

# 镍铝青铜合金及其冷喷涂涂层磨蚀行为

孙晓峰, 陈正涵, 李占明, 黄元林, 史玉鹏

(陆军装甲兵学院, 北京 100072)

**摘要:** 采用冷喷涂技术在镍铝青铜(NAB) 9442 合金上制备了较为致密, 厚度约 300  $\mu\text{m}$  的镍铝青铜涂层, 使用 SEM、XRD、XPS、电化学工作站、磨蚀试验机观察并测试了镍铝青铜合金与涂层的组织形貌、电化学行为与磨蚀性能。结果表明: 电化学腐蚀后基体发生了晶间腐蚀和选相腐蚀, 涂层被腐蚀后颗粒上出现微孔和裂纹; 磨蚀过程中存在着摩擦与钝化的协同作用以及摩擦促进阳极溶解的过程; 相比于静态条件下, 涂层与基体在磨蚀条件下测得的自腐蚀电位有大幅度下降, 自腐蚀电流均提高了 1 个数量级, 涂层与基体耐腐蚀性能变差; 相比于干摩擦过程, 磨蚀过程中涂层与基体的摩擦系数均有较大提高, 减磨性能变差。

**关键词:** 镍铝青铜; 冷喷涂; 电化学; 磨蚀

中图分类号: TG172.5; TH117.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)11-3493-06

镍铝青铜合金(nickel aluminum bronze, NAB)具有较好的耐腐蚀性能和力学性能, 是制造船舶螺旋桨、海洋泵体、水下零部件的主要材料之一<sup>[1,2]</sup>。由于承受着水下高盐, 强冲刷的工作环境, 镍铝青铜合金面临着腐蚀与磨损协同作用的严峻考验, 但是现阶段未见研究镍铝青铜合金腐蚀磨损协同作用的文献报道。焊接和激光熔覆是修复失效镍铝青铜合金零部件的主要方法, 但是经过这 2 种方法制得的修复涂层会有较大的残余拉应力, 容易使表面产生裂纹、通孔等缺陷<sup>[3-5]</sup>。冷喷涂技术是通过载气气体驱动固态颗粒撞击基体的沉积方法, 涂层具有较高的结合强度和较低的孔隙率, 冷喷涂过程中温度较低, 不易产生合金的相变, 并且在喷涂过程中存在微锻机制, 有利于在表面产生残余压应力<sup>[6-8]</sup>。本研究制备了镍铝青铜冷喷涂涂层, 针对镍铝青铜合金的主要失效形式, 重点研究了镍铝青铜合金及其冷喷涂涂层的腐蚀磨损协同作用行为, 为镍铝青铜合金零部件的修复再制造提供理论依据。

## 1 实验

采用 Kentiks-4000 型冷喷涂设备, 载气为工业用氮( $\text{N}_2$ ), 气体压力 3.0 MPa, 气体温度 650  $^\circ\text{C}$ , 喷涂距离 35 mm, 送粉率 40 g/min。图 1 为气雾法制备的 Cu402F 粉末, 粒径分布在 30~40  $\mu\text{m}$  之间, 形状规则, 流动性良好。冷喷涂用基体为镍铝青铜 9442 合金。图 2 为镍铝青铜 9442 基体经  $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$  溶液刻蚀后的金相组织形貌, 镍铝青铜 9442 合金存在着面心立方富铜

固溶体的  $\alpha$  相、 $\beta$  相和 K 相 (玫瑰花状的  $\text{K}_I$  相, 球状的  $\text{K}_{II}$  相, 层片状的  $\text{K}_{III}$  相)<sup>[9,10]</sup>。粉末与基体成分如表 1 所示。使用 D/Max X 射线衍射仪表征涂层物相组成, 采用 Cu 靶, 扫描范围 20 $^\circ$ ~100 $^\circ$ , 电压 80 kV, 电流 40 mA, 扫描速度 8 $^\circ$ /min, 步距 0.02 $^\circ$ /step。

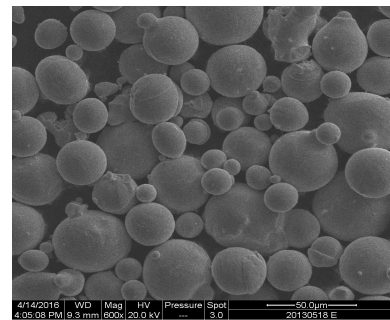


图 1 镍铝青铜 Cu402F 粉末微观形貌

Fig.1 Morphology of NAB Cu402F powder

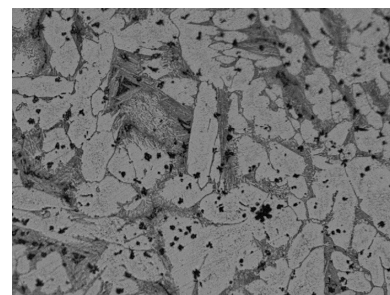


图 2 镍铝青铜 9442 基体金相照片

Fig.2 OM image of NAB 9442 substrate

收稿日期: 2017-11-05

作者简介: 孙晓峰, 男, 1977 年生, 博士, 副研究员, 陆军装甲兵学院, 北京 100072, E-mail: czhmaterial@foxmail.com

表 1 冷喷涂粉末与基体成分

Table 1 Element of cold spraying powder and substrate(ω/%)					
Element	Cu	Al	Ni	Fe	Mn
Powder	80.71	8.67	3.80	4.04	2.78
Substrate	85.17	6.01	4.64	2.86	1.32

采用科斯特电化学腐蚀工作站测试涂层与基体在静态条件下的电化学腐蚀性能。试样尺寸 10 mm×10 mm×10 mm, 非工作面焊接铜导线后用环氧树脂+聚酰胺树脂密封, 室温环境下固化 36 h 后用砂纸将工作面打磨洁净。

磨蚀实验在 MCR 腐蚀磨损试验机上进行。此设备为三电极体系, 可以测试在涂层磨蚀条件下的摩擦系数、开路电位和动电位极化曲线, 试样尺寸 10 mm×10 mm×10 mm, 将试样的工作电极面和辅助电极面保持喷涂态并裸露出来, 其余四面用环氧树脂密封在  $\Phi 25.4$  的 PVC 管中。采用直线往复摩擦形式, 摩擦球为  $\Phi 6$  mm 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷球, 砣码加载恒定载荷 20 N, 摩擦距离为 5 mm, 移动频率 0.5 Hz。在质量分数 3.5%NaCl 溶液中, 分别进行动电位极化与开路电位条件下的磨蚀实验。磨蚀结束后, 使用扫描电镜观察电化学腐蚀后涂层与基体的表面形貌以及磨痕的微观形貌, 使用 XPS 表征电化学腐蚀产物物相组成, 使用 EDS 表征磨痕微区成分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层与基体组织形貌

图 3 为冷喷涂涂层的表面形貌, 大多数颗粒之间依靠机械咬合结合在一起, 涂层表面存在着孔隙。图 4 是镍铝青铜冷喷涂涂层的截面微观形貌, 涂层较为致密, 厚度约为 300  $\mu\text{m}$ , 由于冷喷涂过程中载气温度较低, 涂层与基体界面之间未见熔合及扩散现象, 分界面明显。涂层中颗粒扁平化比较明显, 一般认为冷喷涂 Cu 颗粒的临界速度为 560~600 m/s<sup>[11]</sup>, 当 Cu 颗粒超过这个速度时就会发生剧烈的塑性变形, 从而沉积在基体上<sup>[12,13]</sup>。同时, 由于在喷涂过程中后续粒子对前续沉积粒子有冲击夯实作用, 涂层中表层粒子的扁平化程度没有次表层粒子高, 这也造成涂层中的孔隙主要集中在涂层表层上。图 5 为涂层、基体与粉末 XRD 图谱。可以看出, 与粉末相比, 涂层的物相组成没有发生很大变化, 但是涂层中  $\alpha$  和  $\beta$  相的峰发生了明显的宽化, 这说明在冷喷涂的过程中没有发生相变, 但是发生了氧化<sup>[14,15]</sup>。由于 K 相含量较低, 且组织尺寸较小, 未能检出。

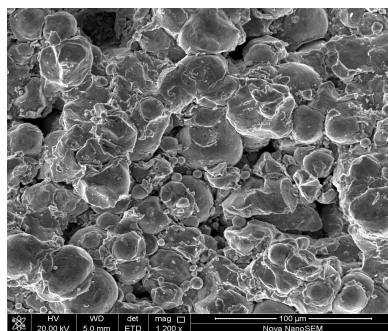


图 3 涂层表面微观形貌

Fig.3 Surface morphology of coating

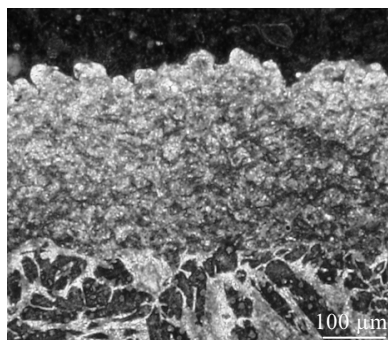


图 4 涂层截面微观形貌

Fig.4 Cross section morphology of coating

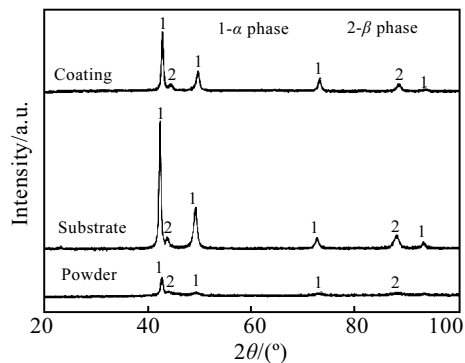


图 5 涂层、基体、粉末 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of coating, substrate and powder

### 2.2 涂层与基体磨蚀行为

#### 2.2.1 磨蚀条件下电化学性能

图 6 为磨蚀条件与静态条件下, 涂层与基体的动电位极化曲线。磨蚀条件下, 涂层与基体的动电位极化曲线处于振动状态, 并且未见钝化区生成。表 2 给出了 2 种状态下涂层与基体的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  和  $I_{\text{corr}}$ 。在磨蚀条件下涂层的自腐蚀电位下降了 1.29 倍, 自腐蚀电流升高了 1 个数量级; 基体的自腐蚀电位下降了 1.41 倍, 自腐蚀电流也升高了 1 个数量级。这说明在摩擦磨损条件

下涂层和基体的耐腐蚀性能有较大幅度的下降。图 7 分别为动电位极化后涂层与基体的微观形貌, 涂层上颗粒表面在电化学腐蚀后出现了腐蚀微孔, 特别是处于外层的颗粒表面有较大面积的裂纹, 在颗粒机械咬合处没有发现明显的腐蚀微孔或者裂纹。由图 7b 可知, 基体发生了晶间腐蚀, 表面呈现龟裂状,  $\alpha$  相首先被腐蚀出现了大量微孔,  $K_{II}$  相被腐蚀后留下椭圆形孔洞。

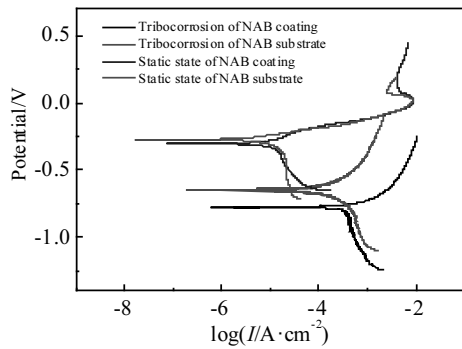


图 6 磨蚀与静态条件下涂层与基体的动电位极化曲线  
Fig.6 Polarization curves of NAB coating and substrate in tribocorrosion and static condition

表 2 磨蚀与静态条件下涂层与基体的电化学性能

Table 2 Electrochemical properties of NAB coating and substrate in tribocorrosion and static condition

Electrochemical property	Static state		Tribocorrosion	
	Coating	Substrate	Coating	Substrate
$E_{corr}/mV$	-0.31	-0.27	-0.77	-0.65
$I_{corr}/A$	$2.73 \times 10^{-5}$	$5.11 \times 10^{-6}$	$1.39 \times 10^{-4}$	$1.23 \times 10^{-5}$

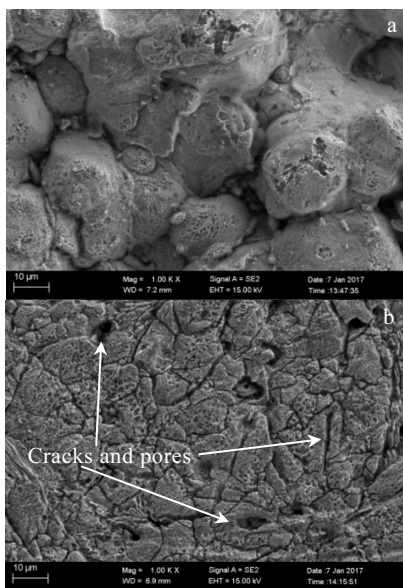


图 7 电化学腐蚀后表面形貌

Fig.7 Surface morphologies of coating (a) and substrate (b) after electrochemical corrosion

图 8 为涂层与基体表面电化学腐蚀产物 XPS 物相分析。由于涂层与基体腐蚀产物相同, 因此用一张图谱表征物相。Cu 在阳极氧化成  $Cu^+$ , Al 在阳极氧化成  $Al^{3+}$ , 分别在 XPS 中结合能 932.9 和 531.1 keV 处出峰<sup>[16]</sup>。在结合能 1304 eV 处呈现出 Cl 的峰, 这说明  $\alpha$  相的腐蚀产物有  $Cu_2O$  和  $CuCl$ ,  $\beta$  相的腐蚀产物为  $Al_2O_3$ 。C 是杂质, 其余物相含量较少, 未能形成明显的峰。

### 2.2.2 开路电位下磨蚀行为

图 9 为涂层与基体在磨蚀过程中开路电位与摩擦系数的关系曲线。全浸 5 min 待开路电位稳定后加载 20 N 恒定载荷, 开路电位陡降, 往复摩擦 10 min 后卸载, 开路电位上升。由此可见, 在磨蚀过程中摩擦系数与开路电位呈反相关。这是因为在磨蚀过程中, 金属表面存在着钝化→去钝化→再钝化→再去钝化的循环过程, 摩擦球破坏了金属表面的钝化膜, 造成开路电位降低, 这也解释了为什么涂层和基体的动电位极化曲线在磨蚀过程中没有出现稳定的钝化区。磨蚀条件下, 涂层的平均摩擦系数为 0.212, 基体的平均摩擦系数为 0.285。图 10 为涂层与基体 10 min 干摩擦系数曲线, 涂层的平均摩擦系数为 0.130, 基体的平均摩擦系数为 0.259。因此, 在磨蚀条件下涂层和基体的摩擦系数均有所提升, 减摩性能变差。造成这种结果的原因, 一方面是由于涂层和基体腐蚀后孔隙增多 (如图 7), 涂层表面粗糙度增加; 另一方面, 孔隙周围被摩擦球挤压时会发生应力突变, 极易产生磨屑而发生磨粒磨损。

图 11 为开路电位条件下, 涂层磨蚀后磨痕典型微观形貌。由图可知, 涂层的磨痕表面有较浅的犁削沟槽。图 12a 为犁削处 (Region A) EDS 成分分析结果, 此处 O 含量为 2.32%, Cu 含量为 71.56% (质量分数), 这说明此处是氧化程度较小, 摩擦球经过此处后磨削

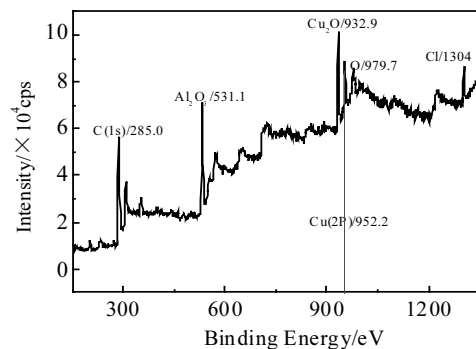


图 8 涂层与基体电化学腐蚀产物 XPS 谱

Fig.8 XPS spectrum of coating and substrate after electrochemical corrosion

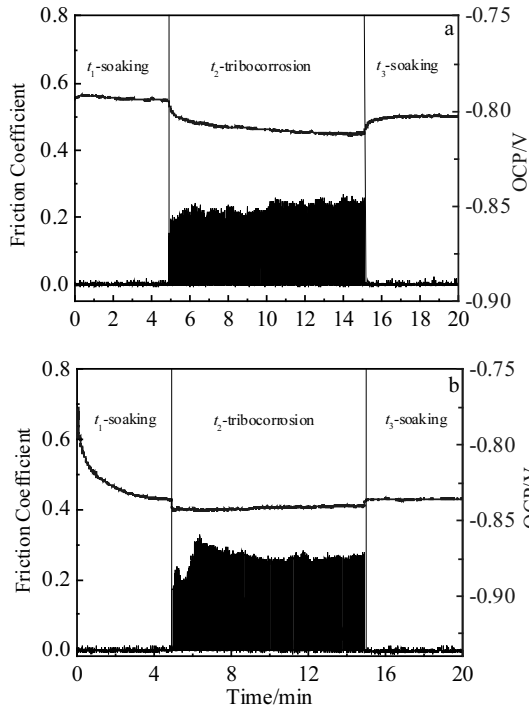


图 9 磨蚀曲线与开路电位关系

Fig.9 Tribocorrosion curves with corresponding OCP: (a) coating and (b) substrate

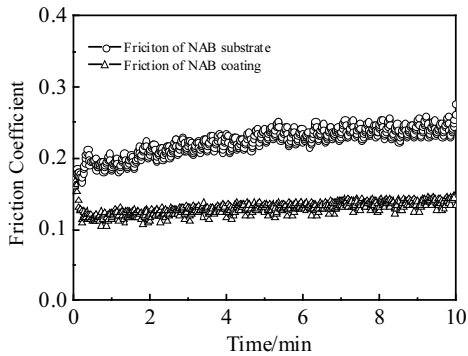


图 10 涂层与基体干摩擦系数曲线

Fig.10 Dry friction curves of coating and substrate

掉了表面的钝化层。从图 11 中还可看出，颗粒被摩擦球挤压后破碎并形成了裂纹(Region B)，图 12b 为此区域 EDS 成分分析结果，此处 O 含量为 30.55%，Al 含量达 14.26%，Cu 含量降至 32.76% (质量分数)，这说明颗粒被摩擦球挤压后立即发生了钝化，一部分 Cu 作为阳极溶解为  $\text{Cu}^{2+}$ ，一部分生成了  $\text{Cu}_2\text{O}$  留在磨痕表面。分析可知，涂层的磨蚀主要为颗粒挤压破碎  $\rightarrow$  Cu 阳极溶解  $\rightarrow$  钝化  $\rightarrow$  去钝化的过程。

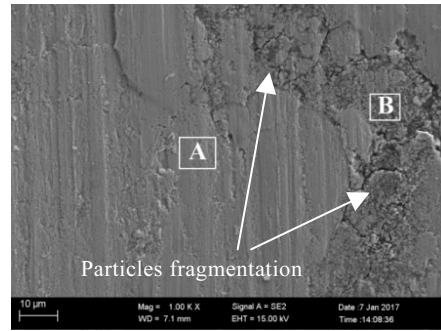


图 11 涂层磨蚀磨痕典型形貌

Fig.11 Typical morphology of tribocorrosion trace of coating

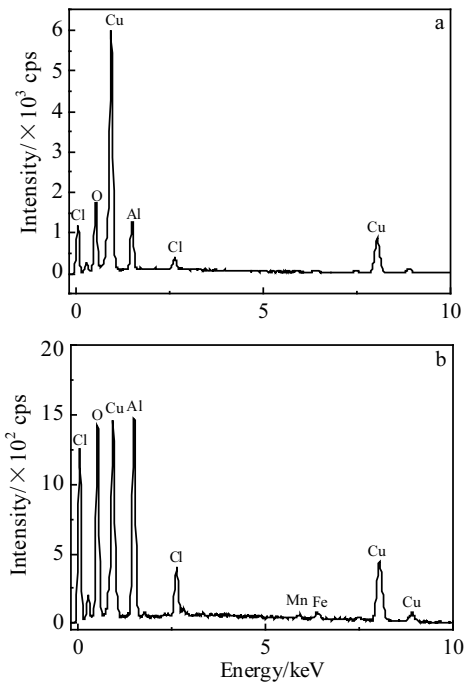


图 12 图 11 中涂层磨蚀磨痕微区 EDS 能谱

Fig.12 EDS spectra of region A (a) and region B (b) for tribocorrosion trace of coating in Fig.11

开路电位下，基体磨蚀磨痕典型微观形貌如图 13 所示。基体磨痕表面有整齐的犁削沟槽，发生了磨粒磨损，磨痕局部区域放大至 4000 倍后如图 13b 所示，磨痕中存在着黑色麻点，这是黏着磨损的典型形貌<sup>[17]</sup>。图 14 给出的是基体磨蚀磨痕微区 EDS 结果。从图中可以看出，存在麻点的 A 区域内 O 含量为 20.83%，Cu 含量为 54.81%，而在下方白色磨痕 B 区域内 O 含量仅为 1.07%，Cu 含量为 76.43%。这说明黏着磨损造成局部产生瞬时高温使 Cu 发生了氧化，并且黏着

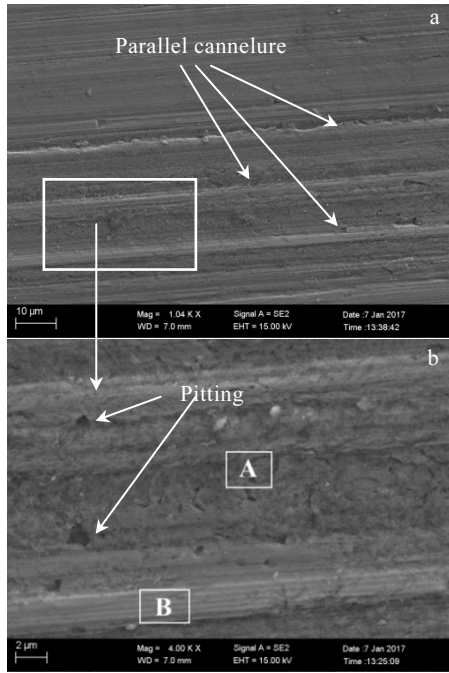


图 13 基体磨蚀磨痕典型形貌

Fig.13 Morphologies of tribocorrosion trace of substrate (a) and the magnification of the rectangle in Fig.13a (b)

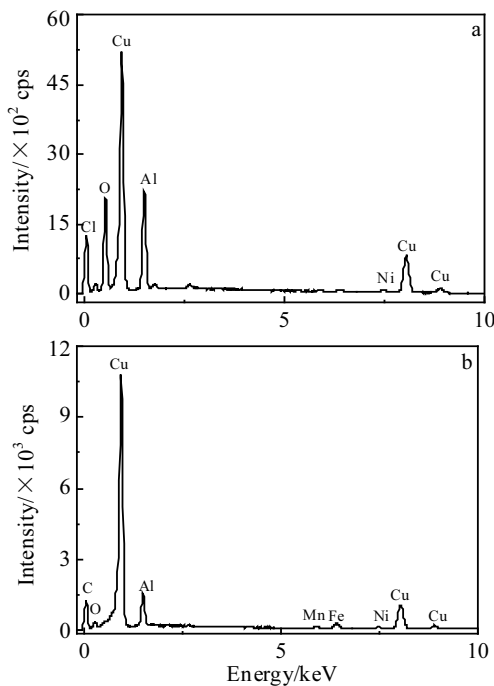


图 14 图 13b 中基体磨蚀磨痕微区 EDS 能谱

Fig.14 EDS spectra of region A (a) and region B (b) for tribocorrosion trace of substrate in Fig.13b

磨损时产生的磨屑带走了一部分 Cu。同时，由于摩擦过程中摩擦球破坏了钝化膜，使磨痕裸露出新鲜的金

属表面，促进了 Cu 的阳极溶解，因此是黏着磨损和腐蚀的协同作用造成了 Cu 含量下降。

图 15 为涂层与基体干摩擦磨痕微观形貌。从图 15a 可见，涂层上颗粒在干摩擦中被挤压成层片状磨屑，由于涂层中存在着孔隙，大量磨屑集中在孔隙之中，涂层表面未见较深的磨削沟槽，主要是发生了黏着磨损。从图 15b 可见，基体磨痕表面分布着大量片状被剥落的磨屑，形成摩擦第三体，从而发生磨粒磨损造成磨痕表面有较深的磨痕。根据涂层与基体的干摩擦系数曲线与磨痕形貌分析可知，涂层的减摩性能优于基体。这是由 3 个原因造成的：首先，在冷喷涂的过程中后续沉积粒子对前续粒子有冲击夯实的作用，使得粒子剧烈地发生塑性变形从而产生了冷加工硬化效应，涂层的硬度增加是减摩性能提高的主要原因之一；其次，由于涂层的孔隙收容了大量磨屑，减小涂层发生磨粒磨损的概率，避免发生剧烈的三体摩擦；最后，根据 XRD 分析可知，在冷喷涂的过程中发生了轻微的氧化，β 相中 Al 被氧化生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，陶瓷相的生成会造成涂层硬度增加，从而提高涂层的减摩性能。

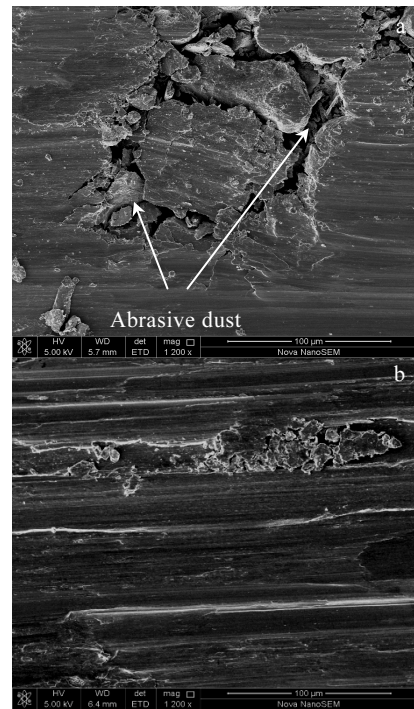


图 15 涂层与基体干摩擦磨痕形貌

Fig.15 Morphologies of wear trace of coating (a) and substrate (b) after dry friction

### 3 结 论

1) 相较于静态条件下,镍铝青铜涂层与基体在磨蚀条件下测得的自腐蚀电位有大幅度下降,自腐蚀电流均提高了 1 个数量级,磨蚀条件下涂层与基体耐腐蚀性能变差。

2) 开路电位条件下磨蚀测得开路电位与摩擦系数呈反相关,磨蚀过程中存在着钝化→去钝化→再钝化→再去钝化的循环过程;相比于干摩擦,开路电位条件下涂层与基体的摩擦系数均有较大幅度升高,减摩性能变差。

3) 磨蚀行为是摩擦与钝化协同作用的过程,是摩擦促进 Cu 阳极溶解的过程。涂层磨蚀过程中,颗粒发生了挤压破碎→阳极溶解→钝化→去钝化的过程,主要发生了磨粒磨损;基体磨蚀过程中,摩擦破坏了钝化膜促进了 Cu 阳极溶解,由于黏着磨损与腐蚀的协同作用,造成局部 Cu 含量大幅减少。

#### 参考文献 References

- [1] Krebs S, Gartner F, Klassen T. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2014, 24(1-2): 126
- [2] Lv Yuting Wang Liqiang, Mao Jianwei *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(3): 815
- [3] Cottama R, Luzinb V, Moodya H. *Wear*[J], 2014, 317: 56
- [4] Kucukomeroglu T, Senturk E, Kara L. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2016, 25(1): 320
- [5] Thapliyal S, Dwivedi D K. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2016, 238: 30
- [6] Li W Y, Liao H L, Coddet C. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2009, 38(3): 260
- [7] Assadi H, Kreye H, Gartner F. *Acta Materialia*[J], 2016, 116: 382
- [8] Li W Y, Huang C J, Yu M. *Surface & Coatings Technology*[J], 2014, 239: 95
- [9] Basumatary J, Nie M, Wood R J K. *J Bio Tribo Corros*[J], 2015,1(2): 12
- [10] Xu Xiaojing (许晓静), Chen Shudong (陈树东), Pan Li (潘励) *et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2014, 38(1): 158
- [11] Xi Yulin (郗雨林), Chen Paiming(陈派明), Zhang Xinjie (张新杰). *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(1): 464
- [12] Jakupi P, Keech P G, Barker I *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 466: 1
- [13] Li Wenya (李文亚), Li Changjiu (李长久), Wang Yuyue(王豫跃) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2005, 41(3): 282
- [14] Li Zhenya (李振亚), Yang Lijing (杨丽景), Xu Cheng(许赫) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2016, 26(4): 766
- [15] Xu Xiaojing (许晓静), Chen Shudong (陈树东), Chu Manjun (楚满军) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)*[J], 2013, 23(12): 3381
- [16] Neodo S, Carugo D, Warton J A *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2013, 695: 38
- [17] Hou Wenying(侯文英). *Friction and Lubrication(摩擦磨损与润滑)*[M]. Beijing: China Machine Press, 2012: 47

## Tribocorrosion Behavior of Nickel Aluminum Bronze Alloy and Its Cold Spray Coating

Sun Xiaofeng, Chen Zhenghan, Li Zhanming, Huang Yuanlin, Shi Yupeng

(Academy of Army Armored Forces, Beijing 100072, China)

**Abstract:** Nickel aluminum bronze (NAB) coating was deposited on the nickel aluminum bronze 9442 alloy by cold spraying. Microstructure, electrochemical behavior and tribocorrosion behavior were observed and tested by SEM, OM, XRD, XPS, electrochemical working station and abrasion machine. The results show that intergranular corrosion and optional corrosion take place in electrochemical corrosion process, microspore and cracks appear on the coating after electrochemical corrosion; tribocorrosion process consists of competition between friction and passivation and promotion of anodic dissolution by friction. Compared with static state,  $E_{\text{corr}}$  of the coating and the substrate under tribocorrosion condition is drastically decreased, their  $I_{\text{corr}}$  is increased by an order of magnitude, and their corrosion resistance becomes worse. Compared with dry friction, friction coefficient of the coating and the substrate is increased significantly, while their wear resistance becomes worse.

**Key words:** nickel aluminum bronze; cold spray; electrochemical abrasion

Corresponding author: Sun Xiaofeng, Ph. D., Associate Researcher, Academy of Army Armored Forces, Beijing 100072, P. R. China, E-mail: czhmaterial@foxmail.com