



7系铝合金 $\eta' \rightarrow \eta_2$ 相转变过程中主元素的作用

欧奕孜^{1,2}, 江 勇^{1,2,3}

- (1. 烟台南山学院 材料科学与工程学院, 烟台 265713;
2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;
3. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算研究了7系铝合金亚稳 η' 相 $\rightarrow$ 稳定 η_2 相转变过程中主元素的行为和作用。计算结果表明: $\eta' \rightarrow \eta_2$ 相转变过程伴随Al原子的排出, 主要源于基体中Cu和过剩Mg原子对 η' 相中Al原子的固溶置换。Cu和Mg固溶可以提高 η' 相的稳定性, 但过量固溶可能会抑制 $\eta' \rightarrow \eta_2$ 相转变, 甚至形成其他富Cu/Mg析出相。实验表征的 η_2 /Al界面应为Zn终端型结构。基体中的Cu、过剩Mg和Zn均会偏析到界面上的间隙位, 促使 η_2 相长大。

关键词: η' 相; η_2 相; 相转变; 主合金元素; 界面; 第一性原理

文章编号: 1004-0609(2022)-08-2222-09

中图分类号: TG111.5

文献标志码: A

引文格式: 欧奕孜, 江 勇. 7系铝合金 $\eta' \rightarrow \eta_2$ 相转变过程中主元素的作用[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(8): 2222–2230. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36735

OU Yi-zi, JIANG Yong. Effects of major alloying elements on $\eta' \rightarrow \eta_2$ phase transformation in 7XXX Al alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2222–2230. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36735

7系Al-Zn-Mg-(Cu)铝合金是一种典型的时效强化型合金, 具有低密度、高强度、易加工成形、生产成本较低等优点, 作为优良的轻质承重结构材料在航空航天和轨道交通领域得到广泛应用^[1–2]。一般认为, 7系铝合金时效过程存在的析出序列为过饱和固溶体 $\rightarrow$ GP区(GP-I和GP-II区) $\rightarrow \eta'$ 亚稳相 $\rightarrow \eta$ 稳定相^[3–7]。这些析出相的种类、尺寸、分布及占比对合金强度有决定性的影响。目前屈服强度600~650 MPa以上的超高强铝合金主要基于Al-Zn-Mg-Cu合金研发^[8–9]。7系铝合金在峰时效状态下强度最高, 主要析出相为GP区和 η' 亚稳相^[10–11]。以过时效处理方式可以调控晶界析出相, 以牺牲部分强度来提高其抗应力腐蚀性能, 此时的主要析出相

转变为 η 稳定相^[12]。

对析出相的调控一直是国内外铝合金的研究热点, 深入理解铝合金中亚稳 $\rightarrow$ 稳定析出相的相转变机制, 可以为铝合金析出相的科学调控提供理论基础。7系铝合金在时效过程中, 亚稳 η' 相的成分和结构始终处于连续变化的状态中, 导致文献中对 η' 相成分和结构有大量不同的研究结果^[13–15]。近年来, 曹富华^[16]基于高分辨电镜表征和第一性原理计算提出, 与其他可能的 η' 相成分和结构相比, 成分满足 $\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Zn}_3$ 化学计量比的六方结构 η' 相具有最低的形成焓, 由此计算获得的体相和界面原子结构, 与峰时效态下HAADF-STEM实验表征的结果均能够高度吻合。这个结果进一步加深了我们对 η'

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51971249); 山东省自然科学基金重点项目(ZR2020KE012)

收稿日期: 2021-06-15; 修订日期: 2021-09-30

通信作者: 江 勇, 教授, 博士; 电话: 0731-88830263; E-mail: yjiang@csu.edu.cn

相成分和结构的认识,也为后续开展 η 稳定相的研究提供了结构和能量参考。 η 相普遍被认为是二元金属间化合物相 MgZn_2 (空间群: $P6_3/mmc$),但其本身的析出结构也极为复杂。目前,文献中至少报道了13种 η 相转变体^[5-6,17-19],它们之间的主要区别在于与Al基体之间形成的位向关系,其中 η_1 、 η_2 和 η_4 是三种较为常见的 η 相类型^[3,12]。CHUNG等^[19]首次采用原位高分辨电镜技术,观察到 η' 亚稳相以原位形核方式演变为 η_2 稳定相的过程。在此演变过程中,两个析出相的晶格始终保持紧密接触,直至 η' 相的晶格被 η_2 相完全取代。这一观察结果直接证实了 η_2 可由 η' 直接原位形核的机制假设,但原位电镜技术无法直接表征出元素原子的迁移变化,无法揭示相转变过程重要的成分演变信息。

另外,析出相的界面结构及其相关能量与析出相的生长、演变及稳定性也密切相关^[20-21]。体相一旦确定,界面结构的变化往往直接决定了析出相的稳定性,如一些合金中过剩的溶质原子可能强烈地偏析到析出相的界面上,改变界面原子结构及其能量,进而对析出相的生长形貌、长大速率和结构演变产生重要影响^[22]。鉴于界面的重要性,MARIOARA等^[23]率先对Al合金中 η' 和 η_2 相的界面结构进行了高分辨电镜表征和计算研究,提出了相应的界面结构模型,但由于界面结构的高度复杂性和原子尺度的元素表征技术难度大,以及计算研究思路不够合理,仍然未能建立 $\eta'\rightarrow\eta_2$ 相转变过程中溶质成分与界面结构及其能量的重要关联,澄清 $\eta'\rightarrow\eta_2$ 的相转变机制缺少关键一环。

受以上研究工作的启发,本文作者采用基于密度泛函理论的第一性原理方法,对7系铝合金中亚稳相 $\eta'\rightarrow$ 稳定相 η_2 的相转变过程中体相和界面结构的演变以及主元素的行为和影响开展系统性的能量学计算研究,澄清 $\eta'\rightarrow\eta_2$ 的相转变机制和主元素作用,为将来开展7系铝合金成分优化设计奠定基础。本文中所采用的研究方法不仅适用于7系铝合金,同样也适用于其他析出强化型合金体系。

1 计算方法

第一性原理计算方法在不需要引入任何经验参数或实验参数的条件下,能够从热力学角度直接对

体系能量、晶体结构、电子结构等进行无参数的精确计算,在结合合理的物理及热力学模型的基础上能直接预测材料的宏观物理性能、化学性能和力学性能,是一种非常有效的原子级研究手段^[20,24]。计算结果依靠能量准则或原子间力准则自我收敛,故可排除一切人为因素的影响,研究结果可以实现自我支持。在此,针对本文的研究目标,基于第一性原理计算方法,主要开展以下几项内容的研究工作:1)计算主合金元素在 η_2 体相内的固溶;2)基于文献中已有的高分辨电镜界面表征结果,构建 η_2/Al 界面的不同原子结构类型,结合主元素的界面偏析计算,确定界面的原子结构;3)对比之前对 η' 相及其界面的计算研究结果,揭示7系铝合金中亚稳相 $\eta'\rightarrow$ 稳定相 η_2 的相转变机制和主元素作用。

本文所有计算均采用基于第一性原理密度泛函方法程序包-VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)^[25]。其中,离子实与价电子之间的相互作用势采用投影缀加平面波方法(PAW)^[26]描述。电子交换-关联能泛函形式对FCC-Al与六方 η_2 - MgZn_2 的体积-能量数据采用Murnaghan状态函数^[27]拟合,将拟合结果与已有实验值及前人计算值^[28-31]充分对比来确定最优选择。本文所测试的电子交换-关联能泛函包括局域密度近似(LDA)^[32]以及广义梯度近似(GGA)下的PW-91^[33]和PBE^[34]泛函。计算结果显示,PAW-PBE的组合对FCC-Fe和六方 η_2 - MgZn_2 的体结构与体性质的预测精度最优:FCC-Al的晶格常数 $a=4.041\text{ \AA}$,体模量 $B=77.6\text{ GPa}$,六方 η_2 - MgZn_2 的晶格常数 $a=5.216\text{ \AA}$, $c=8.527\text{ \AA}$, $B=63.1\text{ GPa}$ 。后续所有相关计算中均采用PAW-PBE泛函。为平衡计算精度和计算效率,经过相应的体相收敛测试计算,确定本文中所有计算采用相同的动能截断能 $E=350\text{ eV}$ 。对主元素在 η_2 体相固溶的相关计算,六方 η_2 相采用 $2\times2\times1$ 的超胞结构,布里渊区内能量积分在以Gamma点为中心的 $3\times3\times4$ Monkhorst-Pack(M-P)网格中进行。界面计算采用Al/ η_2 /Al三明治界面超胞结构,以避免引入额外的真空和自由表面,此结构由7层Al和至少一个完整的 η_2 单胞厚度组成,布里渊区内能量积分采取 $2\times3\times1$ 的M-P网格。为获取基态的体相和界面结构,所有弛豫计算允许晶胞体积与形状同时变化,直至原子间力收敛至 $0.02\text{ eV/\AA}$ 以内。

2 结果与讨论

2.1 η' 和 η_2 体相中的主元素固溶

在亚稳相 $\eta' \rightarrow$ 稳定相 η_2 的相转变过程中, 体相结构和成分的转变必然是同时进行的。已有的实验表征和第一性原理计算^[35-36]表明, 基体中的Cu原子能够固溶到 η' 和 η 相中, 其他主元素则不明。曹富华^[16]对 η' 相中主元素的固溶行为开展了系统的第一性原理计算, 但未涉及 η_2 相。为了探究7系铝合金时效过程中主元素对 $\eta' \rightarrow \eta_2$ 相转变的影响和作用, 本文计算了 η_2 体相中主元素(Zn、Mg和Cu)的固溶行为, 并与 η' 体相的相关计算结果进行充分比较。图1所示为计算采用的 η' 亚稳相^[16]和 η_2 稳定相的晶体结构^[9], 以及相应的置换固溶位点。根据对称性, η' 相中可供置换的位点包括Zn 1、Zn 2、Al 1、Al 2和Mg位, η 相中可供置换的位点包括Zn 1、Zn 2和Mg位。

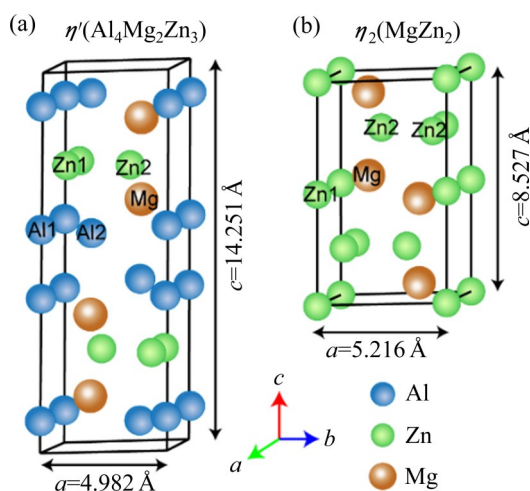


图1 η' ($\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Zn}_3$)^[16]和 η_2 (MgZn_2)^[9]的结构单元

Fig. 1 Conventional unit cells of η' ($\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Zn}_3$)(a)^[16] and η_2 (MgZn_2)(b)^[9]

主元素在 η_2 体相内的固溶置换能计算如下:

$$\Delta E_{\text{sub}} = (E_{\eta_2}^{\text{sub}} - E_{\eta_2}) - (E_0^i - E_0^j) \quad (1)$$

式中: E_{η_2} 和 $E_{\eta_2}^{\text{sub}}$ 分别为 η_2 超胞中某个原子 j (Al、Zn或Mg)被FCC-Al基体中固溶的主元素原子 i (Zn、Mg或Cu)置换前后的总能量; E_0^i 和 E_0^j 分别为固溶单个溶质原子 i 或 j 的 $3 \times 3 \times 3$ 的FCC-Al基体超胞的总能量。表1所示为根据式(1)计算得到的主元素在 η_2 体相内的置换能, 并与之前文献^[16]中报道的 η' 体相

表1 主元素在 η_2 和 η' 相中的置换能

Table 1 Substitution energies of major alloying elements in η_2 and η' phases

Phase	Substituted site	$\Delta E_{\text{sub}}/(\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1})$		
		Zn	Mg	Cu
η_2	Zn 1	—	0.42	-0.29
	Zn 2	—	0.31	-0.13
	Mg	0.57	—	0.58
η' ^[16]	Al 1	-0.11	-2.45	-0.01
	Al 2	0.09	-2.73	-2.41
	Mg	0.47	—	-1.63
	Zn 1	—	0.60	-3.32
	Zn 2	—	0.60	-0.10

结果进行对比。显然, 只有置换能为负值的固溶, 在热力学上具有可能性, 且置换能数值越负, 固溶的热力学驱动力越大。

表1的计算结果显示: 在三个主合金元素中, 只有Cu具备固溶进入 η_2 体相的热力学趋势, 且只能置换出 η_2 相中的Zn原子, 其中在Zn1位点的置换能最强, 但也仅为-0.29 eV/atom。其他主元素均不能置换出 η_2 相中的任何元素。在 η' 相中, Cu能够固溶置换出其中所有三种元素Zn、Al和Mg, 且置换能力很强, 对应的置换能依次为-3.32、-2.41和-1.63 eV/atom。该结果表明, 时效过程中主元素Cu有固溶到 η_2 相的能力, 但明显弱于Cu在 η' 相中的固溶能力。一旦转变成 η_2 相, Cu的固溶能力就明显下降, 这意味着Cu在 η 相中的固溶虽然能够提高合金的抗腐蚀性能^[35], 但进一步提高合金的Cu含量对进一步提高合金抗腐蚀性能是自限性的。由于Cu在 η_2 相中的固溶能力低很多, η' 相中固溶过量的Cu可能导致在 $\eta' \rightarrow \eta_2$ 相转变过程伴随有Cu元素的析出, 或者可能激发其他高Cu含量析出相的形成。有实验报道^[37], 在某Al-Zn-Mg-Cu合金中添加超过2.5%(质量分数)的Cu会抑制 η 相的形成, 转为析出S相(Al_2CuMg)。这一点也与表1中计算显示的Cu能够强烈置换 η' 相中的Zn, 且仍然有能力继续置换 η_2 相中的Zn相对应, 转为促进向S相的转变。

表1结果进一步显示, 基体中过剩的主元素Mg能够进入 η' 相, 置换出Al原子, 这一热力学趋势也非常强, 对应的置换能为-2.45~-2.73 eV/

atom, 这与相转变后形成更高 Mg 含量的 η_2 相对应。但一旦转变成 η_2 相, 过剩 Mg 的固溶将会自动终止, 由于此时的置换能变为正值, 继续固溶将缺少热力学驱动力。

基体中过剩的主元素 Zn 与 Cu 和过剩 Mg 类似, 同样能够进入 η' 相, 并置换出 Al 原子, 但 Zn 对 η' 相中 Al 的置换能最小, 仅为 -0.11 eV/atom。Cu、过剩 Mg 和过剩 Zn 均能够置换出 η' 相的 Al 原子, 这表明 $\eta' \rightarrow \eta_2$ 相转变过程必然伴随 Al 原子的析出, 与 η_2 相几乎没有 Al 含量相对应。文献中也有实验观察报道^[38]: 过时效阶段的 $\eta' \rightarrow \eta$ 相的转变过程中, 析出相内的 Al 含量随时效时间延长不断降低, 但实验研究无法澄清 η' 相中 Al 的排出是源于过剩 Zn 还是 Mg 的置换机制, 或是兼而有之。而本文的计算结果明确表明, η' 相排出 Al 原子的机制主要归因于基体中 Cu 和过剩 Mg 的置换, 与过剩 Zn 的行为关系不大。

2.2 η'/Al 和 η_2/Al 界面处的主元素偏析

7 系铝合金基体中的 η' 和 η 相都可以保持在纳米尺度, 与 Al 基体间存在大量的界面, 而界面对析出相形核、长大和演变的重要影响在实际研究中常常被忽略。为了更深入地揭示 7 系铝合金的 $\eta' \rightarrow \eta_2$ 相转变机制, 有必要对 η'/Al 和 η_2/Al 界面展开进一步计算研究和对比分析。

根据文献中对 η'/Al 和 η_2/Al 界面的电镜表征结果^[13], η' 和 η_2 在 Al 基体中具有完全一致的位向关系, 即 $(0001)_{\eta'/\eta_2}/(111)_{\text{Al}}$ 、 $[10\bar{1}0]_{\eta'/\eta_2}/[110]_{\text{Al}}$ 。由于各相之间晶格点阵的差异性, 需要通过对 η' 或 η_2 相施加不同的应变, 才能与 Al 基体形成有一定共格度的界面。关于 η'/Al 界面原子结构的构建和计算, 可以参考文献^[16]的研究工作。本文着重开展对 η_2/Al 界面的构建和计算。具体参照文献中的界面表征结果^[19], 构建 η_2/Al 界面原子结构, 即将 η_2 的晶格沿着 $[10\bar{1}0]_{\eta_2}/[110]_{\text{Al}}$ 方向压缩 5%, 以 $2d(10\bar{1}0)_{\eta_2}$ 匹配 $3d(110)_{\text{Al}}$, 同时将 η_2 的晶格沿 $[11\bar{2}0]_{\eta_2}/[11\bar{2}]_{\text{Al}}$ 方向压缩 4.9%, 以 $2d(11\bar{2}0)_{\eta_2}$ 匹配 $3d(11\bar{2})_{\text{Al}}$, 所形成的界面结构与文献中界面表征结

果^[19, 23]较为吻合。

进一步对比文献中 η_2/Al 界面高分辨电镜表征获得的 $(0001)_{\eta_2}$ 表面处的结构细节^[23], 其可能存在两种不同的界面终端结构类型, 分别命名为 Zn 终端型和 Mg 终端型, 如图 2 所示。除了界面位向关系和界面终端结构之外, 界面原子配位类型也决定了界面结构细节^[28, 39], 对包括界面形成能、界面结合强度以及界面元素偏析效应等在内的诸多界面性质有重要影响^[21, 24]。针对上述两种不同界面终端类型, 分别考虑不同的界面原子配位类型, 包括桥位、顶位以及中空位三种, 最终可以构建 6 种不同的界面结构与文献^[19, 23]中界面表征结果相对应。

文献^[23]中表征出 η_2/Al 界面层存在特殊的双亚层结构, 基于原子像衬度分析, 可以推测界面双亚层结构的形成可能源自基体中高原子序数的过剩 Cu 或 Zn 原子的界面偏析, 偏析原子填充在 Zn 终端型界面上的间隙位或直接置换了 Mg 终端型界面上的 Mg 1 位点(见图 2)。

为考察过剩主元素原子在 η_2/Al 界面偏析, 形成特殊的双亚层结构的可能性, 进一步开展了 η_2/Al 界面偏析计算。相应的界面偏析能可按式(2)计算:

$$\Delta E_{\text{seg}}^{\text{intf}} = (E_{\text{intf}}^i - E_{\text{intf}}) - (E_0^i - E_0) \quad (2)$$

式中: E_{intf}^i 和 E_{intf} 分别为 η_2/Al 界面上某个原子 j (Al、Zn 或 Mg) 被偏析原子 i (Zn、Mg 或 Cu) 置换前后的总能量。对界面填隙位的偏析能计算, 只需将式(2)相应改写为:

$$\Delta E_{\text{seg}}^{\text{intf}} = (E_{\text{intf}}^i - E_{\text{intf}}) - (E_0^i - E_0) \quad (3)$$

式中: E_0 为纯净的 $3 \times 3 \times 3$ 的 FCC-Al 基体超胞的总能量。显然, 只有偏析能为负值的偏析, 在热力学上才具有可能性, 且偏析能数值越负, 发生界面偏析的热力学驱动力越大。

本文作者计算考察的 η_2/Al 和 η'/Al 两种界面上的不同偏析位点如图 3 所示。表 2 所列为相应的偏析能计算结果的对比。其中 η'/Al 界面结构和偏析能数据来自文献^[16]研究工作。计算结果显示, 偏析能的大小对偏析元素的种类和所偏析的界面结构高度敏感。对于 Mg 终端型 η_2/Al 界面, Cu 和 Zn 偏析能虽然为负, 但接近 0, 可以认为无明显偏析趋

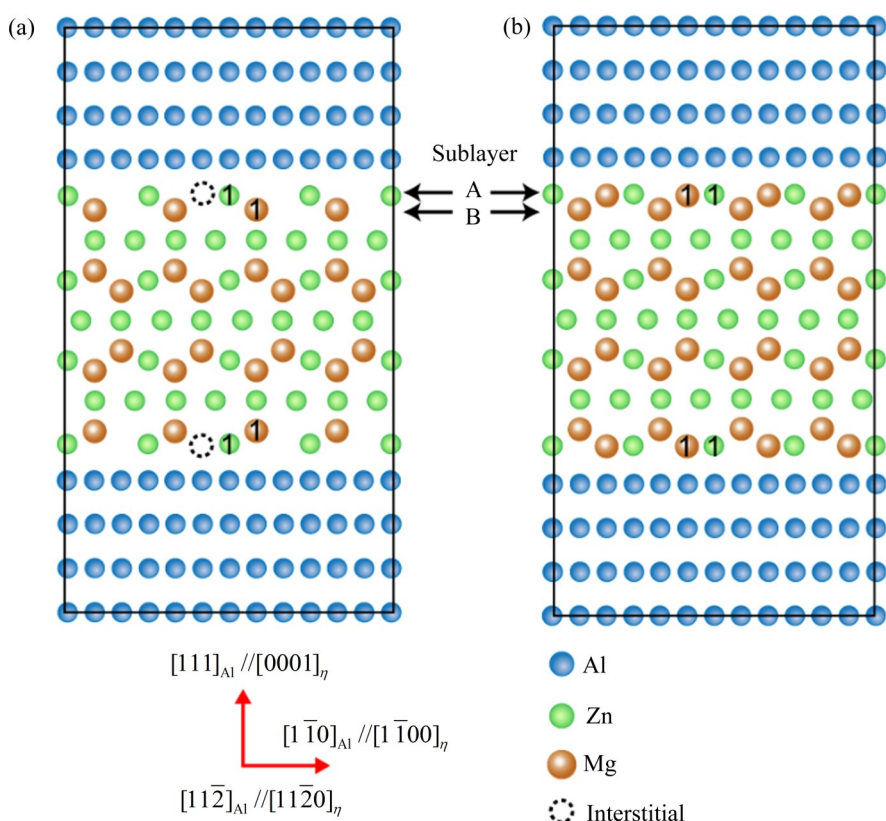


图2 基于高角度环形暗场(HAADF)扫描透射电镜表征(STEM)结果^[23]构建的三明治型 η_2 /Al界面模型

Fig. 2 Sandwich supercell models of η_2 /Al interface characterized by HAADF-STEM^[23]: (a) Zn terminated; (b) Mg terminated

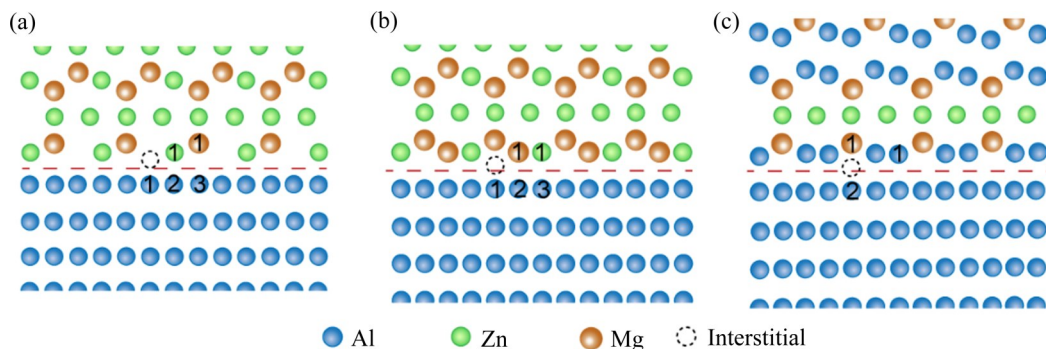


图3 η_2 /Al和 η' /Al界面处的偏析位点^[16]

Fig. 3 Segregation sites on η_2 /Al and η' /Al interfaces^[16]: (a) η_2 /Al Zn-terminated; (b) η_2 /Al Mg-terminated; (c) η' /Al

势。只有过剩Mg原子可能发生界面偏析, 置换界面基体一侧的Al原子。由于Mg和Al的原子序数紧邻, 这种界面置换在HAADF-STEM的原子衬度像上难以反映, 也无法重构出实验表征发现的界面双亚层结构, 故Mg终端型 η_2 /Al界面的可能性可以排除。

对于Zn终端型 η_2 /Al界面, 所有主元素均倾向于偏析到界面。其中过剩Mg能够偏析到界面处的

填隙位和多个Al位点, 偏析能为 $-0.19 \sim -0.31$ eV/atom。Cu和过剩Zn更倾向于偏析到 η' 侧填隙位, 偏析能为 -0.58 和 -0.47 eV/atom。由于Cu和Zn均为高衬度原子, 且不能偏析Mg 1位以置换 η' 侧的Mg原子, 弛豫计算后得到的界面偏析结构与HAADF-STEM实验表征的界面双亚层结构^[23]完全一致。由此, 可以确定界面双亚层结构是由Cu和过剩Zn偏析到Zn终端型 η_2 /Al界面形成的界面偏析

表 2 主合金元素在 η_2/Al 和 η'/Al 界面处的偏析能Table 2 Segregation energies of major alloying elements at η_2/Al and η'/Al interfaces

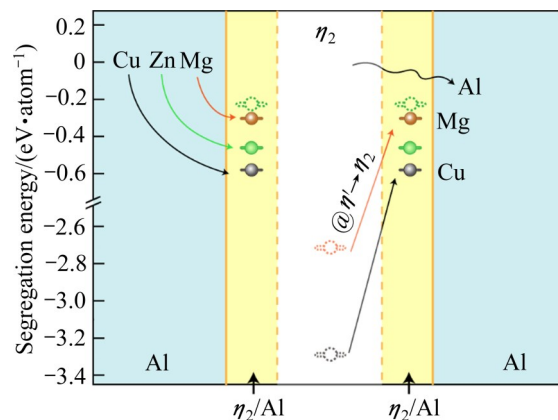
Interface	Segregated site	$\Delta E_{\text{seg}}^{\text{intf}}/(\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1})$		
		Zn	Mg	Cu
η_2/Al Zn-terminated	Al1	-0.17	-0.22	-0.05
	Al2	-0.15	-0.20	-0.04
	Al3	-0.17	-0.19	-0.04
	Mg1	0.57	—	0.58
	Zn1	—	1.04	-0.09
	Interstitial	-0.47	-0.31	-0.58
η_2/Al Mg-terminated	Al1	-0.07	-0.14	0.09
	Al2	-0.07	-0.13	0.07
	Al3	-0.06	-0.11	0.08
	Mg1	-0.06	—	-0.03
	Zn1	—	0.23	0.07
	Interstitial	-0.73	-1.72	-0.49
$\eta'/\text{Al}^{[16]}$	Al1	-0.23	-0.16	-0.25
	Al2	-0.08	-0.11	-0.09
	Mg1	0.45	—	0.54
	Interstitial	0.73	1.72	0.49

结构。

对于 η'/Al 界面, 所有主元素均倾向于偏析到界面(尤其是 η' 侧的 Al1 位点), 置换出 Al 原子, 且 Cu 和 Zn 的偏析趋势均比 Mg 略强。这里对比的 η'/Al 界面的偏析计算结果, 可为后续讨论提供参考。

2.3 $\eta' \rightarrow \eta_2$ 相转变机制与主元素作用

通过以上计算结果和分析讨论, 本文作者发现主元素对 η' 和 η_2 两相及其界面的固溶和偏析行为差异很大。显然, 在 $\eta' \rightarrow \eta_2$ 相转变过程中主元素的影响和作用不能被忽视, 否则难以理解为何不同元素比的 7 系铝合金的析出强化效果差别很大。基于以上计算结果分析, 本文作者能够对时效过程中 $\eta' \rightarrow \eta_2$ 相转变机制, 特别是其中主合金元素的行为和重要作用, 提出如下新认知: 峰时效获得的主要强化相 η' 相中能够固溶较多的 Cu 和基体中过剩的 Mg, 过剩 Zn 则倾向于偏析到其界面处。这些元素的固溶和界面偏析有助于提高 η' 相在 Al 基体中的稳定性。在随后的亚稳 $\eta' \rightarrow$ 稳定 η_2 的相转变过程中, 伴随有 Al 原子的不断排除, 其机制主要归因于基体中的 Cu 和 Mg 原子对 η' 相中 Al 原子的固溶置换,

图 4 $\eta' \rightarrow \eta_2$ 相转变过程主元素的再分配Fig. 4 Redistribution of major alloying elements during $\eta' \rightarrow \eta_2$ transformation

与界面偏析的 Zn 原子关系不大。相转变过程中 Cu 和过剩 Mg 的固溶能力逐步减弱, 并倾向于偏析到 η_2 相界面。由于 Cu 和 Mg 固溶对 η' 相稳定性有明显提升, 较高 Cu 和 Mg 含量的合金中 $\eta' \rightarrow \eta_2$ 相转变将容易受到抑制, 甚至促使其他新相形成, 比如高 Cu 和 Mg 含量合金中常见报道的 S 相 (Al_2CuMg)。一旦形成稳定的 η_2 相, 基体中的 Cu、过剩 Zn 和 Mg 不能进入 η_2 相内部, 只能偏析到其界面上, 以此方式促使 η_2 相的长大。

3 结论

1) 7 系铝合金的主元素中只有 Cu 有固溶到 η_2 相内的热力学趋势, 但相比于 Cu 在 η' 相中的固溶趋势弱很多, 表明时效转变过程中 Cu 在 η' 相中的固溶有自限性, 可能对 $\eta' \rightarrow \eta_2$ 相转变有重要影响。过量的 Cu 和 Mg 固溶会提升 η' 相的稳定性, 抑制其向 η_2 相转变, 甚至可能导致新的富 Cu/Mg 相形成。

2) 基体中的 Cu 和过剩 Mg 均能强烈固溶 η' 相中, 置换出 η' 相中的 Al 原子, 但过剩 Zn 更倾向于偏析到 η' 相界面, 表明 $\eta' \rightarrow \eta_2$ 相转变过程中必然伴随 Al 原子的排出, 且 Al 排出机制源自于基体中的 Cu 和过剩 Mg 的强烈固溶置换, 与基体中的过剩 Zn 原子关系不大。

3) η_2 相形成后, 基体中的 Cu、过剩 Mg 和 Zn 倾向于偏析到 η_2/Al 界面, 填隙到界面上的间隙位,

形成的特殊双亚层偏析结构与实验表征结果完全吻合,由此可以确认实验表征的 η_2 /Al界面为Zn终端型结构,且基体主元素在 η_2 /Al界面上的偏析是 η_2 相长大的方式。

REFERENCES

- [1] 王伟,张勇,余敏,等.从航空看轨道交通高强铝合金的发展趋势[J].材料导报,2018,32(S1):415-418.
WANG Wei, ZHANG Yong, YU Min, et al. Development trend of high strength aluminum alloys for rail transit from the perspective of its application in aviation[J]. Materials Review, 2018, 32(S1): 415-418.
- [2] 张新明,刘胜胆.航空铝合金及其材料加工[J].中国材料进展,2013,32(1):39-55.
ZHANG Xin-ming, LIU Sheng-dan. Aircraft aluminum alloys and their materials processing[J]. Materials China, 2013, 32(1): 39-55.
- [3] GJØNNES J, SIMENSEN C J. An electron microscope investigation of the microstructure in an aluminium-zinc-magnesium alloy[J]. Acta Metallurgica, 1970, 18(8): 881-890.
- [4] BENDO A, MATSUDA K, LEE S, et al. Atomic scale HAADF-STEM study of η' and η_1 phases in peak-aged Al-Zn-Mg alloys[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(6): 4598-4611.
- [5] ANDERSEN S J, MARIOARA C D, FRIIS J, et al. Precipitates in aluminium alloys[J]. Advances in Physics: X, 2018, 3(1): 1479984.
- [6] ZHAO H, DE GEUSER F, DA SILVA A K, et al. Segregation assisted grain boundary precipitation in a model Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. Acta Materialia, 2018, 156: 318-329.
- [7] KOMURA Y, TOKUNAGA K. Structural studies of stacking variants in Mg-base Friauf-Laves phases[J]. Acta Crystallographica Section B, 1980, 36(7): 1548-1554.
- [8] 臧金鑫,邢清源,陈军洲,等.800 MPa级超高强度铝合金的时效析出行为[J].材料工程,2021,49(4):71-77.
ZANG Jin-xin, XING Qing-yuan, CHEN Jun-zhou, et al. Aging precipitation behavior of 800 MPa grade ultra high strength aluminum alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(4): 71-77.
- [9] AZARNIYA A, TAHERI A K, TAHERI K K. Recent advances in ageing of 7xxx series aluminum alloys: A physical metallurgy perspective[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 781: 945-983.
- [10] STEMPEL L, TUNES M A, DUMITRASCHKEWITZ P, et al. Giant hardening response in AlMgZn(Cu) alloys[J]. Acta Materialia, 2021, 206: 116617.
- [11] 陈军洲,吕良星,甄良,等.AA 7055铝合金时效析出强化模型[J].金属学报,2021,57(3):353-362.
CHEN Jun-zhou, LÜ Liang-xing, ZHEN Liang, et al. Precipitation strengthening model of AA 7055 aluminium alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(3): 353-362.
- [12] LERVIK A, MARIOARA C D, KADANIK M, et al. Precipitation in an extruded AA7003 aluminium alloy: Observations of 6xxx-type hardening phases[J]. Materials & Design, 2020, 186: 108204.
- [13] XU X, ZHENG J, LI Z, et al. Precipitation in an Al-Zn-Mg-Cu alloy during isothermal aging: Atomic-scale HAADF-STEM investigation[J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 691: 60-70.
- [14] LARSEN H B, THORKILDEN G, NATLAND S, et al. Average crystal structure(s) of the embedded metastable η' -phase in the Al-Mg-Zn system[J]. Philosophical Magazine, 2014, 94(15): 1719-1743.
- [15] AULD J H, COUSLAND S M K. Structure of the metastable η' -phase in Al-Sn-Mg alloys[J]. Journal of Australian Institute of Metals, 1974, 19(3): 194-199.
- [16] 曹富华.基于界面调控的7XXX铝合金 η' 纳米析出相稳定化设计[D].长沙:中南大学,2019.
CAO Fu-hua. Stabilizing design of η' nano-precipitates in 7XXX Al alloys based on interfacial control[D]. Changsha: Central South University, 2019.
- [17] BENDO A, MATSUDA K, LERVIK A, et al. An unreported precipitate orientation relationship in Al-Zn-Mg based alloys[J]. Materials Characterization, 2019, 158: 109958.
- [18] CHUNG T F, YANG Y L, SHIOJIRI M, et al. An atomic scale structural investigation of nanometre-sized η precipitates in the 7050 aluminium alloy[J]. Acta Materialia, 2019, 174: 351-368.
- [19] CHUNG T F, YANG Y L, HUANG B M, et al. Transmission electron microscopy investigation of separated nucleation and in-situ nucleation in AA7050 aluminium alloy[J]. Acta Materialia, 2018, 149: 377-387.
- [20] 江勇.金属与金属氧化物界面第一性原理计算研究方法及及其应用[J].自然杂志,2015,37(4):261-268.
JIANG Yong. First principles computation methods and applications for metal/metal-oxide interfaces[J]. Chinese Journal of Nature, 2015, 37(4): 261-268.

- [21] 罗 康, 江 勇, 易丹青, 等. 应变时效过程中析出相界面 Al/ θ' 的能量响应[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(10): 2785–2791.
- LUO Kang, JIANG Yong, YI Dan-qing, et al. Energetics response to precipitates interface Al/ θ' under strain aging[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(10): 2785–2791.
- [22] KANG S J, KIM Y W, KIM M, et al. Determination of interfacial atomic structure, misfits and energetics of Ω phase in Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Acta Materialia, 2014, 81: 501–511.
- [23] MARIOARA C D, LEFEBVRE W, ANDERSEN S J, et al. Atomic structure of hardening precipitates in an Al-Mg-Zn-Cu alloy determined by HAADF-STEM and first-principles calculations: Relation to η -MgZn₂[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(10): 3638–3651.
- [24] 江 勇, 张朝民. 核壳结构纳米相析出的第一性原理界面热力学[J]. 中国材料进展, 2019, 38(8): 747–758.
- JIANG Yong, ZHANG Chao-min. First-principles interface thermodynamics of core-shelled nano-phase precipitation in alloys[J]. Materials China, 2019, 38(8): 747–758.
- [25] KRESSE G, FÜRTHMULLER J. VASP the guide[EB/OL]. [2022-09-22]. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>.
- [26] KRESSE G, JOUBERT D. From ultra soft pseudo potentials to the projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1999, 59: 1758.
- [27] MURNAGHAN F D. The compressibility of media under extreme pressures[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1944, 30(9): 244–247.
- [28] ZHANG C M, JIANG Y, CAO F H, et al. Formation of coherent, core-shelled nano-particles in dilute Al-Sc-Zr alloys from the first-principles[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2019, 35(5): 930–938.
- [29] TSURU T, YAMAGUCHI M, EBIHARA K, et al. First-principles study of hydrogen segregation at the MgZn₂ precipitate in Al-Mg-Zn alloys[J]. Computational Materials Science, 2018, 148: 301–306.
- [30] KHEIN A, SINGH D J, UMRIGAR C J. All-electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems[J]. Physical Review B, 1995, 51(7): 4105.
- [31] WANDAHAL G, CHRISTENSEN A N. Occurrence of extinction correlated with crystal growth mode for crystals of Pd₃Ce and MgZn₂[J]. Acta Chemica Scandinavica, 1989, 43(3): 296–297.
- [32] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical Review, 1965, 140(4A): A1133.
- [33] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. Physical Review B, 1992, 46(11): 6671–6687.
- [34] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [35] CHUNG T F, KAWASAKI M, WANG P, et al. Atomic-resolution energy dispersive X-ray spectroscopy mapping of η precipitates in an Al-Mg-Zn-Cu alloy[J]. Materials Characterization, 2020, 166: 110448.
- [36] 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]. Journal of Materials Science, 2012, 47(14): 5419–5427.
- [37] MONDOLFO L F. Aluminium alloys: Structure and properties[M]. London: Butterworths, 1976.
- [38] DUMONT M, LEFEBVRE W, DOISNEAU-COTTIGNIES B, et al. Characterisation of the composition and volume fraction of η' and η precipitates in an Al-Zn-Mg alloy by a combination of atom probe, small-angle X-ray scattering and transmission electron microscopy[J]. Acta Materialia, 2005, 53(10): 2881–2892.
- [39] YANG L T, JIANG Y, WU Y, et al. The ferrite/oxide interface and helium management in nano-structured ferritic alloys from the first principles[J]. Acta Materialia, 2016, 103: 474–482.

Effects of major alloying elements on $\eta' \rightarrow \eta_2$ phase transformation in 7XXX Al alloys

OU Yi-zi^{1,2}, JIANG Yong^{1,2,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Yantai Nanshan University, Yantai 265713, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

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

Abstract: The behaviors and roles of major alloying elements on the metastable η' phase to stable η_2 phase transformation in aged 7XXX Al alloys were investigated by first-principles method based on density-functional-theory (DFT) calculation. The calculation results show that the $\eta' \rightarrow \eta_2$ transformation is accompanied with the consistent release of Al atoms from η' phase, mainly due to the strong Cu and Mg substitution of Al inside η' . These substitutions help to stabilize η' in the matrix, but excessive substitution may inhibit $\eta' \rightarrow \eta_2$ transformation and even induce other Cu/Mg-rich precipitate phases. The experimentally-observed η_2 /Al interface is deduced to Zn-terminated structure. Cu and excess Mg and Zn in the matrix tend to segregate to the interstitial sites of the interface, promoting the growth of η_2 phase.

Key words: η' phase; η phase; phase transformation; major alloying element; interface; first-principles

Foundation item: Project(51971249) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (ZR2020KE012) supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China

Received date: 2021-06-15; **Accepted date:** 2021-09-30

Corresponding author: JIANG Yong; Tel: +86-731-88830263; E-mail: yjiang@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)