

高能激光熔覆钴基合金改善镁合金表面摩擦 磨损性能的微观机制研究

葛亚琼, 乔建福, 徐海军, 侯敏, 畅泽欣

(太原科技大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要 针对在镁合金表面制备高质量钴基合金熔覆层难于实现且非常鲜见的问题。采用激光熔覆技术, 在激光功率 $P=2\ 000\ \text{W}$, 激光扫描速度 $v=300\ \text{mm/min}$, 激光光斑直径 $D=3\ \text{mm}$, 离焦量 $S=+10\ \text{mm}$, 熔池后托高纯氩气保护流量 $Q=20\ \text{L/min}$ 的工艺参数下, 在 AZ31B 镁合金表面制备无裂纹、气孔等缺陷的成形质量良好的钴基合金熔覆层。研究钴基合金激光熔覆层的表面摩擦磨损性能及其改善机制。研究结果表明: 钴基合金熔覆层在摩擦磨损阶段表现为稳定的磨合状态, 其最大摩擦系数、平均摩擦系数、磨损失量分别为 0.571、0.268 和 2.3 mg, 均明显低于基材。熔覆层与基体形成了良好的冶金结合, 避免了摩擦过程中熔覆层的大面积剥离; 熔覆层中固溶体相和有序化合物的固溶强化作用, 以及高硬度碳化物的强化作用, 进一步提升了性能; 熔覆层从底部到顶部存在不同的温度梯度及凝固速率, 形成了细晶强化作用; 熔覆层的平均硬度达到镁合金基体的约 10.8 倍。这些因素综合作用, 显著改善了镁合金表面钴基合金熔覆层的摩擦磨损性能。

关键词 高能激光熔覆; 镁合金; 钴基合金; 摩擦磨损; 改性机制

中图分类号: TG174

文献标志码: A

doi: 10.14128/j.cnki.al.20254505.001

Micro-Mechanism of High Energy Laser Cladding Co-Based Alloy to Improve the Surface Friction and Wear Properties of Magnesium Alloy

Ge Yaqiong, Qiao Jianfu, Xu Haijun, Hou Min, Chang Zexin

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology,
Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract Preparing a high-quality Co-based alloy cladded layer on the surface of magnesium alloy is challenging and uncommon. In this study, laser cladding technology was employed, and high-throughput experiment methods were utilized. The Co-based alloy cladded layer was successfully formed on the surface of AZ31B magnesium alloy under specific process parameters: $P=2\ 000\ \text{W}$, $v=300\ \text{mm/min}$, $D=3\ \text{mm}$, $S=+10\ \text{mm}$, and $Q=20\ \text{L/min}$ behind the molten pool. The resulting cladded layer exhibited excellent formability with no cracks, pores, or other defects. The focus of this study was to investigate the surface friction and wear properties of the Co-based alloy laser cladded layer and to understand the mechanisms behind its improvement. The results revealed that the Co-based alloy cladded layer demonstrated a stable running-in state during the friction and wear stage. It exhibited significantly lower maximum friction coefficient (0.571), average friction coefficient (0.268), and wear loss (2.3 mg) compared to the substrate. The strong metallurgical bond between the cladded layer and the substrate prevents large-scale peeling during friction. The cladded layer's enhanced properties are attributed to the solid solution strengthening effects from the solid solution phase and ordered compounds, as well as the high-hardness carbides that contribute to layer strengthening. Additionally, the varying temperature gradients and solidification rates from the bottom to the top of the cladded layer result in grain refinement, significantly enhancing the microhardness. The average hardness of the cladding layer is approximately 10.8 times that of the magnesium alloy substrate. Overall, these impartments contributed to the remarkable enhancement in the friction and wear properties of Co-based alloy cladded layer.

收稿日期: 2023-10-27; **修回日期**: 2023-11-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51405324)、国家留学基金资助(202108140077)、山西省基础研究计划自然科学研究面上项目(202103021224266)、山西省基础研究计划自然科学研究青年基金项目(202103021223297)

作者简介: 葛亚琼(1982—), 女, 博士, 副教授。研究方向为先进连接与增材制造。E-mail: geyaqiong@tyust.edu.cn

Key words high energy laser cladding; magnesium alloy; Co-based alloy clad layer; friction and wear; modification mechanism

0 引言

作为一种轻质材料,镁合金材料因其低密度、高比强度和良好加工性能等优势,被广泛应用于汽车工业、航空航天以及电子设备等领域中。然而,镁合金材料的应用仍然面临着一些挑战,其中之一就是其表面性能的改善和增强^[1]。表面性能的改善可以提高镁合金的耐磨性、耐蚀性和抗氧化性等,从而增强其在各个领域的应用潜力^[2]。激光表面熔覆是一种重要的表面改性技术,可以通过在镁合金表面加热和熔化特定的材料,形成具有良好性能的特定厚度的熔覆层,这种技术可以改善镁合金的表面硬度、耐磨性和耐蚀性,并且可同时提高其与其他材料的界面结合强度。钴基合金是一种重要的表面改性材料,不仅可以提升材料的表面性能,而且可以通过调节合金成分和微观结构实现功能的多样性,从而拓宽基体材料的应用领域^[3]。

然而,大部分现有的研究工作都集中在其他金属材料表面熔覆钴基合金^[4-5],如钢、铝合金等,针对镁合金的表面激光熔覆钴基合金的研究相对较少^[6-8]。究其原因,一是激光熔覆参数的多因素作用控制,如激光功率、扫描速度、熔覆温度、预置方式与层厚、激光扫描轨迹等是影响熔覆层质量的关键,需

要精密调节和优化;二是异种材料的性能差异,如晶格结构和热膨胀系数的差异而产生的不良的界面结合,导致熔覆层剥离和脱落^[9-10]。发挥材料及技术的双方优势,克服成形瓶颈,研究镁合金表面激光熔覆钴基合金的性能、微观结构和界面特性,对于进一步拓展镁合金的应用具有重要意义。

本文通过优化激光熔覆技术,在镁合金表面形成成形良好的钴基合金熔覆层,从熔覆层的微观结构、界面特性等方面分析镁合金表面硬度及耐磨性改善的微观机制,为镁合金的表面改性提供新的思路和方法。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验采用轧制成形尺寸为 100 mm×100 mm×10 mm 的 AZ31B 镁合金板材作为基体材料,化学成分列于表 1,XRD 图像及微观结构见图 1。从图中可见,AZ31B 镁合金主要由密排六方的 α -Mg 固溶体和体心立方的 β -Mg₁₇Al₁₂ 金属间化合物组成。

试验采用自制的高碳钴基合金粉末作为熔覆材料,表 2 是其化学成分,主要元素为 Co、Cr、C 和 W。高碳钴基合金粉末的颗粒度为 200~400 目,图 2 是粉末形貌图,呈近球状。

表 1 试验用 AZ31B 镁合金的化学成分
Table 1 Chemical compositions of AZ31B

Element	Al	Mn	Zn	Si	Fe	Mg
Mass fraction/%	3.220 0	0.400 0	1.150 0	0.013 3	0.001 9	Bal.

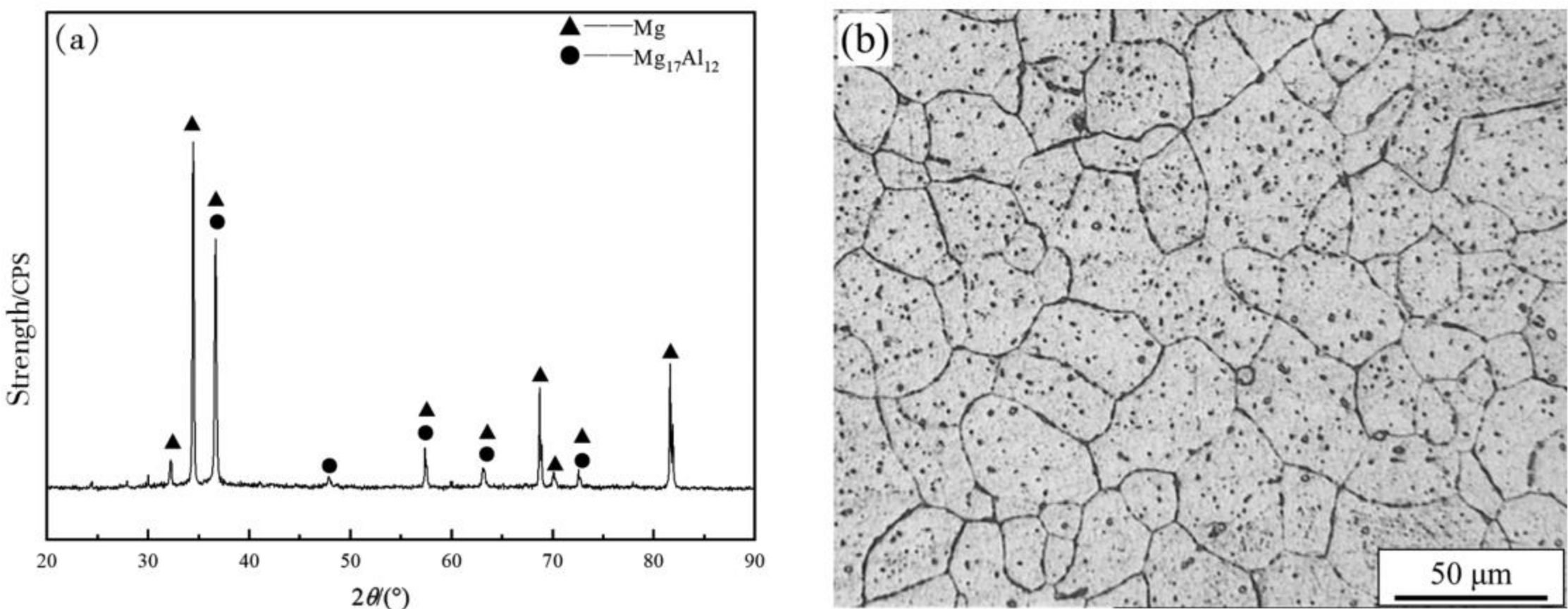


图 1 试验用 AZ31B 基体材料
(a)XRD 衍射图;(b)微观组织
Fig. 1 Magnesium alloy substrate for experiment
(a)XRD pattern; (b)microstructure

表 2 试验用钴基合金粉末的化学成分

Table 2 Chemical compositions of Co-based alloy

Element	C	Si	Cr	Co	W	Others
Mass fraction/%	11.45	1.65	35.04	40.28	10.48	Bal.

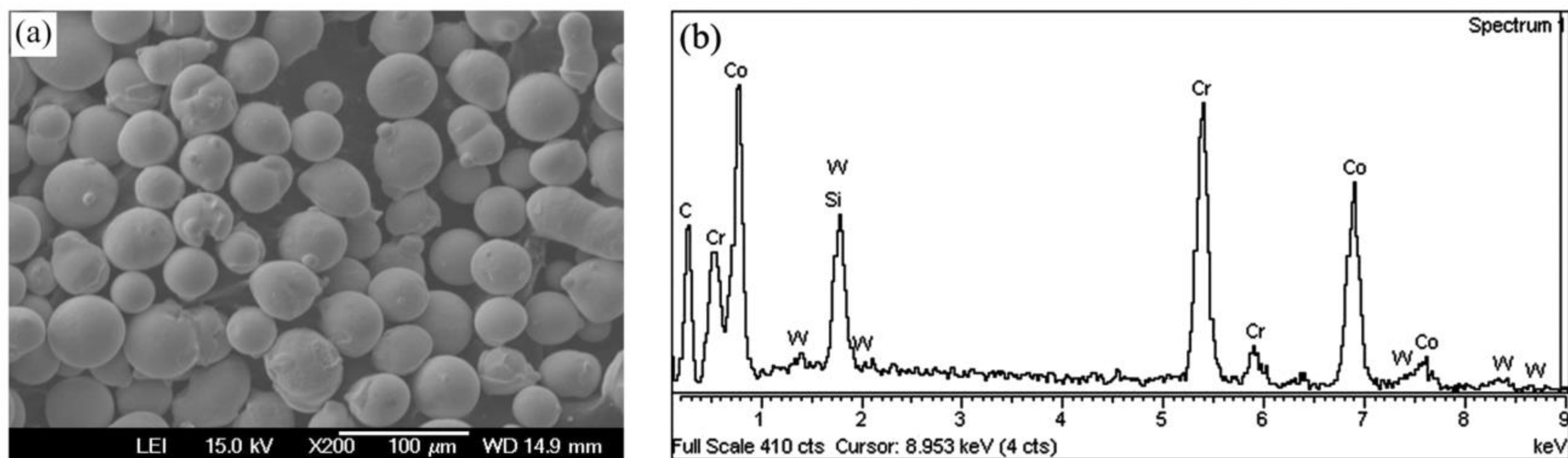


图 2 试验用钴基合金粉末的形貌图及能谱图

(a)宏观形貌;(b)能谱图

Fig. 2 Morphology and energy spectrum of the Co-based alloy used in the experiment

(a)Morphology; (b)energy spectrum

1.2 试验方法及设备

利用 HUST-JKT5170 型 5 kW 横流 CO₂ 激光器进行 AZ31B 镁合金表面激光熔覆高碳钴基合金的试验,试验原理如图 3 所示。试验前,将钴基合金粉末预置在经过打磨清洗除污的基材表面,预置厚度约 500 μm。试验时,通过观察试验过程现象及试样宏观成形质量优化工艺参数,优化得到的工艺参数为:激光功率 $P=2\ 000\ \text{W}$,激光扫描速度 $v=300\ \text{mm/min}$,激光光斑直径 $D=3\ \text{mm}$,离焦量 $S=+10\ \text{mm}$,采用高纯氩气(99.99%)对熔池进行后托保护,保护气体流量 $Q=20\ \text{L/min}$ 。

试验后,采用线切割方式截取试样的横截面进行测试分析,以体积比为 1 : 3 硝酸酒精溶液作为金相腐蚀液,并用 CMM-20E 型光学显微镜和 JSM-6700F 冷场发射电子显微镜及配套 EDS 测试模块对熔覆层的微观组织结构、界面形貌、磨损表面形貌、局部化学成分等进行观察检测。利用 HVS-1000A 数显显微硬度计测试熔覆层的显微硬度,载荷 50 g,保荷时间 15 s。在 MS-T3000 摩擦磨损试验机上进行环形摩擦以测试熔覆层的磨损性能,磨件为 GCr15 球,载荷 500 g,摩擦时间 20 min,旋转速度 100 r/m。

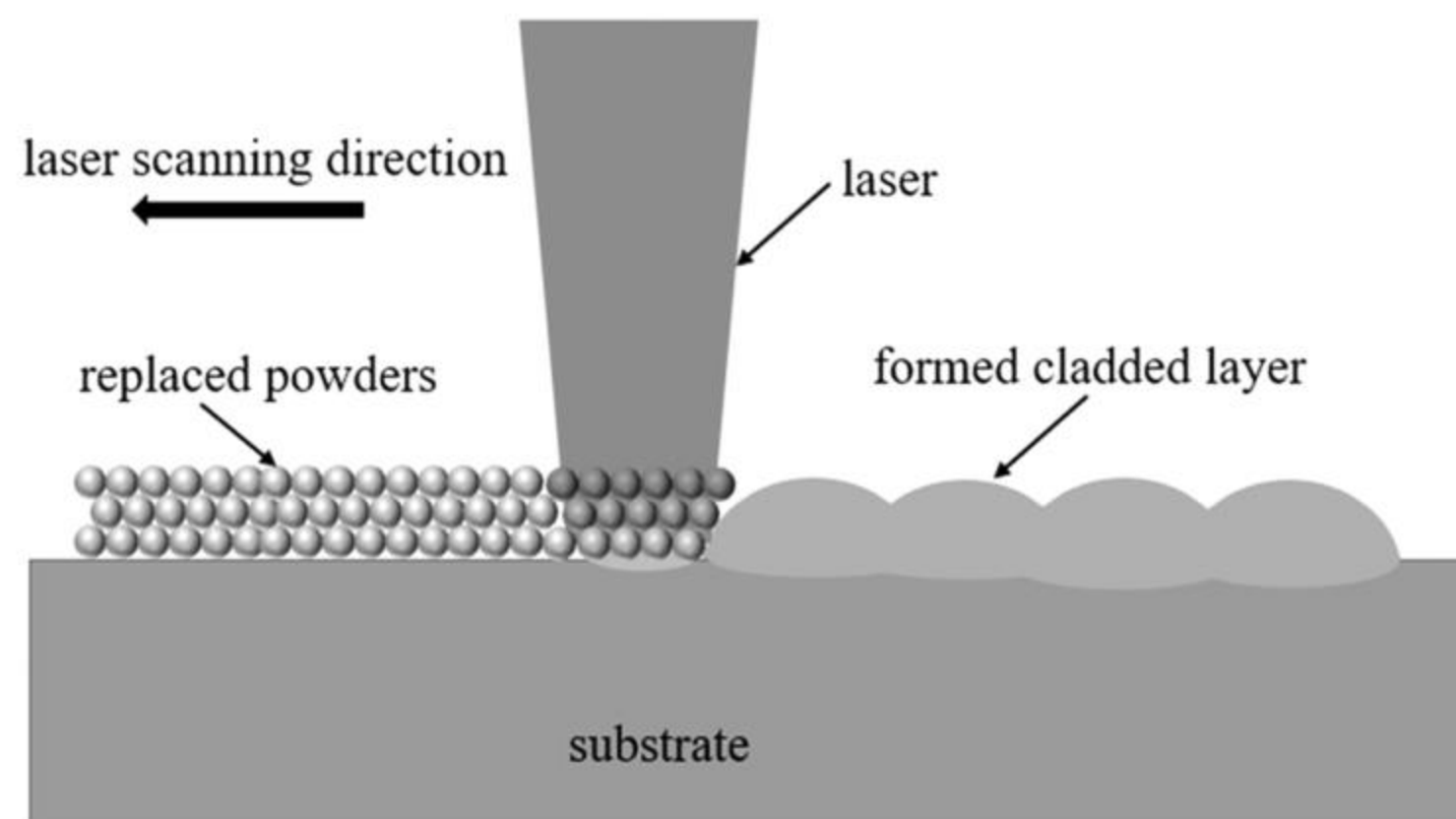


图 3 激光熔覆钴基合金粉末工艺示意图

Fig. 3 Schematic diagram of laser cladding Co-based alloy powders process

2 熔覆层的宏观成形与摩擦磨损行为

2.1 熔覆层的宏观成形特征

图 4 是采用本文的优化工艺参数获得的单道成

形及多道成形的钴基合金熔覆层的宏观图像。熔覆层表面平整,宏观上熔覆层与基体结合良好。在熔覆层的表面和周围基材的表面上发现了少量的小尺

寸颗粒物,见图 4(a)和(b)。通过该现象及试验过程现象观察,说明在激光熔覆钴基合金过程中,一方面,由于激光能量输入高,较高的蒸气反冲力造成飞溅;另一方面,基体镁和熔覆层钴、铬等元素的物化相容性差异较大,结合困难,在激光热作用下造成熔池飞溅。

图 4(c)是钴基合金激光熔覆层的横截面宏观形貌,在表面张力引起的强制对流和润湿的共同作用下,熔覆层呈现表面凸起的形貌。图中可见熔覆层与基体结合良好。从图 4 测量得本试验的钴基合金单道熔覆层宽度约为 3 200 μm ,厚度约为 280 μm 。

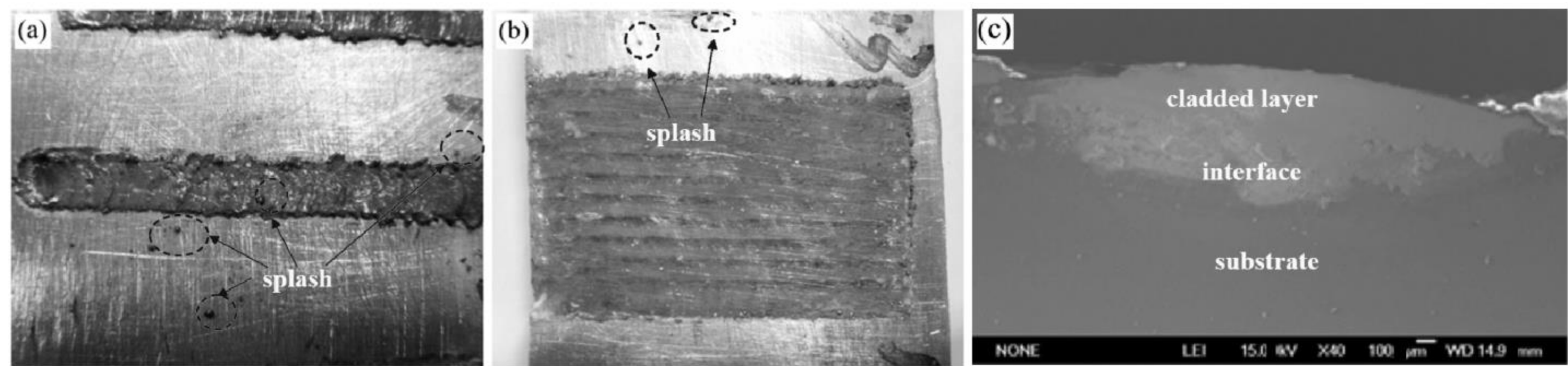


图 4 钴基合金激光熔覆层的宏观形貌
(a)单道熔覆表面形貌;(b)多道搭接表面形貌;(c)单道搭接横截面形貌
Fig. 4 Macroscopic morphology of laser clad Co-based alloy
(a)Surface of a single-path clad layer; (b)surface of multiple-paths clad layers;
(c)cross-section of a single path clad layer

2.2 熔覆层表面的摩擦磨损行为

图 5 是镁合金基材和钴基合金熔覆层在相同载荷及相同时间作用下的摩擦磨损数据对比。由图 5(a)可见,两种熔覆层经过初始磨合后进入到稳定磨损阶段,而镁合金基体则在摩擦时间内始终为不稳定磨损。由图 5(b)可见基材的最大摩擦系数、平均摩擦系数、磨损失量分别为 0.961、0.578、3.5 mg,而熔覆层的最大摩擦系数、平均摩擦系数、磨损失量分别为 0.571、0.268、2.3 mg,均低于基材,说明钴

基合金熔覆层的表面耐磨性显著优于原始镁合金基材。

图 6 是镁合金基材和钴基合金熔覆层的表面磨损形貌。图中可见,前者的磨痕宽度约为 990 μm ,磨损表面的犁沟和磨脊较深,且出现大面积磨损剥离和氧化物,磨粒磨损和黏着磨损为主要形式的磨损;而后的磨痕宽度约为 890 μm ,磨损表面的犁沟和磨脊较浅,磨损剥离较少。这都说明熔覆层的耐磨性相比基材得到了明显的改善。

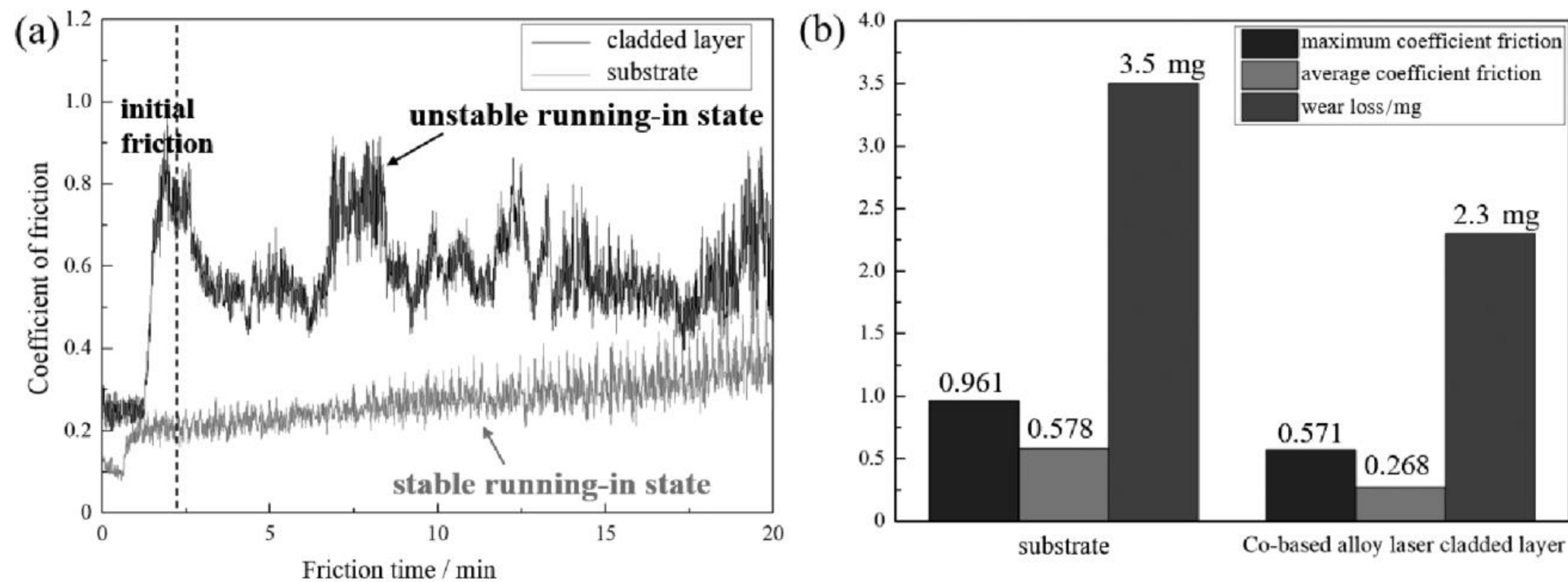


图 5 镁合金基材和钴基合金熔覆层的摩擦数据
(a)摩擦系数曲线;(b)磨损数据
Fig. 5 Friction and wear data of magnesium alloy substrate and Co-based alloy clad layer
(a)Friction and wear coefficient; (b)wear data

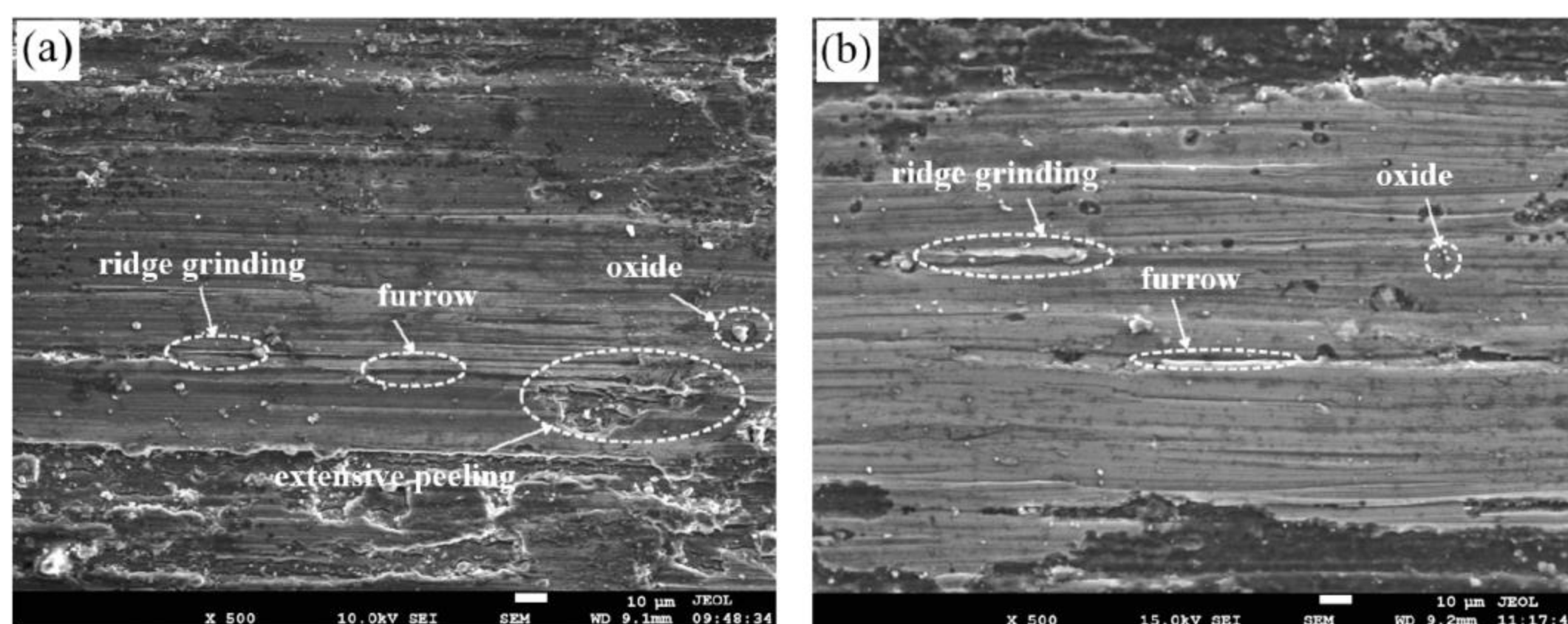


图6 镁合金基体和熔覆层在相同磨损条件下的磨损形貌
(a)原始镁合金;(b)钴基合金熔覆层

Fig. 6 Surface wear topography of magnesium alloy and Co-based alloy clad layer under the same wear adjustment
(a) Magnesium alloy; (b) Co-based alloy clad layer

3 熔覆层的摩擦磨损性能改善机制

3.1 界面结合特征

图7是AZ31B镁合金表面熔覆钴基合金的横截面的微观结构图,在本试验工艺条件下形成了均匀、致密的钴基合金熔覆层。从图7(a)可见,整体分为三个区:基体区、结合区和熔覆区。对图7(a)各区域放大进一步观察,如图7(b)所示,靠近结合区和熔覆层的基体热影响区,一方面受到熔融与未熔的粉末的热传导作用,另一方面直接受

到穿过粉末间隙的激光的直接照射作用,该区域材料受热作用发生了晶粒的长大。在熔覆层与基体的结合区观察到了明显的结合界面——“白亮带”,如图7(c)所示,说明基体与熔覆层形成了良好的冶金结合。这种良好的界面结合使得熔覆层与基体之间形成紧密的结合,防止了熔覆层在磨损过程中的大面积或整体剥离或脱落,这是镁合金表面钴基合金激光熔覆层耐磨损性能提高的重要因素之一。

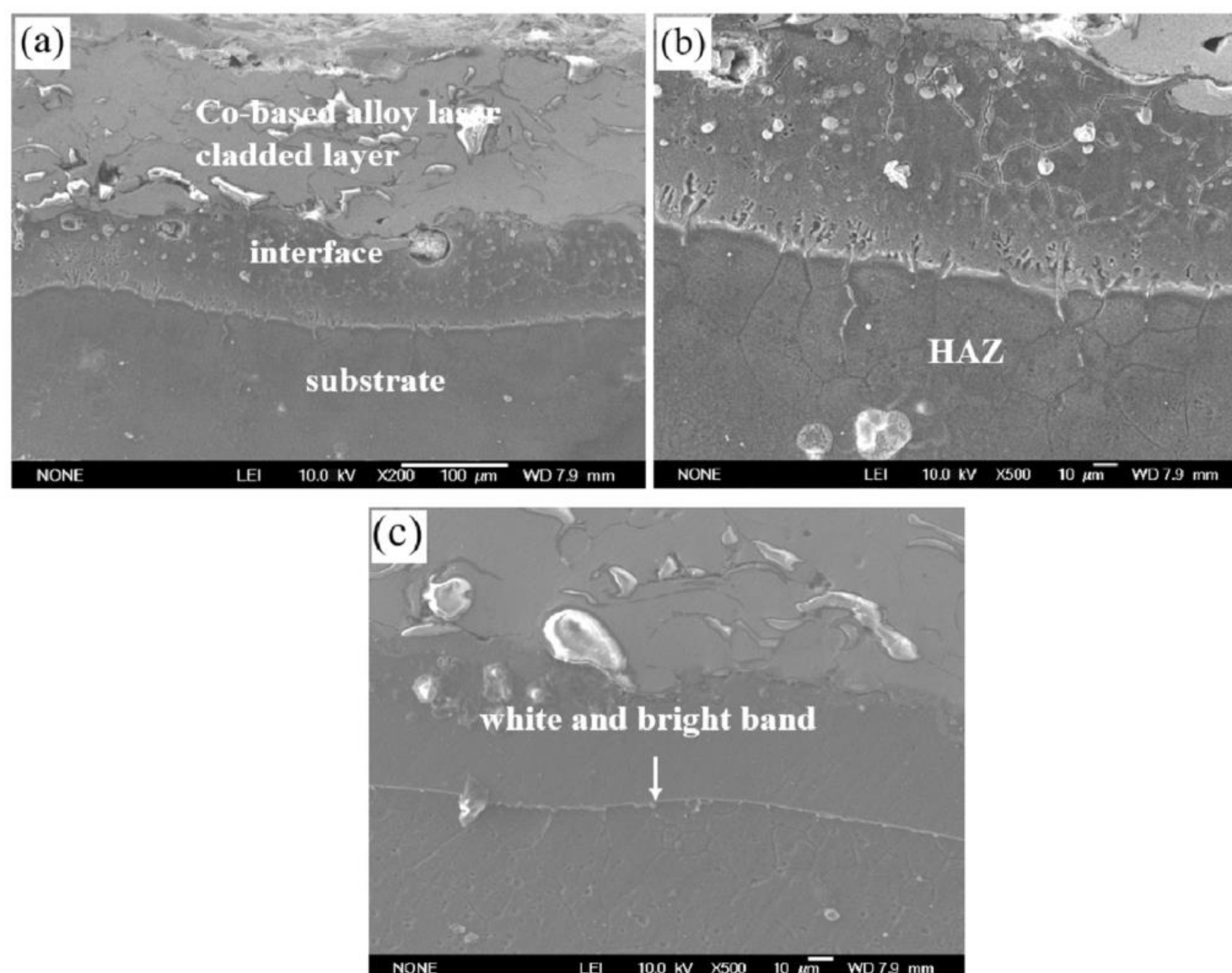


图7 熔覆层与基体的结合界面图

(a)结合界面;(b)a图的局部放大图;(c)界面白亮带

Fig. 7 Bonding interface between clad layer and substrate

(a) Bonding interface; (b) enlargement of the picture a; (c) white and bright band of the interface

在熔覆层和基体的界面下部出现了特殊的“花瓣状”组织[图 8(a)],由于该部位处于界面的下部,故其仍以基体的 Mg 和 Al 元素为主,熔覆层元素几

乎不会扩散至此处,根据 Mg-Al 二元相图及 EDS 能谱图[图 8(b)],判断该组织为 Mg-Al 金属间化合物。

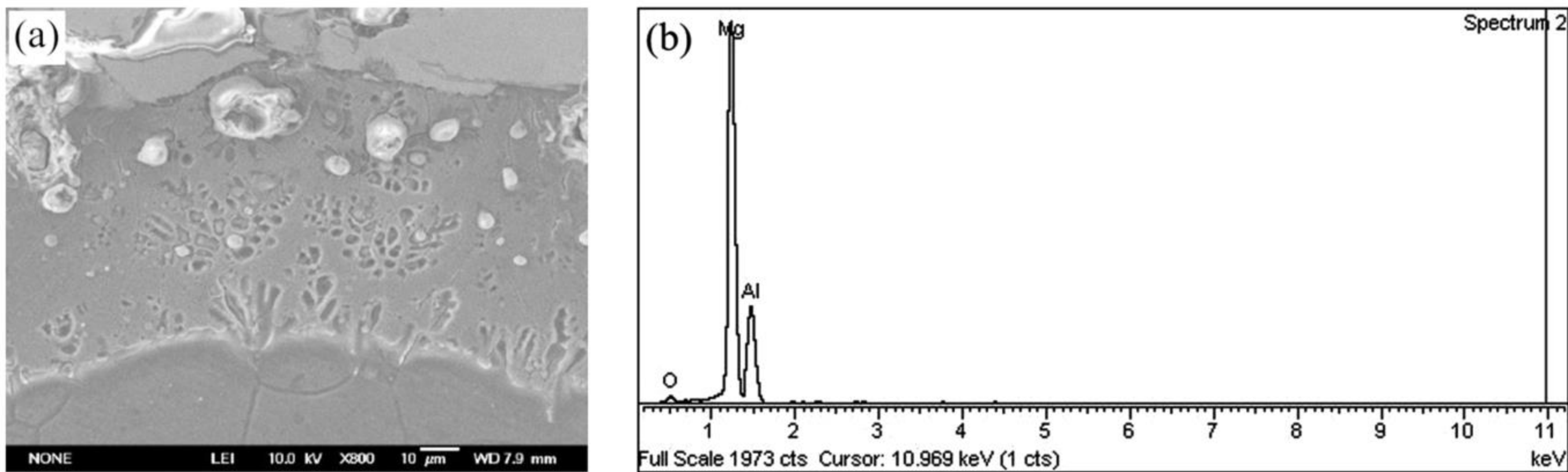


图 8 结合界面特征
(a)特殊组织;(b)特殊组织的 EDS 能谱
Fig. 8 Bonding features of the interface
(a)Special microstructure; (b)EDS energy spectrum of special microstructure

3.2 熔覆层的抗磨损微结构

根据熔覆层的宏观形貌及尺寸,结合图 9 可知在激光熔覆过程中,镁合金基体表面受激光辐照熔化,其元素成分会进入到熔化的熔覆层材料中,从而引起熔覆层元素成分的变化,其稀释率为: $\eta = h / (h + H) = 21\%$ 。说明基体稀释率较大,热影响区较大,但形成了良好的化学冶金结合。

图 10 是 EDS 测试得到的熔覆层不同位置的成分。在激光熔覆过程中,熔覆层粉末材料和基体表层材料熔化形成共同熔池,基体中低熔点 Mg、Al 元素上浮至熔池底部并扩散,但由于激光熔覆的快热快冷特点,液态熔池存在时间极短,元素的扩散不充

分,图 10(a)可见基体中 Mg、Al 最终仅出现在熔覆层底部。而由图 10(a)图及(b)图可见熔覆层的主要合金元素为 Co、Cr、W、C。

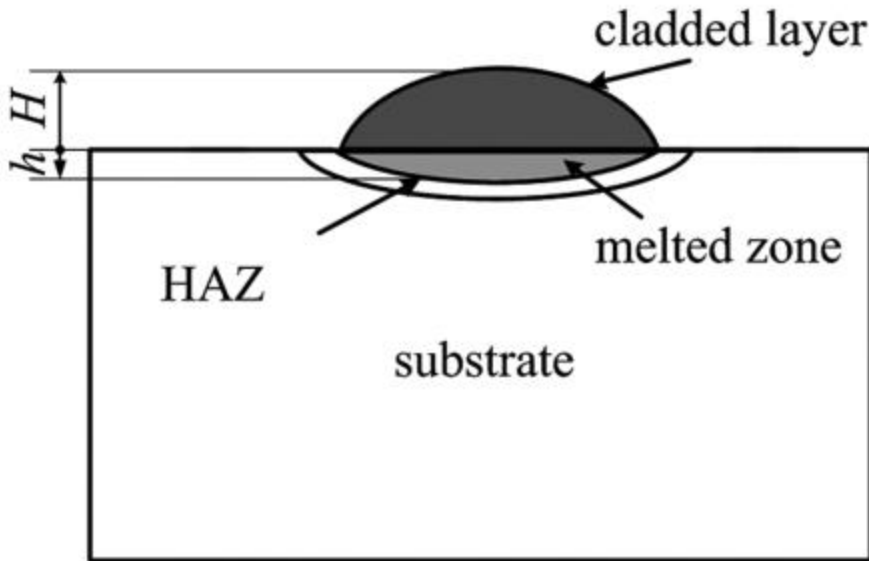


图 9 单道钴基合金熔覆层的横截面示意图
Fig. 9 Schematic illustration of the cross-section of a single-path laser cladded layer

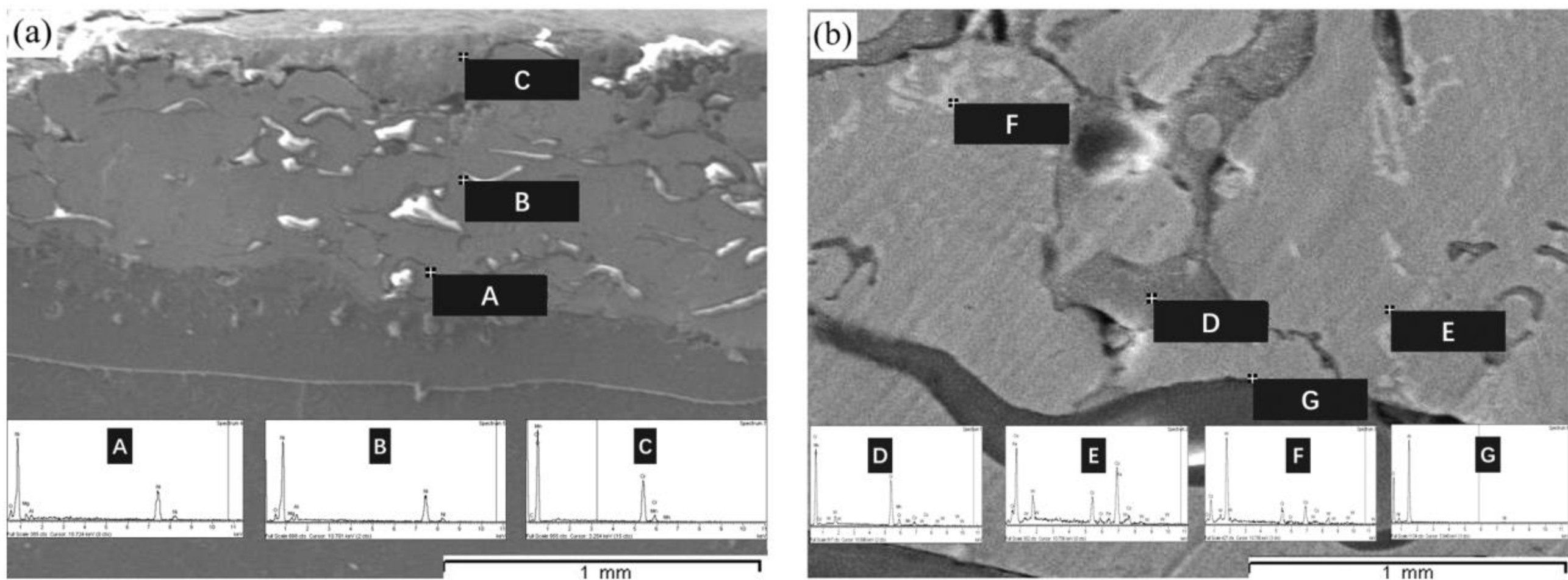


图 10 熔覆层不同位置的 EDS 成分
(a)熔覆层的上部、中部、下部;(b)熔覆层的特殊区域
Fig. 10 EDS at different positions of the cladded layer
(a)The upper, middle and lower areas of the cladded layer; (b)special areas of cladded layer

结合 Co-Cr 合金相图可知,在本试验激光熔覆的高温加热过程中,熔覆材料 Co-Cr 合金主要形成 γ 固溶体相,随着激光热源的移动以及后续冷却过程的进行,熔覆中析出共晶组织体心立方 α 固溶体相和有序化合物 σ 三方相。这些固溶体相的形成,在熔覆层中起到固溶强化作用;同时,熔覆层中的一部分的 Cr 会与 C、W 等元素反应生成高硬度的碳化物,也起到强化作用。

图 11 是熔覆层的微观组织形貌,由于熔覆层的底部至顶部晶粒逐渐减小,这种细化的晶粒使

得熔覆层在表面摩擦磨损过程中受到细晶强化作用而表现出良好的耐磨性能。在高能激光作用下,熔池在凝固过程中,受 G/R (温度梯度/凝固速率)的影响,熔池中的金属原子重新排列和结晶。熔池不同区域的 G/R 差异较大导致不同区域的微观组织差异较大:熔池顶部靠近激光束,温度较高,凝固速率较快,因此,顶部的金属原子在较短的时间内形成了细小的晶粒;而在底部,凝固速率较慢,金属原子有更长的时间移动和重新排列,晶粒较大。

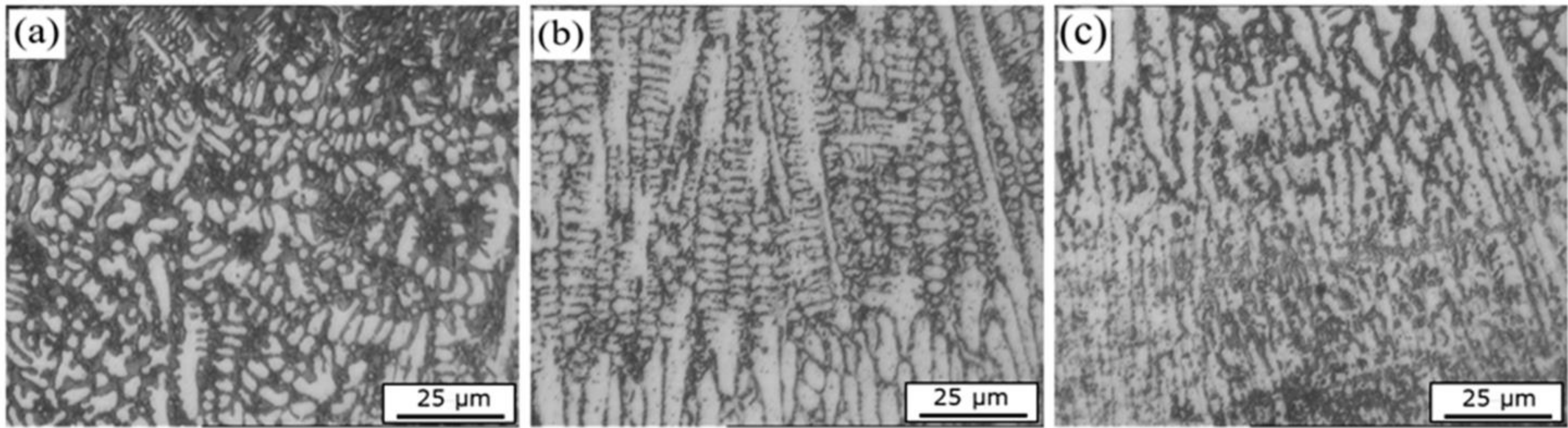


图 11 熔覆层横截面的微观组织形貌
(a)顶部;(b)中部;(c)下部

Fig. 11 Microstructure of the cross-section of the clad layer
(a)Top; (b)middle; (c)bottom

3.3 熔覆层的高显微硬度

从熔覆层的顶部至基体每隔一定距离,对该位置处进行显微硬度测试,在测试点同一水平位

置测量三次取平均值作为该位置的显微硬度测量值。钴基合金熔覆层的显微硬度曲线如图 12 所示。

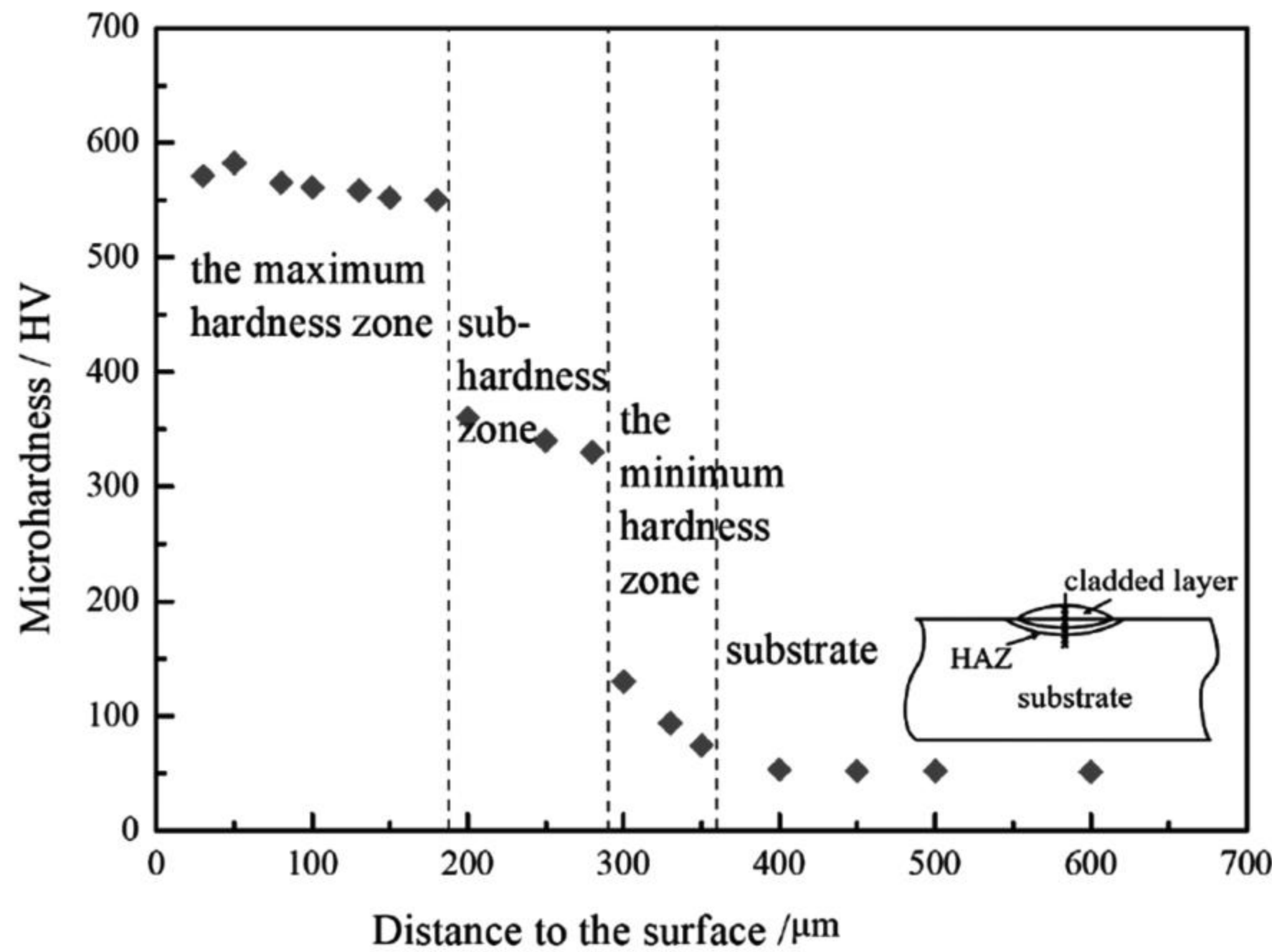


图 12 钴基合金熔覆层的显微硬度曲线

Fig. 12 Microhardness of the Co-based alloy clad layer

由熔覆层顶部至下约 180 μm 的区域范围内,熔覆层的硬度值最大,平均值约为 562.94 HV,最大值约为 582.39 HV,将该区域称为最高硬度区。再至下约 100 μm 的区域范围内,熔覆层的硬度值急剧下降至平均 343.76 HV,将该区域称为次硬度区。再至下约 50 μm ,显微硬度陡降至平均 99.38 HV,将该区域称为最低硬度区。与最低硬度区相邻的镁合金基体区,平均硬度为 52.14 HV。

根据 Archard Wear Equation 理论:

$$W = kFs/H \quad (1)$$

式中: W 为磨损体积(m^3); k 为比例系数; F 为外部载荷(N); s 为相对滑动距离(m); H 为材料的显微硬度(HV)。

可知,本试验获得的钴基合金熔覆层的平均显微硬度是镁合金基体的约 10.8 倍,硬度高的熔覆层在相同的外部载荷和滑动距离下,磨损体积相对较小,更难被剥蚀和磨损,亦有利于熔覆层磨损性能的改善。

4 结论

本文通过优化工艺在激光功率 $P=2\,000\text{ W}$,激光扫描速度 $v=300\text{ mm/min}$,激光光斑直径 $D=3\text{ mm}$,离焦量 $S=+10\text{ mm}$,高纯氩气保护流量 $Q=20\text{ L/min}$ 的工艺参数下,在镁合金表面利用高能激光束获得了成形质量良好的钴基合金熔覆层,分析讨论了熔覆层表面摩擦磨损行为及其改性机制,结论如下:

(1) 钴基熔覆层的平均显微硬度约为 562.94 HV,最大约为 582.39 HV,平均硬度是镁合金基体的约 10.8 倍。

(2) 镁合金表面的钴基熔覆层的耐磨性得到了明显改善,熔覆层磨损表面的犁沟和磨脊较浅且剥离较少,最大摩擦系数、平均摩擦系数、磨损失量分别为 0.571、0.268、2.3 mg,均显著低于基材。

(3) 熔覆层和基体的界面区出现了特殊的“花瓣状”组织、形成了良好的冶金结合,防止了熔覆层在磨损过程中的大面积或整体剥离或脱落;熔覆层中共晶组织体心立方 α 固溶体相和有序化合物 σ 三方相、高硬度碳化物等组织的形成有利于强化熔覆层;由熔覆层底部至顶部的晶粒逐渐减小,起到了重要

的细晶强化作用,这些因素均有助于镁合金表面钴基熔覆层硬度和耐磨损性能的提高。

参考文献

- [1] GRAY J E, LUAN B. Protective coatings on magnesium and its alloys: A critical review [J]. *Cheminform*, 2002, 336(1-2): 88-113.
- [2] 丁文江. 镁合金科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
DING W J. Magnesium alloy science and technology [M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [3] CUI C Y, GUO Z X, LIU Y H, et al. Characteristics of cobalt-based alloy coating on tool steel prepared by powder feeding laser cladding[J]. *Optics & Laser Technology*, 2007, 39(8): 1544-1550.
- [4] 姜鹤明, 张光钧. 球阀表面激光熔覆钴基合金强化层耐磨性的研究[J]. *应用激光*, 2019, 39(2): 204-210.
JIANG H M, ZHANG G J. Wear resistance of laser cladding cobalt-based alloy strengthening layer on ball valve surface [J]. *Applied Laser*, 2019, 39(2): 204-210.
- [5] LIU R, ZHANG M Y, YU J C, et al. Microstructural transformation and high-temperature aluminum corrosion properties of co-based alloy coating prepared by laser cladding[J]. *Coatings*, 2022, 12(5): 603.
- [6] DAS A K. Recent trends in laser cladding and alloying on magnesium alloys: A review[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 51: 723-727.
- [7] LIU J L, YU H J, CHEN C Z, et al. Research and development status of laser cladding on magnesium alloys: A review[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2017, 93: 195-210.
- [8] RIQUELME A, RODRIGO P. An introduction on the laser cladding coatings on magnesium alloys[J]. *Metals*, 2021, 11(12): 1993.
- [9] 高亚丽, 路鹏勇, 刘宇, 等. 镁合金表面激光熔覆研究现状[J]. *中国表面工程*, 2023, 36(3): 22-39.
GAO Y L, LU P Y, LIU Y, et al. Research status of laser cladding on magnesium alloy [J]. *China Surface Engineering*, 2023, 36(3): 22-39.
- [10] PATIL S P, CHILAKAMARRI S H, MARKERT B. A novel nonlinear nano-scale wear law for metallic brake pads[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(17): 12027-12036.