

# 固溶时间对 Al-Cu-Mg-Ag 合金力学性能和晶间腐蚀性能的影响<sup>①</sup>

王吉祥, 毛盼, 柏松, 刘志义

(中南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410083)

**摘要:** 采用拉伸试验、晶间腐蚀测试、电化学腐蚀分析、透射电子显微镜、扫描电子显微镜和电子背散射衍射技术研究了固溶时间对 Al-Cu-Mg-Ag 合金力学性能、抗晶间腐蚀性能和微观组织的影响。结果表明, 固溶时间从 5 min 增加到 120 min, 残余第二相逐渐溶解,  $\Omega$  相尺寸和数量逐渐增大, 合金力学性能显著提高, 但抗晶间腐蚀性能显著降低。晶界无沉淀析出带 (PFZ) 与基体的电位差是增大晶间腐蚀速率的决定性因素, 而 PFZ 宽度对抗晶间腐蚀性能无明显影响。

**关键词:** Al-Cu-Mg-Ag 合金; 固溶处理;  $\Omega$  相; 无沉淀析出带; 晶间腐蚀; 残余第二相

中图分类号: TG156

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2025.01.026

文章编号: 0253-6099(2025)01-0138-05

## Effects of Solution Time on Mechanical Properties and Intergranular Corrosion Resistance of Al-Cu-Mg-Ag Alloy

WANG Jixiang, MAO Pan, BAI Song, LIU Zhiyi

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

**Abstract:** The effects of different solid solution time on the mechanical properties, intergranular corrosion (IGC) and microstructure of an Al-Cu-Mg-Ag alloy were investigated by performing tensile testing, IGC tests, and electrochemical corrosion analysis, as well as using transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and electron backscatter diffraction techniques. Results show that increasing the solution time from 5 min to 120 min leads to a gradual dissolution of residual second phase and a gradual increase in the size and quantity of  $\Omega$  phase, contributing to a remarkable improvement in mechanical properties. Meanwhile, the IGC resistance of Al-Cu-Mg-Ag alloy is found to be considerably degraded as solution time is prolonged. The potential difference between the precipitation free zone (PFZ) and the matrix is the decisive factor in accelerating the IGC rate, while the PFZ width has no obvious influence on IGC resistance.

**Key words:** Al-Cu-Mg-Ag alloy; solid solution treatment;  $\Omega$  phase; precipitation free zone; intergranular corrosion; residual second phase

Al-Cu-Mg-Ag 合金时效过程中能析出致密且热稳定性高的  $\Omega$  相, 大幅提高合金的高温力学性能, 可以满足航空材料的使用要求<sup>[1]</sup>。但该系合金的耐腐蚀性能较差, 有待进一步改善<sup>[2]</sup>。有研究表明, 采用调整元素含量、时效工艺和参数等方法可以提高 Al-Cu-Mg-Ag 合金的耐腐蚀性能<sup>[3-8]</sup>。但这些研究大多集中在该合金在海水中的剥落腐蚀、应力腐蚀和循环极化行为<sup>[5-8]</sup>, 很少关注该合金的微观结构与抗晶间腐

蚀性能之间的联系。有关固溶处理参数对抗腐蚀性, 尤其是抗晶间腐蚀性能影响的研究非常有限<sup>[9]</sup>。本文研究固溶时间对时效态 Al-Cu-Mg-Ag 合金力学性能、抗晶间腐蚀性能和微观组织结构演变的影响, 以期获得同时具备高强度和优良耐腐蚀性能的合金。

### 1 实验材料与方法

表 1 为实验所用 Al-Cu-Mg-Ag 合金的化学成分。

① 收稿日期: 2024-08-21

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52071341); 湖南省自然科学基金青年项目 (2020JJ5711)

作者简介: 王吉祥 (1999—), 女, 河南信阳人, 硕士, 主要从事铝合金力学和腐蚀性能研究。E-mail: wangjixiang0627@163.com

通信作者: 柏松 (1984—), 男, 江苏盐城人, 副教授, 主要从事铝合金组织调控与强韧化研究。E-mail: baisongmse@163.com

合金热轧板在 470 °C 下退火 3 h,然后冷轧成厚 1 mm 的薄板。从冷轧薄板上取样,并在 515 °C 下分别进行 5 min、15 min、60 min 和 120 min 的固溶处理,然后均在 180 °C 下时效处理 3 h,所得样品分别命名为 D1、D2、D3 和 D4。

表 1 实验合金化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of tested alloy %

Cu	Mg	Ag	Mn	Ti	Zr	Fe	Si	Al
5.74	0.44	0.88	0.30	0.03	0.09	0.10	0.06	余量

合金的室温拉伸试验在 WDW-50E 型电子拉伸机上进行,拉伸速度为 2 mm/min。晶间腐蚀(IGC)试样先用 NaOH 溶液和 HNO<sub>3</sub> 溶液清洗表面,然后在晶间腐蚀液(1 000 mL 去离子水中加入 10 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 57 g NaCl)中浸泡 6 h,腐蚀后试样经镶样和抛光后利用光学显微镜测量最大腐蚀深度。在 CS310H 型电化学工作站上进行电化学性能测试,试样测试面尺寸为 10 mm×10 mm。使用配有 EDAX Genesis 2000 型能谱仪(EDS)的 FEI Quanta-200 扫描电镜(SEM)研究不同试样第二相粒子的分布差异。在 Tescan Mira 3 型 SEM 上通过电子背散射衍射(EBSD)技术分析不同试样的晶粒特征,数据分析在 Aztec Crystal 2.1 软件中进行。在 Tecnai G2 20 型透射电镜(TEM)上观察试样组织,每个试样的 Ω 相定量 TEM 分析均统计超过 1 200 个 Ω 相,以降低误差。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 拉伸性能

经过不同固溶时间处理后试样的室温拉伸性能如表 2 所示。随着固溶时间延长,试样抗拉强度和屈服强度均逐渐增大,延伸率逐渐下降。试样抗拉强度从 D1 试样的 344.7 MPa 增加到 D4 试样的 474.6 MPa,对应的屈服强度从 239.5 MPa 增加到 435.3 MPa,延伸率则从 18.4% 下降到 7.2%。

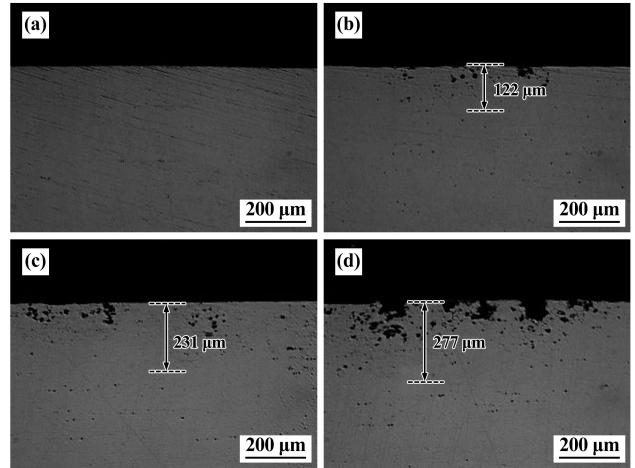
表 2 固溶时间对 Al-Cu-Mg-Ag 合金室温拉伸性能的影响

Table 2 Influence of solid solution time on tensile properties of Al-Cu-Mg-Ag alloy at room temperature

试样名称	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	延伸率/%
D1	344.7 ± 11.3	239.5 ± 18.6	18.4 ± 1.1
D2	436.2 ± 6.6	402.7 ± 17.9	10.4 ± 1.4
D3	469.8 ± 3.9	434.3 ± 15.6	8.9 ± 0.2
D4	474.6 ± 8.3	435.3 ± 4.7	7.2 ± 0.9

### 2.2 晶间腐蚀性能

不同试样垂直于轧制方向截面的 IGC 性能和最大腐蚀深度如图 1 所示。结果表明:D1 试样没有明显的晶间腐蚀痕迹,但随着固溶时间增加,部分晶粒发生溶解出现腐蚀坑;4 种试样的最大腐蚀深度分别为 0、122、231 和 277 μm,可见增加固溶时间会提高合金的 IGC 敏感性,4 种试样的抗 IGC 能力顺序为:D1>D2>D3>D4。



(a) D1; (b) D2; (c) D3; (d) D4

图 1 试样 IGC 性能和最大腐蚀深度

Fig. 1 IGC property and maximum corrosion depth of samples

### 2.3 电化学分析

图 2 为试样在晶间腐蚀液中的动电位极化曲线,相对应的 Tafel 拟合结果如表 3 所示。从图 2 可知,试样腐蚀电位随着固溶时间增加逐渐降低,呈现出更负的趋势。由表 3 可知,自腐蚀电流密度从 0.44 mA/cm<sup>2</sup> 逐渐增加到 0.65 mA/cm<sup>2</sup>,相应的极化电阻从 41.22 Ω·cm<sup>2</sup> 逐渐降低到 27.66 Ω·cm<sup>2</sup>。腐蚀电流密度越高,电阻越小,试样耐腐蚀性能越差。表 3 结果与图 1 结果一致,试样抗 IGC 能力同样符合 D1>D2>D3>D4 的规律。

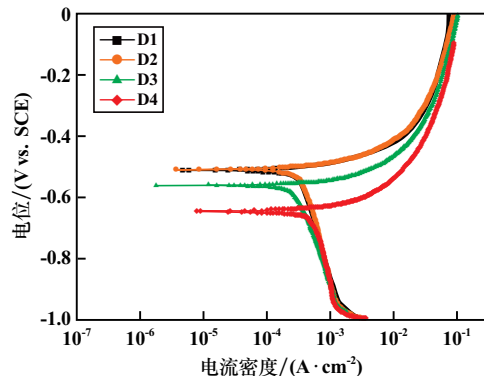


图 2 不同试样在晶间腐蚀液中的动电位极化曲线

Fig. 2 Potentiodynamic polarization curve of samples in corrosive solution

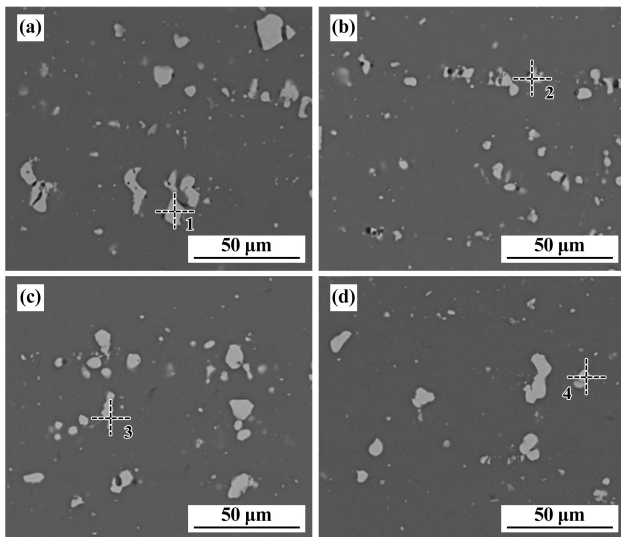
表3 试样在晶间腐蚀液中的 Tafel 拟合结果

Table 3 Tafel fitting results of samples in corrosive solution

试样名称	腐蚀电位/ (V vs. SCE)	电流密度/ (mA·cm <sup>-2</sup> )	极化电阻/ (Ω·cm <sup>2</sup> )
D1	-0.512 35	0.44	41.22
D2	-0.514 67	0.51	35.00
D3	-0.564 73	0.56	32.39
D4	-0.648 51	0.65	27.66

## 2.4 SEM 分析

图3和表4分别给出了不同固溶时间下合金中残余第二相的形貌及相应能谱分析结果。由表4可以看出,图中大多数残余第二相富含Cu元素(原子分数20%~30%),其Al/Cu原子比接近2:1,即为Al<sub>2</sub>Cu相。图3中不同样品的残余第二相衬度一致,均呈灰色,均为Al<sub>2</sub>Cu。定量测量结果表明,随着固溶时间延长,残余第二相面积分数从D1试样中的(6.6±0.8)%逐渐减少到D4试样中的(2.2±0.2)%。



(a) D1; (b) D2; (c) D3; (d) D4

图3 不同试样的残余第二相分布图

Fig. 3 Residual second phase distribution of different samples

表4 图3中各标记点EDS分析结果

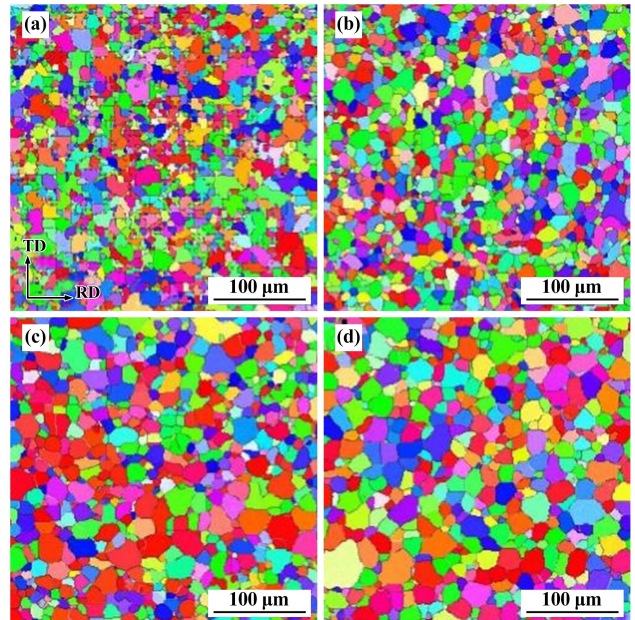
Table 4 EDS analysis results of each marked point in Figure 3

点	元素含量(原子分数)/%							
	Al	Cu	Mg	Ag	Mn	Ti	Fe	Si
1	66.80	30.96	0.88	0.23	0.31	0.18	0.41	0.23
2	69.27	28.20	1.35	0.26	0.15	0.14	0.16	0.46
3	77.03	21.18	0.83	0.20	0.17	0.23	0.21	0.15
4	74.79	23.10	0.84	0.33	0.12	0.23	0.28	0.31

## 2.5 EBSD 分析

不同固溶时间处理试样晶粒组织 EBSD 分析结果

如图4所示。所有试样都由典型的等轴再结晶晶粒组成,晶粒没有明显的择优取向,但晶粒尺寸随着固溶时间延长逐渐增大。定量统计结果表明,试样平均晶粒尺寸从D1的(16.0±7.0) μm增加到D4的(29.5±13.2) μm,其中D2和D3的平均晶粒尺寸分别为(21.5±9.4) μm和(26.6±12.3) μm。



(a) D1; (b) D2; (c) D3; (d) D4

图4 不同试样晶粒组织的EBSD图

Fig. 4 EBSD images of grain structure in different samples

## 2.6 TEM 分析

图5为各试样微观组织的TEM形貌和相应近<110><sub>α</sub>晶带轴的选区电子衍射(SAED)花样。SAED花样中的衍射斑点表明试样中主要析出的是大量交叉分布的片状Ω相,θ'相数量较少。表5列举了TEM定量分析结果,可见随着固溶时间增加,Ω相平均直径和数量密度增加,而Ω相厚度(约1.3 nm)在时效后没有发生明显增加。

不同试样的晶界TEM形貌如图6所示。可见所有试样在晶界上均有粗大析出相形成,同时由于晶界析出相消耗了大量的溶质原子,在晶界附近均出现了明显的无沉淀析出带(PFZ)。另外,随着固溶时间增加,晶界附近PFZ宽度有逐渐减小的趋势。

## 3 分析与讨论

根据已有研究,时效态Al-Cu-Mg-Ag合金的强化效应主要来源于晶界强化和析出强化<sup>[5]</sup>。由晶粒长大引起的晶界强化作用可以用Hall-Petch关系<sup>[10]</sup>描述。

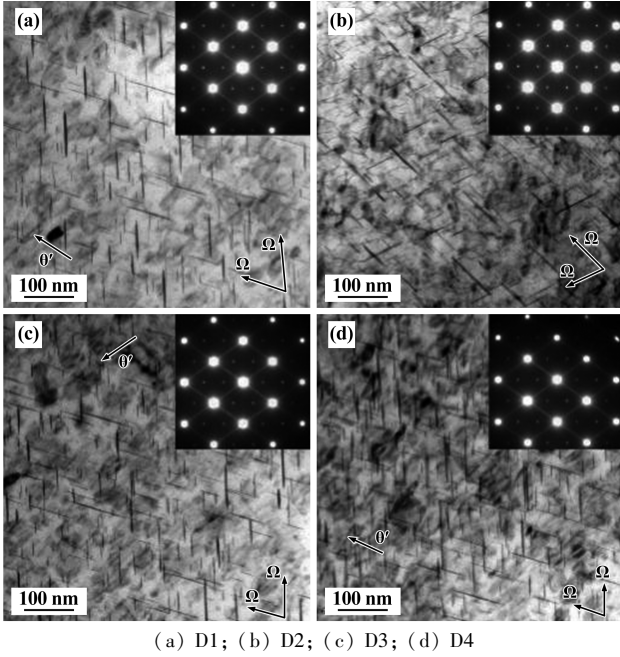


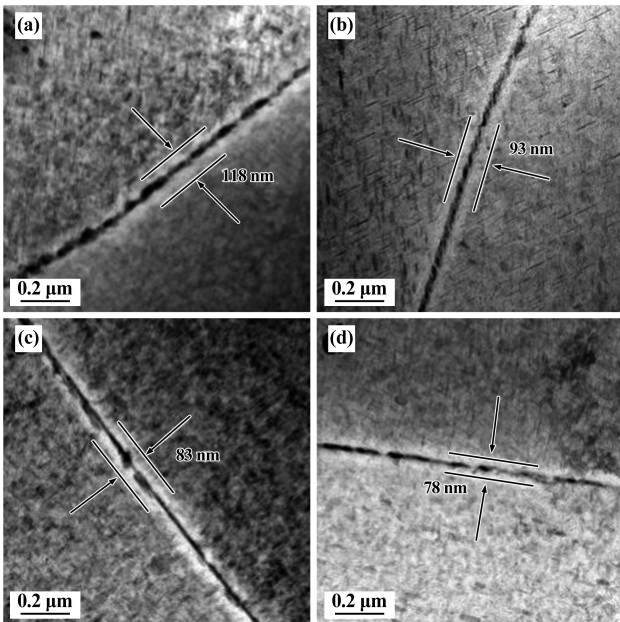
图 5 不同试样沿近<110><sub>α</sub>晶带轴的 TEM 形貌

Fig. 5 TEM morphologies along the <110><sub>α</sub> band axis of samples

表 5 不同试样 Ω 相 TEM 定量分析结果

Table 5 TEM quantitative analysis results of Ω phase in samples

试样名称	平均直径/nm	数量密度/(10 <sup>3</sup> μm <sup>-3</sup> )
D1	28.6 ± 18.7	8.23 ± 0.80
D2	30.3 ± 20.6	10.09 ± 3.01
D3	34.9 ± 23.6	10.84 ± 2.00
D4	39.5 ± 22.0	11.47 ± 0.97



(a) D1; (b) D2; (c) D3; (d) D4

图 6 不同试样的晶界 TEM 形貌

Fig. 6 TEM morphologies of grain boundaries of samples

$$\sigma_{gb} = \sigma_0 + kd^{-0.5} \quad (1)$$

式中:  $\sigma_{gb}$  为晶界强化引起的屈服强度增加值;  $\sigma_0$  为无限晶粒尺寸纯铝的屈服强度, 约为 10 MPa;  $d$  为平均晶粒尺寸;  $k$  为 Hall-Petch 常数, 取值 0.1~0.2 MPa/m<sup>0.5</sup>[10]。根据式(1), 选取  $k=0.1$  MPa/m<sup>0.5</sup>, 结合图 4 数据, 计算可得试样 D1 和 D4 的晶界强化贡献分别为 35.0 MPa 和 28.4 MPa, 即固溶时间延长后屈服强度下降了 6.6 MPa。但表 1 中对应试样的屈服强度随着固溶时间延长提高了 195.8 MPa, 这表明必然存在其他强化机制弥补这种强度的损失。同时, 图 3 表明, 随着固溶时间增加, 越来越多的残余第二相溶解到基体中, 扩散到基体中的溶质原子也相应增加。根据浓度条件和热力学分析原理[11], 基体中的溶质原子含量越高, 时效过程中析出强化相 Ω 相驱动力越大, 后续时效析出的 Ω 相数量和尺寸也相应增大, 析出强化作用增强[12]。这与图 5 和表 5 结果相吻合, 随着固溶时间延长, Ω 相数量密度由于固溶在基体内溶质原子分数升高而显著增大, 析出强化的影响显著增大, 析出强化效应更显著, 使得试样拉伸强度逐渐提高。

现有研究一般用晶界析出相 (Al<sub>2</sub>Cu)、基体和 PFZ 的电位差来解释合金的耐晶间腐蚀性能, 并已证实 Al-Cu-Mg-Ag 合金中 PFZ 因为拥有更低的腐蚀电位而作为阳极优先被腐蚀[3]。同时, 晶界附近溶质原子的数量又决定了 PFZ 的电位[13]。本文 D1 试样晶界析出相数量较少, 消耗的溶质原子数量也少, PFZ 附近因为存在更多的未参与析出的溶质原子而拥有较高的电位。因此, PFZ 与基体之间的电位差更小, D1 试样具有更好的抗晶间腐蚀能力。相反, D4 试样因为有更多晶界析出相而消耗更多溶质原子, PFZ 的电位随着附近溶质原子数量减少而变低, PFZ 与基体间的电位差增大, 从而增大了试样的晶间腐蚀敏感性。目前也发现较宽的 PFZ 可以提供更宽的腐蚀通道, 导致合金耐腐蚀性能大幅下降[14]。但本研究中, 试样抗 IGC 性能并没有随着 PFZ 宽度变窄而好转, 表明 PFZ 宽度并不是影响 Al-Cu-Mg-Ag 合金 IGC 性能的主要因素。

## 4 结论

1) 固溶时间从 5 min 延长到 120 min, Al-Cu-Mg-Ag 合金抗拉强度和屈服强度分别从 344.7 MPa 和 239.5 MPa 提高到 474.6 MPa 和 435.3 MPa, 伸长率从 18.4% 下降到 7.2%。

2) 延长固溶时间, 合金平均晶粒尺寸逐渐增大; 同时, 更多的残余第二相溶解导致基体中溶质原子的原子分数增大, 时效后析出的 Ω 相数量更多, 析出强

化效应更高,从而提升了合金的拉伸强度。

3) 延长固溶时间降低了合金的抗晶间腐蚀性能,最大 IGC 深度从 0 逐渐增加到 277  $\mu\text{m}$ 。PFZ 与基体的电位差是 IGC 速率加快的重要原因,而 PFZ 宽度对合金抗 IGC 性能没有明显影响。

### 参考文献(References):

- [1] REICH L, MURAYAMA M, HONO K. Evolution of  $\Omega$  phase in an Al-Cu-Mg-Ag alloy: A three-dimensional atom probe study[J]. *Acta Materialia*, 1998,46(17):6053-6062.
- [2] GUO S, LIU Z, BAI S, et al. Effect of rolling temperature on mechanical properties and corrosion resistance of Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022,897:163168.
- [3] 刘晓艳,王召朋,龙亮,等. Mg 与 Ag 含量对 Al-Cu-Mg-Ag 新型耐热铝合金晶间腐蚀性能的影响[J]. *材料工程*, 2016,44(9):68-75.  
LIU Xiaoyan, WANG Zhaopeng, LONG Liang, et al. Effects of Mg and Ag contents on intergranular corrosion property of Al-Cu-Mg-Ag new heat-resistant Al alloy[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016,44(9):68-75.
- [4] QI H, LIU X, LIANG S, et al. Mechanical properties and corrosion resistance of Al-Cu-Mg-Ag heat-resistant alloy modified by interrupted aging[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016,657:318-324.
- [5] CHEN J, LING K, DENG P, et al. Effect of Mg content on microstructure, mechanical properties and intergranular corrosion properties of Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. *Materials Today Communications*, 2023,34:105363.
- [6] 刘冠华,刘志义,柏松,等. 不同峰时效处理后 Al-Cu-Mg-Ag 合金的显微组织和晶间腐蚀性能[J]. *矿冶工程*, 2020,40(3):116-119.  
LIU Guanhua, LIU Zhiyi, BAI Song, et al. Microstructure and intergranular corrosion of Al-Cu-Mg-Ag alloy after different peak aging condition[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2020,40(3):116-119.

- [7] CHEN M C, WEN M C, CHIU Y C, et al. Effect of natural aging on the stress corrosion cracking behavior of A201-T7 aluminum alloy[J]. *Materials*, 2020,13(24):5631.
- [8] ALSHAMMARI T T, IJAZ M F, ALHARBI H F, et al. Effect of the Cu/Mg ratio on mechanical properties and corrosion resistance of wrought Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. *Crystals*, 2023,13(6):908.
- [9] 王鹏,刘冠华,刘志义. 固溶温度对 Al-Cu-Mg-Ag 合金显微组织与力学性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2019,39(6):115-119.  
WANG Peng, LIU Guanhua, LIU Zhiyi. Effect of solid-solution temperature on microstructure and mechanical properties of Al-Cu-Mg-Ag alloys[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2019,39(6):115-119.
- [10] TOTTEEN G E, MACKENZIE D S. *Handbook of aluminum*[M]. New York: Marcel Dekker, 2003.
- [11] WANG J, XIE J, LIU Z, et al. Effects of aging temperature on the mechanical properties and precipitation behavior of a pre-strained Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. *Metals and Materials International*, 2023,29:293-302.
- [12] GAZIZOV M, KAIBYSHEV R. Precipitation structure and strengthening mechanisms in an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017,702:29-40.
- [13] WANG Z, CHEN P, LI H, et al. The intergranular corrosion susceptibility of 2024 Al alloy during re-ageing after solution treating and cold-rolling[J]. *Corrosion Science*, 2017,114:156-168.
- [14] ZHANG H, NAN Y, GUO C, et al. Age hardening and intergranular corrosion behavior of new type Al-4.5Mg-0.6Zn-0.5Cu-xAg (wt%) alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022,910:164767.

引用本文:王吉祥,毛盼,柏松,等. 固溶时间对 Al-Cu-Mg-Ag 合金力学性能和晶间腐蚀性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2025,45(1):138-142.

WANG Jixiang, MAO Pan, BAI Song, et al. Effects of solution time on mechanical properties and intergranular corrosion resistance of Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2025,45(1):138-142.

(上接第 137 页)

- [15] 纪方力,任永志,李春霞,等. 共沉淀法制备镍钴锰三元前驱体工艺研究进展[J]. *中国锰业*, 2023,41(3):1-3.  
JI Fangli, REN Yongzhi, LI Chunxia, et al. Research progress in preparation of Ni-Co-Mn ternary precursors by coprecipitation[J]. *China Manganese Industry*, 2023,41(3):1-3.
- [16] 谭显艳,高旭光,张志平. NCM811 正极材料的高能量密度体系软包电池评价[J]. *电源技术*, 2023,47(3):294-297.  
TAN Xianyan, GAO Xuguang, ZHANG Zhiping. Evaluation of NCM811 cathode materials for pouch cell with high energy density[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2023,47(3):294-297.
- [17] 刘苏宁,李诺,丁剑,等. 晶种模板法共沉淀工艺制备 Ni-Co-Mn 三元材料前驱体[J]. *中国有色冶金*, 2022,51(1):1-7.  
LIU Suning, LI Nuo, DING Jian, et al. Preparation of Ni-Co-Mn ternary material precursors by eutectic template co-precipitation process[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2022,51(1):1-7.
- [18] 高策,张素良,吴志龙,等. 窄粒径高镍单晶三元前驱体的制备与研究[J]. *有色设备*, 2023,37(2):17-22.  
GAO Ce, ZHANG Suliang, WU Zhilong, et al. Preparation and re-

search of narrow particle size high nickel single crystal ternary precursor[J]. *Nonferrous Metallurgical Equipment*, 2023,37(2):17-22.

- [19] KOSHIKA Y, KANEDA H, YOSHIO S, et al. Precursor morphology control and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.35}\text{O}_2$  as a Li-ion battery positive electrode material[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022,5(7):8169-8177.
- [20] LU J, XU C, DOSE W, et al. Microstructures of layered Ni-rich cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2024,53(9):4707-4740.
- [22] YANG J, LIANG X, RYU H H, et al. Ni-rich layered cathodes for lithium-ion batteries: From challenges to the future[J]. *Energy Storage Materials*, 2023,63:102969.

引用本文:白立雄,贡浩天,甘柏瑶,等. 前驱体合成工艺对高镍三元正极材料性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2025,45(1):133-137.

BAI Lixiong, GONG Haotian, GAN Boyao, et al. Influence of precursor synthesis process on nickel-rich NCM cathodes[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2025,45(1):133-137.