

CMT 电弧增材制造铝青铜的微观组织及 耐腐蚀性能研究

温涛涛, 陈玉华, 陈伟, 邓云发, 季迪, 章文滔

(南昌航空大学 江西省航空构件成形与连接重点实验室, 南昌 330063)

摘要: **目的** 研究冷金属过渡技术 (Cold metal transfer, CMT) 增材制造 Cu-Ni-Al-Mn-Fe 铝青铜合金的微观组织演变规律以及在不同温度下的耐腐蚀性能。**方法** 采用 CMT 电弧增材的方式制备了铝青铜合金的薄壁试样件, 通过光学显微镜研究了试样件在不同位置的微观组织演变规律, 并通过电化学工作站测试试样在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的电位极化曲线, 进而分析其耐腐蚀性能。**结果** CMT 电弧增材制造铝青铜合金的微观组织主要表现为 3 个区域。前 3 层微观组织由基材树枝晶转变为柱状晶的区域; 中间稳定区域主要是垂直于基板方向生长的均匀柱状晶微观组织; 以及在最后一层出现柱状晶转向树枝晶的区域。当温度由 20 °C 上升到 60 °C 时, 该材料的稳定电位 E_R 由 -0.2540 V 下降到 -0.2745 V。自腐蚀电流密度由 2.84×10^{-6} A/cm² 增加到了 5.149×10^{-6} A/cm²。**结论** 采用合适工艺参数, 可以获得致密无缺陷的 CMT 电弧增材制造铝青铜合金薄壁试样, 在试样的稳定区域, 微观组织是外延生长的柱状晶。同时试样在质量分数为 3.5% 的 NaCl 浓度溶液中有着良好的耐腐蚀性能, 并且由于腐蚀过程介质温度的升高, 电极反应速度加快、溶液的对流和扩散加强, 从而加快了阳极过程和阴极过程, 加速了金属的腐蚀。由此可见, 介质温度对腐蚀速率的影响是非常重要的。

关键词: CMT; 增材制造; 铝青铜合金; 微观组织; 耐腐蚀性

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2019.05.023

中图分类号: TG146.1⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-6457(2019)05-0149-06

Microstructure and Corrosion Resistance of Aluminum Bronze Made by CMT Arc Additive Manufacturing Technology

WEN Tao-tao, CHEN Yu-hua, CHEN Wei, DENG Yun-fa, JI Di, ZHANG Wen-tao

(Jiangxi Key Laboratory of Forming and Joining Technology for Aerospace Components,
Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

ABSTRACT: The paper aims to study the microstructure evolution of Cu-Ni-Al-Mn-Fe aluminum bronze alloy cold metal transfer (CMT) additive manufacturing and its corrosion resistance at different temperatures. Thin-walled specimens of aluminum bronze alloy were prepared by CMT arc addition. The microstructure evolution of the specimens at different locations was studied by optical microscopy, and the potential polarization curve of samples in 3.5% NaCl concentration was tested in electrochemical workstation to analyze its corrosion resistance. The microstructure of the aluminum bronze alloy produced by CMT arc additive was mainly represented by three regions. The first three layers of microstructure were transformed from a substrate dendrite to a columnar crystal region; the intermediate stable region was mainly a uniform

收稿日期: 2019-07-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51565040)

作者简介: 温涛涛 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为电弧增材制造。

通讯作者: 陈玉华 (1979—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为新材料及异种材料焊接、电弧增材制造。

columnar crystal microstructure grown perpendicular to the substrate direction; and a region where columnar crystals turned to dendrites was in the last layer. When the temperature was raised from 20 °C to 60 °C, the stable potential E_R of the material dropped from -0.2540 V to -0.2745 V. The self-corrosion current density increased from 2.84×10^{-6} A/cm² to 5.149×10^{-6} A/cm². With suitable process parameters, a thin-walled sample of aluminum bronze alloy can be obtained by compacting and defect-free CMT arc additive. In the stable region of the sample, the microstructure is epitaxially grown columnar crystal. At the same time, the sample has good corrosion resistance in the 3.5% NaCl concentration solution, and the electrode reaction speed is accelerated due to the increase of the medium temperature during the etching process, and the convection and diffusion of the solution are strengthened, thereby accelerating the anode process and the cathode process, and thus accelerating the metal corrosion. It can be seen that the influence of the medium temperature on the corrosion rate is very important.

KEY WORDS: CMT; additive manufacturing; aluminum bronze alloy; microstructure; corrosion resistance

我国虽然地大物博，但是许多资源却相对紧缺，开发海洋资源对我国经济建设和发展具有十分重大的意义。海洋资源的应用与海上基础设施的建设息息相关，如今海上基础设施的绝大多数材料都采用金属材料。最初大多采用钢铁来制造海水管道，虽然起始投入成本会比较低，但由于这些材料的耐蚀性不好，不仅浪费大量的资源，大大减少工程寿命，还常常会酿成重大事故^[1]。其中，由于铜及铜合金具备优异的导电性、导热性、耐海水腐蚀性能及耐生物污损性能，故其广泛应用于电气、电子、机械、航空航天、船舶管路系统、海洋工程等领域，比如可以作为发动机燃烧室内衬、热核实验反应堆的偏滤器垂直靶散热片、船用螺旋桨、高脉冲磁场导体材料、焊接电源的喷嘴、电阻焊电极、连铸机结晶器内衬、各种电路器件的理想材料，引起了研究者的注意^[2-6]。在耐腐蚀性能方面，虽然金、铂、银和钛等金属耐蚀性比铜合金强，但由于成本更高并且加工更困难，在实际应用中并不多见；而与同等成本较低并且十分常见的铁、锌、镁等金属相比，铜具有较强的耐蚀性，特别是在酸、碱和海水等中的耐蚀性优势较大。因为在海水的侵蚀下铜合金工件经常会引起穿孔、失效等问题，造成巨大的经济损失，因此研究铜合金的腐蚀行为，分析其腐蚀机理十分重要^[7-9]。铝青铜中铝溶于铜中会形成固溶体，铝青铜中除了铝元素的添加外，还添加了其他元素作为强化相来改善其性能及组织，在铝青铜中添加一定数量的Ni，作用是使Ni能融入 α 固溶体强化合金，提高力学性能和耐磨性能^[10-11]。

增材制造也被称作3D打印，在材料加工、传统制造业以及航空航天精密复杂部件制造等领域中广受青睐，应用前景很好^[12]。增材制造是在设计中融会了计算机辅助设计、材料加工、制造成形等技术，之后以数字模型为基础，借助软硬件系统和数控系统按照挤压、烧结、熔融、光固化、喷射等方法来将金属材料、非金属材料制造出实体物品的制造技术^[13-14]。其主要应用有：制作传统工艺成形难度大的零件、制

作高成本零件、快速成形小批量非标准件、高性能成形修复受损零件、异种材料的组合制造。如今，增材制造的工件逐渐向智能化、大型化、精密化发展，这使得增材制造技术在制造领域显得愈发重要。在这种背景下，电弧增材制造技术在大尺寸精密工件成形上拥有其他增材技术难以企及的制造成本优势，成为当下各高校和研究机构的研究热点。但国内外关于CMT (Cold Metal Transfer) 电弧增材制造铝青铜合金的研究较少，且关于电弧增材制造铝青铜合金在海水中的腐蚀规律并不清楚，因此掌握其腐蚀机理，找到有针对性的效果显著的防护措施和方法，对铜合金增材制造性能研究有十分重要的意义。

1 实验

实验所用的焊接电源是Fronius TPS2700 CMT焊机，焊接电源由送丝机构、数字化控制MIG焊机、冷却设备、焊丝缓冲设备等组成，焊接电流可调控范畴为3~260 A，电压可调控范畴为13.2~28.5 V；送丝速度可调控范畴为0.5~22 m/min。工作台采用伺服电机驱动丝杆运动，可实现三位空间的运动。实验采用一元化焊接模式，即设定好焊丝类型、焊丝直径、保护气体3种参数后，焊接电源自动匹配最佳焊接电流和电压值。在试验过程中，焊接电源、送丝系统和三维工作台经由综合控制系统共同工作，实现自动化操作的要求。实验基板选用Q235钢板，尺寸为200 mm×100 mm×6 mm，选用铝青铜系列合金焊丝，直径为1.0 mm，焊丝成分如表1所示。

表1 Cu-8Al-2Ni-2Mn-2Fe合金化学成分
Tab.1 Chemical composition of Cu-8Al-2Ni-2Mn-2Fe alloy

元素	Cu	Al	Ni	Mn	Fe
质量分数/%	余量	8	2	2	2

实验前使用机械打磨除去基板氧化膜，再用丙酮

溶液清洗材料除去表面杂质,避免试验过程中受其他因素干扰。增材过程中使用氩气(纯度 99.9%)作为保护气体进行保护,避免增材试样产生气孔等缺陷。

为排除其他变量的干扰,规定每次试验起始时焊丝距离喷嘴伸长 10 mm,焊丝末端距离基板 5 mm,送丝速度为 4.0 m/min,增材速度为 0.50 m/min,气体保护流量为 14 L/min,保护气体为氩气,使用交替往复的方法增材。试样微观组织使用 FeCl_3 (5 g)+ HCl ($w=37\%$, 5 mL)+乙醇(50 mL)的腐蚀剂,腐蚀时间为 12 s。CMT-AM 工艺原理如图 1 所示。

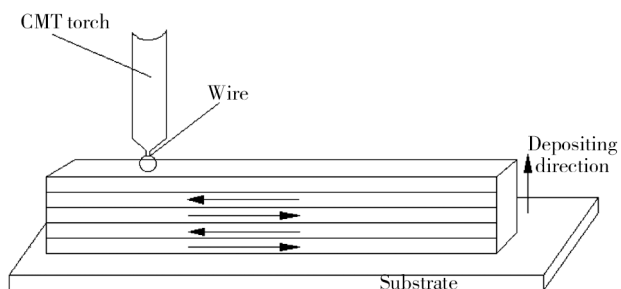


图 1 CMT-AM 工艺原理
Fig.1 CMT-AM process schematic

采用上海辰华仪器有限公司的 CHI650E 电化学测试系统对极化曲线进行测试,分别在不同环境温度(20, 40, 60 °C)质量分数为 3.5%的 NaCl 浓度溶液中测试动电位极化曲线。电化学试验采用以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,辅助电极为铂电极,块状铜合金为工作电极的三电极体系。测试前将试样放入质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液中 20 min,使开路电位达到稳定;测试电位区间为 -500 ~ 200 mV,扫描速率为 0.2 mV/s。以上电化学测试均测试两次以上,以保证实验结果的重复性。每次测试前都要用水磨砂纸进行逐级打磨、抛光,使得各试样获得统一的粗糙度,避免电极表面不一致对实验产生的影响。

2 结果及分析

2.1 显微组织分析

CMT 电弧增材制造 Cu-Ni-Al-Mn-Fe 铝青铜合金的宏观形貌如图 2a 所示。图 2b 是基板与第一层结合处的微观组织,在增材第一层,基材金属温度较低,熔池中的温度梯度较大,过冷度 ΔT 较大,在第一层与基板结合处形成树枝晶。随着增材第二层的进行,第一层中的树枝晶逐渐减少并生成等轴晶,同时在与第二层结合处的熔合线附近形成了细小致密的等轴晶区与细小的柱状晶区,而在熔合线上方开始形成长度较短且细小的柱状晶组织,如图 2c 是第一层与第二层结合处的微观组织。

图 3 展示了从第二层中部到稳定区域的微观组织变化趋势。图 3a 是第二层中部区域,由于基板的散热作用以及第二层材料的热积累有限,CMT 电弧增材制造 Cu-Ni-Al-Mn-Fe 铝青铜合金微观组织开始形成较小且并不连续的柱状晶。图 3b 是第二层与第三层熔合线区域组织,与图 2c 相比,晶粒的尺寸变大,柱状晶开始沿熔合线方向向上生长。图 3c 是第三层熔合线以上内部区域,与图 3a 相比,柱状晶更为连续,且柱状晶长度增长。图 3d 是第四层以后稳定区域柱状晶的微观组织,可以看出柱状晶更为平行连续且拥有更大的长宽比,在 CMT 电弧增材制造 Cu-Ni-Al-Mn-Fe 铝青铜合金第四层以后的微观组织,基本呈现稳定的柱状晶生长趋势。

CMT 电弧增材制造 Cu-Ni-Al-Mn-Fe 铝青铜合金沉积态试样顶部组织为转向枝晶组织,其与试样中部外延生长的组织在生长方向上有明显不同,如图 4a 所示。图 4b 是顶部转向枝晶的形貌,图 4c 展示的是柱状晶与转向枝晶转换区域的微观组织。转向枝晶的形成主要是由于在熔池顶部固液界面温度梯度的方

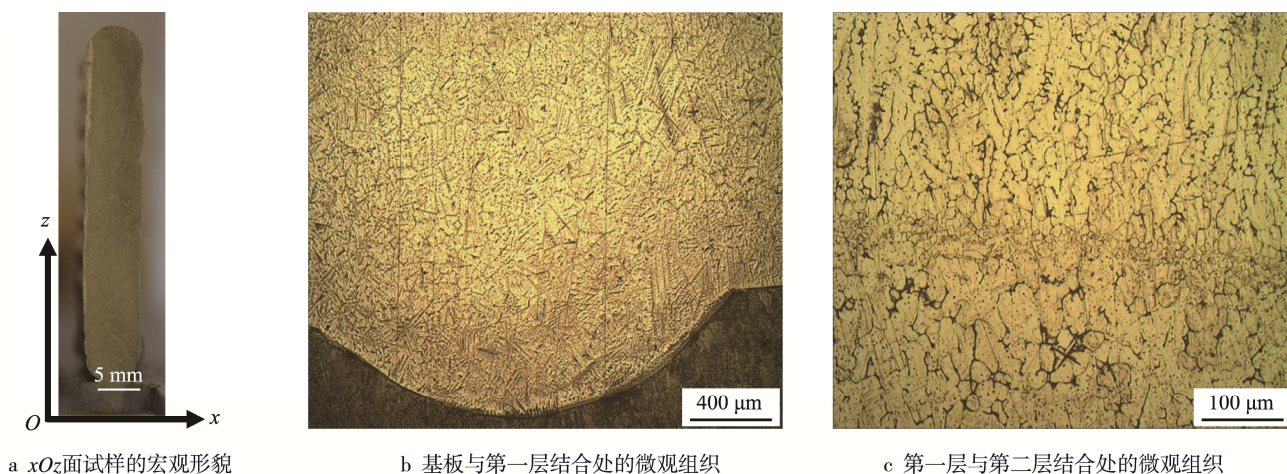


图 2 CMT-AM 铜合金宏微观组织形貌
Fig.2 Macroscopic and microscopic morphology of CMT-AM copper alloy

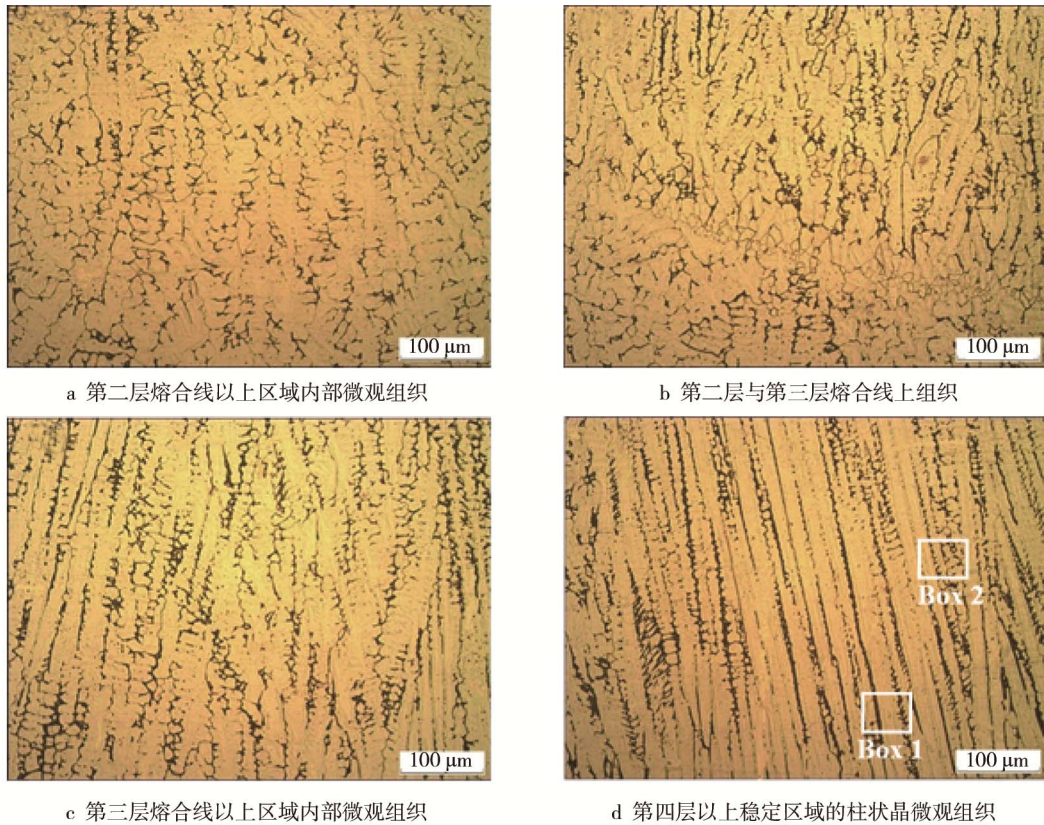


图3 电弧增材制造 Cu-Ni-Al 合金 XOZ 面柱状晶形成规律微观组织

Fig.3 XOZ surface columnar crystal formation regular microstructure of Cu-Ni-Al alloy by arc additive manufacturing

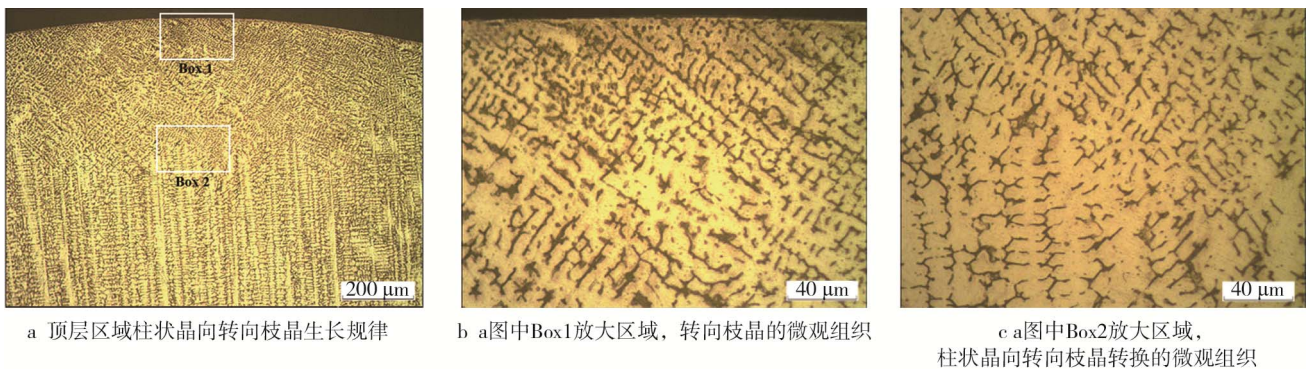


图4 CMT 电弧增材制造 Cu-Ni-Al-Mn-Fe 铝青铜合金顶层区域的微观组织

Fig.4 Microstructure of the top layer of Cu-Ni-Al-Mn-Fe aluminum bronze alloy by CMT additive manufacturing

向发生了变化,液态熔池金属在熔池的顶部沿水平方向的枝晶组织在生长竞争中处于有利地位而迅速生长,熔池底部外延组织还没有生长到表面时,熔池顶部沿水平方向生长的枝晶已经凝固完成,因此使凝固组织表现出转向枝晶的特点。虽然转向枝晶区在每个熔覆层的顶部都会形成,但是由于在沉积下一层时熔池的重熔深度超过了此转向枝晶区的厚度,因此除最上边一层外,其他各熔覆层并未观察到转向枝晶区的存在。

2.2 电化学腐蚀实验

采用 CHI650E 电化学测试系统得到 CMT-AM 铜

合金分别在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中 20, 40, 60 °C 时的极化曲线,如图 5 所示。极化曲线包括阳极极化曲线和阴极极化曲线,电流通过电极之后向正方向移动,而阴极电位则向负方向移动。

自腐蚀电位反映了材料在阳极反应过程中发生腐蚀的难易程度,自腐蚀电位越高说明材料越难发生阳极极化。由阳极极化曲线所得到的合金在腐蚀介质中的稳定电位 E_R (自然腐蚀电位) 与自腐蚀电流密度如表 2 所示,当温度由 20 °C 上升到 60 °C 时,该材料的稳定电位 E_R 由 -0.2540 V 下降到 -0.2745 V。自腐蚀电流密度由 $2.84 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 增加到了 $5.149 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,自腐蚀电流密度反映了材料腐蚀反应的快慢,

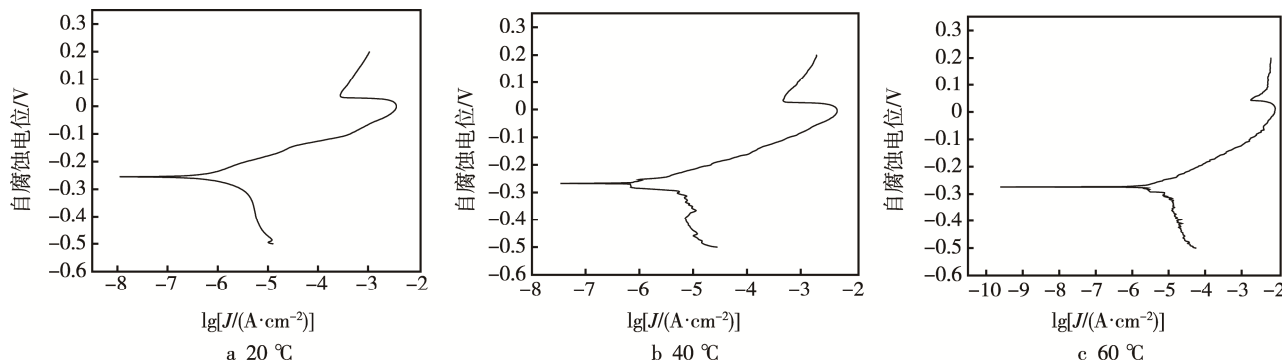


图 5 CMT-AM 铜合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中不同温度下极化曲线
Fig.5 Polarization curve of CMT-AM copper alloy at different temperatures in 3.5% NaCl solution

自腐蚀电流密度越小说明材料腐蚀反应越慢，因此可以判断出合金的稳定性即耐蚀性随着温度的升高而下降，这是由于腐蚀过程中阳极和阴极的反应速度都随着温度的上升而加快，导致介质温度升高，水电导率增加，电极反应速度加快，同时随着温度升高，溶液的对流和扩散加强，加速了氧向金属表面的扩散，从而加快了阳极过程和阴极过程，加速了金属的腐蚀。由此可见，介质温度对腐蚀速率的影响是非常重要的。

表 2 极化曲线所得 CMT-AM 铜合金的
腐蚀速率及各项参数

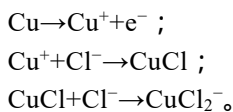
Tab.2 Corrosion rate and various parameters of CMT-AM copper alloy obtained from polarization curve

温度/°C	电流密度($\times 10^{-6}$)/(A·cm ⁻²)	腐蚀电位/V
20	2.84	-0.2540
40	4.762	-0.2670
60	5.149	-0.2745

动电位极化曲线由两个分支组成：阴极分支是发生阴极反应的结果，阳极分支是发生阳极反应的结果。极化曲线的阴极部分反映出电极浸泡在电解液中前 20 min 的析氢反应，在这种情况下合金溶解并缓慢脱气。

图 6 是 CMT-AM 铜合金在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中测量的典型动电位极化曲线，该阳极区曲线可大致分为 3 个反应区。

1) 活性溶解区。在此范围内极化电势比较低，铜合金中的铜以 Cu⁺形式溶解再与 Cl⁻进行络合，阳极反应分别为：



2) 钝化区。由于 CuCl 不太稳定，沉积在合金表面，很容易发生水解而形成热力学上更稳定的 Cu₂O，反应为 2CuCl+H₂O→2Cu₂O+2HCl。Cu₂O 是在合金表面生成的致密的氧化膜，并阻碍 Cl⁻向电极表面扩散，

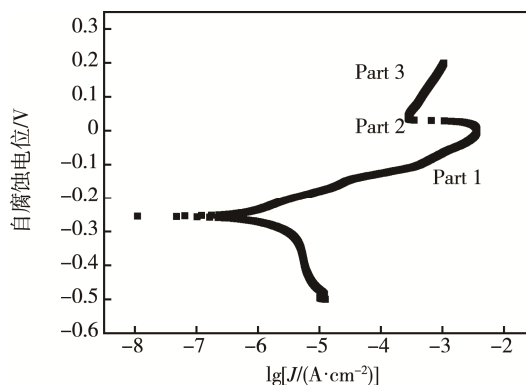


图 6 用电化学测试系统测得铜合金在模拟海水中的典型动电位极化曲线
Fig.6 Typical dynamic potential polarization curves of copper alloys in simulated seawater measured by electrochemical test system

从而使腐蚀电流下降，进入钝化区。

3) 极限电流区。随着极化电势继续上升，Cu⁺的化合物会被氧化成 Cu²⁺的化合物，阳极反应的电流随电势上升而变化不显著。

3 结论

1) CMT 电弧增材制造铝青铜合金的微观组织主要表现为 3 个区域。前三层微观组织的不稳定区域，由基材树枝晶转变为柱状晶的区域；第三层到最后一层的稳定区域，主要是垂直于基板方向生长的均匀柱状晶微观组织；在最后一层靠近空气的范围内，出现柱状晶转向树枝晶微观组织。

2) 当温度由 20 °C 上升到 60 °C 时，当温度由 20 °C 上升到 60 °C 时，该材料的稳定电位 E_R 由 -0.2540 V 下降到 -0.2745 V。自腐蚀电流密度由 2.84×10⁻⁶ A/cm² 增加到了 5.149×10⁻⁶ A/cm²，说明其在溶液中有良好的耐腐蚀性能。

3) 在腐蚀过程中，温度的上升促使介质温度升高、溶液电导率增加，阳极和阴极反应速度加快。同时随着温度升高，溶液的对流和扩散加强，加速了氧

向金属表面的扩散,从而加快了阳极过程和阴极过程,加速了金属的腐蚀。由此可见,介质温度对腐蚀速率的影响是非常重要的。

参考文献:

- [1] 魏木孟, 杨博均, 刘洋洋. Cu-Ni 合金管海水冲刷腐蚀研究现状及展望[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(6): 513—521.
WEI Mu-meng, YANG Bo-jun, LIU Yang-yang. Current Status and Prospects of Seawater Scour Corrosion of Cu-Ni Alloy Tubes[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2016, 36(6): 513—521.
- [2] 张文利, 查小琴, 刘晓勇. 船用铜合金 HA167-2.5 和 H62 的腐蚀行为及电偶腐蚀倾向性研究[J]. 材料开发与应用, 2018, 33(5): 18—23.
ZHANG Wen-li, ZHA Xiao-qin, LIU Xiao-yong. Corrosion Behavior and Galvanic Corrosion Tendency of Marine Copper Alloys HA167-2.5 and H62[J]. Development & Application of Materials, 2018, 33(5): 18—23.
- [3] 黄永德, 毛锦荣, 付强, 等. 焊前热处理对铍青铜微电阻点焊接头性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(11): 2303—2308.
HUANG Yong-de, MAO Jin-rong, FU Qiang, et al. Effect of Heat Treatment Before Welding on Properties of Micro-resistance Spot Welded Joints of QBe2[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(11): 2303—2308.
- [4] 陈玉华, 曹文明, 倪泉, 等. 铜/镀镍钢薄片微电阻点焊接头组织性能研究[J]. 热加工工艺, 2018, 47(1): 253—256.
CHEN Yu-hua, CAO Wen-ming, NI Quan, et al. Study on Microstructure and Mechanical Properties of Micro-resistance Spot Welding Joint of Copper and Nickel-plated Steel Sheet[J]. Hot Working Technology, 2018, 47(1): 253—256.
- [5] NI Q, CHEN Y H, GONG W H, et al. Study on the Resistance Spot Microwelding Parameters of Copper and Nickel-Plated Steel Dissimilar Metals[J]. Advanced Materials Research, 2012, 391/392: 165—169.
- [6] 张骁, 王敏, 张会杰, 等. 薄板铝铜搭接搅拌摩擦焊工艺[J]. 精密成形工程, 2017, 9(5): 187—191.
ZHANG Xiao, WANG Min, ZHANG Hui-jie, et al. Friction Stir Welding Process for Lap Joint of Aluminum Copper Sheet[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2017, 9(5): 187—191.
- [7] MARENYCH O O, DINGA D, PAN Z, et al. Effect of Chemical Composition on Microstructure, Strength and Wear Resistance of Wire Deposited Ni-Cu Alloys[J]. Additive Manufacturing, 2018, 24: 30—36.
- [8] BECCARIA A-M, CROUSIER J. Influence of Iron Addition on Corrosion Layer Built up on 70Cu-30Ni Alloy in Sea Water[J]. British Corrosion Journal, 1991, 26(3): 215—216.
- [9] EFIRD K D. Synergistic Effect of Ni and Fe on the Sea Water Corrosion of Copper Alloys[J]. Corrosion, 1977, 33(10): 347—349.
- [10] 郭泽亮, 汤文新, 张化龙. 合金元素对镍铝青铜性能的影响[J]. 材料开发与应用, 2003, 18(2): 39—42.
GUO Ze-liang, TANG Wen-xin, ZHANG Hua-long. Effect of Alloying Elements on Properties of Nickel-Aluminum Bronze[J]. Development and Application of Materials, 2003, 18(2): 39—42.
- [11] 李明芳. 铝含量对镍铝青铜组织和耐蚀性的影响研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
LI Ming-fang. Effect of Aluminum Content on Microstructure and Corrosion Resistance of Nickel-aluminum Bronze[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [12] 陈伟, 陈玉华, 毛育青. 铝合金增材制造技术研究进展[J]. 精密成形工程, 2017, 9(5): 214—219.
CHEN Wei, CHEN Yu-hua, MAO Yu-qing. Research Progress in Additive Manufacturing Technology of Aluminum Alloy[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2017, 9(5): 214—219.
- [13] 姜云禄. 基于冷金属过渡技术的铝合金快速成形技术及工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
JIANG Yun-lu. Research on the Rapid Prototyping Technology and Forming Process of Aluminum Alloy Based on the CMT[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [14] GUSCHLBAUER R, MOMENI S, OSMANLIC F, et al. Process Development of 99.95% Pure Copper Processed via Selective Electron Beam Melting and Its Mechanical and Physical Properties[J]. Materials Characterization, 2018, 143: 163—170.
- [15] 郝轩, 黄永德, 陈伟, 等. 基于 CMT 技术的铝合金电弧增材制造研究现状[J]. 精密成形工程, 2018, 10(5): 88—94.
HAO Xuan, HUANG Yong-de, CHEN Wei, et al. Research Status of Aluminum Alloy Arc Additive Manufacturing Based on CMT Technology[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2018, 10(5): 88—94.
- [16] CHEN Hao, YIN Ren-he, ZONG Yue, et al. Electrochemical and Photoelectron Chemical Study of the Self-assembled Monolayer Phytic Acid on Cupronickel B30[J]. Corrosion Science, 2008, 50: 3527—3533.