

[文章编号] 1004- 0609(2002)02- 0294- 06

ZA27 合金的微观组织^①

陈体军^{1, 2}, 郝 远¹, 孙 军², 狄杰建³

(1. 甘肃工业大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050; 2. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049;
3. 西安电子科技大学 机电工程学院, 西安 710043)

[摘 要] 用 SEM 和 TEM 对金属型铸造并经 18 个月自然时效的 ZA27 合金的微观组织进行了观察。结果表明: ZA27 合金凝固的初生相为富 Al 的树枝状 α' 相, 随后在 α' 相周围形成一层富 Zn 的包晶 β 相, 最后剩余液体发生共晶反应, 共晶 β 优先依附于包晶 β 相形核、长大, 而共晶 η 则在包晶 β 相间形成一层薄膜, 在有些区域则形成棒状共晶组织; 在随后的冷却及时效过程中, β 发生胞状分解形成规则的共析 $\alpha + \eta$ 层片组织或不规则的复杂形状组织, 共析胞以共晶 η 相为基形核, 并向枝晶中心生长, 使 α' 相也分解为层片 $\alpha + \eta$ 组织, 当其生长被 α' 中心的连续分解所阻挡时, 致使其芯部形成细小的 $\alpha + \eta$ 颗粒组织; 富 Cu 的 ϵ 相存在于所有 η 相中。

[关键词] ZA27 合金; 金属型铸造; 自然时效; 微观组织

[中图分类号] TG 111.5; TG 113.1

[文献标识码] A

Zr-Al 合金不仅具有优良的铸造性能、较高的强度, 而且其制备原材料廉价丰富, 熔铸工艺简单, 拥有广泛的用途^[1, 2]。在 Zr-Al 系列合金中, ZA27 合金的力学性能最好, 室温强度可达 400 MPa 以上^[3], 但是, 当使用温度超过 100 °C 时, 其强度急剧下降, 从而使其应用受到极大限制^[4]。

众所周知, 合金组织决定其性能, 但 Zr-Al 合金的组织极为复杂, 其凝固过程不仅包括包晶反应、共晶反应, 而且在随后的冷却和时效过程中, 还会发生一系列的固态相变, 诸如初生 α' 相的调幅分解、 β 相的连续、非连续分解, 加之 ZA27 合金中又加入了少量的 Cu, 致使组织更加复杂化^[5~7]。近年来, 虽然有人对该合金的室温、高温力学性能进行了研究, 但很少有人从组织-性能的角度考虑^[3, 4]。只有对其铸态组织有了深入了解, 才能从根本上改变并优化组织, 以达到提高合金性能的目的。本文作者用 SEM 和 TEM 对金属型铸造 ZA27 合金的微观组织进行了观察, 试图了解铸态组织结构, 为改善其性能提供依据。

1 实验方法

实验所用 ZA27 合金的成分为: Zr-26.21Al-2.09Cu-0.013Mg(质量分数, %)。先将该合金在电

阻炉内重熔、除气、扒渣后于 550 °C 浇注成金属型试棒, 尺寸为 $d12\text{ mm} \times 120\text{ mm}$, 再将其在室温下自然时效 18 个月后, 截取试样并制成金相样, 未经腐蚀条件下用 SEM 背散射电子成像技术观察其组织。TEM 试样的制备方法为: 从试棒上截取 $d12\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的薄片, 经水磨金相砂纸磨至 100 μm , 再用高氯酸电解液减薄至 TEM 所要求的厚度。SEM 用于观察较为宏观的组织, 而 TEM 则用来观察细微组织。

2 结果与讨论

SEM 背散射成像的依据是不同相所含主要元素的原子序数不同, 所成像的景深也不同。在 Zr-Al 合金中, 富 Al 相成黑色, 富 Zn 相、富 Cu 相则成白色; TEM 则是根据电子束透过不同相的能力不同, 从而得到不同景深衬度的像, 与 SEM 相反, 富 Al 相成白色, 富 Zn 相、富 Cu 相则成黑色。

图 1 所示为 ZA27 合金组织的整体形貌, 由富 Al 枝晶和枝晶间的共晶组织组成。图 2 所示为 Zr-Al 二元合金的相图^[8], 在 ZA27 合金凝固过程中, 先形成高熔点富铝的 α' 枝晶组织, 接着发生包晶反应 $L + \alpha' \rightarrow \beta$, 由于没有足够的时间使该反应充分完成, 仅在 α' 表面形成一层富 Zn 的 β 相, 并且将

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(ZS011- A25- 048- C); 甘肃省重点攻关项目(GS992- A52- 024)

[收稿日期] 2001- 04- 16; [修订日期] 2001- 06- 04

[作者简介] 陈体军(1971-), 男, 讲师, 博士。

大量的 Zn 排到剩余液体中, 使剩余液体的 Zn 含量增加, 而发生共晶反应 $L \rightarrow \beta + \eta$, 最后在包晶 β 相间形成共晶组织。Cu 元素在凝固过程中一部分固溶于 α' , β 相中, 剩余部分被排到共晶液体中, 而在共晶体中形成富 Cu 的 ε 相 (CuZn_{14})^[5, 7]。因而, 在凝固刚完成时, ZA27 合金的组织由初生 α' 相、包晶 β 相、共晶 $\eta + \beta$ 和 ε 相组成。从图 2 得知, 在随后的冷却过程中, β 相将发生共析分解, 而 α' 相也不稳定, 将发生分解, 且 β 相的分解与枝晶间的共晶组织有很大关系。

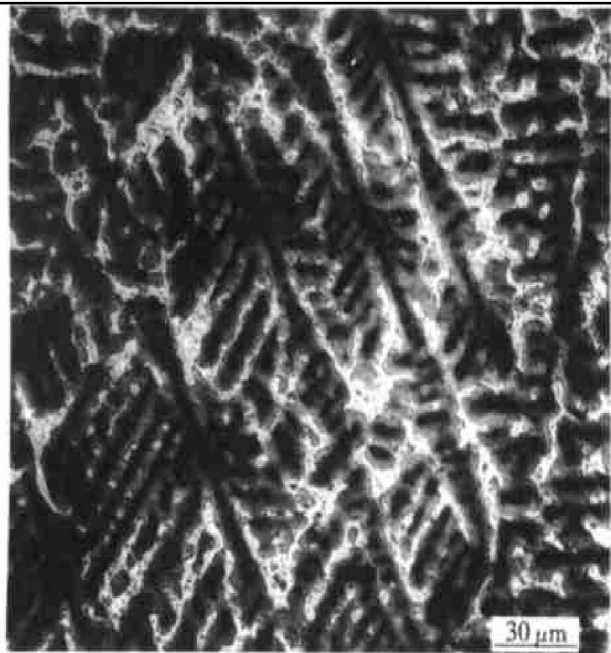


图 1 ZA27 合金组织的整体形貌

Fig. 1 General microstructural view of ZA27 alloy

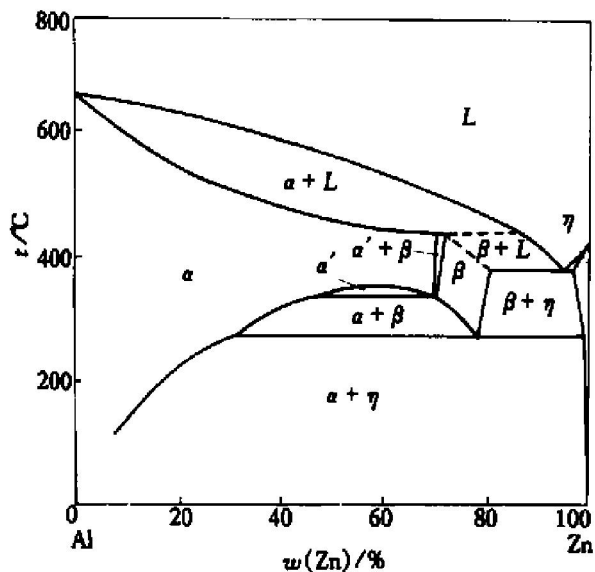


图 2 Zn-Al 二元合金相图^[8]

Fig. 2 Phase diagram of Al-Zn binary system^[8]

2.1 共晶组织

在发生共晶反应时, 与液态金属接触的是包晶 β 相, 因而共晶 β 相可以无须重新形核, 而优先依

附于包晶 β 相直接长大, 在枝晶间隙较小的区域, 因原子扩散充分, 将形成离异共晶, 共晶 β 相可以全部依附于包晶 β 相上, 仅在枝晶间留下一薄层富 Zn 的 η 相(如图 3(a) 所示); 在枝晶间隙较大区域, 原子扩散距离长, 扩散不充分, 为了便捷、迅速地降低靠近包晶 β 相处高的 Zn 含量, 在包晶 β 相(如有部分共晶 β 相已依附于包晶 β 相上)周围形成一层厚约 $1 \mu\text{m}$ 左右较为完整的连续的 η 相膜。由图 2 可以看出, 共晶体中 β 和 η 两相的体积分数相差较大, β 相则形成棒状^[9], 因而此时剩余液体将形成棒状共晶(图 3(b) A, B 所示), 且共晶熔池越大, 越易形成棒状共晶。

2.2 β 相的分解组织

在凝固后的冷却过程中, β 相将发生共析反应而分解为 $\alpha + \eta$ 。在实际铸造中, 因冷却速度快, β 相来不及充分分解, 而在后来的时效过程中将全部分解为 $\alpha + \eta$ 共析组织^[5~8, 10]。 β 相常以不连续的胞状分解方式进行分解^[8, 10, 11], 形成规则的层片 $\alpha + \eta$ 组织(图 4(a)) 或不规则的复杂形状组织(图 4(b))。而共析 η 相往往无须重新形核, 优先依附于共晶 η 膜直接长大(图 4 中 A 所示)。共析 η 相的形成, 又促使其相邻区域共析 α 相的形核与长大, 一旦此共析胞形成, 将向枝晶内部生长, 形成图 4 所示的共析产物。

从 ZA27 合金的凝固过程可以得知, 从枝晶边缘的 β 相向枝晶内部 Al 的含量逐渐增大, 相对地 Zn 的含量逐渐减少, 共析组织向内部生长的过程中, 其层片间距将发生变化。层片间距的调整是通过两相的分枝和重新形核来完成的, 图 5 中 C, D 分别显示了 α 相通过分枝和重新形核来缩小层片间距的情况。另外, 共析胞在向枝晶内部生长的过程中, 会在其前沿未分解的 β 相中产生内应力, 为 α , η 相的形核提供了非均质核心, 使规则层片组织的生长受到抑制, 从而形成不规则的 $\alpha + \eta$ 组织(如图 4(b) 所示)^[12]。

2.3 α' 相的分解组织

包晶反应不完全而剩余的初生 α' 相在室温下也不稳定, 研究表明^[11, 13, 14], Zn-Al 合金中高温下存在的 α' 在时效过程中, 将根据两种机理分解为稳定的 $\alpha + \eta$ 组织, 一是通过 Spinodal 分解的连续分解, 其过程可表示为: $\alpha' \rightarrow \alpha + \alpha''_m \rightarrow \alpha + \alpha'_1 + \alpha'_m \rightarrow \alpha + \eta$, 其中 α''_m , α'_1 , α'_m 为非稳定的中间态相, 最后形成组织细小的 $\alpha + \eta$ 组织; 另一种是通过胞

状分解的不连续分解: $\alpha' \rightarrow \alpha'_l + \alpha'_m \rightarrow \alpha + \eta$, 形成规则排列的或粗大的不规则胞状 $\alpha + \eta$ 组织。

在本实验中, 这两种反应都可以观察到, 如图

4 中 α' 相的分解为连续分解, 其产物为富 Al 的 α 基体中分布着细小的富 Zn 的 η 相, η 相是在 α' 内部形核长大的; 图 6(a) 所示为不连续胞状分解组

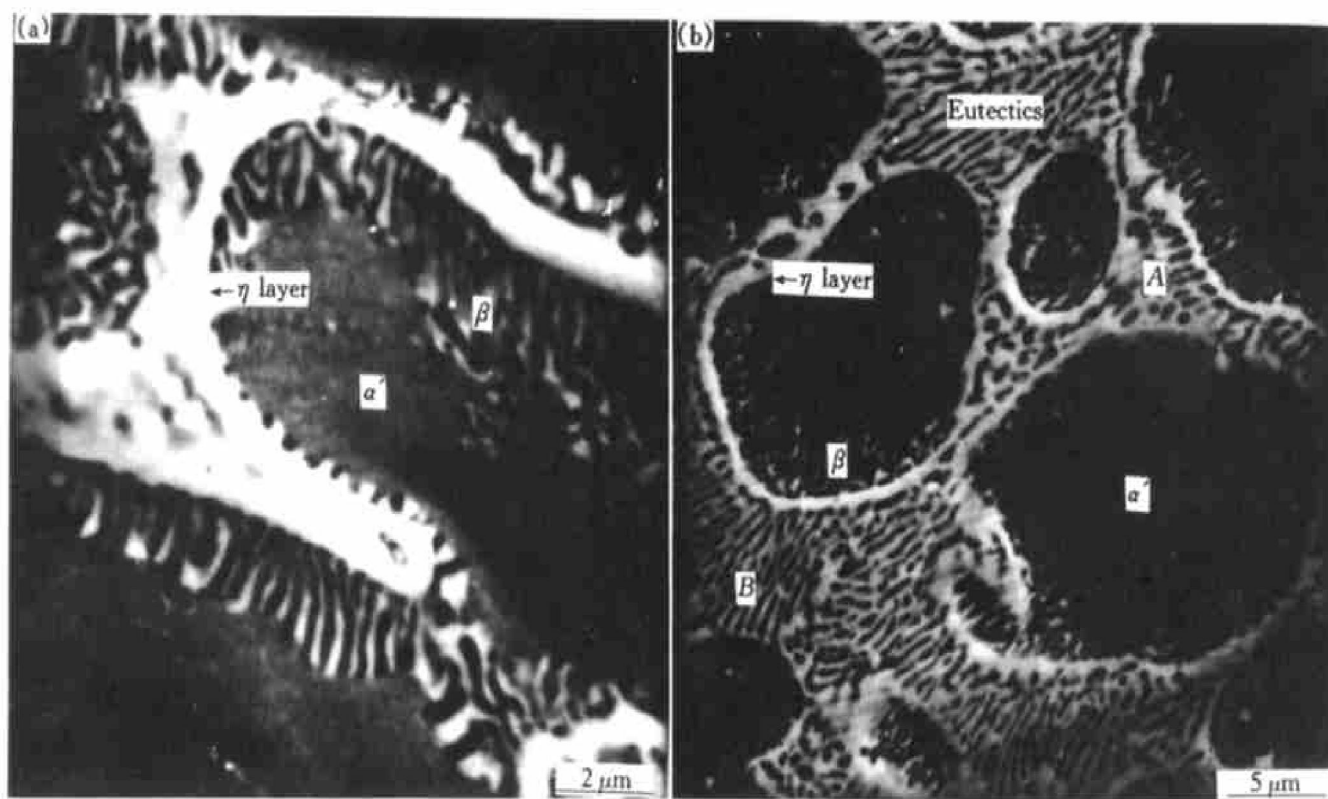


图 3 ZA27 合金共晶组织的形貌

Fig. 3 Eutectic morphologies of ZA27 alloy

(a) —Thin η phase layer; (b) —Fibrous eutectics

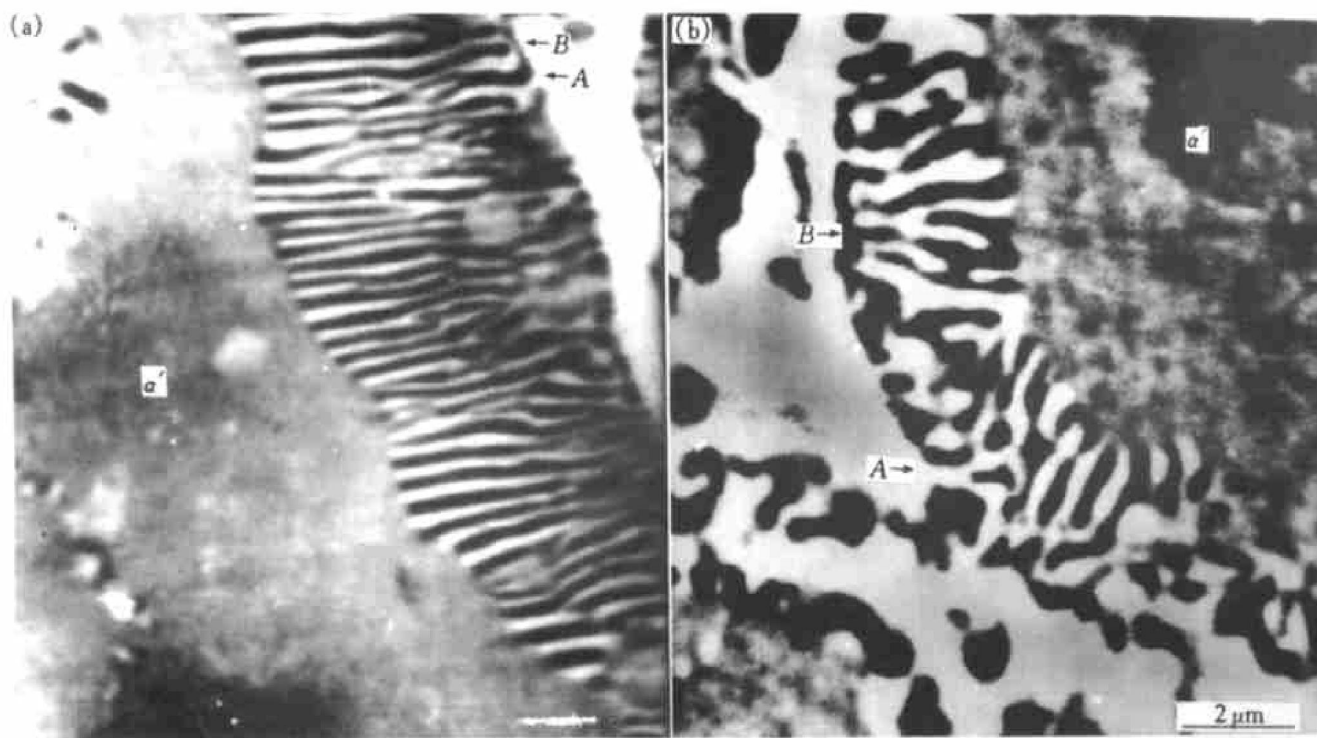


图 4 β 相分解的 $\alpha + \eta$ 组织

Fig. 4 $\alpha + \eta$ phases decomposed from β phase

(a) —Regular lamellae; (b) —Irregularly complex structures

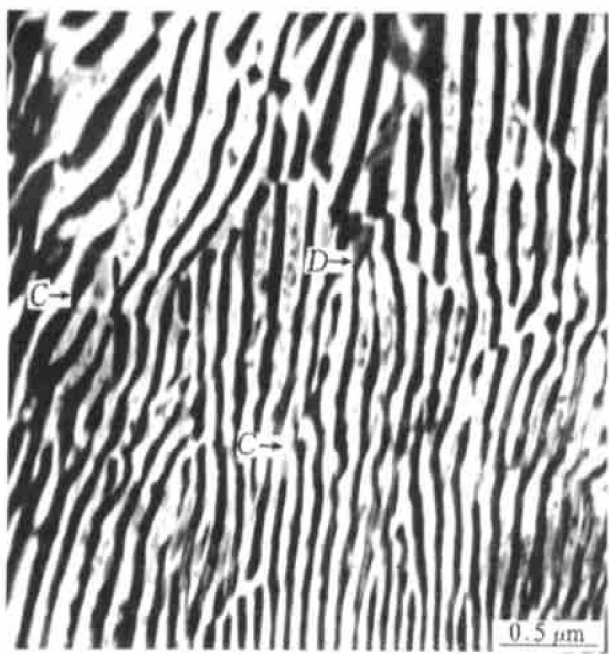


图 5 β 相分解的 $\alpha + \eta$ 组织层片间距的调整

Fig. 5 Changes of lamellar spacing of $\alpha + \eta$ decomposed from β phase through branching of existing lamellae (C) and nucleation of fresh lamellae at advancing interface (D)

织, 与其周围 β 相的分解组织很难区分, 可以推断 α' 相分解的层片组织是由其周围 β 相分解的层片组织向其内部延伸、生长而成的。在该层片组织向枝晶中心生长的过程中, 会受到生长前沿同时发生的连续分解产物的阻碍而停止生长(如图 4 所示)。从图 6(a) 还可以看出, 其中心为粗大的断续层片组织, 这是由于最初分解生成的细小层片组织在时效中发生粗化, 致使层片断裂、球状化所形成的^[5]。正是由于 α' 相的分解组织是其周围 β 相的分解产物向其内部生长而成, 因而在同一晶粒内部, 每个分解晶胞的生长方向不一样, 当它们生长到一定程度而发生会合, 形成明显的相交界线(图 6(b))。

事实上, α' 相分解的层片组织比较细小, 有些在 SEM 下很难观察到, 经 TEM 观察发现, α' 相的分解以不连续分解为主, 仅在一些枝晶的芯部能发现连续分解产物, 如图 6(c) 所示, 大部分 α' 相的分解产物为不连续分解的层片组织。

2.4 富 Cu 沉淀相

在 Zn-Al 合金中添加少量的 Cu 是为了提高该材料的力学性能, 如强度、硬度和抗蠕变性等, 而其性能的提高是因为 Cu 在该合金中形成富 Cu 的 ϵ 相(衬度较周围 η 相深)^[5, 6]。在 ZA27 合金凝固过程中, 一部分 Cu 固溶于 α' , β 相中, 剩余部分被排

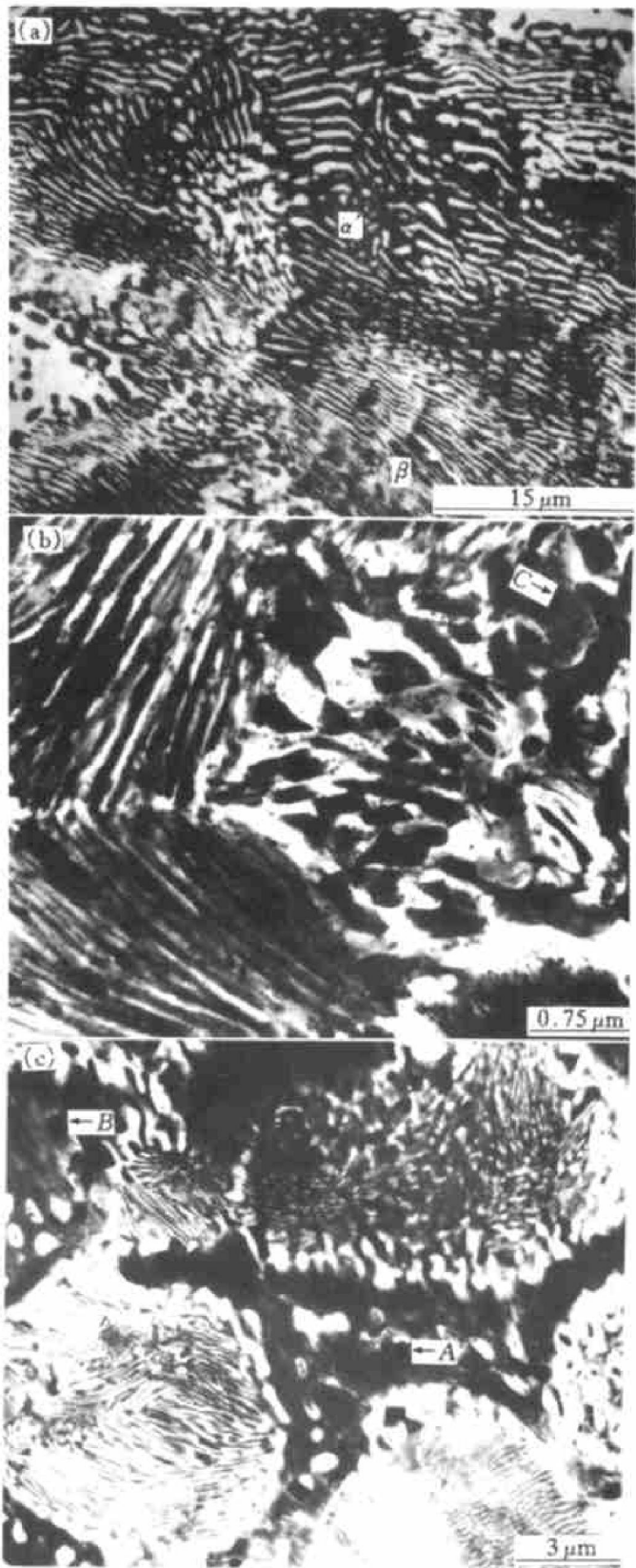


图 6 α' 相分解产物的显微形貌

Fig. 6 Microstructures of products decomposed from α' phase

(a) —SEM image of lamellar products decomposed from α' phase; (b) —TEM image of impingement of two lamellar cells in primary α' phase; (c) —General TEM view of lamellar structures decomposed from α' phase through discontinuous decomposition

到共晶液中,最后在共晶组织中形成尺寸较大的 ε 相颗粒,如图 6(c) 中 A, B 所示。在凝固后的冷却及时效过程中, α' , β 固溶体中的部分 Cu 被排到它们分解的 η 中而形成弥散分布的细小 ε 相,另外,共晶反应时固溶于共晶 η 相中的 Cu 最终也形成弥散的 ε 相^[5]。因 η 相中的 ε 相十分细小,且其衬度与 η 相相似,只有在较大倍数下才能观察到,如图 6(b) 所示区域 C 中的细小质点为 ε 相。加入微量的 Mg 主要也是为了提高力学性能,研究结果显示 ZA27 合金中没有富 Mg 相生成,说明 Mg 全部固溶于 α 和 η 相中。

3 结论

1) 金属型铸造 ZA27 合金的初始凝固组织由枝状初生 α' 相及其表面的包晶、共晶 β 相、枝晶间的共晶 η 相或共晶 $\beta + \eta$ 及 ε 相组成。

2) 随着包晶 β 相间熔池尺寸的增大,共晶组织有两种形态: a) 共晶 β 依附与包晶 β 相长大,仅留共晶 η 相于枝晶间形成一薄膜层; b) 在包晶 β 相间形成棒状共晶体。

3) 在凝固后的冷却和时效过程中, β 相以胞状不连续分解方式分解为规则的 $\alpha + \eta$ 层片共析组织和不规则的复杂形状共析组织,共析晶胞在共晶 η 相上形核并向枝晶内部生长。

4) 初生 α' 相在室温下不稳定,大部分因周围 β 相分解的层片 $\alpha + \eta$ 向其内部生长而分解为层片 $\alpha + \eta$ 组织,少数的枝晶中心因发生连续分解形成分布在 α 相中细小的 η 相组织,正是此连续分解阻碍了层片组织向枝晶中心的继续生长。

5) 在凝固过程中, Cu 被排到共晶液中而在枝晶间形成尺寸较大的 ε 相,在冷却和时效过程中,固溶体中的部分 Cu 在 η 相中形成弥散分布的细小 ε 相, Mg 则固溶于 α , η 相中。

[REFERENCES]

- [1] 刘金水, 谢贤清, 蒋 冰, 等. Ce 对 Zr-Al 合金组织性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(Suppl 1): 6- 10.
LIU Jin-shui, XIE Xian-qing, JIANG Bing, et al. Influence of cerium on microstructures and properties of zinc-aluminum alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(Suppl 1): 6- 10.
- [2] XIE Xian-qing, ZHANG Di, LIU Jin-shui, et al. Friction and wear behavior of TiC particle reinforced ZA43 matrix composites [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(2): 249- 253.
- [3] 郝 远, 陈体军, 马 颖. SiC_p/ZA27 复合材料的制备其机械性能 [J]. 特种铸造及有色合金, 1997(2): 28- 30.
HAO Yuan, CHEN Ti-jun, MA Ying. The fabrication technique and mechanical properties of SiC_p/ZA27 composites [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1997 (2): 28- 30.
- [4] 陈体军, 郝 远, 寇生中, 等. SiC_p/ZA27 复合材料高温性能的研究 [A]. 先进制造技术 [C]. 北京: 机械工业出版社, 1996. 663- 665.
CHEN Ti-jun, HAO Yuan, KOU Sheng-zhong, et al. Study on high temperature properties of SiC_p/ZA29 composites [A]. Advanced Manufacturing Technology [C]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1996. 663- 665.
- [5] Savaskan T, Murphy S. Decomposition of Zn-Al alloys on quench-aging [J]. Mater Sci Technol, 1990, 6: 695- 703.
- [6] Duraman M, Murphy S. Precipitation of metastable ε phase in a hypereutectic zinc-aluminum alloy containing copper [J]. Acta Metall Mater, 1991, 39: 2235- 2242.
- [7] Li B J, Chao C G. Phase transformation of Zr-4Al-3Cu alloy during heat treatment [J]. Metall Mater Trans A, 1999, 30A: 917- 923.
- [8] Zhu Y H, Man H C, Lee W B. Exothermic reaction in eutectic Zr-Al alloys [J]. Mater Sci Eng, 1999, A268: 147- 153.
- [9] 李庆春. 铸件形成理论基础 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1982. 145.
LI Qing-chun. Theoretical Foundation of Casting Manufacturing [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1982. 145.
- [10] Duraman M, Walha K, Murphy S. An electron metallographic study of the commercial zinc-based pressure die-cast alloy [J]. Mater Sci Eng, 1990, A130: 247- 256.
- [11] Vijayalakshmi M, Seetharaman V, Raghathan V S. Cellular decomposition in Al-Zn alloys [J]. Acta Metall, 1982, 30: 1147- 1156.
- [12] Durman M, Murphy S. An electron metallographic study of pressure die-cast commercial zinc-aluminum-based alloy ZA27 [J]. J Mater Sci, 1997, 32: 1603- 1611.
- [13] ZHANG Zhong-ming, WANG Jing-cheng, YANG Gen-cang, et al. Microstructural evolution of the super-saturated ZA27 alloy and its damping capacities [J]. J Mater Sci, 2000, 35: 3383- 3388.

[14] Lehu H, Lesperance G. Aging characteristics of dendritic and nondendritic (stir-cast) Zr-Al alloy (ZA27)

[J]. J Mater Sci, 1991, 34: 559–568.

Microstructure of casting ZA27 alloy

CHEN Tiejun^{1, 2}, HAO Yuan¹, SUN Jun², DI Jiejian³

(1. School of Materials Science and Engineering, Gansu University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. State Key Laboratory of Mechanical Behavior for Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

3. School of Mechanical and Electronic Engineering, Xi'an University of Electronic Science and Technology, Xi'an 710043, China)

[Abstract] The microstructure of permanent mold casting ZA27 alloy was examined by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) after natural aging for 18 months. The solidification begins with the formation of aluminum-rich α' dendrites, followed by the peritectic reaction whereby a zinc-rich β phase forms around the edges of the primary phase. Finally, the solidification is completed by formation of eutectic β and η phases, the β phase joining the peritectic β phase and the η phase remaining as thin film in the interdendritic regions. In some regions, the eutectics form in the form of fibrous β within η phase. The morphologies of the eutectics are determined by the size of the eutectic pools. On cooling after casting and on aging, both of the β phases decompose into well-formed eutectoid $\alpha + \eta$ lamellae or irregularly complex structures through cellular reaction. These cell colonies nucleate on the eutectic η phase and grow into the low-aluminum α' phase cores of the dendrites to make the α' phases form lamella structures. But the growth of these lamellae is always retarded by the continuous decomposition of the α' phase in the dendritic cores and they decompose into mixture of fine zinc-rich η phase in an aluminum matrix. The Cu-rich ε phase particles form in all η phases.

[Key words] ZA27 alloy; permanent mold casting; natural aging; microstructure

(编辑 龙怀中)