

文章编号: 1001-3806(2006)03-0228-04

## 纳米 $\text{CeO}_2$ 对激光熔覆 Ni 基合金层组织与性能的影响

宋传旺<sup>1</sup>, 李明喜<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学 机械工程学院, 广州 510640; 2 安徽工业大学 激光加工研究中心, 马鞍山 243002)

**摘要:** 为了研究纳米  $\text{CeO}_2$  颗粒对激光熔覆层的组织和性能的影响, 在 Q235 钢基体上制备了加入不同量纳米  $\text{CeO}_2$  的 Ni 基合金熔覆层, 利用 OLMPIUS PME-3 型光学显微镜, XD-3A 型 X 射线衍射仪, HV-1000 型显微硬度计, MM-200 型环块磨损试验机和扫描电镜等对激光熔覆层显微组织、相结构、显微硬度、磨损性能和磨损机理进行了研究。结果表明, 在激光熔覆层中添加纳米  $\text{CeO}_2$  能够细化组织, 改变凝固组织的形态。当加入质量分数为 1.5% 的纳米  $\text{CeO}_2$  时, 熔覆层凝固组织形态为等轴树枝晶; 生成了含 Ce 的新相  $\text{Ce}_2\text{N}_{1/2}\text{B}_6$ , 明显提高了熔覆层的显微硬度和耐磨性; 熔覆层磨损由严重磨损转化为轻微磨损。但是加入过量的纳米  $\text{CeO}_2$ , 硬度反而降低。

**关键词:** 激光技术; 激光熔覆; 纳米  $\text{CeO}_2$ ; 显微组织; 显微硬度; 耐磨性

**中图分类号:** TG174.44 **文献标识码:** A

## Effect of nano- $\text{CeO}_2$ on the microstructure and properties of laser clad nickel-based alloy coating

SONG Chuanwang<sup>1</sup>, LIMingxi<sup>2</sup>

(1. Department of Mechanical Engineering South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Research Center for Laser Processing Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

**Abstract** The microstructure and properties of laser clad coating are introduced after adding nano particles Nickel-based alloy powder with different addition of nano- $\text{CeO}_2$  is laser clad onto Q235 steel substrate. The coating is examined to reveal the microstructure, phase composition, microhardness and wear resistance using optical microscope (OP), X-ray diffractometer (XRD), microhardness tester, block-on-ring wear tester and scanning electron microscope (SEM) respectively. The results show that fine dendrite and equiaxed dendrite are observed by adding nano- $\text{CeO}_2$ . Equiaxed dendrite across the section is obtained when the additive reaches to 1.5% (mass fraction). A new phase ( $\text{Ce}_2\text{N}_{1/2}\text{B}_6$ ) is found. The microhardness and wear resistance of the coating are much higher than those of the substrate, and further improved by adding nano- $\text{CeO}_2$ . But the hardness decreased when the additive amount is much high. The mechanism of these effects is also discussed.

**Key words** laser technique; laser clad; nano- $\text{CeO}_2$ ; microstructure; microhardness; wear resistance

### 引 言

激光熔覆是发展迅速的一种材料表面改性技术, 它利用高能密度激光束在金属表面辐照, 通过迅速熔化、扩展和迅速凝固, 在普通的钢材表面形成具有特殊性能的合金层, 达到降低成本、提高零件性能的目的。所形成的熔覆层既与基体形成牢固的冶金结合, 又可以保持优良的综合性能, 如高的耐磨性与耐蚀性<sup>[1]</sup>。

在 20 世纪 80 年代末, 纳米科学与技术作为一门

新的科学与技术, 现在发展得非常迅速。纳米粒子因其量子尺寸效应、表面效应及隧道效应等, 具有奇异的声、光、电、磁及热力学特性。利用表面纳米化可明显改善金属材料的综合力学性能和环境服役行为等<sup>[2]</sup>。目前, 纳米材料在表面工程应用研究上已取得一些进展, 如纳米材料在机械合金化、粉末冶金法制备氧化物弥散强化高温合金块体材料<sup>[3,4]</sup>; 纳米材料的表面改性方面已有初步的研究报道, 如喷涂, 激光表面合金化等。激光熔覆技术日趋成熟, 但是还没有普及应用, 最主要的原因是没有解决熔覆过程中 (特别是大面积的熔覆和多层多道的搭接) 不可避免地产生裂纹等缺陷<sup>[5]</sup>。SHEN, XU 等人报道: 稀土元素和稀土氧化物能改变熔覆层的组织和性能, 降低裂纹产生的几率<sup>[6,7]</sup>。作者研究了不同量的纳米  $\text{CeO}_2$  对激光熔覆 Ni 基合金熔覆层的组织与性能的影响, 得到了等轴晶的熔覆层, 其性能比不加纳米  $\text{CeO}_2$  更优异。

基金项目: 安徽省教育厅自然科学重点科研资助项目 (2005KJ038ZD); 安徽省科技厅资助项目 (04022004)

作者简介: 宋传旺 (1980), 男, 硕士, 主要从事激光表面改性技术和选区激光熔化快速成形方向的研究工作。

E-mail: chwson@126.com

收稿日期: 2005-07-08 收到修改稿日期: 2005-08-16

# 1 实验材料及方法

## 1.1 材料

实验所用的基体材料为 Q235 钢, 将其表面磨光。实验所用的激光熔覆材料为 N SP 475 粉末, 粒度为 36 μm ~ 106 μm, 其成分见表 1。所加的纳米 CeO<sub>2</sub> 的纯度为 99.4%, 粒度约为 50 nm, 并加入质量分数分别为 0%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% 的量。

Table 1 Chemical composition of N SP475 powder

element	C	Si	B	Fe	Cr	Ni
mass fraction /%	0.90	4.3	3.3	4.2	16.3	remnant

## 1.2 激光熔覆工艺

将上述粉末按比例混合均匀后, 预涂置 Q235 钢表面 (试样尺寸为 100 mm × 100 mm × 10 mm), 形成厚度约为 0.8 mm 的预制涂层。然后放入 120℃ 烘箱在烘烤 2 h ~ 3 h 取出待用。激光熔覆实验在 TJHL-T 5000 型横流 CO<sub>2</sub> 激光加工成套设备上, 加工机床配备六轴四联动数控系统。由于纳米粉末易于堵塞送粉装置输送系统, 故采用预涂粉末法进行加工。激光扫描功率 P = 2.5 kW, 扫描速度为 200 mm/min, 光斑直径为 4.5 mm, 分别对不同的成分进行单道和多道扫描加工, 多道扫描的搭接率为 50%。

用 OLYMPUS PME-3 型金相显微镜 (OP) 观察组织形貌; 用 XD-3A 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析合金层的相组成, 进行相鉴定, 实验条件为: Cu 靶 Kα 线, 加速电压为 40 kV, 工作电流为 30 mA; 在 HV-1000 型显微硬度计上测试单道熔覆层沿熔覆层深度方向的显微硬度分布。用 MM-200 型磨损实验机在室温下进行耐磨性实验。采用块-环对磨, 试样大小是 6.5 mm × 6.5 mm × 30 mm, 对磨材料是外径 40 mm, 内径是 16 mm, 厚度 10 mm 模具钢表面激光熔覆 Ni60 + 40% WC 涂层, 涂层厚 2 mm ~ 3 mm, 表面磨光, 磨损采用载荷为 3 kg 转速为 200 r/min 为防止附着物粘着试样和耐磨环造成实验误差, 不断地向耐磨环滴加 1:100 的乳化液作为冷却液, 磨损时间为 15 min。磨损前进行预磨 2 min, 如果磨痕近似线状, 表明试样较为平整, 能够进行实验。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 物相分析

熔覆层的 X 射线衍射分析如图 1 所示。未加 CeO<sub>2</sub> 的熔覆层中有 γ-Ni (Fe, Ni)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>B, Fe<sub>23</sub>(C, B)<sub>6</sub>, (Fe, Ni)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 等, 加入纳米 CeO<sub>2</sub> 之后, 生成含 Ce 的新相 Ce<sub>2</sub>Ni<sub>11</sub>B<sub>6</sub>, 同时加 CeO<sub>2</sub> 之后生成了一些新相 Ni<sub>4</sub>B, (Cr, Si)<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Si 等。这可能是由于纳米

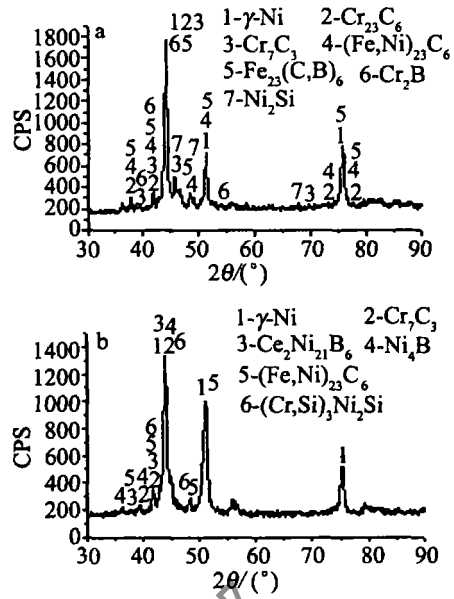


Fig 1 XRD pattern of the coatings  
a-0% (mass fraction) CeO<sub>2</sub> b-1.5% (mass fraction) CeO<sub>2</sub>

CeO<sub>2</sub> 在 高能 激 光 束 作 用 下 发 生 分 解 成 活 性 物 质 Ce 与 其 它 一 些 相 发 生 了 反 应, 使 一 些 相 发 生 了 改 变。

### 2.2 纳米 CeO<sub>2</sub> 对熔覆层组织形态的影响

图 2a 图 2b 图 2c 分别是激光熔覆未加纳米粒

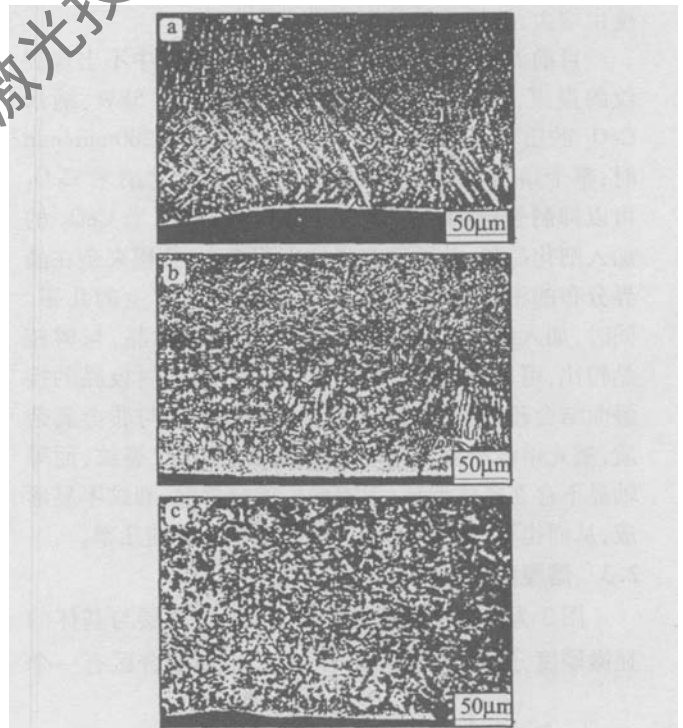


Fig 2 Microstructure of the coatings  
a-0% CeO<sub>2</sub> b-0.5% CeO<sub>2</sub> c-1.5% CeO<sub>2</sub>

子, 与加质量分数为 0.5% 及质量分数为 1.5% 的纳米 CeO<sub>2</sub> / Ni 基合金涂层金相组织照片。由图可以看出, 随着纳米 CeO<sub>2</sub> 的加入量增多, 熔覆层的组织逐渐细小, 且定向生长的树枝晶区逐渐减少至消失。这是由于 CeO<sub>2</sub> 与基体发生作用生成新相如 Ce<sub>2</sub>Ni<sub>11</sub>B<sub>6</sub>, 以及 CeO<sub>2</sub> 的熔点很高, 高于 2600℃, 且纳米材料的表面能

很大,在熔池结晶过程中依附在枝晶尖端的前沿,一方面,增大界面前沿的过冷度,当界面前沿过冷度足够大时,则导致枝晶前沿的自发形核<sup>[8]</sup>;另一方面,在结晶过程中纳米  $\text{CeO}_2$  偏聚于晶界和相界面处,且纳米颗粒易吸附于初生相的表面,能阻碍初生相的长大,从而有效的细化组织。此外,纳米  $\text{CeO}_2$  作为表面活性元素可以使表面张力降低,因此,降低了形成临界形核尺寸的晶核所需的形核功,使晶核核心增加<sup>[3]</sup>,这样可以起到进一步细化的作用。

从图 2c 中可以看出,加入质量分数为 1.5% 的纳米  $\text{CeO}_2$  之后,可以获得全部的等轴晶,且组织比加入质量分数为 1.0% 时明显细小。这是由于稀土能提高结晶速度  $v$ <sup>[9]</sup>,使  $G/v$  减小,这样易于得到等轴晶。同时,适量的稀土可以与其它元素形成新相,以及  $\text{CeO}_2$  熔点很高,这些均可以作为异质形核的核心。随着固液界面的推移,由于溶质重新分配,当液固界面前沿液体中,出现成分过冷并随之扩大时,将促进新的晶核形成。这些新的晶核和异质形核的核心以树枝方式向周围液体中均匀长大,从而生成等轴晶。随着加入  $\text{CeO}_2$  量的增加,能够均匀分布,新核的核心变多,且结晶速度也增大,这样等轴晶变得更多更细小。

目前尚未发现能确保在激光熔覆过程中不出现裂纹的报道,实验中发现:在激光功率为 1.5kW、纳米  $\text{CeO}_2$  的质量分数为 1.5%、扫描速度  $v = 200\text{mm/m}$  时,整个熔覆层未发现裂纹。添加适量的纳米  $\text{CeO}_2$  可以抑制裂纹的产生。由上分析可知,纳米  $\text{CeO}_2$  的加入细化晶粒,从而使晶界的面积增大,使得夹杂在晶界分布的密度降低,这样可以降低裂纹产生的几率。同时,加入纳米  $\text{CeO}_2$  之后,可以获得等轴晶,与树枝晶相比,可以抑制裂纹产生与扩展。因为树枝晶的接触面结合较为脆弱,且常聚集低熔点杂质与非金属杂质,激光熔池凝固过程中,极易沿该处产生裂纹,而等轴晶不存在择优取向,没有脆弱的分界面,裂纹不易形成,从而也可以达到降低裂纹产生和扩展的几率。

### 2.3 熔覆层性能

图 3 为加入不同量的纳米  $\text{CeO}_2$  熔覆层与基体的显微硬度分布。由图可以看出,在界面结合区有一个

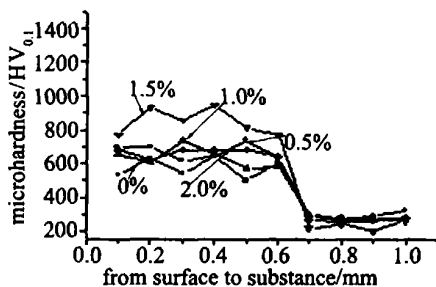


Fig 3 Microhardness distribution of the clad coating

硬度突变,熔覆层的硬度比基体高出  $30\text{HV} \sim 40\text{HV}$ 。这是由于合金粉末在激光熔覆的过程中,熔池是一个快速凝固结晶的过程,晶粒来不及长大,从而产生细晶强化,能够提高硬度。同时,合金粉末的合金元素含量较高,在快速凝固的过程中,合金元素来不及扩散,形成过饱和固溶体,从而产生固溶强化。

图 4 为不同量纳米  $\text{CeO}_2$  含量熔覆层的耐磨性。

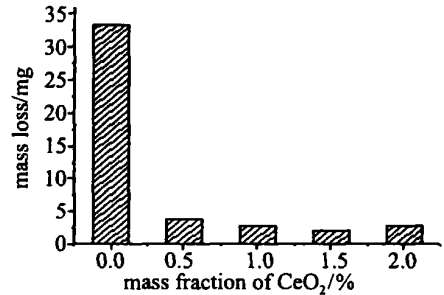


Fig 4 Mass loss of the clad

从图 3 和图 4 中还可以看出,加入纳米  $\text{CeO}_2$  的显微硬度和耐磨性明显高于没加  $\text{CeO}_2$  的 Ni 基熔覆层,这是由于纳米  $\text{CeO}_2$  能起到异质形核的核心作用,使形核率增加,达到细化组织的作用;同时还有加入纳米  $\text{CeO}_2$  之后,生成了新相如  $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{B}_6$ ,能起到第 2 相强化的作用,使硬度和耐磨性明显提高。但当加入的量达到质量分数为 2.0% 时,硬度明显降低,而磨损量有微小的增加。这可能是因  $\text{CeO}_2$  的熔点高,在熔池结晶凝固过程中,降低熔池中熔体的流动性;与其它成分形成内部夹杂物,造成熔覆层内部组织致密度减小,导致熔覆层的硬度降低,耐磨性下降<sup>[10]</sup>;还可能由于随着量的增多,导致纳米  $\text{CeO}_2$  在机械混合时没有充分混合均匀,团聚严重,因而没有发挥其应有的作用。

图 5 是磨损实验的扫描电镜 (SEM) 照片。由照片

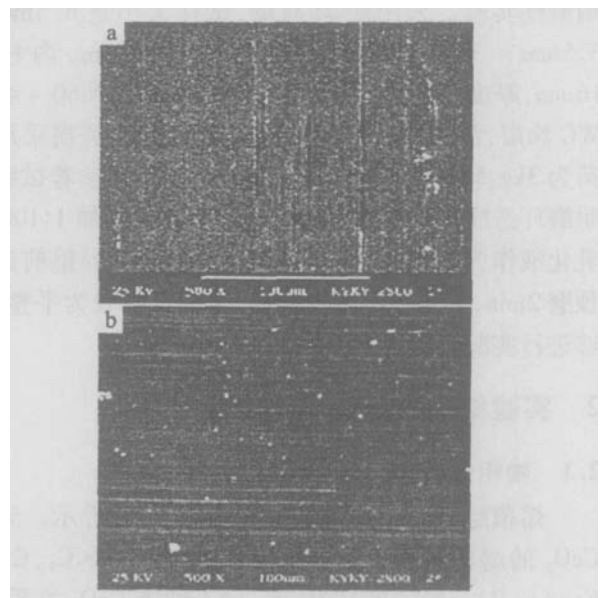


Fig 5 SEM morphologies of worn surface of the coating  
a—0% (mass fraction)  $\text{CeO}_2$  b—1.5% (mass fraction)  $\text{CeO}_2$

可以看出,不加纳米  $\text{CeO}_2$  时与加质量分数为 1.5% 纳米  $\text{CeO}_2$  时的磨痕有所不同。不加纳米  $\text{CeO}_2$  时,有明显的粘着现象,磨痕不均匀,且磨损率较高,为严重磨损。而加质量分数为 1.5% 纳米  $\text{CeO}_2$  时,磨痕较细,磨痕比较均匀,且磨损率较低,为轻微磨损。

出现这种区别是由于纳米  $\text{CeO}_2$  的加入,对晶粒的细化和硬度的提高起到强烈的作用。材料抵抗磨损的能力主要与材料的硬度成正比<sup>[11]</sup>,所以一般情况下,材料的硬度越高,其耐磨性越好。组织细化,强度提高,从而使耐磨性提高。同时磨损还与表面的洁净程度有关,加入纳米  $\text{CeO}_2$  之后,由于其活性比较高,易与空气中的氧形成一层保护性氧化物,从而减少磨损量,提高耐磨性。

### 3 结 论

(1) 纳米  $\text{CeO}_2$  的加入,形成含 Ce 的  $\text{Ce}_2\text{N}_{11}\text{B}_6$  相。(2) 纳米  $\text{CeO}_2$  可以明显地改变熔覆层的组织形态,由树枝晶转变为等轴晶,同时可以达到细化组织的作用,抑制熔覆层裂纹的产生。(3) 复合涂层中加入适量的纳米  $\text{CeO}_2$  可以明显地提高熔覆层的硬度。与不加纳米  $\text{CeO}_2$  相比可以提高 270HV<sub>0.1</sub>。加入纳米  $\text{CeO}_2$  的质量分数为 1.5% 时,性能最好。但是加入过量的纳米  $\text{CeO}_2$  会使熔覆层的性能有所降低。(4) 纳米  $\text{CeO}_2$  的加入,涂层的磨损机理由严重磨损转向轻微磨损。

(上接第 227 页)

下面将计算结果与一组实验的数据对比,实验中相关参数为<sup>[8]</sup>:芯径 25 $\mu\text{m}$ ,光纤长度 7m,抽运光中心波长 976nm,抽运功率 5W,种子脉冲波长 1064nm,脉冲宽度 780ps 文中没有给出种子脉冲的峰值功率,根据饱和功率的大小,假定峰值功率为 5kW,取与上面相同的掺杂浓度。这样计算输出的峰值功率为 330.6kW,输出脉冲能量约为 203.4 $\mu\text{J}$ 。参考文献 [5] 中相应的实验数据为 306kW 和 255 $\mu\text{J}$ 。考虑到掺杂浓度和输入脉冲的峰值功率的差异,作者计算出的结果应该和实验是比较吻合的,说明这一理论模型能够与实践很好地吻合,并能用于指导后继实验中的参数选择等。

### 3 小 结

分析了在脉冲时间远小于  $\text{Yb}^{3+}$  的上能级寿命情况下暂态状态的脉冲放大情况。通过曲线分析了抽运光能量和脉冲峰值功率的关系以及抽运光能量和脉冲时间的关系,分析了反转粒子数密度和输出光强之间的关系。通过这些分析,可以确定脉冲光纤激光器中的种子源、抽运功率、光纤长度、芯径等一些参数,并且

### 参 考 文 献

- [1] CHEN H, PAN Ch X, PAN L *et al* Development of wear resistant laser cladding [J]. Heat Treatment of Metals 2002, 27(9): 5~10 (in Chinese).
- [2] GLEITER H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure [J]. Acta Materialia 2002, 48(1): 1~29.
- [3] HE Y, HUANG Z, QI H *et al* Oxidation behavior of microcrystalline Ni<sub>20</sub>CrY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ODS alloy coatings [J]. Materials Letters 2000, 45(2): 79~85.
- [4] SURYANARAYANA C. Mechanical alloying and milling [J]. Progress in Materials Science 2001(46): 1~184.
- [5] HU M L, XIE Ch Sh, ZHU B L *et al* Fractography study on cracking behavior of laser-clad multilayer coatings [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment 2001, 22(2): 23~26 (in Chinese).
- [6] SHEN Y F, CHEN J Zh, FENG Zh Ch *et al* Distribution and behavior of rare earth in laser coating [J]. Journal of the Rare Earth Society 1997, 15(4): 344~349 (in Chinese).
- [7] XU Y, JIH, CHEN X *et al* Effect of laser surface melting treatment on the structure and corrosion resistance of rare earth permeating layer of pure iron [J]. Journal of the Rare Earth Society, 2001, 19(4): 346~349 (in Chinese).
- [8] LIM X, HE Y Zh, SUN G X. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystalline/Ni based alloy composite coatings produced by laser cladding [J]. Chinese Journal of Lasers 2004, 31(9): 1149~1152 (in Chinese).
- [9] YU Z S, ZHU Y Y. The rare earth in iron [M]. Beijing Metallurgical Industry Press 1982: 38~297 (in Chinese).
- [10] LI A M, XU B F, PAN Y J. Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microstructure and property of TiC/Ni based composite coating [J]. Journal of Iron and Steel Research 2003, 15(1): 57~61 (in Chinese).
- [11] LI H D, XIAO JM. Material surface and interface [M]. Beijing Tsinghua University Press 1990: 1~198 (in Chinese).

将理论分析与参考文献中的实验结果做了对比,对比表明,这一理论模型能够很好地与实践相符合。

### 参 考 文 献

- [1] WU Z L, CHEN G F, WANG X H *et al* Numerical analysis of Yb<sup>3+</sup> doped double-clad fiber laser [J]. Acta Photonica Sinica 2002, 31(3): 332~334 (in Chinese).
- [2] WEI W L, YAN P, OU P *et al* Numerical analysis and experimental results of output characteristics for strongly pumped Yb<sup>3+</sup> doped double-clad fiber laser [J]. Optical Technique 2004, 30(1): 13~16 (in Chinese).
- [3] PASCHOTTA R, NILSSON J, TROPPER A C *et al* Ytterbium-doped fiber amplifiers [J]. IEEE J Q E 1997, 33(7): 1049~1056.
- [4] WEI W L, OU P, YAN P *et al* Side-pumping coupler technology for double-clad fiber [J]. Laser Technology 2004, 28(2): 116~120 (in Chinese).
- [5] DONG Sh F, CHEN G H, YANG L Zh *et al* Studies on the pump coupling and laser feedback in double-cladding fiber lasers [J]. Laser Technology 2003, 27(6): 523~525 (in Chinese).
- [6] SHEN K. Principle of laser [M]. Beijing: Beijing Industrial College Publishing House 1986: 339~348 (in Chinese).
- [7] SHAPIRO S L. Ultrashort light pulses: picosecond techniques and applications [M]. Beijing: Science Press 1987: 81~83 (in Chinese).
- [8] TEODORO F D, KLINER D A V. Diffraction-limited 300kW peak power pulse from a Yb-doped fiber amplifier [J]. CLEO, 2002, CTHX4 592~593.