

铜合金的激光熔敷

杨洗陈 钟敏霖 郑天禧 张乃坤

(天津纺织工学院激光加工研究室, 天津 300160)

提要 从九种铜合金粉末中优选出了适于激光熔敷的 CuSnP 合金。Cu/铸铁激光熔敷存在界面浸润能力差、表面易氧化、层内气孔多等缺陷;它属于微稀释熔敷;对工艺参数控制严格。添加硅、硼等脱氧剂可改善界面浸润和保护能力,获得可工业应用的大面积熔敷层,其主要相结构为 $\alpha + \beta$, Hv 150。

关键词 激光熔敷,铜合金,气孔

1 引 言

铜合金是优良的减摩和耐蚀材料,在机械、化工、能源、水利和军工等部门有着广泛的应用。特别是机械行业中的轴套、导套和阀门等,为了保证其良好的减摩和耐腐蚀性能,常规工艺中均采用整体成形,消耗了大量的铜合金,而零件的失效均发生在表面。为此,我们选择低廉的铸铁作基体,其上用激光熔敷一层铜合金以代替整体铜零件。

为了获得较理想的熔敷材料,我们系统地研究了九种铜合金粉末的熔敷性能,重点研究了熔敷性能良好的 CuSnP 合金。Cu/铸铁属异种金属界面,两者的熔点、导热系数、线胀系数和界面张力等存在很大差异,而且互溶性又很小,这给在铸铁表面上熔敷大面积、平整的铜合金带来很大困难,呈现了与 Fe 基、Ni 基和 Co 基等常规合金熔敷不同的特点^[1~4]。我们采用了若干措施予以克服,实现了在铸铁表面大面积的铜合金激光熔敷,为工业应用提供了可行性。

2 试验方法

熔敷材料为表 1 所示九种铜合金粉末。试块基材为 HT20-40 铸铁,尺寸 $\phi 50 \times 10$ mm。用粘合剂(水玻璃、松油醇两种)将铜粉末予敷到试块表面上,厚度分别为 0.5, 0.8, 1.0 和 1.5 mm。

采用 HL-2 kW CO₂ 激光器,聚焦法扫描, $f = 300$ mm,离焦量 $\Delta f = 50$ mm,光斑直径 $d = 5$ mm,激光功率 $P = 1500$ W,扫描速度 $V = 2, 3, 4, 5, 7$ mm/s。为便于推广生产应用,所有试验均在大气中进行,不加保护气体。用金相、扫描电镜研究组织和形貌,用电子探针分析了成份分布,用 X 射线衍射进行相分析,用显微硬度计测试了硬度。

Table 1 Nine types of copper alloy powder

No.	Brand	Name	Composition, wt-%
1 [#]	KF-51	white copper complex	68-70 Ni, balance Cu
2 [#]	KF-210	white copper	12Ni, 7Fe, 4Ae, 50-60Cu
3 [#]	KF-130	aluminum bronze	15Ae, balance Cu
4 [#]	Cu-663	tin brass	5.0-7.0Zn, 5.0-7.0Sn, 2.0-4.2Pb, balance Cu
5 [#]	WF-401	tin bronze	9-10Sn, 0.06-0.14P, balance Cu
6 [#]	WF-402	tin bronze	9-10Sn, 0.06-0.14P, balance Cu
7 [#]	G401	manganese silicon bronze	3Si, 1Mn, balance Cu
8 [#]	G402	aluminium bronze	10Ae, 4-6Ni, balance Cu
9 [#]	G411	silicon bronze	4-6Si, 2B, 1.5-3.0Cr, 1.5Ni, 2.5C, balance Cu

3 结果和讨论

3.1 九种铜合金粉末的激光熔敷

为比较九种粉末的激光熔敷性能,选用如下同一激光工艺参数: $P = 1500 \text{ W}$, $V = 3 \text{ mm/s}$, 光斑直径 $d = 5 \text{ mm}$ 。铜粉涂层厚度 $\delta = 1.5 \text{ mm}$, 松油醇粘接。熔敷性能用四个参数描写:接触角 θ_1 和 θ_2 , 熔敷高度 H 和宽度 W , 如图 1 所示。 θ_1 越大, 则铜合金对铸铁的浸润性能越好; $\theta_1 < 90^\circ$ 时, 表明铜合金对铸铁的浸润能力最差。 θ_2 越小, 则基体熔化越多。当 $\theta_2 = 180^\circ$ 时, 对应平直界面, 基体熔化极小, 是理想的熔敷状态。 H/W 比值越小, 熔敷材料铺展能力越强; HW 乘积越大, 熔敷材料利用率越大。九种粉末熔敷形貌测试结果也列于表 1。

试验表明:

1) 锡磷青铜粉末(6[#] 和 5[#]): 表面张力小, 对铸铁表面浸润能力强。图 2 是其熔敷层的横截面照片。工艺性能好, 能形成连续一致的熔道。硬度值 H_v 为 148~180, 也适于减摩要求(H_v 150~160)。其中尤以 6[#] 粉为佳。进一步改善其脱氧性能可作为理想的激光熔敷粉末。

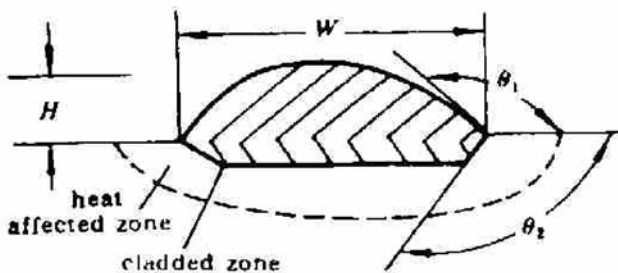


Fig. 1 Cross section of laser cladding



Fig. 2 Cross-section of 6[#] Cu/cast iron by laser cladding

2) 硅青铜粉末(7[#] 和 9[#]): 脱氧能力强, 表面光亮, 硬度适中。但表面张力比锡青铜大, 平铺能力较差, 在熔道中易起球, 不易形成平整表面, 如图 3 所示。

3) 锡青铜粉末(4[#]): 因含低熔点元素 Zn(908 °C), 易烧蚀, Zn 氧化形成烟雾, 产生有害气体。它也没有脱氧和自保护能力, 表面形成一层很厚的黑色氧化层, 不适于在大气中直接进行激光熔敷。

4) 铝青铜粉末(3[#] 和 8[#]): 铝在高温激光作用下易氧化烧蚀, 表面呈黑色, 形成难熔的氧



Fig. 3 Cladded weld bed for 7# alloy 3.2 Cu/铸铁激光熔敷参数控制

化膜。熔层表面凹凸不平。它不适于大气中激光熔敷,必须采用气体保护。

5) 镍-铜类粉末(1# 和 2#):熔点高、导热率低、基体易熔化。激光作用下 Ni 被氧化,表面呈黑色。氧化过程产生的气体在熔层内形成气孔。但平铺能力好,可作为过渡层。

因此,6# 粉可优选作为重点研究粉末。

铜与铁在高温时具有相同的晶格类型(γ),为实现两者熔敷的冶金结合提供了可能。但两者之间互溶度很小,在锡青铜中含铁量超过 wt 0.05%时^[5],会出现过多的含铁相,使工艺性能变坏。对 Cu/铸铁激光熔敷层界面进行电子探针分析,发现 Fe 溶入 Cu 层内仅达 20 μm ,含量为 wt 2.18%;Cu 溶入 Fe 中仅达 40 μm ,含量为 wt 6.75%,实现了 Cu/铸铁界面的冶金结合,并使 Cu-Fe 互溶度有些提高。根据一般激光熔敷稀释度区分观点,低于 wt 5%则认为是轻稀释,可见 Cu/铸铁激光熔敷属于轻稀释。实验发现,当激光功率过高时,基体熔化过多,则 Fe 以大小铁球形式进入铜熔敷层,破坏了熔敷层的性能。图 4 是基体进入铜层的宏观形貌,。当激光功率低时,又产生熔化不足,涂层出现剥落。可见 Cu/铸铁的激光熔敷对工艺参数的选择是苛刻的。

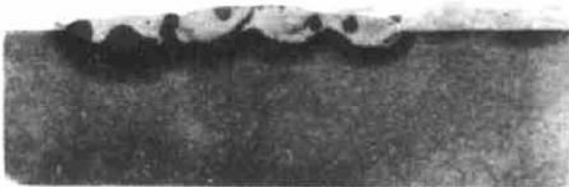


Fig. 4 Macroscopic distribution of Ci-layer by substance over melting $\times 2$

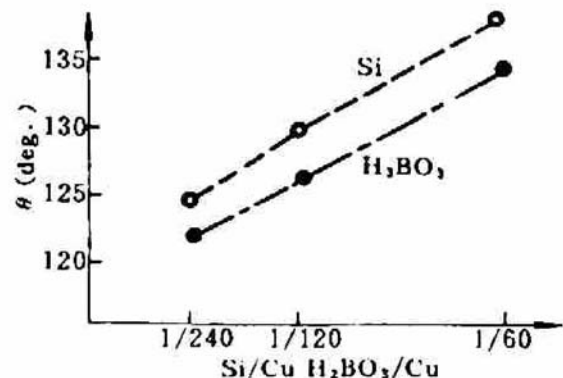


Fig. 5 Curves of θ_1 vs Si and B contents

此外,铜合金的导热系数,线胀系数和收缩率比铸铁大,熔敷时热量容易散失,应采用高功率低速度参数,并且对基体应预热,以 80~150 $^{\circ}\text{C}$ 为宜。经多次选择,对 CuSnP 粉末当 $\delta = 1.5$ mm 时,光斑直径 $d = 5$ mm,最佳参数为 $P = 1600$ W, $V = 3$ mm/s。

3.3 Cu/铸铁界面浸润性脱氧

试验发现,Cu/铸铁界面浸润能力差,在大气中熔敷易起球造成表面不平整。主要原因在于界面在熔敷过程中氧化,生成 FeO , Fe_2O_3 , SnO_2 , Cu_2O 和 CuO 等氧化物,它们的自由能分别为 -72, -56, -48, -24 和 +3 $\text{kg} \cdot \text{Cal/g} \cdot \text{mol}$,因此 FeO 膜将优先形成,它阻碍了 Cu/铸铁冶金结合。 Cu_2O 和 CuO 等进入熔池,增加了液态金属的粘度,降低流动性,因此必须采取脱氧措施。我们在铜合金中加入了硅、硼成份,如表 2 所示。

分别测试了它们的浸润角 θ_1 ,结果示于图 5。从中可见,随着 Si, B 元素添加量的增高, θ_1 角越来越大,加 Si 效果比加 B 元素更为明显。

加入 Si, B 脱氧剂,不仅有利于改善界面性能,而且使熔敷层表面得到了有效保护,它们是

强氧化剂,能生成稳定氧化物。

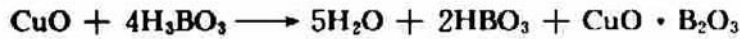
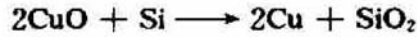


Fig. 6 Large smooth laser cladding of 6[#] copper alloy on the guide block

Table 2 Cladded characteristics for nine copper alloys

No.	θ_1	T/mm	W/mm	H_v
1 [#]	90°	1.2	1.8	292
2 [#]	96°	1.6	2.8	247
3 [#]	80°	1.5	2.3	154
4 [#]	96°	1.4	3.9	151
5 [#]	100°	1.5	4.0	183
6 [#]	125°	1.8	4.5	148
7 [#]	89°	3.0	4.0	152
8 [#]	96°	1.4	2.5	183
9 [#]	80°	3.0	3.2	179

生成的 SiO_2 和 B_2O_3 熔点低,比重小,流动性好,能和其他夹杂物一起形成熔渣上浮,并带出气体,在熔敷层表面生成玻璃状薄膜,有效地保护高温熔态铜合金免受氧化,使熔敷过程可在大气条件下方便地进行,大大增强了激光熔敷铜合金的实用性。图 6 是机床导轨表面熔敷铜合金照片,实现了大面积平整表面熔敷。

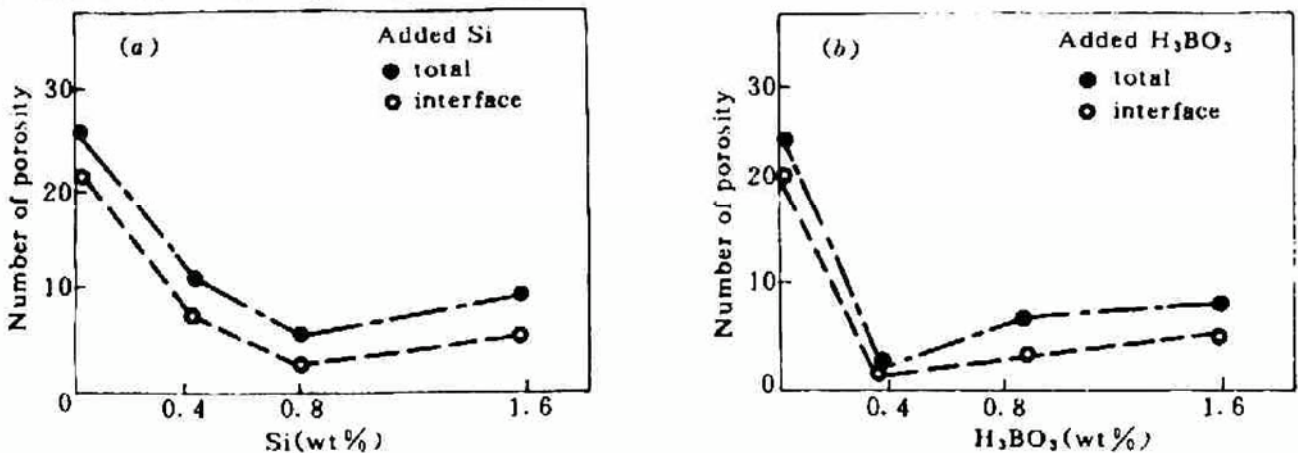
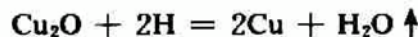


Fig. 7 Number of gas hole porosity with Si and H_3BO_3 for CuSnP (6[#])

4 气孔防治

气孔主要成因: 1) 反应气孔,高温时 Cu 氧化生成 Cu_2O 。大气中的氢在铜中溶解度随温度升高而增大,当铜由固态转变液态时(1083 °C)氢的溶解度急剧增大。 Cu_2O 与溶解在液态铜中的氢发生下列反应:



所形成的水蒸气不溶于铜中,由于铜的导热性能强,熔池凝固快,水蒸气来不及逸出而形成气孔; 2) 涂层中和粘接剂中含有水,没有烘干,高温激光作用下形成水蒸气。

实验发现,添加 Si, B 等元素可以减少气孔,在适当条件下可以消除气孔。图 7 为 CuSnP 合金添加不同比例的 Si, H_3BO_3 后熔敷层内气孔情况。可以看出,添加剂加入后,气孔数大为下



Fig. 8 Cross-section of CuSnP (6%) with wt 0.42% H_3BO_3 (left) and without H_3BO_3 (right)

降,不同比例的硅、硼对气孔的抑制作用是不同的。如上所述,硅硼具有脱氧、造渣、保护和湿润界面等功能,从而多方面减弱了气孔的成因,大大降低了气孔率。

图8为CuSnP合金加入wt 0.42% H_3BO_3 与未加时熔敷界面对比照片,加入后确实消除了气孔。

5 组织和性能

对CuSnP粉末加入硅、硼脱氧剂等五种成份试块进行相分析,表明脱氧剂的加入均未改变熔敷层的组织。该熔敷层组织经相分析主要由 α -Cu和 β -Cu₅Sn组成。电子探针发现加硼有助于提高Sn在Cu中溶解度,减小偏析 β 相。硬度试验表明,加入硼,对硬度无大影响;但加入Si,则Cu与Si形成固溶体 α ,随Si含量增而硬度增高。当Cu:Si比例为240:1时,硬度 H_v 为140;比例120:1时, H_v 为170;比例为60:1时, H_v 为200。

参 考 文 献

- 1 杨洗陈等. 中国激光, 1987, 14(9): 548~552
- 2 杨洗陈等. ICALEO '87 国际会议录, U. S. A., 1987, 231~238
- 3 杨洗陈等. 金属热处理, 1986, 110(10): 11~14
- 4 杨洗陈等. ICALEO '87 国际会议录, U. S. A., 1990, 167~169
- 5 洛阳铜加工厂. 铜及铜合金相图谱, 北京: 冶金工业出版社, 1987, 231

Laser Cladding of Copper Alloy

Yang Xichen Zhong Minlin Zheng Tianxi Zhang Naikun

(Laser Processing Lab., Tianjin Institute of Textile Science and Technology, Tianjin 300160)

Abstract Copper alloys suitable for laser cladding on cast iron are selected from nine types of conventional powders. There are a poor spreading ability and porosity of copper alloy over the surface of cast iron. Copper alloy surface is easily oxidized in atmosphere. These shortages have been overcome by adding deoxidizers of Si and H_3BO_3 . Laser parameters, stress and coefficient of friction have been examined and the larger smooth surface of Cu/cast iron for friction by laser cladding has been made for the application of the guide shoes of machine.

Key words laser cladding, copper alloy, porosity