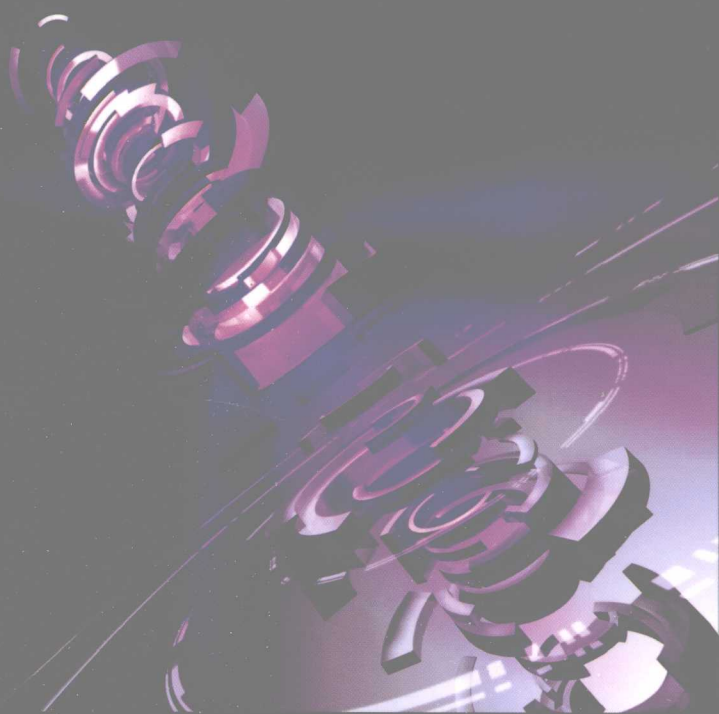


铸造合金原理及熔炼

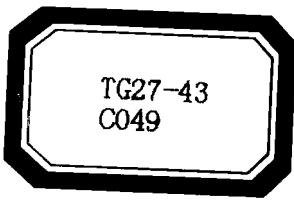
高等学校教材

ZHUZAO HEJIN YUANLI JI RONGLIAN

◎ 蔡启舟 吴树森 编



化学工业出版社



高等学校教材

铸造合金原理及熔炼

蔡启舟 吴树森 编

TG27-43
C049



化学工业出版社

·北京·

全书共分4章,第1章为铸铁合金,介绍了铸铁的结晶与组织的形成、灰口铸铁、球墨铸铁、蠕墨铸铁和特种铸铁。重点是铸铁的凝固及组织形成与控制的基本理论。第2章为铸钢,阐述了铸造碳钢、铸造低合金钢和铸造高合金钢的化学成分、组织与性能以及铸钢的热处理。第3章为铸造有色合金,阐述了铸造铝合金、铸造铜合金、铸造镁合金、铸造锌合金的合金牌号、化学成分、组织与性能控制等。第4章为铸造金属的冶炼和精炼,主要介绍了冲天炉熔炼、电弧炉炼钢、感应电炉熔炼的原理以及铸铁、铸钢熔液的炉外精炼和铸造有色合金的精炼。

本教材可作为材料成型及控制工程专业铸造方向或铸造专业的本科生教材,也可作为从事特种铸造技术开发与生产的技术人员的参考书或企业继续教育的培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

铸造合金原理及熔炼/蔡启舟,吴树森编. —北京:
化学工业出版社,2010.1

高等学校教材
ISBN 978-7-122-07101-9

I. 铸… II. ①蔡…②吴… III. 铸造合金-高等学
校-教材 IV. TG136

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第207848号

责任编辑:彭喜英
责任校对:周梦华

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张13 $\frac{3}{4}$ 字数349千字 2010年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:27.00元

版权所有 违者必究

前 言

铸造合金是重要的工程材料，广泛应用于各工业部门，在国计民生中占有重要的地位。我国是一个铸造大国，铸件产量自 2000 年起连续几年遥居世界首位，2008 年铸件产量已达 3350 万吨。但是，所生产的铸件材质性能普遍较国外低 1~2 级，少数高档铸件仍需进口。任何一个高性能铸件的获得，必须掌握铸造合金的化学成分、熔炼、热处理等工艺因素、金相组织和性能之间的关系。在上述背景下编写了这本书，本书的目的是使读者在掌握铸造合金的基本理论的同时，又能触及学科前沿的最新技术成果。

全书共分 4 章，第 1 章为铸铁合金，介绍了铸铁的结晶与组织的形成、灰口铸铁、球墨铸铁、蠕墨铸铁和特种铸铁。重点是铸铁的凝固及组织形成与控制的基本理论。第 2 章为铸钢，阐述了铸造碳钢、铸造低合金钢和铸造高合金钢的化学成分、组织与性能以及铸钢的热处理。第 3 章为铸造有色合金，阐述了铸造铝合金、铸造铜合金、铸造镁合金、铸造锌合金的合金牌号、化学成分、组织与性能控制等。第 4 章为铸造合金的熔炼，主要介绍了冲天炉熔炼、电弧炉炼钢、感应电炉熔炼的原理以及铸铁、铸钢熔液的炉外精炼和铸造有色合金的精炼。

本书是在总结作者多年来从事《铸造合金原理及熔炼》教学和科研实践经验的基础上，同时吸取国内同仁多年的教学改革成果而编写的。全书系统论述了有关铸造合金原理及其熔炼技术的知识，力求加强基础理论、阐明基本概念与基本问题，尽可能介绍学科前沿的最新研究成果，并提供了丰富的生产和实验数据，加强了实用性，突出了先进性。

本书可作为大专院校材料成形及控制工程专业铸造方向或铸造专业的教材，也适合从事铸造合金的研究与生产的科技人员参考。

本书第 1 章和第 2 章由蔡启舟编写，第 3 章和第 4 章由吴树森编写。

由于编者的水平有限，在内容和学术观点方面，可能有失偏颇，存在不少的错漏，敬请广大读者指正。

编者

2009 年 8 月

目 录

第 1 章 铸铁合金	1	2.1.3 铸造碳钢的基本组元对力学性能的影响	75
1.1 绪论	1	2.1.4 铸造碳钢的热处理	77
1.1.1 铸铁合金的种类	1	2.2 铸造低合金钢	79
1.1.2 铸铁的相与组织	3	2.2.1 合金元素在钢中的作用	79
1.2 铸铁的结晶及组织形成	6	2.2.2 普通铸造低合金钢	81
1.2.1 Fe-C 合金双重状态图	6	2.2.3 特殊低合金钢	84
1.2.2 白口铸铁的一次结晶	9	2.2.4 铸造低合金钢的热处理	86
1.2.3 灰铸铁的一次结晶	10	2.3 铸造高合金钢	87
1.2.4 球墨铸铁的一次结晶	14	2.3.1 铸造高锰钢	87
1.2.5 铸铁的二次结晶	18	2.3.2 铸造耐蚀不锈钢	91
1.2.6 化学成分对铸铁组织的影响	20	2.3.3 铸造耐热钢	98
1.2.7 主要工艺因素对铸铁组织的影响	23	习题与思考题	99
1.3 灰口铸铁	26	第 3 章 铸造有色合金	101
1.3.1 灰铸铁的组织 and 性能	26	3.1 铸造铝合金	101
1.3.2 灰铸铁的生产	30	3.1.1 铸造铝硅合金	101
1.3.3 提高灰铸铁力学性能的途径	31	3.1.2 提高铸造 Al-Si 合金性能的途径	104
1.3.4 灰铸铁的孕育	34	3.1.3 铸造 Al-Si 合金的变质	107
1.3.5 灰铸铁的热处理	38	3.1.4 铸造 Al-Si 合金的合金化	112
1.4 球墨铸铁	38	3.1.5 其他铸造铝合金	115
1.4.1 球墨铸铁的组织及性能	39	3.1.6 铸造铝合金的热处理	121
1.4.2 球墨铸铁的生产	40	3.2 铸造铜合金	127
1.4.3 球墨铸铁的铸造性能及主要缺陷	45	3.2.1 铸造铜合金的分类	127
1.4.4 球墨铸铁的热处理	50	3.2.2 铸造锡青铜	128
1.5 蠕墨铸铁	52	3.2.3 铸造铝青铜	133
1.5.1 蠕墨铸铁的组织及性能	53	3.2.4 铸造铅青铜	136
1.5.2 蠕墨铸铁的生产	55	3.2.5 铸造黄铜	137
1.6 特种铸铁	58	3.3 铸造镁合金及锌合金	140
1.6.1 减摩铸铁	58	3.3.1 铸造镁合金	140
1.6.2 抗磨铸铁	60	3.3.2 铸造锌合金	144
1.6.3 耐热铸铁	63	习题与思考题	147
1.6.4 耐蚀铸铁	67	第 4 章 铸造合金的熔炼	148
习题与思考题	68	4.1 冲天炉熔炼	148
第 2 章 铸钢	70	4.1.1 冲天炉的燃烧过程原理	149
2.1 铸造碳钢	70	4.1.2 冲天炉的热交换过程原理	155
2.1.1 铸造碳钢的化学成分及性能	70	4.1.3 冲天炉的冶金反应原理	157
2.1.2 铸造碳钢的结晶及组织	71	4.1.4 冲天炉强化熔炼的主要措施	162

4.2 电弧炉熔炼	165	4.4 铸铁和铸钢熔液的炉外精炼	188
4.2.1 电弧炉炼钢的特点	165	4.4.1 铸铁熔液的炉外脱硫	188
4.2.2 碱性电弧炉熔炼	167	4.4.2 低碳及超低碳钢的炉外精炼	192
4.2.3 碱性电弧炉吹氧返回法炼钢	171	4.5 铸造有色合金熔炼	196
4.2.4 酸性电弧炉熔炼	174	4.5.1 有色合金熔炼炉	196
4.3 感应电炉熔炼	175	4.5.2 铸造铝合金、铜合金的熔炼 特点	199
4.3.1 感应电炉加热及熔化原理	175	4.5.3 有色金属的精炼	200
4.3.2 炉衬材料和烧结	178	习题与思考题	211
4.3.3 铸铁的工频感应电炉熔炼	181	参考文献	213
4.3.4 铸钢的感应电炉熔炼	184		

第1章 铸铁合金

1.1 绪论

铸铁是指含碳量大于 2.14% 或者组织中具有共晶组织的铁碳合金。工业上所用的铸铁，实际上都不是简单的铁-碳二元合金，而是以铁、碳、硅为主要元素的多元合金。常用铸铁的成分范围大致为：C 2.4%~4.0%，Si 0.60%~3.0%，Mn 0.2%~1.2%，P 0.04%~1.2%，S 0.04%~0.20%。有时还可加入各种合金元素，以便获得具有各种性能的合金铸铁。

铸铁是近代工业生产中应用最为广泛的一种铸造金属材料。在一般机械制造、冶金矿山、石油化工、交通运输和国防工业等各部门中，铸铁件约占整个机器质量的 45%~90%。所以学习和研究铸铁技术，对于发展铸造生产，充分发挥铸铁件在国民经济各部门中的作用，是很有意义的。本章主要讨论灰铸铁、球墨铸铁、蠕墨铸铁以及特种铸铁的性能特点、生产工艺和有关的基本理论。

1.1.1 铸铁合金的种类

根据碳在铸铁中存在的形态不同，通常可将铸铁分为白口铸铁、灰铸铁、球墨铸铁、蠕墨铸铁、可锻铸铁等。为了便于后续各节的学习，对几种常用铸铁作简要介绍。

(1) 白口铸铁

碳除了少量固溶于铁素体外，绝大部分以碳化物的形式存在于铸铁中，断口呈银白色。白口铸铁的特点是硬而脆，很难加工，所以一般不希望出现白口。但是在实际生产中，有时却利用白口铸铁的硬度高、抗磨性能好等优点，制造一些高耐磨性的零件和工具。如农具（犁铧等）、球磨机的衬板和磨球、喷丸机的叶片以及电厂灰渣泵的耐磨件等。

另外还可以铸成具有一定深度的白口表面层，而芯部则为灰口组织的冷硬铸铁，最常见的冷硬铸铁件有轧辊及矿车车轮。

为了提高白口铸铁的韧性及耐磨性，常加入一些合金元素，如 Cr、V、B 和 RE（混合稀土）。

(2) 灰铸铁

碳主要结晶成石墨，并呈片状形式存在于铸铁中，断口为暗灰色。灰铸铁的化学成分一般为：C 2.6%~3.6%，Si 1.2%~3.0%，Mn 0.4%~1.2%，P ≤ 0.30%，S ≤ 0.15%。灰铸铁生产简便，成品率高，成本低，虽然它的强度较低（ σ_b 为 150~400MPa），但它的一系列优点（适中的硬度、较小的缺口敏感性、减振性和耐磨性等）和优良的铸造性能，使不同牌号的灰口铸铁在工业生产中得到了广泛的应用，如各种机器零件，如机床、内燃机、汽车、农用机械等。

(3) 球墨铸铁

铁水在浇注前，经球化和孕育处理，碳主要以球状石墨的形态存在于铸铁中。球墨铸铁具有与灰铸铁类似的优点（如耐磨、减振、良好的切削加工性能和铸造工艺性能等），还具

有比普通灰铸铁高得多的强度、塑性和韧性。

球墨铸铁的优良力学性能和其组织特点有关。在球墨铸铁中，石墨结晶成球状，它对基体的割裂作用很小，基体强度的利用率可达70%~90%，因而其抗拉强度不仅高于所有的其他铸铁，甚至高于碳钢。

球墨铸铁已成功地用于铸造一些受力复杂，强度、韧性、耐磨性要求较高的零件，如发动机曲轴、凸轮轴、齿轮、连杆等零件。

(4) 蠕墨铸铁

蠕墨铸铁由金属基体和蠕虫状石墨构成。金相分析证明，蠕虫状石墨的端部较钝，其结构具有球状石墨的特点，中间是片状石墨结构，它的大小、多少和分布决定着该铸铁的性能。

蠕虫状石墨是介于片状石墨和球状石墨之间的一种中间形态，由于这个原因，蠕墨铸铁的性能也介于片状石墨铸铁和球状石墨铸铁之间。它具有接近于灰口铸铁的铸造性能和导热性，并有接近于球墨铸铁的强度，所以可作为一种新的工程材料，目前它愈来愈引人注目。蠕墨铸铁可广泛用于高强度零件，如机床零件等；耐热零件，如汽缸盖、钢锭模、发动机排气管等。

(5) 可锻铸铁

可锻铸铁是将一定成分的白口铸件毛坯经退火处理，使白口铸铁中的渗碳体分解成为团絮状石墨，从而得到由团絮状石墨和不同基体组织组成的铸铁。比起灰铸铁来，由于石墨形状的改善，这种铸铁具有较高的强度，同时还兼有良好的塑性和韧性，因而有它独特的应用场合。

由于铁素体可锻铸铁具有一定的强度和较高的塑性和韧性，故常用于制造承受冲击、振动及扭转负荷的零件，如汽车、拖拉机中的后桥、转向机构、弹簧钢板支座；电力输电线安装的各类金属扣件；各种低压阀门、管件和纺织机与农机零件或农具等。

珠光体可锻铸铁由于强度高，硬度亦较高的特点，常用于制造一些耐磨零件，如曲轴、杆、齿轮、凸轮等。近年来由于球墨铸铁制造技术的发展，可锻铸铁部分地被球墨铸铁所取代，但由于可锻铸铁的生产过程较易控制，有较好的生产稳定性，生产成本低等，故仍在某些领域中使用。特别是对于一些大批量的复杂薄壁小件的生产，可锻铸铁的优点就更加突出，其应用仍具有一定的优势。

可锻铸铁的铸造工艺性能较差。由于低碳、低硅，铸铁为白口组织，凝固时没有石墨析出，所以凝固时收缩较大，同时流动性能也不像灰铸铁那样好，因此必须在铸造工艺上加以特别注意。

铸铁在工程上获得比铸钢更广泛的应用，与它廉价的生产成本，良好的铸造性能、加工性能，耐磨性、耐蚀性、减振性和导热性，以及适当的强度和硬度有关。如果将几种铸铁和铸钢的特性优劣按1、2、3、4、5排序，则得到表1-1所列的特性数据。表内的指数1表示该项性能最好，指数5表示该项性能最差。根据综合评价指数，球墨铸铁性能最好，其次为灰铸铁、可锻铸铁，再次为铸钢，最差是白口铸铁。

表 1-1 几种铸铁和含 0.3%C 铸钢的特征比较

序号	性能	球墨铸铁	可锻铸铁	灰铸铁	0.3%C 铸钢	白口铸铁
1	铸造性能	1	2	1	4	3
2	加工性能	2	2	1	3	—
3	减振性能	2	2	1	4	4

续表

序号	性能	球墨铸铁	可锻铸铁	灰铸铁	0.3%C 铸钢	白口铸铁
4	表面硬化	1	1	1	3	
5	弹性模量	1	2	3	1	—
6	抗冲击	2	3	5	1	—
7	耐磨性	2	4	3	5	1
8	耐蚀性	1	2	1	4	2
9	强度/重量	1	4	5	3	—
10	生产成本	2	3	1	4	3
11	可靠性	1	3	5	2	4

1.1.2 铸铁的相与组织

尽管铸铁的种类牌号繁多，但就显微组织而言，它们都是由以下各种金属或非金属相组成的。只是由于组成相的性质及其相互比例的变化而使铸铁的性能发生了变化。

(1) 奥氏体

奥氏体是 C 溶于 γ -Fe 中所形成的间隙固溶体，具有面心立方结构，其晶格常数与温度 T 有关： $(0.3618 + 0.8496 \times 10^{-5} T)$ nm。非合金铸铁的奥氏体是一种高温组织，它只在共析温度以上存在，温度下降到共析转变温度以下即转变为铁素体 + 渗碳体（两相组成珠光体）或铁素体 + 石墨。但高镍或高锰铸铁的奥氏体十分稳定，其共析转变温度降到室温以下，使奥氏体能在室温条件下存在。

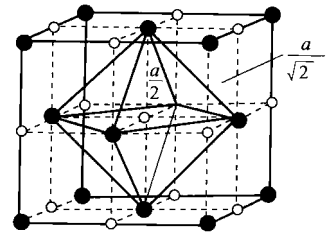


图 1-1 奥氏体的晶格结构
●—金属原子；○—C 原子

图 1-1 为奥氏体的晶格结构。面心立方晶格最大空隙位置 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 的空隙半径为 $R = 0.41r = 0.053\text{nm}$ （注：Fe 原子半径 $r = 0.130\text{nm}$ ），而 C 原子半径为 0.077nm ，因此 C 原子固溶于 γ -Fe 晶格将引起晶体膨胀。碳在奥氏体中的最大溶解度为 2.08%，共析反应时溶解度下降到 0.69%。非合金铸铁的奥氏体固溶碳量对奥氏体的共析转变影响很大，由于 C 是稳定奥氏体的元素，随着溶碳量增加，奥氏体将变得更加稳定或共析转变更困难，因而更容易获得数量更多、组织更致密的珠光体基体。

(2) 铁素体

铁素体是 C 溶于 α -Fe 中所形成的间隙固溶体，具有体心立方晶格结构，其晶格常数为 $(0.2860 + 0.4252 \times 10^{-5} T)$ nm。铁素体的体心立方晶格内有两个最大间隙位置，一个为四面体，如图 1-2(a) 所示，间隙半径 $R = 0.29r = 0.036\text{nm}$ ；另一个为八面体，如图 1-2(b) 所示，间隙半径 $R = 0.154r = 0.019\text{nm}$ （ r 为铁的原子半径）。而碳的原子半径为 0.07nm ，

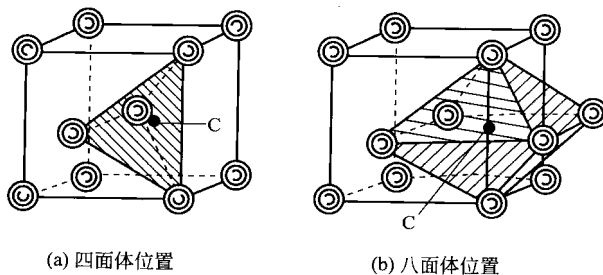


图 1-2 铁素体晶格中 C 原子的嵌入位置

比上述间隙半径大得多，因此，碳在铁素体中的溶解度很小，727℃时为0.02% C，温度下降时溶解度更小，所以铁素体是一种微碳固溶体。

铸铁含硅量比较高，硅置换体心立方晶格中的铁原子变为含硅铁素体。硅有固溶强化作用，随着含硅量的增加，铸铁的强度及硬度提高。但硅的有效半径大于铁，当含硅量大于3.0%时，铁素体晶格畸变的程度使材料的脆性增大。

铁素体是一种高塑性、高韧性、中等强度的金属基体，是高韧性铸铁期望的显微组织，如铁素体球墨铸铁，铁素体可锻铸铁的铁素体含量在80%以上。与此相反，高强度铸铁则限制铁素体的含量，以保证足够的强度、硬度和耐磨性。

铸铁组织中的铁素体含量取决于化学成分、冷却速度、孕育及热处理条件，提高C、Si含量，减少Mn等稳定珠光体元素，降低冷却速度，强化孕育或用高温退火处理都有助于增加铁素体量。

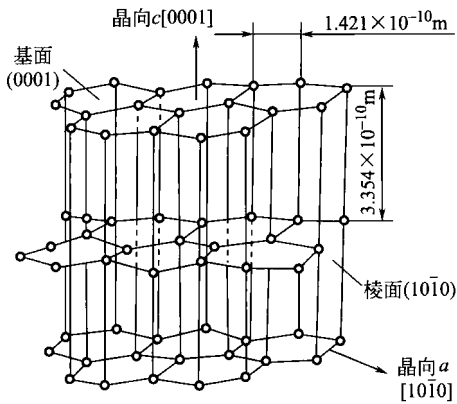


图 1-3 石墨的晶体结构

(3) 石墨

无论是片状还是球状石墨，其结构都是六方晶系，如图 1-3 所示，基面为(0001)面，柱面为(10 $\bar{1}0$)面，基面内的 C 原子以共价键结合，结合能为(293.1~334.9)kJ/mol，大于金刚石的结合能 267.9kJ/mol。六方形结构内的 C 原子距离为 0.1421nm，层与层之间的距离为 0.335nm。基面间的 C 原子靠极性键，即范德瓦耳力结合，结合能为 16.7kJ/mol，这个方向上的抗拉强度不到 20MPa。由于层内的共价键能比层间极性键能约大 20 倍，因此石墨结构表现极大的各向异性，结晶学上把垂直于基面(0001)的方向称为 c 轴方向，

平行于基面而垂直于柱面的方向称为 a 轴方向。

石墨结构的各向异性对性能和结晶方式影响很大：

- ① 层间受到切向力作用时容易滑移，因此石墨有一定的润滑作用；
- ② 平行于基面或垂直于柱面的轴方向是石墨优先生长方向，因为该方向具有不饱和共价键，工业铁水中的石墨由于 a 轴方向和 c 轴方向的生长速度有显著差别而倾向于片状结构；

③ 在纯净铁水中，基面的界面能 56.2J/cm²，比柱面的界面能 433.0J/cm² 小得多，基面强烈的表面活性使它具有比柱面更大的生长速度，以致倾向于球状生长；

④ c 轴方向的电阻是 a 轴方向电阻 [(3~6) × 10⁵ Ω · cm] 的 10⁴ 倍。

石墨形态因结晶条件不同而有七种基本类型，即球状、团状、团絮状、蠕虫状、水草状、开花状和片状。在片状石墨中又可分为 A、B、C、D、E 五种形状。

(4) 碳化物

由一个 C 原子和三个 Fe 原子组成的金属间化合物 Fe₃C 称为渗碳体 (Cementite)，其显微硬度为 HM1000~1100，是普通铸铁中硬度最高的非金属相。渗碳体是按介稳定系结晶的产物，直接从过共晶成分铁水中析出、在铁水中形核长大、尺寸粗大的渗碳体称为初生渗碳体，它对强度的破坏最严重。共晶反应时与奥氏体同时生长的渗碳体称为共晶渗碳体，它和共晶奥氏体形成的机械混合物称为莱氏体 (Ledeburite)，这个共晶体在继续冷却过程中不断从共晶奥氏体内析出细小的二次渗碳体，并附着在初生或共晶渗碳体上。奥氏体冷却到

共析点以下即发生共析发应，一方面析出共析渗碳体，一方面转变为 α -Fe，二者共同组成的共析体就是珠光体。因此，常温下看到的莱氏体并不是由奥氏体和共晶渗碳体组成的，而是由珠光体和共晶渗碳体组成的（通常称为变态莱氏体）。

由大量初生渗碳体或莱氏体组成的显微组织特别硬而脆，不能加工，强度很低，很难直接应用，但若含量适当又可能是很好的抗磨材料。对于承受一定负荷的结构零件，游离渗碳体被视为必须加以限制的有害组织，应予消除。而对于抗磨铸铁，则必须保证有一定数量的渗碳体以确保其耐磨性。

铁-碳-硅合金中的碳化物为 Fe_3C ，合金铸铁中的碳化物结构比较复杂。根据中子及X射线衍射， Fe_3C 为斜方晶系，晶格常数 $a=0.45144\text{nm}$ ， $b=0.507877\text{nm}$ ， $c=0.5728\text{nm}$ 。在 Fe_3C 晶格中，由Fe原子构成三面棱形的链状结构，每个棱面都与(001)面平行。一个 Fe_3C 晶胞有12个Fe原子，4个C原子。一个C原子与邻近的4个Fe原子以共价键联结，并把三个棱面联结起来，层内及层间的铁原子由金属键联结如图1-4所示。这种结构决定了 Fe_3C 容易沿(001)晶面劈裂，性能上表现为脆性。碳原子和铁原子紧密联结形成的棱形链状结构使 Fe_3C 具有很高的硬度和耐磨性。

和其他金属固溶体一样，其他合金原子也能置换晶内的Fe原子，晶内的空隙亦可能被别的原子嵌入形成固溶体，如 $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_3\text{C}$ 就是铬置换铁形成的复杂碳化物，其显微硬度为 $\text{HM}831\sim 1196$ ，属六方晶系的 $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_3\text{C}$ 显微硬度为 $\text{HM}1227\sim 1475$ ，此外还有 TiC 、 VC 等碳化物，都是抗磨铸铁的硬化相。

(5) 莱氏体

为介稳定系转变时的共晶组织，由奥氏体与渗碳体组成的两相机械混合物，冷却到共析温度以下时，奥氏体转变为珠光体，由珠光体与一次渗碳体混合的组织称为变态莱氏体。

(6) 珠光体

珠光体是奥氏体的共析转变产物，由于冷却速度较快，反应按介稳定系进行，形成由铁素体和渗碳体组成的机械混合物。纯珠光体基体的抗拉强度为 $686\sim 784\text{MPa}$ ，硬度 $\text{HBS}170\sim 330$ ，延伸率 $15\%\sim 25\%$ ，是一种强度、硬度、韧性都较理想的基体，其性能波动与铁素体和渗碳体层状结构的片间距有关，片间距越小或分散度越大，则强度、硬度越高。

珠光体可在铸态下形成，也可在正火处理过程中形成。化学成分中的碳化物形成元素（如Mn、Cr等）或稳定珠光体形成元素（如Ni、Cu、Sn等）越多，冷却速度越快，珠光体数量就越多，片间距越小，强度、硬度越高。

珠光体铸铁的强度受石墨形态的影响大。片状石墨使金属基体受到割裂，因而强度、韧性被严重削弱，珠光体基体灰铸铁的强度较低，其延伸率几乎为零。球状石墨对基体的割裂作用较小，珠光体基体球墨铸铁的抗拉强度可达 $680\sim 785\text{MPa}$ ，延伸率为 $2\%\sim 4\%$ 。

(7) 磷共晶

一般来说，磷不是有意加入的元素，而是从铁矿石中带入生铁，再由生铁转入合金的一种有害的杂质。普通灰口铸铁的磷量为 $0.04\%\sim 1.0\%$ ，强度越高，要求磷的含量越低，因为它是低熔点晶间偏析型元素，当铸铁含磷量超过 0.06% 时，晶间偏析的程度足以形成二

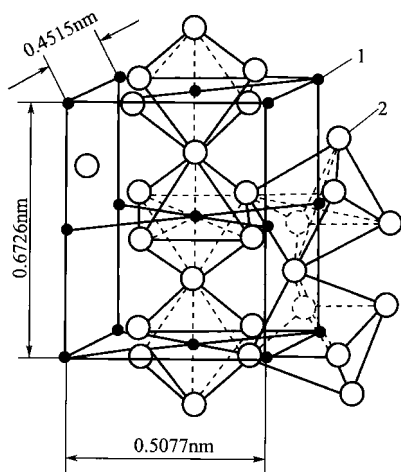


图 1-4 Fe_3C 的晶体结构
1—C 原子；2—Fe 原子

元或三元磷共晶。二元磷共晶由 ($\text{Fe}_3\text{P} + \alpha\text{-Fe}$) 组成，在冷却速度缓慢或石墨形核率较高的条件下形成，其显微硬度 $\text{HM}400 \sim 500$ 。当冷却速度比较快，或石墨形核率较低，或含 0.1% 以上，等碳化物形成元素时，由于碳化物形成元素和磷一起向晶界偏析，形成三元磷共晶，它由 ($\text{Fe}_3\text{P} + \text{Fe}_3\text{C} + \alpha\text{-Fe}$) 珠光体组成，其显微硬度 $\text{HM}780 \sim 800$ 。二元磷共晶熔点 954°C ，三元磷共晶熔点 984°C ，均比熔点为 $1020 \sim 1030^\circ\text{C}$ 的铁水低，所以磷共晶只能在共晶晶粒边界上凝固，呈多棱孤岛状或连续网状结构。高硬度磷共晶的这种分布状态对提高耐磨性十分有利，但也因此而使脆性增大。强化孕育条件，细化共晶团，控制磷共晶数量，有可能得到断续网状磷共晶结构，既保持较高的强度，又有较好的耐磨性。

磷共晶对性能的不利影响是降低韧性，特别是低温韧性，使塑性变为脆性的温度上升。因此，高韧性铸铁对磷含量有比较严格的要求，球墨铸铁要求不超过 $0.07\% \sim 0.08\% \text{P}$ ，可锻铸铁要求不超过 $0.180\% \text{P}$ ，高强度灰口铸铁允许 $0.15\% \sim 0.20\% \text{P}$ 。有些耐磨铸铁希望含 $8\% \sim 15\%$ 磷共晶，磷含量达到 $0.3\% \sim 0.6\%$ 。

1.2 铸铁的结晶及组织形成

1.2.1 Fe-C 合金双重状态图

(1) 铁-碳状态图的双重性

碳在铸铁中可能有三种存在形式。

① 固溶于金属基体。碳在高温奥氏体中的最大溶解度为 2.0%，在铁素体和珠光体中的最大溶解度分别为 0.02% 和 0.76%，其余则以高碳相（石墨或渗碳体）形式存在。

② 在快速凝固的条件下，除少量碳固溶于金属基体外，大部分碳将与铁结合成化合物 Fe_3C ，如白口铁。

③ 在缓慢冷却条件下，碳有足够的时间聚集为石墨，如灰口铸铁和球墨铸铁。

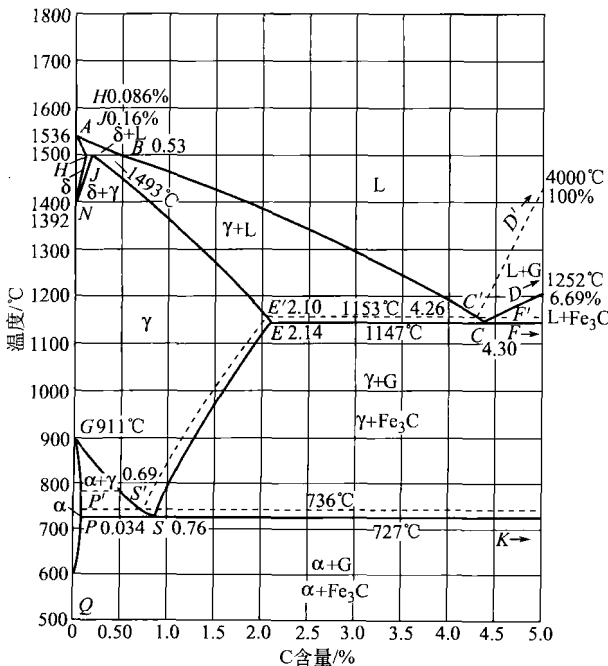


图 1-5 铁-碳双重相图

这就是说，除少量碳固溶于金属基体之外，其余的碳是结晶为石墨还是碳化物，将取决于冷却速度。换言之，铁-碳合金将因冷却速度的变化而有两种结晶系：Fe-石墨系和 Fe- Fe_3C 系，把这两个结晶系合并为一个状态图便得到如图 1-5 所示的铁-碳双重相图。图内表示各相区的位置和组织，虚线为 Fe-石墨系临界线，实线为 Fe- Fe_3C 系临界线。

从热力学观点看，在一定的条件下，一定成分的铸铁以奥氏体加石墨的状态存在时具有较低的能量，处于稳定平衡的状态，如图 1-6 所示。这也说明了奥氏体加渗碳体的组织，虽然亦是在某种条件下形成，在转变过程中也是平衡的，但不是最稳定的。

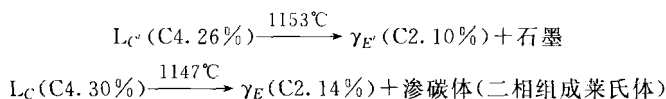
从结晶动力学（晶核的形成与长大

过程) 的观点看, 以含 C 4.3% 的共晶成分液体在低于共晶温度的凝固为例: 在液体中形成含 C 6.67% 的渗碳体晶核要比形成含 C 100% 的石墨晶核容易, 而且渗碳体是间隙型的金属间化合物, 并不要求铁原子从晶核中扩散出去。因此, 在某种条件下, 奥氏体加石墨的共晶转变的进行还不如莱氏体共晶转变那样顺利。共析转变也可从热力学、动力学两方面去分析而得到和上面相似的结论。

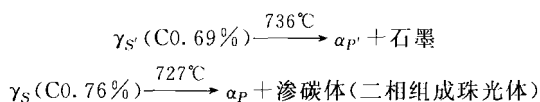
由此可见, 从热力学观点上看, Fe-Fe₃C 相图只是介稳定的, Fe-C (石墨) 相图才是稳定的。从动力学观点看, 在一定条件下, 按 Fe-Fe₃C 相图转变亦是可能的, 因此就出现了二重性。

Fe-C (石墨) 相图和 Fe-Fe₃C 相图的主要不同处在于:

① 稳定平衡的共晶点 C' 的成分和温度与 C 点不同。



② 稳定平衡的共析点 S' 的成分和温度与 S 点不同。



(2) Fe-C-Si 准二元相图

铸铁的实际成分不仅含 Fe、C, 还有 Si、Mn、S、P 等, 其中 Fe、C、Si 是主要元素, 因此, 用 Fe-C-Si 三元素状态图来说明铸铁的组织变化更加确切。三元系状态图是立体图, 结构复杂, 绘制困难, 使用不便。为了便于研究, 通常用一定含硅量的 Fe-C 状态图或 Fe-C-Si 状态图的某一个截面图来分析铸铁的组织变化。图 1-7 所示为含 2.4% Si 的 Fe-C 状态图, 硅改变了 Fe-C 状态图的形状, 改变了 Fe-C 系合金的结晶过程。

硅的作用可归纳如下。

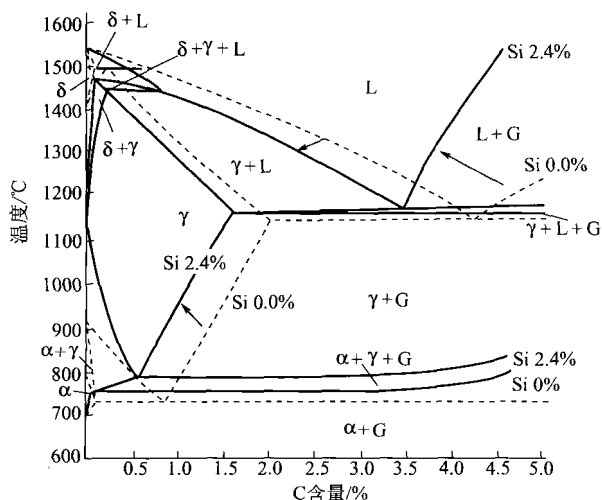


图 1-7 含 Si2.4% 的 Fe-C-Si 三元状态图 (实线含 Si2.4%, 虚线含 Si0.0%)

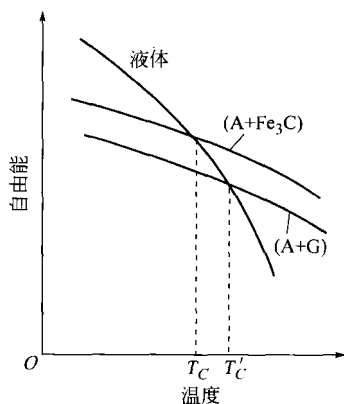


图 1-6 铸铁中各种组成体的自由能随温度而变的示意图

① 奥氏体液相线和固相线温度均随硅量增加而下降, 意味着增加硅量可提高铁水的过热度 (浇注温度与凝固点之差) 和流动性, 改善铁水的铸造性能。

② 石墨液相线随硅量增加而显著上升, 并扩大石墨液相线和共晶反应线的温度范围, 前者表明硅促进石墨形核, 可在更高的温度下析出, 后者表明已析出的石墨和液态铁水有更长的共存时间, 使石墨生长得更加粗大。

③ 硅使 γ 相区缩小, 即减少碳在奥氏体中的溶解度, 促使碳从奥氏体中析出。换言之, 硅降低了奥氏体的稳定性, 使其转变更加容易。

④ 随着含硅量提高, 共析反应起始

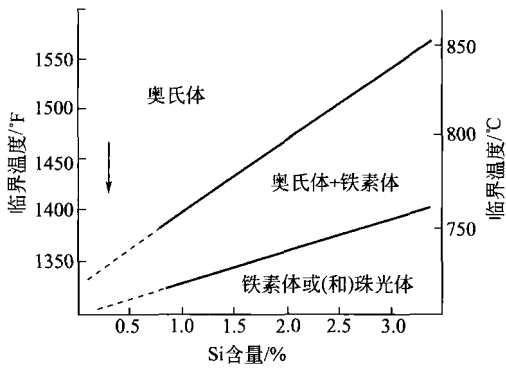


图 1-8 硅对共析临界温度的影响

温度和终了温度上升，共析反应温度范围扩大，如图 1-8 所示，这表明硅促使奥氏体在更高的温度分解或转变。更高的共析反应温度有利于 Fe、C 原子的扩散和聚集，促进奥氏体向铁素体转变，即提高基体铁素体化的能力。

⑤ 硅减少共晶点和共析点的含碳量，本质上是促进液态石墨化和固态石墨化，因为共晶点含碳量是碳在铁水中的最大溶解度，共析点含碳量是共析反应温度下碳在奥氏体中的最大溶解度。溶解度减小意味着碳的析出能力增强，或石墨化能力提高。

故硅既是促进共晶石墨化元素，也是促进共析石墨化元素。

(3) 铸铁中常见元素对铁-碳相图的影响

铸铁中除了 Fe、C、Si 外，还含有一定量的合金元素，它们对 Fe-C 双重相图的影响各不相同。因此，在分析铸铁的实际结晶过程及组织时，必须考虑各元素对相图中各临界点的影响。表 1-2 定性列举了一些常见元素在一般含量范围内对双重相图上各临界点的影响趋势。

表 1-2 元素对铁-碳相图的影响

项目 元素	铁-石墨系					铁-渗碳体系					碳的活度	石墨化	元素含量增加时， 促进组织形成
	共晶温度 /°C	共析温度	共晶点碳量 (%)	γ 饱和碳量	共析点碳量	共晶温度	共析温度	共晶点碳量	γ 饱和碳量	共析点碳量			
S	-	+	-0.36	+	-	-	+	-	+	-	+	-	珠光体, 渗碳体
Si	+14	++	-0.31	-	-	-	+	-	-	-	+	+	铁素体
Mn	-8	--	-0.027	+	-	-	-	+	+	-	-	-	珠光体, 碳化物
P	-21	+	-0.33		-	-	+				+	+-	珠光体
Cr	-6	+	+0.063	+	-	+	+	-	+	-	-	-	珠光体, 碳化物
Ni	+3	-	-0.053	-		-					+	+	珠光体, 并细化
Cu	+3	-	-0.074			-					+	+	珠光体
Co	+	-				-					+	+	
V	-	+	+0.135			+					-	-	碳化物, 珠光体
Ti	-	+				+					-	-	铁素体
Al	+	+	-0.25			+					+	+	铁素体
Mo	-10	+	+0.025			-					-	-	铁素体, 细化珠光体
W	-	+				-					-	-	
Sn	-	-				-					+	+-	珠光体
Sb	-					-					+	-	珠光体
Mg	-					-						-	珠光体, 渗碳体
Nb											-	-	
RE												-	珠光体, 渗碳体
B												-	珠光体, 渗碳体
Te												-	珠光体, 渗碳体

注：1. “+”代表增加、提高、促进；“-”代表降低、阻碍。

2. 数字代表加入 1% 合金时的波动值。

(4) 碳当量和共晶度

根据各元素对共晶点实际碳量的影响(表1-2),将这些元素的量折算成碳量的增减,称为碳当量,以CE表示,为简化计算,一般只考虑Si、P的影响,因而 $CE=C+1/3(Si+P)$,将CE值和C'点碳量(4.26%)相比,即可判断某一成分的铸铁偏离共晶点的程度,如 $CE>4.26\%$ 为过共晶成分, $CE=4.26\%$ 为共晶成分, $CE<4.26\%$ 为亚共晶成分。

铸铁偏离共晶点的程度还可用铸铁的实际含碳量和共晶点的实际含碳量的比值来表示,这个比值称为共晶度,以 S_C 表示。

$$S_C = \frac{C_{\text{铁}}}{C_{C'}} = \frac{C_{\text{铁}}}{4.26\% - \frac{1}{3}(Si+P)}$$

式中 $C_{\text{铁}}$ ——铸铁实际含碳量,%;

$C_{C'}$ ——稳定态共晶点的含碳量,%;

Si、P——铸铁中硅、磷含量,%。

如 $S_C>1$ 为过共晶成分铸铁, $S_C=1$ 为共晶成分铸铁, $S_C<1$ 为亚共晶成分铸铁。

根据CE的高低、 S_C 的大小还能间接地推断出铸铁铸造性能的好坏以及石墨化能力的大小,因此是一个较重要的参数。

1.2.2 白口铸铁的一次结晶

白口铸铁的一次结晶过程应按照Fe-Fe₃C相图来描述。白口铸铁中的碳是以渗碳体的形态出现,在不同结晶阶段的渗碳体的组织形态不同,对铸铁的性能影响也不同。

介稳定系铁-碳合金的共晶组织为渗碳体/奥氏体共晶团,即莱氏体共晶。莱氏体中的奥氏体和渗碳体以片状协同生长的方式,同时在侧向上以奥氏体为分隔晶体的蜂窝结构成长,即共晶渗碳体(领先相)的(0001)面是共晶团的基础,排列得很整齐的奥氏体芯棒沿[001]方向嵌入渗碳体基体,形成蜂窝状共晶团。但在最初,共晶团并不具有规律的蜂窝结构,常在渗碳体团之间生长着奥氏体的片状分枝,但逐渐地它们便成为杆状。这个转化与共晶结晶前沿的杂质富集有关,所形成的成分过冷非常适宜于凸起部分的长大。但由于渗碳体的各向异性结构,不大可能在[001]方向有分枝的成长,而奥氏体则可能垂直于共晶团基面的方向发生分枝。奥氏体的长大是周围液体富碳,促使渗碳体又在奥氏体分枝间生长,是奥氏体形成为被分隔开的晶体,这就是所谓莱氏体的侧向生长(图1-9),最后,在连续的渗碳体基体中构成蜂窝状的共晶体。图1-10所示的是变态莱氏体的形貌,图中的珠光体呈黑色斑点或条块状,渗碳体基体呈白色。

亚共晶白口铸铁中的初生相为奥氏体,在液相线以下温度自液相中析出。初生奥氏体呈树枝状生长,形成沿散热方向得到主要发展的树枝状晶粒。随着温度的继续下降,奥氏体晶粒不断长大,残留液相的成分逐渐富碳而接近共晶点成分。至共晶温度以下,发生共晶转变,其生长方式和前述相同。图1-11为亚共晶白口铸铁的典型金相组织,它由树枝状初生奥氏体和莱氏体组成。

过共晶白口铸铁的一次结晶从过冷到液相线以下温度时析出初生渗碳体,初生渗碳体具有带有锯齿状边缘的板状生长方式,在金相试样磨面上常表现为粗直的黑亮条状。随着温度继续下降,初生渗碳体不断长大,残留熔体的成分逐渐接近共晶点,当温度进一步下降到介稳定系共晶温度以下时,发生共晶转变。过共晶白口铸铁的典型金相组织如图1-12所示,图中黑亮板状即为初生渗碳体,其余部分为莱氏体。莱氏体中的奥氏体经共析转变已变为珠光体。

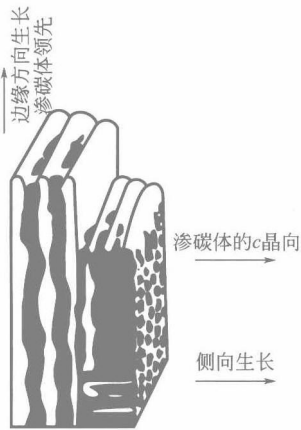


图 1-9 莱氏体的“边缘方向生长”及“侧向生长”

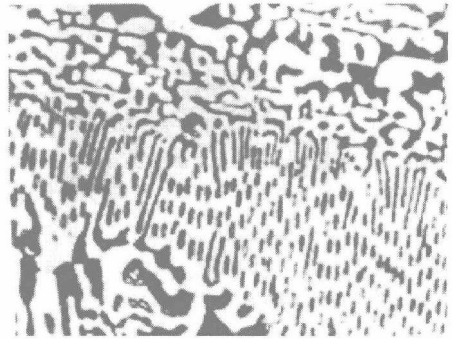


图 1-10 共晶白口铸铁的室温平衡组织

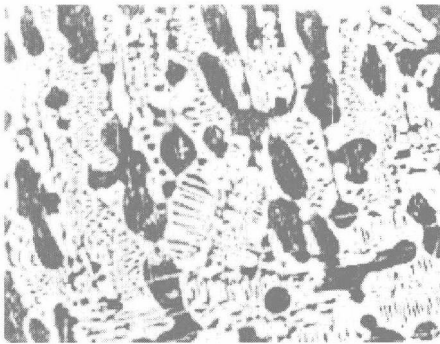


图 1-11 亚共晶白口铸铁的室温平衡组织



图 1-12 过共晶白口铸铁的室温平衡组织

在普通的白口铸铁中，渗碳体共晶组织不仅可以是莱氏体型，而且也可以是板条状渗碳体型。前者一般在过冷度较小的条件下形成，如果在过冷度较大的条件下凝固，则趋向于形成板条状渗碳体，此时共晶生长以片状渗碳体和奥氏体呈分离形式进行，亦是一种离异型共晶组织。这种板条状渗碳体共晶组织的白口铸铁比具有莱氏体共晶组织的白口铸铁有较高的性能，特别是韧性。

1.2.3 灰铸铁的一次结晶

(1) 初生奥氏体的结晶

初生奥氏体树枝晶对铸铁的组织及力学性能有间接或直接的影响，它在灰铸铁中的作用与钢筋在钢筋混凝土中的作用一样，能起到骨架的加固作用，并能阻止裂纹的扩展。

当凝固在平衡条件下进行时，只有当化学成分为亚共晶时才会析出初析奥氏体。其实在非平衡条件下，铸铁中存在一个共生生长区，而且偏向石墨的一方，因而在实际情况下，往往共晶成分，甚至过共晶成分的铸铁在凝固过程中亦会析出初析奥氏体。

如图 1-13(a) 所示，当亚共晶铁水冷却到液相线以下时，奥氏体开始从熔体中析出，随着温度下降，和奥氏体平衡的铁水含碳量沿液相线变化，碳浓度随温度下降而上升，与此同时，已结晶的奥氏体含碳量沿固相线变化，随温度下降也上升，至共晶平衡温度时，奥氏体中碳的最大溶解度为 2.11%，铁水含碳量为 4.26%。

奥氏体为面心立方体，其原子密排面为 (111) 面，当奥氏体直接从熔体中形核、成长时，只有按密排面生长，其表面能最小，析出的奥氏体才稳定，由原子密排面 {111} 构成

的晶体外形是八面体。八面体的生长方向必然是八面体的轴线，即 $[100]$ 方向，由于八面体尖端的快速生长，便形成了奥氏体的一次晶枝，在一次晶枝上长起微小的突起，以此为基础长出二次晶枝，进而长出三次晶枝，最后长成三维树枝晶，图 1-13(b) 为奥氏体生长示意图。图 1-14 为灰铸铁中的奥氏体枝晶的三维形貌。奥氏体枝晶生长的特点之一是晶枝的生长程度不同，有的晶枝生长快，有的晶枝因前沿有溶质元素的富集而生长受到阻碍，因而生长较慢，故铸铁中的奥氏体枝晶往往具有不对称、不完整的特征，加上奥氏体枝晶的二维形貌实际上是三维树枝晶在不同切面上的反映，因而便呈现出更加复杂的形态。

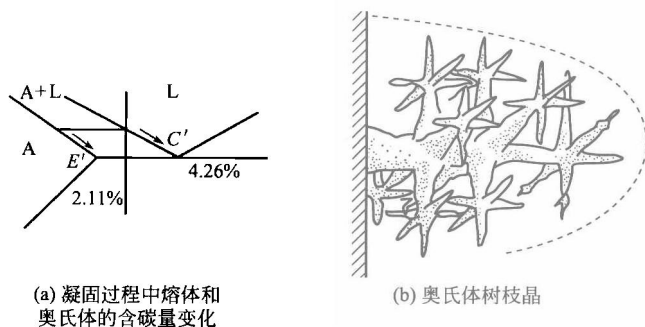


图 1-13 奥氏体的结晶及其形态

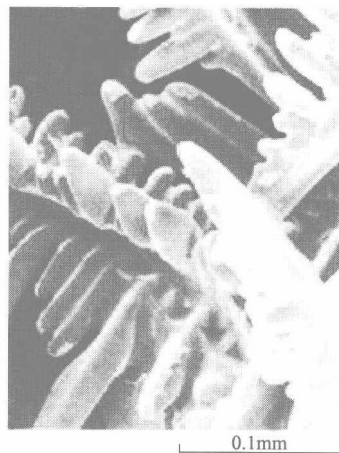


图 1-14 灰铸铁中的奥氏体枝晶三维形貌

奥氏体枝晶中的化学成分不均匀性是由凝固过程所决定的。按照相图，先析出的奥氏体枝晶芯部碳量较低，随着温度下降，奥氏体含碳量沿固相线变化，即碳逐渐增高，形成所谓芯状组织。对奥氏体枝晶及其结晶前沿的微观分析表明，在初析奥氏体中有硅的富集，锰则较低，而在枝晶间的残存液体中，则是碳高、锰高、硅低。这样，在奥氏体的生长过程中，在结晶前沿就有不同元素的富集或贫乏，如形成了硅的反偏析及锰的正偏析，即存在着较大的浓度不均匀性。

研究发现，与碳亲和力小的石墨化元素（如 Al、Cu、Si、Ni、Co）在奥氏体中皆有富集，说明在奥氏体芯部的含量高于奥氏体边缘的含量，即形成晶内反偏析。白口化元素（Mn、Cr、W、Mo、V），它们与碳的亲和力大于铁，富集于共晶液体中，在奥氏体内则呈中心浓度低，边缘浓度高的正偏析。

由于在奥氏体内部以及奥氏体间剩余液体中都存在成分上的不均匀性，因此它既可对铸铁的共晶凝固过程发生影响，如在共晶凝固时，可激发由按稳定系凝固向亚稳定系凝固的转变，促使形成晶间碳化物，又可对凝固以后的固态相变或热处理过程发生影响，如破碎状铁素体的获得，就是在热处理时利用了奥氏体内部的成分不均匀性的特点。因此，这是一个很值得注意的问题。

影响奥氏体枝晶数量及粗细的因素主要有化学成分、合金元素以及冷却速度。例如，加入 $0.005\% \sim 0.01\%$ Ti 可在铁水中形成 TiN 或 Ti(CN)，对奥氏体起非均质晶核作用，游离钛原子又促进成分过冷，以致奥氏体枝晶变长，使奥氏体枝晶占据更大的空间，从而提高了强度，并减少铸件开裂的程度。

(2) 共晶凝固

对亚共晶成分的铁液来说，当温度降至略低于稳定系共晶平衡温度时，奥氏体枝晶间的