

[文章编号] 1004- 0609(2001) S2- 0095- 04

Al-Zn 对称成分 Spinodal 分解合金的组织、结构与相成分^①

王大鹏, 郝士明, 赵 刚, 李洪晓
(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

[摘 要] 利用组织分析方法和 X 射线衍射分析, 研究了 Al-Zn 对称成分 Spinodal 分解合金的组织、结构与成分。结果表明, Al-Zn 对称成分合金经固溶处理后可获得单相组织, 但该组织在室温下将发生 Spinodal 分解和 Zn 的析出。在钢模铸造的快速冷却条件下, 该合金的相组成已经接近于平衡态, 但存在较多的缺陷和较大的成分不均匀性。利用实测晶格常数的方法可以近似确定 Spinodal 分解和不连续析出等高分散度两相组织中富 Al 固溶体的相成分。

[关键词] Spinodal 分解; X 射线衍射; 等体积百分数; 不连续析出

[中图分类号] TG 146. 2 [文献标识码] A

近年来, Spinodal 分解作为制取纳米组织的一种固态相变法而重新受到人们的关注^[1~ 3]。Al-Zn 系不仅是二元合金中具有 Spinodal 分解反应的典型代表, 而且对于实际应用型合金的开发也具有特殊重要意义。由于 Al-Zn 系对称合金的 Spinodal 分解驱动力很大, 而且 Zn 在 Al 中的扩散系数又极大, 200 ℃时(含 36. 9% Zn(摩尔分数)) 为 $5. 4 \times 10^{-8}$ cm²/s, 大约是 Al 自扩散系数的 10³ 倍^[4~ 6], 人们一直认为即使水冷也难以把单相固溶态保存下来^[5]。另外, Spinodal 分解组织和不连续析出组织均具有高分散度(相尺寸小于 1 μm), 确定各相成分的难度很大, 所以至今尚很少见到相成分的实测结果。作者以组织观察和 X 射线衍射分析为主要手段, 研究具有 Spinodal 分解的对称成分合金 Al-40% Zn(摩尔分数) 在不同状态下的组织和结构, 特别是相成分, 为进一步认识和控制这种合金的组织奠定基础。

1 实验方法

1. 1 试样制备

Al-44% Zn 实验合金(以下简称为合金) 以高纯金属(99. 999% Al, 99. 999% Zn) 在高纯氧化铝坩埚中熔制, 然后浇铸在钢模中。此种二元合金的铸锭经成分均匀化处理后热轧成 1 mm 厚的薄板, 再经组织平衡化、单相区淬火和等温盐溶等处理获得了

不同的组织。各种处理制度及合金的硬度如表 1 所示。

表 1 对称成分 Al-Zn 合金的各种状态、处理制度及硬度
Table 1 Various conditions, treatments and hardness of Al-Zn alloy with symmetrical composition

Condition	Treatment	Hv
As cast	—	86
Homogenization	300 ℃/ 2 d+ 400 ℃/ 5 d+ Hot press to 40% + 400 ℃/ 5 d	—
Annealing	400 ℃/ 2 h+ 300 ℃/ 2 h+ 200 ℃/ 2 h+ — 150 ℃/ 7 h+ 100 ℃/ 8 h+ Furnace cooling	—
Quenching	400 ℃/ 2 h+ Water cooling	157
Spinodal decomposition	400 ℃/ 2 h+ 300 ℃/ 1 h+ Water cooling	—
Isothermal decomposition	400 ℃/ 2 h+ 200 ℃/ 1 h+ Water cooling	—

1. 2 组织和结构分析

尺寸为 10 mm × 10 mm × 1 mm 的样品经水砂纸研磨和 MgO 悬浮液抛光后, 用混合酸(2 mL HF + 3 mL HCl+ 5 mL HNO₃+ 250 mL H₂O) 蚀刻, 在 Versamet-2 光学显微镜和 PhilipsXL30 FEG 扫描电镜下进行组织观察。观察面垂直于轧制方向。X 射线衍射分析在日本理学 D/ Max-rA X 射线衍射仪上进行, 轧板表面垂直于 X 射线入射方向。采用 Cu 靶 K_α 辐射, 电压为 150 kV, 电流为 50 mA, Ni 滤波片, 步进扫描速度为 4°/ min。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59971015) [收稿日期] 2001- 07- 02; [修订日期] 2001- 09- 14
[作者简介] 王大鹏(1972-), 男, 博士研究生。

2 结果与讨论

2.1 铸态下的组织与结构

钢模铸造合金的组织均呈典型的树枝状晶,如图 1(a)所示。为确定这种组织形貌反映的是微区成分差异,还是两相的结构差异,进行了 X 射线衍射分析,结果如图 2 所示。可以看出,退火谱线中的各峰与铸态谱线中的各峰几乎完全一致。这表明,即使在钢模的快速冷却条件下,合金仍能分解成为成分差异极大的两相,这正是由于 Zn 在 Al 中具有极大的扩散系数造成的。

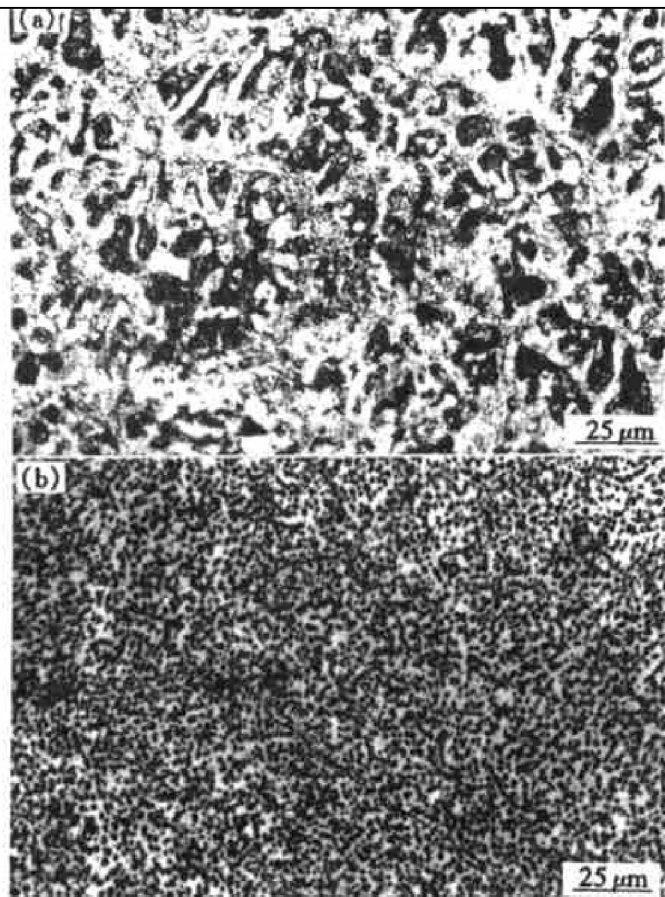


图 1 Al-Zn 合金的显微组织

Fig. 1 Microstructures of Al-Zn alloys

(a) —As cast; (b) —Annealing

2.2 平衡化退火的组织与结构

平衡态的组织如图 1(b)所示,在白亮的 Al 基体上分布着黑色 Zn 颗粒。图 2(c)显示了这种双相组织的结构。与铸态相比,平衡态的衍射峰更加尖锐, $K_{\alpha 1}$ 与 $K_{\alpha 2}$ 衍射明显分离。表明经过平衡化退火后,成分较均匀、组织缺陷减少。

2.3 淬火态的组织与结构

光学显微镜无法观察到该合金淬火态晶内组织的细节;而利用电子显微镜又无法立即观察淬火后

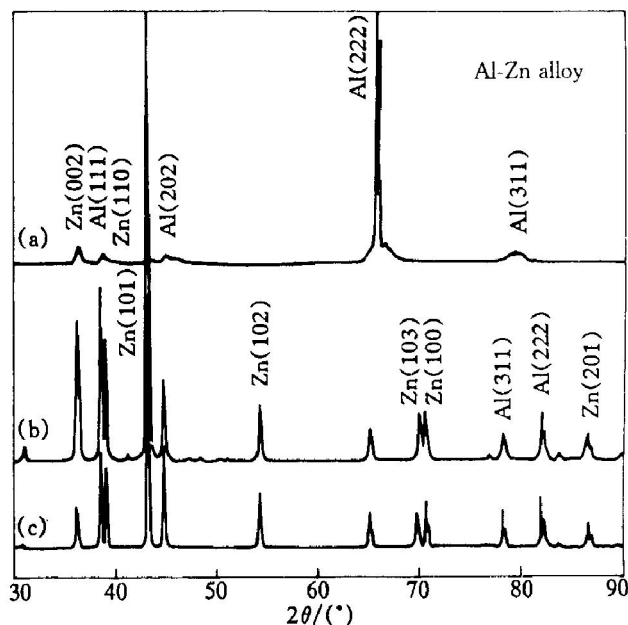


图 2 Al-Zn 合金的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of Al-Zn alloys

(a) —Quenching; (b) —As cast; (c) —Annealing

的组织,因为制备样品总需要数小时的时间。即使在室温下数小时的时间也足以使该合金组织发生改变。这是该合金组织研究的又一难点。图 2(a)给出的是淬火后 40 min 的衍射谱。可以看出,谱中几乎全是 Al 的衍射峰。因为这时合金是 Al 基固溶体。由于固溶体中溶解了 40% 原子半径较小的 Zn,所以衍射峰位均向高度角偏移。

该合金在室温下 40 min 已发生 Spinodal 分解,所以 Al(220), (311), (200) 诸峰的底部均出现了结构调整幅引起的漫散射,其中又以(220)最为典型。根据(220)衍射可以求得边峰位移 $\Delta\theta = 0.68^\circ$, 调幅波长 $\lambda = 78 \text{ nm}$ ^[6]。说明已处于 Spinodal 分解组织发生粗化的阶段。

在室温下 40 min 后不仅已发生 Spinodal 分解,还发生了 Zn 的析出。Zn(002) 峰的出现是最重要的特征,当然这时 Zn 的数量较少,如图 3(a)所示,直到 100 h 后, Zn 的体积分数才能达到 30% 左右。

2.4 Spinodal 分解和等温分解的组织及结构

图 3(b)所示是在 300 °C 保温 1 h 后的显微组织,该组织是 Spinodal 分解并连续粗化后的组织,其形貌大体上是 Spinodal 分解初期组织的放大,但在结构上却已经成为 fcc 相和 hcp 相的混合体,如图 4 所示。这是由于在 300 °C 时 Spinodal 分解成的富 Al 和富 Zn 固溶体,到室温后将迅速转变成 Al 相和 Zn 相。其速度要比从单相淬火到室温后发生该转变时快得多。

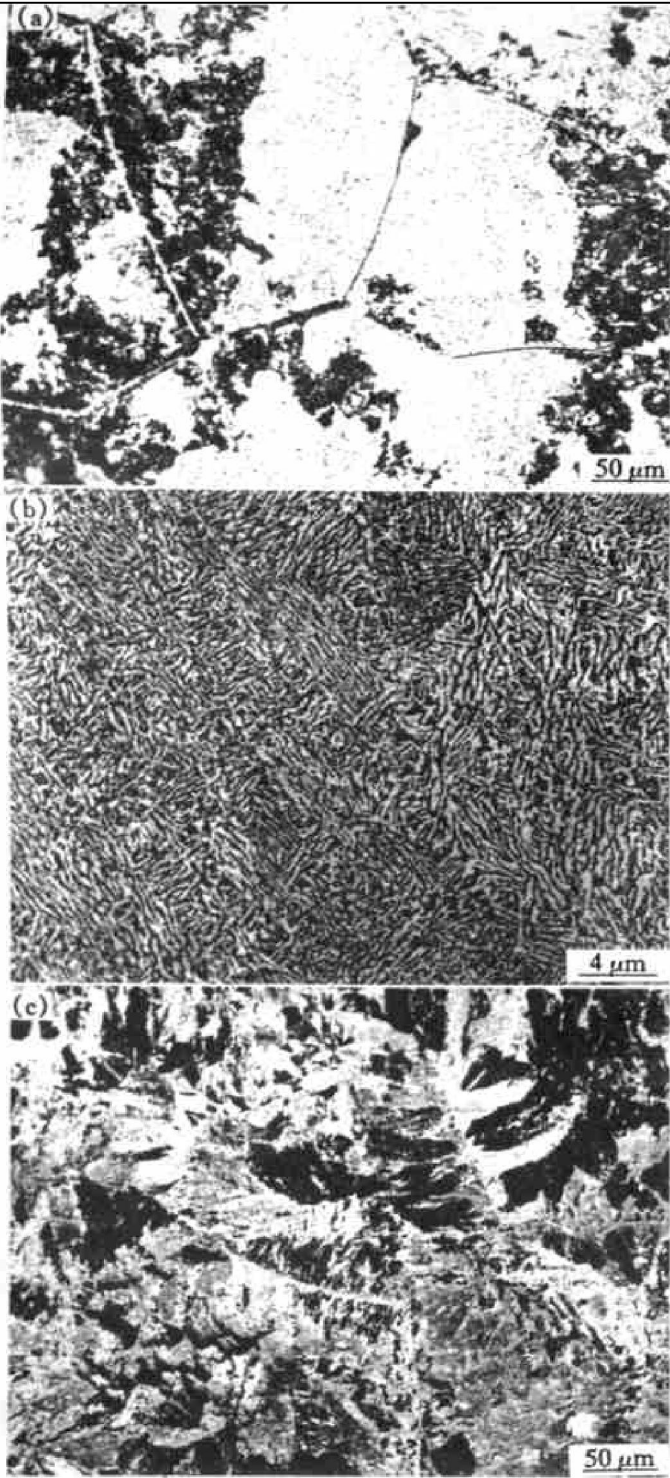


图 3 AlZn 合金固溶化后在不同温度保温时的组织

Fig. 3 Microstructures of AlZn alloys at different temperature

(a) —Room temperature; (b) —300 °C/1 h;
(c) —200 °C/1 h

图 3(c) 所示是在 200 °C 保温 1 h 后的显微组织。这是一种呈片层状的不连续析出组织，由 Al 相和 Zn 相组成。从图 4 可以看出：虽然衍射谱与 300 °C 保温时基本相同，但两者的细微差别表明，在 200 °C 发生的不连续析出是完全的；而 300 °C 保温后的不连续析出发生在冷却到室温之后，Zn 在 Al 中扩散系数大大降低，转变难于彻底完成，各衍射峰的

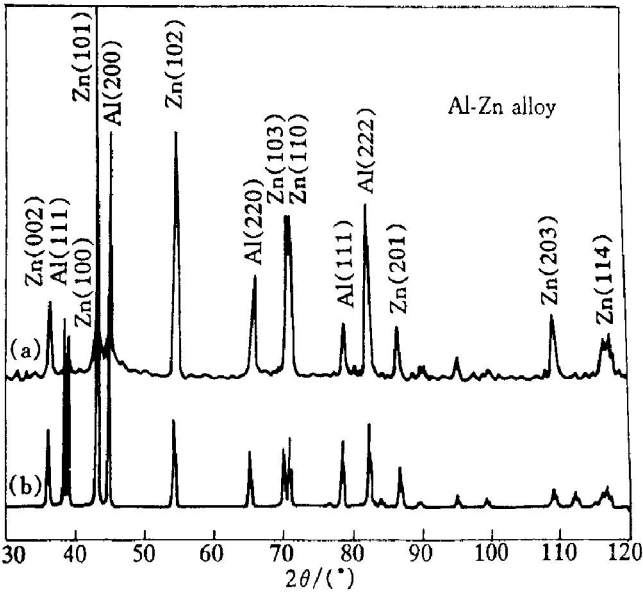


图 4 AlZn 合金 400 °C 固溶后在不同温度下保温 1 h 后的衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of AlZn alloys isothermally aged at different temperatures after solidification
(a) —Aged 300 °C for 1 h; (b) —Aged 200 °C for 1 h

宽化和向高角度的偏移即源于此，而这在形貌观察中是无法发现的。

2.5 相成分分析

Pawlow ski^[3]研究了宽浓度范围 AlZn 固溶体中的 Zn 含量($x(\text{Zn})$)和晶格常数(a_{200})的关系:

$$a_{200}/\text{nm} = 0.404\,796 - 0.007\,44x(\text{Zn}) \quad (1)$$

如果该晶格常数的测定有足够的精度，可以根据式(1)求出固溶体中的 Zn 含量。作者根据测得的各种状态下的 a_{200} 值求算出的固溶体的相成分列于表 2。

表 2 AlZn 对称成分合金的各种状态下的晶格常数与相成分

Table 2 Crystalline constants and phase compositions of AlZn alloy with symmetrical composition in various conditions

Condition	a_{200} /nm	$x(\text{Zn})$	$x(\text{Zn})$ in AlZn phase diagram	Absolute error
As cast	0.404 77	0.003 5	—	—
Annealing	0.404 77	0.003 5	0.005	0.001 5
Quenching	0.402 04	0.370 0	0.400	0.030 0
Spinodal decomposition	0.403 28	0.208 0	0.200	− 0.00 80
Isothermal decomposition	0.404 77	0.026 5	0.050	0.023 5

表 2 中的数据表明, 由实测晶格常数求得的富 Al 固溶体的相成分与从二元相图中读出的相成分很接近, 绝对误差小于 3%。这说明通过晶格常数的测定, 可以获得铸态、失稳分解和等温分解组织中的相成分, 而这些信息用微区分析的方法是极难获得的。

4 结论

1) 对称成分 Al-Zn 合金在 400 °C 固溶处理淬火时可以获得单相组织, 但在室温下就会发生 Zn 的析出。在室温下停留 40 min 左右时, 固溶体中的平均 Zn 含量仍达 37%。

2) 在钢模铸造的快速冷却条件下该合金的组织已经接近平衡组织, 但存在较多的缺陷和成分不均匀。

3) 利用实测晶格常数可以近似确定 Al 固溶体的相成分。这种方法可以很好地近似确定高度分散的两相组织(如 Spinodal 分解、不连续析出组织)中的相成分。

[REFERENCES]

- [1] Findik F, Flower H M. Morphological changes and hardness evolution in Cu-30Ni-5Cr and Cu-45Mn-15Cr spinodal alloys [J]. Materials Science and Technology, 1993, 9: 408- 416.
- [2] Rao P P, Rao B K A M. Comparative study of spinodal decomposition in symmetric and asymmetric Cu-Ni-Cr alloys [J]. J Materials Science, 1991, 26: 1485- 1496.
- [3] Pawlowski A, Truszkowski W. Cellular dissolution in the aged aluminum-40% zinc alloy [J]. Acta Metallurgica, 1982, 30: 30- 37.
- [4] Hilliard J E, Averbach B L. Cohen morris [J]. Acta Metallurgica, 1959, 7: 86- 91.
- [5] SUN Lian-chao(孙连超), TIAN Rong-zhang(田荣璋). Physical Metallurgy of Zinc and Zinc Alloy(锌及锌合金物理冶金学) [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1994. 285.
- [6] WANG Lir-ding(王六定), KANG Mo-kuang(康沫狂), CHEN Chang-le(陈长乐). 关于 Daniel-Lipson 调幅波长公式的适用性问题 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 2000, 36(8): 793- 795.

Microstructure, structure and phase composition of spinodal Al-Zn alloy with symmetrical composition

WANG Da-peng, HAO Shi-ming, ZHAO Gang, LI Hong-xiao

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

[Abstract] Through microstructure analysis method and X-ray diffraction analysis, the microstructure, structure and phase composition of spinodal Al-Zn alloy with symmetrical composition were studied. The results show that the single-phase solid solution of Al-Zn alloys in equal volume fractions (EVF) can be obtained after solid solution treatment, but it will undergo spinodal decomposition and precipitation of Zn at room temperature. Under the condition of fast cooling of steel die cast, the phase composition of this alloy has already reached its equilibrium state, although there are many defects and large heterogeneity in compositions. By the method of measuring crystalline lattice parameters, the phase composition in Al-rich solid solution of the two phases in high discreteness that are formed through spinodal decomposition and discontinuous precipitation can be determined approximately.

[Key words] spinodal decomposition; X-ray diffraction; equal volume fractions; discontinuous precipitation

(编辑 杨 兵)