

添加Ni对激光熔覆CuAl10铜合金组织与性能的影响

杨胶溪 文 强 李子阳 肖志勇

北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124

摘要 为进一步提高CuAl10合金激光熔覆层的耐蚀性能,研究添加不同质量分数的Ni对CuAl10熔覆层组织及性能的影响。采用HPDL-D30半导体激光设备,用同步送粉的方式在316L不锈钢基体表面进行激光熔覆。借助扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X射线衍射(XRD)对激光熔覆层进行组织、成分及物相分析,并使用显微硬度计进行硬度分析和电化学工作站进行耐蚀性能分析。研究表明:添加Ni元素的铜合金熔覆层与基体金属冶金结合,组织分布均匀;添加Ni能显著提高激光熔覆层的耐蚀性能,随着Ni含量的增加,其耐蚀性呈增强趋势,Ni质量分数为6.0%时,耐蚀性能达到最优;未添加Ni元素的熔覆层物相主要以 α -Cu, α -Fe, AlFe₃, Cu₉Al₄组成,添加Ni元素的熔覆层物相主要由 α -Cu, α -(Cu,Ni), AlCu₃, Cu₉Al₄组成。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 铜合金; 微观组织; α -(Cu,Ni)相; 耐蚀性能

中图分类号 TG17 **文献标志码** A

doi: 10.3788/CJL201542.0306006

Influence of Ni Additions on the Microstructures and Properties of Laser Clad CuAl10 Coatings

Yang Jiaoxi Wen Qiang Li Ziyang Xiao Zhiyong

Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract To further improve the corrosion resistance performance of CuAl10 alloy laser cladding coating, the influence of Ni additions on the microstructures and properties of CuAl10 coatings produced by laser cladding is investigated. Laser cladding is performed on 316L stainless steel surface by a HPDL-D30 diode laser with direct injection powders. Laser cladding coatings are characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and microhardness tester. The electrochemical corrosion behavior of cladding layers is evaluated. The results show that the coating have an excellent metallurgical bonding with the substrate and homogeneous microstructure. The addition of Ni element can significantly improve the corrosion resistance performance of laser cladding coatings. The corrosion resistance of claddings increase with increasing the mass fraction of Ni, reaching a maximum at 6.0%. The cladding without Ni mainly consists of α -Cu, α -Fe, AlFe₃ and Cu₉Al₄, while the addition of Ni element cladding mainly consists of α -Cu, α -(Cu,Ni), AlCu₃ and Cu₉Al₄.

Key words laser technique; laser cladding; copper alloy; microstructure; α -(Cu,Ni) phase; corrosion resistance

OCIS codes 160.3900; 140.3470; 180.5810; 180.7460

1 引 言

铜合金具有良好的导热导电性能和耐腐蚀性能,摩擦系数较小,且具有较高的强度,因而被广泛应用于机械、化工及汽车等工业中。铝铜合金具有良好的耐海水腐蚀和抗海洋生物附着能力,可用来制造耐腐蚀零件,如螺旋桨、阀门、管道等,在海洋工程中得到了广泛应用。但是铝青铜合金用于一些耐磨零件和耐蚀

收稿日期: 2014-10-29; 收到修改稿日期: 2014-12-07

基金项目: 国家 973 计划(2011CB606365-3)、国家自然科学基金(50971004)、研究生创新平台建设(101000543214524)

作者简介: 杨胶溪(1971—),男,博士,副研究员,主要从事激光熔覆技术的研究及应用等方面的研究。

E-mail: yangjiaoxi@bjut.edu.cn

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

零件时,因磨损与腐蚀失效带来的经济损失是相当严重的。对于工业中使用的铜合金器件,为保证其具备良好的减摩、耐腐蚀等性能,常规工艺均采用整体成形方法加工铜合金零件,铜合金消耗大,成本高,而零件的失效经常发生在铜合金表面。因此,可选择价格低廉的不锈钢作为基体,在其表面激光熔覆一定厚度的铜合金涂层,以代替整体铜合金零件。激光熔覆属于非平衡态的快速冷却过程,在凝固组织中能形成大量过饱和固溶体、介稳相及析出新相并细化晶粒,涂层与基体能实现冶金结合,可得到综合性能良好的涂层^[1-4]。

在运用激光熔覆技术制备铜铝合金的过程中,由于熔覆层与零件基体之间不可避免会出现互熔现象,基体中大量Fe元素扩散进入铜铝合金涂层中,从而对熔覆层的抗腐蚀性能产生影响。为了消除元素互熔、扩散带来的不利影响,通过在粉末材料中添加合金元素来改善熔覆层的抗腐蚀性能是一种现实可行的方法,因此很有必要获知添加元素对合金腐蚀性能的影响规律与机理。铜和镍可无限互溶形成连续固溶体,镍的存在使铜镍合金表面Cu₂O膜具有更大的稳定性,铜离子有毒,使得铜镍合金具有优良的耐腐蚀性能和抗生物污染的能力^[5-8]。本文将Ni粉末添加到CuAl10(铝青铜)合金粉末中,设计几种不同质量分数的Ni元素混合粉末,选择合适的激光熔覆工艺参数在不锈钢表面进行试验,深入研究Ni对熔覆层组织结构及其耐蚀性能的影响,并对腐蚀机理进行分析。

2 试验方法

采用316L不锈钢作为试验基体材料,板材尺寸为120 mm×60 mm×15 mm,激光熔覆之前采用丙酮对板材表面进行清洗。熔覆层材料为CuAl10合金球形粉末(质量分数为:70~85% Cu,9~12% Al,0.1~1% Fe, 0.10% 其他,颗粒度在20~100 μm范围内)以及纯Ni粉末(质量分数为99.95%,粒度为10~100 μm),设计5种不同质量分数的Ni元素混合粉末。该系列粉末在激光熔覆前进行充分的混合和干燥,粉末配比及激光熔覆具体工艺参数如表1所示。熔覆试验使用HPDL-D30型3000 W半导体激光器,波长为808~915 nm,焦距为270 mm,通过离焦得到3.5 mm×3.5 mm的近似方形光斑。使用METCO-TWIN10C型送粉器和本实验室设计的侧向送粉熔覆工作头实现同步送粉,激光熔覆过程中使用氩气作为保护气体和送粉工作气体。考虑到激光工艺参数对材料耐蚀性能的影响,本试验中所有涂层样品的制备皆采用相同的激光熔覆工艺参数。

表1 不同Ni含量合金粉末及激光熔覆工艺参数

Table 1 Alloy powder with different Ni additions and laser cladding parameters

Sample number	Ni mass fraction /%	CuAl10 mass fraction /%	Laser power /W	Scan rate /(mm/min)	Powder rate /(g/min)	Overlapping rate
Ni-0#	0	100				
Ni-1#	1.5	98.5				
Ni-2#	3.0	97.0	1800	240	15	50%
Ni-3#	4.5	95.5				
Ni-4#	6.0	94.0				

激光熔覆样品进行线切割得到尺寸为12 mm×12 mm×12 mm的金相试样,打磨、抛光后,使用体积分数比V(NH₄OH):V(H₂O₂):V(H₂O)=5:3:2配成的溶液对涂层进行腐蚀,最后用乙醇超声波清洗。腐蚀后的样品用LEO 1450型扫描电镜(SEM)观察形貌,用其附件EDAX Genesis 2000X-射线能量分散谱仪(EDS)进行成分定量分析,用德国D8型X射线衍射仪(XRD)进行物相分析,并用HV-1000显微硬度计对样品进行显微硬度测试,载荷为50 g,加载时间为10 s。使用CHI660D电化学工作站对激光熔覆层进行极化曲线测试,样品线切割成圆柱形试样,用环氧树脂封装,工作面积约为3.14 mm²。实验采用三电极体系,研究电极为工作电极,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂丝电极。

3 结果和讨论

3.1 熔覆层形貌与结构

实验所得的样品进行金相试样制备,打磨、抛光、腐蚀后使用LEO 1450型SEM观察熔覆层组织形貌。图1是Ni-1#与Ni-2#熔覆层底部和基体的界面组织形貌,可以明显观察到熔覆层无裂纹、气孔等缺陷,基体

与涂层的熔合线清晰可见,界面处有很多柱状晶粒和花朵状枝晶沿基体向涂层方向生长,涂层与基体间呈良好的冶金结合。激光熔覆过程中,激光束扫过基材与铜合金粉末的汇聚处,使基体表面和合金粉末熔化并产生熔池,当激光束快速移开熔池时,生成的熔池迅速凝固。基于非平衡凝固原理,凝固过程中枝晶沿正温度梯度方向生长,在此样品中,界面处柱状晶及花朵状枝晶沿基体向涂层方向生长,这是由于在熔池快速凝固过程中,水平方向和垂直方向上存在明显的温度梯度场,从而生成逆热流传导方向的柱状晶及枝晶。分别对 Ni-1#与 Ni-2#样品熔覆层界面处的晶粒(图 1 中箭头所示)进行 EDS 能谱成分分析,结果(见表 2)表明界面处晶粒中 Fe 元素的含量远远大于 Cu 等其他元素的含量,质量分数达到了 70%以上。由于激光熔覆过程中,激光束的强烈搅拌作用使熔化的基体材料大量溶入熔池中,因此涂层底部合金成分被基体成分稀释,形成的晶粒成分与基材成分差别不大,富含 Fe 元素。

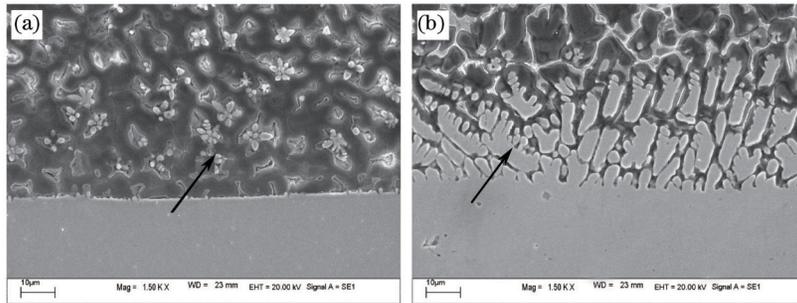


图 1 Ni-1#与 Ni-2#激光熔覆层界面微观形貌。(a) Ni-1#; (b) Ni-2#

Fig.1 Interface micrographs of Ni-1# and Ni-2# laser cladding coating. (a) Ni-1#; (b) Ni-2#

表 2 Ni-1#和 Ni-2#熔覆层界面处晶粒成分

Table 2 Grain composition of the interfaces of Ni-1# and Ni-2# laser cladding coating

Sample	Al		Fe		Ni		Cu	
	Mass fraction /%	Atomic fraction /%						
Ni-1#	12.30	22.87	70.10	62.98	3.85	3.29	13.76	10.86
Ni-2#	6.18	12.19	77.11	73.52	4.10	3.72	12.62	10.57

样品涂层中部微观组织形貌如图 2 所示,未添加 Ni 元素的 Ni-0#涂层中分布着大量细小枝晶,这是由于激光熔覆过程中熔池的冷却速度大,形成了很大的过冷度;激光束的搅拌作用加大熔池的对流增加了形核率,从而得到枝晶细小的组织形貌。同时,在微观组织中存在着少量球形晶粒,这是因为基体中的 Fe 元素向涂层内部扩散,不能完全固溶于基体 α -Cu 中,从而呈树枝状、圆球状析出。由 Cu-Al 二元相图(如图 3 所示)分析铜铝合金在激光熔覆过程中熔池金属的相变过程,根据设计好的合金元素配比可知铜原子质量分数约为 90%,在激光熔覆过程中,熔池进行凝固,高温下铜铝合金先由液相形成 β 相,随着温度降至 567 $^{\circ}\text{C}$, β 相发生共析反应分解生成 α 相和 γ_1 相。由于涂层被基体稀释存在着少量 Fe 元素,可以抑制 γ_1 相的形成和枝晶结网,并能起到细化晶粒的作用。通过 XRD 检测(见图 4),Ni-0#涂层物相主要以 α -Cu, α -Fe, AlFe_3 , Cu_9Al_4 组成,结合组织形貌说明涂层基体是以 Cu 为基体的置换固溶体构成的 α -Cu 相,析出的圆球状晶粒是 α -Fe,树枝晶主要是 $\alpha+\gamma_1$ 的过共析组织, γ_1 相为电子化合物 Cu_9Al_4 为基的固溶体,固溶了一定的 Fe 元素。

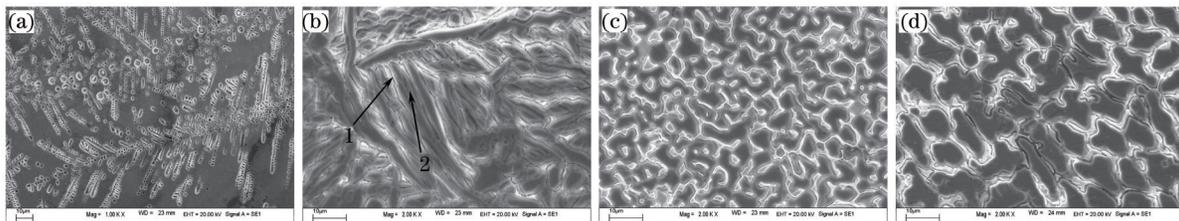


图 2 不同 Ni 质量分数熔覆层中部微观形貌。(a) 0%; (b) 1.5%; (c) 3.0%; (d) 4.5%

Fig.2 Micrographs of central cladding coating with different mass fractions of Ni. (a) 0%; (b) 1.5%; (c) 3.0%; (d) 4.5%

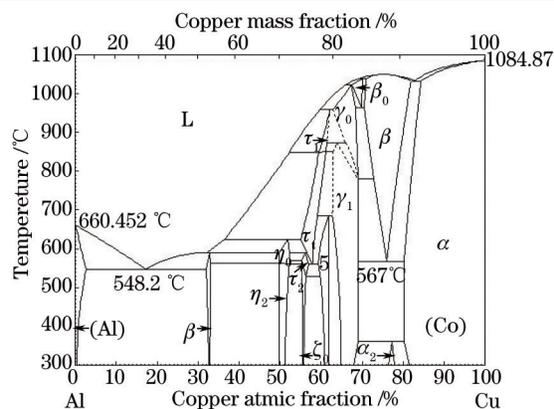


图3 Al-Cu二元相图

Fig.3 Binary alloy phase diagram of Al-Cu

添加Ni元素的Ni-1#、Ni-2#、Ni-3#涂层组织(见图2)晶粒分布比较均匀,没有呈树枝状、圆球状的晶粒析出,Ni-4#涂层组织形貌与之类似。随着Ni含量的增加,等轴晶形状趋于圆形。涂层组织在成分上分为两个部分:白色区域和黑色区域,对Ni质量分数为1.5%的涂层中部的两个区域[图3(b)中箭头1、2所示]进行EDS能谱成分分析,结果见表3。Ni、Fe、Al溶质原子富集在最后凝固的晶界上,造成Ni元素基本存在于晶界中,基体中几乎没有,且晶界中Al、Fe合金元素含量均高于基体。白色区域Al和Cu的原子分数比接近于4:9,黑色区域Al和Cu的原子分数比接近于1:3,对Ni-2#涂层进行XRD检测(见图4),含Ni元素的涂层物相主要以 α -Cu, α -(Cu,Ni), AlCu₃, Cu₉Al₄组成。结合涂层形貌说明黑色区域基体相主要由 α -Cu,添加Ni元素加强了Fe元素的扩散作用,使涂层中大量Fe元素固溶进 α -Cu中,所以涂层形貌很少发现树枝状、圆球状的 α -Fe晶粒。白色区域主要成分是AlCu₃,铜镍无限固溶形成 α -(Cu,Ni)相。

表3 Ni-1#熔覆层中部枝晶成分

Table 3 Dendrite composition of central cladding coating of Ni-1#

Ni-1#	Al		Fe		Ni		Cu	
	Mass fraction /%	Atomic fraction /%						
White zone	14.36	28.22	2.01	1.91	0.98	3.29	82.55	68.90
Black zone	9.54	19.86	1.46	1.47	0	0	89.00	78.67

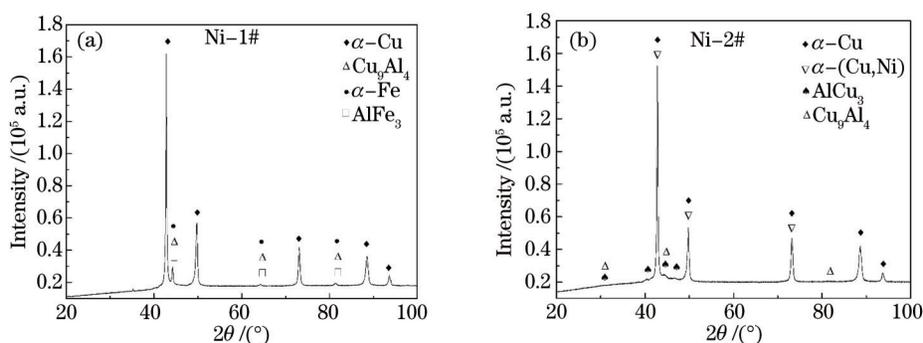


图4 Ni-0#和Ni-2#样品XRD图谱

Fig.4 XRD pattern of samples Ni-0# and Ni-2#

3.2 熔覆层显微硬度测试

分别对Ni-0#、Ni-1#和Ni-3#样品涂层进行显微硬度研究,显微硬度曲线如图5所示。未添加Ni元素的Ni-0#涂层显微硬度最小值为157 HV而最大值可达到268 HV,从界面到表面涂层整体的硬度波动较大,因为涂层中未固溶于 α -Cu基体的Fe形成呈树枝、圆球状的 α -Fe相,在组织中分布不均匀,从而引起涂层整体硬度波动大。而Ni-1#和Ni-3#样品涂层整体显微硬度值较为平均,Ni-2#和Ni-4#样品显微硬度曲线与之类似。添加Ni元素生成的熔覆层组织分布较均匀,Ni元素加强了Fe元素的扩散作用,使涂层中大量Fe

元素固溶进 α -Cu 中。Ni-3#样品与 Ni-1#样品相比,涂层显微硬度更大,随着 Ni 元素含量的增加,涂层整体硬度也随之提高。在邻近基体附近的涂层区域,由于激光熔覆过程中,激光束的强烈搅拌作用使大量 Fe 元素扩散进入熔覆层中,涂层底部合金成分被基体成分稀释,形成的晶粒成分与基材成分差别不大,显微硬度值与基体几乎一样,离涂层界面越远,Fe 元素溶入涂层量越少,因此显微硬度值降低幅度越大。

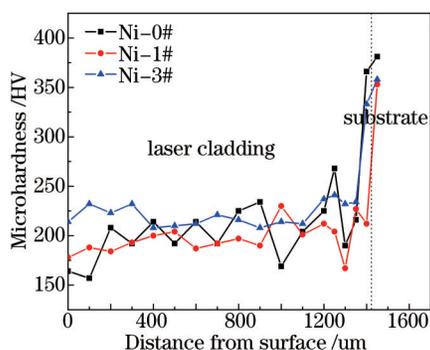


图5 样品显微硬度曲线

Fig.5 Microhardness curves of samples

3.3 耐蚀性能测试

电化学测试是一种研究金属耐腐蚀性能的有效手段,通过测定金属在电解液中的极化曲线、开路电位等,可以得到金属的腐蚀电位、腐蚀电流、极化阻值等电化学参数,从而对合金的耐腐蚀性能进行评估。采用 CHI 660D 电化学工作站对制备好的样品进行测试,动电位极化扫描速率为 20 mV/min,扫描范围-1.0~0.2 V,电解液为中性质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液。图 6 为不同 Ni 含量的铜合金熔覆层的极化曲线。

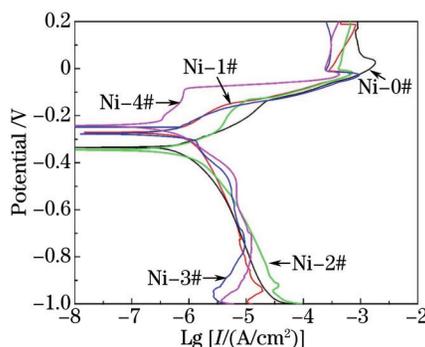


图6 样品极化曲线

Fig.6 Polarization curves of samples

添加不同 Ni 含量的铜合金涂层在中性 3.5%NaCl 溶液中动电位极化曲线形状几乎一致。从图中得知,几种 Ni 含量不同的样品涂层在 NaCl 溶液中都具有较强的耐蚀性,表现为它们的极化曲线都出现明显的钝化。以 Ni 质量分数为 3.0%的铜合金为例,在合金自腐蚀电位-0.345 V(SCE)附近,随着极化电位的升高,合金的腐蚀电流密度迅速增大,合金处于腐蚀活化区;当极化电位升高到-0.256 V(SCE)以后,合金的钝化电流密度趋于稳定,合金开始进入钝化区,但是合金表面的钝化膜并不稳定,表现为随着极化电位的升高,钝化电流密度也会缓慢增大;当极化电位进一步升高[大于 0.136 V(SCE)],合金的腐蚀电流密度再次迅速增大,合金进入过钝化区;当极化电位超过-0.004 V(SCE)后,合金再次出现钝化。总体上来说,几种铜合金在中性 NaCl 溶液中的极化特性相似,但是不同 Ni 含量铜合金的腐蚀电位,腐蚀电流及稳定钝化区间等电化学特征参数稍有差异。

对得到的极化曲线进行塔菲尔拟合,计算涂层的腐蚀电位和腐蚀电流,拟合结果如表 4 所示,对各个样品的自腐蚀电位和腐蚀电流与 Ni 含量的关系作图(见图 7)。可知:未添加 Ni 元素的铜镍合金的腐蚀电流值比其他添加 Ni 元素的铜合金的腐蚀电流大,涂层耐腐蚀性能最差。由于 Ni-0#样品组织分布不均匀,整个涂层分布着少量树枝状、圆球状的 α -Fe 相,降低了铜合金的耐蚀性能。而添加 Ni 元素的铜合金熔覆层分布均匀,添加 Ni 元素可以促进 Fe 元素的扩散,固溶于 α -Cu 基体中,不再以 α -Fe 单质形式析出。另一方面,

电极表面生成的氧化镍能阻挡 Cu 离子进入溶液,氧化镍的存在使铜镍合金电极表面 Cu₂O 膜具有更大的稳定性^[5],从而增加铜合金在海水中的耐蚀性能。随着 Ni 含量的增加,涂层腐蚀电流随之降低,腐蚀电位也基本随之升高。其中,Ni 质量分数为 6.0%的铜镍合金腐蚀电流最小,且它的腐蚀电位值最大,金属的腐蚀速率最小,其耐腐蚀性能最优异。

表 4 样品极化曲线塔菲尔拟合数据
Table 4 Tafel fitting data of polarization curves

Sample	Ni-0#	Ni-1#	Ni-2#	Ni-3#	Ni-4#
$E_{corr}/V(SCE)$	-0.335	-0.271	-0.345	-0.278	-0.243
$I_{corr}/(10^{-6} A)$	2.05	1.847	1.54	0.8528	0.726

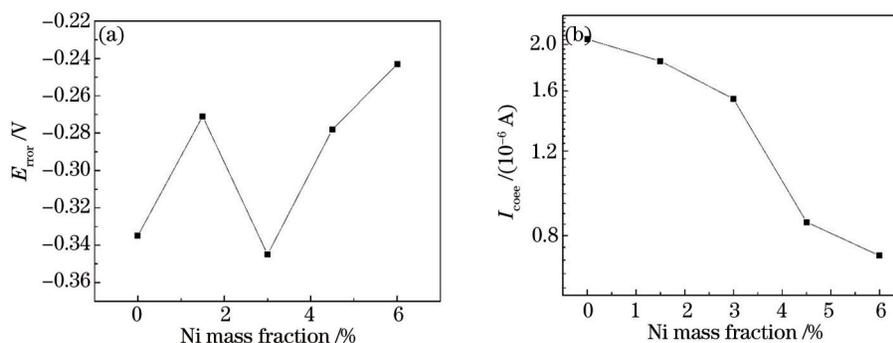


图 7 腐蚀电流和腐蚀电位与 Ni 含量的关系

Fig.7 Diagram between Ni content and corrosion potential and corrosion current

综合以上实验数据,得出结论:向铜合金中添加一定含量的 Ni 元素可有效地提高其耐蚀性能,且添加 Ni 的质量分数为 6.0%样品的腐蚀电流最小,能得到最优的耐蚀性能。

4 结 论

1) 在 316L 不锈钢表面采用半导体激光熔覆制备的铜镍合金涂层无裂纹、气孔等缺陷,熔覆层与基体呈良好的冶金结合,具有较高的冶金质量。

2) 经 XRD 检测分析表明,未添加 Ni 元素的 Ni-0#涂层物相主要以 α -Cu, α -Fe, AlFe₃, Cu₉Al₄ 组成,结合组织形貌说明涂层基体是以 Cu 为基体的置换固溶体构成的 α -Cu 相,涂层分布着少量树枝状、圆球状的 α -Fe 相,涂层整体硬度波动较大。添加 Ni 元素的涂层物相主要以 α -Cu, α -(Cu,Ni), AlCu₃, Cu₉Al₄ 组成。Ni 元素加强了 Fe 元素的扩散作用,使涂层中大量 Fe 元素固溶进 α -Cu 中,所以涂层形貌很少发现树枝状、圆球状的 α -Fe 晶粒,涂层整体硬度较为平均。

3) 添加 Ni 元素的涂层腐蚀电流均比 Ni-0#涂层小,其中 Ni 的质量分数为 6.0%的样品得到最优的耐蚀性能。添加 Ni 元素可以促进 Fe 元素的扩散,生成的涂层组织分布均匀,且电极表面生成的氧化镍能阻挡 Cu 离子进入溶液,氧化镍的存在使铜镍合金电极表面 Cu₂O 膜具有更大的稳定性,Ni 元素的添加能显著提高铜合金涂层的耐蚀性能。

参 考 文 献

- 1 Yang Jiaoxi, Wang Zhicheng, Wang Xin, *et al.*. Microstructure and properties of laser cladding MoSi₂ composite coating[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(12): 1203004.
杨胶溪,王志成,王欣,等.激光熔覆 MoSi₂ 复合涂层组织演变与性能研究[J].中国激光,2013,40(12): 1203004.
- 2 B Cárcel, A Serrano, J Zambrano, *et al.*. Laser cladding of TiAl intermetallic alloy on Ti6Al4V—process optimization and properties [J]. Phys Procedia, 2014, 56: 284–293.
- 3 H Zhang, Y Z He, X M Yuan, *et al.*. Microstructure and age characterization of Cu–15Ni–8Sn alloy coatings by laser cladding[J]. Appl Sur Sci, 2010, 256(20): 5837–5842.
- 4 Y L Gao, C S Wang, H J Pang, *et al.*. Broad-beam laser cladding of Al–Cu alloy coating on AZ91HP magnesium alloy[J]. Appl Sur

- Sci, 2007, 253(11): 4917-4922.
- 5 A Kamkin, G D Zhou, Q J Xu. Photo electrochemical study of passive layers on copper electrodes in some alkaline media[J]. Trans Nonferrous Metals Soc Chin, 1998, 8(2): 304-309.
- 6 Chi Changyun, Li Ning, Xue Jianjun. Electrochemical behavior of B30 Cu-Ni alloy in seawater[J]. Journal of Materials Protection, 2009, 42(8): 19-22.
迟长云, 李 宁, 薛建军. B30 铜镍合金在海水中的电化学行为[J]. 材料保护, 2009, 42(8): 19-22.
- 7 Zhao Yongtao, Li Haihong, Chen Guangzhang. Diagnosis of electrochemical impedance spectroscopy of Cu alloy in seawater[J]. Marine Sciences, 2005, 29(7): 21-25.
赵永韬, 李海洪, 陈光章. 铜合金在海水中电化学阻抗谱特征研究[J]. 海洋科学, 2005, 29(7): 21-25.
- 8 R F North, M J Pryor. The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys[J]. Corrosion Sci, 1970, 10 (5): 297-303.

栏目编辑: 张浩佳