

文章编号: 0258-7025(2009)12-3267-05

AZ91D 镁合金表面激光熔覆 Ni 基 + WC 合金涂层

黄伟容 肖泽辉

(湘潭大学机械工程学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要 采用激光熔覆技术在镁合金表面制备了 Ni 基合金 + WC 复合陶瓷涂层, 并对不同 WC 含量下的复合涂层进行了成分和性能分析。研究表明, 激光熔覆涂层与基体之间获得了良好的冶金结合; 涂层主要由 AlNi_3 , Al_3Ni_2 金属间化合物以及 $\text{Ni}(\text{Cr}_2\text{O}_4)$ 和多种碳化物组成; 质量分数为 25% WC 的加入减少了涂层中孔隙和裂纹的存在, 与基体相比, 涂层的硬度提高了约 9.4 倍, 弹性模量提高了约 2.06 倍; 耐腐蚀性也得到了明显提高。

关键词 激光技术; 镁合金; 涂层; 激光熔覆; WC

中图分类号 TG156.99; TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL20093612.3267

Laser Surface Cladding of AZ91D Magnesium Alloy with Ni-Based and WC Powders

Huang Weirong Xiao Zehui

(School of Mechanical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China)

Abstract The laser surface cladding of AZ91D magnesium alloy with Ni-Cr-B-Si + WC powders has been investigated. Laser surface cladding was conducted using a continuous wave CO_2 laser. As a result, a good metallurgical bond interface was obtained between Mg alloy substrate and coating. The microstructure and phase analysis of the coating were carried out by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The hardness and the corrosion properties of the coating were also measured. The experimental results show that the cladding layer is composed of AlNi_3 , Al_3Ni_2 , $\text{Ni}(\text{Cr}_2\text{O}_4)$ and different kinds of carbide. The cracks and porosity of coating are decreased with the join of 25% WC particles. The hardness of the cladding layer is significantly improved by 9.4 times higher than that of the AZ91D substrate, and the modulus is about twice higher than that of the substrate. The corrosion resistance of the laser modified samples is considerably improved as compared to the substrate.

Key words laser technique; magnesium alloys; coatings; laser cladding; WC

1 引 言

镁合金具有密度低、比刚度和比强度高优异的性能, 广泛应用于航空、航天、交通工具、3C 产品、纺织和印刷等行业, 正成为继钢铁、铝之后第三大金属工程材料, 被誉为“21 世纪绿色工程材料”^[1,2]。然而由于镁合金高的化学活性和低的耐磨性、耐腐蚀性, 在一定程度上限制了其应用^[3,4]。

对镁合金的表面进行防护处理是改善镁合金表面性能的最有效方法。目前国内外主要采用阳极氧

化、化学转化膜以及镀镍等化学处理的方法增强镁合金的表面性能。近年来, 随着人们对环保要求的不断提高, 镁合金激光表面改性技术得到了学者们的极大关注^[5]。Majumdar 等^[6~8]都对此进行了有益探索。但由于镁合金熔点低、导热快, 激光表面改性技术研究方面进展缓慢。因此, 加强镁合金激光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。

激光熔覆技术是 20 世纪 80 年代以来发展起来

收稿日期: 2009-02-19; 收到修改稿日期: 2009-03-25

基金项目: 湖南省教育厅青年项目(05B005)资助课题。

作者简介: 黄伟容(1983—), 女, 硕士研究生, 主要从事材料表面改性方面的研究。E-mail: rohner100@yahoo.com.cn

导师简介: 肖泽辉(1965—), 男, 教授, 博士, 主要从事材料表面改性方面的研究。E-mail: xiao_hust@163.com

的一种材料表面改性技术,可显著改善金属表面的耐磨、耐蚀、耐热、抗氧化等性能^[9]。熔覆层材料是直接影响金属表面熔覆层质量和性能的一个主要因素,决定了熔覆层的服役性能。因此,自激光熔覆技术诞生以来,激光熔覆材料一直受到研究开发和工程应用人员的重视,探索和开发与基体具有良好相容性的熔覆材料已成为激光熔覆领域的研究重点^[10]。Ni 基合金具有较高的硬度、耐磨性、良好的机械性能和工艺性能,在钢铁材料以及铝合金表面改性已获得了广泛应用^[11~13]。但是,鉴于镁合金活泼的化学性质和热学性能,镁合金表面激光熔覆 Ni 基合金的研究报道并不多见。为此,本试验选用常用的 AZ91D 镁合金和 Ni 基合金粉末,并添加 WC 颗粒,目的是利用 Ni 基合金对镁合金基体和 WC 颗粒强的润湿能力,以及 WC 颗粒高的硬度和耐磨耐蚀性^[14],使得镁合金基体与涂层粉末产生良好的冶金结合,从而形成具有高耐磨耐蚀性能的致密涂层。

2 实验材料及方法

试验用材料为镁合金 AZ91D,其化学成分主要为(质量分数,%):Al 9.03,Zn 0.73,Mn 0.205,Si 0.00183,Fe 0.0012,Ni 和 Cu 均为微量。试样采用压铸成形,其尺寸为 30 mm×20 mm×10 mm。涂层材料选择粒度为 -150~+300 目、硬度为 HRC55 的 Ni-Cr-B-Si 合金粉末,与质量分数一定的单晶 WC(200 目)陶瓷颗粒相混合。Ni-Cr-B-Si 合金粉末的主要成分为(质量分数,%):Cr 16.5,Fe 15.5,B 3.8,Si 3.5,C 0.1,其余为 Ni。初步实验可知,为了缓冲因涂层材料与镁合金试样的热膨胀系数不同而产生的应力以及两者之间的熔点差距,实验选用 Ni-Al 粉作为过渡层,其化学成分主要为(质量分数,%):Al 9~11,其余为 Ni。

激光熔覆采用两步法工艺:第一步采用热喷涂方法在打磨后的镁合金试样表面上喷涂 0.1 mm 左右的 Ni-Al 过渡层和预先混合均匀的复合粉末,涂层厚度为 0.8 mm;第二步采用 5 kW 横流 CO₂ 激光器进行激光表面熔覆,激光熔覆后涂层厚度为 0.4 mm。通过多次实验,确定激光熔覆最佳工艺参数为:光斑直径 $d=5$ mm,激光功率 $P=1.2$ kW,扫描速度 $V=20$ mm/s。熔覆过程中通氩气保护试样表面,氩气流量为 4 L/min。初步实验可知,为了达到均匀的微观结构和成分,每次扫描保持 20% 的搭接,在下一次激光处理之前,留足够的时间使前一过

程的温度降到室温。

采用 JSM-6360LV 扫描电镜(SEM)观察涂层微观组织。采用 Rigaku Max/2500,18 kW 旋转靶的 X 射线衍射仪(XRD)分析相组成。采用美国 Hysitron 公司生产的 Nano Indenter 纳米压痕仪(Nanomechanical Test Instruments)测试涂层的硬度和弹性模量,最大压入载荷为 10 mN,对每个样品平均压入 10 次取其算术平均值。采用英国 Solartron 公司的 Electrochemical Interface(SI 1287)和 Impedance/Gain-Phase(SI 1260)测试涂层的电化学腐蚀特性,饱和甘汞电极作为参比电极,铂电极作为辅助电极,试样为工作电极,电压范围为 -1~1V,腐蚀液为质量分数 5% 的 NaCl 溶液(pH=7)。

3 实验结果及分析

3.1 显微组织

图 1(a),(b),(c)分别为粉末 Ni-Cr-B-Si,Ni-Cr-B-Si+WC [$w(\text{WC})=15\%$],Ni-Cr-B-Si+WC [$w(\text{WC})=25\%$] 的激光熔覆涂层的 X 射线衍射图。当涂层粉末中不含 WC 颗粒时[图 1(a)],激光熔覆涂层主要由 AlNi₃ 金属间化合物和 Ni(Cr₂O₄) 组成,氧元素的出现说明在激光熔覆过程中即使采用氩气保护还存在部分氧化问题。

比较图 1(b)和(c),在衍射角为 44°处,衍射图谱中最高衍射峰对应的相分别为 Ni(Cr₂O₄) 和 AlNi,这主要是因为添加的 WC 需要吸收热量而熔解,激光熔池中用于熔合金粉末的热量相应减少,合金粉末中的元素没有足够的热量与空气中的氧反应生成化合物;同时,在衍射角为 51°处,衍射图谱中衍射峰对应的相分别为 AlNi₃ 和 NiC,说明随着 WC 含量增加,发生熔解后,显著地增加了合金中 C 和 W 的含量,发生了 $\text{Ni} + \text{WC} \rightarrow \text{W} + \text{NiC}$ 。此外,由图 1(c)可知,激光熔覆过程中 WC 不断熔解还与 Ni 基合金粉末生成了 Al₄C₃,SiC 等碳化物和 Al₄W,同时还有未完全溶解的 WC 存在。因为在激光熔覆过程中熔池高温存在的时间极短,少量的 WC 颗粒来不及熔化,在冷却过程中被保留下来,成为熔覆层中的一个相,对涂层产生了颗粒增强作用,有效地提高了涂层的硬度。

图 2 所示为熔覆涂层典型的组织形貌。没有 WC 颗粒的 Ni 基合金涂层组织粗大,分布不均匀,涂层中出现了大量的孔隙和裂纹;当 WC 颗粒质量分数为 15% 时,涂层组织分布较均匀,灰色颗粒状

物质夹杂分布其中,孔隙和裂纹明显减少;当 WC 颗粒质量分数为 25% 时,涂层组织形貌为枝晶结构,夹杂分布灰色颗粒状物质,均匀致密,没有孔隙和裂纹的存在。这是由于 WC 的加入改变了熔池的传热传质特性,增加了熔覆层组织的非均匀性。当没有 WC 颗粒时,熔覆层中组织较为粗大,而随着 WC 加入量的增加,组织均匀致密,其原因可能是下述两个方面因素的综合作用:

1) 加入 WC 后,WC 颗粒及 WC 熔化形成的析出碳化物将阻止粘着金属中 Ni 枝晶的长大;

2) 加入 WC 后激光熔覆相同厚度的涂层所需要的最小能量将发生变化,改变了相同激光工艺条件下熔覆层的温度梯度。加入 WC 后涂层所需要的激光能量将增大,熔覆层温度升高,温度梯度变小,加大了 Ni 枝晶的长大趋势。

当 WC 含量较低时,第二个因素占主导地位,因此熔覆层组织变粗;当 WC 含量较高时,第一个因素占主导地位,导致了熔覆层组织的细化。观察发现,当激光功率为 1.2 kW,熔覆速度为 20 mm/s,WC 质量分数为 25% 时,熔覆层中 WC 大部分溶解,形成了组织细小均匀的涂层,如图 2(c) 所示。

图 2(d) 为质量分数 25% WC 试样涂层上部的 SEM 照片。从图中可观察到,加入 WC 的熔覆涂层中除添加大块状 WC 颗粒外,还在 WC 周围及远离 WC 处出现大量针状、块状析出物,如图中 A, B 所标示。X 射线相结构分析表明,这些析出物大多是 MC 和 M_4C_3 等化合物。这些化合物是 WC 颗粒在激光熔覆过程中 WC 烧损的产物,显微组织更加细小,不易分辨。这种复杂的共晶组织,具有很强的耐磨性和耐腐蚀性能。

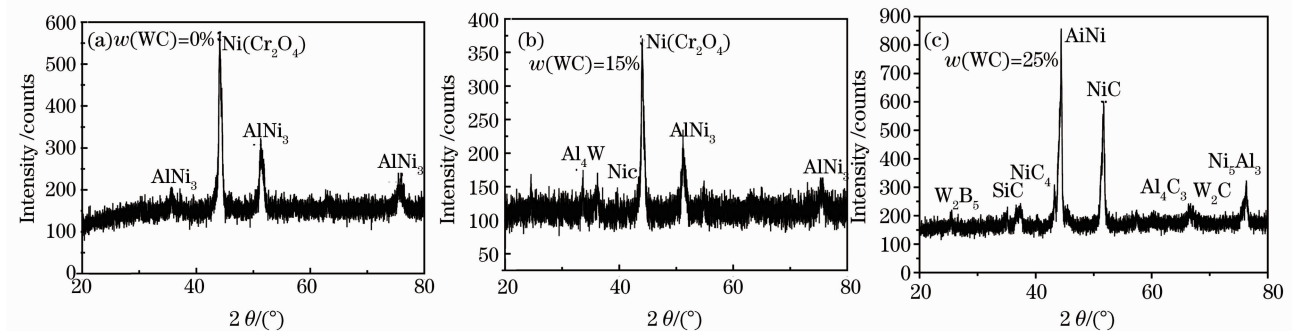


图 1 激光熔覆涂层 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of laser clad coating

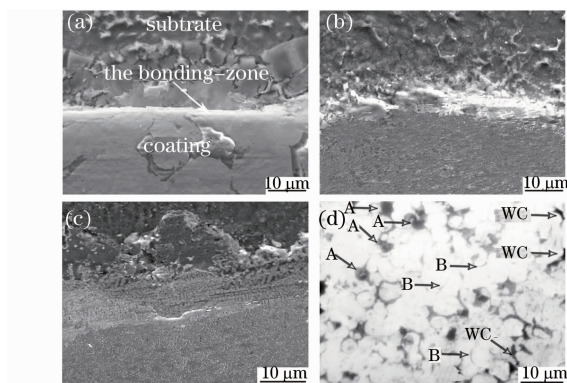


图 2 激光熔覆涂层微观组织形貌

Fig. 2 Microstructure of cross-section of laser clad coating.

$w(\text{WC})$: (a) 0%; (b) 15%; (c) 25%; (d) 25%

3.2 界面组织

图 3 为熔覆涂层与基体结合界面的 SEM 照片。由图 3(a) 可知,涂层与基体之间的结合界面上,有一条与界面平行、约 10 μm 宽的亮白带状区域。线扫描分析可知[如图 3(b)],亮白带状区域内有 Mg, Ni, Al 和 Cr 等元素存在,图 3(c) 是 WC 颗

粒质量分数为 15% 时涂层与基体结合界面的 SEM 放大照片。在激光熔覆过程中,由于通过涂层材料热传导,使基体表面一薄区发生熔化。但这一过程因受晶粒取向及晶界的影响,使基体表面熔化出现了不均一性,垂直界面处呈现犬牙状形貌特征。定量分析表明,在这种犬牙状结构中,由于基体的稀释作用, Mg 元素的摩尔分数高达 43.1%, 其平均化学成分为 $\text{Ni}_{50.82}\text{Al}_{5.02}\text{Mg}_{43.1}$ 。这一犬牙状结构界面特征,有利于涂层与基体之间保持良好的冶金结合,增加了涂层与基体之间的结合强度。

由图 3(a) 中还可观察到靠近结合界面的熔覆涂层中分布着大量的颗粒状物质,由表 1 的能谱仪 (EDAX) 结果可判断出是 Ni/Al 金属间化合物,这主要是过渡层 Ni-Al 粉的成分。而氧元素的介入是因为在激光熔覆过程中发生了氧化反应产生了少量的 Al_2O_3 。过渡层具有“自粘结”效应、“粗化”效应、“帘栅屏蔽”效应和“缓冲”效应^[15],热障系数介于基体和陶瓷之间,且在机械及热负荷作用下具有

足够的韧性,能对因镁合金基体与涂层的膨胀系数不同而产生的应力起缓冲作用。

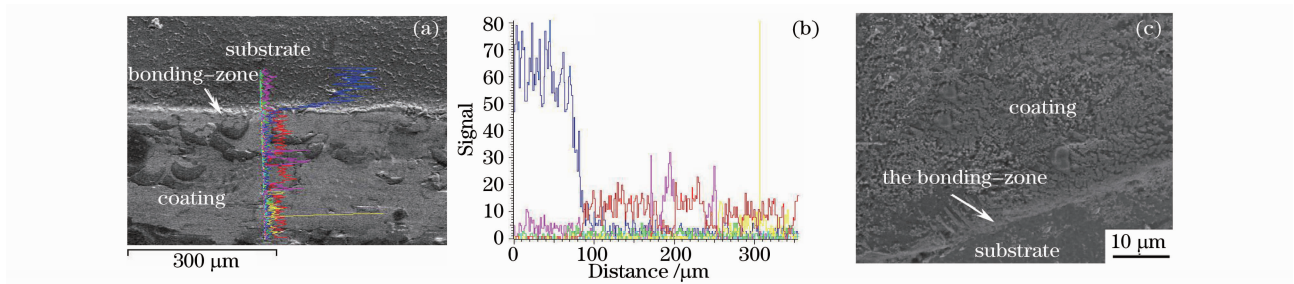


图 3 激光熔覆质量分数为 15% 的 WC 样品涂层结合区 SEM 照片。(a)结合区 SEM 照片;(b)线扫描分析结果;(c)结合区组织放大照片

Fig. 3 SEM images showing the microstructure of laser clad coating with 15% WC. (a)SEM images of interface; (b) distribution of elements on the line; (c) the magnified morphology of interface

表 1 颗粒的 EDAX 结果

Table 1 EDAX results of particle

Elements	Al	Ni	O
Atomic percent(%)	25.73	71.78	2.48

3.3 性能分析

3.3.1 表面硬度与弹性模量

基体和涂层的载荷-深度曲线如图 4 所示。由图可知,各涂层平均抗载荷能力基本相同,都远高于基体,在最大压入载荷作用下,各涂层压入深度明显小于基体的压入深度,且随着 WC 含量的增加,压入深度依次减小。由图 5 可知,涂层的弹性模量(E)和硬度(H)都显著高于基体,且随着 WC 含量的增加而增加。分析认为,一方面熔化了了的 WC 分解出 W 及 C 在枝晶中的固溶增强了固溶强化作用,以及重新凝固过程中形成 NiC , NiC_3 , SiC , Al_4C_3 等碳化物的第二相强化作用;另一方面随着 WC 含量的增加,少量 WC 作为一种硬质增强相弥散分布 [图 2(d)] 在涂层中,有利于涂层硬度的增加。并且,

随着 WC 含量的加入,熔覆层的组织比较致密,消除了涂层中的裂纹。此外,镍基合金熔化后与镁合金基体互熔,固溶强化作用使涂层的硬度也有所提高。与基体($H=1.17\text{ GPa}$, $E=43.04\text{ GPa}$)相比,当 WC 颗粒质量分数为 25% 时,弹性模量($E=88.76\text{ GPa}$)提高了约 2.06 倍,涂层的硬度($H=11.01\text{ GPa}$)提高了约 9.4 倍。

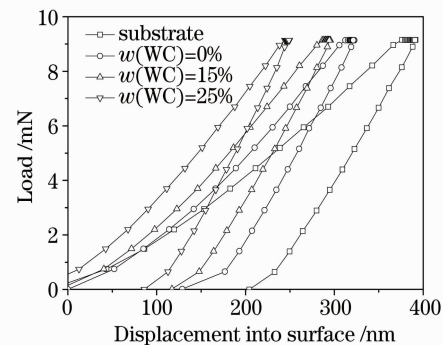


图 4 基体与涂层的载荷-深度曲线

Fig. 4 Load-depth curves of substrate and coatings

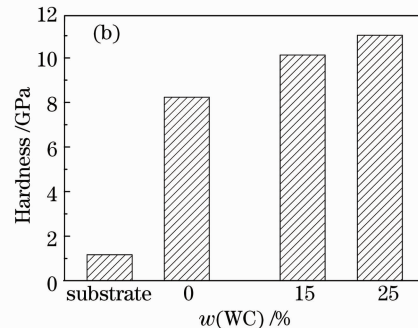
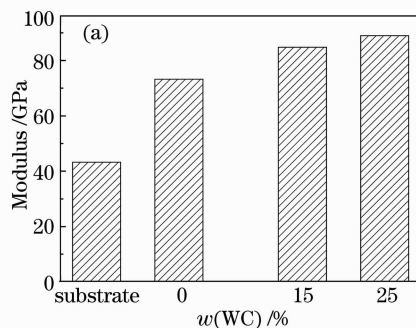


图 5 基体与涂层的弹性模量和硬度。(a)弹性模量;(b)硬度

Fig. 5 Modulus and hardness of substrate and coatings. (a) Modulus; (b) hardness

3.3.2 耐蚀性能

基体和熔覆涂层的极化曲线如图 6 所示。由图可知,与镁合金基体相比,涂层的极化曲线都出现在

上方,腐蚀电位随 WC 含量的增加而增加,且当 WC 颗粒质量分数为 25% 时,腐蚀电流减小了两个数量级。表明 Ni 基涂层能有效地改善镁合金的耐蚀性

能,并且,随着 WC 的加入,Ni 基涂层的钝化性能得到了改善,耐蚀性能也得到了明显的提高。激光熔覆涂层耐蚀性能提高的原因在于 Ni 基合金涂层组织均匀致密,降低了表面的电位差;同时,加入 WC 颗粒后,一方面熔化了了的 WC 分解出的 W 和 C 在组织中的固溶增强了固溶强化作用,另一方面也在重新凝固时对涂层组织产生了细化晶粒作用,从而改变了涂层的表面状态,使表面活性点减少或消失,表面电位趋于一致,这将使微观腐蚀电池数目减少,腐蚀难于发生,从而使激光熔覆涂层的耐蚀性得到提高。

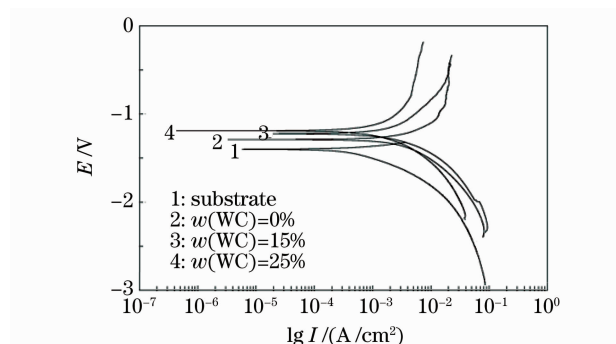


图 6 基体与涂层的极化曲线

Fig. 6 Anodic polarization curve of laser clad WC/Ni based alloy coating and substrate

4 结 论

1) AZ91D 镁合金表面激光熔覆 NiCrBSi+WC 复合涂层主要由 $AlNi_3$, Al_3Ni_2 金属间化合物和简单立方结构的 $Ni(Cr_2O_4)$ 组成;随着 WC 含量的增加,熔覆层中出现了少量 NiC, SiC 等碳化物和 Al_4W 金属间化合物;当 WC 的质量分数为 25% 时,熔覆层中出现了 Al_4C_3 , 碳化物含量也有所增加,同时还有少量未完全溶解的 WC 存在。

2) 当 WC 质量分数为 25% 时,涂层显微组织均匀致密,没有孔隙和裂纹的存在。与基体相比,涂层的硬度提高了约 9.4 倍,弹性模量提高了约 2.06 倍;涂层钝化性能得到了改善,耐蚀性能得到了明显的提高。

参 考 文 献

1 S. Y. Liu, J. D. Hu, Y. Yang *et al.*. Microstructure of magnesium alloy melted by laser irradiation[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **252**(5): 1723~1731

2 Yang Xiaofei, Lin Wenguang, Mao Guanglei. Laser surface of AZ91D magnesium alloy with Al+Al₂O₃ powders[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2007, **30**(4): 20~21
 杨晓飞,林文光,毛广雷. AZ91D 镁合金表面激光熔覆 Al+Al₂O₃ 涂层研究[J]. *兵器材料科学与工程*, 2007, **30**(4): 20~21
 3 Chen Yu, Xiao Zehui, Tan Xiangling. Research development of surface overlaying modification technology of magnesium alloys[J]. *Materials Review*, 2008, **23**(3): 90~93
 陈 愚,肖泽辉,谭香玲. 镁合金表面熔覆改性技术的研究进展[J]. *材料导报*, 2008, **23**(3): 90~93
 4 B. L. Mordike, T. Ebert. Magnesium properties-applications-potential[J]. *Mat. Sci. Eng. A*, 2001, **302**(1): 37~45
 5 Huang Kaijin, Lin Xin, Chen Chi *et al.*. Microstructure and wear behaviour of laser-clad Zr-Cu-Ni-Al/TiC composites on AZ91D magnesium alloy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 549~554
 黄开金,林 鑫,陈 池等. AZ91D 镁合金表面激光熔覆 Zr-Cu-Ni-Al/TiC 复合粉末的组织与磨损[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 549~554
 6 J. D. Majumdar, R. Galum, B. L. Mordike *et al.*. Effect of laser surface melting on corrosion and wear resistance of a commercial [J]. *Mat. Sci. Eng. A*, 2003, **361**(1-2): 119~129
 7 T. M. Yue, A. H. Wang, H. C. Man. Corrosion resistance enhancement of magnesium ZK60/SiC composite by Nd:YAG laser cladding[J]. *Scripta Materialia*, 1999, **40**(3): 303~311
 8 A. H. Wang, T. M. Yue. YAG laser cladding of an Al-Si alloy onto an Mg/SiC composite for the improvement of corrosion resistance [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2001, **61**(11): 1549~1554
 9 Y. Jun, G. P. Sun, H. Y. Wang *et al.*. Laser (Nd:YAG) cladding of AZ91D magnesium alloys with Al+Si+Al₂O₃ [J]. *J. Alloys Compd.*, 2006, **407**(1-2): 201~207
 10 Dong Shiyun, Ma Yunzhe, Xu Binshi *et al.*. Current status of material for laser cladding[J]. *Materials Review*, 2006, **20**(6): 5~13
 董世运,马运哲,徐滨士等. 激光熔覆材料研究现状[J]. *材料导报*, 2006, **20**(6): 5~13
 11 C. T. Kwok, H. C. Man, F. T. Cheng. Cavitation erosion-corrosion behaviour of laser surface alloyed AISI 1050 mild steel using NiCrBSi [J]. *Mat. Sci. Eng. A*, 2001, **303**(1-2): 250~261
 12 Zhang Song, Kang Yuping, Zhu Jingpu *et al.*. Laser rapid melting structure and property for Ni-based tungsten carbide alloy [J]. *Chinese J. Laser*, 1996, **B5**(4): 379~384
 13 T. T. Wong, G. Y. Liang, B. L. He *et al.*. Wear resistance of laser-clad Ni-Cr-B-Si alloy on aluminium alloy [J]. *J. Mater. Process. Tech.*, 2000, **100**(1): 142~146
 14 Hu Mulin, Xie Changsheng, Wang Aihua. Development of material consistency of laser cladding[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2001, (1): 1~8
 胡木林,谢长生,王爱华. 激光熔覆材料相容性的研究进展[J]. *金属热处理*, 2001, (1): 1~8
 15 Chinese Industrial Standard JB/T7703-1995—Technical condition of thermal spraying ceramic coatings[S]. 1995: 2
 中华人民共和国机械行业标准 JB/T7703-1995—热喷涂陶瓷涂层技术条件[S]. 1995: 2