

盐水环境中搅拌摩擦焊接 2024 铝合金的腐蚀行为

王希靖, 马晓飞, 张金银, 魏学玲

(兰州理工大学 有色金属先进加工与再利用省部共建国家重点实验室, 兰州 730050)

摘要: 采用全浸泡法对 2024 铝合金母材与搅拌摩擦焊接接头在 3.5% 盐水环境中的腐蚀性能进行了测试, 并对腐蚀速率进行了计算, 对腐蚀形貌进行了观察。结果表明: 腐蚀由点蚀开始, 最后发展为剥落腐蚀; 搅拌摩擦焊接 (FSW) 接头上各区的腐蚀速率大小为热影响区和焊核区 > 热机影响区 > 母材区。搅拌摩擦焊焊缝的腐蚀速率高于母材的, 即其耐蚀性与母材相比变差。

关键词: 搅拌摩擦焊; 腐蚀行为; 腐蚀速率; 腐蚀形貌

中图分类号: TB304 文献标志码: A 文章编号: 1005-748X(2018)01-0045-04

Corrosion Behavior of the Friction Stir Weld of 2024 Aluminum Alloy in Salt Solution

WANG Xijing, MA Xiaofei, ZHANG Jinyin, WEI Xuelling

(State Key Laboratory of Gansu Advanced Nonferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The full immersion etching method was utilized to study the corrosion properties of the base material and friction stir weld (FSW) of 2024 aluminum alloy in salt solution environment. The corrosion rate was calculated and the corrosion morphology was observed. The results show that the corrosion started from pitting and finally became exfoliation corrosion. The corrosion rate on different narrow areas of weld joint followed the rule: heat affected area and welding area > thermo-mechanically affected zone > base area. The corrosion rate of the FSW weld was faster than that of base material and the corrosion resistance of FSW weld was worse than that of base material.

Key words: friction stir welding; corrosion behavior; corrosion rate; corrosion morphology

2××× 铝合金为高强铝合金, 其比强度、比模量、断裂韧性和疲劳强度均很高, 是工业中广泛应用的有色金属结构材料之一, 此外, 2××× 铝合金还有较好的耐蚀性, 在海洋工程中的应用也越来越广泛^[1-2]。采用传统的熔焊方法, 2××× 铝合金焊接接头会出现热裂纹、气孔和变形等缺陷, 从而严重影响其使用性能^[3], 而搅拌摩擦焊 (FSW) 作为新型固相连接技术, 解决了 2××× 铝合金焊接质量差的难题^[4]。

目前国内外关于铝合金 FSW 接头微观组织^[5-6]、接头力学性能 (包括疲劳、拉伸等)^[7]、搅拌摩擦焊过程中金属的塑性流动^[8] 以及温度场和应力场的数值模拟^[9] 的研究报道比较多, 因此近几年来铝合金搅拌摩擦焊在船舶上的应用越来越广泛。但铝

合金成分多、相结构复杂, 其中的第二相与基体的电极电位不同, 这对铝合金在海水环境中耐蚀性的影响很大^[10], 而且搅拌摩擦焊后接头的组织和性能都发生很大的变化, 对其耐蚀性有很大的影响, 但关于铝合金搅拌摩擦焊焊缝在海水环境中腐蚀行为的研究却相对较少, 因此本工作研究了 2024 铝合金搅拌摩擦焊焊缝在模拟海水环境中的腐蚀行为以及相关机理, 以期为理论研究和工程应用提供参考。

1 试验

试验材料为 2024 铝合金板材, 尺寸为 200 mm × 100 mm × 4 mm, 化学成分为: w_{Cu} 3.8% ~ 4.8%, w_{Mg} 1.2% ~ 1.8%, w_{Mn} 0.3% ~ 0.9%, $w_{Fe} \leq 0.5\%$, $w_{Si} \leq 0.5\%$, $w_{Zn} \leq 0.3\%$, 其余为 Al。2024 铝合金板材的抗拉强度为 450 MPa, 断后伸长率为 23%。搅拌头采用圆锥螺纹搅拌头, 轴肩直径 18 mm, 内凹, 搅拌针长 3.6 mm, 根部大径 5 mm, 端部大径 4 mm, 材料为 W6Mo5Cr4V2 高速工具钢。

收稿日期: 2016-07-30

通信作者: 王希靖 (1956—), 教授, 博士生导师, 研究生, 主要从事焊接设备及其自动化、搅拌摩擦焊技术及焊接质量控制方面的研究工作, 13321222432, Wangxj@lut.cn

试验用搅拌摩擦焊机型号为 FSW-3LM-015,焊前试样用砂纸打磨去除表面的氧化膜,并用丙酮溶液擦洗,然后将试样放置在工作台夹具上并夹紧。焊接工艺参数如下:旋转速率 1 000 r/min,焊接速率 80 mm/min,搅拌头的倾斜角度为 2° ,轴肩下压量为 0.2 mm。焊接时用红外线测温枪按图 1 所示点的位置测量焊接过程中距离焊缝不同距离的温度高低,测量过程中,随着搅拌头的前进,红外枪取点的位置依次移动,每个点在焊缝横向上的距离为 5 mm。

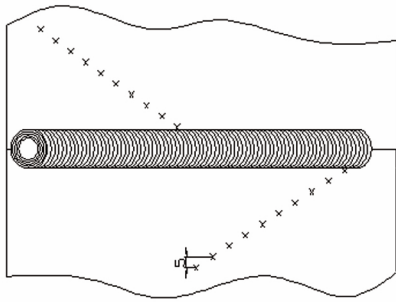


图 1 温度测量点位置

Fig. 1 The positions of measured points of temperature

焊后在母材(BM)上和不存在缺陷的焊缝上截取尺寸为 $10\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的试样,各取 3 个平行试样,把除焊缝横截面所在面外的其他面用环氧树脂密封,用砂纸逐级打磨工作面后,抛光待用。配制 3.5% (质量分数,下同) NaCl 溶液来模拟海水环境,将试样浸泡在此溶液中,每隔 24 h 拿出,用蒸馏水轻轻冲洗去除表面的 NaCl 溶液,干燥后,用精密密度为 0.1 mg 的 AUY120 电子分析天平称量,用质量增加法测量腐蚀速率,即

$$v = \frac{\delta_w}{S \cdot t} \quad (1)$$

式中: δ_w 是腐蚀后质量增加量; S 是腐蚀区域面积; t 是腐蚀时间。称量后将试样继续放入溶液中,每隔 48 h 用数码相机采集不同搅拌头焊接接头的宏观形貌,用扫描电子显微镜观察腐蚀界面的形貌。在焊件上切取制备金相试样,用混合酸(1.0% HF + 1.5% HCl + 2.5% HNO₃ + 95% H₂O)对抛光后的试样表面进行腐蚀,然后采用 MEF-3 广视场万能金相显微镜(OM)观察焊接接头各区域的显微组织。

2 结果与讨论

2.1 浸泡试验

由图 2 可见:腐蚀初期母材和焊缝试样的腐蚀

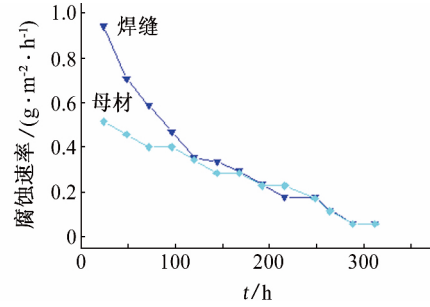


图 2 母材及焊缝试样在 NaCl 溶液中的腐蚀速率

Fig. 2 Corrosion rates of BM and weld joint samples in NaCl solution

速率较快,然后迅速降低,腐蚀时间为 100 h 时达到较低水平,之后变化缓慢,并有逐渐减慢的趋势,300 h 后趋于稳定,并没有出现铝合金腐蚀速率在腐蚀初期先升高再降低的规律^[11]。这主要是因为铝合金表面附有的包铝层与氧化膜在腐蚀初期会对铝合金起到保护作用,腐蚀液需要有一个穿透保护膜的过程,而试验过程中,预处理破坏了包铝层与氧化膜,使腐蚀液直接对基体进行腐蚀,因此一开始就有很高的腐蚀速率,至于之后腐蚀速率迅速降低又缓慢回升,这与焊缝的腐蚀机理密切相关。

由图 2 还可见: $t \leq 192\text{ h}$ 时,焊缝试样的腐蚀速率大于母材试样的, $192\text{ h} < t < 240\text{ h}$ 时,母材试样的腐蚀速率略高于焊缝试样的, $t \geq 240\text{ h}$ 时,母材与焊缝试样的腐蚀速率相同。产生这一现象的原因是腐蚀初期阶段,2024 铝合金搅拌摩擦焊接后,焊接接头处经受热循环和机械搅拌的双重作用,接头处产生以拉应力为主的残余应力^[12],焊核区(WNZ)晶粒尺寸减小,位错和空位数量增多,晶界数量增加,且晶界的能量较高;热机影响区(TMAZ)和热影响(HAZ)区经受热循环后有第二相粒子聚集长大,其受到的搅拌作用不充分,因此第二相粒子不均匀地分布在晶界上。焊接接头在表面张力的作用下,其腐蚀速率与母材相比要大得多。腐蚀中期(192~240 h),随着腐蚀过程进一步发展,焊缝表面开始出现白色颗粒状腐蚀产物,由于腐蚀产物的位阻效应使腐蚀速率下降,搅拌摩擦焊缝在初期阶段腐蚀速率快,产生腐蚀产物多,因此 192 h 后腐蚀速率下降快,而母材腐蚀速率下降慢,因此中间阶段母材试样的腐蚀速率比焊缝试样的高。腐蚀后期,母材区与焊缝区腐蚀产物都增多,两者的腐蚀速率都下降,最后它们达到一致。

2.2 腐蚀形貌

由图 3 可见:经过 192 h 浸泡试验后,母材试样

上发生少量均匀的点蚀,在焊缝的轴肩作用区发生与母材试样相似的点蚀,而在轴肩作用区的两侧即热影响区的腐蚀由点蚀变成了大的腐蚀坑并出现了剥蚀现象。

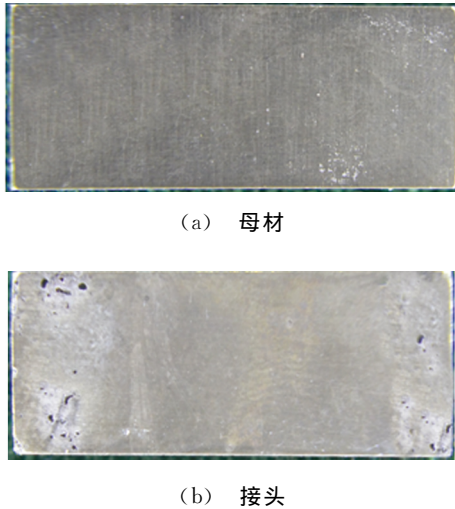


图3 母材及接头在 NaCl 溶液中腐蚀后 192 h 的宏观形貌
Fig. 3 Macro corrosion morphology of BM (a) and FS weld (b) in NaCl solution for 192 h

由图 4 可见:经过 192 h 浸泡试验后,母材表面点蚀坑尺寸为 $10\sim 45\ \mu\text{m}$;接头的热影响区、热机影响区及焊核区都有由点蚀发展成晶间腐蚀,最后变为剥落腐蚀的趋势;热影响区的腐蚀形貌为晶间腐蚀+剥落腐蚀,晶间腐蚀所占的比例较大;焊核区腐蚀较严重,剥落腐蚀已连接成片。

搅拌摩擦焊接头的腐蚀不均匀行为是由焊缝形成过程中热循环作用和机械搅拌作用决定的。焊接过程中接头不同的区域温度分布如图 5 所示,焊后焊缝各区的金相组织如图 6 所示。由图 6 可见:母材组织是典型的轧制组织,呈板条状分布,晶粒方向与轧制方向相同,而且 S 相 (CuMgAl_2) 是 2024 铝合金的主要强化相,2×××系铝合金的腐蚀大多都伴随着 S 相自身的点蚀与周围基体金属的溶解^[13]。由于 Mg 化学活性相对比较高,在盐水中,S 相中的 Mg 作为阳极首先开始溶解,当 Mg 溶解后,剩下电位较高的富铜相,此时电极发生反转,基体成为阳极开始溶解,直到富铜相周围铝基完全溶解,造成 S 相彻底脱落,形成一个个较大的点蚀坑。热影响区一方面在焊接热循环中有较高的温度(见图 5),而且金属总是力求使其界面能最小,因此晶粒有所长大,单位面积上晶粒数目减少,晶界数目亦减少,这使其耐蚀性增加;但另一方面经过热循环后,其第二相粒子聚集,使化学成分不均匀,而且热

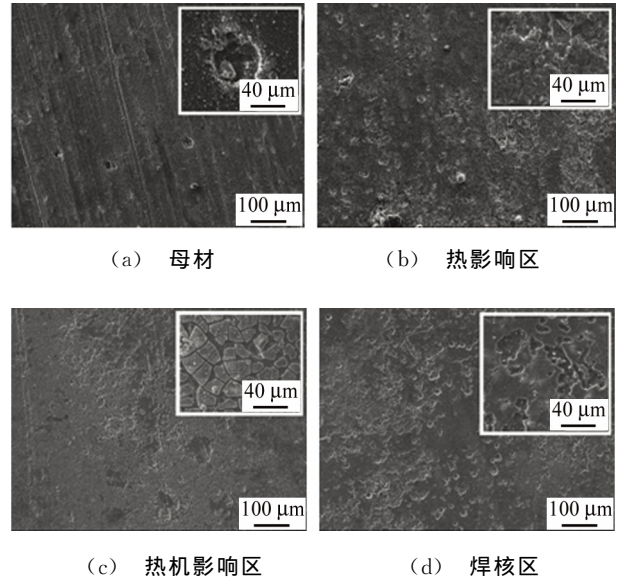


图4 接头各区在 NaCl 溶液中腐蚀后的微观形貌
Fig. 4 Morphology of BM (a), HAZ (b), TMAZ (c) and WNZ (d) after corrosion in NaCl solution

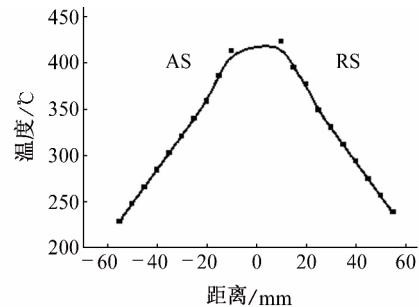


图5 焊接过程中的温度场
Fig. 5 Temperature field in welding

影响区又处在轴肩作用区与未作用区的交界处,残余应力最大,且为拉应力,这两个因素使其耐蚀性降低;很明显,后一个方面占主导地位,因此热影响区的耐蚀性下降,出现剥落腐蚀。热机影响区在焊接过程中不仅受到热循环的作用还受到搅拌针的搅拌作用,但由于热机影响区在位置上距离搅拌针较远,受到的搅拌针的搅拌作用远小于焊核区组织的,因此,这部分发生了较大的弯曲变形,并且局部区域在热循环的作用下发生回复反应,在板条状组织内形成了回复组织,其组织的晶粒取向与轧制方向呈一定角度,晶粒发生一定流线型变形。虽然热机影响区在搅拌针的作用下化学成分更加均匀,但是焊后晶粒数量略有增加,晶界也随之增加,而且焊后产生正向的残余应力都使得热机影响区的耐蚀性低于母材的,因而出现晶间腐蚀+剥落腐蚀。焊核区在焊接过程中,受到搅拌针与工件以及轴肩与工件摩擦

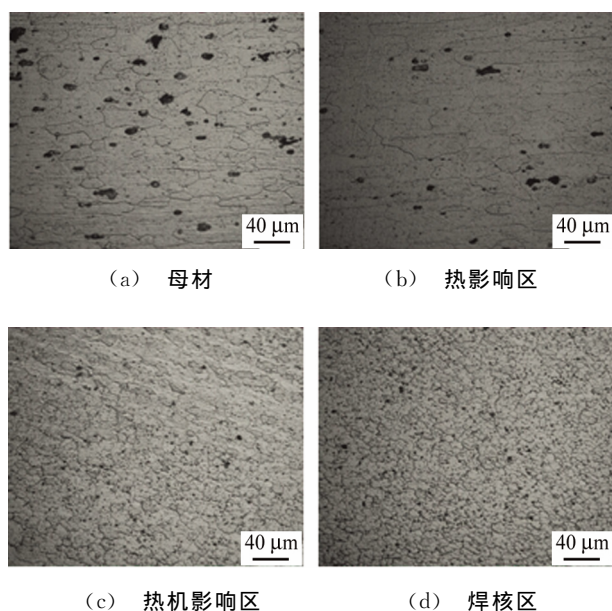


图 6 焊缝各区晶粒组织

Fig. 6 Grain structures in different zones of weld

产生大量的热使固态铝合金塑化,并且流动充分,焊缝温度上升到再结晶的温度,此时,位错在搅拌针的作用下密度不断增加,当储存的能量增加到足够发生动态再结晶时,金属内便开始不断形核,形成的晶粒来不及长大就在搅拌针的作用下被打碎,形成等轴细小的晶粒。虽然此时焊核区化学成分均匀,但是晶粒数量增加,晶界的能量较高,位错和空位在接头处增多,而且焊缝处残余应力为拉应力^[14],因此,其耐蚀性大大降低,出现剥落腐蚀。剥落腐蚀是晶间腐蚀的一种特殊形式,产生剥蚀的原因与产生晶间腐蚀的原因相同,都是由晶界形成的阳极网络造成的^[15]。当晶间腐蚀沿着该通道进行时会留下不溶性腐蚀产物(AlCl_3 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$)^[16],这些不溶性腐蚀产物的比热容大于基体金属的,出现所谓“楔入效应”,撑起上面没有腐蚀的金属,引起分层剥落^[17-18]。所以,对于剥落腐蚀,晶界起着非常重要的作用^[19]。晶间腐蚀愈严重,剥落腐蚀也愈严重,故晶间腐蚀最终演变为剥落腐蚀。

3 结论

(1) 搅拌摩擦焊接头的腐蚀速率大于母材的。

(2) 比较焊缝与母材腐蚀后宏观、微观形貌发现母材发生点蚀,焊缝由点蚀发展为晶间腐蚀,剥落腐蚀。

(3) 焊接接头上各区的腐蚀速率大小为热影响区和焊核区>热机影响区>母材区。

(4) 2024 铝合金搅拌摩擦焊缝的耐蚀性与母材相比变差。

参考文献:

- [1] 黄伯云,李成功,石开力,等. 有色金属材料手册(上)[M]. 北京:化学工业出版社,2009:109.
- [2] FERRER K S, KELLY R G. Comparison of methods of removal of corrosion products from AA2024-T3[J]. Corrosion, 2001, 57(2): 110-117.
- [3] 傅文元. 铝及铝合金的焊接[J]. 造船技术, 1992(4): 33-40.
- [4] 黄华,董仕杰,刘静. 先进的搅拌摩擦焊技术[J]. 有色金属, 2006, 58(1): 60-62.
- [5] 贺地求,邓航,周鹏展. 2219 厚板搅拌摩擦焊组织及性能分析[J]. 焊接学报, 2007(9): 13-16, 113.
- [6] 秦国梁,张坤,张文斌,等. 6013-T4 铝合金薄板搅拌摩擦焊热输入对焊缝成形及组织性能的影响[J]. 焊接学报, 2010, 11: 5-8, 113.
- [7] NANDAN R, DEBROY T, BHADESHIA H K D H. Recent advances in friction-stir welding-process, weldment structure and properties[J]. Progress in Materials Science, 2008, 53(6): 980-1023.
- [8] REYNOLDS A P. Flow visualization and simulation in FSW[J]. Scripta Materialia, 2008, 58(5): 338-342.
- [9] COLLIGAN K J, MISHRA R S. A conceptual model for the process variables related to heat generation in friction stir welding of aluminum[J]. Scripta Materialia, 2008, 58(5): 327-331.
- [10] 鲁元曙,左卫,王玉龙. 海洋性气候电子设备铝合金结构腐蚀防护研究[J]. 装备环境工程, 2008, 5(3): 71-75.
- [11] 栾国红,付瑞东,董春林,等. 中性盐雾下 7075 铝合金搅拌摩擦焊焊缝的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010(3): 236-240.
- [12] 何建平,高亚东,樊蔚勋,等. 评估航空铝合金剥蚀性能新方法的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(1): 18-20.
- [13] RAJAKUMAR S, MURALIDHA C, RAN V. Establishing empirical relationships to predict grain size and tensile strength of friction stir welded AA 6061-T6 aluminium alloy joints[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010(10): 1863-1872.
- [14] 张津,李峰,郑林,等. 2024-T351 铝合金搅拌摩擦焊焊件内部残余应力测试[J]. 机械工程学报, 2013, 49(2): 28-34.

(下转第 54 页)

极,两者对管道的影 响是相反的,此时管道中间部位的管地电位下降;当接地极 2 和接地极 4 为阳极输出时,此时靠近管道的接地极 1 和接地极 3 均为阴极,对管道的影 响是相同的,此时管道中间部位作为阳极干扰区的叠加,因此管地电位是上升的。所以,当后建接地极其中一极距离管道较近时,对管地电位的影响是通过入地电流直接作用在管道上实现的。

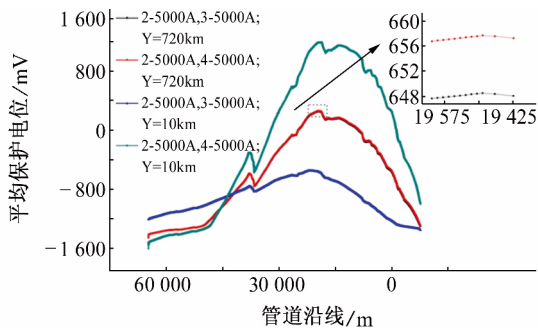


图 6 后建接地极对管道电位分布的影响

Fig. 6 Influence of second-building grounding electrode on potential distribution of pipeline

3 结论

(1) 一组接地极对管道产生影响的条件是其中一个接地极靠近管道;而当后建接地极距离原有管

道较远时,它对管道产生影响的方式是通过影响原有接地极回路的电流分布来实现的,当后建接地极其中一极距离管道较近时,对管地电位的影响是通过入地电流直接作用在管道上实现的。

(2) 当后建接地极与管道靠近时,管道附近的两个接地极的极性如果相同,则对管道的影 响是叠加的;若相反,则会减弱管道上的电位偏移。

参考文献:

[1] NICHOLSON P. High voltage direct current interference with underground or underwater pipelines[C]// Bolton; NACE, 2010; 10102.

[2] CUI G, LI Z L, YANG C, et al. Study on the interference corrosion of cathodic protection system[J]. Corrosion Reviews, 2015, 33(5): 233-247.

[3] 陈凡, 何金良, 张波, 等. 共用接地极对云广与贵广 II 回直流系统的影响[J]. 高压电技术, 2009(4): 743-748.

[4] 程明, 张平. 鱼龙岭接地极入地电流对西气东输二线埋地钢质管道的影 响分析[J]. 天然气与石油, 2010, 28(5): 22-26.

[5] 应斌. 高压直流输电系统接地极对长输管道安全运行的影 响[J]. 油气田地面工程, 2014, 33(7): 23-24.

[6] 迟兴和, 张玉军. 直流接地极与大地中金属管道的防护距离[J]. 电网技术, 2008, 32(2): 71-74.



(上接第 48 页)

[15] HOSNI E A, EL-HOUDF S. A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in sea-water[J]. Materials and Design, 2008(29): 801-805.

[16] 苏景新, 张昭, 曹发和, 等. 铝合金的晶间腐蚀与剥蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005(3): 187-192.

[17] 李久青, 屠益东, 肖珩, 等. 船用铝镁合金剥落腐蚀机理的研究[J]. 材料保护, 1994(4): 1-4, 48.

[18] 刘永辉, 张佩芬. 金属腐蚀学原理[M]. 北京: 航空工业出版社, 1993: 27-28.

[19] RAMBABU G D, BALAJI N H V R, SRINIVASA K R, et al. Optimization of friction stir welding parameters for improved corrosion resistance of AA2219 aluminum alloy joints[J]. 防务技术(英文版), 2015(4): 330-337.

《腐蚀与防护》征订启事

《腐蚀与防护》杂志创刊于 1980 年,为上海市腐蚀科学技术学会的会刊,也是国内创办最早的腐蚀专业杂志之一,由上海材料研究所主办。

《腐蚀与防护》杂志定价为每期 17 元,全年 204 元,各地邮局均可订阅,订阅代号: 4-593,也可向本刊编辑部订阅。

为了倡导环保理念,本刊同时推出电子期刊,采用 PDF 格式用 E-Mail 形式发送给读者。全年订阅 70 元,半年 40 元,费用低且比邮局发行快 10 天左右。如需订阅,请您登录 www.mat-test.com 网站填写订阅信息,并把订阅款项打入指定银行或邮局,收到款后我们会及时将电子期刊发送给您。

联系电话: 021-65527634

E-mail: wm@mat-test.com

联系人: 王敏