

Cu 材料激光表面强化研究

李明玉 晁明举 梁二军 张俊吉 李德川

(郑州大学物理工程学院材料物理教育部重点实验室, 河南 郑州 450052)

摘要 采用激光技术对 Cu 基材进行表面强化处理。使用扫描电镜(SEM)、电子能谱计(EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)对强化表面进行显微组织和物相分析,并测试了样品的显微硬度、耐磨性能和导电性能。结果表明,激光强化层无裂纹,组织细小均匀、呈快速凝固特征,强化层具有较高的硬度(平均硬度为 625 HV_{0.1})和良好的耐磨性,其磨损损失重仅为纯 Cu 基材的 1/5,而激光表面强化使导电性略微降低。激光表面强化层硬度和耐磨性的提高可归因于颗粒强化、细晶强化和固溶强化的共同作用,而导电性的降低程度主要受稀释率的影响。

关键词 激光技术;激光表面强化;纯铜;耐磨性;导电性

中图分类号 TN249;TG665

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201138.0803001

Investigation on Laser Surface Modification of Copper

Li Mingyu Chao Mingju Liang Erjun Zhang Junji Li Dechuan

(Key Laboratory of Material Physics of Ministry of Education, Physical Engineering College, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450052, China)

Abstract A good finish layer which is free from surface crack is successfully fabricated by laser surface modification on copper. The microstructure, phase structure and tribological properties are investigated by means of scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffractometer (XRD), as well as dry sliding wear test. The hardness and electrical conductivity tests are also carried out. The results indicate that the modified layer is composed of a fine and homogeneous microstructure, which has the characteristic of rapid solidification. The modified layer has a high average hardness of 625 HV_{0.1} and better wear resistance. The wear mass loss of the layer is only one fifth of that of pure copper. Additionally, the electrical conductivity is slightly lowered by laser surface modification. The improvement of hardness and wear resistance is attributed to refinement and solid solution strengthening in the modified layer. The level of the electrical conductivity depends on the dilution.

Key words laser technique; laser surface modification; pure copper; wear resistance; electrical conductivity

OCIS codes 140.3390; 140.3470; 160.3900; 350.3390

1 引言

高强高导电 Cu 基材料是制造电阻焊电极、电子元器件引线框架、高强度电力线和电接触元件触头等零部件的理想材料^[1],尤其在制备电磁炮导轨方面具有巨大的应用价值^[2,3]。电磁炮导轨不仅要求高导电性,而且要求高强度,以避免弹头高速滑动引起的剧烈摩擦和高温烧蚀^[4],但现有 Cu 合金材料还不能完全满足这个要求^[2,5~7]。成功制备高强高导电 Cu 基材料是电磁炮技术发展的关键。

对 Cu 合金而言,获得高强度的同时一般会造

成导电性能的降低,如何解决这一矛盾,一直是该领域的研究热点。快速凝固技术^[8,9]在保持高导电性的前提下能够提高 Cu 合金的强度,并可改善耐磨、耐蚀性能。激光表面强化技术作为快速凝固技术之一,也被应用于 Cu 表面强化中。Dehm 等^[10]在纯 Cu 上先激光重熔 Ni-Si-B 喷涂合金层,然后再激光熔覆 Ni 基合金,硬度较 Cu 基提高约 4 倍。Zhang 等^[11]用送粉激光熔覆技术在预热纯 Cu 上得到了

收稿日期:2011-03-01;收到修改稿日期:2011-03-25

基金项目:河南省教育厅自然科学研究计划(2011B140022)资助课题。

作者简介:李明玉(1979—),男,博士研究生,主要从事激光与物质相互作用方面的研究。E-mail:lmvandmy@sohu.com

导师简介:晁明举(1964—),男,博士,教授,主要从事激光加工与先进制造等方面的研究。

E-mail:chaomingju@zzu.edu.cn(通信联系人)

Ni基熔覆层,硬度提高约5倍。Liu等^[12]在结晶器Cu板上先后激光熔覆Ni基、Co基合金制备出Ni-Co复合涂层,硬度提高约7倍,达到635 HV_{0.05}。Yan等^[13]在铜铬钼合金上用预涂粉末方法制备了Co基激光熔覆层,平均硬度为478 HV_{0.1}。陈岁元等^[14]在Cu-Cr合金表面利用激光诱导原位制备陶瓷相增强Co基合金梯度涂层,最外层硬度为432 HV。Ng等^[15]依次激光熔覆Ni粉、Mo粉形成冶金结合良好的Mo/Ni/Cu结构,表面硬度提高7倍,而熔覆层的接触电阻率约 $5.6 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。上述文献均着重于Cu表面强度的增强,而涉及导电性能的不多。

Ni和Cu一样,同为面心立方结构,且原子半径、密度、比热均相当接近,在固态和液态两者均可

表1 Ni基合金粉成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of Ni-based alloy powder (mass fraction, %)

Element	C	Si	B	Cr	Fe	Ni
Content	0.8~1.0	3.5~5.5	3~4.5	16	8~10	Bal.

试验使用TJ-HL-5000横流连续波CO₂激光加工系统。激光器工作模式为多模,GaAs聚焦透镜的焦距 f 为300 mm,使用SIEMENS数控机床。试验中激光束垂直辐照样品表面,进行单道和多道搭接扫描。固定离焦量为50 mm(到达样品表面光斑直径为5 mm),激光功率为2.2 kW,扫描速度分别为2,3,4和5 mm/s,多道搭接率40%。

激光强化处理后,沿垂直扫描方向进行线切割,横断面用砂纸打磨并抛光,用质量分数为8%的FeCl₃水溶液腐蚀。在JSM-6700F扫描电镜(SEM)下观察显微组织,采用SEM附件Inca Energy能谱仪进行电子能谱计(EDS)成分分析,利用X'Pert PRO型转靶X射线衍射仪(XRD)分析物相构成。硬度测试使用HXD-1000显微硬度仪,载荷100 g,加载时间15 s。摩擦实验在MRH-3高速环块摩擦磨损试验机上进行。线切割12 mm×12 mm×19 mm的强化样品嵌入19 mm×12 mm×12 mm的试样台,摩擦面为12 mm×19 mm,对磨偶件为标准环(GCr15),硬度为60.5 HRC。对磨环转动速度为290 r/min(相对滑动速度为0.75 m/s),持续时间为900 s,滑动总距离为678 m,法向载荷为60 N,室温下无润滑滑动摩擦。使用分析天平(精度为0.1 mg)称量试块摩擦前后质量,计算摩擦磨损损失重。摩擦试验后立即在4XB-TV金相显微镜下观察其摩擦表面形貌。沿平行扫描方向线切割一定宽度的激光强化样品,采用直流四探针法测量其

电阻。互溶,因此具有良好的结合性^[15,16]。本文选取Ni基合金作为强化材料,对Cu进行激光表面强化,以获得高强高导电Cu合金,并研究它的导电性、耐磨性和微观机理。

2 试验材料及方法

试验用紫铜(纯度为99.9%)试样尺寸为50 mm×30 mm×5 mm,试验前将待涂敷面用砂纸打磨并用丙酮清洗干净。使用Ni基合金粉作为强化材料,Ni基合金粉粒度为-150~+320目(45~106 μm),成分如表1所示。使用甲基纤维丙酮粘剂将Ni基合金粉预涂在试样表面,厚度约为0.9 mm,在100℃条件下干燥1 h待用。

电阻。

3 试验结果与分析

3.1 显微组织

图1为激光功率2.2 kW,扫描速度4 mm/s条件下所得样品强化层上部、中部、底部以及Cu基材的SEM像。强化层[图1(a)~(c)]组织均匀,其组成为大量的颗粒和条状相弥散分布在树枝晶基体中,呈快速凝固特征。强化层/基体结合区的Cu基

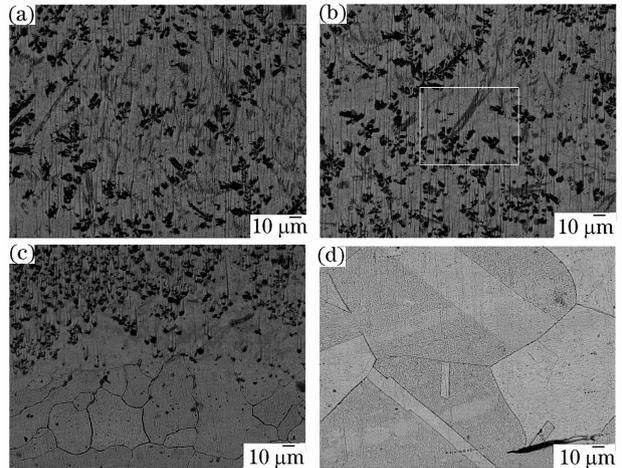


图1 激光强化层和纯Cu基体的SEM像。(a)上部;(b)中部;(c)底部;(d)纯Cu

Fig. 1 SEM micrographs of the copper substrate and the modified layer. (a) Upper zone; (b) middle zone; (c) lower zone; (d) pure copper

材表层部分[图 1(c)下部]为热影响区,晶粒较基材[图 1(d)]明显细化。

图 2 为激光强化层典型的 XRD 图谱。分析表明,强化层主要由 CrB、Cr₃C₂ 和 $\gamma(\text{Cu}, \text{Ni})$ 固溶体等相组成。

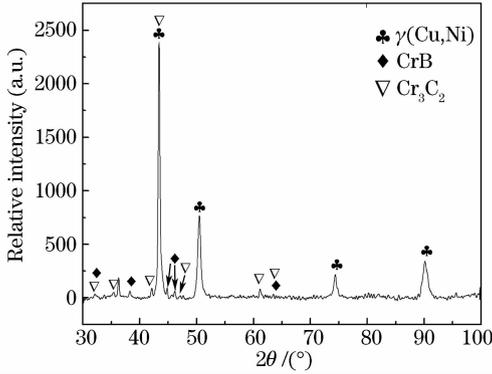


图 2 激光强化层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectrum of the modified layer

图 3 为强化层中部小矩形区域[图 1(b)]放大 1500 倍的 SEM 像,强化层组织包括 3 种相:灰色条状相 P1,黑色颗粒相 P2,浅灰色基体 P3。表 2 为

EDS 的分析结果。根据 EDS 和 XRD 分析结果,可指认灰色条状相 P1 为 Cr₃C₂,黑色颗粒 P2 为 CrB, P1 和 P2 均为强化相;浅灰色相 P3 主要含 Cu, Ni, 以及少量的 Fe 和 Si,为 $\gamma(\text{Cu}, \text{Ni})$ 固溶体,其中固溶少量的 Fe 和 Si。

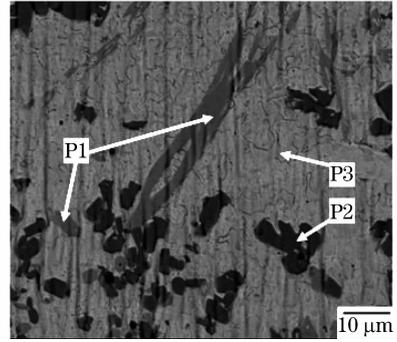


图 3 激光强化层中部的放大 SEM 像

Fig. 3 Magnified SEM image of the middle of the modified layer in Fig. 1

表 2 EDS 成分分析(原子数分数,%)

Table 2 Composition of various phases by EDS (atom fraction, %)

Element	Cr	B	C	Ni	Cu	Fe	Si
P1	57.71	—	28.13	5.05	—	9.10	—
P1	56.88	—	28.81	5.08	0.89	8.34	—
P2	40.72	43.91	12.40	0.88	0.42	1.67	—
P3	1.13	—	11.83	33.93	32.51	7.62	4.98

在激光强化过程中,Ni 基合金粉末受激光辐照熔融形成熔池。合金熔体中 Cr 分别和 B,C 发生反应而生成 CrB 和 Cr₃C₂^[17,18]。由于 CrB 熔点(2760 °C)较 Cr₃C₂ (1890 °C)高,当熔体开始凝固时,CrB 首先颗粒析出,形成颗粒增强相。随着温度继续降低,Cr₃C₂ 先共晶析出并生长成为条状增强相。最后,剩余熔体凝固为 $\gamma(\text{Cu}, \text{Ni})$ 固溶体基体。

因此,激光强化层组织由弥散分布的 CrB 颗粒相和 Cr₃C₂ 条状相及 $\gamma(\text{Cu}, \text{Ni})$ 固溶体组成。

因此,激光强化层组织由弥散分布的 CrB 颗粒相和 Cr₃C₂ 条状相及 $\gamma(\text{Cu}, \text{Ni})$ 固溶体组成。

3.2 显微硬度

图 4 为激光功率 2.2 kW,不同扫描速度条件下,激光强化层横断面沿层深方向的显微硬度分布。其显微硬度曲线分别对应于激光强化层、过渡区和基体。随着扫描速度的逐渐加快,强化层平均硬度先升后降,当扫描速度为 4 mm/s 时,平均硬度(约 625 HV_{0.1})最高,较纯 Cu 基体(平均硬度约 90 HV_{0.1})提高 6 倍。根据 3.1 节的显微组织分析,激光强化层中形成了大量的 CrB 和 Cr₃C₂ 强化相,弥散分布在 $\gamma(\text{Cu}, \text{Ni})$ 基体中,且组织明显细化,强化层中的颗粒强化、细晶强化和固溶强化作用是其硬

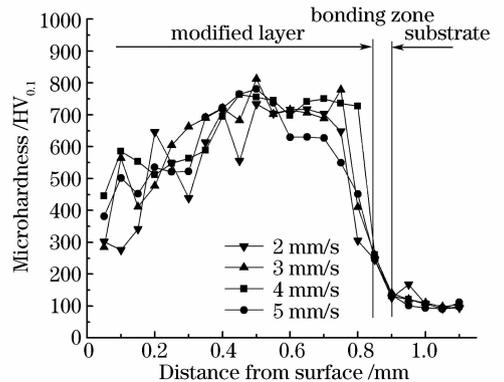


图 4 激光强化层的显微硬度分布曲线

Fig. 4 Microhardness distribution in the cross-section of the modified layer

C 的反应不能完全进行,导致强化相 CrB 和 Cr₃C₂ 减少,硬度反而下降。

3.3 摩擦性能

图 5 是纯 Cu 和激光强化样品的摩擦磨损损失重对比图。由图可知,强化样品的摩擦磨损损失重仅为纯 Cu 的1/5,耐磨性显著提高。

图 6 为纯 Cu 和激光强化样品的摩擦表面形貌图。由于纯 Cu 样品强度和硬度低,在法向载荷作用下,偶件的碾压使表面发生塑性形变,产生犁皱,对磨偶件微凸体的连续切削产生大量犁沟,形成大量磨屑及碎片,因而纯 Cu 样品表面出现大量的犁沟、犁皱和蚀坑等[图 6(a)],其磨损方式为磨料磨损和粘着磨损。而对于强化样品来说,当滑动摩擦开始时,由于强化层具有较高的硬度,对摩擦副具有一定的抗磨损能力。当磨损到一定程度时,强化层中 CrB 和 Cr₃C₂ 等硬质相凸显,承担着对摩擦副的磨损抗力,减轻摩擦副对强化层的摩擦磨损。故强化样品表面磨损较轻微,磨损面没有出现大量的剥落、粘附现象,只存在较浅的犁削沟槽[图 6(b)],呈现较高的耐磨性,为典型的磨粒磨损。

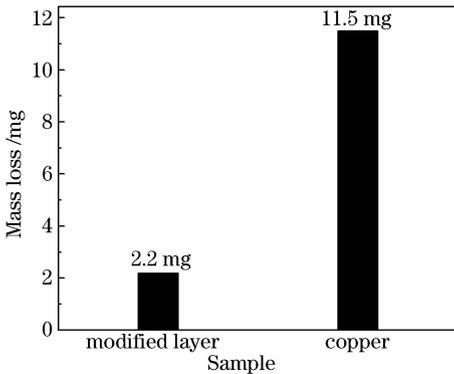


图 5 摩擦磨损损失重

Fig. 5 Wear mass loss of the specimens

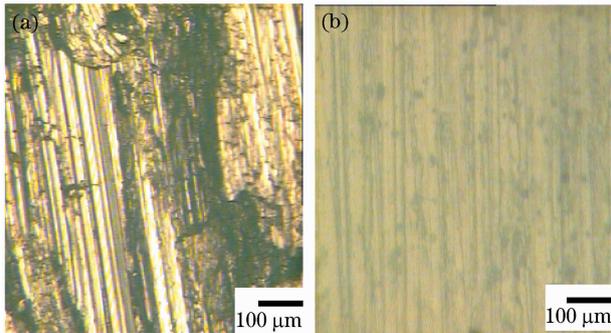


图 6 纯 Cu(a)和激光强化层(b)的磨损表面形貌

Fig. 6 Wear patterns of (a) pure copper and (b) modified layer

3.4 导电性

表 3 给出了纯 Cu 基材和激光表面强化样品的体积电阻率 ρ 与对应的国际退火铜标准 (IACS) 导电率百分值 (%IACS) I , 表示为^[19]

$$I = \frac{0.017241}{\rho} \times 100\%, \quad (1)$$

式中 0.017241 是 IACS 规定的 20 °C 退火纯 Cu 的电阻率,单位为 $\mu\Omega \cdot m$ 。由于制造工艺和测量误差的影响,测得实验所用基材的电阻率为 0.01780 $\mu\Omega \cdot m$ 。表 4 给出了不同扫描速度 V 下激光强化层厚度 H , 基材熔深 h 和稀释率 η 。其中稀释率 η 表示为^[20]

$$\eta = \frac{h}{H+h}. \quad (2)$$

由表 3 可见,随着扫描速度的逐渐增大,样品导电率先减小后增加,扫描速度为 3 mm/s 时,导电率(为 81.0%)降低最大。如表 4 所示,随着扫描速度的逐渐增大,稀释率表现为先降后升,与导电率变化趋势一致。对 Cu 材料而言,激光表面强化必然引起导电性的降低,而强化层的电阻决定了样品导电率的降低程度。Cu 含量的增加会使强化层电阻减小。因此稀释率大,强化层电阻低,样品导电率下降较少。总之,适当的稀释率可使 Cu 材料在获得高硬度的同时保持较好的导电性。

表 3 不同样品的导电性能

Table 3 Electrical conductivity of the specimens

Sample	$\rho / (\mu\Omega \cdot m)$	$I / \%$
Copper substrate	0.01780	96.8
Modified at 2 mm/s	0.02019	85.4
Modified at 3 mm/s	0.02128	81.0
Modified at 4 mm/s	0.01928	89.4
Modified at 5 mm/s	0.01856	92.9
Cu-Cr-Zr-Fe ^[21]	—	82.0
Cu-Cr-Zr-Mg-RE ^[22]	—	82.0
Cu-TiC-Al ₂ O ₃ ^[23]	—	77.0
GlidCop Al-25 ^[24]	0.01980	87.0
GlidCop Al-15 ^[24]	0.01860	92.0

表 4 不同扫描速度下激光强化层的稀释率

Table 4 Dilution of the modified layer at different scanning speeds

$V / (mm/s)$	H / mm	h / mm	$\eta / \%$
2	0.94	0.28	22.95
3	1.01	0.29	22.31
4	0.82	0.30	26.79
5	0.77	0.29	27.36

表 3 同时给出了文献[21~23]报道的高强度高导

Cu 合金和商用 Cu 合金 GlidCop Al-25, Al-15^[24] 的导电性能。本研究所得样品导电性优于文献[21~23]样品的导电性。GlidCop Cu 合金导电性与本研究所得样品相当,但 GlidCop Cu 合金硬度(GlidCop Al-25 和 GlidCop Al-15 对应硬度分别为 62 HRB 和 72 HRB)比本研究所得样品低得多。综合考虑,激光表面强化样品不仅硬度得到大幅提高,而且导电率下降不大,性能明显优于上述 Cu 合金。

4 结 论

在合适工艺条件下,采用激光技术可有效对 Cu 进行表面强化。本实验最佳工艺参数为激光功率 2.2 kW,扫描速度 4 mm/s,离焦量 50 mm。与纯 Cu 相比,激光强化层硬度(约为 625 HV_{0.1})提高 6 倍,耐磨性提高 4 倍,是因为颗粒强化、细晶强化和固溶强化的共同作用。激光表面强化处理并未明显降低样品导电性能,稀释率影响样品导电性能的降低程度,稀释率大则样品导电率高。

参 考 文 献

- 1 J. R. Davis. ASM Specialty Handbook: Copper and Copper Alloys [M]. Materials Park: ASM International, 2001. 153~168
- 2 K. P. Cooper, H. N. Jones, R. A. Meger. Analysis of railgun barrel material [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2007, **43**(1):120~125
- 3 G. L. Jackson, L. K. Farris, M. M. Tower. Electromagnetic railgun extended-life bore material tests results [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1986, **22**(6):1542~1545
- 4 S. N. Rosenwasser. Recent advances in large railgun structures and materials technology [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1991, **27**(1):444~451
- 5 D. P. Bauer, J. M. Juston. Rapid testing for multishot railgun bore life [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1997, **33**(1):390~394
- 6 R. M. Gee, C. Persad. The response of different copper alloys as rail contacts at the breech of an electromagnetic launcher [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2001, **37**(1):263~269
- 7 R. A. Meger, K. Cooper, H. Jones *et al.*. Analysis of rail surfaces from a multishot railgun [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2005, **41**(1):211~213
- 8 A. Bell, H. A. Davis. Solid solubility extension in Cu-V and Cu-Cr alloys produced by chill block melt-spinning [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1997, **226-228**:1039~1041
- 9 F. Lopez, J. Reyes, B. Campillo *et al.*. Rapid solidification of copper alloys with high strength and high conductivity [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1997, **6**(5):611~614
- 10 G. Dehm, B. Medres, L. Shepeleva *et al.*. Microstructure and tribological properties of Ni-based claddings on Cu substrates

- [J]. *Wear*, 1999, **225-229**(Part 1):18~26
- 11 Yongzhong Zhang, Yi Tu, Mingzhe Xi *et al.*. Characterization on laser clad nickel based alloy coating on pure copper [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, **202**(24):5924~5928
- 12 Fang Liu, Changsheng Liu, Suiyuan Chen *et al.*. Laser cladding Ni-Co duplex coating on copper substrate [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2010, **48**(7-8):792~799
- 13 Hua Yan, Aihua Wang, Kaidong Xu *et al.*. Microstructure and interfacial evaluation of Co-based alloy coating on copper by pulsed Nd:YAG multilayer laser cladding [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **505**(2):645~653
- 14 Chen Suiyuan, Dong Jiang, Liu Daliang *et al.*. Ceramic particle reinforce Co-based alloy gradient coating by laser synthesis *in-situ* on the surface of Cu-Cr alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5):1218~1223
陈岁元,董江,刘大亮等. Cu 合金表面激光原位制备陶瓷颗粒增强钴基合金梯度涂层[J]. *中国激光*, 2009, **36**(5):1218~1223
- 15 K. W. Ng, H. C. Man, F. T. Cheng *et al.*. Laser cladding of copper with molybdenum for wear resistance enhancement in electrical contacts [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**(14):6236~6241
- 16 Dong Jiang, Chen Suiyuan, Liu Daliang *et al.*. Structure and mechanism of Co-based alloy coating with laser inducing *in-situ* synthesis on the surface of copper alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5):1302~1307
董江,陈岁元,刘大亮等. Cu 合金表面激光原位制备钴基合金涂层的结构和机制[J]. *中国激光*, 2009, **36**(5):1302~1307
- 17 Mingju Chao, Wenli Wang, Erjun Liang *et al.*. Microstructure and wear resistance of TaC reinforced Ni-based coating by laser cladding [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, **202**(10):1918~1922
- 18 Jing Xiaoding, Chao Mingju, Sun Haiqin *et al.*. Investigation on *in-situ* synthesis of Cr₃C₂-CrB reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(1):231~237
敬晓定,晁明举,孙海勤等. 原位生长 Cr₃C₂-CrB 复合增强镍基激光熔覆层研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(1):231~237
- 19 National Standardization Technical Committee. Test Methods for Electrical Properties of Electric Cables and Wires—Part 2: Test of Electrical Resistivity of Metallic Materials. GB/T 3048.2-2007 [S]. Beijing: China Standard Press, 2007
- 20 Zhou Shengfeng, Zeng Xiaoyan. Analysis of related factors to affect WC ceramic-metal composite coatings prepared by laser induction hybrid rapid cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(5):1380~1385
周圣丰,曾晓雁. 影响激光感应复合快速熔覆碳化钨金属陶瓷层的因素分析[J]. *中国激光*, 2010, **37**(5):1380~1385
- 21 H. T. Zhou, J. W. Zhong, X. Zhou *et al.*. Microstructure and properties of Cu-1.0 Cr-0.2 Zr-0.03 Fe alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, **498**(1-2):225~230
- 22 S. G. Mu, F. A. Guo, Y. Q. Tang *et al.*. Study on microstructure and properties of aged Cu-Cr-Zr-Mg-RE alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, **475**(1-2):235~240
- 23 R. A. Espinoza, R. H. Palma, A. O. Sepulveda *et al.*. Microstructural characterization of dispersion-strengthened Cu-Ti-Al alloys obtained by reaction milling [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, **454-455**:183~193
- 24 GlidCop Technical Data Sheet; <http://www.spotweldingconsultants.com/glidcop.htm> [OL]. 2011-2-25