



## 过时效阶段 Al-Mg-Si-Cu 合金的 晶间腐蚀再敏化

王芝秀<sup>1,2</sup>, 朱 凡<sup>1</sup>, 郑 凯<sup>1</sup>, 贾 俊<sup>1</sup>, 韦玉龙<sup>1</sup>, 李 海<sup>1,2</sup>, 郑子樵<sup>3</sup>

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 常州 213164;

2. 常州大学 江苏省材料表面科学与技术重点实验室, 常州 213164;

3. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘 要:** 采用维氏硬度计和加速腐蚀试验, 分别测试 Al-1.1Mg-1.2Si-0.9Cu 合金(质量分数, %)在 220 °C 时效过程中硬化行为和 IGC 敏感性。结果表明: 合金在过时效阶段能够发生 IGC→PC→IGC 的腐蚀行为转变, 出现所谓的 PC→IGC 再敏化现象。过时效阶段晶界  $Q$  相出现连续→断续→连续的分布特征变化, 决定其与无析出区能否构成连续腐蚀微电池, 是合金发生 IGC→PC→IGC 转变的主要原因。利用晶界析出相粗化与长大过程同步进行、先后主导的观点能够合理地解释晶界  $Q$  相分布特征和无析出区宽度在过时效阶段的变化规律。

**关键词:** Al-Mg-Si-Cu 合金; 过时效; 析出; 晶间腐蚀; 坑蚀

**文章编号:** 1004-0609(2018)-11-2199-07

**中图分类号:** TG146.4

**文献标志码:** A

6000 系 Al-Mg-Si-Cu 合金属于时效硬化铝合金, 具有密度低、强度中等以及良好的成形性、耐蚀性、焊接性等, 广泛应用于汽车制造、轨道交通和航空航天等领域。尽管 6000 系铝合金耐蚀性良好, 但在一定合金化程度或时效状态下, 该系合金具有较强的晶间腐蚀(Intergranular corrosion, IGC)敏感性。如添加 Cu 能够细化  $\beta$  相( $Mg_2Si$ )、引入  $Q$  相( $Al_4Mg_8Si_7Cu_2$  或  $Al_5Mg_8Si_6Cu_2$ <sup>[1]</sup>), 从而提高合金强度<sup>[2]</sup>, 但 IGC 敏感性也随之出现, 并随 Cu 含量增加而增大<sup>[3-6]</sup>。此外, 时效对 IGC 亦有显著影响<sup>[7-11]</sup>。一般来说, 欠时效、峰时效状态下, 合金 IGC 敏感性较强, 而过时效能减轻、甚至消除 IGC, 如 T78 处理便是为了消除 6056 合金 IGC 而开发的一种双级过时效工艺<sup>[12]</sup>。

IGC 是一种发生于晶界的局部电化学腐蚀行为, 源于晶界区不同特征组织在腐蚀介质中形成连续分布的微电池、进而微电池阳极发生连续溶解造成的。时效硬化铝合金晶界区组织包括晶界析出相和紧邻晶界的无析出区(Precipitation free zone, PFZ)。LARSEN 等<sup>[5]</sup>、SVENNINGSEN 等<sup>[8]</sup>、KAIRY 等<sup>[13-14]</sup>研究表明, 峰时效状态下, 连续分布的晶界  $Q$  相或富 Cu 膜与连续分布的贫 Cu 的 PFZ, 二者之间具有较大的电位差, 能够分别作为阴极和阳极并构成连续腐蚀微电池, 从

而造成 Al-Mg-Si-Cu 合金发生 IGC。过时效过程中, 连续分布的晶界  $Q$  相或富 Cu 膜不断粗化, 逐渐形成大间距、断续分布状态, 最终不能再与 PFZ 形成连续腐蚀微电池, 相应地, 合金 IGC 敏感性逐渐消失, 转而发生点蚀(Pitting corrosion, PC), 即峰时效合金在随后过时效过程中腐蚀行为只能发生 IGC→PC 转变, 这是目前人们对 Al-Mg-Si-Cu 合金腐蚀行为演变过程的普遍认识。

然而, LI 等<sup>[15]</sup>研究时效对一种 Al-1.0Mg-1.1Si-0.9Cu-0.05Fe-0.5Zn-0.01Ti(质量分数, %)6000 系铝合金腐蚀行为的影响时发现, 具有强烈 IGC 敏感性的峰时效合金在随后过时效过程中, IGC 敏感性逐渐消失, 转而发生 PC, 这与目前人们的普遍认识是一致的。然而, 进一步过时效, 合金再次发生 IGC, 即出现所谓的 IGC 再敏化现象。前一阶段 IGC→PC 转变与晶界  $Q$  相或富 Cu 膜发生粗化, 由连续分布变成断续分布有关; 对于后一阶段 PC→IGC 转变, 目前鲜有研究报道。为了拓宽对铝合金 IGC 再敏化现象的认识, 本文作者测试了一种 6000 系铝合金的时效硬化和腐蚀行为, 观察和分析时效过程中晶界区组织特征及演变规律, 并在此基础上, 进一步明确提出过时效阶段 6000 系铝合金 IGC 再敏化的机理。

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51571083, 51671083); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20151188, BK20171195)

**收稿日期:** 2017-08-24; **修订日期:** 2017-12-29

**通信作者:** 李 海, 教授, 博士, 电话: 0519-86330069; E-mail: Lehigh\_73@163.com

# 1 实验

实验材料为实验室自制的 2 mm 厚的冷轧板材, 化学成分见表 1。板材经 550 °C, 1 h 固溶处理和室温水淬后, 立即进行 220 °C 时效。时效过程中, 采用 HXD-1000 维氏硬度计测量硬度, 加载力为 9.8 N, 保载时间 15 s。每一样品测量 10 次, 取平均值并作时效硬化曲线。

表 1 实验合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of alloy (mass fraction, %)

Si	Mg	Cu	Fe	Mn	Cr	Al
1.2	1.1	0.9	0.13	0.56	0.13	Bal.

根据《GB/T7998—2005 铝合金晶间腐蚀测试方法》评估时效合金的 IGC 敏感性。时效样品经机械抛光、碱洗和酸洗, 在(35±2) °C 的 30 g/L NaCl+10 ml/L HCl 溶液中浸泡 24 h。然后, 截取腐蚀样品横截面并抛光, 在 OLYMPUS CK40M 金相显微镜上观察腐蚀行为, 并测量最大腐蚀深度。

采用 TECNAI F20 高分辨透射电镜 (High resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 观察时效合金的基体和晶界区组织特征, 加速电压 200 kV。样品经机械减薄至约 100 μm, 在约 -20 °C 的 30% HNO<sub>3</sub>+70% CH<sub>3</sub>OH(体积分数)混合溶液中双喷电解抛光, 电流约 50 mA, 电压约 12 V。

# 2 实验结果

## 2.1 时效硬化行为

图 1 所示为实验合金的 220 °C 时效硬化曲线。由图 1 可以看出, 时效过程中, 合金依次经历欠时效、峰时效、过时效 3 个硬化阶段。550 °C、1 h 固溶处理及室温水淬后, 合金硬度约 86 HV1; 随着 220 °C 时效时间延长, 硬度逐渐增加, 并在时效 0.6 h 达到最大值约 137 HV1, 此时合金处于峰时效状态; 继续时效, 硬度不断下降, 合金进入过时效阶段。

## 2.2 腐蚀行为

图 2 所示为 220 °C 时效样品 IGC 测试后的抛光横截面金相照片。由图 2 可以看出, 经 0.03 h 欠时效, 样品横截面各处均发生 IGC(即均匀 IGC), 最大腐蚀

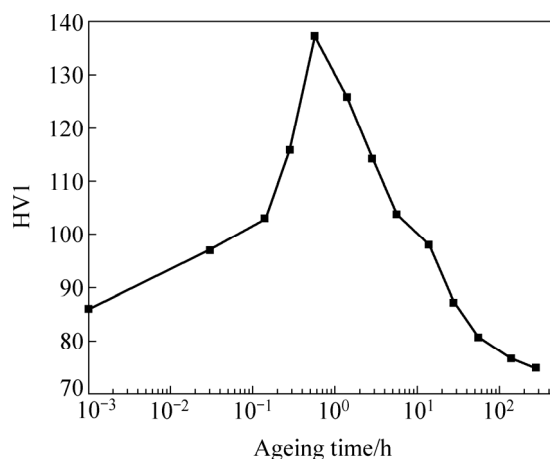


图 1 经 220 °C 时效合金的硬化曲线

Fig. 1 Hardness-time curve of alloy aged at 220 °C

深度约 215 μm(见图 2(a)); 经 0.6 h 峰时效, 合金 IGC 更为严重, 最大腐蚀深度增加至约 300 μm(见图 2(b)); 过时效至 1.4 h, 试样横截面上仅某些位置发生 IGC(即局部 IGC), 最大腐蚀深度也减小至约 140 μm(见图 2(c)); 继续过时效至 5.6 h, 合金 IGC 敏感性消失, 仅发生 PC, 最大腐蚀深度约 200 μm(见图 2(d))。然而, 当延长过时效至 14 h, 合金再次发生局部 IGC, 最大腐蚀深度约 240 μm(见图 2(e)); 继续过时效至 139 h, 合金再次发生均匀 IGC, 最大腐蚀深度进一步增加至约 290 μm(见图 2(f))。根据 IGC 测试结果可知, 峰时效合金在随后过时效阶段, 腐蚀行为依次发生 IGC→PC→IGC 转变。

## 2.3 TEM 像

经过 220 °C 时效 0.6 h、5.6 h 和 139 h 后, 实验合金分别处于峰时效、过时效和过时效状态(见图 1), 腐蚀类型分别为 IGC、PC 和 IGC(见图 2)。为了便于描述, 根据时效硬化特点, 文中将上述 3 种时效试样分别记为 PA(220 °C, 0.6 h)、OA1(220 °C, 5.6 h)和 OA2(220 °C, 139 h)。图 3 所示为 PA、OA1 和 OA2 试样的基体与晶界区 TEM 像。关于 6000 系 Al-Mg-Si-Cu 合金时效析出序列已有许多研究, 综合起来可以看作过饱和固溶体(Supersaturated solid solution, SSSS)→原子团簇→GP 区→β''→β'+Q'→β+Q+Si<sup>[2, 16-20]</sup>。其中, 原子团簇是时效早期出现的 Mg、Si、Cu 等原子偏聚区域; GP 区和针状 β''相与基体完全共格, 后者产生更强的晶格畸变, 是峰时效合金中主要强化相; 板条状 Q'相和棒状 β'与基体部分共格, 强化效果较弱, 常出现于过时效合金, 偶尔出现在峰时效合金; β、Q、Si 平衡相通常出现在严重过时效软

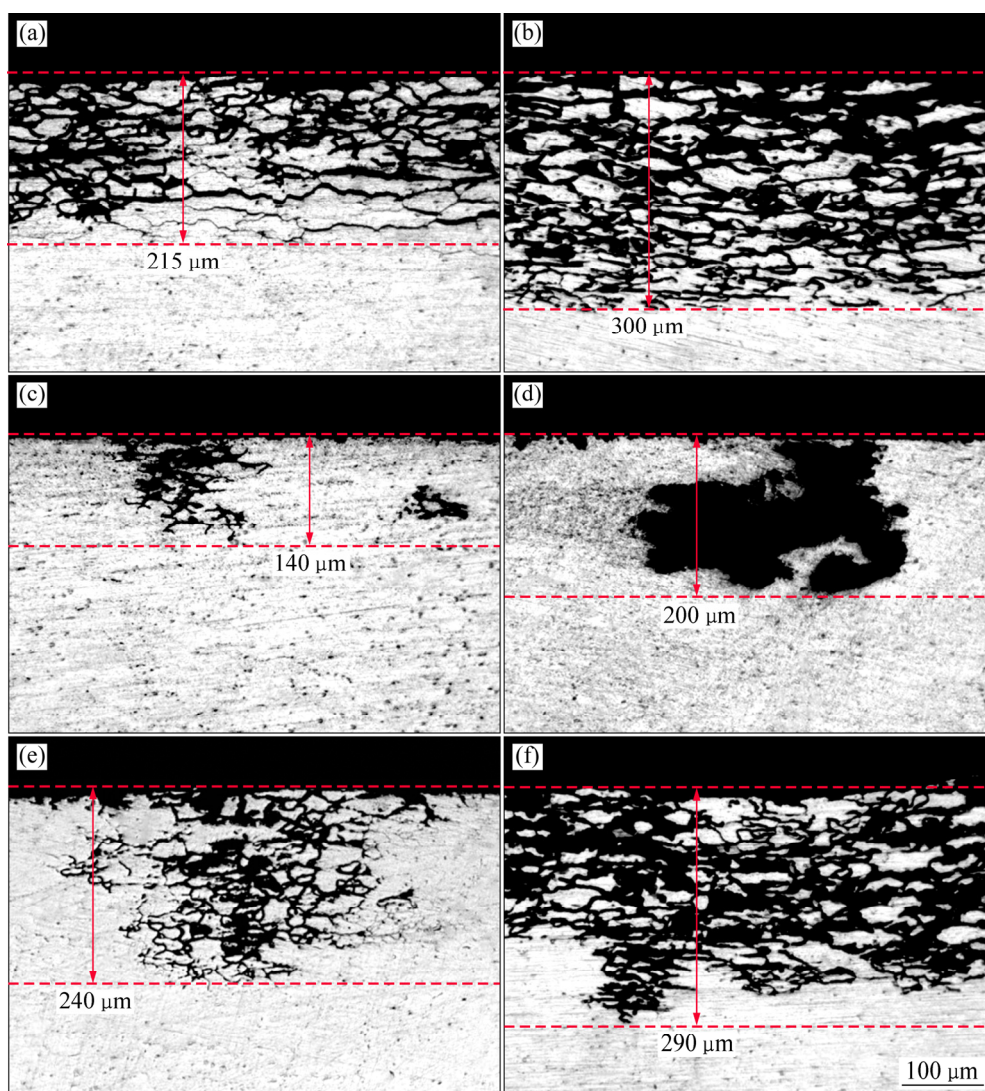


图 2 时效不同时间的合金 IGC 测试后的抛光横截面形貌

**Fig. 2** Optical images for polished cross-sections of IGC testing alloy aged at 220 °C for different time: (a) 0.03 h; (b) 0.6 h; (c) 1.4 h; (d) 5.6 h; (e) 14 h; (f) 139 h

化的合金中。根据 Al-Mg-Si-Cu 合金析出相形貌特征, 220 °C、0.6 h 峰时效的 PA 试样基体析出相以  $\beta''$  相为主、含少量板条状  $Q'$  相(见图 3(a)), 而 220 °C、5.6 h 过时效的 OA1 试样基体析出相则以  $Q'$  相为主、含少量棒状  $\beta'$  相(见图 3(e))。与 PA 试样相比, OA1 试样基体析出相数量减少、尺寸增大。过时效程度更严重的 OA2 试样(220 °C、139 h)基体析出相类型与 OA1 试样相同, 也是以  $Q'$  相为主, 同时含少量  $\beta'$  相, 但析出相数量进一步减少、尺寸进一步增大(见图 3(i))。此外, 从图 3((a)、(e)和(i))还可以看出, 影响合金强度的基体析出相数量也是按 PA→OA1→OA2 逐渐减少。因此, PA、OA1 和 OA2 试样中基体析出相特征与时效硬化特点(见图 1)是相吻合的。

不同于基体析出过程, 时效过程中, 偏聚于晶界过饱和溶质原子与从附近基体扩散而来的溶质原子, 通常在晶界上直接析出  $Q$ 、 $\beta$  平衡相<sup>[21-22]</sup>, 同时, 晶界附近形成贫溶质的 PFZ。对于峰时效 PA 试样, 晶界析出相呈条状连续分布, PFZ 半宽约 35 nm(见图 3(b)); 高角环形暗场 TEM 像(见图 3(c))和元素图(见图 3(d))分析均表明, 晶界析出相同时含有 Al、Mg、Si 和 Cu 4 种元素, 应为  $Q$  相<sup>[16]</sup>。对于过时效 OA1 试样, 尺寸粗大的板条状晶界析出相呈现大间距、断续分布, PFZ 半宽也增加至约 65 nm(见图 3(f)); 晶格条纹像(见图 3(g))和能谱点分析(见图 3(h))进一步表明, 晶界析出相仍为  $Q$  相。对于过时效程度更高的 OA2 试样, 晶界  $Q$  相尺寸进一步增大, 甚至重叠堆积, 从整体来

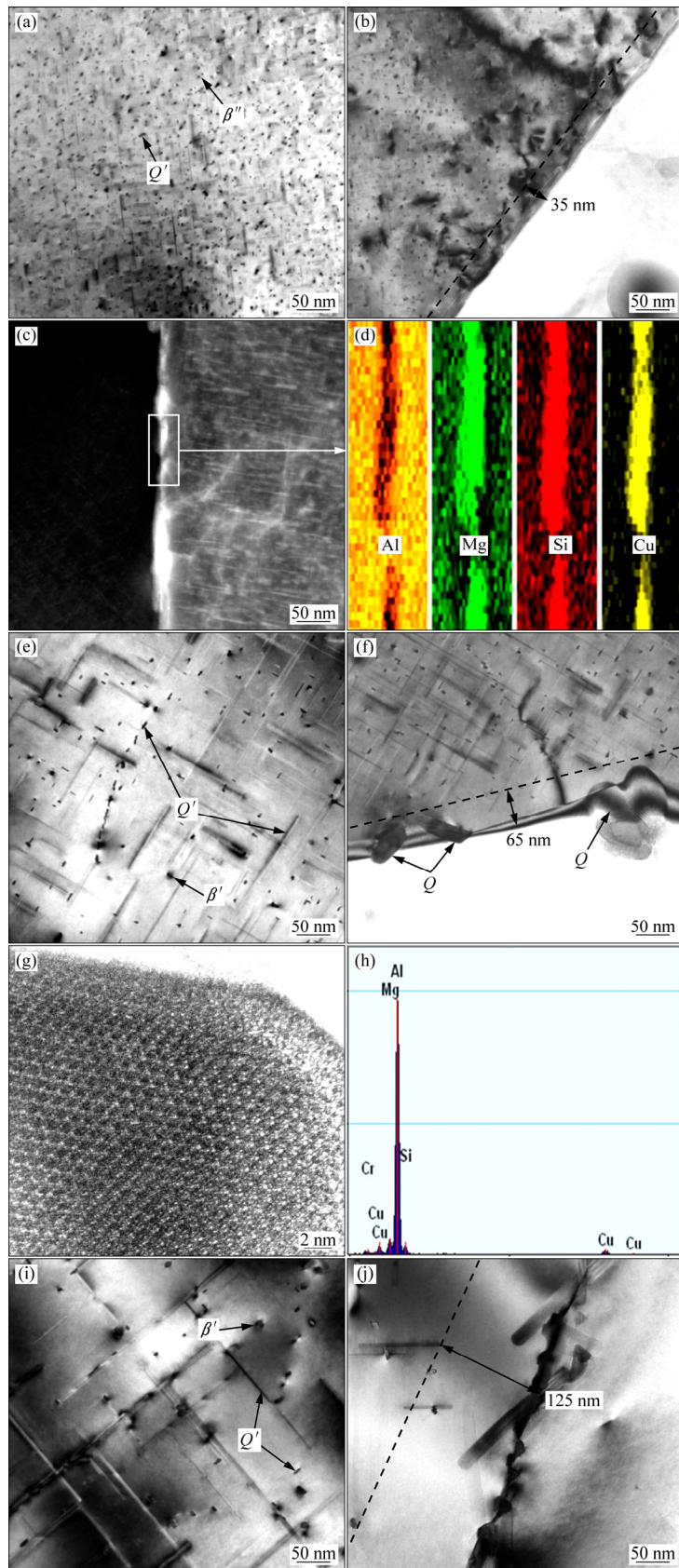


图3 经 220 °C 时效不同时间经合金基体和晶界的 TEM 像

**Fig. 3** TEM images of matrix and grain boundary of alloy aged at 220 °C for different time: (a), (b), (c), (d) 0.6 h; (e), (f), (g), (h) 5.6 h; (i), (j) 139 h



看, 呈现连续分布, PFZ 半宽进一步增加至约 125 nm(见图 3(j)). 以上 TEM 分析表明, 在 220 °C 过时效过程中, Al-1.1Mg-1.2Si-0.9Cu 合金晶界  $Q$  相发生连续→断续→连续的分布变化, 同时, 晶界 PFZ 宽度持续增大。

### 3 分析与讨论

如前所述, 时效硬化型 6000 系铝合金 IGC 敏感性源于在一定介质中, 晶界析出相与 PFZ 能够形成连续腐蚀微电池。由图 3 可知, PA、OA1 和 OA2 时效合金晶界析出相均为富 Cu 的  $Q$  相, 晶界附近为贫溶质的 PFZ。在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中, PFZ 腐蚀电位约  $-0.876V_{SCE}$ <sup>[23]</sup>,  $Q$  相腐蚀电位约  $-0.970V_{SCE}$ <sup>[24]</sup>。李朝兴<sup>[24]</sup>进一步研究表明,  $Q$  相中 Mg 元素优先溶解, 导致残留物中 Cu、Si 元素富集, 腐蚀电位逐渐正移, 最终形成  $Q$  相为阴极、PFZ 为阳极的腐蚀微电池。类似的第二相活性元素优先溶解现象也见于 Al-Cu-Mg 合金中  $S$  相( $Al_2CuMg$ )<sup>[25]</sup>、Al-Cu-Li 合金中  $T1$  相( $Al_2CuLi$ )<sup>[26]</sup>、Al-Mg-Si 合金中  $\beta$  相( $Mg_2Si$ )<sup>[27]</sup>等。另一方面, PFZ 总是沿晶连续分布, 同时, 峰时效 PA 试样中晶界  $Q$  相也是连续分布(见图 3(b)、(c)、(d)), 二者能够构成沿晶连续分布的腐蚀微电池, 因此, PA 合金具有严重 IGC 敏感性(见图 2(b))。然而, 过时效 OA1 试样中粗大的晶界  $Q$  相呈现板条状、断续分布(见图 3(f)), 与 PFZ 无法构成连续腐蚀微电池, 因此, OA1 合金无 IGC 敏感性(见图 2(d))。对于过时效程度更为严重的 OA2 试样, 晶界  $Q$  相紧密相邻、甚至重叠堆积(见图 3(j)), 整体呈现连续分布特征, 与 PFZ 也能构成连续腐蚀微电池, 从而导致 OA2 合金发生 IGC(图 2(f))。上述晶界区组织分析表明, 实验合金在过时效阶段发生的 IGC→PC→IGC 转变是晶界  $Q$  相发生连续→断续→连续的分布变化、进而影响到与 PFZ 能否构成连续腐蚀微电池的必然结果。

以往研究者们认为, Al-Mg-Si-Cu 合金晶界  $Q$  相在过时效阶段只存在降低界面能的自身粗化过程<sup>[5-11]</sup>, 这一观点可以解释过时效早期阶段的 IGC→PC 转变, 但无法解释随后的 PC→IGC 转变。为此, LI 等<sup>[15]</sup>研究认为, 过时效阶段晶界  $Q$  相发生自身粗化、后吸收附近基体析出相长大的连续过程。该观点能够解释过时效阶段的 IGC→PC→IGC 转变, 却无法解释 PA→OA1 时晶界 PFZ 宽度增加的现象(见图 3(b)和(f))。为了合理解释过时效阶段合金晶界  $Q$  相的分布特征变化规律, 本文作者进一步提出同步进行、

先后主导的晶界析出相粗化与长大过程的观点。时效硬化铝合金时效至峰值状态, 过饱和溶质原子能够维持晶界析出相形析出与长大, 从而呈现连续分布特征。当合金进入过时效阶段, 基于过饱和溶质原子的晶界析出过程停止。为了降低析出相界面能, 一方面, 连续分布的晶界析出相上小曲率位置开始溶断, 产生的溶质原子沿晶界向大曲率位置扩散, 开始粗化过程。这一过程受控于溶质原子的晶界短路扩散, 速度较快; 另一方面, 由于尺寸差异, 邻近晶界的小尺寸基体析出相溶解, 产生的溶质原子经 PFZ 扩散进入晶界, 并沉淀于尺寸较大的晶界析出相, 促进其长大, 同时, 造成 PFZ 宽度增加。这一过程受控于溶质原子的晶内体扩散, 速度较慢。

根据上述初步分析, 过时效阶段实验合金晶界  $Q$  相的分布特征变化可以如下讨论: 峰时效合金连续分布的晶界  $Q$  相(见图 3(c)和(d))具有较高的析出相界面能, 当进入过时效阶段, 短路扩散控制的晶界  $Q$  相的粗化过程能够快速进行, 而同时发生的体扩散控制的基体  $Q$  相溶解促进晶界  $Q$  相长大过程相对较慢, 尽管造成 PFZ 宽度增大(见图 3(b)和(f)), 但产生的溶质原子流尚不足以对晶界  $Q$  相分布特征产生显著影响。因此, 在 PA→OA1 过时效早期阶段, 晶界  $Q$  相分布特征主要体现为短路扩散控制的粗化过程: 尺寸增加、数量减少、间距增大(见图 3(f))。随着晶界  $Q$  相粗化程度的增加, 析出相界面能逐渐降低, 导致粗化速度不断放缓, 但是, 晶界  $Q$  相与基体  $Q$  相尺寸差异的增大(见图 3(f)), 导致小尺寸基体  $Q$  相溶解促进晶界  $Q$  相长大过程持续、甚至加速进行。因此, 在随后 OA1→OA2 过时效阶段, 晶界  $Q$  相吸收附近基体  $Q$  相的长大过程成为主要机制, 导致 PFZ 宽度继续增加、晶界  $Q$  相尺寸继续增大, 从而形成紧密相连、重叠堆积的整体连续分布特征(见图 3(j))。显然, 本文作者提出的同步进行、先后主导的晶界析出相粗化与长大的观点, 不仅能够解释 PA→OA1→OA2 时效过程中实验合金晶界  $Q$  相连续→断续→连续的分布特征变化、进而导致 IGC→PC→IGC 的腐蚀行为转变, 同时也可以解释晶界 PFZ 宽度持续增大的现象。

### 4 结论

1) 实验合金在过时效阶段能够发生 IGC→PC→IGC 腐蚀行为转变, 即所谓的 IGC 再敏化现象。

2) 过时效阶段, 实验合金 IGC→PC→IGC 腐蚀行

为转变与晶界  $Q$  相发生连续→断续→连续分布特征变化密切相关。

3) 提出了同步发生、先后主导的晶界析出相粗化与长大过程模型, 能够较为合理地解释过时效阶段晶界  $Q$  相分布特征和 PFZ 宽度的变化规律。

## REFERENCES

- [1] BISWAS A, SIEGEL D J, SEUDMAN D N. Compositional evolution of  $Q$ -phase precipitates in an aluminum alloy[J]. *Acta Materials*, 2014, 75: 322–336.
- [2] 陈江华, 刘春辉. AlMgSi(Cu)合金中纳米析出相的结构演变[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(10): 2352–2360.  
CHEN Jiang-hua, LIU Chun-hui. Microstructure evolution of precipitates in AlMgSi(Cu) alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(10): 2352–2360.
- [3] LIANG W J, ROMETSCH P A, CAO L F, BIRBILIS N. General aspects related to the corrosion of 6xxx series aluminium alloys: Exploring the influence of Mg/Si ratio and Cu[J]. *Corrosion Science*, 2013, 76: 119–128.
- [4] 王芝秀, 李海, 顾建华, 宋仁国, 郑子樵. Cu含量对Al-Mg-Si-Cu合金微观组织和性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(12): 3348–3355.  
WANG Zhi-xiu, LI Hai, GU Jian-hua, SONG Ren-guo, ZHENG Zi-qiao. Effect of Cu content on microstructures and properties of Al-Mg-Si-Cu alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(12): 3348–3355.
- [5] LARSEN M H, WALMSLEY J C, LUNDER O, NISANCIOGLU K. Effect of excess silicon and small copper content on intergranular corrosion of 6000-series aluminum alloys[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(2): 61–68.
- [6] SVENNINGSSEN G, LEIN J E, BJØRGUM A, NORDLIEN J H, YU Y, NISANCIOGLU K. Effect of low Cu content and heat treatment on intergranular corrosion of AlMgSi(Cu) model alloy[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(1): 226–242.
- [7] SVENNINGSSEN G, LARSEN M H, WALMSLEY J C, NORDLIEN J H, NISANCIOGLU K. Effect of artificial aging on intergranular corrosion of extruded AlMgSi alloy with small Cu content[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(6): 1528–1543.
- [8] SVENNINGSSEN G, LARSEN M H, NORDLIEN J H, NISANCIOGLU K. Effect of thermomechanical history on intergranular corrosion of extruded AlMgSi(Cu) model alloy[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(12): 3969–3987.
- [9] 潘道召, 王芝秀, 李海, 郑子樵. 双级时效对6061铝合金拉伸性能和晶间腐蚀性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(3): 435–441.  
PAN Dao-zhao, WANG Zhi-xiu, LI Hai, ZHENG Zi-qiao. Effects of two-step ageing treatment on tensile properties and intergranular corrosion of 6061 aluminum alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(3): 435–441.
- [10] 张海锋, 郑子樵, 钟申, 罗先甫, 钟警. 双级时效制度对6156铝合金组织和性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(4): 1025–1032.  
ZHANG Hai-feng, ZHENG Zi-qiao, ZHONG Shen, LUO Xian-fu, ZHONG Jing. Effects of two-step aging treatment on microstructure and properties of 6156 aluminum alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(4): 1025–1032.
- [11] 林莉, 郑子樵, 李劲风. 时效制度对6156铝合金力学性能及腐蚀性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(6): 1004–1009.  
LIN Li, ZHENG Zi-qiao, LI Jin-fen. Effect of aging treatments on the mechanical properties and corrosion behavior of 6156 aluminum alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(6): 1004–1009.
- [12] DIF R, BES B, EHRSTRO M, SIGLI C, WARNER J T, LASSINCE P, RIBES H. Understanding and modeling the mechanical and corrosion properties of 6056 for aerospace applications[J]. *Materials Science Forum*, 2000, 331/337: 1613–1618.
- [13] KAIRY S K, ROMETSCH P A, DAVIES C H J, BIRBILIS N. On the electrochemical and quasi in situ corrosion response of the  $Q$ -phase ( $Al_3Cu_2Mg_2Si_3$ ) intermetallic particle in 6xxx series aluminium alloys[J]. *Corrosion*, 2017, 73: 87–99.
- [14] KAIRY S K, ROMETSCH P A, DAVIES C H J, BIRBILIS N. On the intergranular corrosion and hardness evolution of 6xxx series Al alloys as a function of Si:Mg ratio, Cu content and ageing condition[J]. *Corrosion*, 2017, 73: 1280–1295.
- [15] LI Hai, ZHAO Pei-pei, WANG Zhi-xiu, MAO Qing-zhong, FANG Bi-jun, SONG Ren-guo, ZHENG Zi-qiao. The intergranular corrosion susceptibility of a heavily overaged Al-Mg-Si-Cu alloy[J]. *Corrosion Science*, 2016, 107: 113–122.
- [16] CHAKRABARTI D J, LAUGHLIN D E. Phase relations and precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions[J]. *Progress in Materials Science*, 2004, 49(3/4): 389–410.
- [17] MIAO W F, LAUGHLIN D E. Effect of Cu Content and pre-aging on precipitation characteristics in aluminum alloy 6022[J]. *Metallurgical Materials Transactions A*, 2000, 31(2): 361–371.
- [18] WANG X, ESMAEILI S, LLOYD D J. The sequence of precipitation in the Al-Mg-Si-Cu alloy AA6111[J]. *Metallurgical Materials Transactions A*, 2006, 37(9): 2691–2699.
- [19] MURAYAMA M, HONO K, MIAO W F, LAUGHLIN D E. The effect of Cu additions on the precipitation kinetics in an Al-Mg-Si alloy with excess Si[J]. *Metallurgical Materials Transactions A*, 2000, 32(2): 239–246.
- [20] 李祥亮, 陈江华, 刘春辉, 冯佳妮, 王时豪. T6和T78时效工艺对Al-Mg-Si-Cu合金显微结构和性能的影响[J]. *金属学报*, 2013, 49(2): 243–250.

- LI Xiang-liang, CHEN Jiang-hua, LIU Chun-hui, FENG Jia-ni, WANG Shi-hao. Effects of T6 and T78 tempers on the microstructures and properties of Al-Mg-Si-Cu alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2013, 49(2): 243–250.
- [21] 廖元飞, 陈江华, 刘春辉, 李祥亮, 冯佳妮. Al-Mg-Si-Cu 合金中晶界和晶内析出相粗化规律的研究[J]. *电子显微学报*, 2012, 31(2): 116–123.
- LIAO Yuan-fei, CHEN Jiang-hua, LIU Chun-hui, LI Xiang-liang, FENG Jia-ni. An electron microscopy study of precipitate coarsening in Al-Mg-Si-Cu alloys[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2012, 31(2): 116–123.
- [22] YANG W, JI S, LI Z, WANG M. Grain boundary precipitation induced by grain crystallographic misorientations in an extruded Al-Mg-Si-Cu alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 624: 27–30.
- [23] BURLEIGH T D, LUDWICZAK E, PETRIL R A. Intergranular corrosion of an aluminium-magnesium-silicon-copper alloy[J]. *Corrosion Science*, 1995, 51(1): 50–55.
- [24] 李朝新. Al-Mg-Si-Cu 合金晶间腐蚀机理的模拟研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- LI Chao-xin. Simulation study on IGC mechanism of Al-Mg-Si-(Cu) alloy[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [25] BOAG A, HUGHES A E, GLENN A M, MUSTER T H, MCCULLOCH D. Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53: 17–26.
- [26] LI J F, ZHENG Z Q, LI S C, CHEN W J, REN W D, ZHAO X S. Simulation study on function mechanism of some precipitates in localized corrosion of Al alloys[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49: 2436–2449.
- [27] 李海, 孟林, 王芝秀, 黄玲, 李蔚, 宋仁国, 郑子樵. 残留结晶相对 Al-Mg-Si-Cu 合金晶间腐蚀行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(12): 3300–3306.
- LI Hai, MENG Lin, WANG Zhi-xiu, HUANG Ling, LI Wei, SONG Ren-guo, ZHENG Zi-qiao. Effect of residual constituents on intergranular corrosion behavior of Al-Mg-Si-Cu alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(12): 3300–3306.

## Re-sensitization to intergranular corrosion in Al-Mg-Si-Cu alloy during over-ageing

WANG Zhi-xiu<sup>1,2</sup>, ZHU Fan, ZHENG Kai<sup>1</sup>, JIA Jun<sup>1</sup>, WEI Yu-long<sup>1</sup>, LI Hai<sup>1,2</sup>, ZHENG Zi-qiao<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology,  
Changzhou University, Changzhou, 213164, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha, 10083, China)

**Abstract:** Based on the Vickers hardness measurement and acceleration corrosion test, the hardening behavior and IGC susceptibility of an Al-1.1Mg-1.2Si-0.9Cu alloy (mass fraction, %) aged at 220 °C were investigated. The results show that the corrosion behaviors change in the sequence of IGC→PC→IGC during over-ageing of the peak-aged alloy, which verifies the re-sensitization to IGC. The transmission electron microscopy observation results indicate that the continuous→discontinuous→continuous distribution of grain boundary *Q* phase precipitates determines whether the continuous electrochemical microcouples can form along the grain boundaries, which is responsible for the transition of IGC→PC→IGC further. Furthermore, a mode of synchronous development and successive domination for coarsening and growth is proposed to explain reasonably the distribution of grain boundary *Q* phase precipitates and width of precipitate free zones during over-ageing.

**Key words:** Al-Mg-Si-Cu alloys; over-ageing; precipitation; intergranular corrosion; pitting corrosion

**Foundation item:** Projects(51671038, 51571038) supported by the National Natural Science Foundation of China; Projects(BK20151188, BK20171195) supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China

**Received date:** 2017-08-24; **Accepted date:** 2017-12-29

**Corresponding author:** LI Hai; Tel: +86-519-86330069; E-mail: Lehigh\_73@163.com

(编辑 李艳红)