

AZ31B 镁合金表面激光合金化 Al-Cu 涂层 制备及其性能研究

丁阳喜¹ 董 杰^{*2} 孙晓龙²

(¹华东交通大学轨道交通学院, 江西 南昌 330013)
(²华东交通大学机电工程学院, 江西 南昌 330013)

摘要 针对镁合金表面耐磨性差的问题,采用预置粉末法对 AZ31B 镁合金表面进行激光合金化 Al-Cu 粉末试验。通过扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)仪、显微硬度计、摩擦磨损试验机对合金化涂层的相组成、微结构及性能进行了分析。结果表明,涂层与基体呈冶金结合、组织均匀致密、呈网状结构;涂层中除了有 α -Mg、 β -Al₁₂Mg₁₇ 外还含有 CuMg₂,且 β -Al₁₂Mg₁₇ 含量远高于基体材料;涂层的显微硬度由 50 HV 提高到 210~265 HV,为基体的 4~5 倍,相对耐磨性为 2.5。

关键词 激光技术;激光合金化;AZ31B 镁合金;Al-Cu 粉末;微观组织

中图分类号 TG174.445 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.1203006

Microstructure and Properties of Laser Alloying with Al-Cu Powders on AZ31B Magnesium Alloy

Ding Yangxi¹ Dong Jie² Sun Xiaolong²

(¹*Institute of Rail Transit, East China Jiaotong University, Nanchang, Jiangxi 330013, China*)
(²*Institute of Mechanical and Electrical Engineering, East China Jiaotong University,
Nanchang, Jiangxi 330013, China*)

Abstract To improve wear resistance of the surface of magnesium alloy, laser alloying of Al-Cu powders coating on AZ31B magnesium alloy is achieved by the method of replaced-powder. The composition microstructure of the coating are analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electric microscope (SEM). Surface properties of the coating are evaluated using a micro-hardness tester and a abrasion tester condition at room temperature. The results show that the Al-Cu alloying layers are well bonded with the substrate; The XRD patterns show that the alloying coating is composed of α -Mg, β -Al₁₂Mg₁₇ and CuMg₂, and the content of β -Al₁₂Mg₁₇ is higher than that of substrate. The average micro-hardness of the surface layer is significantly improved from 50 HV to 210~265 HV, 4~5 times higher compared to the AZ31B substrate and the relative wear resistance is 2.5.

Key words laser technology; laser alloying; AZ31B magnesium alloy; Al-Cu powder; microstructure

OCIS codes 160.3380; 310.1515; 310.3840

1 引 言

镁合金以其特有的密度小、比强度高、弹性模量大、消震性好和承受冲击载荷能力强等优点,被誉为“21 世纪最具发展前途的绿色工程材料”^[1]。但由于镁合金表面硬度、耐磨、耐腐蚀等性能较差,制约了其作为工程材料的进一步应用。因此,如何提高

镁合金的硬度、耐腐蚀等综合性能,已成为当今镁合金材料研究的重要课题。有效的途径之一就是镁合金进行表面改性,使其表面形成综合性能优良、且与基体呈冶金结合的保护层。目前对镁合金材料进行表面改性的方法主要有扩渗合金化^[2]、化学转化处理^[3]、阳极氧化处理^[4]、物理液相沉积^[5]、激光表

收稿日期: 2012-07-23; 收到修改稿日期: 2012-08-27

基金项目: 江西省自然科学基金(20122BAB206007)资助课题。

作者简介: 丁阳喜(1962—),男,教授,主要从事特种加工和机电产品设计等方面的研究。E-mail: dyx@ecjtu.jx.cn

* 通信联系人。E-mail: dongjie087@126.com

面处理^[6,7]、化学镀^[8]和电镀^[9]等。其中,激光表面处理因其独特的优势而越来越受到人们的重视。该方法包括激光表面重熔、激光合金化和激光熔覆等,其中关于镁合金表面激光熔覆的研究相对较多。崔泽琴等^[10]通过镁合金表面激光熔覆 Al-Si/Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层,发现熔覆层主要由 Mg₁₇Al₁₂、Al₃Mg₂、Mg₂Si、Al₂O₃、TiO₂ 5 种化合物组成,硬度是基体的 4 倍,磨损量减少了 81.4%。张建斌等^[11]对预置 Si 粉的 AZ91D 镁合金进行激光表面改性处理,发现合金化层显微硬度明显高于基体的显微硬度,耐磨性也得到较大改善。这些试验结果表明,在镁合金表面形成适当的金属间化合物是提高其综合

表 1 AZ31B 镁合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of AZ31B magnesium alloy

Element	Al	Mn	Zn	Ca	Si	Cu	Fe	Other	Mg
Mass fraction /%	2.5~3.5	0.2~1.0	0.6~1.4	0.04	0.10	0.01	0.005	0.30	Bal.

2.2 试验方法

试验前,用粗砂纸抛光镁合金板,粗糙度 R_a 约为 0.85,蒸馏水冲洗后经丙酮超声清洗去除油污,热风吹干备用。将在 200 ℃ 的条件下烘干 2 h 的 Al-Cu 粉末用粘结剂均匀预置于镁合金板表面,预置厚度为 1 mm。然后在纯度为 99.99% 氩气保护下,利用 TJ-HL-T5000 型连续横流 CO₂ 激光器进行激光合金化试验。其优化的工艺参数为:激光束模式为多模,激光功率为 2.6 kW,扫描速度为 600 mm/min,激光束光斑直径为 3 mm,离焦量为 +10 mm,搭接率为 50%。

采用搭载有能量分散式分析装置(EDS)的 JSM-6360LA 型和 FEI QUANTA 200 型扫描电子显微镜(SEM)对合金化区及基材进行显微组织观察;采用 XRD-6000 型 X 射线衍射(XRD)仪对合金化涂层进行 XRD 分析;采用 XHV-10002 型自动转塔数显微硬度计测试合金化涂层的显微硬度,载荷 100 N,加载时间 10 s;在 M-2000 型摩擦磨损试验机上进行磨损性能测试,配磨材料为 GCr15 钢,摩擦时间 30 min,旋转速度 200 r/min,载荷为 200 N。

3 结果与分析

3.1 合金化涂层截面形貌

图 1 为 AZ31B 镁合金激光表面合金化 Al-Cu 粉末的涂层宏观形貌截面图。从图中自上而下可以清晰分辨出合金化区(0.8~0.9 mm)、结合区(0.2 mm)、热影响区(0.2 mm)和基材这四部分,涂层与基材形成了良好的冶金结合界面。合金化涂层

性能的有效方法。

本文利用横流连续 CO₂ 激光器在 AZ31B 镁合金表面进行激光合金化 Al-Cu 粉末,深入分析了合金化涂层的组织和表面性能。

2 试验材料及方法

2.1 试验材料

试验选用 AZ31B 镁合金冷轧板作为基材,将其切割成尺寸为 40 mm×25 mm×10 mm 的若干试块,AZ31B 镁合金的化学成分如表 1 所示。选用 Al 与 Cu 的混合粉末作为合金化粉末,纯度均为 99.9%,粒度为 120~300 目,其质量比为 10:2。

各部分显微组织,如图 2 所示。

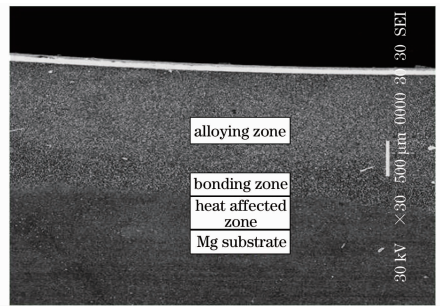


图 1 试样剖面的宏观照片

Fig. 1 Macrostructures of the sample cross-section

图 2(a)为合金化区的显微组织,可以看出该区域的组织均匀致密,等轴状深色组织为 α -Mg,网状浅色组织为 β -Al₁₂Mg₁₇。这主要是由于在激光促进作用下发生合金化反应生成了新的金属间化合物,其晶粒平均直径为 10 μ m 左右,相比于图 2(d)所示的 AZ31B 镁合金基体的晶粒平均直径(30~40 μ m)细化了 2~3 倍。当新的金属间化合物以细小的尺寸弥散地分布在合金中固溶体基体内时,使合金得到强化,有效提高其强度和耐磨性等性能。图 2(b)所示的显微组织为结合区。由图可以看出该区域的组织成分比较复杂,因为在该区域中基材的含量比较高,基材和合金化材料相互熔融在一起,在结构上表现为性能优良的冶金结合。图 2(c)为热影响区的显微组织。由于接近结合区的基材虽未熔化,但激光辐照温度已超过基材的相变点,再加上热传导快速冷却而达到淬火的效果,这就形成了热影响区。图 2(d)则为基材的显微组织。

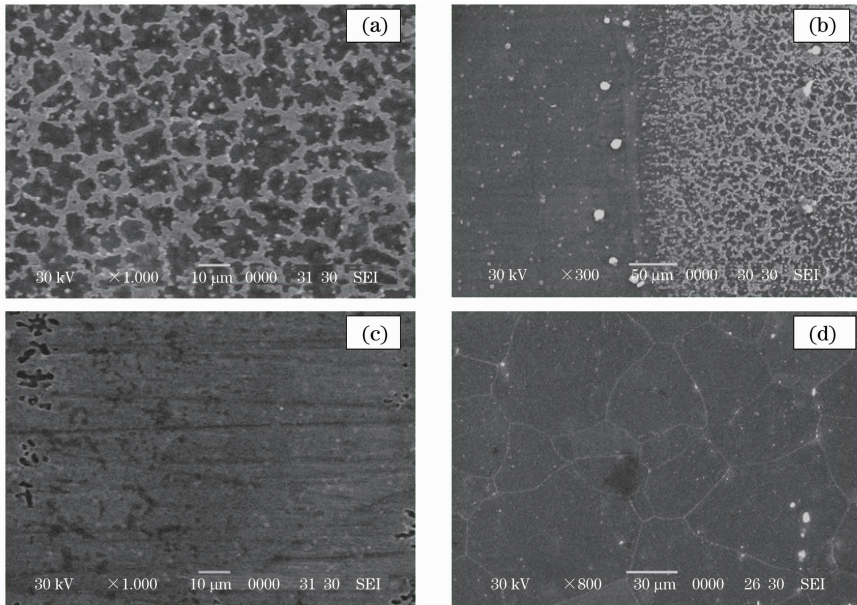


图 2 试样剖面的显微组织。(a)合金化区;(b)结合区;(c)热影响区;(d) Mg 基材
Fig. 2 Microstructures of the sample cross-section. (a) Alloying zone; (b) bonding zone;
c) heat affected zone; (d) Mg substrate

3.2 XRD 相组成分析

利用日本岛津 XRD-6000 型 XRD 仪分别对 AZ31B 镁合金基体与合金涂层表面进行 X 射线扫描,图 3 和图 4 分别为对应的 X 射线图谱。由图 3 可知,AZ31B 镁合金由 α -Mg 和金属间化合物 β -Al₁₂Mg₁₇ 构成。从图 4 可以看出合金化涂层中除了含有前两种物质外还含有 CuMg₂,这是由于合金化粉末中添加了 Cu 元素的结果。涂层中 α -Mg 的峰明显变弱,且出现了 CuMg₂ 的峰,而 β -Al₁₂Mg₁₇ 的峰比基体中多且有所增强,通过对基体镁合金和合金化涂层中的 β -Al₁₂Mg₁₇ 相进行半定量分析可知,合金化涂层中的 β -Al₁₂Mg₁₇ 相含量是基体镁合金中 β -Al₁₂Mg₁₇ 含量的 5 倍左右。这是因为在激光合金化过程中,表层粉末受高能量密度的激光束辐照,Al 元素与基体镁合金中的 Mg 元素相互作用,

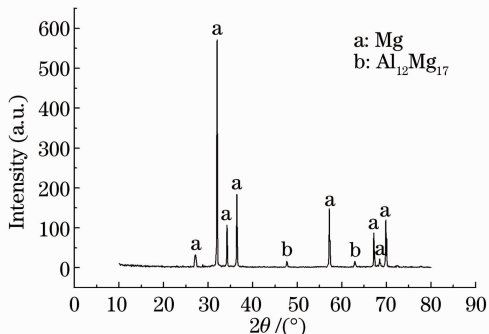
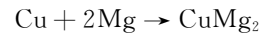
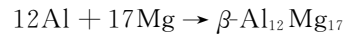


图 3 基体镁合金的 XRD 分析图像

Fig. 3 XRD image analysis of matrix magnesium alloy

生成金属间化合物 β -Al₁₂Mg₁₇,同时,Cu 元素与 Mg 元素则生成金属间化合物 CuMg₂。其反应式为



其中化合物 β -Al₁₂Mg₁₇ 对提高涂层的硬度、耐磨性和耐腐蚀性均有帮助,而 CuMg₂ 作为生成相阻碍了位错的滑移从而对提高涂层的硬度起到了一定的作用。

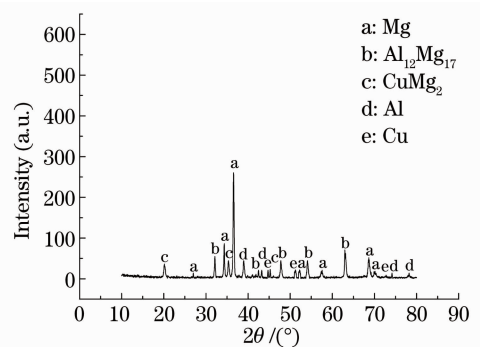


图 4 激光合金化后的 XRD 分析图像

Fig. 4 XRD image analysis of coating under laser surface alloying

3.3 显微硬度

从合金化涂层表面到基体每隔 0.2 mm 取一点测量其显微硬度,其显微硬度分布如图 5 所示。从图 5 中可以看出显微硬度曲线大致分为四段:第一段为合金化区,该区域显微硬度值比较高且波动不

大;第二段为结合区,此区域显微硬度值波动比较剧烈;第三段为热影响区,此区域显微硬度值相对较低,这是因为在该区域附近,晶粒渐渐变的粗大且组织疏松,导致其硬度与基体差别不大;第四段则是基材区。

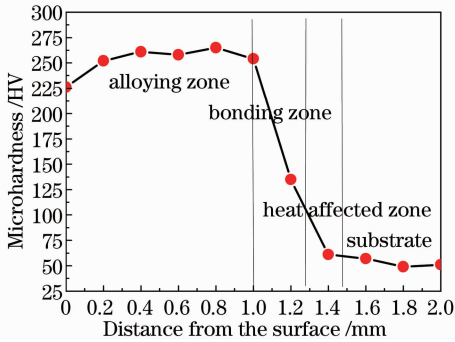


图 5 沿合金化涂层深度方向上的显微硬度分布
Fig. 5 Micro-hardness distribution along the depth of alloy coating

显微硬度峰值并没有出现在合金化涂层的表面,而是位于沿涂层深度方向的次表层。这是由于在激光束直接辐照下,表面预置的部分 Al 和 Cu 元素发生烧损或挥发,各元素之间形成的硬质相在涂层最表层含量相对较低,从而使表面硬度较差,而在次表层中,由于含有较多的硬质相,硬度值一般较高。合金化涂层与基材的结合区显微硬度值波动较大,但该区域相对较窄,对涂层的综合性能影响不大。显微硬度试验结果表明,熔凝层的显微硬度明显高于基材材料,由 50 HV 提高到 210~265 HV,为基体的 4~5 倍。

3.4 磨损性能

图 6 为 AZ31B 镁合金基体与合金化涂层在 M-2000 型摩擦磨损试验机上的磨损量。由图 6 可以看出,在相同条件的摩擦环境下,合金化涂层磨损量为 1.40×10^{-3} g,镁合金基体磨损量为 3.60×10^{-3} g。在试验中的磨损形式为磨粒磨损,合金化涂层耐磨性的优劣用相对磨损量来衡量,即在同一条件下,基材的绝对磨损量与试样的绝对磨损量之比,该值越大,说明涂层的耐磨性越好。试验结果表明:合金化涂层相对耐磨性为 2.5。其耐磨性的提高主要有两个方面的因素:一方面合金化过程中的晶粒细化产生了细晶强化的作用。金属内部晶粒尺寸的大小对磨损失重有显著的影响,晶粒越细小,磨损失重越少。另一方面,硬质相 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 、 CuMg_2 含量的大幅度提高,以及弥散均匀分布。在磨损过程中,硬质相 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 、 CuMg_2 成为了主要的

的载体,犁削作用相对来说减轻,使得其耐磨性增强。

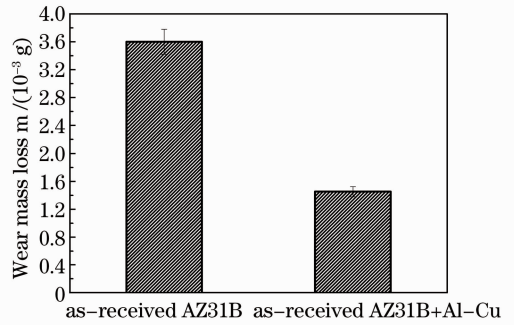


图 6 激光合金化涂层和 AZ31B 基材的磨损量比较
Fig. 6 Comparison of wear loss between laser alloying and AZ31B substrate

4 结 论

利用激光合金化工艺在 AZ31B 镁合金激光表面合金化 Al-Cu 粉末制成的合金化涂层与基体呈冶金结合,且晶粒明显细化。由 XRD 可知,经激光合金化处理后的涂层与基体有着明显区别,AZ31B 镁合金由 $\alpha\text{-Mg}$ 和金属间化合物 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 构成,合金化涂层中除了有 $\alpha\text{-Mg}$ 、 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 外还含有 CuMg_2 ,且 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 含量为基材材料的 5 倍左右。显微硬度试验结果表明,熔凝层的显微硬度明显高于基材材料,由 50 HV 提高到 210~265 HV,为基体的 4~5 倍。由 M-2000 型摩擦磨损试验机上的磨损量可知合金化涂层的相对耐磨性为 2.5,耐磨性能有较大提高。

参 考 文 献

- 1 Song Guangling. The Corrosion and Protect on Magnesium[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. 20~121
宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 20~121
- 2 Zhang Yan, Liang Wei, Wang Hongxia et al.. Research on microstructure and properties of aluminum alloyed coating on AZ91D magnesium alloy by vacuum solid diffusion[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, **37**(11): 2023~2026
张艳, 梁伟, 王红霞等. AZ91D 镁合金表面真空扩散渗铝层结构及性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, **37**(11): 2023~2026
- 3 Pan Fusheng, Yang Xu, Zhang Dingfei. Chemical nature of phytic acid conversion coating on AZ61 magnesium alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2009, **255**(20): 8363~8371
- 4 Liu Yan, Wei Zhongling, Yang Fuwei et al.. Anodizing of AZ91D magnesium alloy in Borate-Terephthalic acid electrolyte [J]. *Physical Chemistry Journal*, 2011, **27**(10): 2385~2392
- 5 Zhang Chunyan, Zeng Rongchang, Chen Jun et al.. Study on chemical deposition of calcium phosphate bioceramic coating on AZ31 magnesium alloy surface[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, **38**(8): 1363~1367
张春艳, 曾荣昌, 陈君等. 镁合金 AZ31 表面液相沉积 Ca-P

- 生物陶瓷涂层的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, **38**(8): 1363~1367
- 6 Zhu Gangxian, Zhang Anfeng, Li Dichen. Effect of process parameters on surface smoothness in laser cladding[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 296~301
- 朱刚贤, 张安峰, 李涤尘. 激光熔覆工艺参数对熔覆层表面平整度的影响[J]. 中国激光, 2010, **37**(1): 296~301
- 7 Chen Jufang, Li Xingcheng, Zhou Jinyu *et al.*. Research on corrosion resistance and mechanism of strengthened layer on AM50 Mg alloy surface processed by laser shot peening[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(12): 1203001
- 陈菊芳, 李兴成, 周金宇等. AM50 镁合金表面激光喷丸强化层耐蚀性能与机理研究[J]. 中国激光, 2011, **38**(12): 1203001
- 8 K. H. Yang, M. D. Ger, W. H. Hwu *et al.*. Study of vanadium-based chemical conversion coating on the corrosion resistance of magnesium alloy [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, **101**(2-3): 480~485
- 9 J. F. Zhang, C. W. Yan, F. H. Wang. Electrode position of Al-Mn alloy on AZ31B magnesium alloy in molten salts [J]. *Applied Surface Science*, 2009, **255**(9): 4926~4932
- 10 Cui Zeqin, Wang Wenxian, Wu Hongliang *et al.*. Microstructure and wear resistance of AZ31B magnesium alloy by laser cladding with Al-Si/Al₂O₃-TiO₂ powders [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(6): 0603020
- 崔泽琴, 王文先, 吴宏亮等. 镁合金表面激光熔 Al-Si/Al₂O₃-TiO₂ 复合涂层界面特征及耐磨性[J]. 中国激光, 2011, **38**(6): 0603020
- 11 Zhang Jianbin, Ji Genshun, Fan Ding *et al.*. Laser surface modification of AZ91D magnesium alloy with Si powder [J]. *Journal of Materials Heat Treatment*, 2010, **31**(9): 107~110
- 张建斌, 季根顺, 樊丁等. 添加 Si 粉对 AZ91D 镁合金激光表面改性[J]. 材料热处理学报, 2010, **31**(9): 107~110

栏目编辑: 宋梅梅