

镁合金激光表面处理技术的应用

廖宁,肖泽辉

(湘潭大学机械工程学院,湖南 湘潭 411105)

[摘要] 激光加工技术是近几十年来迅速发展起来的一门高新技术。综述了激光表面改性技术在镁合金上的研究与应用。探讨了激光表面处理技术在镁合金中应用的发展趋势和广阔前景。

[关键词] 镁合金;激光表面熔凝;激光表面合金化;激光熔覆

[中图分类号] TG668;TN249

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0068-03

Applications of Laser Surface Treatment Technology in Magnesium Alloy

LIAO Ning, XIAO Ze-hui

(Mechanical Engineering School of Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

[Abstract] In recent tens years laser processing technology, as an advanced science and technology, has been developing rapidly. The laser surface treatment techniques including research and application were summarized. Its developing trend and prospects of application in magnesium alloy were discussed.

[Key words] Magnesium Alloy; Laser surface melting; Laser surface alloying; Laser cladding

0 引言

镁合金具有密度小,比强度、比刚度高,导热性好,良好的电磁屏蔽特性和阻尼减震能力。镁合金已经取代许多铝、铸铁和钢等材料,广泛应用于航空航天、汽车、计算机、通讯等行业,特别是汽车行业对镁合金零件的需求量急增,使镁合金的应用表现出强劲的发展势头^[1]。然而,镁合金较差的耐磨性、耐蚀性制约着镁合金潜力的发挥。因此,镁合金的表面处理技术受到研究者的高度重视。

激光表面处理技术是近十几年发展起来的一门新技术,相对于目前的镁合金材料表面改性处理技术,激光法由于能进行局部快速加热和通过选择波长使其产生特定的化学反应,所以对材料表面改性更能起到巨大的作用^[2]。激光表面处理主要有激光表面相变及冲击硬化、激光表面熔凝、激光表面合金化及激光表面熔覆等^[3]。其中,运用在镁合金中的激光表面改性技术主要是激光熔凝、激光合金化及激光熔覆。

1 镁合金激光表面熔凝

激光熔凝是利用高功率密度的激光在极短的时间内与金属交互作用,将金属表面局部区域瞬时加热到相当高的温度并使之熔化,随后借助于冷态的金属基体吸热和传热过程使熔化的金属表层快速凝固,从而改变零件表层组织和性能^[4]。由于这

一过程是在快速加热和快速冷却下完成的,所以得到的硬化层组织较细,硬度也高于常规淬火的硬度。这种技术提高了金属材料及零件的表面硬度、耐磨性、耐蚀性及强度和高温性能等。

在真空条件下,高亚丽^[5]等对 AZ91HP 镁合金进行了激光熔凝处理。结果发现镁合金激光熔凝层主要是由 α^3/Mg 相和 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相所构成。随着激光扫描速度的增加,熔凝层硬度、耐磨性也随之增加。但在不同扫描速度下,激光熔凝层耐蚀性较基体镁合金有所降低,且随着扫描速度的降低,熔凝层耐蚀性下降幅度增大。

A Kousomichalis、曾爱平等^[6-7]用 KrF 激光在真空条件下照射打磨过的 AZ31BH4 试样表面。发现试样表面显微形貌为波纹状,并且激光处理后表面与没有处理的试样相比呈张应力。激光处理层 $30\mu\text{m}$ 显微硬度比基体的低,激光处理过的试样耐蚀性有较大的提高。

采用 Nd:YAC 激光器,D Dube^[8]等对 AZ91D 和 AM60B 两种镁合金进行了激光熔凝处理,其微观结构呈树枝状,晶粒得到细化,虽然经过激光热处理的 AM60B 镁合金的腐蚀性能高于 AZ91D,但并没有获得显著的提高。甚至在某些工艺参数下会显著降低耐腐蚀性能。Yao Jun^[9]等在 AZ91D 镁合金表面进行激光熔凝,熔凝层形成的微观组织结构较均匀,相应地提高了激光熔凝层的耐磨性。利用 2kW 连续波的 CO_2 激光器,G. Abbas^[10]等对 AZ31、AZ61 和 WE43 镁合金表面进行激光熔凝,熔凝试样在 20°C 下被浸没在 pH 值为 10.5 的氯化钠(质量分数为 5%)溶液中 10d,结果显示经过激光熔凝后的镁合金的耐蚀性得到了提高,细化了合金的微观结构,增加了合金元素在 α 相固溶体中的浓度,使 β 相分布得更均匀,形成了 1 层耐蚀层。

2 镁合金激光表面合金化

激光表面合金化^[11]是通过熔化基体表面预先涂覆的膜层

[收稿日期] 2008-01-04

[基金项目] 湖南省教育厅青年项目(05B005)

[作者简介] 廖宁(1971-),女,湖南浏阳人,硕士,研究方向为材料加工及表面处理。

和部分基体,或者在表面熔化的同时注入某些粉末,膜层或表面在熔池中液态混合后发生快速凝固,从而在表面形成 1 层具有期望性能的合金薄层,以提高基体性能。近些年来,铝及铝合金激光表面合金化研究比较活跃,而对于镁及镁合金的激光表面合金化的研究并不很多。

Wang A A^[12]等在镁基体上用激光进行 Mg 和 Al 合金化处理,通过 TEM 的选区电子衍射斑点发现了镁铝合金的存在,其样品的抗腐蚀性能优于铸镁和镁合金。R Galun^[13]等采用铝、铜、镍和硅等元素,使用 5kW CO₂ 激光器对镁合金表面进行合金化,熔化深度为 700 ~ 1200 μ m,表面硬度达到 250HV。表面合金层合金元素的质量分数为 15% ~ 55%,加入铜合金时,抗腐蚀性能有较大改善,而加入铝合金时抗腐蚀性能显著增强。

3 镁合金激光表面熔覆

激光熔覆技术是利用高能密度激光束将具有不同成分、性能的合金与基体表面快速熔化,在基体表面形成与基体具有完全不同成分和性能的合金层的快速凝固过程^[2]。生成的表层合金层把基体与腐蚀介质隔绝开,材料的腐蚀性能就由合金层决定。镁合金激光表面处理由于不需要真空等苛刻的环境条件,对工件尺寸限制较小,近年来,随着激光熔覆技术的不断完善,其在镁合金表面抗蚀性方面的应用越来越受到国内外研究者的重视^[14]。

王安安^[15]在类似真空充满惰性气体的反应室中,使用 10kWCO₂ 激光器对纯镁进行激光熔覆镁铝合金层。界面上生成了共晶层,改性合金层的组成相为 α -Al 和 β -Mg₂Al₃,腐蚀电位正移了约 0.7V,表明激光处理镁合金的耐腐蚀性能优于纯镁。

Yue T M 等^[16]在常规环境下进行了 Mg-SiC 复合材料的 Nd:YAG 激光表面熔覆 Al-Si 共晶合金,以及在 Mg-ZK60/SiC 复合材料上使用两步法工艺激光熔覆不锈钢^[17]。前者所熔覆的 Al-Si 合金层,腐蚀电动势无明显变化,但是,腐蚀电流密度比基体材料降低了 2 个数量级。后者的样品的冶金结合层优良,腐蚀电位为 820 ~ 1090mV,远高于一般的普通材料和喷涂材料;腐蚀电流 i 降低了 2 ~ 4 个数量级,两者都相应地提高了镁基金属复合材料地耐蚀性。另外, Yue T M^[18]还研究出运用吹粉方式在镁基金属上激光熔覆非晶合金 Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5},熔覆厚度大约为 1.5mm,基体表面覆有 1 层非晶组织,无结晶组织出现。熔覆样品基体与表面有优良的冶金结合,无多孔和裂纹存在,耐磨性和耐蚀性均优于未熔覆的样品。

Majumdar J Dutta^[19]等在 MEZ 镁合金表面熔覆 Al + Al₂O₃,其涂层硬度为基体硬度的 10 倍,耐磨性大大提高。Yao Jun^[20]等在 AZ91D 镁合金基体上熔覆 Al + Si + Al₂O₃ 粉末,涂层成形良好,组织均匀,涂层显微硬度达 210HV,为基体硬度的 3 倍。

利用 2kW-Nd:YAG 激光,胡乾午等人^[21]采用喷涂铜合金的两步法工艺,对 Mg-SiC 复合材料表面喷涂厚度为 0.10mm 左右的铜合金,经过激光熔覆,可获得厚度为 0.05 ~ 0.10mm 的熔覆层。激光熔覆试样的相对腐蚀电动势比未处理试样高 3.7 倍以上,相对腐蚀电流密度比未处理试样低约 4.5%。研究表明:激光熔覆 Cu₆₀Zn₄₀层可显著提高 Mg-SiC 复合材料的耐蚀性。

Yali Gao^[22]等采用宽带激光熔覆技术在 AZ91HP 镁合金表面上熔覆 Al-Si 合金,涂层主要由 Mg₂Si、Mg₁₇Al₁₂ 和 Mg₂Al₃ 相组成,微观结合区为粗大的柱状晶粒;在镁扩散和快速冷却过程中热影响区形成了 α -Mg + β -Mg₁₇Al₁₂ 共晶组织;涂层的微观硬度增加了 340%,耐磨性提高了 90%,其耐蚀性也相应地得到了巨大的改善。

在 AZ91HP 镁合金表面上,刘红宾等^[23]利用宽带激光熔覆技术制备了 Cu-Zr-Al 合金涂层。合金涂层与基体之间实现了良好的冶金结合,无气孔、裂纹等缺陷存在;热影响区是由细小的 α -Mg + β -Mg₁₇Al₁₂ 共晶组织所构成;由于合金涂层多种金属间化合物增强作用,使合金涂层具有高的硬度、弹性模量、耐磨性和耐蚀性。涂层的腐蚀速率远远低于基体的腐蚀速率,耐蚀性能近似为镁合金基体的 13 倍。

Ignat S 等^[24]用 3kW-Nd:YAG 激光对 WE43 和 ZE41 镁合金材料采用侧送粉方式激光熔覆 Al 合金粉,成功地获得了规则、坚固的单层和多层熔覆层。无多孔和裂纹,显著地提高了镁合金材料的硬度,其耐蚀性也获得一定的改善。

陈长军^[25]等采用激光多层熔覆的方法,在原熔覆层上再熔覆多层熔覆层对 ZM6 镁合金成品件进行了本体涂覆,基材与涂覆层的结合为冶金结合,无气孔和裂纹等缺陷,涂覆层厚度 1mm。在激光多层涂覆区域产生了新相 α -ZrO。改善了镁合金成品件的腐蚀坑、疏松等缺陷。

4 展 望

镁合金激光表面熔覆方法简单,对硬度和耐蚀性均有提高,但提高的程度有限。激光表面合金化可设计不同硬度的合金层,虽界面为冶金结合,但难以形成均匀的合金化层。激光熔覆可以在镁合金表面引入高硬度、高耐蚀性及高熔点的元素,可形成表面性能优异的强化层,与基体呈冶金结合,是提高镁合金表面性能的有效方法。

随着激光器、机器人和自动控制技术的发展,激光表面改性技术将向着大功率自动化,智能化的方向迈进。激光表面处理技术对环保几乎没有负面效应,作为一种高速高效的表面改性技术,在许多方面已取得大量的成果,在提高镁合金表面性能,延长其使用寿命方面发挥的作用越来越明显,取得的经济效益也越来越显著,未来在防腐蚀工程方面会有极大的运用前景。

[参 考 文 献]

- [1] 张津,章宗和. 镁合金及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 5-13,283-305
- [2] 王新洪,邹增大,曲仕尧. 表面熔融凝固强化技术——热喷涂与堆焊技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005. 260-268
- [3] 徐恒钧. 国外激光表面处理的进展[J]. 北京工业大学学报,1998, (9):130-136
- [4] 张庆茂,刘文今. 激光熔凝层组织与摩擦学特征的研究[J]. 强激光与粒子束, 2006, (3):389-392
- [5] 高亚丽,王存山,刘红宾,等. AZ91HP 镁合金真空激光熔凝的微观组织与性能[J]. 应用激光,2005, (6):148-150
- [6] Kousomichalis A, Saettas L, Badekas H. Laser treatment of magnesium

- [J]. Journal of Materials Science, 1994, (6): 543-547
- [7] 曾爱平, 薛颖, 钱宇峰, 等. 镁合金表面改性新技术[J]. 材料导报, 2004, (3): 19-20
- [8] Dube D, Fiset M, Couture A, et al. Characterization and performance of laser melted AZ91D and AM60B[J]. Materials Science and Engineering, 2001, (299): 38-45
- [9] Yao Jun, Sunb G P, Jia S S. Characterization and wear resistance of laser surface melting AZ91D alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, (1): 1-6
- [10] Abbas G, Liu Z B, Skeldon P. Corrosion behaviour of laser-melted magnesium alloys[J]. Applied Surface Science, 2005, (247): 347-353
- [11] 陈长军, 王东生, 郭文渊, 等. 镁合金激光表面改性研究进展[J]. 材料保护, 2003, 36(1): 25-26
- [12] Wang A A, Sircar S, Mazumder J. Laser cladding of Mg-Al alloys[J]. J Mater Sci, 1993, (28): 5113-5122
- [13] Galun R, Weisheit A, Mordike B L. Laser surface alloying of magnesium base alloys[J]. Journal of Laser Applications, 1996, (12): 229-305
- [14] 蔡启舟, 王立世, 魏伯康. 镁合金防蚀处理的研究现状及动向[J]. 特种铸造及有色合金, 2003, (3): 33-35
- [15] 王安安. 在纯镁上激光熔敷镁铝合金层提高表面的耐蚀性[J]. 应用激光, 1992, (6): 244-248
- [16] Yue T M, Wang A H, Man H C. Corrosion resistance enhancement of magnesium ZK60/SiC composite by Nd:YAG laser cladding[J]. Scripta Materialia, 1999, 40(3): 303-311
- [17] Yue T M, Hu Q W, Mei Z, et al. Laser cladding of stainless steel on magnesium ZK60/SiC composite[J]. Materials Letters, 2001, (1): 165-170
- [18] Yue T M, Su Y P, Yang H O. Laser cladding of $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ amorphous alloy on Magnesium[J]. Material Letters, 2006, (5): 1-4
- [19] Majumdar J Dutta, Chandra B Ramesh, Mordike B L. Laser surface engineering of a magnesium alloy with Al + Al_2O_3 [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, (179): 297-305
- [20] Yao Jun, Sun G P, Wang Hongying. Laser (Nd: YAG) cladding of AZ91D magnesium alloys with Al + Si + Al_2O_3 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, (407): 201-207
- [21] 胡乾干, 杨泰平, 李志远, 等. 镁基金属复合材料表面激光熔覆铜合金研究[J]. 应用激光, 2001, (8): 247-250
- [22] Gao Yali, Wang unshan, Lin Qi, et al. Broad-beam laser cladding of Al-Si alloy coating on AZ91HP magnesium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, (201): 2701-2706
- [23] 刘红宾, 王存山, 高亚丽, 等. 镁合金表面宽带激光熔覆 Cu-Zr-Al 合金涂层[J]. 应用激光, 2005, (10): 299-302
- [24] Ignat S, Sallamand P, Grevey D, et al. Magnesium alloys laser (Nd: YAG) cladding and alloying with side injection of aluminium powder [J]. Applied Surface Science, 2004, (3): 124-134
- [25] 陈长军, 王东生, 郭文渊, 等. ZM6 镁合金激光多层涂敷[J]. 金属热处理, 2002, (11): 12-16

(上接第 18 页)

面存在,而是形成了具有一定厚度的过渡层^[6]。过渡层的晶粒较覆层内晶粒粗大,且无气孔等缺陷存在, Mo_2FeB_2 硬质相与钢基体形成了冶金镶嵌结构,覆层与钢基体之间良好的结合状态有利于覆层材料机械性能的提高。由图 3b~图 3f 可以看出,试样中各元素分布由左至右,Mo、W、Cr 等元素的含量呈明显的逐渐增加的趋势,而 Fe 的含量分布则呈明显的逐渐减少的趋势,这表明,各元素都存在从覆层一侧到钢基体一侧浓度逐渐变化的过渡区域,而不是元素浓度的突变。从而保证了覆层材料的力学性能的连续性变化与界面的应力缓和特性。

结合过渡层的形成是由于覆层和钢基体内各元素的浓度不同,覆层材料在液相烧结过程中,在高温液相驱动力和元素浓度梯度的共同作用下,覆层共晶液相中处于高浓度状态的 Mo、B 元素穿越初始界面向钢基体表面扩散,而钢基体表面高浓度的 Fe 元素穿越初始界面向 Fe 元素浓度低的共晶液相扩散。当 B 元素在界面处积聚并达到共晶浓度时,钢基体表面将会发生共晶熔化,形成一定厚度的共晶液相,冷却凝固后,该共晶液相薄层就变成了覆层-钢基体结合的过渡层^[7]。

3 结 论

1) 多元硬质合金覆层的硬度远高于 Q235 钢基体,其中 CW 系覆层材料的硬度达到 HRA84.8,是 Q235 钢基体硬度的 2.3 倍。碳化物作为硬质相添加到覆层材料中,显著地提高了覆层材料的硬度。

2) 采用三点弯曲法测定了多元硬质合金覆层材料的弯曲强度,结果表明:覆层材料在受压应力条件下的弯曲强度大于钢基体的弯曲强度,而在受拉应力条件下则相反;碳化物硬质相的掺加使覆层材料的弯曲强度有了显著地提高。

3) 对覆层以及覆层/钢界面过渡层进行微观结构观察,覆层中硬质相与粘结相分布均匀,硬质相呈规则的条形块状分布。硬质合金覆层与钢基体之间没有清晰的结合界面存在,而是形成了具有一定厚度的过渡层。

[参 考 文 献]

- [1] German R M, Hwang K S, Madan D S. Analysis of Fe-Mo-B sintered alloys[J]. Powder Metall. Int, 1987, 19(2): 15-18
- [2] Kenichi Takagi, Tadao Watanable, Teiichi Ando, et al. Effect of molybdenum and carbon on the properties of iron molybdenum boride hard alloys[J]. The International Journal of Powder Metallurgy, 1986, 22(2): 91-95
- [3] 理查德, J. 布鲁克. 陶瓷工艺[M]. 清华大学新型陶瓷与精细工艺重点试验室译. 北京: 科学出版社, 1999. 38-39
- [4] 石德珂, 金志浩. 材料力学性能[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1998. 32
- [5] 周建强. 陶瓷-硬质合金复合刀片的研制及其损坏机理研究[D]. 济南: 山东工业大学, 1998. 45-48
- [6] 刘福田, 李文虎, 张英才, 等. 硬质合金覆层-钢基体结合界面及其生长模型的研究[J]. 陶瓷学报, 2004, 25(3): 139-144
- [7] 赵正, 刘福田, 李文虎, 等. Fe-B 合金对钢结硬质合金覆层材料影响的研究[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2008, 22(1): 28-32