

Zn/Mg 比对 Al-Zn-Mg 合金时效析出惯序的影响

屈 华, 刘伟东, 张 旭, 赵 旭

(辽宁工业大学, 辽宁 锦州 121001)

摘 要: 采用硬度测试研究了 Al6.2Zn2.3Mg 和 Al5.0Zn3.0Mg 合金 470 °C 固溶 2 h, 再经 120 °C 时效后的时效硬化行为。计算了 Al6.2Zn2.3Mg 和 Al5.0Zn3.0Mg 合金基体的价电子结构, 研究了固溶及时效初期基体中原子团簇形成的微观机制, 进而分析了 Zn/Mg 比对 Al-Zn-Mg 合金时效析出惯序的影响。研究表明: Al6.2Zn2.3Mg 合金时效硬化行为表现出双峰特征的原因在于时效初期优先形成的 α -Al-Zn-Mg 固溶体只为 η 析出序列起始相 GP 区的形成提供了条件; 而 Al5.0Zn3.0Mg 合金时效硬化行为不具有双峰特征的原因在于时效初期形成的 α -Al-Zn-Mg 和 α -Al-Mg-Zn-Mg-Al 2 种固溶体分别为 η 和 T 析出序列起始相 GP 区的形成提供了条件, 因而合金时效时同时启动了时效进程、强化相析出及转变时间和强化作用不同的 2 个析出序列。

关键词: Al-Zn-Mg 合金; 时效惯序; EET 理论; 价电子结构

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)06-1766-05

超高强 7xxx 系 Al-Zn-Mg 和 Al-Zn-Mg-Cu 合金因具有密度低、比强度高、加工性能与焊接性能好等优点, 在航空航天、车辆、建筑、桥梁、工兵装备和大型压力容器等方面得到了广泛的应用^[1,2]。现代工业飞速发展对 7xxx 系铝合金的性能提出了更高的要求。近年来, 7xxx 系铝合金的成分设计、已有热处理工艺参数的优化、新热处理工艺的开发以及相关机理等的研究已成为研发的重要方向^[3]。

时效处理对 7xxx 系高强度铝合金性能的改善起着至关重要的作用^[4,5]。7xxx 系铝合金一般的时效惯序为: 过饱和固溶体 \rightarrow 偏聚区 \rightarrow 亚稳定过渡相 \rightarrow 稳定平衡相^[1]。7xxx 系铝合金时效惯序较复杂, Al-Zn-Mg 合金时效过程中可能沉淀出过渡相 η' (MgZn₂) 和 T' (Al₂Mg₃Zn₃) 及其相应的平衡相 η (MgZn₂) 和 T (Al₂Mg₃Zn₃)^[6]。以往关于 7xxx 系铝合金时效的研究主要存在两个争论: 一是过渡相究竟是 η' 相还是 T' 相; 二是峰时效时的主要强化相是 GP 区还是 η' 相。陈^[1]等认为, 当质量比 $w(\text{Zn})/w(\text{Mg}) > 2.2$ 时, 合金的强化相主要是 η' ; 当质量比 $w(\text{Zn})/w(\text{Mg}) \leq 2.2$ 时, 合金的强化相主要是 T' 。Zn/Mg 比对合金时效强化相的影响在于其影响时效沉淀中析出相的形核。

本工作制备了质量比 $w(\text{Zn})/w(\text{Mg})$ 分别为 2.70 和 1.67 的 Al6.2Zn2.3Mg、Al5.0Zn3.0Mg 两种合金, 并进

行了固溶和单级时效处理, 基于固体与分子经验电子理论 (empirical electron theory of solids and molecules, EET)^[7,8], 在价电子结构层次上研究了 Zn/Mg 比对 Al-Zn-Mg 合金时效析出惯序的影响。

1 实 验

采用工业纯铝 (99.7%Al、0.07%Si、0.12%Fe、0.02%Ca、0.002%Mg、0.002%Zn)、工业纯锌 (99.99%Zn、0.003%Pb、0.002%Fe、0.002%Cu、0.001%Sn)、工业纯镁 (99.92%Mg, 含有 Fe、Si、Al、Cu、Ni、Cl 等杂质), 用石墨坩埚在 SG2A7.5-10 型井式电阻炉中熔制 Al6.2Zn2.3Mg 和 Al5.0Zn3.0Mg 合金, 熔炼温度为 750 °C。浇注前用六氯乙烷进行除气, 用钠盐 (66.7%NaCl + 16.65%NaF + 16.65%KCl) 进行变质处理, 并在 720 °C 保温 15 min。变质处理后用 $\Phi 30$ mm 的圆柱形金属型模浇注合金试样。合金试样在 KSW-5-12 型箱式热处理炉中经 470 °C 固溶 6 h, 然后在 20 °C 水中进行淬火处理, 在 DL-101 BS 型电热恒温鼓风干燥箱中于 120 °C 分别进行 1~24 h 的等温时效处理。用 HR-150DT 型洛氏硬度计测量合金试样的硬度。

2 结果与分析

收稿日期: 2017-06-21

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究项目 (L2015234); 辽宁省科技厅科学技术计划项目 (SY2016008)

作者简介: 屈 华, 女, 1972 年生, 副教授, 辽宁工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121001, 电话: 0416-4605144, E-mail: liutongzi@sina.com

图 1 为 Al6.2Zn2.3Mg 和 Al5.0Zn3.0Mg 合金经 470 °C 固溶 2 h, 再经 120 °C 时效 1~24 h 后的时效硬化曲线。由图 1 可见, 2 种合金均表现出较为明显的时效硬化特性, 但两种合金的时效进程、时效响应速率和时效硬化水平不同。Al6.2Zn2.3Mg 合金时效硬化行为表现出明显的双峰特征, 随着时效时间的延长, 合金硬度先升高后降低, 然后再升高再降低; 而 Al5.0Zn3.0Mg 合金时效硬化行为不具有双峰特征, 随着时效时间的延长, 合金硬度先缓慢升高, 然后再降低; Al6.2Zn2.3Mg 合金峰时效时间明显短于 Al5.0Zn3.0Mg 合金的峰时效时间。Al6.2Zn2.3Mg 合金时效初期的时效响应速率明显大于 Al5.0Zn3.0Mg 合金的时效响应速率; Al6.2Zn2.3Mg 合金经 6 h 时效即达到第 1 个时效硬化峰, 时效初期的时效响应速率为 14.64 HRB/h; 而 Al5.0Zn3.0Mg 合金经 6 h 时效后的硬度仅为 65.20 HRB, 时效初期的时效响应速率仅为 10.87 HRB/h。

由图 1 可知, Al6.2Zn2.3Mg 合金时效硬化水平明显大于 Al5.0Zn3.0Mg 合金的时效硬化水平; Al-6.2Zn-2.3Mg 合金经 6 h 时效即达到第 1 个时效硬化峰, 硬度为 87.83 HRB, 在时效 13 h 后达到第 2 个时效硬化峰, 硬度为 89.67 HRB; 而 Al-5.0Zn-3.0Mg 合金经 20 h 时效后硬度才达到峰值, 硬度为 71.07 HRB。Al-6.2Zn-2.3Mg 和 Al-5.0Zn-3.0Mg 2 种合金具有明显不同的时效进程、时效响应速率和时效硬化水平的根本原因在于其 Zn/Mg 比不同。Zn/Mg 比不同, Al-Zn-Mg 合金的时效析出惯序不同, 沉淀强化相的种类和数量也不同。

3 合金时效硬化行为的 EET 分析

对于 Al-Zn-Mg 合金, 当质量比 $w(\text{Zn})/w(\text{Mg}) > 2.2$ 时, 时效时主要存在 $\text{SSS}_\alpha \rightarrow \text{GP 区} \rightarrow \text{亚稳相 } \eta'(\text{MgZn}_2) \rightarrow \text{平衡相 } \eta(\text{MgZn}_2)$ 一种沉淀序列; 当质量比 $w(\text{Zn})/w(\text{Mg}) \leq 2.2$ 时, 会有 $\text{SSS}_\alpha \rightarrow \text{GP 区} \rightarrow \eta'(\text{MgZn}_2) \rightarrow$

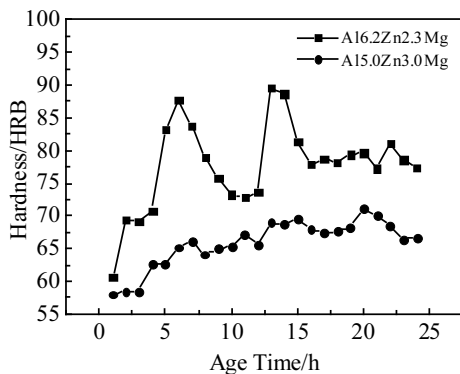


图 1 Al6.2Zn2.3Mg 与 Al5.0Zn3.0Mg 合金的时效硬化曲线
Fig.1 Age-hardening curves of Al6.2Zn2.3Mg and Al5.0Zn3.0Mg alloys

$\eta(\text{MgZn}_2)$ 和 $\text{SSS}_\alpha \rightarrow \text{GP 区} \rightarrow T'(\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3) \rightarrow T(\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3)$ 2 种沉淀序列存在^[9]。2 种沉淀序列中的 GP 区的结构是相同的, 但成分是不同的, 固溶时形成的过饱和固溶体, 即不同的溶质原子偏聚区, 为不同成分的 GP 区的形成提供了条件。

Al-Zn-Mg 合金经固溶处理后形成过饱和固溶体, 由于合金元素的含量是一定的, 因此基体中存在的晶胞主要有 $\alpha\text{-Al}$ 和 $\alpha\text{-Al-Mg}$ 、 $\alpha\text{-Al-Zn}$ 、 $\alpha\text{-Al-Zn-Mg}$ 等 4 种固溶体晶胞。

3.1 $\alpha\text{-Al-Zn-Mg}$ 三元固溶体晶胞的价电子结构

当 $\alpha\text{-Al}$ 晶胞同时溶入 Zn 和 Mg 两种原子后会形成三元 $\alpha\text{-Al-Zn-Mg}$ 固溶体。参照文献[8]提出的点阵参数未知合金相的价电子结构计算方法, 可以取 $\alpha\text{-Al}$ 晶胞的点阵参数为 $\alpha\text{-Al-Zn-Mg}$ 晶胞的点阵参数, 用 Al、Zn 和 Mg 原子杂阶变化来反映溶入的合金原子引起的晶胞点阵参数的变化。通过 EET 试算发现 Zn 和 Mg 原子间的作用较强, 因而面心立方结构只有一种等效位置, 同时考虑晶体结构的对称性, 本文构造了图 2 所示的 $\alpha\text{-Al-Zn-Mg}$ 晶胞结构模型。

依据 EET 理论, 在 $\alpha\text{-Al-Zn-Mg}$ 晶胞中共有 7 种不可忽略的共价键, 这 7 种共价键的键名 D_α^{u-v} ($\alpha=1, 2, \dots, 7$; u 和 v 分别代表组成 α 键的任意 2 个原子)、实验键距 D_α 及等同键数 I_α , 分别为: $D_1^{\text{Mg-Zn}}$, $D_1=0.2863$, $I_1=8$; $D_2^{\text{Mg-Al}}$, $D_2=0.2863$, $I_2=16$; $D_3^{\text{Zn-Al}}$, $D_3=0.2863$, $I_3=16$; $D_4^{\text{Al-Al}}$, $D_4=0.2863$, $I_4=8$; $D_5^{\text{Mg-Mg}}$, $D_5=0.4049$, $I_5=6$; $D_6^{\text{Zn-Zn}}$, $D_6=0.4049$, $I_6=6$; $D_7^{\text{Al-Al}}$, $D_7=0.4049$, $I_7=12$ 。

依 EET 理论可知, $\alpha\text{-Al-Zn-Mg}$ 晶胞中 7 种共价键的实验键距为

$$\left. \begin{aligned} D_1 &= R_\sigma^{\text{Mg}}(1) + R_\sigma^{\text{Zn}}(1) - \beta \log n_1 \\ D_2 &= R_\sigma^{\text{Mg}}(1) + R_\sigma^{\text{Al}}(1) - \beta \log n_2 \\ &\dots \\ D_7 &= R_\sigma^{\text{Al}}(1) + R_\sigma^{\text{Al}}(1) - \beta \log n_7 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中, R_σ^{Mg} 、 R_σ^{Zn} 与 R_σ^{Al} 分别为 Mg、Zn 与 Al 原子位于 σ 杂阶上的单键半距, β 值按照 EET 理论假设 3 选取。

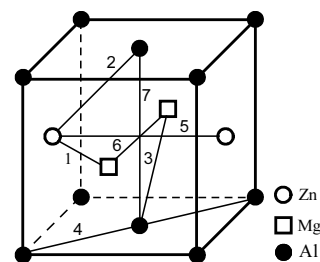


图 2 三元固溶体 $\alpha\text{-Al-Zn-Mg}$ 晶胞结构模型

Fig.2 Structural model of ternary solid solution $\alpha\text{-Al-Zn-Mg}$

$$\left. \begin{aligned} \text{令 } r_{\alpha'} &= n_{\alpha'} / n_1 \quad (\alpha' = 2, 3, \dots, 7), \text{ 则有} \\ \log r_2 &= [D_1 - D_2 + R_{\sigma}^{\text{Al}}(1) - R_{\sigma}^{\text{Zn}}(1)] / \beta \\ \log r_3 &= [D_1 - D_3 + R_{\sigma}^{\text{Al}}(1) - R_{\sigma}^{\text{Mg}}(1)] / \beta \\ \dots & \\ \log r_7 &= [D_1 - D_7 + 2R_{\sigma}^{\text{Al}}(1) - R_{\sigma}^{\text{Mg}}(1) - R_{\sigma}^{\text{Zn}}(1)] / \beta \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

在 1 个 α -Al-Zn-Mg 晶胞内全部原子贡献的共价电子的总数 Σn_c 应与该晶胞内全部共价键上所有共价电子数之和相等。1 个 α -Al-Zn-Mg 晶胞中有 2 个 Al 原子, 1 个 Zn 原子和 1 个 Mg 原子, 故 $\Sigma n_c = 2n_c^{\text{Al}} + n_c^{\text{Zn}} + n_c^{\text{Mg}}$, 所以有

$$n_1 = \Sigma n_c / \Sigma I_{\alpha'} r_{\alpha'} \quad (3)$$

联立方程组 (2) 与方程 (3) 可计算 α -Al-Zn-Mg 晶胞中 7 种共价键上的共价电子对数 n_{α} 。

$$\left. \begin{aligned} \alpha\text{-Al-Zn-Mg 晶胞中各共价键的理论键距为} \\ \bar{D}_1 &= R_{\sigma}^{\text{Mg}}(1) + R_{\sigma}^{\text{Zn}}(1) - \beta \log n_1 \\ \bar{D}_2 &= R_{\sigma}^{\text{Mg}}(1) + R_{\sigma}^{\text{Al}}(1) - \beta \log n_2 \\ \dots & \\ \bar{D}_7 &= R_{\sigma}^{\text{Al}}(1) + R_{\sigma}^{\text{Al}}(1) - \beta \log n_7 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

按 EET 理论, 当 $\Delta D_{\alpha} \leq |D_{\alpha} - \bar{D}_{\alpha}| \leq 0.005 \text{ nm}$ 时, 计算所得晶胞中各原子状态就是原子实际可能存在的状态。做 EET 的键距差 (bond length difference, BLD) 分析, 可计算 α -Al-Zn-Mg 晶胞组成原子的各种可能状态及相空间各共价键上的共价电子对数 n_{α} 。表 1 给出了 α -Al-Zn-Mg 晶胞的价电子结构。

3.2 α -Al 与 α -Al-M 固溶体晶胞的价电子结构

α -Al 晶胞的结构模型如图 3。 α -Al 晶胞为面心立方结构, 晶胞内有 4 个原子, 点阵参数 $a=0.40494 \text{ nm}$, 原子等效位置为 $(0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0)$ 。基于 EET 分析可知, 在 α -Al 晶胞结构单元内共有 2 种不可忽略的共价键, 通过 EET 理论的 BLD 分析可计算 α -Al 晶胞各共价键上的共价电子对数 n_{α} 。

当 α -Al 晶胞溶入一种合金原子 M (M 代表 Zn 或 Mg 原子) 后形成 α -Al-M 固溶体, 其点阵参数处理方

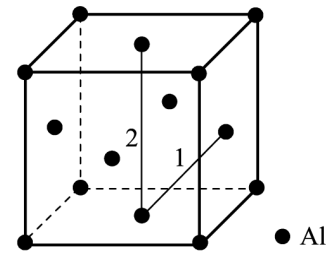


图 3 α -Al 晶胞结构模型

Fig.3 Structural model of α -Al

法与 α -Al-Zn-Mg 晶胞点阵参数处理方法相同。按照 α -Al-Zn-Mg 晶胞结构的构造方法, 考虑 α -Al 晶体点阵中溶入 1 个合金原子 M , 不论其位于顶点还是面心位置, 以其为中心均可取出 1 个含有 1 个合金 M 原子和 3 个 Al 原子组成的 α -Al 晶胞, 本文构造了 α -Al-M 晶胞的结构模型, 如图 4。在 α -Al-M 晶胞内共有 4 种不可忽略的共价键。通过 EET 理论的 BLD 分析可计算 α -Al-M 固溶体晶胞各共价键上的电子对数 n_{α} 。

3.3 最强键共用电子对数 n_A 与总成键能力 F

文献[8]定义 n_A 为晶胞中最强键上的共用电子对数。 n_A 表征了晶胞中最强键的键合力, n_A 值越大, 晶胞越不易被拆散, 结构单元越稳定。文献[10, 11]定义 F 为结构单元总成键能力, 其含义为相结构中单位体积内原子与原子所成键的共用电子对数 n_{α} 与等同键数 I_{α} 及构成该键的两原子成键能力 F_{α} 乘积之和, 即 $F = (\Sigma n_{\alpha} F_{\alpha} I_{\alpha}) / V$ 。 F_{α} 为构成 α 键的成键原子 u, v 成键能力 f_u, f_v 的算术平均值, f_u, f_v 取值见文献[7]。对同一种结构单元来说, 结构单元的总的成键能力越大, 相越稳定。

Al-Zn-Mg 合金基体 α -Al、 α -Al-Mg、 α -Al-Zn 和 α -Al-Zn-Mg 晶胞主要键的等同键数 I_{α} 、实验键距 D_{α} 、理论键距 \bar{D}_{α} 和键上共用电子对数 n_{α} 及总成键能力 F 值见表 2。

表 1 α -Al-Zn-Mg 固溶体晶胞的价电子结构
Table 1 Valence electron structure of solid solution α -Al-Zn-Mg

Bond name	I_{α}	D_{α}/nm	$\bar{D}_{\alpha}/\text{nm}$	n_{α}	$\Delta D_{\alpha}/\text{nm}$
$D_1^{\text{Mg-Zn}}$	8	0.286 336	0.286 298	0.256 2	
$D_2^{\text{Mg-Al}}$	16	0.286 336	0.286 298	0.248 5	
$D_3^{\text{Zn-Al}}$	16	0.286 336	0.286 298	0.208 6	
$D_4^{\text{Al-Al}}$	8	0.286 336	0.286 298	0.202 3	3.79×10^{-5}
$D_5^{\text{Mg-Mg}}$	6	0.404 940	0.404 902	0.006 0	
$D_6^{\text{Zn-Zn}}$	6	0.404 940	0.404 902	0.004 3	
$D_7^{\text{Al-Al}}$	12	0.404 940	0.404 902	0.004 0	

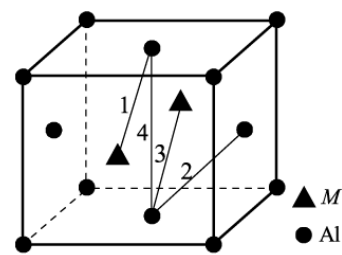


图 4 二元固溶体 α -Al-M 晶胞结构模型

Fig.4 Structural model of binary solid solution α -Al-M

3.4 Zn/Mg 比对 Al-Zn-Mg 合金时效析出顺序的影响

由表 2 可知, α -Al-Zn、 α -Al-Mg 和 α -Al-Zn-Mg 固溶体晶胞最强键的键合力分别比 α -Al 晶胞的大 7.9%、19.6%、22.8%; α -Al-Mg、 α -Al-Zn 和 α -Al-Zn-Mg 固溶体晶胞的总成键能力分别比 α -Al 晶胞的大 12.1%、17.1%、22.1%; 从最强键键合力和总成键能力看, 各固溶体晶胞均有可能出现, 且都可稳定存在。但 α -Al-Zn-Mg 晶胞的最强键强于 α -Al-Mg 的最强键, 其次强键与 α -Al-Mg 的最强键相近, 故最易形成且最稳定; α -Al-Mg 晶胞的形成能力及稳定性次之。固溶体晶胞的形成与否还要考虑合金的成分, Al6.2Zn2.3Mg 合金的原子分数比 $a(\text{Zn})/a(\text{Mg})$ 为 1, 故 α -Al-Zn-Mg 固溶体大量存在, α -Al-Mg 固溶体少量存在, 而 α -Al-Zn 固溶体会很少; Al5.0Zn3.0Mg 合金的原子分数比 $a(\text{Zn})/a(\text{Mg})$ 为 0.61, 因此除有 α -Al-Zn-Mg 固溶体大量存在外, 还会有一定量的 α -Al-Mg 固溶体。

对于 Al6.2Zn2.3Mg 合金而言, 基体中因 Zn-Mg 原子间的作用力最强 ($n_{\text{A}}^{\alpha\text{-Al-Zn-Mg}}=0.2562$), 结合最稳定 ($F^{\alpha\text{-Al-Zn-Mg}}=341.1$), 因而优先形成了大量 Zn-Mg 原子团簇, 即 α -Al-Zn-Mg 固溶体; α -Al-Zn-Mg 固溶体为 η 相析出序列的起始相 GP 区的形成提供了能量、结构和成分条件。这是 Al6.2Zn2.3Mg 合金, 也是质量百分比 $w(\text{Zn})/w(\text{Mg}) > 2.2$ 的 7xxx 合金时效析出主要按 $\text{SSS}_{\alpha} \rightarrow \text{GP 区} \rightarrow \eta'(\text{MgZn}_2) \rightarrow \eta(\text{MgZn}_2)$ 一种惯序进行, 合金时效硬化行为表现为图 1 所示双峰特征的根本原因。

对于 Al5.0Zn3.0Mg 合金, 基体中 Zn-Mg 原子间的键合力最强, 结合最稳定, 因而优先形成大量的 α -Al-Zn-Mg 固溶体; 但该合金的原子分数比 $a(\text{Zn})/a(\text{Mg})$ 为 0.61, 故过剩的 Mg 原子会形成键合力 ($n_{\text{A}}^{\alpha\text{-Al-Mg}}=0.2495$) 和稳定性 ($F^{\alpha\text{-Al-Mg}}=327.2$) 稍弱于 α -Al-Zn-Mg 固溶体的 α -Al-Mg 固溶体。观察图 2、4 可知, 2 种固溶体和 GP 区的结构是一致的。由表 2 可知, α -Al-Mg 固溶体晶胞最强键 ($n_{\text{A}}^{\alpha\text{-Al-Mg}}=0.2495$) 与 α -Al-Zn-Mg 固溶体晶胞的第二强键 ($n_{\text{A}}^{\alpha\text{-Al-Zn-Mg}}=0.2485$) 的键合力相近, 因此在 Al5.0Zn3.0Mg 合金中, 由于 Zn-Mg

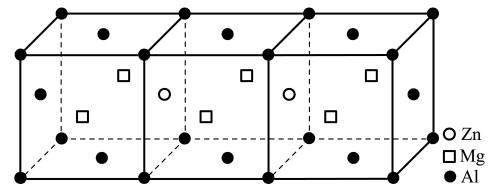


图 5 α -Al-Mg-Zn-Mg-Al 固溶体晶胞结构模型

Fig.5 Structural model of solid solution α -Al-Mg-Zn-Mg-Al

原子间的键合力较大, α -Al-Mg 固溶体不会孤立的存在, 而是与 α -Al-Zn-Mg 固溶体复合, 以 Zn 原子为中心形成图 5 所示的 α -Al-Mg-Zn-Mg-Al 复合固溶体。

α -Al-Mg-Zn-Mg-Al 复合固溶体为时效过程中 T 相序列起始相 GP 区的形成做好了准备。这是 Al5.0Zn3.0Mg 合金, 也是质量比 $w(\text{Zn})/w(\text{Mg}) \leq 2.2$ 的 7xxx 合金时效时, 除存在 η 相析出序列外, 还存在 T 相析出序列的微观机制。

因 Al-Mg 原子间键合力弱于 Zn-Mg 原子间键合力, 故 α -Al-Mg-Zn-Mg-Al 复合固溶体的形成滞后于 α -Al-Zn-Mg 固溶体, 即 T 序列析出延迟于 η 序列析出。 T 与 η 2 个析出序列时效进程不同、强化相的析出时间及其强化作用不同、强化相的转变时间及其造成的强化作用衰减不同, 导致了 Al5.0Zn3.0Mg 合金时效硬化曲线双峰特征不明显。

4 结 论

1) 原子分数比 $a(\text{Zn})/a(\text{Mg})$ 为 1 的 Al6.2Zn2.3Mg 合金固溶和时效初期优先形成了 α -Al-Zn-Mg 固溶体, 时效时只启动了 η 析出序列, 因此合金时效硬化行为具有双峰特征。

2) 原子分数比 $a(\text{Zn})/a(\text{Mg})$ 为 0.61 的 Al5.0Zn3.0Mg 合金固溶和时效初期形成了 α -Al-Zn-Mg 和 α -Al-Mg-Zn-Mg-Al 2 种固溶体, 时效时启动了时效进程不同的 η 和 T 2 个析出序列, 因此合金时效硬化行为双峰特征不明显。

表 2 Al-Zn-Mg 合金基体固溶体的主要键

Table 2 Main bonds of solid solutions in Al-Zn-Mg alloys						
Structural unit	Bond name	I_a	D_a/nm	\bar{D}_a/nm	n_a	F
α -Al	$D_1^{\text{Al-Al}}$	48	0.2863	0.2863	0.2086	279.4
α -Al-Zn	$D_1^{\text{Al-Zn}}$	24	0.2863	0.2860	0.2250	313.3
α -Al-Mg	$D_1^{\text{Al-Mg}}$	24	0.2863	0.2870	0.2495	327.2
	$D_1^{\text{Mg-Zn}}$	8	0.2863	0.2863	0.2562	
α -Al-Zn-Mg	$D_2^{\text{Mg-Al}}$	16	0.2863	0.2863	0.2485	341.1
	$D_3^{\text{Zn-Al}}$	16	0.2863	0.2863	0.2086	

参考文献 References

- [1] Chen Xiaoming(陈小明), Song Renguo(宋仁国), Li Jie(李杰). *Materials Review*(材料导报)[J], 2009, 23(2): 69
- [2] Paul A Rometsch, Yong Zhang, Steven Knight. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2014, 24(7): 2003
- [3] Ren Jianping(任建平), Song Renguo(宋仁国), Chen Xiaoming(陈小明) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2009, 38(6): 119
- [4] Wu Ying(吴颖), Wen Tong(温彤), Zhu Zengtao(朱曾涛).

- Materials Review*(材料导报)[J], 2012, 26(8): 114
- [5] Wloka J, Hack T, Virtanen S. *Corros Sci*[J], 2007, 49(3): 1437
- [6] Kanno M, Araki I, Cui Q. *Mater Sci Technol*[J], 1994, 10(7): 599
- [7] Zhang Ruilin(张瑞林). *Empirical Electron Theory of Solids and Molecules*(固体与分子经验电子理论)[M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993
- [8] Liu Zhilin(刘志林), Li Zhilin(李志林), Liu Weidong(刘伟东). *Valence Electron Structure of Interface and Their Properties* (界面价电子结构与界面性能)[M]. Beijing: Science Press, 2002
- [9] Zhang Kai(张凯), Li Kai(李凯), Du Yong(杜勇). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2014, 33(6): 327
- [10] Liu Weidong(刘伟东), Liu Zhilin(刘志林), Qu Hua(屈华) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2002, 38(10): 1037
- [11] Liu Weidong(刘伟东), Liu Zhilin(刘志林), Qu Hua(屈华). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(11): 902

Effects of Zn/Mg Ratio on Aging-Precipitation Sequence of Al-Zn-Mg Alloys

Qu Hua, Liu Weidong, Zhang Xu, Zhao Xu

(Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

Abstract: The age-hardening behaviors of Al-6.2Zn-2.3Mg and Al-5.0Zn-3.0Mg alloys after solution treatment at 470 °C for 2 h, and aging treatment at 120 °C were studied by hardness measurement. The valence electron structure of the alloy matrix was calculated, and the micro-mechanism of the formation of atomic clusters in the matrix during the solid solution and initial aging was studied. Then the effect of Zn/Mg ratio on precipitation sequence of the Al-Zn-Mg alloy was analyzed. Results show that the age-hardening behavior of the Al-6.2Zn-2.3Mg alloy exhibits an obvious two-peak characteristic because the solid solution α -Al-Zn-Mg preferentially formed in the initial aging process provides the conditions only for the formation of GP zone of η precipitation sequence. However, the two solid solutions α -Al-Zn-Mg and α -Al-Mg-Zn-Mg-Al formed during the initial aging of Al-5.0Zn-3.0Mg alloy provide the conditions for the GP zone formation of the precipitation sequence of η and T , respectively. Therefore the two precipitation sequences, which have many differences in the aging progress, transforming time, strengthening phase precipitation and strengthening effects, start simultaneously during aging, so the age-hardening behavior of Al-5.0Zn-3.0Mg alloy does not show obvious two-peak characteristics.

Key words: Al-Zn-Mg alloys; aging sequence; EET theory; valence electron structure

Corresponding author: Qu Hua, Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, P. R. China, Tel: 0086-416-4605144, E-mail: liutongzi@sina.com