

钛加入量对锌铝铜镁稀土合金组织和拉伸性能的影响

赵启淞, 起华荣, 王 璐, 王效琪, 史庆南

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 研究了钛加入量(质量分数分别为 0.08%, 0.12%, 0.16%)对离心铸造法制备锌铝铜镁稀土合金显微组织和拉伸性能的影响。结果表明: 先析出的 η -Zn 相以钛作异质形核点形核长大, 钛的加入改变了锌铝铜镁稀土合金的凝固方式, 钛还与铝形成 Al_2Ti 和 $\text{Al}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}$ 相, 分布在晶界上, 抑制了共晶组织的生成; 随钛加入量增大, 合金的抗拉强度先降后升再降, 而伸长率先升后降, 当钛加入量为 0.12% 时, 抗拉强度从 310 MPa 降到 285 MPa, 但伸长率从加入前的 4% 提高到 7%, 提高了 75%。

关键词: 钛; 锌铝铜镁稀土合金; 离心铸造; 显微组织; 拉伸性能

中图分类号: TG146.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2013)012-0067-04

Effects of Ti Addition on Microstructure and Tensile Property of Zn-Al-Cu-Mg-RE Alloy

ZHAO Qi-song, QI Hua-rong, WANG Lu, WANG Xiao-qi, SHI Qing-nan

(Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The effects of titanium addition (0.08wt. %, 0.12wt. %, 0.16wt. %) on microstructure and tensile property of Zn-Al-Cu-Mg-RE alloy that prepared by centrifugal casting were studied. The results show that the prior precipitation η -Zn promoted by Ti as heterogeneous nucleation points nucleated and grew up. The addition of Ti changed the solidification mode of Zn-Al-Cu-Mg-RE alloys, meanwhile Al_2Ti and $\text{Al}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}$ which distributed in grain boundary and restrained grain growth were formed by Ti and Al. The tensile strength of alloy experienced fell, rose and fell, and the elongation rose and then fell with the increase of Ti addition. When Ti addition reached to 0.12%, the tensile strength decreased slightly from 310 MPa to 285 MPa, but the elongation improved from 4% to 7%, increasing by 75%.

Key words: titanium; Zn-Al-Cu-Mg-RE alloy; centrifugal casting; microstructure; tensile property

0 引 言

ZA4-1 合金由于流动性好, 可压铸出形状复杂的薄壁铸件, 已成为常用的压铸锌合金。此外 ZA4-1 合金还可采用离心铸造的方式生产圆筒形零件, 如轴套、轴瓦等, 但容易出现偏析等缺陷, 使内层与外层之间成分不均匀, 从而影响产品的性能^[1]。近年来, 由于 ZA4-1 合金熔点低, 成本低廉, 不少企业采用硅橡胶模具借助离心铸造的方式来生产首饰及精美工艺品, 如戒指、耳饰、胸针等, 但由于 ZA4-1 合金塑性较差, 形状复杂的饰品难于成型, 废品率较

高, 因此提高合金的塑韧性成为一个重要的课题。

稀土是一种重要的变质剂, 在锌合金中加入适量的稀土, 可降低合金中有害杂质的作用, 提高合金的抗拉强度、伸长率和冲击韧性, 改善合金的耐磨性和耐腐蚀性能^[1]。其中在 ZA4-1 合金中添加 0.1% (质量分数) 的富铈混合稀土能有效改善合金的综合力学性能。钛作为一种细化剂, 广泛应用于铝合金、镁合金及高铝锌合金等材料的铸造中^[2-4], 对细化合金晶粒、改善合金铸造性能和力学性能具有显著效果。但目前有关钛加入量对稀土改性 ZA4-1 合金(锌铝铜镁稀土合金)组织与性能的研究报道并不多, 因此, 作者采用硅橡胶模具, 通过离心铸造制备不同钛加入量的锌铝铜镁稀土合金, 研究了加入量对组织和性能的影响, 对工业生产提供参考。

收稿日期: 2012-12-13; 修订日期: 2013-10-15

作者简介: 赵启淞(1987—), 男, 云南昭通人, 硕士研究生。

通讯作者(导师): 史庆南教授

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

试验原料采用 0 号锌锭、00 号纯铝、1 号电解铜、1 号工业纯镁及稀土质量分数为 10% 的富铈稀土铝中间合金,钛使用 AD-75Ti 剂。为方便,用原料先自制锌铜和锌镁中间合金,中间合金成分为 Zn-10Cu 和 Zn-2Mg(质量分数/% ,下同)。根据合金的化学成分 4.0Al,1.0Cu,0.06Mg,0.1Ce,余 Zn,配制锌铝铜镁稀土合金原料,每炉的原料质量约 3 kg,原料精确到 0.1 g。在计算成分的过程中,已包含稀土及 AD-75Ti 剂的铝含量。

将石墨坩埚在 SXL-1200 型箱式试验电炉中加热至暗红色,加入已称量的锌铜和锌镁中间合金及稀土于坩埚底部,然后加入剩余的铝锭及约三分之二的锌锭,升温至 700 ℃,待合金完全融化后再加入 AD-75Ti 剂及剩余的锌锭使钛质量分数为 0.08%,0.12%,0.16%。当所有金属融化后,降温至 420 ℃静置保温 10 min,进行搅拌、精炼、扒渣,精炼剂为 HS-C8Q,然后采用硅橡胶模离心铸造方式铸造出 GB/T 228—2002 中的 $\phi 5$ mm 的拉伸试样和 $\phi 10$ mm 的金相试样。

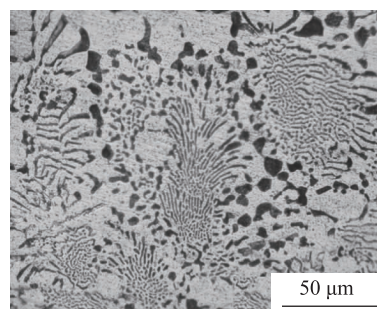
1.2 试验方法

组织分析在 MM-4XC 型光学显微镜上进行,腐蚀液为 5% HF(体积分数);在岛津 AG-X100KN 型拉伸试验机上进行拉伸性能测试,拉伸速度为 $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$;在 PhilipsXL30ESEM-TMP 型扫描电镜上对拉伸断口进行形貌观察,借助 D/max-RC 型 X 射线衍射仪(XRD)对合金进行物相分析。

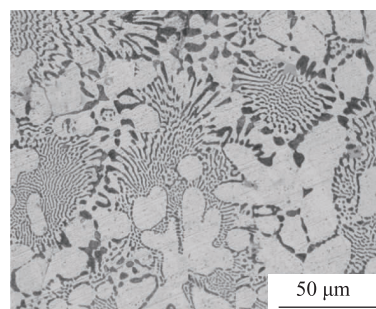
2 试验结果与讨论

2.1 钛加入量对显微组织的影响

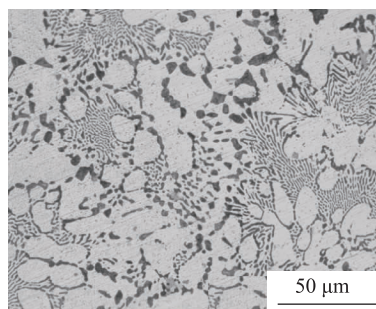
从图 1 中可以看出,钛的加入改变了合金的显微组织。没有加入钛的锌铝铜镁稀土合金组织中包含大量 η -Zn 和 β -Al 的共晶组织,共晶组织发达,共晶组织中有少量的先析出 η 相,虽然部分晶界较粗大,但 η 整体连成一片,没有被晶界分隔开来;当加入 0.08% 的钛后,组织中生成了粗大的晶粒,共晶组织 $\eta+\beta$ 和先析出 η 相交交互生长,有明显的枝晶生成;钛加入量达到 0.12% 后,晶粒得到细化,枝晶减少,部分先析出 η 相呈等轴状,共晶组织无序分布在合金中,晶界变得细小明显;钛的加入量为 0.16% 时,先析出 η 相明显粗大,共晶组织发达,部分未固



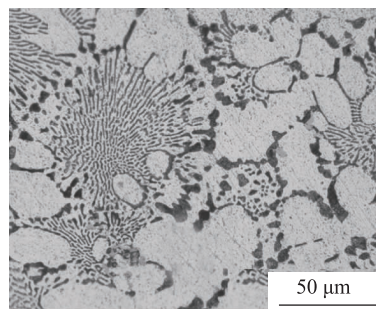
(a) 0%Ti



(b) 0.08%Ti



(c) 0.12%Ti



(d) 0.16%Ti

图 1 不同钛加入量锌铝铜镁稀土合金的显微组织

Fig. 1 Microstructure of Zn-Al-Cu-Mg-RE alloys with different Ti additions

溶的合金元素被推到晶界处,晶界明显。

2.2 钛加入量对拉伸性能的影响

从图 2 中可以看出,钛对合金的拉伸性能有较大的影响。当在合金中加入 0.08% 的钛后,合金的

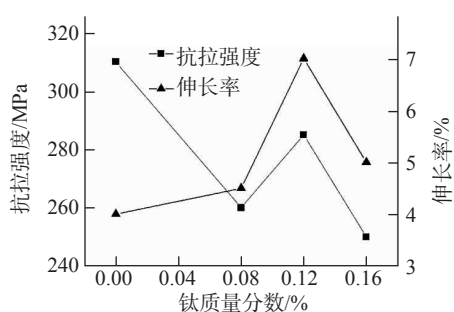
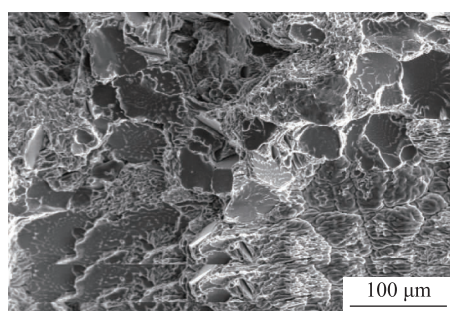
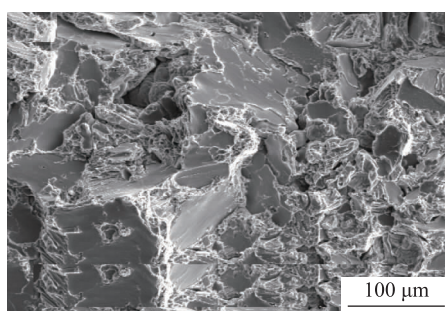


图2 钛加入量对锌铝铜镁稀土合金拉伸性能的影响

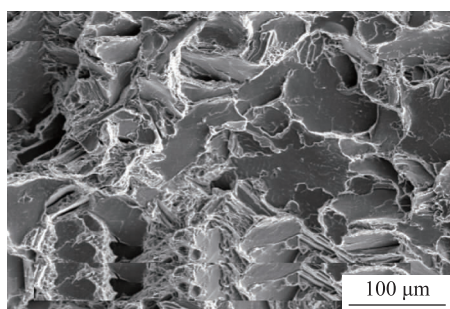
Fig. 2 Effect of Ti addition on tensile properties of Zn-Al-Cu-Mg-RE alloys



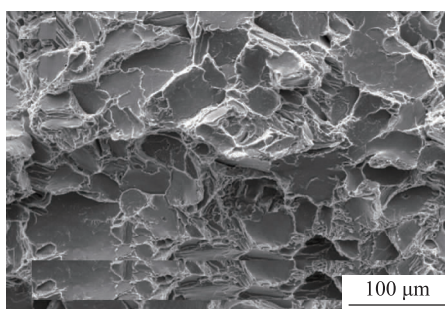
(a) 0%Ti



(b) 0.08%Ti



(c) 0.12%Ti



(d) 0.16%Ti

图3 不同钛加入量锌铝铜镁稀土合金拉伸断口的SEM形貌

Fig. 3 SEM morphology of tensile fractures of Zn-Al-Cu-Mg-RE alloys with different Ti additions

合金断口形貌发生了较大变化,断口中包含了大量的韧窝和解理面,还有少量的裂纹;钛的加入量为0.12%时,断裂形式变为穿晶断裂,合金中的解理面增加,晶粒沿各个方向断裂,晶界处有少量的韧窝形成;当钛添加量为0.16%时,断口中韧窝减少,晶粒断裂方向较平整。

2.4 影响机理

钛在锌中的溶解度较小,加入微量的钛就能细化合金的晶粒,提高其力学性能。钛在882℃下具有密排六方点阵结构(晶胞参数 $a=0.2953\text{ nm}$, $c=0.4729\text{ nm}$ ^[5]),与熔体中的锌($a=0.26649\text{ nm}$, $c=0.49468\text{ nm}$)具有相似的晶体结构,钛熔点较高,在合金凝固过程中,钛作为异质形

核点促进先析出 η 相形核,改变了合金的凝固方式,细化了合金晶粒^[6]。从图4可见,加入0.12%Ti后,钛与锌铝铜镁稀土合金熔体中的铝生成 Al_2Ti 和 $\text{Al}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}$, Al_2Ti 和 $\text{Al}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}$ 又可与熔体中剩余的铝发生包晶反应生成 $\alpha\text{-Al}$,起到促进形核的作用,同时此析出相分布在晶界上,抑制了晶粒长大。

2.3 钛加入量对断口形貌的影响

由图3可见,没加钛时锌铝铜镁稀土合金的断口主要由解理面 and 韧窝组成;加入0.08%的钛后,

核点促进先析出 η 相形核,改变了合金的凝固方式,细化了合金晶粒^[6]。从图4可见,加入0.12%Ti后,钛与锌铝铜镁稀土合金熔体中的铝生成 Al_2Ti 和 $\text{Al}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}$, Al_2Ti 和 $\text{Al}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}$ 又可与熔体中剩余的铝发生包晶反应生成 $\alpha\text{-Al}$,起到促进形核的作用,同时此析出相分布在晶界上,抑制了晶粒长大。

在锌铝铜镁稀土合金中加入0.08%的钛,改变了合金的显微组织,合金中共晶组织减少,使合金的伸长率略有提高,但由于铸造时产生了热裂纹,使合金的抗拉强度大幅下降。当加入0.12%的钛后,熔体中的异质核心增加,凝固过程中形核率提高,使合金的晶粒得到进一步细化,合金在变形过程中晶粒间受力更均匀,晶界的增多使位错滑移困难,提高了

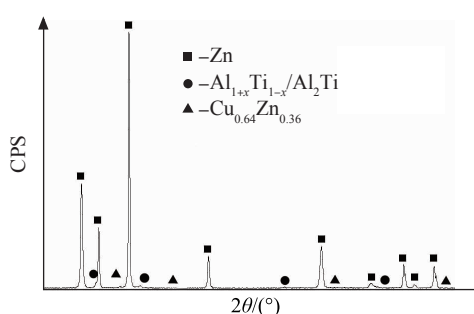


图4 加入0.12%钛的锌铝铜镁稀土合金的XRD谱
Fig.4 XRD pattern of Zn-Al-Cu-Mg-RE-0.12%Ti alloy

合金的伸长率和抗拉强度^[7-8]。由于钛在锌中的溶解度较低,在300℃时仅有0.007%~0.015%,当钛的加入量为0.16%时,过量的钛以杂质的形式在晶界上富集,使晶界变得粗大,恶化了合金性能,抗拉强度和伸长率都有不同程度的降低。

3 结论

(1) 在硅橡胶模离心铸造锌铝铜镁稀土合金中加入钛能促进先析出 η -Zn相的形核,还能与熔体中的铝形成 Al_2Ti 和 $Al_{1+x}Ti_{1-x}$ 相,分布在晶界上,抑制了共晶组织的生成。

(2) 在合金中添加0.08%的钛后,合金的抗拉强度从310 MPa降低到260 MPa,降低了16.1%;

若钛加入量为0.12%,抗拉强度虽降为285 MPa,但伸长率从4%提高到7%,提高了75%;随着钛含量的进一步增加,合金的抗拉强度和伸长率都有不同程度的降低。

(3) 在硅橡胶模离心铸造锌铝铜镁稀土合金中,钛的最佳加入量为0.12%。

参考文献:

- [1] 田荣璋. 锌合金[M]. 长沙:中南大学出版社,2010:77-193.
- [2] 关绍康,姚波,王迎新. Ti和Ce对AlMgSi基合金板材成形性能的影响[J]. 中国有色金属学报,2002,12(4):759-763.
- [3] ZUO Xiu-rong, JING Yuan-wei. Investigation of the age hardening behaviour of 6063 aluminium alloys refined with Ti, RE and B[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209:360-366.
- [4] SONG Min, CHEN Kang-hua, HUANG Lan-ping. Effects of Ce and Ti on the microstructures and mechanical properties of an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Rare Metals, 2007, 26(1):28-32.
- [5] 吕永刚. Al-Ti-B晶粒细化剂的组织与细化效果[J]. 制造技术研究,2009,2(1):30-32.
- [6] LU L, DAHLE A K. Effects of combined additions of Sr and AlTiB grain refiners in hypoeutectic Al-Si foundry alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2006, 435:288-296.
- [7] 李秀华,刘海峰,吕伟,等. Ce和Sr对压铸锌合金组织与力学性能的影响[J]. 金属热处理,2007,32(9):81-82.
- [8] 赵品,沈焕祥. B+Ti+Ce复合变质对ZA27合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报,2002,12(增1):232-235.

(上接第66页)

微观形貌为微球体表面分布着层叠交叉生长的无数毛尖茶叶状的纳米纤维,形成了高低不平的多孔微结构。

(4) 碱式碳酸锌经硬脂酸溶液修饰后,长的烷基长链吸附或接枝在薄膜表面,使薄膜由超亲水表面变为超疏水表面。

参考文献:

- [1] 张燕,王贤明. 超疏水表面制备技术的研究进展[J]. 现代涂料与涂装,2009(2):47-49.
- [2] 杜晨光,夏帆,王树涛,等. 仿生智能浸润性表面研究的新进展[J]. 高等学校化学学报,2010(3):421-431.
- [3] 傅爱红,李春福. 超疏水表面的研究进展及制备技术[J]. 材料导报,2012(5):46-50.
- [4] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 化工进展,2003,22(12):1258-1264.
- [5] CRICK H, MANUEL N A, WALLIS D I. The origin of the genetic code[J]. Journal of Molecular Biology, 1994(5): 897-904.

- [6] LEE K Y, JEONG L, KANG Y O, *et al.* Electrospinning of polysaccharides for regenerative medicine[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2009(10):1020-1032.
- [7] KANG Dong-jun, BAE B-S. Synthesis and characterization of sol-gel derived highly condensed fluorinated methacryl silica and silica-zirconia hybrid materials[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008(11):4975-4980.
- [8] GALVIN C J, GENZER J. Applications of surface-grafted macromolecules derived from post-polymerization modification reactions[J]. Progress in Polymer Science, 2011(1):871-906.
- [9] SARKAR D K, SALEEMA N. One-step fabrication process of superhydrophobic green coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2010(4):2483-2486.
- [10] 潘光,黄桥高,胡海豹,等. 超疏水表面的润湿性及其应用研究[J]. 材料导报,2009(11):64-67.
- [11] 董祥波. 仿生超疏水纳米材料的制备及性能研究[D]. 苏州:苏州大学,2010.
- [12] 李松梅,周思卓,刘建华. 铝合金表面原位自组装超疏水膜层的制备及耐蚀性能[J]. 物理化学学报,2009(12):67-68.