

# AZ91D 镁合金表面熔盐置换扩散涂层组织及耐腐蚀性能研究

Microstructure and Corrosion Properties of AZ91D Magnesium Alloy by Molten Salt Bath Treatment

何美凤<sup>1</sup>, 刘磊<sup>1</sup>, 仵亚婷<sup>1</sup>, 田福英<sup>2</sup>, 胡文彬<sup>1</sup>

HE Meifeng<sup>1</sup>, LIU Lei<sup>1</sup>, WU Yating<sup>1</sup>, TIAN Fuying<sup>2</sup>, HU Wenbin<sup>1</sup>

(1 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240;

2 上海理工大学 医疗器械与食品学院, 上海 200093)

(1 State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China; 2 School of Medical Instrument and Food Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**摘要:** 采用  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  熔盐自发置换扩散工艺在 AZ91D 镁合金表面制备镁铝金属间化合物涂层, 并利用开路电位、电化学阻抗方法对镁合金及熔盐置换扩散改性处理试样在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的腐蚀行为进行比较研究。结果表明: 熔盐自发置换扩散铝涂层在温度为 400℃, 保温 8h 的工艺条件下呈现出了明显的分层结构特征。根据组织结构不同, 可将其分为: 颗粒状形貌的外层和具有网状结构的内层; 经表面熔盐自发置换扩散处理后的镁合金试样, 腐蚀电位比未改性的 AZ91D 镁合金大幅提高, 膜层阻抗约为未改性的 AZ91D 镁合金的 10 倍。

**关键词:** AZ91D 镁合金; 熔盐; 分层结构; 耐蚀性

中图分类号: TG146.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)04-0086-03

**Abstract:** A dense and adhesive multilayer coating on AZ91D magnesium was successfully obtained by  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  molten salt bath treatment. The corrosion resistance of AZ91D alloy without and with coating by a multilayer Mg-Al intermetallic compound was evaluated by open circuit potential and electrochemical impedance spectroscopy measurements in 3.5% (mass fraction) NaCl solutions. A multilayer structure was observed in the alloyed coating at 400℃ with 8h treatment time. The inner layer of alloyed coating presents network feature, while the outer layer of alloyed coating is composed of cubical shape particles. The coated sample shows higher open circuit potential than the uncoated one. The coating polarization resistance value of the coated sample is ten times greater.

**Key words:** AZ91D magnesium alloy; molten salt; multilayer structure; corrosion resistance

熔盐是具有活泼化学特性的非水离子性溶液, 在熔盐中反应往往能得到意想不到的效果, 熔盐中的反应与由分子溶剂组成的水溶液中观察到的反应明显不同<sup>[1]</sup>。

镁合金因其密度小, 比强度、比刚度高, 导电、导热性能好, 以及能回收再利用、无污染, 是 21 世纪理想的绿色工程材料之一<sup>[2-5]</sup>。但镁合金低的耐腐蚀性制约了其性能优势的发挥。在镁合金表面利用熔盐自发置换扩散工艺制备一层 Mg-Al 金属间化合物涂层, 涂层与镁合金基体形成了冶金结合, 则此方法可以改善镁合金的耐腐蚀性能。

## 1 实验条件和方法

实验所用材料为铸态 AZ91D 镁合金, 其名义成分(质量分数)是 9.1% Al, 0.64% Zn, 0.17% Mn, 余量 Mg。选用这一合金是因为它在镁合金铸件中应用最广泛, 其铸造性能和耐蚀性能均较好。

将 AZ91D 镁合金机加工成圆柱体试棒, 其尺寸为: 高 5mm, 直径 20mm。表面用 320, 500, 800, 1000SiC 砂纸依次打磨, 去掉污染物, 并用酒精冲洗, 空气中干燥待用。按摩尔比 1:1 的比例配制无水  $\text{AlCl}_3$  和无水的 NaCl 的混合盐放入有盖的刚玉坩埚,

将镁合金试样埋入混合盐,并将坩埚密封,放入有氩气保护的炉子内加热,加热温度 400 ℃,保温 8h。随炉冷却至 100 ℃,取出镁合金试样。

采用 FEI SIRION-200 扫描电镜进行组织结构的分析; D/max 2550V X 射线衍射仪 (CuKα) 进行物相的分析; 带有能谱仪 EDS 的 8705QH2 电子探针对于 AZ91D 镁合金表面的涂层进行元素分布的分析。

侵蚀实验采用全玻璃电解池,三电极体系,测试试样为工作电极,高密度石墨为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,侵蚀液为 3.5% 质量分数 NaCl 溶液。电化学阻抗的测定用 PARSTAT 2273 电化学测试装置,所用正弦激励信号幅值为 5mV,测试电位为工作电极的开路电位,频率范围 1~100MHz,数据分析软件为 ZSimpWin。

2 结果与分析

2.1 涂层微观结构

图 1a 为 AZ91D 镁合金熔盐自发置换扩散铝涂层横截面组织形貌。可见涂层呈现了明显的分层结构特征,且两层平行分布,内层与外层结构界面处存在分布明显的微小裂纹,如图 1b 所示,这是由于在热处理过程中层与层之间存在界面应力和残余应力导致的。图 1c 为 AZ91D 基体微观组织形貌。根据组织结构不同可将 AZ91D 镁合金熔盐自发置换扩散铝涂层分为:具有网状结构的内层如图 1d 所示,颗粒状形貌的外层如图 1e 所示。在两层界面靠近内层区域能明显看到网状结构上分布不均的颗粒状结构,靠近外层区域网状结构逐渐消失,颗粒状结构明显增多且分布趋于均匀。

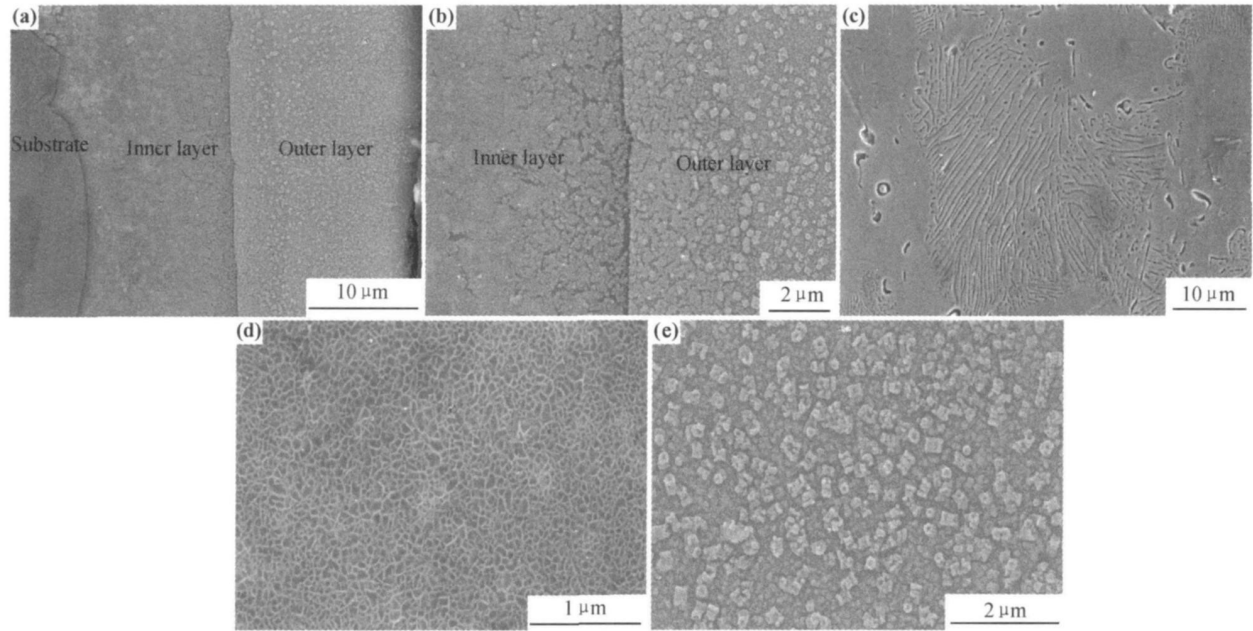


图 1 AZ91D 镁合金熔盐自发置换扩散铝涂层的横截面组织形貌

(a) 层状结构; (b) 涂层内层与外层界面; (c) AZ91D 基体; (d) 涂层内层; (e) 涂层外层

Fig.1 The representative image of cross section on molten salt surface treated of AZ91D magnesium alloy

(a) layered structure; (b) inner layer/outer layer interface; (c) AZ91D substrate; (d) inner layer; (e) outer layer

X 射线分析(见图 2)表明, AZ91D 镁合金熔盐自发置换扩散铝涂层主要由  $Al_3Mg_2$  和  $Al_{12}Mg_{17}$  两种金属间化合物组成。带有能谱仪的电子探针测得镁铝元素线扫描分布(见图 3)表明,从 AZ91D 镁合金基体沿外层方向,镁元素呈逐渐下降趋势至涂层外层趋于平衡,铝元素呈逐渐上升趋势至涂层外层趋于平衡。镁铝元素在外层的分布趋于平衡,表明在涂层外层镁铝的原子百分比恒定,是同一种金属间化合物。

表 1 显示了电子探针测得的涂层外层的元素百分含量。根据表 1 的数据可以得出:涂层外层镁铝原子比约为 2:3,那么涂层外层为  $Al_3Mg_2$  金属间化合物,

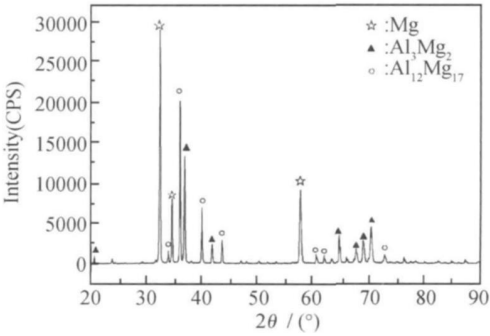


图 2 AZ91D 镁合金熔盐自发置换扩散铝涂层的 X 射线衍射谱

Fig.2 X-ray diffraction pattern of the surface of molten salt surface treated of AZ91D magnesium alloy

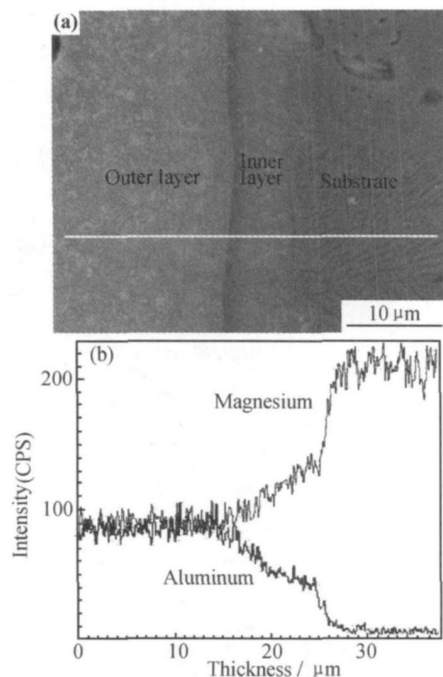


图3 AZ91D 镁合金合金化涂层 (a) 界面结构;

(b) 从镁合金基体沿合金化涂层的镁铝元素的线扫描分布图

Fig. 3 The alloyed coating on AZ91D substrate (a) microstructure of the interface; (b) magnesium and aluminum elements line scanning across the interface between the alloyed coating and AZ91D substrate as indicated by a line in fig. 3a

表1 AZ91D 镁合金铝涂层外层 Mg, Al 元素含量百分比

Table 1 The percentage content of Mg, Al elements of the outer layer of the alloyed coating on AZ91D magnesium alloy

Element	Mass fraction/ %	Atom fraction/ %
Mg K	35.74	38.17
Al K	64.26	61.83

涂层内层为  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  和镁铝固溶体的混合相。

## 2.2 电化学特性

腐蚀电位即开路电压随浸泡时间的变化能够反映出溶液中金属表面状态的改变情况。将镁合金及熔盐自发置换扩散改性处理之后的样品浸泡在 3.5% NaCl 溶液中, 电化学系统随时间记录试样的腐蚀电位, 得到两种试样在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀电位随浸泡时间的变化, 如图 4 所示。由图 4 可知, 未处理的 AZ91D 镁合金具有比较强的电负性, 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡开路电压维持在 -1.58V 之下; 而经过熔盐自发置换扩散表面处理的 AZ91D 镁合金试样由于表面镁铝金属间化合物合金层的存在开路电压较未处理试样升高, 开路电压在 -1.53V 和 -1.55V 之间波动。开路电压升高了大约 50mV。

经熔盐自发置换扩散表面处理后, 镁合金的腐蚀电位呈现不同的变化规律, 应该也会反映在电化学阻

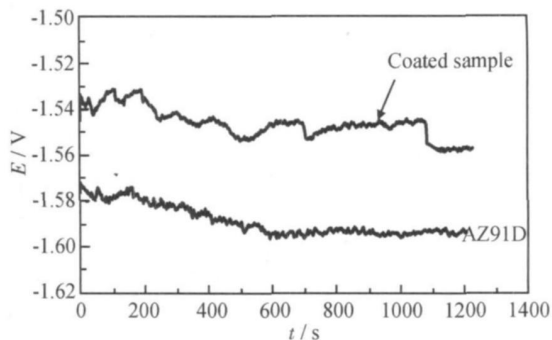


图4 未处理的 AZ91D 及熔盐自发置换扩散表面处理的 AZ91D 镁合金试样浸泡在 3.5% NaCl 溶液中的开路电压

Fig. 4 Variation of open circuit potentials of uncoated AZ91D alloy and the coated sample with molten salt bath treatment after immersed in 3.5% NaCl solution

抗性质上。图 5( 左上角的图为未处理 AZ91D 镁合金试样) 为熔盐自发置换扩散表面处理过的镁合金试样在 3.5% NaCl 溶液中测得的电化学阻抗谱, 由图 5 可知, 经过熔盐自发置换扩散处理的试样阻抗图呈现出一个容抗弧, 通过等效电路拟合和 Zsimpwin 软件处理得到未处理过和处理过的试样极化电阻分别为  $329, 3071 \Omega\text{cm}^2$ , 熔盐自发置换扩散处理过的试样的极化电阻约是未处理过的镁合金试样的 10 倍, 熔盐自发置换扩散镁铝金属间化合物涂层大大提高了 AZ91D 镁合金的耐腐蚀性。

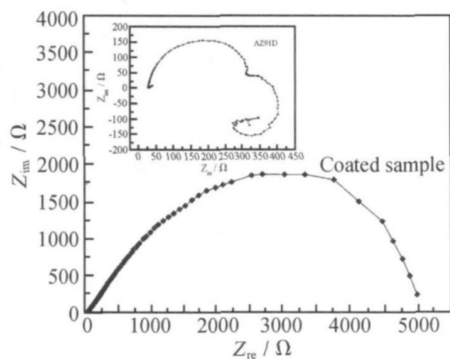


图5 未处理的 AZ91D 及熔盐自发置换扩散表面处理的 AZ91D 镁合金试样浸泡在 3.5% NaCl 溶液中电化学阻抗谱

Fig. 5 EIS plots of uncoated AZ91D alloy and the coated sample with molten salt bath treatment after immersed in 3.5% NaCl solution

## 3 结论

(1) 通过熔盐自发置换扩散表面处理的 AZ91D 镁合金, 在表面得到了一层结合力好、致密且均匀性好的镁铝金属间化合物涂层。

(下转第 93 页)

- pared by arc discharge in diborane [J]. Phys Rev B, 2001, 64 (2): 024404– 024408.
- [7] MCHENRY M E, MAJETICH S A, ARTMAN J O, et al. Superparamagnetism in carbon-coated Co particles produced by the kratschmer carbon arc process [J]. Physical Review B, 1994, 49 (16): 11358– 11363.
- [8] SONG H H, CHEN XH. Large-scale synthesis of carbon encapsulated iron carbide nanoparticles by cocarbonization of durance with ferrocene [J]. Chemical physics letters, 2003, 374(3– 4): 400– 404.
- [9] WU W, ZHU Z, LIU Z. Preparation and carbon encapsulated iron carbide nanoparticles by an explosion method [J]. 2003, 41 (2): 317– 321.
- [10] BAKER C, HASANAIN S K, ISMAT SHAH S. The magnetic behavior of iron oxide passivated iron nanoparticles [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(11): 6657– 6662.
- [11] JONES D E, BROUSSEAU P, FOUCHARD R C, et al. Thermal characterization of passivated nanometer size aluminium powders [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2000, 61(3): 805– 818.
- [12] YOUNG S K, ALEXANDER A G, ALEXANDER P L, et al. Passivation process for superfine aluminum powders obtained by electrical explosion of wires [J]. Applied Surface Science, 2003, 211(1– 4): 57– 67.
- [13] PHUNG X, GROZA J, STACHE A, et al. Surface characterization of metal nanoparticles [J]. Mater Sci Eng A, 2003, 359 (1– 2): 261– 268.
- [14] KATZ J L, MIQUEL P F. Synthesis and applications of oxides and mixed oxides produced by a flame process [J]. Nanostruct Mater, 1994, 4(5): 551.
- [15] BI H, LI S D, ZHANG Y C. Ferromagnetic like Behavior of ultrafine NiO nanocrystallites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 277(3): 363– 367.
- [16] ICHIYANAGI Y, WAKABAYASHI N, YAMAZAKI J, et al. Magnetic properties of NiO nanoparticles [J]. Physica B: Condensed Matter, 2003, 329– 333 (2): 862– 863.
- [17] XING L, DENG X Y, JIN Y. Experimental study on synthesis of NiO nanoparticles [J]. Scripta Materialia, 2002, 47: 219– 224.
- [18] WEI Z Q, XIA T D, MA J, et al. Efficient preparation for Ni nanopowders by anodic arc plasma [J]. Materials Letters, 2006, 60(3): 766– 77.
- [19] KAITO C. Coalescence growth mechanism of smoke particles [J]. Jpn J Appl Phys, 1985, 24 (3): 261– 264.
- [20] PABLO M, MICHAEL F. Particle aggregation with simultaneous surface growth [J]. Physical Review E, 2003, 67 (6): 061407– 061417.
- [21] BALL P, GARWIN L. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of nanostructured materials [J]. Nature, 1992, 355 (6363): 761– 764.

基金项目: 教育部科学技术研究重点资助项目(208151); 甘肃省自然科学基金资助项目(2007GS04821)

收稿日期: 2009-04-03; 修订日期: 2009-12-21

作者简介: 魏智强(1974—), 男, 副教授, 博士, 主要从事纳米材料的研究工作, 联系地址: 兰州理工大学理学院(730050), E-mail: zqw ei7411@163.com

(上接第 88 页)

(2) 涂层包含  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  和  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  的两种金属间化合物。在此金属间化合物涂层中出现了明显的分层结构, 根据组织结构的不同分为: 颗粒状形貌的外层和网状结构的内层。可以确定外层为  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  的金属间化合物。

(3) 通过在 3.5% NaCl 溶液中测试得到的电化学特性可知, 此方法提高了 AZ91D 镁合金的耐蚀性。

#### 参考文献

- [1] 段淑贞, 乔芝郁. 熔盐电化学: 原理和应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.
- [2] AGHION E, BRONFIN B. Magnesium alloys development towards the 21<sup>st</sup> century [J]. Materials Science Forum, 2000, 350: 19– 28.

- [3] STAIGER M P, PIETAK M A, HUADMAI J, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review [J]. Biomaterials, 2006, 27(9): 1728– 1734.
- [4] 翟春泉, 曾小勤, 丁文江, 等. 镁合金的开发应用 [J]. 机械工程材料, 2001, 25(1): 6– 10.
- [5] 张高会, 张平则, 潘俊德. 镁及镁合金的研究现状与进展 [J]. 世界科技研究与发展, 2003, 25(1): 72– 78.

基金项目: 高等学校科技创新工程重大项目培育资金资助项目(707025); 国家自然科学基金资助项目(50974088)

收稿日期: 2009-02-24; 修订日期: 2009-12-12

作者简介: 何美凤(1978—), 女, 博士, 主要从事镁合金材料表面改性的研究, 联系地址: 上海交通大学闵行校区上海交通大学材料科学与工程学院复合材料重点实验室材料 D 楼 408 室(200240), E-mail: hmf752@sjtu.edu.cn