

铝合金表面激光熔覆 $\text{CeO}_2+\text{Ni60A}$ 熔覆层的组织及耐磨性

张光耀, 王成磊, 高原, 韦文竹, 陆小会

(桂林电子科技大学, 广西 桂林 541004)

摘要: 利用激光熔覆技术, 在 6063 铝合金表面制备了添加不同 CeO_2 含量的 Ni60A 合金熔覆层, 分析了 $\text{CeO}_2+\text{Ni60A}$ 熔覆层的显微组织及硬度, 筛选了最佳稀土添加量, 并研究了其耐磨性能。结果表明: Ni60A 熔覆层中稀土 CeO_2 含量低于 2% (质量分数) 时易出现气孔, 高于 2% 时易开裂; 添加 CeO_2 的含量为 2% 时, 熔覆层的组织缺陷较少, 表面硬度较高, 微观组织均匀且晶粒细小; 熔覆层中稀土的含量不宜超过 4%, 过量的 CeO_2 对硬度的提高作用不大, 而 CeO_2 的含量在 0%~2% 的范围内随着其含量的增加, 硬度升高明显; 在相同磨粒磨损条件下, 2% $\text{CeO}_2+\text{Ni60A}$ 熔覆层的耐磨性是铝合金基体的 7.1 倍, 是 Ni60A 熔覆层的 1.6 倍; 激光熔覆 Ni60A 可以显著降低表面摩擦系数, 而添加 Ce 能提高熔覆层的摩擦系数稳定性, 从而改善耐磨性能。

关键词: 激光熔覆; CeO_2 ; Ni60A; 耐磨性

中图分类号: TN249; TG146.2⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)05-1229-05

铝及铝合金是有色金属中应用最广泛的材料之一, 铝合金具有密度小、易加工、热膨胀系数低、热导率高、比刚度和比强度高诸多优异性能。在日常生产和生活以及航空、汽车、高铁、发动机活塞、光学仪器等领域取得了广泛应用。但随着工业生产的进一步发展, 对铝合金的表面性能提出了更高的要求, 铝合金自身存在的一些问题, 阻碍了它在某些特殊领域的应用。激光熔覆技术可以在廉价金属材料表面制备出高性能的合金层, 不影响基体的性质, 降低了成本, 节约了贵重稀有金属材料, 生产效率高, 是一项为众多工业领域所接受的表面处理新技术^[1-3]。目前, 一些研究者采用稀土元素进行合金化熔覆涂层的研究证明, 稀土元素在金属改性中的作用是多方面的, 并且效果十分显著^[4-6], 但在稀土元素对铝合金的合金化和熔覆涂层影响方面的研究较少。

本实验采用激光熔覆技术, 在 6063 铝合金表面制备添加不同含量稀土 CeO_2 的 Ni60A 熔覆层, 对熔覆层的显微组织、硬度等进行分析研究。通过对比不同含量的 CeO_2 对铝合金表面熔覆 Ni60A 的组织 and 硬度的影响, 得出激光熔覆稀土 $\text{CeO}_2+\text{Ni60A}$ 熔覆层的最佳稀土配比, 并对 CeO_2 最佳含量熔覆层的耐磨性进行

了检测和分析。

1 实验

实验采用的基体材料为 6063 铝合金, 平均硬度 $\text{HV}_{0.05}$ 为 1.2 GPa, 尺寸 50 mm×60 mm×12 mm, 其化学成分如表 1 所示。

熔覆层材料采用稀土 CeO_2 粉末和 Ni60A 镍基自熔性合金粉末。 CeO_2 粉末纯度为 99.9%, Ni60A 粉末化学成分如表 2 所示。 CeO_2 粉末的粒度为 20~60 μm , Ni60A 粉末的粒度为 35~100 μm 。

激光熔覆采用 6 kW 大功率 HANSGS 通用型激光热处理成套设备, 处理过程在 Ar 气的保护氛围中进行, 以防止熔池的吸氧和合金的氧化, 气流量为 20

表 1 6063 铝合金的化学成分

| Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Cr | Zn | Ti | Al |
|-----|------|------|------|----------|------|------|------|------|
| 0.5 | 0.35 | 0.10 | 0.10 | 0.45~0.9 | 0.10 | 0.10 | 0.15 | Bal. |

表 2 Ni60A 合金粉的化学成分

| C | Si | Fe | B | Cr | Ni |
|-------|---------|----|---------|-------|------|
| 0.7~1 | 3.5~3.5 | <5 | 3.5~4.5 | 15~20 | Bal. |

收稿日期: 2014-05-20

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51201043); 国家自然科学基金 (51264007); 广西科学研究与技术开发科技攻关计划 (桂科攻 12118020-2-2-1); 桂林电子科技大学-桂林电科院研究生联合培养基地专项经费 (20121225-10-Z, 20121225-03-Z)

作者简介: 张光耀, 男, 1989 年生, 硕士生, 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004, 电话: 0773-2293559, E-mail: zhangguangyao001@126.com

$L \text{ min}^{-1}$ 。根据前期的研究成果，激光熔覆工艺参数为功率 4000 W，光斑直径 6 mm，扫描速度 600 mm/min。

激光熔覆涂层的粉末为 Ni60A 合金与不同含量（质量分数）的 CeO_2 的混合物， CeO_2 的含量如表 3。实验前将粉末烘干，防止水分对实验的干扰。采用机械和化学混合方法消除铝合金表面的氧化膜，具体工艺路线：表面细砂纸打磨-丙酮清洗-8% 盐酸清洗-清水清洗-烘干。取 8 块相同的铝合金试样进行编号，按照表 3 在 1#至 8#试样上分别涂覆相应的混合粉末，涂层厚度为 1 mm。

用 ZEISS AXIO 型金相显微镜分析熔覆层的组织结构和截面形貌；用 HV1000 显微硬度仪测量熔覆层显微硬度；通过 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜（SEM）进行微观形貌分析；磨粒磨损试验采用 GZTC-01 型磨粒磨损试验机进行，摩擦磨损试验采用 HSR-2M 型高速往复摩擦磨损试验机完成。

2 结果与分析

2.1 熔覆层的组织及分析

图 1a~1h 分别对应 1#~8#试样的熔覆层截面形貌。其中白色明亮的区域是熔覆层，熔覆层平均厚度在 800~1000 μm ，可见在相同的激光工艺参数下，不同 CeO_2 含量的熔覆层呈现出不同的截面形貌。图 1a 和图 1d 的熔覆层有极少量的气孔，无裂纹，组织形貌明显优于其他熔覆层。图 1b、图 1c 和图 1g 的熔覆层主要缺陷是气孔，气孔较多，直径甚至可达 200 μm 。熔覆层中气体的主要来源是合金粉末中的 C、H 等元素与 O 反应生成的 CO 、 CO_2 和水蒸气，或者是粉末、基体间隙中残存的空气、 H_2O 等，这些气体受热膨胀并在快速凝固前来不及逸出而形成大量气孔。气孔可以导致熔覆层结构疏松，降低性能，甚至引发熔覆层脱落，同时气孔也是引起应力集中的重要因素，成为熔覆层开裂现象之诱因。图 1f 的熔覆层也有气孔，而基体和熔覆层的界面附近的铝合金中出现了较大气孔，这可能是由于铝合金熔点低，激光加工的高温将较深位置的基体组织快速熔化，组织中的杂质元素反应产生了气体。

图 1e 和图 1h 中熔覆层的主要缺陷是裂纹，由于铝合金基体和熔覆材料的物理特性（如热膨胀系数）

表 3 试样涂层粉末的稀土含量

Table 3 Rare earth contents of coating powders of samples ($\omega\%$)

| Sample | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# | 6# | 7# | 8# |
|------------------------|----|-----|----|----|----|----|----|----|
| CeO_2 content | 0 | 0.6 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 |

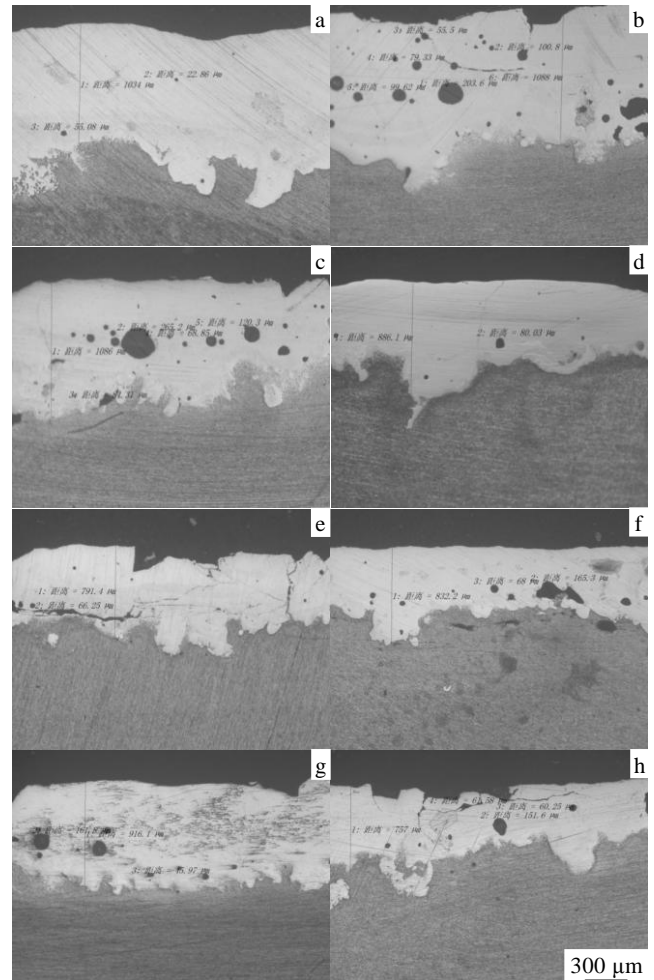


图 1 熔覆层的截面形貌

Fig.1 Cross-section morphologies of the cladding layers: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, (d) 4#, (e) 5#, (f) 6#, (g) 7#, and (h) 8#

相差较大，在激光加工的快速加热和快速冷却作用下，不同材质的合金形变量差别很大，熔覆层内部产生较大的热应力，进而存在残余拉应力，引起开裂及开裂倾向。

气孔和开裂是激光熔覆中常见的缺陷，会严重影响熔覆层与基体的冶金结合强度及熔覆层的质量。结合表 3 知，稀土 CeO_2 含量低于 2% 时易出现气孔，高于 2% 时易开裂，1# 试样和 4# 试样（2% CeO_2 ）的熔覆层质量较好。

2.2 硬度分析

硬度的检测是在试样的熔覆层截面上（距熔覆层表面深度 10~100 μm ）均匀地打 3 个点，加载力为 0.49 N，持载时间 10 s，以平均值作为熔覆层表面的硬度，结果如图 2 所示。

激光熔覆层的硬度与熔覆层的材料、显微组织、相结构等因素有关。对同种材料的熔覆层，其组织结

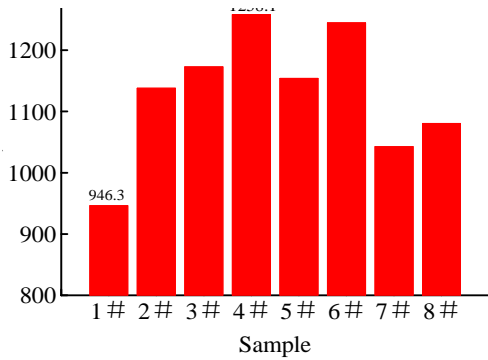


图 2 熔覆层的硬度

Fig.2 Hardness of the cladding layers

构越致密，固溶度越高，则显微硬度越高。图 2 中各试样熔覆层的硬度不同，4#试样（含 2% CeO₂）的硬度值最高，达到 12.58 GPa。1#试样（不含 CeO₂）的硬度值低于其他试样，说明添加 CeO₂ 的 Ni60A 熔覆层的硬度均得到不同程度的提高。从硬度分布来看，在激光熔覆过程中添加稀土的含量不宜超过 4%，过量的 CeO₂ 对提高熔覆层的硬度作用不大。这可能由于大量 Ce 与 Ni 形成 CeNi₅ 等金属间化合物，一定程度上减少了过饱和固溶体的形成以及 Ni-Al 硬质相的含量。

CeO₂ 的含量在 0%~2% 的范围内，随着稀土含量的增加，硬度升高明显。分析硬度提高的原因：1) 激光熔覆的快速凝固产生细晶强化，熔覆区中组织为极致密的枝晶组织；2) 熔覆层中的 Ni、Cr、B、Si、Fe、Al 等元素相互作用，形成了过饱和 α-Al 固溶体和 Ni-Al 化合物的共存区，而且组织中存在其他大量的金属化合物，如 Ni₃B、CrB、Cr₂₃C₆ 等，金属化合物硬度都比较高^[7,8]；3) 稀土元素 Ce 可使合金中的杂质重新分布，细化晶粒，净化晶界，同时也可形成一定的含稀土的化合物硬质相。

2.3 熔覆层 SEM 形貌

图 3 为激光熔覆处理后的熔覆层的 SEM 形貌。对比可知，添加 2% CeO₂ 的熔覆层比 Ni60A 熔覆层组织均匀，晶粒较细小，夹杂物、气孔等组织缺陷更少，熔覆质量更好，证明添加适量的稀土 CeO₂ 可以显著改善熔覆层的微观结构。结合图 1、图 2 和图 3 可知，添加有 2% CeO₂ 的 4#试样的熔覆层组织缺陷较少，表面硬度较高，微观组织均匀且晶粒细小。故 2% CeO₂ 是本实验中合金熔覆层的最佳稀土添加量。

2.4 磨粒磨损试验

磨粒磨损试验以相同时间内的质量损失来比较耐磨损性能，磨损结果如表 4。试样尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm，磨损用砂纸为 800#耐水砂纸，加载荷 2 N，

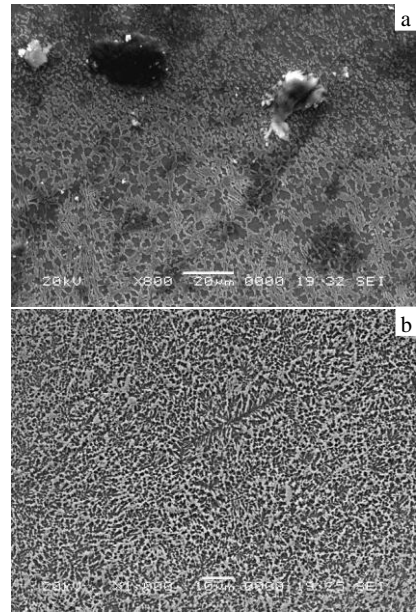


图 3 熔覆层的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of cladding layers: (a) Ni60A cladding layer and (b) 2% CeO₂+Ni60A cladding layer

表 4 磨粒磨损结果

Table 4 Abrasive wear results

| Sample | Mass loss, Δ m/g | | | | Total mass loss, Δ M/g |
|---|------------------|--------|--------|--------|------------------------|
| | 2 min | 4 min | 6 min | 8 min | |
| Aluminum | 0.0823 | 0.0810 | 0.0808 | 0.0676 | 0.3117 |
| Ni60A cladding layer | 0.0260 | 0.0148 | 0.0157 | 0.0149 | 0.0714 |
| 2% CeO ₂ +Ni60A cladding layer | 0.0093 | 0.0153 | 0.0131 | 0.0061 | 0.0438 |

磨损半径 50 mm，磨盘转速 600 r/min。

图 4 是根据表 4 得出的磨损时间与质量损失的关系图。由图可知，2% CeO₂+Ni60A 熔覆层的磨损失重明显低于 Ni60A 熔覆层，证明稀土 CeO₂ 对提高铝合金表面镍基熔覆层的耐磨性有一定作用。两种熔覆层的磨损曲线斜率较低，相同时间内的磨损量均远低于铝合金基体。熔覆涂层的磨损过程由凝固析出的不同种类的硬质化合物所控制，其较高的磨损抗力与涂层中形成了较多的含 Cr 或含 B 硬质化合物有关^[9]。这些金属化合物形成第二相强化，而稀土 Ce 可通过改善熔池流动性促进硬质相的形成，并使其均匀分布。

采用与原铝合金基材耐磨性对比的方法评价铝合金激光熔覆处理后的耐磨性，相对耐磨性用磨损量之比的倒数表示。即，

$$\varepsilon_{\text{相}} = \frac{\Delta W_{\text{铝}}}{\Delta W_{\text{试}}} \quad (1)$$

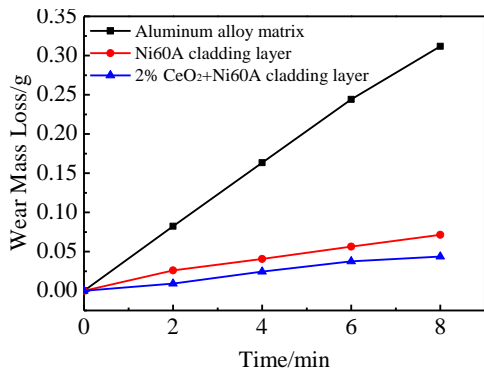


图 4 磨损关系图

Fig.4 Wear mass loss vs the time

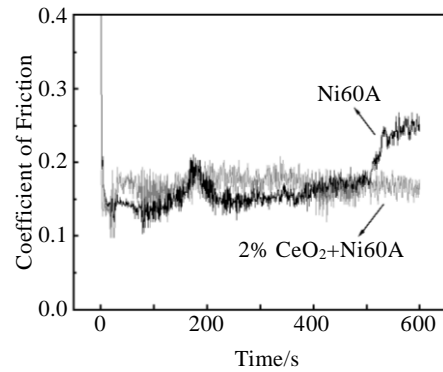


图 6 熔覆层的摩擦系数

Fig.6 Friction coefficient of the cladding layers

其中, $\Delta W_{\text{铝}}$ 和 $\Delta W_{\text{试}}$ 分别表示铝合金基体材料和试验材料的磨损量 (磨损失重), $\epsilon_{\text{相}}$ 为该条件下材料的相对耐磨性值。磨损量数据选用表 4 中的质量损失总量 ΔM , 代入公式 (1) 计算可得: 在相同磨粒磨损条件下, 2% $\text{CeO}_2 + \text{Ni60A}$ 熔覆层试样的耐磨性是铝合金基体的 7.1 倍, 是 Ni60A 熔覆层试样的 1.6 倍。

2.5 高速往复摩擦磨损试验

试验参数为载荷 4.9 N, 往复滑动频率 500 次/min, 试样尺寸 10 mm×10 mm。

图 5 为铝合金基体的摩擦系数曲线。可以看出, 铝合金表面的摩擦系数较高, 范围在 1.0~2.0, 波动幅度很大。图 6 为 Ni60A 熔覆层和 2% $\text{CeO}_2 + \text{Ni60A}$ 熔覆层试样的摩擦系数曲线。Ni60A 熔覆层的摩擦系数在 0.1 至 0.2 的小范围内波动, 但超过 500 s 时, 其摩擦系数有明显增大的趋势; 相比而言, 含有 CeO_2 的 Ni60A 熔覆层的摩擦系数变化幅度更小, 摩擦稳定性明显好于 Ni60A 熔覆层。对比图 5、图 6 可知, 激光熔覆 Ni60A 可以显著降低铝合金表面摩擦系数, 而添加稀土元素 Ce 能提高 Ni60A 熔覆层的摩擦系数稳定性, 从而改善耐磨性。

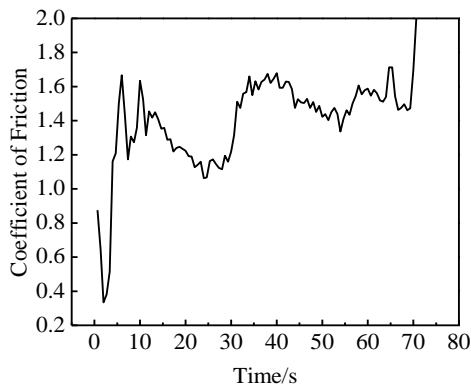


图 5 铝合金的摩擦系数

Fig.5 Friction coefficient of aluminum alloy

3 结 论

- 1) Ni60A 熔覆层中稀土 CeO_2 含量低于 2% 时易出现气孔, 高于 2% 时易开裂。
- 2) 添加 2% CeO_2 时, Ni60A 熔覆层的组织缺陷较少, 表面硬度较高, 微观组织均匀且晶粒细小。
- 3) 熔覆层中稀土的含量不宜超过 4%, 过量的 CeO_2 对硬度的提高作用不大, 而 CeO_2 的含量在 0%~2% 的范围内随着含量的增加, 硬度升高明显。
- 4) 在相同磨粒磨损条件下, 2% $\text{CeO}_2 + \text{Ni60A}$ 熔覆层的耐磨性是铝合金基体的 7.1 倍, 是 Ni60A 熔覆层的 1.6 倍。
- 5) 激光熔覆 Ni60A 可以显著降低铝合金表面摩擦系数, 而添加稀土元素 Ce 能提高 Ni60A 熔覆层的摩擦系数稳定性, 从而改善耐磨性能。

参考文献 References

[1] Yu Ting(余 廷), Deng Qilin(邓琦林), Jiang Zhaohua(姜兆华) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 410

[2] Ji Hong(纪 红), Xu Yue(许 越), Lü Zushun(吕祖舜) et al. *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2003, 11(2): 220

[3] Lü Weixin(吕伟鑫), Sun Ronglu(孙荣禄). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2006, 31(5): 24

[4] Zhang Xinming(张新明), Liu Jun(刘 军), Ye Lingying(叶凌英) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(1): 120

[5] Uenishi K, Ogata Y, Iwatani S et al. *Diffusion and Defect Data Part B (Solid State Phenomena)*[J], 2007, 127: 331

[6] Zhao Haixin(赵海信), Mo Yimin(莫易敏), Yu Xiantao(余先涛). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2005, 34(5): 46

- [7] Zhang Chunhua(张春华), Zhang Song(张松), Wen Xiaozhong(文效忠) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(5): 701
- [8] Gholam Reza Gordani, Reza Shojarazavi, Sayed Hamid Hashemi. *Optics and Lasers in Engineering*[J], 2008, 46: 550
- [9] Qiu Xingwu(邱星武), Zhang Yunpeng(张云鹏), Liu Chungge(刘春阁). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 182

Microstructure and Wear Resistance of $\text{CeO}_2 + \text{Ni60A}$ Composite Coating on Aluminum Alloys by Laser Cladding

Zhang Guangyao, Wang Chenglei, Gao Yuan, Wei Wenzhu, Lu Xiaohui
(Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: Ni60A cladding layers with different contents of rare earth CeO_2 were prepared on the surface of 6063 aluminum alloys using a laser cladding technique. Then the microstructure and hardness of $\text{CeO}_2 + \text{Ni60A}$ cladding layers were analyzed. The optimal content of rare earth was selected, and the wear resistance of $\text{CeO}_2 + \text{Ni60A}$ cladding layers was analyzed. The results show that Ni60A cladding layers with less than 2% CeO_2 are prone to pores, but more than 2% are prone to cracks. When 2% CeO_2 is added, the cladding layer has better quality and least microstructure deficiencies, and also higher surface hardness. Rare earth content should not be more than 4%, and an excess of CeO_2 has little effect on improving the hardness of the cladding layers; when the CeO_2 content ranges from 0% to 2%, the hardness increases significantly with the increases of content. In the same abrasive wear conditions, the wear resistance of 2% $\text{CeO}_2 + \text{Ni60A}$ cladding layer is 7.1 times as that of aluminum alloy substrate, and 1.6 times of that of Ni60A cladding layer. The surface friction coefficient can be greatly reduced by laser cladding Ni60A layer, and adding Ce can improve the stability of the cladding layer friction coefficient, thereby improving the wear resistance.

Key words: laser cladding; CeO_2 ; Ni60A; wear resistance

Corresponding author: Wang Chenglei, Lecturer, School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, P. R. China, Tel: 0086-773-2293559, E-mail: clw0919@163.com