

LY12 铝合金电子束表面改性层组织结构及腐蚀性能

李刚, 赵云龙, 唐明忠

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000)

[摘要] 对 LY12 铝合金表面进行高能电子束轰击改性处理, 结果表明, 合金表面出现熔坑, 随轰击次数增加, 熔坑数量减少, 但直径变大。XRD 分析得出, 处理后, 改性层中存在 α -Al 和第二相 CuMgAl_2 , CuAl_2 , 重熔层再结晶有择优取向。电化学腐蚀实验显示, 经过轰击处理后, 自腐蚀电位可从 -626.92 mV 提高到 -523.33 mV , 自腐蚀电流由 $1.09 \times 10^{-7} \text{ A}$ 降低至 $3.12 \times 10^{-9} \text{ A}$, 耐腐蚀性能有明显提高。

[关键词] 电子束; LY12; 表面改性; 电化学腐蚀

[中图分类号] TG174.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)01-0048-03

Micro-structure and Corrosion Resistance of Irradiated by the HCPEB on LY12 Aluminum Alloy Surface

LI Gang, ZHAO Yun-long, TANG Ming-zhong

(College of Material Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

[Abstract] The results that modification on LY12 aluminum alloy surface by high current pulse electron beam (HCPEB) indicate that there are many pits on LY12 aluminum alloy surface, the number of melting pit decrease and the diameter get bigger with the time of irradiation increasing. According to XRD analysis, some phrase such as α -Al, CuMgAl_2 and CuAl_2 are found in the melted layer treated by HCPEB and the melted layer recrystallization have preferred orientation. The result of electrochemical corrosion experiment show that the LY12 samples after treatment have better corrosion resistance than the matrix, corrosion potential increases from -626.92 mV to -523.33 mV and corrosion current decreases from $1.09 \times 10^{-7} \text{ A}$ to $3.12 \times 10^{-9} \text{ A}$, corrosion resistance is improved obviously.

[Key words] electron beam; LY12; surface modification; electrochemical corrosion

强流脉冲电子束是一种新兴的材料表面改性技术^[1-3], 有区别于其它改性技术的独特优点, 其主要特点是真空条件下使入射电子的能量瞬间沉积到材料表面, 材料表面被迅速加热(约 10^8 K/s)到相变或熔化温度以上, 然后依靠基体导热快速冷却(10^7 K/s), 在这个快速加热和凝固的过程中, 材料会受到此过程中温度场和应力场耦合作用, 使材料表层性质发生改变, 从而获得优异综合性能的强化层。该技术在多种金属材料的表面强化方面得到了成功应用^[4-6], 强流脉冲电子束轰击处理可以通过熔体喷发和过饱和固溶过程, 在处理材料表面形成组织细化、成分均匀的重熔层, 这种结构对表面耐蚀性能产生有益的影响。

笔者以 LY12 铝合金为研究对象, 用强流脉冲电子束对该合金轰击处理, 并对改性层组织、结构及腐蚀性能进行研究与分析。

1 实验

实验用基体材料为未经过热处理的半连续铸造成型的 LY12 铝合金, 在 HOPE-1 型强流脉冲电子束装置上进行轰击处理, 具体参数为: 真空度 $9 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 加速电压分别为 23.4, 27 kV, 靶极距离为 4.5 cm, 脉冲次数分别为 3, 8, 15, 25 次。

采用 Bruker AXS 型 X 射线衍射仪进行相结构分析, 具体参数为: α -Cu 靶, 扫描范围 $20^\circ \sim 100^\circ$, 速度 $10 (^\circ)/\text{min}$ 。

显微硬度测试在 DMH-2LS 型努氏硬度计上进行。沿着电子束处理表面的垂线方向上由基体内向表面测量, 载荷为 10 g, 加载时间 20 s, 测量点之间的间距为 $10 \mu\text{m}$ 。

电化学腐蚀试验在 CS350 电化学腐蚀设备上进

行,具体参数如下:腐蚀液为 3.5% (质量分数,后同) 的 NaCl 溶液,试样表面积为 64 mm²,采用 AgCl 参比电极。将经过电子束轰击的试样表面与腐蚀液接触,其它表面用环氧树脂密封绝缘,用导线将试样与设备连在一起,构成通路。

2 实验结果与分析

2.1 微观组织及 XRD 分析

图 1 是 LY12 铝合金经加速电压为 27 kV,3 次强流脉冲电子束处理后的截面显微形貌,可以看出改性层为 15 μm 左右,同郝胜智等^[7]研究的共析钢 T8 和模具钢 D2 相比较,重熔层的厚度变大,说明强流脉冲电子束对质软的材料(铝及铝合金)改性层更深。

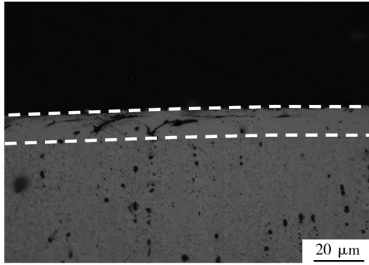


图 1 强流脉冲电子束处理后的截面形貌
Fig. 1 Cross-sectional morphology of LY12 alloy irradiated by HCPEB

如图 2 所示,经过电子束轰击处理的 LY12 改性层中有基体 α-Al 和部分第二相 CuMgAl₂ 及 CuAl₂, 电子束处理过程中,第二相部分发生固溶;最高衍射峰 (111) 是次高峰的 10 倍左右,因此,强流脉冲电子束处理后的 LY12 再结晶出现择优取向,择优生长的晶面为 (111)^[8],有形成再结晶组织的趋势。从图 2 中可以看出,部分衍射峰发生右移,说明在高能电子束作用下,表面晶体结构发生变化。

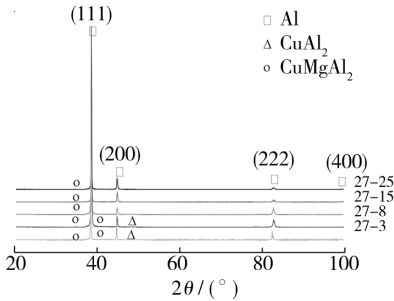


图 2 强流脉冲电子束处理前后 LY12 样品的 X 射线衍射图
Fig. 2 XRD patterns of LY12 samples before and after HCPEB treatment

2.2 表层显微形貌

图 3、图 4 分别是强流脉冲电子束处理前后的样品表面形貌。由图 3 可以看出,LY12 基体形貌是由

α-Al 和分布在其晶界上的第二相 CuAl₂, CuMgAl₂ 组成的。图 4a,c 分别是加速电压为 23.4 kV, 轰击 3, 25 次的样品表面形貌;图 4b 是加速电压为 27 kV, 轰击 3 次的样品表面形貌。从图 4 中可以明显看出“火山坑”这一电子束处理过后的典型形貌。熔坑这种形貌增加了材料表面的粗糙度,降低材料的强度及抗疲劳等性能,对材料表面性能改善是不利的。由于入射电子能量的最大沉积处位于电子射程的三分之一处,所以材料次表层中的第二相 CuAl₂ 及 CuMgAl₂, 由于熔点温度低于基体,所以最先熔化,然后膨胀并喷发,最后形成火山坑状熔坑。初始几个脉冲轰击,样品表面形成高密度的熔坑。结合加速电压分别为 23.4 kV 和 27 kV, 脉冲处理次数分别为 3, 8, 15 和 25 次的表面形貌,可以得出以下结论:随着脉冲处理次数的增加,在试样处理表面上,熔坑的密度减小,熔坑的直径的逐渐增加。从图 4c 可以看出,样品表面已经非常平整,其中大部分是灰白色 α-Al 基体组织,基体晶界之间夹杂着的黑点为沉淀析出的第二相 CuAl₂ 组织,可以看出第二相分布比较均匀,这就是强流脉冲电子束的成分均匀化作用的结果。对比图 4 中 a 和 b,再结合加速电压分别为 23.4, 27 kV, 脉冲处理次数分别为 3, 8, 15

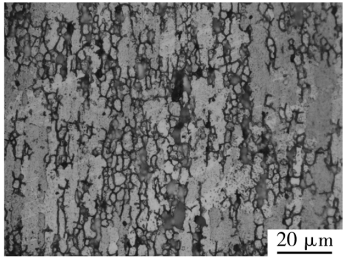


图 3 LY12 试样原始形貌
Fig. 3 The original morphology of LY12 sample

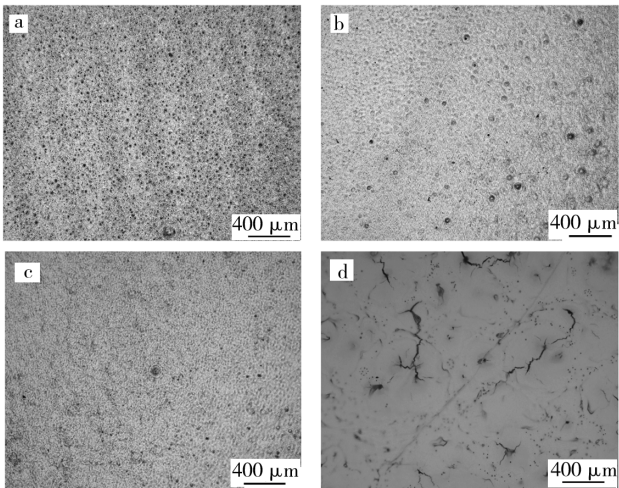


图 4 经强流脉冲电子束处理后样品的表面形貌
Fig. 4 Surface morphology of LY12 alloy after HCPEB treatment

和 25 次的表面形貌,可以看出较大加速电压处理后形成的熔坑的直径较大,由于能量分布加深,温度梯度减少,导致热应力降低,而束缚小液滴的覆盖层厚度有所增加,因此采用较高加速电压轰击时,引起小液滴喷发的驱动力减少,并且形成的熔坑直径较大^[8]。

图 4d 为 LY12 铝合金样品轰击后未经腐蚀的表面金相形貌,可看出样品经过较低的加速电压(23.4 kV),8 次脉冲处理后,表面熔坑的底部出现微裂纹,表面出现不同程度的开裂,可能是电子束轰击致使晶界开裂,也可能是喷发所致^[9]。

2.3 显微硬度测试

图 5 为脉冲次数为 25 次,脉冲电压为 27 kV 试样改性层横截面硬度分布曲线。由图 5 可以看出,试样的硬度由心部向表层先增大后减小。这主要是由于强流脉冲电子束轰击时,较快的加热速度和冷速产生的温度场和应力场的耦合作用使材料表面产生塑性变形,从而达到材料表面改性的目的,获得了高硬度的细晶粒组织,所以硬度有所提高。

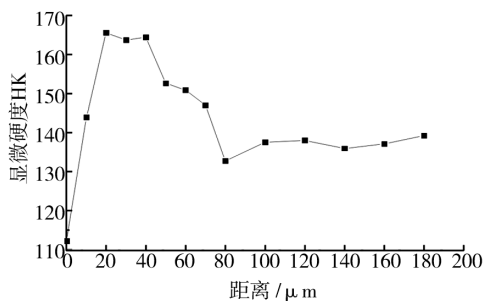


图 5 强流脉冲电子束处理后的截面显微硬度

Pig. 5 Micro-hardness of cross-sectional after HCPEB treatment

2.4 腐蚀性能测试

LY12 铝合金经过电子束辐照处理后,电化学性能都有所改善,其中 25 次脉冲处理后,改善效果尤为明显,图 6 为试样阳极极化曲线,可以看出,随着脉冲次数的增加,自腐蚀电位有逐渐变大的趋势,加速电压为 23.4 kV,8 次脉冲处理时,自腐蚀电位为 -0.65 V,而基体自腐蚀电位为 -0.63 V。加速电压为 27 kV,25 次脉冲处理的试样自腐蚀电位最大,为 -0.52 V,自腐蚀电流由 1.09×10^{-7} A 降低至 3.12×10^{-9} A,耐蚀性能有很大的提高。这是由于在 LY12 铝合金中,由于发生 Cu 的偏聚,形成贫 Cu 区域,在材料内形成原电池,进而使 LY12 铝合金发生腐蚀,而强流脉冲电子束处理试样表面熔坑的喷发^[10]有利于材料的成分均匀化,还可以使部分第二相 CuAl_2 和 CuMgAl_2 固溶进 $\alpha\text{-Al}$ 基体中,形成过饱和固溶体,而后均匀弥散析出。因此,LY12 铝合金经过强流脉冲电子束处理后的耐蚀性能有很大的提高。另外,由于 23.4 kV,

8 次脉冲电子束处理的样品表面有微裂纹,所以表现出的耐蚀性比基体差。

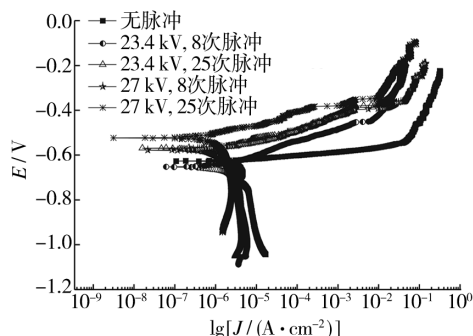


图 6 强流脉冲电子束处理前后的阳极极化曲线

Pig. 6 The polarization curves of LY12 samples before and after the HCPEB treatment

3 结论

1) LY12 铝合金经强流脉冲电子束处理后,表面出现熔坑,改性层厚度约为 $15 \mu\text{m}$ 。XRD 结果显示:改性层中存在基体 $\alpha\text{-Al}$ 和部分第二相 CuMgAl_2 , CuAl_2 ; LY12 铝合金经过强流脉冲电子束处理后,第二相会部分固溶,重熔层再结晶有择优取向,晶粒出现细化。

2) 经强流脉冲电子束处理后,LY12 铝合金的耐腐蚀性明显提高,自腐蚀电位从基体的 -0.62692 V 提高到加速电压 27 kV,25 次脉冲处理后的 -0.52333 V,自腐蚀电流由 1.09×10^{-7} A 降低至 3.12×10^{-9} A,耐腐蚀性能有很大提高。

[参 考 文 献]

- [1] 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.
- [2] GROSDIDIER T, ZOU J X, STEIN N, et al. Texture Modification, Grain Refinement and Improved Hardness/Corrosion Balance of a FeAl Alloy by Pulsed Electron Beam Surface Treatment in the "Heating Mode" [J]. Scripta Materialia, 2008, 58: 1058-1061.
- [3] HAO Sheng-zhi, WU Ping-sheng, ZOU Jian-xin, et al. Microstructure Evolution Occurring in the Modified Surface of 316L Stainless Steel under High Current Pulsed Electron Beam Treatment [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(12): 5349-5354.
- [4] 郝胜智,吴平生,张向东,等. 强流脉冲电子束轰击对模具钢 SKD11 磨损和耐蚀性能的影响[C]//第六届全国表面工程学术会议集,2006:599-602. (余不详).

(下转第 53 页)

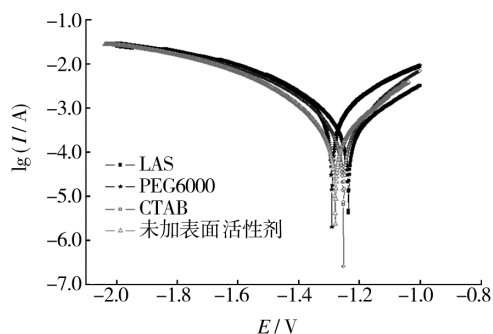


图 3 浸锌样品的塔菲尔极化曲线

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of zinc dipping sample

表 1 拟合的腐蚀数据

Tab. 1 Corrosion data of four samples in 3.5% NaCl solution

试样	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
未添加表面活性剂	-1.280	3.299
添加 LAS	-1.237	2.079
添加 CTAB	-1.260	2.130
添加 PEG6000	-1.291	6.070

3 结论

1) 不同类型表面活性剂的加入均可提高浸锌液的稳定性。

2) 表面活性剂对浸锌层的形貌和耐蚀性均有一定影响,添加阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠得到的浸锌层最为致密,耐蚀性能最优。

[参 考 文 献]

[1] 陈晓阳,曾大本. 镁合金铸件的应用现状及发展前景[J]. 铸造,1999(11):53-55.
[2] 曾小勤,王渠东,吕宜振,等. 镁合金的应用新进展[J]. 铸造,1998(11):39-43.
[3] 曾荣昌,柯伟,徐永波,等. 镁合金的最新发展及应用前景[J]. 金属学报,2001,37(7):673-685.

[4] SONG G, ATRENS A. Understanding Magnesium Corrosion. A Framework for Improved Alloy Performance [J]. Adv Eng Mater, 2003, 5(12): 837-858.
[5] 余刚,刘跃龙,李瑛,等. Mg 合金的腐蚀与防护[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1087-1098.
[6] 周婉秋,单大勇,曾荣昌,等. 镁合金的腐蚀行为与表面防护方法[J]. 材料保护, 2002(7): 1-3.
[7] 古坤明. 镁合金表面技术研究进展[J]. 化学工程与装备, 2010(1): 148-150.
[8] WU Li-ping, ZHAO Jing-jing, XIE Yong-ping, et al. Progress of Electroplating and Electroless Plating on Magnesium Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(2): s630-s637.
[9] ZHANG Zi-ping, YU Gang, OUYANG Yue-jun, et al. Studies on Influence of Zinc Immersion and Fluoride on Nickel Electroplating on Magnesium Alloy AZ91D [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(17): 7773-7779.
[10] 郭洪飞,安茂忠. 镁及镁合金电镀与化学镀[J]. 电镀与环保, 2004, 24(2): 1-5.
[11] 张春红,江溪,黄晓梅,等. 镁锂合金双配位剂浸锌溶液的研究[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(8): 33-36.
[12] 段剑辉,成旦红,李科军,等. 镁合金化学镀镍前浸镀锌-镍合金的研究[J]. 电镀与精饰, 2009, 31(8): 1-5.
[13] 钱建刚,徐敏,滕晓明,等. AZ91D 镁合金表面浸锌工艺研究[J]. 航空材料学报, 2010, 30(5): 58-62.
[14] 孙忠武,钱建刚,黄巍,等. 镁合金浸锌合金溶液中金属离子对浸锌层的影响[J]. 材料保护, 2009, 42(1): 27-30.
[15] ZHAO M J, CAI C, WANG L, et al. Effect of Zinc Immersion Pretreatment on the Electro-deposition of Ni onto AZ91D Magnesium Alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(7): 2160-2166.
[16] 王伟松,钱建芳,王新荣. 表面活性剂在分散体系中的应用现状及发展趋势[J]. 中国高新技术企业, 2010(24): 189-190.
[17] 万冰华,费敬银,高文娟. 纳米粒子表面改性研究[J]. 材料开发与应用, 2010, 25(4): 98-104.

(上接第 50 页)

[5] 郝胜智,吴平生,张向东,等. 强流脉冲电子束表面处理[J]. 金属热处理, 2008, 33(1): 77-81.
[6] HAO Sheng-zhi, GAO Bo, WU Ai-min, et al. Surface Modification of Steels and Magnesium Alloy by High Current Pulsed Electron Beam[J]. Beam Interactions with Materials & Atoms, 2005(240): 646-652.
[7] 李旻才,郝胜智,董闯,等. 强流脉冲电子束处理 AZ91 镁合金的显微结构及磨损性能变化[J]. 材料研究与应用,

2009, 3(1): 5-8.
[8] 郝胜智,姜利民,张向东,等. 强流脉冲电子束表面处理对不锈钢 316L 耐蚀性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2006, 26(Z1): 166-170.
[9] 关庆丰,邹广田,等. 强流脉冲电子束作用下金属材料的微观结构状态[D]. 长春: 吉林大学, 2005.
[10] 郝胜智,张向东,邹建新,等. 强流脉冲电子束金属材料表面改性处理[J]. 航空制造技术, 2007(z1): 371-374.