

文章编号:1673-9981(2013)02-0117-05

搅拌摩擦加工 AZ31 镁合金在 NaCl 溶液中的腐蚀特征*

吴红辉,袁鸽成,张 普,袁 潜,秦典成

广东工业大学材料与能源学院,广东 广州 510006

摘 要:研究了搅拌摩擦加工镁合金 FSP-AZ31 及其母材 AZ31 在 3.5% 的 NaCl 溶液中的腐蚀特征. 结果表明:在含 Cl^- 溶液中,与母材 AZ31 相比,FSP-AZ31 合金的腐蚀失重速率较小;两者的腐蚀机制均为点蚀,但 FSP-AZ31 的点蚀程度较轻;经搅拌摩擦加工后的 FSP-AZ31 合金中形成的细小等轴晶及第二相的固溶,是其耐蚀性能提高的主要原因.

关键词:搅拌摩擦加工;AZ31 镁合金;腐蚀

中图分类号:TG178

文献标识码:A

镁合金因具有密度低、比强度和比刚度高、机械加工性好及易回收等优点,而广泛地应用于航空航天、汽车制造及民用家电等领域中. 然而,由于镁合金的耐腐蚀性能差,严重制约了其进一步地推广和应用^[1-4]. 因此,对镁合金的腐蚀性能及防护进行研究具有重要意义. 目前,国内外学者对镁合金的腐蚀性能改善方面做了大量研究. 搅拌摩擦加工(Friction Stir Processing)是由 Mishra 等人基于搅拌摩擦焊接原理提出的一种新型固相加工技术^[5-6],已成功应用于材料的微观组织及性能改善等方面. 近年来,对 FSP 加工铝合金的组织 and 性能进行了大量研究,发现 FSP 能改善铝合金的微观组织,并且能提高其力学性能和防腐蚀性能^[7-9].

AZ31 镁合金是目前商业化应用最广泛的变形镁合金. 本文采用 FSP 技术对 AZ31 镁合金轧制板材进行加工,旨在研究经 FSP 加工的 AZ31 镁合金(FSP-AZ31 合金)在 NaCl 溶液中的腐蚀特征,且基于微观组织的变化,探讨其对该合金腐蚀性能影响的机理.

1 实验部分

在小型搅拌摩擦焊机上沿轧制方向对 AZ31 镁

合金轧制板材进行 FSP 加工,搅拌头的轴肩直径为 19 mm,搅拌针长度和针尖直径分别为 6 mm 和 3 mm,搅拌针转速及前进速度分别为 1000 r/min 及 50 mm/min. 经 FSP 加工后,采用线切割方法分别切取 FSP-AZ31 板材及 AZ31 母材试样各 5 个,分别用 A1~A5 和 B1~B5 表示,试样的长、宽、高分别为 19,10,6 mm.

首先将试样表面磨光、抛光,用 AL104 型精密分析天平称重,在 MJ42 型倒置式金相显微镜下观察试样的金相组织. 然后在浓度为 3.5% 的 NaCl 溶液中和在 40 °C 的恒温下,分别将试样浸泡 0.5,2,6,12 和 24 h,取出后用去离子水冲洗及无水乙醇超声波清洗,用 Hitachi S-3400N 型扫描电子显微镜观察试样表面的宏观腐蚀形貌. 再用质量分数为 25% 的铬酸溶液清洗,以去除试样表面的腐蚀产物,最后用去离子水清洗、烘干后称重.

采用失重法,计算不同腐蚀时间段内试样的平均腐蚀速率 $V = (m_0 - m_1) / (S_0 \times t)$. 其中: m_0 和 m_1 分别为腐蚀前后试样的质量,mg; S_0 为试样总表面积,cm²; t 为浸蚀时间,h.

收稿日期:2013-03-12

* 基金项目:广东省重大科技专项(2008A090300004);广东省教育厅 211 工程学科建设项目(412110903)

作者简介:吴红辉(1985-),男,湖北黄冈人,硕士研究生.

2 结果及分析

2.1 腐蚀形貌

图1为FSP-AZ31试样和母材AZ31在NaCl溶液中的宏观腐蚀形貌,其中A1~A5为FSP-AZ31试样,B1~B5为母材AZ31试样.从图1可见:虽然两者都发生了点蚀,但在同一腐蚀时间内,FSP-AZ31试样表面上的腐蚀点数量远少于母材AZ31试样,且点蚀的程度也要比母材AZ31试样

轻,随着腐蚀时间的延长,FSP-AZ31试样表面点蚀的形成和扩展速率远小于母材AZ31试样.当腐蚀进行0.5 h后,A1试样只是表面颜色稍有加深,而B1试样已初步出现了腐蚀点;腐蚀2 h后,A2试样表面无明显的腐蚀特征,但B2试样表面已出现了较大的腐蚀面,腐蚀严重的部位已被腐蚀产物所覆盖;继续延长腐蚀时间,FSP-AZ31试样表面出现了轻微的腐蚀点,但母材AZ31试样表面由于产生了不规整的点蚀坑,而形成了较粗糙的腐蚀面.

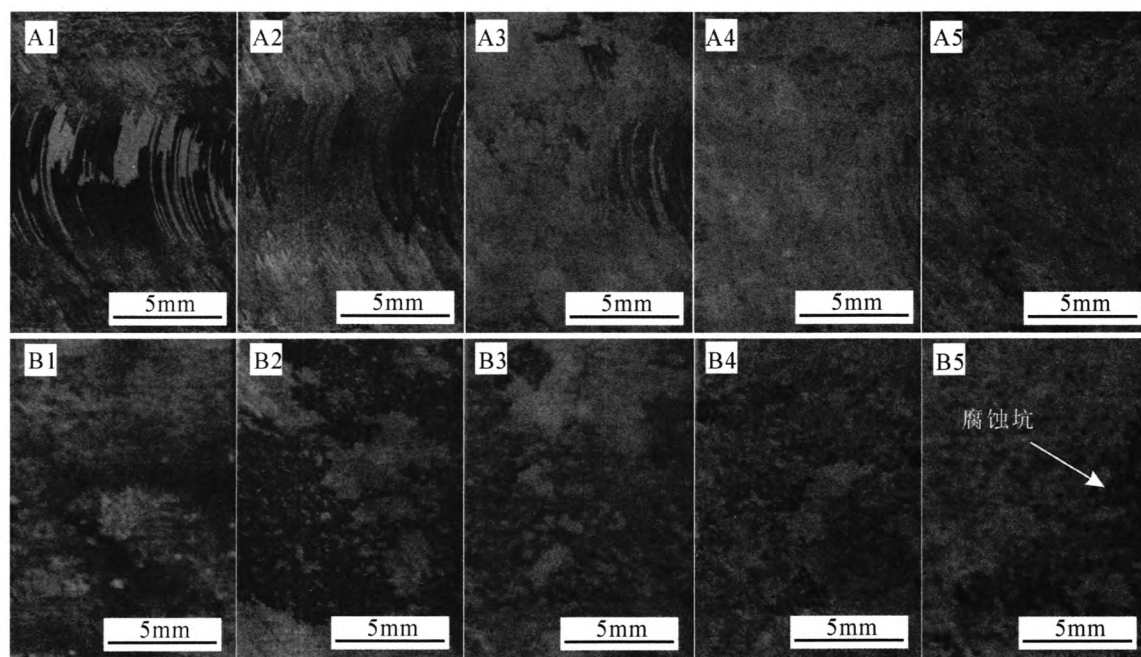


图1 FSP-AZ31及AZ31试样表面腐蚀形貌随时间的变化

A1和B1—0.5 h;A2和B2—2 h;A3和B3—6 h;A4和B4—12 h;A5和B5—24 h

Fig.1 The surface morphology of FSP-AZ31 and AZ31 sample varies with different corrosion time

A1 and B1—0.5 h;A2 and B2—2 h;A3 and B3—6 h;A4 and B4—12 h;A5 and B5—24 h

图2为FSP-AZ31试样和母材AZ31试样经2 h和24 h腐蚀后的表面SEM形貌.对比图2(a)和图2(b)可知,腐蚀2 h后的母材AZ31试样表面的点蚀程度明显要比FSP-AZ31的严重.FSP-AZ31试样表面只是局部形成了较少的疏松腐蚀产物,而AZ31试样表面发生点蚀,并且不断向周围扩展和内部加深,表面出现了腐蚀裂纹,中间腐蚀较慢的部分有脱落的征兆.这是由于AZ31镁合金中的第二

相与邻近的 α 基相优先构成微电偶电池,加剧了周围的 α 基相阳极的溶解.从图2(c)和图2(d)可见,FSP-AZ31试样表面的腐蚀相对较均匀,形成了一层厚度不均的腐蚀产物,而AZ31试样随着 α 基相的快速腐蚀溶解,会造成基体的脱落,从而形成了较多点蚀坑,局部点蚀坑和裂纹连起来后,致使母材出现剥落.

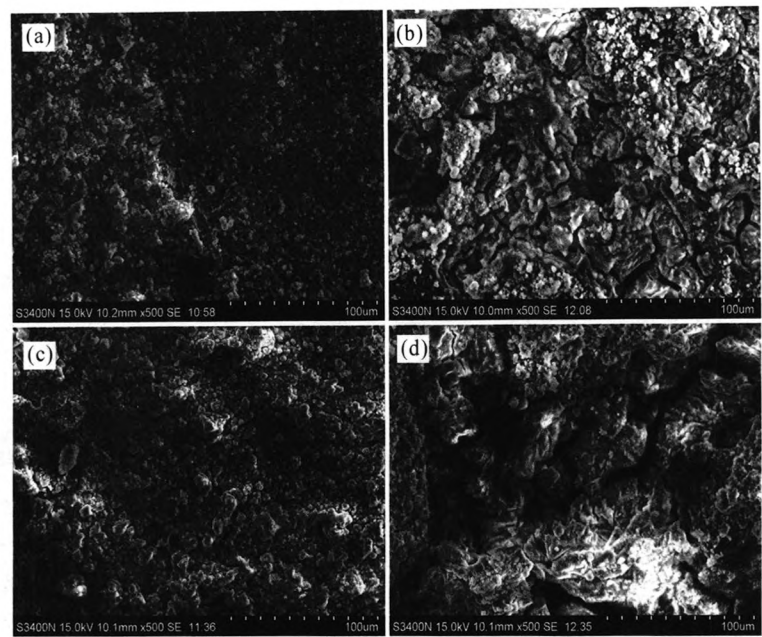


图 2 FSP-AZ31 及 AZ31 试样在腐蚀不同时间下表面的 SEM 形貌对比
(a) FSP-AZ31 试样, 腐蚀 2 h; (b) AZ31 试样, 腐蚀 2 h;
(c) FSP-AZ31 试样, 腐蚀 24 h; (d) AZ31 试样, 腐蚀 24 h

Fig. 2 Comparison of SEM morphology in FSP-AZ31 and AZ31 sample at different corrosion time
(a) FSP-AZ31, 2h; (b) AZ31, 2h; (c) FSP-AZ31, 24h; (d) AZ31, 24h

2.2 腐蚀速率的变化

图 3 为 FSP-AZ31 试样和母材 AZ31 在浓度为 3.5% 的 NaCl 溶液中腐蚀速率随时间变化的关系。

从图 3 可以看出,随着腐蚀时间从 0.5 h 延长到 2 h, FSP-AZ31 试样和母材 AZ31 的腐蚀速率均急剧降低,继续延长腐蚀时间至 24 h, 两者的腐蚀速率进一步降低,但降低的幅度逐渐减小. 同时还可以观察到, FSP-AZ31 试样的腐蚀速率始终远低于母材 AZ31 的. 在 NaCl 溶液中 AZ31 镁合金试样发生点蚀的速率, 主要受表面腐蚀产物膜及活性阴离子 Cl^- 的影响. 随着腐蚀的进行, 生成的腐蚀产物会积累在材料表面, 一定程度上阻止了 Cl^- 对基体的吸附和扩散. 同时, Mg^{2+} 进入溶液后导致溶液的 pH 随着腐蚀时间的延长而增大. Dhanapal A. 等人^[10]的研究结果表明, 溶液 pH 的增大对 AZ31 镁合金的点蚀有抑制作用. 因此, FSP-AZ31 和母材的腐蚀速率均不断降低并逐渐趋于稳定.

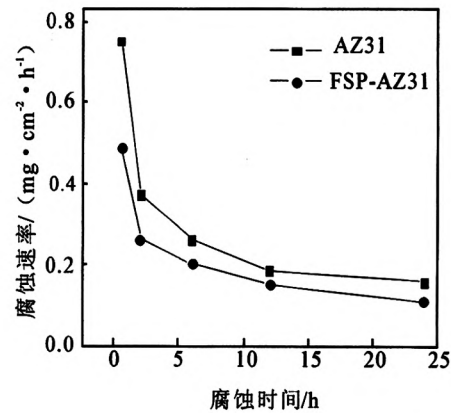


图 3 FSP-AZ31 及 AZ31 试样在 NaCl 溶液中腐蚀速率随时间变化的曲线
Fig. 3 The corrosion rate curve of FSP-AZ31 and AZ31 sample varies with time in NaCl solution

2.3 金相组织及腐蚀机理分析

图 4(a) 和图 4(b) 分别为母材 AZ31 及 FSP-AZ31 试样的金相组织形貌图. 从图 4 可见, 母材 AZ31 中的晶粒粗大且形状、尺寸不一, 存在较多第二相, 并且离散地分布于晶界和晶内. 研究结果表

明^[1-12],第二相主要为 β -Al₁₇Mg₁₂ 相;FSP-AZ31 试样中的晶粒为细小等轴晶并均匀分布,晶粒尺寸大约为 5~10 μm ,且第二相数量显著减少.这是由于在 FSP 加工过程中,在搅拌针的剪切作用及轴肩的

挤压和摩擦作用下,材料发生了剧烈的塑性变形,同时产生了大量的摩擦热和变形热,使 AZ31 镁合金板材的粗大晶粒被破碎,并且发生了动态再结晶,形成了均匀的细晶组织,第二相发生固溶而减少.

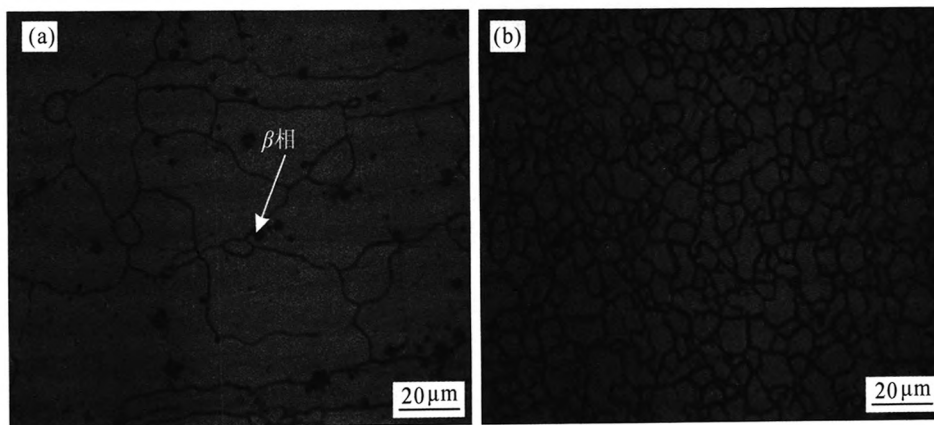


图4 FSP-AZ31 及 AZ31 试样的金相显微组织

(a) AZ31 试样;(b) FSP-AZ31 试样

Fig. 4 The metallographic microstructure of FSP-AZ31 and AZ31 sample

(a) AZ31;(b) FSP-AZ31

对 AZ31 镁合金,由于 β 相的自腐蚀电位比 α 基相的高,相对 α 基相 β 相是较强的阴极相,能与 α 基相构成有效的腐蚀微电偶,从而加速基体的腐蚀.因此,母材中分散的 β 相的周围都是易产生点蚀部位,这些部位会产生电偶效应而加速阴极析氢和阳极溶解的过程,从而加快母材点蚀速率并使之迅速扩展.经 FSP 加工后,第二相因发生固溶,而大量减小,使得电偶腐蚀活性点大量减少,降低了点蚀发生的驱动力,因而提高了合金的耐腐蚀性;同时,FSP-AZ31 形成了细小均匀的等轴晶,细化的晶粒使得晶界增多,也能有效的减慢腐蚀的进行^[13].

3 结 论

(1)在浓度为 3.5% 的 NaCl 溶液中,FSP-AZ31 和母材 AZ31 试样均发生了点蚀,两者的腐蚀速率均随着时间的延长而减小,但前者腐蚀速率远小于后者;经 24 h 腐蚀后,母材 AZ31 表面出现了较多裂纹和不规整的腐蚀坑,而 FSP-AZ31 表面只是局部沉积了厚度不均匀的腐蚀产物,腐蚀程度远比母

材轻.

(2)经 FSP 加工后,FSP-AZ31 试样的第二相因高温固溶而明显减少,有效减轻了点蚀发生的程度;同时,由于形成了细小均匀的等轴晶而导致晶界增多,从而在一定程度上抑制了腐蚀的蔓延.

参考文献:

- [1] 肖盼,刘天模,姜丹. AZ31 镁合金的研究进展[J]. 重庆大学学报:自然科学版, 2006, 29(11): 81-84.
- [2] 谢春晓,陈丙璇,刘凯. AZ31 变形镁合金的研究与开发[J]. 金属世界, 2006(2): 22-26.
- [3] 颜爱娟,朱雪梅,滕颖丽,等. AZ31 镁合金微弧氧化膜的电化学腐蚀性能[J]. 大连交通大学学报, 2008(3): 45-48.
- [4] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 30-138.
- [5] 黄春平,柯黎明,邢丽,等. 搅拌摩擦加工研究进展及前景展望[J]. 稀有金属材料与工程, 2011(1): 183-188.
- [6] 王快社,王文,郭韩,等. 搅拌摩擦加工铸态 AZ31 镁合金组织与性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010(7): 1275-1278.

- [7] ZENG R, CHEN J, DIETZEL W, et al. Corrosion of friction stir welded magnesium alloy AM50[J]. Corrosion Science, 2009, 51(8): 1738-1746.
- [8] ZHANG D, XIONG F, ZHANG W, et al. Superplasticity of AZ31 magnesium alloy prepared by friction stir processing[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(9): 1911-1916.
- [9] WOO W, CHOO H, BROWN D W, et al. Texture variation and its influence on the tensile behavior of a friction-stir processed magnesium alloy[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(11): 1859-1864.
- [10] DHANAPAL A, RAJENDRA BOOPATHY S, BALASUBRAMANIAN V. Corrosion behaviour of friction stir welded AZ61A magnesium alloy welds immersed in NaCl solutions[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(4): 793-802.
- [11] XIN R L, LI B, LI L, et al. Influence of texture on corrosion rate of AZ31 Mg alloy in 3.5 wt. % NaCl [J]. Materials & Design, 2011, 32(8-9): 4548-4552.
- [12] ZHANG T, LI Y, WANG F. Roles of β phase in the corrosion process of AZ91D magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2006, 48(5): 1249-1264.
- [13] AUNG N N, ZHOU W. Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2010, 52(2): 589-594.

The corrosion characteristic of friction stir processed AZ31 magnesium alloy in NaCl solution

WU Honghui, YUAN Gecheng, ZHANG Pu, YUAN Qian, QIN Diancheng

Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract: The corrosion behavior of friction stir processed magnesium alloy FSP-AZ31 and the base metal AZ31 in 3.5% NaCl solution was studied. The results show that the corrosion rate of weight loss of FSP-AZ31 is lower compared with the base metal AZ31 in the solution containing chloride ion. The pitting occurred in the surface of both Mg-alloys, while FSP-AZ31 is lesser than metal AZ31. Small equiaxed grains and solid solution of the second phase after friction stir processing forming in the FSP-AZ31 is the main reason for the increase of the corrosion resistance.

Key words: friction stir processing; AZ31 magnesium alloy; corrosion