

Al-Zn-Cu 系室温相图低 Cu 区的研究 *

陈 辉 信 昕 任玉平 郝士明

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要 熔制了 14 个不同成分的 Al-Zn-Cu 合金, 并进行了组织均匀化和平衡冷却至室温的处理. 通过显微组织观察、X 射线衍射分析和电子探针微区成分分析, 测定了这 14 个合金的相组成及成分, 还通过晶格常数变化和溶质浓度关系的分析, 对 α 与 CuZn_4 相的成分进行了计算, 并绘制出了 Al-Zn-Cu 系低 Cu 侧的室温相图. 结果表明: 在室温下 Al-Zn-Cu 系中存在稳定的化合物 T' 相, 实际确定的室温三相区是: $T' + \alpha + \beta$, $T' + \alpha + \text{Al}_2\text{Cu}$, $T' + \text{CuZn}_4 + \beta$, $T' + \text{AlCu} + \text{Al}_2\text{Cu}$. 明确了 CuZn_4 中的最高 Al 含量远远小于原来认知的数值 (18%), 应该小于 7%.

关键词 相图, Al-Zn-Cu 三元系, T' 相, α 相

中图法分类号 TG113.14

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)08-0841-05

PHASE DIAGRAM OF Al-Zn-Cu SYSTEM IN LOW COPPER SIDE AT ROOM TEMPERATURE

CHEN Hui, XIN Xin, REN Yuping, HAO Shiming

School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004

Correspondent: HAO Shiming, professor, Tel: (024)83671693, (024)83682287, E-mail: haoshmg@163.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50171019)

Manuscript received 2003-07-22, in revised form 2003-11-17

ABSTRACT The phase composition and constituent of 14 designed alloys in Al-Zn-Cu system were analyzed by optical microscope, X-ray diffraction and EPMA method. These samples have been made through sufficient uniformization and equilibrium cooling treatment from 400 °C to room temperature. Furthermore, the compositions of α and CuZn_4 phase have been calculated in response to the relation of solute concentration and interplanar distance. Based on these, the isothermal diagram of Al-Zn-Cu system at room temperature has been drawn in lower Cu side from $\text{Al}_4\text{Cu}_9\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$ compounds to Al-Zn side. The results show that there is stable T' phase in this system. Three-phase equilibrium around T' phase are $T' + \alpha + \beta$, $T' + \alpha + \text{Al}_2\text{Cu}$, $T' + \text{CuZn}_4 + \beta$ and $T' + \text{AlCu} + \text{Al}_2\text{Cu}$ at room temperature. The contents of Al in CuZn_4 phase is less than 7%, which is much lower than that to be well known (18%).
KEY WORDS phase diagram, Al-Zn-Cu system, T' phase, CuZn_4 phase

Al-Zn-Cu 三元系是实用铝合金的一个十分重要的基础系统. 该合金系室温相图对于研究铝合金的自然时效和人工时效具有特殊参考价值, 但近来发现该室温相图还存在十分明显的问题. 图 1 是美国金属学会 1997^[1] 年版三元合金相图集所载 Al-Zn-Cu 系的 20 °C 等温截面. 其组成相是三个二元系^[2-4] 中的存在相. 可以看出, 被普遍认为存在于 200 °C 以上的三元化合物 T' 相^[5,6], 在此截面中并未出现, 见图中的虚线位置. 而最近任玉平等^[7] 在研究 AlZn-2Cu 合金的不连续析出时发现, 由富铝相

(α), 富锌相 (β) 和 CuZn_4 相 (ϵ) 构成的不连续析出组织, 在室温下塑性变形约 50% 后, 再于 50—200 °C 间重新加热时, 其相组成将变为 α , β 和 T' 相. 这说明, 在 200 °C 以下该合金中的 CuZn_4 相只是亚稳相, 而 T' 相才是稳定相. 另外郝士明等^[8] 通过热力学计算曾获得 T' 单相合金的成分为 $\text{Al}_5\text{Cu}_4\text{Zn}$, 此合金在 400 °C 均匀化并缓冷到室温可获得 T' 单相组织. 这些研究结果均提示: 在 Al-Zn-Cu 三元系中应该存在一个由 400 °C 一直到室温的稳定三元化合物 T' 相, 在室温应该存在 $T' + \alpha + \beta$ 的三相区, 而并不是如图 1 所示的 $\text{CuZn}_4 + \alpha + \beta$ 三相区.

由于文献 [7] 的结果中尚无法排除应变因素的影响, 文献 [8] 的结果也还存在一个是否真正获得了室温平衡组织的问题, 所以为澄清上述问题, 本工作熔制了多种成分

* 国家自然科学基金资助项目 50171019

收到初稿日期: 2003-07-22, 收到修改稿日期: 2003-11-17

作者简介: 陈 辉, 男, 1963 年生, 博士生

的 Al-Zn-Cu 合金, 并力求获得尽可能接近平衡态的室温组织. 进而获得符合实际的室温相图.

1 实验方法

在 Al-Zn-Cu 系中的 T' 相 (Al_5Cu_4Zn) 及 $CuZn_4$, Al_2Cu 等单相区周围选取了 14 个合金成分, 见图 1. 配制合金的锭重为 50 g. 考虑到 Zn 蒸气压高且容易氧化, 在配料时根据经验每个合金中多加 Zn 质量的 5% 作为补偿. 实验合金以高纯 Al(99.999%)、高纯 Zn(99.999%) 和高纯 Cu(99.999%) 为原料, 在 4 kW 外热式电阻炉中用高纯 Al_2O_3 坩埚熔化, 待成分均匀后将合金浇在钢板上, 通过快速冷却使锭内成分尽可能均匀.

合金切割成金相试样后在管式炉中加热到 400 °C,

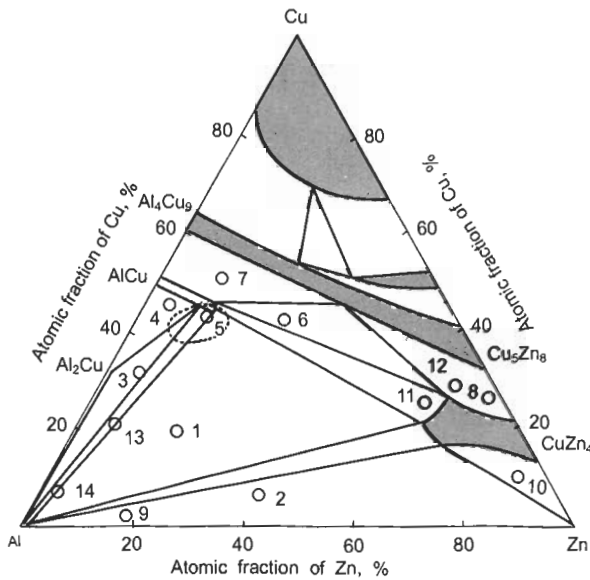


图 1 Al-Zn-Cu 系的 20 °C 等温截面相图 [1]

Fig.1 The phase diagram of Al-Zn-Cu system at room temperature [1] (o-14 alloys tested)

保温 220 h 以使成分均匀并粗化组织, 然后进行平衡冷却处理. 处理制度为: 在 400 °C 保温 24 h, 此后每天降温 20 °C 直到 200 °C, 其后每天降温 10 °C 直到 20 °C. 试样在室温放置 120 h 后再进行各种实验. 样品的上述处理均是在抽真空 (1 Pa) 的石英管中进行的. 平衡冷却处理过程时间总计约 1100 h. 这比文献 [8] 的冷却时间长 20 倍以上.

平衡处理后的样品经水砂纸研磨和 MgO 悬浮液抛光后, 除 6, 7 号样品用 $FeCl_3$ 和 HCl 混合试剂 (5 g $FeCl_3$ +50 mL HCl +100 mL H_2O) 腐蚀外, 其它样品均用混合酸水溶液 (2 mL Hf + 3 mL HCl + 5 mL HNO_3 +250 mL H_2O) 腐蚀, 组织观察在 Versamet-2 光学显微镜下进行. 合金的相成分分析是在 Camebax-micro 电子探针仪上进行的, 加速电压为 15 kV, 出射角 40°, 采用纯金属 Al, Cu, Zn 作为标样. 电子探针样品表面抛光后, 只做轻度腐蚀, 以刚能分清相界面为宜. 结构分析是在 D/Max-Y 日本理学 X 射线衍射仪上进行的, 采用 $CuK\alpha$ 线, 电压 40 kV, 电流为 40 mA, 利用 Ni 滤波片, 步进速度为 4°/min.

2 实验结果及讨论

2.1 T' 相的存在与成分范围

X 射线衍射分析和电子探针微区成分分析的结果均表明, 在室温下存在 T' 相. 其中 5 号合金是距离 T' 相 Al_5Cu_4Zn 成分最近的合金, 其室温组织如图 2a 所示. 电子探针分析结果表明, 组织中的白亮区为 T' 相, 约占合金体积分数的 60% 以上. 该样品的 X 射线衍射分析结果如图 3a 所示, 可以看出, T' 相的特征衍射峰强度很高. 1 和 2 号合金是另一组重要合金, 按图 1 的 Al-Zn-Cu 系室温相图, 它们分处于 $CuZn_4+Al_2Cu+\alpha$ 和 $CuZn_4+\alpha+\beta$ 三相区, 其中的 α 和 β 分别为 Al 基和 Zn 基固溶体. 但 X 射线衍射分析结果表明, 两合金的相组成是一样的, 均为 $T'+\alpha+\beta$, 见图 3b. 1 号合金因 Cu

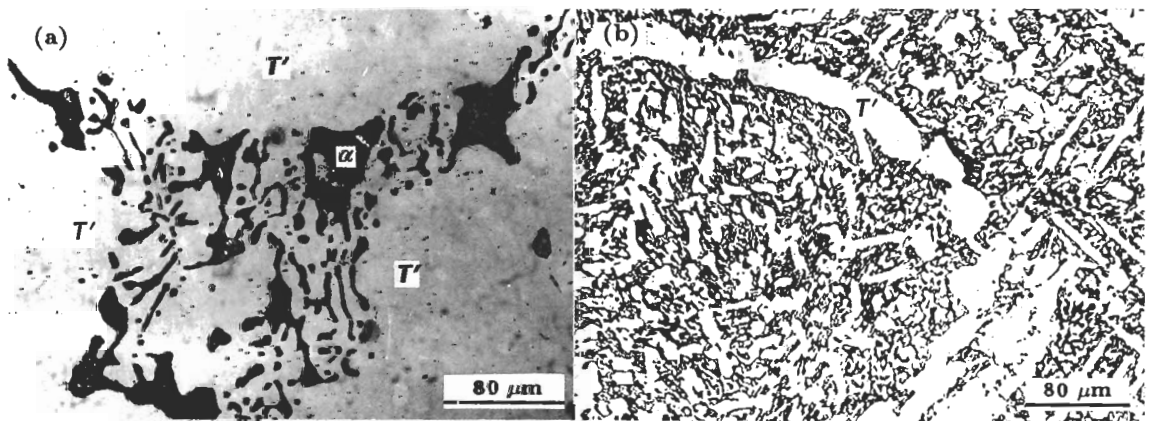


图 2 平衡处理后 5 号和 2 号合金的室温组织

Fig.2 Metallurgical structures of alloys No.5 (a) and No.2 (b) after equalization treatment at room temperature

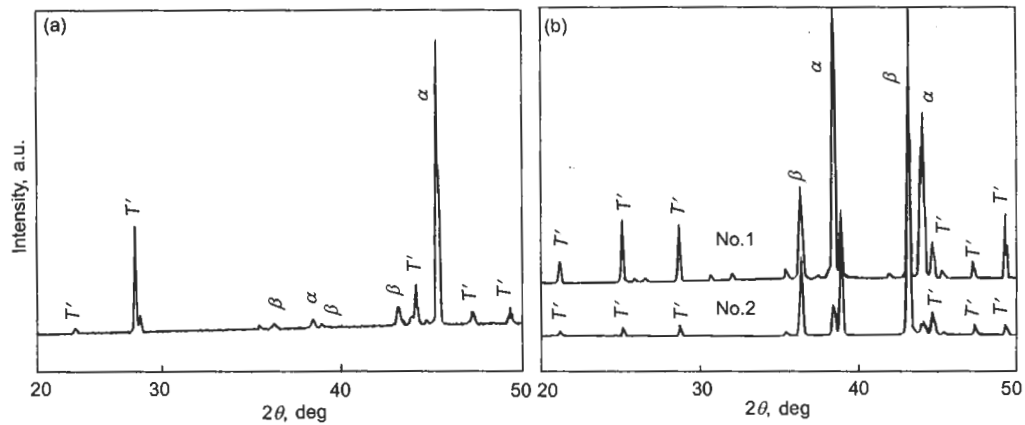


图 3 5 号, 1 号和 2 号合金的 X 射线衍射谱
Fig.3 X-ray diffraction patterns of alloy No.5 (a) and alloys No.1 and No.2 (b)

含量高而使 T' 相的衍射峰更强, 而 CuZn_4 的衍射线却没有出现. 合金中的 T' 相有电子探针分析结果的支持, 见表 1. 2 号合金的组织如图 2b 所示, 其中大的白亮条块为 T' 相, 可以通过电子探针测定其成分. 而 α 和 β 相的分散度很高, 呈暗色. 因尺寸小, 难于用电子探针确定相成分.

表 1 在 4 个合金试样上由电子探针测得的 T' 相成分
Table 1 Composition of T' phase in four alloys by EPMA

Alloy No.	T' composition (atomic fraction, %)		
	Cu	Zn	Al
1	35.25	6.80	57.95
2	34.55	6.26	59.19
3	35.58	4.91	59.51
5	38.58	8.58	52.84

不仅上述合金中出现了 T' 相, 在 14 个合金中有 12 个均在 X 射线衍射中发现了 T' 相, 结果如表 2 所示. 其中的 4 个合金中的 T' 相因为有足够的尺寸, 用电子探针分析了相成分, 其结果如表 1 所示. 由于这 4 组样品的相组成为 $T'+\alpha+\beta$, $T'+\alpha+\text{Al}_2\text{Cu}$ 和 $T'+\text{CuZn}_4+\beta$ 等三相区的 T' 相成分, 所以 T' 相的成分构成了 T' 相的低 Cu 侧边界.

2.2 CuZn_4 相的成分范围

图 1 的室温相图低 Cu 部分中, CuZn_4 相 (ϵ 相) 的成分向 Al 侧延伸最大, 最高 Al 含量约为 18% (原子分数, 下同), 远高于 385 °C 以下任何温度截面中 ϵ 相的含 Al 量. ϵ 相中如此高的 Al 溶解度与没有达到室温平衡态有关, ϵ 相的高 Al 溶解度是它与 α 和 AlCu 亚稳平衡时的 Al 含量. 为了证实这一推断, 首先对含足够尺寸 ϵ 相的合金样品进行电子探针相成分分析, 以确定其中的

表 2 实验合金样品 20 °C 下的相组成
Table 2 Phase constituent of tested alloy at room temperature

Alloy No.	Phase constituent confirmed by predecessor	Phase constituent expecting	Phase constituent by experiment*
1	$\text{AlCu}+\alpha+\beta$	$T'+\alpha+\beta$	$T'+\alpha+\beta$
2	$\text{CuZn}_4+\alpha+\beta$	$T'+\alpha+\beta$	$T'+\alpha+\beta$
3	$\text{AlCu}+\alpha+\text{Al}_2\text{Cu}$	$T'+\alpha+\text{Al}_2\text{Cu}$	$T'+\alpha+\text{Al}_2\text{Cu}$
4	$\text{AlCu}+\text{Al}_2\text{Cu}$	$T'+\text{AlCu}+\text{Al}_2\text{Cu}$	$\alpha(+\beta)+\text{Al}_2\text{Cu}+T'$
5	$\text{AlCu}+\alpha$	$T'+\alpha$	$T'+\alpha+\beta$
6	$\text{AlCu}+\text{CuZn}_4+\text{Al}_4\text{Cu}_9$	$T'+\text{Al}_4\text{Cu}_9+\text{CuZn}_4$	$\text{AlCu}+\text{Al}_4\text{Cu}_9$
7	$\text{Al}_4\text{Cu}_9+\text{AlCu}$	$T'+\text{Al}_4\text{Cu}_9+\text{AlCu}$	$\text{Al}_4\text{Cu}_9+\text{AlCu}$
8	$\text{Al}_4\text{Cu}_9+\text{CuZn}_4$	$\text{Al}_4\text{Cu}_9+\text{CuZn}_4$	CuZn_4+T'
9	$\text{CuZn}_4+\alpha+\beta$	$T'+\alpha+\beta$	$\alpha+\beta+T'$
10	$\text{CuZn}_4+\beta$	$T'+\text{CuZn}_4+\beta$	$T'+\text{CuZn}_4+\beta$
11	$\text{CuZn}_4+\text{AlCu}$	$T'+\text{CuZn}_4$	CuZn_4+T'
12	$\text{Al}_4\text{Cu}_9+\text{CuZn}_4$	$\text{Al}_4\text{Cu}_9+\text{CuZn}$	$\text{CuZn}_4+\beta+T'$
13	$\text{AlCu}+\alpha+\text{Al}_2\text{Cu}$	$T'+\alpha+\text{Al}_2\text{Cu}$	$\alpha+\text{Al}_2\text{Cu}+T'$
14	$\text{AlCu}+\alpha$	$T'+\alpha+\text{Al}_2\text{Cu}$	$\alpha+\text{Al}_2\text{Cu}+T'$

* The compositions for the phase with underline have been measured by EPMA.

ϵ 相成分. 结果如表 3 所示. 可以看出, 在 $T' + \epsilon$ 两相区测得了 ϵ 相的最高 Al 含量, 但也只有 6.42%, 比图 1 中的 18% 左右要低得多. 为了验证这一结果的正确性, 本工作考察了 X 射线衍射结果.

CuZn₄ 相 (ϵ 相) 为 hcp 结构, 空间群为 $P6_3/mmc$, 与 β -Zn 相同. 因 Cu 原子分数不同 (12.5%—21%), 其晶格常数有所不同. 经内插可得 $a=0.27122$ nm, $c=0.44290$ nm. 在 Al 溶入不多时, 可假设随机占位, 而且 a/c 比值不变. Al 在 fcc 结构下, 晶格常数为 $a=0.40496$ nm. 对于稀溶体, 可以根据 Vegard 定律^[9] 得到 ϵ 相的平均原子半径 (r) 与 Al 含量 (x_{Al}) 之间的关系式:

$$r = 0.1356(1 - x_{Al}) + 0.1431x_{Al}$$

如图 4 所示, 11 号和 8 号合金是由 $T' + \epsilon$ 相构成的, 而

表 3 在 4 个合金试样上由电子探针测得的 CuZn₄ 相 (ϵ 相) 成分
Table 3 Composition of ϵ phase in four samples by EPMA

(atomic fraction, %)			
Alloy	Cu	Zn	Al
No.8	14.9	83.2	1.89
No.10	14.8	83.2	2.00
No.11	21.4	72.2	6.42
No.12	15.6	81.2	3.26

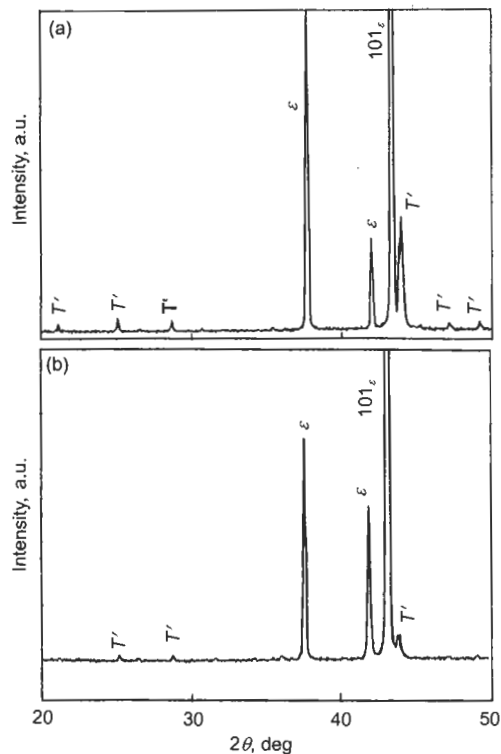


图 4 包含 ϵ 相的合金的 X 射线衍射谱, 由 101_{ϵ} 的 2θ 估算 ϵ 相原子半径 r , 推算 ϵ 相中 Al 含量

Fig.4 XRD patterns of alloys No.11 (a) and No.8 (b) containing ϵ phase, Al content, x_{Al} , in ϵ phase to be estimated from its atomic radius, r , which is deduced by 2θ of 101_{ϵ} peak

11 号合金中的 ϵ 相具有最高的 Al 含量. 其中 101_{ϵ} 面的 $2\theta=43.363^{\circ}$, 可算出 ϵ 相原子半径 $r=0.13619$ nm. 代入上式可得 $x_{Al}=7.67\%$. 这一数值支持了电子探针的相成分分析结果.

2.3 α 和 β 相成分的确定

Zn 基固溶体 (β 相) 由于在所有的合金中均很分散, 无法测得相成分. 根据 Al-Zn, Cu-Zn 二元相图, 室温下 Al 和 Cu 在 Zn 中的溶解度均极低, 三元系中 β 相的成分是可以根据二元相图近似推定.

如表 2 所示, 有 8 个合金样品中的 Al 基固溶体 (α 相) 用电子探针测定了其成分, 其中的部分结果如表 4 所示. 可以看出, 由各三相区实测的 α 相成分中 Zn, Cu 含量均很高, 远远高于室温下 Al-Zn, Al-Cu 二元系中 α 相所能溶解的数量. 出现这一现象的原因是合金溶解度随温度的变化特点, 和室温平衡态组织特征所决定的. 在从 200°C 到室温的连续冷却过程中, α 相的溶解度有明显的降低, 参见 Al-Zn 二元相图. 因而在冷却中有高 Cu 相 (T') 和高 Zn 相 (β) 的析出, 由于析出温度很低, 析出物尺寸很小 (在纳米量级), 析出物间的距离很小 (在微米量级). 因此, 电子探针的激发区内不可能只有 α 相, 总要包含一定数量的高 Cu 相和高 Zn 相, 而无法获得 α 相的单相成分. 这一推断得到了 X 射线衍射结果的支持. 例如, 图 3 的 1 号和 2 号合金的 X 射线衍射谱中, 111_{α} 面的 2θ 角均为 38.442° , 由此求出的 α 相的晶格常数为 0.40482 nm, 与纯 Al 的 0.40496 nm 十分接近, 其中的 Zn, Cu 总含量应小于 0.5% . 这说明电子探针虽然在确认组织中 α 相的存在方面起了重要作用, 但它所测定的 α 相成分只能供参考.

表 4 用电子探针测得的 5 个合金试样的 α 相成分
Table 4 Composition of α phase in five alloys by EPMA

(atomic fraction, %)			
Alloy	Cu	Zn	Al
No.1	1.98	7.11	90.91
No.2	0.94	8.23	90.83
No.4	2.14	7.01	90.85
No.5	4.00	4.64	91.36
No.14	1.96	3.52	94.52

2.4 Al-Zn-Cu 系室温相图

根据上述研究结果所获得的 Al-Zn-Cu 系相图的低 Cu 侧部分如图 5 所示. 可以看出由于三元化合物 T' 相的存在, 相平衡关系已与图 1 有很大不同. 正如在高于 200°C 时 T' 相的成分范围随温度的降低向 Al 角移动一样, 室温下 T' 相的成分范围与 200°C 相比也有向 Al 角移动的趋势. 本研究确定了 $T' + \alpha + \beta$, $T' + \alpha + \text{Al}_2\text{Cu}$, $T' + \text{CuZn}_4 + \beta$, $T' + \text{AlCu} + \text{Al}_2\text{Cu}$ 四个三相区, 基本测出了 $T' + \text{AlCu} + \text{Al}_4\text{Cu}_9$ 三相区. 对 CuZn₄ 中 Al 的溶解度做了修正.

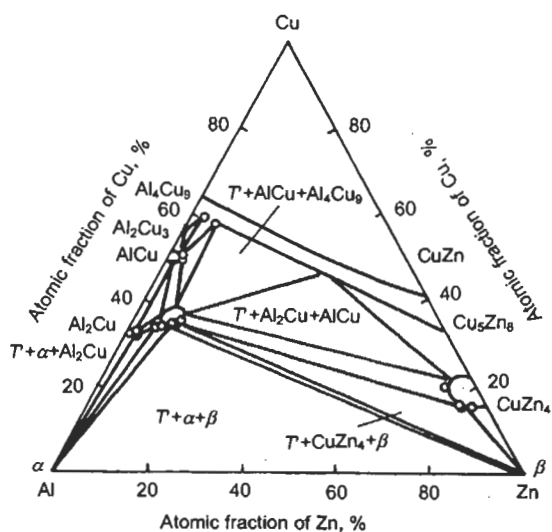


图 5 Al-Zn-Cu 系室温相图的低 Cu 侧部分

Fig.5 The phase diagram of Al-Zn-Cu system in low Cu side at room temperature

3 结论

(1) 通过充分的平衡冷却处理, 明确了 Al-Zn-Cu 三元系的室温相图中象 200 °C 以上各温度一样存在三元化合物 T' 相. 与 200 °C 相比 T' 相的成分范围有向 Al

角移动的趋势. 已经确定的室温三相区是: $T'+\alpha+\beta$, $T'+\alpha+\text{Al}_2\text{Cu}$, $T'+\text{CuZn}_4+\beta$, $T'+\text{AlCu}+\text{Al}_2\text{Cu}$.

(2) 通过电子探针分析和 X 射线衍射分析, 确定了 CuZn_4 的最高 Al 含量远比原来认知的 (约 18%) 要小. 应该小于 7%.

参考文献

- [1] Villars P, Prince A, Okamoto H. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, Ohio: ASM International, The Materials Society, 1997: CD ROM
- [2] Larsson L E. *Acta Metall*, 1967; 30: 35
- [3] Ahlers M. *Prog Mater Sci*, 1986; 30: 135
- [4] Simerska M, Synecek V, Sima V, *Czech J. Phys*, 1974; 24B: 654
- [5] Murphy S. *Met Sci*, 1975; 9: 163
- [6] Murphy S. *Z Metallkunde*, 1980; 71: 96
- [7] Ren Y P, Ding H, Hao S M. *J Mater Sci Let*, 2003; 22: 433
- [8] Hao S M, Hao X J, Li Y X, Ren Y P, Li H X, Zhao G. *Acta Metall sin*, 2002; 38(7): 694
(郝士明, 郝新江, 李艳霞, 任玉平, 李洪晓, 赵刚. 金属学报. 2002; 38(7): 694)
- [9] Massalski T B. *Structure of Solid Solution*. In: Cahn R W, ed. *Physical Metallurgy*. London: North-Holland Publication Co., 1970: 184