

铸 铁 结 构

哈尔滨工业大学铸造系译

25

机械工业出版社

铸 铁 结 构

〔苏〕R.П.布宁等著

哈尔滨工业大学铸造系译



机 械 工 业 出 版 社

本书系根据苏联1972年出版的“Строение чугуна”一书译出。书中介绍了灰口、白口和麻口铸铁的结构；讨论了上述各种铸铁在结晶时和固态冷却时组织形成的机理、热力学、动力学和微观过程。此外还讲述了一般元素和合金元素对铸铁组织的影响。

书中的一些论点和对一些问题的分析带有一定的片面性，读者在阅读时应持批判态度。

本书可供从事铸铁生产和科研工作的人员参考，对大专院校铸造专业、金属学专业的教员和学员也有一定的参考价值。

Строение чугуна

К. П. Бунин, Ю. Н. Таран

Металлургия, 1972

* * *

铸 铁 结 构

〔苏〕К. П. 布宁等著

哈尔滨工业大学铸造系译

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业许可延出字第117号）

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 787×1092¹/₃₂·印张 4³/₄·字数 101 千字

1977年8月北京第一版·1977年8月北京第一次印刷

印数 00,001—23,500·定价 0.50 元

*

统一书号：15033·4390

目 录

绪 论	1
第一章 灰口铸铁	14
初生奥氏体的结晶	14
初生石墨的结晶	17
灰口铸铁的共晶结晶	36
固态组织的变化	44
第二章 白口铸铁和麻口铸铁	57
初生渗碳体的结晶	57
白口铸铁的共晶结晶	63
凝固后的组织变化	76
麻口铸铁组织的形成	81
第三章 一般杂质和合金元素对铸铁组织的影响	85
各种元素对石墨和渗碳体形成的影响	85
各种元素分布的微观不均匀性	89
第四章 可锻铸铁	123
石墨晶核的形成	124
石墨的生长	133
可锻铸铁基体的形成	138
参考文献	144

绪 论

工业铸铁系多元高碳铁基合金。非合金铸铁，除了铁和碳之外，还含有硅、锰、磷、硫、氧、氮和氢。在普通铸铁中，除硅之外这些杂质不多。在合金铸铁中还可能含有铬、镍、铜、铝、钼、钴、钨等元素。在球墨铸铁和孕育铸铁中则含有少量的镁、铈、钙等元素。

铸铁的基本组元是铁、碳、硅。改变这些元素的含量，可使铸铁的结构和性能得到改变。

基本组元“铁”是过渡金属，其电子构造是： $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 。

铁是多晶态金属。在常压下，当温度低于 911°C 时，它具有体心立方体的原子排列（ α 铁）；在 $911\sim 1392^\circ\text{C}$ 之间是面心立方体排列（ γ 铁）；而当温度更高直至熔点（ 1539°C ），则又恢复为体心立方体排列（ δ 铁）。

在结晶铁中原子间的键力约为400千焦耳/克原子（93~94千卡/克原子）。在较密集的原子排列（ γ ）中，原子键呈纯金属特性，而在不太紧密的原子排列（ α 、 δ ）中，在金属键占优势的情况下，认为存在有带方向性的键^[1]。

铸铁的第二基本组元“碳”的特点是其电子分布为： $1s^2 2s^2 2p^2$ 。在常压下具有层状六方晶格的石墨结晶是稳定相。在各层中作用着强的共价键为 >700 千焦耳/克原子（ >170 千卡/克原子）。在这里原子之间的距离也很小，为0.1415毫微米（ $1.415\text{\AA}$ ）。层与层之间的距离则较大，为0.3354毫微米。

米 ($3.354 \text{ \AA}$)，作用着弱的极化键力。

铸铁的第三基本组元“硅”的电子分布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 。常压时硅具有四面体晶格和共价键。

铸铁的基本相是碳、硅以及其它元素在铁中的液态溶体和固溶体，还有石墨与碳化物。

以铁为基体而组成的液态溶体是在原子分布上不具有远程秩序的凝聚相。当铁水过热不高时，可以看到在铁原子分布中有近程秩序存在的迹象^[1]。同时还存在着碳原子的微观集团，其尺寸约小于 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ 厘米^[1,2]。

固溶体是在铁的多晶变化基础上形成的。它们具有体心立方体〔 α 和 δ 固溶体，或铁素体(Φ)〕和面心立方体〔 γ 固溶体，或奥氏体(A)〕的组织。象碳、氢和氮等元素组成间隙固溶体。这些元素的离子分布在铁素体和奥氏体里面，位于铁晶体的原子间隙和缺陷之中（在位错边缘；在空位群中；在亚晶和晶体的边界处）。金属（Mn、Cr、Ni、Cu 等）和一些非金属（Si、P 和其它）与铁组成置换固溶体。

铸铁中的稳定和介稳定的高碳相是石墨和碳化铁。前者与天然石墨相似，后者为渗碳体(U)，它是化合物 Fe_3C 。渗碳体具有复合（共价——金属）原子键和复杂的菱形晶格。这种晶格如同石墨一样也是层状结构。在含有碳原子的各层中原子键为共价——金属键，而层与层之间则是金属键。

首先应用二元状态图来说明铸铁中的相平衡。

当铸铁处于稳定状态时，使用铁—石墨平衡图(图1, a)。在此情况下，两相区 $D'C'F'$ 、 $E'F'S'K'$ 和 $P'S'K'Q'$ 表明液体($\mathcal{H}$)、奥氏体(A)和铁素体(Φ)等溶体与稳定的高碳相(石墨)同时存在。三相平衡，即共晶平衡(在 $E'C'F'$ 线上)和共析平衡(在 $P'S'K'$ 线上)，同样是与 $\mathcal{H}$ 、 A 、

ϕ 等溶体和石墨同时存在有关。

如果铸铁处在介稳定状态时, 则使用铁—渗碳体平衡图(图 1, δ)。此时, 则是 δ 、 A 、 ϕ 诸溶体与渗碳体的二元和三元平衡。

稳定相石墨的产生和生长发生困难是高碳相以渗碳体形态出现的基本原因^[3,4]。在铁原子密集排列的液态溶体和固溶体中, 石墨的形成受合金中铁原子从石墨产生和生长区域的全部移开所约束。这将伴随着铁原子较大的移动。如果铸铁缓慢冷却时, 铁原子将来得及通过自我扩散和位错等途径从石墨生长区撤离。当冷却较快时, 铁原子的撤离将受到阻碍。铁原子几乎全部停留在形成高碳相的区域里。这时, 在液体和

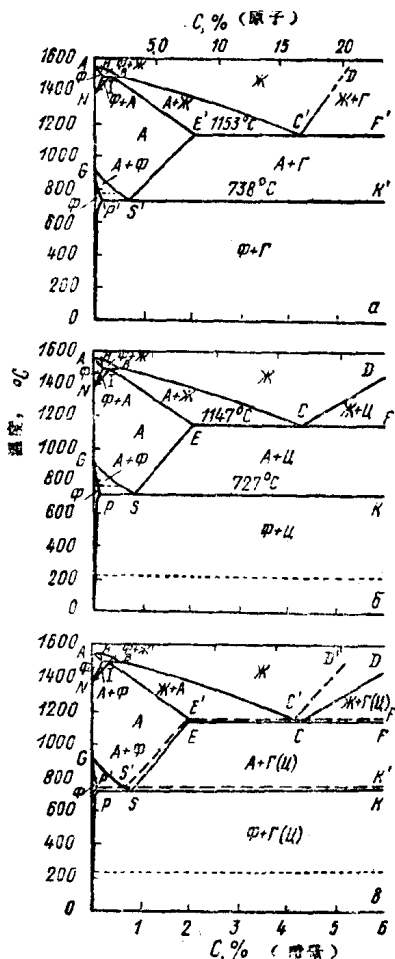


图 1 Fe—C状态图

α —稳定平衡; δ —介稳定平衡;

σ —双重状态图

固溶体中将产生和生长渗碳体。形成渗碳体所须要的碳原子扩散，甚致在较快冷却时，都来得及进行，因为碳原子如同其它间隙杂质一样，是容易移动的元素。如此，渗碳体由液体或固溶体中析出时，向析出前缘必要的碳原子输送，即使是在较大的过冷情况下，也容易得到保证。

在图 16 上，稳定状态图和介稳定状态图绘在同一座标上。这种状态图很醒目地表示出同类平衡线偏移的方向和大小，还简化了对同时含有稳定相和介稳定相的合金的相状态分析。

从状态图中可见，Fe—C 铸铁中在稳定条件下可能有七个相状态：即 $\mathcal{H}$ 、 $\mathcal{H} + A$ 、 $\mathcal{H} + \Gamma$ （石墨）、 $\mathcal{H} + A + \Gamma$ 、 $A + \Gamma$ 、 $A + \Gamma + \Phi$ 、 $\Phi + \Gamma$ ；在介稳定条件下也有七个相状态：即 $\mathcal{H}$ 、 $\mathcal{H} + A$ 、 $\mathcal{H} + U$ 、 $\mathcal{H} + A + U$ 、 $A + U$ 、 $A + U + \Phi$ 、 $\Phi + U$ 。还经常遇见铸铁的不平衡状态，这时渗碳体和石墨同时与其它相（液态溶体和固溶体）共存。状态图上 210°C 线是渗碳体的居里点，而 768°C 线则是铁素体的居里点。

以上引用的状态图是在研究较纯的 Fe—C 合金时建立的。对这种情况来说，在状态图上指出的相平衡的温度和浓度条件良好地反映着实际情况。这些状态图还可以用来分析含有少量杂质的工业铸铁的相平衡。在此情况下，平衡线的温度仅仅偏移几度，就碳分而言，仅仅偏移万分之几。这些偏移通常可以忽略不计。当经常杂质和合金元素的含量高时，就不能使用上述状态图来定出平衡参数。一些元素加入铸铁后与 Fe 和 C 的原子相互作用，进入到液态溶体和固溶体的成分中去，并进入渗碳体和石墨之中。这样，各相的热力学特性和它们的平衡条件将明显地变化。三元和更为复杂

的状态图对这些变化将考虑得最为完善。

在某些情况下，当铸铁中杂质含量少时，可以采用象图 2 所示的类二元状态图，也就是三元状态图的垂直截面。例如，在图 2 中指出，

1.5%Si 对稳定平衡图中线和点位置的影响。当加入第三组元时，将出现一个附加的自由度。这时，无论共晶平衡还是共析平衡都不再出现在某一温度上，而是在一个温度区间中。

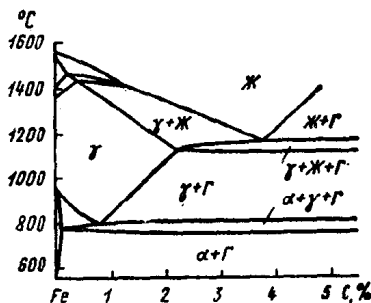


图 2 含 1.5%Si 的 Fe—C—Si 合金状态图

Fe—C—Si 系三元稳定平衡图 (图 3, a) 可从许多文献^[2]得知。它们的形状一致，但面、线、点的位置却有明显的差别。取其平均值，这个平衡图的各主要点的座标是：

	α'	γ'	L'
C %	0.20	0.45	2.8
Si %	10.00	7.5	5.0

在所示浓度区间中，Fe—C—Si 系的合金就其本质来说也是由与 Fe—C 系合金相同的相 (K 、 γ 、 α 、 Γ) 所组成，只不过它们的成分复杂化了。

三元介稳定平衡图 (图 3, b) 是根据资料^[5~7]的数据绘制的。这个图不单考虑到在 Fe—C—Si 系合金中渗碳体 (U) 的形成，而且还考虑到铁碳化硅 (CK) 的形成。

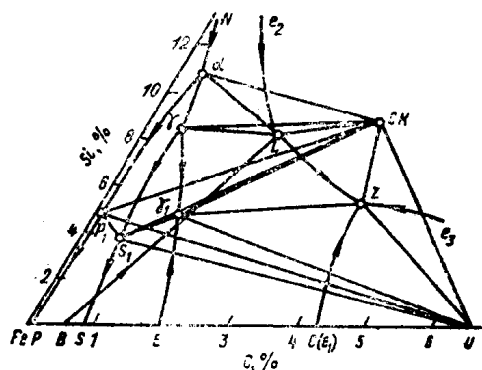
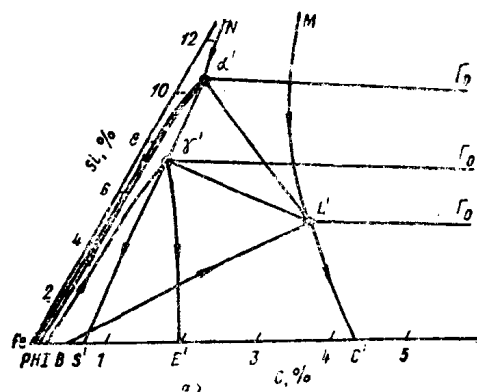


图3 Fe—C—Si状态图

a—稳定平衡；b—介稳定平衡

图的主要座标点为：

	α	γ	L	CK	Z	γ_1	S_1	P_1	U
C%	0.3	0.5	2.0	3.4	3.9	1.3	0.6	0.1	6.67
Si%	11.0	8.5	8.2	8.9	5.3	4.7	3.8	4.8	0

在所示浓度区间，Fe—C—Si 三元合金的结构要比 Fe—

C 二元合金来得复杂些，因为除了上述各相之外，还可能出现碳化硅。碳化硅是化合物 Fe_3SiC ，它的特点是具有简单六方晶格。

为了分析含有较多杂质的铸铁的相平衡，必须有 $\text{Fe}-\text{C}-\text{P}$ 、 $\text{Fe}-\text{C}-\text{S}$ 、 $\text{Fe}-\text{C}-\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}-\text{C}-\text{V}$ 等系的三元图。当高碳相为石墨时，这种平衡图还没有建立。然而，可以利用已有的描述碳化物与其它相（固溶体以及磷化物、硫化物和其它中间相）之间平衡的三元图。但是，对这些图的高碳区通常必须加以修正。

在铸铁组织形成时还有动力学因素起很大的作用。由于冷却速度和达到的过冷度的不同，相的本质、晶体的数量与形态，甚致铸件的性能都有所变化。

凝固时形成的组织种类繁多。如果熔液的冷却条件能保证石墨的析出和生长时 ($\mathcal{H} \rightarrow A + \Gamma$)，就形成灰口铸铁的组织。如果凝固时不能形成石墨，就获得白口铸铁组织 ($\mathcal{H} \rightarrow A + U$)，如当石墨的产生过程部分地受到阻碍，此时，凝固时形成了两种高碳相 ($\mathcal{H} \rightarrow A + \Gamma + U$)，就组成麻口铸铁的组织。灰口、白口及麻口组织可以在同一零件中兼有，它们存在于所谓的冷硬铸铁件的不同区域之中。在熔液的凝固过程中，奥氏体、石墨和渗碳体晶体的数量、分枝数和形状可以在很大范围内变化。

目前越来越经常地采用等温结晶图来说明在不同过冷情况下铸铁组织形成的过程^[2,8]。

作为例子，来分析一下亚共晶铸铁的等温结晶图(图4)。在这种情况下，奥氏体开始析出线 ($E3$) 位于石墨开始析出线 ($OL\Phi$) 和渗碳体开始析出线 ($PH\Phi K$) 的左面。对亚共晶熔液来说，可以划出四个有特点的过冷区间。当温度低

比铁原子活跃，使得碳的扩散在任何区域都能得到保证。液体到处都分解成低碳相（奥氏体）和高碳相。

可以称温度 T_1 为熔液介稳定性的渗碳体边缘。它低于共晶介稳定平衡温度 T_1^* 。虽然从热力学观点来看，渗碳体在 $T_1^* - T_1$ 区间可能出现，但是，只有当过冷至小于 T_1 后它才能够析出来。当温度低于 T_1 时，在熔液中为形成石墨所必须的基体原子的撒移就都停止。这时，只能进行形成白口铸铁组织的共晶反应： $MC \rightarrow A + U$ 。碳原子的大的扩散活动能力甚至在这样的过冷情况下也能够保证熔液分解成奥氏体和高碳相。在第四温度区间越来越大的过冷度仅仅限制了初生奥氏体的析出，实际上渗碳体和奥氏体的析出是同时开始的，这时形成的是伪共晶 $A + U$ 。

如果在熔液凝固时形成渗碳体，那么铸铁的结构在以后的等温保温时由于石墨化的结果将可能发生变化。这一过程反映在图上的曲线是 $\Phi\psi$ 和 HX 线，前者表示石墨化的开始，而后者则表示这一过程的结束。

随着熔液中含碳量和含硅量的变化，此图的样子也有所变化。对过共晶熔液来说， $OL\Phi$ 线向左移动，就是说石墨比奥氏体先开始析出，改变了熔液介稳定性边缘的位置。当含碳量增高时，石墨边缘 T_1 稍许提高，而渗碳体边缘 T_1 则显著降低。熔液中含硅量增高的影响也相似。

根据等温结晶图可以近似地判断冷却时组织形成过程的进程（见图4）。按 I 类规范的冷却将导致在铸铁中形成灰口组织；II 类规范提供了麻口组织，而 III 类规范则使白口组织形成。对冷却时组织形成过程来说，可以划分出两个有特征的冷却速度，即白口化上限速度和白口化下限速度。通过 Φ 点附近的第 III 类热相线与白口化上限速度相符合。上限速度

与在凝固时保证全面阻止石墨析出的最小冷却速度相对应。白口化下限速度与凝固时渗碳体最初出现的最小冷却速度（通过点H附近的热相线II）相对应。

可用液态溶体分解动力图详细地分析杂质和合金元素在组织形成过程中的作用。别看在等温条件下对铸铁凝固实验研究有困难，目前已经建立了许多反映硅、磷、锰、铬等元素对铸铁结晶动力学影响的结晶动力图^[2,3]。

热动力学图可对冷却时组织形成过程的动力学提出更为精确的资料。遗憾的是，对铸铁来说这种图还没有。从资料^[9]得知，采用计算器可以根据等温转变图获得热动力学图。

铸铁的组织与性能与各元素的相间分布和它们的晶内偏析有关。铸铁结晶时的偏析现象对过剩相和共晶相形成的温度-浓度条件有影响。这将导致组织之间相组成数量关系的变化，并促使凝固过程由析出石墨向形成渗碳体过渡；这决定了过剩晶体形状的变化以及共晶型双晶体各种组织形态的出现。

在用传统的光学显微镜分析方法显示元素不均匀分布的特点的同时，微区X光谱分析[●]起着很大的作用。利用相和组织成分的电子探针分析结果不仅可以研究铸铁的组织，而且还可以准确定出复杂合金铸铁中相平衡的条件。

固态相变也使凝固后的铸铁组织多种多样。它们是由于铁的多晶态性，铁水中碳溶解度的变化，渗碳体的石墨化以及粒化和聚集等现象所造成的。在已经凝固的普通铸铁件的冷却过程中，从固溶体中析出二次和三次石墨及渗碳体，进

● 微区（显微）X光谱分析（Локальный рентгеноспектральный анализ），又称为电子探针分析——译者。

行共析分解 $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ 、 $A \rightarrow \Phi + \Pi$ 、 $A \rightarrow \Phi + \Gamma + \Pi$ 。在 $A \rightarrow \Phi + \Pi$ 分解过程中通常看到的是铁素体和渗碳体以珠光体 (Π) 的形式协同生长。在过冷度过大时, 可能产生贝氏体 ($A \rightarrow B$) 和马氏体 ($A \rightarrow M$) 转变。

这预定着金属基体将有很多种的组织。例如, 在灰口铸铁中可能获得如下组织: $\Gamma + \Phi$ 、 $\Gamma + \Phi + \Pi$ 、 $\Gamma + \Pi$ 、 $\Gamma + \Pi + \Pi$ 、 $\Gamma + B$ 、 $\Gamma + M$ 等等。

用等温结晶图和热动力学图来说明铸铁中的相变最为方便。图 5 是在成分大致为 X' 的奥氏体的等温共析分解条件下, 灰口铸铁基体形成的可能图形之一。当过冷至亚临界温度 ($< A_1$)[●] 时, 奥氏体的分解从石墨的无孕育期析出开始。这是由于灰口铸铁的奥氏体中已经存在着石墨晶体。这时从过冷的共析奥氏体中析出石墨的起始线必然与纵坐标轴相重合。共析铁素体在 OD 线上开始析出, 奥氏体的过冷越大, 共析铁素体的析出就越快。

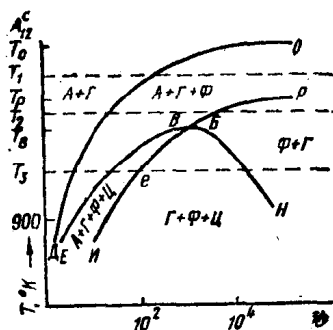


图 5 灰口铸铁的奥氏体分解动力图

BE 线表示在奥氏体中出现渗碳体所必须的时间, 这个时间随着过冷度的增加而缩短。可将温度 T_1 称做奥氏体介稳定性的渗碳体边缘, 而将温度 T_2 称为奥氏体介稳定性的铁素体边缘。 PH 线则表示奥氏体分解完成所必须的时间。

● A_1 指 $P'S'K'$ 温度——译者。

在所讨论的问题中，奥氏体介稳性的渗碳体边缘处于较低的位置，在很宽的温度区间 ($T_p - T_s$) 进行的 $A \rightarrow \Gamma + \Phi$ 共析分解可在基体中不出现渗碳体（珠光体）情况下一直进行到底。如此，当过冷至 $T_p - T_s$ 温度区间，灰口铸铁的铁素体化是奥氏体直接分解成石墨和铁素体的结果。当温度低于 T_s 时，共析分解则按两种途径进行： $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ 和 $A \rightarrow \Phi + U$ 。其结果是产生铁素体-珠光体基体。随着过冷度的增加， $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ 的反应受到越来越大的阻碍，最后基体将全部成为珠光体。

当基体中有珠光体成分的铸铁长时间保温时，将进行共析渗碳体的石墨化。随着温度的降低，石墨化需要的时间就长。 BH 线表示石墨化的终了。

当比较一下在不同过冷度时共晶和共析转变的细节，就会证实这两个转变是很相似的。由奥氏体直接分解成石墨和铁素体时，不仅要求保证铁原子的扩散使奥氏体分解成几乎不含碳的铁素体和石墨，而且还要求保证铁原子撤离基体中析出共析石墨的地区。这些地区通常依附于已有的石墨上。这一过程只有当过冷度不低于 T_s 时才有可能。如当温度低于 T_s ，那么起初是在基体的个别地区，而后则是在所有的地区铁原子的撤离遭到阻碍，石墨不再析出，而形成了渗碳体。渗碳体的形成不要求铁原子做较大的移动。温度低于 T_s 时保证获得低碳相铁素体的碳原子扩散可以顺利地进行。只是在马氏体转变（这个转变是 200°C 左右时在共析奥氏体中开始的）时，才有可能阻止碳在原有的固溶体中的重新分布，而引起滑移的无扩散的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变。

珠光体中的渗碳体的石墨化通常是由基体的原子撤离过程所控制，而不是由碳原子的扩散所决定的。因此，当温度

低于 T_1 时, 消除渗碳体需要很长时间 (BH线)。

奥氏体等温转变图的形状随着奥氏体的成分和铸铁的原始特点而变化。奥氏体介稳定性的渗碳体边缘位置可发生变化, 石墨化和共析转变 ($A \rightarrow \Phi + \Gamma$, $A \rightarrow \Phi + U$) 会加快或减慢, 相变线的相对位置也能变动^[2,10]。

特别有意思的是建立原生奥氏体[●]分解的等温图和热动力学图, 也就是说研究铸铁凝固后直接冷却过程中奥氏体的转变。建立这类图的初次尝试表明原生奥氏体具有颇大的稳定性^[11]。

固态组织转变的形态学和动力学与由于偏析而引起的原始化学成分不均匀性有关。与此同时, 在石墨化、共析转变、碳化物质点的聚集以及在其它组织变化过程中, 又将产生二次化学不均匀性, 它是由固态相变时元素分布不均匀所造成的。虽然微区浓度变化对奥氏体的稳定性、石墨的形状、对晶界脆性过程的发展、腐蚀等均有很大影响, 但在微区浓度不均匀性对铸铁的最终组织和性能所施影响特点的研究还不多。

因此, 铸铁的结构是由热力学和动力学因素来决定的, 并具有相和形态的多样性。这使人们可广泛地改变铸铁件的性能。

下面作者将利用相平衡图和相变图详细地分析铸铁在结晶时和固态时组织形成的过程。做为这一分析的补充, 组成晶体的形态学研究将提供有关铸铁件结构的全面金相学资料, 而铸铁件的性能是由铸铁的结构来决定的。

● 原生奥氏体 (первородный аустенит) 是指铸铁凝固后直接冷却至常温所保持的初生奥氏体。当分解后再在加热时形成的奥氏体就不称之为原生奥氏体了——译者。