

铜合金表面搅拌摩擦焊和激光熔覆制备镍基合金涂层

赵静梅¹ 高士友¹ 牟明强¹ 付瑞东² 李毅军²

¹燕山大学机械工程学院, 河北 秦皇岛 066004

²亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

摘要 采用单道搅拌摩擦搭接焊, 实现了铜合金与不锈钢异种金属的焊接, 在连铸结晶器用的 Cu-Cr 合金表面制备了 304 不锈钢过渡层。通过激光熔覆技术, 在不锈钢过渡层表面制备了含有 WC 颗粒的镍基合金熔覆层。利用金相显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X 射线衍射仪(XRD)和显微硬度计, 对镍基合金熔覆层和过渡层的显微组织、物相构成和硬度进行了分析。结果表明, 不锈钢过渡层与铜基体形成了可靠的连接, 在焊合区中下部形成了均匀的钢-铜层状结构; 在层状结构中形成了金属间化合物 NiCu₄, 其硬度达 337.26 HV; 同时, 镍基熔覆层组织致密, 其强化相由 γ -Ni、Ni₃Fe、WC、W₂C、和 Cr₂₃C₆ 组成。显微硬度明显提高, 平均显微硬度为 485.0 HV, 是铜合金基体的 5.7 倍。

关键词 激光技术; 搅拌摩擦搭接焊; 激光熔覆; 镍基合金; 显微组织

中图分类号 TG453.9; TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.0106003

Ni-Based Alloy Surface Layer on Copper Fabricated by Combination of Laser Cladding and Friction Stir Welding

Zhao Jingmei¹ Gao Shiyu¹ Mu Mingqiang¹ Fu Ruidong² Li Yijun²

¹College of Mechanical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China

²Laboratory of Metastable Material Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China

Abstract The dissimilar metals of copper alloy and stainless steel are joined by single friction stir lap welding. Ni-based alloy coating with WC is deposited on the transition layer of stainless steel by laser cladding. Optical microscope (OM), scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy disperse spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and micro hardness tester are used to investigate the microstructure, phase and hardness. The results show that a reliable connection is formed in the transition layer of stainless steel and copper matrix, the homogeneous layers of stainless steel and copper are formed in the middle and lower part of the welded zone (SZ); intercalations NiCu₄ are observed in the layered structure, for which untypically high hardness value 277 HV is registered; the microstructure of Ni-based alloy is compact and the coating is composed of γ -Ni, Ni₃Fe, WC, W₂C and Cr₂₃C₆. The average hardness of the coating is increased, which is 5.7 times as high as that of copper alloy.

Key words laser technique; friction stir lap welding; laser cladding; nickel alloy; microstructure

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 350.3390

1 引言

铜及铜合金具有优异的导热性和导电性等优点而被广泛应用于电子、电气、机械、冶金等领域。由于铜及其合金的耐磨性较差, 在一些苛刻条件下的结构件如结晶器, 常因磨损严重而造成失效。激光熔覆技术

收稿日期: 2015-07-22; 收到修改稿日期: 2015-09-08

基金项目: 国家自然科学基金(51375425, 51375426)

作者简介: 赵静梅(1990—), 女, 硕士研究生, 主要从事激光熔覆、搅拌摩擦焊技术等方面的研究。

E-mail: jmzhaoyd@163.com

导师简介: 高士友(1958—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事激光熔覆、激光直接沉积、激光切割等方面的研究。

E-mail: gao58@sina.com

能够在基体表面制备具有冶金结合特征的致密涂层,从而改善基体材料表面的耐磨、耐蚀等性能。然而铜及铜合金导热率高,对激光束的反射率高,所以如何在铜基体上采用激光熔覆技术制备耐磨、耐蚀性好、无裂纹、具有冶金结合特征的熔覆层成为研究的热点。Dehm等^[1]先在铜基体上等离子喷涂Ni-B-Si合金粉,再激光熔覆镍基合金粉末,采用Ni-B-Si过渡层解决了铜反光率高的问题,但熔覆层中硼化物相与其他相的热膨胀系数差异很大,产生较大的内应力。Ng等^[2]在纯铜上依次激光熔覆Ni、Mo,形成Cu-Ni-Mo梯度涂层,以镍作为过渡层克服了Cu、Mo之间热性能差异大和互溶性低的问题,其表面硬度和耐磨性显著提高。陈岁元等^[3-4]在Cr-Cu合金表面利用激光诱导原位制备颗粒增强的钴基合金涂层,其表面硬度提高到426 HV;董江等^[5-6]在铜合金表面先喷涂一层约0.2 mm厚的镍基合金,随后在镍基合金上激光熔覆钴基合金,成功制备了Co-Ni-Cu梯度涂层,涂层硬度呈梯度增长,表层达635 HV,耐磨性显著提高。Yan等^[7]采用预置粉末法解决铜对激光吸收率低的问题,还研究了(Ti,W)C增强的镍铜合金熔覆层的显微组织和性能,其硬度达877.2 HV,耐磨性为铜基体的20倍^[8];此外,还对在铜上激光熔覆钴基合金/TiC/CaF₂自润滑复合涂层进行了研究,Co/TiC(20%,质量分数)/CaF₂(10%)涂层硬度为纯钴基合金涂层的两倍^[9]。同时许多学者对激光熔覆镍基合金涂层组织与性能进行了研究,刘洪喜等^[10]研究了激光原位制备的镍基涂层,当涂层中加入Al时,易生成Ni₃Al,当Al达到一定含量时出现NiAl,而加入Mo后,涂层中几乎无NiAl;马超等^[11]研究了不同含量的镍包石墨镍基涂层,随镍包石墨含量的增加组织细化且共晶组织增多,涂层的硬度与耐磨性也提高;柴龙顺等^[12]研究了添加TiC/C的镍基涂层,涂层中主要由 γ -Ni、Ni₃B和M₂₃C₆相组成,随着TiC/C含量的增加, γ -Ni枝晶数量先增加后减少,而其尺寸变化相反。

铜及铜合金基体导热快,且对激光能量的吸收率很低,因此直接在铜合金表面制备强化层,需采用大功率的激光器,且熔覆粉末选择范围小。不锈钢具有良好的耐蚀性和耐热性,有不少研究利用激光熔覆技术在不锈钢表面制备耐磨耐高温的强化涂层。搅拌摩擦焊技术是一种新型的固相连接技术,其特点为焊接过程中温度低于待焊材料的熔点,可避免因融化凝固引起的裂纹和孔洞等缺陷。为了解决上述铜合金表面直接熔覆粉末的困难,因此本文采用搅拌摩擦焊和激光熔覆复合工艺技术,通过搅拌摩擦焊在Cu-Cr合金表面制备304不锈钢过渡层,在过渡层表面激光熔覆添加WC颗粒的镍基合金粉末,制备强化涂层。对过渡层和熔覆层的显微组织、物相及显微硬度进行了分析,为铜及铜合金结构件的表面强化探索新途径。

2 实验材料与方法

基体材料为连铸结晶器用的Cu-Cr合金,尺寸为80 mm×40 mm×40 mm。搅拌摩擦搭接焊过渡层材料为304不锈钢板,尺寸为80 mm×40 mm×2 mm。激光熔覆材料为添加30%(质量分数)碳化钨颗粒的镍基合金粉末,化学成分如表1所示。

焊接实验在搅拌摩擦焊机上进行,搅拌头用高温合金制成,轴肩直径为18 mm,搅拌针为直径6 mm带右旋螺纹的锥形销。搅拌摩擦焊焊接速度为750 mm/min,搅拌头旋转速度为1000 r/min,搅拌头倾角为2.5°。激光熔覆采用2 kW CO₂激光器,熔覆工艺参数为:激光功率1.6 kW,扫描速度5 mm/s,送粉速率5.6 g/min。实验前对铜基体和不锈钢板进行除锈除油,丙酮洗净。实验过程如图1所示,首先将304不锈钢板置于铜基体表面并固定,采用搅拌摩擦焊将不锈钢板与铜基体进行焊接,制备不锈钢过渡层,焊接方向沿X方向;随后在不锈钢板过渡层上激光熔覆镍基合金粉末,激光束扫描方向沿Y方向,形成铜-不锈钢-镍基梯度强化层。

采用Axiovert-200MAT型金相显微镜分析强化层横截面的显微组织形貌,D/Max-2500PC型X射线衍射仪(XRD)进行物相结构分析,FM-ARS 9000型维氏硬度计测量熔覆层横截面和焊接接头纵截面显微硬度分布,测试距离分别和0.2 mm和0.5 mm,测试载荷为200 gf,加载时间为12 s。

表1 镍基合金粉末化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of nickel alloy powder (mass fraction, %)

Elements	Cr	Ni	W	Fe	Ti	Al	Nb	C	Si	Mn
Compositions	21.5	Bal.	2.75	34	0.95	≤0.05	1.45	0.09	≤0.8	≤0.7

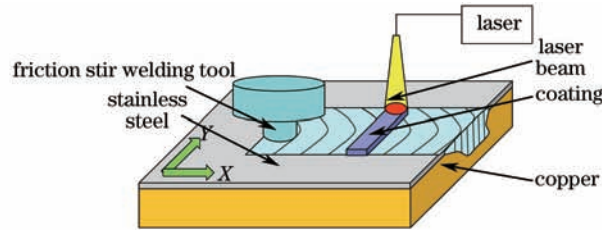


图1 搅拌摩擦搭接焊与激光熔覆过程示意图

Fig.1 Schematic of friction stir welding and laser cladding

3 结果与讨论

3.1 显微组织分析

采用搅拌摩擦焊和激光熔覆复合工艺技术,在铜合金表面制备了不锈钢过渡层,并在过渡层上实现了激光熔覆镍基合金涂层的制备,强化涂层约1.1 mm厚。图2为沿着熔覆层顶部到基体方向不同区域的显微组织。在熔覆层顶部为典型的自由树枝晶,其组织主要为白亮色的 γ -Ni枝晶组织和灰色的共晶组织,其间分布着细小的硬质相[见图2(a)]。激光熔覆过程中,在熔池的顶部,温度梯度最小,而组织的生长速率最大,定向凝固变弱,因此形成了细小无方向性的自由树枝晶。熔覆层中部为生长方向明显的发达树枝晶[见图2(b)]。在熔覆层底部的组织中,分布着大量的WC颗粒[见图2(c)],同时还观察到WC颗粒中出现了边缘溶解的现象[见图2(g)],在熔覆层与过渡层之间有一条宽度约20 μm 的结合带,熔覆层与过渡层形成了良好的冶金结合;在结合带下方可见一条厚度约80 μm 的白色不锈钢层,在高倍的金相照片中还能观察到搅拌摩擦焊的流线。观察图2(a)~(c),可以发现WC颗粒主要分布在熔覆层的中下部,这是由于在合金粉末到达熔池后,密度较大的碳化物颗粒沉到熔池底部。

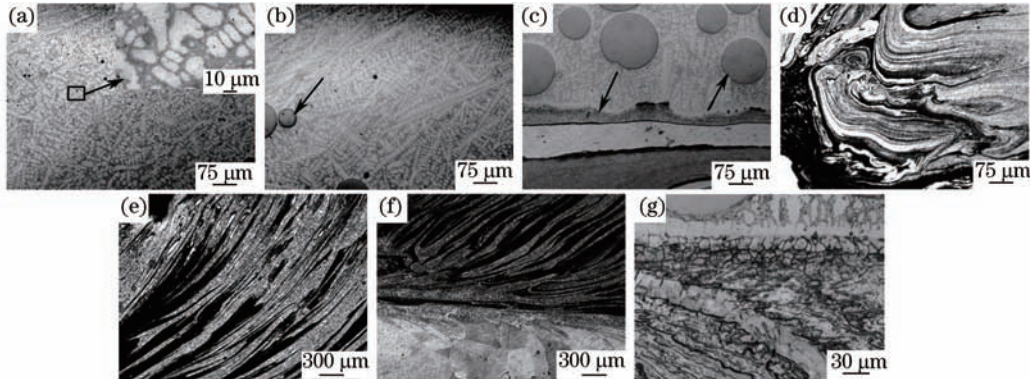


图2 搅拌摩擦焊和激光熔覆后横截面垂直于Y方向的显微组织。(a)~(c)分别为熔覆层的顶部、中部、底部;
(d)~(f)分别为搅拌摩擦搭接焊层的上部、中部、底部;(g)结合处

Fig.2 Cross-section morphology perpendicular to Y direction after friction stir welding and laser cladding. (a)~(c) are the top, middle, bottom of the laser cladding coating, respectively; (d)~(f) are the top, middle, bottom of the welded joint, respectively; (g) interface

在搅拌摩擦搭接焊层上部可以看到机械连锁结构,这种结构有助于提高过渡层不锈钢与铜基体之间的连接强度^[13][见图2(d)]。在搅拌摩擦焊中部,铜基体与不锈钢形成了均匀交叠的层状结构[见图2(e)]。在这种组织连接紧密的层状结构中易形成新的金属间化合物,有利于铜基体与不锈钢之间实现更为牢固的连接,从而提高过渡层与基体之间的结合强度。在条状组织中可以观察到大小不等的明亮颗粒,这是由于在搅拌摩擦焊过程中不锈钢被剪切成大小不等的颗粒,并随着搅拌针的旋转无规律地分布在焊合区。

在与搅拌摩擦焊焊合区底部相邻的热机影响区组织中,可以观察到铜基体的晶粒沿着焊接方向明显被拉长[见图2(f)]。搅拌摩擦焊底部的热机影响区在焊接过程中经历了温度升高和塑性变形过程,铜基体的晶粒沿着搅拌针前进方向被拉长。

3.2 能谱分析

图3和表2为搅拌摩擦焊焊合区(SZ)高倍扫描电镜(SEM)形貌及能谱仪(EDS)分析结果。图中浅灰色组织

点1处为铜,黑色组织点2和点3处为铜与不锈钢的混合组织。点2处结合EDS结果Cu:Ni比例约为4:1,推测其为NiCu₄。

图4为熔覆层与过渡层结合处EDS线扫描结果。从图中可看出,在熔覆层与过渡层存在一个宽度约20 μm的过渡区,如两条点线间所示。在熔覆过程中首先在过渡层上形成熔池,随后镍基粉进入熔池与融化的不锈钢混合。当激光束离开后,熔池迅速冷却,形成以过渡层成分为主并含有少量镍基粉元素的过渡区。

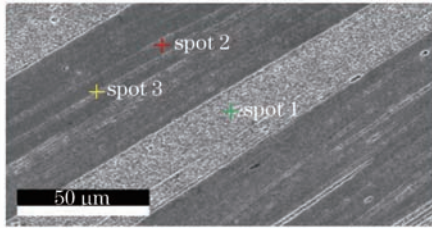


图3 焊接区SEM形貌

Fig.3 SEM morphology of SZ

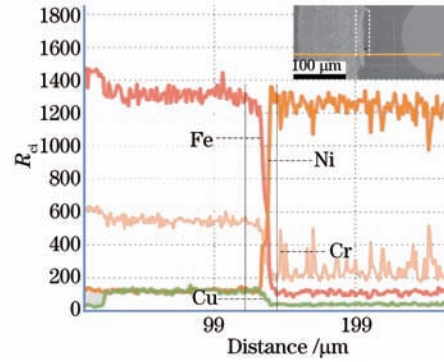


图4 结合处EDS曲线

Fig.4 EDS composition changes across the interface

表2 图3各位置的EDS结果

Table 2 EDS analysis results of spots pointed in Fig. 3

Spectrum	Chemical composition (atom fraction, %)			
	CrK	FeK	NiK	CuK
Spot1	0	0	0	100
Spot2	0.24	3.96	22.4	73.39
Spot3	0.21	1.17	4.82	93.8

3.3 XRD 分析

图5为铜/不锈钢搅拌摩擦搭接焊层和激光熔覆层的XRD图谱。图5(a)为搅拌摩擦搭接焊层的XRD图谱。在搭接焊层中除γ-(Cu, Fe-Cr-Ni)之外,还可能有金属间化合物NiCu₄。在异种金属搅拌摩擦焊的研究中,许多学者发现层状结构中形成新的金属化合物。在304不锈钢与CP-Ti的焊层中形成了约40 μm的TiFe金属薄层^[13],在铜铝焊层中形成了Al₄Cu₉, Al₂Cu₃,和Al₂Cu金属层状结构^[14]。结合前文中对焊接接头的EDS分析结果认为在搅拌摩擦搭接焊过程中,在搅拌区生成了金属间化合物NiCu₄。

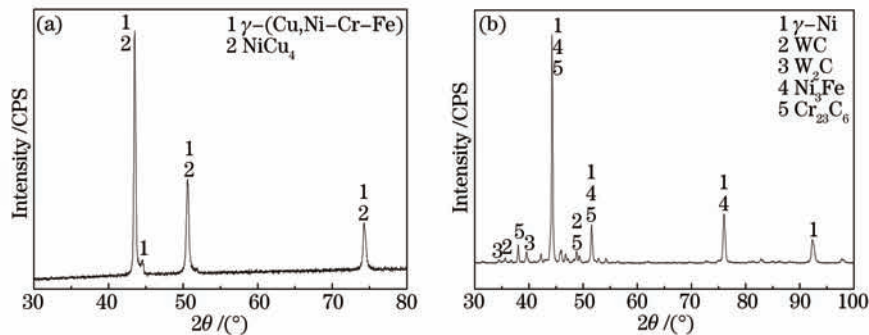


图5 XRD 图谱。(a) 铜/不锈钢搭接焊层; (b) 激光熔覆镍基涂层

Fig.5 XRD diffraction patterns. (a) Welded joint of Cu/SS; (b) Ni-based coating of laser cladding

图5(b)是激光熔覆层的XRD图谱,测试面为距离熔覆层表面为0.5 mm处的熔覆层顶面。由图中可知,熔覆层主要由γ-Ni、Ni₃Fe、WC、W₂C和Cr₂₃C₆等组成。其中WC的衍射峰较弱,这是由于WC主要分布在熔覆层的中部以下,而测试面为熔覆层中部,因而WC含量较少。在图谱中还观察到W₂C相的衍射峰,结合之前显微组织中WC颗粒边缘的变化现象,可证实WC颗粒边缘发生熔解,并形成了W₂C。

3.4 硬度分析

图6为熔覆层到基体的显微硬度分布曲线。曲线1为从基体到过渡层再到熔覆层的硬度分布曲线,硬度呈逐渐增大趋势。熔覆层的最高硬度为546.3 HV,最低硬度为409.0 HV,平均硬度为485 HV,为铜基体(85 HV)的5.7倍。在熔覆层的中下部其硬度值比顶部要高,这是由于硬质相WC颗粒的添加提高了其附近区域的显微硬度。在铜基体与不锈钢之间的过渡层,平均硬度为121.4 HV,约为铜基体的1.4倍。在基体到熔覆层,硬度实现了比较平缓的阶梯式增大。曲线2为过渡层到铜基体的硬度分布曲线(焊接接头纵截面,选择可能具有金属间化合物的位置)。曲线2显示在搅拌区中出现了两个较高的硬度值为277 HV、337.26 HV,这远远高于不锈钢和铜基体的硬度,这是由于在焊接接头中出现了化合物NiCu₄的生成。

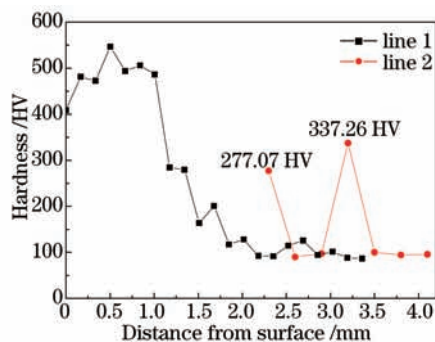


图6 强化层至基体显微硬度分布曲线

Fig.6 Hardness profiles from coating to substrate

4 结 论

1) 采用搅拌摩擦搭接焊和激光熔覆复合工艺技术,在Cu-Cr铜合金表面制备了304不锈钢—镍基合金+WC梯度强化涂层。

2) 304不锈钢过渡层与Cu-Cr铜合金基体结合良好,在304不锈钢与Cu-Cr铜合金基体形成的搅拌摩擦焊接区的中下部形成了304不锈钢与Cu-Cr铜合金的层状交错焊合组织。

3) XRD和EDS分析结果表明,在铜/不锈钢搅拌摩擦搭接焊层中形成了新的金属间化合物NiCu₄,镍基合金+WC熔覆层由 γ -Ni、Ni₃Fe、WC、W₂C和Cr₂₃C₆组成。

4) WC颗粒的添加提高了熔覆层的显微硬度,在WC颗粒分布较多的熔覆层底部硬度明显高于其他位置,熔覆层整体的平均硬度为485 HV,是Cu-Cr铜合金基体硬度的5.7倍。

参考文献

- 1 Dehm G, Medres B, Shepeleva L, *et al.*. Microstructure and tribological properties of Ni-based claddings on Cu substrates[J]. *Wear*, 1999, 225: 18-26.
- 2 Ng K W, Man H C, Cheng F T, *et al.*. Laser cladding of copper with molybdenum for wear resistance enhancement in electrical contacts [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(14): 6236-6241.
- 3 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.铜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.
- 4 Chen Suiyuan, Wang Jianfang, Liu Changsheng, *et al.*. Particle reinforced co-based composite alloy coating produced by laser inducing *in-situ* synthesis on the surface of copper alloy[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008, 25(7): 126-130.
陈岁元,王建访,刘常升,等.铜合金表面激光诱导原位反应制备颗粒增强Co基复合合金涂层[J].复合材料学报,2008,25(7): 126-130.
- 5 Jiang Dong, Liu Fang, Chen Suiyuan, *et al.*. Preparation of Co-Ni-Cu gradient coatings by CO₂ laser cladding on copper plate[J]. *Journal of Northeastern University*, 2008, 29(11): 1581-1584.
江董,刘芳,陈岁元,等.铜板上激光熔覆制备Co-Ni-Cu梯度涂层[J].东北大学学报,2008,29(11): 1581-1584.
- 6 Liu F, Liu C S, Chen S Y, *et al.*. Laser cladding Ni-Co duplex coating on copper substrate[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2010,

- 48(7): 792-799.
- 7 Yan H, Wang A, Xu K, *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.
- 8 Yan H, Zhang P, Yu Z, *et al.*. Development and characterization of laser surface cladding (Ti,W) C reinforced Ni - 30Cu alloy composite coating on copper[J]. Optics and Laser Technology, 2012, 44(5): 1351-1358.
- 9 Yan H, Zhang J, Zhang P, *et al.*. Laser cladding of co-based alloy/TiC/CaF₂ self-lubricating composite coatings on copper for continuous casting mold[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 232: 362-369.
- 10 Liu Hongxi, Tang Shujun, Cai Chuanxiong, *et al.*. Microstructure and property of laser *in-situ* preparation of Ni-based alloy composite coating on die steel surface[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(6): 0603002.
刘洪喜, 唐淑君, 蔡川雄, 等. 模具钢表面激光原位制备 Ni 基合金复合涂层的微结构与性能[J]. 中国激光, 2013, 40(6): 0603002.
- 11 Ma Chao, Wang Cunshan. Influence of graphite/Ni on microstructure and properties of laser clad Ni-based alloy coatings[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(8): 0803003.
马 超, 王存山. 镍包石墨对激光熔覆镍基合金涂层组织和性能的影响[J]. 中国激光, 2013, 40(8): 0803003.
- 12 Chai Longshun, Wang Cunshan, Han Liying, *et al.*. Influence of nano-TiC/C content on microstructure and properties of laser clad Ni-based alloy coating[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1203003.
柴龙顺, 王存山, 韩立影, 等. 纳米 TiC/C 对激光熔覆镍基合金涂层组织和性能的影响[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1203003.
- 13 Fazel N M, Kashani B S F, Zarei H A. Dissimilar lap joining of 304 stainless steel to CP-Ti employing friction stir welding[J]. Materials and Design, 2011, 329(4): 1824-1832.
- 14 Tan C W, Jing Z G, Chen Y B, *et al.*. Microstructural evolution and mechanical properties of dissimilar Al - Cu joints produced by friction stir welding[J]. Materials and Design, 2013, 51: 466-473.

栏目编辑: 张浩佳