

浇注温度对 Al-4.5Mg-3Si 合金耐蚀性能的影响

李纪元¹ 赵作福¹ 李 鑫² 袁 辉¹ 齐锦刚¹

(1.辽宁工业大学材料科学与工程学院; 2.内蒙古大学化学化工学院)

摘 要 采用电化学工作站、扫描电镜、X 射线衍射技术及激光共聚焦显微镜等研究了浇注温度对 Al-4.5Mg-3Si 合金耐蚀性能的影响。结果表明,随着浇注温度降低,Al-4.5Mg-3Si 合金耐蚀性能升高。随着浇注温度从 760 ℃降至 720 ℃,Al-4.5Mg-3Si 合金的自腐蚀电位从-1.324 1 V 提高到-1.215 2 V,自腐蚀电流密度从 $1.531\ 4\times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ 降至 $1.272\ 6\times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ 。同时,质量损失由 0.174 1 g 降至 0.027 0 g,是 760 ℃时的 15.5%,720 ℃时的腐蚀速率最低,仅为 760 ℃时的 14.00%。

关键词 Al-4.5Mg-3Si;耐蚀性能;浇注温度;Mg₂Si

中图分类号 TG115.6⁺5;TG146.21 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.07.020

开放科学(资源服务)标识码(OSID): 

Influence of Pouring Temperature on Corrosion Resistance of Al-4.5Mg-3Si Alloy

Li Jiyuan¹, Zhao Zuofu¹, Li Xin², Yuan Hui¹, Qi Jin'gang¹

(1.School of Material Science and Engineering, Liaoning University of Technology;

2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University)

Abstract: The influence of pouring temperature on the corrosion resistance of Al-4.5Mg-3Si alloy was investigated by electrochemical work station, scanning electron microscope, X-ray diffraction and laser scanning confocal microscope. The results indicate that the corrosion resistance of Al-4.5Mg-3Si alloy tends to be increased with the decrease of pouring temperature. The corrosion potential of Al-4.5Mg-3Si alloy is increased from -1.324 1 V to -1.215 2 V, and the corrosion current density is decreased from $1.531\ 4\times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ to $1.272\ 6\times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$. Meanwhile, the corrosion rate is the lowest at 720 ℃, which is 14.00% of that of ones at 760 ℃, and the weight loss rate of alloy is decreased from 0.174 1 g to 0.027 0 g, which is 15.50% of that of ones at 760 ℃.

Key Words: Al-4.5Mg-3Si, Corrosion Resistance, Pouring Temperature, Mg₂Si

6xxx 系铝合金因其具有质轻、强度高、成形性好、耐蚀性强及加工性能优良等特性,被广泛应用于军工、航空航天、交通运输等领域^[1~5]。研究表明,材料制备过程中的工艺参数对其性能有着显著影响,尤其 6xxx 系合金对浇注温度变化的敏感性较高,适当的浇注温度

可以有效改善合金的凝固组织和综合性能。有研究表明,随着浇注温度升高,6016 铝合金凝固组织中的晶粒尺寸和枝晶生长程度都将受到影响^[6]。在对 Al-10Si-0.3Mg 铝合金性能对比分析时发现,随着浇注温度升高,合金的力学性能和热导率均呈下降趋势^[7]。当浇注

收稿日期:2021-11-04;**修改稿收到日期:**2021-12-16
基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(51601086);国家级大学生创新创业训练计划资助项目(202110154006)
第一作者简介:李纪元,男,2001 年出生,本科生,辽宁锦州(121001),E-mail:1275914681@qq.com
通信作者:赵作福,男,1978 年出生,高级实验师,辽宁锦州(121001),E-mail:clzhaozf@lnut.edu.cn
引用格式:李纪元,赵作福,李鑫,等. 浇注温度对 Al-4.5Mg-3Si 合金耐蚀性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(7):890-893.
LI J Y, ZHAO Z F, LI X, et al. Influence of pouring temperature on corrosion resistance of Al-4.5Mg-3Si alloy[J]. Special Casting & Non-ferrous Alloys, 2022, 42(7):890-893.

[7] 彭宁,何业东,宋洪洲,等. 电沉积弥散锡晶核对高压阳极铝箔电
解腐蚀特性的影响[J]. 中国有色金属学报,2013,23(12):3367-
3373.

[8] 付世强,王钰,刘洵. 成品退火制度对高压阳极铝箔立方织构数量
的影响[J]. 兵器材料科学与工程,2017,40(1):36-40.

[9] 孙中禹,徐友龙,曹婉真,等. 高纯铝箔再结晶晶粒度对比容的影响
[J]. 电子原件与器件,1995,14(4):45-48.

[10] 陈明安,肖源泓,张新明,等. 退火工艺对高压阳极铝箔发孔均匀
性的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版),2010,41(4):1315-
1320.

[11] 申蓉,卢云,杨邦朝,等. 高压铝阳极箔制备技术研究进展[J]. 材
料导报,2008,22(11):69-73.

[12] 高美. 快车速铝电解电容器腐蚀箔制备及机理研究[D]. 西安:西
安石油大学,2021.

[13] 王天鹏,胡斌,马坤松,等. 铝阳极箔点蚀扩面机制及影响因素的
研究进展[J]. 功能材料,2018,49(6):57-63.

(编辑:栗万仲)

温度在 620~720 ℃变化时,ADC12-0.15Ti-0.1Sr 铝基转向器壳体的耐磨损和冲击性能均先提高后下降^[8]。

6xxx 系铝合金虽能承受变形程度较大的机械加工,且多用于精细结构产品的生产,但相比于合金钢、铸铁等金属材料,其耐蚀性能较差,铝合金工件在特定工况下的使用寿命有待于进一步提高。腐蚀是金属零件失效的主要原因。铝合金工件腐蚀不仅提高了生产成本,而且降低了生产效率,甚至引发重大安全事故。本课题采用电化学工作站、X 射线衍射仪、扫描电镜及激光共聚焦显微镜等对不同浇注温度下制备的 Al-4.5Mg-3Si 合金试样的耐蚀性能进行研究,探究了浇注温度对 Al-4.5Mg-3Si 合金耐蚀性能的影响。

1 试验材料与方法

原料选择工业纯铝(99.7%,质量分数,下同)、Al-7Mg、Al-25Si 中间合金,通过 SG2A5-10 硅碳棒熔炼炉熔炼 Al-4.5Mg-3Si 合金。待温度升到 760 ℃,且 Al 全部熔化后,依次加入 Al-25Si 和 Al-7Mg 中间合金,加入 0.5% 的 C₂Cl₆ 进行除气、精炼,在 760 ℃静置、保温 5 min,然后浇注到预热至 400 ℃的金属型中。分别调节熔炼炉温度至 740 和 720 ℃,保温 5 min 后进行浇注。待试样冷却到室温后,线切割加工成 Al-4.5Mg-3Si 合金方形试样(10 mm×10 mm×10 mm,带凹槽),随后用环氧树脂密封,并用砂轮、砂纸(180~800 号)及抛光机对试样表面进行打磨、抛光处理,分别用无水乙醇除油,用蒸馏水洗净表面后,作为耐腐蚀试验的试样。电化学测试过程采用 IVIUM 电化学工作站,铂电极(1 cm×1 cm)作为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,扫描速度为 0.5 mV/s,开路电位测试范围为-250~1 000 mV,测试时间为1 800 s,极化曲线扫描范围为-0.9~0.6 V。将试样置于真实色激光共聚焦显微镜下,对经电化学腐蚀后的合金试样表面的三维形貌进行分析,并根据失重法计算平均腐蚀速率^[9]:

$$v = 8.76 \times 10^7 \times (M - M_t) / (St\rho) \tag{1}$$

式中, v 为腐蚀速率,mm/a; M 为试验前的试样质量,g; M_t 为试验后的试样质量,g; S 为试样的总面积,cm²; t 为试验时间,h; ρ 为材料的密度,kg/m³。

2 试验结果与分析

2.1 不同浇注温度下 Al-4.5Mg-3Si 合金的极化曲线

得到不同浇注温度下 Al-4.5Mg-3Si 合金试样的极化曲线见图 1。图中 E_{corr} 为腐蚀电位; J 为腐蚀电流密度。可以看出,不同浇注温度下 Al-4.5Mg-3Si 合金的阴极极化曲线较为平滑,阳极极化曲线上存在 4 个特征

区:活性溶解区、活化钝化过渡区、钝化区和过钝化区。在阳极极化曲线上,随着自腐蚀电位增加,自腐蚀电流密度先增大后减小,表明合金表面已经发生了钝化。采用 Corrview Version 3.0 拟合软件,通过 Tafel 曲线外推法对所测极化曲线进行拟和,得到不同浇注温度下合金的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度,并对腐蚀前后的试样进行称量,计算质量损失以及腐蚀速率,见表 1。

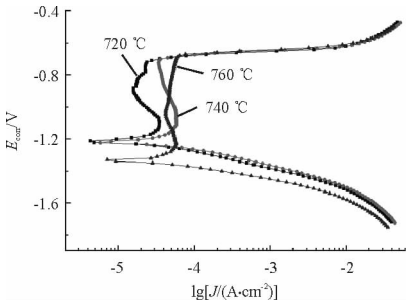


图 1 不同浇注温度下 Al-4.5Mg-3Si 合金的极化曲线
Fig.1 Polarization curves of Al-4.5Mg-3Si alloy at different pouring temperatures

表 1 Al-4.5Mg-3Si 合金极化曲线拟合数据及腐蚀速率
Tab.1 Fitting data of polarization curves and corrosion rate of Al-4.5Mg-3Si alloy

浇注温度/℃	自腐蚀电位/V	自腐蚀电流密度/($\times 10^{-5}$ A·cm ⁻²)	质量损失/g	腐蚀速率/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)
720	-1.215 2	1.272 6	0.027 0	265.063 5
740	-1.222 9	1.282 2	0.081 8	819.455 4
760	-1.324 1	1.531 4	0.174 1	1 893.729 0

结合图 1 和表 1 可以看出,随着浇注温度升高,Al-4.5Mg-3Si 合金的自腐蚀电位逐渐降低,自腐蚀电流密度逐渐增大。当浇注温度为 720 ℃时,合金试样的自腐蚀电位最高,自腐蚀电流密度最小,同时腐蚀速率最低,约为 740 ℃试样腐蚀速率的 32.35%,仅为 760 ℃试样的 14.00%,质量损失由 760 ℃时的 0.174 1 g 降低到 720 ℃时的 0.027 0 g,下降了 84.5%。

2.2 不同浇注温度下 Al-4.5Mg-3Si 合金腐蚀形貌

采用 OM 和 SEM 对电化学腐蚀后的 3 组合金试样表面微观形貌进行对比分析,见图 2。可以看出,720 ℃浇注后试样显微组织中可见明显的树枝晶且尺寸较小,试样腐蚀程度较轻。740 ℃浇注后试样表面树枝晶被大面积腐蚀,腐蚀程度最为严重。760 ℃浇注后试样表面腐蚀程度适中,试样表面可见受到腐蚀的树枝晶且尺寸较小。

电化学腐蚀后 Al-4.5Mg-3Si 合金表面三维形貌及深度和宽度见图 3。可以看出,720 ℃浇注后试样表面最为平整,点蚀深度较浅,范围为 23.630~27.006 μm,且腐蚀表面的点蚀痕迹数量最少,试样腐蚀程度最轻,见图 3a。740 ℃浇注后试样腐蚀程度较为严重,试样表面的点蚀痕迹数量增多,同时点蚀深度增加,范围为

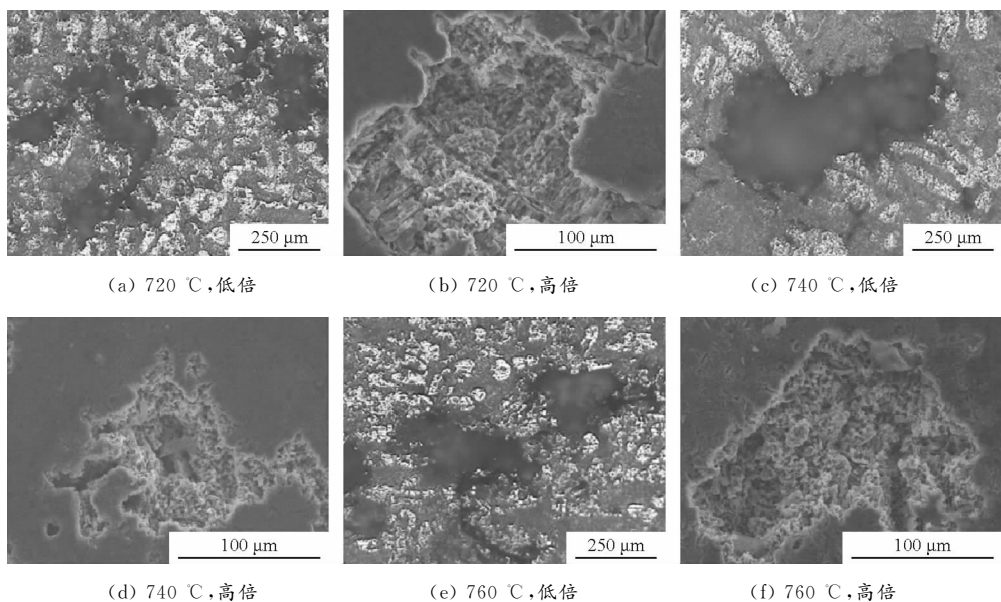


图 2 电化学腐蚀后的 Al-4.5Mg-3Si 合金试样表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of Al-4.5Mg-3Si alloy specimens after electrochemical corrosion

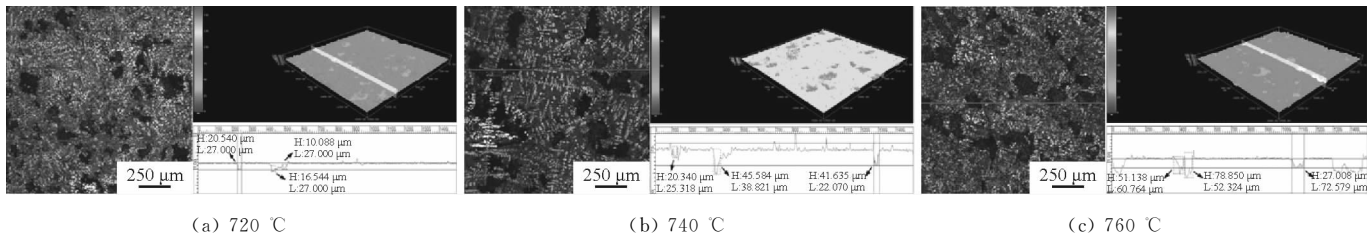


图 3 电化学腐蚀后 Al-4.5Mg-3Si 合金试样的三维形貌

Fig.3 Three-dimensional morphologies of Al-4.5Mg-3Si alloy specimens after electrochemical corrosion

25.318~38.821 μm,见图 3b。760 °C 浇注后试样表面的点蚀痕迹数量有所减少但深度增加,范围为52.324~72.579 μm,试样腐蚀程度最为严重,见图 3c。

2.3 不同浇注温度下 Al-4.5Mg-3Si 合金 XRD 分析

采用 XRD 对电化学腐蚀前后合金表面物相组成进行分析,见图 4。可以看出,不同浇注温度下 Al-4.5Mg-3Si 合金电化学腐蚀前后试样表面均匀仅由 α-Al 相、Al_{3.21}Si_{0.47} 相和 Mg₂Si 相组成,未出现新的衍射峰,且对应相的峰位均未发生偏移。但电化学腐蚀后,在 (111) 和 (311) 晶面上,α-Al 相和 Al_{3.21}Si_{0.47} 相衍射峰强

度发生了明显变化,由此可见合金试样表面的晶面取向发生了改变。分析认为,在腐蚀过程中,基底 α-Al 和 Al_{3.21}Si_{0.47} 固溶相被腐蚀,使得不同的基底 α-Al 和 Al_{3.21}Si_{0.47} 固溶相晶面暴露,进而导致衍射峰的强度发生改变。由于 Al_{3.21}Si_{0.47} 相固溶于 α-Al 相,腐蚀过程中 α-Al 相被腐蚀,Al_{3.21}Si_{0.47} 相也随之减少;Mg₂Si 相在腐蚀前后峰值和位置均无变化,表明在腐蚀过程中 Mg₂Si 相未被腐蚀。

分析认为,不同的浇注温度下铝合金熔体在凝固时存在不同的过冷度。在较高的浇注温度下合金凝固时的过冷度小,其形核长大所需时间较长,造成了合金铸态组织中的晶粒粗大,致使晶界出现成分不均匀和粗大,且不均匀相与铝基体之间存在腐蚀电位差,也会造成铝合金腐蚀现象发生;而相对较低的浇注温度下合金凝固时的过冷度较大,且本身合金凝固过程是非平衡凝固,可以达到组织细化的作用。另外,当 Mg、Si 质量比小于 1.73 时,也在一定程度上增大晶间腐蚀倾向^[10]。由于所研究合金中 Mg、Si 质量比为 1.5,Si 过剩,也易造成过剩的 Si 沿着晶界偏析,使合金的耐蚀性能降低。结合以上分析结果可以得出,在 Al-4.5Mg-3Si 合金试样的腐蚀过程中,特定活化阴离子 Cl⁻ 的存在,促进了

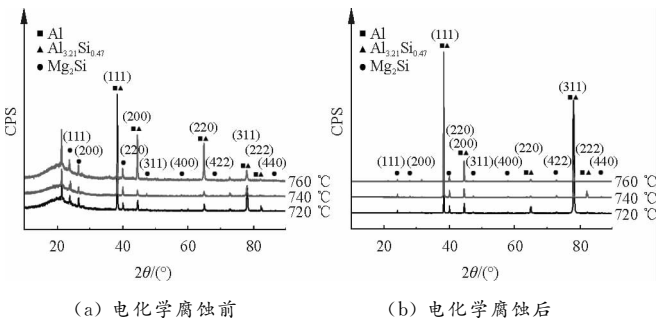


图 4 电化学腐蚀前后合金试样的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of alloy specimens before and after electrochemical corrosion

合金表面的阳极反应,当腐蚀电位达到甚至超过某一临界值(点蚀电位)时,合金表面膜被击穿,进而产生点蚀痕迹。初始状态的点蚀痕迹为半圆形,随着腐蚀过程进行,点蚀痕迹开始向周围不均匀扩散,并形成结构疏松的分层结构。

阳极的氧化反应:



阴极的还原反应:



在铝合金被腐蚀初期,腐蚀坑向增大直径和增加深度方向扩展。随后,铝被溶解形成 Al^{3+} ,在腐蚀坑底部的 Al^{3+} 与向底部侵蚀的 Cl^- 结合,形成了 AlCl_3 后发生水解,其水解方程式为:



通过式(3)判断,随着合金不断腐蚀,腐蚀坑内熔液会随着 H^+ 的聚集而在腐蚀坑底部形成酸性环境,加快了合金的侵蚀速度,阻碍了氧化膜修复,导致腐蚀坑向纵深方向延伸,见图 5。

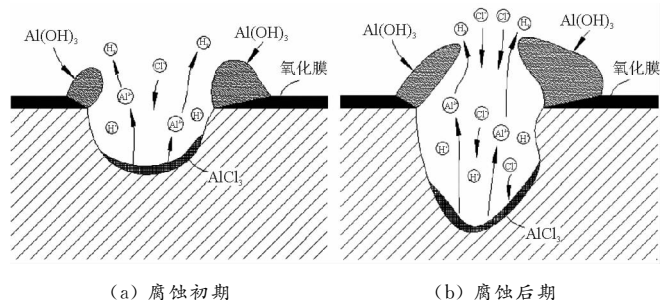


图 5 铝合金点蚀机制示意图^[11]

Fig.5 Schematic diagram of pitting mechanism of aluminum alloy^[11]

3 结 论

(1)随着浇注温度降低,Al-4.5Mg-3Si 合金耐蚀性能呈现升高的变化趋势。Al-4.5Mg-3Si 合金的自腐蚀电位由 760 ℃时的 -1.324 1 V 提高到 720 ℃时的 -1.215 2 V,自腐蚀电流密度由 760 ℃时的 $1.531 4 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 降低到 720 ℃时的 $1.272 6 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。当浇注温度为 720 ℃时,Al-4.5Mg-3Si 合金的腐蚀速率最低,仅为 760 ℃时的 14.00%,质量损失由 760 ℃时的 0.174 1 g 降低到 720 ℃时的 0.027 0 g,下降了 84.5%。

(2)当浇注温度为 720 ℃时,Al-4.5Mg-3Si 合金试样的自腐蚀电位最高、自腐蚀电流密度最低,腐蚀速率最慢,试样表面点蚀程度最小,合金的耐蚀性能最好。

参 考 文 献

[1] 钟沐春,姜锋,黄宏锋. 铝镁硅合金自然时效的析出强化组织及性能[J]. 航空材料学报,2015,35(5): 39-45.

[2] 张福豹,许晓静,罗勇,等. 6XXX 系铝合金微合金化的研究进展[J]. 材料导报,2012,26(S1): 384-388.

[3] 李宝绵,柯奇,张海涛,等. 高强耐热 6XXX 系铝合金的研究现状及其发展趋势[J]. 轻合金加工技术,2021,49(5): 8-14.

[4] 单东栋,赵作福,李鑫,等. 均匀化处理对 Al-4.5Mg-3Si 合金组织与性能的影响[J]. 金属热处理,2018,43(1): 167-170.

[5] 贺春林,孟小丹,马国峰,等. 6000 系铝合金晶间腐蚀研究进展[J]. 沈阳大学学报(自然科学版),2014,26(1): 18-23, 34.

[6] 付靖. 浇注温度对挤压铸造 6016 铝合金组织及力学性能的影响[J]. 热加工工艺,2020,49(21): 57-59.

[7] 石帅,闫俊,范卫忠,等. 浇注温度对重力铸造 Al-10Si-0.3Mg 合金力学性能和热导率的影响[J]. 铸造,2021,70(6): 695-699.

[8] 杨丽娟,赵丹平,王宁. 浇注温度对铝基汽车动力转向器壳体磨损和冲击性能影响[J]. 铸造技术,2018,39(2): 324-326.

[9] 张娟,唐宁,尚用甲,等. 微量铜对稀土铝青铜腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与保护,2012,33(6): 498-501.

[10] HIRTH S M, MARSHALL G J, COURT S A, et al. Effects of Si on the aging behaviour and formability of aluminum alloys based on AA6016[J]. Materials Science & Engineering, 2001, A319-321(12): 452-456.

[11] VARGEL C, JACQUES M, SCHMIDT M P. Corrosion of Aluminum[M]. Amsterdam: Elsevier, 2004.

(编辑:栗万仲)

《特种铸造及有色合金》征稿启事

《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,SA、CA、MA、AJ、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、湖北十大有影响力的自然学术期刊等。

本刊面向国内外广大科技工作者征稿,征稿内容包括: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的成形理论、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,此外还包括各相关学科和交叉学科,如挤压铸造(液态模锻)、半固态加工、新能源材料、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和技术研究成果等。

《特种铸造及有色合金》杂志社

地址:武汉市江岸区江大路 26 号

邮编:430019

电话:027-85358206,85486024

传真:027-85358127

投稿网址:www.special-cast.com

邮箱:tzzz@special-cast.com

