# ZnAl10Cu2 合金铸态显微结构及相结构分析

# 邬小萍<sup>∞</sup> 李德富 郭胜利 许晓庆 胡 捷 贺金宇

北京有色金属研究总院,北京 100088 図 通信作者,wuxp040301@sina.com

摘 要 通过金相显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)等对 ZnAllOCu2 合金的铸态显微结构和相结构进行了观察和分析,并对其组织的形成机制进行了研究.研究表明:铸态 ZnAllOCu2 合金的凝固组织由初生枝晶  $\alpha_1$  及其外围的棒状共晶( $\alpha_2 + \beta$ )组成 在随后的冷却过程中初生  $\alpha_1$  相和共晶组织中  $\alpha_2$  相均发生共析反应,得到层片状共析 组织( $\alpha + \eta$ ),而在室温时效中未完全转变的  $\alpha_1$  相和  $\alpha_2$  相均发生不连续沉淀形成粒状沉淀组织,其中初生  $\alpha_1$ 相,为富 Al 相, 是 Zn 在 Al 中形成的固溶体 属于强化相 晶体结构为面心立方  $\beta$  为富 Zn 相 晶体结构为密排六方. 关键词 锌铝合金;显微组织;相结构;共晶;不连续沉淀

## As-cast microstructure and phase structure of ZnAl10Cu2 alloy

WU Xiao-ping<sup>™</sup>, LI De-fu , GUO Sheng-li , XU Xiao-qing , HU Jie , HE Jin-yu

Beijing General Research Institute for Non-ferrous Metals , Beijing 100088 , China  $\boxtimes$  Corresponding author , wuxp040301@ sina. com

**ABSTRACT** The as-cast microstructure and phase structure of ZnAl10Cu2 alloy were observed and analyzed by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD). The formation mechanism of the structures was also studied. It is shown that the solidification of cast ZnAl10Cu2 alloy is consisted of primary  $\alpha_1$  dendrites and rod-like eutectic ( $\alpha_2 + \beta$ ) surrounding primary  $\alpha_1$  dendrites. There occur eutectoid reactions in primary  $\alpha_1$  phase and  $\alpha_2$  phase in the eutectic structure during the subsequent cooling process, and lamellar ( $\alpha + \eta$ ) eutectoid organization forms. The retained  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  phase precipitate discontinuously and form granular precipitates in room temperature aging. The primary  $\alpha_1$  is the Alrich (Al forms solid solution with Zn) and strengthening phase, with the crystal structure of a face-centered cubic lattice. And for  $\beta$ , the crystal structure of the Zn-rich phase is a hexagonal lattice.

KEY WORDS zinc-aluminum alloys; microstructure; phase structure; eutectics; discontinuous precipitation

锌铝合金具有良好的力学性能、耐磨性能及其 他一些特殊性能(如碰撞时不产生火花、无磁性 等),作为铜合金甚至铝合金的替代材料具有广泛 的应用前景. 然而,目前人们对锌合金的研究大多 集中于压铸以及超塑性方面,对锌合金塑性变形的 关注较少<sup>[1-7]</sup>. 由于锌合金具有密排六方的晶体结 构,滑移系少,塑性较差,加工变形比较困难,因此提 高锌合金的变形能力,并且在变形过程中控制其综 合力学性能,已成为发展变形锌合金的重点和难点. 铸态组织对后续的塑性变形过程有很大影响. 此 外,由于 Zn-Al 二元相图比较复杂,凝固过程中发 生的相变相当复杂<sup>[1]</sup>,因此有必要弄清楚铸态组织 的基本情况,这对后续塑性变形组织研究及加工工 艺参数的确定有重要的指导意义.本文较系统地研 究了 ZnAl10Cu2 合金铸态组织及其相结构,旨在为 该合金后续塑性变形的研究提供理论依据.

## 1 实验方法

实验用 ZnAl10Cu2 合金铸锭为半连续铸锭,其 直径为 100 mm,化学成分(质量分数)为:10% Al, 2% Cu 其余为 Zn. 用线切割机从铸锭上取样 ,从铸 锭中心至边缘共取四个样 ,规格为 φ10 mm × 15 mm. 以纵截面为观察面 ,将取下的试样在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水砂纸 上磨成镜面 ,然后机械抛光 ,所用的腐蚀剂为铬酐 , 腐蚀时间 6 s. 腐蚀剂的成分及配比为: 三氧化铬 20 g ,硫酸钠 1.5 g ,水 100 mL. 金相观察在德国 NEO-PHOT-21 大型金相显微镜上进行 ,采用带有 NO-RAN-VANTAGE-DI4105 型能谱仪(EDS) 的 JSM-840 型扫描电镜(SEM) 及 X 射线衍射仪(XRD) 对

其显微结构和相结构进行分析研究 ,试样的微区成 分由扫描电镜自带的能谱仪确定.

#### 2 实验结果及分析

2.1 相结构及成分分析

图 1(a) 为 ZnAl10Cu2 合金的铸态光学显微结 构 结合二元相图<sup>[8]</sup>发现 Zn-10Al 合金主要由白色 的初生枝晶  $\alpha_1$  及其外围黑色的共晶( $\alpha_2 + \beta$ )组成 (图 2).



图1 ZnAll0Cu2 合金铸态显微组织.(a) 光学金相组织;(b) 扫描组织

Fig. 1 As-east microstructure of ZnAl10Cu2 alloy: (a) optical-metallographic microstructure; (b) SEM microstructure





Fig. 2 Binary phase diagram of Zn–Al alloys without peritectic reaction<sup>[8]</sup>

对铸态 ZnAl10Cu2 合金进行 SEM 分析,如图 1 (b) 所示. 同样可以看到黑色为粗大  $\alpha_1$  相及其外围 的共晶( $\alpha_2 + \beta$ ),与前述光学金相组织相符,并结合 能谱分析对各种相(组织)进行了 EDS 微区成分分 析. 图 3 为 ZnAl10Cu2 合金 SEM 组织形貌及微区 能谱分析,表 1 是 ZnAl10Cu2 合金的基体和各种相 的微区成分分析结果. 结果表明:图 3(a) 所示组织 为初生相  $\alpha_1$  相,含有 Zn、Al 两种元素,为富 Al 相, Zn、Al 原子比为 60.63:37.42,以片层共析的形式存 在;图 3(b) 为共晶中的  $\alpha_2$  相  $\alpha_2$  相中固溶有 Zn 元 素,能谱分析结果为富 Al 相,Zn、Al 原子比 63.05: 36.95,也以片层形式存在;图 3(c) 为共晶组织中的 β相 含有 Zn、Al 和 Cu 三种元素 ,主要由 Zn 元素构成 能谱定量分析结果为富 Zn 相 有少量的 Cu 存在.

表1 ZnAl10Cu2 合金微区 EDS 成分分析(质量分数)

 Table 1
 Analysis of the micro-EDS composition of ZnAl10Cu2 alloy

 %
 %

物相	Zn	Al	Cu	总量
初生 $\alpha_1$ 相	60.63	37.42	*	100.00
共晶中的 $\alpha_2$ 相	63.05	36.95	*	100.00
Zn 基体相	95.58	1.42	3.00	100.00

注:\* 表示没有检测出.

为了检测合金元素的分布,通过线扫描和 XRD 进行进一步组织观察和能谱分析,选取尺寸较大的 初生枝晶及共晶进行 EDS 线扫描. 图 4 为高倍放大 的枝晶臂的扫描图像(SEM)和对应的线扫描结果. 根据线扫描结果可知,初生枝晶 Zn 和 Al 的原子数 保持不变,共晶组织  $\beta$  相中 Al 的含量减少,位于波 谷处,Zn 的含量增加,位于波峰处,共晶中的  $\alpha_2$  相 中 Al 的含量再一次增加,Zn 的含量减少,说明合金 元素 Zn、Al 在初生  $\alpha_1$  相和共晶  $\alpha_2$  相中的变化规律 是一致的,且均为富 Al 相,而  $\beta$  相为 Zn 基固溶体, 这一结果与 EDS 成分分析相符.

图 5 是 ZnAllOCu2 合金的 XRD 相分析结果. 发现只含有  $\alpha$ -Al 和  $\eta$ -Zn 两种相的衍射峰,没有出现含 Cu 相或金属间化合物的衍射峰,可能是由于Cu 含量较少,全部固溶在  $\beta$  相中.



图 3 ZnAl10Cu2 合金 SEM 组织形貌及微区能谱分析. (a) 初生  $\alpha_1$  相; (b) 共晶中的  $\alpha_2$  相; (c) Zn 基体相

Fig. 3 SEM microstructure and energy spectra of ZnAl10Cu2 alloy: ( a) primary phase  $\alpha_1$ ; ( b)  $\alpha_2$  phase in the eutectic structure; ( c) matrix phase Zn



图 4 ZnAl10Cu2 合金 SEM 组织形貌及线扫描谱 Fig. 4 SEM image and line-scanning pattern of ZnAl10Cu2 alloy

根据 EDS、线扫描分析及 XRD 图谱,并结合有 关文献<sup>[1 8]</sup>得出: ZnAll0Cu2 合金铸态组织(光学金 相) 中黑色相为初生  $\alpha_1$  相,为富 Al 相,是 Zn 在 Al 中形成的固溶体,晶体结构为面心立方,属于强化 相; 灰色基体为 β-Zn 相,为 Al 在 Zn 中形成的固溶 体,具有密排六方结构. 基体中的棒状组织为  $\alpha_2$ 相,为富 Al 相, $\alpha_2$  和 β 组成合金的共晶组织,在放 大倍数较高时发现  $\alpha_1$  和共晶( $\alpha_2 + \beta$ )中的  $\alpha_2$  均为 片层组织(图 3(a)、(b)).

### 2.2 显微结构分析

结合相图及前人的研究成果对 ZnAl10Cu2 合 金显微结构的形成机制进行了研究<sup>[9-12]</sup>.由于 Zn-Al 合金的相变非常复杂,一般使用无包晶反应的



图 5 ZnAl10Cu2 合金在铸态下的 XRD 图谱 Fig. 5 XRD pattern of as-cast ZnAl10Cu2 alloy

Zn-Al 二元相图<sup>[8]</sup>,见图 2. 从图 2 可知,Zn-10Al 合金属于亚共晶合金 約在 385 ℃时开始结晶,先形 成高熔点富 Al 的  $\alpha_1$  枝晶 ,即 L→ $\alpha_1$  + L<sub> $\alpha$ </sub>,由于初生 枝晶  $\alpha_1$  从液相中直接结晶形成,因此其组织较为粗 大. 当温度降低时,枝晶  $\alpha_1$  增多,排出大量的 Zn,剩 余液相逐渐富 Zn  $\alpha_1$  也同样逐渐富 Zn ,最后剩余液 体发生 L<sub>4</sub>→ $\alpha_2$  + Zn 共晶反应(约 382 ℃),共晶组 织分布在初生  $\alpha_1$  的外围,如图 6(a) 所示. 从图 6 (a) 中还可以看出,共晶中的  $\alpha_2$  相以棒状分布于 Zn 基体,这是由于 Zn-Al 二元相图中 Zn-10Al 成分点 的共晶组织中两相的体积分数相差较大. 根据文献 [13],此时剩余液体将形成棒状共晶,而且合金的 共晶熔池越大,越易形成棒状共晶<sup>[13]</sup>,即 α<sub>2</sub> 相以棒 状分布于 Zn 基体. 因此,在凝固刚完成时, ZnAll0Cu2 合金的组织由粗大初生 $\alpha_1$ 枝晶和棒状 共晶( $\alpha_2$  + Zn)组成.



图 6 铸态 ZnAl10Cu2 合金 SEM 显微组织. (a) 初生  $\alpha_1$  相 + 共晶( $\alpha + \eta$ ); (b) ~ (e) 初生  $\alpha_1$  相; (f) 共晶中的  $\alpha_2$  相 **Fig. 6** SEM microstructures of as-cast ZnAl10Cu2 alloy: (a) primary phase  $\alpha_1$  and eutectic structure ( $\alpha + \eta$ ); (b) – (e) primary  $\alpha_1$  phase; (f)  $\alpha_2$  phase in the eutectic structure

由图 6(b)并结合二元相图得知 在凝固后的冷 却过程中,当温度下降到共析转变温度时,由于初生 α<sub>1</sub>相是非平衡凝固,先结晶处(中心)Zn的含量较 低,后结晶处(边缘)Zn含量较高.因此,α<sub>1</sub>相的边 缘最先达到发生共析反应所需的Zn含量,进而最先 发生共析转变,分解为(α+η)共析组织,并且不断 以横向长大和纵向长大的方式向中心延伸,同时在 初生枝晶其他部位也可能产生新的共析组织晶核, 各种不同取向的共析组织不断长大,直到各个共析 组织相遇,形成鲜明的界线,如图 6(c)箭头所示. 从ZnAllOCu2 合金的凝固过程发现,共析组织向内 部生长的过程中,其片层间距将发生变化.在片层 长大期间,通过现存片层的分支以及在发展界面上 重新形核两种方式建立稳定的层间距,如图 6(d) 箭 头所示. 一般认为重新形核比分支长大的机会要小 得多,规则层间距只有在建立起稳态长大后才能观 察到. 另外,片层组织在向枝晶内部生长的过程中, 会在其前沿未转变的 α<sub>1</sub> 相中产生内应力,为 α 和 η 相的形核提供了非匀质形核核心,使规则片层组织 的生长受到抑制,从而形成不规则的共析组织. 从 图 6(b) 可以看出边缘层片间距较中心大,为粗大的 断续层片组织,这可能是由于最初分解生成的细小 层片组织在室温时效中发生粗化,致使层片断裂、球 化所形成的.

从图 6( e) 可以看到初生 α<sub>1</sub> 相中有粒状共析体 的出现 研究发现此处的粒状共析体不可能是由片 状共析体转化而来,因为片状共析体转化为粒状共 析体的前提条件是将片状共析体加热到略高于 A<sub>1</sub> 点 因为只有将片状共析体加热到略高于 A<sub>1</sub> 点的温 度时,才会得到初生 α, 相加未完全溶解片层的混合 组织. 此时 片层已不保持完整的片状 而是凹凸不 平、厚薄不均 部分已断开. 在此温度保温将使片状 共析体球化,进而形成粒状的共析体[14],而在没有 进行任何加热处理(铸态)的情况下,粒状共析体的 形成不可能是片层共析体球化得到的. 因此 ,笔者 认为粒状共析体可能是由自然时效时不连续沉淀产 生的 因为在凝固中 ,冷却速度快 ,到达共析温度点 时 初生相不能充分转化为共析组织 还有一部分初 生相由于冷却速度大而来不及转变保留下来. 合金 室温组织中的这一部分初生相仍与高温相同,只是 初生 α, 固溶体成为过饱和. 这部分初生相在室温 下是不稳定的,在室温保持时可能分解. 根据文献 [1] 在较低的温度下 不连续沉淀反应可得到与胞 状反应截然不同的粒状沉淀组织; 此外 这种粒状组 织形貌往往与其他类型反应的组织一起出现,如图 6(e)所示.

SEM 高倍观察及分析得知,共晶组织中的  $\alpha_2$ 相也以片层状存在. 初步推断为  $\alpha_2$  相在凝固后的 冷却过程中也发生了共析转变,而且共析组织中  $\eta$ 相往往无需重新形核,优先依附于共晶  $\beta$  相直接长 大.  $\eta$  相的形成,又促使其相邻区域  $\alpha$  相的形核和 长大. 一旦开始进行共析转变,将向其内部生长,同 样  $\alpha_2$  相冷却速度较快的情况下来不及充分转变,而 在后来的自然时效过程中将全部以不连续沉淀分解 形成粒状沉淀组织,如图 6(f)所示.

#### 3 结论

(1) 铸态 ZnAl10Cu2 合金的凝固组织由初生枝 晶  $\alpha_1$  及其外围的棒状共晶( $\alpha_2 + \beta$ ) 组成 在凝固后 的冷却过程中初生  $\alpha_1$  和共晶组织中的  $\alpha_2$  相均发生 共析反应 得到层片状共析组织( $\alpha + \eta$ );而在室温 时效时未完全转变的  $\alpha_1$  相和  $\alpha_2$  相发生不连续沉 淀 形成粒状沉淀组织.

(2)初生 α<sub>1</sub>相,为富 Al相,是 Zn 在 Al 中形成 的固溶体,晶体结构为面心立方,属于强化相;β为 富 Zn相,为密排六方结构.

#### 参考文献

 Sun L C , Tian R Z. Physical Metallurgy of Zinc and Zinc Alloy. Changsha: Central South University Press 1994 (孙连超,田荣璋. 锌及锌合金物理冶金学. 长沙:中南大学出版社,1994)

- [2] Wang J X, Yan J W, Xiong H S, et al. Microstructure and properties of ZL201 alloy thin-walled cylindric parts in extrusion casting. Spec Cast Nonferrous Alloys, 2002(2):31
  (王家宣 晨建武 熊洪淼,等. ZL201 合金挤压铸造薄壁筒形件的组织与性能. 特种铸造及有色合金 2002(2):31)
- [3] Han B, Li S C, Hu X L. Investigation on the superplastic deformation of Zn-2. 5Al alloy. *Hot Work Technol*, 2000(5):13
  (韩彬 李世春 胡秀莲. Zn-2. 5Al 合金超塑性变形的研究. 热加工工艺 2000(5):13)
- [4] Shi Z Q, Ye Y F, Li S C, et al. Surface effect and superplasticity of Zn-5Al eutectic alloy. *Mater Mech Eng*, 2003 27(1):18
  (石志强 叶以富 李世春 等. Zn-5Al 共晶合金的表面效应对 超塑变形的影响. 机械工程材料 2003 27(1):18)
- [5] Al-Maharbi M , Karaman I , Purcek G. Flow response of a severe plastically deformed two-phase zinc-aluminum alloy. *Mater Sci Eng* A ,2010 ,527:518
- [6] Ha T K , Son J R , Lee W B. Superplastic deformation of a finegrained Zn-0. 3wt% Al alloy at room temperature. *Mater Sci Eng* A 2001, 307:98
- [7] Málek P. The deformation structure of the superplastic Zn-Al alloy. Mater Sci Eng A , 1999 , 268:132
- [8] Yu J Q, Yi W Z, Chen B D, et al. Binary Alloy Phase Atlas. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1983
  (虞觉奇 易文质 陈邦迪,等. 二元合金状态图集. 上海:上 海科学技术出版社, 1983)
- [9] Chen T J, Hao Y, Sun J, et al. Microstructure of casting ZA27 alloy. *Chin J Nonferrous Met*, 2002, 12(2): 294
  (陈体军 郝远 孙军 等. ZA27 合金的微观组织. 中国有色金属学报 2002, 12(2): 294)
- [10] Xu X L, Ji S J, Yu Z W, et al. Cellalar decomposition of ZnAl40 alloy. *Mater Mech Eng*, 2001, 25(2): 21
  (许晓磊 季世军,于志伟,等. ZnAl40 合金过饱和固溶体胞 状分解. 机械工程材料 2001 25(2):21)
- [11] Xu X L, Yu Z W, Shi Y Q, et al. Tailing observation on structural changes of ZnAl40 alloy quenched during aging. J Chin Electron Microsc Soc, 2002, 21(4):442
  (许晓磊,于志伟,史雅琴,等. ZnAl40 合金时效过程中组织 结构变化的跟踪观察. 电子显微学报 2002, 21(4):442)
- [12] Si F M , Lou H , Yan B , et al. Study on cellular decomposition of Zn-Al based alloy prepared by rapid solidification. *Mater Rev* , 2007 , 21(8):154
  (司富明 *溇*海 ,严彪 ,等. 快速凝固 Zn-Al 合金胞状分解研 究. 材料导报 2007 , 21(8):154)
- [13] Li Q C. The Theoretical Basis of Castings Formation. Beijing: Machinery Industry Press 1982
   (李庆春,等. 铸件形成理论基础. 北京: 机械工业出版社 1982)

[14] Xu Z , Zhao L C. Principles of Solid-State Phase Transformation

*of Metal*. Beijing: Science Press ,2004 ( 徐洲 赵连城. 金属固态相变原理. 北京: 科学出版社 , 2004)