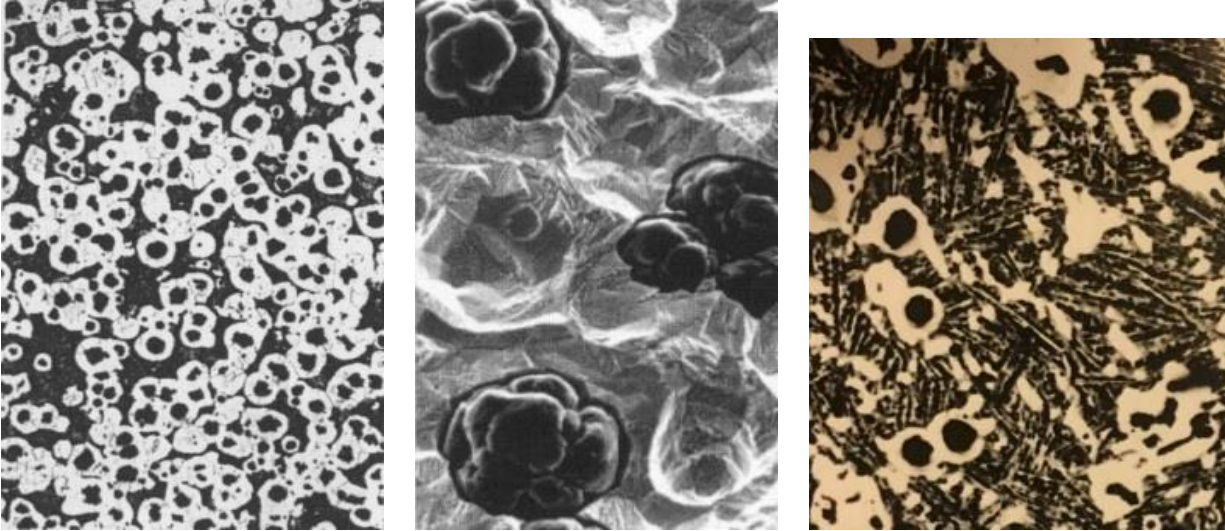


在平光顯微鏡下，片狀石墨呈現細、長，且端部尖銳的形態；片狀石墨在一共晶細胞內是相互連接的。在凝固過程中，片墨之尖端係伸入熔液中直接與熔液接觸，碳原子直接由熔液擴散附著在片墨上。

15. 球狀石墨

球狀石墨之共晶生長異於片狀石墨及縮狀石墨，屬於一種分離共晶生長模式 (divorced eutectic growth model)。當共晶凝固時，球墨顆粒被一層固相沃斯田鐵包圍，因此球墨之生長是藉由熔液中之碳(C)原子擴散通過該沃斯田鐵層而附著在球墨上。由於碳(C)原子在沃斯田鐵相中之擴散速度較慢，故球墨之共晶凝固速度亦較慢，使得凝固潛熱(latent heat)之釋放速率亦較慢。

此凝固模式使得共晶過冷度較大，亦即共晶過冷溫度 TEU 較片墨鑄鐵為低，同時共晶再輝程度 ΔTR 亦稍大。

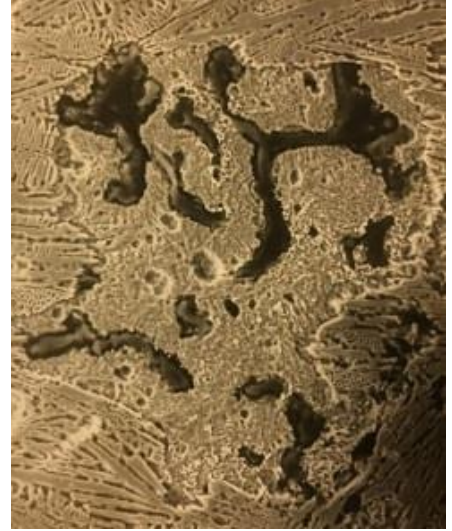
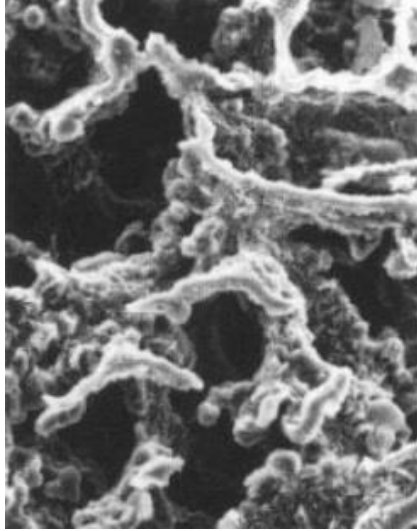
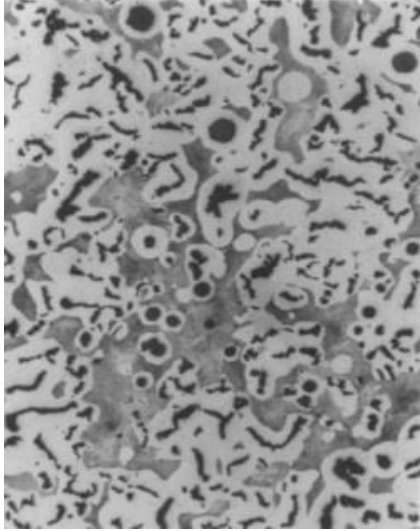


球狀石墨則呈現在一共晶細胞內獨立存在的特性。

在凝固過程中，球墨被一固態沃斯田鐵層包圍，碳原子係由熔液經沃斯田鐵層而擴散附著在球墨上。

16. 縮松石墨

縮狀石墨縮狀石墨之共晶生長模式是界於片狀石墨與球狀石墨之間。由於經過(Mg+RE)的球化處理(不完全)，在共晶凝固初期，以球狀石墨之形式晶出，但石墨顆粒數目較少，使得石墨之結晶及生長較困難，因此會產生較球狀石墨更大的過冷度或較低的 TEU。在隨後之生長過程，由於球化劑量不足，使得原先球狀石墨之形式會發生退化，石墨開始分枝逐漸轉變為片狀石墨之生長模式，亦即石墨之生長前緣與熔液直接接觸，使得凝固速度加快而釋放出大量的凝固潛熱，因而產生極大的再輝現象(ΔTR 大)縮墨鑄鐵之凝固冷卻曲線顯示，共晶過冷溫度 TEU 顯較片墨鑄鐵為低，亦低於球墨鑄鐵，但共晶再輝溫度 TER 則顯著提高，亦即共晶再輝程度 (ΔTR) 很大。



17. 一些溫度參數之影響

(i) TEU: 共晶低點過冷溫度(eutectic undercooling temp)

可評估接種處理之成效及碳化物晶出之傾向

TEU: 共晶低點過冷溫度

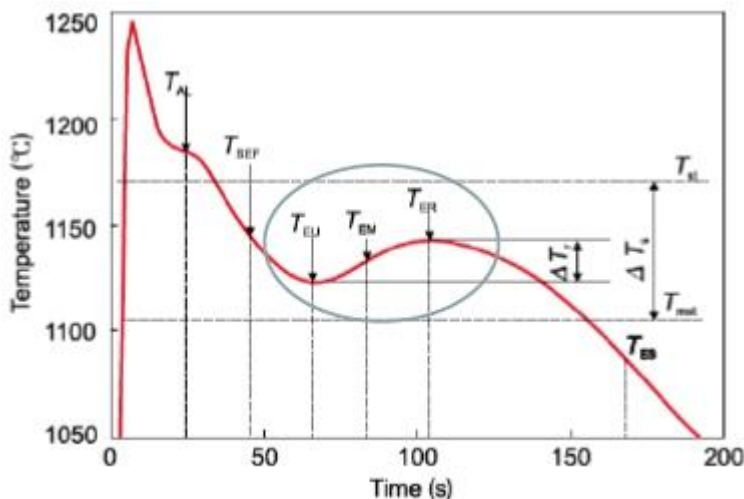
$UC = \Delta TU$: 共晶過冷度(低於穩定系共晶溫度之過冷度)

$UC = \Delta TU = TE(st) - TEU$

- 與一些組織上之問題有關，如：析出過冷石墨、較低 球墨數目、析出碳化物/冷激傾向等。
 - TEU 受到接種處理的影響，可作為評估接種成效之參數。
- 如果 TEU 是在一適當之溫度範圍，表示結晶狀況理想及白口傾向低。

18. TER: 共晶再輝溫度及 ΔTR : 共晶再輝程度

熱分析凝固冷卻曲線之再輝特性可以視為鐵水物理性質控制的一個重要參數，再輝特性與鐵水成份及接種處理有密切的關係。



TEU: 共晶低點過冷溫度；(eutectic undercooling temp.)

TER: 共晶高點再輝溫度；(eutectic recalescence temp.)

$REC = \Delta TR = TER - TEU$ -- 共晶再輝程度 (eutectic recalescence degree)

19. 共晶再輝溫度(TER)及共晶再輝程度($\Delta TR=REC$)

(1)適當的共晶再輝程度(約 2~5°C)顯示良好之接種效果、微縮孔及孔隙之傾向降低。

預接種(pre-conditioner): Al-Ca-Zr-FeSi

接種劑(inoculant): Ca-RE-S-O-FeSi, Ca-Zr-FeSi, Ca-Ba-FeSi

(2)太大的共晶再輝程度(>10°C)會導致較低的球墨數目、

凝固初期之石墨膨脹現象，會對模壁產生擠壓作用，而造成模穴膨脹以及隨後之收縮孔隙問題。

(3)再輝速率(由共晶過冷溫度至共晶再輝溫度的時間)，此與結晶核心數目或結晶核心之間的平均距離(平均擴散距離)有關。結晶核心數目愈多，則再輝速率愈快 或再輝時間愈短。

TS=TES: 固相溫度(共晶凝固結束溫度)

鑄鐵凝固時合金元素會發生偏析現象，而影響(降低)凝固溫度，如果 TES 低於 TE(mst)時，會發生逆冷激現象(inverse chill)；亦即碳化物會出現在鑄件中心。

$\Delta T1=TEU-TE(mst)$

$\Delta T2=TER-TE(mst)$

$\Delta T3=TES-TE(mst)$

• 總結: TEU、TER、TS、 $\Delta T1$ 、 $\Delta T3$: 愈高愈佳

ΔTR 、 $\Delta T2$ 、 ΔTU : 愈低愈佳

20. 熱分析技術之實務應用

(III)預測石墨鑄鐵之冶金及機械性質

(1)接種效果及共晶石墨化能力或碳化物析出傾向

(2)球化率及球墨數目

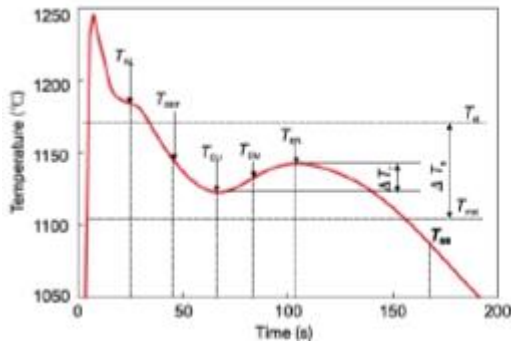
(3)收縮與微縮孔發生傾向

(4)硬度及抗拉強度

21. 預測接種效果及共晶石墨化能力

(i) 判定接種效果之參數：

- 冷卻曲線之過冷溫度(TEU)以及再輝溫度差(TER- TEU)會受到接種效果的影响；
較高的過冷溫度(TEU)(或過冷度較小)顯示接種效果佳，球墨數目較高。
接種良好的球墨鑄鐵其再輝溫度差約為(2-4)°C，反之較大的再輝溫度差表示接種效果不良。
- 採用二澆杯系統：使用標準澆杯(未塗碲(Te)澆杯)，一個在接種前，一個在接種後，進行凝固冷卻曲線量測。



$\Delta TU(\text{MAX})(\text{接種前}) / \Delta TU(\text{MAX})(\text{接種後})$ (其中， $\Delta TU = TE(\text{st}) - TEU$)

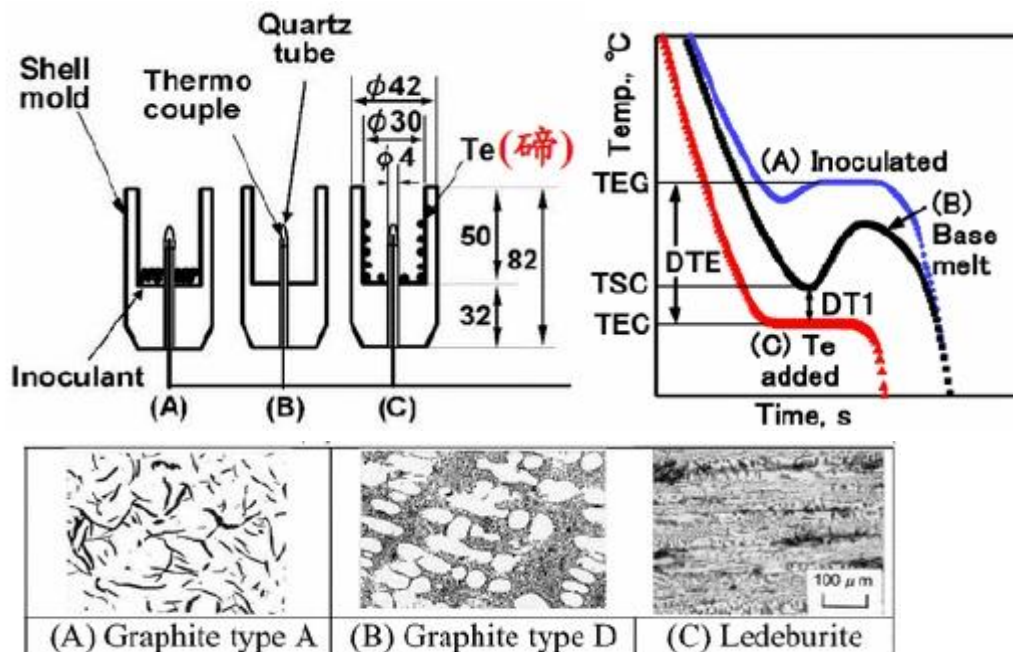
ΔTU : 低於穩定系共晶溫度之過冷度 此值愈高，接種效果愈佳

(ii) 判定共晶石墨化能力(EGA)之參數：

採用三澆杯系統：使用一個標準澆杯(基材)、一個塗碲(Te)澆杯、一個含接種劑澆杯，進行凝固冷卻曲線量測。

$EGA = DT1/DTE$ (此值愈低，石墨化能力愈佳)

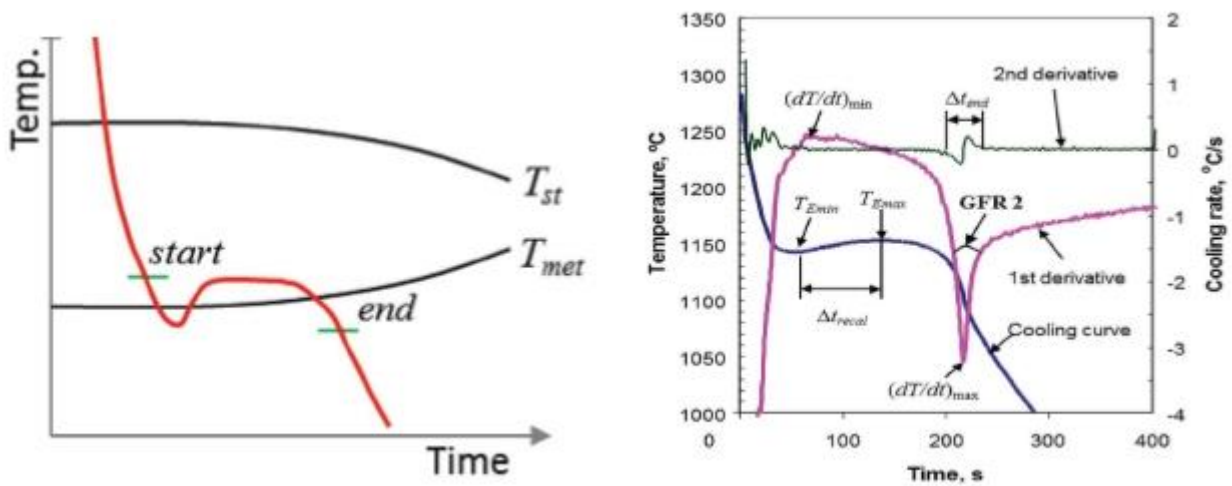
$= [TE_{\text{min}}(\text{基材}) - TE_{\text{min}}(\text{Te 澆杯})] / [TE_{\text{max}}(\text{接種劑}) - TE_{\text{min}}(\text{Te 澆杯})]$



(iii) 判定碳化物晶出之參數：

TES: 共晶凝固結束(固相)溫度

- (a) 鑄鐵凝固時合金元素會發生偏析現象，而影響(降低)凝固溫度，
 如果 T_{ES} 低於 $T_{E(mst)}$ 時，會發生逆冷激現象(inverse chill)；
 亦即碳化物會出現在鑄件最後凝固區域(或鑄件中心)。
- (b) 在冷卻速率曲線之凝固結束角度(GFR2)需介於 25~45 度之間以避免二次碳化物析出。



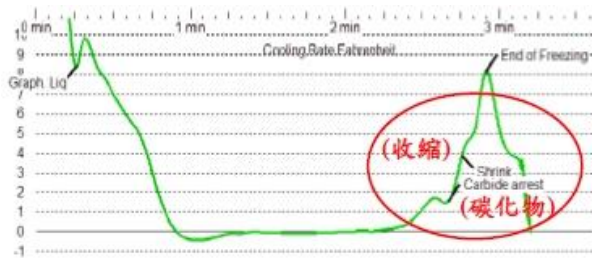
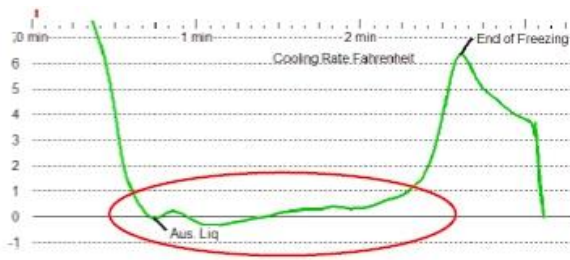
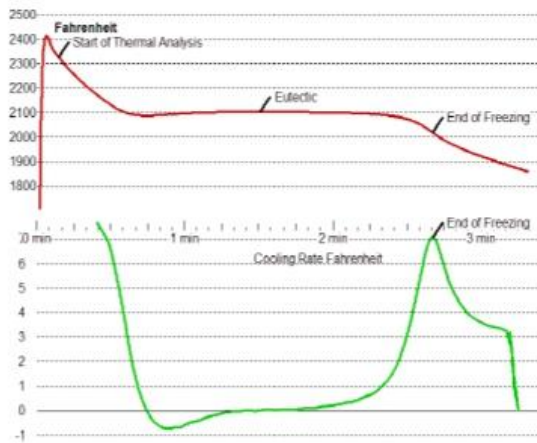
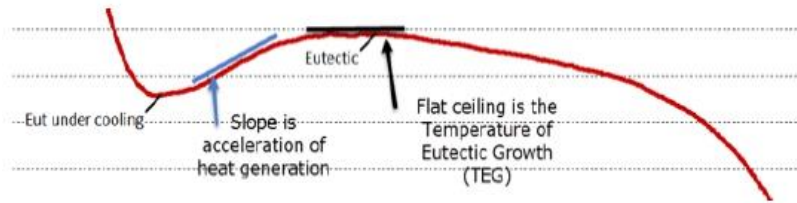
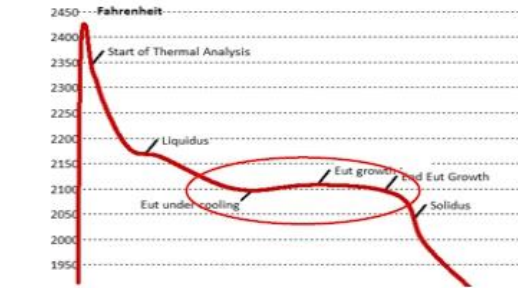
22. 預測球化率及球墨數目

在共晶凝固溫區間，希望能有一快速之溫度上升，此可以得到較高的球墨數目以及良好的冶金品質。

$$\Delta T1 = TEU - TE(mst)$$

$$\Delta T2 = TER - TE(mst)$$

$$\Delta T3 = TES - TE(mst)$$



(a)微分曲線非常圓滑，顯示球化率佳，且收縮的控制亦佳。

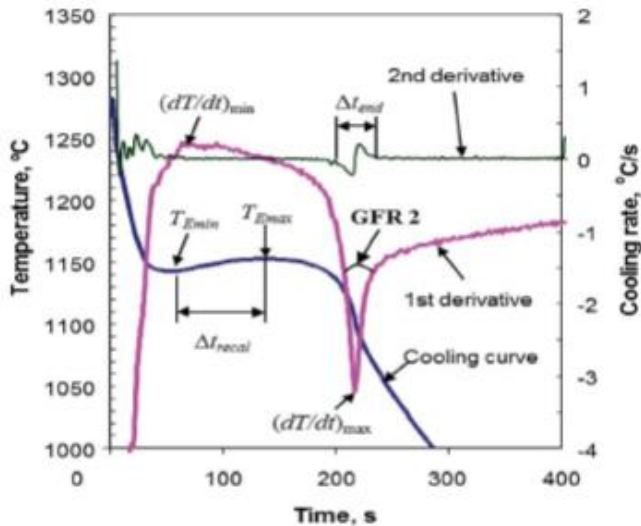
(b)微分曲線上共晶區段出現微鉅齒狀，顯示球化率不佳，同時在約 1:50 分鐘處出現收縮的跡象。

(c)微分曲線上凝固末期出現鉅齒狀，顯示碳化物析出及收縮傾向。

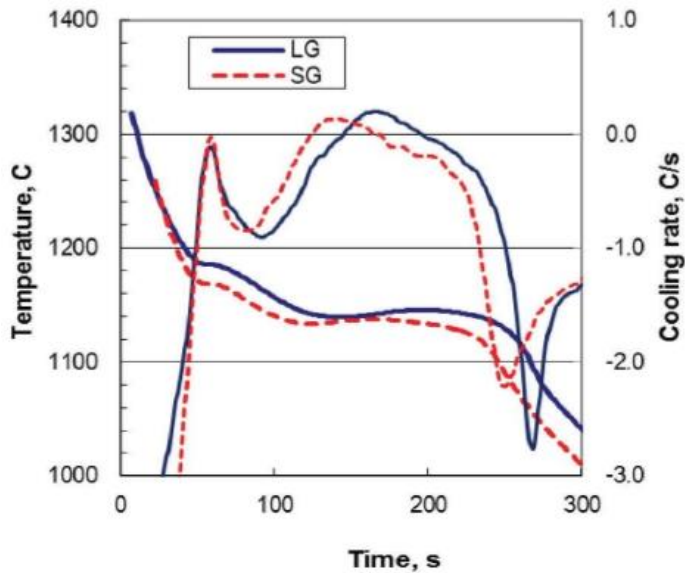
23. 預測碳化物、凝固收縮及微縮孔

根據凝固末期之第一次微分冷卻曲線角度(GFR2)來預測 鑄鐵發生微縮孔之傾向，角度愈小（微分曲線愈尖銳），發生微縮孔之傾向愈低，此與凝固屬於殼層狀（灰口鑄鐵）或糊粥狀（球墨鑄鐵）之凝固模式有關。

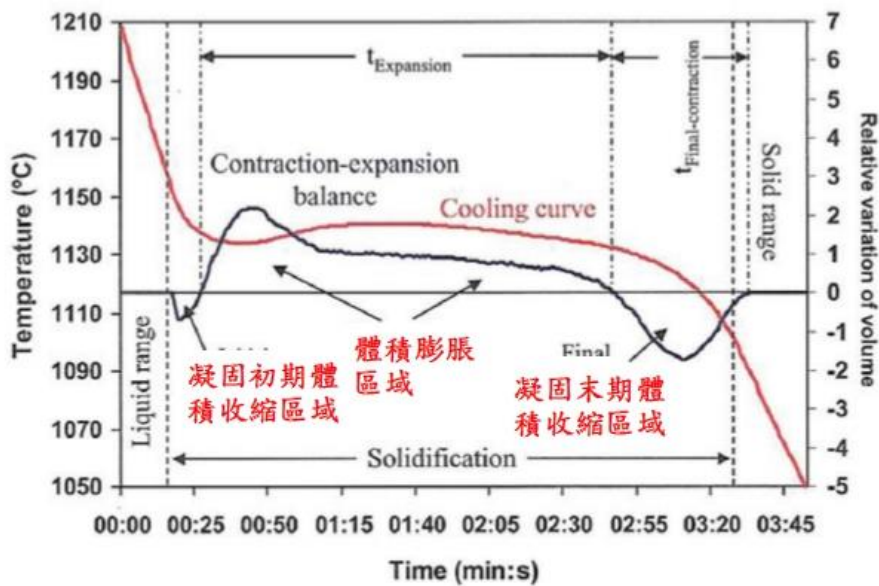
在凝固末期，殼層狀灰口 鑄鐵之凝固潛熱很低，使得冷卻速率急劇增加，反觀糊粥狀球墨鑄鐵之凝固潛熱較高，使得冷卻速率較低。



圖：冷卻曲線、一次微分曲線以及二次微分曲線



圖：比較灰口鑄鐵與球墨鑄鐵之冷卻曲線與微分曲線之差異。



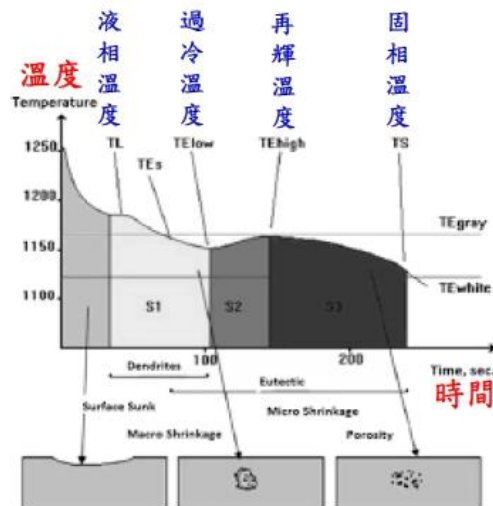
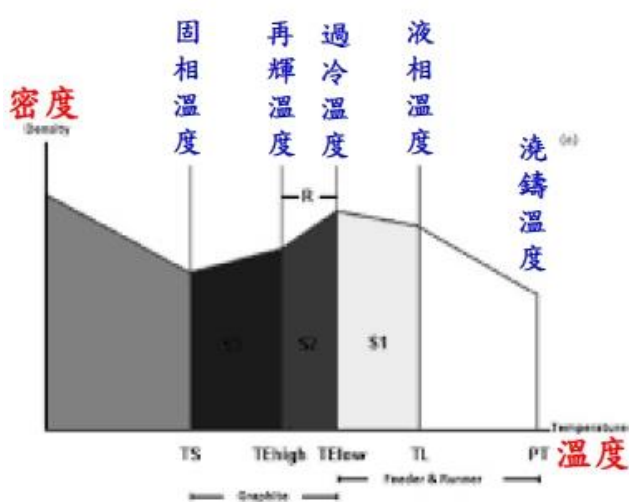
圖：由鑄鐵之冷卻微分曲線之膨脹/收縮所對應之凝固時間

比率(k 值)或膨脹/收縮面積來預測發生微縮孔之傾向

$$k = t_{\text{膨脹}} / (t_{\text{膨脹}} + t_{\text{凝固末期體積收縮}}) \quad \text{-- (時間參數)}$$

(k 值愈高，發生微縮孔之傾向愈低)

24. 在凝固過程中，沃斯田鐵相晶出時體積會收縮，而石墨晶出時體積會膨脹，此係由於二者密度之差異(7.0 vs 2.2 g/cm³)。



25. 當石墨晶出造成熔液體積膨脹時，模砂之黏結劑(或鑄模強度)亦是影響模穴幾何體積穩定性的

一重要因素。如果鑄模之剛性不足時，模穴會擴大而抵銷了收縮-膨脹之平衡關係。

共晶與過共晶成分之凝固表層殼體較薄，因此強度較弱，抵抗熔液膨脹之能力較差。

另一方面，澆注溫度亦會影響凝固收縮量，主要原因係液態與固態之體積差異量會增加，因此，澆注溫度愈低愈好。

• 預測灰口鑄鐵之機械性質

