

鋁对鋅在95°C时再結晶的影响

李燮均 鄭兴世 程啟誠

(物理学系)

一、引言

为了提高电池鋅片的质量防止在热带亚热带气候下再結晶变軟,我們曾經研究了加鋁提高它的质量[1]。在这篇文章中我們介紹一下加少量鋁以后鋅的再結晶情形。

二、試样制备与实验方法

1. 試样制备

我們所用的鋅为电解純鋅,其成份見表1。鋁为技术純鋁,主要杂质为硅和鉄。加鋁的方法是:先把鋅熔融然后把鋁加入,用石墨棒攪拌,在600°C左右保温半小时。为了防止氧化,我們曾用 $ZnCl_2$ 复盖在熔液上,但由实验結果看来,不盖时氧化的影响不大,因此以后的实验中都沒有复盖层。鋁溶解后(实验証明鋁极易溶于鋅,我們配制时所加的鋁量与制成合金后化学分析的结果极相近。)鑄成 $6 \times 10 \times 100$ mm的錠。鑄模未經預热,把小錠鋸开成約为 $6 \times 10 \times 8$ mm的小块。为了去掉鑄錠組織把小块試样在350°退火二小时,金相观察看到在含鋁量稍高(> 0.1 wt%)时經退火鑄錠組織已消失,晶粒較均匀,在低含量时鑄錠組織尚未完全消除。因此我們在退火前对試样先加一些压形变,这样所得組織就均匀了。

表1

元 素	Zn	Pb	Cd	Cu	其 它
含 量	99.96	0.0368	极 微 量	0.00212	极 微 量

2. 金相观察用試样的制备

無論是退火状态的試样或者是加工以后的試样,金相观察前都用金相砂紙磨到四个“0”,然后用很細的氧化鋁抛光粉(氧化鋁粉粒度在 1μ 左右。)抛光,抛光后再沒有用电解抛光,就用腐蝕剂腐蝕。Samuel等[2]指出鋅經 $0-2\mu$ 大小氧化鋁粉抛光以后,表面有一层 1.7μ 厚的加工层。这个层很容易用腐蝕剂把它去掉。我們抛光結果观察到,如果抛光不小心就会出现孪生(照片1)。細心抛光就可以避免孪生的出现(照片2)。

金相观察所用的腐蝕剂为稀王水(成份比 $HN O_3:HCl:H_2O = 3:1:15$)。我們发现这样的腐蝕剂对于显出鋅中的鋁相及共晶組織很灵敏。

3. 加工方法

退火后的试样在材料试验机上加压, 形变度为 $\sim 50\%$ 。

4. 硬度的测量

由于我们需要在一个试样上测量在 95°C 退火过程中硬度的变化, 因此每次只测量二点的硬度。因为压形变后样品各点硬度有差别, 因此测量时一点取在样品的靠近中央部份, 一点取在靠近边上。

5. X光照相

由于我们试样较大, 用X光分析再结晶时, 把试样放着不动, 照它的德拜相。

三、实验结果

1. 退火状态时含铝量不同锌合金的硬度

图1是不同含铝量锌合金的硬度。可以看出在含铝量小时, 硬度随着铝的含量增加而增加。到达一定值以后($0.37\text{wt}\%$)铝的含量增加硬度不再增加。显然, 可以认为达到 $0.37\text{wt}\%$ 时, 铝的含量达到饱和。这在显微镜下观察时也可以看到。照片1是含 $0.30\text{wt}\%$ 铝时的情形, 可以看出它是单相的固溶体。照片2量含铝量超过饱和度不多, 可以看到有铝相析出。当铝的含量较高一些时在晶粒边界上, 到处都可以看到共晶组织[3]出现(照片3)。

在我们对含少量铝的锌合金研究中发现晶粒大小对未加工状态的合金硬度有显著的影响[4], 因此在我们测量退火状态硬度时以及以后的实验中, 不同含铝量的锌合金尽可能使它们晶粒大小差不多。表2是我们后面所引用的资料中所用试样的晶粒大小。

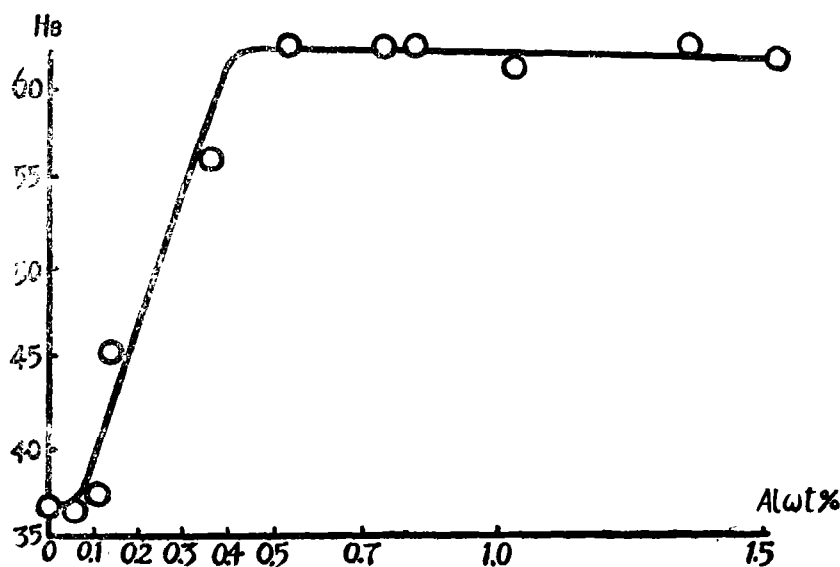


图1. 退火后锌中含铝量与硬度的关系

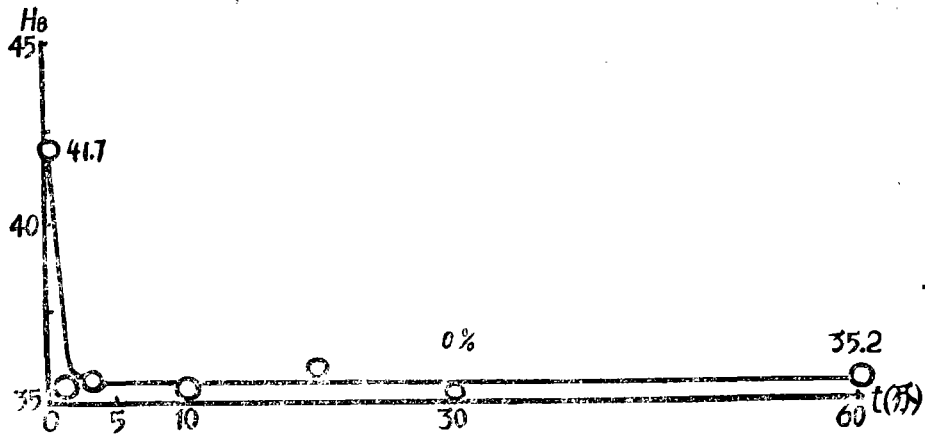


图 2. 电解纯锌变形后在90°C退火时硬度的变化

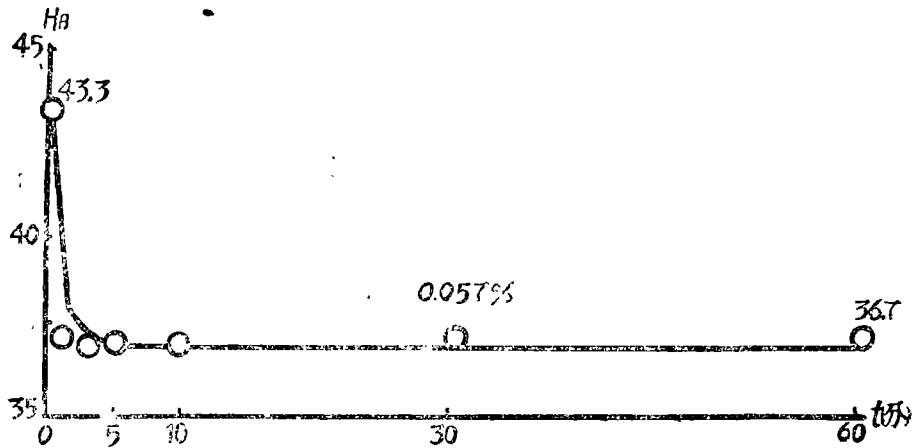


图 3. 含0.057Wt%Al的锌铝合金变形后在95°C退火时硬度的变化

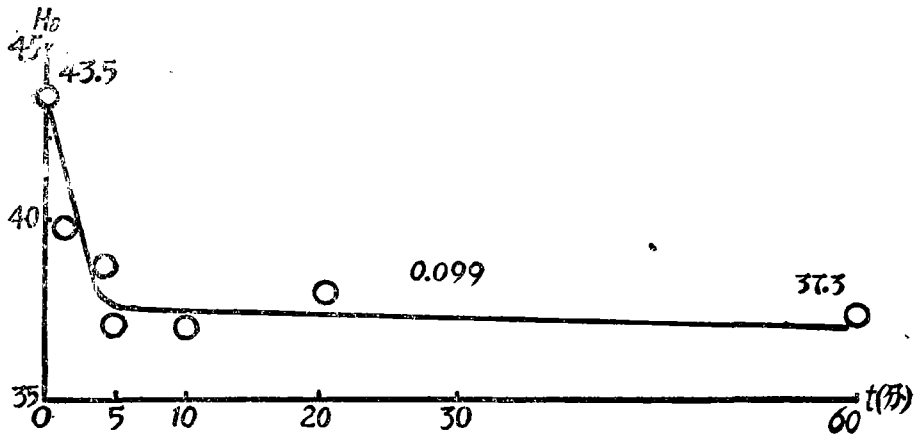


图 4. 含0.099Wt%的锌铝合金变形后在95°C退火时硬度的变化

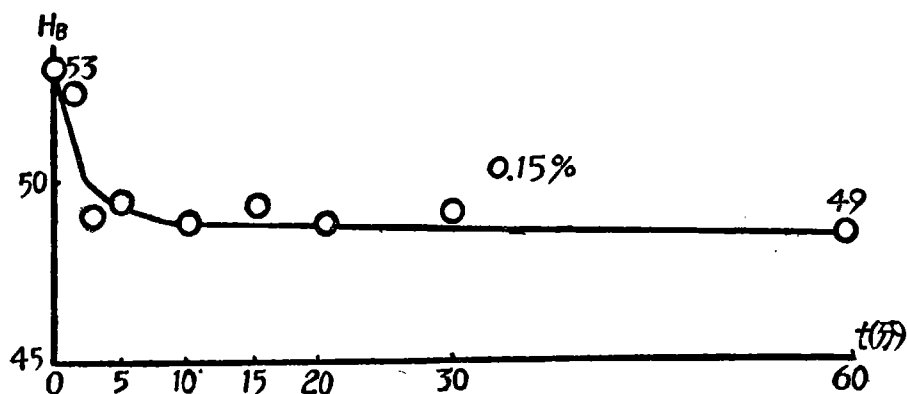


图5. 含0.15Wt%铝的鋅鋁合金形变后在95°C退火时硬度的变化

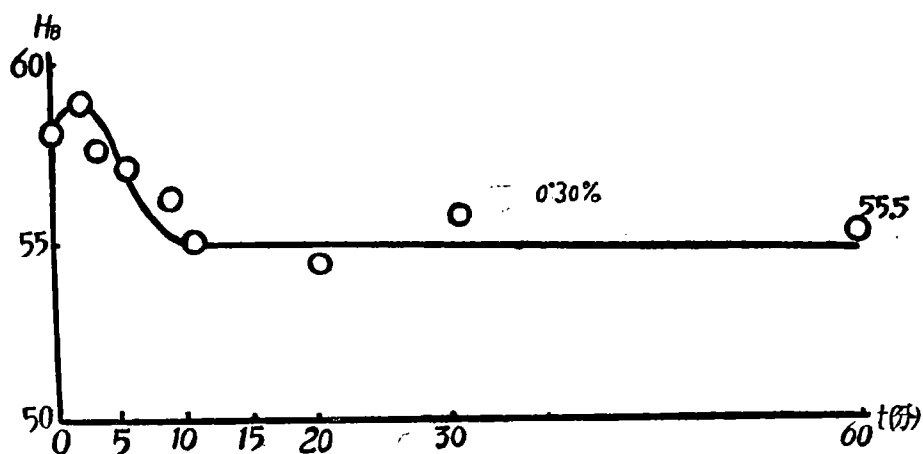


图6. 含0.30Wt%铝的鋅鋁合金形变后在95°C退火时硬度的变化

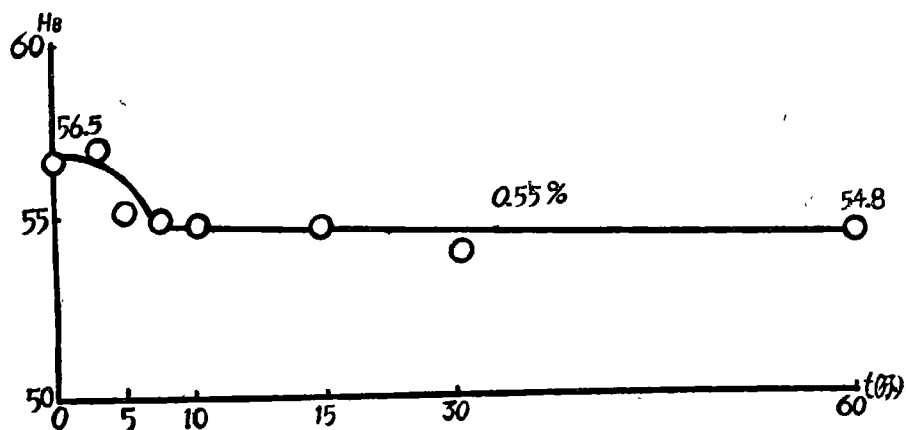


图7. 含0.55Wt%铝的鋅鋁合金形变后在95°C退火时硬度的变化

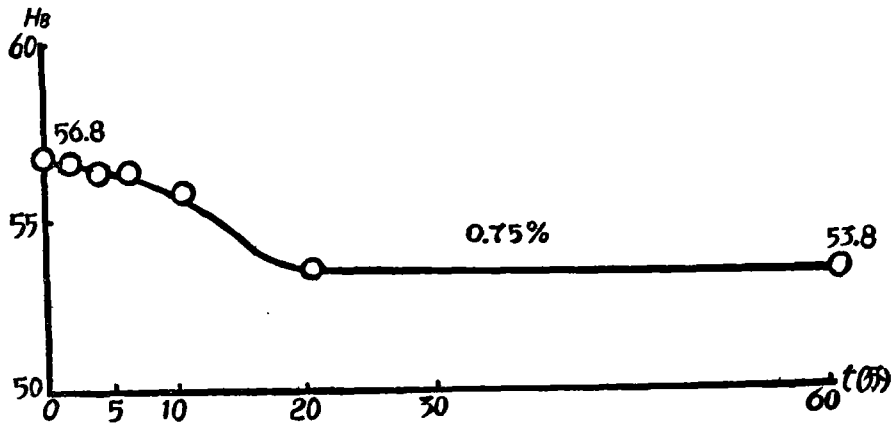


图 8. 含0.75Wt%铝的锌铝合金形变后在95°C退火时硬度的变化

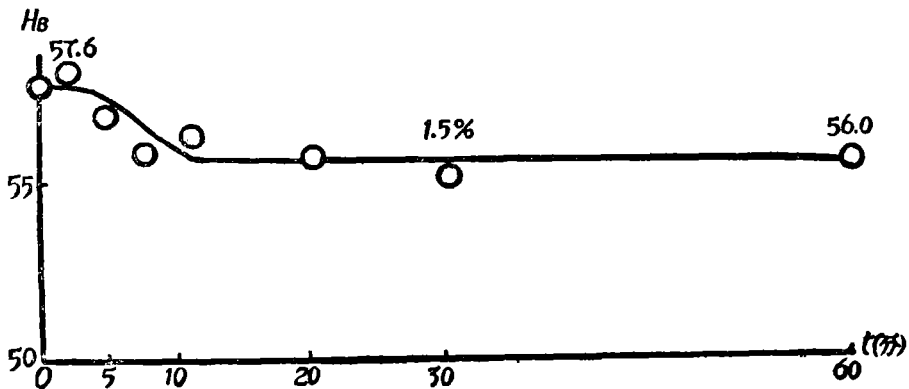


图 9. 含0.75Wt%铝的锌铝合金形变后在95°C退火时硬度的变化

表 2

试样编号	A ₀	AP ₁	AP ₂	AP ₃	AP ₄	AH ₁	AH ₂	AH ₃	PH ₄	AH ₅
含铝量 wt%	0	0.057	0.099	0.150	0.300	0.550	0.725	0.750	0.960	1.50
晶粒大小Φ (10 ⁻¹ mm)	6.5	4.5	4.2	4.0	4.0	3.5	3.2		3.0	3.0

2. 退火过程硬度的变化

图2,3,4,5,6,7,8,9分别为含铝量是为0, 0.057, 0.099, 0.150, 0.300, 0.550, 0.750, 1.50 wt%的锌合金压形变以后在95°C退火时硬度变化的曲线。可以看出在含量低时(<0.1 wt%)锌合金在退火小于五分钟内完全或差不多完全恢复到加工前的值。X光的結果中也明显的看到清晰的衍射点。对于純鋅甚至在加工以后也可以看到清晰的

衍射點，德拜綫並不連續。在含量為0.15wt%可以看到退火一小時以後硬度仍然沒有恢復到未變形時的值。X光照片上觀察到有一些清晰的衍射點，但是背景的德拜綫還是連續的一條。

在含量稍高時，由於變形過程鋁發生吸附現象^[3]這就使得情況複雜起來。變形以後合金的硬度反而較退火時小，在退火過程中硬度還是下降但降得不多。

3. 金相觀察的結果

照片4,5,6,7分別為含Al為0, 0.057, 0.300, 0.750wt%鋅在變形後的顯微照片。試樣的變形為~30%。在含鋁量為0時照片可以看到清晰的變生的痕跡，背景較清晰，含量在0.057%、0.30%時背景較模糊，看來它與晶粒碎化有關，在鋁含量較高，退火狀態下邊界上有鋁相析出時，變形以後原來邊界的輪廓似乎仍保留，晶粒內看到有規則的條紋，可能是孪生。（照片7）

在95°C退火5分鐘內除純鋅外其餘都看不出有明显的再晶粒，雖然圖案有些變化，純鋅在5分鐘以後已清楚地可以看到再結晶晶粒（照片8），含0.057wt%鋁的合金中在7分鐘以後已能看到一些再結晶晶粒，但還不清楚，退火二小時後晶粒可以看得很清楚（照片9）。含鋁量為0.30wt%在四小時以後才差不多達到同樣的圖案（照片10），含量較高時退火四小時仍然看不到清楚的再結晶圖案，照片11為含量是0.750wt%退火四小時後的顯微相。

4. X光的結果

前面已經提過在鋁含量 $<0.1\text{wt}\%$ 時退火一小時已看到清楚的衍射點，德拜綫已經不連續。在含量稍高時退火一小時以後只看到一些清晰的斑點，但背景的德拜綫還是連續的。隨著鋁含量增加這種清晰的點逐漸減小，到含鋁量達到0.3wt%以後退火一小時後，X光照片差不多只有極少的不太強的點，背景為連續的德拜綫。

四、討論與結論

（1）我們由含鋁量硬度曲綫及金相觀察來判斷鋅中鋁溶解度的結果與別的作者^[5]所得結果不同。Hansen根據一批作者的資料認為最合理的數據在室溫時鋁在鋅中溶解度為0.05wt%，而我們得到為0.37wt%左右。為什麼會產生這個差別呢？我們估計有兩種可能：一種是由於雜質原子存在使溶解度有改變，但更可能的是由於我們冷卻速度比較快，雖然我們沒有查到該書中所引作者的原來文獻，但我們估計他的冷卻速度要較我們慢得多。

（2）除純鋅外我們無論從硬度、金相或X光結果都沒有觀察到加鋁後的鋅在室溫下很快發生再結晶，在95°C退火時，很明顯，鋁的存在推遲了再結晶的速度，雖然我們的結果中還難於推斷它究竟是影響的是再結晶的孕育期還是長大速度。

（3）從退火時硬度變化的曲綫來看，在鋁含量超過飽和點（~0.37wt%）以後退火過程中的變化與鋁含量的增加無關。從金相觀察及X光結果中我們也得到類似的結果。

五、感 謝

在我們工作過程中得到廣州鋅片廠的大力支持，供給我們材料，幫助我們進行化學分析，幫助我們加工，對此我們表示衷心的感謝。我們還感謝實驗室劉瑞群同志為我們拍一部分显微照片。

參 考 文 獻

- [1] 陳炳煥、李燮均：中大學報（1959）第三期，91
- [2] L.E.Samuels and G.R.Wallwork: J.Inst.met.86（1957-58），43.
- [3] 引自 杜爾金等著《有色金屬與合金的組織與性能》中譯本高教出版社出版P.380
- [4] 李燮均、程居誠、鄭興世：中大學報（本期）
- [5] 引自 Hansen: Constitution of Binary alloys（1958） P.150.

THE INFLUENCE OF AI ON THE RECRYSTALLIZATION CHARACTER OF Zn AT 95°C

Li Shih-chun Cheng Hsing-shih Cheng Chi-cheng

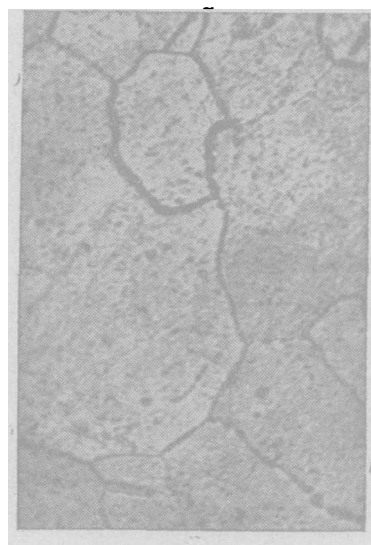
Abstract

Using micrographic, X-ray and hardness testing analysis, we have studied the recrystallization character of Zn, containing small quantity of Al(0.05-1 wt%), at 95°C. We observed that within the region of solubility, the retarding effect of Al on the recrystallization process increases with the quantity of Al. When the quantity of Al exceeds the solubility, the retarding effect is independent to the variation of quantity. The result is same as we studied on the effect of quantity of pb on recrystallization character of Zn.



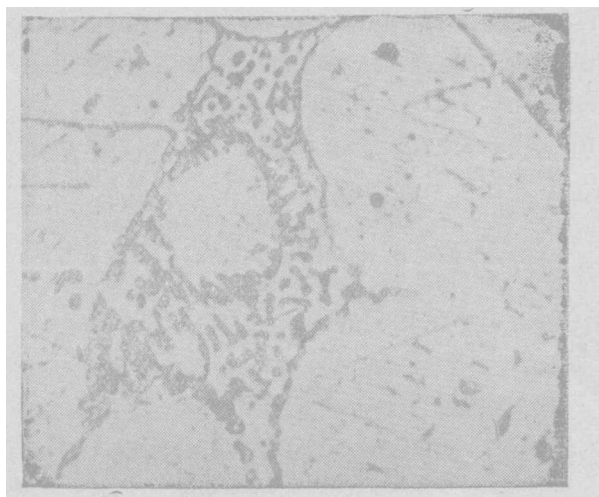
照片 1

×100



照片 2

×100



照片 3

×250



照片 4

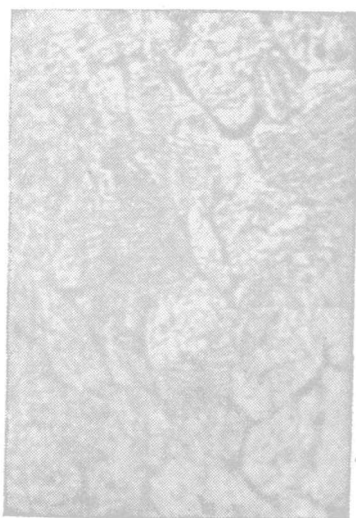
×100



照片 5 $\times 100$



照片 6 $\times 100$



照片 7 $\times 100$



照片 8 $\times 100$

照片 9 $\times 100$ 照片 10 $\times 100$ 照片 11 $\times 100$