

特约专栏

Cu 对 6000 系和 7000 系铝合金时效过程中 微结构演变的影响

张 凯^{1,2}, 李 凯^{1,2}, 杜 勇^{1,2}, 辛靖华^{1,2}, 方 旭^{1,2}, 宋 旻¹

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

(2. 中南大学 中德铝合金微结构联合实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 介绍了几种研究铝合金时效过程中微结构演变的先进实验及模拟手段, 包括用于显示原子列 Z 衬度的高角环形暗场-扫描透射电子显微术(HAADF-STEM)、分析微区中不同元素三维空间分布的三维原子探针技术(3DAP)、复杂选区电子衍射(SAED)模拟及第一性原理计算。综述了近年来作者及国内外学者使用这些手段研究 Cu 元素添加对 6000 系和 7000 系铝合金时效过程中微结构影响的进展, 包括 Cu 添加对合金析出序列、时效析出速率、合金的析出硬化效果、析出物(如 GP 区、 β'' 亚稳相、 η 平衡相等)的化学计量比及原子占位等的影响。最后展望了采用热力学、动力学计算及相场模拟等方法在铝合金设计中的应用, 指明了通过对铝合金微结构进行定量模拟并结合关键实验验证来实现铝合金高效设计的发展方向。

关键词: 铝合金; 微结构; SAED 模拟; HAADF-STEM; 3DAP; Cu 添加

中图分类号: TG146.2⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2014)06-0327-10

Effects of Cu Addition on the Microstructural Evolution during Ageing of 6000 and 7000 Al Alloys

ZHANG Kai^{1,2}, LI Kai^{1,2}, DU Yong^{1,2}, XIN Jinghua^{1,2}, FANG Xu^{1,2}, SONG Min¹

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Sino-German Cooperation Group on "Microstructure in Al alloys", Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Several advanced techniques in characterizing the microstructural evolution during ageing of Al alloys are briefly described. These include high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy applicable to reveal the Z contrast of atomic columns, 3-dimensional atom probe which can visualize the spatial distribution of different elements in sub-micron regions of materials, simulation of complicated selected area electron diffraction and first-principles calculations. The state-of-art progress on the effect of Cu addition on the precipitation sequence of alloys, the precipitation kinetics, the age hardening response, the compositions and detailed structures of different precipitates (such as GP zones, β'' phase, η phase), and other aspects of microstructural evolution during ageing of 6000 Al-Mg-Si and 7000 Al-Zn-Mg Al alloys have been summarized. Finally the highly efficient alloy design based on the phase field simulations coupled with experimental verification is stressed.

Key words: Al Alloys; microstructure; SAED simulation; HAADF-STEM; 3DAP; Cu addition

1 前 言

具有高比强度且可热处理强化的铝合金被称为未来的能源银行^[1], 是目前使用量仅次于钢铁的第二大工业合金^[2]。铝合金按照合金化学成分的不同分为众多系

列, 其中 6000 系(Al-Mg-Si)和 7000 系(Al-Mg-Zn)合金是重要的铝合金体系。6000 系铝合金耐蚀, 具有优良的可加工性, 时效后具有中等硬度, 广泛应用于汽车外板、建筑用材、航天结构件等^[3-4]。合金强度和硬度的提升依赖于合金人工时效过程(约 170 °C)中从过饱和固溶体中析出的各种亚稳相。Al-Mg-Si 合金时效过程中各相的析出序列通常为: 过饱和固溶体(SSSS)→原子团簇→GP 区→ β'' 前驱体→ β'' → $\beta'/U1/U2/B'$ → β (稳定相)^[5]。然而析出相的析出序列受合金成分的显著影响, 例如在 6000 系铝合金中添加 Cu 可以形成针状含

收稿日期: 2014-03-24

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2011CB610401)

第一作者: 张 凯, 男, 1989 年生, 硕士研究生

通讯作者: 杜 勇, 男, 1964 年生, 教授, 博士生导师, Email:
yongducaphad@gmail.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.06.02

Cu 的 Q 相^[2,6]及其先驱体 Q'相^[7-10], 从而改变析出序列。同时, 研究表明 Cu 的添加可以显著提高 Al-Mg-Si 合金时效强化效果^[6]和强化速率^[11]。近几年来, Al-Mg-Si-Cu 合金的时效硬化机制和各种因素对其时效过程的影响得到了广泛研究。

7000 系铝合金具有更高的强度和良好的热加工性, 已成为航空航天领域的主要结构材料之一^[12]。Al-Mg-Zn 合金时效过程中各相的析出序列通常为: 过饱和固溶体(SSSS)→GP 区→ η' → η ^[13]。同样地, 一定量 Cu 的添加会显著影响 7000 系合金的相析出行为和力学性能, 例如可以显著提高合金时效初期的硬化速率和析出相的密度和弥散度, 从而大幅提高合金强度^[17]。另外, Cu 溶解在 η' 亚稳相和 η 平衡相中可以提高合金的抗应力腐蚀性能和断裂韧性, 同时还可以降低晶内和晶界的电位差, 从而提高其抗沿晶腐蚀的能力^[14-16]。因而 7000 系 Al-Zn-Mg-Cu 合金的时效机制和时效过程中微结构的演变也是目前研究的热点。

本文首先介绍了近 10 年来在铝合金微观结构研究方面具有独特优势的几种有效手段, 包括高角环形暗场-扫描透射电子显微术(HAADF-STEM)、三维原子探针(3DAP)技术、选区电子衍射(SAED)模拟和第一性原理计算。在此基础上, 介绍了作者及国内外其他研究者使用这些手段研究 Cu 的添加对 6000 系和 7000 系铝合金时效过程中微结构的影响的研究进展, 并对铝合金微结构研究及合金设计的未来发展方向做了简单展望。

2 近 10 年来铝合金微结构研究的先进技术

透射电子显微术(TEM)通常用于研究铝合金峰时效过程中的微结构, 包括分析微区的明场像(BF)及暗场像(DF)来显示析出相形貌、标定选区电子衍射谱和对高分辨透射电子显微术(HRTEM)图像进行快速傅立叶变换(FFT)用以标定物相等。然而铝合金时效初期析出的如 GP 区、 β'' 相先驱体等纳米析出相尺寸不足 5 nm, 很难用 TEM 准确测量其结构^[18]。HRTEM 能观测更小尺寸的析出相, 也能清楚地呈现合金峰时效状态下如 β'' 相等析出相的二维投影晶格。但是这种 HRTEM 图像的获得要求实验样品极其薄(5~15 nm), 且析出相在样品厚度方向应具有一定长度以提高信噪比, 从而获得短针状析出相中原子列的良好衬度^[18]。因此, 许多学者用明场像结合选区电子衍射谱的方法分析这些析出相, 这就要求选区电子衍射谱的标定具有很高的准确性。同时, TEM 和 HRTEM 均无法确定析出相中各种原子的占位, 更无法定量测量析出相的化学成分。

近年来, 一些可模拟物相任意晶带轴下选区电子衍

射谱的方法相继被开发出来, 模拟结果结合实验测定大大提高了物相鉴定的准确率和效率。同时, 第一性原理计算等计算方法的发展为铝合金析出相的原子占位分析提供了能量方面的有力佐证。通过将上述方法与显示原子列间的原子序数差别的高角环形暗场-扫描透射电子显微术, 和可测量合金微区中三维元素分布的三维原子探针技术相结合, 可使定量测量析出相中原子种类、占位情况及其化学成分成为可能。

2.1 复合选区电子衍射谱的模拟

选区电子衍射(SAED)和 HRTEM 通常用于分析铝合金时效时析出的 β'' 、 β' 、 η' 、 U_1 、 U_2 和 Q 等析出相的结构, 而高质量的 HRTEM 图像不易获得, 因此标定 SAED 斑点仍然在识别这些亚稳相方面发挥着重要作用。然而这些析出相及 α -Al 基体沿 $[001]_{\text{Al}}$ 晶带轴(大多数实验研究选取的典型晶带轴)的复合 SAED 图谱均十分相似, 仅存在斑点位置和亮度的细微差别^[19], 因而根据模拟的 SAED 图谱对其进行精确的标定是非常有必要的。

Li 等人^[19]在总结 Yassar 等人^[20-21]和 Yang 等人^[22]工作的基础上, 以 Al-Mg-Si 系铝合金中 β'' 析出相为例, 提出了一套准确且高效模拟两相复合 SAED 谱的方法。该方法同时考虑了以下 3 个重要因素: ①由 α -Al 基体的 fcc 结构的高度对称性产生的 12 种 β'' 相与 α -Al 基体间的等价取向关系; ② β'' 相与 α -Al 基体的晶格匹配度; ③ β'' 相和 α -Al 基体的二次衍射效应。如图 1 所示, 这种方法分别模拟得到了 $[001]_{\text{Al}}$ 晶带轴下 β'' 相和 Q 相分别与 α -Al 基体的复合 SAED 谱, 模拟谱与实验谱符合很好。该方法还可以扩展到其它体系如 Ni-Ti 形状记忆合金的 SAED 谱的模拟^[23]。

2.2 第一性原理计算

基于量子力学理论的第一性原理计算^[24-25], 可以从所研究体系的原子占位、晶体结构出发, 通过求解薛定谔方程获得材料的结构、力学、热力学、动力学等材料性质。该方法仅需采用几个基本的物理常数, 如晶体的空间群、晶格常数、原子占位等, 而不依赖任何经验、半经验参数, 即可合理预测体系的稳态、亚稳态、铁磁、反铁磁等状态和热容、焓、熵等性质。利用第一性原理计算的这一优势, 可以通过计算析出相晶胞中不同原子占位造成晶胞能量的高低来分析其最稳定原子占位, 如计算 Al 原子取代 β'' (Mg_5Si_6) 相中不同位置的 Mg 原子和 Si 原子后的超胞形成焓, 通过分析超胞形成焓的不同来合理预测 Al 原子对 β'' 相中 Mg, Si 部分原子位置的替代^[26]。通过结合 3DAP 实验结果, Hasting 等人^[26]进一步确定了 β'' 析出相的原子占位和化学计量比。

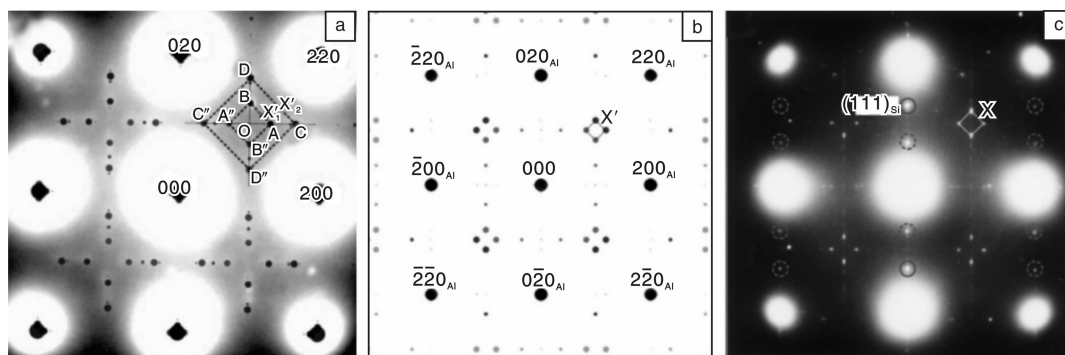


图1 β'' 相、Q相与 α -Al基体的SAED斑点模拟结果与实验结果对比, $Z = [001]_{\text{Al}}$: (a) β'' 相和 α -Al基体的SAED斑点模拟结果与实验结果对比, (b) Q相与 α -Al基体的SAED斑点模拟结果, (c) Q相与 α -Al基体的SAED斑点模拟结果与实验结果对比

Fig. 1 Comparison between the simulated patterns and the experiment results, $Z = [001]_{\text{Al}}$: (a) comparison between the simulated and the experiment pattern from β'' precipitates and the α -Al matrix, (b) simulated composite SAED pattern from Q precipitates and α -Al matrix, and (c) the experimentally determined composite SAED pattern from Q precipitates, Si plates and α -Al matrix

2.3 HAADF-STEM和3DAP

不同于利用平行电子束成像的TEM/HRTEM, 扫描透射电子显微术(STEM)采用极细的电子束扫描薄样品, 通过收集样品下方经高角度非弹性散射的电子用来成像, 这种成像手段即为高角环形暗场-扫描透射电子显微术(HAADF-STEM)。相应图像中的衬度大致与材料原子序数的平方相关, 因此又称为Z衬度像^[27-28]。STEM具有很高的分辨率(约0.1 nm), 被广泛应用于研究各种材料的原子尺度界面和缺陷、纳米级物相的原子排列等^[29]。

三维原子探针技术(3DAP), 又称原子探针层析(APT)技术, 可以分析材料微区中不同原子的三维空间分布, 是目前空间分辨率最高的微区成分分析测试技术^[30]。3DAP技术的基本原理是对放置在超高真空、低温环境中的针状样品尖端施加脉冲电压或脉冲激光, 致使其表面原子电离蒸发, 用飞行时间质谱仪和位置敏感探测器收集数据, 进而模拟出不同原子的三维空间分布图^[31]。3DAP被广泛用于直接显示析出相及界面处原子的偏聚, 并精确研究其成分等。

3 Cu添加对6000系和7000系铝合金时效过程中微结构的影响

3.1 Cu添加对6000系铝合金微结构的影响

6000系Al-Mg-Si合金中添加Cu后, 合金在时效过程中会析出含Cu的Q相、Q'相等, 并改变合金的析出序列。同时, 少量Cu的添加促进了欠时效态下片状GP区和过时效态下Q'和Q相的形成, 加快了合金微结构的演变速率, 提高了合金硬化效果, 且Cu对 β'' 析出相

的成分和原子占位也有影响。

3.1.1 Cu对6000系铝合金时效析出序列的影响

Miao等人^[6]研究发现, 将Cu添加到Al-Mg-Si合金中, 可析出含Cu的Q相及其前驱体Q'相, 从而改变了合金的析出序列。Jin^[32]等人发现Cu在 α -Al中的扩散速率较低, 可以阻止Q'相的粗化, 从而使Al-Mg-Si-Cu合金具有高热稳定性。同时, 有研究者发现, Cu含量较高的合金, 其强度也较高^[33]。然而这些研究主要集中在Cu含量高于0.2% (质量分数)的合金上。近期Li等人^[34]通过对比不含Cu和含0.1% Cu (质量分数)的合金的时效行为, 研究了微量Cu的添加对6005 Al-Mg-Si合金在时效过程中的微观结构演变的影响。他们采用SAED模拟方法分别成功模拟了不同晶带轴下 β'' 相、Q'/Q相分别与 α -Al基体的复合SAED谱(见图2), 并结合实验测得的SAED谱、TEM明场像和HRTEM像确定了两个合金的时效析出序列。不含Cu合金的时效析出序列为: 过饱和固溶体 \rightarrow 球形GP区 $\rightarrow \beta''$ 前驱体 $\rightarrow \beta'' \rightarrow \text{U2} + \text{Si} + \beta_{\text{x}} \rightarrow \text{Si} + \beta_{\text{x}}$; 含Cu合金中的析出序列为: 过饱和固溶体 \rightarrow 球形GP区+片状GP区 $\rightarrow \beta''$ 前驱体 $\rightarrow \beta'' \rightarrow \text{Q}' + \beta + \text{Si} \rightarrow \text{Q} + \beta + \text{Si}$ 。图3为合金中由于添加Cu而形成的片状GP区的TEM明场像和HRTEM图像。该研究还发现: 少量Cu的添加促进了欠时效态下片状GP区和过时效态下Q'和Q相的形成, 加快了合金微结构演变, 从而提高了合金硬化效果。

Fallah等人^[35]最近在研究Al-2.5% Cu (原子百分数)合金中原子聚集现象时, 利用HRTEM在自然时效15 d的合金中发现了类似的平行于 $\{111\}_{\text{Al}}$ 晶面的片状

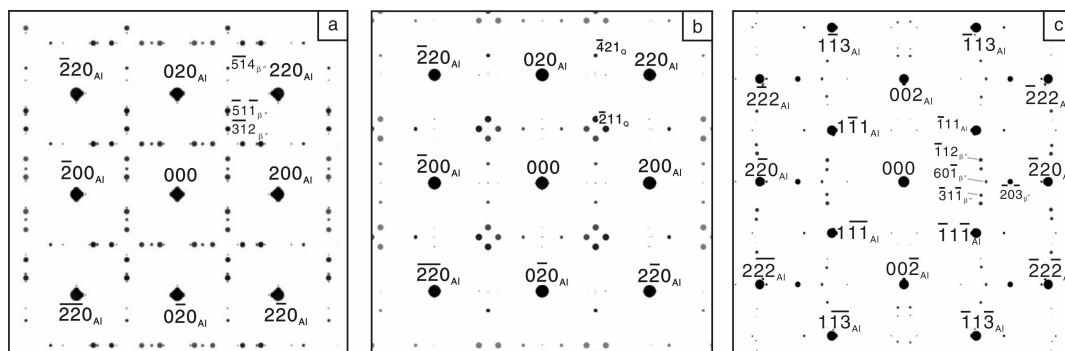


图 2 复合 SAED 斑点模拟: (a) α -Al 基体中的 β'' 相, $Z = [001]_{\text{Al}}$; (b) α -Al 基体中的 Q'/Q 相, $Z = [001]_{\text{Al}}$; (c) α -Al 基体中的 β'' 相, $Z = [110]_{\text{Al}}$

Fig. 2 Simulated composite SAEDs for (a) β'' precipitates in α -Al matrix, $Z = [001]_{\text{Al}}$, (b) Q'/Q precipitates in α -Al matrix, $Z = [001]_{\text{Al}}$, and (c) β'' precipitates in α -Al matrix, $Z = [110]_{\text{Al}}$

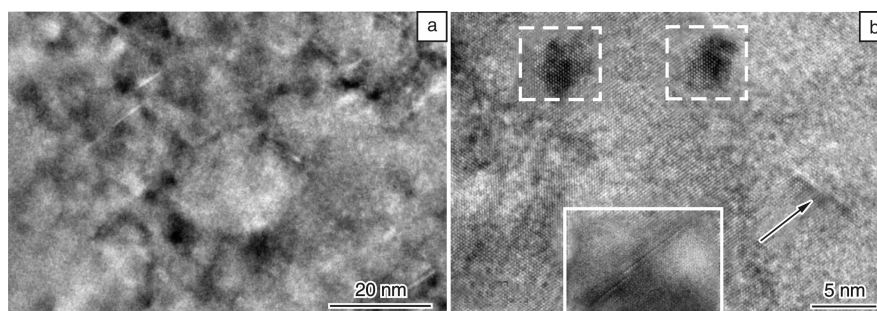


图 3 合金欠时效状态下析出片状 GP 区的 TEM 明场像及 HRTEM 像, $Z = [110]_{\text{Al}}$: (a) TEM 明场像; (b) HRTEM 图像, 图中箭头指向平行于 $(111)_{\text{Al}}$ 的片状 GP 区侧面, 而两虚线方框中的图像表示其正面投影图, 白色实线方框中图像来自于同一晶粒的另一视场, 显示了平行于 $(111)_{\text{Al}}$ 晶面的片状 GP 区

Fig. 3 TEM bright field image and HRTEM image of the under-aged specimens, $Z = [110]_{\text{Al}}$: (a) a TEM bright field image; (b) a HRTEM image, the arrow marks the side view of GP platelets parallel to $(111)_{\text{Al}}$, while images in the two dashed frames are the projections of the GP platelets parallel to $(111)_{\text{Al}}$ or $(111\bar{1})_{\text{Al}}$, the white solid frame marks a GP platelet parallel to $(111)_{\text{Al}}$ in another field of the same grain

GP 区。他们还用 HAADF-STEM 在相同合金中发现了明亮的含 Cu 原子列的 GP 区, 但这种 GP 区平行于 $\{200\}_{\text{Al}}$ 晶面而非 $\{111\}_{\text{Al}}$ 晶面。这说明 Li 等人发现的平行于 $\{111\}_{\text{Al}}$ 晶面的片状 GP 区很有可能不含 Cu, 但确实是由于添加 0.1% Cu (质量分数) 促使其生成的。

3.1.2 Cu 对 6000 系铝合金 β'' 析出相的影响

β'' 相是 6000 系铝合金中最为重要的析出相, 密集析出的 β'' 相可使合金获得良好的力学强度和抗腐蚀性。Zandbergen 等人^[36] 和 Andersen 等人^[37] 采用 HRTEM 和电子衍射分析研究了 Al-Mg-Si 合金中 β'' 相的原子尺度结构, 他们提出的 Mg_5Si_6 模型被广为接受。但 Hasting 等人^[38] 近期利用 3DAP 技术详细研究了 β'' 相的成分, 发现 Al - 0.72% Si - 0.58% Mg (原子百分数) 合金在 175 °C 时效 36 h 后析出的 β'' 相中含有约 20% (原子百分

数) 的 Al, 且 Mg/Si 的原子比约为 1.1。随后他们用第一性原理计算预测了 Al 原子取代不同位置的 Mg 和 Si 原子时晶胞的形成焓, 认为 $\text{Mg}_4\text{Al}_3\text{Si}_4$ 及 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 的模型更为合理。而学者对含 Cu 铝合金中 β'' 相的原子尺度结构, 尤其是 Cu 原子和 Al 原子在 β'' 相单胞中的分布情况研究较少。最近 Li 等人^[39] 研究了 6111 Al-Mg-Si-Cu 合金在峰时效状态下析出的 β'' 相的原子尺度结构和化学组成。他们运用 3DAP 技术和高分辨能量分散 X 射线 (EDX) 元素面分布绘图探测了 β'' 相中 Cu 原子的分布, 并结合 HAADF-STEM 来精确测定 Cu 原子在 β'' 相单胞中的占位。图 4a, b 分别为合金在 175 °C 时效 8 h 和 22 h 后析出的 β'' 相经傅立叶滤波 (Fourier-Filtering) 后的 HAADF-STEM 图像。图 4 中标出了沿 β'' 相单胞的 b 方向投影晶格常数, $a = 1.50 \pm 0.1 \text{ nm}$, $c = 0.64 \pm 0.1 \text{ nm}$, $\beta = 105 \pm 4^\circ$, 这个结果与无 Cu 合金的晶格

常数非常一致。图 4b 显示析出相经过生长后晶格更为清晰。由于 Cu 的原子序数 Z 远大于 Mg, Al 和 Si, 因而可以根据两图中原子列的灰度衬度来分析 Cu 对这些原子列的替代程度, 仔细观察发现在每一对相邻 Si_3 原子列中的其中一列原子中 Cu 的含量最高。而由于 Mg, Al 和 Si 的原子序数 Z 值相差很小, 使得很难在 HAADF-STEM 图像里分辨彼此的衬度。如图 4c 所示, 在 Mg_1 原子列和两对 Si_3 原子列处发现的较亮衬度表明这些原子列含有 Cu。

图 5 为采用 3DAP 技术测量的合金样品时效 8 h 后

的原子三维分布图。如图 5 所示, Mg, Si 和 Cu 溶质原子偏聚成细小的原子团簇和较大的针状析出相。在析出相芯部用直径为 1.5 nm, 长为 7 nm 的圆柱体对 5 个 β'' 析出相的化学成分进行细致分析, 得到其平均成分为 28.6% Al, 38.7% Mg, 26.5% Si 和 5.17% Cu (原子百分数)。基于以上结果, 总结得出 Cu 主要占据 β'' 相单胞中每对相邻 Si_3 原子列中的一列原子, 并在另一列 Si_3 原子以及 Mg_1 原子列中有较少比例的占据, 同时 Al 和 Cu 共同占据这些原子列, 而且 Al 对其他 Mg, Si 原子列也有很小比例的占据。

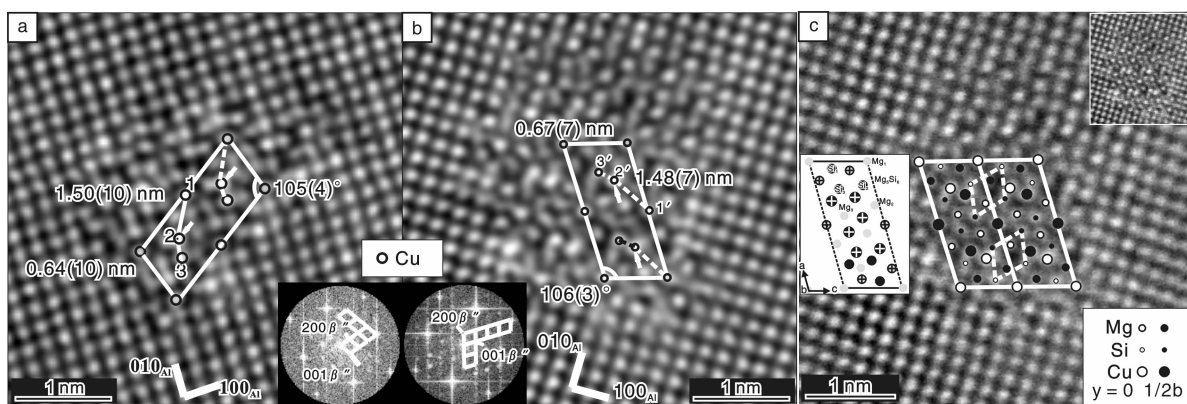


图 4 6111 合金样品在 175 °C 分别时效 8 h 和 22 h 后析出的 β'' 相的傅立叶滤波 HAADF-STEM 图像, $Z = [001]_{\text{Al}}$: (a) 时效 8 h, (b) 时效 22 h; (c) 由 (b) 中的傅立叶滤波 HAADF-STEM 图建立的含 Cu 的 β'' 析出相的原子模型

Fig. 4 Fourier-filtered HAADF-STEM images of β'' precipitates in the samples aged at 175 °C for 8 h (a) and 22 h (b), respectively, $Z = [001]_{\text{Al}}$; (c) The atomic model of the Cu-containing β'' precipitate constructed from the Fourier-filtered HAADF-STEM image in (b)

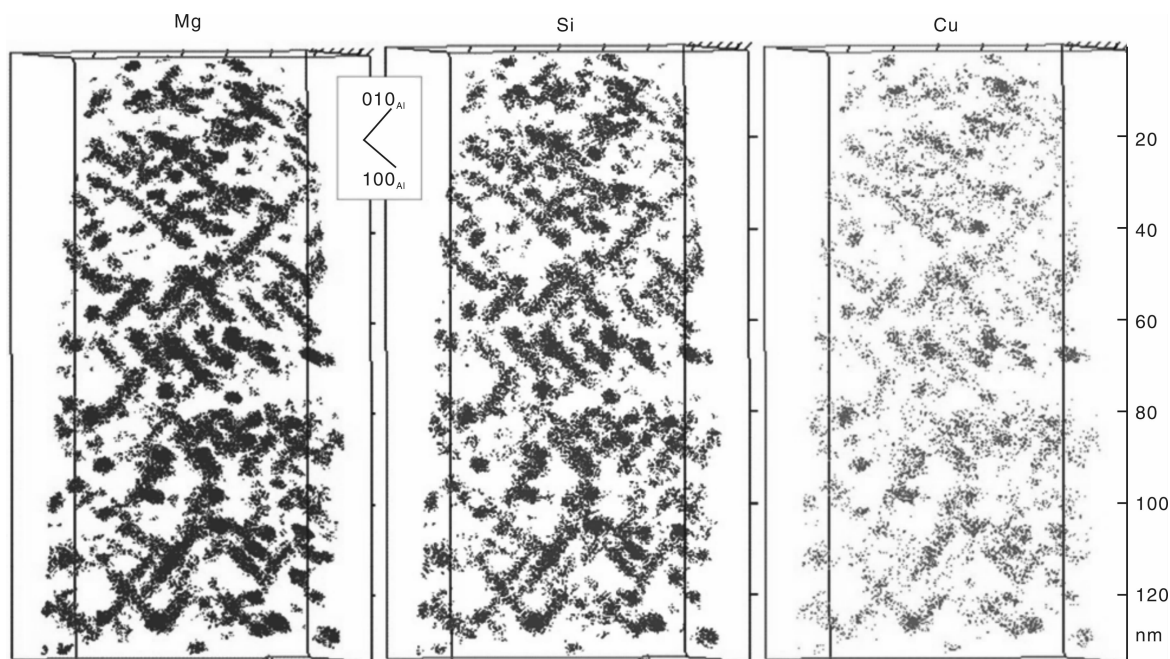


图 5 合金在 175 °C 时效 8 h 后去除基体中溶质原子后得到的溶质原子聚集体的三维 Mg, Si 和 Cu 原子图 (由 3DAP 测得), 晶带轴接近于 $[001]_{\text{Al}}$

Fig. 5 3-D Mg, Si and Cu atom maps of solute-enriched features (obtained by 3DAP) after removing solutes in the matrix of the alloy aged at 175 °C for 8 h, zone axis is close to $[001]_{\text{Al}}$

3.2 Cu 添加对 7000 系铝合金微结构的影响

3.2.1 Cu 对 7000 系铝合金析出序列的影响

Cu 对 7000 系 Al-Mg-Zn 合金时效析出序列的影响与其在合金中的含量有关。研究发现,少量 Cu 添加不会改变 7000 系铝合金的析出序列。但是 Cu 可以使 Al-Mg-Zn 合金时效初期的 GP 区加速转变成 η' 相,同时减缓 η' 亚稳相转变成 η 平衡相,从而增加了合金时效初期的硬度^[40-42]。Mondolfo^[43] 和 Marlaud 等人^[44] 研究发现,合金中 Cu 含量在 2.5% (质量分数) 以下时, Cu 溶解在 η' 相和 η 相中,从而合金时效析出序列不发生改变,同时, Mondolfo^[43] 发现当 Cu 含量高于 2.5% (质量分数) 时, Cu 倾向于形成 S(Al_2CuMg) 析出相而非溶解于 Al 基体或 η 相中。

最近, Fang 等人^[45] 结合 TEM/HRTEM 分析与 SAED 模拟,研究了 4 种不同 Cu 含量的 7000 系铝合金(合金成分见表 1)的时效析出行为,并详细探讨了 Cu 添加对 Al-Mg-Zn 合金时效过程微结构的影响。如图 6 所示, C2

合金在 140 °C 时效 5 760 min 后析出 η 先驱体^[19] ($a=0.44\text{ nm}$, $c=0.938\text{ nm}$), 这种析出相被认为是 η' 相在转变成 η 相过程中的过渡相。C3 合金在 140 °C 时效 5 760 min 后同样析出了 η 先驱体相,而 Cu 含量很低的 NC 合金中没有检测到 η 先驱体相。这说明 Cu 的添加会促使 η 先驱体在基体中形成,并延长整个时效过程从而导致向稳定相的转变被推迟。含 Cu 的 Al-Mg-Zn-Cu 合金的析出序列变为: 过饱和固溶体 \rightarrow GP 区 $\rightarrow\eta'\rightarrow\eta$ 先驱体 $\rightarrow\eta$ 。该研究还发现,合金的硬度在 Cu 含量小于 3% (质量分数) 时,随 Cu 含量的上升而提高,而当 Cu 含量达到 4% (质量分数) 时,合金内部显微组织会发生变化从而降低其硬度。同时, Cu 的添加有利于 GP-II 区的形核,从而加速早期时效过程并提高淬火后的硬度,而这种作用随 Cu 含量的上升而增强。一定量的 Cu 的添加 ($<3\%$) (质量分数) 可以加速 GP-II 区向 η' 相的转变并提高 η' 相的析出密度,而过量的 Cu 则会削弱这种作用,如图 7 所示。

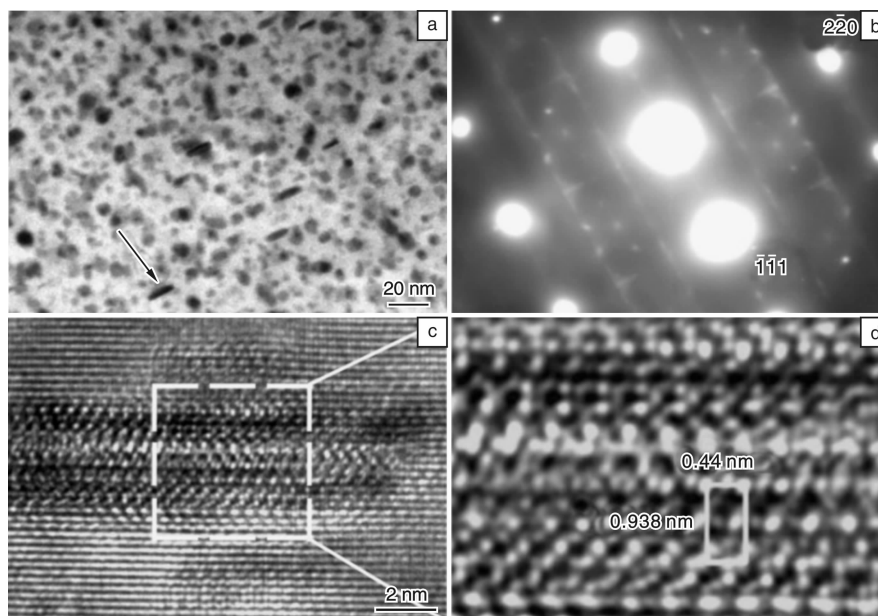


图 6 C2 合金经 140 °C 处理 5 760 min 后的析出相形貌及结构, $Z=[112]_{\text{Al}}$: (a) TEM 明场像, (b) SAED 斑点图, (c) η 先驱体的 HRTEM 图像, (d) 图(c)中方框区域的放大图

Fig. 6 Crystallographic features of the precipitates in alloy C2 after aged for 5 760 min at 140 °C, $Z=[112]_{\text{Al}}$: a TEM image(a), SAED pattern(b), a HRTEM image of η precursor(c) and enlarged portion of the box in (c) (d)

表 1 实验用 7000 系铝合金化学成分/% (质量分数)^[45]

Table 1 Chemical compositions of the 7000 alloys used in [45]

| Alloy no. | Zn | Mg | Cu | Al |
|-----------|------|------|------|------|
| NC | 6.75 | 2.78 | 0.01 | Bal. |
| C2 | 6.71 | 2.77 | 2.04 | Bal. |
| C3 | 6.75 | 2.80 | 2.98 | Bal. |
| C4 | 6.87 | 2.89 | 3.92 | Bal. |

3.2.2 Cu 对 7000 系铝合金 η 平衡相的影响

η 平衡相是 7000 系 Al-Mg-Zn 合金时效过程中的重要析出相,其成分一般认为是 MgZn_2 , 晶胞中有 12 个原子(4 个 Mg 原子和 8 个 Zn 原子), 如图 8 所示。Al-Mg-Zn-Cu 合金中 η 相的化学成分一直存在争议。Marlaud 等人^[44] 最近运用 APT 技术结合异常小角度 X 光散射 (ASAXS) 研究了 3 种不同成分的 Al-Zn-Mg-Cu 合金析

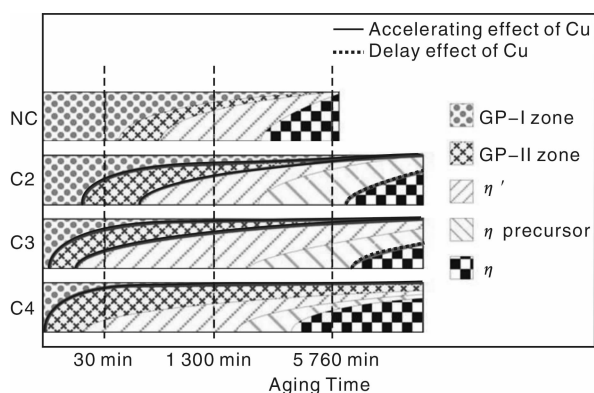
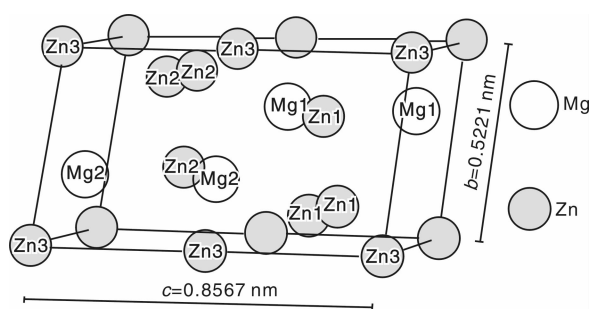


图7 Al-Mg-Zn(-Cu)合金时效过程中微结构演变示意图

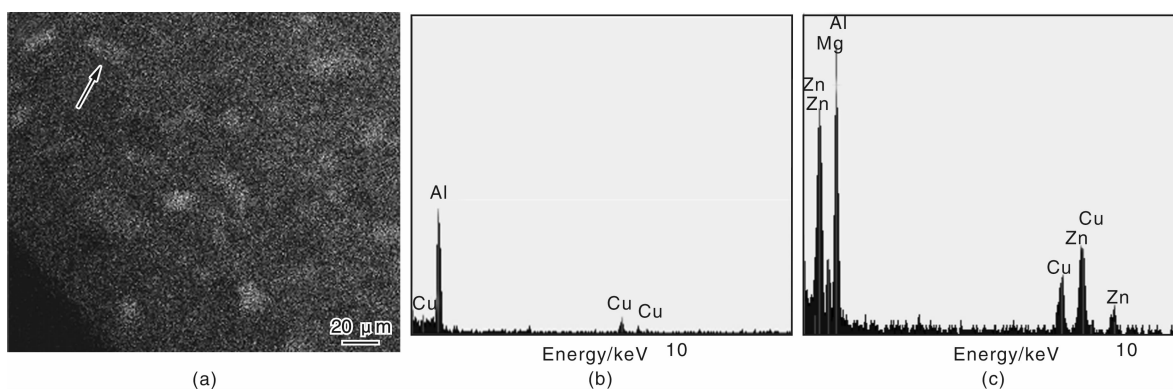
Fig. 7 Schematic of microstructural evolutions during aging process of four Al-Mg-Zn(-Cu) alloys

图8 η 相晶胞原子占位示意图Fig. 8 The atomic model of η phase with denotations of atomic sites

出相的成分。结果表明:合金时效析出的平衡相 η 中含有一定量的Cu和Al,同时,随着合金中Cu含量的增加和时效温度的升高,合金析出相中Cu的含量也相对增加,这与Cu原子在Al基体中的扩散速率远小于Mg和Zn有关。

Fang 等人^[46]在此研究的基础上,结合 HAADF-STEM 图像分析、第一性原理计算和 SAED 斑点模拟等方法研究了过时效态 Al-Zn-Mg-Cu 合金中 Cu 和 Al 元素对 η 相(MgZn_2)晶体结构和成分的影响。图 9a 为该合金的低倍球差矫正 HAADF-STEM 图像,图中弥散分布的原子团簇(箭头标出)的衬度主要由 Cu 和 Zn 两原子造成,其 Z 值远高于 Al 和 Mg 原子。图 9b 是合金基体的能谱分析(EDS)结果,可以看出基体中除 Al 元素外仅含有少量 Cu 元素,而无 Mg 和 Zn。而析出相中富 Zn, Mg, Cu, 如图 9c 所示,其比率为 Zn: Mg: Cu \approx 4: 4: 3。值得注意的是析出相中含有 9% 的 Al 元素。由此可见, η 相(MgZn_2)中部分 Zn 原子被 Cu 和 Al 取代,其化学式为 $\text{Mg}_4\text{Zn}_4\text{Cu}_3\text{Al}$ 。

为了进一步确认 η 相中原子的占位,Fang 等人^[46]采用第一性原理计算方法以一个晶胞(Mg_4Zn_8 模型,共 12 个原子)为单位,计算了不同原子占位时的 η 相形成焓,如图 10 所示。图 10a 为只考虑 Cu 原子取代 Zn 或者 Mg 原子时 η 的形成焓,而图 10b 为考虑了只有 Al 或者 Al 和 Cu 一起取代 Zn 或者 Mg 原子时的形成焓。结果表明:Cu 原子占据 Zn 原子位置,导致 η 相形成焓降低,成分 $\text{Zn}_4\text{Cu}_4\text{Mg}_4$ 处形成焓最低,而 Cu 完全取代 Zn 后形成焓增高;同时,Al 原子和 Cu 原子同时取代 Zn 原子时, η 相形成焓降低,成分 $\text{Al}_2\text{Cu}_6\text{Mg}_4$ 处形成焓最低。由此可知, η 相中部分 Zn 原子被 Cu 原子和 Al 原子替代的实验结论是正确的。该研究还发现 Al-Zn-Mg-Cu 合金中 η 相的晶体结构与 Al-Mg-Zn 合金中的相同,但由于 Cu, Al 原子对 Zn 原子的替代,其 SAED 谱中的系统消光规律有所不同。

图9 过时效态 Al-Mg-Zn-Cu 合金中 η 相的化学成分分析:(a)该合金的低倍球差矫正 HAADF-STEM 图像,(b)基体的能谱分析(EDS)结果,(c) η 相的能谱分析结果Fig. 9 The determination of the composition of the η phase in over-aged Al-Mg-Zn-Cu alloy: (a) a low magnification aberration-corrected HAADF-STEM image, (b) and (c) are the measured EDS results of the matrix and the η phase, respectively

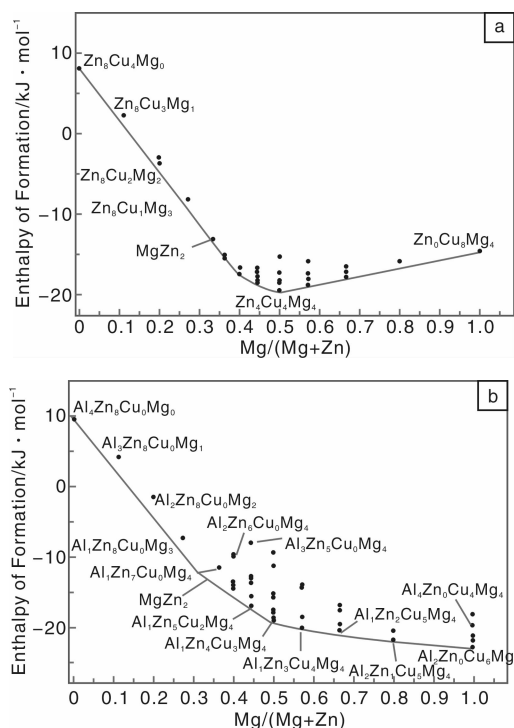


图 10 第一性原理计算方法计算的 Al-Cu-Mg-Zn 合金中各种原子占位的 η 相的形成焓: (a) 仅用 Cu 原子取代 Mg 和 Zn 原子, (b) 仅用 Al 原子或者 Al 和 Cu 原子一起取代 Mg 和 Zn 原子

Fig. 10 Calculated fully relaxed enthalpies of formation by first-principles calculation method for various η compounds as a function of the Mg/(Mg + Zn) fraction: (a) the Mg and Zn atoms were substituted only by Cu atoms and (b) the Mg and Zn atoms were substituted only by Al atoms or Al and Cu atoms together

4 结 语

近年来, TEM/HRTEM 等分析检测技术在研究 6000 系和 7000 系铝合金的微结构方面发挥了巨大作用。随着表征析出相原子序数的 HAADF-STEM 技术和精确测定析出相元素分布的 3DAP 技术的不断完善, 定量分析纳米级析出相的原子结构、元素分布等越来越受到重视。同时, 选区电子衍射斑点模拟方法的应用可以显著提高衍射斑点标定的准确性和效率; 采用第一性原理计算由不同原子占位造成的晶胞能量差别来合理预测并验证析出相原子占位的方法也得到广泛应用。基于这些检测技术的诸多研究表明: Cu 添加可在析出序列、析出速率及析出相结构等方面显著影响 6000 系 Al-Mg-Si 合金和 7000 系 Al-Mg-Zn 合金的时效微结构演变过程。

除了对铝合金时效过程中微结构演变的实验研究

外, 以热力学、动力学为基础来设计材料的计算材料方法对铝合金研发也具有重要指导意义。基于热力学数据库的 CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) 等方法已成为材料设计的重要组成部分。通过热力学、动力学计算及相场模拟等计算方法, 并结合关键实验验证, 能大大促进材料研究的发展并缩短新材料设计的周期, 这应是以后的主要研究方向。

参考文献 References

- [1] Haszler A J P, Keidel C J, Benedictus R, et al. Weldable high strength Al-Mg-Si alloy [M]. Germany, 2003.
- [2] Weatherly G C, Perovic A, Perovic D D, et al. The Precipitation of the Q Phase in an AA6111 Alloy [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, 32(2): 213–218.
- [3] Kang S B, Kim H W, Jiang D, et al. Aluminum Alloys: Their Physical and Mechanical Properties [M]. Toyohashi: The Japan Institute of Light Metals, 1998.
- [4] Birol Y. Pre-Aging to Improve Bake Hardening in a Twin-Roll Cast Al-Mg-Si Alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 391(1–2): 175–180.
- [5] Marioara C D, Nordmark H, Andersen S J, et al. Post- β'' Phases and Their Influence on Microstructure and Hardness in 6xxx Al-Mg-Si Alloys [J]. *J Mater Sci*, 2006, 41, 471–478.
- [6] Miao W F, Laughlin D E. Effects of Cu Content and Pre-Aging on Precipitation Characteristics in Aluminum Alloy 6022 [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, 31A: 361–371.
- [7] Chakrabarti D J, Laughlin D E. Phase Relations and Precipitation in Al-Mg-Si Alloys with Cu Additions [J]. *Progress in Materials Science*, 2004, 49(3–4): 389–410.
- [8] Matsuda K, Ikeno S, Uetani Y, et al. Metastable Phases in an Al-Mg-Si Alloy Containing Copper [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, 32(6): 1293–1299.
- [9] Gaber A, Ali A M, Matsuda K, et al. Study of the Developed Precipitates in Al-0.63Mg-0.37Si-0.5Cu (wt. %) Alloy by Using DSC and TEM Techniques [J]. *J Alloy Compd*, 2007, 432(1–2): 149–155.
- [10] Matsuda K, Teguri D, Uetani Y, et al. Cu-Segregation at the Q'/ α -Al Interface in Al-Mg-Si-Cu Alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2002, 47(12): 833–837.
- [11] Murayama M, Hono K, Miao W F, et al. The Effect of Cu Additions on the Precipitation Kinetics in an Al-Mg-Si Alloy with Excess Si [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, 32A: 239–246.
- [12] Liu Wenjun (刘文军). *The Research about the Quench Induced*

- Precipitation and Quenching Sensitivity of Al-Zn-Mg-Cu Alloys* (Al-Mg-Zn-Cu 铝合金淬火析出行为及淬火敏感性研究) [D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [13] Sha Gang, Alfred C. Early-Stage Precipitation in Al-Zn-Mg-Cu Alloy (7050) [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 4 503 – 4 516.
- [14] Polmear I J. A Trace Element Effect in Alloys Based on the Aluminum-Zinc-Magnesium System [J]. *Nature*, 1960, 186: 303 – 304.
- [15] Polmear I J. The Ageing Characteristics of Complex Al-Zn-Mg Alloys, Distinctive Effects of Copper and Silver on the Ageing Mechanism [J]. *Journal Institute of Metals*, 1960 – 1961, 89: 51 – 59.
- [16] Smith W F. *Structure and Property of Engineering Alloys* (工程合金的组织与性能) [M]. Translated by Zhang Quan (张泉译). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984.
- [17] Wang Hongbin (王洪斌), Huang Jinfeng (黄进峰), Yang Bin (杨滨), et al. Al-Zn-Mg-Cu 系高强度铝合金的研究现状与发展趋势 [J]. *Materials Review* (材料导报), 2003, 17 (9): 1 – 4.
- [18] Chen J H, Costan E, Van H M A, et al. Atomic Pillar-Based Nanoprecipitates Strengthen AlMgSi Alloys [J]. *Science*, 2006, 312(5772): 416 – 419.
- [19] Li K, Song M, Du Y, et al. Simulation of the Electron Diffraction Patterns from Needle/Rod-Like Precipitates in Al-Mg-Si Alloys [J]. *Materials Characterization*, 2011, 62: 894 – 903.
- [20] Yassar R S, Field D P, et al. Transmission Electron Microscopy and Differential Scanning Calorimetry Studies on the Precipitation Sequence in an Al-Mg-Si Alloy: AA6022 [J]. *Journal of Materials Research*, 2005, 20(10): 2705 – 2711.
- [21] Yassar R S, Field D P, Weiland H. The Effect of Predeformation on the β'' and β' Precipitates and the Role of Q' Phase in an Al-Mg-Si Alloy AA6022 [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53 (3): 299 – 303.
- [22] Yang W, Wang M, Zhang R, et al. The Diffraction Patterns from β'' Precipitates in 12 Orientations in Al-Mg-Si Alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62(9): 705 – 708.
- [23] Wang X, Li K, Schryvers D, et al. R-Phase Transition and Related Mechanical Properties Controlled by Low-Temperature Ageing Treatment in a Ti-50.8 at. % Ni Thin Wire [J]. *Scripta Materialia*, 2014, 72 – 73: 21 – 24.
- [24] Schmidt M, Kusche R, Kronmüller W, et al. Experimental Determination of the Melting Point and Heat Capacity for a Free Cluster of 139 Sodium Atoms [J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 79: 99 – 102.
- [25] Kingcade J E, Nagarathnanaik H M, et al. Electronic Structure and Bonding of the Molecule Ge_2 from All-Electron Ab Initio Calculations and Equilibrium Measurements [J]. *J Phys Chem*, 1986, 90: 2 830 – 2 834.
- [26] Hasting H S, Anders G, et al. Composition of β'' Precipitates in Al-Mg-Si Alloys by Atom Probe Tomography and First Principles Calculations [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009 (106): 123 527.
- [27] Zhang Xiaozhong (章晓中). *Electronic Micro-Analysis* (电子显微分析) [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006.
- [28] Song Shupeng (宋述鹏), Wang Jianbo (王建波), Wang Renhui (王仁卉), et al. Al-Co-Ni 十次准晶中几种变体结构的 HAADF 研究 [J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society* (电子显微学报), 2007, 26(5): 387 – 394.
- [29] Li Douxing (李斗星). 透射电子显微学的新进展 II: Z-衬度像、亚埃透射电子显微学、像差校正透射电子显微学 [J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society* (电子显微学报), 2004, 23(3): 278 – 292.
- [30] Zhou Bangxin (周邦新), Liu Wenqing (刘文庆). 三维原子探针及其在材料科学研究中的应用 [J]. *Metallic Science and Technology* (材料科学与工艺), 2007, 15(3): 405 – 408.
- [31] Liu Wenqing (刘文庆), Liu Qingdong (刘庆冬), Gu Jianfeng (顾剑锋). 原子探针层析技术 (APT) 最新进展及应用 [J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2013, 49(9): 1 025 – 1 031.
- [32] Jin M, Li J, Shao G J. Study of Cu Addition on Precipitation Behaviors and Mechanical Properties in AA6082 Al-Mg-Si Alloy [J]. *Materials Science Forum*, 2007, 546 – 549: 825 – 828.
- [33] Jin M, Li J, Shao G J. The Effects of Cu Addition on the Microstructure and Thermal Stability of an Al-Mg-Si Alloy [J]. *Journal of Alloys And Compounds*, 2007, 437 (1 – 2): 146 – 150.
- [34] Li K, Song M, Du Y, et al. Effect of Minor Cu Addition on the Precipitation Sequence of an As-Cast Al-Mg-Si 6005 Alloy [J]. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2012, 57 (2): 457 – 467.
- [35] Fallah V, Korinek A, Ofori-Opoku N, et al. Atomistic Investigation of Clustering Phenomenon in the Al-Cu System: Three-Dimensional Phase-Field Crystal Simulation and HRTEM/HRSTEM Characterization [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61: 6 372 – 6 386.
- [36] Zandbergen H W, Andersen S J, Jansen J. Structure Determination of Mg_5Si_6 Particles in Al by Dynamic Electron Diffraction Studies [J]. *Science*, 1997, 277(5330): 1 221 – 1 225.
- [37] Andersen S J, Zandbergen H W, Jansen J, et al. The Crystal

- Structure of the β'' Phase in Al-Mg-Si Alloys [J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(9): 3 283 – 3 298.
- [38] Hasting H S, Frøseth A G, *et al.* Composition of β'' Precipitates in Al-Mg-Si Alloys by Atom Probe Tomography and First Principles Calculations [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106: 123 527.
- [39] Li K, Armand B, Song M, *et al.* Atomistic Structure of Cu-Containing β'' Precipitates in an Al-Mg-Si-Cu Alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2014, 75: 86 – 89.
- [40] Maloney, Sally K, Polmear I J, *et al.* Effects of Cu on Precipitation in Al-Zn-Mg Alloys [J]. *Materials Science Forum*, 2000, 331 – 337: 1 055 – 1 060.
- [41] Chinh N Q, Lendvai J, Ping D H, *et al.* The Effect of Cu on Mechanical and Precipitation Properties of Al-Zn-Mg Alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 378: 52 – 60.
- [42] Hadjadj L, Amira R. The Effect of Cu Addition on the Precipitation and Redissolution in Al-Zn-Mg Alloy by the Differential Dilatometry [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 484: 891 – 895.
- [43] Mondolfo LF. *Aluminium Alloys: Structure and Properties* [M]. Butterworths, London, 1976.
- [44] Marlaud T, Deschamps A, Bley F, *et al.* Influence of Alloy Composition and Heat Treatment on Precipitate Composition in Al-Zn-Mg-Cu Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58: 248 – 260.
- [45] Fang X, Du Y, Song M, *et al.* Effects of Cu Content on the Precipitation Process of Al-Zn-Mg Alloys [J]. *J Mater Sci*, 2012, 47: 8 174 – 8 178.
- [46] Fang X, Song M, Li K, *et al.* Effects of Cu and Al on the Crystal Structure and Composition of η (MgZn₂) Phase in Over-Aged Al-Zn-Mg-Cu Alloys [J]. *J Mater Sci*, 2012, 47: 5 419 – 5 427.