

引文格式: 王硕, 张弛, 王俊升, 等. 铝锂合金纳米析出相结构与性能综述 [J]. 航空制造技术, 2021, 64(9): 68–76, 92.

WANG Shuo, ZHANG Chi, WANG Junsheng, et al. Structures and properties of nano-precipitates in Al–Li alloys[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(9): 68–76, 92.

## 铝锂合金纳米析出相结构与性能综述\*

王 硕<sup>1</sup>, 张 弛<sup>1</sup>, 王俊升<sup>1,2</sup>

(1. 北京理工大材料学院, 北京 100081;

2. 北京理工大学前沿交叉科学研究院, 北京 100081)

[摘要] 纳米析出相种类、大小、形状、分布以及析出序列的调控是理解和设计第 3、4 代铝锂合金的基础。总结了铝锂合金中典型的 Cu、Mg、Ag、Si 合金元素作用下所产生的纳米析出相。重点介绍了 Al–Li–Cu 系中的  $\delta'$  ( $\text{Al}_3\text{Li}$ ) 相以及  $\delta'$  ( $\text{Al}_3\text{Li}$ )/ $\text{Al}_3\text{Sc}$  核壳结构非平衡成分的稳定性问题、 $\theta'$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ )/ $\alpha$ -Al 共格、半共格界面结构以及界面处的 Cu 元素偏析行为、 $\delta'/\theta'/\delta'$  复合沉淀相中对立  $\delta'$  相的“同相”和“反相”的位相关系起因, 以及  $T_1$  ( $\text{Al}_2\text{CuLi}$ ) 的多种晶体结构模型; Al–Li–Cu–Mg 系中的 S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) 相与基体的界面结构、 $\Omega$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) 相的抗粗化以及空位诱导的形核起源; Al–Li–Cu–Mg–Si 系中的  $\sigma$  ( $\text{Al}_5\text{Cu}_6\text{Mg}_2$ )–S'、 $\sigma$ – $\Omega$  由 Si、Ag 原子造成的竞争关系以及 Q ( $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Mg}_9\text{Si}_7$ ) 相中存在的本征点缺陷模型实现与 B' ( $\text{Al}_3\text{Mg}_9\text{Si}_7$ ) 的相互转变。结合 X 射线衍射、高分辨透射电子显微镜像、高角环形暗场扫描透射电子显微镜像以及第一性原理理论计算方法, 为理解纳米沉淀相的性能提供启发。

关键词: 铝锂合金; 纳米沉淀相; 形核; 第一性原理计算; 高角环形暗场扫描透射电子显微镜像

### Structures and Properties of Nano-Precipitates in Al–Li Alloys

WANG Shuo<sup>1</sup>, ZHANG Chi<sup>1</sup>, WANG Junsheng<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Advanced Research Institute of Multidisciplinary Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

[ABSTRACT] The structure and performance of the third and fourth generation Al–Li alloys depend on the type, size, shape, distribution and sequence of the nano-precipitates within them. In this review paper, typically nano-precipitates generated by additions of Mg, Ag, Si, and Mn elements were reported. In particular, in Al–Li–Cu system: stabilities of  $\delta'$  ( $\text{Al}_3\text{Li}$ ) and  $\delta'$ ( $\text{Al}_3\text{Li}$ )/ $\text{Al}_3\text{Sc}$  core-shell structures with non-equilibrium composition; the coherent and semi-coherent interfaces of  $\theta'$ ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ )/ $\alpha$ -Al and the segregation behavior of Cu at the interfaces; the origin of the relationships including “in-phase” and “anti-phase” for opposite  $\delta'$  phases in the  $\delta'/\theta'/\delta'$  composite precipitation; and various crystal structure models of  $T_1$  ( $\text{Al}_2\text{CuLi}$ ). In Al–Li–Cu–Mg system: the interface of S( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ )/ $\alpha$ -Al; the good resistance of  $\Omega$ ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) phases to grain coarsening and the nucleation induced by vacancy. In the Al–Li–Cu–Mg–Si system: the competitions for  $\sigma$ ( $\text{Al}_5\text{Cu}_6\text{Mg}_2$ ) – S' and  $\sigma$ – $\Omega$  due to non-component Si and Ag atoms; and phase transition from Q( $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Mg}_9\text{Si}_7$ ) to B'( $\text{Al}_3\text{Mg}_9\text{Si}_7$ ) because of the intrinsic point defect in Q. By using X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM), and first-principle calculations, it is able to provide inspiration for us to understand the performances of these nano precipitations.

**Keywords:** Aluminum–lithium alloys; Nano-precipitates; Nucleation; First principle calculations; High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM)

**DOI:** 10.16080/j.issn1671-833x.2021.09.068

\* 基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52073030); 装备预先研究项目领域基金(61409220124)。

铝锂合金具有密度低、弹性模量高、比强度高、比强度高、疲劳裂纹扩展速率低、抗腐蚀能力强等优点,被广泛应用于航空航天、武器装备<sup>[1-5]</sup>。如AA2195用于航天飞机的外部燃料箱<sup>[3]</sup>;AA2050用于现代空客A380大飞机<sup>[4]</sup>;AA2198用于制造猎鹰9号火箭的第一阶段<sup>[5]</sup>。AA2060铝锂合金用于制造C919前机身、机头以及机身中部的蒙皮。然而,铝锂合金的制备成本高,成形率差,使得对于铝锂合金的应用更加局限在航空、武器等高科技防务领域。随着新型钛合金、碳材料、纤维材料、纤维金属复合材料的出现,使得对于高性能、低成本铝锂合金的开发需求日益增加;同时,可替换低成本、高性能的传统铝合金材料,如:AA2824、AA2026、AA7136、AA7055和AA7449,迫使铝锂合金的综合性能与实际应用需要进一步提高。利用搅拌摩擦焊(Friction Stir welding, FSW)和线性摩擦焊(Linear friction welding, LFW)技术,对于可焊接的第3代铝锂合金,可以更加稳定、可靠地实现铝锂合金构件的实际应用尺寸,同时减少零件数。

微合金化一直以来都是挖掘合金潜力、改善合金性能的重要手段,对于铝锂合金的开发更是如此。从铝锂合金微合金化角度,可以将其分为4个阶段:第1代铝锂合金的特点主要为添加合金化元素种类较少,以Li、Cu或Mg元素为主,且各元素相对含量较高。如AA2020铝锂合金含质量分数4.5%的Cu,1.2%的Li;01420以及01421系铝锂合金含质量分数5.2%的Mg,2.1%的Li。与第1代铝锂合金不同的是,第2代铝锂合金Cu/Li比降低,表现为Li含量提高,一般大于2%,且Cu元素含量降低,一般小于2%。Li元素的过多添加,虽然产生了大量的起强化作用的球状 $\delta'$ ( $\text{Al}_3\text{Li}$ )相,但合金整体各向异性更加突出,同时Li元素在晶界处的偏析,使得铝锂合金断裂韧性低、裂纹敏感性高。与前两代铝锂合金相比,第3代铝锂合金表现为Cu含量提高,Li含量降低,且合金化元素更加丰富。Cu含量一般在2%~4%范围内,Li含量一般在1%~2%范围内,使得Cu/Li比保持在2左右。第4代铝锂合金延续了第3代铝锂合金控制Cu/Li比,以及微合金化设计理念,目前关于第4代铝锂合金中各元素含量知之甚少。图1列举了从第1~3代铝锂合金中,典型牌号的铝锂合金及其化学元素分布情况。

析出强化是改善铝锂合金综合性能,实现强、韧化,提升断裂韧性、屈服强度、抗疲劳以及焊接性能的重要途径。对于铝锂合金,其主要强化相一般经150~200℃人工时效形成。基于合金化的调控方法,铝锂合金中的析出相的种类、大小、形状、分布、体积分数、再结晶程度以及晶粒取向都会受到影响<sup>[6-7]</sup>。事实上,合金化元素

在合金中所展示出的性能不仅依赖于这些合金元素在基体中的热稳定性、溶解度以及扩散能力,其与基体中空位、元素彼此之间的结合能力、相互作用对于析出沉淀的形核与长大也会产生较大的影响。例如在铝锂合金中,经均匀化温度快速冷却产生的淬火空位,往往自发聚集形成位错环,而这些位错环会进一步造成沉淀相的粗化以及非均匀分布。如果在合金中加入与这些淬火空位亲和力更强的溶质原子,则可以消除沉淀相的粗化与非均匀分布问题。

纵观铝锂合金从第1~4代的发展历程可知,目前形成以 $T_1$ ( $\text{Al}_2\text{CuLi}$ )为主要强化相的设计理念。这就要求合金中有较高的Cu/Li比(例如,第3代铝锂合金中Cu:Li $\approx$ 2),确保更加有利于生成 $T_1$ ( $\text{Al}_2\text{CuLi}$ )相而不是球状的 $\delta'$ ( $\text{Al}_3\text{Li}$ )相;此外,通过冷、热变形加工引入变形位错,也会促进 $T_1$ 相的形核。一般而言,在铝锂合金的开发中为了达到综合性能,通常会添加Zn<sup>[8-9]</sup>、Cr<sup>[10]</sup>、Mn<sup>[11]</sup>、Zr<sup>[12-13]</sup>、Mg<sup>[14]</sup>、Ag<sup>[15-17]</sup>、Ti<sup>[10]</sup>、Sc<sup>[18-19]</sup>等微合金化元素;如:Zr、Sc、Mn、Cr元素的添加会形成弥散粒子,可调控晶粒大小与组织;为减少晶界处粗大中间相的聚集,调节晶粒尺寸,通常在铝锂合金中还会加入La、Ce和Y等一些稀土元素<sup>[20-21]</sup>;Ti、B可以细化晶粒;Zn可以提升抗腐蚀性能;控制Cu/Li<sup>[16,22-24]</sup>、Cu/Mg<sup>[25-27]</sup>比,可以调节铝锂合金中析出相的析出序列。

合金化元素的多样性,无疑造成在第3、4代铝锂合金中存在多种类型的纳米析出相。这些析出相受合金化元素含量、热处理工艺、预变形冷加工处理等因素影响,在铝锂合金中存在广泛的“竞争”关系<sup>[28]</sup>。对于这些纳米析出相的晶体结构、形成条件、可能存在的相转变规律,以及强度、刚度、塑/韧性等力学性能差异的认识与总结是新型铝锂合金设计的关键。

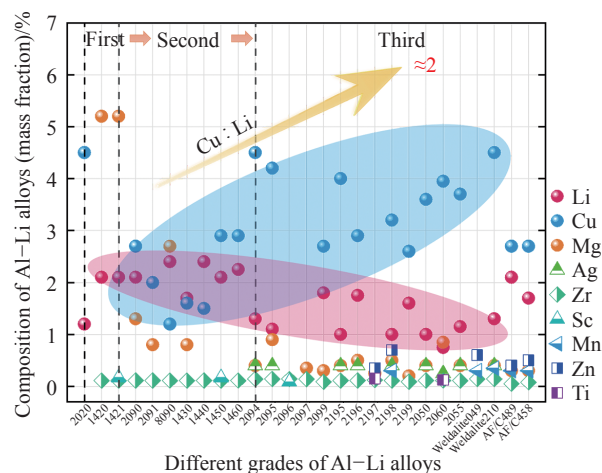


图1 第1~3代主要牌号铝锂合金的化学成分  
Fig.1 Compositions of main Al-Li alloys from first to third generation

## 1 第二相粒子

多种合金元素的添加,使得在锻造铝锂合金中,除 $\alpha$ -Al基本粒子外,存在大量的第二相粒子,根据这些第二相粒子形成条件以及对合金性能的影响,可以将这些第二相粒子分为:金属间化合物、弥散相和沉淀相<sup>[29]</sup>。

(1)金属间化合物通常包含Fe和Si元素,常表现为凝固过程中形成的粗大颗粒,由于这些金属间化合物尺寸较大,容易在材料服役过程中成为断裂的起源,严重降低材料的力学性能,尤其是疲劳寿命。

(2)弥散相一般为均匀化过程中,在晶内和晶界析出的纳米细小颗粒。这些位于晶界处的纳米粒子可以有效阻碍动态恢复与再结晶,进而调控组织的结构与形貌。通常,这些弥散相含有Zr、Sc、Mn、Cr等元素。由于Zr和Sc具有 $Al_3X$ 的 $L1_2$ 结构,因而容易形成 $Zr(Sc)_3Li$ 结构的弥散粒子。

(3)沉淀相指人工时效过程中形成的纳米团簇或析出相。

表1详细总结了这些第二相粒子对合金微观组织以及对铝锂合金力学性能的影响,并简述了这些相的形成条件。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Al-Li-Cu

#### 2.1.1 $\delta'$ ( $Al_3Li$ )

$\delta'$ 相与Al基体完全共格,与基体之间低的晶格畸变与界面能使得 $\delta'$ 相非常易析出。但是, $\delta'$ 中溶质Li易与空位结合,同时Li的溶解度随温度变化敏感,且有较高的迁移率,使得 $\delta'$ 相并不稳定。球形状的 $\delta'$ 在合金塑性变形时,易发生共面滑移,造成晶界处的应力集中,使得铝锂合金发生脆性断裂。

此外,随着Sc元素的加入,球状的 $\delta'$ 也可以在 $\alpha'$ -

表1 第3、4代Al-Li合金微观结构中形成的主要沉淀、弥散相和金属间化合物  
Table 1 Principal precipitates, dispersoids, and intermetallics formed in 3rd, 4th generation Al-Li alloys

类别	对微观结构 / 性能影响	形成条件	参考文献	
沉淀相	$\delta'$ ( $Al_3Li$ )	增加强度降低塑性	出现在人工时效与自然时效中在 $\theta'$ 、 $\beta'$ 上异质形核	[2, 30-32]
	$Al_2LiMg$	降低强度 延长拉伸率	沉淀在高、低角晶界 沿着挤压轴向呈链状析出	[33, 34]
	$T_1$ ( $Al_2CuLi$ )	沉淀强化 提高韧性	时效前进行冷变形 0.6%<Li<1.4%~1.5%,为主相 位错Mg、Ag、Zn促进 $T_1$ 析出	[35-40]
	$T_2$ ( $Al_6CuLi_3$ )	提高韧性	—	[2, 41]
	$T_B$ ( $Al_{7.5}Cu_4Li$ )	—	在晶粒内部,与 $Al_3Zr$ 和含Si颗粒结合(在同一平面上)	[42, 43]
	AlCu GP区	沉淀强化 $\theta'$ 形核位点	形成于自然时效过程	[44, 45]
	$\theta'$ ( $Al_2Cu$ )	沉淀强化	Li<0.6%,为主相 在GP区形核	[41, 46-48]
	$S'$ ( $Al_2CuMg$ )	降低韧性 高温强化	人工时效过程中	[32, 49]
	$\sigma$ ( $Al_3Cu_6Mg_2$ )	降低韧性	在340℃的热变形过程中动态形成,且当硅原子的浓度最低	[37, 50]
	$\Omega$ ( $Al_2Cu$ )	沉淀强化	Ag促使Cu聚集	[35, 51]
$\gamma'$ ( $AlAg_2$ )	沉淀强化	位错环上椭圆面	[52, 53]	
弥散相	$\beta'$ ( $Al_3Zr$ )	控制再结晶和组织 核壳强化	在热成形之前凝固或高温均匀化过程中	[2, 41, 49]
	$Al_{20}CuMg$	控制再结晶和组织 调控韧性 改善疲劳性能	出现在固溶与时效	[2, 41]
	AlCuMg	变形过程与位错强交互作用	在均匀化过程中	[37]
金属间化合物	$Al_7Cu_2Fe$	对断裂韧性和疲劳性能不利	初始凝固过程中,形成不可溶颗粒	[36]
	AlCuFeMn	裂纹萌生	在凝固和均匀化中	[54]
	$Al_3Fe$	降低韧性	在凝固过程中形成	[55]

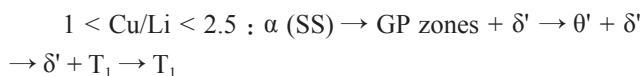
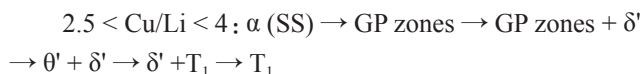
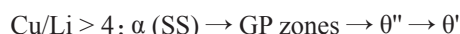
Al<sub>3</sub>Sc 处异质形核,形成一种 Al<sub>3</sub>Sc/Al<sub>3</sub>Li 核-壳结构,有效增强抵抗位错的面内滑移,表现出高的强化效果<sup>[56]</sup>。由于 Li 与 Sc 元素在 Al 基体中的扩散能力差异,使得两相在基体中的形成能力不同,随着时效的进行,后生成的相在初生相周围形核,形成一种包裹的核壳结构。

这种核壳结构的有序沉淀相往往伴随着非平衡化学计量比,在试验观察中,很难判断其处于稳态或亚稳态。要想进一步了解这种有序沉淀相中原子扩散行为,首先需要了解原子扩散激活能,以及随化学组分变化的吉布斯自由能梯度。同时需要考虑如下 3 种情况:(1) 扩散激活能足够低,同时吉布斯自由能单调减少至平衡组分,则体系将达到化学平衡;(2) 激活能足够低,但吉布斯自由能并不是单调降低,那么吉布斯自由能将达到局域最小值;(3) 如果原子扩散的激活能太高,则不可能发生扩散行为,此时非平衡态即是稳定的。结合试验与理论计算,Orthacker 等<sup>[57]</sup>在 Al<sub>3</sub>Sc (Al<sub>3</sub>Zr) 的核壳结构中发现,由于吉布斯自由能、相的有序化以及原子扩散激活能的相互作用,即使是很小的成分差异都会对核壳系统的演化产生重大的影响,沉淀相以原子级的调幅分解方式扩散,将朝着稳定态完成转变。这或许可以为 Al<sub>3</sub>Sc/Al<sub>3</sub>Li 核-壳结构的动力学演化行为提供一定的启发,然而由于 Li 原子较小的原子序数,很难通过扫描透射电子显微技术在试验中直接观察到,因而需要更多的理论计算,如相场法和基于密度泛函的第一性原理计算等手段来了解这种核-壳结构的形核与动力学转变过程。

### 2.1.2 θ' (Al<sub>2</sub>Cu)

在许多商用铝合金中,θ' 相是提高合金抗塑性变形和屈服强度最重要的增强相之一。在铝锂合金中,θ' 相与基体存在两种基本界面关系,共格界面(001)θ'// (001)<sub>Al</sub> 以及半共格界面(100)θ' 或(010)θ'//{100}<sub>Al</sub>。半共格界面结构可以有效阻碍位错运动,使 θ' 成为铝锂合金有效强化相。在铝锂合金中,普遍接受的 θ' 晶体结构为 Silcock<sup>[58]</sup> 模型,表 2<sup>[58]</sup> 总结了 θ' 晶体结构空间群与原子位置。

受 Cu/Li 比变化,θ' 相的析出序列基本满足<sup>[59]</sup>:



θ' 相与基体 α-Al 的界面结构,不论是全共格的宽面(即惯习面),还是半共格的端面,一直以来都是 Al-Cu 系合金中研究的热点。特别是对于有较高原子迁移率的半共格界面,更是控制沉淀相形貌、溶质偏析以及沉淀生长速率的关键。最早在试验中观察到的半共格界面满足错配比  $2c_{\theta'}: 3a_{\text{Al}}$ 。Vaithyanatha 等<sup>[60]</sup> 基于第一性原理计算,得出这种半共格界面的晶格错配度为 -5.1%。然而就两相晶格错配而言, $7c_{\theta'}: 10a_{\text{Al}}$  的配比将产生最小的错配度 -0.3% 或 +0.45%<sup>[61]</sup>。

Bourgeois<sup>[62]</sup> 认为 θ' 与 α-Al 的半共格界面存在 1nm 的过渡层,由 Al-Cu 固溶体到 θ' 的转变需要经历  $\alpha\text{Cu} \rightarrow \theta'' \rightarrow \theta'_i \rightarrow \theta'$  的转变过程。在靠近 θ''/θ'\_i 界面处,θ'' 借助韧性位错沿垂直半共格界面方向,朝两端滑移一个伯氏矢量,转变为 θ'\_i。而在靠近 θ''/αCu 界面处,其中的 Cu 原子朝内扩散形成 θ'\_i 元胞结构,实现 θ'' → θ'\_i 的转变。同时,θ'\_i 中间隙 Cu 原子的继续扩散最终实现 θ'\_i → θ' 的转变。

实际上,相比半共格界面,θ' 与 α-Al 的(001)共格界面不仅有更低的弹性应变能,同时界面能更低,一般仅为半共格界面的 33% ~ 40% 左右<sup>[63-64]</sup>。同时在共格 θ'/α-Al 界面处,往往存在 Cu 原子偏析,形成类 GP 区的结构。基于偏析能理论,Cu 原子的偏析在热力学上是稳定,然而偏析 Cu 不仅会带来界面膨胀效应,同时加大 θ'/α-Al 的共格界面能,被认为是一种亚稳态的存在,最终影响到 θ' 相沿宽面方向的生长,加大 θ' 相的径厚比。然而,目前关于 θ'/α-Al 界面的偏析行为仅停留在静态描述上,缺乏精确的动态扩散模型,因而对于 θ' 相沿垂直共格界面的生长缺乏深入的理解。

### 2.1.3 δ'/θ'/δ'

δ'/θ'/δ' 复合沉淀相是新型铝锂合金中除 T<sub>1</sub> 相外

表 2 θ' 相的空间群与原子位置

Table 2 Space group and atomic positions for θ'

Structure	Lattice parameter	Wyckoff	Positions			Occupancy
			x	y	z	
$\bar{1}4m2$	a = 0.404 c = 0.580	2a	0	0	0	100% Al
		2b	0	0	0.5	100% Al
		2c	0	0.5	0.25	100% Cu

又一项重要的强化相。 $\delta'/\theta'/\delta'$  是一种由透镜状  $\delta'$  在  $\theta'$  两端异质形核形成的一种三明治复合结构。该复合相两端  $\delta'$  相随内部  $\theta'$  相 Cu 原子层数变化存在同相 (in-phase) 和反相 (anti-phase) 两种位相关系。Yoshimura 等<sup>[65]</sup> 报道了  $\delta'/\text{GP-I}/\delta'$  中存在的 GP-I 与  $\delta'$  反相关系。GP-I 是  $\theta'$  的一种“前驱”相。由于  $\delta'$  相的厚度非常小,用传统透射电子显微镜 (Transmission electron microscopy, TEM) 很难得到精确的结构表征。利用先进的高角环形暗场扫描透射电子显微镜像 (High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM) 技术,在 Cu/Li 比较低的铝锂合金中,  $\delta'/\text{GP}/\delta'$  及  $\delta'/\theta'/\delta'$  复合沉淀结构被越来越多地报道,图 2<sup>[59]</sup> 展示了  $\delta'/\theta'/\delta'$  复合沉淀相的 TEM 与 HAADF-STEM 图像结构。Duan 等<sup>[66]</sup> 通过第一性原理计算发现,相比  $\theta'/\text{Al}$  和  $\delta'/\text{Al}$ ,  $\delta'/\theta'$  界面能最低,使得  $\delta'$  相在  $\theta'$  相上的异质形核成为可能。基于密度泛函的第一性理论探究,本课题组仍在之前的工作中提出了这种复合沉淀相稳定的同相、反相的晶体结构及界面特征。通过电荷差分密度与基于哈密顿矩阵的晶体轨道重叠布居积分,分析界面处原子的成键,发现  $\delta'/\theta'/\delta'$  两端  $\delta'$  位相随内层  $\theta'$  生长的变化,是两相界面处原子成键选择的直接结果。随着内层  $\theta'$  生长, Cu 层数由奇数变为偶数时,一侧  $\delta'$  沿 (001) [110] 滑移  $1/2a$

为最小能量通道,将实现同相到反相转变<sup>[67]</sup>。同时这一复杂的位相转变必然极大限制了复合相中  $\theta'$  沿垂直界面方向的生长。随后,模拟垂直界面方向的均匀应变单轴拉伸,发现 Li 原子的率先失稳,可能成为  $\delta'/\theta'/\delta'$  结构位相转变的关键。

最近,有文献报道球状的  $\text{Al}_3\text{Zr}$  也可以在  $\theta'$  相处异质形核形成  $\theta'/\text{Al}_3\text{Zr}$  的复合沉淀<sup>[49]</sup>,更加丰富了 Al-Li 合金系中复合沉淀相家族,然而对于这种由不同形貌组成的复合沉淀,其异相形核与共生情况,以及在不同时效温度下的温度情况还需要进一步探索。

### 2.1.4 $T_1$ ( $\text{Al}_2\text{CuLi}$ )

在铝锂合金所有强化相中,  $T_1$  相最具强化效果。普遍认为  $T_1$  相形核与位错有关。当合金中位错密度低时,  $T_1$  相可以在 GP 区与基体的界面处形核,或通过  $a/2 \langle 110 \rangle$  位错与  $a/6 \langle 112 \rangle$  肖克莱不全位错反应生成<sup>[68]</sup>。合金化元素的添加也可以影响  $T_1$  的密度与分布,例如, Mg 合金化可以促进  $T_1$  相在基体中的均匀分布; Ag 原子可以促进  $T_1$  相形核与长大; Ce 可以细化  $T_1$  相,进而有利于改善合金整体性能。在欠时效时,  $T_1$  相以消耗  $\delta'$  粒子方式生长; 在过时效时,  $T_1$  相则以消耗  $\delta$  ( $\text{AlLi}$ ) 和  $\theta'$  相方式生长。在含 Zr 合金中,  $T_1$  相还能在  $\delta'$  与基体的界面交界处形核。关于  $T_1$  相晶体结构其实一直存在争议,其主要围绕  $T_1$  相亚晶格的成分及原子排列方式。图 3<sup>[43,47,69-72]</sup> 展示了  $T_1$  相 6 种晶体结构模型。实际上,最早关于  $T_1$  相的报道可以追溯到 1955 年, Hardy 和 Silcock 通过 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 发现  $T_1$  相的晶体结构属于六方结构,晶格常数  $a=0.4965\text{nm}$ ,  $c=0.9345\text{nm}$ 。然而他们并没有给出  $T_1$  相明确的空间群以及原子占位。

根据已报到的  $T_1$  晶体结构,可以将  $T_1$  晶体结构模型分为两类。第一类模型是由 Huang 和 Ardell<sup>[43]</sup> 利用 XRD 与 TEM 技术首次提出。这种模型是基于 4 个六方层沿着 Al 基体的  $\{111\}$  面以  $0.233\text{nm}$  为间隔堆叠而成 (其中  $c=0.935\text{nm} \approx 4 \times 0.233\text{nm}$ )。在此基础上, Cassada<sup>[73]</sup> 和 Howe 等<sup>[69]</sup> 修正了亚晶格中原子组态分布以及每层原子排列情况。1990 年, Smaalen 等<sup>[70]</sup> 在第一类模型基础上提出了  $T_1$  晶体结构的第 2 类模型,

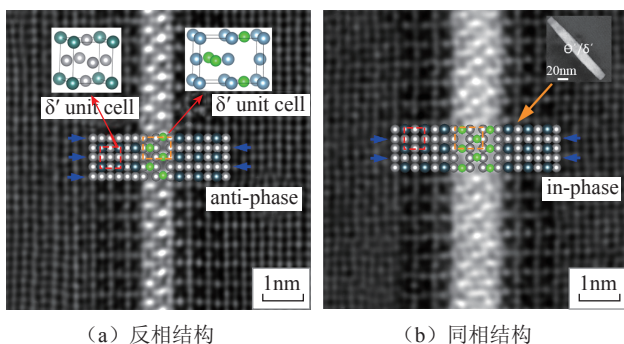


图 2 不同位相结构的  $\delta'/\theta'/\delta'$  复合沉淀相的 HAADF-STEM 结构示意图

Fig.2 Atomic resolution HAADF-STEM imaging of  $\delta'/\theta'/\delta'$  composite precipitates with different relationship for the opposite  $\delta'$  phases

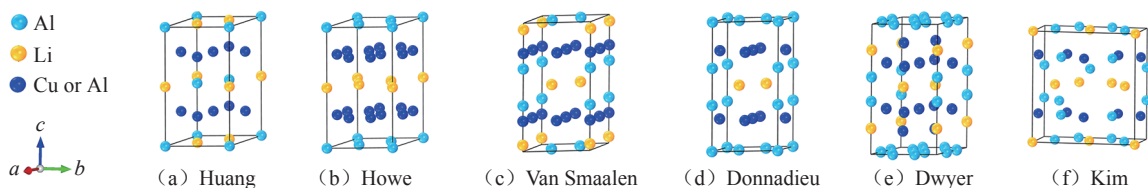


图 3  $T_1$  相结构的晶体结构模型  
Fig.3 Typical atomic models for  $T_1$  phase

他认为  $T_1$  结构不是由 4 个间隔为 0.233nm 的六方层堆叠而成,而是由几个波纹状的 Al-Li 层堆叠而成 (Al-Li 原子不在同一平面上)。2005 年, Wang 等<sup>[29]</sup> 发现 Huang 的模型与多数试验报道的  $T_1$  结构的 XRD 峰数据相匹配,认为 Huang 的模型是可靠的。2011 年, Donnadieu 等<sup>[47]</sup> 利用 HAADF-STEM 成像和小角度 X 射线散射 (Smallangle X-ray scattering, SAXS) 分析方法; Dwyer 等<sup>[71]</sup> 利用双球差校正的透射电子显微镜 (Double-spherical aberration corrected transmission electron microscope, ACTEM) 与第一性原理计算结合的技术,都证实了  $T_1$  在 Al 基体中有着与第 2 类模型相似的晶体结构。尽管他们所报道的  $T_1$  晶体结构在 Al-Li 亚格子波动层中存在不同的 Li 原子排列。2018 年, Kim 等<sup>[72]</sup> 利用集群扩展的特殊准随机结构 (Special quasi-random structures, SQS) 方法,构建亚晶格上 Al-Li 占位关联函数,提出一种新的模型。然而,这种形成焓最优的晶体结构并没有考虑晶格振动的贡献,是一种基态下的稳定结构模型。

铝锂合金中复合沉淀相与  $T_1$  共存可有效抑制位错的滑移与交滑移,进而强化合金。如何调控这两种强化相的体积分数对位错的影响,是未来铝锂合金设计的关键。此外,铝锂合金在热变形加工下的变形速率、变形量,以及温度,都会影响到  $T_1$  形核、分布以及粗化。如何调控热加工温度,确保达到  $T_1$  相形成的热激活能,同时防止铝锂合金在高温下由于动态恢复与再结晶导致合金整体软化,成为铝锂合金热机械加工的关键。

## 2.2 Al-Li-Cu-Mg

### 2.2.1 S ( $Al_2CuMg$ )

Mg 元素的添加不仅促进了  $T_1$  相的形核,同时也促使 S 相析出。S 相的析出序列一般为<sup>[74]</sup>:

SSS  $\rightarrow$  co-clusters  $\rightarrow$  GPB zones  $\rightarrow$  GPB-II zones ( $S''$ )  $\rightarrow$   $S'$   $\rightarrow$  S ( $Al_2CuMg$ )

在 S 相时效过程中,存在一种“双峰”强化现象。一般认为,第 1 阶段强化起源于 Cu-Mg 原子团簇、位错与溶质原子的交互作用;第 2 阶段强化由亚稳相  $S'$  与平衡相 S 共同主导。S 相属于 PW 晶体结构模型<sup>[75]</sup> (正交体心结构,空间群为 Cmc<sub>2</sub>m,详见表 3<sup>[75]</sup>)。

Liu 等<sup>[76]</sup> 利用 HAADF-STEM 和第一性原理计算的方法,认为 S 相符合 PW 模型。Wang 等<sup>[77]</sup> 利用类似的方法提出了 S 相的前驱结构,并提出  $GPS_2$  转变为 S 相的机制。相比  $T_1$  相, S 相的晶体结构模型较成熟,但关于 S 相的取向关系,与基体的界面结构依然存在疑问。段石云等<sup>[78]</sup> 利用 HAADF-STEM,发现 S 相形核阶段的两类原子团簇,即 clusterI 和 clusterII,这两类原子团簇最终会演变成具有不同取向关系的两类 S 相,即

type I 和 typeII。对于 type I 界面结构,由错配度最小的  $(001)_S // (021)_{Al}$  界面组成;对于错配度较大的  $S // \alpha-Al$  界面,则会在两界面之间生成一层过渡结构,起到类似复合界面  $\delta'/\theta'/\delta'$  中的“润湿”现象,从而降低系统界面能达到热力学稳定状态。

### 2.2.2 $\Omega$ ( $Al_2Cu$ )

目前已报道的  $\Omega$  相的晶体结构包括单斜、六方、正交和四方结构。相比 S、 $\theta'$  和  $S'$  相,  $\Omega$  相在长时间的高温时效中表现出极好的抗粗化能力。这种抗粗化能力起源于  $\Omega$  相中的空位错配抑制了台阶的生长。一般认为  $\Omega$  的粗化与  $\theta'/\theta$  粗化类似,由于垂直惯习面的畸变场最小,导致在惯习面处台阶大量繁殖与传播。随后, Hutchinson 等<sup>[79]</sup> 发现由于垂直  $\Omega$  宽面的空位诱导的弹性场的增加,导致台阶形核势垒提高,从而使得  $\Omega$  相在 200 °C 表现出极好的抗粗化能力。与无应力时效相比,240MPa 的应力时效将显著促进 Al-Cu-Mg 合金中  $\Omega$  相的粗化。进一步观察  $\alpha/\Omega$  界面处的高分辨率透射电子显微镜 (High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 结果,可以发现外加应力促进了  $\Omega$  相在宽面上的快速成核,从而促进应力时效过程中板状  $\Omega$  的增厚。相反, Ag 原子在  $\Omega$  界面处的富集偏析,可以有效稳定界面结构使形核率降低,进而抑制  $\Omega$  粗化。

利用 HAADF-STEM 与第一性原理计算, Kang 等<sup>[80]</sup> 认为  $\Omega$  沉淀相起源于 Al 基体中双层 Mg-Ag 组成的六方层。而 Cu、Al 原子基于空位扩散促使基体中的 Cu 和 Al 原子扩散至 Ag-Mg 复合层,促进了  $\Omega$  相形成。

## 2.3 Al-Li-Cu-Mg-Si

### 2.3.1 $\sigma$ ( $Al_3Cu_6Mg_2$ )

$\sigma$  相具有立方结构,与基体的位相关系为  $\{100\}_\sigma // \{100\}_\alpha$ ,一般满足析出序列<sup>[81]</sup>:

SSS  $\rightarrow$  Cu-Mg clusters  $\rightarrow$   $\sigma$

$\sigma$  相与  $S'$  相存在明显的竞争关系。一般认为 Si 可以有效减少合金随淬火形成的螺旋位错的数量和大小,而  $S'$  相形核依赖于这些位错,因此 Si 元素起着抑制  $S'$  相,促进  $\sigma$  相形核的作用。同时在时效变形过程中,  $\sigma$

表 3 S 相晶体结构模型

Table 3 Crystal structure model of S phase

Lattice parameter	Wyckoff	Positions			Occupancy
		x	y	z	
a = 0.400	4c	0	0.778	0.25	100% Cu
b = 0.923	4c	0	0.072	0.25	100% Mg
c = 0.714	8f	0	0.356	0.056	100% Al

相由位错切过转变为位错绕过机制,明显提高了抗粗化能力。然而,Zhou 等<sup>[82]</sup>认为 Si 元素不是  $\sigma$  相形核的必要因素。Ag 原子也能为  $\sigma$  相的形核提供理想的形核位点。他们认为 Ag 原子与空位形成的 Ag-空位团簇,可吸引 Cu 与 Mg 原子到界面形成  $\sigma$  相。这与 Ag 原子促进  $\Omega$  相形核的机制类似。此外,他们提出一种“消耗” $\Omega$  相,促进  $\sigma$  相形核的机制。即,Ag 原子促进了  $\Omega$  相的形核,为  $\sigma$  相形核提供溶质原子 Mg。事实上,这与  $\theta'$  相通过“释放”Mg 原子,促进  $\Omega$  相形核机理类似。首先促使某种相生成(不包含另一种相所必需的溶质原子),得到另一种相形核溶质富集区,进而促进该相的析出。

### 2.3.2 Q ( $\text{Al}_3\text{Cu}_2\text{Mg}_9\text{Si}_7$ )

Q 相属六方晶体结构,空间群  $P\bar{6}$ ,晶格参数  $a = 10.35\text{--}10.40\text{\AA}$ ,  $c = 4.02\text{--}4.05\text{\AA}$ ,原胞中包含 21 个原子。Q 相在基态中一般为板条或针状,惯性面为  $\{510\}_a$ ,且垂直于针状长轴方向<sup>[83]</sup>。Q 相与  $\alpha\text{-Al}$  位相关系为: $[0001]_Q//[001]_{\alpha\text{-Al}}$ ,  $(11\bar{2}0)_Q// (510)_{\alpha\text{-Al}}$ ;  $[0001]_Q//[001]_{\alpha\text{-Al}}$ ,  $(21\bar{3}0)_Q// (100)_{\alpha\text{-Al}}$

利用第一性原理计算,Wolverton<sup>[84]</sup>设计 Al、Mg 位点不同 Al-Mg 分配情况,提出了 Q 相热力学稳定的晶体模型。然而试验中常观察到 Q 相是非化学计量比。Kim 等<sup>[85]</sup>利用第一性原理计算,探究了 Q 相中本征点缺陷类型。通过比较不同类型的空位缺陷,发现 Q 结构中(Wolverton 提出的 Q 模型)两类 Cu 空位缺陷的形成焓较其他空位缺陷能量低,因而易于形成 Cu 空位结构,这与  $B'$  ( $\text{Al}_3\text{Mg}_9\text{Si}_7$ ) 的结构相类似。比较 Q 相中的反位缺陷,Al 富集-Cu 缺乏的  $\text{Al}_{3+\delta}\text{Cu}_2\text{Mg}_{9-\delta}\text{Si}_7$  缺陷相,热力学最稳定,这与试验观察 Q 相的异常化学成分相一致。此外,以 Q 相与基体的界面能为判据,一种新的稳定的共格界面  $(11\bar{2}0)_Q// (510)_a$  被提出,为 Q 相在基体中的异质形核提供了新思路。

## 3 结论

本文总结了第三代铝锂合金中纳米析出相的性能、结构特征、平衡晶体结构,以及在溶质原子影响下广泛存在的“竞争”关系。结合 HAADF-STEM、EDX 与第一性原理计算方法,从原子角度总结了这些析出相可能的晶格结构、动态扩散,存在的前驱相、空位诱导的形核特点以及在界面能与弹性应变能驱动下的异质形核特征。特别总结了 Al-Li 合金中复合沉淀相  $\delta'/\theta'/\delta'$  与  $T_1$  两类重要强化相的结构与性能特点,以及存在的瓶颈问题。

值得注意的是,所有沉淀相的结构设计都只停留在基态,即 0。同时,关于沉淀相形核基本停留在静态的

理解,缺乏动态扩散模型。将晶格振动对吉布斯自由能的贡献考虑在内,以及 3D 扩散模拟应当是未来铝锂合金机理探究的方向之一。

## 参考文献

- [1] DURSUN T, SOUTIS C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys[J]. Materials and Design (1980–2015), 2014, 56: 862–871.
- [2] RIOJA R J, LIU J. The evolution of Al-Li base products for aerospace and space applications[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2012, 43(9): 3325–3337.
- [3] MULVIHILL R J, SAFIE F M. Application of the NASA risk assessment tool to the evaluation of the Space Shuttle external tank re-welding process[C]//Annual Reliability and Maintainability Symposium. Los Angeles: IEEE, 2000.
- [4] JAGAN REDDY G, WANHILL R J H, GOKHALE A A. Mechanical working of aluminum-lithium alloys[M]//Aluminum-lithium Alloys. Amsterdam: Elsevier, 2014.
- [5] NIEDZINSKI M, THOMPSON C. Airware 2198 backbone of the Falcon family of SpaceX launchers[J]. Light Met, 2010, 55: 67–68.
- [6] DECREUS B, DESCHAMPS A, DONNADIEU P, et al. On the role of microstructure in governing fracture behavior of an aluminum-copper-lithium alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 586: 418–427.
- [7] SAINFORT P, DUBOST B. Coprecipitation hardening in Al-Li-Cu-Mg alloys[J]. Le Journal De Physique Colloques, 1987, 48(C3): 321–330.
- [8] KILMER R J, STONER G E. Effect of Zn additions on precipitation during aging of alloy 8090[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1991, 25(1): 243–248.
- [9] 魏修宇, 郑子樵, 余玲娟, 等. Mg、Zn 在 2099 铝锂合金中的微合金化作用[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(9): 1583–1587.  
WEI Xiuyu, ZHENG Ziqiao, SHE Lingjuan, et al. Microalloying roles of Mg and Zn additions in 2099 Al-Li alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(9): 1583–1587.
- [10] MENG L, ZHENG X L. Overview of the effects of impurities and rare earth elements in Al-Li alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 1997, 237(1): 109–118.
- [11] CHO K K, CHUNG Y H, LEE C W, et al. Effects of grain shape and texture on the yield strength anisotropy of Al-Li alloy sheet[J]. Scripta Materialia, 1999, 40(6): 651–657.
- [12] WANG D, TAN H, LI Y. Multiple maxima of GFA in three adjacent eutectics in Zr-Cu-Al alloy system – A metallographic way to pinpoint the best glass forming alloys[J]. Acta Materialia, 2005, 53(10): 2969–2979.
- [13] VASUDÉVAN A K, FRICKE W G, MALCOLM R C, et al. On through thickness crystallographic texture gradient in Al-Li-Cu-Zr alloy[J]. Metallurgical Transactions A, 1988, 19(3): 731–732.
- [14] MURAYAMA M, HONO K. Role of Ag and Mg on precipitation of  $T_1$  phase in an Al-Cu-Li-Mg-Ag alloy[J]. Scripta Materialia, 2001, 44(4): 701–706.
- [15] ZHAO T Z, JIN L, XU Y, et al. Anisotropic yielding stress of 2198 Al-Li alloy sheet and mechanisms[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 771: 138572.

- [16] DECREUS B, DESCHAMPS A, DE GEUSER F, et al. The influence of Cu/Li ratio on precipitation in Al-Cu-Li-x alloys[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(6): 2207-2218.
- [17] KARABIN L M, BRAY G H, RIOJA R J, et al. Al-Li-Cu-Mg-(Ag) products for lower wing skin applications[C]//ICAA13 Pittsburgh. Pittsburgh, 2016.
- [18] KAIBYSHEV R, SHIPILOVA K, MUSIN F, et al. Continuous dynamic recrystallization in an Al-Li-Mg-Sc alloy during equal-channel angular extrusion[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 396(1-2): 341-351.
- [19] SHAGIEV M R, MOTOHASHI Y, MUSIN F F, et al. High strain rate superplastic behavior of Al-Li-Mg-Cu-Sc alloy subjected to severe plastic deformation[C]//*Metallic Materials With High Structural Efficiency*, Hitachi, 2004.
- [20] LIU B, CHEN Z, WANG Y X, et al. The effect of an electric field on the mechanical properties and microstructure of Al-Li alloy containing Ce[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 313(1-2): 69-74.
- [21] 陈铮, 李明利, 何明. Ce对2090Al-Li合金疲劳裂纹扩展行为的影响[J]. *金属学报*, 1991, 27(2): 75-78.
- CHEN Zheng, LI Mingli, HE Ming. Influence of Ce on fatigue crack growth of 2090 Al-Li alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1991, 27(2): 75-78.
- [22] SIDHAR H, MISHRA R S. Aging kinetics of friction stir welded Al-Cu-Li-Mg-Ag and Al-Cu-Li-Mg alloys[J]. *Materials & Design*, 2016, 110: 60-71.
- [23] JO H H, HIRANO K I. Precipitation processes in Al-Cu-Li alloy studied by DSC[J]. *Materials Science Forum*, 1987, 13-14: 377-382.
- [24] ENTRINGER J, REIMANN M, NORMAN A, et al. Influence of Cu/Li ratio on the microstructure evolution of bobbin-tool friction stir welded Al-Cu-Li alloys[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(2): 2031-2040.
- [25] MEDJAHED A, HENNICHE A, DERRADJI M, et al. Effects of Cu/Mg ratio on the microstructure, mechanical and corrosion properties of Al-Li-Cu-Mg-X alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 718: 241-249.
- [26] GUMBMAN E, LEFEBVRE W, DE GEUSER F, et al. The effect of minor solute additions on the precipitation path of an Al-Cu-Li alloy[J]. *Acta Materialia*, 2016, 115: 104-114.
- [27] LI H Y, HUANG D S, KANG W, et al. Effect of different aging processes on the microstructure and mechanical properties of a novel Al-Cu-Li alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2016, 32(10): 1049-1053.
- [28] DORIN T, VAHID A, LAMB J. *Aluminium lithium alloys[M]// Fundamentals of Aluminium Metallurgy*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2018.
- [29] WANG S C, STARINK M J. Precipitates and intermetallic phases in precipitation hardening Al-Cu-Mg-(Li) based alloys[J]. *International Materials Reviews*, 2005, 50(4): 193-215.
- [30] GABLE B M, ZHU A W, CSANTOS A A, et al. The role of plastic deformation on the competitive microstructural evolution and mechanical properties of a novel Al-Li-Cu-X alloy[J]. *Journal of Light Metals*, 2001, 1(1): 1-14.
- [31] CSANTOS A A, STARKE E A. The effect of inhomogeneous plastic deformation on the ductility and fracture behavior of age hardenable aluminum alloys[J]. *International Journal of Plasticity*, 2005, 21(6): 1097-1118.
- [32] LEQUEU P, SMITH K P, DANIELLOU A. Aluminum-copper-lithium alloy 2050 developed for medium to thick plate[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2010, 19(6): 841-847.
- [33] BUCHHEIT T E, WERT J A. Microstructure-property relationships in low-density Al-Li-Mg alloys[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1993, 24(4): 853-863.
- [34] GAYLE F W, TROY TACK W, SWANSON G, et al. Composition and anisotropy in Al-Cu-Li-Ag-Mg-Zr alloys[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, 30(6): 761-766.
- [35] ZHANG J, FENG X S, GAO J S, et al. Effects of welding parameters and post-heat treatment on mechanical properties of friction stir welded AA2195-T8 Al-Li alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34(1): 219-227.
- [36] YU C, YIN D F, ZHENG F, et al. Effects of solution treatment on mechanical properties and microstructures of Al-Li-Cu-Mg-Ag alloy[J]. *Journal of Central South University*, 2013, 20(8): 2083-2089.
- [37] ZHU R H, LIU Q, LI J F, et al. Dynamic restoration mechanism and physically based constitutive model of 2050 Al-Li alloy during hot compression[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 650: 75-85.
- [38] ITOH G, CUI Q, KANNO M. Effects of a small addition of magnesium and silver on the precipitation of  $T_1$  phase in an Al-4% Cu-1.1 Li-0.2% Zr alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1996, 211(1): 128-137.
- [39] AHMADI S, ARABI H, SHOKUH FAR A. Formation mechanisms of precipitates in an Al-Cu-Li-Zr alloy and their effects on strength and electrical resistance of the alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 484(1-2): 90-94.
- [40] YOSHIMURA R, KONNO T J, ABE E, et al. Transmission electron microscopy study of the evolution of precipitates in aged Al-Li-Cu alloys: The  $\theta'$  and  $T_1$  phases[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(14): 4251-4266.
- [41] PROTON V, ALEXIS J, ANDRIEU E, et al. The influence of artificial ageing on the corrosion behaviour of a 2050 aluminium-copper-lithium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2014, 80: 494-502.
- [42] HARDY H K, SILCOCK J M. The phase sections at 500 and 350 c of aluminium-rich aluminium-copper-lithium alloys[J]. *Journal Institute Metal*, 1956, 84: 423-428.
- [43] HUANG J C, ARDELL A J. Crystal structure and stability of  $T_1$  precipitates in aged Al-Li-Cu alloys[J]. *Materials Science and Technology*, 1987, 3(3): 176-188.
- [44] MA P P, ZHAN L H, LIU C H, et al. Pre-strain-dependent natural ageing and its effect on subsequent artificial ageing of an Al-Cu-Li alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 790: 8-19.
- [45] HUANG B P, ZHENG Z Q. Independent and combined roles of trace Mg and Ag additions in properties precipitation process and precipitation kinetics of Al-Cu-Li-(Mg)-(Ag)-Zr-Ti alloys[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(12): 4381-4393.
- [46] MUÑOZ-MORRIS M A, GUTIERREZ-URRUTIA I, CALDERON N, et al. Refinement of precipitates and deformation

substructure in an Al–Cu–Li alloy during heavy rolling at elevated temperatures[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 492(1–2): 268–275.

[47] DONNADIEU P, SHAO Y, DE GEUSER F, et al. Atomic structure of T1 precipitates in Al–Li–Cu alloys revisited with HAADF–STEM imaging and small–angle X–ray scattering[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(2): 462–472.

[48] MUÑOZ–MORRIS M A, MORRIS D G. Severe plastic deformation processing of Al–Cu–Li alloy for enhancing strength while maintaining ductility[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63(3): 304–307.

[49] MAO Z, CHEN W, SEIDMAN D N, et al. First–principles study of the nucleation and stability of ordered precipitates in ternary Al–Sc–Li alloys[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(8): 3012–3023.

[50] LI H Y, TANG Y, DE ZENG Z, et al. Effect of ageing time on strength and microstructures of an Al–Cu–Li–Zn–Mg–Mn–Zr alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 498(1–2): 314–320.

[51] HUANG B P, ZHENG Z Q. Effects of Li content on precipitation in Al–Cu–(Li)–Mg–Ag–Zr alloys[J]. *Scripta Materialia*, 1998, 38(3): 357–362.

[52] ROSALIE J M, BOURGEOIS L. Silver segregation to  $\theta'$  (Al<sub>2</sub>Cu)–Al interfaces in Al–Cu–Ag alloys[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(17): 6033–6041.

[53] ROSALIE J M, BOURGEOIS L, MUDDLE B C. Precipitate assemblies formed on dislocation loops in aluminium–silver–copper alloys[J]. *Philosophical Magazine*, 2009, 89(25): 2195–2211.

[54] DANIÉLOU A, RONXIN J, NARDIN C, et al. Fatigue resistance of Al–Cu–Li and comparison with 7xxx aerospace alloys[C]// 13th International Conference on Aluminum Alloys. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

[55] SAMUEL F H, CHAMPIER G, TODESCHINI P, et al. Comparative study on the effect of iron and silicon addition on the microstructure and mechanical properties of aluminium–lithium powder atomized alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 1992, 27(18): 4917–4926.

[56] TERRONES L A H, MONTEIRO S N. Composite precipitates in a commercial Al–Li–Cu–Mg–Zr alloy[J]. *Materials Characterization*, 2007, 58(2): 156–161.

[57] ORTHACKER A, HABERFEHLNER G, TAENDL J, et al. Diffusion–defining atomic–scale spinodal decomposition within nanoprecipitates[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(12): 1101–1107.

[58] PRASAD N E, RAMACHANDRAN T R. Phase diagrams and phase reactions in Al–Li alloys[M]// *Aluminum–lithium Alloys*. Amsterdam: Elsevier, 2014.

[59] WOLVERTON C. First–principles prediction of equilibrium precipitate shapes in Al–Cu alloys[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 1999, 79(9): 683–690.

[60] VAITHYANATHAN V, WOLVERTON C, CHEN L Q. Multiscale modeling of  $\theta'$  precipitation in Al–Cu binary alloys[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(10): 2973–2987.

[61] KIM K, ZHOU B C, WOLVERTON C. Interfacial stability of  $\theta'$ /Al in Al–Cu alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 159: 99–103.

[62] BOURGEOIS L, MEDHEKAR N V, SMITH A E, et al. Efficient atomic–scale kinetics through a complex heterophase interface[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(4): 046102.

[63] KIM K, ROY A, GURURAJAN M P, et al. First–principles/Phase–field modeling of  $\theta'$  precipitation in Al–Cu alloys[J]. *Acta Materialia*, 2017, 140: 344–354.

[64] ZHOU Q, HUA D P, DU Y, et al. Atomistic study of atomic structures and dislocation nucleation at Al/Al<sub>2</sub>Cu interfaces[J]. *International Journal of Plasticity*, 2019, 120: 115–126.

[65] YOSHIMURA R, KONNO T J, ABE E, et al. Transmission electron microscopy study of the early stage of precipitates in aged Al–Li–Cu alloys[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(10): 2891–2903.

[66] DUAN S Y, WU C L, GAO Z, et al. Interfacial structure evolution of the growing composite precipitates in Al–Cu–Li alloys[J]. *Acta Materialia*, 2017, 129: 352–360.

[67] WANG S, ZHANG C, LI X, et al. First–Principle investigation on the interfacial structure evolution of the  $\delta'/\theta'/\delta'$  composite precipitates in Al–Cu–Li alloys[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2020, 58: 205–214.

[68] NOBLE B, THOMPSON G E. T1 (Al<sub>2</sub>CuLi) precipitation in aluminium–copper–lithium alloys[J]. *Metal Science Journal*, 1972, 6(1): 167–174.

[69] HOWE J M, LEE J, VASUDÉVAN A K. Structure and deformation behavior of T<sub>1</sub> precipitate plates in an Al–2 Li–1 Cu alloy[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1988, 19(12): 2911–2920.

[70] SMAALEN S V, MEETSMA A, BOER J L D, et al. Refinement of the crystal structure of hexagonal Al<sub>2</sub>CuLi[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1990, 85(2): 293–298.

[71] DWYER C, WEYLAND M, CHANG L Y, et al. Combined electron beam imaging and ab initio modeling of T<sub>1</sub> precipitates in Al–Li–Cu alloys[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(20): 201909.

[72] KIM K, ZHOU B C, WOLVERTON C. First–principles study of crystal structure and stability of T<sub>1</sub> precipitates in Al–Li–Cu alloys[J]. *Acta Materialia*, 2018, 145: 337–346.

[73] CASSADA W A, SHIFLET G J, STARKE E A. The effect of plastic deformation on T<sub>1</sub> precipitation[J]. *Le Journal de Physique Colloques*, 1987, 48(C3): 397–406.

[74] BAGARYATSKII Y A. Mechanism of artificial aging of aluminum–copper–magnesium alloys[J]. *Doklady Akademii Nauk Sssr*, 1952, 87: 397–401.

[75] VILLARS P, CALVERT L D. Pearson's handbook of crystallographic data for intermediate phases[J]. Cleveland: American Society of Metals, 1985.

[76] LIU Z R, CHEN J H, WANG S B, et al. The structure and the properties of S–phase in AlCuMg alloys[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(19): 7396–7405.

[77] WANG S B, CHEN J H, YIN M J, et al. Double–atomic–wall–based dynamic precipitates of the early–stage S–phase in AlCuMg alloys[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(19): 6573–6580.

[78] 段石云. 合金元素锂对 Al–Cu–Mg 合金时效析出行为的影响[D]. 长沙: 湖南大学, 2017.

DUAN Shiyun. The influence of lithium on the ageing precipitation behavior of Al–Cu–Mg alloys[D]. Changsha: Hunan University, 2017.

[79] HUTCHINSON C R, FAN X, PENNYCOOK S J, et al. On the origin of the high coarsening resistance of  $\Omega$  plates in Al–Cu–Mg–Ag Alloys[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(14): 2827–2841.

(下转第 92 页)