

现 代 球 墨 铸 铁

郝 石 坚 编 著

内 容 提 要

本书系统介绍了近年来球墨铸铁基础理论进展和生产、科研新成果。内容包括石墨球化理论、组织形成条件、性能、熔炼与炉前处理、铸造、热处理与工业应用。对于一些问题,如大断面球铁件的制取、无冒口铸造、球化处理与孕育技术、组织变异、黑渣缺陷、贝氏体和奥-贝球铁的生产及应用都做了重点论述,并讨论了球铁科研成果转化为生产手段中的实际问题。

作者长期从事球铁科研及生产工作,积累了丰富的经验。本书除反映作者本人的成果外,还汇集了大量国内外的新成果和经验。许多内容都是在国内首次发表的。全书内容丰富,结构合理,论述严谨,有较高应用价值。适合于广大铸造工程技术人员、高校有关专业师生阅读、参考。

责任编辑:向云霞

现 代 球 墨 铸 铁

郝石坚 编 著

*

煤炭工业出版社 出版
(北京安定门外和平里北街21号)
北京京辉印刷厂 印刷
新华书店北京发行所 发行

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $12^{1/16}$

字数305千字 印数1—2,620

1989年5月第1版 1939年5月第1次印刷

ISBN 7-5020-0128-X/TD·119

书号 3009

定价 6.05元

前 言

英国学者莫罗 (H. Morrogh) 博士于 1947 年研制成功铸态下具有球状石墨的铸铁。一般人认为这是球墨铸铁的开端。

根据我国考古工作者的研究, 球墨铸铁远非始于现代, 而要上溯两千年。河南巩县铁生沟汉代郡铁官所属第三号冶铁作坊遗址出土的西汉中晚期制作的铁镢, 经金相检验, 其石墨呈等轴多边形, 在偏振光下有明显偏光效应, 显现出辐射状组织形貌。在电子显微镜下观察热氧腐蚀试样证实石墨中有年轮状结构, 与现代球墨铸铁中的球状石墨结构完全相同 (华觉明等著《中国冶铸史论集》, 1986, 文物出版社)。根据出土的大量汉魏铸铁器皿的地区分布和查明的微观组织推测, 我们的祖先确早在两千年以前就已有目的地对生铁进行柔韧化处理了。在相近年代出现球墨铸铁, 似乎就不是偶然或孤立的事情。理所当然, 这是我国冶铸史上的光辉一页。

现代球墨铸铁正以高速发展势头进入它诞生后的第四十个年头。回顾过去, 展望未来, 现代球铁的发展前景是很诱人的。

40 年来, 球铁性能不断提高。70 年代出现了奥氏体-贝氏体球墨铸铁。这种球铁的综合机械性能继贝氏体球铁之后再次打破铸铁材料的世界纪录, 从而成为可能代替钢甚至某些合金钢的优良工程材料。

生产工艺和过程控制技术的改进大大提高了球铁的可靠性。不断出现的新型球化剂和球化处理方法会产生更稳定的球化效果, 浮渣很少, 更适于在大量生产的流水线上使用。型内处理工艺也必将更加完善, 进一步推广应用。长效、高效孕育剂将日益受到重视, 并给企业带来显著经济效益。预计今后十几年中, 铁

水过滤技术、无冒口铸造技术、热分析与计算机结合预测铸件球化率的方法都将在车间里普遍应用。与铸件检测技术相比，过程控制技术将会优先发展。

科学研究会在不久的将来揭开石墨球化之谜。

人们将在已有知识的基础上进一步找出解决球铁特有铸造缺陷（如黑渣、石墨退化等）的根本办法；更加深入地弄清一些微量元素和痕量元素在球铁中的作用机理，并进一步利用它们改善铸件的组织和性能。

计算机已经用于模拟实际铸件的凝固过程。今后的年代里，计算机将进一步应用于铸件浇注系统和冒口的辅助设计。对于大型铸件，效果会是显著的。

目前，国外已制成重达 130 吨的重型球铁件。今后球铁件还会向大型化继续发展。

球铁应当而且能够制成型材。连续铸造法已用于球铁管生产。今后人们将会采用连铸连轧技术使球铁“成材”。

汽车拖拉机、矿山机械、工程与动力机械等制造行业中的一大批锻钢件、铸钢件、可锻铸铁件将分别被高强度球铁、铸态高韧性球铁所代替。这个势头还要持续一些年。

由此可见，球墨铸铁发展前途十分广阔。有待开拓的领域很多。铸造工作者需要掌握更多、更深、更广的知识和信息，以迎接源源到来的新挑战。

本书是在总结科研及生产实践成果的基础上介绍现代球铁理论及其生产实践问题。书中较多地吸收了国内外的新成果。第一、二章介绍球墨铸铁组织形成的基础理论和近年来研究成果，并讨论了影响球铁组织的因素。相信这些内容有助于读者加深对球铁凝固过程的认识从而选择合理手段获得预期组织。第三、四章介绍球墨铸铁的各项性能。第五章至第九章讨论球墨铸铁的工艺问题，包括铁水制备、炉前处理、铸造、热处理、铸件缺陷及其控制。在这些章节里，十分注意以理论和实践相结合的方式 来 阐

明问题。没有罗列“典型工艺”。因为任何工序的工艺实例都难于全面概括它所涉及的各种工艺因素。相反地，“典型”却可能束缚人们的创新思路、忽略当地具体条件，甚至造成失误。第十章对碳钢、球铁、灰铸铁、可锻铸铁做了比较以后，介绍了球铁在各个领域里的应用情况。

张明之教授在百忙中详细地审阅了全部书稿，并提出不少很有价值的意见和建议，特此表示衷心感谢。

作者

一九八七年十月于西安

目 录

前 言

第一章 球墨铸铁组织及其形成	1
第一节 球墨铸铁铸态组织	1
第二节 球状石墨的结构和形貌	3
第三节 球状石墨的生长	10
第四节 球状石墨由铁水中直接析出	27
第五节 奥氏体晕轮的形成	30
第六节 球墨铸铁凝固过程	38
第七节 固相转变	41
第二章 影响铸态组织的因素	47
第一节 常存元素对球铁铸态组织的影响	47
第二节 合金元素和微量元素的影响	58
第三节 冷却速率的作用	68
第四节 工艺因素的影响	78
第三章 力学性质	81
第一节 球铁的断裂	81
第二节 静载荷强度	86
第三节 高温静载强度	94
第四节 抗冲击性能	98
第五节 疲劳极限	101
第六节 断裂韧性	110
第四章 物理性质和使用性能	113
第一节 物理性质	113
第二节 耐磨性能	122
第三节 耐热性能	126
第四节 耐蚀性能	132
第五节 冷、热加工性能	136

第五章 原铁水制备	150
第一节 对原铁水的要求	150
第二节 铁水中的气体	152
第三节 冲天炉熔炼	158
第四节 感应炉熔炼	166
第五节 两种熔化方法的经济性比较	173
第六章 球化及孕育处理	176
第一节 球化元素	176
第二节 球化剂	185
第三节 镁在铁水中的反应	191
第四节 各种球化处理办法	193
第五节 球化衰退	222
第六节 高硫铁水的处理	227
第七节 孕育剂及孕育处理	229
第八节 石墨球化率、尺寸和数量的判定	241
第九节 球化质量的炉前检测	246
第七章 球铁件的铸造	249
第一节 球铁冷却、凝固时的体积变化	249
第二节 球铁件的缩孔	253
第三节 补缩措施	260
第四节 浇注系统	270
第五节 铸造应力	278
第六节 铸造工艺的制订	280
第八章 热处理	283
第一节 球铁热处理基础	283
第二节 退火与正火	291
第三节 调质处理与等温淬火	293
第四节 表面淬火	304
第五节 消除应力	306
第九章 异常组织和常见铸造缺陷	308
第一节 异常组织	308

第二节 铸造缺陷.....	323
第十章 应用	340
参考文献	371

第一章 球墨铸铁组织及其形成

第一节 球墨铸铁铸态组织

灰铸铁是一种复合材料，它由金属基体和分布其间的石墨所组成。

铸铁基体中大约含有12~14%（体积）石墨。石墨按形态分类，有片状石墨、蠕虫状石墨、球状石墨、团絮状石墨等。

球墨铸铁以其含有球状石墨而得名。

在光学显微镜下观察，大部分球状石墨的外廓呈不很整齐的近似圆形。在偏振光下的球状石墨如图1-1所示。也有一部分球状石墨外形呈不规则的团块状、爆裂状。



图 1-1 偏振光下的球状石墨

球状石墨在基体中的分布是不规则的，在同一金相视场中尺寸也有差异。这是因为球状石墨一般不是在相同时刻及在完全相

同的形核和生长条件下形成的（例如过共晶球铁中的初生石墨尺寸大于共晶石墨）。另外，也与金相磨片表面切割石墨球的位置有关。石墨球的直径大体上在 $20\sim 150\mu\text{m}$ 之间。

铸态球墨铸铁中，常见的基体组织有珠光体、铁素体、渗碳体、磷共晶等。基体组织对球墨铸铁机械性能有明显影响。经过合金化或热处理以后，球墨铸铁还可具有贝氏体、奥氏体或马氏体组织，以满足不同铸件的使用要求。

铸态球铁中的珠光体一般是片状珠光体。珠光体的分散度因铸件的冷却速率和成分不同而异。快速冷却（包括铸件直接冷却和热处理时的冷却）可产生层片间距小的细珠光体，缓冷产生的珠光体则较粗大。细化珠光体元素（例如钼、铜等）能促进细珠光体的形成。珠光体常以珠光体团的形式存在，在这种珠光体团中，两组成相（铁素体和渗碳体）的结晶取向大致相同，而与相邻的团有明显界限。在铁素体球铁中，珠光体常孤立存在于铁素体晶粒之间。即使数量较多连成片时，石墨球周围也不是珠光体优先存在的位置。

铸态球铁中的铁素体晶粒一般是有明显晶界的等轴晶粒，它有不同的分布状态。最有特征的分布是在其数量较少时，优先出

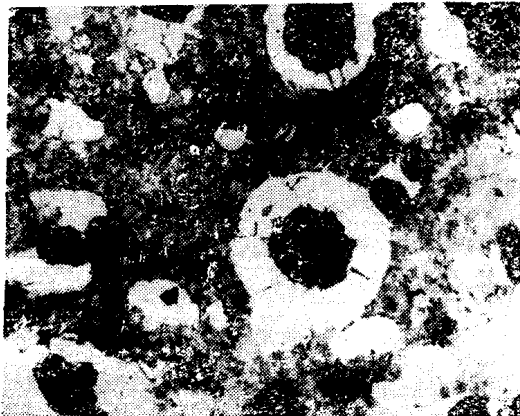


图 1-2 球状石墨周围的铁素体环

现在球状石墨周围，成为由等轴晶粒构成的铁素体环(见图1-2)。铁素体量很少时，环可能是不封闭的。随着铁素体量的增多，环逐渐加厚，互相连接。在铁素体球墨铸铁中，铁素体连成一片，并显示出清晰的晶界。

在珠光体球铁中，铁素体环之间的珠光体晶界上，还会出现网状铁素体，但数量不多。正火可产生均匀分布在珠光体团之间的碎块状铁素体。

化学成分不合适或铸件冷却速率过高，铸态组织中会出现游离渗碳体组织。

在共晶过冷度较大的情况下，共晶渗碳体呈蜂窝状或鱼骨状析出，形体较大，对铸件的塑性及韧性有很大影响。一般球铁中不允许存在这种组织。但在冷却速率低、稳定碳化物元素(如锰、铬)有条件偏析到晶界区的情况下，共晶渗碳体可能在晶界上析出，称为晶间碳化物。固态转变时，由奥氏体中析出来的碳原子扩散到晶界，形成网状或粒状二次渗碳体。在共析温度范围以下，铁素体晶界上还可能出现细丝状三次渗碳体。由于数量少，一般难以辨认。

球铁中的磷在凝固时，偏析于晶界上。在共晶反应过程中，与铁化合形成磷化铁。磷化铁与奥氏体形成的共晶为二元磷共晶，呈多角形，有明显的边界。多角形磷化铁中，分布着颗粒状的奥氏体转变产物。共晶反应时，还可能在晶界上析出由磷化铁、奥氏体和渗碳体组成的三元磷共晶。其形貌特点是多角形的边缘更为凹陷，颗粒状的奥氏体转变产物有方向性。磷共晶使球铁变脆，是有害于铸件机械性能的基体组分。

第二节 球状石墨的结构和形貌

石墨晶体结构 石墨由碳元素所组成，具有层状结构、混合键型的六方点阵(图1-3)。层内的原子均排列于六角形网络的角点上，间距为 1.421Å 。每个碳原子以 SP^2 杂化轨道和邻近的三个

碳原子形成三个 SP^2-SP^2 重叠的 σ 键(键角 120°)。键能为 $290\sim 330\text{kJ/mol}$ 。每个碳原子还有一个 $2P$ 电子运动于与 SP^2 杂化轨道相垂直的 $2P$ 轨道上。这种平行的 P 轨道可以互相重叠,而形成作用于整个层内的大 π 键。大 π 键的存在使得电子能在层内自由移动,这是石墨具有良好导电性和导热性的晶体学基础。

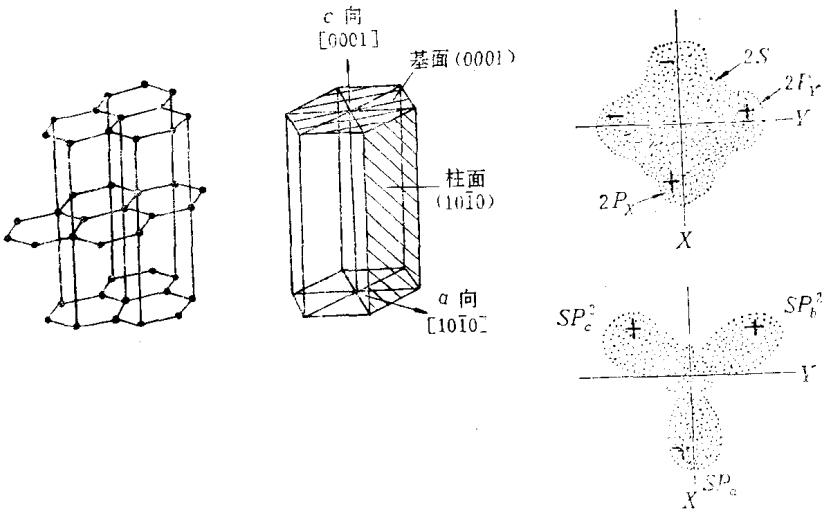


图 1-3 石墨点阵及碳原子间以 SP^2 杂化轨道形成的 σ 键

各层平面之间的距离比层内原子距离大,为 $3.350\text{\AA}$ 。层间原子是以较弱的分子间力(范德华力)相结合的。其结合能约为 17kJ/mol ,远远低于层内原子的结合能。石墨晶体在外力作用下,容易在层间产生滑移。

原子层在空间是交错排列的。相邻二原子层的原子错开 $1.421\text{\AA}$,而间隔一层原子的两原子层的相应原子位置相同。石墨的点阵常数为: $c=6.701\text{\AA}$, $a=2.462\text{\AA}$, $c/a=2.722$ 。属于非密排六方点阵。

六方点阵中晶面指数为(0001)的面,习惯称“基面”,系

原子密排面。晶向指数为 $[0001]$ 的方向称 c 向。由六方点阵侧面（六方柱体的棱柱面）习惯称柱面，其晶面指数为 $(10\bar{1}0)$ 。 $[10\bar{1}0]$ 方向称 a 向。

对球状石墨结构和形貌的研究 研究球状石墨形貌和内部结构的主要目的，是揭示其生长过程和成球机理。50年代初期，利用光学显微镜观察，只能得到二维形貌特征。后来，开展了利用光学显微镜揭示内部结构的研究工作，例如苏联学者采用层磨显示技术，他们对石墨球体进行定向层磨，逐层观察，初步建立了三维形貌的模型。英国学者H·Morrogh等人^[1-1]在偏振光下对球状石墨进行了观察，并通过对其晶体结构的研究和分析，也发现球状石墨并非单晶体，而是包含着许多呈辐射状分布的单个晶体（当时称之为纤维）。基面大体上与辐射方向相垂直。据此他们曾经设想这些单个晶体是沿着非直线的生长轴线呈扭曲状态彼此相邻，形成球状石墨。这些设想与后来的研究成果有很多相似之处。

60年代~70年代，在金属研究领域广泛地应用了电子显微镜。扫描电子显微镜和深腐蚀、热氧腐蚀和离子侵蚀技术，为揭示石墨的三维形貌及其内部结构开辟了新的途径。

在高压直流电场中以高速发射的阳离子从不同角度轰击试样表面，由于石墨结构的各向异性，各晶面上原子结合能不同，轰击后不同晶面受侵蚀程度也不同，在电镜下可看到石墨剖面中出现的反映 (0001) 晶面取向的纹理。

图1-4为经过离子侵蚀的石墨剖面的电镜照片。



热氧腐蚀是显示石墨晶体位向的另一种方法。把抛光的铸铁试样在大气中加热到 $500\sim$

620℃K,并保温一定时间,使石墨在高温下受到空气中氧的腐蚀。也是由于石墨结构的各向异性,使不同晶面受到不同程度的侵蚀。在电子显微镜下也可以观察到代表(0001)晶面的腐蚀纹理。这种纹理的取向,同样反映石墨晶体的晶面取向。

图1-5为球状石墨的扫描电镜照片。球体表面不平滑,有很多凸起物和深邃的沟槽、孔洞。在许多球体表面可看到近似六方形的晶体生长螺线。球体是不致密的,被沟槽分割的石墨晶体可

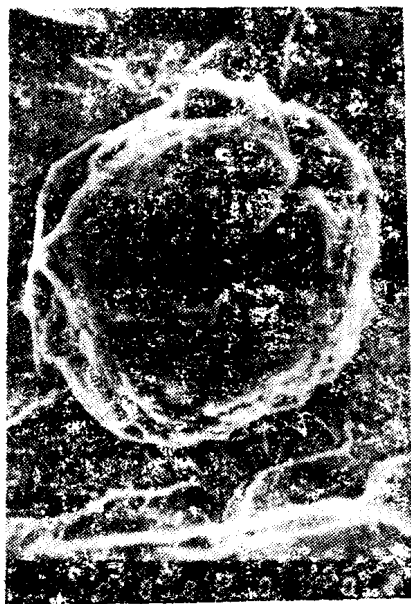


图 1-5 电镜下的球状石墨

以反映球状石墨是由许多单个晶体组成。

我国的一些研究工作者也曾经对铸铁中各种石墨进行了观察、研究^[1-2]。他们发表的研究成果表明:经离子轰击的球状石墨剖面上具有年轮状特征,石墨基面沿圆周排列,石墨晶体沿 c 轴方向呈辐射状向外生长,大多数石墨中心存在核心。热腐蚀试样的扫描电子显微镜照片,同样显示出球状石墨中鲜明的年轮结构特点和被辐射状条纹划分出的许多扇形体,说明其多晶体组织特征。

还显示了石墨球的分层(内层比较致密,外层比较疏松)以及中心部分的由外核与内核组成的核心。

M.J.Hunter, G.A.Chadwick^[1-3]在透射电子显微镜下研究了石墨结构。他们对试样进行热腐蚀后制备覆膜,并将电子显微镜影象与偏振光观察结果作了比较。他们发现在所观察的每个球状石墨中心,都可见到一个线状或分枝状的黑色条纹,这种条纹通常可在两个,有时在三个连续剖面(剖面相隔 $4\mu\text{m}$)上看

到。围绕着球心的是 Δ 形肋骨状晶态物质。 Δ 形夹角是变化的，由内向外夹角逐渐增大。通过进一步研究，他们提出这样的看法：所观察到的黑色条纹是片状石墨。这种片状石墨存在于每一个球状石墨之中。石墨晶体由这种片状石墨处辐射状生长出来。靠近中心的石墨晶体中的(0001)晶面垂直于辐射方向。越靠外部逐渐变成与球体相切的切面。他们把这一结果绘成如图 1-6 的示意图。



图 1-6 球状石墨结构示意图

M. H. Jacobs等人^[1-4]认为，在光学显微镜中看到的球状石墨核心尺寸，约为球径的 $\frac{1}{10}$ ，具有核心的石墨球数，按概率统计约占总数的 $\frac{1}{10}$ 。如果把在平面观察中核心存在的机率折换成立体的话，全部石墨球大体上都存在核心物质。他们又用电子探针探查了这种核心物质的结构，发现核心物质具有双层结构。内核尺寸约为核心物质尺寸的 $\frac{1}{10}$ ，其主体是钙、镁的硫化物，外核主体是脊柱形镁、铝、硅、钛的氧化物，它们的结晶方位关系：

内核		外核
(110) 硫化物	//	(111) 氧化物
$[\bar{1}\bar{1}0]$ 硫化物	//	$[2\bar{1}\bar{1}]$ 氧化物

Jacobs等人提出：这种具有双层结构的夹杂物大量存在，意味着它们中的一部分可能在石墨结晶时，起异质形核作用。

其它许多研究工作的结果都表明，石墨球中心确实存在着由镁、硅、钙、氧、硫等元素所形成的异质核心。

常态和异态球状石墨 清华大学的研究人员，在观察和分析

了大量球铁试样之后，提出铸铁的石墨分类。对于球状石墨分为^[1-2]：

不规则球状石墨，是指那些仍保持完整个体，但是外形很不规则、近似球状的石墨。团形石墨和花瓣形石墨经离子轰击或热腐蚀处理后，内部都具有明显的年轮状构造特征。石墨晶体都是沿 c 轴方向优先增长，这些都与规则石墨相同。所不同的是，由于某些原因（如球化元素残留量不足、稀土加入过多、强过共晶成分），球状石墨中的某些单晶体的辐射向生长速度高于其它晶体，而形成不规则的外貌。

异态球形石墨基本上仍保持着球状石墨那种沿 c 轴优先生长的生长模式。在石墨的剖面上，仍可见到不完整的年轮状纹理，但是在形态上，已不能保持球形或类球形完整个体。所列举的异态球形石墨有开花形石墨、雪花形石墨、碎块形石墨、球虫形石墨、球片形石墨、蟹形石墨。

开花形石墨和雪花形石墨都是由互相无联系的块形石墨组成。从形貌上看好象由球状石墨爆裂而生成，但两者爆裂程度不同。开花形石墨在扫描电子显微镜下观察，象是一个由很多单晶体组成的花团，外表面具有明显的螺旋生长特征。它的外周大体上仍然保持圆形，雪花石墨的爆裂程度较大，但是碎裂的石墨晶体仍通过一个核心而联系在一起。外形已经不能保持圆整。

碎块状石墨的形状很不规则，在光学显微镜下呈厚度多变的条状、点状和扇状。三维形貌为直径多变的条索状、片状和角锥状。端部表面有明显的生长螺线，类似球状石墨局部表面特征。扇形块状石墨断面上，显示基面仍呈年轮状分布。条形块状石墨中，基面垂直于长度方向分布。

球虫形石墨和球片形石墨有相似的形貌，其特征是在球状石墨表面伸展出蠕虫状石墨或片状石墨。其球体部分本身有正常的年轮纹理，而伸出部分具有蠕虫石墨或片状石墨的纹理。

在不规则的团状石墨表面，伸展出许多尖锐的片状石墨分

枝，而形成蟹形石墨。这也是球状石墨畸变的结果。

为了描述得简单、直观，有些研究人员提出如图 1-7 那样的示意图。图中把球状石墨描述为由一组呈三维辐射状生长的多晶体组成。其 $[0001]$ 方向垂直于球体表面（图1-7a）。组成球状石墨的每一个单晶体外形，可示意地由外大内小的圆锥体表示（图1-8）。而片状石墨中，每个石墨片则是单晶体，其 $[0001]$ 方向垂直于片体表面（图1-7c）。蠕虫状石墨的晶体位向如图1-7b所示。扫描电镜下也可以看到，在单个石墨的片体上，点阵 c 向均垂直于片体表面，而其优先生长方向则为 a 向。

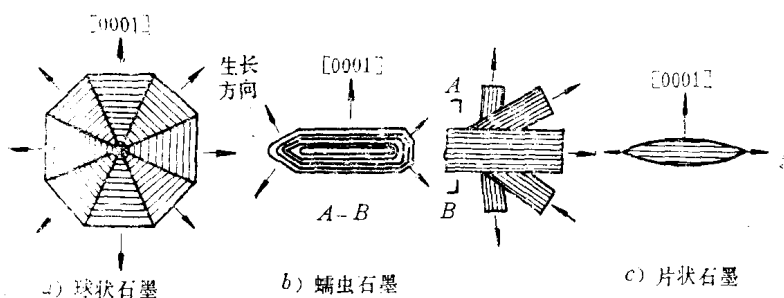


图 1-7 各种石墨晶体晶面位向示意图

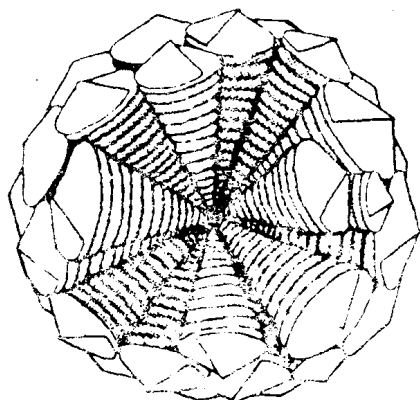


图 1-8 球状石墨由圆锥形晶体组成示意图