

文章编号: 1004- 0609(1999)03- 0536- 05

# ZnAl40 合金过饱和固溶体时效特性<sup>①</sup>

于志伟 许晓磊 史雅琴 马永庆 黑祖昆

(大连海事大学 金属材料研究所, 大连 116024)

**摘 要:** 利用 X 射线衍射、显微硬度测定等手段研究了 ZnAl40 合金的时效分解特性, 并通过 SEM 和 TEM 观察了时效过程中合金的微观组织变化。结果表明, 在时效过程中, 合金的硬度发生变化, 硬度峰值与时效温度有关, 且随着时效时间延长,  $\alpha'$ -Al 的点阵参数增加。在时效过程中, 过饱和固溶体  $\alpha'$ -Al 发生分解, 在晶界处通过非连续沉淀反应, 形成粒状组织; 晶内通过 spinodal 分解, 形成类织物 (tweed) 组织。

**关键词:** ZnAl 合金; 过饱和固溶体; 时效; 微观组织

**中图分类号:** TG 166. 7

**文献标识码:** A

ZnAl 合金作为良好的耐磨、减摩材料在工业生产中已得到了广泛应用<sup>[1,2]</sup>, 然而, ZnAl 合金仍存在一些问题, 如组织稳定性差, 导致其在使用过程中某些性能, 如硬度、耐磨性下降及体积变化等<sup>[3]</sup>。发生这种现象的主要原因是在室温或稍高温度下亚稳相向稳定相转变。因此, 提高 ZnAl 系列合金的稳定性是开拓其应用前景的关键。适当添加合金元素, 例如 Cu, Mn 及稀土, 可改善该合金的稳定性<sup>[4,5]</sup>; 适当的热处理则可使亚稳相的分解在制造工件之前完毕。为此, 有必要弄清合金的时效分解特性及时效过程中的组织变化。

本文是通过 XRD 和硬度测定研究 ZnAl40 合金的时效分解特性, 并用 SEM 和 TEM 研究其时效过程中的微观组织变化。

## 1 实验方法

以纯度为 99.99% 的 Zn, Al, Mg, Cu 及 RE-Ce 作原材料。先用铝铜制成中间合金, 再在 5kW 电阻坩埚炉中熔炼, 熔炼温度为 650~680 °C; 之后, 实行金属铸型。电子探针测定

合金的铸锭成分(质量分数, %)为: Al 40.29, Cu 1.29, Mg 0.005, RE 0.43, 其余为 Zn。将铸态样品经 380 °C 保温 3 h 进行固溶处理, 然后淬入冰水中。用 JSM-35CF 扫描电镜观察时效处理的组织变化。选用 4% HCl 酒精溶剂及 4% HNO<sub>3</sub> 酒精溶剂交替进行腐蚀。用显微硬度计测定合金硬度变化, 实验载荷为 0.98 N。利用 D/Max-3A 型 X 射线衍射仪对相变过程进行监测。用 H-800 透射电子显微镜观察时效过程微观组织变化。

## 2 实验结果

### 2.1 硬度实验

图 1 为 60 °C, 100 °C 和 200 °C 时效温度下合金的硬度曲线。对应每一时效温度都出现一硬度峰。时效温度愈高, 则峰硬度值愈低, 达到峰硬度的时间也愈短。

### 2.2 X 射线衍射实验

图 2 为 60 °C 下不同时效时间的 X 射线衍射图。从图 2 可见,  $t = 0$  时合金为单相过饱和 Zn 的固溶体  $\alpha'$ -Al 相 (fcc)。随着时效时间延

① 收稿日期: 1998- 07- 09; 修回日期: 1998- 09- 06 于志伟(1960- ), 男, 副教授

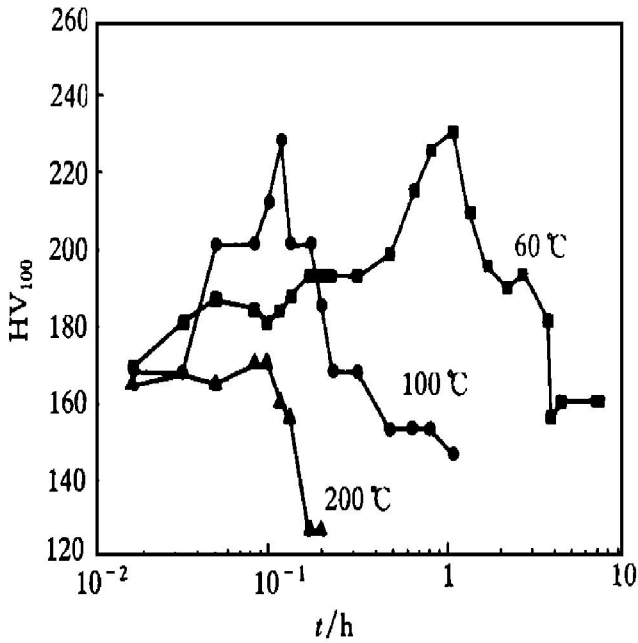


图 1 60 °C, 100 °C 和 200 °C 时效硬度曲线  
**Fig. 1** Hardness curves of ZnAl40 alloy aged at 60 °C, 100 °C and 200 °C

长, 开始出现  $\eta$ Zn 相(hcp) 及  $\epsilon$ CuZn<sub>4</sub> 相衍射峰,  $\eta$ Zn 相衍射峰强度逐渐增强,  $\alpha'$ -Al 相衍射峰强度逐渐减弱, 并向低角方向移动, 最终消失, 形成平衡相  $\alpha$ Al+  $\eta$ Zn+  $\epsilon$ CuZn<sub>4</sub>。

### 2.3 显微组织

图 3 为 SEM 观察到的合金在 100 °C 时效时的组织变化。固溶淬火组织为过饱和 Zn 的  $\alpha'$ -Al 固溶体。100 °C 时效, 晶界首先发生变

化, 而晶内无明显的组织变化。图 4 为 TEM 观察到的合金在 100 °C 时效的微观组织 ( $t = 2$  min 及  $t = 3$  h)。从图 4(a) 可见两种组织区域, 一种为粒状组织, 另一种为类织物结构。随着时效时间延长, 形成  $\alpha$ Al 基体上分布着粒状  $\eta$ Zn 相的平衡组织(图 4(b))。

## 3 讨论

### 3.1 硬度变化

等温时效过程中硬度变化是由于过饱和固溶体发生了分解, 分解成两相或更多不同相所致。对于一定成分的合金, 硬度曲线的形状取决于温度。时效初期, 硬度的增加主要是由于富 Zn 的 GP 区及亚稳过渡相的形成<sup>[6]</sup>。随着时效时间延长,  $\eta$ Zn 相形成, 且部分 GP 区及过渡相也转变为  $\eta$ Zn 相, 硬度进一步增加并达到最大值。当  $\eta$ Zn 相开始粗化, 粒子的平均间距增加到一定程度时, 硬度开始下降。时效温度低时, 由于扩散速度较慢, GP 区、过渡相, 尤其是  $\eta$ Zn 相的形成速度较慢, 硬度上升缓慢, 如图 1 的 60 °C 时效曲线。当时效温度升高至 100 °C 时,  $\eta$ Zn 相的形成速度加快, 硬度上升速度增加。200 °C 时效时合金很快达到硬度峰值, 随后硬度开始下降。这是由于时

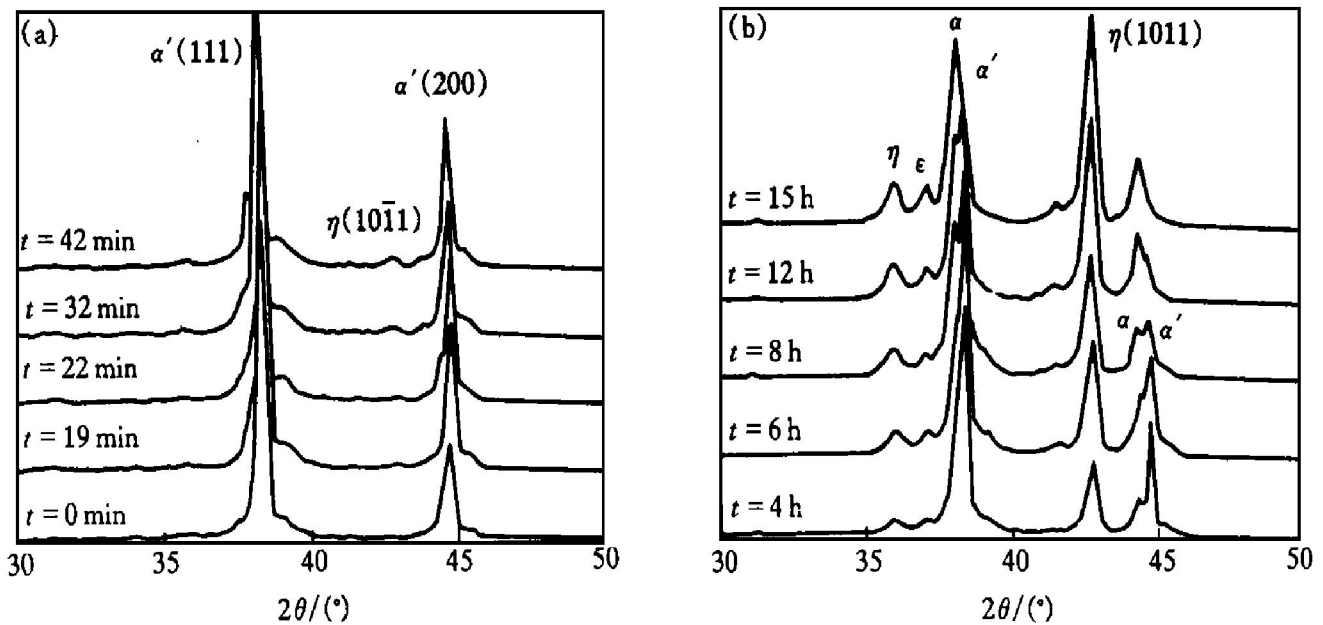


图 2 合金 60 °C 时效时的 X 射线衍射图

**Fig. 2** X-ray diffraction patterns of ZnAl40 alloy aged at 60 °C for different times

(a) —  $t = 0 \sim 42$  min; (b) —  $t = 4 \sim 15$  h

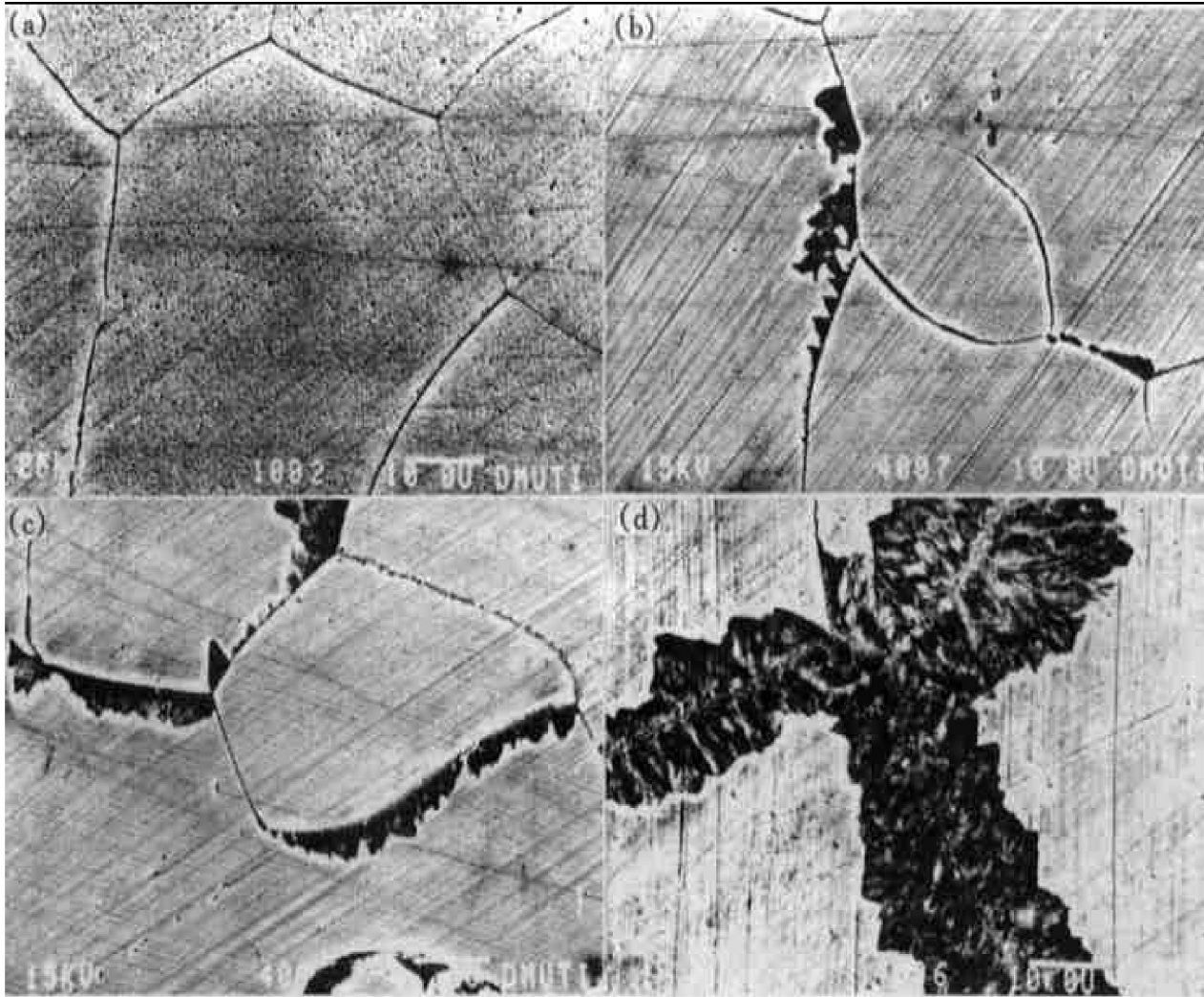


图 3 100 °C时效 ZnAl40 合金的组织变化

Fig. 3 Morphology changes of ZnAl40 aged at 100 °C for different times  
(a)  $-t= 0$  min; (b)  $-t= 2$  min; (c)  $-t= 7$  min (d)  $-t= 37$  min

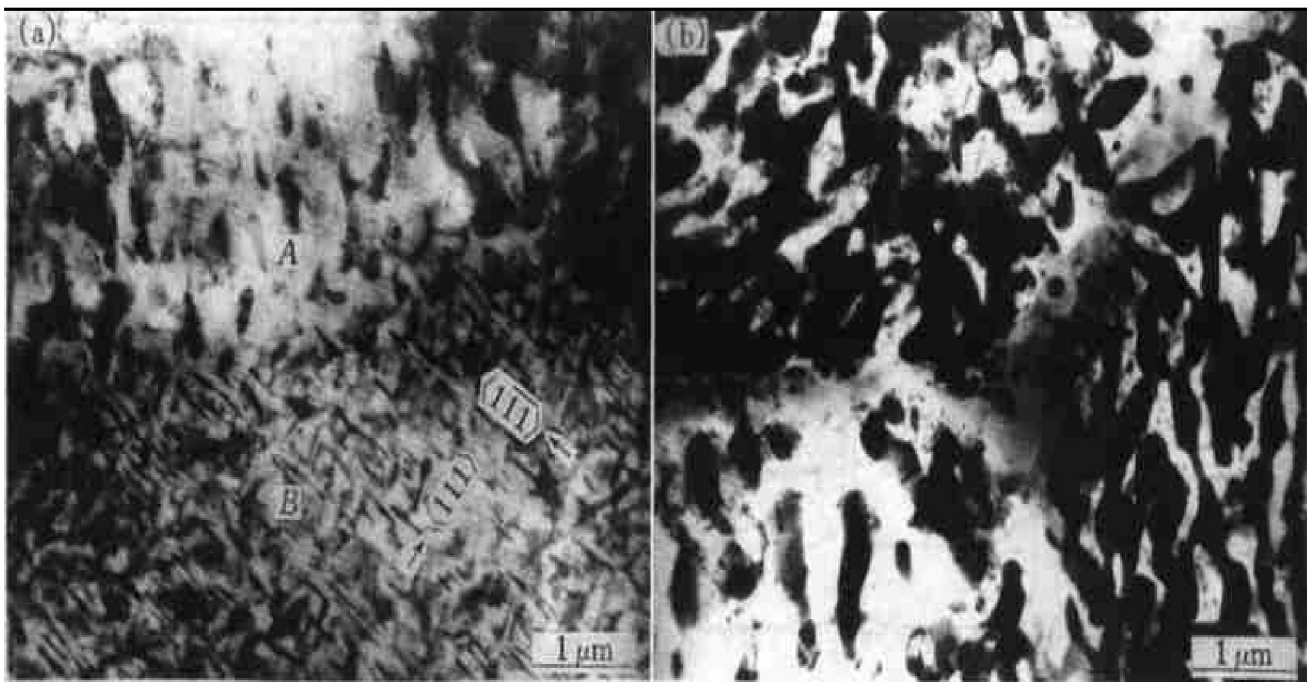


图 4 100 °C时效 ZnAl40 合金的微观组织

Fig. 4 Microstructure of ZnAl40 alloy aged at 100 °C for different times  
(a)  $-t= 2$  min; (b)  $-t= 3$  h

效温度较高,  $\alpha'$ -Al 相的分解速度很快, 且主要通过非连续沉淀反应形成粒状组织。

从硬度曲线可看出, 随着时效温度降低, 硬度峰值增加。这是由于时效温度降低, 形核率大, 而生长速度慢。因此, 平均粒子间距减少。根据沉淀硬化理论, 这将导致硬度增加。

### 3.2 X 射线衍射强度变化

不同温度下时效, X 射线衍射图的共同点是: 由于过饱和固溶体  $\alpha'$ -Al 相的分解,  $\alpha'$ -Al 相的衍射峰逐渐降低,  $\eta$ Zn 相的衍射峰逐渐增强。由于 Zn 原子半径(0.138 nm) 小于 Al 原子半径(0.143 nm), Al 中过饱和 Zn 原子将使  $\alpha'$ -Al 相的点阵参数变小。时效过程中, 由于  $\eta$ Zn 相不断从  $\alpha'$ -Al 相中析出,  $\alpha'$ -Al 相的点阵参数逐渐增加, 其衍射峰向低角度方向移动, 如图 2(a) 所示。时效后期,  $\alpha'$ -Al 相(200) 衍射峰分裂, 如图 2(b) 所示, 形成  $\alpha$ -Al(200) 衍射峰, 且强度逐渐升高。 $\alpha'$ -Al 相衍射峰逐渐降低, 最终消失。此时  $\alpha'$ -Al 相分解完毕, 形成平衡相  $\alpha$ -Al+  $\eta$ Zn+  $\epsilon$ -CuZn<sub>4</sub>。

### 3.3 显微组织变化

从图 3 的 SEM 观察来看, 100 °C 等温时效时,  $\alpha'$ -Al 相首先在晶界处发生分解, 即  $\alpha'$ -Al  $\rightarrow$   $\alpha$ -Al+  $\eta$ Zn。随着时间延长, 分解区域扩大, 而晶内未见明显改变。TEM(图 4) 观察表明, 晶界处进行的主要是非连续沉淀反应(A 区), 具有胞状反应的基本特征, 即晶界随析出物生长着的端部而运动, 但并未形成胞状反应片层相间的典型组织<sup>[7,8]</sup>, 而是形成粒状组织, 即  $\alpha$ -Al 基体上分布着粒状的  $\eta$ Zn 相。晶内的类织物组织(B 区) 为典型的 spinodal 分解形貌<sup>[9]</sup>, 它是由连续沉淀的 spinodal 分解产物粗化而来的。这些类织物组织有一定的方向性, 电子衍射及迹线分析表明, 这些方向均为  $\{111\}_\alpha$  与膜面的交线。锌原子通过调幅分解机制首先在  $\{111\}_\alpha$  面上偏聚, 形成锌原子偏聚 GP 区, 这些偏聚 GP 区不断长大, 最后形成细片状  $\eta$ Zn 相。随着时效时间延长, 非连续沉淀产物将覆盖整个晶粒, 且 spinodal 分解产物也将粗化, 最终形成  $\alpha$ -Al 基体上分布着粒状

$\eta$ Zn 相的平衡组织(如图 4(b))。

## 4 结论

(1) ZnAl40 合金在 60 °C, 100 °C 和 200 °C 时效过程中,  $\alpha'$ -Al 相发生分解, 即  $\alpha' \rightarrow \alpha$ -Al +  $\eta$ Zn+  $\epsilon$ -CuZn<sub>4</sub>(少量)。固溶体分解引起硬度变化, 硬度峰值随着时效温度降低而增加。

(2) 时效过程中, 随着  $\eta$ Zn 相不断析出,  $\alpha'$ -Al 相的点阵参数逐渐增加, 其衍射峰向低角度移动。

(3) 100 °C 时效时, 在晶界发生不连续沉淀, 形成粒状组织, 晶内通过 spinodal 分解, 形成类织物组织。随着时效时间延长, 最终形成  $\alpha$ -Al 基体上分布着粒状  $\eta$ Zn 相平衡组织。

## REFERENCES

- 1 Zhang Yuping(张玉平), Sun Gang(孙刚) *et al.* New Technologies and New Techniques(新技术与新工艺), 1990, (1): 23.
- 2 Geng Haoran(耿浩然). The Chinese Journal of Non-ferrous Metals(中国有色金属学报), 1994, 4(Suppl.): 149.
- 3 Sun Lianchao(孙连超) and Tian Rongzhang(田荣璋) eds. Physical Metallurgy of Zinc and Zinc Alloys(锌及锌合金物理冶金学). Changsha: Central South University of Technology Press, 1994: 348.
- 4 Ye Kongrong(叶孔容), Ji Jianxin(季建新). Science and Technology of Metals(金属科学与工艺), 1990, 9(3): 63.
- 5 Cheng Xiezhong(程燮忠). Journal of Southeastern University(东南大学学报), 1994, (1): 59.
- 6 Zhu Yaohua and Murphy S. Chin J Met Sci Technol, 1986, 2: 105.
- 7 Vijayalakshmi M, Seetharaman V and Raghunathan V S. J of Mater Sci, 1982, 17: 126.
- 8 Ju C P and Fournelle R A. Acta Metall Mater, 1985, 33(1): 71.
- 9 Wang Peiyi(王培毅), Zhang Mei(张玫) *et al.* Science and Technology of Metals(金属科学与工艺), 1990, 9(1): 109.

# Aging characteristics for supersaturated solution of ZnAl40 alloy

Yu Zhiwei, Xu Xiaolei, Shi Yaqin, Ma Yongqing, Hei Zukun  
*Institute of Metal and Technology,  
Dalian Maritime University, Dalian 116024, P. R. China*

**Abstract:** The aging characteristics for the supersaturated solution of the ZnAl40 alloy were studied by X-ray diffraction and micro-hardness measurement. The microstructure changes were observed by TEM and SEM. The results show that the hardness of the alloy would change in aging and its peak values are related to the aging temperature. The lattice parameter of the supersaturated solid solution  $\alpha'$ -Al increases with prolonging aging time. The supersaturated solid solution  $\alpha'$ -Al would decompose in aging, forming granular structure at grain boundary by discontinuous reaction and forming tweed structure within grain by spinodal reaction.

**Key words:** ZnAl alloy; supersaturated solid solution; aging; microstructure

(编辑 彭超群)