

固体润滑剂对无镀铜焊丝导电嘴磨损性能的影响

曹晓涛¹, 栗卓新¹, Wolfgang Tillmann², 孟波³, 乔吉春³

(1. 北京工业大学, 北京, 100124; 2. 德国多特蒙德工业大学, 多特蒙德, 44227;
3. 山东聚力焊接材料有限公司, 德州, 253000)

摘要: 采用扫描电镜和体视显微镜研究了固体润滑剂对无镀铜焊丝导电嘴磨损性的影响。结果表明, 随着固体润滑剂成分的改变, 导电嘴磨损形式发生变化, 导电嘴质量损失率和导电嘴孔径磨损率随之改变; 焊丝表面涂敷以石墨 + 纳米 Fe_2O_3 和石墨 + 纳米 Fe_3O_4 为主的固体润滑剂时, 磨损形式以轻微磨粒磨损为主, 导电嘴质量损失率和孔径磨损率显著降低, 分别为 0.27% 和 0.31%、16.2% 和 22.3%, 导电嘴温度是影响固体润滑剂润滑性的重要因素, 以石墨 + 纳米 Fe_2O_3 和石墨 + 纳米 Fe_3O_4 为主的固体润滑剂能实现从室温到较高温度范围内的连续润滑。

关键词: 无镀铜焊丝; 固体润滑剂; 导电嘴磨损; 导电嘴温度

中图分类号: TG 424 文献标识码: A doi: 10.12073/j.hjxb.20200325004

0 序言

目前气保护实心焊丝所采用的生产方法主要是表面镀铜, 镀铜焊丝以其生产效率高、工艺适应性强、焊接成本低等优点在国内外低碳钢、低合金钢焊接中得到广泛应用^[1-2]。但镀铜焊丝在生产和使用中会产生一系列环保问题, 生产中采用电镀或化镀等工艺, 强酸、强碱、硫酸铜等化学品的使用会使生产环境中存在大量酸雾、碱雾等废气, 而产生的废水中则含有大量的重金属; 使用过程中, 镀铜焊丝会产生大量的铜烟尘, 影响身体健康。另外, 铜层剥落及其在导电嘴内高温烧结则会堵塞导电嘴, 影响焊丝的送丝性及机器人焊接中的应用^[3-4]。

2000 年, 表面喷涂纳米 TiO_2 涂层替代镀铜焊丝的新技术首次出现。2002 年, 采用先进表面处理技术(ASC)的无镀铜焊丝进入市场。文献 [5-7] 从理论上验证了无镀铜焊丝取代传统镀铜焊丝的可能性。无镀铜焊丝由于表面无需镀铜, 避免了生产工艺的污染问题; 其次, 有效降低了铜烟尘, 铜层剥落引起的送丝不稳也得到改善。但是导电嘴磨损是制约无镀铜焊丝应用最棘手的问题, 表面没有铜层导致焊丝与导电嘴之间的接触电阻变大, 使导电嘴

与焊丝接触点周围的温度过高, 降低了导电嘴硬度, 而焊丝硬度比铜制导电嘴高, 则会加剧导电嘴磨损。自动化焊接条件下, 导电嘴磨损不仅影响无镀铜焊丝的成本优势, 还会严重降低焊接机器人的工作效率, 已成为无镀铜焊丝发展的瓶颈。因此, 如何改善无镀铜焊丝对导电嘴磨损性能的不良影响成为新的研究方向。

基于此, 文中采用自制 FA50N-6 无镀铜焊丝, 研究固体润滑剂对导电嘴磨损性能的影响规律, 并对其磨损机理进行深入分析。

1 试验方法

选用自制的 5 种无镀铜焊丝, 编号分别为 N0(对比焊丝), N1, N2, N3, N4, 5 种焊丝表面固体润滑剂成分如表 1 所示。固体润滑剂主要成分性质如表 2 所示。导电嘴磨损试验采用 QCr1Zr 材质导电嘴, 如图 1 所示, 化学成分如表 3 所示。焊接试板采用 Q235, 尺寸为 1000 mm × 500 mm × 20 mm。

焊接试验前将导电嘴置于丙酮溶液进行超声清洗 3 min, 以清除导电嘴表面的加工杂质、机油及防锈油, 然后分别置于 1/10000 电子天平和 X6.7 体视显微镜下称取导电嘴初始质量 m 及测量初始孔径 D_0 , 采用 YASKAWA DX-100 焊接机器人进行导电嘴磨损试验, 焊接工艺参数如表 4 所示。试验后将导电嘴再次置于 1/10000 电子天平称取焊后

表1 无镀铜焊丝表面固体润滑剂成分设计(质量分数, %)

Table 1 Component design of surface solid lubricant on of non-copper coated solid wire

焊丝编号	固体润滑剂编号	MoS ₂	石墨	纳米Fe ₂ O ₃	纳米Fe ₃ O ₄	其余成分
N0	0	—	—	—	—	100
N1	1	60	—	—	—	40
N2	2	—	60	—	—	40
N3	3	—	40	20	—	40
N4	4	—	40	—	20	40

表2 表面固体润滑剂主要成分性质

Table 2 Main component properties of surface solid lubricant

固体润滑剂主要成分	纯度 α (%)	粒径 d /nm
MoS ₂	98	3 500
石墨	98	3 000
纳米Fe ₂ O ₃	99.9	50
纳米Fe ₃ O ₄	99.9	50

质量 M 及在X6.7体视显微镜下测量导电嘴焊后最大孔径 D_w ,并对其孔径形貌进行拍照。然后利用线切割方法将导电嘴沿径向剖开,在靠近导电嘴顶端区域约5 mm处制样,置于日立SU8020扫描电镜下观察导电嘴内孔表面磨损形貌并进行EDS能谱分析,并计算导电嘴质量损失率 A_m 及导电嘴孔径磨损率 A_w ,即

表3 QCr1Zr导电嘴元素组成(质量分数, %)

Table 3 Element composition of QCr1Zr contact tip

Al	Mg	Cr	Zr	Fe	Si	P	杂质总和
0.1~0.25	0.1~0.25	0.1~0.8	0.1~0.6	0.5	0.5	0.1	0.5

表4 焊接工艺参数

Table 4 Welding parameters

焊接电流 I/A	电弧电压 U/V	焊接速度 $v/(mm\cdot min^{-1})$	保护气体	气体流量 $Q/(L\cdot min^{-1})$	焊丝伸出长度 L/mm	焊接时间 t/h
300	33	350	CO ₂	20	20	1

2 试验结果与分析

2.1 固体润滑剂对无镀铜焊丝导电嘴磨损的影响规律

表5是不同固体润滑剂下无镀铜焊丝导电嘴磨损的测试数据。由表5可知,5种无镀铜焊丝在

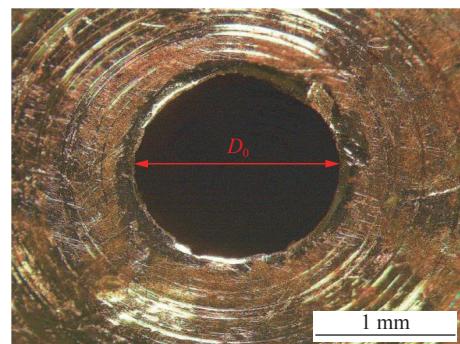


图1 导电嘴孔径初始形貌

Fig. 1 Initial aperture morphology of contact tip

$$A_m = (m - M) / m \times 100\% \quad (1)$$

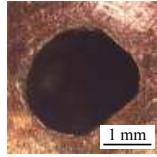
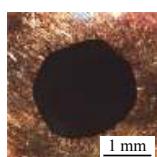
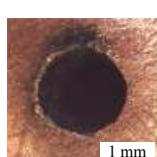
$$A_w = (D_w - D_0) / D_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: m 是导电嘴初始质量; M 是导电嘴焊后质量; D_0 是导电嘴初始孔径; D_w 是导电嘴焊后最大孔径。

连续1 h焊接后,导电嘴质量和导电嘴孔径及其外观均发生明显变化:①导电嘴质量损失:5种导电嘴质量变化并不明显,但对比之下仍有所差异,如图2所示。N0导电嘴质量损失率最大,为0.76%,与之相比,N1导电嘴质量损失率略微减少,为0.69%,N2导电嘴质量损失率有一定减小,为0.54%,而N3和N4导电嘴质量损失率明显减小,分别为

表 5 不同固体润滑剂下无镀铜焊丝导电嘴磨损的测试数据

Table 5 Test data of contact tip wear of non-copper coated solid wire with different solid lubricants

固体润滑剂编号	导电嘴质量损失			导电嘴孔径磨损			孔径图片
	初始质量 <i>m/g</i>	焊后质量 <i>M/g</i>	质量损失率 <i>A_m(%)</i>	初始孔径 <i>D₀/mm</i>	焊后最大孔径 <i>D_w/mm</i>	孔径磨损率 <i>A_w(%)</i>	
0	12.4862	12.3913	0.76	1.38	2.62	89.9	
1	12.4967	12.4105	0.69	1.43	2.54	77.6	
2	12.4703	12.4030	0.54	1.41	2.35	66.7	
3	12.4679	12.4342	0.27	1.42	1.65	16.2	
4	12.4188	12.3803	0.31	1.39	1.7	22.3	

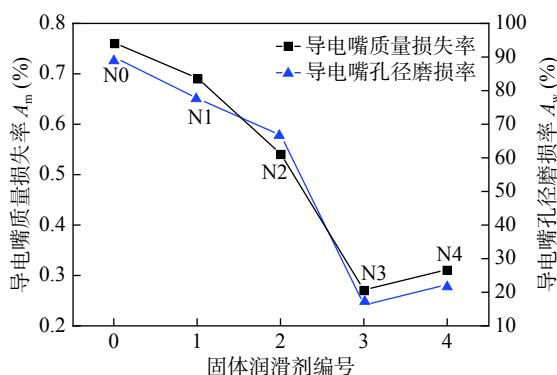


图 2 固体润滑剂对导电嘴磨损性的影响

Fig. 2 Effect of solid lubricants on contact tip wear

0.27% 和 0.31%; ②孔径外观磨损观察: 5 种导电嘴孔径均有所增大, 但因固体润滑剂成分不同, 孔径增加程度有所差异。对比 N0 导电嘴孔径, N1 导电嘴孔径增加强度无明显减小, N2 导电嘴孔径增加程度有一定减小, 但减小程度有限, 而 N3 和 N4 导电嘴孔径增加程度有明显的减小; ③导电嘴孔径磨损率: 5 种导电嘴孔径磨损率均有明显的增

加, 对比之下有所差异, 如图 2 所示。N0 孔径磨损率为 89.9%, 与之相比, N1 导电嘴孔径磨损率略微减小, 为 77.6%, N2 导电嘴孔径磨损率有一定程度降低, 为 66.7%, 而 N3 和 N4 导电嘴孔径磨损率明显减小, 分别为 16.2% 和 22.3%。

综上可知: 表面固体润滑剂对无镀铜焊丝导电嘴磨损性能有一定影响, 但因固体润滑剂成分不同, 导电嘴磨损性能有所差异。1 号固体润滑剂未明显改善导电嘴磨损性能, 2 号固体润滑剂对导电嘴磨损性有一定改善, 但效果不明显, 而 3 号和 4 号固体润滑剂均可明显改善导电嘴磨损性, 导电嘴质量损失率和孔径磨损率均最低。

2.2 导电嘴磨损机理分析

图 3 是 5 种导电嘴内孔表面 SEM 磨损形貌, 图 3a 是涂敷 0 号固体润滑剂的 N0 焊丝导电嘴内孔表面 SEM 磨损形貌, 可以看出无润滑条件下, 导电嘴内孔磨损表面存在大面积已剥落和即将剥落的壳层, 呈现出典型的疲劳磨损特征, 这是因为

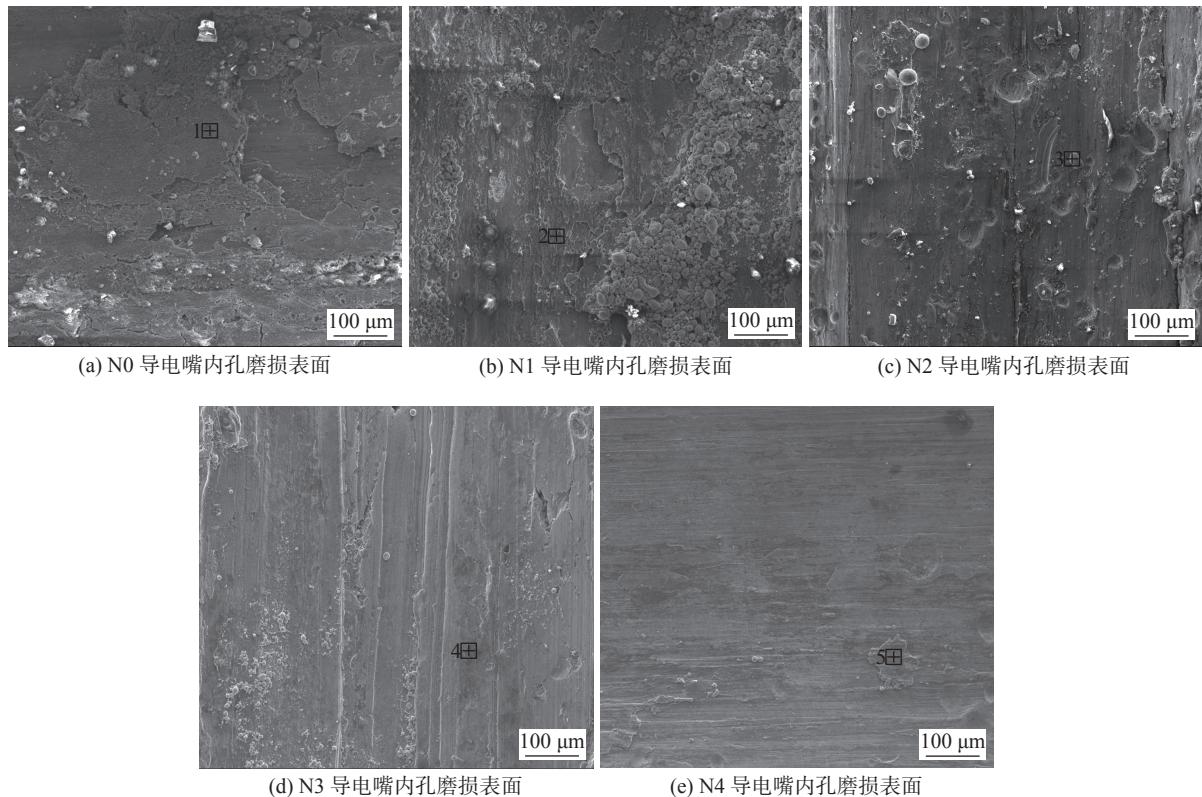


图 3 导电嘴内孔表面磨损形貌

Fig. 3 Contact tip wear morphology. (a) N₀; (b) N₁; (c) N₂; (d) N₃; (e) N₄

0号固体润滑剂无润滑成分, 焊接过程中, 焊丝和导电嘴内孔表面接触表面没有润滑膜生成, 从而导致焊丝和导电嘴内孔表面直接接触, 随着焊接时间的增加, 接触应力使铜质导电嘴内孔表面产生疲劳, 剥落增加, 同时摩擦生成的热量及电弧热作用导致焊丝与导电嘴内孔表面接触点温度升高(图4)^[7], 使接触点附近的铜质导电嘴内孔表面软化, 进一步加剧了导电嘴内孔表面的壳层剥落, 从而造成了导电嘴的磨损。由表6的EDS能谱分析结果可知, 导电嘴内孔磨损表面存在较多的Fe元素, 推测认为在焊接过程中, 导电嘴内孔表面和焊丝表面发生了Fe和Cu元素的相互转移, 由于焊丝在不断送进, 因此这种现象只会增加导电嘴内孔表面铜的消耗。

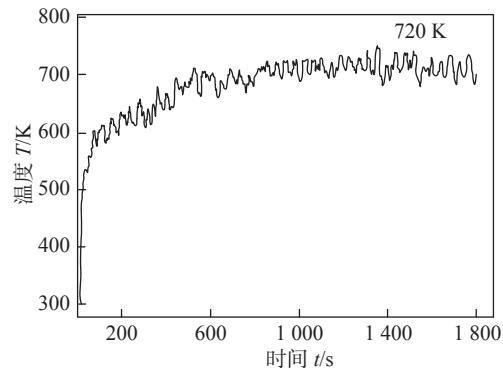


图 4 焊接过程中导电嘴温度趋势

Fig. 4 Temperature trends of contact tube during welding

图3b是涂敷1号固体润滑剂的N1焊丝导电嘴内孔表面SEM磨损形貌, 其磨损特征与N0导电

表 6 各EDS点元素分析结果(原子分数, %)
Table 6 Elements composition of analysis point

各点	Cu	Fe	C	Mo	O	Cr	Zr	S	K	Ca
1	68.8	7.2	1.4	—	17.3	0.3	0.1	—	2.1	2.8
2	35.6	3.2	1.2	40.2	9.3	0.4	0.1	6.8	1.2	2.0
3	52.9	2.5	24.9	—	17.2	0.3	0.2	—	0.9	1.1
4	28.4	12.7	38.6	—	16.5	0.2	0.2	—	2.6	0.8
5	19.8	17.9	38.7	—	21.2	0.2	0.2	—	0.5	1.5

嘴相似, 存在大面积的剥落坑和片状即将剥落的壳层, 以疲劳磨损为主. 这是因为 1 号固体润滑剂的主要成分为 MoS_2 , MoS_2 属于六方晶系层状结构, 极易在层与层之间发生滑移, 但润滑性能受温度的影响极大, 随着焊接时间的增加, 导电嘴温度逐渐升高, 温度超过 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 即发生氧化致使润滑性能丧失, 焊丝和导电嘴内孔表面润滑膜消失, 摩擦表面直接接触加重了导电嘴磨损, 由表 6 的 EDS 能谱分析结果可见导电嘴内壁磨损表面 S 元素含量降低, 推测认为高温下 MoS_2 发生氧化, 使 S 元素含量降低, 其反应式为

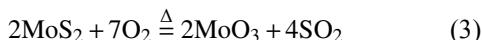


图 3c 是涂敷 2 号固体润滑剂的 N2 焊丝导电嘴内孔表面 SEM 磨损形貌, 导电嘴内孔磨损表面未见大面积剥落坑以及片状壳层, 而是有明显的微细裂纹和豆斑状凹坑以及擦伤痕迹, 呈点蚀特征. 一般认为点蚀主要由疲劳磨损和电腐蚀磨损造成, 研究表明焊接过程中 $\text{Fe}-\text{Cu}$ 接触电压达不到放电要求, 可认为该导电嘴内孔表面磨损特征由疲劳磨损造成, 属于轻度疲劳磨损. 这是因为在焊接初期, 以石墨为主的 2 号固体润滑剂会在焊丝和导电嘴内孔接触表面生成一层润滑膜, 避免焊丝和导电嘴内孔的直接接触, 起到了有效的润滑作用. 但由表 5 可知, N2 导电嘴孔径磨损率仍然较大, 这是因为石墨为层状结构, 碳原子层间的结合力很弱, 易于分开和滑动, 润滑性能优异, 但石墨的润滑性受环境气氛影响很大, 常温下气体分子在碳原子层间吸附, 生成物理吸附膜, 增加了碳原子层间的距离, 进一步降低了剪切强度, 保证了其优良的润滑性能, 但随着温度升高, 物理吸附膜开始发生解吸, 当温度超过 698 K 时, 石墨开始氧化生成 CO_2 和 CO , 物理吸附膜遭到破坏, 润滑性能逐步丧失. 由表 6 的 EDS 能谱分析结果可知, 导电嘴内孔磨损表面的 C 元素较少, 也证明 C 在焊接高温下发生了烧损及氧化.

图 3d 是涂敷 3 号固体润滑剂的 N3 焊丝导电嘴内孔表面 SEM 磨损形貌, 可以看出导电嘴内孔磨损表面光滑且平整, 有明显的塑性变形迹象, 仅存在少量浅而宽的犁沟和较小面积的浅层剥落, 呈现磨粒磨损的特征, 表明焊接过程中, 以石墨+纳米 Fe_2O_3 为主的 3 号固体润滑剂有效改善了导电嘴的磨损性. 在焊接初期, 石墨软化生成的润滑膜可降低导电嘴内孔表面和焊丝的接触面积, 随着导

电嘴温度升高, Fe_2O_3 在高温下会和石墨发生反应生成高温下具有较低摩擦系数的 FeO ^[7]. 由表 6 的 EDS 能谱分析结果可知, 导电嘴内孔磨损表面的 Fe 原子和 O 原子个数比例约为 1:1, 可推测认为磨损表面确实存在 FeO , 焊丝和导电嘴内孔之间的接触面积被 FeO 所形成的界面层所降低, 因此可显著降低导电嘴磨损, 文中所用纳米 Fe_2O_3 粒径为 50 nm, 研究表明 Fe_2O_3 粒径较小时, 会使摩擦表面由严重磨损向轻微磨损转变^[8-9], 如图 5 所示^[9]. 进一步分析表明, 石墨+纳米 Fe_2O_3 固体润滑剂可在较宽温度范围内实现连续润滑, 弥补单一成分固体润滑剂受温度影响的局限.

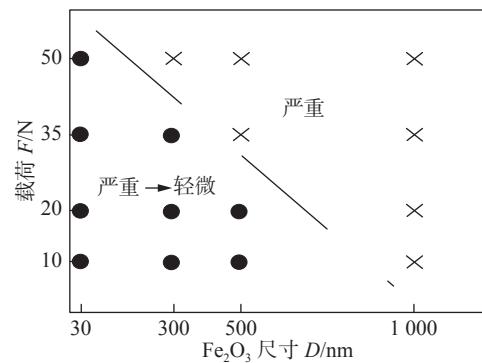


图 5 严重/轻微磨损机制随纳米 Fe_2O_3 粒径和载荷转变的磨损图

Fig. 5 Wear map of severe and mild wear regimes in variations of diameter of supplied Fe_2O_3 oxide particles and applied load

图 3e 是涂敷 4 号固体润滑剂的 N4 焊丝导电嘴内孔表面 SEM 磨损形貌, 可以看出导电嘴内孔磨损表面非常光滑平整, 无明显的塑性变形迹象, 典型的疲劳磨损特征消失, 只有较浅的犁沟存在, 呈现轻微磨粒磨损. 表明焊接过程中, 4 号固体润滑剂的石墨成分在焊接初期会发生软化生成润滑膜, 降低了导电嘴磨损, 随着导电嘴温度升高, Fe_3O_4 在高温下与石墨反应生成 FeO , FeO 形成的界面层起到降低导电嘴磨损的作用, 而本实验所用纳米 Fe_3O_4 粒径为 50 nm, 高温下由于其尺寸效应会在磨损表面熔融铺展生成润滑膜^[10-11], 降低导电嘴内孔和焊丝的接触面积, 有效改善了导电嘴磨损, 如图 6 所示^[11]. 由表 6 的 EDS 能谱分析结果可知, 导电嘴内孔磨损表面的 Fe 原子和 O 原子个数比例约为 1:1, 可推测认为磨损表面存在 FeO . 进一步分析表明, 石墨+纳米 Fe_3O_4 固体润滑剂可在较宽温度范围内实现连续润滑, 弥补单一成分固体润滑剂受温度影响的局限.

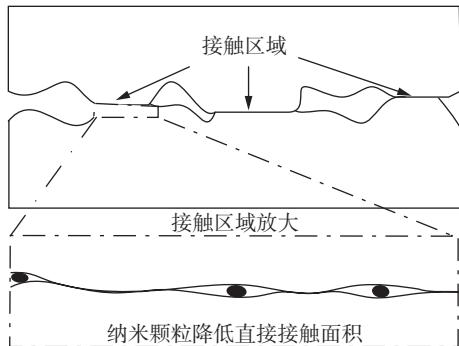


图6 纳米颗粒降低实际接触区域机制示意图

Fig. 6 Illustration of the proposed mechanism, reduction of the real area of contact by the nanoparticles

综上可知:固体润滑剂通过影响导电嘴磨损机制来改善无镀铜焊丝的导电嘴磨损性,涂敷0号和1号固体润滑剂时,磨损形式以重度疲劳磨损为主;涂敷2号固体润滑剂时,以轻度疲劳磨损为主;3号和4号固体润滑剂能明显改善导电嘴磨损形式,以轻微磨粒磨损为主。温度是影响固体润滑剂润滑性的重要因素,1号和2号固体润滑剂难以满足高温下对其润滑性的要求,3号和4号固体润滑剂能实现从室温到较高温度范围内的连续润滑,明显降低了无镀铜焊丝导电嘴磨损。

3 结论

(1) 固体润滑剂对导电嘴磨损性能有显著影响。当焊丝表面涂敷0号固体润滑剂时,导电嘴质量损失率及孔径磨损率分别为0.76%和89.9%,涂敷1号润滑剂时,为0.69%和77.6%,涂敷2号润滑剂时,为0.54%和66.7%,而当焊丝表面涂敷3号和4号润滑剂时,则可明显改善导电嘴磨损性能,导电嘴质量损失率和孔径磨损率均最低,分别为0.27%和16.2%,0.31%和22.3%。

(2) 导电嘴因焊丝表面固体润滑剂不同,磨损形式随之发生变化。涂敷0号固体润滑剂和1号固体润滑剂时,以严重疲劳磨损为主;涂敷2号固体润滑剂时,以轻度疲劳磨损为主,涂敷3号和4号固体润滑剂时,以轻微磨粒磨损为主。

(3) 温度是影响固体润滑剂润滑性的重要因素,0号、1号、2号固体润滑剂难以满足高温下对

其润滑性的要求,3号和4号固体润滑剂能实现从室温到较高温度范围内的连续润滑,明显降低无镀铜焊丝导电嘴磨损。

参考文献

- [1] 熊腊森. 焊接工程基础 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002. Xiong Lasen. Foundation of welding engineering[M]. Beijing: China Machine Press, 2002.
- [2] Zhang H W, Su J H, Chen J. Status and development trend of the welding consumables industry in China[J]. China Welding, 2017, 26(2): 23 – 31.
- [3] Gurevich S M. Some characteristic features of the welding of titanium with a non-consumable electrode using fluxes[J]. Avt Svarka, 1996, 12(12): 13 – 16.
- [4] Hernandez S, Hardell J, Courbon C, et al. High temperature friction and wear mechanism map for tool steel and boron steel tribopair[J]. Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces, 2014, 8(2): 74 – 84.
- [5] Dai W, Kheireddin B, Gao H, et al. Roles of nanoparticles in oil lubrication[J]. Tribology International, 2016, 102(5): 88 – 98.
- [6] Shimizu H, Itoh K, Masaie N, et al. Feedability of wires during metal active gas welding[J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2006, 11(1): 81 – 93.
- [7] Shimizu H, Yokota Y, Mizuno M, et al. Wear mechanism in contact tube[J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2006, 11(1): 94 – 105.
- [8] Xie G X, Guo D, Luo J B. Lubrication under charged conditions[J]. Tribology International, 2015, 84(11): 22 – 35.
- [9] Hirotaka K. Severe-mild wear transition by supply of oxide particles on sliding surface[J]. Wear, 2003, 255(1): 426 – 429.
- [10] Zhou Y, Wang S Q, Huang K Z, et al. Improvement of tribological performance of TC11 alloy via formation of a double-layer tribo-layer containing graphene/Fe₂O₃ nanocomposite[J]. Tribology International, 2017, 109(1): 485 – 495.
- [11] Ghaednia H, Jackson R L, Khodadadi J M. Experimental analysis of stable CuO nanoparticle enhanced lubricants[J]. Journal of Experimental Nonoscience, 2015, 10(1): 1 – 18.

第一作者简介:曹晓涛,1991年出生,硕士;主要从事无镀铜焊丝的研制和焊接工艺;Email: 1197537093@emails.bjut.edu.cn.

通信作者简介:栗卓新,教授,博士研究生导师. Email: zhxlee@bjut.edu.cn.

(编辑: 杨柳青)