

# 2219 铝合金搅拌摩擦焊接接头剥落腐蚀机理

张 华, 孙大同, 张 贺, 马芳芳, 黄继华

(北京科技大学, 北京 100083)

**摘 要:** 采用原位腐蚀试验、静态失重试验、浸泡试验研究了 2219 铝合金搅拌摩擦焊接接头的剥落腐蚀行为与机理。结果表明: 2219 铝合金搅拌摩擦焊缝腐蚀速率比母材小, 焊缝的抗腐蚀性提高; 腐蚀从局部点蚀开始, 起源于第二相粒子与其边缘的铝基体, 第二相粒子作阴极; 原位腐蚀 2 h 后焊核与热机影响区发生晶间腐蚀, 母材发生严重的点蚀; 均匀分布的第二相粒子与细小的等轴晶组织是焊核区剥落腐蚀敏感性降低的主要原因。

**关键词:** 2219 铝合金; 搅拌摩擦焊; 剥落腐蚀; 晶间腐蚀; 原位腐蚀

**中图分类号:** TG146.2<sup>†1</sup>; TG453.†9

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2015)01-0103-05

高强铝合金具有比强度高、热导率高、成型性好等优点, 在航空航天、国防等领域有着广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>。同时由于其特殊的物理化学性质, 如线膨胀系数大、熔点较低、导热系数和比热容大等, 采用传统的熔焊方法焊接时容易产生热裂纹、气孔和变形等缺陷, 从而影响材料的使用性能<sup>[1]</sup>。搅拌摩擦焊 (friction stir welding, FSW) 作为新型固相焊接技术, 解决了高强铝合金焊接质量差的技术难题<sup>[4-6]</sup>。

目前有关高强铝合金搅拌摩擦焊接接头腐蚀行为的研究主要集中在局部腐蚀、应力腐蚀及提高焊接接头抗腐蚀性能的方法等方面<sup>[7-13]</sup>, 但国内针对 FSW 接头腐蚀行为及机理尚未进行深入研究。由于铝合金材料成分的差异导致焊接后接头腐蚀敏感性不同。Kang 等<sup>[11]</sup>发现 2024 铝合金 FSW 焊缝表面抗腐蚀性下降, 轴肩区的耐蚀性最差。Xu 等<sup>[12]</sup>的研究表明, AA2219 FSW 焊核区的耐蚀性优于母材, 焊核上部最耐腐蚀。Jariyaboon 等<sup>[13]</sup>的研究表明, 旋转速率较低时 AA2024-T351 FSW 接头腐蚀发生在焊核区, 并逐渐扩展到热影响区; 旋转速率较高时, 腐蚀发生在热影响区。

总结国内外对高强铝合金 FSW 接头腐蚀行为的研究结果发现, 绝大多数工作都是采用浸泡试验、应力腐蚀试验与电化学试验等研究方法对接头腐蚀行为进行研究, 对接头腐蚀起源机理报道较少。原位腐蚀试验是通过直接记录材料在腐蚀介质中随时间连续变化的情况来研究其腐蚀行为, 它能直观地表征接头组织在腐蚀介质中的演变过程, 是研究 FSW 接头腐蚀机

理潜在的试验方法<sup>[11]</sup>。本实验以 2219 铝合金 FSW 接头为研究对象, 采用原位腐蚀试验等方法研究 2219 铝合金 FSW 接头的腐蚀行为, 揭示腐蚀发生的机理, 为进一步研究高强铝合金 FSW 接头的耐蚀性奠定理论基础。

## 1 实 验

实验材料为 8 mm 厚的 2219 高强铝合金板, 热处理状态为 T6, 其化学成分见表 1。搅拌摩擦焊接试样是在首都航天机械公司提供的搅拌摩擦焊接设备上制备的。焊接参数: 焊接速度 50 mm/min, 旋转速度 800 r/min, 搅拌头倾角 3°。

将 2219 铝合金 FSW 焊接试样沿垂直于焊缝方向截取尺寸为 30 mm×10 mm×8 mm 的试验样品 (试样取自焊缝中间区域)。剥落腐蚀试验 (exfoliation corrosion, EXCO) 参照 ASTM G34-01 标准, 腐蚀介质采用 4 mol/L NaCl+0.5 mol/L KNO<sub>3</sub>+0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液, 试验温度为 25±3 °C。试样在 EXCO 溶液中连续浸泡 24 h 后评定腐蚀等级。将腐蚀试验后的试样在浓硝酸中浸泡 30 s, 然后采用去离子水冲洗吹干。采用 FEI Quanta250 环境扫描电镜观察接头横截面的微观腐蚀形貌。

静态失重试验是将试验样品表面打磨光滑, 清洗后悬挂于盛有 EXCO 溶液的容器中, 浸泡 24 h 后取出试验样品, 采用 50 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+20 g CrO<sub>3</sub>+1 L H<sub>2</sub>O 配成的溶液去除腐蚀产物后, 再浸入浓硝酸中除去残余腐蚀

收稿日期: 2014-01-21

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51105030); 哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室开放课题 (AWPT-M06)

作者简介: 张 华, 女, 1976 年生, 博士, 副教授, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, 电话: 010-62334859, E-mail: zhhwhq@163.com

表 1 2219 铝合金化学成分

Cu	Si	Fe	Mn	Mg	V	Zr	Zn	Ti	Al
6.4	0.2	0.3	0.3	0.02	0.11	0.15	0.1	0.07	Bal.

产物。使用 Sartorius 公司生产的 BS 200S-WEI 型电子天平对腐蚀试验前后的试样进行称量，精度为 0.001 g。

原位腐蚀试验是先在抛光后的接头表面不同区域做标记，然后在 SEM 下记录标记附近的形貌，采用能谱仪 (EDS, Apollo EDAX) 分析第二相的成分；然后将试样放入 EXCO 溶液浸泡 0.5 h，吹干后再次在 SEM 下记录相同位置的形貌，重复时间间隔为 1、2 h。

## 2 结果与分析

### 2.1 静态失重试验

静态失重试验 (质量法) 是根据腐蚀前后试样的质量变化来表示材料的平均腐蚀速率。腐蚀速率  $v$  采用下式计算，即：

$$v = \frac{W_1 - W_2}{st} \quad (1)$$

式中： $W_1$  为腐蚀试验前的试样质量； $W_2$  为腐蚀试验后的试样质量； $s$  为暴露于腐蚀介质的试样总面积； $t$  为腐蚀试验时间。根据式 (1) 将计算的 2219 铝合金 FSW 焊缝与母材 (base material, BM) 的静态失重试验结果列入表 2。如表所示，焊缝的平均腐蚀速率为  $34.65 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，BM 的平均腐蚀速率为  $45.62 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，FSW 焊缝的平均腐蚀速率小于母材的平均腐蚀速率，这表明 FSW 焊缝区的耐蚀性优于母材。

### 2.2 腐蚀形貌

图 1 为接头表面腐蚀 24 h 后的形貌。接头在 EXCO 溶液中浸泡 24 h 后母材表面逐渐变红，腐蚀产物发生脱落，发生严重的分层剥落 (EA 级)，焊核 (weld nugget zone, WNZ) 与热机影响区 (thermo-mechanically affected zone, TMAZ) 表面发生点蚀 (PA 级)，热影响区 (heat-affected zone, HAZ) 表面发生爆皮 (PC 级)，焊缝耐蚀性好，焊核区最耐腐蚀。图 2 为 FSW 接头横截面在 EXCO 溶液中浸泡 24 h 后的宏观腐蚀形

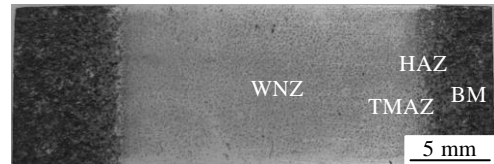


图 1 接头表面浸泡 24 h 后的形貌

Fig.1 Corrosion morphology of the surface of joint immersed for 24 h



图 2 试样横截面腐蚀形貌

Fig.2 Corrosion morphology of the cross section of the specimen

貌。图中可见焊缝区呈 V 形，母材表面变黑，形貌比较粗糙，腐蚀发展到基体深处，焊缝耐蚀性优于母材。

图 3 是焊核与母材的微观腐蚀形貌。图中可见 FSW 焊核区发生局部点蚀，形貌均一，表面平坦，耐蚀性好 (图 3a)。母材表面出现分层，大量的腐蚀产物发生聚集并脱落，表面形成大的腐蚀坑 (图 3b)。

### 2.3 原位腐蚀分析

图 4 为 2219 铝合金 FSW 接头在 EXCO 溶液中浸泡不同时间的原位腐蚀特征。2219 铝合金第二相粒子主要是  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) 相粒子。由图可知，焊核区第二相均匀弥散地分布在铝基体上，颗粒尺寸较小。

图 4 中 FSW 焊缝各区域与母材在 EXCO 溶液中浸泡 0.5 h 后均在第二相边缘发生轻微的局部点蚀。由于  $\theta$  相粒子含有 Cu 元素，电极电位较铝合金基体高，因此铝基体将作为阳极优先发生溶解，即图 4 中 0.5 h 接头第二相粒子边缘铝合金基体的溶解。浸泡 1 h 后母材表面形成大的点蚀坑，热机影响区发生轻微的晶间腐蚀。浸泡 2 h 后焊核与热机影响区发生晶间腐蚀，

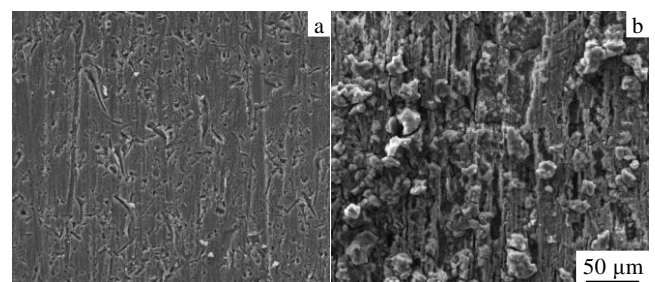


图 3 接头横截面腐蚀 24 h 后的微观形貌

Fig.3 Corrosion micro morphologies of the cross section of joint corroded for 24 h: (a) weld nugget and (b) base material

表 2 2219 铝合金 FSW 焊缝和母材静态失重试验结果

Material	$s/\times 10^{-6} \text{ m}^2$	$W_1/\text{g}$	$W_2/\text{g}$	$t/\text{h}$	$v/\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	$\bar{v}/\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$
Weld	49.57	0.616	0.575	24	34.46	
	50.10	0.638	0.598	24	33.27	34.65
	50.63	0.658	0.614	24	36.21	
Base material	48.72	0.640	0.587	24	45.33	
	49.30	0.662	0.610	24	43.95	45.62
	48.16	0.646	0.591	24	47.58	

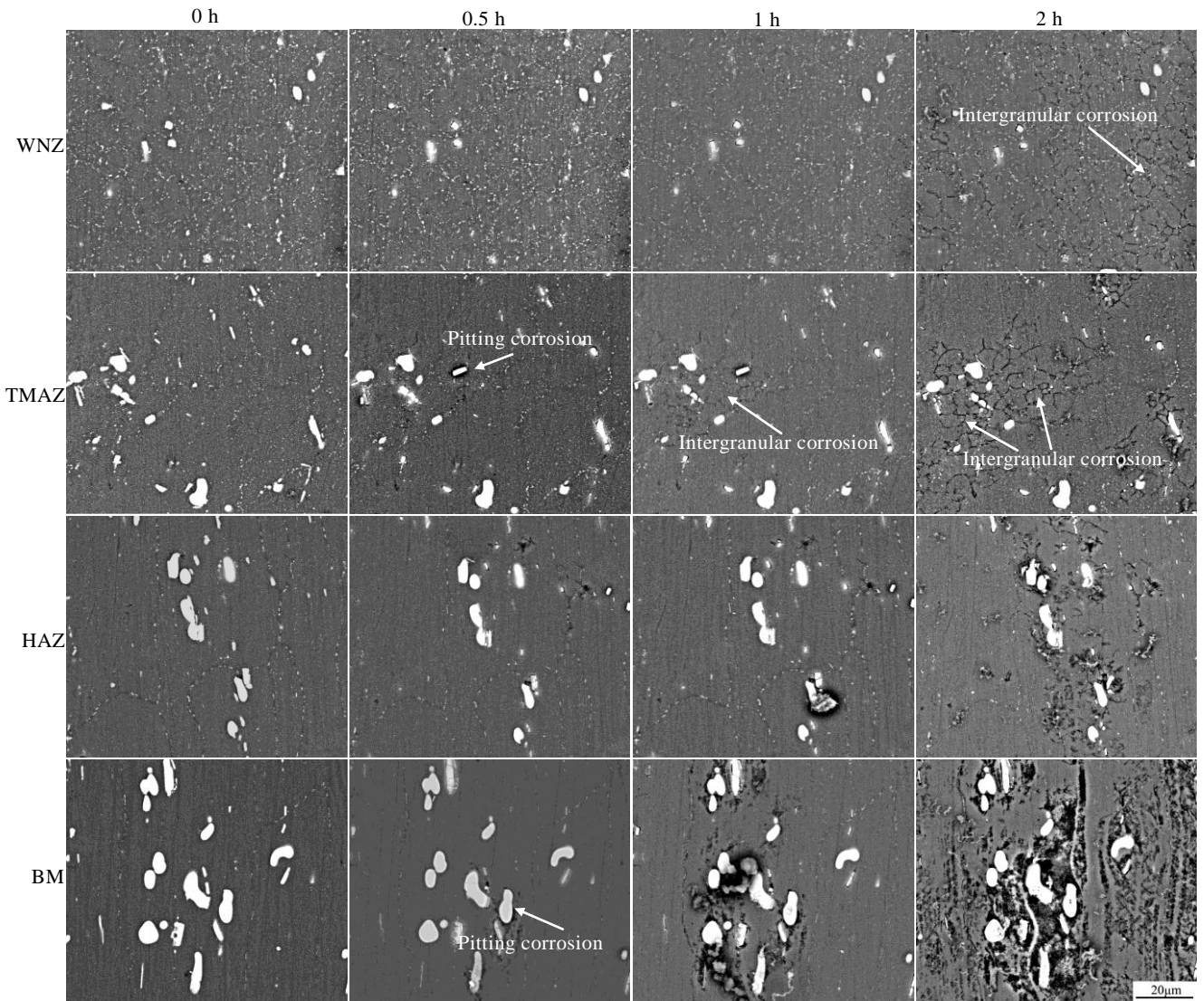


图 4 FSW 接头在不同浸泡时间下的腐蚀演变行为

Fig.4 Corrosion evolution behavior of FSW joint at different immersion time

表明焊核与热机影响区在 EXCO 溶液中具有严重的晶间腐蚀倾向；热影响区与母材发生严重的点蚀，母材表面腐蚀产物已经发生脱落，形成大量的腐蚀坑，耐腐蚀性差。

2219 铝合金中第二相粒子除  $\theta$  相外，还含有大量的含铁相粒子，这些含铁相粒子也将对接头腐蚀行为产生重要的影响。图 5 是母材区第二相粒子的原位腐蚀演变行为。图 5a 中棒状粒子（A 粒子）为 Al-Cu-Fe 相(能谱分析如图 5b)，圆形粒子（B 粒子）为  $\theta$  相。可以看出，浸泡 1 h 后 Al-Cu-Fe 相与  $\theta$  相粒子边缘铝基体均已发生大量的溶解，浸泡 2 h 后铝基体发生更严重的溶解，且随着腐蚀时间的延长第二相粒子一直作为阴极导致周围铝基体的溶解，而自身未发生溶解。由于含 Fe、Cu 元素的粒子与铝基体之间存在非常高的电极电位差，且粒子尺寸较大，即阴极粒子的面积

较大，这些粒子与基体之间形成微腐蚀电偶，将产生较大的局部腐蚀电流，促进阳极的加速溶解，可见大尺寸的第二相粒子将加速基体的腐蚀。

图 6 是热影响区第二相粒子的原位腐蚀演变特征。可知浸泡 1 h 后腐蚀发生在棒状的含铁相粒子（A 粒子）边缘， $\theta$  相粒子（B 粒子）边缘的铝基体未发生腐蚀，可见腐蚀最易在含铁相粒子边缘发生。随着腐蚀时间增加到 2 h， $\theta$  相粒子边缘铝基体也发生严重的腐蚀，形成大量的点蚀坑。

### 2.4 讨论

2219 铝合金 FSW 接头的腐蚀以点蚀为起源，第二相粒子边缘的铝基体作阳极优先发生溶解，对应的阳极反应为：



电位较高的第二相粒子作阴极，EXCO 溶液中阴极去

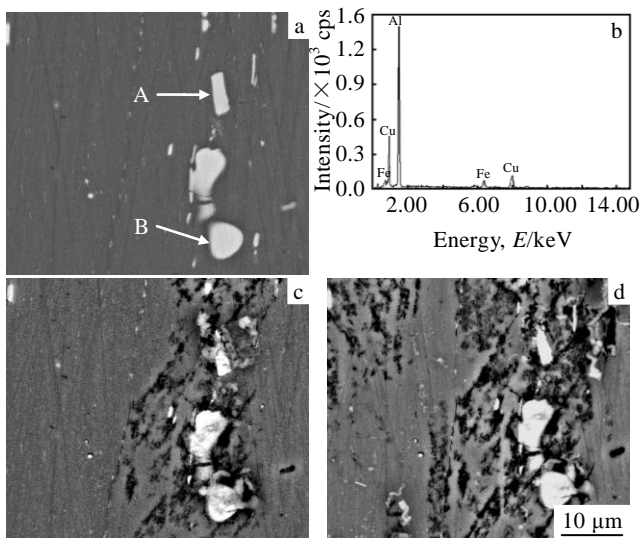


图 5 母材区第二相粒子的腐蚀行为

Fig.5 Corrosion behavior of second phase in BM: (a) before immersion, (b) EDS spectrum of particle A, (c) after immersion for 1 h and (d) after immersion for 2 h

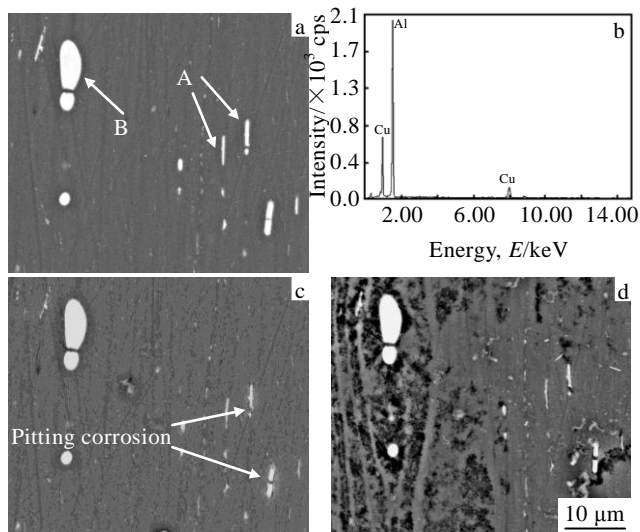


图 6 热影响区第二相粒子的腐蚀行为

Fig.6 Corrosion behavior of second phase in HAZ: (a) before immersion, (b) EDS spectrum of particle B, (c) after immersion for 1 h and (d) after immersion for 2 h

极化反应为析氢反应:



随着腐蚀时间的延长, 铝基体与腐蚀介质不断进行反应, 腐蚀产物不断增多并发生聚集与脱落。由于搅拌摩擦焊接过程中焊缝区域材料经历大的塑性变形和再结晶, 同时在搅拌针的作用下打碎的第二相均匀弥散地分布在铝基体中, 使得焊缝组织成分均匀化。

组织成分的均匀化降低焊缝形成腐蚀微电池的倾向, 电位正向移动, 焊缝耐蚀性增强<sup>[5]</sup>。

铝合金剥落腐蚀敏感性与晶粒长宽比密切相关<sup>[14]</sup>。当晶间腐蚀在具有层状结构的组织中进行时, 不溶性腐蚀产物的体积发生膨胀, 从而产生“楔入效应”, 撑起上面没有腐蚀的金属, 发生剥落腐蚀<sup>[15]</sup>。2219 铝合金母材组织呈板条状, 沿轧制方向分布。焊核区在焊接过程中受到搅拌针强烈的机械搅拌作用, 由原母材的板条状组织转变为细小的等轴晶组织, 且腐蚀产物较少, 因此降低了剥落腐蚀敏感性。

### 3 结 论

1) 2219 铝合金 FSW 焊缝与母材相比, 腐蚀电位正向移动, 腐蚀速率减小。

2) 焊缝的剥落腐蚀敏感性小于母材, 浸泡 24 h 后焊缝发生点蚀和晶间腐蚀, 母材发生严重的剥落腐蚀。

3) 腐蚀从局部点蚀开始, 起源于第二相与其边缘的铝基体, 第二相粒子作阴极。原位腐蚀 2 h 后焊核与热机影响区发生轻微的晶间腐蚀, 热影响区与母材发生严重的点蚀, 母材区腐蚀产物发生脱落。均匀分布的第二相粒子与细小的等轴晶组织是焊核区剥落腐蚀敏感性降低的主要原因。

### 参考文献 References

[1] Wang Yarong(王亚荣), Teng Wenhua(滕文华), Yu Yang(余洋) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(12): 3307

[2] Xiao Daihong(肖代红), Chen Kanghua(陈康华), Luo Weihong(罗伟红). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(3): 494

[3] Lin Li(林莉), Zheng Ziqiao(郑子樵), Li Jinfen(李劲风). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(6): 1004

[4] Wang Xijing(王希靖), Sun Guiping(孙桂苹), Zhang Jie(张杰) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2009, 19(3): 484

[5] Wang Kuaishe(王快社), Wang Wen(王文), Guo Wei(郭韡) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(4): 747

[6] Wang Kuaishe(王快社), Shen Yang(沈洋), Wang Xunhong(王训宏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(10): 1677

[7] Emilie B, Angeline P Q, Monique P *et al. Corrosion Science*[J], 2011, 53(9): 3026

[8] Lu Liang(鲁亮), Xue Wenbin(薛文斌), Jin Xiaoyue(金小越)

- et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(9): 1597
- [9] Srinivasan P B, Arora K S, Dietzel W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 492(1-2): 631
- [10] Padovani C, Davenport A J, Connolly B J *et al. Corrosion Science*[J], 2011, 53(12): 3956
- [11] Kang J, Fu R D, Luan G H *et al. Corrosion Science*[J], 2010, 52(2): 620
- [12] Xu W F, Liu J H, Zhu H Q. *Electrochemical Acta*[J], 2010, 55(8): 2918
- [13] Jariyaboon M, Davenport A J, Ambat R *et al. Corrosion Science*[J], 2007, 49(2): 877
- [14] Robinson M J, Jackson N C. *Corrosion Science*[J], 1999, 41(5): 1013
- [15] Conde A, Damborenea J D. *Corrosion Science*[J], 2000, 42(8): 1363

## Exfoliation Corrosion Mechanism of Friction Stir Welded 2219 Aluminum Alloy

Zhang Hua, Sun Datong, Zhang He, Ma Fangfang, Huang Jihua  
(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The corrosion behavior and mechanism of friction stir weld (FSW) joint of 2219 aluminum alloy was investigated by *in-situ* corrosion test, static mass loss test and immersion test. The results show that the corrosion rate of the weld is less than that of the parent material and the corrosion resistance of the weld improves greatly. The local pitting corrosion initially originates in dissolving of the adjacent matrix around the second phases and the second phase particles act as cathode. The intergranular corrosion happens in the weld nugget zone (WNZ) and thermo-mechanically affected zone (TMAZ) after *in-situ* corrosion test for 2 h and pitting corrosion occurs in base materials. The homogeneous second phase particles and fine equiaxed grains in the WNZ are the main reasons for the high resistance of exfoliation corrosion.

**Key words:** 2219 aluminum alloy; friction stir weld; exfoliation corrosion; intergranular corrosion; *in-situ* corrosion

---

Corresponding author: Zhang Hua, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62334859, E-mail: zhhwhq@163.com