

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2017.03.003

2A12 铝合金冷喷铜涂层的组织与性能

江胜波, 李 宾

(贵州交通职业技术学院, 贵州 贵阳 550008)

摘要: 铝合金是常用的导电类零部件基材, 工程上一般采用电镀铜或热喷涂铜技术在铝合金零部件表面制备单质铜涂层提高其导电性, 但电镀铜层与基体结合不稳定, 热喷涂铜涂层存在粗糙度大、易氧化的问题。以冷喷涂技术为手段在 2A12 铝合金基体上制备单质铜涂层, 采用显微镜、扫描电镜、X-射线衍射、表面粗糙度测量仪、显微硬度计和划痕试验机进行涂层组织与性能研究。结果表明, 涂层氧化率较低, 粗糙度与电弧喷涂铜涂层相比明显减小, 涂层组织过渡良好, 未发现明显的疏松与空洞, 结合力高于电弧喷涂涂层, 电阻率约小于电弧喷涂。

关键词: 2A12 铝合金; 冷喷涂技术; 电阻率; 铜涂层

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A

Microstructure and Property of Cold Sprayed Copper Coatings on 2A12 Aluminium Alloy

JIANG Shengbo, LI Bin

(Gui Zhou Polytechnic College of Communication, Gui yang 550008, Guizhou)

Abstract: Aluminium alloys is commonly used as conductive components. Electroplating technology or thermal spray technology are normally employed to prepare pure copper coating on the surface of aluminium alloy parts to enhance its electrical conductivity. However, the bonding strength of coating prepared by electroplating is unstable while the coating prepared by thermal spray technology is prone to oxidation and has large roughness. In this paper, pure copper coating was prepared on 2A12 surface using cold spray technology, the microstructure and properties of the coatings were investigated by microscope, scanning electron microscope, X-ray diffraction, surface roughness measuring instrument, microhardness instrument and scratch tester. The results showed that the oxidation rate of coating was low and the roughness was significantly reduced as comparing with that of the arc sprayed copper coating. The transition of microstructure was good and no loose and cavity is witnessed. The bonding strength of coating was higher than that of the arc sprayed copper coating while the resistivity was lower.

Keyword: 2A12; cold spray technology; resistivity; copper coating

引 言

目前, 电气开关铝合金导电零部件一部分采用

的是表面镀铜工艺。但是电镀铜技术制备的铜镀层与基体结合不稳定^[1], 使用过程中容易起皮或脱落。近年来科研工作者采用热喷涂方式在铝合金

收稿日期: 2016-09-10

修回日期: 2016-10-28

基体上制备铜的合金层,该技术包括电弧喷涂、等离子喷涂及超音速火焰喷涂等,这些方式是利用热源将粉末状或丝状的金属加热到熔融或半熔融状态,然后借助火焰本身或压缩空气以一定速度喷射到预处理过的基体表面,沉积形成具有各种功能的涂层的一种技术^[2]。但是热喷涂主要问题是涂层表面粗糙度大、氧化严重^[3-5],采用氩气或氮气保护改善了涂层质量,虽降低了表面的氧化程度,但是对于降低粗糙度来讲效果不是很明显。有学者^[6]已经研究冷喷涂技术,它借助压缩空气将金属粒子加速,经喷嘴喷出,粒子直接撞击到基体表面,经过强烈的塑性变形而发生沉积形成涂层。由于喷涂温度较低,减少了涂层氧化程度,提高了涂层的性能,且镀层与基体借助机械与抛锚作用紧密的结合在一起,结合力较大。

本研究基于科技工作者已有的研究成果,拟采用冷喷涂技术,在 2A12 铝合金基体上制备冷喷纯铜涂层,并研究了铜涂层关键性能,为生产提供借鉴。

1 实验方法和条件

1.1 喷涂设备

喷涂设备由空压机、机械手与送粉器等部分组成。喷枪由前置混合室和喷嘴两部分组成,在前置混合室粉末与压缩空气混合,由压缩气体带动粉末通过喷嘴提高粉末速度,使粉末通过喷嘴时达到超声速。喷嘴型号为 De-Laval,直径为 2 mm。冷喷涂压力为 1 ~ 3 MPa,铜粉末运动速度略大于临界喷涂速度^[7-9],取 560 ~ 580 m/s,粉末送入速度为 10 kg/h,喷射距离 30 ~ 50 mm。

1.2 喷涂粉末与工艺过程

纯铜粉末粒度为 45 μm,元素 Cu 质量分数达 99.95%。

冷喷涂工艺流程为:表面净化→喷砂→基体预热→喷涂。工艺参数如表 1 所示。

铝合金基体表面净化采用四氯化碳清除零件表面的油脂,然后在 80 ~ 90 °C 温度下,通过 60 ~ 100 g/L NaOH 溶液浸泡,除尽表面氧化皮。

获得铜涂层表面状况如图 1 所示。由图 1 可以看出,涂层呈现红色,表面无明显的黑色或棕色氧化。从试样的表面可以看出,表面呈现波纹状,这

与加工过程中的扫描方式有直接关系。

表 1 冷喷涂流程、工艺参数

工序	操作细节及说明
表面净化	化学脱脂,获得洁净的金属表面和较大的金属活性。
喷砂粗化	喷吸枪 压力为 0.5 Mpa,β. 5 mm 的刚玉砂,角度介于 75° ~ 90° 之间,μ 为 45 ~ 60 s。粗化表面,直到金属表面呈现金属光泽。
基体预热	基体在 30 min 内 θ 升至 150 °C,保温 20 min。
喷涂	喷涂距离 30 ~ 50 mm,喷涂角度为 90°,送粉气流量为 40 L/min,Ar 气流量为 50 L/min,电流 500 ~ 600 A。

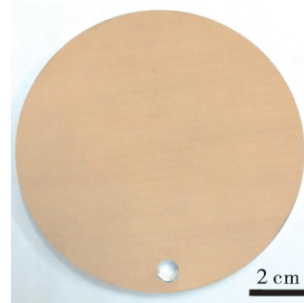


图 1 冷喷涂铜试片

1.3 组织与性能测试

采用 OXFORD OMI900 镀层厚度测试仪测试冷喷涂铜层的厚度。采用 JSM-6510LA 型扫描电镜 (SEM) 测试镀层与基体的结合状况、镀层的金相组织。采用 Bruker D8-Focus X-射线衍射仪 (XRD) 分析涂层物相结构,靶材为 Cu-Kα,λ = 0.15406 nm,扫描速率为 4°/min,分析涂层表面的氧化状况。采用 Links 2206B 型表面粗糙度测量仪测试涂层的粗糙度。采用 HV-1000A 显微硬度计测试涂层硬度,载荷为 0.049 N,加载 15 s。为保证数据准确可靠,测试位置均选择在样品的表面,如图 2 所示,测试结果取平均值作为标准值。采用 WS-92 涂层附着力划痕试验机测试涂层结合力,压头水平滑动速度 4 mm/min,垂直方向载荷加载速度为 100 N/min,以镀层破坏时压力值作为结合性能的衡量标准^[8]。

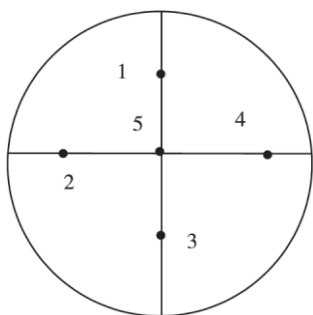


图2 显微硬度测试位置分布

2 结果与讨论

2.1 铜涂层厚度测试

公司电气产品铝合金零部件导电涂层厚度规定为:最小不允许低于 $30\ \mu\text{m}$,平均值不允许低于 $35\ \mu\text{m}$ 。为了满足使用要求,且测试数据对生产具有一定的指导性,选择涂层厚度均大于 $30\ \mu\text{m}$,厚度相差不大的试片。试验中选取3个试片,每个试样测试5个位置,结果如表2所示。由表2可以看出,涂层厚度比较均匀, δ 均大于 $35\ \mu\text{m}$,可以认为,喷涂涂层厚度能满足使用要求。

表2 铜涂层厚度测试结果

试样	$\delta/\mu\text{m}$					平均
	1	2	3	4	5	
1	42	40	37	38	41	39.6
2	39	41	39	38	42	39.8
3	39	42	38	37	40	39.2

2.2 表面粗糙度测量

冷喷涂铜层表面粗糙度测试结果如表3所示,为了便于比较,电弧喷涂(热喷涂)与冷喷涂获得的涂层进行了同期测试。冷喷铜涂层表面粗糙度为 $6.170 \sim 6.412\ \mu\text{m}$,电弧喷涂表面粗糙度为 $14.170 \sim 14.331\ \mu\text{m}$ 。冷喷铜涂层粗糙度明显小于电弧喷涂技术获得涂层,主要原因是电弧喷涂过程中丝材短路后熔化,经压缩气体雾化后的熔融粒子冲击到基体金属表面形成扁平化层状的结构,与基体的碰撞主要取决于压缩气流的压力。而冷喷涂中使用的细小的球状粉末,在远高于电弧喷涂(一般为 $2\ \text{MPa}$,电弧喷涂为 $0.75\ \text{MPa}$)的压力作用下冲击基体表面,形成的机械结合更为牢固,粒子扁平

化效果更为明显。尤其是在使用 $< 20\ \mu\text{m}$ 的粉末时,表面平整度较高,因此表面粗糙度较小。

表3 冷喷涂与电弧喷涂铜涂层粗糙度测试结果

试样	$Ra/\mu\text{m}$					
	平均	1	2	3	4	5
冷喷涂	6.280	6.170	6.412	6.234	6.211	6.261
电弧喷涂	14.331	14.170	14.237	14.301	14.165	14.241

2.3 涂层与基体结合状况

冷喷涂获得的铜层微观组织如图3所示,图3(a)为涂层与基体结合状况。由图3(a)可以看出,涂层与基体结合良好,疏松与空洞极少。为了更加清晰地反映铜涂层的组织状况,取高倍微观组织进行观察,如图3(b)。由图3(b)可以看出,涂层没有明显的疏松与空洞存在。涂层与基体良好结合,且在涂层内部、结合区域均没有发现明显的裂纹与空洞,保证涂层在服役过程中不会提前发生破坏。冷喷涂层良好的组织结构与冷喷涂工艺参数关系密切,金属颗粒的飞行速度达到了临界速度,高速冲击基体并形成涂层,金属颗粒在喷涂过程中的抛锚作用下,比较致密的结合在一起,故而涂层比较致密。

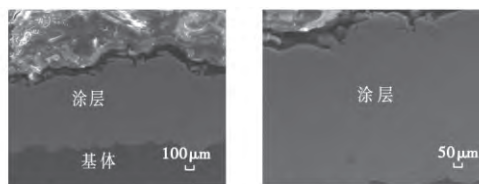


图3 涂层与基体结合状况

图3 涂层与基体结合状况

2.4 X-射线衍射分析

图4为冷喷涂铜层的X-射线衍射(XRD)衍射峰,衍射峰比较尖锐,标定为单一的FCC结构,衍射晶面依次为(111)、(200)、(220)与(311)晶面,标定为铜单质的峰。采用冷喷涂方式获得铜涂层所含物相为单质铜,保证零部件使用过程中具有较好的导电性能。另外,衍射谱图中出现一些杂峰,但是强度太低,无法标定出来,估计应包括 Cu_2O ,当涂层中其含量足够少时,对涂层的导电性能影响不大。

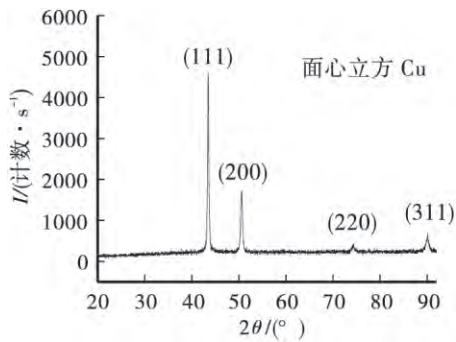


图4 冷喷涂铜涂层的 XRD 谱图

为了进一步给出冷喷涂的技术优势,比较了电弧喷涂铜涂层的 XRD 衍射结果,如图 5 所示。试验条件:基材为 2A12 铝合金, I 为 120 A, U 为 30 V。从衍射结果发现, XRD 谱图中主要有六个峰,有四个主峰其成分为 Cu,其余两个峰的成分为 Cu_2O ,由于电弧喷涂铜涂层生成了 Cu_2O ,预示着其电阻率较大。

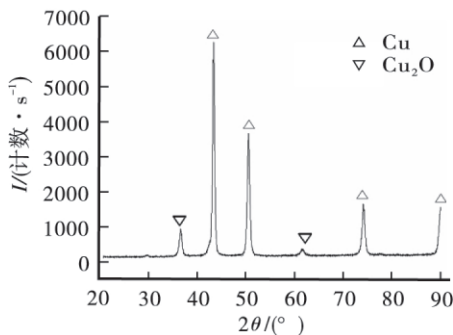


图5 电弧喷涂铜涂层的 XRD 谱图

2.5 涂层抗压破坏性能测试

涂层的结合强度是鉴定涂层优良的重要指标之一,关系到涂层能否应用于实际生产中。冷喷涂铜涂层结合力采用 WS-92 涂层附着力划痕试验机进行测试,压头水平滑动速度 4 mm/min,垂直方向载荷加载速度为 100 N/min,以涂层破坏时压力值作为结合性能的衡量标准。以测试数据作为涂层与基体结合强度的参数,电弧喷涂层载荷达到 126.60 N 时涂层完全被划破,冷喷涂铜层载荷达到 140.07 N 时镀层被划破。可以看出,冷喷涂铜涂层与基体结合强度高于热喷涂。从涂层形成的机理分析冷喷涂速度达到了铜粉末的临界速度,金属离子在高速运动过程中形成铜涂层,故其结合强度更高。

2.6 导电性测试

导电性能以电阻率表示,采用 ST2253 型数字式四探针测试仪测试,测试样品为电弧喷涂涂层与冷

喷涂涂层。每一个样品测试 5 个位置,取平均值作为衡量标准。经测试,冷喷涂电阻率平均值 ρ 约为 $2.6 \mu\Omega \cdot \text{m}$,电弧喷涂的电阻率平均值 ρ 约为 $5.5 \mu\Omega \cdot \text{m}$,冷喷涂涂层的导电性能明显高于电弧喷涂涂层 1 倍以上。实际上,冷喷铜层具备良好导电性能可以从喷涂层表面形貌(图 1)和物相分析结果(图 4)得到解释,涂层为比较纯的单质铜,氧化率极低,从而保证涂层具有良好的导电性能。

3 结论

本文采用冷喷涂技术为加工手段,在 2A12 铝合金基体上制备了单质铜涂层,并通过表面形貌观察、厚度测试、金相分析、硬度测试、粗糙度测试及导电性能测试研究了冷喷涂层的组织与性能。结果证实涂层氧化率较低,呈现金属的本身颜色,涂层 δ 均大于 $35 \mu\text{m}$,满足使用要求。粗糙度约为 $6.261 \mu\text{m}$,与电弧喷铜比较明显减小。从基体到涂层组织过渡良好,未发现明显的疏松与空洞。涂层与基体的结合力约为 140.07 N,高于电弧喷涂获得的涂层,其导电性能优良,电阻率 ρ 约为 $2.6 \mu\Omega \cdot \text{m}$,明显优于电弧喷涂。

参考文献

- [1] 袁诗璞. 钢铁件直接焦磷酸盐镀铜结合力不良的关键[J]. 电镀与精饰, 2009, (31): 18-20.
- [2] 张燕, 张行, 刘朝辉, 等. 热喷涂技术与热喷涂材料的发展现状[J]. 装备环境工程, 2013, (3): 59-62.
- [3] 纪朝辉, 孙振, 杨律, 等. 热喷涂过程氧化对钛合金/涂层结合性能的影响[J]. 中国民航大学学报, 2014, (32): 37-40.
- [4] Loch M, Barbezat G. Characteristics and potential application of thermally sprayed thin film coatings [J]. OH: Surface engineering via applied research, 2000, 11 (3): 87-89.
- [5] Schoop M U. A new process for the production of metallic coatings [J]. Chem. Met. Eng, 1920, (8): 404-406.
- [6] 伍超群, 周克崧, 邓畅光. 热喷涂涂层与电镀层结构性能的研究[J]. 新技术新工艺, 2005, (9): 54-55.
- [7] 张敬强, 张颖, 钱利君, 等. 冷喷涂 Zn 工艺参数对涂层质量的影响[J]. 焊接, 2010, (4): 54-57.
- [8] 郭辉华, 周香林, 巫湘坤, 等. 几种金属基板上冷喷涂铜涂层的试验与模拟[J]. 材料热处理学报, 2009, (30): 158-163.
- [9] 张浩, 丁志敏, 苏苇, 等. 合金化时间对热镀锌镀层相结构与结合力的影响[J]. 材料科学与工艺, 2015, (2): 98-102.