

文章编号: 0258-7025(2009)08-2187-05

镁合金表面激光熔覆 Ni-Zr-Al 合金涂层成分设计与组织性能

陈永哲 王存山 李 婷 姚 标

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要 基于团簇线判据优化设计 Ni-Zr-Al 合金成分的基础上,采用激光熔覆技术在 AZ91 HP 镁合金表面制备了 $\text{Ni}_{60.2}\text{Zr}_{33.8}\text{Al}_6$ 合金涂层。结果表明,由于所设计的镍基合金具有低的熔点和良好的润湿性能,致使合金涂层与镁合金基体之间实现了良好的冶金结合。合金涂层主要是由非晶相, $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ 和 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 金属间化合物构成。由于非晶和金属间化合物复合增强作用及其高的化学稳定性,致使合金涂层具有高的硬度、良好的耐磨和耐蚀性能。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 成分设计; 镁合金; 镍基合金; 显微组织; 性能

中图分类号 TN249; TG174.44 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093608.2187

Composition Design and Properties of Laser Clad Ni-Zr-Al Alloy Coating on the Magnesium Surface

Chen Yongzhe Wang Cunshan Li Ting Yao Biao

(State Key Laboratory for Materials Modification, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116023, China)

Abstract Based on optimum design of Ni-Zr-Al alloy composition using the cluster line criterion, the $\text{Ni}_{60.2}\text{Zr}_{33.8}\text{Al}_6$ alloy coating is prepared by laser cladding on the magnesium surface. The result shows that the excellent metallurgical bonding between the coating and substrate is formed due to low melting point and good wettability of the Ni-based alloy. The coating mainly consists of amorphous, $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ and $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ phases. The composite strengthening and high chemical stability make the coating exhibit high hardness, good wear and corrosion resistances.

Key words laser technique; laser cladding; composition design; magnesium alloy; Ni-based alloy; microstructure; properties

1 引 言

镁合金具有密度低、比强度与比刚度高、阻尼减震性和切削加工性好等优异性能,因此在汽车、电子通信、航空航天、军工工业等领域具有重要的应用价值^[1~3]。然而,镁及其合金标准电极电位较负(-2.34 V),化学稳定性低,在酸性和中性环境中的耐蚀性极差,且镁合金的强度和耐磨性也有待于提高,这在某种程度上限制了其应用。因此,采用先进的表面改性技术,提高镁合金表面力学和化学性能,已成为当今镁合金发展的重要课题。

激光熔覆技术作为提高镁合金表面性能的一种有效方法,具有以下突出特点:一是高能激光束所产

生的非平衡凝固过程,使熔覆层的组织致密细小,甚至可以获得在平衡凝固条件下难以形成的亚稳相,从而使熔覆层具有优异的性能;二是熔覆层与基体间可实现良好的冶金结合,且使用最小的热输出和大的纵横尺寸比,可使基体的热畸变降至最小。然而,由于镁合金低的熔点、快的导热性和高的亲氧性,致使其熔覆材料体系的选择和设计存在很大局限性^[4]。镁、铝轻合金激光熔覆体系虽与镁合金基体之间具有良好的物化相容性,且可在一定程度上改善镁合金基体的耐蚀性,但因受自身性质的影响其力学性能相对较低^[5~9]。而具有良好综合性能的镍基、钴基和铁基等激光熔覆体系,则因与镁合金基体的熔点相差较大,

收稿日期: 2008-07-17; 收到修改稿日期: 2008-10-09

作者简介: 陈永哲(1982—),女,硕士研究生,主要从事激光改性方面的研究。E-mail: whczy01@yahoo.cn

导师简介: 王存山(1963—),男,副教授,主要从事激光改性方面的研究。E-mail: laser@dlut.edu.cn

在激光熔覆过程中易被基体过分稀释,甚至导致基体发生过熔、塌陷。虽然采用两步法(在基体和熔覆层间添加过渡层)可以解决涂层与基体之间物化相容性问题,但因其工艺复杂,成本高而不适合实际应用。为此,本文基于特殊的团簇结构进行了低熔点、高性能镍基熔覆材料的设计,并在 AZ91HP 镁合金基体上开展了激光熔覆试验,较为系统地分析了镍基合金涂层的微观组织结构和性能。

2 Ni-Zr-Al 合金设计

事实上,多组元体系的材料结构应包含有亚组元体系的结构信息,如果能够找到两者之间的内在联系,也就是合金化路线,就有可能对多元合金相的结构作出某种预测,并实现成分的优化设计。基于这一成分设计思想,提出了一种全新的团簇线成分判据,其体现在三元合金相图上为二元特殊团簇与第三组元的成分连线。团簇线反映了三元合金相与二元亚体系之间的团簇结构联系,即三元合金相结构包含二元团簇的结构信息,二元团簇连接第三组元的成分线意味着三元合金相从亚组元团簇生长到合金相结构的成分路径。因此,以某一具有优良品质的合金亚体系的特殊团簇为构建基元,通过第三

组元的微合金化过程,不仅可实现合金的结构遗传,进一步提高合金的力学和化学性能,而且可降低合金的熔点,增加与镁合金基体之间的物理相容性。

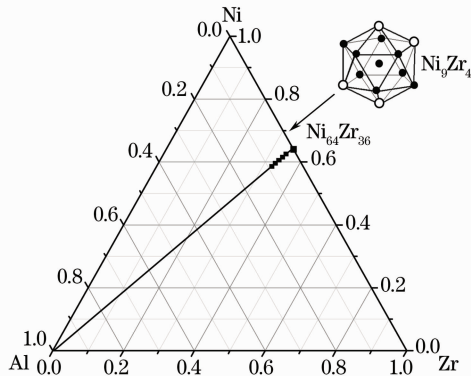


图 1 Ni-Zr-Al 三元体系成分图

Fig. 1 Composition chart of Ni-Zr-Al alloy

图 1 所示为 Ni-Zr-Al 三元合金体系成分图。首先,基于拓扑密堆和动力学准则,在 Ni-Zr 二元合金体系中靠近 $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ 共晶成分点附近筛选出二十面体 Ni_9Zr_4 特殊团簇结构。然后,在 Ni-Zr-Al 三元成分图中将上述团簇成分附近的共晶成分与第三组元 Al 相连构建一条团簇成分线,并沿着这条特殊成分线设计了一系列合金成分,见表 1。

表 1 Ni-Zr-Al 三元合金成分的原子数分数(%)

Table 1 Fraction of number of atoms of composition of Ni-Zr-Al alloy (%)

Element	Sample number					
	1	2	3	4	5	6
Ni	63.04	62.08	61.12	60.16	59.20	58.24
Zr	35.46	34.92	34.38	33.84	33.30	32.76
Al	1.50	3.00	4.50	6.00	7.50	9.00

图 2 所示为采用铜模吸铸法制备的 Ni-Zr-Al

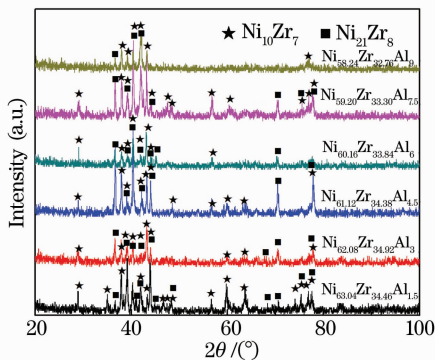


图 2 不同 Al 含量下 Ni-Zr-Al 合金的 X 射线衍射谱
Fig. 2 X-ray diffraction spectrums of Ni-Zr-Al alloys with different Al content

合金 X 射线衍射(XRD)谱。可见,在所设计的成分范围内,Ni-Zr-Al 合金主要是由 $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ 和 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 型金属间化合物构成,且随着第三组元 Al 含量的增加,合金中 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 相的数量逐渐减少,而 $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ 相的数量则逐渐增加。在扫描电镜(SEM)视场下做进一步组织观察发现,合金样品呈现出典型的树枝状共晶组织形貌特征(金相腐蚀剂为 20 mL 水 + 4 g 硫酸铜粉末 + 盐酸 20 mL),如图 3 所示,且随着第三组元 Al 含量的增加,树枝状共晶组织逐渐缩短变细。而当第三组元 Al 的原子数分数增至 7.5%,树枝状共晶组织重新粗化,并有细小的块状 $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ 相析出,且随着第三组元 Al 含量进一步增加,块状 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 相的数量增加。

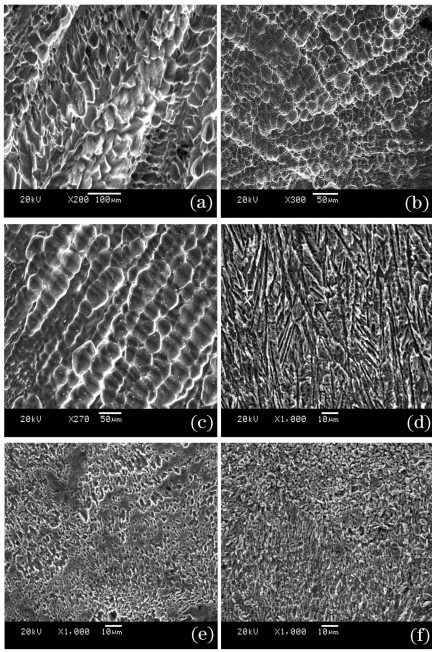


图3 Al原子数分数不同的 Ni-Zr-Al 合金典型的 SEM 形貌

Fig. 3 Microstructure of Ni-Zr-Al alloys with different fraction of number of atoms of Al content (a)1.5%; (b) 3%; (c) 4.5%; (d) 6%; (e) 7.5%; (f) 9%

表 2 Ni-Zr-Al 三元合金的性能

Table 2 Properties of Ni-Zr-Al alloy

	Sample1	Sample 2	Sample3	Sample4	Sample 5	Sample 6
Onset melting temperature / $^{\circ}\text{C}$	1059.89	1049.75	1050.55	1045.4	1044.14	1046.07
Ultimate melting temperature / $^{\circ}\text{C}$	1081.45	1078.4	1076.19	1066.62	1068.37	1068.57
Hardness /HV	479.23	665.27	779.73	822.03	694.46	665.6
Corrosion resistance / $[\text{g}/(\text{mm}^2 \cdot \text{h})]$	0.002	0.00185	0.00173	0.00167	0.0017	0.00176

3 激光熔覆 Ni-Zr-Al 合金涂层的显微组织

选取 AZ91HP 镁合金为基体材料,样品尺寸为 $70 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。采用电弧熔炼法将高纯度 Ni, Zr, Al 合金元素按 $\text{Ni}_{60.2}\text{Zr}_{33.8}\text{Al}_6$ 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,在氩气保护下采用 5 kW 横流 CO_2 激光器进行单道激光熔覆。优化工艺参数为:激光功率 3.0 kW,光斑直径 4.0 mm,扫描速度 10 mm/s。

图 4 所示为 $\text{Ni}_{60.2}\text{Zr}_{33.8}\text{Al}_6$ 合金涂层的 X 射线衍射谱。由于受激光熔覆非平衡凝固动力学过程的影响,在一定程度上抑制原子通过长程扩散来维持液-固界面近邻原子的重排,致使在 $2\theta = 35^{\circ} \sim 45^{\circ}$ 的

采用型号为 TAQ600 的差热分析仪对合金进行热分析表明,随着第三组元 Al 含量增加,合金的熔化起始温度和熔化终温度逐渐降低,二者的温度差逐渐缩小;当第三组元 Al 的原子数分数增加至 6.0% 时,合金的熔化起始温度和熔化终止温度降至最低,且二者的温度差为最小;当第三组元 Al 含量进一步增加时,合金熔化起始温度和熔化终止温度开始逐渐升高,二者的温度差增大。对合金进行显微硬度测试发现,随着第三组元 Al 含量增加,由于树枝状共晶组织逐渐细化,合金的显微硬度逐渐增加,且当 Al 的原子数分数为 6.0% 时达到最大。随着 Al 含量进一步增加,尽管组织中有 $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ 相析出,但因共晶组织尺寸重新增大,数量降低,致使合金的显微硬度也随之降低。而不同成分的 Ni-Zr-Al 合金在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的耐蚀性能变化不大,皆显示出优异的抗海水腐蚀能力。表 2 示出了合金具体性能特征。

由于 $\text{Ni}_{60.2}\text{Zr}_{33.8}\text{Al}_6$ 合金不仅具有低的熔点,而且具有高的硬度和良好的耐海水腐蚀性能,这在镁合金表面制备镍基合金涂层提供了必要的前提条件。

范围内出现了表征非晶相的漫散包,其上叠加较强的 $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ 和 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 晶体相衍射峰,这表明合金涂层主要是由非晶和金属间化合物构成的。此外,因受镁合金基体的稀释影响,合金涂层中尚有少量

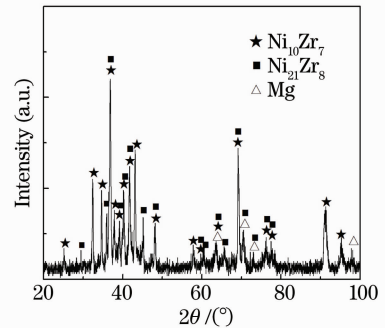


图 4 激光熔覆 $\text{Ni}_{60.2}\text{Zr}_{33.8}\text{Al}_6$ 合金涂层的 X 射线衍射谱

Fig. 4 X-ray diffraction spectra of $\text{Ni}_{60.2}\text{Zr}_{33.8}\text{Al}_6$ alloys coating

α -Mg 固溶体存在。

图 5 所示为 $\text{Ni}_{60.2}\text{Zr}_{33.8}\text{Al}_6$ 合金涂层的显微组织。与铜模吸铸合金相比较,由于受激光熔覆非平衡凝固动力学条件和基体稀释的影响,合金涂层的组织形态发生了明显变化,在灰色基体上弥散分布着呈聚合态生长的树枝晶组织(图 5(a))。采用能量弥散 X 射线探测器(EDX)对树枝晶进行多处微区成分分析表明,树枝晶主要是由 Ni, Zr 及少量的 Al 元素所组成,其中 Ni, Zr 元素之间的原子比近似为 10:7,结合 X 射线衍射分析结果,可以判断该相为 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 型金属间化合物,其具体化学成分可表示为 $\text{Ni}_{55.6}\text{Zr}_{38.2}\text{Al}_{6.2}$ 。而在界面结合区附近,由于高的温度梯度和低的凝固速率,致使分布于灰色基体上的树枝晶得到充分生长,并呈现出明显的定向生长特征(图 5(b))。有关灰色基体精细的组织结构则有待于做进一步分析。在界面结合区镁合金基体一侧,因在其原始组织中的 α -Mg 固溶体晶界处分布有 $\alpha\text{-Mg} + \beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 离散共晶组织,致使激光熔覆过程中镁合金基体表面发生了不均匀熔化,结果凝固后与合金涂层之间形成了齿状界面结合,且因熔覆合金低的熔点和良好的润湿性,没有气孔、开裂等宏观缺陷存在(图 5(c))。在高倍视场下对该热影响区做进一步组织观察发现,因在激光熔覆过程中镁元素向涂层内部迁移,使该区成分偏向共晶成分,结果冷却后形成了细小的 $\alpha\text{-Mg} + \beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 共晶组织(图 5(d))。

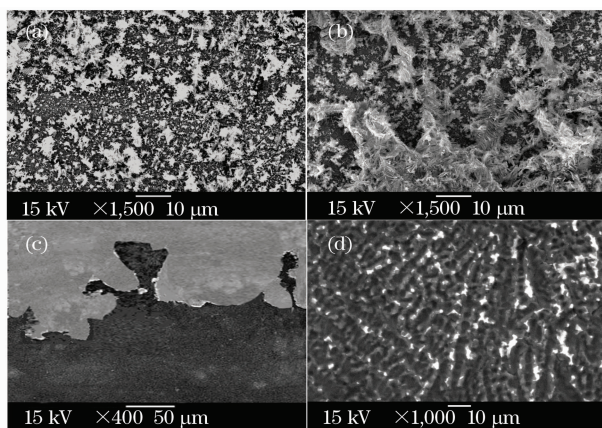


图 5 $\text{Ni}_{60.2}\text{Zr}_{33.8}\text{Al}_6$ 合金涂层显微组织

Fig. 5 Microstructure of $\text{Ni}_{60.2}\text{Zr}_{33.8}\text{Al}_6$ alloys coating

(a) Top of the clad layer (b) bottom of the clad layer;
(c) interface bonding zone; (d) heat affecting zone

4 激光熔覆 Ni-Zr-Al 合金涂层的性能

图 6 所示为合金涂层显微硬度沿层深的分布曲

线。分别与熔覆区(CL)、界面结合区(BZ)、热影响区(HAZ)和基体(Mg)相对应,显微硬度沿层深呈明显的阶梯状分布。虽然熔覆区的显微硬度因非晶相的存在而较吸铸态有所降低,但其平均显微硬度仍高达 809.85 HV;在界面结合区,由于分布于灰色基体上的 $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ 树枝晶尺寸增大,以及基体对涂层的稀释作用增加,致使显微硬度开始降低;而至热影响区,显微硬度发生陡降,且随着层深的增加,因显微组织逐渐由共晶向亚共晶组织过渡,硬度也随之进一步降低。

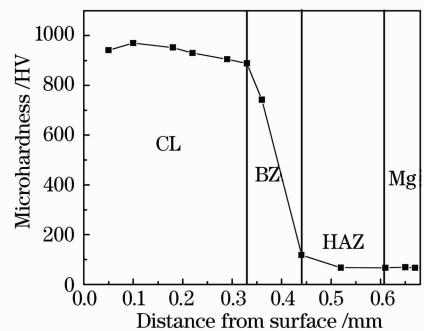


图 6 $\text{Ni}_{60.2}\text{Zr}_{33.8}\text{Al}_6$ 合金涂层的显微硬度
随层深分布曲线

Fig. 6 Microhardness distribution of $\text{Ni}_{60.2}\text{Zr}_{33.8}\text{Al}_6$ alloys coating along the depth

采用 CETR UMT-2 型球盘往复磨损试验机对合金涂层及镁合金进行干摩擦磨损试验。试验时,上试样为直径 5 mm 的 GCr15 钢球(HRC55),下试样分别为激光熔覆合金涂层和镁合金,法向载荷为 5 N,磨损时间为 30 min。试验表明,因合金涂层与摩擦副之间存在相对较大的粘着倾向,致使其减磨性较相同摩擦磨损条件下镁合金的减磨性为低(二者在稳定磨损阶段的平均摩擦系数分别为 0.4315 和 0.2374)。在 SEM 下对合金涂层和镁合金磨损表面形貌进行观察发现,合金涂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(图 7(a)),但与镁合金磨损表面深而宽的犁沟相比(图 7(b)),由于涂层中非晶和多种金属间化合物的复合增强作用,使其具有良好的抗磨粒磨损能力,因而其犁沟浅而窄。其结果是合金涂层的耐磨性明显高于镁合金的耐磨性(二者的磨痕宽度分别为 589.3 μm 和 925.5 μm)。

图 8 为合金涂层和镁合金在质量分数为 3.5% NaCl 腐蚀溶液中失重量随时间的变化曲线。可见,在腐蚀的最初 2 h 内,因镁合金表面 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 氧化膜的存在,失重量相对较少。但随腐蚀时间的增

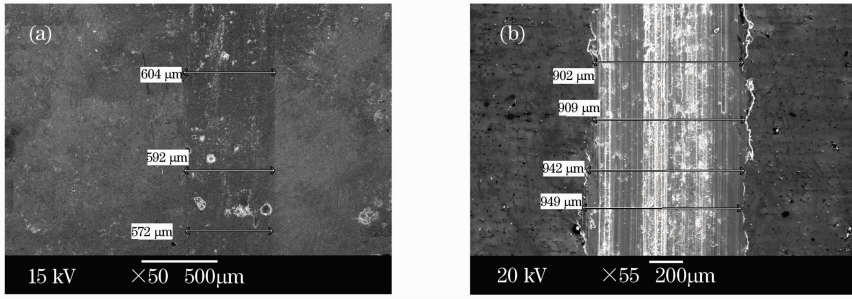


图 7 Ni_{60.2}Zr_{33.8}Al₆ 合金涂层(a)和镁合金(b)的磨损形貌

Fig. 7 Worn morphologies of Ni_{60.2}Zr_{33.8}Al₆ alloys coating (a) and Mg alloy (b)

加,氧化膜逐渐发生剥落,其腐蚀速率开始急剧增加,耐蚀性显著降低;而合金涂层因其是由具有较高化学稳定性的非晶和金属间化合物复相组织所构成,在整个腐蚀过程中几乎不发生腐蚀,显示出优异的抗海水腐蚀能力。

化合物复合增强作用,及其高的化学稳定性,致使合金涂层具有高的硬度、良好的耐磨和耐蚀性能。

参 考 文 献

- Zhai Chunqun, Zeng Xiaoqin, Ding Wenjiang *et al.*. Development and application of magnesium alloys in China [J]. *Materials of Mechanical Engineering*, 2001, **25**(1): 6~10
翟春泉,曾小勤,丁文江等. 镁合金的开发和应用[J]. *机械工程材料*, 2001, **25**(1): 6~10
- Bian Fenggang, Li Guolu, Liu Jinhai *et al.*. Development of surface treatment for magnesium alloys [J]. *Materials Protection*, 2002, **35**(3): 1~4
边风刚,李国禄,刘金海等. 镁合金表面处理的发展现状[J]. *材料保护*, 2002, **35**(3): 1~4
- H. Hoche. Development of a plasma surface treatment for magnesium alloys to ensure sufficient wear and corrosion resistance [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **173**: 1018~1023
- Gao Yali. Laser surface modification of AZ91HP magnesium alloy[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007. 1~10
高亚丽. AZ91HP 镁合金激光表面改性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007. 1~10
- R. Subramanian, S. Sircar, J. Mazumda. Laser cladding of zirconium on magnesium for improved corrosion properties[J]. *J. Materials Science*, 1991, **26**: 951~956
- A. A. Wang, S. Sircar, J. Mazumda. Laser cladding of Mg-Al alloys[J]. *J. Materials Science*, 1993, **28**: 5113~5122
- Wang Anan. Laser cladding of Mg-Al Alloys on Mg for improved corrosion resistance[J]. *Applied Laser*. 1992, **46**(6): 224~248
王安安. 在纯镁合金上激光熔敷镁铝合金层提高表面的耐蚀性[J]. *应用激光*, 1992, **46**(6): 224~248
- A. H. Wang, H. B. Xia, W. Y. Wang *et al.*. YAG laser cladding of homogenous coating on magnesium alloy[J]. *Mater. Lett.*, 2006, **60**: 850~853
- T. M. Yue, A. H. Wang, H. C. Man. Improvement in the corrosion resistance of magnesium ZK/SiC composite by excimer laser surface treatment [J]. *Scripta Materialia*. 1998, **38**(2): 191~198

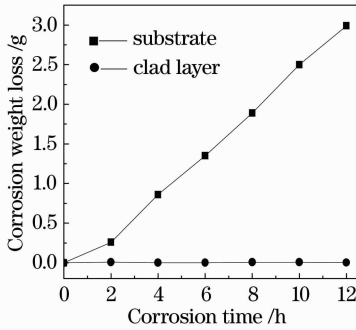


图 8 涂层与镁合金腐蚀失重量随时间的变化曲线

Fig. 8 Corrosion curve of Ni_{60.2}Zr_{33.8}Al₆ alloy coating and Mg substrate

5 结 论

1) 在以二十面体 Ni₉Zr₄ 特殊团簇与第三组元 Al 所构成的团簇成分线上,具有 Ni_{60.2}Zr_{33.8}Al₆ 成分的合金不仅具有低的熔点,而且具有高的硬度和良好的抗海水腐蚀能力;

2) 由于 Ni_{60.2}Zr_{33.8}Al₆ 合金具有低的熔点和良好的润湿性,致使其与镁合金基体之间形成了良好的冶金结合;

3) 合金涂层主要是由非晶相, Ni₂₁Zr₈ 和 Ni₁₀Zr₇ 金属间化合物所构成。由于非晶和金属间