

# 铝青铜表面激光熔覆层组织与性能研究

徐建林<sup>1,2</sup>, 杨波<sup>3</sup>, 高威<sup>4</sup>, 王智平<sup>1,2</sup>,  
龙大伟<sup>1,2</sup>, 居春艳<sup>1,2</sup>, 于涛<sup>1,2</sup>

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050; 2. 兰州理工大学 有色金属合金及加工教育部重点实验室, 兰州 730050; 3. 中国第二重型集团公司重型压力容器与核电技术研究所, 四川 德阳 618000; 4. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

**摘要:** 采用激光熔覆技术在 QA19-4 铝青铜表面熔覆了一层 Ni 基合金层, 以提高 QA19-4 铝青铜的耐磨性。为了提高 QA19-4 铝青铜对激光的吸收率, 实验采用少量自制的粘结剂并配合压力机将合金粉末预置在 QA19-4 铝青铜表面, 然后激光重熔。通过对 QA19-4 铝青铜表面熔覆层组织研究分析表明: 熔覆层与基体形成了良好的冶金结合, 无裂纹缺陷的存在; 熔覆层组织受凝固速度的影响较大, 其表面组织为胞状晶, 中部为发达的树枝晶, 结合区上部由于基体的激冷作用而呈细晶区, 细晶区以下又以树枝晶和胞状晶为主。激光熔覆层的平均硬度是 QA19-4 铝青铜基体硬度的 3 倍多。

**关键词:** 铝青铜; 激光熔覆; 表面改性

**中图分类号:** TG174.44

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1005-5053(2008)06-0063-05

激光是上世纪 60 年代发现的新光源, 具有能量高、聚光性好等特点<sup>[1,2]</sup>。激光熔覆技术正是基于以上特点而开发的一种新颖的表面改性技术, 熔覆层往往具有与基体结合力高、组织细密、机械性能良好等特点。近年来随着大功率激光机的出现, 激光熔覆技术更是受到了广泛的关注, 但基体材料主要以黑色金属、铝合金和钛合金等为主, 而以铜合金为基体材料的研究较少, 其原因主要有以下几个方面: ①铜对波长大于 10.5 $\mu\text{m}$  的激光反射率极高, 甚至比铝的反射率还要高, 常常被加工成激光器的反光镜, 如果激光机的功率过低, 就无法使熔覆材料和基体同时熔化, 造成熔覆过程的彻底失败; ②铜与很多材料的润湿性很差, 如 MO、WC 等, 造成熔覆层与铜合金基体达不到冶金结合或者结合力较低, 导致

界面失效; ③铜的热膨胀率很高 (20~100 $^{\circ}\text{C}$  时, 热膨胀系数为  $7 \times 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ), 在与多数熔覆材料形成冶金结合层时容易产生裂纹等缺陷<sup>[3~8]</sup>。因此, 如何利用激光熔覆技术在铜基合金表面上形成无缺陷的熔覆层是目前研究的焦点之一。

本文采用自配的黏结剂和合金粉末体系, 利用激光熔覆技术在 QA19-4 铝青铜表面形成了无裂纹缺陷的熔覆层。

## 1 实验方法

基体材料为 QA19-4 铝青铜 (挤压铜), 制成直径为 25mm、高为 8mm 的圆盘形试样。熔覆材料为镍、铜等合金粉末, 其主要成分如表 1 所示, 粉末粒

表 1 试样合金粉末的主要成分 (质量分数 %)  
Table 1 Composition of the alloy powder (mass fraction %)

No	Cu powder	Cr powder	Zr powder	Ni matrix alloy powder
1 <sup>#</sup>	30	10	2	residual
2 <sup>#</sup>	20	15	3	residual

收稿日期: 2007-10-21; 修订日期: 2008-02-10

基金项目: 兰州理工大学博士基金项目 (SB01200608)

作者简介: 徐建林 (1970-), 男, 工学博士, 副教授,

(E-mail) ggdjlxu@sina.com

度均为 200 目, 采用球磨机混合均匀。

熔覆前将 QA19-4 铝青铜基体表面打磨平整并进行粗化, 以提高基体对激光的吸收率和增强熔覆材料与基体的结合强度; 用电子天平称量出所需的

混合均匀的合金粉末,置于涂有自配粘结剂的的 QA9-4 铝青铜表面上,并用压力机将合金粉末压实;熔覆时激光功率由高到低(起始激光功率为 3800W,以后逐渐降低到 2000 W)对预置层进行逐道扫描,搭接量为 50%,扫描速度 6mm/s 光斑直径 4mm;熔覆过程采用氮气保护,气流量为 6L/s

利用线切割将熔覆好的试样沿横断面切开制成金相试样。腐蚀液为 10% HF + 30% HNO<sub>3</sub> + 60% H<sub>2</sub>O(体积分数)。激光熔覆设备为 GS-TFL 型横流 CO<sub>2</sub> 激光器;采用型号为 D8 的 X 射线衍射仪对试样的物相进行分析;采用备有 X 射线能谱仪的 HITACHI-502 型扫描电子显微镜和 EMPA1600 型电子探针,对试样的显微组织和微区成分进行观察与分析;采用 HX-1000TM 型维氏显微硬度仪测定硬度,试验加载力为 200g 保压时间为 15s

## 2 结果与讨论

### 2.1 显微组织

通常情况下激光熔覆后的熔覆层往往会残留很大的内应力,这容易导致裂纹的萌生<sup>[9]</sup>。裂纹的产生对熔覆层的性能有重要的影响。如果裂纹产生在结合区,常常会造成整个熔覆层的整体剥落,导致材料完全失效;如果裂纹在表面产生,可通过打磨去除,此时对熔覆层质量的影响就较小。所以裂纹是否产生以及产生的部位往往是评价熔覆层质量的重要的标准之一。从以往的研究情况看,防止裂纹产生的主要方法有:对基体材料预热、熔覆合金粉末的设计、多层熔覆(增加过渡层)、熔覆工艺的优化等<sup>[3~5, 7, 10, 11]</sup>。本实验熔覆材料采用镍、铜基合金系粉末,其中镍、铜均为面心立方结构,可形成无限固溶体,具有良好的塑性、韧性,这些特点有利于防止裂纹的产生。

图 1 所示为 2<sup>#</sup> 试样熔覆层与 QA9-4 铝青铜基体结合区的形貌。从图中可看出熔覆试样具有明显的分层现象,从外往里依次为:熔覆层、结合区、铝青铜基体;并且熔覆层与铝青铜基体的结合面不具有平面结构,而具有弧度的曲面,这与激光束的能量分布不均匀有关<sup>[10]</sup>。对激光熔覆后的试样进行测量和观察,熔覆层平均厚度约为 1mm,并且表面光滑平整,同时也未发现裂纹缺陷的产生,由此可知熔覆层与 QA9-4 铝青铜基体结合良好,达到了冶金结合。激光熔覆试验最初采用恒定的功率进行熔覆,但出现两种情况:一是在熔覆初期,熔覆合金粉末被熔化,而铝青铜基体表面未熔化,导致无法形成结合

牢固的熔覆层;其二是在熔覆后期,常常出现铝青铜基体出现过烧的现象。上述两种现象均是由于铝青铜高的导热性所致。为解决上述问题,实验的激光功率采用由高到低的变化方式进行。对熔覆后的试样进行观察,整个熔覆层对基体的稀释率基本一致,没出现基体未熔化或者过烧的现象,形成了结合牢固的熔覆层。

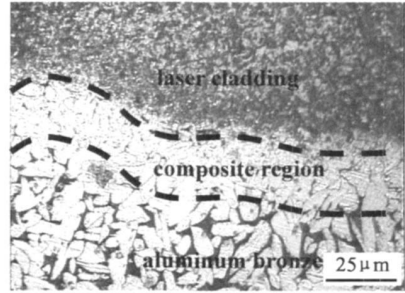


图 1 熔覆层与基体的结合区光学照片

Fig 1 Optical micrograph of the composite region of aluminum bronze and cladding

图 2 所示为 2<sup>#</sup> 试样熔覆层显微组织照片。由于熔覆层各部位在凝固时的散热条件不同,导致熔覆层各部位的组织也存在差异。图 2a 所示为接近表面的组织照片,其组织主要为胞状晶。根据激光快速凝固的相关理论<sup>[12]</sup>,熔池不同区域的凝固速度受凝固方向角的影响,其角度越小,凝固速度越大。熔覆层表层在凝固时凝固角度最小,其生长速率最大,所以生长成胞状晶;图 2b 和图 2d 所示为熔覆层中部的显微组织照片。熔覆层中部存在大量的树枝晶,枝干生长的很长、很发达,并且具有一定的方向性。这是由于在熔覆层中部的散热方式主要是热传导,晶体生长速率随着凝固方向角的增加而降低,当速率降到胞枝转变临界速率时,晶体就以树枝状生长,加之在 QA9-4 铝青铜基体的垂直面上的温度梯度最大,从而生长成具有明显方向性的树枝晶;图 2c 所示为结合区的显微组织照片。结合区上部为细晶区,这主要是由于温度较低的基体对熔融的金属液体激冷所造成的。结合区下部由于激光束的搅拌作用使得熔覆层合金成分被 QA9-4 铝青铜成分严重稀释,有大量铝、铜元素混入,以及在结合区杂质较多,使合金结晶温度降低,形成树枝晶和胞状晶<sup>[11]</sup>。

图 2d 所示为 2<sup>#</sup> 试样熔覆层中强化相的 SEM 照片。采用电子探针对熔覆层中的颗粒相进行分析,发现其富含 Cr-Fe 元素,成分分析结果如表 2 所示。由二元 Cu-Cr 合金体系相图<sup>[13]</sup>可知, Cr 元素在 Cu 中固溶度很小,且液态时互相分离;另外, Cr

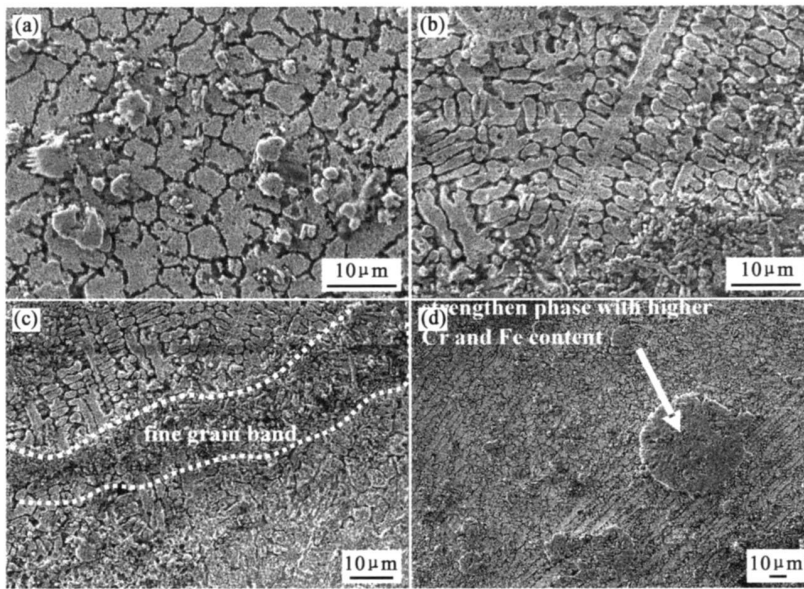


图 2 熔覆层 SEM 照片图 (a) 接近表面的 SEM 照片图; (b) 熔覆层中部 SEM 照片图 (c) 熔覆层底部的 SEM 照片图; (d) 强化颗粒的 SEM 照片

Fig 2 SEM micrograph of the cladding (a) SEM micrograph of the cladding's surface; (b) SEM micrograph of the cladding's middle; (c) SEM micrograph of the cladding's bottom; (d) SEM micrograph of the strengthen phase

的熔点为 1875 °C, 远远高于铜的熔点 (1083°C)。因此, 在激光熔覆快速凝固过程中, 大部分 Cr 合金元素首先析出并凝固成球形颗粒, 只有少量残留于基体相中。铁元素同样也具有该种性质<sup>[14]</sup>, 所以熔覆层中出现了富含 Cr Fe 元素的自生颗粒相。显微硬度测试表明该颗粒相硬度为 1000~1400 HV<sub>0.2</sub>, 基体相硬度为 400~500 HV<sub>0.2</sub>。由此可见该颗粒相为增强相。

表 2 颗粒相的成分 (质量分数 %)

Table 2 Composition of the strengthen phase (mass fraction %)

Cr	Fe	Cu	Bal
34.791	26.224	8.597	30.388

虽然 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>试样合金成分不一样, 但是其主要的变化是铜、镍以及铬元素成分的变化, 其中铜、镍变化的结果是熔覆层中 (Cu, Ni) 固溶体成分的变化。对两种试样的组织照片进行对比, 发现两种组织照片很类似, 主要不同之处在于富 Cr 相颗粒的数量上, 对两种试样的物相分析也可证明这一点。图 3 所示为两种试样熔覆层的 X 射线衍射图, 由于快速冷却造成熔覆层材料的晶体结构畸变严重, 这会使衍射峰宽化和平移。通过综合分析认为熔覆层主要由 (Cu, Ni) 固溶体组成。

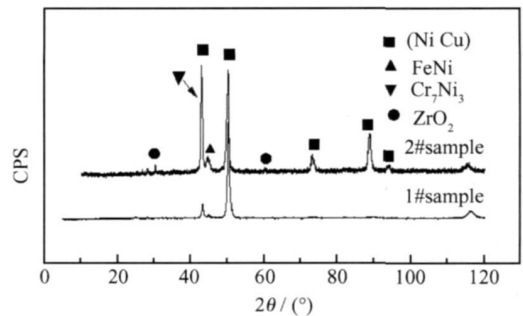


图 3 激光熔覆层的 X 射线衍射谱

Fig.3 X Ray energy spectrum of laser cladding

## 2.2 熔覆层硬度分析

图 4 所示为在 QA9-4 铝青铜基体上激光熔覆不同合金成分的熔覆层硬度分布曲线。由图中可见, 熔覆层基体硬度 (400~520 HV<sub>0.2</sub>) 是 QA9-4 铝青铜基体硬度的 3 倍左右, 且 2<sup>#</sup>试样比 1<sup>#</sup>试样的硬度高。2<sup>#</sup>试样熔覆层的平均显微硬度为 470 HV<sub>0.2</sub>; 1<sup>#</sup>试样熔覆层的平均显微硬度为 420 HV<sub>0.2</sub>, 低于 2<sup>#</sup>试样熔覆层的显微硬度平均值, 这主要是两种试样熔覆层合金粉末元素成分不同所致。由此可知, 虽然合金成分对熔覆层组织的影响较小, 但是对熔覆层硬度的影响却是显著的。两个试样的硬度分布趋势基本一致: 熔覆层硬度经过一段平稳区之后迅速

减小,减小区域为与 QA19-4 铝青铜基体结合的区域,该区域由于 QA19-4 铝青铜基体对熔覆层的严重稀释而造成铜含量较高,晶粒相对比较粗大,因此,该区域的硬度介于 QA19-4 铝青铜基体与表面熔覆层硬度之间。该区域硬度的变化还能间接反映熔覆层与 QA19-4 铝青铜基体结合的好坏。当该区域硬度分布曲线的斜率很大时,即硬度出现突然降低的现象时,常会在结合区发现裂纹,此时,熔覆层与基体结合强度较低,这种现象常出现在熔覆层与基体是机械结合时;若该区域硬度分布曲线的斜率较小时,表明熔覆层与 QA19-4 铝青铜基体结合的区域较大,熔覆层与基体结合较好;但是,斜率太小时,熔覆层对 QA19-4 铝青铜基体稀释较为严重,硬度较高的表面熔覆层厚度则减小,而这种情况往往出现在激光表面合金化的情况下。因此,在评估熔覆层与 QA19-4 铝青铜基体结合情况时也可参照硬度分布曲线进行定性评估,1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>试样的熔覆层与基体均具有较佳的结合。此外,1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>试样的激光熔覆层中都存在球形富 Cr Fe 自生颗粒,按照有关颗粒增强金属基复合材料的机理<sup>[15]</sup>,硬质增强颗粒的存在有利于复合材料硬度和耐磨性的提高。材料的耐磨性能一般随增强颗粒体积分数和尺寸在一定范围的增加而增加,因此,激光熔覆层中的颗粒有利于熔覆层耐磨性的提高。

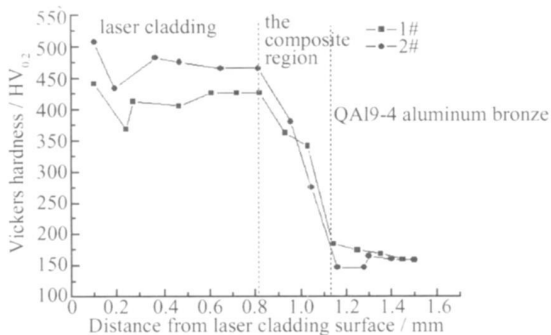


图 4 不同成分熔覆层硬度分布曲线图

Fig 4 Microhardness graph of laser cladding with different alloy composition

### 3 结论

(1)采用激光熔覆技术在 QA19-4 铝青铜表面熔覆了一层质量优良的 Cu-Ni 基合金的熔覆层,该熔覆层与 QA19-4 铝青铜基体形成了良好冶金结合。

(2)激光熔覆层组织受凝固速度影响很明显。组织从表面的胞状晶转变成中部的发达的树枝晶,

由于基体的激冷作用,在结合区出现了细晶区,但在细晶区以下又以粗大的树枝晶和胞状晶为主。

(3)激光熔覆层的平均硬度是 QA19-4 铝青铜基体硬度的 3 倍,厚度约为 1mm。

### 参考文献:

- [1] DAMBORENEA J D. Surface modification of metals by high power lasers [J]. Surface and Claddings Technology 1998, 100~101: 377-382
- [2] 张魁武. 国外激光熔覆材料、工艺和组织性能的研究 [J]. 金属热处理, 2002, 27(6): 1-8
- [3] DUBOURG L URSESCU D, HLAWKA F. Laser cladding of MMC claddings on aluminum substrate; influence of composition and microstructure on mechanical properties [J]. Wear 2005, 258: 1745-1754
- [4] YIN Y X, WANG H M. Microstructure and wear properties of laser clad Cuss/Cr<sub>5</sub>S<sub>3</sub> metal silicide composite claddings [J]. Applied Surface Science 2006, 253(3): 1584-1589
- [5] 高阳,潘峰,佟百运,等. 铜基材上热障涂层的激光熔敷 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 315-318
- [6] 刘芳,刘常升. 结晶器铜板表面处理的研究进展 [J]. 表面技术, 2006, 35(3): 1-3, 16
- [7] 张凯,刘伟军,尚晓峰,等. 激光直接快速成形金属材料及零件的研究进展(上)——国外篇 [J]. 激光杂志, 2005, 26(4): 4-8
- [8] PELLETIER J M, SALLAMAND P, CRIGUI B. Microstructure and Mechanical Properties of Some Metal Matrix Composites Produced on Different Materials by Laser Cladding [J]. Lasers in Engineering 1994, 41(3): 152-158
- [9] DEHM G, MEDRES B. Microstructure and tribological properties of Ni based claddings on Cu Substrates [J]. Wear 1999, 18(26): 225-229
- [10] NG K W, MAN H C, CHENG F T. Laser cladding of copper with molybdenum for wear resistance [J]. Applied Surface Science 2007, 253(14): 6236-6241
- [11] 董世运,张幸红,赫晓东,等. 激光熔覆铜基自生复合材料设计及其涂层研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35(2): 160-164
- [12] 陈光,傅恒志,等. 非平衡凝固新型金属材料 [M]. 北京:科学出版社, 2004: 150-151
- [13] GAO J, WANG Y P, ZHOU Z M, et al Phase separation in undercooled Cu-Cr melts [J]. Materials Science and Engineering A 2007, 449-451: 654-657
- [14] XU Jun, QIAO Zhi-ju. Interfacial energy between two liquids of metastable miscibility gap in M-Cu (M: Fe Co) alloys [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing 2003, 25(3): 222-225

- [15] HOWELL G J BALLA. Dry sliding wear of particulate Reinforced aluminum alloys against automobile friction materials [J]. *Wear* 1995, 183(1-2): 379-390.

## Microstructure and Performance of Laser Cladding on Surface of Aluminum Bronze

XU Jian-lin<sup>1,2</sup>, YANG Bo<sup>3</sup>, GAO Wei<sup>4</sup>, WANG Zhi-ping<sup>1,2</sup>,  
LONG Da-wei<sup>1,2</sup>, JU Chun-yan<sup>1,2</sup>, YU Tao<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials Lanzhou University of Technology Lanzhou 730050, China; 2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys and Processing The Ministry of Education Lanzhou University of Technology Lanzhou 730050, China; 3. The Heavy Pressure Vessel & Nuclear Power Technique Research Institute China National Erzhong Group CO., Deyang 618000, Sichuan China; 4. Products Development Department Beijing Institute of Aeronautical Material Beijing 100095, China)

**Abstract** A Ni matrix alloy cladding was deposited on the surface of QA19-4 aluminum bronze by laser remelted technology to improve its wear resistance. In order to improve absorptivity of aluminum bronze for laser irradiation, some alloy powders were pre-deposited on the surface of QA19-4 aluminum bronze by compressive equipment and some binder which was developed by researcher. Then these alloy powders were remelted by laser. The analysis of the laser cladding on the surface of QA19-4 aluminum bronze shows that the composite region of remelted cladding and QA19-4 aluminum bronze is a better metallurgical bond and there aren't cracks. The microstructure of cladding is affected by solidification rate. The microstructure of the cladding's surface is cellulated crystal. In the middle part of the cladding, the microstructure is dendritic crystal. Because of chilling effect of QA19-4 aluminum bronze, the microstructure of the composite region upper is fine grain band. The microstructure of the composite region lower is cellulated crystal and dendritic crystal. The average Vickers hardness of the cladding is three times as hard as that of ordinary QA19-4 aluminum bronze.

**Key words** aluminum bronze; laser cladding; surface modification