

AZ91D 镁合金表面堆焊 Al-Si 合金涂层微观组织及分析

刘车凯, 李志勇, 裴小龙, 杨柳青, 薛铜辉, 仁杰亮

(中北大学 焊接研究中心, 太原 030051)

摘要: **目的** 在镁合金上堆焊 Al-Si 合金涂层, 分析 Mg/Al 界面处过渡区的组织、成分与形成过程。**方法** 采用低成本、高效的直流脉冲熔化极气体保护焊 (DC-PMIG welding), 在低热输入下将 ER4043 (AlSi5) 焊丝堆焊到 AZ91D 镁合金表面, 形成 Al-Si 合金涂层。采用金相显微镜、扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射仪分析 Mg/Al 过渡区的微观组织, 讨论过渡区的组织、成分, 并分析其形成过程与机理。**结果** 过渡区分为两部分。区域 I 的主要成分依次为 Mg+Al₁₂Mg₁₇、Al₁₂Mg₁₇、Al₁₂Mg₁₇+Al₃Mg₂ 和 Al₃Mg₂, 不规则块状 Mg₂Si 相弥散分布于其中。区域 II 的主要成分为柱状 α -Al, 表面析出了大量点状 Al₃Mg₂, α -Al 柱状晶晶界处存在黑色点状 Mg₂Si。**结论** 直流脉冲熔化极气体保护焊能够在 AZ91D 镁合金表面制备 Al-Si 合金涂层, 基体与涂层之间存在过渡区, 过渡区中不同位置的镁、铝相对含量不同, 成分也不相同。区域 I 与区域 II 中 Mg₂Si 不同的析出顺序, 使其微观结构不同: Mg₂Si 在镁含量相对较多的区域 I 中优先析出并长大, 形成块状 Mg₂Si; 而区域 II 中率先析出 α -Al, 随后在 α -Al 晶界处形成了黑色点状 Mg₂Si。

关键词: AZ91D 镁合金; ER4043 焊丝; DC-PMIG 堆焊; 金属间化合物; 微观组织

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)04-0172-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.025

Microstructure and Analysis of Surfacing Al-Si Coating on AZ91D Magnesium Alloy

LIU Che-kai, LI Zhi-yong, PEI Xiao-long, YANG Liu-qing, XUE Tong-hui, REN Jie-liang

(Welding Research Center, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT: The work aims to overlay Al-Si alloy coating on magnesium alloy, and analyze microstructure, composition and formation process of the transition zone on Al/Mg interface. A low-cost high-efficiency production process-direct current (DC) pulse metal inert gas (PMIG) shielded welding was used to deposit Al-Si alloy coating on AZ91D magnesium alloy using ER4043 wires (AlSi5). Microstructure, morphology and composition of the Mg/Al transition zone were measured with metal-lurgical microscope, scanning electron microscope, energy-dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffractometer(XRD).

收稿日期: 2017-11-23; 修订日期: 2018-01-10

Received: 2017-11-23; Revised: 2018-01-10

基金项目: 山西省重点研发计划工业项目 (201603D121002-1); 山西省自然科学基金 (2012011021-1); 山西省回国留学人员科研基金资助项目 (2013-07)

Fund: Supported by Significant Research and Development Program Industrial Projects of Shanxi Province (201603D121002-1), the Natural Science Foundation of Shanxi Province (2012011021-1), the Science and Technology Project for the Researchers Overseas in Shanxi Province (2013-07)

作者简介: 刘车凯 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为镁合金表面改性。

Biography: LIU Che-kai(1993—), Male, Master, Research focus: modification of magnesium alloy surface.

通讯作者: 李志勇 (1972—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为镁合金表面激光改性、先进焊接方法及工艺。

Corresponding author: LI Zhi-yong (1972—), Male, Doctor, Professor, Research focus: laser modification of magnesium alloy surface and advanced welding method and technology.

Formation process and composition of the transition zone were analyzed as well. The transition zone consisted of two regions. Region I was made up of $\text{Mg}+\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}+\text{Al}_3\text{Mg}_2$ and Al_3Mg_2 , respectively. Irregular massive Mg_2Si phase was dispersed in region I. The region II was mainly made up of columnar $\alpha\text{-Al}$, with plenty of precipitated dotted Al_3Mg_2 , and there was black dotted Mg_2Si on grain boundary of columnar $\alpha\text{-Al}$. Direct current pulse metal inert gas shielded welding can be used to prepare Al-Si coating on AZ91D magnesium alloy. There is a transition zone between substrate and coating. Relative Mg and Al content and composition are different in positions of the transition zone. The precipitation of Mg_2Si in region I and region II was different, which explained the different morphology. Mg_2Si preferentially precipitated and grew to massive Mg_2Si in region I with relatively high magnesium content, while $\alpha\text{-Al}$ precipitated first in region II, and subsequently forms black dotted Mg_2Si on grain boundary of $\alpha\text{-Al}$.

KEY WORDS: AZ91D magnesium alloy; ER4043 welding wire; DC-PMIG surfacing; intermetallic compound; microstructure

镁是自然界分布最广的元素之一。镁合金因其密度小、比强度和比刚度高、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优点，在航空航天、汽车制造、3C 产品等领域具有十分广泛的应用前景，但低耐蚀性和较差的力学性能制约了其优势性能的发挥^[1-2]。为了改善镁合金的耐蚀性和力学性能，许多传统的物理和化学表面改性技术已经得到深入研究，比如电镀、转化膜、阳极氧化、有机涂料等^[3-6]。但是保护层的生成效率低、镁基体与涂层之间结合强度弱等使其很难在实际工业生产中得到应用。近年来，高能表面处理技术在镁合金上的研究越来越多，比如热喷涂、气相沉积、离子注入和激光表面改性等^[7-10]。然而，由于设备昂贵、加工成本高和样品形状复杂的限制，高能表面处理技术也难以在实际生产应用中得到广泛推广。此外，上述工艺生产的保护涂层厚度都较薄，在实际应用中容易受到磨损而暴露镁基体，增加了镁合金被腐蚀的风险，存在安全隐患。

工业生产中需要一种可以在镁合金表面高效地制备较厚熔覆层的廉价表面成形工艺，而焊接技术在工业生产中具有高效、廉价的优点。尚晶等人^[11]分析了 Mg/Al 异种合金焊接后界面的微观组织特性，刘黎明等人^[12]总结了连接 Mg/Al 异种合金各种焊接技术

的研究和进展，他们主要关注的是焊接连接处接头的各项性能。根据朱润东等人^[13]的研究，镁在高能表面处理中容易蒸发造成涂层恶化。为了避免这些负面影响，可采用 DC-PMIG 工艺，相比于传统的 MIG 工艺，这种加工方法可以在更低的热输入下将焊丝熔化并促进熔滴过渡到基体上^[14]，降低基体稀释率，避免生成大量的金属间化合物，从而减少裂纹、气孔等缺陷。因此，采用 DC-PMIG 在镁合金表面堆焊一层铝合金具有可行性。此外，镁合金与铝合金结合界面处存在脆性金属间化合物组成的过渡区，这些金属间化合物会影响过渡区的性能，从而影响涂层的性能。为了控制金属间化合物的形成，研究其组成与形成机理是十分必要的。本文主要分析使用 DC-PMIG 在镁合金表面堆焊铝合金后形成的过渡区的微观组织与形成机理。

1 试验

基体为 140 mm×50 mm×4 mm 的 AZ91D 压铸镁合金，焊丝选用 $\phi 1.2$ mm 的 ER4043，其化学成分如表 1 所示。预先用金相砂纸对镁合金进行打磨，去除毛刺和氧化膜，然后用丙酮清洗，去除试样表面的油污，最后在空气中干燥。

表 1 AZ91D 镁合金与 ER4043 焊丝的化学成分
Tab.1 Chemical composition of AZ91D magnesium alloy and ER4043 welding wire wt. %

Materials	Mg	Al	Zn	Si	Mn	Be	Fe	Cu	Ti	others
AZ91D	89.97	8.99	0.71	0.048	0.25	0.0071	—	—	—	≤0.002
ER4043	≤0.05	94.55	≤0.1	4.5 ~ 6.0	≤0.05	—	≤0.60	≤0.30	≤0.20	≤0.05

采用 OTC 公司的 DP-400 多功能气体保护焊机，通过多次试验，保证表面成形良好的条件下确定最低热输入堆焊参数为：电流 60 A，电压 18 V，焊接速度 60 cm/min，送丝速度 3.2 m/min，干伸长度 15 mm，氩气（99.99%）流量 14 ~ 16 L/min。

堆焊后沿着垂直焊道方向切割并打磨抛光，制成金相试样，然后分别用 2 mL 硝酸+50 mL 酒精和 5

mL 氢氟酸+5 mL 硝酸+40 mL 蒸馏水对试样进行腐蚀，腐蚀时间为 5 s。采用 LEICADM2500M 金相显微镜对腐蚀后的 Mg-Al 过渡区进行显微组织观察，采用 EDS 分析试样的元素组成。采用 D/max-RB 型 X 射线衍射仪（XRD）进行物相测定，X 射线衍射采用 Cu-K α 线，衍射角 2θ 为 20°~80°，扫描速度为 3 (°)/min。

2 结果与分析

2.1 物相分析与组织观察

为研究 Mg/Al 过渡区的组成相,对其进行了 XRD 分析,结果如图 1 所示。由图可见,衍射峰强主要出现在 $35^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 和 $55^{\circ}\sim 70^{\circ}$ 左右,除了 Mg 和 Al 相之外,还存在 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 、 Al_3Mg_2 和 Mg_2Si 相。

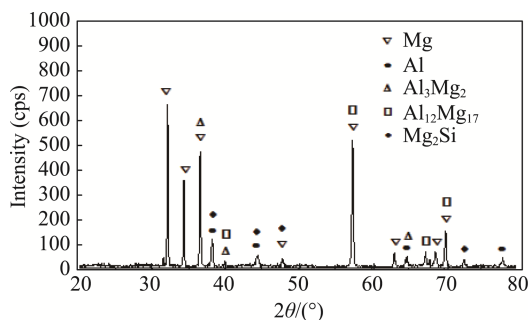


图 1 试样的 X 射线衍射谱
Fig.1 X-ray diffraction spectra of sample

Mg/Al 过渡区的光学显微组织如图 2 所示。由图可见,过渡区不存在裂纹、气孔等降低 Mg-Al 结合性的缺陷,说明低热输入对增强 Mg-Al 结合是有益的。此外,在 AZ91D 基体向涂层过渡时,明显存在区域 I 和区域 II 两个区域。

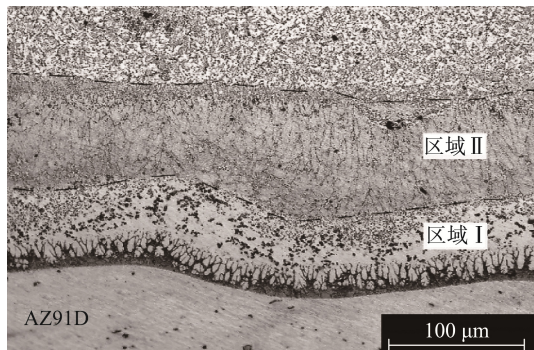
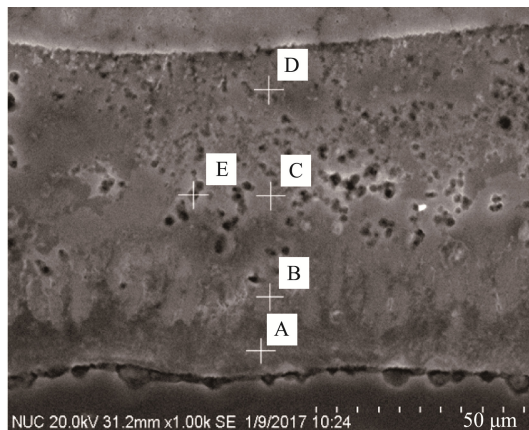


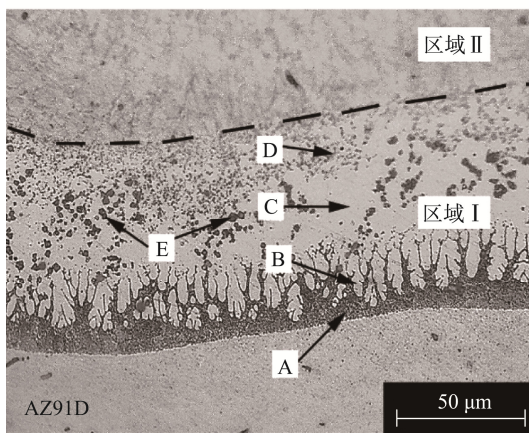
图 2 Mg/Al 过渡区的金相显微组织
Fig.2 Metallographic microstructure of Mg/Al transition zone

图 3 为区域 I 的微观组织,表 2 为图 3 中 A、B、C、D、E 五点的能谱分析。可见 A 点的 Mg 含量(原子数分数,后同)为 85.54%,Al 含量为 14.46%,该点存在大量的 Mg,根据 Al-Mg 二元合金相图分析可知,其成分为重熔 Mg 与 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 。B 点为典型的柱状晶结构,它的 Al、Mg 原子百分比接近 12:17,因此判断此点的主要成分为 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 。C 点的 Mg、Al 原子百分比十分接近,Al-Mg 二元合金相图中,此成分的液态金属冷却后主要生成 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 和 Al_3Mg_2 的混合相。D 点的 Al、Mg 原子百分比接近 3:2,其成分应以 Al_3Mg_2 为主。而 E 点处弥散分布的大量不规则黑色块状相中的 Si 含量明显高于焊丝中的 Si 含量 5%,也高于与 E 点接近的点 C 中的 Si 含量,根据

Mg-Al-Si 三元相图分析可知其主要由 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 和 Mg_2Si 构成。



a SEM显微组织



b 金相显微组织

图 3 区域 I 的 SEM 显微组织与金相显微组织
Fig.3 SEM microstructure of region I (a) and metallographic microstructure of region I (b)

表 2 EDS 微观结构元素组成分析结果

Locations	Mg	Al	Si
A	85.54	14.46	0.00
B	59.24	39.31	1.45
C	51.47	46.27	2.26
D	36.99	60.45	2.56
E	60.35	33.44	6.21

区域 II 的微观组织如图 4 所示。从图中可以观察到区域 II 中分布着大量朝向区域 I 生长的柱状晶,这些柱状晶上分布着大量细小的弥散析出相,柱状晶粒的晶界处呈亮色并存在少量黑色质点。EDS 分析测得此区域的成分(原子分数)为:Al 84.30%,Mg 13.85%,Si 1.85%。根据相图得知,此区域由 $\alpha\text{-Al}$ 、 Al_3Mg_2 和 Mg_2Si 组成。图中的柱状晶明显为 $\alpha\text{-Al}$,黑色质点为 Mg_2Si ,另外根据《金属材料金相图谱》^[15]中 Al_3Mg_2 的相关金相图片,分析认为细小的弥散析出相应为 Al_3Mg_2 。这些成分的存在与 XRD 的分析结果相互印证。

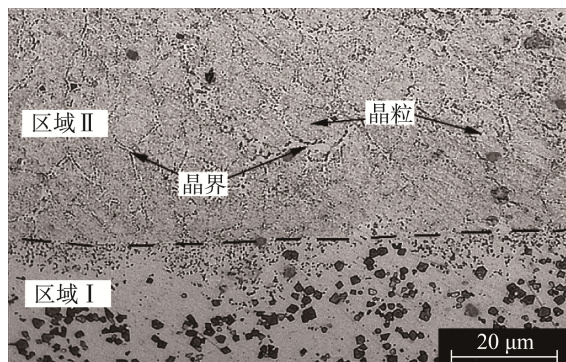


图 4 区域 II 的金相显微组织

Fig.4 Metallographic microstructure of region II

2.2 过渡区的形成过程与机理

在堆焊过程中, AZ91D 镁合金基体表面部分熔化, 与加热液化的焊丝 (AlSi5) 之间形成过渡区。基于以上对组织与成分的观察和分析, 过渡区的形成过程可以归纳为如图 5 所示的以下步骤。

第一步: DC-PMIG 直接在镁合金表面进行热输入, 使部分基体熔化, 并与液化的 ER4043 焊丝 (AlSi5) 混合形成液态混合金属。基体侧形成液态富镁区 (区域 I), 部分铝原子与硅原子扩散进入其中。与此同时, 也有一部分镁原子扩散进入以液态铝为主要成分的堆焊层中。Si 原子在液态金属中的扩散率比 Al 原子和 Mg 原子要大, 且易于和 Mg 结合反应。因此堆焊层中的大量 Si 原子进入到区域 I 中, 并与 Mg 原子反应, 生成 Mg_2Si 。根据 Al-Mg-Si 三元合金相图可知, 在镁含量较

多的富镁区, 降温过程中优先析出 Mg_2Si 。

第二步: 区域 I 的镁元素不是均匀分布, 根据 EDS 成分分析得知, 靠近基体的镁含量要明显多于液态铝侧。降温过程中, 由于基体良好的导热性能, 靠近基体的液态金属率先凝固。部分镁原子和进入区域 I 的铝原子发生反应: $Mg+Al \rightarrow Al_{12}Mg_{17}$, 与其余的镁原子冷却形成 $Mg+Al_{12}Mg_{17}$ 共晶。随后在镁百分比含量相对少的区域沿垂直于温度梯度方向生成 $Al_{12}Mg_{17}$ 柱状晶。同时, 步骤 1 析出的 Mg_2Si 会继续生长。温度继续下降, 区域 I 中接近涂层的液态金属也开始凝固。根据 EDS 成分分析, 区域 I 中部的镁原子与铝原子百分比接近, 根据相图分析可得, 此区域组成为 $Al_{12}Mg_{17}+Al_3Mg_2$ 。而接近液态铝侧的成分, 根据之前的分析认为是 Al_3Mg_2 与少部分的 $\alpha-Al$ 。

第三步: 随着区域 I 凝固, 区域 II 中含量最多的 Al 冷却结晶, 垂直于温度梯度方向逐渐长大, 生长出大量的 $\alpha-Al$ 柱状晶。

第四步: 区域 II 温度继续降低, 柱状晶表面析出大量灰色点状颗粒。根据《金属材料金相图谱》与 EDS 成分分析可知, 柱状晶应该是 $\alpha-Al$, 表面灰色点状为 Al_3Mg_2 。同时, $\alpha-Al$ 晶界处发现少量黑色质点。根据 Al-Mg-Si 三元合金相图可知, 此成分的合金首先生成 $\alpha-Al$, 随着晶粒长大, 将 Si 原子挤压到晶界处, 并与晶界处的 Mg 原子反应, 最后生成 Mg_2Si 。区域 I 与区域 II 中 Mg_2Si 不同的析出顺序使其微观结构不同。随后, 过渡区冷却成形。

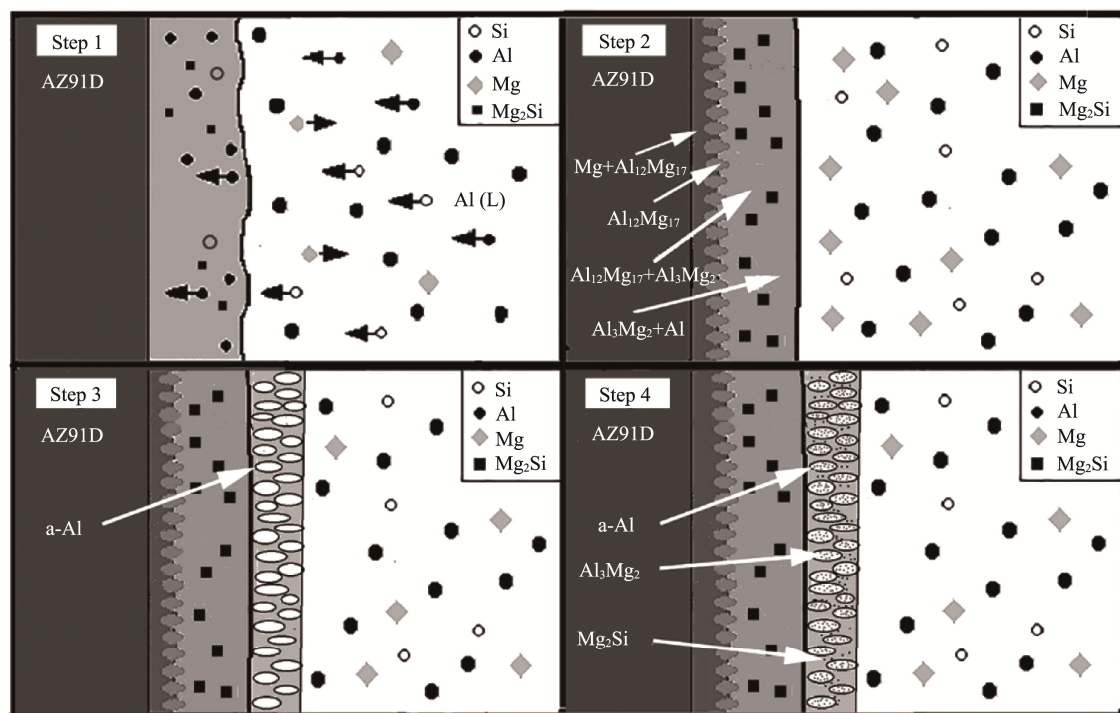


图 5 Mg/Al 过渡区的成形步骤

Fig.5 Formation stages of Mg/Al transition zone

3 结论

采用低热输入 DC-PMIG 在 AZ91D 镁合金表面堆焊一层 Al-Si 合金 (ER4043), 研究 Al-Mg 界面过渡区的组成成分和形成机理, 得出以下结论:

1) ER4043 焊丝 (AlSi5) 作为表面改性成分, 可以使用低热输入的 DC-PMIG 堆焊在 AZ91D 表面上, 并且未出现采用高热输入时常出现的裂纹和大量气孔, 说明低热输入对于 Mg-Al 结合是有益的。

2) Mg-Al 界面的过渡区可以分为两个区域: 区域 I 的成分依次为 $\text{Mg}+\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 、 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 、 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}+\text{Al}_3\text{Mg}_2$ 和 Al_3Mg_2 , 块状 Mg_2Si 相弥散分布于其中, 而区域 II 的成分主要为柱状 $\alpha\text{-Al}$, 表面析出了大量点状 Al_3Mg_2 , $\alpha\text{-Al}$ 柱状晶和晶界处存在黑色点状 Mg_2Si 。

参考文献:

- [1] SINGH A, HARIMKAR S P. Laser Surface Engineering of Magnesium Alloys: A Review[J]. JOM, 2012, 64(6): 716-733.
- [2] 丁文江. 镁合金科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
DING Wen-jiang. Science and Technology of Magnesium Alloys[M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [3] SHAO Z C, ZHANG F F, CAI Z Q, et al. Process and Performance of Electroless Nickel Plating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Anti-corros Methods and Materials, 2017, 64(2): 162-169.
- [4] POMMIERS S, FRAVRET J, CASTETBON A, et al. Alternative Conversion Coatings to Chromate for the Protection of Magnesium Alloys[J]. Corrosion Science, 2014, 84(8): 135-146.
- [5] LIU Y P, LI T T, LI J, et al. Growth Dynamics Process of Anodic Film Formed on Magnesium Alloy[J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2014, 43(4): 1013-1018.
- [6] GONG F, SHEN J, GAO R, et al. Enhanced Corrosion Resistance of Magnesium Alloy by a Silane-based Solution Treatment after An In-situ Formation of the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Layer[J]. Applied Surface Science, 2016, 365: 268-274.
- [7] XIE K, CAO M Q, XIA P C, et al. Improving Wear Resistance of Magnesium by Droplet Spraying of Al-Si Alloy [J]. Journal of Central South University, 2013, 20(7): 1781-1785.
- [8] KUO Y L, CHANG K H. Atmospheric Pressure Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of SiO_x Films for Improved Corrosion Resistant Properties of AZ31 Magnesium Alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 283: 194-200.
- [9] CUI Hong-zhi, MENG Zhao-tao, XIAO Cheng-zhu, et al. Microstructure and Properties of Plasma Remelted AZ91D Magnesium Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015(1): 30-35.
- [10] 雷贻文, 顾正阳, 孙荣禄, 等. AZ91D 镁合金激光熔覆 Al-Si 涂层微观组织及热力学分析[J]. 焊接学报, 2015, 36(2): 43-46.
LEI Yi-wen, GU Zheng-yang, SUN Rong-lu, et al. Microstructure Evolution and Thermodynamic Analysis of Laser Cladded Al-Si Coating on AZ91D Alloy[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(2): 43-46.
- [11] 尚晶, 王克鸿, 周琦, 等. ER4043 焊丝 Mg/Al 异种金属冷金属过渡焊接接头组织及性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(7): 1337-1341.
SHANG Jing, WANG Ke-hong, ZHOU Qi, et al. Microstructure Characteristics and Properties of Mg/Al Dissimilar Metals Made by Cold Metal Transfer Welding with ER4043 Filler Metal[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(7): 1337-1341.
- [12] LIU L, REN D, LIU F. A Review of Dissimilar Welding Techniques for Magnesium Alloys to Aluminum Alloys[J]. Materials, 2014, 7: 3735-3757.
- [13] ZHU R D, LI Z Y, LI X X, et al. Microstructure and Properties of the Low-power-laser Clad Coatings on Magnesium Alloy with Different Amount of Rare Earth Addition[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 405-413.
- [14] ZHANG Zhao-dong, LIU Li-ming, SONG Gang, et al. Welding Characteristics of AZ31B Magnesium Alloy Using DC-PMIG Welding[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(2): 315-322.
- [15] 李炯辉. 金属材料金相图谱[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 1731-1735.
LI Jiong-hui. Metal Material Metallograph[M]. Beijing: China Machine Press, 2006: 1731-1735.