

文章编号: 0258-7025(2007)07-0998-06

纳米复合镀 Al₂O₃ 层激光强化

姚建华^{1,2}, 叶良武^{1,2}, 骆芳^{1,2}, 张伟^{1,2}, 孔凡志^{1,2}, 董世运³

(浙江工业大学¹ 机械制造及自动化教育部重点实验室, ² 激光加工技术工程研究中心, 浙江 杭州 310014)
³ 装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘要 在 H13 钢表面通过纳米复合镀(NCP)的办法预置纳米 Al₂O₃ 镀层, 然后通过高功率连续 CO₂ 激光处理预置表面, 采用扫描电子显微镜(SEM)观察了镀层处理前后表面及截面形貌, 利用 X 射线能谱(EDS)仪、X 射线衍射(XRD)仪对处理前后的镀层进行了元素分析和物相分析, 测试了处理前后镀层显微硬度及摩擦系数的变化。结果表明, 激光处理后, 强化层表面平整光滑, 与基体形成冶金结合, 成分均匀, 组织细密。纳米 Al₂O₃ 颗粒均匀分布在强化层表面, 强化层显微硬度为原镀层的 1.5~1.8 倍, 强化层摩擦系数约为镀层的 1/2, 基体的 1/3。强化层和基体的表面主要以磨粒磨损为主, 而纳米复合镀层则是磨粒磨损和黏着磨损综合作用的结果。

关键词 激光技术; 激光强化; 纳米复合镀; 纳米氧化铝; 显微结构及性能

中图分类号 TG 156.99 **文献标识码** A

Laser Strengthening Nano-Composite Plating Al₂O₃ Coating

YAO Jian-hua^{1,2}, YE Liang-wu^{1,2}, LUO Fang^{1,2},
ZHANG Wei^{1,2}, KONG Fan-zhi^{1,2}, DONG Shi-yun³

¹Key Laboratory of Mechanical Manufacture and Automation, Ministry of Education, ²Research Center of Laser Processing Technology and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China
³National Defense Key Laboratory for Remanufacturing, Academy for Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China

Abstract Nano-Al₂O₃ coating was prepared on the surface of H13 steel by nano-composite plating (NCP) and then treated by high power continuous wave CO₂ laser. Scanning electron microscope (SEM) was used to observe the surface and cross section morphologies of coating before and after laser treatment. Energy dispersive X-ray spectroscope (EDS) was utilized to analyze elements distribution on the surface of coating before and after laser treatment. X-ray diffractometer (XRD) was employed to analyze the microstructure of coating before and after laser treatment. The changes of micro-hardness and coefficients of friction before and after laser treatment were observed. The results revealed that strengthened coating had good performance such as flat surface, uniform component, fine microstructure and metallurgical bonding with parent metal. Nano-Al₂O₃ particles were distributed on the surface of strengthened coating uniformly. The micro-hardness of the strengthened coating was 1.5~1.8 times of untreated coating, while its coefficient of friction was about half of untreated coating and one third of parent metal. For the surface of strengthened coating and parent metal, grain-abrasion was dominate, however the NCP Al₂O₃ coating included grain-abrasion and sticking abrasion.

Key words laser technique; laser strengthening; nano-composite plating; nano-Al₂O₃; microstructures and properties

1 引 言

纳米复合镀技术是在电解质溶液中加入一种或数种纳米尺度的不溶性固体颗粒, 充分分散后, 使纳

米不溶性固体颗粒均匀悬浮在溶液中, 利用电沉积或化学沉积的原理, 使金属离子被还原的同时, 将纳米尺度的不溶性固体颗粒均匀地弥散在金属镀层中的工艺方法^[1]。由于激光的高能量密度、功率可控

收稿日期: 2006-11-07; 收到修改稿日期: 2007-03-14

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y404078)和浙江省科技厅重点项目(2005C21044)资助课题。

作者简介: 姚建华(1965—), 男, 浙江人, 教授, 主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: laser@zjut.edu.cn

性、快速熔化和凝固,使得激光表面改性或熔覆具有独特的精密性和局部热作用,从而被看作表面层处理的理想手段。它可以在相对低廉的基体材料上获得所需的表面性能。这类工艺主要是用来强化材料表面以产生更高的耐磨性与耐蚀性^[2~5]。

激光强化过程常需对基体表面进行预置涂层,而采用手工的涂刷办法容易造成涂层分布不均匀。纳米复合镀是在电刷镀的基础上发展而来的新技术,利用这项技术可以将纳米颗粒均匀地分布到基体表面,通过激光处理进而获得成分均匀的纳米强

化层,这对那些在苛刻条件下工作的工件表面(如模具表面)具有重要的意义。

2 实验方法和步骤

基体材料为 H13 热作模具钢,其化学成分如表 1 所示,实验前对试样表面打磨,然后用无水乙醇清洗。镀液中 Al_2O_3 颗粒(平均粒径为 30 nm)含量为 20 g/L,其工艺过程及参数如表 2 所示。

氩气氛下,用最大功率为 7kW 的连续 CO_2 激

表 1 H13 钢化学成分(质量百分数)

Table 1 Chemical composition of steel H13 (mass fraction)

C	Si	Mn	Cr	Mo	V	P	S
0.32~0.45	0.80~1.20	0.20~0.50	4.75~5.50	1.10~1.75	0.80~1.20	≤0.030	≤0.030

表 2 纳米复合镀工艺过程及参数

Table 2 Processes and parameters of NCP Al_2O_3 coating

Processes	Plating liquid	Electric pole (normal polarity or reverse polarity)	Working voltage /V	Relative velocity of movement / (m/min)
Electricity cleaning	Electricity cleaning liquid	Normal polarity	10	9
Strong activation	Activation liquid A	Reverse polarity	10	9
Weak activation	Activation liquid B	Reverse polarity	14	9
Plating base coating	Special nickel	Normal polarity	12	9
Plating work coating	Nano- Al_2O_3	Normal polarity	12	9

光器,在光斑尺寸为 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$,扫描速度为 $0.8 \sim 2.5\text{ m/min}$,功率为 $2 \sim 3\text{ kW}$ 的激光工艺参数条件下对试块表面进行激光处理。

制备好试样,用 HXD-1000 型显微硬度计,WM-2002 型摩擦磨损实验仪,Hitachi S-4700(II)型场发射扫描电子显微镜和 Thermo NORAN VANTAGE EIS 能谱仪,Thermoarl -SCINTAGX' TRAX 型 X 射线衍射仪和 Sartorius-BS21S 型电子天平(精度 0.01 mg)分别对硬度、耐磨性、表面形貌、元素分布、微观结构、物相以及失重等进行检测和分析。

3 实验结果和分析

3.1 表面形貌

图 1 为纳米复合镀 Al_2O_3 层表面形貌,由图 1(a),(b),(c)可以得知,经纳米复合镀工艺处理,多个纳米 Al_2O_3 颗粒聚集形成最大尺寸约 500 nm 的团聚单元,然后这些团聚单元聚集成约最大尺寸为

$50\text{ }\mu\text{m}$ 左右的单元,最后未聚集的 Al_2O_3 颗粒、团聚单元、纳米颗粒状单元在电化学沉积的作用下,形成表面平整均匀的镀层。图 1(d)镀层中 Al 元素面分布情况也进一步说明了镀层颗粒分布的均匀性,显示,团聚状组织是以纳米 Al_2O_3 颗粒为核心聚集长大的结果。

图 2(a)为在激光热作用下形成的微波纹状表层。从图 2(a),(b)中可以看出,在激光熔池的热效应作用下,纳米颗粒状单元开始熔解,单元内部的孔隙随着进入熔池而消除,相邻颗粒之间孔隙也由于熔解而消除,同时在熔池的微区搅拌作用下,团聚单元中的物质如纳米 Al_2O_3 颗粒得以均匀分散,由于激光冷却速度极快(可达 $10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$),较大的过冷度,属于快速凝固,晶粒来不及长大和团聚,形成如图 2(b)所示以纳米 Al_2O_3 颗粒为核心的细小类胞状晶微单元(约 $1.3\text{ }\mu\text{m}$)。进一步放大至图 2(c),可以看到白色颗粒镶嵌在微单元表面,微单元之间结合得非常紧密。图 2(d)为激光强化后表面的元素面分布,从中可以看出,强化层表面 Al 元素的分布比没

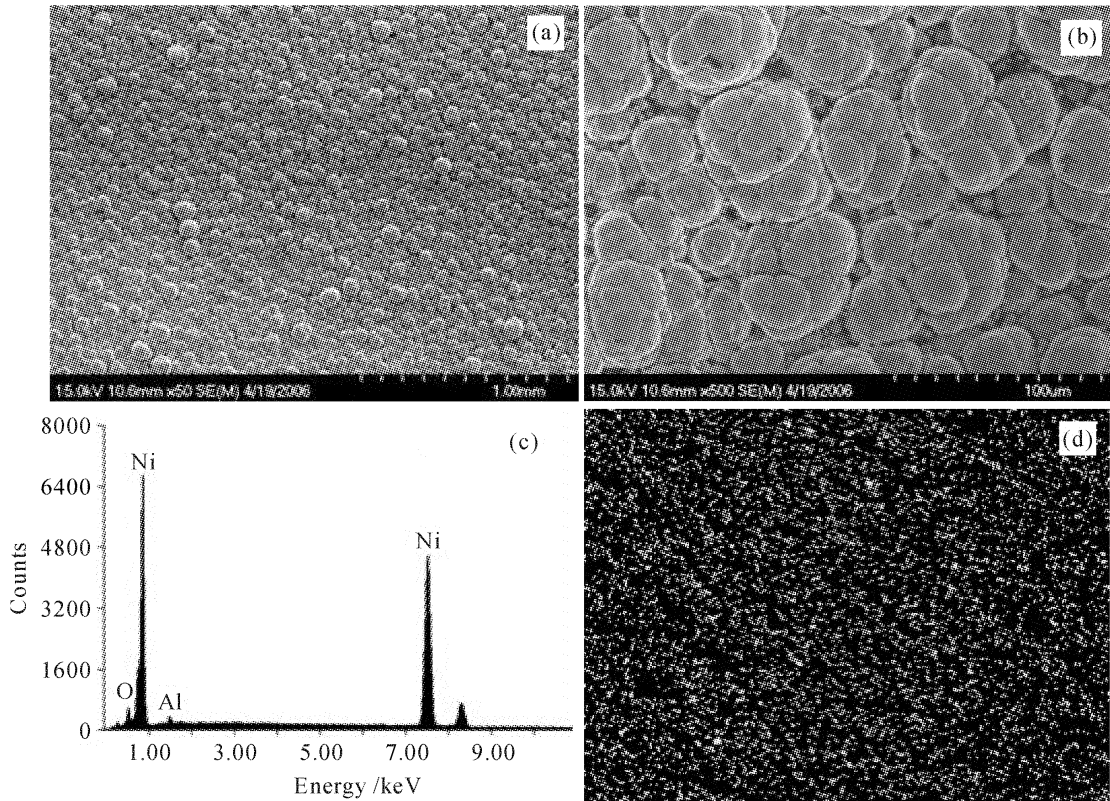


图 1 纳米复合镀 Al₂O₃ 层表面形貌及分析

(a) 表面形貌; (b) (a)表面局部放大; (c) 纳米复合镀层能谱; (d) 纳米复合镀层 Al 元素面分布

Fig. 1 Surface morphologies and element analysis of NCP Al₂O₃ coating

(a) surface morphologies; (b) magnification of (a);

(c) EDS of NCP Al₂O₃ coating; (d) surface distribution of element Al on NCP coating

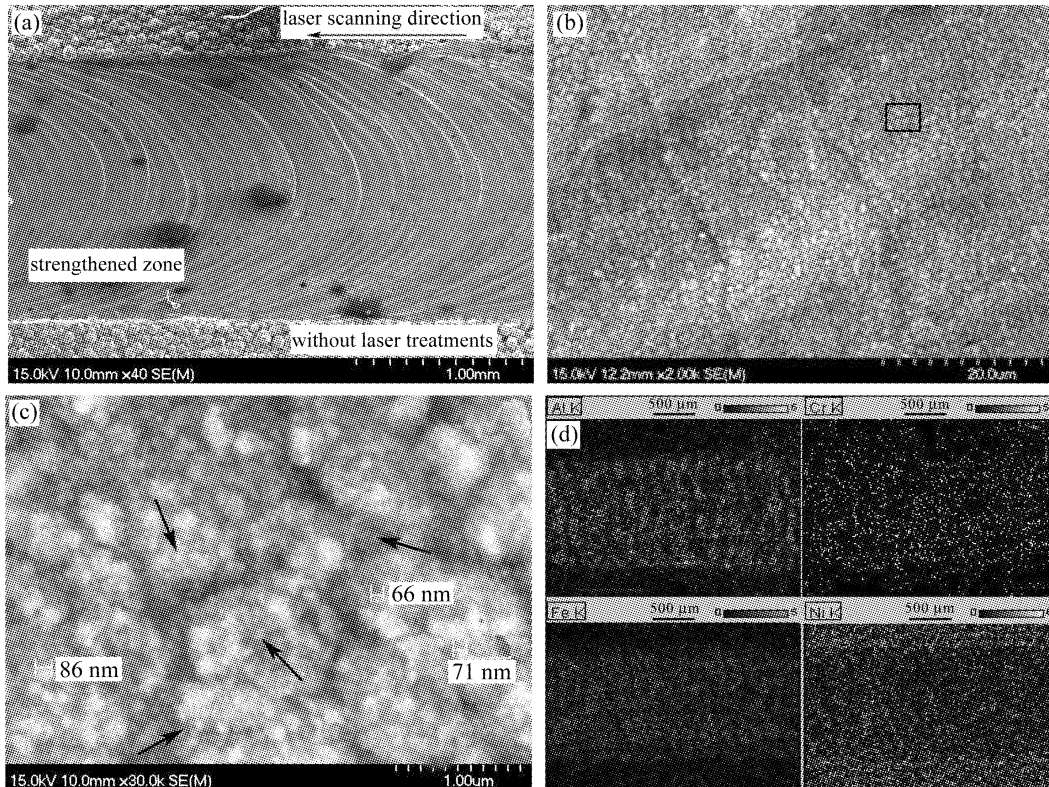


图 2 纳米复合镀激光强化层表面形貌及分析

(a), (b), (c) 不同放大倍数的表面形貌; (d) 强化后表面元素面分布

Fig. 2 Surface morphologies and XRD patterns of laser strengthened coating

(a), (b) and (c) surface morphologies with different magnification; (d) surface distribution of element Fe, Ni, Al, Cr

有处理过的纳米复合镀层更加致密,主要是激光高能量作用下吸附在纳米粒子上镀液中的物质分解或气化使得间隙消除,取代镀液中物质的是基体中 Fe, Ni, Cr 等元素,使得晶粒在形核长大过程中结合得更加紧密。由于 Fe 和 Cr 元素也有类似 Al 元素的分布规律,而 Ni 元素与前三者相反,镀层中 Ni 含量较强化层表面高,这也是影响表面性能的原因之一。随着激光熔池的移动,便形成了晶粒高度细化,均匀性进一步提高的强化层。

图 2(c)中均匀分布的白色颗粒粒径最大的为

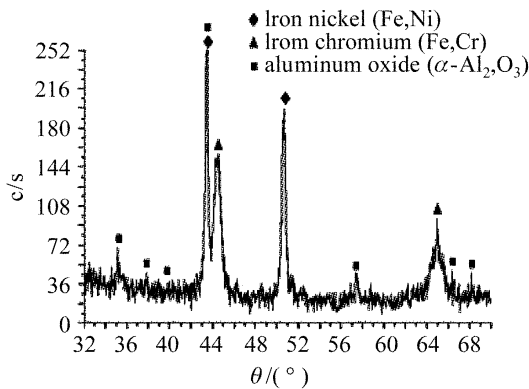


图 3 激光强化层 X 射线衍射物相分析

Fig. 3 XRD patterns of laser strengthened coating

86 nm,为了进一步确定颗粒的成分,对其进行 X 射线衍射(XRD)物相分析,图 3 所得出的结果显示白色颗粒为纳米 Al₂O₃。因此,纳米 Al₂O₃ 颗粒在激光快速加热和快速冷却作用下没有团聚,而是弥散到强化层表面。

从结果及分析得知,激光处理一方面使得纳米复合镀层晶粒得以极大细化,微区颗粒大小仅为原镀层的 1/40 左右,另一方面,纳米 Al₂O₃ 颗粒弥散分布在强化层表面。

3.2 截面形貌

激光的热作用不仅局限于表面,而且影响熔池与基体接触一定距离的范围,这个范围通常称为热影响区,其大小取决于激光的工艺参数和基体材料的导热性能。而接触的弧形部位称为过渡区或熔合区。图 4(a)为 H13 基体与激光强化层的熔合区显微形貌,如图 4(a), (b)中箭头所指由平面晶组成的弧形区域将截面分成枝晶发达的强化层、以掺杂着镀层 Ni, Al 元素的回火索氏体为主的热影响区以及基体等四个区域,并且弧形区域存在着较明显的熔合线,基体与强化层之间形成冶金结合。图 4(b)所示,强化层可以分为细小交错的枝晶区和垂直于

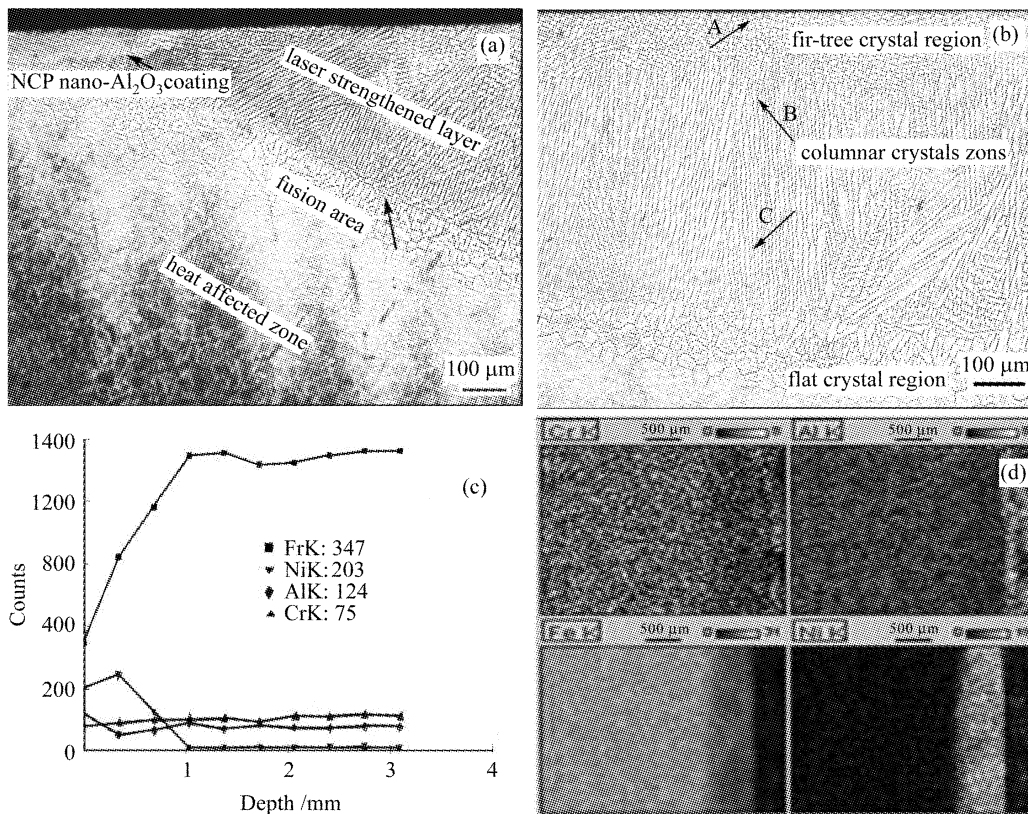


图 4 纳米复合镀激光强化层截面形貌及分析

(a) 激光强化后截面形貌; (b) 强化层截面形貌; (c) 截面 Fe, Ni, Al, Cr 元素层深分布; (d) 截面 Fe, Ni, Al, Cr 元素分布图

Fig. 4 Cross section morphologies and element distribution of laser strengthened NCP coating

(a) cross section morphologies after laser strengthened; (b) cross section morphology of laser strengthened layer;

(c) depth distribution of element Fe, Ni, Al, Cr; (d) distribution of element Fe, Ni, Al, Cr

表面柱状晶区,它们存在着逐步过渡的过程,箭头 C 部位为纯柱状晶,而到了箭头 B 部位,与柱状晶同轴的一次枝晶上生长出二次枝晶,然后枝晶的长度缩小,到了箭头 A 部位,就形成了细小交错的枝晶。说明纳米 Al_2O_3 颗粒的加入增加形核率的同时,由于异质颗粒的介入能有效地抑制晶体的长大,文献[6]研究的关于纳米 Al_2O_3 颗粒对熔覆层枝晶影响也有相类似的结果。另外,最表层树枝晶晶轴顶部大小为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$,因此,图 2(b)中的微单元为胞状树枝晶。从图 4(a)可以看出,与文献[7]YAG 激光强化电刷镀 Ni 镀层没出现互融层的情况不同,本文基体和强化层之间互相熔合,并且基体与强化层之间存在着明显的熔合区,出现这种情况是由于基体和强化层元素相互扩散,并形成化合物的原因,如图 4(c),(d)所示,基体主要元素 Fe,Cr 与镀层 Ni,Al 相互扩散;而扩散可以顺利进行,主要是由于 Fe 与 Ni,Cr 可以形成无限固溶体以及 Fe,Al 之间可以形成多种化合物;但 X 射线衍射仪测试结果中没有发现,因此强化层主要物相有三种相即 (Fe,Ni), (Fe,Cr) 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。文献[7]定性分析了镀层和基体之间具有较好的结合性能,在没有出现互融层情况下,镀层和基体之间结合性能主要是由范得华力和电荷引力综合作用的结果;而文中实验基体与强化层元素之间扩散形成固溶体或化合物而形成互融层,因此具有更好的结合性。另外,从强化层的强化成分如 Al_2O_3 中 Al 面分布可以看出整个强化层成分较均匀。元素没有出现突然变化,这也决定了基体与强化层之间性能呈现梯度变化。这结果对于在要求表层硬和内部韧,但内外硬度差别不能太大的模具表面应用具有重要的意义。

3.3 硬度、耐磨性能

图 5 所示为用 HXD-1000 型显微硬度计,载荷 200 g,加载时间 15 s,沿层深方向测试得出的硬度曲线,不同工艺参数下,具有相类似的变化曲线,两者的区别在于扫描速度不同引起强化层的硬度、以及热影响区的宽度的不同,在一定区域内,扫描速度慢,激光热作用的时间长,容易引起晶粒长大,试样内热量散发也需要更长的时间,热量在试样内停留的时间越长,热影响区也就越大,硬度相对稍低。强化层的平均硬度在激光功率为 2.0 kW,扫描速度为 1.2 m/min 和 0.8 m/min 时分别为 $761\text{HV}_{0.2}$ 和 $629\text{HV}_{0.2}$;对截面测量五个点求平均值,平均硬度为 $417\text{HV}_{0.2}$ 。因此激光强化层硬度分别为原镀层的 1.8 倍和 1.5 倍。

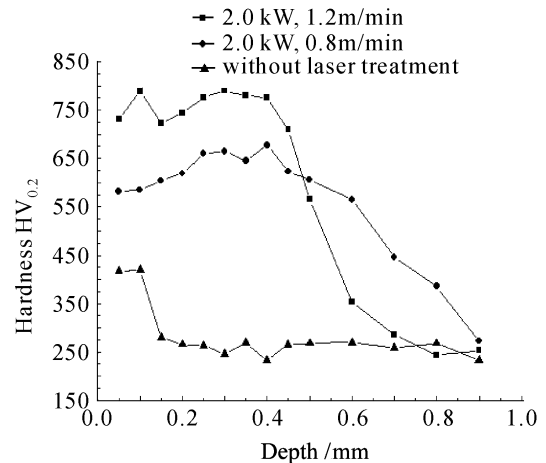


图 5 层深硬度分布曲线

Fig. 5 Microhardness curve of cross section

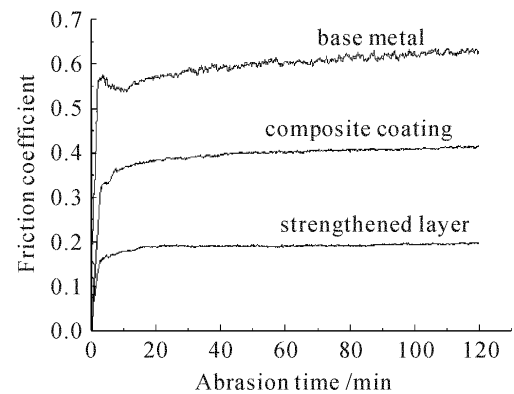


图 6 三种表面状态的磨擦系数

Fig. 6 Friction coefficients on base metal, composite coating and strengthened layer

试样线切割成 $\phi 8\ \text{mm}$ 圆盘,用 WM-2002 型摩擦磨损试验机,载荷 150 g,摩擦副 Si_3N_4 陶瓷球测试,测试时间均为 2 h,三种状态下的摩擦系数和磨损失重结果如图 6 和表 3 所示,激光强化层摩擦系数波动最小,说明激光强化后表面光滑,摩擦阻力小。激光强化层的平均摩擦系数和失重都约为纳米 Al_2O_3 复合镀层的 1/2,分别为原基体的 1/3 和 1/4。由此可知激光强化层的耐磨性优于纳米 Al_2O_3 复合镀层。另外,从磨损试样表面形貌的扫描电子显微镜照片可以看出,如图 7(a),(c)所示,激光强化层与基体都是以磨粒磨损为主,区别在于基体 H13 材料的划痕较大较深,由于摩擦过程中,基体硬度相对较低,在一定载荷作用下,与摩擦副接触表面更容易产生微变形^[8],阻碍了相对滑动,因此摩擦系数和磨损失重都较大;而纳米复合镀层不仅存在着磨粒磨损,而且在摩擦过程中有片层脱落,如图 7(b)箭头所指区域,因此还存在着黏着磨损,相对于基体而言,其划痕较小。另外由于其表面硬度提

高和在摩擦过程纳米 Al₂O₃ 颗粒剥落,在摩擦副之间起到一种“微滚珠”的减摩作用^[9],因此表现出较基体小的摩擦系数和磨损量。

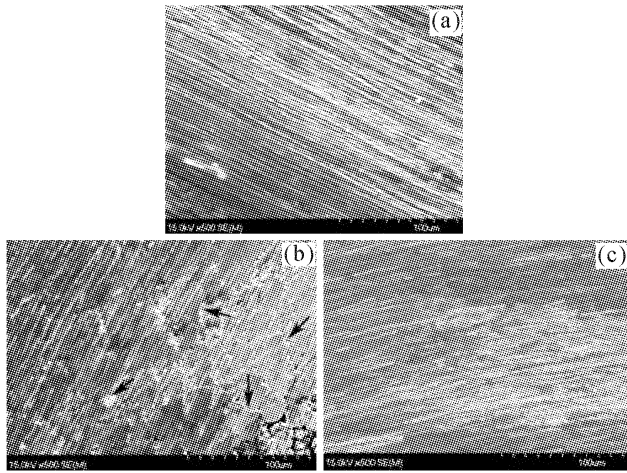


图 7 表面的摩擦磨损形貌(扫描电子显微镜)

(a) 基体;(b) 纳米复合镀层;(c) 激光强化层

Fig. 7 SEM morphologies of surface after wear

(a) base materials; (b) nano composite coatings;

(c) laser strengthened layer

表 3 相同条件下摩擦系数比较

Table 3 Comparison of friction coefficients in the same condition

	H13	Nano-Al ₂ O ₃ coating	Strengthened coating
Friction coefficients	0.538	0.393	0.195
Abrasion weight/mg	2.03	1.12	0.52

强化层硬度和耐磨性提高是由于纳米 Al₂O₃ 作为异质点加入增大形核率,激光熔池作用使晶粒得到进一步细化,缩小了晶粒间隙,同时晶界的增多和分布在晶粒间隙内的纳米 Al₂O₃ 硬质颗粒,有效地阻碍了强化层内位错移动和晶界的扩大,使得强化层表面受到载荷而不易产生变形,因此硬度得到较大的提高。另外强化层的组织致密和均匀性可以很好地增加摩擦过程中的接触面积,减少单位面积上载荷以及摩擦过程中晶粒间隙中的纳米 Al₂O₃ 硬质颗粒支撑,使得耐磨性得到较大的提高。

4 结 论

1) 纳米复合镀 Al₂O₃ 层经连续 CO₂ 激光处理后,表面平整光滑,晶粒得到了极大的细化,强化层成分均匀;纳米 Al₂O₃ 颗粒弥散分布在强化层表

面,并作为核心与 Fe, Ni, Cr 一起形成细小的胞状树枝晶。

2) 强化层与基体间相互融合,存在着较为明显的熔合区,基体和强化层之间冶金结合;基体与强化层之间元素过渡没有突变,这使得强化层性能呈梯度变化。

3) 强化层显微硬度为原镀层的 1.5~1.8 倍,摩擦系数约为原镀层的 1/2,基体的 1/3,显示出较好的耐磨性,其表面以磨粒磨损为主,而未经强化的纳米复合镀 Al₂O₃ 层则是黏着与磨粒磨损综合作用的结果。

参 考 文 献

- Xu Binshi, Zhu Shaohua, Liu Shican. Materials Surface Engineering [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2005. 213~229
徐滨士,朱绍华,刘世参. 材料表面工程[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005. 213~229
- Yang Yuanzheng, Zhu Youlan, Liu Zhengyi. Laser remelting of plasma sprayed Al₂O₃ ceramic coating and subsequent wear resistance [J]. *Materials Science and Engineering*, 2000, **291**(1):168~172
- Jan Kusiński. Microstructure, chemical composition and properties of the surface layer of M2 steel after laser melting under different conditions [J]. *Applied Surface Science*, 1995, **86**(1):317~322
- Gongying Liang, T. T. Wong, Geng An *et al.*. Atmosphere corrosion behavior of plasma sprayed and laser remelted coatings on copper [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2006, **4**(1):59~62
- Yao Jianhua, Zhang Wei. Ni-coated non-Al₂O₃ composite coating prepared by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5):705~708
姚建华,张 伟. 激光熔覆镍包纳米氧化铝[J]. 中国激光, 2006, **33**(5):705~708
- Li Mingxi, He Yizhu, Sun Guoxiong. Al₂O₃ nanocrystalline/Ni-based alloy composite coatings produced by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(9):1149~1152
李明喜,何宜柱,孙国雄. 纳米 Al₂O₃/Ni 基合金复合材料激光熔覆层组织[J]. 中国激光, 2004, **31**(9):1149~1152
- Yan Tao, Liang Zhijie, Tan Jun *et al.*. Research on laser enhanced brush plating Ni coating [J]. *China Surface Engineering*, 2006, **19**(2):40~42
闫 涛,梁志杰,谭 俊等. 激光强化电刷镀 Ni 镀层试验研究[J]. 中国表面工程, 2006, **19**(2):40~42
- Liu Yan, Ren Luquan, Yu Sirong *et al.*. Research on capability of casting iron surface by laser cladding nano-Al₂O₃ [J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, **36**(8):1265~1267
刘 燕,任露泉,于思荣等. 灰铸铁激光熔覆纳米 Al₂O₃ 的性能研究[J]. 功能材料, 2005, **36**(8):1265~1267
- Dong Shiyun, Xu Binshi, Ma Shining. Properties of electrobrush plated nanoparticle reinforced composite coatings and their strengthening mechanism [J]. *China Surface Engineering*, 2003, **60**(3):17~21
董世运,徐滨士,马世宁. 纳米颗粒复合刷镀层性能研究及其强化机制探讨[J]. 中国表面工程, 2003, **60**(3):17~21