

Mg与Al含量对锌铝镁合金微观结构特征及耐蚀性能的影响探究

张学斌

首钢京唐钢铁联合有限责任公司 河北 唐山 063200

摘要: 本文探究了Mg与Al含量对锌铝镁合金微观结构特征及耐蚀性能的影响。通过精心设计的实验,制备了一系列不同Mg、Al含量的锌铝镁合金试样,并采用多种微观结构表征手段和耐蚀性能测试方法对其进行了深入研究。结果显示,Mg和Al的含量显著影响合金的相组成、晶粒尺寸与形貌以及元素分布特征。同时,这些微观结构的变化进一步影响了合金的耐蚀性能,包括腐蚀速率、腐蚀形貌及耐蚀机理。本研究为优化锌铝镁合金成分设计提供理论依据,为开发高性能耐蚀合金提供参考。

关键词: 锌铝镁合金; Mg含量; Al含量; 微观组织; 耐蚀性能

引言: 锌铝镁合金作为新型高性能金属材料,因高强度、良好耐蚀性与可加工性,在建筑(屋顶、墙面等结构部件)、汽车(车身覆盖件、底盘零部件等)、家电(冰箱、洗衣机外壳等)领域前景广阔,能延长建筑寿命、减轻车身重量、提升家电外观质量与耐用性。但传统镀锌层在复杂环境耐蚀性欠佳,且锌铝镁合金耐蚀机制,特别是Mg与Al协同作用对性能的影响未明。调控二者含量以优化微观结构、提升耐蚀性,意义重大。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料准备

实验选用纯度高达99.9%的纯锌、纯铝和纯镁作为基础原料,同时搭配微量辅助原料以保证合金成分的准确性和稳定性。为全面探究Mg、Al含量对锌铝镁合金的影响,精心设计一系列不同含量梯度的合金成分体系。其中,Mg含量设置为0.1%、0.5%、1%、2%、3%五个梯度,Al含量则设置为1%、5%、10%、15%四个梯度,通过不同Mg、Al含量的组合,共制备20组锌铝镁合金试样。在原料配比过程中,严格遵循化学计量比,使用高精度电子天平进行称量,确保各成分含量误差控制在极小范围内,为后续实验的准确性奠定基础。

1.2 合金制备工艺

合金制备采用电阻炉进行熔炼,该电阻炉具备精确的温度控制和均匀的加热性能。将称量好的原料依次放入石墨坩埚中,升温至700-750℃,待原料完全熔化后,采用机械搅拌的方式持续搅拌10-15分钟,以促进合金元素充分均匀混合。搅拌完成后,静置5-8分钟,使熔液中的杂质充分上浮。随后,将合金熔液浇铸到预热至200-250℃的金属模具中,浇铸温度控制在680-720℃,浇铸速

度保持均匀稳定。浇铸完成后,让试样在模具中自然冷却至室温,之后将试样从模具中取出,进行初步打磨和清理,为后续的检测和分析做好准备。

1.3 微观结构与性能测试方法

微观结构表征: 利用金相显微镜(OM)对合金试样进行微观组织观察。首先,将试样切割成合适尺寸的薄片,经过粗磨、细磨、抛光等一系列工序,使试样表面达到镜面效果。然后,采用4%硝酸酒精溶液对试样进行腐蚀处理,时间控制在10-30秒,以便清晰地显示出合金的显微组织。通过OM观察,可以直观地获取合金的晶粒形态、大小和分布情况。使用扫描电子显微镜(SEM)对合金的微观结构进行更深入的分析。将抛光后的试样进行喷金处理,以提高试样表面的导电性。在SEM下,不仅可以观察到合金的微观形貌,还能通过能谱分析(EDS)技术对合金中不同区域的元素成分进行定性和定量分析,从而了解Mg、Al等元素在合金中的分布特征。借助X射线衍射仪(XRD)对合金的相组成进行测定。将试样研磨成粉末状,在40kV电压、40mA电流条件下,使用Cu靶K α 辐射,扫描范围设定为20°-80°,扫描速度为5°/min。通过对XRD图谱的分析,可以确定合金中存在的相结构以及各相的相对含量。

耐蚀性能测试: 采用盐雾试验对合金的耐蚀性能进行评估,试验依据GB/T10125-2012《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》标准进行。将合金试样放入盐雾试验箱中,试验箱内温度控制在35 $\pm$ 2℃,盐溶液为质量分数5%的NaCl溶液,连续喷雾。定期观察试样表面的腐蚀情况,记录出现腐蚀现象的时间,并通过称重法计算试样的腐蚀速率。

利用电化学工作站进行动电位极化曲线和电化学阻抗谱测试。将合金试样加工成工作电极,工作面积为 1cm^2 ,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。在3.5%NaCl溶液中,动电位极化曲线的扫描速率为 1mV/s ,扫描范围为相对于开路电位 $\pm 250\text{mV}$;电化学阻抗谱的测试频率范围为 $10^5\text{-}10^{-2}\text{Hz}$,激励信号为正弦波,幅值为 10mV 。通过对极化曲线和阻抗谱的分析,获取合金的腐蚀电位、腐蚀电流密度等电化学参数,从而深入了解合金的耐蚀性能和腐蚀机理。

2 Mg与Al含量对锌铝镁合金微观结构的影响

2.1 相组成与相结构变化

随着Mg含量的增加,合金中锌基固溶体的含量逐渐减少,而镁锌化合物相(如 MgZn_2)的含量显著增加。通过XRD图谱分析发现,当Mg含量较低(如0.1%-0.5%)时,合金主要以锌基固溶体和少量富铝相为主;当Mg含量达到1%及以上时,明显出现了 MgZn_2 相的衍射峰,且随着Mg含量的进一步增加, MgZn_2 相的衍射峰强度逐渐增强。这表明Mg的加入促进了镁锌化合物相的形成,改变了合金的相组成。随着Al含量的增加,富铝相的含量逐渐增多,同时锌基固溶体的晶格结构发生一定程度的畸变。在低Al含量(1%-5%)时,富铝相以细小的颗粒状均匀分布在锌基固溶体中;当Al含量升高至10%-15%时,富铝相开始聚集长大,形成较大尺寸的块状相。这些相结构的变化会直接影响合金的性能,如硬度、强度和耐蚀性等。

2.2 晶粒尺寸与形貌演变

OM和SEM观察结果显示,Mg含量对合金晶粒尺寸具有明显的细化作用。当Mg含量从0.1%增加到3%时,合金晶粒平均尺寸从约 $50\mu\text{m}$ 减小至 $20\mu\text{m}$ 左右。这是因为Mg在合金凝固过程中可以作为异质形核核心,增加晶核数量,从而抑制晶粒的长大。同时,Mg的加入还会改变晶粒的形貌,使晶粒从较为粗大的等轴晶逐渐转变为细小的树枝晶。Al含量对合金晶粒尺寸的影响则较为复杂,在低Al含量范围内(1%-5%),Al的加入有助于细化晶粒,这是由于Al可以与其他元素形成细小的化合物颗粒,阻碍晶粒的生长。然而,当Al含量超过10%时,合金晶粒尺寸反而出现一定程度的增大。这可能是因为过高的Al含量导致合金熔体的粘度增加,降低原子的扩散速率,使得晶粒生长过程中的晶界迁移变得困难,从而促使晶粒发生聚集长大。

2.3 元素分布特征

SEM-EDS分析表明,Mg和Al在合金中的分布存在明显的不均匀性。Mg主要富集在镁锌化合物相中,在锌基

固溶体中的含量相对较低。随着Mg含量的增加,Mg在镁锌化合物相中的富集程度进一步提高,而在锌基固溶体中的含量变化相对较小。富铝相中的Al含量明显高于锌基固溶体,且随着Al含量的增加,富铝相中的Al含量逐渐升高。同时,在锌基固溶体中,Al也呈现出一定的浓度梯度分布,靠近富铝相区域的Al含量相对较高。这种元素分布的不均匀性会影响合金的电化学性能,进而对合金的耐蚀性能产生重要影响。

3 Mg与Al含量对锌铝镁合金耐蚀性能的影响

3.1 腐蚀速率分析

盐雾试验和电化学测试结果显示,Mg、Al含量对合金的腐蚀速率有着显著影响。随着Mg含量的增加,合金的腐蚀速率先降低后升高。在Mg含量较低(0.1%-1%)时,Mg的加入能够促进合金表面形成致密的腐蚀产物膜,有效阻挡腐蚀介质的侵入,从而降低合金的腐蚀速率。然而,当Mg含量超过1%后,过多的镁锌化合物相在合金中形成微电池,加速了局部腐蚀的发生,导致合金的腐蚀速率逐渐升高。Al含量对合金腐蚀速率的影响表现为随着Al含量的增加,合金的腐蚀速率逐渐降低。这是因为Al在合金表面能够形成一层稳定的氧化铝薄膜,该薄膜具有良好的耐蚀性和致密性,能够有效保护合金基体。当Al含量达到15%时,合金的腐蚀速率相比低Al含量合金降低了约40%。

3.2 腐蚀形貌特征

通过SEM观察合金腐蚀后的表面形貌发现,不同Mg、Al含量的合金呈现出不同的腐蚀特征。低Mg含量合金在腐蚀初期,表面出现细小的点蚀坑,随着腐蚀时间的延长,点蚀坑逐渐扩展并相互连接,形成较大的腐蚀区域。而高Mg含量合金由于微电池作用的加剧,腐蚀表现为局部严重的剥落和穿孔现象。对于不同Al含量的合金,低Al含量合金的腐蚀形貌主要为均匀腐蚀,表面较为粗糙;随着Al含量的增加,合金表面逐渐形成一层连续的腐蚀产物膜,腐蚀形貌转变为局部轻微的点蚀,表明氧化铝薄膜对合金起到良好的保护作用。

3.3 耐蚀机理探讨

结合微观结构分析和耐蚀性能测试结果,深入探讨Mg、Al含量影响合金耐蚀性能的内在机理。Mg在合金中通过形成镁锌化合物相,改变合金的电化学性能。在腐蚀过程中,镁锌化合物相作为阳极优先发生溶解,从而保护锌基固溶体,起到牺牲阳极的作用。然而,当Mg含量过高时,过多的镁锌化合物相反反而会促进微电池的形成,加速局部腐蚀。Al主要通过合金表面形成稳定的氧化铝薄膜来提高合金的耐蚀性。氧化铝薄膜具有良好

的化学稳定性和致密性,能够有效阻挡腐蚀介质与合金基体的接触。另外,Al还可以与其他元素形成复合氧化物,进一步增强薄膜的保护性能。同时,Al的加入还会影响合金的晶粒结构和元素分布,间接影响合金的耐蚀性能。

4 结果讨论与分析

4.1 微观结构与耐蚀性能的关系

合金的微观结构对其耐蚀性能起着决定性作用。相组成的变化直接影响合金的电化学性能,不同相之间的电位差会导致微电池的形成,从而加速局部腐蚀。例如,镁锌化合物相和锌基固溶体之间存在电位差,当Mg含量过高时,微电池作用加剧,合金耐蚀性下降。晶粒尺寸和形貌也与耐蚀性能密切相关,细小的晶粒可以增加晶界面积,晶界处的原子排列不规则,能量较高,容易形成腐蚀微电池。然而,当晶粒细化到一定程度时,晶界的阻碍作用会使腐蚀介质的扩散变得困难,从而提高合金的耐蚀性。另外,均匀的晶粒分布和细小的晶粒尺寸有助于形成均匀的腐蚀产物膜,增强合金的耐蚀性能。元素分布的不均匀性同样影响合金的耐蚀性能,Mg、Al等元素在不同相中的富集程度不同,会导致合金表面不同区域的电化学性能存在差异,从而影响腐蚀的起始和发展。例如,Al在富铝相中的富集有助于形成稳定的氧化铝薄膜,保护合金基体;而Mg在镁锌化合物相中的富集则在一定程度上影响合金的耐蚀性。

4.2 合金元素作用机制的深入探讨

Mg和Al在锌铝镁合金中发挥着不同但又相互关联的作用。Mg主要通过影响合金的相结构和组织形态来改变合金的耐蚀性能。它一方面可以作为异质形核核心细化晶粒,另一方面通过形成镁锌化合物相参与腐蚀过程。在适当的含量范围内,Mg能够提高合金的耐蚀性,但过高的含量会带来负面影响。另外,Al还可以与其他元素发生合金化作用,改变合金的晶体结构和电子结构,从而影响合金的电化学性能。同时,Al的加入还会影响Mg在合金中的存在形式和分布状态,进而影响Mg对合金性能的作用效果。Mg和Al之间存在一定的协同作用,合理

调整两者的含量比例,可以充分发挥它们的优势,提高合金的综合性能。

4.3 优化合金成分的建议

基于本研究结果,为优化锌铝镁合金成分设计提出以下建议:在Mg含量方面,应控制在0.5%-1.5%范围内,以充分发挥其细化晶粒和提高耐蚀性的作用,同时避免因含量过高导致微电池作用加剧。对于Al含量,建议保持在10%-15%之间,以确保合金表面能够形成稳定且致密的氧化铝薄膜,有效提高合金的耐蚀性能。还可以考虑添加适量的其他合金元素(如Si、Mn等),进一步改善合金的微观结构和耐蚀性能。同时,优化合金制备工艺,如采用快速凝固、热等静压等先进技术,也有助于细化晶粒、改善组织均匀性,从而提高合金的综合性能。在实际生产中,应根据具体的应用需求和环境条件,灵活调整合金成分和制备工艺,以满足不同领域对锌铝镁合金性能的要求。

结束语

综上所述,Mg与Al含量对锌铝镁合金的微观结构和耐蚀性能具有重要影响。通过调整Mg和Al的含量,可以优化合金的相组成、晶粒结构和元素分布,从而提高其耐蚀性能。本研究不仅揭示了Mg和Al在锌铝镁合金中的作用机制,还为合金成分设计和制备工艺的优化提供了有益指导。未来,将进一步探索其他合金元素及制备工艺对锌铝镁合金性能的影响,以满足更广泛的应用需求。

参考文献

- [1]张欣,杨光恒,王泽华,曹静,邵佳,周泽华.冷拉拔变形过程中含稀土铝镁合金腐蚀行为研究[J].中国腐蚀与防护学报,2020,40(05):432-438.
- [2]邵蓉,黎敏,刘永壮,张晨,王长成,董妮妮,何万定,刘武华,梁晶晶.热镀锌及锌铝镁合金钢在不同大气环境下的腐蚀行为[J].电镀与涂饰,2023,42(01):73-79.
- [3]胡春东,江社明,李远鹏.热浸镀锌铝镁镀层开发及应用进展[J].钢铁研究学报,2022,29(3):167-174.
- [4]刘继拓,贺志荣.冷轧镀锌板典型表面质量缺陷成因及控制措施[J].钢铁研究学报,2023,29(4):312-316