

# 包渗时间对 Cu 表面 Ni-Al 涂层组织和性能的影响

Influences of Slurry Pack Cementation Time on Microstructure and Properties of Ni-Al Coating on Cu Substrate

王红星<sup>1</sup>, 盛晓波<sup>1</sup>, 储成林<sup>1</sup>, 董寅生<sup>1</sup>, 林萍华<sup>1,2</sup>

(1 东南大学, 南京 211189; 2 河海大学, 南京 210098)

WANG Hong-xing<sup>1</sup>, SHENG Xiao-bo<sup>1</sup>,

CHU Cheng-lin<sup>1</sup>, DONG Yin-sheng<sup>1</sup>, LIN Ping-hua<sup>1,2</sup>

(1 Southeast University, Nanjing 211189, China; 2 Hohai University, Nanjing 210098, China)

**摘要:** 在 Cu 基表面电镀 Ni 层上采用料浆包渗法渗铝, 研究了 800℃ 下, 保温时间对渗层的成分、组织、厚度、显微硬度和 Al 原子扩散系数的影响。研究表明: Ni 镀层表面经过活性渗铝后, 形成了单相  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  金属间化合物渗层。随着保温时间的延长,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  相中的 Ni 元素含量增加, Al 元素的含量减少, 同时,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  相晶粒长大, 渗铝层增厚, Al 原子在渗铝层中的扩散系数下降, 渗层显微硬度先降低后增高。

**关键词:** 电镀 Ni; 料浆包渗铝;  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  金属间化合物; 扩散系数

**中图分类号:** TG156.8+6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)08-0052-05

**Abstract:** The surface of the electro-deposited nickel layer on Cu substrate was aluminized by a slurry pack cementation process. The influences of slurry pack cementation time on the composition, micro-structure, thickness and microhardness of the aluminized coatings as well as the diffusion coefficient of Al atoms were studied. The experimental results showed that a single-phase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  intermetallic compound coating was prepared on the Ni layer after active aluminizing. With increasing the aluminizing holding time, Ni content in  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  coating increased while Al content decreased. At the same time, the grain size and thickness of  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  layer increased, while the diffusion coefficient of Al atoms in  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  coating decreased and the microhardness of  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  coating decreased firstly and then increases.

**Key words:** electro-deposited nickel; slurry pack cementation aluminizing;  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  intermetallic compound; diffusion coefficient

纯铜材具有优良的导电性、导热性和韧性好等特性, 在实际生产中获得了广泛应用, 如冶金行业的高炉风口、连铸机结晶器零部件等都采用纯铜材制造<sup>[1,2]</sup>, 但服役条件下的高温氧化和磨损使工件的使用寿命显著缩短<sup>[3]</sup>。而在纯铜材表面制备一层导热性好、抗高温氧化、耐磨损的涂层可解决该技术难题。国内外有关铜表面改性的研究工作已经有很多报道<sup>[4-8]</sup>。采用固体粉末包渗法技术, 在铜表面渗铝<sup>[9-11]</sup>和渗钛<sup>[1,12]</sup>, 制备的 Cu-Al, Cu-Ti 涂层具有良好的抗氧化性能。用双层辉光离子渗技术在纯铜表面制备钛扩散涂层获得了较高的表面硬度和抗氧化性<sup>[13,14]</sup>。采用镀、渗相结合的方法在纯铜表面制备涂层的报道还不多见。本工作采用在纯 Cu 表面预先电镀 Ni, 然后采用料浆包渗铝法, 在镀 Ni 层表面渗 Al 形成 Ni-Al 金属间化合物层的工艺方法报道较少。该工艺设备投资少, 操作简

单, 渗层均匀, 克服了固体包渗法容易漏渗的现象, 同时也改善了等离子喷涂时存在的涂层与基体结合强度差的缺点, 具有较好的应用前景, 为纯铜表面的改性提供了一种新的方法。

本工作在纯铜表面先电镀 Ni, 然后采用料浆包渗 Al, 制备 Ni-Al 金属间化合物渗铝层。研究了渗铝保温时间对渗铝层成分、组织、厚度、显微硬度和 Al 原子扩散系数的影响。

## 1 实验方法

将紫铜板切割成尺寸为 15mm × 10mm × 2mm 的试样, 在试样预磨机上磨平, 然后用金相砂纸磨光。采用瓦特型镀镍溶液, 在铜表面预镀一层镍镀层, 用丙酮超声波振荡清洗, 烘干备用。

选用 200 目工业纯铝粉为主渗剂,以鸡蛋清作为黏结剂,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作为活化剂,按 Al 粉与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的质量比 3:1 分别称取铝粉和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  放入研钵中,研磨 5min,使混合均匀,然后加入适量的鸡蛋清,用玻璃棒搅拌均匀,调制成浆料。将浆料涂覆于试样 Ni 镀层表面,放入 80℃ 真空干燥箱中干燥 1h 取出,再放入自制的真空电阻炉中,抽真空,用纯度为 99.99% 的氩气洗炉三次,然后通入氩气,升温至 800℃,保温时间分别为 12, 24, 48, 72h,随炉冷却后取出试样。

采用 FEI SIRION 场发射扫描电镜(SEM)配能谱分析仪(EDX)分析渗铝层表面和断面成分;采用 OLYMPUS-B202 型金相显微镜观察金相组织;渗铝层的相结构用 X 射线衍射(XRD)仪分析;渗铝层断面的显微硬度用 HVS-1000 型显微硬度计测试,所加载荷

为 1.96N,加载时间 15s。

2 结果与讨论

2.1 保温时间对渗铝层成分和组织的影响

涂覆渗铝剂浆料的试样在 800℃ 分别保温 12, 24, 48, 72h 进行渗铝处理后,表面平整,无烧结现象。用超声波清除附着在试样表面的残余渗剂,抛光、腐蚀(腐蚀剂:  $\text{HNO}_3$ :  $\text{HCl}$ = 3:1, 体积比)后,所观察到的涂层表面金相组织如图 1 所示。从图 1 可看出,随着保温时间的延长,晶粒长大。保温时间 12h,晶粒细小;保温 24h 后,晶粒明显长大;超过 24h 后继续保温,晶粒长大不明显。

渗铝层表面的 X 射线衍射图谱如图 2 所示。分

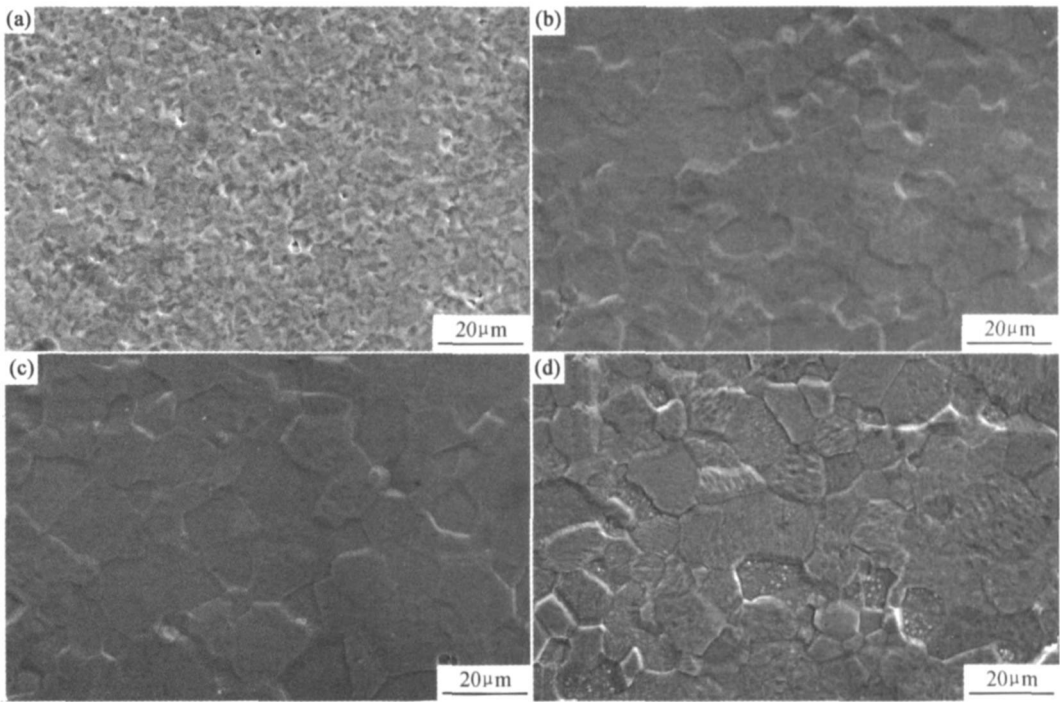


图 1 800℃ 下不同保温时间渗铝后涂层表面的显微组织 (a) 12h; (b) 24h; (c) 48h; (d) 72h

Fig 1 Microstructure of the surface of coating at 800℃ for different holding time

(a) 12h; (b) 24h; (c) 48h; (d) 72h

析结果表明渗铝时间在 72h 内,渗层组织为单相  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  金属间化合物。

2.2 保温时间对扩散层厚度与 Al 扩散系数的影响

为了进一步分析 Al 原子在 Ni 镀层中的扩散情况,对渗铝层截面的 Ni, Al 元素进行 EDX 能谱分析,元素分布谱线如图 3 所示,从图 3 可看出,随着保温时间的延长,  $\text{Ni}/\text{Ni}_2\text{Al}_3$  界面处的浓度梯度变得比较平稳,扩散层加厚。渗铝层截面中 Ni, Al 元素原子分数见表 1。从表 1 列出的渗层截面中 Ni, Al 元素原子的

能谱结果,可以看出随着保温时间从 12h 增加到 72h,涂层中 Ni 元素的含量由 35.59% (原子分数,下同) 升高到 39.03%,相应的 Al 元素的含量则由 64.41% 下降到 60.97%。根据 Ni+Al 二元相图<sup>[15]</sup>判断,涂层的成分均在  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  ( $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  相中的 Al 原子分数为 57%~64%) 相区范围内,这与 XRD 测试的结果相一致。从表 1 结果看,从渗铝层表面到内部,Al 元素和 Ni 元素分别存在一定的浓度梯度,Al 元素浓度随扩散层厚度的增加而降低, Ni 元素则随扩散层厚度的增

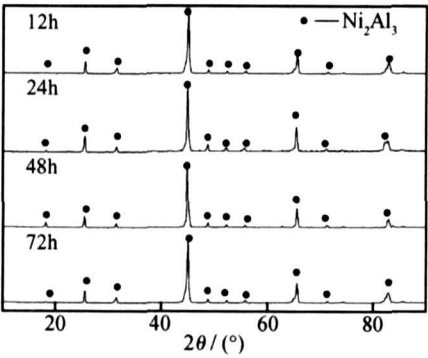


图 2 800℃下经不同保温时间渗铝后涂层表面的 X 射线衍射图谱

Fig 2 XRD patterns of the surface of coating after aluminizing at 800℃ for different holding time

加而增加。

渗铝过程中的固态扩散, 即活性 Al 原子由 Ni 镀层表面向体内扩散是按照菲克定律进行的, 扩散时间与渗层厚度的关系可用 Fick 第二定律描述<sup>[16]</sup>:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial c}{\partial x} \right] \tag{1}$$

其高斯解为:

$$\frac{c(x, t)}{c_0} = 1 - \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right] \tag{2}$$

进一步求解得:

$$x^2 = 4kDt \tag{3}$$

式中:  $c(x, t)$  为经  $t$  时间扩散后, 渗层中离基体距离  $x$

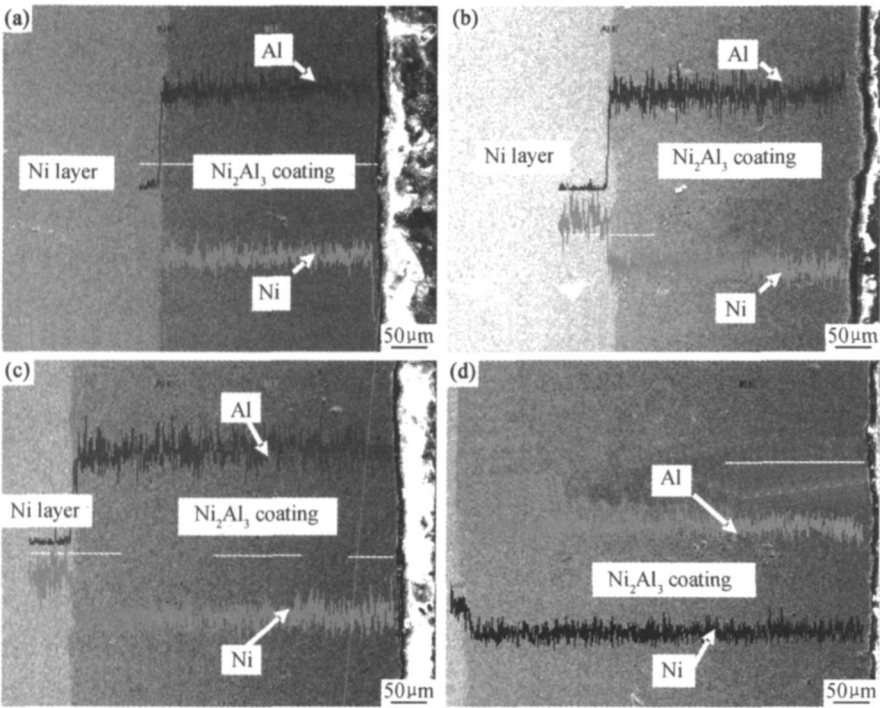


图 3 800℃涂层截面 Ni、Al 元素经不同保温时间后扩散的 EDX 谱线  
(a) 12h; (b) 24h; (c) 48h; (d) 72h

Fig. 3 EDX patterns of Ni and Al elements diffusion in cross section of coating at 800℃ for different holding time  
(a) 12h; (b) 24h; (c) 48h; (d) 72h

处渗入元素的浓度;  $c_0$  为基体金属表面含有渗入元素的原始浓度;  $\operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right]$  为高斯误差函数;  $x$  为单相扩散层的深度, 近似地可视为渗层厚度 (mm);  $D$  为扩散系数 ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $t$  为扩散时间 (h);  $k$  为常数 (通常取 1)。

式(3)表明, 对于受扩散控制的渗镀过程来说, 渗层厚度的平方与扩散时间呈正比, 呈抛物线关系。保温时间和渗层厚度的关系见图4。从图4可以看出,

渗铝层厚度随保温时间的延长而增加。渗层厚度-保温时间曲线为一抛物线。

根据式(3) 计算出的扩散系数值列于表 2 中。可以看出, 扩散系数随着保温时间延长而降低。这可能是由于保温时间的延长, 使  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  层厚度增加, Al 扩散的距离和阻力增加, 导致了扩散系数的降低。在本实验条件下, 随着保温时间延长, 渗铝剂不断消耗, 由浓度差产生的扩散驱动力减小, 式(3) 中的  $k$  减小, 也会导致扩散速度降低。

表 1 渗铝层截面不同位置的 Ni, Al 元素的原子分数

Table 1 Atom fraction of Ni and Al in different position of cross-section of coating

Element	Holding time/ h	Position of EDX in cross-section of coating (from the surface of coating to the substrate, that is from 1 point to 5 point)				
		1	2	3	4	5
Al	12	65.68	64.93	64.33	64.05	63.87
	24	65.48	64.21	63.51	62.96	61.41
	48	62.83	61.84	61.36	60.75	59.85
	72	62.13	61.15	61.04	60.48	58.56
Ni	12	34.32	35.07	35.67	35.95	36.13
	24	34.52	35.79	36.49	37.04	38.59
	48	37.17	38.16	38.64	39.25	40.15
	72	37.87	38.85	38.96	39.52	41.44

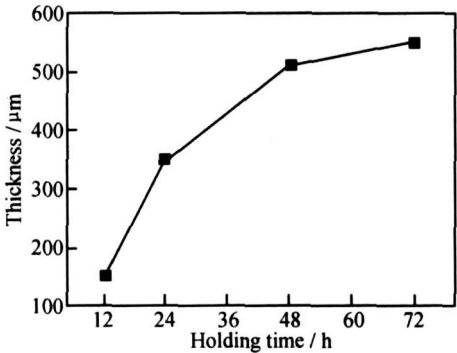


图 4 800℃保温时间对试样涂层厚度的影响  
Fig. 4 Effect of the alum inizing holding time on thickness of the coating at 800℃

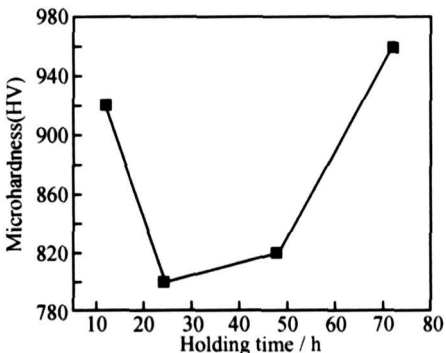


图 5 保温时间对试样涂层显微硬度的影响  
Fig. 5 Effect of the alum inizing holding time on microhardness of the coating

表 2 保温时间与 Al 在 Ni 镀层中的扩散系数

Table 2 Holding time and the diffusion coefficient of Al in Ni plating

Holding time/h	The diffusion coefficient of Al in Ni plating / (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )
12	8.356×10 <sup>-6</sup>
24	1.852×10 <sup>-6</sup>
48	1.751×10 <sup>-6</sup>
72	1.732×10 <sup>-6</sup>

2.3 保温时间对涂层显微硬度的影响

涂层截面的显微硬度和保温时间的关系如图 5 所示。可以看出涂层的显微硬度随着保温时间的延长先降低然后升高。随着保温时间的延长,一方面,晶粒长大,晶界减少,位错滑移阻力减小,容易产生塑性变形,导致渗铝层的显微硬度降低;另一方面, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>相中的 Ni 元素含量增加使显微硬度增大。保温时间在 24h 内,显微硬度的变化主要由晶粒尺寸主导;保温时间超过 24h 后,显微硬度的变化主要受 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>相中 Ni, Al 元素含量的变化影响。

经测定 Cu 基体和 Ni 镀层显微硬度平均值分别

为 HV70 和 HV120, 渗 Al 后的 Ni 镀层的显微硬度平均值为 HV800(保温 24h), 远远大于 Ni 镀层和 Cu 基体。

3 结论

- (1) 采用电镀镍和料浆包渗铝工艺, 可以在铜表面制备具有过渡 Ni 层和表面 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 金属间化合物的复合涂层。
- (2) 涂层晶粒随着保温时间延长而长大, 在保温 12h 后, 晶粒长大迅速; 保温时间超过 24h 后, 晶粒长大速度减慢。
- (3) 随着保温时间的延长, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 相中的 Ni 元素含量增加, Al 元素含量减少。
- (4) Al 的扩散系数随保温时间的延长而降低。
- (5) 渗铝层的显微硬度受晶粒尺寸和 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 相中的 Ni 元素含量的影响呈先下降后上升的趋势。

参考文献

[1] BATENI M R, MIRDAMADI S, ASHRAFIZADEH F, et al. Oxidation behaviour of titanium coated substrate [J]. Surface and

- Coatings Technology, 2001, 139(2-3): 192-199.
- [2] 任虎平, 杨贵荣, 宋文明, 等. 铜及铜合金表面改性技术的研究进展[J]. 铸造, 2005, 54(3): 213-216.
- [3] HYUN-KI KANG. Microstructure and electrical conductivity of high volume  $Al_2O_3$ -reinforced copper matrix composites produced by plasma spray [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 190(2-3): 448-452.
- [4] YANG Gui-rong, SONG Wen-ming, LU Jin-jun, et al. Microstructure of surface composite  $Al_2O_3$ /Ni on copper substrate produced by vacuum infiltration casting [J]. Material Science and Engineering A, 2006, 418(1-2): 223-228.
- [5] SUBRANMANIAN C, CAVALLARO G, WINKELMAN G. Wear maps for titanium nitride coatings deposited on copper and brass with electroless nickel interlayers [J]. Wear, 2000, 241(2): 228-233.
- [6] 甘正浩, 毛志远, 沈复初, 等. 铜的气体表面渗硅新工艺研究[J]. 材料科学与工程, 1996, 14(4): 38-42.
- [7] 甘正浩, 毛志远, 沈复初, 等. 铜的表面含硅渗层的结构与性能[J]. 材料科学与工程, 1997, 15(1): 50-53.
- [8] 孙远敬, 岳立新, 张雅玲. 纯铜多元共渗及热处理工艺的研究[J]. 煤矿机械, 2006, 27(6): 1021-1022.
- [9] 石子源, 王学芝, 王德庆. 纯铜  $Al_2O_3$  表面弥散强化的研究[J]. 金属热处理学报, 1997, 18(4): 32-36.

- [10] 张毅, 田保红, 陈小红, 等. 纯铜稀土催渗铝及其内氧化[J]. 铸造技术, 2006, 27(3): 255-257.
- [11] BATENI M R, ASHRAFIZADEH F, SZPUNAR J A, et al. Improving the tribological behavior of copper through novel Ti-Cu intermetallic coatings [J]. Wear, 2002, 253(5-6): 626-639.
- [12] 张跃飞, 陈飞, 苏永安, 等. 纯铜加弧光离子渗钛的研究[J]. 金属热处理, 2002, 27(4): 27-28.
- [13] 袁庆龙, 张跃飞, 苏永安, 等. 纯铜等离子渗钛层的高温氧化[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(2): 103-105.
- [14] ZANOTTI C, GIULIANI P, MAGLIA F. Combustion synthesis of Co-Al and Ni-Al systems under reduced gravity [J]. Intermetallics, 2006, 14(2): 213-219.
- [15] 卢燕平, 于福州. 渗镀[M]. 北京: 机械工业出版社, 1985. 32-33.

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2001013)

收稿日期: 2007-07-05; 修订日期: 2007-10-08

作者简介: 王红星(1971—), 男, 博士研究生, 主要从事金属材料表面改性 with 功能材料制备, 联系地址: 南京市江宁区东南大学材料科学与工程学院(211189)。E-mail: wangzhao2000922@163.com

(上接第 51 页)

原因。

### 3 结论

(1) 采用纯氩保护钨极氩弧焊及混合气体(氩气+2.5%氮气)保护钨极氩弧焊焊接工艺, 焊接时采用合理的焊接热输入, 均能使 2205 双相不锈钢接头获得奥氏体和铁素体双相组织。接头力学性能测试表明, 两种不同焊接工艺获得接头的抗拉强度均接近于母材组织; 断口扫描电镜分析可知, 混合气体保护焊获得接头呈明显韧性断裂特征。

(2) 采用混和气体保护氩弧焊(氩气+2.5%氮气)接头能保持较好的相比比例, 焊缝金属中的奥氏体相与母材中的相比仅差 0.5%, 即使是在相对比较难控制的热影响区, 奥氏体的含量也可达 44.5%, 奥氏体较为均匀地分布在铁素体基体中, 晶粒的大小也与母材相差无几, 接头性能因此提高。

### 参考文献

- [1] 邢卓. 双相不锈钢 2205 的焊接[J]. 管道技术与设备, 2006, (1):

28-30.

- [2] 柯黎明. 焊缝金属铁素体含量对氢致裂纹敏感性的影响[J]. 焊接学报, 1993, 14(3): 181-185.
- [3] 张建勋, 李卫为, 李庆琰. 2205 双相不锈钢焊接性研究综述[J]. 焊管, 2005, 28(5): 6-9.
- [4] U KAMACHI MUDALI, BALDER RAJ. High Nitrogen Steels and Stainless Steels [M]. LI Jing translation. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. 9-14.
- [5] 埃里希·福克哈德. 不锈钢焊接冶金[M]. 栗卓新, 朱学军译. 北京: 化学工业出版社, 2004. 20-25.
- [6] LIOU HORNG-YIH, HSIEH RONG-IUAN, TSAI WEN-TA. Microstructure and stress corrosion cracking in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels [J]. Corrosion Science, 2002, 44(3): 2841-2856.
- [7] 刘特森. 双相不锈钢中相含量的精确测定[J]. 理化检验-物理分册, 2003, 39(8): 414-419.

收稿日期: 2008-03-13; 修订日期: 2008-06-28

作者简介: 韩志诚(1981—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 双相不锈钢的焊接性及焊接工艺, 联系地址: 南京市江宁区 150 信箱 545 分箱(211100)。E-mail: zhicheng0413@126.com