

铁元素对铝镁焊料晶间腐蚀的影响

路全彬, 龙伟民, 董显, 纠永涛, 轩庆庆

(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 450000)

摘要: 目的 研究 Fe 对铝镁焊料晶间腐蚀的影响规律, 确定 Fe 元素的最佳含量。方法 制备不同 Fe 元素含量的铝镁合金并进行表面处理, 在 3% (质量分数) NaCl+10 mL/L HCl 溶液中 (35 °C) 浸泡 24 h, 进行晶间腐蚀实验。通过扫描电子显微镜和光学显微镜对晶间腐蚀形貌和合金相进行分析。结果 随着 Fe 元素含量的增加, 合金试样最大腐蚀深度由 133 μm 增加到 179 μm ; Fe 元素质量分数超过 0.2% 后, 合金发生晶间腐蚀倾向大幅增加。引入 Fe 元素后, 铝镁焊料合金相由 α (Al) 基体相+ Al_3Mg_2 相转变为 α (Al) 相+ Al_3Mg_2 相+ FeAl_3 相。随着 Fe 元素含量的增加, 合金中富 Fe 相 (FeAl_3) 析出量增加, FeAl_3 相形貌由最初的骨骼状转变为针片状和针状。 FeAl_3 相的增加提升了合金发生晶间腐蚀的原动力, 增加了合金发生晶间腐蚀的敏感性。结论 在铝镁焊料合金中引入 Fe 元素后, 合金组织发生改变, 导致合金抗晶间腐蚀能力下降。为降低合金发生晶间腐蚀的敏感性, 应将 Fe 元素质量分数控制在 0.2% 以下, 且越低越好。

关键词: 铝镁合金; 晶间腐蚀; 杂质; 微观组织; Fe 添加; 针状相; 焊料

中图分类号: TG422; TG172 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)05-0201-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.05.031

Effects of Fe Element on Intergranular Corrosion of Al-Mg Filler Metal

LU Quan-bin, LONG Wei-min, DONG Xian, JIU Yong-tao, XUAN Qing-qing

(State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals & Technology, Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450000, China)

ABSTRACT: Objective To research the influencing law of Fe element on intergranular corrosion of Al-Mg filler metal, and determine the desirable Fe content of filler metal. **Methods** In this paper, Al-Mg alloys with different Fe addition were prepared. The surface of alloys was modified and then immersed into 3%NaCl (mass fraction)+10 mL/L HCl aqueous solution for 24 hours at 35 °C to perform intergranular corrosion (IGC) experiments. Their morphologies were studied by SEM and Optical microscopy (OM). **Results** Maximum intergranular corrosion depths of alloys were improved from 133 μm to 179 μm by adding Fe. The intergranular corrosion resistance obviously decreased when the Fe content exceeded 0.2%. The original phase compo-

收稿日期: 2015-12-03; 修订日期: 2016-02-01

Received: 2015-12-03; Revised: 2016-02-01

基金项目: 国家国际科技合作计划项目(2014DFR50820)

Fund: Supported by the International S&T Cooperation Program of China(2014DFR50820)

作者简介: 路全彬 (1984—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为铝合金表面工程。

Biography: LU Quan-bin(1984—), Male, Doctor graduated student, Research focus: aluminium alloy surface engineering.

通讯作者: 龙伟民 (1966—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为新型钎焊材料与技术。

Corresponding author: LONG Wei-min(1966—), Male, Researcher, Ph. D., Supervisor, Research focus: advanced brazing filler metals & technology.

sition of alloys were transformed from $\alpha(\text{Al})+\text{Al}_3\text{Mg}_2$ into $\alpha(\text{Al})+\text{Al}_3\text{Mg}_2+\text{FeAl}_3$ with increasing Fe content. The morphology of FeAl_3 phase changed from skeleton into needle. The Al-Mg filler metal possessed high intergranular corrosion susceptibility with the increase of Fe-rich phases, which increased the motive force of intergranular corrosion. **Conclusion** The addition of Fe element could lead to structure change and thus reduce the intergranular corrosion resistance of alloys. To obtain high intergranular corrosion resistance, the Fe content in the alloy should be further reduced below 0.2%, and the lower the better.

KEY WORDS: Al-Mg alloy; intergranular corrosion; impurity; microstructure; iron addition; needle phase; filler metal

高强、高韧、高性能、可热处理强化的铝合金，如 Al-Zn-Mg-Cu 系，由于比强度高、耐蚀、耐热和较好的焊接性等优点^[1-3]，常作为承受较大载荷的结构材料，广泛应用于航空航天领域。高强铝合金结构件熔焊连接要求接头强度与母材相匹配、热裂倾向低、耐蚀性好，传统 Al-Mg 系焊丝材料的焊接性能已不能完全满足上述要求^[4]。焊接接头的铸态组织对接头性能有重要影响，焊接熔池的凝固组织又受到填充材料的极大影响，因此通过对填充材料的调控（微合金化和洁净化），可以改善焊接接头的性能^[5-7]。

关于用微合金化填充金属以改善高强铝合金接头性能的研究已见诸报端。如杨福保等^[5,7-9]系统研究了 Sc、Zr、Er、Ti 等元素单独或复合添加对 Al-Mg 系焊丝合金凝固组织、力学性能、耐蚀性和抗裂性能的影响，通过微量元素的细化、净化和变质作用，可改善焊接接头组织，优化焊接接头综合性能。然而，对将填充合金洁净化的方式，提高合金性能，特别是改善耐蚀性的研究还比较少。

局部腐蚀是高强铝合金的主要腐蚀形式，以晶间腐蚀最为常见，其严重影响铝合金结构件的服役安全，降低材料的使用寿命。因此，腐蚀性能评价是焊接工作者最重要的研究内容之一。

铝合金焊接接头杂质元素主要为 Fe、Si 等，焊缝中的 Fe、Si 来自母材和填充金属，焊缝微区 Fe、Si 含量可能会高于母材与填充金属之和。高 Fe、Si 的存在必然会使焊接接头力学性能、抗裂性能和耐性能突变，成为接头失效的潜在危险源。

本文在铝镁合金的基础上，引入不同含量的 Fe 元素，研究 Fe 对高强铝合金用焊料晶间腐蚀的影响规律。

1 试验

在 ER5356 铝合金焊料合金的基础上，引入不同含量的 Fe 元素，采用铸锭冶金法制备 5 种实验

合金，其中 Fe 以 Al-10Fe 中间合金方式引入。合金熔炼在中频感应炉中进行，采用无 Na 覆盖剂进行保护，使用 C_2Cl_6 除气、除渣净化熔体。熔炼温度为 760~780 °C，浇注温度为 730 °C，模具为铁模，铸锭直径为 60 mm、长为 100 mm。基础合金为 Al-5Mg-0.1Mn-0.1Cr-0.1Ti，含有少量杂质元素硅（质量分数小于 0.2%）等。实验合金中 Fe 的质量分数分别为 0.2%、0.3%、0.5%、0.8%、1.0%，分别对应合金 1—合金 5。

晶间腐蚀按照 GB/T 7998—2005《铝合金晶间腐蚀测定方法》进行。显微组织观察试样取自晶间腐蚀同一部位，分别经过 200#、400#、800#、1500# 和 2000# 砂纸研磨并用粒度为 0.5 μm 的金刚石研磨膏抛光，采用 keller 试剂进行浸蚀，采用 JSM-7500F 场发射扫描电镜（SEM）观察样品显微组织，并用 SEM 上自带的 X 射线能谱仪（EDS）进行相成分初步测定。

2 分析与讨论

2.1 对合金晶间腐蚀的影响分析

合金在溶液中浸泡 24 h 后横截面的腐蚀形貌如图 1 所示，合金的最大晶间腐蚀深度如图 2 所示。从图 1a 和图 2 可以看出，合金 1 出现轻微的晶间腐蚀，腐蚀深度较小，约为 133 μm ；合金 2 出现较为明显的晶间腐蚀现象，并且合金 2 最大腐蚀深度较合金 1 明显增加；合金 3 和合金 4 均发生了晶间腐蚀，与合金 2 差别不大，最大腐蚀深度略有增加；合金 5 晶间腐蚀现象最为严重，最大腐蚀深度达 179 μm ，与合金 1 相比增加了 35%。由图 1b—图 1g 可知，合金 2—合金 5 表层晶粒相互脱离，局部晶粒已脱落，表现为典型的网格状晶间腐蚀。从图 2 可以看出，随着合金中 Fe 元素含量的增加，合金样品最大腐蚀深度递增，说明发生晶间腐蚀的倾向越来越严重。

图 1f 和图 1g 分别为合金 4 和合金 5 腐蚀形貌局部放大图, 从图中可以看出, 随 Fe 元素含量的增加, 腐蚀区宽度增加。合金腐蚀后, 晶界区大部分金属溶解并脱落, 但仍有少量未发生溶解的金属存在, 如图中(箭头处)晶界区有难溶金属的残留。实验合金主要有基体 α (Al) 相和其他化合物相组

成。合金试样中, 晶界区未溶解金属的相组成与基体组成存在差异, 这种差异可能是合金发生晶间腐蚀的原因。对比合金 1—合金 5, 随着 Fe 元素含量的增加, 合金组成相发生变化, 致使各合金晶间腐蚀程度发生变化。

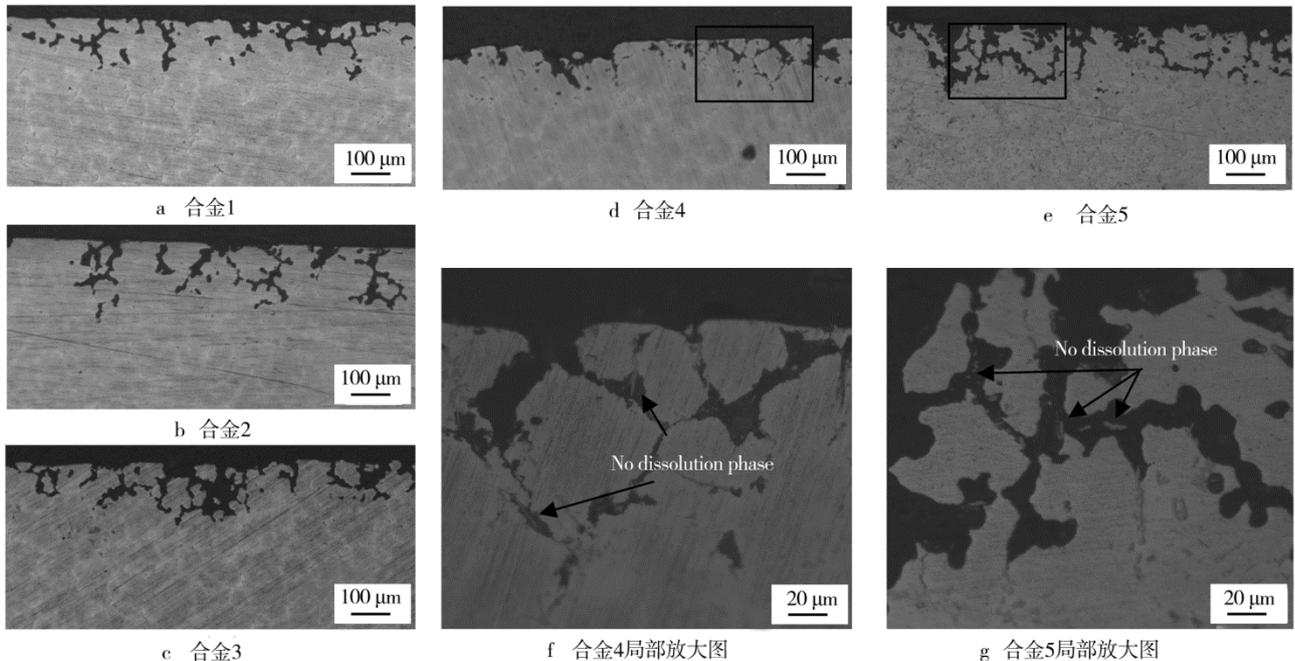


图 1 铸态合金晶间腐蚀形貌图

Fig.1 Morphologies of intergranular corrosion of as-cast alloys

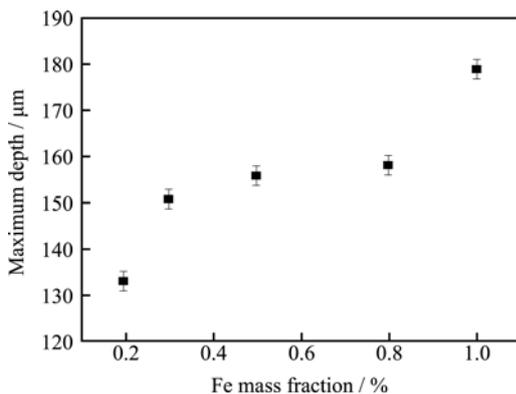


图 2 合金晶间腐蚀最大腐蚀深度与铁元素质量分数关系
Fig.2 Relationship between maximum intergranular corrosion depths of alloys and Fe mass fraction

2.2 晶间腐蚀与合金组织的关系

为进一步研究 Fe 元素增加后合金发生晶间腐蚀差异的原因, 有必要深入分析 Fe 元素引入后, 合金相组成的变化及引发的腐蚀行为的变化。

在含有微量 Mn、Fe、Si 的铝镁合金中, 富 Fe

相主要为 FeAl_3 相, 其余为少量的 $\alpha(\text{Al-Fe-Si})$ 、 $\beta(\text{Al-Fe-Si})$ 相和极少量的 AlFeMnSi 、 $(\text{FeMn})\text{Al}_6$ 等。Fe 对铝合金的耐蚀性有严重危害, 主要是因为 Al 与 Fe 的电势差为 1.2 V。由于 $(\text{FeMn})\text{Al}_6$ 与铝的电势差可以忽略, FeAl_3 质点与铝的电势差为 0.4 V, FeAl_3 相与 $\alpha(\text{Al-Fe-Si})$ 、 $\beta(\text{Al-Fe-Si})$ 相的电位差非常小, 故仅以 FeAl_3 相为例讨论含 Fe 相对晶间腐蚀的影响。

无论点蚀、晶间腐蚀和剥落腐蚀多发源于晶界并沿晶界扩展, 可见晶界组织至关重要^[10-13]。为探索杂质元素 Fe 引入后合金发生晶间腐蚀的敏感性, 有必要对合金的显微组织及晶界组织进行深入研究。

图 3 为实验合金试样的背散射电子像(BSE)及对合金中相的能谱分析, 可以看出合金中第二相主要分布在晶界区, 第二相粗大并连续地在晶界析出。由图 3a 知, 合金 1 中第二相主要为条状 Al_3Mg_2 相和少量的富 Fe 杂质相(EDS, B 点), 富 Fe 相为鱼骨状; 由图 3b 可看出, 与合金 1 相比, 合金 3 中

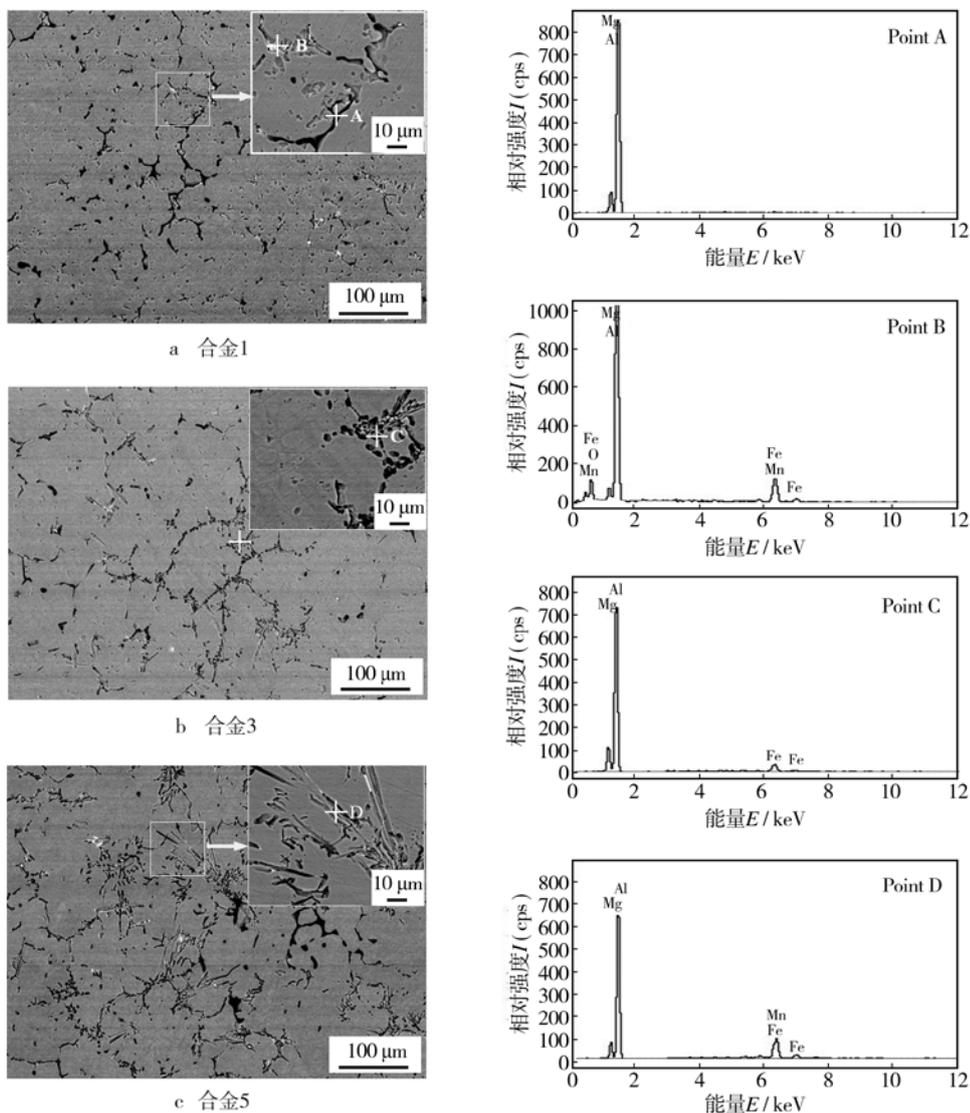


图3 铸态合金背散射电子像和能谱分析
Fig.3 BSE images and EDS analysis of as-cast alloys

富 Fe 相形貌发生变化, 而合金 5 中 (图 3c) 这种变化更加明显, 富 Fe 相由原来的骨骼状转变为针片状和细长针状。富 Fe 杂质相随 Fe 元素的增加而大量增加。根据 Al-Fe 相图和 EDS 分析结果可判定富 Fe 杂质相为 $FeAl_3$ 相, 该相呈针片状或针状分布在晶界, 并向晶内延伸, 插入到 α (Al) 基体内。由图 3 和图 1 知, 随着 Fe 元素含量的增加, 晶界区粗大针状第二相析出量增加, 腐蚀前缘沿晶界深入基体, 第二相密集处腐蚀速度较快, 可见合金耐晶间腐蚀性与显微组织密切相关。

2.3 讨论

研究^[14-16]表明: 晶界及相邻晶粒间的电位差是晶间腐蚀的原动力, 对晶间腐蚀敏感性起决定作用

的是晶界及其相邻区域的特征, 包括析出相的化学组成、形貌、数量和分布等。

含 Fe 相在晶界的大量析出, 吸收了附近的空位和溶质原子, 造成晶界附近区溶质原子 Fe 的贫化, 该区域基本无第二相的析出, 可看做晶界无析出区, 其成分可以近似看做纯铝^[17]。晶界附近区电位接近纯铝在 NaCl 溶液中的腐蚀电位 (约 -0.85 V)。 Al_3Mg_2 相在 NaCl 溶液中的腐蚀电位约 -1.24 V, $FeAl_3$ 相在 NaCl 溶液中的腐蚀电位约为 -0.59 V^[18]。

对于合金 1 (Fe 元素含量比较低), 晶界析出相为连续分布的条状 Al_3Mg_2 相, 该相的腐蚀电位比基体 α (Al) 的电位负。基体 Al 为阴极相, Al_3Mg_2 相为阳极相, 两者构成腐蚀电池, 晶界上形成连续的阳极活性通道, 在腐蚀介质下, Al_3Mg_2 相优先

发生溶解, 造成晶间腐蚀(图 1a)。当合金中引入 Fe 元素后, 晶界处析出大量的针状相 (FeAl_3), 该相的腐蚀电位正于基体 α (Al) 和 Al_3Mg_2 相。因此, 在腐蚀介质下, FeAl_3 相作为阴极与基体 Al、 FeAl_3 相与 Al_3Mg_2 相(阳极)构成大量的微电池, 使晶界附近的 FeAl_3 相边缘基体 Al 与晶界区 Al_3Mg_2 相先发生溶解、腐蚀。作为阴极的 FeAl_3 相残留在晶界或晶内, 即图 1e 和图 1f 中残留的化合物相。腐蚀沿晶界的阳极腐蚀通道快速发展, 表现为严重的晶界腐蚀倾向。随着 Fe 元素含量的增加, 合金中析出富 Fe 相增多, 合金中活性富 Fe 阴极相的面积增加, 故腐蚀倾向增加。

另外, 合金中随着 Fe 元素含量的增加, Fe 向晶界区大量聚集, 增大了晶界区原子的不稳定性, 提高了晶界能, 加速合金发生晶间腐蚀。

铝镁焊料引入 Fe 元素后, 晶界区大量析出粗大针状 FeAl_3 相, 恶化了合金抗晶间腐蚀能力, 加速了合金发生晶间腐蚀, 因此必须对焊料中 Fe 元素的含量加以控制, 以降低合金发生晶间腐蚀敏感性。

3 结论

1) 随 Fe 元素含量的增加, 铸态铝镁焊料抗晶间腐蚀能力降低。Fe 元素的质量分数为 0.2% 时, 晶间腐蚀最大深度为 133 μm , 当 Fe 元素质量分数增加到 1% 后, 合金发生晶间腐蚀倾向大幅增加, 最大晶间腐蚀深度达 179 μm , 增加了 35%。

2) 铝镁焊料合金中, 引入元素 Fe, 合金中针状相 (FeAl_3) 的析出增加, 提升了合金发生晶间腐蚀的原动力, 增加了合金发生晶间腐蚀的敏感性。

3) 为降低合金发生晶间腐蚀的敏感性, 应将杂质 Fe 元素质量分数控制在 0.2% 以下, 并且越低越好。

参考文献

[1] ZAKHAROV V V, ROSTOVAL T D. High-resource High-strength Aluminum Alloys [J]. *Metal Science and Heat Treatment*, 1995, 37(5): 203—207.

[2] 王涛, 尹志民. 高强变形铝合金的研究现状和发展趋势 [J]. *稀有金属*, 2006, 30(2): 197—202.

WANG Tao, YIN Zhi-min. Research Status and De-

velopment Trend of Ultra-high Strength Aluminum Alloy [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2006, 30(2): 197—202.

[3] SRIVATSAN T S. Microstructure, Tensile Properties and Fracture Behavior of Aluminum Alloy 7150 [J]. *Journal of Materials Science*, 1992, 27(17):4772—4781.

[4] 王元良, 屈金山, 晏传鹏, 等. 铝合金焊接性能及焊接接头性能[J]. *中国有色金属学报*, 1997, 7(1): 69—74.

WANG Yuan-liang, QU Jin-shan, YAN Chuan-peng, et al. Weldability of Aluminium Alloys and Properties of Weld Joints [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1997, 7(1): 69—74.

[5] 赵志浩, 徐振, 王高松. ER5356 焊丝中 Sc、Zr、Er 对 7A52 铝合金焊接性能的影响[J]. *材料研究学报*, 2013, 27(3): 287—291.

ZHAO Zhi-hao, XU Zhen, WANG Gao-song. Effects of Sc, Zr, Er in ER5356 Welding Wire on Mechanical Properties of Welded Joint of 7A52 Aluminum Alloy [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2013, 27(3): 287—291.

[6] 刘静安, 王元良, 屈金山. 铁道车辆用铝材的焊接特性 [J]. *中国有色金属学报*, 1996, 6(2): 87—92.

LIU Jing-an, WANG Yuan-liang, QU Jin-shan. Welding Characteristics of Aluminium Alloys for Railway Vehicles [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1996, 6(2): 87—92.

[7] 杨福宝, 刘恩可, 徐骏, 等. Sc、Zr 和 Er 微合金化 Al-Mg 填充合金的焊接热裂敏感性[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(4): 620—627.

YANG Fu-bao, LIU En-ke, XU Jun, et al. Hot-cracking Susceptibility of (Sc, Zr, Er)—microalloyed Al-Mg Filler Metals [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(4): 620—627.

[8] RAM G D J, MITRA T K, SHANGKAR V, et al. Microstructural Refinement Through Inoculation of Type 7020Al-Zn-Mg Alloy Welds and Its Effect on Hot Cracking and Tensile Properties [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 142(1): 174—181.

[9] 杨福保, 刘恩克, 徐骏, 等. Er 对 Al-Mg-Mn-Zn-Sc-Zr-(Ti) 填充合金凝固组织与力学性能的影响[J]. *金属学报*, 2008, 44(8): 911—916.

YANG Fu-bao, LIU En-ke, XU Jun, et al. Effects of Er on the Microstructures and Mechanical Properties of As-cast Al-Mg-Mn-Zn-Sc-Zr-(Ti) Filler Metals [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(8): 911—916.

[10] 杨夏琼, 陈朝铁, 李军旗, 等. 硫对钢材碱性腐蚀的研究综述[J]. *表面技术*, 2015, 44(9): 89—95.

YANG Xia-qiong, CHEN Chao-yi, LI Jun-qi, et al. Review on Sulfur Corrosion of Steel in Alkaline Environment [J]. *Surface Technology*, 2015, 44(9): 89—95.

[11] 吕登峰, 龙伟民, 张冠星, 等. 湿热环境对 Zn-Al 钎料显

- 微组织及力学性能的影响[J]. 焊接学报, 2014, 35(11): 63—66.
- LYU Deng-feng, LOMG Wei-min, ZHANG Guan-xing, et al. Effect of Hygrothermal Environment on Microstructure and Mechanical Properties of Zn-2Al Filler Metal [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2014, 35(11): 63—66.
- [12] 赵瑞涛, 李晓刚, 程学群, 等. 变形量对 690 合金在核电一回路水环境中电化学腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 1—8.
- ZHAO Rui-tao, LI Xiao-gang, CHENG Xue-qun. Effect of Rolling Reformation on the Electrochemical Behavior of 690 Alloy in Primary Water of Nuclear Power Plant Environment [J]. Surface Technology, 2015, 44(9): 1—8.
- [13] 王春雨, 覃春林, 王鑫宇. 热加工对复合板不锈钢表层晶间腐蚀的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 25—28
- WANG Chun-yu, QIN Chun-lin, WANG Xi-yu. Effects of Hot Working on Intergranular Corrosion on Composite for Stainless Steel Plate Surface[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 25—28.
- [14] KNIGHT S P, SALAGARAS M, TRUEMAN A R. The Study of Intergranular Corrosion in Aircraft Aluminium Alloys Using X-ray Tomography [J]. Corrosion Science, 2011, 53: 727—734.
- [15] 罗先甫, 郑子樵, 张利娟, 等. Zn 元素及时效工艺对 2056 铝合金局部腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 315—322.
- LUO Xian-fu, ZHENG Zi-qiao, ZHANG Li-juan, et al. Effects of Zn Element and Aging Process on Local Corrosion Behavior of 2056 Aluminum Alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 315—322.
- [16] BLANC C, FREULON A, LAFONT M C, et al. Modeling the Corrosion Behavior of Al₂CuMg Coarse Particles in Copper-rich Aluminium Alloys [J]. Corrosion Science, 2006: 48(11): 3838—3851.
- [17] LI Jin-feng, ZHENG Zi-qiao. Localized Corrosion Mechanism of 2xxx-series Al Alloy Containing S (Al₂CuMg) and θ' (Al₂Cu) Precipitates in 4.0% NaCl Solution at pH 6.1[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 91(2/3): 323—329.
- [18] BIRBILIS N, BUCHHEIT R G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(4): B140—B151.