

Al-0.7Mg-0.6Si-xFe合金在富氧环境下的 腐蚀行为

高宝杰¹, 孙琳^{1*}, 邓运来²

¹中车青岛四方机车车辆股份有限公司, 山东 青岛

²中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙

Email: sunlin@cqsf.com

收稿日期: 2020年12月24日; 录用日期: 2021年1月13日; 发布日期: 2021年2月9日

摘要

本文以添加0.1~0.3 wt.% Fe含量的Al-0.7Mg-0.6Si合金为对象, 研究了不同Fe含量Al-0.7Mg-0.6Si合金在富氧溶液(57g NaCl + 10ml H₂O₂/L的腐蚀溶液)中的腐蚀行为, 通过扫描电镜表征了浸泡腐蚀后样品表面的腐蚀形貌和腐蚀产物, 在金相显微镜下表征了晶间腐蚀的截面深度, 并与恒应力腐蚀后材料屈服强度的损失情况对比。结果表明, 添加不同Fe含量的Al-0.7Mg-0.6Si合金材料的应力腐蚀性能存在差异。在富氧腐蚀环境中, Fe含量0.1 wt.%、0.2 wt.%、0.4 wt.%合金的腐蚀速率分别为: $3.11 \times 10^{-4} \text{ mm}\cdot\text{A}^{-1}$ 、 $3.68 \times 10^{-4} \text{ mm}\cdot\text{A}^{-1}$ 、 $4.24 \times 10^{-4} \text{ mm}\cdot\text{A}^{-1}$; 在富氧腐蚀环境中进行应力腐蚀实验, Al-0.7Mg-0.6Si合金强度与断后伸长率的损失随着合金内Fe元素含量的提高而提高, 应力腐蚀性能变差。随着微量元素Fe含量的提高, Al-0.7Mg-0.6Si合金内的AlFeSi相数量逐渐增多, 并会使得合金材料的应力腐蚀性能变差。

关键词

Al-Mg-Si铝合金, Fe含量, 腐蚀性能, 微观组织

The Corrosion Behavior of Al-0.7Mg-0.6Si-xFe alloys in Oxygen-Enriched Environment

Baojie Gao¹, Lin Sun^{1*}, Yunlai Deng²

¹National Engineering Research Center for High-Speed EMU, CRRC Qingdao Sifang Co., Ltd., Qingdao Shandong

²School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha Hunan

Email: sunlin@cqsf.com

Received: Dec. 24th, 2020; accepted: Jan. 13th, 2021; published: Feb. 9th, 2021

*通讯作者。

Abstract

In this paper, Al-0.7Mg-0.6Si alloy with 0.1~0.3wt.% Fe was used as the research object. The Al-0.7Mg-0.6Si alloy with different Fe content was studied in oxygen enriched solution (57 g NaCl + 10 ml H₂O₂/L). The corrosion morphology and corrosion products of the sample surface after immersion corrosion were characterized by scanning electron microscopy (SEM), and the cross-section depth of intergranular corrosion was characterized by metallographic microscope, and the yield strength loss of materials after constant stress corrosion was compared. The results show that the stress corrosion resistance of Al-0.7Mg-0.6Si alloy with different Fe content is different. The results show that the corrosion rates of 0.1 wt.%, 0.2 wt.%, 0.4 wt.%, are $3.11 \times 10^{-4} \text{ mm}\cdot\text{A}^{-1}$, $3.68 \times 10^{-4} \text{ mm}\cdot\text{A}^{-1}$ and $4.24 \times 10^{-4} \text{ mm}\cdot\text{A}^{-1}$, respectively. The stress corrosion tests in oxygen enriched environment show that the loss of strength and elongation after fracture of Al-0.7Mg-0.6Si alloy increase with the increase of Fe content in the alloy, and the stress corrosion resistance becomes worse. With the increase of trace element Fe content, the amount of AlFeSi phase in Al-0.7Mg-0.6Si alloy increases gradually, and the stress corrosion resistance of the alloy becomes worse.

Keywords

Al-Mg-Si alloys, Fe Additions, Corrosion Properties, Microstructures

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

Al-Mg-Si 系铝合金力学性能较高, 可加工性能优异, 耐腐蚀性能较强, 已广泛应用于汽车车身板, 幕墙等民用行业[1] [2]。因其可时效强化的特点, 同时具有优异的可焊接性, 符合轨道交通对材料性能的使用要求, 6005A, 6082 等中高强 Al-Mg-Si 合金得到越来越多的关注。但该合金容易发生较快的时效响应进而影响其腐蚀性能, 使其应用受到挑战[3]。Fe 元素在 Al 合金中常被视为杂质元素, 形成的 FeAl₃ 和 AlFeSi 等化合物容易引起强度下降, 点腐蚀严重。当合金中同时存在 Fe 和 Si 元素时, 容易形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiAl}_8$ 相, 而当 Si 过剩量大于 Fe 时, 形成 FeSiAl₅ 相[4]。这些含 Fe 相在一定程度上能抑制晶粒的生长, 但其对腐蚀性能的影响关注较少, 尤其是模拟复杂服役环境的富氧环境。

有关 Al-Mg-Si 合金的研究主要是 Cu 含量[5], Mg/Si 比[6], Zn 含量[7] [8], 以及 Cu-Zn 混合添加的影响[9] [10] [11]及其时效热处理工艺的改进[7] [8] [9] [10] [11], 如何优化微量元素的添加以使其与过量的 Si 反应形成有利于提高合金性能的第二相更是研究的前沿。目前已有大量研究表明, 添加微量 Cu、Mn、Cr 等元素能有效改善 Al-Mg-Si 合金的组织与性能, 但是熔炼过程中引入的微量 Fe 对 Al-Mg-Si 合金的组织与性能的影响关注较少。本论文研究不同 Fe 含量的 Al-0.7Mg-0.6Si 合金在富氧环境下的腐蚀行为, 探明 Fe 元素对微观组织与耐腐蚀性能的影响规律, 为 6 系铝合金材料的生产及加工提供理论基础。

2. 实验材料及方法

实验材料为丛林铝业公司提供的 Fe 元素含量不同的 Al-0.7Mg-0.6Si 合金型材, 分别为 0.1 wt.%、0.2

wt.%与0.3 wt.%的Fe含量。表1为合金的主要化学成分(质量分数,%)。除了Fe含量的区别外,其它化学元素含量基本相同。

Table 1. The chemical composition of Al-0.7Mg-0.6Si alloy (mass fraction/%)

表 1. Al-0.7Mg-0.6Si-xFe 合金化学成分(质量分数/%)

Number	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ti	Al
1	0.61	0.11	0.0053	0.020	0.67	0.0014	0.024	Bal.
2	0.60	0.19	0.0055	0.019	0.68	0.0013	0.025	Bal.
3	0.60	0.31	0.0052	0.019	0.69	0.0013	0.024	Bal.

材料的扫描电镜照片表征参照国标 GB/T3246.1-2012 执行,将样品进行粗磨、细磨、机械抛光后,参考 GB/T23414-2009 采用 ZEISS MA10 扫描电子显微镜对 Al-Mg-Si 合金材料的微观组织进行检测分析;结合 GT/T17359-2012 运用 OxfordEDS 型能谱仪对 Al-Mg-Si 合金材料及断口的第二相粒子进行能谱分析,测定其化学组成。Al-0.7Mg-0.6Si 合金型材的室温拉伸试样尺寸一方面参考国标 GB/T 228.1-2010。室温拉伸试验在 DDL100 电子万能材料试验机,实验过程中拉伸速率为 2 mm/min,相当于 3.3×10^{-2} mm/s,实验温度为室温($25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$)。使用引伸计在拉伸试验过程中测量屈服点。每组材料取 3 个平行试样。应力腐蚀拉伸试验参照国标 GB/T15970.6-2007 进行,取样沿 Al-0.7Mg-0.6Si 合金型材的加工方向进行,试样厚度为 3 mm,每种材料选取 4 组样作为平行样,实验分别在富氧腐蚀介质(57g NaCl + 10 ml H₂O₂/L 的腐蚀溶液)中进行,每组材料取 3 个平行试样。实验温度控制在 25°C,加载应力为 150 MPa。在恒应力拉伸试验机上进行应力腐蚀实验。电化学试验参照国家标准 GB/T24196-2009,并在 Multi Autolab M204 电化学工作站进行。试样尺寸为 10 × 10 × 3.5 mm,试样电化学测试面积为 1 cm²,试验前用导线连接试样,并在镶样时将其他 5 个非实验面密封。试验面(轧制表面)经打磨抛光后,用丙酮清洗干净。试样的电化学测试采取三电极体系,试样本身为工作电极,Pt 片电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。电化学测试介质为质量分数 3.5 wt.% NaCl 溶液,试验测试试样的极化曲线,开路电位的测量时间为 600 s,极化曲线测试中的扫描电位范围为-1.3~0 V,扫描速度为 1 mV/s,实验温度为 25°C。

3. 结果与讨论

3.1. 在富氧溶液中合金微观形貌的变化

图 1 为不同 Fe 含量的 Al-0.7Mg-0.6Si 合金在富氧腐蚀溶液中进行恒载荷腐蚀实验 10 天时试样表面的腐蚀形貌。由图 1 可以看出,在富氧溶液中,腐蚀会优先在合金晶界处腐蚀,从图中可明显观察到腐蚀出的晶界。晶界的腐蚀会降低合金晶粒间的结合力,随着腐蚀时间的增长还会使得晶粒变得容易脱落,从而使得在局部区域材料脆性增大,使得合金整体塑性下降。从图中可观察到随着合金内 Fe 元素含量的提高,实验合金试样表面腐蚀出的晶界数量逐渐增多。将 SEM 图片放大至 500 倍后观察,可在合金晶界上、晶粒内以及大的腐蚀坑中观察到大量因第二相产生的细小的腐蚀坑,对其进行 EDS 能谱分析后得到表 2。由表 2 可知,腐蚀坑中残留第二相为 AlFeSi 相。在富氧溶液中合金沿晶界的腐蚀会对合金的强度产生小幅的影响,并会明显降低材料塑性,其中,合金试样表面腐蚀随着合金内 Fe 含量的提高而变得更严重,合金应力腐蚀性能变差。

图 2 为通过金相显微镜所观察到的在富氧溶液中实验合金进行恒载荷腐蚀实验 10 天时的恒载荷腐蚀深度情况。

由图 2 可知, Fe 含量 0.1 wt.% 的合金试样(图 2(a))最大腐蚀深度为 35.5 μm , Fe 含量 0.2 wt.% 的合金试样(图 2(b))最大腐蚀深度为 51.8 μm , Fe 含量 0.4 wt.% 的合金试样(图 2(c))最大腐蚀深度为 87.5 μm 。随着 Fe 元素含量的提高, 合金的最大应力腐蚀深度逐渐变深。

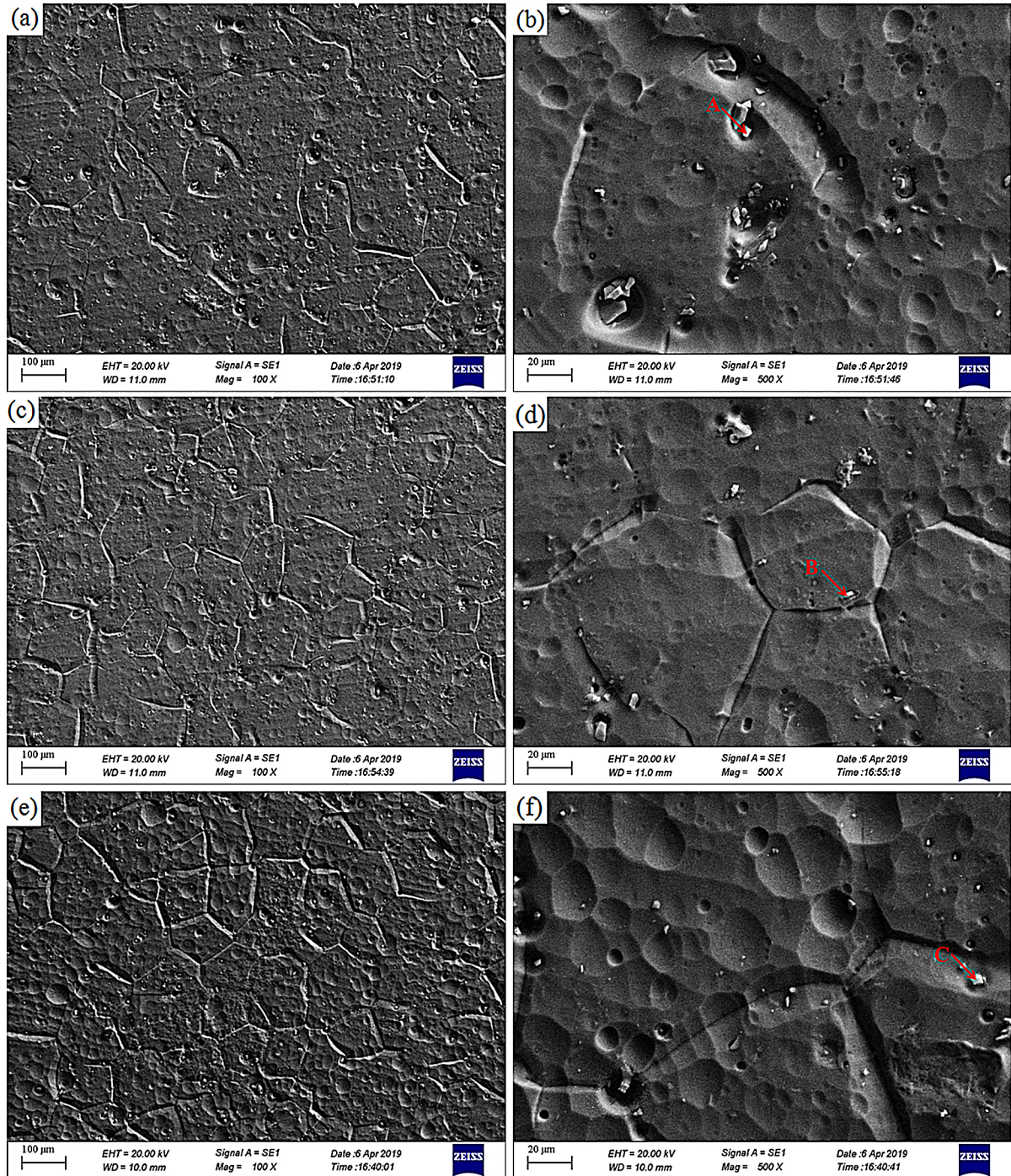
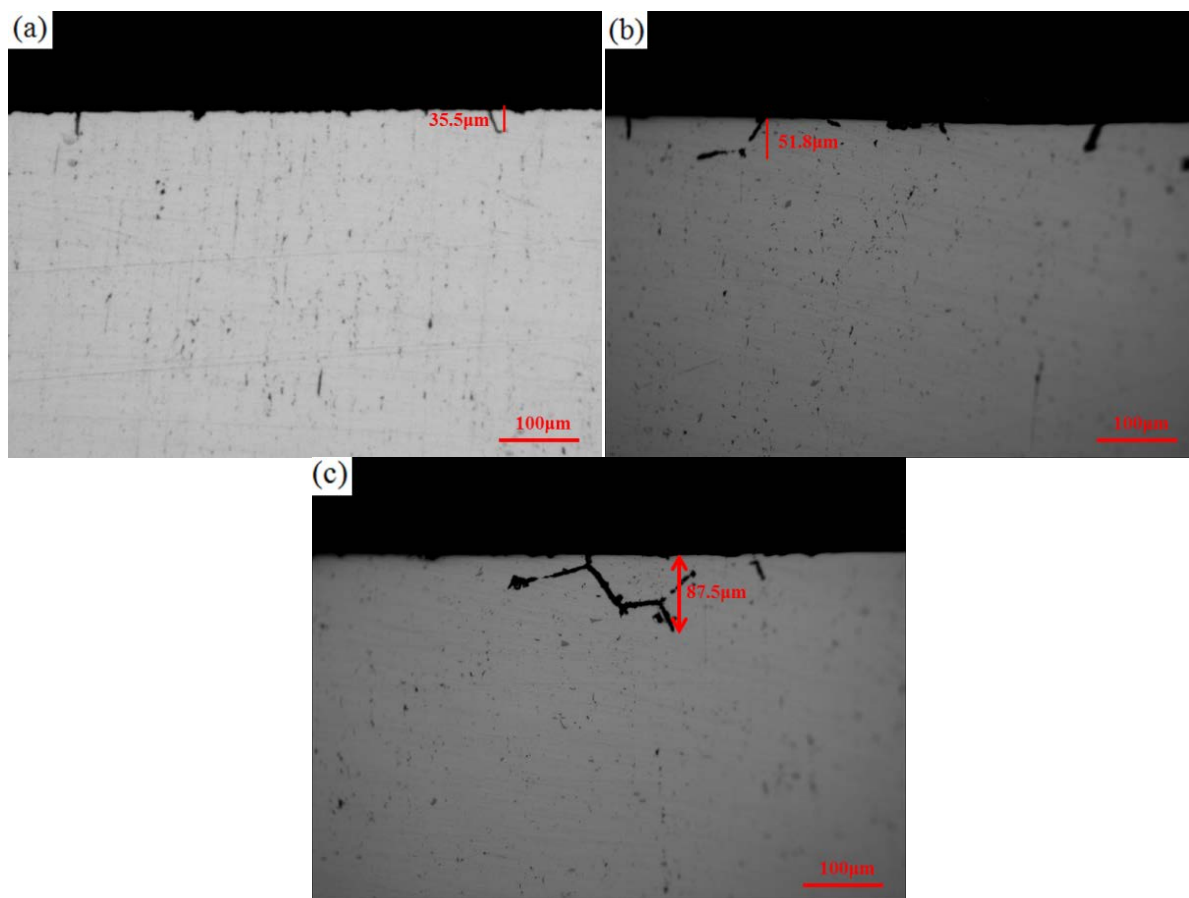


Figure 1. Corrosion's morphology of Al-0.7Mg-0.6Si alloys in Oxygen enriched solution with 10 d 150 MPa: (a) (b) 0.1 wt.% Fe (c) (d) 0.2 wt.% Fe (e) (f) 0.4 wt.% Fe

图 1. 10 天 150 MPa 条件下在富氧溶液下 Al-0.7Mg-0.6Si 合金的表面腐蚀坑形貌: (a) (b) 0.1 wt.% Fe (c) (d) 0.2 wt.% Fe (e) (f) 0.4 wt.% Fe

Table 2. EDS analysis results of Second phase in Figure 4~5(b), (d), (f)**表 2.** 图 4~5(b)、(d)、(f)腐蚀坑内残留第二相 EDS 分析结果

Position	Mass fraction/%				Matrix
	Mg	Al	Si	Fe	
A	--	65.06	11.34	23.60	Correction
B	--	68.02	14.18	17.90	Correction
C	0.34	66.86	12.07	20.73	Correction

**Figure 2.** Corrosion depth of Al-0.7Mg-0.6Si alloys in Oxygen enriched solution with 10 d 150 MPa: (a) 0.1 wt.%Fe (b) 0.2 wt.%Fe (c) 0.4 wt.%Fe**图 2.** 10 天 150 MPa 条件下在富氧溶液下 Al-0.7Mg-0.6Si 合金的腐蚀深度:(a) 0.1 wt.%Fe (b) 0.2 wt.%Fe (c) 0.4 wt.%Fe

3.2. 在富氧溶液中合金性能的变化

表 3 为不同 Fe 含量的 Al-0.7Mg-0.6Si 合金在富氧溶液(57 g NaCl + 10 ml H₂O₂/L 的腐蚀溶液)中进行恒载荷腐蚀实验后试样的剩余强度情况。将表 3 中的合金剩余强度数据进行整理得到图 3 所示的合金恒载荷腐蚀剩余强度的变化图。由表 3 与图 3(a)可以看出, 实验合金试样在加载载荷为 150 MPa 时, 材料经过恒载荷腐蚀实验后, 其抗拉强度随实验时间的增加均出现小幅的下降, 即合金材料发生了轻微的应力腐蚀。其中, 抗拉强度损失最大的为 Fe 含量 0.4 wt.% 的合金加载 10 天的试样, 抗拉强度损失为 10.57 MPa, 相当于初始抗拉强度的 3.6%。由表 3 可以看出, 随着 Fe 元素含量的提高, 合金的剩余强度损失程度有所提升。故在富氧溶液中, 合金发生较轻的应力腐蚀, 且随着合金内 Fe 元素含量的提升, 合金的

应力腐蚀性能下降。由表 3 与图 3(c)可知, 进行应力腐蚀的试样相较于仅进行化学腐蚀(未加应力)的试样强度损失更大, 相差在 1.5%~2.3%之间。仅进行腐蚀的试样抗拉强度损失很小, 在 1.1%~1.4%之间。实验合金在富氧溶液中的化学腐蚀性能优异。

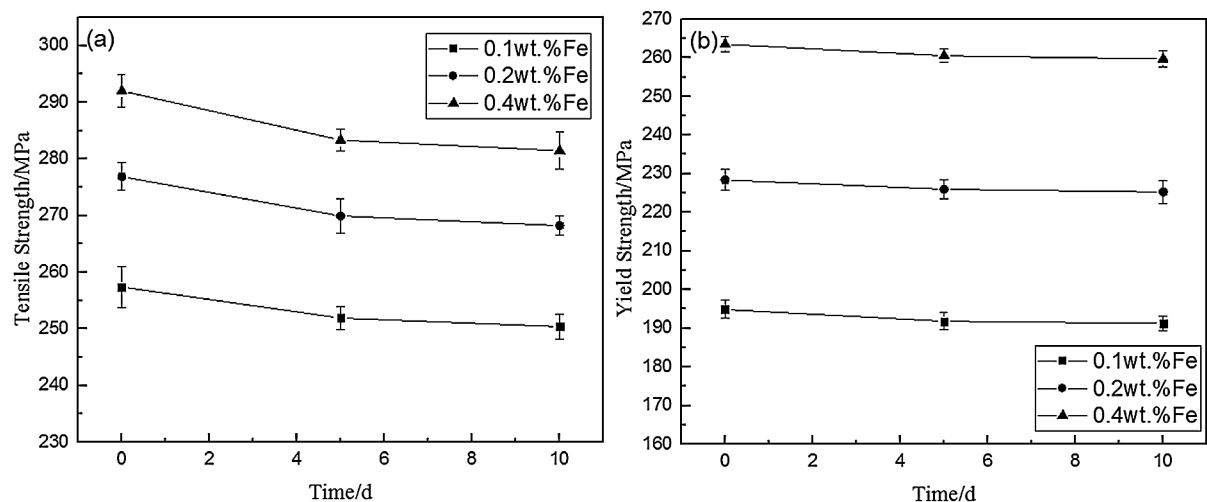
表 4 为实验合金在富氧溶液中进行恒载荷腐蚀实验后试样的断后伸长率情况表。试样加载时长与加载载荷信息见表 4 中。图 4 为根据表 4 中合金断后伸长率情况所绘制出的反映合金断后伸长率情况的变化图。由表 4 与图 4(a)可以看出, 实验合金试样在经过恒载荷腐蚀实验后, 材料断后伸长率有明显的下降。

实验 5 天时, Fe 含量 0.1 wt.%、0.2 wt.%、0.4 wt.% 合金断后伸长率分别为 13.3%、10.4%与 7.5%, 相比未实验试样断后伸长率分别下降了 12.4%、16.0%与 20.8%; 实验 10 天时, Fe 含量 0.1 wt.%、0.2 wt.%、0.4 wt.% 合金断后伸长率分别为 12.7%、9.8%与 6.8%, 相比未实验试样断后伸长率分别下降了 16.1%、21.5%与 28.5%。合金在富氧溶液中进行应力腐蚀后, 材料强度仅发生小幅下降, 但材料塑性发生明显的下降, 其中随着合金内 Fe 元素含量的提高, 合金试样的断后伸长率损失变大, 故合金的塑性也发生下降。由表 4 与图 4(b)可知, 未加载应力仅进行化学腐蚀的试样断后伸长率相对于未实验试样断后伸长率下降了 3.4%~5.4%, 其中 Fe 含量 0.4 wt.% 的合金下降最多。故化学腐蚀实验试样塑性仅发生小幅下降, 且明显优于应力腐蚀实验试样。

Table 3. Constant load corrosion's residual strength of Al-0.7Mg-0.6Si alloys in Oxygen enriched solution

表 3. 富氧溶液下 Al-0.7Mg-0.6Si 合金恒载荷腐蚀剩余强度

Fe 元素含量(wt.%)	加载时长/d	加载载荷/MPa	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	抗拉强度损失/%
0.1	0	0	257.4	194.9	--
	10	0	254.4	193.1	1.2
	5	150	251.9	191.8	2.1
	10	150	250.4	191.3	2.7
0.2	0	0	276.9	228.4	--
	10	0	273.3	227.9	1.3
	5	150	269.9	226.0	2.5
	10	150	268.3	225.3	3.1
0.4	0	0	292.0	263.5	--
	10	0	288.0	262.5	1.4
	5	150	283.3	260.6	3.0
	10	150	281.4	259.7	3.6



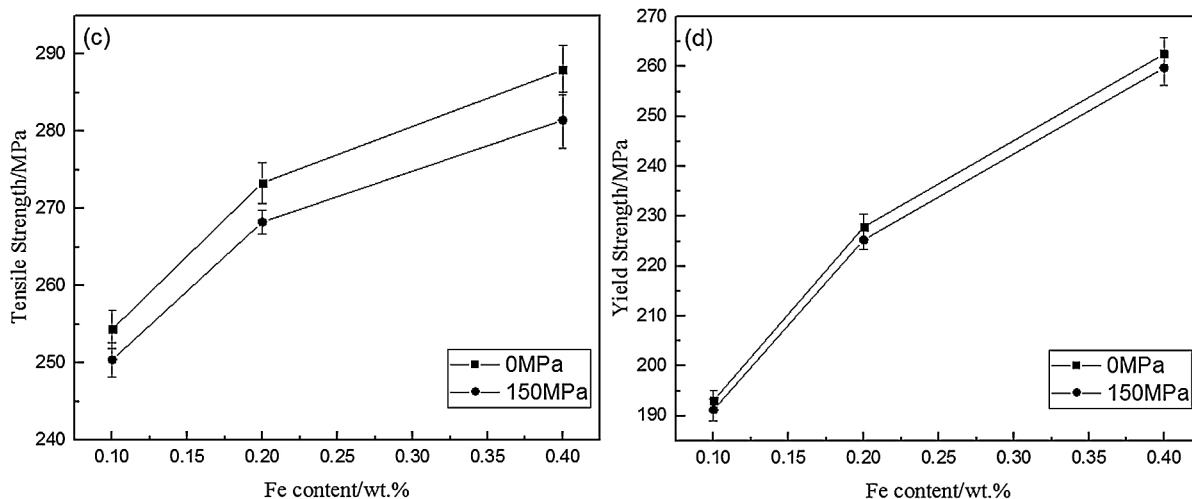


Figure 3. Constant load corrosion's residual strength of Al-0.7Mg-0.6Si alloys in Oxygen enriched solution: (a) Change of tensile strength with times; (b) Change of yield strength with times; (c) Tensile strength at 10 days; (d) Yield strength at 10 days

图 3. 富氧溶液下 Al-0.7Mg-0.6Si 合金恒载荷腐蚀剩余强度:(a) 抗拉强度随时间的变化;(b) 屈服强度随时间的变化;(c) 10 天时的抗拉强度;(d) 10 天时的屈服强度

Table 4. Constant load corrosion's elongation of Al-0.7Mg-0.6Si alloys in Oxygen enriched solution

表 4. 富氧溶液下 Al-0.7Mg-0.6Si 合金恒载荷腐蚀断后伸长率

Fe 元素含量(wt.%)	加载时长/d	加载载荷/MPa	断后伸长率/%	断后伸长率损失百分比/%
0.1	0	0	15.2	--
	10	0	14.6	3.4
	5	150	13.3	12.4
	10	150	12.7	16.1
0.2	0	0	12.4	--
	10	0	11.9	4.3
	5	150	10.4	16.0
	10	150	9.8	21.5
0.4	0	0	9.5	--
	10	0	9.0	5.4
	5	150	7.5	20.8
	10	150	6.8	28.5

3.3. 在富氧环境下的电化学腐蚀性能

图 5 为不同 Fe 含量的 Al-0.7Mg-0.6Si 合金在富氧腐蚀溶液中进行电化学极化实验后得到的电化学极化曲线图。对实验合金的腐蚀速率进行计算, 得到表 5 中的结果。

通过对比表 5 可知, 在富氧溶液中, Fe 含量 0.1 wt.%、0.2 wt.%、0.4 wt.% 合金试样的腐蚀速率分别为: $3.11 \times 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{A}^{-1}$ 、 $3.68 \times 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 $4.24 \times 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{A}^{-1}$ 。可见, 在富氧腐蚀溶液中, 随着合金内 Fe 含量的提高, 合金的腐蚀速率逐渐提高, 其电化学腐蚀性能变差。

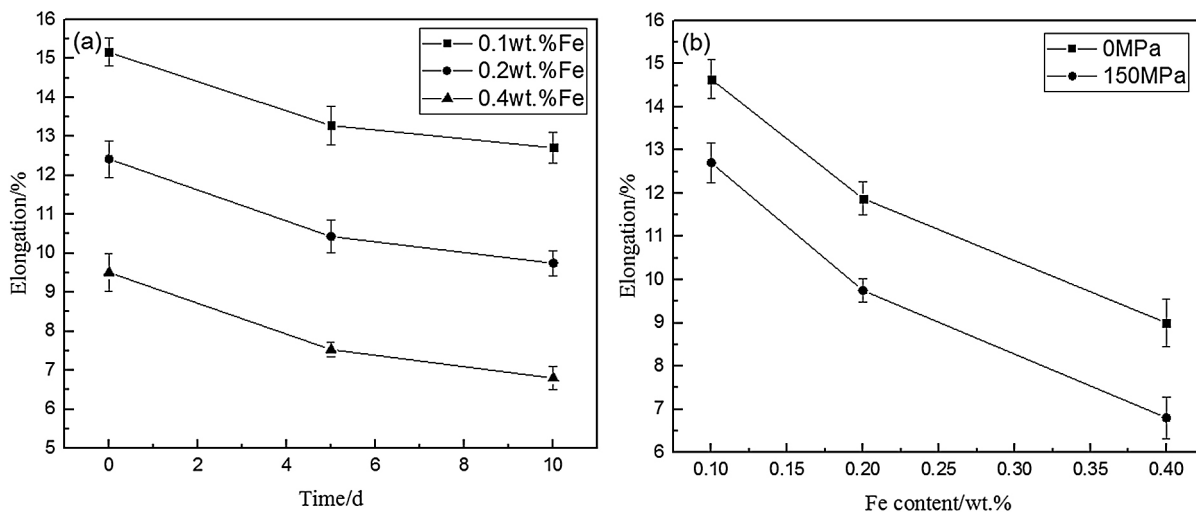


Figure 4. Constant load corrosion's elongation of Al-0.7Mg-0.6Si alloys in Oxygen enriched solution: (a) Change of elongation with times; (b) elongation at 10 days

图 4. 富氧溶液下 Al-0.7Mg-0.6Si 合金恒载荷腐蚀断后伸长率: (a) 断后伸长率随时间的变化; (b) 10 天时的断后伸长率

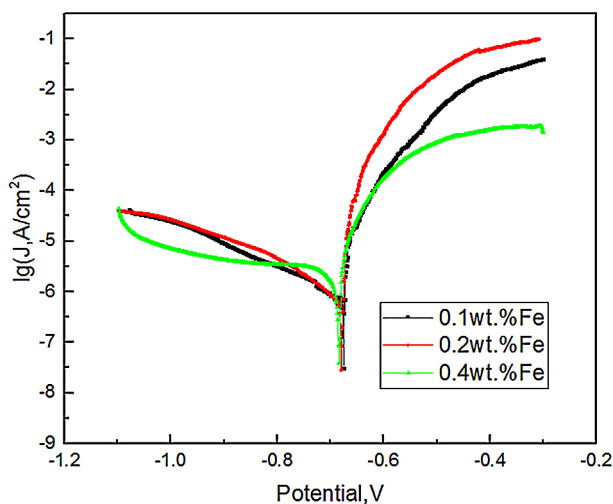


Figure 5. Polarization curves of Al-0.7Mg-0.6Si alloys in Oxygen enriched solution

图 5. 富氧溶液下 Al-0.7Mg-0.6Si 合金的电化学极化曲线

Table 5. Corrosion parameters of polarization curves of Al-0.7Mg-0.6Si alloys in different solutions

表 5. 不同腐蚀溶液中 Al-0.7Mg-0.6Si 合金电化学极化数据

Fe 元素含量(wt.%)	自腐蚀电位 E_{corr}/V	自腐蚀电流密度 $J_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	腐蚀速率 $V_{corr}/(mm \cdot A^{-1})$
0.1	-0.675	2.96×10^{-8}	3.11×10^{-4}
0.2	-0.679	3.41×10^{-8}	3.68×10^{-4}
0.4	-0.684	3.90×10^{-8}	4.24×10^{-4}

4. 结论

1) Al-0.7Mg-0.6Si 合金材料的应力腐蚀性能存在差异。在富氧腐蚀环境中进行应力腐蚀实验, Al-0.7Mg-0.6Si 合金强度与断后伸长率的损失随着合金内 Fe 元素含量的提高而增大, 应力腐蚀性能变差。

2) 在富氧腐蚀环境中, Fe 含量 0.1 wt.%、0.2 wt.%、0.4 wt.% 合金的腐蚀速率分别为: $3.11 \times 10^{-4} \text{ mm}\cdot\text{A}^{-1}$ 、 $3.68 \times 10^{-4} \text{ mm}\cdot\text{A}^{-1}$ 、 $4.24 \times 10^{-4} \text{ mm}\cdot\text{A}^{-1}$; 随着 Fe 元素含量的提高, Al-0.7Mg-0.6Si 合金的电化学腐蚀性能变差。

参考文献

- [1] Guo, M.X., Zhang, Y.D., Li, G.J., *et al.* (2018) Solute Clustering in Al-Mg-Si-Cu-(Zn) Alloys during Aging. *Journal of Alloys and Compounds*, **774**, 347-363. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.309>
- [2] Yan, L., Zhang, Y., Li, X., *et al.* (2014) Effect of Zn Addition on Microstructure and Mechanical Properties of an Al-Mg-Si alloy. *Progress in Natural Science: Materials International*, **24**, 97-100. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.03.003>
- [3] Guo, M.X., Sha, G., Cao, L.Y., *et al.* (2015) Enhanced Bake-Hardening Response of an Al-Mg-Si-Cu Alloy with Zn Addition. *Materials Chemistry and Physics*, **162**, 15-19. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.07.033>
- [4] 王宗和, 周光永. 根据工艺和材料用途控制 6063 铝合金的成分[J]. 轻合金加工技术, 2000, 28(12): 31-32.
- [5] 王芝秀, 李海, 顾建华, 等. 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.
- [6] Yun, Z., Liu, Q., Jia, Z., *et al.* (2017) The Intergranular Corrosion Behavior of 6000-Series Alloys with Different Mg/Si and Cu Content. *Applied Surface Science*, **405**, 489-496. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.045>
- [7] Berg, L.K., Gjønnnes, J., Hansen, V., *et al.* (2001) GP-Zones in Al-Zn-Mg Alloys and Their Role in Artificial Aging. *Acta Materialia*, **49**, 3443-3451. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00251-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00251-8)
- [8] Saito, T., Ehlers, F.J.H., Lefebvre, W., *et al.* (2014) HAADF-STEM and DFT Investigations of the Zn-Containing β'' Phase in Al-Mg-Si Alloys. *Acta Materialia*, **78**, 245-253. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.06.055>
- [9] Cai, Y.H., Wang, C., *et al.* (2013) Microstructural Characteristics and Aging Response of Zn-Containing Al-Mg-Si-Cu Alloy. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, **20**, 659-664. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0780-x>
- [10] Ding, X.P., Cui, H., Zhang, J.X., *et al.* (2015) The Effect of Zn on the Age Hardening Response in an Al-Mg-Si Alloy. *Materials & Design*, **65**, 1229-1235. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.09.086>
- [11] Guo, M.X., Zhang, Y., Zhang, X.K., *et al.* (2016) Non-Isothermal Precipitation Behaviors of Al-Mg-Si-Cu Alloys with Different Zn Contents. *Materials Science and Engineering: A*, **669**, 20-32. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.05.060>