

# Influence of Fe Addition on the Corrosion Behavior of Al-0.7Mg-0.6Si Alloys

Aiqin Tian<sup>1,2</sup>, Yunlai Deng<sup>2\*</sup>, Shuiqing Chi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Engineering Research Center for High-Speed EMU, CRRC Qingdao Sifang Co., Ltd., Qingdao Shandong

<sup>2</sup>School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha Hunan

Email: tianaiq@163.com, <sup>1</sup>luckdeng@csu.edu.cn

Received: Nov. 26<sup>th</sup>, 2019; accepted: Dec. 10<sup>th</sup>, 2019; published: Dec. 17<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

In this paper, the corrosion behavior of Al-0.7Mg-0.6Si alloy with 0.1~0.3 wt% Fe content in neutral NaCl solution and acid HCl solution was studied. The corrosion morphology and products of the sample surface after immersion corrosion were characterized by SEM, the cross-section depth of intergranular corrosion was characterized by metallographic microscope, and the yield strength loss of the material after constant stress corrosion was compared. The results show that the stress corrosion behavior of Al-0.7Mg-0.6Si with different Fe content is different. In 3.5% NaCl corrosion environment, Al-0.7Mg-0.6Si is not sensitive to stress corrosion, and its stress corrosion performance does not show significant difference; in acid corrosion environment, stress corrosion experiment shows that the loss of strength of Al-0.7Mg-0.6Si increases with the increase of Fe content in the alloy, and the stress corrosion performance becomes worse. With the increase of Fe content, the amount of AlFeSi phase in Al-0.7Mg-0.6Si increases gradually, and the stress corrosion performance of the alloy materials will be worse.

## Keywords

Al-Mg-Si Alloy, Fe Addition, Corrosion Properties, Microstructures

# 添加Fe对Al-0.7Mg-0.6Si合金腐蚀行为的影响

田爱琴<sup>1,2</sup>, 邓运来<sup>2\*</sup>, 池水清<sup>2</sup>

<sup>1</sup>中车青岛四方机车车辆股份有限公司, 国家工程技术中心, 山东 青岛

<sup>2</sup>中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙

Email: tianaiq@163.com, <sup>1</sup>luckdeng@csu.edu.cn

收稿日期: 2019年11月26日; 录用日期: 2019年12月10日; 发布日期: 2019年12月17日

\*通讯作者。

## 摘要

本文以添加0.1~0.3 wt% Fe含量的Al-0.7Mg-0.6Si合金为对象,分别研究了不同Fe含量在中性NaCl溶液和酸性HCl溶液中的腐蚀行为,通过扫描电镜表征了浸泡腐蚀后样品表面的腐蚀形貌和腐蚀产物,在金相显微镜下表征了晶间腐蚀的截面深度,并与恒应力腐蚀后材料屈服强度的损失情况对比。结果表明,添加不同Fe含量的Al-0.7Mg-0.6Si合金材料的应力腐蚀性能存在差异。在3.5% NaCl腐蚀环境中,Al-0.7Mg-0.6Si合金对应力腐蚀不敏感,应力腐蚀性能未表现出明显差别;在酸性腐蚀环境中进行应力腐蚀实验,Al-0.7Mg-0.6Si合金强度的损失随着合金内Fe元素含量的提高而提高,应力腐蚀性能变差。随着微量元素Fe含量的提高,Al-0.7Mg-0.6Si合金内的AlFeSi相数量逐渐增多,并会使得合金材料的应力腐蚀性能变差。

## 关键词

Al-Mg-Si铝合金, Fe含量, 腐蚀性能, 微观组织

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

Al-Mg-Si 系铝合金作为可热处理合金因其具有较高的强度、良好的成型性能、优良的腐蚀性能,以及可焊接性等,而被广泛应用于汽车制造业,成为汽车车身板材的首选材料[1] [2]。但该合金在应用过程中仍面临这一些挑战,例如进一步提高其耐腐蚀性、成型性以及短时间烤漆过程中获得较快的时效响应等[3]。Fe 元素在 Al-Mg-Si 合金中一般被视为一种杂质元素,主要是以  $\text{FeAl}_3$  和  $\text{AlFeSi}$  等化合物形式存在。若合金中 Fe 含量 > 过剩 Si 含量,则 Al 基体中会形成  $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiAl}_8$  相;而当过剩 Si 含量 > Fe 含量时,则更易形成  $\beta\text{-FeSiAl}_5$  相。Fe 可与 Mn 形成化合物来提高材料再结晶温度的效果,且少量 Fe 的添加有助于铸态晶粒的细化。但 Fe 元素的添加会使合金更易发生局部腐蚀,且会对合金进行阳极氧化着色,使合金表面质量、塑性以及抗腐蚀性能均下降,并使合金热处理强化效果减弱。故应使 Fe 元素的添加量低于 0.20 wt%, 让 Al-Mg-Si 合金的氧化着色能力与材料抗腐蚀性能得以提高[4]。

目前,国内外对 Al-Mg-Si 合金进行了一定的研究,研究主要分两类,一类是研究 Al-Mg-Si 合金的热处理工艺对其组织与性能的影响[5] [6] [7] [8],而另一类是研究 Al-Mg-Si 合金中微量元素的添加对其组织与性能的影响[9] [10] [11]。在对微量元素的添加对 Al-Mg-Si 合金组织与性能的影响的研究中,主要集中在对微量 Cu、Mn、Cr 等元素的研究上,而研究微量 Fe 对 Al-Mg-Si 合金的组织与性能的相关研究相对较少。本论文主要以 Fe 元素含量不同的 Al-0.7Mg-0.6Si 合金为研究对象,分析讨论了其多相微观组织与性能之间的关联性,为 Al-0.7Mg-0.6Si 合金的生产及加工提供一定的理论和实践依据。

## 2. 实验材料及方法

### 2.1. 材料加工及试剂

本文实验研究材料为 Fe 元素含量不同的 Al-0.7Mg-0.6Si 合金型材,这 3 批合金微量 Fe 元素含量分别为 0.1 wt%、0.2 wt%与 0.3 wt%。表 1 为合金的主要化学成分(质量分数,%)。可知,实验研究的

Al-0.7Mg-0.6Si 合金材料除元素 Fe 含量存在差别外, 其它化学元素含量无明显差别。沿 Al-0.7Mg-0.6Si 合金型材的挤压方向并参照国标 GB/T15970.6-2007 制备两组应力腐蚀试样, 分别用与对腐蚀形貌的观察和剩余性能的测试, 每组设置平行实验三个, 试样厚度为 3 mm, 将机加工痕迹采用 80#、320#、800#、1200#、1500#型水磨砂纸打磨至平整, 最后配置 3.5 wt% NaCl 溶液(中性)和含少量 HCl 的溶液(酸性)两种腐蚀实验溶液。

**Table 1.** The chemical composition of Al-0.7Mg-0.6Si alloy (mass fraction/%)

**表 1.** Al-0.7Mg-0.6Si 合金化学成分(质量分数/%)

Number	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ti	Al
1	0.61	0.11	0.0053	0.020	0.67	0.0014	0.024	Bal.
2	0.60	0.19	0.0055	0.019	0.68	0.0013	0.025	Bal.
3	0.60	0.31	0.0052	0.019	0.69	0.0013	0.024	Bal.

## 2.2. 腐蚀性能测试

在恒应力拉伸试验机上进行不同环境的应力腐蚀实验, 加载时间分别为 0、5、10 天, 实验温度控制在  $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , 加载应力为 150 MPa。应力腐蚀实验结束后, 取下一组对试样用去离子水洗净并风干处理, 转移至 DDL-100 型电子万能材料试验机处测试其残余应力, 并使用引伸计在拉伸试验过程中测量屈服点。实验过程中拉伸速率为 2 mm/min, 相当于  $3.3 \times 10^{-2}$  mm/s, 实验温度为室温( $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ )。

## 2.3. 微观组织测试

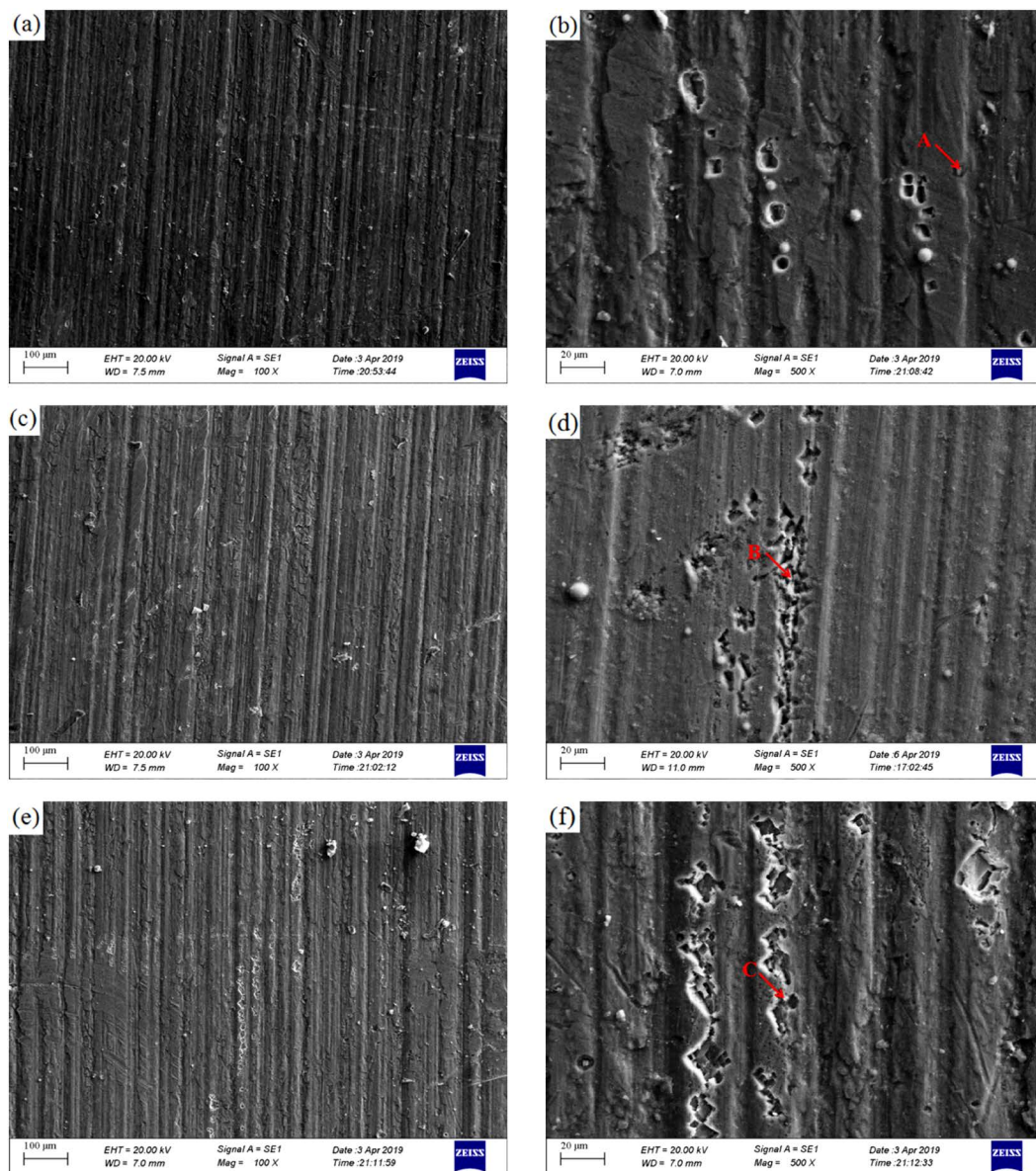
将另一组不同应力腐蚀 10 天的实验试样取下, 洗净风干, 采用 ZEISS MA10 扫描电子显微镜(SEM)观察其表面侵蚀形貌, 并通过 OxfordEDS 型能谱仪并对其腐蚀坑及第二相粒子进行 EDS 能谱分析。随后切取试样的 ND-TD 面在室温进行镶嵌, 将样品进行粗磨、细磨及机械抛光后, 采用 OLYMPUSGX71 型光学金相显微镜(OM)观察在其腐蚀形貌及测量腐蚀深度。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 在中性溶液中合金微观形貌的变化

图 1 为不同 Fe 含量的 Al-0.7Mg-0.6Si 合金在 3.5% NaCl 溶液中进行恒载荷腐蚀实验 10 天时试样表面的腐蚀形貌。如图 1(a), 图 1(c), 图 1(e)可见, Fe 含量 0.1 wt%的合金试样、Fe 含量 0.2 wt%的合金试样与 Fe 含量 0.3 wt%的合金试样表面均未观察到沿晶界腐蚀的情况且没有微裂纹与较大的腐蚀坑。表明合金在 3.5% NaCl 溶液中应力腐蚀敏感性很低, 合金材料几乎不发生任何应力腐蚀行为。如图 1(b), 图 1(d), 图 1(f)所示将 SEM 图片放大至 500 倍后可观察到合金表面分布有一些细小的腐蚀坑。这些腐蚀坑洞会对合金表面质量产生轻微的影响, 但几乎不会对材料的强度造成影响。对腐蚀坑洞中残留的第二相进行 EDS 能谱分析得到表 2, 发现第二相为杂质 AlFeSi 相。

图 2 为通过金相显微镜所观察到的在 3.5% NaCl 溶液中实验合金进行恒载荷腐蚀实验 10 天时的恒载荷腐蚀深度情况。由图 2 可以看出, 实验合金在 3.5% NaCl 溶液中均未发生向合金内部延伸的腐蚀过程, 但可观察到零散分布的缺口, 这些缺口为合金表面细小腐蚀坑的截面。通过统计软件测量其腐蚀深度可知, 含 Fe 量 0.1 wt%的合金试样最大腐蚀深度为 10.1  $\mu\text{m}$ , 含 Fe 量 0.2 wt%的合金试样最大腐蚀深度为 14.4  $\mu\text{m}$ , 含 Fe 量 0.3 wt%的合金试样最大腐蚀深度为 18.5  $\mu\text{m}$ 。故合金在 3.5% NaCl 溶液中应力腐蚀性能较为优异, 且未出现向合金深处的腐蚀。



**Figure 1.** Corrosion's morphology of Al-0.7Mg-0.6Si alloys in 3.5% NaCl solution with 10 d 150 MPa: (a) (b) 0.1 wt% Fe; (c) (d) 0.2 wt% Fe; (e) (f) 0.4 wt% Fe

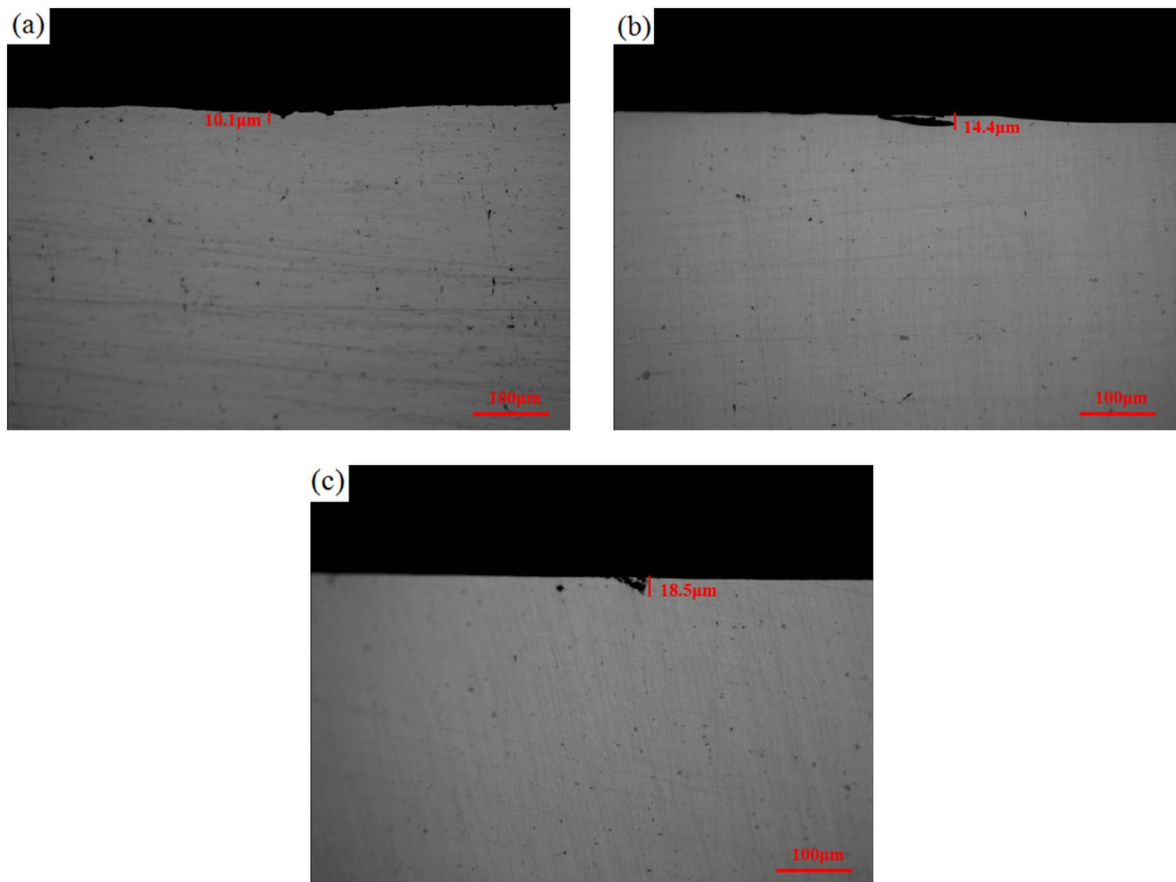
**图 1.** 10 天 150 MPa 条件下在 3.5% NaCl 溶液下 Al-0.7Mg-0.6Si 合金的表面腐蚀坑形貌: (a) (b) 0.1 wt% Fe; (c) (d) 0.2 wt% Fe; (e) (f) 0.4 wt% Fe

**Table 2.** EDS analysis results of second phase in Figure 1(b), (d), (f)

**表 2.** 图 1 中(b)、(d)、(f)腐蚀坑内残留第二相 EDS 分析结果

Position	Mass fraction/%				Matrix
	Mg	Al	Si	Fe	
A	-	74.23	9.35	16.42	Correction
B	0.39	68.07	11.98	19.56	Correction
C	0.24	74.92	8.94	15.90	Correction





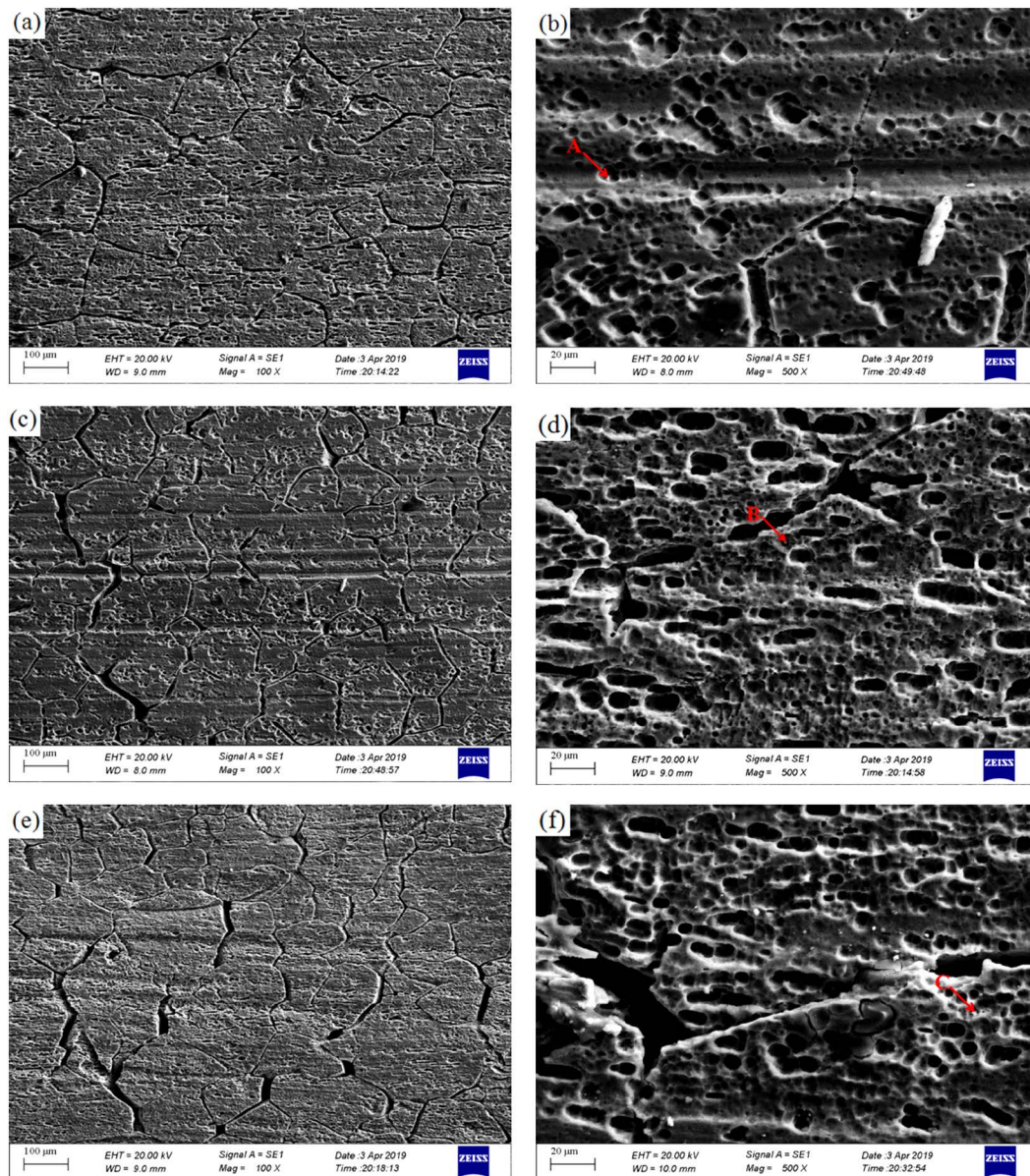
**Figure 2.** Corrosion depth of Al-0.7Mg-0.6Si alloys in 3.5% NaCl solution with 10 d 150 MPa: (a) 0.1 wt% Fe; (b) 0.2 wt% Fe; (c) 0.4 wt% Fe

**图 2.** 10 天 150 MPa 条件下在 3.5% NaCl 溶液下 Al-0.7Mg-0.6Si 合金的腐蚀深度: (a) 0.1 wt% Fe; (b) 0.2 wt% Fe; (c) 0.4 wt% Fe

### 3.2. 在酸性溶液中合金微观形貌的变化

图 3 为不同 Fe 含量的 Al-0.7Mg-0.6Si 合金在酸性溶液中进行恒载荷腐蚀实验 10 天时试样表面的腐蚀形貌。由此可见，在酸性溶液中，实验合金表面均发生严重的沿晶腐蚀和间距较宽的宏观裂纹，晶粒内亦可观察到众多的大小不一的腐蚀坑。由于外加应力的作用，在部分被腐蚀的晶界处会发生应力集中，使得裂纹更易产生。将 SEM 图片放大至 500 倍后对合金腐蚀坑的大小进行测量，含 Fe 量 0.1 wt% 的合金试样腐蚀坑大小在 1  $\mu\text{m}$  至 20  $\mu\text{m}$  之间不等；含 Fe 量 0.2 wt% 的合金试样腐蚀坑大小则在 1  $\mu\text{m}$  至 25  $\mu\text{m}$  之间不等；含 Fe 量 0.3 wt% 合金试样腐蚀坑大小在 2  $\mu\text{m}$  至 20  $\mu\text{m}$  之间。对腐蚀坑内残留第二相进行 EDS 能谱分析得到表 3，腐蚀坑中残留第二相为 AlFeSi 相。在酸性溶液中进行恒载荷腐蚀，实验合金表面点蚀和晶间腐蚀行为较严重，故使得合金的强度出现明显的下降，且由于表面晶粒晶界被完全腐蚀，使得合金晶粒间结合力大幅减弱，引起材料塑性大幅下降。

图 4 为通过金相显微镜所观察到的在酸性溶液中实验合金进行恒载荷腐蚀实验 10 天时的恒载荷腐蚀深度情况。由图 4 可知，Fe 含量 0.1 wt% 合金的试样最大腐蚀深度为 127.2  $\mu\text{m}$ ，Fe 含量 0.2 wt% 合金的试样最大腐蚀深度为 208.7  $\mu\text{m}$ ，Fe 含量 0.3 wt% 合金的试样最大腐蚀深度为 283.5  $\mu\text{m}$ 。随着 Fe 元素含量的提高，合金的最大腐蚀深度值逐渐变大，说明合金的应力腐蚀性能随 Fe 元素含量的提高而逐渐变差。



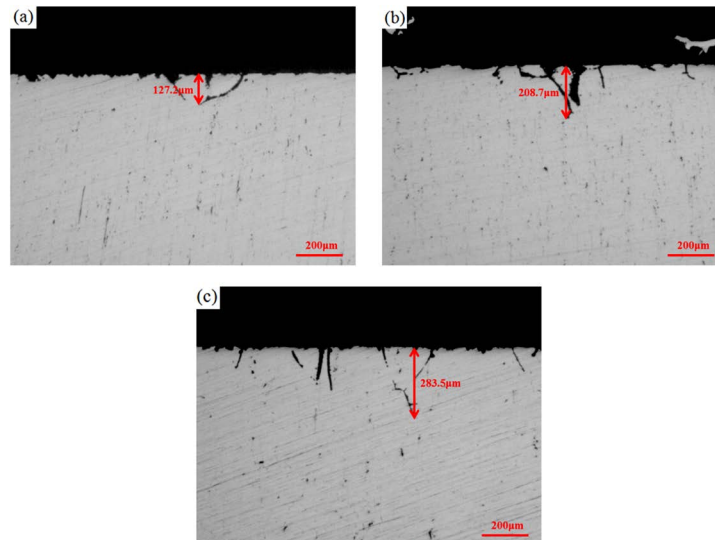
**Figure 3.** Corrosion's morphology of Al-0.7Mg-0.6Si alloys in acidic solution with 10 d 150 MPa: (a) (b) 0.1 wt% Fe; (c) (d) 0.2 wt% Fe; (e) (f) 0.4 wt% Fe

**图 3.** 10天 150 MPa 条件下在酸性溶液下 Al-0.7Mg-0.6Si 合金的表面腐蚀坑形貌: (a) (b) 0.1 wt% Fe; (c) (d) 0.2 wt% Fe; (e) (f) 0.4 wt% Fe

**Table 3.** EDS analysis results of second phase in Figure 3(b), (d), (f)

**表 3.** 图 3 中(b)、(d)、(f)腐蚀坑内残留第二相 EDS 分析结果

Position	Mass fraction/%				Matrix
	Mg	Al	Si	Fe	
A	-	64.38	15.07	20.55	Correction
B	0.36	73.82	10.35	15.47	Correction
C	-	61.75	15.39	22.87	Correction

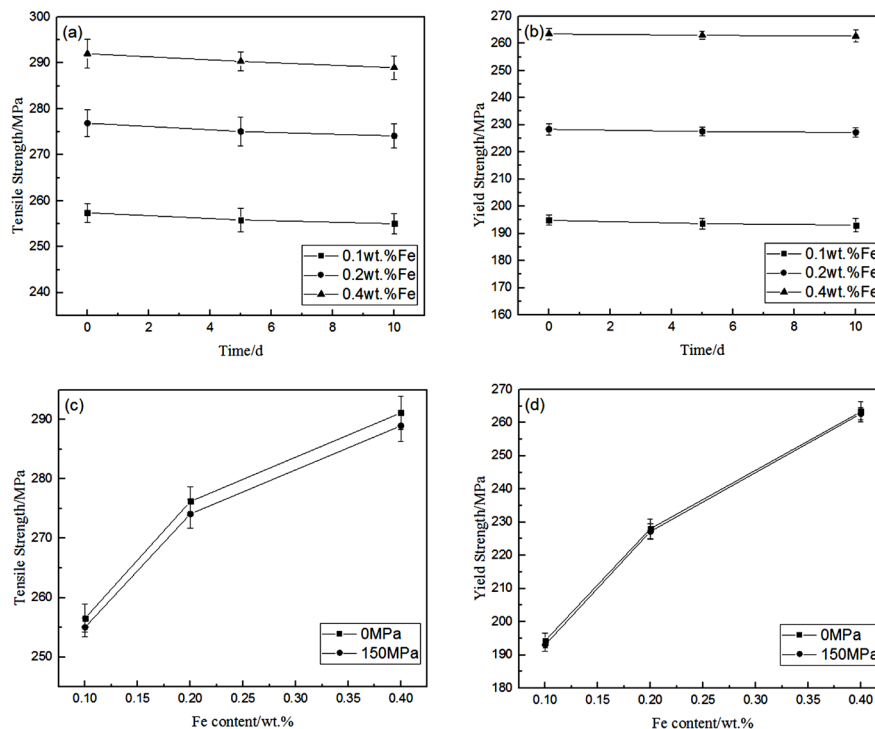


**Figure 4.** Corrosion depth of Al-0.7Mg-0.6Si alloys in acidic solution with 10 d 150 MPa: (a) 0.1 wt% Fe (b) 0.2 wt% Fe; (c) 0.4 wt% Fe

**图 4.** 10 天 150 MPa 条件下在酸性溶液下 Al-0.7Mg-0.6Si 合金的腐蚀深度: (a) 0.1 wt% Fe; (b) 0.2 wt% Fe; (c) 0.4 wt% Fe

### 3.3. 在中性溶液中合金性能的变化

图 5 为不同 Fe 含量的 Al-0.7Mg-0.6Si 合金在 3.5% NaCl 溶液中进行恒载荷腐蚀试验后试样的剩余强度情况。每组实验均取平行试样 3 个，数据均为平均值。由图 5(a)可以看出，实验合金试样在加载载荷



**Figure 5.** Constant load corrosion's residual strength of Al-0.7Mg-0.6Si alloys in 3.5% NaCl solution: (a) Change of tensile strength with times; (b) Change of yield strength with times; (c) Tensile strength at 10 days; (d) Yield strength at 10 days

**图 5.** 3.5% NaCl 溶液下 Al-0.7Mg-0.6Si 合金恒载荷腐蚀剩余强度: (a) 抗拉强度随时间的变化; (b) 屈服强度随时间的变化; (c) 10 天时的抗拉强度; (d) 10 天时的屈服强度

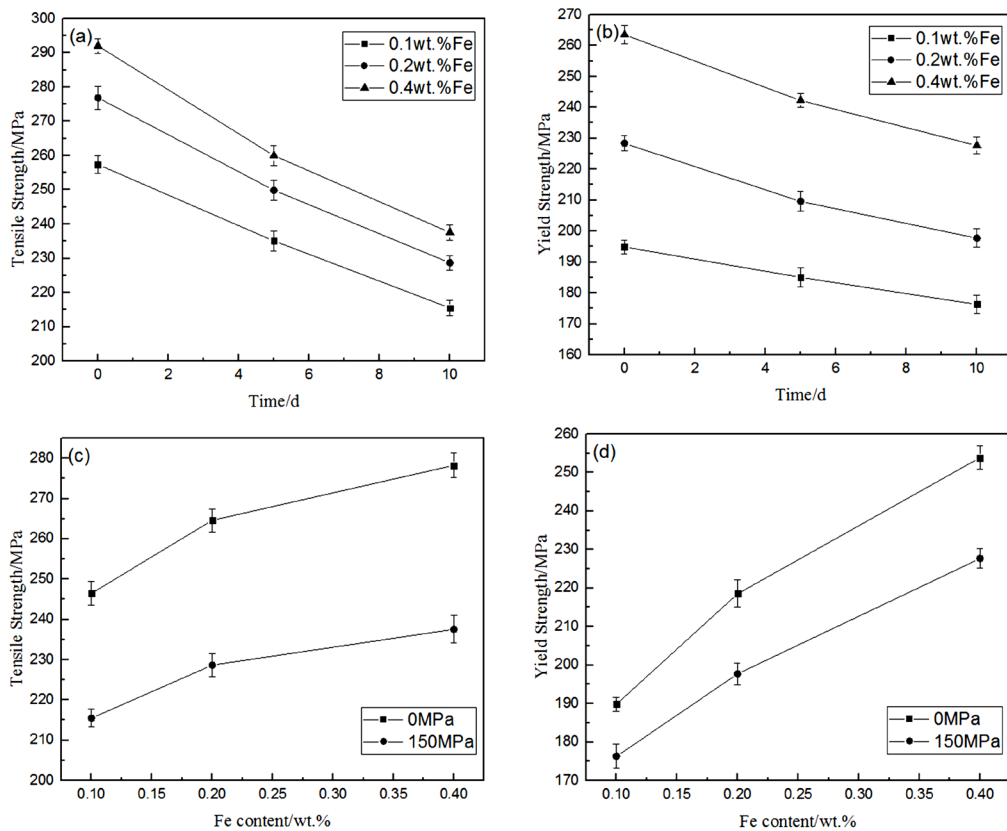


为 150 MPa 时, 材料经过恒载荷腐蚀实验后, 其抗拉强度随实验时间的增加有微弱的下降。当实验时长为 5 天时, 其抗拉强度的损失均低于 2 MPa, 不到初始抗拉强度的 1%; 当实验时长为 10 天时, 其抗拉强度的损失也均低于 4 MPa, 损失为初始抗拉强度的 1% 左右。抗拉强度损失最大的为 Fe 含量 0.3 wt% 合金加载 10 天的试样, 抗拉强度损失为 3.0 MPa, 相当于初始抗拉强度的 1%。

对比图 5 中应力腐蚀强度损失的结果, 发现合金在 3.5% NaCl 溶液中几乎不发生应力腐蚀, 其对应力腐蚀极不敏感, 材料强度未发生损失。当试样加载载荷为 0 MPa 时, 合金材料在不受应力作用的状态下进行腐蚀, 其抗拉强度损失同样均低于初始抗拉强度的 1%。合金材料的强度在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性能优异且无明显差异。

### 3.4. 在酸性溶液中合金性能的变化

图 6 为不同 Fe 含量的 Al-0.7Mg-0.6Si 合金在酸性溶液(57 g NaCl + 10 ml HCl 的腐蚀溶液)中进行恒载荷腐蚀实验后试样的剩余强度情况。可以看出, 当加载应力为 150 MPa 时, 实验合金试样在经过恒载荷腐蚀实验后, 其抗拉强度随实验时间的增加发生了明显的下降。实验 5 天时, Fe 含量 0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt% 合金抗拉强度损失分别为 22.3 MPa、27.0 MPa 与 32.0 MPa, 是材料初始抗拉强度的 8.7%、9.8% 与 11.0%; 实验 10 天时, Fe 含量 0.1 wt%、0.2 wt%、0.4 wt% 合金抗拉强度损失分别为 41.9 MPa、48.2 MPa 与 54.5 MPa, 相当于材料初始抗拉强度的 16.3%、17.4% 与 18.7%。这其中, 随着合金内 Fe 元素含量的提高, 合金抗拉强度的损失增大, 说明合金的应力腐蚀性能随 Fe 含量的提高而变差。



**Figure 6.** Constant load corrosion's residual strength of Al-0.7Mg-0.6Si alloys in acidic solution: (a) Change of tensile strength with times; (b) Change of yield strength with times; (c) Tensile strength at 10 days; (d) Yield strength at 10 days

**图 6.** 酸性溶液下 Al-0.7Mg-0.6Si 合金恒载荷腐蚀剩余强度: (a) 抗拉强度随时间的变化; (b) 屈服强度随时间的变化; (c) 10 天时的抗拉强度; (d) 10 天时的屈服强度



## 4. 结论

1) Al-0.7Mg-0.6Si 合金材料的应力腐蚀性能存在差异。在 3.5% NaCl 腐蚀环境中, Al-0.7Mg-0.6Si 合金对应力腐蚀不敏感, 应力腐蚀性能未表现出明显差别; 在酸性腐蚀环境中进行应力腐蚀实验, Al-0.7Mg-0.6Si 合金强度的损失随着合金内 Fe 元素含量的提高而提高, 应力腐蚀性能变差。

2) 随着微量元素 Fe 含量的提高, Al-0.7Mg-0.6Si 合金内的 AlFeSi 相数量逐渐增多, 并会使得合金材料的应力腐蚀性能变差。

## 参考文献

- [1] Guo, M.X., Zhang, Y.D., Li, G.J., *et al.* (2018) Solute Clustering in Al-Mg-Si-Cu-(Zn) Alloys during Aging. *Journal of Alloys and Compounds*, **774**, 347-363. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.309>
- [2] Yan, L., Zhang, Y., Li, X., *et al.* (2014) Effect of Zn Addition on Microstructure and Mechanical Properties of an Al-Mg-Si Alloy. *Progress in Natural Science: Materials International*, **24**, 97-100. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.03.003>
- [3] Guo, M.X., Sha, G., Cao, L.Y., *et al.* (2015) Enhanced Bake-Hardening Response of an Al-Mg-Si-Cu Alloy with Zn Addition. *Materials Chemistry and Physics*, **162**, 15-19. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.07.033>
- [4] 王宗和, 周光永. 根据工艺和材料用途控制 6063 铝合金的成分[J]. 轻合金加工技术, 2000, 28(12): 31-32.
- [5] 王芝秀, 李海, 顾建华, 等. Cu 含量对 Al-Mg-Si-Cu 合金微观组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(12): 3348-3355.
- [6] Yun, Z., Liu, Q., Jia, Z., *et al.* (2017) The Intergranular Corrosion Behavior of 6000-Series Alloys with Different Mg/Si and Cu Content. *Applied Surface Science*, **405**, 489-496. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.045>
- [7] Berg, L.K., GjØnnes, J., Hansen, V., *et al.* (2001) GP-Zones in Al-Zn-Mg Alloys and Their Role in Artificial Aging. *Acta Materialia*, **49**, 3443-3451. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00251-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00251-8)
- [8] Saito, T., Ehlers, F.J.H., Lefebvre, W., *et al.* (2014) HAADF-STEM and DFT Investigations of the Zn-Containing  $\beta$  Phase in Al-Mg-Si Alloys. *Acta Materialia*, **78**, 245-253. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.06.055>
- [9] Cai, Y.-H., Wang, C. and Zhang, J.-S. (2013) Microstructural Characteristics and Aging Response of Zn-Containing Al-Mg-Si-Cu Alloy. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, **20**, 659-664. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0780-x>
- [10] Ding, X.P., Cui, H., Zhang, J.X., *et al.* (2015) The Effect of Zn on the Age Hardening Response in an Al-Mg-Si Alloy. *Materials & Design*, **65**, 1229-1235. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.09.086>
- [11] Guo, M.X., Zhang, Y., Zhang, X.K., *et al.* (2016) Non-Isothermal Precipitation Behaviors of Al-Mg-Si-Cu Alloys with Different Zn Contents. *Materials Science and Engineering: A*, **669**, 20-32. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.05.060>