



镁硅比对 Al-Mg-Si 合金 显微组织与性能的影响

王 姣, 罗兵辉, 郑亚亚, 柏振海, 李 彬

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用拉伸、剥落腐蚀、晶间腐蚀、电化学等测试手段, 结合 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)以及透射电子显微镜(TEM)等分析技术研究不同镁硅比(2.2, 1.3, 1.0, 0.8)对 Al-Mg-Si 合金显微组织及性能的影响。结果表明: 当镁硅比从 2.2 减小到 1.3, 会促进合金强化相析出, Mg_2Si 相析出数量增加且尺寸变小, 合金强度显著提高; 当镁硅比为 1.0 时, 合金的综合力学性能无明显差异; 镁硅比的减小会降低合金的剥落腐蚀敏感性, 同时会提高合金晶间腐蚀敏感性, 但当镁硅比为 1.0 时, 晶间腐蚀敏感性明显改善; 当镁硅比为 1.0 时, Al-Mg-Si 合金晶界处无 Mg_2Si 相连续分布, 无明显的无析出区, 合金综合性能最佳, 抗拉强度、腐蚀速率分别达到 303 MPa、 $5.12 \mu m/a$ 。

关键词: Al-Mg-Si 合金; 镁硅比; 析出相; 耐腐蚀性能; 力学性能

文章编号: 1004-0609(2017)-06-1091-11

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Al-Mg-Si 合金以其较高的比强度、优异的耐腐蚀性、焊接性和可加工性等性能在建筑、航空以及汽车领域得到较好的应用^[1-3]。随着船舶事业的迅速发展, 对造船铝合金材料的综合性能需求日益提高, 目前传统船舶用 5A06 合金在复杂海水环境下抗腐蚀性能较差^[4]。因此在良好铸造性、成形性基础上研制兼具较高强度和优良耐腐蚀性能的高 Mg 高 Si 型 Al-Mg-Si 合金, 对船舶领域发展有十分重大的意义。

合金中镁硅比是影响 Al-Mg-Si 合金性能的重要参数^[5], 目前, 关于镁硅比对 Al-Mg-Si 合金组织性能影响的研究有大量报道。桑益等^[6]认为时效温度越高, 镁硅比对时效动力学影响越大。陈江华等^[7]研究发现 Si 元素在早期各种相的形成过程中起着重要的作用, Al-Mg-Si 合金的 GP 区向 β'' 相生长的过程中, 需要有沿 Al 基体(100)方向生长的 Si_2 原子柱。 Si_2 双柱结构稳定, 不仅其位置与相无关, 而且原子间距不会改变, 保持在 $0.256 nm$ ^[8]。GUPTA 等^[9]发现过量 Si 不会改变 Mg_2Si 的析出序列, 但会降低 GP 区或原子团簇和析出相的镁硅比, 增强析出相的强化作用。周明琢等^[10]认为过剩 Si 合金与过剩 Mg 合金相比, 会有更高的时效硬度, 尤其在时效初期阶段具有更高的析出动力学, 产生密度高、尺寸小且分布均匀的 β'' 相。

Al-Mg-Si 合金虽具有良好的耐蚀性, 但不适当的

热处理方式以及 Mg 与 Si 的质量比等因素会增加合金的腐蚀敏感性^[11]。目前国内外研究工作主要集中在微量元素的添加对高度合金化的 Al-Mg-Si 合金性能的影响^[12], 关于镁硅比对 Al-Mg-Si 合金组织性能影响的研究主要集中在力学性能和微观组织方面, 鲜有镁硅比对 Al-Mg-Si 合金耐腐蚀性能的报道。本文作者从微观结构角度定量研究了镁硅比对 Al-Mg-Si 合金微观结构演变过程的影响, 确定一个兼具强度和耐腐蚀性的最佳镁硅比。

1 实验

Al-Mg-Si 合金的名义成分为 Al-(1.8~3.2)Mg-(1.0~3.5)Si(质量分数, %), 镁硅比为 2.2、1.3、1.0、0.8 的 4 种成分合金分别命名为 1、2、3、4 号合金。合金以纯 Al(99.9%)、纯 Mg(99.9%)以及 Al-Si 中间合金(16.63%)为原材料, 在井式电阻炉中用石墨干锅进行熔铸, 精炼除气后铁模浇注。合金使用 ICP-OES Spectroblue 型光谱仪测定化学成分。4 种合金铸锭经 $520 ^\circ C$ 、24 h 均匀化退火空冷至室温, 铣面, 经 $480 ^\circ C$ 热轧至 6 mm 厚, 然后经 $520 ^\circ C$ 、4 h 固溶, 水淬至室温后, 进行 $140 ^\circ C$ 、6 h 时效热处理。

拉伸实验在 CSS-44100 型万能拉伸机上室温下进行, 拉伸速率为 2 mm/min, 试样尺寸和测试规程分别以 GB 6397—86 和 GB 228—87 为标准, 标距为 30 mm×10 mm。合金的断口形貌和组织形貌在 Sirion200 型场发射环境扫描电子显微镜下观察得到, 加速电压为 20 kV。合金的物相分析在 D/max2550PC 型 X 射线衍射仪上进行。剥落腐蚀敏感性实验按照 GB/T 22639—2008 标准进行, 使用分析天平测量记录实验前后试样的质量变化, 并用相机记录试样的表面腐蚀形貌。晶间腐蚀敏感性实验按照 GB/T 7998—2005 进行, 使用分析天平测量记录实验前后试样的质量变化, 将腐蚀试样沿横截面切开并抛光, 用 XJG-05 型金相显微镜上观察横截面的晶间腐蚀形貌并测量腐蚀深度, 同时将腐蚀试样的表面在蚀刻处理后进行表面形貌观察。电化学实验在 IM6e 型电化学工作站上进行, 溶液为 3.5%(质量分数)氯化钠水溶液, 扫描速率 0.2 mV/s。合金微观组织使用 FEI Tecnai G² F20 型透射电子显微镜观察, 操作电压 200 kV, 试样通过机械减薄抛光、双喷电解减薄仪减薄制备, 双喷电解抛光液的成分为 1:3(体积比)的硝酸和甲醇, 减薄温度-20℃以下。

2 结果与分析

2.1 拉伸性能

图 1 所示为 4 种合金的室温拉伸性能。合金中镁硅比从 2.2 减小到 1.3, 合金的抗拉强度和屈服强度分别从 199 MPa、103 MPa 提高到 293 MPa 和 207 MPa, 伸长率从 16.6%降低到 13.4%, 明显提高合金强度的

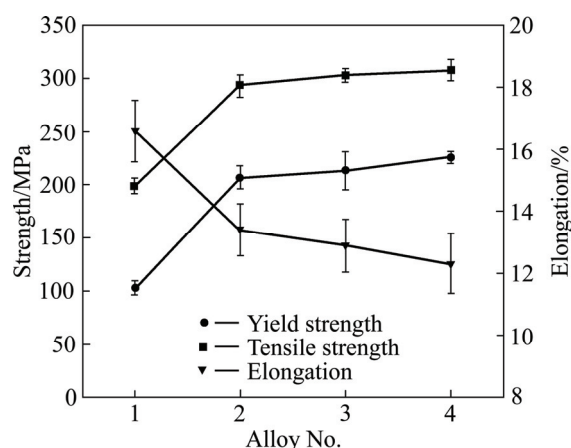


图 1 Al-Mg-Si 合金拉伸性能

Fig. 1 Tensile properties of Al-Mg-Si alloys with different Mg-Si ratio

同时降低了合金的伸长率。合金中镁硅比从 1.3 减小到 0.8, 合金的抗拉强度和屈服强度分别从 293 MPa、207 MPa 提高到 308 MPa 和 226 MPa, 伸长率从 13.4%降低到 12.3%, 合金强度和伸长率变化幅度小。当合金中镁硅比为 1.0 时, 继续降低镁硅比对合金强度影响小, 而过高的 Si 含量还会促进更多的单晶 Si 析出, 继续降低合金塑性^[13]。KIM 等^[14]研究发现, 当镁硅比约为 1.0 时, Al-Mg-Si 合金时效开始阶段有利于纳米团簇形成, 促进 Mg₂Si 相析出。因而 2、3、4 号合金均有较好的综合力学性能。

2.2 剥落腐蚀敏感性

图 2 所示为合金的剥落腐蚀表面形貌。4 种合金

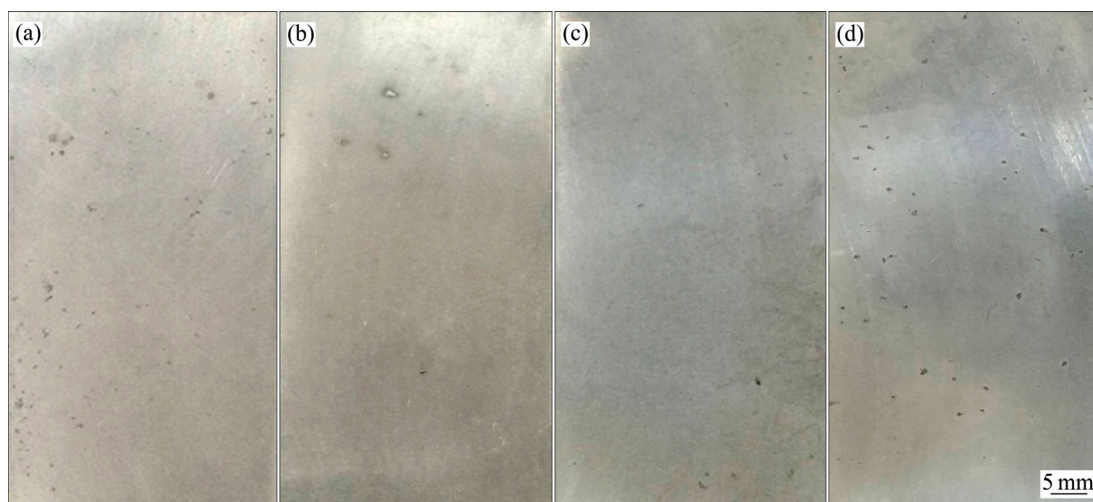


图 2 4 种镁硅比合金的剥落腐蚀表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of exfoliation corrosion alloys with different Mg-Si ratio: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2; (c) Alloy 3; (d) Alloy 4

表面较光滑并且均保持一定的金属光泽, 只呈轻微的点蚀, 表现出较好的抗剥落腐蚀能力。其中 1 号试样(见图 2(a))表面腐蚀坑的数量最多且腐蚀坑较大, 表现出的抗剥落腐蚀能力相对最差; 3 号试样(见图 2(c))表面腐蚀坑的数量最少且腐蚀坑较小, 表现出最好的抗剥落腐蚀能力。合金在剥落腐蚀前后的质量损失率在表 1 中列出, 按照 GB/T 22639—2008 标准, 4 种合金的剥落腐蚀等级分别评定为 PA、N、N、N 级。1 号合金质量损失率相对较大为 0.17%, 2、3、4 号合金质量损失率差异小, 分别为 0.09%、0.068%、0.066%, 合金的剥落腐蚀敏感性随镁硅比减小而降低。结合表面腐蚀形貌及剥落腐蚀质量损失率结果, 镁硅比为 1.0 时合金的抗剥落腐蚀性能最佳。

表 1 合金剥落腐蚀后的质量损失率

Table 1 Mass loss of exfoliation corrosion alloys

Alloy No.	Mass loss/%
1	0.17
2	0.09
3	0.068
4	0.066

2.3 晶间腐蚀敏感性

图 3(a)~(d)所示为 4 种镁硅比合金晶间腐蚀后横截面上的腐蚀深度形貌, 图 4(a)~(d)所示为 4 种合金晶间腐蚀后的表面形貌。1 号合金(见图 3(a)和 4(a))仅局部发生点蚀, 腐蚀深度较浅; 2 号合金(见图 3(b)和 4(b))发生典型的晶间腐蚀, 腐蚀深度增加, 腐蚀区域扩大; 3 号合金(见图 3(c)和 4(c))表层较完好, 腐蚀区域减少且腐蚀深度变浅; 4 号合金(见图 3(d)和 4(d))有明显的表层晶粒脱落, 腐蚀部位连续分布, 腐蚀深度最大。4 种合金晶间腐蚀的最大腐蚀深度在表 2 中列出, 可以发现随着镁硅比减小, 合金晶间腐蚀深度逐渐增大。这是因为合金中 Si 粒子相对于 Al 基体电位要正, 在发生腐蚀的整个过程中呈阴极, 会导致其周围的 Al 基体发生腐蚀; Mg_2Si 相在腐蚀初期作为阳极发生腐蚀溶解, 由于随后腐蚀过程中 Mg_2Si 电位正移, 与相邻边缘 Al 基体发生极性转换, 导致基体发生阳极溶解^[15-17]。

Al-Mg-Si 合金中当镁硅比小于 1.73 时, 可以提高合金强度, 但是同时也会导致合金的晶间腐蚀敏感性提高; 而当镁硅比大于 1.73 时, 虽然合金的成形性和强度会降低, 但是同时也会降低腐蚀敏感性^[18]。尽管如此, 如图 3(c)和 4(c)所示合金的晶间腐蚀敏感性会在镁硅比为 1.0(即 3 号合金)时会明显降低。

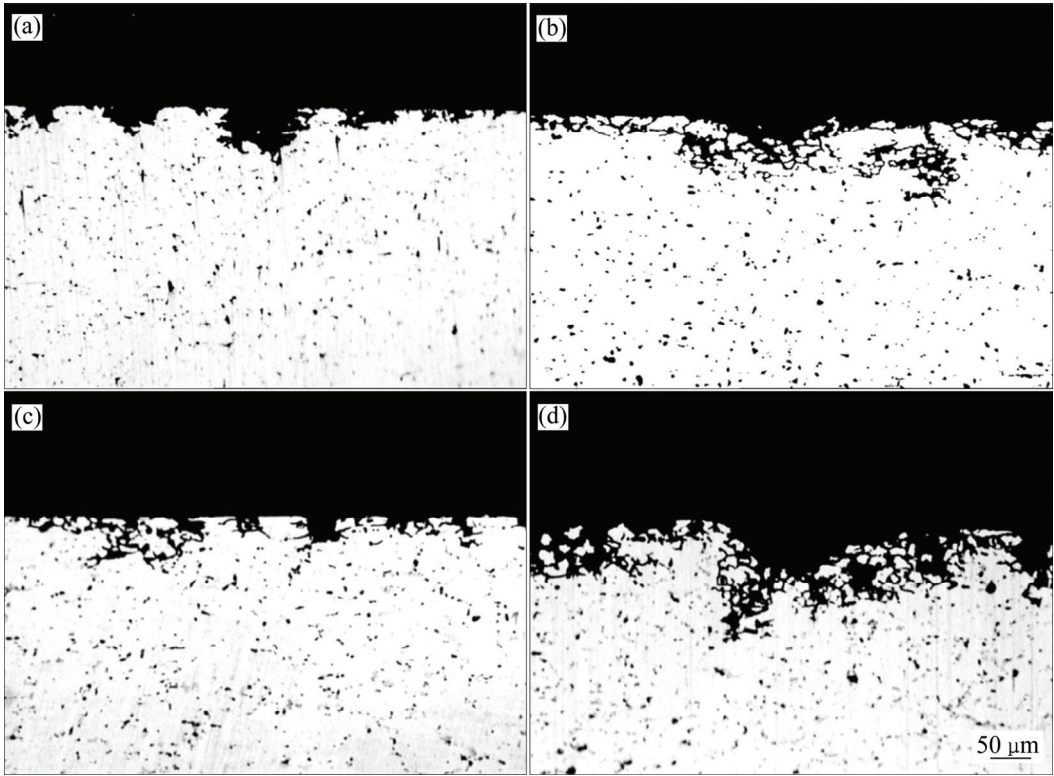


图 3 4 种镁硅比合金晶间腐蚀后横截面上的腐蚀深度形貌

Fig. 3 Cross-sectional corroded depth micrographs of alloys with different Mg-Si ratios: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2; (c) Alloy 3; (d) Alloy 4

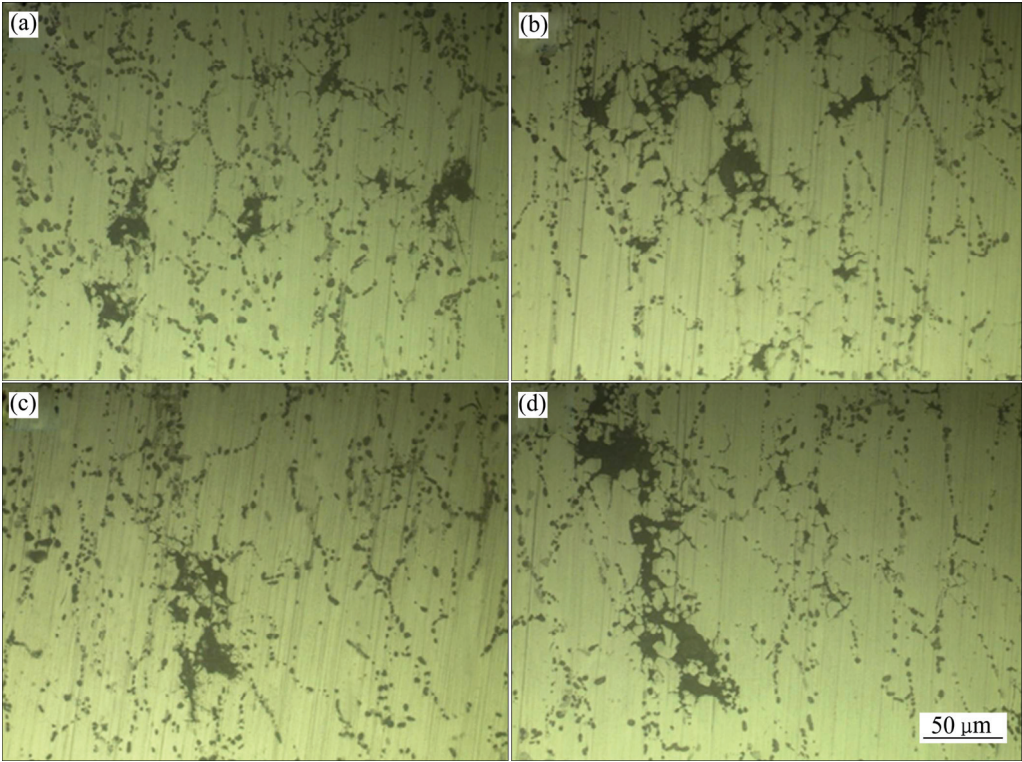


图 4 4 种镁硅比合金晶间腐蚀后的表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of alloys with different Mg-Si ratios: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2; (c) Alloy 3; (d) Alloy 4

表 2 合金晶间腐蚀后的质量损失和最大腐蚀深度

Table 2 Mass loss and maximum depths of intergranular corrosion of alloys

Alloy No.	Mass loss/%	Corrosion depth/ μm
1	0.845	60
2	1.14	103.8
3	0.937	74.6
4	1.277	128

2.4 电化学测试

根据法拉第定律从腐蚀电流密度中可以计算出 Al-Mg-Si 合金腐蚀速率(v_{corr} , 单位为 $\mu\text{m/a}$)^[19]:

$$v_{\text{corr}} = 3.27 \times 10^{-3} \cdot \frac{M}{n} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot J_{\text{corr}} \tag{1}$$

式中: 因数 3.27×10^{-3} 包括法拉第常数、度量标准和时间换算系数; M 表示相对摩尔质量; n 表示化合价; ρ 表示发生腐蚀的金属密度; J_{corr} (单位为 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 表示腐蚀电流密度。根据铝合金的数据 $M=26.98 \text{ g/mol}$, $n=3$, $\rho=2.7 \text{ g/cm}^3$, 可将式(1)写为

$$v_{\text{corr}} = 10.89 J_{\text{corr}} \tag{2}$$

腐蚀电位 φ_{corr} 反映合金电化学腐蚀倾向, φ_{corr} 越正, 合金腐蚀倾向越小; 腐蚀电流密度 J_{corr} 反映合金电化学腐蚀速率, J_{corr} 越大, 合金腐蚀速率越大^[20]。同时, J_{corr} 代表不同的氧化反应平衡常数, J_{corr} 大导致平衡常数增大, 氧化速率加快^[21]。因此, J_{corr} 是评判合金耐腐蚀性能的重要指标^[22]。

图 5 所示为 4 种合金动电位极化曲线。图 5 中 4 种合金电化学腐蚀的各项参数在表 3 中列出。1 号合

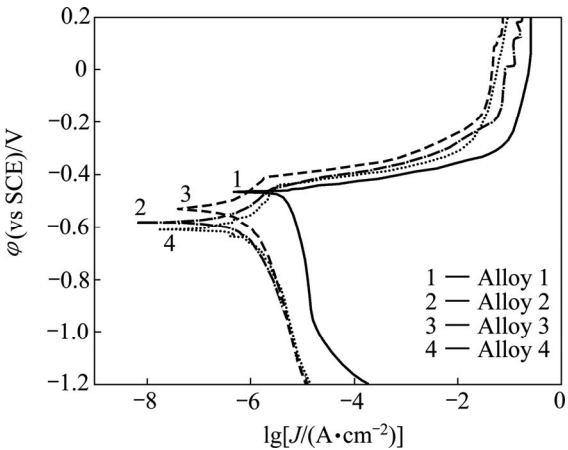


图 5 合金动电位极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of alloys

表 3 合金电化学腐蚀参数

Table 3 Electrochemical corrosion parameters of alloys

Alloy No.	φ_{corr} (vs SCE)/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$v_{\text{corr}}/(\mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1})$
1	-0.465	4.44	48.35
2	-0.582	0.54	5.88
3	-0.532	0.47	5.12
4	-0.606	0.59	6.43

金 φ_{corr} 最正, J_{corr} 最大, v_{corr} 最大。2、3、4 号合金 J_{corr} 在同一个数量级, 相比较下 3 号合金的 φ_{corr} 较正, J_{corr} 最小, v_{corr} 最小。2 号和 4 号合金的 φ_{corr} 、 J_{corr} 、 v_{corr} 介于 1 号与 3 号合金之间。3 号合金的 J_{corr} 最小为 $0.47 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 因此, 镁硅比为 1.0 的 Al-Mg-Si 合金耐腐蚀性能最佳, 这与腐蚀敏感性测试的结果一致。

2.5 XRD 测试

图 6 所示为 4 种合金的 XRD 谱。图谱中主要衍射峰为 Al 衍射峰, 另外还有 Mg_2Si 相、Si 相以及 $\text{Mn}_{12}\text{Si}_7\text{Al}_5$ 相的衍射峰。如图 6(d)所示 4 号合金第二相析出数量最多。2、3、4 号合金中均被检测出明显但强度较低的 Si 相衍射峰, 而在 1 号合金中没有明显测出, 这是由于 1 号合金的镁硅比较大, 出现 Mg 过剩情况, 微量 Si 颗粒难以被 XRD 检测出。当镁硅比越小时, Mg_2Si 相和 Si 相衍射峰强度会越大, 时效硬化型铝合金的性能与析出相的种类、数量、尺寸以及分布密切相关, 镁硅比减小会促进 Mg_2Si 相析出, 说明合金成分中 Si 适量过剩(镁硅比 < 1.73)对合金性能有益, 而平衡成分(镁硅比为 1.73)实际上是贫 Si 的^[10]。

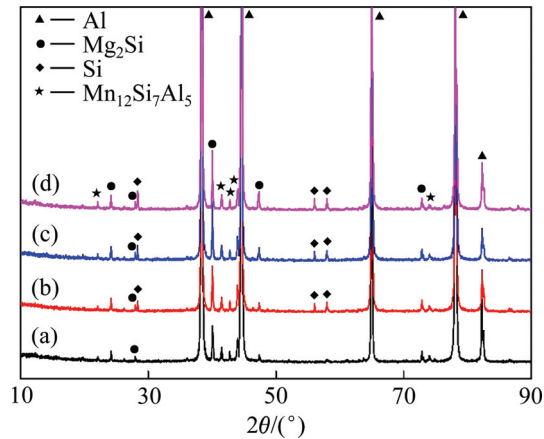


图 6 4 种镁硅比合金的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of alloys with different Mg-Si ratios: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2; (c) Alloy 3; (d) Alloy 4

2.6 SEM 分析

图 7 所示为 4 种合金的拉伸断口 SEM 形貌以及 4 号合金拉伸断口的能谱分析。4 种合金均为韧性断裂, 断口形貌主要由两种韧窝组成, 一种是由尺寸较小的弥散相或析出相产生的韧窝(如图 7(a)中“1”), 这类韧窝尺寸较小, 拉伸时以刃型撕裂棱的形式发生断裂(见图 7(c)中“3”)。另一种是由尺寸粗大的结晶相产生的韧窝(见图 7(b)和(c)中“2”), 相应地这类韧窝尺寸较大, 在大韧窝内部可以看到有颗粒存在, 而且有部分已经发生破裂(见图 7(d)中“4”)。由于 Al-Mg-Si 合金的基体中除了 Mg_2Si 相以外不可避免地存在较多的 AlSiMnFe ^[23]等粗大结晶相(见图 8(e)中的白色析出物), 拉伸过程使粗大结晶相发生破裂或是导致沿基体/粗大结晶相界面开裂^[24]。

从拉伸断口分析可知随镁硅比减小, 合金断口有明显变化, 1 号合金(见图 7(a))拉伸断口上的小尺寸韧窝最多, 韧窝较深且内部无明显析出相, 4 号合金(见图 7(d))断口上的小尺寸韧窝最少, 韧窝明显变浅且内部第二相粒子数量较多。图 7(e)和(f)所示为 4 号合金断口大韧窝中第二相粒子的能谱分析, 能谱分析结果表明这些第二相粒子成分接近 Mg_2Si 相, 这与文中的研究结果相符, Mg_2Si 析出相在基体中弥散分布, 提高合金的强度。

图 8(a)和(b)所示分别为 1 号合金的 SEM 背散射像以及共晶 Si 的能谱分析。图 8(c)所示为 2 号合金的 SEM 背散射像, 从图 8(c)中可看到共晶 Si 的微观形貌, 发现共晶 Si 在固溶时效处理后呈球状, 颗粒的平均直径在 $3 \mu\text{m}$ 左右, 在基体中呈弥散分布状态。图 8(d)所示为 3 号合金的 SEM 背散射像, 从图 8(d)中可明显看出共晶 Si 的尺寸与合金 1 和合金 2 相比有增大的趋势, 颗粒的平均直径为 $6 \mu\text{m}$ 左右, 而且明显沿晶界处分布。研究报道^[6], Al-Mg-Si 合金中晶界的析出物受 Si 元素含量的影响, Si 元素含量越高, 合金内的富 Si 相颗粒越倾向于在晶界处富集。这是由于晶界处存在较高的界面能和相对较弱的键能, 从能量上 Si 相沿着晶界形核较容易^[25]。同时, Si 原子在 $\alpha(\text{Al})$ 中从晶界向晶内的扩散速率很低, 导致后续的固溶时效热处理中, Si 含量会沿晶界向晶内的方向降低^[26]。此外, Si 元素含量越高, 富 Si 相颗粒越容易发生粗化^[6]。图 8(e)和(f)所示分别为 4 号合金的 SEM 像和粗大组成相的能谱分析, 结果表明 SEM 像中的白色粗大相为 AlSiMnFe 金属间化合物, 是在铸造或均匀化热处理过程中形成的。Si 元素容易和 Mn、Fe 形成 AlSiMnFe 不溶杂质从而消耗一部分 Si, 有利于降低 Fe 元素的不良影响, 因此, 与平衡合金(镁硅比为 1.73)相比,

Si 元素含量要在一定程度上高于 Mg 元素的含量。

2.7 TEM 显微组织

为了进一步研究镁硅比对合金显微组织的影响,使用透射电镜以 $[001]_{\text{Al}}$ 入射方向对4种合金进行观察,图9为4种合金在晶内和晶界上的典型形貌。从图9(a)~(d)中可看出,析出相主要有棒状和圆形两种形貌,从TEM衍射斑特征结合XRD分析结果,以及

Al-Mg-Si合金中主要析出相的尺寸特征的基础上判断该析出相为 Mg_2Si 。 Mg_2Si 相主要沿 $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ 方向生长^[27],在沿着 $\langle 001 \rangle_{\text{Al}}$ 方向观察 Mg_2Si 相时会出现棒状(轴向)和圆形(径向)两种形貌特征。图9(a)所示1号合金晶内 Mg_2Si 相尺寸较大,分布稀疏。图9(b)所示2号合金晶内的 Mg_2Si 相析出数量与1号合金相比有增加的趋势,并且析出相尺寸变小。图9(c)和(d)可明显观察到3号和4号合金 Mg_2Si 相在基体中呈弥散分布,

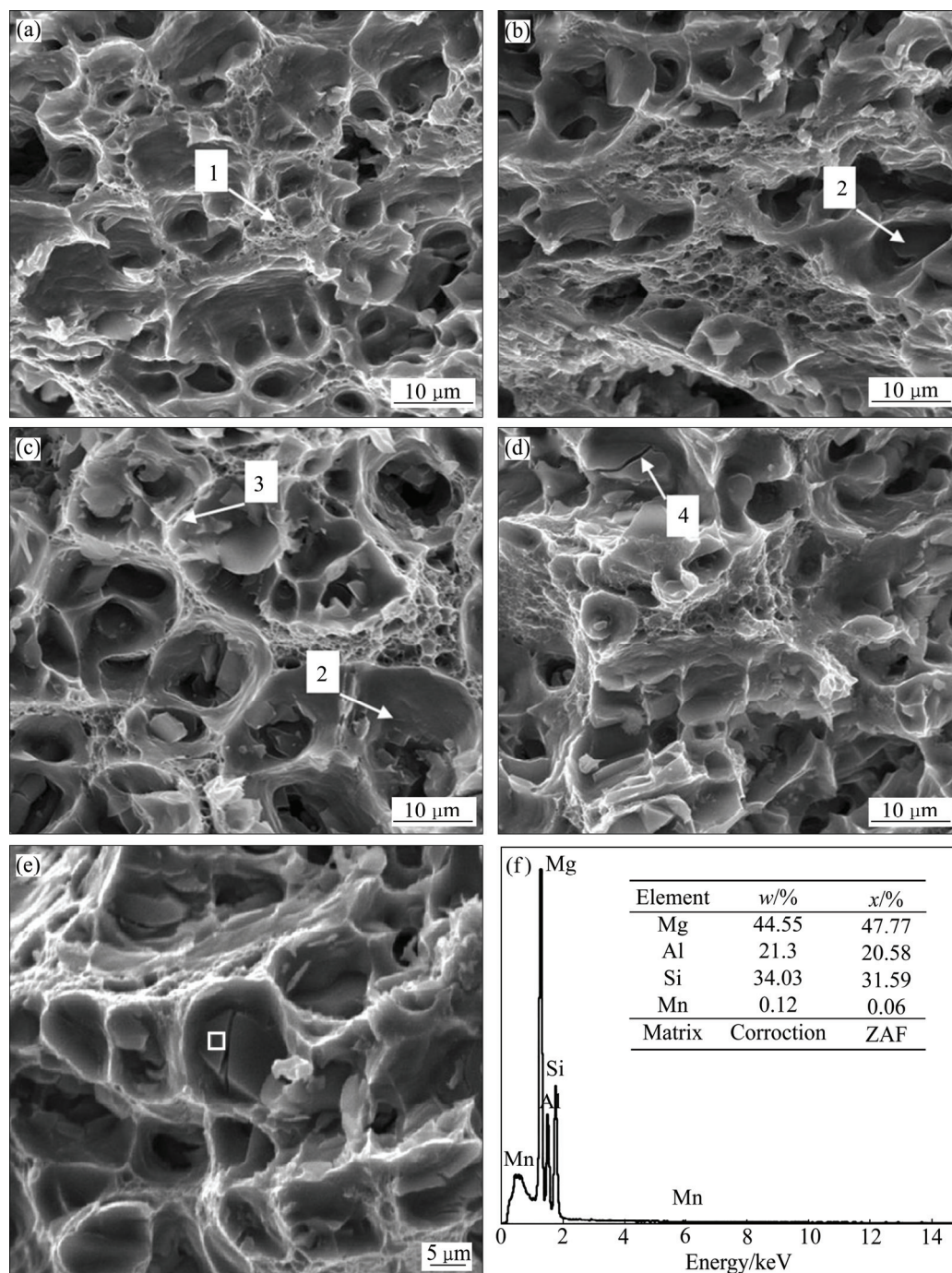


图7 4种镁硅比合金的拉伸断口SEM像以及4号合金拉伸断口的EDS能谱分析结果

Fig. 7 SEM images of fracture surfaces of alloys with different Mg-Si ratios: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2; (c) Alloy 3; (d) Alloy 4; (e) High magnification of alloy; (f) EDS spectrum of fracture surface of alloy 4 recorded in marked point

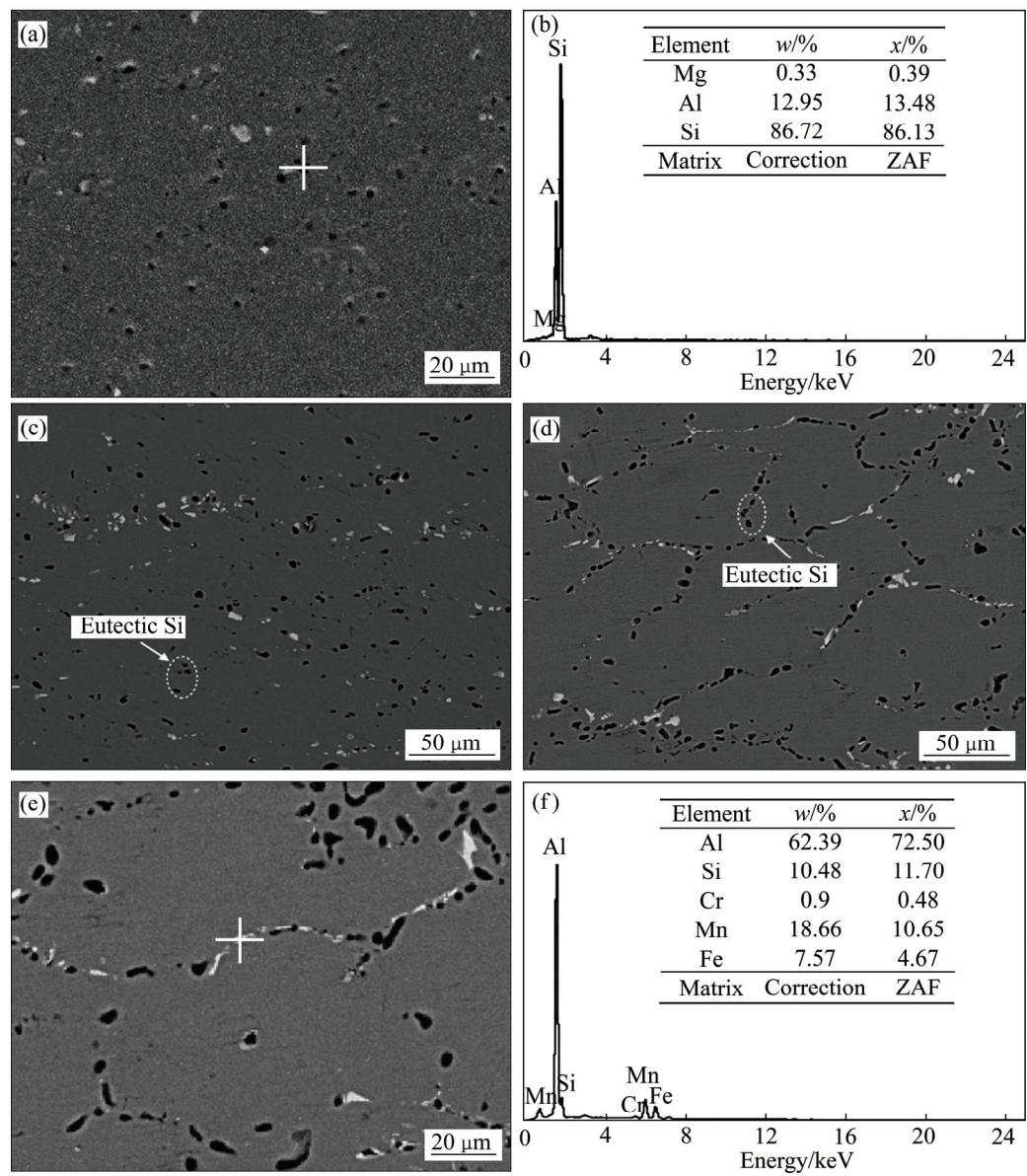


图 8 4 种不同镁硅比合金的组成相粒子分布的 SEM 背散射像及 EDS 能谱分析结果

Fig. 8 BSE-SEM images and EDS spectra results of constituent particles of alloys with different Mg-Si ratios: (a), (b) BSE-SEM images and corresponding EDS spectra of alloy 1 containing Si particles; (c) Alloy 2; (d) Alloy 3; (e) BSE-SEM images of alloy 4; (f) Corresponding EDS spectra of alloy 4 containing coarse particles

析出密度明显增大, 平均尺寸远小于 1 号合金的。由于 Mg 元素在 Al 基体中有很大的固溶度, 镁硅比为 2.2 的 1 号合金会有大量的过剩 Mg 存在于基体中, 在增加基体畸变程度的同时还会降低强化相在基体中的溶解度, 使强化相容易从基体中析出并长大粗化。而镁硅比为 1.3、1.0、0.8 的 3 种合金常温下 Si 元素在铝中的溶解度仅为 0.05%, 时效后大部分过剩 Si 原子以细小球化颗粒析出, 对基体的晶格畸变影响较小, 并起到了一定的沉淀强化作用。同时过剩 Si 会改变

GP 区的镁硅比, 产生更加均匀、细密的 Mg_2Si 相^[10]。TEM 观察结果显示: 镁硅比变化不会改变 Mg_2Si 的析出序列^[9], 但随着镁硅比的减小, Mg_2Si 相分布越密集, 4 号合金的析出相密度最大(见图 9(d)), 其强化效果达到最佳状态。

图 9(e)~(h)所示分别为 4 种镁硅比合金晶界的 TEM 像。由图 9 可知, 在 4 种合金晶界上均未发现 Mg_2Si 析出相的连续分布, 而且无明显的无析出区 (Precipitation free zone, PFZ)。这是由于在晶界处 Si 元

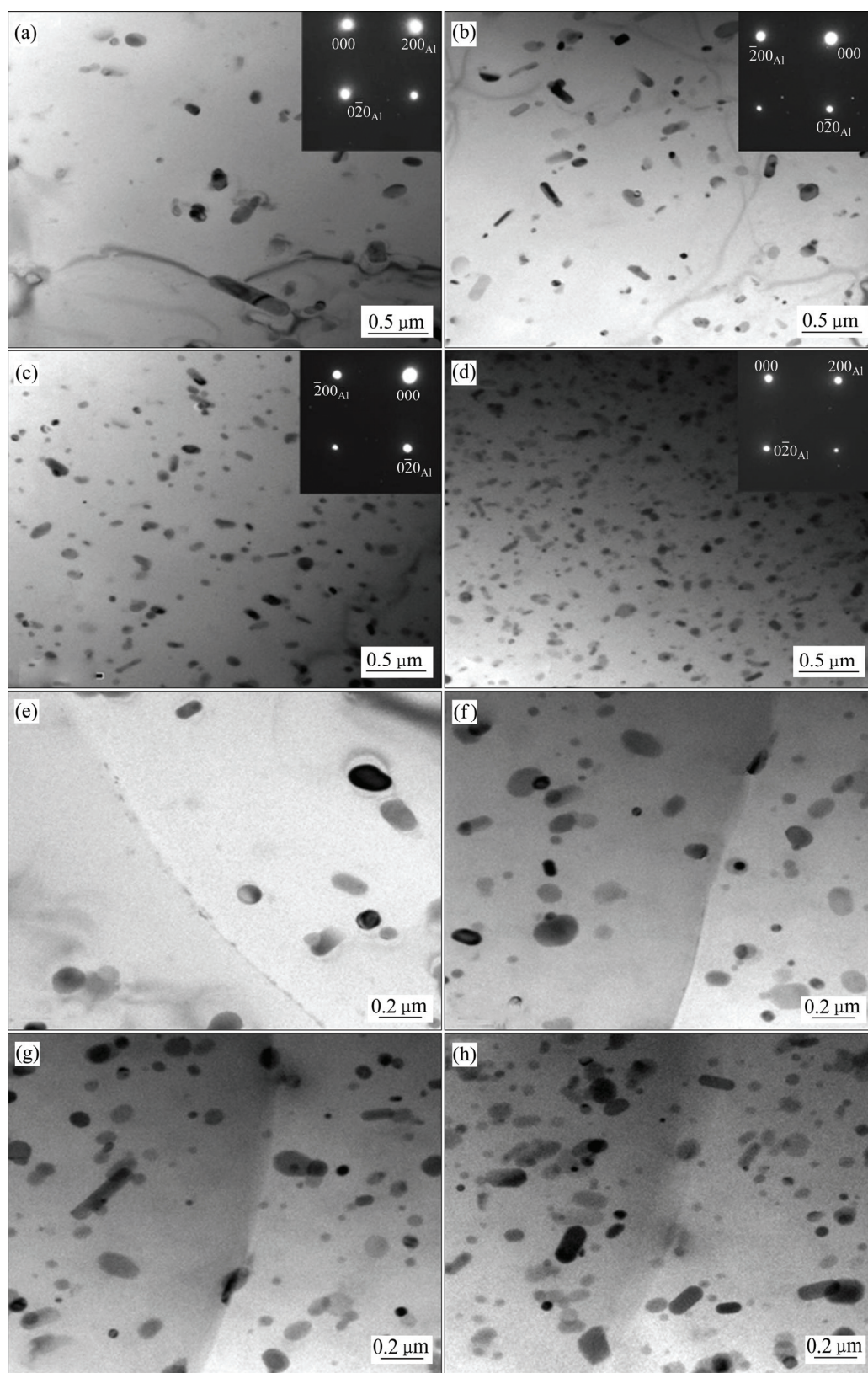


图 9 4 种镁硅比合金沿 $\langle 100 \rangle_{Al}$ 方向上合金的晶粒内 TEM 明场相和晶界 TEM 明场相

Fig. 9 Bright-field TEM images showing matrix precipitation in grains and at grain boundary with different Mg-Si ratios in viewing direction of $\langle 100 \rangle_{Al}$: (a) Alloy 1, in grains; (b) Alloy 2, in grains; (c) Alloy 3, in grains; (d) Alloy 4, in grains; (e) Alloy 1, at grain boundary; (f) Alloy 2, at grain boundary; (g) Alloy 3, at grain boundary; (h) Alloy 4, at grain boundary

素的富集为富 Si 相的形成提供大量的 Si 原子, 从而避免时效阶段在晶粒临近晶界处发生 Si 原子的匮乏, 因而在晶界处未形成 PFZ。OGURA 等^[28]在研究 Al-Zn-Mg 合金时, 利用纳米压痕对比 PFZ 的宽度与硬度之间的联系, 发现 PFZ 宽度的减小可显著提高合金的硬度, 认为 PFZ 对合金的整体时效硬化效果是有害的。ZHEN 等^[29]的研究表明, PFZ 的存在是 Al-Mg-Si 合金发生晶间断裂的主要因素。Al-Mg-Si 合金的腐蚀敏感性主要与晶界处的 Mg_2Si 析出相分布状态和 PFZ 的腐蚀有密切联系^[30-31], 晶界处 Mg_2Si 相的连续析出或 PFZ 宽度的增加都会导致合金晶间腐蚀和剥落腐蚀敏感性明显提高^[32]。

由于镁硅比为 1.0 时的合金 3 在晶界处未形成 PFZ(见图 9(g)), 而且晶界上没有出现 Mg_2Si 相连续析出分布, 不会由晶界上连续的析出相和晶界上无沉淀析出带所构成的微电池效应而发生腐蚀, 不会在晶界处形成连续腐蚀通道, 合金 3 的晶间腐蚀敏感性降低。同时 Mg_2Si 相在晶内的析出密度较大, 尺寸小且分布均匀(见图 9(c)), 合金强化效果好。稳定性较高的 Si 粒子离散分布在合金晶粒边界上(见图 8(d)), 能对基体起到一定的保护作用, 合金的抗剥落腐蚀能力提高, 综上所述镁硅比为 1.0 的 3 号合金综合性能最佳。

3 结论

1) 镁硅比从 2.2 减小到 1.3 会促进 Al-Mg-Si 合金强化相的析出, Mg_2Si 相的析出数量增加且尺寸变小, 合金强度显著提高; 镁硅比从 1.3 减小到 0.8, 合金的综合力学性能差异不大; 合金拉伸断口均为韧性断裂, 随镁硅比减小, 断口上的小尺寸韧窝会越少, 韧窝中的第二相粒子数量会明显增加。

2) 当镁硅比从 2.2 减小到 0.8 时, 合金内的富 Si 相颗粒倾向于在晶界处富集, 合金的剥落腐蚀敏感性呈降低趋势, 晶间腐蚀敏感性会提高; 在镁硅比为 1.0 时, 合金的晶间腐蚀敏感性会明显降低, 在晶界上无 Mg_2Si 相连续分布, 没有出现明显的无析出带, 合金电化学腐蚀性能达到最佳, 腐蚀电位、腐蚀电流密度、腐蚀速率分别为 $-0.532\text{ V}(\text{vs SCE})$ 、 $0.47\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $5.12\text{ }\mu\text{m}/\text{a}$ 。

3) 综合考虑合金的力学性能和耐腐蚀性能, 当镁硅比为 1.0 时, Al-Mg-Si 合金兼具较高强度和优良耐腐蚀性能, 是最佳镁硅配比。

REFERENCES

- [1] WARNER T. Recently-developed aluminum solutions for aerospace applications[C]// Materials Science Forum, Trans Tech Publications, 2006, 519: 1271-1278.
- [2] ABID T, BOUBERTAKH A, HAMAMDA S. Effect of pre-aging and maturing on the precipitation hardening of an Al-Mg-Si alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 490(1): 166-169.
- [3] 王小宁, 李世晨, 郑子樵, 朱小辉. Ag 对汽车车身板用 6022 合金组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(8): 1527-1532.
- WANG Xiao-ning, LI Shi-cheng, ZHENG Zi-qiao, ZHU Xiao-hui. Effect of Ag on microstructure and properties of 6022 aluminum alloy for automotive body sheets[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(8): 1527-1532.
- [4] 王文杰. 高性能先进舰船用合金材料的应用现状及展望[J]. 材料导报 A, 2013, 27(4): 98-105.
- WANG Wen-jie. Advanced high performance ships with alloy material application situation and prospects[J]. Material Review A, 2013, 27(4): 98-105.
- [5] 陈 瑞, 许庆彦, 柳百成. Al-Mg-Si 合金中针棒状析出相时效析出动力学及强化模拟研究[J]. 金属学报, 2016, 52(8): 987-999.
- CHEN Rui, XU Qing-yan, LIU Bai-cheng. Modelling investigation of precipitation kinetics and strengthening for needle/rod-shaped precipitates in Al-Mg-Si alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2016, 52(8): 987-999.
- [6] 桑 益, 陈江华, 刘春辉, 王时豪, 黄昌军. Mg/Si 含量比值对 Al-Mg-Si 合金析出行为的影响[J]. 电子显微学报, 2012, 31(5): 384-390.
- SANG Yi, CHEN Jiang-hua, LIU Chun-hui, WANG Shi-hao, HUANG Chang-jun. A comparison study of precipitation behaviors in three Al-Mg-Si alloys with different Mg/Si composition ratios[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2012, 31(5): 384-390.
- [7] CHEN J H, COSTAN E, VAN H M A, XU Q, ZANDBERGEN H W. Atomic pillar-based nanoprecipitates strengthen Al-Mg-Si alloys[J]. Science, 2006, 312(5772): 416-419.
- [8] 高英俊, 韦 娜, 黄礼彬, 黄创高. Al-Mg-Si 合金 Pre- β'' 与 β'' 析出相的界面原子键络与性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 919-926.
- GAO Ying-jun, WEI Na, HUANG Li-lin, HUANG Chuang-gao. Atomic bonding in interface of pre- β'' and β'' phase and properties of Al-Mg-Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 919-926.
- [9] GUPTA A K, LLOYD D J, COURT S A. Precipitation hardening in Al-Mg-Si alloys with and without excess Si[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 316(1): 11-17.

- [10] 周明琢, 温伯杨, 丁力鹏, 谢锦岳, 文 章, 贾志宏. Mg/Si 比对 6000 系铝合金自然时效和析出强化的影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(4): 68–72.
- ZHOU Ming-zhuo, WEN Bo-yang, DING Li-peng, XIE Jin-yue, WEN Zhang, JIA Zhi-hong. Effect of Mg/Si ratio on natural aging and precipitation strengthening of 6000 series aluminum alloys[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(4): 68–72.
- [11] 潘道召, 王芝秀, 李 海, 郑子樵. 双级时效对 6061 铝合金拉伸性能和晶间腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(3): 435–441.
- PAN Dao-zhao, WANG Zhi-xiu, LI Hai, ZHENG Zi-qiao. Effects of two-step ageing treatment on tensile properties and intergranular corrosion of 6061 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(3): 435–441.
- [12] 叶於龙, 杨 昭, 徐雪璇, 史晓成, 黄宏华. 过量 Mg、Si 元素对 6101 电工导线性能影响及机制[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(4): 968–974.
- YE Yu-long, YANG Zhao, XU Xue-xuan, SHI Xiao-cheng, HUANG Hong-hua. Effects of excess Mg and Si on the properties of 6101 conducting wire and its mechanism[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(4): 968–974.
- [13] LIAO H, WU Y, DING K. Hardening response and precipitation behavior of Al-7%Si-0.3%Mg alloy in a pre-aging process[J]. Materials Science and Engineering A, 2013, 560: 811–816.
- [14] KIM S N, KOBAYASHI E, SATO T. Formation behavior of nanoclusters in Al-Mg-Si alloys with different Mg and Si composition[J]. Materials Science Forum, 2014, 794: 957–962.
- [15] ECKERMANN F, SUTER T, UGGOWITZER P J, AFESETH A. The influence of MgSi particle reactivity and dissolution processes on corrosion in Al-Mg-Si alloys[J]. Electrochemical Acta, 2008, 54(2): 844–855.
- [16] ZENG Feng-li, WEI Zhong-ling, LI Jin-feng, LI Chao-xing, TAN Xing, ZHANG Zhao, ZHANG Zi-qiao. Corrosion mechanism associated with Mg_2Si and Si particles in Al-Mg-Si alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(12): 2559–2567.
- [17] LI J F, ZHENG Z Q, LI S C, CHEN W J, REN W D, ZHAO X S. Simulation study on function mechanism of some precipitates in localized corrosion of Al alloys[J]. Corrosion Science, 2007, 49(6): 2436–2449.
- [18] ECKERMANN F, SUTER T, UGGOWITZER P J, AFESETH A, SCHMUTZ P. Investigation of the exfoliation-like attack mechanism in relation to Al-Mg-Si alloy microstructure[J]. Corrosion Science, 2008, 50(7): 2085–2093.
- [19] HEAKAL F E T, TANTAWY N S, SHEHTA O S. Influence of chloride ion concentration on the corrosion behavior of Al-bearing TRIP steels[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 130(1): 743–749.
- [20] 张承忠. 金属的腐蚀与防护[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 89–93.
- ZHANG Cheng-zhong. Corrosion and protection of metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 89–93.
- [21] TRUEBA M, TRASATTI S P. Study of Al alloy corrosion in neutral NaCl by the pitting scan technique[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 121(3): 523–533.
- [22] TRDAN U, GRUM J. SEM/EDS characterization of laser shock peening effect on localized corrosion of Al alloy in a near natural chloride environment[J]. Corrosion Science, 2014, 82: 328–338.
- [23] 李 海, 孟 林, 王芝秀, 黄 玲, 李 蔚, 宋仁国, 郑子樵. 残留结晶相对 Al-Mg-Si-Cu 合金晶间腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(12): 3300–3306.
- LI Hai, MENG Lin, WANG Zhi-xiu, HUANG Ling, LI Wei, SONG Ren-guo, ZHENG Zi-qiao. Effect of residual constituents on intergranular corrosion behavior of Al-Mg-Si-Cu alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(12): 3300–3306.
- [24] 张国君, 袁生平, 王瑞红, 刘 刚, 孙 军, 陈康华. 粗大第二相及时效析出相对 Al-Mg-Si 合金延性断裂的耦合影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(11): 1894–1901.
- ZHANG Guo-jun, YUAN Sheng-ping, WANG Rui-hong, LIU Gang, SUN Jun, CHEN Kang-hua. Coupled influence of constituents and precipitates on ductile fracture of Al-Mg-Si alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(11): 1894–1901.
- [25] VAN D N H, OFFERMAN S E, SIETSMA J, VAN D Z. Barrier-free heterogeneous grain nucleation in polycrystalline materials: The austenite to ferrite phase transformation in steel[J]. Acta Materialia, 2007, 55(13): 4489–4498.
- [26] YANG Hai-lin, JI Shou-xun, YANG Wen-chao, WANG Yun, FAN Zhong-yun. Effect of Mg level on the microstructure and mechanical properties of die-cast Al-Si-Cu alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 642: 340–350.
- [27] DING L, JIA Z, ZHANG Z, SANDERS, LIU Q, YANG G. The natural aging and precipitation hardening behaviour of Al-Mg-Si-Cu alloys with different Mg/Si ratios and Cu additions[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 627: 119–126.
- [28] OGURA T, HIROSAWA S, CERREZO A, SATO T. Quantitative correlation between strength, ductility and precipitate microstructures with PFZ in Al-Zn-Mg (-Ag, Cu) alloys[J]. Materials Science Forum, 2006, 519: 431–436.
- [29] ZHEN L, KANG S B. Deformation and fracture behavior of two Al-Mg-Si alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, 28(7): 1489–1497.
- [30] 张海峰, 郑子樵, 钟 申, 罗先甫, 钟 警. 双级时效制度对 6156 铝合金组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(4): 1025–1032.
- ZHANG Hai-feng, ZHENG Zi-qiao, ZHONG Shen, LUO Xian-fu, ZHONG Jing. Effects of two-step aging treatment on

- microstructure and properties of 6156 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(4): 1025–1032.
- [31] 盛晓菲, 杨文超, 汪明朴, 李 周, 龚 静, 彭 诚. 人工时效对 6005A 铝合金晶间腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(8): 2174–2180.
- SHENG Xiao-fei, YANG Wen-chao, WANG Ming-pu, LI Zhou, GONG Jing, PENG Cheng. Effect of artificial ageing on intergranular corrosion of 6005A Al alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(8): 2174–2180.
- [32] 王芝秀, 李 海, 顾建华, 宋仁国, 郑子樵. Cu 含量对 Al-Mg-Si-Cu 合金显微组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(12): 3348–3355.
- WANG Zhi-xiu, LI Hai, GU Jian-hua, SONG Ren-guo, ZHENG Zi-qiao. Effect of Cu content on microstructures and properties of Al-Mg-Si-Cu alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(12): 3348–3355.

Effects of Mg-Si ratio on microstructures and properties of Al-Mg-Si alloy

WANG Jiao, LUO Bing-hui, ZHENG Ya-ya, BAI Zhen-hai, LI Bin

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The Al-Mg-Si alloys with four different Mg-Si ratios of 2.2, 1.3, 1.0 and 0.8 were prepared, respectively. The effects of Mg-Si ratio on the microstructures and properties of Al-Mg-Si alloys were investigated by tensile properties, exfoliation corrosion, intergranular corrosion and electrochemistry test, combined with XRD, SEM, TEM analysis techniques. The results indicate that the decrease of Mg-Si ratio from 2.2 to 1.3 can promote the strengthening phase precipitation which leads to higher number density and smaller size of Mg_2Si precipitates, and the tensile strengths of alloys increase significantly. The mechanical properties of alloys trend to be stable when the Mg-Si ratio is 1.0. With the decrease of Mg-Si ratio, the exfoliation corrosion susceptibility of alloys decreases gradually and the resistance to intergranular corrosion decreases. But the resistance to intergranular corrosion of alloys can be improved significantly when the Mg-Si ratio is closer to 1.0. There are few continuous Mg_2Si precipitates or PFZ on the grain boundaries of Al-Mg-Si alloys with Mg-Si ratio of 1.0. The comprehensive performance of Al-Mg-Si alloy reach the optimum properties, the tensile strength and corrosion rate reach 303 MPa and $5.12 \mu\text{m/a}$ when Mg-Si ratio is approximately 1.0.

Key words: Al-Mg-Si alloy; Mg-Si ratio; precipitate phase; corrosion resistance; tensile property

Foundation item: Project(2011-006) supported by the State Administration of Science, Technology and Industry for Nation Defence, China

Received date: 2016-03-24; **Accepted date:** 2016-10-12

Corresponding author: LUO Bing-hui; Tel: +86-731-88830333; E-mail: lbh@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)