

不同Mg/Si比的Al-Mg-Si-Zn合金析出相结构演变和时效硬化行为

雷潘敏¹, 胡谢君¹, 赖玉香², 向雪梅¹, 牛凤姣³, 陈江华²

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院,湖南 长沙 410082)

(2. 海南大学 精密仪器高等研究中心 海洋材料表征技术创新研究院 皮米电镜中心,海南 海口 570228)

(3. 长安大学 现代工程训练中心,陕西 西安 710064)

摘要: 利用力学性能测试、差示扫描量热分析及高角环形暗场成像扫描透射电镜技术研究了不同Mg/Si比的Al-Mg-Si-Zn合金在时效过程中的析出硬化行为。结果发现, Zn元素的添加对富Mg的Al-Mg-Si合金峰值时效硬度和屈服强度提升明显。Al-Mg-Si-Zn合金在时效过程中存在3条 β''_{Zn} 相向后期相(β'_{Zn} 相或 Q'_{Zn} 相)转变的路径,且富Mg合金更容易发生 β''_{Zn} 相向 β'_{Zn} 相的转变,而富Si合金则更倾向于发生 β''_{Zn} 相向 Q'_{Zn} 相的转变。在早期和峰值时效阶段, Zn原子会占据析出相内部能量有利的原子位点。在过时效阶段, Zn原子会逐渐从析出相内部扩散并偏聚到析出相与Al基体的界面处。

关键词: Al-Mg-Si-Zn合金; 微合金化; 时效; 析出相; 电子显微镜

中图法分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)11-2890-07

1 引言

Al-Mg-Si合金作为一种可热处理强化铝合金,因具有比强度高、成形性及耐腐蚀性好等优异性能,被广泛应用于轻量化汽车及建筑领域^[1-2]。Al-Mg-Si合金的主要强化方式之一是析出强化,合金在时效过程中会析出大量细小弥散的析出相强化合金。目前,Al-Mg-Si合金被广泛接受的析出序列为^[1,3-8]:过饱和固溶体→原子团簇/GP区→ $\beta''\rightarrow\beta'$ 、U1、U2、B'→ β 。 β'' 相的成分是 $Mg_5Al_2Si_4$,为Al-Mg-Si合金中强化效果最佳的析出相,也是合金峰值时效阶段最主要的析出相^[1,3-4,7]。棒状/板条状的 β' 、U1、U2和B'通常在时效后期形成,因此被称为后期相^[5-6,8]。 β 相为合金的平衡相,呈圆片状或块状,具有面心立方(CaF_2)结构^[9]。

大量研究发现Al-Mg-Si合金的峰值时效硬度与合金成分相关。当Mg+Si总含量相同时,富Si合金的峰值硬度往往高于富Mg合金,这是因为富Si合金在时效过程中析出更大体积分数的 β'' 相^[10-13]。通过添加合金元素优化析出相微观结构,是提升Al-Mg-Si合金性能的主要方法之一^[14-26]。有研究表明,Zn元素的加入能提高Al-Mg-Si合金的时效硬化能力并改变合金的时效析出行为^[18-22]。Guo等人发现Zn元素可以进入团簇/GP区中,促进团簇的形成,而且Zn元素还能降低 β'' 相的形成焓,

促进 β'' 相的析出,提高合金的峰值时效硬度^[18,24]。有研究利用高角环形暗场成像扫描透射电镜技术(HAADF-STEM)并结合第一性原理计算证实了Zn的加入会使Al-Mg-Si合金形成大量的复合相,且Zn会取代 β'' 相的Si3/Al位点、 β' 相的Si1和Mg2位点、U2相的Al位点以及Q'相的Cu位点^[22,24]。然而,Zn元素对Al-Mg-Si合金性能和微结构的改善与合金成分之间的关系仍不清楚,Al-Mg-Si-Zn合金中复合相的形成机理以及它们的演变路径也没有被完全揭示清楚。尽管在已被研究的添加到Al-Mg-Si合金中的合金元素中,Zn元素对合金的时效硬化能力的提升相对来说不显著,但从已被报道的Zn对合金析出行为的影响来看,Zn的作用机制与其它合金元素都不同。通过研究Zn提升Al-Mg-Si合能背后的微观机制可以为合金的新型成分设计提供见解。

本研究利用硬度、拉伸测试、差示扫描量热分析(DSC)及HAADF-STEM研究了不同Mg/Si比的Al-Mg-Si-Zn合金的时效析出和硬化行为。结果发现,Zn元素的添加对富Mg合金的峰值时效硬度和屈服强度的提升比富Si合金更显著。Al-Mg-Si-Zn合金在时效过程中主要存在3条与复合相有关的析出演变路径,但3条路径的相对比例受到Mg/Si比的影响。

收稿日期:2024-11-16

基金项目:国家自然科学基金(U23A20392,52001119,52101007)

作者简介:雷潘敏,女,1997年生,硕士,湖南大学材料科学与工程学院,湖南 长沙 410082,E-mail:908239521@qq.com

2 实验

采用4种合金进行试验,合金成分如表1所示。2种未添加Zn元素的合金Mg/Si比分别为2和0.5,命名为A合金和B合金。分别在A合金和B合金中添加1.0wt% Zn得到的合金命名为C合金和D合金。合金经过铸造成型后,在500℃空气循环炉中均匀化处理10 h。将块状铸锭热轧成10 mm厚的板材,再冷轧至1 mm厚,然后切割成尺寸为10 mm×10 mm×1 mm的实验试样。随后对合金试样进行热处理,先在560℃的空气循环炉中固溶0.5 h,水淬冷却至室温后立刻在180℃的油浴炉进行0~60 h的人工时效。对不同时效处理的4种合金进行硬度测试,并选取C、D合金硬度峰值状态和过时效状态样品进行TEM观察。

硬度测试在HxD-1000T硬度仪上进行,加载力为4.9 N,加载时间为10 s。单轴拉伸试验是在MTS Landmark 50 kN型电液伺服疲劳机上进行,应变速率为 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。原子分辨率HAADF-STEM表征在球差校正

表1 4种合金的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of four kinds of alloys (wt%)

Alloy	Mg	Si	Zn	Al
A	1.0	0.5	-	Bal.
B	0.5	1.0	-	Bal.
C	1.0	0.5	1.0	Bal.
D	0.5	1.0	1.0	Bal.

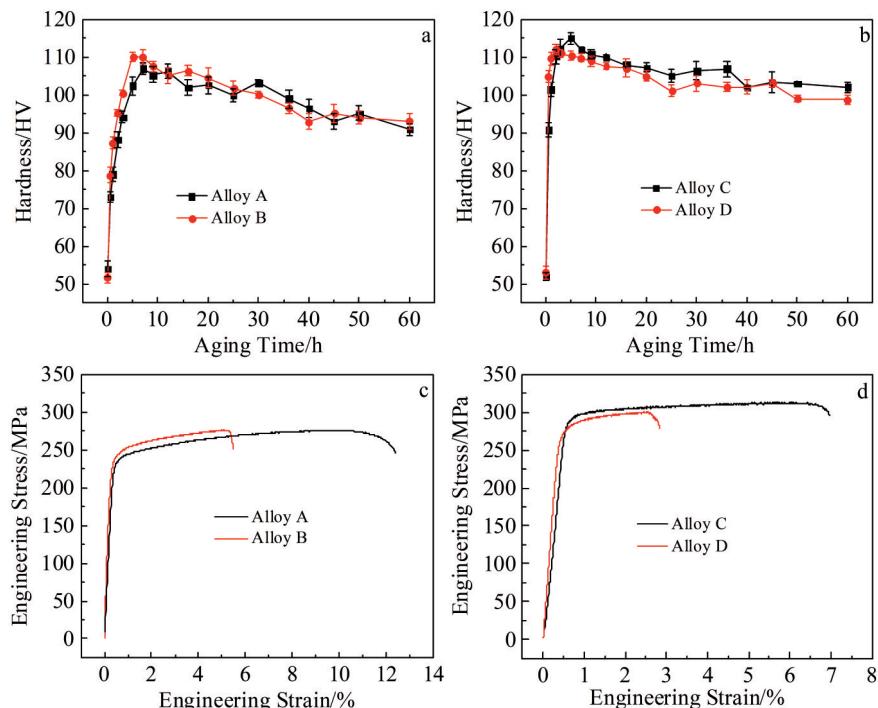


图1 4种合金在180℃人工时效过程中硬度变化曲线和峰值时效态合金的工程应力-工程应变曲线

Fig.1 Hardness curves of four kinds of alloys during artificial aging at 180 °C (a–b) and engineering stress-engineering strain curves of the peak-aged alloys (c–d)

电镜 Thermo Scientific, Themis Z(3.2)上进行,工作电压为300 kV。所有样品的观察方向为<001>_{Al}。HAADF-STEM像为Z衬度像,原子柱显示的衬度与原子序数成正比^[27]。TEM样品先在不同目数的砂纸打磨减薄到100 μm,再冲孔成直径为3 mm的圆片,然后在5000目砂纸上减薄到60~80 μm,最后利用电解双喷仪进行最终减薄。电解双喷减薄所用的电解液为25%硝酸+75%甲醇(体积分数),工作电压为15~20 V,工作温度约-30 °C。

3 实验结果

3.1 力学性能测试

图1a为A、B 2种合金在180℃人工时效的硬化曲线。2种合金固溶态的硬度值相近。时效过程中,A合金在5 h达到峰值硬度106 HV,B合金在2 h达到峰值硬度110 HV。可见富Si的B合金拥有更高的峰值硬度及更快的时效响应速率,这与前人的研究结果相符^[10–13]。

图1b为C、D 2种合金在180℃人工时效的硬化曲线。2种合金固溶态的硬度值相近。时效过程中,C合金在5 h达到峰值硬度115 HV,D合金在2 h达到峰值硬度112 HV,即Zn元素的加入能提升Al-Mg-Si合金的峰值时效硬度。有趣的是,Zn元素的加入使得富Mg合金的峰值硬度提升幅度明显大于富Si合金,且富Mg的C合金的峰值硬度略高于富Si的D合金,这与A、B合金时效峰值硬度相对趋势相反。

图1c为A、B 2种合金的峰值时效态样品工程应力-

工程应变曲线,富 Si 的 B 合金的屈服强度(271 MPa)高于富 Mg 的 A 合金(262 MPa)。图 1d 为 C、D 2 种合金峰值时效态样品的工程应力-应变曲线,富 Mg 的 C 合金的屈服强度(305 MPa)高于富 Si 的 D 合金(295 MPa)。添加 Zn 引起的富 Mg 合金的屈服强度提升明显大于富 Si 合金,这与硬度测试结果相符。本工作选取 C、D 合金的峰值时效和过时效阶段的样品进行 HAADF-STEM 原子结构表征。

3.2 析出相的原子结构表征

在 Al-Mg-Si 合金中添加 Zn 元素后,Zn 原子会在时效过程中进入析出相内部,并占据能量有利的原子位点,形成含 Zn 析出相。已有研究发现,Zn 会占据 β'' 相的 Si3 位点、U2 相的 Al 位点、 β' 相的 Si1 位点和 Mg2 位点,以及 Q' 相的 Cu 位点^[22]。这些析出相分别被命名为 β''_{Zn} 相、U2_{Zn} 相、 β'_{Zn} 相和 Q'_{Zn} 相^[22,24]。图 2 展示了 Al-Mg-Si-Zn 合金中 4 种主要析出相的单胞示意图,以便于理解下一步的结构分析。其中 β''_{Zn} 相、U2_{Zn} 相、 β'_{Zn} 和 Q'_{Zn} 相的亚结构单元分别用绿色虚线圆圈、红色虚线六边形、黑色虚线三角形和橙色虚线三角形标识。

为了解 Zn 对 Al-Mg-Si 合金析出行为的影响及硬度

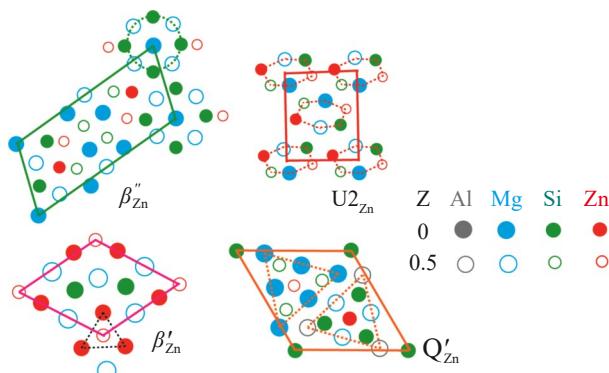


图 2 Al-Mg-Si-Zn 合金中 β''_{Zn} 、 β'_{Zn} 、U2_{Zn} 和 Q'_{Zn} 的单胞示意图

Fig.2 Schematic diagrams of the unit cells of β''_{Zn} , β'_{Zn} , U2_{Zn}, and Q'_{Zn} in the Al-Mg-Si-Zn alloys

和屈服强度提升的根本原因,本研究采用 HAADF-STEM 对 C、D 合金在 180 °C 时效峰值及过时效状态下的原子结构进行了表征。通过分析大量析出相的原子结构,结合析出相形成的顺序、相与相之间的取向关系及各析出相在时效过程中占比的变化,推导出合金最可能的析出相演变路径。研究发现,C、D 2 种合金中均存在 3 条析出相演变路径,不同成分的合金仅在析出演变路径的占比上存在差异性。本工作选取 C 合金的 HAADF-STEM 原子结构表征结果对 Al-Mg-Si-Zn 合金中存在的析出演变路径进行说明,如图 3~图 5 所示。

图 3 展示了 C 合金的第 1 条析出相的演变路径。C 合金在峰值时效阶段主要的析出相类型为 β''_{Zn} 相(如图 3a 所示)。图 3b 为 C 合金过时效典型析出相的 HAADF-STEM 原子像,可以发现析出相由 β''_{Zn} 相转变为 $\beta''_{\text{Zn}}/\beta'_{\text{Zn}}$ 复合相,即 β'_{Zn} 相的亚结构单元在 β''_{Zn} 相的右侧异质形核生长。当进一步时效时, β''_{Zn} 相将完全转变为 β'_{Zn} 相,如图 3c 所示。因此,C 合金在时效过程中 β''_{Zn} 相的第一条演变路径是从 β''_{Zn} 相直接转变为 β'_{Zn} 相。

图 4 描述了 C 合金的第 2 条析出演变路径。图 4a 为合金峰值时效析出的 β''_{Zn} 相,随着时效时间的延长, β''_{Zn} 相会先向更稳定的 U2_{Zn} 相发生转变,如图 4b 所示。当合金进一步时效后, β''_{Zn} 相一方面向 U2_{Zn} 相转变,同时 U2_{Zn} 相开始向 β'_{Zn} 相转变,形成 $\beta''_{\text{Zn}}/\text{U2}_{\text{Zn}}/\beta'_{\text{Zn}}$ 复合相,复合相中 U2_{Zn} 是主要结构,如图 4c 所示。图 4d 和 4e 为 U2_{Zn}/ β'_{Zn} 相,与图 4c 不同的是,此时复合相中已经不存在 β''_{Zn} 相的亚结构单元,且 β'_{Zn} 相结构为主要结构,这说明随着时效时间的延长, β''_{Zn} 相完全转变为 U2_{Zn} 相,且大部分 U2_{Zn} 相已转变为 β'_{Zn} 相。当合金进一步时效时,析出相将完全转变为 β'_{Zn} 相,如图 4f 所示。由此,可以得出 C 合金在时效过程中 β''_{Zn} 相的第 2 条演变路径为 β''_{Zn} 相经过 U2_{Zn} 相再转变为 β'_{Zn} 相。

此外,C 合金中还发现了第 3 条析出演变路径,如图

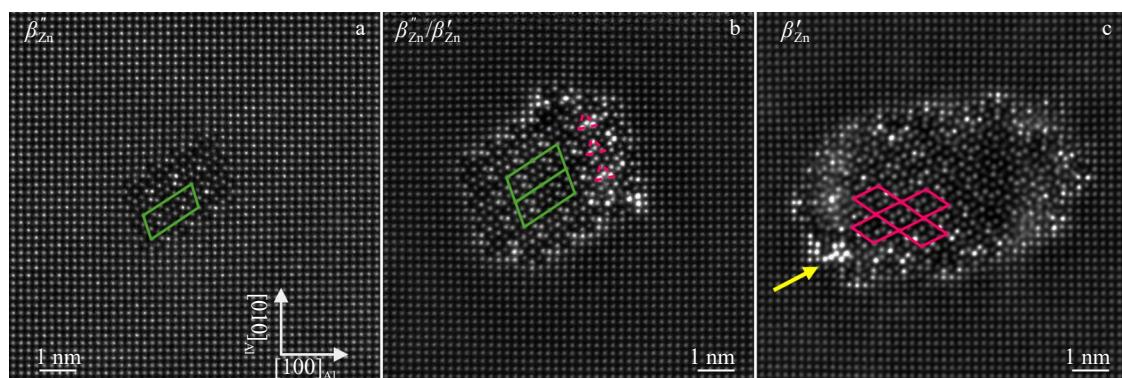


图 3 C 合金中析出相 β''_{Zn} 相直接转变为 β'_{Zn} 相的析出路径 HAADF-STEM 图

Fig.3 HAADF-STEM images of precipitation pathway of precipitates β''_{Zn} directly transforming to β'_{Zn} in alloy C: (a) β''_{Zn} , (b) $\beta''_{\text{Zn}}/\beta'_{\text{Zn}}$, and (c) β'_{Zn}

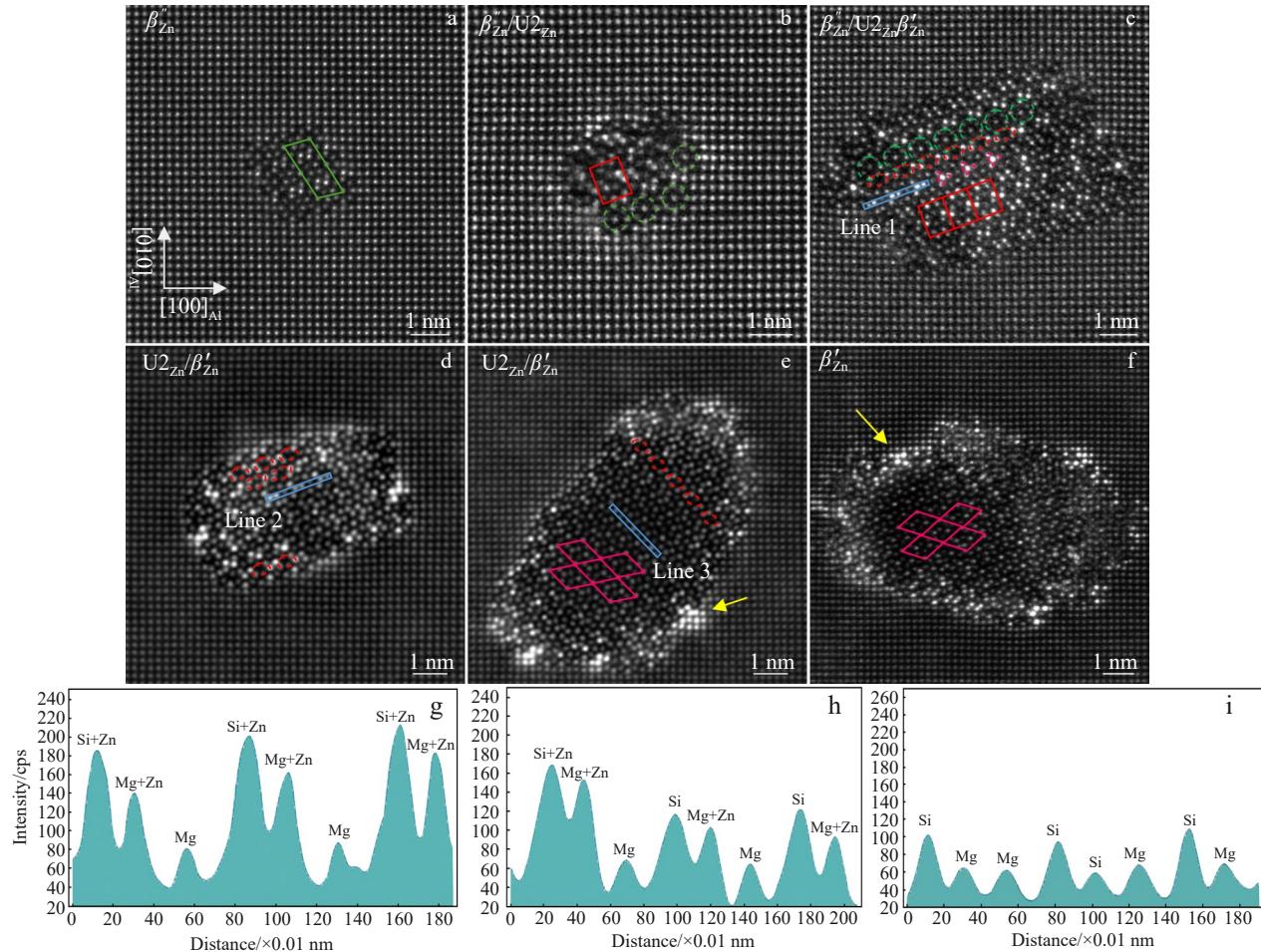


图4 C合金中析出相 β''_{Zn} 相经过 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 相的过渡转变为 β'_{Zn} 相的析出路径HAADF-STEM图及原子柱强度分析图

Fig.4 HAADF-STEM images showing the precipitation pathway for the transition from β''_{Zn} to $\text{U}2_{\text{Zn}}$ and then to β'_{Zn} in alloy C (a-f) and intensity line profiles of the regions marked by the blue boxes in Fig.4c-4e (g-i): (a) β''_{Zn} ; (b) $\beta''_{\text{Zn}}/\text{U}2_{\text{Zn}}$; (c) $\beta''_{\text{Zn}}/\text{U}2_{\text{Zn}}/\beta'_{\text{Zn}}$; (d-e) $\text{U}2_{\text{Zn}}/\beta'_{\text{Zn}}$; (f) β'_{Zn} ; (g) line 1 in Fig.4c; (h) line 2 in Fig.4d; (i) line 3 in Fig.4e

5所示。与第2条析出演变路径相似,C合金在峰值时效阶段形成 β''_{Zn} 相,如图5a所示。随着时效的进行, β''_{Zn} 相将转变为 $\beta''_{\text{Zn}}/\text{U}2_{\text{Zn}}$ 复合相,如图5b所示。图5c为 $\beta''_{\text{Zn}}/\text{U}2_{\text{Zn}}/\text{Q}'_{\text{Zn}}$ 复合相。从图中可以看出,复合相的左半部分和最右边还没有发生演变,仍为 β''_{Zn} 相,复合相的中间部分结构混乱,但仍可以看出与 β''_{Zn} 相连的区域有 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 相的亚结构单元,在两列 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 亚结构单元之间出现了 Q'_{Zn} 相的亚结构单元和一部分无序区域,说明 β''_{Zn} 相正在向 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 相转变,同时 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 相则正在向 Q'_{Zn} 相转变。无序区域的出现说明析出相正处于转变的过程中。 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 相不仅可以作为 β''_{Zn} 相向 β'_{Zn} 相转变的桥梁,还是 β''_{Zn} 相转变为 Q'_{Zn} 相的中间相。图5d也是 $\beta''_{\text{Zn}}/\text{U}2_{\text{Zn}}/\text{Q}'_{\text{Zn}}$ 复合相,与图5c中不同的是,图5d所示复合相中已经形成了 Q'_{Zn} 相单胞,且复合相中 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 相和 Q'_{Zn} 相所占复合相的比例更大。这说明图5d的析出相比图5c处于相演变的更后期。当时效至更后期时,复合相中更多 β''_{Zn} 相向 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 相转变,同时 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 相也会向 Q'_{Zn} 相转变,直至 β''_{Zn} 相完全转变为 Q'_{Zn} 相,如图5e所示。由

此,可以得出C合金在时效过程中 β''_{Zn} 相的第3条演变路径为 β''_{Zn} 相经过 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 相再转变为 Q'_{Zn} 相。

图6为Al-Mg-Si-Zn合金在时效过程中存在的3条 β''_{Zn} 相向后期相 β'_{Zn} 相或 Q'_{Zn} 相转变的路径示意图。第1条路径为 β''_{Zn} 直接转变为 β'_{Zn} ,表述为: $\beta''_{\text{Zn}} \rightarrow \beta''_{\text{Zn}}/\beta'_{\text{Zn}} \rightarrow \beta'_{\text{Zn}}$,如图6a所示。然而,由于 β''_{Zn} 相的单胞与 β'_{Zn} 相的单胞之间的结构差异相对较大,第1条析出路径比例相对较小。 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 单胞的点阵常数与 β''_{Zn} 的点阵常数相似,因此 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 往往可以作为 β''_{Zn} 与 β'_{Zn} 之间的桥梁,导致实验中观察到较多的路径是 β''_{Zn} 相先转变为 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 相,然后由 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 相再转变为 β'_{Zn} 相,表述为: $\beta''_{\text{Zn}} \rightarrow \beta''_{\text{Zn}}/\text{U}2_{\text{Zn}} \rightarrow \beta''_{\text{Zn}}/\text{U}2_{\text{Zn}}/\beta'_{\text{Zn}} \rightarrow \text{U}2_{\text{Zn}}/\beta'_{\text{Zn}} \rightarrow \beta'_{\text{Zn}}$,如图6b所示。 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 相与 Q'_{Zn} 相的局部原子排列相同,所以 β''_{Zn} 相依靠中间相 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 相过渡还可以实现 β''_{Zn} 相向 Q'_{Zn} 相的转变,即第3条析出演变路径是 β''_{Zn} 相先转变为 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 相,然后 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 相再转变为 Q'_{Zn} 相,表述为: $\beta''_{\text{Zn}} \rightarrow \beta''_{\text{Zn}}/\text{U}2_{\text{Zn}} \rightarrow \beta''_{\text{Zn}}/\text{U}2_{\text{Zn}}/\text{Q}'_{\text{Zn}} \rightarrow \text{U}2_{\text{Zn}}/\text{Q}'_{\text{Zn}} \rightarrow \text{Q}'_{\text{Zn}}$,如图6c所示。

通过对C、D 2种合金的析出相精确结构表征表明,

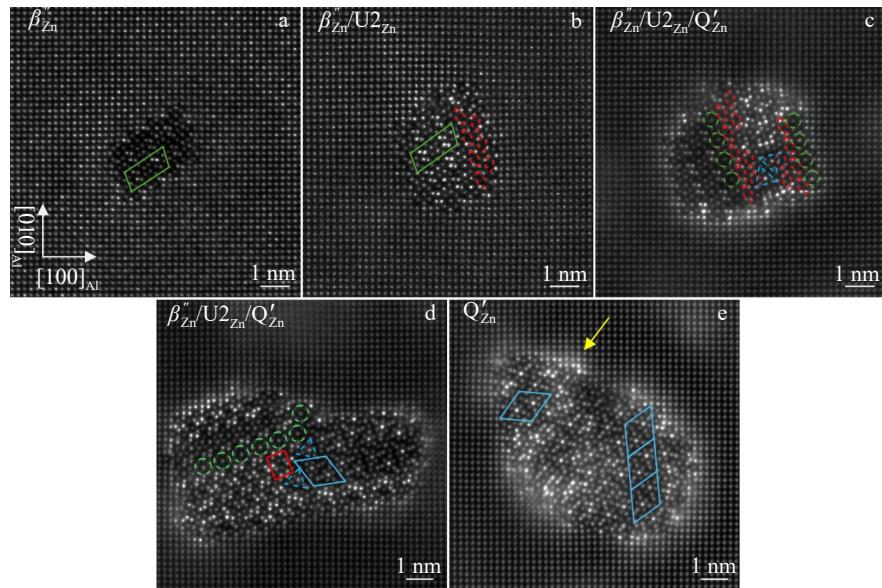


图 5 C 合金中析出相 β''_{Zn} 相经过 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 相的过渡转变为 Q'_{Zn} 相的析出路径 HAADF-STEM 图

Fig.5 HAADF-STEM images showing the precipitation pathway for the transition from β''_{Zn} to $\text{U}2_{\text{Zn}}$ and then to Q'_{Zn} in alloy C: (a) β''_{Zn} , (b) $\beta''_{\text{Zn}}/\text{U}2_{\text{Zn}}$, (c) $\beta''_{\text{Zn}}/\text{U}2_{\text{Zn}}/\text{Q}'_{\text{Zn}}$, (d) $\beta''_{\text{Zn}}/\text{U}2_{\text{Zn}}/\text{Q}'_{\text{Zn}}$, and (e) Q'_{Zn}

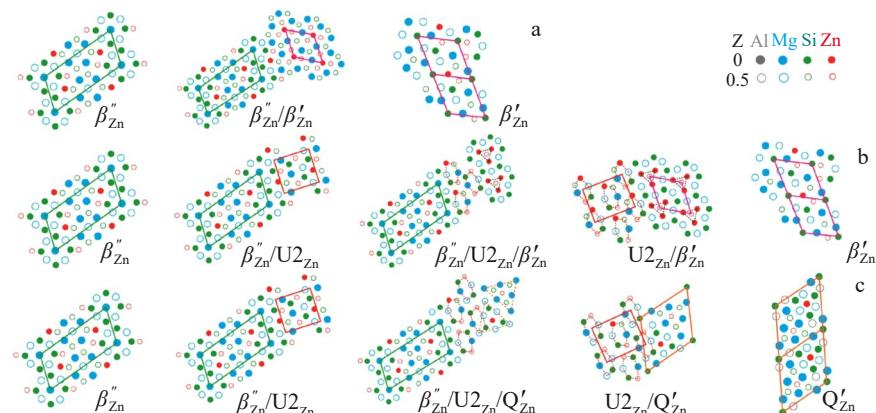


图 6 Al-Mg-Si-Zn 合金中 β''_{Zn} 向 β'_{Zn} 或 Q'_{Zn} 转变的路径示意图

Fig.6 Schematic diagrams of pathways for the transformation from β''_{Zn} to β'_{Zn} or to Q'_{Zn} in Al-Mg-Si-Zn alloys

合金中析出相的转变过程中,不同的相结构共存于同一析出相导致复合相的现象非常常见,这些复合相的形成实际上是相转变造成的结果。在 Al-Mg-Si 合金中难以观察到复合相的形成,因为在该合金中 β'' 相并不能直接转变为后期相。由此看来 Zn 原子在 β'' 相结构中的大量参与彻底改变了 β'' 相向后期相演变的机制。

正是因为 β'' 相向后期相演变的机制不同,有无 Zn 添加的 Al-Mg-Si 合金的析出路径存在显著差异。在 Al-Mg-Si 合金中,峰值时效阶段形成 β'' 相,然后在过时效阶段形成后期相, β'' 相无法直接转变为后期相,因此从 β'' 相到后期相阶段的析出路径表述为: $\beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \text{U}1 \rightarrow \text{U}2 \rightarrow \text{B}$ ^[1-3-8]。而在 Al-Mg-Si-Zn 合金中,由于 β'' 相可以直接转变为特定的后期相(即 β'_{Zn} 和 $\text{U}2_{\text{Zn}}$)并且后期相之间存在特定的相转变(即 $\text{U}2_{\text{Zn}}-\beta'_{\text{Zn}}$ 和 $\text{U}2_{\text{Zn}}-\text{Q}'_{\text{Zn}}$ 相变),因此导致在

析出路径中出现了多种 β'' 与后期相组合成的复合相以及不同后期相组合成的复合相,并且最终形成的后期相只有 β'_{Zn} 和 Q'_{Zn} 相。

为评估 Mg/Si 比对 3 条析出路径比例的影响,统计了 C、D 合金在 180 °C 峰值时效和过时效状态下各相的相对比例(见图 7)。为了方便,将复合相中的各相单独统计,例如,将一颗 $\beta''_{\text{Zn}}/\beta'_{\text{Zn}}$ 复合相统计成一个 β''_{Zn} 相和一个 β'_{Zn} 相。由图 7 可以看出 C、D 2 种合金在峰值时效状态下主要析出相的类型是 β''_{Zn} 相。当时效至过时效状态时,2 种合金中 β''_{Zn} 相的比例都明显下降,C 合金中主要析出相的类型为 β'_{Zn} 相,而 D 合金中主要析出相为 Q'_{Zn} 相和 $\text{U}2_{\text{Zn}}$ 相。上述结果说明,(1) β''_{Zn} 相在时效过程中逐渐向 β'_{Zn} 相和 Q'_{Zn} 相转变,(2) 富 Mg 的 C 合金更倾向于发生 β''_{Zn} 相向 β'_{Zn} 相的演变,而富 Si 的 D 合金更倾向于发生 β''_{Zn} 相向 Q'_{Zn}

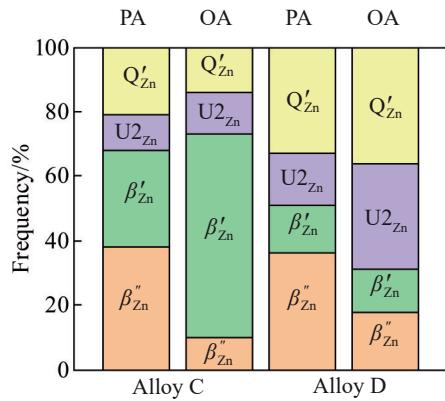


图7 C和D合金在180 °C峰时效(PA)和过时效(OA)状态下各相的比例

Fig.7 Frequencies of different phases in alloys C and D under peak-aged at 180 °C and over-aged states

相的演变。

原子分辨率HAADF-STEM表征结果还揭示了Zn原子在析出相结构中的行为。无论Al-Mg-Si-Zn合金在时效过程中以哪种析出路径演变,在早期和峰值时效阶段,Zn原子总是会先占据析出相内部能量有利的原子位点,如图4c中Line 1对应的原子柱的强度分析(图4g)所示。随着相演变的进行,Zn原子会逐渐从析出相内部向其界面扩散,在这个过程中,Zn原子的能量有利位点逐渐贫Zn,如图4d中Line 2对应的原子柱的强度分析(图4h)所示。最终,Zn原子会从析出相内部完全扩散出来,并偏聚在析出相与Al基体的界面处(如图4e和4f中黄色箭头所示),析出相内部几乎不含Zn原子(图4i)。图3c和图5e中黄色箭头所指均为Zn原子从析出相内部扩散出来并偏聚在析出相与Al基体界面处的例子。Zn原子的这种扩散行为可能是因为Zn偏聚在析出相与Al基体界面可以使界面形成焓降低,有利于界面的稳定。

3.3 DSC分析

为定性对比不同Mg/Si比的C、D合金在时效过程中析出相的体积分数,对固溶态样品进行了DSC分析(见图8)。根据前人的研究可知^[13,28-29],位于270 °C左右的峰为β''相的析出峰。DSC析出峰面积与析出相体积分数成正比。C合金β''_{Zn}相的析出峰的面积为-5.78 J/g,D合金为-5.53 J/g,负号代表放热,说明C合金的β''_{Zn}相的体积分数略高于D合金,即C合金在时效过程中析出更多的β''_{Zn}相,因此获得比D合金略高的峰值硬度和强度,这与图1所示的力学性能结果相符。

对于不加Zn的合金,富Si合金峰值时效硬度高于富Mg合金,这是因为β''相富含Si,因此富Si合金中β''相的体积分数更高^[10-13]。添加Zn之后,合金的主要强化相是β''_{Zn}相,Zn由于占据β''相的Si位点起到了类似Si的作用,可以提高基体中有效Si浓度。对于富Si合金,由于其在

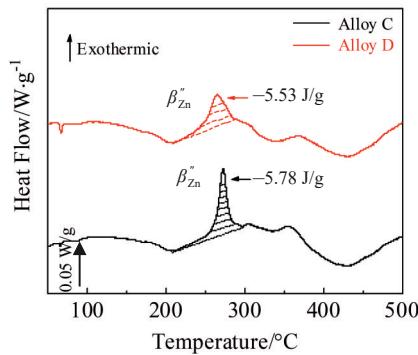


图8 C和D合金固溶态的DSC曲线

Fig.8 DSC curves of alloy C and alloy D in solid solution state

形成β''相时Si是过剩的,因而添加Zn并不会有效改善其时效硬化能力。而对于富Mg合金,由于其在形成β''相时受制于基体中Si浓度,因而在添加Zn之后通过增加有效Si浓度可以促进析出更多β''相,提高合金的时效硬化能力。Zn对富Mg合金的时效硬化能力的改善作用大于富Si合金,使不同Mg/Si比的Al-Mg-Si-Zn合金的时效硬化能力相当。

4 结论

1) Zn元素的添加提高了Al-Mg-Si合金的峰值硬度和屈服强度,尤其对富Mg合金的峰值硬度和屈服强度提升更加明显。其主要原因是Zn原子能够进入β''相的Si位点,提高基体中有效的Si浓度,从而促进富Mg合金中形成更多的β''相。

2) Al-Mg-Si-Zn合金在时效过程中存在3条β''_{Zn}相向后期相(β'_{Zn}或Q'_{Zn})转变的路径,分别为:β''_{Zn}→β''_{Zn}/β'_{Zn}→β'_{Zn}、β''_{Zn}→β''_{Zn}/U2_{Zn}→β''_{Zn}/U2_{Zn}/β'_{Zn}→U2_{Zn}/β'_{Zn}→β'_{Zn}和β''_{Zn}→β''_{Zn}/U2_{Zn}→β''_{Zn}/U2_{Zn}/Q'_{Zn}→U2_{Zn}/Q'_{Zn}→Q'_{Zn}。不同Mg/Si比的Al-Mg-Si-Zn合金中3条析出演变路径的比例存在差异,富Mg合金更倾向于发生β''_{Zn}相向β'_{Zn}相的转变,而富Si合金更倾向于发生β''_{Zn}相向Q'_{Zn}相的转变。

3) Al-Mg-Si-Zn合金在早期和峰值时效阶段,Zn原子会占据析出相内部能量有利的原子位点。在过时效阶段,Zn原子会逐渐从析出相内部扩散并偏聚到析出相与Al基体的界面处。

参考文献 References

- [1] Edwards G A, Stiller K, Dunlop G L et al. *Acta Materialia*[J], 1998, 46: 3893
- [2] Li S S, Yue X, Li Q et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 27: 944
- [3] Chen J H, Costan E, Van Huis M A et al. *Science*[J], 2006, 312(5772): 316
- [4] Zandbergen H W, Andersen S J, Jansen J. *Science*[J], 1997, 277(5330): 1221

- [5] Andersen S J, Marioara C D, Frøseth A et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 390: 127
- [6] Ravi C, Wolverton C M. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(14): 4213
- [7] Kumar K. *Metallography, Microstructure, and Analysis*[J], 2022, 11: 467
- [8] Vissers R, Van Huis M A, Jansen J et al. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(11): 3815
- [9] Andersen S J, Zandbergen H W, Jansen J et al. *Acta Materialia*[J], 1998, 46(9): 3283
- [10] Lai Y X, Fan W, Yin M J et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 41: 127
- [11] Dong Q P, Zhang Y, Wang J H et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2024, 970: 172682
- [12] Shishido H, Aruga Y, Murata Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 927: 166978
- [13] Hu X J, Li T Y, Lai Y X et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2024, 978: 173515
- [14] Mørtsell E A, Marioara C D, Andersen S J et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 699: 235
- [15] Mørtsell E A, Marioara C D, Andersen S J et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2015, 46: 4369
- [16] Weng Y Y, Jia Z H, Ding L P et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 2444
- [17] Chakrabartia D J, Laughlin D E. *Progress in Materials Science*[J], 2004, 49: 389
- [18] Guo M X, Zhang X K, Zhang J S et al. *Journal of Materials Science*[J], 2017, 52: 1390
- [19] Ding X P, Cui H, Zhang J X et al. *Materials & Design*[J], 2015, 65: 1229
- [20] Guo M X, Li G J, Zhang Y D et al. *Scripta Materialia*[J], 2019, 159: 5
- [21] Guo M X, Zhang Y D, Li G J et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 774: 347
- [22] Jiao N N, Lai Y X, Chen S L et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 70: 105
- [23] Liu C H, Ma P P, Zhan L H et al. *Scripta Materialia*[J], 2018, 155: 68
- [24] Saito T, Ehlers F J H, Lefebvre W et al. *Acta Materialia*[J], 2014, 78: 245
- [25] Fan Wei(范 唯), Xiang Xuemei(向雪梅), Lei Panmin(雷潘敏) et al. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*(电子显微学报)[J], 2023, 42(6): 731
- [26] Gong Xiaokang(龚小康), Yuan Xin(袁 欣), Xi Haihui(席海辉) et al. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*(电子显微学报)[J], 2023, 42(2): 143
- [27] Nellist P D, Pennycook S J. *Advances in Imaging and Electron Physics*[J], 2000, 113: 147
- [28] Shen C H. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2011, 27: 205
- [29] Chang C S T, Banhart J. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2011, 42: 1960

Evolution of Precipitate Structure and Age-Hardening Behavior of Al-Mg-Si-Zn Alloys with Different Mg/Si Ratios

Lei Panmin¹, Hu Xiejun¹, Lai Yuxiang², Xiang Xuemei¹, Niu Fengjiao³, Chen Jianghua²

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

(2. Pico Electron Microscopy Center, Innovation Institute for Ocean Materials Characterization Technology, Center for Advanced Studies in Precision Instruments, Hainan University, Haikou 570228, China)

(3. Modern Engineering Training Center, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: The precipitation hardening behavior of Al-Mg-Si-Zn alloys with different Mg/Si ratios was studied by mechanical property test, differential scanning calorimetry, and high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscope. The results show that the addition of Zn significantly increases the peak-aging hardness and yield strength of Mg-rich Al-Mg-Si alloys. There are three pathways for the transformation from the β''_{Zn} phase to the late-stage phases (β'_{Zn} phase or Q'_{Zn} phase) in Al-Mg-Si-Zn alloys during aging. The Mg-rich alloy is more likely to undergo transition from the β''_{Zn} phase to the β'_{Zn} phase, while the Si-rich alloy is more prone to experience transition from the β''_{Zn} phase to the Q'_{Zn} phase. During the early and peak-aging stages, the Zn atoms enter the precipitates and occupy the energetically favorable atomic sites. During the over aging stage, the Zn atoms will gradually diffuse from the precipitate interior to the interface between the precipitates and the Al-matrix.

Key words: Al-Mg-Si-Zn alloy; micro-alloying; aging; precipitate; electron microscope

Corresponding author: Hu Xiejun, Ph. D., College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, P. R. China, E-mail: xiejunhu@hnu.edu.cn; Lai Yuxiang, Ph. D., Associate Professor, Pico Electron Microscopy Center, Innovation Institute for Ocean Materials Characterization Technology, Center for Advanced Studies in Precision Instruments, Hainan University, Haikou 570228, P. R. China, E-mail: yxlai123@hainanu.edu.cn