



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114480911 A

(43) 申请公布日 2022.05.13

(21) 申请号 202111548215.3

(22) 申请日 2021.12.17

(71) 申请人 洛阳双瑞特种装备有限公司

地址 471000 河南省洛阳市高新区滨河北路88号

(72) 发明人 范芳雄 刘鑫 杨慧慧 董志翔

(74) 专利代理机构 洛阳公信知识产权事务所  
(普通合伙) 41120

专利代理师 常晓虎

(51) Int. Cl.

G22C 9/01 (2006.01)

G22C 9/05 (2006.01)

G22C 1/02 (2006.01)

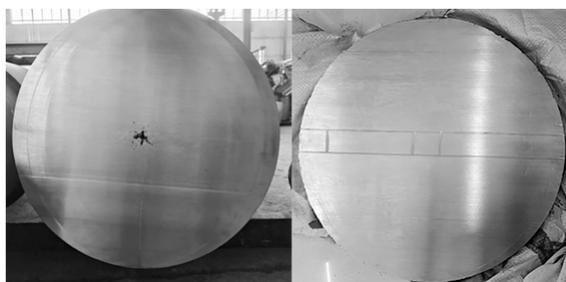
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种高可锻性锰铝铁青铜合金及熔炼方法

(57) 摘要

本发明提供一种高可锻性锰铝铁青铜合金及熔炼方法,该合金材料的成分及其质量百分比为:Al:7.0-10.0%、Mn:10.0-15.0%、Fe:2.0-5.0%、Ni:1.0-5.0%、Zn $\leq$ 0.2%、Si $\leq$ 0.1%、Pb $\leq$ 0.02%、Sb $\leq$ 0.03%、C $\leq$ 0.05%、As $\leq$ 0.02%、Bi $\leq$ 0.02%,其余为Cu和不可避免的杂质,该合金材料选择真空感应熔炼,本发明能够有效的解决锰铝铁青铜合金的可锻性差及大规格铸锭铸造缺陷多,疏松、缩孔、缺陷控制难度大的难题。



1. 一种高可锻性锰铝铁青铜合金,其特征在於:该合金材料的成分及其质量百分比为:Al:7.0-10.0%、Mn:10.0-15.0%、Fe:2.0-5.0%、Ni:1.0-5.0%、Zn $\leq$ 0.2%、Si $\leq$ 0.1%、Pb $\leq$ 0.02%、Sb $\leq$ 0.03%、C $\leq$ 0.05%、As $\leq$ 0.02%、Bi $\leq$ 0.02%,其余为Cu和不可避免的杂质。

2. 根据权利要求1所述的一种高可锻性锰铝铁青铜合金,其特征在於:该合金中,所述Al和Mn质量百分含量满足关系式:Al+Mn/6.2 $\leq$ 11%。

3. 根据权利要求1所述的一种高可锻性锰铝铁青铜合金,其特征在於:该合金中,所述Pb、Sb、As和Bi质量百分含量满足关系式:Pb+Sb+As+Bi $\leq$ 0.05%。

4. 根据权利要求1所述的一种高可锻性锰铝铁青铜合金,其特征在於:该合金中,所述Mn和Ni质量百分含量满足关系式:Mn/2-Ni $\geq$ 4%。

5. 根据权利要求1所述的一种高可锻性锰铝铁青铜合金,其特征在於:该合金中,所述Al、Mn和Fei质量百分含量满足关系式:6\*Al+Mn+Fe/3 $\geq$ 58%。

6. 根据权利要求2所述的一种高可锻性锰铝铁青铜合金,其特征在於:该合金中,所述Al和Mn质量百分含量满足关系式:Al+Mn/6.2 $\leq$ 10.9%。

7. 根据权利要求3所述的一种高可锻性锰铝铁青铜合金,其特征在於:该合金中,所述Pb、Sb、As和Bi质量百分含量满足关系式:Pb+Sb+As+Bi $\leq$ 0.02%。

8. 根据权利要求4所述的一种高可锻性锰铝铁青铜合金,其特征在於:该合金中,所述Mn和Ni质量百分含量满足关系式:Mn/2-Ni $\geq$ 4.8%。

9. 根据权利要求5所述的一种高可锻性锰铝铁青铜合金,其特征在於:该合金中,所述Al、Mn和Fei质量百分含量满足关系式:6Al+Mn+Fe/3 $\geq$ 66.6%。

10. 一种高可锻性锰铝铁青铜合金熔炼方法,其特征在於:该合金材料选择真空感应熔炼。

## 一种高可锻性锰铝铁青铜合金及熔炼方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及铜合金材料领域,尤其涉及一种高可锻性锰铝铁青铜合金及熔炼方法。

### 背景技术

[0002] 铸造锰铝铁青铜合金具有耐蚀性好、比重小、强度高及抗海水冲刷、空泡腐蚀性能优异的特点,在螺旋桨、泵阀系统有极为广泛的应用,如GJB3341-2018《舰船螺旋桨用铜合金铸件规范》列入的ZCuAl8Mn14Fe3Ni2、ZCuAl8Mn13Fe3Ni2牌号及GB/T1173-2013《铸造铜及铜合金》列入的ZCuAl8Mn13Fe3、ZCuAl8Mn13Fe3Ni2和ZCuAl8Mn14Fe3Ni2牌号,但这类铜合金牌号均为铸造合金牌号,通常采用离心铸造或砂铸生产,如论文《大型高锰铝青铜轴套的立式离心铸造工艺研究》中的高锰铝青铜ZCuAl8Mn13Fe3Ni2采用离心铸造生产;论文《高锰铝青铜ZCuAl8Mn13Fe3Ni2的生产工艺要点》介绍了采用砂铸和离心铸造的生产工艺。受材料合金元素含量高、合金元素熔点差异大、材料合金熔点低、易吸气的因素影响,材料铸造过程极易产生疏松、缩孔、偏析的缺陷,导致材料力学性能、耐腐蚀性能降低,此外疏松、缩孔易导致管路及泵阀存在泄漏的风险,如某通海管路系统,受显微疏松影响导致泄漏。

[0003] 锰铝铁青铜合金具有极高的强度,如ZCuAl8Mn14Fe3Ni2在GJB3341-2018《舰船螺旋桨用铜合金铸件规范》中抗拉强度 $R_m \geq 735\text{MPa}$ ,屈服强度 $R_{p0.2} \geq 280\text{MPa}$ ,远高于常见铜合金的水平,且具有良好的耐蚀性和抗应力腐蚀性能,适用于大型构件及压力管路应用。因此对于铸造零部件出现由于疏松、缩孔难以避免的缺陷导致的相关质量故障时,难以寻求同强度的铜合金替代材料,导致该类质量故障难以解决。

[0004] 锻造铜合金可以有效提高材料的致密性,降低相关质量风险,但锰铝铁青铜合金由于成分,锻造工艺性能较低,标准材料通常仅能通过挤压或轧制变形条件较好的条件下进行生产,无法满足大型锻件的成型需要。对于变形铜合金中常见的黄铜、紫铜及铜镍合金采用半连续铸锭的方法通常可以有效获得致密的铜锭,保障后续成型过程的顺利实施,且材料具有良好的成型性能,可以实现组织致密的锻造零部件的制造,对于极易产生凝固缺陷的高强度锰铝铁青铜合金,开发高可锻性变形材料、高致密铸锭迫在眉睫。

[0005] 高可锻性锰铝铁青铜合金既要在材料成分上进行创新优化,避免锻造过程高温薄弱晶界、夹杂物形成,同时需要合理的成分配比,提高材料的热塑性及成型温度范围,避免难熔有害相的存在及成型过程中有害相的析出;同时在锻造用铸锭上需实现无明显疏松、缩孔及复合锻件规格尺寸的铸锭制造。对于小规格铸锭,如 $\phi 250$ 以下的铸锭,由于凝固冷却条件良好,采用通用的工艺控制通常可以获得较好的凝固质量,避免严重疏松缩孔的形成。但对于 $\phi 250$ 以上的铸锭,由于铸锭规格大、凝固时间长,难以形成有效的补缩,极易形成缩孔缺陷。当铜液气体含量高时会进一步加剧疏松、缩孔、气孔缺陷的形成,导致铸锭无法满足后续锻造生产的要求。因此开发 $\phi 250$ 以上大规格致密锰铝铁青铜合金铸锭制备工艺也是实现大规格锰铝铁青铜合金锻件制备的关键。

## 发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是：提供一种高可锻性锰铝铁青铜合金及熔炼方法，能够有效的解决锰铝铁青铜合金的可锻性差及大规格铸锭铸造缺陷多，疏松、缩孔、缺陷控制难度大的难题。

[0007] 为了达到上述目的，本发明所采用的技术方案是：一种高可锻性锰铝铁青铜合金，该合金材料的成分及其质量百分比为：Al:7.0-10.0%、Mn:10.0-15.0%、Fe:2.0-5.0%、Ni:1.0-5.0%、Zn $\leq$ 0.2%、Si $\leq$ 0.1%、Pb $\leq$ 0.02%、Sb $\leq$ 0.03%、C $\leq$ 0.05%、As $\leq$ 0.02%、Bi $\leq$ 0.02%，其余为Cu和不可避免的杂质。

[0008] 优选的，该合金中，所述Al和Mn质量百分含量满足关系式： $Al+Mn/6.2\leq 11\%$ 。

[0009] 优选的，该合金中，所述Pb、Sb、As和Bi质量百分含量满足关系式： $Pb+Sb+As+Bi\leq 0.05\%$ 。

[0010] 优选的，该合金中，所述Mn和Ni质量百分含量满足关系式： $Mn/2-Ni\geq 4\%$ 。

[0011] 优选的，该合金中，所述Al、Mn和Fei质量百分含量满足关系式： $6*Al+Mn+Fe/3\geq 58\%$ 。

[0012] 优选的，该合金中，所述Al和Mn质量百分含量满足关系式： $Al+Mn/6.2\leq 10.9\%$ 。

[0013] 优选的，该合金中，所述Pb、Sb、As和Bi质量百分含量满足关系式： $Pb+Sb+As+Bi\leq 0.02\%$ 。

[0014] 优选的，该合金中，所述Mn和Ni质量百分含量满足关系式： $Mn/2-Ni\geq 4.8\%$ 。

[0015] 优选的，该合金中，所述Al、Mn和Fei质量百分含量满足关系式： $6Al+Mn+Fe/3\geq 66.6\%$ 。

[0016] 一种高可锻性锰铝铁青铜合金熔炼方法，该合金材料选择真空感应熔炼。

[0017] 根据上述技术方案，本发明的有益效果是：

[0018] 1、本申请选择7.0-10.0%的Al，由于Al属于锰铝铁青铜合金的核心耐蚀元素和强化元素，可有效促进表面钝化和高硬度相 $\beta$ 相形成，提高材料的耐蚀性和强度。为保证发明材料与标准铸造锰铝铁青铜合金具有类似的性能，因此需选择较高的Al含量。但过高的Al含量一方面会导致 $\beta$ 相比比例过高，材料耐蚀性下降，同时过量的Al会导致晶界形成富铝析出相，严重恶化材料的锻造工艺性能，因此Al含量不宜过高。

[0019] 2、Mn可以有效促进高硬度相 $\beta$ 相形成，提高材料强度，同时减缓材料冷却过程中的组织分解，提高材料的淬透性，利用Mn合金化还可以有效降低材料成本。且Mn可以有效降低 $\beta$ 转化为 $\alpha+\gamma$  2相的过程，避免材料出现脆化，防止大型锻件的加热开裂及冷却开裂，避免脆性相析出还可以有效提高材料的加工工艺性能，但过高的Mn含量对耐蚀性带来不利的影响，因此Mn不宜过高，选择10.0-15.0%。

[0020] 3、Fe可以有效细化晶粒并提高材料的强度，但合金的Fe溶解度有限，过量的Fe会导致富Fe相在液相下析出，导致Fe出现严重的偏析，因此Fe含量选择2.0-5.0%。

[0021] 4、Ni可以提高合金的机械性能，改善海水腐蚀性，但Ni的过量添加会导致 $\beta$ 相发生共析分解，析出粗大的镍化物，使材料性能降低，因此Ni含量选择2.0-5.0%。

[0022] 5、Zn在黄铜中是主合金元素，在铜中有较高的溶解度，为避免材料出现气孔的缺陷，锰铝铁青铜合金冶炼时也会添加一定量的Zn以形成锌蒸汽，减少H气体的吸入，但过高的Zn会使合金出现严重脆化，因此残余Zn控制在 $\leq 0.2\%$ 。

[0023] 6、Si对提高材料的铸造工艺性能有一定的好处,但对于锻件用铸锭, Si会恶化材料锻造工艺性能,导致材料成型性能不佳, Si含量越低越好,因此 Si选择 $\leq 0.1\%$ 。

[0024] 7、Pb在部分铜合金是主合金元素,在铸造合金中稍高的含量通常可以接受,但对于锰铝铁青铜合金, Pb元素易于聚集于晶界,极低的含量即可导致材料热锻性能严重恶化,因此对Pb需严格控制,选择 $Pb \leq 0.02\%$ 。

[0025] 8、Sb、As、Bi在铸造合金中稍高的含量通常可以接受,但对于锰铝铁青铜合金, Sb、As、Bi元素易于聚集于晶界,极低的含量即可导致材料热锻性能严重恶化,因此Sb、As、Bi需严格控制,选择 $Sb \leq 0.03\%$ 、 $As \leq 0.02\%$ 、 $Bi \leq 0.02\%$ ,且 $Pb+Sb+As+Bi$ 总和应 $\leq 0.05\%$ ,以保证材料良好的可锻性。

[0026] 9、Al和Mn在促进 $\beta$ 相含量,提高强度及促进晶界相析出方面存在协同作用, Al、Mn含量过高会导致材料高温下晶界存在显著析出而恶化材料锻造工艺性能,因此Mn、Al含量应进行控制,当 $Al+Mn/6.2 \leq 11\%$ ,通常可以获得良好的锻造工艺性能和耐蚀性能。因此发明材料要求 $Al+Mn/6.2 \leq 11\%$ 。

[0027] 10、Mn和Ni在促进 $\beta$ 相分解方面有相反的作用,为避免由于锰镍不协调导致材料锻造温度范围区间出现脆化,恶化材料锻造及成型性能,选择  $Mn/2-Ni \geq 4\%$ ,有效抑制 $\beta$ 相分解,降低材料终锻温度,使材料具有优异的锻造温度范围。

[0028] 11、合金的强度需要通过Mn、Al、Fe综合进行保证,为保证发明材料具有优异的力学性能,本发明材料Mn、Al、Fe含量需满足 $6Al+Mn+Fe/3 \geq 58\%$ ,以保证发明材料抗拉强度 $\geq 700MPa$ 。

[0029] 12、本设计的核心是针对锻造用铸锭进行了成分的创新优化,有效避免由于材料成分和相析出因素导致的锻造性能不佳。但对于锻造用铸锭还应有良好的致密性和均匀性,避免内部存在疏松、缩孔、气孔和严重偏析缺陷。

[0030] 13、常规铸件通常采用中频感应炉熔炼的大气熔炼方法,由于锰铝铁青铜合金在常规大气熔炼过程中极易吸入氢气体,容易导致缩孔、气孔的缺陷。对于锻造用铸锭无法满足后续锻造要求。本发明通过选择真空感应熔炼,既可以有效避免Al熔炼过程烧损,实现铝含量的精确可控,同时充分利用真空脱气作用,有效降低材料的气体含量,保障了发明材料成分的高精度控制,有效避免凝固过程产生的疏松、缩孔、气孔的缺陷。

## 附图说明

[0031] 图1为本发明真空熔炼铸锭与大气熔炼铸锭凝固质量对比图;

[0032] 图2为本发明实施例6铸锭开裂的断口扫描电镜形貌图;

[0033] 图3为本发明实施例12铸锭气孔缺陷图。

## 具体实施方式

[0034] 下面结合附图及具体实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0035] 一种高可锻性锰铝铁青铜合金及熔炼方法,熔炼材料化学分析成分如下表所示,实施例1-8采用3T真空感应炉熔炼直径 $\phi 360$ 铜锭。实施例9-12采用3T大气感应炉熔炼直径 $\phi 360$ 铜锭。实施例可见:实施例1由于过高的Zn (0.596%)含量,锻造性能恶化,锻造过程开裂严重;实施例2材料强度较高,但由于 $Al+Mn/6.2$  (11.593%)指数过高,材料锻造性能恶

化,锻造开裂,难以应用与锻造制造;实施例3、4凝固质量良好,锻造性能良好,力学性能优异;实施例5由于含有较高的Si (0.37%) 含量,室温力学性能恶化,延伸率较低;实施例6含有较高的低熔点元素Pb (0.15%),热塑性严重恶化,出现严重的沿晶开裂,如图2所示;实施例7终锻温度较高,锻造温度范围窄,锻造困难;实施例8凝固质量良好,锻造性能良好,力学性能优异;实施例9-12,由于采用3T大气感应炉熔炼,具有肉眼可见的密集气孔缺陷,无法满足后续锻造需求,如图1所示;其中实施例10力学性能检测发现受疏松影响,严重影响材料力学性能,材料塑韧性急剧降低;实施例11力学性能检测结果可见材料抗拉强度较低,难以满足 $\geq 700\text{MPa}$ 性能要求;如图3为实施例12大气熔炼条件下浇注铸锭锭身的气孔缺陷形貌。

[0036] 综上所述:采用创新的成分设计,可以有效提高材料的锻造工艺性能,扩大锻造温度区间,保证材料具有优异的锻造工艺性。

[0037] 下表中的指数1指的是该合金中 $\text{Al}+\text{Mn}/6.2$ 的质量百分含量;指数2指的是该合金中 $\text{Pb}+\text{Sb}+\text{As}+\text{Bi}$ 的质量百分含量;指数3指的是该合金中 $\text{Mn}/2-\text{Ni}$  的质量百分含量;指数4指的是该合金中 $6\text{Al}+\text{Mn}+\text{Fe}/3$ 的质量百分含量。

熔炼材料化学分析成分表

实施例	熔炼工艺	化学成分 (%)											
		Cu	Al	Mn	Fe	Ni	Zn	Si	Pb	Sb	As	Bi	C
1	真空熔炼	余	8.52	13.43	3.5 6	2.04	0.596	0.00 4	0.01 4	0.00 2	0.00 3	0.0 02	0.01 3
2	真空熔炼	余	9.23	14.65	3.2	1.45	0.05	0.00 6	0.00 8	0.00 2	0.00 2	0.0 02	0.01 2
3	真空熔炼	余	7.51	13.3	3.0 8	1.89	0.005 1	0.03 4	0.00 4	0.00 4	0.00 5	0.0 02	0.01 6
4	真空熔炼	余	7.81	14.2	3.0 5	3.02	0.019	0.04 9	0.00 4	0.00 2	0.00 2	0.0 02	0.01 4
5	真空熔炼	余	8.2	13.5	2.9 5	1.91	0.025	0.37	0.01 5	0.00 2	0.00 2	0.0 02	0.01 1
6	真空熔炼	余	8.43	12.5	3.1 7	1.9	0.008	0.00 8	0.15	0.00 2	0.01	0.0 02	0.01 2
7	真空熔炼	余	8.48	11.35	2.7 2	4.5	0.015	0.00 5	0.00 5	0.00 3	0.00 2	0.0 03	0.01 6
8	真空熔炼	余	9.2	10.5	4.5	1.15	0.035	0.01 2	0.00 2	0.00 3	0.00 2	0.0 02	0.01 2
9	大气熔炼	余	7.75	13.1	3.0 8	1.97	0.019	0.02 5	0.00 5	0.00 2	0.00 3	0.0 03	0.01 5
10	大气熔炼	余	7.55	12.64	3.0 4	2.13	0.017	0.00 9	0.00 2	0.00 2	0.00 3	0.0 02	0.01 6
11	大气熔炼	余	7.52	11.65	2.8 2	1.75	0.015	0.01 8	0.00 3	0.00 3	0.00 2	0.0 02	0.01 4
12	大气熔炼	余	8.23	12.9	3.6 1	2.12	0.014	0.01 4	0.00 0.25	0.00 4	0.00 2	0.0 02	0.01 3

实施 例	熔炼 工艺	化学成分 (%)				浇 注 工 艺	铸 锭 规 格	中 心 凝 固 质 量	锻 造 性 能	锻 造 温 度	力学性能				备 注
		指 数 1	指 数 2	指 数 3	指 数 4						Rp0.2	Rm	A	Z	
1	真空 熔炼	10.7	0.02	4.7	65.3		Φ360	3 级	锻 造 开 裂	/	492	821	15.0	21	开 裂 严 重
2	真空 熔炼	11.6	0.01	5.9	70.7		Φ360		锻 造	/	486	860	22.5	35	



11	大气熔炼	9.4	0.01	4.1	57.3	模+普通冒口	Φ360		/	/	322	685	20.0	38.5	
12	大气熔炼	10.3	0.26	4.3	63.0		Φ360	气孔+缩孔	/	/	/	/	/	/	/

[0038] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,虽然本发明已以较佳实施例揭露如上,然而并非用以限定本发明,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围内,当可利用上述揭示的技术内容做出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例,但凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

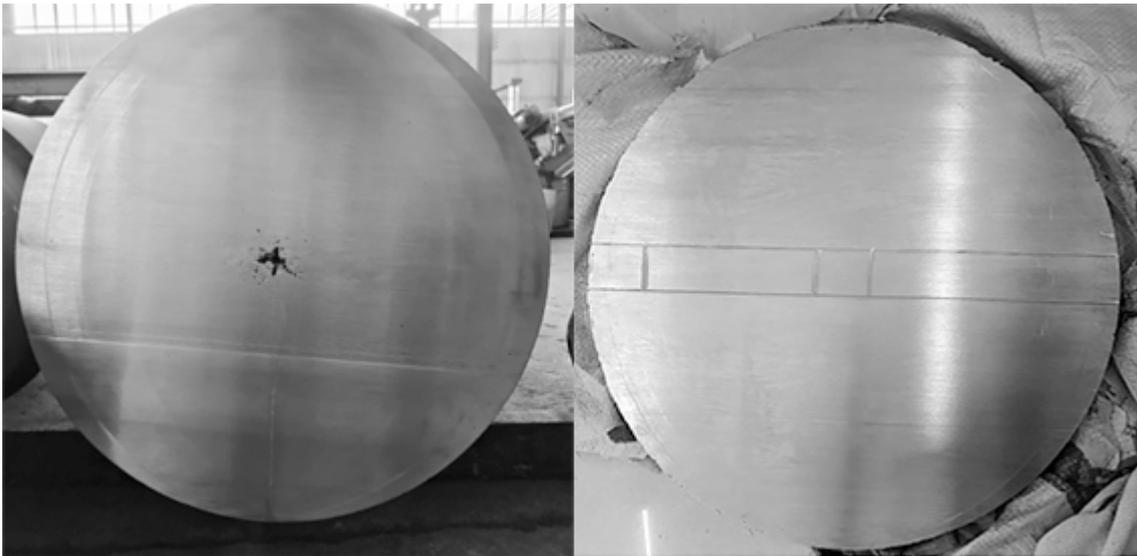


图1

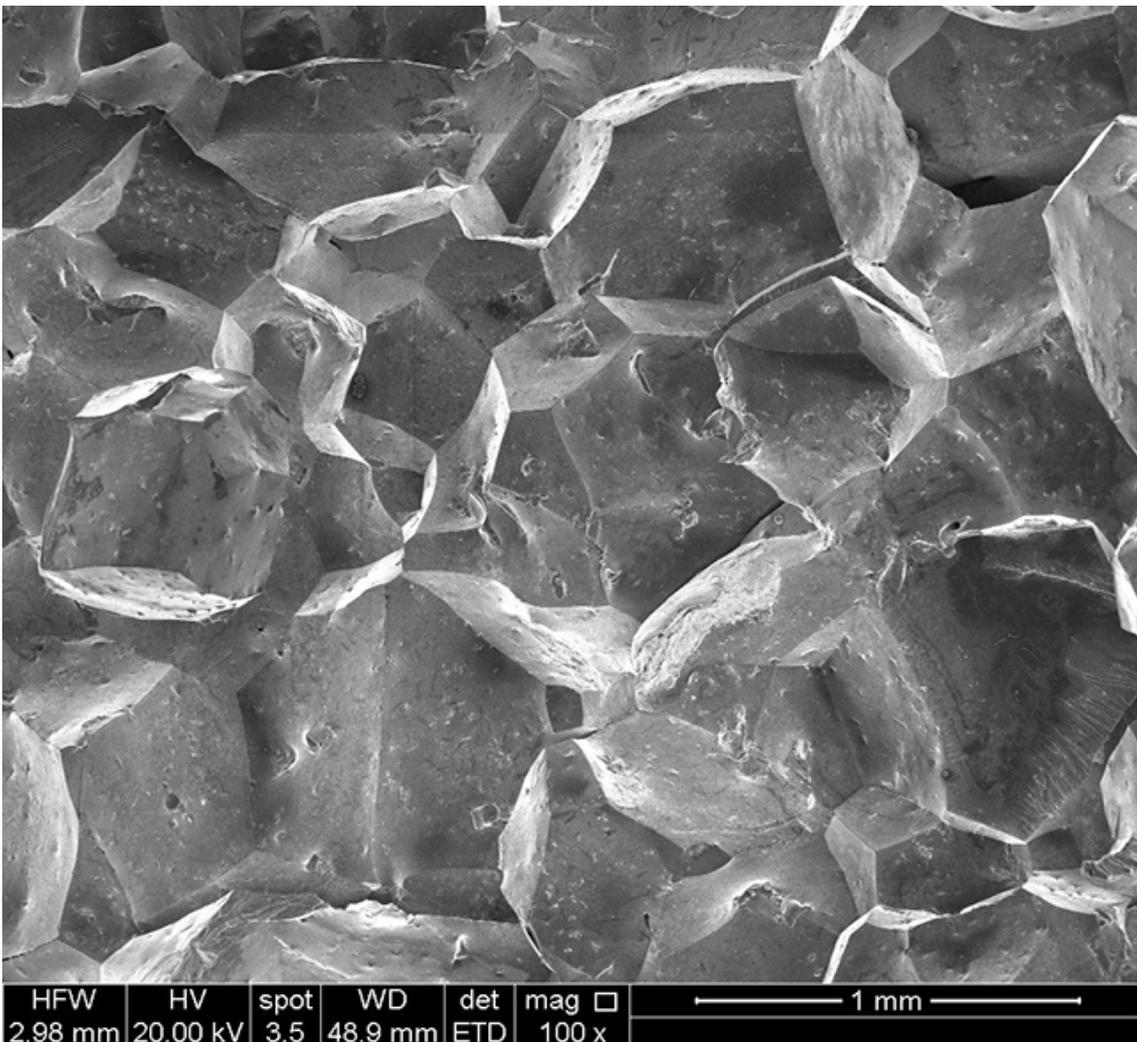


图2



图3