

文章编号: 0258-7025(2007)Supplement-0016-03

# Cu-Zr-Al 非晶合金成分设计与激光熔覆

王存山, 高亚丽, 庞宏杰, 张凯舒, 王 清

(大连理工大学三束材料表面改性国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要** 在采用团簇线判据优化设计 Cu-Zr-Al 非晶合金成分的基础上, 采用激光熔覆技术在 AZ91HP 镁合金表面制备了 Cu-Zr-Al 合金涂层。研究表明, 合金涂层是由非晶、 $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  和  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  相所组成。通过 X 射线峰位分离计算表明, 随着扫描速度增加, 由于熔覆区冷却速率增大, 稀释度降低, 致使合金涂层中非晶相的相对含量上升, 其最高质量分数可达 61%。同时, 由于金属间化合物的增强作用随着扫描速度的增加而减弱, 致使合金涂层的硬度、弹性模量、耐磨性降低, 而耐蚀性增高。

**关键词** 激光技术; 激光熔覆; 镁合金; 非晶; 成分; 组织; 性能

**中图分类号** TG156.99 **文献标识码** A

## Composition Design and Laser Cladding of Cu-Zr-Al Amorphous Alloy

WANG Cun-shan, GAO Ya-li, PANG Hong-jie, ZHANG Kai-shu, Wang Qing

(State Key Laboratory for Materials Modification, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024)

**Abstract** Based on optimum design of composition using the cluster line criterion, the Cu-Zr-Al alloy coating was prepared by laser cladding on the magnesium surface. The result showed the coating consists of amorphous,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$ , and  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  phases. Because cooling rate increases and dilution degree decreases with increasing of scanning velocity, the content of the amorphous phase in the coating increased, its maximum reaches about 61%. At the meantime, the hardness, Young's modulus, and wear resistance of the coating decrease due to reducing of intermetallics enhancement, while the corrosion resistance increases.

**Key words** laser technique; laser cladding; magnesium alloy; amorphous, composition design, microstructure, properties

## 1 引 言

镁合金低的耐蚀性和力学性能制约了其性能优势的发挥。采用表面改性技术以增强镁合金的表面化学和力学性能具有重要的现实意义。目前, 镁合金所采用的表面改性措施主要有化学转化处理、阳极氧化处理、微弧氧化、化学镀及电镀等<sup>[1,2]</sup>。然而, 由于受镁合金高度的化学和电化学活性<sup>[3]</sup>, 以及表面改性措施自身技术条件的限制, 镁合金表面处理技术<sup>[4~6]</sup>与实际需求还存在较大差距。加强镁合金表面处理技术的研究, 进一步改善镁合金的力学和化学性能, 仍将是镁合金研究的主要方向之一。

Cu-Zr 基非晶合金因其特殊的结构和成分特征, 不仅具有高的强度、硬度、耐磨性、耐蚀性及良好的延展性<sup>[7]</sup>, 而且与镁合金具有良好的物化相容性, 是镁合金理想的表面改性材料。本文依据团簇线判据优

化设计 Cu-Zr-Al 非晶合金成分, 采用激光熔覆技术, 在 AZ91HP 镁合金表面制备了  $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$  合金涂层; 系统研究了涂层的显微组织、硬度、弹性模量、耐腐蚀性及摩擦磨损特性随扫描速度的变化规律。

## 2 Cu-Zr-Al 非晶合金成分设计

团簇线判据是指在三元相图上二元特殊团簇与第三组元的成分连线。它反映了优化的三元非晶相与二元团簇之间的结构联系, 可视为从二元团簇向三元相的生长路径。首先基于拓扑密堆、化学短程序和动力学三准则, 在 Cu-Zr 体系中筛选出三个与非晶形成相关的特殊团簇结构, 即二十面体  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5$ , 附半八面体的阿基米德反棱柱  $\text{Cu}_6\text{Zr}_5$  和  $\text{Cu}_5\text{Zr}_6$ 。然后, 在 Cu-Zr-Al 三元成分图中将上述团簇成分分别与第三组元 Al 相连构建三条团簇成分线。基于这些特殊成

**基金项目:** 大连理工大学青年基金资助课题。

**作者简介:** 王存山(1963—), 男, 吉林人, 副教授, 主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: laser@dlut.edu.cn

分线,利用铜模吸铸法及X射线衍射(XRD)分析确定块体非晶的成分范围为(原子数分数):

$(\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{0.382})_{100-x}\text{Al}_x$  系列,  $x=2.5\%\sim 6\%$ ;

$(\text{Cu}_{0.56}\text{Zr}_{0.44})_{100-x}\text{Al}_x$  系列,  $x=3.5\%\sim 8\%$ ;

$(\text{Cu}_{0.457}\text{Zr}_{0.543})_{100-x}\text{Al}_x$  系列,  $x=4\%\sim 13.2\%$ 。

进一步热力学分析表明,在所研究的整个非晶合金体系中表征玻璃形成能力最高参数值的成分为  $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$ , 位于  $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ -Al 团簇线上,其中  $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$  是深共晶点成分,也是  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5$  ( $\text{Cu}_{61.8}\text{Zr}_{38.2}$ ) 二十面体团簇的成分。由于  $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$  非晶合金高的约化玻璃转变温度 ( $T_g=760\text{ K}$ ) 和宽的过冷液相区 ( $\Delta T_x=39\text{ K}$ ), 过冷熔体能够在很宽的温度区间稳定存在,并在晶化过程中使合金熔体的原子重排变得迟缓,从而展示出很高的非晶形成能力,这为非晶涂层的制备提供了必要的前提条件。

### 3 激光熔覆材料与方 法

选取 AZ91HP 镁合金为基体材料,试样尺寸为  $70\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 。采用电弧熔炼法将高纯度 Cu, Zr, Al 合金元素按  $\text{Cu}_{58.1}\text{Zr}_{35.9}\text{Al}_6$  原子配比熔炼成母合金。然后,采用球磨机将其研磨成粒度约为 200 目的合金粉末,以其作为熔覆材料。

将厚度为 0.5 mm 的合金粉末预置于镁合金表面。然后,在氩气氛保护下采用 5 kW 横流  $\text{CO}_2$  激光器进行单道激光熔覆。具体工艺参数为:激光功率 4.0 kW,光斑直径 3 mm,扫描速度 0.5~5.0 m/min。

采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪, JSM-5600LV 型扫描电镜对合金涂层的物相和微观组织进行分析;采用 MTS-Nano Indenter XP 纳米压痕仪测试非晶复合涂层的硬度和弹性模量,测试时采用玻式压针,压入深度为 1000 nm,每一区域测试 10 点取其算术平均值。摩擦磨损实验是在 CETR UMT-2 磨损试验机上进行的,采用球盘往复磨损方式。上试样直径为 5 mm 的 GCr15 钢球 (HRC55),下试样为激光熔覆样品。上试样所加法向载荷为 5 N,磨损时间 30 min。采用失重法测试非晶复合涂层在体积分数为 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性。采用电子天平每隔一小时测试一次试样的重量,然后计算其腐蚀速率。

### 4 实验结果与分析

图 1 所示为激光熔覆 Cu-Zr-Al 合金涂层的 X 射线衍射谱。不同扫描速度下熔覆涂层皆是由非晶相,

$\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  和  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  金属间化合物所组成。然而,对衍射峰进行峰位分离和计算表明,随着扫描速度的增加,熔覆涂层中非晶相的相对含量逐渐增加,且其最高质量分数可达 61%。在扫描电镜 (SEM) 下对经体积分数 5%  $\text{HNO}_3$  + 5%  $\text{HCl}$  + 3%  $\text{HF}$  腐蚀剂腐蚀的涂层进行组织观察发现,其具有无衬度的组织形貌特征。利用谢乐 (Sharlen) 公式对衍射峰作进一步分析计算,不同扫描速度下熔覆区晶化相的晶粒尺寸主要介于 50~70 nm 范围内。

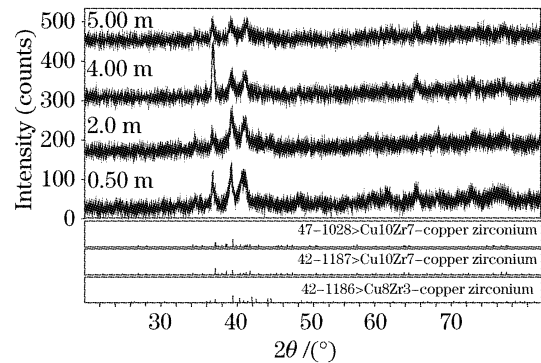


图 1 合金涂层 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD spectrums of the coating

激光熔覆是一种快速加热、快速冷却的过程,熔体液态驻留时间很短,加之基体的稀释作用,本质上熔体微区成分是不均匀的,在熔体内部对流的扰动作用下,易诱发非均匀形核和长大,从而成为非晶亚稳相有力的竞争生长相。但这一过程因受液相高的粘滞性,以及激光熔覆快速凝固非平衡动力学条件的限制,使液相内晶粒难以通过原子的长程扩散来维持液-固界面近邻原子的重排,从而抑制了液相内晶体的长大,最终导致合金涂层非晶和微晶复相组织的形成。且随着扫描速度的增加,由于液态合金的凝固速率增大,因而涂层中非晶相的数随之增加。

图 2(a)所示为 Cu-Zr-Al 合金涂层的弹性模量和硬度随扫描速度的变化关系。与镁合金基体的弹性模量 (50 GPa) 和硬度 (1.3 GPa) 相比,不同扫描速度下熔覆层的弹性模量与硬度均明显高于镁合金基体的弹性模量与硬度。且随着扫描速度增加,由于熔覆层中金属间化合物增强作用减弱,致使其弹性模量与硬度随之降低。

图 2(b)所示为熔覆层摩擦系数随扫描速度的变化曲线。在干摩擦磨损条件下,由于涂层与摩擦副之间具有较大粘着倾向,致使其减磨性较相同摩擦磨损条件下镁合金基体的减磨性 (其平均摩擦系数约为 0.23) 为低。且随着扫描速度增加,这种降低趋势逐渐增强。

在 SEM 下对熔覆层和基体的磨损表面形貌进行观察发现,熔覆层磨损表面除因粘着磨损而形成的一些剥落坑外,还出现了以磨粒磨损为特征的犁沟,但与基体磨损表面深而宽的犁沟相比,由于熔覆层中多种金属间化合物的增强作用,以及非晶与金属间化合物之间良好的界面结合,使熔覆层具有良好的抗磨粒

磨损能力,因而其犁沟浅而窄。其结果是熔覆层的耐磨性明显高于镁合金基体的耐磨性(磨损体积为  $0.0162 \text{ mm}^3$ )。然而,随着扫描速度的增加,由于熔覆层中金属间化合物数量的降低,其抗磨粒磨损能力减弱,致使其耐磨性有所降低[图 2(c)]。

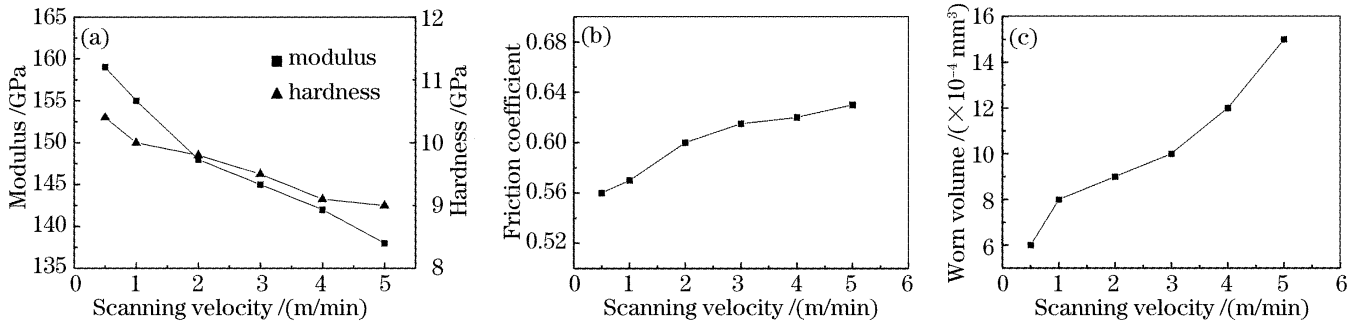


图 2 合金涂层弹性模量和硬度(a),减磨性(b),耐磨性(c)随扫描速度变化曲线

Fig. 2 Dependence of modulus and hardness (a), anti-attribution (b), wear-resistance (c) of the coating on scanning velocity

图 3 为熔覆层和镁合金基体在体积分数 3.5% NaCl 腐蚀溶液中腐蚀速率示意图。实时检测发现,熔覆层和基体的重量随腐蚀时间皆近似呈线性关系变化,但二者的腐蚀速率明显不同。在浸蚀最初 1 h,镁合金基体失重量相对较少。但随着浸蚀时间的增加,由于镁合金基体表面所形成的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  氧化膜随浸蚀时间增加产生剥落,致使其腐蚀速率开始增加,耐蚀性显著降低;而不同扫描速度下所获得的熔覆层在测试时间范围内只是发生轻微腐蚀,且随着扫描速度的增加,由于涂层中非晶相数量的逐渐增加,其腐蚀速率有逐渐降低的趋势。

使涂层中非晶相含量逐渐增加,其最高质量分数可达 61%;

激光熔覆 Cu-Zr-Al 合金涂层的力学和化学性能明显高于镁合金基体,且随着扫描速度的增加,由于涂层中非晶相含量逐渐增加,金属间化合物的增强作用减弱,致使合金涂层的硬度、弹性模量、耐磨性降低,而耐蚀性增大。

## 参 考 文 献

- Li Baodong, Shen Zeji. Surface treatment technique of magnesium alloy castings [J]. *Materials Protection*, 2004, **35**(4): 1~3  
李宝东,申泽骥. 镁合金铸件表面处理技术现状 [J]. *材料保护*, 2004, **35**(4): 1~3
- Wei Chunbei, Zhang Chunxia, Tian Xiubo. Surface modification techniques to improve corrosion-resistance of magnesium alloys [J]. *Light Metal Alloy Process Technology*, 2004, **32**(6): 6~11  
韦春贝,张春霞,田修波. 镁合金表面耐蚀改性技术 [J]. *轻合金加工技术*, 2004, **32**(6): 6~11
- Chen Zhenhua. Magnesium Alloys [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing Company, 2004. 1  
陈振华. 镁合金 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 1
- J. Dutta Majumdar, R. Galun, B. L. Mordike *et al.*. Effect of laser surface melting on corrosion and wear resistance of a commercial magnesium alloy [J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, **361**(1~2): 119~121
- Sorin Ignat, Pierre Sallamand, Dominique Grevey *et al.*. Magnesium alloys laser (Nd:YAG) cladding and alloying with side injection of aluminium powder [J]. *Applied Surface Science*, 2004, **225**(1~4): 124~134
- T. M. Yue, Y. X. Wu, H. C. Man. Laser surface treatment of aluminium 6013/SiCp composite for corrosion resistance enhancement [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, **114**(1): 13~18
- A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang *et al.*. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems [J]. *Acta Mater.*, 2001, **49**(14): 2645~2652

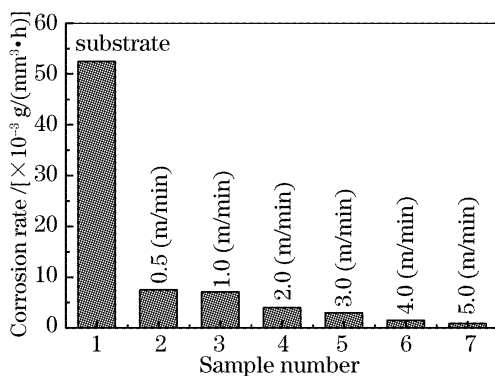


图 3 基体及不同扫描速度下合金涂层腐蚀速率

Fig. 3 Corrosion rates of the substrate and the coatings prepared at the different scanning velocity

## 5 结 论

激光熔覆 Cu-Zr-Al 合金涂层皆是由非晶,  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  和  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  金属间化合物所构成。随着扫描速度增加,由于凝固速率的增加和稀释度的降低,致