



铜及铜合金表面处理技术进展

高铭余^{1,2}, 谢宏斌^{1,2}, 方攸同², 王宏涛², 刘嘉斌^{1,2}

(1. 浙江大学 材料科学与工程学院, 杭州 310027;

2. 浙江大学 交叉力学中心, 杭州 310027)

摘 要: 综述几种铜及铜合金表面处理技术的进展, 包括离子液体镀技术、等离子喷涂技术、激光熔覆技术、激光合金化、激光表面淬火与重熔技术。以铜及铜合金为表面处理对象, 通过表面处理补强铜材料耐蚀、耐磨等性能, 拓宽其应用范围。围绕铜及铜合金基体因高导热、高反射率等特性带来的表面处理难题, 对铜及铜合金典型表面处理技术的特点与优劣势进行对比与分析, 展望这些技术在铜及铜合金表面处理方向上的趋势与潜力。

关键词: 铜; 铜合金; 表面处理; 电镀; 喷涂; 激光加工

文章编号: 1004-0609(2021)-05-1121-13

中图分类号: TF11.31

文献标志码: A

引文格式: 高铭余, 谢宏斌, 方攸同, 等. 铜及铜合金表面处理技术进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1121-1133. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39792

GAO Ming-yu, XIE Hong-bin, FANG You-tong, et al. Progress in surface treatment techniques of copper and copper alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(5): 1121-1133. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39792

铜及铜合金材料依靠优异的导热导电特性, 广阔应用于机械制造、航空航天、电气、电子等众多工业领域。然而铜及铜合金存在硬度低、耐磨性差以及特定环境易腐蚀等缺陷, 导致应用范围受限。

铜及铜合金器件失效主要源自铜材料表面的磨损/腐蚀/氧化等, 其表面质量关乎器件稳定性与寿命。通过表面处理, 使铜及铜合金在保留基体高导热导电性的同时, 兼具表面高硬高耐磨与耐腐蚀等多种性能。

根据强化方式, 表面工程及处理技术简单概括为: 1) 表面硬化技术: 表面淬火及表面硬化等; 2) 表面涂-覆-镀技术: 电镀、化学镀、离子镀、热喷涂、激光熔覆、气相沉积等; 3) 表面冶金(或合金化)技术: 辉光等离子渗、激光表面合金化等。

铜及铜合金表面处理技术涵盖的研究范围广、跨度大。本文着重分析有较好产业应用潜力的离子

液体镀、等离子喷涂、辉光等离子渗、激光熔覆、激光合金化、激光淬火与重熔这五大铜及铜合金表面处理技术的研究进展。

1 离子液体镀

1.1 常规电镀

电镀是铜及铜合金最典型的表面处理方式之一, 相关研究已具备一定应用潜力: 如杨杰^[1]围绕铜基高速连铸结晶器表面电镀材料, 探索亚磷酸-硫酸镍电镀液体体系的 Ni-P 合金电镀制备工艺与性能规律, 经热处理弥散析出的 Ni₃P 强化相, 使镀层硬度提高到 960 HV, 可应用于高速连铸结晶器领域; 刘建等^[2]在 Cu-Zn 合金基材表面使用无氰电镀液电镀 Au-Cu-Ni 三元合金镀层, 其中 Au-10.35Cu-2.5Ni 镀层达到 297 HV_{0.025} 硬度, 兼具 1.84 μΩ·cm

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB1200800); 中央高校基本科研经费资助项目(2018XZZX001-05)

收稿日期: 2020-07-10; **修订日期:** 2020-11-06

通信作者: 刘嘉斌, 副教授, 博士; 电话: 13868154476; E-mail: liujiabin@zju.edu.cn

电导率,满足滑动电连接器件高导电和高耐磨性的要求。

水体系电镀电化学窗口窄、阴极易析氢、镀层种类受限、废液污染严重,改用水电镀体系是拓展铜及铜合金表面电镀材料范围的重要方向^[3]。在水电镀液领域中,离子液体是兼顾常温使用、可回收、环境友好、热稳定性好等众多优势的最佳选择之一。

1.2 离子液体镀

离子液体一般指低于 100 °C 下呈液体的熔融盐^[4],常见的以 1,3-二烷基取代的咪唑离子等大尺寸有机离子作为离子液体的阳离子; $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 等小尺寸离子作为起到主要导电作用的阴离子,阴阳离子空间尺寸的巨大差异使结晶过程受到抑制。

离子液体电镀过程中,离子液体可完全再生利用。凭借阴阳离子的种类及其取代基团的变化对理化性质的影响^[5],可制备 Al、Mg、Li 等活泼金属^[4]。铜作为稳定阴极材料,广泛应用于离子液体镀领域。铜基阴极研究包括 Al、Cr 等单金属镀层及铜合金镀层等。

作为成本低廉的常用耐腐蚀氧化金属镀层,铝是目前离子液体镀领域研究广泛、应用前景最明晰的离子液体镀层材料之一。郑勇等^[7]发现阳离子对氯铝酸盐体系铝的沉积结果影响显著,使用 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯铝酸盐离子液体与无水氯化铝以 1:2 的摩尔比混合配比的电镀液,电沉积得到致密平整的铝镀层,Al 粒径小于 500 nm,纯度高于 99.5%。他们还发现,在 AlCl_3 -氯化的 1-甲基 3-乙基咪唑体系[EMIC][AlCl_4]中添加 0.4 g/L 菲罗啉等菲系衍生物光亮剂,可使 Al 晶粒粒径从微米级降低至几十纳米^[8],得到光亮致密的铝镀层。

金属铬镀层可显著强化铜材料的表面硬度和耐蚀性能。利用水系 Cr(VI) 沉积硬铬已经是一项成熟^[9]但污染严重的产业,环境友好的离子液体镀也成为当前最具潜力的绿色镀铬方案之一。SURVILIENÉ 等^[10]使用含 0.36M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ 离子液体,在铜基体上电镀液中恒压电沉积得到 1~2 μm 厚度非晶态黑铬镀层,黑铬主要由铬与铬的化合物组成,还存在大量 F、C、N、

O 等元素,黑铬的耐腐蚀性、硬度都逊色于晶态铬,并存在微裂纹、瘤体等问题。对此,李晨^[11]尝试在 1-乙基-3-甲基咪唑类离子液体[EMIM][HSO_4]体系中制备晶态铬镀层,最终在沉积电流密度 50 mA/cm^2 ,沉积温度 50 °C 下,经 50 min 沉积,获得约 9.2 μm 厚的致密晶态铬镀层。

通过将电镀液中两种或以上金属元素同步电沉积在阴极表面,形成具有合金性质的金属镀层。其基本制备条件是不同金属间的电沉积电位接近^[6],这要求电解液具有稳定的宽电化学窗口。YANG 等^[12]使用 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ 离子液体,成功在铜表面电沉积得到铜锂合金镀层,他们发现 Li 含量与添加剂 2-丁炔-1,4-二醇加入量有关。此外,在使用含有 0.8 mol/L Cu(II) 和 1.7 mol/L Li(I) 的 $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ 离子液体、0.8 mA/cm^2 电流密度的参数下,通过添加 1.0%(质量分数)的 2-丁炔-1,4-二醇,使铜阴极表面极化,图 1(b)显示了镀层显著细化的铜锂合金颗粒,获得细密均匀的光亮铜锂合金镀层。而明庭云^[13]

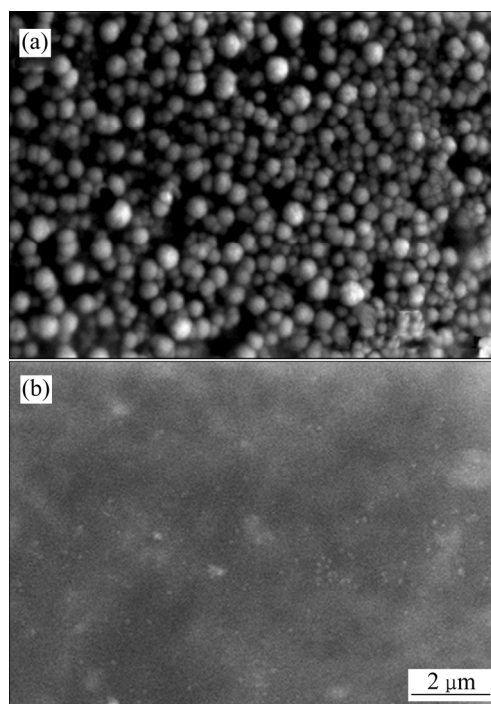


图1 铜箔阴极上使用 0.8 mol/L Cu(II) 和 1.7 mol/L Li(I) $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ 离子液体制备 Cu-Li 镀层的 SEM 像^[12]

Fig. 1 SEM images of Cu-Li coatings electro-deposited on Cu foils obtained from solution of 0.8 mol/L Cu(II) and 1.7 mol/L Li(I) in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ without 2-butyne-1,4-diol (a) and with 1% 2-butyne-1,4-diol (b)^[12]

在[BMIm][PF₆]离子液体体系中,验证了1,4-丁炔二醇添加剂也能起到抑制铜合金镀层部分晶粒的优先生长、从而均匀细化晶粒的作用。

2 等离子喷涂

等离子喷涂是采用高温低压等离子电弧作为热源,将陶瓷、金属等材料加热到熔融或半熔融后高速喷向工件表面并凝固形成表面层的技术。具有超高温,能量集中等特点,可用于高熔点材料喷涂,喷涂过程对基体热影响轻^[14]。

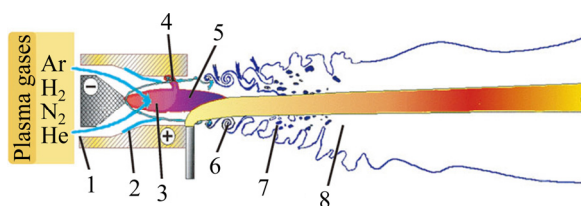


图2 常见的等离子喷涂原理图^[15]

Fig. 2 Schematic diagram of conventional DC arc spray torch^[15]: 1—Plasma forming gas injection; 2—Cold boundary layer at anode wall; 3—Arc column; 4—Connecting arc column; 5—Plasma jet exiting nozzle; 6—Large scale eddies; 7—Surrounding atmosphere bubbles entrained by engulfment process; 8—Plasma plume

熔融、半熔融粉末颗粒在基体表面接触瞬间的状态决定了涂层质量,该过程受基体的预热温度、导热性、表面粗糙度、硬度与熔滴润湿性等影响^[16-17]。理想的接触形貌为圆盘状,有利于获得致密涂层。

刘章^[18]以HPb59-1黄铜为基体,使用硅铝锰铸铁粉末作为喷涂原料。在不同预热温度下,除粒子附着形貌外,气孔缺陷也发生了变化,他们认为气孔主要受吸附与表面的水影响(见图3),当基体温度为150℃时,吸附水基本清除,仅在粒子中心保留有少数小气孔;继续升温至300℃时,吸附水完全清除,气孔基本消失。该研究为铜基体表面等离子喷涂质量的整体提高提供了支持。

2.1 铜及铜合金等离子喷涂材料进展

金属氧化物高温陶瓷涂层是目前等离子喷涂领域的热门涂层材料。但铜基体与陶瓷热膨胀系数的巨大差异,极易导致涂层在制备和使用过程中开

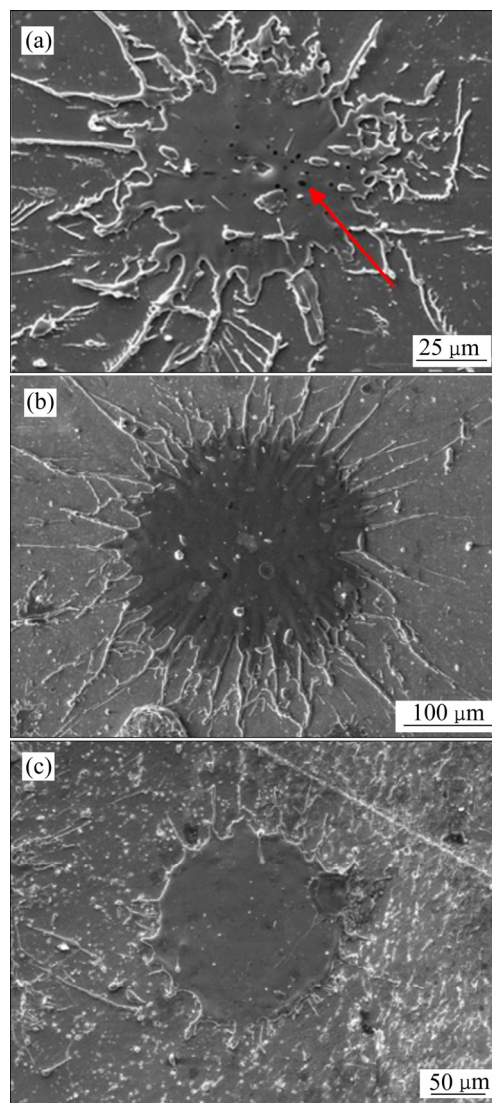


图3 不同预热温度下黄铜表面的典型喷涂颗粒形貌^[18]

Fig. 3 Typical spray particle morphologies of brass surface at different preheating temperatures^[18]: (a) 25 °C; (b) 150 °C; (c) 300 °C

裂失效。常见办法是在涂层与铜基体间预置一层合金层,使热膨胀系数梯度变化,并提高结合质量。

抗高温氧化性能是评价陶瓷涂层性能的重要指标。柯德庆等^[19]在市售铜合金板上预喷涂硬度为176 HV的NiCrAl中间层后,再喷涂更高硬度的ZrO₂-Y₂O₃与Al₂O₃-TiO₂涂层。抗高温性能测试发现,600℃以内,ZrO₂-Y₂O₃和Al₂O₃-TiO₂陶瓷层均具有优良的隔热能力,黏结层保持完好;而升温至800℃,黏结层出现不同程度的孔洞和微裂纹。其中硬度相对较低的ZrO₂-Y₂O₃涂层(423 HV)抗高温氧化性能更优。

合金和陶瓷涂层在抗热震性上同样存在差异:张改璐等^[20]以 Ni_5Al 为黏结层,在纯铜表面分别制备良好结合的 NiCrCoAlY 合金涂层与 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 陶瓷涂层。其中 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 涂层平均硬度达到 534 HV,耐磨损性能优异,但在热震性能测试中, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 涂层仅四次热震测试即出现宏观裂纹;而与铜基体热膨胀系数更接近,且硬度相对较低的 NiCrCoAlY 涂层(352 HV)经十次热震测试仍完好无裂纹,满足高炉风口应用要求。由此可见,选择兼顾结合质量、热膨胀匹配以及高温稳定性的黏结层成分,对提高铜及铜合金表面陶瓷涂层高温性能有重要作用。

2.2 铜及铜合金等离子喷涂技术进展

等离子喷涂涂层主要缺陷是涂层致密度低、与基体结合强度低。等离子喷涂焰流温度不均匀、基体粉末颗粒不规则或融化不完全,都会降低涂层致密度;由于等离子喷涂过程不会完全融化基体表面,涂层与基体主要为机械咬合,缺乏足够的冶金结合区域,因而结合强度较低。

超音速大气等离子喷涂(SAPS)能量密度更高,相较于大气等离子喷涂(APS),更容易在金属基体^[21]表面制备具有更高抗氧化性、更长热循环寿命、更低孔隙率等的高质量结构涂层^[22]。齐蕴思^[23]对比使用两种喷涂技术在纯铜表面制备 Ni60 涂层的差异:SAPS 制备的 Ni60 涂层平均硬度超过 1000 HV,相较于 APS 涂层,平均磨损体积减少了 14.8%,这得益于超音速等离子涂层更高的致密度与更好的结合质量。此外,有研究在 CuCrZr 合金表面预置 Al-Ni 为黏结层后,利用 SAPS 制备 Ni25-石墨(Ni-C)和 $\text{Ni}_{13}\text{Cr}_8\text{Fe}_{3.5}\text{Al}_{6.5}\text{BN}$ (Ni-BN) 两种镍基涂层^[24]。Ni-C 层硬度虽仅为 85 $\text{HV}_{0.3}$,但凭借少量石墨相的自润滑作用,Ni-C 层拥有比 CuCrZr 基体与 Ni-BN 涂层更低的摩擦因数和单位磨损量。对比发现,Ni-C 涂层与 Ni-BN 涂层与基体的结合强度分别为 15.86 MPa 和 15.38 MPa,是采用 APS 制备的同类涂层结合强度的 1.5 倍以上^[25]。

张建等^[26]在 T3 纯铜板表面以 CoNiCrAlY 合金作为黏结层。通过内送粉方式的超音速大气等离子喷涂装置制备高温稳定性、耐蚀性、高硬度和低摩

擦因数 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-8\%TiO}_2$ (质量分数)涂层,结合强度达到 33.8 MPa、孔隙率低至 1.1%。对比同成分 APS 涂层所能达到的最高 26.6 MPa 结合强度以及最低 3.8%孔隙率^[27]。超音速等离子喷涂在降低孔隙率以及提高结合强度这两项关键性能指标中提升效果显著。

3 激光熔覆

激光熔覆技术是一门多学科交叉的边缘学科和新兴的先进制造技术^[28]。利用高功率激光束快速融化金属基体与覆层粉末,快速凝固后与基体冶金结合。激光熔覆瞬间加热温度高、冷却速率快、热输入小、稀释率低,熔覆层与基体冶金结合强度高,尤其适用于在极端条件下应用的关键铜部件表面强化^[29]。

3.1 激光熔覆在铜及铜合金表面研究现状

由于铜及铜合金高热导率、高红外反射率、高热膨胀率的特点,在其表面激光熔覆容易出现熔池形成困难、熔覆层与铜基体结合差、覆层应力开裂等问题。因此研究的熔覆材料多为 Ni 基合金,铜的良好互溶和接近的热膨胀系数,保证与铜基体的冶金结合并减少开裂。

LI 等^[30]使用预置粉末法,在纯铜基体上熔覆 Ni 基自熔性合金层,得到硬度达到 650 HV 的致密覆层,其摩擦磨损量仅为 Cu 基体的 1/5。Ni 基覆层电阻会随层中铜含量的增加而减小,一定程度上可以缓解 Ni 基覆层电导率低的问题。这为铜基体熔覆层兼顾高硬耐磨与高导热导电提供一种解决方法。房永祥等^[31]采用 Nd:YAG 脉冲激光器降低铜对激光的反射率,在纯铜表面熔覆 Ni60 覆层,通过提高预热温度抑制覆层开裂,获得 800 $\text{HV}_{0.2}$ 无气孔无裂纹覆层,其摩擦因数仅为纯铜的 57%,耐磨性是 ASTM52100 钢的 4.45 倍。高森等^[32]采用同步送粉式激光熔覆在结晶器铜板表面分别制备组织细小致密的 Ni 基和 Co 基覆层,其硬度较电镀 Ni、Co 层分别提高了 2.6 倍和 2.4 倍,更是铜基体的 6.5 倍和 6.2 倍。

WU 等^[33]在纯铜表面制备 $\text{FeCoCrAlCuNi}_x(x=$

0.5, 1, 1.5)高熵合金(HEA)覆层, 获得无裂纹无气孔的覆层, 随着 Ni 含量降低, 覆层硬度从 522 HV($x=1.5$)升高至 636 HV($x=0.5$), 显微硬度的增加推测是由于固溶强化和铝与其他过渡金属间更强的 p-d 轨道结合的效果。高熵合金覆层能提高铜表面耐磨耐蚀性, 其中 Ni10 HEA ($x=1.0$)本征磨损率为 $9.31 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 仅约为铜基体磨损率的 22%。

ZHANG 等^[34-35]利用激光熔覆在纯铜上制备多种 Ni-Mn-Si 与 Ni-Cr-Si 三元体系覆层。他们认为覆层中 Ni-Si 和 Mn-Si 硅化物可以提高覆层硬度, 而 Cu_3Si 的存在, 表明熔覆过程铜基体表面被部分融化, 并与覆层材料混合。由于激光熔覆的高冷却率 ($1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^{11} \text{ K/s}$), 更易使覆层获得亚稳态乃至非晶等特殊的微观结构与组成, 这对提高覆层质量提供绝佳的途径。

为提高 62Cu-38Zn 黄铜的耐磨性, HU 等^[36]使用 $1.06 \mu\text{m}$ 波长固体 Nd:YAG 激光器, 分别熔覆镍基(Ni45)、铁基(Fe58)和钴基(Co40)合金粉, 均获得良好冶金结合的致密覆层。三类覆层微观结构均由枝晶结构和胞状结构组成。镍基和铁基覆层的平均显微硬度分别为 545 HV_{0.2} 和 569 HV_{0.2}, 是黄铜基体(113 HV_{0.2})的 5 倍, 其中镍基覆层具有最优异的耐干滑动磨损性能。在不考虑覆层导热导电性的前提下, 镍基材料依然是铜材料表面硬化的首选熔覆材料。

等离子喷涂领域的中间过渡层思想同样适用于激光熔覆。王一雍等^[37]在结晶器铜板表面以 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 材料作为中间层, 激光熔覆 Co42 粉末, 获得冶金结合 Ni-Co- Al_2O_3 复合覆层, 熔覆层表面硬度超 1000 HV, 并且在 NaCl 环境中耐蚀性能优良。中间层的方法可使铜基体表面更多覆层材料体系的应用成为可能。

受制于铜材料表面熔覆的较高难度, 为获得均匀无裂纹气孔等缺陷且结合良好的覆层, 相关成分研究多局限于 Ni 基合金, 进一步加入 Si、B 等元素用于降低覆层熔点、提高熔池流动性、提高结合质量。这严重地制约铜材料表面熔覆材料的选择范围, 继而导致熔覆层功能单一, 多数覆层仅起到表面硬化提高耐磨性和耐腐蚀的作用, 但导热导电率极差, 这对铜及铜合金而言无异于自断一臂。

3.2 高速激光熔覆技术

对常规激光熔覆存在的问题, 诞生出高速激光熔覆^[38](High-speed laser material deposition), 如图 4 所示, 高速激光熔覆技术依靠能量密度更高的汇聚激光和更集中的同步送粉技术, 将激光能量首先作用于粉末流中, 使粉末颗粒在接触基体之前迅速升温熔融, 剩余激光能量作用于基体辅助产生熔池, 熔融的高速高温金属液流在基体表面急速冷却成型。粉-光交汇点距离基体表面一般不超过 1 mm, 因而粉末从加热熔融到冷却凝固全过程不到 1 ms。最终形成组织细密, 具有冶金结合的高质量熔覆层。

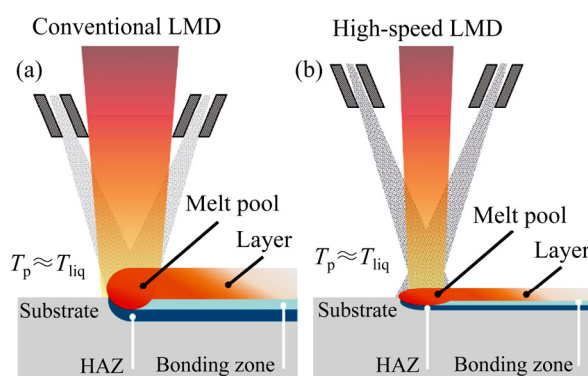


图4 激光熔覆原理示意图^[38]

Fig. 4 Schematic diagram of laser cladding^[38]: (a) Conventional laser cladding; (b) High-speed laser cladding

高速激光熔覆起初应用于钢表面熔覆硬铬材料以替代高污染电镀铬工艺^[38-39]。LAMPA 等^[40]在钢材料表面高速激光熔覆铁铬合金覆层, 熔覆速度达到 100 m/min, 硬度依然可达 570 HV_{0.05}, 作为硬铬镀层的低成本替代材料, 经济效益显著。对比(极)高速激光熔覆与常规激光熔覆的区别, 在 27SiMn 钢基体上熔覆 SUS 431 不锈钢覆层^[41], 微观形貌如图 5 所示, 由于高速激光熔覆的急冷效应, 覆层易形成更致密和细小的枝晶组织。

高速激光熔覆速度远高于常规激光熔覆, 线速度最高可达 200 m/min, 较常规激光熔覆提升近 2 个数量级, 面速度最高可达 $500 \text{ cm}^2/\text{min}$ ^[38], 加工效率大幅提高。通过将更高能量密度的激光直接作用于高速运动的粉末, 使高速激光熔覆对基体材料的导热性、激光反射率等要求不再敏感, 拥有适应对各类型基体的独特优势, 高速激光熔覆技术这一新兴表面处理技术在铜及铜合金领域展现出巨大的潜力。

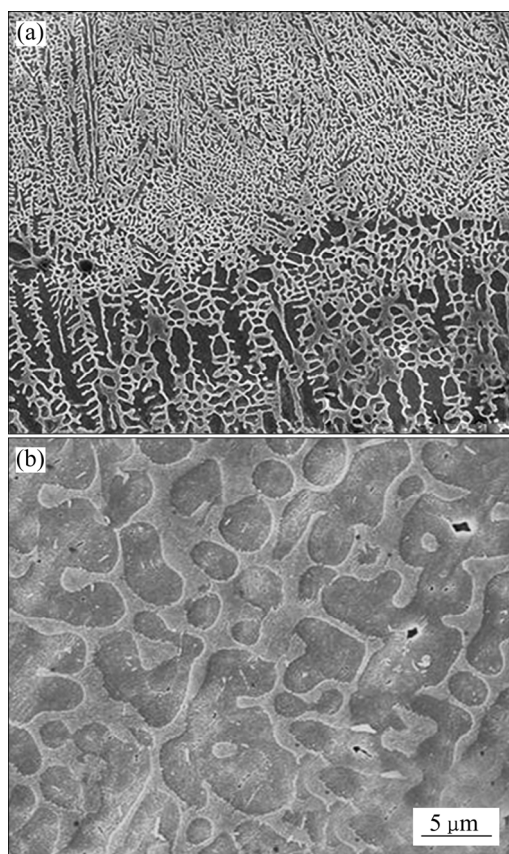


图5 由高速激光熔覆常规激光熔覆和常规激光熔覆制备的 SUS 431 不锈钢覆层的 SEM 像^[41]

Fig. 5 SEM images of stainless steel SUS 431 coatings by high-speed laser cladding(a) and conventional laser cladding(b)^[41]

4 激光合金化技术在铜及铜合金的应用

激光表面合金化(Laser surface alloying, LSA)是利用高能量激光束熔化基材表面与合金元素、陶瓷等粉末,在基材表面形成合金层^[42]。激光合金化技术操作简单且周期短,在材料表面改性领域中得到应用,激光合金化层的厚度一般为 10~1000 μm,并在极短的时间内与基材形成良好的冶金结合^[43]。激光合金化处理后的基材变形小、合金化速度快、固溶度大、可选择的合金体系范围宽^[44]。

激光合金化与激光熔覆在工艺上具有很多共同点:例如激光功率、扫描速度、搭接率等工艺参数对合金层/覆层质量影响显著,工艺参数规律相似或相近;在覆层/合金层成分分布与组织上存在显著差异:激光熔覆的覆层与基材材料的混合仅发生在

界面附近,稀释率低,覆层中物相基本不变;激光合金化得到的合金层与基材材料充分混合,稀释率高,往往会形成由基体成分参与的新相^[52]。一般可以通过调整激光能量密度实现两者的转换。因此,合金化材料体系的设计和工艺参数的选择是激光合金化过程的核心^[45]。

选择与铜基体浸润性较好、热膨胀系数相差小、流动性较好的合金原料种类对获得优质合金层起到至关重要的作用。TANG 等^[46]在船用螺旋桨锰镍铝青铜表面激光合金化 Al 粉,单位面积激光强度控制在 20~50 J/mm²,获得厚度约为 1 mm 的均匀铝合金层,晶粒平均粒径 20 μm,表面硬度大于 300 HV,是铜合金基体的 2 倍。激光合金化后的锰镍铝青铜在去离子水环境下的抗空蚀性能较基体提升 30 倍。除微观组织均匀化外,他们认为抗空蚀的强化也与显微硬度的增加与层晶界比例降低有关。

MAJUMDAR 等^[47]在纯铜表面使用 CO₂ 激光器制备 CuCr 合金层。发现 CuCr 合金区域由均匀分散在铜基体的球形铬析出物组成,合金层硬度是铜基体的 2~3 倍,高温环境下的耐磨性表现优异;TIAN 等^[48]在该研究基础上,测定和分析不同工艺参数对 CuCr 合金层组织和性能的影响:随着激光扫描速度的增加(0.9~1.8 mm/s),合金层均匀性提高且晶粒细化,显微硬度则由 140 HV 逐渐降低至 115 HV。结合图 6 中 SEM 像,推断合金层中 Cr 的细化分散会导致硬度降低。

另有研究发现,先用等离子喷涂法将纯 Cr 粉预喷涂在铜基体表面,获得 200 μm 预置铬层后,再激光重熔合金化能获得更好效果^[49],获得约 250 μm 的 CuCr 合金层,平均硬度 200 HV,本征导电率约 70.4% IACS。他们认为提高结合质量的关键是保证有足够厚的 Cu-Cr 扩散区,且扩散区的 Cr 含量需小于 40%(质量分数),充足的铜含量可减少界面开裂的发生。

热喷涂技术中沿用下来的 Ni 基自熔性粉末是应用于铜及铜合金表面激光合金化最成熟的体系之一,田蓓^[45]具体研究 Ni60 镍基自熔性粉末在工业纯铜表面合金化的工艺参数和性能表现。激光功率 5.0 kW、扫描速度 600 mm/min 制备的合金层硬度达到 1019.2 HV_{0.2},磨损质量损失量仅为纯铜基体的 1/11。进一步在 Ni60 中加入纯钛,发现当钛

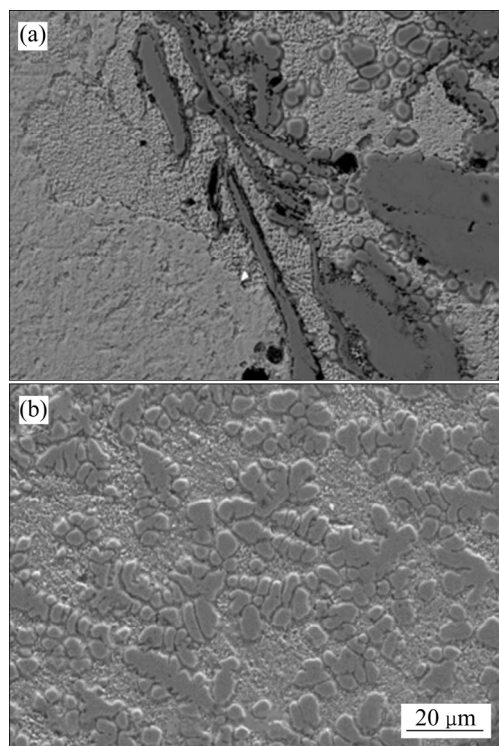


图 6 不同激光扫描速率下 Cu-Cr 结合处的 SEM 像^[48]
Fig. 6 SEM images of Cu-Cr joint at different laser scanning rates^[48]: (a) 0.9 mm/s; (b) 1.8 mm/s

含量超过 30%(质量分数)时,合金化层气孔敏感性增强,这是因为纯金属粉末的加入降低了合金化材料熔体整体流动性,使合金化层连续性差,缺陷率随之升高。

YAN 等^[50]在铜铬锆合金表面合金化制备约 200 μm 的 Ni-30Cu 过渡层,实现成分和结构的过渡与缓冲,避免基体和覆层间结构和力学性能突变。再使用 Nd:YAG 激光器表面熔覆(Ti, W)C 碳化物强化的 Ni-30Cu 覆层,表面硬度达到 811.8 HV_{0.1}。铜元素的加入会进一步改善合金化层与铜基体之间的冶金结合质量。这一方法也被应用于很多其他铜合金体系,如 ZHOU 等^[51]选择以 Cu-Fe 基粉末作为合金化层原料;李岩^[52]在球磨 TiB₂ 时加入纯铜用以制备 TiB₂/Cu 覆层等。

多种表面处理技术联用,优势互补,同样是未来发展的趋势之一。赵健等^[53]以铜铬锆为基体,先激光合金化形成 Cu-Ni 过渡层,再分别激光熔覆 NiCrBSi 镍基覆层和 Cr₃C₂/Co 覆层。Ni/Cu 合金化过渡层厚度约 2 mm,硬度 250 HV,为后续在 Ni-Cu 合金层表面熔覆更高硬度的 NiCrBSi 和 Cr₃C₂/Co 覆层提供过渡和缓冲,避免开裂发生。

5 激光表面淬火与重熔

激光表面淬火利用高能激光束对材料表面进行快速移动扫描,使材料表面达到相变点以上,发生“自冷淬火”^[54]。并细化表层组织。该方法具有硬化层深度可控、晶粒尺寸细小、基体热影响小、表面形变小等优点。随着光纤耦合半导体激光器、Nd:YAG 激光器等更短波长高功率激光器的发展应用,铜对红外激光的高反射率限制问题得到缓解,激光表面淬火与重熔逐渐成为铜及铜合金表面强化技术中重要一环。

激光工艺参数对淬火质量的影响显著:激光功率直接影响到材料表面的加热温度和淬火层深度^[55],细晶区深度随激光功率增大而增大,当激光功率达到阈值时表面熔化,低速率激光扫描导致晶界粗化,高速率激光扫描则导致不完全淬火^[56]。道次叠加率的存在使得部分区域存在二次热处理,叠加率的过大或过小会导致淬火层出现加热不充分或组织过热的问题。

5.1 激光表面淬火技术在铜合金材料中的应用

COTTAM 等^[57]首次在镍铝铜合金螺旋桨表面使用激光淬火技术进行表面强化处理,成功消除了铸态铜合金中呈片层状的 κ_{III} 相,抑制选相腐蚀发生。激光淬火层相较于铸态具有更为均匀的成分分布,增强了镍铝青铜的耐腐蚀性能。

秦真波^[58]使用光纤耦合半导体激光器在镍铝铜合金表面扫描淬火,获得约 220 μm 厚的表面淬火层。如图 7 所示,图 7(b)中 A 为表层细晶区,细晶化明显,内部晶粒大小约为 10~30 μm ,而 B 和 C 区域同为热影响区,根据受热影响程度不同,呈现逐渐由细晶区向铸态组织转变的过渡态。铸态镍铝铜合金复杂不均的组织改善为以针状的马氏体 β' 相为主体并弥散细小 κ 相的组织。表面硬度达 432~440 HV,并随着深度增加而逐渐降低至基体的 200 HV。激光淬火层在静态腐蚀测试与空泡腐蚀测试中均表现出优于基体的性能:静态腐蚀速率比铸态合金降低 42.5%,能在表面快速生成腐蚀产物膜以减慢腐蚀的继续深入;细晶使激光淬火层耐蚀性能较基体提高了 8.8 倍。

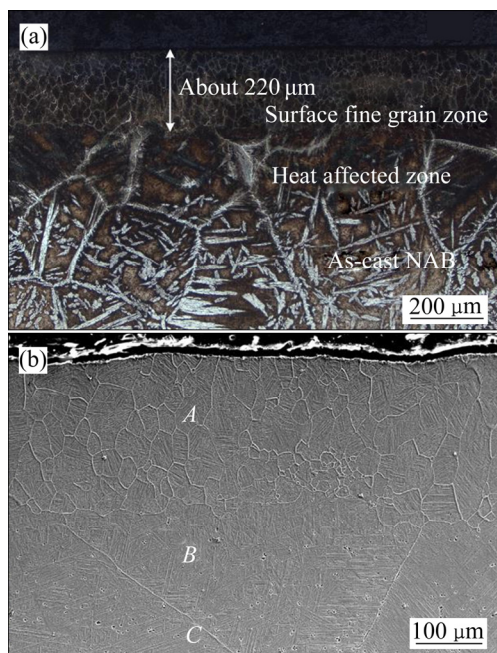


图7 铸态镍铝青铜激光表面淬火后的截面形貌^[58]

Fig. 7 Cross section morphologies of laser surface hardened in as-cast Ni-Al bronze^[58]: (a) OM microstructure; (b) SEM microstructure (A: Fine grain region; B: Heat-affected area; C: Substrate)

5.2 激光表面重熔技术在铜合金材料中的应用

激光重熔, 又称激光熔凝, 利用激光加热使金属表面快速融化, 随之借助金属自身的传热冷却而迅速凝固的过程。相比于激光淬火, 激光重熔使材料表面形成更为细小的非平衡组织, 提高硬度、耐磨与耐蚀性能^[59]。但激光重熔层容易产生裂纹, 制约了该技术在表面强化方面的发展与应用^[60]。

TANG 等^[61]为提高锰镍铝青铜抗腐蚀性能, 在其表面使用 2 kW 连续 Nd: YAG 激光重熔处理, 得到的重熔层由 α 、 β 、 κ 三相组织转变为单一 β 相, 组织均匀性显著提升, 硬度由 160 HV 提高至 344 HV。重熔层在 3.5% NaCl(质量分数)溶液中的抗空蚀性能提高 5.8 倍, 是镍铝青铜的 2.2 倍。这与材料组织均匀化有关, 单相组织也进一步减少了选相腐蚀的发生。但激光重熔层由于内应力增大和硬度的提高, 显示出脆性断裂的趋势。

张光耀等^[62]利用激光重熔的快速凝固作用提高 Cr 在 Cu 中的固溶度, 有效地细化合金材料的晶粒度。在 CuCr40-Ce 铸锭表面激光重熔得到细密组织, 稀土元素 Ce 会对重熔组织起到细化作用, 改

善合金的耐磨和耐腐蚀性能。在 1 mol/L H_2SO_4 溶液条件下, CuCr40-0.6Ce 合金重熔层的耐腐蚀性较 CuCr40 合金提高 1.5 倍。由于重熔提高了固溶度, 重熔层电导率下降约 7%。

GILEV 等^[63]尝试将 ZhGr1D15 钢-铜合金激光重熔处理, 截面形貌(见图 8)表明重熔区域由表及里分别存在着完全重熔区、部分重熔区、过渡区与固态-马氏体淬火区四大特征区。在距表面 350 μm 深度以内的完全-部分重熔区硬度可以达到 750~900 HV, 此区域晶粒细小致密、成分均匀, 有效改善原合金偏析等问题。而最大硬度 1000 HV 则出现在固态淬火区。他们认为最终表层的性质不仅取决于激光参数, 还取决于样品的表面几何形状。

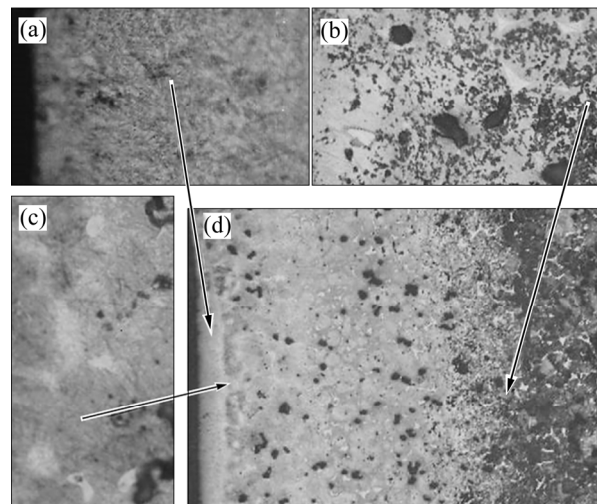


图8 激光表面重熔处理后的钢-铜合金显微组织^[63]

Fig. 8 Microstructures of steel-copper alloy after laser heat treatment^[63]: (a) Cross section of laser treatment zone; (b) Structure of melting zone; (c) Speckled structure in partial melting zone; (d) Transition between base and zone with quenching from solid state

LI 等^[64]则利用激光重熔技术在预置钛铜合金板(Ti47Cu38Zr7.5Fe2.5Sn2Si1Nb2(摩尔分数, %))表面制备出原位强结合、无裂纹微孔、无析出颗粒的非晶合金层。在使用光束直径 80 μm 的 400 W 光纤激光器对表面重熔后, 合金表面由非晶涂层区(AC)与热影响区(HAZ)组成。当线能量密度为 0.1~0.12 J/mm 时, 可以得到完全的非晶层。非晶结构以及 Nb 氧化物的形成, 使材料表面具有良好的耐腐蚀性能。

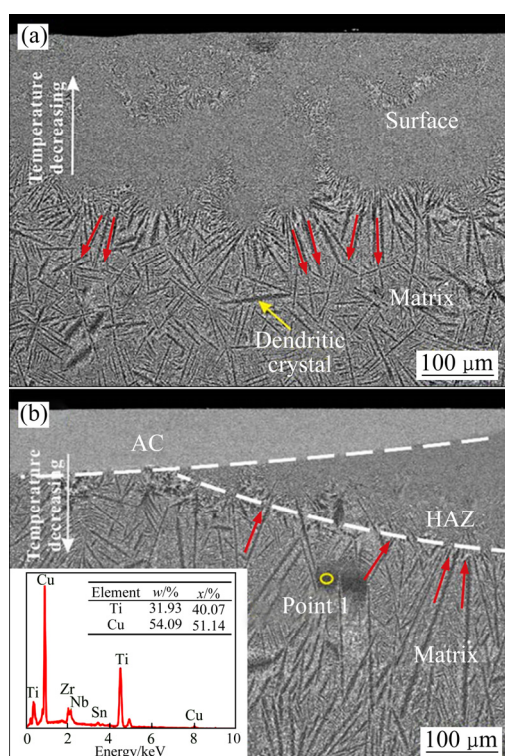


图9 背散射扫描电子显微镜显微照片^[64]

Fig. 9 Back-scattered scanning electron microscopy micrographs^[64]: (a) Cross-section of 2 mm alloy untreated; (b) 2 mm sample after laser remelting and EDX corresponding to point 1

6 总结与展望

1) 离子液体镀: 作为离子液体镀领域常用的稳定阴极材料, 铜及铜合金材料能发挥离子液体热稳定性优良、理化性质可调节的独特优势, 能得到质量较高的铝、铬等耐腐蚀耐磨损镀层, 具有产业化潜力。现有研究多集中在对铜材料表面镀层的性能表征与优化, 缺少完备的铜-镀层界面的相关性测试与分析。未来离子液体镀铜合金在解决镀层厚度受限等问题后, 应用范围有望进一步扩大至电气触头等关键领域。

2) 等离子喷涂: 铜及铜合金材料高导热特性放大了等离子喷涂技术涂层与基体机械咬合结合差、涂层致密度低等固有缺陷问题。除通过提高预热温度等工艺优化办法, 采用超音速等离子喷涂、多热源耦合等新技术, 将对推动铜及铜合金表面金属氧化物等陶瓷涂层研究等喷涂技术的发展, 并有望在热障材料及航空航天发动机等技术领域带来革新。

3) 激光熔覆: 铜及铜合金极高的热导率和红外激光反射率导致在其表面激光熔覆研究存在着覆层材料选择范围有限、覆层功能单一和与铜基体冶金结合困难等诸多难题。随着同步送粉技术与高功率激光器的发展, 高速激光熔覆技术拓宽基体与覆层材料的应用与选择范围, 降低对基体热导率、激光反射率的敏感性, 目前关于高速激光熔覆技术应用于铜材料基体的研究处于起步阶段。待相关技术发展成熟, 有望突破铜材料表面常规激光熔覆对基体导热性敏感等瓶颈, 有效提高并拓展铜及铜合金的表面性能和应用范围。

4) 激光合金化: 激光合金化技术依靠预置粉末等手段, 克服铜及铜合金基体高激光反射率限制, 实现基体表面与合金原料粉末的冶金结合。高表面稀释率是激光合金化区别于激光熔覆技术的重要特征, 激光合金化后铜材料表面尺寸变化较小、结合强度大、合金范围更广。受制于制备预置层工艺流程长、技术复杂度高的限制, 未来, 以光纤激光器为代表的新型高功率激光器及高精度同步送粉技术的应用, 有望推动铜材料表面激光合金化技术摆脱合金化层应力开裂等桎梏, 获得长足发展。

5) 激光表面淬火和重熔: 依靠激光高能量密度带来的快速熔凝效应实现。通过表面黑化技术与更短波长激光器的应用, 铜合金表面激光淬火与重熔技术可使表面尺寸近乎无变化、深度可控、加工流程短。但激光扫描式移动的工作方式在提供快速熔凝效果的同时, 也会使表层材料内应力提高、并使组织出现垂直于扫描方向的周期性变化, 造成激光淬火与重熔区域开裂。如何平衡熔凝深度与工件寿命之间的矛盾, 是该技术在实际应用中需要重点解决的问题之一。

REFERENCES

- [1] 杨 杰. 铜基电镀 Ni-P 合金工艺和性能的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011: 33-39.
YANG Jie. Research on technology and properties of copper based electroplating Ni-P alloy[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011: 33-39.
- [2] 刘 建, 陈志全, 王 钊. Au-Cu-Ni 合金在铜基材表面的无氰电镀[J]. 贵金属, 2018, 39(1): 47-50.
LIU Jian, CHEN Zhi-quan, WANG Zhao. Cyanogen free

- electroplating of Au-Cu-Ni alloy on the surface of copper substrate[J]. *Precious Metals*, 2018, 39(1): 47–50.
- [3] 魏晓冬. 电沉积制备铝钛合金的研究[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2019: 3–5.
- WEI Xiao-dong. Preparation of Al-Ti alloy by electrodeposition[D]. Shenyang: Shenyang University, 2019: 3–5.
- [4] ABBOTT A P, FRISCH G, RYDER K S. Electroplating using ionic liquids[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2013, 43: 335–358.
- [5] 康永. 离子液体的特性及其应用[J]. *合成材料老化与应用*, 2011, 40(1): 42–46.
- KANG Yong. Properties and applications of ionic liquids[J]. *Aging and Applications of Synthetic Materials*, 2011, 40(1): 42–46.
- [6] 苏彩娜, 安茂忠, 杨培霞, 等. 离子液体电沉积铁-钴合金工艺的研究[J]. *电镀与环保*, 2010(6): 24–27.
- SU Cai-na, AN Mao-zhong, YANG Pei-xia, et al. Study on the electrodeposition of iron-cobalt alloy by ionic liquid[J]. *Electroplating and Environmental Protection*, 2010(6): 24–27.
- [7] 郑勇, 王倩, 郑永军, 等. 微纳米铝在氯铝酸离子液体中的电沉积规律[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2017(10): 32–35.
- ZHENG Yong, WANG Qian, ZHENG Yong-jun, et al. Electrodeposition law of micro-nano aluminum in chloro-aluminate ionic liquid[J]. *Nonferrous Metals (Smelting)*, 2017(10): 32–35.
- [8] 薛东朋, 徐霸津, 陈益明, 等. AlCl_3 -EMIC 离子液体电沉积光亮 Al 和 Al-Mn 镀层[J]. *化工学报*, 2015(S1): 282–286.
- XUE Dong-peng, XU Ba-jin, CHEN Yi-ming, et al. AlCl_3 -EMIC ionic liquid electrodeposited bright Al and Al-Mn coatings[J]. *Journal of Chemical Industry*, 2015(S1): 282–286.
- [9] SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep eutectic solvents (DESS) and their applications[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21): 11060–11082.
- [10] SURVILIENĖ S, EUGÉNIO S, VILAR R. Chromium electrodeposition from $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ionic liquid[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, 41(1): 107–114.
- [11] 李晨. 1-乙基-3-甲基咪唑类离子液体三价铬电沉积铬镀层的研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2015: 33–51.
- LI Chen. Study on electrodeposited chromium deposits of 1-ethyl-3-methyl imidazole ionic liquids[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2015: 33–51.
- [12] YANG Pei-xia, ZHAO Yan-biao, SU Cai-na, et al. Electrodeposition of Cu-Li alloy from room temperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 88: 203–207.
- [13] 明庭云. 咪唑基离子液体中铜及铜合金的电沉积研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2019: 40–50.
- MING Ting-yun. Electrodeposition of copper and copper alloys in imidazolidine ionic liquids[D]. Shenyang: Shenyang University of Science and Technology, 2019: 40–50.
- [14] 陈丽梅, 李强. 等离子喷涂技术现状及发展[J]. *热处理技术与装备*, 2006, 27(1): 1–5.
- CHEN Li-mei, LI Qiang. Current status and development of plasma spraying technology[J]. *Heat Treatment Technology and Equipment*, 2006, 27(1): 1–5.
- [15] FAUCHAIS P. Topical Review: Understanding plasma spraying[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2004, 37(9): 86.
- [16] YANG K, FUKUMOTO M, YASUI T, et al. Study of substrate preheating on flattening behavior of thermal-sprayed copper particles[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, 19(6): 1195–1205.
- [17] FUKUMOTO M, HUANG Y. Flattening mechanism in thermal sprayed nickel particle impinging on flat substrate surface[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1999, 8(3): 427–432.
- [18] 刘章. 等离子喷涂铸铁粒子在软质金属基体上的沉积行为研究[D]. 西安: 长安大学, 2018: 29–30.
- LIU Zhang. Study on the deposition behavior of plasma-sprayed cast iron particles on soft metal matrix[D]. Xi'an: Chang'an University, 2018: 29–30.
- [19] 柯德庆, 潘应君. 铜合金表面等离子喷涂 ZrO_2 - Y_2O_3 和 Al_2O_3 - TiO_2 涂层的抗高温氧化性能[J]. *表面技术*, 2014, 43(3): 64–67, 73.
- KE De-qing, PAN Ying-jun. Resistance to high temperature oxidation of copper alloy surface plasma spraying ZrO_2 - Y_2O_3 and Al_2O_3 - TiO_2 coatings[J]. *Surface Technology*, 2014, 43(3): 64–67, 73.
- [20] 张改璐, 潘应君, 柯德庆. 铜合金表面热喷涂(焊)涂层组织及性能研究[J]. *材料保护*, 2014, 47(S1): 13–15.
- ZHANG Gai-lu, PAN Ying-jun, KE De-qing. Study on microstructure and properties of thermal spraying (welding) coating on copper alloy surface[J]. *Materials Protection*, 2014, 47(S1): 13–15.
- [21] ZHANG J, YANG J, ZHU L. Microstructure and wear

- resistance of YPSZ coatings deposited by supersonic plasma spraying[J]. *Journal of University of Science and Technology*, 2013, 35(7): 914–921.
- [22] BAI Y, HAN Z H, LI H Q, et al. Structure-property differences between supersonic and conventional atmospheric plasma sprayed zirconia thermal barrier coatings[J]. *Surface and Coating Technology*. 2011, (205): 3833–3839.
- [23] 齐蕴思. 等离子喷涂对铜基表面 Ni60 涂层性能的影响[J]. *内燃机与配件*, 2018(10): 123–124.
- QI Yun-si. Effect of plasma spraying on the performance of Ni60 coating on copper base surface[J]. *Internal Combustion Engine and Accessories*, 2018(10): 123–124.
- [24] 张亚楠. 结晶器铜板表面镍基自润滑涂层的制备及性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018: 33–38.
- ZHANG Ya-nan. Preparation and properties of nickel-based self-lubricating coating on mold copper plate[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018: 33–38.
- [25] 陈 辉, 孙红梅. 镍铝氮化硼封严涂层喷涂工艺研究[J]. *航空维修与工程*, 2015(12): 90–91.
- CHEN Hui, SUN Hong-mei. Research on coating process of Ni-Al boron nitride sealing coating[J]. *Aviation Maintenance and Engineering*, 2015(12): 90–91.
- [26] 张 建, 牛永辉, 王 喆. 参数对超音速等离子喷涂高炉风口 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2019, 48(4): 184–187, 198.
- ZHANG Jian, NIU Yong-hui, WANG Zhe. Effect of parameters on the coating performance of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ in blast furnace tuyere with supersonic plasma spraying[J]. *Thermal processing technology*, 2019, 48(4): 184–187, 198.
- [27] 段忠清, 张宝霞, 王泽华. 等离子喷涂 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-8%TiO}_2$ 涂层参数优化研究[J]. *表面技术*, 2008, 37(4): 39–41, 53.
- DUAN Zhong-qing, ZHANG Bao-xia, WANG Ze-hua. Study on parameter optimization of plasma spraying $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-8%TiO}_2$ coating[J]. *Surface Technology*, 2008, 37(4): 39–41, 53.
- [28] GRIFFITH M L, ENSZ M T, PUSKAR J D, et al. Understanding the microstructure and properties of components fabricated by laser engineered net shaping (LENS)[J]. *MRS Proceedings*, 2000, 625(1): 9–20.
- [29] 张维平, 马海波. 铜合金表面激光熔覆研究现状[J]. *机械工程材料*, 2009, 33(9): 6–9.
- ZHANG Wei-ping, MA Hai-bo. Research Status of laser cladding on copper alloy surface[J]. *Mechanical Engineering*, 2009, 33(9): 6–9.
- [30] LI Ming-yu, CHAO Ming-ju, LIANG Er-jun, et al. Improving wear resistance of pure copper by laser surface modification[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258(4): 1599–1604.
- [31] 房永祥, 齐丽君, 王 珂, 等. 纯铜表面脉冲激光熔覆 Ni60 涂层的结构与性能研究[J]. *激光技术*, 2017, 41(1): 40–46.
- FANG Yong-xiang, QI Li-jun, WANG Ke, et al. Research on the structure and performance of Ni60 coating with pulsed laser cladding on pure copper surface[J]. *Laser Technology*, 2017, 41(1): 40–46.
- [32] 高 森, 贾治国, 邓琦林. 结晶器铜板激光熔覆表面强化技术研究及与电镀强化技术的比较[J]. *电加工与模具*, 2013(1): 31–36.
- GAO Sen, JIA Zhi-guo, DENG Qi-lin. Research on laser cladding surface strengthening technology of mould copper plate and comparison with electroplating strengthening technology[J]. *Electric Machining & Die*, 2013(1): 31–36.
- [33] WU C L, ZHANG S, ZHANG C H, et al. Phase evolution and properties in laser surface alloying of FeCoCrAlCuNi_x high-entropy alloy on copper substrate[J]. *Surface SMF Coatings Technology*, 2017, 315: 368–376.
- [34] ZHANG Pei-lei, LIU Xiao-peng, YAN Hua. Phase composition, microstructure evolution and wear behavior of Ni-Mn-Si coatings on copper by laser cladding[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 332: 504–510.
- [35] ZHANG Pei-lei, LI Ming-chuan, YU Zhi-shui. Microstructures evolution and micromechanics features of Ni-Cr-Si coatings deposited on copper by laser cladding[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2018, 11(6): 875–892.
- [36] HU Yong. Microstructure and wear resistance of 62Cu-38Zn brass with bionic coupling units treated by laser cladding[C]// *Proceedings of 2018 4th International Conference on Applied Materials and Manufacturing Technology (ICAMMT 2018)*. Bristol: Iop Publishing Ltd., 2018: 761–768.
- [37] 王一雍, 孙争光, 金 辉, 等. 结晶器铜板表面激光熔覆 Ni-Co- Al_2O_3 复合涂层的微观组织及性能[J]. *功能材料*, 2015, 46(20): 20148–20152.
- WANG Yi-yong, SUN Zheng-guang, JIN Hui, et al. Microstructure and properties of laser cladding Ni-CO- Al_2O_3 composite coating on the surface of copper plate in a crystal[J]. *Functional Materials*, 2015, 46(20): 20148–20152.
- [38] SCHOPPHOVEN T, GASSER A, WISSENBAACH K, et al. Investigations on ultra-high-speed laser material deposition

- as alternative for hard chrome plating and thermal spraying[J]. *Journal of Laser Applications*, 2016, 28(2): 022501.
- [39] RAYKIS O. Alternative with a future[J]. *Laser Technik Journal*, 2017, 14(1): 28–30.
- [40] LAMPA C, SMIRNOV I. High speed laser cladding of an iron based alloy developed for hard chrome replacement[J]. *Journal of Laser Applications*, 2019, 31(2): 022511.
- [41] LI Li-qun, SHEN Fa-ming, ZHOU Yuan-dong, et al. Comparative study of stainless steel AISI 431 coatings prepared by extreme-high-speed and conventional laser cladding[J]. *Journal of Laser Applications*, 2019, 31(4): 042009.
- [42] 熊光耀, 余 梦, 麻春英, 等. 激光合金化中 SiC 颗粒对镁合金热影响区晶粒生长的 CA 模拟研究[J]. *功能材料*, 2013, 44(1): 43–46.
- XIONG Guang-yao, YU Meng, MA Chun-ying, et al. CA simulation study of SiC particles in laser alloying on grain growth in heat-affected zone of magnesium alloy[J]. *Functional Materials*, 2013, 44(1): 43–46.
- [43] 张国顺. 现代激光制造技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 137–138.
- ZHANG Guo-shun. *Modern laser manufacturing technology*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 137–138.
- [44] 潘 邻. 激光表面改性技术的现状与展望[J]. *表面工程资讯*, 2005, 5(1): 5–6.
- PAN Lin. Current situation and prospect of laser surface modification technology[J]. *Surface Engineering Information*, 2005, 5(1): 5–6.
- [45] 田 蓓. 工业纯铜表面 Ni 基激光合金化层微观组织与性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2018: 11–15, 53–86.
- TIAN Bei. *Microstructure and Properties of Ni-based laser alloying layer on industrial pure copper surface*[D]. Jinan: Shandong University, 2018: 11–15, 53–86.
- [46] TANG C H, CHENG F T, MAN H C. Laser surface alloying of a marine propeller bronze using aluminium powder[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(8): 2602–2609.
- [47] MAJUMDAR J D, MANNA I. Laser surface alloying of copper with chromium II. Improvement in mechanical properties[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1999, 268(1/2): 227–235.
- [48] TIAN Bao-hong, ZHANG Yi, LIU Yong. Preparation and properties of Cu-Cr alloy coating on Cu matrix by laser surface alloying[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 581/582: 467–470.
- [49] 安 耿, 梁工英, 黄俊达, 等. 激光重熔 Cr 等离子喷涂层的组织及其导电性的研究[J]. *热加工工艺*, 2004(1): 9–11.
- AN Geng, LIANG Gong-ying, HUANG Jun-da, et al. Study on microstructure and electrical conductivity of Cr plasma spray layer by laser remelting[J]. *Thermal Processing Technology*, 2004(1): 9–11.
- [50] YAN H, ZHANG P, YU Z, et al. Development and characterization of laser surface cladding (Ti,W)C reinforced Ni-30Cu alloy composite coating on copper[J]. *Optics and Laser Technology*, 2012, 44(5): 1351–1358.
- [51] ZHOU S, DAI X, XIONG Z, et al. Influence of Al addition on microstructure and properties of Cu-Fe-based coatings by laser induction hybrid rapid cladding[J]. *Journal of Materials Research*, 2014, 29(7): 865–873.
- [52] 李 岩. 纯铜表面激光熔覆 TiB₂/Cu 涂层的工艺及摩擦磨损性能研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2012: 31–37.
- LI Yan. *Study on the technology and frictional wear performance of TiB₂/Cu coating on pure copper surface*[D]. Beijing: Beijing Institute of Non-Ferrous Metals Research, 2012: 31–37.
- [53] 赵 健, 刘 光, 马 冰, 等. 铜材表面激光合金化和激光熔覆制备 Ni/Cu-Cr₃C₂/Co 梯度涂层[J]. *表面技术*, 2018, 47(8): 162–169.
- ZHAO Jian, LIU Guang, MA Bing, et al. Preparation of Ni/Cu-Cr₃C₂/Co gradient coatings by laser surface alloying and laser cladding[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(8): 162–169.
- [54] 肖国华, 程方启, 秦鹏高. 激光表面强化铜合金技术进展研究[J]. *机械工程师*, 2013(12): 35–38.
- XIAO Guo-hua, CHENG Fang-qi, QIN Peng-gao. Research progress of laser surface strengthening copper alloy technology[J]. *Mechanical Engineer*, 2013(12): 35–38.
- [55] BREINAN E M, BANAS C M, KEAR B H. Processing materials with lasers[J]. *Physics Today*, 1976, 29: 44–48.
- [56] QIN Zhen-bo, XIA Da-hai, DENG Yi-da, et al. Effect of process parameters on the microstructure evolution of laser surface quenched Ni-Al bronze[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2020, 34: 1–3.
- [57] COTTAM R, BARRY T, MCDONALD D, et al. Laser processing of nickel-aluminum bronze for improved surface corrosion properties[J]. *Journal of Laser Applications*, 2013, 25(3): 1–7.
- [58] 秦真波. 镍铝青铜合金的腐蚀行为及其表面改性研究[D].

- 上海: 上海交通大学, 2018: 96–100.
- QIN Zhen-bo. Corrosion behavior and surface modification of Ni-Al bronze alloys[D]. Shanghai: Shanghai JiaoTong University, 2018: 96–100.
- [59] 李明玉. 铜材料的激光表面强化研究[D]. 河南: 郑州大学, 2013: 20–23.
- LI Ming-yu. Research on laser surface strengthening of copper materials[D]. Henan: Zhengzhou University, 2013: 20–23.
- [60] 李玉海, 王震, 赵晖, 等. 铜合金激光表面强化研究进展[J]. 沈阳理工大学学报, 2019, 38(6): 22–27.
- LI Yu-hai, WANG Zhen, ZHAO Hui, et al. Research progress in laser surface strengthening of copper alloys[J]. Journal of Shenyang University of Science and Technology, 2019, 38(6): 22–27.
- [61] TANG C H, CHENG F T, MAN H C. Improvement in cavitation erosion resistance of a copper-based propeller alloy by laser surface melting[J]. Surface and Coatings Technology, 182(2/3): 300–307.
- [62] 张光耀, 王成磊, 高原, 等. 激光重熔 CuCr40-RE 合金的组织及性能[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(11): 150–154.
- ZHANG Guang-yao, WANG Cheng-lei, GAO Yuan, et al. Microstructure and properties of laser remelted CuCr40-RE alloys[J]. Journal of Material Heat Treatment, 2014, 35(11): 150–154.
- [63] GILEV V G, MOROZOV E A, KILINA P N, et al. Laser surface hardening of frictional pairs made from steel-copper pseudobinary alloy[J]. Russian Engineering Research, 2016, 36(2): 152–155.
- [64] LI Pei-zhen, MENG Ling-tao, WANG Sheng-hai, et al. In situ formation of $\text{Ti}_{47}\text{Cu}_{38}\text{Zr}_{7.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Sn}_2\text{Si}_1\text{Nb}_2$ amorphous coating by laser surface remelting[J]. Materials, 2019, 12(22): 1–9.

Progress in surface treatment techniques of copper and copper alloys

GAO Ming-yu^{1,2}, XIE Hong-bin^{1,2}, FANG You-tong², WANG Hong-tao², LIU Jia-bin^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Center for X-mechanics, Faculty of Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The principal surface modification technologies concerning copper and copper alloys, including ionic liquid plating, plasma spraying, laser cladding, laser alloying, laser surface hardening and surface remelting, were reviewed. Through proper surface modification, the relevant performances, the corrosion and wear resistance of the copper and copper alloys will be improved, which broadens the applications of copper and copper alloy. The superiorities of each modification technology were discussed as well as its drawbacks, focusing on the technical challenge from the high thermal conductivities of copper and copper alloys. And the trends of the modification technologies were briefly prospected in the end.

Key words: copper; copper alloys; surface treatment; electroplating; coating; laser processing

Foundation item: Project(2017YFB1200800) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(2018XZZX001-05) supported by the Fundamental Research Funds for Central Universities, China

Received date: 2020-07-10; **Accepted date:** 2020-11-06

Corresponding author: LIU Jia-bin; Tel: +86-13868154476; E-mail: liujiabin@zju.edu.cn

(编辑 李艳红)