第三届全国搅拌摩擦焊接与加工学术会议专栏

水浸搅拌摩擦焊铝/镁接头腐蚀行为研究

黄体方¹ 王艺霏¹ 陈思浩² 李峻臣² 万 龙^{1,3} 孟祥晨^{1,3} 谢聿铭^{1,3} 黄永宪^{1,3} (1. 先进焊接与连接国家重点实验室,哈尔滨工业大学,哈尔滨 150001; 2. 上海航天精密机械研究所, 上海 201600; 3. 郑州研究院,哈尔滨工业大学,郑州 450046)

摘要:以水浸环境下铝/镁搅拌摩擦焊异质接头为研究对象,研究接头的电化学腐蚀行为。结果表明,在转速 700~1000r/min 范围内,接头表面和内部均无明显缺陷,在焊核区两种材料发生了较大程度的混合;焊缝不同区域的耐腐蚀性能由好到差排序为: BM-6061>BM-AZ31B>SZ;随着主轴转速的增加,接头的自腐蚀电位升高,腐蚀电流密度的提高,即主轴转速的增大会导致接头的腐蚀倾向减小而腐蚀速率增大,接头的耐腐蚀性能降低。

关键词: 铝/镁; 水浸搅拌摩擦焊; 电化学腐蚀; 开路电位; 腐蚀电流密度

中图分类号: TG453.9; V261.34 文献标识码: A

Corrosion Behavior of Submerged Friction Stir Welded AZ31B Magnesium Alloy and 6061 Aluminum Alloy Dissimilar Joints

Huang Tifang¹ Wang Yifei¹ Chen Sihao² Li Junchen² Wan Long^{1,3} Meng Xiangchen^{1,3} Xie Yuming^{1,3} Huang Yongxian^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001;

2. Shanghai Spaceflight Precision Machinery Institute, Shanghai 201600;

3. Zhengzhou Research Institute, Harbin Institute of Technology, Zhengzhou 450046)

Abstract: The electrochemical corrosion behavior of submerged friction stir welded aluminum/magnesium dissimilar joints was studied. The results showed that within the rotational speed of 700r/min to 1000r/min, there were no obvious defects on the surface and inside of the joint, and there was a significant mixing of the two materials at stir zone; The corrosion resistance of different areas of the weld seam is ranked in descending order: BM-6061>BM-AZ31B>SZ. As the spindle speed increases, the open circuit potential of the joint increases, and the corrosion current density increases. This means an increase in spindle speed will lead to a decrease in the corrosion tendency of the joint and an increase in corrosion rate, resulting in a decrease in the corrosion resistance of the joint.

Key words: Al/Mg; submerged friction stir welding; electrochemical corrosion; open circuit potential; corrosion current density

1 引言

铝合金和镁合金因其密度低、比强度高的优点, 在航空航天、轨道交通和3C电子领域的应用愈加广泛, 其中铝、镁复合结构的需求也随之增加。铝合金与镁 合金焊接面临的最大挑战是两者会生成脆性的金属间 化合物(Intermetallic Compound, IMC),导致表面成形 困难,且强度较低。搅拌摩擦焊(Friction Stir Welding, FSW)作为一种固相连接方法,是克服这些难点,实 现铝、镁合金高强连接的最有潜力的方法。水浸搅拌 摩擦焊(Submerged Friction Stir Welding, SFSW)作为 一种衍生技术,相比于传统搅拌摩擦焊方法,焊接过

基金项目:国家自然科学基金项目(521**301、522**350)。 收稿日期:2023-08-02

程峰值温度更低,高温停留时间明显缩短,应用于铝 合金与镁合金异质接头的焊接,更易得到高强度的接 头^[1,2]。铝/镁复合结构的实际应用中会接触到多种腐 蚀介质,目前对其异质接头腐蚀行为的研究还较少, 也需要得到进一步的研究。

异种金属FSW得到的接头由于搅拌针的剧烈搅拌 作用使铝、镁两种金属发生充分的混合,异种金属之 间的腐蚀电位差不同,会形成大量局部腐蚀微电池^[3]。 Jayaraj等人^[4]以不同浓度的NaCl溶液作为腐蚀液,对 AZ31B镁合金和AA6061铝合金的FSW接头的耐腐蚀 性能进行分析,发现搅拌区中由于两种金属的混合会 导致此区域耐腐蚀性能变差;接头搅拌区的腐蚀速率 在酸性介质中高于碱性和中性介质,Cl浓度的增加加 快了腐蚀速率;在pH值小于或等于7的溶液中,没有产 生钝化膜,因为Mg(OH),在这种条件下不稳定,pH值 大于7有利于Mg(OH)2的形成,从而提高接头的耐腐蚀 性能。Zheng等人^[5]对添加Zr夹层的6061铝合金和AZ31 镁合金FSW接头进行腐蚀行为研究,发现各位置的腐 蚀速率排序为Al<Mg<Al/Zr/Mg-HAZ<Al/Mg-HAZ <Al/Zr/Mg-SZ<Al/Mg-SZ,发现Zr夹层的加入减轻了搅 拌区的电偶腐蚀效应,增强了接头的耐腐蚀性, Al/Zr/Mg接头的质量损失相比于Al/Mg减少了14%。Lin 等人^[6]研究了AZ31B镁合金和6N01铝合金的FSW接头 在0.5M NaCl+0.1M Na₂SO₄组成的腐蚀液中的腐蚀行 为和腐蚀速率。研究发现接头各位置腐蚀速率排序为 BM-6N01<BM-AZ31B<SZ; 在初始pH值约为6的0.5M NaCl+0.1M Na₂SO₄腐蚀溶液中腐蚀1h后,AZ31B镁合 金母材表面产生的MgO/Mg(OH)2腐蚀产物层对于表面 的覆盖、保护作用并没有6N01铝母材表面的 Al₂O₃/Al(OH)₃腐蚀产物层效果好。对于水浸条件下进 行搅拌摩擦焊得到的铝镁异质接头的腐蚀行为研究还 很少。本文对水浸条件下得到的铝镁搅拌摩擦焊接头 腐蚀性能进行研究,对接头的不同区域进行电化学腐 蚀性能测试,确定接头耐腐蚀性能最薄弱部位;对不 同主轴转速下的接头进行电化学腐蚀性能测试,确定 工艺参数对接头耐腐蚀性能的影响。

2 试验材料与方法

试验所采用材料为 6mm 厚的 6061-T6 铝合金和 AZ31B 镁合金长方形板材,尺寸为 150mm×60mm,水 浸搅拌摩擦焊铝/镁异质接头的示意图如图 1 所示。水 槽与制冷机和水泵相连,使水槽内的水保持在设定温 度。镁板置于前进侧(Advancing side, AS),铝板置于 后退侧(Retreating side, RS)。采用转速 700~ 1000r/min,焊速 70mm/min,搅拌头偏向前进侧1.1mm, 轴肩压入深度 0.3mm。搅拌头轴肩采用内凹及同心环 的结构,提高轴肩对材料的包容和带动作用,直径为 15mm。搅拌针形状为锥状,且针上有螺纹和三个铣平 面,以提高搅拌针的动/静体积比,提高对材料的搅拌 作用,搅拌针针尖直径为 2.0mm。搅拌头材料采用强 度和韧性综合性能较好的 H13 钢。



图1 水浸铝/镁搅拌摩擦焊示意图

腐蚀试样以两种方式进行切取。一种如图 2a 中 1 所示,沿垂直于焊接方向切取横截面。另一种如图 2a 中 2 所示,先铣去焊缝表面 1mm 厚的材料,接着平行 于工件表面进行横剖,得到的横剖面如图 2b 所示。由 于实际工程应用中,对焊缝表面进行铣削加工再进行 后续的表面处理工序,对焊缝横剖面进行腐蚀测试更 具有实际意义。



选择将 29.22g NaCl 和 14.20g Na₂SO₄溶解于 1L 去离子水中制得的含 0.5M NaCl 和 0.1M Na₂SO₄的溶 液作为腐蚀液,对 6061 铝合金母材(BM-6061)、AZ31B

镁合金母材(BM-AZ31B)、焊核区(Stir zone, SZ)三 者的耐腐蚀性进行测试。同时根据 ISO 3160-2 制备人 工汗液,进行不同主轴转速下的接头横剖面耐腐蚀性 能测试,人工汗液的具体组分配比如表 1 所示,通过 80g/L 的氢氧化钠将溶液调整至 pH=4.7±0.1。

内容物	含量/g·L ⁻¹	
NaCl	20	
NH4Cl	17.5	
Urea	5	
CH ₃ COOH	2.5	
Lactic acid	15	
NaOH	80	

表1 人工汗液各组分配比

3 试验结果与分析

3.1 焊缝表面和内部成形

主轴转速分别为 700r/min、800r/min、900r/min 和 1000r/min 情况下的铝/镁水浸搅拌摩擦焊焊缝表面和 内部均无缺陷,如图 3 所示。在焊核区,焊缝上层的 铝合金在轴肩作用下,界面被明显拉长,形成铝、镁 互相嵌合的锯齿状结构;焊缝中部和下层的铝合金在 搅拌针作用下插入到前进侧的镁合金中形成枝状结构,增大了两金属间的混合和机械互锁的程度;同时 在靠近前进侧的焊核区存在着铝、镁合金交替分布的 叠层结构。以上均说明不论在何种转速下,铝合金与 镁合金均发生了较大程度的混合,有利于两金属之间 的机械连接的作用,但在电化学腐蚀中,这也导致大量的腐蚀微电池的形成,可能对接头的耐腐蚀性不利。



图3 不同主轴转速下的焊缝表面形貌和金相照片

3.2 接头不同区域的电化学腐蚀性研究

选用转速为 800r/min 的接头横截面进行接头不同 区域的电化学腐蚀性研究。电化学腐蚀测试可以定量 测量接头上表面各位置之间存在的腐蚀电位差^[7]。比较 各位置的开路电位,可以确定各位置的腐蚀倾向性^[8]。 极化曲线存在两个阶段。曲线斜率为负的部分是阴极 反应阶段,主要反应为水溶液的析氢。曲线斜率为正 的部分是阳极溶解反应阶段,主要反应为材料的溶解 和阳极的异常析氢,即负差效应,两阶段的转折点即 为自腐蚀电位 *E*_{corr}^[9]。通过 Tafel 曲线外推法,分别取 极化曲线两个阶段的切线,*b*_a和 *b*_c分别为阳极和阴极 两阶段切线的斜率,切线交点为腐蚀电流密度 *I*_{corr}。

图 4 为异质 FSW 接头各位置在 0.5M NaCl 和 0.1M Na₂SO₄ 组成的腐蚀液中的极化曲线测试结果。



图4 典型 AI/Mg 异种金属 FSW 接头电化学腐蚀极化曲线

表 2 为根据各极化曲线所得的统计数据。SZ 开路 电位为-1.420V,略低于 BM-AZ31B 的开路电压 -1.540V,但低于 BM-6061 的-0.720V,说明在腐蚀过 程中,局部微电池中 BM-AZ31B 作为阳极更易优先被 腐蚀。此外,腐蚀电流密度值与腐蚀速度存在对应关 系。腐蚀电流密度越大则腐蚀速度也越大。在 Al/Mg 异种金属 FSW 接头中,SZ 区域具有最大的腐蚀电流 密度,也呈现出最大的腐蚀速率。在 FSW 过程中,SZ 由于焊具的剧烈塑性形变作用,铝元素与镁元素大量 混合,形成了严重的局部腐蚀微电池效应,腐蚀速率 大幅度提高。

表 2 典型 AI/Mg 异种金属 FSW 接头电化学腐蚀参数

	BM-6061	BM-AZ31B	SZ
开路电位 E ₀ /V vs. SCE	-0.720	-1.540	-1.420
自腐蚀电位E _{corr} /V vs. SCE	-0.725	-1.542	-1.422
腐蚀电流密度 <i>I</i> corr/A cm ⁻²	2.73×10 ⁻⁷	4.65×10 ⁻⁵	4.24×10^{-4}
阳极腐蚀电流密度I _{a,corr} /A cm ⁻²	4.25×10^{-7}	4.17×10 ⁻⁵	4.71×10^{-4}
阴极腐蚀电流密度I _{c,corr} /A cm ⁻²	1.89×10 ⁻⁷	5.06×10 ⁻⁵	3.93×10^{-4}
阳极 Tafel 斜率b _a /V decade ⁻¹	0.025	0.041	0.049
阴极 Tafel 斜率b _c /V decade ⁻¹	-0.030	-0.054	-0.070

图 5 为典型异质 FSW 接头各微区在 0.1M Na₂SO₄ +0.5M NaCl 溶液中开路电位下的 Nyquist 图和 Bode 图。BM-6061及 BM-AZ31B 表现出相似的电化学行为, 在高频区及中频区都形成了比较理想的电容回路。而 SZ 区域除了高频区、中频区的电容回路外,在低频区 存在电感回路。在低频出现的电感回路与阳极反应中 表面氧化膜的溶解和表面吸附的氧化腐蚀产物的脱落 有关^[10]。高频范围内的电容回路是金属/氧化膜界面上 的电荷转移过程造成的,其直径约等于工作电极的电荷转移电阻。中频范围的电容回路表示表面腐蚀产物与 0.1M Na₂SO₄+0.5M NaCl 溶液之间的电荷转移,腐蚀产物膜松弛脱落。电容回路的半径越大,*I*_{corr}越小,材料的耐腐蚀性能越好^[11]。根据电容回路半径的大小,确定不同区域的耐腐蚀顺序为: BM-6061>BM-AZ31B>SZ。



图 5 典型铝/镁异种金属 FSW 接头电化学阻抗谱分析

根据上述电路特性,建立如图 6 所示的等效电路 图用于定量拟合电化学阻抗响应特性。图 6a 所示的 电路拟合的是 SZ,而图 6b 拟合的是 BM-6061 和 BM-AZ31B 的等效电路。*R*s 表示腐蚀介质即 0.1M Na₂SO₄+0.5M NaCl 溶液的电阻。*R*1和 CPE₁的并联表 示了界面处的电荷转移阻抗与电双层电容特性,其 中,CPE 为恒相位元件,代表着与非理想电容行为有 关的电容性原件,其表征着表面反应的非均匀分布, 即各微区内部的沉淀相与基体间的局部性微电池结 构,其阻抗与频率的关系为 *Z*_{CPE}=1/*T*(*i*ω)ⁿ,其中*T*为 幅值, n为 CPE 指数, 当其取值分别为 0、1、-1 时, 分别代表了电阻、电容、电感元件特性。R₂为阳极和 阴极反应产物转移相关的电阻, CPE₂与腐蚀产物的电 容有关, R₂和 CPE₂的并联则用于描述表层氧化膜的 电阻和电容特性。R₃代表了工作电极表面阳极区域局 部腐蚀环境变化相关的电阻。电感元件 L 则用于解释 阳极活性区域的变化^[6]。还有一个关键参数 R_P, 即极 化电阻,极化电阻被定义为零频率阻抗,此时阻抗虚 部为零。



一般来说,极化电阻 R_P的倒数被认为与腐蚀速率 成正相关,常用于评估合金的耐腐蚀性。根据等效电

路图,可推导出其计算公式为: $\frac{1}{R_{\rm p}} = \frac{1}{R_1 + R_2} + \frac{1}{R_3}$ 表3为根据Nyquist电化学阻抗谱曲线所得的拟合 结果。所有腐蚀介质阻抗 R_S数值差异不大,这说明在 整个腐蚀过程中,腐蚀介质电阻改变程度较小,测试 结果是可靠的。对比各位置的极化电阻 R_P,BM-6061 最高,SZ 最低,反映耐腐蚀性能由好到差排序为: BM-6061>BM-AZ31B>SZ。

	BM-6061	BM-AZ31B	SZ
$R_{\rm S}/\Omega \cdot {\rm cm}^2$	9.64	10.16	13.29
$CPE_1 / \Omega^{-1} \ cm^{-2} \ s^{-1}$	1.73×10 ⁻⁵	1.33×10 ⁻⁵	1.40×10^{-5}
n_1	0.84	0.92	0.95
$R_1 / \Omega \cdot \mathrm{cm}^2$	5845	228	12
$CPE_2 / \Omega^{-1} \ cm^{-2} \ s^{-1}$	2.99×10^{-4}	3.94×10 ⁻³	1.13×10^{-2}
<i>n</i> ₂	0.80	1	1
$R_2 / \Omega \cdot \mathrm{cm}^2$	1.72×10^{6}	85.67	11.27
$R_3 / \Omega \cdot \mathrm{cm}^2$	\	\	20.29
$L/H \text{ cm}^{-2}$	\	\	12.11
$R_{\rm p}/\Omega \cdot {\rm cm}^2$	1.73×10 ⁶	313.47	10.86

表 3 典型铝/镁异种金属 FSW 接头拟合等效电路参数

3.3 焊接转速对电化学腐蚀性的影响

图 7 为不同主轴转速下异质 FSW 接头在 pH=4.7±0.1 的人工汗液中的极化曲线测试结果。表 4 为根据各极化曲线所得的统计数据。随着主轴转速的 增加,接头的开路电位和自腐蚀电位均有所升高,说 明在转速 700r/min 到 1000r/min 范围内,接头的腐蚀 倾向性随主轴转速增大而减小。主轴转速的增加却也 导致了腐蚀电流密度的提高,意味着接头的腐蚀速率 也随之提高。这可能是由于转速增加导致两种材料混 合更为充分,接头宏观上的电偶效应更为显著,这说 明,在铝/镁异种金属 FSW 过程中,提高主轴转速, 接头的腐蚀倾向减小,但腐蚀速率增大。



图 7 不同主轴转速下铝/镁异种金属 FSW 接头 电化学腐蚀极化曲线

表4 不同主轴转速下铝/镁异种金属接头整体电化学 腐蚀极化曲线

	700r/min	800r/min	900r/min	1000r/min
开路电位 <i>E</i> ₀ /V vs. SCE	-1.545	-1.526	-1.522	-1.479
自腐蚀电位 E _{corr} /V vs. SCE	-1.548	-1.531	-1.526	-1.481
腐蚀电流密度 I _{corr} / A cm ⁻²	1.204×10 ⁻³	1.331×10 ⁻³	1.552×10 ⁻³	1.732×10 ⁻³
阳极腐蚀电流密 度 <i>I_{a,corr}/</i> Acm ⁻²	1.269×10 ⁻³	1.422×10 ⁻³	1.673×10^{-3}	1.801×10 ⁻³
阴极腐蚀电流密 度I _{c,corr} /A cm ⁻²	1.135×10 ⁻³	1.245×10 ⁻³	1.452×10 ⁻³	1.669×10 ⁻³
阳极 Tafel 斜率 b _a /V decade ⁻¹	0.133	0.162	0.129	0.137
阴极 Tafel 斜率 b _c /V decade ⁻¹	-0.117	-0.162	-0.145	-0.145



图 8 不同主轴转速下铝/镁异种金属 FSW 接头电化学阻抗谱分析

图 8 为典型异质 FSW 接头各微区在人工汗液中开路电位下的 Nyquist 图和 Bode 图。如图 8a 的 Nyquist 图所示,随着主轴转速的增大,电容回路半径的减小,耐腐蚀性能变差。而图 8b 的 Bode 图中,随着主轴转速增大,相位角的最大值逐渐向高频方向偏移,也表明接头的耐腐蚀性能降低。

表 5 为 Nyquist 电化学阻抗谱曲线的拟合结果。所 有腐蚀介质阻抗 R_s数值差异不大,说明在整个腐蚀过 程中腐蚀介质电阻改变程度较小,测试结果可靠。对 比不同主轴转速下的极化电阻 R_P,随着主轴转速的增 大, R_P 的数值减小,即耐腐蚀性能降低。这主要是因 为随转速增加,搅拌头对焊缝的热输入和对材料的搅 拌作用增加,材料混合程度增大,导致微区间平衡电 位差加剧,加速接头的腐蚀。

表5	不同主轴转速下铝/镁异种金属 FSW 接头
	拟合等效电路参数

	700r/min	800r/min	900r/min	1000r/min
$R_{\rm S}/\Omega \cdot {\rm cm}^2$	9.592	7.945	8.159	7.649
$CPE_1 / \Omega^{-1} \ cm^{-2} \ s^{-1}$	9.33×10 ⁻⁵	2.04×10^{-4}	1.23×10^{-4}	2.16×10 ⁻⁴
n_1	0.8637	0.7525	0.8361	0.7567
$R_1 / \Omega \cdot \mathrm{cm}^2$	8.414	9.427	7.752	6.652
$CPE_2 / \Omega^{-1} \ cm^{-2} \ s^{-1}$	0.01676	0.02321	0.08995	1.823
n_2	0.8778	1	1	1
$R_2 / \Omega \cdot \mathrm{cm}^2$	3.156	1.426	0.5676	0.03288
$R_3 / \Omega \cdot \mathrm{cm}^2$	38.11	48.83	19.63	14.82
$L/\mathrm{H} \mathrm{cm}^{-2}$	91.98	27.20	9.58	7.10
$R_{\rm P}/\Omega \cdot {\rm cm}^2$	8.8755	8.1987	5.8432	4.6069

4 结束语

a. 采用水浸搅拌摩擦焊的方法焊接铝/镁合金异质接头,在转速 700r/min 到 1000r/min 范围内,焊缝 表面和内部均无明显缺陷,且焊核区铝和镁发生了较 大程度的混合;

b. 对接头的不同区域进行电化学腐蚀性能测试, 极化曲线表明 BM-6061 的自腐蚀电位最高而 BM-AZ31B 的自腐蚀电位最低, SZ 的腐蚀电流密度最 大而 BM-6061 最小,说明 SZ 的腐蚀倾向性不是最大 但腐蚀速率最大; 电化学阻抗谱测试结果表明耐腐蚀 性能由好到差排序为: BM-6061>BM-AZ31B>SZ;

c. 对不同主轴转速下接头进行电化学腐蚀性能测 试,极化曲线表明随着主轴转速的增加,接头的自腐 蚀电位升高,腐蚀电流密度的提高,即主轴转速的增 大会导致接头的腐蚀倾向减小而腐蚀速率又会增大; 电化学阻抗谱测试表明,随着主轴转速的增大,接头 的耐腐蚀性能降低。

参考文献

- 1 赵翔. 铝/镁异质合金的水下搅拌摩擦焊接研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2018
- 2 陈思浩. 铝/镁异种金属搅拌摩擦焊接头界面成形及性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2021
- 3 孙嵩. 镁/铝异种合金搅拌摩擦焊接接头的组织性能研究[D]. 西安: 西安 建筑科技大学, 2018
- 4 Jayaraj R, Malarvizhi S, Balasubramanian V. Electrochemical corrosion behavior of stir zone of friction stir welded dissimilar joints of AA6061 aluminium-AZ31B magnesium alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(10): 2181~2192
- 5 Zheng Yang, Pan Xiaomeng, Ma Yinglei, et al. Microstructure and corrosion behavior of friction stir-welded 6061 Al/AZ31 Mg joints with a Zr interlayer[J]. Materials, 2019, 12(7): 1115
- 6 Lin Yujui, Lin Chaosung. Galvanic corrosion behavior of friction stir welded AZ31B magnesium alloy and 6N01 aluminum alloy dissimilar joints[J]. Corrosion Science, 2021, 180: 109203
- 7 廖潇垚. 2219 铝合金搅拌摩擦焊接头电偶腐蚀行为研究[D]. 成都: 西南 交通大学, 2016
- 8 Garrigues L, Pebere N, Dabosi F. An investigation of the corrosion inhibition of pure aluminum in neutral and acidic chloride solutions[J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(7-8): 1209~1215
- 9 Liu Qu, Ma Qingxian, Chen Gaoqiang, et al. Enhanced corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy through refinement and homogenization of surface microstructure by friction stir processing[J]. Corrosion Science, 2018, 138: 284~296
- 10 Song GuangIng, Atrens A, St. John D, et al. The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions[J]. Corrosion Science, 1997, 39(10-11): 1981~2004
- 11 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988