

# 镁合金 AZ91HP 表面激光重熔 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层的组织及性能\*

王存山 高亚丽

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116023)

姚曼

(大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116023)

**摘要** 采用等离子喷涂和激光重熔复合工艺在 AZ91HP 镁合金表面制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷涂层. 结果表明, 由于受激光作用区温度场分布、陶瓷材料热物性参数和涂层厚度等因素的综合影响, 激光重熔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层呈现出明显的分层结构特征. 依据组织结构不同, 可将其分为: 由  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  柱状晶构成的表面熔凝区、具有团聚状形貌特征的烧结区以及保持原喷涂态结构特征的残留等离子喷涂层. 由于激光重熔陶瓷涂层表面单相  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  柱状晶的形成, 使其硬度及耐磨、耐蚀性均明显优于等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层和原始镁合金.

**关键词** AZ91HP 镁合金,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷涂层, 等离子喷涂, 激光重熔

中图法分类号 TG114, TG113.1 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2007)05-0493-05

## MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF LASER REMELTED $\text{Al}_2\text{O}_3$ COATING ON MAGNESIUM ALLOY AZ91HP SURFACE

WANG Cunshan, GAO Yali

State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Election Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116023

YAO Man

School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023

Correspondent: WANG Cunshan, associate professor, Tel: (0411)84707930, E-mail: laser@dlut.edu.cn

Manuscript received 2006-07-27, in revised form 2006-12-25

**ABSTRACT**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic coating prepared by plasma spraying on AZ91HP Mg alloy was remelted by laser. The results show the remelted coating exhibited obvious layer-like characteristic due to influence of temperature distribution, thermophysical parameters and coating thickness. According to the microstructural difference, the coating can be divided into the remelted zone composed of the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  columnar crystals, the sintered zone with flock-like structure, the residual plasma-sprayed zone. Because of the formation of column-like crystals, the hardness, wear and corrosion resistances of the laser remelted coating are much higher than those of the plasma-sprayed coating and as-received magnesium alloy.

**KEY WORDS** magnesium alloy AZ91HP,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating, plasma spraying, laser remelting

$\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷资源丰富, 价格低廉, 具有优异的耐磨、耐蚀、耐热和高温抗氧化性能, 是目前应用较广泛的陶瓷材料之一<sup>[1,2]</sup>. 金属表面陶瓷涂层技术的研究为陶瓷材料的应用开辟了一条新的途径, 利用高能量密度激光束制备

高硬度、耐磨蚀的陶瓷涂层是现代科学技术中一个活跃的研究领域<sup>[3-8]</sup>.

镁合金因其密度小, 比强度、比刚度高, 导电、导热性能好, 以及优异的尺寸稳定性和良好的能量吸收特性而被誉为 21 世纪理想的工程材料之一<sup>[9-12]</sup>, 但镁合金低的耐蚀性和力学性能制约了其性能优势的发挥. 若在镁合金表面利用激光表面处理技术制备一层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷涂层, 则可成功地将镁合金的强韧性、良好的工艺性与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷材料的耐磨、耐蚀、耐热等优异性能有机地结合起来,

\* 大连理工大学青年教师培养基金资助项目

收到初稿日期: 2006-07-27, 收到修改稿日期: 2006-12-25

作者简介: 王存山, 男, 1963 年生, 副教授

从而显著提高镁合金表面的力学和化学性能, 进一步扩大镁合金的应用领域.

本工作采用等离子喷涂和激光重熔复合技术在 AZ91HP 镁合金表面制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷涂层. 采用现代微观分析技术和性能检测手段, 较系统地分析了陶瓷涂层微观组织特征及其硬度、耐磨和耐蚀性能.

## 1 实验方法

实验用基体材料为 AZ91HP 镁合金, 其主要成分 (质量分数, %) 为: Al 8.89, Zn 0.562, Mn 0.2041, Si 0.0443, Fe 和 Cu 等微量. 涂层材料是粒度分别为 38—74  $\mu\text{m}$  和 44—104  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷粉和 Al-Si 共晶粉. 首先, 采用等离子喷涂法依次将 Al-Si 共晶合金和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷粉预置于镁合金基体上, 其厚度分别为 0.1 和 0.2 mm (其中, Al-Si 过渡层的选用, 主要是为缓解陶瓷涂层与基体之间因热物性差别而导致的热应力及凝固收缩缺陷); 然后, 采用 5 kW 横流  $\text{CO}_2$  激光器对等离子喷涂层进行激光重熔处理, 其优化的工艺参数如下: 激光功率为 1.1 kW, 扫描速度为 500 mm/min, 光斑尺寸为 10 mm $\times$ 1 mm, 氩气保护.

采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪 ( $\text{CuK}\alpha$ )、带有能谱仪的 JSM-5600 LV 型扫描电镜对涂层的物相、组织结构、元素分布进行分析. 采用 Nano-Indenter XP 纳米压痕仪对涂层各层区进行硬度测试, 测试时采用玻式压针, 压入深度为 100—150 nm, 每一区域测试 10 点取其算术平均值. 磨损实验在 MM-500 型磨损试验机上进行, 采用环-块滑动干摩擦形式. 试样尺寸为 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 7 mm, 对磨件是外径为 80 mm、内径为 60 mm 的 GCr15 钢环 (HRC 为 65). 载荷为 150 N, 转速为 400 r/s, 磨损时间为 20 min. 采用精度为 0.01 mg 的电子秤测定试样的磨损质量损失, 再换算成磨损体积损失, 以此作为评价耐磨性的指标. 腐蚀实验在 Potentiostat/Gaivanostat Model 273 腐蚀系统上进行, 参比电极为甘汞电极 (*vs* SCE), 腐蚀液为 3.5% (质量分数) 的 NaCl 溶液 (pH=7).

## 2 实验结果及分析

### 2.1 等离子喷涂陶瓷层的组织

图 1 为 ZA91HP 镁合金等离子喷涂层横截面组织形貌. 从图可见, 涂层可分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷层与 Al-Si 过渡层. 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  高的熔点, 在等离子喷涂时除大部分熔化而呈扁平化外, 涂层中尚存未熔的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子. 局部粒子间因以点状或小面积粘合, 有许多孔隙存在, 涂层致密度较低.

X 射线衍射分析 (图 2) 表明, 由于熔融或半熔融态的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒在外加熔流推动下, 以高速撞击到沉积表面并展开铺平, 冷却速率很大, 致使其处于非平衡凝固状态. 因此, 涂层中除保持原始  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  稳定相外, 还

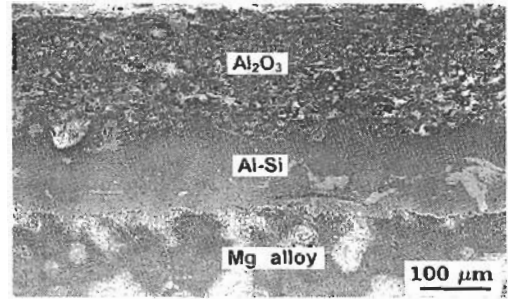


图 1 ZA91HP 镁合金等离子喷涂层横截面的组织形貌

Fig.1 SEM image of cross-section of plasma-sprayed coating on AZ91HP magnesium alloy, showing low dense structure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer and high dense structure of Al-Si transition layer

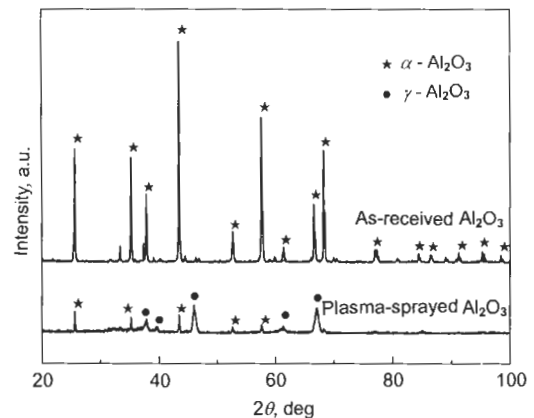


图 2 原始  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末和等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层的 X 射线衍射谱

Fig.2 XRD spectrums of as-received  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder and plasma-sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating

形成了大量的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  亚稳相.

等离子喷涂所形成的 Al-Si 共晶合金过渡层因其熔点较低, 在喷涂时完全熔化, 且因其在熔融状态下良好的流动性, 致使涂层组织致密, 无空洞和裂纹存在. 同时, 因熔滴高速撞击到基体表面放出的热量使基体微熔, 故使 Al-Si 过渡层与基体形成以机械结合为主、局部冶金结合为辅的波浪形不平整界面; 而 Al-Si 过渡层与陶瓷涂层则由于陶瓷涂层中的熔融粒子对 Al-Si 过渡层凸起点的“咬合”作用, 使两者的界面形成牢固的机械结合. 这两层良好界面的形成, 可有效地缓解  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷涂层与基材间因热物性参数的差异所产生的应力, 降低陶瓷材料喷涂层的应力剥落现象.

### 2.2 激光重熔陶瓷层的组织

图 3 为激光重熔后涂层的横截面组织形貌. 由于受到激光作用区温度场分布、陶瓷材料热物性参数和涂层厚度等因素的综合影响, 致使表面陶瓷层出现了明显的分层结构特征. 依据组织形态的不同, 可将其大致分为: 激光重

熔区、激光烧结区和残余等离子喷涂层。在激光重熔时，瞬间产生的高温使厚度约为 0.068 mm 的表面陶瓷层发生熔化，形成高温熔池。在随后的凝固过程中，因陶瓷层低的热导率，使熔体的热量散失主要依靠向空气的热辐射进行，而冷态基体对其产生的冷却作用相对较小，因此熔池的冷却速度较低。这将抑制  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 亚稳相的形成（见图 4a），使熔体以单一的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相进行凝固，形成沿热流方向生长的柱状晶组织（见图 4b），原等离子喷涂层中的孔隙得到消除。但在 10 mL HF + 15 mL HCl + 90 mL H<sub>2</sub>O 金相腐蚀剂的浸蚀作用下，由于柱状晶发生了晶间腐蚀，导致抛光状态下致密的重熔区出现了沿晶腐

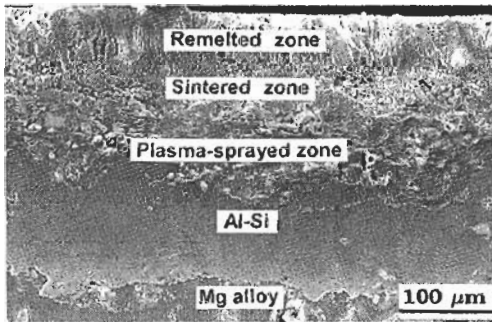


图 3 激光重熔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层横截面组织形貌

Fig.3 SEM image of cross-section of laser-remelted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating, showing the coating to be of layer-like structure

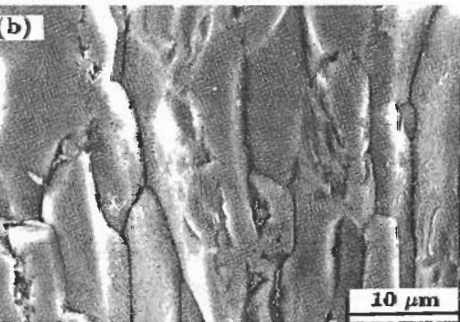
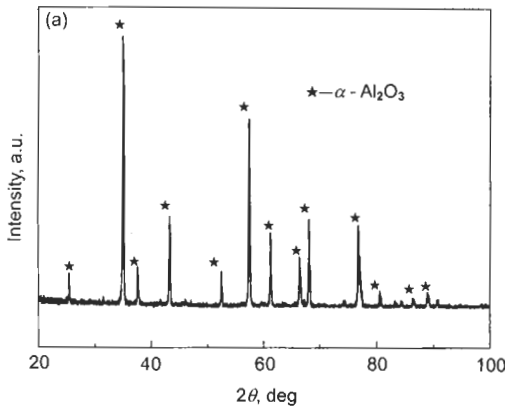


图 4 熔凝区的 X 射线衍射谱及显微组织形貌

Fig.4 XRD spectrum (a) and SEM image showing column-like crystal structure (b) of the laser remelted zone in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating

蚀坑。

位于熔凝区之下厚度约为 0.075 mm 的层区则因熔凝区热传导使其温度达到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的烧结温度。在烧结过程中，以表面能降低为驱动力，物质通过不同扩散途径向颗粒间颈部和气孔部位填充，使颈部渐渐长大，细小的颗粒相互键联，晶粒长大，孔隙和晶界渐趋减少，涂层致密度增加，最终形成如图 5 所示的团絮状烧结体。而在陶瓷层与 Al-Si 过渡层之间界面陶瓷层一侧，由于激光作用温度较低，致使该层区仍保持原喷涂态的结构特征。

2.3 涂层的硬度

图 6 为激光重熔涂层各层区的典型纳米压痕测试曲线。由材料自身特性所决定，陶瓷层和 Al-Si 过渡层的硬度均高于镁合金基体的硬度，其中陶瓷层提高的幅度尤为明显。同时，由于陶瓷层内各层区组织和致密性的差异，其硬度也有所不同。表面熔凝区由于形成了相对致密的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 柱状晶组织，致使其硬度高达 17.98—19.23 GPa；其次为致密性相对较高、具有团絮状结构的烧结区，其硬度约为 10.25—11.35 GPa；而残留等离子喷涂

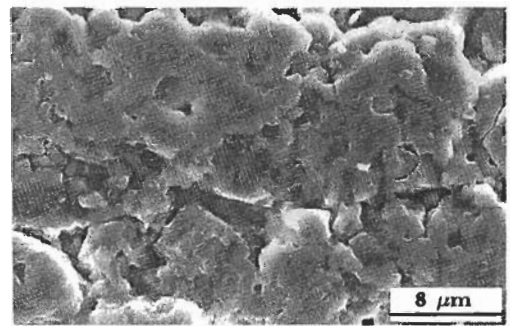


图 5 激光重熔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层中烧结区的团絮状组织

Fig.5 SEM image showing flock-like structure of the laser sintered zone in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating

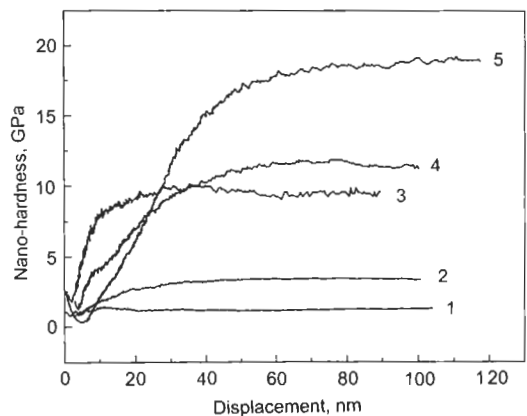


图 6 激光重熔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层中不同层区、过渡区及基体的纳米硬度曲线

Fig.6 Nano-hardness curves of the layer-like zones in laser-remelted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating, transition zone and matrix (1—Magnesium alloy, 2—Al-Si, 3—Plasma-sprayed zone, 4—Laser sintered zone, 5—Laser remelted zone)

层因结构疏松,且存在一定的气孔缺陷,硬度相对较低,其平均值介于 7.45—8.90 GPa 之间.

## 2.4 涂层的耐磨性能

镁合金基体、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等离子喷涂涂层和激光重熔层磨损表面形貌如图 7 所示. 由于镁合金低的硬度和塑性变形能力,致使其磨损表面在干摩擦、磨损过程中发生了严重的剥层磨损现象,形成了大量的薄片状磨屑. 同时,由于  $\alpha\text{-Mg}$  与分布在晶界上呈不连续网状的  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  在外力作用下相互间的不协调形变,会在  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  周围产生很大的应力集中,从而导致其边缘发生脆断,形成

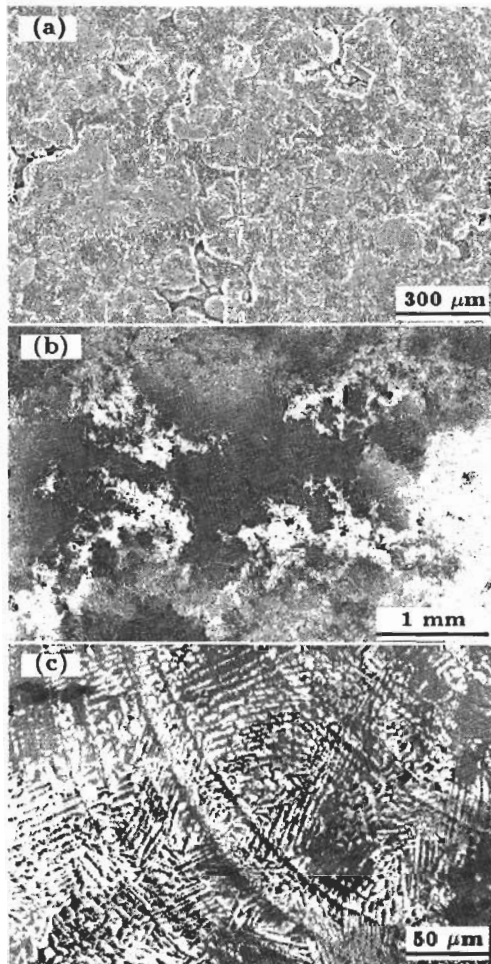


图 7 原始镁合金、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等离子喷涂层和激光重熔层的磨损形貌

- Fig.7 Worn morphologies of as-received magnesium alloy (a), plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating (b) and laser remelted  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating (c)
- peeling off pits formed due to  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  phases at boundary peeled off
  - locally peeling off pits formed due to mechanical bond among the particles
  - slight abrasion due to high hardness and densification of the column-like crystals

沿  $\alpha\text{-Mg}$  晶界扩展的剥落坑 (图 7a). 经磨损质量换算,镁合金的磨损体积高达  $13.67 \text{ mm}^3$ , 而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等离子喷涂层和激光重熔层的磨损体积分别为  $0.577$  和  $0.027 \text{ mm}^3$ . 比较可知,激光重熔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层耐磨性提高的幅度远高于等离子喷涂层. 这是由于等离子喷涂陶瓷涂层中粒子间以机械结合为主,结合强度较低且涂层不致密,因而在交变应力作用下易在粒子间界面萌生裂纹,且裂纹进而扩展、连通,最终导致颗粒剥落,使磨损表面局部区域出现剥落坑 (图 7b); 而激光重熔陶瓷涂层表面致密的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  柱状晶的形成,致使涂层具有高的结合强度和硬度,因而在滑动磨损时其磨损表面只出现了轻微的擦伤痕迹 (图 7c).

## 2.5 涂层的耐蚀性能

图 8 为镁合金基体、等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层和激光重熔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层的阳极极化曲线. 由于镁合金中  $\alpha\text{-Mg}$  晶粒粗大,骨骼状  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  呈不连续状分布在  $\alpha\text{-Mg}$  晶界处,在质量分数为 3.5% 的  $\text{NaCl}$  溶液中发生由  $\alpha\text{-Mg}$  和  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  组成的电偶腐蚀,  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  的不连续状分布使电偶腐蚀反应剧烈,其自腐蚀电位和电流分别为  $-1.42 \text{ V}$  和  $7.24 \times 10^{-2} \text{ mA}$ ; 等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层尽管其致密度较低,但由于材料本身良好的化学稳定性 (自腐蚀电位和电流分别为  $-1.07 \text{ V}$  和  $4.78 \times 10^{-4} \text{ mA}$ ),使其耐蚀性较镁合金有所提高; 而激光重熔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层由  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  单相组织所构成,使涂层的电极、电位趋于一致,耐蚀性得到显著提高,其自腐蚀电位和电流分别达到  $-0.97 \text{ V}$  和  $2.45 \times 10^{-7} \text{ mA}$ . 这表明其腐蚀速率的自腐蚀电流比等离子喷涂层和原始镁合金分别下降了 2 和 5 个数量级.

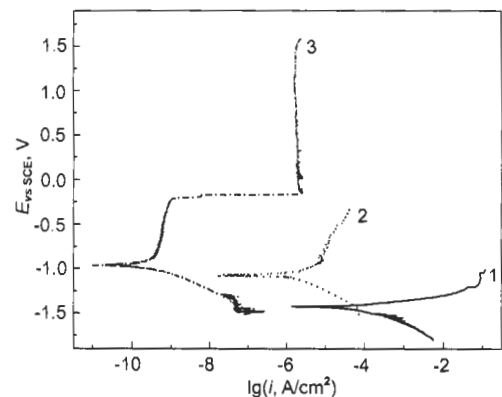


图 8 原始镁合金、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等离子喷涂层和激光重熔层阳极极化曲线

- Fig.8 Potentiodynamic polarization curves of as-received Magnesium alloy (curve 1), plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating (curve 2) and laser remelted  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating (curve 3)

### 3 结论

对镁合金 AZ91HP 表面激光重熔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层的研究表明:

(1) 等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层由扁平化粒子和未熔粒子构成, 涂层中形成了大量的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  亚稳相。

(2) 受激光作用区温度场分布、陶瓷材料热物性参数和涂层厚度等因素的综合影响, 激光重熔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层呈现出明显的分层结构: 具有柱状晶生长形态的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  构成的表层熔凝区、具有团聚状形貌特征的烧结区以及保持原喷涂态的残留等离子喷涂区。

(3) 激光重熔陶瓷层因  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  单相组织所构成, 其硬度及耐磨、耐腐蚀性能明显优于等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层和原始镁合金。

### 参考文献

- [1] Ye H, Zhang J, Sun Z F, Yang H, Zhan J. *J Wuhan Univ Technol*, 2004; 26(4): 9  
(叶宏, 张津, 孙智富, 杨惠, 詹捷. 武汉理工大学学报, 2004; 26(4): 9)
- [2] Qi B S, Wang C G. *Mechanical Engineering Non-Metal Material*. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1996: 96  
(齐宝森, 王成国. 机械工程非金属材料. 上海: 上海交通大学出版社, 1996: 96)
- [3] Majumdar J D, Galun R, Mordike B L, Manna I. *Mater Sci Eng*. 2003; A361: 119
- [4] Majumdar J D, Ramesh B, Chandra A K, Nath I M. *JOM*, 2004; 56: 101
- [5] Dallaire S, Dube D, Fiset M. *Wear*, 1999; 231: 102
- [6] Li J F, Li L, Stott F H. *Surf Coat Technol*, 2004; 180-181: 500
- [7] Wang X B, Liang Y, Yang S L. *Surf Coat Technol*, 2001; 137: 209
- [8] Conde A, Zubiri F, Damborenea J D. *Mater Sci Technol*, 2002; 334: 233
- [9] Yu G, Liu Y L, Li Y, Ye L Y, Guo X H, Zhao L. *Chin J Nonferrous Met*, 2002; 12: 1087  
(余刚, 刘跃龙, 李瑛, 叶立元, 郭小华, 赵亮. 中国有色金属学报, 2002; 12: 1087)
- [10] Zhang Y J, Yan C W, Wang F H, Cao C N. *Mater Prot*, 2002; 35(4): 4  
(张永君, 严川伟, 王福会, 曹楚南. 材料保护, 2002; 35(4): 4)
- [11] Zhang X. *World Nonferrous Met*, 2002; (9): 10  
(张珣. 世界有色金属, 2002; (9): 10)
- [12] Bian F G, Li G L, Liu J H, Liu J J. *Mater Prot*, 2002; 35(2): 1  
(边风刚, 李国祿, 刘金海, 刘家浚. 材料保护, 2002; 35(2): 1)