

[文章编号] 1004- 0609(2002)S1- 0232- 04

B+ Ti+ Ce 复合变质对 ZA27 合金组织与性能的影响^①

赵 品, 沈焕祥

(燕山大学 材料科学与工程学院, 秦皇岛 066004)

[摘 要] 采用正交试验设计方法研究了 B+ Ti+ Ce 复合变质对 ZA27 合金组织与性能的影响。正交试验结果表明: 复合变质时, B, Ti 和 Ce 的加入量分别为 0.006%, 0.012% 和 0.06% 时, 变质效果最佳, 可使合金中的 α 相由未变质的粗大树枝状变为细小花瓣状。变质后合金抗拉强度为 560 MPa, 比未变质的提高 19%; 延伸率为 14%, 比未变质的提高 2.5 倍。方差分析表明: 影响复合变质效果的因素由强到弱的顺序为 B 加入量、Ti 加入量和 Ce 加入量, 其中 B 加入量影响显著, Ti 加入量影响较小, Ce 加入量是不显著因素。

[关键词] B+ Ti+ Ce 复合变质; ZA27 合金; 力学性能

[中图分类号] TG 135

[文献标识码] A

ZA27 是近年发展起来的一种性能优异的具有超塑性的锌合金, 其强度较高, 并具有优良耐磨性, 正在逐步取代铸铁、青铜和黄铜^[1~4]。但其塑性指标低, 使其作为结构材料应用受到限制, 为此人们把目光集中在微量元素对 ZA27 合金的变质处理上^[5~10], 其中 B, Ti 或 Ce 变质均能有效细化 α 相。B 和 Ti 多以硼盐、钛盐、硼钛复合盐形式加入, 也有以 Al-Ti-B 中间合金形式加入^[6], 均获得了较理想的变质效果。文献[6, 7]中用稀土变质时, 同样获得良好的变质效果。本文作者考虑到 B, Ti 变质与 Ce 变质细化 α 相机理不同, 同时加入有可能获得更佳效果。考虑到变质所加各元素以中间合金加入时, 操作方便, 实收率易控制, 故 B, Ti 和 Ce 均以中间合金形式加入。

1 实验

采用井式电阻炉, 用石墨坩埚熔炼 ZA27 合金。所用原料为 99.9% 的 Zn, 99.6% 的 L2, 含 50% Cu 的 Al-Cu 中间合金和 99.85% 的纯镁。熔炼合金的成分见表 1。熔铸工艺: 700 °C 熔化 Al 及 Al-Cu 合金, 熔化后加入 Zn, 全部熔化后加入 Mg 及变质剂, 孕育 20 min, 加入 ZnCl₂ 除气, 10 min 后浇铸。变质剂 Ti 和 B 以 Al-Ti 和 Al-B 中间合金形式加入, Ce 以纯度为 75% 的混合稀土加入。其中 Al-Ti 合金含 5% Ti, 由高温饱和熔体急冷获得; Al-B 合金含 5.5% B, 是由纯铝液还原硼砂而获得。铸模用预热

400 °C 的 $d5\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 标准拉伸试样钢模。拉伸实验在 10 t 液压拉伸试验机上进行, 所得实验数据为 5 次实验结果的算术平均值。

表 1 ZA27 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of ZA27 alloy
(mass fraction, %)

Al	Cu	Mg	Fe	Zn
27.0	2.7	0.02	< 0.1	Bal.

影响变质效果的因素有变质剂成分、变质孕育时间、冷却速度和熔铸工艺等。在前期工作基础上, 本研究中固定了熔铸工艺, 将变质孕育时间定为 20 min, 主要考察 Ti, B 和 Ce 加入量对变质效果的影响。选 Ti, B 和 Ce 加入量为 3 个因素, 按 L₉ (3⁴) 正交表安排实验。考察延伸率、抗拉强度两个力学性能指标, 采用综合评分法决定工艺优劣。综合评分 $Y_i = b_{i1} Y_{i1} + b_{i2} Y_{i2}$, 其中塑性指标占 70%, 强度占 30%。 $Y_{i1} = \delta_5 \times 100$, $Y_{i2} = \sigma_b - 470$, $b_{i1} = 70 / (13.5 - 2.1) = 6.14$, $b_{i2} = 30 / (95 - 13) = 0.37$, 由 K_{1j} , K_{2j} 和 K_{3j} 算出 Q_j 和 S_j , 见表 2。

2 结果与分析

铸态组织的金相照片见图 1。未变质试样组织为粗大的树枝状先共晶 α + 三元共晶, 见图 1(a)。B 和 Ti 的加入增加了非均匀形核的核心, 使 α 晶

① [基金项目] 河北省自然科学基金资助项目(599236)

[收稿日期] 2001- 12- 28; [修订日期] 2002- 02- 28

[作者简介] 赵 品(1947-), 男, 副教授, 硕士。

表 2 实验方案、结果及计算

Table 2 Experimental program, result and calculation

Numeral order	Experimental program				Experimental result		
	A [<i>w</i> (Ti) / %]	B [<i>w</i> (B) / %]	C [<i>w</i> (Ce) / %]	e	<i>Y</i> _{i1}	<i>Y</i> _{i2}	<i>Y</i> _{<i>i</i>}
1	1[0. 006]	1[0. 003]	1[0. 03]	1	7. 6	50	65. 16
2	1	2[0. 006]	2[0. 06]	2	10. 7	75	93. 45
3	1	3[0. 015]	3[0. 10]	3	3. 6	13	26. 91
4	2[0. 012]	1	2	3	13. 5	95	118. 04
5	2	2	3	1	12. 7	89	110. 91
6	2	3	1	2	3. 7	16	28. 64
7	3[0. 030]	1	3	2	7. 5	80	75. 66
8	3	2	1	3	9. 3	78	85. 95
9	3	3	2	1	2. 1	34	25. 47
<i>K</i> _{1<i>j</i>}	185. 52	258. 86	179. 76	201. 54	<i>T</i> = ∑ <i>X</i> _{<i>i</i>} = 630. 2		
<i>K</i> _{2<i>j</i>}	257. 59	290. 37	236. 96	197. 75			
<i>K</i> _{3<i>j</i>}	187. 09	81. 04	213. 48	230. 91	<i>CT</i> = <i>T</i> ² / <i>n</i> = 44 128. 0		
<i>Q</i> _{<i>j</i>}	45 257. 7	52 630. 2	44 679. 1	44 347. 0	<i>S_j</i> = <i>Q_j</i> - <i>CT</i>		
<i>S_j</i>	1 129. 7	8 502. 2	551. 1	219. 6			

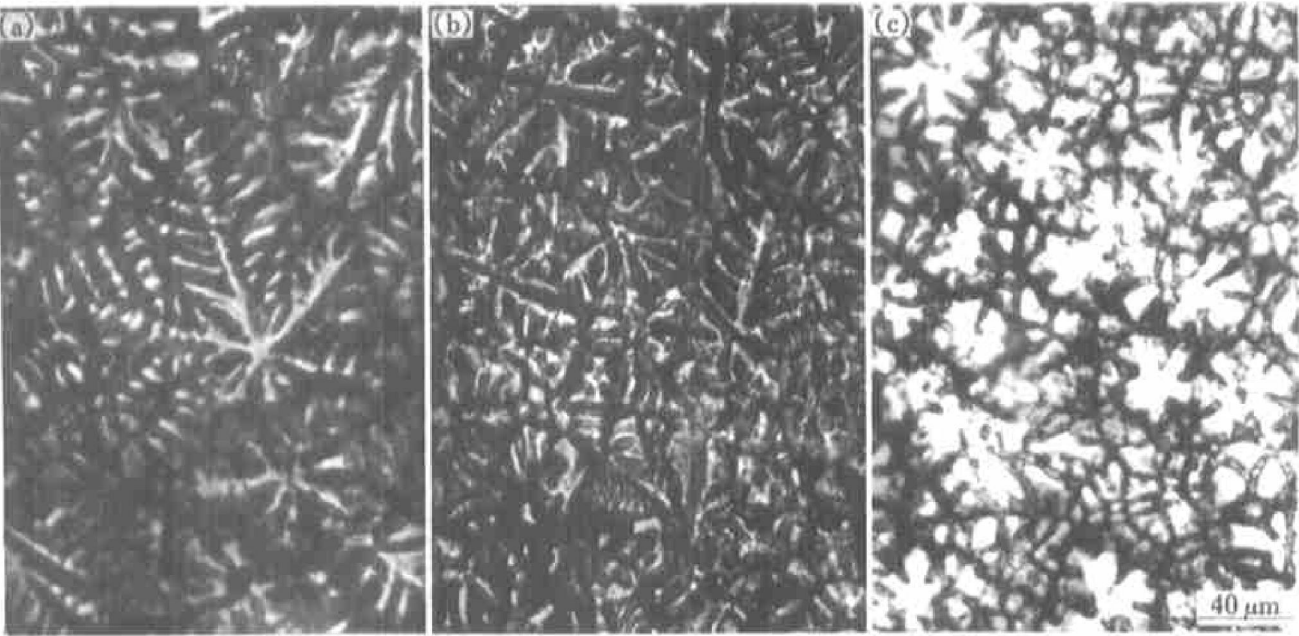


图 1 ZA27 合金铸态组织

Fig. 1 Microstructures of as-cast ZA27 alloy

(a) —Unmodified; (b) —Modified with B+Ti; (c) —Modified with B+ Ti+ Ce

粒得到细化^[6, 8], 但 α 相形貌仍为细小树枝晶, 见图 1(b)。B+ Ti+ Ce 复合变质由于 Ce 加入可产生枝晶熔断, 进一步细化 α 相, 使之成为细小花瓣状, 见图 1(c)。

正交实验结果见表 2, 所作 9 组实验中, 4 号工艺得分最高, 故 A₂B₁C₂ 为直观最佳搭配, 变质剂加入量为 0. 012% Ti, 0. 003% B, 0. 06% Ce。但在 *K*_{1*j*}, *K*_{2*j*}, *K*_{3*j*} 栏中选最大者, 可得出 A₂ B₂ C₂ 为计算最佳搭配, 故作补充实验。变质剂加入量按正

交试验所得最佳搭配 A₂ B₂ C₂, 分别为 0. 012% Ti, 0. 006% B, 0. 06% Ce。实验结果为 σ_b = 560 MPa, δ₅ = 14%, 其综合评分 120. 37, 略高于 A₂B₁C₂。为作比较, 在相同熔铸条件下, 浇注一组未变质试样, 其力学性能指标为 δ₅ = 4%, σ_b = 470 MPa。最佳变质工艺使 σ_b 提高 19%, δ₅ 提高 2. 5 倍。

方差分析见表 3。方差分析结果表明: B 的加入量对合金的组织性能影响显著, Ti 加入量影响较小, Ce 加入量无明显影响。故变质时, B 和 Ti 加入

量,尤其是 B 加入量,不宜过量,否则将使合金变脆。变质时,少量 Al-B 和 Al-Ti 中间合金加入合金液中,未溶的 AlB_2 和 $TiAl_3$ 及反应生成的 TiB_2 , $Ti(Al, Zn)_3$, Al_5Ti_2Zn 将以非均匀形核方式有效细化锌铝合金中的 α 相^[6, 8]。例如,以铝为基的含锌固溶体 α 相的晶格旋转 45° ,与 $TiAl_3$ 的错配度 $\delta=4.9\%$;而 AlB_2 旋转 45° ,与 α 相错配度 $\delta=4.24\%$,均小于 5% ,故 α 相可依附这些高熔点杂质形核,使之细化。若加入量过多,不仅细化晶粒效果变差, B 和 Ti 化合物分布于 α 相晶界处,使强度、塑性急剧下降,例如 3, 6 和 9 号工艺 B 加入量高达 0.015% ,其延伸率比未变质的还低。

表 3 方差分析

Table 3 Variance analysis

Variance source	S	f	$V(S/f)$	F
A(Ti)	1 129.7	2	564.9	5.14
B(B)	8 502.2	2	4 251.1	38.71
C(Ce)	551.1	2	275.6	2.51
e	219.6	2	109.8	
T		8		

$F_{0.01}(2, 2) = 99.0$; $F_{0.05}(2, 2) = 19.0$; $F_{0.10}(2, 2) = 9$,
 $F_{0.25}(2, 2) = 3.0$

由表 2 的 K_{ij} 栏, Ce 加入量取水平 2 或 3 时, K_{ij} 值相差不大,故 Ce 加入量在 $0.06\% \sim 0.10\%$ 范围变化,均会获得较好效果,但 Ce 加入量取水平 1 时, K_{13} 有所下降,故 Ce 加入量也不能过少。这是因为, Ce 在 α 相中溶解度低, α 相生长时,将 Ce 排出,在液/固界面前沿堆积,产生成分过冷,使主轴、二次轴和三次轴根部溶质含量较高,熔点降低,结晶时由于结晶潜热释放或偶然温度波动产生枝晶熔断,使发达的树枝晶变为花瓣状,进一步细化晶粒。若 Ce 含量过少,成分过冷区减小,不利于枝晶熔断,细化晶粒作用将下降。本实验中 Ce 加入量为 $0.03\% \sim 0.1\%$,没有形成白色块状稀土化合物,使变质效果变差^[7],又可产生成分过冷引起枝晶熔断,故本实验中虽然改变 Ce 加入量的 3 个水平对实验结果影响不大,但仍存在最佳加入量。

3 结论

1) 采用 B 和 Ti 中间合金及含 75% Ce 的混合稀土对 ZA27 合金复合变质可明显细化 ZA27 合金铸态组织,使 α 相由粗大树枝状碎化为细小花瓣

状。方差分析表明 B 加入量影响显著, Ti 加入量影响较小, Ce 加入量是不显著因素。

2) 变质剂最佳加入量为 0.006% B, 0.012% Ti, 0.06% Ce, 复合变质后合金抗拉强度 $\sigma_b = 560$ MPa, 延伸率 $\delta_5 = 14\%$, 比未变质的分别提高 19% 和 2.5 倍。

[REFERENCES]

- [1] Gervais E. The development of a family of zinc-based foundry alloy [J]. AFS Transaction, 1980, 88: 183-194.
- [2] 李虎成, 李利君, 杨 通, 等. ZA27 合金磨擦磨损特性研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 1993(4): 1-5. LI Hucheng, LI Lirjun, YANG Tong, et al. The wearing properties of ZA27 alloy [J]. Special Casting and Nonferrous Alloy, 1993(4): 1-5.
- [3] Lyon R. High strength zinc alloy for engineering application in the motor car [J]. Metal and Materials, 1985 (1): 55-57.
- [4] Lambeigts M. Friction and ductility behaviors of a high strength zinc foundry alloys [J]. AFS Transaction, 1985, 93: 569.
- [5] ZHANG Zhong-Ming, WANG Jin-cheng, XU Dong-hui, et al. Influence of RE content on damping capacity of alloy ZA27 [J]. Journal of Rare Earths, 1999, 17 (2): 122-125.
- [6] 李 俊, 钱翰城, 彭小东, 等. 对 ZA27 合金用几种变质剂的实验与评价 [J]. 机械工程材料, 1994, 18(5): 17-24. LI Jun, Qian Hancheng, Peng Xiao-dong, et al. A test and review on some modifiers of ZA27 alloy [J]. Materials for Mechanical Engineering, 1994, 18(5): 17-24.
- [7] 彭日升, 刘 杰. ZA27 合金稀土变质机理的研究 [J]. 中国稀土学报, 1993, (6): 148-152. PENG Risheng, Lu Jie. Study of the RE modified mechanics of ZA27 alloy [J]. Journal of the Chinese Rare earth Society, 1993, 11(2): 148-152.
- [8] ZHANG Zhong-ming, WANG Jing-cheng, LU Yuli, et al. Influence of Al-5Ti-B master alloy on microstructure and damping capacity of ZA27 alloy [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(3): 500-504.
- [9] Sahoo M, Whiting L V, Chartrand V, et al. Effect of strontium on the structure and mechanical properties of Zn-Al alloy [J]. AFS Transaction, 1986, 86: 225-242.
- [10] 苏德煌. 添加铁或锰对 ZA27 合金高温拉伸性能的影响 [J]. 材料科学与工艺, 1998, 6(3): 52-55. SU De-huang. Effect of Fe and Mn added on high tem-

perature tensile properties of ZA27 alloy [J]. Material

science & Technology, 1998, 6(3): 52– 55.

Effect of B+ Ti+ Ce compound modification on microstructures and properties of ZA27 alloy

ZHAO Pin, SHEN Huan-xiang

(School of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

[Abstract] The effect of B+ Ti+ Ce compound modification on the microstructures and mechanical properties of ZA27 alloy was studied by the method of orthogonal test. The orthogonal test shows that the best modification result appears when the dosages of B, Ti and Ce are 0.006%, 0.012% and 0.06%, respectively. The microstructure of α phase will change from bough-like shape to partly petal-like shape. The tensile strength can be raised by 19% to 560MPa and the elongation by 250% to 14%. Variance analysis shows: the amount of B has a remarkable effect; the amount of Ti has a less remarkable effect; while the amount of Ce has no effect.

[Key words] B+ Ti+ Ce compound modification; ZA27 alloy; mechanical property

(编辑 杨 兵)