

不同环境下2024铝合金搅拌摩擦焊接头的腐蚀行为*

Friction Stir Welding Joint Corrosion of 2024 Aluminum Alloy
Under Different Conditions

北京航空制造工程研究所中国搅拌摩擦焊中心 何 淼 张 健 李 光 董春林 栾国红
燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室 康 举 付瑞东



何 淼

硕士研究生,毕业于燕山大学,主要从事航空高强铝合金搅拌摩擦焊接头腐蚀方面的研究工作。

2024 铝合金为 Al-Cu-Mg 系合金,具有比重小、强度高的特点,同时还具有良好的冷加工及热加工成型、连接等性能,是航空航天部门不可缺少的重要材料^[1]。搅拌摩擦焊(Friction Stir Welding, FSW)是

国内外对铝合金搅拌摩擦焊的工艺做了大量的研究,而有关高强铝合金 FSW 焊接头耐腐蚀性能的研究则较少。本课题以 2024 铝合金为对象,对其搅拌摩擦焊接头在浸泡环境、中性连续盐雾环境和酸性连续盐雾环境下的腐蚀行为进行了研究。

英国焊接研究所(TWI)于1991年发明并在世界范围内获得专利保护的**新型固相连接方法,也是世界焊接技术发展史上从发明到工业应用时间间隔最短且发展最快的一项神奇的焊接技术^[2]。该技术在铝合金结构件制造中具有独特的优势,可以焊接各种铝合金材料,甚至是以前所谓不可焊的铝合金材料,如应用于航空航天领域的2000系列和7000系列高强铝合金就可以利用这种先进的焊接方法得到高质量的连接。国内外对铝合金搅拌摩擦焊的工艺做了大量的研究,而有关高强铝合金 FSW 焊接头耐腐蚀性能的研究则较少。本课题以 2024 铝合金为对象,

对其搅拌摩擦焊接头在浸泡环境、中性连续盐雾环境和酸性连续盐雾环境下的腐蚀行为进行了研究。

试验方法

试验选用厚度为 3mm 的 2024 铝合金,试件材料为板材,其化学成分如表 1 所示。搅拌摩擦焊所用设备型号:FSW-3LM-2010 搅拌摩擦焊机;焊接工艺参数如下,焊接头旋转速度:600~800r/min,焊接速度:60~80mm/min;浸泡试液为 3.5%NaCl 溶液(模拟海水环境);试验条件:将 NaCl 溶于蒸馏水或去离子水中,浓度为(35±5)g/L,PH 值为 7 左右,试验器皿温度为 25℃,取样时间为 240h。采用 YWX/Q 系列盐雾腐蚀试验箱,对 2024 铝

* 国家科技十五支撑计划重点项目(2006BAF04B09)资助。

合金搅拌摩擦焊接头分别进行中性和酸性连续盐雾试验。取样时间为240h。

(1) 中性盐雾加速腐蚀试验(模拟海洋大气)。试验条件:将NaCl溶于蒸馏水或去离子水中,浓度为(50±5)g/L,PH值为6.5~7.2,试验箱温度为35℃,喷雾量控制在1~2ml。

(2) 酸性盐雾加速腐蚀试验(模拟城市污染大气和酸雨环境)。试验条件:盐溶液质量百分比为5%的NaCl溶液,按照GB6459-86标准执行。加冰醋酸将PH值调节到3.1~3.3,冰醋酸含量在0.1%~0.3%,试验箱温度为35℃,喷雾量控制在1~2ml。

试验结果与分析

1 2024 铝合金 FSW 接头浸泡试验结果

2024 铝合金 FSW 接头在 3.5% NaCl 溶液中浸泡时,液膜中 Cl⁻ 首

图 2 为 2024 铝合金 FSW 试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 240h 后焊缝表面的腐蚀形貌。从低倍 SEM 像中可以发现,腐蚀 240h 的焊缝表面已经出现大量细密的黑色点状腐蚀区域,说明在接头中首先发生点蚀的腐蚀形貌。点蚀坑的形成一方面是由于基体金属的溶解,另外一方面是因为 2024 时效强化铝合金析出的第二相 Al₂CuMg (S 相) 自身的孔蚀和 S 相边缘基体的孔蚀所致。从图中可以看出,白色颗粒很多且颗粒周围有较多的腐蚀坑。说明腐蚀过程中,S 相的电化学行为活泼,相对于 α (Al) 基体及其他析出相,其电位较负,因此,S 相将优先阳极溶解,产生 S 相自身的点蚀坑,即白色颗粒从腐蚀坑中掉落。而第二相颗粒之间或与铝基体形成电偶对,发生阳极溶解。当铝合金在 Cl⁻ 腐蚀介质中

从而产生 S 相边缘基体的孔蚀。而 CuAl₂ (θ 相) 在 2024 铝合金中也析出,由于含有不活泼的元素 Cu 较多,其电位较基体电位正,因此在局部腐

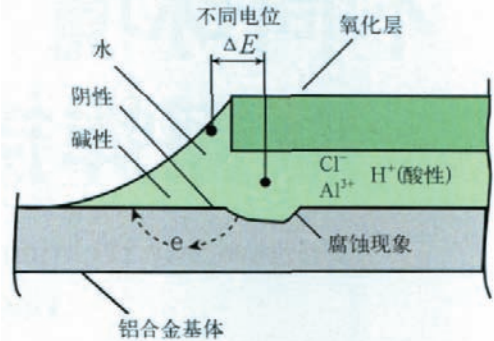


图1 基体金属电化学腐蚀机理过程

蚀中一般作为阴极相,并导致基体的阳极溶解^[4]。如图 2 所示,焊缝表面分为 3 个区域,前进侧热机械影响区、后退侧热机械影响区和焊核区。它们的腐蚀形貌各不相同,说明接头的腐蚀为不均匀腐蚀。且前进侧热机械影响区较后退侧热机械影响区、焊核区的腐蚀现象要严重,腐蚀点更多。

2 2024 铝合金 FSW 接头中性连续盐雾试验结果

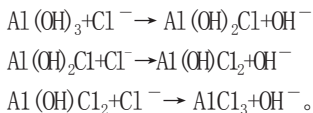
图 3 为 2024 铝合金 FSW 接头在中性连续盐雾试验中腐蚀 240h 后的腐蚀形貌。

从图中可以看出,试样表面完全呈现黑色,细密的腐蚀点已经连成片,出现了晶间腐蚀形貌(如放大图所示),且前进侧热机械影响区的晶间腐蚀比后退侧和焊核区的晶间腐

表1 2024铝合金化学成分

材料	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	其他	Al
2024 铝合金	0.5	0.5	3.8~4.9	0.3~0.9	1.2~1.8	0.1	0.25	0.15	0.15	余量

先在铝表面的活性位置发生吸附,这种吸附在氧化膜不完整或缺陷处增强,吸附的离子与氧化膜发生化学反应,氧化膜的减薄和裸露使 Al 直接溶解。Al 溶解成离子,与吸氧腐蚀产生的 OH⁻ 结合,生成 Al(OH)₃。基体金属暴露于腐蚀液中进行电化学腐蚀,腐蚀便从氧化膜破裂处开始,并向纵深发展,机理过程如图 1 所示,腐蚀机制^[3]为:



氧化膜下的基体金属往往是晶界上富 Cu 或富 Fe 相,这些区域暴露在 Cl⁻ 腐蚀介质中,各晶间相之间及晶间相内各元素之间会形成许多腐蚀微电池,使腐蚀现象进一步加剧。

存在时,由于 S 相中 Mg 的高化学活性,Mg 将优先溶解,并导致 S 相中不活泼元素 Cu 的富集,而 Cu 的富集将使 S 相的电位变正并建立新的腐蚀微电偶。此时,被腐蚀后富 Cu 的 S 相将作为阴极,而其边缘 α (Al) 基体将作为阳极并发生阳极溶解,

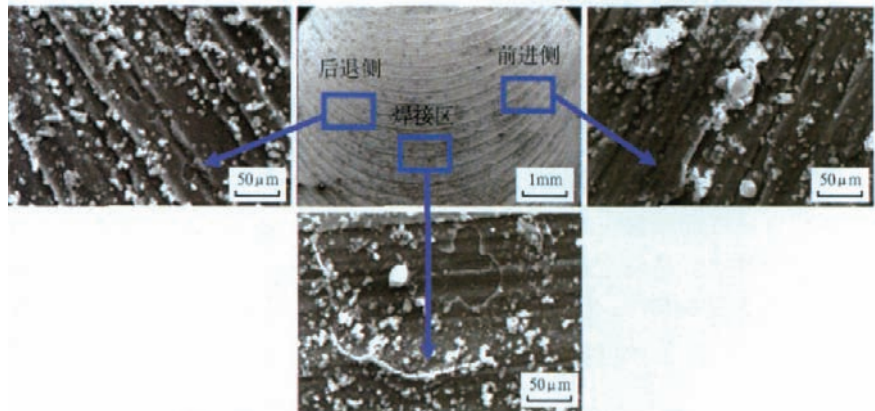


图2 试样在3.5%NaCl溶液中的浸泡腐蚀形貌(时间为240h)

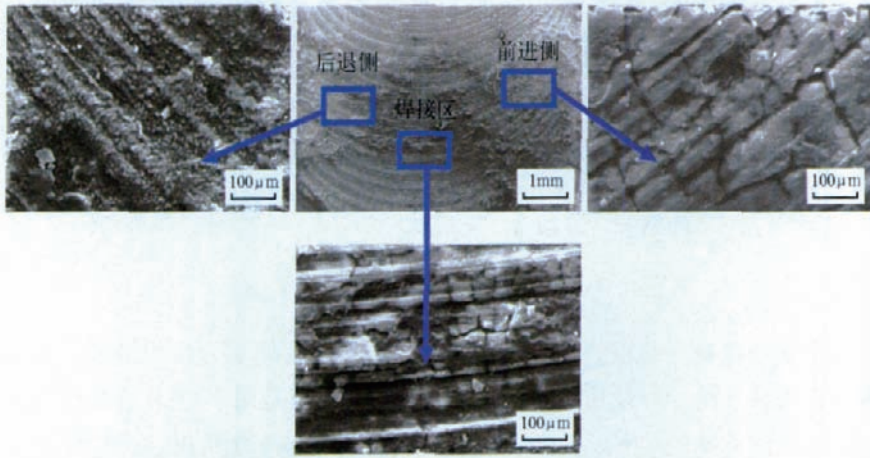


图3 试样在中性盐雾试验中的腐蚀形貌 (时间为240h)

蚀严重, 腐蚀程度更深, 试样表面堆积了大量的腐蚀产物, 且腐蚀产物有部分掉落, 出现了剥落腐蚀。在中性盐雾下铝合金FSW接头的腐蚀程度比浸泡在3.5%NaCl溶液中要严重, 这是由于盐雾溶液沿着试样流淌过试样表面造成了盐介质浓度局部过大, 尤其是穿透能力很强的Cl⁻的浓度过大, 使Cl⁻溶解氧化膜的速度加快, 腐蚀速度变快, 使在盐雾下的腐蚀现象比在浸泡在3.5%NaCl溶液中明显加重。

3 2024 铝合金 FSW 接头酸性连续盐雾试验结果

图4为2024铝合金FSW接头在酸性连续盐雾试验中腐蚀240h后的腐蚀形貌。从图中可以看出, 2024铝合金焊接接头在酸性盐雾试验的腐蚀形貌与在中性盐雾试验中相似, 但腐蚀程度要严重。前进侧热机

械影响区的白色腐蚀产物层比后退侧热机械影响区的腐蚀产物层要厚很多, 说明前进侧腐蚀更严重。试样的表面覆盖了厚的白色腐蚀产物, 细小的第二相粒子被覆盖在产物之下, 且随着腐蚀时间的延长, 腐蚀产物起着“楔子作用”, 引起了侧向拉伸力, 导致了未腐蚀金属的分层和剥落。可以推测, 在酸性盐雾试验中, 腐蚀是从局部的点蚀开始, 随着时间的延长以龟裂的形貌扩展到试样的整个表面。在酸性盐雾试验中试样接头的腐蚀形貌与中性盐雾试验的腐蚀形貌发展过程是一致的, 但是试样在酸性盐雾试验中比在中性盐

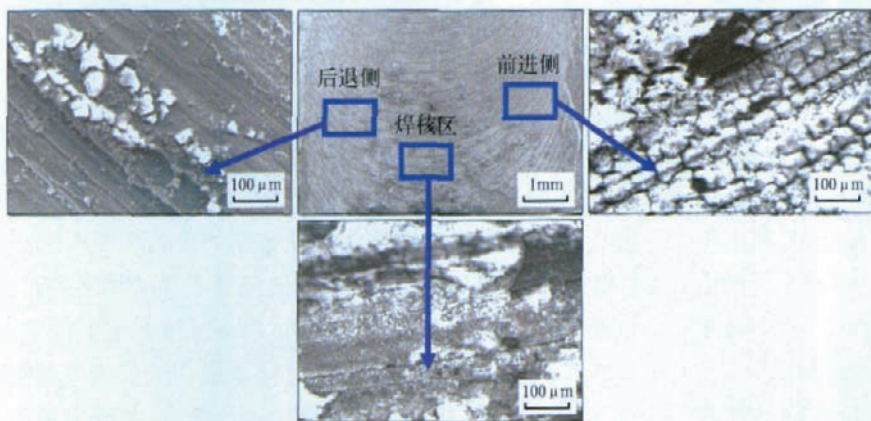


图4 试样在酸性盐雾试验中的腐蚀形貌 (时间为240h)

雾试验中的腐蚀速度要快。

图5为2024铝合金FSW焊缝表面在酸性盐雾下腐蚀240h后, 前进侧热机械影响区中的颗粒所对应的能谱图。由图可见, Cu元素的含量较高, S相中的Al和Mg发生选择性溶解, 留下富含Cu的颗粒, 由于含Cu颗粒呈阴极性, 在含Cu颗粒附近形成腐蚀坑, 一些富含Cu的颗粒便会分解成小块并从腐蚀坑中脱落下来, 推测酸性盐雾下铝合金的腐蚀产物中可能有CuCl₂。

结论

(1) 酸性连续盐雾试验比浸泡试验、中性连续盐雾试验更能加快2024铝合金FSW接头的腐蚀程度。

(2) 2024铝合金FSW接头的腐

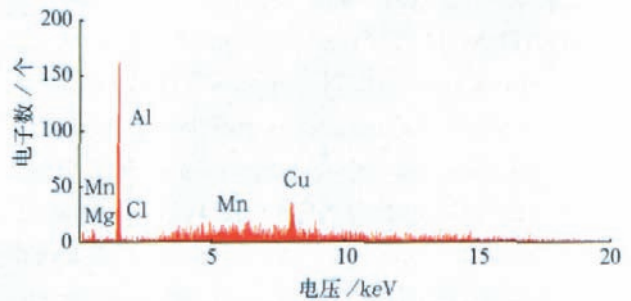


图5 试样在酸性盐雾下前进侧热机械影响区腐蚀240h后的能谱分析结果

蚀最初是点蚀, 逐渐演变为晶间腐蚀, 最后发展为剥落腐蚀。

(3) 2024铝合金FSW接头前进侧热机械影响区腐蚀程度最严重。

参考文献

[1] 张君尧. 铝合金材料的新进展. 轻合金加工技术, 1998(5):42-45.
 [2] Knipstrom K E, Ekkari B. Friction stir welding process goes Commercial. Welding Journal, 1997(9): 55-57.
 [3] 马腾, 王振尧, 韩薇. 铝和铝合金的大气腐蚀. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(3):155-161.
 [4] 李劲风, 郑子樵, 任文达. 第二相在铝合金局部腐蚀中的作用机制. 材料导报. 2005, 19(2):81-91.

(责编 玉龙)