

镁合金表面激光制备镍铝青铜涂层*

李 岩^a, 王文先^{a,b}, 崔泽琴^a, 张亚楠^a, 许并社^{a,b}

(太原理工大学 a. 材料科学与工程学院 b. 新材料界面科学与工程省部共建教育部重点实验室, 太原 030024)

摘 要: 利用激光熔覆的方法在 AZ31B 镁合金表面制备镍铝青铜涂层, 采用扫描电镜、X 射线衍射仪和显微硬度仪对涂层的微观形貌、物相以及显微硬度进行分析, 采用 PS-168A 型电化学测量系统对涂层以及母材进行电化学腐蚀性测试。结果表明, 涂层内白色基体上析出富 Cr 的玫瑰状和块状的 K 相, 涂层的物相主要由 FeAl₃、Al₃Ni、Ni、Cu、Cr 等组成, 涂层的显微硬度最高可达 602 HV_{0.2}, 较母材的 50 HV_{0.2} 提高了约 11 倍, 涂层的腐蚀电位 -1.02 V 较母材的 -1.49 V 提高了 0.47 V。

关键词: 镁合金; 激光熔覆; 镍铝青铜

中图分类号: TG166.4; TG177.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2011)01-0044-05

Nickel Aluminum Bronze Coating on the Surface of Magnesium Alloy Prepared by Laser Cladding

LI Yan^a, WANG Wen-xian^{a,b}, CUI Ze-qin^a, ZHANG Ya-nan^a, XU Bing-she^{a,b}

(a. College of Material Science and Engineering b. China Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract: The nickel aluminum bronze coating was prepared on AZ31B magnesium alloy by laser cladding. The morphology, phase and microhardness of the coatings were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction and Microhardness tester, the electrochemical corrosion of the coatings and base metal were tested by PS-168A type electrochemical measuring system. The results show that Cr-rich Rose-like and nubby K-phase are precipitated on white matrix structure, the main phases of coating consist of FeAl₃, Al₃Ni, Ni, Cu and Cr, the maximum microhardness is up to 602 HV_{0.2}, 11 times higher than the base metal (50 HV_{0.2}). Moreover, the corrosion potential of coating is -1.02 V, increased 0.47 V compared with the base metal.

Key words: magnesium alloy; laser cladding; nickel aluminum bronze

0 引 言

镁合金具有低密度, 高比强度、比刚度, 优异的切削及铸造性能, 以及高的电磁屏蔽性能, 可以广泛应用于航空航天, 汽车, 电子等领域^[1]; 但由于其低的电极电位以及在表面形成疏松多孔的氧化膜, 使其很容易在大多数环境介质中腐蚀, 从而使得它的应用受到了极大的限制。

为了改善镁合金的表面性能, 目前国内外对镁合金表面改性工作进行了大量研究, 王存山等^[2]在镁合金 AZ91D 表面激光制备 Al₂O₃ 涂层, 涂层的

自腐蚀电位为 -0.97 V, 较母材的 -1.42 V 提高了 0.45 V; Volovitch P 等^[3]在 ZE41 镁合金表面激光制备了 Al-Si 涂层, 并分析其显微组织及耐蚀性, 结果表明涂层最高自腐蚀电位可达 -0.8 V, 较母材的 -1.4 V 提高了 0.6 V; Yue T M 等^[4]在镁基上制备了镍/铜/铝功能梯度涂层, 涂层的自腐蚀电位可达 -0.58 V, 比基材提高了 1.02 V。镍铝青铜具有极佳的耐腐蚀性能和优异的力学性能^[5], 在镁合金表面制备镍铝青铜涂层, 可有效提高镁合金的耐蚀性, 扩展镁合金的用途。

试验采用激光熔覆技术, 在 AZ31B 镁合金表面制备镍铝青铜涂层, 并分析了镍铝青铜涂层的组织、物相、显微硬度及耐蚀性能。

收稿日期: 2010-08-26; 修回日期: 2011-01-05

基金项目: *山西省自然科学基金资助项目 (2008011044)

作者简介: 李岩 (1982—), 男 (汉), 山西太原人, 硕士生。

1 试验材料和方法

试验基材为 AZ31B 轧制镁合金, 成分见表 1, 尺寸为 180 mm×60 mm×10 mm, 试验设备为 HUST-5000 横流 CO₂ 激光器。

熔覆材料为 Ni 粉与铝青铜合金粉的混合合金粉末, 其质量比为 1:1, 粉末的粒度为 48 μm, 混合粉末的成分见表 2。

表 1 AZ31B 镁合金的化学成分 (质量分数 / %)

Table 1 Chemical compositions of AZ31 Mg alloy (w / %)

元 素	Al	Mn	Zn	Ca	Si
含 量	2.5~3.5	0.2~1.0	0.6~1.4	0.04	0.10
元 素	Cu	Ni	Fe	Mg	
含 量	0.01	0.001	0.005	余量	

表 2 镍铝青铜合金粉末的化学成分 (质量分数 / %)

Table 2 Chemical compositions of power (w / %)

元 素	C	B	Si	Cr	Fe
含 量	0.3~0.4	1.25~1.50	2.0~2.5	8~19	≤2.5
元 素	Mo	Al	Cu	Ni	
含 量	1.0~2.5	5.0	45.0	余量	

试验前首先用砂纸对 AZ31B 镁合金试板进行打磨, 去除其表面的氧化膜, 用丙酮清洗, 去除油污, 然后将自配的镍铝青铜合金粉末均匀的铺在试板表面, 粉末厚度约为 1 mm。

试验采用的工艺参数为激光功率 $P=2500$ W, 扫描速度 $V=360$ mm/min, 光斑直径 $d=3$ mm, 搭接率为 33 %。

试验后对熔覆试块进行切割, 制成金相试样, 用 10 % HF+30 % HNO₃+60 % H₂O (体积分数) 的氢氟酸硝酸腐蚀液对涂层进行腐蚀, 用扫描电镜观察熔覆层的组织形貌, X 射线衍射仪对熔覆层表层进行物相分析, PS-168A 型电化学测量系统对熔覆层和母材进行电化学腐蚀试验, 腐蚀液为 3.5 % NaCl 溶液, 采用三电极体系: 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 试样为工作电极。

2 试验结果与分析

2.1 熔覆层的宏观形貌

采用 JSM-6700F 冷场发射电子显微镜观察熔覆层的宏观形貌, 并按箭头方向对其做一线扫描分析 (见图 1)。

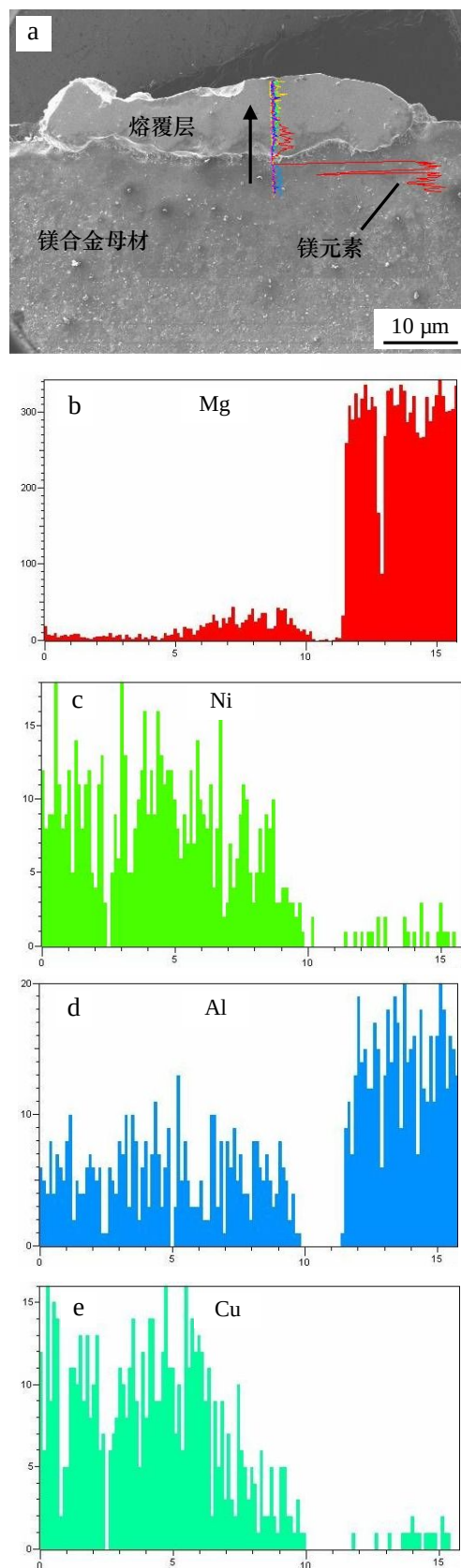


图 1 熔覆层 SEM 低倍图(a)及 EDS 线扫描图(b) (c) (d) (e)
Fig.1 SEM micrograph of the cladding layer (a) and EDS line scanning (b) (c) (d) (e)

从图中可以看出在镁合金母材上方运用激光熔覆技术制备了一熔覆层,从 EDS 分析可以发现熔覆层的底部存在镁元素,且随着熔覆层厚度的增加镁元素的含量逐渐减少,同样在紧靠熔覆层底部的母材中发现了 Ni 元素与 Cu 元素,这是因为在熔覆过程中,受到激光能量的辐射,熔覆材料与母材都会熔化,并随着熔池的凝固而使得母材中的 Mg 元素与熔覆材料中的合金元素相互稀释,从而形成了熔覆层与母材的冶金结合。

2.2 熔覆层的物相结构

采用 Y-2000 型 X 射线衍射仪对熔覆层表层进行物相分析,发现在熔覆层表层内主要由 FeAl₃、Al₃Ni、Ni、Cu、Cr 等物相组成(见图 2)。

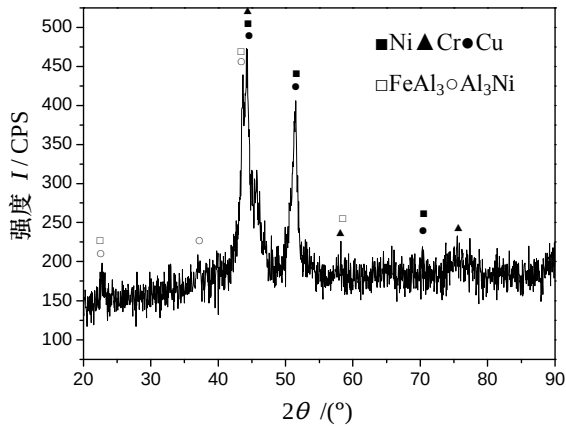


图 2 熔覆层的 X 射线衍射谱
Fig.2 X-Ray energy spectrum of laser cladding layer

2.3 熔覆层显微组织及其成分

采用电子显微镜对熔覆层下部组织进行观察,见图 3。从图中可以发现熔覆层主要由白色的基体上和黑色的块状析出相组成。分别对白色基体及黑色相进行成分能谱分析(见表 3、表 4),发现白色的基体主要为富 Ni、Cu 相,同时由于此处靠近母材,故此处的白色基体中存在镁元素;黑色相为富 Cr 相,Cr 的含量高达 88%,此处的 Cr 主要来源于 Ni 粉,由于 Ni 与 Cu 是完全互溶的,而 Cu-Cr 则为典型的沉淀强化合金,Cr 在 Cu 中的最大固溶度为 0.7%,且在液态时会互相分离,高温条件下 Cr 部分溶解于 Cu 中从而形成 α 固溶体,又 Cr 的熔点为 1 875℃,而 Cu 的只有 1 083℃,由于激光熔覆是一个快热急冷的过程,随着温度的降低,Cr 的固溶度急剧下降,到室温时几乎接近于零,

故在富 Ni、Cu 基体上有富 Cr 相的固溶,又因为 Ni 元素的加入可以增加 Cr 在 Cu 中的固溶度,从而使得在凝固后少量的 Cr 依旧残留于白色的基体中;在熔池凝固过程中,Fe 与 Al,Ni 与 Al 将会反应生成金属间化合物,残留于熔覆层内,结合表 4 及 XRD 分析可以推断此黑色相中存在 FeAl₃ 相,参考相关资料^[6]推断此处的黑色相为富 Cr 的 K 相,且为 K_I 相,这是因为在熔覆层的中下部,此处的温度较高更容易形成 FeAl₃ 的 K_I 相。

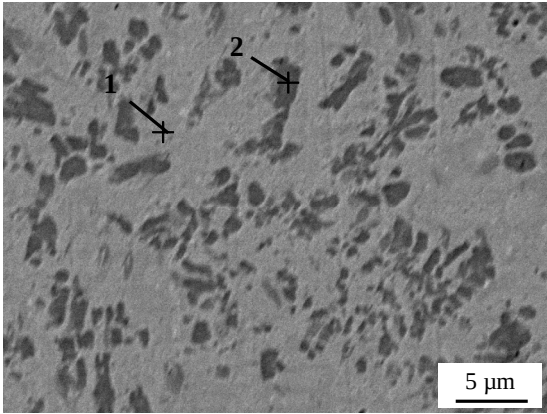


图 3 熔覆层中下部 SEM 照片
Fig.3 SEM micrograph of the middle and lower region of cladding layer

表 3 “1”点的元素组成
Table 3 The element contents of point 1

元 素	Fe	Ni	Cu	Mg	Al	Cr	Si
质量分数/ %	4.90	31.78	53.77	1.79	3.70	1.85	2.73
原子数分数/ %	4.86	30.02	46.92	3.77	7.61	1.98	5.38

表 4 “2”点的元素组成
Table 4 The element contents of point 2

元 素	Al	Si	Cr	Fe	Cu
质量分数/ %	1.23	2.03	88.40	6.26	2.08
原子数分数/ %	2.32	3.68	86.61	5.71	1.67

采用电子显微镜对熔覆层上部组织进行观察,见图 4。从图中可以看出,在熔覆层上部同样由白色基体和黑色析出相组成,分别对白色基体与黑色相进行 EDS 成分能谱分析(见表 5、表 6),可以看出,此处的白色基体仍为富 Ni、Cu 相,而黑色的玫瑰状相为富 Cr 相的 K 相,但由于熔覆层上部的冷却速度要大于中下部,故此处的 K 相为富 Cr 的 FeAl₃+Al₃Ni 的混合相,为 K_{II} 相。

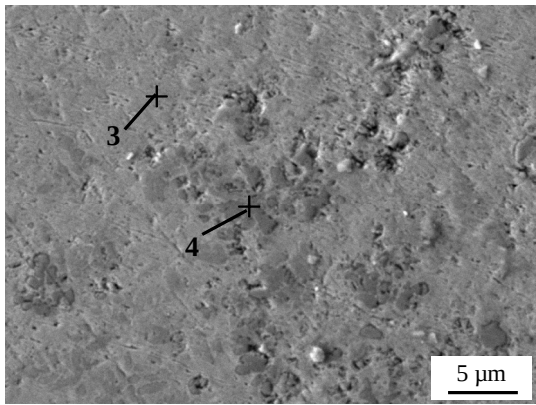


图 4 熔覆层上部的 SEM 照片

Fig.4 SEM micrograph of the upper region of cladding layer

表 5 “3”点的元素组成

Table 5 The element contents of point 3

元 素	Fe	Ni	Cu
质量分数/ %	9.55	38.75	51.70
原子数分数/ %	10.40	40.14	49.47

表 6 “4”点的元素组成

Table 6 The element contents of point 4

元 素	Al	Cr	Fe	Ni
质量分数/ %	1.73	81.59	5.46	11.22
原子数分数/ %	3.20	81.75	5.10	9.95

2.4 熔覆层的显微硬度

采用 HVS-1000A 显微硬度仪对熔覆层进行显微硬度的测试，载荷为 200 g，保荷时间 15 s，从熔覆层表面开始，每隔 0.05 mm 取一个测试点进行显微硬度测试，并对这个点左右 0.05 mm 再各取一测试点，取 3 个测试点的平均值绘制显微硬度曲线图（见图 5）。

从图中可以看出，整个熔覆层的显微硬度较母材的显微硬度有很大的提高，这是由于在熔覆层内有大量的富 Cr 的 K 相和 Cu，Ni 固溶体的存在，从而使得熔覆层的最大显微硬度可达 602 HV_{0.2}，较母材的 50 HV_{0.2} 提高了约 11 倍。

熔覆层上部由于在激光熔覆过程中，杂质的上浮造成了非匀质形核，以及上部的冷却速度快，G/R 值小，从而使得熔覆层表面的组织晶粒细化，同时富 Cr 的 K 相均匀分布，故熔覆层上部硬度较高，但同样由于杂质的上浮，会造成在最表层有少量的夹杂、气孔等缺陷，以及激光能量大会使得最表层

发生部分烧损，从而最表层的硬度较次表层有所降低，上部熔覆层的显微硬度最高可达 602 HV_{0.2}；在熔覆层中部，富 Cr 的 K 相均匀分布，此处的过冷度比上部低，且在冷却过程中会因为液态金属的流动而出现对流及搅动，G/R 值较上部大，使得此处的晶粒尺寸比之上部较大，此处的显微硬度为一平缓值，比上部较低；在熔覆层的中下部，由于此处会有大量的沉淀相 K 相的析出，使得此处的显微硬度有所上升；在熔覆层底部，G 值最大，而 R 值则相对较小，从而使得此处的组织一般为平面晶或粗大的树枝晶，且在此处熔化过程中母材对熔覆层有一定得稀释作用，故此处的显微硬度为熔覆层中的最小值；在熔合线下方的母材部分，由于在激光熔覆过程中，熔覆材料中的合金元素将混入熔池，从而进入母材，使得此处母材的显微硬度较高。

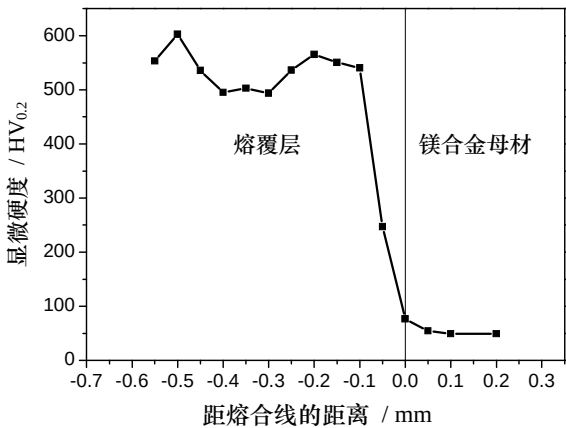


图 5 熔覆层的显微硬度

Fig.5 Microhardness of cladding layer

2.5 熔覆层及母材的耐蚀性

采用 PS-168A 型电化学测量系统对熔覆层和母材分别进行电化学腐蚀试验，测试面积为 1 cm²，极化试验扫描速度为 2 mV/s，并绘制极化曲线（图 6）。从图中可以看出镍铝青铜涂层的极化曲线较母材的极化曲线整体向左上偏移，镍铝青铜涂层的自腐蚀电位为 -1.02 V，较母材的 -1.49 V 提高了 0.47 V，这是因为在腐蚀试验过程中，由于熔覆层镍铝青铜涂层中的富 Cr 的 K 相 FeAl₃、Al₃Ni 的均匀分布，及熔覆层中有富 Ni、Cu 的基体，都可提高熔覆层的耐蚀性，同时熔覆层的表层会发生氧化，从而形成了镍、铁氧化物以及氧化亚铜等，起到保护作用。从图 6 可看出，熔覆层存在一定得钝化区间。

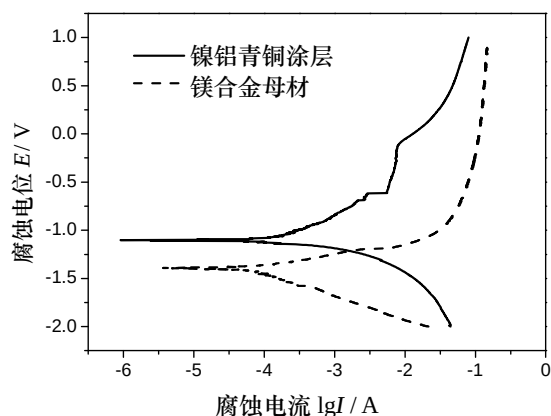


图6 熔覆层与母材的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of cladding layer and base metal

3 结 论

(1) 在激光功率为 $P=2500\text{ W}$ ，扫描速度 $V=360\text{ mm/min}$ ，光斑直径 $d=3\text{ mm}$ 的工艺参数下，在 AZ31B 镁合金表面可以制备镍铝青铜涂层，涂层与基体之间形成了冶金结合。

(2) 在镍铝青铜涂层中，主要由 FeAl_3 、 Al_3Ni 、 Ni 、 Cu 、 Cr 等物相组成，其中富 Cr 的 K 相均匀分布分布在富 Cu 、 Ni 相上，但由于涂层中下部与表层的冷却速度不同，在中下部的 K 相主要为 FeAl_3 的 K_I 相，而在表层的 K 相则主要为 $\text{FeAl}_3+\text{Al}_3\text{Ni}$ 的混合相，为 K_{II} 相。

(3) 镍铝青铜涂层的显微硬度最高可达 $602\text{ HV}_{0.2}$ ，较母材的 $50\text{ HV}_{0.2}$ 提高了约 11 倍。

(4) 镁合金表面制备的镍铝青铜涂层保护了镁合金基材不被腐蚀，其腐蚀电位为 -1.02 V ，较母材 -1.49 V 提高了 0.47 V 。

参考文献:

- [1] 李冠群, 吴国华, 樊昱, 等. 镁合金的腐蚀研究现状与防护途径 [J]. 材料导报, 2005, 19(11): 60.
- [2] 王存山, 高亚丽. 镁合金 AZ91HP 表面激光重熔 Al_2O_3 涂层的组织及性能 [J]. 金属学报, 2007, 43(5): 493-497.
- [3] Volovitch P, Masse J E, Fabre A, et al. Microstructure and corrosion resistance of magnesium alloy ZE41 with laser surface cladding by Al-Si powder [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 4901-4914.
- [4] Yue T M, Li T. Laser cladding of Ni/Cu/Al functionally graded coating on magnesium substrate

[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 3043-3049.

- [5] 张化龙. 国内外镍铝青铜螺旋桨材料在舰船上的应用 [J]. 机械工程材料, 1996, 20(1): 33.
- [6] 宋德军, 孙现龙, 许磊, 等. 变形镍铝青铜合金的组织研究 [J]. 稀有金属, 2008, 32(4): 42.

作者地址: 山西省太原市迎泽西大街 79 号 110043
太原理工大学 材料科学与工程学院

Tel: 138 3462 4677

E-mail: libaozhen732@sohu.com

(上接第 43 页)

机械工程材料, 2003, 27(5): 7-9.

- [2] 李洪波, 向东, 金宝士, 等. 21 世纪以来贝氏体钢的研究开发与应用 [J]. 锻造设备研究, 2005(1): 32-34.
- [3] 王华明, 张清, 邵荷生. 新型高强韧性高耐磨性奥氏体-贝氏体钢 [J]. 材料科学进展, 1991, 5(1): 6-10.
- [4] 周鹿宾. 不同贝氏体对钢的性能影响及其控制方法[J]. 金属热处理, 1991(4): 4-11.
- [5] 席光兰, 马勤. 贝氏体钢的研究现状和发展展望 [J]. 材料导报, 2006, 20(4): 78-81.
- [6] F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia. Very strong bainite [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004(8): 251-257.
- [7] H.K.D.H. Bhadeshia. Properties of fine-grained steels generated by displacive transformation [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 481-482: 36-39.
- [8] 程巨强, 康沫狂. 准贝氏体钢使用性能研究进展 [J]. 兵器材料科学与工程, 2002, 25(1): 61-63.
- [9] 康沫狂, 贾虎生, 杨延清, 等. 新型系列准贝氏体钢 [J]. 金属热处理, 1995, 12: 3-6.
- [10] 李胜, 曾晓雁, 胡乾午. 合金元素及其含量对铁基合金激光熔覆层性能的影响 [J]. 焊接, 2006, 35(26): 67-69.
- [11] 姚成武, 徐滨士, 黄坚, 等. 铁基合金激光熔覆层裂纹控制的组织设计 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(3): 74-79.

作者地址: 上海交通大学材料科学与工程学院 200240
上海市激光制造与材料改性重点实验室

Tel: 1590 0638 516

E-mail: easykfc@gmail.com