

[文章编号] 1004-0609(2001)02-0231-05

Cu 及热处理制度对 Al-Mg-Si 系合金晶间腐蚀敏感性的影响^①

何立子, 张晓博, 孙秋霞, 崔建忠

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006)

[摘 要] 采用浸泡腐蚀实验和电化学实验研究了强化元素 Cu 含量的改变及不同时效制度对 Al-Mg-Si 合金晶间腐蚀敏感性的影响, 并利用 XRD 和 SEM 对腐蚀产物的构成及形貌进行了分析与观察。浸泡腐蚀实验结果表明: 在峰时效的状态下, 在 0.5% Cu 以上的合金中可观察到明显的晶间腐蚀, 而且随着 Cu 含量的增加, 合金最大腐蚀深度增加; 在欠时效状态下, 1% Cu 以上的合金中观察到了微弱的晶间腐蚀; 在过时效状态下, 所有实验合金均只出现点蚀。电化学实验结果表明: 随着 Cu 含量的增加, 合金的 φ_{corr} 向正的方向变化, J_{corr} 增加, 欠时效状态下的 φ_{corr} 比峰时效状态下的负, 腐蚀电流密度较小。

[关键词] Al-Mg-Si 合金; 晶间腐蚀; Cu 含量; 时效

[中图分类号] TG 292

[文献标识码] A

美国 Alcoa 铝业公司开发的 6013 合金具有很优异的焊接性能、成形性能及耐腐蚀性能^[1], 同时日本的川崎重工业株式会社开发了一种飞机用高强铝合金 (Al-1.01Mg-0.75Si-1.64Cu-0.01Mn-0.15Cr-0.02Ti)^[2], 欧洲专利 95105316 中也提到了一种高镁铝合金 (Al-1.3Mg-0.9Si-0.7Cu)^[3], 美国的 Bergsma 和 Kassner 等研制了一种新型铝合金 AA6069 (Al-1.4Mg-0.9Si-0.7Cu-0.15Cr-0.2V)^[4], 这些合金均具有优于 6013 合金的强度和耐蚀性能。通常人们认为 Cu, Mg 和 Si 作为主要合金元素, 对合金的机械性能影响很大。Mg 与 Si 形成 Mg_2Si 相, Cu 与 Al 形成 CuAl_2 相, 增加它们的含量虽然可以显著提高合金的强度, 但却降低了合金的耐腐蚀性能。李细江等人通过研究认为 Al-Mg 合金在熔融钠盐中的腐蚀与含 Mg 相有关^[5]; 朱小龙等人认为铜合金 BF30-1-1 在部分晶界上不连续析出的富 Ni-Fe 相导致晶间腐蚀^[6]; Ken Tohma 等人研究了 Al-Mg 系合金的晶间腐蚀机制, 提出了晶界处的析出物的溶解机制^[7]。Farmery 等研究了 Al-Cu 系合金的晶间腐蚀机制, 提出了晶界附近贫溶质元素层的溶解机制^[8], 但含高 Cu 的 Al-Mg-Si 系合金晶间腐蚀产生的原因还不十分明了。本文作者采用浸泡腐蚀实验和电化学阳极极化方法研究了 Cu 含量和热处理条件对 Al-Mg-Si 系合金晶间腐蚀敏感性的影响, 并对其产生机理进行了探讨。

1 实验

实验所用合金的成分如表 1 所示, 它们是在 Al-1% Mg-0.85% Si 合金基础上, 由 Cu 含量从 0.5% 变化至 1.8% 得到的, 合金中杂质 Fe 的含量均控制在 0.1% 左右。所有实验合金均采用半连续铸造方法铸造, 铸锭经过均匀化、热轧、退火, 最后冷轧至 1.5 mm 厚。试料在 550 °C 保温 30 min 后水淬, 进行固溶处理。随后进行 3 种不同的人工时效: 180 °C, 20 min 的欠时效处理, 180 °C, 3~4 h 的峰值时效 (T6) 和 180 °C, 24 h 的过时效。

浸泡腐蚀实验的试样尺寸为 15 mm × 30 mm, 每组 3 个试样。试样在浸泡实验前处理程序为: 室温下 10% NaOH 溶液腐蚀去除表面氧化膜 → 清水洗净 → 30% HNO_3 溶液中和 → 清水洗净吹干。处理后的试样浸泡在 30 g/L NaCl, 10 mL/L HCl 的腐蚀液中 24 min, 溶液保持恒温 (35 ± 1) °C。腐蚀后用 30% HNO_3 溶液去除试样表面的腐蚀产物。以上所有实验程序均依照标准 HB 5255-83 进行。

电化学阳极极化实验的试样首先用水砂纸从 200# 磨至 1 000#, 然后机械抛光。试样的测定面以外进行覆膜保护。阳极极化曲线的测定在 Potentiostat/Galvanostat Model 273 仪器上进行, 参比电极为饱和甘汞电极, 电解液为室温下的 3.5% NaCl 溶液, 电位扫描速度为 5 mV/min。

① [基金项目] 国家“九五”重点科技项目 (98-A28-01-09)

[收稿日期] 2000-07-24; [修订日期] 2000-09-15

[作者简介] 何立子 (1971-), 女, 博士。

表 1 实验合金成分

Table 1 Chemical compositions of test alloys (%)

Sample No.	Cu	Mg	Si	Cr	Ti
1	Trace	1.00	0.85	0.15	0.02
2	0.50	0.95	0.85	0.15	0.02
3	1.00	1.10	0.80	0.20	0.02
4	1.40	1.10	0.80	0.20	0.02
5	1.80	1.10	0.80	0.20	0.02

2 结果与讨论

2.1 浸泡腐蚀实验

实验合金在峰时效和欠时效状态下的断面腐蚀状况如图 1 所示,不同热处理状态下合金的腐蚀程度如表 2 所示,峰时效时晶间腐蚀最大腐蚀深度的比较如图 2 所示。在峰时效状态下,所有实验合金中都观察到了比较明显的晶间腐蚀形貌,而且最大腐蚀深度随着Cu含量的增加而增大,说明Cu的存

以晶间腐蚀的现象不明显。峰时效状态下,在晶界处连续析出 Mg_2Si 相和 $CuAl_2$ 相,这样就在晶界附近造成贫溶质元素层。晶界区域与晶内有较大电位差(100 mV)^[11], Mg_2Si 相相对于周围的贫溶质元素层为阳极相,在腐蚀介质 Cl^- 的作用下它优先溶解,而 $CuAl_2$ 相相对于其周围的贫溶质元素层为阴极相,在腐蚀介质 Cl^- 的作用下它周围的贫溶质元素层优先溶解。在它们的共同作用下合金的腐蚀进程被加快了,所以峰时效下合金的晶间腐蚀现象十分显著。在过时效状态下,晶间无析出带的宽度、

表 2 Cu 含量和热处理制度对实验合金晶间腐蚀敏感性的影响

Table 2 Effects of Cu content and heat treatment on susceptibility to intergranular corrosion of alloys

Heat treatment	Susceptibility				
	Trace Cu	0.5% Cu	1.0% Cu	1.4% Cu	1.8% Cu
180 °C, 20 min	○	○	○ ▲	▲	▲
180 °C, 3~ 4 h	○	●	●	●	●
180 °C, 32 h	○	○	○	○	○

○—Pitting; ▲—Slight intergranular corrosion;
●—Well defined intergranular corrosion

在增加了合金的晶间腐蚀敏感性。在欠时效状态下,含1.4% Cu以上的合金中没有观察到明显的晶间腐蚀现象。在过时效状态下,所有实验合金中都没有观察到晶间腐蚀现象而只有点蚀现象。

Eksin 研究认为 $Al-Cu-Mg-Si$ 系合金的析出序列为: 过饱和固溶体—GP区{(Mg, Si) 富集区(Al, Cu) 富集区}— $Si-\beta'$ 相— θ'' 相^[9]。金头男等人研究了 LD10 合金的时效特性,认为合金晶界处局部脱溶产生的无沉淀带和晶界处连续分布的粗大平衡相是造成合金晶间腐蚀性能低的主要原因^[10]。从图 3 所示的实验合金的 X 射线衍射图谱可看出,峰时效状态下合金的析出相主要有 Mg_2Si 相、 $CuAl_2$ 相和少量的 $CuMgAl_2$ 相,而且 $CuAl_2$ 相的数量随 Cu 含量的增加而增加。欠时效状态下,由于脱溶孕育期很短,合金的微观组织仍以固溶的 $\alpha(Al)$ 为主,所

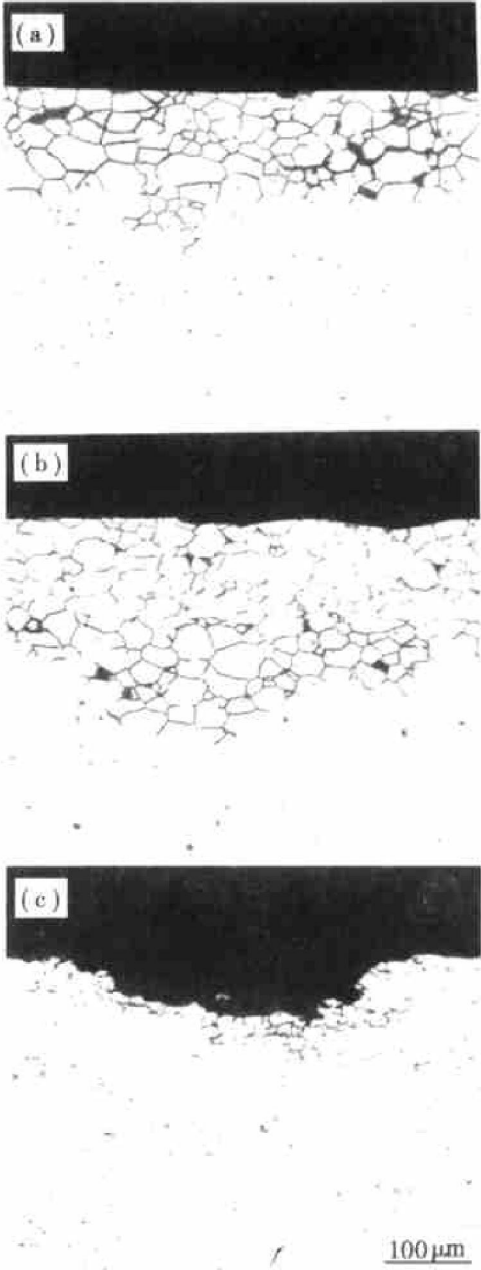


图 1 实验合金浸泡腐蚀实验断面观察照片
Fig. 1 Cross-sectional observation of alloys after immersion corrosion test
(a) —1% Cu alloy, 180 °C × 3 h;
(b) —1.8% Cu alloy, 180 °C × 3 h;
(c) —1.8% Cu alloy, 180 °C × 20 min

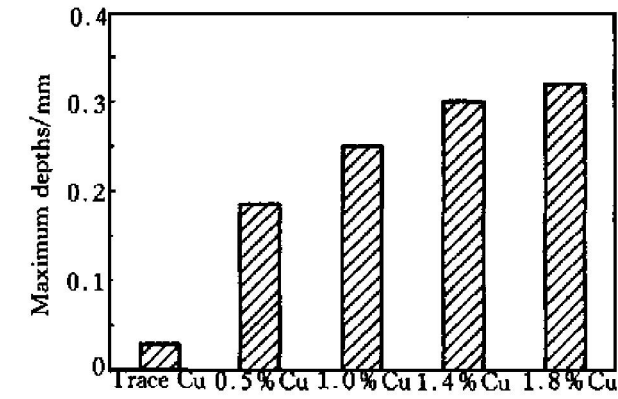


图 2 实验合金 T6 状态下晶间腐蚀最大腐蚀深度比较

Fig. 2 Maximum depths of intergranular corrosion after T6 temper

晶界沉淀相的大小及间距随时效时间延长而增大,耐晶间腐蚀性能的提高与这种组织特征有关^[12],但目前尚不清楚其具体机制。近年来有关合金耐腐蚀性能的研究大多集中在 Al-Cu-Mg 合金和 Al-Zr-Mg-Cu 合金上,人们希望找到一种合适的热处理制度以使合金达到强度与耐腐蚀性能最优组合。文献 [13] 中介绍了一种使合金兼具 T6 状态弥散的基体析出相和过时效状态粗大的不连续的晶界析出相,从而使合金获得优异综合力学性能的回归再时效 (RRA—Retrogression and reaging) 热处理方法。

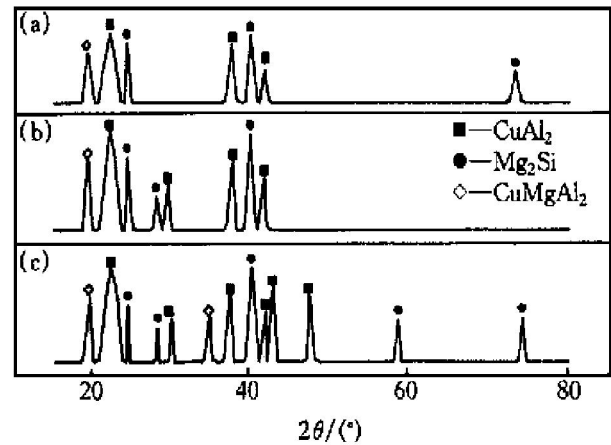


图 3 实验合金 T6 状态相组织的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectra of phase structure of alloys after T6 temper

(a) —1% Cu alloy; (b) —1.4% Cu alloy; (c) —1.8% Cu alloy

2.2 电化学实验

各实验合金在峰时效和欠时效状态下所测得的自腐蚀电位 φ_{corr} 和阳极极化曲线如表 3, 图 4 和图 5 所示, 采用 Tafel 曲线拟合获得的腐蚀电流密度 J_{corr} 如表 3 所示。可以看出, T6 状态下所有实验合金都很快进入钝态而且钝化区较长, 且随着 Cu 含

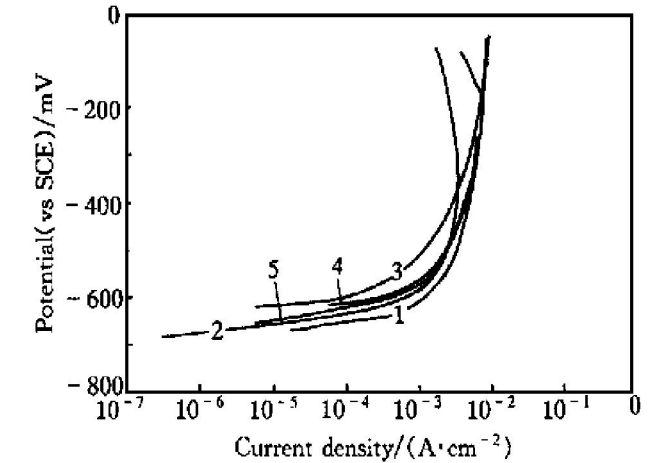


图 4 峰时效下各合金的阳极极化曲线

Fig. 4 Anodic polarization curves at T6 temper

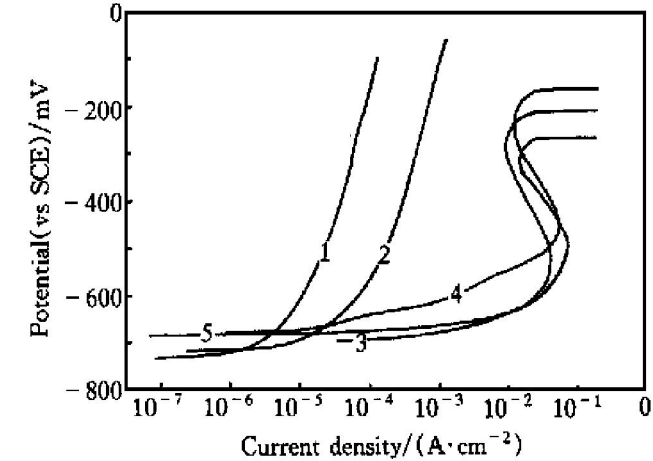


图 5 欠时效下各合金的阳极极化曲线

Fig. 5 Anodic polarization curves at under aged temper

表 3 Cu 含量和热处理制度对实验合金 φ_{corr} 和 J_{corr} 的影响

Content of Cu	T6		Under aged	
	$\varphi_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\varphi_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
Trace Cu	- 726	85	- 741	0.087
0.5% Cu	- 721	120	- 725	2.2
1% Cu	- 653	450	- 705	190
1.4% Cu	- 662	300	- 682	250
1.8% Cu	- 661	510	- 685	440

量的增加, φ_{corr} 向正电位方向变化, J_{corr} 增大, 这种趋势在 1% Cu 以上有达到饱和的倾向。与 T6 相比, 欠时效状态钝化区较短, φ_{corr} 负, 且 J_{corr} 小, 它们随 Cu 含量变化的趋势与峰时效的相同。合金中 CuAl_2 相的数量随 Cu 含量的增加而增加, 因而增大了阴极相的面积, 使得合金的腐蚀程度恶化。从图 6 所

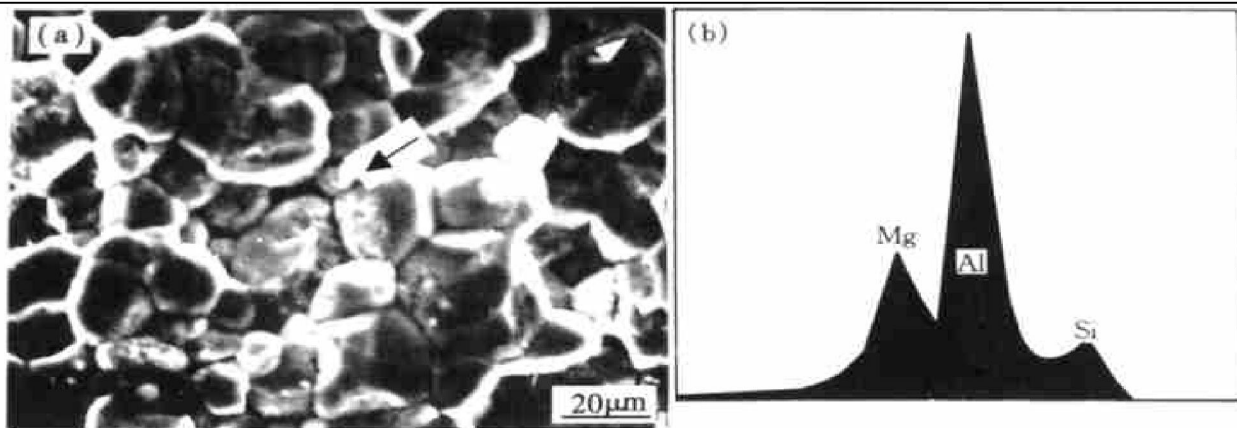


图 6 1.8% Cu 峰时效腐蚀形貌观察及 EDS 分析

Fig. 6 Corrosion morphology and EDS analysis of 1.8% Cu alloy at T6 temper

(a) —Corrosion morphology; (b) —EDS analysis

示的扫描电镜照片可看出, 经过峰时效的 1.8% Cu 合金腐蚀形貌为典型的沿晶腐蚀形貌。采用 EDS 分析可知, 晶界处的析出相为 Mg_2Si 相, 由此断定造成该系列合金晶间腐蚀的原因是由于晶界处分布的阳极相 Mg_2Si 择优溶解所致。

3 结论

1) 峰时效状态晶间腐蚀情况最严重, 欠时效次之, 过时效无晶间腐蚀只有点蚀。峰时效状态下, 随 Cu 含量的增加, 合金的腐蚀程度加剧, 晶间腐蚀敏感性增大, 这是由于合金中的阴极相 $CuAl_2$ 的数量也随之增多之故。

2) 峰时效和欠时效状态下, 随 Cu 含量的增加, φ_{corr} 向正电位的方向变化, J_{corr} 随之增大。欠时效下的 φ_{corr} 比峰时效负, J_{corr} 也小。

[REFERENCES]

- [1] Rendings K H. Aluminium structures used in aerospace status and prospect [J]. Materials Science Forum, 1997, 242: 11– 24.
- [2] Uchida H, Yoshida H, Hira H, et al. Development of high strength Al-Mg-Si-Cu alloy for aircraft [J]. Sumitomo Light Metal Technical Reports, 1997, 38(1): 37– 43.
- [3] Bergsma S C and Gralg S. High strength Mg-Si type aluminum alloy [P]. European Patent 95105316. 4, 1995.
- [4] Bergsma S C and Kassner M E. The new aluminum alloy AA6069 [J]. Materials Science Forum, 1996, 217– 222: 1801– 1806.
- [5] LI Xi-jiang(李细江), RAO Xiong(饶雄), ZHANG Di(张荻), et al. Corrosion behavior of aluminium-magnesium alloys in molten sodium [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2000, 10(2): 224– 227.
- [6] ZHU Xiao-long(朱小龙), LIN Yue-yun(林乐耘) and XU Jie(徐杰). 铜合金在海水环境中德腐蚀规律及主要影响因素 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(1): 210– 217.
- [7] Tohma K, Sugai Y and Takeuchi Y. Electrochemical estimation of intergranular corrosion susceptibility on aluminium alloys [J]. Journal of Japanese Institute of Light Metals, 1981, 31(3): 157– 163.
- [8] Farmery H K and Evans U R. The stress corrosion of certain aluminium alloys [J]. J Inst Metals, 1955/ 1956, 84(7): 413– 422.
- [9] Eskin D G. Investigations on the optimization of phase and alloy compositions of Al-Cu-Si-Mg alloys [J]. Z Metallkd, 1992, 83(10): 762– 765.
- [10] JIN Tou-nan(金头男), YIN Zhi-min(尹志民) and XIAO Yan-qing(肖严庆). LD10 合金的时效特性 [J]. Light Alloy Fabricate Technology(轻合金加工技术), 1996, 24(9): 27– 30.
- [11] ZHAO Ying-tao(赵英涛). 铝合金应力腐蚀开裂假定机理的文献综述 [J]. The Journal of Materials Engineering(材料工程), 1993, 193(9): 1– 6.
- [12] YAN Da-jing(阎大京), ZHANG Yu-dong(张宇东), WANG Hong-shun(王洪顺), et al. 时效制度对 7475 和 7050 铝合金应力腐蚀及剥层腐蚀性能的影响 [J]. The Journal of Materials Engineering(材料工程), 1993, 193(2): 13– 16.
- [13] Lukasak D A and Hart R M. Aluminum alloy development efforts for compression dominated structure of aircraft [J]. Light Metal Age, 1991, 10: 11– 15.

Effects of Cu and age treatment on susceptibility to intergranular corrosion of Al-Mg-Si alloys

HE Lizi, ZHANG Xiaobo, SUN Qiu-xia, CUI Jianzhong

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China)

[Abstract] By the immersion corrosion tests and electrochemistry tests, the effects of changing Cu content and varying age treatments on the susceptibility to intergranular corrosion of Al-Mg-Si alloys have been studied. Phase structures of corrosion products were analyzed by XRD and the corrosion morphologies were observed by SEM. The results of immersion corrosion tests show that obvious intergranular corrosion is detected on the alloys with over 0.5% Cu and the maximum corrosion depth increases with increasing Cu content after the precipitation treatment. Slight intergranular corrosion is found on the alloys with over 1% Cu after the under-aged treatment. Pitting is observed on all alloys after the over-aged treatment. Results of electrochemistry tests indicate that φ_{corr} varies to positive and J_{corr} increases with increasing Cu content. The φ_{corr} and J_{corr} under the under-aged condition are more negative and smaller respectively than those under the precipitation-age condition.

[Key words] Al-Mg-Si alloys; intergranular corrosion; Cu content; age

(编辑 何学锋)