

Sc 对 Al-Mg-Mn-Cr-Ti 晶间腐蚀性能的影响

路全彬¹, 龙伟民¹, 王 鑫², 杜全斌¹

(1. 郑州机械研究所 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 郑州 450001; 2. 宝石机械成都装备制造分公司, 成都 610052)

摘 要: 对不同稀土钎添加量的 Al-Mg-Mn-Cr-Ti 合金晶间腐蚀性能进行了测试, 并采用 OM, SEM 和 EDS 对其组织进行了观察. 结果表明, 微量添加到 Al-Mg-Mn-Cr-Ti 合金中的 Sc 元素, 可降低合金发生晶间腐蚀的倾向性. 钎影响 Al-Mg-Mn-Cr-Ti 合金晶间腐蚀性能的原因是, 钎的添加细化了合金凝固组织, 减少了杂质元素 Fe, Si 等在晶界的偏聚浓度, 改变了合金凝固过程中 β 相的形态与分布. 钎的添加, 使合金晶界区发生电化学腐蚀程度减弱, 提高了合金晶间腐蚀抗力.

关键词: 铝镁合金; 晶间腐蚀; 电化学腐蚀; 钎添加

中图分类号: TG 425 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2016)07-0097-04

0 序 言

铝镁合金中添加 Mn, Cr, Ti 等微量元素后, 常作为焊接填充合金, 用于铝合金焊接. 如常用的 ER5356, ER5183 等铝焊丝制备用原材料及熔炼和成形过程中不可避免的会有铁、硅、铜、锌等杂质元素进入焊丝中. 由热力学理论知, 系统组元的增加, 造成混乱度增加, 即系统熵值增加. 在腐蚀介质中, 由于晶界为高能量区, 晶界比晶内易受腐蚀. 合金发生晶间腐蚀, 宏观上没有明显变化, 不易察觉, 但是晶粒之间结合力降低, 材料的强度丧失, 对其性能造成重大危害. 因此, 防患合金发生晶间腐蚀很有必要.

研究表明^[1-3], 稀土特别是钎^[4,5]微量添加到铝合金后, 对合金性能产生显著影响. 而关于钎对铝合金晶间腐蚀的研究还比较少, 因此有必要研究钎与合金各组元的交互作用, 及钎对合金晶间腐蚀的影响, 为铝合金寻找降低晶间腐蚀的途径.

文中以焊接填充用含有多种微量元素及杂质元素的多元铝镁合金为研究对象, 研究微量钎对合金晶界结构的影响, 以及对合金晶间腐蚀性能的影响.

1 试验方法

以纯铝, 纯镁和 Al-4Cr, Al-10Mn, Al-5Ti-B 和 Al-2Sc 中间合金为原料, 采用铸锭冶金法制备出试

验用两种合金, 其名义化学成分见表 1. 合金取样, 经过研磨抛光后用 KereII 试剂进行金相腐蚀. 采用 ZEISS AxioScope A1 光学显微镜(OM)和 JSM-7500F 场发射扫描电镜(SEM)进微观组织观察, 微区成分采用 SEM 上带的 X 射线能谱仪(EDS)进行测定.

表 1 试验合金名义化学成分(质量分数, %)

Table 1 Nominal chemical compositions of experiment alloys

Mg	Mn	Cr	Ti	Fe + Si	Sc	Al
A 5 ~ 5.5	0.1 ~ 0.15	0.08 ~ 0.12	0.08 ~ 0.1	< 0.30		余量
B 5 ~ 5.5	0.1 ~ 0.15	0.08 ~ 0.12	0.08 ~ 0.1	< 0.30	0.25 ~ 0.3	余量

晶间腐蚀试验按照国家标准 GB/T 7998-2005《铝合金晶间腐蚀测定方法》的要求进行. 试样尺寸为 40 mm × 25 mm × 10 mm, 平行试样 3 个. 试样清洗抛光后, 用 3% NaCl(质量分数) + 10 mL/L HCl 溶液在 25 °C 浸泡 24 h, 将腐蚀试样取出后, 沿横向切开, 按金相试样制备方法对试样磨制和抛光, 不经浸蚀, 通过 OM 进行腐蚀形貌观察.

2 试验结果

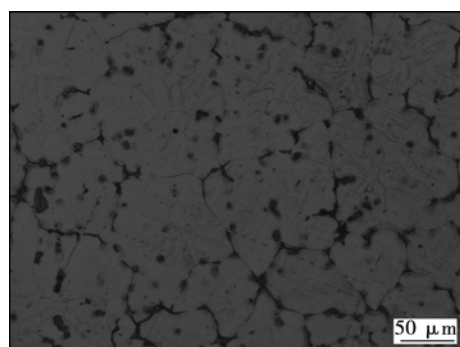
2.1 试验合金铸态组织

图 1 所示为合金铸态微观组织, 合金 A 在一定程度上发生细化, 晶粒为等轴晶, 但晶粒大小并不十分均匀, 平均晶粒尺寸为 140 μm . 在合金 A 的基础上, 添加稀土元素 Sc 后, 晶粒明显细化, 晶粒大小均匀, 平均晶粒尺寸为 41 μm . 铝镁合金中添加钎后, 凝固过程中, 弥散析出的 Al_3Sc 粒子, 作为基体 $\alpha\text{-Al}$

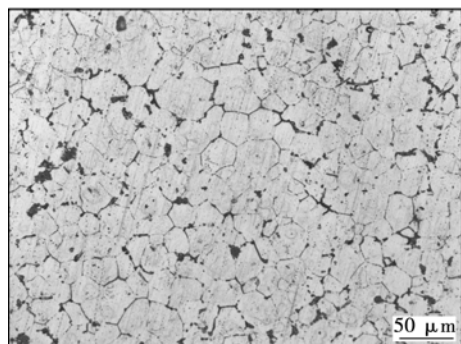
收稿日期: 2015-08-07

基金项目: 国家国际科技合作计划项目(2014DFR50820); 河南省高新技术产业化项目(142105000055)

的形核核心,细化晶粒. 合金中因有 Ti 元素的存在, 钪与钛会形成 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Ti})$ 复合粒子,进一步促进晶粒的细化. 关于钪对铝镁合金晶粒细化的研究,可参考文献[6].



(a) 合金A金相组织



(b) 合金B金相组织

图 1 合金铸态显微组织

Fig. 1 Optical micrographs of as-cast alloys

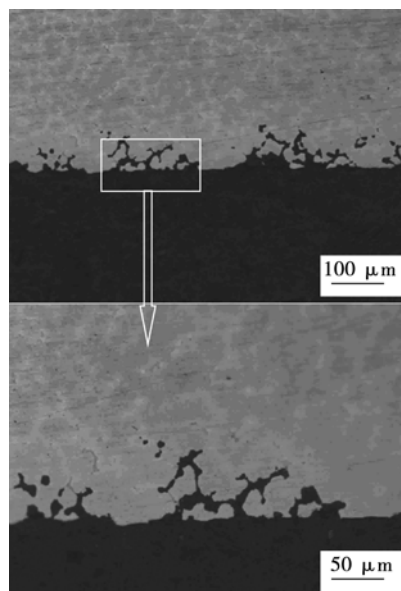
2.2 晶界腐蚀观察

图 2 所示为合金铸态腐蚀的形貌. 在文中试验条件下,合金发生腐蚀,具有一定的腐蚀深度. 铝合金在介质中发生腐蚀,一般由合金表面缺陷处萌生与发展,腐蚀速率与表面缺陷程度及晶体结构密切相关.

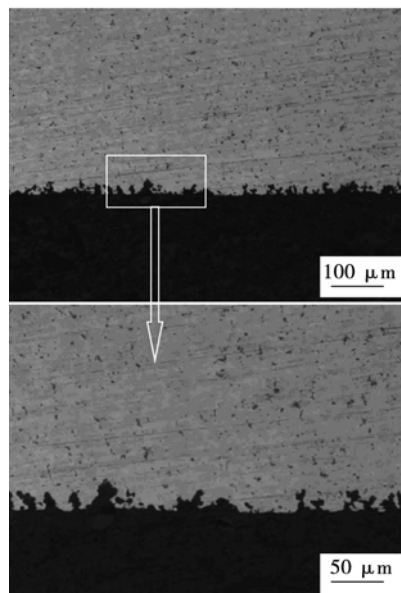
图 2a 为合金 A 腐蚀形貌,从图 2a 中可看出, A 合金表层晶粒有相互脱离现象,局部晶粒脱落,呈现晶间腐蚀倾向. 图 2b 为 B 合金腐蚀后形貌,合金腐蚀相对均匀,无晶粒的相互脱离,不呈现晶间腐蚀倾向. 在文中试验条件下,合金 A 发生了晶间腐蚀,合金 B 无明显晶间腐蚀. 合金 A 的腐蚀深度大于合金 B 的腐蚀深度.

3 分析与讨论

图 3 所示为合金 SEM 形貌及 EDS 分析结果. 相对于合金 A 来说,合金 B 由于钪的加入,改变了



(a) 合金A腐蚀形貌



(b) 合金B腐蚀形貌

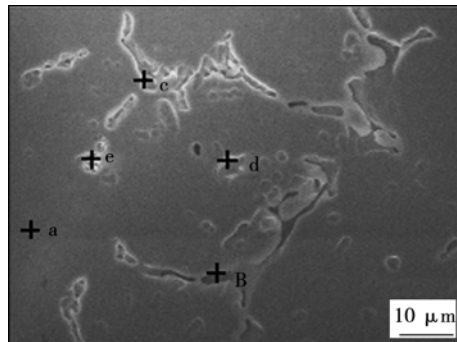
图 2 合金腐蚀形貌

Fig. 2 Corrosion micrographs of alloys

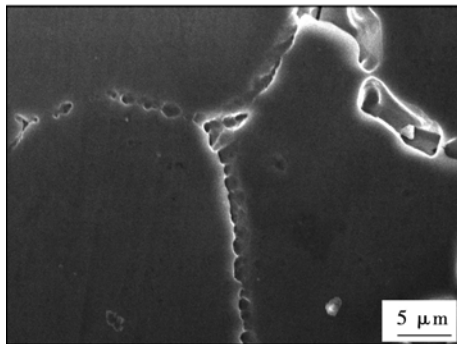
其凝固过程及凝固组织. 图 3a 为合金 A 的形貌,其中不同相形貌差别较大,相种类较多. 结合表 2 可知,除基体 $\alpha\text{-Al}$ 外,合金中晶界或晶内析出条状 $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2$ 相,但合金 A 中还存在粗大骨骼状的含铁与硅的杂质相. 图 3b 所示,晶界处有相的析出,能谱表明为 $\beta\text{-Al}_3\text{Mg}_2$ 相,晶界区间基本无铁、硅杂质相的析出. 相对于合金 B 来说,合金 A 晶界区,有 Fe, Si 杂质元素的偏聚.

在 Al-Mg-Mn-Cr-Ti 合金中,Fe, Si 为杂质元素形成的含铁、硅相为杂质相,杂质相与基体不共格,增加了晶体畸变能并改变了局部晶体结构. 晶界区原子排列不规则,原子能量高. 杂质原子 Fe, Si 偏聚在

晶界区,增加了晶界区原子排列的混乱度,晶界区的宽度增加,能量升高.



(a) 合金A金相组织



(b) 合金B显微组织

图3 合金SEM照片和EDS分析结果

Fig. 3 SEM images and EDS analysis of alloys

表2 试验合金能谱分析(质量分数,%)

Table 2 EDS analysis results of alloys

		O	Al	Mg	Ti	Mn	Fe	Si	Sc
A	a		94.48	5.52					
	b		91.74	7.28			0.24	0.74	
	c	4.72	59.71	1.87		2.61	31.10		
	d	43.13	31.49	2.63				22.76	
B	e		73.50	7.04	19.46				
	a		86.32	13.65					0.03
	b		90.51	9.33					0.17
	c		92.72	7.03					

杂质原子或杂质相与基体相的电极电势不同,铁的标准电极电势 $\text{BEB}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ 为 -0.447 V ,铝的标准电极电势 $E(\text{Al}^{3+}/\text{Al})$ 为 -1.662 V ,另外硅的电极电势高于铝的电极电势. 杂质相的存在,增加了晶内与晶界区电位的差值,杂质相之间或与铝基体之间形成电偶对,构成微电池,发生铝的阳极溶解,即在晶界处发生电偶腐蚀. 在腐蚀介质中,这种在晶界区的先溶解,导致晶间腐蚀的发生. 可以认为,试验合金发生晶间腐蚀的机理是电化学腐蚀,与晶界局部微电池的存在有关.

钪加入到 Al-Mg-Mn-Cr-Ti 合金中,合金晶粒细化,晶界面积增加,晶界宽度减少,杂质原子聚集浓度降低,晶界区杂质相大幅减少. 晶界区相对洁净,晶粒内部与晶界电位差值较小,形成电偶腐蚀对较少,故合金发生晶间腐蚀倾向较弱.

铝镁合金中, β 相的形态和分布对合金抗蚀性能有明显的影响,若 β 相沿晶界呈链状分布,将造成晶间腐蚀,若 β 相呈弥散状分布于晶内和晶界,则合金的抗蚀性能明显提高^[7,8]. 另外,为提高晶间腐蚀抗力,通常需要晶界析出相尽可能呈大间距断续分布,以切断晶界连续腐蚀通道^[9]. 由图 3a 可知, A 合金中,析出的粗大条状 β 相在晶界呈条状连续分布. β 相在晶界上形成连续的阳极活性通道,晶界附近无相析出的基体作为阴极,两者构成微电池,导致晶界上连续分布的 β 相在试验条件的腐蚀介质中,优先溶解,发生晶间腐蚀倾向. 图 3b 的 B 合金,钪的加入改变了 β 相的析出方式,使其呈球状在晶界上断续分布,不构成连续阳极活性通道,故 B 合金晶间腐蚀倾向小于 A 合金.

通过以上试验结果和分析,认为微量钪的加入,减弱合金发生晶间腐蚀发生的原因主要有: Al-Mg-Mn-Cr-Ti 合金在溶液中,发生腐蚀的主要形式是电化学腐蚀. 当第二相,杂质元素或杂质相电极电势高于铝时,如铁、硅,晶界区的铝作为阳极发生溶解;当第二相电极电势低于铝电位,如 β 相,晶界区的 β 相成为阳极腐蚀通道,发生溶解. 即无论晶界区的相电极电势比铝高或比铝低,都会与铝构成微电池,使晶界区发生先溶解,导致晶间腐蚀的发生. 为提高晶间腐蚀抗力,一方面可以降低晶界区杂质原子偏聚强度,另一方面可以切断晶界区形成的阳极腐蚀通道,阻碍晶界腐蚀的发生. 将钪添加到 Al-Mg-Mn-Cr-Ti 合金中,可以起到这两方面的作用,从而提高合金晶间腐蚀抗力. 首先,钪的加入细化了铸态合金晶粒,减少了杂质元素在晶界的偏聚浓度,降低了晶界能,晶界稳定性增加. 从热力学观点分析,钪的加入,合金发生晶间腐蚀敏感性减弱. 其次,钪的加入,改变了 Al-Mg-Mn-Cr-Ti 合金晶界区电化学腐蚀特征. 含钪合金,晶界洁净,晶内与晶界电位均匀,不易形成电偶腐蚀,即不易发生晶间腐蚀. 第三,钪的添加,改变了 Al_3Mg_2 析出相在晶界区的分布规律,使原析出相的在晶界区的连续条状分布,转变为不连续的球状分布,合金耐蚀性增强,晶间腐蚀敏感性降低.

4 结 论

(1) Al-Mg-Mn-Cr-Ti 多元合金,由于晶界区有

杂质元素偏聚,及条状 β - Al_3Mg_2 相呈连续分布,使合金有发生晶间腐蚀倾向。

(2) 钪的添加细化了合金晶粒,降低了合金晶界能,减少了杂质 Fe, Si 等元素在晶界的偏聚。与不含钪合金相比,含钪合金晶界发生电化学腐蚀倾向性减弱,合金晶间腐蚀倾向性降低。

(3) 微量钪的添加,改变了合金中 β 相的形态与分布。 β 相由原来的条状连续分布在晶界,转变为不连续球状分布在晶界。含钪合金中, β 相形态与分布改变,增加了合金晶间腐蚀抗力。

参考文献:

- [1] Yang Junjun, Nie Zuoren, Jin Tounan, *et al.* Effect of trace rare earth element Er on high pure Al[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13(5): 1035 - 1039.
- [2] Song Min, Xiao Daihong, Zhang Fuqin. Effect of Ce on the thermal stability of the phase in an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. Rare Metals, 2009, 28(2): 156 - 159.
- [3] Hosseinifar Mehdj, Dmitri V, Malakhov. Effect of Ce and La on microstructure and properties of a 6 xxx series type aluminum alloy [J]. Journal of Materials Science, 2008, 43: 7157 - 7164.
- [4] 潘青林, 尹志民, 邹景霞, 等. 微量 Sc 在 Al-Mg 合金中的作用 [J]. 金属学报, 2001, 37(7): 749 - 753.
- Pan Qinglin, Yin Zhimin, Zou Jingxia, *et al.* Effects of minor Sc addition on microstructure and tensile property of Al-Mg alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001, 37(7): 749 - 753.
- [5] Lathabai S, Lloyd P G. The effect of scandium on the microstructure, mechanical properties and properties and weldability of a cast Al-Mg alloy[J]. Acta Materialia, 2002, 50: 4275 - 4292.
- [6] 李绍禄, 潘青林, 陈显明. Sc 和 Ti 复合微合金化对 Al-Mg 合金组织与性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2003, 26(1): 11 - 15.
- Li Shaolu, Pan Qinglin, Cheng Xianming. Effect of Sc and Ti additions on microstructures and tensile properties of Al-Mg alloys[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2003, 26(1): 11 - 15.
- [7] Goswami R, Spanos G, Rao P S, *et al.* Precipitation of the β -phase in Al5083[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(4 - 5): 1089 - 1095.
- [8] Jain S, Hudson J L, Scully J R. Effects of constituent particles and sensitization on surface spreading of intergranular corrosion on a sensitized AA5083 alloy [J]. Electrochimica Acta, 2013, 108: 253 - 264.
- [9] Svenningsen G, Larsen M H, Walmsley J C, *et al.* Effect of artificial aging on intergranular corrosion of extruded AlMgSi alloy with small Cu content[J]. Corrosion Science, 2006, 48(6): 1528 - 1543.

作者简介: 路全彬,男,1984 年出生,博士研究生. 主要从事新型焊接材料及其先进制造技术. 发表论文 4 篇. Email: jesselqb@163.com

通讯作者: 龙伟民,男,博士研究生导师,研究员. Email: brazelong@163.com