

# 激光冲击强化对 AZ91 镁合金的电化学 腐蚀行为的影响

李少哲<sup>1</sup> 张凌峰<sup>1,2</sup> 邢清蒲<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471003  
<sup>2</sup> 河南省有色金属材料科学与工程重点实验室, 河南 洛阳 471003)

**摘要** 采用电化学测量技术和透射电镜,研究了激光冲击强化(LSP)后的 AZ91 镁合金在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的耐蚀性能。结果表明:经过激光冲击后,AZ91 镁合金内产生大量位错,大量的位错发展为位错缠结。在 3.5%NaCl 溶液中,激光冲击后的镁合金阻抗值显著增加,腐蚀电流密度显著降低。随着激光冲击次数的增加,AZ91 镁合金的自腐蚀电位正移,腐蚀电流密度降低,耐腐蚀性能提高。

**关键词** 激光技术;AZ91 镁合金;电化学腐蚀;激光冲击强化;极化曲线

**中图分类号** TN249; TG174.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0503004

## Effect of Laser Shock Processing on Electrochemical Corrosion Behavior of AZ91 Magnesium Alloy

Li Shaozhe<sup>1</sup> Zhang Lingfeng<sup>1,2</sup> Xing Qingpu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology,  
Luoyang, Henan 471003, China

<sup>2</sup> Henan Key Laboratory of Non-Ferrous Materials Science & Processing Technology, Luoyang, Henan 471003, China

**Abstract** The effect of laser shock processing (LSP) on electrochemical corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in NaCl solution of mass fraction of 3.5% is studied by using electrochemical technique and transmission electron microscopy. The results show that a lot of dislocations reduce in the alloy after LSP. Impedance of AZ91 magnesium alloy increases significantly and the electric current density reduces significantly after LSP. With the impact times of LSP increasing, the self-corrosion potential of AZ91 Mg alloy begin to move towards a positive direction, the corrosion current density declines while the corrosion resistance is improved in 3.5% NaCl solution.

**Key words** laser technique; AZ91 magnesium alloy; electrochemical corrosion; laser shock processing; polarization curve

**OCIS codes** 140.3460; 160.3900

## 1 引 言

镁合金具有比强度高、比刚度高、阻尼性能好、价格低廉、可回收利用等优点,因此镁合金是汽车轻量化的理想材料。近几年来,随着对低能耗、低污染要求的提高,给镁合金的发展带来巨大契机,使镁合金在航空工业、汽车工业中得到了广泛应

用<sup>[1,2]</sup>。镁合金的主要缺陷是它的力学性能和耐腐蚀性较差,而要大力发展镁合金应用的关键在于解决镁合金的腐蚀问题。提高镁合金耐腐蚀性能的方法主要有:1) 提高合金的纯度和开发新的合金;2) 快速凝固技术;3) 表面处理技术<sup>[3]</sup>。用激光处理镁合金可提高其表面性能,研究表明,激光表面合金化

**收稿日期**: 2012-12-18; **收到修改稿日期**: 2013-01-18

**基金项目**: 河南省教育厅自然科学基金基础研究计划项目(2010B430010)和河南省自然科学基金(132300413212)资助课题。

**作者简介**: 李少哲(1987—),男,硕士研究生,主要从事汽车用镁合金激光冲击局部强化机制基础方面的研究。

E-mail: lishaozhe2006@163.com

**导师简介**: 张凌峰(1974—),男,博士,副教授,主要从事激光冲击技术、材料表面强化等方面的研究。

E-mail: zh\_lingfeng@163.com(通信联系人)

处理能大大提高合金的耐蚀性<sup>[4,5]</sup>。激光冲击强化(LSP)技术,也称激光喷丸技术<sup>[6]</sup>,是利用高功率强激光光束辐照材料表面产生的冲击波来提高金属材料的强度、硬度、耐磨性和耐腐蚀等性能,已经广泛应用于铝合金<sup>[7,8]</sup>、不锈钢<sup>[9]</sup>、高锰钢<sup>[10]</sup>等材料表面改性的研究。目前对于激光冲击强化后镁合金腐蚀的研究还比较少,江苏大学对 AZ31B 镁合金激光冲击强化后抗应力腐蚀进行了初步研究<sup>[11]</sup>。本文对两种不同 LSP 冲击次数( $N$ )下 AZ91 镁合金的电化学腐蚀行为进行了研究。

## 2 实验材料及方法

### 2.1 实验材料

实验材料为 AZ91 镁合金,其化学成分如表 1 所示。

表 1 AZ91Mg 合金的名义化学成分(质量分数, %)  
Table 1 Nominal chemical composition of AZ91 magnesium alloy (mass fraction, %)

Al	Zn	Mg
8.60	0.46	Bal

采用真空熔炼,经熔炼后倒入准备好的 $\phi 65\text{ mm}\times 200\text{ mm}$ 的圆柱形模具中冷却,取距离中心 $2/3$ 的圆柱试样,线切割成厚度为 $15\text{ mm}$ 的试样进行固溶处理。热处理采用 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 固溶 $16\text{ h}$ ,再进行 $200\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ h}$ 的时效处理。最后经线切割的试样尺寸为 $\phi 15\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 。采用 Gaia-R 系列高能脉冲 Nd:YAG 激光器对试样进行表面强化处理,激光冲击时采用 $0.1\text{ mm}$ 厚的美国 3M 公司专用铝箔(其中一面为粘贴剂,与试样表面粘贴)作为激光能量吸收层,便于涂敷和清洗,采用流水作为激光冲击时的约束层,流水层厚度为 $1\sim 2\text{ mm}$ 。冲击实验前,将试样进行抛光,然后放置到盛有乙醇的槽内,利用超声波进行清洗。

### 2.2 实验方法

激光冲击强化 AZ91 镁合金实验在江苏大学进行。冲击原理如图 1 所示。激光冲击光斑直径为 $3\text{ mm}$ ,脉冲能量为 $6\text{ J}$ ,激光波长为 $1054\text{ nm}$ ,重复频率为 $0.5\text{ Hz}$ ,流水层厚度为 $1\sim 2\text{ mm}$ ,试样的表面采用不透明的铝箔包裹,铝箔厚度为 $0.1\text{ mm}$ 。如图 2 所示,采用 $50\%$ 的搭接率分别对试样进行 $1$ 次和 $3$ 次冲击,冲击面积均为 $1\text{ cm}^2$ 。

AZ91 镁合金试样的微观组织观察是在 JEM-2100 型超高分辨(HUR)透射电子显微镜(TEM)上进行的。动电位极化曲线采用型号为 CHI1660C 的电

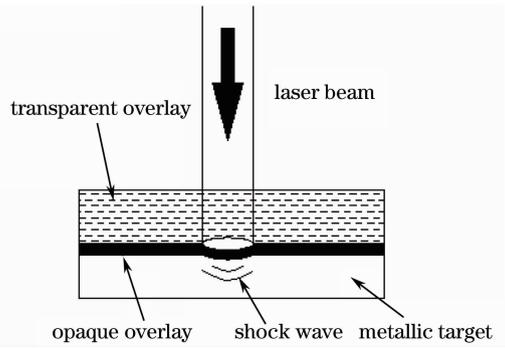


图 1 激光冲击过程示意图

Fig. 1 Principle of LSP

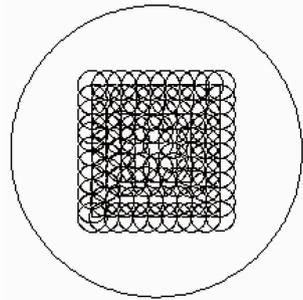


图 2 激光冲击区域示意图

Fig. 2 Area of LSP

化学工作站进行测量。采用三电极体系,辅助电极为石墨电极,参比电极为饱和甘汞电极,电解质为质量分数 $3.5\%$ 的 NaCl 溶液,实验温度为 $(25\pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$ ,试样工作面积为 $1\text{ cm}^2$ 。以恒电位扫描法测定试样的极化曲线,扫描速率为 $5\text{ mV/s}$ 。实验介质为 $3.5\%$  NaCl 溶液。测试前将试样放入 NaCl 溶液中,待稳定后再进行测试。极化曲线采用 CHI1660C 电化学工作站进行测试,从 $-1.5\text{ V}$ (参比电极)开始扫描,扫描速度为 $1\text{ mV/s}$ ,终止电位为 $0\text{ V}$ 。电化学阻抗测试频率范围为 $10\text{ kHz}\sim 10\text{ MHz}$ ,扫描方向由高频到低频,扰动幅值为 $10\text{ mV/s}$ 。测试之前电极先在溶液中浸渍,待电位稳定后开始测试。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 显微硬度分析

AZ91 镁合金经过激光冲击前、后显微硬度的变化如图 3 所示。可以看出冲击区域的硬度要高于基体的硬度,且随着冲击次数的增加,硬度增加。越靠近冲击波中心区域,硬度增加越明显。激光冲击使试样表层发生了严重的塑性变形,如图 4 所示,位错滑移并大量增殖,大量位错提高了材料的硬度等性能,冲击次数由 $1$ 次增加到 $3$ 次,位错密度大大增加,位错缠结形成位错墙如图 4(b)所示,从而使力学性能

得到进一步提高,综合提高了材料的力学性能。

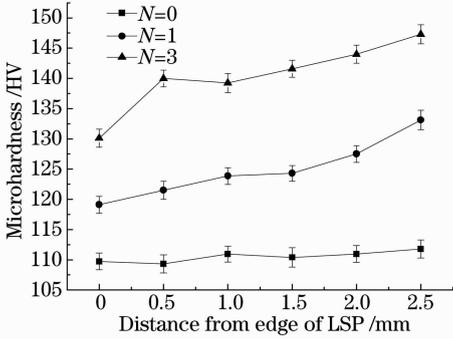


图3 镁合金激光冲击区域显微硬度分布图

Fig. 3 Microhardness of magnesium alloy by LSP

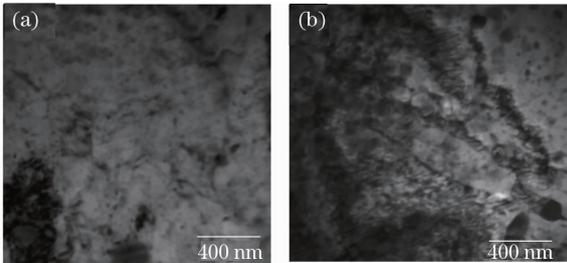


图4 镁合金(TEM)微观形貌。

(a) 固溶时效处理;(b) 激光冲击处理

Fig. 4 TEM microstructure of magnesium alloy.

(a) After solid solution age-treatment; (b) after LSP

### 3.2 电化学分析

图5分别为铸态、固溶时效处理和激光冲击1次与3次的镁合金在3.5%NaCl溶液中的极化曲线。图6为不同LSP冲击次数下AZ91镁合金在3.5%NaCl溶液中的电化学阻抗谱。

表2 AZ91镁合金的Tafel参数

Table 1 Tafel parameter of AZ91 magnesium alloy

N	0	1	3
$E_{corr}/V$	-1.550	-0.740	-0.360

经过激光冲击后自腐蚀电位如表2所示,经过1次激光冲击的试样自腐蚀电位正移非常明显,比未作处理的试样正移了810 mV,而经过3次激光冲击的试样自腐蚀电位又比1次冲击的试样提高了380 mV,说明经过激光冲击后的试样具有热力学上更为稳定的性质。从图5中可以看出,镁合金试样经过固溶时效处理和激光冲击处理,改变了合金的阴极极化曲线。固溶时效处理后的试样在力学性能方面虽然比铸造的镁合金好,但是自腐蚀电位有所降低。

镁合金的耐蚀性取决于表面钝化膜[Mg(OH)<sub>2</sub>]的性质,膜的性质决定了腐蚀的控制效果,好的钝化膜应该能阻止金属阳离子从金属表面

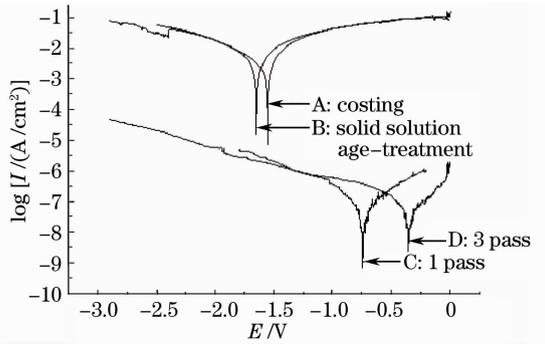
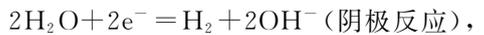
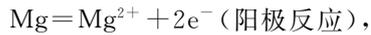


图5 不同LSP冲击次数下AZ91镁合金在3.5%NaCl溶液中的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of AZ91 magnesium alloy by different LSP impact times in 3.5% NaCl solution

流出,阻止有害阴离子从膜外部向金属相表面流入,并当表面膜破损后能迅速自动修复<sup>[12]</sup>。在中性和碱性溶液中,镁腐蚀的主要反应为



而Mg的钝化膜又容易被Cl<sup>-</sup>等阴离子破坏,因此镁合金的腐蚀过程是一个钝化膜不断被破坏和修复的过程,如果能提高表面膜破损后的自动修复能力就可以提高镁合金的耐腐蚀能力。氧化膜在生长过程中伴有内应力的产生,而镁的氧化膜中则形成拉应力<sup>[13]</sup>,由于在腐蚀过程中金属氧化膜生长区域的膜体积增加,使拉应力增加,从而导致其破裂,使镁合金的腐蚀加速。而激光冲击可以使材料表面产生压应力<sup>[8,9]</sup>,增加了钝化膜的横向压缩应力,使钝化膜不易被破坏。如图5所示,随着冲击次数的增加自腐蚀电位正移,说明随着冲击次数的增加,镁合金表面的压应力也随之增大,使钝化膜更加稳定。

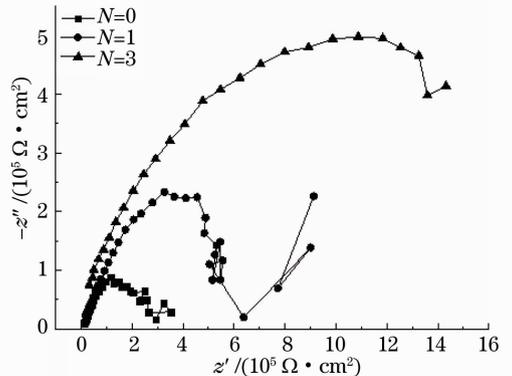


图6 不同LSP冲击次数下AZ91镁合金在3.5%NaCl溶液中的电化学阻抗谱

Fig. 6 Nyquist plots of AZ91 magnesium alloy by different LSP impact times in 3.5% NaCl solution

AZ91 镁合金的铸态组织主要由初生  $\alpha$ -Mg 基体及晶界共晶体(由  $\alpha$ -Mg 相和  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相)组成,而当  $\beta$  相含量较多时,它起到阻碍阳极反应的过程,抑制腐蚀<sup>[14]</sup>。图 7(a)为腐蚀前镁合金显微组织,晶界处分布着不连续的 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相,与基体构成微电池,会加速腐蚀。图 7(b)为激光冲击后未腐蚀的镁合金显微组织,由于试样表层发生了严重的塑性变形,导致试样表面凸凹不平。

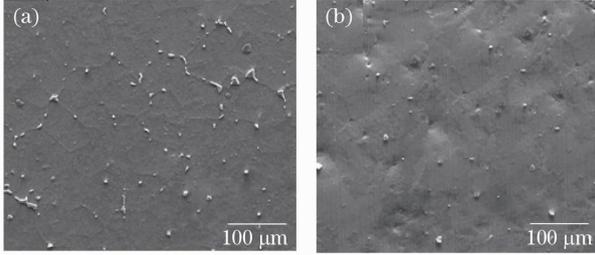


图 7 AZ91 镁合金显微组织。

(a) 固溶时效处理; (b) 冲击后

Fig. 7 Microstructure of AZ91 magnesium alloy.

(a) After solid solution age-treatment; (b) after LSP

如图 5 所示,激光冲击后电流密度  $I$  降低了大约 3 个数量级,分析认为当金属表面被钝化膜所覆盖时,相当于在金属与溶液之间插入了一个新相<sup>[15]</sup>,正负离子相对集中在钝化膜的两侧,其阻抗行为相当于一个电容,因此整个系统的阻抗可以等价于电阻与电容的串联。如图 6 所示( $z'$  为实部,  $z''$  为虚部),在高频区域(虚轴)随着冲击次数的增加,镁合金的容抗也随着增加。这说明激光冲击可以使其表面的钝化膜更加致密。电流流过钝化膜是靠膜中离子的迁移实现的。根据钝化膜中离子迁移速度的表达式<sup>[16]</sup>

$$I = I_0 \exp\left(\beta \frac{\Delta\varphi}{\delta}\right) = I_0 \exp\left(\beta \frac{\alpha z F}{RT} a \frac{\Delta\varphi}{\delta}\right), \quad (1)$$

式中  $\Delta\varphi$  为钝化膜两侧的电位差;  $\delta$  为膜的厚度;  $\Delta\varphi/\delta$  为钝化膜中的电场强度;  $z$  为每个迁移电子所携带的电荷数;  $\alpha$  为常数 0.5;  $F$  为法拉第常数;  $R$  为气体常数;  $T$  为绝对温度;  $a$  为离子钝化膜中迁移时每跃迁一步的距离。由(1)式可以看出,经过激光冲击后可能会使钝化膜的厚度增加或者钝化膜更加致密,使离子跃迁时的距离减小,使离子通过钝化膜的阻力增大,从而使电流密度  $I$  减小。在低频区域(实轴),随着冲击次数的增加,AZ91 镁合金的电阻不断增加,这可能是激光冲击使其产生大量的位错,如图 4(b)所示,从而引起镁合金的电阻值增加。系统的阻抗增加引起其电流密度减小,从而提高了 AZ91 镁合金的耐腐蚀性。

## 4 结 论

1) 激光冲击强化会使镁合金表面产生严重的塑性变形,产生大量位错,提高镁合金的力学性能。

2) 激光冲击使镁合金表面产生的压应力能提高钝化膜的自动修复能力,随着激光冲击次数的增加,AZ91 镁合金表层的压应力增大,使自腐蚀电位正向移动,使钝化膜更加稳定,是提高镁合金耐腐蚀性能的根本原因。

3) 激光冲击使离子通过钝化膜的阻力增大,使电流密度降低,增强了 AZ91 镁合金的耐腐蚀性能。

## 参 考 文 献

- Liu Zheng, Wang Zhongguang, Wang Yue *et al.*. Application and developing tendency of magnesium die casting alloys in automobile industry[J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 1999, (5): 55~58  
刘正,王中光,王越等.压铸镁合金在汽车工业中的应用和发展趋势[J]. *特种铸造及有色合金*, 1999, (5): 55~58
- Pan Xianzeng. Application of magnesium alloy in die casting industry of china-global die casting of magnesium alloy and China [J]. *Foundry*, 2001, **50**(6): 303~309  
潘宪曾. 镁合金在中国压铸工业中的应用-世界镁合金压铸与中国[J]. *铸造*, 2001, **50**(6): 303~309
- J. E. Gray, B. Luan. Protective coatings on magnesium and its alloys-a critical review[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2002, **336**(1-2): 88~113
- D. Dube, M. Fiset, A. Couture *et al.*. Characterization and performance of laser melted AZ91D and AM60B[J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2001, **299**(1-2): 38~45
- S. Ignat, P. Sallamand, D. Grevey *et al.*. Magnesium alloys laser (Nd: YAG) cladding and alloying with side injection of aluminium powder[J]. *Appl. Surface Science*, 2004, **225**(1-4): 124~134
- Zhang Yongkang, Zhang Lei, Luo Kaiyu *et al.*. Effects of laser shock processing on mechanical properties of laser welded ANSI 304 stainless steel joint[J]. *Chinese J. Mechanical Engineering*, 2012, **25**(2): 285~292
- Omar Hatamleh, Jed Lyons, Royce Forman. Laser and shot peening effects on fatigue crack growth in friction stir welded 7075 ~ T7351 aluminum alloy joints [J]. *International J. Fatigue*, 2007, **29**(3): 421~434
- Zhou Jianzhong, Wang Chengdong, Huang Shu *et al.*. Study on fatigue crack growth performance of 6061-T6 aluminum alloy after laser shot peening[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(7): 0703009  
周建忠,王呈栋,黄舒等. 6061-T6 铝合金紧凑拉伸试样激光喷丸强化后的疲劳裂纹扩展性能研究[J]. *中国激光*, 2011, **38**(7): 0703009
- Feng Aixin, Zhou Pengcheng, Nie Guifeng *et al.*. Influence of heat treatment and laser shock processing on impact toughness of 2Cr13 martensitic stainless steel[J]. *Chinese J. Lasers*, 2012, **39**(8): 0803002  
冯爱新,周鹏程,聂贵锋等. 热处理和激光冲击对 2Cr13 马氏体不锈钢冲击韧性的影响[J]. *中国激光*, 2012, **39**(8): 0803002
- Zhang Lingfeng, Xiong Yi, Zhang Yi *et al.*. Microstructure of high manganese steel by laser shock processing[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(6): 0603025  
张凌峰,熊毅,张毅等. 高锰钢在激光冲击作用下的微观特征[J]. *中国激光*, 2011, **38**(6): 0603025

- 11 Yongkang Zhang, Jian You, Jinzhong Lu *et al.*. Effects of laser shock processing on stress corrosion cracking susceptibility of AZ31B magnesium alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, **204**(24): 3947~3953
- 12 Yu Gang, Liu Yuelong, Li Ying *et al.*. Corrosion and protective of magnesium alloys[J]. *The Chinese J. Nonferrous Metals*, 2002, **12**(6): 1087~1098  
余刚, 刘跃龙, 李瑛等. Mg合金的腐蚀与防护[J]. *中国有色金属学报*, 2002, **12**(6): 1087~1098
- 13 Xiao Jimei, Cao Chunan. *The Principle of Material Corrosion* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002  
肖纪美, 曹楚南. *材料腐蚀学原理*[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 2002
- 14 Song Guangling. *Corrosion and Protection to Magnesium Alloys* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006  
宋光铃. *镁合金的腐蚀与防护*[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006
- 15 Cao Chunan, Zhang Jianqing. *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*[M]. Beijing: Science Press, 2002  
曹楚南, 张鉴清. *电化学阻抗谱导论*[M]. 北京: 科学出版社, 2002
- 16 K. J. Vetter. *Electrochemical Kinetics* [M]. Salt Lake City: Academic Press, 1967: 759~760

栏目编辑: 宋梅梅