

## Cu 对 6082Al-Mg-Si 合金时效初期析出相的影响

金 曼, 邵光杰

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

**摘 要:** 采用透射电镜及三维原子探针研究元素 Cu 对 6082Al-Mg-Si 合金 170 °C 时效初期 GP 区的影响。研究结果表明: 添加元素 Cu 的 Al-Mg-Si 合金经 170 °C 时效 30 min 后在合金中形成了大量由 Mg、Si 和 Cu 3 种元素组成的 GP 区, 元素 Cu 的存在促进了合金时效初期 GP 区的形成, 但并没有改变 GP 区中 Mg 和 Si 的摩尔比, Cu 原子存在的 GP 区中 Mg 和 Si 的摩尔比仍然接近 1。添加元素 Cu 的合金经 170 °C 时效 30 min 后, 合金中还出现短针状的预  $\beta''$  相。

**关键词:** Cu; Al-Mg-Si 合金; GP 区; 三维原子探针; 析出相

**中图分类号:** TG 146.2

**文献标识码:** A

## Effect of Cu addition on precipitation phases at early stage in 6082 Al-Mg-Si alloy aged

JIN Man, SHAO Guang-jie

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

**Abstract:** The effect of Cu addition on the GP zones of 6082Al-Mg-Si alloy during the early stage of ageing at 170 °C was investigated by transmission electron microscope(TEM) and three-dimensional atom probe (3DAP). The results show a great deal of GP zones including Mg, Si and Cu atoms form in the alloy with 0.6%Cu, which is aged at 170 °C for 30 min. The addition of Cu accelerates the forming of GP zones, but it does not change the mole ratio of Mg and Si in GP zone and the mole ratio of the GP zones is still close to 1. The shot needle-shaped pre- $\beta''$  precipitation appears in the alloy after Cu is aged at 170 °C for 30 min.

**Key words:** Cu; Al-Mg-Si alloy; GP zone; three-dimensional atom probe; precipitation phase

随着航空及汽车工业的迅速发展, 开发出高性能铝合金材料是十分必要的。以前的一系列研究表明<sup>[1-5]</sup>, 在 Al-Mg-Si 合金中添加元素 Cu 可以提高该合金的力学性能, 尤其是其延展性。早期的研究大多数都集中在对含 Cu Al-Mg-Si 合金中  $Q'$  析出相的晶体结构及其成分的研究<sup>[1, 6-8]</sup>。MIAO 等<sup>[6]</sup>提出在添加了 0.07% Cu 的 6022 合金中的析出顺序为 SSSS→GP 区→针形  $\beta''$  相→圆形  $\beta'$  和板条形  $Q' \rightarrow \beta + \text{Si}$ , 而在含 0.91% Cu 的 6022 合金中的析出顺序为 SSSS→GP 区→针形  $\beta''$  相→板条形  $Q' \rightarrow Q + \text{Si}$ 。REZA 等<sup>[9]</sup>研究了预变形对 6022Al-

Mg-Si 合金亚稳析出相的影响, 析出顺序为 Clusters/GP zones→ $\beta' + Q' \rightarrow Q'$ <sup>[9]</sup>。

尽管人们对添加元素 Cu 合金中析出相的结构、成分及性能都进行了一系列研究, 但仍然有许多问题没有进行深入研究和探讨, 例如元素 Cu 是如何影响 Al-Mg-Si 合金中 GP 区及强化相粒子的形成等问题还有待进一步研究。基于这些问题, 本文作者重点研究了微量元素 Cu 对 6082Al-Mg-Si 合金时效初期 GP 区的形成及微观组织变化的影响, 并将透射电镜及三维原子探针(3DAP)结果结合起来就元素 Cu 对 Al-Mg-Si

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(50801044); 上海大学创新基金资助项目; 上海高校选拔培养优秀青年教师科研专项基金资助项目

**收稿日期:** 2008-05-05; **修订日期:** 2008-09-22

**通讯作者:** 金 曼, 博士; 电话: 021-56332127; E-mail: jinman919@shu.edu.cn

合金时效过程中富 Cu 原子团簇的形成及长大进行了探讨。三维原子探针能够以近原子尺度的分辨率来描绘出单个原子在真实空间的分布情况<sup>[8, 10]</sup>, 因此, 采用这项技术能够得到粒子密度、成分及微小粒子形态的准确信息<sup>[10]</sup>。

## 1 实验

实验所用合金成分如表 1 所列。将合金试样在 530 °C 固溶处理 1 h, 水淬后在 170 °C 时效 30 min。微观组织采用 JEM-2010F 透射电子显微镜进行观察, 透射电镜薄膜样品采用电解双喷的方法制备, 并用精密离子减薄仪对薄膜进行清洗和进一步减薄, 电解双喷所用电解液为 5% KClO<sub>4</sub> 和 95% 酒精, 电解温度为 -20 °C, 透射电镜工作电压为 160 kV。三维原子探针样品采用电解抛光的方法制备, 电解液为 20% KClO<sub>4</sub> 和 80% 醋酸, 电解温度为室温, 三维原子探针实验在超高真空条件下进行, 实验温度为 -248 °C, 工作脉冲电压比( $U_p/U_{dc}$ )为 20%。有关三维原子探针样品的制备及检测技术可以参考文献[11-12]。

表 1 实验所用合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of alloys used in experiment (mass fraction, %)

| Alloy | Mg   | Si   | Mn   | Cu   | Fe   | Ti    | Zn    | Cr    | Al   |
|-------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|------|
| 1     | 0.72 | 1.20 | 0.75 | —    | 0.16 | 0.031 | 0.019 | 0.011 | Bal. |
| 2     | 0.73 | 1.20 | 0.75 | 0.60 | 0.16 | 0.031 | 0.016 | 0.013 | Bal. |

## 2 结果与分析

### 2.1 2 种合金时效初期微观组织的比较

添加 0.6% Cu 与未添加 Cu 的合金经 170 °C 时效 30 min 后的明场电镜照片及[001]方向选区的衍射斑点如图 1 所示。

对于添加元素 Cu 的合金, 从电镜照片中可以看出, 在合金基体中分布十分细小的析出相粒子, 这些粒子没有确定的形状, 尺寸为 2~3 nm。从衍射照片中也没有显示出沿[001]方向有额外的辉纹出现, 这表明此时合金中的析出物是与基体完全共格的, 且没有确定的结构。根据以前的研究结果<sup>[7]</sup>, 可以确定此时合金中主要的析出相是 GP 区的。对于没有添加合金元素 Cu 的 Al-Mg-Si 合金, 从电镜照片可看出有少许溶

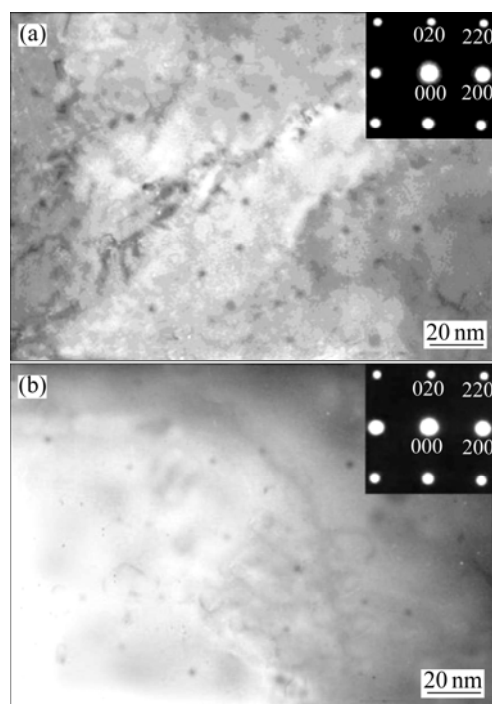


图 1 Al-Mg-Si-0.6%Cu(a)及 Al-Mg-Si(b)经 170 °C 时效 30 min 后的 TEM 像及选区衍射斑点(电子束平行于[001])

Fig.1 TEM images of bright field and elect diffraction patterns of corresponding selected area of Al-Mg-Si-0.6%Cu(a) and Al-Mg-Si(b) alloys (Electron beam parallel to [001])

质团簇存在的迹象。GP 区是有序的溶质原子富集区, 厚度约为大概为 1 个或几个原子层。细小弥散的 GP 区或溶质团簇是通过溶质原子的短程作用形成的。MURAYAMA 等认为<sup>[13]</sup>, 溶质团簇和 GP 区本质上是相同的, 区别在于尺寸和溶质的浓度。GP 区的尺寸比溶质团簇的大, 溶质浓度高, 且在透射电镜照片中能够产生衬度。以前的研究表明, 在 Al-Si 及 Al-Mg-Si 合金中所形成的 GP 区通常都是圆形的<sup>[13-14]</sup>, 在 Al-Cu 合金中所形成的 GP 区是盘形的<sup>[15-17]</sup>。MURAYAMA 等<sup>[13]</sup>对 Al-Mg-Si 合金也应用三维原子探针研究 GP 区及析出相  $\beta''$  和  $\beta'$  相的成分<sup>[13]</sup>, 但目前应用 3DAP 来研究添加元素 Cu 对 Al-Mg-Si 合金中形成的 GP 区及析出相的影响还不多见。为了更好地就元素 Cu 对 Al-Mg-Si 合金时效早期的析出相粒子的形态、成分、尺寸及浓度等进行深入了解, 本研究利用三维原子探针对含 0.6% Cu 与未含 Cu 合金时效初期合金中原子团簇进行分析。

### 2.2 2 种合金时效初期 3DAP 结果的比较

图 2 所示为 Al-Mg-Si 合金经 170 °C 时效 30 min 后合金中的 Mg 和 Si 原子的 3DAP 元素图以及相应的 Mg 和 Si 元素的整体浓度一梯度图。在图中, 每个点

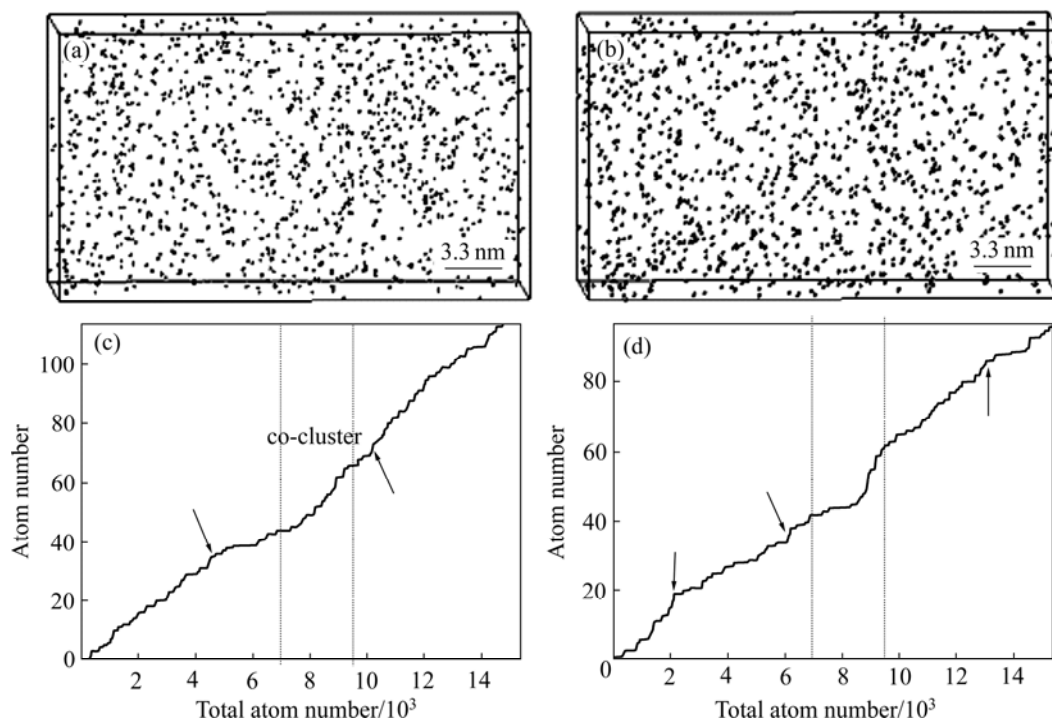


图 2 Al-Mg-Si 合金经 170 °C 时效 30min 后合金中 Mg(a)和 Si(b)原子的 3DAP 元素图以及 Mg(c)和 Si(d)原子的整体成分-深度图

**Fig.2** 3DAP elemental mappings of Mg(a) and Si(b) atoms and integrated concentration-depth curves of Mg(c) and Si(d) obtained from Al-Mg-Si alloy aged for 30 min at 170 °C

代表单个原子的位置, 这些原子尺寸选择主要是以清晰为主, 没有任何物理意义, 并与实际的原子尺寸没有关系。从图 2(a)和(b)中很难判断是否有 Mg 原子和 Si 原子的团簇存在, 从三维原子探针元素分布图中不能明显看出此时合金中是否存在溶质团簇, 但可以通过绘制元素的成分-深度图的方法, 并根据区域成分的改变来判断此时在合金基体中是否存在 Mg 原子和 Si 原子的团聚。其中: 横坐标代表所探测到的溶质原子数量, 同时也与探测的深度相对应, 纵坐标代表探测到的原子总数, 因此, 曲线的斜率就代表合金的区域成分。

从图 2(c)和(d)可以看出, 在 Mg 和 Si 的梯度图中都存在曲线斜率的变化, 说明合金中存在单独的 Mg 和 Si 原子团簇, 同时, 从图 2(c)和(d)中 2 条虚线之间的区域也可以发现, 合金中存在 Mg 和 Si 原子的联合团簇。在 Mg 和 Si 原子的联合团簇中, 检测到的 Mg 原子和 Si 原子的数量分别是 25 和 20, 因此, 此时 GP 中 Mg 和 Si 的摩尔比接近于 1。

图 3 所示为 Al-Mg-Si-0.6%Cu 合金经 170 °C 时效 30 min 后合金中的 Mg、Si 和 Cu 原子的 3DAP 元素图。

从图 3 中 Mg、Si 和 Cu 元素分布图可看出, 此时

合金中的原子富集区域可以分为 3 种类型: 第 1 种是尺寸较小, 原子聚集密度也较低的区域, 这种区域在合金基体中出现的数量较少, 如图 3 中小圆圈所示区域, 在相应的 Cu 元素分布图中, 在该区域 Cu 原子的聚集并不是十分明显; 第 2 种是原子聚集密度较大的圆形 GP 区, 如图 3 中区域 1 和区域 2 所示区域, 在 Cu 元素分布图中与这些区域对应的地方有比较明显的 Cu 原子偏聚, 这些区域尺寸为 3~4 nm, 这种区域在合金基体中出现数量很多; 第 3 种是短针形的析出区域中, 如图 3 中区域 3 所示。在这些区域, Mg、Si 和 Cu 原子有明显的聚集, 根据粒子的形态可以认为, 这些粒子是  $\beta''$  形成的最初阶段, 也可以叫做预  $\beta''$ , 说明经 170 °C 时效 30 min 后, 在添加元素 Cu 的合金中有个别 GP 区已经开始向  $\beta''$  析出相转变。由于此时合金中这种预  $\beta''$  相数量少且还没有确定的晶体结构, 因此, 在衍射花样中没有显示出额外的衍射条纹。

通过对三维原子探针的分析可以认为, 添加合金元素 Cu 后, 在时效初期 Cu 原子与 Mg 和 Si 原子发生了聚集, 只是由于 Mg 和 Si 原子与空位的结合能较大, 扩散速度快, 在溶质团簇或 GP 中的含量较高, 而 Cu 原子由于与空位的结合能较低, 在铝基体中的

扩散速度较慢, 因此, 在最初形成的 GP 区或原子团簇中比 Mg 和 Si 原子所占的比例低。为确定在 Al-Mg-Si-0.6%Cu 合金所形成团簇中各种元素的含

量, 对图 3 中有代表性的几个区域进行分析。

图 3 中区域 1 和 2 的放大图及成分-距离分布图如图 4(a)和(b)所示。

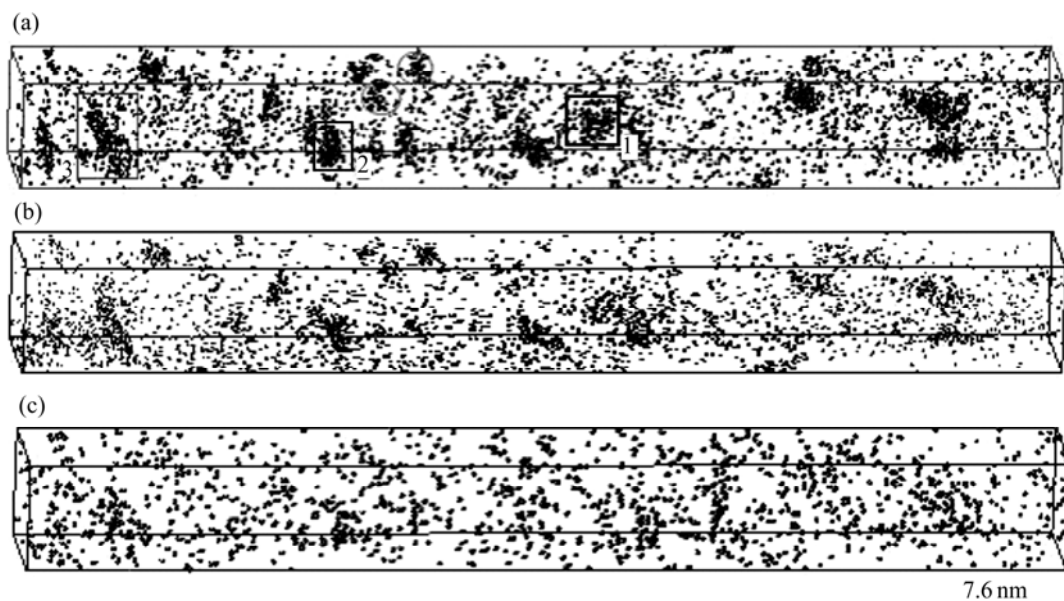


图 3 Al-Mg-Si-0.6%Cu 合金经 170 °C 时效 30 min 后合金中 Mg、Si 和 Cu 的 3DAP 元素分布图

Fig.3 3DAP elemental mappings of Mg(a), Si(b) and Cu(c) in Al-Mg-Si-0.6%Cu alloy aged 170 °C for 30 min

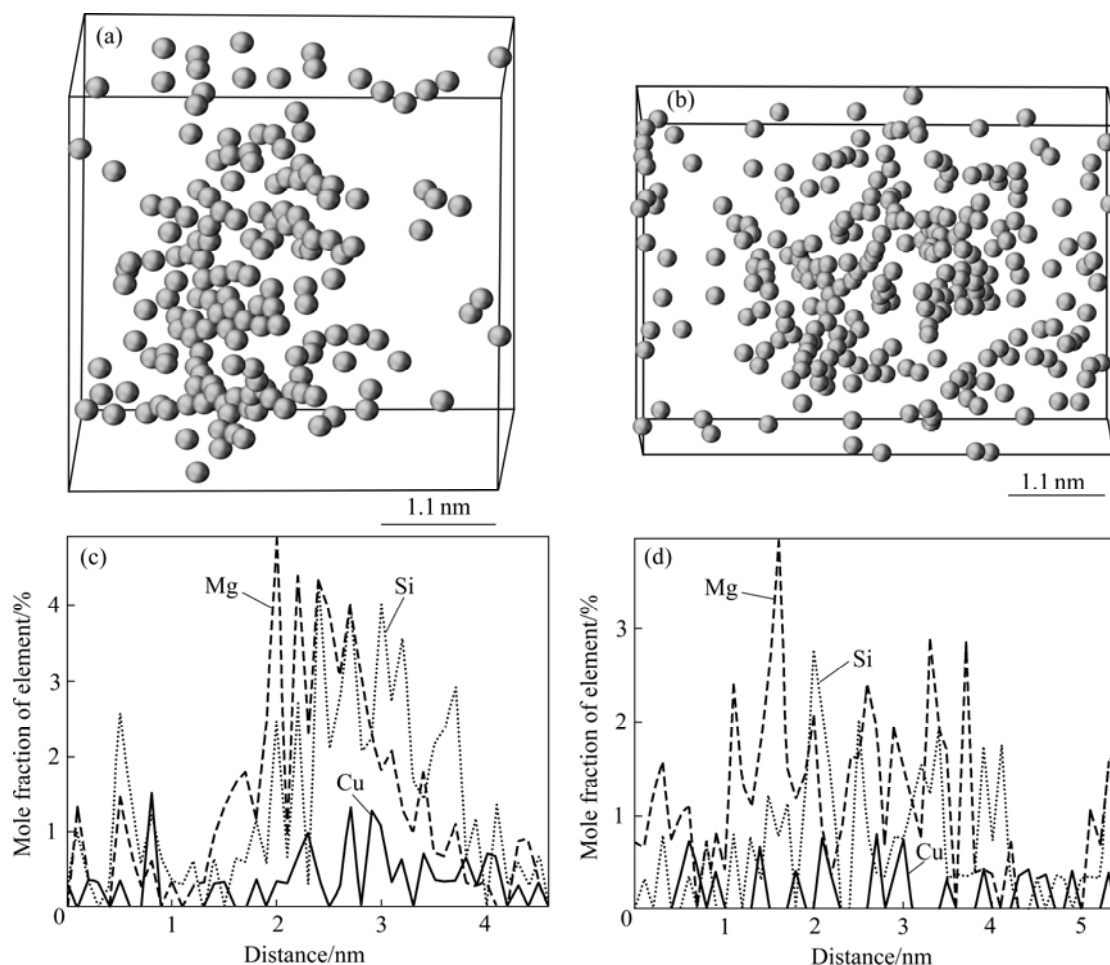


图 4 区域 1 和 2 所示图及相应元素的成分—距离曲线

Fig.4 Magnified mappings of areas 1(a) and 2(b) and composition—distance curves of corresponding elements(c) and (d)

从图 4 可以看出, 虽然 GP 区的大小有差别, 成分也略有变化, 但此时每个 GP 中的 Mg 和 Si 的摩尔比都接近于 1。另外, 图 3 所示的小圆圈区域中 Mg 和 Si 摩尔比也是接近 1。这就说明虽然元素 Cu 扩散进入了 Mg 和 Si 原子团簇, 但它的存在并没有改变 GP 区中 Mg 和 Si 的摩尔比。MURAY 等<sup>[8]</sup>采用三维原子探针研究了 0.4%Cu 对 Al-Mg-Si 合金经过 70 °C 预时效再经 175 °C 时效 30 min 后形成的 GP 区的成分, 发现 Cu 原子并没有进入到 GP 区中, 且对 GP 区的化学成分没有影响。在本研究中发现合金经过 170 °C 时效 30 min 后形成的 GP 区中包含明显的 Cu 原子偏聚, Cu 原子存在的 GP 区中 Mg 和 Si 的摩尔比仍然接近 1。

图 5 所示为图 3 中区域 3 所表示的短针状析出物放大图及相应元素的成分-距离曲线。图中黑点代表 Al 原子。从图 5 可看出, Al 原子在基体的(100)面堆

积。这表明 3DAP 在[100]深度方向上可以达到原子尺度的分辨率。在基体的(100)面上, 合金中的 Mg、Si 和 Cu 原子聚集形成了细小的短针形状析出物。从该粒子的成分-距离曲线中可以看出, 这种细小的针状析出相中 Mg 原子的含量比 Si 原子有所增加, 同时, 合金中 Cu 原子的含量也比 GP 区中的含量有所增加。

通过对含 0.6% Cu 与未含 Cu 合金时效早期微观组织观察发现, 添加 0.6% Cu 后, 在时效早期形成了 Mg-Si-Cu 联合原子团簇/GP 区, 且析出物的密度较高。随着时效时间的延长, 这些团簇中 Mg、Si 和 Cu 原子的浓度会逐渐增加, 并逐步演变成更加稳定的析出相。对未含 Cu 的 Al-Mg-Si 合金时效初期研究发现, 主要形成的是 Mg 和 Si 的联合团簇, 团簇尺寸小, 肉眼无法分辨。这些结果表明: 添加元素 Cu 可以促进合金在时效过程中原子团簇和 GP 区的形成, 从而促进合金中强化相粒子的析出进程。

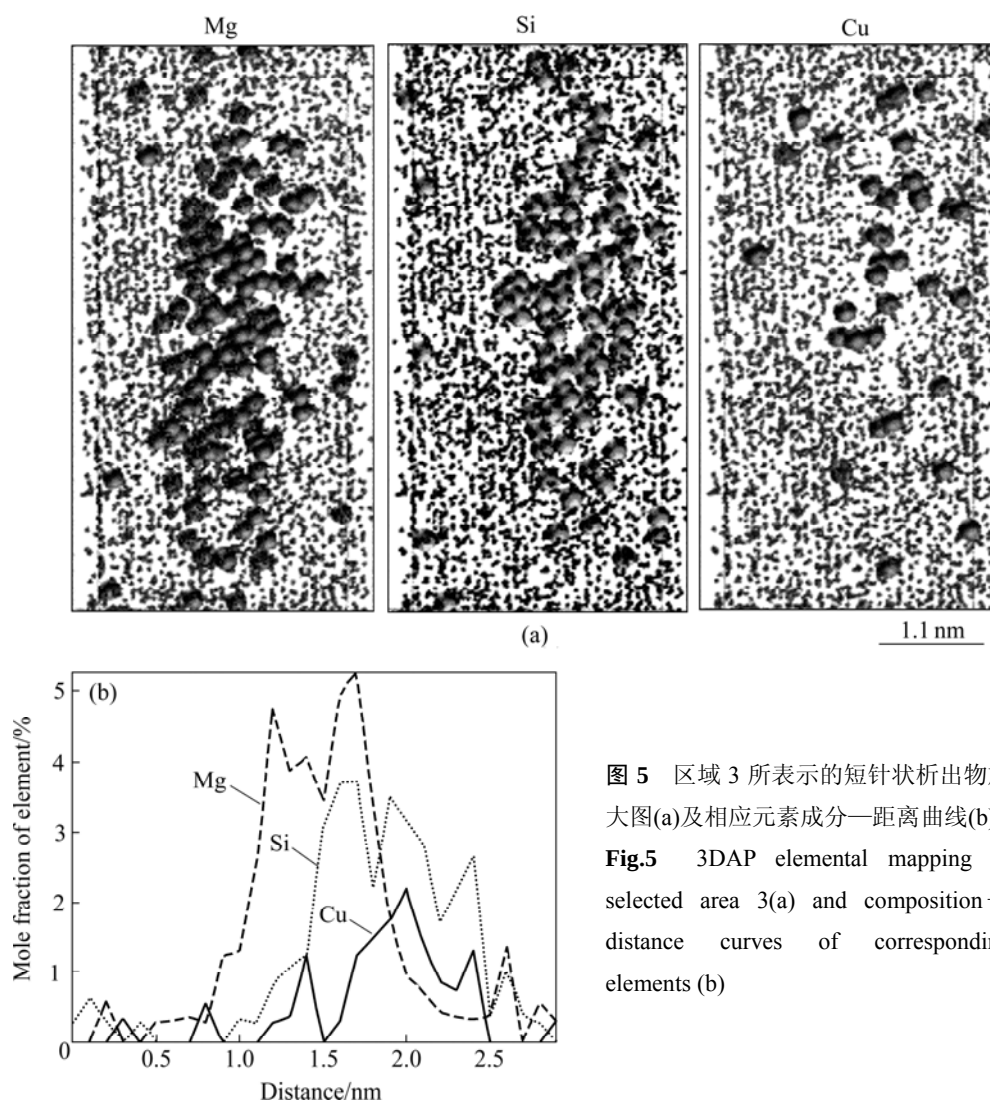


图 5 区域 3 所表示的短针状析出物放大图(a)及相应元素成分-距离曲线(b)

Fig.5 3DAP elemental mapping of selected area 3(a) and composition—distance curves of corresponding elements (b)

### 3 讨论

目前,对于时效硬化型的 Al-Mg-Si 合金普遍接受的析出过程是<sup>[18-19]</sup>: 过饱和固溶体→原子团簇→GP 区→ $\beta''$ → $\beta'/B'$ → $\beta$  稳定相。过饱和固溶体转变成 GP 区或原子团簇的过程是一个比较复杂的过程。根据 EDWARDS 等<sup>[20]</sup>的研究认为,该阶段合金中可能存在 Mg 原子团簇、Si 原子团簇和 Mg-Si 联合团簇 3 种类型的原子聚集区域。但由于这些团簇的尺寸都非常小,因此,对于时效初期原子团簇的形成过程还不是十分清楚。三维原子探针技术可以给出三维空间内不同元素原子的分布图,应用三维原子探针就可以对合金时效初期析出的原子团簇或 GP 区进行进一步的研究和了解。

通过对透射电镜及三维原子探针的分析可知,经 170 °C 时效 30 min 后,添加 0.6%Cu 的合金中出现了十分明显的圆形 GP 区,有些 GP 区已经开始向  $\beta''$  相转变,而在未添加元素 Cu 的 Al-Mg-Si 合金中仅仅出现了不是十分明显的原子团簇。添加合金元素 Cu 后增加了合金中 GP 区的形核位置,同时也大大提高了合金的时效硬化速度,加快了合金从 GP 区向  $\beta''$  相的转变过程。从图 3 还可看出,添加 0.6%Cu 合金在时效早期生成的圆形 GP 区中除了含有 Mg 和 Si 原子外,都包含一定量的 Cu 原子。且含 Cu 合金中 GP 区的数量比未含 Cu 合金的数量明显增加。另外,在没有添加元素 Cu 的合金中时效 30 min 还未看到明显的 GP 区出现,这也表明添加合金元素 Cu 促进了合金中原子团簇及 GP 区的形成。通过对含 Cu 合金经 170 °C 时效 30 min 的 3DAP 分析可知,尺寸较小的圆形 GP 区中含 2.3% Mg、2.0% Si 及 0.8% Cu 原子,尺寸较大的圆形 GP 区中含 4.2% Mg、4.0% Si 及 1.0% Cu 原子。还可以看出,添加元素 Cu 的合金所形成的 GP 区中 Mg 和 Si 的摩尔比仍然接近于 1。这个结果表明,虽然 Cu 原子出现在 GP 区中,但 GP 中 Mg 和 Si 的摩尔比与含过剩 Si 的三元 Al-Mg-Si 中的摩尔比是相同的。

微量合金元素对合金析出相的形核析出过程的影响可以从溶质原子间的相互作用以及溶质原子与空位间的相互作用等方面进行分析。溶质原子与空位的相互作用可以通过溶质原子与空位结合能进行判断<sup>[21]</sup>。合金元素在时效过程中的作用与空位的相互作用密切相关。资料显示, Mg 与空位的结合能为 0.19 eV<sup>[22]</sup>, Cu 与空位的结合能为 0.13 eV<sup>[23]</sup>。而根据报道, Si 原子和空位有很大的结合能, Si 与空位的结合能高于

Mg 和 Cu 的结合能<sup>[12]</sup>。由此可见,在合金中 Mg、Si 与空位的结合能都明显高于 Cu 与空位的结合能。元素 Cu 与空位的结合能虽然不如 Mg 和 Si 的结合能高,但根据 SATO 等<sup>[24]</sup>所给出的含不同微量合金元素 Al-Mg-Si 合金的次序参数图(见图 6)可看出, Si-Cu 及 Mg-Cu 的相互作用是非常强的。在这个次序参数图中,次序参数越低,则表明该原子对越容易形成,它们间的相互作用强烈。因此,在添加元素 Cu 的 Al-Mg-Si 合金时效初期, Mg 原子和 Si 原子具由于与空位较强的结合作用而形成 GP 区,同时,由于 Cu 原子与 Mg 原子和 Si 原子有强烈的相互作用而与它们结合在一起,因此,在合金基体中形成了 Cu/Mg/Si 复合团簇,这些复合团簇的形成可以做为 GP 区优先形核的位置,结果加速形成了细小及高密度的团簇和 GP 区。另外,由于 Si 原子的半径(0.131 6 nm)和 Mg 原子半径(0.160 2 nm)都比 Al 原子半径(0.143 2 nm)大,因此,以 Mg 和 Si 原子为偏聚主体的团簇就会对周围合金基体产生体积压缩应力。但只有 4% 的应力可以通过空位进行松弛<sup>[12]</sup>,相对原子体积较小的 Cu 原子就会被吸引到 Mg 和 Si 原子偏聚团和基体的交界处来松弛剩余的应力,从而使系统能量降低。Mg 和 Si 原子偏聚团附近的这种 Cu 原子和空位的偏聚就会为析出相的均匀形核提供有利的地点,并加快合金的时效强化过程。

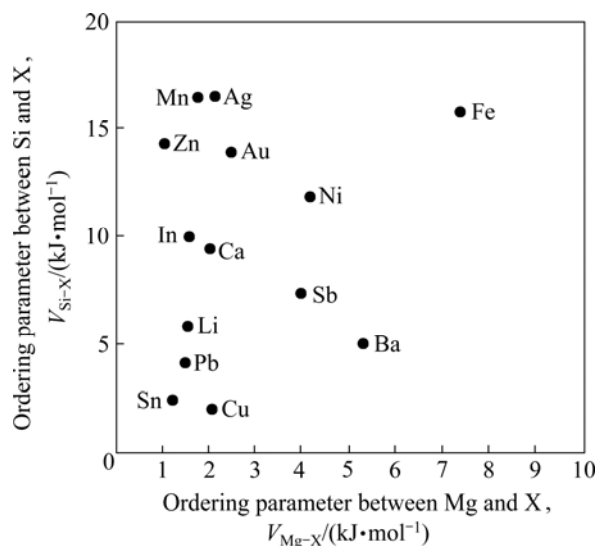


图 6 含微量合金元素 Al-Mg-Si 合金的次序参数图

Fig.6 Ordering parameter map(OP map) for microalloying elements

由于溶质原子与空位间结合能的差异,合金中的 Mg 和 Si 元素与空位有很大的结合能,因此,在淬火过程中或淬火后使大部分过剩的空位塌陷,使得合金中的 Mg 和 Si 能够捕获淬火后保留下来的大量空位,

导致 Cu-空位对密度显著降低, 随后, 由于空位被 Mg 和 Si 原子捕获, 空位密度降低使得 Cu 原子的迁移能力下降, 在时效过程中 Cu 原子的扩散速度大大降低, 因此, 在合金时效早期所形成的 GP 区中元素 Cu 的含量比较低。

## 4 结论

1) 未添加元素 Cu 的合金经 170 °C 时效 30 min 时仅有原子团簇形成, 而在添加 0.6% Cu 的合金中则形成了大量由 Mg、Si 和 Cu 3 种元素组成的 GP 区, 该 GP 区包含合金元素 Cu。

2) 元素 Cu 的存在促进了合金时效初期 GP 区的形成, 但并没有改变 GP 区中 Mg 和 Si 的摩尔比, GP 区中 Mg 和 Si 的摩尔比接近于 1。

3) 添加元素 Cu 的合金经 170 °C 时效 30 min 后除了大量富 Cu 原子团簇的形成外, 合金中还出现短针状的预  $\beta''$  相。

## REFERENCES

- [1] MATSUDA K, UETANI Y, SATO T, IKENO S. Metastable phases in an Al-Mg-Si alloy containing Copper[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, 32(6): 1293–1299.
- [2] IKENO S, MATSUDA K, NAKAJIMA K, RENGAKUJI S, UETANI Y. Effect of copper addition on localized deformation near grain boundaries in an Al-1.0 mass%Mg<sub>2</sub>Si alloy[J]. *J Jpn Inst Light Met*, 1998, 48(5): 207–211.
- [3] CHATTERJEE D K, ENTWISTLE M K. Study of the effect of magnesium loss and of the addition of copper on the ageing of aluminium-magnesium-silicon alloys[J]. *J Jpn Inst Light Met*, 1973, 101: 53–59.
- [4] LIVAK R J. Effects of copper and chromium on the aging response of dilute Al-Mg-Si alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1982, 13(7): 1318–1321.
- [5] MATSUDA K, TEGURI D, UETANI Y, SATO T, IKENO S. Cu-segregation at the  $Q'/\alpha$ -Al interface in Al-Mg-Si-Cu alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2002, 47(12): 833–837.
- [6] MIAO W F, LAUGHLIN D E. Effects of Cu content and presaging on precipitation characteristics in aluminum alloy 6022[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, 31(2): 361–371.
- [7] WANG X, POOLE W J, EWMAEILI S, LLOYD D J, EMBURY J D. Precipitation strengthening of the aluminum alloy AA6111[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, 34(12): 2913–2924.
- [8] MURAY M, HONO K, MIAO W F, LAUGHLIN D E. 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(2): 239–246.
- [9] REZA S, YASSAR, D, FIELD P, WEILAND H. The effect of predeformation on the  $\beta$  double prime and  $\beta$  prime precipitates and the role of Q prime phase in an Al-Mg-Si alloy; AA6022[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53(3): 299–303.
- [10] MURAYMA M, HONO K. Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al-Mg-Si alloys[J]. *Acta Mater*, 1999, 47(5): 1537–1548.
- [11] MILLER M K, CERESO A, HETHERINGTON M G, SMITH G D W. Atom probe field ion microscopy[M]. Oxford: Oxford University Press, 1996: 12–14.
- [12] MILLER M K. Atom probe tomography: analysis at the atomic level[M]. New York: Kluwer Academic, 2000: 35–36.
- [13] MURAYAMA M, HONO K, SAGA M, KIKUCHI M. Atom probe studied on the early stages of precipitation in Al-Mg-Si alloys[J]. *Mater Sci Eng*, 1998, A250(1): 127–132.
- [14] SMITH W F. Effect of reversion treatments on precipitation mechanisms in an Al-1.35at.% Mg<sub>2</sub>Si alloy[J]. *Metall Trans*, 1973, 4(10): 2435–2440.
- [15] HAEFFNER D R, COHEN J B. Structure of G.P. zones in an Al-Cu-Zn alloy[J]. *Acta Metall*, 1992, 40(4): 831–834.
- [16] MUKHOPADHYAY A K, YANG Q B, SINGH S R. Influence of zirconium on the early stages of aging of a ternary Al-Zn-Mg alloy[J]. *Acta Metall*, 1994, 42(8): 3083–3091.
- [17] KARLIK M, JOUFFREY B. High resolution electron microscopy study of Guinier-Preston (GP1) zones in Al-Cu based alloys[J]. *Acta Mater*, 1997, 45(8): 3251–3263.
- [18] MARIOARA C D, ANDERSEN S J, JANSEN J, ZANDBERGEN H W. The influence of temperature and storage time at RT on nucleation of the B'' phase in a 6082 Al-Mg-Si alloy[J]. *Acta Mater*, 2003, 51(3): 789–785.
- [19] MURAYAMA M, HONO K, SAGA M, KIKUCHI M. Atom probe studied on the early stages of precipitation in Al-Mg-Si alloys[J]. *Mater Sci Eng*, 1998, A250(1): 127–132.
- [20] EDWARDS G A, STILIER K, DUNLOP G L, COUPER M J. The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys[J]. *Acta Mater*, 1998, 46(11): 3893–3904.
- [21] 陈志国. 微合金化铝合金的微观组织演变与性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004: 131.  
CHEN Zhi-guo. Microstructural evolution and properties in microalloyed aluminium alloys[D]. Changsha: Central South University, 2004: 131.
- [22] HIROSAWA S, SATO T, KAMIO A. Effects of Mg addition on the kinetics of low-temperature precipitation in Al-Li-Cu-Ag-Zr alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 1998, 242(1/2): 195–201.
- [23] WEI B C, CHEN C Q, HUANG Z, ZHANG Y G. Aging behavior of Li containing Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 2000, 280(1): 161–167.
- [24] SATO T, HIROSAWA S, HIROSE K, MAEAGUCHI T. Roles of microalloying elements on the cluster formation in the initial stage of phase decomposition of Al-based alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, 34(12): 2743–2755.

(编辑 李艳红)