

均匀化处理对 Al-Mg-Si 合金静态酸碱腐蚀性能的影响

袁 辉¹ 赵作福¹ 赵宇擎¹ 齐锦刚¹ 李 鑫²
(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 采用扫描电镜、X 射线衍射技术等研究了均匀化处理对 Al-Mg-Si 合金静态酸碱腐蚀性能的影响。结果表明,均匀化处理可有效提高 Al-Mg-Si 合金凝固组织的均匀化程度与耐蚀性能。均匀化处理的 Al-4.5Mg-3Si 合金试样,在 5% 的 NaOH 溶液中进行 20 h 静态腐蚀试验,其平均腐蚀速率为 115.419 g/(m²·h),约为未处理的 1.16 倍;而在 0.5% 的 HF 溶液中进行 20 h 静态腐蚀试验,其平均腐蚀速率为 147.778 g/(m²·h),为未处理试样的 78%。

关键词 Al-4.5Mg-3Si 合金;静态酸碱腐蚀;均匀化处理;Mg₂Si

中图分类号 TG166.3;TG46.21

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.08.012

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Influence of Homogenization Treatment on Static Acid-base Corrosion Resistance of Al-Mg-Si Alloy

Yuan Hui¹, Zhao Zuofu¹, Zhao Yuqing¹, Qi Jingang¹, Li Xin²

(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 homogenization treatment on static acid-base corrosion of Al-Mg-Si alloy was investigated by means of scanning electron microscope and X-ray diffraction. The results indicate that the homogenization degree and corrosion resistance of Al-Mg-Si alloy can be effectively improved by homogenization treatment. After static corrosion test in 5% NaOH solution for 20 h, the average corrosion rate of homogenized Al-4.5Mg-3Si alloy is 115.419 g/(m²·h), which is 1.16 times of the untreated ones, while the average corrosion rate is 147.778 g/(m²·h) in 0.5% HF solution for 20 h, which is 78% of the untreated ones.

Key Words: Al-4.5Mg-3Si Alloy, Static Acid-base Corrosion, Homogenization Treatment, Mg₂Si

收稿日期:2022-09-09;修改稿收到日期:2022-10-31

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(51601086);辽宁省自然科学基金资助项目(2022-MS-381)

第一作者简介:袁辉,男,1996 年出生,硕士研究生,辽宁锦州(121001),E-mail: 1697243933@qq.com

通信作者:赵作福,男,1978 年出生,教授级高级实验师,辽宁锦州(121001),E-mail: clzhaozf@lnut.edu.cn

引用格式:袁辉,赵作福,赵宇擎,等. 均匀化处理对 Al-Mg-Si 合金静态酸碱腐蚀性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(8):1 075-1 078.

YUAN H, ZHAO Z F, ZHAO Y Q, et al. Influence of homogenization treatment on static acid-base corrosion resistance of Al-Mg-Si alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(8):1 075-1 078.

[3] 李福泉,冯鑫友,陈彦宾. WC 含量对 WC/Ni60A 激光熔覆层微观组织的影响[J]. 中国激光, 2016(4): 117-123.

[4] ZHOU S F, LEI J B, DAI X Q, et al. A comparative study of the structure and wear resistance of NiCrBSi/50WC composite coatings by laser cladding and laser induction hybrid cladding[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 60: 17-27.

[5] FARAHMAND P, KOVACEVIC R. Laser cladding assisted with an induction heater (LCAIH) of Ni-60WC coating[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 222: 244-258.

[6] ZHOU S F, ZENG X Y, HU Q W, et al. Analysis of crack behavior for Ni-based WC composite coatings by laser cladding and crack-free realization[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 1 646-1 653.

[7] 王开明,雷永平,魏世忠,等. WC 含量对激光熔覆 Ni 基 WC 复合涂层组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(7): 172-179.

[8] 李晓峰,张泉,谢会起,等. 激光熔覆梯度高熵合金涂层组织与性能研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(11): 3 835-3 842.

[9] LIPPOLD J C. Welding Metallurgy and Weldability[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2014.

[10] CHEN L, ZHAO Y, SONG B, et al. Modeling and simulation of 3D geometry prediction and dynamic solidification behavior of Fe-based coatings by laser cladding[J]. Optics and Laser Technology, 2021, 139: 107 009.

[11] 陈希章,胡科,袁其兵. 激光熔敷原位合成 WC 增强铁基复合涂层的组织和性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4): 118-124.

[12] LUO X, LI J, LI G J. Effect of NiCrBSi content on microstructural evolution, cracking susceptibility and wear behaviors of laser cladding WC/Ni-NiCrBSi composite coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 626: 102-111.

(编辑:彭瑾)

Al-Mg-Si 合金作为一种可热处理强化的中等强度铝合金,因其具有比强度高、加工性能优良、耐蚀性好、可焊性高和价格低廉等特点,被广泛应用于航空航天、船舶、建筑以及交通运输等领域^[1-3]。但 Al-Mg-Si 合金化学性质比较活泼,在铸造过程中易吸气和被氧化,在酸碱性溶液中会严重影响材料的耐蚀性能,出现点蚀、开裂和晶间腐蚀等问题,缩短了材料的服役寿命,也容易造成安全事故。因此,可以通过调控液固相变和固固相变,以期达到细化晶粒和均匀化组织,进而提高合金综合性能的目的^[4-7]。

均匀化处理可使非平衡结晶相充分溶入铝合金基体中,同时达到消除枝晶偏析、均匀化组织的目的。特别是对于 Al-Mg-Si 合金,适当提高均匀化温度能促使粗大的结晶相更快地溶入基体,使合金组织均匀化程度提高,有效提高其综合性能。但近些年对均匀化处理后 Al-Mg-Si 合金的静态酸碱腐蚀性能方面的报道较少^[8-11]。因此,本研究采用扫描电镜和 X 射线衍射技术等手段对均匀化处理后 Al-Mg-Si 合金的静态酸碱腐蚀性能进行研究,以期达到改善 Al-Mg-Si 合金耐蚀性能的目的,为后续的实际生产应用提供参考。

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,利用 SG2A5-10 硅碳棒熔炼炉制备 Al-4.5Mg-3Si 合金。将硅碳棒熔炼炉加热至 760 ℃,同时将金属型进行 400 ℃ 预热。待熔化温度升到 760 ℃,且 Al 全部熔化后,依次加入 Al-25Si 和 Al-7Mg 中间合金,待其完全熔化后,加入 0.5% 的 C₂Cl₆ 进行除气、精炼,在炉温为 720 ℃ 时静置、保温 5 min,随后浇注到预热的金属型中。待试样冷却到室温后,在铸锭芯部切割 φ5 mm×10 mm 的圆柱形试样,将全部试样进行 180 号砂纸打磨、去油污处理,并用超声波清洗仪在无水乙醇中进行清洗处理。烘干后进行称重和表面积计算,取部分试样放入已设定好温度的箱式热处理炉中进行 560 ℃×4 h 的均匀化处理。取部分均匀化处理前后试样,依次经 120~800 号砂纸打磨,采用 EP-06 型电解抛光腐蚀仪进行电解抛光,制备金相试样和物相分

析试样。

在 5% 的 NaOH、0.5% 的 HF 溶液中分别对均匀化处理前后的 Al-4.5Mg-3Si 合金试样进行静置 4、8、12、16 和 20 h 的静态酸碱腐蚀试验,再在装有试样的烧杯中加入 100 mL 的无水乙醇,将烧杯放入超声波清洗仪中清洗 5 min,用吹风机吹干,称重,计算腐蚀速率,最后将试样重新放入腐蚀液中,多次重复试验,并计算出腐蚀速率:

$$v = \frac{m_0 - m_t}{St} \quad (1)$$

式中, m_0 为试样初始质量,g; m_t 为腐蚀试验后试样的质量,g; S 为试样腐蚀面积,m²; t 为腐蚀时间,h。

2 试验结果分析

2.1 Al-4.5Mg-3Si 合金静态腐蚀后的物相分析

对静态酸碱腐蚀前后 Al-4.5Mg-3Si 合金试样表面的物相组成进行分析,见图 1。

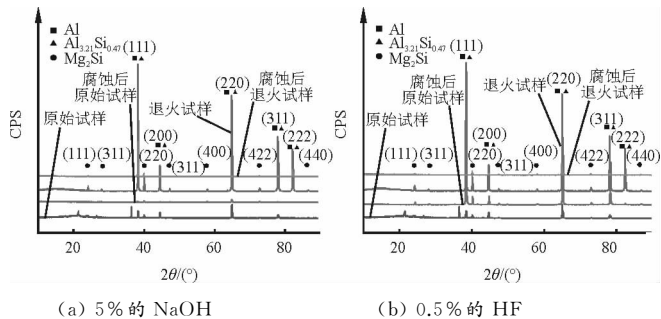


图 1 静态酸碱腐蚀试验前后 Al-4.5Mg-3Si 合金试样表面的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Al-4.5Mg-3Si alloy surface before and after static acid-base corrosion test

由图 1 可知,静态腐蚀前后的该合金均由 α-Al、Al_{13.21}Si_{0.47} 和 Mg₂Si 等 3 相组成,在 5% 的 NaOH 溶液中未出现新的衍射峰,且对应相峰的位置均未发生移动,但在(111)、(220)和(311)3 个晶面上衍射峰强度发生了明显变化,除 α-Al 相外,其他相的衍射峰强度均呈现减小的趋势,而在 0.5% 的 HF 溶液中图谱的衍射峰明显增大。

2.2 Al-4.5Mg-3Si 合金静态腐蚀后的微观组织形貌

图 2 为均匀化处理前后 Al-4.5Mg-3Si 合金试样在

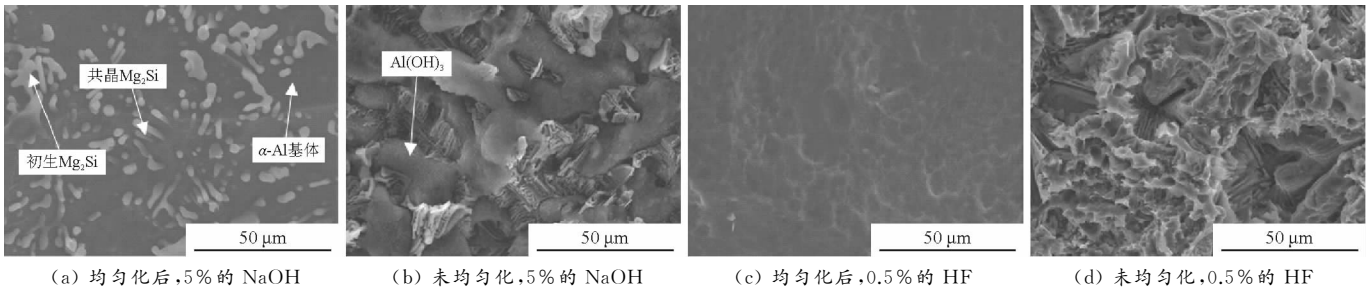


图 2 均匀化处理前后 Al-4.5Mg-3Si 合金试样在不同腐蚀溶液中静态腐蚀的微观形貌

Fig.2 Static corrosion morphologies of Al-4.5Mg-3Si alloy specimen in different corrosion solutions before and after homogenization treatment

不同腐蚀溶液中静态腐蚀微观形貌。对比图 2a 和图 2b 可以看出,铝合金发生晶间腐蚀后会在表面产生非导电特性的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀物,未均匀化处理的试样表面部分区域覆盖着厚层状的黑色 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 腐蚀产物,腐蚀形态为局部腐蚀,腐蚀程度较轻。均匀化处理后试样被腐蚀掉的表面大于未均匀化处理试样, Mg_2Si 相呈短杆状暴露在腐蚀表面,腐蚀形态为全面腐蚀,腐蚀程度较为严重。对比图 2c 和图 2d 可以看出,未均匀化处理的试样表面腐蚀产物呈片状,出现了腐蚀坑和较大的腐蚀孔洞,且出现明显分层现象,相比均匀化处理的试样,未均匀化处理腐蚀表面的腐蚀坑深度和宽度均明显增加,腐蚀程度严重。

2.3 Al-4.5Mg-3Si 合金的静态腐蚀速率

均匀化处理前后 Al-4.5Mg-3Si 合金分别在 5% 的 NaOH 溶液和 0.5% 的 HF 溶液中各静置不同时间后的腐蚀速率见图 3。可以看出,均匀化处理前后 Al-4.5Mg-3Si 合金试样在 5% 的 NaOH 溶液中的平均腐蚀速率均小于在 0.5% 的 HF 溶液中的。未均匀化处理的合金试样在 5% 的 NaOH 溶液中的平均腐蚀速率在 4~8 h 内显著下降,8 h 后下降趋势缓慢平稳。均匀化处理的合金试样在 5% 的 NaOH 溶液中的平均腐蚀速率随时间的延长而升高,在 12 h 时达到最大值后基本趋于平稳。均匀化处理的 Al-4.5Mg-3Si 合金,在 5% 的 NaOH 溶液中进行 20 h 静态腐蚀试验,其平均腐蚀速率为 $115.419 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,约为未均匀化处理的 1.16 倍,而均匀化处理前后 Al-4.5Mg-3Si 合金在 0.5% 的 HF 溶液中平均腐蚀速率均大致呈下降趋势。未均匀化处理的试样在 0.5% 的 HF 溶液中平均腐蚀速率在 4~8 h 内有所上升,在 8 h 后速率陡然下降,均匀化处理的试样在 0.5% 的 HF 溶液中平均腐蚀速率在 4~12 h 内快速下降,在 12 h 后下降速率减缓。均匀化处理的 Al-4.5Mg-3Si 合金,在 0.5% 的 HF 溶液中进行 20 h 静态腐蚀试验,其平均腐蚀速率为 $147.778 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,约为未均匀化处理的 78%。分析认为,在 0.5% 的 HF 溶液中,未均匀化处理的试样腐蚀形态为局部腐蚀,均匀化处理的试样腐蚀形态为全面腐蚀,所以初始时间为 4 h 时,未均匀化处理的试样腐蚀速率高于均匀化处理试样。随着腐蚀时间延长,溶质在 $\alpha\text{-Al}$ 基体内的均匀化分布程度增大,晶界上析出的 Mg_2Si 分布状态不连续,腐蚀电流密度逐渐降低,使得静态腐蚀速率逐渐降低。未均匀化处理的试样在 5% 的 NaOH 溶液中的腐蚀速率在 4~8 h 内,由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面层逐渐变厚,同时其结构致密化,最终导致铝阳极钝化现象出现,钝化膜会使阳极电势比理论值正得多,放电能力急剧下降,而铝自身又发生强烈的自腐蚀,从而静态腐蚀速率显著下

降。在 8 h 后由于合金与碱性溶液充分融合,可以抑制电极表面钝化膜的形成,从而使铝阳极保持电化学活性,静态腐蚀速率趋于平稳。均匀化处理试样在 4~12 h 内晶界上析出连续的长条状初生 Mg_2Si ,无沉淀析出带(PFZ)宽化,静态腐蚀速率有所提升。随着腐蚀时间延长,共晶 Mg_2Si 呈断续的短杆状,晶粒细化,均匀化程度提高,静态腐蚀速率趋于平稳。

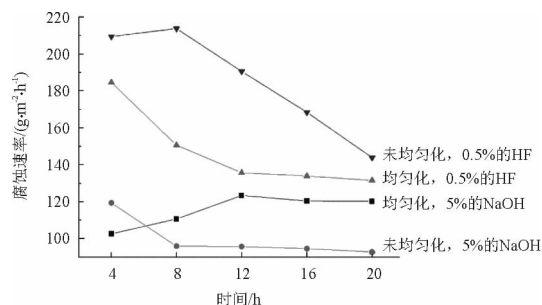
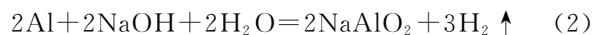


图 3 均匀化处理前后 Al-4.5Mg-3Si 合金试样在不同腐蚀环境下的静态腐蚀速率

Fig.3 Static corrosion rate of Al-4.5Mg-3Si alloy specimen in different corrosion solutions before and after homogenization treatment

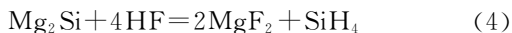
3 分析与讨论

Al-4.5Mg-3Si 合金在 5% 的 NaOH 溶液中,只有 $\alpha\text{-Al}$ 基体与 NaOH 发生化学反应,而 Mg_2Si 强化相不参与其化学反应过程:



分析认为,Al 在碱性溶液中的静态腐蚀过程主要包括以下 4 个步骤:①Al 表面氧化膜活化溶解,并在某些区域穿孔暴露出 $\alpha\text{-Al}$ 基体,形成活性点;②在活性点上 Al 原子的 3 个电子依次转移;③腐蚀产物生成并向溶液本体迁移;④ H_2 生成和析出,这一过程也在活性点上进行。均匀化处理后,Al-4.5Mg-3Si 合金组织中的树枝晶被打碎,晶粒变得更加细小,组织的均匀化程度得到提高。同时,均匀化处理促使 Al-4.5Mg-3Si 合金中部分 Mg_2Si 强化相被分解成 Mg、Si 相固溶到 $\alpha\text{-Al}$ 基体中,导致 $\alpha\text{-Al}$ 基体的体积分数增大, Mg_2Si 相体积分数减少,并且 Mg_2Si 相在晶界析出呈细小、不连续分布状态^[11]。因此结合式(2),经均匀化处理后的 Al-4.5Mg-3Si 合金在 5% 的 NaOH 溶液中发生腐蚀时,只有 $\alpha\text{-Al}$ 基体与 NaOH 发生化学反应,导致合金试样有效腐蚀面积增大。另外,在 $\alpha\text{-Al}$ 基体被腐蚀过程中,合金组织中的 Mg_2Si 相由于没有骨架支撑,会从 $\alpha\text{-Al}$ 基体中脱落, Mg_2Si 相周围的 $\alpha\text{-Al}$ 基体暴露在 NaOH 溶液中,使得腐蚀表面积增大,从而加深了腐蚀程度,因此在 5% 的 NaOH 溶液中均匀化处理的试样平均腐蚀速率高于未均匀化处理的。

而 Al-4.5Mg-3Si 合金在 0.5% 的 HF 溶液中, α -Al 基体和 Mg_2Si 强化相都与 HF 发生化学反应, 从而导致合金试样在 0.5% 的 HF 溶液中平均腐蚀速率变大:



分析认为, 在酸性溶液中, Al 首先发生自腐蚀且伴随着析氢过程, Al 作为金属氢过电位高, α -Al 基体中存在大量的阴极 Mg_2Si 强化相且氢过电位低, 两者存在较大的氢过电位差, 析氢反应优先在氢过电位低的阴极相或杂质上进行。在强烈的活化作用下, 优先在此处发生析氢电化学腐蚀, 继而向 α -Al 基体扩散腐蚀。在电位差和周围杂质的共同作用下, Al-4.5Mg-3Si 合金随着腐蚀时间延长, 从晶界不断向晶内和合金试样内部腐蚀, 最终形成晶间腐蚀^[12-16]。由式(3)和式(4)可知, Al-4.5Mg-3Si 合金在 0.5% 的 HF 溶液中, α -Al 基体和强化相 Mg_2Si 都与 HF 发生化学反应, 因此在 0.5% 的 HF 溶液中均匀化处理的合金试样平均腐蚀速率低于未均匀化处理的。

4 结 论

(1) 均匀化处理有效提高了 Al-Mg-Si 合金凝固组织的均匀化程度与耐蚀性能。均匀化处理前后 Al-4.5Mg-3Si 合金试样在 5% 的 NaOH 溶液中的平均腐蚀速率均低于在 0.5% 的 HF 溶液中的, 且未均匀化处理的合金试样在 0.5% 的 HF 溶液中腐蚀程度最为严重。

(2) 均匀化处理的 Al-4.5Mg-3Si 合金试样, 在 0.5% 的 NaOH 溶液中静态腐蚀的平均腐蚀速率为 $115.419 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 约为未均匀化处理试样的 1.16 倍。在 0.5% 的 HF 溶液中静态腐蚀的平均腐蚀速率为 $147.778 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 约为未均匀化处理试样的 78%。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 王彬, 苏艳. 铝合金大气腐蚀行为及其防腐措施研究进展[J]. 装备环境工程, 2019, 9(2): 64-68.
- [3] 孙晓光, 王子晗, 徐学旭, 等. 工业大气环境 Al-Mg-Si 合金腐蚀疲劳特性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(4): 501-507.
- [4] 郭小农, 宗绍晗, 成张佳宁, 等. 铝合金结构耐腐蚀性能研究现状简述[J]. 建筑钢结构进展, 2021, 23(6): 1-12.
- [5] 贺素霞, 刘忠侠. 稀土含量对 Al-Mg-Si 汽车板材耐蚀性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2011, 31(5): 468-472.
- [6] 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.
- [7] 黄元伟. 铝和铝合金的腐蚀及其影响因素的评述[J]. 上海有色金属, 2012, 33(2): 89-95.

- [8] 孙瑜, 黄继武, 赵毅, 等. 均匀化处理对 6063 铝合金微观组织结构的影响[J]. 材料热处理技术, 2012, 41(2): 187-191.
- [9] JAAFAR A, RAHMATI A, HUSSAIN Z, et al. Effect of MgSi and Cu content on the microstructure of dilute 6000 series aluminum alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(35): 8 632-8 640.
- [10] SEKHAR A P, MANDAL A B, DAS D. Mechanical properties and corrosion behavior of artificially aged Al-Mg-Si alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(1): 1 005-1 024.
- [11] HAN Y, MA K, LI L, et al. Study on microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Si-Cu alloy with high manganese content[J]. Materials & Design, 2012, 39: 418-424.
- [12] 孟小丹. 6063 铝合金晶间腐蚀的研究[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2013.
- [13] 单际强, 侯丹丹, 张今捷, 等. 6082 铝合金电化学腐蚀行为及晶间腐蚀机理研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30(4): 353-361.
- [14] 秦富军. Al-Mg-Si-Cu 系铝合金晶间腐蚀研究进展[J]. 铝加工, 2019(5): 12-16.
- [15] 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.
- [16] 王俊波. 铝在碱性介质中的腐蚀与电化学反应[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.

(编辑: 栗万仲)

目前全球最大镁合金汽车压铸件 试制成功

近日, 重庆大学国家镁中心和高端装备制造技术国家重点实验室与相关企业联合开发, 成功试制出了镁合金超大型汽车压铸结构件。此次试制包含一体化车身铸件和电池箱盖两类超大型新能源汽车结构件, 两个产品的投影面积均大于 2.2 m^2 , 是目前世界上最大的镁合金汽车压铸结构件。两个镁合金铸件相比原来铝合金铸件减重 32%, 展现出巨大的轻量化应用前景。

据介绍, 研究人员在本次试制过程中攻克了多个技术“瓶颈”, 突破了高流动性高性能压铸镁合金设计、大体积镁合金熔体净化、镁合金结构件结构设计与压铸工艺优化、压铸缺陷预测与控制等多项关键技术, 保证了高品质超大型镁合金结构件的试制, 为超大型镁合金结构件的规模化生产和推广应用奠定了基础。

我国是镁资源大国, 占世界镁资源的 70% 以上, 也是镁材料与制品研发和生产大国, 镁及镁合金产量已连续 10 多年占全球比重超过 80%。镁合金是较轻的金属结构材料, 其密度仅为铝合金的 $2/3$ 、钢铁的 $1/4$, 是十分具有潜力的轻量化金属材料之一。同时, 镁及镁合金还是颇具潜力的储能材料。

本次超大型镁合金结构件的成功试制, 将有力推动镁合金在大型复杂结构领域的进一步大规模应用, 不仅有助于汽车轻量化, 而且对推动节能减排、解决能源安全、缓解我国金属矿产资源紧缺等重大问题具有重要的战略意义。

(摘自中国有色网)