

## Al-Zn-Li-Mg-Cu 合金在 433 K 的时效行为\*

谷亦杰 魏炳忱 张永刚 陈昌麒  
(北京航空航天大学材料科学与工程系, 北京 100083)

**摘要** 采用透射电镜 (TEM) 和 Vickers 硬度计研究了 Al-Zn-Li-Mg-Cu 合金在 433 K 的人工时效行为。结果表明, 在等温时效动力学曲线上存在双阶段硬化行为。第一阶段硬化起因于合金基体上沉淀析出的  $\delta'$  相 (AlLi), 时效强化效果来自  $\delta'$  相。随着时效的进行, 到达第二时效硬化峰, 在合金基体上除了  $\delta'$  相外, 大量析出一种具有准晶结构的沉淀硬化相 (命名为 X 相), 此时, 时效强化效果来自  $\delta'$  相和 X 相。在 X 相的周围存在无  $\delta'$  相析出区, 表明 X 相含有 Li 原子。X 相呈棒状, 棒的长轴与基体的  $\langle 110 \rangle_{\text{Al}}$  方向一致。EDS 测试表明, X 相富集 Cu, Zn 和 Mg。

**关键词** Al-Zn-Li-Mg-Cu 合金, 沉淀硬化, 时效行为, 准晶

**中图分类号** TG146.21, TG113.12 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)01-0019-04

## PRECIPITATION BEHAVIOR IN Al-Zn-Li-Mg-Cu ALLOY DURING AGING AT 433 K

GU Yijie, WEI Bingchen, ZHANG Yonggang, CHEN Changqi

Department of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083

Correspondent: GU Yijie, Tel: (010)82317119, E-mail: guyjie@263.net

Manuscript received 2000-06-05, in revised form 2000-09-04

**ABSTRACT** Precipitation aging behavior of Al-Zn-Li-Mg-Cu alloy has been studied by transmission electron microscopy and Vickers hardness test during the artificial aging at 433 K. Two hardening stages with a hardness plateau between them are observed on the aging kinetics curve. At the first stage, the efficient hardening only came from  $\delta'$  particles and at the second stage, the efficient hardening came from both  $\delta'$  particles and X phase. TEM analysis shows that X phase is rod shaped and its longitudinal axis is along  $\langle 110 \rangle_{\text{Al}}$ . EDP and EDS analyses show the X phase possesses the quasicrystalline structure and contains Zn, Cu and Mg. The existence of the  $\delta'$ -free zone near the X phase indicates X phase also contains Li.

**KEY WORDS** Al-Zn-Li-Mg-Cu alloy, precipitation hardening, aging behavior, quasicrystal

由于 Al-Li 合金具有高的比强度和比刚度, 在过去的几十年里, 发展了 Al-Cu-Li, Al-Cu-Mg-Li 和 Al-Mg-Li 合金。在 Al 合金中 Al-Zn-Mg-Cu 系合金具有最高的强度, 故近年来陆续开展了对 Al-Zn-Li-Mg-Cu 合金时效硬化行为的研究。根据 Huang<sup>[1]</sup> 的研究结果, 在 7075 合金中加入质量分数为 0.7% 的 Li 所形成的 Li-空位对, 将阻止 Zn 和 Mg 原子形成富溶质 GP 区, 在时效初期合金的基体上形成富空位 GP 区。因此, 7075-0.7%Li 的沉淀过程可描述为: 富空位 GP 区  $\rightarrow T'$   $\rightarrow T$  (T 相分子式为  $(\text{Al}, \text{Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$ )。Sodergren<sup>[2]</sup> 发现, Al-Zn-Li-Mg-Cu 合金的主要沉淀相为  $\delta'$ , 另外在亚晶界和位

错处形成细小的板条状 S 相 ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ )。在 Al-Cu-Mg-Li 中加入 Zn 将形成  $\eta$  相和均匀的 S 相, 增加 Zn 含量将使 S 相的数量增加<sup>[3]</sup>。Singh 等人<sup>[4]</sup> 的研究表明, 在 AA8090 合金中加 Zn 改变了晶界沉淀相  $\delta(\text{AlLi})$  和晶界沉淀准晶相  $T_2(\text{Al}_6\text{CuLi}_3)$  的化学成分。

本文主要研究了 Al-4.14Zn-2.10Li-2.5%Mg-1.66Cu(质量分数, %, 下同) 在 433 K 时的人工时效行为, 并分析了时效沉淀强化相结构与成分。

### 1 实验方法

用真空熔炼方法熔铸了实验合金, 其成分 (质量分数, %) 为: Zn 4.14, Li 2.10, Mg 2.5, Cu 1.66, Al 余量。合金在真空电阻炉中熔化后, 在氩气保护下精炼和浇铸。铸锭先经均匀化处理 (798 K, 24 h), 除去表面氧化皮, 然后在 725 K 保温 4 h, 热挤压成直径为 12 mm 的

\* 国家重点基础研究发展规划项目 G199906490 资助

收到初稿日期: 2000-06-05, 收到修改稿日期: 2000-09-04

作者简介: 谷亦杰, 男, 1972 年生, 博士生

棒材。从棒材上取样, 在 793 K 固溶 1 h, 冷水淬火后在 433 K 进行时效。

试样经固溶处理后, 用 HAV-10 A 型小负荷 Vickers 硬度计测试合金的时效硬化行为, 载荷为 1000 g。

薄片样品经机械减薄以后, 用硝酸甲醇电解液 (1:3) 在 243 K 下进行双喷减薄制备 TEM 样品。双喷电压为 12 V。组织结构观察在 H-800 分析电镜下进行, 并采用 X 射线能谱 (EDS) 分析相成分。

## 2 实验结果

图 1 为实验合金在 433 K 的等温时效硬化曲线。由图可见, 合金的等温时效硬化曲线具有双阶段时效硬化行为。合金在 300 min 到达第一阶段硬化峰, 随着时效的进行, 时效曲线趋向于平缓, 时效至 1000 min, 硬度随时效时间迅速提高, 时效至约 2400 min 到达第二阶段硬化峰。继续时效, 合金硬度随时效时间延长而下降。

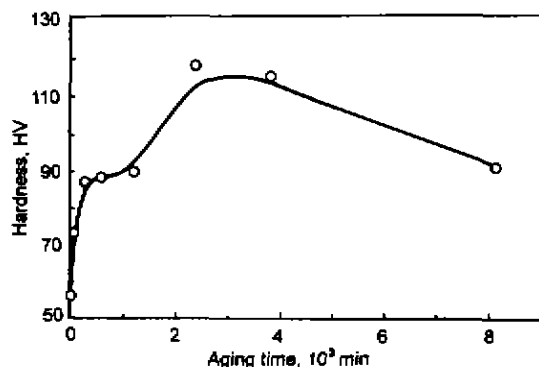


图 1 实验合金在 433 K 的等温时效硬化曲线

Fig.1 Hardness curve of Al-Zn-Li-Mg-Cu alloy isothermally aged at 433 K

图 2 为实验合金时效 300 min 后显微组织的衍射图及 TEM 暗场像 (对应第一阶段硬化峰)。图 2a 为  $[111]_{Al}$  晶带轴的选区衍射图, 由图可以明显看到存在  $\delta'$  的超点阵斑点。图 2b 为用图 2a 中箭头所指超点阵斑点形成的中心暗场像, 可以看出合金基体上均匀析出的  $\delta'$  相呈粒状。在此阶段, 除了基体上沉淀析出  $\delta'$ , 在明场像和选区衍射上均未发现其它相的存在。

图 3 为实验合金时效 2400 min 后显微组织的 TEM 照片和衍射图 (对应第二阶段硬化峰)。由图 3a 可以看到, 除了颗粒状的  $\delta'$  相外, 合金基体上析出了棒状沉淀相 (本文命名为 X 相)。图 3b 为其相应的衍射图, 除了存在  $\delta'$  相超斑点和基体的衍射斑点外, 还可见其它相产生的衍射斑点, 分析证明这些斑点是由 X 相的不同变体造成的。用图 3b 中的  $\delta'$  超斑点拍摄中心暗场像 (图 3c), 可见存在大量无析出  $\delta'$  相的区域。对比图 3a, c, d 可知,  $\delta'$  相无析出区与 X 相析出区对应。图 3d 是用图 3b 中箭头所指 X 相衍射斑点形成的中心暗场像。分析表明 X 相的长轴与基体的  $\langle 110 \rangle_{Al}$  方向一致。

图 4 为一个 X 相粒子的衍射图。沿着  $[111]_{Al}$  方向, X 相的衍射斑点呈 5 次对称, 围绕透射斑的 10 个衍射斑之间的角度为  $36^\circ$ , 并且在通过透射斑和衍射斑的连线上衍射斑点的间距比符合黄金分割数, 说明 X 相具有准晶结构。

图 5a, b 为 X 相及其周围基体的 EDS 谱。比较图 5a, b, 可以看到 X 相富含 Zn, Cu 和 Mg。

## 3 讨论

在 Al-Li 系合金中,  $\delta'$  是主要强化相之一。  $\delta'$  与基体共格, 点阵错配度只有 0.08%<sup>[5]</sup>,  $\delta'$  的界面能为

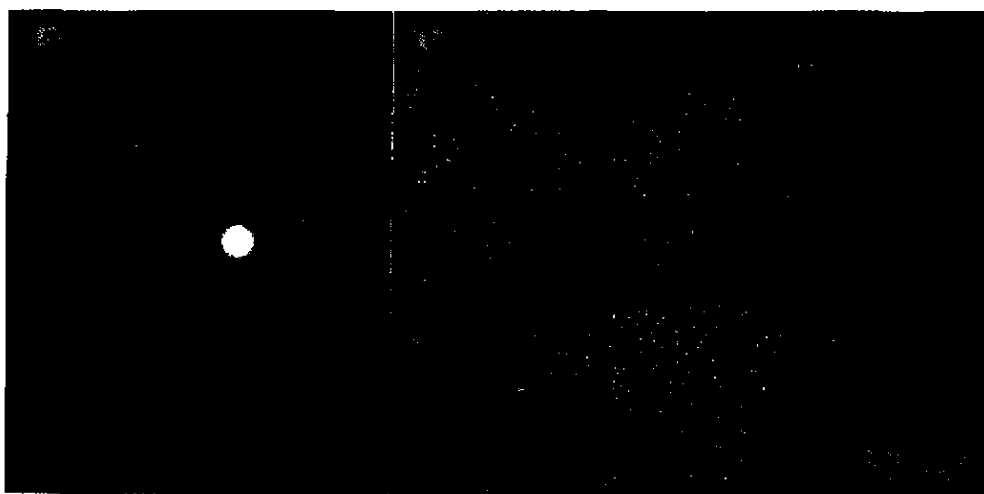


图 2 实验合金时效 300 min 的组织结构

Fig.2 SAED Pattern and TEM image of Al-Zn-Li-Mg-Cu alloy aged for 300 min

(a) composite SAED pattern of  $[111]_{Al}$  and  $\delta'$  phase (b) dark field image taken from the superlattice spot of  $\delta'$  phase (pointed by arrow in Fig.2a) showing uniform distribution of  $\delta'$

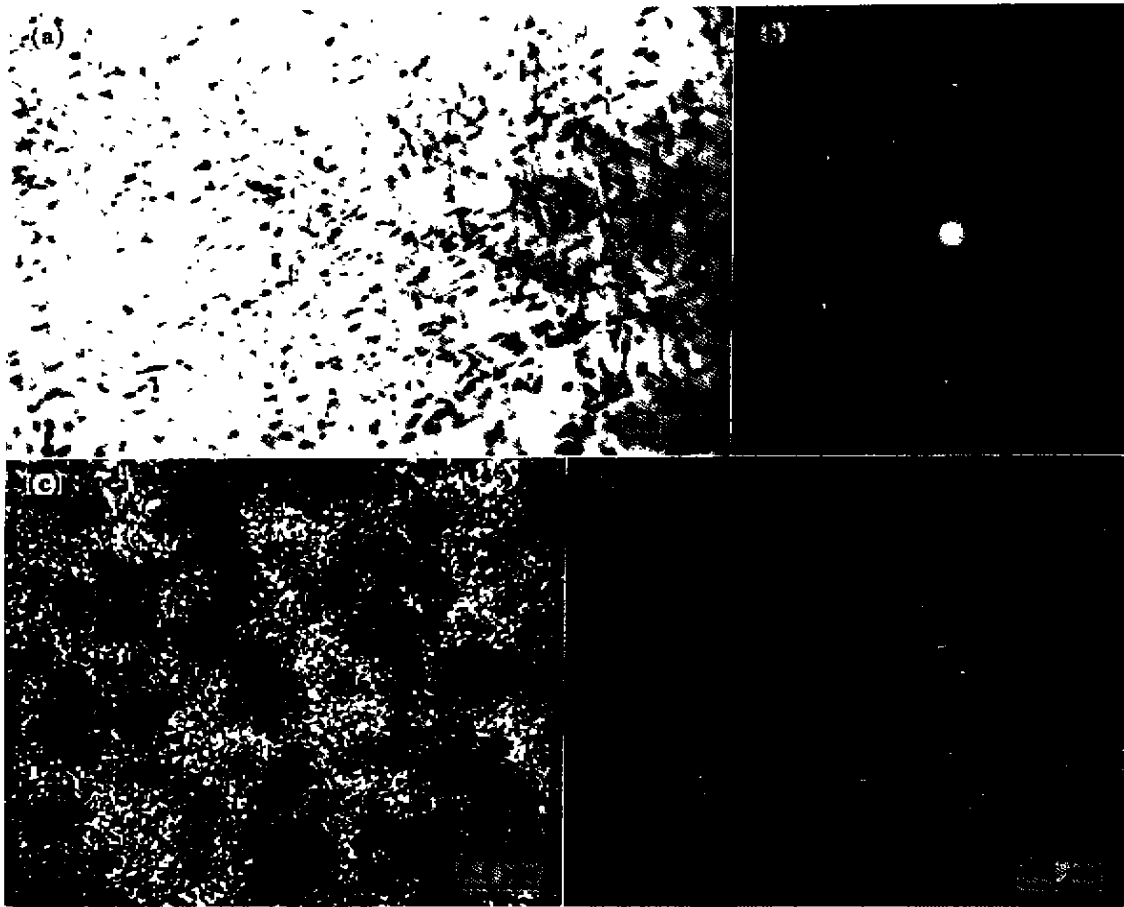


图 3 实验合金时效 2400 min 的组织结构 (对应第二阶段硬化峰)

Fig.3 Micrographs of Al-Zn-Li-Mg-Cu alloy aged for 2400 min

(a) TEM bright field image showing two kinds of precipitated phase (b)  $[111]_{\text{Al}}$  SAD pattern containing diffraction spots of  $\delta'$  and X phase (c) TEM dark field image showing  $\delta'$  phase (d) TEM dark field image showing X phase (taken from the spot pointed by arrow in Fig.2b)

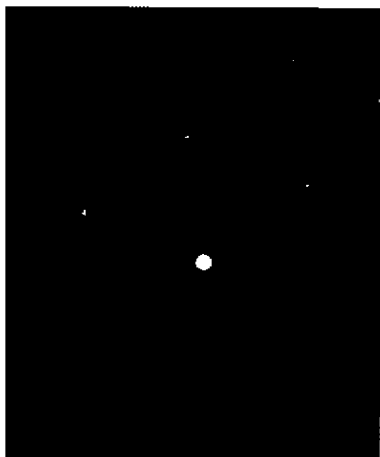


图 4 X 相的电子衍射图

Fig.4 Composite SAD pattern of Al matrix and X phase showing 5-fold symmetry of X phase and 5-fold axis being parallel to  $[111]_{\text{Al}}$

$14 \text{ mJ/m}^2$  [6],  $\delta'$  的形核能较低. 当实验合金在 433 K 时效时, 由于  $\delta'$  的形核能比较低以及 Li 与空位结合能比较高 [7],  $\delta'$  相首先在合金的基体上均匀析出. 因此, 等温时效曲线上第一阶段的硬化来自  $\delta'$  相, 此时,  $\delta'$  相的尺寸约为 20 nm; 时效到 2400 min, 出现第二阶段硬化峰, 此时大量 X 相均匀析出, 在此阶段  $\delta'$  的尺寸约为 40 nm. 当  $\delta'$  的尺寸为 40—70 nm 时, 合金具有较强的时效强化效果 [8]. 因此, 可以认为等温时效曲线上第二阶段的硬化来自于  $\delta'$  和 X 相的共同作用.

Gregson [9] 认为, 由于 Li 与空位具有高的结合能, 因此减少了合金中的自由空位, 随着  $\delta'$  相的长大, 合金中自由空位的数目增大. 而 Baumann [10] 则认为在整个时效过程中,  $\delta'$  相作为空位的陷阱一直限制着空位. Kumar [11] 认为, 形成  $\delta'$  相后增加了自由空位的数目, 但是他又认为这些自由空位极有可能再次遇到 Li 原子, 且与 Li 原子结合, 再次传输给  $\delta'$  相使  $\delta'$  粒子长大. 基于本工作的

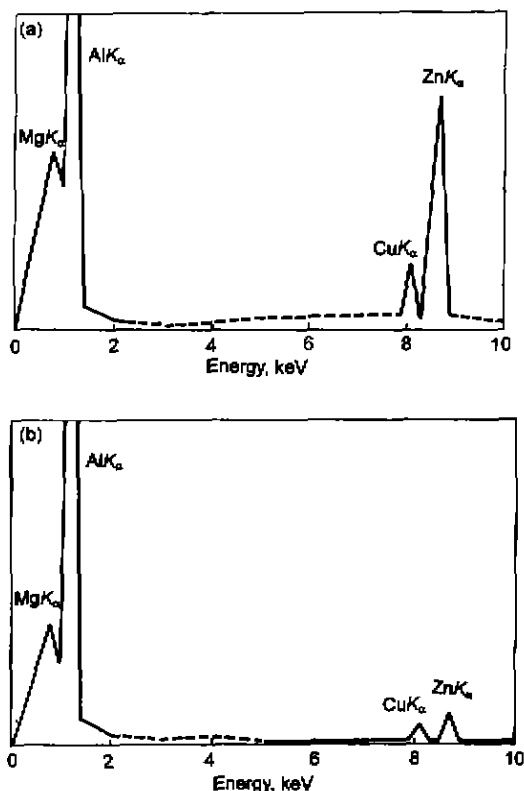


图5 X相及其周围基体的EDS谱

Fig.5 X-ray EDS spectra obtained from X particle (a) and its neighbouring region (b)

实验结果可以认为,本实验合金在433 K时效过程如下:由于Li与空位高的结合能,经淬火后大量的空位保留下来,但是这些空位以Li-空位对形式存在。由于 $\delta'$ 的形核能比较低,通过Li-空位对与Al原子结合, $\delta'$ 相首先在合金基体上均匀析出,此阶段合金的强化来自 $\delta'$ 相。随着时效过程的继续,被 $\delta'$ 相释放出的空位回到固溶体,由于 $\delta'$ 相的长大,其体积分数增加,在固溶体中Li原子的数目下降,使得这些自由空位遇到其它原子的机率增大(例如Zn和Cu原子),通过这些原子的扩散和聚集,在合金基体上X相缓慢沉淀析出。在此阶段一方面由于 $\delta'$ 相的回溶(这将在下面讨论)使合金的硬度下降,另一方面 $\delta'$ 相的长大和X相缓慢沉淀析出使得合金的硬度增加,综合的结果使得硬度没有改变或稍有增加,在等温时效硬度曲线上出现硬度平台。继续时效到2400 min时,X相和 $\delta'$ 相的综合强化达到最佳效果,合金的硬度达到最大值,故在等温时效硬度曲线上出现第二阶段硬度峰。随着时效时间进一步延长, $\delta'$ 相的长大和X相的粗化,使得合金的硬度下降。

由图5可以看到,X相富集Zn,Cu和Mg,通过EDS并不能探测到Li的存在,但是比较图3c和图2a

可以看到,在X相的周围存在无 $\delta'$ 相析出区,说明X相的长大需要Li原子扩散。对所有的Al-Li合金, $\delta'$ 相都是亚稳过渡相,随着时效的继续, $\delta'$ 相将溶解并在合金基体上沉淀析出其它亚稳过渡相或平衡相。由于X相里含有Li原子,在X相初始形核阶段,合金固溶体中的Li原子浓度即可满足X相形核,随着时效进行,需要更多的Li原子提供给X相的长大,因此 $\delta'$ 相将溶解释放出Li原子,所以在X相的周围形成了无 $\delta'$ 相析出区。

本实验合金在433 K时效中并未沉淀析出Al-Cu-Mg-Li中的 $T_1$ 和S相,亦未出现Al-Zn-Cu-Mg合金中的 $\eta'$ 和 $\eta$ 相,从热力学角度来看,说明在此温度下X相的形核激活能比较低,有利于其析出。

通常通过甩带技术<sup>[12]</sup>和热扩散<sup>[13]</sup>形成准晶,本工作在时效沉淀过程中得到准晶结构的X相,可能是Li和空位的作用所致。因为Li原子与空位具有高的结合能,Li与空位结合形成Li-空位对,X相通过Li-空位对以及Zn,Cu,Mg扩散形核和长大。

#### 4 结论

(1)当Al-4.14Zn-2.10Li-2.5Mg-1.66Cu在433 K时效时,在等温动力学时效曲线上存在双硬化阶段,在第一硬化阶段,合金的硬化来自于 $\delta'$ 相,在第二硬化阶段,合金的硬化来自于 $\delta'$ 相( $Al_3Li$ )和具有准晶结构的X相。

(2)EDS测试表明,X相富集Zn,Cu和Mg原子。X相附近存在无 $\delta'$ 相析出区表明,该相还含有Li原子。棒状X相的长轴与 $\langle 110 \rangle_{Al}$ 平行。

#### 参考文献

- [1] Huang Z W, Loretto M H, White J. *Mater Sci Technol*, 1993; 9: 967
- [2] Sodergren A, Liloyd D J. *Acta Metall*, 1988; 36: 2107
- [3] Dinsdale K, Noble B, Harris S J. *Mater Sci Eng*, 1988; 104A: 75
- [4] Singh V, Mukhopadhyay A K, Prasad K S. *Scr Mater*, 1997; 37: 1519
- [5] Williams D B, Edington J W. *Met Sci*, 1975; 9: 529
- [6] Baumann S F, Williams D D. *Scr Metall*, 1984; 18: 611
- [7] Raman K S. *Scr Metall*, 1971; 5: 79
- [8] Kar R J, Bohlen J W, Chanani G R. In: Sander T H Jr, Starker E A Jr eds., *Aluminum-Lithium Alloy II*, Pennsylvania, USA, TMS-AIME, 1984: 255
- [9] Gregson P J, Flower H M, Tite C N J, Mukhopadhyay A K. *Mater Sci Technol*, 1986; 2: 349
- [10] Baumann S F, Williams D B. *Metall Trans*, 1985; 16A: 1203
- [11] Kumar K S, Brown S A, Pickens J R. *Acta Mater*, 1996; 44: 1899
- [12] Sekhar J A. *Curr Sci*, 1985; 54: 904
- [13] Follstaedt D M, Knapp A. *Mater Sci Eng*, 1987; 90: 1