

电池托盘用 6061 铝合金型材的点蚀分析与热处理工艺优化

蒋秋妹¹ 周伟¹ 吴信康² 谢志强³ 赵茂密¹ 陈应斌⁴ 冯旭波⁵ 李健⁵ 柳华炎⁵ 闭合⁶

(1. 广西科学院广西海洋科学院, 广西近海海洋环境科学重点实验室, 南宁 530007; 2. 湖北精确新能源科技有限公司, 咸宁 437000; 3. 广西平铝集团有限公司, 百色 531405; 4. 吉利百矿集团有限公司, 百色 533099; 5. 广西广银铝业有限公司, 百色 533600; 6. 广西壮族自治区科学技术情报研究所, 南宁 530020)

摘要 针对某批次新能源汽车电池托盘用 6061-T6 铝合金型材出现的点蚀问题, 采用组织、化学成分、面积含量和尺寸测定、XRD、能谱和 XPS 等手段, 研究了型材的点蚀形貌及化合物颗粒对点蚀的影响。结果表明, 型材组织中存在较多无规则分布的黑色粗大化合物颗粒和灰色细小化合物颗粒。黑色粗颗粒的面积分数约为 0.62%, 平均尺寸为 8.26 μm ; 灰色细颗粒的面积分数约为 0.42%, 平均尺寸为 2.80 μm 。黑色粗颗粒为共晶 Si 或 Mg_2Si 、共晶 Si 的混合相, 灰色细颗粒为 $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ 、 $\alpha\text{-Al}_8(\text{FeCr})_2\text{Si}$ 和 $\pi\text{-Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$ 等相。在含 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和乙二醇的腐蚀溶液中, 含 Si 化合物颗粒引发了点蚀, 且含量较高、尺寸较大的共晶 Si 和 Mg_2Si 相更容易加速点蚀产生。通过对热处理制度进行工艺优化, 改善了产品点蚀问题。

关键词 6061 型材; 新能源汽车; 电池托盘; 点蚀; 工艺优化

中图分类号 TG146.21; TG172

文献标志码 A

DOI: 10.15980/j.tzzz.T20250165

Pitting Corrosion Analysis of 6061 Aluminum Alloy Profiles for Battery Trays and Heat Treatment Process Optimization

JIANG Qiumei¹, ZHOU Wei¹, WU Xinkang², XIE Zhiqiang³, ZHAO Maomi¹, CHEN Yingbin⁴, FENG Xubo⁵, LI Jian⁵, LIU Huayan⁵, BI He⁶

(1. Guangxi Key Laboratory of Marine Environmental Science, Guangxi Academy of Marine Sciences, Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530007; 2. Hubei Jingque New Energy Technology Co., Ltd., Xianning 437000; 3. Guangxi Pinglv Group Co., Ltd., Baise 531405; 4. Geely Baikuang Group Co., Ltd., Baise 533099; 5. Guangxi Guangyin Aluminum Industry Co., Ltd., Baise 533600; 6. Guangxi Institute of Scientific and Technical Information, Nanning 530020)

Abstract: Aiming at pitting corrosion in 6061 aluminum alloy profiles for a certain batch of new energy vehicle battery trays, pitting corrosion morphologies and the effects of compound particles on pitting corrosion were investigated by test of microstructure, chemical composition, area fraction and size, combined with XRD, EDS and XPS. The results indicate that large amounts of black coarse and gray fine compound particles are irregularly dispersed in the profiles. The area fraction of black coarse compound particles is about 0.62% with average size of 8.26 μm , and that of gray fine compound particles is about 0.42% with average size of 2.80 μm . The black coarse particles are determined as eutectic Si or a mixture of eutectic Si and Mg_2Si phase, while the gray fine particles are $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$, $\alpha\text{-Al}_8(\text{FeCr})_2\text{Si}$ and $\pi\text{-Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$ phases. In the corrosion solution containing Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- and ethylene glycol, pitting corrosion is induced by silicon-containing compound particles, and eutectic Si and Mg_2Si with higher amounts and larger size can accelerate the occurrence of pitting corrosion. The pitting corrosion of products is improved by heat treatment process optimization.

Key Words: 6061 Sheets, New Energy Vehicle, Battery Trays, Pitting Corrosion, Process Optimization

收稿日期: 2025-04-16; 修订日期: 2025-06-03

基金项目: 广西科技计划资助项目(桂科 AA23026007, 桂科 ZY24212043)

第一作者简介: 蒋秋妹, 女, 1986 年出生, 高级工程师, E-mail: Jiangqiumei@gxas.cn

通信作者: 周伟, 男, 1990 年出生, 工程师, E-mail: 774197046@qq.com

引用格式: 蒋秋妹, 周伟, 吴信康, 等. 电池托盘用 6061 铝合金型材的点蚀分析与热处理工艺优化[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(7): 1 050-1 056.

JIANG Q M, ZHOU W, WU X K, et al. Pitting corrosion analysis of 6061 aluminum alloy profiles for battery trays and heat treatment process optimization [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(7): 1 050-1 056.

6061铝合金属于可热处理强化Al-Mg-Si系合金,形成 Mg_2Si 强化相,具有中等强度、硬度,较好的可焊性、抗疲劳性、塑韧性、耐蚀性及成型性等特点,成形的铝合金型材广泛应用于汽车工业、航空航天、医疗器械、建筑装饰等领域^[1-4]。6061铝合金型材制成的新能源汽车电池托盘,主要起承载和冷却液流道引导的作用,对型材的力学性能、抗腐蚀性能要求高。型材一旦出现严重腐蚀,会导致电池冷却液渗透到电池包内部,造成电池短路起火,严重威胁到新能源汽车的安全运行。

点蚀又称为孔蚀,是在金属表面产生的点状、孔状、针尖状的局部腐蚀^[5]。点蚀会加速晶间腐蚀、应力腐蚀以及腐蚀疲劳的产生和扩展,发展速度较快且危险性高,通常被认为是各种局部腐蚀现象发生的起源^[6]。铝合金表面的缺陷、异质相颗粒附近是点蚀优先萌生的位置,且铝合金的点蚀主要发生在金属间化合物等周围^[7-9]。因为金属间化合物与铝基体间通常存在电位差,在溶液中会形成微电池,加快点蚀的萌生与发展。此外,存在于铝合金表面的金属间化合物颗粒还会导致钝化膜在成分、结构和厚度分布上的不均匀,这是造成钝化膜发生局部破裂和点蚀萌生的重要原因。因此,研究金属间化合物的形成、分布与控制方法对于改善铝合金的点蚀问题具有积极意义。孙道明^[7]研究了6061铝合金中金属间化合物颗粒的晶体结构、EDS成分以及在NaCl溶液中的腐蚀行为三者的关系,结果证实铝合金表面的异质相颗粒如金属间化合物为局部腐蚀的诱发位置。张颖^[10]分析了人工时效时间与晶界析出相的分布对新能源汽车电池托架用6061铝合金挤压型材在NaCl溶液中腐蚀行为的影响,发现峰值时效合金的晶间腐蚀敏感性最高,因为晶界处连续分布的第二相有利于形成连续的沿晶腐蚀通道。ZHANG D Q等^[11]研究了pH值和甘醇酸对6061合金在乙二醇-水溶液中腐蚀的影响,发现乙二醇-水溶液中添加的甘醇酸增强了6061合金的腐蚀敏感性,且较高的pH值加剧了甘醇酸对6061合金的侵蚀作用。但目前关于新能源汽车电池托盘用6061铝合金型材在含 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和乙二醇的混合腐蚀溶液中形成的点蚀及金属间化合物颗粒对其点蚀的影响报道较少。本研究通过对新能源汽车电池托盘用6061-T6铝合金型材进行流道内部腐蚀性能测试,研究点蚀形貌特征及化合物颗粒对点蚀的影响,并进行相应的生产工艺优化,为改善汽车电池托盘用6061-T6铝合金挤压型材点蚀问题提供参考。

1 试验材料与方法

试验材料为试制的某批次新能源汽车电池托盘用6061-T6铝合金挤压型材,见图1,其截面尺寸为 $320\text{ mm}\times 9\text{ mm}$,型腔尺寸为 $17.5\text{ mm}\times 4\text{ mm}$;采用36 000 kN挤压机挤压成型,挤压比为46,铝棒加热温度为 $(500\pm 10)\text{ }^\circ\text{C}$;型材在线淬火采用强风冷却,淬火入口温度为 $500\sim 520\text{ }^\circ\text{C}$,出口温度为 $80\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$;型材拉伸矫直率为 $0.8\%\sim 1.2\%$ 。

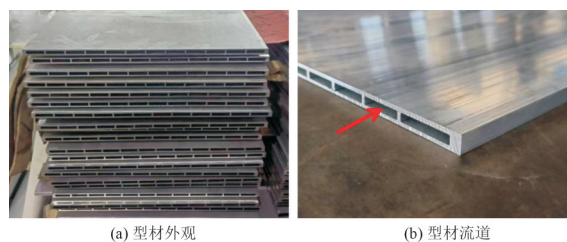


图1 汽车电池托盘用6061-T6铝合金型材

Fig.1 6061-T6 aluminum alloy profiles for vehicle battery trays

按照QC/T 468-2010对6061-T6铝合金汽车电池托盘型材产品进行流道内部腐蚀性能测试。测试过程中,将产品的冷却流道进出水口与专用测试设备相连接,让混合溶液以 $(90\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度和 $(1.3\sim 1.6)\text{ L/s}$ 的流量进行76 h流道腐蚀试验,再静置8 h,以此为一个循环,共计进行14个循环。静置期间进行溶液检查和补液,试验过程中不允许出现 ± 1 以上的变化,溶液不允许出现混浊和沉淀,且试验过程无溶液泄漏。混合溶液由40%的防冻液和60%ASTM溶液组成(体积比)。其中,防冻液为45%的乙二醇,冻结温度为 $-30\text{ }^\circ\text{C}$;ASTM溶液由1 L蒸馏水、148 mg Na_2SO_4 、165 mg NaCl和138 mg $NaHCO_3$ 配置。

6061-T6铝合金汽车电池托盘型材产品在流道内部腐蚀性能测试结束后,从型材型腔内部横向剖开产品,对流道腐蚀内表面进行了检测分析。采用尼康SMZ745T体视显微镜拍摄流道内表面的点蚀宏观形貌,然后在蔡司Axiovert5型倒置式金相显微镜下观察流道内表面点蚀的微观形貌;基于GB/T 7999-2015,采用ARL 3460直读光谱仪对腐蚀性能测试前的6061-T6铝合金挤压型材进行化学成分检测;从型材流道内表面点蚀部位切取金相试样,经粗磨、细磨和抛光后在金相显微镜下观察点蚀下方组织中的化合物颗粒分布情况,并利用日本理学UltimaIV组合型X射线衍射仪分析化合物颗粒的相组成;使用日立S-3400N扫描电镜对点蚀微观形貌进行观察,并对型材流道内表面的化合物颗粒进行能谱分析;采用Thermo Scientific™ K-Alpha™ X射线光电子能谱仪分别对点蚀内部和外部

表面产物进行成分检测,并使用 XPSPEAK 软件对元素的扫描谱图进行分峰拟合分析;采用尼康 SMZ745T 体视显微镜拍摄工艺优化的型材流道内部腐蚀测试后的宏观形貌。

2 试验结果与分析

2.1 点蚀形貌观察

汽车电池托盘用 6061-T6 铝合金挤压型材进行流道内部腐蚀性能测试后,流道内表面出现很多尺寸不

同的点状腐蚀(点蚀)。图 2 为 6061-T6 铝合金汽车电池托盘型材流道表面点蚀形貌。可见部分点蚀坑相连形成了点蚀斑。6061-T6 铝合金挤压型材点蚀在金相显微镜下边缘呈现出无规则黑色形貌,与型材正常部位表面形成明显对比,见图 2b。点蚀经常发生在金属表面某些特定的微小位置,随着点蚀的持续发生会深入到金属内部,且腐蚀部位整体凹陷于基体中,与基体存在非常明显的高度差,从而在金属表面形成孔状坑洞的腐蚀形貌^[12],因此可以在扫描电镜下直观检测出此类点状腐蚀凹陷的形貌特征,见图 2c。

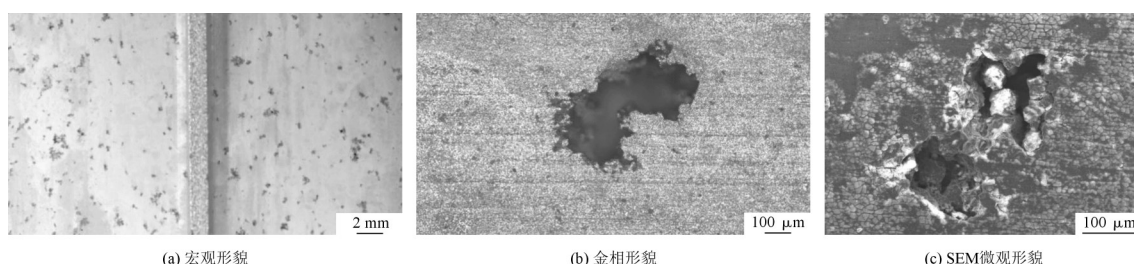


图 2 6061-T6 铝合金汽车电池托盘型材流道内表面点蚀形貌

Fig.2 Pitting corrosion morphologies of inner surface of flow channel in 6061-T6 aluminum alloy profiles for vehicle battery trays

2.2 化学成分分析

汽车电池托盘用 6061-T6 铝合金挤压型材进行流道内部腐蚀性能测试时,挤压型材型腔表面与混合溶液发生腐蚀反应形成点蚀,因此首先需要研究参与反应的 6061-T6 铝合金挤压型材产品的化学成分组成。合金元素的掺杂生成的各种金属间化合物会使铝合金的内部微观结构和表面组织产生不均匀性,容易诱发铝合金产生点蚀。直读光谱仪检测的 6061-T6 铝合金挤压型材产品的化学成分见表 1。可以看出,6061 铝合金挤压型材中除了含有主元素 Al、Mg、Si 外,还含有 Fe、Cu、Zn、Cr 元素和微量的 Mn、Ti 元素,其中, Mg 和 Si 元素主要用于形成强化相 Mg_2Si 。6061 铝合金成分设计时,为了确保 Mg 元素(0.93%)充分形成 Mg_2Si 相而添加了较多的 Si 元素(0.72%),但这会导致铝合金耐腐蚀性能变差^[13]。Fe 作为 6061 铝合金中的主要杂质元素,会形成 $AlFeSi$ 相或 $AlMgFeSi$ 相,降低铝合金的耐腐蚀性能^[14-15]。Cu 元素在 6061 铝合金中固溶可适当提高材料强度,但是 Cu 加入后可能会生成 Al_2Cu 、 $AlCuMgSi$ 、 Al_2CuMg 等含 Cu 化合物颗粒,加速点蚀的发生^[16]。适量的 Zn 元素可以通过固溶强化提高 6061 铝合金的强度,但过量的 Zn 可能会降低铝合金的耐蚀性,尤其是在高温或潮湿的环境中,这是因为 Zn 元素的加入使铝合金的钝化膜具有更高的导电性,导致侵蚀性离子更容易穿过钝化膜形成点蚀^[17]。Mn 元素加入 6061 铝合金可以形成 $AlMnSi$ 弥散颗粒钉扎位错和晶界,阻止再结晶晶粒长大,细化

晶粒,提高合金的力学性能^[18-19]。Mn 元素对合金的点蚀有一定的抑制作用,它能够改变 6061 铝合金中富 Fe 相的形态,将板条状的 $\beta-AlFeSi$ 相转变为颗粒状 $\alpha-AlFeMnSi$ 相^[20]。这种化合物颗粒形态上的变化减少了有害富 Fe 相的数量,从而提高了合金的耐腐蚀性。Cr 元素能在 6061 铝合金中形成 $(CrFe)Al_7$ 和 $(CrMn)Al_{12}$ 等金属间化合物,阻碍晶粒长大,对合金有一定的强化作用,还能改善合金韧性并降低应力腐蚀开裂敏感性^[21]。此外,Cr 原子还会和 Mn 原子一起取代 $\alpha-AlFeSi$ 中的部分 Fe 原子生成 $\alpha-AlFeMnCrSi$ 相,减弱富 Fe 相的有害作用^[18,22]。Ti 加入铝合金中主要用于细化晶粒,提高合金的力学性能,且 Ti 可以提高铝合金的腐蚀电位,降低电流密度,改善合金的耐腐蚀性能^[23]。尽管 6061 铝合金中添加的合金元素组成的金属间化合物颗粒种类较多,但并非所有颗粒都能在热处理过程中溶于基体,残留的化合物颗粒在合金组织中影响材料的耐腐蚀性能。本研究使用的汽车电池托盘用 6061-T6 铝合金挤压型材上点蚀的形成主要受哪种合金元素的影响,还需对其组织中残留的化合物颗粒进行具体分析。

表 1 6061-T6 铝合金型材化学成分

Tab.1 Chemical composition of 6061-T6 aluminum alloy profiles %

Mg	Si	Fe	Cu	w_B					Al
				Zn	Mn	Cr	Ti		
0.93	0.72	0.24	0.19	0.11	0.02	0.07	0.04		余量

2.3 化合物面积分数与尺寸测定

汽车电池托盘用6061-T6铝合金挤压型材流道内表面点蚀下方基体的金相显微组织见图3。可见型材基体组织中存在较多无规则分布的黑色粗大化合物颗粒和灰色细小化合物颗粒。采用ProImaging金相图像分析软件计算化合物颗粒的面积分数及尺寸,得到化合物颗粒的总面积分数约为1.04%,最大尺寸为30.71 μm ,最小尺寸为1.47 μm ,平均尺寸为3.76 μm 。其中,黑色粗大化合物颗粒的面积分数约为0.62%,尺寸分布范围为5.88~30.71 μm ,平均尺寸为8.26 μm ;灰色细小化合物颗粒的面积分数约为0.42%,尺寸分布范围为1.47~4.41 μm ,平均尺寸为2.80 μm 。在6061-T6铝合金挤压型材流道内部腐蚀试验的混合溶液中,这些化合物颗粒与铝基体的电化学电位不同可能形成原电池,使电位较负一方成为阳极优先溶解引发点蚀。尽管残留的化合物颗粒的面积分数占比不大,但是数量较多,且颗粒间的距离较小,点蚀产生后容易导致点蚀坑相连发展成尺寸更大的点蚀斑,可能引起点蚀的大面积传播,导致材料发生更严重的腐蚀。

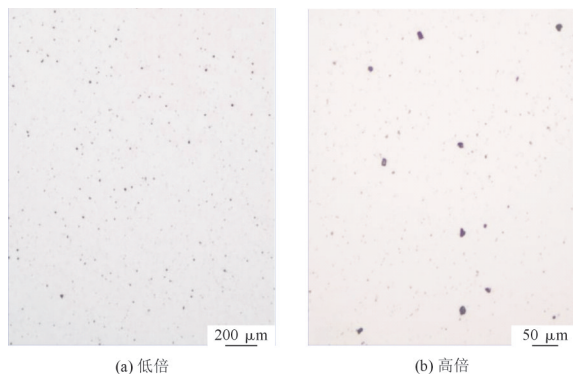


图3 6061-T6铝合金汽车电池托盘型材金相组织

Fig.3 Metallographic structure of 6061-T6 aluminum alloy profiles for vehicle battery trays

2.4 化合物XRD分析

图4为汽车电池托盘用6061-T6铝合金挤压型材流道内表面点蚀下方组织的XRD分析结果。可以看出,XRD中存在基体 α -Al、 Al_9Si 和 Mg_2Si 所对应的衍射峰。 Al_9Si 是一种非平衡凝固时出现的亚稳相,可能是由于合金凝固冷却速率过快抑制了Si从Al基体中析出,从而形成了过饱和固溶体 Al_9Si ^[24]。从化学成分分析可知,汽车电池托盘用6061-T6挤压型材中Si元素过量,合金中这些额外的Si和 Al_9Si 相会以Al-Si共晶相的形式析出^[25]。相比于Al的衍射峰, Al_9Si 对应的衍射峰位置右移,见图4b,推测可能是Si的原子半径小于Al,两者形成 Al_9Si 固溶体时会导致原子半径减小,引

起晶面间距缩小,使得 Al_9Si 对应的衍射图谱右移^[26]。XRD未明显检测出含Fe金属间化合物颗粒的衍射峰,这可能是由于6061型材组织中Fe金属间化合物的含量较低,未达到X射线物相分析鉴别铝合金物相的探测极限值(最好大于0.5%)^[27],因此需要借助SEM能谱仪作进一步的分析。

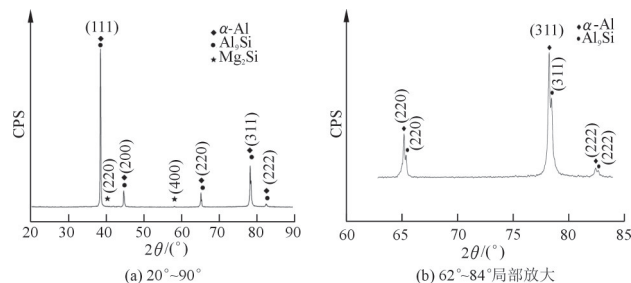


图4 汽车电池托盘用6061-T6铝合金型材点蚀下方组织的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of 6061-T6 aluminum alloy profiles for vehicle battery trays below pitting corrosion

2.5 化合物能谱分析

汽车电池托盘用6061-T6铝合金挤压型材流道内表面点蚀下方SEM组织和能谱分析结果见图5和表2。可以看出,型材显微组织主要由Al基体、黑色粗大化合物颗粒和白色细小化合物颗粒组成,对应金相显微组织中观察到的黑色粗大化合物颗粒和灰色细小化合物颗粒。由表2可知,谱图1中Mg、Si摩尔比小于2,即Si成分偏高,结合XRD结果,推测残留的黑色粗颗粒为 Mg_2Si 和共晶Si的混合化合物。在Al-Si二元相图^[28]中,虽然6061铝合金成分远离共晶点(12.5%),但在实际生产中,由于冷却速度较快会导致凝固过程偏离平衡状态,使得某些局部区域的Si含量相对富集,达到接近共晶点的成分范围。当温度降低到共晶温度时,这些局部富Si区域就会发生共晶反应,形成共晶组织。因此,在6061铝合金组织中会出现 Mg_2Si 和共晶Si共存的现象。从图5b~图5e中的面扫描分析对比图显示,最大的黑色粗颗粒化合物中Si成分偏聚区域明显大于Mg在黑色颗粒中的分布区域,印证了黑色粗颗粒是 Mg_2Si 和共晶Si的混合化合物的推断。此外,表2中谱图2的Si成分明显偏高,推测黑色粗颗粒也可能只含有共晶Si。从表2可知,白色细颗粒化合物为 β - Al_5FeSi (谱图3和谱图4)、 α - $\text{Al}_8(\text{FeCr})_2\text{Si}$ (谱图5)和 π - $\text{Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$ (谱图6)等相,且图5f中Fe元素的面扫描分布大致对应了图5b中白色细颗粒化合物的分布位置。 Mg_2Si 电化学电位比铝基体更负,在腐蚀溶液中与连接铝基体形成原电池, Mg_2Si 相作为阳极,在腐蚀过程中Mg优先溶解引发点蚀,同时Si富集,由于Si的电化学电位比铝基体更正,随

后 Mg_2Si 由阳极向阴极转变,导致 Mg_2Si 相周围的合金基体发生腐蚀^[9],而只含有共晶 Si 的黑色粗颗粒则是直接作为阴极导致基体材料发生点蚀^[29]。 $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ 和 $\alpha\text{-Al}_8(\text{FeCr})_2\text{Si}$ 这类含铁相的电化学电位比基体更正,在腐蚀溶液中也作为阴极促进其周围与之电接触的铝基体发生阳极溶解形成点蚀^[17,30]。 $\pi\text{-Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$ 相则是在碱性腐蚀溶液中作为阴极引发基体溶解产生点蚀^[31]。汽车电池托盘用 6061-T6 铝合金挤压型材微观组织中除了含有在 SEM 中观察到的黑色和白色微米级化合物颗粒外,还存在大量起强化作用的细小纳米级 Mg_2Si 析出相,但影响铝合金局部腐蚀的主要因素是组织中残留的微米级的化合物颗粒^[9]。

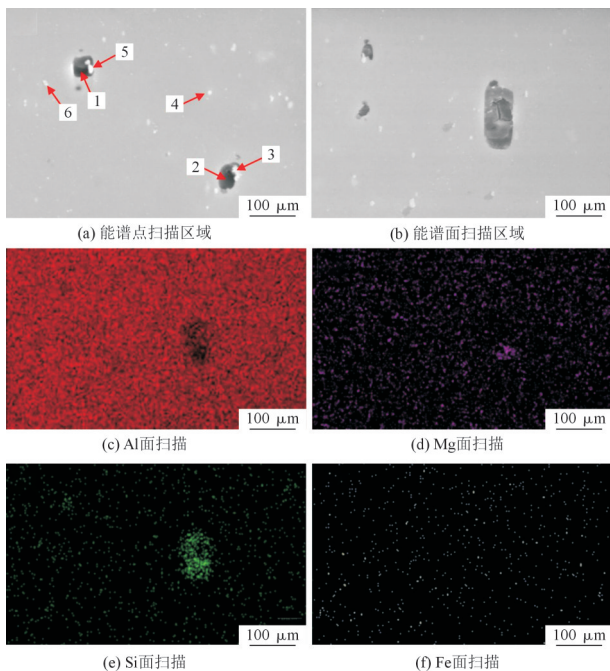


图 5 汽车电池托盘用 6061-T6 铝合金挤压型材点蚀下方的 SEM 形貌及 EDS 分析

Fig.5 SEM morphologies and EDS analysis of 6061-T6 aluminum alloy profiles for vehicle battery trays below pitting corrosion

表 2 6061-T6 铝合金汽车电池托盘型材点蚀下方组织的 EDS 分析结果

谱图	$x_B/\%$					化合物颗粒
	Al	Mg	Si	Fe	Cr	
1	66.91	8.79	23.82	0.48	—	Mg_2Si 、共晶 Si
2	85.37	0.41	13.70	0.40	0.11	共晶 Si
3	85.64	1.17	8.12	5.07	—	$\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$
4	94.58	0.91	2.33	2.18	—	$\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$
5	72.36	7.02	14.40	5.87	0.35	$\alpha\text{-Al}_8(\text{FeCr})_2\text{Si}$
6	97.05	0.93	1.55	0.48	—	$\pi\text{-Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$

2.6 点蚀产物 XPS 分析

图 6 为汽车电池托盘用 6061-T6 铝合金挤压型材

点蚀内部和外部表面产物的 XPS 分析结果。可以看出,6061-T6 铝合金挤压型材在含 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和乙二醇的混合溶液中经 1 176 h 流道内部腐蚀试验后,型腔表面点蚀内部的腐蚀产物中主要含有 Al、O、N、C、Si、Cl、S 等元素。N 元素的存在是因为乙二醇防冻液中添加了含 N 成分。尽管腐蚀试验过程中,参与反应的 HCO_3^- 最后生成了 CO_2 气体逸出,但 C 的峰值在全谱中相对较高,这是因为腐蚀产物中含有试验残留的防冻液有机碳和不可避免引入的污染碳。图 6b 的 Al 2p 光谱分解成 4 个峰,分别为 Al_2O_3 (73.5 eV)、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (74.0 eV)、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (74.5 eV) 和 AlCl_3 (75.2 eV);图 6c 的 O 1s 光谱在 530.4、531.3、532.1 和 533.0 eV 处显示 4 个峰,分别对应 O^{2-} 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 和 H_2O ^[32-34]。因此,点蚀内部的腐蚀产物中主要存在 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 AlCl_3 等铝的反应物。6061 铝合金中其他合金元素如 Fe、Cr 等含量较少,所以在点蚀内部的腐蚀产物中未明显检测出,但在点蚀内部和外部都检测到了相对完整的 Si 2p 光谱,见图 6d。Si 2p 光谱中散点较多,是因为 Si 作为 6061 铝合金中的主要强化元素,其含量相对铝基体来说也偏少。点蚀内、外部 Si 2p 光谱峰的结合能分别为 102.1 和 102.6 eV,说明点蚀内、外部腐蚀产物中都形成了 SiO_x ^[32]。此外,点蚀内、外部 Si 2p 光谱峰的积分强度分别为 4 704.2 和 4 482.9 counts·eV/s,即点蚀内部腐蚀产物中的 SiO_x 含量多于外部,说明点蚀内部的腐蚀产物 SiO_x 主要来源于腐蚀前该位置的含硅化合物颗粒。由于腐蚀试验时间较长,6061-T6

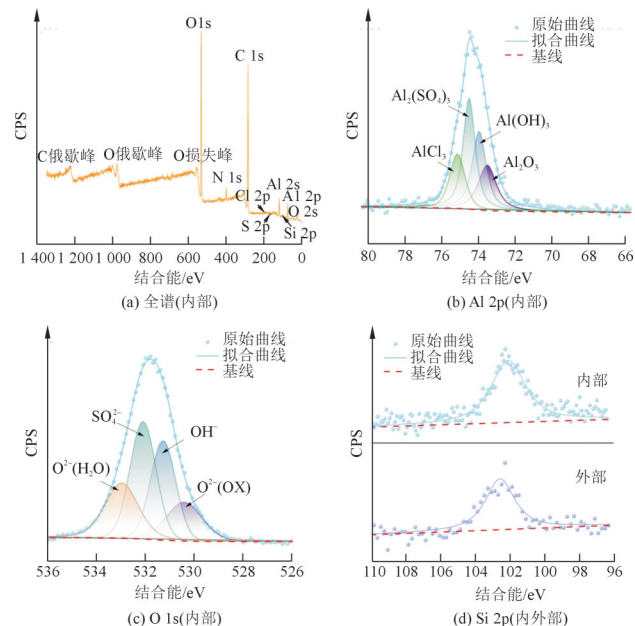


图 6 汽车电池托盘用 6061-T6 铝合金挤压型材点蚀内外部的 XPS 分析

Fig.6 XPS analysis of 6061-T6 aluminum alloy profiles for vehicle battery trays inside and outside pitting corrosion

铝合金挤压型材流道表面的点蚀坑相连形成了点蚀斑,坑洞中包含了不同化合物颗粒腐蚀后的产物。结合扫描电镜能谱分析结果可知,点蚀产物中的 SiO_x 主要来源于6061铝合金组织中的共晶 Si 、 Mg_2Si 、 $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ 、 $\alpha\text{-Al}_8(\text{FeCr})_2\text{Si}$ 和 $\pi\text{-Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$ 等含硅化合物颗粒与腐蚀溶液的相互作用,特别是含量较多、尺寸较大的黑色共晶 Si 和 Mg_2Si 高硅相,其反应形成的 SiO_x 更多,引发的点蚀会更大,也进一步说明了6061铝合金型材组织中的含硅化合物颗粒引发了产品点蚀,且含量较多、尺寸较大的黑色共晶 Si 和 Mg_2Si 相比 $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ 、 $\alpha\text{-Al}_8(\text{FeCr})_2\text{Si}$ 和 $\pi\text{-Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$ 等灰色化合物颗粒更容易加速点蚀的产生。

2.7 工艺优化

在含 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和乙二醇的混合腐蚀溶液中,6061-T6铝合金挤压型材组织中的微米级残留第二相颗粒与周围铝合金基体形成微电池,不论是充当阳极还是阴极,是优先溶解或是加速周围基体溶解,都会导致点蚀发生。铝合金中残留第二相的种类、数量、形状、大小和电位等都对材料的腐蚀行为有重要的影响。因此,通过减少残留第二相的种类、数量,改变其形状和尺寸,可以降低点蚀发生的概率,提升6061-T6铝合金挤压型材的耐蚀性能。

在汽车电池托盘用6061-T6铝合金挤压型材的全过程生产中,为改善产品腐蚀试验后的点蚀,需要减少黑色共晶 Si 、 Mg_2Si 相和其他灰色化合物颗粒,主要从以下两个方面进行生产工艺优化:①适当升高铸棒均匀化退火和型材固溶等热处理温度,延长热处理时间,促使微米级 Mg_2Si 化合物颗粒充分溶解,改变共晶 Si 的形貌及尺寸,从而减少基体中黑色粗大化合物颗粒引发的点蚀;②对于 $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ 这类难溶化合物颗粒,采用添加适量 Cr 、 Mn 等元素的方法将针状 $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ 转变为汉字状 $\alpha\text{-Al}_8(\text{FeCr})_2\text{Si}$ 、 $\alpha\text{-Al}_8(\text{FeMn})_2\text{Si}$ 或 $\alpha\text{-Al}_8(\text{FeMnCr})_2\text{Si}$ 化合物颗粒,通过减少针状 Fe 相的尺寸和长度来削弱点蚀的萌生。根据车间实际生产情况,通过对热处理制度进行工艺优化比调整化学成分更简单快捷,且不会造成已有铸棒的浪费。因此,采用优化热处理制度的方式来改善型材的生产工艺。提升铝棒加热温度至 $(510\pm 10)^\circ\text{C}$,型材在线淬火采用强风冷却,淬火入口温度提升至 $510\sim 530^\circ\text{C}$,出口温度为 $80\sim 100^\circ\text{C}$,成功制备出工艺优化后的汽车电池托盘用6061-T6铝合金挤压型材,其腐蚀试验后的流道内表面点蚀宏观形貌见图7。对比图2a可知,工艺优化后的型材流道腐蚀表面的点蚀明显减少,达到了改善点蚀的效果。



图7 工艺优化的汽车电池托盘用6061-T6铝合金挤压型材流道内部腐蚀测试后的宏观形貌

Fig.7 Macro morphology inside flow channel of 6061-T6 aluminum alloy profile for optimized vehicle battery trays after corrosion testing

3 结 论

(1)汽车电池托盘用6061-T6铝合金挤压型材进行流道内部腐蚀性能测试后,流道内表面存在很多尺寸大小不同的点蚀,且部分点蚀坑相连形成了点蚀斑。

(2)型材金相组织中存在较多无规则分布的黑色粗大化合物颗粒和灰色细小化合物颗粒。黑色粗大化合物颗粒的面积分数约为0.62%,尺寸分布范围为 $5.88\sim 30.71\mu\text{m}$,平均尺寸为 $8.26\mu\text{m}$;灰色细小化合物颗粒的面积分数约为0.42%,尺寸分布范围为 $1.47\sim 4.41\mu\text{m}$,平均尺寸为 $2.80\mu\text{m}$ 。

(3)型材显微组织中残留的黑色粗颗粒为共晶 Si 相或 Mg_2Si 、共晶 Si 的混合相,灰色细颗粒为 $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ 、 $\alpha\text{-Al}_8(\text{FeCr})_2\text{Si}$ 和 $\pi\text{-Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$ 等相。在含 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和乙二醇的混合腐蚀溶液中,型材组织中的含硅化合物颗粒引发了产品点蚀,且含量较多、尺寸较大的共晶 Si 和 Mg_2Si 相比 $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ 、 $\alpha\text{-Al}_8(\text{FeCr})_2\text{Si}$ 和 $\pi\text{-Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$ 等化合物颗粒更容易加速点蚀的产生。

(4)通过对热处理制度进行工艺优化,可以减少残留化合物颗粒的种类、数量,改变其形状和尺寸,改善产品点蚀问题,提升汽车电池托盘用6061-T6铝合金挤压型材的耐蚀性能。

参 考 文 献

- [1] 何振波,杨曼,王生朝,等. 6061铝合金储氢气瓶疲劳断口分析[J]. 轻合金加工技术,2023,51(9):54-57.
- [2] 向晶,周伟,苏智琦,等. 变形程度对6061铝合金大规格棒材组织和性能的影响[J]. 轻合金加工技术,2018,46(10):43-47.
- [3] 薛冠霞,钟鼓,王征,等. 均匀化对锻造车轮用6061铝合金铸棒组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2024,44(5):686-692.
- [4] 蔡静. 热处理对6061铝合金组织与力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2016,36(9):996-999.
- [5] 叶煜. 基于超声强化研磨方法的AlMg2.5铝合金焊缝耐腐蚀性能研究[D]. 广州:广州大学,2024.
- [6] 纪华. 7xxx铝合金的点蚀萌生及微结构演化机理研究[D]. 银川:

- 宁夏大学, 2022.
- [7] 孙道明. 铝合金点蚀过程与稀土沉积的机理研究[D]. 上海: 复旦大学, 2009.
- [8] 李妮, 董超芳, 满成, 等. 金属间化合物对铝合金表面点蚀行为与钝化膜结构的影响研究[A]//第十届全国腐蚀大会[C]. 南昌, 2019.
- [9] HE T, SHI W, XIANG S, et al. Influence of aging on corrosion behaviour of the 6061 cast aluminium alloy[J]. Materials, 2021, 14(8): 1821.
- [10] 张颖. 新能源汽车用6061铝合金挤压型材的疲劳和耐腐蚀性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [11] ZHANG D Q, ZHOU L X, RAO C Y, et al. Effect of pH and glycolic acid on corrosion of 6061 alloy in ethylene glycol-water solution[J]. Materials and Corrosion, 2014, 65(1): 31-37.
- [12] 刘书法. 铝和2024铝合金在NaCl溶液中的点蚀及析氢行为研究[D]. 山东青岛: 中国石油大学(华东), 2019.
- [13] 张建新, 杨迎新. 6063铝型材表面斑点腐蚀的分析[J]. 电镀与环保, 2003(1): 24-25.
- [14] 菅晓君, 张明山, 王俊升. 热处理工艺对6061铝合金硬度和导电率的影响[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(1): 83-90.
- [15] 钱东伶, 芦富敏, 余忠土, 等. 汽车底盘用铸造铝合金的研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(10): 1077-1082.
- [16] 王春云. 6061铝合金板材快速固溶-时效工艺及机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- [17] 英利宏, 李逸伦, 黄粒, 等. 铝合金点蚀研究现状[J]. 材料保护, 2022, 55(S1): 77-85, 95.
- [18] 张新明, 柯彬, 唐建国, 等. Mn含量对6061铝合金组织与力学性能的影响[J]. 材料研究学报, 2013, 27(4): 337-341.
- [19] 邱楚, 郭世杰, 纪艳丽. 6061铝合金均匀化过程中AlMnSi弥散颗粒的析出尺寸对再结晶行为的影响[J]. 金属热处理, 2020, 45(8): 27-33.
- [20] 杜鹏, 闫晓东, 李彦利, 等. 6061铝合金中富Fe相在均匀化过程中的相变机理[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 981-987.
- [21] 吕庆玉. Cr元素对6061合金挤压型材组织和性能的影响[J]. 铝加工, 2023(3): 15-18.
- [22] 杨银, 沈健, 闫晓东, 等. 合金元素对Al-Mg-Si铝合金铸态组织的影响[J]. 热加工工艺, 2010, 39(21): 41-44.
- [23] 冯静, 丁冬雁, 张俊超, 等. Ti元素对7072铝合金显微组织与性能的影响[J]. 上海有色金属, 2013, 34(1): 1-6, 14.
- [24] GAO C F, XIAO Z Y, ZOU H P, et al. Characterization of spherical AlSi10Mg powder produced by double-nozzle gas atomization using different parameters[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(2): 374-384.
- [25] MENG F B, HUANG H J, YUAN X G, et al. Effect of Si addition on microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Si-Zn alloy[J]. China Foundry, 2020, 17(1): 15-20.
- [26] 段体岗, 马力, 吴正江, 等. 基体形貌对钎钎氧化物电极电解析氯性能影响分析[J]. 材料开发与应用, 2022, 37(3): 39-44.
- [27] PACHUT K, ŻELECHOWSKI J, BOCZKAŁ S. Application of X-ray diffraction to analyse phase composition of aluminium alloys for plastic working[J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2019, 64(4): 1315-1319.
- [28] 赵志远. 铝和铝合金牌号与金相图谱速用速查及金相检验技术创新应用指导手册[M]. 北京: 中国知识出版社, 2005.
- [29] WU Y F, SHEN Y, WANG Q, et al. Effect of Si content on microstructures and electrochemical properties of Al-xSi-3.5Fe coating alloy[J]. Materials, 2023, 16(23): 7407.
- [30] LIU Y, MENG S C, GAO M Q, et al. Enhanced comprehensive performance via alloying and rheo-diecasting in a semi-solid Al-Si-Fe-Mg-Cu-Sr alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25: 420-439.
- [31] IKEUBA A I. Bimetallic corrosion evaluation of the π -Al₈Mg₃FeSi₆ phase/Al couple in acidic, neutral and alkaline aqueous solutions using the scanning vibrating electrode technique[J]. Electrochimica Acta, 2023, 449: 142240.
- [32] PENG C, CAO G W, GU T Z, et al. The corrosion behavior of the 6061 Al alloy in simulated Nansha marine atmosphere[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19: 709-721.
- [33] 夏晓健, 万芯媛, 刘海霞, 等. A1060纯Al在模拟污染海洋大气环境中的腐蚀行为及机理[J]. 腐蚀与防护, 2024, 45(6): 36-43.
- [34] ARATA K, HINO M. Solid catalyst treated with anion: XVIII. Benzoylation of toluene with benzoyl chloride and benzoic anhydride catalysed by solid superacid of sulfate-supported alumina [J]. Applied Catalysis, 1990, 59(1): 197-204.

(编辑: 栗万仲)

《特种铸造及有色合金》征订启事

《特种铸造及有色合金》杂志是中国科学技术协会主管、中国机械工程学会铸造分会和武汉机械工艺研究所共同主办的全国性科技期刊, 是对国内外公开发行的中文核心期刊, 中国科技论文统计与分析用刊, INSPEC、CA、MA、AJ、JST、Scopus等国内外权威数据库及检索系统收录期刊, 并获得全国优秀科技期刊一等奖、国家期刊奖、新中国60年有影响力的期刊、湖北省十大有影响力的自然科学期刊等。

本刊主要报道各种(黑色和有色合金)特种铸造方法、各种有色合金及复合材料成形的理论、工艺、设备、材料、测试与控制、计算机应用等方面的科技成果、生产技术和现场经验, 并报道各相关学科和交叉学科, 如挤压铸造(液态模锻)、半固态加工、电子封装、高熵合金、非晶合金(金属玻璃)、焊合、粉末冶金、合金化、热处理、表面处理等方面的学术研究和最新技术信息以及上述内容的国内外发展动向、行业活动、学术会议、消息动态等。

本刊诚征国内外广告, 业务范围: 铸造及有色合金材料、辅助材料、铸造及相关设备、铸造生产线、测控与控制设备、仪器仪表、计算机应用软件、铸造展会等。

本刊为月刊, 标准(大)16开, 邮发代号38-109。邮发订价每期20元, 全年240元。全国各地邮局均可订阅, 也可直接向本刊编辑部邮购, 本刊还提供过刊、压铸宝典和年会专刊邮购服务。

特种铸造及有色合金杂志社(武汉)有限公司

地址: 武汉市江岸区建设大道融玺1001大厦10楼

邮编: 430015

电话: 027-85358206, 85486024,

85358127

投稿网址: www.special-cast.com

邮箱: tzzz@special-cast.com

