

DOI: 10.3976/j.issn.1002-4026.2012.01.011

Al-Ti-C-B 中间合金对高铝锌基合金组织和性能的影响

田长文

(山东省科学院新材料研究所, 山东 济南 250014)

摘要:研究了 Al-6.53Ti-0.3C-0.46B 中间合金(Ti: C > 4: 1)对高铝锌基合金的组织 and 性能的影响,结果表明,加入适量的中间合金可显著细化合金的显微组织,初生富铝 α 相从粗大的树枝晶转变为细小均匀等轴晶,等轴晶尺寸 30 ~ 50 μm 。砂型铸造条件下,合金的伸长率从 1.7% 提高到 10.0%,拉伸强度在 410 MPa 左右。金属型铸造条件下,合金的伸长率从 1.0% 提高到 16.0%,拉伸强度约 407 MPa。尽管组织显著细化,但拉伸强度并没有显著增加。高铝锌基合金组织细化的机理主要通过加入 Al-Ti-C-B 中间合金增加了异质形核质点。

关键词: 锌基合金; 锌铝合金; Al-Ti-C-B 中间合金; 变质处理; 组织细化

中图分类号: TG292 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-4026(2012)01-0051-05

Effects of Al-Ti-C-B master alloy on the microstructure and mechanical properties of high aluminum-zinc-based alloy

TIAN Chang-wen

(Institute of New Materials, Shandong Academy of Sciences, Jinan 250014, China)

Abstract: This paper addressed the effects of Al-6.53Ti-0.3C-0.46B master alloy (Ti: C > 4: 1) on the microstructure and mechanical properties of high aluminum-zinc-based alloy. Experimental results show that the addition of the master alloy can significantly refine the microstructure of the high aluminum-zinc-based alloy. The shape of a primary α phase grain changes from coarse dendrite into fine and uniform equiaxed crystal. The average size of equiaxed crystal is 30 ~ 50 μm . The extension rate of the alloy increases from 1.7% to 10.0% and the tensile strength is about 410 MPa in the condition of sand casting (SC). The extension rate of the alloy increases from 1.0% to 16.0% and the tensile strength is about 407 MPa in the condition of permanent mold casting (PMC). Its tensile strength does not significantly increase though its microstructure is obviously refined. Its refinement mechanism is the increase of heterogeneous nucleus due to the addition of Al-Ti-C-B master alloy.

Key words: zinc-based alloy; zinc-aluminum alloy; Al-Ti-C-B master alloy; modification; refinement

高铝锌基合金作为滑动轴承材料使用,是目前铜基耐磨合金最有前途的替代材料,并在一些领域得到应用。与铜基耐磨合金相比,高铝锌基合金具有优良的综合力学和耐磨性能,且原材料成本低、熔化能耗少、可以节能减排等等,被誉为 21 世纪的绿色工程材料。但由于该合金中铝含量(25% ~ 28%)较高,凝固温度范围较宽(熔点 382 ~ 487 $^{\circ}\text{C}$),具有明显的糊状凝固方式,初生富铝 α 相呈粗大树枝晶状生长,易出现枝晶间

收稿日期:2011-00-00

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2010EL013),山东省科技发展计划项目(2007GG10003006)

作者简介:田长文(1962-),男,副研究员,研究方向为有色金属及成型加工技术。Email:tianchw@126.com

缩松、微观偏析等铸造缺陷,致使合金的塑韧性较差,因此改善和提高合金的塑韧性成为进一步拓展该合金应用范围的关键。

通过加入微量合金化元素来细化合金的组织、提高合金的塑韧性是高铝锌基合金的重要发展方向。目前,该合金的细化剂的成分组成主要是基于 Ti、B、稀土元素的中间合金或盐类化合物^[1-12],加入方式可归纳为:(1) Al-Ti 或 Al-Ti-B 中间合金;(2) Ti 盐和 B 盐;(3) Zn-Ti 中间合金;(4) 富 Ce、La、Y 等稀土。

本文将 Al-Ti-C-B 中间合金对纯铝 α 相组织的高效细化效果和理论^[13-15],应用于高铝锌基合金,并系统研究了对其组织和性能的影响。

1 实验方法和条件

实验用原材料为 0#蒸馏锌、A00 电解铝、1#电解铜、1#金属镁、Al-6.53Ti-0.3C-0.46B 中间合金。首先在 300 kg 电阻炉中配制实验用基础合金。在电阻炉中,熔化铝、锌、铜,熔化温度为 720 ~ 750℃,待全部熔化后,进行除渣和除气处理,最后用钟罩法压入金属镁。将金属液充分搅拌均匀后,浇注到合金锭模具中,合金锭的大小每块约 2 kg,基础合金的化学成分为 Al 26.20%、Cu 2.22%、Mg 0.016%、Zn 71.56%。

砂型铸造试样及尺寸见图 1。金属型铸造楔型试样及尺寸见图 2,从底面截取机加工成拉伸试样。拉伸试样直径 12 mm、标距 60 mm。在 SG2-5-10 坩埚电阻炉中熔化已配制的基体合金,熔化用 10 号石墨坩埚,每炉次 5 kg,熔化温度 680 ~ 690℃。待合金全部熔化后,进行除气和除渣处理,然后将预热的 Al-Ti-C-B 中间合金加入到合金液中,保温一定时间后,提前 5 min 出炉,将金属液充分搅拌后静置一定时间,用 MCT-100K 数字测温计测定合金液的温度,然后浇注到铸型中,浇注温度为 640 ~ 650℃。

拉伸实验用 WE-30 万能材料试验机,布氏硬度测量采用 HB-3000B 布氏硬度计。所有实验取 4 ~ 6 试样数据。化学成分分析采用化学分析法,金相组织分析采用德国蔡司 Axio Observer A1m 光学金相显微镜和日本 S-4800 扫描电子显微镜。

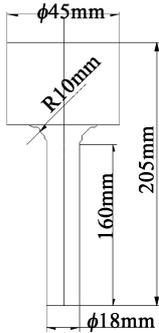


图 1 砂型铸造试样及尺寸

Fig. 1 The sample and size of a sanding cast

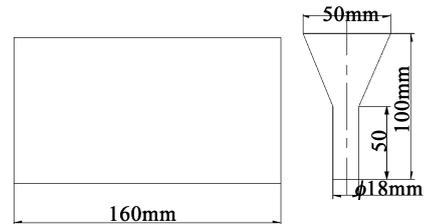


图 2 金属型楔型试样及尺寸

Fig. 2 The sample and size of a permanent mold casting

2 实验结果及分析

2.1 Al-Ti-C-B 中间合金对合金力学性能的影响

2.1.1 加入量对合金力学性能的影响

表 1 为 Al-Ti-C-B 中间合金加入量、保温时间等因素对基础合金的力学性能影响。加入 Al-Ti-C-B 中间合金后,合金的伸长率提高。当加入量低于 0.5% 时,加入 Al-Ti-C-B 中间合金对合金的伸长率影响并不明显;当加入量超过 0.5% 时,随着 Al-Ti-C-B 中间合金加入量的增加,伸长率明显提高;当加入量达到约 1.0% 时,伸长率达到最大值;当加入量超过 1.2% 时,伸长率开始降低。从实验结果来看,适宜加入量在 0.8% ~ 1.2%,Ti 含量在 0.05% ~ 0.065% 范围内。在所研究的合金中,由于组织细化使致密度提高,合金的硬度增

加。

2.1.2 保温时间和重熔对合金力学性能的影响

将 Al-Ti-C-B 中间合金加入到合金液中,需要充分的溶解、扩散的过程,若均匀化时间短,中间合金来不及扩散,易造成成分不均匀性,同时也影响合金的性能。从表 1 中可见,加入 Al-Ti-C-B 中间合金后 10 min 就达到显著效果,随着保温时间延长至 40 min,仍具有较好的效果。

实验考察了 Al-Ti-C-B 中间合金的变质效果的抗衰退能力。将合金进行一次重熔,结果表明,重熔后仍具有较高的塑韧性,实验研究也表明变质合金经多次重熔仍具有较高塑韧性。

表 1 Al-Ti-C-B 中间合金对合金力学性能的影响

Table 1 Effect of Al-Ti-C-B master alloy on the mechanical properties of high aluminum-zinc-based alloy

编号	加入量/%	保温时间/min	拉伸强度/MPa	伸长率/%	布氏硬度
6-1-SC	0	—	413	3.4	114 ~ 120
905-6-10-SC	0.5	10	428	4.8	125 ~ 130
9075-6-10-SC	0.75	10	423	8.2	132 ~ 137
9075-6-20-SC	0.75	20	422	8.5	129 ~ 135
9075-6-30-SC	0.75	30	426	7.6	130 ~ 135
9075-6-40-SC	0.75	40	424	9.2	130 ~ 134
9075-6-SC(重熔)	0.75	—	419	7.2	130 ~ 132
910-6-10-SC	1.0	10	425	6.3	—
910-6-20-SC	1.0	20	419	8.0	132 ~ 134
910-6-30-SC	1.0	30	417	9.1	131 ~ 135
910-6-40-SC	1.0	40	424	8.2	132 ~ 135
910-6-SC(重熔)	1.0	—	425	7.2	130 ~ 135
915-6-10-SC	1.5	10	435	4.0	—

注:SC 表示砂型铸造

2.1.3 金属型铸造条件下合金的力学性能

在金属型铸造条件下,Al-Ti-C-B 中间合金对合金力学性能的影响见表 2。在金属型铸造条件下,合金的延伸率较高,但抗拉强度比砂型铸造的稍低。

2.2 Al-Ti-C-B 中间合金变质对合金组织的影响

图 3、4 为添加 Al-Ti-C-B 中间合金对基础合金铸

态组织影响的比较。从图 3 中可见,未加入中间合金时,富铝初生 α 相(Zn 在 Al 中的固溶体相,为面心立方晶格)呈树枝晶凝固,树枝晶发达,组织粗大,而且二次枝晶生长显著。当合金中加入 Al-Ti-C-B 中间合金后,铸态晶粒组织得到显著细化,如图 4 所示。研究发现,当加入量为 0.5% 时,粗大树枝晶明显减少,但仍存在部分树枝晶;随着加入量的增加,树枝晶逐渐消失;加入量为 0.75% 时,基本全部变为等轴晶;加入量为 1.0% 时,达到最佳效果,全部为等轴晶,晶粒尺寸在 30 ~ 50 μm ;当加入量为 1.5% 时,晶粒组织又开始呈现粗化。

图 5 为合金的高倍组织照片,研究发现,在富铝 α 相中心部位存在一种方块状的相,能谱分析该相含有约 Al57%、Ti37%,以及微量的 Zn、Si,计算原子百分数比可以认定为含有微量 Zn、Si 的 TiAl_3 相或写成 $\text{Ti}(\text{Al},\text{Zn},\text{Si})_3$ 相。当加入量小于 0.5% 时,在组织中很难看到呈规则方块状的 TiAl_3 相,而当加入量较高时容易看到呈规则方块状的 TiAl_3 相,尺寸大小约 3 μm 以下。在图 5 中,富铝初生 α 相中还存在 TiC 粒子团,能谱分析结果为 Ti 73.02%、C 19.16%、Zn 5.41%、Al 2.41%。

表 2 金属型与砂型铸造条件下的力学性能比较

Table 2 Comparison of mechanical properties of the alloy in SC and PMC

铸造方法	加入量/%	保温时间/min	拉伸强度/MPa	延伸率/%
砂型铸造	1.0	30	429	8.7
金属型铸造	1.0	30	410	14.3

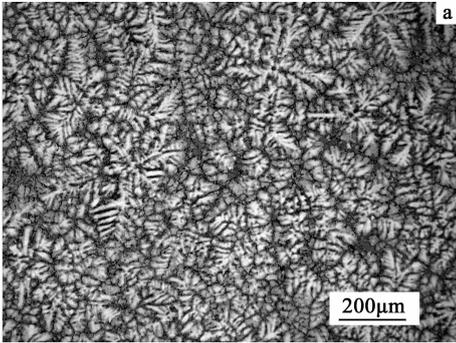


图3 基础合金的组织

Fig. 3 Microstructure of high aluminum-zinc-based alloy

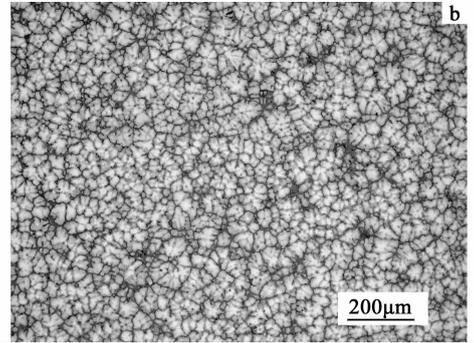


图4 加入1.0% Al-Ti-C-B中间合金的组织

Fig. 4 Microstructure of 1.0% Al-Ti-C-B master alloy added high aluminum-zinc-based alloy

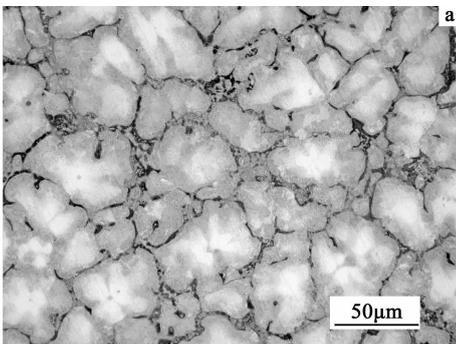


图5 加入1.0% Al-Ti-C-B中间合金的组织

Fig. 5 Microstructure of 1.0% Al-Ti-C-B master alloy added high aluminum-zinc-based alloy

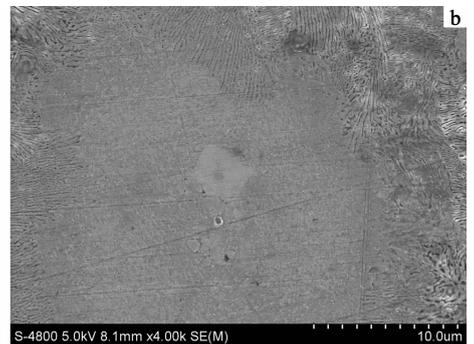


图6 共析组织

Fig. 6 Eutectic microstructure

在图6中可以看到在呈规则方块状的 $TiAl_3$ 相周围没有发生层片状共析转变,而 α 相边沿部分则发生了层片状共析转变,实验测得在 $TiAl_3$ 相周围处铝含量(40%~45%)最高, α 相在平面二维各方向上铝含量逐渐降低,在 $TiAl_3$ 相周围铝含量最高,因此可以认定该相位于初生富铝 α 相的中心。

3 组织细化机理分析

本文研究所用的Al-Ti-C-B中间合金,由于 $Ti:C > 4:1$,因此中间合金的组织由 $\alpha-Al$ 、 $TiAl_3$ 、 TiC 和 TiB_2 相组成。 $TiAl_3$ 相呈长条、断续状分布, TiC 弥散分布在基体上,一般尺寸在 $0.5 \sim 1.5 \mu m$ 。

基于纯铝中 α 相的细化机理,可以认为 $TiAl_3$ 相为初生富铝 α 相的异质晶核促进合金凝固组织的细化。由于 $Ti(Al,Zn,Si)_3$ 相的熔点较高($1337^\circ C$),凝固析出时为最先析出相,因此 α 相以 $Ti(Al,Zn,Si)_3$ 相为衬底,共格成核并生长,并且当 $Ti(Al,Zn,Si)_3$ 相尺寸较大时,初生 α 相在 $Ti(Al,Zn,Si)_3$ 相上多处、各方向形核生长,腐蚀后可见形成梅花状。另一方面, $Ti(Al,Zn,Si)_3$ 相呈规则方块状,表面曲率半径较小, α 相与 $Ti(Al,Zn,Si)_3$ 相的润湿角较小,生核所需的过冷度较小,有利于非自发形核。

TiC 相熔点高(熔点 $3133^\circ C$),在合金液体中是一种稳定的相。 TiC 的密度为 $4.94 g/cm^3$,与液态合金的密度近似,弥散分布于液态合金中。 TiC 相具有面心立方晶格,晶格常数 $a = 0.43274 nm$, α 相与 TiC 相具有相同的晶格类型和相近的晶格常数,可以作为 α 相的形核核心。从图4可见,在初生 α 相的中心,有偏聚的 TiC 相质点团。

4 结论

Al-Ti-C-B 中间合金 ($\text{Ti}:\text{C} > 4:1$) 是一种适用于高铝锌基合金的细化剂,可显著细化合金的组织,初生富铝 α 相从粗大的树枝晶转变为细小均匀等轴晶,等轴晶尺寸 $30 \sim 50 \mu\text{m}$ 。同时,由于晶粒组织细化,枝晶间共晶体分布更加均匀,枝晶间疏松减轻,组织致密度提高。表现在合金的力学性能上,合金的塑韧性提高。尽管组织显著细化,但拉伸强度并没有显著增加。

在高铝锌基合金中加入 Al-Ti-C-B 中间合金后,高温液态下形成 $\text{Ti}(\text{Al},\text{Zn},\text{Si})_3$ 相,它可以作为初生富铝 α 相的有效晶核,促进 α 相的非自发形核。同时,具有高熔点、高热稳定性的 TiC 粒子团也可以作为初生富铝 α 相的有效晶核,促进 α 相的非自发形核。

参考文献:

- [1]李俊,钱翰城,彭晓东,等.对 ZA27 合金用几种变质剂的试验与评价[J].机械工程材料,1994,18(5):17-24.
- [2]曾明,魏晓伟,向朝进.高铝锌基合金的变质处理及细化机理的研究[J].四川工业学院学报,1998,17(1):7-14.
- [3]胡海明,吕乐扬,刘勇. Al-Ti-B 变质剂对 ZA27 合金组织及性能的影响[J].机械工程材料,1997,21(6):23-25.
- [4]李晨曦,吴世常,王青澄,等. ZA27 合金的变质处理[J].沈阳工业大学学报,1998,20(3):72-73.
- [5]侯平均,倪锋,龙锐,等.高铝锌合金的钛和锆变质机理研究[J].铸造设备研究,2003,25(1):12-15.
- [6]赵玉珍,高庆,张喜燕. 稀土、钛变质 ZA27 合金的组织与性能的研究[J].铸造,2003,52(7):484-487.
- [7]刘贵立,李荣德. 铸造铝锌合金稀土变质机制的电子理论研究[J].中国稀土学报,2003,21(5):554-557.
- [8]陈琰,谢敬佩,陈全德. Ce 对 ZA27 合金组织性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2004,49(2):63-65.
- [9]徐晓峰,倪锋,魏世忠,等. 变质高铝锌合金的铸态塑韧化机理[J].材料开发与应用,2006,15(3):8-11.
- [10]KRAJEWSKI W K. Shaping surface wear properties of the ZnAl-based MMCS [J]. Metallurgia Italiana, 2006,98(11/12):27-30.
- [11]KRAJEWSKI W K, GREER A L. EBSD study of ZnAl25 alloy inoculated with ZnTi4 master alloy [J]. Materials Science Forum, 2006, 508(2): 281-286.
- [12]KRAJEWSKI W K. The Effect of Ti addition on properties of selected Zn-Al alloys [J]. Phys Stat asaol, 1995, 147(2):389-399.
- [13]李建国,王亮. Al-Ti-C 中间合金细化剂研究的最新进展[J].轻合金加工技术,2003,31(3):7-11.
- [14]蒋显全,卢长康. Al-Ti-C 晶粒细化剂的现状及发展趋势[J].四川有色金属,2002,(3):7-11.
- [15]王振卿,刘相法,边秀房. Al-Ti-C 中间合金的相组成及其细化特性[J].铸造,2001,50(6):316-320.