

# 谈谈奥妙的“碳” (二)

中国铸造协会 (北京 100044) 李传斌

## 三、铸铁和铸钢中的碳

碳还有一种非常奇妙的特点, 即不溶于大多数的酸性或碱性溶液, 而在熔融的液态铁中却有相当高的溶解度; 同时, 在常温下的固态铁中, 碳的固溶度又很小。因此, 铁液凝固、冷却时, 溶于其中的碳将因具体条件不同而以不同的形态析出: 可以是质地柔软的石墨; 也可以是硬度很高的碳化物。钢、铁中的石墨和碳化物又都可以有多种不同的形态及不同的数量。这样, “碳”就可以使铸铁和铸钢的性能千变万化, 说它非常奇妙一点也不过分。

影响碳自铁液和固态铁中析出的因素很多, 如碳的含量、其他合金元素含量、冷却条件、各种特殊的铁液处理的方法和铸件的热处理方式等。铸造工作者的一项重要任务, 就是在各方面创造适当的条件, 控制碳的析出, 使铸铁或铸钢具有所要求的性能。

古往今来, 铸造行业中不知有多少仁人志士为认识和控制“碳”奉献了毕生精力, 采用各种最新的科技成果对此进行研究和探索。回顾他们所取得的成就, 真可说是硕果累累。正因为如此, 历史悠久的铸造行业才能不断吸收各种新技术而与时俱进, 保持长盛不衰。

### 1. 铸钢中的碳

与铸铁相比, 碳在铸钢中的形态是比较简单的, 除一种特殊的“石墨钢”外, 基本上都以碳化物的形态析出, 而不以石墨的形态析出。

石墨钢是含碳量相当高的过共析钢, 经适当的热处理后, 所含的碳一部分以石墨的形态析出, 因而兼有铸钢和铸铁的性能。由于组织中含有游离石墨, 是一种耐磨损的结构材料, 曾用于制造曲轴、冲压模具等构件。近 30 年来, 由于球墨铸铁和蠕墨铸铁生产工艺的进步和性能的改善, 石墨钢的应用已经很少。

铁-碳合金中的碳化物是碳化铁 ( $Fe_3C$ ), 通常称为“渗碳体”, 是具有复杂晶体结构的间隙化合物, 硬度约 950~1050HV。渗碳体的晶体结构如图 4 所示, 碳

原子构成正交晶格, 三个坐标轴间的夹角都是  $90^\circ$ , 三个晶格常数  $a = 45.235\text{nm}$ 、 $b = 50.888\text{nm}$ 、 $c = 67.431\text{nm}$ 。每个晶胞中有 12 个铁原子、4 个碳原子。每个碳原子周围都有 6 个铁原子构成八面体, 而每个铁原子又为两个碳原子所共有。各八面体的轴彼此间都倾斜某一角度。

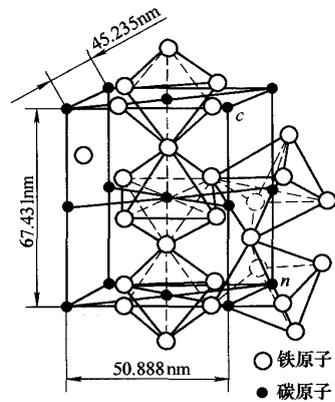


图 4 渗碳体的晶体结构

铸钢中除含碳以外, 通常还含有其他合金元素和非故意加入的元素, 因此, 钢中除含有  $Fe_3C$  外, 会因成分不同而含有其他元素的碳化物, 如  $Mn_3C$ 、 $Cr_3C$ 、 $Cr_7C_3$ 、 $Cr_{23}C_6$ 、 $Mo_2C$ 、 $MoC$ 、 $WC$ 、 $W_2C$ 、 $VC$ 、 $V_4C_3$ 、 $TiC$ 、 $NbC$ 、 $Nb_4C_3$ 、 $ZrC$  等; 还可能形成各种复合碳化物, 如  $FeMo_2C_6$ 、 $Fe_4W_2C$ 、 $Fe_{21}W_2C_6$ 、 $(Fe, Mn)_3C$ 、 $(Fe, Cr)_3C$ 、 $Fe_4Mo_2C$ 、 $(Fe, Mo)_3C$ 、 $(Ni, Co)_4C$ 、 $(Mo, W)_2C$  等。

纯铁的熔点为  $1538^\circ\text{C}$ , 固态铁有 3 种同素异晶体: 从低温到  $910^\circ\text{C}$  之间, 为体心立方晶格, 称为  $\alpha$ -铁; 在  $910 \sim 1400^\circ\text{C}$  之间, 为面心立方晶格, 称为  $\gamma$ -铁; 在  $1400^\circ\text{C}$  以上, 为体心立方晶格, 称为  $\delta$ -铁。

碳在体心立方晶格型铁中的溶解度极为有限。在  $\alpha$ -铁中的溶解度最多为 0.0218% (质量分数), 这种含碳量很低的固溶体称为铁素体; 在  $\delta$ -铁中的溶解度最多

为0.09% (质量分数), 这种固溶体称为高温铁素体。

在铁-碳合金中, 碳在 $\gamma$ -铁中的固溶体称为奥氏体, 其溶解度因温度而异。在共晶温度下, 溶解度的最大值为2.11% (质量分数), 且通常以这一含碳量作为区分铸铁与铸钢的界限, 含碳量在2.11%以上的为铸铁, 含量在此值以下的为铸钢。实际上, 很少有含碳量低到接近此值的铸铁, 也很少有高到接近此值的铸钢。

只有过共析钢的组织中才可见到游离的渗碳体, 而通常用于制造工程与结构用铸钢件的都是亚共析钢, 因此, 在铸钢组织中不可能有游离的二次渗碳体。铸造工作者的一项重要任务就是: 通过优选化学成分并采用适当的热处理工艺以控制碳的形态, 从而保证钢的性能。含碳的基体组织有以下3种形态。

(1) 珠光体 亚共析钢自奥氏体区冷却时, 先自奥氏体中析出先共析铁素体, 其中的含碳量随之提高, 到奥氏体中的含碳量接近共析成分后就发生共析转变, 通过铁原子和碳原子的扩散, 形成珠光体组织。

在奥氏体成分比较均匀的条件下, 冷却分解得到的珠光体通常都呈片层状, 是由铁素体片和渗碳体片交替相间组成的。通过适当的热处理, 也可得到粒状珠光体。片层状珠光体, 可按其片层间距分为三类:

第一类: 缓慢冷却, 奥氏体在较高温度(700~650℃)下转变形成的粗珠光体, 平均片层间距 $> 0.3\mu\text{m}$ , 通常称为珠光体。

第二类: 冷却较快, 奥氏体在较低温度(650~600℃)下转变形成的细珠光体, 平均片层间距在0.1~0.3 $\mu\text{m}$ 之间, 在高倍光学显微镜下才能分辨其片层, 也称为索氏体。

第三类: 快速冷却, 奥氏体在更低的温度(600~550℃)下转变、形成的超细珠光体, 平均片层间距 $< 0.1\mu\text{m}$ , 即使在高倍光学显微镜下也无法分辨其片层, 只有用电子显微镜才能观察其片层的特征, 也称为托氏体(屈氏体)。

上述三种都属于片层状珠光体组织, 只有粗细之分, 并无本质的区别, 它们之间的界限也是相对的。片层间距减小, 珠光体的抗拉强度和硬度明显提高, 而伸长率则改变不多。

(2) 马氏体 经奥氏体化的钢以很快的速率冷却到低温时, 各种元素的扩散都极为困难, 因而转变过程中不发生化学成分的局部变化。铁原子不扩散, 只发生铁

的晶格重构, 碳原子也不可能通过扩散以渗碳体的形态析出。于是, 就形成碳在铁素体中过饱和的固溶体, 通称为马氏体, 其主要特点是具有很高的硬度。

(3) 贝氏体 是介于扩散型的珠光体和非扩散型的马氏体之间的过渡型组织。形成贝氏体时, 铁原子不扩散, 只发生铁的晶格重构。由于转变温度略高, 碳原子具有一定的扩散能力, 形成碳化物沉淀析出。

钢中的贝氏体可分为上贝氏体、下贝氏体和粒状贝氏体三种类型。

## 2. 铸铁中的碳

铸铁按稳定系凝固、冷却时, 碳主要以石墨的形态析出, 且析出的石墨可以有多种不同的形状, 如片状、球状、蠕虫状和团絮状等, 并各有所长。采用适当的工艺方法, 可使其成为某一特定的形状, 因而使铸铁发展了灰铸铁、球墨铸铁、蠕墨铸铁和可锻铸铁等品种。但是, 含有石墨的铸铁发生共析转变时, 如果冷却较快, 也会自奥氏体中析出渗碳体, 从而发生珠光体转变。

铸铁按亚稳定系凝固、冷却时, 碳不以石墨的形态析出, 全部以渗碳体的形态析出。若是过共晶成分的铸铁, 则组织中就有初生渗碳体。铸铁共晶转变时由渗碳体和奥氏体构成莱氏体, 共析转变时莱氏体中的渗碳体不改变, 奥氏体则转变为珠光体, 这种铸铁的断口为亮白色, 通常称之为白口铸铁。

综上所述, 铸铁中碳的形态是多种多样的, 非常复杂, 要对其加以有效的控制是很不容易的。

(1) 灰铸铁中的碳 主要以片状石墨的形态出现。片状石墨有割裂金属基体、破坏基体连续性的作用, 所以灰铸铁的强度低, 且易于脆断。但是, 片状石墨也使灰铸铁具有许多特长, 在铸造性能、减振性能、导热性能等方面都优于其他钢铁材料, 一直都是机床床身、内燃机缸体、缸盖、制动鼓和变速箱等重要构件的首选材质。

石墨片的长度、数量和分布状况都对灰铸铁的力学性能有很大的影响, 因此在生产灰铸铁件时, 控制石墨片的上述三要素是最重要的任务。

灰铸铁的基体组织一般都以珠光体多一些为好, 因为即使全部为铁素体, 也不可能具有明显的延性和韧性, 而珠光体多些可使铸铁有较高的强度和较好的切削性能。重要的铸件, 大都要求珠光体含量在95%以上。因此, 必须使基体组织中保有适当的含碳量, 得到以珠

光体为主的基体组织。

为控制石墨的特征和基体组织，孕育处理是生产灰铸铁件的关键工序，现已形成了适用于各类产品和不同生产条件的多种孕育方法，孕育剂的品种则有数百种之多，而且孕育技术仍在不断发展中。

(2) 球墨铸铁中的碳 球墨铸铁中的石墨呈球状，割裂金属基体的作用远低于片状石墨，因而球墨铸铁的力学性能明显高于灰铸铁而接近于铸钢，但在减振性能和导热性能方面则不及灰铸铁。

自1947年英国人 H. Morrogh 首先制成球墨铸铁以来，作为一种工程材料，其发展速度之快是令人振奋的。目前，全世界生产的各种合金铸件中，球墨铸铁件的产量仅低于灰铸铁件居第二位，几乎是各类铸钢件产量总和的三倍。

确保球墨铸铁质量的关键就是控制碳的析出。

在石墨析出方面，要保证石墨的球化率，并根据铸件的特点控制石墨球的大小和数量，生产厚截面铸件时尤应采取适当措施防止球状石墨退化。

在基体组织方面，由于球状石墨割裂金属基体的作用比片状石墨小得多，又没有石墨片尖端那种造成应力集中的作用，球墨铸铁不像灰铸铁那样脆，一般都具有一定的伸长率。通过控制基体组织中珠光体和铁素体所占的份额，可按铸件的工况条件，在较宽的范围内改变球墨铸铁的力学性能：可使其具有较高的强度和较低的伸长率；也可使其具有较低的强度和较高的伸长率；还可使其具有一定的冲击韧度，甚至低温冲击韧度。此外，还可以采取不同的热处理工艺调整球墨铸铁的基体组织和力学性能，例如，采用等温淬火工艺可使其在抗拉强度达到 1200MPa 的同时具有 4% 的伸长率，有特殊要求时，可使其抗拉强度达到 1600MPa。

(3) 蠕墨铸铁中的碳 蠕虫状石墨是介于片状石墨与球状石墨之间的一种石墨形态，比较接近于片状石墨。在光学显微镜下观察，其片体肥厚而短、侧面不平整、端部圆钝，形状颇似蠕虫。具有蠕虫状石墨的铸铁，通称为蠕墨铸铁。

1947年前后，H. Morrogh 在研究加钒处理的球墨铸铁时就曾发现过蠕虫状石墨，也有人在灰铸铁中发现过蠕虫状石墨。从制造球墨铸铁的角度看来，蠕虫状石墨是球化处理退化的产物，当然认为是有害的。

后来发现，石墨成为蠕虫状后，其端部导致应力集

中的作用小于片状石墨，因而蠕墨铸铁的力学性能优于灰铸铁，抗拉强度可在 450MPa 以上，同时还可测出 1% 以上的伸长率。与球墨铸铁比较，虽强度和伸长率较低，但却具有较好的耐磨性能、导热性能、减振性能和铸造性能。

1955年，美国 J. W. Estes 等人建议将蠕墨铸铁作为一种铸铁材质而加以应用。20世纪60年代以后，许多国家都开展了对蠕墨铸铁的研究工作，我国也是应用蠕墨铸铁较早的国家之一。

1971年，英国人 E. R. Evans 发表了其将蠕墨铸铁用于制造钢锭模的研究结果，这是蠕墨铸铁早期的典型用例。灰铸铁制成的钢锭模强度不高，通常都在使用过程中因产生裂纹而报废。球墨铸铁制成的钢锭模强度高，不易产生裂纹，但由于热导率和尺寸稳定性较低，在使用过程中常因产生变形而报废，而用蠕墨铸铁制成的钢锭模兼有二者之长，使用寿命最高。

到目前为止，制取蠕墨铸铁的工艺，原则上仍是向原铁液中加入能使石墨球化的元素（镁和/或稀土元素），但要严格控制其加入量或同时加入适量的反球化元素（如钛），使石墨既不保持片状，也不能成为球状，从而得到蠕虫状石墨。因此，铁液中处理剂（也称蠕化剂）含量的允许范围极其狭窄。太多，则石墨成为球状；太少，则仍保持片状石墨。实际上，不可能使铸铁组织中的石墨全部呈蠕虫状，我国 1987年制定的蠕墨铸铁行业标准（JB/T 4403）中列有 5 个蠕墨铸铁牌号，对石墨蠕化率的要求都是不低于 50%。

近 10 多年来，出于节能和环保方面的考虑，汽车发动机采用柴油机者日见增多，且为满足有关 CO<sub>2</sub> 排放的规定，其燃烧压力应超过 18 MPa、温度接近 230℃。对于汽油发动机，也要求不断改善其功能，提高 [功率] / [重量] 比。在这种条件下，推动了对蠕墨铸铁进一步的研究，其具体应用也有了长足的进展。用蠕墨铸铁制造发动机的关键铸件（如缸体、缸盖等）取得了很好的效果。在通用机械部件方面，也用于制造压缩机机体、液压阀、泵等重要零部件。

在蠕墨铸铁的生产工艺方面，同时采用直读光谱仪和热分析仪确认原铁液的特性，并用计算机严格控制蠕化剂的加入量，可使石墨蠕化率达到 80% 以上。在准确控制铁液中蠕化元素含量的基础上，可不加入防止石墨球化的钛，从而改善铸铁的加工性能。

蠕墨铸铁的基体组织也应根据对强度的要求加以控制,大致可分为铁素体型、珠光体型和铁素体-珠光体混合型等三类。

(4) 可锻铸铁中的碳 可锻铸铁中碳的形态及控制方法与灰铸铁、球墨铸铁和蠕墨铸铁大不相同。铸态组织中碳不能以石墨的形态析出,必须使其按亚稳定系凝固,全部以渗碳体的形态析出,得到白口铸铁,随后再给予坯件以“可锻化处理”。

由于热处理的方式不同,可分为白心可锻铸铁和黑心可锻铸铁两大类。

第一类:白心可锻铸铁。

1920年,法国冶金学家 R. A. F. de Réaumur 发表了制造白心可锻铸铁的工艺,其要点如下:①使亚共晶铸铁按亚稳定系凝固,得到全部为白口组织的坯件。②将坯件在氧化性气氛中加热到 1000~1050℃,保持 40h 左右。坯件的表面层的碳被氧化脱除后,心部的碳就不断向表面扩散,不断地被氧化。③为造成氧化性气氛,可以将坯件埋在细粒铁矿石中,也可以用水蒸汽与空气混合在热处理炉内造成氧化性气氛。④处理终了后,薄壁铸件表面层的基体为铁素体组织,心部有铁素体和珠光体;较厚的铸件,表面层的基体为铁素体组织,心部组织以珠光体为主,可能有少量团絮状石墨,也可能残留有少量自由渗碳体。

这种铸件的断口呈白色,故称为白心可锻铸铁,其主要特点是具有焊接性,在欧洲至今仍有应用。

第二类:黑心可锻铸铁。

白心可锻铸铁问世后约 100 年,美国人 S. Boyden 自 1826 年起从事可锻铸铁的研究、开发工作。Boyden 在试验过程中发现:如果铸铁中的硅含量略高一些,渗碳体在高温下可以分解而析出石墨。在此基础上,采用石墨化退火工艺,制成了黑心可锻铸铁,也有人称之为“美式可锻铸铁”。

黑心可锻铸铁的断口呈黑绒状,并有灰色的外圈,铸态组织中的渗碳体大部分分解,以团絮状石墨的形态析出。采用不同的石墨化退火工艺,可制成金属基体组织不同的两种黑心可锻铸铁。

一种是铁素体可锻铸铁,其石墨化退火工艺是:先将白口铸铁坯件加热到 900℃ 以上,保温一段时间,使莱氏体中的渗碳体分解,析出石墨,这一阶段终了时,铸铁的组织为奥氏体和团絮状石墨。然后,将坯件冷却

到共析转变温度附近(730℃左右),保温一段时间,使共析珠光体中的渗碳体逐渐分解,碳原子向前阶段已形成的团絮状石墨扩散,附着于其上。冷却后铸铁的组织为铁素体和团絮状石墨;另一种是珠光体可锻铸铁,其石墨化退火工艺是:将白口铸铁坯件加热到 910℃,再经 10~15h 缓慢升温到 950℃ 左右,使莱氏体中的渗碳体完全分解,析出团絮状石墨。然后,将坯件移至炉外,以鼓风或喷雾的方式冷却(冷却速率  $\geq 30^\circ\text{C}/\text{min}$ ),使奥氏体转变为珠光体。

此外,坯件经石墨化退火后进行油淬和高温回火处理,还可得到基体为粒状珠光体的可锻铸铁。

(5) 白口抗磨铸铁中的碳 不加入其他合金元素的普通白口铸铁中,碳应该全部以渗碳体( $\text{Fe}_3\text{C}$ )的形式存在,不能析出石墨。由于渗碳体的硬度相当高(维氏硬度 1000 左右),所以白口铸铁的硬度较高。铸件铸态下的硬度一般可在 50HRC 以上,而且价格低廉,是传统的抗磨材料。其缺点是显微组织中渗碳体呈网状分布,铸件的脆性大,易于断裂。

普通白口铸铁中加入少量合金元素,如 Cr、Mo、Ni 等,可进一步提高其硬度,改善其性能。加入少量 Cr 后,可形成复合碳化物( $(\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{C}$ ),其硬度高于  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,维氏硬度约为 1100~1150;加入 Mo 可以使碳化物更为稳定;加入 Ni 可以改善其淬硬能力。

白口铸铁中加入 12% 以上的 Cr,组织中的碳化物主要是  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  型,其硬度又高于  $(\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{C}$ ,维氏硬度为 1300~1800,且在显微组织中呈杆状或片状,对金属基体的损害作用比连续网状的碳化物小。因此,高铬铸铁的耐磨性和韧性较普通白口铸铁和低合金白口铸铁有很大的改善,目前已成为最重要的抗磨材料之一,应用范围很广。

如果能使  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  型碳化物球状化,当然能进一步改善铸铁的韧性和切削加工性能。日本京都大学、KAC 技术研究所、京都市工业试验场等单位曾联合对这一课题进行了研究,在高铬铸铁的基础上加入镍、钒,作为使碳化物球状化的合金元素,研究已取得了初步成果。据报道,在砂型铸造的条件下,加  $w_{\text{Cr}} = 18\%$  左右、 $w_{\text{Ni}} = 8\%$  左右、 $w_{\text{V}} = 9\% \sim 12\%$ ,即可得到碳化物为球状的抗磨铸铁。在金属型铸造的条件下钒的加入量则以 12% 为宜。热

(全文完) (20070110)