

[文章编号] 1004- 0609(2002)02- 0369- 05

1420 铝锂合金表面氧化膜特征分析^①

李 艳, 邓继雄, 魏祚伟

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

[摘 要] 采用多种分析方法对 1420 铝锂合金表面氧化膜进行了分析。结果表明合金表面富集了元素 Li 和 Mg, 且表面主要由 Li 和 Mg 的氧化物组成的疏松氧化膜, 其厚度约为 0.05 mm。合金表面氧化膜的形成与温度密切相关, 氧化膜从 300 ℃开始形成速度较快, 400 ℃以上迅速扩展并形成连续的氧化膜, 且氧化膜的形貌发生明显变化。

[关键词] 1420 铝锂合金; 表面层; 氧化膜

[中图分类号] TG 115.21+3.9

[文献标识码] A

1420 合金是 BИA M 在多年研究的基础上制造出的高强可焊变形铝锂合金, 它比传统铝合金 2016 和 AM6 等的密度低 12%, 而弹性模量高出 8%, 且具有良好的抗腐蚀能力, 是新一代航空航天材料, 受到航空航天领域的高度重视^[1~3]。其焊接性的研究也成为近年来的研究热点。实验证明其焊接接头的主要缺陷为气孔^[4~8], 但对气孔的来源和机理尚无统一认识。初步的实验结果表明, 气孔的形成与该合金表面的氧化膜有关^[9~11]。本文作者对 1420 合金的表面氧化膜进行了较全面深入的研究, 并探讨了氧化膜的形成随温度的变化过程, 为弄清楚气孔的形成原因和最终消除焊缝中气孔提供理论和实验依据。

1 实验材料及方法

实验所用材料为俄罗斯产 1420 铝锂合金板材。合金的主要成分为(质量分数): Mg 5.02%, Li 2.07%, Zr 0.10%。板厚 2.5 mm, 其供应状态为 1420T(水淬)+矫正状态。热处理制度为: 460 ℃保温 20 min 固溶处理, 空冷; 120 ℃保温 10 h 时效处理, 空冷。

采用 X 光电子能谱和 X 射线衍射相结合的方法对合金表面进行分析。使用的 X 光电子能谱仪由日本岛津制作所制造, X 射线衍射分析在 D/max-RB 机上完成。通过 JSM-35 扫描电镜观察合金表面氧化膜形貌。

2 实验结果及分析

2.1 不同深处表面层分析

将热处理后的板材切成 5 mm × 5 mm 的试样, 精确控制化学清洗量, 每面分别去除的厚度为 0.012 5, 0.025, 0.050, 0.075, 0.102, 0.150, 0.200 mm。采用 X 光电子能谱仪分析表面层, 分析结果如下。

1) 各主要元素含量随表面层深度而变化, 图 1 所示为去除不同厚度表面层后各元素的摩尔分数变化曲线。由于 X 光电子能谱分析对 C 和 O 的灵敏度比对 Mg 和 Li 的灵敏度高得多, 故略去 C 和 O 的含量不计。由图 1 可见, 随着表面去除厚度的增

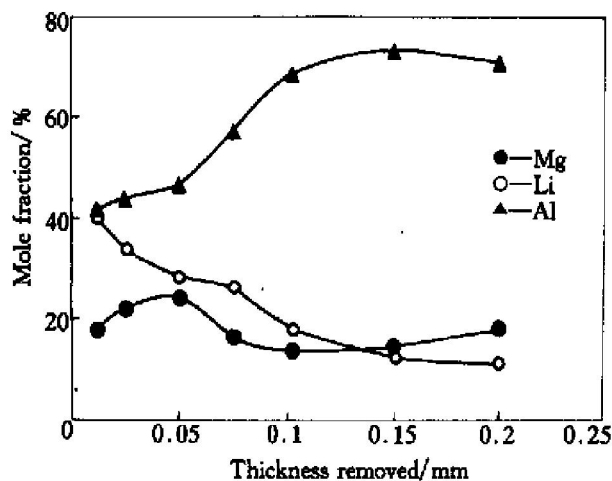


图 1 各元素摩尔分数随深度变化曲线

Fig. 1 Dependence of mole fractions on thickness of surface layer

① [收稿日期] 2001- 04- 20; [修订日期] 2001- 07- 17

[作者简介] 李 艳(1972-), 女, 工程师, 工学硕士。

加, 元素 Li 含量逐渐减少, Al 含量逐渐增多, 而 Mg 的含量先增多, 在距表面 0.05 mm 厚度处达到最高, 而后降低。合金表面 0.05 mm 厚度范围内富集元素 Li 和 Mg, 这是因为元素 Li 和 Mg 向合金表面扩散, 而 Li 的扩散能力强于 Mg。

2) 随着往表面内层推进, 表面层的结构发生变化。由表 1 可见, 随着表面去除厚度的增加, 元素 Al 含量增加, 且原子态 Al 占元素 Al 的比例也增多; 元素 Mg 的含量虽在减少, 但原子态 Mg 占元素 Mg 的比例也在增加。由于采用化学清洗方法进行减薄, 裸露的 Al 和 Mg 再次被氧化, 因而实际的原子态 Al 和 Mg 的比例更高。但从中仍可见化合态原子呈逐渐减少趋势, 尤其是单面减薄到 0.200 mm 后, 原子态 Al 和 Mg 比例显著增多。因此距表面 0.200 mm 厚处合金的组成及状态与基体内部相近。图 2 所示为表面层向里 0.200 mm 厚处 Al 和 Mg 元素的 X 光电子能谱曲线。

表 1 表面层厚度方向上的 Al, Al^{3+} (Al_2O_3),
Mg, Mg^{2+} (MgO) 的相对摩尔分数(%)

Table 1 Relative mole fraction of Al, Al^{3+} (Al_2O_3), Mg, Mg^{2+} (MgO) in direction of surface layer thickness(%)

Thickness removed / mm	Al^{3+}	Al	Mg^{2+}	Mg
0.0125	96	4.00	100	0
0.025	92.99	7.01	96.49	3.51
0.050	91.59	8.41	~ 95	~ 5
0.102	91.84	8.16	81.42	18.58
0.150	90.82	9.18	~ 75	~ 25
0.200	69.11	30.89	57.72	42.28

3) 图 3 所示为元素 Li 的价态变化典型曲线。对照图 4 锂及其常见化合物的 1s 电子结合能曲线^[12], 可见元素 Li 均以化合态存在, 这是因为 Li 的活性极强, 一旦与空气接触便氧化且氧化物类型较多。结合图 3 和图 4 及实际情况分析, 可以判定存在 Li_2O , LiOH , Li_2CO_3 。

另外, 合金表面去除不同厚度后, 采用 SEM 观察表面氧化膜形貌(见图 5), 可见合金表面为一层疏松氧化膜; 当表面去除一定厚度后, 出现块状氧化物并构成网状花样; 当单面去除量达到 0.045 mm 时, 大部分块状氧化物已被清洗掉, 局部区域还残留未去除的氧化物颗粒。单面去除量增至 0.075 和 0.102 mm, 表面形貌变化不大, 无块状氧化物颗粒。对图 5(a) 表面进行 X 射线衍射分析, 发

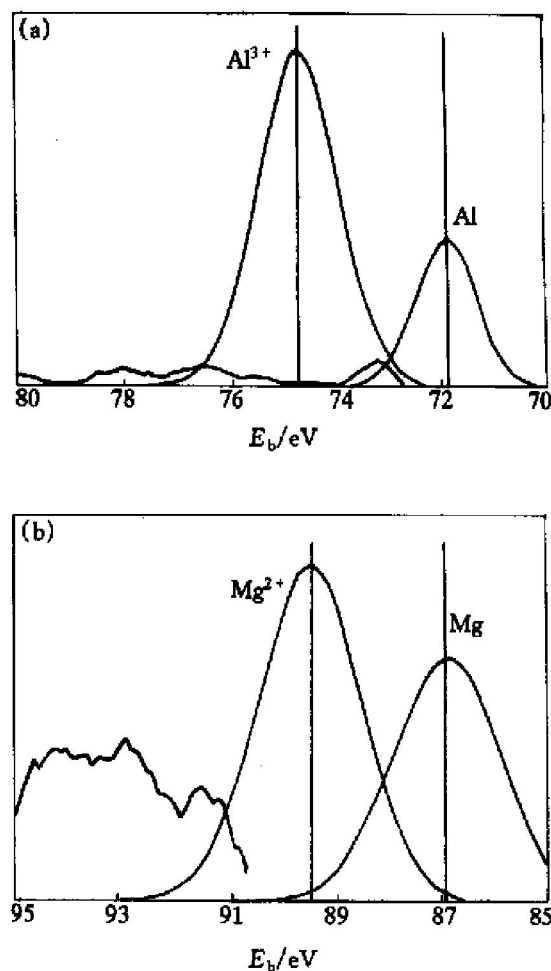


图 2 Al, Mg 元素及其价态变化
Fig. 2 Binding energy of Al, Mg and their compounds

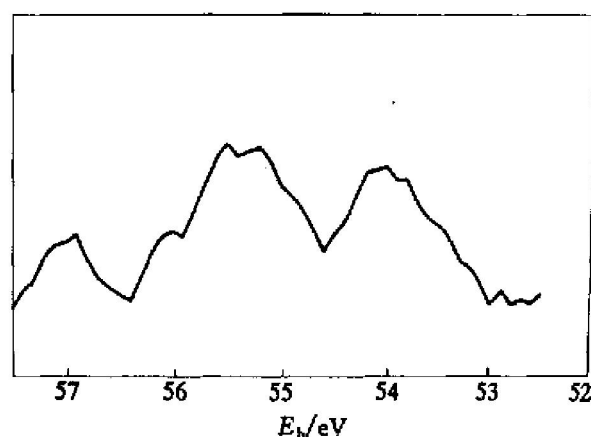


图 3 Li 元素的价态变化

Fig. 3 1s binding energy of Li and its compounds

现表面层成分复杂, 除有大量的碳氢氧化合物和铝元素外, 还存在较多的 Li_2CO_3 和少量 Li_2O , LiOH , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 。结合 X 光电子能谱分析可知, 表面由 Li, Mg, Al 的氧化物组成的疏松氧化膜厚约为 0.05 mm, 其中主要为 Li 的化合物, 如 Li_2CO_3 。

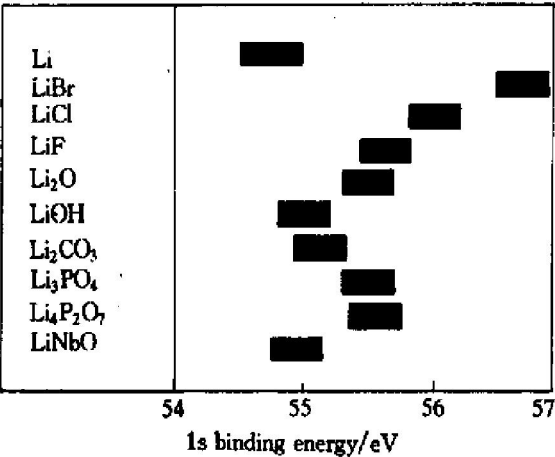


图 4 Li 元素 1s 电子标准结合能

Fig. 4 Standard 1s binding energy of Li and its compounds

2.2 温度对表面氧化膜形貌的影响

将供应状态试板切成 10 mm × 10 mm 的试样, 经化学清洗每面去除 0.30 mm 后, 用空气电阻炉在不同温度下各加热 1 h, 采用 SEM 观察表面氧化膜形貌的同时结合 X 射线衍射进行分析。不同温度下形成的氧化膜表面形貌见图 6。

由图 6 及 X 射线衍射分析结果可知: 室温下长时间放置后, 合金表面形成一层致密 Al₂O₃ 膜; 100 ℃加热时表面出现 Al₂O₃·MgO 和 LiAl₂O₄ 颗粒; 200 ℃加热时 Li, Mg 氧化的颗粒明显增多, 这是由于在加热条件下 Li, Mg 的扩散活动加强, 尤其是 Li, 扩散至表面择优氧化; 300 ℃加热时表面明显氧化, 有团状氧化物生成, Li, Mg 化合物进一步增多, 例如 Mg(OH)₂(MgO·H₂O), Li₂C₂, Li₂O 等开始形成; 400 ℃保温时团状物继续长大, 分布不均匀, Li₂CO₃ 开始大量形成; 500 ℃保温时团状物不断扩展并形成连续氧化膜。此时氧化膜不致密, 表面凹凸不平且 Li₂CO₃ 含量显著增加。在较高放大倍数下观察发现, 400 ℃的团状氧化膜呈“蜂窝状”, 而 500 ℃的氧化膜呈“冰糖块”样。

另外, 由于 Al 和 LiH 的晶面间距非常接近, Al 和 LiH 的衍射峰重叠在一起, 因而还难于判断是否有 LiH 生成。

综上所述, 在低温下氧化膜的生成并不明显, 而从 300 ℃开始发生明显变化, 400 ℃到 500 ℃之间氧化膜发生显著变化, 因此在此温度区间提高淬火温度或延长保温时间都会使氧化膜厚度明显增加。

事实上, 进一步的研究结果表明, 合金表面的

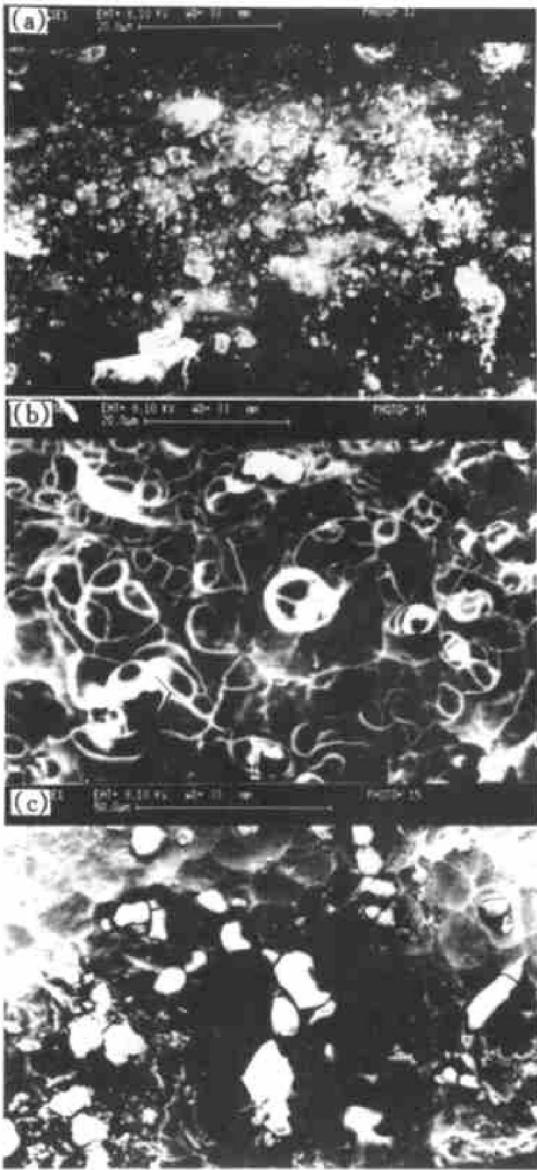


图 5 不同深度处表面氧化膜形貌

Fig. 5 Morphologies of oxide film on surface with different removed thicknesses

- (a) —Original surface;
- (b) —0.029 mm removed per side;
- (c) —0.045 mm removed per side

氧化膜是导致焊缝中气孔产生的主要根源。例如氧化膜中吸附的结晶水受热分解, Li₂CO₃ 在高温下分解放出 CO₂, Li 的化合物能氧化 Al 和 Mg 并放出气体。这些气体溶入熔池, 一旦达到过饱和状态即易析出形核产生气孔。另外, 实验也证明降低合金的淬火温度有利于减少焊缝中气孔。有关的结果将另文报道。

3 结论

- 1) 1420 合金热处理后表面富集了元素 Li 和 Mg, 富集层厚约 0.05 mm。

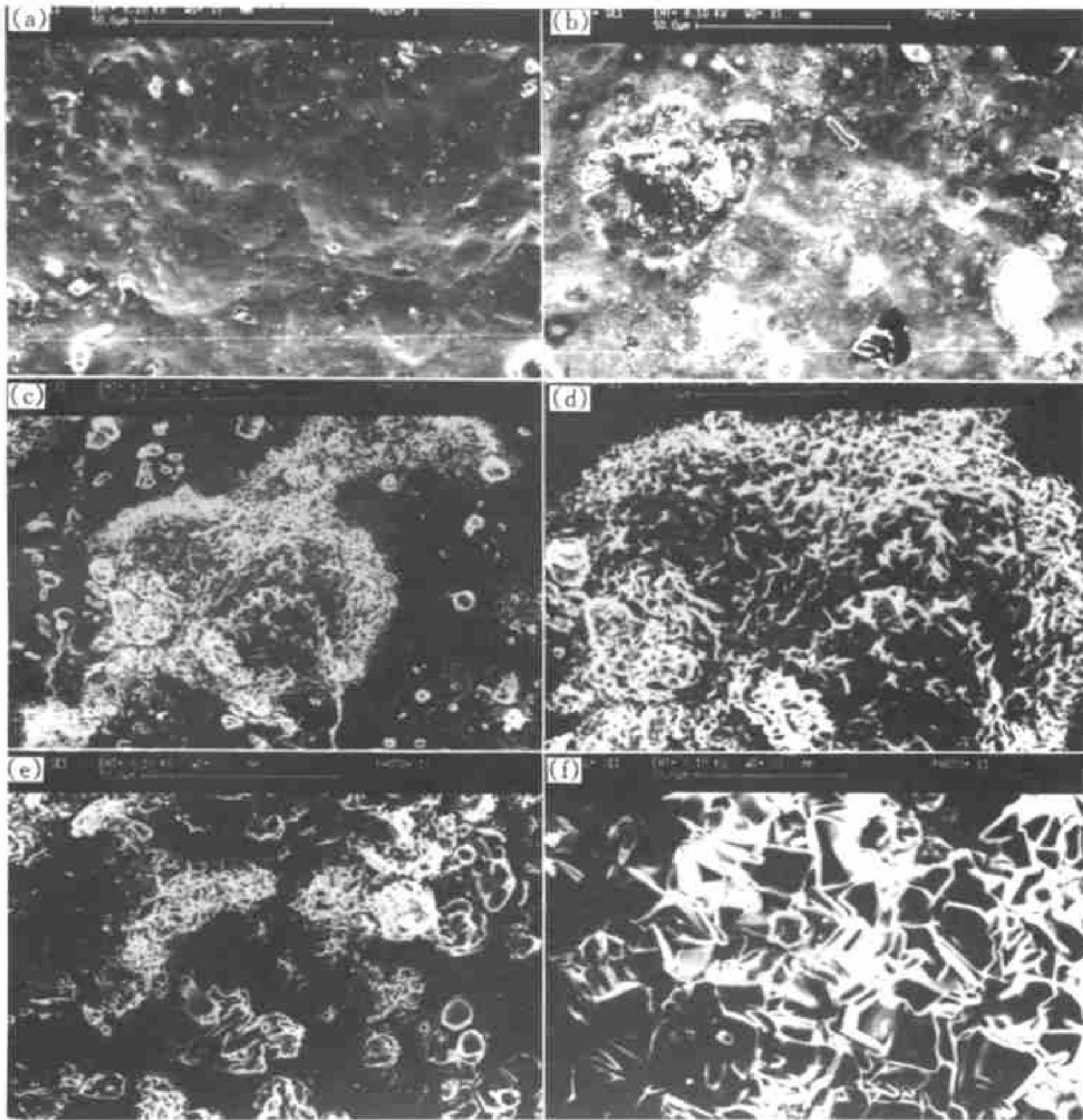


图 6 温度对表面氧化膜形貌的影响

Fig. 6 Effect of temperature on morphology of oxide film

(a) $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; (b) $-300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; (c) $-400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; (d) $-400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h, at a high magnification;
(e) $-500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; (f) $-500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h, at a high magnification

2) 1420 合金热处理后表面存在以 Li 和 Mg 的氧化物为主的疏松氧化膜, 其中 Li_2CO_3 含量较多, 氧化膜厚度约 0.05 mm 。

3) 1420 合金表面氧化膜的形成与温度密切相关, 氧化膜从 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始形成速度较快, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上迅速扩展并形成连续的氧化膜, 且氧化膜形貌由“蜂窝状”转变为“冰糖块”样。

[REFERENCES]

- [1] Fridlyander I N, Bratukhin A G, Davydo V G. Soviet Al-Li alloys of aerospace application [A]. Perters M, Winkler P J. Sixth International Aluminium-Lithium Conference [C]. Garmisch-Partenkirchen: DMG Informationsgesellschaft Verlag, 1992. 35- 42.
- [2] 谢燮揆. 结构铝锂合金 [J]. 轻金属, 1991, 12: 59- 66.
XIE Xie-kui. Structural Al-Li alloys [J]. Light Metal, 1991, 12: 59- 66.
- [3] Bratukhin A G, Redchits V V, Lukin V I. Prospect for using aluminium-lithium alloys for stamped-welded aviation structures [J]. Welding International, 1997, 11 (1): 70- 74.
- [4] Shiliaewa N V, Ovechinnikov V V, et al. Pore formation in weld of Al-Mg-Li system alloy [J]. Avtom Svar, (in Russian), 1987(3): 16- 18.
- [5] Fedoseev V A, Ryazantsev V I, et al. Study on the weldability of 01420 alloy [J]. Svar Proiz, (in Russian), 1978(6): 15- 17.
- [6] Lukin V I, Alpoozhov U B. The characteristics of Al-Li alloy welding [J]. Svar Proiz, (in Russian), 1992(11):

- 3– 6.
- [7] Ryazantsev V I, Fedoseev V A. Arc welding structure of 1420 aluminium alloy [J]. Welding International, 1995, 9(4): 311– 315.
- [8] Pickens J R. Review the weldability of lithium-containing alloys [J]. Journal of Material Science, 1988, 20(8): 4241– 4258.
- [9] Ovechinnikov V V, Redchits V V. Two mechanisms of formation of nuclei of gas bubbles in welding lithium-alloyed aluminium alloys [J]. Welding International, 1993, 7(2): 150– 153.
- [10] Ovechinnikov V V, Betlov A V, et al. Study on the mechanism of pores formation in weld of aluminium alloy sheet [J]. Svar Proiz, (in Russian), 1992(11): 12– 15.
- [11] Ovechinnikov V V, Betlov A V. The mechanism of pore formation of welding 1420 alloy [J]. Svar Proiz, (in Russian), 1988(3): 35– 37.
- [12] John F M, William F S, Peter E S, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]. USA: Perkin Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992. 35.

Characteristics of oxide film on 1420 Al-Li alloy surface

LI Yan, DENG Ji-xiong, WEI Zuowei

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

[Abstract] The surface layer of 1420 aluminum-lithium alloy was analyzed. The results show that the surface layer is rich in elements Li and Mg, and the surface oxide film not compact, is mainly composed of oxides of Li and Mg with about 0.05 mm thickness. The analyses of oxide films formed at different temperatures indicate that the composition and morphology of the oxide film are temperature-dependent. The oxide film is induced evidently above 300 ℃. The temperature increase causes the growth of the oxide film, the formation of continuous oxide film, as well as the change of the morphologies of the oxide film.

[Key words] 1420 Al-Li alloy; surface layer; oxide film

(编辑 袁赛前)