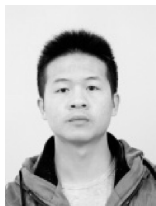


文章编号:1673-9981(2019)04-0281-06

新型稀土铈复合细化剂对环保硅 无铅黄铜组织性能的影响

欧阳好,巢国辉,郑良玉

宁波金田铜业(集团)股份有限公司,浙江 宁波 315031



摘 要:主要研究了新型稀土铈复合细化剂对环保硅无铅黄铜组织性能的影响,主要是新型稀土铈复合细化剂对熔体流动性,以及细化剂加入量对铸锭质量和晶粒大小的影响.研究结果表明,新型稀土铈复合细化剂的加入能提高熔体的流动性,并且加入量为 0.03%~0.04%时,晶粒度可以减少 50%以上,铸锭的抛光杂质点也少于 1 个达到 0 级标准.

关键词:新型稀土铈复合细化剂;硅无铅黄铜;晶粒度;流动性;杂质点

中图分类号:TG29

文献标识码:A

铅黄铜具有极高的切削性,优异的冷热铸造性能,加工工件表面光洁,被广泛的用于卫浴产品中,但是铅黄铜中含有的铅对人体健康的影响非常大,因此其应用范围逐渐受限,无铅硅黄铜就应时而出,因其具有较好的切削性、耐磨性和冷热铸造性能,同时不会释放被人体吸收的有害物质等特性^[1],成为了一种较好的替代材料.无铅硅黄铜主要产品是卫浴水暖部件,其主要生产工序分为重熔—铸造—剪边—精加工—抛光—机加工—电镀—组装—检验—包装—入库,其中铸造、抛光和电镀对铸锭材料要求最高,对铸锭具有严格的成分控制,不能出现杂质、气孔、夹杂,同时晶粒需细小均匀,熔体的流动性好^[2].

铸锭晶粒的细化以及熔体的流动性对铸件后道

加工的影响程度非常大,比如晶粒粗大的铸锭重熔铸造后会产生热裂纹和微裂纹,导致卫浴成品铸件出现漏水现象.鉴于此开展对环保硅无铅黄铜晶粒细化的研究显得尤为重要,主要研究了自制铈系复合细化剂对无铅硅黄铜组织性能的影响,同时对铈系复合细化剂在晶粒细化机理方面做简要的分析.

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

环保硅无铅黄铜其化学成分要求如表 1 所示.熔炼的主要原料是电解铜、铜末、边角料、磷铜、熔剂、细化剂等.

表 1 硅无铅环保黄铜成分

Table 1 The composition of eco-friendly lead-free silicon brass

成分	Cu	Pb	Al	Fe	Ni	Sn	Si	Mn	P	Zn
含量 w/%	60~63.0	0.01~0.1	0.4~0.8	<0.1	<0.1	<0.14	0.3~0.8	<0.01	<0.01	余量

收稿日期:2019-05-15

作者简介:欧阳好(1989-),男,湖南耒阳市人,工程师,学士,研究方向为铜合金铸造

1.2 试验方法

采用 50 kg 工频倾倒式感应电炉熔炼原料,以重力浇铸的形式进行,浇铸温度为 1000~1080 ℃,铸锭为长梯形,重量为 10 kg 左右.通过对添加了不同含量细化剂的熔体的甩杯试验和浇铸铸锭的金相组织的分析,研究细化剂对熔体流动性和晶粒大小的影响.试验方案列于表 2.

表 2 试验方案
Table 2 Experiment plan

试验序号	锆系复合细化剂的添加量 $\omega/\%$
1	0
2	0.01
3	0.02
4	0.03
5	0.04
6	0.05
7	0.06

1.3 铸锭的抛光及检验方式

浇铸出的铜锭需要取样进行抛光观察,取一小片抛光样品(长条状的铸锭,只需取断面小片)进行抛光,抛光所用的设备为 YD-01 型砂袋抛光机,抛光按照 80 号布轮—180 号布轮—320 号布轮—600 号布轮—麻轮—布轮顺序进行,抛光完成后采用肉

眼观察,利用反光原理观察镜面是否存在气孔、开裂、硬质点、夹渣等,由抛光观察后的结果再根据铸锭断面抛光质量等级(表 3),判定该批产品是否符合客户要求.铸锭端面的低倍金相铸态组织采用硝酸水溶液腐蚀处理,高倍金相组织采用 FeCl_3 的硝酸溶液进行腐蚀,通过德国徕卡 DMIRM 金相显微镜进行观察,分析复合细化剂对无铅含硅黄铜金相组织的细化作用.

表 3 铸锭断面抛光质量等级

Table 3 Polished cross section quality grade of ingot	
等级	表面杂质数/个
0	0~3
1	4~8
2	>9

2 试验结果及讨论

2.1 对铸锭成分的影响

按照表 1 成分精准配料,熔炼、搅拌等,出炉前采用美国热电 ARL-3460 光谱仪对试样成分进行分析,其成分列于表 4.由表 4 可知,加入细化剂并不会影响体系成分.结果表明,加锆系复合细化剂抛观后质量等级达到 0 级.

表 4 炉前光谱成分表
Table 4 Spectral component of sample before casting

试样编号	成分含量 $\omega/\%$						
	Cu	Pb	Al	Fe	Ni	Sn	Zn
A	62.00	0.12	0.60	0.07	0.021	0.073	0.51
B	62.18	0.11	0.61	0.072	0.022	0.073	0.52

2.2 对熔体流动性的影响

用取样小勺在熔炼炉中取一小勺熔体倒入样杯,然后通过快速甩杯得图 1-添加锆系复合细化剂,图 2-及不加细化剂的甩杯结果,图 1 为添加锆系复合细化剂的甩杯结果.从图 1 可见,添加细化剂的甩杯表面光滑明亮,而没添加细化剂的甩杯表面粗糙且表面有许多凹凸的小颗粒,可以看出锆系复合细化剂有利于铜水的流动性.这是由于锆系复合细化

剂中稀土元素锆熔点高、稳定性好,晶格结构和铜一样均为体心立方,可以均匀分布于熔体中,在晶体生长时锆会富集在相界面上,阻碍晶体长大,又能形成较大的成分过冷,使晶体分枝形成细的缩颈而易于熔断,促进晶体的游离和晶核的增加^[3].同时,复合细化剂与铜合金进行包晶反应同样提供足够多的初生晶核,进而可以细化晶粒,细化晶粒反过来可以抑制晶粒的长大,细化效果得到加强^[4].

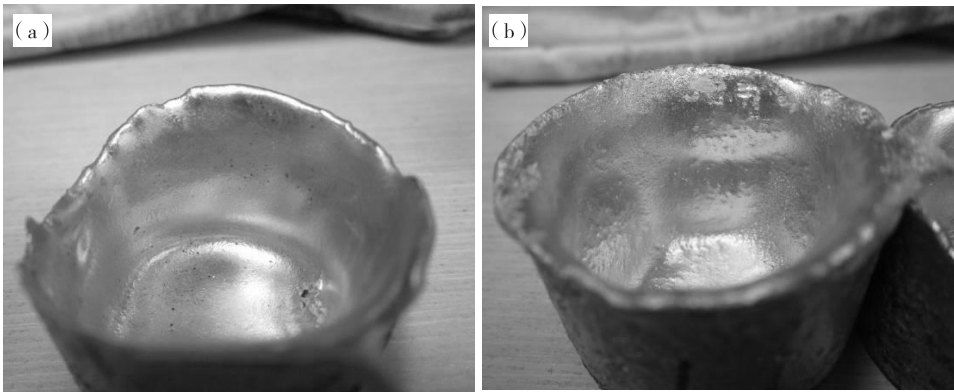


图 1 试样甩杯结果图
(a)添加锶系复合细化剂;(b)不加细化剂

Fig. 1 Cup shake test
(a)strontium composite refiner added;(b) no refiner added

2.3 对铸锭组织性能的影响

2.3.1 晶粒细化作用

添加锶系复合细化剂和不加细化剂的试样在生产中使用,效果差异较为明显,主要体现在宏观和微观金相组织.图 2 是熔铸过程不加细化剂和加

0.03%的新型稀土锶系复合细化剂后试样的低倍金相铸态组织.从图 2 比较得知:不加细化剂的铸锭晶粒粗大,主要为粗大的柱状晶区,中间为等轴晶区,而且分布不均;加锶系复合细化剂的铸锭晶粒细小且均匀.

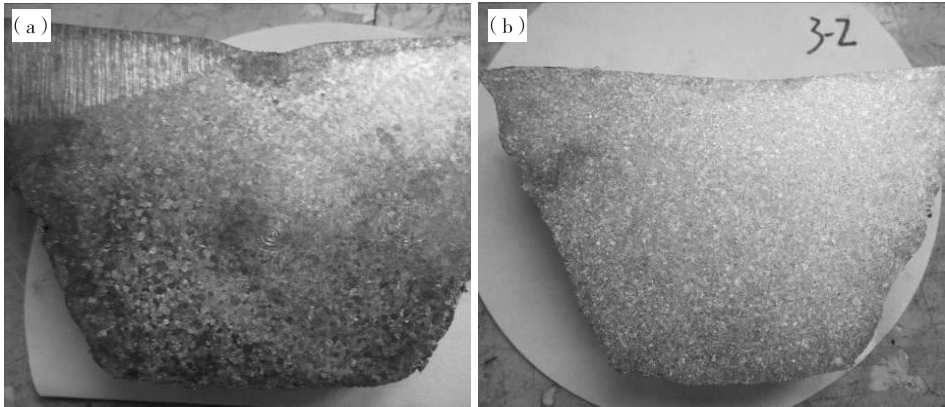


图 2 试样的低倍金相铸态组织
(a)不加细化剂;(b) 0.03%锶系复合细化剂

Fig. 2 Low magnification metallographic chart of casting
(a)no refiner;(b)0.03% strontium composite refiner added

图 3 为熔铸过程不加细化剂和加锶系复合细化剂的 100 倍金相组织.从图 3 对比可得,加入锶系复合细化剂可以细化晶粒,同时晶粒大小均匀.

2.3.2 加入量对铸锭组织性能的影响

细化剂的加入量会影响晶粒的细化效果,加入过多不利于晶粒的细化,甚至对铸锭的其他力学性能产生恶性影响,加入过少起不到细化晶粒的效

果,因此在现有的工艺生产条件下进行试验,研究加入锶系复合细化剂不同量对铸锭晶粒大小以及晶粒的分布情况的影响.锶系复合细化剂加入量分别按每吨铜加入 0.01%,0.02%,0.03%,0.04%,0.05%和 0.06%进行添加,图 4 为复合细化剂不同加入量的试样组织金相图,图 5 为晶粒度随细化剂加入量的变化曲线图.

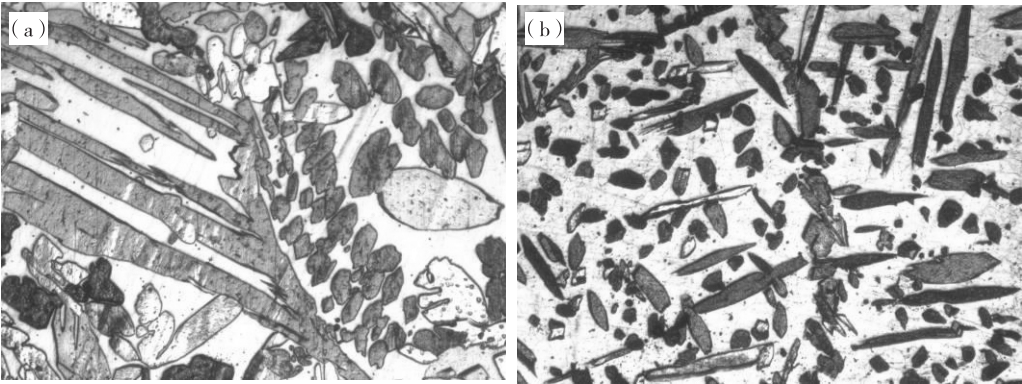


图 3 试样的金相组织图,100×

(a)不加细化剂;(b)0.03%锶系复合细化剂,100×

Fig. 3 Metallographic organization chart of samples, 100×

(a) no refiner;(b)0.03% strontium composite refiner added

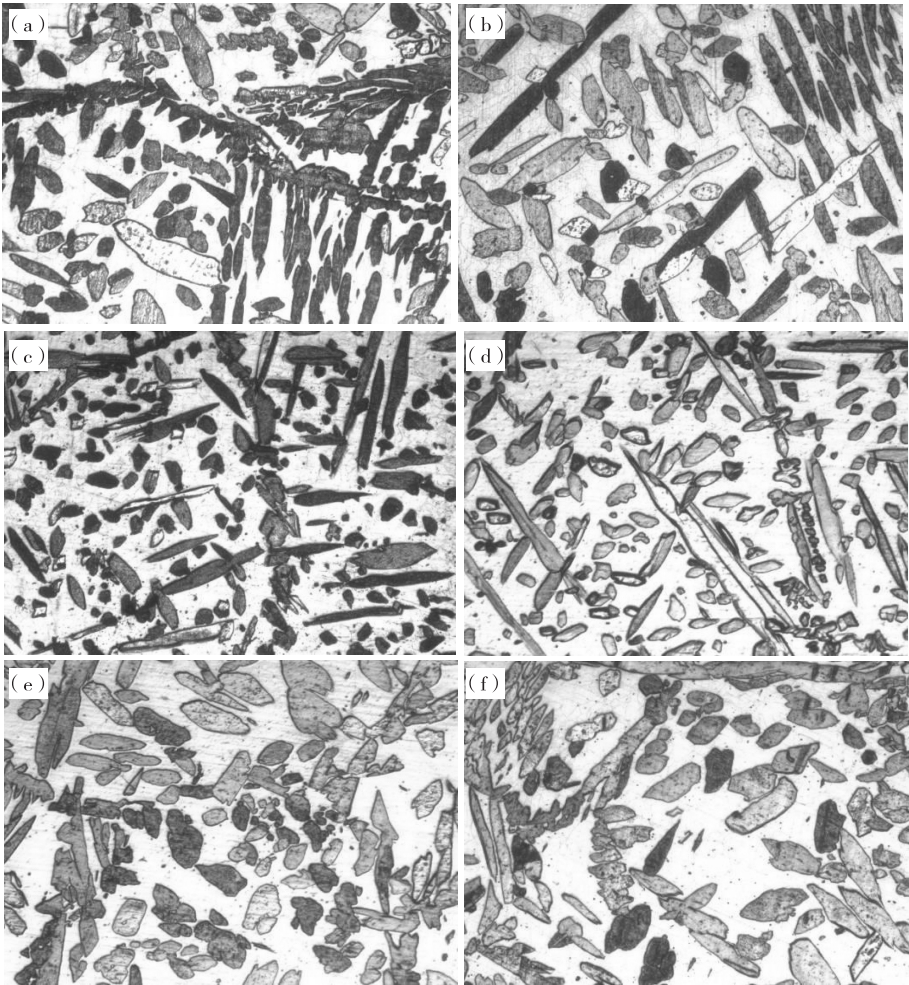


图 4 复合细化剂不同加入量的试样组织金相图,100×

(a) 0.01%复合细化剂;(b) 0.02%锶系复合细化剂;(c) 0.03%锶系复合细化剂;(d) 0.04%锶系复合细化剂;(e) 0.05%锶系复合细化剂;(f) 0.06%复合细化剂

Fig. 4 Metallographic organization chart of samples with different added amount

(a) 0.01% refiner added;(b) 0.02% refiner added;(c) 0.03% refiner added;(d) 0.04% refiner added;(e) 0.05% refiner added;(f) 0.06% refiner added

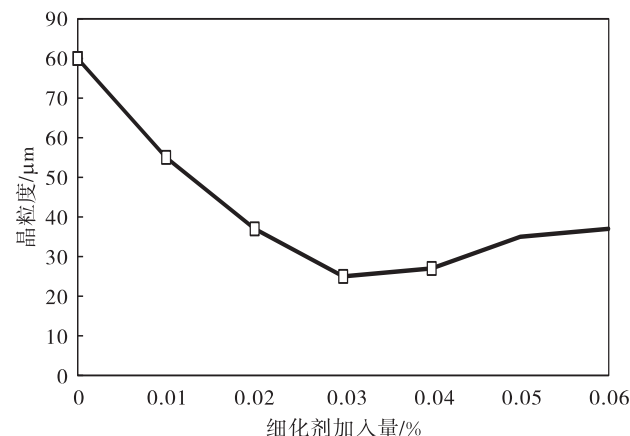


图 5 晶粒度随细化剂加入量变化曲线图

Fig. 5 Grain size changed with the amount of refiner added

从图 5 可见:当复合细化剂添加量小于 0.02% 时细化效果差,晶粒度的尺寸在 45~50 μm ;当添加量超过 0.02% 时,细化效果开始显现;当锆系复合细化剂加入量在 0.03%~0.04% 时可以获得最好的细化效果,其晶粒度的尺寸在 25~30 μm ;随着复合细化剂的不断加入,当超过 0.04% 时晶粒有缓慢长大的趋势,最后又趋于平缓,细化效果基本消失。

锆系复合细化剂的加入会给熔体带入了异质形核中心,有利于晶粒的形成,即形核率增加^[5],晶粒的尺寸也会随着细化剂的加入量的增加而细化程度加大。但是随着细化剂加入量增加晶粒细化效果会变差,主要是由于复合细化剂会在晶界处发生团聚作用,一方面降低晶界迁移的速度的作用效果变差,直接导致晶粒的长大,另一方面不利于异质形核的发生^[6]。

细化剂的加入对于抛光铜锭的质量等级也有直接的影响,图 6 为细化剂加入量对铸锭抛光质量的影响。从图 6 可见:抛光杂质点数量呈现出随着细化剂的加入量增加先减少,然后趋于稳定,继续增加细化剂用量,杂质点数量有上升的趋势;添加量为 0.03%~0.04% 时为最佳,产品抛光质量可以达到 0 级。

3 结 论

(1) 新型锆系复合细化剂加入量在 0.03%~

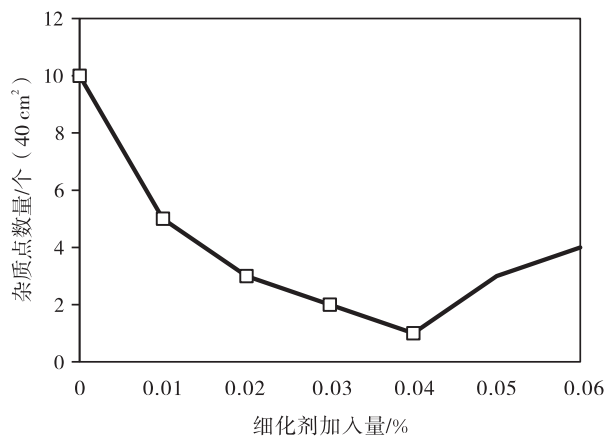


图 6 细化剂加入量对铸锭抛光质量的影响

Fig. 6 Effect of refiner addition on polishing quality of ingot

0.04% 时可以细化晶粒达到 50% 以上,大幅度减少枝晶的数量,铸锭的抛光杂质点少于 1 个,达到 0 级产品的要求,熔体的流动性好。

(2) 晶粒的细化直接影响到熔体的流动性、金相组织及工件表面的光洁性,要生产高端卫浴产品,选择合适的细化剂显得尤为重要。自制的新型稀土锆复合细化剂可以很好的满足要求,生产的铸锭经抛光后无夹杂、气孔、硬质点,晶粒细小均匀,产品无开裂、凹陷、缺块、补缩不到位等质量问题。

参考文献:

- [1] 钟卫佳,马可定,吴维治. 铜加工技术实用手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2007:145-147.
- [2] 郭国文,陈生隘. 金属型铸造黄铜水暖铸件[J]. 铸造,1997(7):35-37.
- [3] 姜花芬,黄亚飞,马可定. 铜及铜合金熔炼与铸造[M]. 长沙:中南大学出版社,2010:121-122.
- [4] 王祝堂,田荣璋. 铜合金及其加工手册[M]. 长沙:中南大学出版社,2002:495-496.
- [5] 刘培兴,刘晓璐,刘华鼎. 铜合金加工基础[M]. 北京:化学工业出版社,2010:78-84.
- [6] 捍卫光,刘海涛. 铜及铜合金熔炼与铸造技术问答[M]. 长沙:中南大学出版社,2012. 9:17-23.

Effects of new rare earth Sr composite grain refiner on microstructure and properties of environmentally friendly lead-free brass of silicon

OUYANG Hao, CHAO Guohui, ZHENG liangyu

Ningbo Jintian Copper(Group)Co., LTD, Ningbo 315031, China

Abstract: The effects of new rare earth Sr composite grain refiner on the microstructure and properties of environmentally-friendly lead-free brass of silicon are mainly studied. The new rare earth Sr composite grain refiner influences grain refiner, reduce dendrite and melt flowability when changed usage. The result shows that adding new type Sr composite grain refiner of 0.03%–0.04% can make grain refinement reduced by more than 50%, impurity number of polished ingot lowed 1, numbers of dendrite reduced, great melt flowability.

Key words: new type Sr composite grain refiner; lead-free brass of silicon; grain refinement; melt flowability; impurity