

文章编号: 1001-3806(2012)05-0585-04

纯铜表面激光熔覆 TiB₂/Cu 涂层的组织及导电性能

李岩 张永忠* 黄灿 宫新勇 刘铭坤

(北京有色金属研究总院 复合材料工程中心 北京 100088)

摘要: 为了满足电磁导轨的使用要求,采用激光熔覆技术在纯铜表面通过预置粉的方式制备了不同成分 TiB₂/Cu 涂层,用光学显微镜、扫描电镜和 X 射线衍射分析了涂层的微观结构及相组成。涂层由 Cu 和 TiB₂ 两相组成,当 TiB₂ 的质量分数分别为 0.02, 0.05 和 0.1 时,涂层的显微硬度分别约为 95HV_{0.1}, 105HV_{0.1} 和 152HV_{0.1}, 电导率为 22.9MS/m, 20.4MS/m 和 16.4MS/m。涂层与基体呈良好冶金结合,无裂纹存在,TiB₂ 颗粒存在团聚现象,熔覆层组织为外延生长的柱状晶。结果表明,随着 TiB₂ 的含量增大,涂层显微硬度升高,涂层的电导率下降。

关键词: 激光技术; 电导率; 激光熔覆; TiB₂/Cu 涂层

中图分类号: TG156.99

文献标识码: A

doi: 10.3969/j. issn. 1001-3806. 2012. 05. 003

Microstructure and electric conductivity of laser clad TiB₂/Cu coating on pure copper

LI Yan, ZHANG Yong-zhong, HUANG Can, GONG Xin-yong, LIU Ming-kun

(Research Center for Non-ferrous Metals Composites, General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: In order to meet the requirement for electromagnetic rails, through presetting powder on pure copper surface, TiB₂/Cu coatings with different proportion of TiB₂ were prepared by means of laser cladding. The microstructure and phases were investigated with optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The coating composed of Cu and TiB₂, when the mass fraction of TiB₂ is 0.02, 0.05 and 0.1, the micro-hardness of the coating is approximately 95HV_{0.1}, 105HV_{0.1} and 152HV_{0.1}, and the electrical conductivity is 22.9MS/m, 20.4MS/m and 16.4MS/m respectively. The coating metallurgically bonded with the substrate, free of cracks, and some agglomerated TiB₂ particles exist. The clad layer possesses the epitaxial growth of columnar crystal. The results show that with increase of TiB₂ content, the micro-hardness of TiB₂/Cu coatings increases, and the conductivity decreases.

Key words: laser technique; electrical conductivity; laser cladding; TiB₂/Cu coating

引言

铜及铜合金具有优良的导电、导热性能、耐蚀性以及无磁性等,在电力、机械制造等领域应用十分广泛,如结晶器、引线框架及通电导轨等^[1-2]。由于铜及铜合金的硬度较低、耐磨性能较差,工程应用中需要制备功能涂层来满足需求^[3]。激光熔覆技术是一种先进的表面改性技术,与传统的电镀、铸渗法、热喷涂等技术相比,激光技术具有与基体完全冶金结合、热影响区小、涂层致密等优点,近年来逐渐成为改善铜及铜合金表面性能的研究方向之一^[4-7]。

导电理论指出:第2相复合强化铜基材料对导电性能的影响远小于合金化,颗粒增强铜基复合材料比

铜合金具有更好的比强度以及高温性能^[8]。常用的陶瓷颗粒有氧化物如 Al₂O₃、碳化物如 SiC、氮化物如 TiN 以及硼化物如 TiB₂^[9-12]。TiB₂ 具有熔点高(2980℃)、高硬度(30GPa)、化学稳定性好以及良好的电性能等优点,成为了颗粒增强铜基复合材料的研究热点。DONG 等人采用机械合金化方法及真空热压烧结获得性能较好的 TiB₂ 增强铜基复合材料^[13]。LEE 等人利用喷射成形法制备了 TiB₂ 弥散强化铜合金具有较高的强度^[14]。

作者针对电磁导轨的导电性能及耐磨性,利用激光熔覆技术在纯铜表面制备 TiB₂/Cu 复合材料涂层,分析了涂层的显微组织及其相关性能。

1 试验材料及方法

试验粉末为铜粉和 TiB₂ 粉,铜粉为气雾化球形铜粉,粒度范围为: 74 μm ~ 150 μm, 铜粉的纯度 w(Cu) ≥ 0.996; TiB₂ 粉的粒度范围为: 3 μm ~ 5 μm, 粉末纯度

作者简介: 李岩(1985-),男,硕士研究生,现主要从事激光表面改性的研究。

* 通讯联系人。E-mail: yyzhang@grimm.com

收稿日期: 2011-12-22; 收到修改稿日期: 2012-02-24

$w(\text{TiB}_2) \geq 0.995$ 。按 TiB_2 的质量分数分别为 0.02, 0.05 和 0.1 与铜粉混合, 通过混料机球磨混合, 球料比为 10:1, 13h 后混合均匀。利用自制的铺粉器将混合粉均匀预置干铜基体表面, 铺粉厚度为 0.3mm ~ 0.4mm, 熔覆 4 层, 搭接率为 40%。采用激光熔覆工艺在纯铜表制备 TiB_2/Cu 涂层。

基体采用工业纯铜板, 尺寸为 75mm × 40mm × 6mm, 表面经过加工用丙酮清洗。由于铜对 YAG 脉冲激光器的输出波长(1.06μm)比 CO_2 激光器的输出波长(10.6μm)吸收率高出近一个数量级, 激光熔覆试验选择在 700W YAG 脉冲激光器上进行。激光的工艺参数为: 电流为 350A、脉冲为 5.5ms、频率为 7Hz、光斑的大小为 2.5mm、扫描速率为 4mm/s。

激光熔覆结束后, 沿垂直激光扫描方向的切取样品, 制成金相试样。采用化学腐蚀的方法侵蚀试样, 腐蚀剂的成分为: 三氧化铬 200g、盐酸(0.35) 17mL、硫代硫酸钠 20g 和水 1000mL。利用 Axiovert 200 MAT 光学显微镜(optical microscopy, OM) 及 JSM-7001F 场发式扫描电镜(scanning electron microscope, SEM) 分析熔覆层的组织及形貌。采用 D/max-2200 PC X 射线衍射仪分析熔覆层的整体相结构。用 VMHT30M 硬度计对不同位置的硬度进行测试, 试验的载荷为 100g, 加载时间为 15s。利用 7501 涡流导电仪测量涂层的电导率。

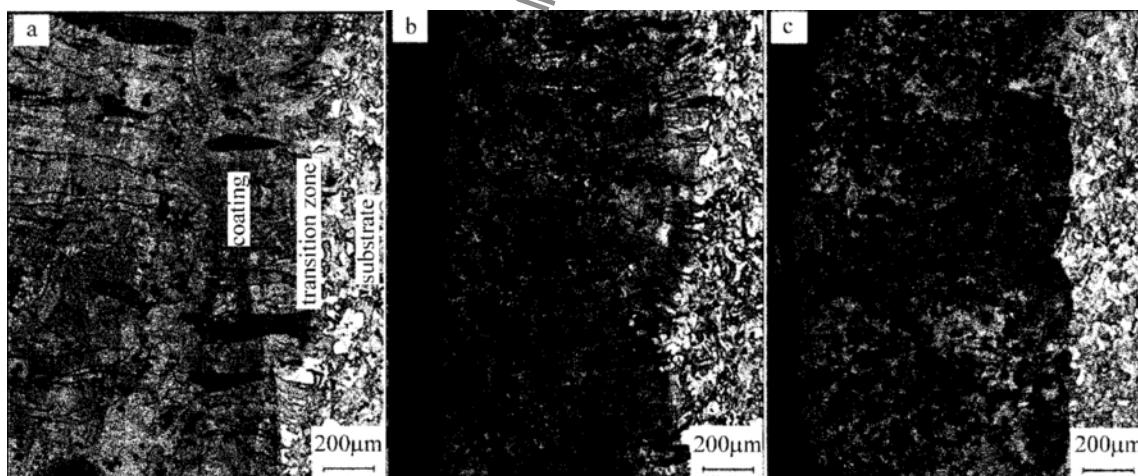


Fig. 2 Optical microscopy micrograph showing the cross-sectional microstructure of laser clad TiB_2/Cu coating on pure copper with different mass fraction of TiB_2
a—mass fraction of TiB_2 is 0.02 b—mass fraction of TiB_2 is 0.05 c—mass fraction of TiB_2 is 0.1

生长, 其它方向生长受到影响。图 2a 中, 靠近基体时, 柱状晶晶粒较多; 远离基体时, 柱状晶减少。主要由于交界面处过冷度相对最大, 则此处的成核几率最高。对铜来说, $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$ 与热流方向一致为晶体长大的优先方向, 其它晶粒与热流存在一定的夹角, 则生长缓慢, 最终被淘汰, 晶粒的方向趋于一致。由于存在 TiB_2 粒子, 在柱状晶向前生长过程, 界面是能够捕捉出 TiB_2 粒子, 而非推移粒子在柱状晶尖端, 最终阻碍其的生长。结合图 2b 和图 2c, 随着 TiB_2 含量的增多, 可以看

2 结果与分析

图 1 是纯铜表面激光熔覆 TiB_2/Cu 涂层的 X 射线衍射谱。X 射线衍射的物相分析结果表明: 涂层中存在 Cu 和 TiB_2 两相。

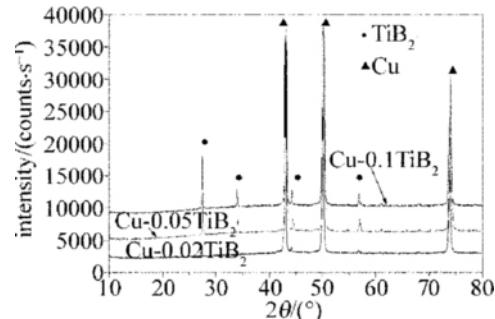


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of laser clad TiB_2/Cu coating on pure copper

通过对纯铜表面激光熔覆不同含量 TiB_2/Cu 涂层的截面组织形貌进行分析, 如图 2 所示, 涂层与基体呈良好的冶金结合, 涂层的组织致密, 无裂纹存在。涂层垂直纯铜表面存在柱状晶。由于在激光熔覆过程中, 沿着铜基板的散热速度最快, 垂直方向温度梯度大于激光扫描方向温度梯度, 满足了凝固时外延生长的基本条件。在激光熔覆过程中固液界面前沿具有高的温度梯度, 凝固界面的前沿处成分过冷很小, 晶体前沿大致呈平面状生长。最终晶体将沿着散热最快的反方向

到柱状晶的晶粒得到细化, 晶界增加, 方向出现了略微的改变。这是由于在激光熔覆之后的凝固过程中, 部分 TiB_2 粒子在柱状晶生长的过程中起到某些钉扎作用, 使晶粒的生长发生弯曲、偏转或者降低了晶粒在这个方向上的生长速度。

图 3 是激光熔覆 TiB_2/Cu 涂层的 SEM 形貌, 由于涂层中只存在第 2 相 TiB_2 陶瓷增强颗粒, 图 3a 是 TiB_2 团聚物, 团聚的颗粒较大, 这可能是由于激光的熔池温度达不到 TiB_2 的高熔点导致的; 图 3b 是其中

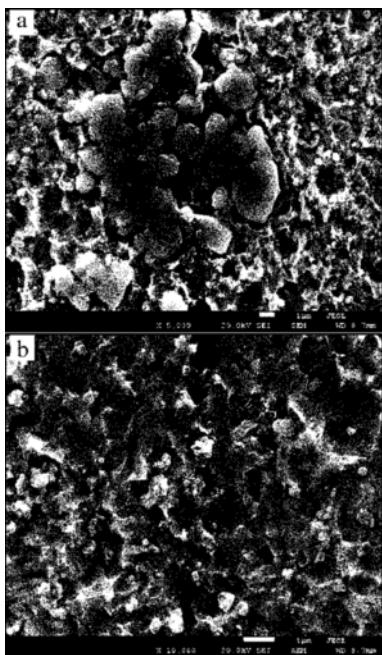


Fig. 3 SEM micrographs showing the pattern of laser clad Cu-0.05 TiB₂ coating

a—agglomerated TiB₂ b—distribution of TiB₂

细小 TiB₂ 颗粒的分布情况 ,其中仍有一些细小的 TiB₂ 发生团聚 其中的凹坑是由于腐蚀产生的。TiB₂ 颗粒及团聚物在图 2 中呈现为许多黑色的质点以及黑色的团聚物 ,随着 TiB₂ 含量的增加 ,基体中黑色团簇及 TiB₂ 的团聚物的数量逐渐增加 ,而且团簇的分布情况比较好。这主要同 TiB₂ 颗粒与 Cu 之间的润湿性相关 ,由于熔融的铜具有很大的表面张力 ,对 TiB₂ 颗粒润湿不好 ,而且两者的比重相差较大 ,导致两者间界面结合不好及 TiB₂ 颗粒发生团聚现象。

图 4 是纯铜表面激光熔覆制备 TiB₂/Cu 涂层硬度分布曲线。由图 4 可知 ,纯铜的显微硬度约为 70HV_{0.1}。随着 TiB₂ 含量的增加 ,涂层的显微硬度升高。当涂层的含量为 0.1 TiB₂ 时 ,涂层的显微硬度最高 ,约为 152HV_{0.1}; 当 TiB₂ 的质量分数为 0.02 和 0.05 时 ,涂层的显微硬度约为 95HV_{0.1} 和 105HV_{0.1}。结合图 2 的涂层截面组织以及涂层的硬度变化 ,表明了涂层具有较低的稀释率。

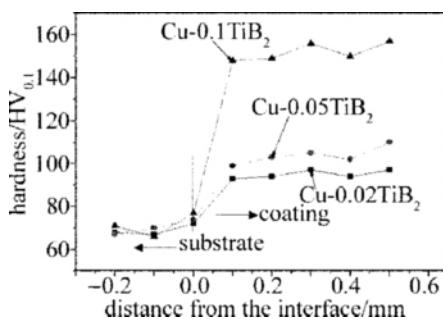


Fig. 4 Microhardness of laser clad different proportion of TiB₂/Cu along cross-sectional coating

表 1 是不同含量的 TiB₂ 对涂层电导率的影响关系。由于涂层只有 Cu 和 TiB₂ 两相 ,可认为其属于基体型 即在系统中有一个相形成统一的基体 ,而在集体中嵌入互不相连的第 2 相晶体。

Table 1 Conductivity of different proportion of TiB₂/Cu coating

mass fraction of TiB ₂	volume fraction of TiB ₂	practical conductivity /(MS · m ⁻¹)	theory conductivity /(MS · m ⁻¹)
0.02	0.038	22.9	55.4
0.05	0.094	20.4	51.9
0.1	0.179	16.4	46.7

电导率公式计算如下^[15]:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{C}{\frac{1-C}{3} + \frac{\sigma_0}{\sigma_1 - \sigma_0}} \right) \quad (1)$$

式中 σ 为电导率 σ_0 和 σ_1 分别是基体和夹杂相的电导率 , C 是夹杂相的体积含量。取 Cu 和 TiB₂ 的电导率分别为 $5.9 \times 10^7 / (\Omega \cdot m)$ 和 $1 \times 10^7 / (\Omega \cdot m)$,通过计算得到表 1 中的值。

根据表 1 结果 ,随着 TiB₂ 含量的增加 ,涂层的电导率下降 ,而电导率的实际值和理论值相差很大。由于颗粒增强铜基复合材料的导电机制比较复杂 ,根据导电理论对其进行分析认为: (1) 由于在激光熔覆过程中 ,没有进行气体保护 ,导致铜的损耗较大 ,实际的 TiB₂ 体积分数比理论值高 ,而粒子的体积分数是影响导电的重要因素; (2) 试验中无气体保护使材料中氧含量的升高 ,其造成电子的散射影响显著; (3) 激光熔覆制备的涂层属于快速凝固 ,陶瓷相的加入使涂层具有很高的应力 ,导致铜原子点阵的晶格畸变 ,大大增加了对电子的散射 ,降低导电率; (4) TiB₂ 的颗粒的大小以及分布情况对导电性能的影响也不能忽视。其中 ,由各种原因造成铜原子点阵的晶格畸变 ,其对电子的散射影响程度远超过第 2 相粒子所造成的影响 ,也是造成测量值和实际值相差很大的主要原因。

3 结 论

(1) 利用 700W YAG 脉冲激光器在纯铜表面通过预置粉的方式成功制备 TiB₂/Cu 涂层 ,通过多层熔覆的方式获得涂层厚度为 0.5mm ~ 0.6mm ,涂层与基体呈良好冶金结合 ,无裂纹存在。

(2) 熔覆层组织为外延生长的柱状晶 ,由于 TiB₂ 颗粒与 Cu 之间的润湿性不好 ,导致涂层中有 TiB₂ 团聚现象。

(3) 随着 TiB₂ 的含量增大 ,涂层显微硬度升高 ,电导率下降。当 TiB₂ 的质量分数分别为 0.02 ,0.05 和 0.1 时 ,涂层的显微硬度分别约为 95HV_{0.1} ,105 HV_{0.1}

和152 HV_{0.1},电导率为22.9MS/m,20.4MS/m和16.4MS/m。

参考文献

- [1] PETERS D T. Copper alloys for industrial hardware [J]. Advanced Materials and Processes ,1996 ,150(4) :30-32.
- [2] ZHANG Y Z , TU Y , XI M Z , et al. Characterization on laser clad nickel based alloy coating on pure copper [J]. Surface and Coatings Technology ,2008 ,202(24) : 5924-5928.
- [3] LIU J L. Development of surface treatment technologies of copper alloy [J]. Nonferrous Metals Processing ,2008 ,37(4) :45-47(in Chinese) .
- [4] WANG H M ,ZHANG L Y ,LI A ,et al. Progress on laser melting deposition process and manufacturing of advanced aeronautical metallic structural materials and coating [J]. Heat Treatment of Metals ,2008 ,33(1) : 82-85(in Chinese) .
- [5] YANG G R ,HAO Y ,SONG W M ,et al. Surface composite on the substrate fabricated by infiltration casting [J]. Acta Materiae Compositae Sinica ,2005 ,22(1) :52-57(in Chinese) .
- [6] JIAN Zh H ,MA Zh ,WANG F Ch ,et al. Study on high velocity oxy-fuel and plasma spraying process of W coatings on copper substrate [J]. Ordnance Material Science and Engineering ,2007 ,30(2) :27-30(in Chinese) .
- [7] ZHU C Y ,LI G Q ,ZHANG F ,et al. Progress in study of surface treatment technology for continuous casting mould [J]. Materials Protection ,2005 ,38(5) :43-47(in Chinese) .
- [8] ZHANG X Q ,XU Z H ,DENG J Q ,et al. Preparation methods and techniques of Cu-based composite [J]. Hot Working Technology ,2007 ,36(6) :73-77(in Chinese) .
- [9] LEE D W ,KIM B K. Nanostructured Cu-Al₂O₃ composite produced by thermochemical process for electrode application [J]. Materials Letters ,2004 ,58(3/4) :378-383.
- [10] SUNDBERG G ,PAUL P ,SUNG C M ,et al. Fabrication of Cu-SiC metal matrix composites [J]. Journal of Materials Science ,2006 ,41 (2) :485-504.
- [11] LIU D B ,CUI C X. Fabrication and properties of TiN particle-reinforced copper matrix composites [J]. Chinese Journal of Rare Metals ,2004 ,28(5) :856-861(in Chinese) .
- [12] TJONG S C ,LAU K C. Abrasive wear behavior of TiB₂ particle-reinforced copper matrix composites [J]. Materials Science and Engineering 2000 ,A282(1/2) :183-186(in Chinese) .
- [13] DONG Sh J ,LEI Y P ,SHI Y W. In situ formation of titanium diboride/copper composite [J]. Journal of Xi 'an Jiaotong University ,2000 ,34(5) :69-73(in Chinese) .
- [14] LEE J S ,JUNG J Y ,LEE E S ,et al. Microstructure and properties of titanium boride dispersed Cu alloys fabricated by spray forming [J]. Materials Science and Engineering ,2000 ,A277(1/2) : 274-283(in Chinese) .
- [15] CHEN Sh Ch ,CHEN L B. Physical properties of material [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press ,1999:56-60(in Chinese) .