

文章编号: 1001-3806(2008)03-0293-03

镁合金激光表面处理的研究进展

陈菊芳^{1,2}, 张永康^{1*}, 许仁军¹

(1. 江苏大学 机械工程学院, 镇江 212013; 2. 江苏技术师范学院 机械与汽车工程学院, 常州 213001)

摘要: 综述了镁合金激光表面处理的研究进展状况, 介绍了当前国内外镁合金激光表面处理的几种主要方法, 包括激光表面熔凝、合金化、复合强化、熔敷等, 阐述了其应用成果, 包括提高镁合金表面的硬度和耐磨性, 提高镁合金表面的抗腐蚀能力, 以及修复镁合金成品件的缺陷部位等, 并展望了镁合金激光表面处理今后的发展方向。

关键词: 激光技术; 激光表面处理; 镁合金; 腐蚀; 磨损

中图分类号: TN249; TG174.4 **文献标识码:** A

Research progress on laser surface processing of magnesium alloy

CHEN Ju-fang^{1,2}, ZHANG Yong-kang¹, XU Ren-jun¹

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. School of Mechanical and Automobile Engineering, Jiangsu Teachers University of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract: The research progress on laser surface processing of magnesium alloy is reviewed. Laser surface processing techniques of magnesium alloys such as melting, alloying, composite intensifying and cladding developed in recent years are introduced. Its achievements such as improving the hardness, wear and corrosion resistance of magnesium alloys, repairing the finished product of magnesium alloys are described. Finally some prediction of its future development is also presented.

Key words: laser technique; laser surface processing; magnesium alloys; corrosion; wear

引 言

镁合金是最轻的金属结构材料之一, 在航空航天、汽车制造和电子等领域具有广阔的应用前景^[1-2], 但是, 镁合金较差的耐蚀、耐磨性能阻碍了其在应用中发挥优势^[3-4]。要想通过冶炼, 提高材料整体的耐蚀、耐磨性能是相当困难的, 价格昂贵且难以实现。由于腐蚀与磨损是材料的表面行为, 因此进行适当的表面处理, 改善材料的表面性能是解决镁合金腐蚀和磨损问题最直接有效的方法。目前, 镁合金所采用的表面改性措施主要有化学转化处理、阳极氧化处理、微弧氧化、激光表面处理、化学镀及电镀等^[5-6]。激光表面处理一直受到人们的重视, 具有非接触加工、能源清洁、对基体热影响小、便于精确定位和自动控制等特点^[7-9]。激光表面熔凝、合金化、复合强化、合金化+复合强化、熔敷和多层熔敷, 这几种技术在提高镁合金耐蚀、耐磨性方面已取得了一定的成果。作者综述了激光表面处理提高镁合金耐蚀、耐磨性方面的研究现状,

分析了存在的问题和研究的方向。

1 激光表面熔凝

激光表面熔凝, 是用高能激光束辐照金属表面, 使一定厚度的表层材料瞬间熔化, 之后依靠处于低温的基体, 将熔池急冷从而改善材料表面性能的方法。这种处理方法可使材料表面组织发生较大变化, 包括晶粒细化、第 2 相的重新分布、提高基相中合金及杂质元素的固溶度等, 这些因素可使镁合金的耐蚀、耐磨性能得到提高。

ABBAS 等^[10-11]对 AZ31, AZ61 和 WE43 镁合金进行了激光表面熔凝处理, 为减少处理过程中材料的氧化和蒸发, 采用氩气对激光熔池进行保护。ABBAS 等人^[10]采用高功率二极管激光研究了激光表面熔凝对 AZ31 和 AZ61 镁合金耐磨性的影响, 改性层厚约 1mm, 改性层内是均匀细密的树枝晶, 晶粒尺寸不足 5 μ m, 比处理前约减小一个数量级, 改性层的显微硬度约提高 2 倍, 耐磨性有了显著提高。ABBAS 等人^[11]采用连续 CO₂ 激光对 AZ31, AZ61 和 WE43 镁合金表面进行熔凝处理, 改性层厚约 1mm, 改性层内晶粒尺寸约减小一个数量级, α 基相内合金及杂质元素的固溶度增加, β 相的分布更加均匀、细密、连续。腐蚀试验表明, 激光熔凝处理使 AZ31, AZ61 和 WE43 的腐蚀失重分别减小了

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50675089)

作者简介: 陈菊芳 (1971-), 女, 副教授, 博士研究生, 现从事镁合金的激光表面改性研究。

* 通讯联系人。E-mail: ykzhang@ujs.edu.cn

收稿日期: 2007-03-27; 收到修改稿日期: 2007-05-29

30%, 66%和 87%, 材料的耐蚀性有了较大提高。

MAJUMDARA 等^[12]采用 CO_2 连续激光对 MEZ 镁合金表面进行熔凝处理, 采用氩气对激光熔池进行保护。激光处理后的改性层与基体结合良好, 没有裂纹、气孔等缺陷, 基体内没有明显的热影响区, 改性层内是细密的柱状晶, 晶粒尺寸比处理前约减小一个数量级, 第 2 相沿晶界分布, 更加细密、均匀, 改性层显微硬度提高了 2 倍 ~ 3 倍。腐蚀试验表明, 腐蚀速率约降低 45 倍, 激光熔凝处理使材料的耐蚀、耐磨性能都有了显著提高。研究表明, 改性层的厚度与激光功率成正比, 与扫描速度成反比, 当激光功率过大或扫描速度过低时, 虽然改性层厚度增加, 但改性层内的晶粒尺寸也会有所增加, 同时表面材料蒸发严重, 容易造成表面不平、改性层内出现气孔等缺陷。因此, 为得到一定厚度且性能良好的改性层, 应对工艺参数进行优化。

2 激光表面合金化

工业纯镁的力学性能很低, 镁的合金化是实际应用中最为有效的强化途径, 但加入过多的合金元素, 将使材料的密度增加而失去镁合金作为轻质材料的优势, 因此, 实际使用中, 镁合金基体中的合金含量不能过高。激光表面合金化是在高能激光束的辐照下, 使材料表层与根据需要加入的合金元素同时快速熔化、混合, 形成与基体成分和性能不同的表面合金层, 从而提高材料的耐蚀、耐磨等表面性能。

GALUN 和 MURAYAMA 等人^[13-14]采用 CO_2 激光对镁合金表面进行了 Al, Cu, Ni 和 Si 等元素的合金化处理, 这些元素可与镁形成稳定且硬度较高的金属间化合物 (即第 2 相)。GALUN 等^[13]在激光束辐照基体表面产生熔池的同时, 向熔池内加入合金元素粉末, 同时采用氩气对熔池进行保护, 获得的改性层厚 $700\mu\text{m} \sim 1200\mu\text{m}$, 合金元素的质量分数达 0.15 ~ 0.55, 组织均匀细密, 改性层由过饱和固溶体和硬度较高的金属间化合物组成。研究表明, 加入适量的合金元素 Al, Cu, Ni 和 Si 可使改性层的硬度和耐磨性得到显著提高。加入铜使镁合金耐磨性的提高效果最为显著, 铜的质量分数为 0.34 时, 改性层硬度达 250HV, 材料的耐磨性得到显著提高, 但由于第 2 相 Mg_2Cu 对电化学腐蚀的加速作用, 材料的腐蚀严重。加入合金元素铝, 对镁合金的耐蚀性的提高效果最好, 一方面由于 Al 的增加使表面膜更加稳定, 另一方面由于 Al 与 Mg 形成的金属间化合物含量较高时, 将呈网状分布, 对腐蚀起有效的屏障作用, 当 Al 的质量分数大于 0.2 时, 可使镁合金的耐蚀性大大提高。但由于 Al 与 Mg 形成的金属间化合物较脆, 因此加入过量的 Al 对镁合金耐磨性的提

高效果并不理想。研究表明, 随着合金元素含量的增加, 改性层硬度增加, 但合金元素与镁形成的金属间化合物一般较脆, 加入过量的合金元素, 容易造成金属间化合物的脱落, 反而会使材料耐磨性下降。激光功率太小或扫描速度过高时, 合金粉末难以与基体充分熔合生成均匀的合金层。另外, 由于表面材料在凝固和冷却过程中的收缩, 随着改性层内较脆的金属间化合物的增加容易在改性层内产生裂纹, 选择合适的工艺参数和进行适当的热处理, 可减少改性层内的裂纹。

3 激光表面复合强化

镁合金由于硬度及耐磨性不够理想, 其应用受到极大限制。通过在镁合金基体中添加硬度高且耐磨的 SiC , Al_2O_3 等陶瓷颗粒可明显改善上述性能。激光表面复合材料强化是在用高能激光辐照基体表面的同时, 向熔池中加入 SiC , Al_2O_3 等增强相颗粒粉末, 从而在表面生成一层含增强相的复合材料, 以提高材料表层的硬度及耐磨性。

MAJUMDAR 等^[15]采用连续 CO_2 激光辐照一种稀土镁合金 MEZ (质量分数分别为 $w(\text{Re}) = 0.02$, $w(\text{Zn}) = 0.005$, $w(\text{Mn}) = 0.01$, $w(\text{Zr}) = 0.001$) 表面, 同时向熔池添加硬度高且耐磨的 SiC 陶瓷颗粒 (尺寸 $40\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$), 采用氩气对熔池进行保护, 在 MEZ 镁合金表面生成了硬度高且耐磨的复合材料层, 改性层内 MEZ 镁合金与 SiC 颗粒结合良好, MEZ 镁合金晶粒得到很大细化, 改性层硬度远高于基体硬度, 约为基体硬度的 8 倍, 磨损试验表明, 经激光表面复合强化后的镁合金的耐磨性得到很大提高。实验表明, 要获得 SiC 颗粒分布均匀没有缺陷的复合材料层需要对工艺参数进行优化。当激光功率太小或扫描速度太低时, 表面材料不能充分熔化, 难以产生均匀的复合材料层; 当激光功率太大或扫描速度太低时, 将使材料蒸发损失严重, 在表面留下凹坑。

4 激光表面合金化 + 复合强化

添加合金元素 Al 可明显提高镁合金的耐腐蚀性, 而添加高硬度且耐磨的 Al_2O_3 陶瓷颗粒则可以生成耐磨的复合材料, 如果加入 $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$, 则可以使镁合金的耐蚀性和耐磨性同时得到提高。MAJUMDAR 等^[16]采用连续 CO_2 激光辐照 MEZ 镁合金表面, 同时向熔池加入 $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末, 采用氩气对熔池进行保护。激光表面处理后, 改性层内的组织是在亚共晶的 Mg-Al 合金中均匀分散着 Al_2O_3 颗粒, 改性层硬度达到基体硬度的 10 倍, 经激光表面处理后的镁合金的耐磨性比未处理试样约高两个数量级, 耐蚀性也有了显著提高。

5 激光表面熔敷及多层熔敷

镁合金的激光表面熔敷(也称激光表面涂敷),一般是先在镁合金基体表面通过粘结、喷涂等方法预置一层性能优异的材料,再用高能激光束辐照,使涂层与基体熔合,或者在激光束照射基体表面产生熔池的同时,将涂层粉末直接加入激光熔池内实现熔敷,生成性能优异的改性层。

YUE 等人^[17-18]采用 Nd:YAG 连续激光对镁基复合材料(SiC 增强 ZK60)进行激光表面熔敷处理,采用氩气对熔池进行保护。YUE 等人^[17]采用 Al-Si 共晶合金作为表面熔敷材料,Al-Si 共晶合金具有良好的流动性和浇铸性,产生热裂和气孔的倾向较小,熔敷层与基体结合良好,由于 Mg 的扩散速度快,在熔敷层中发现有 Mg-Si 存在,即 Mg 已经从基体扩散到熔敷层中,这对耐腐蚀性产生不利影响,然而,与未经处理的试样相比,腐蚀电流密度至少降低两个数量级,材料的耐蚀性有了显著提高。文献[18]中采用不锈钢作为熔敷材料,由于不锈钢与镁合金的熔点相差巨大,如果直接在镁合金上熔敷不锈钢则结合面难以熔合,界面上易被严重氧化。为解决熔点差异的问题,采用了铜合金和纯铜作为中间层,实现了熔点的良好过渡。激光表面处理后,试样的腐蚀电位比未处理试样提高了 1090mV,而腐蚀电流比未处理试样降低了 4 个数量级,材料的耐蚀性有了很大提高。

文献[19]中采用连续 CO₂ 激光在商用纯镁表面熔敷 Zr-Al-Ni-Cu 非晶化合物,激光束照射基体产生熔池的同时,将涂层粉末直接加入激光熔池内进行熔敷,改性层与基体具有良好的冶金结合,改性层内没有裂纹、气孔等缺陷,改性层厚 1.5mm,表面 1.1mm 的改性层内具有良好的非晶组织,表面硬度达 550HV~600HV,耐磨性约提高 13 倍,腐蚀电位提高了 1120mV,腐蚀电流减小了 3 个数量级,材料的耐蚀、耐磨性都有很大提高。

镁合金由于低的耐蚀、耐磨性能,使其在使用中容易产生腐蚀与磨损等缺陷,造成产品的失效。在镁合金表面熔敷与基体同质的本体材料,对镁合金的腐蚀、磨损等部位进行修复,这对延长镁合金部件的使用寿命具有重要意义。WANG 等人^[20]采用 Nd:YAG 脉冲激光在镁合金表面涂敷本体材料,采用氩气对熔池进行保护,获得了均匀没有缺陷的改性层,改性层与基体结合良好,改性层内晶粒细密,显微硬度高于基体。研究表明,激光功率太低或扫描速度太高将使涂层难以与基体充分熔合,激光功率太高或扫描速度太低会造成材料的过度蒸发,产生裂纹与气孔等缺陷。

CHEN 等人^[21]采用 Nd:YAG 激光多层熔敷本体材料修复了 ZM2, ZM5 镁合金成品件上的腐蚀坑、铸造疏松等缺陷。激光多层熔敷是指在原熔敷层上再熔敷一层或多层熔敷层的工艺的方法,目的是增加熔敷层的厚度。对修复后的部件进行装机实验使用,性能如同新件。

6 结束语

镁合金是一种极具发展潜力的轻质结构材料,但镁合金的耐蚀、耐磨性差严重阻碍其广泛应用。加强镁合金表面处理技术的研究,是镁合金研究的主要方向之一。激光表面处理技术具有传统工艺无可比拟的优势:能源清洁、经济、非接触加工、对基体热影响小和便于自动控制等。激光表面处理在提高镁合金表面耐蚀、耐磨性能,延长材料的使用寿命方面发挥的作用越来越明显。虽然,镁合金的激光表面处理已取得了一些成果,但如果工艺参数选择不当、熔敷材料和合金元素的选用不合理等会造成改性层存在一些问题:如改性层的氧化、蒸发、表面不平;改性层内存在气孔、裂纹及成分组织不均匀;改性层与基体不能良好熔合等,因此,要获得优质的激光表面改性层,在工艺参数的优化、合金元素及熔敷材料的选用、工艺方法的合理设计等方面尚需相当的努力。

参 考 文 献

- [1] ZHANG J, ZHANG Z H. Magnesium alloys and the application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 283-307 (in Chinese).
- [2] KOUADR I A, BARRALL IER L. Texture characterisation of hexagonal metals: magnesium AZ91 alloy welded by laser processing [J]. Materials Science and Engineering, 2006, A429 (1): 11-17.
- [3] LEIM K, LIP, YANG H G, *et al* Wear and corrosion resistance of Al ion implanted AZ31 magnesium alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201 (9): 5182-5185.
- [4] LI Y, ZHANG T, WANG F H. Effect of micro-crystallization on corrosion resistance of AZ91D alloy [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51 (14): 2845-2850.
- [5] LIU J R, GUO Y N, HUANG W D. Study on the corrosion resistance of phytic acid conversion coating for magnesium alloys [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201 (3): 1536-1541.
- [6] SHI Z M, SONG G L, ATRENS A. The corrosion performance of anodised magnesium alloys [J]. Corrosion Science, 2006, 48 (11): 3531-3546.
- [7] WEIL, CHEN Q H, LI J Ch, *et al* Laser surface alloying of 40Cr steel with carbon [J]. Laser Technology, 2002, 26 (1): 1-3 (in Chinese).
- [8] WANG A H, XIE Ch Sh, WU R. Present status and prospect of laser surface modification of refractory materials [J]. Laser Technology, 2002, 26 (6): 413-415 (in Chinese).
- [9] WANG D Ch. Research of laser surface strengthening technique for HT300 cam shaft of motorcycle [J]. Laser Technology, 2002, 26 (6): 474-477 (in Chinese).

(下转第 311 页)

画出在 SLM 技术中的实际光路如图 5 所示。

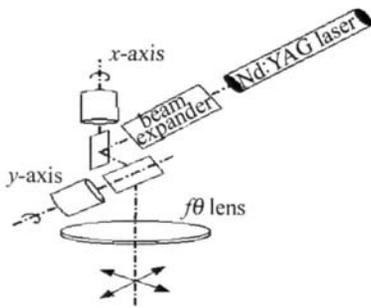


Fig 5 Optical system in SLM

选用波长为 $1.06\mu\text{m}$ 的半导体抽运 Nd:YAG 固体激光器,能得到较小的光斑,当 M^2 在 $1\sim 1.68$ 范围内、扩束后光斑直径为 24mm 、透镜焦距为 550mm 时、计算得到的光斑直径为 $31\mu\text{m}\sim 52\mu\text{m}$,当激光器功率为 100W 时,在聚焦光斑处的功率密度达 $10^6\text{W}/\text{cm}^2$ 以上,能达到对一些金属或合金进行 SLM 加工的功率密度要求。将其应用于镍基合金 (Ni25)、铜磷合金粉末进行三维选区激光熔化快速成型,得到冶金结合的、相对密度为 94% 以上的、符合实际要求的金属实体^[10-11]。

4 结论

(1) 高斯光束由平面镜反射后是在改变了的方向上原光束特性的延续,在 SLM 快速成型技术中,引入振镜系统提高了光束的可控性;用望远镜系统对高斯光束进行扩束;短焦距 $f\theta$ 透镜作用于短波长的、扩束后的、接近于基模的高斯光束能得到较小的光斑。

(2) 用功率为 100W 、波长为 $1.06\mu\text{m}$ 的、光束质

量因子 M^2 为 $1\sim 1.68$ 的半导体抽运 Nd:YAG 固体激光器,将扩束后直径为 24mm 的光斑用焦距为 550mm 的 $f\theta$ 透镜聚焦,能获得功率密度达 $10^6\text{W}/\text{cm}^2$ 以上的较小光斑。这种光束适合于对镍基合金 (Ni25)、铜磷合金粉末等进行选区激光熔化快速成型。

参考文献

- [1] LI P, X D N G W H. Principles and applications of selective laser sintering [J]. Materials Review, 2002, 16 (6): 55-58 (in Chinese).
- [2] Q I H B, Y A N Y N, L N F, et al Metal powders of selective laser sintering [J]. Laser Technology, 2005, 29 (4): 183-186 (in Chinese).
- [3] LU Y X, YANG Y P, CHEN Sh F. Laser transmission and transform technology [M]. Chengdu: Press of University of Electronic Science and Technology of China, 1997: 53-59 (in Chinese).
- [4] L Ü B D, J I X L, LUO Sh R, et al Parametric characterization of laser beams and beam quality [J]. Infrared and Laser Engineering, 2004, 33 (1): 14-17 (in Chinese).
- [5] ZHOU B K, GAO Y Z, CHEN T R, et al Principles of laser [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2000: 69-84 (in Chinese).
- [6] LI J Ch. Diffraction of laser and calculation on thermal acting [M]. Beijing: Science Press, 2002: 196-199 (in Chinese).
- [7] ZHANG G Sh. Modern laser manufacture technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 284-310 (in Chinese).
- [8] YU D Y, TAN H Y. Engineering optics [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2002: 125-128 (in Chinese).
- [9] ZHU L Q, BA I P K, ZHU J M. Rapid prototyping and rapid Manufacture technology [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2003: 260-267 (in Chinese).
- [10] WU W H, YANG Y Q, HUANG Y L. Direct manufacturing of Cu-based alloy parts by selective laser melting [J]. Chinese Optics Letters, 2007, 5 (1): 37-40.
- [11] XU L M, YANG Y Q, WU W H. Scanning path generating algorithm for selective laser melting rapid prototyping system [J]. Mechanical & Electrical Engineering Technology, 2006, 35 (9): 46-48 (in Chinese).
- [12] MAJUMDARA J D, GALUN R, MORD IKE B L, et al Effect of laser surface melting on corrosion and wear resistance of a commercial magnesium alloy [J]. Materials Science and Engineering, 2003, A361 (1): 119-129.
- [13] GALUN R, WE ISHEIT A, MORD IKE B L. Laser surface alloying of magnesium base alloys [J]. Journal of Laser Applications, 1996, 8 (6): 299-305.
- [14] MURA YAMA K, SUZUKIA, TAKAGI T, et al Surface modification of magnesium alloys by laser alloying using Si power [J]. Materials Science Forum, 2003, 419 (2): 969-974.
- [15] MAJUMDAR J D, CHANDRA B R, GALUN R, et al Laser composite surfacing of a magnesium alloy with silicon carbide [J]. Composites Science and Technology, 2003, 63 (6): 771-778.
- [16] MAJUMDAR J D, CHANDRA B R, MORD IKE B L, et al Laser surface engineering of a magnesium alloy with $\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 179 (2): 297-305.
- [17] 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.
- [18] YUE T M, HU Q W, MEI Z, et al Laser cladding of stainless steel on magnesium ZK60/SiC composite [J]. Materials Letters, 2001, 47 (3): 165-170.
- [19] YUE T M, SU Y P, YANG H O. Laser cladding of $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ amorphous alloy on magnesium [J]. Materials Letters, 2007, 61 (1): 209-212.
- [20] WANG A H, XIA H B, WANG W Y, et al YAG laser cladding of homogenous coating onto magnesium alloy [J]. Materials Letters, 2006, 60 (6): 850-853.
- [21] CHEN Ch J, WANG D S, GUO W Y, et al Laser multi-layer cladding of magnesium base alloys [J]. Applied Laser, 2002, 22 (2): 76-79 (in Chinese).

(上接第 295 页)

- [10] ABBAS G, L I L, GHANZANFAR U, et al Effect of high power diode laser surface melting on wear resistance of magnesium alloys [J]. Wear, 2006, 260 (1): 175-180.
- [11] ABBAS G, L U Z, SKELDON P. Corrosion behaviour of laser melted magnesium alloys [J]. Applied Surface Science, 2005, 247 (1): 347-353.
- [12] MAJUMDARA J D, GALUN R, MORD IKE B L, et al Effect of laser surface melting on corrosion and wear resistance of a commercial magnesium alloy [J]. Materials Science and Engineering, 2003, A361 (1): 119-129.
- [13] GALUN R, WE ISHEIT A, MORD IKE B L. Laser surface alloying of magnesium base alloys [J]. Journal of Laser Applications, 1996, 8 (6): 299-305.
- [14] MURA YAMA K, SUZUKIA, TAKAGI T, et al Surface modification of magnesium alloys by laser alloying using Si power [J]. Materials Science Forum, 2003, 419 (2): 969-974.
- [15] MAJUMDAR J D, CHANDRA B R, GALUN R, et al Laser composite surfacing of a magnesium alloy with silicon carbide [J]. Composites