文章编号: 1004-0609(2011)07-1504-09

Ag 对 Al-Cu-Mg 合金 Ω 相析出行为的影响

蔡金伶, 易丹青, 王宏伟, 王 斌

(中南大学 材料科学与工程学院,长沙,410083)

摘 要:用硬度测试、差热分析(DSC)以及透射电镜(TEM)研究 Al-Cu-Mg-(Ag)合金时效过程中组织和性能的演变; 根据不同升温速率的 DSC 曲线,采用 Kissinger 法计算 Ω 相和 θ'相的激活能,探讨 Ag 对 Al-Cu-Mg 合金 Ω 相和 θ' 相析出行为的影响。结果表明: Al-Cu-Mg 合金经 185 ℃时效后,时效硬化曲线呈双阶段硬化特征,生成少量 Ω 相;添加 Ag 后,合金的时效硬化能力显著提高,经 170、185 和 200 ℃时效时,对应的峰值时效时间分别为 10、 5 和 2 h,峰值硬度随着时效温度的升高而下降; Ag 能促进 Ω 相析出,使 θ'相的激活能提高,从而抑制 θ'相的 析出。

关键词: Al-Cu-Mg-(Ag)合金; Ω相; 析出行为; 微观组织; 激活能 中图分类号: TG146.2 **文献标志码**: A

Effect of Ag on precipitation behavior of $\boldsymbol{\Omega}$ phase in Al-Cu-Mg alloy

CAI Jin-ling, YI Dan-qing, WANG Hong-wei, WANG Bin

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effect of Ag on the microstructure and mechanical properties of Al-Cu-Mg-(Ag) alloy during artificial aging was studied by Vickers hardness measurement, differential scanning calorimetry (DSC) and transmission electron microscopy (TEM). The analysis of DSC curves at various heating rates was carried out to evaluate the activation energies of Ω and θ' phases by Kissinger method. The effect of Ag on the precipitation behavior of Ω and θ' phases in Al-Cu-Mg alloy was investigated. The results show that the aging hardening curve of Al-Cu-Mg alloys is of two-stage hardening at 185 °C with a small amount of Ω phase precipitated. When Ag is added to Al-Cu-Mg alloy, the aging hardening ability is greatly improved. The aging time of Al-Cu-Mg-Ag alloy corresponding to the peak value of hardening is 10, 5 and 2 h, respectively, when the alloy is aged at 170, 185 and 200 °C, while the peak hardness decreases with the increase of the aging temperature. The addition of Ag in Al-Cu-Mg alloy promotes the formation of Ω phase and increases the activation energy of θ' phase, resulting in the suppression precipitation of θ' phase.

Key words: Al-Cu-Mg-(Ag) alloy; Q phase; precipitation behavior; microstructure; activation energy

Al-Cu-Mg 系铝合金属于热处理可强化型合金,具 有良好的综合性能,被广泛地应用于航空航天等领域。 该合金适合在室温环境下使用,而当用于飞机结构材 料时,由于飞机在空中飞行时与空气发生摩擦,使飞 机表面温度上升,当温度超过 100 ℃时,强化相(θ'或 S)急剧粗化而使性能显著下降,严重影响该合金的实 际应用。 20 世纪 80 年代,POLMEAR 和 COUPER^[1] 及 POLMEAR 和 CHESTER^[2]研究发现,向位于 (*α*+*θ*+*S*)或(*α*+*θ*)相区高 Cu/Mg 比的 Al-Cu-Mg 合金中 加入微量 Ag 能使合金析出一种新的时效强化相 Ω。 该析出相在较高的温度下(≤200 ℃)具有优异的抗粗 化性能^[3],可显著改善合金的高温力学性能和抗蠕变 性能^[4-5]。

各国研究者对Al-Cu-Mg-Ag合金微观组织的研究 主要集中在 *Q*相的化学成分和晶体结构,时效初期, *Q*相的形核机理、微观组织演变以及 *Q*相的高温析出

基金项目:国家重点基础研究发展计划资助项目(2005CB623705);中国铝业公司科技发展基金资助项目(CHALCO-2007-KJ-09) 收稿日期:2010-08-25;修订日期:2010-11-22

通信作者: 易丹青, 教授, 博士; 电话: 0731-88830263; E-mail: danqing@mail.csu.edu.cn

行为^[6]。CHANG 和 HOWE^[7]研究表明, Ω 相是平衡 相 θ 相的一种过渡相,其化学组成与 θ -Al₂Cu相同。 随后, HONO 等^[8]用原子探针场离子显微镜(APFIM) 证实 Ω 相的成分与 Al₂Cu 接近,同时发现 Ag 和 Mg 在 α/Ω 界面富集。研究者们对 Ω 相的晶体结构提出种 种设想,有单斜结构^[9]、六方结构^[10]及正交结构^[11-12], 其中, 被广泛接受的是面心正交结构(空间群为 Fmmm, a=0.496 0 nm, b=0.859 0 nm, c=0.848 0 nm^[13])。由于缺乏实验依据以及存在广泛的争议,许 多研究者对时效初期Ω相的形核机理和微观组织演化 提出各自的理论。TAYLER 等^[14]、COUSLAND 和 TATE^[15]以及 ABIS^[16]等分别提出以 Mg₃Ag、MgAg 和 Ω '为先驱相的形核理论,这些都是以先驱相为形核核 心的不均匀形核。HONO 等^[8]和 RINGER 等^[17]分别研 究 Al-Cu-Mg-Ag 在 130 和 180 ℃时效初期析出相的演 化过程,认为时效时并无先驱相,而 Ag-Mg 共聚原子 团为 Ω 相的析出提供了有利的形核位置。

近期 BAKAVOS 等^[18]研究发现,高 Cu/Mg 比的 Al-Cu-Mg 合金在 T8 态时,有少量 Ω 相析出。宋旼 等^[19-20]从热力学角度分析合金不需要 Ag 存在,只需 要有 Mg 即可在基体的{111}_α面上形成 GP 区,且在 随后的时效过程中逐渐演变为 Ω 相。

然而,关于 Ag 对 Al-Cu-Mg 合金中 Ω 相和 θ'相 时效析出激活能的影响尚未见报道,为此,本文作者 利用差热分析(DSC)法研究 Ag 对 Al-Cu-Mg 合金中 Ω 相和 θ'相析出激活能的影响,并结合硬度法和 TEM 观 察对其时效析出行为进行分析。

1 实验

用铸锭冶金法制备合金 A 和 B,其化学成分列于 表 1。合金铸锭经(420 ℃,6h)+(515 ℃,18h)均匀化 处理、铣面、热轧及中间退火后,冷轧成 2.16 mm 厚 的板材。合金经 525 ℃、2 h 固溶,室温水淬后进行人 工时效。时效处理温度为 170、185 和 200 ℃,时效时 间为 0.5~44 h。人工时效后立即在 HV-10B 型小载荷 维氏硬度计上进行硬度测试,载荷为 19.6 N,加载时 间为 15 s,每个试样至少测试 3 个点,取其平均值作 为测量值。 用 Universal V4.1-TA 型热分析仪进行差 热分析,选纯铝作为参比样,升温速率为 5、10 和 20 K/min,升温范围为 50~450 ℃,实验采用 N₂ 气氛保 护;选取合金 A 和 B 的淬火态试样(约 20 mg, 0.2 mm 厚)进行 DSC 分析。TEM 试样首先机械减薄至约 0.1 mm,冲裁成直径为 3 mm 的圆片,然后在 MTP-1A 型双喷电解减薄仪上减薄,减薄时电压为 15~20 V, 电流控制在 50 mA 左右,双喷液为 30%硝酸+70%甲 醇混合溶液,用液氮冷却至-25 ℃以下,试样在穿孔 后用酒精清洗至少 10 min。在 TecnaiG²20 型透射电子 显微镜上进行微观组织观察,加速电压为 200 kV。

表1 实验合金的化学成分

 Table 1
 Chemical composition of experimental alloys (mass fraction. %)

Alloy No.	Cu	Mg	Ag	Mn	Zr
А	5.98	0.51	_	0.33	0.18
В	6.02	0.57	0.44	0.33	0.17
Alloy No.	Ti	Fe	Si	Al	
А	0.047	0.043	0.025	Bal.	
В	0.043	0.038	0.010	Bal.	

2 结果

2.1 不同时效制度下合金的硬化曲线

图 1(a)所示为合金 A 和 B 经固溶处理后于 185 ℃ 时效不同时间的硬度变化曲线。由图 1(a)可以看出, 两种合金具有很强的时效强化效应,两种合金的维氏 硬度随时效时间的变化规律大致类似,均经历了欠时 效、峰时效和过时效3个阶段。时效初期,合金硬度 均迅速上升,且随时效时间的延长而增大。合金A的 欠时效过程中有一平缓阶段(如图 1(a)方框所示),即硬 度平台,呈现双阶段硬化特征,这是 GP 区的析出所 致^[21]: 合金 B 的初始硬化速率明显加快, 硬化水平提 高,平缓阶段基本消失。合金A达到峰时效的时间为 8 h, 峰值硬度为 142 HV: 而合金 B 达到峰时效的时 间缩短为5h,峰值硬度为177HV。图1(b)所示为合 金 B 在不同时效温度下的硬化曲线。170 ℃时效时, 其峰值时间和相应硬度分别为 10 h 和 179 HV; 200 ℃ 时效时,其峰值时间和硬度分别为1h和171HV。由 图 1(b)可知,随着时效温度的进一步提高,达到峰值 时效的时间大大缩短,峰值硬度下降,并且合金快速 进入过时效阶段。

2.2 DSC 分析

图 2 所示为淬火态合金 A 和 B 在不同升温速率下的 DSC 曲线。图 2 中,曲线的放热峰代表析出相的形成,吸热峰为析出相的溶解。从图 2 可知,随着升温速率的提高,对应的热效应峰漂移到更高的温度,表明合金反应是由热激活的。图 2(a)所示为升温速率为



图 1 合金 A 和 B 经固溶处理后时效不同时间的硬度变化 曲线

Fig.1 Hardness—time curves of alloys A and B solid-solution treated and aged at 185 $^{\circ}$ C (a) and alloy B aged at different temperatures (b)

10 K/min 时合金 A 的 DSC 曲线, 放热峰 I A 的峰值温 度为 75.3 ℃, 对应 GP 区的形成^[22]; 吸热峰 II A 的温 度范围比较宽(120~156 ℃),对应 GP 区的溶解;放热 峰Ⅲ_A的峰值温度为185 ℃,对应θ"的形成;吸热峰 IV_A的温度范围为 195~210 ℃,对应 θ"相的溶解;放 热峰V_A的峰值温度为 258.8 ℃,对应 θ'相的形成;吸 热峰VI_A的温度范围为 310~336 ℃,对应 θ'相的溶解。 图 2(b)所示为合金 B 的 DSC 曲线, 放热峰 I B 的峰值 温度为 101.1 ℃, 对应 Ag-Mg 原子团簇和 GP 区的形 成^[23]; 吸热峰 II B 发生在 186~190 ℃, 对应 GP 区的溶 解,而Ag-Mg原子团簇并没有随着GP区的溶解而溶 解,该峰比较平坦,这可能是因为 Mg-Ag 原子团簇形 成所释放的热量部分抵消了GP区溶解所吸收的热量; 放热峰Ⅲ_B的峰值温度为 235.4 C, 对应 Ω 相的形成^{[20,} ^{24]}; 放热峰W_B的峰值温度为 286.2 ℃, 对应 θ'相的形 成; 吸热峰 $V_{\rm B}$ 的温度范围很宽, 对应 Ω 相和 θ 相的 溶解。



图 2 淬火态合金 A 和 B 在不同升温速率下的的 DSC 曲线 Fig.2 DSC curves of alloys A (a) and (b) B at different heating rates in quenched condition

根据 DSC 曲线热效应峰值温度以及不同的升温 速率,可以运用热分析动力学分析微分法中最常用的 Kissinger 法计算合金不同析出相的激活能^[25]。

析出速率:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = kf(\alpha) \tag{1}$$

式中: a 为合金中的相在时间 t 时的转变百分数; k 为反应速率常数; f(a)为反应机理函数的微分形式。

K 与反应温度 *T*(热力学温度)的关系可用 Arrhenius 方程表示:

$$k = A \exp[-E/(RT)] \tag{2}$$

式中: *A* 为表观指前因子; *E* 为表观活化能(激活能); *R* 为理想气体常数。

Kissinger法中,假设反应机理函数为 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,相应的动力学方程表示为

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = A(1-\alpha)^n \exp[-E/(RT)] \tag{3}$$

对方程(3)两边微分,在 DSC 曲线的顶峰,即 $T=T_p$ 处,其一阶导数为 0,即

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left[\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} \right] = 0 \tag{4}$$

将微分方程处理后得

$$\frac{E\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}}{RT_{\mathrm{p}}^{2}} = An(1-\alpha_{\mathrm{p}})^{n-1}\exp(\frac{-E}{RT_{\mathrm{p}}})$$
(5)

式中: *a*_p为合金中的相在 *T*=*T*_P时的转变百分数。 升温速率为

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \beta \tag{6}$$

Kissinger 认为, *n*(1-α)^{*n*-1} 与 *β* 无关, 其值近似等于 1, 因此, 式(5)可变换为

$$\frac{E\beta}{RT_{\rm p}^2} = A \exp[-E/(RT_{\rm p})] \tag{7}$$

对式(7)两边取对数,得 Kissinger 方程:

$$\ln(\beta_{i}/T_{pi}^{2}) = \ln(A_{k}R/E_{k}) - E_{k}/(RT_{pi})$$
(8)

式(8)表明, $\ln(\beta_i/T_{pi}^2)$ 与 $1/T_{pi}$ 成线性关系, 将二 者作图可以得到一条直线(见图 3), 由直线斜率可求得 E_k 。



图 3 析出相 $\ln(\beta_i/T_{pi}^2)$ 和 $1/T_{pi}$ 的关系

Fig.3 Relationship between $\ln(\beta_i/T_{pi}^2)$ and $1/T_{pi}$ for precipitates

计算结果如表 2 所列。在合金 A 的 DSC 曲线中 没有观察到 *Q* 相生成或溶解的热效应峰,这可能是由 于合金中析出 *Q* 相的数量太少,而被其他峰叠加。因 此,在计算析出相时无法计算合金 A 中 *Q* 相的激活能, 但这并不影响后续的讨论。从表 2 可知,合金 A 中 θ' 相的激活能为 98.58 kJ/mol,添加 Ag 的合金 B 的 θ' 相的激活能则提高到 112.59 kJ/mol,与合金 A 相比, 合金 B 的 θ'相的激活能提高了 13.7%,这说明生成 θ' 相的阻力变大,使θ'相更难析出,在 DSC 曲线上表现 为放热峰偏移到更高的温度。合金 B 的 Ω 相激活能为 98.60 kJ/mol,与合金 A 的θ'相激活能非常接近,这说 明添加微量 Ag 具有促进 Ω 相析出的作用。

表 2 Kissinger 法计算得到的 Ω 和 θ 相的激活能

Table 2 Activation energies of Ω and θ' phases obtained by Kissinger method

Alloy	$\beta/(K \cdot min^{-1})$	$T_{\rm p}/{ m K}$		$E_{\rm k}/({\rm kJ}{\cdot}{\rm mol}^{-1})$	
No.	$p/(\mathbf{K} \min)$	arOmega phase	θ' phase	\varOmega phase	θ' phase
	5	_	514.5		
А	10	_	533.8	-	98.58
	20	_	544.2		
В	5	495.6	544.8		
	10	508.4	559.2	98.60	112.59
	20	523.4	574.4		

2.3 TEM 分析

图 4(a)所示为合金 A 经 185 ℃时效 2 h 的 TEM 明 场像以及对应(100)。方向的 SAED 谱和示意图。从图 4(a)可以看出,经时效处理后,晶内析出大量的片状 相, 析出相在选区衍射谱中表现为较弱的衍射斑点, 表明此时晶内的主要强化相为θ'相。θ'相为正方结构, 其空间群是14M2,晶格参数为a=c=0.404 nm、b=0.580 nm,呈片状,在 Al 基体的{100}_a 面上析出,该相与 基体的位向关系为(100)_#//(100)_a和[010]_#//[010]_a^[25]。 尽管在图 4(a)的明场相中没有显示 Ω 相的形貌特征, 但是在相应的选区电子衍射谱中显示了Ω相较弱的斑 点,这表明合金A中也有少量 Ω 相生成。为了考察析 出相 Ω,进一步放大倍数观察 Al-Cu-Mg 合金在 185 ℃ 时效 2 h 的明场像,其结果如图 4(b)和(c)所示。由图 $4(b)和(c)可以观察到少量的 \Omega相。图 4(d)所示为对图$ 4(a)镶嵌的衍射谱进行模拟得到的 Al 基体、 θ' 和 Ω 相 衍射斑点的分布示意图。由图 4(d)可见,在高 Cu/Mg 比的 Al-Cu-Mg 合金中有少量 Ω 相析出。

图 5 所示为合金 A 经 185 ℃、8 h 峰时效的 TEM 明场像及对应的 $\langle 111 \rangle_a$ 方向的 SAED 谱。根据文献[10, 26],该合金峰时效的主要析出相为 θ '相。SAED 谱表 明,在基体衍射斑 1/2 处的斑点来自 θ '相。进一步放 大图像,图 5(c)箭头所指析出相为 Ω 相,可以观察到 Ω 相在 $\{111\}_a$ 面上为不规则的六角形形貌^[9–10],这与



图 4 合金 A 在 185 ℃时效 2 h 后的 TEM 明场像以及对应的 SAED 谱

Fig.4 TEM images and corresponding SAED patterns of alloy A after aging at 185 °C for 2 h: (a) TEM image in bright field and SAED pattern of $[001]_{a}$; (b), (c) Enlargement of (a); (d) Simulated SAED pattern corresponding to (a)

文献[19]的研究结果一致。随着时效时间的延长,合 金的析出相更加弥散;当达到峰时效时,主要析出相 为 θ'相,同时伴随少量的 Ω 相,此时,合金的硬度达 到最大(见图 1(a))。

图 6 所示为合金 B 经 185 ℃、2 h 时效的 TEM 明 场像以及对应(110)_α方向的 SAED 谱和示意图。从图 6 中可以看出,合金 B 经时效处理后析出细小的片状 Ω 相和少量的 θ'相。

Ω相与 α(Al)基体的位向关系为(111)_α//(001)_Ω、 [010]_Ω//[101]_α和[100]_Ω//[121]_α。Ω相两个方向的变体 呈约 70°的角度交错排列,且Ω相与Al基体呈半共格 的关系。由图 6(b)的 SAED 谱以及图 6(d)的 SAED 示 意图可知,Ω相分布在基体斑点的 1/3 和 2/3 处,θ' 相分布在基体斑点的 1/2 处。明场像中观察到的析出 相主要为Ω相,θ'相很少,几乎观察不到。但是,衍 射斑点显示θ'相是存在的。进一步放大倍数,由图 6(c) 可以观察到少量 θ 相,该相比 Ω 相粗大。

图 7 所示为合金 B 经 185 ℃、5 h 峰时效的 TEM 明场像及其对应(112)_α方向的 SAED 谱。由图 7 可知, 经峰时效后, *Ω* 析出相分布均匀,且数量比欠时效态 的多。对应的 SAED 谱中析出相的衍射斑点变得清晰。 合金 B 的主要析出相为 *Ω* 相并伴随少量的 θ'相。主要 析出相 *Q* 使得该合金的时效硬化效果明显,且时效响 应极快。对比图 4 可以看出, *Ω* 相的尺寸较 θ'相的细 得多,这有利于合金强度和韧性的提高。

3 讨论

在铝合金的固溶过程中,不仅合金元素溶入α固 溶体,而且也会形成大量的晶格空位。淬火后,溶质 原子呈过饱和状态,且留在固溶体里,空位也被冻结



图 5 合金 A 经 185 ℃时效 8 h(峰时效)后的 TEM 明场像及 相应的 SAED 谱

Fig.5 TEM images and corresponding SAED patterns of alloy A after aging at 185 °C for 8 h: (a) TEM image in bright field; (b) $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ SAED pattern; (c) Enlargement of (a)

在晶格内。铝合金的时效过程就是将固溶处理获得的 过饱和固溶体在室温或高于室温的条件下逐步脱溶的 过程,通过一系列脱溶相如 GP 区、过渡相及平衡相 的出现、形核及长大来实现的。

本研究中的 Al-Cu-Mg 和 Al-Cu-Mg-Ag 合金属于 高 Cu/Mg 比合金,位于(α + θ)或(α + θ +S)相区。微量元 素对合金时效析出相形核过程以及时效析出序列的影 响主要有如下两个因素:溶质原子之间的相互作用; 溶质原子与空位之间的相互作用。溶质原子之间的相 互作用大小可以由无限稀释固溶体中溶质的自由焓 Δh^Θ推测^[27],如表 3 所列,无限稀释固溶体中两元素 之间的自由焓为负值,且绝对值越大,表明该原子对 在热力学上越稳定,越容易形成,它们之间的相互作 用越强烈。

表 3 不同元素形成固溶体 (无限稀释) 时的形成焓^[29] **Table 3** Formation enthalpy of solid solution (infinite dilution) formed between different elements ($\Delta h^{\Theta}(kJ/mol)$)

Solute	Solvent					
	Al	Cu	Mg	Ag		
Al	-	-34	-7	-17		
Cu	-28	_	-15	8		
Mg	-8	-20	-	-42		
Ag	-18	10	-40	_		

合金 A 的典型时效析出序列如下: SSSS→GP $区 → \theta'' → \theta' → \theta_o$ 淬火后存留的过饱和空位为时效初期 形成的偏聚区(GP 区)提供了溶质原子扩散和富集的 条件。在高 Cu/Mg 比的 Al-Cu-Mg 合金中, Mg 原子 与空位的结合能很高^[28],足以形成大量的 Mg-空位对, 而 Cu 和 Mg 原子之间的相互作用很强(-20 kJ/mol), 导致 Mg-空位对很容易捕获 Cu 原子, 形成 Cu-Mg-空 位团。此外, Cu 的原子半径比 Al 的小, 当 Cu 原子 在 Al 基体的晶面偏聚时会产生正的晶格畸变; 而 Mg 的原子半径比 Al 的大, Cu-Mg-空位团的形成降低了 这两种与 Al 基体的晶格畸变能, 随后, 空位即可被释 放或者空位坍塌形成位错环,为 Cu 原子的扩散与富 集提供条件,因此,在时效初期快速形成 GP 区,并 产生典型的硬度平台,呈双阶段硬化特征;随着时效 时间的延长,合金的硬度逐渐增大,这是因为 GP 区 逐渐被过渡相 的"和 的相取代; 当达到峰时效时, 主要 析出相为 θ'相;进入过时效后,θ'相逐渐粗化并转化 为平衡相 θ 。在DSC分析中,可能由于峰与峰之间叠 加,导致一些析出相的放热峰没能在 DSC 曲线中显 示,但是,DSC 热分析仍然能给时效析出序列提供可 靠的依据。通过 SAED 谱以及高倍 TEM 像发现,高 Cu/Mg 比的 Al-Cu-Mg 合金(合金 A)也会析出 Ω 相, 该结果与文献[18]的结果一致。宋旼等^[19-20]在对 Al-Cu-Mg 合金中 Ω 相的形核机制研究时发现, Al-Cu-Mg 合金中, Mg-Cu 原子对对 Cu 原子簇沿基体 {100}_a和{111}_a面偏聚有一定的促进作用^[20-21]。少量



图 6 合金 B 经 185 ℃时效 2 h 后的 TEM 明场像及相应的 SAED 谱

Fig.6 TEM images and corresponding SAED pattern of alloy B after aging at 185 °C for 2 h: (a) TEM images in bright field; (b) SAED pattern of $\langle 110 \rangle_a$; (c) Enlargement of (a); (d) Simulated SAED pattern corresponding to (b)

小尺寸的 Cu 原子簇沿基体 $\{111\}_{\alpha}$ 面偏聚所引起的晶 格畸变能是可以容纳的,因此,合金中只要有 Mg 存 在即可在基体的 $\{111\}_{\alpha}$ 面形成 GP 区,随后,逐渐演 变为 Q 相。

添加微量 Ag 的 Al-Cu-Mg 合金(合金 B)的时效析 出序列改变为 SSSS \rightarrow GP区 $\rightarrow \theta''$ {100}_α, 合金峰时效 $\rightarrow \Omega$ {111}_α 时的主要析出相为 Ω 相, 伴随少量的 θ' 相。合金 A 的 θ' 相析出激活能和合金 B 的 Ω 相析出激活能相近(见表 2), 但是, 添加 Ag 合金 B 的 θ' 相的析出激活能与合 金 A 的相比提高了 13.7%, 所以, 合金 B 优先析出 Ω 相。可见, 添加微量 Ag 能抑制 Al-Cu-Mg 合金 θ' 相的 析出, 但能促进 Ω 相的形成, 因此, Ag 元素成为 Al-Cu-Mg 合金中析出 Ω 相的动力学条件。这可能是 由于 Ag 原子与 Mg 原子的相互作用比 Cu 原子与 Mg 原子之间的相互作用强烈(见表 3), 因此, 合金淬火后

快速形成 Mg-Ag 原子团簇。Mg 的原子半径比 Al 的 大,而 Ag 的原子半径与 Al 的相当,因此, Mg-Ag 原子团簇倾向于{111}。面偏聚,以减小弹性应变能, 并为 Cu 原子沿{111}_α 面偏聚提供有利条件。 MURAYAMA 和 HONO^[30]利用三维原子探针(3-DAP) 分析 Al-1.9Cu-0.3Mg-0.2Ag(摩尔分数,%)合金时效初 期的原子分布状态,表明在180℃时效15s后,出现 Mg-Ag 原子团簇; 时效 120 s 时, Cu 原子以摩尔分数 约为 30%向 Mg-Ag 原子团簇聚集,并认为这是 Ω 相 形成的初始阶段,而 Mg-Ag 原子团簇是 Ω 相的有利 形核地点。随着时效的进行,少量的 Cu 原子也会在 $\{100\}_a$ 面偏聚,并转化为 θ "相,而后形成 θ '相;而 Mg-Ag原子团簇此时分布在 Ω 相与 α (Al)基体界面处, Ag 和 Mg 的原子半径大于 Cu 原子的,其扩散速度小 于 Cu 原子的,因此,分布在界面处的 Mg-Ag 原子团 簇能延缓 Ω 相的长大与粗化,这有利于提高合金的力



图 7 合金 B 经 185 ℃峰时效 5 h 后的 TEM 明场像及对应 (112)_α方向的 SAED 谱

Fig.7 TEM images and corresponding SEDA patterns of alloy B after peak aging at 185 °C for 5 h: (a) TEM image in bright field; (b) SAED pattern along $\langle 112 \rangle_a$; (c) Enlargement of (a)

学性能;随着时效时间的延长,合金B的硬度仍然维持在一个较高的水平,说明Q相具有良好的热稳定性。

脱溶相的析出需要溶质原子的扩散,而温度则是 影响原子扩散的一个重要因素,因此,时效温度对析 出过程的形核和长大具有重要影响。本文作者测定了 3 个温度下的时效硬化曲线,时效温度越高,达到峰 值时效的时间越短,而峰值硬度则随着温度的升高而 下降。这是由于在 170 和 185 ℃时效时,原子扩散速 率比 200 ℃的慢,过饱和溶质原子有足够的时间形成 Ag-Mg 原子团簇和 GP 区,并为 Ω 相的析出提供形核 位置。而在 200℃高温时效时,原子扩散速率加快, 预脱溶阶段和过渡相(即 Ag-Mg 原子团簇、GP 区以及 θ"相和 Ω 相)可能出现的过渡相结构较少,而是很快形 成平衡相,因此,达到峰值时效的时间较短,且预脱 溶相和过渡相的减少使峰值硬度下降。

4 结论

 高 Cu/Mg 比的 Al-Cu-Mg 合金在 185 ℃时效后 的主要强化相为 θ'相,其析出激活能为 98.58 kJ/mol, 合金中也有少量的 Ω 相析出,并且合金呈双阶段硬化 特征。

2) 添加 Ag 的 Al-Cu-Mg 合金人工时效硬化效果 加强,响应速度加快,且进入过时效后仍能保持较高 的硬度; Ag 能够促进 *Q* 相的析出,使 θ'相的激活能 提高到 112.59 kJ/mol,从而抑制 θ'相的析出。

3) 添加微量 Ag 的 Al-Cu-Mg 合金在 185 ℃时效 后的强化析出相由片状 *Q* 相和少量 θ'相组成。

REFERENCES

- POLMEAR I J, COUPER M J. Design and development of an experimental wrought aluminum alloy for use at elevated temperatures[J]. Metallurgical Transactions A, 1988, 19(4): 1027–1035.
- [2] POLMEAR I J, CHESTER R J. Abnormal age hardening in an Al-Cu-Mg alloy containing silver and lithium[J]. Scripta Metallurgica, 1989, 23(7): 1213–1217.
- [3] RINGER S P, YEUNG W, MUDDLE B C, POLMEAR I J. Precipitate stability in Al-Cu-Mg-Ag alloys aged at high temperatures[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1994, 42(5): 1715–1725.
- [4] LUMLEY R N, MORTON A J, POLMEAR I J. Enhanced creep performance in an Al-Cu-Mg-Ag alloy through underageing[J]. Acta Materialia, 2002, 50(14): 3597–3608.
- [5] LUMLEY R N, POLMEAR I J. The effect of long term creep exposure on the microstructure and properties of an underaged Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Scripta Materialia, 2004, 50(9): 1227–1231.
- [6] 张 坤, 戴圣龙, 杨守杰, 黄 敏, 颜鸣皋. Al-Cu-Mg-Ag 系新型耐热铝合金研究进展[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 251-257.

ZHANG Kun, DAI Sheng-long, YANG Shou-jie, HUANG Min,

YAN Ming-gao. Development of a new creep resistant Al-Cu-Mg-Ag type alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(3): 251–257.

- [7] CHANG Y C, HOWE J M. Composition and stability of Ω phase in an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Metallurgical Transactions A, 1993, 24(7): 1461–1470.
- [8] HONO K, SANO N, BABU S S, OKANO R, SAKURAI T. Atom probe study of the precipitation process in Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1993, 41(3): 829–838.
- [9] AULD J H. Structure of metastable precipitate in some Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. Materials Science and Technology, 1986, 2(8): 784-787.
- [10] KERRY S, SCOTT V D. Structure and orientation relationship of precipitates formed in Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. Metal Science, 1984, 18: 289–294.
- [11] SUN L P, IRVING D L, ZIKRY A M, DRENNER D W. First-principles investigation of the structure and synergistic chemical bonding of Ag and Mg at the Al/Q interface in a Al-Cu-Mg-Ag alloy [J]. Acta Materialia, 2009, 57(2): 3522-3528.
- [12] MUDDLE B C, POLMEAR I J. The precipitate Ω phase in Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. Acta Metallurgica, 1989, 27(3): 777-789.
- [13] KNOWLES K M, STOBBS W M. The structure of {111} age-hardening precipitates in Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. Acta Crystallographica Section B, 1988, 44: 207–227.
- [14] TAYLER J A, PARKER B A, POLMEAR I J. Precipitation in Al-Cu-Mg-Ag casting alloy[J]. Metal Science, 1978, 12: 478–482.
- [15] COUSLAND S M, TATE V. Structural changes associated with solid-state reactions in Al-Ag-Mg alloys[J]. Journal of Applied Crystallography, 1986, 19: 174–180.
- [16] ABIS S, MENGUCCI P, RIONTINO G. A study of the high-temperature ageing of Al-Cu-Mg-Ag alloy 201[J]. Philosophical Magazine B, 1993, 67(4): 465–484.
- [17] RINGER S P, HONO K, POLMEAR I J, SAKURAI T. Nucleation of precipitates in aged Al-Cu-Mg-(Ag) alloys with high Cu: Mg ratios[J]. Acta Materialia, 1996, 44(5): 1883–1898.
- [18] BAKAVOS D, PRANGNELL P B, BES B, EBERL F. The effect of silver on microstructural evolution in two 2xxx series Al-alloys with a high Cu:Mg ratio during ageing to a T8 temper[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 491: 214–223.
- [19] 宋 旼, 陈康华, 黄兰萍. Al-Cu-Mg-(Ag)合金中时效析出相的 析出及生长动力学[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(8): 1313-1319.

SONG Min, CHEN Kang-hua, HUANG Lan-ping. Precipitation and growth dynamics of precipitates in Al-Cu-Mg-(Ag) alloy during aging[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(8): 1313–1319.

[20] 宋 旼, 肖代红. Mg 和 Ag 元素对二元 Al-Cu 合金时效析出的

影响[J]. 中国科学(E辑): 科学技术, 2006, 36(11): 1283-1290. SONG Min, XIAO Dai-hong. Effect of Mg and Ag on ageing precipitation of binary Al-Cu alloy[J]. Science in China Series. (E): Technological Sciences, 2006, 36(11): 1283-1290.

- [21] WANG S C, STARINK M J, GAO N. Precipitation hardening in Al-Cu-Mg alloys revisited[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(2): 287–291.
- [22] 肖代红,陈康华,宋 旼,王健农. 微量 Ag 对 Al-Cu-Mg-Mn 合金时效析出及组织热稳定性的影响[J]. 金属热处理, 2007, 32(10): 17-23.
 XIAO Dai-hong, CHEN Kang-hua, SONG Min, WANG Jian-nong. Effects of Ag addition on ageing precipitation and microstructure thermal stability of an Al-Cu-Mg-Mn alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2007, 32(10): 17-23.
- [23] HOU Yan-hui, GU Yan-xia, LIU Zhi-yi, LI Yun-tao, CHEN Xu. Modeling of whole process of ageing precipitation and strengthening in Al-Cu-Mg-Ag alloys with high Cu-to-Mg mass ratio[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(5): 863–869.
- [24] RINGER S P, MUDDLE B C, POLMEAR I J. Effects of cold work on precipitation in Al-Cu-Mg-(Ag) and Al-Cu-Li-(Mg-Ag) alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995, 26: 1659–1671.
- [25] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 79-80.

HU Rong-zu, SHI Qi-zhen. Thermal analysis kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2008: 79–80.

- [26] 马秀梅. Al-Cu-Mg-Ag-Ce 合金析出相的电子显微研究[D]. 北京:北京工业大学, 2006: 19-26.
 MA Xiu-mei. Electron microscopy investigation of precipitates in Al-Cu-Mg-Ag-Ce alloys[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2006: 19-26.
- [27] 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: 107-134.
 CHEN Zhi-guo. Microstructural evolution and properties in microalloyed aluminium alloys[D]. Changsha: Central South
- University, 2004: 107–134.
 [28] HUANG B P, ZHEN Z Q. Independent and combined roles of trace Mg and Ag additions in properties precipitation process and precipitation kinetics of Al-Cu-Li-(Mg)-(Ag)-Zr-Ti alloys[J]. Acta Materialia, 1998, 46(12): 4381–4393.
- [29] NIESSEN A K, de BOER F R, BOOM R, de CHATEL P F, MATTENS W C M, MIEDEMA A R. Model predictions for enthalpy of transition metal alloys (II)[J]. Calphad, 1983, 7(1): 51-70.
- [30] MURAYAMA M, HONO K. Three dimensional atom probe analysis of pre-precipitate clustering in an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Scripta Materialia, 1998, 38(8): 1315–1319.

(编辑 陈卫萍)