

文章编号: 1001-3806(2012)05-0585-04

纯铜表面激光熔覆 TiB_2/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 TiB_2/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 TiB_2 两相组成,当 TiB_2 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 $95\text{HV}_{0.1}$ 、 $105\text{HV}_{0.1}$ 和 $152\text{HV}_{0.1}$,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, TiB_2 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 TiB_2 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; TiB_2/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 TiB_2/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, TiB_2/Cu coatings with different proportion of TiB_2 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 TiB_2 , when the mass fraction of TiB_2 is 0.02, 0.05 and 0.1, the micro-hardness of the coating is approximately $95\text{HV}_{0.1}$, $105\text{HV}_{0.1}$ and $152\text{HV}_{0.1}$, 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 TiB_2 particles exist. The clad layer possesses the epitaxial growth of columnar crystal. The results show that with increase of TiB_2 content, the micro-hardness of TiB_2/Cu coatings increases, and the conductivity decreases.

Key words: laser technique; electrical conductivity; laser cladding; TiB_2/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 Al_2O_3 、碳化物如 SiC、氮化物如 TiN 以及硼化物如 TiB_2 ^[9-12]。 TiB_2 具有熔点高 (2980°C)、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 TiB_2 增强铜基复合材料^[13]。LEE 等人利用喷射成形法制备了 TiB_2 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 TiB_2/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 TiB_2 粉,铜粉为雾化球形铜粉,粒度范围为: $74\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$,铜粉的纯度 $w(\text{Cu}) \geq 0.996$; TiB_2 粉的粒度范围为: $3\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$,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: yzhang@grinm.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制于铜基体表面, 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。激光的工艺参量为: 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 场发射扫描电镜(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 15s。利用 7501 涡流导电仪测量涂层的电导率。

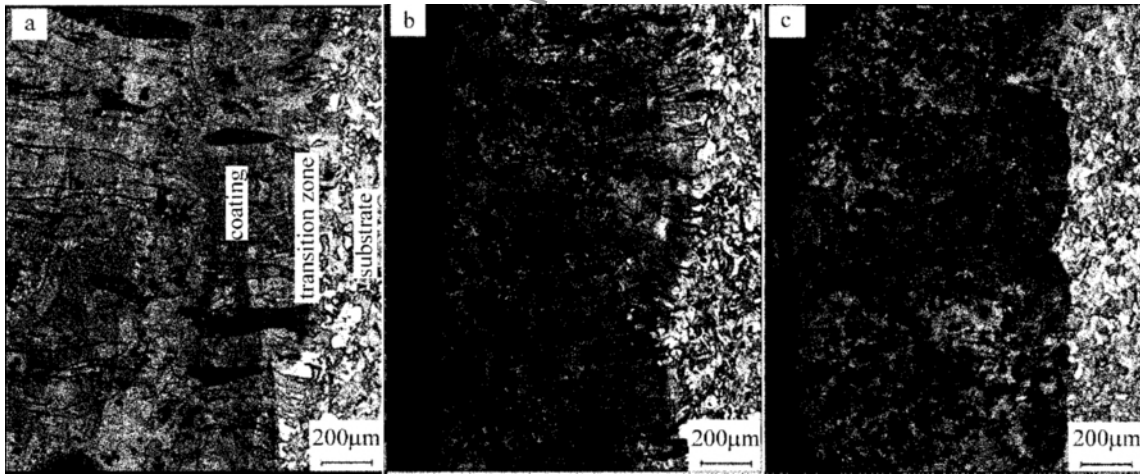


Fig. 2 Optical microscopy micrograph showing the cross-sectional microstructure of laser clad TiB_2/Cu coating on pure copper with different mass fraction of TiB_2
a—mass fraction of TiB_2 is 0.02 b—mass fraction of TiB_2 is 0.05 c—mass fraction of TiB_2 is 0.1

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, $\langle 001 \rangle$ 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。

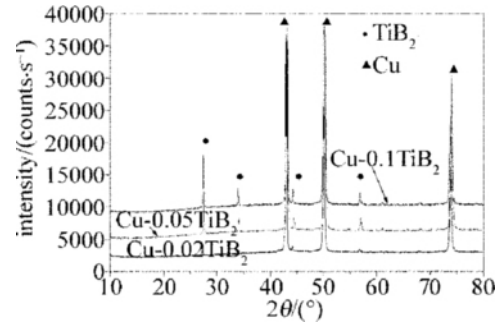


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of laser clad TiB_2/Cu coating on pure copper

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, 竖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

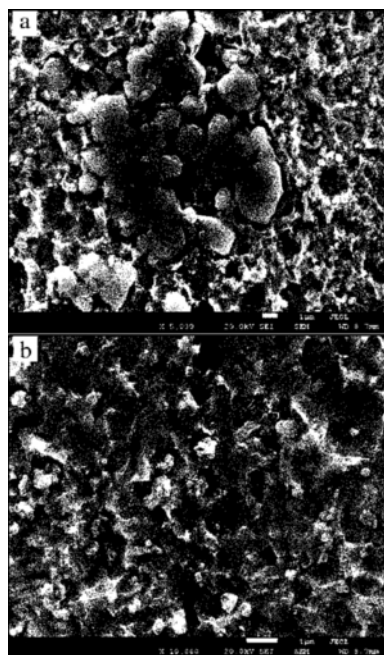


Fig. 3 SEM micrographs showing the pattern of laser clad Cu-0.05 TiB_2 coating

a—agglomerated TiB_2 b—distribution of TiB_2

细小 TiB_2 颗粒的分布情况,其中仍有一些细小的 TiB_2 发生团聚,其中的凹坑是由于腐蚀产生的。 TiB_2 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 TiB_2 含量的增加,基体中黑色团簇及 TiB_2 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 TiB_2 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 TiB_2 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 TiB_2 颗粒发生团聚现象。

图 4 是纯铜表面激光熔覆制备 TiB_2/Cu 涂层硬度分布曲线。由图 4 可知,纯铜的显微硬度约为 $70\text{HV}_{0.1}$ 。随着 TiB_2 含量的增加,涂层的显微硬度升高。当涂层的含量为 0.1 TiB_2 时,涂层的显微硬度最高,约为 $152\text{HV}_{0.1}$;当 TiB_2 的质量分数为 0.02 和 0.05 时,涂层的显微硬度约为 $95\text{HV}_{0.1}$ 和 $105\text{HV}_{0.1}$ 。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。

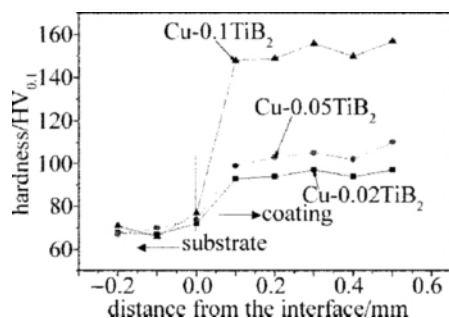


Fig. 4 Microhardness of laser clad different proportion of TiB_2/Cu along cross-sectional coating

表 1 是不同含量的 TiB_2 对涂层电导率的影响关系。由于涂层只有 Cu 和 TiB_2 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 TiB_2/Cu coating

mass fraction of TiB_2	volume fraction of TiB_2	practical conductivity /($\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$)	theory conductivity /($\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$)
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 TiB_2 的电导率分别为 $5.9 \times 10^7 / (\Omega \cdot \text{m})$ 和 $1 \times 10^7 / (\Omega \cdot \text{m})$, 通过计算得到表 1 中的值。

根据表 1 结果,随着 TiB_2 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理比较复杂,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 TiB_2 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,大大增加了电子的散射,降低电导率;(4) TiB_2 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 TiB_2/Cu 涂层,通过多层熔覆的方式获得涂层厚度为 0.5 mm ~ 0.6 mm,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 TiB_2 颗粒与 Cu 之间的润湿性不好,导致涂层中有 TiB_2 团聚现象。

(3) 随着 TiB_2 的含量增大,涂层显微硬度升高,电导率下降。当 TiB_2 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 $95\text{HV}_{0.1}$, $105\text{HV}_{0.1}$

和 $152\text{ HV}_{0.1}$, 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 Materialiae Compositae Sinica*, 2005, 22(1): 52-57 (in Chinese).
- [6] JIAN Zh H, MA Zh, WANG F Ch, *et al.* Study on high velocity oxygen-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).