

Gd 元素对激光熔覆镁合金涂层组织和性能的影响

陈 宏 李铸国 姚成武 吴毅雄

上海交通大学上海市激光制造与材料改性重点实验室, 上海 200030

摘要 ZM5 镁合金激光熔覆涂层的晶界易析出条带状 β -Mg₁₇Al₁₂ 相, 导致涂层的拉伸性能下降。通过添加稀土 Gd 元素, 在 ZM5 铸造镁合金表面激光熔覆 Mg-Al-Gd 涂层, 研究 Gd 元素对 ZM5 镁合金激光熔覆涂层组织和性能的影响。结果表明, 添加质量分数为 5.0% 的 Gd 元素的熔覆涂层中生成了 Al₂Gd 颗粒相, 晶界处 Mg₁₇Al₁₂ 共晶相细化成球形颗粒和短棒状, 且析出量显著减少; 含 Gd 镁合金熔覆涂层高温抗拉强度、屈服强度以及屈强比均有较大提高; 高温拉伸断口形貌分析发现, ZM5 镁合金激光熔覆涂层拉伸断口出现局部的晶界熔化特征, 而添加 Gd 元素的镁合金激光熔覆涂层断口未观察到晶界熔化, 这表明 Gd 元素能抑制枝晶间低熔点 Mg₁₇Al₁₂ 共晶相析出而强化晶界, 从而提高熔覆涂层的高温拉伸性能。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 镁合金; 稀土元素; 组织性能

中图分类号 TG456.9

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0306002

Effect of Gd on Microstructure and Properties of Laser Clad Magnesium Coatings

Chen Hong Li Zhuguo Yao Chengwu Wu Yixiong

Shanghai Key Laboratory of Materials Laser Processing and Modification Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China

Abstract The mechanical properties of ZM5 magnesium laser clad coatings are weakened by the lamellar β -Mg₁₇Al₁₂ phases on grain boundaries. The Mg-Al-Gd coatings on cast magnesium alloy are fabricated by laser cladding. The effects of Gd addition on the microstructures and tensile behaviors of coatings have been investigated. The results indicate that the Gd addition led to the formation of a cubic Al₂Gd phase as well as suppresses the precipitation of the eutectic Mg₁₇Al₁₂ phase. The laser clad coating with 5.0% mass fraction Gd presents higher ultimate tensile strength and yield strength than that without Gd element at both room temperature and high temperature. The enhancement of heat resistant capacities is chiefly attributed to the existence of thermally stable Al₂Gd particles, which prevents tiny liquation of eutectic phases along the grain boundaries and makes great contributions on maintaining high yield ratio during high-temperature deformation.

Key words laser technique; laser cladding; magnesium alloy; rare earth element; microstructure and properties

OCIS codes 140.3390; 350.3390; 160.3900; 350.3850

1 引 言

镁合金因其密度低、强度高、机械加工性能好和可循环利用的优点, 在车辆、电子和航天等领域正逐渐取代传统的钢铁和铝材, 成为最具前景的金属材料^[1], 其中以 Mg-Al 系镁合金的应用最为广泛。然而, Mg-Al 系镁合金铸造过程中易形成 Mg₁₇Al₁₂ 等低熔共晶相^[2], 导致铸造镁合金的耐热性降低, 从而限制了铸造镁合金的应用。研究发现, 添加稀土元素钆(Gd)会生成 Al₂Gd 相使镁合金高温拉伸性能和抗蠕变性能得到显著提高

收稿日期: 2014-09-15; 收到修改稿日期: 2014-10-11

作者简介: 陈 宏(1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光焊接与熔覆等方面的研究。E-mail: david723ch@sina.com

导师简介: 李铸国(1972—), 男, 博士, 教授, 主要从事激光焊接与表面工程等方面的研究。

E-mail: lizg@sjtu.edu.cn(通信联系人)

^[3],然而铸件整体添加大量的稀土元素不仅提高生产成本,而且会降低镁合金的浇铸性,产生铸造缺陷,同时会造成铸件塑性下降^[4]。

激光熔覆是一种先进的表面改性技术^[5-6],可在金属表层形成良好的冶金结合的熔覆涂层,从而改善金属的表面性能。由于激光熔覆的熔池尺寸小^[7]、凝固冷却速度快^[8],可避免因大量添加稀土元素而造成镁合金铸造性能降低的缺点,且能极大地减少稀土元素的用量,降低生产成本。目前镁合金耐热强化的研究多集中在稀土镁合金的铸造和开发^[9],镁合金激光熔覆多以提高耐磨性为目标,而在镁合金表面激光熔覆稀土元素改善耐热性能则鲜见报道。本文在ZM5铸造镁合金表面激光熔覆制备Mg-Al-Gd稀土镁合金涂层,研究稀土元素Gd对激光熔覆涂层的组织特征以及性能的影响规律,为镁合金激光熔覆稀土元素表面强化作技术积累。

2 试验材料与方法

采用预置法激光熔覆,即在ZM5铸造镁合金(尺寸为80 mm×30 mm×10 mm)表面预置含Gd镁合金和ZM5镁合金薄片尺寸为(60 mm×20 mm×1 mm),激光熔化镁合金薄片形成熔覆涂层。试验母材为ZM5铸造镁合金,预置含Gd镁合金薄片各成分质量分数为:Gd 5%,Al 7.5%,余量为Mg。激光熔覆设备为美国IPG公司10 kW光纤激光,保护气体为工业纯氩,激光熔覆工艺参数设置为:激光功率2000 W,离焦量+20 mm,熔覆速度10 mm/s,保护气流量15 L/min。

采用电感耦合等离子光谱发生仪(ICP)精确测定试验的镁合金激光熔覆涂层化学成分,如表1所示。激光熔覆涂层的室温和高温拉伸性能试验参照《金属材料室温拉伸试验方法》(GB/T 228-2002)^[10]、《金属材料高温拉伸试验方法》(GB/T 4338-2006)^[11]进行,熔覆涂层拉伸试样切取示意图如图1所示,拉伸试样由电火花线切割加工如图1(b)所示,加工好之后再再用800号水磨砂纸磨光表面。拉伸试验在Zwick Z100/SN5A电子万能试验机上进行,拉伸速度均为1 mm/min,取三次拉伸试验结果平均值作为最终结果。采用光学显微镜(OM)、X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)进行涂层的微观组织观察、物相分析和拉伸断面表征。

表1 实验母材与激光熔覆涂层化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of the substrate and clad coatings (mass fraction, %)

	Mg	Gd	Al	Zn	Mn	Si
ZM5 substrate	Bal.	0.0	7.5~9.0	0.2~0.8	0.15~0.5	0.3
ZM5 coating	Bal.	0.000	7.651	0.453	0.394	0.004
Mg-Al-Gd coating	Bal.	4.870	7.264	0.404	0.147	0.122

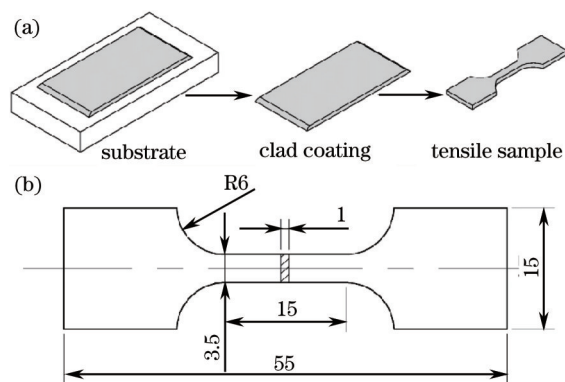


图1 镁合金熔覆涂层拉伸试样。(a) 取样示意图;(b) 拉伸试样

Fig.1 Tensile sample magnesium coating. (a) Sampling procedure; (b) sample size

3 试验结果与讨论

3.1 熔覆涂层显微组织

图2为两种镁合金熔覆涂层的截面照片,可以看出激光熔覆制备镁合金涂层成形良好无缺陷,单层厚度

约 1.5 mm, 熔深约 2.0 mm。图 3 为试验的镁合金激光熔覆涂层的 SEM 显微组织照片, 图 4 为其相结构的 XRD 分析谱图。图 2(a) 为 ZM5 镁合金(不含 Gd 元素)熔覆涂层组织, 根据图 4 中 XRD 谱图可知, 熔覆涂层主要由 α -Mg 相和 $Mg_{17}Al_{12}$ 相组成。由图 3(a) 可以看出 ZM5 熔覆涂层中主要为等轴树枝晶, 枝晶间有不连续的条带状 $Mg_{17}Al_{12}$ 相析出, 如图 3(a) 中箭头所示。图 3(b) 为含 Gd 元素的熔覆涂层组织, 根据图 4 中 XRD 谱图可知, 含 Gd 元素熔覆涂层主要由 α -Mg 相, 少量 $Mg_{17}Al_{12}$ 以及 Al_2Gd 相, 其中 Al_2Gd 为方块状颗粒相, 主要存在于枝晶内, 如图 3(b) 中箭头所示。由图 3(b) 可看出, 含 Gd 镁合金熔覆涂层呈等轴树枝晶形态, 枝晶间析出细小的球形颗粒状和棒状 $Mg_{17}Al_{12}$ 相。与不添加 Gd 元素的 ZM5 熔覆涂层相比, 含 Gd 元素熔覆涂层 $Mg_{17}Al_{12}$ 衍射峰更弱, 其枝晶间析出的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相更少。

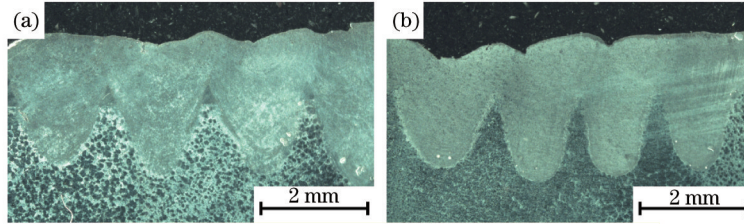


图 2 镁合金熔覆涂层截面。(a) 0.0% Gd; (b) 5.0% Gd

Fig.2 Microsections of magnesium coatings. (a) 0.0% Gd; (b) 5.0% Gd

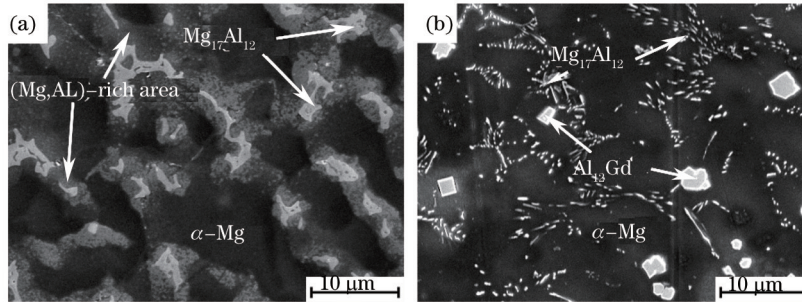


图 3 镁合金熔覆涂层显微组织 SEM 照片。(a) 0.0% Gd; (b) 5.0% Gd

Fig.3 SEM photographs of magnesium coatings. (a) 0.0% Gd; (b) 5.0% Gd

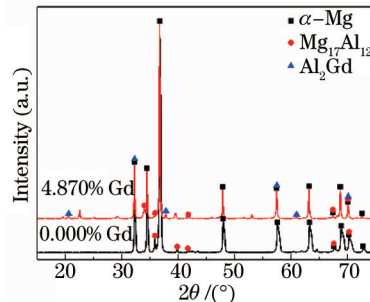


图 4 熔覆涂层 XRD 分析

Fig.4 XRD analysis of magnesium coatings

图 5 为含 Gd 镁合金熔覆涂层中方块状颗粒相的 X 射线能量分散谱仪(EDS)成分分析结果, 主要组成元素为 Al 和 Gd, 其原子比约为 1.93:1。图 6 为含 Gd 镁合金熔覆涂层方块状颗粒相的 TEM 照片及其选区衍射

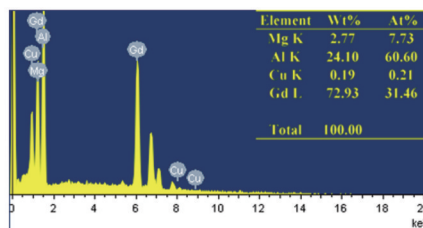


图 5 含 Gd 镁合金激光熔覆涂层枝晶内方块状颗粒相成分 EDS 分析谱图

Fig.5 EDS analysis of the particle phase of laser clad magnesium coating dendritic with Gd

图谱(SAED),经标定颗粒相为 Al_2Gd ,面心立方结构,熔点为 $1525\text{ }^\circ\text{C}$ ^[12]。相比较镁合金熔覆涂层的 $\alpha\text{-Mg}$ 相(熔点 $650\text{ }^\circ\text{C}$)、枝晶间 $Mg_{17}Al_{12}$ 共晶相(熔点 $437\text{ }^\circ\text{C}$),方块状颗粒相 Al_2Gd 具有很高的熔点温度,为高温稳定相。

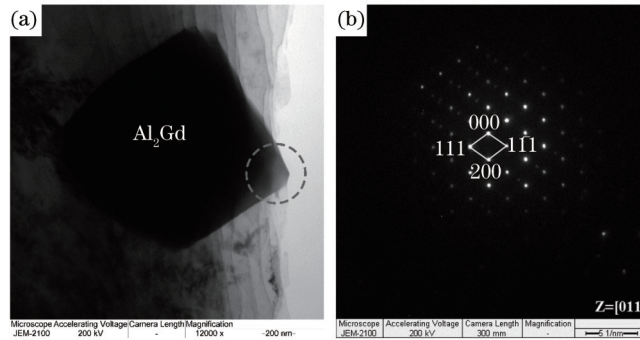


图6 含Gd镁合金熔覆涂层枝晶内方块状颗粒相的TEM和SAED分析

Fig.6 TEM and SAED analysis of the particle phase of laser clad magnesium coating dendritic with Gd

镁合金激光熔覆过程中,含Gd元素的熔覆金属液相中应首先生成高熔点的 Al_2Gd 相,即 Liquid phase $\rightarrow Al_2Gd$ 。同时,相比较图3(a)中的ZM5镁合金熔覆涂层,含Gd元素的激光熔覆涂层不仅枝晶间析出的第二相细化,而且熔覆涂层晶粒也显著细化。根据截线法测量试验的镁合金激光熔覆涂层的晶粒尺寸,ZM5激光熔覆涂层平均晶粒直径为 $13.5\text{ }\mu\text{m}$,含Gd熔覆涂层的平均晶粒直径为 $5.33\text{ }\mu\text{m}$,可见熔池液相中先析出的 Al_2Gd 对镁合金激光熔覆涂层组织具有异质形核的细化晶粒作用。

3.2 熔覆涂层力学性能

图7为试验的镁合金激光熔覆涂层在各温度下的拉伸应力-应变曲线,表2为其拉伸试验结果。由图7和表2可知,添加Gd元素后,无论在室温还是高温下,镁合金熔覆涂层的抗拉强度 (σ_b) 提高,其中拉伸屈服强度 (σ_s) 提高较大,而延伸率 (δ) 有所下降。

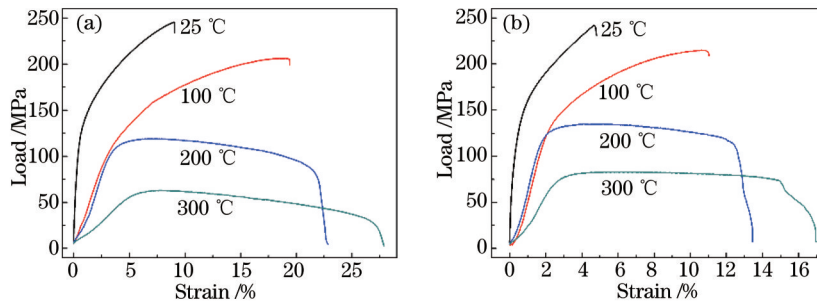


图7 熔覆涂层拉伸试验应力-应变曲线。(a) 0.0% Gd; (b) 5.0% Gd

Fig.7 Stress-strain curves of magnesium coatings. (a) 0.0% Gd; (b) 5.0% Gd

表2 熔覆涂层拉伸试验结果

Fig.2 Tensile test results of magnesium coatings

Temperature / $^\circ\text{C}$	ZM5 coating			Mg-Al-Gd coating		
	σ_s /MPa	σ_b /MPa	Δ /%	σ_s /MPa	σ_b /MPa	Δ /%
25	119.8	245.3	9.08	140.6	241.8	4.80
100	97.4	206.1	19.41	121.9	215.3	11.03
200	54.5	119.2	22.85	76.4	135.8	13.45
300	28.6	63.2	27.87	46.8	82.9	17.04

镁合金铸件常用作结构件,屈强比是其实际应用中很重要的考量指标。屈强比是屈服强度和抗拉强度的比值(即 σ_s/σ_b),屈强比越高,结构零件抵抗变形的能力越强,也就更加节约材料和减轻重量。图8示出了Gd元素对镁合金激光熔覆涂层屈强比的影响。随着温度的上升,熔覆涂层的屈强比均下降,但添加Gd元素的熔覆涂层屈强比显著高于未添加Gd元素的熔覆涂层。

由前述分析可得,添加Gd元素能够细化镁合金熔覆涂层晶粒。室温下,晶粒细化可以增加晶界所占百

分含量,晶界对位错运动有阻碍作用从而加剧变形时的加工硬化效应,因而熔覆涂层添加Gd元素可提高其拉伸强度。随着温度的升高,晶界因低熔共晶相的存在而逐渐软化,细晶强化的效果减弱。然而,与无Gd镁合金熔覆涂层相比,含Gd元素镁合金熔覆涂层高温下的抗拉强度、屈服强度以及屈强比均更高,添加Gd元素熔覆涂层的屈强比随温度的下降趋势比未添加Gd元素熔覆涂层缓慢得多,这与熔覆涂层因添加Gd元素而显微组织变化密切相关:1)含Gd镁合金熔覆涂层枝晶间析出的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相含量更少,且由不含Gd的ZM5熔覆涂层枝晶间条带状而细化成颗粒状和棒状,因此含Gd镁合金熔覆金属高温下晶界软化程度减轻,从而使得高温下含Gd镁合金熔覆金属高温强度呈下降趋缓;2)含Gd熔覆涂层中由于存在高温稳定的颗粒相 Al_2Gd ,对位错的迁移起到额外的钉扎和阻碍作用,在高温下可提高镁合金的屈服强度和屈强比,从而提升其高温服役性能。

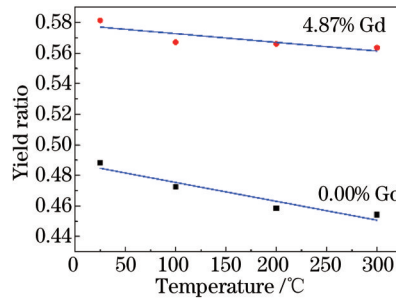


图8 熔覆涂层屈强比

Fig.8 Yield ratio of magnesium coatings

3.3 熔覆涂层拉伸断口观察

图9为试验镁合金激光熔覆涂层室温拉伸断口形貌照片。图9(a)为没有添加Gd元素的ZM5熔覆涂层拉伸断口,呈小孔聚集型,存在很多小而浅的韧窝。图9(b)为其放大像,断口微观上存在很多细小的准解理面和撕裂棱,以及拉伸过程中产生的微裂纹,如图9(b)中箭头所示。图9(c)为添加Gd元素的Mg-Al-Gd熔覆涂层拉伸断口,存在很多垂直于最大拉应力方向的解理刻面,宏观上呈明显的脆性断裂特征,这与添加Gd元素之后熔覆涂层延伸率大大下降的拉伸试验结果一致。图9(d)为其放大像,可见含Gd元素镁合金激光熔覆金属拉伸断口仍有准解理面和撕裂棱,如图9(d)中箭头所示。从拉伸断口形貌可以看出,没有添加Gd元素的ZM5镁合金激光熔覆涂层室温拉伸断裂为宏观上小孔聚集型断裂和微观上准解理断裂的韧性断裂机制,添加Gd元素的Mg-Al-Gd熔覆涂层室温拉伸断裂为宏观上解理断裂和微观上局部准解理断裂的混合断裂机制。

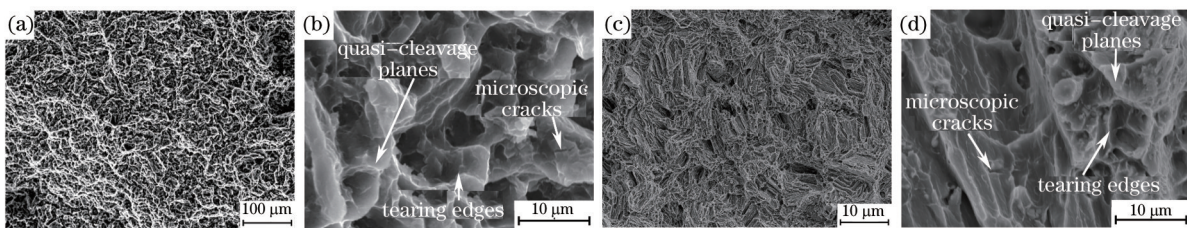


图9 熔覆涂层室温拉伸断口。(a),(b) 0.0% Gd; (c),(d) 5.0% Gd

Fig.9 Tensile fractures of magnesium coatings tested at 25 °C. (a),(b) 0.0% Gd; (c),(d) 5.0% Gd

图10为试验镁合金激光熔覆涂层300 °C高温拉伸断口形貌。图10(a)为没有添加Gd元素的ZM5镁合金熔覆涂层高温拉伸,其呈塑性断裂特征,断口由韧窝、撕裂棱和沿晶断口组成。图10(b)、图10(c)为其放大像,可见ZM5镁合金熔覆涂层拉伸断口韧窝内壁存在很多蛇形滑移[见图10(b)中箭头所示],以及断口处存在局部晶界熔化特征[见图10(c)中箭头所示],可见在300 °C高温拉伸过程中,ZM5镁合金熔覆金属晶界处的低熔共晶相熔化而引发断裂。图10(d)为添加Gd元素的Mg-Al-Gd合金熔覆涂层的300 °C高温拉伸断口,图10(e)、(f)为其放大像,与室温拉伸断口相比,出现了很多小韧窝和撕裂棱,由室温脆性断裂转变为高温韧性断裂。含Gd镁合金熔覆涂层高温拉伸断口中几乎未观察到ZM5激光熔覆涂层高温拉伸断口处的晶界熔化特征,可见添加Gd元素减少了 $Mg_{17}Al_{12}$ 低熔共晶相并减少高温下晶界熔化,从而提高了熔覆涂层在高温下的服役强度和屈强比。

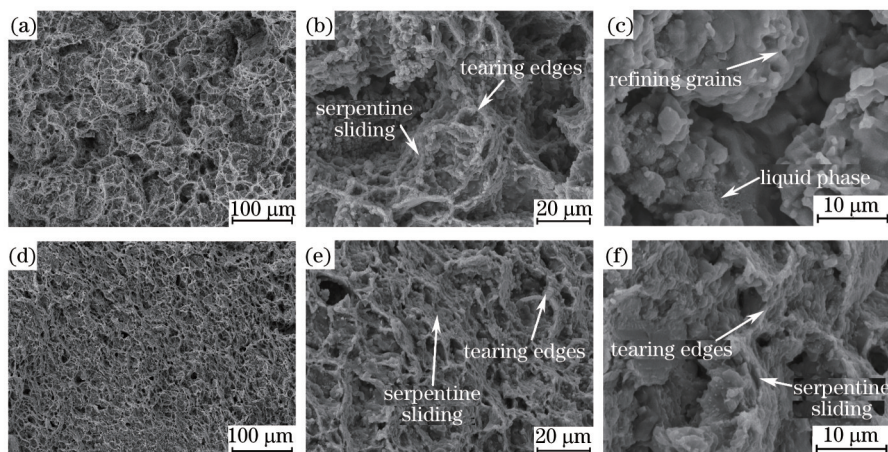


图 10 试验镁合金激光熔覆涂层高温拉伸断口。(a),(b),(c) 0.0% Gd; (d),(e),(f) 5.0% Gd

Fig.10 Tensile fractures of magnesium coatings tested at 300 °C. (a),(b),(c) 0.0% Gd; (d),(e),(f) 5.0% Gd

4 结 论

以 ZM5 镁合金为基材进行激光熔覆镁合金试验,通过含 Gd 元素镁合金激光熔覆涂层微观组织、拉伸性能及其断口形貌分析,得到以下结论:

1) ZM5 镁合金激光熔覆涂层主要为 α -Mg 相,枝晶间分布长条状的低熔点 $Mg_{17}Al_{12}$ 共晶相;添加 Gd 元素后,熔覆金属的晶粒显著细化,晶内存在方块形颗粒相 Al_2Gd ,抑制了枝晶间 $Mg_{17}Al_{12}$ 相析出;

2) 含 Gd 元素镁合金熔覆涂层在室温和高温下的抗拉强度、屈服强度以及屈强比均高于 ZM5 镁合金激光熔覆涂层,这是因为添加 Gd 元素后熔覆涂层析出高温稳定的 Al_2Gd 相且枝晶间低熔共晶 $Mg_{17}Al_{12}$ 相显著减少;

3) 在 300 °C 高温拉伸试验中,ZM5 镁合金激光熔覆涂层拉伸断口出现局部的晶界熔化特征;添加 Gd 元素后,未观察到含 Gd 镁合金激光熔覆涂层断口处晶界熔化,因此熔覆涂层的高温服役性能得到提升。

参 考 文 献

- 1 I Ostrovsky, Y Henn. Present state and future of magnesium application in aerospace industry[C]. International Conference “New challenges in aeronautics” ASTEC, 2007, 7: 19–22.
- 2 K U Kainer. Magnesium Alloys and Technology[M]. Germany: WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA Press, 2003.
- 3 Jin Guangyong, Du Wenbo, Li Jianhui, *et al.*. Effects of gadolinium addition on high temperature mechanical properties of Mg–2Al–1Zn Alloy[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2007, 25(5): 610–614.
靳广永, 杜文博, 李建辉, 等. 钆对 Mg–2Al–1Zn 合金高温力学性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(5): 610–614.
- 4 L L Rokhlin. Magnesium Alloys Containing Rare Earth Metals: Structure and Properties[M]. United States: Crc Press, 2003.
- 5 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. 镁合金表面激光熔覆 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.
- 6 Chen Changjun, Zhang Min, Chang Qingming, *et al.*. Laser surface cladding of a ZM5 magnesium alloy with Nano–Al₂O₃[J]. Chinese J Lasers, 2008, 35(11): 1752–1755.
陈长军, 张 敏, 常庆明, 等. 镁合金表面激光熔覆纳米三氧化二铝[J]. 中国激光, 2008, 35(11): 1752–1755.
- 7 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.
- 8 Chen Yongzhe, Wang Cunshan, Li Ting, *et al.*. Composition design and properties 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.

- 9 Liu Gangqiang, Chen Leping, Ai Yunlong. Effect of rare earth on microstructure of Mg- 8.5Al- 0.5% Zn Alloy[J]. Foundry Technology, 2005, 26(6): 503-507.
刘刚强, 陈乐平, 艾云龙. 稀土元素钇对ZM5合金组织的影响[J]. 铸造技术, 2005, 26(6): 503-507.
- 10 National Standardization Technical Committee. GB/T 228-2002, Metallic Materials Tensile Testing at Ambient Temperature[S]. Beijing: China Standard Press, 2002.
全国标准化技术委员会. GB/T 228-2002, 金属材料室温拉伸试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- 11 National Standardization Technical Committee. GB/T 4338-2006, Metallic Materials Tensile Testing at Elevated Temperature[S]. Beijing: China Standard Press, 2006.
全国标准化技术委员会. GB/T 4338-2006, 金属材料高温拉伸试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- 12 M Sumida, S Jung, T Okane. Microstructure, solute partitioning and material properties of gadolinium-doped magnesium alloy AZ91D[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 475(1-2): 903-910.

栏目编辑: 张浩佳