

膜层技术

稀土 CeO_2 含量对 Al 合金激光熔覆层组织形貌的影响

张光耀¹, 王成磊^{1,2}, 高原¹

(1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004;
2. 桂林电子科技大学 机械工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 目的 研究稀土氧化物 CeO_2 的含量对铝合金表面 Ni 基激光熔覆层组织形貌的影响, 降低 Ni60 熔覆层的气孔、开裂等组织缺陷。方法 采用激光熔覆技术, 在 6063Al 表面制备 CeO_2 含量不同的 Ni60 熔覆层, 对熔覆层的表面形貌、截面形貌及微观组织进行对比分析。结果 CeO_2 质量分数低于 3% 时, 难以获得表面良好的熔覆层, 0% ~ 2% 时易出现裂纹; CeO_2 质量分数在 4% ~ 5% 的熔覆层形貌最好, 无明显气孔和裂纹, 尤其 4% 时具有相对较好的截面形貌; CeO_2 质量分数在 5% ~ 10% 的熔覆层主要缺陷为气孔, 且气孔、脱落等缺陷较少。结论 添加 CeO_2 可以改善铝合金表面 Ni60 熔覆层的组织形貌, 尤其 4% 的 CeO_2 可以改善 Ni60 熔覆层的组织结构, 促进熔覆层的晶粒细化和组织分布均匀, 是较佳的添加量。

关键词: 稀土; 激光熔覆; 镍; 铝合金

中图分类号: TG174.445 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2015)04-0001-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.04.001

Effect of Rare Earth CeO_2 Contents on the Tissue Morphology of Laser Cladding on Al Alloy Layers

ZHANG Guang-yao¹, WANG Cheng-lei^{1,2}, GAO Yuan¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
2. School of Mechanical Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the effect of rare earth oxide CeO_2 contents on the tissue morphology of aluminum surface Ni-based laser cladding layers, and to lower the porosity, cracking and other tissue defects of Ni60 cladding layer. **Methods** Ni-Based alloy coatings with different contents of rare-earth CeO_2 were prepared on the surface of 6063 aluminum alloy using laser cladding, and the surface morphology, the cross section morphology and microstructure of the cladding layer were analyzed. **Results** It was difficult to

收稿日期: 2014-10-28; 修订日期: 2014-12-13

Received: 2014-10-28; Revised: 2014-12-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(51201043, 51264007)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51264007, 51201043)

作者简介: 张光耀(1989—), 男, 安徽人, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面改性。

Biography: ZHANG Guang-yao (1989—), Male, from Anhui, Master graduate student, Research focus: surface modification of materials.

通讯作者: 王成磊(1985—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料表面改性和薄膜合成技术。

Corresponding author: WANG Cheng-lei (1985—), Male, Ph. D., Lecturer, Research focus: surface modification of materials and thin film synthesis technique.

obtain a good cladding layer when the CeO_2 content was less than 3%, the cladding layers were prone to cracking at 0% to 2% CeO_2 content. Cladding layers with 4% ~ 5% CeO_2 -Ni60 had the best morphology without pores and cracks, especially addition of 4% CeO_2 led to relatively good cross-section morphology. The main defects were pores when the CeO_2 content was 5% to 10%, but there were less porosity, loss and other defects. **Conclusion** Addition of CeO_2 could improve the aluminum surface morphology in Ni60 cladding layers, especially addition of 4% CeO_2 could improve the organizational structure of Ni60 cladding layers, and promote the grain refinement and even distribution of the structure. Therefore, the preferred addition amount of rare earth CeO_2 was 4%.

KEY WORDS: rare earth; laser cladding; nickel; aluminum alloy

近年来,激光熔覆 Ni 基合金成为改善铝合金表面性能的一个重要研究方向。与热喷涂、气相沉积、电镀、化学镀等传统的铝合金表面改性方法相比,激光熔覆具有材料适用范围广,涂层厚度可调范围大,对工件基体影响小,加工效率高等特点^[1-3]。但是由于 Ni 基熔覆材料与铝合金基材的物理性能(热膨胀系数、强韧性等)和化学成分(夹杂物、气体分子等)存在差异,加上激光加工的快速凝固作用,熔覆层中常存在大量的气孔、裂纹^[4-6]。稀土元素在材料表面改性加工中具有净化、除杂、细化晶粒等作用,将稀土用于铝合金的表面激光熔覆中,可以改善熔池流动性,优化熔覆层组织结构,提高铝材表面的耐磨、耐蚀、抗氧化等性能^[7-9]。

文中采用激光熔覆技术在 6063 Al 表面获得含稀土氧化物 CeO_2 的 Ni60 熔覆层,主要研究 CeO_2 含量对熔覆层组织形貌的影响,探讨 CeO_2 对降低熔覆层组织缺陷的作用效果和机制。

1 试验

基体材料为 6063 Al, 尺寸 50 mm × 60 mm × 12 mm, 主要化学成分(以质量分数计)为: Si 0.5%, Fe 0.35%, Cu 0.10%, Mn 0.10%, Mg 0.45% ~ 0.9%, Cr 0.10%, Zn 0.10%, Ti 0.15%, Al 余量。熔覆材料为 Ni60 合金与 CeO_2 的粉末混合物。 CeO_2 纯度为 99.99%, 粉末粒度约为 20 ~ 60 μm 。Ni60 粉末的粒度为 35 ~ 100 μm , 化学成分(以质量分数计)为: C 0.7% ~ 1%, Si 3.5% ~ 4.5%, Fe 5%, B 3.5% ~ 4.5%, Cr 15% ~ 20%, Ni 余量。

实验中制备了 CeO_2 质量分数为 0%, 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 10% 的 10 种混合粉末。将 10 种混合粉末分别充分球磨后,采用粉末预置法平铺在铝合金基体上,预涂层厚度为 800 μm 。铝合金基体之前经过表面预处理(打磨—抛光—清洗—干燥)。利用 GS-TFL-6000 型 6 kW 大功率激光热处理成套设备进行多道搭接激光熔覆处理。熔覆

工艺参数为:功率 4000 W, 光斑直径 6 mm, 扫描速度 600 mm/min, 搭接率 30%。

激光熔覆完成后,用 ZEISS AXIO 型金相显微镜分析熔覆层的截面形貌,用 JEOL/JSM-5610LV 扫描电镜(SEM)观察熔覆层的显微组织。

2 结果与分析

2.1 熔覆层表面形貌

图 1 是 CeO_2 含量不同的 Ni60 熔覆层的表面形貌。未加入 CeO_2 的 Ni60 熔覆层表面出现“液滴”状熔凝组织和较大的气体溅射孔洞,表面起伏较大,粗糙度高,并出现崩损脱落,如图 1a 所示。加入 0.5% ~ 3% CeO_2 的 Ni60 熔覆层表面较平整,无“液滴”和较大溅射孔洞,但具有不同程度的组织脱落,如图 1b—e 所示。加入 4% ~ 10% CeO_2 的 Ni60 熔覆层表面平整,起伏较低,有明显的激光熔覆扫描搭接线,未出现“液滴”状的熔凝组织和气体溅射孔洞,无组织崩损脱落。可见,加入 0.5% ~ 3% CeO_2 可以改善 Ni60 熔覆层表面粗糙度,降低熔池溅射气孔出现的概率,但由于熔覆层中的稀土含量较低,组织形貌仍然比较差,甚至出现表层大块脱落(图 1d),说明 Ni60 熔覆层中 CeO_2 含量低于 3% 时,难以获得表面良好的熔覆层。当加入 4% ~ 10% CeO_2 时,可以获得较好的熔覆形貌,其中加入 4% ~ 5% CeO_2 时的熔覆效果最好。

有研究发现^[10],稀土氧化物对激光辐照能量吸收率有较大的影响,这会导致激光熔覆层吸收率随稀土含量的变化而改变,适量的稀土通过提高激光吸收率改善熔池对流,使底层材料充分熔化,减小熔覆层表层材料因能量过高产生的气化压力,降低“液滴”和气体溅射气孔的概率,同时促进表层组织均匀,减小崩损脱落。因此与未加入稀土氧化物的 Ni60 熔覆层相比,添加 CeO_2 的 Ni60 熔覆层表面形貌有不同程度的改善,而适量 CeO_2 (4% ~ 5%) 的添加使得 Ni60 熔覆层具有最佳的表面形貌。

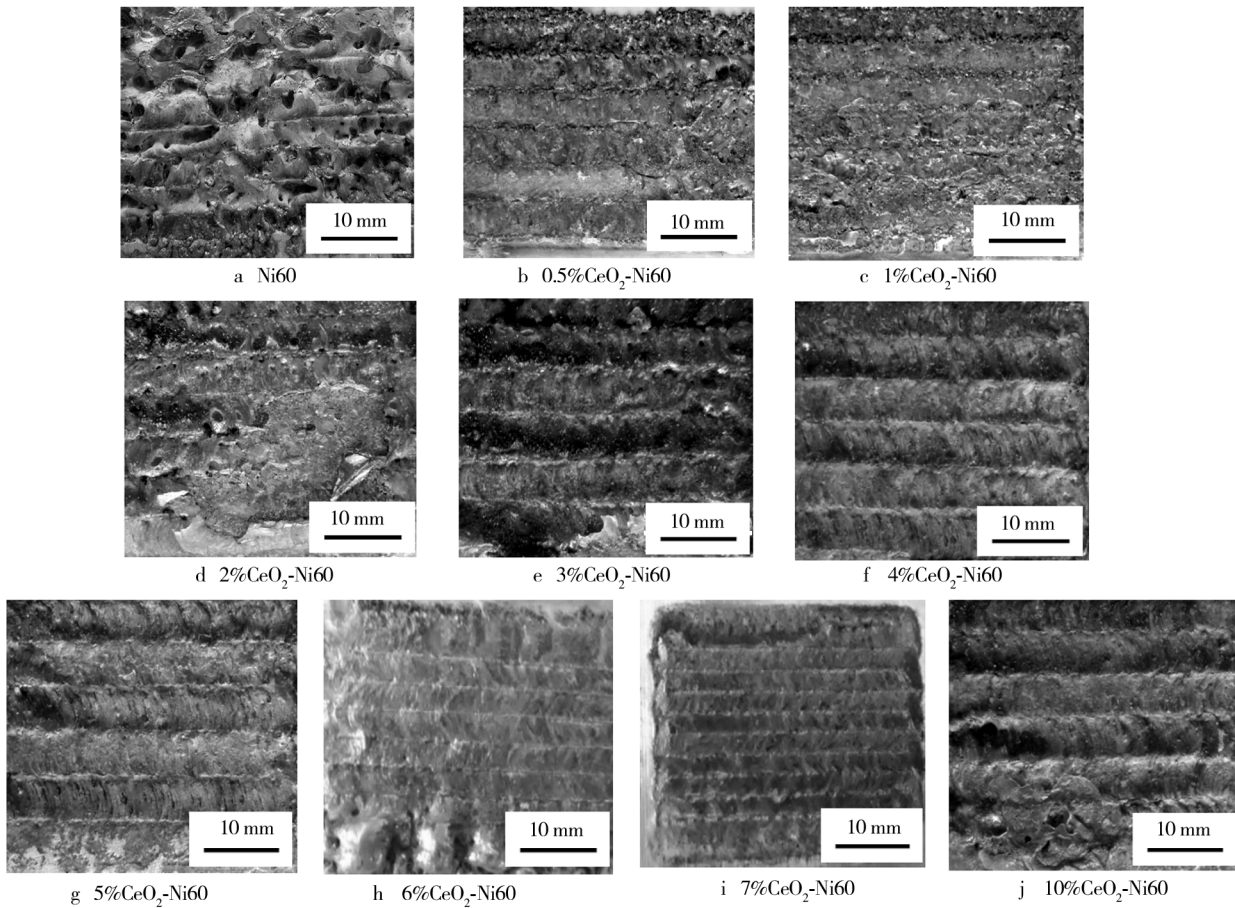


图 1 CeO_2 -Ni60 激光熔覆层的宏观形貌

Fig. 1 The macroscopic morphology of CeO_2 -Ni60 cladding layers

2.2 熔覆层的截面形貌

图 2 是 7 种 CeO_2 含量不同的 Ni60 熔覆层截面形貌

貌,白色明亮的区域是 Ni 基熔覆层,平均厚度在 700 ~ 900 μm 。 CeO_2 质量分数在 0.5% ~ 3% 时的熔覆层表面形貌均较差,文中只选择表面形貌最差且最具代

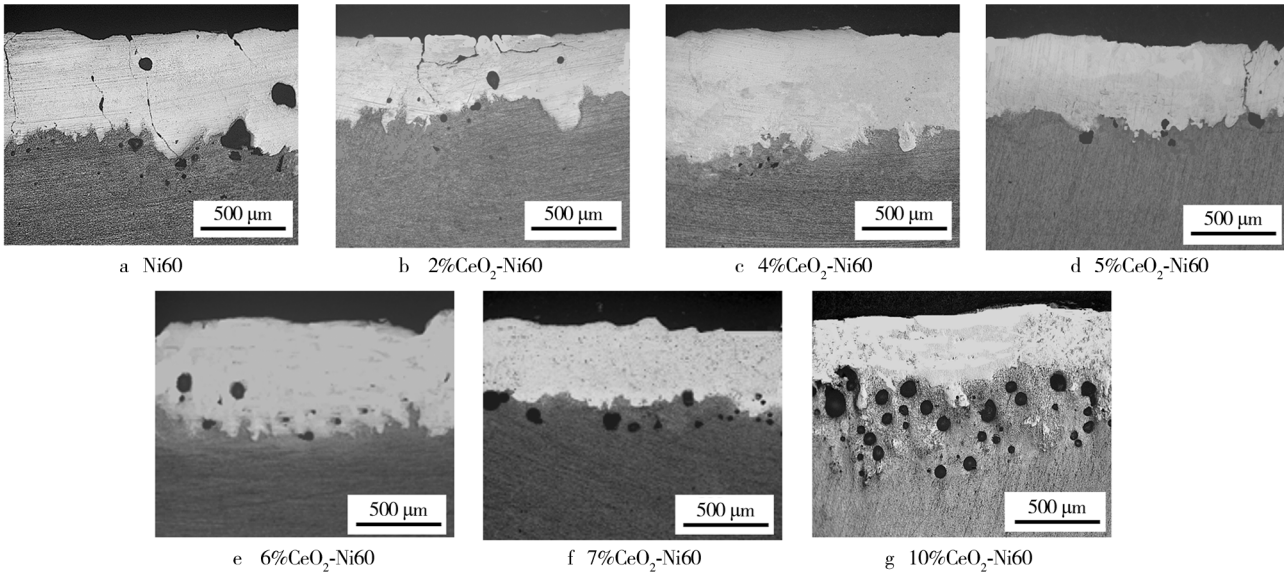


图 2 CeO_2 -Ni60 激光熔覆层的截面形貌

Fig. 2 Cross-section morphology of CeO_2 -Ni60 cladding layers

表性的 2% CeO₂-Ni60 熔覆层进行截面形貌对比分析。图 1a,e,f,g 中气孔较明显,图 1a,b,d 中出现了较明显的裂纹。经过对比发现,CeO₂-Ni60 熔覆层中稀土含量较少时,易出现裂纹;稀土含量较高时,主要缺陷为气孔,几乎无裂纹。可见,添加稀土氧化物可以改善 6063 Al 表面 Ni 基激光熔覆层的截面形貌和组织结构,但当稀土添加较多时,熔覆层的气孔也会相应增加,影响熔覆层的熔覆质量和使用性能。4% CeO₂-Ni60 熔覆层中无明显气孔和裂纹,具有相对较好的截面形貌。

熔覆层开裂主要是由于在熔覆过程中存在熔覆层热应力和组织应力的共同作用,当应力值大于熔覆层材料的抗拉强度 σ 时,熔覆层断裂而产生裂纹^[11]。假设熔覆层较薄,宏观应力状态近似为平面应力,熔覆层热应力值 σ_{T1} 可表示为^[12]:

$$\sigma_{T1} = \frac{-\alpha E \Delta T}{1-\nu} \quad (1)$$

由于熔覆材料和铝合金基体的热膨胀系数不同,在相同温度变化下的热应力值 σ_{T2} 为:

$$\sigma_{T2} = \frac{-(\alpha_1 - \alpha_2) E \Delta T}{1-\nu} \quad (2)$$

激光加工时的总热应力 σ_T 可表示为:

$$\sigma_T = \sigma_{T1} + \sigma_{T2} \quad (3)$$

式中: α_1, α_2 分别为熔覆材料和铝基材的热膨胀系数; E, ν 分别为熔覆材料的杨氏弹性模量和泊松比; ΔT 为温度变化量。激光熔覆具有快速熔化和快速凝固的特性,材料表面的过冷度极大,即 ΔT 的值很大,使得熔覆层与基材表面承受了较大的热应力,因此稀土含量较高或较低均不能有效改善熔覆层的强韧性,熔覆层截面出现较明显的开裂。此外,熔覆层的组织均匀性也是影响开裂的一个重要方面。当 CeO₂ 质量分数低于 3% 时,激光吸收率较低,由于对流不均匀,导致组织成分差异较大,组织偏析会形成组织应力,超过熔覆层的屈服极限时引起开裂;当 CeO₂ 质量分数在 4% ~ 10% 时,激光吸收率较高,熔池的对流性提高,可以使材料充分熔化凝固,形成稳定的细晶组织,减小组织偏析,大幅降低开裂倾向。故适量稀土氧化物通过改善熔池对流,可以提高组织均匀性,减小组织应力出现的概率。

熔覆层的气孔主要是由合金粉末和 Al 基体间隙中残存的气体、H₂O 以及合金粉末中的 C, H 等元素与 O 反应生成的 CO, CO₂ 和水分子等造成^[13]。这些物质在熔覆层内部受热膨胀并不断聚集,形成气泡上

浮,但在快速凝固来不及逸出,而被固封于熔覆层内部及界面中。图 2a 中有较大的气孔出现,说明未添加 CeO₂ 的 Ni60 熔覆层熔池流动性差,导致熔覆层内部的气体分子在极短的冷却时间内无法排出;图 2b—d 中的气孔大幅减少,可见添加 CeO₂ 对降低熔覆层气孔率起到了关键作用;图 2e—g 中的气孔随着 CeO₂ 含量的升高而增多,这是因为适量稀土氧化物通过改善熔池对流可以促进气体的排出,但当 CeO₂ 的添加量超过一定值,又会导致稀土化合物等夹杂物总量增多,同时使熔池流动性降低,熔覆层中 B, Si 等造渣元素产生的化合物难以排出,渣留在熔覆层中,不利于熔覆层中气体的排出^[14]。

2.3 熔覆层的微观组织形貌

图 3 是 Ni60 熔覆层和 4% CeO₂-Ni60 熔覆层的表层组织形貌。熔覆层主要为 NiAl-Cr 共晶组织,是浅灰色的初生 NiAl 相和镶嵌在组织中的沉淀相 α -Cr。如图 3a 所示, Ni60 熔覆层的枝晶组织粗大,有明显晶粒偏析和微观气孔出现。如图 3b 所示,添加 CeO₂ 的 Ni60 熔覆层中呈现细密且均匀分布的枝晶,无明显气孔。可见添加 4% CeO₂ 可以改善 6063 Al 表面 Ni60 熔覆层的组织结构,促进熔覆层的晶粒细化和组织分布均匀。这是由于一方面,在凝固过程中,稀土元素 Ce 在 NiAl 相和 α -Cr 相中的固溶度极小,受晶粒形核和生长的排斥而向晶界聚集,并偏聚、钉扎和吸附在晶体生长的活性点上,降低了体系的 Gibbs 自由能,减小了晶粒长大的驱动力,抑制了局部区域内 Ni, Al, Cr 等原子的扩散供给,从而阻碍了晶体的生长^[15];另一方面,熔覆层中形成的稀土化合物可以作为非自发结晶核心,促进形核率的提高,使晶粒度提高。

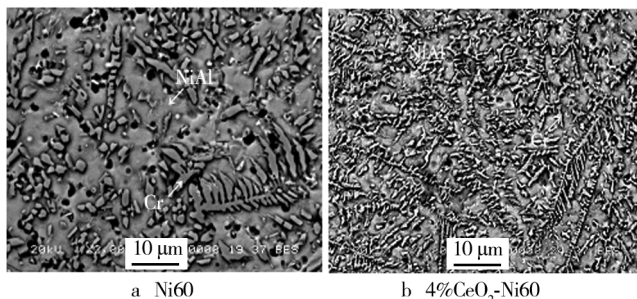


图 3 熔覆层的组织形貌

Fig. 3 The surface morphology of cladding layers

3 结论

1) 未加入 CeO₂ 的 Ni60 熔覆层表面出现“液滴”

状熔凝组织、孔洞和崩损脱落,加入 0.5% ~ 10% 的 CeO_2 可以在不同程度上改善 Ni60 熔覆层的表面形貌,其中加入 4% ~ 5% 的 CeO_2 时, Ni60 熔覆层表面形貌最佳。

2) 熔覆层的 CeO_2 质量分数在 0% ~ 2% 时易出现裂纹,质量分数在 5% ~ 10% 时主要缺陷为气孔。4% CeO_2 -Ni60 熔覆层中无明显气孔和裂纹,具有相对较好的截面形貌。

3) 添加 4% CeO_2 可以改善 6063Al 表面 Ni60 熔覆层的组织结构,消除微观气孔,促进熔覆层的晶粒细化和组织分布均匀。

参考文献

- [1] 张春华,张松,文効忠,等. 6061 Al 合金表面激光熔覆 Ni 基合金的组织及性能[J]. 稀有金属材料与工程,2005,34(5):701—704.
ZHANG Chun-hua, ZHANG Song, WEN Xiao-zhong, et al. Microstructure and Performance of a Laser Cladding of Ni-based Alloy on 6061 Aluminum Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(5):701—704.
- [2] HEMMATI I, OCELÍK V. Effects of the Alloy Composition on Phase Constitution and Properties of Laser Deposited Ni-Cr-B-Si Coatings[J]. Physics Procedia, 2013, 41:302—311.
- [3] 邱宇. 激光熔覆中不同激光热源对熔池表面形状的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(2):40—43.
QIU Yu. The Effect of Different Heat Source in Laser Cladding on Surface Configuration of Melting Pool[J]. Surface Technology, 2013, 42(2):40—43.
- [4] 刘贵仲,钟文华,高原. 激光熔覆涂层缺陷的形成及防治[J]. 表面技术, 2012, 41(5):89—91.
LIU Gui-zhong, ZHONG Wen-hua, GAO Yuan. Formation and Resolving of Method of the Structures Defects about Laser Cladding Coatings[J]. Surface Technology, 2012, 41(5):89—91.
- [5] 吕伟鑫,孙荣禄. 铝合金表面激光熔覆研究现状[J]. 金属热处理, 2006, 31(5):24—27.
LYU Wei-xin, SUN Rong-lu. Current Status of Studies on Laser Cladding of Aluminium Alloys[J]. Heat Treatment of Metals, 2006, 31(5):24—27.
- [6] 郭永利,梁工英,李路. 铝合金的激光熔覆修复[J]. 中国激光, 2008, 35(2):303—306.
GUO Yong-li, LIANG Gong-ying, LI Lu. Repair of Laser Cladding on Aluminum[J]. Chinese J Lasers, 2008, 35(2):303—306.
- [7] 汪新衡. CeO_2 对镍基金属陶瓷激光熔覆层组织和耐磨蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2009, 42(2):13—15.
WANG Xin-heng. Effect of Cerium Dioxide on the Structure and Wear-resistance of Laser Cladding Ni-based Cermet Composite Coating[J]. Materials Protection, 2009, 42(2):13—15.
- [8] 顾伟. 激光熔覆 Ni 包 Al+1% Y_2O_3 覆层的组织分析[J]. 表面技术, 2012, 41(6):22—25.
GU Wei. Analysis of Laser Cladding Ni Coated Al+1% Y_2O_3 Coating Organizational[J]. Surface Technology, 2012, 41(6):22—25.
- [9] 孙福娟,胡芳友,黄旭仁. 熔覆材料对铝合金激光熔覆性能的影响[J]. 焊接学报, 2007, 28(10):94—96.
SUN Fu-juan, HU Fang-you, HUANG Xu-ren. Cladding Materials Impact on the Performance of Aluminum Alloy Laser Cladding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2007, 28(10):94—96.
- [10] 刘文今,曾大本,黄惠松. 稀土金属氧化物涂层对铸铁激光强化区组织和性能的影响[J]. 中国激光, 1992, 19(8):613—617.
LIU Wen-jin, ZENG Da-ben, HUANG Hui-song. Influence of Rare-earth Metal Oxide Coating on the Structure and Properties of Laser Strengthened Area of Cast Iron[J]. Chinese J Lasers, 1992, 19(8):613—617.
- [11] 余先涛. 铝合金表面激光熔覆 Ni 基合金及其摩擦学特性研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2005.
YU Xian-tao. Research on the Ni Based Alloy Cladding on Al Surface by Laser and Its Tribological Characteristics[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2005.
- [12] ALEKSANDROV V D. Modification of the Surface of Aluminum Alloys by Laser Treatment[J]. Materials Science Heat Treatment, 2002, 44(4):33—36.
- [13] 刘勇,田保红,刘素芹. 先进材料表面处理和测试技术[M]. 北京:科学出版社, 2008.
LIU Yong, TIAN Bao-hong, LIU Su-qin. Advanced Surface Treatment and Testing Technology[M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [14] 孙福娟. 消除 2A12 激光熔覆气孔缺陷工艺[J]. 焊接学报, 2009, 30(5):93—96.
SUN Fu-juan. Elimination of Gas Holes of Laser Cladding on 2A12 Aluminum Alloys[J]. Transactions of China Welding Institution, 2009, 30(5):93—96.
- [15] 赵高敏,王昆林,李传刚. La_2O_3 对激光熔覆 Fe 基合金熔覆层显微组织的影响[J]. 金属热处理, 2004, 29(4):9—13.
ZHAO Gao-min, WANG Kun-lin, LI Chuan-gang. Effect of La_2O_3 on Microstructure of Laser Cladding Ferrite-based Alloy Coatings[J]. Heat Treatment of Metals, 2004, 29(4):9—13.