

文章编号: 0258-7025(2003)02-0185-04

# AA6061Al 合金表面 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 激光熔覆层的 空泡腐蚀性能

张松<sup>1,2,3</sup>, 张春华<sup>1,3</sup>, 文効忠<sup>4</sup>, 刘常升<sup>3</sup>, 吴维蚩<sup>2</sup>, 王茂才<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110023; <sup>2</sup> 中国科学院金属腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016; <sup>3</sup> 东北大学, 辽宁 沈阳 110004; <sup>4</sup> 香港理工大学, 香港

**摘要** 采用 2 kW 连续波 Nd:YAG 固体激光器在 AA6061 铝合金表面激光熔覆  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷粉末, 从而制备出  $\text{Si}_3\text{N}_4$  颗粒增强金属基复合材料(MMC)表面改性层。利用扫描电子显微镜(SEM/EDX), X射线衍射(XRD)仪等对改性层的组织形貌、结构及化学成分进行分析。采用恒电位仪及超声波感应空泡腐蚀设备对 MMC 改性层的电化学腐蚀及空泡腐蚀性能进行了评价, 并总结出其空泡腐蚀机制。

**关键词** 激光技术; 金属基复合材料; 激光熔覆; 空泡腐蚀

中图分类号 TG 665 文献标识码 A

## Cavitation Erosion Performance of Laser Surface Cladding MMC of $\text{Si}_3\text{N}_4$ on AA6061 Aluminium Alloy

ZHANG Song<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Chun-hua<sup>1,3</sup>, MAN Hau-chung<sup>4</sup>,  
LIU Chang-sheng<sup>3</sup>, WU Wei-tao<sup>2</sup>, WANG Mao-cai<sup>2</sup>

<sup>1</sup> College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang, Liaoning 110023, China

<sup>2</sup> State Key Lab for Corrosion and Protection, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang, Liaoning 110016, China

<sup>3</sup> Northeast University, Shenyang, Liaoning 110004, China

<sup>4</sup> The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China

**Abstract** Laser surface cladding of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder layer on AA6061 aluminum alloy was carried out using a 2 kW CW Nd-YAG laser. Subsequent laser surface melting of the layers gave a surface metal matrix composite (MMC). The microstructure and phase identification of the modified layer were examined using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD) respectively. Cavitation erosion and electrochemical corrosion tests were also performed in 3.5% NaCl solution at 23°C. Finally the cavitation erosion mechanisms of the laser surface cladding modified layers were studied by surface morphology analysis.

**Key words** laser technique; laser cladding; metal matrix composite; cavitation erosion

## 1 引言

空泡腐蚀是磨损腐蚀的一种特殊形式, 这种破坏形式主要发生在船用工业高速螺旋桨转子、水利涡轮机的叶片、叶轮泵的叶背及超音速食品搅拌器及制药等工业设备中。众所周知, 铝合金是具有较

低空泡腐蚀抗力的工程材料之一, 由于其极低的耐磨性, 使其在空泡腐蚀状态下极易产生塑性变形和韧性断裂<sup>[1]</sup>。

用激光表面改性的方法强化铝合金表面, 可提高基体材料的磨损腐蚀抗力<sup>[2~4]</sup>。目前在铝合金基材

收稿日期: 2001-11-28; 收到修改稿日期: 2002-01-21

基金项目: 中国科学院院长基金及金属腐蚀与防护国家重点实验室资助项目, 部分实验在香港理工大学完成。

作者简介: 张松(1963—), 女, 博士后, 沈阳工业大学材料科学与工程学院教授, 主要从事教学及表面工程技术研究工作。

E-mail: songzhang\_sy@yahoo.com.cn

上通过激光表面改性制备表层金属基复合材料,以提高其抗空泡腐蚀性能的研究报道较少。本文的目的在于揭示 6061Al 合金表面  $\text{Si}_3\text{N}_4$  激光熔覆层的组织性能特点,研究其电化学腐蚀及空泡腐蚀机制。

## 2 试验材料及方法

### 2.1 基材及合金粉末成分

基材为经过 T6 处理的 AA6061Al 合金,其化学成分(wt.-%)为:0.4~0.8 Si,0.7 Fe,0.15~0.4 Cu,0.15 Mn,0.8~1.2 Mg,0.04~0.35 Cr,0.25 Zn,0.15 Ti,Al 余量,试样尺寸为 40 mm×40 mm

表 1 AA6061Al 合金及  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的物理性能

Table 1 Physical properties of 6061Al alloy and  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Materials	Density /g·cm <sup>-3</sup>	Hardness /Hv	Young modulus /MPa	Tensile strength /MPa	Melting temperature /°C
6061Al	2.7	56	70	70~600	660
$\text{Si}_3\text{N}_4$	3.44	2200	310	300~850	1900

### 2.3 电化学腐蚀及空泡腐蚀试验

电化学腐蚀及空泡腐蚀试验样品的尺寸均为 13 mm×13 mm×10 mm,样品的 13 mm×13 mm 表面进行激光熔覆处理。试验前试样的熔覆面磨制成金相样品,并经 1 μm 金刚石研磨膏抛光、除油、超声波清洗、干燥。

利用 PARC273 型恒电位仪测定基材及激光熔覆样品的电化学极化曲线,测量体系符合 ASTM G61-86 标准<sup>[5]</sup>。腐蚀介质为 3.5%NaCl 水溶液,恒温 23±1°C。腐蚀试验前,介质溶液中预先通  $\text{N}_2$  1 h,以排除介质中的空气。腐蚀性能测量体系采用饱和甘汞电极(SCE)作参比电极,两根并联的石墨棒作辅助电极,待样品在介质中静置 3 min,体系稳定后测定电化学极化曲线。初始电位设定为低于阳极腐蚀电位 200 mV,电位扫描速率为 1 mV/s,当阳极电流为  $10^{-2}$  Acm<sup>-2</sup>时,电位逆向扫描,测定材料在该腐蚀体系条件下的保护电位。

空泡腐蚀试验是在 550 W 超音速感应空泡腐蚀设备上进行的,超声波探棒符合 ASTM 标准 G32-92<sup>[6]</sup>,样品放在支撑台上静止不动,空泡腐蚀的对应偶件为 316 不锈钢螺栓,固定在振动臂上,如图 1 所示。振动的不锈钢螺栓冲刷面与样品表面间距为 1 mm,试验前不锈钢螺栓表面磨光并经 1 μm 的研磨膏抛光处理,且在空泡腐蚀的每个周期过程中保持表面状态一致。不锈钢螺栓的振动频率为

×10 mm,表面粗糙度  $R_a = 0.2 \mu\text{m}$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷粉末为工业纯度,其平均粒度为 38 μm,AA6061Al 合金基材及  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的物理性能见表 1。

### 2.2 激光熔覆试验

AA6061Al 合金表面经喷砂及清洗处理,用粘结剂将  $\text{Si}_3\text{N}_4$  合金粉末调制糊状,预置于铝合金表面,经 120°C 烘干,预置  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末厚度为 0.2 mm,采用连续波 CW Nd-YAG 固体激光器进行激光熔覆处理。激光处理工艺参数为:功率 1200 W,光斑直径 2.5 mm,扫描速度 5 mm/s,搭接率为 50%,保护气氩气流量为 20 l/min。

20 kHz,振幅为 30 μm,腐蚀介质为恒温 23°C,3.5%NaCl 水溶液,空泡腐蚀试验时间为 4 h。

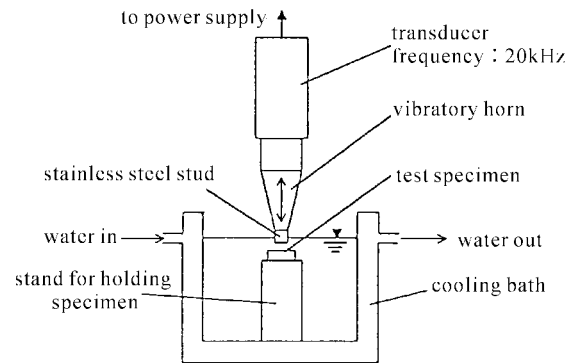


图 1 空泡腐蚀试验装置原理图

Fig. 1 Schematic diagram for vibratory cavitation erosion testing

采用精度为 ±0.1 mg 的光电分析天平测定空泡腐蚀过程中材料的失重。腐蚀失重可用下式表示  
 磨蚀失重( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) =  $\Delta W/A$

$\Delta W$  为某一时间样品的累积重量损失,单位 mg;  $A$  为与磨蚀偶件对应的样品表面面积,单位  $\text{cm}^2$ 。

采用扫描电子显微镜(SEM/EDX)对激光熔覆层的组织、空泡腐蚀后表层磨蚀形貌、成分进行测定。采用 X 射线衍射仪测定熔覆层的相结构,其衍射条件为: $\text{CuK}_\alpha$  衍射,衍射束镍滤光器单色化,电

压 40 kV, 电流 35 mA, 扫描速度  $1.5^\circ/\text{min}$ 。

### 3 试验结果及分析

#### 3.1 激光熔覆层组织结构分析

图 2 为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  激光熔覆层的组织形貌。预置于 AA6061Al 合金表面的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷粉末明显改善了铝合金对激光束能量的吸收能力, 通过激光辐照在 AA6061Al 表面形成了完整的无孔洞和裂纹  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}$  金属基复合材料熔覆层。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  颗粒呈团絮状分布, 定量金相分析表明, 熔覆层表层  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的体积含量大约占 70% 左右。

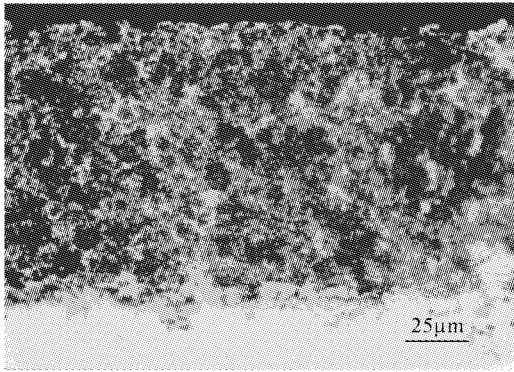


图 2  $\text{Si}_3\text{N}_4$  激光熔覆层组织形貌

Fig. 2 Microstructure morphologies of laser clad  $\text{Si}_3\text{N}_4$  on AA6061Al

在激光辐照过程中, 预置在 AA6061Al 合金表面的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷粉末通过吸收激光束的能量而熔化。材料对激光束的吸收率  $\alpha$  取决于该种材料的电阻率及激光束的波长, 可用下式表示<sup>[7]</sup>

$$\alpha(T) = 0.365 \left\{ \rho_{20} [1 + \rho(T - 293)] / \lambda \right\}^{0.5} - 0.0667 \left\{ \rho_{20} [1 + \rho(T - 293)] / \lambda \right\} + 0.006 \left\{ \rho_{20} [1 + \rho(T - 293)] / \lambda \right\}^{1.5} \quad (1)$$

式中,  $\alpha$  为材料的吸收率,  $\rho$  为材料电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ),  $\lambda$  为激光波长 ( $\mu\text{m}$ ),  $T$  为温度 (K),  $\rho_{20}$  为材料在  $20^\circ\text{C}$  下的电阻率。

由(1)式可知, 在激光束作用下表面涂层材料熔化时, 由于预置的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷粉末的电阻率比基材 AA6061Al 合金大得多, 因而陶瓷相  $\text{Si}_3\text{N}_4$  优先吸热, 被迅速加热到很高的温度, 再通过热传导传给周围的材料, 这种加热机制使得熔池内  $\text{Si}_3\text{N}_4$  颗粒及其周边的温度将高于熔池的平均温度, 从而容易诱发界面反应的发生。

图 3 为激光熔覆层 X 射线衍射谱。分析表明,

少量的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  颗粒在激光束的辐照下, 发生部分分解, Si 和 N 溶解在 Al 基体, 并有少量 AlN 生成。

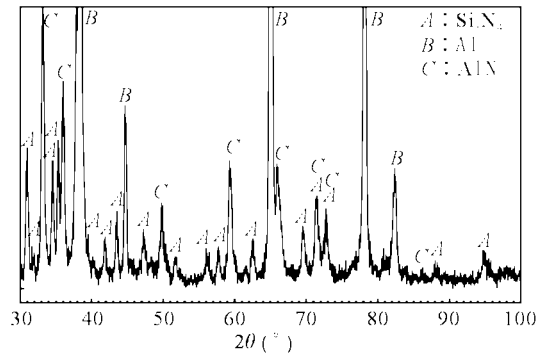


图 3  $\text{Si}_3\text{N}_4$  激光熔覆层 X 射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction spectra of laser clad  $\text{Si}_3\text{N}_4/6061\text{Al}$

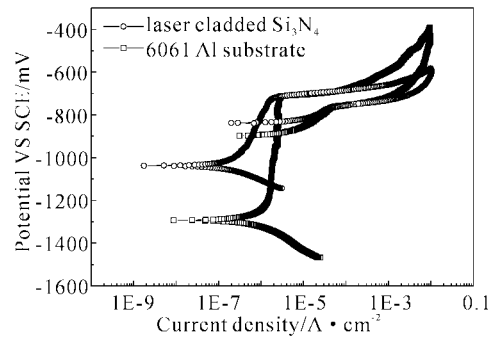


图 4 样品的电化学阳极极化曲线

Fig. 4 Potentiodynamic anodic polarization curves of the laser clad and untreated specimens

#### 3.2 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}$ 表面金属基复合材料改性层的电化学腐蚀性能

图 4 为 AA6061Al 合金基材及激光熔覆样品在  $23^\circ\text{C}$  3.5% NaCl 腐蚀介质中的电化学阳极极化曲线, 由图 4 可以看出, 激光熔覆样品由于熔覆层中含有较高体积百分数的陶瓷相颗粒, 其自腐蚀电位正移, 致钝电位增加, 维钝电流减小。熔覆层中  $\text{Si}_3\text{N}_4$  增强相呈致密的团絮状分布, 这样对 6061Al 合金的钝化性能影响不大。

#### 3.3 表面金属基复合材料改性层的空泡腐蚀行为

##### 3.3.1 空泡腐蚀性能

图 5 为样品在  $23^\circ\text{C}$  3.5% NaCl 腐蚀介质中的空泡腐蚀动力学曲线, 与 AA6061Al 合金基材比较, 激光熔覆样品的失重很少, 说明表面金属基复合材料改性层有效地改善了 AA6061Al 合金的耐空泡腐蚀性能。文献[8]指出, 某些情况下, 材料中某一假定相空泡腐蚀机制和空泡腐蚀率是一种独立的

性质,这样多相材料中每一相对空泡腐蚀性能的影响也是独立的。对于表层金属基复合材料改性层,每一相对整体材料空泡腐蚀性能的影响与混合物中各个相的体积百分数成正比函数关系

$$r = \sum v_i r_i \quad (2)$$

$r$  为材料整体的空泡腐蚀率;  $v_i$  为  $i$  相的体积百分数;  $r_i$  为  $i$  相的空泡腐蚀率。

本试验条件下 AA6061Al 合金表层金属基复合材料中,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷相总的体积百分数是一个常量,具有较高断裂韧性的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  将有利于改善 AA6061Al 合金的空泡腐蚀性能。

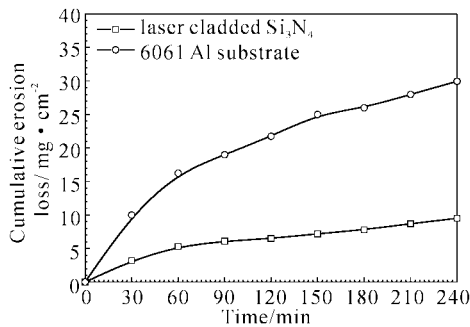


图 5 空泡腐蚀动力学曲线

Fig. 5 Cumulative erosion loss as function of time for specimens

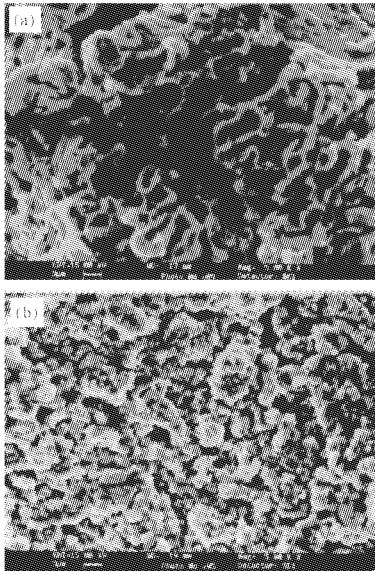


图 6 样品空泡腐蚀 SEM 表面形貌

Fig. 6 Damage surface appearance of specimens

(a) cavitation erosion of 6061Al for 50 minutes;

(b) cavitation erosion of laser clad for 240 minutes

### 3.3.2 空泡腐蚀的破坏机制

图 6 为样品在  $23^\circ\text{C}$  3.5% NaCl 腐蚀介质中空

泡腐蚀的 SEM 表面形貌。低硬度的 AA6061Al 合金空泡腐蚀的破坏机制主要是样品表面粗化、机械硬化、颈缩、塑性断裂,导致最终物料的转移。由图 6(a)可以看出,腐蚀破坏先由晶粒边界开始,导致铝合金的晶粒被腐蚀成深沟槽,而晶粒内部以颈缩断裂为主。

图 6(b)为含有  $\text{Si}_3\text{N}_4$  颗粒的表面金属基复合材料改性层样品空泡腐蚀 4 h 的 SEM 表面形貌。在空泡腐蚀的初始阶段,基体中的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷颗粒几乎不受影响,样品的失重甚微,腐蚀首先发生在 Al 合金与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷相界面应力集中的区域,形成细小的孔隙;而后由于与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  相连接的铝合金基体较软,机械硬化和塑性变形乃至断裂优先发生于基体上;随着空泡腐蚀的进行,样品表面破坏区域的集中,孔洞、韧性断裂区域在基体上不断增加,这些凹坑等缺陷合并成沟槽,使样品表面的不平整度增加。由于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷相具有较高的断裂韧性和硬度,且分布呈团絮状,因而不易出现独立的破坏凹坑。由图 6(b)可以看出,空泡腐蚀进行 4 h  $\text{Si}_3\text{N}_4$  颗粒仍均匀地分布于表面,未见大块物料的转移,表现出  $\text{Si}_3\text{N}_4$  良好的耐空泡腐蚀性能。

### 参 考 文 献

- 1 R. H. Richman, W. P. McNaughton. Correlation of cavitation erosion behavior with mechanical-properties of metals [J]. *Wear*, 1990, **140**(1):63~82
- 2 Liang Gongying, He Bailin, Su Junyi *et al.*. Microstructure and wear resistance of laser cladding Ni-WC coating on aluminum alloy [J]. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1998, **A25**(10):950~954 (in Chinese)
- 3 Zhang Song, Zhang Chunhua, Man Haichung *et al.*. Cavitation erosion behaviour of laser surface cladding on aluminium alloy using NiCrBSi [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2002, **31**(2):99~102 (in Chinese)
- 4 Uenishi, Keisuke, Kobayashi *et al.*. Laser cladding of intermetallic compound  $\text{Al}_3\text{Ti}$  on aluminum substrate [J]. *Journal of Light Metal Welding and Construction*, 1993, **31**(4):153~157
- 5 ASTM Standard G61-86, Standard Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localised Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel- or Cobalt-Based Alloys [S]. In: Annual Book of ASTM Standards Vol. 03. 02, ASTM, Philadelphia, 1992
- 6 ASTM Standard G32-92, Standard Method of Vibratory Cavitation Erosion Test [S]. In: Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03. 02, ASTM, Philadelphia, 1992
- 7 W. W. Duley.  $\text{CO}_2$  Lasers: Effects and Applications [M]. London: Academic Press New York San Francisco London, 1976. 136
- 8 J. Wei, F. X. Wang, Y. Q. Cheng *et al.*. Cavitation erosion of cobalt alloy coatings containing tungsten carbide particles in hydrochloric and sulfuric corrosive media [J]. *Journal of Tribology*, 1993, **115**(2):285~288