

AZ91D 镁合金表面激光熔覆 $\text{Al/Zr+B}_4\text{C/Y}_2\text{O}_3$ 复合涂层组织与性能研究

郭昱, 张英乔, 张涛, 刘盛耀

(中北大学 材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: **目的** 提高 AZ91D 镁合金表面硬度, 改善其耐腐蚀性。**方法** 在 AZ91D 镁合金上涂覆 $\text{Zr/B}_4\text{C/Y}_2\text{O}_3$ 混合粉末, 之后使用 Nd:YAG 固体激光器进行激光熔覆。采用光学显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 对涂层的形貌和物相组成进行分析。利用显微硬度计以及电化学工作站对涂层的硬度和耐腐蚀性进行测定。**结果** 涂层主要包含 ZrC 、 Al_3Zr 和 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 等金属间化合物以及 Al_3Y 等稀土化合物。添加 0.8% Y_2O_3 的涂层中有部分微小气孔, 而添加 1.6% Y_2O_3 的涂层中气孔消失。析出相主要以颗粒状和棒状的形式存在, 并且为了减小表面积, 使得表面能降低, 部分析出相聚集在一起长大。涂层硬度整体呈梯度分布, 涂层外层的硬度最高 (添加 0.8% Y_2O_3 的涂层为 306.10HV, 添加 1.6% Y_2O_3 的涂层为 310.15HV)。添加 0.8% Y_2O_3 和 1.6% Y_2O_3 的涂层的平均硬度分别为 291.613HV 和 294.495HV, 相较于基体提高了 4 倍。添加 0.8% Y_2O_3 和 1.6% Y_2O_3 的涂层的自腐蚀电位分别为 -1.269 V 和 -1.215 V, 自腐蚀电流密度分别为 $7.655 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 和 $2.048 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 相对于基体耐腐蚀性有了显著的提高。**结论** 涂层中各种陶瓷相、金属间化合物和稀土化合物的存在使复合涂层的硬度、耐腐蚀性能均有了明显的提高。

关键词: 激光熔覆; 镁合金; ZrC ; Y_2O_3 ; 显微硬度; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)01-0176-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.027

Microstructures and Properties of Laser Cladding $\text{Al/Zr+B}_4\text{C/Y}_2\text{O}_3$ Composite Coatings on AZ91D Magnesium Alloys

GUO Yu, ZHANG Ying-qiao, ZHANG Tao, LIU Sheng-yao

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT: The work aims to improve hardness and corrosion resistance of the surface of magnesium alloys. AZ91D magnesium alloy was coated with $\text{Zr/B}_4\text{C/Y}_2\text{O}_3$ mixed powder, and then laser cladding was applied to substrate surface with Nd:YAG solid laser. Morphology and phase composition of the coatings were analyzed with optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). Hardness and corrosion resistance of the coatings were measured with microhardness tester and electrochemical workstation. The coatings mainly contained ZrC , intermetallic compounds such as Al_3Zr

收稿日期: 2017-07-19; 修订日期: 2017-08-01

Received: 2017-07-19; Revised: 2017-08-01

基金项目: 山西省重点研发计划 (201603D121002-1)

Fund: Shanxi Provincial Key Research and Development Plan (201603D121002-1)

作者简介: 郭昱 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为镁合金表面激光改性。

Biography: GUO Yu (1992—), Male, Master, Research focus: laser modification of magnesium alloy surface.

通讯作者: 张英乔 (1974—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为焊接材料的研究与开发。

Corresponding author: ZHANG Ying-qiao (1974—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: research and development of welding materials.

and Al₁₂Mg₁₇, and rare earth compounds including Al₃Y. Though there were some tiny pores in the coating with 0.8%Y₂O₃, pores disappeared in the coating with 1.6%Y₂O₃. Precipitates were mainly in the form of particles and bars. For the purpose of reducing surface area and surface energy, some precipitates gathered together for development. Overall hardness distribution curve of the coatings was graded, the hardness of the top of coatings was the highest (coating with 0.8%Y₂O₃ is 306.10HV, coating with 1.6%Y₂O₃ is 310.15HV). Average hardness of the coatings with 0.8%Y₂O₃ and with 1.6%Y₂O₃ was 291.613HV and 294.495HV, respectively, which was 4 times higher than that of the substrate. Self-corrosion potential of the coatings with 0.8%Y₂O₃ and with 1.6%Y₂O₃ was -1.269 V and -1.215 V, respectively, and self-corrosion current density was 7.655×10⁻⁵ A/cm² and 2.048×10⁻⁶ A/cm², respectively. Corrosion resistance of the coatings was obviously improved compared with the substrate. The presence of various ceramic phases, intermetallic compounds and rare earth compounds in the coatings remarkably improves the hardness and corrosion resistance of the composite coatings.

KEY WORDS: laser cladding; magnesium alloy; ZrC; Y₂O₃; microhardness; corrosion resistance

镁合金具有比重小、强度高、减震性好和易回收等优点,在航空航天、电子和军工方面得到广泛应用,是目前世界上发展最快、应用最广的轻合金,然而硬度低、耐腐蚀性差的特点成为限制其使用的巨大障碍^[1-3]。激光熔覆是利用高能激光束将涂层材料熔覆在基体表面,从而提高其表面性能的一门技术。激光熔覆具有冷却速度快、涂层和基体结合强度高、操作简单、易实现自动化等优点,利用激光熔覆技术可以有效改善镁合金的表面性能^[4-6]。

ZrC 具有较高的熔点、显微硬度和化学稳定性,近年来受到研究者的广泛关注。Zhang 等^[7]在中碳钢上激光熔覆 ZrC 增强复合涂层,结果表明弥散分布的 ZrC 使其硬度有了明显的提高。Al 与 Mg 的热物性相近,因此在大多数关于激光熔覆镁合金的研究中都会将其作为基体粉末加入到涂层材料中;由于稀土元素可以增加形核率、细化晶粒,许多研究者会加入适量的稀土元素以提高涂层的性能。朱涛等^[8]在低碳钢上制备了 Al/Fe 基合金涂层,添加了 Y₂O₃ 后,涂层的硬度有了明显的改善。郑英等^[9]在 6061 铝合金上熔覆了 Ni60+CeO₂ 涂层,其硬度和耐腐蚀性相对于基体来说均有了明显的提高。本文采用 Al/Zr+B₄C/Y₂O₃ 为熔覆粉末,利用激光熔覆技术在 AZ91D 上制备了 ZrC/Al₃Zr/Al₃Y 增强的复合涂层,并研究其物相组成、组织形貌和性能。

1 实验

基体材料为 AZ91D 镁合金,尺寸为 20 mm×5 mm×4 mm。在进行激光熔覆前,用砂纸对试样表面进行打磨,再将其放入无水乙醇中清洗,从而去除表面氧化膜和油污。涂覆粉末为 300 目的 Al 粉、Zr 粉、Y₂O₃ 粉以及 1000 目的 B₄C 粉,纯度均为 99.9%。由于石墨粉末易燃烧,所以用 B₄C 粉末代替石墨粉末提供 C 元素。将粉末按照表 1 中所述的比例混合均匀,

加入水玻璃制成膏状后预置到基体表面,涂层厚度为 0.5 mm,之后将其置于空气中干燥 24 h。

表 1 涂覆粉末的化学成分
Tab.1 Chemical composition of cladding powder

Composition of cladding layer	wt. %			
	Al	Zr	B ₄ C	Y ₂ O ₃
Coating A	79.2	15	5	0.8
Coating B	78.4	15	5	1.6

实验所用激光器为 LMY400P Nd: YAG 固体激光器,实验参数为:电流 120 A,频率 18 Hz,脉宽 4 ms,扫描速度 150 mm/min,光斑直径 1 mm,搭接率 50%。使用氩气作为保护气体,气体流量为 9 L/min。采用 LEICA DM2500M 光学显微镜、SU-1500 扫描电镜来观察显微组织。利用 D/max-RB X 射线衍射仪来分析涂层的物相组成,扫描速度 3 (°)/min,扫描角度为 20°~80°。采用 DHV-1000 显微硬度计来测量涂层硬度,负载为 0.98 N,持续时间 15 s。使用 RST5202 电化学工作站来测量熔覆层的耐腐蚀性,腐蚀液为 3.5%的 NaCl 溶液。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1 是涂层 A 和涂层 B 的 X 射线衍射图谱。涂层 A 主要包含 ZrC、Al₃Zr、AlB₂、铝镁金属间化合物 Al₁₂Mg₁₇ 以及稀土化合物 Al₃Y、Al₂Y 和 Al₄MgY (如图 1a 所示)。其中 Al₁₂Mg₁₇ 的衍射峰最高,它的存在也表明涂层与基体之间发生了冶金反应。因为 Y₂O₃ 的含量增加,涂层 B 中的稀土化合物的种类也随之增多 (如图 1b 所示)。Zr 属于强碳元素,因此涂层 A 和涂层 B 中都含有 ZrC。由于稀土 Y 在 Al 中的溶解度较大^[10],涂层中的稀土化合

物大多是以铝钇化合物的形式存在,并且根据 Al-Y 相图可知在 Al 含量较高时更容易形成 Al_3Y 和 Al_2Y 。在涂层 A、B 中均没有出现 Zr、 B_4C 和 Y_2O_3 ,说明在激光束的作用下,三者全部参加冶金反应生成了其他新相。

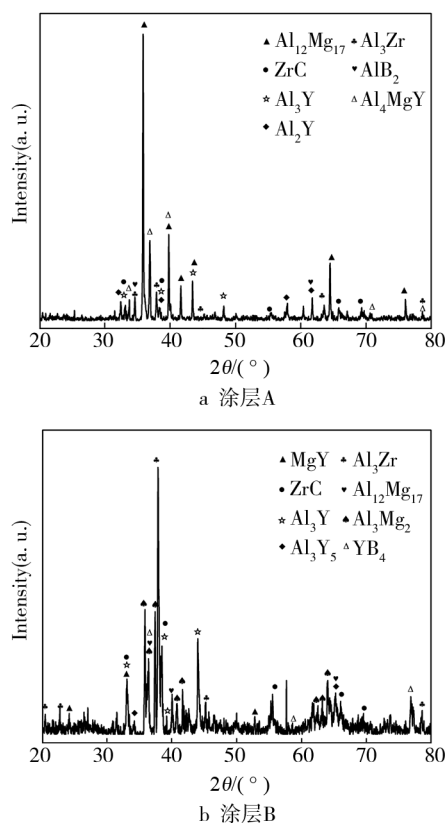
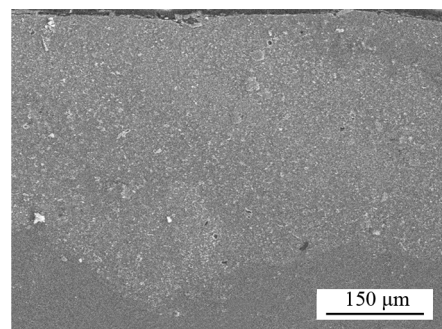


图1 涂层 A 和涂层 B 的 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD diffraction patterns of coating A (a) and coating B (b)

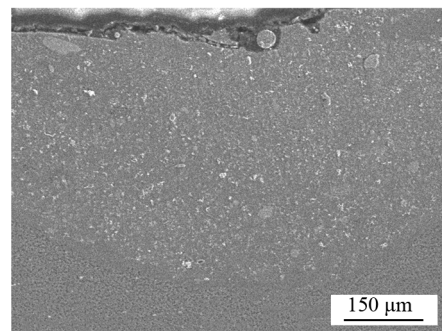
2.2 显微组织分析

涂层 A 和涂层 B 在低倍率下的截面形貌如图 2 所示。可以看到涂层与基体结合紧密,交界处呈波浪状。涂层 A 中有微小气孔,而涂层 B 中气孔消失。这是因为稀土元素可以改善熔池流动性,促进气体排出,从而使气孔减少。而涂层 A 的稀土含量较少,不能有效地提高熔池对流,导致激光熔覆结束后有部分气孔残留在熔覆层中^[11-12]。

图 3 是涂层 A 和 B 的金相组织图。可以看出,析出相主要以颗粒状和棒状的形式存在,并且为了减小表面积,从而使表面能降低,部分析出相聚集在一起长大。析出相的尺寸较小,大约在 $1\sim 4\ \mu\text{m}$ 范围内变化。主要原因一方面是,镁基体具有较好的散热能力,这使得冷却速度变快,涂层在高温的停留时间变短;另一方面,稀土元素可以提高形核率,降低吉布斯自由能,使晶粒长大驱动力减小,从而细化晶粒。

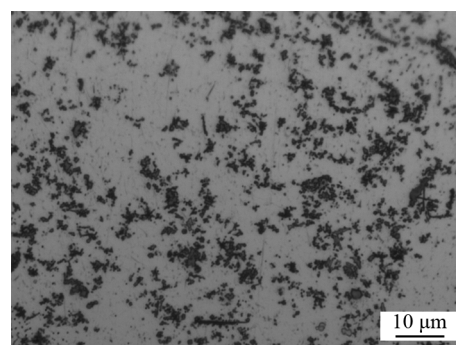


a 涂层A

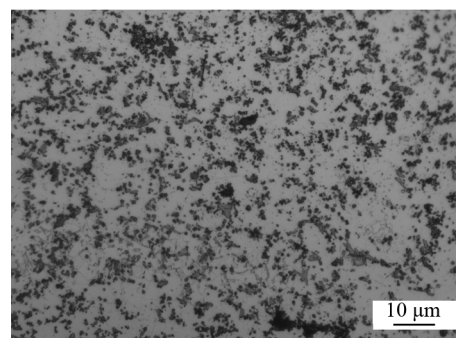


b 涂层B

图2 熔覆层的截面形貌图
Fig.2 Macro morphology of cladding coating:
a) coating A, b) coating B



a 涂层A



b 涂层B

图3 熔覆层的金相组织图
Fig.3 Microstructure image of cladding coating:
a) coating A, b) coating B

2.3 显微硬度

如图 4 所示,涂层硬度整体呈梯度分布,涂层外

层的硬度最高(涂层 A 为 306.10HV, 涂层 B 为 310.15HV), 之后逐渐降低, 到达交界处时迅速陡降, 但仍比基体的硬度高。涂层 A 和 B 的平均硬度分别为 291.613HV 和 294.495HV, 相较于基体提高了 4 倍。硬度的提高主要是由于弥散细小的硬质陶瓷 ZrC、Al₃Zr 等金属间化合物和 Al₃Y 等稀土化合物分布在基体上, 从而起到弥散强化的作用^[13]。而涂层 B 的硬度相比于涂层 A 高一些, 是因为稀土化合物的加入增加形核数目, 细化晶粒, 促进成分均匀化, 从而有助于提高硬度^[14]。

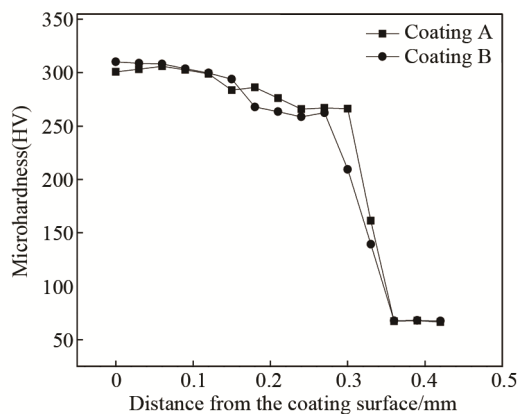


图 4 熔覆层的显微硬度分布图

Fig.4 Microhardness distribution diagram of cladding coating

2.4 耐腐蚀性

图 5 为利用电化学工作站得到的涂层 A、B 和基体的极化曲线, 涂层 A、B 的极化曲线具有相类似的变化过程, 依照腐蚀电位从小到大可以将腐蚀过程分为三个阶段: 活化阶段、钝化阶段以及再活化阶段。当电位超过自腐蚀电位时, 进入活化阶段, 在此阶段, 金属阳极易失去电子, 从而以离子的形式溶解到溶液中。随着电位的增加, 由于涂层表面形成了一层均匀、致密、稳定的钝化膜, 曲线趋于平稳, 进入钝化阶段。之后电位达到一定值时, 由于钝化膜被溶液中的氯离子破坏, 腐蚀电流迅速升高, 此时由钝化阶段进入再

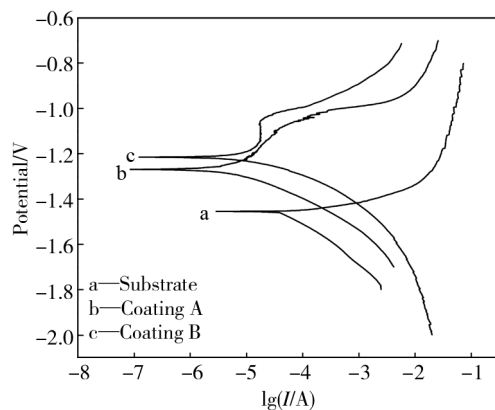


图 5 基体和熔覆层的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of substrate and cladding layer

活化阶段。基体的极化曲线并没有出现钝化阶段, 这是因为基体表面形成的氧化膜疏松多孔, 很容易被腐蚀溶液侵蚀。

对极化曲线进行塔菲尔拟合可以得到自腐蚀电位、自腐蚀电流密度, 其分别反映了腐蚀倾向以及腐蚀的严重程度^[15]。从表 2 中可以看出涂层 A 和 B 的自腐蚀电位分别比基体高 186 mV 和 240 mV, 而自腐蚀电流密度要比基体低 1~2 个数量级, 因此两种涂层的耐腐蚀性均比基体好。而涂层 B 的极化曲线更靠近左上, 表明随着稀土含量的增多, 耐腐蚀性也随之提高, 这可能是由于涂层中的微小气孔得到改善的缘故。

表 2 涂层和基体的电化学参数

Tab.2 Electrochemical parameters of coatings and substrate

Cladding layer	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Coating A	-1.269	7.655×10^{-5}
Coating B	-1.215	2.048×10^{-6}
Substrate	-1.455	1.444×10^{-4}

3 结论

1) 在 AZ1D 镁合金表面激光熔覆 (Al/Zr+B₄C/Y₂O₃) 粉末, 从而得到 ZrC、Al₃Zr 以及 Al₃Y 等稀土化合物为增强相的复合涂层。涂层中的析出相主要以细小的颗粒状和棒状的形式存在。

2) 涂层硬度整体呈梯度分布, 外层硬度最高, 之后逐渐下降。与基体的硬度相比, 各种硬质增强相的存在使涂层硬度有了明显的提高, 此外添加 1.6%Y₂O₃ 的涂层的平均硬度要比添加 0.8%Y₂O₃ 的涂层高。

3) 涂层的自腐蚀电位比基体高, 而自腐蚀电流密度比基体低。由于涂层表面形成了致密的钝化膜, 涂层的耐腐蚀性得到了改善。

参考文献:

- [1] 丁文江, 彭立明, 付彭怀, 等. 高性能镁合金发展现状与趋势[C]// 第五届中国有色金属合金及特种铸造国际会议论文集. 上海: [出版者不详], 2007.
DING Wen-jiang, PENG Li-ming, FU Peng-huai, et al. Development Status and Trend of High Performance Magnesium Alloys[C]// The Fifth China Nonferrous Alloys and Special Casting Seminar Abstracts. Shanghai: [s. n.], 2007.
- [2] 杨媛, 李加强, 宋宏宝, 等. 镁合金的应用及其成形技术研究现状[J]. 热加工工艺, 2013(8): 24-27.
YANG Yuan, LI Jia-qiang, SONG Hong-bao, et al. Research Situation on Application of Magnesium Alloys and Its Forming Technology[J]. Hot Working

- Technology, 2013(8): 24-27.
- [3] 韩夏云, 龙晋明, 薛方勤, 等. 镁及镁合金应用与表面处理现状及发展[J]. 轻金属, 2003(2): 48-51.
HAN Xia-yun, LONG Jin-ming, XUE Fang-qin, et al. Application of Magnesium and Magnesium Alloy and Present Situation and Development of Surface Treatment[J]. Light Metals, 2003(2): 48-51.
- [4] 陈菊芳, 王江涛, 周金宇. 镁合金表面激光熔覆技术的研究进展[J]. 激光技术, 2015, 39(5): 631-636.
CHEN Ju-fang, WANG Jiang-tao, ZHOU Jin-yu. Research Progress of Laser Cladding on Magnesium Alloy Surface[J]. Laser Technology, 2015, 39(5): 631-636.
- [5] 赵凯华, 孙荣禄, 雷贻文. 镁合金表面激光熔覆研究现状[J]. 金属热处理, 2008, 368(4): 19-23.
ZHAO Kai-hua, SUN Rong-lu, LEI Yi-wen. Research Progress of Laser Cladding on the Surface of Magnesium Alloys[J]. Heat Treatment of Metals, 2008, 368(4): 19-23.
- [6] 廖宁, 肖泽辉. 镁合金激光表面处理技术的应用[J]. 表面技术, 2008(3): 68-70.
LIAO Ning, XIAO Ze-hui. Applications of Laser Surface Treatment Technology in Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2008(3): 68-70.
- [7] ZHANG Q, HE J, LIU W, et al. Microstructure Characteristics of ZrC-reinforced Composite Coating Produced by Laser Cladding[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 162(2): 140-146.
- [8] 朱涛, 朱维东, 周芳, 等. 稀土 Y_2O_3 对激光熔覆 Al/Fe 基合金涂层的影响[J]. 现代机械, 2012, 171(5): 81-84.
ZHU Tao, ZHU Wei-dong, ZHOU Fang, et al. Effect of Y_2O_3 on the Al/Fe Based Alloy Coating by Laser Cladding[J]. Modern Machinery, 2012, 171(5): 81-84.
- [9] 郑英, 王成磊, 张光耀, 等. 6061 铝合金表面激光熔覆稀土 CeO_2+Ni60 组织及耐蚀性[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(6): 148-152.
ZHENG Ying, WANG Cheng-lei, ZHANG Guang-yao, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Laser Cladding Rare Earth $CeO_2 + Ni60$ Alloy Coatings on 6061 Al Alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(6): 148-152.
- [10] 李桂荣, 王宏明, 赵玉涛, 等. 稀土钇对 7055 铝合金熔炼和凝固过程的作用机制[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(1): 80-84.
LI Gui-rong, WANG Hong-ming, ZHAO Yu-tao, et al. Effect Mechanism of Yttrium on Melting and Solidification of 7055 Aluminum Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(1): 80-84.
- [11] 王成磊, 张光耀, 高原, 等. 稀土 Y_2O_3 对 6063Al 激光熔覆镍基熔覆层耐磨性的影响[J]. 焊接学报, 2016, 37(2): 21-24.
WANG Cheng-lei, ZHANG Guang-yao, GAO Yuan, et al. Effect of Rare Earth Y_2O_3 on Abrasion Resistance of 6063 Al Laser Cladding Ni-based Cladding Layer[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2016, 37(2): 21-24.
- [12] 张光耀, 王成磊, 高原. 稀土 CeO_2 含量对 Al 合金激光熔覆层组织形貌的影响[J]. 表面技术, 2015(4): 1-5.
ZHANG Guang-yao, WANG Cheng-lei, GAO Yuan. Effect of Rare Earth CeO_2 Contents on the Tissue Morphology of Laser Cladding on Al Alloy Layers[J]. Surface Technology, 2015(4): 1-5.
- [13] 张现虎, 晁明举, 梁二军, 等. 激光熔覆原位生成 TiC-ZrC 颗粒增强镍基复合涂层[J]. 中国激光, 2009(4): 998-1004.
ZHANG Xian-hu, CHAO Ming-ju, LIANG Er-jun, et al. In-situ Synthesis of TiC-ZrC Particulate Reinforced Ni-based Composite Coating by Laser Cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2009(4): 998-1004.
- [14] 朱快乐, 张有凤, 何力, 等. La_2O_3 含量对激光熔覆 TiB/Ti 涂层显微结构的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 53-56.
ZHU Kuai-le, ZHANG You-feng, HE Li, et al. Effect of La_2O_3 Content on Microstructure of the TiB/Ti Composite Coatings Prepared by Laser Cladd[J]. Surface Technology, 2016, 45(4): 53-56.
- [15] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
CAO Chu-nan. Principles of Electrochemistry of Corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.