[文章编号] 1004- 0609(2001)02- 0221- 06

热型连铸锌铝合金定向凝固线材的组织分析①

马 颖[1], 郝 远[1], 阎峰云[1], 刘洪军[2]
(1. 甘肃工业大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050; 2. 华中科技大学 材料科学与工程学院, 武汉 430074)

[摘 要] 对热型连铸锌铝合金定向凝固线材的铸态及热处理组织进行了观察、分析和讨论。结果表明: 热型连铸锌铝合金线材的显微组织为定向生长的平行柱状枝晶组织; 共晶合金 ZA5 的枝状共晶的每个枝晶都由多层片状共晶 β 和 η 两相构成, 过共晶合金的组织为初生树枝晶和枝晶间共晶组织, 其中 ZA8, ZA12 初生相为 β 相, ZA22 和 ZA27 的初生相是 α 相。

[关键词] 连续铸造; 定向凝固; 锌铝合金; 加热铸型
[中图分类号] TG 249.7 [文献标识码] A

热型连铸工艺即 OCC 连铸工艺, 是由日本学者大野笃美(Ohno A)发明的[1~3]。该方法与传统连铸方法的主要区别在于将传统连铸中的冷却铸型改为加热铸型, 从而避免了合金液在铸型内壁表面的凝固。在热型连铸工艺的凝固过程中, 合金液的热量沿已经凝固了的固相一维传递, 形成定向凝固条件, 铸件的凝固组织是由凝固过程中的传热传质条件和合金的成分共同决定的; 进入晶体稳定生长阶段以后, 只有取向与热流方向平行的晶体才能生长, 因此热型连铸线材是单向生长的连续柱状晶组织。合金成分决定凝固组织、成分分布及相结构形成倾向, 成分不同的合金凝固特性不同, 同为柱状晶组织的不同成分的合金微观组织有着明显的差别。为此, 本文作者对热型连铸锌铝合金线材的组织进行了观察和分析, 以期寻找提高锌铝合金性能的另一有效途径[4]。

1 锌铝合金的凝固特点

试验采用的锌铝合金 ZA5 为共晶合金, ZA8, ZA12, ZA22 和 ZA27 均为过共晶合金, 其中 ZA8 和 ZA12 含铝量低于 14%, 凝固时只发生共晶和共析反应, 而 ZA22 和 ZA27 凝固过程中还要发生包晶反应。根据相图分析, 如果在平衡条件下结晶, 凝固后的锌铝合金组织将是富铝 α 相和富锌 η 相。在热型连铸条件下, 凝固速度一般较快, 凝固过程不可能完全按照相图在平衡条件下进行, 溶质在固相和液相中的扩散进行得不完全, 凝固时要发生溶质的再分配和偏析。除 ZA5 以外的其他锌铝合金都有一定的凝固温度范围, 结晶时首先析出初生相, 剩余液体金属随结晶的进行, 逐渐富集溶质, 当达到共晶成分和温度时, 发生共晶反应。因此, 热型连铸锌铝合金的组织一般由初生枝晶相和枝晶间共晶组织构成; 因为合金中一般还加入少量 Cu, Mg 等合金元素, 所以富铜 ε 相共晶体分布于晶间。

2 热型连铸锌铝合金的铸态组织

经过初期的引锭阶段后, 传热条件和铸型温度逐渐稳定下来, 这时就进入晶体稳定生长阶段。由于铸锭中从型口到冷却器之间建立起一个单向传热的定向凝固条件, 根据晶体竞争生长原理, 只有取向与热流条件平行的晶粒才能获得较大的生长速度, 逐渐超前并淘汰掉其他取向不利的晶粒, 竞争生长的结果最终使铸锭组织中只留下单向生长的柱状晶组织。连铸过程中晶体都以枝晶方式生长[5, 6], 所以热型连铸锌铝合金的组织均为相互平行的枝晶组织, 其生长方向与热流方向也就是拉铸方向相反。

对晶体稳定生长阶段的表面光滑的铸锭进行组织观察, 结果如图 1~ 4 所示。

从图中可以看出, 热型连铸 ZA 合金线材的组织纵截面由许多沿轴向生长的平行柱状晶组织构成, 枝晶的生长方向与拉铸方向相反, 枝晶主干上规则排列着细密的二次枝晶。在试验条件下凝固速度较快, 三次枝晶来不及发展, 而且还会受到二

① [收稿日期] 2000- 04- 27; [修订日期] 2000- 10- 08 [作者简介] 马 颖(1966-), 副教授, 硕士.

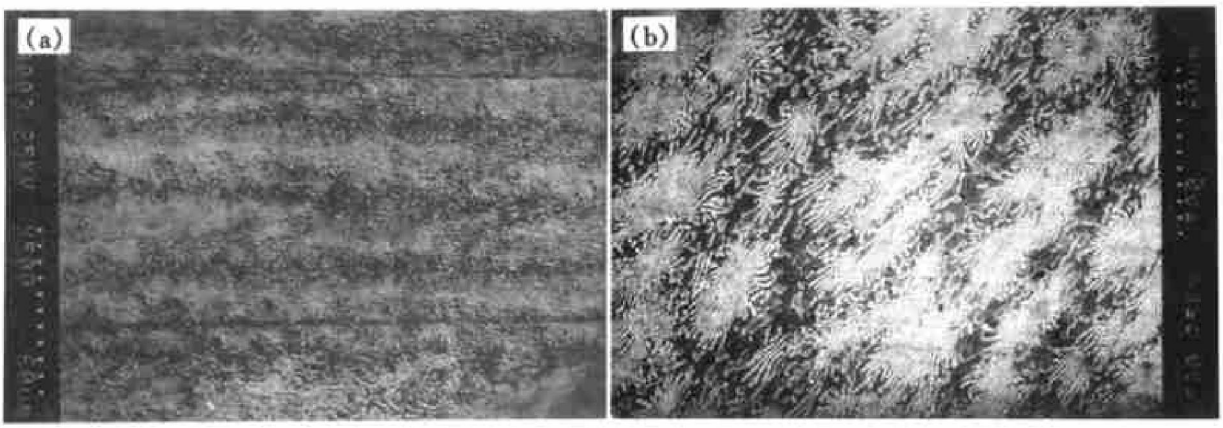

图 1 ZA5 的热型连铸显微组织

Fig. 1 Microstructures of ZA5 in heated mold continuous casting

t = 390 ℃; v = 22.5 mm/min; d = 25 mm; Q = 16 L/h

(a) —Longitudinal section; (b) —Cross section

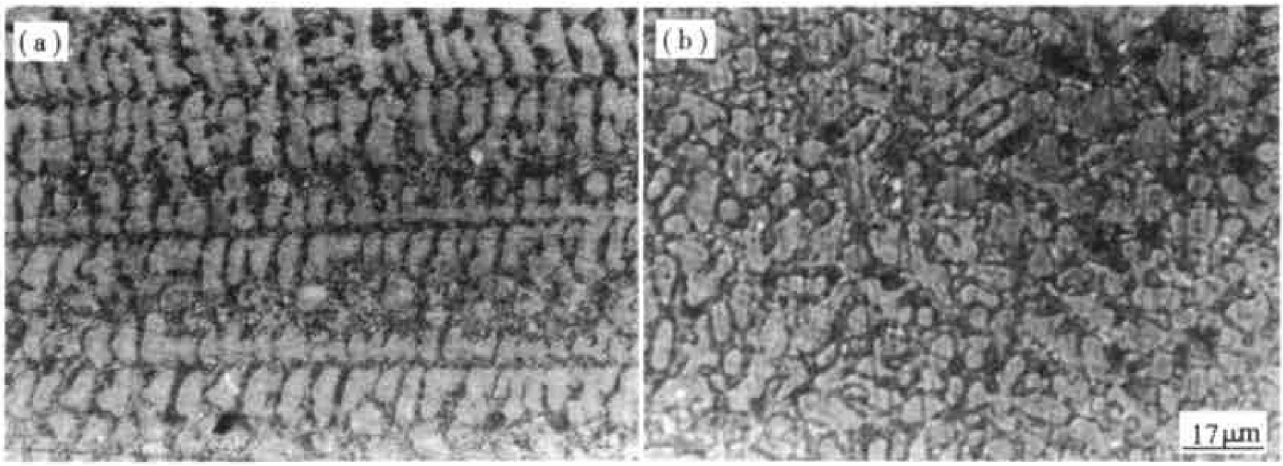

图 2 ZA12 的热型连铸显微组织

Fig. 2 Microstructures of ZA12 in heated mold continuous casting

t = 442 ℃; v = 40.5 mm/min; d = 25 mm; Q = 16 L/h

(a) —Longitudinal section; (b) —Cross section

次枝晶臂的阻碍，所以组织中很少发现三次枝晶。铸锭的横截面为均匀分布的岛状组织，这是各次枝晶干的横断面，因此，热型连铸锌铝合金线材具有良好的定向生长的柱状枝晶组织。虽然各种热型连铸锌铝合金线材均为柱状晶组织，但是由于各种合金的具体成分不同，凝固特性也不同，所以各种锌铝合金的微观组织也存在较大的差别。

2.1 共晶合金 ZA5 的热型连铸组织

共晶合金结晶时的晶体宏观形态与单向合金晶体相似，随着结晶条件的改变，呈现出从平面生长、胞状生长到枝晶生长，从柱状晶到等轴晶的变化(共晶群体)。因此，在实验条件下 ZA5 的晶体生长是枝晶生长方式。纯二元共晶合金结晶时，横向扩散的主导作用使两相原子在界面前沿富集，富集层厚度远小于导致单相合金成分过冷的溶质边界层厚度，因此远不会引起共生界面前沿的成分过冷。因为在试验中 ZA5 不可避免地存在极少量的杂质，这样在凝固结晶时每个相在生长过程中都要排出杂质原子，并在界面上形成富集层，这个富集层的厚度将达到相当于几百个层片厚度的数量级。在热型连铸条件下，界面前沿出现成分过冷，引起界面生长形态的改变，使枝晶生长成为可能，从而获得树枝状晶共晶组织。在枝状晶生长过程中，共晶两相仍以垂直于界面的方式进行共生生长，两相层片会发生弯曲而形成放射状结构(见图 5)。

ZA5 在 382 ℃时发生共晶反应生成 β 相和 η 相混合物。因为共晶组织的微观形态即共晶两相析出时的形状和分布与组成相的结晶形态、它们在结晶过程中的相互作用以及具体的结晶条件有关，因此

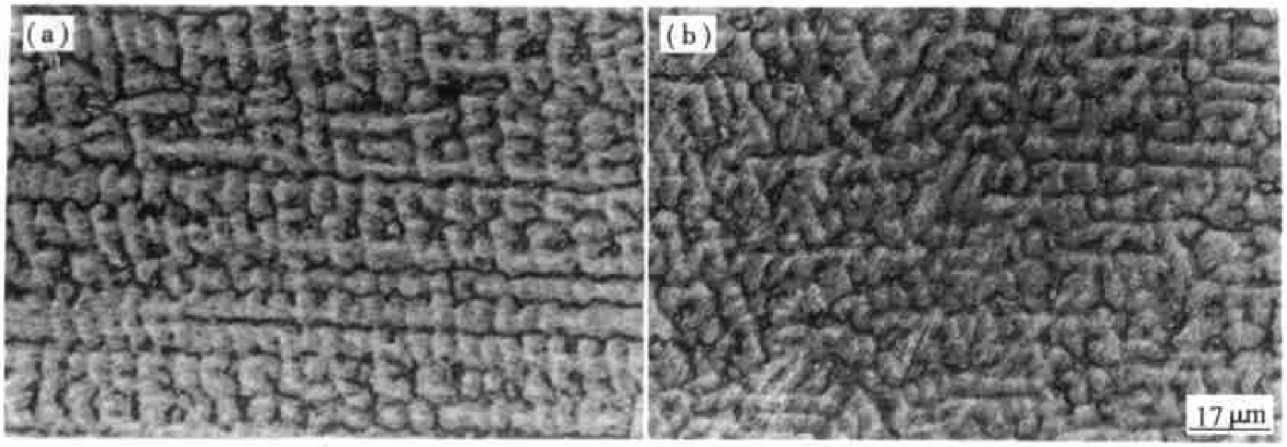

图 3　ZA22 的热型连铸显微组织

Fig. 3　Microstructures of ZA22 in heated mold continuous casting

t = 490 ℃; v = 36.0 mm/min; d = 20 mm; Q = 16 L/h

(a) —Longitudinal section; (b) —Cross section

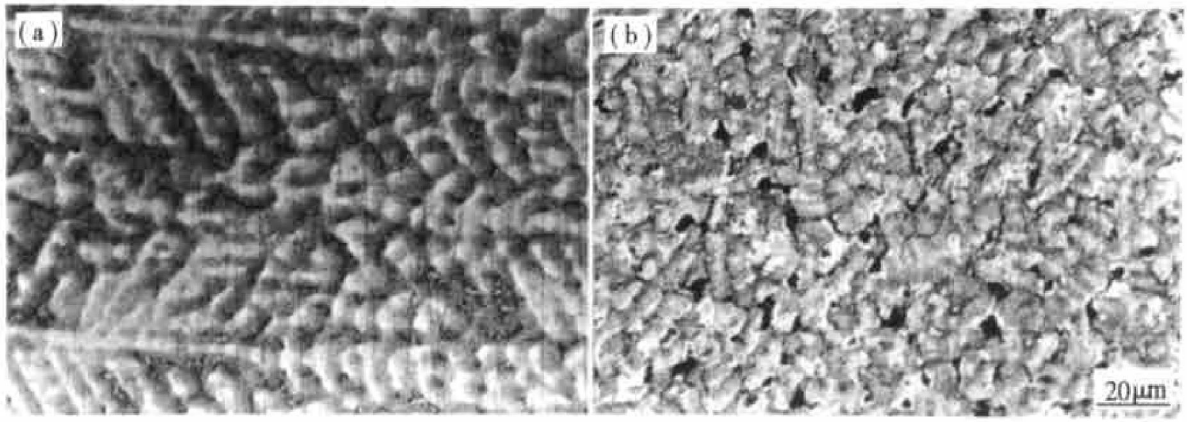

图 4　ZA27 的热型连铸显微组织

Fig. 4　Microstructures of ZA27 in heated mold continuous casting

t = 500 ℃; v = 31.5 mm/min; d = 20 mm; Q = 16 L/h

(a) —Longitudinal section; (b) —Cross section

非平小面-非平小面共晶合金 ZA5 结晶时以共生生长的方式进行。结晶时, 后析出相 η 相依附于领先相 β 相表面而析出, 依靠溶质原子在界面前沿的横向扩散, 互相不断地为另一相提供所需的组元, 两相彼此协同生长, 结果形成了两相交迭、紧密掺和的柱状晶共晶群体组织。从图 5 所示的 SEM 照片中可以清楚地看出, 这些共晶群体组织为典型的层片状共晶组织。每个枝晶都是共晶群体的一个单元, 其中包含许多相互交迭的白色片层和暗色片层。因为枝晶主干部分两相片层密集, 枝晶交界处片层稀疏, 暗色部分较多, 低倍组织中可以观察到两种条纹交替排列相互平行地沿一个方向延伸, 具有明显的定向生长特性。按照相图, 共晶组织中室温下 α 相仅占 5% 左右, 但组织白色部分所占的比例远大于 5%, 而且以片层形式生长, 这说明白色片层中不仅包含 α 相, 而且还有 η 相存在。根据文献[7], ZA5 共晶组织中, α 相只是作为 η 相的包裹物, ZA5 是典型的 η(α+η+α) 片层共晶共析组织结构, 括号外 η 相直接由共晶反应产生, 括号中 α 相和 η 相由共晶产物 β 相共析反应生成, α 相包裹 η 相。显微组织中白色片层就是这部分共析产物, 应该说白色片层是 β 相。因此, 高倍组织中白色片层和暗色片层分别是 β 相和 η 相室温组织, 由此可以知道为什么含 5% Al 的共晶合金凝固得到的却是片层状共晶组织。

虽然锌铝合金共晶反应产物 β 相占 25.5%, 小于 1/π, 但共晶两相的界面位向对两相的共生生长的形状影响很大, 片状共晶的 β 相和 η 相间界面更可能是低界面能的界面, 所以最终形成的是片状共晶组织。

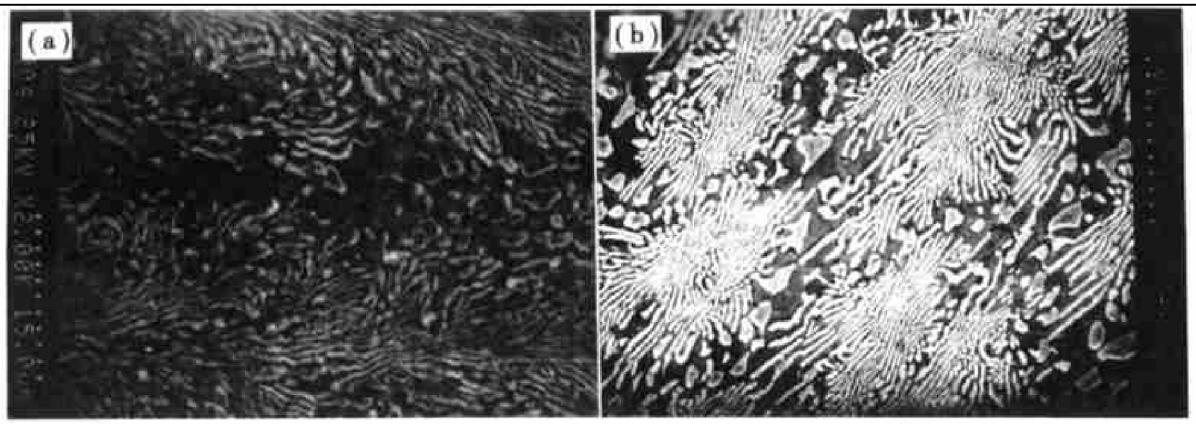

图 5 ZA5 的共晶生长形式

Fig. 5 Eutectic growth of ZA5 in heated mold continuous casting

(a) —Longitudinal section; (b) —Cross section

2.2 过共晶锌铝合金的热型连铸组织

非共晶成分的合金在凝固结晶过程中要发生溶质的再分配，界面前沿析出溶质，造成溶质的偏析。锌铝系列合金凝固过程中有初生相先析出，向熔体中排出 Zn 及其他合金元素如 Cu 等，界面前沿溶质的富集导致液体金属凝固结晶温度的变化，引起成分过冷。随着凝固的进行，枝晶主干不断地向前伸展，二次分枝长出，枝晶的不断分枝和生长在过冷区内迅速形成初生树枝晶骨架。在枝晶骨架的液固两相区内，一次和二次枝晶的生长使得剩余液相中溶质不断地富集，液体成分逐渐移向共晶点，凝固温度也不断地降低，致使分枝周围液体的过冷度很快消失，枝晶便停止分枝和生长。由于没有成分过冷作用，分枝侧面往往以平面生长方式完成其结晶过程。枝晶间液体成分到达共晶成分，温度降到共晶点时，剩余液相发生共晶反应。因此，过共晶锌铝合金的组织一般由初生枝晶相和枝晶间共晶组织构成。因为热型连铸工艺条件下界面前沿液相中为正的温度梯度，凝固时热量仍然通过已结晶的固相散失，所以枝晶前端向液相中推进的速度仍然受到传热条件和拉铸速度的约束，而溶质元素在液相中的扩散则支配着枝晶的生长行为，枝晶生长过程中枝晶主干的生长方向与热流的方向相反，形成柱状枝晶组织。

ZA8 和 ZA12 分别含铝 8% 和 11% 。从相图可以看出，它们为过共晶锌铝合金，凝固时要首先析出初生相 β 相，发生共晶反应和共析反应。从图 3 和 4 中能够看出明显的定向枝晶生长的组织，初生相是典型的平行柱状树枝晶，生长方向平行于热流方向。文献[8, 9]认为含铝 8% 和 11% 的锌铝合金中初生相是富铝 α 相固溶体，文献[10]指出初生相应该仍是富锌相。从相图也可以看出，首先凝固的组织是 β 相，为富锌固溶体，能谱分析也证明初生相富锌，所以室温时铸态组织中的初生树枝晶是发生了共析反应后的 β 相。结晶凝固时，当枝晶主干的二次枝晶接近时，枝晶前端排出的溶质使成分过冷消失，枝晶臂停止生长，继续凝固下去，溶质不断在枝晶间富集。到达共晶温度时，枝晶间溶质富集液体便发生共晶反应；最终凝固时，初生枝晶间填充着共晶组织。从 ZA12 的 SEM 照片(见图 6)中能够清楚地看到初生树枝晶间的共晶层片状组织。由于 ZA8 含铝量比 ZA12 低，所以组织中共晶组织的分数要多于 ZA12，ZA8 的树枝晶比 ZA12 显得分散而且不如 ZA12 粗大。初生 β 相树枝晶在到达共析温度时，发生共析反应，分解为 α 相和 η 相，从图6中能够观察到初生树枝晶不是单相，而是层状

图 6 ZA12 的 SEM 微观组织

Fig. 6 Microstructure of ZA12

组织, 由此可以认为组织中观察到的初生树枝晶是共析反应形成的组织。

ZA22和ZA27凝固过程中会发生包晶、共晶和共析 3 个反应。凝固时首先析出初生富铝 α 相并以枝晶方式生长, 在 α 相枝晶生长过程中, 液相中锌原子逐渐富集, 当液体成分达到 14% 时, 包晶反应发生, 这时温度为 455 ℃。β 相在 α 相表面发生异质形核并很快沿 α 相枝晶表面生长, 将 α 相包裹在中间。进一步的包晶反应通过相间的扩散进行, 锌原子自 β 相与液相界面向 α 相与 β 相界面扩散, 导致 α 相与 β 相界面向 α 相一侧扩展, 而铝原子则自 α 相与 β 相界面向 β 相与液相界面扩散并导致界面向液相扩展完成包晶反应。由于固相扩散速度比较缓慢, 包晶凝固过程中凝固界面生长速率缓慢, 在热型连铸有限的凝固过程中包晶反应很难充分进行, 凝固完成后在 β 相的中心通常存在着非平衡的 α 相。在定向生长过程中 β 相依附于 α 相形核并生长, 在 β 相的尖端发生锌原子向 α 相的扩散导致 α 相被蚕食(见图 7)。随后的凝固过程与 ZA8 和 ZA12 相似, 先后发生枝晶间溶质的偏析、共晶反应和共析反应, 这两种合金最终凝固后的组织仍然是由初生树枝晶和枝晶间共晶组织构成。由于 ZA22 和 ZA27 含铝量较高, 初生枝晶发展较好, 枝晶间共晶组织相对来说要少得多。

3　热型连铸锌铝合金的热处理组织

晶内偏析和晶界偏析是不平衡结晶的结果, 在热力学上是不稳定的, 如能设法使溶质原子进行充分扩散即能消除晶内偏析和晶界偏析。把铸件加热

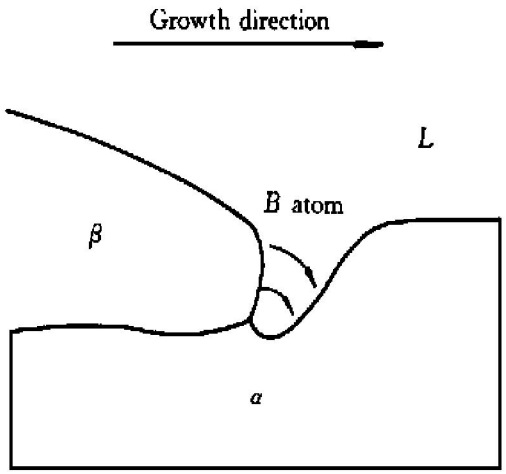

图 7　定向凝固中的包晶反应

Fig. 7　Peritectic reaction of directional solidification

到低于固相线一定的温度, 长期保温, 使溶质原子充分扩散, 则可减轻或消除微观偏析, 达到提高铸件力学性能的目的。

图 8 所示是 ZA8 经均匀化退火后的组织, 将其与铸态下的组织相比较可以看出, 其枝晶间共晶组织减少, 枝晶变得粗大, 不平衡结晶组织得到减少或消除。实验结果表明, 经过均匀化退火处理的 ZA27 的抗拉强度高达 464.8 MPa。

4　结论

1) 热型连铸锌铝合金线材的显微组织为定向生长的平行柱状枝晶组织。

2) 共晶合金 ZA5 的枝状共晶的每个枝晶都由很多层片状共晶 β和η两相构成, 过共晶合金的组

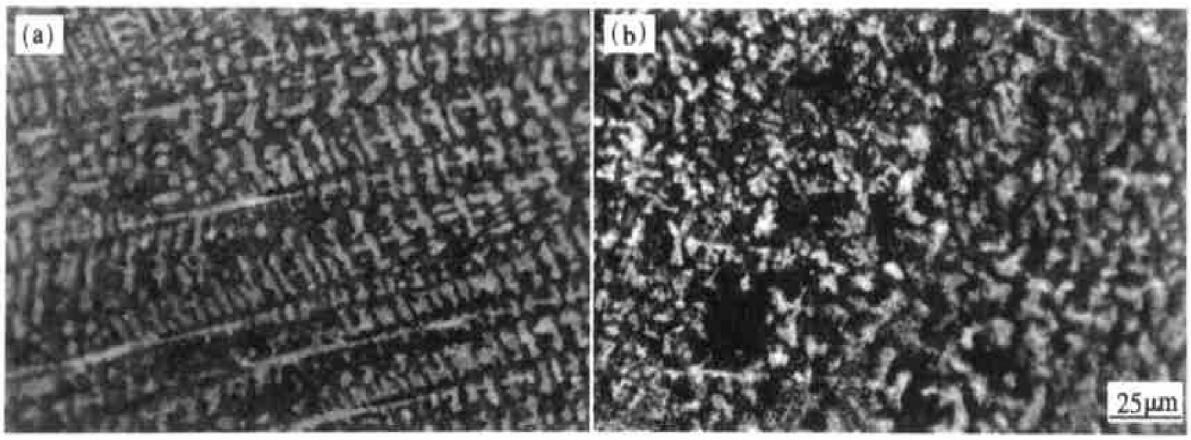

图 8　ZA8 热型连铸线材热处理后的显微组织

Fig. 8　Microstructures of ZA8 after heat treatment

t = 415 ℃; v = 31.5 mm/min; d = 25 mm; Q = 16 L/h; 350 ℃ × 2 h

(a) —Longitudinal section; (b) —Cross section

织为初生树枝晶和枝晶间共晶组织，其中 ZA8 和 ZA12 的初生相为 β 相，ZA22 和 ZA27 的初生相是 α 相。

3) 热型连铸的锌铝合金线材具有较优异的力学性能。

[REFERENCES]

[1] Ohno A. Continuous casting of single crystal ingots by the OCC process [J]. Journal of Metals, 1986(38): 14 - 16.

[2] Ohno A and Motoyasu G. Solidification process [A]. Proc of Third Int Conf [C]. London: The Institute of Metals, 1988. 416.

[3] Soda H, Motoyasu G, Mclean A, et al. Alloy casting by the horizontal Ohno continuous casting system [J]. Cast Metals, 1993(2): 76- 86.

[4] HAO Yuan(郝 远), CHEN Tr-jun(陈体军) and KOU Sheng-zhong(寇生中). SiC_p/ZA27 复合材料高温磨损行为的研究 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, 7(3): 132- 136.

[5] Rutter J W and Chalmers B. Asprismatic substructure formed during solidification of metals [J]. Cano J Phys, 1953, 31: 15- 39.

[6] Tiller W A, Jackson K A, Rutter J W, et al. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals [J]. Acta Metall, 1953(1): 428- 437.

[7] HU Xiu-lian(胡秀莲) and LI Shi-chun(李世春). ZA5 合金铸态共晶的研究 [J]. Materials Engineering(材料工程), 1997(11): 20- 22.

[8] Gervais E, Levert H and Bess M. The development of a family of zinc-based foundry alloys [J]. AFS Trans, 1980, 88: 183- 194.

[9] Pollard W A. Assessment of the sand-casting properties of zinc-base foundry alloys A2430 (AC121) [R]. Mines Branch Investigation Report IR 64- 51. Ottawa: Canadian Metallurgical Society, 1964.

[10] Sahoo M, Whiting L V, Chartrand V, et al. Effect of strontium on the structure and mechanical properties of Zn-Al foundry alloys [J]. AFS Trans, 1986, 44: 225 - 242.

Microstructure analysis of ZA alloy rod directionally solidified by heated mold continuous casting

MA Ying[1], HAO Yuan[1], YAN Feng-yun[1], LIU Hong-jun[2]

(1. School of Materials Science and Technology, Gansu University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China;

2. School of Materials Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China)

[Abstract] The as-cast and heat treatment microstructure of ZA alloy rod directionally solidified by continuous casting has been analyzed. The results show that the microstructure of the ZA alloy lines is the parallel directional dendritic columnar crystal. Every dendritic crystal of eutectic alloy ZA5 is composed of many layer eutectic β and η phases. The microstructure of hyper eutectic ZA alloys is primary dendritic crystal and interdendritic eutectic structure. The primary phase of ZA8 and ZA12 is β phase, but the primary phase of ZA22 and ZA27 is α phase.

[Key words] continuous casting; directional solidification; zinc-aluminum alloy; heated mold

(编辑 何学锋)