

# 冷轧预变形对新型铝锂合金的时效析出与力学性能影响

吴名冬, 肖代红, 陈炜斌, 黄静, 黄兰萍, 刘文胜

(中南大学 轻质高强结构材料国防科技重点实验室, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 采用大气熔炼铸造及热变形方法制备了 Al-4.5Cu-1Li-0.7Mg-1Zn-0.3Ag-0.3Mn-0.2Zr (质量分数, %) 新型铝锂合金板材。通过维氏硬度、拉伸性能、扫描电镜、透射电镜等方法, 研究了固溶后不同冷轧预变形量对显微组织和力学性能影响。结果表明, 时效前的冷轧预变形量有效促进了新型铝锂基体合金中  $T_1(Al_2CuLi)$  相的析出与均匀分布, 减少了  $\theta'(Al_2Cu)$  相的体积分数。冷轧预变形量的增加, 缩短了峰时效时间, 晶界析出相由连续析出变为非连续析出, 无沉淀析出区宽度变小。当冷轧预变形量为 15% 时, 时效态合金的屈服强度与抗拉强度分别达到了 668 MPa 和 690 MPa, 延伸率保持在 7.9%。

**关键词:** 铝锂合金; 冷轧预变形; 显微组织; 力学性能

**中图分类号:** TG146.21

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2020)09-3251-09

在航空航天工业中, 结构减重不仅能降低燃料成本, 还能减少碳排放和提高运载量<sup>[1,2]</sup>。铝锂合金通常指含锂的铝合金, 锂作为最轻的金属元素, 在铝合金中每添加 1% 锂, 可使合金密度下降 3%, 弹性模量增加 6%, 相比于传统的铝合金, 铝锂合金呈现出低密度、高比强度、高比刚度、高断裂韧性及良好耐腐蚀性能等优点, 使其在航空航天领域具有巨大的应用前景<sup>[3,4]</sup>。

铝锂合金包括 Al-Cu-Li 系与 Al-Mg-Li 系, 其中 Al-Cu-Li 系因时效过程复杂, 强度较高, 受到广泛关注。Al-Cu-Li 系合金的强化相包括  $T_1(Al_2CuLi)$ 、 $\theta'(Al_2Cu)$ 、 $\delta'(Al_3Li)$  和  $S'(Al_2CuMg)$  相<sup>[5]</sup>。主要析出强化相是沿基体 {111} 平面生长的  $T_1$  相,  $T_1$  相具有板状的形貌和密排六方的晶体结构 (空间群  $p6/mmm$ , 晶格参数:  $a=0.496$  nm,  $c=0.935$  nm<sup>[6]</sup>), 早期被认为是不可被切过的粒子<sup>[7]</sup>, 但近来也有报道其被切过的现象<sup>[8,9]</sup>。为了优化 Al-Cu-Li 系合金的力学性能, 通过在时效前引入预变形使铝基体中产生大量的缺陷, 如位错、空位等, 以促进时效析出。位错作为  $T_1$  相的非均匀形核点, 同时在沉淀析出过程中充当溶质原子的快速扩散途径, 促进了  $T_1$  相形核长大, 预变形还能改变析出物的类型, 同时对其分布及数量也有一定影响, 从而使合金具有优异的性能<sup>[10,11]</sup>。

在铝合金中, 固溶处理后进行预拉伸的特性已经

被大量研究。传统的制造工艺包在固溶处理后进行 2%~5% 的预拉伸变形, 能减轻由于淬火而引起的残余应力, 而预变形为 6%~9% 时就达到了饱和。Tao 等<sup>[12]</sup> 研究显示预拉伸变形量的增加显著地提高了 Al-4Cu-1Li-0.4Mg-0.4Ag-0.18Zr (质量分数, %) 合金中屈服强度, 但延伸率略有降低。Kim 等<sup>[13]</sup> 研究了预拉伸对 Al-2.0Li-2.8Cu-0.5Mg-0.13Zr 合金的析出动力学影响, 表明预拉伸处理将会显著加速  $T_1$  相的形核动力学, 同时消耗 S' 相, 但使  $T_1$  相的长大速率明显减缓。Cassada 等<sup>[11]</sup> 发现在固溶处理后对 Al-2.45Cu-2.45Li-0.18Zr 合金施加 4%~8% 的预拉伸变形能够使合金的屈服强度增加 20%~25%。尽管预拉伸存在上述优点, 但固溶后的预拉伸会导致  $T_1$  相在 4 个 {111}<sub>Al</sub> 惯习面之间的不均匀分布, 从而导致了力学性能的各向异性, 对性能产生不利影响<sup>[14]</sup>。

预轧制相比于预拉伸相关的报道较少。Lu 等<sup>[15]</sup> 研究了大冷轧变形量对 2219(Al-6Cu-0.3Mn-0.1Zr) 铝合金性能的影响, 表明较大的预变形会形成大量位错胞, 而使析出物非均匀分布, 将对合金的性能会产生不利的影响; 同时他们发现在预变形量小于 5% 时, 也发生了类似现象<sup>[16]</sup>。Khan 等<sup>[17]</sup> 发现, 当冷轧变形量小于 3% 时, Al-2.9Cu-1.63Li-0.29Mg-0.28Ag-0.13Zr 合金中的  $T_1$  相没有明显增加, 对合金的时效硬化响应影响较小, 同时会抑制 GP 区和  $\theta''$  的形成。Ringer

收稿日期: 2019-09-23

基金项目: “十三五”装备预研基金 (6142912180105, 41422060204)

作者简介: 吴名冬, 男, 1993 年生, 硕士生, 中南大学粉末冶金研究院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88877880, E-mail: 543712216@qq.com

等<sup>[18]</sup>发现在 Al-Cu-Li-Mg-Ag 合金中, 时效前的冷轧预变形将会促进 T<sub>1</sub> 相的析出而消耗 δ'、θ'、S' 相, 而在 Al-Cu-Li 合金中则只消耗 θ' 相。

在之前的研究中, 较多报道是通过冷拉伸产生塑性变形而引入位错, 也有先采用冷轧变形后进行预拉伸变形<sup>[19]</sup>, 但鲜有报道较大的冷轧预变形 (超过实际工业应用的 6%) 对铝锂合金性能的影响研究。相比于冷拉伸变形, 冷轧预变形具有大的塑性失稳变形量。本工作采用大气环境熔炼铸造及形变热处理方法, 研究冷轧预变形对新型 Al-4.5Cu-1Li-0.7Mg-1Zn-0.3Ag-0.3Mn-0.2Zr 合金<sup>[20, 21]</sup>时效硬化和拉伸性能的影响, 为高性能铝锂合金的研制提供参考。

## 1 实验

在大气环境下, 采用熔炼铸造及熔盐氩气复合保护方法, 制备新型 Al-4.5Cu-1Li-0.7Mg-1Zn-0.3Ag-0.3Mn-0.2Zr 铝锂合金铸锭, 通过 500 °C 均匀化处理及 430 °C 热挤压变形, 制备铝锂合金板材, 热挤压比为 9。挤压后的板材在 530 °C 保温 1 h 并水淬, 在时效前对其进行不同程度的冷轧预变形, 变形量分别为 0%、5%、10%、15% 及 20%, 冷轧预变形后的样品在鼓风干燥箱中时效处理。采用 HVS-50 硬度计检测合金的维氏硬度, 加载载荷为 3 kg, 每个试样检测 7 个点, 取其平均值作为样品的最终硬度值。拉伸性能测试在 Instron 3369 型万能试验机上进行, 加载速率为 1 mm/min, 拉伸数据为 3 个试样的平均值, 并计算其标准偏差。断口分析采用 Nava Nano SEM 230 型扫描电子显微镜观察, 并通过能谱仪 (EDS) 分析材料中各相的元素组成。时效析出相采用 JEM-2100 透射电镜进行观察, 试样在双喷电解减薄仪上进行双喷, 双喷电解液为体积比 1:3 的硝酸和甲醇溶液, 待双喷电解液冷却到 -30 °C, 在电压为 12~15 V、电流为 90~100 mA 下进行工作。

## 2 实验结果

### 2.1 时效硬化曲线

图 1 为新型铝锂合金在不同冷轧预变形量下, 于 160 °C 等温时效的硬度随时间的变化曲线。淬火态下合金的维氏硬度 HV 平均值为 894 MPa, 而淬火后进行不同的冷轧预变形后, 硬度随着预变形量的增加先增加后下降, 变形量 5%、10%、15%、20% 对应的平均硬度值分别为 1134、1374、1529 及 1499 MPa。未经预变形合金的硬度从淬火态到时效 10 h 发生了显著的变化, 再到峰时效 (160 °C/40 h) 的过程则没有发生较明显的增加。过时效状态虽有软化的现象, 但随

着时效时间的增加该过程不明显, 保持平稳, 直到 70 h 后才产生明显的下降。

相对于未变形的试样, 固溶后引入冷轧预变形会显著提高铝锂合金的时效硬化响应, 在 160 °C 时效 0~5 h 内, 预冷轧变形显著提高了时效态合金的硬度, 但在 5~10 h 之间, 铝锂合金硬度值变化不大, 这与预变形量为 0% 时明显不同。对于冷轧预变形量分别为 5%、10%、15% 和 20% 的合金, 其到达峰时效的时间明显缩短, 分别为 30、25、15 和 10 h, 对应的平均硬度值为 2095、2241、2129 和 2104 MPa。相比于未预变形的试样, 其峰时效下的硬度值分别增加了 0.77%、7.83%、2.45% 和 1.25%。随着冷轧预变形量的增加, 新型铝锂合金的峰时效时间缩短, 但峰时效下硬度之间的差异不显著。合金经预变形后, 其在峰时效后随着时效时间的增加其硬度会呈较明显的下降, 且随着预变形量的增加, 下降的趋势更加明显; 而预变形量为 10% 的合金, 虽然在峰时效后发生硬度的下降, 但之后基本维持不变, 直到时效 70 h 时才发生明显的软化。因此, 预变形量的增加, 加速了合金的时效硬化响应, 促进了过时效下硬度的下降, 但不同预变形之间的硬度差异并不明显。

一般认为经预变形的试样硬度会明显高于未预变形试样, 且随着预变形程度的增加, 时效硬化曲线也整体增加<sup>[22]</sup>。但 Khan 等<sup>[17]</sup>研究 Al-Cu-Li 合金在 0%~8% 冷轧变形下的时效硬化曲线, 当预变形量不超过 3% 且在 150 °C 等温时效时, 不会明显的加速合金的时效硬化行为, 而且不同变形量之间的硬度差别较小, 只是存在析出动力学上的差异。

### 2.2 拉伸性能

表 1 为固溶淬火处理后, 经不同预冷轧变形并在峰

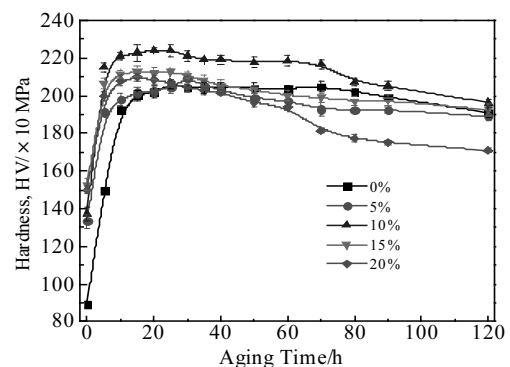


图 1 不同冷轧预变形处理后合金的时效硬化曲线

Fig.1 Age hardening curves of the alloys with different cold rolling pre-deformation treatment

时效下处理的新型铝锂合金试样在室温下的拉伸性能, 包括抗拉强度 (UTS)、屈服强度 (YS) 和伸长率 (EL)。相比于未变形, 冷轧变形后合金的屈服强度和抗拉强度有明显增加, 且随着冷轧预变形量的增加, 合金的伸长率先增加后减小, 抗拉和屈服强度也呈现先增加后减小。当施加 5% 的冷轧预变形量后, 合金的强度明显增加, 其中屈服强度增加较为明显。预变形量 10% 时, 合金的强度增加不显著, 但伸长率却达到了 11.9%。当冷轧预变形量为 15% 时, 合金的屈服强度和抗拉强度达到了最佳, 分别为 668 MPa、690 MPa, 尽管其伸长率只有 7.9%, 但与变形量为 0% 相比, 分别增加了 115.0 MPa、85.7 MPa、2.7%。表明较大的冷轧预变形虽然会提高该合金的强度, 但会降低其伸长率。而随着预变形量进一步增加至 20%, 其拉伸性能发生了下降。说明该合金在常规的冷轧变形下可以大幅度的提高合金的力学性能, 当变形量超出一定临界值时 (15%), 合金的拉伸性能发生了下降, 其抗拉强度值几乎与 10% 预变形相当, 表明进一步提高预变形量对提高该合金的拉伸性能可能没有明显的作用。

### 2.3 透射电镜分析

图 2 和图 3 是合金经冷轧预变形后的峰时效态 TEM 图像, 其中电子束沿着晶带轴  $\langle 110 \rangle_{\text{Al}}$  为图 2,  $\langle 112 \rangle_{\text{Al}}$  为图 3。不同晶带轴下析出相的类型和数量也不同,  $T_1$  相与基体之间的位向关系:  $(0001)_{T_1} // (111)_{\text{Al}}$ ,  $(1010)_{T_1} // (110)_{\text{Al}}$ ,  $(1120)_{T_1} // (211)_{\text{Al}}$ ;  $\theta'$  相在  $\{001\}_{\text{Al}}$  面上析出, 且存在以下位向关系:  $(100)_{\text{Al}} // (100)_{\theta'}$ ,  $[001]_{\text{Al}} // [110]_{\theta'}$ 。从  $[110]_{\text{Al}}$  晶带轴上观察,  $T_1$  相的  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Al}}$  和  $(\bar{1}11)_{\text{Al}}$  的 2 个惯习面平行于电子束, 并且  $T_1$  相图像在基体平面上最窄的宽度表现为针状,  $\theta'$  相的  $(001)$  惯习面也平行于电子束方向, 且位于  $T_1$  相的 2 个惯习面中间。由于 TEM 衍射成相的特点,  $[112]_{\text{Al}}$  晶带轴上观察时, 只能检测到位于  $(11\bar{1})_{\text{Al}}$  面上的  $T_1$  相, 且彼此平行。

表 1 不同冷轧预变形处理试样的拉伸性能

Table 1 Tensile properties of samples with different cold rolling pre-deformation

Cold-rolling pre-deformation/%	UTS/MPa	YS/MPa	EL/%
0	604.2±8.9	553.1±1.7	5.2±0.4
5	638.8±5.8	603.7±12.3	9.3±0.2
10	651.3±12.9	614.5±16.7	11.9±0.05
15	689.9±12.0	668.1±13.5	7.9±1.2
20	658.5±17.2	632.7±6.9	5.4±0.1

图 2a、2b 和图 3a 为淬火后未经预变形的试样在 160 °C 下时效 40 h 晶粒内的微观组织 TEM 明场相 (BF) 及其相对应的选区电子衍射 (SAED) 花样。图 2a 中分布着和铝基体之间存在一定取向关系大量的灰色针状第二相粒子, 沿  $\langle 110 \rangle_{\text{Al}}$  方向的选区电子衍射出现  $\{110\}_{\theta'}$  斑点, 这证明了在  $\{100\}_{\text{Al}}$  平面上形成的  $\theta'$  相 (图 2b 中黑色箭头所示), 其中少量粗化  $\theta'$  相沿  $\{001\}_{\text{Al}}$  基体面零散分布。除了少数  $\theta'$  相外, 基体中主要存在大量的  $T_1$  相, 其分布均匀, 较粗大, 长度大于 200 nm (图 2a)。从沿  $\langle 110 \rangle_{\text{Al}}$  方向衍射斑点可以看出  $T_1$  相的特征:  $\langle 111 \rangle_{\alpha}$  方向的条纹和斑点  $1/3 \langle 220 \rangle_{\text{Al}}$  和  $2/3 \langle 220 \rangle_{\text{Al}}$  (图 2b 中黑色和白色箭头所示), 这一特征在  $\langle 112 \rangle_{\text{Al}}$  方向衍射斑点也可以体现 (图 3a)。图 2c 为  $T_1$  相的高分辨图像及其傅里叶转变。 $T_1$  相沿  $\{111\}_{\text{Al}}$  平面生长, 在  $T_1$  相/Al 基体界面处存在较明亮的线条, 图中点 A 和点 B 表示  $T_1$  相一般有 2 种交互作用: 一种为板条完全穿透另一种板条, 另一种则是板条接触到另一种板条。同时  $T_1$  相还存在粗大和细小的状态, 如图 2c 点 C 处  $T_1$  相的宽度约为 0.935 nm, 即单层  $T_1$  相; 而点 D 处的宽度明显较大, 说明  $T_1$  相的成核和生长是一个连续的过程, 即新形成的板状  $T_1$  不断出现, 已形成的不断宽化。

图 2d、2e 和图 3b 为固溶后经 5% 预变形处理后样品的透射电镜图像,  $T_1$  相基体析出尺寸细小, 体积分数明显增加, 平均长度小于 200 nm, 宽度基本一致, 因此预变形对  $T_1$  相在基体析出有较明显的影响。 $\theta'$  相的衍射斑点在  $[110]_{\text{Al}}$  SAED 花样中几乎消失 (图 2e), 但其沿  $[110]_{\text{Al}}$  方向的 BF 图像中可以观察到少量细小的  $\theta'$  析出物。 $T_1$  相的衍射斑点和条纹变强, 而  $\theta'$  相的衍射斑点几乎消失, 表明  $\theta'$  急剧减少, 而  $T_1$  相则成为主要的析出相 (图 2d)。这些现象表明, 随着冷轧预变形的引入,  $\theta'$  相体积分数减少, 该试样的析出相主要为细小均匀的  $T_1$  相。

随着预变形量进一步增加到 10%, 其  $[112]_{\text{Al}}$  SAED 和 BF 图像如图 3c 所示,  $T_1$  相基体析出量进一步增加, 尺寸细小, 相比于 5% 预变形, 其长度增加, 分布无明显变化。当预变形量达到 15%,  $T_1$  相在基体中的析出量进一步增加, 且分布更加均匀致密, 其 TEM 衍射斑和明场像如图 3d 所示。表明随着预变形的引入, 时效硬化响应 (到达峰时效的时间缩短) 明显加速 (图 1)。图 2f 为预变形量 15% 沿  $[110]_{\text{Al}}$  方向的 BF 图像,  $\theta'$  相几乎消失, 表明时效前预应变达到一定量时促进了  $T_1$  相在基体的析出而消耗  $\theta'$  相。因此, 未预变形与预变形处理相比, 该合金析出相明显改变, 且随预变形量的增加,  $T_1$  相发生粗长-细短-细长-粗短的变化, 同时析出相体积分数明显增加, 分布更为均匀。

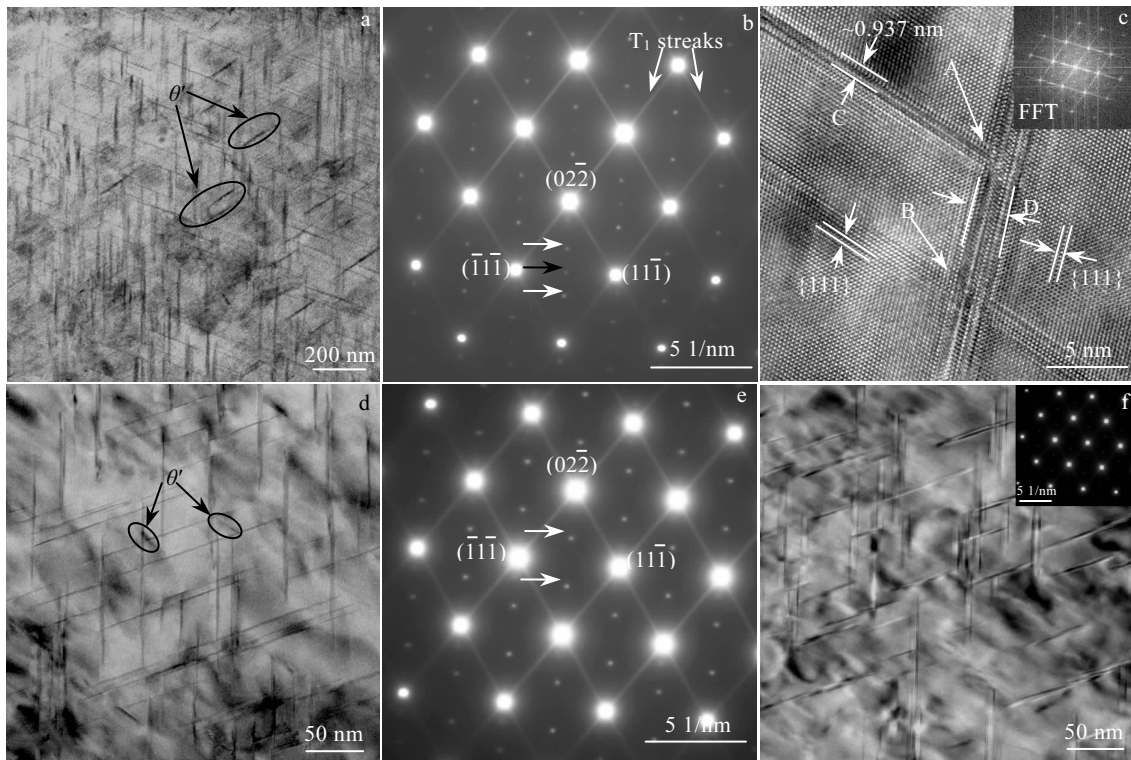


图 2 不同冷轧预变形量下沿 $\langle 110 \rangle_{Al}$ 方向  $T_1$  和  $\theta'$  相的变化

Fig.2 Variations of  $T_1$  and  $\theta'$  phases along  $\langle 110 \rangle_{Al}$  direction with different cold rolling pre-deformation: (a, b) 0%, (c) HR TEM image of  $T_1$  phase, (d, e) 5%, and (f) 15%

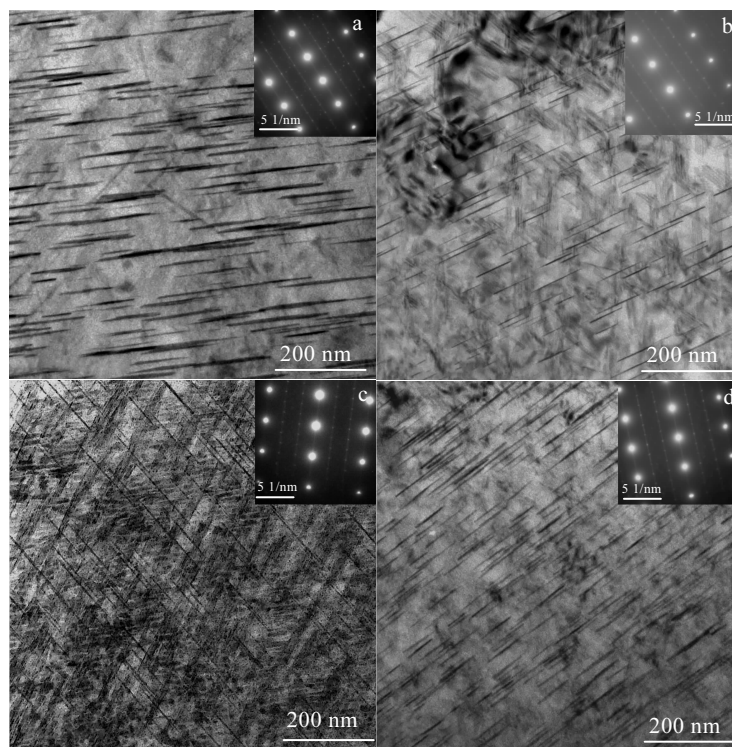


图 3 不同冷轧预变形量下沿 $\langle 112 \rangle_{Al}$ 方向的 TEM 显微组织

Fig.3 TEM microstructures along  $\langle 112 \rangle_{Al}$  direction with different cold rolling pre-deformation: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, and (d) 15%

为了确定冷轧预变形对时效态合金晶界析出影响，对预变形量分别为 0%、5%及 10%进行了 TEM 观察（图 4）。图 4a 为预变形量为 0%时晶界形貌，晶界产生连续析出，无沉淀析出带（PFZ）较宽。而时效前进行冷轧预变形后，时效态合金的晶界产生非连续析出，PFZ 宽度较小。在预变形量为 5%条件下，图 4b 中晶界呈现出不连续和粗大的晶界析出物（GBPs）

和较窄的 PFZ。当预变形量进一步增加到 10%时，晶界主要以不连续析出相和少量粗大的沉淀为主，PFZ 进一步变窄（图 4c）。

### 2.4 拉伸断口分析

由表 1 可知，随着冷轧预变形量的增加，合金的伸长率先增加后下降。为了研究塑性变化对断口的影响，采用扫描电镜对断口形貌进行了观察（图 5）。比较

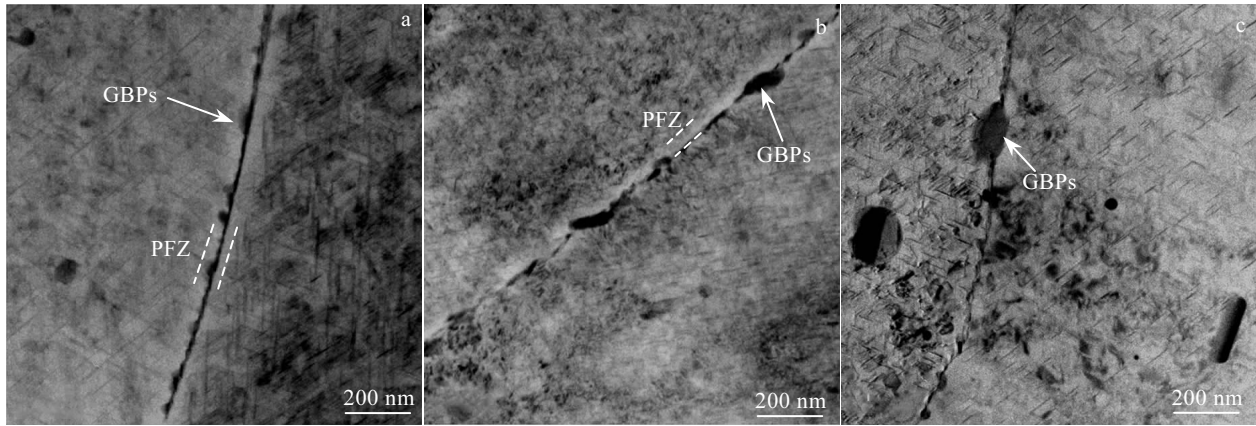


图 4 不同冷轧预变形量下沿晶界的 GBPs 及 PFZ

Fig.4 GBPs and PFZ along the grain boundary with different cold rolling pre-deformation: (a) 0%, (b) 5%, and (c) 10%

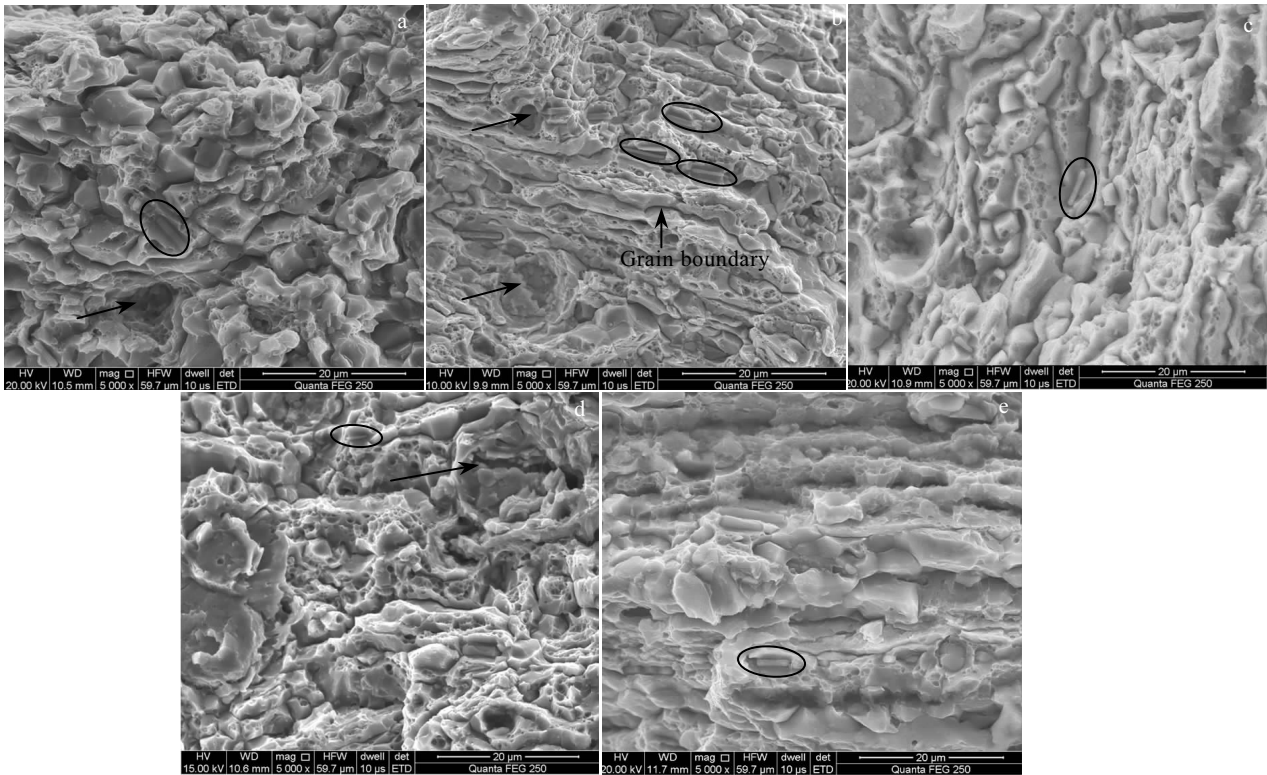


图 5 不同冷轧预变形量下拉伸试样的断口形貌

Fig.5 Fracture morphologies of tensile specimens with different cold rolling pre-deformation: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15%, and (e) 20%

图 5 中 5 种状态的断口形貌, 可以发现每种状态的潜在机制存在明显的差异。变形量为 0% 试样的晶粒呈等轴状, 经过预变形后的晶粒在拉伸后则以纤维状或扁平状为主。图中椭圆标示的颗粒经 EDS 能谱分析其为富 Cu(Fe, Mn) 的第二相粒子, 断裂面的韧窝特征是由析出物周围微孔隙的生长和聚集形成的, 这是典型的穿晶韧窝断裂模式。对未进行预变形的试样观察(图 5a), 断口表面局部存在少量的韧窝和较大的次生裂纹, 呈现出典型孔洞聚集和粗化的韧性断裂特征, 在韧窝的底部可以看到细小的颗粒(图中箭头所示), 但断口主要呈现冰糖块状, 在其表面存在许多小而浅的韧窝和光滑面, 这是韧性-脆性沿晶断裂与韧性断裂的混合模式。

冷轧预变形为 5% 的合金则发生了明显的变化(图 5b), 冰糖块状几乎消失, 微小连续的韧窝沿着晶粒的纵向分布, 韧窝较浅, 但在局部局域保留了韧性特征, 韧窝的形成与不连续析出相和晶界析出相的形成有关。同时棒状的富 Cu(Fe, Mn) 的第二相粒子也沿着颗粒的纵向非均匀分布, 其所引发的韧窝较深, 由箭头表示, 粗大的富 Cu 粒子发生穿晶断裂, 而细小的粒子则形成了小而深的韧窝。因此可以推断出该断裂方式为韧窝-沿晶混合模式。

当预变形量为 10% 时(图 5c), 同样也是韧窝-沿晶混合模式, 包括粗颗粒周围的大韧窝和在没有大颗粒的区域内由韧性穿晶断裂形成的非常细的韧窝片。但是其颗粒表面存在的韧窝相对预变形量 5% 样品较深, 颗粒有明显的拉长, 呈现出颈缩, 这可能是其塑性较好的原因。同时也存在分层和一定程度的穿晶断裂。进一步增加预变量至 15% 时, 断口存在光滑的表面且伴随着撕裂特征, 这是典型的解理断裂(图 5d)。同时断口的大部分表面被晶界占据, 但仍然夹着小韧窝。粗大的富 Cu 粒子发生了破碎, 形成微裂纹。图 5e 为预变形量为 20% 时的断口形貌, 断裂面大部分被光滑的界面所占据, 但仍混杂有少量细小的拉伸韧窝。

不同预变形的拉伸断口表面都具有沿晶断裂, 韧窝和晶界分层的区域。经预变形处理的试样似乎具有更多的晶间破坏和晶界分层。随着预变形量的增加, 穿晶断裂的占比也与之增加, 分层也更加明显。当预变形量大于 10% 时, 存在解理断裂和脆性沿晶断裂, 导致其塑性急剧下降。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 预变形对力学性能的影响

时效过程中变形量 0% 合金的强化主要以弥散析

出的  $\theta'$  相和  $T_1$  相为主, 产生较高的硬度和强度值。而冷轧预变形利用材料在预变形过程中的变形强化和后续热处理过程中的沉淀析出强化, 可以使材料获得优异的性能(图 1, 表 1)。值得注意的是, 不同的预变形试样的强度值均高于未经预变形试样。这可能是由以下 4 个原因造成的。首先, 预变形过程产生的位错可以为  $T_1$  相提供更有利的形核位点, 加速其形成, 从而增加形核率, 提高时效过程中析出相的体积分数<sup>[23]</sup>。其次, 在  $\alpha$ -Al 基体中存在的弥散相、粗大的金属间化合物和淬火后高过饱和的溶质原子可以强烈地钉轧位错, 使  $T_1$  相在晶内具有更多的形核位点, 并抑制其它析出相以及杂质相的生长。第三, 预变形可使淬火过程中形成的大量缺陷(空位, 位错)规则排列, 从而产生均匀分布的位错, 这不仅增加了位错密度和还在位错处形核的  $T_1$  相均匀分布, 同时也降低了因淬火而形成的残余应力。第四, 位错在沉淀析出过程中可充当淬火过饱和固溶体相关的溶质原子的快速扩散途径, 加速溶质析出速率, 促进强化相  $T_1$  形核。同时预变形导致扩散场的重叠, 扩散场的重叠也会导致析出相之间的距离减小, 缩短了溶质的扩散距离, 增加了强化相的数量密度, 加速了从邻近基体中消耗所需溶质原子的时间<sup>[24]</sup>, 加快了过饱和固溶体的脱溶, 使  $T_1$  相的平均长度减小密度增加<sup>[22]</sup>。由表 1、图 2 和图 3 可知, 随着预变形程度的增加, 强化相  $T_1$  的变化趋势与合金的强度变化相对应。

$T_1$  相比  $\theta'$  相具有更强的强化效果, 因此以消耗  $\theta'$  相来增加  $T_1$  相会使合金的强化效果更加明显。而屈服强度随  $T_1$  相的体积分数的增大而增大, 随  $T_1$  相厚度的增大而减小<sup>[9]</sup>。因此, 预变形量为 5% 的试样的较未预变形的屈服强度增加更为显著。Dorin<sup>[8,9]</sup> 等认为材料的强度与析出相的密度和直径有关, 但析出相的直径大小对其影响更加显著, 析出相的细化会导致其对强度贡献随着预变形的增加而减小。所以 15% 预变形量下  $T_1$  相更加致密和进一步粗化将使其抗拉伸强度达到最佳。

基于位错生长的  $T_1$  相的空间分布也反映了在大的预变形下, 基体中高密度位错分布的均匀性为纳米级的  $T_1$  相提供有效的位错堆积点, 因析出相与位错之间相互作用, 位错的移动受到限制将会影响合金的韧性。随着变形量的增加, 滑移面中存在的均匀、高密度  $T_1$  析出物, 在宏观尺度上有效地使滑移均匀化<sup>[15]</sup>, 同时大量细小均匀的  $T_1$  相会使合金中的位错由切过向绕过转变, 减少共面滑移<sup>[25]</sup>, 将会增加合金的塑性。

此外, 随着冷轧预变形量达到 20%, 合金的拉伸性能发生明显的下降。这与 Lu 等<sup>[15,16]</sup> 研究的结果类

似, 他们发现当预变形达到一定程度时, 相互缠绕的位错而没有规律, 导致不同区域的位错密度不均匀, 将使析出物非均匀析出而不利于峰值时效强度的增加。同时, 固溶后的预变形处理会产生大量的位错, 因此对位错的存储能力有限, 将使其在拉伸测试过程中加工硬化速率降低, 则对应较低的塑性。

### 3.2 预变形对时效析出组织影响

$T_1$  相形核位点包括<sup>[26]</sup>: 晶界、含 Zr 弥散物、GP 区和位错。变形量为 0% 时  $T_1$  相大量存在可能是由于在淬火过程中少量的缺陷(如空位等)在基体中生成, 在时效处理中, 由于在这些缺陷处高的自由能,  $T_1$  相优先成核和单调的生长。Chen 等<sup>[27]</sup>发现, 尽管高的 Li-空位结合能和强大 Li-Cu 交互造成  $T_1$  相的形核先于  $\theta'$  相, 但未经预变形时仍会存在少量的  $\theta'$ , 主要因为  $T_1$  相的形核长大受 Cu 原子在位错中的迁移的影响, 而  $\theta'$  相则是空位协助的 Cu 原子的扩散<sup>[28]</sup>。大量报道<sup>[18,29]</sup>发现, Al-Li 合金的人工时效响应会因时效前的塑性变形而加速, 促进  $T_1$  相的析出, 同时消耗  $\theta'$  相(图 2)。

$T_1$  相在  $\{111\}_{Al}$  面上形核长大, 如图 2c, 其晶体结构由基体面心立方(fcc)转变为  $T_1$  相的密排六方(hcp)结构, 同时伴随着界面原子间的相互作用。对于  $T_1$  相的晶体结构还存在争议, 通常认为  $T_1$  相/Al 基体界面以 Al-Li 或 Al-Cu 层的形式存在<sup>[30]</sup>。 $T_1$  相的形核和长大是在相邻的  $(111)_{Al}$  层上割阶节点处位错的分解和螺型位错的交滑移产生的双分位错 ( $a/6\langle 112\rangle$ ) 的移动而促使堆垛过程发生了转变, 从而由基体的 fcc 变为  $T_1$  相的 hcp 堆叠方式<sup>[10]</sup>, 该转变趋向于产生最低体积应变。因而板条之间的交叉点可以作为  $T_1$  相的形核核心; 而对于板条接触另一板条而不贯穿则可能是由于此处存在生长台阶或者其它位错的插入而作为  $T_1$  相形核的核心(图 2c 点 A 和点 B)。Deng 等<sup>[31]</sup>认为在  $T_1$  相形成之前存在前驱体  $T_{1p}$  相, 其与 Al 基体有相同的晶格结构, 其在  $\{111\}_{Al}$  面上存在富 Li 和富 Cu 层, 富 Cu 层中的 Cu 原子发生迁移而沿  $\langle 112\rangle_{Al}$  方向周期性排列。而  $T_{1p}$  向  $T_1$  相的转变则是通过溶质的迁移和堆垛顺序的改变, 这种变化同样也是由于在  $T_{1p}$  相中的 2 个  $a/6\langle 112\rangle$  分位错依次在  $\{111\}_{Al}$  面上滑移, 使其晶体结构发生转变。Guo 等<sup>[32]</sup>则认为在时效过程中将发生  $GP_{T_1}$  区向  $T_1$  相的转变, 即 Al 原子以热震动形成 Frenkel 缺陷而利于溶质原子的迁移, 同时随着富铜层中 Cu 含量的增加及原子尺寸效应的影响, 原始封闭区域的空间被释放出来而产生原子位置的松弛, 导致向析出相结构序列转变。对于添加 Mg 和 Ag 元素的 Al-Li 合金, Mg 和 Ag 分布在  $T_1$  相的界面上, 促进  $T_1$  相的析出动力学而增加其形核效率<sup>[33]</sup>, 在  $T_1$  相形成的

初始阶段,  $\{111\}_{Al}$  面上位错的一些板块上非均匀分布着较多的 Mg 和 Cu, 而 Li 和 Ag 原子则少量存在; 随着时效时间的延长, Cu 和 Mg 彼此分离, 富 (Cu, Li) 的板块在  $\{111\}_{Al}$  面上形成<sup>[34]</sup>。在时效过程中, 基体中溶质原子的浓度将趋于稳定, Mg 和 Ag 会重新回复到基体中, 这在一定程度上抑制了  $T_1$  相的长大<sup>[34]</sup>。随着预变形程度的增加不仅使位错数量的增加, 同时也导致位错上割阶和扭折的数量急剧增加<sup>[10]</sup>, 通过三维原子探针观察到  $T_1$  相在位错处形核, 特别是在割阶和扭折处, 因此时效前的预变形将增加形核位点以提高合金强度<sup>[10,34]</sup>。

晶界富含空位、位错和溶质原子, 通常优先作为多晶材料中析出物的异质形核点。已报道的研究表明, Al-Li 合金的塑性较差与微观结构上的晶界密切相关。Jha 等<sup>[35]</sup>认为 PFZ 的宽化是由于  $\delta$  (AlLi) 在晶界上形成, 且随着合金中 Li 含量的增加, PFZ 的生长速率增大。其他研究人员<sup>[36,37]</sup>认为晶粒间断裂与微量碱金属杂质 (Na, K) 在晶界的分布有关, 含 Fe 的连续粒子易导致解理和脆断。粗大的 GBPs 和 PFZ 均有助于局部变形和促进粒间破坏<sup>[38]</sup>。较大面积的 GBPs<sup>[39]</sup>和 PFZ 可能是晶间断裂的原因<sup>[35]</sup>。

合金未经过预变形时溶质原子在时效过程中倾向于向晶界析出, 以降低晶界缺陷产生的应变能。随着时效时间的延长, 富 Cu 析出相沿晶界逐渐成核生长, 并最终相互连接(图 4a)。冷轧预变形后形成大量的位错和空位, 这可为  $T_1$  相的析出提供优先的形核位置, 使晶粒中  $T_1$  相的数量增加而晶界处减少, 导致 PFZ 变窄。此外, 合金储能的增加可为时效处理过程中  $T_1$  相的析出提供驱动力。Lin 等<sup>[40]</sup>认为经过预变形处理后晶粒内部产生了大量的  $T_1$  析出相, 导致基体中 Cu 原子浓度的减少。此外, 基体中的铜原子向晶界的扩散会受到晶界周围位错堆积的阻碍。因此, 只有少数晶界位置聚集了足够的 Cu 原子, 使富 Cu 相在晶间成核和生长, 从而形成不连续的晶界析出。

### 3.3 预变形对断裂行为影响

图 5 表明不同预变形量合金的断口呈现明显的差别, 这种区别主要归因于不同的断裂条件下的晶内和晶界微观结构的差异。对于变形量为 0% 的样品, 存在 PFZ 以及连续和粗大的 GBPs, 如图 4a 所示, 削弱了晶界并导致了晶间表面光滑的断裂。在拉伸试验中, PFZ 区比于晶内沉淀相强化相比较软, 塑性变形易在该区域发生<sup>[41,42]</sup>。在轴向拉应力作用下, 柔软的 PFZ 对位错运动的阻碍很小, 促进了在 PFZ 处的应力集中, 导致孔洞在晶界析出物周围成核和生长, 这是该合金的晶间断裂行为的主要原因。与此同时, 连续的晶界

沉淀阻碍位错运动并导致位错堆积, 最终导致局部应力集中在晶界<sup>[43,44]</sup>。PFZ 与连续 GBPs 的结合使晶界变弱, 导致晶界微裂纹和微孔将沿 PFZ 扩展和粗化, 降低晶界结合力, 使合金延伸率降低, 引发材料低能沿晶断裂<sup>[3]</sup>。由图 5a 可以看出, 在断口处只有少量浅而小的韧窝, 在析出物处可以清楚地看到聚结孔隙, 这意味着在变形过程中析出物与基体分离, 并在析出物处产生微孔隙。

对于 5% 预变形的拉伸试样, 呈现出不连续和粗大的 GBPs 和较窄的 PFZ, 如图 4b 所示。在拉伸试验期间, 微孔主要在此形核, 之后在 PFZ 内部生长和聚集, 则在晶间断裂面上形成细小的浅凹坑 (如图 5b 所示)。狭窄的 PFZ 和不连续且粗大的 GBPs 不但使晶界明显改善, 而且基体中密集和细小的  $T_1$  相可以有效地阻止位错运动, 促使位错聚集, 从而导致其在晶粒内微孔成核。因此, 微孔隙可以在晶界和晶粒内部同时形成, 引起韧窝和晶间断裂的混合模式。晶界有较窄的 PFZ 和较粗大的非连续 GBPs, Lin 等<sup>[45]</sup>发现, 这种不连续的晶界沉淀缓解了晶界位错堆积和应力集中, 有利于提高伸长率。

随着预变形增加到 10%, 高的位错密度可以加速基体的析出, 晶界附近的快速析出可减小 PFZ 的宽度<sup>[46]</sup>, 但还存在少量粗大的 GBPs, 如图 4c 所示。这种晶界组织有利于提高材料的延伸率。因此, 经 10% 预变形处理试样的伸长率比未经过预变形处理的试样更高。第二相粒子引起的韧窝特征则是周围的应力集中引起的微孔隙生长和聚结而形成的。而大的二次裂纹的产生主要有两个原因: 三角形边界上的孔隙削弱了晶粒间的结合; 边界上的不相溶导致应力集中<sup>[47]</sup>。

但随着预变形程度的进一步增加, 合金的塑性下降, 除了析出相和沉淀物在晶界和晶内的作用, 还与大的预变形导致的加工硬化相关<sup>[22]</sup>。预变形过程中产生的大量位错导致对位错储存能力有限, 由于析出物与位错的相互作用, 合金中存在大量位错堆积, 在拉伸试验中抑制了位错的滑移, 使合金的塑性变差<sup>[48]</sup>。

## 4 结 论

1) 冷轧预变形显著缩短达到峰值硬度的时间, 促使时效硬度急剧下降, 但对峰时效时硬度影响不明显。

2) 冷轧预变形是提高该合金强度的有效方法, 当预变形量为 15% 时, YS 和 UTS 分别为 668 MPa、690 MPa, 而伸长率达到 7.9%, 且与预变形量 0% 相比分别增加了 115 MPa、86 MPa、2.7%。

3) 预变形量的增加,  $T_1$  相经历了粗长-细短-细长

-粗短的变化, 且析出物密度明显增加, 分布更加均匀;  $\theta'$  相数量较少, 且随着变形程度的增加逐渐消失。

4) 晶界析出物由未预变形量下的连续粗大和宽的 PFZ 转变为 10% 预变形下非连续的析出物和窄的 PFZ, 使其塑性改善。

## 参考文献 References

- [1] Dursun T, Soutis C. *Materials & Design*[J], 2014, 56(4): 862
- [2] Gupta R K, Nayan N, Nagasireesha G et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 420(1-2): 228
- [3] Lavernia E J, Srivatsan T S, Mohamed F A. *Journal of Materials Science*[J], 1990, 25(2): 1137
- [4] Rioja R J, Liu J. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2012, 43(9): 3325
- [5] Abd El-Aty A, Xu Y, Guo X et al. *Journal of Advanced Research*[J], 2018, 10: 49
- [6] Huang J, Ardell A. *Materials Science and Technology*[J], 1987, 3(3): 176
- [7] Huang J, Ardell A. *4th International Aluminium Lithium Conference*[C]. Pars: IALC, 1987: 373
- [8] Dorin T, De Geuser F, Lefebvre W et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 605: 119
- [9] Dorin T, Deschamps A, Geuser F D et al. *Acta Materialia*[J], 2014, 75: 134
- [10] Cassada W A, Shiflet G J, Starke E A. *Metallurgical Transactions A*[J], 1991, 22(2): 287
- [11] Cassada W A, Shiflet G J, Starke E A. *Metallurgical Transactions A*[J], 1991, 22(2): 299
- [12] Tao J, Zhang L, Wu G et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 717: 11
- [13] Kim J D, Park J K. *Metallurgical Transactions A*[J], 1993, 24(12): 2613
- [14] Kim N J, Lee E W. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1993, 41(3): 941
- [15] Lu Y, Wang J, Li X et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 723: 204
- [16] Lu Y, Wang J, Li X et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 699: 1140
- [17] Khan A K, Robinson J S. *Journal of Microscopy*[J], 2008, 232(3): 534
- [18] Ringer S P, Muddle B C, Polmear I J. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1995, 26(7): 1659
- [19] Nayan N, Narayana Murty S V S, Mukhopadhyay A K et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 585: 475
- [20] Xiao Daihong(肖代红), Wu Mingdong(吴名冬), Zhou



- Pengfei(周鹏飞) *et al. Chinese Patent*(中国专利), 201910093929.6[P], 2019
- [21] Xiao Daihong(肖代红), Wu Mingdong(吴名冬), Zhou Pengfei(周鹏飞) *et al. Chinese Patent*(中国专利): 201910092906.3 [P], 2019
- [22] Rodgers B I, Prangnell P B. *Acta Materialia*[J], 2016, 108: 55
- [23] Lee E W, Frazier W E. *Scripta Metallurgica*[J], 1988, 22(1): 53
- [24] Deschamps A, Fribourg G, Bréchet Y *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(5): 1905
- [25] Taylor R A, Qureshi A I. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35(12): 3681
- [26] Itoh G, Cui Q, Kanno M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 211(1-2): 128
- [27] Chen A, Peng Y, Zhang L *et al. Materials Characterization*[J], 2016, 114: 234
- [28] Huang B P, Zheng Z Q. *Acta Materialia*[J], 1998, 46(12): 4381
- [29] Kumar K S, Brown S A, Pickens J R. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1990, 24(7): 1245
- [30] Donnadieu P, Shao Y, De Geuser F *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59(2): 462
- [31] Deng Y, Bai J, Wu X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 723: 661
- [32] Gao Z, Liu J Z, Chen J H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 624: 22
- [33] Gumbmann E, De Geuser F, Sigli C *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 133: 172
- [34] Aralullo-Peters V, Gault B, Geuser F D *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 66: 199
- [35] Jha S C, Jr T H S, Dayananda M A. *Acta Metallurgica*[J], 1987, 35(2): 473
- [36] Bennett C G, Lynch S P, Nethercott R B *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 247(1-2): 32
- [37] Pasang T, Symonds N, Moutsos S *et al. Engineering Failure Analysis*[J], 2012, 22(4): 166
- [38] Jr T H S, Ludwiczak E A, Sawtell R R. *Materials Science and Engineering*[J], 1980, 43(3): 247
- [39] Vasudévan A K, Ludwiczak E A, Baumann S F *et al. Metal Science Journal*[J], 1986, 2(12): 1205
- [40] Lin Y, Lu C, Wei C *et al. Materials Characterization*[J], 2018, 141: 163
- [41] Lin F S, Chakraborty S B, Starke E A. *Metallurgical Transactions A*[J], 1982, 13(3): 401
- [42] Kawabata T, Izumi O. *Acta Metallurgica*[J], 1976, 24(9): 817
- [43] Balducci E, Ceschini L, Messieri S *et al. Materials & Design*[J], 2017, 119(Complete): 54
- [44] Vasudévan A K, Doherty R D. *Acta Metallurgica*[J], 1987, 35(6): 1193
- [45] Lin Y, Zheng Z, Li S *et al. Materials Characterization*[J], 2013, 84(7): 88
- [46] Prasad N E, Gokhale A A, Rao P R. *Sadhana*[J], 2003, 28(1): 209
- [47] Wang Y, Zhao G, Xu X *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 727: 78
- [48] Guo C, Zhang H, Zou J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 740-741: 82

## Effect of Cold Rolling Pre-deformation on Microstructure and Mechanical Properties of New Aluminum Lithium Alloy

Wu Mingdong, Xiao Daihong, Chen Weibin, Huang Jing, Huang Lanping, Liu Wensheng  
(Science and Technology on High-strength Structural Materials, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** New Al-4.5Cu-1Li-0.7Mg-1Zn-0.3Ag-0.3Mn-0.2Zr aluminium lithium alloys were prepared by casting and hot deformation. The effects of cold-rolling pre-deformation on microstructure and mechanical properties after solid solution were investigated using Vickers hardness, tensile testing, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The results show that cold-rolling pre-deformation can effectively promote the precipitation of  $T_1$  phases and reduce the volume fraction of  $\theta'$  phases in the matrix. Adding cold-rolling pre-deformation enhances age hardening response and shortens the time to reach peak aging. At the same time, the grain boundary precipitates change from continuous precipitation to discontinuous precipitation, and the width of the PFZs becomes smaller. The yield strength, tensile strength and elongation of as-aged alloy, when the pre-deformation amount is 15%, are 668 MPa, 690 MPa and 7.9%, respectively.

**Key words:** aluminum lithium alloy; cold-rolling pre-deformation; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Xiao Daihong, Ph. D., Professor, Science and Technology on High-strength Structural Materials, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88877880, E-mail: daihongx@csu.edu.cn