

文章编号: 0258-7025(2008)10-1609-06

激光处理 Ni-P-Al₂O₃ 纳米化学 复合镀层的微观组织

顿爱欢 姚建华 孔凡志 张伟

(浙江工业大学机械制造及自动化教育部重点实验室, 激光加工技术工程研究中心, 浙江 杭州 310014)

摘要 为了获得性能优良的镀层, 在 Fe-C 合金表面制备了均匀的化学镀层, 然后通过高功率连续 CO₂ 激光处理镀层表面, 利用透射电子显微镜(TEM)观察了沉积 Al₂O₃ 粒子的微观形貌, 采用光学显微镜(OM)和扫描电子显微镜(SEM)观察了镀层处理前后表面及截面形貌, 用 X 射线能谱仪(EDS)对处理前后的镀层进行了元素分析, 用 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析, 测试了处理前后镀层物相的变化, 用微观硬度仪测量了激光处理后截面的硬度分布。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; 处理层物相明显从镀态的非晶态向晶态转变, 出现了 Ni₃P 和其他一些非平衡强化相。截面处理层由表及里可分为四层: 激光作用层、过渡层、热影响区(HAZ)以及基体。纳米 Al₂O₃ 颗粒均匀分布在过渡区, 激光处理层显微硬度约提高 3 倍, 这主要是由于 Al₂O₃ 颗粒的弥散强化作用以及生成新的强化相磷化物所致。

关键词 激光技术; 复合涂层; 显微组织与性能; 化学复合镀; 纳米氧化铝

中图分类号 TG 156.99

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL20083510.1609

Microstructure Characterization of Ni-P-Al₂O₃ Electroless Composite Plating on Fe-C Alloy Treated by Laser Beam

Dun Aihuan Yao Jianhua Kong Fanzhi Zhang Wei

(Key Laboratory of Mechanical Manufacture and Automation, Ministry of Education,
Research Center of Laser Processing Technology and Engineering,
Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China)

Abstract The uniform Ni-P-Al₂O₃ electroless plating was produced on Fe-C alloy, and treated by high power continuous-wave (CW) CO₂ laser. Transmission electron microscope (TEM) was applied to observe the morphology of the Al₂O₃ particles. Optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM) were used to observe the morphologies of the coating. X-ray diffraction (XRD) and X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) were employed to analyze the phases and elements of the coating. The changes of micro-hardness before and after laser processing were tested respectively. The results reveal that the strengthened coating has good performances with smooth surface, uniform components and fined microstructure. The phases in strengthened layer obviously changes from amorphous state to crystalline state and the main phase is Ni₃P with some non-equilibrium phases. Al₂O₃ particles are homogeneously dispersed in the grain boundaries, which can greatly improve the material properties. The whole coating is divided into four regions from surface to inner as follows: laser strengthened region, transition zone, heat affected zone (HAZ) and substrate. The microhardness of strengthened region is about 3 times of substrate owing to the dispersion of the Al₂O₃ particles and the phosphide as strengthening phase.

Key words laser technique; composite plating; microstructure and microhardness; electroless composite plating; Al₂O₃ particles

收稿日期: 2007-12-27; 收到修改稿日期: 2008-03-31

基金项目: 浙江省教育厅科研项目(20070305)资助课题。

作者简介: 顿爱欢(1982—), 男, 河北人, 硕士研究生, 主要从事激光表面改性方面的研究。

E-mail: dunaihuan0810@163.com

导师简介: 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 (通信作者)

1 引 言

化学镀技术是一种制备镀层的简单方法^[1]。由于其镀层独特的微观结构,具有很多其他技术无法比拟的性能,一直广泛应用在工业生产中。在镀液中加入复合粒子,使其共同沉积在基体上,可以在更大程度上提高镀层性能,甚至使镀层获得许多新的性能^[2]。纳米粒子尺寸小,比表面积大,能很好地弥散在镀层中。Ni-P 基复合镀层在含磷量比较高时呈非晶态,具有良好的耐腐蚀性能,但硬度和耐磨损性能相对一般。经过热处理后,表面微观组织向晶态转变,硬度和耐摩擦磨损性能也极大提高^[3~5]。但是热处理过程需要在加热炉中进行,操作不方便也浪费能源,热处理温度必须保持在400 ℃左右,会增加材料的变形,降低了基体的硬度。

激光处理技术常用于材料表面改性以提高材料表面的各种性能^[6,7],具有其他技术无与伦比的优越性。例如只对材料某部位加以处理以及瞬时加热而对基体材料性能无影响,所以近几年来把激光技术用于材料表面处理发展很快^[3,8]。由于激光处理过程属于快速加热快速冷却,许多非平衡相在凝固过程中形成^[7],使材料表面表现出许多新的性能。

激光强化过程常需对基体表面进行预置涂层,采用手工的涂刷办法容易造成涂层分布不均匀;纳米复合镀是在化学镀的基础上发展而来的新技术,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具有重要的意义。本文在 Fe-C 合金表面制备了 Ni-P-Al₂O₃ 纳米化学复合镀层并进行了激光处理,主要研究了处理后的镀层微观组织变化以及硬度变化等,为获得平整光滑的激光纳米强化的表层提供有效途径。

2 实验方法和步骤

基体材料为 45 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 Ni⁺ 的质量浓度为 24 g/L, H₂PO₄⁻ 的质量浓度为 30 g/L。

表 1 45 钢化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of the steel
(mass fraction, %)

Elements	C	Si	Mn	P	S
	0.43	0.23	0.66	0.002	0.014

Al₂O₃ 颗粒(平均粒径为 80 nm)的透射电镜(TEM)照片如图 1 所示,质量浓度为 20 g/L。在加

入镀液之前用聚乙二醇溶解并用超声波分散细化 60 min。整个施镀过程在 500 mL 玻璃容器中恒温水浴进行,采用机械搅拌,具体工艺及参数如表 2 所示。

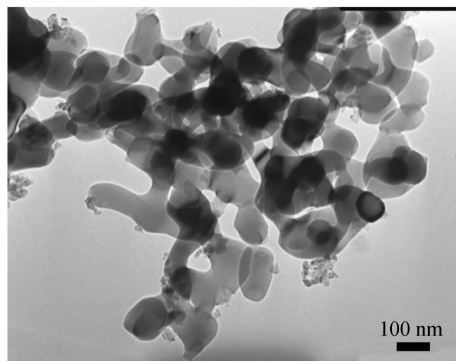


图 1 纳米 Al₂O₃ 粉末 TEM 照片

Fig. 1 TEM image of Al₂O₃ powder

表 2 纳米化学镀工艺参数

Table 2 Experimental statistics for electroless plating

pH	4.4~4.8
Temperature /℃	85~90
Stirring rate /(r/min)	300
Al ₂ O ₃ mass content in the bath /(g/L)	5~10

在氩气保护下,用激光扫描制备好的化学镀层,经过一系列的试验,最终得到较好激光处理层的工艺参数如下:光斑尺寸为 9 mm × 2 mm,功率为 2 kW,功率密度约为 1.1 × 10⁴ W/cm²,扫描速度为 500 mm/min,进行单道扫描。

用 JEOL-JEM200 透射电镜观察所用 Al₂O₃ 粉末的形貌及尺寸。激光处理后,按照标准的金相试样制备程序进行制样:用试样切割机取样,经过粗磨、细磨、抛光后,用体积分数为 4% 的硝酸乙醇溶液腐蚀截面并制备试样。采用 Hitachi S-4700(II) 型场发射扫描电子显微镜(SEM)和 ThermoNORAN VANTAGE EIS 能谱仪(EDS)、Thermoar1-SCINTAGX' TRAX 型 X 射线衍射仪(XRD)和 Sartorius-BS21S 型电子天平(精确到 0.01 mg)分别进行表面形貌、元素分布、微观结构、物相等的检测和分析,采用 HXD-1000 型微观硬度仪进行试样截面的硬度测量,测量载荷为 200 g,负载时间为 15 s。

3 实验结果及分析

3.1 镀后表面形貌

在表面活性剂和不断搅拌的作用下,纳米 Al₂O₃ 颗粒可以悬浮在镀液中较长一段时间,为制备化学复合镀层提供了条件^[5]。根据 X 射线能谱

仪和化学方法测得化学复合镀层 Ni-P-Al₂O₃ 中 Al₂O₃ 的质量分数为 2.1%, P 质量分数为 9.3%, 比单纯的 Ni-P 镀层 P 质量分数 11% 要略低, 这主要是因为 Al₂O₃ 颗粒存在的结果。图 2 为镀后的表面形貌和相应的 XRD 结果, 从图 2(a) 中可以看出镀后 Ni-P-Al₂O₃ 表面呈胞状结构, 比较平滑, 并有少量黑色斑点。图 2(b) 为图 2(a) 相应的 XRD 结果。根据文献[9,10]的研究结果, 当镀层中 P 质量分数超过 8% 时, 镀层为非晶态结构, 这与图 2(b) 所示结果相同。Al₂O₃ 的介入并没有改变镀层的非晶态结构。

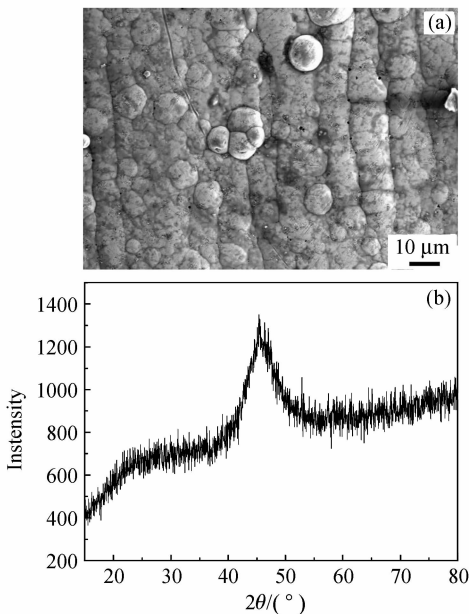


图 2 镀层表面形貌和 XRD 分析。(a) 镀后 SEM 图片;
(b) 相应的 XRD 分析

Fig. 2 (a) SEM image of the as-plated coating; (b) the corresponding XRD pattern of as-plated coating

3.2 激光处理后镀层的微观组织与能谱分析

图 3 为激光扫描后镀层表面的形貌。对比图 2(a) 可以看到, 胞状颗粒明显熔化, 其边界在图 3(a) 中已经消失, 代之以较为光滑的平面。而且由于氧化、烧蚀和涂有吸光涂料等原因, 激光处理后表面有很多黑色斑点和凹坑, 局部区域还可以看到类似水流的形状。这说明镀层在激光辐射作用下已经熔化, 并重新凝固, 其微观组织必然发生变化。图 3(b) 为激光扫描后的 XRD 图谱。经激光处理后, 原来的非晶组织已经部分晶化, 其主要物相为 Ni₃P 和 Ni₅P₂, 还有一定的单质 Ni 以及基体元素 Fe, 另外还有少量的 Al₂O₃。经表面的 EDS 分析得知其表面 Al 元素的质量分数仅为 1.36%, 与激光处理前的质量分数 2.1% 相比, 含量有所减少。这主要是

由于激光扫描过程中, Al₂O₃ 为纳米级颗粒, 具有极大的表面活性, 很容易发生化学反应和烧蚀。所以 Al 元素含量会比镀后状态少得多, 剩余的少量 Al₂O₃ 弥散在晶粒内部。激光的热作用不仅局限于表面, 而且影响熔池与基体接触的一定距离的范围, 这个范围通常称为热影响区 (HAZ), 其大小取决于激光的工艺参数和基体材料的导热性能。而介于熔化与不熔化之间部位称为过渡区或熔合区。如图 3(c) 所示, 激光处理后镀层截面的微观结构由表及里大致分为四层: 激光处理区、过渡区、热影响区以及基体。激光处理区表层组织较为细小, 多为等轴晶粒, 晶粒大小约为 10 μm, 越远离表面其柱状晶长大趋势越明显, 但相对图 3(d) 基体中如箭头所示的奥氏体晶界 (40 μm 左右) 而言, 晶粒已经得到极大的细化。

图 4(a) 和 (b) 分别为横截面的 SEM 图像与相应的线扫描图谱, 图 4(a) 箭头方向为线扫描方向。从图中可以看出, 除基体元素 Fe, 外来元素 O 外, 接近表面处 Ni, P 元素居多, 而 Al 的量很少, 但在距表面约 150 μm 处 Al 元素明显增多。这一方面是由于 Al₂O₃ 为纳米级颗粒, 在激光扫描过程中容易烧蚀, 另一方面由于激光熔池的强烈对流现象, 使一部分 Al₂O₃ 粒子随着对流搅拌转移到熔池下部, 而使基体元素搅拌到熔池上部来。图 4(c) 为过渡区与热影响区的结合区, 图 4(d) 为图 4(c) 局部区域放大图。由图可见截面明显分为三个区域, 长条状的胞状晶区、粗大的柱状晶区以及细小的等轴晶区。它们之间存在着逐步过渡的过程, 越靠近基体, 过冷度越大, 表层胞状晶越向着较大的柱状晶方向长大, 越靠近基体, 熔池搅拌作用越小, 在凝固末期剩余的少量液体便以等轴晶的形式存留下来。在柱状晶与等轴晶之间均匀地弥散着大小大致相等的白色颗粒, 大小约 1 μm, 如箭头 A 所指处。经 EDS 测试可知其原子数比为: N(P) : N(Fe) : N(Ni) = 15 : 76 : 9。而图中 B 处经 EDS 测试, 其原子数之比为 N(Fe) : N(Ni) = 95 : 5。由此可知, 镀层中的 P 元素大部分集中于白色颗粒。白色颗粒镶嵌在灰黑色基体中, 大多数分布于大树枝晶前沿的轴颈处和等轴晶的交界处, 作为异质颗粒既有效地增加了形核率同时又能有效地抑制晶体的长大, 纳米 Al₂O₃ 颗粒对熔覆层枝晶影响也有相类似的结果^[8]。从图 4(c) 可以看出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镀层元素相互扩散并形成化合物, 而使基体

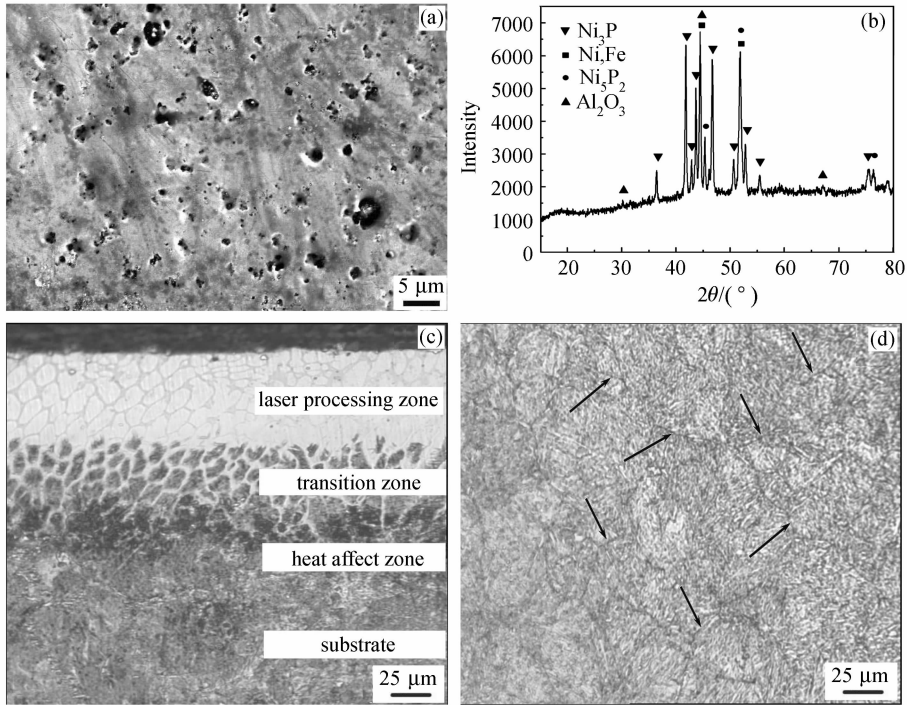


图 3 激光处理后的表面形貌和相应的 XRD 分析。(a) 激光处理后表面 SEM 照片;(b) 相应的 XRD 分析结果;
(c) 截面形貌的光学显微镜照片;(d) 基体的光学显微镜照片

Fig. 3 Surface morphologies and XRD patterns of the coating after laser scanning. (a) SEM image of the coating after laser scanning; (b) the corresponding XRD result of (a); (c) cross-section OM metallograph of laser processing coating; (d) OM metallograph of the substrate

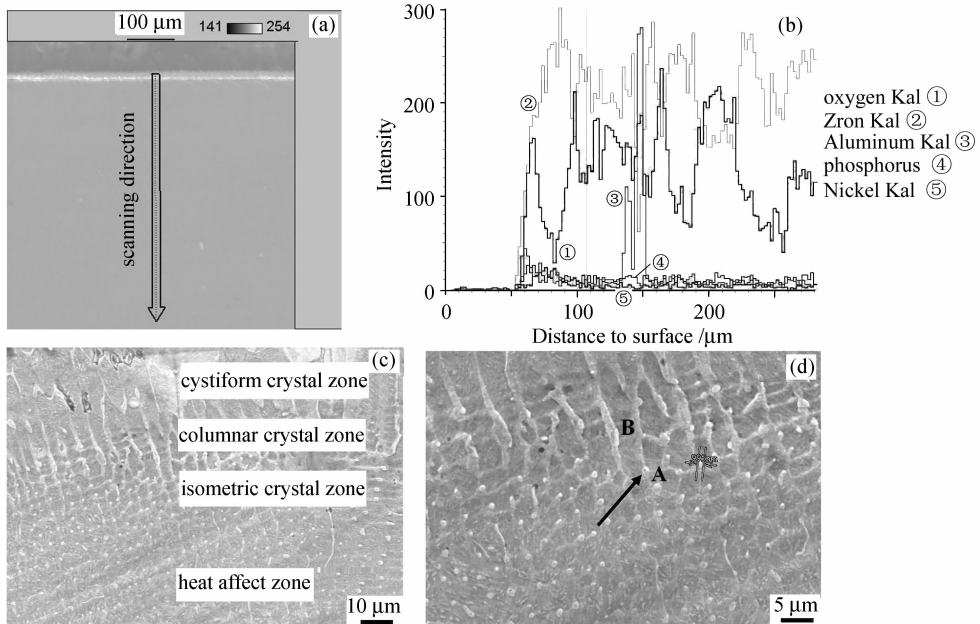


图 4 截面线扫描和过渡区微观组织的 SEM 照片。(a) 截面 SEM 照片;(b) (a)处相应的线扫描;
(c) 过渡区的 SEM 照片;(d) (c)的局部放大图

Fig. 4 SEM images and EDS analysis over cross-section of samples after laser processing. (a) SEM image of the cross section; (b) the corresponding EDS analysis of (a); (c) SEM image of the microstructure in transition zone; (d) locally amplified SEM image of (c)

与强化层之间形成冶金结合的结果。

激光扫描过程实际上是一个表面冶金过程。传统的激光处理一般要经历液态、固液两相共存和固态三个阶段。在激光扫描过程中,表层材料吸收激光束的能量,温度迅速升高,达到材料的熔点后熔化形成液态熔池;在随后的冷却过程中,晶粒在液态金属中形核,但由于冷却时间非常短,晶粒来不及长大,使晶粒得到细化。激光处理复合镀层的冶金过程与上述过程类似,但也有着自身的特点,主要体现为快速熔化和快速凝固下的非平衡特征。从宏观角度分析,在激光束扫描过程中,Ni和表层金属基体吸收激光能量开始熔化,由于金属Ni的熔点(1453℃)要比Al₂O₃的熔点(2050℃)低,所以Ni首先熔化,形成Ni的熔池^[11]。由于激光扫描速度比较小,只有500 mm/min,所以Al₂O₃颗粒在熔池搅拌和对流过程中大部分沉淀到熔池底部,并且以非均质形核核心加速了液态金属形核,导致强化层上部Al₂O₃的含量较少,而底部很多,这与图4(c)中在距表面约150 μm处Al含量突然增大相符合。另外,在激光扫描过程中,镀层中的P一部分不断迁移到表面被烧蚀或者气化,另一部分在熔池搅拌过程中通过对流或者扩散转移到熔池下部。

从微观角度分析,沉淀到熔池中的Al₂O₃由于尺寸为纳米级,表面能很大,在熔池结晶过程中会依附在枝晶尖端的前沿。根据凝固前沿枝晶尖端过冷度^[10],这些依附在枝晶尖端的前沿Al₂O₃粒子一方面会增大界面前沿的过冷度,甚至在界面前沿的过冷足够大时,还会导致枝晶凝固前沿的自发形核;另一方面又会阻碍枝晶的长大。在激光熔池快速凝固结晶过程中,一部分Al₂O₃粒子被固液界面俘获,另一部分则被排挤到固液界面前沿,造成界面前沿过冷度增大,诱发新的晶核形成。新晶核的形成将阻碍原枝晶的继续长大,导致一次柱状树枝晶长度的缩短,但仍然可见柱状生长^[12]形成如图4(c)所示的组织结构。随着激光熔池的搅拌作用而扩散到熔池下部的P元素也开始结晶,在凝固早期,P在液相中含量较低,此时P对凝固过程的影响较小。由于P在Ni中的溶解度很小,在凝固过程中P被排斥到剩余液体中,随着液体量逐渐减少,P浓度越来越高,必然对熔池下部凝固产生影响。由于P是表面活性元素,倾向于在固液界面富集,如图4(d)所示。在凝固后期,剩余液相中的P偏析显著增加,形核率明显降低,因而在熔池底部难以形成新的晶粒。凝固主要以柱状晶延伸生长的方式进

行,直至温度较低时与剩余的Ni和基体中的Fe元素形成富P相而结束凝固^[13,14]。

3.3 显微硬度分析

图5为用HXD-1000型显微硬度计,载荷200 g,加载时间15 s测得的硬度曲线。从图中可以看出,硬度最高值不在最表面而是出现在距离表面约200 μm处,为943HV_{0.2}。截面的四个区域:激光处理区、过渡区、热影响区和基体也可以在层深硬度曲线上得到很好的体现。它反应了各个不同区域之间的组织的差异,由图可见其基体硬度仅为250HV_{0.2}左右。处理层的硬度最大,为基体的3.5倍,可见经过激光处理后镀层的硬度得到显著的提高。这主要是由于大量的Al₂O₃粒子和强化相P在激光熔池的搅拌作用下沉淀到熔池底部和固液界面处,其中Al₂O₃作为异质粒子弥散分布在金属合金的晶粒之间,对晶粒生长造成了一定的阻碍,细化了晶粒;另一方面由于Al₂O₃本身的硬度非常高,弥散分布在涂层中,起到了弥散强化的作用^[15],而P则形成强化相Ni₃P,二者共同提高了此处的硬度。

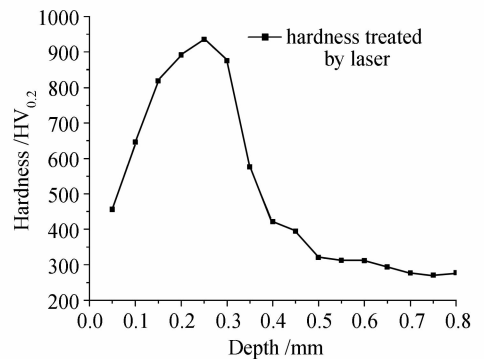


图5 层深硬度分布曲线

Fig. 5 Microhardness curve of cross section

表3 不同热处理温度下镀层的表面硬度

Table 3 Surface hardnesses of plating at different heat treatment temperatures

Temperature / °C	200	250	300	350	400	450	500	550
Hardness / HV _{0.2}	682	746	857	936	892	823	761	627

表3为相同的硬度仪测得的不同热处理温度下镀层的表面硬度。由表中数据可知,随着加热温度的提高,镀层硬度不断增加,在350℃时达到最大值。之后,继续增加温度,镀层硬度逐渐下降^[16]。350℃热处理的表层硬度为936HV_{0.2},略低于激光处理后的峰值硬度。这是由于激光处理后,所析出的强化相Ni₃P数量比常规热处理的,并且由于Al₂O₃粒子的弥散强化作用,使得其硬度略高于热

处理硬度。虽然二者相差不大,但激光技术加工方便,周期较短。

4 结 论

激光处理 Ni-P-Al₂O₃ 化学镀层可以获得与基体呈冶金结合的硬化表层,在激光作用下,镀层获得 10~40 μm 的高度细化的晶化组织,各组成相进行了重新分配,表面较为平整光滑,缺陷较少。

复合粒子 Al₂O₃ 和 P 元素在激光熔池搅拌下主要在固液界面处形核,并细化了晶粒,激光处理层由等轴晶、柱状树枝晶、细小的胞状晶组成,主要相为 Ni₃P, Ni₅P₂, Ni, Fe 等。

处理层显微硬度最大,为基体的 3.5 倍,分布在熔合区,Al₂O₃ 的弥散强化作用和强化相磷化物的存在共同提高了处理层的硬度。硬度峰值较常规热处理稍微提高,但加工方便,周期较短,为激光加工技术的大规模应用提供了条件。

参 考 文 献

- Sh. Alirezaei, S. M. Monirvaghefi, M. Salehi *et al.*. Effect of alumina content on surface morphology and hardness of Ni-P-Al₂O₃ (α) electroless composite coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, **184**(2-3):170~175
- S. M. A. Shibli, B. Jabeera, R. I. Anupama. Development of ZnO incorporated composite Ni-ZnO-P alloy coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **200**(12-13):3903~3906
- Shao Honghong, Zhou Ming, Chen Guang. Study on the laser treatment of electroless composite coatings [J]. *Applied Laser*, 2003, **23**(4):194~197
邵红红,周明,陈光. 化学复合镀层激光处理研究[J]. *应用激光*, 2003, **23**(4):194~197
- M. H. Staia, E. S. Puchi, G. Castro *et al.*. Effect of thermal history on the microhardness of electroless Ni-P [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **355-356**(1):472~479
- Gao Jiaqiang, Wu Yating, Liu Lei *et al.*. Crystallization behavior of nanometer-sized Al₂O₃ composite coatings prepared by electroless deposition [J]. *Material Lett.*, 2005, **59**(2-3):391~394
- L. Dubourg, H. Pelletier, D. Vaissiere *et al.*. Mechanical characterisation of laser surface alloyed aluminium-copper systems [J]. *Wear*, 2002, **253**(11-12):1077~1085
- Y. Yang, J. D. Hu, H. Y. Wang *et al.*. Ni-P amorphous phases obtained by Nd-YAG pulsed laser alloying of deposited Ni-P coating with aluminum [J]. *Material Lett.*, 2006, **60**(9-10):1128~1130
- 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 基金属复合材料激光熔覆层组织[J]. *中国激光*, 2004, **31**(9):1149~1152
- Z. Guo, K. G. Keong, W. Sha. Crystallisation and phase transformation behaviour of electroless nickel phosphorus platings during continuous heating [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, **358**(1-2):112~119
- K. G. Keong, W. Sha, S. Malinov. Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorus deposits with high phosphorus content [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, **334**(1-2):192~199
- Yao Jianhua, Zhang Wei. Ni-coated nano-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
- M. Gaumann, R. Trivedi, W. Kurz. Nucleation ahead of the advancing interface in directional solidification [J]. *Materials Science and Engineering*, 1997, **228**:763~769
- Hu Zhuanglin, Sun Wenru, Guo Shouren *et al.*. Effect of trace pon Fe-Ni based wrought superalloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, **11**(6):947~959
胡壮麟,孙文儒,郭守仁等. 微量元素磷在铁镍基变形高温合金中的应用[J]. *中国有色金属学报*, 2001, **11**(6):947~959
- Meng Xiaona, Sun Wenru, Guo Shouren *et al.*. Effect of phosphorus on cast microstructure of Ni₃Al [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2004, **40**(6):613~615
孟晓娜,孙文儒,郭守仁等. 磷对 Ni₃Al 凝固组织的影响[J]. *金属学报*, 2004, **40**(6):613~615
- Yao Jianhua, Ye Liangwu, Luo Fang *et al.*. Laser strengthening nano-composite plating Al₂O₃ coating [J]. *Chinese J. Laser*, 2007, **34**(7):998~1003
姚建华,叶良武,骆芳等. 纳米复合镀 Al₂O₃ 层激光强化[J]. *中国激光*, 2007, **34**(7):998~1003
- Wang Lan, Shao Honghong, Miao Runsheng *et al.*. Application of laser treatment in chemical plating Ni-P coatings [J]. *Hot Working Technology*, 2006, **35**(6):27~29
王兰,邵红红,苗润生等. 激光处理在化学镀 Ni-P 合金镀层上的应用[J]. *热加工工艺*, 2006, **35**(6):27~29