

激光熔覆铜锰合金选择性脱合金制备纳米多孔涂层的研究*

董长胜 谷雨 钟敏霖[†] 马明星 黄婷 刘文今

(清华大学机械工程系, 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

(2011年7月10日收到; 2011年9月11日收到修改稿)

本文通过激光加工结合电化学腐蚀脱合金法, 成功实现了纳米多孔涂层的制备. 采用激光熔覆首先在 45 钢表面制备了成形良好、稀释率低的铜锰合金熔覆层, 并通过快速重熔工艺实现了初始材料组织细化. 研究表明, 在不同的电解液下, 铜锰合金的临界腐蚀电位出现了明显的偏移; 在不同的腐蚀电流下, 铜锰合金腐蚀后的形貌迥异. 最终, 通过选择性腐蚀成功实现了纳米多孔铜和纳米多孔锰涂层的制备, 并利用电位-pH 图对脱合金的选择性腐蚀进行了详细的理论解释.

关键词: 激光熔覆, Cu-Mn 合金, 选择性脱合金, 纳米多孔

PACS: 42.62.-b, 42.70.Hj, 78.67.Rb, 82.45.Bb

1 引言

纳米材料具备小尺寸效应、表面效应、量子效应、宏观量子隧道效应以及特殊的光学、磁学、热学、力学、化学性质, 在电子、化工、冶金、宇航、军事、环境保护、医学、生物工程等领域有着广泛的应用发展潜力, 吸引了全球广泛的注意和深入的研究^[1]. 其中纳米多孔金属材料以其高热导率、高导电率、抗疲劳、高比表面积等独特的性能, 在催化材料、电极材料、检测传感等诸多领域具有突出的应用前景, 成为国际材料科学界的前沿热点之一^[2,3].

目前, 纳米多孔金属的制备主要分为两种思路: 一是通过已有介孔材料的微观结构复制得到纳米多孔金属材料, 即“模板法”^[4,5]; 二是通过对 A_xB_{1-x} 组元的二元合金进行腐蚀, 使 A 元素溶解并使 B 元素原子保留下来经扩散生长得到纳米多孔金属材料, 即“脱合金法”^[6,7]. 其中, 脱合金法以其制备工艺简单, 所得到的纳米孔径细小而受到越来越广泛的关注. Ding 等^[6] 通过采用浓 HNO_3 对 Au-Ag 合金进行脱合金腐蚀, 得

到了厚度为 100 nm, 孔径为 20 nm 的多孔 Au 薄膜; Huang^[8] 和 Jia^[9] 等对 Au-Zn 合金进行脱合金处理, 得到了孔径在 10—60 nm 的纳米多孔 Au; Pugh 等^[10] 采用 H_2SO_4 对 Pt-Cu 进行脱合金, 得到了迄今为止最小的纳米多孔 Pt, 其极限孔径为 3.5 nm. Erlebacher 等^[7] 对脱合金方法制备纳米多孔金属的理论分析和模拟计算并进行完善, 使得脱合金法成为目前制备纳米多孔金属材料的主要方法. 他们提出满足脱合金法制备纳米多孔材料的必要条件: 第一, 材料尽可能单相, 复杂的物相组成容易在材料内部形成微电池结构, 使材料的脱合金腐蚀难于控制; 第二, 材料的微观组织与成分分布要尽可能均匀, 以利于实现材料的整体均匀腐蚀; 第三, 材料体系中金属元素之间的电极电位差要足够大, 以利于选择脱合金条件.

目前, 常用于脱合金的纳米多孔材料多为 Au, Pt 等贵金属二元合金^[11-14], 然而, 贵金属的使用大大提高了纳米多孔金属的研究成本, 使其应用受到极大的限制. 为此, 本课题组对 Cu-Mn 合金体系进行了相应的研究, 降低了成本; Cu-Mn 固溶体物相单一, 并且 (Mn^{2+}/Mn) , (Cu^{2+}/Cu) 之间的标准电

* 国家自然科学基金 (批准号: 90923021), 清华大学自主研究计划 (批准号: 2010THZ0) 和北京市教育委员会科技计划重点项目 (批准号: KZ201110005001) 资助的课题.

[†] E-mail: zhml@tsinghua.edu.cn

极电位差高达 1.519 V^[15], 较大的电极电位差有利于配置电解腐蚀脱合金条件. 而在初始合金的制备技术方面, 目前主要有电弧熔炼、磁控溅射、电沉积以及甩带法等^[12-15], 从而保证成分均匀, 组织细小, 便于脱合金反应进行. 但是这些制备工艺制备的厚度为微米、亚微米的合金薄膜, 界面结合较差, 很难进行全面的性能测试, 无法实现功能化与结构化的统一. 而激光熔覆技术是一个极快速的动态熔化与凝固过程, 其快速冷却条件可以保证获得物相单一、成分均匀、组织细小的合金; 此外, 制备的涂层厚度可达毫米量级, 与基体实现冶金结合, 便于实现纳米多孔金属的功能结构化.

而在脱合金制备的原理方面, 目前实现活泼原子的选择性溶解是制备纳米多孔金属的主体思想, 但是 Season^[16] 和 Chang^[17] 等在研究 Cu-Ni 合金的电化学腐蚀行为时发现, 电沉积制备的 Cu-Ni 合金层在随后的恒电位腐蚀过程中, 发生了镍原子的钝化现象, 一定的腐蚀电位下, 惰性元素 Cu 选择性的溶解, 成功制备出纳米级别尺寸的镍孔洞; 受此启发, 本课题组也实现了惰性 Cu 元素的溶解, 活泼 Mn 元素的保留, 得到了“丝瓜筋”状的纳米多孔 Mn^[18]. 但是, 以上研究对钝化脱合金腐蚀得到的纳米多孔金属的研究未成系统, 缺乏理论支持, 需要进一步深入的探讨. 该研究对丰富脱合金理论, 扩展纳米多孔金属的制备工艺将具有极为重要意义.

本文利用激光加工和电解腐蚀脱合金技术相结合制备了具有纳米多孔结构的金属涂层. 研究表

明, 通过电解液的合理选择, 实现了初始材料中铜与锰元素的选择性溶解, 成功制备了纳米多孔铜与纳米多孔锰结构, 并利用电位-pH 图从金属腐蚀角度, 系统地阐述了选择性腐蚀机理.

2 实验方法

图 1 显示了激光复合脱合金法制备纳米多孔金属的工艺流程. 试验中所用基体材料为 45 钢, 其尺寸为 200 mm × 50 mm × 15 mm. 基体表面经砂纸打磨、丙酮清洗后预置厚度为 1 mm 的 Cu-Mn 混合涂层. 该混合涂层由 Mn, Cu 元素粉末添加黏结剂和有机溶剂充分混合而成. 预置涂层采用的金属元素成分为 Cu₄₀Mn₆₀ (at.%). 激光熔覆工艺实验在 PRC-3000 型快轴流 CO₂ 激光器及其配套数控机床上进行, 激光熔覆的激光功率为 900—1000 W, 扫描速度为 4—6 mm/s, 快速激光重熔速度为 83 mm/s, 激光加工过程中采用氩气侧吹保护, 圆形光斑直径为 3 mm.

电解腐蚀处理在上海辰华 CHI600D 型恒电位器以及三电极电化学综合测试系统中进行, 其中 Cu-Mn 合金涂层作为工作电极, Pt 片作为阴极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 电解液为 0.1 mol/L 的 HCl 溶液、KNO₃ 溶液、KOH 溶液. 在三电极系统对不同电解液作用下的 Cu-Mn 合金涂层进行了动电位扫描测试, 扫描速度为 10 mV/s, 测试范围为 -0.8—1 V(vs. SCE). 电解腐蚀后的涂层用去离子水以及丙酮清洗干净.

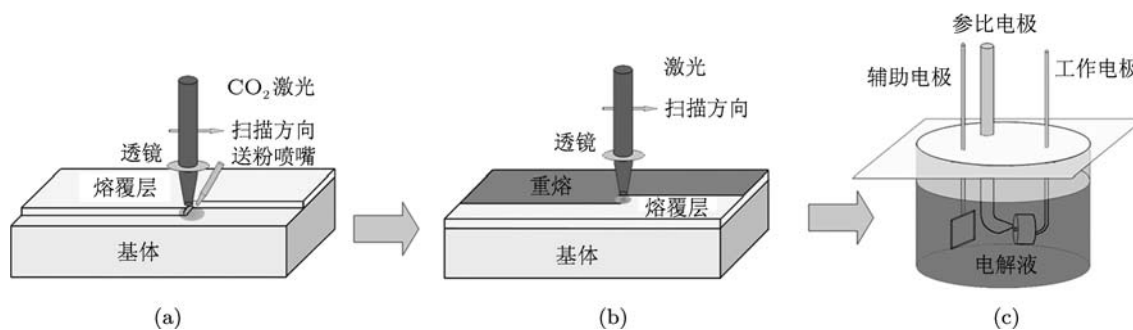


图 1 激光复合脱合金法制备纳米多孔金属工艺流程

采用配备 Oxford INCA X-sight 7573 型能谱仪 (EDS) 的 JSM-6460LV 和 LEO-1530 型扫描电子显微镜 (SEM) 对电解腐蚀处理后合金涂层的微观结构和化学成分进行了研究. 采用 PHI-

700 型 Auger 电子能谱仪对沿涂层深度方向成分变化进行研究, 采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对电解腐蚀过程中合金涂层的晶体结构进行分析 (Cu $K\alpha$, $\lambda = 0.154$ nm). 采用 Auto-Pore

IV9510 型自动压汞仪及 ASAP2010 型比表面积分析仪对纳米多孔结构的孔径分布及比表面积进行了测试.

3 实验结果

在初始材料制备方面, 激光加工的快速冷却使得铜锰合金的微观组织细小, 为树枝晶 (图 2), 随着激光重熔速度加快, 熔池凝固速度显著提高, 导致树枝晶二次直径间距明显减小. 统计结果表明, 激光熔覆涂层的二次枝晶间距平均为 $3.1 \mu\text{m}$ ^[18]. 同时, 熔池冷却速度的提高, 能够有效抑制冷却过程中的溶质分离, 使成分均匀性提高, 有利于满足脱合金的顺利进行. XRD 分析 (图 3) 表明, 激光制备的铜锰合金涂层中仅含有一种相, 即 $(\text{Cu}, \gamma\text{Mn})$ 固溶体, 单相固溶体的获得为成功制备纳米多孔结构提供了必要的条件.

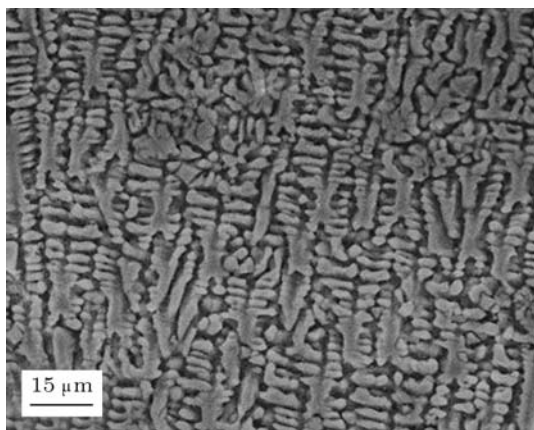


图 2 铜锰合金激光熔覆层微观组织

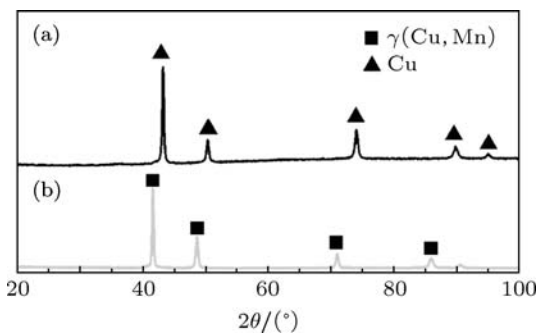


图 3 涂层的 XRD 谱 (a) 铜锰合金; (b) 纳米多孔铜

在已获得的成形良好的铜锰合金基体上进行脱合金处理, 图 4 显示了铜锰合金在四种不同电解液下的极化曲线. 对于 HCl, KNO₃, KOH 溶液来说, 腐蚀电流密度表现出加速上升趋势, 但由于电解液

的差异, 导致 Cu-Mn 合金的临界腐蚀电位出现了明显的偏移 (HCl 溶液临界腐蚀电位为 -399 mV , KNO₃ 溶液临界腐蚀电位为 -167 mV , KOH 溶液临界腐蚀电位为 759 mV), 这说明电解液的成分会严重的影响脱合金腐蚀的临界电位, 从而导致脱合金反应进行的程度出现了较大的差异. 同时, 从图 4 中可知, 在 $-0.8\text{—}1 \text{ V}$ 范围内, HCl 腐蚀速率最快, 进行最为剧烈, 可以实现纳米多孔铜的制备; KOH 溶液腐蚀的电流密度过低, 导致脱合金反应发生较为困难; 而 KNO₃ 溶液腐蚀电流密度适中, 容易控制. 由 EDS 检测结果 (如表 1) 可见, 在 HCl 溶液中, 随着腐蚀时间的增加, Cu 原子含量增加, 根据常用电极反应的标准电极电势表, $(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn})$, $(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ 的标准电极电势分别为 $E_{\text{Mn}}^0 = -1.18 \text{ V (vs. SHE)}$ 和 $E_{\text{Cu}}^0 = 0.340 \text{ V (vs. SHE)}$ ^[15], 因此, 在 HCl 溶液中, 由于锰具有更高的化学活性, 有利于电极氧化还原反应的进行; 在 KNO₃, KOH 溶液中, 随着腐蚀时间的增加, Cu 原子含量随着腐蚀时间的增加而减少, Mn 原子被保留下来. 而对于 KNO₃ 溶液来说, 分别在 150 mV (vs. SCE) 附近, Cu-Mn 合金层出现阳极钝化现象. 同时, 由 EDS 检测结果展现了与 KOH 腐蚀相似的结果, 即 Mn 原子被保留.

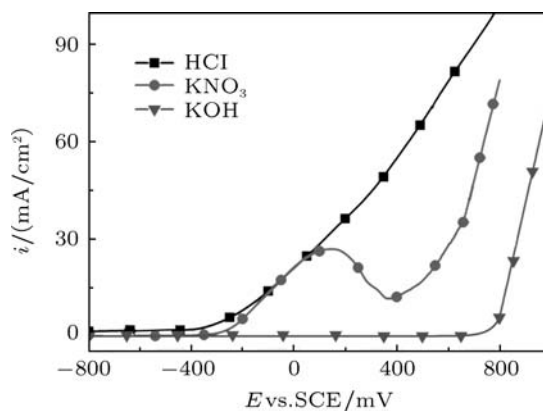


图 4 不同电解液腐蚀铜锰合金极化曲线

表 1 激光熔覆层经电解腐蚀处理后 EDS 分析 *

元素含量	电解液		
	HCl	KOH	KNO ₃
/at. %			
Cu	100	22.18	15.03
Mn	—	77.82	84.97

* 对于 HCl, KNO₃ 溶液, 控制腐蚀电位为 $-100 \text{ mV (vs. SCE)}$, 腐蚀时间为 30 min ; 对于 KOH 溶液, 控制腐蚀电位为 800 mV (vs. SCE) , 腐蚀时间为 40 min .

另一方面, 腐蚀电流密度的大小也同时反应了

腐蚀进行的快慢程度,不同电极电流密度对于同一种成分的合金腐蚀的结果也存在着较大的差异(如图5和图6),这里以 KNO_3 溶液为例进行研究.

$E = 2 \text{ mA/cm}^2$ 时,由于电极电势较低,Cu-Mn合金涂层中Cu元素的溶解受到了一定程度的抑制,在极化曲线中的体现就是电极电流密度较低,涂层表面遭受腐蚀的情况较轻,仍旧保持原有平整度,并未因剧烈脱合金反应的发生而形成多孔的微观结构(图5(a)).这种情况下Cu原子的溶解速率较低,Mn原子在涂层表面扩散不充分,因此无法保持脱合金反应持续剧烈的进行下去.

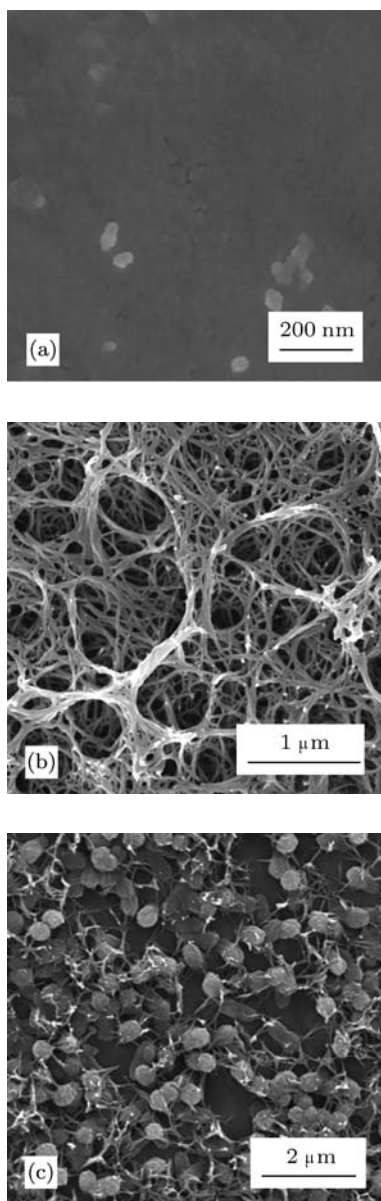


图5 不同电流密度下的Cu-Mn合金腐蚀 (a) $E = 2 \text{ mA/cm}^2$; (b) $E = 8 \text{ mA/cm}^2$; (c) $E = 15 \text{ mA/cm}^2$

$E = 8 \text{ mA/cm}^2$ 时,流经Cu-Mn合金涂层电极的电流密度约为 8 mA/cm^2 ,反映到电解腐蚀脱合金处理过的合金涂层微观形貌上就是多孔微观结构的形成(图5(b)).俄歇能谱结果表明:多孔网状结构Cu,Mn原子比为3.6:97.4,微量的Cu原子固溶于固相骨架结构中.微量活性原子残留、固溶的现象在Au-Ag合金脱合金制备纳米多孔Au的研究中同样存在,少量固溶原子的存在并不改变溶剂原子纳米多孔结构的性质,并且对于多孔结构的力学性能起到很好的固溶强化作用^[19].纳米多孔微观结构的形成表明, $E = 8 \text{ mA/cm}^2$ 时,合金涂层/电解液这一固液界面上Cu原子的溶解和Mn原子的表面扩散均变得更为充分,Mn原子经表面扩散并发生团聚,使新的Cu-Mn合金暴露于电解液中,于是发生新的脱合金反应,如此便促使多孔微观结构的形成.

$E = 15 \text{ mA/cm}^2$ 时,流经Cu-Mn合金涂层电极的电流密度约为 15 mA/cm^2 ,这表明脱合金反应进行得更加剧烈,此时,Cu原子的优先腐蚀条件遭到破坏,涂层表面生成大量微米尺度的小颗粒,颗粒之间存在微量的丝带状结构(图5(c)),Cu-Mn合金层在电化学溶解的同时发生了Cu组元氧化的现象.另外,脱合金后涂层表面甚至检测不到Mn元素的存在,表明涂层表面的钝化膜遭到破坏,化学活性较高的Mn发生了溶解.

电流密度随着腐蚀电势的增加幅度反映了材料溶解的速率,而电流密度是与工作电极电势有关的.工作电极电势超过临界电势后,惰性原子的扩散充分并团聚成岛状,导致未腐蚀的次表层合金暴露于电解液从而继续发生反应;若工作电极电势较低,达不到临界值时,则活泼原子的溶解与惰性原子的扩散都不充分,内层合金暴露于电解液的过程将会变得十分缓慢,整个脱合金反应的速率随之大幅降低^[20](临界转变电势的存在是两个过程相互作用的结果,即活性原子的溶解和惰性原子的表面扩散).Erlebacher等^[21]数值计算研究表明,当工作电极电势恰好等于临界电势时,脱合金反应实际上依然保持非常缓慢的状态,必须使工作电极电势大于临界电势才能促进脱合金反应的发生并形成多孔微观结构.本文经过系统研究发现在 KNO_3 溶液中,当电极电流密度达到一定值(8 mA/cm^2)时,所对应的腐蚀电势 E_c 为CuMn合金在 KNO_3 溶液中的临界电势;而在HCl溶液中,电极电流密度达到 5 mA/cm^2 时所对应的腐蚀电势 E_c 为在HCl溶

液中的临界电势.

随后,在相应溶液的临界腐蚀电势下,获得了不同形貌的纳米多孔金属.图7为Cu-Mn合金涂层经恒电位电解腐蚀处理后的微观形貌.采用HCl为电解液时(如图6(a)所示),形成了平均孔径约为65 nm纳米级的孔洞.XRD检测表明(如图3(b)),电解腐蚀脱合金结束后形成的多孔结构金属涂层的主要成分是Cu,而EDS显示Cu-Mn合金经脱合金后,其Mn元素含量均不足5 at.%,少量Mn是以固溶原子的形式存在于Cu的晶格中,对于单质Cu的晶格常数影响甚微,因此,电解腐蚀可以将(Cu, γ Mn)固溶体中的绝大部分Mn腐蚀掉,使剩余的Cu原子以单质Cu的形式存在,因此,活性锰原子的选择性溶解,以及惰性铜原子的扩散、生长是纳米多孔铜结构形成的重要过程.

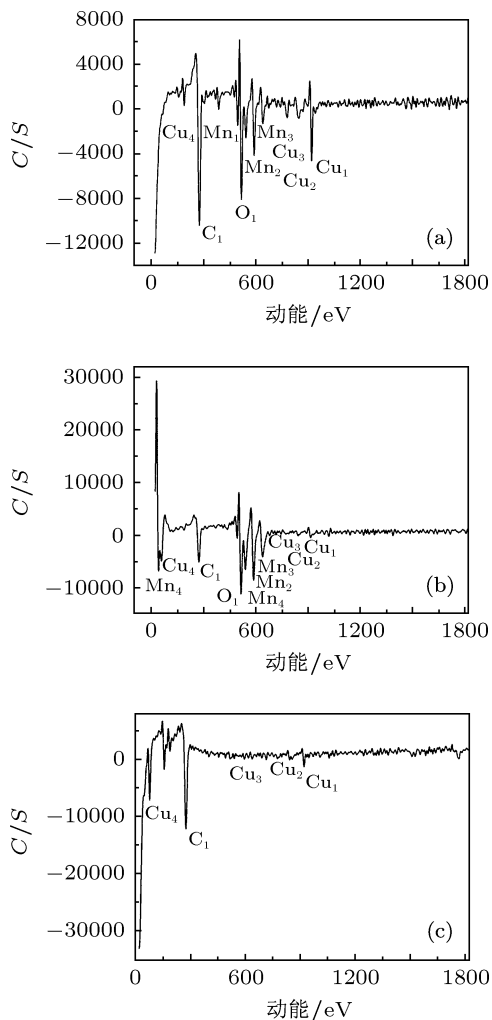


图6 不同腐蚀电位下Cu-Mn合金层的俄歇能谱分析 (a) 2 mA/cm²; (b) 8 mA/cm²; (c) 15 mA/cm²

采用KNO₃中性溶液为电解液时(如图7(b)所示),脱合金处理后的涂层微观结构发生了明显变

化,类似“丝瓜筋”的网状结构取代了之前的凹坑结构,获得的是一种微米、纳米尺度空隙的嵌套结构.用气体吸附法测量了纳米多孔网状涂层的比表面积,由于涂层结构无法准确测量纳米结构的质量,故采用粗糙度系数作为比表面积的衡量指标,结果表明,多孔涂层的粗糙度系数达到900(所谓粗糙度系数,就是用材料的真实表面积除以几何投影面积).目前,国际上获得的纳米多孔金的粗糙度系数为560^[9],纳米多孔铂为720^[22],所获得的结果远高于国际上的研究结果.纳米多孔锰涂层的XRD谱与铜锰合金的类似(如图3(a)),与纳米多孔铜的物相结构不同,电解腐蚀脱合金之后,涂层仍旧为铜锰合金的(Cu, γ Mn)单相固溶体.图8给出了纳米多孔网状结构表面的俄歇能谱.沿着厚度方向XPS逐点分析表明Cu,Mn原子含量均呈现梯度变化的规律.在多孔涂层表面,Mn原子含量接近98%,沿着厚度方向,Mn原子含量不断减少,Cu原子含量逐渐增减,最终过渡到初始合金材料成分比例.分析证明了所获纳米多孔涂层已不是先前获得的纳米多孔Cu涂层,而是纳米多孔Mn涂层.网状多孔

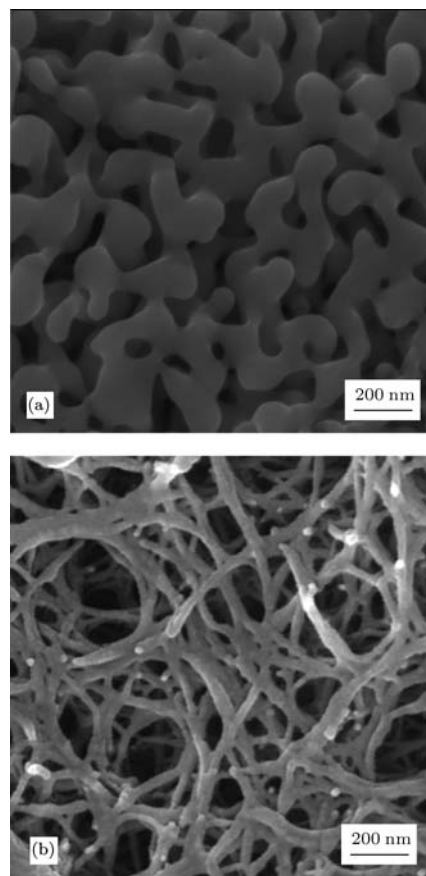


图7 纳米多孔涂层的微观形貌 (a) 纳米多孔铜; (b) 纳米多孔锰

材料表面成分以锰元素为主, 同样验证了在硝酸钾溶电解液中化学性质较为稳定的铜元素选择性溶解的结论.

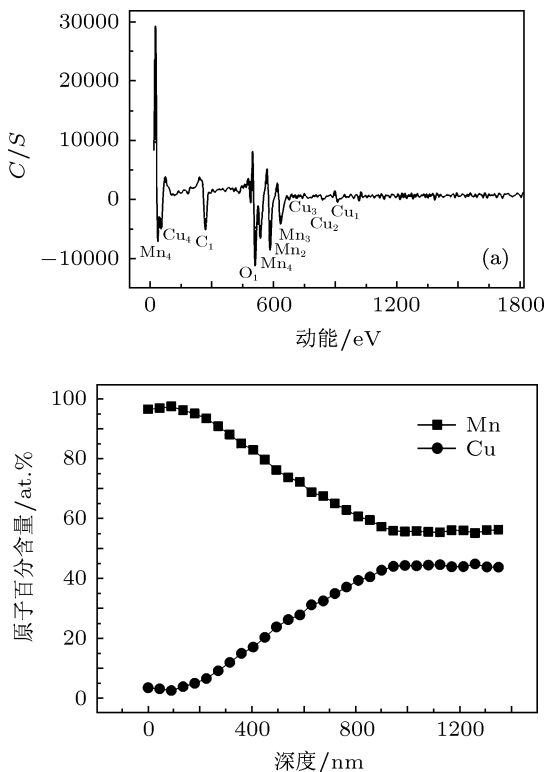


图 8 纳米多孔锰的俄歇能谱 (a) XPS 成分分析; (b) 沿深度方向原子含量变化

4 讨论

脱合金腐蚀过程中, 通常是以标准电极电位作为反应发生的衡量标准, 所谓的标准电极电位只是电极在水溶液中和标准状态下的氢标准电位, 反映了相对于标准氢电极得失电子的能力. 因此, Cu-Mn 合金在 HCl 溶液中, 由于 Mn 的电位较负, 化学活性高, 故优先发生溶解 ($E_{Mn}^0 = -1.18 \text{ V (vs. SHE)}$) 和 $E_{Cu}^0 = 0.340 \text{ V (vs. SHE)}$)^[15]. 因此可以很好地解释二元合金中活泼元素溶解和惰性组元保留所形成的纳米多孔结构. 但是, 热力学上的稳定性不但取决于材料的本身, 也取决于腐蚀介质^[23]. 即使在水溶液中, 也要受到反应物质的浓度、溶液与电极相互作用、溶液酸碱度的影响. 因此, 无法解释惰性元素溶解和活泼组元保留所形成的纳米多孔结构, 从而使脱合金的理论出现一定的偏差.

在金属腐蚀领域, Pourbaix 所提出的电位 -pH 图^[24-27] 则很好的解决了这一问题, 通过该图可以直接判断给定条件下发生腐蚀的可能性. 这也为

脱合金理论的扩展提供必要的理论支持. 以平衡金属离子浓度 10^{-6} mol/L 作为金属是否腐蚀的界限, 即溶液中金属离子的浓度小于此值时就认为没有发生腐蚀, 则得到简化的 Cu-H₂O^[28], Mn-H₂O^[29] 以及 Cu, Mn-H₂O 体系的电位 -pH 图 (如图 9), 其中 (a) 线表示析氢反应, 在 (a) 线以下将发生析氢反应, (b) 线表示 H₂O 转变为 O₂, 即 (b) 线下方为 H₂ 的稳定区, (b) 线上方为 O₂ 的稳定区, (a), (b) 线之间为 H₂O 的稳定区.

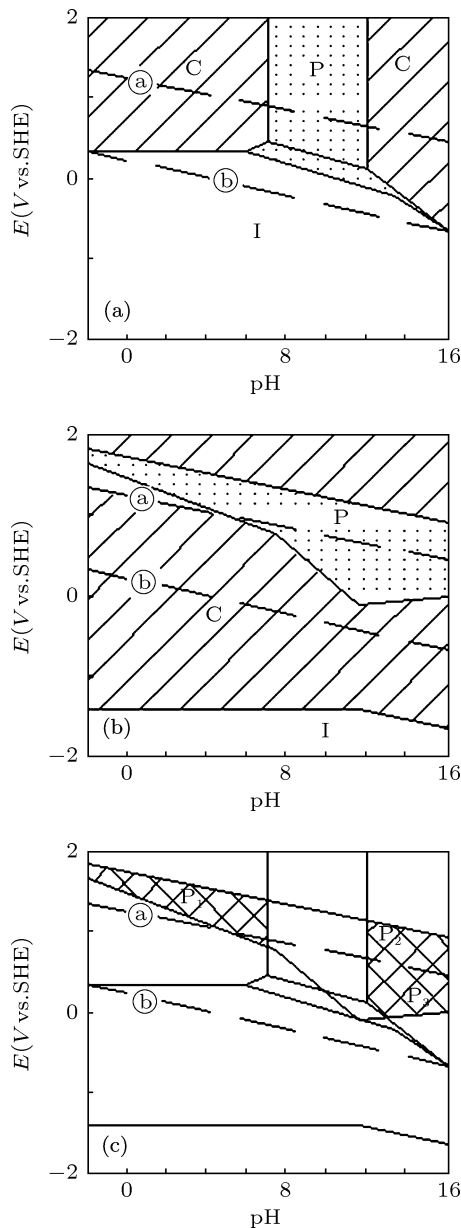


图 9 简化的电位-pH 图 (a) Cu-H₂O 系^[24-26]; (b) Mn-H₂O^[24-26]; (c) Cu, Mn-H₂O 系

图中斜线 C 区为金属腐蚀区, I 区为稳定区, P 区为金属表面经过短时间物理、化学作用之后进入的稳定钝化区. 对于金属 Cu, 分别存在一个

酸性和一个碱性的腐蚀区, 中间有一个很小钝化区 (如图 9(a)). 同时, Cu 的热力学稳定区部分覆盖了水的稳定区. 在不含有氧化剂或者能与 Cu 生成可溶性络合物的物质 (如氧化物和氨) 存在的溶液中, 例如, 非氧化性酸 (HCl, 稀 H_2SO_4), 有机酸中, Cu 是稳定的, 不会发生腐蚀; 在中性和碱性溶液中, 特别是有溶解氧存在时, Cu 可能钝化, 表面形成一层钝化膜而阻止 Cu 的进一步腐蚀; 但在含氧化剂的酸性及强的碱性溶液中, 例如, 去气的 H_2SO_4 , 强氧化性酸 (如浓 H_2SO_4)、去气的 NaOH 溶液中, Cu 会发生腐蚀. Mn 在大部分区域内属于活性原子, 并且免蚀区与水的稳定区重合较小, 在弱酸性低电位以及强碱性高电位腐蚀条件下, 易于发生氧化还原反应.

从热力学角度讲, 满足金属 Mn 钝化, 同时金属 Cu 溶解的区域可以分酸性区 P_1 与碱性区两部分 (图 9(c) 阴影部分), 碱性区又被 \textcircled{b} 线分隔为高电位区 P_2 及低电位区 P_3 两部分. 其中 P_1 与 P_2 区位于水的分解反应条件范围内, 因此在这两个区间内由于反应的复杂性, 将使脱合金过程难于控制; P_3 大概位于工作电势 0—1 V 以及 pH 值 10—16 范围内. 作者认为, 通过电解溶液的合理选择, 以及腐蚀电位的控制, 使金属表面位于 P_3 区的反应条件下, 将有利于实现纳米多孔 Mn 的制备.

热力学分析为 Cu-Mn 合金的选择性腐蚀的可行性提供了理论支持, 然而, 应该注意到, 电位 -pH

图只考虑了 OH^- 阴离子对于反应体系的影响, 但在实际的腐蚀环境中, 往往同时含有 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 等各种阴离子, 这些阴离子的存在通常会导致附加反应的发生, 使得问题复杂化; 另外, 理论电位 -pH 图中所表示的 pH 值是指平衡时整个溶液的 pH 值, 而在实际的电化学体系中, 由于扩散速度的限制与电极极性的作用, 金属表面各点的 pH 值可能是不同的, 通常, 阳极反应区的 pH 值比整体溶液的 pH 值要低, 而阴极反应区的 pH 值要高些; 最后, 电位 -pH 图针对的是纯金属的热力学性能, 对于合金材料, 组元间的相互作用以及反应的相互影响, 往往会导致与理论预测偏离的现象发生. 尽管如此, Cu-Mn 合金理论计算结果仍旧验证了选择性溶解的可能性, 证实了实现惰性 Cu 原子溶解, 制备纳米多孔 Mn 结构的可能性. 从而完善了脱合金腐蚀的理论.

5 结论

本文激光加工和电解腐蚀脱合金技术相结合的方法, 实现了初始材料中铜与锰元素的选择性溶解, 成功制备了平均孔径为 65 nm 的双联通纳米多孔铜与粗糙度系数为 990 的类似于“丝瓜筋”的双联通网状结构的纳米多孔锰, 并利用电位 -pH 图从金属腐蚀角度, 系统的阐述了钝化腐蚀机理, 完善了脱合金腐蚀理论.

- [1] Zhong M L, Fan P X 2011 *Chinese J. Lasers* **38** 0601001 (in Chinese) [钟敏霖, 范培迅 2011 中国激光 **38** 0601001]
- [2] Zhang L D, Xie S S 2004 *Nano Materials and Nano Structure* (Beijing: Chemical Industry Press) p241 (in Chinese) [张立德, 谢思深 2004 纳米材料和纳米结构 (北京: 化学工业出版社) 第 241 页]
- [3] Liu P S 2004 *Introduction of Porous Materials* (Beijing: Tsinghua University Press) p1 (in Chinese) [刘培生 2004 多孔材料引论 (北京: 清华大学出版社) 第 1 页]
- [4] Ryoo R, Joo S H, Kruk M 2001 *Adv. Mater.* **13** 667
- [5] Shin H J, Ko C H, Ryoo R 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 260
- [6] Ding Y, Kim Y J, Erlebacher J 2004 *Adv. Mater.* **16** 1897
- [7] Erlebacher J, Aziz M J, Karma A, Dimitrov N, Sieradzki K 2001 *Nature* **410** 450
- [8] Huang J F, Sun I W 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 989
- [9] Jia F, Yu C, Ai Z, Zhang L 2007 *Chem. Mater.* **19** 3648
- [10] Pugh D, Dursun A, Corcoran S 2003 *J. Mater. Res.* **18** 216
- [11] Pugh D, Dursun A, Corcoran S. 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** B455
- [12] Lu H B, Li Y, Wang F H 2007 *Scripta Mater.* **56** 165
- [13] Huang J F, Sun I W 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 989
- [14] Thorp J C, Sieradzki K, Tang L, Crozier P A, Misra A, Nastasi M, Mitlin D, Picraux S T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **88** 033110
- [15] Jia Z, Dai C S, Chen L 2006 *Electrochemical Measurement Techniques* (Beijing: Chemical Industry Press) p238 (in Chinese) [贾铮, 戴长松, 陈玲 2006 电化学测量方法 (北京: 化学工业出版社) 第 238 页]
- [16] Li S, Chien C L, Searson P C 2004 *Chem. Mater.* **16** 3125
- [17] Chang J K, Hsu S H, Sun I W, Tsai W T 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 1371
- [18] Dong C S, Gu Y, Zhong M L, Li L, Ma M X, Liu W J 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 2467
- [19] Senior N A, Newman R C 2006 *Nanotechnology* **17** 2311
- [20] Kan Y D 2008 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Tsinghua University) (in Chinese) [闾义德 2008 激光制备介孔结构涂层的研究 (北京: 清华大学)]
- [21] Erlebacher J 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** C614
- [22] Liu H T, He P, Li Z Y, Li J H 2006 *Nanotechnology* **17** 2167
- [23] Li D 2008 *Electrochemical Theory* (Beijing: Beijing University of Aeronautics & Astronautics Press) p54–56 (in Chinese) [李荻

- 2008 电化学原理 (北京: 北京航空航天大学出版社) 第 54—56 页]
- [24] Huang Y C 1989 *Corrosion and Protection of Metals* (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press) p15–28 (in Chinese) [黄永昌 1989 金属腐蚀与防护原理 (上海: 上海交通大学出版社) 第 15—28 页]
- [25] Zhang C Z 1985 *Corrosion and Protection of Metals* (Beijing: Metallurgical Industry Press) p79–89 (in Chinese) [张承忠 1985 金属的腐蚀与防护 (北京: 冶金工业出版社) 第 79—89 页]
- [26] Jiang J X, Zhang P F, Gao M T 1986 *Metal Corrosion* (Beijing: National Defense Industrial Press) p4–28 (in Chinese) [蒋金勋, 张佩芬, 高满同 1986 金属腐蚀学 (北京: 国防工业出版社) 第 4—28 页]
- [27] Zhao W Z 1998 *Materials Surface Engineering* (Xi'an: Xi'an Jiao Tong University Press) p90–95 (in Chinese) [赵文轸 1998 材料表面工程 (陕西: 西安交通大学出版社) 第 90—95 页]
- [28] Aksu S 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** C387
- [29] Tyurin A G 2005 *Prot. Met.* **41** 69

Fabrication of nanoporous metal by selective electrochemical dealloying from laser cladding Cu-Mn alloys*

Dong Chang-Sheng Gu Yu Zhong Min-Lin[†] Ma Ming-Xing
Huang Ting Liu Wen-Jin

(Department of Mechanical Engineering, Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 10 July 2011; revised manuscript received 11 September 2011)

Abstract

The nanoporous metal is fabricated by means of hybrid laser processing in combination with electrochemical dealloying. Cu-Mn alloy coatings with fine shape, low dilute ratio and refined microstructure are fabricated on medium carbon steel by means of laser processing. Polarization curve indicates that the Cu-Mn alloy shows selective dissolution characteristics for different electrolytes. Nanoporous Cu and nanoporous Mn are fabricated with optimal electrochemically dealloying parameters. Nanoporous Cu has pore sizes ranging from 30 to 50 nm, while the surface morphology of the porous Mn shows a ribbon-like structure with ultrahigh roughness factor up to 900. Finally, the potential-pH diagram is used to explain the mechanism of the dealloying.

Keywords: laser cladding, Cu-Mn alloy, selective dealloying, nanoporous

PACS: 42.62.-b, 42.70.Hj, 78.67.Rb, 82.45.Bb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90923021), the Independent Scientific Research Plan of Tsinghua University (Grant No. 2010THZ0), and the Key Program for Science and Technology Project of Beijing Municipal Education Commission (Grant No. KZ201110005001).

[†] E-mail: zhml@tsinghua.edu.cn