

镁合金表面铝涂层研究进展

王宾,叶宏,闫忠琳,邓代玉
(重庆理工大学,重庆 400050)

[摘要] 镁合金在现代工业中有着广泛的应用前景,但较差的耐蚀性能限制了其发展,沉积铝涂层技术作为改善镁合金表面性能的新技术得到了关注。综述了镁合金表面沉积铝涂层的技术研究现状,分析了此种技术的优势,介绍了在镁合金表面沉积铝涂层的几种主要方法:扩散铝涂层、物理气相沉积、化学气相沉积、高能束熔覆等,分析了各自的优缺点,并展望了镁合金表面铝涂层技术的发展趋势。

[关键词] 镁合金;铝涂层;耐蚀性

[中图分类号] TG174.44

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)01-0085-04

The Researches of Al Coating on Magnesium Alloys

WANG Bin, YE Hong, YAN Zhong-lin, DENG Dai-yu

(Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China)

[Abstract] Magnesium alloy in modern industry has a broad application prospects, but its poor corrosion resistance limit their development. A new stream of surface treatment technologies for magnesium alloys, depositing aluminum on magnesium alloy, has been concerned. The technologies of depositing aluminum on magnesium alloys were reviewed, and the advantages of aluminum coating on magnesium alloy were analyzed. The strong points and weak points of these methods including Diffusion, PVD, CVD and high energy beam were analyzed, and the prospect of the technologies was also analyzed.

[Key words] Magnesium alloys; Aluminum coating; Corrosion resistance

镁合金因其密度小、比强度和比刚度、导热与导电性能好以及电磁屏蔽性和阻尼减震性能优良等,在汽车制造、电子工业、航空航天等领域具有十分广泛的应用潜力。但是镁合金低的耐蚀性和力学性能制约了其性能优势的发挥,其中抗腐蚀性能差的缺点尤为突出。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涂层,但是相对于铝合金而言,其工艺水平和理论研究都有明显的差距。在镁合金表面制备铝涂覆层,进而可利用铝合金表面处理技术显著提高其耐蚀性。同时,铝涂层作为镁合金的涂层材料具有一定的优势:1)铝表面能形成一层致密的氧化膜,在大气中具有自修复性,可对基体材料形成保护;2)镁铝间形成的金属间化合物是一种较好的耐磨和耐蚀层;3)铝是环境友好型材料,无污染,有利于回收;4)提高含铝镁合金中的铝含量可以

成倍甚至几十倍地增加镁合金的耐蚀性^[3-4]。基于镁合金铝涂层的优势,国内外研究工作者开展了多种多样铝涂层制备工艺的研究,并取得了一定成果。

1 扩散铝涂层

金属扩散处理技术是近年来应用比较多的镁合金表面处理方法之一,通过涂层与基体材料之间的相互扩散,使得扩散层与基体金属实现冶金结合。典型的镁合金扩散铝涂层工艺有液体扩散、固体粉末扩散以及热喷涂扩散技术。

1.1 液体扩散

将工件浸渍在熔融液体中,使表面渗入 1 种或几种元素的热扩散工艺方法为液体热扩散。冀芳^[5]采用热浸镀的方法来增强 AZ61 镁合金的表面耐蚀性、耐磨性。该方法是将铝棒放入石墨坩埚中,在 800 ℃加热熔化后对镁合金进行浸镀,浸镀时间为 2 s 时,得到

[收稿日期] 2009-07-28

[基金项目] 重庆市科委自然科学基金资助项目(CSTC,2008BB4330)

[作者简介] 王宾(1982-),男,河南焦作人,硕士生,主攻材料表面处理。

的界面具有冶金结合特性。镀层区的 Al, Cu 元素含量高,除发生了 Al-Mg 二元反应外,亦有 Al-Mg-Cu 三元反应发生,经 XRD 测定,此区域存在 $\text{Al}_{50}\text{Mg}_{48}\text{Cu}_2$ 三元化合物。研究者认为,由于该三元化合物的存在对合金起到强化作用,所以过渡区的显微硬度可达 HV200 左右;同时,研究者进一步指出在 800 °C 高温下,引发 Mg-Al 熔合反应,涂层界面的结合并非纯扩散所致,界面局部非平衡多元体系的演变可能是涂层产生冶金结合的主要原因。

汤志新^[6]对镁合金表面熔盐置换扩散铝涂层进行研究,该方法利用镁比铝活泼的化学特性,自发地实现镁基体对溶液中游离铝离子的置换,从而在镁基体表面形成铝层。研究者将 AZ91D 镁合金埋在处理过的无水氧化铝和氯化钠混合物中,在不同的工艺条件下制备铝涂层。研究发现,温度和时间是影响熔盐反应和铝对镁基体扩散速度的主要因素:温度在 300 °C 以上时,镁合金表面可形成厚度均匀且与基体结合牢固的合金层,但是扩散温度过高会影响涂层结构的致密性;随着扩散时间的延长,铝层的厚度随之增加。耐蚀性研究表明,处理后的 AZ91D 镁合金电极电位升高,其耐腐蚀性得到显著提高。

1.2 固体粉末扩散

传统的固态扩散方法是将镁合金试样包埋于扩散元素(如铝粉、锌粉以及两者的混合物等)中,从而在试样的表面形成冶金结合的表面合金化层。20 世纪末,Shigemastu I 等人^[7]研究了 AZ91D 镁合金扩散铝涂层,该方法是在 AZ91D 镁合金表面覆盖铝粉,在惰性气体保护的条件下于 450 °C 保温 1 h 进行热处理,从而在镁合金表面形成了厚 750 μm 的镁铝金属化合物过渡层。铝在镁合金表面氧化成 Al_2O_3 ,表面层主要由镁基体和 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 组成,表面显微硬度由 HV60 提高到 HV160,在金属间化合物膜层的表面存在裂纹,但是在镁合金基体与反应层之间的界面处没有微裂纹和孔隙。

虽然 Shigemastu I 等人并未系统地研究镁合金扩散过程的扩散反应机制,也没有明显改善镁合金的耐蚀性能,仅提高了镁合金的表面硬度,但是为镁合金的表面防腐技术提供了新的思路。

在 Shigemastu I 等人研究的基础上,朱立群等人^[8]改进了该方法,将铝粉与乙二醇的混合胶状物均匀刷涂在镁合金表面,然后埋在干铝粉中,于 420 °C 扩散处理 1 h。研究表明:在此温度下形成的扩散涂层均匀性不理想,表层微区有熔化现象,但其耐蚀性远高于未经处理的 AZ91D 镁合金。通过对比实验,研究者进一步指出,温度在 300 °C 以下时没有形成扩散层,随着

温度的升高涂层开始出现,涂层分布也随之均匀,在 410 °C 形成了均匀的扩散铝涂层。

1.3 热喷涂扩散

镁合金表面热喷涂铝涂层技术是采用火焰、电弧等热源,将铝材加热至熔化或半熔化状态并加速形成高速液滴喷向镁基体,从而在镁基体上形成铝涂层的工艺过程。目前常用的热喷涂技术是火焰热喷涂和电弧热喷涂。

张津等人^[9-12]采用火焰热喷涂技术在镁合金表面制备了一层铝涂层,他们在有惰性气氛保护的条件下对 AZ91D 镁合金热喷涂铝,然后在 430~450 °C 保温 1 h 进行热扩散,从而获得了防腐涂层。经过显微组织观察和成分测定,发现在 AZ91D 镁合金表面形成了冶金结合层;此外,铝涂层通过热震实验后未出现起皮现象,而且在中性盐雾腐蚀试验中,48 h 内样品表面完好。实验结果表明,该方法获得的涂层与基体结合牢固,具有硬度高、耐蚀性好的优点。研究者为进一步降低扩散温度,尝试了先在 AZ91D 镁合金上喷涂锌涂层,再喷涂铝,将喷锌、铝的试样在 300 °C 保温 2 h 进行扩散处理,结果发现,在涂层和基体之间形成了 Mg-Zn-Al 金属间化合物扩散熔合区,形成了良好的冶金结合,使涂层的显微硬度和耐磨性均显著提高。

梁永政^[13]采用电弧喷铝技术在 AZ91D 镁合金表面喷涂铝,并在 430 °C 保温进行扩散,实验得到的耐蚀涂层在 5%NaCl 溶液中浸泡 144 h 后表面完好。黄笑梅等^[14]采用相似的方法在 AZ91D 镁合金表面喷涂铝涂层,研究表明:经过二次喷涂并封闭处理的铝涂层,其耐蚀性要高于一次喷涂的铝涂层,对涂层进行封闭处理能进一步提高耐蚀性。

谭成文等人^[15]采用电弧喷涂铝技术在 AZ91D 镁合金上喷涂铝涂层,并采用真空条件下 450 °C 保温和 250 °C 真空热压两种方法进行处理,两种方法都可以在某种程度上提高界面性能。但是前者由于保温温度高,使得基体的晶粒长大而影响性能;后者不仅可以提高涂层自身的性能,且由于温度较低,对镁合金基体的影响较小。

Liu-ho Chiu 等人^[16-17]研究发现:AZ31 镁合金表面电弧喷涂铝涂层由于存在大量孔隙,对基体并不能提供有效的保护。经后续的热压处理以及阳极氧化处理后,涂层的耐蚀性可得到较大的提高,与未经后续处理的喷涂试样相比,其腐蚀电流密度从 $2.4 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 下降到 $3.7 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。他们还通过 XPS 和 SEM 分析发现,在镁合金表面有致密的 Al_2O_3 形成。

从以上综述的情况看,镁合金表面扩散铝涂层技术可以改善镁合金的表面性能,扩散层与基体之间是

冶金结合,结合强度高,工艺简单,便于操作。但是传统的固体和液体扩散技术仅能提高镁合金的表面硬度,没有明显改善镁合金的耐蚀性;热喷涂扩散铝涂层虽能提高镁合金的耐蚀性,但是扩散温度仍较高,有研究表明,处理温度高于 150 °C 时,AM 和 AZ 系列镁合金的强度会明显下降。

2 气相沉积铝涂层

气相沉积技术是近 30 年来迅速发展的一项新技术,包括物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)。气相沉积是直接从气相获得涂层,因此对环境污染较少,但是价格较为昂贵。

2.1 物理气相沉积

物理气相沉积是在真空条件下,以各种物理方法产生的原子或分子沉积在基材上,形成薄膜或涂层的过程。Wu S K 等^[18]采用射频溅射方法在 AZ91D 镁合金表面沉积了厚度约 2 μm 的纯铝膜,经 350 °C 高真空热处理 24 h 后,铝和基体镁在界面处形成的反应层(厚约 5 μm)中生成了新的相($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$),该相脆性较大,而且反应层含有较多的裂纹;因此,虽然铝膜非常致密,但其耐磨性和耐蚀性均会受到一定的影响。

张津等人^[19-20]采用直流磁控溅射法在 AZ31B 镁合金上沉积铝层,对溅射涂层的分析表明:表面膜层主要是纯铝,无其他氧化物等杂质;铝膜表面为细小的晶粒,分布均匀,呈多晶态面心立方结构;铝膜的硬度高于纯铝块体材料,与基体结合良好且具有一定的弹塑性;与基体 AZ31B 镁合金相比,膜层的耐腐蚀性能也有较大提高,其腐蚀电流密度下降了 2~3 个数量级,有利于镁合金的表面防护。

2.2 化学气相沉积

化学气相沉积是把 1 种或几种含有构成薄膜元素的化合物、单质气体通入放置有基片的反应室,借助气相作用或基片上的化学反应生成所需的薄膜。Ch Christoglou 等^[4]以 NH_4Cl , NH_4I , I_2 作为反应催化剂,采用 PB-CVD 方法成功地在镁合金表面沉积了铝保护层。在反应过程中,沉积的铝离子在界面通过置换机制发生反应,使铝离子向基体镁扩散。该工艺简单,在镁合金表面沉积的保护涂层具有较好的耐蚀性和耐磨性。

传统的物理气相沉积因沉积温度过高,其发展受到了限制,最近有文献报道降低温度的研究已有进展。化学气相沉积可将材料在低于熔点的温度下进行涂层沉积,并且沉积速度快,得到的膜层较厚;但要求基体材料在 600 °C 是稳定的。因此,化学气相沉积在镁合

金上的应用也受到了限制。

3 高能束熔覆铝涂层

高能束处理技术是近十几年发展起来的一种表面处理技术,即利用激光、电子束等高能束对金属表面进行处理,近年来研究人员开始将此类技术应用在镁合金的涂层制备上,目前已经取得了一定的进展。

3.1 激光束熔覆铝涂层

王安安等人^[21-22]在真空、充满惰性气体的反应室中,使用 10 kW CO_2 激光器在纯镁表面激光熔覆镁铝合金层,熔覆层与基体间的界面上生成了共晶层。镁铝合金层的组成相为 $\alpha\text{-Al}$ 和 $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_3$,腐蚀电位比纯镁正移了约 0.7 V,钝化区间加大,表明其耐腐蚀性能优于纯镁。

姚军等人^[23-24]利用激光熔覆技术在镁合金表面制备了铝涂层,为了提高涂层的耐磨性,研究者加入了 Al_2O_3 粉末。首先用松香树脂将 Al 和 Al_2O_3 粉末按比例混合,均匀涂覆在前处理过的镁合金表面,干燥后,用激光束对其进行激光熔覆。分析表明:涂层中 Al_2O_3 粒子分布均匀,适量的 Al_2O_3 粒子有利于界面结合区的连接和涂层组织的均匀性;此外,涂层的显微硬度和耐磨性也比基体更高。

3.2 电子束熔覆铝涂层

高波等人^[25-26]对纯镁进行强流脉冲电子束铝合金化处理,有效地提高了纯镁表面的抗蚀性。样品重熔层厚约 10 μm ,通过扫描电镜能谱仪测得表面富铝层约为 2~3 μm ,渗铝层厚约 5 μm ,且与基体结合紧密,没有裂纹。电位极化曲线测量结果显示,改性样品的电流密度较纯镁减小 2 个数量级以上,抗腐蚀性能得到很大程度的提高。

叶宏等人^[27]结合火焰喷涂与高能电子束重熔技术,在 AZ91D 镁合金表面制备了 Al 涂层,并分析了涂层的微观组织结构和各区域的元素分布情况,测试了涂层的硬度与耐蚀性。结果表明,在电子束重熔过程中,Al 和 Mg 元素在涂层与基体间产生了明显的扩散,呈现交错的界面结合特征;涂层中形成大量的金属间化合物(如 Mg_2Al_3 , $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$),这些相的存在显著提高了 AZ91D 镁合金表面的硬度和耐蚀性。

高能束处理技术具有传统工艺无法比拟的优势,如能源清洁、自动化控制、非接触加工、对基体热影响小等,在提高镁合金表面综合性能上取得了明显的效果。但是还存在着一些问题:激光表面合金化界面为冶金结合,却很难得到均匀的合金化层;采用激光熔覆可得到高性能的表面,但是结合强度很难控制,在进

行多层熔覆时,裂纹和应力集中也很难控制。

4 结 语

镁合金表面沉积铝涂层技术符合绿色环保型技术要求,近年来逐渐受到研究者的关注。镁合金表面沉积铝涂层的方法很多,但目前都还不能达到理想的处理效果。利用高能束进行材料表面合金化处理,是近十几年来迅速发展起来的材料表面处理新技术,虽然目前该技术的研 究还存在着一些问题,但随着高能束技术的发展和研究的深入,复合技术,如电子束物理气相沉积(EB-PVD)、激光辅助热喷涂工艺以及制备复合涂层(如在涂层中加入稀土元素来改善涂层的质量)等将成为重要的研究方向。

[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]. Alloys Compd, 2002, 336(1,2):88—113.
- [3] Song Guangling. Corrosion and protection of magnesium alloys: an overview of research undertaken by CAST [J]. Materials Science Forum, 2005, 488/489(6):649—652.
- [4] Ch Christoglou. Deposition of aluminum on magnesium by a CVD process [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 184:149—155.
- [5] 冀芳. 镁合金表面铝涂层的制备及性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2007.
- [6] 汤志新. 镁及镁合金表面熔盐扩散富铝涂层的制备研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- [7] Shigematsu I, Nakamura M, Siatou N, et al. Surface treatment of AZ91D magnesium alloy by aluminum diffusion coating [J]. J Mater Sci Lett, 2000, (19): 473—475.
- [8] Zhu Liqun, Song Guangling. Improved corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by an aluminium-alloyed coating [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 2 834—2 840.
- [9] 张津, 孙智富. AZ91D 镁合金表面热喷铝涂层研究[J]. 中国机械工程, 2002, 13(23): 2 057—2 058.
- [10] 张津, 孙智富, 叶宏. 镁合金表面喷铝防腐蚀层的微观组织分析[J]. 材料保护, 2003, 36(6): 17—18.
- [11] 张津, 孙智富, 汪菰扬, 等. 镁合金表面热喷涂工艺及防腐蚀性研究[J]. 表面技术, 2003, 32(3): 8—9, 37.
- [12] 黄伟九, 李兆峰, 刘明, 等. 热扩散对镁合金铝涂层界面组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(2): 106—109.
- [13] 梁永政. 镁合金 AZ91D 表面电弧喷铝的工艺研究[J]. 机械工程材料, 2005, 29(3): 29—31.
- [14] 黄笑梅, 程和法, 薛国宪, 等. 镁合金表面电弧喷涂铝涂层工艺及耐蚀性的研究[J]. 热加工工艺, 2008, 37(15): 115—117.
- [15] 谭成文, 杨素媛, 陈志永, 等. 镁合金表面电弧喷涂纯铝的界面特性研究[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(12): 102—105.
- [16] Chiu Liu-ho, Lin H sing-An, Chen Chun-Chin, et al. Effect of aluminum coating on corrosion properties of AZ31 magnesium alloy [J]. Materials Science Forum, 2003, 419—422: 909—914.
- [17] Chiu Liu-ho, Chen Chun-chin, Yang Chih-fu. Improvement of corrosion properties in an aluminum-sprayed AZ31 magnesium alloy by a post-hot pressing and anodizing treatment [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 191: 181—187.
- [18] Wu S K, Yen S C, Chou T S. A study of r. f. -sputtered Al and Ni thin film on AZ91D magnesium alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(8): 2 769—2 774.
- [19] 张津, 杨栋华, 王东亚, 等. 镁合金表面磁控溅射沉积铝膜的力学性能[J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(12): 1 388—1 392.
- [20] Zhang Jin, Yang Dong-hua, Ou Xin-bing. Micro-structures and properties of aluminum film and its effect on corrosion resistance of AZ31B substrate [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18: 312—317.
- [21] Wang A A, Sircar S, Mazumder J. Laser cladding of Mg-Al alloys[J]. J Mater Sci, 1993, (28): 5 113—5 122.
- [22] 王安安. 在纯镁上激光熔敷镁铝合金层提高表面的耐蚀性[J]. 应用激光, 1992, (6): 244—248.
- [23] 姚军, 孙广平, 林文光. AZ91D 镁合金激光熔覆 Al + Al₂O₃ 涂层的界面特征[J]. 热加工工艺, 2006, 35(19): 32—34.
- [24] 林文光, 姚军. 激光熔覆 AZ91D 镁合金的界面特征和耐蚀性[J]. 轻合金加工技术, 2008, 36(4): 35—37.
- [25] Gao B, Hao S, Zou J, et al. Improvement of wear resistance of magnesium alloy AZ31 and AZ91HP by high current pulsed electron beam treatment[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2005, 25(3): 31—37.
- [26] 赵铁钧, 高波, 田小梅, 等. 纯镁强流脉冲电子束表面改性及合金化研究[J]. 真空科学与技术学报, 2008, 28(1): 11—15.
- [27] 叶宏, 闫忠琳, 薛志芬. 镁合金表面电子束熔覆铝涂层[J]. 铸造技术, 2008, 29(8): 1 056—1 058.