# 固溶温度对 2A96 铝锂合金电化学腐蚀性能的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.01.008

阳建君 旷 焕	摘 要:为了寻求合适的固溶处理制度,采用电化学测试、金相组织观察、
陈天鸥 <sup>2</sup> 范才河 <sup>1</sup>	显微硬度测试等手段研究 2A96 铝锂合金的极化曲线、交流阻抗、开路电位
欧 玲 <sup>1</sup> 刘 丹 <sup>3</sup>	与腐蚀时间的关系及其金相组织和显微硬度。在T6态下,选取5个不同固
孙 斌 1 王博文 1	溶温度处理 2A96 铝锂合金,固溶处理时间均为 60 min。实验结果表明:固
1. 湖南工业大学	溶温度为510℃时,合金的自腐蚀电压最小,自腐蚀电流密度最大,即固溶
冶金与材料工程学院	温度为510℃时试样最容易被腐蚀,腐蚀速率也最快,此时开路电位随腐蚀
湖南 株洲 412007	时间的增加下降最快; 2A96 铝锂合金在不同固溶温度下的金相组织晶粒尺
2. 株洲时代新材料	寸都比较均匀,晶粒呈等轴状分布;固溶温度为540℃时,试样硬度最大,
科技股份有限公司 湖南 井淵 412008	达到 236.41 HV。
3 湖南华菱湖潭钢铁有限公司	关键词:固溶温度; 2A96 铝锂合金; 电化学; 金相组织; 显微硬度
科技开发中心	中图分类号: TG156.94   文献标志码: A
湖南 湘潭 411101	文章编号: 1674-7100(2020)01-0056-07
	引文格式: 阳建君, 旷 焕, 陈天鸥, 等. 固溶温度对 2A96 铝锂合金电化学
	腐蚀性能的影响 [J]. 包装学报, 2020, 12(1): 56-62.

# 1 研究背景

新型铝锂合金不仅具有低密度、高弹性模量、高 比强度和高比刚度的优点,同时还具有低疲劳裂纹扩 展速率、较好的高温及低温性能等特点,被认为是 航空航天最理想的结构材料之一<sup>[1]</sup>。我国生产的飞机 C919 的机身结构采用了铝锂合金。目前,通过添加 微合金化元素调控微观组织成为改善铝锂合金性能 的重要方向。研究表明:在Al-Cu-Li合金中同时添 加少量的 Mg 和 Ag,能够促进 T1 相(Al<sub>2</sub>CuLi)析出, 并有效抑制其长大,从而提高合金强度并改善耐热性 能;添加少量 Mn 元素可控制晶粒结构以及降低合金 各向异性<sup>11</sup>;添加少量 Zn 元素可产生固溶强化和时效强化作用,并能显著提高耐腐蚀性能<sup>[2]</sup>。通过均匀化手段消除合金元素枝晶偏析和非平衡共晶相是获得良好后续加工和服役性能的重要前提<sup>[5-8]</sup>,但是目前国内外还没有关于铝锂合金均匀化处理工艺研究的报道。

铝合金热处理是提高铝合金使用性能的一个重要途径,在合金生产和应用中至关重要。通过控制 铝合金热处理工艺参数,可改变合金组织析出相形 状、尺寸和分布,从而提高合金力学性能和耐腐蚀 性能<sup>[3]</sup>。固溶处理是指将合金加热到较高温度后保 温一定时间,使合金组织中的第二相通过高温扩散

收稿日期: 2019-12-09

- **基金项目:** 湖南省自然科学基金资助项目(2019JJ60068),株洲市科技计划基金资助项目(株科发【2019】45号(2019-026), 株科发【2017】68号(1)),湖南工业大学大学生创新创业训练计划基金资助项目(2019-127, 2019-128)
- 作者简介:阳建君(1985-),男,湖南衡阳人,湖南工业大学讲师,博士,主要研究方向为铝合金阳极氧化,金属激光熔覆, E-mail: 125841540@qq.com
- 通信作者:范才河(1976-),男,湖南邵阳人,湖南工业大学副教授,博士,主要研究方向为高强高韧铝合金,金属耐磨 材料,E-mail: 369581813 @qq.com

#### 阳建君,等

固溶温度对 2A96 铝锂合金电化学腐蚀性能的影响

充分溶解到合金基体中,然后快速冷却,得到过饱和固溶体的热处理工艺<sup>[3]</sup>。固溶处理是提高铝合金综合性能的常用方法,寻求合适的固溶处理制度是解决问题的关键<sup>[4]</sup>。

综上所述,本课题组拟采用 T6 工艺处理 2A96 铝锂合金,即固溶处理后进行时效,对 5 个固溶温 度 500,510,520,530,540 ℃下制备的铝锂合金试样 进行研磨、抛光、干燥之后,再进行腐蚀实验与分 析检测,测试铝锂合金的极化曲线、交流阻抗以及 开路电位,并分析其金相组织和显微硬度等,最后 得到最佳的固溶温度,以期为铝锂合金的固溶处理 制度提供参考。

# 2 实验部分

# 2.1 材料和仪器

超高强2A96铝锂合金,由西南铝业集团有限公司生产,其化学成分(质量分数,%)为: Al-3.81Cu-1.28Li-0.41Mg-0.42Ag-0.39Zn-0.28Mn-0.11Zr。

电火花线切割机床,DK7735型,上海振泉机电 科技有限公司;电化学工作站,CHI670E型,上海 辰华仪器公司;金相显微镜,DMC4500型,徕卡仪 器有限公司;显微硬度计,MTK1000A,莱元科学仪 器有限公司。

#### 2.2 实验方法

用线切割机将铝锂合金试样切割成大小为12 mm×12 mm×12 mm的正方形,在T6态下进行热处理,并采用5个不同固溶温度(500,510,520,530,540℃)进行时效处理。固溶处理后,采用电化学工作站测试极化曲线、交流阻抗和开路电位。试样经打磨抛光及阳极覆膜处理后,采用Leica金相显微镜进行金相组织观察,并通过LASEZ软件处理金相组织照片。最后,利用MTK1000A显微硬度计测试铝锂合金硬度。

# 3 实验结果及分析

## 3.1 不同温度下极化曲线分析

极化曲线是表征腐蚀过程的电极电位和电流密度之间的关系曲线<sup>[9]</sup>。极化曲线测试介质是质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液。图 1 是固溶温度分别为 500, 510, 520, 530, 540 ℃铝锂合金的极化曲线。由图 1 可以看出,固溶处理温度为 500 ℃时,随着自腐蚀电位

的增加,电流密度先是急剧减小,当自腐蚀电位增加到-0.875 V左右时,自腐蚀电流密度达到最小值,约为3.63×10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>;之后,极化电流密度随着极化电位的增加而急剧增加,当极化电位增加到-0.75 V左右时,电流密度出现了一个小平台,出现此平台的原因可能是在腐蚀过程中产生了非致密的氧化物或者钝化膜;此后电流密度随着极化电位的增加缓慢上升,当电极电位增加到-0.6 V时,电流密度又呈下降趋势。



#### 图 1 不同固溶温度的 2A96 铝锂合金的极化曲线图 Fig. 1 Polarization curves of 2A96 Al-Li alloy at different solution temperatures

将图1极化曲线进行拟合处理,得到拟合数据, 如表1所示。由表可知, 2A96 铝锂合金在 T6 态 不同固溶温度下的自腐蚀电位 Ecorr 从低到高依次为  $E_{\text{corr 510 } \odot} < E_{\text{corr 520 } \odot} < E_{\text{corr 520 } \odot} < E_{\text{corr 530 } \odot}$ ,即铝 锂合金在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中, 固溶温 度为 510 ℃时铝锂合金自腐蚀倾向最大,自腐蚀电 位达到-0.883 V; 固溶温度为530℃时, 铝锂合金 自腐蚀电位最小,自腐蚀电位为-0.787 V。此结果 验证了电化学腐蚀反应的热力学原理: 自腐蚀电位 越负,试样越容易被腐蚀<sup>[10]</sup>。固溶温度为510℃时 自电流密度最大,自电流密度为 $1.51 \times 10^{-6}$  A·cm<sup>-2</sup>, 极化电阻率最小,极化电阻率为17257Ω·cm<sup>2</sup>,可 见 2A96 铝锂合金在固溶温度为 510 ℃时腐蚀速率 最高。综合以上分析可以得到, 2A96 铝锂合金在 T6态,固溶温度为510℃时,自腐蚀电位最负,自 腐蚀电流密度最大,即固溶温度 510 ℃下, 2A96 铝 锂合金的腐蚀倾向最大,腐蚀速率最高。此结果验 证了电化学腐蚀反应的动力学原理,即自腐蚀电流 密度大小能反应腐蚀速率的快慢,极化电流密度越 大,对应的腐蚀速率越快,越有利于腐蚀反应的进 行[10]。

■ 包 装 学 报 PACKAGING JOURNAL

2020 年 第 12 卷 第 1 期 Vol. 12 No. 1 Jan. 2020

#### 表 1 2A96 铝锂合金极化曲线拟合参数

 Table 1
 2A96 Al-Li alloy polarization curve

fitting parameters

固溶温度 /℃	$E_{\rm corr}$ /V	$I_{\rm corr}$ / (A·cm <sup>-2</sup> )	$R_{\rm p}$ / ( $\Omega \cdot {\rm cm}^2$ )
500	-0.875	$3.63 \times 10^{-7}$	71 789.035
510	-0.883	$1.51 \times 10^{-6}$	17 257.440
520	-0.798	$1.35 \times 10^{-6}$	193 573.150
530	-0.787	$9.34 \times 10^{-8}$	279 350.100
540	-0.865	$3.75 \times 10^{-7}$	69 643.630

# 3.2 不同阶段下极化曲线分析

为了分析电化学腐蚀过程中同一固溶温度下不 同阶段的腐蚀性能,测试了不同腐蚀阶段的极化曲 线,如图2所示。







2A96 Al-Li alloy at different solution temperatures

由图 2 可知,2A96 铝锂合金的电化学腐蚀不同 阶段的极化曲线形状大体一致,电流密度随极化电位 的变化规律大体相同;随着时间的推移,自腐蚀电流 密度略有增大,极化电位稍有降低,出现这种现象的 原因是随着时间的推移,腐蚀程度逐渐加深,试样表 面会出现一些腐蚀产物,腐蚀产物更有利于电化学腐 蚀反应的进行。

为分析同一温度不同阶段的极化曲线变化规 律,将固溶温度为530℃时试样的极化曲线电化 学数据进行拟合,拟合数据如表2所示。由表2可 知,腐蚀初期的自腐蚀电位最大即-0.787 V,自腐 蚀电流密度最小即9.34×10<sup>-8</sup> A·cm<sup>-2</sup>,极化电阻率 最大即279 350.100 Ω·cm<sup>-2</sup>,而腐蚀末期的自腐蚀电 位最小即-0.869 V,自腐蚀电流密度最大即2.78× 10<sup>-7</sup> A·cm<sup>-2</sup>,极化电阻率最小即93 799.65 Ω·cm<sup>-2</sup>,可 见随着腐蚀的进行,试样的自腐蚀电位负值越多,自 腐蚀电流密度越大,极化电阻率越小。根据电化学腐 蚀反应的热力学原理和动力学原理,自腐蚀电流密度 越大,极化电阻率越小,导致发生腐蚀反应的阻力变 小,更有利于腐蚀反应的进行。综上所述,同一固溶 温度下,末期阶段的腐蚀速率要高于其它两个阶段。

> 表 2 固溶温度为 530 ℃时 2A96 铝锂合金 极化曲线的拟合电化学参数

Table 2Fitting electrochemical parameters ofpolarization curve of 2A96 Al-Li alloy at 530 °C

阶段	$E_{\rm corr}/{ m V}$	$I_{\rm conr}/({\rm A\cdot cm^{-2}})$	$R_{\rm p}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$
初期	-0.787	$9.34 \times 10^{-8}$	279 350.100
中期	-0.841	$1.57 \times 10^{-7}$	166 317.950
末期	-0.869	$2.78 \times 10^{-7}$	93 799.650

# 3.3 交流阻抗分析

交流阻抗技术是一种动态测量技术,即在电极反应过程中对每一个子过程进行调整,以达到新的常态过程<sup>[11]</sup>。图 3a 是 2A96 铝锂合金在固溶温度为 500, 510, 520 ℃的交流阻抗谱,图 3b 是 2A96 铝锂合金在固溶温度为 520, 530, 540 ℃的交流阻抗谱。





由图 3 可以看出,交流阻抗谱的图形大体是一个 下压的半圆形,随着实验中电极极化电压的逐渐减小, 半圆形越变越大,这说明随着时间增加,电极的阻抗 逐渐增大,覆盖在电极表面的膜越来越厚。成膜电位 越高,则容抗半圆的直径越小<sup>[12]</sup>。固溶温度为 510 ℃ 时,半圆形的弧度最小,这说明极化电阻率最小,所 以该温度下的自腐蚀电流密度最大,可知 2A96 铝锂 合金在固溶温度为 510 ℃时的腐蚀速率最高。

#### 3.4 开路电位分析

图 4 为不同固溶温度下开路电位与腐蚀时间的变 化关系图。



solution temperatures

由图 4 可以看出,不同固溶温度下起始和末期的 开路电位不尽相同,但整体变化趋势都是开路电位随 着腐蚀时间的延长而下降,在每个小段腐蚀时间中开 路电位出现上下波动,但波动幅度不大<sup>[13]</sup>。固溶温 度为 500 ℃时,起始开路电位不高,腐蚀时间初期, 开路电位的上下波动比较剧烈,中期开路电位的波动 比较平缓,末期开路电位呈水平变化趋势。与固溶温 度为 520 ℃相比,固溶温度为 510 ℃时开路电位的下 降速率更大,每个小段腐蚀时间的开路电位波动不明 显,末期开路电位明显低于固溶温度为 520 ℃时的开

# 包装学报 PACKAGING JOURNAL 2020年第12卷第1期Vol.12No.1Jan. 2020

路电位。固溶温度为 530 ℃时,开路电位从腐蚀时间 约为180s时开始骤降,之后缓慢下降,固溶温度为 520 ℃时开路电位从初期到末期一直高于固溶温度为 540 ℃时的开路电位,但两者电位随腐蚀时间的变化 趋势大体一致。可见,在固溶温度为510℃的条件下, 随腐蚀时间的延长, 2A96 铝锂合金的开路电压下降 速率最大。





#### 3.5 金相组织观察

利用 LAS EZ 软件处理 2A96 铝锂合金在 T6 态 固溶温度为510℃下的轧制面的金相照片,如图5 所示。从图 5 可以看出, 大部分的晶粒呈现等轴状, 并且晶粒大小不一致,分布也比较杂乱,由此推测 2A96 铝锂合金可能发生了再结晶。



a)50倍



c)200倍



2A96 铝锂合金在电化学工作站进行电化学腐蚀 后,继续研磨、抛光,至试样表面无划痕、镜面光亮, 最后利用徕卡电镜得到金相照片。图 6 是 T6 态不同 固溶温度下显微镜放大 200 倍的金相组织图。由图 6

可以看出,不同温度下的晶粒均呈等轴状,晶界比较 清晰,不存在树枝晶,但晶粒尺寸较小,分布不均; 在 T6 态下固溶温度为 540 ℃时 2A96 铝锂合金的晶 粒最大。



a) 固溶温度 500 ℃



b) 固溶温度 510 ℃



c)固溶温度 520 ℃



d) 固溶温度 530 ℃



e) 固溶温度 540 ℃

图 6 不同固溶温度下 2A96 铝锂合金金相图

## Fig. 6 The microstructure of 2A96 Al-Li alloy at different solution treatment temperatures

3.6 硬度测试

取出利用徕卡电镜得到的金相组织试样,用砂纸

进一步研磨抛光, 使试样表面达到无痕镜面要求, 再 通过 MTK1000A 显微硬度计进行硬度测试, 每个测 阳建君,等

固溶温度对 2A96 铝锂合金电化学腐蚀性能的影响

试数据点即每个固溶温度取前后5个测试值,并计算 其平均值,如表3所示。将不同固溶温度下试样的硬 度平均值绘制成柱状图,如图7所示。

表 3 不同固溶温度下 2A96 铝锂合金的硬度

 
 Table 3
 Hardness of 2A96 aluminum-lithium alloy at different solution temperatures
 HV



## 图 7 不同固溶温度下 2A96 铝锂合金的硬度 Fig. 7 Hardness of 2A96 Al-Li alloy at different solution temperatures

由图 7 可知, T6 态下固溶温度为 500~540 ℃时, 试样的硬度值随固溶温度的升高而增加,且上升速 率越来越快;固溶温度为 500 ℃时,硬度值为 196.83 HV,固溶温度为 540 ℃时硬度值上升到 236.41 HV。可见,固溶温度为 540 ℃时, 2A96 铝锂合金的 硬度最大。

# 4 结论

 1)在电化学腐蚀测试中,固溶温度为530℃时 自腐蚀电位最高,为-0.787 V,自腐蚀电流密度最小, 为9.34×10<sup>-8</sup>A·cm<sup>-2</sup>,极化电阻率最大,为27935
 Ω·cm<sup>-2</sup>,此时2A96 Al-Li 合金耐腐蚀性能最佳。

2)不同固溶处理温度下的轧制面金相图片显示, 大部分的晶粒呈现等轴状,晶粒大小不一,分布比较 杂乱,推测合金可能发生了再结晶。

3)2A96铝合金的硬度随固溶温度的升高而增加。 固溶温度为540℃时,2A96铝锂合金的硬度最大, 为236.41 HV,530℃时,2A96铝锂合金的硬度次之。

4)综合分析 2A96 铝合金的耐腐蚀性能和力学

性能,固溶温度为 530 ℃时,2A96 铝锂合金性综合性能最佳。

#### 参考文献:

- 郑子樵,李劲风,陈志国,等. 铝锂合金的合金化与 微观组织演化 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 2337-2351.
   ZHENG Ziqiao, LI Jinfeng, CHEN Zhiguo, et al. Alloying and Microstructural Evolution of Al-Li Alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2337-2351.
- [2] KERTZ J E, GOUMA P I, BUCHHEIT R G. Localized Corrosion Susceptibility of Al-Li-Cu-Mg-Zn Alloy AF/ C458 Due to Interrupted Quenching from Solutionizing Temperature[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(10): 2561–2573.
- [3] 李 虎. 7A04 铝合金二级应力时效的力学及耐腐蚀性能研究 [D]. 成都:西南交通大学,2018.
   LI Hu. Research on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of 7A04 Aluminum Alloy with Two-Stage Stress-Aging[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2018.
- [4] 阮大鹏,刘桐源,杨 林,等.固溶处理对 Al-4.2Zn-1.3Mg 合金耐腐蚀性能的影响 [J]. 材料保护,2018,51(4):55-59.

RUAN Dapeng, LIU Tongyuan, YANG Lin, et al. Effect of Solid Solution Treatments on Corrosion Resistance of Al-4.2Zn-1.3Mg Alloy[J]. Materials Protection, 2018, 51(4): 55-59.

- [5] 李振亮,岳松波,刘 飞,等.喷射沉积含 Nd 镁合 金挤压坯中第二相孪生与 LPSO 结构相形成 [J].稀有 金属材料与工程,2019,48(11):3721-3726. LI Zhenliang, YUE Songbo, LIU Fei, et al. Twinning of Second Phase and Formation of LPSO Structure in Extruded Billets of Nd-Contained Magnesium Alloy by Spray Deposition[J].2019,48(11):3721-3726.
- [6] 李振亮,任慧平,金自力,等.喷射沉积 2%Nd 镁合金热变形过程组织演变 [J].稀有金属材料与程,2014,43(11):2728-2831.
  LI Zhenliang, REN Huiping, JIN Zili, et al. Microstructure Evolution of Spray-Deposited Magnesium Alloys Containing 2%Nd during Hot Deformation[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(11): 2728-2831.
- [7] 何立子,陈彦博,崔建忠.均匀化对 Al-Mg-Si-Cu 合金组织和性能的影响[J].稀有金属材料与工程, 2008, 37(9): 1637-1641.
   HE Lizi, CHEN Yanbo, CUI Jianzhong. Effect of

包装学报 PACKAGING JOURNAL 2020 年第12 卷第1 期 Vol. 12 No. 1 Jan. 2020

Homogenization on the Microstructures and Properties of Al-Mg-Si-Cu Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(9): 1637–1641.

- [8] 何立子,李谢华,张海涛,等.均匀化对新型 Al-Mg-Mn(Er)合金组织性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2010,39(1):107-112.
  HE Lizi, LI Xiehua, ZHANG Haitao, et al. Effect of Homogenization on Microstructures and Properties of New Type Al-Mg-Mn(Er) Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(1): 107-112.
- [9] 王贵会. 喷射成形 7055 铝合金应力腐蚀与电化学腐蚀 性能研究 [D]. 镇江: 江苏科技大学, 2012.
  WANG Guihui. Study on Stress Corrosion Property and Electrochemical Corrosion Property of Spray Forming 7055 Aluminum Alloy[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2012.
- [10] 易丹青,陈丽勇,刘会群,等.硬质合金电化学腐蚀
   行为的研究进展[J].硬质合金,2012,29(4):239-241.

YI Danqing, CHEN Liyong, LIU Huiqun, et al.

Research Progress on Electrochemical Corrosion Behaviour of Cemented Carbide[J]. Cemented Carbide, 2012, 29(4): 239–241.

- [11] 贾睿程. 铝合金 AA2024、AA6061 和 AA7075 电化学 腐蚀行为 [D]. 包头:内蒙古科技大学,2012.
  JIA Ruicheng. Electrochemical Corrosion Behavior of Aluminum Alloys AA2024, AA6061 and AA7075[D]. Baotou: Inner Mogolia University of Science & Technology, 2012.
- [12] 吴吉霞.金属钛的腐蚀电化学研究 [D]. 曲阜:曲阜师范大学,2008.
  WU Jixia. Study on Corrosion Electrochemical Properties of Titanium[D]. Qufu: Qufu Normal University, 2008.
- [13] 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.

(责任编辑:邓彬)

# Effects of Solution Temperature on Electrochemical Corrosion Behavior of 2A96 Al-Li Alloy

YANG Jianjun<sup>1</sup>, KUANG Huan<sup>1</sup>, CHEN Tian' ou<sup>2</sup>, FAN Caihe<sup>1</sup>, OU Ling<sup>1</sup>, LIU Dan<sup>3</sup>, SUN Bin<sup>1</sup>, WANG Bowen<sup>1</sup> (1. College of Metallurgy and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412008, China;

3. The Technological Center of Xiangtan Iron Steel Co., Ltd., Xiangtan Hunan 411101, China)

**Abstract:** In order to find a suitable solution treatment, the polarization curve, AC impedance, open circuit potential and corrosion time of 2A96 Al-Li alloy were studied by means of electrochemical method, microstructure and microhardness. In T6 state, 2A96 Al-Li alloy was treated at 5 different solution temperatures for 60min. The experimental results showed that the corrosion voltage of the alloy was the minimum with the corrosion current density being the greatest when the solution temperature was 510  $\,^{\circ}$ C, indicating the alloy was most vulnerable to corrosion, while the corrosion rate was the fastest at 510  $\,^{\circ}$ C, and the open circuit potential decreased most rapidly with the increase of corrosion time. The grain size and microstructure of 2A96 Al-Li alloy were uniform at different solution temperatures, with the grain distribution being equiaxial. The hardness of the alloy reached 236.41 HV when the solution temperature was 540  $\,^{\circ}$ C.

Keywords: solution temperature; 2A96 Al-Li alloy; electrochemical; microstructure; microhardness