AZ31 镁合金表面 Al 合金化层的制备与性能研究

叶宏[1]，王宾[1]，龙刚[2]，邓代玉[1]
（1. 重庆理工大学，重庆 400050；2. 重庆铁马工业集团有限公司，重庆 400050）

[摘 要] 为提高镁合金表面的耐蚀性，采用热喷涂技术在 AZ31 镁合金表面制备铝涂层，并利用脉冲钨极氩弧表面熔覆的方法进行表面重熔，获得富铝的合金化层，分析了合金化层的组织结构和性能。研究结果表明：在 AZ31 镁合金表面的铝合金化层中存在典型的树枝晶结构，含有金属间化合物 Mg_2Al_3，$Mg_{17}Al_{12}$ 以及 α-Mg 和 Al 固溶体。显微硬度测试表明，铝合金化可使 AZ31 镁合金表面硬度由 HV50 左右提高到 HV200 左右。极化曲线测试表明，合金化层提高了镁合金表面的耐蚀性。

[关键词] 镁合金；脉冲钨极氩弧；Al 合金化；性能
[中图分类号]TG174.442 [文献标识码]A [文章编号]1001－3660(2010)01－0020－03

Preparation and Properties of Al Alloying on AZ31 Magnesium Alloy

YE Hong[1], *WANG Bin*[1], *LONG Gang*[2], *DENG Dai-yu*[1]
(1. Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China;
2. Chongqing Tiema Industries Corporation, Chongqing 400050, China)

[**Abstract**] In order to improve surface properties of magnesium alloy, Al coating on the AZ31 magnesium alloy was prepared by the thermal spraying, and the Al-rich layer was obtained by pulse current gas tungsten arc melting. The microstructure and properties of the alloying layer were analyzed. The results show that the alloying layer has a typical dendritic structure, the alloying layer consistes of phases of Mg_2Al_3, $Mg_{17}Al_{12}$, α-Mg and Al. The microhardness is increased from about HV50 to about HV200. The potentiodynamic polarization results confirmed that the corrosion resistance is enhanced.

[**Key words**] Magnesium alloy; Pulse current gas tungsten arc; Al alloying; Properties

镁合金具有密度低、比强度和比刚度高、减震性能好以及电磁屏蔽性能良好等优点，作为最轻的结构材料，已经在航空、航天、汽车、电子通讯等领域得到应用。但是镁合金较低的耐蚀性和力学性能制约了其性能优势的发挥，其中抗腐蚀性能差尤为突出。因此，在实际应用中需对镁合金进行适当的表面处理以增强其抗腐蚀能力[1－2]。目前，研究的镁合金表面处理方法主要有化学转化膜、电化学氧化处理以及涂覆金属或非金属层处理[3－6]，这些方法存在一些问题，如成本高、工艺复杂、造成环境污染等，此外，还由于防护层与基体多为物理结合，结合强度低，易剥落。

本研究中以 Al 作为合金化元素，采用脉冲钨极氩弧表面熔覆的方法在 AZ31 镁合金表面制备 Al 合金化层，拟提高镁合金表面的性能，并研究了涂层的组织、显微硬度和耐蚀性。

1 试验材料及方法

试样材料为 AZ31 镁合金，尺寸 40 mm×25 mm×5 mm，其化学成分（质量分数）为：2.5%～3.5% Al，0.5%～1.5% Zn，0.2%～0.5% Mn，0.04% Ca，0.10% Si，0.05% Cu，0.005% Ni，0.005% Fe，余量为 Mg。热喷涂材料为 ϕ2.5 mm 的纯铝丝。AZ31 镁合金表面先经喷砂处理，再火焰热喷涂铝，喷铝层的厚度为 200～300 μm。合金化采用钨极氩弧表面熔覆的方法进行，其工艺参数为：焊接电流 I＝80 A，保护气体氩气流量为 15 L/min。

涂层制备完毕后沿扫描的垂直方向截取试样，制备成金相试样后利用 OLYMPUS GX51 金相显微镜、JSM6460LV 型扫描电镜及能谱仪对涂层进行组织观

[收稿日期]2009－09－02
[基金项目]重庆市科委应用基础项目(2008BB4330)
[作者简介]叶宏(1967－)，女，重庆人，硕士，教授，主要从事金属材料表面改性研究。

察和成分分析；用 DX2500 型 X 射线衍射仪分析涂层的相结构；用 HVS-1000 型显微硬度计测试涂层的显微硬度（加载载荷 100 g，时间 20 s）；使用 M237 型电化学测试系统在 3.5%NaCl 溶液中对试样进行腐蚀性能测试。

2　试验结果与讨论

2.1　显微组织

图 1 为火焰热喷涂 Al 涂层横截面形貌，喷涂层中含有较多的空隙，组织松散。这是由于喷涂的颗粒迅速冷凝并产生收缩，呈扁平状粘结在基体表面，大量颗粒相互交错地粘结一起，从而形成了组织松散的层状结构，这也就不可避免地产生空隙和空洞。喷涂层与基体是机械结合，它们之间存在明显的界线。

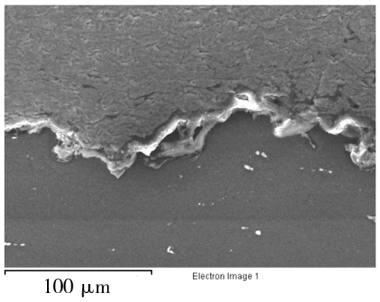


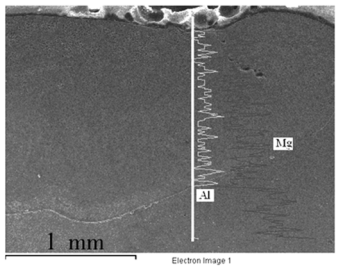
图 1　AZ31 镁合金热喷涂铝涂层横截面形貌

Fig. 1 Section microstructure of Al-based coating on the AZ31 Mg alloy surface

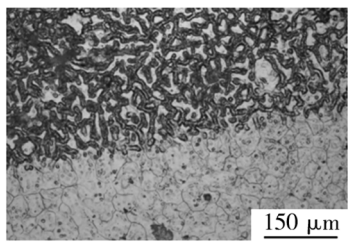
图 2a 是 AZ31 镁合金经合金化处理后试样的横截面形貌。图中上部为合金化层，下部为 AZ31 镁合金基体。从图中看出，AZ31 镁合金表面获得了比较均匀的合金化层，涂层无裂纹，但是有少量的孔洞缺陷，这对于合金化层的使用性能不利，气孔主要是由于合金化过程中气泡来不及逸出造成的[7]。由图 2b 可见，合金化层与基体之间呈锯齿状结合，结合良好，这主要是由于当基体表面熔化时，初生 α-Mg 和晶界处离异共晶组织的熔点不同，导致不同区域的熔化量差异。图 2c 显示了合金化处理后微区的形貌，为典型的树枝晶结构。

图 2a 中显示了合金化区域的线扫描分析，从图中可见：在合金化区域与基体界面，镁铝元素的分布沿层深变化平缓、有连续性。钨极氩弧加热使得 AZ31 镁合金表面熔化，由于液体的表面张力作用，铝原子更容易进入液体与镁合金扩散混合，根据扩散理论，一般熔点高、原子半径小的元素易于向熔点低、原子半径大的元素扩散，则 Mg 元素易于向 Al 扩散，从而使得镁铝元素在合金化层中的均匀分布。

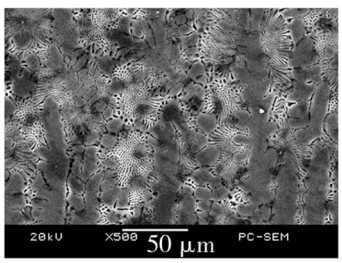
由 Mg-Al 合金相图可知，Mg 在 Al 中的最大溶解



a　合金化区域的线扫描分析



b　合金化层与基体界面



c　合金化区域显微形貌

图 2　AZ31 镁合金表面合金化层显微组织

Fig. 2 Microstructure of the Al alloying layer

度是 14.9%，而未溶解的 Mg 往往与 Al 形成了金属间化合物，由此可分析出镁铝形成了金属间化合物。用 XRD 分析了 AZ31 镁合金铝合金化处理后的相组成，见图 3。表层即是合金化层的外表层，里层是合金化层磨下一定深度得到的面。由图 3 看出，合金化层中含有金属间化合物 Mg_2Al_3、$Mg_{17}Al_{12}$ 以及 α-Mg 和 Al 固溶体。由物相在图谱中衍射峰强度高低可知，表层主要是 Mg_2Al_3，同时含有少量 $Mg_{17}Al_{12}$ 以及少量的 Al 颗粒；里层则主要是 Mg_2Al_3 和 $Mg_{17}Al_{12}$。

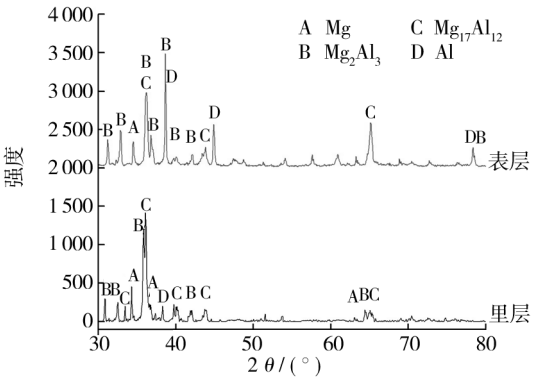


图 3　AZ31 镁合金表面合金化层 X 射线衍射分析

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Al alloying on the AZ31 Mg alloy surface

2.2 显微硬度

图 4 为 AZ31 镁合金合金化层横截面显微硬度沿层深方向的分布，测试表明，经过合金化处理的镁合金的表面硬度要明显高于基体。从图 4 可见，试样表面的硬度值达到了 HV200，表层的硬度稍低，硬度值在合金化层中有所波动；随着距表层距离的增加，硬度出现下降的趋势，在与基体的交界处，硬度发生陡降，基体硬度值约为 HV50。这主要是因为：一方面与基体相比，合金化层的快速熔化和凝固过程导致晶粒尺寸减小，起到了细晶强化的效果，即 Hall-Petch 硬度增强机理；另一方面，由于大量细小的 β 相（$Mg_{17}Al_{12}$）均匀地分布在合金化层内，所以 β 相起到第二相强化作用，而且 β 相的硬度要高于基体的硬度，从而提高了处理层的硬度。此外，合金化层中的铝元素含量增加也会提高镁合金表面的硬度。值得一提的是，显微硬度的提高会改善材料的耐磨性。

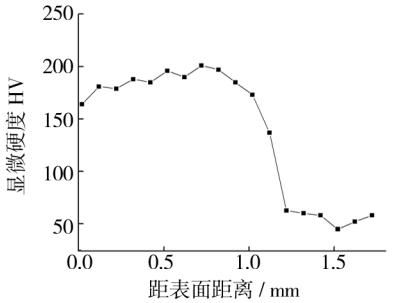


图 4 合金化层的显微硬度分布

Fig. 4 Microhardness of Al alloying layer

2.3 耐蚀性

图 5 是 AZ31 镁合金试样处理前后在 3.5%NaCl 溶液中测得的阳极动电位极化曲线，从极化曲线可以计算出腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 J_{corr} 值。可知，镁合金母材的腐蚀电位为 −1.436 V，合金化处理后的腐蚀电位为 −1.399 V，两者相比较，合金化层的腐蚀电位大约正移了 37 mV。前者腐蚀电流密度为 3.16×10^{-4} A/cm^2，而后者腐蚀电流密度为 2.028×10^{-5} A/cm^2，约降低了 1 个数量级，耐蚀性得到了提高。这主要是因为合金化层中连续均匀分布的 β 相构成了很好的腐蚀阻挡网，α 相的晶粒被 β 相几乎隔绝开，阻碍了 Cl^- 对基体材料的腐蚀。Al 在快速凝固的镁合金中的作用就是促进钝化，提高点蚀破裂电位[8]。因此在表层 Al 含量更高的 Mg_2Al_3 相，对材料耐蚀性的提高更为有利。此外，由于镁合金表面的熔池凝固速度较高，在合金化层内的晶粒获得细化，这些都有利于合金化层耐蚀性的改善。

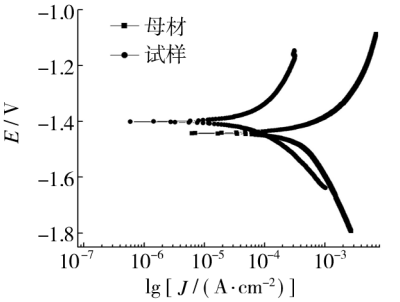


图 5 合金化层与 AZ31 母材的极化曲线

Fig. 5 Comparison of the potentiodynamic polarization of AZ31 matrix and Al alloying layer

3 结 论

1) AZ31 镁合金表面获得比较均匀的合金化层，合金化层与基体产生良好结合；合金化层中含有金属间化合物 Mg_2Al_3、$Mg_{17}Al_{12}$ 以及 α-Mg 和 Al 固溶体。

2) AZ31 镁合金表面铝合金化处理后，表面硬度有很大的提高，从基体 HV50 左右升高到 HV200 左右。

3) 经过 Al 合金化处理后，A231 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性有所提高。

[参 考 文 献]

[1] Mordike B L, Ebert T. Magnesium, properties-applications-potential[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 302(1):37−45.

[2] Gray J E, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys: a critical review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336(1,2):88−113.

[3] 张玉海. 镁合金表面处理技术的研究进展[J]. 材料保护, 2008,41(3):55−57.

[4] 陈长军，王茂才，刘一鸣. 镁合金表面改性新技术[J]. 材料科学与腐蚀技术，2004,(7):215−217.

[5] 向阳辉，胡文彬，沈彬，等. 镁合金直接化学镀镍的初始沉积机制[J]. 上海交通大学学报，2000, 34(12):1 638−1 640.

[6] 邓姝皓，易丹青，娄嘉，等. 镁合金脉冲阳极氧化工艺[J]. 电镀与涂饰，2005,25 (2): 32−34.

[7] 关振中. 激光加工工艺手册[M]. 北京：中国计量出版社，1998.

[8] Dutta Majumdar J, Galun R. Effect of laser surface melting on corrosion and wear resistance of a commercial magnesium alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 404:227−234.