

# AZ31B 镁合金表面激光熔敷+搅拌摩擦加工改性层结构与性能

刘奋军<sup>1</sup>, 孟庆森<sup>2</sup>, 李增生<sup>1</sup>

(1. 榆林学院, 陕西 榆林 719000)

(2. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

**摘要:** 采用激光熔敷和搅拌摩擦加工相结合的方法在 AZ31B 镁合金表面分别制备了 Cu+Al 和 Si+Al 改性层。通过 SEM、XRD、显微硬度测试以及电化学腐蚀对表面改性层的微观组织、相组成、显微硬度及耐腐蚀性等性能进行分析。结果表明, 用 Cu+Al 和 Si+Al 粉末制备的改性层化合物分别主要由  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 及少量的 AlCu<sub>4</sub>、AlMg 和 Mg<sub>2</sub>Si、AlMg 及少量的  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 组成。搅拌摩擦加工改性层与镁合金基体结合良好, 表面平整光滑、组织均匀细小。与镁合金基体相比, 表面改性层的显微硬度和耐腐蚀性能均得到明显提高, 经搅拌摩擦加工之后的添加 Si+Al 混合粉末改性层的 HV 显微硬度值最高可达 2.96 GPa, 比母材提高了 385.3%; 添加 Cu+Al 混合粉末改性层的自腐蚀电位最高可达 -0.975 V, 比母材提高了 37.4%。

**关键词:** AZ31B 镁合金; 激光熔敷; 搅拌摩擦加工; 显微硬度; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG146.2<sup>+</sup>2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)09-2419-05

镁合金被誉为“21 世纪绿色工程材料”, 由于其具有比强度和比刚度高、电磁屏蔽和阻尼减振性能好等一系列优点, 被广泛应用到汽车、电子产品及航空航天等领域<sup>[1]</sup>。然而镁合金的化学活性较强, 在空气中易氧化而形成疏松多孔的氧化膜, 不能有效保护镁合金, 耐腐蚀性差, 在很大程度上限制了其作为结构材料的应用。通过真空扩渗<sup>[2]</sup>、喷涂<sup>[3]</sup>、微弧氧化<sup>[4]</sup>、沉积<sup>[5,6]</sup>以及激光熔敷 (laser cladding, LC)<sup>[7]</sup>等技术在镁合金表面添加合金粉末以形成表面改性层来提高镁合金的耐腐蚀和磨损性能均取得一定成果。然而, 通过上述技术得到的改性层由于结合强度低、厚度薄、表面成形性差等问题, 在工业应用推广中依然受限。搅拌摩擦加工 (friction stir processing, FSP) 作为一种新型固相加工技术, 利用搅拌头和被加工材料之间的摩擦热, 使得材料发生剧烈塑性变形、混合、破碎, 实现材料微观组织的细化、均匀化和致密化, 从而改善基材性能<sup>[8-11]</sup>。本实验利用大功率激光器在添加不同混合粉末的 AZ31B 镁合金表面预先熔覆, 然后再通过搅拌摩擦加工技术对熔覆层进行单道次加工, 研究搅拌摩擦加工对改性层表面成形性、微观组织结构、显微硬度及耐腐蚀性能的影响。

## 1 实验

实验基底选用 10 mm 厚轧制态 AZ31B 镁合金板材。所选用的铜粉、硅粉以及铝粉纯度均为 99.95%, 粒度  $\leq 50 \mu\text{m}$ , 按质量分数进行配比, 比例分别为 15%Cu+85%Al 和 15%Si+85%Al。激光熔敷设备为 SISTAN 3000 半导体激光器, 光斑直径 15 mm, 熔覆功率和速率分别为 2 kW 和 280 mm/min, 高纯氩气作为保护气体。搅拌摩擦加工设备为 FSW-LM2-3012 二维搅拌摩擦焊机, 选用轴肩直径为 18 mm 的无针搅拌头进行逆时针旋转加工, 轴肩开三螺旋线型沟槽, 搅拌头倾角 2.5°, 下压 0.2 mm, 旋转速度为 1500 r/min, 加工速度为 100 mm/min。

采用 LEO-438VP 扫描电子显微镜对改性层微观结构进行分析。用 Bruker S8 TIGER X 射线衍射仪进行物相确定。利用 HXD-1000TM, HV 显微硬度仪和辰华电化学工作站分别对改性层的显微硬度和耐腐蚀性能进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面改性层微观结构

收稿日期: 2015-12-29

基金项目: 陕西省科技厅工业科技攻关项目 (2015GY167); 榆林市科技局产学研资助项目 (2014cxy-05-1)

作者简介: 刘奋军, 男, 1982 年生, 博士生, 讲师, 榆林学院能源工程学院, 陕西 榆林 719000, 电话: 0912-3891372, E-mail: lfjxcmg@126.com

图 1 所示为搅拌摩擦加工示意图及加工完成后的试样表面宏观形貌。由图 1a 可见，激光熔敷后的改性层，表面粗糙，飞溅物较多，成形较差。经搅拌摩擦加工后的试样表面平整光滑，成形美观（图 1b）。图 2 为激光熔敷改性层的截面组织结构。由图 2a 可见，激光熔敷 Al+Cu 合金粉末的改性层未出现裂纹和气孔缺陷，改性层与基体形成良好的冶金结合界面（图 2b），改性层组织均匀致密（图 2c），白色相弥散分布在灰色相中。而由图 2d 可见，激光熔敷 Al+Si 合金粉末后，在改性层中形成了裂纹缺陷，改性层与基体结合良好（图 2e），组织均匀致密（图 2f）。经对上述改性层进行搅拌摩擦加工之后的截面微观结构观察发现（图 3a 和 4a），改性层区域可分为母材（base material, BM）、激光熔敷区（laser cladding zone, LCZ）和搅拌摩擦加工区（friction stir processing zone, FSPZ）3 个区域。由图 3b 和 4b 可见，改性层与母材之间良好的冶金结合界面未受影响，与激光熔敷一致（图 2b 和 2e）。无

缺陷结合界面的存在势必很大程度上改善了改性层与基体材料结合强度较低的不足。激光熔敷层经搅拌摩擦加工之后，在外表面形成了一层组织细化、均匀化和致密化的搅拌摩擦加工改性层。搅拌摩擦加工过程中，旋转的搅拌头轴肩与激光熔敷层表面摩擦生热以及表面熔覆层金属塑性变形产热的共同作用下，使得表面熔覆层金属很快进入塑性软化阶段，塑性软化金属一方面在搅拌头轴肩与其摩擦产生的切应力作用下随轴肩产生环流；另一方面，塑性金属在轴肩螺旋槽旋转运动的驱动下也随搅拌头产生环流。然而塑性金属在环流过程中，各流层在厚度方向存在速度梯度，这样塑性软化层金属由前进侧经后退侧水平绕流回填过程中发生再结晶和机械破碎的共同作用，最终在搅拌头后方沉积而形成组织细化、晶粒尺寸大小不一的表面致密加工层，如图 3d 和 4d 所示。加工层与激光熔覆层之间结合良好，无微裂纹和孔洞存在，表明经搅拌摩擦加工之后的改性层，其与基体材料之间的结合强度未受损耗。

### 2.2 改性层物相分析

对图 2 中不同合金粉末改性层中的组织进行 EDS 成分分析可知（表 1），改性层中形成了新的金属间化合物，化合物弥散分布在  $\alpha$ -Mg 基体中。经对 AZ31B 镁合金基体及添加不同混合粉末后改性层表面进行 XRD 测试可知（图 5），AZ31B 镁合金主要由  $\alpha$ -Mg 和  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 两相组成。添加 Cu+Al 混合粉末后的改性层主要由  $\alpha$ -Mg、 $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 和少量的 AlCu<sub>4</sub>、AlMg 化合物组成；添加 Si+Al 混合粉末后的改性层则由大

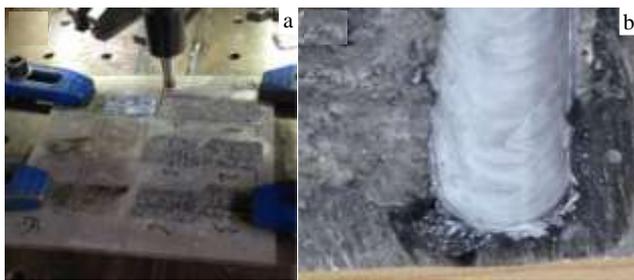


图 1 FSP 示意图及试样形貌

Fig.1 Schematic diagram of FSP (a) and the sample morphology (b)

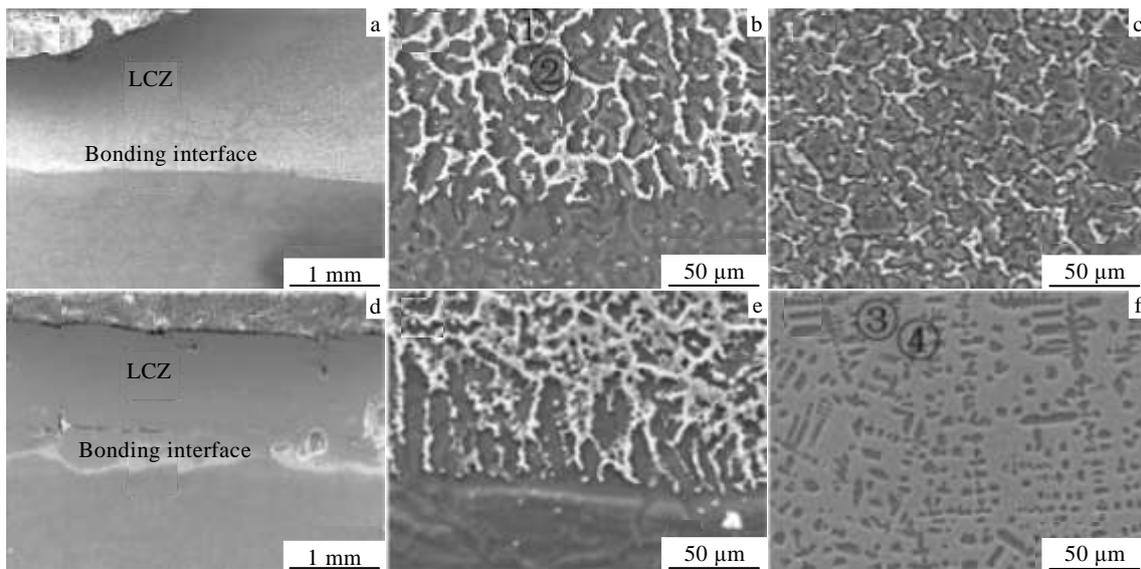


图 2 添加 Cu+Al 和 Si+Al 混合粉末激光熔敷层的截面微观组织

Fig.2 Microstructures of the cross-section of AZ31B surface layer modified with Cu+Al (a~c) and Si+Al (d~f) powder LC: (a, d) macrostructure; (b, e) bonding interface; (c, f) LCZ

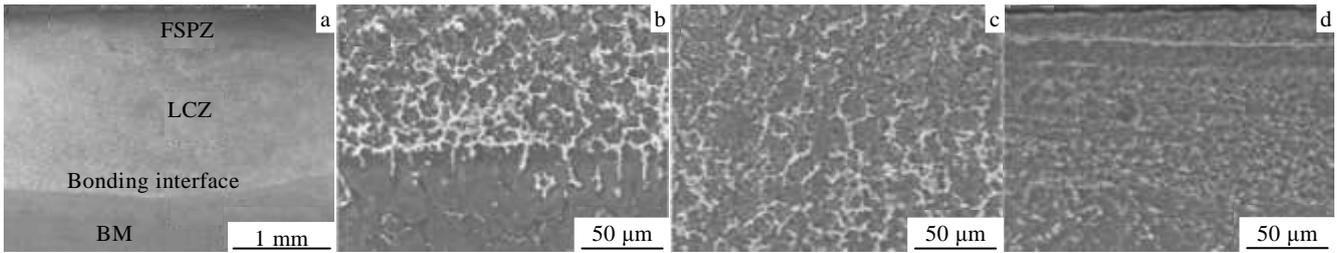


图 3 添加 Cu+Al 混合粉末表面改性层的截面微观结构

Fig.3 Microstructures of the cross-section of AZ31B surface layer modified with Cu+Al powder by LC+FSP:

(a) macrostructure, (b) bonding interface, (c) LCZ, and (d) FSPZ

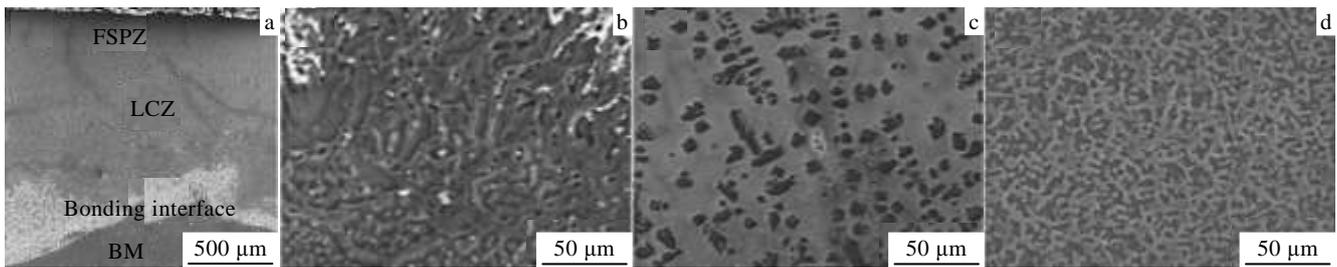


图 4 添加 Si+Al 混合粉末表面改性层的截面微观结构

Fig.4 Microstructures of the cross-section of AZ31B surface layer modified with Si+Al powder by LC+FSP:

(a) macrostructure, (b) bonding interface, (c) LCZ, and (d) FSPZ

表 1 图 2 中所示各点的 EDS 成分分析结果

Table 1 EDS analyses of each points in Fig.2 (at%)

Position No.	Mg	Al	Cu	Si
①	63.84	31.2	4.96	
②	92.21	8.79		
③	35.81	64.19		
④	35.50	39.63		24.87

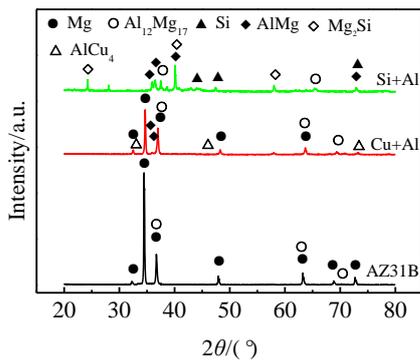


图 5 AZ31B 镁合金和搅拌摩擦加工后试样的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of AZ31B and modified layers with Cu+Al and Si+Al powders

量的  $Mg_2Si$ 、 $AlMg$  和少量的  $\beta-Al_{12}Mg_{17}$  组成。表明在镁合金表面添加混合金属粉末后，经激光熔敷发生冶金反应而形成新的金属间化合物。在后续搅拌摩擦加

工过程中，由于加工温度处于固相线温度之下，加工区域的塑性金属在搅拌头旋转摩擦作用下发生再结晶、破碎及混合，使得改性层组织结构明显细化和致密化，而未形成新的金属间化合物。细小化合物在改性层均匀化的存在将会对改性层显微硬度和耐腐蚀性能产生一定影响。

### 2.3 显微硬度

图 6 所示为 AZ31B 镁合金表面通过添加 Cu+Al 和 Si+Al 金属粉末后经激光熔敷和搅拌摩擦加工相结合的方法制备所得的表面改性层横截面显微硬度分布曲线。由图可见，镁合金经表面添加金属粉末改性之后获得的改性层，其显微硬度明显高于基体。显微硬度值的提高是由于生成金属间化合物及细晶强化的共同作用。添加 Si 粉的改性层由于生成了大量的金属间化合物，显微硬度又高于添加 Cu 粉的改性层。改性层最大 HV 显微硬度值达 2.96 GPa，比母材基体 HV 硬度 (0.61 GPa) 提高了 385.3%。

### 2.4 耐腐蚀性能

图 7 是 AZ31B 镁合金及其经激光熔敷和搅拌摩擦加工改性之后获得的改性层的动电位极化曲线。由图可见，添加 Cu+Al 和 Si+Al 金属粉末的改性层经搅拌摩擦加工之后，耐腐蚀性能较母材基体明显提高。表明由 Cu+Al 和 Si+Al 金属粉末形成的合金化改性层在

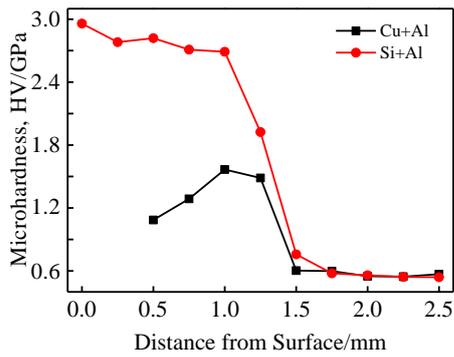


图 6 AZ31B 镁合金表面改性层横截面显微硬度分布曲线

Fig.6 Microhardness distribution of the cross-section in AZ31B modified layers

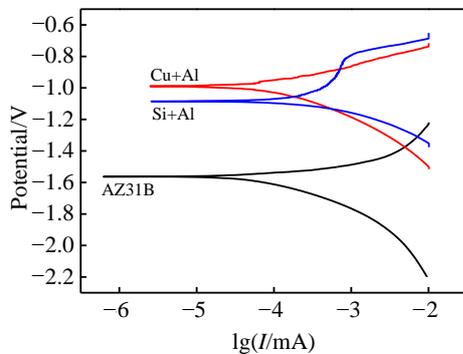


图 7 AZ31B 镁合金及其表面改性层动电位极化曲线

Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of AZ31B substrate and its modified layers

NaCl 溶液中具有有良好的耐氯离子腐蚀性能。改性层中的  $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 、 $\text{AlCu}_4$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{AlMg}$  等金属间化合物经搅拌摩擦加工之后，重新分布，更加均匀化和致密化，很好地抑制了镁合金在 NaCl 溶液中的溶解程度，从而提升了镁合金的耐腐蚀性能。

镁合金表面改性时，通过添加 Al 粉可以生成大量的、连续网状分布的  $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  金属间化合物。金属间化合物的腐蚀电流密度远小于  $\alpha\text{-Mg}$ ，表明  $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  在 NaCl 溶液中相对稳定，有利于阻止腐蚀行为的发生，从而提高镁合金耐腐蚀性能<sup>[12]</sup>。添加 Cu 粉时，Cu 在镁合金中固溶量小，易于析出，且析氢过电位都较小，在腐蚀发生时作为阴极加快腐蚀速率。然而改性层中添加的 Cu 粉形成了  $\text{AlCu}_4$  金属间化合物，且改性层中还存在  $\text{AlMg}$  和  $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  化合物，化合物相对于  $\alpha\text{-Mg}$  均呈高的电势，整体提高了镁合金的腐蚀电势，这是添加 Cu 粉提升耐 Cl<sup>-</sup> 腐蚀的主要原因，且改性层晶粒细小，减少了组成电偶腐蚀的

$\alpha\text{-Mg}$  和  $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  的有效接触面积，从而抑制了腐蚀电流的增大，对耐蚀性能提高起到了很大的作用<sup>[13]</sup>，自腐蚀电位达 -0.975 V。添加 Si 粉时，形成大量的  $\text{Mg}_2\text{Si}$  和  $\text{AlMg}$  金属间化合物， $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  的含量降低，削弱了  $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  的耐腐蚀作用。大量  $\text{Mg}_2\text{Si}$  化合物遇水溶液时发生  $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{SiH}_4$  的化学反应，在改性层表面形成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  产物， $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在一定 pH 值范围内相对稳定，对镁合金起到保护作用<sup>[14]</sup>。然而当  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  遇到 NaCl 水溶液时，又会发生  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{MgCl}_2 + 2\text{e}^-$  的化学反应而溶解，最终形成  $\text{MgCl}_2$  腐蚀产物。由此可见，Si 粉的添加通过形成  $\text{Mg}_2\text{Si}$  化合物延缓了镁合金的腐蚀行为，对耐腐蚀性能的改善有一定的作用。

### 3 结 论

1) 采用激光熔敷和搅拌摩擦加工相结合的方法可以在镁合金表面分别制备添加 Cu+Al 和 Si+Al 粉末的改性层，经搅拌摩擦加工后的改性层与镁合金基体结合良好，表面平整光滑，组织均匀细小。

2) 添加 Cu+Al 粉末的改性层主要由  $\alpha\text{-Mg}$ 、 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  和少量的  $\text{AlCu}_4$ 、 $\text{AlMg}$  化合物组成，使得改性层显微硬度和耐腐蚀性能得到明显提升，自腐蚀电位最高可达 -0.975 V，比母材提高了 37.4%。

3) 添加 Si+Al 粉末的改性层主要由大量的  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{AlMg}$  和少量的  $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  组成，大量金属间化合物的存在使得改性层最大 HV 显微硬度值达 2.96 GPa，比母材提高了 385.3%。

### 参考文献 References

[1] Friedrich H, Schumann S. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2001, 117: 276  
 [2] Sun A, Sui X M, Li H T et al. *Materials and Design*[J], 2015, 67: 280  
 [3] Li W Y, Jiang R R, Huang C J et al. *Materials and Design*[J], 2015, 65: 757  
 [4] Rama Krishn L, Poshal G, Jyothirmayi A et al. *Materials and Design*[J], 2015, 77: 6  
 [5] Hikmet A, Sadri S. *Materials Characterization*[J], 2007, 58: 917  
 [6] Christoglou C, Voudouris N, Angelopoulos G N et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2004, 184: 149  
 [7] Yang Y, Wu H. *Materials Letters*[J], 2009, 63: 19  
 [8] Feng A H, Ma Z Y. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56: 397  
 [9] Mishra R S, Ma Z Y. *Materials Science and Engineering*[J], 2005, 50: 62

- [10] Wang Kuishe(王快社), Wang Wen(王文), Guo Wei(郭韡) 1998, 40: 1769  
*et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2010, 39(7): 1275
- [11] Huang Chunping (黄春平), Ke Liming (柯黎明), Xing Li (邢丽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(1): 183
- [12] Song G L, Atrens A, Wu X L *et al. Corrosion Science*[J], 2010, 52: 1665
- [13] Cui Zeqin(崔泽琴), Wu Hongliang(吴宏亮), Wang Wenxian(王文先) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(9): 1665
- [14] Yasakau K A, Zheludkevich M L, Lamaka S V *et al. Electrochimica Acta*[J], 2007, 52: 7651

## Microstructure and Properties of Modified Layers for AZ31B Magnesium Alloys by Laser Cladding + Friction Stir Processing

Liu Fenjun<sup>1</sup>, Meng Qingsen<sup>2</sup>, Li Zengsheng<sup>1</sup>

(1. Yulin University, Yulin 719000, China)

(2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Al+Cu and Al+Si modified layers were prepared on the surface of AZ31B magnesium alloy by combining laser cladding and friction stir processing. The microstructure and phase composition of the modified layers were studied by scanning electron microscopy and X-ray diffraction measurement, respectively. Meanwhile, the microhardness and corrosion resistance of the modified layer were also investigated. The result shows that the composite modified layer with Al+Cu is composed of  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>, AlCu<sub>4</sub>, AlMg, while the layer with Al+Si consists of Mg<sub>2</sub>Si, AlMg,  $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>. Both the modified layers possess smooth surface and fine microstructure, and they also show good bonding with the magnesium alloy substrate. The microhardness and corrosion resistance of the modified layers are higher than those of the substrate. Compared with the substrate, the maximum microhardness of the Al+Si modified layer is 2.96 GPa, increased by 385.3%, and the maximum self-corrosion potential of Al+Cu modified layer is -0.975 V, increased by 37.4%.

**Key words:** AZ31B magnesium alloy; laser cladding; friction stir processing; microhardness; corrosion resistance

---

Corresponding author: Liu Fenjun, Candidate for Ph. D., Lecturer, College of Energy Engineering, Yulin University, Yulin 719000, P. R. China, Tel: 0086-912-3891372, E-mail: lfjxcmg@126.com