

文章编号: 1004-0609(2004)06-0912-05

Al-Zr-Cu 系 200 °C 低铜侧的相平衡^①

陈 辉, 信 昕, 任玉平, 郝士明, 李洪晓

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 熔制了 Al-Zr-Cu 系的 13 个不同成分的合金, 并进行了组织均匀化和平衡冷却至 200 °C 的缓冷处理。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 13 个合金的相组成及成分。结果表明, 在 200 °C 时, 富铝角 α 相的 Zn、Cu、Al 含量(摩尔分数)分别为 6.7%、2.0% 和 91.3%, 确定了 T' 相的成分范围以及 Al_2Cu_3 相中 Zn 的溶解度(摩尔分数)小于 4.4%, 绘制出了 Al-Zr-Cu 系 200 °C 低 Cu 侧的等温截面相图。

关键词: 相图; Al-Zr-Cu 三元系; T' 相; α 相

中图分类号: TG 113.14

文献标识码: A

Phase equilibrium of Al-Zr-Cu system on low copper side at 200 °C

CHEN Hui, XIN Xin, REN Yu-ping, HAO Shi-ming, LI Hong-xiao

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The phase composition and constituent of 13 designed alloys in Al-Zr-Cu system were analyzed by optical microscope, X-ray diffraction and EPMA method. These samples were prepared through sufficient homogenization and equilibrium cooling heat treatment from 400 °C to 200 °C. The results show that the contents(in mole fraction) of Zn, Cu and Al of α phase (rich aluminum phase) at 200 °C are 6.7%, 2.0% and 91.3% respectively. The composition range of T' phase was determined and the solubility(in mole fraction) of Zn in Al_2Cu_3 is less than 4.4%. The isothermal section diagram of Al-Zr-Cu system on lower copper side at 200 °C was constructed.

Key words: phase diagram; Al-Zr-Cu system; T' phase; α phase

Al-Zr-Cu 三元系是实用铝合金的一个十分重要的基础系统, 该系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^[1, 2]。在 1941 和 1942 年 Kóster 等^[3]对该系统进行了研究。1975 年三元化合物 T' 相($\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$ 相)的晶体结构被确定^[4], T' 化合物与低 Cu 侧室温相关系^[5], 不连续析出组织^[7-10]以及该系统中元素的扩散行为^[11-13]也得到研究。但近来在研究 Al-Zr-Cu 三元系和组成该系的 3 个二元系时, 发现该系 200 °C 相图还存在明显的问题。图 1 所示是美国金属学会 1997 年光盘版三元合金相图集所推荐的 Al-Zr-Cu 系的 200 °C 等温截面^[14]。在

这一实用性很强的三元系相图中, 低铜富铝角 α 相的成分和低铜侧的相平衡均没有给出, 并且在此相图中, 若将 $\alpha + \beta + T'$ 三相区中 $\alpha + T'$ 及 $\beta + T'$ 两相平衡边界线向 Al-Zn 侧延伸, 则可得出 α 相的 Zn 含量(摩尔分数)为 20%, β 相的 Al 含量也可达 20%, 这明显与 Al-Zn 二元系的相关系相矛盾。另外处于化合物 AlCu 和 Al_4Cu_9 之间的 Al_2Cu_3 相中 Zn 的溶解度(摩尔分数)竟高达 13%, 也难于置信。这些问题的出现, 与当时使用的金属原料的纯度和实验技术的精度不无关系。

为澄清上述问题, 本文作者设计并熔制了多种

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50171019)

收稿日期: 2003-10-16; 修订日期: 2004-02-01

作者简介: 陈 辉(1963-), 男, 高级工程师, 博士研究生。

通讯作者: 陈 辉, 高级工程师; 电话: 024-83681685; E-mail: xiaohui6303@163.com

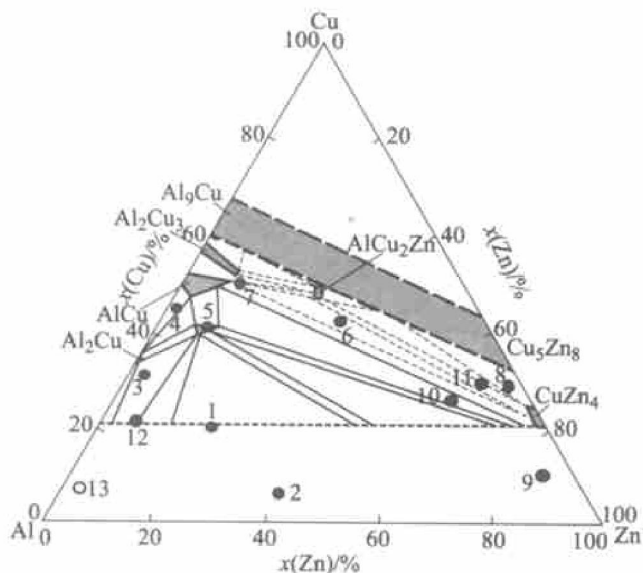


图 1 Al-Zr-Cu 合金 200 °C 等温截面

Fig. 1 Isothermal section of

Al-Zr-Cu system at 200 °C

● — Composition points of 13 sample alloys

成分的 Al-Zr-Cu 合金, 制定了严格的平衡处理工艺, 以期获得 200 °C 时平衡态的显微组织, 进而获得更接近实际的 200 °C 等温截面相图。

1 实验

在 Al-Zr-Cu 系的 α , β , ϵ 和 T' 相 ($\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$) 相区周围选取了 13 个合金成分, 如图 1 所示。配制合金时, 用精度为 $\pm 0.5\%$ 的天平称量原料。每个合金锭质量为 50 g, 考虑到 Zn 蒸气压高, 易烧损, 在配料时每个合金多加 5% Zn 作为补偿。Al 的氧化性很强, 对部分含 Al 量低的合金也多加 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氧化铝坩埚熔化, 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。为保证合金的纯度, 合金在熔炼中未加除气剂, 个别试样组织中存在一定量的气孔。

合金切割成金相试样后在管式炉中加热到 400 °C, 保温 216 h 以使组织均匀并粗化, 然后进行平衡冷却处理。处理制度为: 400 °C 保温 120 h, 然后以每 24 h 降温 20 °C 的冷却速度, 缓冷至 200 °C, 在保温 120 h 后, 迅速打破石英管进行水淬。总计处理时间约为 700 h。

平衡处理后的合金经水砂纸研磨和 MgO 悬浮液抛光后。除 6、7 号合金用 FeCl_3 和 HCl 混合试剂

(5 g FeCl_3 + 50 mL HCl + 100 mL H_2O) 腐蚀外, 其它合金均用混合酸水溶液 (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。电子探针合金样品表面抛光后, 只做轻度腐蚀, 以刚能分清相界面为宜。物相分析是在 D/Max-Y 日本理学 X 射线衍射仪上进行的, 采用 Cu 靶 K_α 线, 电压 40 kV, 电流为 40 mA, 利用 Ni 滤波片, 步进速度为 4 (°)/min。

2 结果及讨论

2.1 T' 相的成分范围

T' 相是菱方结构, 虽然一般将其化学式写成 $\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$, 但其成分有较大的溶解度范围, 而且此范围随温度而变化。1、2、5 和 9 号合金的 T' 相可在金相照片中直接观察其形貌。5 号合金是距离 T' 相 $\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$ 成分最近的合金, 其组织如图 2(a) 所示。

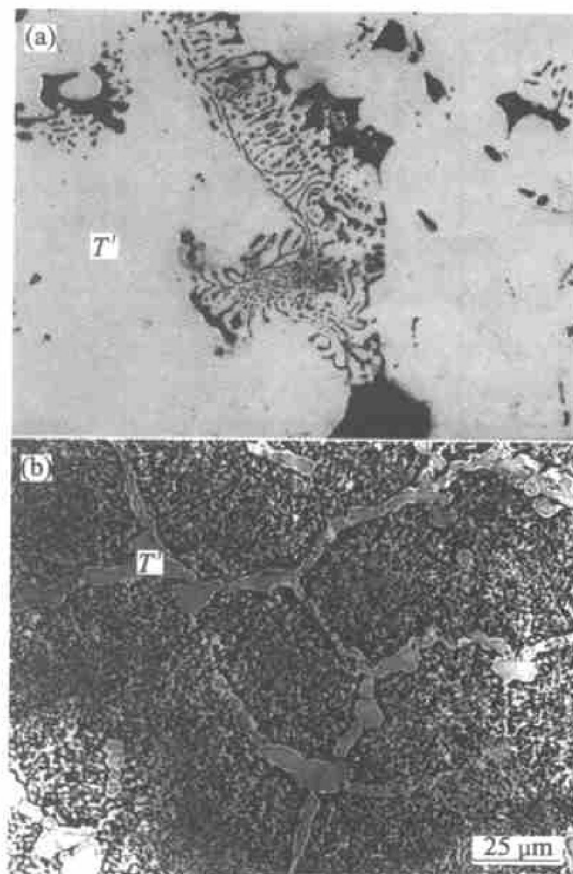


图 2 200 °C 平衡处理后的显微组织

Fig. 2 Microstructures of alloy 5# and alloy 2# after equilibrium treatment at 200 °C

(a) — Alloy 5#; (b) — Alloy 2#

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。该合金的 X 射线衍射分析结果如图 3(a) 所示。可以看出, T' 相的特征衍射峰强度很高。其它可见的 T' 相多以条带状为主,例如 2 号合金的组织如图 2(b) 所示,该合金的 X 射线衍射分析结果如图 3(b) 所示。不仅上述合金中出现了 T' 相,在 13 个合金中有 8 个合金均在 X 射线衍射谱中发现了 T' 相,结果如表 1 所示。其中的 1、2、5 和 9 号合金中的 T' 相因为有足够的尺寸,还用电子探针分析了其相成分,结果如表 2 所示。由于这 4 组 T' 相成分为 $T' + \alpha + \beta$ 、 $T' + \text{AlCu}$ + Al_4Cu_9 和 $T' + \text{CuZn}_4 + \beta$ 等三相区的 T' 相成分,所以这些成分构成了 T' 相的相区边界。由电子探针显微成分分析(EPMA)确定的 T' 相成分(摩尔分数)范围是: Al 51.0% ~ 59.0%, Zn 5.3% ~ 8.7%, Cu 34.6% ~ 40.3%。

研究结果表明,1、2 号合金相组成的预测结果与实测结果相同,它们同属于 $T' + \alpha + \beta$ 三相区。而

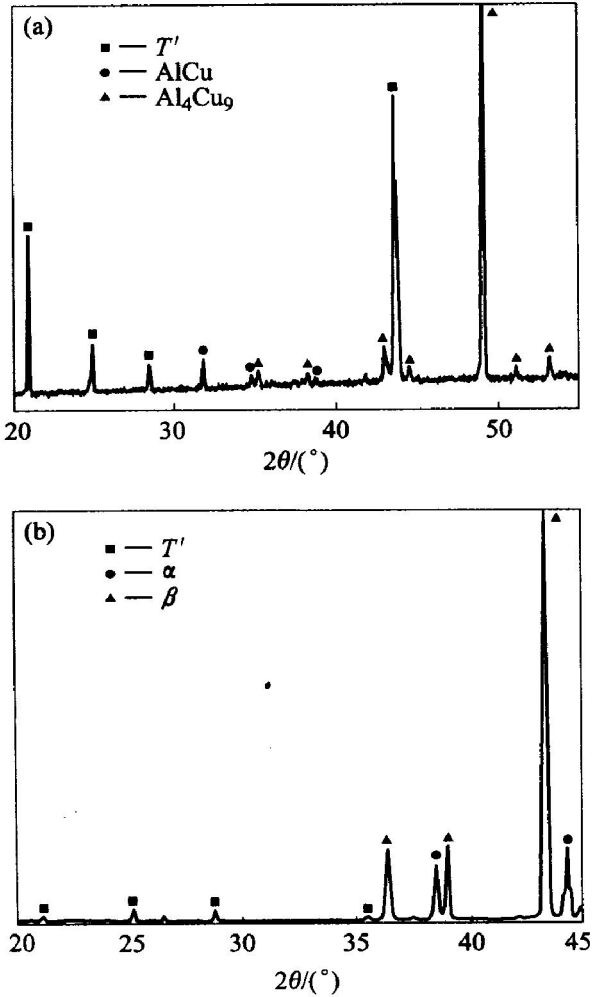


图 3 与 T' 相有关的合金 X 射线衍射谱
Fig. 3 XRD patterns of T' phases
(a) —Alloy 5# ; (b) —Alloy 2#

表 1 实验合金在 200 °C 下的相组成

Table 1 Phase compositions of alloys at 200 °C

Alloy No.	Expected phase	Experimentally determined
1	$\alpha + \alpha + \beta$	$T' + \alpha + \beta$
2	$T' + \alpha + \beta$	$T' + \alpha + \beta$
3	$T' + \alpha + \text{Al}_2\text{Cu}$	$T' + \alpha + \text{Al}_2\text{Cu}$
4	$T' + \text{AlCu} + \text{Al}_2\text{Cu}$	$\alpha + \text{Al}_2\text{Cu}$
5	T'	$T' + \text{AlCu} + \text{Al}_4\text{Cu}_9$
6	$\text{AlCu}_2\text{Zn} + \text{AlCu} + \epsilon$	$\text{AlCu} + \text{Al}_4\text{Cu}_9$
7	$\epsilon + \text{AlCu}$	$\text{AlCu} + \text{Al}_4\text{Cu}_9$
8	$\text{Cu}_5\text{Zn}_8 + (\text{Al}_4\text{Cu}_9 + \epsilon)$	$T' + \epsilon$
9	$T' + \epsilon + \beta$	$T' + \epsilon$
10	$T' + \epsilon$	$T' + \epsilon + \epsilon$
11	$\text{Al}_4\text{Cu}_9 + \epsilon$	$T' + \epsilon + \beta$
12	$T' + \alpha + \text{Al}_2\text{Cu}$	$\alpha + \text{Al}_2\text{Cu}$
13	$T' + \alpha + \text{Al}_2\text{Cu}$	$\alpha + \text{Al}_2\text{Cu}$

而 4、5、6 和 8 号合金的含 Cu 量和含 Zn 量相对较高,此两组元熔点差较大, Zn 的烧损多,所以炼制的合金成分与预期成分产生偏离,尤以 4 号合金最为明显。

2.2 Al_2Cu_3 相中 Zn 的溶解度

6、7 号合金的实测结果是它们同属于两相区 $\text{AlCu} + \text{Al}_4\text{Cu}_9$, 经过 EPMA 分析得到两相的共轭成分,见表 3。因 Al_2Cu_3 相的成分位于 AlCu 和 Al_4Cu_9 之间,由此两相共轭成分的连线可知 Al_2Cu_3 相的含 Zn 量应小于 4.4%。6 号合金的 X 射线衍射谱如图 4 所示。

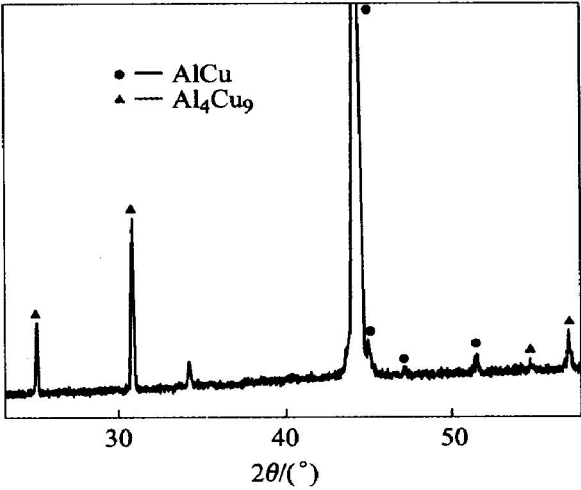


图 4 6 号合金的 X 射线衍射谱
Fig. 4 XRD pattern of alloy 6#

表 2 在 4 个合金试样上由电子探针测得的 T' 相成分

Table 2 Chemical compositions of T' phase in four alloys by EPMA(mole fraction, %)				
Element	Alloy 1 [#] ($T' + \alpha + \beta$)	Alloy 2 [#] ($T' + \alpha + \beta$)	Alloy 5 [#] ($T' + \text{AlCu} + \text{Al}_4\text{Cu}_9$)	Alloy 9 [#] ($T' + \varepsilon$)
Cu	36.6	34.6	38.4	40.3
Zn	5.3	6.4	8.6	8.7
Al	58.1	59.0	53.0	51.0

表 3 6 号和 7 号合金共轭线组成

Table 3 Tie-lines for alloys 6 [#] and 7 [#] by EPMA (mole fraction, %)				
Alloy No.	Equilibrium phase	Zn	Cu	Al
6 [#]	Al ₄ Cu ₉	2.4	58.1	39.5
	AlCu	2.2	51.0	46.8
7 [#]	Al ₄ Cu ₉	4.4	59.0	36.6
	AlCu	4.0	52.5	43.5

2.3 α 相和 β 相成分的确定

α 相是溶入 Cu, Zn 原子形成的保持纯铝 FCC 结构的相, 也称为富 Al 相。2、3、4 号合金在显微镜下可清楚地观察到 α 相的存在。在 2、3、4 号合金中, 由于组成相不同, α 相的化学性质产生差异, 使 α 相在金相显微镜下显示不同的颜色。 α 相在 2、3 号合金中为白色, 在 4 号合金中为黑色。4 号合金的显微组织如图 5 所示, 2 号合金的金相显微组织如图 2(b) 所示。通过 EPMA 确定了 α 相的成分, 结果见表 4。这一结果与已知的 Al-Zn 二元系相图结果符合较好。

表 4 在 3 个合金试样上由电子探针测得的 α 相成分

Table 4 Compositions of α phase in three alloys by EPMA(mole fraction, %)			
Element	Alloy 2 [#] ($T' + \alpha + \beta$)	Alloy 3 [#] ($T' + \alpha + \text{Al}_2\text{Cu}$)	Alloy 4 [#] ($\alpha + \text{Al}_2\text{Cu}$)
Cu	2.0	1.9	1.7
Zn	6.7	8.0	8.6
Al	91.3	90.1	89.7

也称为 Zn 相。在 1、2、10 和 11 号合金中出现的 β 相, 由于其分散度很高, 数量少, EPMA 分析没能找到干净的 β 相。但将合金中 β 相的 X 射线衍射谱与纯 Zn 的标准衍射谱对照时, 可以看出其衍射角变化很小, 由此可知 200 ℃时, Al 和 Cu 在 Zn 中的溶解度极小, 对相图结构几乎没有影响, 这与 Al-Zn 二元系的结果相符。因此, 本实验的结果中 β 相的成分是引用二元系的结果。

2.4 Al-Zr-Cu 系 200 ℃相图

根据上述研究结果所绘制的 Al-Zr-Cu 系 200 ℃相图的低铜侧部分如图 6 所示。图中白色圆点为

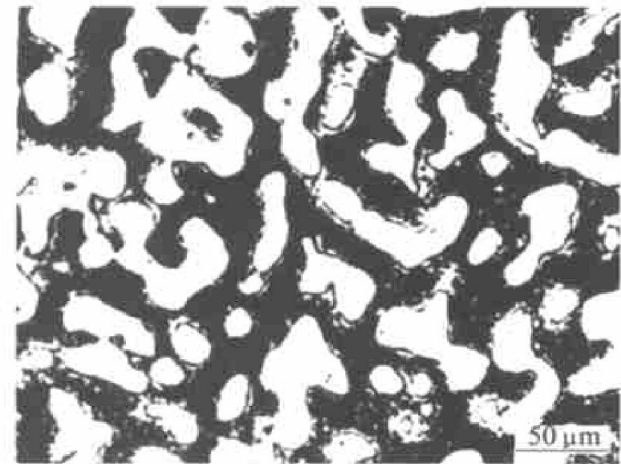


图 5 4 号合金的显微组织
Fig. 5 Microstructure of alloy 4[#]

如表 1 所示, 在 13 个合金中有 4 个合金的 X 射线衍射谱存在 Zn 基固溶体(β 相)。 β 相是溶入 Cu 和 Al 原子后形成的保持纯锌 HCP 结构的相,

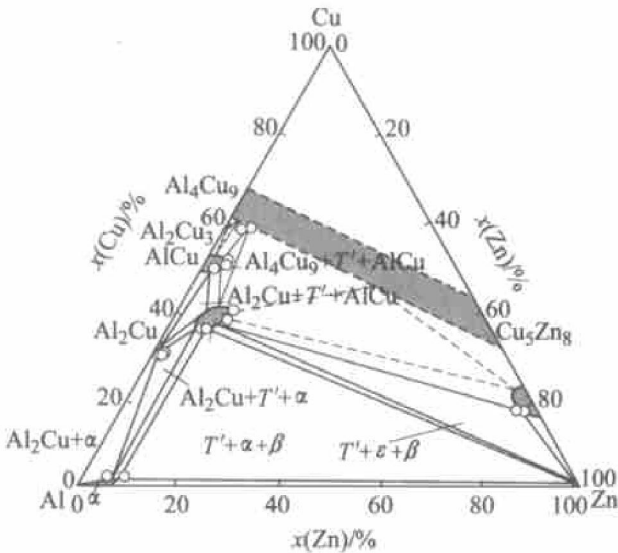


图 6 Al-Zr-Cu 系 200 ℃等温截面
Fig. 6 Isothermal section of Al-Zr-Cu system at 200 ℃
○—Compositions of measured points

本研究的实测结果成分点, 虚线部分为根据相律绘出的平衡相区, 阴影部分为结构相同的化合物 Cu_5Zn_8 和 Al_4Cu_9 组成的线性化合物相区。

3 结论

1) 实验测定富铝相的 Zn、Cu 和 Al 含量范围分别为 6.7% ~ 8.6%, 1.7% ~ 2.0% 和 89.7% ~ 91.3%, 绘制了 Al-Zr-Cu 系 200 °C 等温截面图。

2) 根据 AlCu 和 Al_4Cu_9 的两相平衡区共轭成分的连线可知, Al_2Cu_3 相中 Zn 的溶解度很小, 应在 4.4% 以下。

3) 由围绕 T' 相的不同相区的成分可确定其成分范围为: Al 51.0% ~ 59.0%, Zn 5.3% ~ 8.7%, Cu 34.6% ~ 38.4%。

REFERENCES

- [1] Murphy S. Solid-phase reaction in the low-copper part of the Al-Cu-Zn system[J]. *Z Metallkunde*, 1980, 71: 96 - 102.
- [2] Legendre B, Feutelais Y, San Juan J M, et al. Enthalpy of formation of the ternary T' phase in the Al-Cu-Zn system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 308: 216 - 220.
- [3] Villars P, Prince A, Okamoto H. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams[M/CD]. Metals Park: ASM International, The Materials Society, 1997.
- [4] Murphy S. The Structure of the T' phase in the system Al-Cu-Zn [J]. *Metal Science*, 1975, 9: 163 - 168.
- [5] 郝士明, 郝新江, 李艳霞, 等. Al-Zr-Cu 系中的 T' 化合物与低 Cu 侧室温相关系[J]. *金属学报*, 2002, 38(7): 694 - 698.
HAO Shi-ming, HAO Xin-jiang, LI Yan-xia, et al. The compound T' and the equilibrium phase relationship in low Cu side of Al-Zr-Cu system[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2002, 38(7): 694 - 698.
- [6] REN Yu-ping, DING Hua, HAO Shi-ming. Abnormal refining of stepped-annealing microstructure in an Al alloy containing low copper and high Zinc[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2003, 22: 433 - 436.
- [7] 任玉平, 丁桦, 郝士明, 等. Al-Zn 对称成分合金不连续析出组织的再结晶[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(4): 779 - 783.
REN Yu-ping, DING Hua, HAO Shi-ming, et al. Recrystallization of cold deformed is continuous precipitation microstructure in symmetrical Al-Zn alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(4): 779 - 783.
- [8] 李洪晓, 王大鹏, 赵刚, 等. 具有失稳分解转变的 Al-Zr(Cu) 系合金的固溶强化与析出强化[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2002, 23(5): 447 - 450.
LI Hong-xiao, WANG Da-peng, ZHAO Gang, et al. Solution strengthening and precipitation strengthening in spinodally decomposed Al-Zr(Cu) alloys[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2002, 23(5): 447 - 450.
- [9] 王大鹏, 郝士明, 李洪晓, 等. Al-Zn 对称成分失稳分解合金的组织、结构与相成分, *中国有色金属学报*, 2001, 11(S2): 95 - 98.
WANG Da-peng, HAO Shi-ming, LI Hong-xiao, et al. Microstructure, structure and phase composition of spinodal Al-Zn alloy with symmetrical composition[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(S2): 95 - 98.
- [10] 李洪晓, 赵刚, 郝士明. 失稳分解法制备双相纳米晶合金[J]. *中国有色金属学报*, 1998, 8(S2): 45 - 48.
LI Hong-xiao, ZHAO Gang, HAO Shi-ming. Manufacture of two phase nanostructured alloy by spinodal decomposition[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1998, 8(S2): 45 - 48.
- [11] Gödény I, Beke D, Kedves F J, et al. Diffusion of Zn in Al-Zn solid solutions[J]. *Phys Stat Sol*, 1975, 32: 195.
- [12] Beke D, Gödény I, Kedves F J. Diffusion of Zn in dilute AlZn , AlMg , AlZnMg and AlZnFe alloys[J]. *Acta Metallurgica*, 1977, 25: 539 - 550.
- [13] Minamino Y, Yamane T, Tokuda K. Interdiffusion in Al-Zn measured by the electric resistance[J]. *Z Metall*, 1980, 71: 90 - 95.
- [14] Arndt H H, Moeller K. The ternary phase diagram in Al-Zr-Cu system at 200 and 300 °C[J]. *Z Metall*, 1960, 51: 596 - 600.
- [15] Massalski T B. Binary Alloy Phase Diagrams[M/CD]. The 2nd Edition. Metals Park: ASM International, The Materials Information Society, 1996.

(编辑 何学锋)