

文章编号: 1001-3806(2008)03-0240-04

## 铝合金表面激光熔覆铜基合金涂层研究

王维夫<sup>1,2</sup>, 孙凤久<sup>1\*</sup>, 王茂才<sup>2</sup>

(1. 东北大学 理学院, 沈阳 110004 2. 中国科学院 金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

**摘要:** 为了提高铝合金的表面强度, 根据铜合金的液相分离性质, 采用 CO<sub>2</sub> 激光熔覆方法, 在铝合金表面成功制备了铜基合金涂层。结果表明, 涂层的基体相为铜基固溶体, 强化相主要为呈弥散分布的 laves 相。涂层中的强化相表现出了“富 Mo 核心”+“包围相”的复合结构特征, 这主要是由于富 Mo 核心的析出为液相分离提供了异质形核条件所造成的。硬度测试表明, 所获涂层的硬度约为 270HV<sub>0.05</sub>, 比 ZL104 铝合金提高了约 2 倍。

**关键词:** 激光技术; 铜基合金; 激光熔覆; 铝合金; 组织; 硬度

**中图分类号:** TG156.99 **文献标识码:** A

### Study of Cu-base coating on aluminum alloy by laser cladding

WANG Weifu<sup>1,2</sup>, SUN Fengjiu<sup>1</sup>, WANG Mao-cai<sup>2</sup>

(1. School of Sciences Northeastern University, Shenyang 110004 China 2. State Key Laboratory of Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences Shenyang 110016, China)

**Abstract** According to the liquid separation property of Cu-base alloy, the Cu-base coating is obtained on the aluminum alloy by CO<sub>2</sub> laser cladding for improving the surface strength of aluminum alloy. The results show that the matrix of the coating is Cu-base solid solution and the main reinforcing phase is laves phase, which shows a dispersion distribution character. The reinforcing phase shows a composite structure of “Mo-rich core” + “surrounding phase”. This is mainly caused by the separation of Mo-rich cores, which furnish the liquid separation with heterogeneity nucleation surface. The microhardness test shows that the microhardness of the coating is about 270HV<sub>0.05</sub>, two times higher than that of the substrate ZL104 aluminum alloy.

**Key words** laser technique; Cu-base alloy; laser cladding; aluminum alloy; microstructure; microhardness

### 引 言

铝合金由于密度小、导热好等优点在航空、汽车等领域得到了广泛的应用。如追求环保与节能的今天, 铝合金成为理想的制造汽车发动机基体的材料。但其耐磨性差、熔点低等缺点限制了它的进一步应用, 如在气缸、气门座等要求耐磨、耐高温的场合, 铝合金明显难以适用<sup>[1]</sup>。因此, 如何提高铝合金表面的耐磨、耐高温性能就成为了人们研究的热门课题。目前, 国内外学者研究较多的采用激光方法强化(包括熔覆与合金化)的研究方向主要有镍基合金强化<sup>[2,3]</sup>、Fe基或含Fe合金(包括Fe粉)强化<sup>[4,5]</sup>、陶瓷涂层强化<sup>[6]</sup>及铜基合金强化<sup>[7-8]</sup>等, 研究表明, 这些涂层体系均能够显著提高铝合金表面的硬度(部分体系甚至可达 1000HV 以上), 改善耐磨性能。其中, 对于工作温度较高、干滑动磨损环境(如汽车发动机气缸头等部位)采用铜

合金进行强化是一个比较具有实用意义的研究方向。铜基合金具有比铝合金高得多的熔点, 同样良好的导热特性, 以及优异的自润滑特性, 其中, 铜合金的自润滑特性对提高耐磨性能非常有益。另外, 铜合金在边界上可以同铝合金形成稳定的化合物及 AlCu 固溶体等, 二者间的润湿性也较好, 有利于获得具有良好结合强度的界面。因此, 铜基合金成为一种非常好的候选材料。作者根据铜基合金的液相分离原理成功制备出了具有弥散分布的原位自生硬质颗粒强化的合金涂层, 对涂层的组织分布和硬度等进行了分析, 并讨论了液相分离过程和强化机制。

### 1 试验材料及方法

#### 1.1 涂层成分设计

铜合金虽然磨擦系数小, 性能优良, 但硬度偏低, 因此, 需要引入强化成分进行强化。NAKAGAWA<sup>[9]</sup>在对 Cu-Co 和 Cu-Fe 体系液态下磁性质的研究中注意到, 一定成分的过冷 Cu-Co 或 Cu-Fe 体系中能够发生液相分离现象, 液态下形成富 Cu 相和贫 Cu(富 Co 或 Fe)相, 并且形成的贫 Cu(富 Co 或 Fe)相能够保持到

作者简介: 王维夫(1981-), 男, 博士研究生, 现主要从事铝合金和钛合金的激光表面强化研究。

\* 通讯联系人。E-mail: fjsun8888@sina.com

收稿日期: 2007-03-07; 收到修改稿日期: 2007-05-21

室温下。MUN TZ 等人<sup>[10-11]</sup>曾广泛研究了不同成分的 Cu-Co 和 Cu-Co-Fe 体系在高冷却速率下的液相分离行为以及不同冷却速率下过冷对 Cu-Co 体系的影响<sup>[12]</sup>, 肯定了液相分离行为的发生, 并讨论了液相分离发生的条件。Cu-Co 和 Cu-Co-Fe 体系能够发生液相分离的特点为在铜基合金中强化相的引入提供了条件。只要在发生液相分离的富 Co(或 Fe)相中引入高强度及高温性能好的强化成分并控制液相分离相的尺度和分布就能够实现具有高强度第 2 相弥散分布强化的复合涂层, 如图 1 所示。为此, 选择 Cu、Co 和少量

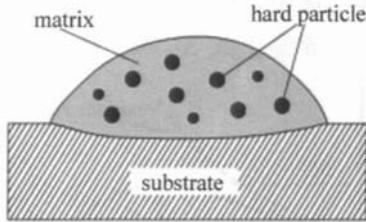


Fig 1 Diagrammatic sketch of second-phase strengthening

Fe 作为基本成分。为进一步提高液相分离相的强度, 引入 Mo、Si 和适量的 Cr 元素。Mo、Si 和 Co 的同时添加, 能够形成高硬度并且高温性能良好的 laves 相, 其硬度值可达 1000HV ~ 1200HV<sup>[13]</sup>。该 laves 相是一种 A<sub>2</sub>B 型(或 MgZn<sub>2</sub>型)化合物, 这里 A 可以是 Co 或 Si

Table 2 Component of ZL104 aluminum alloy/mass fraction

Si	Mg	Mn	Fe	Cu	Zn	Al	others
0.080~0.105	0.0017~0.003	0.002~0.005	<0.009	<0.001	<0.003	balance	<0.004

所用腐蚀剂为  $m(\text{FeCl}_3) : V(\text{HCl}) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 5\text{g} : 2\text{mL} : 95\text{mL}$ 。用 PILIPS XL-400-FEG 型扫描电子显微镜进行形貌观察和能谱分析, D/max 2500PC X 射线衍射仪进行物相分析。使用 HX-1 型显微硬度计测试硬度, 使用载荷 50g 加载时间 15s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层组织

该合金激光熔覆后的截面形貌如图 3 所示。涂层

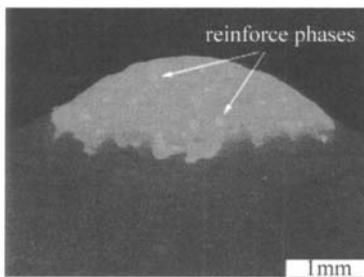


Fig 3 Cross section of the coating

中的白色颗粒为强化相。从图中可以看到, 反应生成的强化相颗粒在涂层中呈弥散分布, 无明显的偏聚现象。涂层与基材间结合良好, 无裂纹及气孔存在。这主要得

B 为 Mo 或 Cr 为强化 Cu 合金基体, 引入了一定量的 N 元素。N 也是一种常见的 laves 相形成元素, 通常可代替 Co 元素的位置。该合金的具体成分见表 1。

Table 1 Component of the powder/mass fraction

Cu	Ni	Co	Fe	Cr	Mo	Si	B	others
balance	0.176	0.075	0.018	0.029	0.046	0.022	0.003	0.0006

### 1.2 试验方法

实验过程如图 2 所示。采用 TJ-5000 型横流 CO<sub>2</sub>

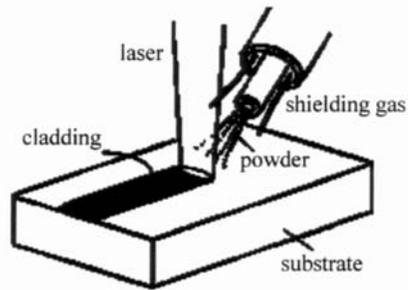


Fig 2 Diagrammatic sketch of laser cladding

激光器进行熔覆, 使用功率 2.3kW。铜基合金粉末由单质粉未经机械混合制成, 采用同步自动送粉器将合金粉末送至铝合金待熔覆区域的表面, 同时, 同轴吹送 Ar 气对熔池进行保护。基材为 ZL104 铝合金, 成分见表 2

益于铜和铝之间具有良好的润湿性, 在边界上能够形成稳定的化合物及固溶体, 从而形成良好的界面。

X 射线衍射结果(见图 4)显示, 涂层主要由 Cu 相

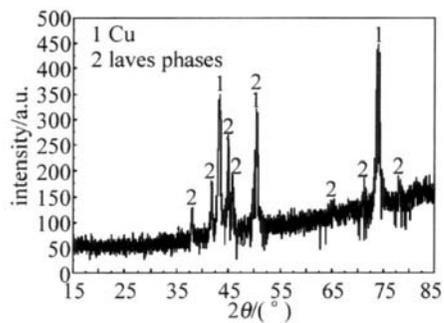


Fig 4 Results of X-ray diffraction

(基体)和 laves 相(强化相)构成。涂层的微观组织如图 5 所示。从图 5a 中可以看到, 涂层中的强化相颗粒呈不规则多边形形貌, 强化相内部有明显的浅色枝晶特征。对图 5a 中标示区域放大后(见图 5b)可见明显的枝晶, 并有二次枝晶臂存在。周围浅灰色区域以浅色枝晶为中心将枝晶包围。能谱分析结果(见表 3 测试位置分别在图 5b 中用“A”和“B”标出)显示, 浅色枝晶(“A”)中 Mo 的含量最高, 达 0.7643(质量分数,

Table 3 Results of EDAX /mass fraction

	Na	Cu	Ni	Co	Fe	Cr	Mo	Si
point A in Fig 5b	—	—	0.0213	0.0677	0.0117	0.1025	0.7643	0.0324
point B in Fig 5b	—	0.0585	0.1421	0.1470	0.0361	0.1258	0.4665	0.0241
matrix (Fig 5c, surface scan)	—	0.7660	0.1478	0.0562	0.0123	0.0177	—	—

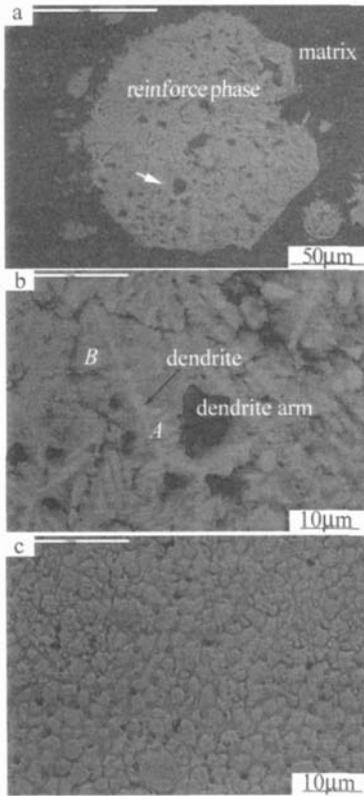


Fig 5 Microstructure of the coating

a—morphology of the reinforce phase b—magnification of the zone as marked in Fig 5a c—matrix

下同), Cr的含量也较高, Ni、Fe含量偏低, 无 Cu。枝晶周围的灰色相(“B”)中 Mo、Cr、Co、Ni和 Si的含量均较高, 但仅含有少量 Cu。这表明在所形成的强化相中存在一个明显的富 Mo核心, 形成了“富 Mo核心”+“包围相”的两层复合结构。

图 5c所示为涂层基体组织, 以胞状晶为主。能谱分析结果(面扫)显示, 基相中富含 Cu、Ni而贫 Mo、Cr、Fe、Si等成分, 与强化相中的能谱分析结果相比较可知, 上述几种成分主要集中到了强化相中, 结合 X射线衍射结果可知, 基体中主要以 Cu基固溶体为主。

## 2.2 强化相的形成过程

上述分析表明, 该合金激光熔覆后形成了成分迥然不同的贫 Cu强化相和富 Cu的基相, 并且在所形成的贫 Cu强化颗粒中存在一个明显的富 Mo核心, 形成了“富 Mo核心”+“包围相”的两层复合结构。这表明激光熔覆后, 该合金发生了贫铜相和富铜相的分离。将该合金体系考虑为一溶液, 则当  $n$  个自由溶质原子

在恒温恒压下突然聚集成一个半径为  $r$  的球形原子集团时, 所引起的自由能变化为:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 g + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

式中,  $g$  为单位体积的自由能变化,  $\sigma$  是单位面积的自由能变化。图 6 是上式  $\Delta G$  与  $r$  的关系示意图。令

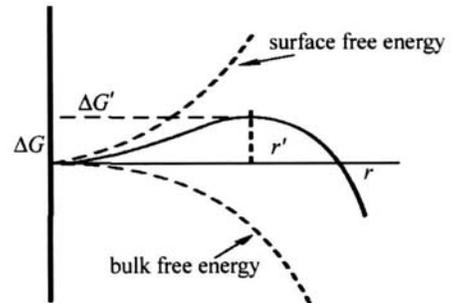


Fig 6 Free energy curve of spherical atom group

$d\Delta G/dr = 0$  可找出曲线最大值的位置 ( $r$  的临界尺寸)  $r' = -2\sigma/g$ 。当  $r < r'$  时, 原子集团可以通过减小半径来减少体系的自由能, 而当  $r > r'$  时则必须通过增大半径来减小自由能。即半径大于  $r'$  的原子集团趋于长大, 而半径小于  $r'$  的原子集团会溶解。

然而合适的外来表面的存在可使形核过程从自发(匀质)变为非自发(异质), 这样  $r'$  (此时为折算半径, 在此情况下质点不是球状) 可以大大减小, 在此情况下产生尺寸大于  $r'$  的原子集团所需的过剩能量或能量起伏就要小得多, 因此, 其形核过程也更加容易。

由相图<sup>[14]</sup>可知, Mo的熔点高于 Cu的沸点。考虑富 Cu端的情况。在铜的沸点附近(约 2500°C), Mo在液态 Cu中的溶解度约为 0.20(质量分数, 下同), 但随温度的下降, Mo在液态 Cu中的溶解度迅速下降, 在约 1800°C时溶解度即下降到 5% 以下, 室温下二者基本不互溶。液相 Cu中的 Cr与 Mo有类似的行为, 只是其析出温度比 Mo低。因此, 在熔覆过程中富 Mo相将首先析出, 形成如图 5b所示的枝晶态富 Mo核心。富 Mo核心的形成为后续的液相分离提供了异质形核的外来表面, 因而促进了液相分离的发生, 并诱使分离相以其为核心, 形成了如图 5b所示的“富 Mo核心”+“包围相(贫 Cu)”的两层复合结构。

## 2.3 硬度

涂层的硬度测试结果如图 7所示。从图中可以看到所涂涂层的硬度稳定在 270HV<sub>0.05</sub>左右, 比 ZL104铝

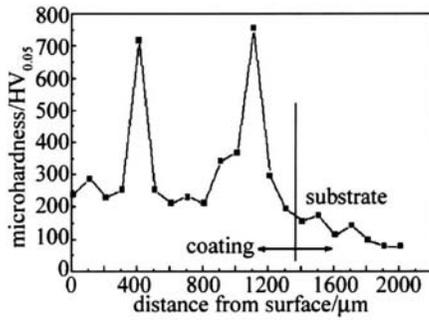


Fig 7 Microhardness of the coating

合金基材的硬度 (约为  $80\text{HV}_{0.05} \sim 90\text{HV}_{0.05}$ ) 提高了两倍以上。部分硬质颗粒的硬度可达  $700\text{HV}_{0.05}$  以上。

### 3 结论

(1) 采用激光熔覆方法在适当的工艺参数下能够获得强化相呈弥散分布的 Cu 基合金涂层, 涂层的基体为铜基固溶体, 主要强化相为  $\alpha$  相。

(2) 所获涂层中的强化相表现出了“富 Mo 核心”+“包围相 (贫 Cu)”的两层复合结构特征。熔覆过程中富 Mo 核心首先以枝晶态析出, 为液相分离提供了异质形核条件, 最终形成了具有上述特征的强化相。

(3) 所获涂层的平均显微硬度约在  $270\text{HV}_{0.05}$ , 比所采用的 ZL104 铝合金基材的硬度提高了两倍以上。其中部分硬质颗粒的硬度可达  $700\text{HV}_{0.05}$  以上。

### 参考文献

[1] MAO Zh Q. Application of PM parts to automobile [J]. Powder Metallurgy Industry, 2003, 13(1): 8-11 (in Chinese).  
 [2] LIANG G Y, LI G L, SU J Y. Segregation phenomena of laser alloyed NiCrAl coating on AlSi alloy [J]. Materials Science and Engineer

ing 1997, A224(1/2): 173-176

- [3] ZHOU L Z, LU Sh H, HUANG A G, *et al* Laser surface alloying of cast aluminum alloy with Ni and Cr [J]. Laser Technology, 2004, 28(4): 565-568 (in Chinese).  
 [4] XU J, LU W J, KAN Y D, *et al* Microstructure and wear properties of laser cladding TiAlFeB coatings on AA2024 aluminum alloy [J]. Materials and Design, 2006, 27(5): 405-410  
 [5] TOMIDA S, NAKATA K. Fe-Al composite layers on aluminum alloy formed by laser surface alloying with iron powder [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174/175(3): 559-563  
 [6] OUYANG J H, NOWOTNY S, RICHTER A, *et al* Laser cladding of yttria partially stabilized  $\text{ZrO}_2$  (YPSZ) ceramic coatings on aluminum alloys [J]. Ceramics International 2001, 27(1): 15-24.  
 [7] WANG A H, XIE Ch Sh, HUANG W, *et al* The laser cladding of Al bronze on an AlSi alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering 1997, 26(6): 41-46 (in Chinese).  
 [8] LIU Y, MAZUMDER J, SHIBATA K. Microstructural study of the interface in laser clad NiAl bronze on Al alloy AA333 and its relation to cracking [J]. Metallurgical and Materials Transactions 1995, A26(6): 1519-1533  
 [9] NAKAGAWA Y. Liquid immiscibility in copper-iron and copper-cobalt systems in the supercooled state [J]. Acta Metallurgica 1958, 6(11): 704-711  
 [10] MUN IZ A. Liquid separation in Cu-Co and Cu-Co-Fe alloys solidified at high cooling rates [J]. Journal of Materials Science 1998, 33(14): 3639-3649  
 [11] MUN IZ A, ABBASCHIAN R. Two melt separation in supercooled Cu-Co alloy solidifying in a drop tube [J]. Journal of Materials Science 1991, 26(23): 6446-6458.  
 [12] MUN IZ A, ELDER-RANDALL S P, ABBASCHIAN R. Supercooling effects in Cu10wt pct Co alloy solidified at different cooling rates [J]. Metallurgical Transactions 1992, A23(6): 1817-1827  
 [13] SCHMIDT R D, FERRISS D P. New materials resistant to wear and corrosion to  $1000^\circ\text{C}$  [J]. Wear 1975, 32(3): 279-289.  
 [14] MASSALSKIT B. Binary alloy phase diagrams [M]. Ohio American Society for Metals 1986: 935

(上接第 227 页)

[3] GU Y, GU Y L, WANG Y G, *et al* Experimental observation of laser driven high pressure shock waves [J]. Acta Physics Sinica 1988, 37(10): 1690-1693 (in Chinese).  
 [4] CHEN X, SHEN Zh H, LIU J *et al* Reflected laser ultrasonic sensor for thickness and its application [J]. Laser Technology, 2003, 27(6): 557-559 (in Chinese).  
 [5] NIX W, LU J, HE A Zh *et al* The study of laser-produced plasma on dielectric thin films [J]. Opt Commun 1989, 74: 185-189  
 [6] BANAS G. Laser shock induced mechanical and microstructural modification of welded maraging steel [J]. J A P, 1990, 67(5): 2389-2392  
 [7] BERTHE L, FABRO R, PEYRE P, *et al* Shock waves from a water-confined laser-generated plasma [J]. J A P, 1997, 82(6): 2826-2832  
 [8] CHEN S S, BÖSWALD A, SEGEL R, *et al* Experiments on the wave

length and intensity dependence of laser-plasma interaction using high-speed shadowgraphy [J]. Acta Physics Sinica 1987, 36(11), 1395-1400 (in Chinese).

- [9] LI Y Q. Blast mechanics [M]. Beijing Science Press 1992: 129-136 (in Chinese).  
 [10] TRANNOR R J, LEE Y T. Analytical models for design of laser-generated shock-wave experiments [J]. Physics Fluids 1982, 25(10): 1898-1907  
 [11] COOPER P W. Explosives engineering [M]. New York VCH Publisher, 1996: 183  
 [12] COOPER P W. Explosives Engineering [M]. New York VCH Publisher, 1996: 186  
 [13] COTTET F, ROMAN J P. Formation and decay of laser-generated shock waves [J]. Phys Rev, 1982, A25(1): 576-579.