

# 铸态、挤压态和快速凝固态 ZK60 镁合金微观组织及压缩性能

Microstructure and Compression Properties of As-cast, As-extruded and Rapid Solidified ZK60 Magnesium Alloy

王敬丰<sup>1,2</sup>, 魏怡芸<sup>1</sup>, 吴 夏<sup>1</sup>, 潘复生<sup>1</sup>, 汤爱涛<sup>1</sup>, 丁培道<sup>1</sup>

(1 重庆大学 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400044;

2 燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

WANG Jing-feng<sup>1,2</sup>, WEI Yi-yun<sup>1</sup>, WU Xia<sup>1</sup>, PAN Fu-sheng<sup>1</sup>,  
TANG Ai-tao<sup>1</sup>, DING Pei-dao<sup>1</sup>

(1 National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2 State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

**摘要:** 采用铜模喷铸的方法制备得到快速凝固态 ZK60 镁合金, 并通过 X 射线衍射仪、扫描显微镜和能谱分析仪对铸态、挤压态和快速凝固态 ZK60 镁合金的组织结构及相的组成进行表征。结果发现: 快速凝固态 ZK60 镁合金的组织均匀细小, 并且样品中弥散分布着颗粒状的 MgZn 相, 除此之外, 该合金中还存在尺寸较大的富 Zr 共晶团。通过压缩实验发现, 快速凝固态 ZK60 镁合金具有高强度, 其压缩断裂强度达到 444MPa, 远高于铸态和挤压态。

**关键词:** 快速凝固; 镁合金; 压缩性能

中图分类号: TG146.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)08-0032-04

**Abstract:** Rapid solidified ZK60 magnesium alloy was prepared by copper mold casting. The microstructure of the as-cast, as-extruded and rapid solidified ZK60 magnesium alloys were analyzed by X-ray diffractometer(XRD) and scanning electron microscope(SEM). The results show that the microstructure of rapid solidified ZK60 magnesium alloys are refined and MgZn phases in dispersed particles are uniformly distributed in the matrix. In addition, the eutectic microstructure with high Zr content can be found in the matrix. The compression strength of rapid solidified ZK60 magnesium alloys were higher than those of as-cast and as-extruded conditions, *e. g.* an ultimate strength of 444MPa in rapid solidified ZK60 magnesium alloys.

**Key words:** rapid solidification; magnesium alloy; compression property

近年来, 随着航空航天及汽车等领域的快速发展, 对材料的轻质高强性能提出了越来越高的要求。镁合金具有密度低、比强度高、抗冲击、易回收、散热好、电磁屏蔽性好以及资源丰富等优点, 在电子电器、汽车、航空航天及兵器等领域有着广阔的应用前景<sup>[1,2]</sup>。ZK60 镁合金是镁合金中广泛运用的含钕变形镁合金, 挤压变形后 ZK60 镁合金室温抗拉强度达到 350MPa, 是商用镁合金中强度最高的一种<sup>[3,4]</sup>。然而镁合金的综合力学性能仍然较差, 这在一定程度上阻碍了镁的广泛运用。现阶段, 人们致力于通过各种方法改善镁合金的力学性能, 总结起来可以分为两类, 第

一类是通过合金化的方式提高镁合金的力学性能, 根据目前的文献报道, 通过添加不同 RE 元素的镁合金, 并配合相应的变形工艺及热处理可显著提高镁合金的力学性能<sup>[5-7]</sup>。第二种方法则是通过改进制备方法及加工工艺来改善镁合金的力学性能。其中通过快速凝固工艺制备得到的非平衡态的镁合金具有极高的强度, Kawamura Y<sup>[8]</sup>等人通过快速凝固的方法得到了具有长周期堆砌结构的准晶相的 Mg-Zn-Y 合金, 其拉伸屈服强度达到 610MPa, 而通过快速凝固得到的镁基非晶合金强度甚至超过 1000MPa<sup>[9-11]</sup>。

本工作通过快速凝固的方法制备 ZK60 镁合金,

研究快速凝固对 ZK60 镁合金的组织结构及力学性能的影响,并为制备具有实际应用前景的高性能的镁合金材料提供支持。

## 1 实验方法

实验用 ZK60 镁合金的成分(质量分数/%)为 5.6 Zn, 0.57 Zr, 余量为 Mg。合金所用原料为高纯度的 Mg 锭, Zn 锭及 Mg-Zr 中间合金,通过半连续铸造方式得到直径为 92mm 的铸态 ZK60 镁合金样品,浇铸过程中所用的保护气体为  $\text{SF}_6$  与  $\text{CO}_2$  的混合气体。将铸态 ZK60 镁合金机加工成  $\phi 80\text{mm}$  的挤压坯,并在  $390^\circ\text{C}$  下进行 12h 的均匀化处理,然后在电阻炉内加热到  $400^\circ\text{C}$  保温 1.5h 后挤压得到直径为 16mm 的棒材。挤压比为 25。以挤压棒材的中心部位为原料,在氩气保护条件下,通过感应熔炼将其重熔,并结合喷铸技术将合金浇入水冷铜模中,制备出尺寸为  $\phi 3\text{mm} \times 50\text{mm}$  的圆柱状快速凝固样品。

采用 PHILIPS X 射线衍射仪分析铸态、挤压态和快速凝固态 ZK60 镁合金样品的相组成;通过 TESCAN VEGA II LMU 扫描显微镜(SEM)对所有样品进行组织结构的表征,并结合 EDS 进行成分分析。同时,通过用 Perkin Elmer DSC 7 型差示扫描量热仪获得样品升温过程中的吸热曲线来分析合金的相变点,该测试在氩气保护下进行,加热速率为  $20\text{K}/\text{min}$ 。铸态、挤压态和快速凝固态 ZK60 镁合金样品的力学性能测试在万能力学实验机上进行,实验样品尺寸为  $\phi 3\text{mm} \times 5\text{mm}$ ,通过压缩实验得到样品的压缩应力-应变曲线,并利用 MH-3 数字式显微硬度计测试样品的维氏硬度,选用最大的实验力为 9.8N,加载时间为 20s。最后用扫描显微镜(SEM)对样品的断口进行形貌分析。

## 2 实验结果及讨论

图 1 为铸态、挤压态及快速凝固态 ZK60 镁合金样品的 XRD 分析结果,可以看到它们的析出相是不同的,在铸态 ZK60 镁合金中,除 Mg 相外还析出了  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{MgZn}$  相。在挤压态 ZK60 镁合金中仅存在单一的 Mg 相。而在快速凝固态 ZK60 镁合金中除 Mg 相外,第二相仅是  $\text{MgZn}$  相。图 2 为铸态、挤压态及快速凝固态 ZK60 镁合金样品的 SEM 照片,可以观察到,铸态 ZK60 镁合金样品(图 2(a))组织粗大,晶界处存在尺寸较大的白色鱼骨状析出相,根据文献报道<sup>[4]</sup>,同时结合 XRD 结果可以确定,黑色的基体相为

$\alpha\text{-Mg}$ ,而白色的相主要是由  $\text{MgZn}$ ,  $\text{MgZn}_2$  组成的共晶相。图 2(b)为挤压态 ZK60 镁合金样品的 SEM 照片。可以看到样品中晶粒细小,并没有发现第二相,但仔细观察仍能发现部分尺寸较大的晶粒,这可能是在挤压过程中由于局部升温而造成部分再结晶晶粒长大。图 2(c)为快速凝固态 ZK60 镁合金样品的 SEM 照片,该合金由黑色的  $\alpha\text{-Mg}$ ,白色的颗粒状  $\beta$  相以及尺寸较大的白色共晶团组成,仔细观察可发现快速凝固态 ZK60 镁合金样品的  $\beta$  相虽近似于网状分布,主要以颗粒形式弥散分布于基体中,但是并不是连续析出,通过 EDS 测试可确定白色颗粒状  $\beta$  相为  $\text{MgZn}$  相。这一结果与 XRD 实验结果是一致的。根据目前的文献报道<sup>[12]</sup>,存在于铸态 ZK60 中的  $\beta$  相应该是由  $\text{MgZn}$  相和  $\text{MgZn}_2$  相组成的共晶相,而本实验所制备的快速凝固态 ZK60 镁合金样品仅具有单一的  $\text{MgZn}$  相,这可能是由于极高的冷却速率使先共晶的  $\alpha\text{-Mg}$  相迅速形成,而液相中的各种元素无法充分扩散,因此避免了形成鱼骨状的共晶组织,直接形成了  $\text{MgZn}$  相。同时也正是由于较快的凝固速度,抑制了  $\alpha\text{-Mg}$  的长大,使得沿枝晶边界及晶界析出的颗粒状  $\text{MgZn}$  相弥散分布于基体之中。但值得注意的是,在快速凝固态 ZK60 镁合金样品中(见图 2(c))还发现了尺寸较大的白色共晶团。为进一步确定成分特别进行了面扫描,结果如图 2(d)~(f)所示。发现该共晶团中含有大量的 Zr 元素,其原子分数高达 12%。共晶团富集了大量 Zr 元素,而 Mg 元素含量相对较少,同时 Zn 元素含量几乎与基体没有明显区别。因此认为该共晶团是由 Mg, Zn, Zr 元素共同组成的非平衡的共晶相。产生该相的原因,推测是由于快速凝固使得固相迅速形成并分割封闭液相,同时由于冷却速率很快,该液相区域内的 Zr 元素无法进行扩散,造成局部区域 Zr 含量异常升高,并被强制凝固,最终形成了富 Zr 的共晶体团。

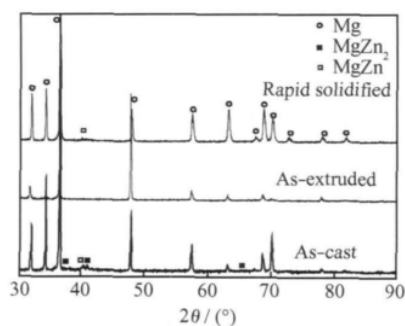


图 1 样品的 XRD 实验结果

Fig. 1 XRD patterns of experimental alloys

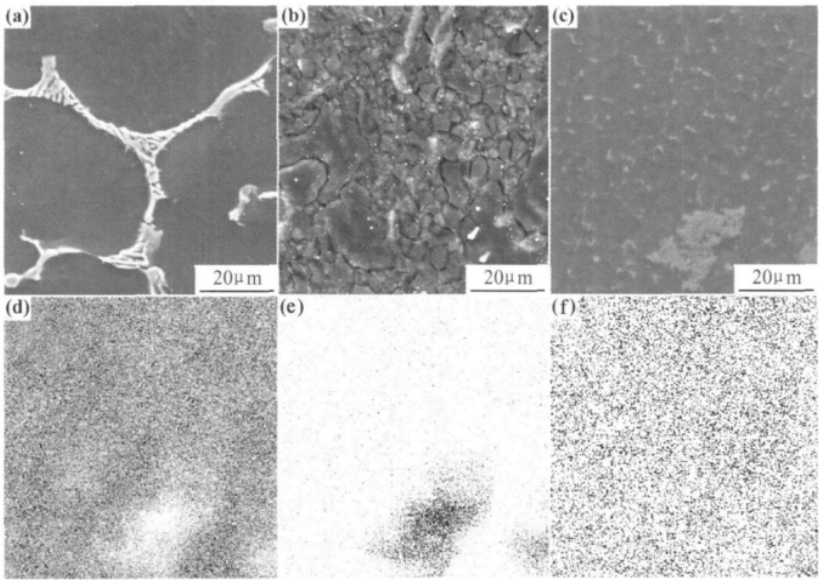


图 2 ZK60 镁合金的 SEM 照片和面扫描结果 (a)铸态;(b)挤压态;(c)快速凝固态;  
(d)~(f)分别为快速凝固态 ZK60 中 Mg,Zr,Zn 元素的面扫描  
Fig.2 SEM images and EDS mapping of ZK60 magnesium alloys (a)as-cast;(b)as-extruded;  
(c)rapid solidified;(d)~(f) EDS mapping of Mg,Zr,Zn element of rapid solidified ZK60

图 3 为铸态、挤压态及快速凝固态 ZK60 镁合金样品的差热分析图。铸态及挤压态的 ZK60 镁合金样品在固相阶段未发现相变反应峰。快速凝固的 ZK60 镁合金样品在温度到达 347℃ 时出现了明显的吸热峰,根据 Mg-Zn 相图可知,此温度属于 Mg-Zn 共晶温度范围。这说明快速凝固态 ZK60 镁合金样品在该温度范围内有低熔点物质发生了熔化。同时,在 560℃ 时出现了明显的放热峰,推测这是由于富 Zr 的共晶团在这一温度下发生了相变,但相变反应和产物还有待进一步研究。

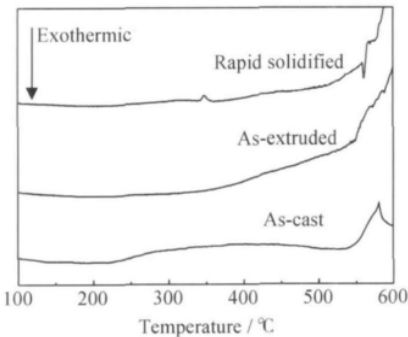


图 3 样品的 DSC 曲线  
Fig.3 DSC curves of experimental alloys

铸态、挤压态及快速凝固态 ZK60 镁合金样品的压缩应力-应变如图 4 所示。铸态 ZK60 镁合金样品断裂时的压缩强度约为 200MPa。挤压态 ZK60 镁合金样品的最大压缩强度为 337MPa,断裂时的应变量为 10%。

而在快速凝固态 ZK60 镁合金样品中出现明显的屈服点,样品的屈服强度为 138MPa,而这一数值远低于其最大压缩断裂强度 444MPa,并且其断裂时的应变量达到了 20%。挤压态与快速凝固态 ZK60 镁合金样品的显微维氏硬度测试结果如表 1 所示。挤压态 ZK60 镁合金样品的硬度值为 78.5,而快速凝固态 ZK60 镁合金样品的硬度值得到明显提高,达到了 110.34。

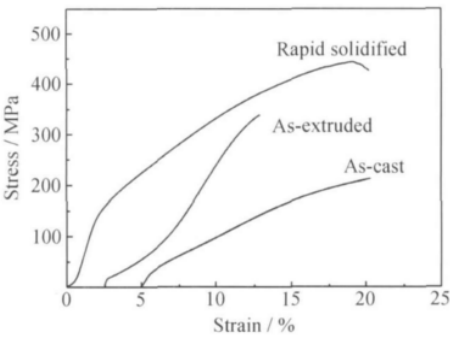


图 4 样品的压缩应力-应变曲线  
Fig.4 Compressive stress-strain  
curves for experimental alloys

表 1 样品的维氏硬度测试结果

Table 1	Result of diamond penetrator hardness test					
	1	2	3	4	5	Average
As-extruded	79.5	80.9	82.6	75.3	74.2	78.5
Rapid solidified	104.6	115.3	109.8	111.7	110.3	110.34

根据以上的实验结果可以发现,快速凝固态 ZK60 镁合金样品的强度和硬度均较铸态及挤压态 ZK60 镁合金样品有了明显的提高。而产生这一现象的原因与样品的组织结构有着明显的关系。结合之前样品的 SEM 图(见图 2),铸态 ZK60 镁合金样品不仅晶粒粗大且具有尺寸较大的鱼骨状共晶组织,在变形过程中鱼骨状的共晶相往往会产生应力集中,从而降低合金的力学性能。而对于挤压态 ZK60 镁合金样品,其晶粒细小,根据 Hall-Patch 公式<sup>[13,14]</sup>可知,细小的晶粒可以提高材料的综合力学性能,因此挤压态 ZK60 镁合金样品的压缩断裂强度远远高于铸态 ZK60 镁合金样品。快速凝固态 ZK60 镁合金样品,其组织不仅均匀细小,而且还存在弥散分布的 MgZn 相,该相对位错滑移能产生阻碍作用,从而提高了其强度

和硬度,同时富 Zr 的共晶团作为增强颗粒均匀的分布于样品中,进一步提高了该样品的力学性能。因此,快速凝固态 ZK60 镁合金样品的强度和硬度均高于铸态和挤压态。

图 5 为铸态、挤压态及快速凝固态 ZK60 镁合金样品的断口 SEM 图。由图 5 可知,铸态 ZK60 镁合金样品的断口具有明显的解理台阶,表现为典型的脆性断裂。挤压态 ZK60 镁合金样品的断口虽然存在少量韧窝,但断裂表面光滑,并具有解理台阶,可见挤压态 ZK60 镁合金样品压缩断裂仍然属于脆性断裂。而快速凝固态 ZK60 镁合金样品断口表现出典型的韧性断裂的特点,在断面上分布着均匀韧窝,表明该样品具有较好的塑性,这一结果与其压缩应力-应变曲线结果是一致的。

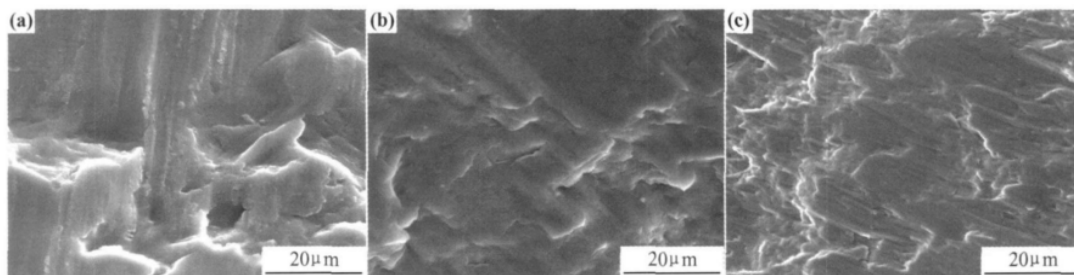


图 5 不同状态 ZK60 合金样品的断口 SEM 图

(a)铸态;(b)挤压态;(c)快速凝固态

Fig. 5 Fracture morphologies of experimental ZK60 alloys in different states

(a)as-cast;(b)as-extruded;(c)rapid solidified

### 3 结论

(1)快速凝固态 ZK60 镁合金样品的组织均匀细小,而且基体中存在大量弥散分布的 MgZn 相,同时具有尺寸较大的富 Zr 共晶相。

(2)快速凝固态 ZK60 镁合金的力学性能明显优于铸态、挤压态的 ZK60 镁合金,这主要是由于快速凝固得到的 ZK60 镁合金组织更加均匀细小,弥散分布的 MgZn 相和均匀分布的共晶团能明显提高样品的力学性能。

#### 参考文献

- [1] POLMEAR I J. Magnesium alloys and applications[J]. Materials Science and Technology, 1994, 10(1):1-16.
- [2] MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium properties-applications-potential[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 302(1):37-45.
- [3] 彭建, 张丁非, 杨椿楦, 等. ZK60 镁合金铸坯均匀化退火研究[J]. 材料工程, 2004, (8):32-35.
- [4] 麻彦龙, 左汝林, 汤爱涛, 等. 时效 ZK60 镁合金中的合金相探索

[J]. 重庆大学学报, 2004, 27(12):91-94.

- [5] 李杰华, 介万奇, 杨光昱. 稀有 Gd 对 Mg-Nd-Zr-Zr 镁合金组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(10):1751-1755.
- [6] XU D K, LIU L, XU Y B, et al. The effect of precipitates on the mechanical properties of ZK60-Y alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 420(1):322-332.
- [7] ZHANG Y, ZENG X Q, LIU L F, et al. Effects of yttrium on microstructure and mechanical properties of hot-extruded Mg-Zn-Y-Zr alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 373(1):320-327.
- [8] KAWAMURA Y, HAYASHI K, INOUE A, et al. Rapidly solidified powder metallurgy Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> alloys with excellent tensile yield strength above 600MPa[J]. Mater Trans, 2001, 42(7):1172-1176.
- [9] LEE P Y, LIU W C, LIN C K, et al. Fabrication of Mg-Y-Cu bulk metallic glass by mechanical alloying and hot consolidation[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 499/451(1):1095-1098.
- [10] YUAN G Y, INOUE A. The effect of Ni substitution on the glass-forming ability and mechanical properties of Mg-Cu-Gd metallic glass alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 387(1):134-138.

(下转第 41 页)

(3)经 XPS 分析可知:硝酸浸泡碳纤维后,在碳纤维表面增加含氧酸性基团。含氧基团可以与引入的 AZ-1 在常温下快速发生开环反应,形成胺基化合物,增加表面极性。初步分析形成的仲胺基可与三唑环上的氮形成氢键合作用。

#### 参考文献

- [1] LUO Yong-hong, HU Yan-hong, WAN Li-qiang, et al. Cure kinetics study of the polymerization of N,N,N,N-tetrapropargyl-p, p'-diamino diphenyl methane with 1,1 bezidomethyl-4,4'-biphenyl [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006, 27(1): 170—173.
- [2] WAN Li-qiang, LUO Yong-hong, XUE Liang. Preparation and properties of a novel polytriazole resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(2): 1038—1042.
- [3] WAN Li-qiang, TIAN Jian-jun, HUANG Fa-rong, et al. Synthesis and characterization of a novel polytriazole[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2007, 44(2): 175—181.
- [4] MITSUI MASAKAZU, FUKUZAWA KIMIO, NUMAO TATSUYA, et al. Relations between surface roughness indexes and bond strength between CFRP sheets and concrete[J]. Journal of the Society of Materials Science, 2000, 49(6): 685—691.
- [5] 王斌, 金志浩, 丘哲明. 几种高性能纤维的表面性能及其对界面粘接的影响[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(3): 224—228.
- [6] 黄玉东, 曹海琳, 邵路, 等. 碳纤维复合材料界面性能研究[J]. 宇航材料工艺, 2002, 32(1): 19—24.
- [7] XU Bing, WANG Xiao-shu, LU Yun. Surface modification of polyacrylonitrile-based carbon fiber and its interaction with imide [J]. Applied Surface Science, 2006, 253(5): 2695—2701.
- [8] JANG J, YANG H. The effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(9): 2297—2303.
- [9] 肇研, 段跃新, 肖何. 上浆剂对碳纤维表面性能的影响[J]. 材料工程, 2007, (增刊 1): 121—126.
- [10] PITTMAN C U, GARDNER S D. Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine [J]. Carbon, 1997, 35(3): 317—331.
- [11] 瞿金清, 罗春晖, 陈焕钦. 水性聚氨酯-丙烯酸酯的交联改性及涂膜性能[J]. 华南理工大学学报, 2009, 37(6): 53—57.
- [12] ZBIGNIEW CZECH. New generation of crosslinking agents based on multifunctional methylaziridines[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2007, 27(1): 49—58.
- [13] CHANG OK KIM, SUNG JU CHO, JOON WON PARK. Hyperbranching polymerization of aziridine on silica solid substrates leading to a surface of highly dense reactive amine groups[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 260(2): 374—378.
- [14] SHIM JAE NOON, PARK SOO JIN, RYU SEUNG KON. Effect of modification with HNO<sub>3</sub> and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers[J]. Carbon, 2001, 39(11): 1635—1642.
- [15] 石峰晖, 代志双, 张宝艳. 碳纤维表面性质分析及其对复合材料界面性能的影响[J]. 航空材料学报, 2010, 30(3): 43—47.
- [16] 王学武, 张明南. 氮丙啶化合物化学及其应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009. 125—130.
- [17] LI Chun-mei, FINN M G. Click chemistry in materials synthesis. II. acid-swellable crosslinked polymers made by copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2006, 44(19): 5513—5518.

基金项目:上海市重点学科资助项目(B502)

收稿日期:2011-01-15;修订日期:2011-05-05

作者简介:费军(1985—),男,硕士研究生,从事碳纤维增强新型树脂基复合材料界面研究,联系地址:上海华东理工大学材料学院(200237), E-mail: holidayresortfeifei@hotmail.com

\*\*\*\*\*

(上接第 35 页)

- [11] CHANG Y C, HUNG T H, CHEN H M, et al. Viscous flow behavior and thermal properties of bulk amorphous Mg<sub>58</sub>Cu<sub>31</sub>Y<sub>11</sub> alloy[J]. Intermetallics, 2007, 15(10): 1303—1308.
- [12] WEI L Y, DUNLOP G L, WESTENG H. The intergranular microstructure of cast Mg-Zn and Mg-Zn-rare earth alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995, 26(8): 1947—1955.
- [13] HALL E O. The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results [J]. Proceedings of the Physical Society of London Section B, 1951, 64(1): 747—753.
- [14] PETCH N J. The cleavage strength of polycrystals[J]. Journal

of the Iron Steel Institute, 1953, 174(1): 25—28.

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2007CB613704);国家自然科学基金杰出青年基金资助项目(50725413);重庆市科技攻关计划资助项目(cstc2008AB4114);重庆市科委资助项目(2010CSTC-HDLS)

收稿日期:2010-03-31;修订日期:2011-04-05

作者简介:王敬丰(1971—),男,教授,博士,现从事镁合金材料方面的研究工作,联系地址:重庆大学国家镁合金材料工程技术研究中心(400030), E-mail: jfwang@cqu.edu.cn