

快速水冷下激光熔凝 ZM61 镁合金的微观组织和性能

朱红梅 易志威 王新林

南华大学机械工程学院金属材料与微制造研究所, 湖南 衡阳 421001

摘要 在快速水冷的条件下采用 CO₂ 连续激光器对 ZM61 镁合金表面进行了激光熔凝处理。利用光学显微镜、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)分析熔凝层的微观组织及其物相成分信息,采用显微维氏硬度计、摩擦磨损试验机、电化学工作站分别测试了熔凝层的显微硬度、耐磨性能和耐蚀性能。研究表明:在水冷条件下,经激光快速扫描得到的熔凝层组织主要呈规则分布的柱状树枝晶,有明显的细晶强化效果;基材的物相主要由 α -Mg 和枝晶间网状的及枝晶内颗粒状的金属间化合物 Mg₇Zn₃ 二元相组成,激光熔凝处理后, Mg₇Zn₃ 发生部分分解生成 Mg₂Zn₃;熔凝层的显微硬度相对于基材有了明显的提高,硬度峰值达 120.4 HV,接近于基材的两倍;激光熔凝试样的磨损量是基材的 59.8%,耐磨性得到改善;熔凝层的腐蚀电位(-1.4455 V)低于基材的腐蚀电位(-1.4262 V),耐蚀性能略有降低。

关键词 激光光学; ZM61 镁合金; 激光表面熔凝; 微观组织; 耐磨性能; 耐蚀性能

中图分类号 TG178 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201535.s216003

Microstructure and Properties of Laser Melted ZM61 Magnesium Alloy Under a Rapid Water-Cooling Condition

Zhu Hongmei Yi Zhiwei Wang Xinlin

Institute of Metallic Material and Micro Manufacturing Technology, School of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China

Abstract Laser surface melting on ZM61 magnesium alloy is carried out by a continuous CO₂ laser under a rapid water-cooling condition. The microstructure and phase constitution of the melted layer are analyzed by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The microhardness, and wear resistance and corrosion resistance of the melted layer are tested by Vickers microhardness tester, scratch testing machine and electrochemical workstation, respectively. The results show that the melted layer consists mainly of regular columnar dendrites with a significant fine-grain strengthening effect in the water-cooling condition. The phase constitution is altered by the laser melting process, that is, the substrate is mainly consisted of α -Mg and the interdendritic network intermetallic compound Mg₇Zn₃ while Mg₇Zn₃ phase partially decomposed into Mg₂Zn₃ phase during the laser melting process. In comparison to the substrate, the microhardness of the melted layer is enhanced obviously. The peak hardness of the melted layer is 120.4 HV, which is about twice of that of the substrate. The tribological property of the melted specimen is improved with a 59.8% wear mass loss of the substrate. The corrosion resistance of the alloy is slightly decreased with the corrosion potential of the melted layer (-1.4455 V) in comparison to that of the as-received alloy (-1.4262 V).

Key words laser optics; ZM61 magnesium alloy; laser surface melting; microstructure; wear resistance; corrosion resistance

OCIS codes 160.3900; 140.3390; 350.3850

1 引 言

镁合金是最轻的金属结构材料,具有资源丰富、密度小、比强度和比刚度高、易切削加工、阻尼性能和电

收稿日期: 2015-02-28; 收到修改稿日期: 2015-05-29

基金项目: 国家自然科学基金(51201088)、湖南省自然科学基金(2015JJ3109)、湖南省重点学科建设项目(湘教发[2011]76)

作者简介: 朱红梅(1982—),女,博士,副教授,主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail:meizhong999@126.com

磁屏蔽性能优异等一系列特性,在汽车交通、电子通信、航空航天等国民经济重要领域具有广阔的应用前景。然而,相对于钢铁、铝合金等其他传统结构材料,镁合金存在硬度偏低、耐磨性较差等缺点。众所周知,磨损是材料的一种表面行为。因此,通过表面改性技术来提高镁合金的表面性能具有重要的学术价值和现实意义。

激光表面处理是一种非接触加工、能量密度高、工件变形小、通用性强、便于精确定位和自动控制的绿色高新技术,镁合金基体表面采用的激光改性技术主要有激光熔凝、激光熔覆和激光合金化等,其中,激光熔凝技术具有工艺简单、操作灵活、成本相对较低等优点^[1-2]。然而,目前在镁合金的激光熔凝处理研究方面仍存在着一些争议。如一部分研究者指出熔凝层最表层的硬度值最高^[3-4],而另一部分研究者的结果却表明熔凝层的硬度峰值出现在次表层,而不是最表层^[5-6]。此外,在耐蚀性能方面,一部分研究者认为由于激光表面熔凝形成的微孔和微裂纹以及晶粒细化使得溶质元素固溶于晶内偏析于晶界导致耐腐蚀性能降低^[7-8],而另一部分研究者的结果却表明,由于合金元素的选择性蒸发形成更致密的氧化膜和晶粒细化的共同作用下,使得熔凝层成分均匀和微电池活性下降,从而耐腐蚀性能提高^[9-10]。

目前,国内外学者对激光熔凝处理的镁合金表面改性研究主要集中在 Mg-Al 系镁合金(如 AM50^[3]、AZ31^[5]等)。考虑到 ZM61 镁合金(Mg-6Zn-1Mn,质量分数,%)具有价格低廉、强度高、挤压温度低、易加工、可时效强化等优点^[11],且尚未见 ZM61 镁合金激光熔凝的相关报道。因此,本文选择对 ZM61 镁合金进行激光熔凝的试验研究,以期改善其表面性能提供一些理论参考和依据。

2 试验材料与方法

试验的基材为市售 ZM61 镁合金,试样尺寸为 50 mm×30 mm×10 mm。在进行激光熔凝处理前,首先对基材表面依次在 320#、800# SiC 砂纸上打磨以去除表面的氧化皮,经无水乙醇清洗、吹干备用。为了提高试样表面对激光能量的吸收率,对其进行表面喷砂处理后再喷涂一层碳黑涂料。最后,将预处理好的试样放置在自制的水冷气体保护装置台上(如图 1 所示)。为了尽量减少熔凝过程中基材表面合金元素的蒸发和氧化,通纯氩气保护,气流量为 5 L/min。采用 TJ-HL-T5000 型 CO₂ 激光器对 ZM61 镁合金进行激光表面处理。经优化后的激光熔凝工艺参数为激光输出功率 1.3 kW,光斑直径 3 mm,扫描速度 7 mm/s,搭接率 50%。

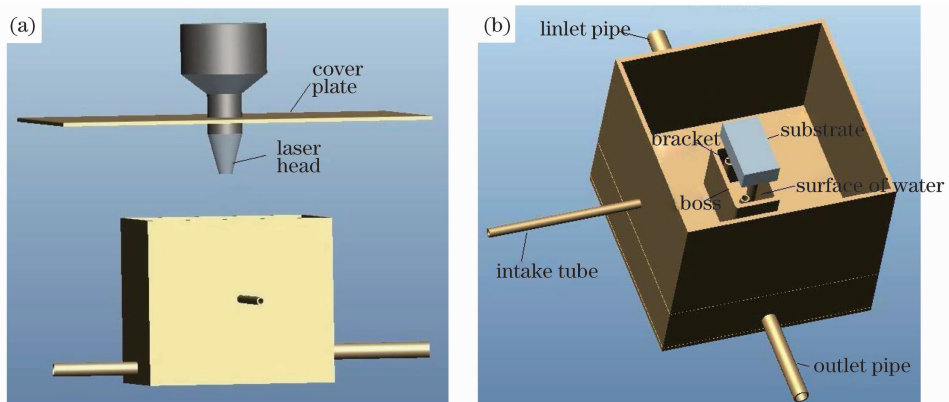


图 1 自制水冷气体保护装置图。(a)主视图;(b)俯视图

Fig. 1 Self-made device with water cooling and gas protection. (a) Main view; (b) top view

利用 Olympus GX51 金相显微镜、JSM-6490LA 扫描电子显微镜(SEM)和 XD-6 型 X 射线衍射仪(XRD)分析熔凝层的组织形貌、微区成分及物相组成。采用 HXD-1000 型维氏显微硬度计测试熔凝试样的显微硬度,载荷为 50 g,保载时间 15 s,沿激光熔凝区由表及里每隔 100 μm 测试 3 次,取其算术平均值。摩擦磨损试验在 MMW-1 型立式万能摩擦磨损试验机上完成,试验在室温、干摩擦条件下进行。对磨偶件摩擦面为 4.5 mm×4.5 mm 的矩形,试样所加法向载荷 100 N,时间 20 min。用 SEM 观察试样磨损表面形貌。腐蚀试验在 CS31 电化学工作站上进行,采用三电极体系:饱和甘汞作参比电极,铂电极作辅助电极,试

样为工作电极。动电位扫描范围为 $-0.1\sim 0.1$ V,扫描速率为 0.5 mV/s,频率为 3 Hz。腐蚀液为质量分数 3.5% 的NaCl(pH=7)溶液。

3 结果与讨论

3.1 微观组织形貌

图2(a)为激光熔凝区横截面典型的组织形貌。在激光熔凝快速流动水冷下,底层材料充当了无限大的热扩散体,激光对材料的作用时间很短,材料冷却速度很快,材料的熔化与凝固都在短时间内完成。由于激光束为能量分布不均匀的高斯光源,越靠近光束中心位置激光能量越集中,熔化深度越深,而光束边缘温度较低,熔化较浅,故形成的熔凝层呈明显的月牙状,底部较平。在激光熔池的高温场和基材底部快速流动水冷下,导致熔池中温度梯度的方向主要沿中间向四周,由基材的表层向里层呈下降趋势分布。在熔池的底部,枝晶主干因生长取向大致平行合金熔体的最大散热方向而呈现出明显的外延生长特征,即垂直于熔池固液界面,沿熔池中温度梯度减小方向生长^[12],如图2(b)所示。

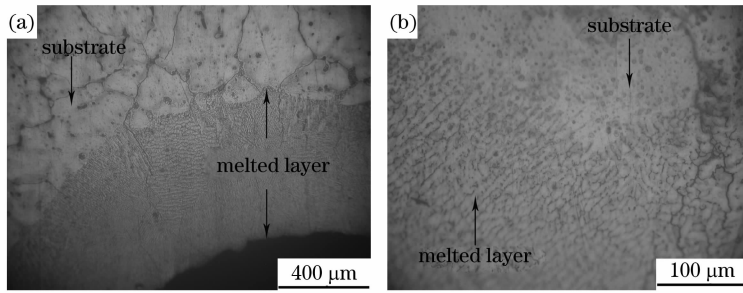


图2 激光熔凝区的金相照片。(a)低倍;(b)高倍

Fig. 2 Metallographs of the laser melted zone. (a) Low magnification; (b) high magnification

凝固速度和激光扫描速度存在以下关系^[13]: $V_s = V_b \cos\varphi$,式中 φ 为凝固速度方向 V_s 和激光扫描速度方向 V_b 的夹角,熔凝层组织形貌随扫描速度变化如图3所示。本试验所用的激光扫描速度为 7 mm/s,整个熔凝层的凝固组织主要呈现为由两边向中间、由里层向表层生长形成的柱状晶形貌。这一理论分析结果与图2金相照片观察结果一致。

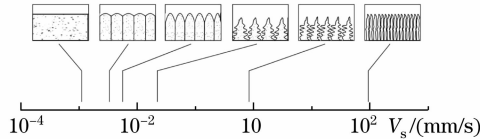


图3 微观组织随固/液前沿冷速的变化^[13]

Fig. 3 Microstructure variation according to the solid/liquid front velocity^[13]

3.2 物相组成

图4所示为原始ZM61基材和激光熔凝试样的XRD谱图。由图可见,经激光熔凝处理后,出现了新的衍射峰。基材主要由 α -Mg和 Mg_7Zn_3 二元相组成,熔凝层主要有 α -Mg和 Mg_7Zn_3 、 Mg_2Zn_3 二元相。因此,在激光熔凝快速水冷条件下,镁合金基材中的 Mg_7Zn_3 相发生了部分分解。 Mg_7Zn_3 是一种体心斜方晶体结构的非平衡相,易发生分解生成 α -Mg和 Mg_2Zn_3 ^[14]。然而,由于激光快热快冷的热源特点以及快速水冷,在该非平衡凝固过程中下仍然保留了大量的 Mg_7Zn_3 相。因此,所获得的熔凝层主要由 α -Mg和 Mg_7Zn_3 、 Mg_2Zn_3 二元相组成。

3.3 显微硬度

图5为激光熔凝ZM61镁合金沿表面熔凝层($0\sim 600$ μm)、热影响区(600 μm 附近)到基材(大于 600 μm)三个区域的显微硬度变化图。可见,从熔凝层至基材由表及里硬度逐渐下降,硬度峰值出现在次表层(~ 200 μm),这一现象与文献[5-6]报道的结论一致。引起该硬度分布趋势的主要原因有:1)外表层的部分合金元素在激光高功率高能量下被烧损氧化,故表层的硬度略低于次表层;2)从图2(a)中可见,熔凝层的晶

粒较基材明显细化,由于细晶强化效应,硬度值增大,而从次表层到结合区晶粒变粗,硬度随之下降;3) 熔凝层中的 Mg-Zn 二元相呈弥散、均匀分布,起到了一定的固溶强化和弥散强化的效果。

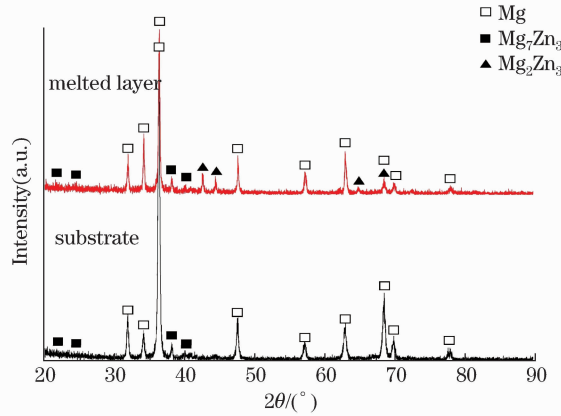


图 4 基材和熔凝层的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of the substrate and melted layer

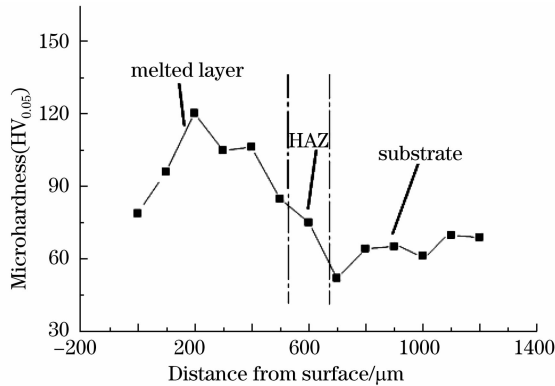


图 5 激光熔凝 ZM61 镁合金显微硬度分布图

Fig. 5 Microhardness distribution of the laser-melted ZM61 magnesium alloy

经激光熔凝处理后,熔凝层的硬度($\sim 90 \sim 120$ HV)相对于基材(~ 65 HV)有了明显的提高,硬度峰值达 120.40 HV,接近于基材的 2 倍。相对于激光熔凝 AM 系镁合金的硬度增量(~ 35 HV)^[3]和 AZ 系镁合金的硬度增量(~ 30 HV)^[5],ZM61 镁合金在快速水冷条件下经激光熔凝处理后的硬度提高效果较为明显。

3.4 摩擦磨损性能

图 6(a)和 6(b)分别为熔凝层和基材 ZM61 镁合金的典型磨损形貌。可见,熔凝层和基材均存在呈磨粒磨损形式的犁沟和塑性变形特征,磨损表面分布着一些因材料转移而留下的黏着小颗粒,图 6(a)中熔凝层的颗粒较图 6(b)更为细小。此外,基材试样的表面犁沟深而宽,熔凝层磨损表面的犁沟浅而窄,且磨损表面呈现大量的剥落磨削和磨粒。可见,熔凝层的磨损机制为磨料磨损(表现形式为磨损表面存在大量剥落磨削和磨粒及由此引起的犁沟)和塑性变形引起的疲劳剥落、黏着磨损。

从图 6(c)可知,基材的磨损量(0.0107 g)是熔凝层的磨损量(0.0064 g)的 1.67 倍,经激光熔凝处理后 ZM61 镁合金的耐磨性明显提高。结合前面的分析可知,熔凝层的组织细化、均匀分布的 Mg-Zn 二元相的弥散强化以及合金元素的固溶强化是耐磨性提高的主要原因。

3.5 耐腐蚀性能

图 7 为熔凝层和基材在质量分数为 3.5% 的 NaCl 介质溶液中的电化学腐蚀极化曲线。从图 8 可知熔凝层的腐蚀电位(-1.4455 V)相比于基材的腐蚀电位(-1.4262 V)降低 19.3 mV,腐蚀电流分别为 6.7683×10^{-6} A 和 2.2832×10^{-6} A,表明熔凝层的耐蚀性能比基材略有下降。分析主要有以下原因^[15-16]:1) Mg 是化学性能极为活泼金属元素,Zn 的熔点比 Mg 要低,在激光高能量下,Zn 元素更易烧损,使得熔凝层中 Mg 元素的相对含量增加,Mg 形成的氧化膜疏松多孔,使耐蚀性降低;2) 在腐蚀介质中,激光熔凝镁合金,

快速凝固晶界析出的 Mg-Zn 二元相与 α -Mg 形成腐蚀微电池, Mg-Zn 相充当阴极加速腐蚀; 3) 激光熔凝层中存在的微孔隙和凝固微裂纹也会加速腐蚀的过程。

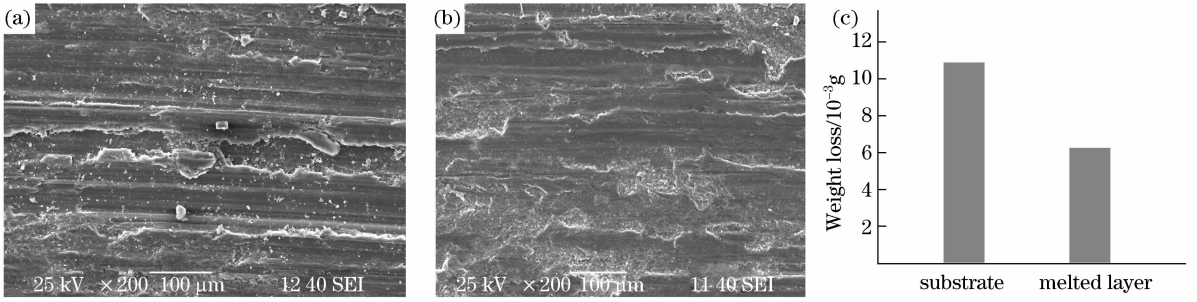


图 6 (a) 熔凝层磨损形貌; (b) 基材磨损形貌; (c) 基材和熔凝试样的磨损质量

Fig. 6 (a) Worn morphology of the melted layer; (b) worn morphology of the substrate; (c) weight loss of the substrate and melted specimen

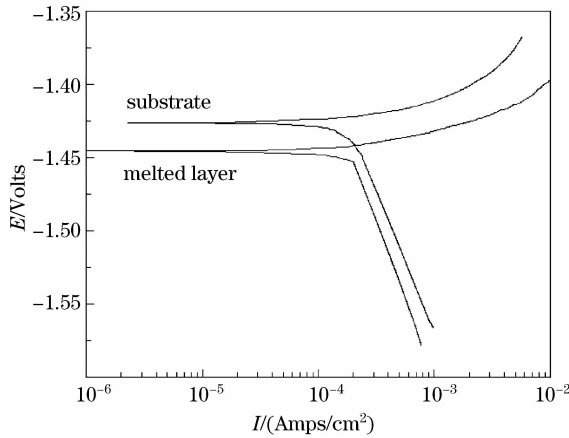


图 7 熔凝层和基材的极化曲线

Fig. 7 Potentiodynamic polarization curves of the melted layer and substrate

4 结 论

1) 快速水冷下, ZM61 镁合金激光熔凝层的组织主要为柱状树枝晶, 沿温度梯度方向生长。激光熔凝处理前后物相组成发生了变化, 基材主要由 α -Mg 和 Mg_7Zn_3 二元相组成。激光熔凝后 Mg_7Zn_3 发生部分分解生成 Mg_2Zn_3 , 熔凝层主要由 α -Mg 和 Mg_7Zn_3 、 Mg_2Zn_3 二元相组成。

2) 在细晶强化、弥散强化以及固溶强化的共同作用下, ZM61 镁合金激光熔凝层的硬度由基材的 65 HV 提高到 90~120 HV, 硬度峰值为 120.40 HV, 约为基材的 2 倍。

3) ZM61 镁合金经激光熔凝处理后, 从基材到熔凝层硬度明显提高, 抗磨损性能也随之提高。熔凝层的磨损质量明显比基材小, 犁沟比基材窄且浅。

4) 经激光熔凝处理后, 镁合金的耐蚀性有所降低, 熔凝层的腐蚀电流增大腐蚀电位降低。

参 考 文 献

- Singh A, Harimkar S P. Laser surface engineering of magnesium alloys: A review[J]. JOM, 2012, 64(6): 716-733.
- Wang Yanfang, Xiao Lijun, Liu Mingxing, *et al.*. Research progress of laser cladding amorphous coatings[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(7): 070002.
王彦芳, 肖丽君, 刘明星, 等. 激光熔覆制备非晶复合涂层的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(7): 070002.
- Zhang Y K, Chen J F, Lei W N, *et al.*. Effect of laser surface melting on friction and wear behavior of AM50 magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(14): 3175-3179.
- Mondal A K, Kumar S, Blawert C, *et al.*. Effect of laser surface treatment on corrosion and wear resistance of ACM720 Mg alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(14): 3187-3198.
- Wang Wenxian, Chen Jianhua, Zhang Hongxia, *et al.*. Microstructure and properties of laser melted layer of AZ31B magnesium alloy at

- extreme cooling condition[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(7): 0703003.
- 王文先,陈建华,张红霞,等. 极端冷却条件下 AZ31B 镁合金激光熔凝层的组织与性能[J]. 中国激光, 2011, 38(7): 0703003.
- 6 Bao Quanhe, Zhao kun, Liu Jiakuo. Effects of scanning speed on the microstructure and properties of laser melted case of magnesium alloy [J]. Heat Treatment, 2010, 25(6): 26-29.
- 包全合,赵 昆,刘家阔. 扫描速度对镁合金激光熔凝层组织及性能的影响[J]. 热处理, 2010, 25(6): 26-29.
- 7 Guo Suo, Ge Yaqiong, Wang Wenxian, *et al.*. Study on microstructure and properties of laser melting AZ31B magnesium alloy with extreme cooling rate[J]. Applied Laser, 2013, 33(2): 104-108.
- 郭 谔,葛亚琼,王先文,等. 极速冷却下 AZ31B 镁合金表面激光熔凝处理的组织和性能研究[J]. 应用激光, 2013, 33(2): 104-108.
- 8 Banerjee P C, Raman R K S, Durandet Y, *et al.*. Influence of laser processing parameters on microstructure and corrosion kinetics of laser-treated ZE41 magnesium alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 44(5): 2346-2357.
- 9 Wei Zhongshan, Liu Liufa. Effects of laser cladding treatment on surface performance of AZ31 magnesium alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2011, 31(6): 507-510.
- 卫中山,刘六法. 激光重熔处理对 AZ31 镁合金表面特性的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2011, 31(6): 507-510.
- 10 Banerjee P C, Raman R K S, Durandet Y, *et al.*. Electrochemical investigation of the influence of laser surface melting on the microstructure and corrosion behaviour of ZE41 magnesium alloy-An EIS based study[J]. Corrosion Science, 2011, 53(4): 1505-1514.
- 11 Zhang Dingfei, Zhu Zengtao, Wu Ying, *et al.*. Effects of heat treatment on microstructure and properties of Mg-Zn-Mn magnesium alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(2): 90-95.
- 张丁非,朱曾涛,吴 颖,等. 热处理对 Mg-Zn-Mn 镁合金组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(2): 90-95.
- 12 Gao Yali, Jie Meng, Wang Cunshan, *et al.*. Analysis of the microstructure of laser melting layer on Mg alloy[J]. Applied Laser, 2013, 33(1): 34-39.
- 高亚丽,接 勳,王存山,等. 镁合金激光熔凝层显微组织分析[J]. 应用激光, 2013, 33(1): 34-39.
- 13 Pinto M A, Cheung N, Ierardi M C F, *et al.*. Microstructural and hardness investigation of an aluminum-copper alloy processed by laser surface melting[J]. Materials Characterization, 2003, 50(2): 249-253.
- 14 Gao X, Nie J F. Structure and thermal stability of primary intermetallic particles in an Mg-Zn casting alloy[J]. Scripta Materialia, 2007, 57(7): 655-658.
- 15 Song G L, Atrens A, Dargusch M. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D [J]. Corrosion Science, 1998, 41(2): 249-273.
- 16 Walid K, Eric V, Jean E M, *et al.*. Excimer laser treatment of ZE41 magnesium alloy for corrosion resistance and microhardness improvement[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2010, 48(9): 926-931.

栏目编辑: 张浩佳