



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102851575 B

(45) 授权公告日 2014.04.23

(21) 申请号 201210357807.1

(22) 申请日 2012.09.24

(73) 专利权人 苏州东海玻璃模具有限公司

地址 215500 江苏省苏州市常熟市东南经济
开发区沙家浜镇儒浜东路 8 号

(72) 发明人 刘希琴 刘子利 钱燕 张全林

(74) 专利代理机构 江苏圣典律师事务所 32237

代理人 程化铭

(51) Int. Cl.

C22C 37/10 (2006.01)

C22C 33/08 (2006.01)

审查员 姚文东

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

抗氧化性合金化灰口铸铁及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种抗氧化性合金化灰口铸铁及其制备方法,该铸铁包含下列质量百分比的组分:C 3.0~3.2%、Si 1.8~2.0%、Mn 0.50~0.70%、Cr 0.10~0.50%、Ni 0.20~0.30%、Mo 0.30~0.50%、Al 0.5~3.0%、Sr 0.05~0.08%、Zn 0.005~0.015%,其余为Fe和不可避免的杂质。制备方法包括原料熔炼、孕育处理及浇注,其中熔炼后的出炉温度为1450~1550℃,铁水经包内冲入和随流孕育处理后扒渣浇注。本发明的灰口合金化铸铁材料组织为铁素体基体上分布着6~8级的D型加少量A型石墨,不仅具有较高的强韧性能、导热性能和高温抗氧化性,而且还有良好的铸造工艺性能,可以用于制造长期承受高温成形液体热冲击及冷热交变应力的玻璃模具、轻合金金属型铸造模具。

1. 一种抗氧化性合金化灰口铸铁,其特征在于包含以下质量百分比的组分:C 3.0 ~ 3.2%、Si 1.8 ~ 2.0%、Mn 0.50 ~ 0.70%、Cr 0.10 ~ 0.50%、Ni 0.20 ~ 0.30%、Mo 0.30 ~ 0.50%、Al 0.5 ~ 3.0%、Sr 0.05 ~ 0.08%、Zn 0.005 ~ 0.015%,其余为 Fe 和不可避免的杂质。

2. 根据权利要求 1 所述的抗氧化性合金化灰口铸铁,其特征在于所述灰口铸铁的拉伸强度为 220 ~ 270MPa,布氏硬度为 160 ~ 240HBW,在 750℃下的抗氧化性为 2.2 ~ 4.5g/mm²·h。

3. 一种抗氧化性合金化灰口铸铁的制备方法,其特征在于:

(1) 配料:将废钢、铸造生铁、硅铁、锰铁、铬铁、钼铁、纯铝、电解镍、Al-Sr 中间合金炉料进行化学成分分析,然后按下列质量百分比称取上述炉料配置在中频感应电炉中熔炼:C 3.0 ~ 3.2%、Si 1.8 ~ 2.0%、Mn 0.50 ~ 0.70%、Cr 0.10 ~ 0.50%、Ni 0.20 ~ 0.30%、Mo 0.30 ~ 0.50%、Al 0.5 ~ 3.0%、Sr 0.05 ~ 0.08%,其余为 Fe 和不可避免的杂质;

(2) 熔炼:将按配比称量好废钢、铸造生铁放入中频感应熔炼炉中加热完全熔化后,再将硅铁、锰铁、铬铁、钼铁炉料和电解镍加入熔化并调整铁水温度出炉温度为 1450℃ ~ 1550℃;

(3) 孕育处理与浇注:将占炉料总重量 0.1~0.3% 的 4~6mm 锌颗粒、由工业铝锭破碎的 10~20mm 铝块和 0.5~0.8% 的 10~20mm Al-10%Sr 中间合金置于浇包的底部或凹坑式球化处理包的凹坑内,然后用压铁片覆盖;将熔化好的铁水加入到浇包中,同时随流加入 4~8mm 75SiFe 孕育剂,孕育剂的加入量占铁水总重量的 0.2~0.4%;最后,对浇包内的铁水进行扒渣、浇注。

4. 根据权利要求 3 所述的抗氧化性合金化灰口铸铁的制备方法,其特征在于:所述铸造生铁、硅铁、锰铁、铬铁、钼铁均为国标规定的牌号炉料,Al-Sr 中间合金采用 Sr 质量百分含量为 10% 的 Al-10%Sr 中间合金,配料时根据 Sr 含量确定所需的 Al-Sr 中间合金,再相应计算出所需补充添加的纯铝的质量。

抗氧化性合金化灰口铸铁及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种抗氧化性合金化灰口铸铁,该灰口铸铁适用于制备玻璃制品制造、金属型铸造等长期承受高温成形液体热冲击及冷热交变应力作用的模具,属于耐热金属材料技术领域。本发明还涉及上述抗氧化性合金化灰口铸铁的制备方法。

背景技术

[0002] 金属在高温条件下工作,通常会产生氧化和生长等现象。氧化是指在高温下受氧化性气氛的侵蚀,在金属表面产生氧化起皮,因而减少金属的有效断面降低铸件的承载能力。生长是指金属在高温下发生的由于化学冶金变化而产生不可逆的体积长大,造成零件尺寸增大并使机械性能降低。

[0003] 对于长期承受高温成形液体热冲击及冷热交变应力的玻璃模具、轻合金金属型铸造模具来说,模具频繁地接触高温成形熔融物料,不仅长期处于高温状态下工作,而且在反复的开模、合模的过程中产生摩擦,因此,模具材料不仅要求组织致密均匀,应具有良好的耐热、耐磨、耐腐蚀、抗热疲劳、抗氧化、抗生长、导热性好、线膨胀系数小、粘附温度高等性能,此外还应具有良好的机械加工性能和表面光洁度。

[0004] 铸铁因其低廉的价格和良好铸造和机械加工工艺性能而获得了最广泛的应用,铸铁的微观组织(即基体的组成、晶粒的大小、石墨的大小、形状分布)对铸铁的强度、耐热疲劳性能、抗氧化生长性能、导热性能具有直接的影响,因而决定了模具材料的使用性能。

[0005] 铸铁的氧化是指在高温氧化性气氛下石墨作为碳质材料的燃烧破坏,石墨愈粗大,石墨形态愈连续,石墨数量愈多,铸铁的氧化就愈严重。当石墨为片状时,氧化性气氛沿石墨片侵入铸件内部而易发生氧化,而球状石墨时,由于石墨球互不连续,氧化性气氛就不易沿石墨侵入,所以球墨铸铁的抗氧化性总是比片状石墨的灰口铸铁好。

[0006] 然而,球磨铸铁作为主要传热通道的石墨为孤立的球状,形成很大的热阻,导致球墨铸铁的导热性差。球墨铸铁模具的导热系数越小,模具工作时的温度波动范围就越大,因而不仅使产品的质量下降,而且较高的冷热交变热应力降低了模具的使用寿命。

[0007] 尽管具有更高强度性能,但珠光体基体的铸铁在低于相变温度下的珠光体分解所产生的石墨析出使铸铁的体积胀大,珠光体基体铸铁的抗生长性能比铁素体基体铸铁差。另一方面,铁素体基体铸铁的石墨相数量比珠光体基体铸铁多,其导热性能好。因此,铁素体基体的灰口铸铁成为制备玻璃制品、金属型铸造等类似应用的最佳铸铁模具材料。

[0008] 然而,普通灰口铸铁的抛光性能差和使用过程中因抗氧化和生长性能低而易使模具表面产生龟裂等缺陷,导致模具报废。通过合金化和组织细化以获得导热性和抗氧化性更为优异的合金化灰口铸铁成为这类模具材料研究开发的重要方向。

[0009] Cr 提高了 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 转变的相变点温度并形成连续致密的氧化膜,成为耐热铸铁的重要合金化元素,例如,文献 CN85108041A(玻璃模具材料及其生产工艺)公布的低合金灰铸铁模具材料, CN101914720A(高合金黑铁玻璃模具及其制造方法), CN1405353A(新型铸造热锻模具钢), CN102676908A(稀土孕育剂促进 D 型石墨的合金玻璃模具)、CN102560230A(利

用废钢替代生铁熔炼 D 型石墨的合金玻璃模具) 和 CN101942619A (合金铸铁玻璃模具材料及其制备方法) 等。上述新型模具材料均以 Cr、Ni、Mo、Cu 中的一种或几种元素作为主要合金化元素, 由于这些元素均为共析转变时阻碍石墨化的元素, 基体组织中珠光体的数量将增大, 石墨的数量减少。

[0010] 尽管 Mo、Ni、Cr 合金元素具有稳定珠光体的作用, 但对高熔点玻璃料、高熔点的金属液金属型铸造以及大型模具来说, 珠光体基体仍不稳定, 其石墨化析出过程将导致铸铁的生长, 因此, 合金基体中抗氧化性和导热性能较低, 模具的使用性能下降。

发明内容

[0011] 本发明所要解决的技术问题是通过合金化手段提供一种以铁素体为基体合金灰口铸铁, 其抗氧化生长性能和导热性能显著优于已有技术中的耐热灰口铸铁。本发明还提供一种抗氧化性合金化灰口铸铁的制备方法, 该方法制备要求不苛刻并且能低成本保障合金的技术效果的全面体现。该方法既有利细化合金组织以获得细小均布 D 型石墨形成, 同时有利于合金元素固溶于基体而避免形成游离的合金碳化物而影响合金的可加工性能和使用性能。

[0012] 为了解决上述的技术问题, 本发明的技术方案是: 一种抗氧化性合金化灰口铸铁, 其包含以下质量百分比的组分: C 3.0 ~ 3.2%、Si 1.8 ~ 2.0%、Mn 0.50 ~ 0.70%、Cr 0.10 ~ 0.50%、Ni 0.20 ~ 0.30%、Mo 0.30 ~ 0.50%、Al 0.5 ~ 3.0%、Sr 0.05 ~ 0.08%、Zn 0.005 ~ 0.015%, 其余为 Fe 和不可避免的杂质, 其中 $P \leq 0.1\%$ 、 $S \leq 0.1\%$ 。

[0013] 所述灰口铸铁的拉伸强度为 220 ~ 270MPa, 布氏硬度为 160 ~ 240HBW, 在 750°C 下的抗氧化性为 2.2 ~ 4.5g/mm²·h。

[0014] 本发明的抗氧化性合金化灰口铸铁的制备方法包括以下步骤:

[0015] (1) 配料: 将废钢、铸造生铁、硅铁、锰铁、铬铁、钼铁、纯铝、电解镍、Al-Sr 中间合金炉料进行化学成分分析, 然后按下列质量百分比称取上述炉料配置在中频感应电炉中熔炼: C 3.0 ~ 3.2%、Si 1.8 ~ 2.0%、Mn 0.50 ~ 0.70%、Cr 0.10 ~ 0.50%、Ni 0.20 ~ 0.30%、Mo 0.30 ~ 0.50%、Al 0.5 ~ 3.0%、Sr 0.05 ~ 0.08%, 其余为 Fe 和不可避免的杂质 ($P \leq 0.1\%$ 、 $S \leq 0.1\%$); 所述铸造生铁、硅铁、锰铁、铬铁、钼铁均为国标规定的牌号炉料, Al-Sr 中间合金采用 Sr 质量百分含量为 10% 的 Al-10%Sr 中间合金, 配料时根据 Sr 含量确定所需的 Al-Sr 中间合金, 再相应计算出所需补充添加的纯铝的质量。

[0016] (2) 熔炼: 将按配比称量好废钢、铸造生铁放入中频感应熔炼炉中加热完全熔化后, 再将硅铁、锰铁、铬铁、钼铁炉料和电解镍加入熔化并调整铁水温度出炉温度为 1450°C ~ 1550°C。

[0017] (3) 孕育处理与浇注: 将占炉料总重量 0.1 ~ 0.3% 的 4 ~ 6mm 锌颗粒、由工业铝锭破碎的 10 ~ 20mm 铝块和 0.5 ~ 0.8% 的 10 ~ 20mm Al-10%Sr 中间合金置于浇包的底部或凹坑式球化处理包的凹坑内, 然后用压铁片覆盖; 将熔化好的铁水加入到浇包中, 同时随流加入 4 ~ 8mm 75SiFe 孕育剂, 孕育剂的加入量占铁水总重量的 0.2 ~ 0.4%; 最后, 对浇包内的铁水进行扒渣、浇注。

[0018] 本发明提供的技术方案的有益效果在于:

[0019] (1) 从合金的耐热性能和组织设计上, Al 作为提高合金耐热性能并强烈促进所有

阶段石墨化的合金元素引入到合金中,在调整合金成分以保留合金中 Cr、Mo、Ni 有益作用的同时,克服了共析转变时阻碍石墨化促进基体组织中珠光体形成的不利影响,使合金的基体组织为铁素体基体,因此,不仅提高了模具的使用寿命,而且去除了现有合金灰口铸铁所必须采用的退火处理工艺,降低了成本。

[0020] 低的合金碳当量有利于增加合金凝固时的过冷倾向而促进 D 型石墨的形成,本发明合金中 C 含量为 3.0 ~ 3.2%、Si 含量为 1.8 ~ 2.0%。因 Mn 促使铸铁得到珠光体组织,故本发明合金中的 Mn 含量只有 Mn 0.50 ~ 0.70%。由于 Al 每增加 1% 使 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 转变的相变点温度(A1 点)提高 50°C,并且 Al 削弱了铁-碳原子间的结合能力,在 4% 以下其石墨化能力随含量的升高而增大,因而合金中铁素体和石墨的数量增加;同时也考虑到铝的比重轻,过高的 Al 含量在熔炼过程中易产生氧化烧损、偏析和收缩,因此本发明合金中铝的加入量为 0.5 ~ 3.0%。Cr 作为碳化物形成元素,其含量在 0.5~1.0% 阻碍了共晶石墨过程, Cr 存在时与 Al 综合作用不仅显著提升合金的耐热性能,而且消除了 Al 的偏析与收缩问题,考虑上述因素,本发明合金中 Cr 的加入量为 0.10 ~ 0.50%。Mo、Ni 尽管能改善合金的塑性、抗氧化性和体积稳定性,并且有使石墨细化的能力,但作为珠光体稳定元素,其加入量不易过多,同时 Ni 和 Mo 的价格较为贵重,故合金中 Ni 为 0.20 ~ 0.30%, Mo 为 0.30 ~ 0.50。

[0021] (2)从孕育处理技术上,Al 作为孕育剂的被引入到孕育处理工艺中,实现了制备要求不苛刻并且能低成本保障合金的技术效果的全面体现。

[0022] 在成型铸铁模具中,石墨组织的分布一般从模工作上的细片状组织逐渐变为背面的粗片状组织。这样的组织分布影响其导热性能,从而增加了热裂的危险性。孕育处理消除了铸铁中合金碳化物,使铸铁晶粒的细化致密,并且石墨变细小不利于铸铁内部氧化,从而有利于提高模具的使用寿命。D 型石墨是铸铁在过冷状态下析出的组织,微观组织特征为细小的枝晶点状石墨分布在基体上,因而对基体的割裂作用小,组织致密,因而 D 型石墨铸铁具有比 A 型石墨铸铁更好的力学性能、耐热性能、切削加工性能和耐磨性能。本发明的合金熔化的铁水中的碳当量低,同时含有 Cr、Ni、Mo 等合金元素,因而具有很强的激冷能力,经孕育处理易获得 D 型石墨。

[0023] 从孕育机理的理解和孕育处理的工业实践来看,孕育剂中含有一定量的 Al 和钙可以提高孕育处理的效果。本发明的孕育处理技术采用最为普通的 75SiFe 为主要孕育剂并采用最为常用的随流孕育,浇包中铁水冲入时熔化的 Al 和 Al-Si 中间合金配合增强了孕育的效果,同时 Sr 的加入避免了孕育衰退,达到了商用长效孕育剂的效果。另一方面,锌密排六方晶体结构,其熔点为 419.5°C,沸点为 906°C。孕育处理时锌加入形成蒸汽能够促进孕育剂的均匀分布,还可将难以还原的氧化物夹杂的上浮,降低了铸铁中的氧含量,进一步增强了合金的性能。

具体实施方式

[0024] 实施例 1

[0025] 按质量百分比, C 3.2%、Si 2.0%、Mn 0.50%、Cr 0.10%、Ni 0.20%、Mo 0.30%、Al 0.5%、其余为 Fe 和不可避免的杂质,配取合金材料在 250Kg 中频感应电炉中加入将按配比称量好废钢、Z18 铸铁生铁放入中频感应熔炼炉中加热完全熔化后,再将 FeSi45 硅铁、锰铁、铬铁、钼铁炉料和电解镍加入熔化并调整铁水温度出炉温度为 1450°C ;

[0026] 孕育处理与浇注:将占炉料总重量0.1%的锌颗粒(5mm大小)(在孕育处理过程中,在高温铁水的作用下,锌将强烈气化,其在合金液中的残留率仅为加入量的5%左右,下述实施例同理)、由工业铝锭破碎的铝块(10mm大小)和0.5%的Al-10%Sr中间合金(10mm大小)置于浇包的底部或凹坑式球化处理包的凹坑内,然后用压铁片覆盖;将熔化好的铁水加入到浇包中,同时随流加入4mm大小75SiFe孕育剂,孕育剂的加入量占铁水总重量的0.2%。最后,对浇包内的铁水进行扒渣、浇注。

[0027] 经测试该合金的组织为铁素体基体上分布着D型石墨,石墨长度级别为6级;性能为:拉伸强度为220MPa,布氏硬度为160HBW,在750℃的抗氧化性为 $2.2\text{g}/\text{mm}^2 \cdot \text{h}$ 。

[0028] 实施例2

[0029] 按质量百分比, C 3.0%、Si 1.8%、Mn 0.70%、Cr 0.50%、Ni0.30%、Mo 0.50%、Al3.0%、其余为Fe和不可避免的杂质,配取合金材料在500Kg中频感应电炉中加入将按配比称量好废钢、Z18铸铁生铁放入中频感应熔炼炉中加热完全熔化后,再将FeSi45硅铁、锰铁、铬铁、钼铁炉料和电解镍加入熔化并调整铁水温度出炉温度为1550℃;

[0030] 孕育处理与浇注:将占炉料总重量0.3%的锌颗粒(4mm大小)、由工业铝锭破碎的铝块(20mm大小)和0.8%的Al-10%Sr中间合金(20mm大小)置于浇包的底部或凹坑式球化处理包的凹坑内,然后用压铁片覆盖;将熔化好的铁水加入到浇包中,同时随流加入8mm大小75SiFe孕育剂,孕育剂的加入量占铁水总重量的0.4%。最后,对浇包内的铁水进行扒渣、浇注。

[0031] 经测试该合金的组织为铁素体基体上分布着D型石墨,石墨长度级别为8级;性能为:性能为:拉伸强度为270MPa,布氏硬度为240HBW,在750℃的抗氧化性为 $4.5\text{g}/\text{mm}^2 \cdot \text{h}$ 。

[0032] 实施例3

[0033] 按质量百分比, C 3.1%、Si 1.9%、Mn 0.60%、Cr 0.30%、Ni0.25%、Mo 0.40%、Al1.5%其余为Fe和不可避免的杂质,配取合金材料在250Kg中频感应电炉中加入将按配比称量好废钢、Z18铸铁生铁放入中频感应熔炼炉中加热完全熔化后,再将FeSi45硅铁、锰铁、铬铁、钼铁炉料和电解镍加入熔化并调整铁水温度出炉温度为1500℃;

[0034] 孕育处理与浇注:将占炉料总重量0.2%的锌颗粒(6mm大小)、由工业铝锭破碎的铝块(15mm大小)和0.7%的Al-10%Sr中间合金(15mm大小)置于浇包的底部或凹坑式球化处理包的凹坑内,然后用压铁片覆盖;将熔化好的铁水加入到浇包中,同时随流加入6mm大小75SiFe孕育剂,孕育剂的加入量占铁水总重量的0.3%。最后,对浇包内的铁水进行扒渣、浇注。

[0035] 经测试该合金的组织为铁素体基体上分布着D型石墨,石墨长度级别为7级;性能为:拉伸强度为250MPa,布氏硬度为205HBW,在750℃的抗氧化性为 $3.4\text{g}/\text{mm}^2 \cdot \text{h}$ 。

[0036] 上述实施例不以任何方式限制本发明,凡是采用等同替换或等效变换的方式获得的技术方案均落在本发明的保护范围内。