

# 激光熔覆结合脱合金法制备纳米 多孔锰涂层的研究

谷 雨 钟敏霖 马明星 董长胜 刘文今

(清华大学机械系激光加工研究中心先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

**摘要** 通过激光加工结合电化学腐蚀脱合金法, 成功实现了纳米多孔涂层的制备。首先在 45<sup>#</sup> 钢表面制备了成形良好、稀释率低的 Cu-Mn 合金熔覆层。采用激光快速重熔工艺对初始材料组织进行细化, 并对不同微观组织的合金涂层进行脱合金处理。研究表明, 通过电化学腐蚀工艺的选择与优化, 使惰性元素 Cu 优先溶解, 成功实现了纳米多孔 Mn 涂层的制备。初始材料组织的细化与成分均匀化显著提高了 Cu-Mn 合金涂层的纳米多孔成形能力。优化工艺条件下, 纳米多孔 Mn 涂层呈现出三维连通的网状多孔结构特点, 多孔结构厚度达到 2  $\mu\text{m}$ 。

**关键词** 材料; 纳米多孔锰涂层; 激光加工; 脱合金; Cu-Mn 合金

**中图分类号** TB383; TG665 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0603027

## Fabrication of Nanoporous Manganese Coatings by Selective Electrochemical De-alloying of the Nobler Copper Component from Laser Cladding Cu-Mn Alloys

Gu Yu Zhong Minlin Ma Mingxing Dong Changsheng Liu Wenjin

(Key Laboratory for Advanced Materials Processing, Ministry of Education, Laser Processing Research Centre, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** Fabrication of nanoporous coatings is investigated by a two-step process involving high power laser cladding of homogeneous Cu<sub>40</sub>Mn<sub>60</sub> alloy coatings followed by selective electrochemical de-alloying. Cu-Mn alloy coatings with fine shape, low dilute ratio and refined microstructure are fabricated on mild steel by means of laser processing. The second dendrite arm spacing (SDAS) decreases with the increase of laser remelting speed. Auger mapping results indicate that nanoporous manganese is obtained by selective electrochemical etching of the less active Cu component owing to the passivation of the more active manganese in potassium nitrate solution. The microstructure and homogeneity of the precursor Cu<sub>40</sub>Mn<sub>60</sub> alloys have a significant influence on the evolution of nanopores during selective electrochemical de-alloying. The surface morphology of the porous Mn is a ribbon-like structure with thickness up to 2  $\mu\text{m}$ .

**Key words** materials; nanoporous manganese coating; laser processing; de-alloying; Cu-Mn alloy

**OCIS codes** 140.3390; 160.4236

## 1 引 言

纳米多孔材料是指孔径介于 1~100 nm, 孔隙率大于 40%, 具有高比表面积和显著表面效应的多孔固体材料, 包括无机纳米多孔材料和纳米多孔金属材料。

纳米多孔金属材料不但具有常规金属材料较高的导热率、导电率以及抗疲劳等优异性能, 而且具有大的内表面积、高孔隙率和较均匀的纳米孔径<sup>[1,2]</sup>。特殊的微观结构使其在催化材料、电极材料、检测传

收稿日期: 2011-03-23; 收到修改稿日期: 2011-03-28

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划(90923021)资助课题。

作者简介: 谷 雨(1982—), 男, 博士研究生, 主要从事激光表面改性与新材料制备等方面的研究。

E-mail: hitguyu@163.com

导师简介: 刘文今(1945—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事激光表面改性与新材料技术等方面的研究。

E-mail: liuwj@dme@tsinghua.edu.cn

感等诸多领域具有突出的应用前景<sup>[3~5]</sup>。脱合金法是制备此类材料最有效的方法,即通过化学腐蚀或电化学腐蚀技术,对特殊状态的合金材料进行腐蚀处理,使合金中电化学性质活泼的金属元素被选择溶解,惰性原子保留下来,经扩散生长形成以惰性金属为骨架的三维双连续纳米多孔结构<sup>[6,7]</sup>。制备纳米多孔金属的脱合金法对于材料体系有两条较为严格的要求:1) 初始材料物相组成要尽可能简单,材料内部的组织与成分分布要尽可能均匀,否则合金在电解液中的电化学过程将变得十分复杂,不利于纳米多孔结构的形成;2) 合金组元之间的标准电极电位差要足够大,以利于选择脱合金条件<sup>[8]</sup>。目前研究中采用的初始材料多为具有固溶体晶体结构的贵金属二元合金,例如 Ag-Au, Zn-Au, Cu-Pt 等<sup>[9~11]</sup>。

利用 Cu, Mn 原子化学活性的差异,采用激光熔覆结合脱合金法,已实现了活性 Mn 原子的选择性溶解,成功制备出具有纳米孔洞的多孔 Cu 涂层<sup>[12]</sup>。然而纵观目前国内外在纳米多孔金属材料领域的研究成果,脱合金工艺的实施仍然没有摆脱传统理论的框架,设法实现活性原子的选择性溶解依旧是制备纳米多孔金属的基本思想。Sun 等<sup>[13,14]</sup>在研究 Cu-Ni 合金的电化学腐蚀行为时发现,电沉积制备的 Cu-Ni 合金层在随后的恒电位腐蚀过程中,发生了镍原子的钝化现象,在一定的腐蚀电位下铜原子选择性溶解,由此成功制备出具有亚微米级别尺寸孔洞的多孔结构,不过仍未达到纳米尺度。

本文针对目前研究中脱合金制备纳米多孔金属只能实现活性原子优先溶解的现状,提出并实现了通过电化学腐蚀工艺的选择与优化,灵活实现组元的选择性溶解以扩展纳米多孔金属种类的设想。采用激光熔覆制备 Cu-Mn 合金涂层,通过电解液与腐蚀电位的合理选择控制电化学腐蚀过程,实现了惰性元素 Cu 的优先溶解,成功制备了与基体呈冶金结合、具有类似“丝瓜筋”的三维网状结构的纳米多孔 Mn 涂层。系统研究了激光制备的 Cu-Mn 合金涂层在硝酸钾中性溶液中的腐蚀规律,并与铸造 Cu-Mn 合金进行了对比。腐蚀前后样品的表面形貌与电化学分析表明,材料的组织细化明显改善了 Cu 元素的溶解条件,在优化工艺条件下,纳米多孔 Mn 涂层呈现出三维连通的网状多孔结构,多孔结构厚度达到 2  $\mu\text{m}$ 。

## 2 实验方法

激光熔覆所用基体材料为 45<sup>#</sup> 钢,尺寸为

200 mm  $\times$  50 mm  $\times$  15 mm。基体表面经砂纸打磨、丙酮清洗后预置厚度为 1 mm 的 Cu-Mn 混合涂层。该混合涂层由 Mn, Cu 元素粉末添加粘结剂和有机溶剂充分混合而成。预置涂层采用的金属元素成分为 Cu<sub>40</sub>Mn<sub>60</sub>(原子数分数,%)。激光熔覆工艺实验在 PRC-3000 型快轴流 CO<sub>2</sub> 激光器及其配套数控加工机上进行。为了研究初始材料状态对脱合金结果的影响,采用激光快速重熔细化 Cu-Mn 合金涂层组织,重熔速度分别为 83, 133 mm/s, 激光加工过程中采用氩气侧吹保护,聚焦圆形光斑直径为 3 mm。

电解腐蚀处理在上海辰华 CHI600D 型恒电位器和三电极电化学综合测试系统中进行,其中 Cu-Mn 合金涂层作为工作电极,铂片作为阴极,饱和甘汞电极(S. C. E)作为参比电极,电解液是浓度为 0.1 mol/L 的硝酸钾溶液。电解腐蚀后的涂层用去离子水和丙酮清洗干净。

采用配备 Oxford INCA X-sight 7573 型能谱仪(EDS)的 JSM-6460LV 和 LEO-1530 型扫描电镜(SEM)研究了电解腐蚀处理后合金涂层的微观结构和化学成分。采用 PHI-700 型俄歇电子能谱仪测定了沿涂层深度方向的成分分布,采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu K <sub>$\alpha$</sub> ,  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ )分析了电解腐蚀前后合金涂层的晶体结构。

## 3 实验结果与讨论

Cu-Mn 合金熔覆层的宏观成形好坏直接影响到脱合金实验研究能否顺利进行,并最终决定多孔涂层宏观成形的好坏。熔覆过程中输入激光能量过高将导致 Cu-Mn 合金涂层的几何稀释率过大[图 1(a)],基材中的 Fe 元素将会进入熔池并最终留存在激光熔覆形成的涂层中。脱合金制备纳米多孔金属材料对材料化学成分和物相组成有着极其严格的要求,Fe 元素的存在势必对合金涂层的脱合金行为及由此形成的微观形貌造成影响。降低输入激光能量显然是解决这一问题的直接途径。但过低的输入激光能量又会导致 Cu-Mn 合金熔覆层不能与基材形成完全的冶金结合[图 1(b)],甚至根本无法形成连续的 Cu-Mn 合金涂层,这样的宏观成形状态显然无法满足多孔涂层制备与应用研究的要求。因此,在控制 Cu-Mn 合金熔覆层几何稀释率的同时,必须保证其良好的宏观成形。优化工艺条件下,在 45<sup>#</sup> 钢基体材料表面成功制备了成形良好,无裂纹、夹杂、气孔等缺陷的激光熔覆层,熔覆层的厚度和宽度分别约为 0.7 mm 和 2.7 mm,与基体之间呈良好冶金

结合且稀释率非常低[图 1(c)]。

在激光加工的快速冷却条件下,Cu-Mn 合金的微观组织均为树枝晶(图 2)。随着激光重熔速度加快,熔池凝固速度显著提高,导致树枝晶二次枝晶间距明显减小。统计结果表明,激光熔覆涂层的二次枝晶平均间距为 $3.1\ \mu\text{m}$ ,快速重熔之后,二次枝晶

平均间距减小到 $1.6\ \mu\text{m}$ 。同时,熔池冷却速度的提高,能够有效抑制冷却过程中的溶质分离,使成分均匀性提高,有利于脱合金的顺利进行。XRD 分析(图 3)表明,激光制备的 Cu-Mn 合金涂层中仅含有一种相,即(Cu, $\gamma$ Mn)固溶体。单相固溶体的获得为成功制备纳米多孔结构提供了良好的支持。

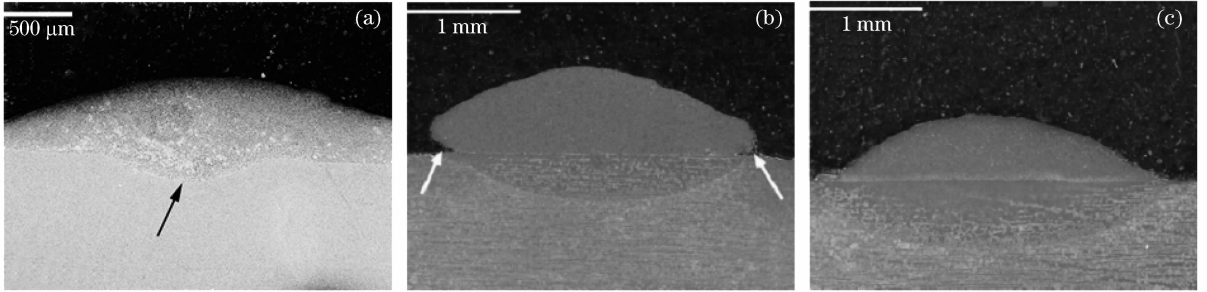


图 1 激光熔覆涂层的宏观形貌(SEM)。(a) 输入激光能量过高,(b) 输入激光能量过低,(c) 优化工艺参数下的激光熔覆涂层

Fig. 1 Cross-sectional SEM morphology of the laser cladding coatings. (a) high laser power density, (b) low laser power density, (c) laser cladding coating with optimized parameters

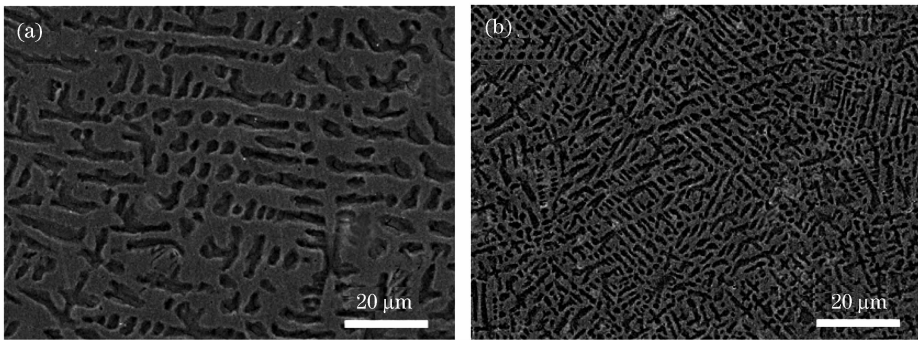


图 2 Cu-Mn 合金涂层微观组织形貌(SEM)。(a) 激光熔覆涂层,(b) 133 mm/s 激光重熔涂层

Fig. 2 SEM images of the laser cladding. (a) laser cladding, (b) laser remelting at 133mm/s

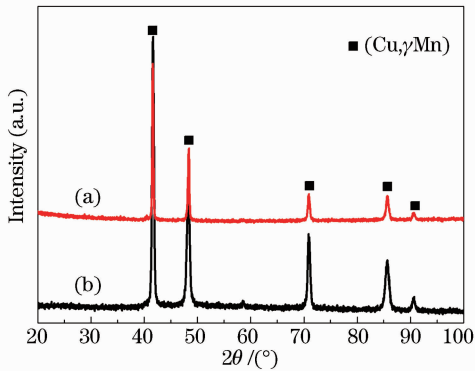


图 3 激光熔覆和熔覆后激光重熔涂层的 XRD 衍射谱。(a) 激光熔覆,(b) 激光重熔

Fig. 3 XRD patterns of (a) laser cladding coating and (b) as-remelted samples

图 4 为 Cu-Mn 合金涂层在硝酸钾溶液中的动电位扫描测试结果。研究表明,当工作电位较

低时,电流密度值很小,此时合金材料表面遭受腐蚀的程度很轻,不会发生显著的脱合金;而当工作电极电势增长到特定值(即临界转变电势)后,电极电流

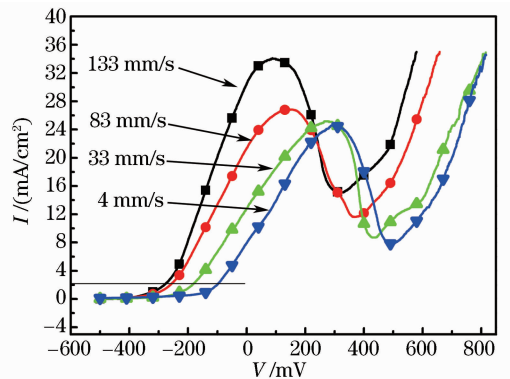


图 4 不同扫描速度下激光重熔涂层的极化曲线  
Fig. 4 Polarization curves of laser remelting coatings with various laser scanning speeds

密度会突然增大,此时开始发生显著的脱合金反应。电流密度的大小间接反映了材料的腐蚀速率。定义电流密度 $2\text{ mA/cm}^2$ 时对应的腐蚀电位为临界电势。对于同样化学成分的 Cu-Mn 合金涂层材料,激光重熔处理过的熔覆层临界电势要大于激光熔覆制备态的 Cu-Mn 合金涂层的临界电势,且激光重熔层的临界电势也随激光扫描速度的增加出现了小幅增加的趋势(图 4)。在 4,33,83,133 mm/s 这 4 种扫描速度下,激光重熔获得的 Cu-Mn 合金涂层临界电势分

别为  $-100, -180, -260, -280\text{ mV}$ 。

图 5 为不同初始状态 Cu-Mn 合金涂层经特定电解腐蚀参数处理后的形貌。结果表明,在硝酸钾溶液中电解腐蚀处理后的涂层具有多孔的微观结构,这种多孔结构往往具有微米尺度孔洞与纳米孔套嵌的特征。并且随着 Cu-Mn 合金涂层组织的细化,这种套嵌结构逐渐转变为类似于丝瓜筋的网状结构[图 5(c)]。

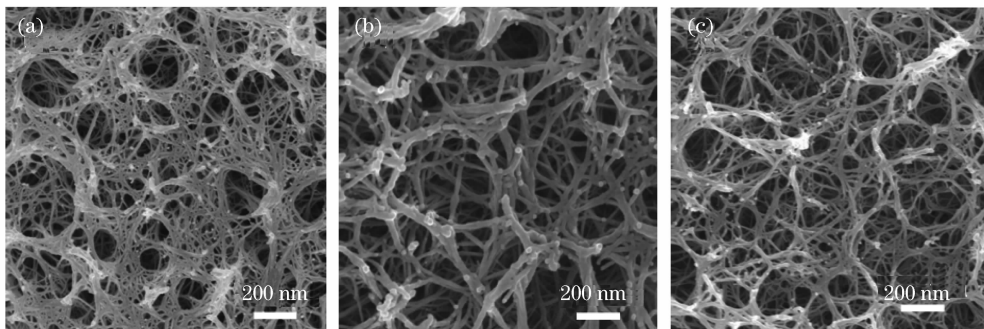


图 5 不同激光处理工艺下纳米多孔涂层的微观形貌 (SEM)。(a) 激光熔覆涂层,(b) 83 mm/s 激光重熔涂层, (c) 133 mm/s 激光重熔涂层

Fig. 5 SEM micrographs of the nanoporous samples with various laser remelting speeds. (a) laser cladding, (b) laser remelting at 83 mm/s, (c) laser remelting at 133 mm/s

图 6 为所获得的纳米多孔涂层的横断面微观形貌,与从表面观察到的形貌类似,可见电解腐蚀 Cu-Mn 合金获得的是一种三维连通的微观结构。沿着涂层厚度方向,多孔结构的孔洞尺寸逐渐减小。

间的增加,多孔涂层厚度逐渐增加,成分的梯度变化有利于避免晶格突变导致材料内应力的存在,进而有利于避免多孔涂层裂纹的出现<sup>[5,7]</sup>。

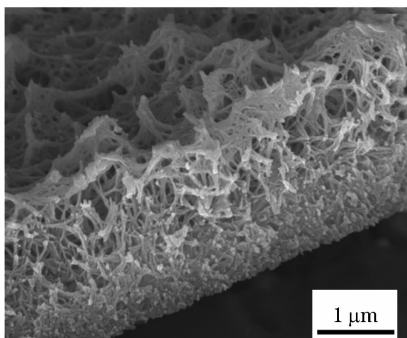


图 6 纳米多孔 Mn 涂层横断面形貌 (SEM)

Fig. 6 Cross-sectional SEM morphology of the de-alloyed coatings

俄歇电子能谱仪的逐点分析表明,沿着厚度方向,Cu,Mn 含量均呈现梯度变化的规律。在多孔涂层表面,Mn 原子数分数接近 98%,沿着厚度方向,Mn 含量不断减少,Cu 含量逐渐增加,最终过渡到初始合金材料成分比例(图 7)。俄歇能谱的分析证明了所获纳米多孔涂层已不是先前获得的纳米多孔 Cu 涂层<sup>[12]</sup>,而是纳米多孔 Mn 涂层。随着腐蚀时

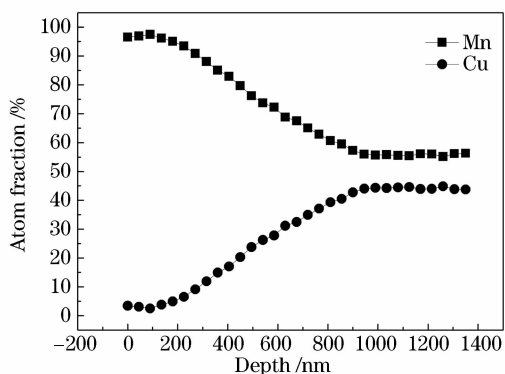


图 7 俄歇能谱测定的 Mn 多孔涂层沿深度方向的含量

Fig. 7 Atom concentration versus depth by Auger mapping

在平衡条件下, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  以及  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$  的标准电极电势分别为  $0.342\text{ V}$  (versus S. H. E.) 与  $-0.185\text{ V}$  (versus S. H. E.), S. H. E. 表示标准氢电极。通常腐蚀条件下,Mn 原子由于化学活性较高,势必先于 Cu 原子发生溶解。采用硝酸钾溶液作为电解质,通过腐蚀电位的优化,成功地实现了惰

性原子的选择性腐蚀。这对于扩展纳米多孔材料种类以及拓展脱合金概念具有重要意义。Sun 等<sup>[13,14]</sup>在研究 Cu-Ni 合金的腐蚀行为时,曾观察到相同的现象,并将此规律解释为惰性原子在电解液以及腐蚀电位的双重作用下钝化的结果。

用市购的铸造 Cu-Mn 合金  $\text{Cu}_{40}\text{Mn}_{60}$  进行了对比实验。图 8 为  $\text{Cu}_{40}\text{Mn}_{60}$  合金材料在硝酸钾溶液作为电解质、经电解腐蚀脱合金后的表层形貌。在优化工艺条件下,获得的是微米尺度的孔洞结构。因此,在激光加工超快速的冷却条件下,材料的组织细化与成分均匀化是获得均匀、双连续纳米多孔结构的重要保证。Lü 等<sup>[15]</sup>在研究 Cu-Zr 合金的腐蚀行为时,也发现了类似的现象:材料的细化显著改善了 Cu-Zr 合金的腐蚀性能,并认为晶界为电解液的渗透与材料的溶解提供了更多的腐蚀通道。因此,在激光加工快速冷却条件下,涂层微观组织的细化与成分均匀化是制备纳米多孔 Mn 涂层的重要保证。

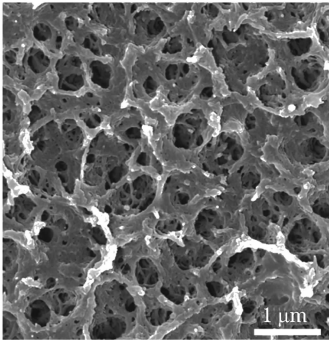


图 8 铸造 Cu-Mn 合金电解腐蚀表层形貌(SEM)

Fig. 8 SEM micrograph of the as-cast Cu-Mn alloy after de-alloying

## 4 结 论

以激光熔覆与激光快速重熔相结合,在 45# 钢表面制备了成形良好、无裂纹并且与基体呈冶金结合的 Cu-Mn 合金涂层,涂层由枝晶状单相(Cu,  $\gamma\text{Mn}$ ) 固溶体构成。随着激光重熔速度的提高,二次枝晶间距明显减小。实现了惰性 Cu 原子的选择性溶解,成功制备活性纳米多孔 Mn 涂层。纳米多孔 Mn 涂层厚度达到 2  $\mu\text{m}$ ,具有三维双连续的网状结构,为 Mn 应用于储能元件领域提供了可能性。

组织的细化与成分的均匀化明显改善了 Cu-Mn 合金涂层的多孔成形能力。在同样的电解腐蚀条件下,铸造 Cu-Mn 合金只能获得微米尺度的孔洞结构,而激光制备的 Cu-Mn 合金涂层,多孔结构由

微纳米的嵌套结构逐渐过渡为类似于“丝瓜筋”的三维连通网状结构。

## 参 考 文 献

- Zhang Lide, Xie Sishen. *Nanomaterials and Nanostructures* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. 241~258  
张立德,谢思深. *纳米材料和纳米结构*[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 241~258
- Liu Peisheng. *Introduction to Cellular Materials* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2004. 1~15  
刘培生. *多孔材料引论*[M]. 北京:清华大学出版社,2004. 1~15
- Lu-Yang Chen, Jin-Shan Yu, Takeshi Fujita *et al.*. Nanoporous copper with tunable nanoporosity for SERS applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**(8):1221~1226
- Yang Yin, Wu Yihui, Hao Peng *et al.*. A new type of nanoporous gold membrane for surface plasmon resonance biosensor [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(7):1898~1901  
杨胤,吴一辉,郝鹏等. 一种用于表面等离子体共振传感器的纳米多孔金膜[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(7):1898~1901
- Yi Ding, Anant Mathur, Chen Mingwei *et al.*. Epitaxial casting of nanotubular mesoporous platinum [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2005, **44**(26):4002~4006
- Jia Falong, Yu Chuanfang, Ai Zhihui *et al.*. Fabrication of nanoporous gold film electrodes with ultrahigh surface area and electrochemical activity [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, **19**(15):3648~3653
- J. Hayes, J. Biener, K. Sieradzki *et al.*. Monolithic nanoporous copper by dealloying Mn-Cu [J]. *J. Mater. Res.*, 2006, **21**(10):2611~2616
- Un-Sig Min, James C. M. Li. The microstructure and dealloying kinetics of a Cu-Mn alloy [J]. *J. Mater. Res.*, 1994, **9**(11):2878~2883
- Jonah Erlebacher, Michael J. Aziz, Alain Karma *et al.*. Evolution of nanoporosity in dealloying [J]. *Nature*, 2001, **410**(6827):450~453
- Dylan V. Pugh, Aziz Dursun, Sean G. Corcoran. Electrochemical and morphological characterization of Pt-Cu dealloying [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**(11):B455~B459
- J. F. Huang, I. W. Sun. Fabrication and surface functionalization of nanoporous gold by electrochemical alloying/dealloying of Au-Zn in an ionic liquid, and the self assembly of L-cysteine monolayers [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**(6):989~994
- Kan Yide, Ma Mingxing, Liu Wenjin *et al.*. Crystal structure transformation of laser clad Mn-Cu alloy coatings induced by electrochemical etch [J]. *Applied Laser*, 2008, **28**(6):455~458  
阚义德,马明星,刘文今等. 电解腐蚀导致激光熔覆 Mn-Cu 合金涂层晶体结构改变的研究[J]. *应用激光*, 2008, **28**(6):455~458
- Li Sun, Chia-Ling Chien, Peter C. Searson. Fabrication of nanoporous nickel by electrochemical dealloying [J]. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(16):3125~3129
- Jeng-Kuei Chang, Shih-Hsun Hsu, I-Wen Sun *et al.*. Formation of nanoporous nickel by selective anodic etching of the nobler copper component from electrodeposited nickel-copper alloys [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(5):1371~1376
- Lü Haibo, Li Ying, Wang Fuhui. Synthesis of porous copper from nanocrystalline two-phase Cu-Zr film by dealloying [J]. *Scripta Materialia*, 2007, **56**(2):165~168