

# 1. 0wt% Li 对 Al-Zn-Mg-Cu 合金 时效硬化的影响

赵中魁<sup>1,2</sup>, 白朴存<sup>1</sup>, 周铁涛<sup>1</sup>, 刘培英<sup>1</sup>, 陈昌麒<sup>1</sup>

(1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 山东建筑工程学院 材料科学与工程系, 山东 济南 250014)

摘要: 对含 1.0wt% Li 和不含 Li 的 5.6wt% Zn, 1.9wt% Mg, 1.6wt% Cu, 0.3wt% Er 合金在 110℃, 120℃ 和 160℃ 进行单级时效, 并对含 Li 的铝合金进行 110℃/5h+160℃/40h 两级时效。由于合金中 Li 对 GP 区的抑制作用, 与不含 Li 合金相比, 含 Li 合金的单级时效硬化效果差。双级时效时, 含 Li 铝合金具有较好的强化硬化效果, 这与形成了  $\eta'$  相和  $\eta''$  相有关。

关键词: Li; 时效; GP 区

中图分类号: TG146.2<sup>+</sup>1; TG113.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2003)02-0006-04

Al-Zn-Mg-Cu 合金是飞机上应用较多的一种高强度铝合金, 时效强化是这种合金强化的主要手段。采用 T6 状态(120℃单级时效状态)处理, 合金具有最大的峰值强度, 这时其强化相是 GP 区和少量  $\eta'$  相,  $\eta'$  相在 GP 区处形核或由 GP 区转变而来<sup>[1,2]</sup>。

Li 作为最轻的金属元素加入铝合金中可以降低合金的密度, 提高合金的比强度和弹性模量<sup>[3]</sup>。目前研究最多的是含 Li 的 Al-Cu-(Mg) 系合金<sup>[4,5]</sup>, 已研制成功了一系列牌号的含 Li 铝合金<sup>[6]</sup>。Al-Zn-Mg-Cu 合金中加入一定量的 Li, 可以减轻这种高强铝合金的密度, 文献[7~11]对含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金进行了一定的研究。Li 的加入明显改变 Al-Zn-Mg-Cu 合金的析出动力学, 原来的 Al-Zn-Mg-Cu 合金的时效工艺对含 Li 的合金已不适用。本文就是研究单级时效和双级时效对含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金时效硬化的影响, 并分析产生这种现象的原因。

## 1 合金成分和实验条件

合金成分(wt%)为: Zn5.6, Mg1.9, Cu1.6, Li1.0, Er0.3, 其余为 Al。合金在氩气保护性气氛中熔炼并浇注成铸锭。经 460℃/24h+480℃/

36h 均匀化处理, 在 430℃温轧成 2mm 厚的板。取 10mm×10mm 的板在 490℃进行固溶处理 1h, 然后分别在 120℃和 160℃进行单级时效, 或者先在 120℃时效 5h, 再在 160℃进行第二级时效 40h, 测量不同时效时间的硬度。对合金进行 DSC 分析, 并对两级时效的含 Li 铝合金采用透射电子显微镜进行组织观察。

## 2 实验结果

### 2.1 DSC 分析

图 1 是对 Al-Zn-Mg-Cu 合金进行 DSC 分析的曲线, 合金经 490℃固溶处理和 48h 自然时效。在 130~140℃间的吸热峰是合金中 GP 区溶解形成的, 在 180~200℃间的放热峰则是因为形成了  $\eta'$  和  $\eta''$  相。

图 2 是对含 1.0wt% Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金进行 DSC 分析的曲线, 合金经 490℃固溶处理和 48h 自然时效。基本上没有 GP 区溶解的吸热峰, 形成  $\eta'$  和  $\eta''$  相的放热峰也延迟到 210~

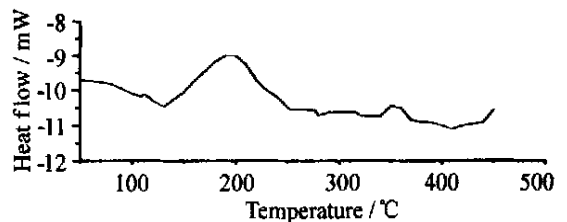


图 1 Al-Zn-Mg-Cu 合金的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of Al-Zn-Mg-Cu alloys

收稿日期: 2002-12-02; 修订日期: 2003-01-20

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目 (G1999064907)

作者简介: 赵中魁(1969), 男, 讲师, 博士研究生。

240 °C, 这是由于加入的 Li 影响合金中沉淀析出。可见, Al-Zr-Mg-Cu 合金获得最大硬化的 T6 时效处理工艺并不适用于含 Li 的 Al-Zr-Mg-Cu 合金。

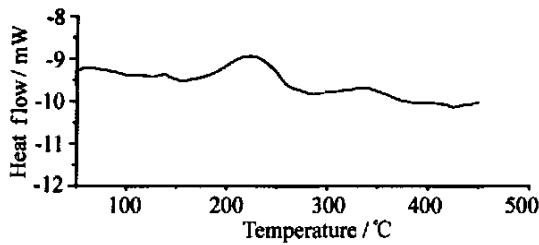


图2 含 1.0wt% 的 Al-Zr-Mg-Cu 合金的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of Al-Zr-Mg-Cu alloys containing 1.0wt%Li

## 2.2 单级时效曲线

不含 Li 的实验合金在 120 °C 进行时效处理可获得最大强度和硬度。从图 3 可以看出, 铝合金在 120 °C 和 160 °C 单级时效时, 时效曲线都存在一个峰值, 然后随着时效时间延长, 硬度值下降, 110 °C 单级时效, 经过较长时间时效, 硬度上升缓慢, 达到最大硬度需要较长时间。120 °C 时效时, 合金在 24h 附近可达到最大硬化。

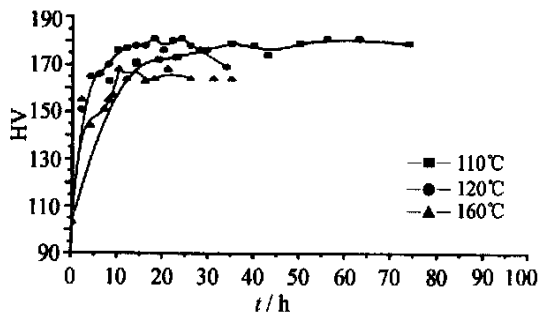


图3 Al-Zr-Mg-Cu 合金单级时效曲线

Fig. 3 One step ageing curves of Al-Zr-Mg-Cu alloys

Li 的加入明显改变了铝合金的时效动力学过程, 含 1.0wt%Li 的 Al-Zr-Mg-Cu 合金的时效曲线如图 4 所示。从图中可以看出, 在各级温度时效, 随时效时间的延长, 合金的硬度增长趋势变缓, 上升到一定数值后基本上不再变化。合金的最大硬度也低于不含 Li 的合金。时效温度越高, 其硬度也越低。

## 2.3 两级时效曲线

含 1.0wt%Li 的 Al-Zr-Mg-Cu 合金采用两级时效处理, 其时效曲线示于图 5。从图中看出, 合金硬度出现两个峰值, 且硬度比单级时效高得多, 与不含 Li 的 Al-Zr-Mg-Cu 合金相当。含 Li 合金经两级时效后, 析出相为细小弥散的沉淀物(图

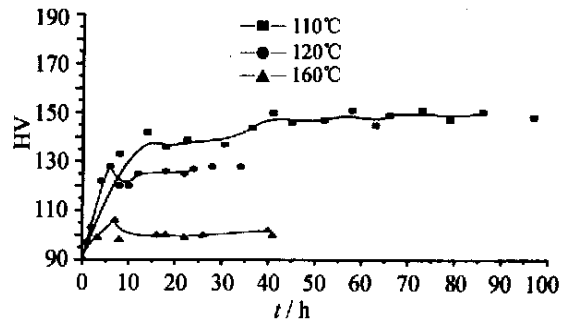


图4 含 1.0wt%Li 的 Al-Zr-Mg-Cu 合金单级时效曲线

Fig. 4 One-step ageing curves of Al-Zr-Mg-Cu alloys containing 1.0wt%Li

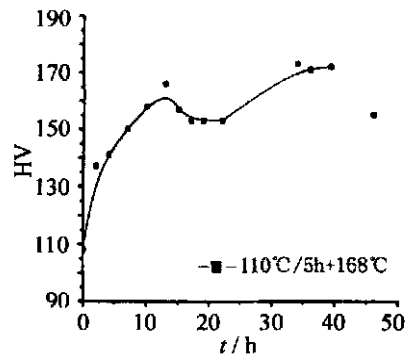


图5 含 1.0wt%Li 的 Al-Zr-Mg-Cu 合金两级时效曲线

Fig. 5 Two-step ageing curves of Al-Zr-Mg-Cu

6a), 从基体的 (111) 和 (112) 带轴的衍射花样(图 6b, c) 分析, 可以得知这是  $\eta'$  相和  $T'$  相。图中较大的片状或虫状的相是加入 Er 形成的  $Al_3Er$ 。

## 3 分析与讨论

Al-Zr-Mg (Cu) 合金时效过程中, 沉淀析出顺序为  $\alpha^*$  (过饱和固溶体)  $\rightarrow \alpha + GP$  区  $\rightarrow \alpha + \eta' \rightarrow \alpha + \eta$ 。合金在 T6 状态获得峰值硬度时, 强化相主要是 GP 区和少量的  $\eta'$  相。GP 区可分为两种, 一种是 Mg 和 Zn 形成的 GP (I) 区<sup>[12]</sup>, 另一种为过饱和和空位和溶质群聚 (VRC) 形成的 GP (II) 区。GP (I) 区在室温即可产生, 基本不受过饱和和空位的影响, 可在 140 °C 温度以下稳定存在, 而 GP (II) 主要在 70 °C 以上形成并稳定存在<sup>[13,14]</sup>。

两种 GP 区原子微团都可以转变为  $\eta'$  相。在 GP 区溶解温度以上, GP (II) 区转变为  $\eta'$  相, 然而只有大于临界尺寸的 GP (I) 区中的原子微团可以转变为  $\eta'$  相, 而其他的小于临界尺寸的 GP (I) 区微团则溶解<sup>[15]</sup>(图 7)。

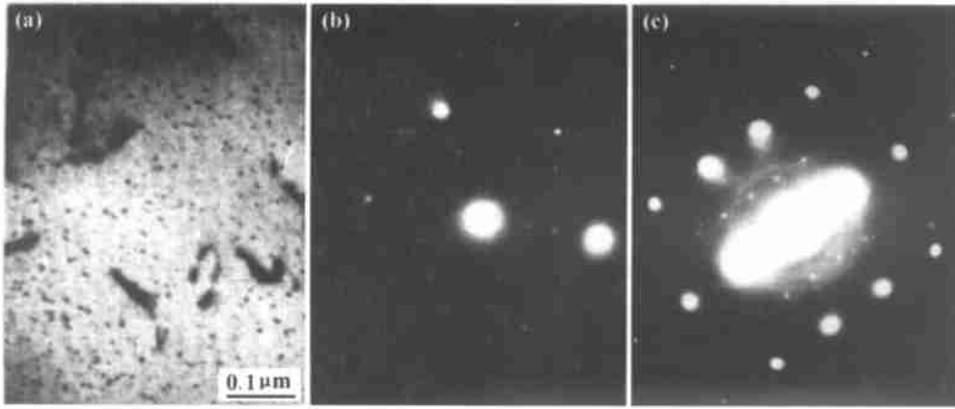


图 6 含 Li 的 Al-Zr-Mg-Cu 合金两级时效后的组织及其衍射花样  
(a) 组织形貌; (b) [111] 带轴的衍射花样; (c) [112] 带轴的衍射花样

Fig. 6 The structure and diffraction patterns of Al-Zr-Mg-Cu alloys containing Li by two-step ageing

(a) structure; (b) [111]-projection; (c) [112]-projection

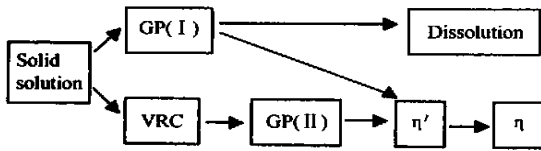


图 7 Al-Zr-Mg-Cu 合金析出沉淀的次序<sup>[15]</sup>

Fig. 7 Precipitation sequence in the Al-Zr-Mg-Cu alloys

Al-Zr-Mg-Cu 合金在 110℃ 和 120℃ 峰值时效时,合金中的主要强化相为两种 GP 区和少量的  $\eta'$  相。160℃ 时效时,合金中 GP(I) 区溶解或与 GP(II) 区一起转变为半共格的  $\eta'$  相,故其硬度比 120℃ 时效的硬度低。

加入 Li 后, Al-Zr-Mg-Cu 合金中的析出相与 Li 的含量有关。当 Li 含量较高时,合金中优先析出  $\delta'$  相<sup>[7,8]</sup>,而当 Li 含量较低时 ( $\text{Li} \leq 1.0\text{wt}\%$ ),合金中不再析出  $\delta'$ <sup>[9-11]</sup>,Li 完全固溶于基体中。固溶于基体中的 Li 和空位具有较大的结合能,抑制合金元素在铝合金中的扩散,降低铝合金中形成沉淀的数量。由于 GP(I) 区的形成受空位的影响不大,所以 Li 对其形成影响也不大,但 Li 可抑制其长大。含 1.0wt% Li 的 Al-Zr-Mg-Cu 合金在室温时效一段时间后,GP(I) 区数量虽然较多但达不到临界尺寸,在随后较高温(如 160℃)下时效, $\eta'$  相就不会形成。GP(II) 区的形成与基体中的过饱和空位有直接关系<sup>[14]</sup>,所以固溶在基体中的 Li 对其形成和长大有很大影响,改变合金时效过程的动力学。由于 GP(II) 区形成数量少,由

GP(II) 区转变而成的  $\eta'$  数量也很少。

虽然从 DSC 曲线看,含 1.0wt% Li 的 Al-Zr-Mg-Cu 合金室温时效 48h 没有明显的吸热峰,但这并不表示没有 GP(I) 区析出,因为合金的硬度有一定的升高。在 110℃ 和 120℃ 时效时,由于 GP(II) 区的形成受到很大的抑制作用,合金中主要是 GP(I) 区和少量的  $\eta'$ ,而几乎没有 GP(II) 区形成,所以 GP 区的数量比不含 Li 的合金少,合金的硬化效果也较不含 Li 的铝合金要低。160℃ 时效时,室温时效产生的 GP(I) 区由于没有达到一定的临界尺寸而溶解,合金只能形成数量不多的 T 相 ( $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ )<sup>[10,14]</sup>,这对合金的硬度贡献不大。由于 Li 作为空位的“陷阱”作用抑制合金元素的扩散,使合金中的析出相既不容易长大,也不容易溶解,所以含 Li 的 Al-Zr-Mg-Cu 合金时效较长时间,硬度变化不大。

含 1.0wt% Li 的 Al-Zr-Mg-Cu 合金两级时效时,第一级时效温度为 110℃,可形成大量的超过临界尺寸的 GP(I) 区和少量的 GP(II) 区,第二级时效时,超过临界尺寸的 GP(I) 区和 GP(II) 区转变为半共格的  $\eta'$  相,而小于临界尺寸的 GP(I) 区溶解,这可能是形成第一个峰值的原因。随着时效时间的延长,合金基体中还析出 T' 相,这是形成第二个峰值的原因。可见,采用适当的两级时效,可使含 Li 的 Al-Zr-Mg-Cu 合金达到较高的强度。

## 4 结 论

(1) 1.0wt% 的 Li 加入 Al-Zr-Mg-Cu 合金中,

抑制合金在时效时形成 GP 区, 使合金时效的动力学发生变化, 合金单级时效的硬度很低。两级时效可使合金达到较高的硬度。

(2) Li 对 Al-Zn-Mg-Cu 合金中 GP( I ) 区形核影响不大, 但影响其长大; Li 抑制合金中 GP( II ) 区的形成, 影响合金中  $\eta'$  的形成。

(3) 含 1.0wt% Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金经 110 °C 时效 5h, 再在 160 °C 处理 40h 后, 合金中可得到  $\eta'$  相和  $\eta''$  相, 合金可达到与不含 Li 合金相当的硬度。

#### 参考文献:

[1] KADI HANIFI M, TIRSATINE M. Influence of Cd and Sn on the kinetics of the GP zones formation in Al-Zn-Mg[J]. Materials Science Forum, 2000, 331- 337: 1067- 1070.

[2] POLMEAR IAN J. Control of precipitation processes and properties in aged aluminum alloys by trace element additions[A]. SATO S, KUMAI S, KOBAYASHI T, et al. Proceedings of the 6th international conference on aluminum alloys[C]. Toyohashi: The Japan Institute of Light Metals, 1998. 499- 504.

[3] STARINK M J, HOBSON A J, GREGSON P J. Modelling of strength of Al-Li-Cu-Mg alloys[J]. Materials Science Forum, 2000, 331- 337: 1321- 132.

[4] ITOH G, KANNO M, HAGIWARA T, et al. Embrittlement in an age-hardened 2091 aluminum alloy by exposure at elevated temperatures below the aging temperature[J]. Acta Mater, 1999, 47: 3799- 3809.

[5] LYNCH S P, WILSON A R, BYRNES R T. Effects of ageing treatment on resistance to intergranular fracture of 8090 Al-Li alloy plate[J]. Materials Science and Engineering A, 1993, 172: 79- 93.

[6] LI Hua-tian. Manual of aluminum alloys and their fabrica-

tion[M] ( in Chinese). Changsha: Press of Central South University, 2000: 356- 391.

[7] WEI B C, CHEN C Q, GU Y J, et al. Mechanism of nucleation and precipitation in Li containing Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Materials Science Forum, 2000, 331 - 337: 1061 - 1066.

[8] GU Y J, WAHAB A, HUANG Z, et al. The structure transformation in an Al-Li-Zn-Mg-Cu-Zr alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 316: 39- 45.

[9] SODERGREN A, LLOYD D J. The influence of lithium on the ageing of a 7000 series alloy[J]. Acta Metall, 1988, 36 (8): 2107- 2114.

[10] HUANG Z W, LORETTO M H, WHITE J. Influence of lithium addition on precipitation and age hardening of 7075 alloy[J]. Materials Science and Technology, 1993, 9: 967 - 980.

[11] BAI P C, ZHOU T T, LIU P Y, et al. Precipitates in a Li-containing Al8.4Zn1.35Mg1.76Mg(wt%) alloy[J]. Materials Science Forum, 2002, 396- 402: 827- 832.

[12] SPILLER K K, WARREN P J, HANSEN V, et al. Investigation of precipitation in an Al-Zn-Mg alloy after two-step ageing treatment at 100 °C and 150 °C[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 270: 55- 63.

[13] BERG L K, GJØNNES J, HANSEN V, et al. GP-zones in Al-Zn-Mg-Cu alloys and their role in artificial aging[J]. Acta Mater, 2001, 49: 3443- 3451.

[14] LENDVAI J. Precipitation and strengthening in aluminum alloys[J]. Materials Science Forum, 1996, 217- 222: 43- 56.

[15] WERENSKIÖD J C, DESCHAMPS A, BRUNET Y. Characterization and modeling of precipitation kinetics in an Al-Zn-Mg alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 293: 267- 274.

## Effect of 1.0wt%Li on ageing hardening of Al-Zn-Mg-Cu alloys

ZHAO Zhong-kui<sup>1,2</sup>, BAI Pei-cun<sup>1</sup>, ZHOU Tie-tao<sup>1</sup>, LIU Pei-ying<sup>1</sup>, CHEN Chang-qi<sup>1</sup>

(1. Materials Science and Engineering School, Beihang University, Beijing 100083, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, Shandong Institute of Architecture and Engineering, Jinan 250014, China)

**Abstract:** The 5.6wt% Zn, 1.9wt% Mg, 1.6wt% Cu, 0.3wt% Er containing 1.0wt% Li and Li free aluminum alloys is treated by one-step ageing at 110 °C, 120 °C and 160 °C, and alloys containing Li is also treated by two-step ageing at 110 °C/5h+ 160 °C/40h. It is retaining effect of Li on GP zones that the hardening effect of aluminum alloys containing Li is lower during ageing comparing with that of aluminum alloys Li free. Whereas the two-step ageing can make the aluminum alloys containing Li hardening excellently since precipitates  $\eta'$  and  $\eta''$  is formed in alloys.

**Key words:** Li; ageing; GP zones