

含锂铝合金的 组织与性能

Microstructure and Properties
of Lithium Containing Aluminum Alloys

赵忠魁 著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

含锂铝合金的 组织与性能

赵忠魁 著

国防工业出版社

内 容 简 介

本书在对多种铝锂合金研究现状描述技术上,对含锂的 Al-Zn-Mg-Cu 合金的时效强化机理、时效工艺和力学性能进行了系统描述,对含锂的铸造 Al-Si 系合金的组织 and 性能也进行了详细描述。

本书是从事铝合金研究人员,尤其从事铝锂合金研究人员的参考书,也可作为高等学校、科研院所研究生的教科书。

图书在版编目(CIP)数据

含锂铝合金的组织与性能/赵忠魁著. —北京:国防工业出版社,2013.5

ISBN 978-7-118-08685-0

I. ①含... II. ①赵... III. ①锂基合金-铝合金-金相组织②锂基合金-铝合金-性能 IV. ①TG146.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 072104 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京嘉恒彩色印刷责任有限公司

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 8¼ 字数 150 千字

2013 年 5 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 48.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

前 言

铝合金具有低密度和高比强度,是制造飞行器的主要结构材料。但是,近年来复合材料的研究取得了很大进展,并在飞行器上得到了广泛应用。要提高铝合金的竞争力必须进一步提高其比强度。为此,人们从提高强度和降低密度两个方面对铝合金进行了大量的研究与开发。

铝合金强化大致可分为固溶强化、加工强化、细晶强化和沉淀强化等。沉淀强化是高强度铝合金主要的强化形式。铝合金固溶处理后,在一定温度时效时,就会有沉淀相析出。这些沉淀相质点阻碍位错运动。沉淀相质点越多、分布越均匀,对位错运动的阻碍作用就越大。所以,基体内存在大量弥散分布的沉淀相质点可以使铝合金达到很高的强度。

降低密度是提高铝合金比强度的有效途径。添加密度低于 Al 的金属元素可以降低铝合金的密度,这类元素有 Li、Be 和 Mg。Mg 的密度与 Al 相差不大,添加 Mg 对降低铝合金密度的作用不大。Be 在铝中的固溶度最大为 3at%,共晶成分为 2.5%。虽然采用快速凝固技术,可在 Al-Be 合金基体中得到弥散分布的纳米级别的 α -Be 颗粒,使合金得到强化,但 Be 在铝合金中不能形成强化相,所以一般不用 Be 作为添加元素。Li 是最轻的金属元素, Li 在 Al 中的最大溶解度为 4.2%,向铝中每添加 1% 的 Li,可使铝的密度降低 3%,其弹性模量提高约 6%。含少量 Li 的铝合金在时效过程中会均匀沉淀出共格强化相 δ' (Al_3Li),对合金有一定的强化作用。

本书在对已有 Al-Li、Al-Mg-Li、Al-Cu-Li、Al-Mg-Cu-Li、Al-Zn-Mg-Cu-Li 和 Al-Si-Li 合金研究进行回顾的基础上,重点对含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金和含 Li 的 Al-Si 系合金组织和性能进行了阐述。

本书第 1 章是在阐述已有含 Li 的铝合金基础上,提出本书的主要研究内容。第 2 章至第 5 章在三种代表性的高强铝合金 7075、7050、7055 中分别加入 1.1% Li 后,研究了含 Li 合金的沉淀析出相形态、数量、种类及析出动力学,分析合金的力学性能和断裂特性。第 6 章至第 8 章对含 Li 的 Al-Si、Al-Si-Mg 和

Al-Si-Mg-Cu 合金的组织 and 性能进行了研究。本书可作为从事铝合金研究人员的专业参考资料,也可作为相关生产企业的参考资料。

本书在编写过程中参考了大量国内外资料,并在参考文献中予以列出。本书的出版得到山东省自然科学基金(ZR2012EMM013)的资助,在此一并表示感谢。

由于编写水平和时间有限,错误之处在所难免,敬请读者批评指正。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 二元 Al-Li 合金	1
1.1.1 δ' 相的形成和长大机制	1
1.1.2 Al-Li 合金沉淀强化机制	3
1.2 Al-Mg-Li 合金	3
1.2.1 Al-Mg-Li 合金沉淀机理	3
1.2.2 Al-Mg-Li 合金的强化机制	4
1.3 Al-Cu-Li 合金	4
1.3.1 Al-Cu-Li 合金沉淀机理	4
1.3.2 Al-Cu-Li 合金的强化机制	5
1.4 Al-Li-Cu-Mg 合金	6
1.4.1 Al-Li-Cu-Mg 合金沉淀反应机制	6
1.4.2 Al-Li-Cu-Mg 合金沉淀强化机理	7
1.4.3 Zn 对 Al-Li-Cu-Mg 沉淀行为和力学性能的影响	8
1.4.4 Al-Li-Cu-Mg 合金的应用	8
1.5 Al-Zn-Mg-Cu-Li 合金	9
1.5.1 Al-Zn-Mg-Cu 合金	9
1.5.2 含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金的沉淀机理	10
1.5.3 含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金的强化机制	12
1.5.4 含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金存在的问题	12
1.6 Al-Si-Li 合金	13
1.6.1 Al-Si 合金	13
1.6.2 Al-Si-Li 合金	13
1.7 合金元素对含 Li 铝合金组织和性能的影响	14
1.7.1 碱金属和 Fe、Si 对含 Li 铝合金的有害作用	14
1.7.2 稀土元素对含 Li 铝合金组织和性能的影响	14
1.7.3 Zr、Cr 和 Mn 元素对含 Li 铝合金组织和性能的影响	15

1.7.4	其他合金元素对含 Li 铝合金组织和性能的影响	15
1.8	含 Li 铝合金的力学性能与断裂机制	16
1.9	本书的主要内容	17
1.9.1	含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金组织与性能研究	17
1.9.2	含 Li 的 Al-Si 系铸造合金组织与性能研究	18
第 2 章	含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金差热分析(DSC)及时效制度的确定	19
2.1	DSC 分析	19
2.2	含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金中的 GP 区	21
2.3	含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金中的沉淀相	23
2.4	时效工艺对含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金沉淀相体积分数的影响	26
第 3 章	单级时效和二级时效对含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金的时效硬化行为及组织的影响	30
3.1	时效工艺	30
3.2	含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金的单级时效硬化特性	30
3.2.1	硬化曲线	30
3.2.2	组织观察	33
3.2.3	单级时效对含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金沉淀硬化的影响	34
3.3	含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金的二级时效硬化特性	37
3.3.1	硬化曲线	37
3.3.2	组织观察	39
3.3.3	二级时效对含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金沉淀硬化的影响	41
第 4 章	多级时效工艺对含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金的时效硬化行为及组织的影响	42
4.1	多级时效工艺对含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金硬化效果的影响	42
4.2	多级时效时含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 析出相	46
4.2.1	TEM 观察	46
4.2.2	多级时效时含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 析出相体积分数	51
4.2.3	多级时效时含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金中沉淀相大小	53

4.3.2	沉淀相长大动力学	54
4.3	时效工艺对晶界无沉淀区的影响	56
第5章	含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金的力学性能研究	60
5.1	时效工艺	60
5.1.1	拉伸试样的时效工艺	60
5.1.2	冲击试样的时效工艺	61
5.2	时效工艺对合金强度的影响	62
5.3	时效工艺对合金弹性模量的影响	65
5.4	时效工艺对含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金断裂形式和冲击功的影响	66
5.4.1	冲击断裂形式	66
5.4.2	冲击功	68
5.4.3	冲击断口	69
5.5	含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金的塑性和韧性	72
5.6	含 Li 的 Al-Zn-Mg-Cu 合金最佳时效工艺	77
第6章	含 Li 的 Al-Si 合金组织和性能	79
6.1	Al-12Si-xLi 合金的铸态组织	79
6.2	Al-12Si-xLi 合金的时效强化特性	80
6.2.1	DSC 曲线分析	80
6.2.2	合金时效硬度曲线	80
6.3	Al-12Si-xLi 合金的力学性能	83
6.4	Al-12Si-xLi 合金的耐蚀性研究	84
第7章	含 Li 的 Al-Si-Mg 合金的组织与性能	88
7.1	Al-7Si-0.5Mg-xLi 合金的铸态组织	88
7.2	Al-7Si-0.5Mg-xLi 合金的时效硬化特性	90
7.2.1	DSC 曲线	90
7.2.2	时效曲线	90
7.3	Al-7Si-0.5Mg-xLi 合金的力学性能	94
7.3.1	力学性能	94
7.3.2	拉伸断口 SEM 分析	94
7.4	Si 含量变化对 Al-Si-Mg-Li 合金组织与性能的影响	95
7.4.1	铸态组织	95
7.4.2	XRD 分析	97
7.4.3	力学性能	97

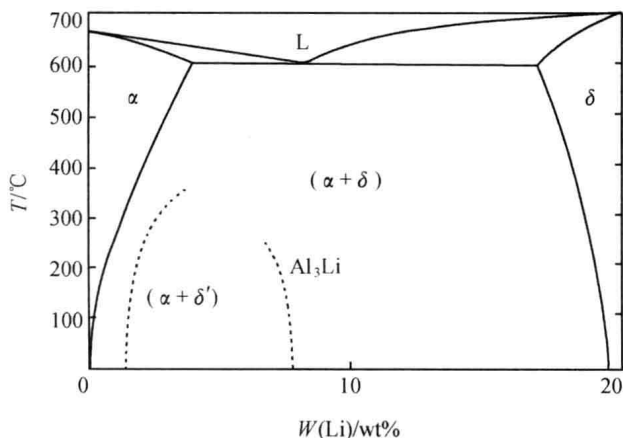
7.4.4	断口 SEM 分析	99
7.5	Mg 含量对 Al-Si-Mg-Li 合金组织与性能的影响	99
7.5.1	Mg 含量对 Al-7Si-xMg-1Li 合金组织与性能的影响 ...	99
7.5.2	Mg 含量对 Al-5Si-xMg-1.5Li 合金组织与性能的影响	101
第 8 章	含 Li 的 Al-Si-Cu-Mg 合金的组织与性能	105
8.1	Al-5.5Si-6.5Cu-0.4Mg-xLi 合金的显微组织	105
8.1.1	铸态组织	105
8.1.2	XRD 分析	106
8.2	Al-5.5Si-6.5Cu-0.4Mg-xLi 合金的时效特性	107
8.2.1	DSC 分析	107
8.2.2	时效特性	109
8.3	Al-5.5Si-6.5Cu-0.4Mg-xLi 合金的力学性能	110
8.3.1	拉伸力学性能	110
8.3.2	拉伸断口分析	111
参考文献		112

第 1 章 绪 论

1.1 二元 Al-Li 合金

1.1.1 δ' 相的形成和长大机制

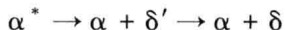
1955 年, Hardy 和 Silcock 绘制了 Al-Li 合金的平衡相图,并用 X 射线对 Al-Li 合金和 Al-Li-Cu 合金的时效沉淀过程进行了研究,发现了有序的亚稳定的强化相 δ' - Al_3Li 相。图 1.1 是 Al-Li 合金平衡相图^[1],Al-Li 合金在热力学平衡状态只有两种相,即 α 相和 δ -AlLi。在相图的富 Al 端还出现亚稳定的 δ' - Al_3Li 相。与 δ 相相比,在相对低的 Li 过饱和度时,合金中形成 δ' 相的体积分数较大^[2]。关于 δ' 相的相图已经进行了大量研究,Williams^[3] 对其进行了总结。



注:图中的点划线表示 δ' 相(Al_3Li)的固溶线^[1]

图 1.1 Al-Li 合金平衡相图

一般认为,含过饱和 Li 的 Al 固溶体的分解顺序如下:



α^* 为过饱和铝固溶体, α 为析出沉淀相后的铝基体, δ' - Al_3Li 为中间相, δ -Al-Li 为平衡相。 δ' 相呈球形,与基体完全共格,具有 $\text{Li}_2(\text{Cu}_3\text{Au})$ 型晶体结构。 δ

相为体心立方结构, $a = 0.638\text{nm}$, 可独立形核长大, 也可以由 δ' 相转变而成。与大多数热处理强化铝合金不同, 起主要强化作用的 δ' 相一旦形成均匀的沉淀物, 即使延长时效时间, δ' 相仍然与基体共格。不过, 在高于 190°C 长时间时效时, 可能在晶界上形成 5 重对称的、具有 20 面体结构的准晶相^[2]。

关于 δ' 相的形成方式一直存在争议。文献[4,5]通过计算 δ' 相的亚稳定相图后认为, 在 δ' 相形成之前, 存在富 Li 的 GP 区。Yu 和 Chen^[6] 用 X 射线小角散射(SAXS)和 $\{100\}$ 超晶格反射法跟踪检测 Al-Li 合金的早期转变行为发现, 有序化反应在 δ' 相分解之前已经开始。Dlubek 等人^[7] 采用正电子湮灭法研究淬火的 Al-Li 合金后也认为存在 δ' 相的前期相。Papazian 等人^[8] 利用 DSC 研究 Al-2.5% Li 合金时发现, DSC 曲线上存在与 GP 区形成和溶解一致的低温吸热峰和放热峰。Sato 和 Kamio^[9] 对 Al-9.7at% Li 合金进行 DSC 分析也发现, 在 $-23^\circ\text{C} \sim 123^\circ\text{C}$ 间存在两个吸热峰, 高分辨透射电镜观察发现, 在淬火时合金中有均匀的有序结构形成。Shaiu 等人^[10] 用 SAXS 研究淬火的 Al-Li 合金时, 没有发现 δ' 相的 SAXS 强度, 所以作者支持经典形核理论。

但是, 到目前为止还没有任何微观结构证据说明在淬火或其后的时效过程中, 形成相不是 δ' 相。Balmuth^[11] 认为, DSC 曲线上的低温吸热峰是淬火时产生的非常细小的 δ' 相回溶造成的, 不存在 GP 区。利用透射电子显微镜对淬火的 Al-Li 合金试样进行衍射分析, 其衍射花样中显示出的弱超点阵斑点与 δ' 相粒子一致^[12,14]。Jung^[15] 等人在 Al-Li 合金淬火组织中观察到弥散分布的细小 δ' 相粒子。柴志刚和孟昭富等^[15-18] 利用 SAXS 对几种含 Li 铝合金中形成的 δ' 相进行研究发现, δ' 相与基体之间存在过渡界面, 随时效时间延长, 过渡界面逐渐消失, 变为敏锐界面。由此, 他们认为 δ' 相以调幅分解方式形成。

Williams 等^[12,19] 研究了 δ' 相的形核后指出, 由于 δ' 相与基体间的晶格错配度小且表面能低, 形核热力学能垒很低, 相当小的过冷度下即可形成均匀的沉淀相。多数研究认为, δ' 相粒子遵循 Lifshitz-Slyozov-Wanger (LSW) 模型长大。

Jha 等人^[20] 应用 Weibull 统计分布函数来描述观察到的沉淀粒子尺寸分布, 并建立了粗化模型, 模型和实验结果很好地吻合。模型认为, 非共格的 δ 相并非从基体中 δ' 相颗粒上形成。Pérez-Landazábal 等^[21,22] 也认为, δ' 相并不直接转变为 δ 相, Al-Li 合金在 $160^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 时效时, 随时效时间延长, δ' 相析出量逐渐达到最大值, 然后逐步溶解, δ' 相溶解同时产生 δ 相。

Al-Li 合金时效过程中, 除在晶内析出均匀分布的 δ' 相沉淀相外, 晶界还会有平衡 δ 相产生, 有时在大角晶界也可观察到连续形核反应生成的片状 $\alpha + \delta'$ 组织。晶界相在长大过程中消耗细小均匀的 δ' 沉淀相, 降低合金的断裂韧性。

1.1.2 Al-Li 合金沉淀强化机制

Al-Li 二元合金的强化,来源于固溶强化和 δ' 相的沉淀强化。由于 Li 原子与 Al 原子尺寸差及模量差都不大,固溶强化效果不大。合金的强化主要来源于共格有序沉淀相 $\delta' - \text{Al}_3\text{Li}$ 的强化。 δ' 相易被位错切割,一旦位错通过,以后的位错易沿此面通过,造成共面滑移。由于晶界无沉淀析出区强度较低,变形易在此区集中。在三条位错交叉点及晶界沉淀物 δ 相的界面产生裂纹,它们沿着晶界扩展,造成断裂。

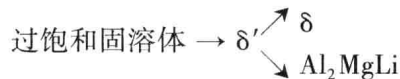
当 Al-Li 合金欠时效和峰值时效时, δ' 相粒子尺寸较小,位错运动以切割机制通过;过时效时, δ' 相粒子尺寸较大,位错运动以绕过机制通过,在 δ' 粒子周围将产生位错环^[23],这将减少共面滑移。然而,延长时效时间, δ 相沉淀增多,晶界易出现粗大的 δ 相,PFZ 变宽,合金强度降低同时,合金的韧性也下降。

1.2 Al-Mg-Li 合金

1960 年代,前苏联研制成功了 01420 合金,其力学性能为: $R_m = 448\text{MPa} \sim 483\text{MPa}$, $R_p = 310\text{MPa} \sim 345\text{MPa}$, $A = 8\% \sim 10\%$, 弹性模量 $E = 73.8\text{GPa}$ 。1971 年,英国人 Fulmer 研制成功了 Al-Mg-Li-Zr 合金,在解决铝锂合金低韧性与晶界脆性方面取得了突破性的进展。

1.2.1 Al-Mg-Li 合金沉淀机理

Al-Mg-Li 合金的沉淀顺序为^[24]



Li 含量大于 1.9% 时,Al-Mg-Li 合金时效时优先析出 δ' 相^[25,26]。随 Mg/Li 值增大,形成三元 Al_2MgLi 相的可能性增大。 Al_2MgLi 相为平衡相,具有立方结构,晶格常数约为 $a = 2.0\text{nm}$ ^[2]。 Al_2MgLi 相呈短棒状,沿 $\langle 110 \rangle_{\text{Al}}$ 晶向长大,与基体的取向关系为^[24]



在大角晶界和第二相界面形成的 Al_2MgLi 相呈薄片状,分布不均匀。由于 Al_2MgLi 相形成时消耗周围的 Li 原子,所以其周围不会出现 δ' 相。 Al_2MgLi 相长大时,其周围的 δ' 相溶解。

在 Al-Mg-Li 合金系中,除了 δ (和 δ') 相外,还产生 $\beta - \text{Al}_3\text{Mg}_2$ 相、 $\gamma -$

$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相和 Al_2MgLi 相^[27]。但是,在实用的合金成分范围内,除了 δ' 相外,只可能有非均匀形核的 Al_2MgLi 相产生,没有其他相形成。

1.2.2 Al-Mg-Li 合金的强化机制

Mg 和 Li 在铝基体中的溶解度随温度降低而显著降低。Al-Mg-Li 合金的时效效果与 Mg 的含量关系不大,主要由 Li 的含量决定^[28]。Al-Mg-Li 系合金的主要强化相为 δ' 相,Mg 对合金强度的贡献主要为固溶强化,降低 Li 在 Al 中的固溶度而提高 δ' 相的析出分数,溶入 δ' 相而增大其与基体间的错配度^[29-31]。当 Mg 和 Li 的总含量大于 5wt% 时,易在晶界和亚晶界形成不均匀的 Al_2MgLi 相,降低合金的塑性和韧性^[30]。

时效过程中,Al-Mg-Li 合金的强度和硬度首先随 δ' 相形成和长大而提高,过时效时,出现 Al_2MgLi 相,合金的强度和韧性降低^[24]。

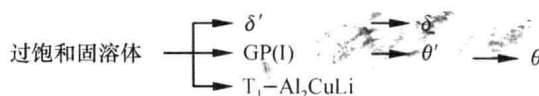
1.3 Al-Cu-Li 合金

1942 年,美国 Alcoa 公司把 Li 和一些微量元素加入 Al-Cu 合金,并研究了相应的时效强化工艺,对 Al-Cu-Li-X 合金申请了专利。1957 年,Alcoa 公司根据以前对 Al-Cu-Li 合金研究的成果,确立了 2020 合金,合金经固溶处理并在 160℃ 时效后的力学性能为 $R_m = 567\text{MPa}$, $R_p = 533\text{MPa}$, $A = 7.8\%$ 。该合金优良的性能引起了美国宇航局等部门的重视,替代 7075 合金作为美国海军 A-5A 和 RA-5C 飞机的蒙皮。但是,2020 合金的断裂韧性低,缺口敏感性大,使其应用受到了限制。

1.3.1 Al-Cu-Li 合金沉淀机理

在 Al-Cu-Li 三元系中,与 Al 固溶体相平衡的金属间化合物有 6 种^[27]: $\theta - \text{Al}_2\text{Cu}$ (正方结构, $a = 6.06\text{\AA}$, $c = 4.89\text{\AA}$)、 $T_B - \text{Al}_{7.5}\text{Cu}_4\text{Li}$ (CaF₂ 型立方结构, $a = 5.8255 \sim 5.8328\text{\AA}$)、 $T_1 - \text{Al}_2\text{CuLi}_3$ (六方结构, $a = 4.96\text{\AA}$, $c = 9.35\text{\AA}$)、 $T_2 - \text{Al}_6\text{CuLi}_3$ (二十面体结构)、 $\delta - \text{AlLi}$ (立方结构, $a = 6.37\text{\AA}$)、 $R - \text{Al}_5\text{CuLi}_3$ (立方结构, $a = 13.92\text{\AA}$)。

Al-Cu-Li 合金过饱和固溶体的沉淀顺序为^[1,32-34]



Al-Cu-Li 合金系的沉淀顺序和析出相性质取决于合金中 Li 和 Cu 的含

量。当 Li 含量小于 0.5% 时,合金中只有 θ' 相析出;当 Li 含量在 0.5% ~ 1.1% 时,合金中析出 θ' 和 T_1 相。当 Li 含量大于 2.1% 时,除了析出 θ' 相和 T_1 相外,还有 δ' 相析出^[32,33,35]。

二元 Al - Cu 合金中先析出 θ'' 相,然后 θ'' 相转变为 θ' 相。向 Al - Cu 合金中添加 0.4% ~ 1.5% Li 时,可改变均匀形核的 GP 区的结构,使 Al - Cu - Li 合金(最大可为 5% Cu 和 2.5% Li)中的 θ' 相直接从固溶体中析出^[2]。

文献[36,37]研究 Al - 2% Li - 3% Cu - 0.12% Zr 合金时发现,190℃ 时效时, θ' 相、 T_1 相、 δ' 相在时效早期阶段形成。但是,究竟形成何种微观组织则取决于异质形核位置的变化。例如, θ' 相优先在 $\beta' - Al_3Zr$ 弥散相上形核, δ' 相则可以在 θ' 相盘上长大, T_1 相在位错和亚晶界非均匀形核。高分布密度的 T_1 相沉淀可以抑制 θ' 相长大,这可能是对可利用的 Cu 竞争的结果。过时效时, θ' 相和 δ' 相溶解, T_1 相成为基体中主要的强化相。

T_1 相可在富 Cu 合金的 GP 区上均匀形成,在晶粒内部形成均匀分布的沉淀相。但是,它更易在位错、小角晶界和其他缺陷处非均匀形核^[38],呈板条状析出。拉伸变形大大促进 T_1 相的形核,位错处 Cu 的扩散控制 T_1 相长大。在高 Cu 含量的 Al - Cu - Li - Zr 合金(4.5% Cu, 1% Li)中, T_1 相和 θ' 相沉淀可在 β' 弥散相上形核^[39]。 T_1 相以 $\{111\}_{Al}$ 为惯习面,与基体间晶向关系为^[36,40]

$$(0001)_{T_1} // (111)_{Al}, [10\bar{1}0]_{T_1} // [1\bar{1}0]_{Al}$$

Rioja 和 Ludwizak^[40]认为, T_1 相形成之前存在一种亚稳定 T_1' 相, T_1' 具有正交结构($a=0.288\text{nm}$, $b=0.86\text{nm}$, $c=0.406\text{nm}$)。他们还认为, T_2 相形成之前也存在亚稳定的 T_2' 相,它是 Li 溶入 θ' 相形成的。 T_2 相主要在 190℃ 以上温度形成^[33]。2020 合金 350℃ 过时效时还有 T_B 相形成,低于该温度时 T_B 相不会出现^[2]。

Al - 2% Li - 3% Cu 合金在 190℃ 时效 18h 后,大角晶界出现 δ 相,过时效(70h ~ 500h)时,在小角晶界也可观察到 δ 相^[37]。

1.3.2 Al - Cu - Li 合金的强化机制

虽然从合金密度考虑,Cu 不适于加入 Al - Li 合金中。但添加 Cu 提供了很宽的析出相范围,在合金基体中可析出亚稳定沉淀相,提高合金的力学性能。

Al - Cu - Li 合金中析出相主要为 δ' 相和 T_1 相^[38,41]。 T_1 相强化为化学强化机制, δ' 相强化则为有序强化机制^[42]。由于 T_1 相的密排面 $\{0001\}$ 与 Al 基体的密排面 $\{111\}$ 平行,位错能够切割 T_1 相^[41], T_1 相阻止共面滑移的作用比 S' 相小。

2090 合金中有三种沉淀强化相,分别是 $\delta' - \text{Al}_3\text{Li}$ 相、 $T_1 - \text{Al}_2\text{CuLi}$ 相和 $\theta' - \text{Al}_2\text{Cu}$ 相^[43],合金具有高强度。Weldalite 系合金在 T8 和 T6 状态下抗拉强度超过 700MPa^[44],合金中存在大量的 T_1 相, T_1 相是含 Li 合金中最具有强化效果的相之一。

T_2 相在大角晶界形核析出,导致晶界附近出现 δ' 无析出区,合金的塑性和断裂韧性降低^[38]。

1.4 Al - Li - Cu - Mg 合金

1.4.1 Al - Li - Cu - Mg 合金沉淀反应机制

Al - Li - Cu - Mg 合金是个复杂的合金系,沉淀强化相主要有 δ' 相、 T_1 相、 S' 相、 θ' 相^[24,45-50]。四元 Al - Li - Mg - Cu 合金的沉淀过程取决于 Li、Cu、Mg 三种合金化元素的相对含量。

不同 Li 含量的 Al - Li - Mg - Cu 合金在时效时析出相的形貌与种类是不同的^[46,51]。对较高 Cu 含量的合金, Li 含量在 1.3% 左右时, T_1 相、 S' 相和 θ' 相可同时析出^[45,48]; Li 含量在 1.6% 左右时, δ' 相、 T_1 相、 S' 相和 θ' 相将同时析出^[49]。对较低 Cu 含量的合金,当含有少量 Li (0.5% 以下) 时,可析出细小、弥散的 θ' 相;当 Li 含量为 1% 时,将同时析出 $S' - \text{Al}_2\text{CuMg}$ 、 $\theta' - \text{Al}_2\text{Cu}$ 、 Ω 相^[46,47];当 Li 含量较高时, S' 相伴随着 δ' 相析出,另外,还有少量 T_1 相析出。 S' 相和 T_1 相为主要富 Cu 相。

Mg 含量也影响 Al - Li - Mg - Cu 合金时效析出相的形貌和种类。在较高 Cu 含量而只含少量 Mg 的合金中, Mg 抑制 θ' 相的形成,析出 S' 相。由于 S' 相不含 Li, Mg 对 δ' 相的析出影响不大, T_1 相仍是这类合金的主要第二相。Mg 能溶解入 T_1 相沉淀,并使其由通常的盘状变为圆片状^[52]。随 Mg/Cu 比提高, T_1 相的析出完全被抑制, S' 相成为主要富 Cu 强化相。当 Mg 含量超过 Cu 含量时,就会有三元 AlMgLi 相与 S' 相共同析出。当 Cu 和 Mg 的含量低时,合金中 S' 相为短棒状,当 Cu 和 Mg 的含量高时,合金中 S' 相为板条状。

一般认为,三元 Al - Cu - Mg 合金中 S' 相沉淀析出过程为

过饱和固溶体 α 相 $\rightarrow$ GPB 区 $\rightarrow S''$ 相 $\rightarrow S'$ 相 $\rightarrow S$ 相

GPB 区从过饱和的 α 固溶体中形成,并在时效过程中形成亚稳定的 S' 相 (正交结构, $a = 0.404\text{nm}$, $b = 0.925\text{nm}$, $c = 0.718\text{nm}$), S' 相沿 $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ 晶向以片状形式长大,惯习面为 $\{021\}_{\text{Al}}$,与基体间的晶向关系为^[53]

$$[100]_{S'}/[100]_{Al}, [010]_{S'}/[021]_{Al}, [001]_{S'}/[01\bar{2}]_{Al}$$

在 Al - Cu - Mg 合金中, S' 相形成之前还存在亚稳定的 S'' 相^[54]。S' 相也可在淬火形成的高密度位错环上非均匀形核。在四元 Al - Li - Cu - Mg 合金中只有 S' 相沉淀形成。由于 Li 原子和空位间高的结合能, 抑制空位聚集不能形成位错环, 可能的非均匀形核位置只有晶界和亚晶界, S' 相可能在晶内均匀形核。Flower 等^[2]发现, 8090 和其他合金中 S' 相均匀沉淀取决于自由空位的浓度, 自由空位的浓度是由固溶处理温度和低温时效温度决定的。低温时效时, δ' 相长大, 空位被释放出来有利于 S' 相沉淀。

Kumar 和 Heubaum^[55]研究了自然时效状态下加入 Li 的 Al - Cu - Mg 合金, 当锂含量为 0.5% 时, 在含有 Mg 的情况下, Li - 空位促进了 GP 区的形成, 随着 Li 含量的增加, GP 区数量减少。

Kumar 和 McShane^[56]在 Al - Li - Mg - Cu - Zr 合金晶界上发现了具有准晶结构的二十面体相 T_2 (Al_6CuLi_3), 该相很细小。当合金中 Mg 含量较低时, 对 T_2 相影响较小, T_2 相的形状、尺寸和分布与不含 Mg 的合金几乎一样。Mg 抑制 T_2 相沉淀, 促进 δ 相沉淀。提高 Mg 含量, 虽然晶界 T_2 相减少, 但却出现了 δ 相。添加 Mg 还能提高 T_2 相析出的温度, 这是因为 Mg 在晶界偏析, 降低了 Cu 在晶界的偏析。Mg 原子还可以溶入 T_2 相, 使其由有尖角的长棒状变为没有尖角的短棒状。Meyer 和 Dubost^[52]也在 2090 合金的晶界发现了二十面体结构的 $T_2 - Al_6Cu(Li, Mg)_3$ 相。Ball 等^[57, 58]在 300℃ 以上时效的 8090 合金的大角晶界和三角晶界发现了四种粗大的富 Cu 相: 类型 1 (正交结构, $a = 5.58\text{nm}$, $b = 1.44\text{nm}$, $c = 1.58\text{nm}$)、类型 2 (单斜晶系, $a = 5.64\text{nm}$, $b = 1.40\text{nm}$, $c = 1.42\text{nm}$, $\beta = 105^\circ$)、多重孪晶的类型 3 (可能为单斜晶系, $a = 1.07\text{nm}$, b 未测定, $c = 0.68\text{nm}$, $\beta = 108^\circ$) 和二十面体对称的类型 4。

1.4.2 Al - Li - Cu - Mg 合金沉淀强化机理

从强度角度考虑, 同时往 Al - Li 合金中加入 Mg 和 Cu 是有利的, 这可利用 Al - Cu - Mg 系统附加的 S (Al_2CuMg) 相和 T (Al_6CuMg_4) 相沉淀反应。S' 相能有效地阻止位错的共面滑移现象, 改善合金的性能^[59]。

析出 S' 相需要大量位错及其他缺陷存在。对合金进行预拉伸变形可提高非均匀形核位置的密度, 使合金在更宽范围内析出非均匀形核的 S' 相^[59-61]。适当的变形量能够使 S' 相均匀分布。S' 相数量增大同时 T_1 相溶解, 合金中位错滑移分布得更均匀。对 8090 合金进行热机械处理, 合金中析出片状 S' 相, 它促使交叉滑移, 使滑移分散^[59, 62], 提高合金的韧性^[56]。亚晶界析出 S' 相对合金的

疲劳性能有利^[2]。

并非所有的 Al - Li - Cu - Mg 合金都需要预拉伸。如果合金基体中形成的 S'相颗粒的分布密度足够高,以至可以影响滑移特征,应该促进该相均匀形核。较大的 Cu 和 Mg 过饱和度可以促进 S'相均匀析出。文献[63,64]报道,在 Al - (2.3% ~ 2.5%) Li - (2.0% ~ 2.5%) Cu - (0.5% ~ 0.6%) Mg 合金和 Al - 2.5% Li - 1.4% Cu - 1.0% Mg 合金基体中发现了均匀分布的 S'相。Meyer 和 Dubost^[52]也在 2090 合金中发现了均匀分布的 S'相。

1.4.3 Zn 对 Al - Li - Cu - Mg 沉淀行为和力学性能的影响

为了改善 Al - Li - Cu - Mg 合金的性能,一些研究者往其中添加少量的 Zn。加入 1% 的 Zn 可改变大角晶界的沉淀相,Zn 溶入晶界沉淀相,降低其活度和体积分数,提高 Al - Li - Cu - Mg 系的 8090 合金的抗应力腐蚀能力和韧性^[65-67],但加入过量 Zn 则降低合金的弹性模量^[29]。Singh 等人^[68]利用透射电子显微镜和 X 射线能谱分析对 Al - 2.2% Li - 1.2% Cu - 0.8% Mg - 0.10% Zr - 0.6% Zn 合金的晶界析出相研究发现,Zn 并不改变晶界无沉淀析出区(PFZ),但可以溶入晶界 δ 相并增加 δ 相的数量,Zn 还溶入 Al_6CuLi_3 型的 T_2 相,形成 $\text{Al}_6(\text{CuZn})\text{Li}_3$ 。Kilmer 等人^[69]采用 DSC 和 TEM 对添加 0 ~ 1.07% Zn 的 Al - Li - Cu - Mg 合金研究发现,Zn 溶入 δ' 相并增大 δ' 相与基体的错配度,而且随 Zn 含量增加, δ' 相的析出温度升高。晶粒内部还会出现含 Zn 的 S 相^[70]。可焊的高强度 Weldalite™210 合金(Al - 4.5% Cu - 1.3% Li - 0.4% Ag - 0.4% Mg - 0.5% Zn - 0.14% Zr)中也加入了 0.5% Zn,以提高合金的强度^[71]。

1.4.4 Al - Li - Cu - Mg 合金的应用

20 世纪 80 年代中期,2090 和 2091 合金进入工业生产阶段,稍后又研制成功了 CP276 和 Weldalite 合金。2090 合金是为了取代 7075 - T6 合金而研制的,具有优良的可焊性与低温力学性能,低温断裂韧性比 7075 合金高得多。2091 合金的密度比 2024 合金低 8%,弹性模量高 7%,其他性能与 2000 系相当。8090 合金是一种中等强度的耐损伤合金,其密度比 2024、7075 合金低 10%,弹性模量高 11%,在强度、抗蚀性、损伤容限和加工性能方面都处于优化状态。它可用于既要求耐损伤又要求低密度的场合。Weldalite049 合金是美国 Martin Marietta 公司开发的,以代替原来的 2219 和 2014 合金,它在低温下具有较高的力学性能,可用于焊接火箭燃料箱,即液氧和液氢储存箱。

1990 年,雷诺兹金属公司与 Martin Marietta 公司共同研制的 2094 及 2095 合金的强度超过 700MPa。1992 年,雷诺兹公司又开发成功了低密度、高比强度