

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2018.03.002

## Al<sub>5</sub>TiB 变质处理对 Zn-6Al-3Mg 合金显微组织与力学性能的影响

王建华<sup>1,2</sup>, 邵伯金<sup>3</sup>, 吉宏祥<sup>3</sup>, 涂浩<sup>1,2</sup>, 苏旭平<sup>1,2</sup>

(1. 常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164; 2. 江苏省材料表面科学与技术重点实验室, 江苏常州 213164; 3. 南通鑫祥锌业有限公司, 江苏海安 226661)

**摘要:**采用扫描电镜与能谱仪及电子万能试验机,测试了 Al<sub>5</sub>TiB 变质处理 Zn-6Al-3Mg 合金的显微组织与力学性能。研究表明, Al<sub>5</sub>TiB 加入量对 Zn-6Al-3Mg 合金凝固组织有明显影响。当 Al<sub>5</sub>TiB 加入量为 0.1% 和 0.6% 时, Zn-6Al-3Mg 合金中初生 Al-fcc 和 Zn-hcp 相的细化效果最好; 当 Al<sub>5</sub>TiB 加入量为 0.6% 时, 该合金中的共晶组织细化效果最好。随着 Al<sub>5</sub>TiB 变质剂加入量的增加, Zn-6Al-3Mg 合金的抗拉强度呈现先明显升高再缓慢下降最后急剧上升的趋势, 延伸率呈现先急剧升高再明显下降最后缓慢上升的趋势。当 Al<sub>5</sub>TiB 加入量为 0.6% 时, Zn-6Al-3Mg 合金的综合机械性能最好。

**关键词:** Zn-6Al-3Mg 合金; 变质处理; 凝固组织; 力学性能

中图分类号: TG 291

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2018)03-0023-05

## Effect of Modification on Microstructure and Properties of Zn-6Al-3Mg Alloy by Al<sub>5</sub>TiB

WANG Jianhua<sup>1,2</sup>, SHAO Bojin<sup>3</sup>, JI Hongxiang<sup>3</sup>, TU Hao<sup>1,2</sup>, SU Xuping<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, Changzhou 213164, China; 3. Nantong Xinxiang Zinc Industry Co., Ltd., Haian 226661, China)

**Abstract:** The microstructure and mechanical properties of Al<sub>5</sub>TiB modified Zn-6Al-3Mg alloy were investigated by scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometer and electronic universal testing machine. The results show that the adding amount of Al<sub>5</sub>TiB has an obvious influence on the solidification structure of Zn-6Al-3Mg alloy. When the adding mass ratio of Al<sub>5</sub>TiB is 0.1% and

收稿日期: 2017-11-25。

基金项目: 江苏省产学研前瞻项目(BY2016029-02)资助。

作者简介: 王建华(1963—), 男, 湖南邵阳人, 博士, 教授, E-mail: wangjh@cczu.edu.cn。通讯联系人: 苏旭平(1961—), E-mail: sxping@cczu.edu.cn

引用本文: 王建华, 邵伯金, 吉宏祥, 等. Al<sub>5</sub>TiB 变质处理对 Zn-6Al-3Mg 合金显微组织与力学性能的影响[J]. 2018, 30(3): 23-27。

0.6%, the refining effect of primary Al-fcc and Zn-hcp phases in Zn-6Al-3Mg alloy is the best. When the adding mass ratio of Al5TiB is 0.6%, the refining effect of the eutectic microstructure in the alloy is the best. With the increase of the adding mass ratio of Al5TiB, the tensile strength of Zn-6Al-3Mg alloy increases first, then decreases slowly, and increases remarkably at last. At the same time, the elongation increases first, then decreases sharply, and increases slowly at last. When the adding mass ratio of Al5TiB is 0.6%, the Zn-6Al-3Mg alloy possesses the best comprehensive mechanical properties.

**Key words:** Zn-6Al-3Mg alloy; modification treatment; solidification microstructure; mechanical properties

锌合金是以锌为基础加入其他元素组成的合金,为满足工程上对锌合金强度的要求,在应用中常加入铝、铜、镁、镉、铅、钛等元素。在锌铝合金中加入镁元素时,合金的耐蚀性会有很大的提升。Zn-6Al-3Mg 合金镀层的耐蚀性能是纯锌合金镀层的 10 倍,远高于其他锌铝合金镀层<sup>[1]</sup>。研究发现<sup>[2]</sup>,在锌铝镀锌合金中加入镁后,镀层耐蚀性能迅速提高。硅使 Zn-6Al-3Mg 合金镀层表面组织中粗大树枝状富 Al 相发生明显的细化,使  $\eta$ -Zn 相和  $MgZn_2$  相在镀层表面组织中消失<sup>[3]</sup>。本课题组<sup>[4]</sup>的研究表明,当铝的质量分数为 6% 时,Zn-6Al-xMg 合金的抗拉强度和硬度随着镁质量分数增加呈现先增加后降低的趋势,Zn-6Al-3Mg 合金的抗拉强度和硬度最高;当镁质量分数为 3% 时,Zn-yAl-3Mg 合金的抗拉强度、延伸率和硬度随着铝质量分数的增加都呈现先增加后降低的趋势,Zn-6Al-3Mg 合金的综合力学性能最好。由 Al-Ti 二元合金相图<sup>[5]</sup>可知,AlTi<sub>x</sub> 化合物在 700℃ 以下可稳定存在,因此铝钛合金可用于锌合金的变质处理。研究表明,钛能有效抑制热浸镀锌层中  $\zeta$  相的生长,降低镀层中合金相层的厚度<sup>[6]</sup>。钛对高铝锌合金和铸造镁合金有一定的变质作用,能使合金的显微组织发生明显细化,并改善合金的力学性能<sup>[7-8]</sup>。Al-2Ti 变质剂加入量和变质温度对 Zn-6Al-3Mg 合金组织和力学性能有明显影响<sup>[9]</sup>,当变质温度为 500℃、Al-2Ti 变质剂加入量为 0.5% 时,Zn-6Al-3Mg 合金组织中初晶 Al-fcc 相呈细小颗粒状,其体积分数最小,初晶  $MgZn_2$  相消失,Zn-6Al-3Mg 合金的抗拉强度和伸长率最高。赵启淞等人<sup>[10]</sup>的研究证实钛可作为锌铝铜镁稀土合金中  $\eta$ -Zn 相异质形核点,可改变锌铝铜镁稀土合金的凝固方式,且钛铝化合物分布在晶界上,可抑制共晶组织的生成。迟长志等<sup>[11]</sup>研究了钛对 Zn-4Al 锌铝合金组织与性能的影响,认为钛可细化该合金的显微组织,提高其力学性能。本课题组前期研究工作表明,Zn-6Al-3Mg 合金经 0.3% 的 Al-1B 变质处理后,由于显微组织的变化使合金的抗拉强度、硬度和伸长率都达到最大值<sup>[12]</sup>。迄今为止,还未见采用 Al-5Ti-1B 对 Zn-6Al-3Mg 合金进行变质处理的研究报道,本文开展 Al5TiB 变质处理 Zn-6Al-3Mg 合金的显微组织与力学性能研究,对 Zn-6Al-3Mg 合金的质量控制起到一定的指导作用。

## 1 实验部分

为了消除微量杂质元素对锌铝镁合金凝固组织与力学性能的不良影响,实验中采用 1 号锌锭(99.99%,质量分数,下同)、工业纯镁(99.85%~99.95%)和 L00 工业纯铝锭(99.85%)为原料制备锌铝镁合金,Al5TiB 为商业变质剂。

锌铝镁合金的熔炼工艺为:先将石墨坩埚放入井式电阻炉中加热到暗红色,将锌锭、铝锭一起放入坩埚内,当合金处于半固态时把铝箔包好的镁块压入坩埚底部,待镁块完全溶入合金液后将合金液升温至 680℃ 保温 5 min,然后分别采用质量分数为 0.1%,0.2%,0.3%,0.4%,0.5%,0.6% 的 Al5TiB 变质剂对 Zn-6Al-3Mg 合金进行变质处理。将变质处理的合金液浇入内腔尺寸为  $\phi 12\text{mm} \times 100\text{mm}$ 、温度为

100℃的金属型中得到所需要的合金试棒。

在离试棒底端 10mm 的地方截取试样,采用常规方法制备金相试样,采并用 4% HNO<sub>3</sub> 酒精溶液对抛光样品进行浸蚀,采用 JSM-6510 扫描电子显微镜观察试样的凝固组织,用 OXFORD-INCA 能谱分析仪分析合金中的初生相组成。采用普通车床将锌铝镁合金试棒车削成如图 1 所示的拉伸试验棒;用 WDW-300 型微机控制电子万能试验机按 GB/T 228—2002 测试合金的拉伸性能,拉伸速率为 2 mm/min。

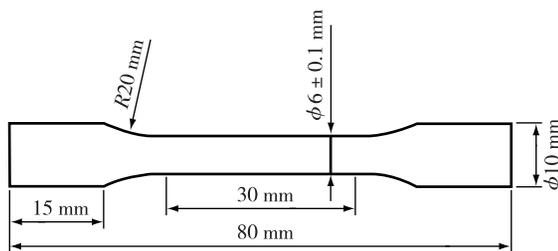


图 1 拉伸试样尺寸

## 2 结果与讨论

### 2.1 变质剂加入量对 Zn-6Al-3Mg 合金凝固组织的影响

图 2 是经过 Al<sub>5</sub>TiB 变质处理前后 Zn-6Al-3Mg 合金的凝固组织,由图 2(a)及 SEM/EDS 分析可知,未经 Al<sub>5</sub>TiB 变质处理的 Zn-6Al-3Mg 合金凝固组织主要由粗大 Al-fcc 相、Zn/Al 和粗大 Al/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶组织以及 Zn/Al/MgZn<sub>2</sub> 三元共晶组织组成,并伴有少量粗大的 Zn-hcp 相和 MgZn<sub>2</sub> 相。图 2(b)是 Al<sub>5</sub>TiB 加入量为 0.1% 时 Zn-6Al-3Mg 合金的凝固组织,主要为 Al-fcc 相、Zn/Al 二元和 Zn/Al/MgZn<sub>2</sub> 三元共晶组织,另外还有少量的 Zn-hcp 相。由图 2(b)可见,Al-fcc 相尺寸明显减小,颗粒数量明显增多;此外,变质处理后 Zn-6Al-3Mg 合金中的 Zn-hcp 相尺寸减小且数量减少,MgZn<sub>2</sub> 相和粗大 Al/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶组织基本消失,但是 Zn/Al 二元共晶组织数量明显增多,且层片有所细化。当 Al<sub>5</sub>TiB 加入量为 0.2% 时,如图 2(c)所示,Zn-6Al-3Mg 合金凝固组织中除了存在部分粗大的 Al-fcc 相颗粒和 Zn-hcp 相以外,合金中出现了 MgZn<sub>2</sub> 相和较多的粗大 Al/MgZn<sub>2</sub> 二元共晶组织。与 Al<sub>5</sub>TiB 加入量为 0.1% 时相比,合金中 Al-fcc 相和 Zn/Al/MgZn<sub>2</sub> 三元共晶组织的数量有所减少,但却发生明显粗化。如图 2(d)中所示,当 Al<sub>5</sub>TiB 加入量为 0.4% 时,凝固组织中存在少量粗大 Al-fcc 相颗粒和 Zn-hcp 相,Zn/Al/MgZn<sub>2</sub> 三元共晶组织数量明显增多,

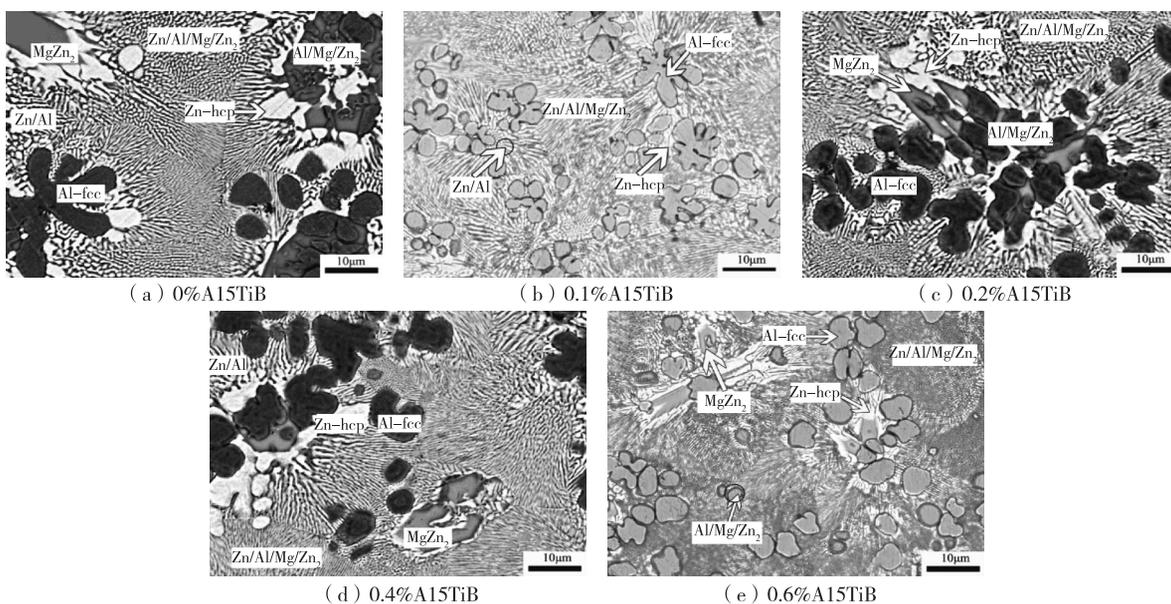


图 2 不同 Al<sub>5</sub>TiB 加入量 Zn-6Al-3Mg 合金的凝固组织

但该共晶组织明显细化;此外,还出现了粗大  $MgZn_2$  相。当  $Al_5TiB$  加入量为 0.6% 时,如图 2(e) 所示,合金凝固组织主要为非常细小的  $Zn/Al/MgZn_2$  三元共晶组织和较多均匀分布的颗粒状  $Al-fcc$  相;此外,伴有少量的  $Zn-hcp$  相、细小的  $MgZn_2$  相和  $Al/MgZn_2$  二元共晶组织。

### 2.2 变质剂加入量对 Zn-6Al-3Mg 合金力学性能的影响

图 3 是  $Zn-6Al-3Mg$  合金抗拉强度与  $Al_5TiB$  加入量之间的关系曲线,由图 3 可见,随着  $Al_5TiB$  变质剂加入量的增加, $Zn-6Al-3Mg$  合金的抗拉强度呈现先明显升高再缓慢下降然后再急剧上升的趋势。未经  $Al_5TiB$  变质处理的  $Zn-6Al-3Mg$  合金的抗拉强度最低,当  $Al_5TiB$  加入量为 0.1% 时,变质处理后  $Zn-6Al-3Mg$  合金的抗拉强度明显提高;当  $Al_5TiB$  加入量为 0.2% 时,合金的抗拉强度比加入 0.1%  $Al_5TiB$  时有所降低,但仍高于未变质合金的抗拉强度;随后随着  $Al_5TiB$  加入量的进一步增加,合金的抗拉强度呈现显著提高的趋势。

图 4 是  $Zn-6Al-3Mg$  合金的延伸率与  $Al_5TiB$  变质剂加入量之间的关系曲线,由图 4 可见,随着  $Al_5TiB$  变质剂加入量的增加, $Zn-6Al-3Mg$  合金的延伸率呈现先急剧升高再明显下降然后再缓慢上升的趋势。未经变质处理的  $Zn-6Al-3Mg$  合金的延伸率最低,当  $Al_5TiB$  加入量为 0.1% 时,变质处理后  $Zn-6Al-3Mg$  合金的延伸率急剧升高;当  $Al_5TiB$  加入量为 0.2% 时,合金的延伸率比加入 0.1%  $Al_5TiB$  时有明显降低,但仍远高于未变质合金的延伸率;随后随着  $Al_5TiB$  加入量的进一步增加, $Zn-6Al-3Mg$  合金的延伸率呈现缓慢提高的趋势。

### 2.3 讨论

根据 2.1 节的实验结果可知,当  $Al_5TiB$  加入量为 0.1% 时, $Zn-6Al-3Mg$  合金组织中  $Al-fcc$  相尺寸明显减小,颗粒数量明显增多, $MgZn_2$  相和  $Al/MgZn_2$  二元共晶组织消失, $Zn-hcp$  相明显减少;当  $Al_5TiB$  加入量为 0.2% 时,凝固组织中出现粗大的  $Al/MgZn_2$  二元共晶组织和  $Al-fcc$  相颗粒, $Zn/Al/MgZn_2$  三元共晶组织所占比例有所减少但是明显变粗;当  $Al_5TiB$  加入量继续增加到 0.4% 时,虽然存在粗大的  $Al-fcc$  相颗粒,但是  $Zn/Al/MgZn_2$  三元共晶组织明显变细;当  $Al_5TiB$  加入量为 0.6% 时, $Al-fcc$  相以均匀颗粒状分布于合金组织中,且  $Zn/Al/MgZn_2$  三元共晶组织最为细小。因此,从合金显微组织的角度来看,当  $Al_5TiB$  变质剂加入量为 0.1% 和 0.6% 时,变质效果较好。 $Al_5TiB$  变质处理细化  $Zn-6Al-3Mg$  合金中初生相( $Al-fcc$ 、 $Zn-hcp$  和  $MgZn_2$  相)或共晶组织,其主要原因是  $Al_5TiB$  变质剂中的  $Al_3Ti$  和  $TiB_2$  粒子能作为  $Al-fcc$  相的非均质晶核,有效促进了  $Al-fcc$  相的形核,使其相颗粒数量增多和尺寸减小,进而抑制初生  $Zn-hcp$  和  $MgZn_2$  相的形成与生长。综上所述,当  $Al_5TiB$  加入量为 0.1% 和 0.6% 时,对初生  $Al-fcc$  和  $Zn-hcp$  相的细化效果最好;当  $Al_5TiB$  加入量为 0.6% 时,对合金中共晶组织的细化效果最好。

$Al_5TiB$  变质处理后  $Zn-6Al-3Mg$  合金抗拉强度和延伸率的变化与合金凝固组织的变化密切相关,

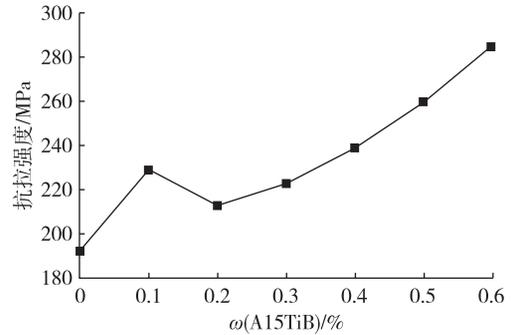


图 3 Zn-6Al-3Mg 合金抗拉强度与  $Al_5TiB$  加入量的关系

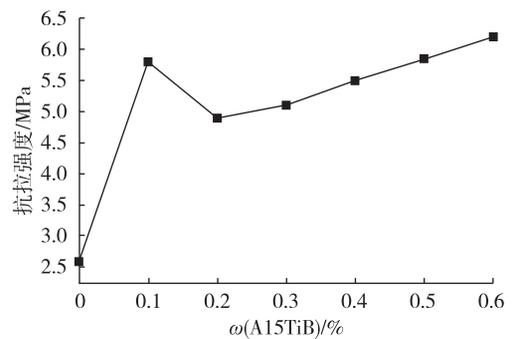


图 4 Zn-6Al-3Mg 合金延伸率与  $Al_5TiB$  加入量的关系

当该合金未经过变质处理时,由于组织中存在大量粗大的Al-fcc相、Zn-hcp相和粗大的Al/MgZn<sub>2</sub>二元共晶组织,因此合金的抗拉强度和延伸率最低。当Al<sub>5</sub>TiB的加入量为0.1%时,由于合金凝固组织中Al-fcc相尺寸明显减小,相颗粒数量明显增多,也由于合金中粗大MgZn<sub>2</sub>相的消失和粗大Zn-hcp相数量减少,使得合金的抗拉强度和延伸率明显升高。当Al<sub>5</sub>TiB加入量为0.2%时,由于Zn-6Al-3Mg合金凝固组织中合金中Al-fcc相、Al/MgZn<sub>2</sub>二元和Zn/Al/MgZn<sub>2</sub>三元共晶组织较粗,使得合金的抗拉强度和延伸率有所下降。当Al<sub>5</sub>TiB加入量增加到0.4%时,由于Zn-6Al-3Mg合金凝固组织中Zn/Al/MgZn<sub>2</sub>三元共晶组织的明显细化,完全抵消了粗大Al-fcc相和Zn-hcp相的不利作用,使合金的抗拉强度明显升高,同时使合金的延伸率缓慢上升。当Al<sub>5</sub>TiB加入量为0.6%时,由于合金凝固组织中主要由非常细小的Zn/Al/MgZn<sub>2</sub>三元共晶组织和较多均匀分布的细小颗粒状Al-fcc相组成,使合金抗拉强度显著增加的同时使该合金的延伸率进一步得到提高,因此Zn-6Al-3Mg合金的综合机械性能最好。

### 3 结 论

1) 当Al<sub>5</sub>TiB加入量为0.1%和0.6%时,对初生Al-fcc和Zn-hcp相的细化效果最好,且当Al<sub>5</sub>TiB加入量为0.6%时,对合金中共晶组织的细化效果最好。

2) 未经过变质处理的Zn-6Al-3Mg合金的抗拉强度最低,随着Al<sub>5</sub>TiB变质剂加入量的增加,Zn-6Al-3Mg合金的抗拉强度呈现先明显升高再缓慢下降然后再急剧上升的趋势。

3) 未经过变质处理的Zn-6Al-3Mg合金的延伸率最低,随着Al<sub>5</sub>TiB变质剂加入量的增加,Zn-6Al-3Mg合金的延伸率呈现先急剧升高再明显下降然后在缓慢上升的趋势。

### 参考文献:

- [1] KOMATSU A, TSUJIMURA T, WATANABE K, et al. Hot-dip Zn-Al-Mg coated steel sheet excellent in corrosion resistance and surface appearance and process for the production thereof; European, 0905270[P]. 1998-06-18.
- [2] BRUYCKER E D. Zn-Al-Mg alloy coating; thermodynamic analysis and microstructure related properties[D]. Ghent: Ghent University, 2005.
- [3] 陈一磊, 刘亚, 涂浩, 等. 硅含量和浸镀温度对Zn-6%Al-3%Mg镀层表面层组织的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(12): 4009-4015.
- [4] 杨巧燕, 汤茂友, 刘亚, 等. 铝和镁对锌铝镁合金凝固组织与力学性能的影响[J]. 稀有金属, 2016, 40(5): 421-428.
- [5] RAGHAVAN V. Experimental embryogenesis in vascular plants[J]. Journal of Phase Equilibria & Diffusion, 2005, 26(2): 171-172.
- [6] 王胜民, 黄国雄, 何明奕, 等. 添加Ti和Al对热浸镀锌层组织结构的影响[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(8): 158-162.
- [7] 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(1): 12-15.
- [8] 邓想, 公永建, 刘旭. Al<sub>5</sub>TiB对Mg-16Zn-6Al-0.3Mn合金显微组织的影响[J]. 轻合金加工技术, 2009, 37(4): 8-10.
- [9] 杨巧燕, 吴长军, 彭浩平, 等. Al-2Ti变质处理对Zn-6Al-3Mg合金组织与力学性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(5): 1162-1167.
- [10] 赵启淞, 起华荣, 王璐, 等. 钛加入量对锌铝铜镁稀土合金组织和拉伸性能的影响[J]. 机械工程材料, 2013, 37(12): 67-70.
- [11] 迟长志, 李世欣, 张磊. Cu, Si, Ti对锌铝合金组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2013, 33(9): 878-880.
- [12] 杨巧燕, 马坤, 刘亚, 等. Al-1B变质处理对Zn-6Al-3Mg合金凝固组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(3): 139-144.

(责任编辑:李艳)