

文章编号: 1004 - 0609(2005)05 - 0734 - 05

微量元素 Sr 对 Al-Mg-Si-Cu 基合金 车身板腐蚀性能的影响^①

卢广玺, 关绍康, 陈海军, 林敦文
(郑州大学 材料工程学院, 郑州 450002)

摘要: 采用全浸腐蚀实验、盐雾实验和电化学实验研究了微量元素 Sr 对 Al-Mg-Si-Cu 合金车身板腐蚀性能的影响。全浸腐蚀实验结果表明: 合金加入 Sr 后, 其质量损失速度由 $2.76 \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ 降为 $1.39 \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$, 盐雾实验结果表明: 合金加入 Sr 后, 其质量损失速度由 $8.56 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ 降为 $5.90 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$, Sr 可以明显减缓合金的腐蚀速度。电化学实验结果表明: 合金加入 Sr 后, 合金稳定电位较负, 稳定时间长, 合金钝化区较短, 腐蚀电位 φ_{corr} 更负, 且腐蚀电流密度较小。

关键词: Al-Mg-Si-Cu 基合金; 车身板; Sr; 腐蚀性能

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

Effect of microelement Sr on corrosion properties of Al-Mg-Si-Cu based alloy auto sheets

LU Guang-xi, GUAN Shao-kang, CHEN Hai-jun, LIN Dun-wen

(School of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The effect of microelement Sr on the corrosion properties of Al-Mg-Si-Cu based alloy auto sheets was studied by means of immersion corrosion, salt spray corrosion and electrochemistry test. The results of immersion tests show that the rate of mass loss is depressed from 2.76 to $1.39 \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ when Sr is added into the alloy and the rate of mass loss is depressed from 8.56×10^{-3} to $5.90 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ in salt spray tests. Sr can minimize the corrosion rate of the alloy obviously. The results of electrochemistry tests show that when Sr is added into alloy, the steady voltage of alloy is more negative, the steady time is prolonged, the passivation area of alloy becomes shorter, φ_{corr} is negative and the density of corrosion current becomes smaller.

Key words: Al-Mg-Si-Cu based alloy; auto sheet; strontium; corrosion property

汽车车身铝合金化对减轻车身质量具有重要的意义,也是近几年来国内外研究的一个热点,其中 6000 系 Al-Mg-Si-Cu 基合金车身板受到了关注^[1-4]。美国 Alcoa 铝业公司开发的 6013 合金具有很优异的焊接性能、成形性能及耐腐蚀性能^[5]。在 Al-Mg-Si-Cu 铝合金中添加微量 Sr,可以对合金进行变质,有助于合金性能的改善^[6]。从腐蚀的角度研究 Sr 在 Al-Mg-Si-Cu 铝合金的作用具有重要的意义,目前国内外尚未见有关报道。本文作者探讨

了微量 Sr 对 Al-Mg-Si-Cu 基合金腐蚀性能的影响。

1 实验

在石墨坩埚中熔炼合金,合金主成分基本相同。采用金属模铸造,将合金制成 $45 \text{ mm} \times 230 \text{ mm} \times 350 \text{ mm}$ 的板坯。合金成分列于表 1。板坯经 $540 \text{ }^\circ\text{C}$ 、12 h 均匀化处理。然后在二人不可逆轧机

① 基金项目: 河南省杰出人才创新基金资助项目(0321001100)

收稿日期: 2004-10-28; 修订日期: 2005-03-14

作者简介: 卢广玺(1966-),男,博士研究生。

通讯作者: 关绍康,教授,博士;电话: 0371-63887508; E-mail: skguan@zzu.edu.cn

上进行热轧, 开轧温度 540 °C, 终轧温度 290 °C。每次下压量控制在 40% 左右, 轧制道次 4 次, 轧至厚度 3.6 mm。然后进行冷轧, 轧制道次 3 次, 成品厚度 1.0 mm。

表 1 Al-Mg-Sr-Cu 基合金成分

Table 1 Chemical compositions of

Al-Mg-Sr-Cu based alloys (mass fraction, %)							
Alloy No.	Si	Mg	Cu	Mn	Ti	Fe	Sr
1	1.24	1.27	0.85	0.43	0.20	0.22	0
2	1.27	1.26	0.82	0.45	0.21	0.24	0.033

板材热处理工艺为: 540 °C、30 min 固溶, 水淬, 150 °C、5 min 预时效, 175 °C、30 min 人工时效。然后进行各种实验。

全浸腐蚀实验的试样尺寸为 $d30$ mm, 每组 3 个试样。实验前先将试样磨至粒径 70 μm , 酒精清洗、烘干, 然后称量, 准确到 0.1 mg。处理后的试样悬挂在 5% HCl 的腐蚀溶液中 30 min。腐蚀后用 70% HNO_3 溶液去除试样表面的腐蚀产物, 然后酒精清洗、烘干、称取质量。以上实验程序均按照 GB10124-88 进行。

盐雾腐蚀实验的试样尺寸为 $d30$ mm, 每组 3 个试样。实验前先将试样磨至粒径 70 μm , 酒精清洗、烘干, 然后称量, 精确到 0.1 mg。将底面和侧面用胶带封好。然后将试样放入 FQY025 型盐雾腐蚀试验箱, 试样放置角度 $15^\circ \sim 30^\circ$, 实验周期 24 h, 连续喷雾, 实验温度 (35 ± 2) °C, 3.5% NaCl 溶液, 溶液 pH 值控制在 6.5 ~ 7.2。腐蚀后用 70% HNO_3 溶液去除试样表面的腐蚀产物, 然后酒精清洗、烘干, 称量。

电化学阳极极化实验的试样首先用水砂纸从 70 μm 磨至 7 μm , 然后机械抛光。试样的测定面以外进行覆膜保护。阳极极化曲线在 EG&G M351 腐蚀测量仪上进行, 参比电极为饱和甘汞电极, 电解液为室温下的 3.5% NaCl 溶液, 电位扫描速度为 5 mV/min。

2 结果与分析

2.1 全浸腐蚀实验和盐雾腐蚀实验

腐蚀实验数据如表 2 所示。从表 2 数据可以看出, 在同样的实验条件下, 全浸腐蚀实验中, 1 号合金的腐蚀质量损失速度比 2 号合金的腐蚀质量损失速度几乎大一倍。盐雾腐蚀实验中, 1 号合金的

腐蚀质量损失速度比 2 号合金的腐蚀质量损失速度大 45.1%。实验表明, 当合金中加入微量元素 Sr, 可以明显减缓合金的腐蚀质量损失速度。

表 2 实验合金的质量损失速度

Table 2 Rate of mass loss of alloys ($\text{mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Alloy No.	Immersion corrosion	Salt spray corrosion
1	2.76	8.56×10^{-3}
2	1.39	5.90×10^{-3}

微量元素 Sr 是作为变质剂加入合金的。汪沛雨等^[7]的研究认为 Al-Sr-Cu 合金加入 Sr 进行变质, 其共晶 Si 由粗大板块状变为针条状或松树枝状, 晶粒度明显变小。Sr 的加入可能使 Al 较易生核, 因而使共晶组织细化, 分配系数小, 浓度梯度大, 阻碍晶体成长, 使晶粒细化^[7]。本实验所使用的 1 号和 2 号合金轧制后的金相如图 1 所示。从图中可以看出, 加入 Sr 后, 晶粒明显细化。合金中第二相主要在晶间形成, 晶界较为干净, Sr 抑制了部分第二相在晶界的形成。

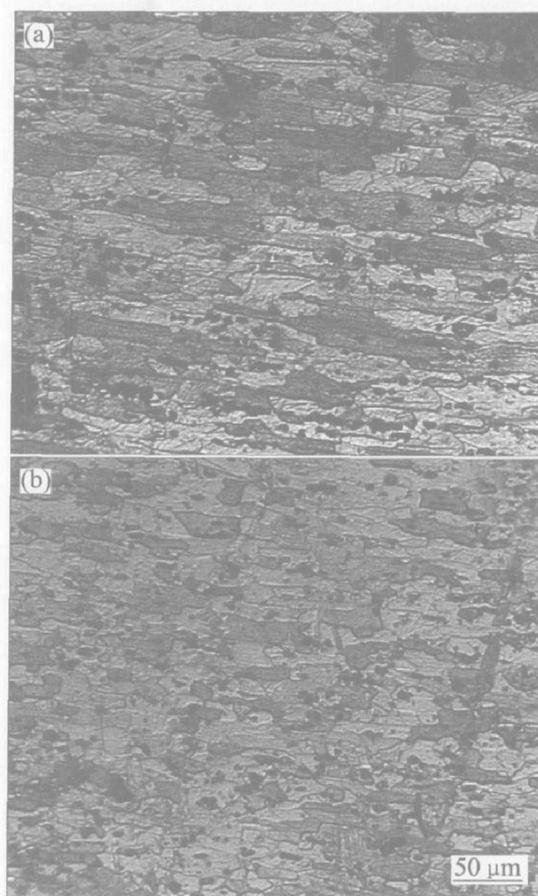


图 1 实验合金的金相照片

Fig. 1 Metallographs of tested alloys

(a) —Alloy 1; (b) —Alloy 2

合金的耐蚀性与晶界处析出相的大小和分布密切相关。含过剩 Si 的 AlMg-Si 合金在晶界处析出 Si、AlFeSi 等阴极相以及 Mg₂Si 阳极相, 构成了点蚀源^[8]。AlMg-Si 合金中加入一定量的 Cu, 还出现含 Cu 的强化相 Q(Al_{1.9}CuMg_{4.1}Si_{3.3}) 相。强化相 Mg₂Si 的电位比 αAl 更负, 是阳极相。在时效过程中, Mg₂Si 在晶内和晶界形成, 而且在晶界析出, 但由于 Mg₂Si 在 αAl 的溶解度较小, 在晶间不能构成连续的阳极通道, Mg₂Si 没有晶间腐蚀倾向。

Si、AlFeSi、Q 相的电位都比 αAl 正, 是阴极相, 其数量的多少直接影响合金的耐蚀性能^[9]。当第二相数量少且不连续时, 使得合金构成腐蚀电偶的面积相对较小, 合金的耐蚀性能好。图 2 所示是实验合金全浸腐蚀实验断面观察照片。从图 2 可以看出, 加入 Sr 的实验合金, 合金晶粒小, 晶界析出相不连续, 腐蚀沿晶界的扩展受到阻挡, 合金的晶间腐蚀受到抑制。不加 Sr 的实验合金, 晶粒粗大, 晶界比较宽, 在腐蚀介质的侵蚀下, 晶界析出相优先发生溶解, 促进了晶界的选择性溶解。如果

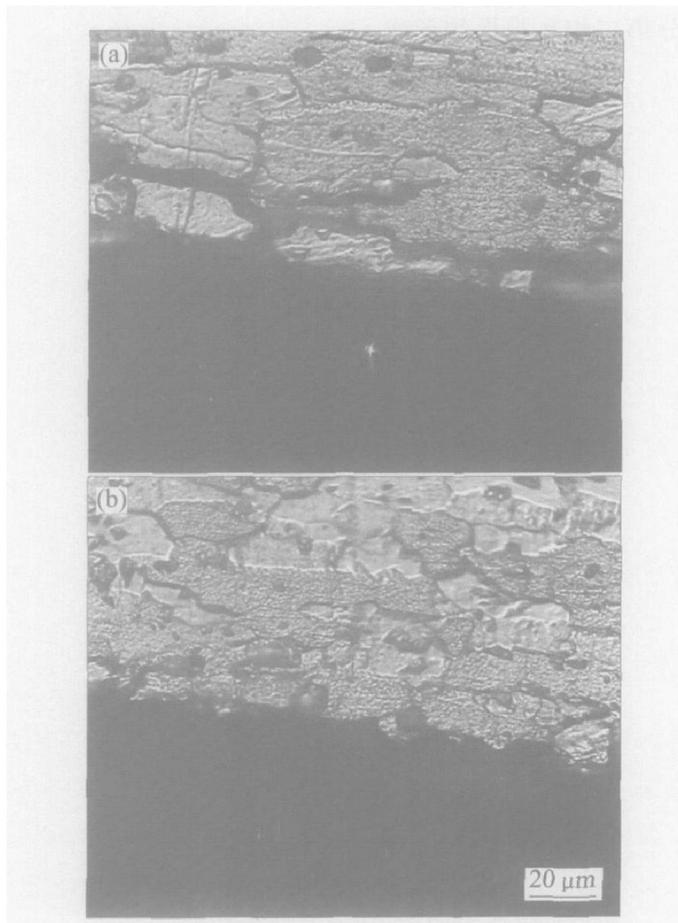


图 2 实验合金全浸腐蚀实验断面照片

Fig. 2 Cross-sectional images of alloys after immersion corrosion test

(a) —Alloy 1; (b) —Alloy 2

晶界析出相连续分布, 裂纹沿着晶界通道不受阻碍的一直扩展下去, 导致晶间腐蚀。

Mulazimoglu 等^[10] 研究认为, 在 6000 系铝合金中, 存在 β、α 两种 AlFeSi 相, 它们在均匀化过程中实际上是不溶解的。合金中加入 Sr, 可将 β (Al₅FeSi) 相转变为 α (Al₈Fe₂Si) 相。β AlFeSi 属单斜晶。呈粗大针状或片状, 性脆, 对合金性能非常有害, 挤压和加工中易引起裂纹, 降低材料的强度和延展性, 并影响表面粗糙度。α AlFeSi 为体心立方, 呈汉字结构, 脆性小, 塑性好^[11, 12]。另外, TEM 分析表明, 在 β 型粒子情况下, Al 和 β 粒子间界面极为明显, 显然在粒子周围存在着应力场, 认为 β 粒子的生长机理是由弯晶平面凹角边沿生长的, 它限制了晶体在生长期间产生的弯曲和扭转能力, 结果形成平板状晶形貌。而 α 粒子不是小平面或弯晶生长, 它具有扩散的界面, 在晶粒周围没有应力场。α AlFeSi 与 Al 基体有较大的扩散界面, 比 β 针状相的内部应力集中小, 产生了较强的界面连接^[13]。由于两种铁相相和基体的热膨胀系数不同, 第二相的体积效应导致应力场不同, 因而在相界面上引起电化学不均匀性有差异, 使得 β Al₅FeSi 相周围更易溶解腐蚀。从图 3 所示的实验合金的 X 射线衍射图谱可看出, 不加 Sr 的 1 号合金中主要存在 β Al₅FeSi, 而加 Sr 的 2 号合金中主要存在 α Al₈Fe₂Si。由于 α Al₈Fe₂Si 与 Al 基体有较强的界面连接, 使得 2 号合金在 HCl 溶液合 NaCl 溶液中的耐蚀性增加。

2.2 电化学实验

腐蚀电位是腐蚀电化学的最基本参数之一。从热力学的角度看, 电位越正的金属越稳定, 耐蚀性越好。电位越负的金属越不稳定, 有发生腐蚀的趋势。铝是强钝化合金, 金属由活化态变成钝化态的过程中, 其电极电位向正的方向移动。金属铝的标准电极电位是 -1.66 V, 钝化后, 其腐蚀电位为 -0.5~ -0.7 V, 比平衡电位高 1 V 左右^[9]。测量铝合金的腐蚀电位测定对研究它的腐蚀行为有重要意义。通过测量铝合金在海水中的腐蚀电位, 可以确定它们对点蚀的相对敏感性。黄等^[14, 15] 研究纯铝、防锈铝、锻铝、硬铝和超硬铝在海水中的腐蚀电位发现, 耐海水腐蚀性能较好的防锈铝初始电位、稳定电位均较负, 稳定时间长, 稳定电位波动较大; 耐海水腐蚀性能较差的硬铝和超硬铝初始电位、稳定电位均较正, 稳定时间短, 稳定电位波动较小。铝合金的耐蚀性好坏与腐蚀电位的正负顺序

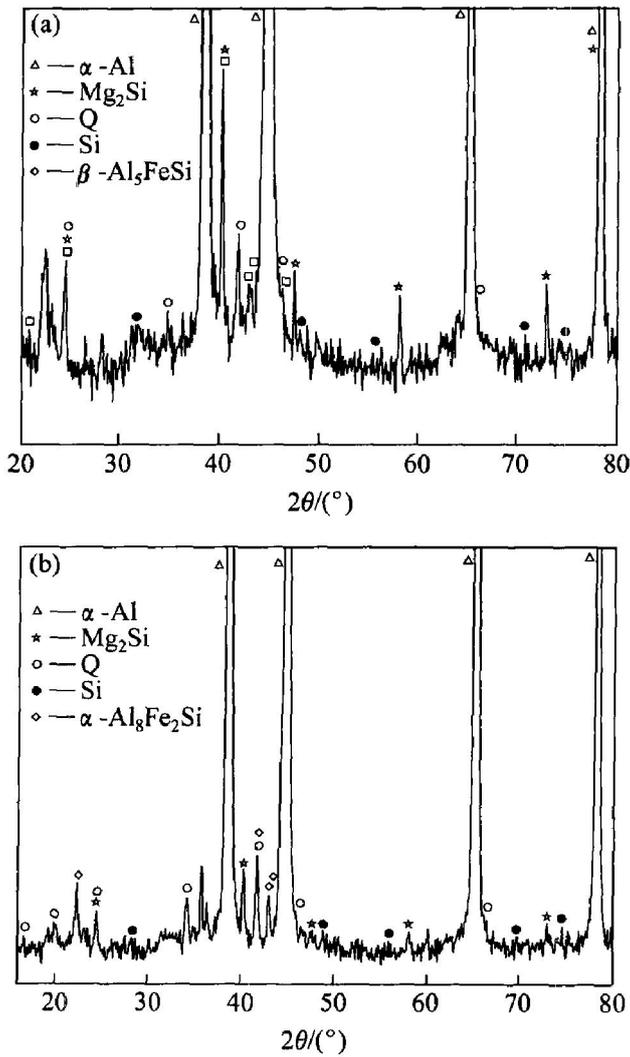


图 3 实验合金相组织的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of phase structures of alloys
(a) — Alloy 1; (b) — Alloy 2

刚好相反。这是由于加入的合金元素所起的作用不同造成的。当 φ_{corr} 向正电位方向变化, 腐蚀电流密度 J_{corr} 增大, 表明阴极相面积增大, 使得合金腐蚀程度恶化^[16]。

实验合金的平衡电位曲线和阳极极化曲线如图 4 和 5 所示。图 4 中所示的自腐蚀电位表明, 加入 Sr 的 2 号合金稳定电位为 -0.663 V , 且稳定时间长, 稳定电位波动较大; 而无 Sr 的 1 号合金稳定电位为 -0.658 V , 与加 Sr 的 2 号合金比较, 其腐蚀电位较正, 稳定时间短, 稳定电位波动较大。从图 5 中实验合金的阳极极化曲线可以看出, 加入 Sr 的合金钝化区较短, φ_{corr} 更负, 且 J_{corr} 小。加入 Sr 使得合金的电化学性能变化的原因可能是: 1) Sr 抑制了第二相在晶界的形成, 并且使晶界的宽度减小, 2) Sr 使合金中的 $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ 相转变为 $\alpha\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相。从而使得合金的腐蚀电位向负的方向

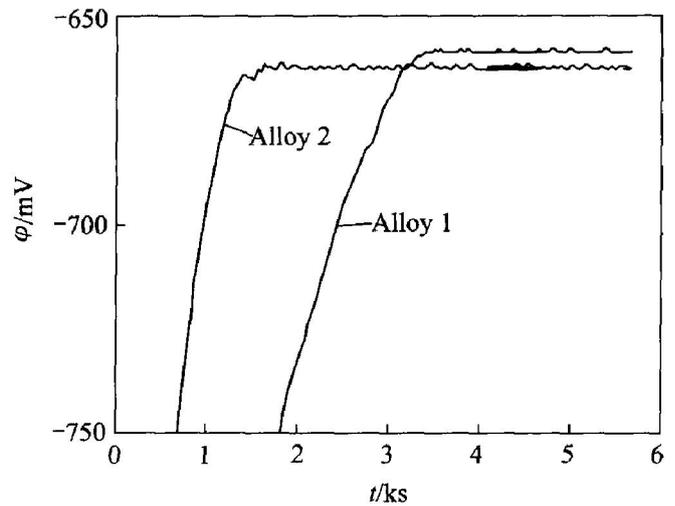


图 4 实验合金的自腐蚀电位曲线

Fig. 4 Self-corrosion curves of alloys

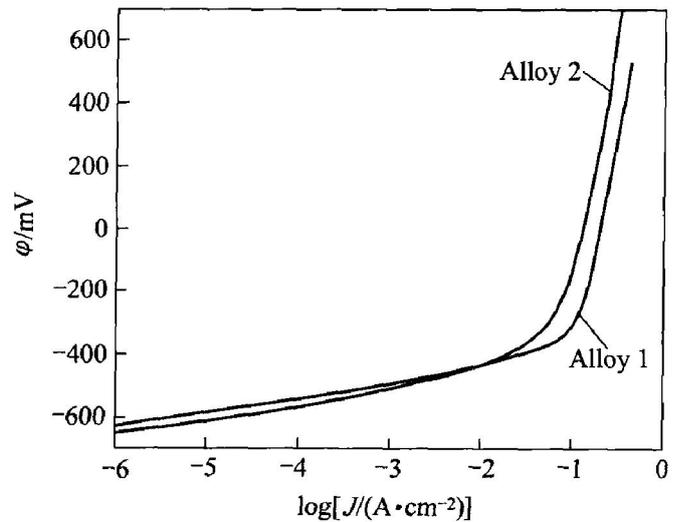


图 5 实验合金的阳极极化曲线

Fig. 5 Anodic polarization curves of alloys

向移动。加入 Sr 的实验合金耐腐蚀性能更好。

3 结论

1) 在 Al-Mg-Sr-Cu 合金车身板中加入微量元素 Sr, 可使合金晶粒细化, 晶界宽度减小, 使晶界析出物不连续, 并且使粗大针状或片状的 $\beta\text{-AlFeSi}$ 转变为与 Al 基体有较大的扩散界面的呈汉字状的 αAlFeSi 。

2) 合金加入 Sr 后, 全浸腐蚀其质量损失速度由 $2.76 \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ 降为 $1.39 \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ 。盐雾腐蚀其质量损失速度由 $8.56 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ 降为 $5.90 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ 。Sr 可以明显减缓合金的腐蚀速度。

3) 合金加入 Sr 后, 合金稳定电位较负, 稳定时间长, 合金钝化区较短, φ_{corr} 负, 且 J_{corr} 小。

REFERENCES

[1] 关绍康, 姚波, 王迎新. 汽车铝合金车身板的研究现状和发展趋势[J]. 机械工程材料, 2001, 25(5): 12 - 14.
GUAN Shaokang, YAO Bo, WANG Yingxin. The progress and prospect of research on aluminum alloys for auto body sheets[J]. Materials For Mechanical Engineering, 2001, 25(5): 12 - 14.

[2] Huang Z W, Loretto M H, Smallman R E, et al. Mechanism of nucleation and recipitation in 6061-Li alloys[J]. Sci Technol, 1994, 10: 867 - 878.

[3] Hirsch J. The application of aluminum alloy in automotive[J]. Materials Science Forum, 1997, 242(10): 33 - 50.

[4] 关绍康, 姚波, 王迎新. Ti 和 Ce 对 AlMgSi 基合金板材成形性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 759 - 763.
GUAN Shaokang, YAO Bo, WANG Yingxin. Effect of Ti and Ce on forming properties of new type AlMgSi based alloy sheets[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 759 - 763.

[5] Readings K H. Aluminum structures used in aerospace status and prospect [J]. Materials Science Forum, 1997, 242: 11 - 24.

[6] 高泽生. Sr 在变形铝合金中的应用[J]. 轻合金加工技术, 1997, 25(8): 34 - 37.
GAO Zesheng. The application of Sr in wrought aluminum alloys[J]. Light Alloy Fabricate Technology, 1997, 25(8): 34 - 37.

[7] 汪沛雨, 徐淑清, 张新颖. AlSiCu 合金加入 Sr 复合变质剂的变质效果[J]. 特种铸造及有色金属, 1995(2): 6 - 8.
WANG Peiyu, XU Shuqing, ZHANG Xinying. The modification effect of strontium-containing composite modifier on AlSiCu alloy[J]. Special Casting And Nonferrous Alloys, 1995(2): 6 - 8.

[8] 方百友, 卢燕平, 余庆, 等. 6063 铝型材表面过腐蚀的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10(1): 28 - 32.
FANG Baiyou, LU Yanping, YU Qing, et al. Over-corrosion on the surface of 6063 aluminum extrusion [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1998, 10(1): 28 - 32.

[9] 赵麦群, 雷阿丽. 金属的腐蚀与防护[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002. 143 - 149.
ZHAO Maqun, LEI A-li. Corrosion and Protection of Metal [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002. 143 - 149

[10] Mulazimoglu M H, Zaluska A, Gruzleski J E, et al. Electron microscope study of AlFeSi intermetallics in 6201 aluminum alloy[J]. Metall Mat Trans, 1996, 27A(4): 926 - 936.

[11] Mulazimoglu M H, Zaluska A, Paray F, et al. The effect of strontium on the Mg₂Si precipitation process in 6201 aluminum alloy[J]. Physical Metallurgy and Materials Science, 1977, 28(6): 1289 - 1295.

[12] Mulazimoglu M H, Paray F, Stephen G, et al. Modification of intermetallics phases by strontium in aluminum wrought alloys[J]. Publ Transp Int, 1994, 43(2): 1047 - 1056.

[13] Paray F, Gruzleski J E, Kulunk B, et al. Metallurgical effects of strontium on wrought 6061 alloys[A]. Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting[C]. Anaheim, CA, USA: TMS, 1996. 707 - 711.

[14] 黄桂桥. 铝合金在海水中的耐腐蚀性与腐蚀电位的关系[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10(3): 150 - 154.
HUANG Guqiao. Relationship between corrosion resistance and corrosion potential aluminum alloy in sea water[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1998, 10(3): 150 - 154.

[15] 黄桂桥. 金属在海水中的腐蚀电位研究[J]. 腐蚀与防护, 2000, 2(1): 8 - 11.
HUANG Guqiao. Study of the corrosion potential of metal in sea water [J]. Corrosion & Protection, 2000, 21(1): 8 - 11.

[16] 何立子, 张晓博, 孙秋霞, 等. Cu 及热处理制度对 AlMgSi 系合金晶间腐蚀敏感性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 231 - 234.
HE Lizi, ZHANG Xiaobo, SUN Qiuxia, et al. Effects of Cu and age treatment on susceptibility to intergranular corrosion of AlMgSi alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 231 - 234.

(编辑 龙怀中)