

文章编号: 0258-7025(2008)01-0142-05

# 激光重熔对喷射电沉积纳米镍涂层组织与性能的影响

王东生 黄因慧 田宗军 刘志东 朱 军 陈劲松

(南京航空航天大学机电学院, 江苏 南京 210016)

**摘要** 为了提高喷射电沉积纳米镍涂层的性能,采用激光重熔工艺对涂层进行处理,研究了激光重熔对涂层微观组织和性能的影响。用扫描电镜(SEM),X射线衍射仪(XRD)和显微硬度计分析了涂层表面形貌、微观结构和显微硬度,同时对涂层的腐蚀特性进行了考察。结果表明,在优化的工艺参数下,喷射电沉积制备的镍涂层表面比较平整,结合致密,由平均尺寸为13.7 nm的纳米晶颗粒组成,但涂层中仍存在一些孔隙及其他缺陷;经过激光重熔后,熔融区内的晶粒尺寸明显减小,使涂层致密化程度得以提高并使涂层与基体由机械结合变为冶金结合,因此激光重熔处理后涂层的显微硬度明显提高,且其耐腐蚀性能明显优于原喷射电沉积镍涂层。

**关键词** 激光技术;激光重熔;喷射电沉积;纳米镍涂层;微观结构;性能

**中图分类号** TG 156.99 **文献标识码** A

## Effect of Laser Remelting on Microstructure and Properties of Nanocrystalline Nickel Coating Prepared by Jet Electrodeposition

Wang Dongsheng Huang Yin-hui Tian Zongjun

Liu Zhidong Zhu Jun Chen Jingsong

(College of Mechanical and Electrical Engineering,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu 210016, China)

**Abstract** To improve the properties of nanocrystalline nickel coating prepared by jet electrodeposition, laser remelting experiment was carried out and the effects of laser remelting on microstructure and properties on coating were researched. The surface morphology, microstructure and microhardness of coatings were investigated using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD) and microhardness measurement. Meanwhile, the corrosion behavior was studied. The results showed that the nickel coatings prepared by pulse jet electrodeposition owned a fine-grained structure (average grain size is 13.7 nm) with a smooth surface and high density under the optimum processing parameters. However, there were still some pores and other defects. After laser remelting, the grain size of coating was greatly diminished, the density of coating was also improved and the bonding state between the coating and substrate became metallurgical combination from mechanical combination. So the laser remelting sample had higher hardness, better corrosion resistance than jet electrodeposition coating did.

**Key words** laser technique; laser remelting; jet electrodeposition; nanocrystalline nickel coating; microstructure; property

### 1 引言

表面涂层技术能有机地将基材和表面涂层的特

点结合起来,发挥两类材料的综合优势,同时满足对结构性能(强度、韧性等)和环境性能(耐磨、耐蚀、耐

收稿日期:2007-05-22;收到修改稿日期:2007-07-10

基金项目:国家自然科学基金(50175053)和江苏省自然科学基金重点招标项目(BK2004005)资助课题。

作者简介:王东生(1978—),男,江苏人,博士研究生,主要从事特种加工、激光加工技术、纳米材料加工技术以及表面改性技术等研究。E-mail:wangds@nuaa.edu.cn

导师简介:黄因慧(1945—),男,福建人,教授,博士生导师,主要从事特种加工技术、激光快速成型技术、纳米材料在机械工程的应用等研究。E-mail:hyhlib@nuaa.edu.cn

高温等)的需要,获得理想的复合材料结构。而纳米材料由于其结构的特殊性,具有一般材料难以获得的优异性能,为涂层材料性能的提高提供了有利的条件,因此纳米及纳米改性涂层的制备成为当前国内外研究的热点<sup>[1~5]</sup>。电沉积法<sup>[6]</sup>制备纳米涂层,因其沉积层致密、合金成分易于控制,设备简单,投资少而备受关注。但传统的电沉积速度慢,所以如何提高沉积速率是亟待解决的问题。近年来发展的喷射电沉积<sup>[7,8]</sup>采用特殊的液相传质方式,使沉积速度提高几十倍,乃至上百倍,为快速制备纳米纯金属、合金、复合涂层提供了新途径。但是电沉积涂层与基体之间存在着明显的界面,影响了涂层与基体的结合,在受力、高温以及冷变形等条件下会发生龟裂、起皮、剥落等现象,这些将导致所制造零件的失效;另一方面,涂层存在疏松、孔隙等缺陷,从而影响其性能。而激光重熔技术<sup>[9,10]</sup>是将激光技术和热处理相结合的激光表面强化技术,也是在金属表面获得与基体牢固结合且无气孔裂纹缺陷的高性能表面的先进涂层技术。该技术能改变材料的表面性能,使其耐磨、抗腐蚀、耐冲蚀、耐疲劳、抗高温氧化等,并且可以保证沉积层与基体的冶金结合。

本文采用喷射电沉积方法制备了纳米镍涂层,并用激光重熔工艺对涂层进行处理,用扫描电镜(SEM)和X射线衍射(XRD)对涂层表面形貌和微观结构进行研究和表征,考察了激光重熔处理对涂层显微硬度和耐腐蚀性能的影响。

## 2 实验方法

实验用基体材料为45#钢,尺寸为50 mm×20 mm×10 mm;喷射电沉积试剂为六水硫酸镍、六水氯化镍、硼酸、润湿剂和光亮剂等。基材表面经过打磨抛光、除油清洗、酸洗活化等预处理。喷射电沉积设备为自行开发研制的系统,如图1所示。

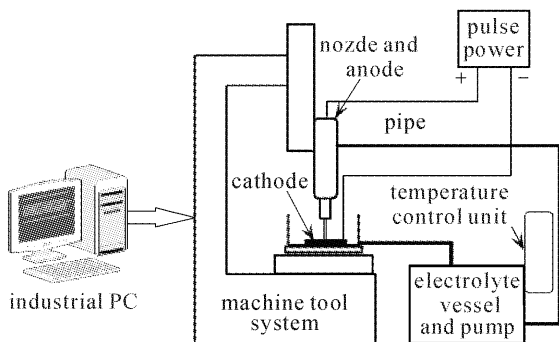


图1 喷射电沉积系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of jet electrodeposition system

实验中,采用了优选的喷射电沉积工艺参数。采用矩形狭缝喷嘴,电沉积溶液流量150 L/h,喷嘴运动速度为10 mm/s,平均电流密度为0.398 A/cm<sup>2</sup>;重熔前对涂层喷漆黑化。激光重熔采用SLCF-X12×25型CO<sub>2</sub>激光器,重熔时氩气保护,激光功率为1500 W,光斑直径为2 mm,扫描速度为850 mm/min,搭接量为20%。重熔后对涂层进行腐蚀预处理,试样清洗干净后用硝酸和冰乙酸的混合液(体积比为1:1)进行浸蚀,时间约为30 s,再次用蒸馏水冲洗,然后用丙酮清洗表面,用滤纸吸干后,将试样进行超声波清洗,待试样风干后,进行喷金处理。采用LEO-1530VP型(Oxford)扫描电镜观察涂层的表面形貌。

用X射线衍射来表征涂层的平均晶粒尺寸,衍射实验在XD-5A型X射线衍射仪上进行,衍射条件:靶材为铜靶( $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.154178$  nm,  $\lambda$ 为X射线波长),电子加速电压为40 kV,电流为60 mA,扫描速度为4°/min,步宽为0.01°,采用谢乐(Scherrer)公式计算晶粒尺寸。

显微硬度测试采用HVS-1000A型数字式智能显微硬度计,测量时加载载荷为100 N,保载时间为15 s。

通过失重法测试涂层耐腐蚀性能(所有结果均为3个试样的平均值)。采用线切割方法将试样切割成20 mm×10 mm×10 mm的长方体,待腐蚀表面(20 mm×10 mm)由800号金相砂纸打磨,并依次用丙酮、乙醇、蒸馏水冲洗,干燥后用螺旋测微器测定待腐蚀表面积并用环氧树脂保护非腐蚀面。腐蚀介质为10%(体积分数)的稀盐酸,腐蚀总时间为68 h,间隔一定时间把试样从腐蚀液中取出,清洗干净、干燥后用感重为10<sup>-4</sup> g的FA1004型分析天平称取试样的质量。用腐蚀速度作为评定试样耐腐蚀性高低的标准,腐蚀速度为腐蚀前后试样的质量差(腐蚀失重)与试样腐蚀表面积和腐蚀时间乘积的比值。

## 3 结果与讨论

### 3.1 涂层的组织形貌

图2为给定工艺条件下喷射电沉积镍涂层的表面形貌。可以看到,涂层表面比较平整,结合较致密,大部分为10~20 nm的纳米晶颗粒,晶粒呈胞状结构,这些胞状结构在沉积过程中会累积长大生成新的胞状组织,这与电沉积的岛状生长理论相

符<sup>[11]</sup>。但在涂层中仍然发现一些孔隙及其他缺陷,如图 2 所示。

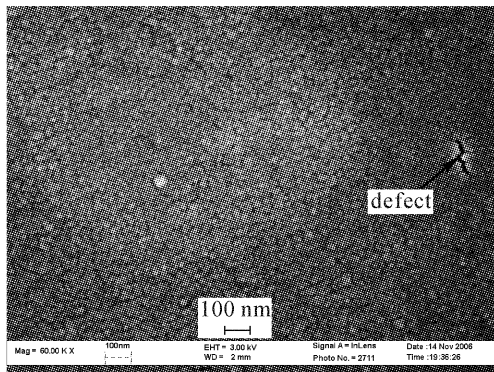


图 2 喷射电沉积镍涂层表面形貌

Fig. 2 SEM morphology of jet electrodeposited nickel coating

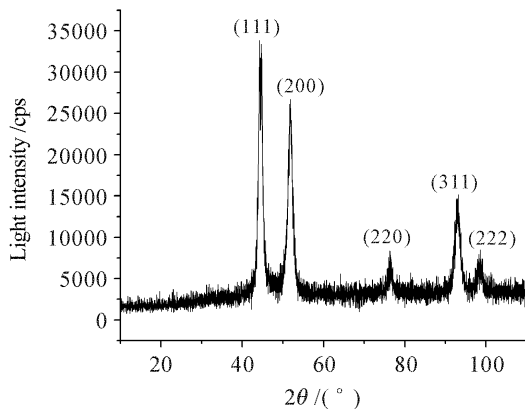


图 3 喷射电沉积镍涂层 X 射线衍射谱线

Fig. 3 XRD pattern of jet electrodeposited nickel coating

X 射线衍射被用来表征涂层中的平均晶粒尺寸。当晶粒尺寸减小到纳米量级时,会造成衍射线的明显宽化。因此,根据 X 射线衍射线宽化程度可以评估涂层中的平均晶粒尺寸,平均晶粒大小  $d$  与衍射峰半峰全宽(FWHM) $\beta$  之间满足谢乐方程式<sup>[12]</sup>:  $d = k\lambda/(\beta\cos\theta)$ , 其中  $k$  为常数,通常取 0.89,  $\theta$  为对应衍射峰的衍射角,  $\beta$  是以弧度表示的衍射峰的半峰全宽(为实测宽度与仪器宽度之差)。图 3 为该涂层的 X 射线衍射图,根据 X 射线衍射曲线中的(111)和(200)衍射峰的半峰全宽,利用谢乐公式计算出纳米晶镍的平均晶粒尺寸为 13.7 nm,这与扫描电镜图观察到的晶粒尺寸相符合。

图 4 所示为激光重熔后试样横截面的金相图,可以明显看到其上存在三个区域:重熔区、相变硬化区和回火区。激光重熔后组织结构的变化是由于激光快速加热和快速冷却加工特点所引起的。在熔池再结晶过程中,熔池底部有极大的成分过冷和形核率,结晶非常迅速。当激光扫描照射试样时,熔池从

熔化状态急剧冷却,晶核来不及长大,在重熔层中形成致密、细小的晶体结构。另一方面,采用激光表面重熔可以使涂层与基体的结合由机械结合转变为冶金结合,从而使涂层与基体的结合力得到明显的提高<sup>[13]</sup>。

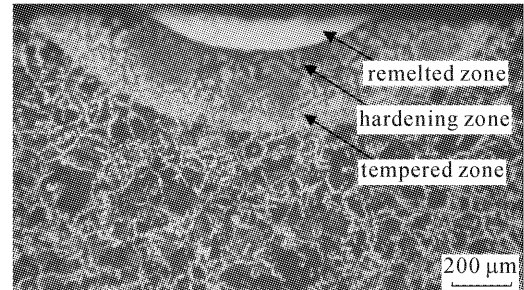


图 4 激光重熔后横截面形貌图

Fig. 4 SEM morphology of cross section of nickel coating after laser remelting

在激光重熔过程中,基体也有部分熔化,图 5 (a), (b), (c)分别为基体重熔区、相变硬化区及基体的组织形貌。由于激光重熔后的快速结晶,在重熔区形成细的河流状马氏体和残余奥氏体;在相变硬化区形成细马氏体和残余奥氏体,并伴有晶粒的细化;基体则由较粗大的珠光体和铁素体组成。

### 3.2 显微硬度

在测试试样表面硬度时,在表面随机取点,表 1 为试样的表面平均显微硬度(十点平均值)。可知作为基体的 45# 钢硬度最低,经过激光重熔后的喷射电沉积镍涂层具有最高的硬度,其硬度比原喷射电沉积涂层提高约 30%。在测量试样深度方向硬度分布时,激光重熔试样在激光作用区中心位置由表及里每隔 100  $\mu\text{m}$  取一个点测量显微硬度,图 6 为试样深度方向的显微硬度。

表 1 试样表面显微硬度

Table 1 Surface microhardness of specimens

Processing	Microhardness /HV
Substrate	243.4
Jet electrodepositing	520.6
Jet electrodepositing + laser remelting	672.5

喷射电沉积镍涂层的表面硬度较高,主要原因是涂层由纳米晶组成,在金属和合金中,硬度和晶粒尺寸满足霍尔-佩奇(Hall-Petch)公式:  $H = H_0 + kd^{-1/2}$ , 其中  $H$ ,  $H_0$  和  $k$  分别为硬度的测量值、本征值以及与材料有关的参数,  $d$  为晶粒平均直径,由霍尔-佩奇公式可知晶粒尺寸越小材料硬度越高。激光重熔试样具有最高的硬度,原因是在激光重熔过程中,基体也有部分熔化,与镍涂层形成镍基合金,

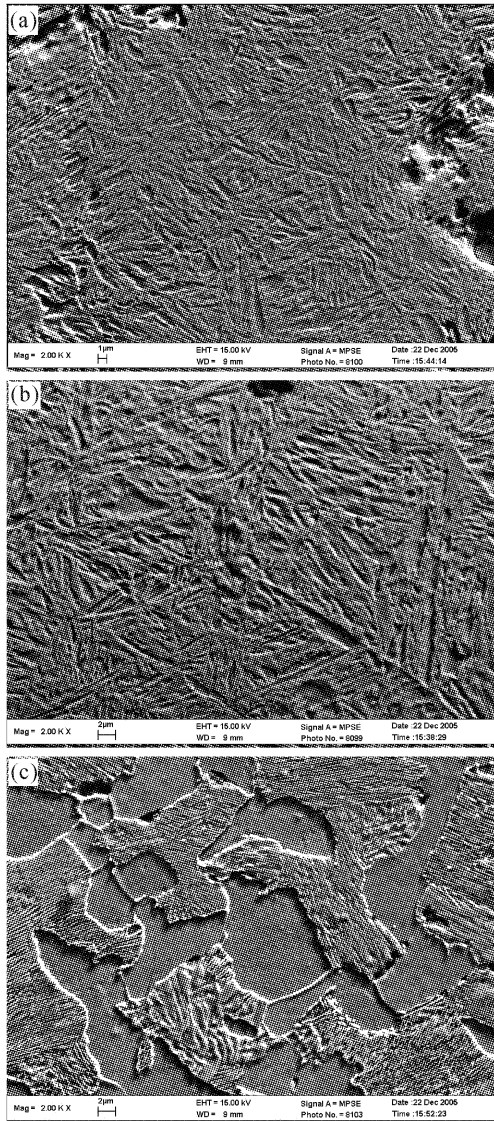


图 5 组织形貌的扫描电镜图

(a) 基体重熔区; (b) 相变硬化区; (c) 基体

Fig. 5 SEM morphology

(a) remelted zone; (b) harden zone; (c) substrate

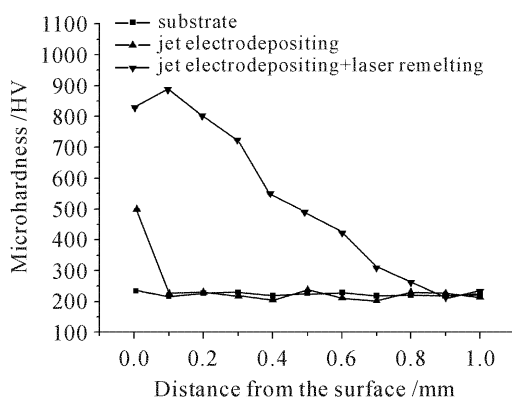


图 6 试样深度方向显微硬度分布

Fig. 6 Distribution of microhardness of specimens

另外激光重熔也细化了晶粒。测量中激光重熔试样表面显微硬度值有一定的波动,在激光作用区中心

位置超过800HV,而平均硬度只有672.5HV,说明硬度受到激光光斑能量均匀性的影响很大,材料表面硬度的均匀性还有待进一步改善。文献[14]的研究表明,积分镜聚焦光带能使功率密度分布明显均匀化,有利于保证重熔层温度的均匀一致,从而保证组织性能的均匀一致。激光重熔试样在深度方向硬度也有明显提高,主要原因是在基体中形成了相变硬化区。

### 3.3 耐腐蚀性能

图 7 为基体及在两种工艺条件下涂层的腐蚀速度-时间曲线图。从图中可以看出,基体材料本身的耐腐蚀性能最差,经过喷射电沉积后,试样的耐腐蚀性能有了较大的提高,但在 26 h 后其腐蚀速度有所提高,再通过激光重熔,促使材料的耐腐蚀性能得到进一步提高。

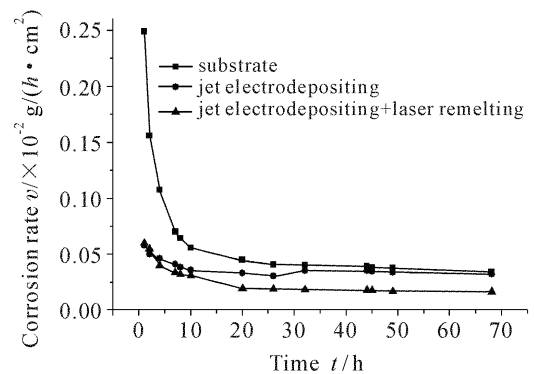


图 7 腐蚀速度-时间曲线

Fig. 7 Curves of corrosion rate versus time

对腐蚀 78 h 后试样的微观结构进行放大观察分析,发现未进行激光重熔的试样腐蚀凹坑均出现在试样的表面,由此可推断试样的腐蚀大多在试样的表层(图 8(a)),而激光重熔后试样(图 8(b))的腐蚀程度较轻,说明激光重熔能有效提高试样的耐腐蚀性能。喷射电沉积层的平均晶粒尺寸较小,致密度较高,在开始阶段腐蚀液较难进入沉积层,试样的耐腐蚀性能明显改善。但由于涂层中仍存在一定的孔隙及其他缺陷,随着腐蚀时间的延长腐蚀介质有可能渗入到基体<sup>[15]</sup>,从而加快腐蚀的速度。而激光重熔使表面组织细化,减少了点蚀坑的数量;消除了表层中的疏松、孔隙等缺陷,提高了沉积层的致密度与结合强度,阻止了腐蚀介质渗入,减少了阳极溶解;促使沉积层中合金元素均匀分布,减少了沉积层中微电池数目,从而提高了耐腐蚀性能<sup>[16,17]</sup>。

## 4 结 论

1) 在特定的工艺参数下,喷射电沉积制备的纳

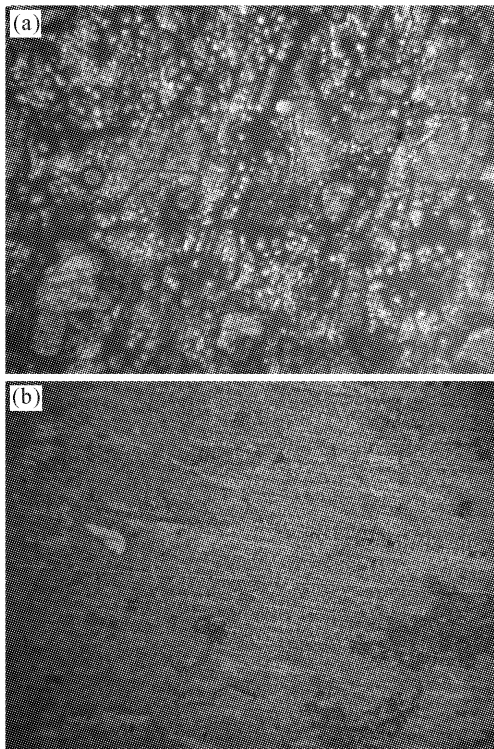


图 8 腐蚀后的表面形貌(400×)

(a) 未激光重熔; (b) 激光重熔

Fig. 8 SEM morphology after corrosion (400×)

(a) non-laser remelting; (b) laser remelting

米镍涂层的结合较致密,根据 X 射线衍射曲线中的(111)和(200)衍射峰的半峰全宽,利用谢乐公式计算出纳米晶镍的平均晶粒尺寸为 13.7 nm,但涂层中仍存在一些孔隙及其他缺陷。

2) 喷射电沉积镍涂层经过激光重熔后,形成重熔区、相变硬化区和回火区,熔融区内的晶粒尺寸明显减小,使涂层致密化程度得以提高并使涂层与基体由机械结合变为冶金结合。

3) 45# 钢基体、喷射电沉积镍涂层和激光重熔喷射电沉积镍涂层的表面显微硬度分别为 243.4HV, 520.6HV 和 672.5HV,激光重熔后涂层硬度比原喷射电沉积涂层提高约 30%。

4) 基体材料本身的耐腐蚀性能最差,经过喷射电沉积后,试样的耐腐蚀性能有了较大的提高,再通过激光重熔,耐腐蚀性能得到进一步提高。

### 参 考 文 献

- 1 M. Gaona, R. S. Lima, B. M. Marple. Nanostructured titania/hydroxyapatite composite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spraying [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, **458**(1):141~149
- 2 Yin-Yu Chang, Da-Yung Wang. Characterization of nanocrystalline AlTiN coatings synthesized by a cathodic-arc deposition process [J]. *Surface and Coatings Technology*,

- 2007, **201**(15):6699~6701
- 3 Yao Jianhua, Zhang Wei. Ni-coated nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  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
- 4 Hua Guoran, Huang Yinhui, Zhao Jianfeng *et al.*. Plasma sprayed ceramic coating by laser cladding of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metal*, 2004, **14**(2):199~203  
花国然,黄因慧,赵剑峰 等. 激光熔覆纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等离子喷涂陶瓷涂层[J]. *中国有色金属学报*, 2004, **14**(2):199~203
- 5 Li Mingxi, He Yizhu, Sun Guoxiong.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /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
- 6 Imre Bakonyi, Eniko Toth-Kadar, Lajos Pogany *et al.*. Preparation and characterization of d. c.-plated nanocrystalline nickel electrodeposits [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, **78**(1):124~136
- 7 Guiying Qiao, Tianfu Jing, Nan Wang *et al.*. High-speed jet electrodeposition and microstructure of nanocrystalline Ni-co alloy [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, **51**(1):85~92
- 8 Chen Jinsong, Huang Yinhui, Liu Zhidong *et al.*. Jet electrodeposition oriented by rapid prototyping [J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2005, **15**(3):247~250
- 9 Jozef Iwaszko. Surface remelting treatment of plasma-sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\text{wt.}\% \text{ TiO}_2$  coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **201**(6):3443~3451
- 10 Liu Rongxiang, Guo Lixin, Lei Tingquan. Study on interface microstructure and laser re-melting NiCrBSi+TiN coating [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(2):292~296  
刘荣祥,郭立新,雷廷权. 激光重熔 NiCrBSi+TiN 复合涂层及界面组织[J]. *中国激光*, 2005, **32**(2):292~296
- 11 Wang Enge. Surface Kinetics in Film Growth [R]. Report of Scientific Progress of 2002, Beijing: Science Press, 2002. 52~54  
王恩哥. 薄膜生长中的表面动力学问题[R]. 2002 科学发展报告,北京:科学出版社, 2002. 52~54
- 12 Zhang Lide, Mou Jimei. Nano-Material and Nano-Structured [M]. Beijing: Science Press, 2001. 148  
张立德,牟季美. 纳米科学与纳米结构 [M]. 北京:科学出版社, 2001. 148
- 13 M. S. F. Lima, F. Folio, S. Mischler. Microstructure and surface properties of laser-remelted titanium nitride coatings on titanium [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, **199**(1):83~91
- 14 Xiao Rongshi, Wang Zhiyong, Yang Xiao *et al.*. Techniques for wide trace cladding with high power  $\text{CO}_2$  lasers [J]. *Applied Laser*, 2000, **20**(3):115~116  
肖荣诗,王智勇,杨 晓 等. 同步送粉大功率激光表面宽带熔覆技术[J]. *应用激光*, 2000, **20**(3):115~116
- 15 E. Celik, I. Ozdemir, E. Avci *et al.*. Corrosion behaviour of plasma sprayed coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, **193**(1):297~302
- 16 Gao Yali, Wang Cunshang, Yao Man *et al.*. The resistance to wear and corrosion of laser-cladding  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic coating on Mg alloy [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**(12):5306~5311
- 17 Z. Liu, J. Cabrero, S. Niang *et al.*. Improving corrosion and wear performance of HVOF-sprayed inconel 625 and WC-inconel 625 coatings by high power diode laser treatments [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, **201**(16):7147~7158