

AZ31B 镁合金 TIG/MIG 焊焊接接头的腐蚀研究

白妮, 蔡啸涛, 汪晓勇, 朱海洋

(江苏科技大学 冶金与材料工程学院, 江苏 张家港 215600)

摘 要 对 AZ31B 镁合金的 TIG 焊和 MIG 焊接头进行酸洗的腐蚀研究, 分析腐蚀后接头各区域的表面状况及腐蚀原因, 利用金相图和 XRD 对 TIG 焊和 MIG 焊接头的腐蚀差异进行探讨。结果表明: 较大电流焊接的接头经酸洗处理后, 表面较为平整且均匀, 腐蚀产物相对较少, 晶界具有一定连续性; 晶粒细小、晶界处分布大量析出相, 导致焊接接头腐蚀严重, 是 MIG 焊与 TIG 焊接头酸洗腐蚀差异的主要原因。

关键词 AZ31B 镁合金; 焊接接头; TIG 焊; MIG 焊; 酸洗腐蚀

中图分类号 TG146.2*2

文献标志码 A

文章编号 1004-244X(2019)04-0092-05

DOI: 10.14024/j.cnki.1004-244x.20190409.003

Corrosion performance of AZ31B magnesium alloy joints welded by TIG welding and MIG welding

BAI Ni, CAI Xiaotao, WANG Xiaoyong, ZHU Haiyang

(School of Metallurgy and Materials Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, China)

Abstract In this paper, the corrosion properties in acid pickling solution were studied for the joints of AZ31B magnesium alloy welded by TIG welding and MIG welding, respectively, and the surface feature and the cause of corrosion were analyzed for each part of the joints, then the corrosion difference between the joints welded by TIG welding and MIG welding were simply discussed based on metallographic examination and XRD method. The results show that the surface of the joint welded under the condition of larger current is relatively smooth and uniform, with less the corrosion products, and the grain boundary still maintained a certain continuity. Fine grain size and large amount of precipitated phase distributed at the grain boundary would lead to severe corrosion of the welded joint, which is the main reason for the corrosion difference between the MIG welding and the TIG welding joints treated by acid pickling solution.

Keywords AZ31B magnesium alloy; welding joints; TIG welding; MIG welding; acid pickling corrosion

AZ31B 镁合金因密度低、比强度和比刚度高、减震性好及切削加工性能优良等特点, 成为目前工业应用最普遍的变形镁合金, 在航空航天、交通和电子等领域有广阔的应用前景^[1-2]。熔化极惰性气体保护焊(MIG 焊)和非熔化极惰性气体钨极保护焊(TIG 焊)是镁合金较常用的焊接方法^[3-4]。

镁合金的标准电极电位极低, 易受电化学腐蚀^[5]。在焊接过程中, 焊接工艺及热输入易使镁合金焊接接头的显微组织发生改变, 接头各区域呈现不同于本体材料的腐蚀特征, 耐蚀性进一步下降^[6-7]。如 Pradeep Kumar Reddy 等^[8]研究搅拌摩擦焊焊接的 AZ31 镁合金接头的耐蚀性。结果表明, 焊接过程产生较多热量造成接头晶粒生长, 对质量分数为 3.5%NaCl 溶液浸泡的试样进行拉伸试验, 接头抗断裂性能弱于母材。化学镀是改善镁合金耐蚀性的主要方法之一^[5,9-12]。邢健等^[10]采用化学镀法在 AZ31B 点焊接头形成 Ni-P 镀层,

接头耐蚀性显著提高。获得良好化学镀层的关键是镀层与基体间结合力较强, 但受均匀度、粗糙度及杂相等各镁合金表面状况影响, 化学镀前对镁合金表面进行酸洗处理, 既可消除表面的金属氧化物、油污或者乳化液, 又有助于产生新鲜表面膜层或活性位点促进后续活化分子或镀层分子与基体的相互作用, 提高镀层与基体的结合力^[11-16]。Heshmati 等^[11]分别以草酸和马来酸处理 AM60B 镁合金表面, 获得有裂纹的马来酸盐或草酸盐转化膜, 镀液中镍离子与裂纹处裸露出的基体钠原子反应形成镍核, 加强基体与镀镍层间的互锁。显然, 焊接方法、焊接参数及焊接接头的酸洗处理对镁合金表面产生极大影响。为此, 作者采用课题组前期对镁合金酸洗活化前处理及化学镀镍研究中确定的酸洗液作为腐蚀液, 研究分别经 TIG 焊和 MIG 焊后 AZ31B 镁合金焊接接头的腐蚀行为。本研究对探索镁合金焊接接头在酸洗液下的腐蚀特征、焊接

收稿日期: 2018-12-05; 修回日期: 2019-04-08

基金项目: 江苏省高等学校自然科学研究项目(17KDJ460003)

作者简介: 白妮, 女, 博士, 讲师; 研究方向为金属材料腐蚀及防护。E-mail: bnbaini@sina.com。

通信作者: 汪晓勇, 男, 博士, 讲师; 研究方向为先进材料连接。E-mail: psdq625@126.com。

方法和焊接参数对接头腐蚀性能的影响,对形成镁合金焊接接头实用化防护技术,具有现实意义。

1 试验方法

母材是厚度为 3 mm 的 AZ31B 镁合金板材,填充材料为 1.6 mm 的镁合金焊丝,组成见表 1。焊前将镁合金板加工成 45° 对称“V”型坡口,并对坡口面打磨。用 AVP-360TIG 和 DP-400MIG 焊接机进行焊接操作。TIG 焊主要参数:电源为 AC,焊接速度为 24 m/h,电流为 60/50 A,冷却方式为水冷,保护气体为氩气。MIG 焊主要参数:电源为 DC,焊接速度为 24 m/h,电流为 60/50 A,电压为 16.6 V,保护气体为氩气。

表 1 镁合金焊丝组成
Table 1 Composition of magnesium alloy wires

成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
Al	3.310	Cu	0.005
Zn	0.730	Fe	0.003
Mn	0.350	Ni	0.001
Si	0.005	Mg	Bal

用含氟离子的酸洗液对焊接接头各区域进行腐蚀处理。配制浓度分别为 100、60、300 mL/L 的磷酸、硝酸及氢氟酸溶液,按 1:1:1 比混合。对切割成 10 mm×10 mm 的接头各区域除油、碱洗、水洗、吹干,放入上述腐蚀液浸泡 40 s 取出,大量清水冲洗并吹干。

用北京普瑞赛思蔡司显微镜(AxioScope.A1)进行腐蚀前后接头各区域分析。用日本理学 Ultima IV 组合型多功能水平 X 射线衍射仪对样品进行物相分析。

2 结果与讨论

2.1 酸洗前后 TIG 焊接头的显微组织

镁合金在化学镀前先进行酸洗处理,即通过对基体表面腐蚀,露出新鲜表面或活性位点,以便与后续活化分子或镀层分子相互作用或化学反应增强保护层与基体的结合力。因而酸洗处理时,接头既受一定的腐蚀,又不能腐蚀过度,同时保证表面均匀,且不能有太多腐蚀产物或杂相存在影响后续活化或镀层的平整度。

焊接电流为 60 A 的 TIG 焊接头酸洗前后的显微组织,如图 1、2 所示。由图 1 可见,镁合金 TIG 焊接头的显微组织具有显著熔化焊特征,在热影响区和焊缝间存在明显的熔合区(图 1a)。焊缝金属主要为 α-Mg 等轴晶,平均晶粒尺寸为 (50~75) μm (图 1b);靠近熔合区的热影响区晶粒相比母材有粗化趋势(图 1c、d)。由图 2 可知,焊接各区域腐蚀形貌差异较大。焊缝区和熔合区腐蚀较深,晶粒表面有腐蚀小坑,晶界变宽,

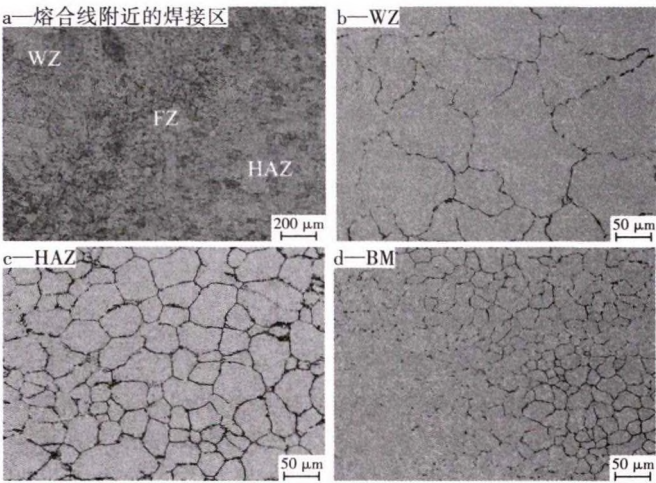


图 1 焊接电流为 60 A 时 TIG 焊接头的显微组织
Fig.1 Microstructures of joints welded by 60A TIG welding

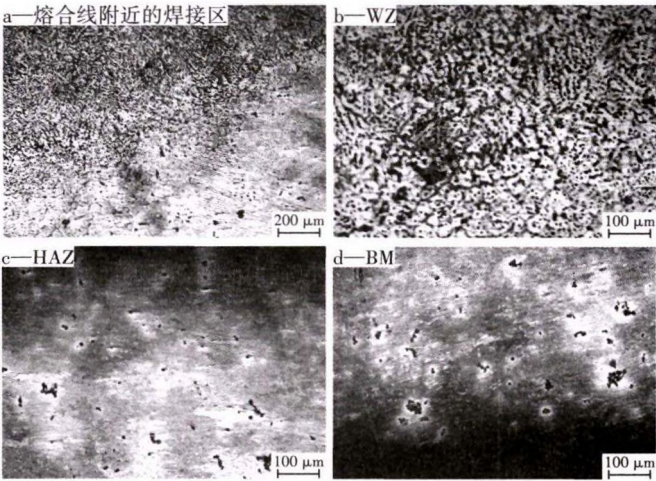


图 2 焊接电流为 60 A 时 TIG 焊接头腐蚀后的显微组织
Fig.2 Microstructures of joints welded by 60 A TIG welding after corrosion

但连续性仍然较好(图 2a、b)。热影响区较平整,腐蚀相对较浅(图 2c),与镁合金母材相比(图 2d),腐蚀浅坑的数量和腐蚀产物也相对较少。上述各区域的腐蚀差异可能是因为 TIG 焊接是快速加热再冷却的过程,焊接熔池的凝固在非平衡状态下完成,因此于晶界处易形成 β-Mg₁₇Al₁₂ 相与 α-Mg 相的“离异共晶”组织,而晶内细小粒状 β-Mg₁₇Al₁₂ 相也易从 α-Mg 固溶体中析出。相对 α-Mg 相,β-Mg₁₇Al₁₂ 相电极电位较正,且化学惰性较大,可与 α-Mg 相构成电偶对,在酸洗后发生电偶腐蚀造成晶界宽化;晶粒表面的 β-Mg₁₇Al₁₂ 相与基体发生电化学反应后,出现基体局部溶解,故而在晶粒表面形成大小不一的腐蚀浅坑,β-Mg₁₇Al₁₂ 相也因与该处基体的相互作用减弱随之脱落。热影响区 β-Mg₁₇Al₁₂ 相较少,以致其耐蚀性相对更强^[17]。

焊接电流为 50 A 的 TIG 焊接头酸洗前后的显微组织,如图 3、4 所示。同样接头各区域腐蚀程度明显不

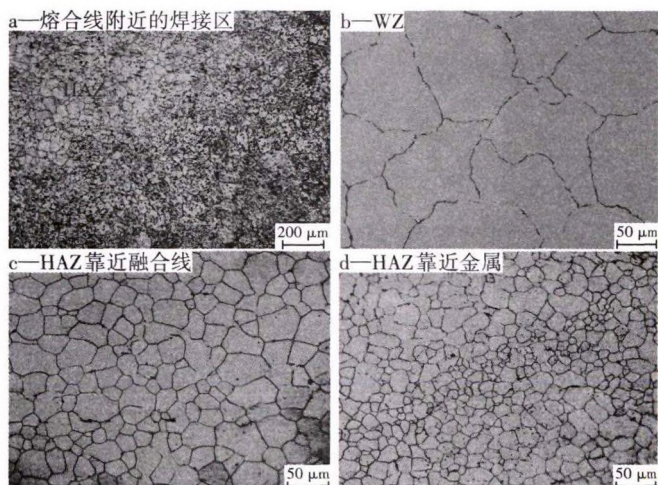


图3 焊接电流为50 A时TIG焊接头的显微组织

Fig.3 Microstructures of joints welded with 50 A TIG welding

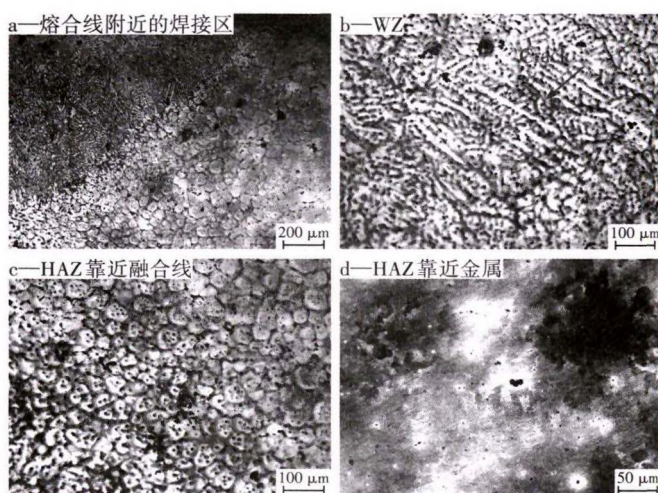


图4 焊接电流为50 A时TIG焊接头腐蚀后的显微组织

Fig.4 Microstructures of joints welded with 50 A TIG welding after corrosion

同,与焊接电流为60 A时相比,整体腐蚀加重(图4a)。腐蚀后的焊缝区除晶界变宽及晶粒表面有腐蚀小坑外,还出现少量微裂纹(图4b),这可能是因为基体被过度腐蚀所致^[16]。熔合区及靠近熔合区的热影响区在酸洗腐蚀条件下,晶粒和晶界也暴露出来,晶界被腐蚀成狭缝或更宽更深的沟槽,晶粒表面出现深浅不一的腐蚀小坑(图4c)。靠近母材区的热影响区,表面相对粗糙,且有较大腐蚀浅坑,腐蚀产物分布于基体表面(图4d)。

显然,对同样的TIG焊接过程,较低焊接电流下的焊接接头受酸洗腐蚀更严重。这是因为焊接电流决定焊接线能量,在焊接速度、电压一定下,随焊接电流的降低,焊接线能量减小。相对60 A焊接电流,50 A焊接电流的热输入量小,熔池冷却速度增加, α -Mg固溶体与液相间来不及扩散,使固-液前沿的Al含量明显增加,形成“离异共晶”组织,易于 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相析出。

更多 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 充当阴极,加速基体的腐蚀。因此,可以认为50 A焊接电流下的TIG焊接头很容易在后期基体进一步活化处理和镀层时发生晶粒脱落,降低与活化分子及镀层的结合力,表面较多的腐蚀产物也易产生保护膜层厚度不均和不平整等问题。

2.2 酸洗前后MIG焊接头的显微组织

焊接电流为60 A时MIG焊接头酸洗前后的显微组织,如图5、6所示。由图5可见,镁合金MIG焊接头的显微组织有显著的熔化焊特征,焊缝晶粒较TIG焊缝减小,平均尺寸为(40~55) μm (图5d)。酸洗对MIG焊各区域腐蚀影响明显不同(图6a)。腐蚀后热影响区表面凹凸不平,有较大而浅的腐蚀坑,且表面有较多腐蚀产物(图6b)。母材区局部与热影响区相似,表面起伏不平整,腐蚀产物附于表面(图6c)。另外,母材(AZ31B镁合金轧制板)耐蚀区(白亮)在垂直轧制方向明显伸长,热影响区发生回复、再结晶,耐蚀区无

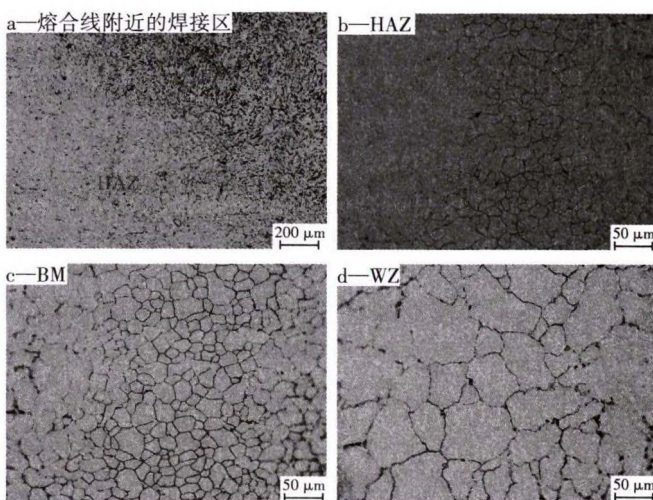


图5 焊接电流为60 A时MIG焊接接头的显微组织

Fig.5 Microstructures of joints welded by 60 A MIG welding

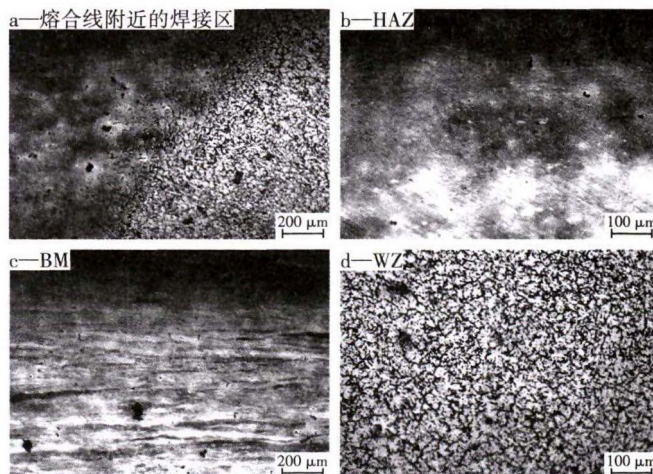


图6 焊接电流为60 A时MIG焊接头腐蚀后的显微组织

Fig.6 Microstructures of joints welded by 60 A MIG welding after corrosion

明显特征。与母材和热影响区相比,焊缝区腐蚀较严重,除电偶腐蚀外,还呈均匀腐蚀趋势,这可能与 MIG 焊焊接过程中焊缝晶粒显著细化及 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相大量析出有关,即一方面晶粒细小意味着更多的晶界、更多的成分不均匀区域,加速电偶腐蚀速率,晶界变宽变深;另一方面, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相量大且密集分布于焊缝区晶界或表面,众多阴极和阳极造成焊缝区发生均匀腐蚀^[18]。

当 MIG 焊电流为 50 A 时,接头各区域腐蚀前后组织及形貌,如图 7、8 所示。可以看出,热影响区腐蚀严重,表面不平整,有较多且大的腐蚀坑及较多腐蚀产物(图 8a、b)。母材区腐蚀状况与热影响区比较相近,腐蚀产物和 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相弥散分布于基体表面(图 8c)。相较焊接电流 60 A 的 MIG 焊接头,这两个区域腐蚀更严重。焊缝区腐蚀状况与 60 A 时接头的焊缝区相似,但晶粒略细小,晶界更宽更深(图 8d),这与焊接热输

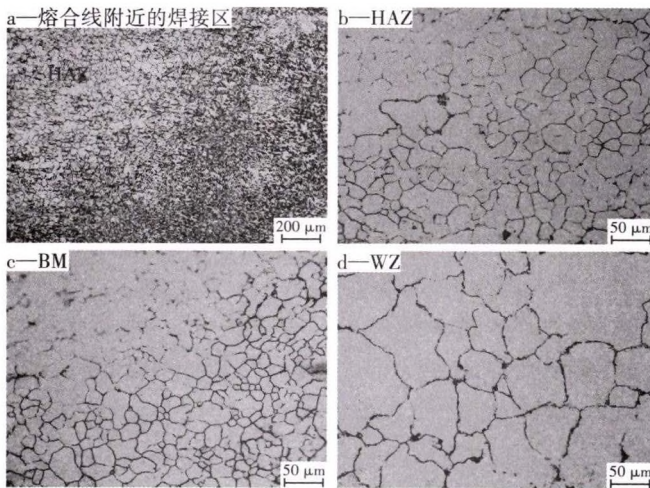


图7 焊接电流为 50 A 时 MIG 焊接头的显微组织

Fig.7 Microstructures of joints welded by 50 A MIG welding

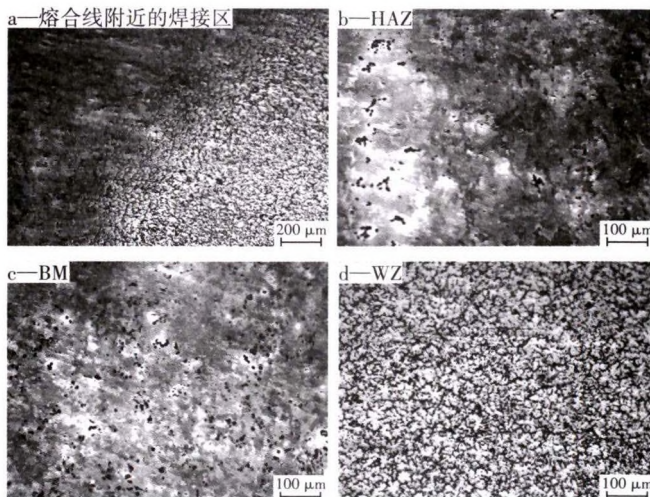


图8 焊接电流为 50 A 时 MIG 焊接头腐蚀后的显微组织

Fig.8 Microstructures of joints welded by 50 A MIG welding after corrosion

入降低、冷却速度加快引起的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相析出增加有关。

比较上述两个电流下 MIG 焊接头各区域表面状况可知,低电流下的焊接接头腐蚀较深,腐蚀产物和析出相较多。从腐蚀深度、均匀度、腐蚀产物和析出相几方面综合比较,较大电流 MIG 焊接头酸洗前处理后后续活化或镀层防护更有利。

2.3 TIG/MIG 焊两种接头酸洗差异原因

比较图 1 与图 5 可知,相同电流条件下(60 A),TIG 焊和 MIG 焊接头的腐蚀形貌存在明显差异,较大电流 TIG 焊接头经酸洗后,更有利于后期基体与活化分子及镀层的结合,从而形成更佳防护膜层。为进一步理解这种差异产生机理,对腐蚀较深的 60 A 电流 MIG 焊和 TIG 焊缝区腐蚀前的显微组织进行比较,并利用 XRD 对物相分析。

比较两种焊接工艺下的焊缝区显微组织可知(图 1b 和图 5d),TIG 焊接头焊缝区晶粒尺寸为(50~75) μm ,MIG 焊为(40~55) μm 。罗检等^[19]发现,在相同试验条件下,细晶粒的腐蚀速率往往大于粗晶粒,这可能是由于前者具有更多相同的显微组织,存在大量的晶界,而晶界处的原子为非规则排列,导致在晶界处发生较多腐蚀,使其耐腐蚀性能下降。与试验结果一致,即相对 TIG 焊,细晶粒的 MIG 焊接头因电偶腐蚀有更多晶界宽化现象。

另外,XRD 结果表明,MIG 焊接头焊缝区除与 TIG 焊在 32.5° 、 34.6° 和 36.7° 处有 $\alpha\text{-Mg}$ 相特征衍射峰外(图 9,JCPDS 卡 35-0821),还出现 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的特征峰,尽管在 TIG 焊缝区也可看到 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相,但 XRD 未检测到,说明 MIG 焊样品中含有大于 XRD 检测限的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相,即其量大于 TIG 焊的焊缝区。这主要与两种焊接方法的热效率 η 有关。MIG 焊过程 η 为 0.7,TIG 焊过程 η 为 0.6,使同样焊接条件下,MIG 焊热输入更大,焊接过程 Mg 的烧损更严重,Al 相对含量增

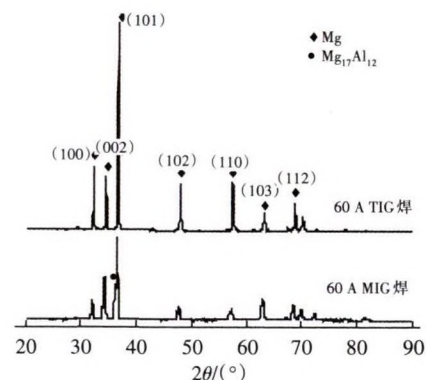


图9 TIG 焊与 MIG 焊接头 XRD 图

Fig.9 XRD of joints welded by TIG welding and MIG welding

加, β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相更易析出。还可看到, MIG焊焊缝区的XRD半峰宽大于TIG焊, 说明MIG焊晶粒相对细小, 与二者的显微组织图一致。显然, 晶粒尺寸以及 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的大量存在是造成MIG焊与TIG焊接头酸洗差异的主要原因, 即晶粒越细小, 析出相越多、在晶界处分布越多, 焊接接头腐蚀越严重。

3 结论

1) 在TIG焊和MIG焊焊接方式及试验酸洗条件下, 焊接接头都表现为焊缝区的腐蚀重于热影响区和母材区; 热影响区的耐蚀性和表面状况受焊接工艺的影响较大。

2) 对焊接接头的酸洗腐蚀需综合焊缝区、热影响区和母材区的腐蚀特征评定: 在两个焊接过程下, 较大焊接电流所得接头经酸洗处理, 主要表现为电偶腐蚀和均匀腐蚀, 表面较平整且均匀, 晶界保持一定的连续性; 结合腐蚀程度、腐蚀产物及表面平整度等几个因素, 可认为相对于MIG焊, 较大电流TIG焊焊接接头经酸洗后, 有望在后期与活化分子及镀层间形成较好结合。

3) 晶粒尺寸以及 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的大量存在是MIG焊与TIG焊接头酸洗腐蚀差异的主要原因: 晶粒细小, 耐蚀性差; 晶界处分布的 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相越多, 耐蚀性越差。

4 参考文献

- [1] 曾荣昌, 柯伟, 徐永波, 等. Mg合金的最新发展及应用前景[J]. 金属学报, 2001, 37(7): 673-685.
- [2] REN Lingbao, FAN Lingling, ZHOU Mingyang, et al. Magnesium application in railway rolling stocks: A new challenge and opportunity for lightweighting[J]. International Journal of Lightweight Materials and Manufacture, 2018, 1(2): 81-88.
- [3] NAKATA Kazuhiro. Weldability of magnesium alloys[J]. Journal of Light Metal Welding & Construction, 2001, 39(12): 26-35.
- [4] DONG Honggang, LIAO Chuanqing, YANG Liqun. Microstructure and mechanical properties of AZ31B magnesium alloy gas metal arc weld[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2012, 22(6): 1336-1341.
- [5] ESMAILY M, SVENSSON J E, FAJARDO S, et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion[J]. Progress in Materials Science, 2017, 89: 92-193.
- [6] 崔建红, 吴志生, 弓晓园. 镁合金焊接接头耐腐蚀性能研究现状[J]. 铝加工, 2014(3): 45-48.
- [7] DHANAPAL A, BOOPATHY R S, BALASUBRAMANIAN V. Influence of pH value, chloride ion concentration and immersion time on corrosion rate of friction stir welded AZ61A magnesium alloy weldments[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 523: 49-60.
- [8] PRADEEP KUMAR REDDY G, RATNA SUNIL R B, BALAKRISHNA B. Joining of AZ31 Mg alloy sheets by friction stir welding and investigating corrosion initiated failure[J]. Materials Today: Proceedings, 2017, 4(6): 6712-6717.
- [9] 官宁, 卜红梅, 任祥龙, 等. 镁合金表面转化膜预处理工艺的研究进展[J]. 材料导报, 2018(S2): 315-321.
- [10] 邢健, 程艳艳. AZ31B镁合金点焊焊接接头化学镀镍磷研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2015, 38(6): 58-60.
- [11] HESHMATI M, SEIFZADEH D, SHOGHI P, et al. Duplex Ni-Zn-Cu-P/Ni-P electroless coating on magnesium alloy via maleic acid pretreatment[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 328: 20-29.
- [12] SEIFZADEH D, KAZEMI MOHSENABADI H, RAJABALIZADEH Z. Electroless Ni-P plating on magnesium alloy by innovative, simple and non-toxic oxalate pretreatment and its corrosion protection[J]. RSC Advances, 2016(6): 97241-97252.
- [13] 胡荣, 陈英敏. 预处理对AZ91D镁合金化学镀镍的影响[J]. 电镀与精饰, 2017(10): 35-37.
- [14] XIANG Yanghui, HU Wenbin, LIU Xinkuan, et al. A study on surface state during the pretreatment of electroless nickel plating on magnesium alloys[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2001, 79(1): 27-29.
- [15] 刘伟, 常立民, 孙小. 镁合金一步酸洗活化前处理工艺[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(6): 518-522.
- [16] 秦铁男, 马立群, 贺忠臣, 等. AZ31变形镁合金化学镀前无铬酸洗工艺研究[J]. 电镀与环保, 2011, 31(6): 19-22.
- [17] BEN-HAMU G, ELIEZER D, CROSS C E, et al. The relation between microstructure and corrosion behavior of GTA welded AZ31B magnesium sheet[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 452/453: 210-218.
- [18] 白力静, 张华, 袁颖, 等. β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相含量对AZ91镁合金腐蚀行为的影响[J]. 西安理工大学学报, 2011, 27(1): 31-35.
- [19] 罗检, 张勇, 钟庆东, 等. 晶粒度对一些常用金属耐腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(4): 349-352.