

AZ91D 镁合金表面低温扩散渗铝层的组织与性能

钟 澄, 刘 磊, 仵亚婷, 何美凤, 沈 彬, 邓意达, 胡文彬

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 采用 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 熔盐, 在较低温度(380 °C)下对 AZ91D 镁合金表面进行热扩散渗铝处理, 制备一扩散合金层。采用金相显微镜、扫描电子显微镜、X 射线能量色散仪、X 射线衍射仪, 对所得的扩散合金层的组织和结构进行分析; 采用纳米压痕仪分析表面合金层的硬度; 采用交流阻抗及极化曲线分析在 3.5%(质量分数)NaCl 溶液中进行熔盐冶金扩散处理前、后 AZ91D 镁合金的耐腐蚀性能。结果表明: AZ91D 镁合金经熔盐冶金扩散处理后, 在较低温度下, 即可获得连续致密的表面合金层; 合金层主要由外层的 Mg_2Al_3 与内层的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 金属间化合物组成, 该表面合金层的形成伴随着熔盐中置换反应及扩散过程的发生; 合金层显著提高合金的表面硬度, 并明显改善 AZ91D 镁合金在 3.5%(质量分数)NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。

关键词: AZ91D 镁合金; 熔盐; 扩散; 硬度; 耐蚀性

中图分类号: TG178; TG146.2.2

文献标志码: A

Microstructure and properties of lower-temperature diffusion aluminizing coating on surface of AZ91D Mg alloy

ZHONG Cheng, LIU Lei, WU Ya-ting, HE Mei-feng, SHEN Bin, DENG Yi-da, HU Wen-bin

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The aluminizing of AZ91D Mg alloy by $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ molten salts at a lower temperature of 380 °C were investigated, and a diffusion alloyed layer was prepared. The microstructure and composition of the diffusion alloyed layer were studied by optical microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectrum and X-ray diffractometry. The nano-hardness of the alloyed layer was studied by nanoindentation. The corrosion resistance of the treated AZ91D Mg alloy was evaluated in 3.5% (mass fraction) NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization. The results show that a continuous and dense alloyed layer can be formed on the surface of the AZ91D Mg alloy by aluminizing in molten salts at low temperature. The aluminum-alloyed layer consists mainly of Mg_2Al_3 and $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ intermetallic layers. The formation of the Mg-Al alloyed layer is associated with a displacement reaction mechanism and diffusion process that takes place during the molten salt treatment. The alloyed layer substantially improves the hardness as well as the corrosion resistance of the AZ91D Mg alloy, which is attributed to the high volume fraction of intermetallic compounds in the surface alloyed layer.

Key words: AZ91D Mg alloy; molten salt; diffusion; hardness; corrosion resistance

为提高镁合金表面的耐腐蚀性能, 近年来, 有学者报道采用粉末渗铝的方法在镁合金表面制备出一冶金扩散层^[1]。渗金属是通过将材料加热到适当的温度, 使一种或多种金属元素扩散渗入表层而形成表面冶金

层, 它需要通过界面上的物理化学反应和由表及里的冶金扩散来完成^[2]。相比于其他传统的镁合金表面处理方法, 采用冶金扩散技术制备的涂层具有诸多优点, 如该方法制备的涂层与基体为冶金结合, 结合力极佳;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51004070); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20100073120109); 高等学校科技创新工程重大项目培育资金资助项目(707025); 上海市青年科技启明星计划资助项目(10QA1403400)

收稿日期: 2009-04-15; 修订日期: 2010-04-25

通信作者: 胡文彬, 教授, 博士; 电话: 021-34202981; E-mail: material_hu@163.com

表面合金层不仅可提高镁合金的耐蚀性能,还可显著提升其硬度,且不同于阳极氧化涂层和有机涂层等,该方法可保持镁合金本身优良的导电导热性能。因此,该方法一经报道,就迅速引起国内外学者的广泛关注与研究,并提出多种热扩渗方法,如铝锌共渗^[3-4]、真空粉末渗^[5-6]、表面纳米化处理结合渗铝处理^[7]等。目前,已有的研究大多采用传统的固体粉末渗铝工艺,且存在操作温度高的局限(多接近或高于镁铝共晶温度 437 °C)^[1, 3-4]。本文作者所在课题组前期通过添加 ZnCl_2 为催化剂,使渗铝温度降低至 420 °C^[8]。在此,本文作者尝试在另一全新的体系即 AlCl_3 - NaCl 熔盐体系中,在较低的温度下对 AZ91D 镁合金进行冶金扩散处理,并研究渗铝层的组织结构、硬度及耐腐蚀性能。

1 实验

基体材料为压铸 AZ91D 镁合金。试样尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm,在预磨机上依次用 320[#]、600[#]以及 1200[#]的金刚石砂纸将试样 6 个面打磨光滑,再将试样置于丙酮溶液中超声清洗以除去表面污染物,取出后迅速吹干。所用熔盐体系由无水 AlCl_3 与 NaCl 按摩尔比 1:1 混合,将镁合金试样用无水 AlCl_3 和 NaCl 包埋于洁净干燥陶瓷罐中。再将陶瓷罐密封后放入氩气保护气氛炉中,在 380 °C 处理 6 h。结束后,用去离子水、丙酮清洗去除表面残留熔盐,烘干置于干燥器供后续测试分析。

试样经熔盐冶金扩散处理后,采用 LEIC AMEF4M 金相光学显微镜和 Philips-XL30 型扫描电镜(SEM)分析表面合金层的截面组织结构及成分分布;采用 Rigaku RINT2000 型 X 射线衍射仪(XRD)分析表面合金层的物相;采用 Hysitron Triboindenter 纳米压痕仪表征合金层截面的硬度,最大载荷为 1 mN,保载时间为 5 s;采用 PARSTAT 2273 分析样品在 3.5%(质量分数) NaCl 溶液中的交流阻抗、极化曲线。使用经典的三电极体系:研究电极为工作电极,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为石墨电极。极化曲线自 -1.8 V 开始扫描,当电流密度达到 5 mA/cm² 时,停止扫描。

2 结果与讨论

2.1 表面合金层的组织结构及成分分析

图 1(a)和(b)所示为 AZ91D 镁合金样品在 380 °C

经熔盐冶金扩散处理 6 h 后所得表面冶金扩散渗铝层截面组织的金相照片。由图 1(a)可看出,经熔盐冶金扩散处理的样品,当温度显著低于镁铝共晶点时,即可获得连续的渗层。此外,由图 1(b)可看出,在渗层的某些区域,可观察到渗层沿基体晶界生长至较深的深度(图中标记为 A)。这一特征也与 ZHU 等^[3]在镁合金上采用粉末渗铝工艺处理所观察到的现象一致,这主要是由于 Al 沿晶界处的快速扩散所致。由图 1(a)和(b)可进一步观察到 3 个明显的区域,既合金层外层(白亮层区域 A)、合金层内层(浅灰色区域 B)和基体。由图 1(c)可看出,经腐蚀后,合金层的内外层差别更加明显,预示着两者为不同的组织结构。

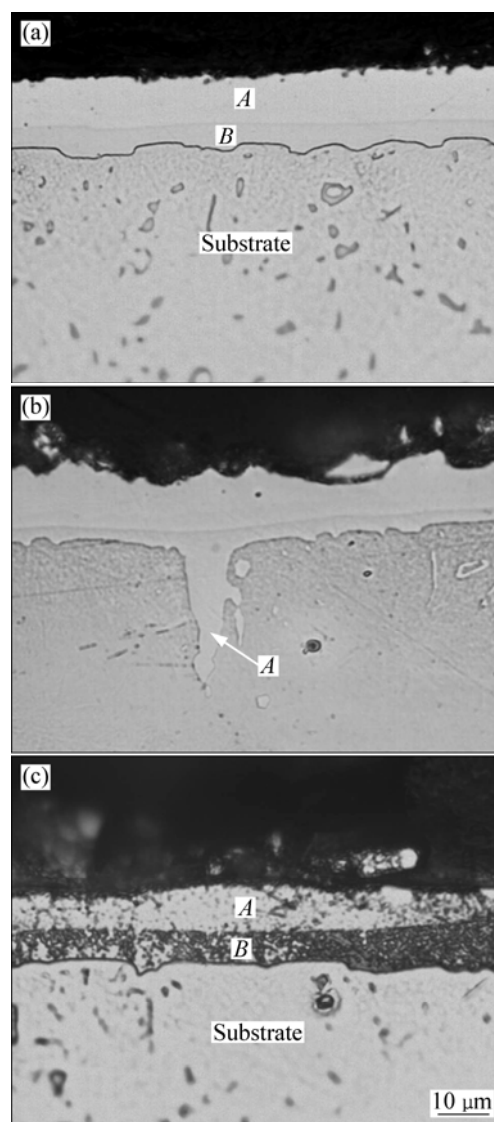


图 1 AZ91D 镁合金表面冶金扩散渗铝层截面的金相照片
Fig.1 Optical photographs of cross-section of diffusion Al-alloyed layer on surface of AZ91D Mg alloy: (a) Al-alloyed coating; (b) Grain-boundary diffusion; (c) Al-alloyed coating after etching with 0.5% HF solution

图 2(a)所示为经冶金扩散处理后样品的截面 SEM 像。同样可以观察到合金层具有分层的结构。图 2(b)和(c)所示分别为合金层外层区域与内层区域的局部放大图。由图 2(b)和(c)可知, 渗层外层为颗粒状形貌, 而内层则为网状结构。经低温冶金扩散处理所获得的表面合金层结构与传统的高温处理形成的合金层结构存在明显不同。例如, SHIGEMATSU 等^[1]与 ZHU 等^[3]所制备的渗层主要为单层富 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 层, 且具有局部熔化特征。对图 2(a)中的典型位置进行能谱分析, 其结果如表 1 所列。随着距离样品表面扩散深度的增加, Al 浓度不断减小, 而 Mg 的浓度逐渐增加。渗层外层区域的 Al 浓度高于 Mg 浓度, 而内层区域的 Al 浓度则小于 Mg 浓度。此外, 还可以观察到 Zn 元素在表面富集, 这不同于传统固体粉末渗铝所得的渗层。根据渗层中的 Mg 与 Al 的摩尔比, 结合镁铝二元相图^[9], 可以推断渗层外层主要为 Mg_2Al_3 , 内层为 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 。

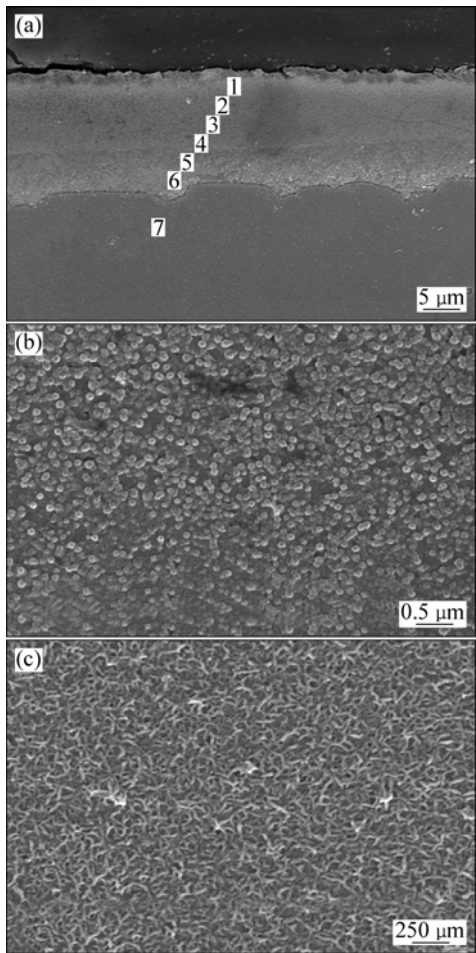


图 2 AZ91D 镁合金冶金扩散渗铝层的截面 SEM 像
Fig.2 Cross-sectional SEM images of diffusion Al-alloyed layer on surface of AZ91D Mg alloy: (a), (b) Magnification of outer layer of coating; (c) Inner layer of coating

表 1 图 2(a)中标记各点的 EDX 分析结果
Table 1 EDX results of alloyed layer and substrate corresponding to marked positions shown in Fig.2(a)

Position	w/%			x/%		
	Mg	Al	Zn	Mg	Al	Zn
1	34.50	51.34	14.16	40.10	53.78	6.12
2	36.52	49.72	13.76	42.25	51.83	5.92
3	39.53	48.40	12.07	45.11	49.77	5.12
4	41.72	46.12	12.16	47.52	47.33	5.15
5	50.58	38.23	11.20	56.87	38.73	4.68
6	56.01	33.31	10.68	62.06	33.26	4.40
7	89.77	7.42	2.81	92.07	6.86	1.07

图 3 所示为熔盐冶金扩散处理样品的 XRD 谱。从图 3 可观察到 Mg_2Al_3 与 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的衍射峰。通过分析镁合金样品在熔盐中发生的反应扩散过程, 可对表面合金层的形成机制有所了解。ROLLAND 等^[10]提出在 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 熔盐中, AlCl_3 形成 AlCl_4^- 络合离子:
$$\text{AlCl}_3 + \text{NaCl} \longrightarrow \text{NaAlCl}_4 \quad (1)$$

当基体与熔盐接触后, Mg 与熔盐中的铝离子可能发生如下的置换反应, 并产生活性 Al 原子:



式(2)的吉布斯自由能变化为 $\Delta G = -461\,997 + 5.071T$ 。在本研究的温度范围内, 吉布斯自由能变化远远小于 0, 意味着该反应可自发发生。综合式(1)和(2), 可得到如下的等价反应式:



反应初期, 在化学位梯度的驱动下, 活性 Al 原子

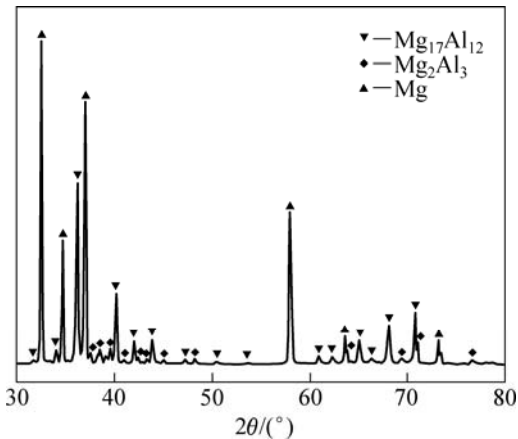


图 3 AZ91D 镁合金扩散渗铝层的 XRD 谱
Fig.3 XRD pattern of diffusion Al-alloyed layer on AZ91D Mg alloy

从熔盐中向基体内扩散。随着扩散过程的持续, 表层 Al 的浓度不断增大。根据 Mg-Al 相图, 当最表层 Al 的浓度超过其在 Mg 中的固溶度后, $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 层会首先在表层形成。类似地, 当表层 Al 的浓度继续增加后, 会形成第二层 $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_3$ 层。此外, 如式(2)所示的置换反应机制也导致表面 Zn 元素的富集, 因为参与反应的 Mg 原子总体多于沉积的 Al 原子, 而 Zn 相对 Al 和 Mg 来说为惰性, 不参与反应, 最终富集在表面。CHRISTOGLU 等^[11]在采用化学气相沉积制备铝涂层的工作中, 也报道了类似的现象。另外, FUNAMIZU 等^[12]与 BRUBAKER 等^[13]在 Al-Mg 扩散偶方面的研究表明, 在 325~425 °C 范围内, Al-Mg 扩散层由 Mg_2Al_3 与 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 层组成, 这与本实验的研究结果一致。

2.2 表面合金层的硬度

图 4(a)所示为纳米压痕仪所测得的渗层处与基体处的典型载荷—位移曲线。由图 4(a)中可以明显观察到合金层的穿透深度明显小于基体处, 预示着合金层

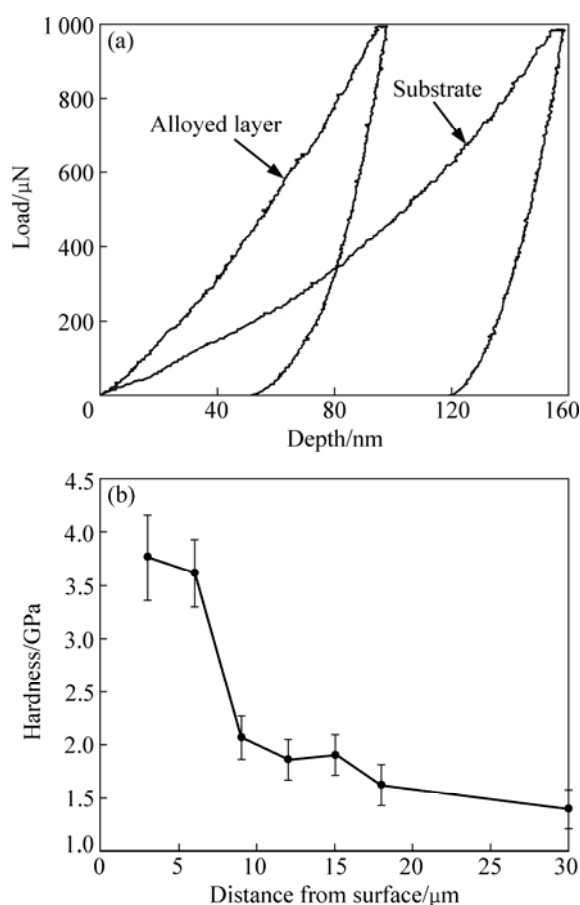


图 4 AZ91D 镁合金扩散渗铝处理后的载荷—位移和硬度—位移曲线

Fig.4 Typical load—depth (a) and hardness—distance (b) curves for AZ91D Mg alloy after diffusion Al-alloyed treatment

具有较高的硬度。合金层硬度的变化与之前的结构成分分析结果一致, 即渗层中有大量的金属间化合物, 而 Mg-Al 金属间化合物由很强的共价键而非金属键构成, 因此显著提升渗层的硬度。图 4(b)所示为经载荷—位移曲线计算所得的渗层截面的纳米硬度随深度的变化曲线。如图 4(b)所示, 渗层表层具有很高的硬度 ((3.76 ± 0.4) GPa), 且硬度随着距渗层表层深度的增加而逐渐降低至 30 μm 处的 (1.40 ± 0.2) GPa。合金层具有很高的硬度, 且与基体为冶金扩散结合, 因此有望显著提升镁合金表面的耐磨性。

2.3 电化学腐蚀性能

图 5 所示为经熔盐冶金扩散处理前、后 AZ91D 镁合金在 3.5 % NaCl 溶液中的 Nyquist 曲线。Nyquist 曲线容抗弧的直径通常反映工作电极的电荷转移电阻, 它与电极表面发生的电化学反应密切相关。容抗弧的直径越大, 电极的腐蚀速率越低。曲线拟合的结果表明, 原始镁合金样品的电荷转移电阻为 $291 \Omega/\text{cm}^2$ 。而经冶金扩散处理的样品, 其电荷转移电阻为 $1243 \Omega/\text{cm}^2$, 较未处理样品明显增大, 表明表面合金层显著提升 AZ91D 镁合金样品的耐蚀性能。

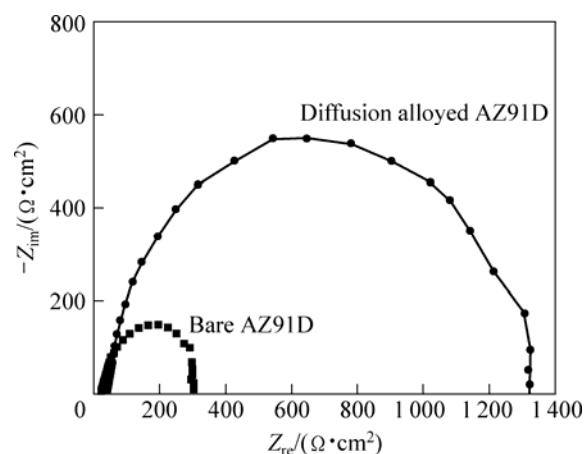


图 5 AZ91D 镁合金经扩散渗铝处理前、后的交流阻抗曲线
Fig.5 Nyquist diagrams of AZ91D Mg alloy before and after diffusion Al-alloyed treatment in 3.5% NaCl solution

图 6 所示为经冶金扩散处理前、后 AZ91D 样品在 3.5 % NaCl 溶液中的极化曲线。经冶金扩散处理后, AZ91D 镁合金样品的自腐蚀电位从未处理前的 -1.52 V 大幅上升至 -1.32 V , 这是由于镁铝金属间化合物的自腐蚀电位要高于镁的^[3]。较高的自腐蚀电位表明处理后样品的腐蚀倾向有所降低。另一个重要的特征是处理后样品的阳极电流密度显著小于原始 AZ91D 镁合金样品的。表面合金化样品的腐蚀电流密

度较未处理样品降低了1个数量级以上,从 $4.0 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 降低至 $2.5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。SONG 等^[14]的研究结果表明,连续的 Mg-Al 金属间化合物可起到腐蚀阻挡层的作用,从而显著提升镁合金的耐蚀性能。

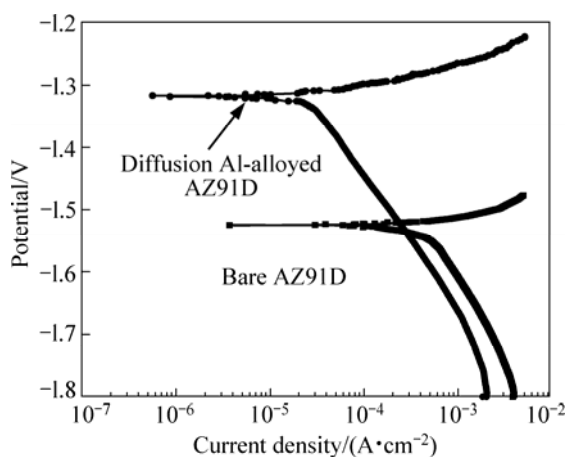


图6 AZ91D 镁合金经扩散渗铝处理前、后的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of AZ91D Mg alloy before and after diffusion Al-alloyed treatment in 3.5% NaCl solution

3 结论

1) AZ91D 镁合金表面经熔盐冶金扩散处理后,在 380 °C 下,即可形成表面合金层。表面合金层由两层不同的相组成,外层主要为 Mg_2Al_3 金属间化合物,内层为 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相。渗层的形成取决于熔盐中发生的置换反应及活性 Al 原子的扩散过程。

2) 经冶金扩散处理后,镁合金表面的硬度从基体处的 $(1.40 \pm 0.2) \text{ GPa}$ 升高至 $(3.76 \pm 0.4) \text{ GPa}$,这主要是因为合金表面形成了金属间化合物。

3) 表面合金层显著提高了镁合金样品在 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电位,并使样品的自腐蚀电流密度降低了1个数量级以上,从 $4.0 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 降低至 $2.5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。

REFERENCES

- [1] SHIGEMATSU I, NAKAMURA M, SAITOU N, SHIMOJIMA K. Surface treatment of AZ91D magnesium alloy by aluminum diffusion coating[J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19: 473–475.
- [2] 齐宝森, 陈路宾, 王忠诚. 化学热处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

QI Bao-sen, CHEN Lu-bin, WANG Zhong-cheng. Chemical

heat treatment technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.

- [3] ZHU L Q, SONG G L. Improved corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by an aluminium-alloyed coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(8): 2834–2840.
- [4] MA Y P, XU K W, WEN W X, HE X P, LIU P F. The effect of solid diffusion surface alloying on properties of ZM5 magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 190(2/3): 165–170.
- [5] LIU F C, LIANG W, LI X R, ZHAO X G, ZHANG Y, WANG H X. Improvement of corrosion resistance of pure magnesium via vacuum pack treatment[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 461(1/2): 399–403.
- [6] 王红霞, 郭玉玲, 梁伟, 阴耀鹏, 赵兴国. 纯镁表面真空扩散锌钇共渗层的组织及性能[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 439–444.
- WANG Hong-xia, GUO Yu-ling, LIANG Wei, YIN Yao-peng, ZHAO Xing-guo. Microstructure and property of zinc-yttrium coating on pure magnesium by vacuum solid diffusion[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(3): 439–444.
- [7] ZHANG M X, SHI Y N, SUN H Q, KELLY P M. Surface alloying of Mg alloys after surface nanocrystallization[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2008, 8(5): 2724–2728.
- [8] HE M F, WU Y T, TANG Z X, HU W B. Thermochemical computations and experimentation on deposition of aluminum and zinc on magnesium alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 469(1/2): 417–421.
- [9] 刘楚明, 朱秀荣, 周海涛. 镁合金相图集[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2006.
- LIU Chu-ming, ZHU Xiu-rong, ZHOU Hai-tao. Phase diagrams for magnesium alloy[M]. Changsha: Central South University Press, 2006.
- [10] ROLLAND P, MAMANTOV G. Electrochemical reduction of Al_2Cl_7^- ions in chloroaluminate melts[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1976, 123(9): 1299–1303.
- [11] CHRISTOGLU C, VOUDOURIS N, ANGELOPOULOS G N, PANT M, DAHL W. Deposition of aluminium on magnesium by a CVD process[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 184(2/3): 149–155.
- [12] FUNAMIZU Y, WATANABE K. Interdiffusion in the Al-Mg system[J]. Trans Jap Inst Met, 1972, 13(4): 278–283.
- [13] BRUBAKER C, LIU Z K. Diffusion couple study of the Mg-Al system[C]//Magnesium Technology 2004, The Minerals Metals & Materials Society, 2004: 229–234.
- [14] SONG G L, ATRENS A, DARGUSCH M. Influence of microstructure on the corrosion of die cast AZ91D[J]. Corrosion Science, 1999, 41(2): 249–273.

(编辑 龙怀中)