

AZ91D 镁合金表面改性层组织分析及其对耐蚀性影响的研究

王亚鹏, 孙凯

(辽宁工程技术大学实验实训中心, 阜新 123000)

[摘要] 以 AZ91D 镁合金为基体, Al 为合金粉末, 采用激光表面改性技术对 AZ91D 镁合金进行表面改性, 详细分析了镁合金改性后的表面组织, 并通过盐雾实验对比了改性前后镁合金的耐蚀性, 探讨了 AZ91D 镁合金基体及表面 Mg-Al 改性层的腐蚀机理, 确定最佳激光功率参数为 1.5 kW。

[关键词] 镁合金; 表面改性; 耐蚀性

[中图分类号] TG156.99

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)03-0060-03

Organization Analysis of Modified Layer on AZ91D Magnesium Alloy Surface and Effect Research on Corrosion Resistance

WANG Ya-peng, SUN Kai

(Center of Experiment and Hands-on Practical Course,

Liaoning Engineering and Technical University, Fuxin 123000, China)

[Abstract] Taking the AZ91D magnesium alloy and aluminum as a substrate and powdered alloy respectively, the surface of AZ91D magnesium alloy was modified by the laser surface modified technology. The modified surface organization was analyzed in detail. The corrosion resistances of alloy before and after modification were compared via salt atmosphere experiment, the corrosion mechanism of AZ91D magnesium alloy and Mg-Al modified surface layer were discussed, and determines the optimum parameters of laser power 1.5 kW were determined.

[Key words] magnesium alloy; surface modification; corrosion resistance

镁合金具有密度低、比强度和比刚度高、阻尼减震性优良的优点, 在工业应用中受到越来越多的重视, 尤其是在航空、航天和汽车领域倍受青睐。但由于镁的耐蚀性极差^[1], 即使在室温下也会与空气发生氧化反应, 是极活泼的金属, 这大大限制了其作为工程结构材料的应用范围。采用激光对镁合金材料进行表面改性处理, 可在较大程度上提高其抗氧化能力, 使其应用更为广泛。

1 实验

基材选择 AZ91D 压铸镁合金, 尺寸为 75 mm × 50 mm × 10 mm。用 280 目水磨砂纸将镁合金基体表面打磨光滑, 以去除杂质和氧化膜, 要求表面无划痕且无磨粒镶嵌现象, 并用丙酮清洗干净后晾干。合金表面覆盖 Al 粉, 用酒精作为粘结剂, 在 DL-HL-T5000B 型 5 kW 横流 CO₂ 激光器上进行表面改性, CO₂ 激光器的激光波长为 10.6 μm, 输出功率在 5 kW 以上。

实验采用圆形光斑, 单道激光合金化。

对激光合金化试样进行盐雾试验, 采用 pH=6.5~7.2 的 3.5% NaCl 溶液, 恒温 35 °C, 每个实验周期为 24 h, 连续喷雾 8 h, 停喷 16 h, 共进行 4 个周期。

用 SEM 扫描电子显微镜观察试样的组织形貌, 用 XRD26000 型 X 射线衍射仪测定微观结构和晶格常数, 并对相结构进行定性和定量分析。

2 实验结果与分析

2.1 改性层组织特征分析

X 射线衍射分析结果见图 1, 可见基体镁合金和改性层均由 α-Mg 相和金属间化合物 β-Mg₁₇Al₁₂ 相构成。采用参比强度法^[2]对基体镁合金和改性层中的 β-Mg₁₇Al₁₂ 进行定性分析可知, 改性层中 β-Mg₁₇Al₁₂ 的含量较基体镁合金有明显增加, 与基体镁合金相比, 改性层的 α-Mg 峰位发生向左偏移, 这是由于高能激光束使表层 Mg 烧损, Al 的相对含量增加, 远远超过 Al

在 α -Mg 中的固溶度,造成晶格畸变,使 α -Mg 峰位向左偏移;同时在激光合金化过程中,高能量密度的激光束使涂覆的 Al 粉与基体 Mg 相互作用,形成 β -Mg₁₇Al₁₂ 金属间化合物, β -Mg₁₇Al₁₂ 相对含量大幅提高。

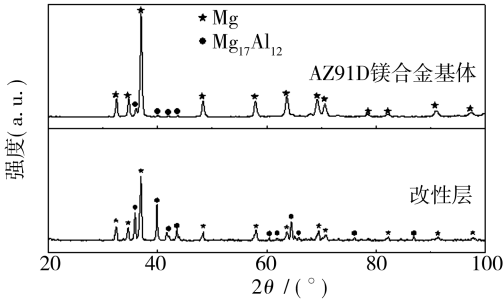


图 1 镁合金基体和改性层($P=2.5\text{ kW}$, $V=7\text{ mm/s}$)的 X 射线衍射谱

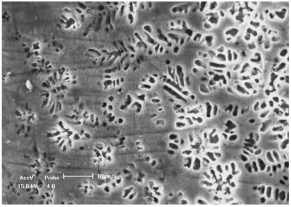
Fig. 1 X-ray diffraction spectra of substrate and modified layer

温度梯度/凝固速度(G/R)是凝固组织生长形态选择的控制参数^[3]。在熔池凝固的最初阶段(见图 2c),基体上分布着白色块状离异共晶 β 相,在其周围环绕的是白色网格状二次析出 β 相。由于熔池底部与基体存在很大的温差(温度梯度大),而凝固速度 R 趋于零,所以 G/R 值趋于无穷大,结晶体从基体以平面状界面方式外延生长,形成平面晶。随着凝固速度的提高, G/R 值降低,结晶体从平面生长过渡到胞状生长。

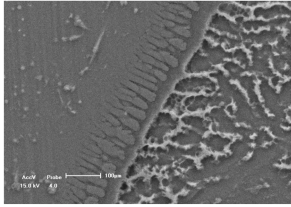
图 2b 所示结合区,受界面前沿温度梯度降低、结晶速度增加及界面扰动的影响,柱状晶的生长方向主要受热流方向控制,为热流的反方向,因熔池底部热流方向垂直于固液界面,故其生长方向亦垂直于界面。晶体的长大速度是各向异性的,一次轴方向长大速度最大,但是由于散热条件的影响,只有那些一次轴平行于散热方向的晶粒能够迅速地优先生长,而那些主轴斜生的晶粒则被“挤掉”,不能发展,由于这些优先成长的晶粒并排向液体中生长,侧面受到彼此的限制而不能侧向生长,因此只能沿散热方向生长。随着固液界面向前推移,生长着的固液界面前沿受到熔池非平衡动态凝固特征的影响,冷却速率逐渐增大,温度梯度逐渐降低,加之合金熔液的对流扰动使柱状晶组织遭到破坏,出现了生长扰动凸起。与熔池最大散热方向相平行的扰动凸起得到发展,而取向不利的凸起则被吞没,从而使得柱状晶逐渐向胞状树枝晶过渡。

图 2a 为熔池凝固的后期,图中清晰地显示出合金化区存在 2 种具有不同显微组织结构特征的区域:鱼骨状和梅花状。由于溶质的富集而出现较大的成分过冷,从而导致高度分枝的鱼骨状树枝晶生成。此外,树枝晶的生长主要受制于晶体生长的择优取向,只有那

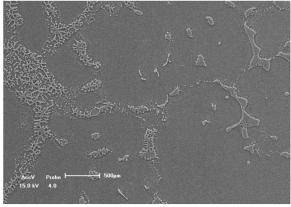
些与热流反方向一致或相近的晶体才能择优生长,反之则会受到抑制。由于熔池上部散热有多种渠道,既可以通过基体,又可以通过周围环境,所以该区散热具有多方向性,只要某一微区晶体的择优取向与该区的散热反方向一致,该晶体即可长大,故得到改性层中方向紊乱的鱼骨状树枝晶。Al 粉涂覆在镁合金基体表面使得向外散热的速度减慢,温度梯度减小,凝固速度增加,所以 G/R 值更小,再加上熔池表面存在大量的熔渣与杂质,形核部位增多,故熔体凝固形成细小的梅花状组织。



a 合金化区



b 结合区

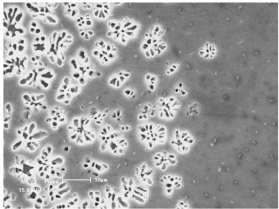


c 热影响区

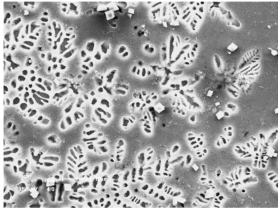
图 2 改性层的显微组织

Fig. 2 Microstructure of the modified layer

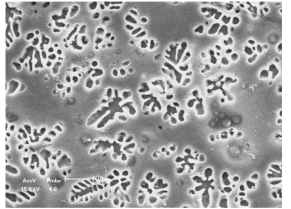
图 3 为扫描速度 7 mm/s 、光斑直径 3 mm 时,采用不同功率制备的合金化改性层的显微组织。由图 3 可知,随着激光功率增加,梅花状晶体也随之变长、加宽,由碎小晶体变成粗大的晶体。这是由于激光功率的增加使 Mg-Al 合金化过程中熔池单位面积获得的热量增加,在冷却条件不变的情况下,梅花状晶体可以



a 1.5 kW



b 2 kW



c 2.5 kW

图 3 不同激光功率所得试样合金化区的形貌

Fig. 3 The microstructure of the alloying zone in different powers

在长度和宽度 2 个方向上更加充分地生长,所以晶体尺寸逐渐增加。

2.2 耐蚀性分析

图 4 为镁合金基体和合金化试样经过 96 h 盐雾试验后的腐蚀形貌,可以看到,合金化熔池有轻微腐蚀(图 4a 箭头所指处),基体腐蚀非常严重(图 4b 箭头所指处),2 种试样均因 α -Mg 相被腐蚀而形成了黑色腐蚀孔。基体镁合金腐蚀严重是由于 α -Mg 固溶体中 Al 元素含量较少,NaCl 介质中的 Cl^- 很容易在表面膜有缺陷的地方穿透,为腐蚀的进一步发展开辟通道,从而造成严重点蚀,见图 4b。而对于合金化试样,由于 Mg 基体晶粒尺寸较小,晶粒的细化减小了 Al 从晶内到晶界的正偏析程度,从而有利于降低 α -Mg 的腐蚀程度^[4],因此只发生了少量点蚀现象,见图 4a。

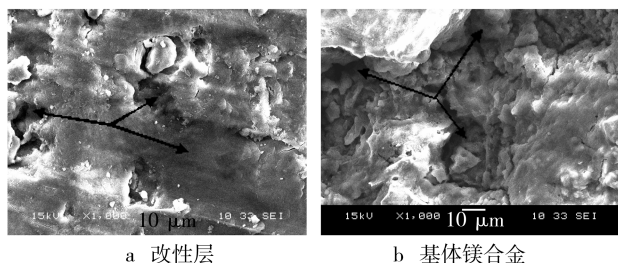


图 4 试样的腐蚀形貌

Fig. 4 Morphologies for the corroded surface

图 5 为基体镁合金和采用不同激光功率所得改性层试样的腐蚀增重与腐蚀时间的关系曲线,由图 5 可见,改性层的腐蚀增重远低于基体。对于某激光功率下制备的改性层,开始 8 h,由于改性试样最表层以 α -Mg 为主,腐蚀速度较快,耐蚀性较差;8 h 后,晶粒细小、分布均匀、结构排列紧密,对腐蚀现象起主导作用,使得腐蚀速度降低,并逐渐趋于平缓。对比不同激光功率下制备的改性层,随着激光功率的增加,试样吸收能量增加,冷却速度降低,改性层中的 α -Mg 晶粒有足够的时间长大,因此腐蚀速度随着激光功率的增加而

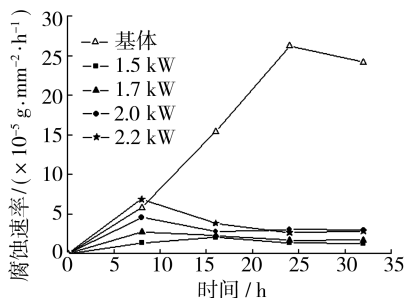


图 5 基体和不同功率下所得改性层的腐蚀速度

Fig. 5 The corrosion curve of substrate and the modified layers with different powers

加快。从图中可以得出:激光功率为 1.5 kW 时所得改性层的腐蚀速率最低。

3 结论

1) 镁合金基体和激光改性层均由 α -Mg 相和金属间化合物 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相组成,改性层中 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的含量明显高于基体镁合金。

2) 激光合金化改性层分为合金化区、结合区和热影响区。

3) 激光改性试样在盐雾试验中的腐蚀速率远远低于未改性的基体。开始的 8 h,由于最表层以 α -Mg 为主,其腐蚀速度较快。

4) 若激光扫描速度一定,激光功率为 1.5 kW 时所得改性层的耐蚀性最佳。

[参 考 文 献]

- [1] 林肇琦. 有色金属材料学[M]. 沈阳:东北大学出版社, 1991:40—45.
- [2] 周玉. 材料分析方法[M]. 北京:机械工业出版社,2003.
- [3] Kurz W, Fisher J. Fundamentals of Solidification[M]. Aedermannsdors, Switzerland: Transactions Technical Publications, 1989.
- [4] 刘帅,刘忆. 激光合金化对 AZ91D 镁合金力学性能的影响[J]. 热加工工艺,2009,(2):34—35.