

文章编号: 0258-7025(2008)04-0610-05

# 镍-磷-纳米氧化铝化学镀层的激光热处理及其摩擦磨损性能

郑晓华 宋仁国 姚建华

(浙江工业大学机械制造及自动化教育部重点实验室, 浙江 杭州 310032)

**摘要** 用化学镀技术在中碳钢基片上制备镍-磷-纳米氧化铝复合镀层,并用 CO<sub>2</sub> 激光在多种扫描速度及功率密度下对镀层进行热处理。采用能谱(EDS),扫描电子显微镜(SEM),X 射线衍射(XRD)、划痕实验和球盘式摩擦磨损实验对镀层的成分、结构形貌、结合力和摩擦学性能等进行表征,并考察工艺参数对镀层结构和耐磨性能的影响。结果表明,激光热处理后镀层由非晶态变为晶态,析出 Ni 和 Ni<sub>3</sub>P 相,而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 仍呈非晶态;镀层硬度因相变硬化而显著提高,表面粗糙度增加和相结构的改变导致摩擦系数上升,镀层结合力小幅度下降,其主要磨损机制为磨粒磨损。在扫描速度 1.5~3.0 m/min,激光功率密度 5.0~8.3 kW/cm<sup>2</sup> 范围内,镀层硬度高、耐磨性能优异,最低磨损率为  $1.21 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。

**关键词** 激光技术;镍磷合金;激光热处理;化学镀;氧化铝

**中图分类号** TG 115.5;TG 156.99 **文献标识码** A

## Laser Heat Treatment and Wear Resistance of Electroless Plating Ni-P-Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coatings

Zheng Xiaohua Song Renguo Yao Jianhua

(Key Laboratory of Mechanical Manufacture and Automation of Ministry of Education,  
Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310032, China)

**Abstract** The Ni-P-nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings were prepared onto medium carbon steel substrates by electroless plating method. The transverse-flow CO<sub>2</sub> laser was employed for the heat treatment of the coatings at various scan velocities and power densities. The composition, microstructure, morphology, adhesion to the substrate and wear resistance of the coatings were characterized by energy dispersive X-ray spectrum (EDS), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), scratch test and friction and wear test (ball-on-disk). The effects of process parameters on microstructure and wear resistance of the coatings were investigated. It is found that the laser heat treatment conduces the microstructure from amorphous to crystalline structure, which comprises Ni<sub>3</sub>P and Ni phase, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase remains amorphous; the hardness of the coatings increases obviously for the phase transformation hardening. The friction coefficient increases due to the transformation of phase structure and the raise of surface roughness of the coatings, and the adhesion to the substrate decreases slightly. The main operating wear mechanism is abrasion. By treating with scan velocity 1.5~3.0 m/min, power density 5.0~8.3 kW/cm<sup>2</sup>, the coatings show high hardness, good wear resistance and a minimum wear rate of  $1.21 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ .

**Key words** laser technique; Ni-P alloy; laser heat treatment; electroless plating; alumina

### 1 引言

化学镀 Ni-P 合金具有均匀镀覆能力强、较高硬度、良好的耐磨性和耐蚀性,在石油、化工、纺织、机

械、微电子等领域得到了广泛应用<sup>[1]</sup>。已有研究表明,化学镀过程中让粒子如石墨,MoS<sub>2</sub>,SiC,CNT,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,TiO<sub>2</sub> 和 PTFE 等与 Ni-P 合金共沉积,可获

收稿日期:2007-07-20;收到修改稿日期:2008-01-17

基金项目:浙江省自然科学基金(Y406396)和浙江省教育厅基金(20040572)资助项目。

作者简介:郑晓华(1971—),男,浙江人,讲师,硕士,主要从事材料摩擦磨损以及化学镀方面的研究。

E-mail:zhengxh@zjut.edu.cn

得摩擦学性能比 Ni-P 合金更佳的复合镀层;再经 400 °C 退火处理,镀层耐磨性大幅度提高<sup>[2~19]</sup>。但退火处理工艺可能改变基体材料的组织结构,使其机械性能急剧下降,从而限制了高耐磨化学镀层的应用。

鉴于激光热处理仅对局部、表面层进行加热,几乎不改变基体组织,将其用于化学复合镀层的热处理,可显著拓宽高耐磨化学镀层的应用范围,如镁合金、铝合金和锌合金部件表面的耐磨强化。目前,有关化学镀镍-磷-纳米氧化铝复合镀层激光热处理的研究尚未见报道。本文在碳钢基体上制备了镍-磷-纳米氧化铝化学复合镀层,采用不同的激光扫描工艺参数对镀层进行热处理,考察工艺参数对镀层结构、硬度、结合力和摩擦学性能的影响,并探讨了镀层的磨损机制,获得了较佳的激光处理工艺参数。

## 2 实验材料与方法

### 2.1 镀层制备工艺

热轧态 45# 钢基片(尺寸 30 mm×80 mm×1 mm)经砂纸打磨、机械抛光,然后除油、活化、化学镀 Ni-P-纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金。化学镀槽液配方及工艺参数如表 1 所示。复合镀层的厚度约 18 μm。

表 1 镀液配方及工艺参数

Table 1 Bath composition and operating parameters of electroless plating

Item	Level
Nickel sulphate /(g/L)	20
Sodium hypophosphite /(g/L)	25
Complexing agent /(g/L)	8~10
Stabilizer /(g/L)	Proper quantities
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30±5 nm in size) /(g/L)	3, 5
Temperature /°C	90±2
pH	4.3~4.5
Stirring rate /(r/min)	240

### 2.2 激光热处理

化学镀后的基片经表面黑化处理,在横流式大功率 CO<sub>2</sub> 激光加工系统中进行热处理。激光功率密度分别为 5 kW/cm<sup>2</sup>, 5.83 kW/cm<sup>2</sup>, 6.67 kW/cm<sup>2</sup>, 7.5 kW/cm<sup>2</sup> 和 8.33 kW/cm<sup>2</sup>,扫描速度为 1.5 m/min, 2.0 m/min, 2.5 m/min 和 3 m/min。实验在大气下完成,自然冷却。

### 2.3 镀层的表征

镀层的显微硬度在 HVM-IT 型硬度计上测定。载荷 100 g,保持时间 15 s,取 5 点平均值。

表面形貌采用 Hitachi S-4700 扫描电子显微镜

(SEM)进行观察;化学成分采用电子显微镜自带的能谱(EDS)装置进行分析。X 射线衍射(XRD)结构分析在 Thermo ARL 型 X 射线衍射仪上进行,Cu 靶 K<sub>α</sub>,扫描速度 4°/min。

镀层与基片间的结合力在 WS-2005 划痕仪上测试,用声发射方法检测,以镀层出现破裂时临界载荷作为结合力。加载速率 140 N/min,划痕速率 6 mm/min,取 3 次测量的平均值。

摩擦磨损性能测试在 WTM-1e 型球盘式摩擦磨损实验仪上进行。对磨球为 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 球,直径 3 mm,盘试样尺寸为 φ25 mm×1 mm;干摩擦状态,法向载荷 0.98 N,滑动速度 0.11 m/s,测试距离 800 m。用表面轮廓仪测量磨痕截面然后计算出磨损体积,以单位距离、单位法向载荷的磨损体积作为镀层的磨损率。测试完毕用扫描电子显微镜观察镀层的磨损形貌。

## 3 结果与讨论

### 3.1 镀层的结构与硬度

图 1 所示为不同激光功率密度热处理后(扫描速度 3 m/min)镀层 X 射线衍射分析结果。镀态时,镀层具有非晶或微晶结构。随激光功率密度的提高,镀层中析出 Ni 和 Ni<sub>3</sub>P 相,并且 Ni<sub>3</sub>P 衍射峰逐渐加强。这说明镀层在激光作用下发生了晶化,激光功率密度越高,晶化越完全。所有镀层都未观察到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相的衍射峰,说明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相呈微晶或非晶状态。镀层的能谱成分分析结果如表 2 所示,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量分数为 3.85%。

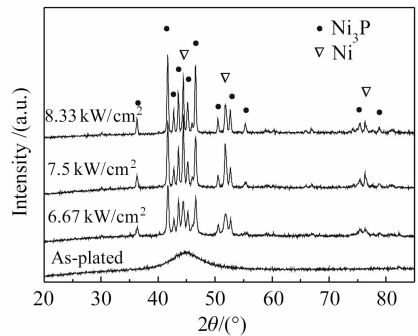


图 1 镀层的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of the deposits; scan rate 3 m/min

表 2 镀层的成分(质量分数,%)

Table 2 Composition of Ni-P-nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating

(mass fraction, %)

Ni	P	Al	O
86.75	9.4	1.95	1.9

镀层镀态时的硬度为 640HV。图 2 所示为不同扫描速度下镀层硬度随激光功率密度的变化。可见,扫描速度为 1.5 m/min 和 2 m/min 时,镀层硬度一直保持较高值,激光功率密度对其影响不大。扫描速度为 2.5 m/min 及以上时,硬度先快速上升后平缓下降。

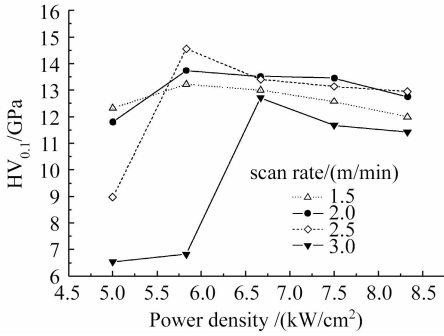


图 2 镀层硬度随激光功率密度的变化

Fig. 2 Variation of the deposits' Vickers hardness and laser power density

热处理后镀层硬度上升可归结为 Ni 和 Ni<sub>3</sub>P 相的析出。如图 2 中扫描速度 3 m/min,当功率密度低于 5.83 kW/cm<sup>2</sup> 时,由于激光输入的能量不足以引发镀层晶化,因此镀层硬度变化不大;功率密度为 6.67 kW/cm<sup>2</sup> 时,Ni 和 Ni<sub>3</sub>P 相以细小弥散的形式析出,镀层硬度达到极大值。更高的激光功率密度导致 Ni 和 Ni<sub>3</sub>P 相长大和粗化,从而镀层硬度出现下降。

### 3.2 镀层的结合力

通常认为激光热处理冷却速度快、相变应力大,热处理后易出现镀层起皮、开裂等缺陷。用光学显微镜分别在 100 倍和 400 倍下观察扫描速度 3 m/min 热处理后的镀层,并未发现裂纹。它们的结合力测试结果如图 3 所示。热处理之后结合力小幅度下降,说明实验工艺范围内镀层并未出现开裂。

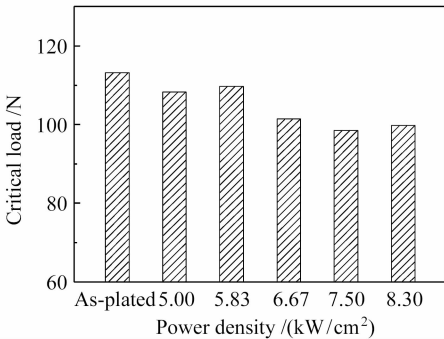


图 3 镀层与基体的结合力

Fig. 3 Critical load of the Ni-P-nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating by scratch test

根据文献[20],镀层结合力的下降是镀层残余拉应力随激光功率密度升高而增大的结果。

### 3.3 摩擦磨损性能

图 4 所示为激光热处理前后镀层的表面形貌。可见,热处理后镀层中胞块尺寸有减小的趋势,表面粗糙度增加。图 5 所示为不同激光功率密度(扫描速度 3 m/min)热处理后镀层摩擦系数的变化。总体上,所有镀层的摩擦系数均随测试时间延长而平缓上升,波动幅度较小。对比镀态,热处理后镀层摩擦系数稍有上升;进一步实验表明,其主要原因是表面粗糙度上升以及相结构发生了变化。

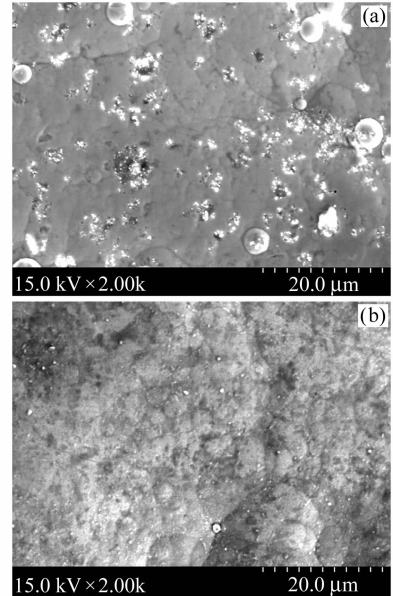


图 4 化学镀层的表面形貌照片。(a) 镀态;(b) 激光功率密度 6.67 kW/cm<sup>2</sup>,扫描速度 3 m/min 热处理后  
Fig. 4 Morphology of electroless plating Ni-P-nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (a) as-plated; (b) after laser heat treatment with power density 6.67 kW/cm<sup>2</sup>, scan rate 3 m/min

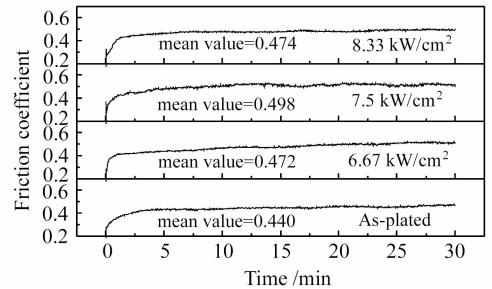


图 5 镀层摩擦系数随测试时间的变化

Fig. 5 Variation of friction coefficient during the wear test

镀层的磨损率随激光功率密度变化如图 6 所示(扫描速度 3 m/min)。可见,镀态时磨损率最高,热

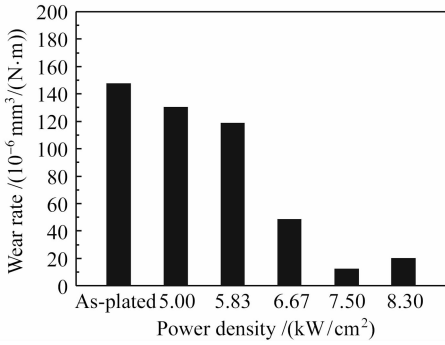
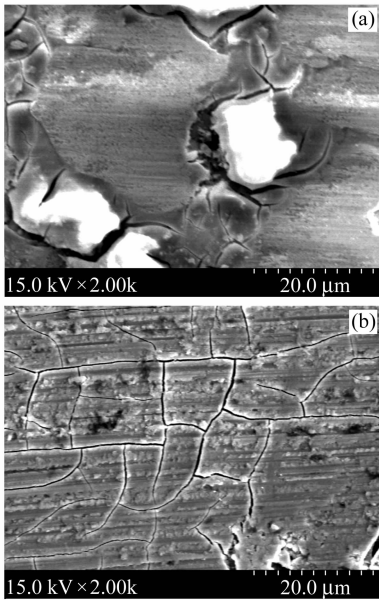


图6 不同功率密度热处理后镀层的磨损率

Fig. 6 Wear rate of the coatings after laser heat treatment

图7 镀层的磨损形貌照片。(a) 镀态;  
(b) 激光热处理后Fig. 7 Morphology of wear scars. (a) as-plated;  
(b) after laser heat treatment

处理产生的相变硬化使磨损率显著下降;功率密度  $7.5 \text{ kW/cm}^2$  时, 镀层具有最低磨损率  $1.21 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。

复合了硬质相的 Ni-P 化学镀层,其磨损机制主要表现为磨粒磨损及粘着磨损机制并存<sup>[12,17,18]</sup>。镀层的磨损形貌如图 7 所示。镀态镀层犁沟细而浅、裂纹粗大,部分磨损小薄片即将剥落;其磨损量由磨粒磨损的犁屑和粘着磨损的片状剥落部分构成,磨损率较高。热处理后镀层犁沟较深,裂纹细而密,磨粒磨损特性十分显著,其磨损量仅由犁屑决定,呈现出低磨损率。出现这种变化的可能原因是镀层中较硬的  $\text{Ni}_3\text{P}$  相颗粒在摩擦力传递过程中起主要作用,应力集中加剧,犁削作用增强,粘着磨损剥落则大为

减轻。

## 4 结 论

在中碳钢基体上制备了镍-磷-纳米氧化铝复合镀层并对其进行激光热处理。热处理后镀层由非晶态变为晶态,析出 Ni 和  $\text{Ni}_3\text{P}$  相,而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  仍呈非晶状态。由于相变硬化,镀层硬度大幅度提高;摩擦系数因相结构变化以及表面粗糙度增加而上升;结合力小幅度下降。镀层的主要磨损机制为磨粒磨损。较佳工艺参数为扫描速度  $1.5 \sim 3.0 \text{ m/min}$ , 激光功率密度  $5.0 \sim 8.3 \text{ kW/cm}^2$ 。该工艺范围内镀层硬度高、耐磨性能优异,最低磨损率为  $1.21 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。

## 参 考 文 献

- Zhai Jinkun, Huang Zixun. Electroless Nickel Plating [M]. Beijing: Beijing Institute of Aeronautics and Astronautics Press, 1987. 92  
翟金坤, 黄子勋. 化学镀镍[M]. 北京:北京航空学院出版社, 1987. 92
- L. Y. Wang, J. P. Tu, W. X. Chen *et al.*. Friction and wear behavior of electroless Ni-based CNT composite coatings [J]. *Wear*, 2003, **254**(12):1289~1293
- Han Gui, Chen Weixiang, Xia Junbao *et al.*. Friction and wear behavior of electroless wear-resistant and self-lubricating Ni-P composite coatings [J]. *Tribology*, 2004, **24**(3):216~219  
韩 贵, 陈卫祥, 夏军宝等. 化学镀耐磨自润滑 Ni-P 复合镀层的摩擦磨损性能[J]. 摩擦学学报, 2004, **24**(3):216~219
- A. Grosjean, M. Rezaei, P. Bercot. Some morphological characteristics of the incorporation of silicon carbide (SiC) particles into electroless nickel deposits [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, **130**(2-3):252~256
- T. Z. Zou, J. P. Tu, S. C. Zhang *et al.*. Friction and wear properties of electroless Ni-P- (IF-MoS<sub>2</sub>) composite coatings in humid air and vacuum [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, **426**(1-2):162~168
- I. Apachitei, J. Duszczczyk, L. Katgerman *et al.*. Electroless Ni-P composite coatings: the effect of heat treatment on the microhardness of substrate and coating [J]. *Scripta Materialia*, 1998, **38**(9):1347~1353
- Ming-Der Ger, Bing Joe Hwang. Effect of surfactants on codeposition of PTFE particles with electroless Ni-P coating [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, **76**(1):38~45
- J. N. Balaraju, Kalavati, K. S. Rajam. Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **200**(12-13):3933~3941
- J. N. Balaraju, S. K. Seshadri. Synthesis and characterization of electroless nickel-high phosphorus coatings [J]. *Metal Finishing*, 1999, **97**(7):8~13
- J. Novakovic, P. Vassiliou, Kl. Samara *et al.*. Electroless NiP-TiO<sub>2</sub> composite coatings: their production and properties [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **201**(3-4):895~901
- Yating Wu, Hezhou Liu, Bin Shen *et al.*. The friction and wear of electroless Ni-P matrix with PTFE and/or SiC particles composite [J]. *Tribology International*, 2006, **39**(6):553~559

- 12 S. Alirezaei, S. M. Monirvaghefi, M. Salehi *et al.*. Wear behavior of Ni-P and Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electroless coatings [J]. *Wear*, 2007, **262**(7-8):978~985
- 13 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**:472~479
- 14 Nabeen K. Shrestha, Dambar B. Hamal, Tetsuo Saji. Composite plating of Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in two steps and its anti-wear performance [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, **183**(2-3):247~253
- 15 Gao Jiaqiang, Wu Yating, Liu Lei *et al.*. Crystallization behavior of nanometer-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings prepared by electroless deposition [J]. *Materials Letters*, 2005, **59**(2-3):391~394
- 16 Chen Weixiang, Gan Haiyang, Tu Jiangping *et al.*. Friction and wear behavior of Ni-P-carbon nanotubes electroless composite coating [J]. *Tribology*, 2002, **22**(4):241~244  
陈卫祥,甘海洋,涂江平等. Ni-P-纳米碳管化学复合镀层的摩擦磨损特性[J]. *摩擦学学报*, 2002, **22**(4):241~244
- 17 I. Apachitei, J. Duszczuk. Autocatalytic nickel coatings on aluminum with improved abrasive wear resistance [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, **132**(1):89~98
- 18 B. Bozzini, M. Boniardi, A. Fanigliulo *et al.*. Tribological properties of electroless Ni-P/diamond composite films [J]. *Materials Research Bulletin*, 2001, **36**(11):1889~1902
- 19 Yao Jianhua, Ye Liangwu, Luo Fang *et al.*. Laser strengthening nano-composite plating Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(7):998~1003  
姚建华,叶良武,骆芳等. 纳米复合镀 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层激光强化 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(7):998~1003
- 20 Kong Dejun, Zhang Yongkang, Chen Zhigang *et al.*. Effects of laser heat treatment on properties of Ni-P alloy film by chemical deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(6):871~875  
孔德军,张永康,陈志刚等. 激光热处理对化学沉积 Ni-P 合金薄膜性能的影响 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(6):871~875