

Mn 元素在 7A99 铝合金中微观组态分布的研究

高文林^{1,2}, 陈军洲^{1,2}, 孙刚^{1,2}, 黄粒^{1,2}, 陆政^{1,2}

(1. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

(2. 北京市先进铝合金材料及应用工程技术研究中心, 北京 100095)

摘要: 通过半连续铸造方式向 7A99 铝合金中添加 0.4%Mn(质量分数)元素, 采用 SEM、TEM、HRTEM 与三维原子探针(3DAP)开展 Mn 元素在 7A99 铝合金铸锭、均匀化以及固溶时效过程中的微观组态分布的研究。结果表明, Mn 元素在 7A99 铝合金铸锭中主要以晶界处鱼骨状的含 AlZnMgCuMn 的 MgZn₂ 型非平衡共晶化合物形式存在; 均匀化处理后, Mn 元素在 7A99 铝合金中主要以 Al₆Mn 析出相与断续、细小、颗粒状的含 AlZnMgCuMn 的 S 型 (Al₂CuMg) 第二相形式存在; 固溶处理后, Mn 元素主要以 Al₆Mn 析出相形式存在, 其尺寸范围处于 0.2~1 μm; 120 °C 时效过程中, Mn 元素始终主要以与尺寸稳定、与铝基体非共格的 Al₆Mn 析出相形式存在; Mn 元素在 120 °C 时效过程中未析出新相, 且未参与影响 7A99 铝合金中 Zn、Mg 元素的时效析出行为。

关键词: Mn 元素; 7A99 铝合金; TEM; HRTEM; 3DAP; 微观组态分布

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)03-0876-05

Al-Zn-Mg-Cu 高强韧铝合金由于具备密度低、强度高、加工性能好等优势, 故作为结构材料广泛应用于汽车、轨道交通、航空、航天等领域^[1-9]。早期, 我国航空航天等军事领域使用的超高强铝合金主要以仿制苏联和美国合金为主, 自 20 世纪 90 年代至今我国主要的科研生产机构陆续仿制开发了 7A50、7A55、7A85 等超高强韧 7XXX 合金^[10-14], 其中 7A99 铝合金就是北京航空材料研究院近几年独立自主开发的一种超高强韧铝合金材料。

新型铝合金材料在研制过程中通常采用合金化与新工艺开发相结合, 而合金化方法一直是新开发的主要手段, 常用的添加元素有 Ag、Sc、Er、V、Mn、Zr 等微量元素^[15-19], 其中 Mn 元素在早期 7XXX 铝合金中作为主要微合金化元素添加, 而近些年开发的 7A85、7A50、7A55、7A99 (Al-Zn-Mg-Cu-Zr 系列) 等铝合金都是将 7075、LC9、LC4 (Al-Zn-Mg-Cu-Mn-Cr 系列) 等合金中的 Mn、Cr 元素用 Zr 元素代替再进行成分优化开发制成。目前, 已知 Mn 元素在 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 系列 7XXX 铝合金中形成 Al₆Mn 析出相起到一定强化作用^[20,21], 但是关于 Mn 元素对 Al-Zn-Mg-Cu-Zr 系列合金, 尤其是 Mn 元素在 7A99 铝合金热处理成形过程中微观组态分布的研究却鲜见报道。

为此, 本研究选择以 7A99 铝合金为基础, 向 7A99 铝合金中添加 0.4%Mn 元素, 并利用 SEM、TEM、HRTEM、三维原子探针(3DAP)等分析测试方法, 研究

Mn 元素在 7A99 铝合金中的微观组态分布。

1 实验

本研究采用北京航空材料研究院半连续铸造制备的 Φ70 mm 7A99 与 7A99-0.4Mn 铸锭, 其中 7A99 化学成分见表 1。铸锭均匀化处理后加工成 Φ60 mm×170 mm 规格/段, 在 1250 t 锻造压力机锻造成 80 mm×90 mm×30 mm 的锻件; 接着对锻件进行 T6 固溶峰值时效热处理, 具体工艺如下: 固溶温度 475 °C, 保温时间 2 h, 室温水淬火, 人工时效制度为加热保温至 120 °C, 保温时间 24 h。

采用配备 EDAX 型号能谱测试仪的 JEM-7001H 场发射扫描电子显微镜对 Mn 元素分布进行观察分析, 分辨率为 2.0 nm, 加速电压为 20 kV; 采用 JEM-1200EX 透射电镜对合金中微观组织析出相尺寸以及形貌进行观察; 采用 LEAP 4000 HR 三维原子探针(3DAP)对材料中 Zn、Mg、Cu、Mn 元素进行定性、定量测试分析。

2 结果与分析

表 1 7A99 铝合金的成分

Table 1 Components of 7A99 aluminum alloy (ω/%)

Zn	Mg	Cu	Zr	Ti	Fe	Si	Be
7.6~8.1	1.7~2.5	1.2~2.0	0.05~0.20	0.05	≤0.08	≤0.06	0.002

收稿日期: 2020-03-16

作者简介: 高文林, 男, 1986 年生, 博士, 高级工程师, 北京航空材料研究院, 北京 100095, E-mail: 13241663121@163.com

2.1 Mn 元素在铸造、均匀化态 7A99 铝合金中的微观组态

图 1a、1b 分别是 7A99 铝合金与 7A99-0.4Mn 铝合金铸锭的微观组织 SEM 照片。从图中对比可知: 2 种合金的微观组织形貌未存在显著差异, 二者晶界处均形成鱼骨状的非平衡共晶化合物, 其中 7A99-0.4Mn 合金晶界处的非平衡共晶化合物尺寸偏大, 能谱分析显示 7A99 铝合金晶界处形成的是含 AlZnMgCu 的 MgZn_2 型非平衡共晶化合物 (图 1 中 A 点所示处), 7A99-0.4Mn 铝合金晶界处形成的是含 AlZnMgCuMn 的 MgZn_2 型非平衡共晶化合物^[22] (图 1 中 B 点所示处), 由于 Mn 元素的添加故造成其晶界化合物尺寸略有增大。

图 2a、2b 分别是 7A99 铝合金与 7A99-0.4Mn 铝合金铸锭均匀化处理后的微观组织 SEM 照片。从图 2a 中可知: 均匀化处理后, 铸态 7A99 铝合金晶界处粗大的鱼骨状非平衡共晶化合物逐渐演变为断续、细小、颗粒状分布, 能谱分析显示晶界残留的颗粒状化合物属于含 AlZnMgCu 的 S 型 (Al_2CuMg) 第二相颗粒, 这表明绝大多数 Zn、Mg、Cu、Mn 等合金元素已经在高温均匀化过程中发生扩散回溶于基体, EDS 结果见表 2。

均匀化处理后的 7A99-0.4Mn 铝合金微观组织有两方面不同于 7A99 合金, 从图 2b 可知: 首先, 均匀化处理后的 7A99-0.4Mn 合金沿着晶界向晶粒内部方

向逐渐析出弥散的 Al_6Mn 析出相, 这是由于均匀化过程是在 400 °C 以上进行, Mn 元素此时在 7XXX 铝合金中发生析出现象, 而 Mn 元素的含量由晶界向晶内逐渐减少, 所以 Al_6Mn 析出相的分布也呈现相同规律^[21]。其次, 均匀化处理后, 2 种合金铸态晶界共存的鱼骨状非平衡共晶化合物均演变成断续、细小、颗粒状形式存在, 不同于 7A99 合金的是此时 7A99-0.4Mn 合金晶界残留的化合物是含 AlZnMgCuMn 的 S 型 (Al_2CuMg) 第二相颗粒 (图 2 中 D 点所示), EDS 能谱分析结果见表 2。

2.2 Mn 元素在 7A99 铝合金时效析出进程中的微观演变

为研究 Mn 元素在 7A99 合金时效过程中的微观演变, 分别对固溶态、时效中间态 120 °C/12 h 以及时效终态 120 °C/24 h 3 个阶段的微观组织进行研究, 分别如图 3 所示。其中图 3a、3b 分别是固溶态 Al_6Mn 析出相的 TEM 照片。图 3c、3d 分别是时效中间态 120 °C/12 h Al_6Mn 析出相的 TEM 照片。图 3e、3f 分别是时效终态 120 °C/24 h Al_6Mn 析出相的 TEM 照片。

均匀化处理后 7A99-0.4Mn 合金中的 Al_6Mn 析出相通过锻造变形后更均匀弥散地分布在晶粒中, 合金为满足高强度必须进行固溶时效热处理, 正如图 3a 所示, 固溶处理后合金中残留的 Al_6Mn 析出相尺寸处于 0.2~1 μm 范围, 且 Al_6Mn 相以棒条状形式弥散分布在晶粒。由图 3b 的高分辨照片可知, 此时 Al_6Mn 析出相与基体之间已经形成非共格界面。因此, 判断 Al_6Mn 析出相与铝基体保持非共格界面关系, 而此时合金中的 GP 区却尚未形成。

随着时效的进行, 合金中逐渐析出与基体共格的 GP 区、半共格的 η' 析出相以及共格的 η 析出相。当合金处于时效中期 120 °C/12 h 时, 晶内主要以较多 GP 区与部分半共格的 η' 析出相为主。从图 3c 可知, 此时

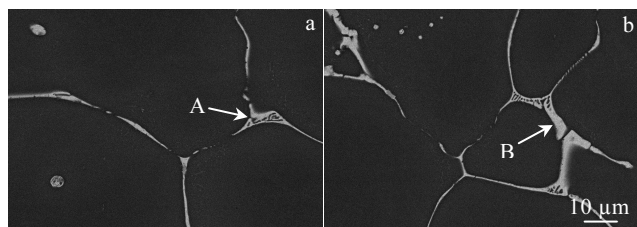


图 1 7A99 与 7A99-0.4Mn 铝合金铸造组织 SEM 照片

Fig.1 SEM images of 7A99 (a) and 7A99-0.4Mn (b) as-cast alloys

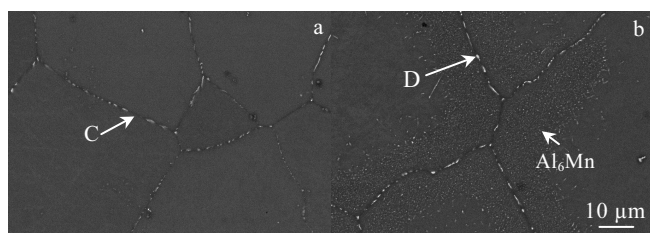


图 2 7A99 与 7A99-0.4Mn 铝合金均匀化处理组织 SEM 照片

Fig.2 SEM images of homogenization treated 7A99 (a) and 7A99-0.4Mn (b) alloys

表 2 图 1 及图 2 中不同位置的 EDS 元素分析

Table 2 EDS elemental analysis of different points in Fig.1 and Fig.2

Point	Ratio	Al	Zn	Mg	Cu	Mn
A	$\omega/\%$	70.48	12.76	4.26	12.5	-
	at%	75.22	14.44	5.41	4.93	-
B	$\omega/\%$	85.51	11.11	1.4	1.51	0.47
	at%	92.43	4.96	1.67	0.69	0.25
C	$\omega/\%$	80.24	13.21	2.31	4.24	-
	at%	88.26	5.69	4.11	1.94	-
D	$\omega/\%$	87.84	8.43	1.14	1.24	1.35
	at%	94.00	3.72	1.36	0.56	0.36

晶粒中 Al_6Mn 析出相仍然以棒条状形式弥散分布在晶粒, 其尺寸范围处于 $0.2\sim 1\ \mu\text{m}$, 而此时 Al_6Mn 析出相与铝基体仍然存在非共格的界面, 即 Al_6Mn 析出相仍与铝基体保持非共格界面关系 (如图 3d 所示)。

当合金完成 $120\ ^\circ\text{C}/24\ \text{h}$ 时效时, 此时晶内主要以半共格的 η' 析出相为主, 伴有少量的 GP 区。如图 3e 所示, 此时 Mn 元素在晶内仍然以尺寸 $0.2\sim 1\ \mu\text{m}$ 的棒条状 Al_6Mn 析出相形式弥散分布, Al_6Mn 析出相仍与铝基体保持非共格的界面关系 (如图 3f 所示)。

因此, 通过对上述 3 个时效阶段中 Mn 元素的微观组态分析可知, Mn 元素在 7A99 铝合金整个时效过程中都是以尺寸稳定的 Al_6Mn 析出相形式存在, 且 Al_6Mn 析出相始终与基体保持非共格的界面关系。

2.3 Mn 元素对 7A99 合金时效析出行为的影响

为研究 Mn 元素对 7A99 铝合金时效析出行为的影响, 利用 3ADP 对 T6 态 7A99 合金中的主元素原子进行三维空间分布的微观研究, 图 4 是 7A99 铝合金经 T6 人工峰值时效热处理后 Zn、Mg、Cu 元素原子团簇在铝基体中的三维空间分布状态图, 每种原子栅格尺寸均是 $25\ \text{nm}\times 5\ \text{nm}\times 80\ \text{nm}$ 。由图 4 可知, Zn、Mg 元素原子存在较严重的微观偏析, 大尺寸原子团簇数量居多、小尺寸原子团簇数量偏少, 空间分布几乎完全重合, 这主要是由于 Zn、Mg 元素在时效过程中逐步从固溶体中扩散、析出、形核长大, 最终析出

MgZn_2 强化相 (包括 η 和 η' 析出相); 部分未重合的空间位置可能是未析出的 Zn、Mg 元素原子残留在铝基固溶体中, 其中 Zn 原子使得晶格产生收缩, Mg 原子使得晶格产生膨胀, 二者产生的应力场分布各不相同, 因此在空间位置的分布也产生差异。Cu 元素原子团簇与 Zn、Mg 元素的空间位置基本重合, 这主要是由于 Cu 元素在析出过程中固溶于 MgZn_2 强化相中形成复合析出相; 但也有部分原子与 Zn、Mg 元素原子不重合, 这可能是因为 Cu 原子固溶于铝基固溶体导致其空间分布与 Zn、Mg 原子产生差异。

图 5 给出了 7A99-0.4Mn 铝合金中 Zn、Mg、Cu、Mn 元素原子的三维空间分布图。从图中可知 Zn、Mg、Cu 元素原子的分布规律与图 4 中 7A99 铝合金分布相似, 而 Mn 元素原子却与 Zn、Mg、Cu 元素原子分布规律截然不同, 其分布混乱并且无明显的规律。为此, 采用定量计算方法分析不同尺寸原子在铝基固溶体中的变化规律, 找出 Mn 元素原子同 Zn、Mg、Cu 原子分布的关系。

图 6 给出了不同尺寸 Zn、Mg、Cu、Mn 元素原子团簇在铝基固溶体中占比的变化规律, 其中图 6a 是 7A99 铝合金中 Zn、Mg、Cu 原子的变化规律图。从图中可知 $10\sim 20\ \text{nm}$ 的 Zn、Mg 元素原子团簇比例最高, $20\sim 100\ \text{nm}$ 原子团簇比例最低, $100\sim 500\ \text{nm}$ 原子团簇比例逐渐升高, $500\sim 1000\ \text{nm}$ 原子团簇比例降低,

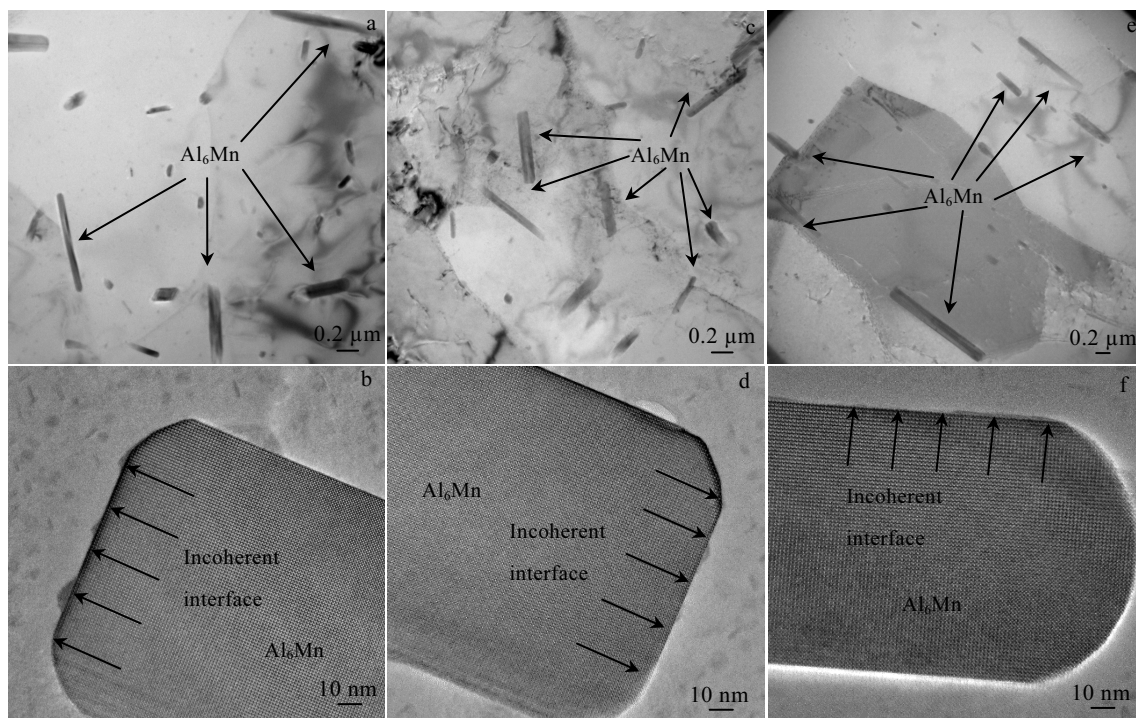


图 3 Mn 元素在 7A99 铝合金固溶态及时效过程中的微观分布

Fig.3 Morphologies of Mn in solid solution (a, b) and aging process (c~f) of 7A99 alloy: (c, d) $120\ ^\circ\text{C}/12\ \text{h}$; (e, f) $120\ ^\circ\text{C}/24\ \text{h}$

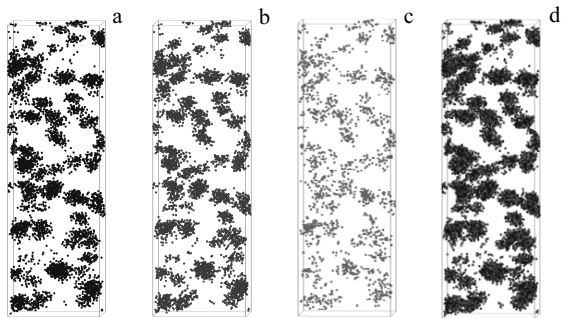


图4 Zn、Mg、Cu 原子在 T6 态 7A99 铝合金中分布

Fig.4 Distributions of Zn(a), Mg (b), Cu (c) and Zn, Mg, Cu (d) atoms in T6-7A99 alloy

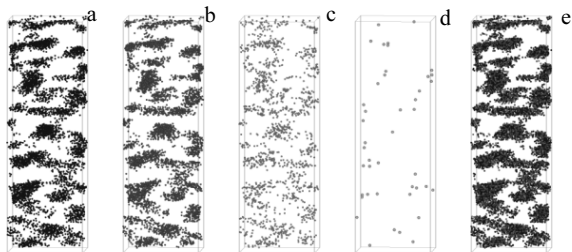


图5 Zn、Mg、Cu、Mn 原子在 T6 态 7A99-0.4Mn 合金中微观分布

Fig.5 Distributions of Zn (a), Mg (b), Cu (c), Mn (d) and Zn, Mg, Cu, Mn (e) atoms in T6-7A99-0.4Mn alloy

尺寸大于 1000 nm 以上原子团簇比例降低, Cu 元素原子团簇比例变化规律与 Zn、Mg 原子基本相同, 这表明 Cu 元素原子参与影响了 Zn 和 Mg 元素原子时效析出 Mg_2Zn 强化相的过程。图 6b 是 7A99-0.4Mn 铝合金中 Zn、Mg、Cu、Mn 元素原子的变化规律图, 其中 Zn、Mg、Cu 元素原子的占比变化规律同 7A99 合金中的 Zn、Mg、Cu 元素原子一致, 而 Mn 元素原子的占比变化规律却与 Zn、Mg、Cu 元素原子不同: Zn、Mg、Cu 元素原子占比随团簇尺寸增大呈现先降低、再升高、后降低的趋势, Mn 元素原子呈现出逐渐降低的趋势, 故可推断 Mn 元素原子未参与影响 7A99 合金的时效过程。

Mn 元素原子之所以未参与影响合金的时效过程主要原因如下: Mn 元素在均匀化过程中析出大量 Al_6Mn 强化相, 经过锻造、固溶处理后, 合金组织中 Mn 元素主要以 Al_6Mn 析出相与固溶于铝基固溶体 2 种形式存在, 但 Mn 元素需要在 350 °C 以上温度才可以进行析出, 因此在 120 °C 时效过程中固溶体中残留

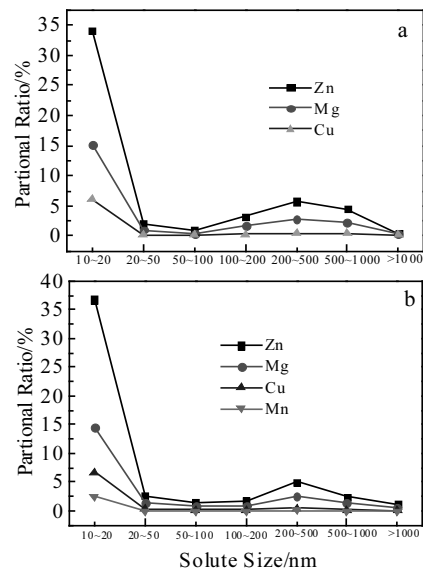


图6 Zn、Mg、Cu、Mn 元素原子在 T6 态 7A99 铝合金中比例变化

Fig.6 Quantitative resaerch of Zn, Mg, Cu and Mn atoms in T6-7A99 alloy (a) and T6-7A99-0.4Mn alloy (b)

的 Mn 元素无法析出形成 Al_6Mn 析出相, 即无法参与影响 Zn、Mg 元素原子的时效行为。

3 结 论

1) Mn 元素在铸造 7A99 铝合金中主要以鱼骨状的含 $AlZnMgCuMn$ 的 $MgZn_2$ 型非平衡共晶化合物形式存在, 且化合物尺寸较 7A99 铝合金的尺寸偏大。

2) 均匀化处理后, Mn 元素在 7A99 铝合金中主要以 Al_6Mn 析出相与晶界处断续、细小、颗粒状的含 $AlZnMgCuMn$ 的 S 型 (Al_2CuMg) 第二相形式存在。

3) 固溶处理后, Mn 元素在 7A99 铝合金中主要以 Al_6Mn 析出相形式存在, 其尺寸范围为 0.2~1 μm ; Mn 元素在整个时效过程中始终主要以尺寸稳定、与基体非共格的 Al_6Mn 析出相形式存在。

4) Mn 元素在 120 °C 时效过程中未析出新的强化相, 且未参与影响 Mg_2Zn 强化相的时效析出。

参考文献 References

- [1] Goebel J, Ghidini T, Graham A J. *Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 673: 16
- [2] Heinz A, Haszler A, Keidel C et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2000, 280(1): 102
- [3] Dursun T, Soutis C. *Materials & Design*[J], 2014, 56: 862
- [4] Williams J C, Starke K A. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(19):

- 5775
- [5] Li Guoai(李国爱), Zhang Kun(张 坤), Lu Zheng(陆 政) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(4): 1040
- [6] Kang Lei(康 雷), Zhao Gang(赵 刚), Tian Ni(田 妮). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(2): 482
- [7] Tian Fuquan(田福全), Li Niankui(李念奎), Cui Jianzhong(崔建忠). *Light Alloy Fabrication Technology*(轻合金加工技术)[J], 2005, 33(12): 1
- [8] Liu S D, Chen B, Li C B *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 91: 203
- [9] Chen Yanxia, Yang Yanqing, Feng Zongqiang *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2017, 726: 367
- [10] Zhang Xinming, Tan Qi, Liu Shengdan *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(4): 870
- [11] Lin L H, Liu Z Y, Bai S *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 682: 640
- [12] Wang Hongbin(王洪斌), Huang Jinfeng(黄进峰), Yang Bin(杨 滨) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2003, 17(9): 1
- [13] Ye Z Y, Liu D X, Zhang X H *et al. Acta Metallurgica Sinica* [J], 2015, 25(8): 1047
- [14] He Xiaoqing(何小青), Xiong Baiqing(熊柏青), Sun Zeming(孙泽明) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(4): 656
- [15] Zhang Jing(张 静), Tang Cong(唐 聪), Zhang Jingjing(张婧婧) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(11): 3491
- [16] Chen Junzhou(陈军洲). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008
- [17] Yang Shoujie(杨守杰), Xie Youhua(谢优华), Dai Shenglong(戴圣龙) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2002, 16(4): 406
- [18] Karabin M E, Barlat F, Schultz R W. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2007, 189(1): 45
- [19] Lim S T, Yun S J, Nam S W. *Materials Science & Engineering A*[J], 2004, 371(1): 82
- [20] Li Y X, Li P, Zhao G *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2005, 397(1-2): 204
- [21] Ma Zhifeng(马志锋), Lu Zheng(陆 政), Gao Wenlin(高文林) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2015, 29(16): 94
- [22] Gao Fenghua(高凤华), Li Niankui(李念奎), Cong Fuguan(丛福官) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2008, 32(3): 274

Microscopic Configuration Distribution of Mn Element in 7A99 Aluminium Alloy

Gao Wenlin^{1,2}, Chen Junzhou^{1,2}, Sun Gang^{1,2}, Huang Li^{1,2}, Lu Zheng^{1,2}

(1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

(2. Beijing Engineering Research Center of Advanced Aluminum Alloys and Application, Beijing 100095, China)

Abstract: 0.4% Mn element was added into 7A99 alloy by semi-continuous casting. TEM, HRTEM and three-dimensional atom probe (3DAP) were employed to study the microscopic configuration distribution of Mn element in the cast, homogenization treated and solution aged 7A99 alloy. The result shows that Mn element in 7A99 aluminum alloy ingot mainly exists in the form of fishbone shape MgZn₂ non-equilibrium eutectic compound containing AlZnMgCuMn at grain boundary. After homogenization treatment, Mn element in 7A99 alloy mainly exists in the form of Al₆Mn phase and intermittent, fine, granular S(Al₂CuMg) second phase containing AlZnMgCuMn at grain boundary. After solution treatment, Mn mainly exists in the form of Al₆Mn precipitate with the size range of 0.2~1 μm. Mn element always exists in the form of Al₆Mn precipitated phase which is stable in size and non-coherent with aluminum matrix in the aging process at 120 °C. Mn element does not precipitate other new phase during the aging proceed and affect the aging precipitation process of Zn, Mg in 7A99 alloy.

Key words: Mn element; 7A99 aluminium alloy; TEM; HRTEM; 3DAP; microscopic configuration distribution

Corresponding author: Gao Wenlin, Ph. D., Senior Engineer, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China, E-mail: 13241663121@163.com