文章编号: 1004-0609(2003)04-0876-05

# Li 对 Al-Zn-Mg-Cu 系合金 GP 区转变动力学的影响①

魏 芳, 赵中魁, 周铁涛, 刘培英, 张永刚, 陈昌麒
(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘 要**: Al-Zn-Mg-Cu 系合金在较低温度时效时, 形成 2 种类型的 GP 区: GP(Ⅰ)区和 GP(Ⅱ)区。选用 7075, 7075 + 0.58%Li, 7075+ 0.89%Li 和 7075+ 1.0%Li 4 种合金进行 343 K, 240 h 和 393 K, 24 h 时效, 以获得 GP 区, 并通过 DSC 实验结果, 用 Avrami-Johnson-Mehl(AJM) 表达式计算了 GP 区溶解动力学参数, 从而定量地研究 Li 对 7075 合金 GP 区转变的影响。结果表明: 经过 343 K, 240 h 时效后, 含 Li 的 7075 合金的 GP(Ⅰ)区溶解激活能较 7075 合金的略低, Li 促进 GP(Ⅰ)区的形成; 经过 393 K, 24 h 时效后, 2 种合金 GP 区溶解激活能相差不大。

**关键词**: 7075 合金; 7075-Li 合金; GP 区; DSC; 组织转变动力学
**中图分类号**: TG 146; TG 111.5 **文献标识码**: A

Al-Zn-Mg-Cu 系合金属于高强铝合金, 是重要的航空航天结构材料。合金以沉淀强化为主要强化手段, 固溶处理后的组织析出规律为[1-6]: 过饱和固溶体→GP 区→η′→η。GP 区即 Guinier-Preston 区, 与基体共格; η′相与基体半共格, 是过度相; η是平衡相。根据 GP 区形成条件的不同, 可以形成 2 种类型的 GP 区: GP(Ⅰ)区和 GP(Ⅱ)区。GP(Ⅰ)区是由 Mg 和 Zn 的聚集组成的, 在室温即可形成, 在 413 K 以下能够稳定存在; GP(Ⅱ)区是溶质原子和空位相互聚集在 343 K 以上形成的。当时效温度高于 GP 区固溶温度线时, GP(Ⅱ)区和大于临界尺寸的 GP(Ⅰ)区均可转变为 η′相, 小于临界尺寸的 GP(Ⅰ)区则溶解在基体中[1, 5]。

Li 对 Al-Zn-Mg-Cu 合金组织析出规律的影响, 与 Li 的含量有关。当 Li 含量较低(≤1.0%, 质量分数) 时, 组织析出规律与 Al-Zn-Mg-Cu 合金相一致[7]。已有的研究都只定性地说明了 Li 对 Al-Zn-Mg-Cu 系合金 GP 区转变的影响。本文作者通过 DSC 实验, 定量地研究 Li 对 GP 区的影响。

## 1 动力学理论

对于等温转变, 组织析出动力学一般用 Avrami-Johnson-Mehl 式表述为[8, 9]

$$Y = 1 - \exp[-(kt)^n] \tag{1}$$

$$k = k_0 \exp(-Q/RT) \tag{2}$$

式中 $Y$ 为时间 $t$ 内新增加的体积分数; 参数 $k$, $n$ 分别与形核类型和长大方式有关; $k_0$ 为常数; $Q$ 为激活能; $R$ 为普适气体常数; $T$ 为绝对温度。

对于非等温过程, 体积分数转变率用下式描述:

$$\mathrm{d}Y/\mathrm{d}t = k(T)f(Y) \tag{3}$$

式中 $f(Y)$ 为含有 $Y$ 的隐函数, 通过对式(1)求导可得, 其表达式如下:

$$f(Y) = n(1-Y)[-\ln(1-Y)]^{(n-1)/n} \tag{4}$$

$Y$ 值可用 DSC 实验结果表述如下:

$$Y(T) = A(T)/A_f \tag{5}$$

式中 $A(T)$ 为温度 $T$ 时所包含的 DSC 峰值面积; $A_f$ 为整个峰值面积。

$$\mathrm{d}Y/\mathrm{d}t = (\mathrm{d}Y/\mathrm{d}T)(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t) = \Phi(\mathrm{d}Y/\mathrm{d}T) \tag{6}$$

式中 $\Phi$ 为加热速度。由式(2), (3)和(6)可得

$$\ln[(\mathrm{d}Y/\mathrm{d}T)(\Phi/f(Y))] = \ln k_0 - (Q/R)(1/T) \tag{7}$$

Luo[8]和 Jena[10]等人采用多个加热速度的方法, 得出 $\ln[(\mathrm{d}Y/\mathrm{d}T)(\Phi/f(Y))]$ 对 $1/T$ 的线性图, 由直线的斜率得到激活能 $Q$。为了减少实验量, 采用恒定加热速度的方法进行研究, 首先根据形核及长大机制选择 $n$, 获得 $f(Y)$ 的表达式, 然后以 $\ln[(\mathrm{d}Y/\mathrm{d}T)(\Phi/f(Y))]$ 对 $1/T$ 的线性图, 由直线的斜率得出激活能 $Q$。

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G19990649) 收稿日期: 2003-02-08; 修订日期: 2003-04-14
作者简介: 魏 芳(1973-), 女, 博士研究生.
通讯联系人: 魏 芳, 博士研究生; 北京航空航天大学 2-32 信箱; 电话: 010-82317703; E-mail: weifangemail@163.com

## 2　实验

采用相同的熔制工艺熔炼了 4 种合金，其主要化学成分如表 1 所示。4 种合金成分的差异主要在于 Li 含量的不同，其余成分的误差控制在 ±0.1% 范围内，故可以不考虑其它成分变化对组织析出规律的影响。固溶处理工艺的选取依据 7000 系和含 Li 的 7000 系合金的常用工艺，既要保证合金元素充分固溶，又要保证两类合金具有相同的实验条件，因此，选取 763 K，1 h 固溶处理工艺，快速水淬后，在硅油槽中进行 343 K，240 h 和 393 K，24 h 时效。从固溶和时效后的试样中截取尺寸为 $d$5 mm ×2 mm 的样品做 DSC 实验。DSC 实验设备是美国流变科学仪器公司生产的 Pheometric Scientific DSC SP，加热速度为 10 K/min。

**表 1**　合金成分

**Table 1**　Compositions of alloys (mass fraction, %)

| Alloy | Zn | Mg | Cu | Li | Zr | Mn | Al |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 5.14 | 1.35 | 1.76 | | 0.10 | 0.35 | Bal. |
| B | 5.17 | 1.37 | 1.71 | 0.58 | 0.14 | 0.33 | Bal. |
| C | 5.11 | 1.32 | 1.79 | 0.89 | 0.11 | 0.37 | Bal. |
| D | 5.09 | 1.29 | 1.74 | 1.01 | 0.13 | 0.31 | Bal. |

## 3　结果与计算

### 3.1　DSC 实验结果

图 1(a)，(b) 和(c) 所示分别为合金 A，C 和 D 固溶后经过 343 K，240 h 时效的 DSC 曲线，图 1(d)，(e) 和(f) 所示分别为合金 A，B 和 C 固溶后经过 393 K，24 h 时效的 DSC 曲线。排除由于微区内成分不均匀造成的热扰动的影响，对结果分析如下：合金 A，C 和 D 固溶后经过 343 K，240 h 时效的组织主要为 GP 区，因此在图 1(a)，(b) 和(c) 中出现的第一个吸热峰为 GP 区的溶解峰。已有的研究[7, 11, 12]表明：当 Li 含量 ≤1.0%(质量分数) 时，组织析出规律与 Al-Zn-Mg-Cu 系合金相一致，7075 合金在 T6 状态下主要由 GP 区组成[13, 14]，可以推断图 1(d)，(e) 和(f) 中的第一个吸热峰为 GP 区的溶解峰。

### 3.2　GP 区溶解激活能的计算

根据图 1 中实验结果，用式(5) 和(6) 进行计算，可得 343 K，240 h 和 393 K，24 h 时效后 GP 区溶解体积分数和溶解速度随温度变化的函数关系，结果见图 2(a) 和(b)。

根据 Christian[15] 综合的不同类型相变的 $n$ 值，尝试 3 个可能取值，即 $n$= 2/3(位错线上沉淀)，$n$ = 1(长圆柱状沉淀物的加粗) 和 $n$= 3/2(小尺寸开始的各种形状的生长，最初形核之后形核率即为零)，得到 $f(Y)$ 表达式，并由图 2(a) 和(b) 得到的结果，用式(7) 绘制 $\ln[(\mathrm{d}Y/\mathrm{d}t)(1/f(Y))]$ 对 $1/T$ 的线性图，结果只有 $n$= 1 时得到了较好的线性图(见图 2(c))，说明实验合金沉淀相满足长圆柱状加粗理论。对图 2(c) 中的结果分别进行直线拟合，由直线斜率和截距可求得 4 种合金组织转变动力学参数(结果见表 2)。表 2 中 A 合金 GP 区溶解激活能与文献[13, 14] 中 7075 合金 T651 状态下的 GP 区溶解激活能在实验误差范围内相等。

**表 2**　GP 区溶解动力学参数

**Table 2**　Kinetic parameters for dissolution of GP zones

| Parameter | GP dissolution(343 K, 240 h) | | |
|---|---|---|---|
| | Alloy A | Alloy C | Alloy D |
| $T_P$/K | 430 ±3 | 431 ±3 | 431 ±3 |
| $Q$/(kJ·mol$^{-1}$) | 100 ±6.4 | 96 ±6.8 | 95 ±7.4 |
| $k_0$/min$^{-1}$ | $7.18\times10^{11}$ | $3.19\times10^{9}$ | $2.94\times10^{9}$ |
| Parameter | GP dissolution(393 K, 24 h) | | |
| | Alloy A | Alloy B | Alloy C |
| $T_P$/K | 468 ±3 | 474 ±3 | 473 ±3 |
| $Q$/(kJ·mol$^{-1}$) | 105 ±6.6 | 105 ±7.2 | 114 ±7.6 |
| $k_0$/min$^{-1}$ | $7.98\times10^{9}$ | $4.80\times10^{9}$ | $4.6\times10^{10}$ |

## 4　分析与讨论

由表 2 可知：合金 A，C 和 D 经过 343 K，240 h 时效后，GP 区溶解峰值温度均在 430 K 附近，其中合金 C 和 D 中 GP 区溶解激活能在实验误差范围内相等，合金 A 中 GP 区溶解激活能比合金 C 和 D 的略大；合金 A，B 和 C 经过 393 K，24 h 时效后，合金 A 中 GP 区溶解峰值温度在 468 K 附近，合金 B 和 C 在 474 K 附近，合金 B 和 C 略滞后于合金 A，这 3 种合金 GP 区溶解激活能在实验误差范围内近似相等。

合金经过 393 K，24 h 时效后，GP 区溶解峰值温度均滞后于 343 K，240 h 时效的合金。GP 区溶解激活能也较大。说明合金经过 393 K，24 h 时效后，GP 区稳定性较好。

从已有的研究结果[7] 可知：当Li的含量较低

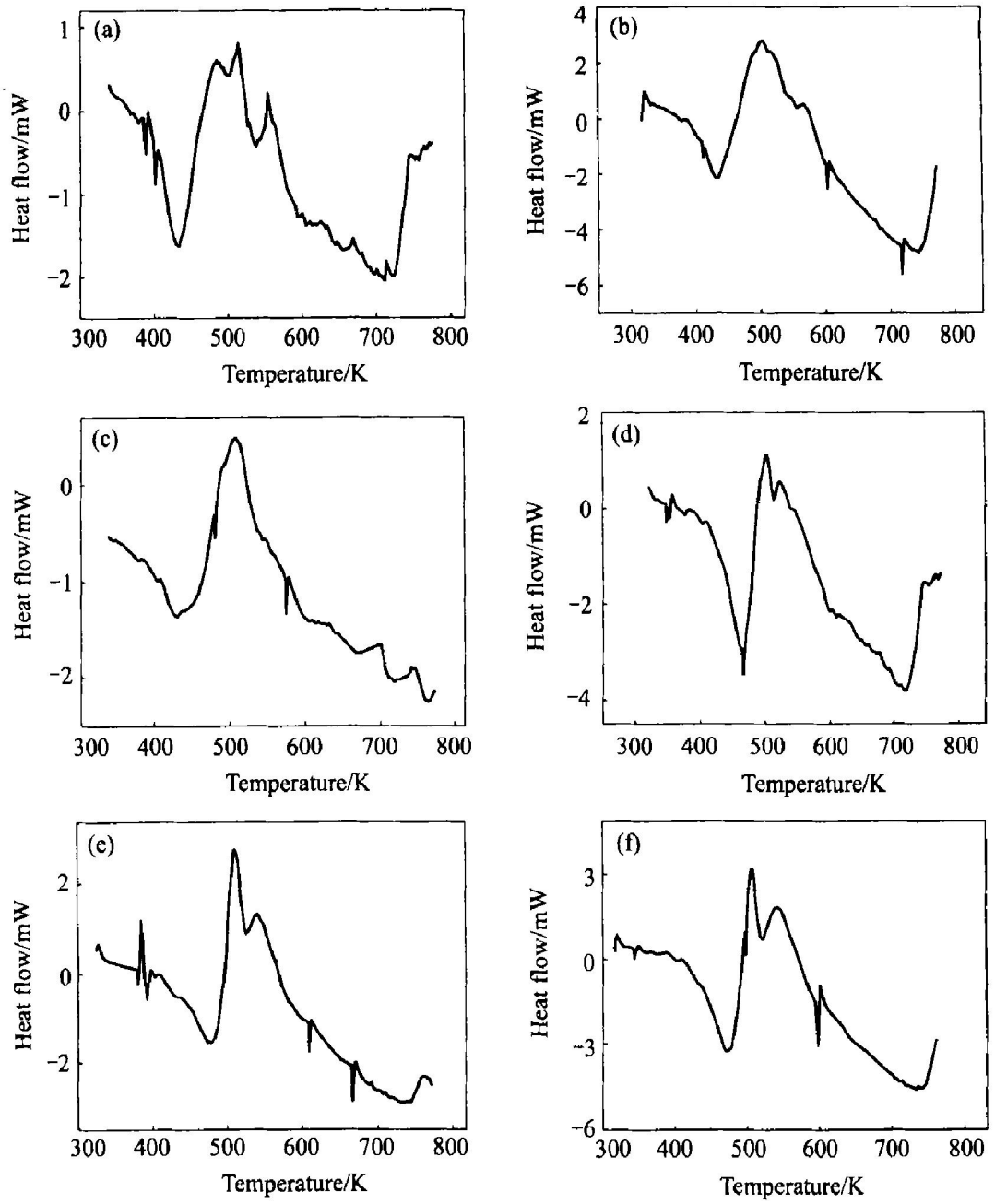


**图 1** 合金时效后的 DSC 曲线

**Fig. 1** DSC curves of alloys after ageing

(a), (b), (c) —For alloys A, C and D aged at 343 K for 10 d;

(d), (e), (f) —For alloys A, B, C aged at 393 K for 24 h

(≤1.0%，质量分数) 时，Li 对 7000 系合金的影响主要是减小 Zn 和 Mg 固溶度，同时由于 Li 与空位具有较大的结合能，容易形成 Li-空位聚集团，使基体中自由空位减少。

合金 A，C 和 D 经过 343 K，240 h 时效后，形成的 GP 区为 GP(Ⅰ) 区。由于 GP(Ⅰ) 区与空位的多少关系不大[1]，所以 3 种合金 GP 区溶解峰值温度相同。B 和 C 合金中 GP 区溶解激活能略低的原因与 Li 减少基体中 Zn 和 Mg 的固溶度，从而促进 Zn 和 Mg 原子聚集有关。

合金 A 经过 393 K，24 h 时效后，形成的 GP 区由 GP(Ⅰ) 区和 GP(Ⅱ) 组成。GP(Ⅱ) 区是溶质原子和空位结合形成的[1, 2]，与自由空位数量有关。加入 Li 后，GP(Ⅱ) 区的形成受到抑制，含量减少，同时 GP(Ⅰ) 区增加。二者相互作用的结果，使得 A，B 和 C 合金中 GP 区的溶解激活能相差不大。含 Li 合金的 GP 区溶解峰值温度略滞后，与 Li 抑制 GP(Ⅱ) 区转变有关。

合金在 393 K 和 343 K 时效时相比，前者溶质原子有较大的能量进行扩散并得到较为稳定的组织，所以得到的 GP 区溶解峰值温度滞后于后者，溶解激活能也较大。

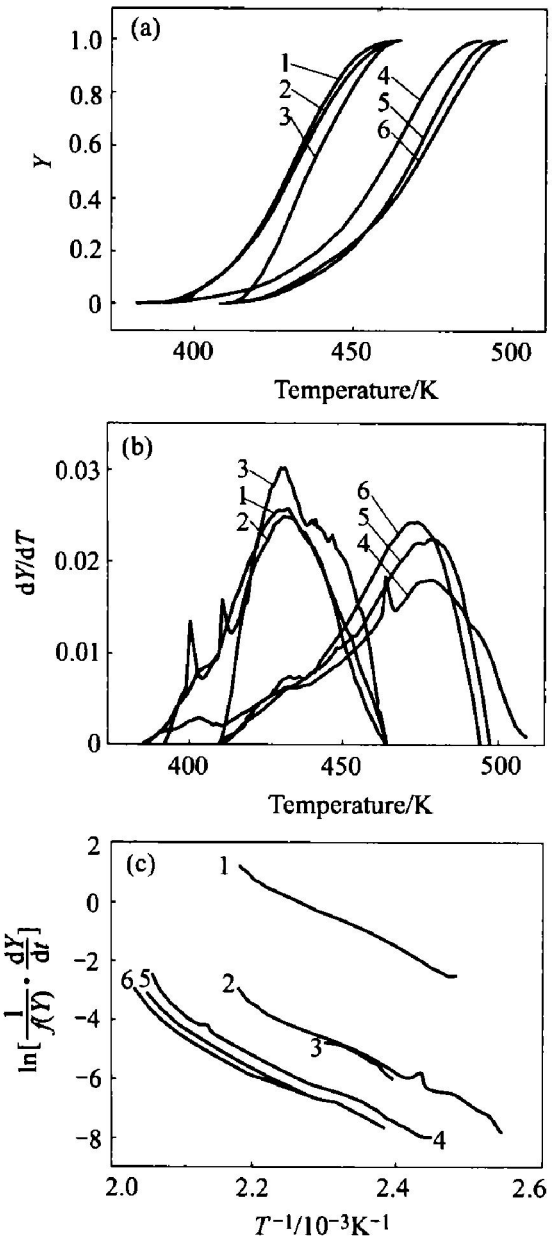


图 2　激活能计算过程图

**Fig. 2**　Process of calculating activation energy

1, 2, 3 —For alloys A, C, D aged at 343 K for 240 h;
4, 5, 6 —For alloys A, B, C aged at 393 K for 24 h

## 5　结论

1) 合金 A，C 和 D 经过 343 K，240 h 时效后，都形成了 GP(Ⅰ)区。从 DSC 曲线的结果看，3 种合金中 GP(Ⅰ)区溶解温度相同，含 Li 的 7075 合金的 GP 区溶解激活能较 7075 合金的略低，说明 Li 促进 GP(Ⅰ)区的形成。

2) 合金 A 经过 393 K，24 h 时效后，组织由 GP(Ⅰ)区和 GP(Ⅱ)组成。当加入 Li 后，GP(Ⅱ)区的形成受到抑制，含量减少，而 GP(Ⅰ)区的含量相应增加，综合结果使得合金中 GP 区溶解激活能相差不大。

## REFERENCES

[1] Berg L K, Gjonnes J, Hansen V et al. GP-zones in Al-Zn-Mg alloys and their role in artificial aging[J]. Acta Mater, 2001, 49: 3443－3451.

[2] Hanifi K M, Tirsatine K. 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.

[3] Ferrgut R, Somoza A, Torriani I. Pre-precipitation study in the 7012 Al-Zn-Mg-Cu alloy by electrical resistivity[J]. Materials Science and Engineering, 2002, A334: 1－5.

[4] Ferrgut R, Somoza A, Tolley A. Microstructural evolution of 7012 alloy during the early stages of artificial ageing[J]. Acta Mater, 1999, 47(17): 4355－4364.

[5] Werenskiold J C, Deschamps A, Bréchet Y. Characterization and modeling of precipitation kinetics in an Al-Zn-Mg alloy [J]. Materials Science and Engineering, 2000, A293: 267－274.

[6] Deschamps A, Livet F, Bréchet Y. Influence of predeformation on ageing in an Al-Zn-Mg alloy —Ⅰ microstructure evolution and mechanical properties[J]. Acta Mater, 1999, 47(1): 281－292.

[7] Sodergren A, Lloyd D J. The influence of lithium on the ageing of a 7000 serials alloy[J]. Acta Metall, 1988, 36(8): 2107－2114.

[8] Luo A, Lloyd D J, Gupta A, et al. Precipitation and dissolution kinetics in Al-Li-Cu-Mg alloy 8090[J]. Acta Metall Mater, 1993, 41(3): 769－776.

[9] Schmidt U, Schmidt B. Modelling of the transition kinetics in Al-alloys[J]. Materials Science Forum, 2000, 331－337: 889－900.

[10] Jena A K, Gupta A K, Chaturvedi M C. A differential scanning calorimetric investigation of precipitation kinetics in the Al-1.53% Cu-0.79% Mg alloy[J]. Acta Metal, 1989, 37: 885－895.

[11] 白朴存，魏　芳，周铁涛，等. Li 对 Al-Zn-Mg-Cu 合金组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报，2002，12(Al 增刊)：172－175.
BAI Pu-cun, WEI Fang, ZHOU Tie-tao, et al. Influence of Li on structures and properties of Zn-rich Al-Zn-Mg-Cu alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(Al Special): 172－175.

[12] 白朴存，赵中魁，周铁涛，等. Li 对 7XXX 系铝合金中沉淀过程作用[J]. 中国有色金属学报，2002，12(Al 增刊)：176－179.
BAI Pu-cun, ZHAO Zhong-kui, ZHOU Tie-tao, et al. Influence of Li on precipitation process of 7XXX aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002,

12(Al Special): 176－179.

[13] Delasi R, Philip N A. Calorimetric studies of 7000 series aluminum alloys—Ⅰ matrix precipitate characterization of 7075[J]. Metallurgical Transactions, 1977, 8A: 1177－1183.

[14] Philip N A, Delasi R. Calorimetric studies of 7000 series aluminum alloys—Ⅱ comparison of 7075, 7050 and RX720 alloys[J]. Metallurgical Transactions, 1977, 8A: 1185－1190.

[15] Christian J W. The Theory of Transformation in Metal and Alloys[M]. Pergamon Press, 1965. 472－481.

# Influence of Li on kinetics of GP zones transformation in Al-Zn-Mg-Cu alloys

WEI Fang, ZHAO Zhong-kui, ZHOU Tie-tao, LIU Pei-ying,
ZHANG Yong-gang, CHEN Chang-qi
(School of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Two types of GP zones, GP(Ⅰ) zone and GP(Ⅱ) zone, are formed during aging at lower temperature in Al-Zn-Mg-Cu alloys. The influence of Li on the GP zones transformation was studied for 7075, 7075+ 0.58% Li, 7075+ 0.89% Li and 7075+ 1.0% Li alloys after solution treatment followed by aging at 343 K for 240 h and at 393 K for 24 h by using DSC. The kinetic parameters for GP zones dissolution were calculated by using Avrami-Johnson-Mehl(AJM) equation. It is found that Li accelerates GP(Ⅰ) zone transformation and suppresses GP(Ⅱ) zone. The activation energy for GP zone dissolution in 7075-Li alloy is lower slightly than that in 7075 alloy aged at 343 K, but basically equal to that in 7075 alloy aged at 393 K.

**Key words:** 7075 alloy; 7075-Li alloy; GP zone; DSC; kinetic parameter for microstructure transformation

(编辑 吴家泉)