

过饱和 ZA27 的尺寸收缩及其 与组织转变的关系^①

陈云贵 涂铭旌 沈保罗 高升吉

(四川联合大学金属材料系, 成都 610065)

摘 要 研究了过饱和 ZA27 的尺寸变化规律及其与组织转变的关系。过饱和 ZA27 在 80 °C 时效过程中发生迅速而明显的尺寸收缩现象, 其收缩率高达 0.30% 左右, 随后尺寸变化很小。铜加剧尺寸收缩。 η 相(锌相)和 ϵ 相(CuZn_{14}) 从过饱和固溶体中迅速脱溶是造成尺寸收缩的原因。

关键词 锌基合金 尺寸稳定性 相转变

中图法分类号 TG291

前人研究发现二元超塑合金 ZA22 在 275 °C 以上 β 单相区淬火时, 体积迅速减小, 然后不再变化或变化极慢^[1]。传统压铸锌合金经数年后也存在尺寸不稳定的现象^[2]。对于 ZA27 合金, 有文献报道过铸态含铜 ZA27 经 150 °C 数百小时人工时效的尺寸长大规律, 并认为是其组织由亚稳态向稳态转变的结果^[3,4]。目前尚不清楚关于过饱和 ZA27 的尺寸变化规律及其与组织转变的关系, 而这一点对于正确制定 ZA27 的热处理规范、防止尺寸不稳定至关重要。本文从实验和理论分析两方面, 研究了目前正在推广的 ZA27Cu1 和 ZA27Cu2 的尺寸变化规律及其微观机制。

1 实验方法

ZA27Cu1 的化学成分为(%): 47.25Al, 0.75Cu, 0.029Mg, 其余 Zn。ZA27Cu2 的化学成分为(%): 47.33Al, 1.49Cu, 0.029Mg, 其余 Zn。原材料为 Zn-1, Al-00, 电解铜板($\geq 99.90\%$), 纯镁(99.80%)。在石墨坩埚电阻炉中熔炼并浇注到基尔形金属型中, 不含冒口

的有效尺寸为 14 mm $\times$ 220 mm $\times$ 70 mm。从每个试块下部横向截取三根 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 70 mm 尺寸稳定性试验用试样。试样在箱式电阻炉中经 360 °C 均匀化 84 h(形成单一 β 相)后在冰水中淬火, 随后在 80 °C $\pm$ 0.2 °C 的超级恒温水浴中进行人工时效。试样时效前后的纵向尺寸变化采用影象法在 19J(JX7) 万能工具显微镜上测量, 纵向测量精度为 $\pm 5.5 \mu\text{m}$ 。时效前后组织转变采用 X 射线衍射法和扫描电镜(SEM)分析观察。

2 结果与分析

2.1 尺寸收缩规律

由图 1(a) 可看出, ZA27Cu1 的尺寸绝对收缩量大于 150 μm , ZA27Cu2 的大于 200 μm , 远大于 $\pm 5.5 \mu\text{m}$ 的测量精度, 数据可信度高。尺寸相对收缩量绘于图 1(b)。过饱和 ZA27 在时效初期 21 h 内发生迅速且明显的尺寸收缩现象, ZA27Cu1 和 ZA27Cu2 的尺寸收缩率分别高达 0.26% 和 0.34%, ZA27Cu2 的尺寸收缩率比 ZA27Cu1 的高出近 40%, 随后继续时

① 收稿日期: 1997-01-15; 修回日期: 1997-04-28 陈云贵, 男, 36 岁, 副教授, 博士

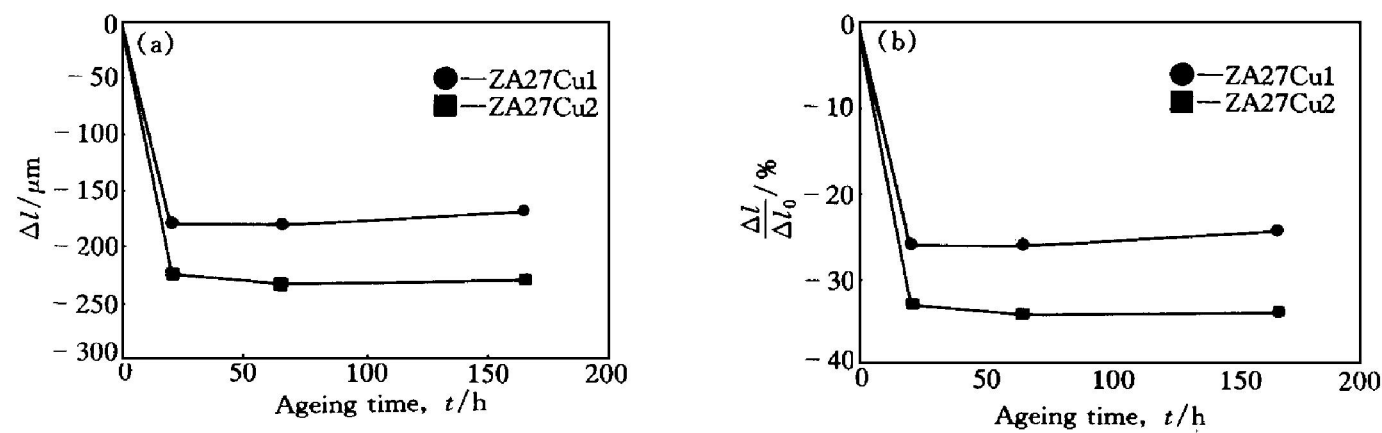


图 1 过饱和 ZA27 尺寸收缩与时效时间的关系

Fig. 1 Supersaturated ZA27 dimensional shrinkage vs ageing time

(a) —Absalute charges; (b) —Relative changes

效约 150 h 内的尺寸变化极小。

这一结果与文献^[1]介绍的过饱和二元超塑 ZA22 合金的尺寸变化规律一致, 预示可能有相同的影响机制。ZA27Cu1 的尺寸收缩比 ZA27Cu2 小约 30%, 说明铜加剧过饱和 ZA27 的尺寸收缩。

2.2 时效过程组织转变

图 2 是 ZA27Cu1 和 ZA27Cu2 的 X 射线衍射谱随时效时间的变化。时效前, 组织是单相 β 固溶体, 有很少量的难以抑制的中间过渡相析出。时效 21 h 后, 大量的 η 相和少量的 ϵ 相析出。时效 65 h 的衍射谱与 21 h 的相比几乎没有变化, 表明时效 21 h 组织已基本转变完毕。比较 β 相和与之对应的 α 相的 d 值变化(表 1), 原子半径小于铝的锌和铜从 β 相脱溶后, 衍射向低角度移动, 晶面间距明显变大, 表明脱溶量大。ZA27Cu2 中 ϵ 相衍射峰强度比 ZA27Cu1 大, 表明其 ϵ 析出量大。可以推断, ZA27Cu2

尺寸收缩大与其 ϵ 相析出量大有关。

过饱和 ZA27 时效前后的 X 射线衍射谱与试样尺寸收缩规律完全一致, 很明显 η 相和 ϵ 相从过饱和固溶体中迅速脱溶是造成尺寸收缩的原因。

过饱和 ZA27 时效过程中相转变的顺序为^[5, 6]:



ϵ 相是亚稳相, 过时效会与铝基固溶体 α 相发生四相反应 $\alpha + \epsilon \rightarrow T + \eta$, 生成 $T(\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn})$ 平衡相和 η 相。图 3 示出过饱和 ZA27 时效过程中的组织变化。时效前, ZA27Cu1 和 ZA27Cu2 已有少量难以抑制的 $\beta \rightarrow \eta + \alpha$ 转变过程中的过渡相析出(图 3(a) 和图 3(c)), 与 X 射线衍射结果一致。时效 21 h 后, β 相已发生连续和非连续析出。形成以粒状为主的 $\alpha + \eta$ 共析体(图 3(b) 和图 3(d)), 这是低温下时效的组织转变特征^[6]。时效 21 h 的 ZA27Cu2 中有相当数量的 ϵ 相沿晶界析出(图 3(d)) 中标识 A)。经 21 h 时效的 ZA27Cu1 组织中难以观察出有 ϵ 相析出, 但 X 射线衍射结果表明确有少量 ϵ 相存在, 说明 ϵ 相非常细小地存在于组织中。

T' 相在本实验条件下不会出现, 低温下 $\alpha + \epsilon \rightarrow T' + \eta$ 四相转变非常缓慢, 较高温度(如大于 150 $^{\circ}\text{C}$)时效时转变较快, 不过也需要

表 1 过饱和 ZA27 时效过程晶面间距的变化
Table 1 Variation of crystal plane spacings of supersaturated ZA27 during ageing

Crystal plane		$\beta(111)/\alpha(111)$	$\beta(200)/\alpha(200)$	$\beta(220)/\alpha(220)$	$\beta(311)/\alpha(311)$
$d\beta/d\alpha$	ZA27Cu1	2.307/ 2.336	1.996/ 2.021	1.416/ 1.432	1.208/ 1.221
	ZA27Cu2	2.313/ 2.342	2.000/ 2.026	1.418/ 1.432	1.208/ 1.221

几十小时才能明显观察到^[5, 6]。

2.3 尺寸收缩的理论计算

利用 X 射线高角度衍射结果, 可以计算出时效前后各相的晶格常数, 用晶胞体积除以晶胞中原子个数得出每个原子所占的平均体积, 结果见表 2。

ZA27Cu1 的原子分数(%) 为: 47. 25Al, 0. 75Cu, 52. 00Zn。ZA27Cu2 的原子分数(%) 为: 47. 33Al, 1. 49Cu, 51. 18Zn。80 °C时锌和铜在铝中的固溶度分别为 1. 25% 和 0. 03%, 铝和铜在锌中的固溶度可忽略不计^[7]。CuZn₄ ε 相的成分为: 17% Cu, 81% Zn, 2%

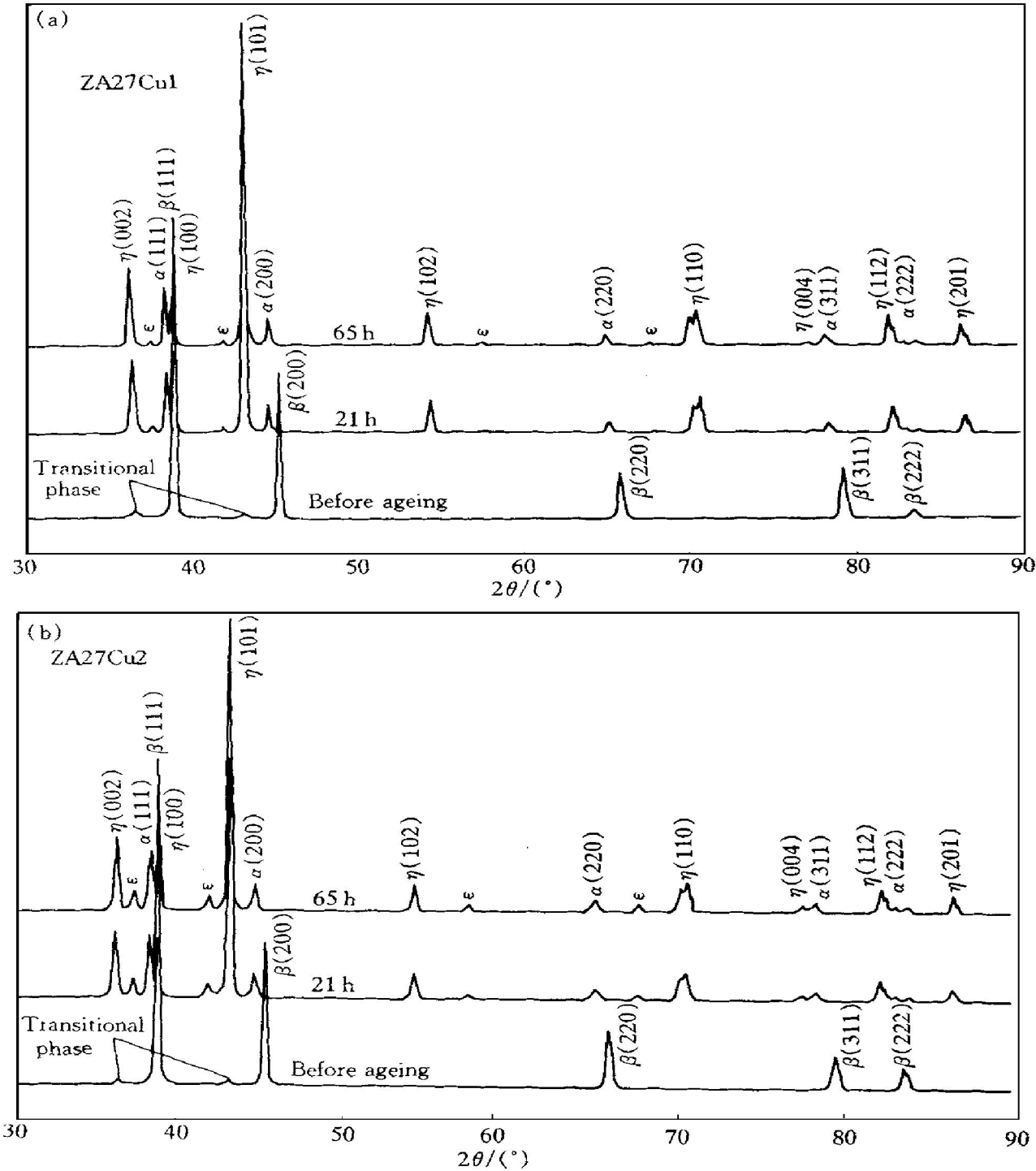


图 2 过饱和 ZA27 时效前后的 X 射线衍射谱
Fig. 2 X-ray diffraction spectra of supersaturated ZA27 during ageing
(a) —ZA27Cu1; (b) —ZA27Cu2

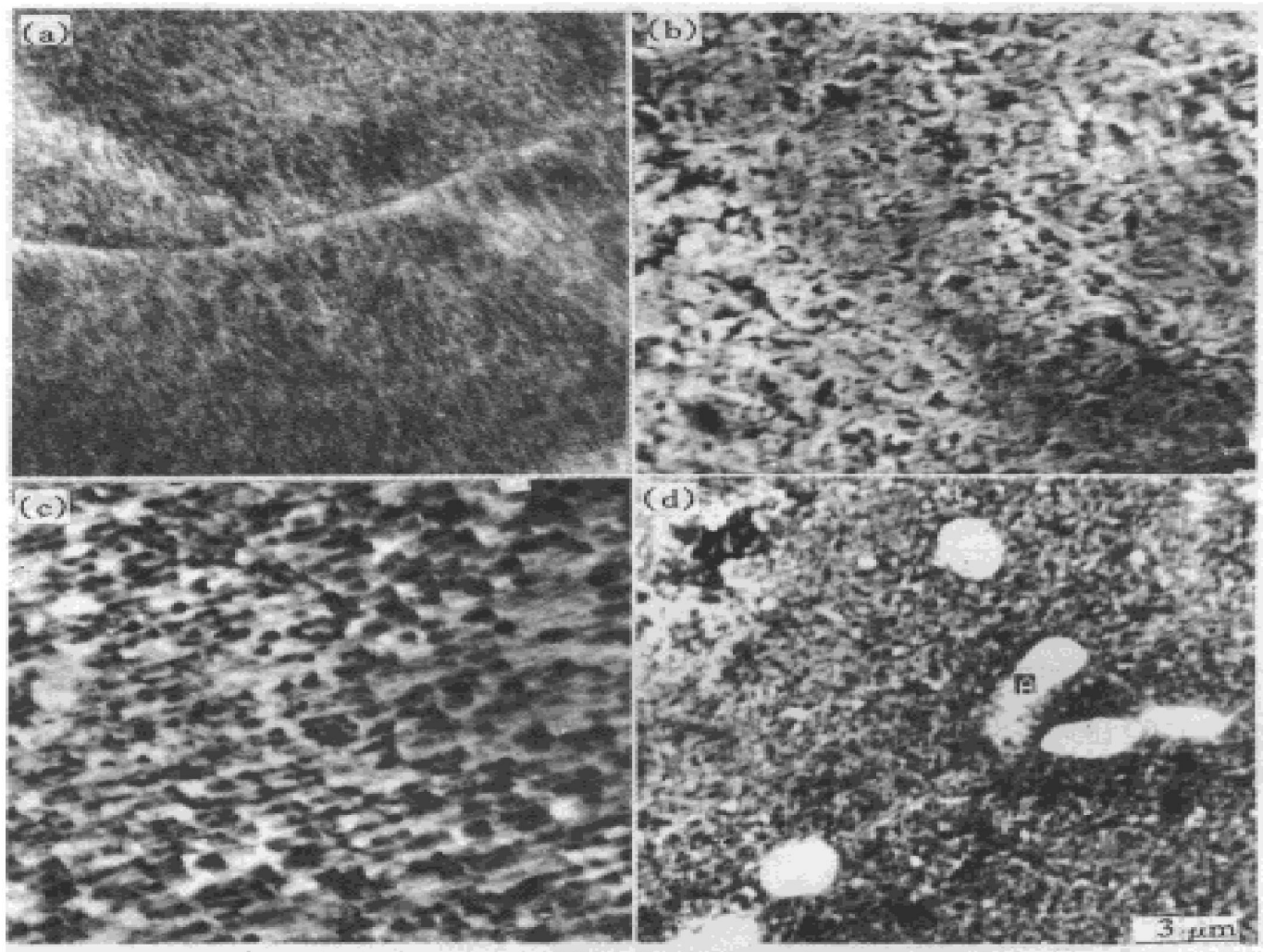


图 3 过饱和 ZA27 时效前后的组织转变

Fig. 3 Microstructure changes of supersaturated ZA27 during ageing

(a) —ZA27Cu1 before ageing; (b) —ZA27Cu1 ageing 21 h;
(c) —ZA27Cu2 before ageing; (d) —ZA27Cu2 ageing 21 h

Al^[8]；即 ϵ 相形成时，一个铜原子要消耗 4.76 个锌原子和 0.12 个铝原子。根据这些条件，计算出时效达平衡时各相的原子百分数为

$$\begin{aligned} \text{ZA27Cu1} \quad \beta &\rightarrow 0.4845\alpha + 0.0423\epsilon + \\ &\quad 0.4732\eta \\ \text{ZA27Cu2} \quad \beta &\rightarrow 0.4844\alpha + 0.0858\epsilon + \\ &\quad 0.4298\eta \end{aligned}$$

将表 2 中对应相的原子平均体积代入，可计算出过饱和 ZA27 时效前后的体积变化和线收缩率(表 3)。表 3 中的线收缩率是假设每个原子所占的平均体积为立方空间得出的。理论计算也表明，过饱和 ZA27 产生尺寸收缩现象，铜加剧这种收缩。

实验得出的线收缩(图 1)为：ZA27Cu1 约

0.26%，ZA27Cu2 约 0.34%。理论计算数据比实验数据约大 29%~33%。误差主要原因是试样尺寸测量前有 β 相部分脱溶，即测量前已有部分尺寸收缩。X 射线衍射谱(图 2)和 SEM 观察(图 3)表明，这种脱溶是难以抑制的。因此，考虑到试样测量前的部分收缩，理论计算和实验结果是吻合得好的。

3 结论

过饱和 ZA27 在 80℃时效过程中会产生迅速且明显的尺寸收缩现象，其线收缩率达 0.30% 左右，随后尺寸变化很小。ZA27Cu2 的线收缩率比 ZA27Cu1 高出近 40%，表明铜加剧

表 2 过饱和 ZA27 时效前后晶格常数和原子平均体积
Table 2 Lattice parameters and average atom volumes
of supersaturated ZA27 during ageing

	Phase	Crystal structure	Lattice parameter/ Å	Diffraction peak	Average atom volume/ Å ³
Before ageing	β	fcc	a = 4.006	(311) β	16.072
	α	fcc	a = 4.049	(311) α	16.603
After ageing	η	hcp	a = 2.680 c = 4.920	(110) η (004) η	15.301
ε ^[6]	hcp	a = 2.766 c = 4.300		14.245	

表 3 过饱和 ZA27 时效前后的尺寸变化
Table 3 Dimensional changes of supersaturated ZA27 during ageing

	Average atom volume/ Å ³		Volume change / Å ³	Volume shrinkage/ %	Linear shrinkage/ %	
	Before ageing	After ageing			Theory	Test
ZA27Cu1	16.072	15.887	0.185	1.15	0.39	0.26
ZA27Cu2	16.072	15.841	0.231	1.43	0.48	0.34

尺寸收缩。理论和实验证明，η相和ε相从过饱和固溶体中迅速脱溶是造成尺寸收缩的原因。

REFERENCES

1 Mondolfo L F ed, Wang Zhutang *et al* trans(王祝堂等译). Aluminum Alloy Structure and Property(铝合金的组织与性能), Beijing: Metallurgy Industry Press, 1988: 350.

2 American Society for Metals. Metals Handbook(金属手册), Beijing: Mechanical Industry Press, 1988, 2: 814.

3 Savaskan T and Murphy S. Wear, 1987, 116: 211.

4 Yang Liushuan(杨留栓). PhD Dissertation. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 1995: 79.

5 Zhu Y H, Yan B and Huang W. In: 25th Annual Conference of Metallurgists, Canada, Toronto: 1986: 23.

6 Savaskan T and Murphy S. Materials Science and Technology, 1990, 6(8): 695.

7 Mondolfo L F ed, Wang Zhutang *et al* trans. Aluminum Alloy structure and Property(铝合金的组织与性能). Beijing: Metallurgy Industry Press, 1988: 222, 342.

8 Murphy S Z. Metallkde, 1980, 71: 96.

DIMENSIONAL SHRINKAGE OF SUPERSATURATED
ZA27 AND INFLUENCE OF PHASE TRANSFORMATION

Chen Yungui, Tu Mingjing, Shen Baoluo and Gao Shengji

Department of Metallic Materials, Sichuan Union University, Chengdu 610065, P. R. China

ABSTRACT It was found that the dimensions of supersaturated ZA27 reduced quickly and obviously during ageing at 80 °C, and copper enhanced the shrinkage phenomenon. The dimensional shrinkage which occurred during ageing was due to the quick decomposition of η(Zn phases) and ε(CuZn₄ phases) from supersaturated solid solution.

Key words Zn base alloys dimensional stability phase transformation (编辑 朱忠国)