

纯镁和镁合金强流脉冲电子束表面合金化性能*

曹 辉¹, 苑 克², 郝 仪¹, 孙树臣¹, 高 波¹, 涂赣峰¹

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004; 2. 中钢矿业开发有限公司, 北京 100080)

摘 要: 利用强流脉冲电子束对纯镁及镁合金 AZ31 和 AZ91HP 进行表面合金化处理。用光学显微镜和扫描电镜对表面处理层形貌和组织进行了分析, 腐蚀性能和摩擦磨损测试表明: 纯镁表面合金化铝后, 样品抗 5% NaCl 溶液腐蚀性能得到显著提高, 维钝电流降低 2 个数量级以上; 而镁合金 AZ31 以及 AZ91HP 表面合金化 Cr、TiN 后, 耐磨性均得到提高。

关键词: 镁合金; 强流脉冲电子束; 表面合金化; 抗蚀性; 耐磨性

中图分类号: TG 174.445 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2011)01-0025-04

Properties of Pure Mg and Mg Alloys After Surface Alloying by High Current Pulsed Electron Beam

CAO Hui¹, YUAN Ke², HAO Yi¹, SUN Shu-chen¹, GAO Bo¹, TU Gan-feng¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004; 2. Sinosteel Mining Co., LTD, Beijing 100080)

Abstract: Surface alloying of pure Mg and Mg alloys by high current pulsed electron beam was studied in the paper. The microstructure of treated surface layer was analyzed by optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM). Friction and wear tests show that corrosion resistance of pure Mg after HCPEB alloying treatment with Al powder is significantly improved by two orders of magnitude in 5% NaCl solution. Meanwhile, wear resistance of AZ31 and AZ91HP Mg alloys alloyed with Cr and TiN powders is enhanced.

Key words: Mg alloys; high current pulsed electron beam; surface alloying; corrosion resistance; wear resistance

0 引 言

镁合金以其低密度, 高的比强度, 比刚度, 以及绿色环保, 易于回收利用, 引起越来越多科研工作者的注意^[1], 但是镁合金的耐腐蚀以及耐磨性较差, 可以通过适当的表面处理来提高材料表面性能, 从而改善材料的耐腐蚀, 抗磨损性能。

在对离子注入后的样品进行强流脉冲电子束后续辐照处理研究发现^[2], 在材料中注入金属离子后再通过适当强流脉冲电子束表面辐照处理, 在实现表面强化效果的同时, 注入离子的分布范围得到大幅度提高, 超过原始注入深度几十到上百倍 (由 100 nm 增加到 10 μm 以上), 并超出热影响区的范围, 显示出明显的“增强扩散效应”, 大大增加了注入元素的深度和均匀性, 提高了金属离子注入的

改性潜力, 通过对纯铝表面渗碳进行电子束后处理^[3], 发现渗碳层厚度明显增加, 渗碳层厚度达到数十微米。试验证明, 这一过程的产生原因与脉冲电子束辐照所引起的瞬态冲击效应 (晶体缺陷密度、热击波、高强度热应力等) 密切相关。文中在纯镁表面渗铝, 在镁合金 AZ91HP 表面渗 Al、Cr、TiN, 考察了表面合金化对材料微观结构和耐腐蚀及耐磨性的影响。

1 试验材料及工艺

将工业纯镁以及镁合金 AZ31 和 AZ91HP 线切割成 12 mm×12 mm×2 mm 的薄片, 表面预先用 2 000 号砂纸磨光, 天鹅绒布抛光并经超声清洗。然后用粒度为 74 μm 的铝粉, 在无水乙醇 (加少量粘结剂) 中混合均匀, 再用气压喷枪均匀喷涂在经过超声清洗后的样品表面, 涂覆层厚度约几十微米。待无水乙醇完全挥发干燥后, 将样品固定在工作台上, 用 HCPEB 辐照处理。粘结剂高温下自动挥发,

收稿日期: 2010-10-20; 修回日期: 2010-11-23

基金项目: *国家十一五科技支撑计划重点项目(2009BAE80B01);

教育部博士点新教师基金(200801451082)

作者简介: 曹辉 (1972—), 男(汉), 辽宁鞍山人, 博士后。

不会对样品造成污染。处理工艺参数为：加速电压 27 kV, 能量密度 3 J/cm^2 , 脉宽 1 s, 脉冲频率 0.1 Hz, 靶源距离 140 mm, 束斑直径 60 mm。设备详细介绍参见文献[4]。

2 试验结果与分析

2.1 纯镁强流脉冲电子束表面合金化的微观组织

图 1 为纯镁强流脉冲电子束表面合金化后微观组织, 从图 1(a)可以看出在纯镁表面上涂铝, 再经强流脉冲电子束 10 次脉冲处理后, 纯铝熔化, 然后在表面形成一层致密铝膜。由于冷速快, 晶粒变得细小, 变为几个微米甚至几百纳米。但由于热应力, 局部出现了微裂纹。而从截面形貌 (图 1(b)) 可以看出, 重熔层有 $10 \mu\text{m}$ 左右, 而渗铝厚度通过扫描电镜能谱仪线扫描结果显示, 表面富铝层大约 $2\sim 3 \mu\text{m}$, 而渗铝层约 $5 \mu\text{m}$, 而且与基体结合紧密, 没有观察到裂纹。

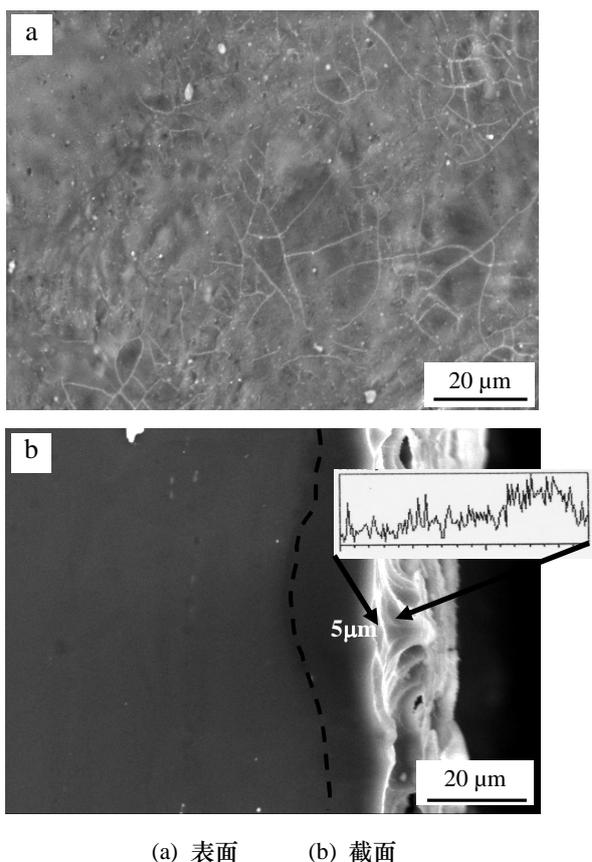


图 1 纯镁表面涂铝强流脉冲电子束表面合金化后表面和截面 SEM 图

Fig.1 Surface and cross sectional SEM images of pure Mg after HCPEB alloying treatment with Al powder

2.2 纯镁强流脉冲电子束表面合金化 Al 对抗腐蚀性能的影响

图 2 是表面合金化处理前后动电位极化曲线, 可以看出, 表面合金化后, 阳极溶解过程受到影响, Mg 溶解速度降低, 这是由于铝的渗入, 表面形成致密的氧化膜, 隔离基体, 导致镁的腐蚀速率降低。这可以从维钝电流 (图中横坐标) 看出, 当外加电位 (过电位) 超过自腐蚀电位几十毫伏时, 原始样由于负差数效应, 电流突然增大几个数量级, 而经强流脉冲电子束处理后样品, 电流维持在 $1 \mu\text{A}$ 左右, 而且还有进一步减小趋势。说明所形成的钝化膜致密。从测试完的形貌来看, 改性样品基本没有点蚀孔, 而原始样点蚀坑非常明显。

同时从图中可以看出, 对阴极反应影响不大, 表面合金化主要影响的是阳极溶解过程。可能会抑制负差数效应的发生。

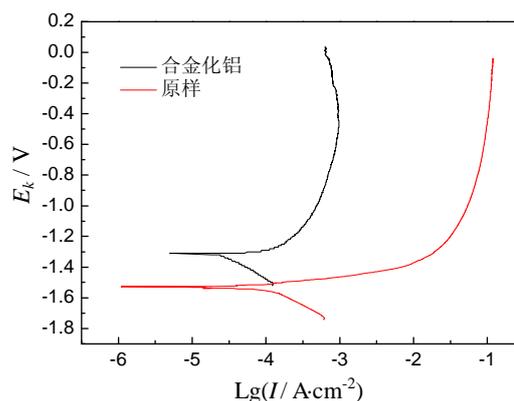


图 2 纯镁表面合金化铝前后动电位极化曲线

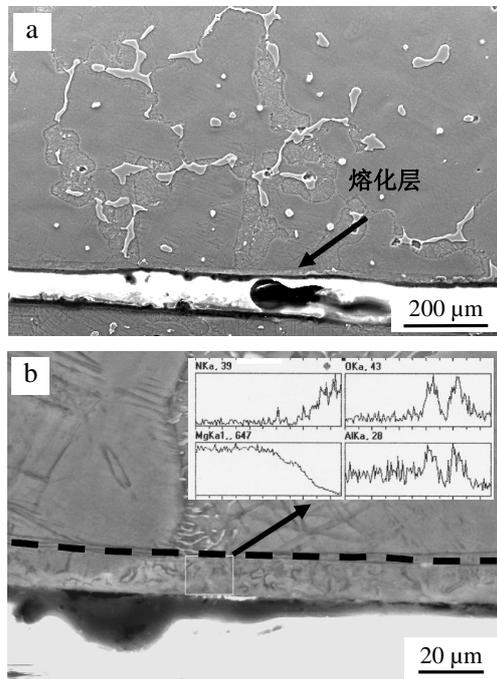
Fig.2 The potentiodynamic polarization curves of pure Mg before and after surface alloying in Al powder with HCPEB treatment

2.3 镁合金强流脉冲电子束表面合金化 Cr、TiN、Al 及对耐磨性的影响

2.3.1 镁合金 AZ91HP 表面合金化 TiN 处理样品截面组织分析

从图 3 表面合金化后截面形貌可以看出, 表面形成一层几个微米厚的合金化层 (如图 3(a)), 同时合金化层下面有一些塑性变形 (如图 3(b)), 可能由于热冲击波造成的。从局部放大的图可以看出, 表面经历快速加热, 快速冷却的过程, 第二相明显减少。而且重熔层晶界消失, 这由快速冷却造成的。而对表层成分进行线扫描可以看出, 氧, 铝元素分布在重熔层外沿形成氧化铝层, 而 N 元素原子半径

小容易扩散, 在最表层 $2\ \mu\text{m}$ 范围内存在, 而 Ti 元素并没有扫描出来, 可能富集在表面。



(b)为(a)局部放大

图 3 镁合金 AZ91HP 表面 HCPEB 渗 TiN 处理后截面 SEM 二次电子像和 EDAX 线扫描分析照片

Fig.3 Surface morphology and elementary distribution of Mg alloy AZ91HP after HCPEB alloying treatment with TiN powder

2.3.2 显微硬度及摩擦磨损性能

电子束改性处理后 AZ91HP 样品的截面显微硬度分布可以参见文献^[5]。而强流脉冲电子束表面合金化后样品的截面显微硬度分布分别参见图 4。我们可以看出, 和电子束直接单一模式处理的样品一样, 涂覆 TiN 粉的试样电子束处理后其近表层显微硬度也在一定深度范围内得到提高, 且呈波动分布。但这种表层涂覆合金粉末又采取复合脉冲处理模式的试样其截面显微硬度分布特点却又带些新的特点。和直接电子束单一模式处理的样品比, 其显著特点是表层硬度进一步提高, 这显然是由于表面合金化的结果, 由于电子束处理, C、N 原子的渗入起到一种固溶强化和钉扎作用。电子束辐照在表层形成的位错等因素使得在镁合金的能量吸收层内出现细晶强化, 位错强化, 固溶强化等, 从而大大提高了镁合金表层的硬度值。另外, 比较电子束同一能量多脉冲和复合处理可以看到, 在复合处理模式

下, 硬度分布更趋复杂, 这可能也与材料内部应力的复杂分布相关。根据文献模拟计算^[2], 该能量下的电子束处理材料熔化层深不会超过几个微米, 热影响区 (HAZ) 也不会超过几十微米, 而文中截面显微硬度分布结果却表明, 在距表面几百微米深度内样品的显微硬度值都较高, 由此可见, 深度方向高硬度的分布显然只能是热应力作用的结果。

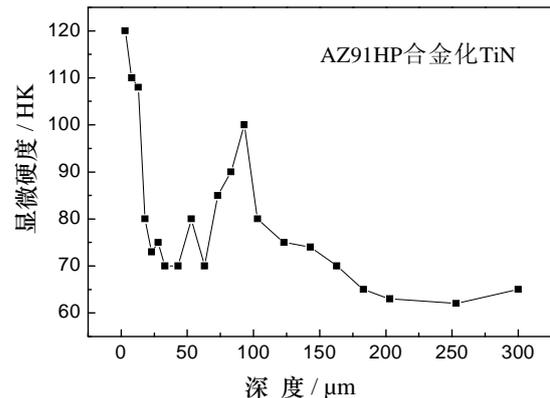


图 4 镁合金 AZ91HP 表面预涂敷 TiN 强流脉冲电子束后处理截面显微硬度

Fig.4 Depth distribution of microhardness for AZ91HP after HCPEB alloying treatment with TiN powder

摩擦因数的测定结果如图 5 所示, 在滑动距离 1.2 m 的条件下, 原始样品初期滑动摩擦因数很低 (在 0.15 左右), 这可能是由于残留的表面氧化膜在接触体间的润滑作用。但很快摩擦因数快速增加到 0.27, 并维持在 0.3 左右, 这是由于随着表面氧化膜或污染膜的破裂, 局部表面发生粘着、撕裂、冷焊, 摩擦因数急剧上升; 这种高的摩擦因数可能是由于两接触表面分子间的相互 (粘着) 作用引起的。而处理后的试样其抗滑动磨损性能有较大提高, 开始阶段高的摩擦因数是由于表面处理后高的粗糙度造成的, 随着摩擦的进行, 表面趋于平缓, 摩擦因数显著降低, 而整个过程总的平均摩擦因数降低约 30% 左右, 这是由于处理后表面较高的硬度造成的。利用激光三维轮廓仪分析测试了 AZ31 和 AZ91HP 样品表面合金化处理前后的磨损。不同电子束处理参数下样品磨损体积损失结果如图 6。从图 6 可以看出, 镁合金电子束改性处理后其抗滑动磨损性能得到很大改善。尤其是表面预涂覆了 TiN 粉末的样品, 其抗滑动磨损能力提高近 3 倍, 表面预涂覆了 Cr 粉的样品其抗微动能力也提高近 2 倍, 显示出良好的耐磨性。但是表面涂覆 Al 后,

耐磨性没有变化,这可能表面富集太多铝,其机理有待进一步研究。

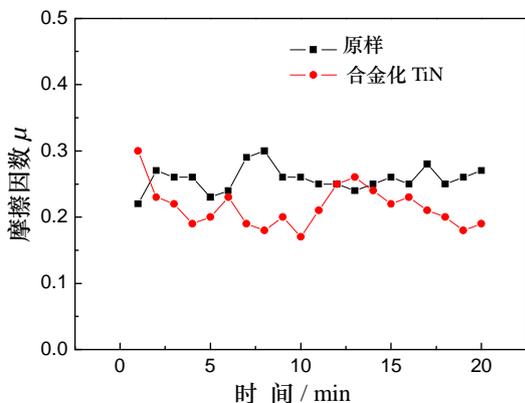


图5 镁合金 AZ91HP 表面预涂敷 TiN 强流脉冲电子束后处理摩擦因数随时间的变化

Fig.5 Evolution of the friction coefficient of Mg alloy AZ91HP after HCPEB alloying treatment with TiN powder

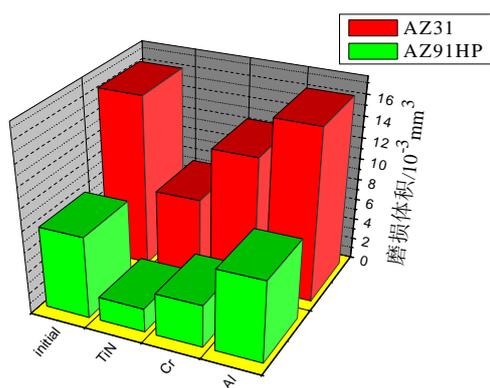


图6 镁合金 AZ31 和 AZ91HP 强流脉冲电子束表面合金化前后的磨损体积

Fig.6 Wear volume of Mg alloy AZ31 and AZ91HP before and after HCPEB alloying treatment

2.3.3 表面合金化前后抗腐蚀性测试

图7是镁合金AZ31和AZ91HP表面合金化TiN前后,在5% NaCl溶液中所测极化曲线对比,可以看出,表面合金化TiN后,抗腐蚀性能有所降低,主要表现在自腐蚀电位降低,自腐蚀电流增加。分析认为这主要由于TiN做为第二相粒子合金化后,将和基体形成电偶腐蚀,加速腐蚀,从而降低自腐蚀电流,自腐蚀电位负移。

强流脉冲电子束改性处理过程中,高能量的电子束流轰击到材料的表面,使得在能量沉积区出现特殊的动态温度场分布,伴随超快速的加热、熔化和

和汽化,脉冲结束时在材料熔化区又靠周围冷态基材的冷却作用而超快速的凝固,这样在材料表面就形成亚稳组织,并改善材料表面的物理化学性能及力学性能。这种超快速的加热熔化-凝固过程使得材料表层晶粒组织非常细化,并可能达到纳米晶粒尺度。同时电子束轰击在材料表层引起的压应力状态以及热冲击作用在材料内部造成的特殊应力分布,并使材料表面和次表层发生孪晶等变形,起到一种加工硬化的作用。

涂覆Cr及TiN粉末再电子束合金化的试样,从前面的分析可知,电子束合金化进去的Cr一部分会固溶在表层中,和其他分散的第二相颗粒一起弥散分布,起到固溶强化作用,有的可能会在多次脉冲熔化然后在液相凝固过程中析出并推移到近表层,使晶粒更加细小,起到细晶强化作用。而TiN合金层具有高硬度,低摩擦因数和良好的化学稳定性。和通常的化学气相沉积(CVD)及各种物理气相沉积(PVD)制备的TiN涂层不同,电子束快速熔化处理得到的非常薄的一层TiN合金层和基体之间不存在膜基结合力问题,它们和基体牢固结合,就象钉扎在基体组织中的碳化物颗粒一样,不会有明显的分界层,也不易剥落,且弥散分布。结果使得电子束合金化层表现出良好的耐磨性。提高了合金表层的耐磨性能。

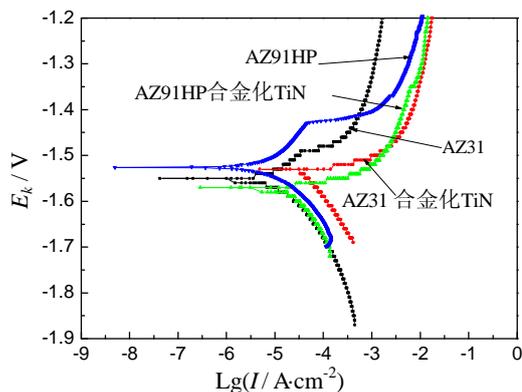


图7 镁合金 AZ31 和 AZ91HP 表面合金化 TiN 前后动电位极化曲线对比

Fig.7 The potentiodynamic polarization curves of Mg alloys AZ31 and AZ91HP before and after surface alloying in TiN powder with HCPEB treatment

3 结论

纯镁强流脉冲电子束表面合金化铝后,表面形成富铝钝化膜,与未处理样品相比,改性样品维钝(下转第39页)