

铝锂合金晶间腐蚀敏感性与时效阶段的相关性

蔡超¹, 李劲风², 王恒¹, 方娜¹, 许龙²

(1. 宁夏大学, 宁夏 银川 750021)

(2. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘要: 研究了不含 Zn 及 0.72% Zn 微合金化的 Al-3.7Cu-1.15Li-0.5Mg 合金 T6 态时效 (150 及 175 °C) 不同时间后的晶间腐蚀行为, 建立了其腐蚀-时效进程状态图。结果表明, Zn 微合金化铝锂合金晶间腐蚀敏感性略低于不含 Zn 微合金化的铝锂合金。随时效进程的发展, 铝锂合金腐蚀类型变化规律为: 孔蚀或局部晶间腐蚀 (时效早期), 全面晶间腐蚀 (欠时效阶段), 局部晶间腐蚀 (近峰时效阶段), 孔蚀 (过时效阶段)。晶间腐蚀深度随时效时间延长呈先增加而后降低的规律。时效时间延长, 一方面晶界析出相逐渐粗化并且呈不连续分布, 另一方面晶内 T1 相及 θ 相析出, 晶内电位降低, 晶界及晶内电位差减小, 从而导致上述腐蚀类型的变化。

关键词: 铝锂合金; 晶间腐蚀; 时效

中图分类号: TG115

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)10-2523-06

铝锂合金具有低密度、高比强度和高比模量的特点, 能减轻飞行器重量, 降低飞行成本并提高燃油效率, 是航天航空工业的理想材料。目前铝锂合金已发展到第 3 代, 添加 Mg、Ag、Zn 等微合金化元素是第 3 代铝锂合金的主要成分特征。如 2195 铝锂合金同时添加 Mg、Ag 微合金化元素, 2099 铝锂合金则采用 Mg、Zn 复合微合金化^[1,2]。

由于锂元素非常活泼, 铝锂合金在严苛环境使用时可能发生各种类型的局部腐蚀, 降低力学性能, 缩短使用寿命, 因此对铝锂合金腐蚀行为的研究显得尤为重要。对于可热处理强化铝合金, 晶间腐蚀主要是晶界腐蚀微电池中的阳极溶解导致的^[3]。时效不仅通过控制晶内微观组织来提高合金强度, 还能影响晶界结构而改善抗晶间腐蚀性能。因此, 掌握铝锂合金晶间腐蚀性能随时效制度变化的规律对获得优良的综合性能具有重要意义。目前国内对铝锂合金晶间腐蚀行为进行了较多的研究, 主要集中于 2A97、2195 和 1420 铝锂合金^[4-6]。这些研究主要进行欠时效、峰时效和过时效合金的腐蚀性能对比, 但对合金整个时效阶段中耐蚀性能变化的研究并不系统。

Mg、Zn 复合微合金化是第 3 代铝锂合金主要特征之一, 采用 Mg、Zn 复合微合金化可以明显提高合金强度^[2,7]。另外, 也有研究认为添加 Zn 微合金化元素可以提高铝锂合金耐腐蚀性能^[8], 而且美国曾申请

了相关专利^[9]。该专利提出了 Mg、Zn 复合微合金化的高耐蚀性铝锂合金, 而且 Mg/Zn 比要求小于 1。但专利实施例铝锂合金属高 Li 型合金 (Li 含量 $\geq 2.0\%$), 而许多第 3 代铝锂合金属低 Li 型合金 (Li 含量 $\leq 1.5\%$ 甚至低于 1.0%)。在这些低 Li 型铝锂合金中, Zn 微合金化元素是否可以提高其耐腐蚀性能, 目前还无明确结论。

本实验设计并制备不含 Zn 及含 0.72%Zn 的 2 种 Al-3.7Cu-1.15Li-0.5Mg 合金, 系统研究 T6 态时效 (175 及 150 °C) 时间及 Zn 微合金化对合金腐蚀类型及晶间腐蚀深度的影响, 建立其腐蚀-时效进程状态图。

1 实验

实验用铝锂合金成分见表 1。铸锭经均匀化热处理、热轧和冷轧成 2 mm 厚的薄板。薄板经固溶处理 1 h 后, 水淬至室温, 分别进行 2 种 T6 时效处理, 具体时效处理参数如表 2 所示。

在 MKT 1000A 显微硬度计上进行显微硬度测试, 加载负荷为 1.961 N, 加载时间 15 s。测试样品经

表 1 铝锂合金成分

Table 1 Chemical composition of the Al-Li alloys ($\omega/\%$)

Alloy No.	Cu	Li	Mg	Zn	Mn	Zr	Al
1	3.75	1.14	0.51	0	0.28	0.09	Bal.
2	3.71	1.16	0.52	0.72	0.29	0.11	Bal.

收稿日期: 2014-09-30

基金项目: 宁夏自然科学基金 (NZ13012)

作者简介: 蔡超, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 宁夏大学化学化工学院, 宁夏 银川 750021, 电话: 0951-2062004, E-mail: caijingchao@126.com

机械打磨后抛光至表面光亮，每个状态的硬度值测试 5 次，最终值取平均值并绘制时效硬度曲线。

采用 CHI660B 电化学工作站进行时效后合金在中性 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线测试。测试时分别采用 Pt 电极和带鲁金毛细管的饱和甘汞电极 (SCE) 作为辅助电极和参比电极，测试时的扫描速度为 1 mV/s。

晶间腐蚀 (IGC) 试验根据 GB-7998-2005 标准进行。非腐蚀面用环氧树脂密封；腐蚀表面先用砂纸机械打磨，然后抛光至表面光亮，接着依次放入 10% NaOH (质量分数) 和 30% HNO₃ (质量分数) 溶液中进行碱洗 (10 min) 和酸洗。样品在 57 g/L NaCl+10 mL/L H₂O₂ 的腐蚀介质中浸泡 6 h，腐蚀介质体积与腐蚀面积之比为 13.5 mL/cm²，试验温度为 (35±2) °C。样品截面经打磨抛光后在 Leica DMILM 金相显微镜下观察，确定腐蚀类型并测量晶间腐蚀深度。

采用 TecnaiG2200 透射电镜 (TEM) 进行合金的微观组织观察。TEM 试样先机械减薄至 80 μm，再用 25% HNO₃+75% CH₃OH (体积分数) 双喷液进行双喷减薄，而后观察其微观组织。

2 实验结果

2.1 时效时间对铝锂合金晶间腐蚀敏感性的影响

图 1 所示为不含 Zn 的铝锂合金于 150 °C 进行 T6 时效处理不同时间后的硬度及典型截面腐蚀照片。时效 0.5 h (时效早期) 后，合金表面已发生晶间腐蚀 (intergranular corrosion, IGC) (图 1b)；但此时晶间腐蚀仅限于局部区域，本研究将这种晶间腐蚀定义为局部晶间腐蚀 (local IGC)。时效时间延长至 3~46.5 h 时 (欠时效)，合金表面仍观察到晶间腐蚀，但区别在于此时晶间腐蚀发生于合金整个表面或大部分表面，可定义为全面晶间腐蚀 (general IGC) (图 1c, 1d)。当时效时间进一步延长至 76.5 h，合金主要发生孔蚀，并在蚀孔边缘发生微小晶间腐蚀 (图 1e)。而时效时间超过 129 h 时，则基本只发现有孔蚀发生 (图 1f)。

图 2 所示为不含 Zn 的铝锂合金于 175 °C 进行 T6 时效处理不同时间后的硬度及典型的截面腐蚀照片。时效 10 min 后，合金表面即已开始发生局部晶间腐蚀 (图 2b)；时效 3 h (欠时效) 后，腐蚀类型转变为全

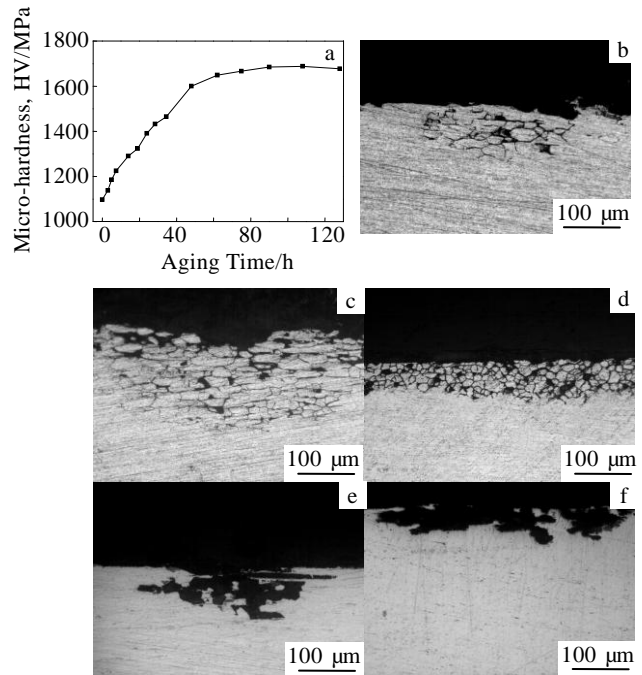


图 1 不含 Zn 的 Al-3.7Cu-1.15Li-0.5 Mg 合金在 150 °C 进行 T6 时效处理后的硬度及典型截面腐蚀照片

Fig.1 Micro-hardness (a) and representative corrosion morphologies of Zn-free Al-3.7Cu-1.15Li-0.5Mg alloy aged at 150 °C for 0.5 h (b), 3 h (c), 30.5 h (d), 76.5 h (e), and 129 h (f)

面晶间腐蚀 (图 2c)；时效时间延长至 14.5 及 24.5 h (近峰时效)，腐蚀类型转变为局部晶间腐蚀 (图 2d, 2e)；当时效时长进一步延长至 30.5 h (过时效) 时，此时晶间腐蚀特征消失，只观察到孔蚀发生 (图 2f)。

不含 Zn 铝锂合金时效不同时间后的腐蚀类型和最大晶间腐蚀深度如表 3 所示。时效制度对腐蚀的影响表现为以下几个方面。(1) 时效温度影响晶间腐蚀的时效时间范围，如 150 °C 进行 T6 态时效时，合金在 0.5~76 h 时效区间内发生晶间腐蚀；时效温度升高到 175 °C，合金在 10 min~20 h 时效区间内发生晶间腐蚀，发生晶间腐蚀的时效时间范围缩短。(2) 晶间腐蚀深度随着时效时间延长呈现先上升后下降的规律。以 175 °C 进行 T6 态时效处理为例，时效时间从 10 min 延长至 3 h，最大晶间腐蚀深度从 160 μm 增加到 243 μm；时效时间继续延长至 14.5 h，晶间腐蚀深度从 243 μm 下降到 134 μm。时效时间超过 30 h 后，腐蚀类型转变成孔蚀，无晶间腐蚀网格状特征。

2.2 Zn 微合金化对晶间腐蚀敏感性的影响

时效不同时间后 0.72% Zn 微合金化铝锂合金腐蚀类型及最大晶间腐蚀深度如表 3 所示。由表 3 可知，

表 2 铝锂合金时效处理温度及时间

Table 2 Aging temperature and aging time for the Al-Li alloys

Aging temperature/°C	Aging time/h
150	0.5, 3, 5, 14.5, 24.5, 30.5, 46.5, 76, 100, 129, 194
175	0.17, 0.5, 3, 5, 14.5, 24.5, 30.5, 46.5

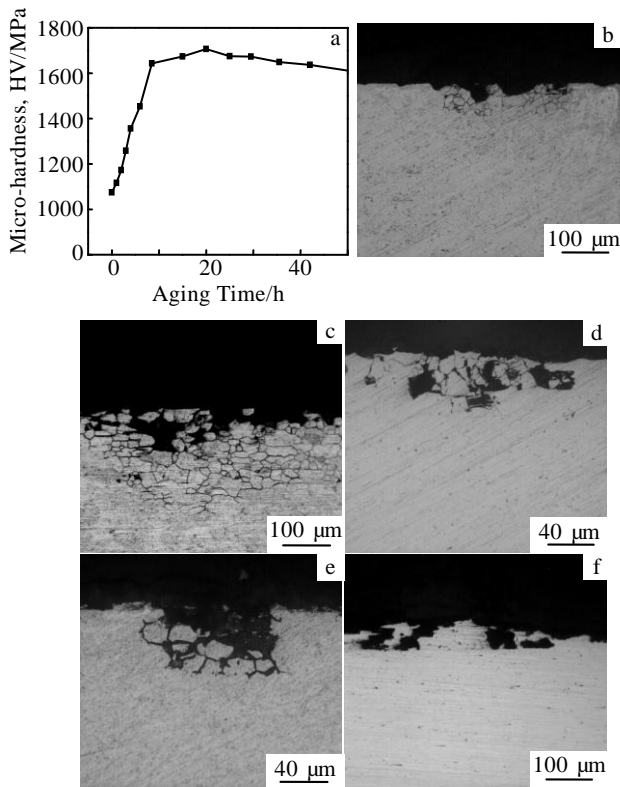


图 2 不含 Zn 的 Al-3.7Cu-1.15Li-0.5Mg 合金在 175 °C 进行 T6 时效处理后的硬度及典型截面腐蚀照片

Fig.2 Micro-hardness (a) and representative corrosion morphologies of Zn-free Al-3.7Cu-1.15Li -0.5Mg alloy aged at 175 °C for 10 min (b), 3 h (c), 14.5 h (d), 24.5 h (e), and 30.5 h (f)

Zn 微合金化对铝锂合金晶间腐蚀敏感性有一定影响，其影响表现在以下两个方面。(1) 总体而言，Zn 微合金化导致铝锂合金晶间腐蚀深度下降，特别是时效温度为 150 °C 时，这一影响较为明显。(2) Zn 微合金化导致出现晶间腐蚀特征的时效时间区间缩短。如不含 Zn 的铝锂合金于 175 °C 时效 24.5 h 时，合金表面可能发生晶间腐蚀；而 Zn 微合金化铝锂合金进行相同时间的时效后，合金表面已观察不到晶间腐蚀，只出现孔蚀特征。

上述研究结果表明，0.72%Zn 微合金化可在一定程度上降低该低 Li 型铝锂合金的晶间腐蚀敏感性。项目组曾研究了 Zn 对高 Li 型铝锂合金 (Al-2.7Cu-1.7Li-0.3Mg) 晶间腐蚀敏感性的影响，发现 Zn 微合金化可大幅度缩短发生晶间腐蚀的时效时间区间，同时也导致晶间腐蚀深度明显降低^[10]。但相比于 Zn 对高 Li 型铝锂合金晶间腐蚀的影响，Zn 对低 Li 型晶间腐蚀敏感性的影响明显降低。

2.3 腐蚀-时效进程状态图

由上述研究结果可知，腐蚀类型及晶间腐蚀深度

与时效时间密切相关，而时效时间对应于时效进程，据此可建立铝锂合金腐蚀-时效进程状态图。时效进程可采用时效硬度曲线或时效强度曲线来表征。不同温度时效时的硬化曲线有相似的规律，即随着时效时间延长，合金的显微硬度值显著增加，达到峰值后缓慢下降 (图 1a, 2a)；而且 Zn 微合金化对时效进程的影响很小。但不同时效条件下，时效响应速率不同。T6 态处理时，175 °C 时效响应速率较 150 °C 时效响应速度快，175 °C 时效时的峰值时效时间约为 15 h，而 150 °C 时效时的峰值时效时间约为 70~90 h (图 1a, 2a)。

结合表 3 所示不含 Zn 及 Zn 微合金化铝锂合金的腐蚀类型及晶间腐蚀深度变化与图 1a、2a 所示时效硬化曲线，可建立图 3 所示的铝锂合金腐蚀-时效进程状态图。需要强调的是，固溶状态时铝锂合金只发生孔蚀而无晶间腐蚀发生。根据腐蚀类型可将时效过程分为 4 个阶段。第 1 阶段 (Stage I) 对应于时效早期，

表 3 时效不同时间后 0.72% Zn 微合金化铝锂合金腐蚀类型及最大晶间腐蚀深度

Table 3 Dominating corrosion mode and maximum IGC depth of Zn-free and Zn-microalloyed Al-3.7Cu-1.15Li-0.5Mg alloys

Aging temperature	Aging time	Zn-free		0.72% Zn	
		Corrosion mode	IGC depth / μm	Corrosion mode	IGC depth / μm
150 °C	0.5 h	Local IGC++++	182	Local IGC++	110
	3 h	General IGC	320	General IGC	251
	5 h	General IGC	250	General IGC	208
	14.5 h	General IGC	241	General IGC	232
	24.5 h	General IGC	296	General IGC	181
	30.5 h	General IGC	246	General IGC	210
	46.5 h	General IGC	210	Local IGC+++	180
	76 h	Pitting with slight IGC	-	Pitting	-
	100 h	Pitting	-	Pitting	-
	129 h	Pitting	-	Pitting	-
175 °C	10 min	Local IGC+++	160	Local IGC++	150
	0.5 h	Local IGC++++	180	General IGC	321
	3 h	General IGC	243	General IGC	220
	5 h	General IGC	203	Local IGC++++	134
	14.5 h	Pitting and local IGC+	134	Pitting and local IGC+	130
	24.5 h	Pitting and slightly Local IGC	60	Pitting	-
	30.5 h	Pitting	-	Pitting	-
46.5 h	Pitting	-	Pitting	-	

Note: + denotes the quantity increase, the increase of local IGC

area

此时腐蚀类型由孔蚀向局部晶间腐蚀过渡，晶间腐蚀深度较浅。第 2 阶段 (Stage II) 对应于欠时效阶段，此阶段腐蚀类型主要为全面晶间腐蚀，且晶间腐蚀深度较深。第 3 阶段 (Stage III) 对应于近峰时效阶段，此阶段腐蚀类型转变为局部晶间腐蚀，晶间腐蚀深度开始下降。第 4 阶段 (Stage IV) 对应于过时效阶段，此阶段只产生孔蚀，无晶间腐蚀发生。上述腐蚀-时效进程状态图的建立对于通过时效控制铝锂合金腐蚀类型及晶间腐蚀敏感性具有指导性意义。

3 分析与讨论

铝合金的晶间腐蚀由晶界析出相或晶界无沉淀带阳极溶解所导致，因此晶间腐蚀敏感性与晶界结构密切相关。本研究低 Li 型铝锂合金晶界析出相主要为 T1 (Al₂CuLi) 相和 T2 (Al₆CuLi₃) 相。晶界析出相的形核与长大会吸收附近的 Cu、Li 原子，形成晶界无沉淀析出带 (PFZ)。PFZ 和晶界析出相之间电化学差异很大，在腐蚀介质中构成腐蚀微电池。Buchheit 等的研究表明，T1 相在不含氧的 0.6 mol/L NaCl 溶液中电位为 -1.096 V_{SCE}^[11]；李劲风等人的研究表明，T1 相、T2 相及铝基体 (相当于 PFZ) 在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀电位分别为 -1.076, -1.2283 和 -0.7589 V_{SCE}^[12]。由于 T1 相及 T2 相的电位较负，在铝锂合金晶间腐蚀过程中首先一般作为阳极而发生优先溶解。

图 4 所示为铝锂合金于 150 °C 进行 T6 时效处理 2, 50 (欠时效) 及 194 h (过时效) 后的晶界微观组织。时效 2 h 时，合金晶内无明显第二相析出，但晶界析出细小连续的第二相 (图 4a)，这些第二相主要为 T1 相。时效时间延长至 50 h，晶内析出大量 T1 相及 θ (Al₂Cu) 相，而晶界阳极相 T1 及 T2 相尺寸增加，但仍基本呈连续分布 (图 4b, 4c, 4d)。时效时间进一步延长至 194 h，晶内 T1 相及 θ 相有所增加，晶界阳极

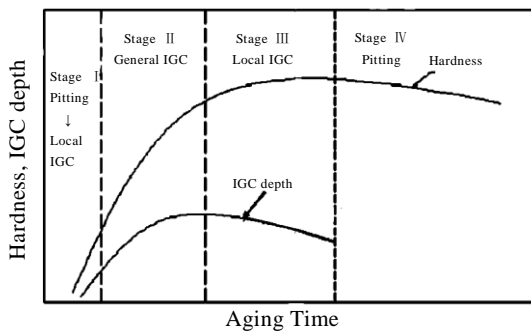


图 3 铝锂合金腐蚀-时效进程状态图

Fig.3 Corrosion diagram of the studied Al-Li alloy associated

with aging process

相 T1 及 T2 相粗化而呈不连续分布 (图 4e, 4f, 4g)。

时效通过影响铝锂合金微观组织，从而改变其电化学行为。图 5 所示为铝锂合金时效不同时间后在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线及开路电位 (open circuit potential, OCP)。时效 40~60 h，其开路电位从固溶态约 -0.6 V_{SCE} 快速降低至约 -0.72 V_{SCE}；而后随时效时间进一步延长至 100 h，其开路电位仅缓慢下降至 -0.75 V_{SCE}。而且相比于晶内面积，晶界面积非常小，因此合金开路电位主要反映合金晶内电位的变化。而晶内 T1 相及 θ 相析出是晶内电位降低的根本原因^[13]。

时效不同时间导致晶内电位降低及晶界析出相分布的差异，从而影响其晶间腐蚀敏感性。欠时效时，晶界阳极相分布连续，而且晶内电位较高，晶界和晶内电位差异较大，因而导致合金晶间腐蚀敏感性较高。

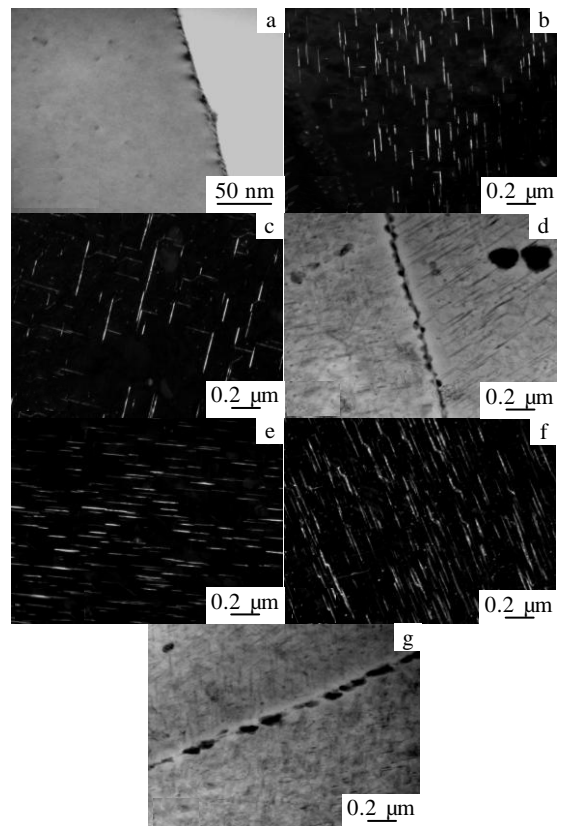


图 4 Al-3.7Cu-1.15Li-0.5Mg 铝锂合金于 150 °C 进行 T6 时效处理 2, 50 h (欠时效) 及 194 h (过时效) 后的晶界微观组织

Fig.4 Grain interior dark field and grain boundary bright field TEM micrographs of Al-3.7Cu-1.15Li-0.5Mg alloy aged at 150 °C for 2 h (a), 50 h (b, c, d) and 194 h (e, f, g): (a, d, g) grain boundary; (b, e) grain interior T1 precipitates;

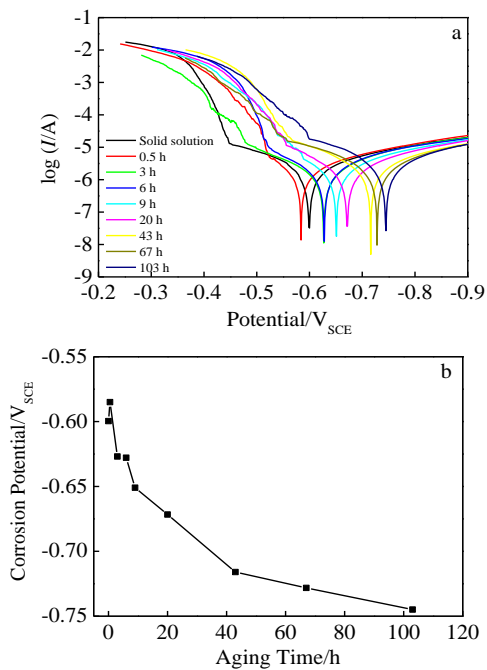
(c) grain interior θ precipitates

图 5 Zn 微合金化 Al-3.7Cu-1.15Li-0.5Mg 铝锂合金在 150 °C 时效不同时间后在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线及开路电位

Fig.5 Polarization curves (a) and OCP (b) of the Zn microalloyed Al-3.7Cu-1.15Li-0.5Mg alloy as a function of aging time at 150 °C

而时效时间延长,一方面晶内电位降低,晶界和晶内电位差减小;另一方面晶界析出相开始呈断续分布,导致其晶间腐蚀敏感性降低。而时效至过时效时,晶界析出相粗化,间距较大;而且由于晶内电位较低,晶内及晶界电位差已不足以导致晶间腐蚀敏感性发生;这两方面的原因导致铝锂合金容易产生晶内腐蚀而呈现孔蚀形貌。

4 结论

1) 随时效时间延长,2种铝锂合金腐蚀类型的变化趋势均表现为:时效早期(Stage I)主要发生孔蚀或局部晶间腐蚀;欠时效阶段(Stage II)主要发生全面晶间腐蚀;近峰时效阶段(Stage III)为局部晶间腐蚀;过时效阶段(Stage IV)腐蚀类型转变为孔蚀。而晶间腐蚀深度随时效时间延长呈现先增加而后降低的规律。

2) 随时效时间延长,一方面晶界析出相逐渐粗化

并且呈不连续分布,破坏了连续的晶间腐蚀通道;另一方面晶内 T1 相及 θ 相析出,导致晶内电位降低,晶界及晶内电位差减小。因此欠时效合金晶间腐蚀敏感性较高,而峰时效和过时效合金晶间腐蚀敏感性降低。

3) 0.72%Zn 微合金化铝锂合金晶间腐蚀敏感性略低于不含 Zn 微合金化的铝锂合金。

参考文献 References

- [1] Zheng Ziqiao(郑子樵), Li Jinfeng(李劲风), Chen Zhiguo(陈志国) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(10): 2337
- [2] Wei Xiuyu(魏修宇), Zheng Ziqiao(郑子樵), She Lingjuan(佘玲娟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(9): 1583
- [3] Li Jinfeng(李劲风), Zhang Zhao(张昭), Zhang Jianqing(张鉴清) *et al.* *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2003, 23(5): 316
- [4] Lin Yi(林毅), Zheng Ziqiao(郑子樵), Han Ye(韩烨) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(08): 2181
- [5] Wei Xiuyu(魏修宇), Tan Chengyu(谭澄宇), Zheng Ziqiao(郑子樵) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(7): 1195
- [6] Wang Henan(王赫男), Jin Lei(金雷). *Heat Treatment of Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 30(10): 20
- [7] Zhu Xiaohui(朱小辉), Zheng Ziqiao(郑子樵), Zhong Shen(钟申). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(10): 1861
- [8] Ohsaki S, Kobayashi K, Iino M *et al.* *Corrosion Science*[J], 1996, 38(5): 793
- [9] Bretz P E, Cho A, Rioja R J. *US Patent*, 4,961,792[P], 1990
- [10] Li J, Xu L, Cai C *et al.* *Metallurgical and Materials Transaction A*[J], 2014, 40: 1
- [11] Buchheit R G, Moran J P, Stone G E. *Corrosion*[J], 1994, 50(2): 120
- [12] Li J F, Li C X, Peng Z W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 460(1): 688
- [13] Proton V, Alexis J, Andrieu E *et al.* *Corrosion Science*[J], 2014, 80: 494

Dependence of Intergranular Corrosion Sensitivity of Al-Li Alloys on Aging Stage

Cai Chao¹, Li Jinfeng², Wang Heng¹, Fang Na¹, Xu Long²

(1. Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

(2. Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The intergranular corrosion (IGC) behaviors of Zn free and Zn micro-alloyed Al-3.7Cu-1.15Li-0.5Mg alloys with T6 aging at 150 and 175 °C for various time was investigated, and a corrosion diagram associated with aging process was established. The results show that the IGC sensitivity of the Zn microalloyed Al-Li alloy is a little lower than that of the Zn free Al-Li alloy. With aging progress, the corrosion mode changes in the following order: pitting and local IGC (initial aging stage), general IGC (under-aging stage), local IGC (near peak-aging stage) and pitting (over-aging stage) again. With aging time extension, the IGC depth is increased firstly and then decreased. The grain boundary precipitates are coarsened and their spacing is increased with aging process. In addition, the grain potential is decreased due to the precipitation of T1 and θ phases within grains, and the potential difference between grain and grain boundary is therefore lowered. These two factors result in the above IGC sensitivity variation with aging process.

Key words: Al-Li alloy; intergranular corrosion; aging

Corresponding author: Cai Chao, Ph. D., Associate Professor, School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, P. R. China, Tel: 0086-951-2062004, E-mail: caijingchao@126.com