

极端冷却条件下 AZ31B 镁合金激光熔凝层的组织与性能

王文先^{1,2} 陈建华^{1,2} 张红霞¹ 崔泽琴^{1,2} 闫兴贵^{1,2}

(¹ 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024
² 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要 采用固体脉冲 Nd:YAG 激光器,对 AZ31B 镁合金进行了液氮极端冷却条件下的表面熔凝试验,并与在空气中冷却的熔凝层和原始镁合金进行了对比。结果表明,液氮冷却熔凝层的晶粒比空气冷却熔凝层晶粒更加细小。液氮冷却熔凝层的显微硬度达到 70~77 HV_{0.05},明显高于原始镁合金的显微硬度(约 55 HV_{0.05}),且高于空气冷却熔凝层的 60~67 HV_{0.05}。磨损试验表明,液氮冷却熔凝层的磨损量为 1×10^{-3} g,小于空气冷却熔凝层的 2×10^{-3} g,说明液氮冷却条件更有利于镁合金表面耐磨性能的提高。在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的电化学极化曲线测试结果表明,液氮冷却熔凝层和空气冷却熔凝层的腐蚀电位较原始镁合金分别降低了 22 mV 和 29 mV,阳极腐蚀电流密度分别提高了 1 倍和 2 倍,说明激光熔凝使镁合金的耐腐蚀性能有所降低。

关键词 激光技术;AZ31B 镁合金;激光表面熔凝;耐蚀性;耐磨性

中图分类号 TN249 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.0703003

Microstructure and Properties of Laser Melted Layer of AZ31B Magnesium Alloy at Extreme Cooling Condition

Wang Wenxian^{1,2} Chen Jianhua^{1,2} Zhang Hongxia¹ Cui Zeqin^{1,2} Yan Xinggui^{1,2}

¹ College of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China
² Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Ministry of Education, Taiyuan, Shanxi 030024, China

Abstract Surface of AZ31B magnesium alloy is melted using a pulsed Nd:YAG laser in liquid nitrogen. Then the laser melted layer cooled in liquid nitrogen is compared with that cooled in air and the substrate. The results show that the grain size of the laser melted layer cooled in liquid nitrogen is smaller than that cooled in air. The laser melted layer cooled in liquid nitrogen has higher micro-hardness (70~77 HV_{0.05}) than that cooled in air (60~67 HV_{0.05}) compared with the as-received magnesium alloy (about 55 HV_{0.05}). The wear mass loss of the laser melted layer cooled in liquid nitrogen (1×10^{-3} g) is less than that cooled in air (2×10^{-3} g). The results indicate that liquid nitrogen is better for the enhancement of wear resistance of the laser melted layer. The experimental results show that the corrosion potential of the laser melted layer cooled in liquid nitrogen and cooled in air decrease by 22 mV and 29 mV than those of the as-received magnesium alloy respectively. This indicates that corrosion resistance of AZ31B magnesium alloys becomes worse by laser surface melting.

Key words laser technique; AZ31B magnesium alloys; laser surface melting; corrosion resistant; wear resistance

OCIS codes 140.3320; 140.3530; 140.3538

1 引言

镁合金以其密度小、比强度和比刚度高,易于回

收的特点,日益受到人们的重视,在汽车、电子、航空航天和国防等领域具有极其重要的应用价值,已成

收稿日期: 2010-12-30; 收到修改稿日期: 2011-02-14

基金项目: 国家自然科学基金(51075293)资助课题。

作者简介: 王文先(1963—),男,教授,博士生导师,主要从事材料的激光加工、材料连接及其界面行为等方面的研究。

E-mail: wwx960@126.com

为继钢铁、铝材料之后第三大金属工程材料,被誉为21世纪最有发展潜力的绿色工程材料^[1,2]。但镁合金的耐蚀、耐磨性能较差,严重制约了其性能优势的发挥^[3~5]。由于腐蚀与磨损是材料的表面行为,因此,采用适当的表面改性技术改善镁合金的表面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、化学氧化处理、等离子微弧氧化、表面渗层处理和激光表面处理等^[6~8]。激光表面处理以其非接触加工、能量密度高、节省能源、不产生环境污染、便于精确定位和自动控制等优点^[9,10]得到人们的重视。其中激光表面熔凝是利用高功率密度的激光高能束流对材料进行快速加热和快速冷却,以改变材料表面的成分和结构,从而改善材料的表面性能,提高其硬度及耐磨性。镁合金材料对激光有较高的反射率,其吸光率依赖于激光的波长^[11,12]。目前激光熔凝的研究常用的CO₂连续激光器,其波长10.6 μm。本文采用固体脉冲Nd:YAG激光器,其波长为1.06 μm,可以提高镁合金对激光的吸收率。采用固体脉冲Nd:YAG激光器对AZ31B镁合金进行液氮极端冷却条件下的表面熔凝处理,研究了熔凝层的物相、组织、硬度、耐蚀性能和耐磨性能,并与空气中冷却的熔凝层和原始镁合金进行了比较。

2 试验材料和方法

2.1 试验材料

试验用材料选用4 mm厚AZ31B变形镁合金,具体化学成分如表1所示。

表1 AZ31B镁合金的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Composition of magnesium alloy AZ31B (mass fraction, %)

Al	2.5~3.5	Si	0.0133
Zn	0.5~1.5	Fe	0.0019
Mn	0.2~0.5	Mg	Bal.

2.2 试验方法

激光熔凝处理前,将AZ31B镁合金板材表面用80#金相砂纸进行均匀打磨,以去除表面的氧化物,并用丙酮清洗干净,晾干。激光熔凝试验所用设备为脉冲固体Nd:YAG激光器,主要参数如表2所示。其中P为激光功率;U为放电电压;T_p为脉冲宽度;f为脉冲频率;Δz为离焦量;d为光斑直径;V为熔凝速度。为减少熔凝过程中镁的氧化与蒸发,采用纯度为99.99%的氩气对激光熔池进行保护,保护方式为同轴和侧面吹气两种,气流量为5 L/min。

多道熔凝时搭接率为40%。熔凝前试件在液氮中冷却足够长时间,熔凝过程中底部一直浸泡在液氮介质中。由于试件表面温度很低,表面会有结霜现象。所以,多道熔凝时,每熔完一道后,用脱脂棉将表面擦干后再进行下一道的熔凝;并且每次熔凝长度都较短,以减少表面的水分。图1为激光熔凝液氮冷却示意图。

表2 激光熔凝试验参数

Table 2 Parameters of laser surface melting

P/W	253	Δz/mm	4
U/V	60	d/mm	1
T _p /ms	4.5	V/(mm/s)	5
f/Hz	30		

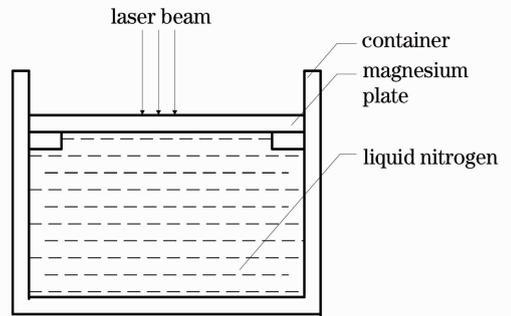


图1 激光熔凝液氮冷却示意图

Fig. 1 Schematic diagram of laser surface melting with liquid nitrogen

激光熔凝处理后,采用TD-3000型X射线衍射(XRD)仪对熔凝层进行物相分析。采用CMM-20型金相显微镜观察横截面的金相组织。用HVS-1000A型显微硬度计测试激光熔凝层表面及横截面由表及里的显微硬度,每隔40 μm加载,载荷50 g,保荷时间15 s。将试样表面打磨较为平整后,在BDW-3型球盘磨损试验机上进行磨损试验,为球-平面干摩擦试验,对模块为φ4.75 mm的GCr15钢,载荷5 N,转速200 r/min,行程60 m,之后观察摩擦表面形貌,并测量其磨损失量。腐蚀试验在PGSTAT30电化学测量系统上进行,采用三电极体系;参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,样品为工作电极。腐蚀液为质量分数3.5%的NaCl(pH=7)溶液。电位扫描范围为-2~1 V,扫描速度为2 mV/s。

3 试验结果及分析

3.1 物相分析

图2为AZ31B镁合金液氮极端冷却熔凝层、空气冷却熔凝层和未处理板材的X射线衍射图。由

图可知,激光熔凝层和原始镁合金都是由 α -Mg 相和少量的 β -Mg₁₇Al₁₂相构成的。据文献[13,14],激光熔凝过程中的快速凝固,会抑制 Al 元素的扩散,

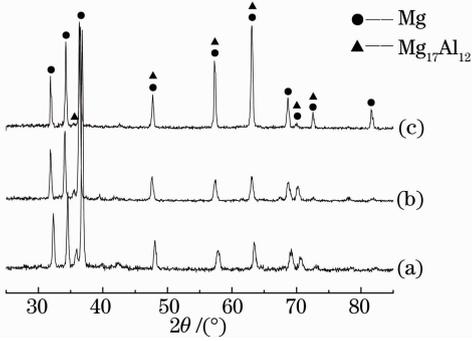


图2 激光熔凝层和原始镁合金的 X 射线衍射图谱。

(a)液氮冷却熔凝层;(b)空气冷却熔凝层;(c)原始镁合金
Fig.2 XRD profiles of the laser melted layer and as-received AZ31B. (a) Laser melted layer cooled in liquid nitrogen; (b) laser melted layer cooled in air; (c) as-received AZ31B

从而抑制合金成分的偏析,使 β -Mg₁₇Al₁₂相的析出量减少。本实验结果表明,使用液氮冷却的极端冷却条件仍然没有完全抑制 Al 元素的扩散,从而形成了 β -Mg₁₇Al₁₂相。

3.2 组织形貌分析

图 3(a),(b)为液氮冷却熔凝层和空气冷却熔凝层的显微组织,图 3(c)和(d),图 3(e)和(f)分别对应于图 3(a),(b)中所标注的位置。为了更直观地显示母材和熔凝层的显微组织,图 3(a)采用苦味酸乙醇溶液腐蚀,图 3(b)~(f)选用质量分数为 4% 的草酸溶液进行腐蚀。由图 3 可以看出,镁合金母材为等轴晶,熔凝层是树枝晶。熔凝层底部的晶体,长大方向与散热最快方向相一致,并形成了粗大的树枝晶。熔凝层的中上部,冷却速度更快,熔池的自由表面进行非均质形核和长大,枝晶的生长速度更快,组织最为细密。从图中可以看出,液氮冷却熔凝层顶部的晶粒比空气冷却熔凝层顶部的晶粒更加细小,说明液氮进一步加快了熔凝层的冷却速度。

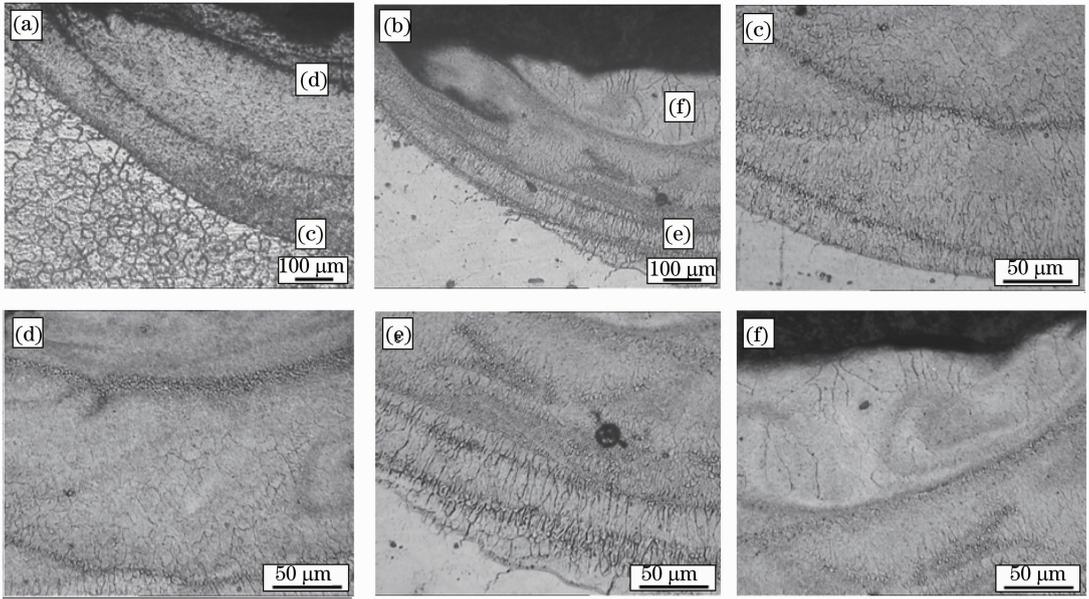


图3 液氮冷却熔凝层和空气冷却熔凝层的显微组织。(a)液氮冷却熔凝层低倍组织;(b)空气冷却熔凝层低倍组织;(c)液氮冷却熔凝层界面组织;(d)液氮冷却熔凝层中部和顶部组织;(e)空气冷却熔凝层界面组织;(f)空气冷却熔凝层中部和顶部组织

Fig.3 Microstructure of laser melted layer cooled in liquid nitrogen and cooled in air. (a) Low magnified microstructure of laser melted layer cooled in liquid nitrogen; (b) low magnified microstructure of laser melted layer cooled in air; (c) interface between melted zone and matrix of laser melted layer cooled in liquid nitrogen; (d) middle and top regions of laser melted layer cooled in liquid nitrogen; (e) interface between melted zone and matrix of laser melted layer cooled in air; (f) middle and top regions of laser melted layer cooled in air

3.3 显微硬度分析

图 4 为激光熔凝层沿横截面由表及里的显微硬度分布,熔凝层最大值出现在亚表层,过渡到热影响区硬度则陡降。可见,激光熔凝液氮冷却和空气冷

却都明显提高了镁合金表面的硬度,其中液氮冷却熔凝层的显微硬度达到 70~77 HV_{0.05},明显高于原始镁合金的显微硬度(约 55 HV_{0.05}),且高于空气冷却熔凝层的 60~67 HV_{0.05}。液氮冷却熔凝层的显

微硬度比空气冷却熔凝层得到提高的原因是:1)激光的快速加热和冷却作用,可以使材料表面的晶粒得到显著的细化,产生细晶强化的作用。液氮冷却介质的使用,更极大地加快了熔凝层的冷却速度,使细化效果更为显著;2)表面 Mg 元素的烧损及挥发多于 Al 元素,使得表面 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相含量增多;3)较快的冷却速度可以使凝固时基体 $\alpha\text{-Mg}$ 中 Al 元素固溶度增加,起到固溶强化的作用^[13,14]。熔凝层在液氮中的冷却速度高于在空气中的冷却速度,因而固溶强化作用更为显著。

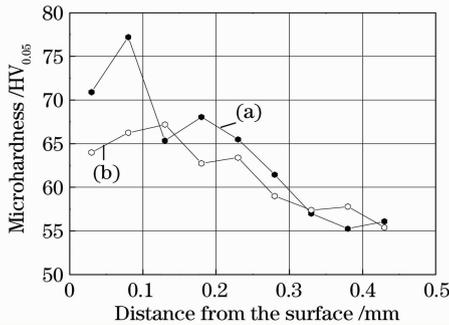


图 4 激光熔凝层的显微硬度变化曲线。(a)液氮冷却熔凝层;(b)空气冷却熔凝层

Fig. 4 Microhardness of laser melted layer. (a) Laser melted layer cooled in liquid nitrogen; (b) laser melted layer cooled in air

3.4 耐腐蚀性分析

图 5 为激光熔凝层和原始镁合金的电化学极化曲线。液氮冷却熔凝层的腐蚀电位(-1.462 V)与空气冷却熔凝层的腐蚀电位(-1.469 V)基本持平,分别比原始镁合金(-1.44 V)降低 22 mV 和 29 mV,阳极腐蚀电流密度分别提高了 1 倍和 2 倍,说明激光熔凝层的耐蚀性比原始镁合金有一定程度的下降。在腐蚀介质中, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相与基体相 $\alpha\text{-Mg}$ 组成腐蚀微电池,产生电偶腐蚀, $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相

充当阴极而加速镁合金的腐蚀^[15]。激光熔凝工艺的快热快冷,使熔凝层的晶粒显著细化,熔凝层的成分和组织均匀化,减小了阴阳极的接触面积,可以降低腐蚀速率。但是,激光熔凝时 Mg 元素的相对烧损量多于 Al 元素,使得 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相增多,这样又增大了阴极的面积;同时,熔凝层局部组织出现偏析现象,从而加快了电偶腐蚀的速率。以上几种因素综合作用,使得激光熔凝试件的腐蚀性能有所下降。

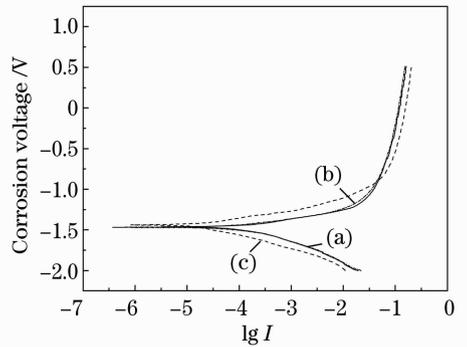


图 5 激光熔凝层和原始 AZ31B 镁合金的极化曲线。(a)液氮冷却熔凝层;(b)空气冷却熔凝层;(c)原始镁合金

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of laser melted layer and as-received AZ31B. (a) Laser melted layer cooled in liquid nitrogen; (b) laser melted layer cooled in air; (c) as-received AZ31B

3.5 磨损性能分析

图 6 显示的是 AZ31B 镁合金激光熔凝层和原始镁合金的磨损形貌。可以看出,几组试件均出现了平行于摩擦方向的表征磨粒磨损的磨脊和犁沟。液氮冷却熔凝层的犁沟窄而浅,原始镁合金试件磨损表面的犁沟宽而深,而空气冷却熔凝层介于两者之间。此外,几组试件犁削表面上均存在有剥落坑,液氮冷却熔凝层剥落最少,原始镁合金剥落最严重。由于镁合金表面不是绝对光滑,和钢球的接触不是

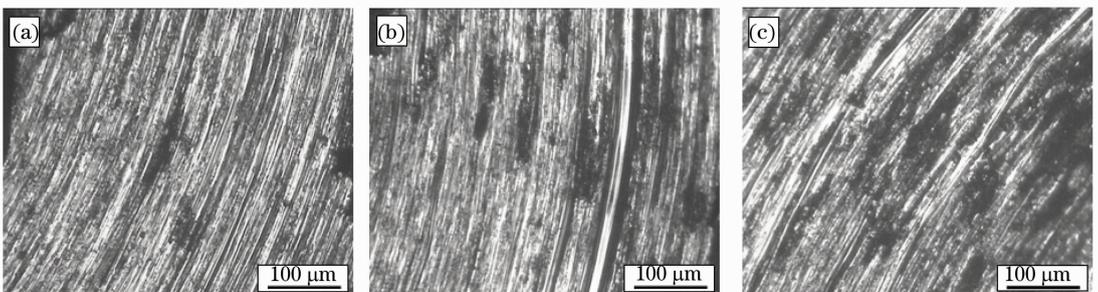


图 6 激光熔凝层和原始镁合金的磨损形貌。(a)液氮冷却熔凝层;(b)空气冷却熔凝层;(c)原始镁合金

Fig. 6 Worn morphologies of laser melted layer and as-received AZ31B. (a) Laser melted layer cooled in liquid nitrogen; (b) laser melted layer cooled in air; (c) as-received AZ31B

连续的,只有几个微凸体产生接触,接触面积很小,故在外载荷的作用下,局部压力很高,导致微凸体逐渐被磨平,使得金属直接接触。由于摩擦产生的高温使得表面发生软化或熔化,从试样表面剥落的涂层碎片由于没有及时清理,作为磨粒对试样产生犁削和切削作用。还有一部分涂层碎片粘附在钢球上,形成粘结点,引起粘着磨损^[16]。图 7 是几组试样的磨损量图。可以看出,在同等条件的摩擦环境下,液氮冷却熔凝层磨损量为 1×10^{-3} g,空气冷却熔凝层磨损量为 2×10^{-3} g,原始镁合金试件的磨损量为 3×10^{-3} g,说明液氮冷却条件更有利于镁合金表面耐磨性的提高。

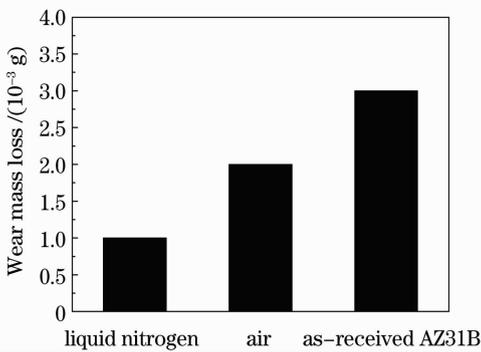


图 7 激光熔凝层和原始镁合金的磨损量

Fig. 7 Worn mass of laser melted layer and as-received AZ31B

4 结 论

1) 采用固体脉冲 Nd:YAG 激光器对 AZ31B 镁合金表面进行了液氮冷却条件下的熔凝处理,结果表明,液氮冷却熔凝层的晶粒得到了高度细化。

2) 液氮冷却熔凝层的显微硬度达到 $70 \sim 77 \text{ HV}_{0.05}$,明显高于原始镁合金的显微硬度(约 $55 \text{ HV}_{0.05}$),且高于空气冷却熔凝层的 $60 \sim 67 \text{ HV}_{0.05}$ 。熔凝层的强化机理主要是细晶强化,同时较强的冷却速度使 Al 元素在 $\alpha\text{-Mg}$ 中固溶度增加,也起到了固溶强化的作用。由于液氮冷却熔凝层硬度最高,其磨损量最小。这说明采用液氮冷却比空气冷却更有利于提高镁合金表面耐磨性能。

3) 电化学极化曲线测试结果表明,激光表面熔凝使镁合金的耐蚀性能有所降低。

参 考 文 献

1 Chen Zhenhua. Magnesium Alloy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. 10~22
 陈振华. 镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 10~22
 2 Huang Weirong, Xiao Zehui. Laser surface cladding of AZ91D

magnesium alloy with Ni-based and WC powders [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(12): 3267~3271
 黄伟容, 肖泽辉. AZ91D 镁合金表面激光熔覆 Ni 基+WC 合金涂层[J]. 中国激光, 2009, **36**(12): 3267~3271
 3 A. E. Coy, F. Viejo, F. J. Garcia-Garcia *et al.*. Effect of excimer laser surface melting on the microstructure and corrosion performance of the die cast AZ91D magnesium alloy [J]. *Corrosion Science*, 2010, **52**(2): 387~397
 4 Ge Maozhong, Zhang Yongkang, Xiang Jianyun. Research on laser shock strengthening and stress corrosion cracking resistance of AZ31B magnesium alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(11): 2925~2930
 葛茂忠, 张永康, 项建云. AZ31B 镁合金激光冲击强化及抗应力腐蚀研究[J]. 中国激光, 2010, **37**(11): 2925~2930
 5 Chen Yongzhe, Wang Cunshan, Li Ting *et al.*. Composition design and properties of laser of laser clad Ni-Zr-Al alloy coating on the magnesium surface [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2187~2191
 陈永哲, 王存山, 李 婷等. 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[J]. 中国激光, 2009, **36**(8): 2187~2191
 6 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
 7 B. Gao, S. Hao, J. 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 and Coatings Technology*, 2007, **201**(14): 6297~6303
 8 Zhang Yongkang, Pei Xu, Chen Jufang *et al.*. Phenomenon and analysis of periodic ripple structure on magnesium alloy surface induced by laser shock processing [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(9): 2613~2619
 张永康, 裴 旭, 陈菊芳等. 脉冲激光冲击镁合金表面产生周期性波纹结构的现象及分析[J]. 光学学报, 2010, **30**(9): 2613~2619
 9 Lou Dan, Ding Qingming, Lou Chenghua *et al.*. Influences of laser surface treatment on microstructure and wear resistance of electroless composite plated NiAl/nano Al_2O_3 coatings [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, **47**(10): 101405
 楼 聃, 丁庆明, 楼程华等. 激光表面处理对 NiAl /纳米 Al_2O_3 复合镀层组织及其耐磨性的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2010, **47**(10): 101405
 10 T. M. Yue, Y. P. Su, H. O. Yang. Laser cladding of $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ amorphous alloy on magnesium [J]. *Mater. Lett.*, 2007, **61**(1): 209~212
 11 Sun Dai, Tong Yangang, He Xiaona. Study on influence factors of laser absorptivity in laser welding [J]. *Hot Working Technology*, 2010, **39**(19): 165~167
 孙 岱, 童彦刚, 贺晓娜. 激光焊接中激光吸收率影响因素的研究[J]. 热加工工艺, 2010, **39**(19): 165~167
 12 Zou Dening, Lei Yongping, Liang Gongying *et al.*. Determination of laser absorptivity of metal by numerical calculation technique and trial and error method [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, **37**(7): 737~740
 邹德宁, 雷永平, 梁工英等. 用数值计算技术和试错法确定金属材料表面对激光的吸收率[J]. 金属学报, 2001, **37**(7): 737~740
 13 S. Y. Liu, J. D. Hu, Y. Yang *et al.*. Microstructure analysis of magnesium alloy melted by laser irradiation [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **252**(5): 1723~1731
 14 Chen Jihua, Chen Zhenhua, Yan Hongge. Research progress of rapidly solidified magnesium alloys [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2004, **23**(8): 816~822

- 陈吉华, 陈振华, 严红革. 快速凝固镁合金研究进展 [J]. 化工进展, 2004, **23**(8): 816~822
- 15 Chen Jufang, Zhang Yongkang, Xu Renjun. Microstructure and corrosion resistant property of laser surface melting layer of AM50 magnesium alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(2): 307~310
- 陈菊芳, 张永康, 许仁军. AM50 镁合金表面激光熔凝层的组织与耐蚀性能[J]. 中国激光, 2008, **35**(2): 307~310
- 16 Zhang Jianfeng, Zhou Zhifang. Friction. Wear and Wearproof Technique [M]. Tianjin: Science & Technology Translation & Publishing Company, 1993. 102~108
- 张剑锋, 周志芳. 摩擦磨损与抗磨技术[M]. 天津: 科技翻译出版公司, 1993. 102~108