

AZ31B 镁合金表面喷熔 Al 涂层的组织和性能

王丹, 周小平

(湖北工业大学 机械工程学院, 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 武汉 430068)

摘要: 目的 提高 AZ31B 镁合金的耐蚀性。方法 采用氧乙炔在 AZ31B 镁合金表面喷熔 Al 涂层, 对喷熔的 Al 涂层进行扫描电镜 (SEM) 分析, 采用能谱仪 (EDS) 对涂层进行面扫描检测涂层元素的分布情况。利用电化学分析法、浸泡试验检测喷熔涂层的耐蚀性, 用维氏硬度计测试喷熔涂层的硬度。**结果** 喷熔的 Al 涂层与 AZ31B 镁合金基体结合良好, 呈现冶金结合。喷涂过程中, 喷熔的 Al 涂层呈等轴晶生长。通过面扫描结果可知, 喷熔涂层中发现 Mg 元素, 说明基体中的 Mg 元素发生了扩散。通过电化学测试可知, 喷熔 Al 涂层的自腐蚀电压为 -1.45 V , 比 AZ31B 镁合金的自腐蚀电压 (-1.5 V) 降低了 0.05 V ; 喷熔 Al 涂层的自腐蚀电流密度为 $1.58 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$, 约为 AZ31B 镁合金自腐蚀电流密度 ($8.66 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$) 的 $1/5$ 。由浸泡实验可知, 喷熔 Al 涂层的平均腐蚀速率约为 AZ31B 镁合金的 $1/5$ 倍。喷熔 Al 涂层的显微硬度是 AZ31B 镁合金基体硬度的 2.9 倍。**结论** 喷熔 Al 涂层的组织较好, 性能比镁合金基体有所提高。

关键词: 氧乙炔喷熔; AZ31B 镁合金; 喷熔 Al 涂层; 等轴晶; 浸泡; 耐蚀性; 硬度

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)09-0051-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.09.008

Microstructure and Properties of Al Coating Sprayed on the Surface of AZ31B Magnesium Alloy

WANG Dan, ZHOU Xiao-ping

(Hubei Key Laboratory of Green Light Industrial Materials, School of Mechanical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the corrosion resistance of AZ31B magnesium alloy. **Methods** Al coating was sprayed on AZ31B magnesium alloy by using oxygen acetylene. Then scanning electron microscope (SEM) analysis was conducted on Al coating sprayed. The distribution of coating elements was detected by using energy dispersive spectroscopy (EDS). The corrosion resistance of sprayed coating was detected by electrochemical workstation and immersion test; and the hardness was tested by Vickers. **Results** The combination of the Al coating and the substrate was very good, which presented metallurgical bonding. During the spraying process, sprayed Al coating showed equal axial grain growth. Through the surface scanning ele-

收稿日期: 2016-04-22; 修订日期: 2016-05-11

Received: 2016-04-22; Revised: 2016-05-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51171062)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51171062)

作者简介: 王丹 (1989—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为金属表面工程。

Biography: WANG Dan (1989—), Female, Master graduate student, Research focus: metal surface engineering.

通讯作者: 周小平 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面工程。

Corresponding author: ZHOU Xiao-ping (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: material surface engineering.

ment distribution, Mg element was found in the spray coating, which indicated that Mg element had diffused in the substrate. According to the electrochemical workstation, the self-corrosion voltage of Al coating was -1.45 V , 0.05 V lower than AZ31B magnesium alloy (-1.5 V); the self-corrosion current of Al coating was $1.58 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$, about 1/5 of AZ31B magnesium alloy ($8.66 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$). The immersion test showed the average corrosion rate of Al coating was about 1/5 of AZ31B magnesium alloy. **Conclusion** The microstructure and properties of Al coating have been improved.

KEY WORDS: oxygen acetylene spray welding; AZ31B magnesium alloy; sprayed Al coating; equal axial grain; immersion; corrosion resistance; hardness

镁合金的密度低, 比强度和比刚度好, 并且减震、导电导热, 工艺性能良好, 广泛应用于航空航天、汽车和 3C 产品中。同时, 镁合金也是目前机械行业中轻量化的结构材料之一, 在航空航天、核能工业、汽车工业等行业具有广阔的应用前景, 被誉为“21 世纪绿色工程金属”^[1-2]。由于镁合金的电极电位很低, 耐蚀性很差, 极大地限制了其广泛应用。目前, 提高镁合金抗腐蚀和抗磨损性能最有效的方法是在其表面制备合适的保护涂层^[3]。因此寻找合适的涂层材料和有效的涂层制备方法, 一直是镁合金防护研究的重点^[4]。

在镁合金表面制备 Al 涂层的方法有很多, 无论采用火焰喷涂技术、电弧喷涂技术、等离子喷涂技术, 还是冷喷涂技术, 获得的 Al 涂层均存在较多的通孔、间隙, 使其结合强度、耐蚀性均较差^[5-9]。针对这一问题, 本文采用热喷熔的方法, 来提高涂层与基体的结合情况和镁合金的耐蚀性。热喷熔是以氧乙炔为热源, 将粉末喷涂到工件表面上, 通过降低喷浆的移动速度来提高喷涂工作区的温度, 以达到熔融。喷熔的涂层与基体可达到冶金结合, 并且涂层致密。

1 涂层的制备

试验用 $25\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 镁合金 AZ31B 板作为基体材料, 喷涂前对镁合金基体进行喷砂粗化, 使镁合金表面有一定的粗糙度, 以提高镁合金表面与涂层的结合强度。喷涂使用纯 Al 粉, 其粒度为 60~100 目, 纯度为 99.99%。喷涂前现置于干燥箱中进行干燥, 去除水分, 以利于喷涂时增加粉体的流动性。采用氧-乙炔喷涂, 氧压力 $0.5\sim 0.6\text{ MPa}$, 乙炔压力 $0.10\sim 0.12\text{ MPa}$, 喷涂距离 $150\sim 200\text{ mm}$ 。喷熔过程中, 涂层首先从界面熔, 然后控制喷枪移动速度, 来控制涂层与基体的温度以防止涂层与基体的氧化。

2 测试方法

对喷涂试样的截面进行粗磨, 砂纸规格从 P800 到 P2000。随后对试样截面进行机械抛光, 采用腐蚀试剂 ($95\text{ mL H}_2\text{O} + 2.5\text{ mL HNO}_3 + 1.5\text{ mL HCl} + 1.0\text{ mL HF}$) 对涂层的横截面进行腐蚀。最后利用 SU8010 型扫描电镜观察 AZ31B 镁合金横截面的微观形貌, 并用能谱仪面扫描元素的分布。

采用 CHI660e 电化学工作站测试 Tafel 极化曲线, 测试使用 3.5% NaCl 溶液, 试样作为工作电极, 铂电极作为对电极, 氯化银作为参比电极。预留待测面积 1 cm^2 , 其他面用环氧树脂封住。测试时扫描区间为 $-2\sim 0\text{ V}$, 扫描速率为 0.01 V/s 。

浸泡试验在 3.5%NaCl 溶液中进行, 浸泡前准备好试样, 除了预留面积 $S=20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 外, 其余部分全用环氧树脂密封。浸泡时, 每隔一段时间取出试样, 并用去离子水清洗, 电风吹干, 电子天平称量, 然后计算腐蚀速率 $v=(m_j-m_i)/S$, 其中 m_j 为腐蚀后的质量, m_i 为原始质量, S 为试样的原始面积。

采用 HVS-100 显微硬度仪测试涂层横截面的显微硬度, 加载 0.49 N , 加载时间 20 s 。由于喷涂的 Al 涂层具有孔洞, 所以涂层的硬度取至少 5 个点的平均值。

3 结果与分析

3.1 涂层的组织形貌

图 1 是不同放大倍数的喷熔涂层, 可见涂层和基体结合很好, 没有间隙、气孔、裂纹等缺陷产生 (如图 1a)。这主要是因为喷涂过程中, 熔融的纯 Al 粒子温度比较高, 在与镁合金基材表面撞击过程中会发生热量的传递和能量的转换, 使基材表面

熔化, 形成冶金结合。因为 Al 的线膨胀系数为 $2.36 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, Mg 的线膨胀系数为 $2.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 两者的线膨胀系数比较接近, 所以两者结合很好^[10]。基体与喷熔涂层之间有柱状晶粒沿同一方向生长, 且都垂直于界面向涂层方向生长。这是由于溶质的富集而出现较大的成分过冷, 从而导致柱状晶生成。

等轴晶的形成是熔融 Al 粉内部晶核自由生长的结果。随着柱状晶的发展, 熔融 Al 粉喷到基体时的温度降到足够低, 满足了形核时的过冷度要求, 于是在整个涂层区域中开始形核。同时, 由于熔融 Al 粉喷到镁合金表面后, 在冷却的过程中失去了方向性, Al 涂层在各个方向的长大速度相等, 因此长成了等轴晶粒, 如图 1b。

图 2 是喷熔过程中涂层与基体的熔化过程, 可

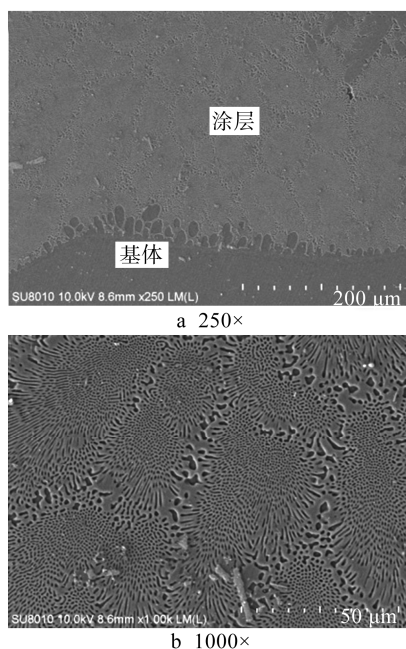


图 1 喷熔 Al 涂层的微观形貌

Fig.1 Microstructure of Al coating with different magnification times

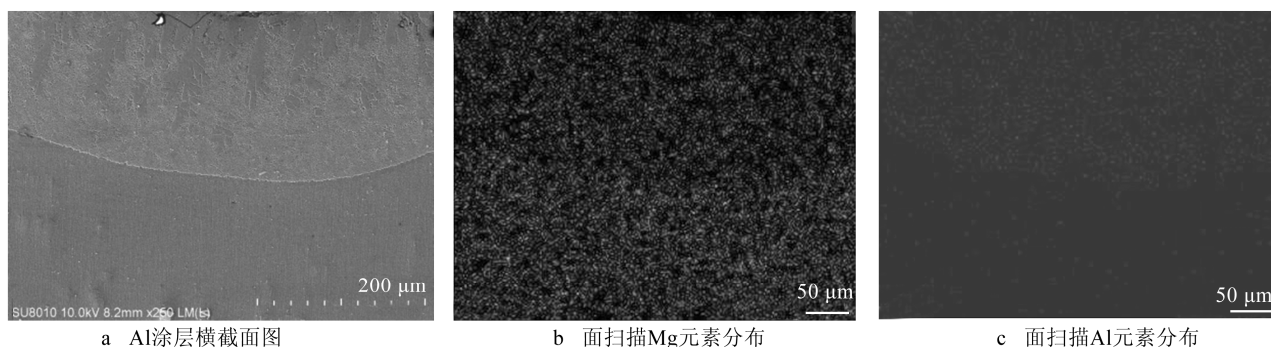


图 3 Al 涂层横截面的 EDS 面扫描分布

Fig.3 EDS scanning distribution of Al coating cross section: a) Cross section of Al coating; b) Surface scanning Mg element distribution; c) Surface scanning Al element distribution

知在喷熔过程中, 基体先熔, 涂层后熔。AZ31B 镁合金的熔点为 $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Al 的熔点为 $660.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在热喷熔时, 首先对基体进行预热, 在喷涂过程中, 减慢喷枪的移动速度, 使待喷涂区域的温度升高, 由于基体的熔化温度低于 Al 涂层, 所以基体先熔。在后续的喷涂过程中, 由于温度的影响, Al 涂层达到熔融。

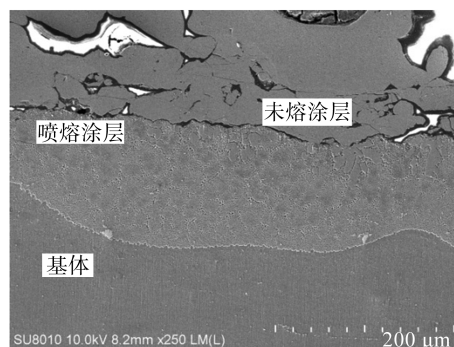


图 2 热喷熔熔化过程

Fig. 2 Thermal spray melting process

图 3 是镁合金涂层横截面微观形貌的面扫描分布图。基体 AZ31B 镁合金中 Mg 是主要元素, 因此以 Mg 作为追踪元素。涂层中主要是 Al 元素, 所以以 Al 作为追踪元素。从图 3 可知, Mg、Al 元素都均匀分布在涂层中, 说明在喷熔过程中, 基体中的 Mg 元素发生了扩散。由此可知, 喷熔过程中得到的并非纯铝层。

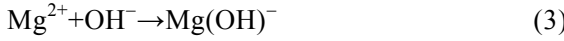
3.2 电化学分析

图 4 是电化学工作站测得的极化曲线, 可得镁合金的自腐蚀电压为 -1.5 V , 自腐蚀电流密度为 $8.66 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 。在腐蚀的早期阶段, AZ31B 镁合金阳极溶解在 3.5% NaCl 溶液中, 主要发生析氢反应。反应方程为^[11]:





因此电化学电池开始形成于表面,然后 Mg^{2+} 开始移向阴极区, Cl^{-} 、 OH^{-} 移向溶解区,随后将在阳极产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。反应式为^[12]:



然而在 3.5% NaCl 溶液中, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产物薄膜在 Cl^{-} 的作用下将遭到破坏,所以镁合金基体的耐蚀性很差。而喷熔 Al 涂层的自腐蚀电压是 -1.45 V,比镁合金正移了 0.05 V,自腐蚀电流密度 ($1.58\times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$) 约是镁合金的 1/5。根据电位与反应平衡常数的关系,自腐蚀电位正移(电位的绝对值减小),则反应的平衡常数减小,腐蚀反应难以进行,即自腐蚀电位越正,电化学反应的电阻越大,合金的耐蚀性越好^[13]。图中还可看出,喷熔 Al 涂层的极化曲线有很长的一段钝化区,根据成相膜理论,当铝发生阳极溶解时,可以在表面生成一层致密的氧化铝薄膜,使其转入钝态^[14]。钝化区电流不随电压的提高而变化,因此 Al 涂层对镁合金可起到防护作用。电压为 -0.5 V 时,喷熔的 Al 涂层开始发生点蚀,腐蚀电流开始增加。因为随着时间的延长,点蚀核首先在一些敏感位置上形成,活性阴离子在这些敏感位置上更容易与阳离子结合,形成可溶性氯化物,

从而形成孔蚀核,蚀核形成后继续生长,导致该区域阳极溶解加速,最后导致电流的急剧增加。综上所述,喷熔 Al 涂层的耐蚀性较好。

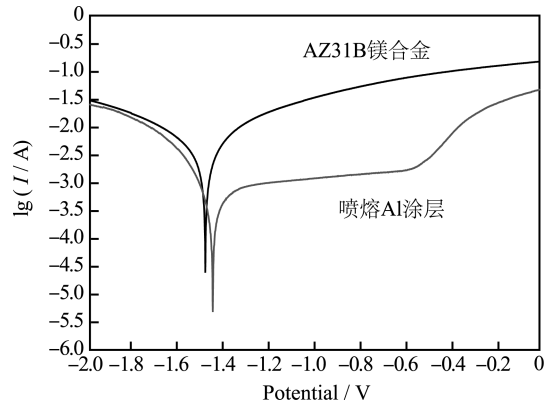


图 4 极化曲线

Fig.4 Polarization curve

3.3 浸泡实验耐蚀性分析

将试样放在 3.5% NaCl 溶液中浸泡,每隔一段时间称量一次,测试数据如表 1。由表 1 知,在 3.5% NaCl 溶液中,基体的平均腐蚀速率为 $57.59\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,喷熔 Al 涂层的平均腐蚀速率为 $13.08\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,约为基体腐蚀速率的 1/5。由此可见,喷熔 Al 涂层耐蚀性明显好于 AZ31B 镁合金的耐蚀性。

表 1 试样的质量损失数据
Tab.1 Mass loss data of sample

试样	单位面积腐蚀质量损失/ $(\text{g}\cdot\text{m}^{-2})$					平均腐蚀速率/ $(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$
	20 min	60 min	120 min	240 min	300 min	
AZ31B	21.79	78.68	137.84	213.97	220.2	57.59
Al 涂层	0	15.86	38.07	50.76	69.8	13.08

图 5 为浸泡时间与质量损失率的关系图。可以看出,在 300 min 中内,镁合金的质量损失几乎成线性增加。这是因为在空气中镁合金表面会形成一层氧化膜,该膜疏松多孔,而 Cl^{-} 的半径很小,可以通过扩散作用穿过氧化膜到达镁合金基体表面,使腐蚀几率大大增加,所以镁合金基体的耐腐蚀性很差。

喷熔的 Al 涂层在刚刚开始时,腐蚀速率比较快,可能是受喷熔涂层表面效应的影响。因为 Cl^{-} 对表面效应很敏感,特别是涂层表面不均匀时更明显。随着腐蚀时间的延长,喷熔涂层的腐蚀速率下降。由于喷熔 Al 涂层致密度高, Cl^{-} 不易侵入涂层内部,并且 Al 涂层表面形成的氧化铝膜的致密度

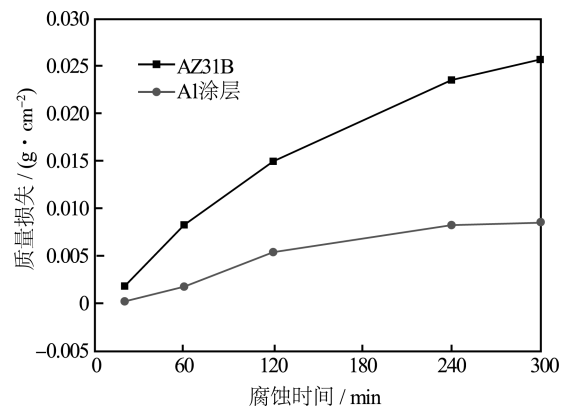


图 5 浸泡时间与质量损失的关系

Fig.5 Relationship between soaking time and mass loss rate

高、自修复能力强,表面形成的点蚀坑不易长大^[15],所以喷熔 Al 涂层的腐蚀速率小于镁合金。综上所述

述, 喷熔 Al 涂层的耐蚀性较好。

3.4 硬度分析

图 6 是基体与喷熔 Al 涂层的显微硬度, 基体的平均显微硬度为 70.89HV, 喷熔 Al 涂层的显微硬度为 206.38HV, 是基体的 2.9 倍。一方面, 在喷熔过程中, 基体与涂层之间是冶金结合, Al 涂层的微观组织是等轴晶, 各个等轴晶之间密切搭接, 涂层组织比较致密。另一方面, 在喷涂过程中, 熔融的 Al 粉快速地喷到镁合金表面, 在后续喷熔过程中, 对涂层具有夯实作用, 使涂层硬度提高。

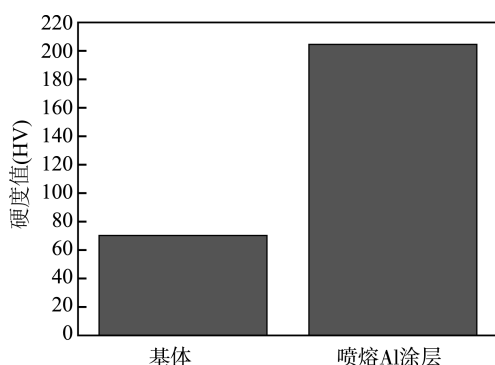


图 6 显微硬度

Fig.6 Microhardness

4 结论

1) 在镁合金表面热喷熔 Al 涂层, 涂层与基体呈冶金结合, 改善了普通热喷涂涂层与基体机械结合产生的间隙和孔洞。

2) 热喷熔 Al 涂层中出现 Mg 元素, 说明喷涂温度能够使基体中的 Mg 元素发生扩散。

3) 热喷熔 Al 涂层的自腐蚀电压比镁合金降低了 0.05 V, 自腐蚀电流约为镁合金的 1/5, 耐蚀性好于镁合金。

4) 喷熔 Al 涂层的腐蚀速率约为镁合金的 1/5, 硬度是镁合金的 2.9 倍。

参考文献

- [1] 胡红钱. AZ91 镁合金表面制备复合涂层耐蚀性研究[J]. 热加工工艺, 2015, 20(10): 131—134.
HU Hong-qian. Research on Corrosion Resistance of Composite Coating on AZ91 Mg Alloy Surface[J]. Hot Working Technology, 2015, 20(10): 131—134.
- [2] ZHANG Fen, LIU Zhen-guo, ZENG Rong-chang, et al. Corrosion Resistance of Mg-Al-LDH Coating on Magnesium Alloy AZ31[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 258: 1152—1158.

- [3] 孙焕焕, 荣翰, 王辉. Al_2O_3 含量对 Al_2O_3 -Al 复合涂层组织和摩擦磨损性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(5): 172—177.
SUN Huan-huan, RONG Han, WANG Hui. Effect of Al_2O_3 Contents on Microstructure and Tribological Properties of Al_2O_3 -Al Composite Coatings[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(5): 172—177.
- [4] GRAY J E, LUAN B. Protective Coatings on Magnesium and Its Alloys—A critical Review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336(1/2): 88—113.
- [5] ZENG Rong-chang, CHEN Jun. Influence of Silane on Corrosion Resistance of Magnesium Alloy AZ31 with Thermally Sprayed Aluminum Coatings[J]. Rare Metals, 2010, 29(2): 193—197.
- [6] 马凯, 孙大千, 宣兆志, 等. 镁合金表面电弧喷铝层的微观结构及界面分析[J]. 焊接学报, 2008, 29(12): 89—92.
MA Kai, SUN Da-qian, XUAN Zhao-zhi, et al. Microstructure and Interface Analysis of Arc Sprayed Aluminum Coating on the Surface of Magnesium Alloy[J]. Welding Journal, 2008, 29(12): 89—92.
- [7] 王纯, 周海滨, 李淑青, 等. 镁合金表面等离子喷涂 Al 涂层及耐蚀性研究[J]. 航空制造技术, 2013(17): 74—77.
WANG Chun, ZHOU Hai-bin, LI Shu-qing, et al. Study on Plasma Spraying and Corrosion Resistance of Al Coating Deposited on Mg Alloy[J]. Aviation Manufacturing Technology, 2013(17): 74—77.
- [8] TAO Yong-shan, XIONG Tian-ying, SUN Chao, et al. Effect of α - Al_2O_3 on the Properties of Cold Sprayed Al/ α - Al_2O_3 Composite Coatings on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2009, 256: 261—266.
- [9] SPENCER K, FABIANIC D M, ZHANG M X. The Use of Al- Al_2O_3 Cold Spray Coatings to Improve the Surface Properties of Magnesium Alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 204(3): 336—344.
- [10] 钱建刚, 张家祥, 李淑青, 等. 镁合金表面等离子喷涂 Al 涂层及激光重熔研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(2): 360—363.
QIAN Jian-gang, ZHANG Jia-xiang, LI Shu-qing, et al. Study on Plasma Sprayed Al Coating and Laser Remelting on Magnesium Alloy Surface[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(2): 360—363.
- [11] 肖葵, 董超芳, 李晓刚, 等. AZ91D 镁合金在大气环境中初期腐蚀行为的研究[J]. 稀有金属, 2006, 30(5): 595—599.
XIAO Kui, DONG Chao-fang, LI Xiao-gang, et al. Study on Initial Corrosion Behavior of AZ91D Magnesium Alloy in Atmospheric Environment[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006, 30(5): 595—599.
- [12] THIRUMALA KUMARASAMY D, SHANMUGAM K, BALASUBRAMANIAN V. Comparison of the Corrosion Behaviour of AZ31B Magnesium Alloy under Immersion Test and Potentiodynamic Polarization Test in NaCl Solution[J]. Journal of Magnesium & Alloys, 2014, 2(1): 36—49.
- [13] LIN Shuang-ping, NIE Zuo-ren, HUANG Hui, et al. Annealing Behavior of a Modified 5083 Aluminum Alloy[J]. Materials and Design, 2010, 31(3): 1607—1612.
- [14] 刘道新. 材料的腐蚀与防护[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2005.
LIU Dao-xin. Corrosion and Protection of Material[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2005.
- [15] 赵建华, 王自红, 盖锐. 电火花表面改性对 AZ91D 镁合金电弧喷涂铝涂层耐蚀性的影响[J]. 稀有金属, 2014, 38(1): 1—7.
ZHAO Jian-hua, WANG Zi-hong, GAI Rui. Effect of ESD Surface Modification on Corrosion Resistance of Electric Arc Spraying Aluminum Coating of AZ91D Magnesium Alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2014, 38(1): 1—7.