

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B22D 1/00

B22D 27/04

/(C22C37/06, C22

C37/08, C22C37/10)

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94192778.4

[45]授权公告日 2000 年 6 月 7 日

[11]授权公告号 CN 1053130C

[22]申请日 1994.5.20 [24]颁证日 2000.1.22

[21]申请号 94192778.4

[30]优先权

[32]1993.5.21 [33]AU [31]PL8948

[86]国际申请 PCT/AU94/00264 1994.5.20

[87]国际公布 WO94/27763 英 1994.12.8

[85]进入国家阶段日期 1996.1.15

[73]专利权人 沃曼国际有限公司

地址 澳大利亚新南威尔士州

[72]发明人 凯文·F·多尔曼

克雷格·I·沃克

查尔斯·P·哈里斯

安德鲁·W·汤姆森

审查员 26 57

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 28 页 附图页数 8 页

[54]发明名称 含有分散于共品相的初品相的过共品金属合金的铸造方法

[57]摘要

本发明涉及共晶合金体系,如白口铁,其中当在液相线下对熔体进行冷却时,初晶相从熔体中生成,它包括:在液流中的温度在液相线温度或以上,将熔融金属合金浇注入铸模内形成铸件;将微粒物质引入熔融金属液流中,以便从熔融金属合金中吸取热量,使熔融金属合金从浇注温度过冷到在该金属合金液相线温度和固相线温度之间的初晶相凝固范围,从而激发初晶相生核,并限制初晶相的生长。微粒物质的主要功能是作为热吸收剂,但微粒物质可以至少部分熔于熔体中,并为初晶相作为生核剂。本发明特别就高铬过共晶白口铁进行了描述。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、含有分散于共晶相中的初晶相的过共晶金属合金的铸造方法，其特征在于包括：

(a) 形成金属合金熔体；

(b) 将液流内的温度在液相线温度或在液相线温度以上的熔融金属合金浇注入铸模内形成铸件；

(c) 将微粒物质引入熔融金属液流中，以便从熔融金属合金中吸取热量，从而使熔融金属合金从浇注温度过冷到在该金属合金液相线温度和固相线温度之间的初晶相凝固范围；所述微粒物质的比例是铸体重量的0.1到5%。

2、根据权利要求1所述的铸造方法，其特征在于：所述微粒物质是在整个浇注过程中均匀引入熔体的。

3、根据权利要求1所述的铸造方法，其特征在于：所述微粒物质是通过喷嘴喷注入熔融金属液流中。

4、根据权利要求3所述的铸造方法，其特征在于：所述微粒物质是在包括压缩空气在内的载气中被喷注入熔融金属液流中的。

5、根据权利要求1所述的铸造方法，其特征在于：微粒物质的量是最后铸件重量的0.5到1%。

6、根据权利要求1所述的铸造方法，其特征在于：微粒物质的最大颗粒尺寸是 $200\mu\text{m}$ 。

7、根据权利要求6所述的铸造方法，其特征在于：微粒物质的最大颗粒尺寸是 $75\mu\text{m}$ 。

8、根据权利要求1所述的铸造方法，其特征在于：微粒物质的最小颗粒尺寸是 $5\mu\text{m}$ 。

9、根据权利要求1所述的铸造方法，其特征在于：微粒物质的平均颗粒尺寸为20到 $100\mu\text{m}$ 。

10、根据权利要求1所述的铸造方法，其特征在于：所述微粒物质是粉体。

11、根据权利要求1所述的铸造方法，其特征在于：所述微粒物质是金属、或无机化合物或合金。

12、根据权利要求1所述的铸造方法，其特征在于：所述微粒物质至少部分地溶解入熔体内。

13、根据权利要求1所述的铸造方法，其特征在于：所述微粒物质的熔点高于熔体熔点。

14、根据权利要求1所述的铸造方法，其特征在于：所述微粒物质的颗粒至少部分地吸附于初晶相内。

15、根据权利要求1所述的铸造方法，其特征在于：所述微粒物质具有与初晶相相一致的结晶结构。

16、根据权利要求1所述的铸造方法，其特征在于：所述金属合金是高铬过共晶白口铁，所述初晶相由 M_7C_3 碳化物构成。

17、根据权利要求16所述的铸造方法，其特征在于：所述合金的成分主要含有以重量%计的约3到8.5% C、约20到45% Cr、最高达约15% Mn、最高达约3% Si、最高达约10% Mo、最高约10% Ni、最高约5% Cu、最高约2% B、最高约1% P、最高约1% S、余量为铁和伴随杂质。

18、根据权利要求17所述的铸造方法，其特征在于：所述合金

的成分主要含有以重量%计的4到5.5% C, 28到37% Cr, 1到4% Mn, 0.1到1% Si, 0.5到1.5% Mo, < 1% Ni, < 0.1% P, < 0.1% S, 余量为铁和伴随杂质。

19、根据权利要求16所述的铸造方法, 其特征在于: 所述初晶 M_7C_3 碳化物体积至少为20%, 并且初晶 M_7C_3 碳化物均匀分布于整个铸件中。

20、根据权利要求16所述的铸造方法, 其特征在于: 所述平均初晶 M_7C_3 截面尺寸是10到50 μm 。

21、根据权利要求20所述的铸造方法, 其特征在于: 所述尺寸是20到30 μm 。

22、根据权利要求16所述的铸造方法, 其特征在于: 所述微粒物质选自高碳铬铁、碳化铬和铁。

23、根据权利要求16所述的铸造方法, 其特征在于: 所述浇注温度 ($^{\circ}C$) 约等于:

$$\text{液相线 } (^{\circ}C) + A + B$$

其中, A = 对于铸件截面厚度小于50 mm者为 $15^{\circ}C$

= 对于铸件截面厚度从50到100 mm为 $10^{\circ}C$

= 对于铸件截面厚度大于100 mm者为 $5^{\circ}C$

B = 以(重量)%表示的微粒物质的量。

24、根据权利要求16所述的铸造方法, 其特征在于: 在铸造后对铸件进行热处理以增加基体的硬度。

25、根据权利要求24所述的铸造方法, 其特征在于: 所述热处理步骤包括在从750到1050 $^{\circ}C$ 下对铸件均热2到5小时, 随后空冷或炉冷。

说明书

含有分散于共晶相的初晶相的 过共晶金属合金的铸造方法

本发明涉及多相铸件，并且特别涉及一种铸造方法，通过该方法有可能细化在共晶系统的二相区域内从熔体生成的初晶相。本发明适用于其凝固特性及最终显微结构能用一个共晶相图所描述的所有金属体系。这些体系的例子有：铝/硅、铅/锡、铅/锑、铜/银和铁合金，特别是白口铸铁。

在共晶系统中，具有过共晶和亚共晶成分的合金在经过每一合金成分的液相线和固相线所限定的温度范围时发生固化。

在固化期间，通过成核和长大过程而形成初晶相，初晶相的尺寸和分布首先是由在液相线和固相线之间的温度间隔内的冷却速度所决定。通常，冷却速度愈快，则初晶相的晶粒和分布愈细。

在文献中有如下若干增加通过固化区域的冷却速度的方法：

(a) 使用最低的液体金属浇注温度，那就是刚好在液相线温度之上浇注；

(b) 使用比通常以硅砂为基的铸模例如锆石砂模、铬铁矿砂模及各种金属模的激冷因子更高的铸模；

(c) 减少铸造金属的厚度；

(d) 在浇注时使用内冷金属件；

(e) 使用其化学成分接近于共晶成分的合金。

这些方法有一定限制，并且不能用于每一种铸造材料或者不足

以在晶粒细化过程中充分地增强所需材料性能。

在澳大利亚专利申请AU-A-28865/84中，就具有亚共晶和过共晶成分的白口铸铁，详细讨论了一些这样的方法以及若干限制。AU-A-28865/84 通过对制造上的变化因素所给予的详细注意，寻求减轻在生产高铬过共晶白口铁较厚截面铸铁时所证实的问题，以便降低初晶碳化物尺寸以及使显微结构在整个铸件截面上保持基本一致。

白口铁，其中包括高铬过共晶白口铁的耐磨性能多年来众所周知，并且后者合金用于形成加衬泵、管道、喷嘴、搅拌器和类似器件的耐磨部分，上述器件常用于传输含有引起磨损颗粒的流体，例如在矿物加工厂内。过共晶材料在其基体中含有针状 M_7C_3 （其中，M是Cr、Fe、Mo、Mn）初晶碳化物，在K.Dolman的文章：《合金发展》：破碎机锤端，Proceedings of Australian Society of Sugar Cane Technology, April 1983, 81-87页中略述了这些材料的耐磨性能直接随着存在于25毫米厚的制糖厂锤端铸件中的初晶碳化物体积分数而增加，然而，也注意到断裂韧性相应地降低，为了使锤端具有足够韧性，将其缚在软钢背垫板上。也注意到因为有裂开倾向而难于生产厚截面铸件。

通过提供具有在整个合金中初晶碳化物的体积分数超过20%、初晶碳化物的平均截面尺寸不大于 $75\mu m$ 的高铬过共晶白口铁，AU-A-28865/84旨在克服低断裂韧性和开裂的缺点。

除了控制在熔体浇注时的过热程度外，还建议通过在足够速度下使金属冷却以便限制初晶碳化物长大来达到这个目的。作为这个操作例子，铸于具有锆石的金属壳模中的25 mm 厚锤端耐磨组件能

够达到其平均初晶碳化物直径为 $40\mu\text{m}$ ，在模和铸件界面形成厚约 0.5 mm 的超激冷区。然而，为了提供足够的断裂韧性以便在极大冲击负荷下避免断裂，铸件必须焊到软钢背衬板上，这在上述Dolman文章中已描述过许多。具有足够断裂韧性的较大部件例如 35 mm 厚的部件也可铸成具有平均碳化物直径 $40\mu\text{m}$ 的铸件，但是这仅在插于铸件中的定位软钢棒的帮助下才能做到。特别要指出的是，未使用插件的同样铸件具有的平均碳化物直径典型为约 $100\mu\text{m}$ ，并且在断裂韧性试验中不合格。因此，对于具有最小厚度尺寸为 30 mm 的合金铸件曾建议：所用插件优选至少应是铸件重量的约 10% 。对于较大铸件，例如具有最小厚度尺寸达 70 mm 者，建议使用激冷模和插件。

AU-A-28865/84也建议添加碳化物形成元素Mo、B、Ti、W、V、Ta和Nb来增加初晶碳化物的体积分数，因为它们具有强烈碳化物形成作用。这些元素被吸入高铬过共晶熔体的 M_7C_3 碳化物之内，直到它们各自溶解度的极限。当超过它们溶解度极限时，它们在基体内形成二次碳化物或沉淀碳化物使基体有某些显微硬化以及增加一些耐磨蚀性能。也曾注意到，当以金属形式存在的碳化物形成元素量超过约 1.0 （重量）%时，它们为 M_7C_3 初晶碳化物提供生核点到如此程度，以致造成 M_7C_3 碳化物晶粒细化。

在AU-A-28865/84中未曾解释金属碳化物形成元素何时或如何被包含在熔体之中，但曾暗示，最终的碳化物至少可部分地从溶液中析出并且需注意保证它们在浇注时基本均匀地分散在熔体中。关于所需的金属碳化物形成元素夹杂物，也曾暗示：在浇注前熔体被保持的期间应为最短，从而避免碳化物颗粒过度长大。

碳化物形成元素可不以金属形式包含于熔体中，而按照AU-A-28865/84把它们的碳化物以细颗粒形式加入。然而，也曾提议该细粒碳化物在熔体中可至少部分地保持悬浮状态而不是完全进入溶液中，并且当限制熔体过热程度时更可能是这样。再者，需要小心地保证在浇注熔体时使微粒碳化物基本均匀地分散在熔体中。

如AU-A-28865/84那样，加入微粒物质到熔体中以便增加初晶碳化物的体积分数这个做法在本发明前未曾在过共晶白口铁制造工艺中实施过。

美国专利US A-3282683 提出通过在浇铸前向铁水罐内的熔体加入选自大量元素的碳化物稳定剂或碳化物亚稳定剂，来制造具有较小所谓过冷或板型碳化物并增加韧性的改进的白口铁。在美国专利US-A-2821473中也提出通过向在铁水罐内的球墨铸铁熔体中加入碳化物亚稳定剂所致类似的过冷操作。

本发明目的在于：提供一种通过向熔体中加入微粒物质细化铸造共晶合金系统中的初晶相的方法，在该方法中，与上述现有技术相比，改进了初晶相长大的控制。

按照本发明，提供了一种含有分散于共晶相中的初晶相的过共晶金属合金的铸造方法，其包括如下步骤：

(a) 形成金属合金熔体；

(b) 将液流内的温度在液相线温度或在液相线温度以上的熔融金属合金浇注入铸模内形成铸件；

(c) 将微粒物质引入熔融金属液流中，以便从熔融金属合金中吸取热量，从而使熔融金属合金从浇注温度过冷到在该金属合金液相线温度和固相线温度之间的初晶相凝固范围；所述微粒物质的比例是铸体重量0.1到5%。

按照本发明还提供了用上段所述方法所制造的合金铸件。

通过仅当浇注时瞬间从熔体吸取热量并使熔体过冷的方法，微粒物质通过在浇注开始后使初晶相生核最大和相应地使初晶相生长最小而优化促进细晶粒结构形成的条件，而无需特殊模具、激冷板和/或金属插件。此外，无需个别搅动熔体就可保证微粒物质完全分散，因为当在浇注过程中引入熔体中或者在浇注后熔体在模内的移动时，微粒物质都能适当地被分散。与例如AU-A-28865/84的方案加入细颗粒的碳化物形成元素的碳化物对比，本发明缩短初晶相长大发生的时间，因此，更好地控制晶粒细化，并且使微粒物质及初晶相生核的均匀分散更加完善，而无需在铁水罐内对熔体的单独搅动设备，因此更好地控制初晶相的均匀分配。微粒物质也可充当晶种提供初晶相生核，并且增加初晶相体积，但是初晶相体积比例通过晶粒细化能较大地提高，从而使更多的初晶相组分(例如用于碳化物初晶相的碳)被包含于初始熔体中，同时避免现有技术中的缺点诸如断裂。

本发明另一优点在于：可允许较宽铸造温度范围，这在实际操作中非常有利。当不添加微粒物质时，熔体通常必须在较窄温度范围内浇注，以便保证达到所需物理性能，例如在不大于液相线以上15°C，这样窄的温度范围在铸造条件下很难达到。按照本发明通过添加微粒物质在浇注中所提供的冷却速度的增加可允许加宽浇注温度范围，例如就上述在液相线上15°C的温度范围来说可提高到30°C或更高，同时保持或甚至降低初晶相的最后尺寸。

最好将微粒物质在浇注全过程均匀地加入熔体中，但是，例如当整个铸造过程中并不需要同样程度的晶粒细化时，微粒物质的加

入也可变化、中断或延迟。

微颗粒物可以任何适当方式加到熔体的最后浇注流中，但是最好通过喷嘴注入熔体中。该喷注作业可在载气例如压缩空气或惰性气体下进行。适用的喷注设备是Wedron FF40粉体喷射系统或是Fossecos所生产的粉体喷射装置。浇注可以惯用方式完成，例如通过从铁水罐或从中间罐以顶注或底注完成。

加入到熔体中的微颗粒物质的量取决于许多条件，例如过热程度、所需过冷水平、所需初晶碳化物的体积分数、铸件的尺寸以及晶粒细化程度。加入微颗粒物质的优选比例范围为最后铸件重量的0.1到10%，如小于该范围则其作用最小，而高过该范围时又不能令人满意地控制晶粒细化。更优选的范围是最后铸件重量的0.1到5%，而最好的加入范围是最后铸件重量的0.5到1%。

有利的是，任何形式的对铸件无害的元素或化合物均可用作微颗粒物，因为主要的要求是微颗粒物从熔体吸收热，并且通过该过冷激发多数初晶相的生核。适当的微颗粒物形式将依熔体而改变。微颗粒物优选是金属或无机金属化合物。有利的是，该微颗粒物能够至少部分地熔化和/或溶解于熔体之中，但是该物质可以至少一部分被吸收于初晶相内。一类合适的微颗粒物是金属，该金属是常用熔体成分的不可缺少的部分，例如：在30%锡/铅体系（浇注温度约265℃）中用微粒铅；在50%铈/铅体系（浇注温度约490℃）中用微粒铈；在30%银/铜体系（浇注温度约940℃）中用微粒铜和在铁合金如白口铁中用微粒的铁、白口铁（例如含27%Cr）或钢。其它适用的金属或金属化合物是那些具有强的初晶相晶种作用的物质，其中包括AU-A-28865/84 中已提到的用于高铬过共晶白口铁铸件的微粒

物质，也即无论是金属形式或者以碳化物形式的一种或多种钼、硼、钛、钨、钒、铌和铈。最适用的其它物质可能还有那些具有与初晶相结晶构造一致的物质，例如，就高铬过共晶的白口铁、高碳铬铁和碳化铬的 M_7C_3 初晶碳化物来说，因为它们除了能提供快速过冷外，还能作为生核点(seeding site)而起作用。

便于以粉状形式用的微粒物质优选具有最大颗粒尺寸不大于 $200\mu m$ ，最好不大于 $150\mu m$ ，因为颗粒太大时，可提供所需热质量效应，但不能有效提供所需晶粒细化。颗粒太细，例如其最大颗粒尺寸小于 5 到 $10\mu m$ 的颗粒作为吸热剂可有效，但如果它们完全溶解于熔体内则作为生核剂是无效的。最好颗粒的平均颗粒尺寸在 20 到 $100\mu m$ 范围并且最大的颗粒尺寸不大于 $75\mu m$ 。最大颗粒尺寸不大于 $50\mu m$ 可能是有利的。

尽管本发明一般应用于多相铸件，但特别应用于共晶体系，在该体系中初晶相能作为粗粒不连续的相长大。这样体系的例子是高铬过共晶白口铁，为方便起见，本发明将就这种特定的合金进一步说明。

导致本发明的研究的主要目的是得到比用现有技术铸造工艺可能得到的厚截面过共晶白口铁铸件的显微结构更为细化的显微结构。过共晶白口铁对显著改善耐磨性提供可能性，因为它能形成大量的极硬 M_7C_3 初晶碳化物。然而，在此极高碳化物水平下，铸造显微结构并不能得到足够细的尺寸，为实用铸件提供足够的物理性能。另外，现有技术中的最高碳量水平由随后形成的最大尺寸的初晶碳化物所支配，并且它决定最终铸件的稳定性。通过晶粒的细化，能在过共晶白口铁利用高得多的碳含量以及初晶碳化物的体积，因此，

不仅使断裂韧性增加, 而且也使耐磨性能增加。

高铬过共晶白口铁含有: 约3到约8.5(重量)%碳, 约20到45(重量)%铬和一种或多种任选的合金添加物: 铜、锰、钼、硅和镍以及硼和其它碳化物形成元素, 其余主要是铁和包括从微粒物质得到的元素在内的附带杂质。在熔融金属组合物中的合金添加物最好包含重量最高达约15%的锰、约10%的钼、约10%的镍、约3%的硅、约5%的铜和约2%的硼以及从微粒物质得到的约10%元素。也可包含最高达约1(重量)%的磷和硫。优选的成分主要含有4到5.5(重量)%碳、28到37(重量)%铬、1到4(重量)%锰、0.1到1(重量)%硅、0.5到1.5(重量)%钼、小于1(重量)%镍、小于0.1(重量)%磷、小于0.1(重量)%硫, 其余是铁和伴随的杂质。

人们发现, 通过使用本发明, 在铸造高铬过共晶白口铁中, M_7C_3 初晶碳化物能以平均截面尺寸在约10到50 μm , 优选在15到45 μm , 最好在20到30 μm 之间充分均匀地分布在整个铸件中。然而, M_7C_3 初晶碳化物的平均截面尺寸(此后有时称为碳化物尺寸)取决于其中的过冷程度和铸件尺寸, 并且也可生产令人满意的铸件: 其 M_7C_3 初晶碳化物平均截面尺寸大于这些范围, 但在铸造时的过冷程度和/或铸件尺寸上具有本发明所允许的更大的自由度。特别是, 通过本发明能容易地制造具有令人满意的物理性能的、截面尺寸从50到100 mm的高铬过共晶白口铁而无需使用内激冷铁等。

通常, 将微粒物质加到熔体内的最佳浇注温度取决于液相线温度、铸件截面尺寸以及所加粉体的量, 对于高铬过共晶白口铁熔体的较佳浇注温度 ($^{\circ}C$) 可以下式限定:

$$\text{液相线 } (^{\circ}C) = A + 15B$$

其中, A = 对于铸件截面厚度小于50 mm者为15°C

= 对于铸件截面厚度从50到100 mm为10°C

= 对于铸件截面厚度大于100 mm者为5°C

B = 以(重量)%表示的微粒物质的量。

相同的公式可用于其它熔体, 但是就高铬过共晶白口铁熔体来说, 此公式的主要目标是获得碳化物尺寸为25 μm 。

M_7C_3 初晶碳化物在高铬过共晶白口铁中通常存在于共晶碳化物和带有残余奥氏体的马氏体的基体中。该 M_7C_3 初晶碳化物通常是针状, 并且与现有技术白口铁的长宽比大致一样。因为较小 M_7C_3 初晶碳化物可用本发明方法获得, 因此现在实际上可使高铬过共晶白口铁铸件用热处理硬化而铸件不开裂。由于热处理, 二次碳化物可以从熔体中产生。该热处理可以是时效硬化处理诸如在750°C到1050°C保温(soaking), 例如在900°C到1000°C保温2到5小时, 随后空冷或炉冷。另一个方法是可将铸件进行热处理诸如低温激冷, 例如使温度低到-200°C。

在高铬过共晶白口铁中的最小 M_7C_3 初晶碳化物含量在20(体积)%左右为宜, 但是更高的 M_7C_3 初晶碳化物含量例如高达50(体积)%或更高也是可能的。如此水平的 M_7C_3 初晶碳化物含量将导致很脆的铸件, 并且用本发明方法也获得可能的开裂而不晶粒细化的铸件。一般认可共晶相含有约30%共晶 M_7C_3 碳化物。

按照本发明的各种实施例将参照附图以例描述如下, 其中,

附图1是实施例1的铁罐孕育高铬过共晶白口铁铸件的100倍光学显微照片;

附图2是具有与附图1铸件相同熔体成分的实施例1的模孕育高

铬过共晶白口铁铸件的100倍光学显微照片;

附图3是横贯实施例1的模孕育过的铸件整个厚度的维氏硬度分布图;

附图4是实施例2的高碳模孕育铸件的100倍光学显微照片;

附图5是在过热30°C下模孕育的实施例3铸件扫描电子显微镜背散射像图;

附图6是表示过热程度、模孕育量和初晶碳化物尺寸之间的关系图,如实施例5所述;

附图7是表示如实施例5所示初晶碳化物和铸件硬度之间的关系图;

附图8是表示热处理后的磨损率和初晶碳化物尺寸之间的关系图,两者均按实施例5所述进行铸造,热处理如实施例6所述;以及

附图9是如在实施例7中所述热处理前后的硬度比较图。

以下实施例就高铬过共晶白口铁的各种成分对本发明作进一步阐明。这些成分所以被选取只是因为方便,但它们不以任何方式限制本发明。在所有按照本发明的实施例中将粉状物质喷注入高铬过共晶白口铁熔体流中,当其浇注入模时,使用Wedron FF40 粉体喷射系统用压缩空气以9公斤/分钟的给料速度喷注。这个操作在实施例中常指“模孕育”(mould inoculation)。

实施例1

将具有颗粒尺寸为小于150 μ m的碳化铬粉以每吨液体金属10公斤粉的给料速度(1%)以二种不同的方式喷注入液体金属中:(a)在浇注入铸模前立即在约100°C过热下加到铁水罐中(铁水罐孕育);(b)在熔融铁水流充入模期间加到其中(模孕育)。铸件是具有最大

厚度为150 mm的叶轮, 分解截面厚度为40 mm。

铸态材料的成分、条件和结果列于表1。从附图1(铁水罐孕育)和2(模孕育)的显微照片(放大100倍)清楚地显示初晶碳化物截面尺寸的减小。

表 1

	铁水罐孕育	模孕育
成分重量%		
Cr	29.97	30.08
C	4.31	40.39
Mn	2.04	2.03
Si	0.55	0.56
Mo	0.99	0.98
Ni	0.30	0.30
Fe	其余	其余
浇注温度℃	1464	1369
液相线℃	1364	1364
初晶碳化物体积%	25	25
平均初晶碳化物尺寸 μm	40	20-25
硬度: 维氏HV 0.05克	699	694

模孕育叶轮的断裂表面显示在横贯40 mm厚的铸件上具有典型的细晶粒结构外表, 并且附图3表示横贯整个厚度的维氏硬度结果。从表面硬度约780 HV降到表面下深约8~10 mm处约650 HV。

铁水罐孕育铸件显示过共晶显微结构, 该过共晶显微结构由具有平均截面尺寸为40 μm 的初晶 M_7C_3 碳化物和带有马氏体和残余奥氏体的共晶碳化物基体组成。

模孕育铸件显示细过共晶显微结构, 该过共晶结构由具有平均截面尺寸小于25 μm 的初晶 M_7C_3 (此尺寸大约为铁水罐孕育试样的一半左右)以及在奥氏体/马氏体基体中的极细共晶碳化物组成。一些较粗碳化物颗粒代表部分溶解的碳化铬。马氏体围绕所有的初晶碳化物和共晶碳化物以相容一致的层状存在, 并且看起来在碳化物/铁基体界面上开始, 长大入奥氏体相中。它的存在将倾向于提高材料的耐磨性和降低材料的韧性。

在铸件中有未溶解的粗碳化铬颗粒存在时表示名义上小于150 μm 的粉体颗粒尺寸不相宜。在粉体中的较粗颗粒不足以使初晶碳化物在显微结构中生核。粉体中也含有大量很细的其名义尺寸小于10 μm 的颗粒。这些颗粒将完全溶解于熔体中, 并有效地迅速降低液体温度, 但作为碳化物形成的生核剂(seeding agent)则将无效, 因此, 认为最大颗粒尺寸约为75 μm 是适宜的。

总之, 向熔体流中加入1(重量)%碳化铬粉由于热质量效应足以使液体金属从约5°C的过热迅速过冷到刚好液相线下并在两相(液体+碳化物)区内, 从而限制初晶 M_7C_3 碳化物的长大。此外, 具有相同结晶结构和其熔点比初晶 M_7C_3 碳化物高的碳化铬粉用于在铸件中的多元初晶碳化物生核作为相容的而有效的生核剂。

实施例2

本实施例涉及含有5.5(重量)%碳的高铬过共晶白口铁以及以比例为最终铸件重量的1%的碳化铬粉模孕育。

在高铬过共晶白口铁的标准组分中, 先利用4.5(重量)%作为碳的上限, 因为超过该上限时, 初晶 M_7C_3 碳化物过于粗化。然而, 较高含碳水平导致在显微结构中较高的碳化物含量, 从而获得较大耐磨性。

表2表示铸态材料的成分、状态和结果。附图4的显微照片(100倍)清楚地显示带有一些不规则 CrC 碳化物的高体积分数初晶 M_7C_3 碳化物的过共晶显微结构。较高倍数示出该铁基体具有一些马氏体和二次碳化物沉淀物。

铸件的目测表明有一些具有其估算最大长度为3 mm的碳化物针状物的迹象。这比在标准[4.5(重量)%C]高铬过共晶白口铁铸件中所观察到的碳化物尺寸细一些。在铸件的上表面附近观察到由于夹在其中的气体产生的气孔。随着使用较高浇注温度 $1425 - 1430^{\circ}C$ 或降低碳含量, 例如碳含量为5.5(重量)%者, 可以消除表面气孔。在显微结构中观察到有一些粗的未溶解碳化铬颗粒, 但认为在使用较细孕育粉体尺寸例如小于 $75\mu m$ 时它们会消除。

总之, 以1(重量)%碳化铬粉模孕育的、具有含碳量为5.5(重量)%的高铬过共晶白口铁熔体可有效地保持初晶 M_7C_3 碳化物的平均截面尺寸低于约 $50\mu m$ 。向熔体中加入孕育粉体补偿了高碳含量的负作用。

表 2

成分(重量)%	
Cr	30.9
C	5.55
Mn	1.99
Si	0.61
Mo	1.54
Ni	0.53
Fe	其余
孕育剂颗粒的尺寸 μm	-150
孕育/浇注温度 $^{\circ}\text{C}$	1420
液相线 $^{\circ}\text{C}$	1407
初晶碳化物体积%	62
平均初晶碳化物尺寸 μm	50
硬度: 维氏HV 0.05克	730

实施例3

本实施例描述用1(重量)%碳化铬粉、增加过热程度到 30°C 对标准高铬过共晶白口铁模孕育的影响。它也检验原始CrC孕育颗粒在铸件的最终显微结构的作用。

在表3中列出了铸态 30°C 过热材料的成分、状态和结果。

表 3

成分(重量)%	
Cr	30.6
C	4.31
Mn	2.01
Si	0.70
Mo	1.5
Ni	0.56
Fe	其余
孕育剂颗粒的尺寸 μm	-150
浇注温度 $^{\circ}\text{C}$	1400
液相线 $^{\circ}\text{C}$	1370
初晶碳化物体积%	25
平均初晶碳化物尺寸 μm	50
硬度: 维氏HV 0.05克	681

用在最终铸件中比例为重量1%的碳化铬和在过热为 30°C 下模孕育的标准高铬过共晶白口铁熔体得到初晶 M_7C_3 碳化物尺寸为 $50\mu\text{m}$ 。然而,观察到一些宏观收缩和微观收缩,这可能由于浇注温度太高;或者由于孕育粉体的加入量不足以在孕育期间使熔体过冷到液相线温度以下。观察到一些部分溶解的 CrC 颗粒以及在铁基体中明显地

有一些二次碳化物沉淀物。

附图5表出了30°C过热模孕育铸件的显微结构二次电子图象。通过显微分析表明，在三个较粗碳化物中的深色中心核仅含有铬，并且与 Cr_7C_3 碳化物的化学计量相符合。这些铸件中较亮的外缘含有与 $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 碳化物的化学计量相符合的铁和铬。这表明部分溶解的 Cr_7C_3 粉状颗粒在显微结构中已作为晶种用于 $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 碳化物的长大。这证实高铬过共晶白口铁熔体中加入 Cr_7C_3 粉体对最后显微结构有双重作用：(1)迅速使熔融金属过冷到低于液相线温度；和(2)部分溶解的 Cr_7C_3 颗粒作为有效的晶种用于初晶 M_7C_3 碳化物成核和生长。所以如此是因为碳化物 Cr_7C_3 和 $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 的结晶结构(单位晶胞类型、尺寸大小和晶格参数)是一致的，并且事实上几乎相同。

铁基体分析也表明其碳化物/基体边界区比在边界区之间的部分亮些。这表明该较亮边界区贫铬。在形成富铬初晶碳化物期间，铬从最接近的周围区域被移去，在最终铁基体中以引起生核。在实施例1和实施例2中所观察到的在这些边界内马氏体的存在就是由于在铁基体中有贫铬区存在。

实施例4

本实施例将实施例3的铸件与两个来自相同的熔体的铸件相比较，但其中一个是同样的模孕育铸件，只是在过热15°C下孕育的；另一个铸件完全未进行孕育。用此表明：通过孕育使熔融金属的热质量冷却可以是加宽较小的浇注温度范围的方法，而该较小范围的浇注温度过去一直用于生产具有满意碳化物尺寸的高铬过共晶白口铁铸件。

以1(重量)%碳化铬在过热30°C下模孕育的高铬过共晶白口铁

熔体所生成的初晶碳化物尺寸为 $50\mu\text{m}$ 。这与同样熔体在过热 15°C 下但未孕育的铸件碳化物尺寸相似。然而，当与实施例3所述的收缩相比时，在过热 15°C 下未孕育的铸件是完整无收缩的。

与实施例3相同的模孕育但其过热为 15°C 生成的铸件具有平均初晶 M_7C_3 碳化物截面尺寸为 $25\mu\text{m}$ ，但是在近表面有气孔，这表明浇注温度和孕育温度稍微太低一些。

也可表明在模孕育的熔体中每加入1(重量)%的粉体相当于降低熔体温度 15°C 。从此关系也可表明对于需要平均初晶 M_7C_3 碳化物尺寸为 $25\mu\text{m}$ 的高铬过共晶白口铁铸件的有效模孕育的最佳浇注温度按照下列经验公式取决于(a)液相线温度；(b)铸件截面尺寸以及(c)所加孕育剂的量。

$$\text{浇注温度}(^{\circ}\text{C}) = \text{液相线温度}(^{\circ}\text{C}) + A + 15B$$

其中，A = 对于铸件截面尺寸小于50 mm者为 15°C

= 对于铸件截面尺寸从50到100 mm为 10°C

= 对于铸件截面尺寸大于100 mm者为 5°C

B = 最终铸件重量中的孕育剂粉体的百分比。

作为白口铁铸件的粗略规律，它可以说成是：铸件厚度50 mm相当于最后铸件重量为100公斤，铸件厚度100 mm相当于最后铸件重量为500公斤。

实施例5

本实施例中比较使用(1)高碳铬铁($\text{Fe}-\text{Cr}$)粉(小于 $75\mu\text{m}$)，(2) CrC ($1-150\mu\text{m}$)和(3)铁粉(小于 $200\mu\text{m}$)，其喷注速度范围为最后铸件重量的1到约2.5%，并且其过热从10到 40°C 的高铬过共晶白口铁熔体的模孕育，从而确定各种变数在与标准高铬过共晶白口铁

比较时对显微结构、硬度和耐磨性的影响，所有的试验均在重为450公斤叶轮上进行。

在本实施例和下一个实施例中使用名义上为小于 $75\mu\text{m}$ 颗粒尺寸的高碳铬铁，粒度分析表明该粉体约90%的颗粒尺寸在10和 $60\mu\text{m}$ 之间，化学分析表明其成分(重量%)为：8.42% C、69.1% Cr、0.71 Mn、1.31% Si、0.06% Mo和0.27% Ni。

表4列出试验铸件的化学成分。每一炉试样块 $70\times 50\times 40\text{ mm}$ 与叶轮一起铸造，并且每一个试样做下列试验：(1)肉眼检验、(2)金相、(3)硬度试验和(5)化学分析。表4的化学分析表明所有试样在规格之内。化学分析也表明有硫和磷存在，但每种小于0.05 (重量) %，并且也有硼，但小于0.002(重量)%。

表 4

试样	成分重量%, 其余量为铁					
	Cr	C	Mn	Si	Mo	Ni
A851	31.17	4.33	2.00	0.55	1.05	0.30
A852	30.78	4.40	2.01	0.49	1.07	0.30
A853	30.61	4.38	2.05	0.59	1.05	0.30
A854	30.55	4.42	2.07	0.62	1.07	0.30
A855	30.82	4.28	2.02	0.55	1.05	0.30
A856	30.66	4.36	2.04	0.56	1.07	0.30
A857	35.28	4.92	2.09	0.73	1.02	0.32
A858	35.31	4.91	2.05	0.64	1.01	0.32
A859	34.85	4.80	2.02	0.53	1.01	0.18
A860	30.23	4.36	2.18	0.57	0.99	0.19
A861	30.23	4.36	2.18	0.57	0.99	0.19
A862	30.25	4.40	2.15	0.58	0.99	0.19
A863	30.25	4.40	2.15	0.58	0.99	0.19
A864	29.97	4.46	2.19	0.54	0.99	0.19
A865	29.97	4.46	2.19	0.54	0.99	0.19
A866	30.39	4.35	2.15	0.54	0.98	0.19

肉眼检验:

对于除A859外的所有在较高过热下孕育的较高碳熔体的模孕育试样检验其试样断裂表面, 显出很细断裂面(平均初晶 M_7C_3 碳化物截面尺寸为 $50\mu m$ 或更小), 而两个非孕育铸件A851和A866则显示正常粗断裂面。

铸件表面光洁度的检验表明所有铸件是令人满意的，在叶轮铸件中没有冷折皱或收缩。

在对模孕育铸件加工后的检验中也未发现在表面下有气孔存在。

金相

所有试样均做一般显微结构检验。检验表明在所有试样中如已描述那样，标准高铬过共晶白口铁的显微结构是带有共晶碳化物的初晶 M_7C_3 碳化物以及铁基体。在CrC孕育的铸件中，有约0.5(体积)%的未溶解CrC颗粒均匀分布在铸件中。在每一个试样中发现有不同百分数的看上去与珠光体团相类似的结构。估算在模孕育试样中的初晶 M_7C_3 碳化物体积在20到35%范围内，全部初晶碳化物体积可达50%。

也检验了所有试样的碳化物尺寸，其结果列于表5。

在附图6中就Fe-Cr模孕育试样说明过热和孕育粉体量对初晶碳化物尺寸的影响，从其中可见：(a)当不孕育时，初晶碳化物尺寸从没有过热的约 $50\mu m$ 变到在过热 $30^\circ C$ 时的约 $100\mu m$ ，这与生产铸件非常一致；(b)当用1%孕育剂时，初晶碳化物尺寸在所有的过热温度下都减少约 $40\mu m$ ，每增加 $1^\circ C$ 过热引起初晶碳化物尺寸增加 $1\mu m$ ，并且 $50^\circ C$ 过热仍能获得致密铸件但其碳化物尺寸约为 $70\mu m$ ；(c)使用2.5%孕育剂时可获得很细初晶碳化物尺寸，例如在 $20^\circ C$ 过热时约为 $10\mu m$ ，尽管在浇注温度小于约 $15^\circ C$ 过热时有冷折皱和气孔存在的问题，以及随着孕育剂粉量的增加其影响下降。

硬度

维氏硬度测量使用50公斤荷重，对所有试样在铸件表面下1 mm和10 mm进行。硬度试验结果与其它测试结果总结于表5中。

从表5可见：与标准高铬过共晶白口铁试样A851和A866相比，在表面10 mm下，具有含碳量4.34到4.46(重量)%范围的模孕育试样A852 - A860和A865平均可增加67布氏硬度，在表面1 mm深处硬度的增加类似。试样A857到A859表明在10 mm深处平均增加125布氏硬度，这是由于其含有较高碳和铬含量。附图7表示降低碳化物尺寸如何增加总体硬度的。

表 5

试样号	液相线 °C	浇注 温度 °C	过热 °C	粉体			碳化物 尺寸 μm	硬度		硬度 HB		体积% 珠光体
				类型	尺寸 mm	实际%		1mm ¹	10mm ¹	1mm ¹	10mm ¹	
A851	1365	1373	8	-	-	0	70	632	566	594	531	17%
A852	"	1375	10	Fe-Cr	-75	1	25	620	672	638	631	约 10%
A853	"	1380	15	Fe-Cr	-75	1.1	25	645	647	606	608	
A854	"	1394	29	Fe-Cr	-75	1	45	648	655	609	616	
A855	"	1385	20	Fe-Cr	-75	1.1	40	639	635	601	597	
A856	"	1381	16	CrC	-150	1 ¹	40	658	619	618	582	
A857	1403	1428	25	Fe-Cr	-75	1.1	50	713	689	665	646	
A858	"	1421	8	CrC	-150	1.1	45	726	683	673	641	
A859	1403	1429	26	Fe-Cr	-75	1.1	80	777	703	708	657	
A860	1364	1410	46	Fe-Cr	-75	2.5	55	676	635	635	597	
A861	"	1398	34	Fe-Cr	-75	2.7	30	629	567	591	532	
A862	"	1390	26	Fe-Cr	-75	2.2	30	673	653	632	614	
A863	"	1382	18	Fe-Cr	-75	2.3	40	709	677	662	635	
A864	"	1390	26	Fe	-200	1.2	45	625	601	587	564	27%
A865	"	1382	18	Fe	-200	1.1	40	631	621	593	584	
A866	"	1385	21	-	-	0	80	573	562	538	527	

注: (1) 在铸铁表面下的深度
(2) # 考虑到损耗

磨损试验

对16个试样中的10个进行埃达克特 (Educor) 磨损试验, 如表6所示, 其中, 试验在30°角和20米/秒速度下进行的。试验是在使用10公斤中等二氧化硅河砂(SRS) W 300 d85 (485 μ m)来进行。磨损速率1是在试样表面测量, 而磨损速率2在铸件表面测量。

如上所述, 试样A851和A866是未孕育的标准高铬过共晶白口铁而试样A858和A859是由高碳和高铬熔体所浇注的。

附图8图示在SRS W300磨损介质中耐磨性随初晶碳化物变细而改善的趋势。

总之, 尽管使用铁粉时由于形成高百分比珠光体而可能具有的缺点, 但显示出所有三种类型的粉体证明是有效的。然而上述缺点可通过稍微改变熔体成分或使用热处理加以克服。

表 6

试样	孕育粉体和过热 $^{\circ}$ C	磨损速率 (mm ³ /kg)		平均磨损速率 (mm ³ /kg)	碳化物尺寸 μ m
		1	2		
A851	无 8	2.10	2.56	2.33	70
A852	1%FeCr 10	1.81	1.89	1.85	25
A853	1%FeCr 15	1.85	1.99	1.92	25
A855	1%FeCr 20	2.56	2.22	2.39	40
A858*	1%CrC 16	2.59	1.94	2.27	50
A859*	1%FeCr 10	2.62	2.52	2.57	80
A861	2%FeCr 34	2.14	2.12	2.13	30
A863	2%FeCr 18	2.18	2.00	2.09	40
A865	1%Fe 18	2.35	1.91	2.13	40
A866	无 21	2.63	2.13	2.38	80

实施例6

附图8也示出在实施例5的4只试样热处理后进一步改善磨损速

率, 如表7所示, 其埃达克特磨损试验与实施例5相同, 所述热处理是将铸件加热到950℃, 保温4.5小时, 然后空冷。

表 7

试样	孕育粉体和过热℃	磨损速率 (mm ³ /kg)		平均磨损速率 (mm ³ /kg)	碳化物尺寸 μm
		1	2		
A851	无 8	1.78	2.07	1.93	70
A852	1%FeCr 10	1.55	1.61	1.58	25
A858*	1%CrC 16	1.86	1.46	1.66	50
A865	1%Fe 18	1.81	1.58	1.70	40

如实施例7所讨论那样, 在热处理后磨损速率所以增加是由于铁基体硬度增加, 在热处理过的试样中未发现裂纹。

实施例7

本实施例考虑三种高铬过共晶白口铁铸件的热处理效应, 上述三种白口铁铸件已用其量为最终铸件重量约1%的小于75μm Fe-Cr粉模孕育过并在过热25到27℃下浇注的。这种铸后热处理包括将铸件加热到950℃并保温4.5小时, 然后空冷。

这些铸件都是各种泵部件, 并且都具有如下相同成分(重量%): Cr 30.7, C 4.5, Mn 2, Si 0.57, Mo 0.94, Ni 0.57, B 0, S 0.03, P 0.04, 余量为铁。熔体对所有铸件均相同, 并具有液相线温度为1355℃。

所有的铸件都在热处理前和后通过(1)肉眼检验; (2)金相和(3)硬度做了检验。

从肉眼检验得知, 所有的断裂面显示典型的高铬过共晶白口铁

细晶粒结构外观，在热处理前后无裂纹。

显微结构是具有均匀分布于整个基体中的截面尺寸为20 - 25 μm 细初晶碳化物的典型高铬过共晶白口铁的结构。附表8和9中分别列出了分析结果和基体的详细结构。

表8

试样	状态	浇注温度 °C	过热 °C	碳化物		总体硬度 ¹		显微硬度 ¹ HB		总体硬度 增加HB
				尺寸 μm	体积%	维氏硬度 HV50	布氏硬度 (转换)	初晶破 化物	基体铁相	
1	铸态	1380	25	25	25	606 ²	569 ²	1527	536	
1	热处理后	"	"	20	25	721	671	1566	653	102
2	铸态	1382	27	25	25	653	614	1564	442	
2	热处理后	"	"	20	25	735	681	1663	617	67
3	铸态	1380	25	25	25	628	590	1426	405	
3	热处理后	"	"	25	25	798	720	1537	637	130

注: (1) 在表面10毫米以下的硬度
 (2) 在表面5毫米以下的硬度
 (3) 推定的

表 9

试样	状态	基 体
1	铸态	共晶碳化物、马氏体和带有一些微细 2°C 碳化物沉淀物的残余奥氏体
1	热处理后	共晶碳化物、马氏体和微细 2°C 碳化物沉淀物
2	铸态	共晶碳化物、马氏体和残余奥氏体
2	热处理后	共晶碳化物、马氏体和微细 2°C 碳化物沉淀物
3	铸态	共晶碳化物、马氏体和残余奥氏体
3	热处理后	共晶碳化物、马氏体和微细 2°C 碳化物沉淀物

总体硬度结果示出经热处理的试样其硬度增加67到102布氏硬度，如附图9所描述那样。铸件显微硬度分析结果证实总体硬度所以增加是由于铁基体硬度增加的缘故。在以上实施例中的磨损试验表明通过热处理所获得的较高硬度使耐磨性增加。

从以上描述将会理解：本发明铸造方法应用于高铬过共晶白口铁时的显著的优点是：使用现有设备以廉价、迅速和不复杂方式能够获得较小的 M_7C_3 初晶碳化物截面尺寸。所述优点可通过下述方式

获得：在最后可能的时刻即正好当将熔体浇注入铸模的期间内向熔融金属组合物中加入微粒物质，从而达到一定程度的过冷，该过冷通过使初晶碳化物核数达到最多从而使其长大减到最小，反过来又促进微细晶粒结构的形成。以这种方式加入致冷粉体可使铸件的浇注温度范围扩大，这对铸造操作十分有利。也可使得在过去不能浇注的较大铸件例如高达3000公斤铸件的浇注获得成功同时又不带裂纹。过去的操作当不用内激冷铁时，在100毫米截面的铸件中仅可获得 $100\mu\text{m}$ 的平均截面初晶碳化物。用本发明方法能很容易地制得铸件尺寸相似和较大的强韧铸件，其初晶碳化物平均截面为 $50\mu\text{m}$ 或更小，更好的在20到 $30\mu\text{m}$ 范围。有利的是，使用导致增加碳化物体积和耐磨性的5.5(重量)%和更高的碳含量能够得到这样的显微结构。较小初晶碳化物尺寸增进铸件耐磨性和断裂韧性，并使热处理得以进行，以便进一步增加硬度和耐磨性。本行业技术人员将懂得在发明的宽广范围内许多修改和变化是可能的，而这样的修改和变化应认为在本发明范围之内。特别是应懂得本发明可应用于从熔体生长出来初晶碳化物的其它共晶合金体系。

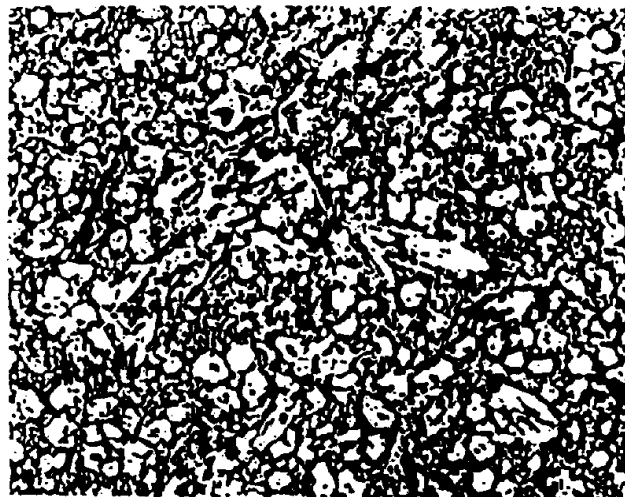


图 1

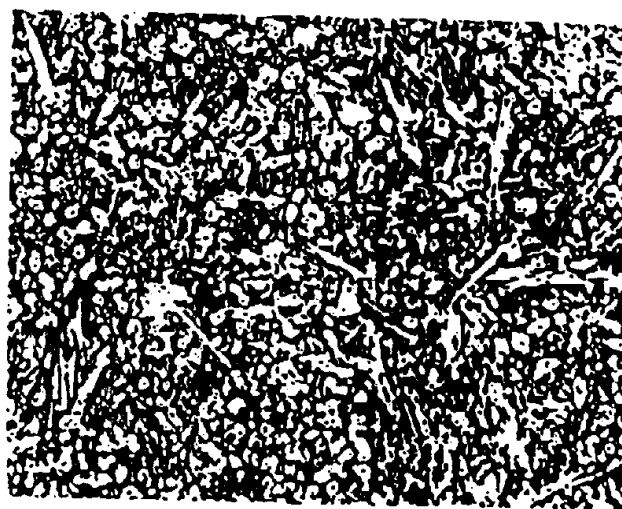


图 2

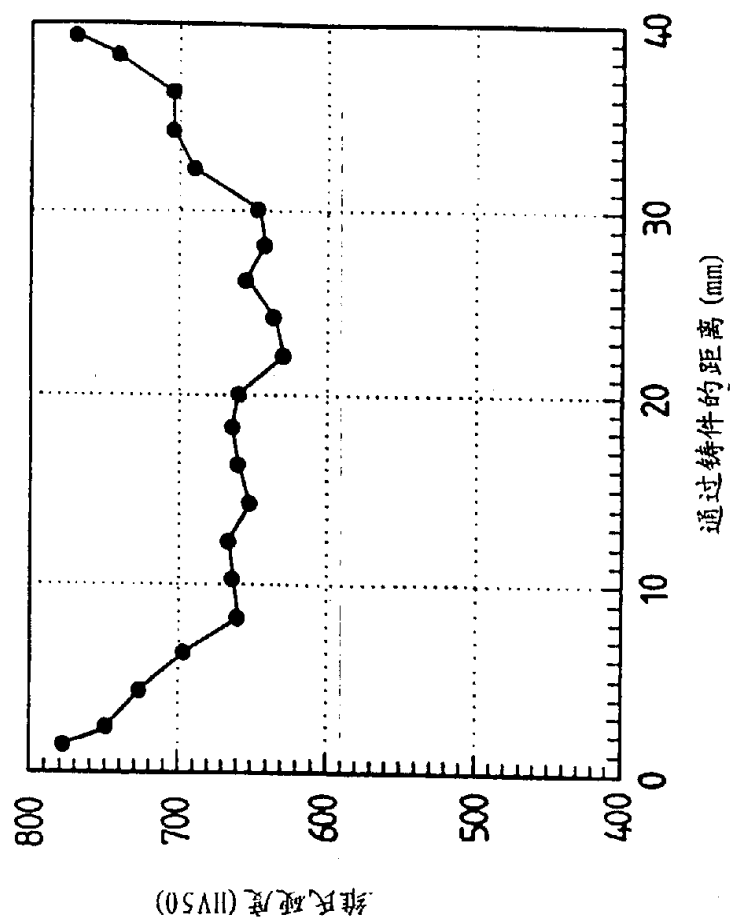


图 3

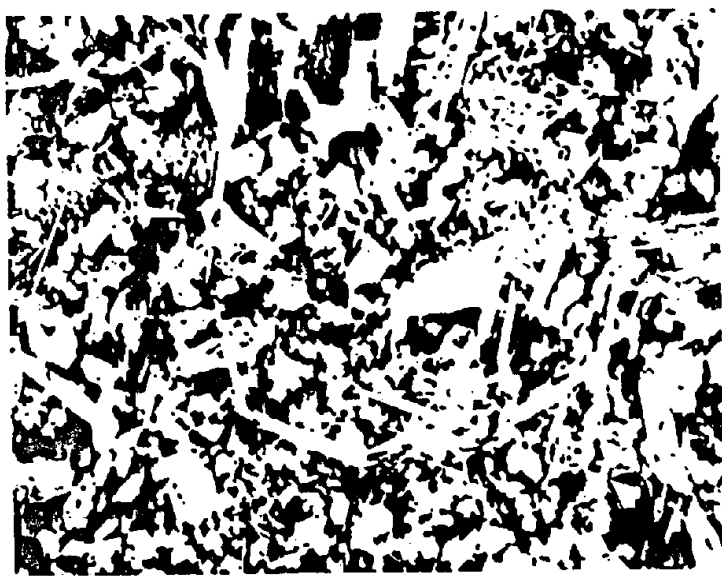


图 4



图 5

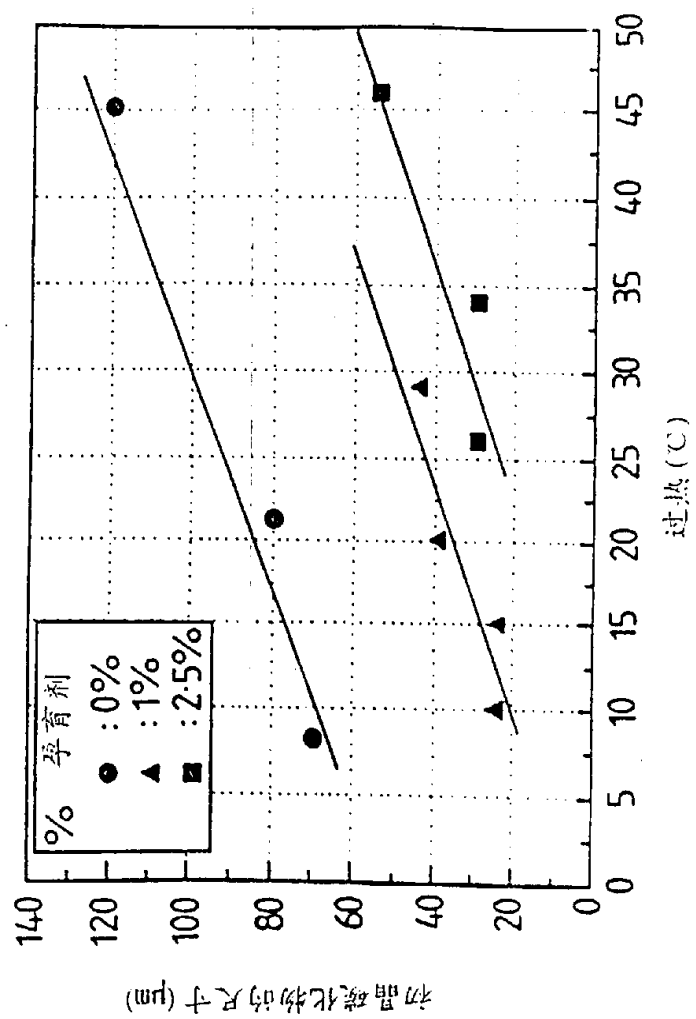


图 6

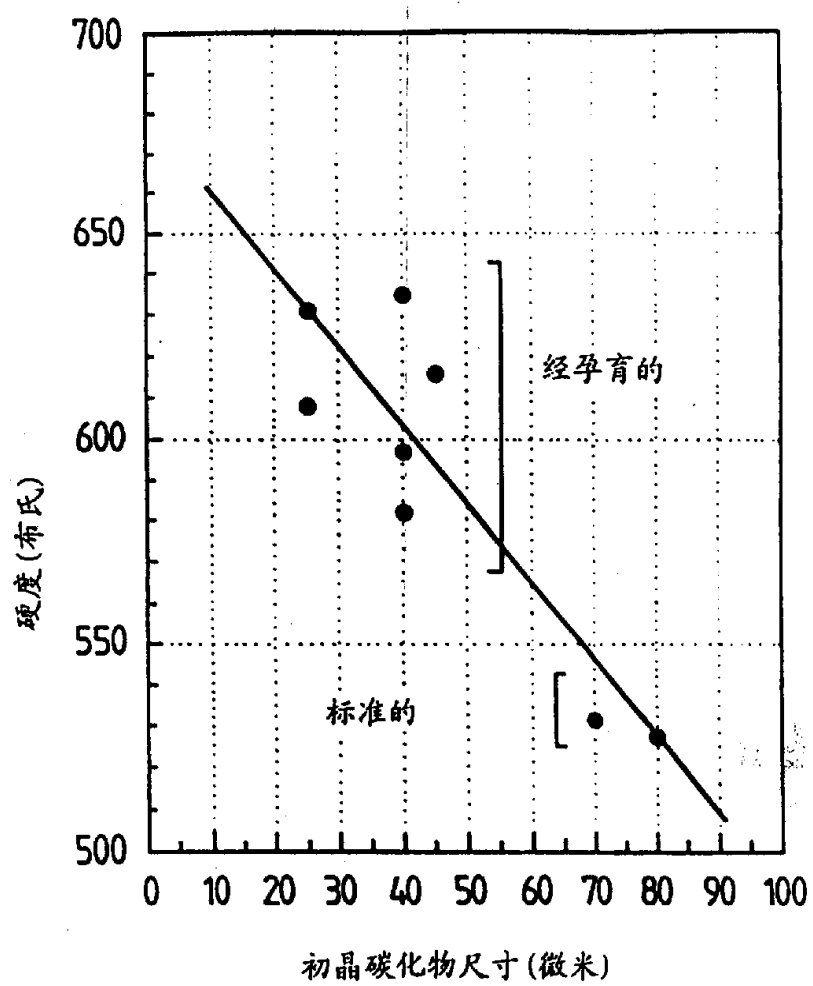


图 7

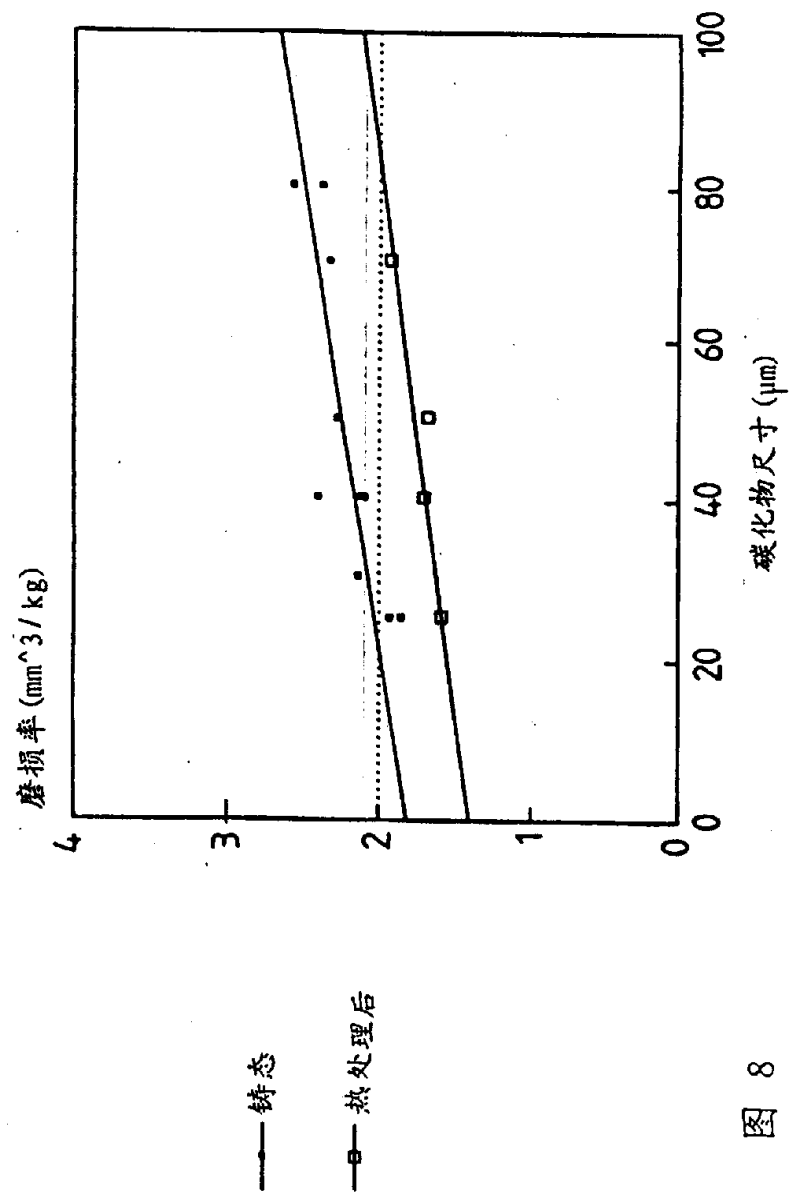


图 8

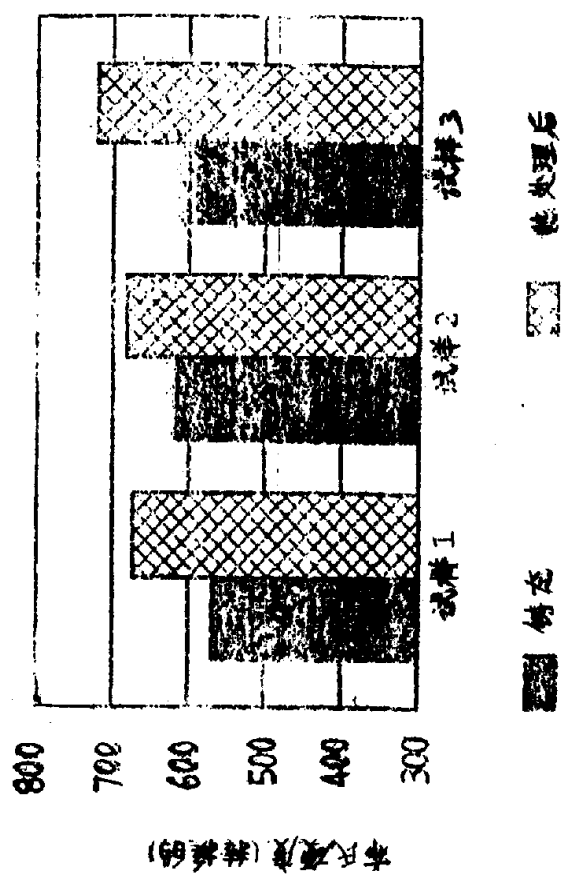


图 9