

# Mg、Si 含量对 Al-Cu-Mg-Ag-Si 合金析出相的影响<sup>①</sup>

胡奇, 郭一鸣, 章立钢, 刘立斌, 杨佳琳, 高畅

(中南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410083)

**摘要:** 研究了 Mg、Si 元素含量对 Al-Cu-Mg-Ag-Si 合金实际析出相种类及性能的影响。结果表明, Al-Cu-Mg-Ag-Si 合金中高 Mg 含 Si 合金析出了大量 S 相和粗大的第二相; 低 Mg 低 Si 合金中析出了常见的  $\theta$  相和  $\Omega$  相; 低 Mg 含 Si 合金中出现了 6 系铝合金中常见的  $\sigma$  相和  $\beta''$  相等多种析出相, 且具有非常细小弥散的  $\theta$  相, 为合金提供了良好的强化效果。Si 和 Mg 的存在均极大地改变了合金的析出序列, 无法通过增加 Mg 含量抵消 Si 的作用。Si 的加入显著抑制了  $\Omega$  相的析出, 而大幅增加 Mg 含量则会促进 S 相的析出。

**关键词:** 铝合金; Al-Cu-Mg-Ag; 析出相; 硅元素; 镁元素

中图分类号: TB302

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.01.031

文章编号: 0253-6099(2024)01-0143-04

## Influence of Mg and Si Content on Precipitates of Al-Cu-Mg-Ag-Si Alloy

HU Qi, GUO Yiming, ZHANG Ligang, LIU Libin, YANG Jialin, GAO Chang

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

**Abstract:** The influence of Mg and Si content on the types and properties of actual precipitates in Al-Cu-Mg-Ag-Si alloy was investigated. The results show that a large amount of S phase and coarse second phases exist in the Al-Cu-Mg-Ag-Si alloy with high Mg content and regular Si content; the common  $\theta$  phase and  $\Omega$  phase are precipitated in the low-Mg and low-Si alloy; the common second phases in 6xxx aluminum alloys, such as  $\sigma$  and  $\beta''$  phases, appear in the alloy with low Mg content and regular Si content, and also fine and dispersed  $\theta$  phases are precipitated in the alloy, which results in excellent strengthening effect of the alloy. Both Si and Mg greatly alter the precipitation sequence of the alloy, and the effect of Si cannot be offset by increasing Mg content. The addition of Si significantly inhibits the precipitation of  $\Omega$  phase, while a considerable increase of Mg content can promote the precipitation of S phase.

**Key words:** aluminum alloy; Al-Cu-Mg-Ag; precipitated phase; Si element; Mg element

铝合金一直是航空航天领域重要的金属材料<sup>[1]</sup>。Al-Cu-Mg-Ag 合金作为一种新型可热处理强化的铝合金, 是高速航天器蒙皮的理想材料<sup>[2]</sup>。Al-Cu-Mg-Ag 合金优良的耐高温性能主要源于其析出相, 包括  $Al_2Cu$  ( $\theta$  相)、 $Al_2CuMg$  (S 相) 的亚稳相  $\theta'$  相或 S' 相及在 Ag 作用下  $\theta$  相的变种  $\Omega$  相<sup>[3-5]</sup>,  $\Omega$  相的板状结构在 200 °C 时十分稳定, 是 Al-Cu-Mg-Ag 合金中最重要的热稳定相<sup>[6]</sup>。目前, Al-Cu-Mg-Ag 合金相关研究中, 通常将 Si、Fe 等当作杂质元素, 主要针对 Si 对耐热相  $\Omega$  相的不利影响, 或完全忽略 Si 元素的影响<sup>[4,7-10]</sup>。实际生产过程中不可避免地会在 Al-Cu-Mg-Ag 合金中引入 Si 元素, 研究 Si 元素对 Al-Cu-Mg-Ag 合金析出相的

影响, 或将 Si 元素与其他元素反应形成新的强化相以降低其危害是 Al-Cu-Mg-Ag 合金设计的重要方向。根据 Al-Cu-Mg-Ag-Si 体系相图及热力学数据, 发现 Si 能形成有潜力的化合物<sup>[11-12]</sup>。在 Al-Mg-Si 合金体系中, Si 能与 Mg 反应形成  $Mg_5Si_6$  ( $\beta''$  相)<sup>[13]</sup>。本文采用微合金化法制备了 3 种不同 Mg、Si 含量的 Al-Cu-Mg-Ag 合金, 探究 Mg、Si 元素含量对 Al-Cu-Mg-Ag-Si 合金实际析出相种类及性能的影响。

## 1 实验材料与方法

实验所用原料为纯度 99.9% 的 Al、Mg、Ag 颗粒, 质量比 1:1 的 Al-Cu 中间合金及质量比 9:1 的 Al-Si 中

① 收稿日期: 2023-08-27

基金项目: 国家自然科学基金(51871248)

作者简介: 胡奇(1998—), 男, 湖南常德人, 硕士, 主要从事耐热铝合金热力学及析出相工作。E-mail: 203112137@csu.edu.cn

通信作者: 章立钢(1982—), 男, 浙江上虞人, 教授, 博士研究生导师, 主要从事材料基因工程及材料大数据工作。E-mail: ligangzhang@csu.edu.cn

间合金。将实验原料放入真空高频感应熔炼炉中进行熔炼,通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, 720-ES, VARIAN)测量合金成分,并将不同成分的合金样品标记为样品1、2和3,见表1。将合金铸锭切割成 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的块状样,并置于箱式炉中 $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下等温处理 $24\text{ h}$ ,取出后立即水淬以达到均匀化和固溶的目的,随后将3种合金试样置于箱式炉中 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下等温时效不同时长,得到时效-硬度曲线。

表1 实验用合金成分(质量分数) %

| 合金编号 | Cu   | Mg   | Ag   | Si   | Al |
|------|------|------|------|------|----|
| 1    | 3.94 | 0.81 | 0.57 | 0.08 | 余量 |
| 2    | 3.91 | 0.80 | 0.56 | 0.36 | 余量 |
| 3    | 3.95 | 1.90 | 0.57 | 0.33 | 余量 |

使用全自动显微维氏硬度计(HV-1000JK)进行硬度测试,载荷为 $500\text{ g}$ ,加载时间为 $15\text{ s}$ ;每个样品测量5个不同位置的硬度并取平均值作为最终结果。采用扫描电镜(MIRA4 LMH)、能谱仪(One Max 50)及高分辨透射电镜(Tecnai G20)观察显微组织。

## 2 实验结果

### 2.1 时效-硬度曲线

3种样品的时效-硬度曲线见图1。1、2和3号样品的峰时效硬度分别为 $150.06\text{ HV}$ 、 $120.86\text{ HV}$ 和 $117.72\text{ HV}$ ,说明Si含量增加,合金的峰值硬度显著降低;随着时效时间延长,3种样品的硬度均不同程度地降低。

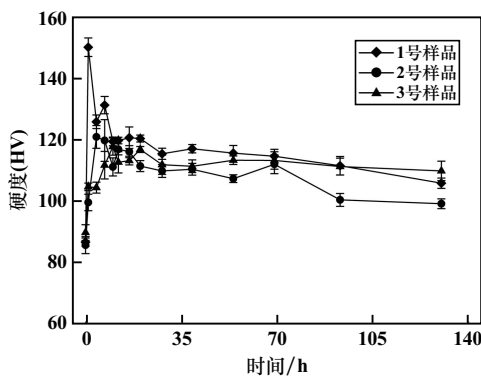


图1 样品时效-硬度曲线

### 2.2 硬度测试结果

$200\text{ }^{\circ}\text{C}/18\text{ h}$ 样品和 $200\text{ }^{\circ}\text{C}/600\text{ h}$ 样品的硬度测试结果见图2。时效 $18\text{ h}$ 后,1、2和3号样品的硬度值相近,分别为 $140.24\text{ HV}$ 、 $134.82\text{ HV}$ 和 $142.44\text{ HV}$ 。时效 $600\text{ h}$ 后,所有合金硬度均有所降低,3种合金的硬度值分别为 $99.66\text{ HV}$ 、 $109.39\text{ HV}$ 和 $101.87\text{ HV}$ 。

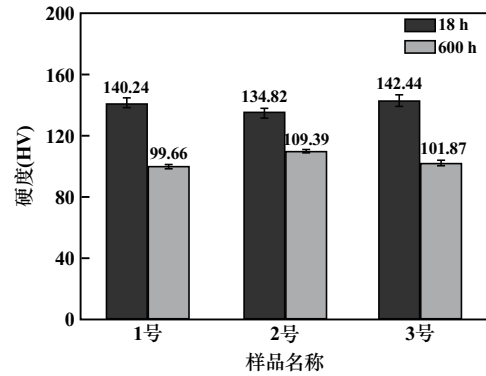
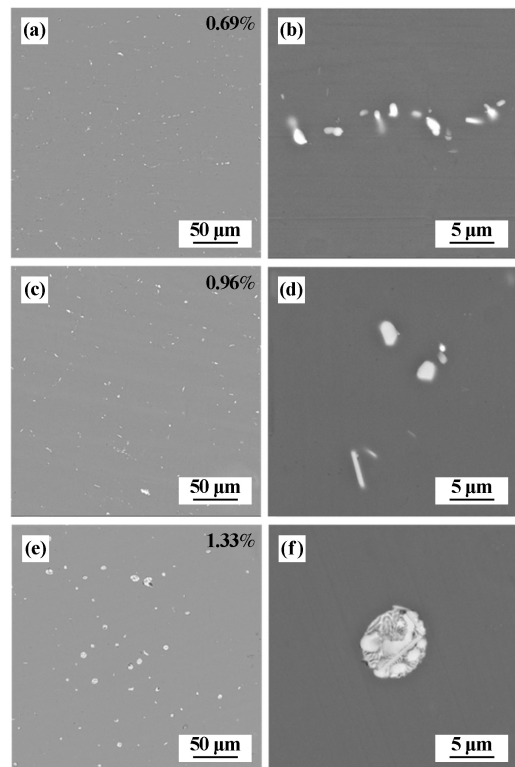


图2  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下时效 $18\text{ h}$ 和 $600\text{ h}$ 后样品的硬度均值

### 2.3 短时间时效与长时间时效后的SEM组织分析

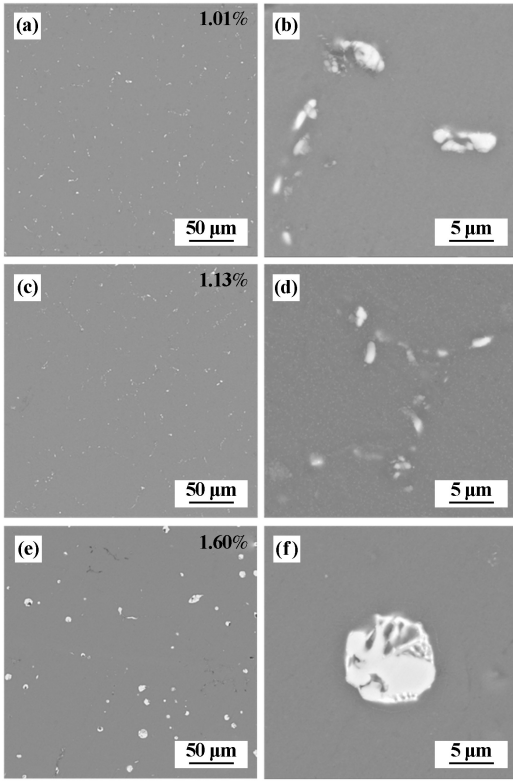
$200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下时效 $18\text{ h}$ 后样品SEM图见图3。图中白色物质为合金中的第二相,1号样品和2号样品析出相比较细小弥散,1号样品中析出相含量为 $0.69\%$ ,3号样品中析出相含量为 $1.33\%$ 。1、2和3号样品中第二相尺寸分别为 $1、2$ 和 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。通过能谱测试发现,3号样品中第二相与其他样品不同。1、2号样品中析出相的Al/Cu比接近 $2:1$ ,为常见的 $\theta$ 相;3号样品中析出相成分接近S相且具有十分特殊的结构。同时,3号样品中基体的Si含量接近1号样品,这与Si在第二相中的固溶度有关。



(a) 1号样品; (b) 1号样品中第二相; (c) 2号样品; (d) 2号样品中第二相; (e) 3号样品; (f) 3号样品中第二相

图3  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下时效 $18\text{ h}$ 后样品及第二相SEM图

200 °C 下时效 600 h 后样品 SEM 图如图 4 所示。与时效 18 h 后的样品相比,2 号样品中第二相尺寸变化小,且基体中还出现了其他细小弥散的析出相。1 号样品与 3 号样品中第二相均发生明显粗化。



(a) 1 号样品; (b) 1 号样品中第二相; (c) 2 号样品; (d) 2 号样品中第二相; (e) 3 号样品; (f) 3 号样品中第二相  
图 4 200 °C 下时效 600 h 后样品及第二相 SEM 图

对时效 600 h 后的 3 号样品进行面扫测试,结果如图 5 所示。在球状析出相处能观察到 Cu、Mg、Ag、Si 的富集,说明其由富 Mg-Ag-Al 部分、富 Cu-Al 部分及富 Si-Cu-Al 部分组成。观察 Mg、Si 的面扫图可以发现,在球状第二相附近存在 Mg-Si 相,具体表现为 Mg 和 Si 元素的富集,这说明此合金中的 Mg 原子能与部分 Si 原子反应生成 Mg-Si 相,从而减少基体中的 Si 含量。

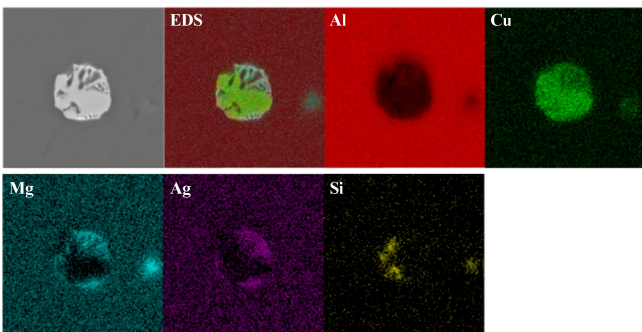
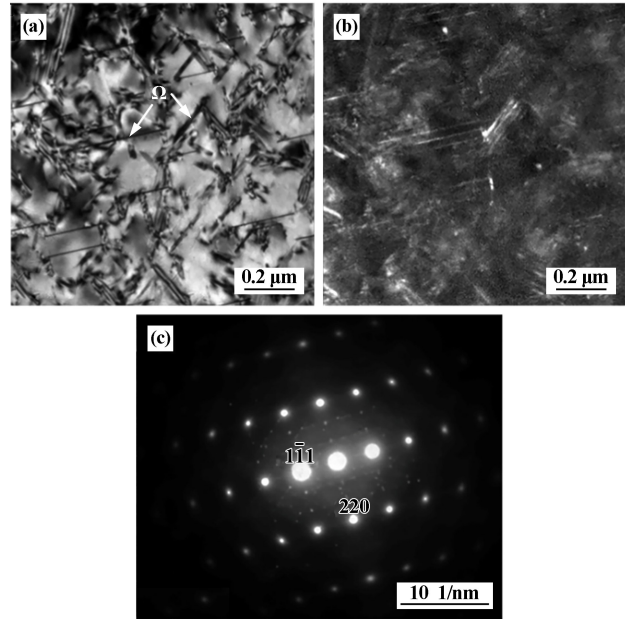


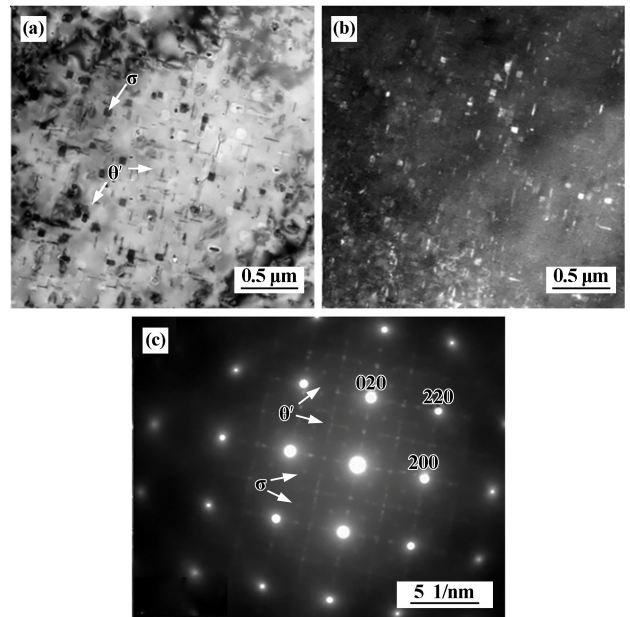
图 5 200 °C 下时效 600 h 后 3 号样品析出相面扫结果

### 2.4 长时间时效后样品的 TEM 组织分析

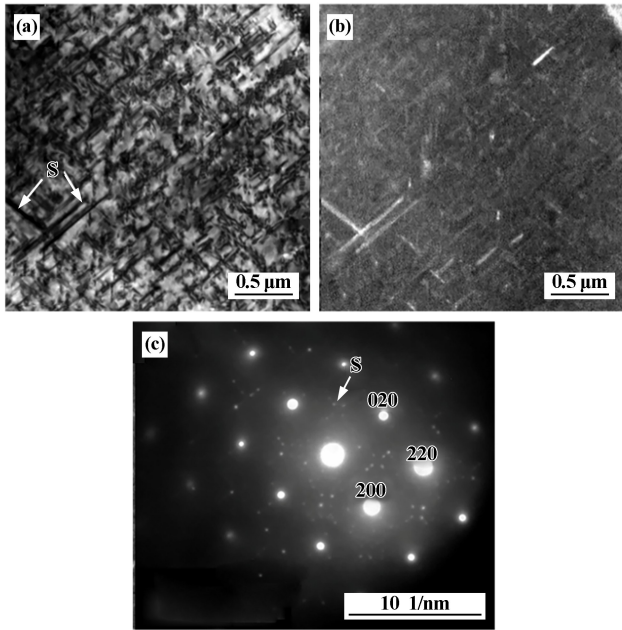
采用 TEM 表征 600 h 时效后样品的微观组织,如图 6~8 所示。200 °C 下时效 600 h 后,1 号样品内部主要为  $\Omega$  相及少量 S 相,这与文献资料一致<sup>[3,14]</sup>。结合 SEM 和 TEM 分析结果可知,1 号样品中  $\theta'$  相几乎转化为尺寸较大的  $\theta$  相,且基体内部仍含有少量  $\Omega$  相和 S 相,但没有发现  $Mg_2Si$  相。2 号样品析出相包括  $\theta'$  相、S 相、 $\sigma$  相和  $\beta''$  相,针状  $\theta'$  相明显减少,块状  $\sigma$  相明显增加。3 号样品中析出相基本为 S 相。



(a) 明场像; (b) 暗场像; (c)  $\langle 211 \rangle$  方向衍射花样  
图 6 200 °C 下时效 600 h 后 1 号样品 TEM 图



(a) 明场像; (b) 暗场像; (c)  $\langle 001 \rangle$  方向衍射花样  
图 7 200 °C 下时效 600 h 后 2 号样品 TEM 图



(a) 明场像; (b) 暗场像; (c)  $\langle 001 \rangle$ 方向衍射花样  
图8 200 °C下时效600 h后3号样品TEM图

### 3 讨 论

由时效18 h和600 h后的结果可以发现:一方面,高Mg含量合金会脱离原本的时效序列,出现具有特殊结构的Al-Cu相;另一方面,Si的存在明显抑制了 $\Omega$ 相的析出,在Si含量较高的2号与3号样品中,均未发现 $\Omega$ 相。观察1号样品和2号样品组织可以发现,添加Si后析出相数量显著降低且针状相变短,块状相增加。在含Si的合金中,提高Mg/Si比并不会析出更多块状相或 $\Omega$ 相,而是析出S相。对比观察1、2、3号合金样品后可以发现,Mg含量较低的2号样品内存在 $\beta''$ 相这种6系Al合金中常见的强化相,而在Mg含量较高的3号样品中反而没有发现。

观察3种样品在200 °C下时效18 h与600 h后的硬度可以发现,2号样品过时效后的硬度下降幅度最小,抗过时效能力优异。TEM结果表明,2号样品中没有 $\Omega$ 相,且析出相含量低于3号样品。2号样品性能优异的原因可能是基体中析出了多种析出相,由SEM结果可知,基体中的 $\theta$ 相在较长时间时效后依然保持较小的尺寸且其周围存在大量细小弥散的析出相,二者的协同作用为合金提供了良好的强化效果。

由此可得,Si和Mg含量均会影响合金析出相的析出序列。Mg含量较低的含Si合金(2号样品)中存在大量弥散的第二相,其为合金提供了良好的强化效果,使得合金在长时间时效后仍能保持较高的硬度。在Mg含量大幅增加后,合金中出现大量S相,也能为合金提供良好的强化效果。

### 4 结 论

1) 低Si低Mg合金中的析出相主要为 $\theta$ 相和 $\Omega$ 相;低Mg高Si合金中的析出相主要为 $\theta'$ 相、S相和 $\sigma$ 相;高Mg高Si合金中的析出相主要为S相。

2) Si和Mg元素均极大地改变了合金的析出序列。添加Si明显抑制了 $\Omega$ 相的析出,而Mg含量的大幅提升则促进了S相的析出。

3) Mg含量0.8%的合金中析出了大量弥散分布的第二相,使其在时效600 h后具有极高的硬度。

#### 参考文献:

- [1] LIU J, Kulak M. A new paradigm in the design of aluminum alloys for aerospace applications[J]. *Materials Science Forum*, 2000,331-337: 127-142.
- [2] 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.
- [3] 刘志义,李云涛,刘延斌,等. Al-Cu-Mg-Ag合金析出相的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2007,17(12):1905-1915.
- [4] Gable B M, Shiflet G J, Starke E A. The effect of Si additions on  $\Omega$  precipitation in Al-Cu-Mg-(Ag) alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2004, 50(1):149-153.
- [5] 颜鹏飞,刘志义,柏松,等. Cu/Mg比对Al-Cu-Mg-Ag合金耐腐蚀性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2021,41(6):218-220.
- [6] Ringer S P, Yeung W, Muddle B C, et al. Precipitate stability in Al-Cu-Mg-Ag alloys aged at high temperatures[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1994,42(5):1715-1725.
- [7] Abis S, Mengucci P, Riontino G. Influence of Si additions on the ageing process of an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. *Philosophical Magazine A*, 1994,70(5):851-868.
- [8] GAO X, NIE J F, Muddle B C. Effects of Si additions on the precipitation hardening response in Al-Cu-Mg(-Ag) Alloys[J]. *Materials Science Forum*, 1996,217-222:1251-1256.
- [9] 王诗勇,陈志国,李世晨,等. 微量Si和Ag对低Cu/Mg比Al-Cu-Mg合金时效行为及微观组织结构演化的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2009,19(11):1902-1907.
- [10] 刘铜铜,刘志义,柏松,等. Si含量对Al-Cu-Mg-Ag合金微观组织与力学性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2021,41(4):137-140.
- [11] Raghavan V. Al-Mg-Si (Aluminum-Magnesium-Silicon)[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2007,28(2):189-191.
- [12] Ponweiser N, Richter K W. New investigation of phase equilibria in the system Al-Cu-Si[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 512(1):252-263.
- [13] Andersen S, Zandbergen H, Jansen J, et al. The crystal structure of the  $\beta''$  phase in Al-Mg-Si alloys[J]. *Acta Materialia*, 1998,46(9): 3283-3298.
- [14] YANG S L, ZHAO X J, CHEN H W, et al. Atomic structure and evolution of a precursor phase of  $\Omega$  precipitate in an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. *Acta Materialia*, 2022,225:117538.

引用本文:胡奇,郭一鸣,章立钢,等. Mg、Si含量对Al-Cu-Mg-Ag-Si合金析出相的影响[J]. *矿冶工程*, 2024,44(1):143-146.