

# 镁合金表面高转速搅拌摩擦加工区的微观组织和耐腐蚀性能

刘奋军<sup>1,2</sup>, 张媛媛<sup>3</sup>, 刘建勃<sup>1,2</sup>, 姬妍<sup>1,2</sup>

(1.榆林学院 能源工程学院, 陕西 榆林 719000; 2.榆林市金属基复合材料与再制造技术重点实验室, 陕西 榆林 719000; 3.中国石油宝鸡石油机械有限责任公司, 陕西 宝鸡 721000)

**摘要:** 目的 采用高转速搅拌摩擦加工技术在 AZ31B 镁合金表面制备一层组织结构均匀化和致密化的加工层, 改善镁合金表面的耐腐蚀性能。**方法** 采用高转速搅拌摩擦加工技术对 AZ31B 镁合金表面进行单道次加工, 并利用 XRD、OM、EBSD、TEM 和 SEM 分析不同转速下加工区的相组成、晶粒形貌、织构特征、二次相分布和表面腐蚀形貌, 利用无纸记录仪和电化学工作站分别测试加工区的热循环曲线和表面耐腐蚀性能。**结果** 经高转速搅拌摩擦加工之后, 在 AZ31B 镁合金表面制备了宏观成形美观且微观组织结构明显细化、均匀化和致密化的加工区。加工区相组成与基材一致, 均由  $\alpha$ -Mg 和  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 组成。加工区平均晶粒尺寸较基材明显细化, 织构强度明显增大。随着转速的增大, 加工区平均晶粒尺寸逐渐粗化, 织构强度逐渐减弱,  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 相分布更加均匀弥散。加工区耐腐蚀性能较基材明显提升, 自腐蚀电位由基材的 -1.49 V 增至 -1.28 V, 自腐蚀电流由基材的  $2.08 \times 10^{-4}$  A 减小至  $9.51 \times 10^{-5}$  A。在转速为 3000 r/min 和加工速度为 100 mm/min 的工艺条件下, 加工区展现出较佳的耐腐蚀性能。**结论** 高转速搅拌摩擦加工可显著细化晶粒, 均匀化和弥散化析出相分布, 有效改善镁合金表面耐腐蚀性能。

**关键词:** 高转速; 搅拌摩擦加工; 镁合金; 微观组织; 相组成; 耐腐蚀性能

**中图分类号:** TG146.2    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-3660(2021)03-0330-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.03.036

## Microstructure and Corrosion Resistance of High Rotating Speed Friction Stir Processed Zone on Magnesium Alloy

LIU Fen-jun<sup>1,2</sup>, ZHANG Yuan-yuan<sup>3</sup>, LIU Jian-bo<sup>1,2</sup>, JI Yan<sup>1,2</sup>

(1.College of Energy Engineering, Yulin University, Yulin 719000, China; 2.Yulin Key Laboratory of Metal Matrix Composites and Remanufacturing Technology, Yulin 719000, China; 3.CNPC Baoji Oilfield Machinery Co., Ltd, Baoji 721000, China)

收稿日期: 2020-04-24; 修订日期: 2020-07-17

Received: 2020-04-24; Revised: 2020-07-17

基金项目: 国家自然科学基金(51861034, 51601167); 陕西省科技厅一般工业项目(2020GY-262); 榆林市科技局产学研项目(2019-86-1, CXY-2020-006-01); 榆林学院高层次人才项目(20GK06)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (51861034, 51601167), General Industrial Projects of Shaanxi Science and Technology Department (2020GY-262), Production, Learning and Research Project of Yulin Science and Technology Bureau (2019-86-1, CXY-2020-006-01), High-level Talent Project of Yulin University (20GK06)

作者简介: 刘奋军(1982—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为镁合金表面改性。邮箱: lfjxcmg@126.com

**Biography:** LIU Fen-jun (1982—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: magnesium alloy surface modification. E-mail: lfjxcmg@126.com

引文格式: 刘奋军, 张媛媛, 刘建勃, 等. 镁合金表面高转速搅拌摩擦加工区的微观组织和耐腐蚀性能[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 330-337.

LIU Fen-jun, ZHANG Yuan-yuan, LIU Jian-bo, et al. Microstructure and corrosion resistance of high rotating speed friction stir processed zone on magnesium alloy[J]. Surface technology, 2021, 50(3): 330-337.

**ABSTRACT:** The paper describes a work that aims to prepare a layer with homogenized and densified fine-grained structure on magnesium alloy by using high rotating friction stir processing for enhancing corrosion resistance. The phase compositions, grain morphologies, texture, precipitates distributions, and corrosion morphologies of the processed zone are proceessted in detail by using XRD, OM, EBSD, TEM, and SEM. In addition, the thermal cycling curves, potentiodynamic polarization curves and Nyquist spectra of the processed zone are ascertained by using the K-type thermocouples and a triple-electrode electrochemical workstation respectively. A sound processed zone is prepared by using the single-pass high rotating speed friction stir processing. The as-received AZ31B magnesium alloy and the processed zone are composed of equiaxed grains  $\alpha$ -Mg and needle-like  $\beta$ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  phases. The surface appearances of the processed zones are glossy and flat. Compared with the as-received AZ31B magnesium alloy, in addition to the obvious texture, the mean grain size in the processed zone is significantly refined, and the distributions of the  $\beta$ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  phases were more uniform and dispersed. In addition to the weakening of the texture, the mean grain size and the number of the  $\beta$ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  phases are gradually increased as the rotating speed increased due to the sufficient heat input. The peak temperature in the processed zone is increased with the increase of the rotating speed. High rotating friction stir processing obviously enhances the corrosion resistance of the AZ31 magnesium alloy due to the formation of fined grain size, and homogenized and diffused distribution of  $\beta$ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  phases. The processed zone produced at the rotating speed of 3000 r/min exhibits outstanding corrosion resistance. The corrosion potential of the processed zone increased from -1.49 V to -1.28 V, and the corrosion current reduced from  $2.08 \times 10^{-4}$  A to  $9.51 \times 10^{-5}$  A compared to those of the as-received AZ31 magnesium alloy. High rotating speed friction stir processing is proven to be the optimal path to enhance the corrosion resistance of the AZ31B magnesium alloy by effectively changing the microstructure characteristic.

**KEY WORDS:** high rotating speed; friction stir processing; magnesium alloy; microstructure; phase composition; corrosion resistance

镁及其合金因密度小、电磁屏蔽性好和减震吸能佳等特征，被广泛应用于轨道交通、汽车、航空航天设备、电子元器件壳体和医疗器械等行业领域<sup>[1-3]</sup>。然而，镁合金的电负性强，化学活性高，其表面极易在潮湿的环境下发生氧化而形成一层疏松多孔的氧化膜。在碱性或中性环境下，氧化膜对镁合金基体具有一定的耐腐蚀保护作用<sup>[4]</sup>，但是在含有氯离子的潮湿空气中，氧化膜很快就被破坏而形成氯化钠，而氯化钠对镁合金基体没有保护作用，基体材料会继续腐蚀<sup>[5-6]</sup>。较差的腐蚀性能严重制约了镁合金作为结构材料的应用领域<sup>[7]</sup>。

搅拌摩擦加工 (Friction stir processing, FSP) 技术利用搅拌头与被加工材料之间产生的摩擦热和塑性金属变形热共同作用，软化被加工区域金属材料，使其发生动态再结晶来细化晶粒<sup>[8-10]</sup>。此外，高速旋转的搅拌头自身就对被加工区域金属材料有破碎和挤压作用，使得加工区域的组织结构明显致密化和均匀化，进而实现金属材料表面性能改善<sup>[11-12]</sup>。搅拌摩擦加工技术已成功应用于镁合金表面改性<sup>[13]</sup>。俞良良等<sup>[14]</sup>采用单道次搅拌摩擦加工技术对 AZ31 镁合金板材进行加工发现，加工区平均晶粒尺寸随着转速的增加而增大。Shahnam 等<sup>[15]</sup>研究了不同转速和加工速度对 AZ31B-H24 镁合金搅拌摩擦加工微观组织结构的影响，研究结果表明，高转速和快加工速度均细化了加工区晶粒尺寸。Liu 等<sup>[16]</sup>研究了搅拌摩擦加工 Mg-9Li-1Zn 合金加工区微观组织和耐腐蚀性能，结果表明，经搅拌摩擦加工之后，平均晶粒尺寸明显细

化，耐腐蚀性能也因晶粒细化而明显提升。同样的现象在 AZ31 镁合金搅拌摩擦加工中也得到了验证，搅拌摩擦加工区耐腐蚀性能因晶粒细化而显著提升<sup>[17]</sup>。Liu 等<sup>[18]</sup>研究单道次搅拌摩擦加工铸态 AZ91 镁合金的耐腐蚀性能发现，经搅拌摩擦加工之后，AZ91 镁合金在 3.5% (质量分数) 的 NaCl 水溶液中的腐蚀速率明显下降，这主要归因于  $\beta$ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  相的分布和形态改变。综上所述，搅拌摩擦加工技术对于镁合金表面晶粒尺寸细化和改善耐腐蚀性能效果明显。然而，上述研究均基于常规转速 (转速一般小于 1500 r/min)，对于高转速搅拌摩擦加工对镁合金表面微观组织演变和耐腐蚀性能影响的研究鲜有报道。Liu 等<sup>[19]</sup>近期采用相同速度比的高转速搅拌摩擦加工对 AZ31 镁合金表面进行单道次加工，结果表明，高转速情况下， $\beta$ - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  相数量增多，分布更加均匀弥散，进而使得加工区耐腐蚀性能较基体有显著提高。

本文以 AZ31B 镁合金板材为研究对象，采用高转速搅拌摩擦加工技术对其表面进行单道次加工，研究了不同转速对搅拌摩擦加工区相组成、晶粒形貌、组织和二次相分布特征以及耐腐蚀性能的影响，揭示了微观组织演变对耐腐蚀性能的作用机制。

## 1 试验

使用型号为 FSW-TS-F08-DZ 的微型台式高速搅拌摩擦焊机对 10 mm 厚挤压态 AZ31B 镁合金板材表面进行单道次搅拌摩擦加工。加工方向为平行于板材

挤压成形方向。加工所用的搅拌头由均布的三螺旋线槽内凹面轴肩和圆台形搅拌针组成。轴肩直径为12 mm, 圆台形搅拌针顶部直径为3 mm, 根部直径为5 mm。搅拌头加工速度固定为100 mm/min, 转速分别为1000、2000、3000 r/min, 进行无倾角高转速加工。在板材加工区背部钻盲孔, 并预置K型铠装热电偶。采用日本大仓的VM-7000型无纸记录仪记录加工区热循环曲线, 采集频率为10/s。试样采用简记法, 如试样3000-100表示在转速为3000 r/min和加工速度为100 mm/min的工艺参数下搅拌摩擦加工制备的试样。

搅拌摩擦加工完成后, 用线切割设备分别沿垂直于加工方向的横截面截取微观组织观察试样, 沿平行于加工方向的水平面截取腐蚀测试试样。采用标准金相试样制备方法对OM和EBSD观察试样分别进行粗磨和精抛, 直至待观察表面呈镜面。然后用10% (体积分数) 的高氯酸酒精溶液(50 mL HClO<sub>4</sub>+450 mL C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)进行电解抛光, 电压为50 V, 温度为-30 ℃, 时间为15 s。对于TEM试样, 机械磨抛至40 μm左右, 冲压成直径为3 mm的圆薄片, 然后用5% (体积分数) 的高氯酸酒精溶液(50 mL HClO<sub>4</sub>+950 mL C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)进行电解双喷抛光。采用FEI TECANI-F30场发射TEM设备对加工区二次相分布和位错特征进行观察。采用TESCAN MIRA3 XMU型SEM设备进行腐蚀形貌观察。采用Bruker S8 TIGER X-射线衍射仪进行物相分析, 扫描角度为20°~80°。采用常规的三电极电化学测试系统进行耐腐蚀性能测试, 试样为工作电极, 铂电极为辅助电极, Ag/AgCl电极为参比电极。用AB胶密封试样, 只暴露出测试面, 面积为1 cm<sup>2</sup>。每个试样重复测试3次, 扫描速率恒定为0.5 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 搅拌摩擦加工区表面形貌

不同转速工艺下, AZ31B镁合金表面搅拌摩擦加工区宏观成形特征如图1所示。转速由1000 r/min增加至3000 r/min时, 在AZ31B镁合金表面均可制备出无“沟槽”和“孔洞”缺陷的加工区, 加工区表面成形美观, 加工弧纹逐渐变致密。这表明采用无倾角高速搅拌摩擦焊机对AZ31B镁合金表面进行单道次加工时, 无论采用常规转速1000 r/min, 还是高转速2000 r/min和3000 r/min, 均可在加工区域获得充足的热输入, 使得塑性金属充分流动而形成无缺陷加工区。Mironov等<sup>[20]</sup>在AZ31镁合金搅拌摩擦焊研究中发现, 转速由1000 r/min增加至3000 r/min时, 焊合区峰值温度由0.75T<sub>m</sub>增加至0.85T<sub>m</sub>(T<sub>m</sub>为AZ31B镁合金熔点)。峰值温度越高, 表明塑性金属软化程度越大, 流动性越好, 越有利于形成无缺陷接头。

Arbegast等<sup>[21]</sup>在搅拌摩擦焊接研究中发现, 充足的热输入可使得焊缝区塑性金属充分软化, 并随搅拌头形成平衡流动, 最终形成无缺陷焊接接头。本文中, 转速由1000 r/min增加至3000 r/min时, 加工区峰值温度由343 ℃增加至388 ℃, 如图2所示。这表明高转速工艺下, 塑性金属软化程度高, 流动性好, 有利于形成无缺陷加工区。加工区峰值温度(T)可表达为<sup>[22]</sup>:

$$T = K \left( \frac{\omega^2}{v \times 10^4} \right)^\alpha \times T_m \quad (1)$$

式中:  $\omega$ 为转速;  $v$ 为加工速度;  $\alpha$ 和 $K$ 是常数, 分别为0.04~0.06和0.65~0.75。根据公式(1)可知, 当其余工艺参数不改变时, 峰值温度随转速增加而增大。此外, 塑性金属软化越充分, 抵抗搅拌头挤压变形能力越弱, 周期性回填的相邻塑性金属面之间的间

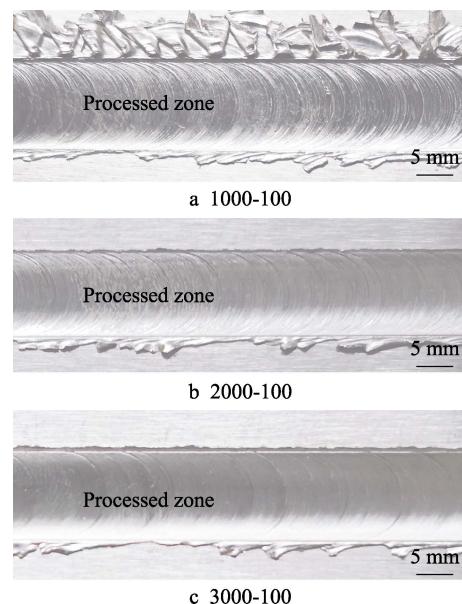


图1 不同转速搅拌摩擦加工区表面形貌  
Fig.1 Surface macroscopic features of the processed zone of (a) 1000-100, (b) 2000-100, and (c) 3000-100 samples prepared at different rotating speed

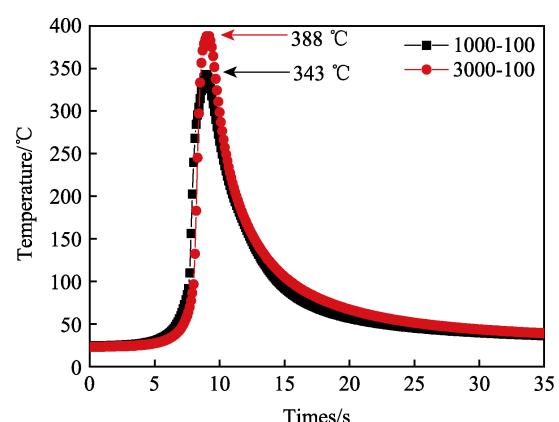


图2 不同转速下搅拌摩擦加工区热循环曲线  
Fig.2 The thermal cycling curve in the FSP zone obtained at different rotating speed

距就越小, 加工区表面就越光滑。相邻弧纹间距( $d$ )可表达为:

$$d = v / \omega \quad (2)$$

根据公式(2)可知, 固定加工速度, 增加转速, 弧纹间距逐渐减小。

## 2.2 搅拌摩擦加工区相组成

图 3 为 AZ31B 镁合金基材和高转速搅拌摩擦加工区的 XRD 图谱。AZ31B 基材和搅拌摩擦加工区均由  $\alpha$ -Mg 固溶体和  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 化合物相组成。基材经搅拌摩擦加工之后, 并未形成新的物相, 只是  $\alpha$ -Mg 固溶体的衍射峰强度减弱和  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 化合物相的衍射峰强度增大, 表明 AZ31B 镁合金经搅拌摩擦加工之后, 在加工区形成了更多的  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 化合物相。由于搅拌摩擦加工属于固相加工技术, 加工区域的峰值温度相对较低, 一般都处于固相线之下。根据热循环曲线测试结果(如图 2 所示)可知, 在转速为 3000 r/min 工艺条件下, 搅拌摩擦加工区域的最高峰值温度为 388 °C, 仍低于 Mg-Al 二元共晶温度 437 °C。这进一步表明搅拌摩擦加工区域处于固相状态, 加工区域不会发生熔化与凝固冶金现象, 只会发生动态再结晶和二次相的溶解与再析出。因此, AZ31B 镁合金经搅拌摩擦加工之后, 未形成新的物相, 而是改变了  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 化合物相的再析出和分布特征。

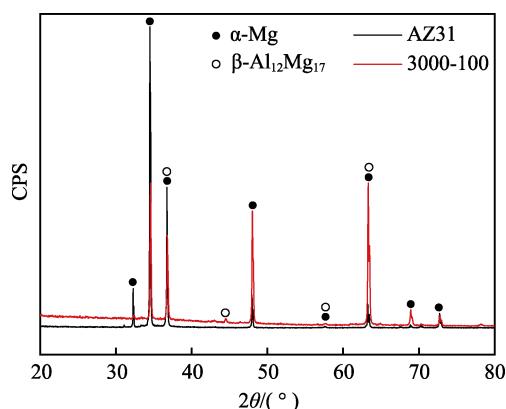


图 3 AZ31B 和搅拌摩擦加工区 XRD 图谱  
Fig.3 XRD pattern of the AZ31B substrate and FSP zone

## 2.3 搅拌摩擦加工区微观组织

AZ31B 镁合金基材和搅拌摩擦加工中心区晶粒形貌和组织特征如图 4 所示。AZ31B 基材和不同转速工艺下的搅拌摩擦加工中心区均由尺寸大小不等的等轴晶粒组成。基材经搅拌摩擦加工之后, 中心区平均晶粒尺寸(Average grain size, AS)明显细化, 由基材的平均晶粒尺寸 11.6 μm 细化为 1000 r/min 的 4.6 μm 和 3000 r/min 的 6.3 μm。加工中心区平均晶粒尺寸随着转速的增加而增大。此外, 由图 4 还可以看出, 基材中晶粒取向呈随机分布状态(见图 4a), 经搅拌摩擦加工之后, 在局部区域形成了一定的织构, 而且随着转速的增加, 织构特征变得明显, 如图 4b 和 c 所示。进一步分析基材和加工中心区的极图分布特征, 如图 5 所示, 发现基材经搅拌摩擦加工之后, 形成了一定的织构, 强度因子由基材的 9.34 增加至 1000 r/min 工艺下的 16.02 和 3000 r/min 工艺下的 13.68。基材和加工中心区强度因子较低, 且随着转速增加而减小。对加工区中心区域和紧邻轴肩边缘区域组织形貌进行观察发现, 紧邻轴肩边缘区域仍由等轴晶粒组成, 晶粒尺寸明显小于中心区域, 如图 6 所示。

AZ31B 镁合金基材和不同转速工艺下加工区析出相分布特征如图 7 所示。基材中  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 化合物相呈粗大的长条状或针状, 均匀分布性较差, 如图 7a 所示。基材经搅拌摩擦加工之后, 析出相尺寸明显减小, 数量明显增多。转速为 1000 r/min 工艺下,  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 化合物相呈短棒状和细长的针状, 且分布较基材更加弥散, 如图 7b 所示。当转速增加至 3000 r/min 时,  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 化合物相呈短棒状和短小的针状, 且分布较转速 1000 r/min 工艺下更加均匀化和弥散化, 如图 7c 所示。均匀化和弥散化分布的  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 化合物相更加有利于形成网络状分布特征。

AZ31B 镁合金板材在挤压成形过程中发生了动态回复与再结晶, 从而形成等轴晶粒。然而由于在挤压过程中沿板材厚度方向经历的热循环存在差异, 导致最终晶粒大小和  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 化合物相析出与长大存在差异, 最终在基材上形成了大小不等的等轴晶粒和长度与宽度不同的棒状或针状几何形态分布的析

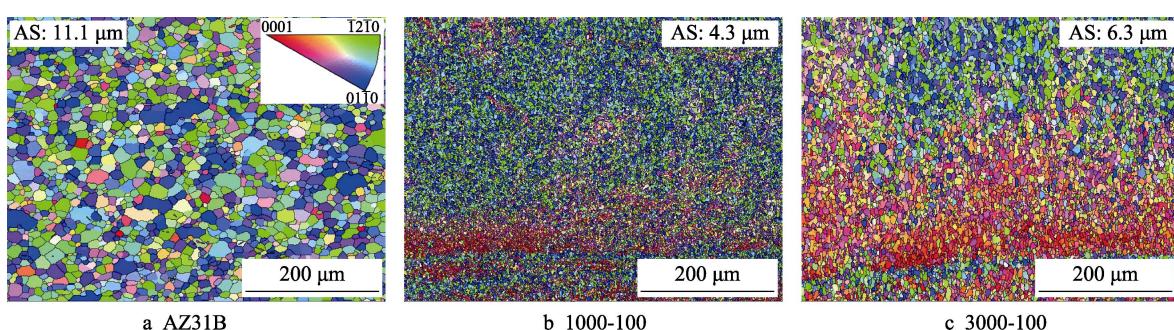


图 4 基材和不同转速下的加工区晶粒形貌和反极图分布特征

Fig.4 Grain morphology and inverse pole figures of the (a) AZ31B and processed zone of (b) 1000-100 and (c) 3000-100 samples prepared at different rotating speed

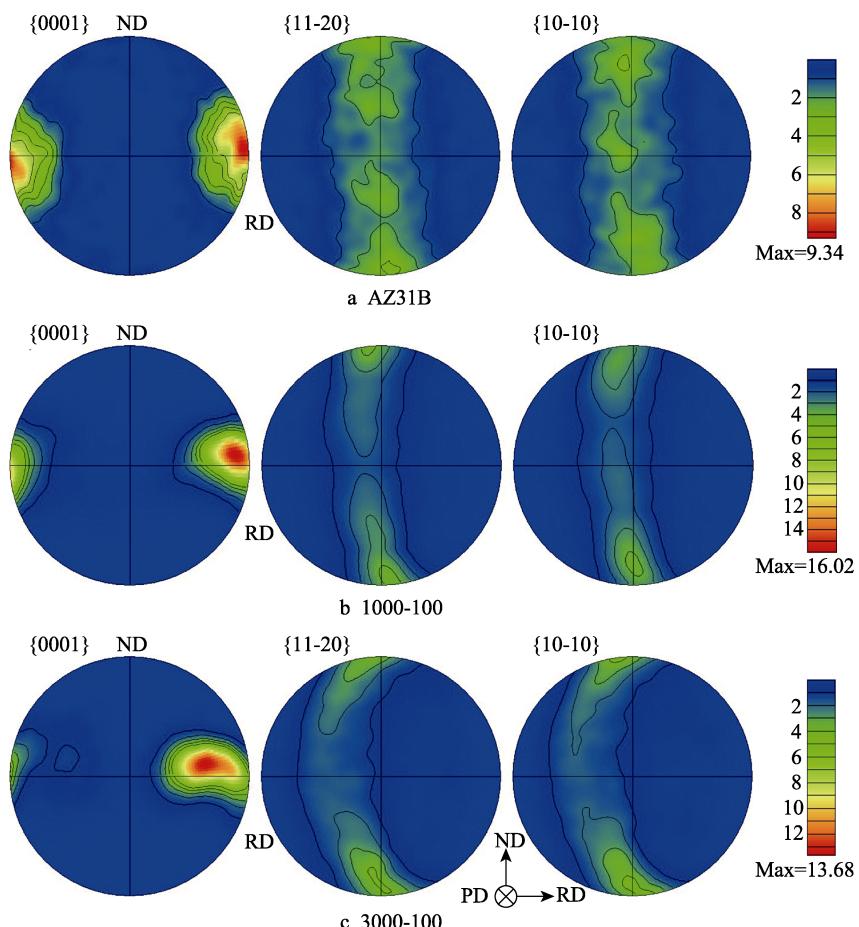


图5 基材和不同转速下加工区极图分布特征

Fig.5 Pole figures of the (a) AZ31B and processed zone of (b) 1000-100 and (c) 3000-100 samples prepared at different rotating speed

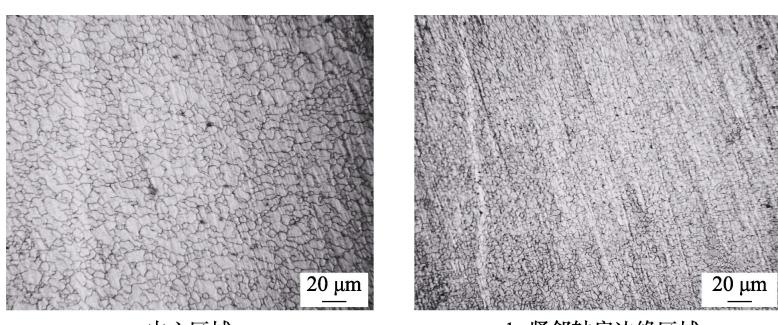


图6 3000-100试样加工区晶粒形貌

Fig.6 Grain morphology in the (a) center region and (b) the region adjacent to the shoulder edge of the processed zone of 3000-100 sample

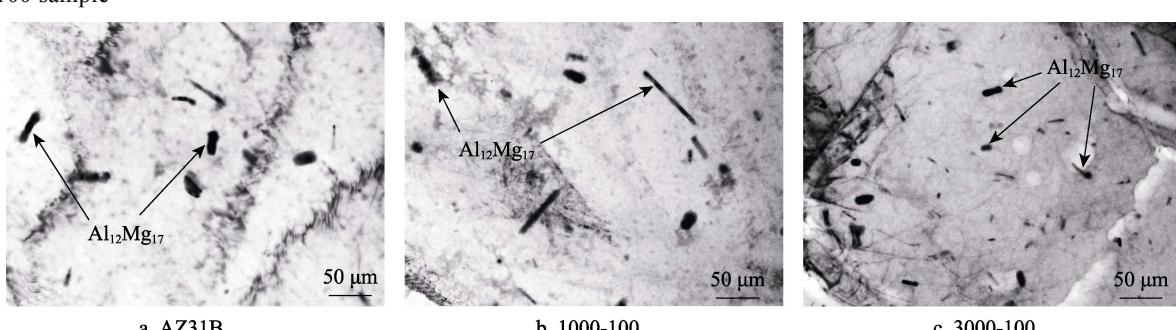


图7 基材和不同转速下加工区析出相分布特征

Fig.7 Precipitates distributions of the (a) AZ31B and processed zone of (b) 1000-100 and (c) 3000-100 samples prepared at different rotating speed

出相。基材在搅拌摩擦加工过程中, 加工区域经历了严重的热机搅拌作用, 导致该区域塑性变形和热循环作用最为强烈。在大塑性变形过程中, 加工区域极易迅速形成大量的位错, 位错在大应变和高温的共同作用下迅速繁殖, 并不断地滑移和攀升, 在晶界和大颗粒析出相周围形成高密度位错墙。位错墙通过不断吸收位错而形成小角晶界, 在热力作用下发生旋转而形成大角晶界, 即在搅拌摩擦加工过程中, 加工区域发生了动态再结晶, 从而使得晶粒尺寸明显细化<sup>[23-24]</sup>。此外, 高速旋转的搅拌头的切应力以及轴肩均布的螺旋线沟槽对加工区微观组织结构本身就有破碎挤压作用。最终, 在热机搅拌破碎和再结晶行为共同作用下, 使得加工区域等轴晶粒发生细化。中心区域经历的热循环作用大于边缘区域, 因此中心区域等轴再结晶晶粒较边缘区域发生粗化。然而, 搅拌摩擦加工区域的热输入在其余加工参数不变的情况下, 随着转速增大而增加, 加工区晶粒尺寸( $D_{\text{nugget}}$ )主要受加工区峰值温度( $T$ )影响, 存在如下关系<sup>[25]</sup>:

$$\ln D_{\text{nugget}} = 9.0 - 0.27 \ln Z \quad (3)$$

$$Z = \dot{\varepsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\omega \cdot 2\pi R_{\text{nugget}}}{H_{\text{nugget}}} \quad (5)$$

式中:  $Z$  为齐纳霍洛蒙参数;  $Q$  为热变形激活能;  $R$  为气体常数;  $\dot{\varepsilon}$  为应变速率;  $R_{\text{nugget}}$  和  $H_{\text{nugget}}$  为加工区再结晶有效半径和深度。

综上所述, 搅拌摩擦加工过程中, 转速增大, 峰值温度增大, 晶粒粗化; 加工区应变速率增大, 加工区晶粒细化。温度和应变速率共同作用使得加工区晶粒经历动态再结晶而细化。然而, 峰值温度越高, 细小的再结晶晶粒又会在冷却过程中发生粗化。因此, 加工区平均晶粒尺寸随着转速增加而增大。此外, 加工区峰值温度越高, 组织结构差异就越小, 织构就越不明显。因此, 随着转速增大, 加工区组织强度因子减小。另外, 加工区经历的峰值温度越高, 在加热阶段, Al 原子向  $\alpha$ -Mg 固溶体扩散溶解越多, 形成的过饱和固溶体和亚稳态相越多。在随后的冷却过程中,  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 化合物相再析出数量就越多, 而且由于镁合金散热快,  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 化合物相长大受阻, 最终形成尺寸较小且弥散分布特征。强烈的热机搅拌和高速旋转的螺旋线沟槽均可对基材中存在的大尺寸  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 化合物相产生机械破碎作用, 使其发生细化, 并随塑性金属流动而重新分布, 最终形成均匀细小的分布特征。

## 2.4 搅拌摩擦加工区表面腐蚀性能

AZ31B 镁合金基材和不同转速工艺下的搅拌摩擦加工区在 3.5% 的 NaCl 水溶液中测得的动电位极化

曲线和阻抗谱图见图 8。根据动电位极化曲线所得的自腐蚀电位和自腐蚀电流见表 1。AZ31B 镁合金经搅拌摩擦加工之后, 动电位极化曲线均向左上角偏移(见图 8a), 电容回路直径均明显大于基材(见图 8b)。动电位极化曲线越向左上角偏移, 表明自腐蚀电位提高越大, 自腐蚀电流越小; 电容回路直径越大, 自腐蚀速率越小<sup>[26]</sup>。由此可知, AZ31B 镁合金经高转速搅拌摩擦加工之后, 相比于基材, 自腐蚀电位明显提升, 自腐蚀电流减小, 自腐蚀电位由基材的 -1.49 V 增加至 -1.28 V, 自腐蚀电流由基材的  $2.08 \times 10^{-4}$  A 减小至  $9.51 \times 10^{-5}$  A。对腐蚀后的表面形貌进行 SEM 观察发现, AZ31B 镁合金基材表面腐蚀严重,

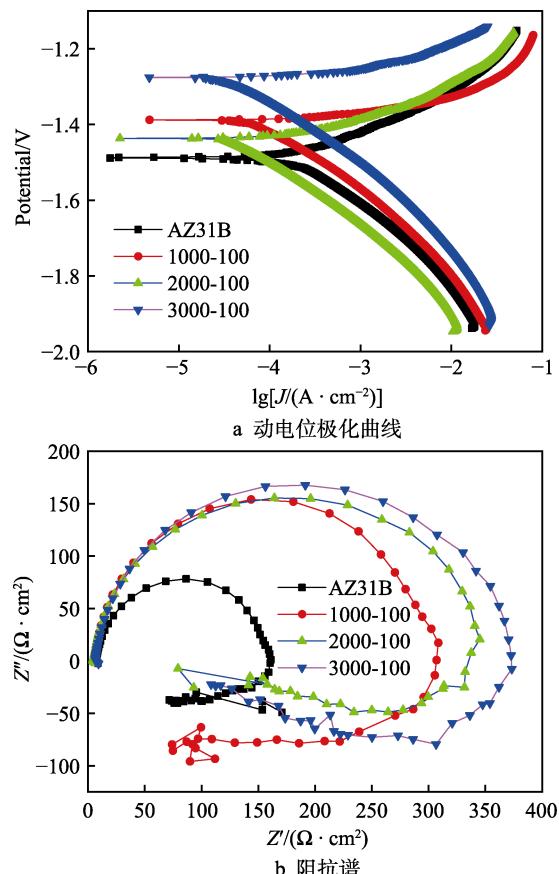


图 8 AZ31B 和不同转速工艺下的加工区动电位极化曲线和阻抗谱

Fig.8 (a) Potentiodynamic polarization curves and (b) electrochemical impedance spectrum of the AZ31B and processed zone prepared at different rotating speed

表 1 AZ31B 和试样的自腐蚀电位和自腐蚀电流

Tab.1 Self-corrosion potential and self-corrosion current of the as-received AZ31B and samples

Sample numbers	Self-corrosion potential/V	Self-corrosion current/( $\times 10^{-4}$ A)
AZ31	-1.49	2.08
1000-100	-1.39	4.41
2000-100	-1.44	1.12
3000-100	-1.28	0.951

腐蚀孔洞大且深,如图9a所示。经搅拌摩擦加工后,转速1000 r/min工艺下制备的加工区在局部区域形成了尺寸较基材小且浅的腐蚀坑和较大的腐蚀间隙,如图9b所示。转速2000 r/min工艺下制备的加工区表面腐蚀间隙又小于1000 r/min工艺下的值,表明腐蚀破坏行为较1000 r/min工艺下的试样轻微,如图9c所示。

所示。转速3000 r/min工艺下制备的加工区仅在局部区域形成了较小的腐蚀间隙和较浅的腐蚀坑(图9d),表明该工艺下制备的加工区耐腐蚀性能最好。这与自腐蚀电位和自腐蚀电流测试结果一致,转速3000 r/min制备的加工区具有最大的最腐蚀电位和最小的自腐蚀电流。

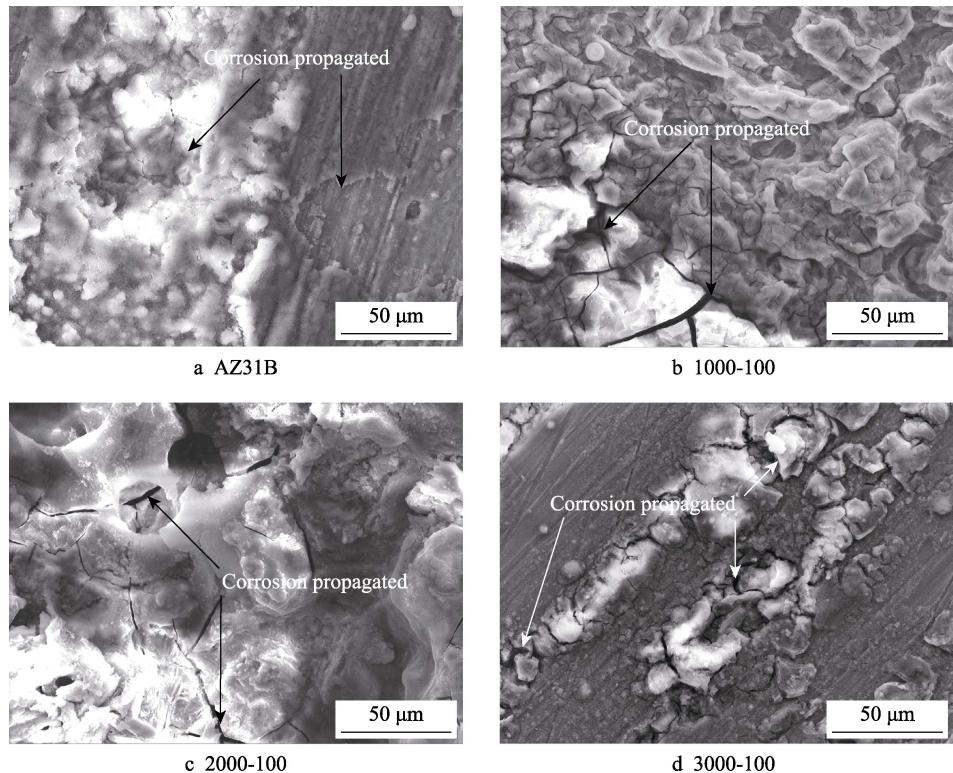


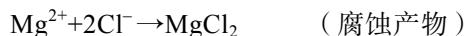
图9 AZ31B 和不同转速工艺下的加工区腐蚀形貌

Fig.9 Corrosion morphologies on the surface of the (a) AZ31B and processed zone of (b) 1000-100, (c) 2000-100, and (d) 3000-100 samples prepared at different rotating speed

镁合金暴露在潮湿空气中时,会与空气中的水分发生化学反应,生成氢氧化镁。化学腐蚀反应可表达为:



氢氧化镁在中性和碱性环境下较稳定,对镁合金基材起到保护作用<sup>[4]</sup>。然而,当氢氧化镁遇到氯离子时,就会发生新的化学反应而被破坏,最终失去对基材的保护作用。化学腐蚀反应可表达为:



镁合金表面耐腐蚀性能受晶粒尺寸和 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 化合物相形貌和分布特征影响较大。晶粒越细小,耐腐蚀性能越好。 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 化合物相尺寸越均匀,分布越弥散,耐腐蚀性能越好<sup>[16-18]</sup>。虽然转速1000 r/min条件下的加工区域晶粒尺寸最小,但 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相尺寸适中,分布不均匀,因此该工艺参数下的加工区并未展现出最好的耐腐蚀性能。这就表明,AZ31B镁合金的耐腐蚀性能很大程度上取决于 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相的分布特征。转速3000 r/min工艺下,晶粒尺寸长大,

但 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 析出相尺寸和分布更加均匀和弥散,该试样展现出了最好的耐腐蚀性能。由此可知,高转速搅拌摩擦加工对改善AZ31B镁合金表面耐腐蚀性能作用明显。

### 3 结论

1) 经搅拌摩擦加工之后,AZ31B镁合金搅拌摩擦加工区晶粒尺寸较基材明显细化, $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相分布更加均匀化。转速增加至3000 r/min时,加工区平均晶粒尺寸增大, $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相尺寸更加一致,分布更加均匀弥散。

2) 经搅拌摩擦加工之后,AZ31B镁合金搅拌摩擦加工区耐腐蚀性能较基材获得明显提升。转速增加至3000 r/min时,加工区耐腐蚀性能最佳,自腐蚀电位从基材的-1.49 V正移到-1.28 V,自腐蚀电流从 $2.08 \times 10^{-4}$  A降低到 $9.51 \times 10^{-5}$  A。

## 参考文献:

- [1] LUO A A. Magnesium casting technology for structural applications[J]. *Journal of magnesium and alloys*, 2013, 1: 2-22.
- [2] JOOST W J, KRAJEWSKI P E. Towards magnesium alloys for high-volume automotive applications[J]. *Scripta materialia*, 2017, 128: 107-112.
- [3] CHEN J X, TAN L L, YU X M, et al. Mechanical properties of magnesium alloys for medical application: A review[J]. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 2018, 87: 68-79.
- [4] SONG G L, ATRENS A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys[J]. *Advanced engineering materials*, 1999, 1(1): 11-33.
- [5] FAJARDO S, BOSCH J, FRANKEL G S. Anomalous hydrogen evolution on AZ31, AZ61 and AZ91 magnesium alloys in unbuffered sodium chloride solution[J]. *Corrosion science*, 2019, 46: 163-171.
- [6] LIU C C, ZHENG H, GU X, et al. Effect of severe shot peening on corrosion behavior of AZ31 and AZ91 magnesium alloys[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 770: 500-506.
- [7] SONG J F, SHE J, CHEN D L, et al. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide[J]. *Journal of magnesium and alloys*, 2020, 8: 1-41.
- [8] MISHRA R S, MA Z Y. Friction stir welding and processing[J]. *Materials science and engineering R*, 2005, 50(1-2): 1-78.
- [9] SHARMA V, PRAKASH U, MANOJ KUMAR B V. Surface composites by friction stir processing: A review[J]. *Journal of materials processing technology*, 2015, 224: 117-134.
- [10] LIU F J, JI Y, MENG Q S, et al. Microstructure and corrosion resistance of laser cladding and friction stir processing hybrid modification Al-Si coatings on AZ31B[J]. *Vacuum*, 2016, 133: 31-37.
- [11] 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, 40(1): 183-188.  
HUANG Chun-ping, KE Li-ming, XING Li, et al. Research process and prospect of friction stir processing[J]. *Rare metal material and engineering*, 2011, 40(1): 183-188.
- [12] 朱永成, 左立生, 顾胜宇, 等. 搅拌摩擦加工研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(4): 221-229.  
ZHU Yong-cheng, ZUO Li-sheng, GU Sheng-yu, et al. Research progress in friction stir processing[J]. *Surface technology*, 2018, 47(4): 221-229.
- [13] 陈娟, 彭立明, 韩靖宇, 等. 基于摩擦加工技术的镁合金表面改性研究现状[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 9-19.  
CHEN Juan, PENG Li-ming, HAN Jing-yu, et al. Research status of surface modification of magnesium alloys by friction-based processing technology[J]. *Surface technology*, 2017, 46(3): 9-19.
- [14] 俞良良, 张郑, 王快社, 等. 搅拌摩擦加工对 AZ31 镁合金微观组织及力学性能的影响[J]. *材料导报*, 2018, 32(4): 1289-1293.
- [15] YU Liang-liang, ZHANG Zheng, WANG Kuai-she, et al. Effect of friction stir processing on microstructure and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy[J]. *Materialia review*, 2018, 32(4): 1289-1293.
- [16] SHAHNAM A, KARIMZADEH F, ALI GOLOZAR M, et al. Microstructure evolution of ultra-fine-grained AZ31B magnesium alloy produced by submerged friction stir processing[J]. *Journal of materials engineering and performance*, 2019, 28: 4593-4601.
- [17] SAIKRISHNA N, PRADEEP K R G, MUNIRATHINAM B, et al. Influence of bimodal grain size distribution on the corrosion behavior of friction stir processed biodegradable AZ31 magnesium alloy[J]. *Journal of magnesium and alloys*, 2016, 4: 68-76.
- [18] LIU Q, MA Q X, CHEN G Q, 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.
- [19] LIU F J, JI Y, SUN Z Y, et al. Enhancing corrosion resistance and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy by friction stir processing with the same speed ratio[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2020, 829: 154452.
- [20] MIRONOV S, SATO Y S, KOKAWA H. Influence of welding temperature on material flow during friction stir welding of AZ31 magnesium alloy[J]. *Metallurgical and materials transactions A*, 2019, 50: 2798-2806.
- [21] ARBEGAST W J. A flow-partitioned deformation zone model for defect formation during friction stir welding[J]. *Scripta materialia*, 2008, 58(5): 372-376.
- [22] COMMIS L, DUMONT M, MASSE J E, et al. Friction stir welding of AZ31 magnesium alloy rolled sheets: influence of processing parameters[J]. *Acta materialia*, 2009, 57(2): 326-334.
- [23] JAZAERI H, HUMPHREYS F J. The transition from discontinuous to continuous recrystallization in some aluminium alloys: I – the deformed state[J]. *Acta materialia*, 2004, 52(11): 3239-3250.
- [24] MCQUEEN H J, BLUM W. Dynamic recovery: sufficient mechanism in the hot deformation of Al (<99.99)[J]. *Materials science and engineering A*, 2000, 290: 95-107.
- [25] CHANG C I, LEE C J, HUANG J C. Relationship between grain size and Zener-Holloman parameter during friction stir processing in AZ31 Mg alloys[J]. *Scripta materialia*, 2004, 57: 509-514.
- [26] KING A D, BIRBILIS N, SCULLY J R. Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; a combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study[J]. *Electrochimica acta*, 2014, 121: 394-406.