

# 自然时效对 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金的影响

The Effect of Natural Aging on the Microstructures  
of Al-Li-Cu-Mg-Zr Alloy

谷亦杰, 周铁涛, 张 蕾, 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)

GU Yi-jie, ZHOU Tie-tao, ZHANG Lei, ZHANG Yong-gang, CHEN Chang-qi

(Department of Materials Science and Engineering,

Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

**摘要:** 采用透射电镜 (TEM) 和维氏硬度计详细研究淬火后与人工时效前的时间间隔 (自然时效) 对 Al-Li-Cu-Mg 合金的影响。研究发现, 通过在人工时效前引入自然时效可以提高 Al-2.4Li-1.16Cu-0.8Mg-0.1Zr (wt%) 合金的硬度。合金硬度的增加主要来自于 S 相数量的增加和分布更均匀。在人工时效前引入自然时效对  $\delta$  相的尺寸和分布没有影响。长时间的自然时效对合金的影响不大。

**关键词:** Al-Li-Cu-Mg 合金; 时效行为; 空位

**中图分类号:** TG166.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 01-0010-02

**Abstract:** The effect of natural aging on the microstructures of Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy was studied by transmission electron microscopy and Vickers hardness tester. It is found that the natural aging before artificial aging may raise the hardness. Analysis indicates that the efficient hardness comes from the increasing number of S particles. There is no effect on  $\delta$  from natural aging before artificial aging. The long natural aging has a little effect on Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy.

**Key words:** Al-Li-Mg-Cu alloys; aging behavior; vacancy

由于低密度、高弹性模量, Al-Li 系合金有望代替传统的铝合金。在 Al-Li 合金中主要强化相为  $\delta$  相,  $\delta$  相具有面心立方  $L1_2$  有序结构, 因此,  $\delta$  相可以有效阻止位错移动, 从而增加合金的强度。但是, 由于当位错切过  $\delta$  相时, 将发生共面滑移现象, 这对材料的塑性和韧性产生不利影响。在 Al-Li 合金中加入 Cu 和 Mg, 除了沉淀析出  $\delta$  相, 还沉淀析出 S 相和  $T_1$  相, S 相具有正交结构, 其晶格参数  $a = 0.404\text{nm}$ ,  $b = 0.925\text{nm}$ ,  $c = 0.718\text{nm}$ 。S 相的长轴指向  $[100]_{\text{Al}}$ , 与基体有如下关系:  $[100]_{\text{S}} // [100]_{\text{Al}}$ ,  $[010]_{\text{S}} // [021]_{\text{Al}}$ ,  $[001]_{\text{S}} // [012]_{\text{Al}}^{[1]}$ 。 $T_1$  相具有六方结构, 其晶格参数  $a = 0.497\text{nm}$ ,  $c = 0.935\text{nm}$ , 与基体有如下关系:  $(0001)_{T_1} // (100)_{\text{Al}}$ ,  $[10\bar{1}0]_{T_1} // [\bar{1}10]_{\text{Al}}^{[2]}$ , S 相和  $T_1$  相可以有效改变材料位错的滑移模式<sup>[3]</sup>。

在实际使用过程中, 由于淬火后与人工时效前的时间间隔将对合金的组织 and 性能产生影响, 因此有必要对其进行研究。但是 Al-Li-Cu-Mg 合金在这方面的研究报道不多。本研究将通过透射电镜 (TEM) 和维氏硬度计研究淬火后与人工时效前的时间间隔 (自然时效) 对 Al-Li-Cu-Mg 合金的影响。

## 1 试验方法

用真空熔炼方法熔制成分为 Al-2.4Li-1.16Cu-0.8Mg-0.1Zr (wt%) 的合金。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 (798K/24h), 除去表面氧化皮, 然后在 725K 保温 4h, 在 793K 固溶 1h, 冷水淬火, 然后在室温停放不同时间, 再在 463K 时效 40h。

用 HAV-10A 型小负荷维氏硬度计测试合金的时效硬化行为。载荷为 1000g。

TEM 样品经机械减薄后, 用硝酸甲醇电解液 (13) 在 243K 下进行双喷减薄, 双喷电压为 12V。组织结构观察在 H-800 分析电镜下进行。

## 2 试验结果

图 1 为合金经过不同时间的自然时效后, 再在 463K 人工时效 40h 的硬化曲线 (横坐标为自然时效时间)。由图可以看到在时效硬化曲线的开始阶段, 随着自然时效时间的延长, 硬度值增加。时效至 30 天后, 随着自然时效时间的增加, 硬度值基本保持不变。

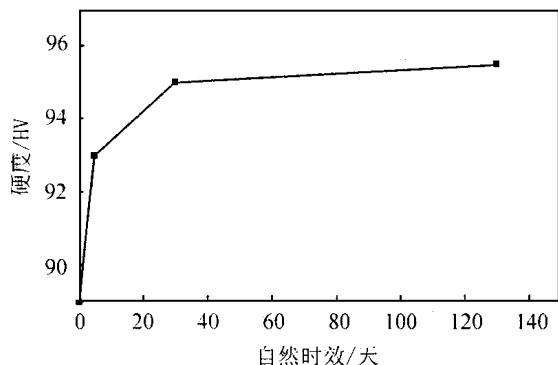


图1 自然时效对合金硬度的影响曲线

Fig. 1 The curve of natural aging influence on the hardness of alloy

图2是未经自然时效,合金在463K时效2400min的显微组织结构。图2a为明场像,可以看出合金基体上析出板条状沉淀相。图2b为 $[100]_{\text{Al}}$ 的选区衍射,由图可以明显看到存在 $\delta$ 的超点阵斑点。除了 $\delta$ 的超点阵斑点外和基体的衍射斑点,可以看到由S相不同变体造成的衍射斑点。图2c为 $\delta$ 相的中心暗场像,可以看出合金基体上均匀析出球状沉淀相。用图2b中箭头所指斑点呈S相的中心暗场像如图2d,由图可以看到S相的长轴长度大约为200~250nm。

图3是经自然时效30天,合金在463K时效2400min的显微组织的TEM照片和衍射花样。图3a为S相的中心暗场像,由图可以看到S相的长轴长度与未自然时效合金中S相的长轴相当,但经过自然时

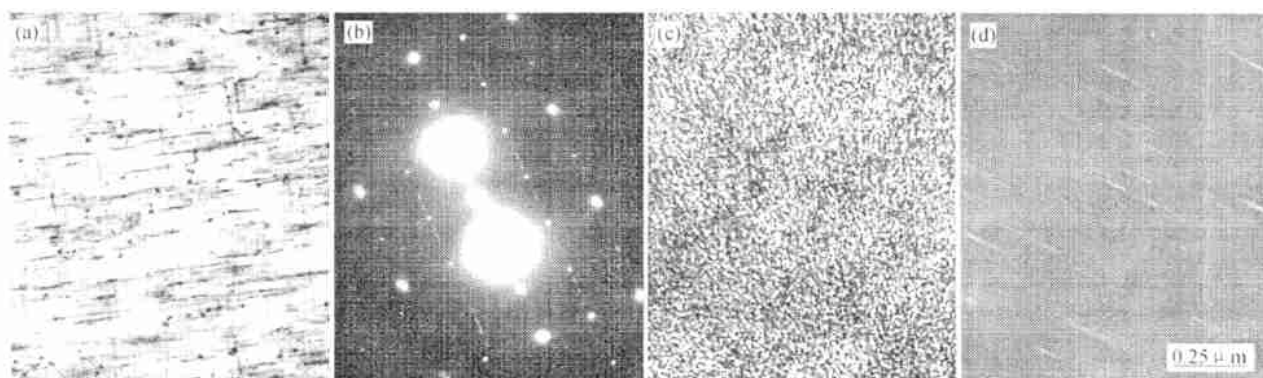


图2 未经自然时效的合金在463K时效2400min的显微组织结构图

(a) 明场像; (b)  $[100]_{\text{Al}}$ 选区衍射; (c)  $\delta$ 相的中心暗场像; (d) S相的中心暗场像

Fig. 2 Microstructures of un-natural aging alloy aged at 463K for 2400min

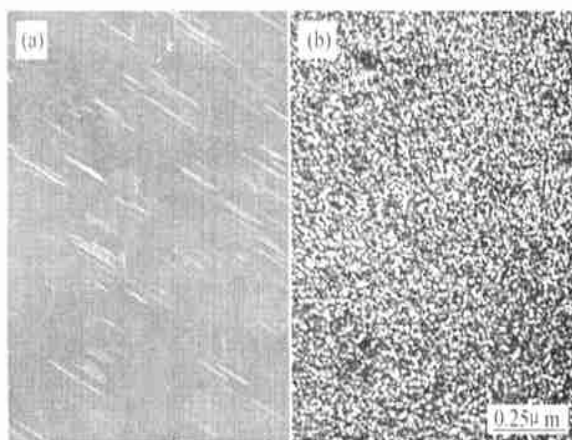
(a) bright field image; (b) SAD pattern with  $[100]_{\text{Al}}$  zone axis; (c)  $\delta$  in dark field image; (d) the dark field image of S phase

图3 自然时效30天后合金在463K时效2400min的显微组织的TEM照片和衍射花样

(a) S相的中心暗场像; (b)  $\delta$ 相的中心暗场像Fig. 3 Microstructures of natural aging alloy aged at 463K for 2400min (a) the dark field image of S phase; (b)  $\delta$  in dark field image

效后, S相的数量要多并且分布要均匀。图3b为 $\delta$ 相的中心暗场像,与未经预变形合金中 $\delta$ 相的尺寸和分布基本一致。

### 3 分析与讨论

在铝锂系合金中, $\delta$ 是主要强化相之一。 $\delta$ 与基体共格,点阵错配度只有0.08%<sup>[4]</sup>, $\delta$ 的界面能为14mJ/m<sup>2</sup><sup>[5]</sup>,因此 $\delta$ 的形核能较低。根据TEM观察结果表明,当Al-2.4Li-1.16Cu-0.8Mg-0.1Zr (wt%)淬火后,基体上就沉淀析出 $\delta$ 相。当合金在室温时效时,由于时效温度低, $\delta$ 相长大速度缓慢。经过自然时效后,合金在463K下时效,由于时效温度高,那么在自然时效状态下沉淀析出的 $\delta$ 相快速长大。比较图2c和图3b,可以看到长时间的室温时效并没有影响 $\delta$ 相的分布和尺寸。在7000系合金中,经过低温时效弥散沉淀

(下转第18页)

能有一部分达不到表面而减少了次级电子发射产额。内次级电子向表面的运动过程遵守指数吸收规律,  $n = n \cdot \exp(-\alpha r)$ , 经实验测定, 一些金属的吸收系数  $\alpha \sim 10^6 \text{ cm}$ 。因此, 内次级电子的平均自由程约为 10nm, 这意味着材料表层的物化状态是影响二次电子发射的关键。

据 XRD 和 SEM 的结果,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  绝缘子表面经 Mn、Cr、Ti 混合物涂覆, 加热退火后, 涂覆物与陶瓷基体的组成元素相互扩散, 其微观结构发生了变化, 形成了不同新相, 使表层和基体牢固结合, 降低了表面电阻率和二次电子发射系数。另外, 我们也注意到, Mn、Ti、Cr 涂覆处理还将引起价带顶向费米能级靠拢, 能隙减少, 而且会引起能隙中缺陷态、杂质态及表面态增多, 有利于非平衡载流子的跃迁, 从而减少二次电子发射系数  $\delta$ 。其结果我们将另文发表。

## 4 结论

高压绝缘子  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  陶瓷表面用 Mn、Cr、Ti 混合物涂覆, 经适当温度退火后, 涂覆物与陶瓷基体间相互扩散, 生成不同新相与原  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  混合, 形成致密, 平整的表面组织结构; 表面电阻率减少, 有利于二次电子发射所积累的表面电荷泄漏, 遏制二次电子发射雪崩。因此, 高压绝缘子表面涂覆有利于提高真空绝缘子抗表面闪烁, 耐高压击穿能力。

### 参考文献

- [1] R Hauley. Vacuum, 1968, 18: 383.
- [2] H C Miller, et al. IEEE Trans Electr Insul, 1993, 28: 512.
- [3] T S Sudarshan, et al. IEEE Trans Electr Insul, 1976, 11: 32.
- [4] H Brettschneider. IEEE Trans Electr Insul, 1988, 23: 33.
- [5] N C, Jaitly, et al. IEEE Trans Electr Insul, 1987, 22: 447.
- [6] J D Cros, T S Sudarshan. IEEE Trans Electr Insul, 1974, 9: 146.
- [7] H C Miller. IEEE Trans Electr Insul, 1988, 23: 33.
- [8] N C Jaitly, et al. IEEE Trans Electr Insul, 1987, 22: 447.

基金项目: 中国工程物理研究院外基金资助 (95025)

收稿日期: 2000-07-17; 修订日期: 2000-11-26

作者简介: 郑家贵 (1964-), 男, 汉族, 副教授。发表论文 40 余篇。联系地址: 四川大学材料系 (610064)

本文编辑: 孙常青

\* \* \* \* \*

(上接第 11 页)

析出细小的 GP 区可以作为高温时效的基础, 使得与未经低温时效的合金相比, 经过低温时效合金的析出相尺寸要小。而在此合金中, 不论是否经过自然时效,  $\delta$  相淬火后就存在, 因此,  $\delta$  相不会因为自然时效的作

用使得其尺寸变小。另外, 由于温度低, 与未经自然时效相比, 经过室温长时间的时效  $\delta$  相长大有限, 因此不会因为自然时效的引入, 使得  $\delta$  相的尺寸增加。

由于 Li 与空位高的结合能<sup>[6]</sup>, 使得在合金中形成大量的 Li-V 对。S 相需要 Cu 和 Mg 原子的扩散形成, 因此, 由于 Cu 原子低的空位结合能, 不能使 Cu 原子有效的扩散以形成 S 相, 所以, S 相容易在位错和晶界形核, 而且与  $\delta$  相相比, S 相的形核速度要慢。在自然时效状态下, 由于  $\delta$  相的形核和长大, 空位将释放出来, Kumar<sup>[7]</sup> 认为释放的空位将与 Li 原子再度结合, 形成 Li-V, Li-V 的扩散使得  $\delta$  相长大。但是通过实验观察认为, 由于 Li 原子的大部分已经参与形成  $\delta$  相, 因此, 在基体中固溶的 Li 原子数目已经不多, 释放的空位将与 Cu 或 Mg 原子结合。由于 S 相很难满足均匀形核的要求, 因此, Cu-V 或 Mg-V 将扩散到位错或晶界, 这样与未经自然时效的合金相比, 经过自然时效的合金在位错或晶界上就聚集了相当的 Cu 和 Mg 原子, 有利于随后在人工时效过程中 S 相的沉淀析出。因此, 自然时效对 S 的长大并没有影响, 自然时效使得 S 相的数量增加并且分布均匀。

由于在自然时效过程中, 时效温度较低, 扩散速度缓慢, 与时效 30 天相比, 长时间的时效 (130 天) 对合金的影响程度并不大。

## 4 结论

(1) 通过在人工时效前引入自然时效可以提高 Al-2.4Li-1.16Cu-0.8Mg-0.1Zr (wt%) 合金的硬度。合金硬度的增加主要来自于 S 相数量的增加和分布更加均匀。

(2) 在人工时效前引入自然时效对  $\delta$  相的尺寸和分布没有影响。

(3) 长时间的自然时效对合金的影响不大。

### 参考文献

- [1] R N Wilson, P G Partridge. Acta metall 1965, 13: 1321.
- [2] B Noble, G E Thompson. Metal Sci 1972, 6: 167.
- [3] P J Gregson, S J Harris. Acta metall 1985, 33: 527.
- [4] Williams D B, Edington J W. Met Sci, 1975, 9: 529.
- [5] S F Baumann, D D Williams. Scripta Metall, 1984, 18: 611
- [6] Raman K S. Scripta Metall, 1971, 5: 59.
- [7] K S Kumar, S A Brown, J R Pickens. Acta Mater, 1996, 144, (5): 1899.

收稿日期: 2000-04-10; 修订日期: 2000-08-25

作者简介: 谷亦杰 (1972-) 男, 博士生, 从事有色金属及电子显微学研究。联系地址: 北京航空航天大学材料科学与工程系 (100083)

本文编辑: 孙常青