

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.07.008

ZK60 镁合金激光表面熔凝处理及性能研究

张玺^{1,2*}, 韩峰^{1,2}, 闫基森^{1,2}, 解芳^{1,2}, 武冰冰^{1,2}, 刘刚^{1,2}(1. 南阳理工学院 河南省增材制造航空材料工程研究中心, 河南 南阳 473004; 2. 南阳理工学院
南阳市增材制造技术与装备重点实验室, 河南 南阳 473004)

摘要: 为提高ZK60镁合金的耐腐蚀性能,采用激光表面熔凝的方法在镁合金表面制备激光熔凝层,研究扫描速度对镁合金熔凝层形貌、微观组织、显微硬度及耐腐蚀性能的影响。采用光学显微镜、X射线衍射仪等仪器,观察分析熔凝层的表面及横截面形貌、粗糙度和显微组织,采用显微维氏硬度计测试分析熔凝层横截面的显微硬度,采用电化学工作站测试分析熔凝层的耐腐蚀性能。结果表明,激光表面熔凝处理在镁合金表面形成了厚度约为100~180 μm的熔凝层,熔凝层厚度和表面粗糙度随扫描速度的降低而增加。熔凝层由细小等轴晶和放射状柱状晶组成,晶粒尺寸约1.5 μm,熔凝层的相组成为α-Mg相和MgZn₂相,显微硬度比基体提高了约33.7%。当扫描速度为25 mm/s时,镁合金熔凝层的自腐蚀电位比未处理镁合金向正向移动了0.118 V,自腐蚀电流密度比未处理镁合金降低了约2个数量级,耐腐蚀性达到最佳。

关键词: ZK60 镁合金;激光表面熔凝;扫描速度;耐腐蚀性

中图分类号: TG178

文献标识码: A

Study on laser surface melting treatment and properties of ZK60 magnesium alloy

Zhang Xi^{1,2,*}, Han feng^{1,2}, Yan Jisen^{1,2}, Xie Fang^{1,2}, Wu Bingbing^{1,2}, Liu Gang^{1,2}

(1. Engineering Research Center of Additive Manufacturing Aeronautical Materials of Henan Province, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, China; 2. Nanyang Key Laboratory of Additive Manufacturing Technology and Equipment, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, China)

Abstract: In order to improve the corrosion resistance of ZK60 magnesium alloy, laser melted layer was prepared on the surface of magnesium alloy by laser surface melting treatment. The effects of scanning speed on the morphology, microstructure, microhardness and corrosion resistance of melted layer of magnesium alloy were investigated. The surface and cross section morphology, roughness and microstructure of the melted layer were observed and analyzed by optical microscope and X-ray diffractometer. The microhardness of the cross section of the melted layer was measured and analyzed by micro Vickers hardness tester, and the corrosion resistance of the melted layer was analyzed by electrochemical workstation. The results show that the laser surface melted layers with thickness of 100–180 μm are formed on the magnesium alloy surface. The thickness and surface roughness of melted layer increase

收稿日期: 2023-05-04

修回日期: 2023-05-11

作者简介: 张玺(1987—),男,博士,讲师, zhangxi@nyist.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51605230);河南省重点研发与推广专项(科技攻关)(222102240002和232102221022);
南阳理工学院交叉科学研究项目(520064)

with the decrease of scanning speed. The melted layer is composed of fine equiaxed crystals and radial columnar crystals with a grain size of about 1.5 μm . The microstructure of the melted layer consists of $\alpha\text{-Mg}$ phase and MgZn_2 phase, and its microhardness is 33.7% higher than that of the matrix. When the scanning speed is 25 mm/s, the corrosion resistance of the melted layer reaches the best. The self-corrosion potential of the melted layer moves 0.118 V forward compared with untreated magnesium alloy, and the self-corrosion current density decreases by about 2 orders of magnitude compared with untreated magnesium alloy.

Keywords: ZK60 magnesium alloy; laser surface melting; scanning speed; corrosion resistance

镁合金具有优良的物理和机械性能,如良好的电磁屏蔽性、较高的比强度和比刚度,是电子和运输工业等领域极具潜力的轻量化材料^[1-2]。然而,镁合金活性大,基体易受腐蚀介质侵蚀而失效,严重影响其使用范围和使用环境^[3-5]。常用的提高镁合金耐腐蚀性的方法有阳极氧化、化学转化、电镀等表面处理,处理效果、处理成本和效率各异^[6-10]。

激光表面熔凝处理是利用高能束激光在极短时间内与金属基体产生交互作用,使金属表面局部区域发生快速熔化-快速凝固,在金属表面形成非常薄的熔凝层,引起表层金属的晶粒尺寸、织构、化学成分、表面微观结构等发生变化,进而影响材料的表面特性^[11-13]。将激光表面熔凝技术应用在镁合金表面处理中,可细化镁合金表层晶粒,改善镁合金表层的组织状态,提高其表面耐腐、耐磨和生物相容性,是发展高效、绿色、环保的镁合金表面处理技术的良好选择,近年来成为研究人员关注的热点^[14-16]。Zeng等^[17]采用低功率激光表面熔凝对AZ31B镁合金进行改性处理,当激光功率高于88 W时镁合金熔凝层表面质量和铝的固溶度提高,晶粒得到细化,熔凝层平均硬度比基体提高了约37.7%。方志浩等^[18]研究了激光表面熔凝处理后AZ91D镁合金的表面形貌、组织和成分,发现熔凝层呈现出典型的包晶/枝晶组织,在熔凝层的 $\alpha\text{-Mg}$ 相和 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相中出现了大量纳米化的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 颗粒。张春燕等^[19]研究发现激光表面熔凝处理使WE43镁合金晶粒细化,网状的 $\beta\text{-Mg}_4\text{Nd}_5$ 相均匀分布,并促进了镁合金表面稀土元素Y及Nd的增加,有效地改善了其耐蚀性。Liu等^[20]研究指出激光表面熔凝处理后,AM60B镁合金表面形成了晶粒细化、Al元素富集、金属间化合物重新分布的连续均匀的改性层,因此表现出较好的耐蚀性,且腐蚀行为倾向于整体腐蚀,这与熔凝层

$\alpha\text{-Mg}$ 基体Al元素富集引起的腐蚀敏感度降低和 $\beta\text{-Mg}$ 相的阻隔效应有关。

通常,激光参数对镁合金熔凝层的表面形貌、组织结构、耐腐蚀性等有一定的影响,但相关研究并不常见,特别是关于ZK60镁合金激光表面熔凝处理方面的研究较少见公开报道^[21-22]。基于此,本文通过调控扫描速度,对ZK60镁合金进行激光表面熔凝处理,重点分析扫描速度对ZK60镁合金表面微观结构、组织成分、显微硬度及耐腐蚀性能的影响规律,为镁合金激光表面熔凝处理的工程应用提供支撑。

1 实验

1.1 实验材料

激光表面熔凝处理所用材料为6 mm厚的轧制+退火状态的ZK60镁合金板,其主要成分为5.25 wt.% Zn, 0.45 wt.% Zr,其余为Mg。为了降低ZK60镁合金板的激光反射率,在进行激光熔凝处理之前,所有试样均经过打磨及喷砂处理,并用去离子水和丙酮冲洗后吹干。

1.2 激光表面熔凝处理工艺

实验采用掺镱光纤激光器(IPG Photonics,德国)对ZK60镁合金进行激光表面熔凝处理,该激光器的额定功率为1.5 kW,波长为1080 nm,焦距为150 mm,光斑直径约为0.4 mm。采用折线往复式进行激光扫描,扫描间距为0.3 mm,设定激光功率为225 W,激光表面熔凝处理示意图如图1所示。设定扫描速度分别为15 mm/s、25 mm/s和35 mm/s,同时对更大和更小的扫描速度也进行了尝试,但更大的扫描速度(如45 mm/s)难以在镁合金表面形成有效熔凝痕迹,更小的扫描速度(如10 mm/s)会造成镁合金表面严重烧蚀。激光表面熔凝处理时采用氩气

作为保护气体,熔凝处理后的试样用去离子水和丙酮冲洗并吹干,以去除熔凝处理时形成的氧化物。

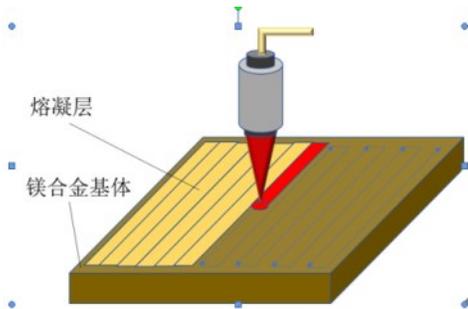


图1 镁合金激光表面熔凝处理示意图

Fig. 1 The schematic diagram of laser surface melting treatment of magnesium alloy

1.3 表面形貌和性能分析

实验采用光学金相显微镜(OLYMPUS BX53M,日本)对ZK60镁合金表面熔凝层微观形貌及横截面显微组织进行表征和分析,所用腐蚀液为4 mL HNO_3 +2 g 草酸+100 mL 蒸馏水。采用X射线衍射仪(XRD)(Rigaku SmartLab SE,日本)对熔凝层进行物相分析,样品扫描角度为 $20^\circ\sim 90^\circ$,扫描速率为 $1.5^\circ/\text{mm}$ 。采用激光共聚焦金相显微镜(OLYMPUS OLS4100,日本)观测并分析激光熔凝处理后镁合金表面的三维形貌和表面粗糙度。

采用显微维氏硬度计(Innovatest FALCON 501,荷兰)测量ZK60镁合金表面熔凝层横截面的显微硬度,加载载荷为 $100\text{ g}\cdot\text{f}$,载荷保持时间为15 s。从熔凝层表层至基体依次测量8个点,测量间距为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 。

采用电化学工作站(Metrohm Autolab PGSTAT

302N,瑞士)对未处理和经激光表面熔凝处理的ZK60镁合金进行电化学腐蚀性能测试。以3.5 wt.% NaCl溶液作为电解质,以ZK60镁合金试样作为工作电极,以饱和甘汞电极作为参比电极,以铂网作为对电极,采用标准三电极电解槽进行电化学性能测试,以获得动电位极化曲线、腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(i_{corr})。试样与电解质的接触面积为 1 cm^2 ,工作电极电位稳定时间为0.5 h,电压扫描范围相对于开路电位为 -300 mV 到 $+500\text{ mV}$,电压扫描速度为 1.0 mV/s ,温度控制在 $25\pm 1^\circ\text{C}$ 。所有试样在测试前均经抛光处理,并彻底清洗。每种试样至少测试3次以获得稳定数据。

2 结果与讨论

2.1 熔凝层的表面形貌

经不同扫描速度激光表面熔凝处理ZK60镁合金的宏观形貌如图2所示。可以看出,扫描速度对ZK60镁合金的表面熔凝痕迹有较大影响。当扫描速度较大时,激光快速掠过镁合金表面,在镁合金表面停留时间较短,镁合金表面接收到的激光能量较少,熔化程度较小,冷却凝固速度快,形成的熔凝痕迹较浅(图2(a))。降低扫描速度,激光扫掠镁合金表面的速度减缓,停留时间延长,输入能量增大,镁合金的熔化程度增加,形成的熔凝痕迹加深(图2(b))。当扫描速度过大时,镁合金接收到的激光能量过高,熔化程度过大,冷却凝固后形成的熔凝层起伏不平,表面质量变差(图2(c))。可以看出,当扫描速度为 25 mm/s 时,镁合金表面具有均匀致密的熔凝层,表面质量较好。

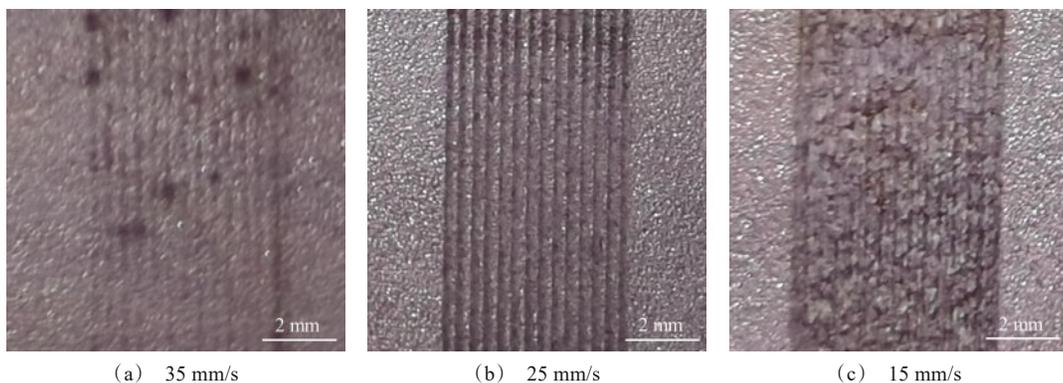


图2 不同扫描速度激光表面熔凝处理镁合金的宏观形貌

Fig. 2 The morphology of laser surface melting treated magnesium alloys at different scanning speeds

未处理和激光熔凝处理镁合金的三维形貌图如图3所示。可以看出,ZK60镁合金的表面三维形貌随激光扫描速度的不同而呈现出不同的形态。未处理镁合金的表面呈现出均匀分布的砂粒冲蚀坑,表面粗糙度的面积均方根高度(S_q)和面积算术平均高度(S_a)分别为 $4.36\pm 0.18\ \mu\text{m}$ 和 $2.24\pm 0.13\ \mu\text{m}$ 。激光表面熔凝处理后,镁合金表面呈现出“峰-谷”形状的熔凝痕迹,增大了镁合金表面粗糙度,且“峰-谷”结构和镁合金表面粗糙程度随着激光扫描速度的减小而愈加明显。

扫描速度越小,激光在镁合金表面停留时间越长,镁合金接收到的激光能量越高,镁合金表面的熔化程度越大,元素蒸发现象越严重。元素烧蚀导致镁合金表面在扫描轨迹上产生凹陷区,而由此产生的流体流动和反冲压力导致相邻扫描轨迹之间隆起,形成“峰-谷”结构,增加了镁合金表面粗糙度。当扫描速度为 $35\ \text{mm/s}$ 时,镁合金表面粗糙度的 S_q 和 S_a 分别为 $6.27\pm 0.24\ \mu\text{m}$ 和 $4.28\pm 0.29\ \mu\text{m}$,当扫描速度降低到 $15\ \text{mm/s}$ 时,镁合金表面粗糙度的 S_q 和 S_a 分别增加到 $9.34\pm 0.29\ \mu\text{m}$ 和 $7.82\pm 0.31\ \mu\text{m}$ 。

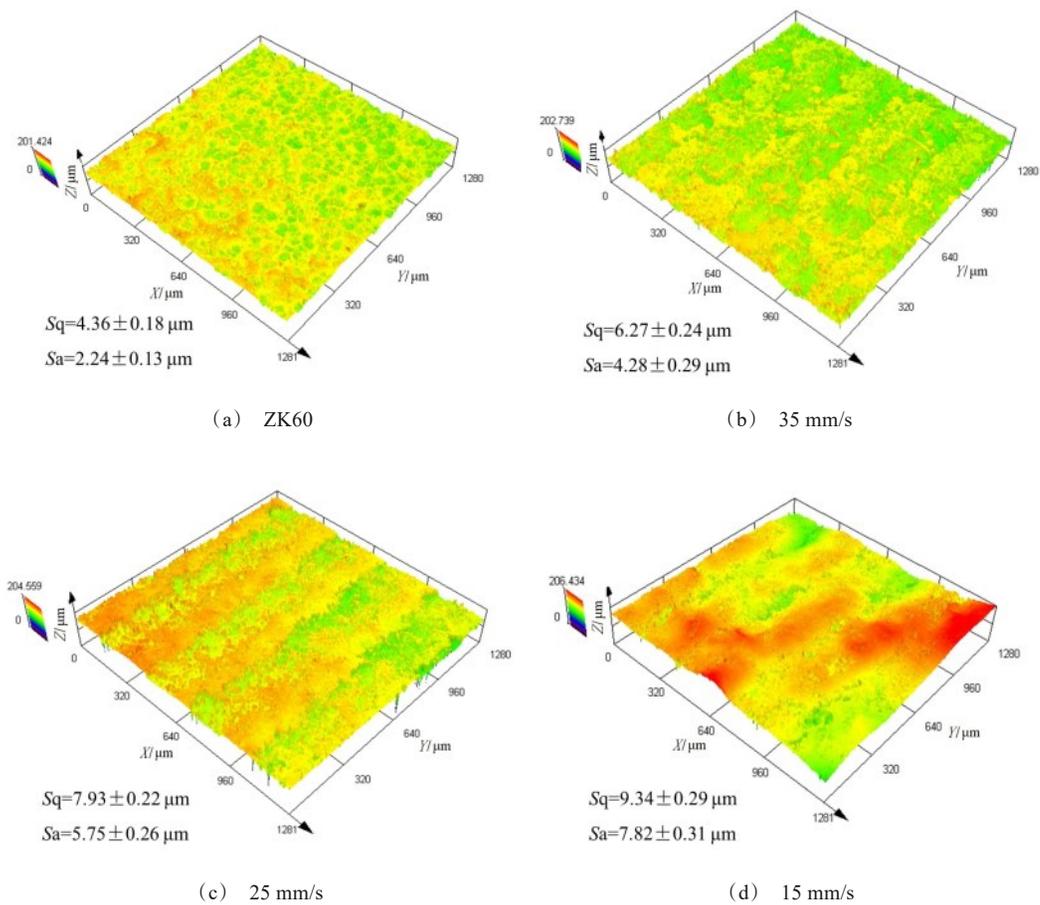


图3 未处理和不同扫描速度激光熔凝处理镁合金的表面三维形貌

Fig. 3 The 3D surface morphology of untreated and laser-treated magnesium alloys at different scanning speeds

2.2 熔凝层横截面的显微组织

未处理和经激光表面熔凝处理ZK60镁合金的横截面显微组织如图4所示。未处理镁合金由于在轧制后进行了退火处理,呈现为粗大的等轴晶,晶粒尺寸约为 $100\ \mu\text{m}\sim 300\ \mu\text{m}$ 。经过激光表面熔凝处理

之后,镁合金熔凝层的晶粒尺寸急剧减小,晶粒直径约 $1.5\ \mu\text{m}$ 左右。这是由于镁合金表面在激光能量作用下快速熔化、快速冷却凝固,促进了熔凝层晶核的形成,晶粒来不及长大就被临近晶粒占据空间,形成细小晶粒。另外,熔凝层表层散热条件良好,呈现

出细小的等轴晶,同时,熔凝层沿基体界面向基体的各个方向散热,促使熔凝层与基体界面处呈现出垂直于界面的放射状柱状晶。还可以看出,随着扫描速度的降低,镁合金表面接收激光能量增多,熔化程

度增大,熔池深度逐渐增加,熔池宽度稍有增大。当扫描速度为35 mm/s时,镁合金熔凝层厚度约100 μm ,当扫描速度降低到15 mm/s时,镁合金表面熔凝层增加到约180 μm 。

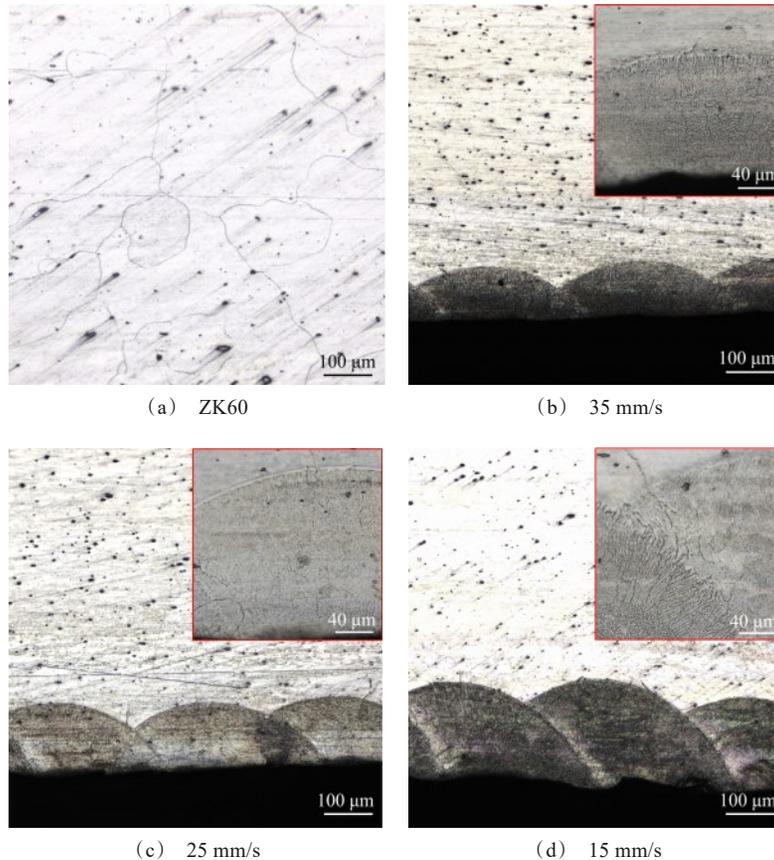


图4 未处理和不同扫描速度激光熔凝处理镁合金的显微组织

Fig. 4 The microstructure of untreated and laser-treated magnesium alloys at different scanning speeds

未处理和经激光表面熔凝处理ZK60镁合金的XRD图谱如图5所示。未处理ZK60镁合金的主要相组成有 α -Mg相和 MgZn_2 相,但 MgZn_2 相的检测信号较低。经激光表面熔凝处理后,ZK60镁合金中未有新相析出,但 MgZn_2 相的峰强稍有增加,说明激光熔凝处理促进了ZK60镁合金中第二相的析出。此外,不同扫描速度的激光熔凝处理镁合金的XRD谱图无太大区别,相组成和峰高类似,说明扫描速度对镁合金熔凝层的相组成影响较小。

2.3 熔凝层横截面的显微硬度

未处理和经激光表面熔凝处理ZK60镁合金横截面的显微硬度如图6所示。未处理镁合金在轧制

后进行了退火处理,显微硬度较低,平均显微硬度约66.7 $\text{HV}_{0.1}$ 。经激光表面熔凝处理之后,镁合金熔凝层的显微硬度明显升高,熔凝层平均显微硬度约89.2 $\text{HV}_{0.1}$,比镁合金基体提高了约33.7%。这是由于激光表面熔凝处理细化了镁合金熔凝层晶粒,使熔凝层产生细晶强化效果,同时,激光熔凝处理的快速加热/冷却作用产生了快速淬火效应,对提高熔凝层显微硬度极为有利。另外,还可以看出,扫描速度对镁合金熔凝层显微硬度的影响并不明显。

2.4 熔凝层的耐腐蚀性

未处理及激光熔凝处理镁合金试样在3.5 wt.% NaCl溶液中的动电位极化曲线如图7所示。由极化

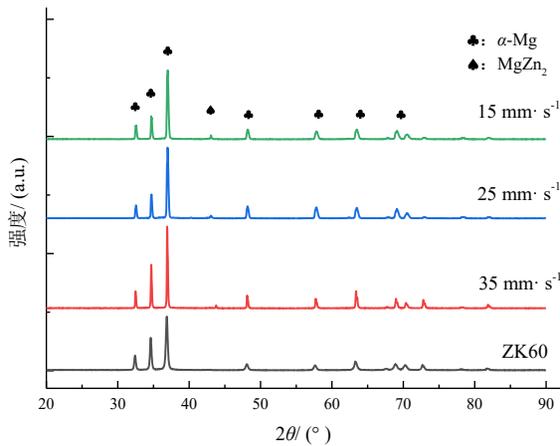


图5 未处理和不同扫描速度激光表面熔凝处理镁合金的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of untreated and laser-treated magnesium alloys at different scanning speeds

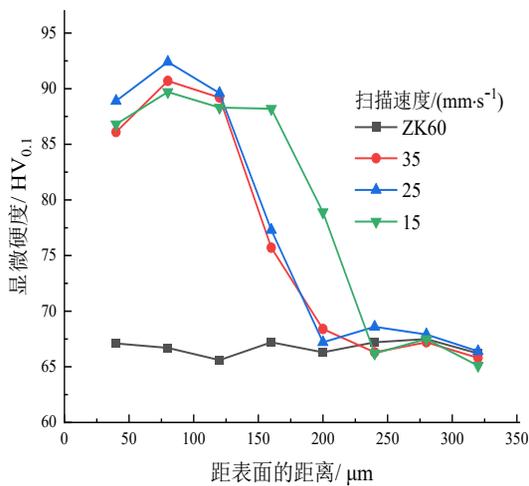


图6 未处理和不同扫描速度激光表面熔凝处理镁合金的横截面显微硬度

Fig. 6 The cross section microhardness of untreated and laser-treated magnesium alloys at different scanning speeds

曲线推导得到的自腐蚀电位 E_{corr} 和自腐蚀电流密度 i_{corr} 如表1所示。可以看出,未处理ZK60镁合金的腐蚀电位约为-1.478 V,经激光表面熔凝处理后,镁合金熔凝层的自腐蚀电位向正向移动,自腐蚀电流密度变小。扫描速度对镁合金熔凝层的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度有较大影响,扫描速度不同,自腐蚀电位向正向移动的幅度、自腐蚀电流密度下降的幅度均不相同。当扫描速度为25 mm/s时,镁合金熔凝层的自腐蚀电位约为-1.36 V,相对于未处理镁合

金向正向移动了0.118 V,自腐蚀电流密度相对于未处理镁合金降低了约2个数量级,耐腐蚀性达到最佳。

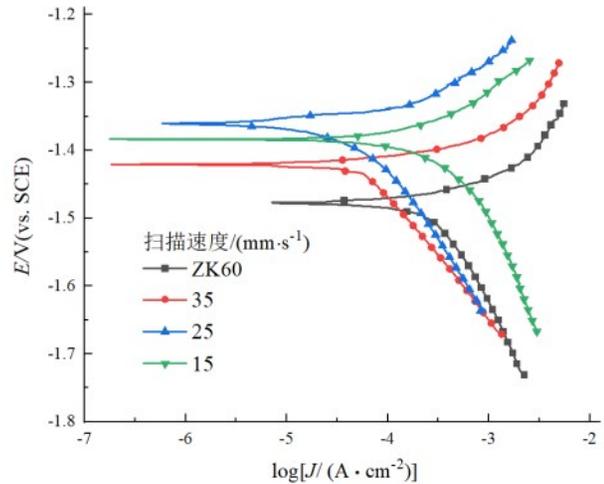


图7 未处理和不同扫描速度激光熔凝处理镁合金在3.5 wt.% NaCl溶液中的极化曲线

Fig. 7 The polarization curves of untreated and laser-treated magnesium alloys at different scanning speeds in 3.5 wt.% NaCl solution

表1 镁合金在3.5 wt.% NaCl溶液中的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度

Tab. 1 The E_{corr} and i_{corr} of magnesium alloy in 3.5 wt.% NaCl solution

处理条件	E_{corr}/V (vs. SCE)	$i_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$
无处理	-1.478	3.268×10^{-3}
35 mm/s	-1.419	8.275×10^{-4}
25 mm/s	-1.360	7.382×10^{-5}
15 mm/s	-1.384	2.226×10^{-4}

3 结论

(1)激光熔凝处理在镁合金表面形成了厚度约为100 μm~180 μm的熔凝层,熔凝层厚度和表面粗糙度随扫描速度的降低而增加,当扫描速度为25 mm/s时,镁合金表面具有均匀致密的熔凝层,表面质量较好。

(2)熔凝层由细小等轴晶和放射状柱状晶组成,晶粒尺寸约1.5 μm,XRD结果显示,熔凝层的相组成为α-Mg相和MgZn₂相,显微硬度比基体提高了约33.7%。

(3)激光熔凝处理提高了镁合金的耐腐蚀性,当扫描速度为25 mm/s时,镁合金熔凝层的自腐蚀电

位相比未处理镁合金向正向移动了0.118 V,自腐蚀电流密度比未处理镁合金降低了约2个数量级,耐腐蚀性达到最佳。

参考文献

- [1] Kumar D, Phanden R K, Thakur L. A review on environment friendly and lightweight magnesium-based metal matrix composites and alloys[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 38(1): 359-364.
- [2] 韩文静, 宋进朝, 张晓光. 镁合金表面防护中石墨烯基多功能涂层的应用进展[J]. *电镀与精饰*, 2023, 45(4): 70-76.
- [3] 张弛, 王俊升, 李鑫, 等. 耐腐蚀镁合金的成分设计方法研究进展[J]. *航空制造技术*, 2023, 66(6): 85-98, 118.
- [4] 陈力, 陈玉峰, 张鉴达. 镁合金表面硅酸盐封闭磷化膜的腐蚀失效行为[J]. *电镀与精饰*, 2022, 44(1): 57-62.
- [5] Esmaily M, Svensson J E, Fajardo S, et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion[J]. *Progress in Materials Science*, 2017, 89: 92-193.
- [6] 付广艳, 翟召鑫, 任雷, 等. 聚天冬氨酸对AZ91D镁合金阳极氧化膜性能的影响[J]. *电镀与精饰*, 2023, 45(4): 26-30.
- [7] Arrabal R, Mohedano M, Matykina E. Electrochemical surface treatments for Mg alloys[J]. *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*, 2022, 1: 87 - 112.
- [8] 申毅, 薛玉娜, 陈汉, 等. 微弧表面处理对AZ31B镁合金耐腐蚀及耐腐蚀疲劳性能的影响[J]. *金属热处理*, 2022, 47(8): 257-265.
- [9] 刘坤, 邹忠利, 许满足, 等. AZ31B镁合金表面镱盐转化膜的制备及性能研究[J]. *电镀与精饰*, 2023, 45(1): 39-45.
- [10] 宋政伟, 徐克瑾, 张胜健. 硝酸铈对镁合金钙系磷化膜耐蚀性的影响[J]. *电镀与精饰*, 2022, 44(12): 46-53.
- [11] 徐家乐, 谭文胜, 胡增荣, 等. 激光熔凝316L不锈钢的摩擦学性能研究[J]. *应用激光*, 2022, 42(5): 129-134.
- [12] 王子璇, 胡艳娇, 庞铭. 激光熔凝不锈钢的组织 and 性能[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(19): 257-264.
- [13] 丁浩, 王国庆, 仇安, 等. 激光表面熔凝处理对Mg₆₇Zn₂₈Ca₅合金显微组织和生物腐蚀行为的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(7): 2486-2494.
- [14] Rakesh K R, Bontha S, Ramesh M R, et al. Laser surface melting of Mg-Zn-Dy alloy for better wettability and corrosion resistance for biodegradable implant applications[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 70-82.
- [15] 葛亚琼, 王文先, 崔泽琴. AZ31B镁合金CO₂气体激光熔凝的微观组织与磨损性能[J]. *应用激光*, 2014, 34(4): 294-298.
- [16] Cui Z Q, Shi H X, Wang W X, et al. Laser surface melting AZ31B magnesium alloy with liquid nitrogen-assisted cooling[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(5): 1446-1453.
- [17] Zeng C Z, Shen J, He C, et al. An ultrathin melted layer on magnesium alloy manufactured by low power laser [J]. *Materials Research Express*. 2019, 6(6): 066527.
- [18] 方志浩, 马程鹏, 管迎春, 等. 激光熔化镁合金凝固组织及腐蚀行为[J]. *材料工程*, 2017, 45(12): 1-9.
- [19] 张春燕, 杨武, 马超. 镁合金激光重熔后微弧氧化膜的微观组织和耐蚀性能[J]. *材料保护*, 2017, 50(2): 5-9.
- [20] Liu C C, Liang J, Zhou J S, et al. Effect of laser surface melting on microstructure and corrosion characteristics of AM60B magnesium alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 343: 133-140.
- [21] Aulakh S S, Kaushal G. Laser texturing as an alternative to grit blasting for improved coating adhesion on AZ91D magnesium alloy[J]. *Transactions of the IMF*, 2019, 97(2): 100-108.
- [22] 庞铭, 浮艺旋. 激光扫描速度对镁合金组织演变和性能的影响[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(15): 117-123.