

铝硅合金激光熔凝处理后的电化学腐蚀现象*

顾林喻

梁工英 邢建东

黄俊达

(西安工业学院, 西安 710032)

(西安交通大学机械系, 西安 710049)

(香港理工大学)

提要 利用 2 kW CO₂ 激光器对不同含 Si 量的 Al-Si 合金进行了搭接扫描熔凝处理, 通过 SEM 和 TEM 对激光熔凝处理后 Al-Si 合金的组织结构进行了观察, 通过测定在不同介质条件下的阳极极化曲线, 讨论了激光熔凝处理对 Al-Si 合金耐蚀性的影响。结果表明, 激光处理可改善 Al-Si 合金在 10% H₂SO₄ 和 10% HNO₃ 溶液中的耐蚀性, 而对 Al-Si 合金在 10% HCl 和 5% NaCl 溶液中的耐蚀性没有明显的促进作用。

关键词 铝硅合金, 激光熔凝处理, 腐蚀

Al-Si 合金在大气、淡水和有机酸等中性介质中具有良好的耐蚀性。但在酸、碱、盐等电解质中的耐蚀性都很差。虽然 Al 和 Si 都能形成十分致密的保护性氧化膜, 特别是硅所形成的 SiO₂ 膜在许多电解质中均很稳定。但在铸造条件下, Si 在 Al 固溶体中的含量很低, 难以发挥作用。同时, Al 基体和 Si 晶体间粗大的相界面及晶界对材料的耐蚀性起着不良作用。利用激光快速熔凝特点, 改造金属材料的组织结构, 减少杂质, 提高基体中固溶的合金元素, 以提高其耐腐蚀性能, 已有一些报道^[1~4]。本文对不同 Si 量的 Al-Si 合金表面进行了激光搭接扫描熔凝处理。利用测定不同介质中极化曲线的方法, 对 Al-Si 合金的电化学腐蚀进行探讨, 并采用扫描电镜和透射电镜对激光处理后的组织作用进行了分析。

1 试验方法

试样分 4 组, 分别在真空感应电炉中熔炼。试样的化学成分见表 1 所示。

Table 1 Chemical composition of samples

Sample	1	2	3	4
Si (wt-%)	0	5.96	9.88	13.0

激光处理采用 2 kW 连续可调式横流 CO₂ 激光器。试样尺寸为 10×10×50 mm³, 试样表面经 NaOH 热腐蚀加涂黑处理, 以提高对激光能量的吸收率。激光沿试样横向搭接扫描, 扫描时激光功率密度为 20.6 kW/cm², 扫描速度为 15 mm/s, 光斑直径为 3.5 mm, 搭接宽度为 0.5

* 中国科学院腐蚀与防护研究所腐蚀科学国家重点实验室资助项目。

收稿日期: 1994 年 5 月 2 日; 收到修改稿日期: 1994 年 10 月 24 日

mm。激光扫描后,熔区表面积为 1 cm^2 ,最大熔区深度为 1.2 mm ,熔区表面平整,熔区侧面基本平直。

极化曲线测定时,试样表面经砂纸打磨后抛光成金相面。试样用环氧树脂涂料包覆激光熔区表面以外的所有面积。为了比较,未激光处理的同号试样也采用环氧树脂涂料包覆,仅留 1 cm^2 的表面进行测定。极化曲线的测定是在 HA-303 型恒电位仪上进行,并由 3086 型函数记录仪自行记录下极化曲线。

在与激光扫描方向垂直的试样横截面制取金相面,经 0.5% HF 腐蚀后,在光学及扫描电镜下观察其组织形貌。在试样激光熔区表面切取 0.5 mm 的薄片,在厚度方向机械减薄至 0.2 mm 以下,用离子轰击减薄制取金属薄膜样品,在 JEM-200CX 透射电子显微镜上观察显微结构。

2 试验结果

2.1 金相组织

图 1 为 3# 试样激光熔区表层的金相照片,可以发现,在激光熔区的表层的组织非常细小,特别在近表层部分存在一层十分致密而细小的晶粒区。由于激光快速冷却的作用,使 Al-Si 合金的共晶区强烈偏向非金属 Si 一方^[5],其结果使激光熔区中的初生 α -Al 相大量增加,而共晶体减少。由于表层的冷却速度高于亚表层,致使表层的初生 α -Al 相更多。

图 2 为 4# 试样激光熔区的扫描电镜照片。它表明,激光处理不仅使初生 α -Al 相变十分细小,也使得共晶 Si 变得非常细小,其形貌也由片状转变为珊瑚状的棒状组织。

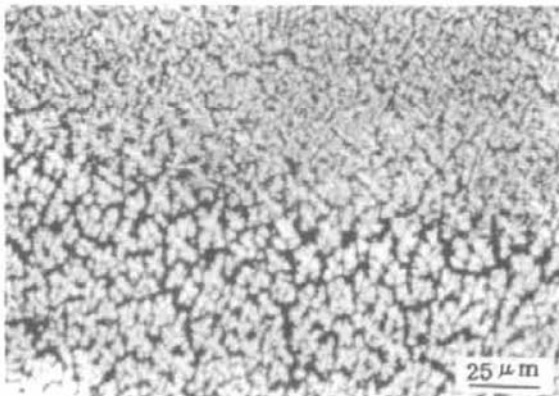


Fig. 1 Metallograph of sample 3 in a laser melted surface zone

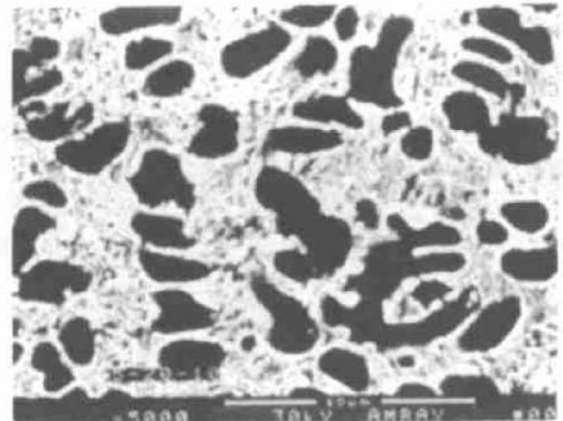


Fig. 2 SEM photograph of sample 4 in a laser melted zone

Table 2 Overage grain size in laser melted zone and base metal

Grain size (μm)	1		2		3		4	
	Grain dia	Grain dia	1st arm space	2nd arm space	1st arm space	2nd arm space	1st arm space	2nd arm space
In the surface of melted zone	2.10	2.54	1.6	1.99	1.47	1.88		
In the melted zone	3.13	3.62	2.18	3.68	2.30	3.25		
Base metal	44	41	28	46.7				

经不同照片上 10 个部位的激光熔区内平均晶粒尺寸与原基体组织的比较示于表 2。可以看出激光熔凝处理可以明显细化初生 α -Al 相,激光熔区的晶粒尺寸仅为原基体的十几分之一。

2.2 极化曲线

图 3 为 1[#], 2[#], 4[#] 激光处理试样和原始试样在 10% H₂SO₄ 溶液中的阳极极化曲线。从图中可以看到,1[#] 试样无论是激光熔区还是基体,均有较强的钝化趋势,但激光熔区的致钝电流和维钝电流仅为基体的 71%和 24%。而含硅的 2[#] 和 4[#] 激光熔区和基体试样,虽钝化现象不如 1[#] 试样明显,但激光熔区(2[#], 4[#])试样在活化区有极低的电流密度(<0.3 mA/cm²)。从电化学腐蚀原理可以知道^[6],凡是使致钝电流和维钝电流减小的因素,均对合金钝化有利,由于腐蚀速率与腐蚀电流成正比,所以,当近似把极化曲线中活化区的斜线看作直线时,电流密度的斜率越小,其腐蚀速率也将越小,因此激光处理有利于改善 Al-Si 合金在 10% H₂SO₄ 中的耐腐蚀性。

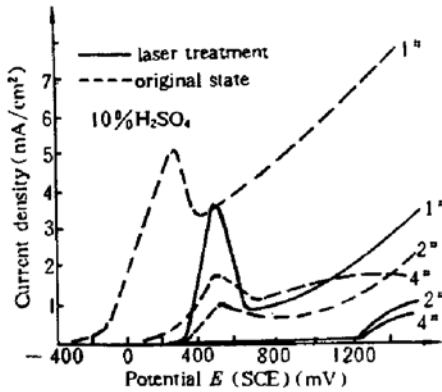


Fig. 3 Anodic polarization curves in 10% H₂SO₄ solution

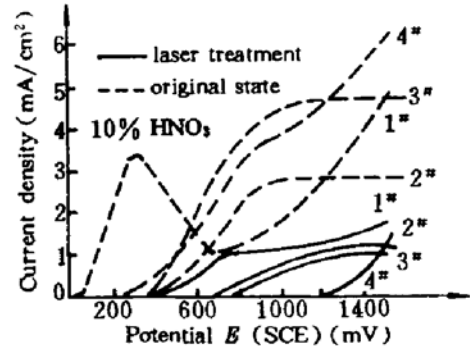


Fig. 4 Anodic polarization curves in 10% HNO₃ solution

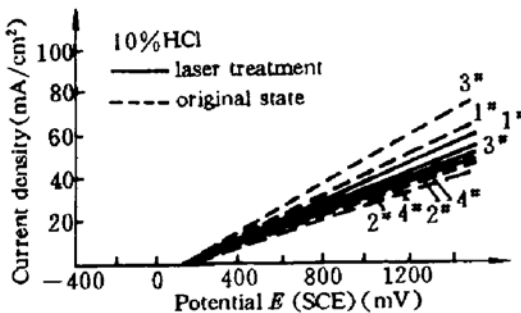


Fig. 5 Anodic polarization curves in 10% HCl solution

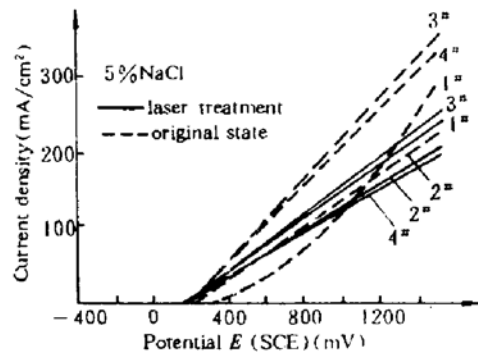


Fig. 6 Anodic polarization curves in 5% NaCl solution

图 4 为 1[#]~4[#] 合金激光熔区和基体试样在 10% HNO₃ 溶液中的阳极极化曲线。可以看到,虽然激光熔区试样和基体试样均有钝化现象,但激光熔区试样的电流密度和致钝电流均比基体试样小得多。而且,随含 Si 量增加,效果就越明显。这表明,激光熔凝处理对增加 Al-Si 合金在 10% HNO₃ 溶液中的耐腐蚀性是十分有利的。

图 5 和图 6 分别为 1[#]~4[#] 合金激光熔区和基体试样分别在 10% HCl 和 5% NaCl 溶液中的阳极极化曲线。从图中可以看到,激光熔区试样和基体试样均无钝化迹象,除激光熔区试样在 NaCl 溶液中极化曲线的电流密度随电位变化时斜率略有降低外,总体上斜率变化大体是一致的。这说明在 10% HCl 和 5% NaCl 溶液中,激光熔凝处理对改善 Al-Si 合金的耐蚀性的作用是很小的。值得提及的是,在 10% HCl 和 5% NaCl 溶液中的试样腐蚀电流密度比在 H₂SO₄ 和 HNO₃ 溶液中要高 1 到 2 个数量级,这是我们使用中要特别注意的。

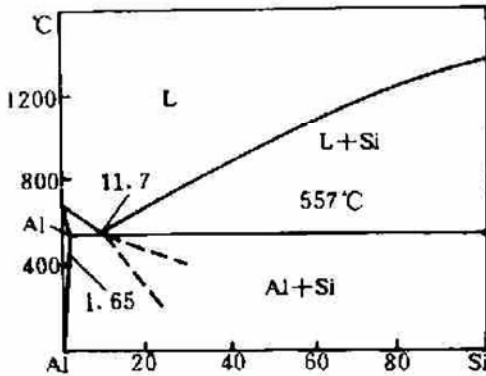


Fig. 7 A binary phase diagram of Al-Si alloy

3 分析与讨论

从 Al-Si 二元相图(图 7)中可以知道,四种合金成分分别代表了纯铝试样(1[#]),亚共晶试样(2[#], 3[#])和过共晶试样(4[#])。由于 Al-Si 合金的伪共晶区严重偏向 Si 方向^[5](图中虚线),所以,过冷度越大,其初生相比比例越多。因此,激光熔凝处理使 4[#] 合金基体的过共晶组织转变为亚共晶组织。因为纯铝的 1[#] 试样与含硅的 2[#], 3[#], 4[#] 试样有较大的不同,所以,从图 3 和图 4 可以看出,

1[#] 试样与其他试样相比有较强的钝化趋势。

在高速凝固过程中,固液界面前进速度很快,局部凝固时间很短,界面前沿附近熔体中富集的溶质原子来不及完全扩散到远处的熔体中,就容易被高速移动的界面捕获而凝固,使界面固相成分趋于熔体成分^[7]。图 8(a) 为 4[#] 试样在激光熔区 α -Al 中的透射电镜照片。从照片中可以看到一些类似于 Al-Cu 合金中 GP 区的衬底(图 8 中 a 点)。由于试样仅为 Al 和 Si 的二元合金,可以判断为 Si 原子富集而造成。同时,也存在少量极细小的析出物(图 8 中 b 点)。图 8(b) 为该处的衍射照片。从图中可以看到存在两套点阵类型相同的斑点,经标定[图 8(c)],可以知道,一套为 Al 晶体,另一套为 Si 晶体。

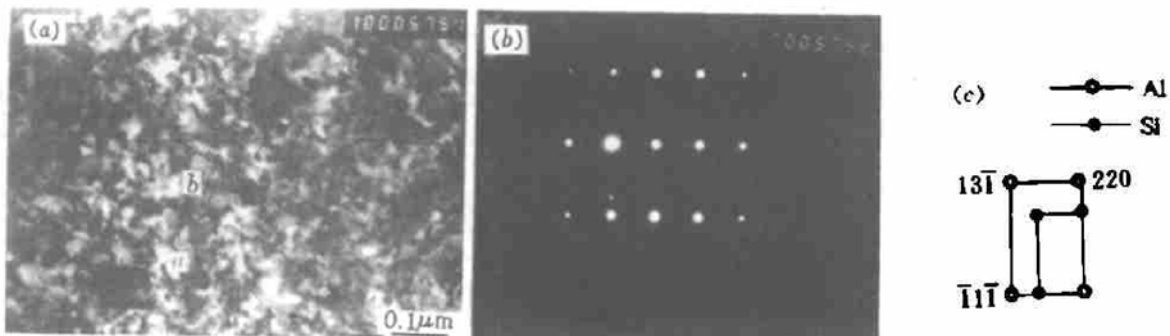


Fig. 8 TEM photograph of sample 4 in a laser melted zone
(a) bright field; (b) electron diffraction pattern; (c) indexing

通过扫描电镜能谱对激光熔区内外初生 Al 中的含 Si 量进行点分析,4[#] 合金在激光熔区中可高达 5.88% Si,而在基体中仅 1.51% Si。

X 射线对激光熔区内外 Al 的点阵常数计算表明,在激光熔区中 Al 平均点阵常数为

0.40435 nm,而在基体中 Al 的平均点阵常数为 0.40481 nm。由于 Si 原子比 Al 原子半径小 17.8%,所以点阵常数减小也说明了激光熔区中的 Si 固容量增大。

Al 合金中的杂质和粗大的晶界是加剧 Al 合金腐蚀的重要原因^[8]。激光熔凝处理使 Al 合金组织高度细化,分散和减少了杂质和晶界,从而可改善 Al 合金的耐蚀性。这点从图 3 和图 4 中 1# 试样的极化曲线得到反映。

Si 在 Al 合金中存在形态,对 Al 合金的耐蚀性有很大影响。固溶在 Al 中的 Si 原子,由于可形成 $Al_2O_3+SiO_2$ 的氧化膜,使 Al 合金表面氧化膜更加稳定,对增加 Al 合金耐蚀性有利。而孤立、分散的大块 Si 相,由于存在较粗大相界面,对 Al 合金耐蚀性反而不利。激光熔凝处理,使较多的 Si 原子过饱和固溶在 α -Al 中,对提高 Al 合金耐蚀性十分有利。正如图 3,图 4 所表明的,由于含 Si 量高的试样过饱和的 Si 原子也高,导致高 Si 的激光熔区试样在 10% H_2SO_4 和 10% HNO_3 溶液中具有较好的耐腐蚀趋势。

在腐蚀介质中存在少量氯离子会促进各种浓度的酸对 Al 的腐蚀^[8]。在盐酸中,氯离子强烈破坏 Al 合金表面的 Al_2O_3 氧化膜^[10],使它不能起到保护作用。这样,激光处理后细化组织和增加 Al 中 Si 的固容量的效果就起不到作用。当腐蚀介质中存在 Na 离子时,由于可形成 $NaAlO_2$ 而进一步破坏 Al 合金的氧化膜,从而更加剧 Al 合金的腐蚀。

4 结 论

4.1 在 10% H_2SO_4 和 10% 的 HNO_3 溶液中,激光熔凝处理 Al 及 Al-Si 合金具有比原基体试样更好的耐蚀性,且含 Si 量高的试样,激光熔凝处理后效果更好。

4.2 在 10% HCl 和 5% NaCl 溶液中,激光熔凝处理试样与原基体试样均不能钝化,激光处理对 Al 及 Al-Si 合金耐蚀性提高基本没有贡献。

4.3 激光熔凝处理使 Al 及 Al-Si 合金组织大幅度细化,铝中 Si 量提高是提高 Al 及 Al-Si 合金在 10% H_2SO_4 和 10% HNO_3 溶液中耐蚀性的重要因素。

参 考 文 献

- 1 U. K. Mudali, R. K. Dagal. Improving intergranular corrosion resistance of sensitized type 316 austenite stainless steel by laser melting. *J. Mater. Eng. Perform.*, 1992, 1(3): 341~346
- 2 G. Y. Liang, L. Y. Gu. Effect of laser surface treatment on the corrosion behaviour of nodular iron. *Foundry Trade J.*, 1993, 167: 199~201
- 3 王茂才等. 激光辐射对 50 CrV 钢腐蚀行为的影响. *中国腐蚀与防护学报*, 1989, 9(3): 225~230
- 4 方 智等. 激光表面合金化 FeCrNiSi 合金层的耐蚀性. *中国腐蚀与防护学报*, 1990, 10(3): 259~265
- 5 胡汉起. 金属凝固原理, 北京: 机械工业出版社, 1991. 107~109
- 6 张承忠. 金属的腐蚀与保护, 北京: 冶金工业出版社, 1985. 73~98
- 7 J. A. Sarreal, G. J. Abaschian. The effect of solidification rate on microsegregation. *Metallurgical Transation*, 1986, 17A: 2063~2073
- 8 U. R. 埃文斯著, 赵克清译. 金属腐蚀基础, 北京: 冶金工业出版社, 1987. 50~87
- 9 H. 克舍著, 吴荫顺译. 金属腐蚀, 北京: 化学工业出版社, 1984. 394~404
- 10 陈旭俊. 金属腐蚀与保护基本教程, 北京: 机械工业出版社, 1988. 162~165

Electrochemical Corrosion Phenomena of Al-Si Alloys by Laser Remelting Treatment

Gu Linyu

(*Xi'an Institute of Technology, Xi'an 710032*)

Liang Gongying Xing Jiandong

(*Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049*)

T. T. Wong

(*Hong Kong Polytechnic*)

Abstract Some samples of Al-Si alloy with different silicon percentage were treated by overlapped scanning with a 2 kW CO₂ laser. The structures of the Al-Si alloys after laser remelting treatment were examined by SEM and TEM. The anodic polarization curves of the Al-Si alloy samples treated by laser were measured in different corrosion solutions. Some effects on corrosion resistance of Al-Si alloys treated by laser are discussed. Experimental results show that laser treatment benefits corrosion resistance of Al-Si alloys in the 10% H₂SO₄ and 10% HNO₃ solutions; but it basically doesn't improve corrosion resistance in the 10% HCl and 5% NaCl solutions.

Key words aluminium silicon alloy, laser remelting treatment, corrosion

本刊 1993 年被《EI》收录的论文数名列第二

据中国科学技术信息研究所 1993 年度的研究报告,“1993 年中国科技论文统计与分析”统计,美国《EI》(美国工程索引)1993 年收录本刊的论文数共 199 篇,在该年度研究报告统计的 58 种期刊中居第二位。