

文章编号: 0258-7025(2008)02-0307-04

AM50 镁合金表面激光熔凝层的组织 与耐蚀性能

陈菊芳^{1,2} 张永康¹ 许仁军¹

(¹ 江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013; ² 江苏技术师范学院机械与汽车工程学院, 江苏 常州 213001)

摘要 采用 CO₂ 连续激光对 AM50 镁合金表面进行熔凝处理。利用扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)和 X 射线衍射(XRD)等手段对熔凝层的组织与成分进行了分析,通过在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的电化学极化曲线测试和浸泡实验对激光熔凝层的耐蚀性能进行了检测。激光熔凝处理使镁合金的组织得到高度细化,组织与成分分布更加均匀,β 相减少,Al 及杂质元素的固溶度增加。极化曲线测试结果表明,激光熔凝表面的腐蚀电位较未处理试样提高了 37 mV,阳极腐蚀电流密度约降低了一个数量级;浸泡实验结果显示,激光熔凝表面腐蚀坑的出现时间和扩展速率明显慢于未处理试样,激光熔凝处理使镁合金的耐蚀性能有了明显提高。

关键词 激光技术;激光表面熔凝;镁合金;组织与成分;耐蚀性能

中图分类号 TN 249;TG 156.99 **文献标识码** A

Microstructure and Corrosion Resistant Property of Laser Surface Melting Layer of AM50 Magnesium Alloy

Chen Jufang^{1,2} Zhang Yongkang¹ Xu Renjun¹

¹ School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China
² School of Mechanical and Automobile Engineering,
Jiangsu Teachers University of Technology, Changzhou, Jiangsu 213001, China

Abstract Surface of AM50 magnesium alloy was melted using continuous wave CO₂ laser. The microstructure and composition of the melted layer were analysed by scanning electron microscope (SEM), energy dispersion spectrum (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The corrosion behaviour of the laser-treated and untreated samples were studied in 3.5% (mass fraction) NaCl solution by measuring electrochemical polarization curves and immersing. The microstructure of the melted layer was refined highly, the composition and structure were more uniform, the β phase was decreased, Al and impurity elements in solid solution were increased. The experimental results show that the corrosion potential of the laser melted sample is about 37 mV higher than that of the as-received sample, while the anodic current density is about one order of magnitude lower and the pitting corrosion develop more slowly. The corrosion resistance of the laser surface melting of AM50 is significantly improved.

Key words laser technique; laser surface melting; magnesium alloy; microstructure and composition; corrosion resistant property

1 引 言

镁合金是一种极具发展潜力的轻质结构材料,但较差的耐蚀、耐磨性能成为阻碍镁合金推广应用

的重要问题^[1]。由于腐蚀与磨损是材料的表面行为,因此进行适当的表面处理,改善材料的表面性能是解决镁合金腐蚀与磨损问题最直接有效的方法。

收稿日期:2007-05-15;收到修改稿日期:2007-07-02

基金项目:国家自然科学基金(50675089,50735001)和江苏技术师范学院基础基金(KYY06105)资助项目。

作者简介:陈菊芳(1971—),女,江苏人,副教授,博士研究生,主要从事镁合金的激光表面改性研究。

E-mail:jfchen@jstu.edu.cn;jfchen1031@sina.com

导师简介:张永康(1963—),男,江苏人,教授,博士生导师,主要从事激光先进制造与检测技术的研究。

E-mail:ykzhang@ujs.edu.cn

目前,对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、物理气相沉积、激光表面处理、化学镀及电镀等^[2,3]。激光表面处理具有非接触加工、能源清洁、对基体热影响小、便于精确定位和自动控制等优点^[3~5]。T. M. Yue 等^[3]在镁基复合材料表面激光熔覆 $Zr_{65} Al_{7.5} Ni_{10} Cu_{17.5}$ 非晶合金,使材料的耐蚀及耐磨性能得到大幅提高; Sorin Ignat 等^[6]在镁合金表面激光合金化 Al 元素,使材料的硬度得到显著提高。激光表面熔凝,是用高能激光束辐照金属表面,使一定厚度的表层材料瞬间熔化,然后依靠处于低温的基体,将熔池急冷从而使材料表面组织发生较大变化,包括晶粒细化、第二相的重新分布、提高基相中合金及杂质元素的固溶度等,这些因素可使材料的表面性能得到改善^[7]。本文采用轴快流 CO_2 连续激光,对 AM50 镁合金表面进行熔凝处理,借助扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)和 X 射线衍射(XRD)、电化学极化曲线测试和浸泡腐蚀实验,系统研究了激光熔凝层的组织、成分和耐蚀性能间的关系。

2 实验材料及方法

实验用材料为 AM50 镁合金,其具体化学成分见表 1。试样的基体组织由基相 α -Mg 和沿晶界析出的少量 β - $Mg_{17} Al_{12}$ 相组成,晶粒尺寸粗大,约 50~200 μm (见图 1)。

表 1 AM50 镁合金的化学成分(质量分数)

Table 1 Composition of AM50 magnesium alloy
(mass fraction) (%)

Al	Mn	Cu	Fe	Si	Mg
4.83	0.32	0.001	0.001	0.003	94.985

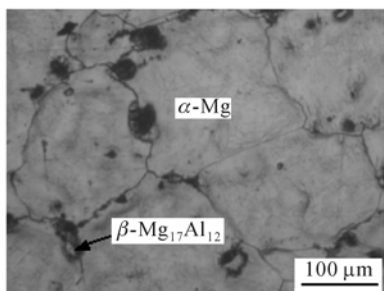


图 1 AM50 镁合金的基体组织

Fig. 1 Microstructure of AM50 magnesium alloy

采用 2 kW RS2000SM 轴快流 CO_2 激光器对试样表面进行熔凝处理,激光能量连续,波长 10.6 μm ,激光光束为准高斯 TEM₁₀ 模式,光束内激光能量分布比较均匀。采用线切割法将试样加工成 50 mm ×

40 mm × 5 mm 的试块,对试样表面依次用 400~1000[#] 的 SiC 砂纸打磨,蒸馏水、乙醇清洗,吹干。由于镁合金表面对波长为 10.6 μm 的 CO_2 激光强烈反射,为了提高试样表面对激光能量的吸收,在试样表面喷涂一层碳黑涂料。为减小处理过程中表层材料的蒸发与氧化,采用氩气对激光熔池进行保护,气流量为 5 L/min。激光熔凝工艺参数为:激光平均功率 800 W,光斑直径 3 mm,扫描速度 500 mm/min,扫描道间的搭接量 50%。

激光熔凝处理后,再对表面进行磨光、乙醇清洗、吹干等处理,采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对熔凝层的物相进行分析。用线切割法将试样沿横截面切开,将截面磨平、抛光后,用体积分数为 5% 的冰乙酸蒸馏水溶液浸蚀,采用 JSM-6480 型扫描电镜(配有 INCA 型能谱仪)对熔凝层组织及成分进行分析。

用于腐蚀性能测试的试样采用线切割法和 400~1000[#] SiC 砂纸逐级打磨成工作面积为 1 cm × 1 cm 的试块,采用酚醛树脂嵌样将非工作面密封,工作面用 1000[#] SiC 砂纸轻轻打磨后,用 0.5 μm 的金刚石悬浮液将其抛光成镜面,乙醇清洗、吹干。腐蚀液采用分析纯 NaCl 和二次蒸馏水配制的质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液,初始 pH 值为 5.7。极化曲线测试在上海辰华仪器公司的 CHI660B 型电化学分析站上进行,采用三电极体系:试样为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,电位扫描范围为 -1800~-1200 mV,扫描速度为 5 mV/s。极化曲线测试和浸泡腐蚀实验均在室温下进行,浸泡腐蚀实验后采用数码相机拍摄表面形貌,并用 SISCASV8.0 金相图像分析软件对腐蚀面积进行分析计算。

3 熔凝层的组织与成分

3.1 熔凝层的物相分析

图 2 为 AM50 镁合金未处理试样表面和激光熔凝试样表面的 X 射线衍射图,可见,基体和激光熔凝层都是由 α -Mg 相和少量的 β - $Mg_{17} Al_{12}$ 相构成。但定量分析结果表明,激光熔凝层中 β - $Mg_{17} Al_{12}$ 相的含量低于未处理试样中 β - $Mg_{17} Al_{12}$ 相的含量,激光熔凝过程中的快速凝固,抑制了合金成分的偏析,使 β 相的析出量减少。

3.2 熔凝层的组织形貌

激光熔凝层的组织形貌见图 3,熔凝层与基体接合良好,熔凝层内没有裂纹、气孔等缺陷。由于激

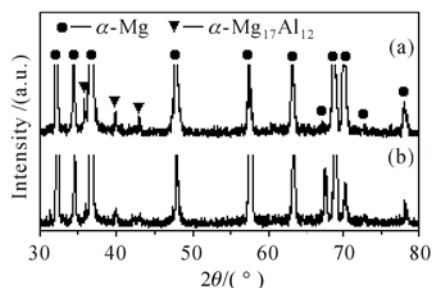


图2 试样表面 X 射线衍射图谱

(a) 未处理试样; (b) 激光熔凝试样

Fig. 2 X-ray diffraction profiles of the top surface

(a) untreated sample; (b) laser melted sample

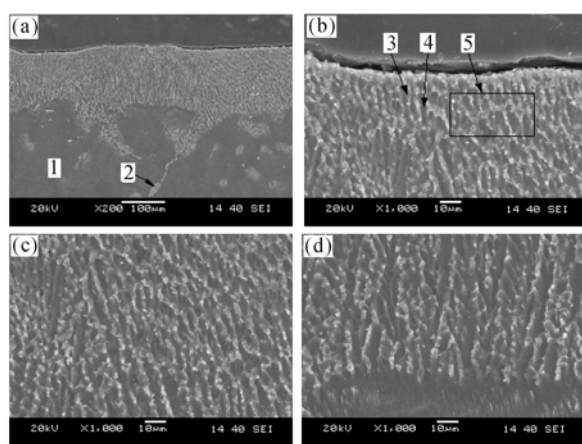


图3 激光熔凝层组织形貌。(a) 组织全貌; (b) 上部组织; (c) 中部组织; (d) 界面组织

Fig. 3 Microstructure of different regions in laser melting zone. (a) morphology of laser melting microstructure; (b) top region; (c) middle region; (d) interface between melted zone and matrix

光对材料的作用时间很短,材料的熔化与凝固都在极短时间内完成,可以只影响表层材料的性能,底层材料充当了无限大的热扩散体,对底层材料的热影响很小。由于激光能量的高度集中,在激光表面熔凝过程中,激光熔池内的温度梯度很高,可高达 10^6 K/m,凝固速率达每秒数米,促使熔凝组织呈定向生长^[8]。由图3可见,熔凝层组织为细密的柱状枝晶,由于熔池中温度梯度的方向主要是向上的,因此枝晶向上的生长占了主导地位。激光熔池表层的冷却速度最快,枝晶的生长速度最快,组织最为细密,熔池内随着到表面距离的增加,冷却速度逐渐降低,枝晶间距随之增大。由图可见,表层平均枝晶间距约为 $3\ \mu\text{m}$,中部约为 $5\ \mu\text{m}$,熔池底部约为 $8\ \mu\text{m}$ 。由于激光熔凝过程中的温度梯度和凝固速度都非常高,使熔凝层的晶粒得到高度细化,比未处理试样减小了10倍以上。

3.3 熔凝层的成分分析

采用能谱仪对熔凝层和基体中不同部位的成分进行定量分析,不同部位合金元素Al的含量见表2。定量成分分析结果表明,激光熔凝过程中的快速凝固使枝晶内与晶界处Al含量的差距减小,成分分布均匀化。由于激光熔凝过程中Mg的蒸发,熔凝表层内的Al质量分数为5.82%(见表2),高于基体的Al质量分数4.83%(见表1)。由于熔凝层的冷却速度很快,合金元素的固溶度增加,熔凝层枝晶内为过饱和的 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体,其Al质量分数为4.26%,明显高于基体内 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体的Al质量分数2.15%(见表2)。同样,激光熔凝过程的快速凝固可使杂质元素的固溶度增加。

表2 图3中基体与激光熔凝层不同位置处的

Al含量(质量分数)

Table 2 Content of Al in different position in substrate and laser melting layer of Fig. 3 (mass fraction)

Position	Substrate		Laser melting layer		
	1	2	3	4	5
Al / %	2.15	34.39	4.26	6.89	5.82

4 熔凝层的腐蚀特性

4.1 电化学极化曲线测试

图4所示为未处理试样和激光熔凝试样的电化学极化曲线,可见,经激光表面熔凝处理后镁合金的腐蚀电位提高了37 mV,阴极极化电流密度与未处理试样接近,阳极极化电流密度约减小了一个数量级,激光熔凝使镁合金的电化学稳定性得到明显提高。

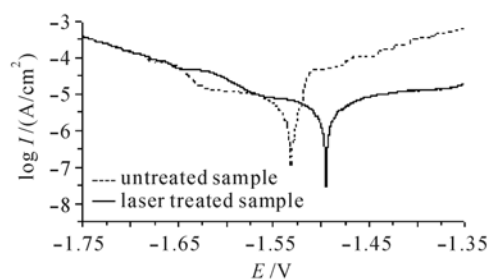


图4 激光熔凝处理和未处理试样在3.5%NaCl溶液中的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of laser treated and untreated sample obtained in a solution of 3.5% NaCl

4.2 浸泡腐蚀实验

将工作面积为 $1\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$ 的试样分别单独置于盛有50 mL质量分数为3.5%的NaCl溶液烧杯中,观察其表面的变化,约40 min后,未经激光处理的试样表面开始出现了肉眼可见的腐蚀坑,而经激

光熔凝处理的试样表面约4.5 h后才开始出现明显的腐蚀坑。随着时间的推移,未处理试样表面腐蚀坑的扩展速度明显快于激光熔凝试样。浸泡30 h后,试样的表面腐蚀形貌见图5,未处理试样表面的腐蚀坑面积占试样表面积的41.1%,而激光熔凝试样仅为4.3%。可见,激光熔凝明显提高了镁合金的耐蚀性能。

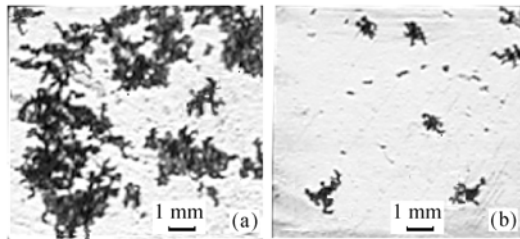


图5 试样在3.5%NaCl溶液中浸泡30 h后的腐蚀形貌
(a) 未处理试样;(b) 激光熔凝试样

Fig. 5 Optical corroded surface views of samples after 30 h of immersion in a solution of 3.5% NaCl
(a) untreated sample; (b) laser melted sample

4.3 腐蚀机制分析

镁是一种非常活泼的金属,其标准氢电极电位(SHE)为 $-2.37\text{ V}^{[9]}$,是常用金属结构材料中最低的,当它与其他金属材料接触易发生电偶腐蚀时,镁都呈现牺牲阳极而加速腐蚀溶解,镁合金电偶腐蚀的阴极还可以是第二相或杂质。Guangling Song等^[10]的研究表明, β 相比 α 相稳定,在腐蚀介质中,少量沿晶界析出的 β 相将与基相 α 组成腐蚀微电池, β 相充当阴极而加速镁合金的腐蚀。基体组织的成分偏析严重,沿晶界析出的 β 相比较粗大(见图1), β 相与基相 α 构成的微电偶的活性较大,激光熔凝过程的快速凝固减小了材料的成分偏析, β 相的析出量减少,同时晶粒得到高度细化,沿晶界析出的 β 相分布变得均匀弥散,降低了 β 相与基相 α 构成的微电偶的活性。另一方面,镁非常活泼,容易在表面形成氧化膜,但镁的氧化膜一般疏松多孔,对镁合金基体没有良好的腐蚀防护作用。激光熔凝过程的快速凝固使合金元素Al及杂质元素的固溶度增加。随着 α -Mg固溶体中Al含量的增加,表面膜变得更加稳定,可使镁合金的耐腐蚀性能得到提高^[11]。另外,在镁合金的冶炼过程中难免会有一些对耐蚀性能有害的杂质元素引入,激光熔凝过程的快速凝固可使杂质元素的固溶度增加,减小杂质元素对腐蚀的有害作用。

5 结 论

通过对AM50镁合金表面激光熔凝处理及对熔凝层的组织、成分和腐蚀性能的研究,得出:1)激光表面熔凝,使 β -Mg₁₇Al₁₂相的析出量减少,减小了 β 相在微电偶腐蚀中的阴极腐蚀加速作用;2)使镁合金中的晶粒得到高度细化, β 相及成分分布均匀化,降低了微电偶腐蚀的活性;3)激光表面熔凝使镁合金中合金元素Al的固溶度增加,提高了表面膜的稳定性,同时,快速凝固也使杂质元素的固溶度增加,减小了杂质元素对腐蚀的有害作用;4)电化学极化曲线测试和浸泡腐蚀实验结果表明,激光表面熔凝使镁合金的耐蚀性能得到了明显提高。

参 考 文 献

- Bo Gao, Shengzhi Hao, Jianxin Zou *et al.*. Effect of high current pulsed electron beam treatment on surface microstructure and wear and corrosion resistance of an AZ91HP magnesium alloy [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, **201**(14):6297~6303
- Zhiming Shi, Guangling Song, Andrej Atrens. The corrosion performance of anodised magnesium alloys [J]. *Corrosion Science*, 2006, **48**(11):3531~3546
- T. M. Yue, Y. P. Su, H. O. Yang. Laser cladding of Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5} amorphous alloy on magnesium [J]. *Materials Letters*, 2007, **61**(1):209~212
- Ye Yunxia, Fu Yonghong, Yang Guocheng *et al.*. Study on laser phase transformation hardening of HT250 by high speed axis flow CO₂ laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(10):945~949
叶云霞,符永宏,杨国成等.快速轴流CO₂激光器激光相变硬化处理HT250的研究[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(10):945~949
- Liu Junyou, Sun Fengjiu, Yu Hanjiang *et al.*. Nitriding surface of iron by the mixing method with laser and plasma beams [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(11):1577~1582
刘军友,孙凤久,于撼江等.激光和等离子体混合氮化铁表面[J]. *中国激光*, 2005, **32**(11):1577~1582
- 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):124~134
- Ghazanfar Abbas, Lin Li, Uzma Ghazanfar *et al.*. Effect of high power diode laser surface melting on wear resistance of magnesium alloys [J]. *Wear*, 2006, **260**(1):175~180
- Yang Sen, Huang Weidong, Liu Wenjin *et al.*. Research on laser rapid directional solidification with ultra-high temperature gradient [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(5):475~479
杨森,黄卫东,刘文今等.激光超高温梯度快速定向凝固研究[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(5):475~479
- Nick Birbilis, Patrick C. Howlett, Douglas R. MacFarlane *et al.*. Exploring corrosion protection of Mg via ionic liquid pretreatment [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, **201**(8):4496~4504
- Guangling Song, Andrej Atrens, Matthew Dargusch. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D [J]. *Corrosion Science*, 1999, **41**(2):249~273
- Guangling Song, Amanda L. Bowles, David H. StJohn. Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, **366**(1):74~86