

文章编号:1000-582X(2004)08-0052-05

ZK60 镁合金铸态显微组织分析*

麻彦龙,左汝林,汤爱涛,张静,潘复生

(重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400030)

摘要:作为高强度变形镁合金研究的基础工作,较系统研究了ZK60镁合金的铸态组织。光学显微分析表明,铸态组织中存在很明显的枝晶;有相当数量的共晶组织沿晶界或枝晶边界断续分布。差热分析(DSC)表明,在加热和冷却速度分别为15 K/min和10 K/min时共晶组织的熔化温度为345℃,凝固析出温度为328.7℃。X-衍射分析初步确定,在铸态ZK60镁合金中主要有 α -Mg, MgZn, MgZn₂ 3种合金相。透射电子显微分析发现,共晶组织类型、组成和分布具有多样性,选区电子衍射花样标定共晶组织主要由 α -Mg和MgZn两相构成。

关键词:ZK60镁合金;铸态显微组织;共晶组织
中图分类号:TG113.12

文献标识码:A

ZK60为高强度变形镁合金,其主要合金成分为5.0~6.0 wt% Zn, 0.3~0.9 wt% Zr^[1]。国内外的报道主要集中在塑性变形以及超塑性研究方面^[2-3],其铸态组织相关的报道很少。众所周知,铸态组织对后续的热处理及塑性变形过程有很大的影响。另外,由于Mg-Zn二元相图比较复杂,凝固过程中发生的相变存在多种表述^[4-6],因此,弄清楚铸态组织的基本情况将对热处理工艺的制定、加工参数的确定有重要指导意义。笔者较系统地研究了ZK60镁合金铸态组织,旨在为该合金的成分优化、合金相控制及力学性能的进一步提高提供理论依据。

1 实验方法

研究使用从东北轻合金厂购买的ZK60铸锭,直径为 $\Phi 129$ mm,其合金成分见表1,表中数值为重量百分数(wt%)。

表1 实验用镁合金的合金成分 %

Zn	Zr	Fe	Ni	Mg
5.6	0.54	≤0.003	≤0.002	余量

1.1 取样

用线切割机从铸锭上取样。从铸锭中心至边缘共取4个样,规格为15 mm×15 mm×17 mm。

1.2 金相实验

将取下的试样在Al₂O₃水砂纸上磨成镜面,然后

机械抛光。使用了两种腐蚀剂进行金相观察:1)4% HNO₃酒精,腐蚀时间10 s;2)苦味酸,苦味酸腐蚀剂的配比为:苦味酸1.5 g,乙醇25 mL,乙酸5 mL,水10 mL,腐蚀时间4 s。

1.3 X-衍射分析

实验仪器为D/max-1200X-衍射仪。X-衍射扫描角度为10~90°,扫描速度为1°/min。

1.4 透射电子显微分析

实验仪器为TECANI20透射电子显微镜。透射电镜用薄膜试样采用双喷电解抛光制备,电解液为30%硝酸+70%无水乙醇,电流130 mA,工作温度-40~-45℃,采用液氮冷却。

1.5 差式量热扫描分析

实验仪器为STA449C热分析仪。加热速度15 K/min,最高加热温度680℃,在此温度保温15 min之后冷却,冷却速度10 K/min,通氩气保护。

2 实验结果

2.1 铸态组织的微观形态

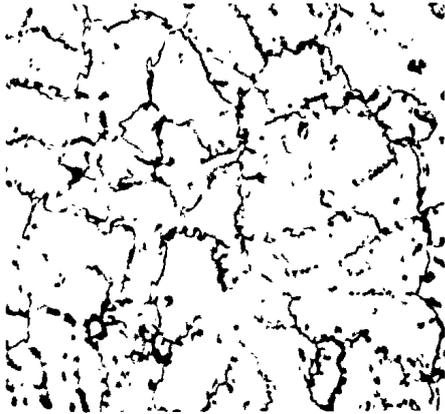
图1为铸态ZK60镁合金的金相形貌。从硝酸腐蚀的照片(a)中可以看出,共晶产物沿晶界或枝晶边界断续分布,在晶内也有少量黑色质点。从苦味酸腐蚀的照片(b)中也可以看到沿晶界或枝晶边界断续分

* 收稿日期:2004-04-15

基金项目:国家高科技研究发展计划(863计划)资助项目(2001AA331050)

作者简介:麻彦龙(1978-),男,甘肃庆阳人,重庆大学硕士研究生,从事镁合金合金相的研究。

布的粗大的共晶产物,但共晶产物并不是连续的片,在其中心有白色相,可能是基体组织也有可能是第二相。



(a) 硝酸腐蚀(×100)



(b) 苦味酸腐蚀(×200)

图 1 铸态 ZK60 镁合金的金相形貌

2.2 X-衍射分析和透射电子显微分析

图 2 为 X-衍射分析图谱,标定之后发现主要有 α -Mg, MgZn, MgZn₂ 3 种衍射峰。

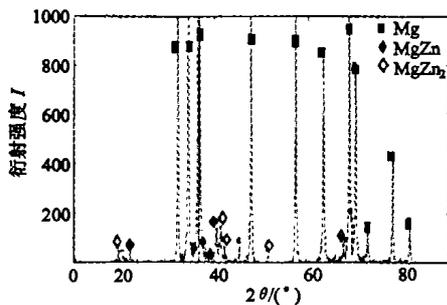


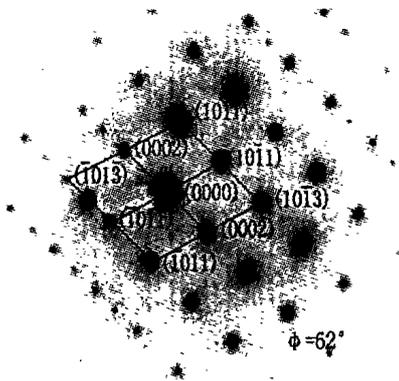
图 2 铸态 ZK60 镁合金 X-衍射分析

图 3 为用透射电镜获得的显微照片和衍射图谱。(a) 照片所示形貌在视场内大量存在,可以看出其表面干净,没有明显的析出物和其他组织,对相应的电子衍射斑进行标定为镁基体,它属于六方晶系, $a = 3.2 \text{ nm}, c = 5.2 \text{ nm}$; 标定结果如图 3(b) 所示,其中入射光束的方向 $B = [0 \bar{1} 1 0]$ 。在视场中还发现了(c) 照片所示形貌,对比可以看出该组织明显不同于基体组织,长块状白色组织呈骨骼状分布在灰色的不规则基体上,且组织比较粗大。对其相应的电子衍射斑进行标定为镁基体和 MgZn 的两相组织, MgZn 也具有六

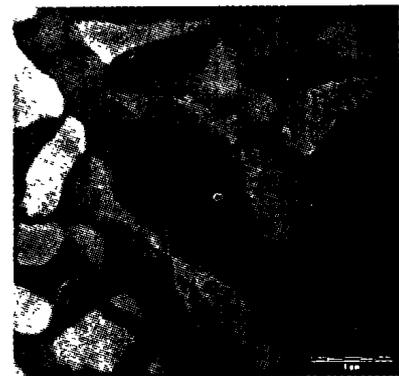
方晶系的结构, $a = 25.66 \text{ nm}, c = 18.18 \text{ nm}$, 标定结果如图 3(d) 所示,对基体而言入射光束的方向 $B_M = [0 \bar{1} 1 0]$, 对 MgZn 第二相而言入射光束的方向 $B_\theta = [4 13 \bar{1} 7 8]$ 。



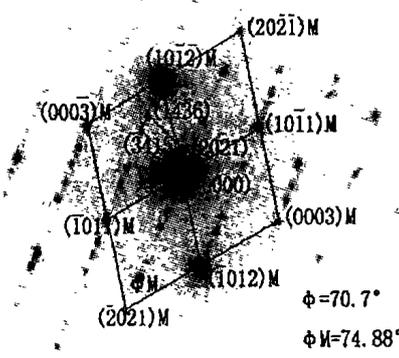
(a)



(b)



(c)



(d)

图 3 铸态 ZK60 镁合金透射电子显微照片和衍射图谱

图4是铸态ZK60镁合金中共晶组织的其他形态的TEM照片。从这些照片中可以看出共晶体的黑色相在固溶体晶粒之间沉积一薄层或片状,而灰色相和基体混在一起,这是典型的离异共晶的特点。其形成原因是:在非平衡冷却过程中,当过冷度很小,结晶进行很缓慢时,或两相之间没有促进形核的作用时,共晶中的两相 α 和 β 相可以各自独立的生核和长大,最后 α 相和先析的 α 晶体相互混在一起,这样共晶组织中的两相好象被分离似的,故而称为离异共晶。值得注意的是铸态ZK60镁合金中共晶组织具有多样性:它们既可以出现在晶内(见图4(a))也可以出现在晶界(见图4(b));它们的形态也有谷穗状(见图3(c))和条状(见图4)等多种情况;另外,实验还在共晶区域拍到了很多由多套斑点组成的电子衍射斑,这从另一个方面说明,共晶的组成也是多样的,笔者也只确定了其中的一种物相,即MgZn相,对于共晶组织更为详细的研究还在进行之中。



(a)



(b)

图4 铸态ZK60镁合金中共晶组织的其他形态

2.3 差热分析

图5为ZK60镁合金铸态在熔化及凝固过程中的差热曲线。加热速度15 K/min,最高加热温度680℃,在

此温度保温15 min之后冷却,冷却速度10 K/min。当温度升高到345℃时有一个吸热峰,可见有低熔点物质在此熔化,对照相图可知这正在Mg-Zn的共晶点(348℃)温度范围之内。当加热到641℃时完全熔化。凝固过程与熔化完全对应,在328.7℃时有一个析出放热峰,与345℃的吸热峰相对应,619℃也有一个放热峰,与641℃的吸热峰相对应。

图6是固溶(380℃保温12 h+510℃保温12 h)后ZK60镁合金熔化的差热曲线。由图可以看出,经过固溶处理之后,在共晶点(348℃)温度范围之内没有发现明显的吸热峰,说明共晶组织基本消除,整个组织恢复到平衡状态的一相均匀组织。

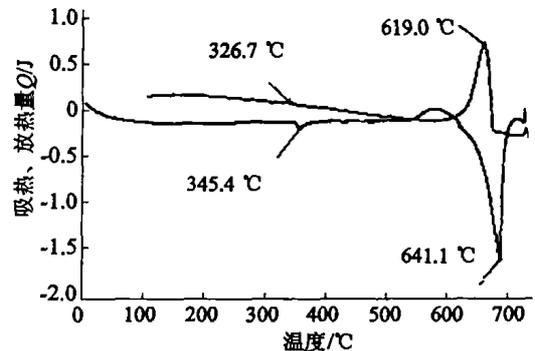


图5 铸态ZK60镁合金熔化及凝固的差热曲线

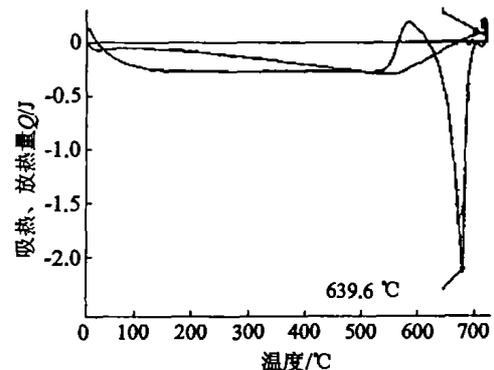


图6 固溶后ZK60镁合金熔化的差热曲线

3 讨论

3.1 铸态ZK60镁合金晶界富Zn相分析

ZK60镁合金中Zn的含量只有5.6%,远不及共晶点的Zn含量,那么单从Mg-Zn二元相图^[7]来看ZK60镁合金应该只有 α -Mg和二次析出的MgZn。但X-衍射分析确定在铸态ZK60镁合金中却有 α -Mg, MgZn, MgZn₂ 3种合金相,且光学显微分析和电子显微分析均在晶界或枝晶边界发现了粗大的共晶MgZn相。这可能与成分过冷和非平衡冷却有关^[8]。Zn的合金分配系数 $K < 1$,所以在凝固过程中随着枝

晶干的长大,在凝固前沿不断有 Zn 原子被排出,富集在晶界或枝晶的边界,可以满足共晶反应的要求,最终在晶界或枝晶边界形成大量共晶组织 MgZn 相。

然而,有研究对 ZK60 镁合金铸态情况下晶界富 Zn 相是何种物相持不同的观点。北京航空材料研究所的张少卿等人对 ZK60 合金的相组成和微观形态做了较全面的研究,见文献[1]。透射电镜观察表明,在铸态下,晶界上有大块的相聚集,在富 Zr、Zn 区也有大块相聚集,并用电子衍射测定为 Zn_2Zr_3 和 $MgZn_2$ 相。L. Y. Wei 等人^[9]研究了铸态 Mg-9Zn 合金的显微组织,观察到在晶界和枝晶边界有大量块状物分布。选区电子衍射分析表明该块状物主要是 Mg_7Zn_3 ($Mg_{51}Zn_{20}$)。研究还表明 Mg_7Zn_3 ($Mg_{51}Zn_{20}$) 在 325~317 °C 之间要发生分解,分解产物为薄片状的 MgZn 相,颗粒状的 $MgZn_2$ 相和 α -Mg; MgZn 相在分解的前期形成,而 $MgZn_2$ 相和 α -Mg 在分解的后期形成。需要指出的是 L. Y. Wei 等人的研究虽然不是针对 ZK60 镁合金进行的,但该研究告诉我们,ZK60 镁合金铸态情况下晶界富 Zn 相存在多种形态的可能性。

3.2 $MgZn_2$ 相形成条件的推测

虽然未能通过透射电子衍射分析确定 $MgZn_2$ 的存在,但在 X-衍射分析中却发现了较强的 $MgZn_2$ 的衍射峰,因此有必要对其形成条件进行推测。根据相图只有 Zn 在 Mg 中的质量百分比达到 83.9% 才会形成 $MgZn_2$,而 ZK60 镁合金中的 Zn 远低于该水平,似乎不会形成 $MgZn_2$,但应该注意两点:其一, $MgZn_2$ 是 Mg-Zn 系中最稳定的化合物;其二,在 $MgZn$ 相形成过程中,在凝固后期残余液相被周围的固相所封住,Zn 原子不断的被排入这部分液相中,Zn 原子的浓度不断攀升,在攀升过程中首先要达到共晶点的浓度,但可能此时温度还没有降到共晶温度,所以不发生共晶反应,最终使 Zn 原子的浓度达到 $MgZn_2$ 的浓度,在温度降到 588 °C 时形成 $MgZn_2$ 。综上分析, $MgZn_2$ 的形成条件有二:从形成时间上讲, $MgZn_2$ 只会出现在凝固的末期,因为只有凝固末期 Zn 原子的局部浓度才可能达到很高;从形核位置上讲, $MgZn_2$ 只会出现在凝固末期被封住的极少量的液相内或枝晶间的缝隙中,这是合金元素偏析的结果。另外,从文献[9]可知 Mg_7Zn_3 ($Mg_{51}Zn_{20}$) 在 325~317 °C 之间分解得到 $MgZn_2$ 也不是没有

可能。

4 结 论

1) 铸态 ZK60 变形镁合金铸态组织中存在大量共晶组织,共晶组织主要由 α -Mg 和不规则形状的 $MgZn$ 相组成。

2) 共晶组织具有多样性,它们既可以出现在晶界也可以出现在晶内,它们的形态也有谷穗状和条状等多种情况。

3) 在加热和冷却速度分别为 15 K/min 和 10 K/min 的条件下,共晶组织加热溶解峰值温度为 345 °C;凝固析出峰值温度为 328.7 °C;均低于 Mg-Zn 二元共晶析出温度 348 °C。

4) 在铸态 ZK60 变形镁合金的 X-衍射谱中主要有 α -Mg, MgZn, $MgZn_2$ 3 种衍射峰。

参考文献:

- [1] 张少卿. MB15 镁合金的相组成及其微观形态[J]. 金属学报, 1989, 25(6): A346 - A351.
- [2] GALIYEV A, KAIBYSHEV R. Microstructure evolution in ZK60 magnesium alloy during severe plastic deformation[J]. Materials Transactions, 2001, 42(7): 1 190 - 1 199.
- [3] WATANABE H. Superplasticity in a ZK60 magnesium alloy at low temperatures[J]. Scripta Materialia, 1999, 40(4): 477 - 484.
- [4] 轻金属材料加工手册编写组. 轻金属材料加工手册[M]. 北京:冶金工业出版社, 1979. 172 - 173.
- [5] 波尔特诺伊 K N, 列别杰夫 A A. 镁合金手册[M]. 北京:冶金工业出版社, 1959. 77 - 85.
- [6] 有色金属及其热处理编写组. 有色金属及其热处理[M]. 北京:国防工业出版社, 1981. 144 - 146.
- [7] 刘正, 张奎. 镁基轻合金理论基础及其应用[M]. 北京:机械工业出版社, 2002. 50 - 52.
- [8] 吕新宇, 王国军, 刚建伟. 提高 MB15 合金挤压型材力学性能的研究[J]. 轻合金加工技术, 2000, 28(6): 22 - 24.
- [9] WEI L Y, DUNLOP G L, WESTENGEN H. The intergranular microstructure of cast Mg-Zn and Mg-Zn-Rare earth alloys[J]. Metallurgical and Materials Transaction, 1995, 26A: 1 947 - 1 955.

Analysis of microstructure of as-cast ZK60 magnesium alloy

MA Yan-long, ZUO Ru-lin, TANG Ai-tao, ZHANG Jing, PAN Fu-sheng

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Microstructure of as-cast ZK60 magnesium alloy is studied. Optical microstructure analysis shows that the microstructure of as-cast ZK60 magnesium alloy does not distribute uniformly and there are lots of dendrite crystals as well. The differential scanning calorimeter (DSC) analysis indicates that the melting point temperature and separating out temperature of eutectic are 345 °C and 328.7 °C respectively at heating and cooling rates of 15 K/min and 10 K/min. Three alloy phases, α -Mg, MgZn and MgZn₂ are found in the x-ray diffraction (XRD) analysis. The transmission electron microscopy (TEM) observation shows that the eutectic is diversified in terms of type, component and distribution. The selected area diffraction pattern (SADP) proves that the components of the eutectic are mainly α -Mg and MgZn.

Key words: ZK60 magnesium alloy; microstructure of as-cast alloy; eutectic

(编辑 李胜春)

~~~~~  
(上接第 42 页)

## Application of liquid crystal display in the field of dynamic wave display

LUO Le<sup>1,2</sup>, YANG Hao<sup>1</sup>, PENG Yong-jun<sup>3</sup>

(1. College of Electrical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. Department of Electrical Engineering, Chengdu Electromechanical College, Chengdu 610031, China;

3. Department of Physics and Electronic Information Engineering,  
Western Chongqing University, Chongqing 402168, China)

**Abstract:** It is a very important task that using a liquid crystal display module to replace the computer monitor and realizing the dynamic display of wave and data without dithering. The paper describes the way to process sampling data using synchronous technology, to transform data and to find unknowable coordinate. The transforming of address and the drawing of wave and the scrolling of wave are introduced. The dots link up with each other and the wave has no dithering. The dynamic wave and static parameter can coexist. The engineering application shows that the method is effective and economical.

**Key words:** synchronous technology; dynamic display; sample data; point data; draw dot

(编辑 李胜春)