

电弧喷涂铝涂层/AZ91D 镁合金固液复合工艺研究

赵建华^{1,2}, 金 通¹, 尚正恒¹

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045)

(2. 重庆大学 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400044)

摘 要: 通过固液复合法实现了电弧喷涂铝涂层与 AZ91D 镁合金基体之间的结合, 并对结合界面的组织、元素和相组成进行了分析。结果表明: 对涂层进行表面处理, 结合界面容易出现气孔等缺陷。未经处理的涂层和基体之间形成冶金结合界面, 并生成相应的金属间化合物。随着浇注温度的升高, 扩散区域逐渐变宽, 涂层逐渐转化为 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 和 Al_3Mg_2 。对复合材料进行热处理, 结合界面组织更加均匀, 扩散区域的厚度明显增加。

关键词: 电弧喷涂; 复合铸造; 扩散

中图分类号: TG178

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1861-05

镁合金作为目前最轻的金属结构材料, 在汽车和航空航天等领域起到明显的减重效果, 正得到日益广泛的应用。但镁合金耐蚀、耐磨等表面性能较差, 也限制了它的大规模应用。在镁合金表面制备一层 Mg-Al 金属间化合物, 可以在不增加镁合金质量的前提下, 同时提高其耐蚀和耐磨性能^[1,2]。目前, 研究者往往通过表面技术和热处理在镁合金基体表面制备该化合物。例如, L. Zhu^[3]等通过对 AZ91D 镁合金和铝粉末进行 420 °C/0.5 h 的热处理, 在 AZ91D 镁合金表面制备富含 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相的涂层。K. Spencer^[4]在镁基体冷喷涂一层铝涂层并进行 400 °C 的热处理, 制备一层较薄的富含 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 和 Al_3Mg_2 的涂层。R. Xu^[5]和 G. Song^[6]在镁基体表面热喷涂一层 Mg/Al 复合涂层, 并通过一定的后处理在表面获得 Mg-Al 金属间化合物。张艳^[7]等通过真空固态扩散渗铝的方法对 AZ91D 镁合金表面进行改性, 发现界面存在 3 个扩散区域, 同时提高了表面耐磨和耐蚀性能。但通过这些方法, 基体和表面材料难以形成有效的冶金结合, 使得界面处元素扩散有限, 难以简单有效地获得一定厚度的 Mg-Al 金属间化合物。

复合铸造是在固体金属外表面浇注熔融的其他金属, 来获得具有多种性能的复合材料。该方法可以实现不同材料之间的冶金结合, 并制备钢/铁^[8]、铁/铝^[9]、铝/铜^[10]等一系列双金属复合材料, 但是通过此方法实现涂层和基体之间的结合却很少有报告。本研究采用复合铸造的技术来实现镁基体和铝涂层之间的结合,

制备一定厚度的 Mg-Al 金属间化合物。另外, 该方法改变了传统热喷涂工艺先有产品本体后有喷涂层的观念束缚, 可以使界面结合方式以冶金结合为主, 为涂层和基体的连接提供了一种全新的思路。

1 实 验

本实验分别采用直径 2 mm 纯铝丝和 AZ91D 镁合金作为喷涂材料和基体材料。固液复合的一般过程为: 首先用耐火砖自制型芯, 并对型芯进行 400 °C 预热处理, 来减小界面间的内应力, 保证喷涂层与型芯之间的结合。然后通过电弧喷涂技术在型芯表面喷涂一层涂层, 喷涂参数如表 1 所示。在浇注之前, 将模具进行 300 °C 的预热处理, 再将包覆一层涂层的型芯放在模具中。最后, 将 AZ91D 镁合金基材放到坩锅中进行熔化, 用 RJ2 覆盖剂进行保护, 待熔体达到一定温度并保温一定时间后, 将镁液浇注到模具中, 获得金属-涂层复合铸件。

通过控制前处理、浇注和后处理过程来影响界面的结合情况, 并获得一系列试样。为了研究涂层表面氧化膜对结合界面的影响, 试样 1 为涂层表面经喷砂处理后浇注复合所得, 其浇注温度为 700 °C。为了研究温度对扩散区域的影响, 试样 2、3 和 4 的浇注温度分别为 650、700 和 750 °C, 浇注之前涂层并未进行表面处理。试样 5 经过了 400 °C/2 h 的热处理, 其浇注温度为 700 °C 并且涂层未经过表面处理。

试样经 3% 的硝酸乙醇腐蚀 3 s 后, 用 TESCANVEGA

收稿日期: 2015-07-15

作者简介: 赵建华, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 重庆大学国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400044, 电话: 023-65112611, E-mail: zjh213@cqu.edu.cn

表 1 电弧喷涂工艺参数

Table 1 Electric arc spray processing parameters	
Process parameter	Value
Current/A	120
Voltage/V	32
Spray distance/mm	150±20
Feed voltage/V	15

II 型扫描电镜观察结合界面的显微组织，同时对界面进行 EDS 能谱分析，来研究界面组织和元素分布情况。用 D/max2500PC 型 X 射线衍射仪对界面进行物相分析，以确定界面反应产物的组成。

2 结果与讨论

在电弧喷涂过程中，被雾化的熔融颗粒将会被空气氧化，使得粒子表面被 Al₂O₃ 所包裹，而颗粒内部是亚稳态的超细晶纯铝组织，这样由熔融颗粒沉积而形成的涂层表面和内部将弥散着较多的氧化物^[11]，这些氧化物对固液复合界面有重要的影响。一般条件下，在双金属复合铸造过程中，固态金属表面的氧化物将阻碍界面的润湿。因此，在浇注之前往往要对固体表面进行一定的清理。

Mg 和 Al 物理化学性能相似，根据 Mg-Al 二元相图，两者相互之间有一定的固溶度，并可以生成多种金属间化合物。对涂层表面进行喷砂处理能够有效的破碎涂层表面的氧化膜，将促进 Mg 元素和 Al 元素之间的相互扩散。但喷砂处理也会给涂层带来水分和杂质，污染了涂层表面。由于镁合金液化学性能很活泼，会与涂层表面残留的水分等杂质发生剧烈的化学反应，并产生一定量气体。图 1 为涂层表面经喷砂处理后与 AZ91D 镁合金的结合界面金相照片。从图中可以看到涂层和基体没有实现有效的结合，两者之间存在一个巨大的孔洞。因此，对涂层进行表面处理，必须保证喷砂材料的洁净。

涂层未经表面处理的情况下，不同浇注温度下各结合界面的扫描电镜照片如图 2 所示。从图中可以看到基体和涂层之间获得冶金结合界面，并且随着浇注温度的升高，扩散区域的厚度不断增加。在模具预热温度 300 °C，浇注温度 650 °C 条件下（试样 2），结合界面扩散区域的宽度约为 80 μm，该扩散层与 AZ91D 基体和涂层之间存在部分缝隙，影响了界面的结合强度。当浇注温度提高到 700 °C（试样 3）时，AZ91D 基体和铝涂层之间形成 3 个扩散区域，扩散层厚度达 700 μm。靠近 AZ91D 基体一侧（区域 I）拥有比基体更加致密的析出相，靠近铝涂层一侧（区域 III）弥散分布着一些颗粒物，中间部分（区域 II）由单一的组织组成并大量渗透到区域 I 中。浇注温度继续提高到 750 °C（试样 4），扩散区域的厚度明显增加，涂层逐渐完全转化为扩散组织。

从热力学角度分析，在 1000 K 下，熔融的镁合金可以与涂层表面的氧化膜发生如下化学反应^[12]：

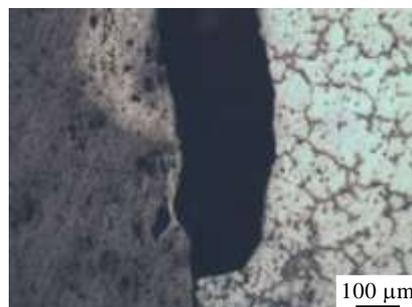
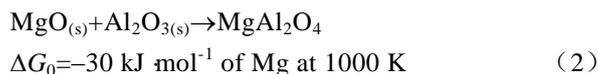
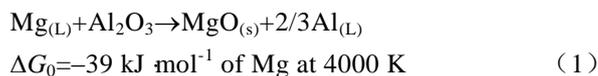


图 1 涂层经表面处理与 AZ91D 结合界面金相照片
Fig.1 OM image of interfacial microstructure of sand-blasted coating to AZ91D substrate

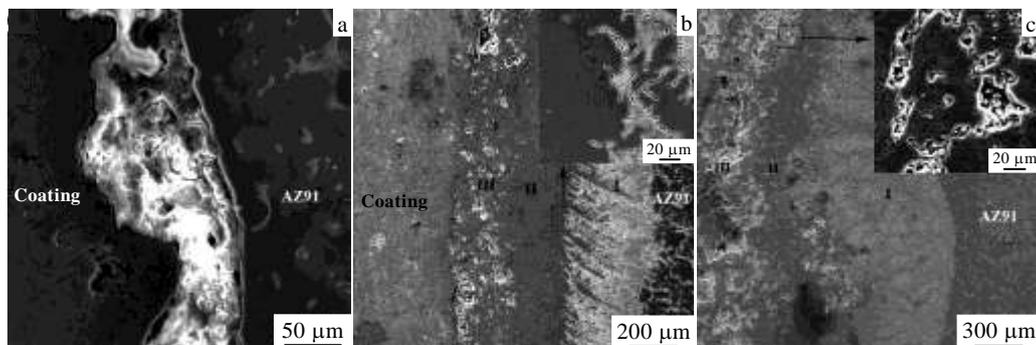


图 2 不同试样界面的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of interfacial microstructures for different specimens: (a) specimen 2, (b) specimen 3, (c) specimen 4

这些反应都能使总的自由能降低, 说明反应是自发的过程。因此, 在复合铸造过程中涂层表面的氧化物会与熔融的镁合金反应而被破坏掉, 同时反应会释放一定的热量, 这样涂层中的纯铝组织与液态镁接触而实现冶金结合。当温度较低时, 液固接触时间较短, 熔融镁和铝涂层难以充分反应并相互扩散, 界面处存在部分缝隙, 结合强度并不高。在高温状态下, 液固复合时间延长, 熔融镁有足够的时间与涂层发生反应, 破坏涂层表面的氧化层, 并进一步使涂层中的铝熔化, 同时界面两侧的 Mg 元素和 Al 元素也会进行充分的扩散。当扩散元素的浓度超过固溶体限度时, 便生成相应的 Mg-Al 金属间化合物。随着温度的升高, 基体和涂层接触时间越长, 界面处熔合和扩散作用越明显, 这样涂层表面不断地被重熔, 扩散区域不断地向前涂层推进, 最终导致涂层不断转化为金属间化合物。

温度是影响界面扩散最主要的因素之一。温度越高, 原子的热振动越激烈, 原子被激活而进行迁移的几率就越大。另外, 温度越高, 金属内部空位浓度提高, 这也有利于扩散。一般情况下, 液态金属的扩散系数比固态金属的要大 3~4 个数量级。根据“Hole”理论, 液态金属与固态金属的扩散系数均可表示为^[13]:

$$D=D_0\exp(-Q/RT) \quad (3)$$

式中, D_0 为扩散常数; Q 为扩散激活能, 液态的激活能约为固态的 17%; T 为扩散温度; R 为摩尔气体常数。从式 (3) 可以看到, 扩散系数与温度呈指数关系。当温度升高时, 原子扩散系数增大, 基体与涂层相互扩散的速率都会加快, 有利于金属间化合物的形成, 并使扩散区域的厚度增加。另一方面, 随着浇注温度的升高, 铸件凝固时间越长, 使结合界面保持较长时间的液态扩散。

图 3 为试样经 400 °C/2 h 热处理后界面扫描电镜照片。从图中可以看到, 经过热处理后, 扩散区域的

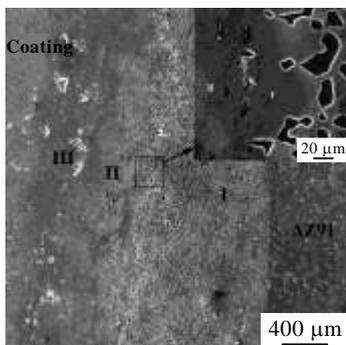


图 3 400 °C/2 h 热处理后界面扫描电镜照片

Fig.3 SEM image of interfacial microstructure after 400 °C/2 h heat treatment

厚度显著增加, 基体和区域 I 的析出物分布更加均匀, 各扩散区域之间没有明显的分界线。

在热处理温度下, 基体的固溶度将增大, 析出相将逐渐分解, Al 原子以置换固溶的形式进入到 Mg 基体中, 冷却后析出相以细小的形态在基体和扩散区域处重新析出, 使析出相更加均匀。热处理不仅能够均匀化基体和扩散区域组织, 而且促进界面附近原子相互扩散。在一定的热处理温度下, 原子的扩散系数不会增大, 但热处理时间会对原子的扩散距离产生影响。热处理时间与扩散距离的关系可用下式表示^[14]:

$$x=c \cdot \sqrt{Dt} \quad (4)$$

式中, x 为原子的扩散距离; c 为几何常数; D 为扩散系数; t 为扩散时间。由公式可以看到, 扩散距离与热处理时间的平方成正比。在热处理过程中, 界面处的 Al 和 Mg 原子将不断地向前推进, 从而使扩散区域增厚, 涂层逐渐完全转化为扩散组织。

图 4 为各个试样界面线扫描成分分析。从图 4a 和 4c 可以看到涂层区域只存在 Al 和 O 元素, 并且 Al 的含量要远远大于 O 的含量, 这是因为在喷涂过程中只有喷涂颗粒表面形成一层很薄的 Al_2O_3 , 涂层中 O 的含量并不多。未经过热处理的试样 Mg 和 Al 含量在界面处出现了剧烈的变化, 而在扩散区域中 Mg 和 Al 含量变化比较缓慢, 从左到右 Al 元素含量逐渐增加。这是因为由于扩散的作用, 在各个扩散区域生成不同的金属间化合物或组织, 使得 Mg 和 Al 含量不同。试样经过热处理后, Mg 和 Al 的含量的变化更加平缓, 这是因为热处理使析出相更加均匀, 各区域组织过渡更加平缓。图 4b 未检测到富含 Al 的区域, 说明涂层完全转化为扩散组织, 因为在较高的浇注温度下涂层更能充分的进行熔合和扩散作用。和图 4a 类似, 在 III 区域弥散分布的颗粒物处检测到 O 元素的波峰, 说明这些颗粒物为氧化物, 这些氧化物可能为 Al_2O_3 , 也可能为 Mg 与 Al_2O_3 的反应产物。

根据 Mg-Al 二元相图, 不同的元素含量会相应的生成不同的金属间化合物。从基体到涂层, Mg 元素的含量是逐渐降低的。在靠近基体一侧, 镁液的热量使涂层表面熔化, 在液态扩散下 Mg 元素大量扩散到附近涂层区域, 发生共晶反应 $L \xrightarrow{437\text{ °C}} Al_{12}Mg_{17} + \alpha(Mg)$ 。因此, 在镁基体一侧的 I 区域为 $Al_{12}Mg_{17} + \alpha(Mg)$ 的共晶组织, 图 2 和图 3 中 I 区域的组织结构也证明了这一点。随着离基体距离的增加, 共晶组织中 $Al_{12}Mg_{17}$ 的含量逐渐增加, 并逐渐过渡为 $Al_{12}Mg_{17}$ 单相组织 (区域 II)。在靠近涂层一侧, 由于 Mg 元素扩散有限, 将生成 Al_3Mg_2 (区域 III)。另外, 涂层中的 Al_2O_3 也会与 Mg 发生反应生成新的氧化物, 弥散

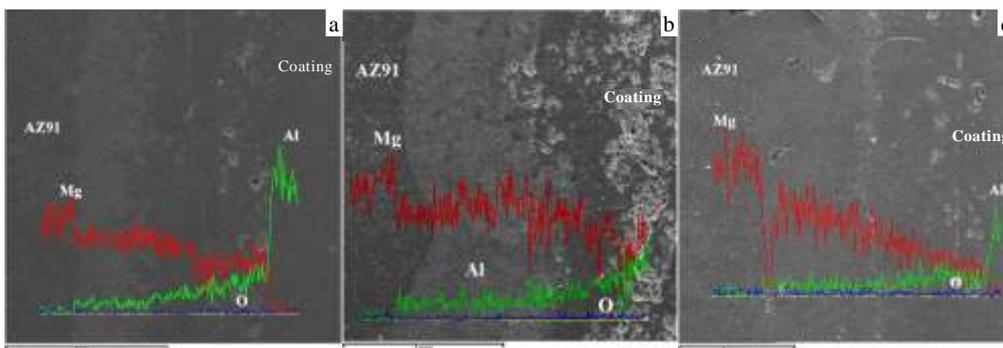


图 4 铝涂层和 AZ91D 界面 EDS 线扫描分析

Fig.4 EDS line scanning of Al coating/AZ91D interface: (a) specimen 3, (b) specimen 4, and (c) specimen 5

分布于扩散区域中。铝涂层/AZ91D 界面 XRD 分析(图 5) 证明了金属间化合物 $Al_{12}Mg_{17}$ 和 Al_3Mg_2 的存在, 同时也发现微量相 $MgAl_2O_4$ 的存在。国内外很多研究者^[7,15-17]的研究也证明了镁铝液固复合界面依次出现 $Al_{12}Mg_{17}+\delta(Mg)$ 、 $Al_{12}Mg_{17}$ 和 Al_3Mg_2 3 个扩散区域。

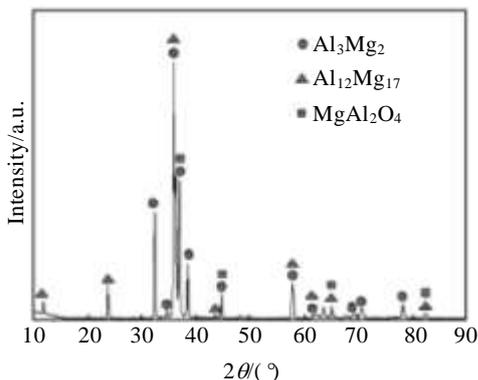


图 5 铝涂层与 AZ91D 界面 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of the Al coating/AZ91D interface

3 结 论

1) 采用复合铸造方法在 AZ91D 镁合金表面制备了具有冶金结合界面的涂层, 并且可使涂层逐渐转化为金属间化合物, 说明此工艺是可行的。

2) 铝涂层表面被 Al_2O_3 所覆盖, 这层氧化物与镁合金液发生反应润湿, 实现界面间的冶金结合, 并生成相应的金属间化合物。而对涂层表面进行喷砂处理, 会污染涂层表面, 产生孔洞等缺陷。

3) 随着浇注温度的升高, 扩散区域逐渐变宽, 涂层逐渐完全转化为 $Al_{12}Mg_{17}$ 和 Al_3Mg_2 。

4) 热处理能够使基体和扩散区域组织细小均匀, 并使扩散区域厚度明显增加。

参考文献 References

[1] Song G L, Atrens A. *Adv Eng Mater*[J], 1999, 1(1): 11
 [2] Shigematsu I, Nakamura M, Saitou N *et al. J Mater Sci Lett*[J], 2000, 19(6): 473
 [3] Zhu L, Song G. *Surf Coat Technol*[J], 2006, 200(8): 2834
 [4] Spencer K, Zhang M X. *Scr Mater*[J], 2009, 61(1): 44
 [5] Xu R, Song G. *Appl Sur Sci*[J], 2011, 257(7): 3097
 [6] Song G, Shen Q X, Zhu M L. *Mater Lett*[J], 2010, 65(3): 480
 [7] Zhang Yan(张 艳), Liang Wei(梁 伟), Wang Hongxia(王红霞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(11): 2023
 [8] Xiong B W, Cai C C, Wan H *et al. Mater Design*[J], 2011, 32(5): 2978
 [9] Shahverdi H R, Ghomashchi M R, Shabestari S *et al. J Mater Process Tech*[J], 2002, 124: 345
 [10] Divandari M, Vahid Golpayegani A R. *Mater Design*[J], 2008, 30(8): 3279
 [11] Sobolev V V, Guilemany J M. *J Therm Spray Techn*[J], 1999, 8(4): 523
 [12] Hallstedz B, Liu Z K, Agren J. *J Mater Sci Eng A*[J], 1990, 129(1): 135
 [13] Cahoon J R. *Metall Mater Trans A*[J], 1997, 28(3): 583
 [14] Glicksman M E. *Diffusion in Solids*[M]. New York: John Wiley & Sons, 2000: 206
 [15] Hajjari E, Divandari M, Razavi S H *et al. J Mater Sci*[J], 2011, 46(20): 6491
 [16] Emami S M, Divandari M, Hajjari E *et al. Int J Cast Metal Res*[J], 2013, 26(1): 43
 [17] Li Xianrong(李线绒), Liang Wei(梁 伟), Zhao Xingguo(赵兴国) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2008, 37(11): 2016

Solid-Liquid Bonding of Arc-Sprayed Aluminum Coatings/AZ91D Substrates

Zhao Jianhua^{1,2}, Jin Tong¹, Shang Zhengheng¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

(2. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The arc-sprayed aluminum coatings and AZ91D substrates were joined by a solid-liquid bonding method, and the microstructures, elements and phases of the interface were analyzed. The results show that pore defects usually occur in the interface after the coatings are cleaned by surface treatment. Metallurgical bonding is formed between the untreated aluminum coating and AZ91D substrate, and intermetallic compound layers are found in the interface. As the pouring temperatures rise, the diffusion regions become wider, and the coatings are gradually transformed into $Al_{12}Mg_{17}$ and Al_3Mg_2 . With heat treatment on the composite, the interface structure becomes more uniform and the diffusion region becomes thicker.

Key words: arc spraying; composite casting; diffusion

Corresponding author: Zhao Jianhua, Ph. D, Professor, National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, Tel: 0086-23-65112611, E-mail: zjh213@cqu.edu.cn