



铸铁彩色金相学

周继扬 著

 **机械工业出版社**
CHINA MACHINE PRESS



国家科学技术学术著作出版基金
大 连 市 人 民 政 府 资助出版
机械工业出版社高水平著作出版基金

铸铁彩色金相学

周继扬 著



机 械 工 业 出 版 社

铸铁彩色金相学是一本利用彩色金相技术研究铸铁液-固相变过程形成的凝固组织(包括石墨、碳化物、奥氏体、共晶体晶界析出物)的结构、形态、转变、相互关系等金属学问题的学术专著。它是根据作者多年的研究成果及国内外最新文献撰写而成。200余幅显示各种条件下凝固组织的彩色照片及近400条反映铸铁理论最新进展的文献信息大大丰富与充实了本书的内容。

本书共5章,除第1章共性导论外,其余4章为:灰铸铁、球墨铸铁、蠕墨铸铁、白口铸铁。每种铸铁均依次论述初生相、共晶相、共晶末期晶界形成相及偏析等内容。

本书可供从事铸造与材料工程方面的科研、教学和工程技术人员阅读,也可作为研究生、大学生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

铸铁彩色金相学 / 周继扬著. - 北京: 机械工业出版社, 2002.7

ISBN 7-111-10453-6

I. 铸... II. 周... III. 铸铁-彩色金相-金相学
IV. TG143

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 043142 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

责任编辑: 余茂祚 版式设计: 冉晓华

封面设计: 姚毅 责任印制: 付方敏

北京铭成印刷有限公司印刷 · 新华书店北京发行所发行

2002 年 9 月第 1 版 · 第 1 次印刷

787mm × 1092mm $\frac{1}{16}$ · 14.75 印张 · 2 插页 · 360 千字

0001 - 3000 册

定价: 98.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换
本社购书热线电话 (010) 68993821、68326677-2527
封面无防伪标均为盗版

本书由

国家科学技术学术著作出版基金

大 连 市 人 民 政 府

机械工业出版社高水平著作出版基金

资 助 出 版

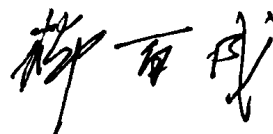
序

随材料工业的发展,各种新材料如雨后春笋般的出现,材料各家族之间的竞争日益剧烈。作为传统金属材料的铸铁尽管具有成本低、铸造性好、易切削、减振耐磨、缺口敏感低等优点,但也面临着质量、性能和品种的严重挑战。各国从事铸铁工作的专家与工程技术人员对此极为重视,30多年来,在如何提高铸铁性能,扩大用途,将高新技术(如计算机)向其渗透、交叉与融合方面做了许多工作。但是,由于铸铁是一种多元、多相合金,组织多样,结构复杂,仍具极大的开发潜力与研究空间。要发展铸铁材料,基础理论研究是重要的前提。其中,铸铁的结晶凝固过程研究及石墨形态控制机理更是提高铸铁性能及开发新型铸铁的科学基础。

周继扬教授撰写的《铸铁彩色金相学》是涉及利用彩色金相技术研究铸铁各凝固组织有关金属学问题的一本理论专著。作者在书中用大量彩色图片陈述凝固过程的组织形成及它们之间的相互关系,从这些彩色照片可观察到在常规金相中未能显示的结晶现象,获得较多有关铸铁在凝固过程发生的相变信息。此外,在观点上,作者除重视高碳相在铸铁中的地位外,还特别强调奥氏体对铸铁凝固、石墨形状及铸铁品质的作用,同时突出了对共晶团周界区结晶行为的研究与它对铸铁力学性能的影响。本书的这些特点大大拓宽了读者的思考空间使该书极具阅读价值。

作者长期从事铸铁理论及应用的研究与教学工作,曾在德国亚琛工业大学铸造研究所攻读博士学位。从那时起开始用彩色金相技术进行铸铁的凝固理论研究,回国后一直坚持在此领域默默工作。《铸铁彩色金相学》是作者多年来在这方面的研究成果,辛勤劳动的结晶。该书内容丰富,理论观点近代,论述朴实简明,对深化铸铁一次结晶组织的认识很有帮助,是一本推动铸铁凝固理论研究十分难得的著作。

深信这本书的出版将为提高我国铸铁理论研究水平发挥积极作用,为此,我向广大从事铸铁与材料工程的科研、教学和工程技术人员推荐这本书。



2002.8.20

柳百成同志是中国工程院院士、清华大学教授

前 言

本书是根据作者多年的研究成果及近20年国内外文献资料综合撰写而成的。它是借助彩色金相方法将高温组织及室温转化相进行彩色显示,然后根据获得的金相组织用铸铁的现代凝固结晶理论去论述凝固组织的形成、转变及相互关系的一部学术专著。

铸铁金相学通常包括液态金属相变及固相转化两部分内容。但是,本书只阐述液/固相变中石墨、碳化物、奥氏体、共晶体等凝固组织的金属学问题,而不涉及铸铁的固态相变。一则出自书写内容的选择,二则由于凝固过程的重要。随现代凝固理论的进步,控制材料凝固过程已成为提高传统材料性能和开发新型材料的重要途径。凝固组织不仅直接影响铸铁的物理力学性能,还影响铸件的内部品质。

彩色金相是本书使用的研究方法,书中五彩缤纷的金相图像不仅给人以美的享受,更主要是它比黑白金相能提供丰富的结晶信息;能同时示出液态相变及固相转化时的组织;可以在室温下再现凝固过程,利于形象、直观、深刻地揭示铸铁金相学规律。

作者根据自己的研究工作体会在书中对下列问题给予较多的介绍:

1. 奥氏体的作用 长期以来,人们始终关注对铸铁组织中石墨相的研究,而对另一个重要相分——奥氏体却较少问津。研究证实,奥氏体对铸铁的凝固进程、石墨的形成、铸件内在质量、物理力学性能有重要影响,故它在铸铁金相学中的位置应给予必要的重视。

2. 共晶团周界的结晶行为 晶界对合金强韧化的作用是众所周知的事实,但这一强化原理在铸铁材料中研究不多。铸铁是典型的共晶型合金,因此,共晶团周界结构是反映凝固组织晶界状况的一项重要内容。本书对共晶残存液体结晶组织观察表明,晶界组织的多样性是影响制取优质、高性能铸铁不可忽视的因素。

3. 宏观金相的研究 实际铸件都是在远超出晶粒尺度外的热场、流场下凝固,金相组织、性能、缺陷及均匀性不可避免地要受热场、流场影响。所以,宏观金相是铸铁金相学的重要组成部分。作者在以微观组织为主要研究对象的基础上,在书中尽可能多的介绍宏观组织形貌、低倍组织特征、宏观与微观对应关系等研究成果。

本书内容除使用必要的文字叙述外,还借助大量图片给予表述,尽量以图代文、图文并茂,简明扼要、客观真实。

由于本人水平所限,全书在内容陈述、结构体系、理论观点诸多方面难免无错或不当,望读者不吝指教。

作者对本书出版提供资助的国家科学技术学术著作出版基金委员会、大连市人民政府、机械工业出版社高水平著作出版基金委员会表示感谢。同时,十分感谢柳百成院士为本书写序。另外,对本书的内容、出版做过重要帮助的德国亚琛工业大学恩勒(S.Engler)教授、钟凤琪副教授、原大连市市长薄熙来同志、刘国恒教授、余茂祚研究员级高工、方克明教授、徐卫平工程师、高波博士生以及其他多位博士、硕士生以及大连理工大学材料中心实验室致以深切的谢意。

最后,必须感谢德国大众汽车公司基金会(VW-Stiftung)批准的“铸铁凝固行为”(Erstarrungsverhalten von Eisen-Gußwerkstoffen)合作研究项目对完成本书涉及的理论研究工作给予的经费支持。

作 者

作者介绍

1936年生，1959年毕业于大连工学院（现大连理工大学）。1986年于原联邦德国亚琛工业大学获博士学位。大连理工大学教授、博士生导师，中国机械工程学会铸造分会第七、八、九届理事、全国铸铁及熔炼专业委员会委员、“现代铸铁”杂志及“铸造世界报”编委；长期从事铸造合金特别是铸铁领域的研究工作，发表论文90余篇（含国外杂志发表30篇），合编《铸铁及熔炼》、《球墨铸铁》、《圣泉铸工手册》，独编著《冲天炉问答》，独著《厚壁球铁的凝固与组织》（德文版）及《铸铁彩色金相学》等专业书籍。获德国发明专利一项。

目 录

序	
前言	
第1章 导论	1
1.1 铸铁的液态结构	1
1.1.1 Fe_3C 分子	1
1.1.2 碳簇 $(\text{C}_6)_n$	1
1.1.3 铁液的遗传性	2
1.2 铁-碳相图	3
1.2.1 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图、 $\text{Fe}-\text{C}$ (石墨) 相图并存的理论依据	3
1.2.2 铁-碳双重相图	3
1.2.3 铁-碳-硅三元相图	5
1.2.4 合金元素对铁-碳 相图的影响	6
1.3 铸铁的非平衡凝固	6
1.3.1 $\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}$ 凝固 相图的建立	6
1.3.2 铸铁的非平衡凝固 概念与过程	8
1.4 铸铁稳定系与介稳定系 的转化	12
1.4.1 铸铁的灰口或白口 凝固趋势	12
1.4.2 影响铸铁灰口(或白口) 凝固的因素	13
1.5 铸铁的彩色金相技术	18
1.5.1 热碱法彩色金相原理	18
1.5.2 热碱法彩色金相特点	19
1.5.3 热碱法彩色金相操作工艺	22
参考文献	24
第2章 灰铸铁	26
2.1 铸铁中的石墨	26
2.1.1 石墨的晶体结构	26
2.1.2 石墨的晶体缺陷	27
2.1.3 石墨形核的条件	30
2.1.4 石墨生长机制	31
2.1.5 石墨生长中的分枝	32
2.2 初生片状石墨的结晶	34
2.2.1 初生(C、F型)石墨结晶 的热力学	34
2.2.2 初生石墨的析出	34
2.2.3 Kish 石墨	34
2.3 灰铸铁初生奥氏体的结晶	35
2.3.1 初生奥氏体结晶热力学	35
2.3.2 初生奥氏体的形核	36
2.3.3 初生奥氏体的生长	36
2.3.4 初生奥氏体的宏观凝固形态	39
2.3.5 影响奥氏体枝晶数量 的因素	40
2.3.6 初生奥氏体枝晶对灰铸铁 性能的影响	41
2.4 灰铸铁的共晶结晶	43
2.4.1 共晶结晶的热力学	44
2.4.2 共晶晶粒(共晶团)的形核 与灰铸铁的孕育	44
2.4.3 共晶团的生长——石墨片 外围奥氏体晕圈的形成与 石墨不断分枝	48
2.4.4 共晶团的分类	50
2.4.5 共晶石墨(A、D、E、B型 及珊瑚状石墨)的形成	50
2.5 灰铸铁共晶末期最后凝固 LTF区铁液的结晶	55
2.5.1 LTF区铁液的结晶特点	55
2.5.2 LTF区铁液的结晶	56
2.5.3 LTF区凝固组织对灰铸铁性能	

的影响·····	59	3.5.3 夹杂物·····	109
2.6 铸铁的偏析·····	63	3.5.4 奥氏体及其转化组织·····	109
2.6.1 微观偏析的度量·····	63	3.5.5 缩松·····	109
2.6.2 影响铸铁微观偏析的因素·····	64	3.6 球墨铸铁的凝固形貌·····	116
2.6.3 灰铸铁微观偏析特点·····	65	3.6.1 微观凝固形貌·····	116
2.6.4 偏析对灰铸铁组织与 性能的影响·····	67	3.6.2 宏观凝固形貌·····	117
参考文献·····	68	3.6.3 薄壁球墨铸铁的凝固·····	122
第3章 球墨铸铁 ·····	72	3.6.4 厚壁球墨铸铁的凝固·····	125
3.1 球状石墨的形核·····	72	3.6.5 球墨铸铁凝固品质的评价·····	138
3.1.1 形核物质·····	72	3.7 球墨铸铁的偏析·····	142
3.1.2 形核机制·····	73	3.7.1 元素在球墨铸铁中的 偏析行为·····	142
3.1.3 球墨铸铁的孕育·····	77	3.7.2 影响球墨铸铁偏析的因素·····	144
3.2 球状石墨的生长·····	80	3.7.3 偏析对球墨铸铁组织及 性能的影响·····	148
3.2.1 球状石墨生长的工艺条件·····	80	参考文献·····	150
3.2.2 晶体按球状生长的 结晶学条件·····	81	第4章 蠕墨铸铁 ·····	157
3.2.3 石墨球的缺陷生长及 过冷的作用·····	83	4.1 蠕虫状石墨的形核·····	157
3.3 球墨铸铁中的奥氏体枝晶·····	89	4.1.1 蠕虫状石墨的形核与蠕墨 铸铁的孕育·····	157
3.3.1 球墨铸铁的奥氏体枝晶分类·····	91	4.1.2 蠕虫状石墨的雏晶·····	158
3.3.2 奥氏体枝晶的形成·····	91	4.2 蠕虫状石墨的生长·····	159
3.3.3 影响奥氏体缓冷枝晶的因素·····	96	4.2.1 形成蠕虫状石墨的 工艺条件·····	159
3.3.4 奥氏体枝晶对缩松的影响·····	97	4.2.2 蠕虫状石墨的生长机制·····	161
3.3.5 奥氏体枝晶对球墨铸铁 性能的影响·····	98	4.3 蠕墨铸铁初生相的结晶·····	166
3.4 球墨铸铁的共晶结晶·····	98	4.3.1 初生奥氏体·····	166
3.4.1 球墨铸铁的离异共晶·····	98	4.3.2 初生石墨球·····	167
3.4.2 石墨球外围奥氏体晕 圈的形成·····	99	4.4 蠕墨铸铁的共晶结晶·····	169
3.4.3 石墨球在奥氏体晕圈 内的生长·····	104	4.4.1 共晶团的核心·····	169
3.4.4 石墨形状与奥氏体 外壳的关系·····	105	4.4.2 共晶团的形成过程·····	169
3.5 球墨铸铁共晶末期最后凝固 LTF区铁液的结晶·····	109	4.4.3 蠕虫状石墨共晶团的 特点·····	170
3.5.1 晶间碳化物·····	109	4.5 蠕墨铸铁共晶末期 LTF 区 铁液的结晶·····	173
3.5.2 畸形石墨·····	109	4.5.1 LTF 区铁液的特点·····	173
		4.5.2 在 LTF 区形成的组织·····	175
		4.6 蠕墨铸铁的凝固形貌·····	177

4.6.1 蠕墨铸铁的凝固过程·····	177	5.4.1 初生奥氏体形态·····	198
4.6.2 蠕墨铸铁的凝固冷却曲线 特点·····	179	5.4.2 影响初生奥氏体形态的 因素·····	200
4.6.3 蠕墨铸铁的凝固形貌·····	179	5.4.3 初生奥氏体形态对白口铸铁铸 造缺陷的影响·····	200
4.7 蠕墨铸铁的偏析·····	182	5.5 白口铸铁的共晶结晶·····	202
参考文献·····	184	5.5.1 共晶结晶的热力学与动 力学·····	202
第5章 白口铸铁 ·····	186	5.5.2 普通白口铸铁的共晶结晶··	202
5.1 概述·····	186	5.5.3 高铬白口铸铁的凝固 及共晶结晶·····	206
5.1.1 普通白口铸铁·····	186	5.5.4 钨系白口铸铁的共晶结晶··	214
5.1.2 低合金白口铸铁·····	186	5.5.5 白口铸铁共晶组织的改性··	215
5.1.3 高合金白口铸铁·····	186	5.6 白口铸铁共晶末期 <i>LTF</i> 区铁液的 结晶·····	217
5.1.4 合金元素在白口铸铁中的 作用·····	188	5.6.1 普通白口铸铁 <i>LTF</i> 区铁液的 结晶·····	217
5.2 白口铸铁中的碳化物·····	190	5.6.2 高合金白口铸铁 <i>LTF</i> 区的 结晶·····	217
5.2.1 碳化物的类型·····	191	5.7 白口铸铁的偏析·····	218
5.2.2 碳化物的特性·····	193	5.7.1 元素在低合金白口铸铁中的 分布·····	218
5.3 白口铸铁初生碳化物的结晶·····	194	5.7.2 元素在高铬铸铁中的分布··	220
5.3.1 初生渗碳体(Fe_3C)结晶的热 力学与动力学·····	194	参考文献·····	221
5.3.2 初生渗碳体(Fe_3C)的结晶··	195		
5.3.3 初生碳化物(M_7C_3)的结晶··	197		
5.3.4 初生碳化物(M_6C)的结晶·····	197		
5.4 白口铸铁初生奥氏体的结晶·····	198		

第1章 导 论

铸铁是以Fe、C、Si为主要元素的多元共晶合金。工业上的铸铁成分依铸铁种类不同波动于： $w(\text{C})=2.4 \sim 4.0\%$ ， $w(\text{Si})=0.8\% \sim 3.2\%$ ， $w(\text{Mn})=0.2\% \sim 2.0\%$ ， $w(\text{P})=0.05\% \sim 1.2\%$ ， $w(\text{S})=0.01\% \sim 0.15\%$ 。有时为获得某些特种性能，还外加一些相应的合金元素。

根据凝固时碳元素析出形态(石墨或碳化物)的不同及宏观断口所出现的差异，铸铁分为灰铸铁、白口铸铁以及麻口铸铁。在灰口凝固的铸铁中依据石墨的形状又分为灰铸铁、蠕墨铸铁及球墨铸铁。可锻铸铁介于白口与灰口分类之间，白口生坯属白口凝固铸铁，热处理后的可锻铸铁成品因碳已转变成石墨，归类于灰铸铁类。

各种类型的铸铁凝固时按各自的结晶特点发生组织变化。但是，不管哪种铸铁，凝固时都存在一些相同的问题，发生类似的结晶现象，遵循共同的结晶规律。如铸铁的液态结构、铸铁的非平衡凝固、灰口与白口凝固的转化等，这些内容不仅出现在灰铸铁、也出现在球墨铸铁、蠕墨铸铁以及白口铸铁的凝固过程之中。

1.1 铸铁的液态结构

铸铁在从液态向固态相变过程中，熔液的结构对相分结晶、凝固组织的形成以及铸铁的缺陷有重要影响。

在一般过热状态下，铁液中的原子与其他金属溶液一样是近程有序的。铸铁是一种高碳多元Fe-C合金，碳在铁液中的存在形态是铸铁液态结构的重要特征。研究表明，在铁液中存在未溶解的碳分子(C_6 、 C_2)，统称 C_n ，以及由它们堆积而成的碳簇 $(\text{C}_6)_n$ 。即使各元素全部处于熔融状态，铁液也绝非单相液体，而是一种多相的熔液(或悬浊)。

1.1.1 Fe_3C 分子^[1, 2, 3]

从热力学角度分析，在Fe-C熔体中存在 Fe_3C 分子的假设是可能成立的，因为 Fe_3C 的形核能比石墨小， Fe_3C 更为稳定，促使富C区容易生成 Fe_3C 簇。另外含 $w(\text{C})=6.67\%$ ，比 $w(\text{C})=100\%$ 的石墨更易形成。当铁液温度较高时，形成石墨所需要的碳浓度相对要高，石墨越不易存在。碳化物的结构有多种形态，在熔液中的碳化铁分子是 Fe_3C 。但它不是固态晶体，在熔液中是类似渗碳体结构的短程有序原子区域。

1.1.2 碳簇 $(\text{C}_6)_n$

碳簇是由若干碳分子 C_n 组成的微观集团。当熔液处于长时间高温停置，碳簇会分解成 C_n 分子并进一步分解成碳原子，此时才表现出Fe-C的理想熔融状态。

通过对液相线以上20℃左右的Fe-C合金的X射线、中子扩散和声速测量，发现 $w(\text{C}) < 1.8\%$ 的铁液，最近邻的Fe原子间距 r_1 及最近邻原子的数目 N_1 呈上升趋势，见图1-1。 $w(\text{C}) > 1.8\%$ 时，相邻Fe原子间距保持常数，而最近邻原子的数目持续上升。在 $w(\text{C})=3.0\% \sim 5.5\%$ ，距离和数目不变。当 $w(\text{C}) > 3.5\%$ ，在熔液中存在较多富碳短程有序区域，意味着由于碳的增加，熔体变得更粘稠。粘度测量结果示于图1-2，随含碳量增加，粘度上升。进入短程有序区时，形成碳集团的胶状分布系统。在碳含量 $w(\text{C}) > 2\%$ 的Fe-C系

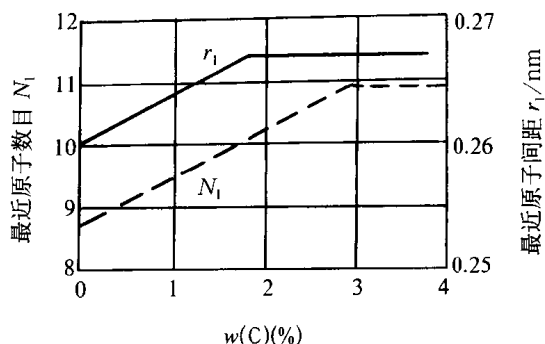


图 1-1 最近 Fe 原子间距 r_1 、最近原子数目 N_1 与铁液含碳的关系 [2]

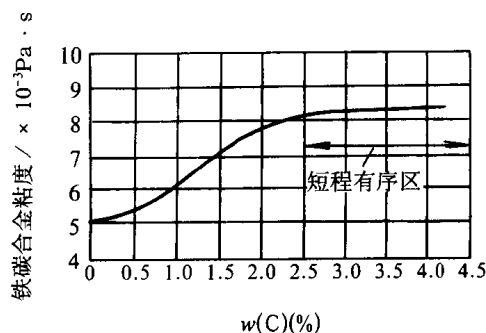


图 1-2 Fe-C 合金的粘度与含碳量的关系 [2]

熔液中含有碳的微观集团 $(C_6)_n$ 。在 $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ 时, $(C_6)_n$ 的区域直径约为 $1 \sim 10\text{nm}$, 在熔液中的计算数量是 2.7×10^7 个 $/\text{mm}^3$ 。碳集团的大小和数量取决于含碳量、熔液温度及高温保持时间。随含碳量增加、硅量减少及过热温度的降低, $(C_6)_n$ 区域直径增大。 $(C_6)_n$ 碳簇有明显的作为石墨核心的作用 [4], 对奥氏体的成核与 Fe_3C 的形成也有影响, 图 1-3 示出它们之间的相互关系。从图 1-3 看出: 未溶解的 C_n 分子集团使奥氏体容易形核, 因为随 $(C_6)_n$ 的增多铁液的实际成分将被偏移至共晶区域, 从而促进共晶奥氏体析出。如果过热温度足够高, 时间足够长, 逐渐瓦解转化成 C_6 或 C_2 , 甚至转变成 C 原子, 此时石墨与奥氏体均难成核, 但 Fe_3C 却容易形成。可见, 铁液在高于某一温度时, 有利于 Fe_3C 生成; 这时铁液中的 Fe_3C 比石墨更稳定。在低于某一温度时, Fe_3C 不稳定, 有自发分解为 Fe 和 C 的倾向, 不利于 Fe_3C 生成。这一临界温度受化学成分及其他因素的影响, 当熔液中存在一些强碳化物形成元素时, 会影响 $(C_6)_n$ 碳簇向石墨或向 Fe_3C 转化的倾向。所以, 不能认为存在于铁液的碳集团在任何条件下都促进石墨成核或促进渗碳体结晶。

1.1.3 铁液的遗传性

原始炉料在重熔过程中, 炉料的某种结构、成分、物性方面的信息被保存并传递给后来重新结晶的晶体, 称金属的遗传性。

铸铁的遗传性反映在三方面:

1. 结构信息保留 其特征表现为原炉料中某些组织结构

特点(如碳原子集团种类、颗粒粗细、不均匀性、微观多相组织等)在由炉料—熔液—铸件转变过程中被继承下来。这种现象在实践中经常出现, 如炉料含废钢、白口铸铁多时, 铁液的白口倾向增大, 因为原始 Fe_3C 分子被保留于熔液中作为核心的缘故。同样, 当炉料使用大量含粗大石墨的生铁, 熔化过程未被彻底溶解的 $(C_6)_n$ 集团会促使粗大石墨析出。Жудокормов 借助激冷工艺将硅铁浇注成 $0.5 \sim 2\text{mm}$ 薄片制造快冷孕育剂, 对比处理发现, 快冷硅铁的孕育效果明显改善, 白口数量显著减少, 衰退时间延长。因为这种硅铁含有特别均匀与细小的相结构对孕育产生了积极效果 [5]。

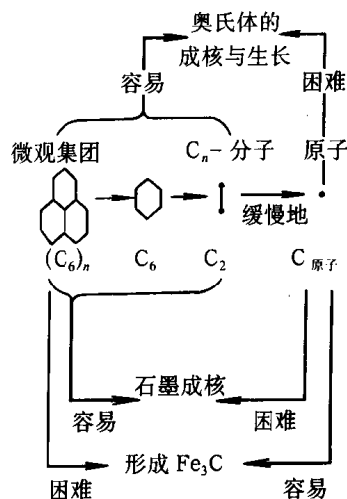


图 1-3 $(C_6)_n$ 碳簇、 C_n 分子、C 原子的转化与形成石墨、 Fe_3C 、奥氏体的关系 [4]

2. 成分遗传效应 除常规元素外, 炉料中还经常含有诸如Pb、Ti、Sb、Sn、As、Bi…等微量元素及Ni、Cu、Cr、Mo、V…合金元素, 它们来自生铁或废钢及混杂的废料, 例如用镀Zn、Al的废旧汽车钢板做炉料可使Zn、Al含量提高。一些元素在熔炼过程被保留于铸件发生各种遗传效应: 强碳化物形成元素促使铸件收缩、裂纹、白口倾向增大; 微量表面活性元素产生网状、魏氏石墨、水草形等特殊石墨形状; 气体元素容易促使气孔形成。因此, 提高炉料纯度是稳定获得高质量铸铁的重要因素^[6]。

3. 物性特征保存 熔液的物理性质(粘度、表面张力)、凝固时的白口、收缩、气孔、裂纹倾向都可能存在遗传效应, 这些性质与炉料有一定关系。当使用不良的炉料, 这些特性中的某一性质被保留, 更换炉料后现象消失。物性遗传的本质在于结构及成分信息的保留。因为熔液中的弥散质点是炉料金属组织信息的遗传因子(或载体), 从炉料遗传下来的弥散质点成为潜在的结晶核心^[7]。

改善不良遗传性的途径有更换炉料、多种炉料搭配使用、进行针对性处理、熔液过热等。其中提高过热温度是有效措施。文献[8]对铁液用X射线测定发现, 当温度提高到1550℃, 熔体结构发生明显变化, 微观均匀性明显提高。

1.2 铁 - 碳相图

1.2.1 Fe-Fe₃C 相图、Fe-C(石墨)相图并存的理论依据

当铁碳合金中的碳量超过在铁液中的溶解度时, 多余的碳会以石墨或碳化物形式存在于合金中, 因而形成Fe-Fe₃C 和 Fe-C(石墨)相图。

1. Fe-Fe₃C 相图 铁和碳可以形成一系列碳化物^[9]: 除渗碳体 Fe₃C(又称 θ 碳化物)外, 还可能存在FeC、Fe₂C、Fe₃C₂、Fe₄C、Fe₅C₂、Fe₆C、Fe₇C₃、Fe₈C、Fe₂₀C₉、Fe₂₃C及Fe₂₃C₆。其中有很多是过渡相或在有杂质元素时才稳定的化合物, 被称做 ϵ 碳化物的Fe₂C以及X碳化物的Fe₃C₂, 在特定条件下, 由 θ 碳化物转化而成。但是由于 $\theta \rightarrow X$ 、 ϵ 的转化温度(为230℃)低, 转变速度很慢, 不容易形成Fe₃C₂及Fe₂C。所以在绝大多数情况下, 渗碳体Fe₃C的热力学稳定性均比X、 ϵ 碳化物高, 渗碳体最稳定。另外, 渗碳体是间隙型的金属间化合物, 碳原子只存在于铁原子的间隙处, 形成渗碳体时不需要铁原子从晶核中扩散出去, 所以渗碳体的形成并不困难。故将渗碳体作为一种组元看待, 由此测定出的铁碳相图即通常广泛应用的Fe-Fe₃C相图。然而, 渗碳体本身也不是充分稳定的, 在较高温度、长时间保温的条件下, 渗碳体会按 $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}_{\text{石墨}}$ 发生分解, 形成石墨。相对于石墨而言, 渗碳体仍然是个介稳相。说明Fe-Fe₃C相图中的所有转变过程是有条件的, 即在冷却速度并非处于无限缓慢下发生, 所以是一种相对平衡。因而相图上的组织不是最稳定的, 可称之为介稳定相对平衡态。

2. Fe-C(石墨)相图 在适当条件下, 碳的质量分数为2.14%以上的铁碳合金可以结晶出石墨。碳以石墨形式析出, 可以通过渗碳体分解, 也可以直接从熔液中结晶或从固溶体中脱溶, 然后合金按Fe-C(石墨)相图进行结晶和固态相变。由于石墨的自由能比渗碳体的自由能低得多, 故从热力学评价, 由石墨组成的Fe-C(石墨)二元相图是最稳定的平衡状态, 是最有条件存在的相图。但是, 从动力学观点看, 按Fe-Fe₃C相图转变也有可能。

1.2.2 铁 - 碳双重相图

将Fe-Fe₃C介稳定相图叠加在Fe-C(石墨)稳定平衡相图上得到所谓复线双重相图, 见

图1-4^[9]。该图是经热力学计算数据绘制而成，与实验测试结果对比误差很小。按最新文献，实线表示铁-石墨相图，虚线表示铁-渗碳体相图(与以往双重相图相反)；当虚线与实线重合时则用实线表示。

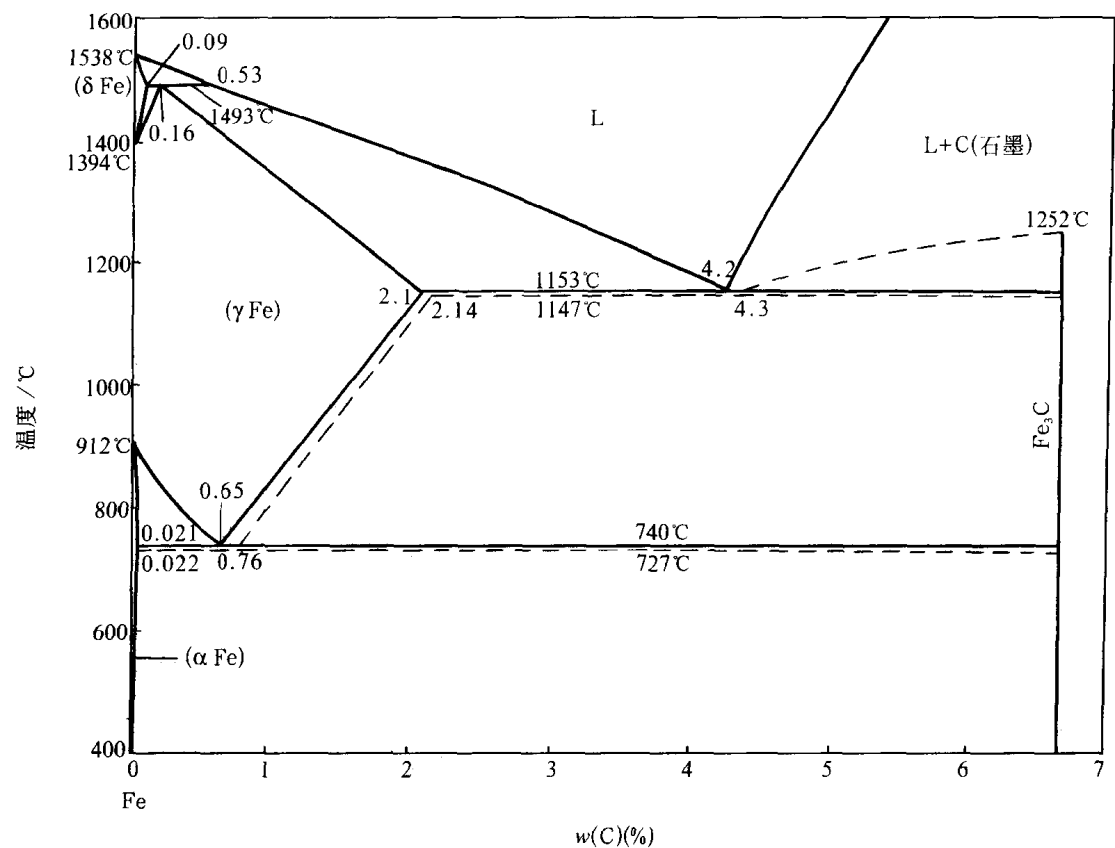


图 1-4 铁碳合金双重相图^[9]

对比 Fe-Fe₃C 和 Fe-C(石墨)相图，可以看出：在同一温度条件下，石墨在熔液、奥氏体和铁素体中的溶解度都比渗碳体的溶解度小；奥氏体-石墨共晶和共析的平衡反应温度分别高于奥氏体-渗碳体共晶(6℃)和共析(13℃)；奥氏体-石墨共晶点和共析点的含碳量也分别低于奥氏体-渗碳体共晶点的 w(C)=0.1% 和共析点的 w(C)=0.11%。

Fe-C 双重相图的特征点参数见表 1-1

表 1-1 Fe-C 双重相图的特征参数^[9]

反 应 式	含碳量(质量分数, %)			温度 /℃	反应类型
稳定 Fe-C(石墨)系					
$g \leftrightarrow L$	0			2862	沸腾
$L \leftrightarrow \delta \text{ Fe}$	0			1538	熔化
$\gamma \text{ Fe} \leftrightarrow \alpha \text{ Fe}$	0			1394	同素异构转化
	0			912	同素异构转化
$L + \delta \text{ Fe} \leftrightarrow \gamma \text{ Fe}$	0.53	0.09	0.16	1493	包晶反应
$\gamma \text{ Fe} \leftrightarrow \alpha \text{ Fe} + \text{C}$	0.65	0.021	100	740	共析反应
$L \leftrightarrow \gamma \text{ Fe} + \text{C}$	4.2	2.1	100	1153	共晶反应

(续)

反应式	含碳量(质量分数, %)	温度 / °C	反应类型
$g \leftrightarrow C$	100	3827	升华
介稳定 $Fe-Fe_3C$ (渗碳体)系			
$\gamma Fe \leftrightarrow \alpha Fe + Fe_3C$	0.76 0.022 6.67	727	共析反应
$L \leftrightarrow \gamma Fe + Fe_3C$	4.3 2.14 6.67	1147	
$L \leftrightarrow Fe_3C$	6.67	1252	同成分熔化

注: g 为气相, 图中未标出, L 为液体。

1.2.3 铁 - 碳 - 硅三元相图

铸铁不仅含铁和碳, 而且还含有较多的硅和一定量的锰。由于普通铸铁含硅量比含锰量高出很多, 常将铸铁简化为铁-碳-硅(Fe-C-Si)三元系合金。在三元合金中高碳相同样可以石墨和渗碳体两种形式出现, 相应也就存在Fe-C(石墨)-Si和Fe-Fe₃C-Si稳定和介稳定三元相图。

如果将 Fe-C-Si 三元相图的 Si 量固定则建立铁 - 碳准二元相图, 见图 1-5。

从图 1-5 不同含 Si 量对比得知, 硅对 Fe-C 相图的作用:

- (1) 使共晶点含碳量和共析点含碳量减少, 即减少碳在共晶体及奥氏体中的溶解度。
- (2) 改变共晶、共析温度。随 Si 量提高, 使稳定系平衡温度提高, 同时又使介稳定系统

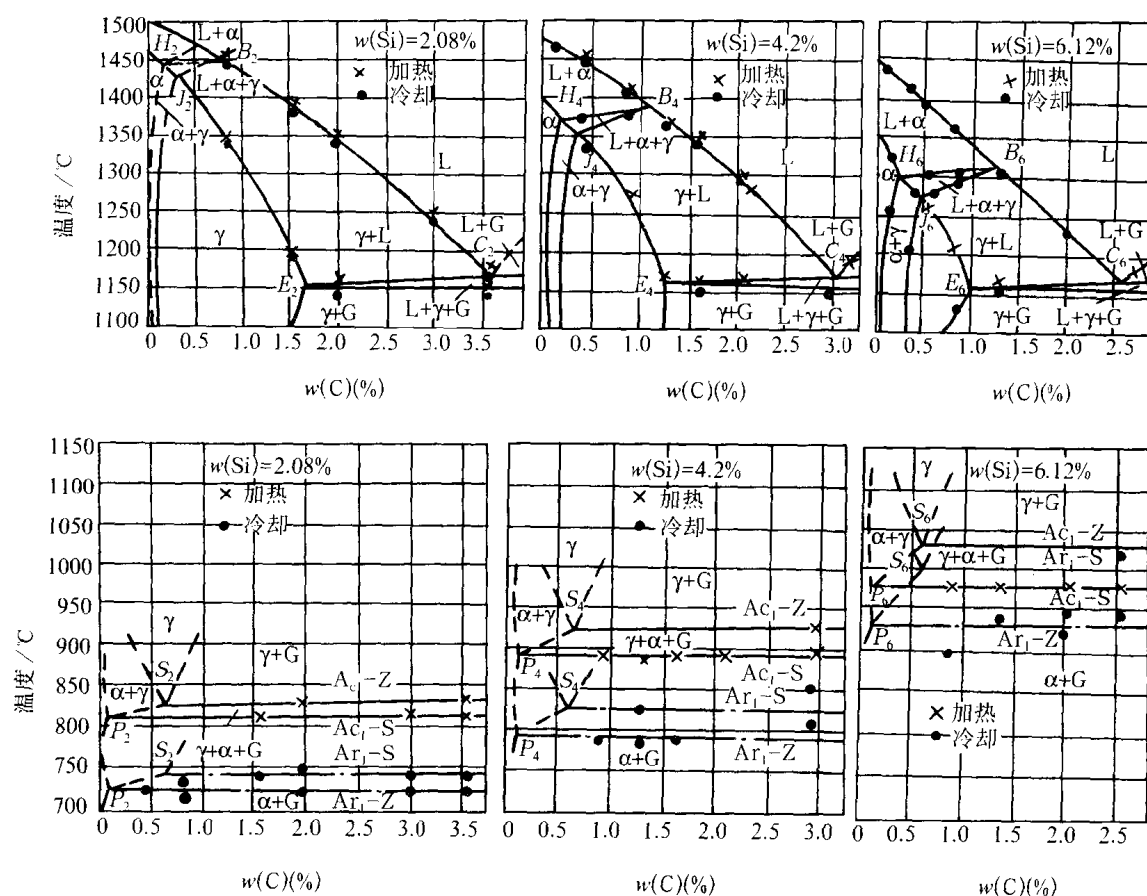


图 1-5 铁 - 石墨 - 硅准二元相图^[10]

“Ac₁-S” “Ac₁-Z” 分别表示加热时临界温度范围的开始及終了

“Ar₁-S” “Ar₁-Z” 分别表示冷却时临界温度范围的开始及終了

的共晶温度下降, 见图 1-6; 硅量还使共析温度明显提高, 大大利于铁素体形成。

(3) 使相图上出现共晶、共析三相共存区。此时的共晶区为液相 + 奥氏体 + 石墨; 共析区为: 奥氏体 + 铁素体 + 石墨。

(4) 缩小奥氏体区。含硅高的 Fe-C 合金, 当 $w(\text{Si}) > 10\%$ 时, 在 Fe-C-Si 相图上, 奥氏体区明显缩小直至消失。

硅引起的上述改变均有利于石墨的析出, 使 Fe-Fe₃C 介稳定系向 Fe-C(石墨) 稳定系转变。

1.2.4 合金元素对铁 - 碳相图的影响

多元系的 Fe-C 相图是极为复杂的, 从研究铸铁的凝固角度考虑, 首先关心的是各元素对铁碳相图上奥氏体液相温度及共晶温度的影响。常使用的合金元素对 Fe-C 介稳定系及稳定系平衡共晶温度 t_{EM} 、 t_{EG} 的影响趋势于图 1-7 所示^[12]。元素对 t_{EM} 、 t_{EG} 的影响规律为: 石墨化元素(Si、Ni、Cu、Co)降低介稳定共晶温度 t_{EM} , 而提高稳定共晶温度 t_{EG} , 使 $t_{\text{EM}}-t_{\text{EG}}$ 区间扩大; 碳化物稳定元素(Cr、V)提高 t_{EM} , 降低 t_{EG} , 缩小 $t_{\text{EM}}-t_{\text{EG}}$ 区间。

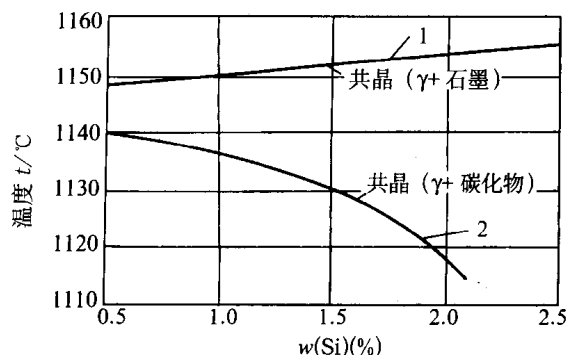


图 1-6 硅对共晶温度的影响^[11]

1—稳定系平衡共晶温度 (γ + 石墨)

2—介稳定系共晶温度 (γ + 碳化物)

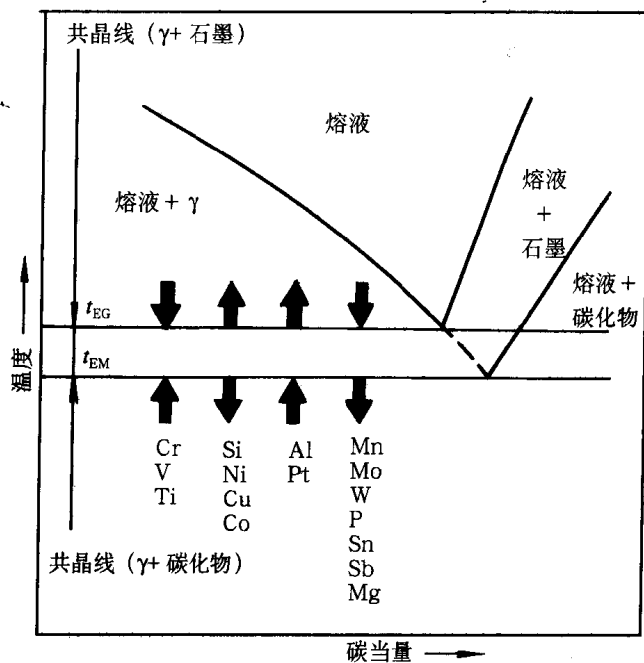


图 1-7 合金元素对 Fe-C 介稳定系、稳定系平衡共晶温度 t_{EM} 、 t_{EG} 的影响

1.3 铸铁的非平衡凝固

1.3.1 Fe-C-Si 凝固相图的建立

由于实际铸铁件的化学成分杂质多、熔液核心状态复杂、冷却速度快等原因, 它们的结晶条件与建立在热力学计算基础上的平衡相图或在特定环境(冷却速度缓慢到 $0.5 \sim 2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、

使用纯净原料、真空下熔炼)下测定的平衡Fe-C相图的条件有很大差别。这种差别,促使铸铁在凝固时容易在不平衡条件下从稳定的Fe-C(石墨)系转变到介稳定的Fe-Fe₃C系结晶,故平衡相图不宜用于实际铸铁件的凝固分析。

Heine^[13]为了能切合实际地分析铸铁的凝固组织,在接近实际状况的炉料、熔炼工艺及冷却条件下浇注试样,借助热分析测试出的冷却曲线建立起铁-碳(或碳当量)相图,然后以此图为依据确定温度-成分-组织的关系。由于相图仅考虑液-固转变区的关系,故称凝固相图。鉴于冷却曲线是在更实际的境环下测试的,所以,凝固相图不是平衡状态下的相图,而是考虑到各种实际条件之后,对铸铁各凝固组织(奥氏体、石墨、碳化物、共晶体)的形成温度、成分界定的描述。

图1-8是Fe-C-Si稳定系与介稳定系凝固相图。建立此相图的条件是:热分析的样杯尺寸应满足铁液从1300℃下降到1000℃时约为4~6min,在工频炉中熔化,炉料使用生

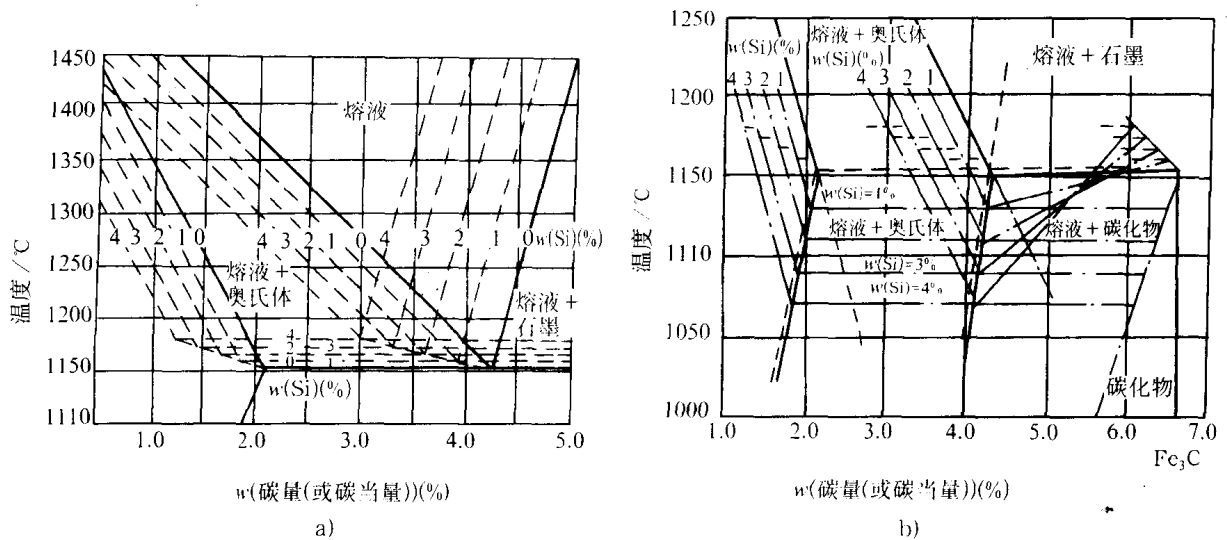


图1-8 Fe-C-Si凝固相图^[13]

a) 稳定系 b) 介稳定系

铁、废钢及硅铁,过热到1500~1540℃保温。测试介稳定系凝固的冷却曲线时在铁液中加入 $w(\text{Te})=0.005\% \sim 0.02\%$ 。

Fe-C-Si铸铁凝固相图上的奥氏体液相线、石墨液相线、碳化物液相线、共晶温度、共晶成分的界线均可依熔化工艺、熔液处理、冷却速度的改变而移动^[13, 14]。

1. 奥氏体液相线温度 t_{AL} 碳当量、过热温度、保温时间、炉料、熔化过程的氧化气氛,甚至炉型、炉渣以及炉衬种类,都是熔化工艺中能引起凝固相图 t_{AL} 线移动的因素。随铁液氧化程度提高, t_{AL} 温度呈逐渐升高趋势,见图1-9所示。

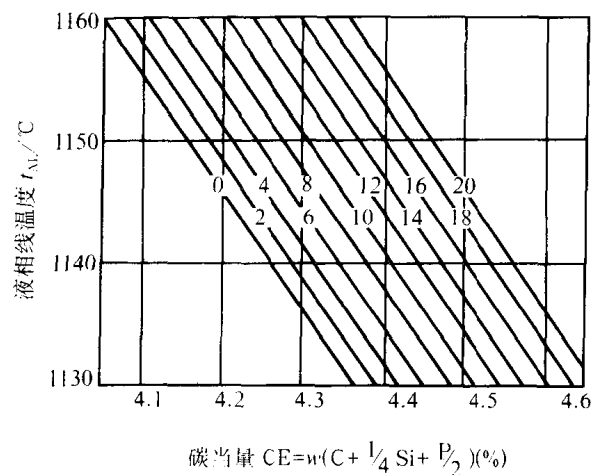


图1-9 铁液氧化程度与 t_{Ai} 的关系^[15]
(线簇上数字表示氧化程度,高数值代表强氧化)