

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2025.4261

Cu、Mg 元素对挤压铸造 Al-Si-Mg-Cu 合金耐蚀性能的影响

周威虎¹, 陈来¹, 王东涛², 王瑞², 李聪¹, 李振宇¹, 闫炫杰¹, 长海博文^{1,2}

(1. 魏桥(苏州)轻量化研究院有限公司, 江苏 苏州 215000; 2. 苏州大学 沙钢钢铁学院, 江苏 苏州 215000)

摘 要: Mg、Cu 元素能够显著提高 Al-Si 合金的强度, 但同时也会影响合金耐腐蚀性能。为探究 Mg、Cu 元素对 Al-Si 合金的影响, 利用电化学测试, 以 Al-7%Si-0.3%Mg(质量分数)合金为基础, 分析了 Mg、Cu 元素添加量对 T6 热处理后 Al-Si-Mg-Cu 合金耐蚀性的影响。结果表明, 随着 Mg、Cu 元素含量增加和腐蚀时间增长, Al-7%Si-Mg-Cu 合金阻抗值下降, Nyquist 电容环半径减小, 腐蚀电流密度增大, 合金耐腐蚀性能呈下降趋势。Mg 元素含量从 0.3%增加到 0.5%(质量分数), 腐蚀电流密度增加了 3.5%; Cu 含量从 0%增加到 0.65%(质量分数), 腐蚀电流密度增加 10.1%, 表明随着 Mg、Cu 含量的少量增加, 合金耐腐蚀性能略有下降。尽管 Mg、Cu 元素在时效过程析出的纳米相有加速腐蚀的作用, 但少量 Mg、Cu 的加入对合金产生的腐蚀破坏较轻。

关键词: Al-Si-Mg-Cu; 耐腐蚀性能; 电化学; 纳米相

中图分类号: TG249.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2025)02-0176-11

Effect of Cu and Mg on the Corrosion Resistance of Squeeze Casting Al-Si-Mg-Cu Alloy

ZHOU Weihu¹, CHEN Lai¹, WANG Dongtao², WANG Rui², LI Cong¹, LI Zhenyu¹,
YAN Xuanjie¹, NAGAUMI Hiromi^{1,2}

(1. Weiqiao (Suzhou) Lightweight Research Center Co., Ltd., Suzhou 215000, China; 2. School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215000, China)

Abstract: Mg and Cu can significantly improve the strength of Al-Si alloys, but at the same time, they also affect their corrosion resistance. To explore the influence of Mg and Cu on Al-Si alloys, which are based on an Al-7 wt.% Si-0.3 wt.% Mg alloy, electrochemical testing methods were used to analyse the effects of the addition of Mg and Cu on the corrosion resistance of Al-Si-Mg-Cu alloys after T6 heat treatment. The results show that with increasing contents of Mg and Cu and increasing corrosion time, the impedance value of the Al-7 wt.% Si-Mg-Cu alloy decreases, the radius of the Nyquist capacitance loop decreases, the corrosion current density increases, and the corrosion resistance of the alloy tends to decrease. When the content of Mg increases from 0.3 wt.% to 0.5 wt.%, the corrosion current density increases by 3.5%, and when the content of Cu increases from 0 wt.% to 0.65 wt.%, the corrosion current density increases by 10.1%. This indicates that with a slight increase in the contents of Mg and Cu, the corrosion resistance of the alloy slightly decreases. Although the nanophases precipitated by Mg and Cu during the aging process accelerate corrosion, the corrosion damage caused by the addition of a small amount of Mg and Cu to the alloy is relatively light.

Key words: Al-Si-Mg-Cu; corrosion resistance; electrochemistry; nanophase

在工业应用的铸造铝合金中, 以 Si 为主要合金元素的 Al-Si 合金应用最为广泛。Al-Si 系合金由于具有优良的铸造特性和高强度质量比, 能够适应于各种车辆零部件的制备^[1-4]。在具有代表性的

ASTM(american society of testing materials)标准中, A356(Al-Si-Mg)合金就是乘用车普遍采用的铝合金材料^[5-6]。随着时代的发展, 客户对汽车安全以及性能服务要求越来越高, 为使铝合金尽可能地取代钢结构

收稿日期: 2024-12-23

基金项目: 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室开放基金(2022RALKFKT008)

作者简介: 周威虎, 1995 年生, 硕士, 助理工程师。主要从事铸造铝合金方面的工作。Email: 406873880@qq.com

通信作者: 王东涛, 1991 年生, 博士, 副研究员。主要从事高性能铸造铝合金材料研究方面的工作。Email: dtwang@suda.edu.cn

引用格式: 周威虎, 陈来, 王东涛, 王瑞, 李聪, 李振宇, 闫炫杰, 长海博文. Cu、Mg 元素对挤压铸造 Al-Si-Mg-Cu 合金耐蚀性能的影响[J]. 铸造技术, 2025, 46(2): 176-186.

ZHOU W H, CHEN L, WANG D T, WANG R, LI C, LI Z Y, YAN X J, NAGAUMI H. Effect of Cu and Mg on the corrosion resistance of squeeze casting Al-Si-Mg-Cu alloy[J]. Foundry Technology, 2025, 46(2): 176-186.

件,不仅要提高合金的强韧性,还要考虑铝合金的服役性能,其中耐腐蚀性能的好坏对铝合金是否能够取代钢结构件至关重要。

在Al-Si合金中加入Mg、Cu等元素可以有效提高Al-Si合金的强度^[7-10],然而大量Mg、Cu合金元素的加入会导致耐蚀性能的减弱。Mg元素在Al-Si-Mg铸造合金中主要以Mg₂Si相的形式存在,Mg₂Si的电极电位比 α -Al基体低,因此Mg₂Si相作为阳极,发生阳极溶解,产生点蚀。Ahlatci^[11]研究了不同Mg含量(0~20%,质量分数)对Al-12Si铸造合金耐腐蚀性能的影响,随着Mg含量的增加,Mg₂Si相的数量增加,合金耐腐蚀性能下降。Cu元素对铝合金的耐腐蚀性能影响较大。Zhang等^[12]研究了添加微量Cu对AA6082 Al-Mg-Si挤压合金晶间腐蚀的影响。结果表明,在Cu含量极低(0.06%,质量分数)的AA6082-T6合金中,约13%的高角晶界有Al₂Cu沉淀,促进了晶间腐蚀的发生。何立子等^[13]通过浸泡和电化学实验研究了不同Cu元素添加量对Al-Mg-Si-Cu合金耐腐蚀性能的影响,发现未添加Cu元素的合金腐蚀方式为点蚀,而添加Cu元素后,腐蚀方式转变为晶间腐蚀,随着Cu含量增加,腐蚀愈加严重。

综上所述,Mg、Cu元素的加入对铸造Al-Si合金影响很大。因此,如何调控Cu、Mg元素的加入量,使其强化力学性能的前提下不明显破坏材料的耐蚀性能,需要从电化学、腐蚀机理着手进行研究。

1 实验材料及方法

1.1 合金成分设计

实验所用的基础合金为亚共晶Al-7%Si-0.3%Mg(质量分数,下同)合金,通过添加不同含量的Mg、Cu元素,研究Mg、Cu元素含量变化对挤压铸造Al-Si-Mg合金耐腐蚀性能的影响。为了提高Al-7%Si-0.3%Mg合金的力学性能且使其保持较好的耐腐蚀性能,控制Cu含量上限为0.65%,Mg含量上限0.5%。通过挤压铸造制备4种成分的Al-Si-Mg-Cu合金试棒,即1# Al-7%Si-0.3%Mg、2# Al-7%Si-0.5%Mg、3# Al-7%Si-0.5%Mg-0.35%Cu、4# Al-7%Si-0.5%Mg-0.65%Cu 4种成分合金(以下用1#、2#、3#、4#代替合金成分)。使用Spectrometer LAB直读光谱仪测试合金成分,结果如表1所示。

1.2 实验原料及样品制备

实验采用99.9%纯Al、Al-20%Si中间合金、99.95%纯Mg锭、99.99%纯Cu作为原料,变质剂选用Al-10%Sr合金,Sr元素加入量为0.025%,并加

表1 实验合金化学成分

Tab.1 Chemical compositions of the experimental alloys (mass fraction/%)

No.	Si	Mg	Cu	Sr	Ti	Fe	Al
1#	7.180	0.300	0.020	0.021	0.128	0.110	Bal.
2#	7.270	0.480	0.020	0.025	0.130	0.104	Bal.
3#	7.190	0.510	0.350	0.023	0.135	0.103	Bal.
4#	7.210	0.510	0.650	0.022	0.133	0.105	Bal.

入0.3%的Al-3%B合金作为晶粒细化剂。

合金原料使用电阻炉进行熔化,每炉次熔合金400 kg,纯Al锭和Al-20%Si中间合金优先投入炉体,并在760℃下加热至完全熔化,随后调温至740℃加入纯Mg锭和纯Cu板,然后加入Al-10%Sr中间合金对共晶Si进行变质处理,经过10 min孕育后,采用石墨转子吹入高纯氩气对熔体除气精炼,转速250 r/min,气体压力0.5 MPa,除气20 min。最后在熔体730℃时加入0.3%的Al-3%B细化剂并充分搅拌10 min。熔体除气、细化处理后静置30 min以上,并调至设定温度开始挤压铸造,铸造温度690℃。挤压压力100 MPa,模具预热温度为250℃。

1.3 热处理方案

4种合金采用T6热处理(固溶+人工时效),固溶温度为535℃,将试样在25℃时放入热处理炉,以180℃/h的速率升温到535℃,保温10 h后,在25℃水中淬火,随后在热处理炉中以180℃/h升温至180℃保温,取峰时效状态下的样品进行组织观察和电化学(Princeton Applied Research VersaStat 3)测试。

1.4 材料检测方法

1.4.1 合金显微组织

对热处理后的试样抛光,观察合金组织变化。将样品在80#、600#、1000#、2000#、3000#和5000#的水磨砂纸上进行打磨;随后在华兴DP-3全自动抛光机上用粒度为0.04 μm的SiO₂悬浮液精抛至表面呈现镜面,且无明显划痕。最后使用洗手液清洗试样,用高压风枪吹干其表面。

金相试样制备完成后,利用GX53金相显微镜和Phenom XI台式扫描电镜(SEM)观察分析各条件的铝合金不同成分和不同状态下的显微组织。

1.4.2 电化学测试方法

试样用5000# SiC砂纸研磨,乙醇超声清洗,风干。以铂(Pt)和Ag/AgCl(饱和KCl)作为对电极和参比电极。合金样品的暴露面积为 $\phi 10$ mm,以3.5%NaCl溶液作为腐蚀溶液,浸泡48 h。在48 h内进行电化学阻抗谱(EIS)测试,EIS研究的频率范围为100 kHz~

0.05 Hz, 振幅为 10 mV, 测试时间分别为 3、7、12、20、32 和 48 h。以 1 mV/s 的扫描速率, 在开路电位 $OCP \pm 250$ mV 的电位范围进行动电位极化研究。按照和金相试样相同的方法进行制样, 利用光学显微镜(OM)和扫描电子显微镜观察表面腐蚀形貌并垂直于腐蚀表面切割试样并进行微观组织分析。

2 实验结果与讨论

2.1 微观组织观察

图 1 是 1#、2#、3# 和 4# 合金经过 T6 热处理后的 SEM 图像。从图中可以看出, 经过 T6 热处理后的 4 种合金组织大致相同, 主要包括黑色 α -Al 基体, 灰色 Si 颗粒及短针状 β -AlSiFe 相。

使用高分辨 TEM 对 4 种成分合金 T6 峰值时效的析出相进行观察, 结果如图 2 和 3 所示。从图 2 可以观察到, 合金中析出了不同形态的强化相, 经过图 3a~c 的高分辨图像及傅里叶变换结果和文献中已知的 β'' 相晶体结构对比^[14-18], 可以确认 1# 和 2# 合金中主要强化相为 β'' 相。从图 3d~f 高分辨图像及傅里叶变换结果可知, 3# 和 4# 合金不仅存在 β'' 相, 还存在 Q' 强化相, 由此可知加入 0.35% Cu 元素和 0.65% Cu 元素后, 峰时效状态下, 3# 和 4# 合金同时析出 β'' 和 Q' 强化相。

2.2 电化学测试

图 4 为 4 种成分合金 Bode 曲线。随浸泡时间

的增加, 加入 Cu 元素的合金中频区域斜率的绝对值逐渐减小(图 4c 和 d), 而未加入 Cu 元素合金的中频区斜率的绝对值相对稳定(图 4a 和 b)。这说明加入 Cu 元素后对合金在腐蚀环境下的稳定性造成了破坏, 尤其在加入 0.65% Cu 时, 斜率下降的最大, 表明 4# 合金的耐腐蚀性能下降幅度更大。但整体来说, 无论高频区还是中频区, 整个腐蚀过程, 阻抗值都相对稳定。

低频率范围随着浸泡时间的增加, 4 种成分合金的阻抗值均呈现减小趋势, 说明它们的耐蚀性随时间的增加逐渐降低。但与在低频区的下降幅度有所差别, 对该下降幅的判定遵循斜率变化越大, 斜率绝对值越小, 其阻抗值下降幅度越大的原则。未加入 Cu 元素的 1# 合金在低频区域的斜率稳定, 且斜率的绝对值相对较大, 其阻抗值下降缓慢。而 2# 合金随时间增长, 在低频区斜率的绝对值有所减小, 说明阻抗值降低幅度变大, 因此可认为 Mg 元素的增加加速了合金阻抗值下降。对比不同 Cu 元素含量的 3# 合金(0.35% Cu)和 4# 合金(0.65% Cu), 3# 合金在低频区斜率的绝对值较大且保持稳定, 而 4# 合金虽然斜率保持稳定, 但其绝对值相对于其他 3 种合金都小, 因此 Cu 含量的提升增大了阻抗值的下降幅度。根据对图 4d 的观察, 4# 合金在低频区的阻值下降幅度较大, 说明该合金在腐蚀性环境中的表层稳定性较差, 形成的钝化膜无法有效保护合金, Al-Si-Mg

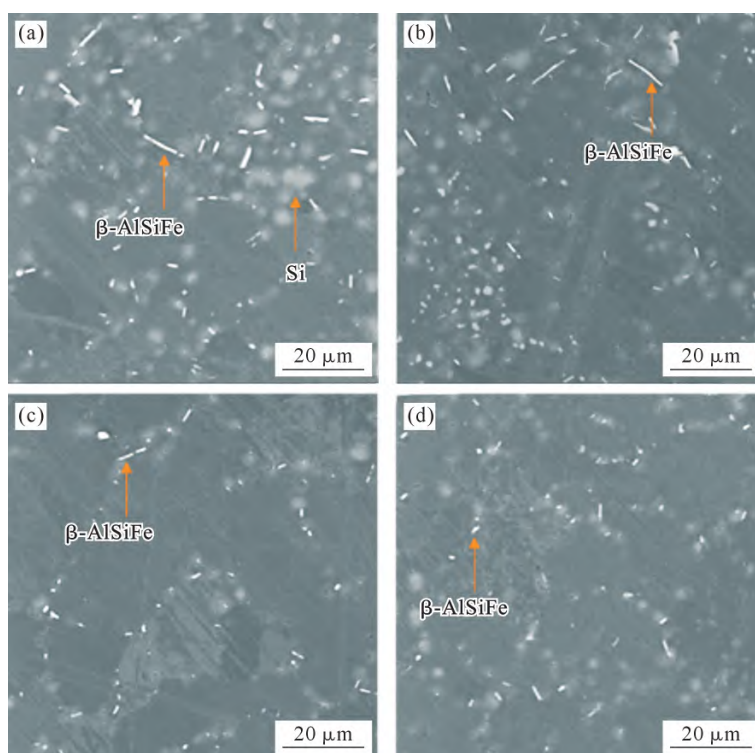


图 1 实验合金显微组织: (a) 1#; (b) 2#; (c) 3#; (d) 4#

Fig.1 Microstructures of the experimental alloys: (a) 1#; (b) 2#; (c) 3#; (d) 4#

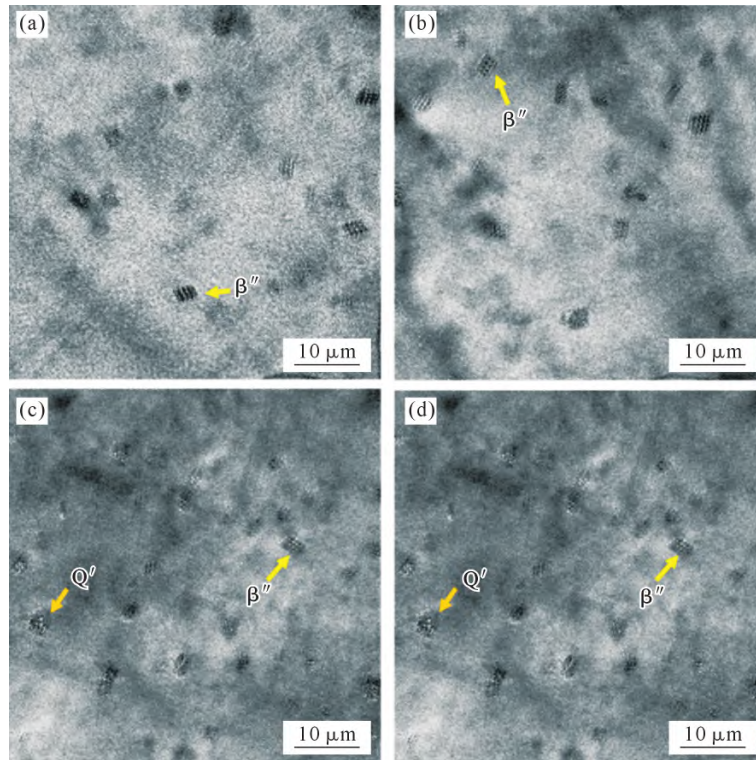
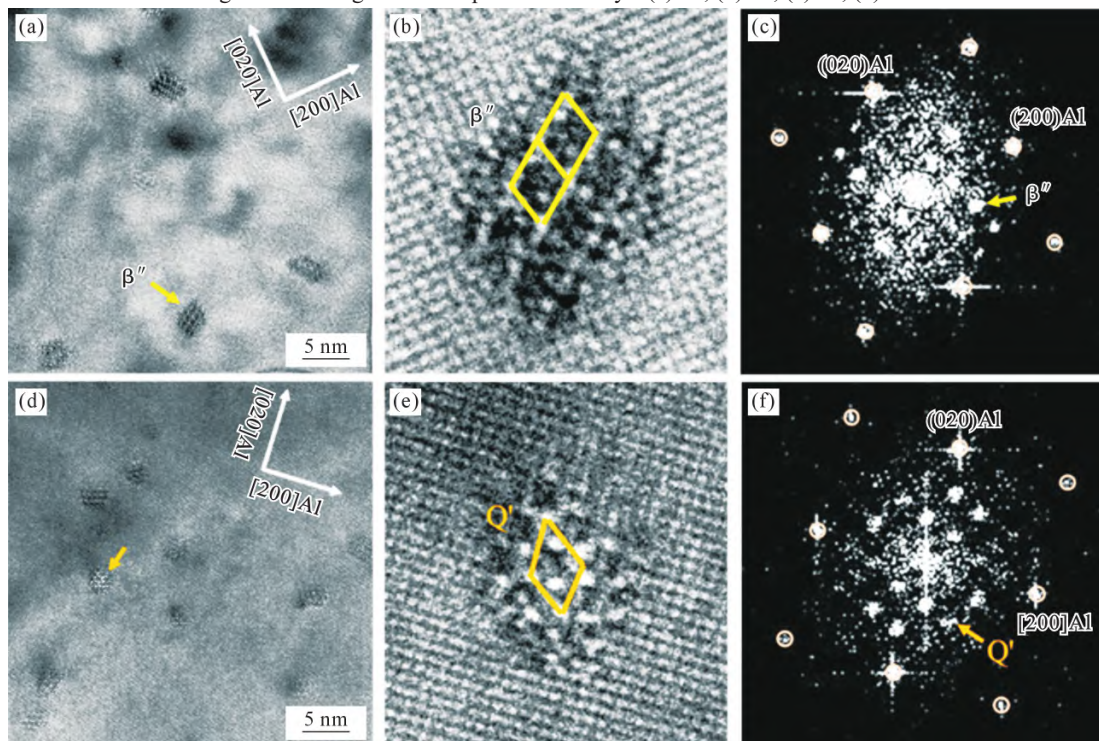


图 2 实验合金 TEM 图像:(a) 1#;(b) 2#;(c) 3#;(d) 4#

Fig.2 TEM images of the experimental alloys: (a) 1#; (b) 2#; (c) 3#; (d) 4#

图 3 峰时效条件下合金 HRTEM 图像:(a, b) β'' 纳米相 HRTEM 图像;(c) β'' 相的傅里叶变换;(d, e) Q' 纳米相 HRTEM 图像;(f) Q' 相的傅里叶变换Fig.3 HRTEM images of the alloy after peak aging: (a, b) HRTEM images of the β'' nanophase; (c) Fourier transform of the β'' phase; (d, e) HRTEM images of the Q' nanophase; (f) Fourier transform of the Q' phase

合金的耐腐蚀性能对 Cu 元素的添加较为敏感。

图 5 是 1#、2#、3# 和 4# 合金在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间后的 Nyquist 图。4 种合金的 Nyquist 曲线在高频和低频区域都存在 2 个凹陷的半圆电容环,说明它们存在相似的腐蚀机制。

在高频和低频区域出现的电容环分别与表面层/溶液和表面层/基底相关。高频电容环的半径随浸泡时间的延长而减小,表明合金在被侵蚀的过程中,耐腐蚀性能逐渐降低。对比 1# 和 2# 合金的电容环半径,相同的腐蚀时间,2# 电容环半径更小,可见

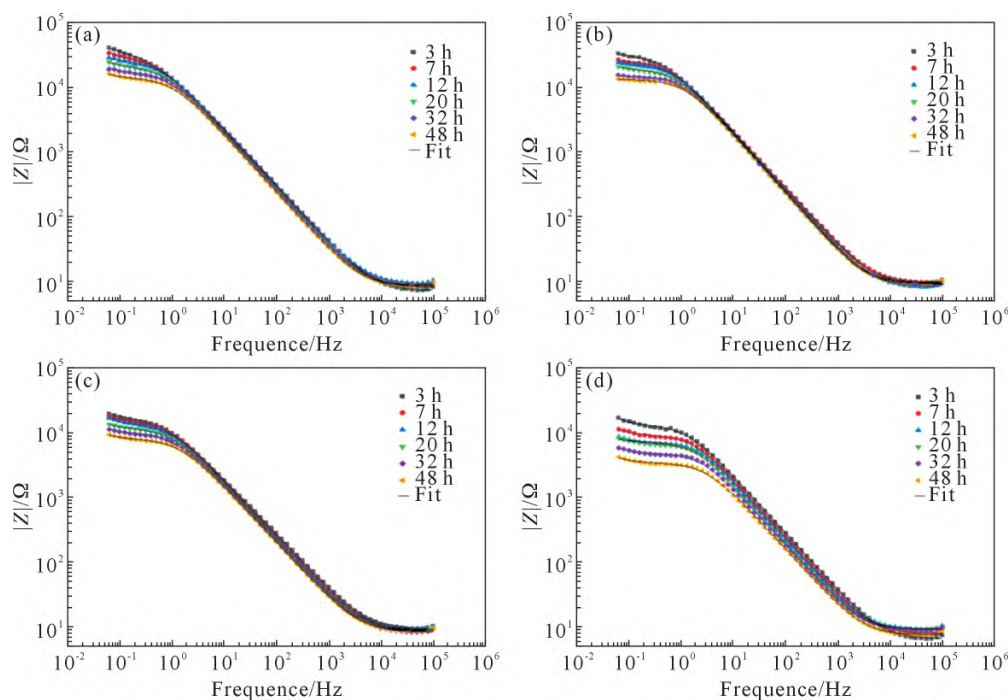


图4 实验合金 Bode 图:(a) 1#;(b) 2#;(c) 3#;(d) 4#

Fig.4 Bode images of the experimental alloys: (a) 1#; (b) 2#; (c) 3#; (d) 4#

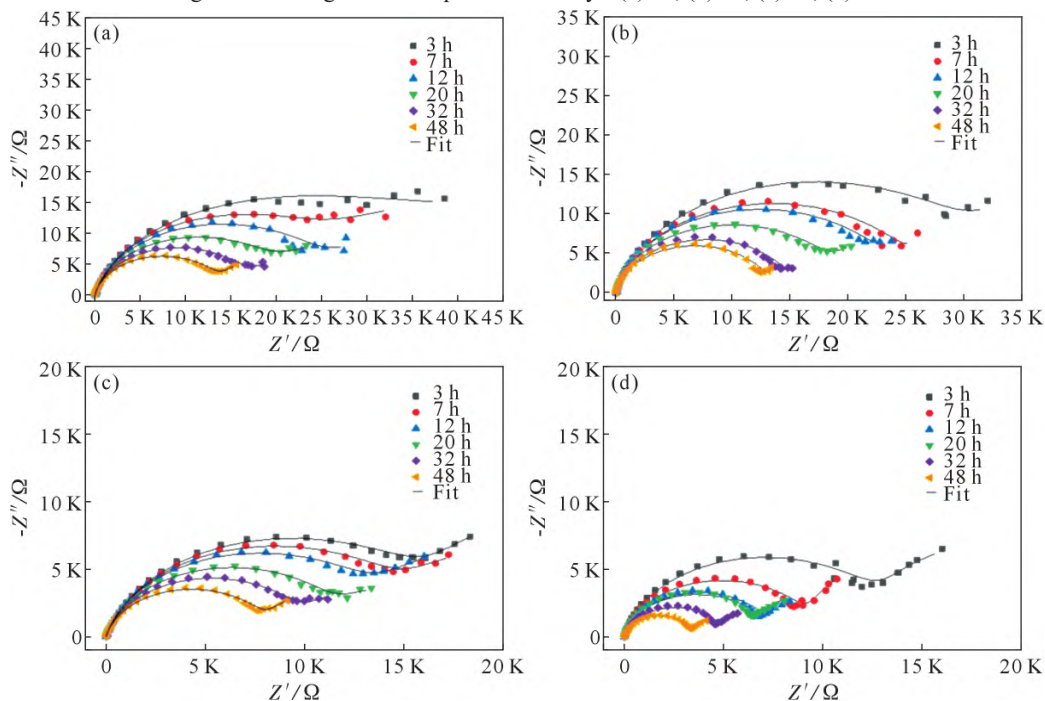


图5 实验合金 Nyquist 图:(a) 1#;(b) 2#;(c) 3#;(d) 4#

Fig.5 Nyquist images of the experimental alloys: (a) 1#; (b) 2#; (c) 3#; (d) 4#

合金中 Mg 含量的增加会导致耐蚀性的降低;对比 2#、3# 和 4# 合金的电容环半径,相同腐蚀时间下,随着 Cu 含量的增加,电容环半径也逐渐减小,Cu 含量的增加也会导致耐蚀性降低。4 种合金电容环直径由大到小排序为 1#>2#>3#>4#,可知随着合金中 Mg、Cu 含量增加,耐腐蚀性能均有一定程度降低。

为提取更多的腐蚀机理信息,进一步用适当的等效电路(EC)对 EIS 结果进行曲线拟合,拟合后 4 种合金腐蚀等效电路如图 6 所示。等效电路的拟合

结果列于表 2 中,拟合卡方误差值在 10^{-3} 左右,该结果可用于表征合金中的腐蚀行为变化情况。采用溶液电阻 R_s 、表面层电阻 R_1 、电荷转移电阻 R_2 、表面层恒相元件 Q_1 、电荷转移恒相元件 Q_2 构建了等效电路模型。其中 n 是介于 0 和 1 之间的数,当 $n=0$ 时,恒相元件代表理想电阻;当 $n=1$ 时,恒相元件代表理想电容。

以 3# 合金为例,由表 2 中可知,当样品浸泡 3 h 的 R_1 值为 $1.827 \times 10^4 \Omega$,而浸泡 48 h 之后的 R_1 值为

表 2 模拟等效电路各元件参数
Tab.2 Parameters of each component of the analog equivalent circuit

	Time/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1/(\times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{secn})$	n_1	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_2/(\times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{secn})$	n_2	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
1#	3	7.729	1.107	0.881 2	1.777×10^5	5.308	0.248 3	4.601×10^9
	7	8.005	1.147	0.878 0	3.091×10^4	1.82	0.993 5	2.385×10^4
	12	9.152	1.149	0.880 1	2.781×10^4	4.997	1	1.276×10^4
	20	8.058	1.178	0.886 1	2.242×10^4	3.683	1	1.233×10^4
	32	8.683	1.206	0.893 0	1.818×10^4	6.02	1	1.007×10^4
	48	8.543	1.261	0.897 3	1.48×10^4	6.076	1	8031
2#	3	8.774	1.237	0.878 3	3.39×10^4	4.354	1	2.052×10^5
	7	9.600	1.149	0.891 4	2.683×10^4	7.878	1	1.431×10^5
	12	8.26	1.149	0.903 1	2.463×10^4	6.529	1	1.611×10^5
	20	9.433	1.157	0.907 8	1.986×10^4	5.717	1	1.268×10^4
	32	9.154	1.179	0.911 6	1.549×10^4	1.27	1	2.055×10^9
	48	9.600	1.149	0.891 4	2.683×10^4	7.878	1	1.431×10^5
3#	3	9.261	1.473	0.853 2	1.827×10^4	3.929	1	1.686×10^4
	7	8.770	1.480	0.859 7	1.67×10^4	4.886	1	1.076×10^4
	12	9.116	1.509	0.868 1	1.518×10^4	4.608	1	1.049×10^4
	20	8.823	1.560	0.871 4	1.255×10^4	8.052	1	549 9
	32	8.397	1.649	0.872 9	1.056×10^4	9.332	1	529 7
	48	8.714	1.700	0.875 8	854 6	10.24	1	567 6
4#	3	6.669	1.113	0.890 3	1.4×10^4	3.762	1	1.271×10^4
	7	8.167	1.173	0.902 3	975 8	5.870	1	1.155×10^4
	12	9.402	1.255	0.907 9	756 8	0.096 41	1	1.236×10^4
	20	8.438	1.403	0.908 0	727 8	9.026	1	746 8
	32	9.194	1.629	0.901 0	508 4	13.44	1	434 8
	48	7.659	2.048	0.885 2	361 3	19.2	1	276 3

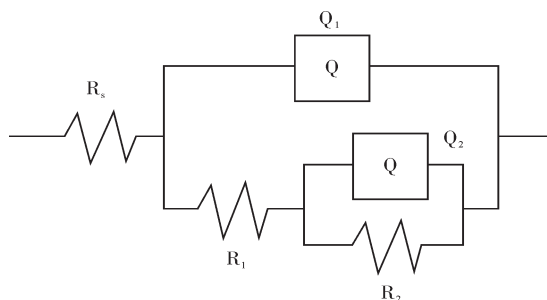


图 6 模拟等效电路
Fig.6 Analog equivalent circuit diagram

$0.8546 \times 10^4 \Omega$, 说明表层电阻随着腐蚀时间的增长逐渐下降。此外,由拟合结果可知,整个腐蚀过程中都遵循图 6 中的等效电路模型,证明腐蚀机制相似。随着腐蚀时长由 3 h 延长到 48 h, R_2 值从 $1.686 \times 10^4 \Omega$ 降低至 $0.5676 \times 10^4 \Omega$,证实了由于侵蚀性粒子侵蚀基底,电荷转移电阻降低,合金的腐蚀速率加快。表中 R_2 的部分数值过大,可能是测试过程中低频区域不稳定,导致低频区域模拟结果出现较大误差,但不改变整个变化趋势。4 种成分合金腐蚀 48 h 的 R_1 值分别为 1#: $1.48 \times 10^4 \Omega$, 2#: $2.683 \times 10^4 \Omega$, 3#: $0.854 6 \times 10^4 \Omega$ 和 4#: $0.361 3 \times 10^4 \Omega$, 加入 Cu 元素后 R_1 值下降,合金的耐蚀性能降低。

2.3 动电位极化曲线分析

图 7 是 4 种成分合金 T6 状态下浸泡 48 h 后的动电位极化曲线,可以看出电流和电压之间存在 Tafel 关系,结合曲线拟合结果得到的腐蚀电流密度和腐蚀电压如表 3 所示。根据标准电极电势可知, Mg/Mg^{2+} 的标准电势为 -2.360 V , Al/Al^{3+} 的标准电势为 -1.677 V , Cu/Cu^{2+} 的标准电势为 $0.339 \text{ V}^{[19]}$, 因此 Mg 元素增加促使电位降低, Cu 元素增加促使电位升高。从腐蚀电位值可以看出,合金中 Mg 含量提高 0.2% 后,腐蚀电位值有所下降,说明 Mg 元素在合金中可能起到阳极的作用; Cu 含量增加,合金的腐蚀电位值也随之升高,

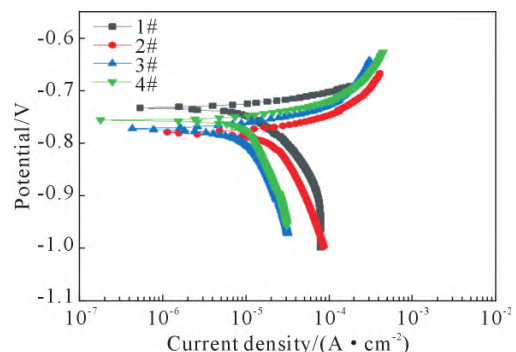


图 7 实验合金动电位极化曲线
Fig.7 Kinetic polarization curves of the experimental alloys

表3 腐蚀电流密度和电势数据
Tab.3 Corrosion current density and potential data

Alloy	Current density $/(A \cdot cm^{-2})$	Potential/V
1#-Al-7%Si-0.3%Mg	1.14×10^{-5}	-0.732
2#-Al-7%Si-0.5%Mg	1.18×10^{-5}	-0.779
3#-Al-7%Si-0.5%Mg-0.35%Cu	1.25×10^{-5}	-0.774
4#-Al-7%Si-0.5%Mg-0.65%Cu	1.30×10^{-5}	-0.757
Al-9%Si-3%Cu ^[21]	4.27×10^{-5}	-1.140

说明 Cu 元素在合金中主要起到阴极的作用, 加速作为阳极的 Al 基体的腐蚀。尽管不同合金的腐蚀电位值有差异, 但总体相差不大, 需要对腐蚀电流密度进行分析, 以便从动力学角度分析合金耐蚀性的变化趋势。

电流密度的大小表明合金的阴极反应剧烈程度。腐蚀电流密度值越小, 阴极反应越平缓, 也就说明合金的溶解速率越低, 耐腐蚀性能越好。阴极电流从小到大排列的顺序依次为 1#<2#<3#<4#, 腐蚀电流密度值的增加可能由合金中存在的阳极 Mg_2Si 相和阴极含 Cu 相等造成。4# 合金的腐蚀电流密度相对于 1# 合金仅增加了 18.2%。在这里, 对比文献中高 Cu 含量的 Al-Si 系合金电化学性能^[20], Al-9Si-3Cu 合金的腐蚀电流密度为 $4.27 \times 10^{-5} A/cm^2$, 相对于 A356 合金, 提升了将近 400%。由此可见, 4# 合金的电流密度提升并不明显, 仍然保持较好的耐腐蚀性能。

2.4 腐蚀形貌分析

2.4.1 横截面腐蚀形貌

图 8 给出了 4 种成分合金在 3.5%NaCl 溶液中

浸泡 48 h 后的腐蚀表面形貌。从图 8a 中观察到合金表面已经被腐蚀, 形成了点蚀坑, 表面富集大量的腐蚀产物。当 Mg 含量添加到 0.5% 后, 合金表面的点蚀数量增多, 点蚀坑的尺寸也变大了, 腐蚀产物少量增加; 当继续添加 0.35%Cu 元素时, 点蚀坑进一步增多, 尺寸变大, 腐蚀产物明显增加; Cu 元素增加到 0.65% 时, 腐蚀坑数量继续增多, 尺寸增大。

为了进一步分析各相在合金腐蚀过程中的作用, 对 2# 合金的腐蚀表面一块区域做元素面分布扫描, 结果如图 9 所示。根据形貌图和元素分布推测, Si 相周围腐蚀严重, 主要表现为以 Si 颗粒作为腐蚀中心的点蚀坑。同时, 在 Si 相周围也存在密集的 O 元素, 由此可知 Si 相在腐蚀过程中作为阴极相, 与周围的 Al 基体形成原电池, 加速了 Al 基体的腐蚀。此外还可以观察到 Fe 相的存在, 结合其自身腐蚀电位和腐蚀后依然存在于合金表面的现象, 可以推测这些相加速了 α -Al 的腐蚀。

图 10 是 4# 合金腐蚀 48 h 后的元素面扫描分布, 与 2# 合金不同的是 4# 合金在腐蚀后发现 Si 颗粒上聚集着 Cu 元素。而热处理后的合金通过 SEM 并未发现明显的含 Cu 相, 说明含 Cu 相以纳米相的形式析出在基体中, 基体中含 Cu 的析出相仅有 Q' 相, 这些 Q' 相在基体中承担阴极的角色。随着腐蚀不断进行, Al 基体溶解, 纳米相会分布在溶液中, 此时 Q' 相自身会发生选择性溶解, 其中 Mg 元素由于电势较低而溶解到溶液中, Cu 和 Si 含量大幅增

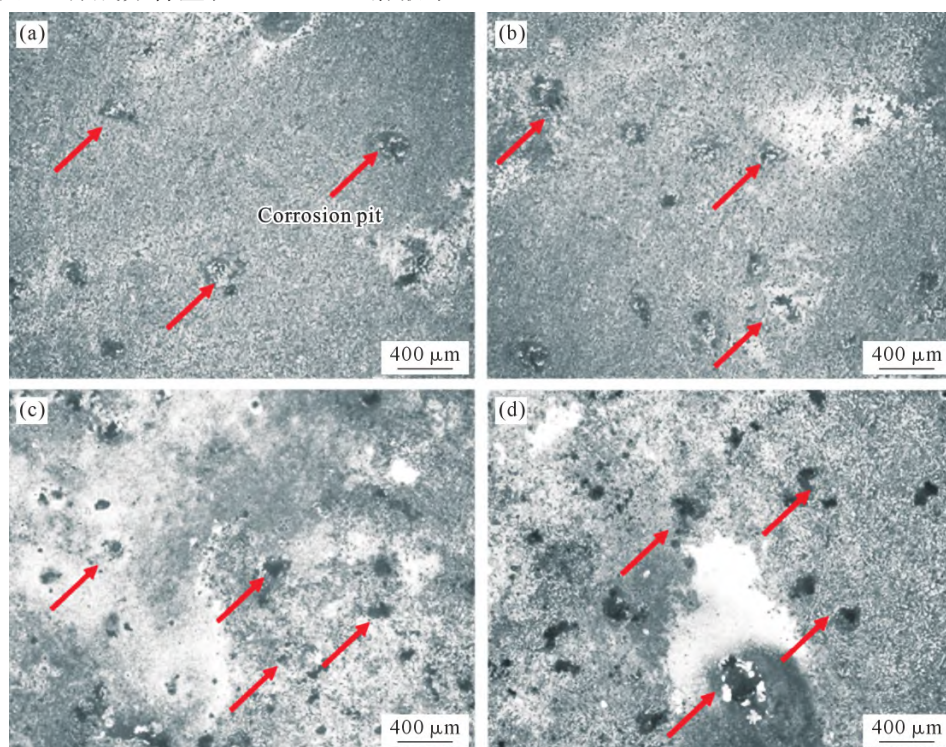


图 8 实验合金腐蚀表面形貌: (a) 1#; (b) 2#; (c) 3#; (d) 4#

Fig.8 Corrosion surface morphology of the experimental alloys: (a) 1#; (b) 2#; (c) 3#; (d) 4#

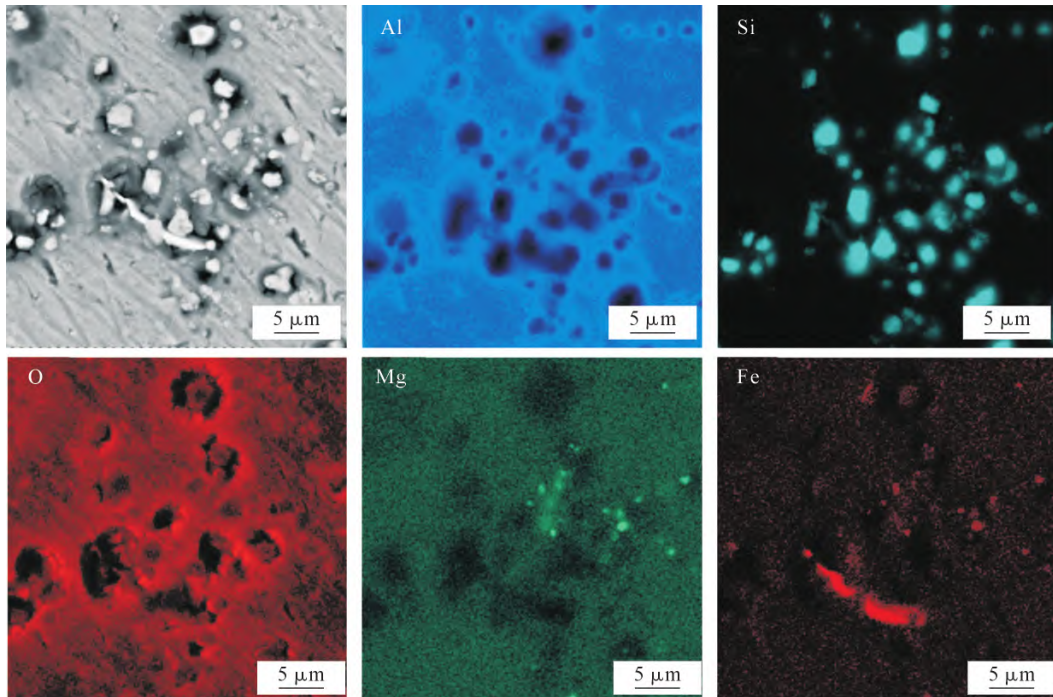


图 9 2# 合金腐蚀 48 h 后元素分布
Fig.9 Elemental distribution of 2# alloy after 48 h of corrosion

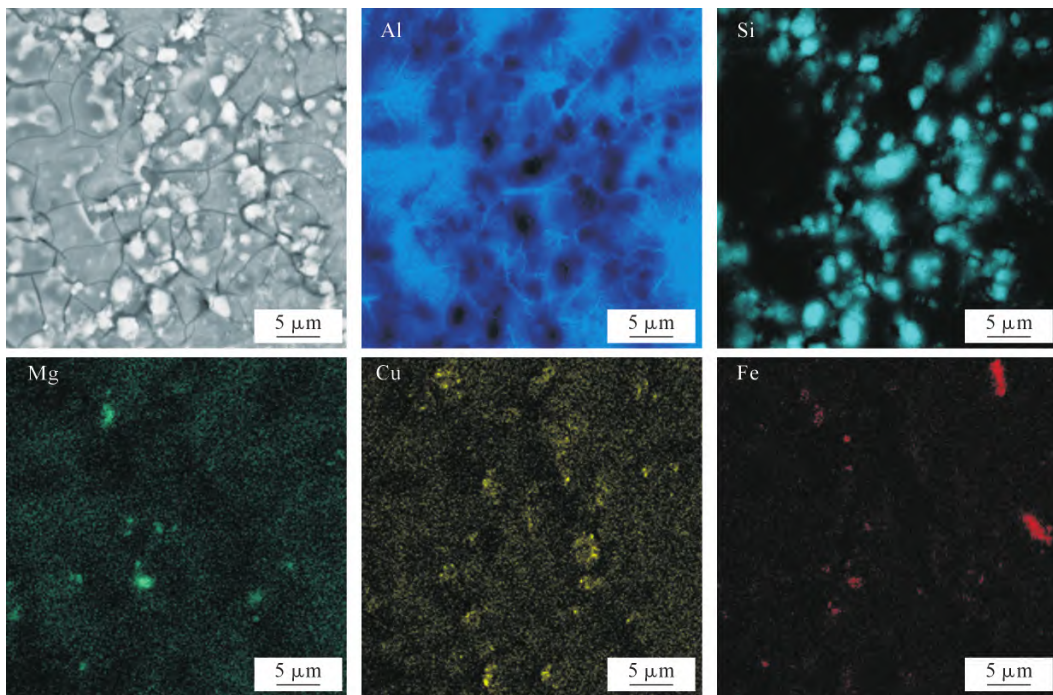


图 10 4# 合金腐蚀 48 h 后元素分布
Fig.10 Elemental distribution of 4# alloy after 48 h of corrosion

加,此时这种含 Cu 的微粒在腐蚀环境中由于电势足够高难以再次发生溶解。而在宏观层面,主要承担阴极的是 Si 相,其在腐蚀过程中形貌保持完整,这些含 Cu 微粒会聚集并沉淀在阴极 Si 相上,使此处的阴极属性有所加强,进一步加剧 Al 基体的腐蚀。

2.4.2 纵截面腐蚀形貌

图 11 是合金腐蚀 48 h 后纵截面微观组织的 SEM 图,从图中可以观察到腐蚀造成的纵向破坏程

度。1# 合金腐蚀表面尽管不算平整,但并没有出现明显的腐蚀坑或腐蚀裂纹,可能是在腐蚀过程中,铝基体被腐蚀,共晶 Si 失去黏着力集体脱落,导致腐蚀表面不平整。从 2# 合金中可以观察到较小的裂纹产生,是由横截面腐蚀严重区域向下产生裂纹,在裂纹中明显可以观察到 Si 颗粒,说明腐蚀裂纹是沿着 Si 颗粒进行,证明在 Al-Si-Mg 合金中,由于 Si 元素含量最多, Si 相是对耐腐蚀性能影响最大的第二相。而增加 Cu 元素后,在 3# 和 4# 合金中腐蚀裂纹

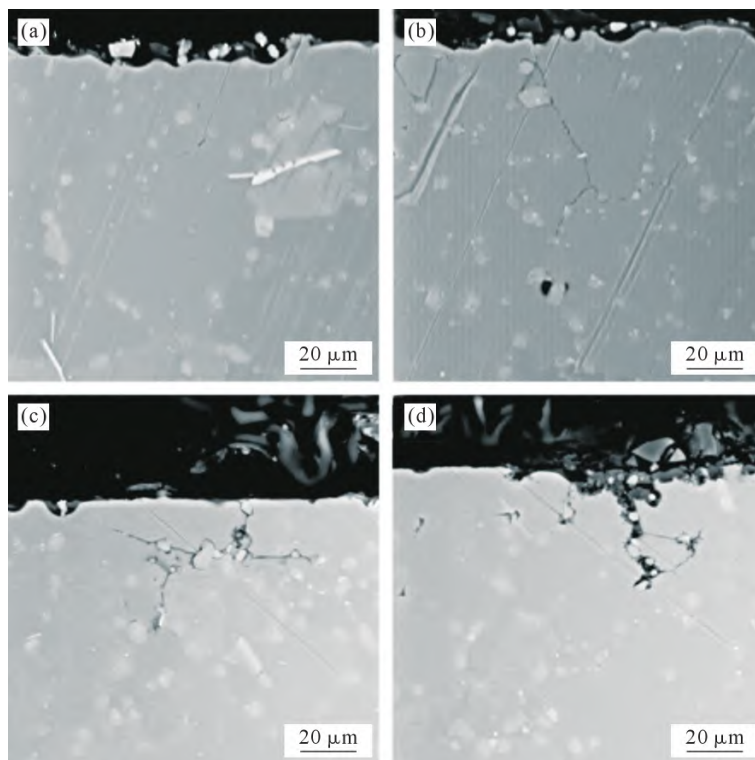


图 11 实验合金腐蚀 48 h 后纵截面形貌图:(a) 1#; (b) 2#; (c) 3#; (d) 4#

Fig.11 Longitudinal cross-sectional morphology of experimental alloys after corrosion for 48 h: (a) 1#; (b) 2#; (c) 3#; (d) 4#

深度增加,说明了 Cu 对 Al-Si 合金耐腐蚀性能敏感性的影响高于 Mg 元素。但加入 Cu 元素后的腐蚀裂纹覆盖面积相对较小,未发生严重的腐蚀现象。

2.5 腐蚀机制分析

图 12 为 Mg、Cu 元素对 T6 状态下合金腐蚀机制影响示意图。对于未添加 Cu 元素的合金,腐蚀过

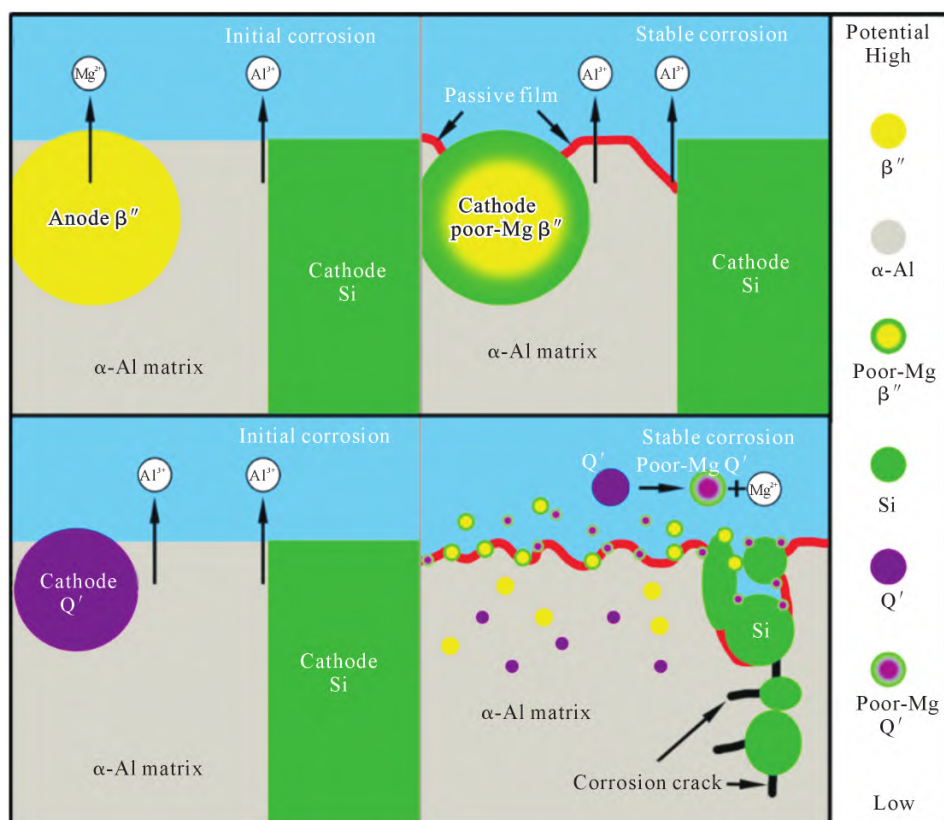


图 12 腐蚀机制示意图

Fig.12 Schematic diagram of the corrosion mechanism

程中,由于 β'' 相的电势高于纯 Al,因此在腐蚀初期, β'' 相主要作为阳极存在。随腐蚀的进行, β'' 相中的 Mg 元素进入溶液中,贫 Mg 的 β'' 附着在钝化膜上,破坏了钝化膜的连续性,使侵蚀性离子更容易渗透,加剧腐蚀。2# 合金中 β'' 的数量密度高于 1#,因此耐腐蚀性能会稍有降低。对于加入少量 Cu 元素的合金,析出 Q' 和 β'' 强化相,其中 Q' 相由于电势较低作为阴极存在,加剧腐蚀,随着 Al 基体腐蚀,更多的 Q' 相进入溶液中,随后 Q' 相中的 Mg^{2+} 发生选择性溶解,此时贫 Mg 的 Q' 相电势更低,附着在阴极的 Si 相后,起到了强阴极的作用,加速腐蚀。由于 Cu 元素越多,Q' 相越多,因此在腐蚀过程中 4# 合金的耐腐蚀性能低于 3# 合金,但 Cu 元素和 Mg 元素相对于 7% 的 Si 元素来说,含量要低得多,因此低 Cu、Mg 对 Al-Si-Mg-Cu 合金耐腐蚀性能的降低有限。

3 结论

(1)EIS 与动电位极化研究表明,Mg、Cu 含量增加降低了 Al-Si-Mg 合金的电势,使腐蚀电流密度稍有增加,耐腐蚀性能略有下降。

(2)腐蚀形貌分析表明,Mg、Cu 含量增加会使腐蚀坑的数量和尺寸增加;在合金中 Fe 相、Si 相 Cu 相等都是作为阴极加速 Al 基体的腐蚀。随着 Mg、Cu 含量的增加,纵向腐蚀深度有所增加,腐蚀路径主要是沿着 Si 相行进。

(3)合金 T6 状态下基体中的 Cu、Mg 元素可能以纳米相的形式对腐蚀过程产生影响,一定程度加速了腐蚀过程。但由于 Cu、Mg 含量控制在较低范围内,结合实验数据可知,少量的 Cu、Mg 添加未对合金耐蚀性能造成明显破坏,合金耐蚀性能仍保持在较好水平。

参考文献:

- [1] 黄言涛,邓圆宏. 铝合金在汽车中的应用与发展[J]. 艺术科技, 2016, 29(1): 106-107.
HUANG Y T, DENG Y H. Application and development of aluminum alloy in automobiles[J]. Art Science and Technology, 2016, 29(1): 106-107.
- [2] WANG Z W, ZHANG N. The promotion of chinese automobile lightweight technical progress by mechanism innovation [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2011, 1: 747-751.
- [3] ZHAO Y B, BAO Y. Research of lightweight composite automobile wheel[J]. World Journal Engineering and Technology, 2017, 5 (4): 675-683.
- [4] 刘贞山. 铝合金板材汽车轻量化应用现状与技术发展方向[A]. 2021 年中国铝加工产业年度大会暨中国(湖州)铝加工绿色智造高峰论坛论文集(上册)[C]. 湖州:中国有色金属加工工业协会, 2021. 21.
- LIU Z S. The status quo and technical development direction of aluminum alloy sheet automobile lightweight application[A]. 2021 China Aluminum Processing Industry Annual Conference & China (Huzhou) Aluminum Processing Green Intelligent Manufacturing Summit Forum [C]. Huzhou: China Nonferrous Metals Industry Association, 2021. 21.
- [5] CÁ CERES C H, TAYLOR J A. Enhanced ductility in Al-Si-Cu-Mg foundry alloys with high Si content[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2006, 37: 897-903.
- [6] CHEN F Y, LU T, PAN Y. Effects of grain refinement on tensile properties and precipitation kinetics of Al-Si-Mg alloys cast in sand molds[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51(5): 1933-1940.
- [7] ZHU L, QIU F, ZOU Q, HAN X, SHU S L, YANG H Y, JIANG Q C. Multiscale design of α -Al, eutectic silicon and Mg₂Si phases in Al-Si-Mg alloy manipulated by in situ nanosized crystals[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 802: 140627.
- [8] FARKOOSH A R, PEKGULERYUZ M. Enhanced mechanical properties of an Al-Si-Cu-Mg alloy at 300 °C: Effects of Mg and the Q-precipitate phase[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 621: 277-286.
- [9] ZHENG Y, XIAO W L, GE S J, ZHAO W T, HANADA S, MA C L. Effects of Cu content and Cu/Mg ratio on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Cu-Mg alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 649: 291-296.
- [10] SALLEH M S, OMAR M Z. Influence of Cu content on microstructure and mechanical properties of thixoformed Al-Si-Cu-Mg alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(11): 3523-3538.
- [11] AHLATCI H. Wear and corrosion behaviours of extruded Al-12Si-XMg alloys[J]. Materials Letters, 2008, 62(20): 3490-3492.
- [12] ZHANG X X, LYU Y, HASHIMOTO T, NILSSON J O, ZHOU X R. Intergranular corrosion of AA6082 Al-Mg-Si alloy extrusion: The influence of trace Cu and grain boundary misorientation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 853: 157228.
- [13] 何立子,陈彦博,崔建忠,孙晓峰,管恒荣,胡壮麒. Cu 含量对一种新型 Al-Mg-Si 合金晶间腐蚀的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004(3): 129-133.
HE L Z, CHEN Y B, CUI J Z, SUN X F, GUAN H R, HU Z Q. Effect of Cu content on intergranular corrosion of a novel Al-Mg-Si alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004(3): 129-133.
- [14] WENG Y Y, JIA Z H, DING L P, DU K, DUAN H C, LIU Q, WU X Z. Special segregation of Cu on the habit plane of lath-like β' and QP2 precipitates in Al-Mg-Si-Cu alloys[J]. Scripta Materialia, 2018, 151: 33-37.
- [15] WENG Y Y, JIA Z H, DING L P, MURAISHI S, WU X Z, LIU Q. The multiple orientation relationships and morphology of β' phase in Al-Mg-Si-Cu alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 767: 81-89.
- [16] ZHU L, GUO M X, ZHANG J S. Effect of silicon content on nucle-

- ation and growth of multiscale precipitates in Al-Mg-Si-Cu-Zn alloys for different aging paths[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 841: 143016.
- [17] ZHU X Z, DONG X X, BLAKE P, JI S X. Improvement in as-cast strength of high pressure die-cast Al-Si-Cu-Mg alloys by synergistic effect of η -Al₃Cu₂Mg₆Si₆ and θ -Al₂Cu phases[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 802: 140612.
- [18] ZHANG X, HUANG L K, ZHANG B, CHEN Y Z, LIU F. Microstructural evolution and strengthening mechanism of an Al-Si-Mg alloy processed by high-pressure torsion with different heat treatments [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 794: 139932.
- [19] BRATSCH S G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1989(1): 1-21.
- [20] XI S Y, MA G D, LI L, LI Y K, ZHOU R F, JIANG Y H. Investigate on the phase interfaces and performance evaluation of TiB₂/Al-Si-Cu-Zn (T6) composites[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 12: 581-596.