

铸态和喷射成形高锰 ZA35 合金的组织与耐蚀性¹

刘敬福^{1,2}, 李荣德²

1 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁阜新(123000)

2 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 沈阳(110178)

E-mail: ljf7354@tom.com

摘要: 喷射成形将金属熔体雾化和雾化液滴沉积合为一体, 可直接由液态金属制备具有快速凝固组织特征的大块金属坯体。本文利用喷射成形技术制备含 Mn3.5% 的 ZA35 合金坯, 比较了铸态和喷射成形态合金的微观组织和耐蚀性能。研究表明: 喷射成形态合金晶粒细小, 组织分布均匀; 元素 Mn 在铸态组织中主要以大量富 Mn 独立硬化相分布于晶界或晶界附近, 喷射成形合金组织中富 Mn 相消失, 元素 Mn 溶入基体, 固溶度大大提高。产生腐蚀的原因是富锌 η 相的优先溶解, 铸态合金中大量片状富锰相 $MnAl_6$ 的存在, 提供了 η 相溶解的快速通道, 加速腐蚀; 喷射成形态合金锰全部固溶, 降低 η 相和 α 相电位差, 减缓腐蚀。具有细晶组织的喷射成形态合金固溶时效处理可明显减小电化学腐蚀倾向。

关键词: 喷射成形; 微观组织; 高锰 ZA35 合金; 耐蚀性

中图分类号: TG146.1

文献标识码: A

锌合金制成具体制件往往在复杂的工况下使用, 要求其具有足够的强度和高耐腐蚀能力。可通过添加合金元素及控制锌铝合金组织状态改善锌铝合金的综合性能^[1, 2]。Mn 作为合金化元素, 加入到 ZA 合金中主要用于提高力学性能^[3, 4]。根据 Zn-Al-Mn 三元相图, Mn 在锌和铝中的固溶度极小, 传统铸造方法中, ZA 合金 Mn 合金化时其适宜加入量受固溶度限制均小于 0.70%。喷射成形作为一种近终型的快速凝固工艺, 可以制备具有快速凝固组织特征的大尺寸坯料, 在细化晶粒, 消除合金成分偏析以及提高合金元素固溶度方面特别适合 ZA 合金。利用喷射成形技术制备高锰含量 ZA 合金, 对其组织和性能进行研究的文献尚未见报道, 所以本文利用喷射成形技术制备出 3.5%Mn-ZA35 合金, 分析其组织特征和耐蚀特性。

1. 试验材料及方法

本文以 ZA35 为研究对象, 主要原材料为纯锌(99.7%的质量分数, 下同); 纯铝(牌号为 Al-00, 含铝量不低于 99.95%的铝锭); 镁(镁含量不低于 99.98%的镁锭)。Cu 和 Mn 分别以 Al-50%Cu 中间合金和 Al-10%Mn 中间合金形式加入。合金成分为 Zn-35%Al-3.5%Mn-2.5%Cu-0.1Mg(质量分数)。

采用多功能超音速喷射沉积设备(JWC2-10)制备沉积坯。材料制备工艺参数及过程参见文献[5]。同时浇铸相同成分金属型试样作对比材料。根据前期研究[5], 铸态和喷射成形合金热处理工艺为: 385℃固溶 4.5h+120℃时效 6 h。

合金微观组织观察利用日立 S-3400N 型扫描电子显微镜, 析出相观察利用透射电镜。物相分析在 X 射线衍射仪上进行, 衍射参数为: 铜靶 $K\alpha$, 电压 40kV, 电流 150mA, 扫面范围 20: 30~100°, 固定光栅: 1°, 衍射角速度: 8°/min, 角分辨率: 0.02°。

耐蚀性实验采用 ZF-5 恒电位仪测定动电位极化曲线, 介质为 3.5% 的 NaCl 溶液, 扫描速度为 0.2 mV/s, 腐蚀电流密度和自腐蚀电位利用 Tafel 直线外推法求得。

¹本课题得到辽宁省科技攻关项目(2006304009)的资助。

2. 试验结果与分析

2.1 铸态和喷射成形高锰 ZA35 合金的组织

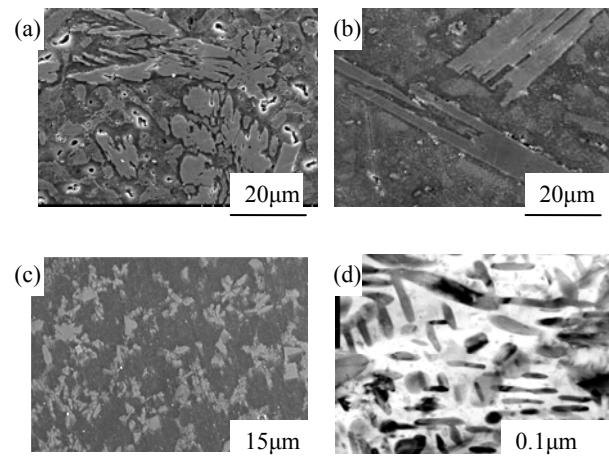


图 1 铸态 (a) 和喷射成形态 (b) 3.5%Mn- ZA35 合金的组织

Fig.1 Structure of casting(a) and spray forming(b) 3.5%Mn- ZA35 alloy

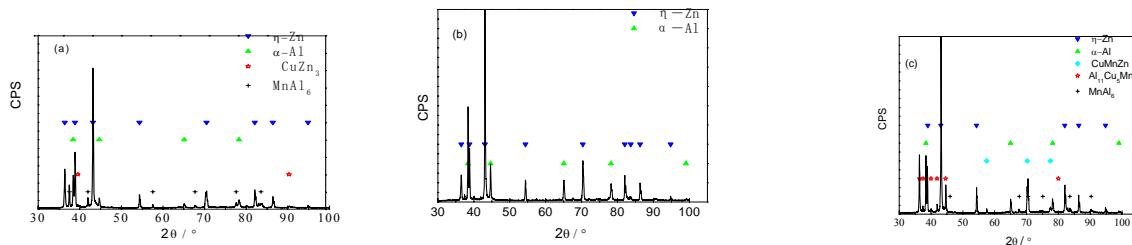


图 2 铸态 (a) 和喷射成形态 (b)、(c) 3.5%Mn- ZA35 合金的 XRD 图

Fig.2XRD pattens of casting(a) and spray forming(b) 、(c) 3.5%Mn- ZA35 alloy

铸态合金组织为粗大枝晶形态 (如图 1(a))。枝状的白色组织为初生的枝晶组织 α 相 (以铝为基的固溶体); 包围枝晶边缘暗灰色组织是 β 相 (以铝为基的固溶体), 及可能由 β 相共析转变而来的 ($\alpha + \eta$) 共析组织 (η 相为以锌为基的固溶体)。晶界的黑色组织是 β 与 η 组成的共晶体。XRD 结果表明, 铸态下合金的相组成主要有: η 相、 α 相和少量的 $MnAl_6$ 和 $CuZn_5$ (图 2(a))。铸态合金热处理后 (如图 1(b)) 枝晶组织粗化严重, 富锰相长大也很明显, 对合金性能是不利的。

利用喷射沉积制得的 ZA35 与铸态相比合金的组织明显致密化、均匀化, 晶粒细小 (图 1(c)), 这对合金的性能极为有利。由图 2(b)可知, 经喷射成形后, 合金组成相主要有 α -Al、 η -Zn, 铸态组织中块状富锰相 $MnAl_6$ 和化合物 $CuZn_5$ 对应的衍射峰强度线消失。没有发现独立的锰相和富锰化合物, 表明锰完全溶于基体中。喷射成形态合金热处理后的组织在扫描电镜下未发现明显变化, 其透射组织如图 1(d) 所示。可见析出相的形态较复杂, 除了有晶须状 (长度小于 250nm) 和颗粒状外, 还存在板条状和棱柱状等形态。结合 XRD (图 2(c)), 经热处理后, 合金的组成相除了含有 α -Al 和 η -Zn 外, 又析出了 $Al_{11}Cu_5Mn_3$ 、 $CuMnZn$ 和 $MnAl_6$ 硬质相。这

些富锰相的存在对合金力学性能特别是耐腐蚀性能有重要的影响。

2.2 铸态和喷射成形高锰 ZA35 合金的耐蚀性

利用 Tafel 公式外推法测定铸态高锰 ZA35 合金 (1[#])、喷射成形高锰 ZA35 合金 (2[#])、固溶时效处理的喷射成形高锰 ZA35 合金 (3[#]) 在不同温度 3.5%NaCl 溶液中的自腐蚀电位和自腐蚀电流，如图 3、4 所示。

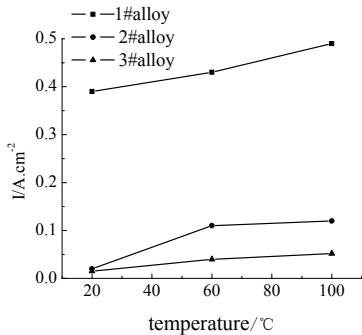


图 3 三种合金在不同温度的 3.5%NaCl 溶液中的自腐蚀电位
Fig.3 Corrosion potential of three materials in different temperature 3.5%NaCl solution

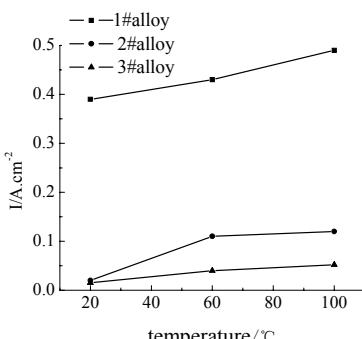
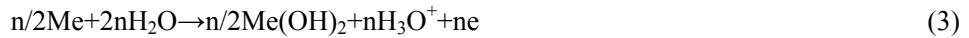
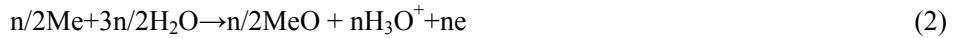


图 4 三种合金在不同温度的 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电流密度
Fig.4 Corrosion current density of three materials in different temperature 3.5%NaCl solution

由图 3、4 可见三种合金随着温度升高在 3.5%NaCl 溶液中均呈现出自腐蚀电位下降、腐蚀电流密度上升的规律，同时耐腐蚀性均按照铸态高锰 ZA35 合金 (1[#])、喷射成形高锰 ZA35 合金 (2[#])、固溶时效处理的喷射成形高锰 ZA35 合金 (3[#]) 顺序依次增加。温度升高后三种材料的自腐蚀电位均下降，这造成了腐蚀的推动力加大，引起腐蚀速度（电流密度）增加。

就腐蚀电化学的观点，对腐蚀机理的探讨属于有关引起晶间腐蚀的深层次细节问题。从性质和特征上看，晶间腐蚀属于局部腐蚀并和多电极系统在腐蚀介质中各相的电化学行为有关。引起晶间腐蚀的首要前提是，晶界相对晶粒在成分、组织和结构上有差异。这种差异在腐蚀电化学上看就构成了多项体系，为使晶界区以比晶粒有更快的腐蚀速度进行腐蚀和使晶界区沉淀相发生择优腐蚀选择合适的腐蚀电位创造了条件。本研究中三种合金，成分相同，差别在于成形方式和热处理状态，最终区别在于晶粒大小、组织以及晶界存在的析出相。含锰 ZA35 合金在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀时，合金上同时进行多个电化学反应。

阳极氧化反应:



阴极还原反应:



Me 代表金属元素 Zn、Mn、Al 等。在没有外加电流通过时，电极上无净电荷积累，即氧化反应速度 i_a 与还原反应速度 i_c 在绝对值上相等，并且等于自然腐蚀电流 I_k ，与此相对应的电位为自腐蚀电位 E_k 。

通过三种合金在不同温度下的极化曲线和求得的自腐蚀电位(图 3)和腐蚀电流密度(图 4)，结合合金成形状态、组织的差别，从合金化元素、晶粒大小及组织、固溶时效处理几方面讨论合金在 3.5%NaCl 溶液中的极化特性。

(1) 合金元素的影响

Al 作为 ZA35 合金的主要添加元素，其质量百分比高达 35%。室温下 Al 元素在 ZA35 合金中主要以 α 固溶体的形式存在，275℃时能够固溶 31.6% 的 Zn，有少量固溶于 η 相中，还有一少部分存在于晶界上。腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液时，Al 发生阳极极化电位上升，Zn 发生阴极极化电位下降，从而 Al 比 Zn 耐腐蚀。即发生 α 相作为阴极， η 相作为阳极而溶解的电化学腐蚀过程。在 ZA 合金中加入适量的 Cu、Mg 能使 Al 相钝化，改善 ZA 合金的腐蚀特性。另外 Cu、Mg 的加入细化了合金组织，一方面减少腐蚀穿透速率，另一方面使杂质分布更疏，降低杂质的有效浓度。此外，Cu、Mg 固溶于各相内的含量不同，从而改善了各相之间的电极电位，因而提高合金的耐蚀性。

(2) 晶粒大小及组织的影响

显微组织及其形态影响合金的耐腐蚀性能，对于过共晶 ZA 合金来说，固溶体 α -Al 的耐腐蚀性较二元或三元共晶强，细而致密的组织的耐腐蚀性较粗大的铸态组织好。因为二元或三元共晶是由不同的固溶体组成的，在腐蚀性介质中具有不同的电极电位产生电化学腐蚀。单一的固溶体一般容易产生均匀腐蚀，其腐蚀速度较电化学腐蚀慢^[6]。本研究中铸态组织粗大且存在共晶组织，喷射成形得到的合金晶粒细小，无共晶组织，耐蚀性能显著优于铸态合金。

(3) 固溶时效处理的影响

固溶时效处理，一方面会使合金组织向平衡组织转变。时效过程中合金组织逐渐向平衡状态转变，达到了晶粒细化并均匀化，合金元素在各相中分布均匀，减小各相之间的电位差；另一方面，在时效的过程中过饱和合金元素从基体中析出，形成新相 (CuMnZn 、 $\text{Al}_{11}\text{Cu}_5\text{Mn}_3$ 、 MnAl_6) 存在于基体与晶界上(图 5)，这些新相会降低晶界的活性，减小晶界与晶内的电位差，从而减小电化学腐蚀倾向。

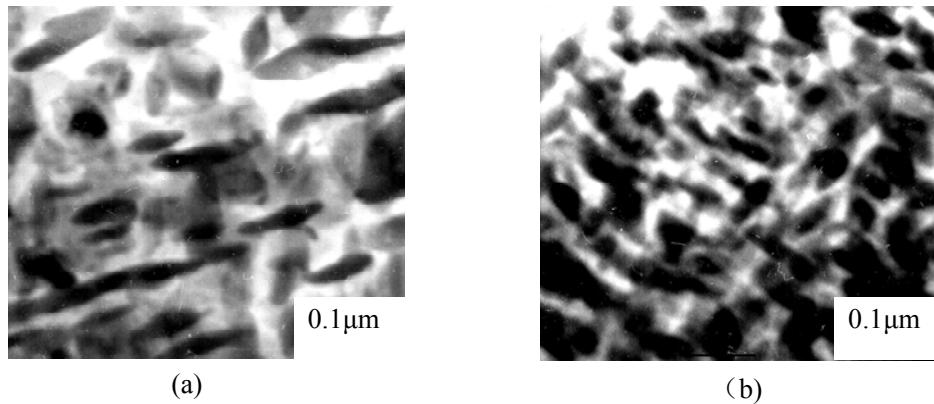


图 5 喷射成形合金时效 15h(a)、24h(b)TEM 像

Fig.5 TEM Images of Aged Spray Forming High Mn ZA35 Alloy (a)15h; (b)24h

此外，固溶时效前的喷射沉积体经热挤压致密化处理使基体产生了大量的位错等晶体缺陷，时效过程中，加速溶质原子扩散，其沉淀速度比在其未变形组织中快 100 倍以上^[7]，导致晶内产生大量弥散分布的含锰相。由于提高了晶内含锰相的体积分数，减少了向晶界扩散的溶质原子数，使晶界含锰相析出数量减少，降低了晶界与晶内的电位差，减缓了晶界沉淀相择优溶解的速度。

3. 结论

(1)用喷射成形法制备的 3.5%Mn-ZA35 合金组织细小均匀，与铸态组织相比，喷射成形合金组织中富 Mn 相消失，元素 Mn 溶入基体，固溶度大大提高。

(2) 盐雾介质温度升高，合金自腐蚀电位下降，腐蚀推动力加大，腐蚀电流密度增加。固溶时效处理的喷射成形态合金由于平衡组织转变和降低晶界活性的富锰相析出，耐蚀性较铸态合金好。

参考文献

- [1] 陈美玲, 葛继平, 丁立英, 等. ZA27 合金的耐蚀性能[J]. 中国有色金属学报, 1995(12): 136-140.
- [2] Devillers L P. The mechanism of aqueous intergranular corrosion in zinc-aluminium alloys[D]. Ph.D. Thesis, University of Waterloo, 1974.
- [3] 周明, 赵玉涛. Mn 对 ZA27 合金组织与性能的影响[J]. 江苏理工大学学报, 1998, 19(3): 136-140.
- [4] 赵沛廉. 锰对 ZA27 合金高温性能的影响. 材料科学与工艺[J], 1996, 4(3): 76-80.
- [5] 吴德枫, 刘敬福, 李荣德. 喷射成形高铝锌合金热处理工艺的研究[J]. 热加工工艺, 2007, 36(4): 49-51.
- [6] 刘秀忠, 杜红燕, 任旭芳, 等. 过共晶 ZA 合金焊缝的耐腐蚀性. 焊接[J], 2002(5): 13-15.
- [7] 张新明, 李慧中, 陈明安, 等. 热处理对 2519 铝合金应力腐蚀开裂敏感性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(10): 1743-1748.

Microstructure and Corrosion Resistance of As-cast and Spray Formed High Mn ZA35 Alloy

LIU Jing-fu^{1, 2}, LI Rong-de²

1. College of Material Science and Engineering ,Liaoning Technical University, Fuxin (123000)

2. College of Material Science and Engineering ,Shenyang University of Technology ,Shenyang (110178)

Abstract

During spray forming, a liquid metal stream is atomized into a spray of droplets by high-pressure gas jets and subsequently these atomized droplets are deposited and solidified on a substrate. The ZA35 alloy with 3.5% Mn is manufactured with spray forming technique using the optimized parameters . The microstructure and corrosion resistance of casting and spray forming ZA35 alloy are studied .It is indicated that the microstructures of spray formed high Mn ZA35 alloy distribute homogeneous and the grains are refined .The element Mn exists mainly in the form of Mn-enriched independent hard phase in or near the interfaces of grains of casting ZA35 alloy, but the Mn-enriched independent hard phases are not found in spray formed high Mn ZA35 alloy .The solid solubility of Mn in ZA35 matrix is shifted to a higher level by spray forming.. The corrosion reason is the prefer dissolution of η phase .Cast alloy corrosion rapidly because of the form of Mn-enriched independent hard phase which provides rapid channels for η phase dissolution. The solid solubility of Mn in ZA35 matrix is shifted considerably to a higher level by spray forming,so the potential difference between η phase and α phase is lowered .The corrosion trend of spray forming alloy with refined grain can be restrained considerably by the treatment of solid and aging..

Key words: spray forming; microstructure; high Mn ZA35 alloy; corrosion resistance

作者简介: 刘敬福 (1973-), 男, 辽宁沈阳人, 博士, 副教授, 研究方向为铸造合金新材料及成形新技术。