

镁合金表面火焰喷涂及激光重熔 AlSi合金涂层的研究

郝欣妮, 许晓静, 夏登福, 卓刘成, 宗亮, 王宏宇

(江苏大学 先进成形技术研究所, 江苏 镇江 212013)

摘要: 采用火焰喷涂及激光重熔工艺在镁合金基材表面制备了 AlSi 合金涂层, 考察了涂层激光重熔处理前后的组织及性能。结果表明: 激光重熔处理前, 涂层组织不够致密, 涂层硬度较低; 激光重熔后, 涂层变得组织致密、均匀, 元素扩散剧烈, 界面呈冶金结合, 涂层硬度可高达 270HV。激光重熔处理使涂层和基材表面层都发生熔融, 涂层厚度大幅增加。分析表明, 激光重熔后涂层的组织非常致密, 与其成分所对应的合金具有很窄的凝固温度范围即具有很好的铸造性能有关。研究结果表明采用火焰喷涂及激光重熔工艺在镁合金表面制备高质量 Al 基厚涂层可行。

关键词: 镁合金; 火焰喷涂; 激光重熔; 涂层; 扩散

DOI 10.3969/j.issn.1005-5053.2010.4.009

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2010)04-0043-05

镁合金是最轻的金属结构材料, 且具有优异的减震和电磁屏蔽性能, 在航空航天、汽车等领域具有广阔的应用前景。但镁合金的硬度较低、耐腐蚀性较差, 因此镁合金的表面防护成为一个很重要的研究课题, 国内外都十分重视^[1~10]。

在某些情况下, 希望镁合金表面的防护层有一定的厚度, 以便有足够的余量用于后续机械切削加工, 从而改善表面粗糙度等表面质量, 同时还希望镁合金防护层有一定的韧性、耐磨性和抗腐蚀性。面向这种要求, 致密的 AlSi 合金厚涂层是一个很好的选择。

火焰喷涂是一种常用的喷涂方法, 它具有价廉、节能、高效、灵活等特点, 但在镁合金表面上的应用尚未见到相关报道。激光重熔以其独特的特性, 如能量密度高、操作方便、精确等, 成为表面工程中的一种引人注目的技术。本研究对镁合金 (AZ91D) 表面上火焰喷涂 + 激光重熔的 AlSi 粉末合金涂层进行了研究, 以期在镁合金表面 Al 基致密厚涂层的

制备提供依据。

1 实验方法

1.1 实验材料

基材选用 AZ91D 镁合金 50mm × 25mm × 5mm 铸态板材, 其名义化学成分 (质量分数 %) 为: Al 8.5~9.5, Mn 0.19~0.35, Zn 1.2~2.5, Si ≤ 0.25, Cu ≤ 0.025, N ≤ 0.001, 余量 Mg。喷涂材料选用含 12% 的 Si (质量分数), 粒度为 -140 ~ +325 目的 AlSi 合金粉末。

1.2 基材表面预处理

首先对基材进行了表面粗化和表面浸锌处理。表面粗化处理目的是增加涂层和基材间接触面以提高涂层和基材的咬合力。表面浸锌处理的目的是去除基材表面的氧化镁, 防止镁合金在喷涂过程中过多熔化和氧化, 进而提高界面结合。

1.3 火焰喷涂工艺

采用 AlSi 粉, 氧-乙炔还原性火焰进行喷涂, 喷涂中采用的基本工艺参数: 氧气压力 0.4~0.5 MPa, 氧气流量 0.65~0.70 m³/h, 乙炔压力 0.07~0.08 MPa, 乙炔流量 0.55~0.65 m³/h, 送粉量 1.0~1.4 kg/h, 喷粉距离 120~150 mm, 预热温度 60~120℃。

1.4 激光重熔工艺

采用 PRC 公司生产的 STS2000 型二氧化碳快

收稿日期: 2009-05-27; 修订日期: 2009-06-30

基金项目: 江苏大学优秀学术青年骨干培养对象基金 (1211110001)

作者简介: 郝欣妮 (1982-) 女, 硕士研究生, 主要从事材料表面改性研究, (E-mail) haoxinn42@163.com

通讯作者: 许晓静 (1967-), 教授, 博导, (E-mail) xjxu67@ujs.edu.cn

速轴流气体激光器,对镁合金(AZ91D)上的涂层进行激光重熔。光斑直径 3mm,扫描速率 0.5m/min,采用高纯氮气进行保护,功率分别为 1000W,1250W 及 1500W 三个梯度。

1.5 涂层分析

采用硝酸 1ml 乙酸 1ml 草酸 1 克、蒸馏水 150ml 配成的试剂对火焰喷涂及火焰喷涂+激光重熔的金相样品进行腐蚀。采用带有 X 射线能谱仪(EDS)的 JEOL JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察微观形貌,并进行成分 EDS 线扫描。用 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪进行涂层的相组成分析,扫描速率为 6°/min, Cu 靶 K α 线,波长为

0.1540598 nm。用 HVS-1000 型数显显微硬度计测量涂层的显微硬度。

2 实验结果及分析

2.1 火焰喷涂涂层及激光重熔层的低倍组织

图 1 为火焰喷涂涂层横截面的低倍 SEM 形貌及成分 EDS 线扫描分析谱。可以看出,涂层的组织不够致密,基材与涂层界面结合处有较多的缺陷,属物理结合,分界面很明显。Mg、Si 元素都是在界面处发生陡然变化,元素扩散较轻,但有涂层 Al 元素少量进入镁基材中。

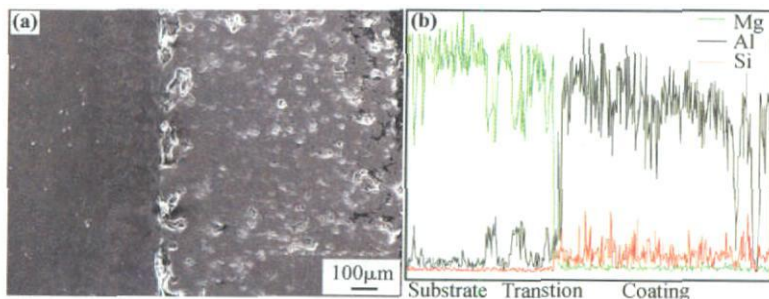


图 1 火焰喷涂涂层横截面 SEM 形貌及 EDS 线扫描

Fig 1 SEM micrograph and EDS line scanning of cross section of flame sprayed coating (a) SEM; (b) EDS

图 2~图 4 为火焰喷涂涂层经激光重熔后的横截面低倍 SEM 形貌及对应的 EDS 成分线扫描分析谱。可以看出,火焰喷涂层经 1500W,1250W 和 1000W 激光重熔后,随着激光功率的增加,涂层致密性和界面结合都越来越好。在 1500W 和 1250W 激光功率下,基材和涂层的元素均发生明显扩散,扩散程度很大,基材 Mg 扩散直到涂层顶部。各元素的量在涂层中各区分布变化不大,保证了涂层中各区组织与性能均匀一致性。在 1500W 和 1250W

时,涂层组织致密(见图 2 和图 3),但在 1000W 时,由于激光功率较低,涂层尚未发生充分重熔,组织致密性相对较差(见图 4)。比较图 1、图 2 和图 3 可以发现,激光重熔层的厚度比原始的喷涂层的厚度大幅增加,这是由于涂层附近的基材在激光加热过程中也发生了熔化,并在激光束的压力下与熔化了了的涂层发生了融合所致。由于涂层厚度较大,组织致密性较高,因此可以进行后续机械加工,改善表面粗糙度等表面质量。

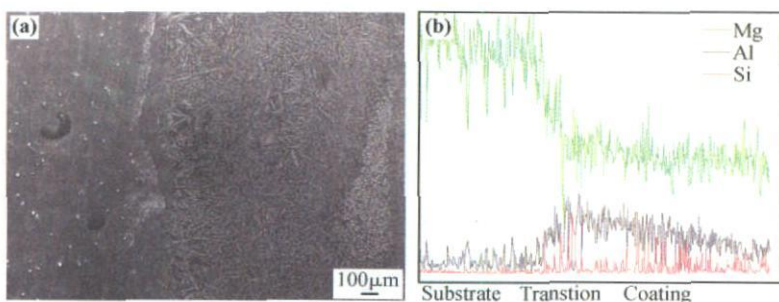


图 2 1500W 激光重熔后横截面 SEM 形貌及 EDS 线扫描

Fig 2 SEM micrograph and EDS line scanning of cross-section after 1500W laser remelting (a) SEM; (b) EDS

2.2 激光重熔层的高倍组织

图 5 为激光重熔层的高倍 SEM 形貌。可以看出,涂层组织致密,成分主要由 Mg、Al 和 Si 组成,其

代表性的测试结果列于表 1 中。从中可以看出,激光重熔时所用的功率增大,涂层中镁元素的含量增高。

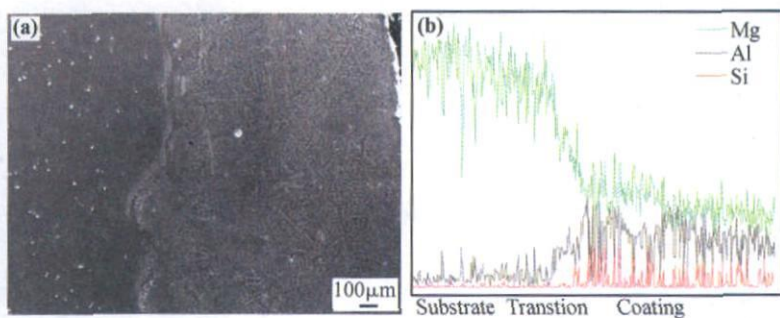


图 3 1250W 激光重熔后横截面 SEM 形貌及 EDS 线扫描

Fig. 3 SEM micrograph and EDS line-scanning of cross-section after 1250W laser-remelting (a) SEM; (b) EDS

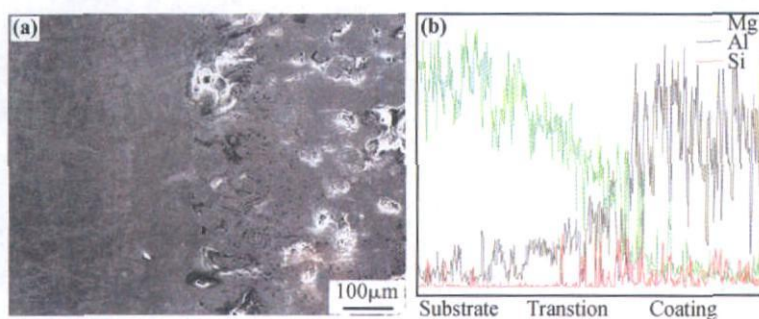


图 4 1000W 激光重熔后横截面 SEM 形貌及 EDS 线扫描

Fig. 4 SEM micrograph and EDS line-scanning of cross-section after 1000W laser-remelting (a) SEM; (b) EDS

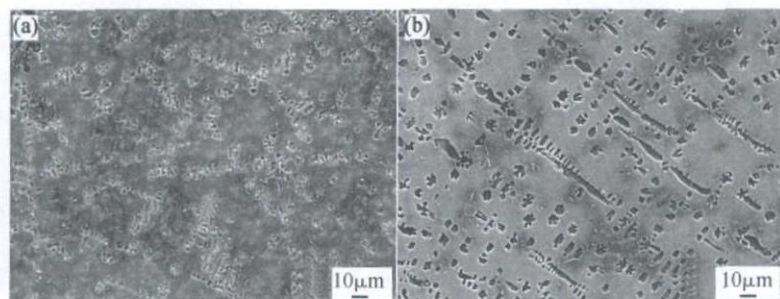


图 5 激光重熔后横截面 SEM 形貌

Fig. 5 SEM micrograph of cross-section after laser-remelting (a) 1500W; (b) 1250W

表 1 EDS 能谱分析结果

Table 1 EDS analyzing results (mass fraction %)

Laser power/W	Element		
	Al	Mg	Si
1500	33.77	62.04	4.19
1250	53.35	40.76	5.89

2.3 XRD 分析

图 6 为 1500W 激光重熔后涂层的 XRD 分析图谱。可以看出, 涂层主要由 Al_2Mg_{17} , Mg_2Si , $AlMg_2$, $Mg_{97}Zn_{03}$ 和 AMg 五种物相组成。五种物相同时存在是由于激光重熔后的冷却速率很快, 涂层中的成分分布不够均匀所致。

在 Al_2Mg_{17} , Mg_2Si , $AlMg_2$, $Mg_{97}Zn_{03}$ 和 AMg 这五种固态物相的形成过程中, 由于 Mg_2Si 的熔点最高 (1085°C), 所以首先形成的是 Mg_2Si 。根据表 1 中涂层的成分和图 7 中的 Mg-Si 合金相图, 可知 1500W 时, 4.19% (质量分数, 下同) 的 Si 与 Mg 化合形成 Mg_2Si 时, 将消耗约 6.84% 的 Mg。当形成 Mg_2Si 后, Al 与 Mg 的质量比值约为 0.65 (即 $Al/(Al+Mg) \approx 0.49$)。对照图 8 的 $AlMg$ 相图, 可以看出, 该比值与出现大量 Al_2Mg_{17} 的成分一致, 涂层成分所对应的凝固温度范围 (液相温度-固相温度) 很窄, 所以该涂层成分合金具有很好的铸造性能, 这与其组织非常致密相一致。

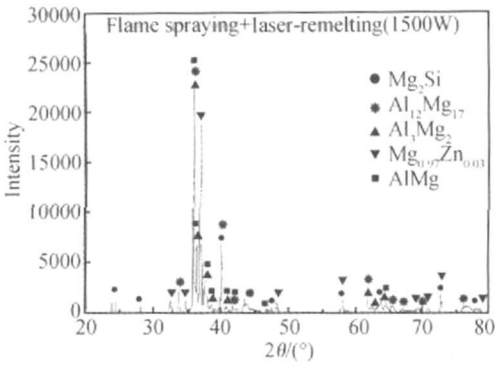


图 6 XRD 图谱

Fig. 6 XRD spectrums of the coating

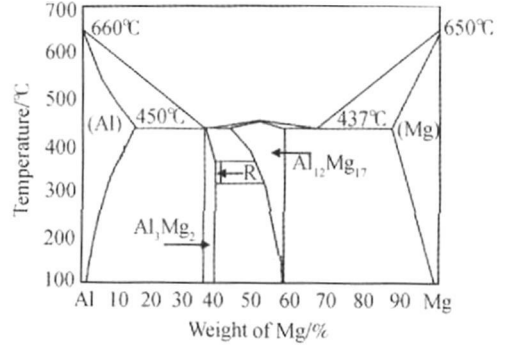


图 8 Al-Mg 合金相图

Fig. 8 Phase diagram of the Al-Mg system

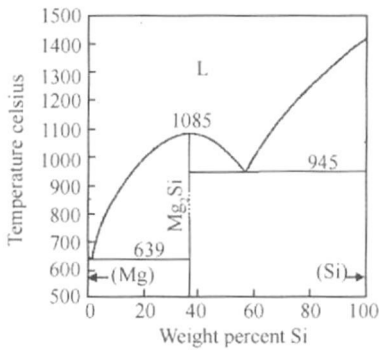


图 7 Mg-Si 合金相图

Fig. 7 Phase diagram of the Mg-Si system

2.4 硬度

图 9 为激光重熔前后的横截面硬度变化图。从图 9a 可以看出, 火焰喷涂样品的喷涂层硬度较低, 仅约为 30HV, 界面区最高硬度约为 210HV。从图 9b、c 中可以看出, 激光重熔后的涂层硬度明显增加, 且随着激光重熔功率增大, 基材元素向涂层的扩散更为剧烈, 涂层的硬度也相应愈高。在 1500W 时涂层硬度约为 270HV, 而在 1250W 时约为 225HV。界面区硬度也随着激光功率增加而呈更为平缓变化, 这有利于界面结合。涂层内各区域的硬度相差不大, 这与涂层中元素分布比较均匀、组织变化也比较小是相一致的。

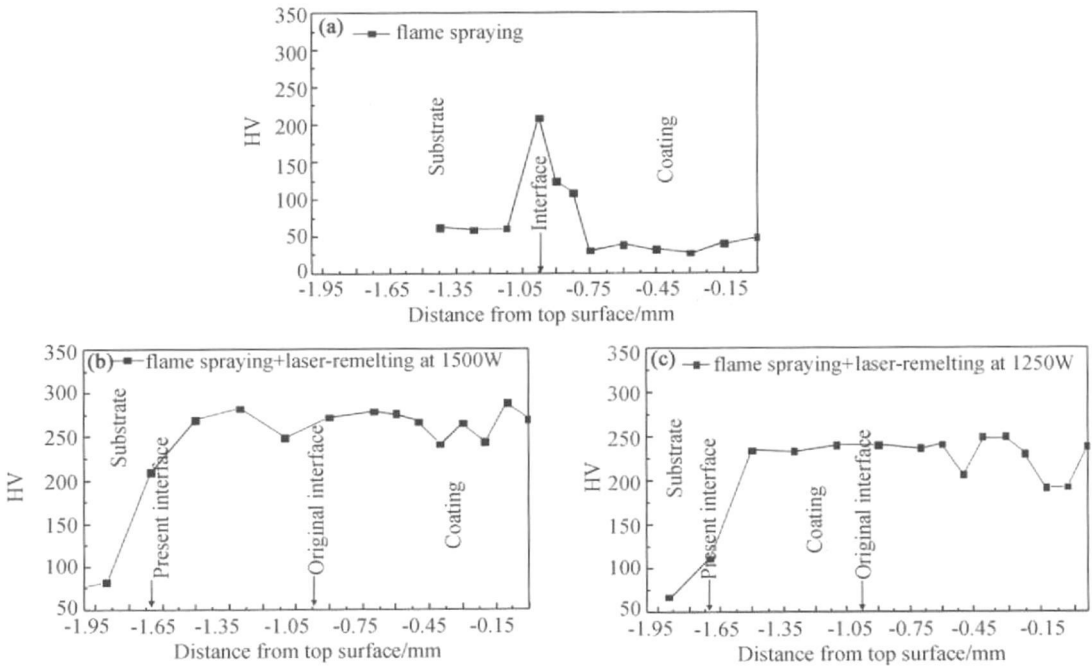


图 9 横截面硬度变化图

Fig. 9 Microhardness distribution of cross-section (a) flame spraying (b) flame spraying+laser remelting at 1500W; (c) flame spraying+laser remelting at 1250W

3 结 论

(1) 镁合金 (AZ91D) 表面经浸锌、火焰喷涂粉末 AlSi 粉末合金后, 再进行激光重熔处理, 可在镁合金表面获得组织致密、界面结合良好、各区组织及性能接近的涂层。

(2) 激光重熔过程中, AlSi 合金涂层和镁基体间产生了剧烈的 AlMg 元素扩散, 提高了涂层与基体间的结合。激光重熔过程中, 涂层和基材表面层都发生熔融, 熔凝层 (即激光重熔后的涂层) 厚度比火焰喷涂涂层厚度增加, 熔凝层厚度可达 1.7mm, 有足够的余量用于机械加工。

(3) XRD 分析表明涂层主要由 $Al_{12}Mg_{17}$, Mg_2Si , $AlMg_2$, $Mg_{91}Zn_{03}$ 和 AlMg 五种物相组成。

(4) 镁合金火焰喷涂 AlSi 合金涂层并激光重熔后, 涂层硬度大幅提高, 由重熔前的约 30HV 提高到重熔后 270HV。

参考文献:

[1] VOLOVITCH P, MASSE J E, FABRE A, *et al*. Microstructure and corrosion resistance of magnesium alloy ZE41 with laser surface cladding by AlSi powder [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(20): 4901–4914.

[2] MONDALA K, KYMAR S, BLAWERT C, *et al*. Effect of laser surface treatment on corrosion and wear resistance of ACM 720 Mg alloy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(14): 3187–3198.

[3] YANG Y, WU H. Improving the wear resistance of AZ91D magnesium alloys by laser cladding with Al-Si powders [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(1): 19–21.

[4] GAO Ya-li, WANG Cun-shan, YAO Man, *et al*. The resistance to wear and corrosion of laser cladding Al_2O_3 ceramic coating on Mg alloy [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(12): 5306–5311.

[5] LIU Y H, GUO Z X, YANG Y, *et al*. Laser (a pulsed Nd:YAG) cladding of AZ91D magnesium alloy with Al and Al_2O_3 powders [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(4): 1722–1728.

[6] JUN Ya, SUN G P, WANG Hong-Ying, *et al*. Laser (Nd:YAG) cladding of AZ91D magnesium alloys with Al + Si + Al_2O_3 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 407(1–2): 201–207.

[7] IGNAT Sorin, SALLAMAND Pierre, GREVEY Dominique, *et al*. Magnesium alloys laser (Nd:YAG) cladding and alloying with side injection of aluminum powder [J]. *Applied Surface Science*, 2004, 225(1–4): 124–134.

[8] MAJUMDAR J Dutta, CHANDRA B Ramesh, MORDIKE B L, *et al*. Laser surface engineering of a magnesium alloy with Al + Al_2O_3 [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 179(2–3): 297–305.

[9] GAO Ya-li, WANG Cun-shan, PANG Hong-jie, *et al*. Broad-beam laser cladding of AlCu alloy coating on AZ91HP magnesium alloy [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(11): 4917–4922.

[10] GAO Ya-li, WANG Cun-shan, LI N Qi, *et al*. Broad-beam laser cladding of AlSi alloy coating on AZ91HP magnesium alloy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(6): 2701–2706.

Study of Flame Sprayed and Laser Remelted AlSi Coatings on Magnesium Alloy

HAO Xin-ni, XU Xiao-jing, XIA Deng-fu, ZHUO Liu-cheng, ZONG Liang, WANG Hong-yu

(Institute of Advanced Forming Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu China)

Abstract AlSi coatings on magnesium alloy substrate were prepared using flame spraying and laser remelting technology. The microstructures and properties of the coatings before and after laser remelting treatment were examined. The results show that the coatings prepared by merely flame spraying are not satisfactory coatings with certain imperfections such as insufficiently dense microstructures and a lower hardness. After laser remelting, a high quality coating was successfully developed. This coating presented many characterizations such as dense and uniform microstructures, intensive element diffusion, good metallurgical bonding in interface, and a high hardness (HV270). Moreover, the laser remelting treatment made the top in substrate along with the coating melted and interfused, leading to a considerable increase in coating thickness. It is believed that the compact microstructure of the coating can be ascribed to the chemical composition in the coating which corresponds to a very narrow solidification temperature range, i.e. excellent castability. The present results demonstrate the possibility of preparing superior AlSi thick coatings on magnesium alloy through flame spraying and laser remelting approaches.

Key words magnesium alloy, flame spraying, laser remelting, coating, diffusion