

工艺参数对 Zn-4.5Cu-0.2Mn-0.3Bi 合金水平连铸坯反偏析及凝固组织的影响

曹志强¹, 陈飞¹, 李孝建¹, 郭俊², 王继军², 李廷举¹

(1. 大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

(2. 宁波博威合金材料股份有限公司, 浙江 宁波 315135)

摘要:研究了锌铜合金在电磁场下水平连铸坯的初生坯壳前沿位置变化规律, 考察了铸坯横截面宏观组织、微观组织形貌及合金元素的分布。试验结果表明, 坯壳前沿的位置是随着拉坯速度、浇注温度和电流强度的变化而变化的, 其中尤以拉坯速度对其的影响最为明显。只有根据电流强度和浇注温度相对应调整拉坯速度才能达到改善组织和偏析的效果。较大的电流和拉坯速度促使坯壳前沿后移。当液-固界面位于冷却水套和搅拌器的交界处时, 反偏析得到有效抑制。电磁场消除了普通水平连铸坯横截面组织不均匀、最后凝固点上移的现象。搅拌后上边缘和心部深灰色树枝状的富铜相并没有完全消失, 只是尺寸略微变大, 但边部和心部组织差异很小。当拉坯速度 3 m/h、电流 100 A 时, 边部和心部组织最为均匀细小, 其他电流和频率时组织变化不大。Ti 没有起到细化作用和抑制反偏析作用, 反而使得液体变得粘稠, 流动性变差。

关键词: Zn-4.5Cu-0.2Mn-0.3Bi 合金; 电磁场; 水平连铸; 变质; 反偏析

中图分类号: TG249.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)10-2571-05

以锌为基体加入其他元素生产的锌合金具有熔点低, 铸造性能好, 力学性能优异, 生产工艺流程短, 能耗小, 原材料价格低廉等优点, 是部分铜合金的理想替代材料, 用于文具、小家电、电子电讯、眼镜配件、卫浴、服装等领域, 成为目前国内外研究的热点^[1,2]。目前主要通过添加 Pb、Sn、Bi 等低熔点元素来提高锌合金的切削性能, 通过添加适量的 Cu、Mg、Al、Ti、Mn 等合金元素使其获得良好的力学性能与成形性能^[3,4]。本实验在国内某企业自主研发的无铅环保型 Zn-4.5Cu-0.2Mn-0.3Bi 锌合金的基础上, 研究如何利用电磁场来改善其铸坯的组织性能, 消除其铜含量的表面反偏析, 克服因为重力作用导致下部凝固速度大于上部, 最后凝固位置偏离几何中心上移的现象, 并找出该合金合理的铸造工艺, 以充分挖掘该合金的使用潜力, 这对于实现该合金对易切削铅黄铜的替代具有重要的实际意义。

以往研究发现, 电磁场的施加可以细化晶粒^[5,6], 改变凝固行为^[7,8], 将其与数值模拟和变质处理相结合可以优化铸造工艺^[9,10]。近年来借助于同步辐射成像技术, 人们对外场作用下合金的凝固行为也有了更加深刻的认识^[10-12], 但尚无将电磁场应用于锌合金的水平连铸的报道。前期生产试验发现 Zn-4.5Cu-0.2Mn-

0.3Bi 铸坯普遍存在表层铜含量低于心部的现象, 偏析率甚至超过 30%, 搅拌并未有效消除这种偏析。为了弄清电磁场为何没有对偏析和组织细化发挥作用, 首先要确定拉坯速度和电磁场参数等液-固界面位置的影响, 然后再考察电磁场等对该合金水平连铸坯微观组织和成分分布的影响规律, 并进一步优化铸造工艺参数和电磁参数, 探索细化组织、消除偏析的办法。为了进一步探索细化组织的途径, 还将研究添加 Ti 晶粒细化剂后对组织的影响规律。

1 实验

试验所用锌铜合金成分 Zn-4.5Cu-0.2Mn-0.3Bi。试验的过程中, 保持拉坯速度为 2~3 m/h, 冷却水温 38~40 °C, 浇注温度 460~614 °C。研究施加不同频率 (10, 20, 30 Hz)、不同电流 (60, 100 A) 时铸坯的组织性能, 铸坯直径 $\Phi 133$ mm。试验后对相应条件下获得的铸坯分别取样, 进行凝固组织分析, 成分化验在美国产电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP) 上进行, 其中宏观组织试样均取自铸坯横截面, 经车平、粗磨、精磨、抛光后用 1% 硝酸乙醇和铬酐硫酸钠水溶液 (500 mL H₂O, 50 g 铬酐, 5 g Na₂SO₄) 腐蚀, 直接拍照观察。然后分别截取每种

收稿日期: 2014-10-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51071035, 51375070); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20100041110030)

作者简介: 曹志强, 男, 1965 年生, 教授, 大连理工大学铸造中心, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84706169, E-mail: caozq@dlut.edu.cn

条件下同一截面上部边缘和心部的试样并进行微观组织形貌观察，以分析电磁场对锌铜合金凝固组织的影响。晶粒细化实验主要包括向熔体中添加 1% 钛铜合金以及凝固后的组织分析。

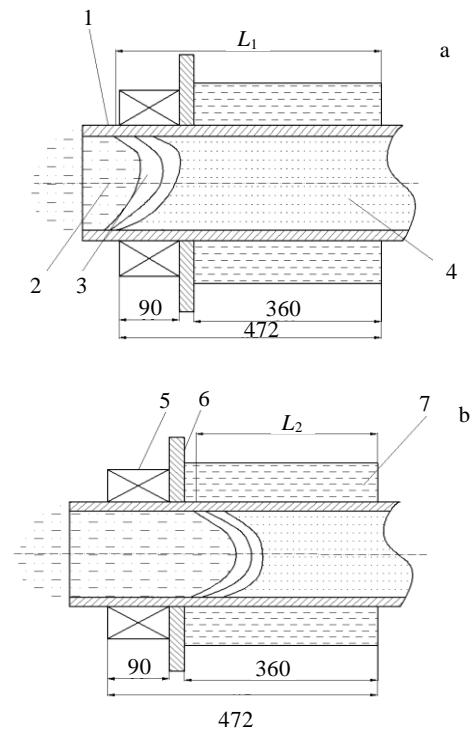
2 结果与分析

2.1 工艺参数对初生坯壳生长的影响

图 1 为施加电磁场前后 2 种情况的初生坯壳形貌的示意图。 L_1 和 L_2 分别为未施加电磁场及施加电磁场时初生坯壳前沿到结晶器出口的距离。图 1a 是没加电磁场的情况，由于铸坯自重的作用，石墨衬下部紧贴冷却水套，铸坯下方冷却作用大于上方，因此上部的初生坯壳生长落后于下部坯壳，铸坯的横截面内最晚凝固的位置偏离截面中心上移。而当施加磁场时，由于电磁搅拌导致温度场的均匀分布，上下部位的坯壳生长差异缩小，最后凝固位置回到几何中心。更重要的是当施加电磁场时由于电磁搅拌引起的强制对流以及感生电流在铸坯表面产生的焦耳热，初生坯壳前部会发生部分重熔，反之停止搅拌时初生坯壳向前推进的速度会加快，这样在铸锭表层着水线就会发生变化。根据这个原理，只要测得磁场从有到无和从无到有时铸坯表面的着水线变化就可以算出坯壳前端离结晶器出口的距离，进而推断出液相区及糊状区的位置，不同拉坯速度和电流强度对应的初生坯壳前沿的位置测量结果详见表 1。

由表 1 数据可见，当浇注温度为 460℃，搅拌电流为 60 A 时，初生坯壳前沿到结晶器出口的距离为 475 mm；已知从搅拌器左侧到结晶器出口总长度是 472 mm（如图 1 所示），说明此时电磁搅拌主要作用于固相区及糊状区尾端，磁场难以发挥作用，这就是导致此前生产实验中搅拌效果不好的缘故。

从表 1 还可以看出，当搅拌电流 100 A，浇注温度 614℃，拉坯速度 3 m/h，坯壳前沿位于结晶器冷却水套入口 20 mm，此时搅拌效果最理想，与未施加时相比，坯壳前沿后移 30 mm。搅拌电流 60 A，拉坯速度为 2 m/h 时，浇注温度由 566℃ 降低 100℃ 时，坯壳前沿的位置前移了 35 mm。搅拌电流 60 A 时，拉坯速度从 2 m/h 升高到 3 m/h 坯壳前沿位置后移 80 mm。由此可见随着拉坯速度、浇注温度和电流强度的变化，初生坯壳前端的位置是变化的，其中尤以拉坯速度对其的影响最为明显。实验时只有根据电流强度和浇注温度相对应的调整拉坯速度才能达到预期效果。为了细化组织，浇注温度不易过高，因此可以通过提高电流强度和拉坯速度来保证液固界面位于水套和搅拌器的交界处。



1. graphite mold; 2. melt; 3. mushy zone; 4. solidified billet; 5. electromagnetic stirring; 6. fixed plate; 7. cooling water jacket

图 1 水平连铸凝固过程示意图

Fig.1 Schematic illustration of horizontal casting process: (a) without electromagnetic field; (b) with electromagnetic field

表 1 实测的液固界面位置

Table 1 Measured position of liquid-solid interface

Casting temperature/℃	Current intensity/A	L_1 /mm	L_2 /mm	Casting Speed/m h ⁻¹
460	60	-	475	2
566	100	-	400	2
	60	470	440	2
614	100	370	340	3
	60	390	360	3

2.2 工艺参数对反偏析的影响

图 2 给出了不同电流强度下合金铸坯宏观凝固组织照片。图 2a 是未施加电磁场时铸坯横截面的宏观凝固组织。从图中晶粒形态可以看出，最后凝固点偏离了铸锭横截面几何中心，约向上偏移 20 mm。上部明显存在因停、拉形成的波纹线。图 2b 是施加电磁场时铸坯横截面的宏观凝固组织。当施加了电磁场后，熔体内的感应电流与磁场相互作用引起的强制对流使得熔体内垂直于拉坯方向温度趋于均匀，消除了重力对铸坯凝固过程的影响，最后凝固点则由靠近上表面下移到铸锭几何中心位置。

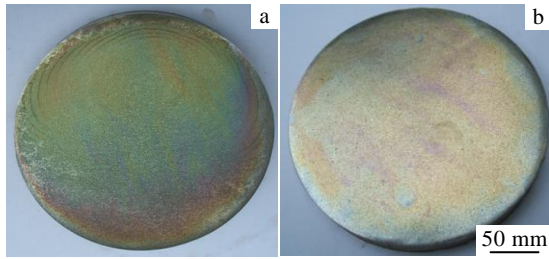


图 2 不同电流强度下合金铸锭的宏观组织

Fig.2 Macrostructure of alloy ingots under different current intensities: (a) $I=0$ A, $f=0$ Hz; (b) $I=100$ A, $f=30$ Hz

表 2 Zn-4.5Cu-0.2Mn-0.3Bi 铸锭合金含量检测结果

Table 2 Composition analysis of Zn-4.5Cu-0.2Mn-0.3Bi

Billets ($\omega/\%$)					
Parameters	Distance from surface/mm	Cu Mn Bi Zn			
Non-stirring	1.5	3.542	0.1266	0.328	Bal.
	2.5	3.693	0.1258	0.2804	Bal.
	3.5	3.719	0.1257	0.2898	Bal.
	8.5	4.014	0.1288	0.3217	Bal.
	13.5	4.002	0.1208	0.2714	Bal.
	18.5	4.194	0.1256	0.2779	Bal.
	23.5	4.106	0.1232	0.2711	Bal.
	33.5	4.238	0.1242	0.2811	Bal.
Stirring	1.5	3.51	0.1208	0.3004	Bal.
	2.5	3.795	0.1231	0.2927	Bal.
	3.5	3.843	0.1216	0.2936	Bal.
	8.5	3.78	0.1209	0.3032	Bal.
	13.5	4.131	0.1235	0.2169	Bal.
	18.5	4.32	0.1259	0.2479	Bal.
	23.5	4.173	0.1206	0.2297	Bal.
	33.5	4.266	0.123	0.2462	Bal.

对未施加电磁场及施加 20 Hz 和 100 A 电磁搅拌时的铸锭沿径向从外到内每隔 1 mm 进行车削取样，检测铜含量分布，检测结果如表 2，未施加电磁场的铸锭，其铜含量在表层 2.5 mm 处和半径中间点相差 0.545，偏析率达到 12.9%；施加电磁场后的铸锭试样，铜含量在表层和半径中间点相差 0.471，偏析率达到 11%，这比工厂以往生产过程中 30% 偏析率降低一半以上，这主要是因为较高的拉坯速度和电流强度，导致部分熔体及整个糊状区位于冷却水套作用区，冷却速度较快，溶质来不及产生再分配，就被快速形成的凝固壳固定下来。图 3 为 Zn-4.5Cu-0.2Mn-0.3Bi 合金铸锭的铜元素分布，可见搅拌后表层铜含量很快达到一个较高水平，这说明搅拌有利于消除表层铜元素的反偏析。

2.3 电磁场对铸坯微观组织的影响

图 4 为拉坯速度为 2 m/h 时加 Ti 变质前后 Zn-4.5Cu-0.2Mn-0.3Bi 合金的上边缘及中心部位组织，可见未变质时存在发达的枝晶状富铜相 CuZn₅，表层

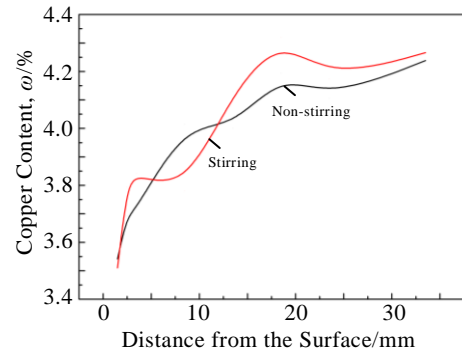


图 3 Zn-4.5Cu-0.2Mn-0.3Bi 合金铸锭的铜元素分布

Fig.3 Copper distribution of Zn-4.5Cu-0.2Mn-0.3Bi alloy ingots

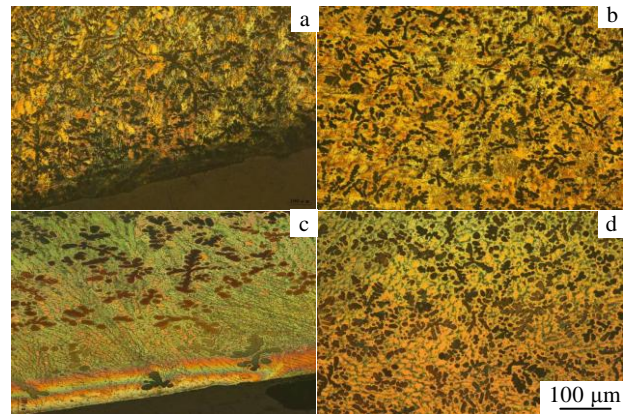


图 4 Ti 变质对铸锭的横截面微观组织的影响

Fig.4 Effect of Ti addition on the transverse microstructure of the billets: (a) upper part of the unmodified billet; (b) central part of the unmodified billet; (c) upper part of the Ti-modified billet; (d) central part of the Ti-modified billet

出现少许的反偏析层，心部富铜相枝晶相对略微粗大，在添加 Ti 变质后枝晶状富铜相依然存在，只是变得相对圆钝，表层反偏析层也明显存在。这说明 Ti 没有起到细化作用和抑制反偏析作用，反而由于 Ti₂Cu 等难熔金属间化合物的引入使得液体变得粘稠，流动性变差。

图 5 为拉坯速度为 3 m/h 时施加电磁场前后 Zn-4.5Cu-0.2Mn-0.3Bi 铸锭横截面上边缘内侧（上部）和铸坯心部的微观组织。从图中可以看出，搅拌后深灰色富铜相树枝状的 CuZn₅ 相并没有完全消失，只是尺寸变大，枝晶不完整。其中心部富铜相存在局部集中分布现象，但上部和心部组织差异很小。其中频率为 30 Hz，电流 100 A 时，上部和心部组织最为均匀细小，其他电流和频率时组织变化不大。

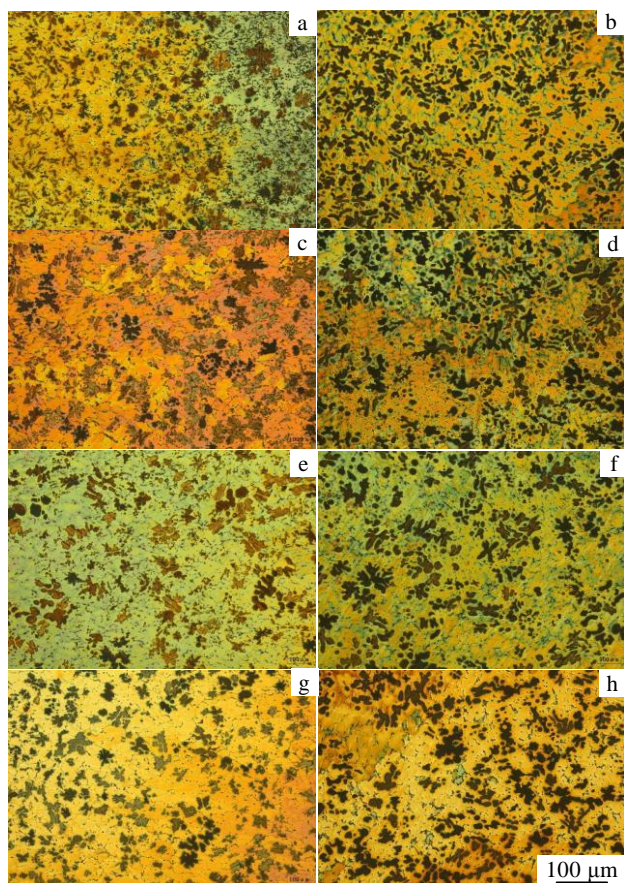


图5 不同电流强度下铸锭的横截面微观组织

Fig.5 Transverse microstructure of the billets prepared under different current intensities: (a) $f=0$ Hz, $I=0$ A, upper part; (b) $f=0$ Hz, $I=0$ A, central part; (c) $f=10$ Hz, $I=60$ A, upper part; (d) $f=10$ Hz, $I=60$ A, central part; (e) $f=30$ Hz, $I=60$ A, upper part; (f) $f=30$ Hz, $I=60$ A, central part; (g) $f=30$ Hz, $I=100$ A, upper part; (h) $f=30$ Hz, $I=100$ A, central part

从实验结果可以看出,在电流100 A、拉坯速度3 m/h的条件下,电磁场虽没有细化这类包晶合金初生相,但可以局部打碎富铜强化相,使其发展成为颗粒状组织。整体看拉坯速度提高后富铜相明显变得细小。但由于该合金糊状区较大,富铜相析出有先有后,先析出的强化相有足够的时间长大,因此导致富铜相的尺寸差异较大。由于电磁场引起的热对流作用,均匀了温度场,富铜相分布仍比较均匀。

3 结 论

1) 初生坯壳前沿是随着拉坯速度、浇注温度和电流强度的变化而变化的,其中尤以拉坯速度对其的影

响最为明显。实验时只有根据电流强度和浇注温度相对应调整拉坯速度才能达到改善组织和减少偏析的效果。电磁场消除了普通水平连铸坯横截面组织不均匀、最后凝固点上移的现象。

2) 较大电流和拉坯速度时坯壳前沿位于冷却水套作用区,此时由于冷却水的激冷作用,凝固壳得以快速向铸坯中心生长,来不及产生溶质再分配,所以反偏析得到有效降低。

3) Ti 没有起到细化作用和抑制反偏析作用,反而使得液体变得粘稠,流动性变差。搅拌后上部和心部深灰色树枝状的富铜相并没有完全消失,只是尺寸略微变大,但上部和心部组织差异很小。其中拉坯速度为 3 m/h,电流 100 A 时,上部和心部组织最为均匀细小,其他电流和频率时组织变化不大。

参考文献 References

- [1] Huang Guobao(黄国保). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及其合金)[J], 1990, 5: 11
- [2] Liu Hongjun(刘洪军), Cao Chi(曹 驰), Qian Wangsheng(钱旺盛) *et al. Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2010, 41(1): 72
- [3] Seong-Jun Kim, Keun-Soo Kim, Sun-Sik Kim *et al. Materials Transactions*[J], 2008, 49(7): 1531
- [4] Lin Gaoyong(林高用), Zeng Juhua(曾菊花), Zheng Xiaoyan(郑小燕) *et al. Journal of Center South University*(中南大学学报)[J], 2010, 4: 1297
- [5] Gao Zhiyu(高志玉), Dai Qingjiang(代清江), Huang Liguang(黄立国). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及其合金)[J], 2013, 33(7): 676
- [6] Li Jun, Wang Tongmin, Li Tingju *et al. Materials Science and Technology*[J], 2011, 27(3): 676
- [7] Zhu J, Wang T M, Cao F *et al. Materials Letters*[J], 2012, 89: 137
- [8] Wang T M, Yao S, Zhang X G *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2006, 42(6): 584
- [9] Chen Z, Wang T, Gao L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 553: 32
- [10] Wang Tongmin, Sha Minghong, Li Jun *et al. Materials Science Forum*[J], 2011, 675-677: 941
- [11] Wang Tongmin, Xu Jingjing, Xiao Tiqiao *et al. E Physical Review E*[J], 2010, 81(4): 042 601
- [12] Zhu Jing, Wang Tongmin, Xu Jingjing *et al. Materials Science Forum*[J], 2011, 675-677: 759

Effect of Technical Parameters on the Inverse Segregation and Solidification Structure of Horizontal Continuous Casting Billet of Zn-4.5Cu-0.2Mn-0.3Bi Alloy

Cao Zhiqiang¹, Chen Fei¹, Li Xiaojian¹, Guo Jun², Wang Jijun², Li Tingju¹

(1. Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. Ningbo Powerway Alloy Materials Co., Ltd, Ningbo 315135, China)

Abstract: The paper studied the change rule of the forepart of initial solidified shell, cross-section structure and elements distribution of horizontal continuous casting Zn-Cu alloy billets under electromagnetic field. The results show that the forepart position changes with the casting speed, pouring temperature and current intensity. Among these parameters, casting speed plays the most important role. It is only adjusting the corresponding casting speed according to the current strength and the pouring temperature that can improve the structure and reduce segregation. The forepart moves backwards by enhancing the current and the casting speeds. When the liquid-solid interface locates in the interspace between the cooling water jacket and the electromagnetic stirrer, the inverse segregation of Cu can be effectively suppressed. Electromagnetic field removes the nonuniform cross-section structures and the difference between the final solidification area and billet geometric center, and refines the dendrite structure. Stirring does not completely eliminate the deep gray dendritic copper rich phases in the edge or center of the billets, instead of slightly larger dendrite sizes and the small edge-center structure difference. When casting speed and current intensity is 3 m/h and 100 A, respectively, the most uniform and refined structure is obtained, while no obvious change can be seen for other currents and frequencies. The addition of Ti cannot refine the billet structure or eliminate the inverse segregation, but make the melt sticky with poor fluidity.

Key words: Zn-4.5Cu-0.2Mn-0.3Bi alloy; electromagnetic field; horizontal continuous casting; modification; inverse segregation

Corresponding author: Cao Zhiqiang, Ph. D., Professor, Research Center of Foundry Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84706169, E-mail: caozq@dlut.edu.cn