

文章编号: 0258-7025(2009)12-3293-06

脉冲 Nd:YAG 激光作用下 Ni-P-纳米 Al_2O_3 化学复合镀层的组织结构特征与硬化机理研究

张文博^{1,2} 张群莉^{1,2} 姚建华^{1,2}

(¹ 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 310014)
² 浙江工业大学激光加工技术工程研究中心, 浙江 杭州 310014)

摘要 为了提高碳钢的表面性能,在 45[#] 钢表面制备 Ni-P-纳米 Al_2O_3 化学复合镀层,再通过脉冲 Nd:YAG 激光对镀层表面进行强化处理。利用光学显微镜(OM)和扫描电子显微镜(SEM)观察镀层在脉冲激光处理前后的表面形貌与截面微观组织,利用 X 射线能谱仪(EDS)对截面进行元素分析,用 X 射线衍射仪(XRD)对脉冲激光处理前后镀层进行物相分析,用显微硬度计测量镀层截面硬度分布。结果表明,镀层经脉冲激光处理后,由表及里分为树枝晶区、胞晶区、柱状晶区、熔合区、热影响区(HAZ),并与基体形成冶金结合;镀层由非晶态转变为晶态,生成 Al_5FeNi , FeNi 及 $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ 等金属间化合物;强化层最高硬度较未经激光处理的复合镀层提高 1.7 倍,较基体提高 4.5 倍,这是硬质相粒子弥散强化及马氏体相变强化综合作用的结果。

关键词 激光技术;激光表面强化;脉冲激光;化学复合镀;纳米 Al_2O_3

中图分类号 TG 156.99 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093612.3293

Microstructure Characterization and Hardening Mechanism of Ni-P- Al_2O_3 Electroless Composite Plating Treated by Pulse Laser Beam

Zhang Wenbo^{1,2} Zhang Qunli^{1,2} Yao Jianhua^{1,2}

¹ Key Laboratory of Mechanical Manufacture and Automation Ministry of Education, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China
² Research Center of Laser Processing Technology and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China

Abstract To strengthen the surface performance of medium steel, Ni-P- Al_2O_3 electroless composite plating was produced on 45[#] steel, and then treated by pulsed Nd:YAG laser beam. Optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM) were used to observe the microstructure of the coating. X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) were employed to analyze the phases and elements of the coating. The micro-hardness of pulse laser processing was tested. The results reveal that the hardened coating has good performance with uniform components and fined microstructure. The phases in hardened layer obviously change, the coating is divided into five regions from the surface to inner as follows: dendrite region, cystiform crystal zone, columnar crystal zone, fusion zone, heat affected zone (HAZ) and substrate. After laser process, the coating obviously transits from amorphous state to crystalline state, where non-equilibrium phases such as Al_5FeNi , FeNi and $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ were found. The microhardness of hardened region is about 1.7 times of as-deposited layer and 4.5 times of the substrate owing to dispersion and transformation strengthening.

Key words laser technique; laser surface strengthening; pulse laser; electroless composite plating; nano- Al_2O_3

收稿日期: 2009-03-05; 收到修改稿日期: 2009-04-27

基金项目: 浙江省科研项目(2008C31041)和浙江省教育厅科研项目(20070305)资助课题。

作者简介: 张文博(1983—),男,硕士研究生,主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: wenbochina@gmail.com

导师简介: 姚建华(1965—),男,教授,主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: laser@zjut.edu.cn(通信联系人)

1 引 言

化学复合镀是利用化学镀方法实现金属与固体颗粒共沉积,从而改善镀层性能的工艺。通过对镀液中添加 Al_2O_3 , ZnO , SiC 等粒子,使这些粒子能够均匀分布于镀层之中,经过热处理工艺,镀层由非晶态转变为晶态,从而大幅提高其硬度^[1~3]。该方法具有简单、快捷的优点,一直以来广泛运用于工业生产之中^[4]。但这种热处理工艺需将镀件长时间置于高温环境中,基体材料易受热变形,并使其强度降低,导致该技术在尺寸精度要求较高的模具等零件上的应用受到限制。

激光强化技术是一种新型表面强化技术,可以对零件表面局部区域进行处理,不会对加工区域以外的部分造成影响,具有较高的加工精度^[5,6]。近年来,人们结合激光强化技术及化学复合镀技术的优点,进行了探索性的研究。王 兰等^[7]证明了激光加热可用于复合镀层的晶化处理;R. Sh. Razavi等^[8]在 Al356 合金上利用激光处理 Ni-P 镀层,获得具有 Ni-Al 金属间化合物的硬化层;杨 悦等^[9]证明镀层经激光处理后较传统炉内处理具有更高的结合强度。目前的研究大多以铝合金为基体,对以碳钢为基体的复合镀层在激光作用下的变化机理研究较少。

目前用于强化处理的激光器主要有 CO_2 激光器和 Nd:YAG 激光器,在使用 CO_2 激光处理镀层时,必须对镀层表面涂覆吸光涂层,但吸光涂层的均匀性难以保证。由于材料对波长 $1.06 \mu\text{m}$ 的 Nd:YAG 激光比波长 $10.6 \mu\text{m}$ 的 CO_2 激光有更高的吸收率^[10],因此对镀层进行强化时不需要涂覆吸光涂层,从而避免了吸光涂层的不均匀对强化层造成的影响。此外,脉冲 Nd:YAG 激光具有热输入小、热影响区小、作用时间短、冷却速度快等优点,利于进行微区强化。本文利用脉冲 Nd:YAG 激光对 Ni-P-纳米 Al_2O_3 化学复合镀层进行强化,分析处理后的镀层组织及成分的变化,探讨强化层晶粒细化行为,并分析强化层硬度提高的原因。

2 实验材料与方法

采用 45# 钢作为基体,如图 1 所示,显微组织为粒状珠光体及铁素体。其成分如表 1 所示。实验前对其进行打磨制成 $50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 试样,经酸洗去油,并用无水乙醇清洗。复合镀层采用 Ni-P 化学镀方法及纳米 Al_2O_3 粒子制备,由 Al_2O_3

颗粒的透射电镜(TEM)照片(图 2)所示,其平均粒径为 $80 \sim 100 \text{ nm}$,将 Al_2O_3 粒子加入聚乙二醇溶液中用超声分散 60 min 制成悬浮液并加入镀液搅拌。将 45# 钢试样浸入 500 mL 含有纳米 Al_2O_3 颗粒的复合 Ni-P 镀液,并置于恒温水浴中($85 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$)。采用电动搅拌,2 h 后取出试样用水清洗,置于通风处阴干。

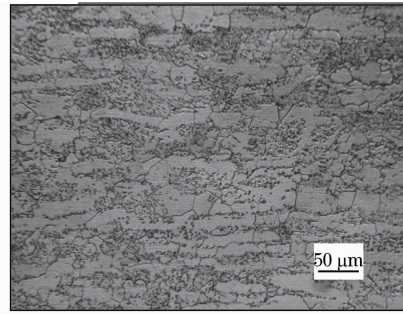


图 1 45# 钢基体显微组织

Fig. 1 Microstructure of 45# steel

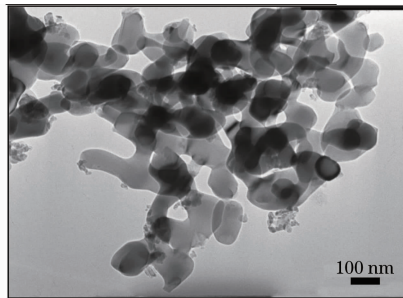


图 2 纳米 Al_2O_3 颗粒 TEM 形貌

Fig. 2 TEM image of Al_2O_3 particles

表 1 45# 钢化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of 45# steel
(mass fraction, %)

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.43	0.23	0.66	0.002	0.014	Bal.

实验所用设备为脉冲 Nd:YAG 多功能激光加工机,额定平均输出功率为 300 W,激光输出模式为低阶模,实验所需光斑直径为 3 mm,以脉冲方式进行多道搭接处理,采用氩气作为保护气体。激光工作电流 $250 \sim 300 \text{ A}$,脉宽 $2 \sim 3 \text{ ms}$,频率 $15 \sim 20 \text{ Hz}$,搭接率 30% 左右。激光处理完毕制备截面金相试样并用体积分数为 5% 的硝酸乙醇溶液腐蚀,采用 Hitachi S-4700(II) 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察镀层在脉冲激光处理后的截面微观组织,用 Thermo NORAN VANTAGE EIS 能谱仪(EDS)对截面进行元素分析,使用 Thermoarl-SCINTAGX' TRAX 型 X 射线衍射仪(XRD)对脉冲激光处理前后镀层进行物相分析,用金相显微镜

观察截面显微组织,利用 HXD-1000 型显微硬度计测量脉冲激光处理后强化层截面硬度,测量载荷为 200 g,负载时间为 15 s。

3 实验结果与分析

3.1 镀态表面形貌

图 3(a)为镀态下 Ni-P- Al_2O_3 复合镀层表面形貌,可以看出纳米 Al_2O_3 粒子及 Ni-P 在经过化学镀

工艺处理后形成最大尺寸为 $10\ \mu\text{m}$ 左右的胞状单元,这些随机分布的单元在表面形成致密平整的镀层,其硬度为 $350\ \text{HV}_{0.2}$ 。根据已有研究^[11,12],当镀层中磷质量分数大于 8% 时,镀层表面为非晶态结构。通过镀层表面 EDS 分析可知磷质量分数为 9.3%,X 射线衍射仪分析结果如图 3(b)所示,在 $2\theta=45^\circ$ 出现一个宽峰,根据席勒公式计算可知,镀层表面为非晶态结构。

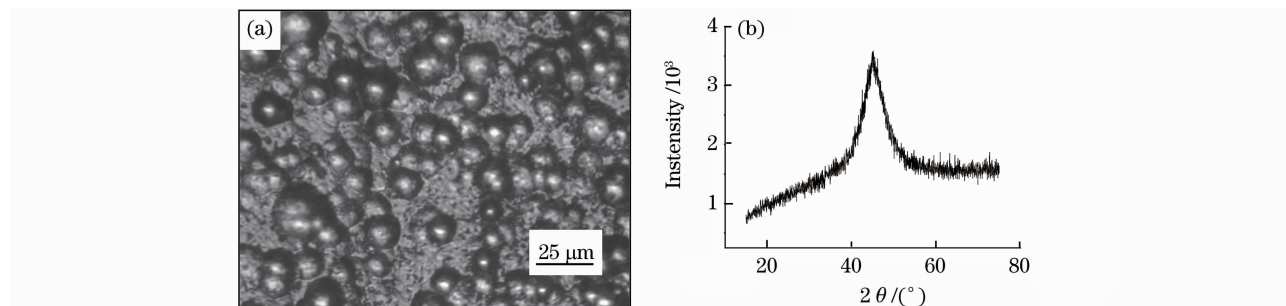


图 3 镀层表面形貌(a)及 XRD 图谱(b)

Fig. 3 (a) OM image of the as-plated coating, (b) the corresponding XRD pattern of as-plated coating

3.2 强化层组织特征与物相分析

激光熔覆是一个表面冶金的过程,材料在激光处理过程中,经历加热、熔化、结晶、凝固 4 个阶段。图 4 为激光处理后的镀层形貌,其中(a)为强化层表面形貌;(b)为强化层顶部及中部形貌;(c)为强化层顶部枝晶区;(d)为枝晶区高倍形貌;(e)为强化层枝晶区的颗粒;(f)为强化层底部及熔合区形貌。图 4(a)与图 3(a)对比可以看出,原镀层表面的胞状单元已明显消失,形成平整的表面。说明镀层表面在脉冲激光的作用下熔化并重新凝固。在凝固过程中,由于熔池表面冷却速度最快,因此在距熔覆层表

面形成约 $18\ \mu\text{m}$ 的微晶区[如图 4(b)所示],这些微晶主要由细小交错的二次枝晶及二次枝晶生长相遇而形成尺寸 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 的细小结晶[如图 4(c)~(d)所示]。从图 4(c)可以看出,强化层表面弥散分布着白色细小颗粒(图中箭头所示)。图 4(e)为白色颗粒的高倍照片,其直径约为 $300\ \text{nm}$ 。这些白色颗粒不仅分布于晶界也存在于晶粒内部,它们的存在一方面阻碍晶粒的长大,促进细小晶粒的生成,另一方面作为异质核心,提高熔体形核率。对其进行 EDS 分析,结果如图 5 及表 2 所示。

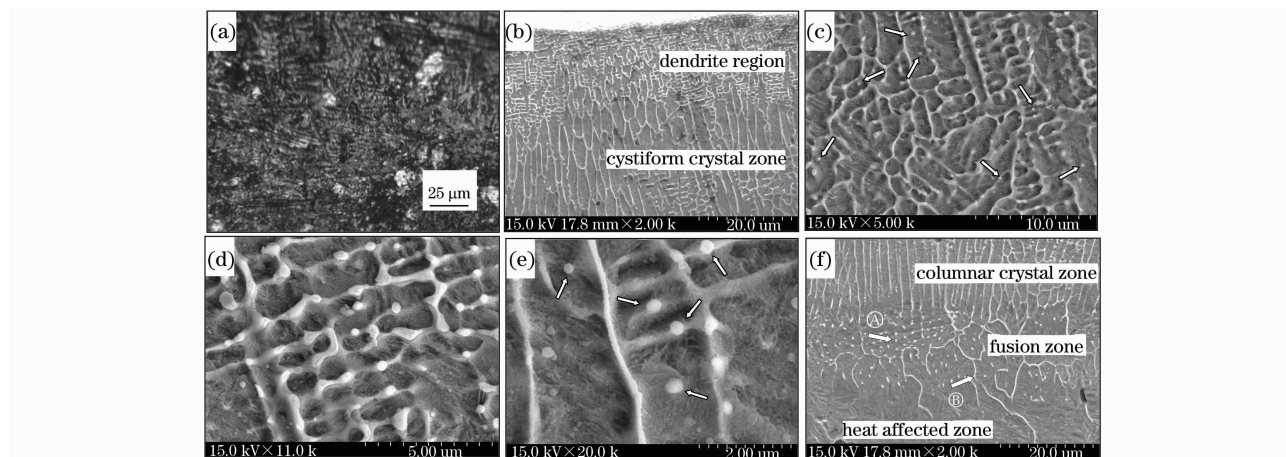


图 4 激光处理后的镀层形貌

Fig. 4 Morphology of the coating after laser scanning

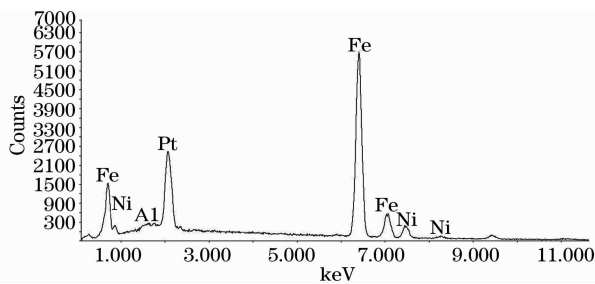


图5 图4(e)中白色颗粒的EDS图谱

Fig. 5 EDS pattern of white particles in Fig. 4(e)

表2 图4(e)中白色颗粒元素的含量

Table 2 Element atomic percentage of white particles in Fig. 4(e)

Elements	Al	Fe	Ni	Pt
Atom fraction /%	0.19	82.57	8.78	8.46

根据以上分析可以推断,分布在强化层枝晶区的白色颗粒主要由Al, Fe, Ni等元素组成,图中Pt

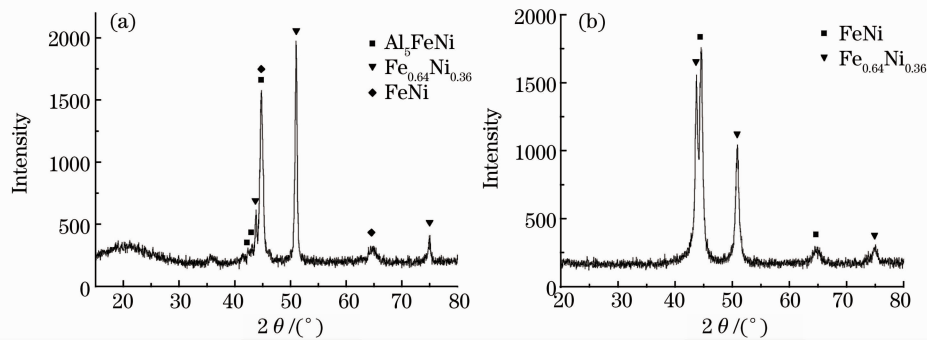


图6 强化层XRD图谱。(a)强化层表面分析结果;(b)强化层次表面分析结果

Fig. 6 XRD patterns of strengthened layer. (a) Surface layer; (b) sub-surface layer

熔覆层中部由胞晶及少量胞状枝晶构成。图4(f)上部为熔覆层底部形貌,由于熔池冷却速度的降低,形成垂直于镀层表面的柱状晶及少量胞晶。因此熔覆层由表至里依次为二次枝晶及细小胞晶、枝晶及胞晶、胞晶及柱状晶3个逐步过渡的区域。

镀层吸收的激光能量不仅局限于表面,而且影响熔池与基体的结合区域,形成热影响区。与文献[13]激光强化Ni镀层没有出现互溶层不同,本实验中在熔覆层底部及热影响区之间相互融合,融合区内形成弥散分布的白色颗粒[如图4(f)中箭头A所示]。通过对这些白色颗粒的EDS分析,Ni与P的原子比为10:3,由此可知白色颗粒为磷化物,这与文献[14]的研究结果相类似。熔覆层凝固之前,P在Fe, Ni中的溶解度很低,由于P是表面活性元素,倾向于在固液界面聚集。在凝固后期,随着液体的减少,P的浓度越来越高并向基体扩散,如图4(f)箭头B所示在凝固时聚集在奥氏体晶界,并形成富

峰的出现是为拍摄高分辨扫描电镜照片而在试样表面喷涂Pt以提高其导电性所致。为探究熔覆层物相组成及分布,对其表面及次表面进行XRD分析。

经脉冲激光处理后的Ni-P-Al₂O₃镀层表面的XRD物相测定结果如图6(a)所示,形成Al₅FeNi, FeNi及Fe_{0.64}Ni_{0.36}3种金属间化合物。由于Al₂O₃尺寸为纳米级,具有特殊的化学性质,其在高温环境中发生分解,并与Fe, Ni等元素反应生成Al₅FeNi。

为了解硬质相粒子的分布情况,将熔覆层表面打磨掉约20 μm,即熔覆层次表面,并对其进行分析XRD物相分析。图6(b)为熔覆层次表面XRD分析结果,由此可知,在熔覆层次表面只有FeNi及Fe_{0.64}Ni_{0.36}2种金属间化合物。这说明当熔池未凝固时,比重较轻的纳米Al₂O₃粒子浮于熔池的上部,与Fe, Ni等元素发生化学反应,从而形成主要分布于熔覆层表面的Al₅FeNi硬质粒子。

集相析出^[15,16]。因此,与镀层和基体之间由范德华力和电荷引力作为结合力的结合方式^[13]相比,实验中镀层与基体之间呈冶金结合的结合方式具有更高的结合强度。由于脉冲激光作用时间短,熔池中Ni, P等元素对基体的扩散有限,熔合区深度约为15~18 μm。熔合区的下方为针叶马氏体组织组成的热影响区。对比观察图1基体组织及图4(b)~(f)脉冲激光处理后的熔覆层可以发现,晶粒尺寸从处理前的约20 μm减小到1~3 μm,晶粒得到极大细化。熔体过冷度的提高促进了细小晶粒的形成,本实验条件下过冷度的提高主要有:1)脉冲激光作用于镀层时,其表面经历一个急速升温的过程。脉冲激光照射停止后,高温的表层又经历一个急速降温的过程,因此,材料表面高的冷却速度获得大的过冷度。2)纳米尺度的Al₂O₃颗粒因具有很高的表面能,在液态熔池凝固的过程中会吸附于枝晶尖端,从而提高枝晶尖端的过冷度^[14]。

3.3 显微硬度分析

图 7 为 Ni-P-Al₂O₃ 复合镀层经脉冲激光处理前后的硬度对比。由图 7 可知, 未经脉冲激光处理的复合镀层表面硬度为 490 HV_{0.2}。经脉冲激光作用后的复合镀层表面硬度为 587 HV_{0.2}, 在距表面约 25 μm 的位置硬度略降为 520 HV_{0.2}。这种现象的产生主要有两方面原因: 1) 根据图 4 对强化层的 SEM 形貌分析可以看出, 强化层表面由尺寸为 1 μm 左右的微晶构成, 强化层表面的晶粒尺寸为 2~3 μm。因此, 强化层表面及次表面晶粒细化程度的不同是硬度变化的影响因素之一。2) 根据对强化层的 XRD 物相分析, 如图 6 所示, 强化层表面形成 Al₅FeNi, FeNi 及 Fe_{0.64}Ni_{0.36} 3 种金属间化合物, 而次表面只有 FeNi 及 Fe_{0.64}Ni_{0.36} 2 种金属间化合物, 分布于强化层表面的硬质相 Al₅FeNi 增加了表面硬度。因此, 在这两方面因素作用下, 强化层表面的硬度高于其次表面硬度。

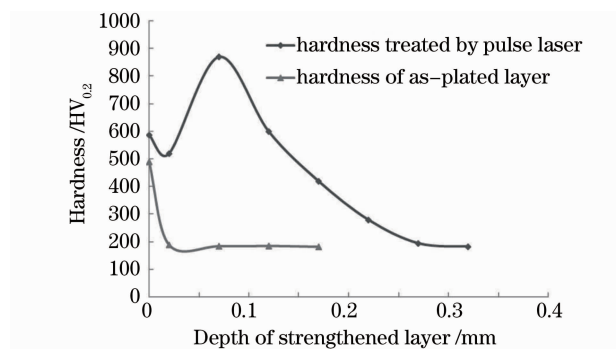


图 7 复合镀层经脉冲激光处理前后的硬度对比

Fig. 7 Micro hardness comparison between as-plated layer and after pulse laser processing

强化层的最高硬度出现在距表面约 80 μm 的熔合区, 为 840 HV_{0.2}, 较脉冲激光处理前的复合镀层提高约 1.7 倍, 较基体提高约 4.5 倍。熔合区硬度提高有两方面原因: 1) 如图 4(f) 所示, 白色硬质磷化物弥散分布于熔合区, 形成弥散强化。2) 由于脉冲激光处理的快速冷却作用, 熔合区形成针叶马氏体组织, 起到相变强化作用。由此可以得出, 熔合区硬度升高是磷化物弥散强化与马氏体相变强化综合作用的结果。与使用连续 CO₂ 激光处理复合镀层不同, 由于脉冲激光具有比连续激光更高的加热及冷却速度, 脉冲激光处理后熔覆层的晶粒尺寸为 1~3 μm, 小于连续 CO₂ 激光处理后的 10 μm, 并且其表面硬度 587 HV_{0.2} 高于连续 CO₂ 激光处理后的表面硬度 455 HV_{0.2}^[14]。此外, 相对于传统炉内加热, 脉冲激光处理具有热输入小, 对基材热影响小,

利于进行微区强化, 加工周期短等优点, 从而克服了化学复合镀技术在精密零件上应用的技术障碍。

4 结 论

Ni-P-纳米 Al₂O₃ 复合镀层经过脉冲激光处理后, 熔覆层由表至里的组织变化为: 尺寸为 1~3 μm 的二次枝晶及细小胞晶、枝晶及胞晶、胞晶及柱状晶。脉冲激光的快速作用及纳米 Al₂O₃ 的加入提高了熔体的过冷度, 促进熔覆层细小晶粒的形成。熔合区由磷化物及马氏体组织构成。

复合镀层经脉冲激光强化后, 纳米 Al₂O₃ 发生分解, 生成硬质相 Al₅FeNi, Fe, Ni 生成金属间化合物 FeNi 及 Fe_{0.64}Ni_{0.36}。这些粒子起到细化晶粒、弥散强化的作用。

强化层表面硬度较次表面硬度略高, 原因是较小的晶粒尺寸及分布于表面的 Al₅FeNi, FeNi 及 Fe_{0.64}Ni_{0.36} 弥散强化的结果。强化层最高硬度 840 HV_{0.2} 出现在熔合区, 是未经脉冲激光处理复合镀层硬度的 1.7 倍, 基体硬度的 4.5 倍, 这是硬质磷化物弥散强化及马氏体相变强化综合作用的结果。

参 考 文 献

- 1 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
- 2 Sun Yong, Zhang Zhaoguo, Li Jiamin *et al.*. Wear resistance of electroless Ni-P-nano SiC composite coating[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2007, **23**(12): 105~107
- 3 孙 勇, 张兆国, 李佳民 等. Ni-P-纳米 SiC 化学复合镀层耐磨性能的研究[J]. *农业工程学报*, 2007, **23**(12): 105~107
- 4 Gao Jiaqiang, Wu Yating, Liu Lei *et al.*. Crystallization behavior of nanometer-sized Al₂O₃ composite coatings prepared by electroless deposition [J]. *Mater. Lett.*, 2005, **59** (2-3): 391~394
- 5 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
- 6 Guo Yongli, Liang Gongying, Li Lu. Laser cladding repair of aluminum alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35** (2): 303~306
- 7 郭永利, 梁工英, 李 路. 铝合金的激光熔覆修复[J]. *中国激光*, 2008, **35**(2): 303~306
- 8 Sun Fujuan, Liu Hongjun, Hu Fangyou. Effect of laser surface remelting on performance of LY12CZ [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(8): 1159~1162
- 9 孙福娟, 刘洪军, 胡芳友. 激光表面重熔对 LY12CZ 性能的影响 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(8): 1159~1162
- 10 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
- 11 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

- 8 R. Sh. Razavi, M. Salehi, M. Monirvaghefi *et al.*. Laser surface treatment of electroless Ni-P coatings on Al356 alloy [J]. *J. Mater. Process. Tech.*, 2008, **195**(1-3): 154~159
- 9 Yang Yue, Yu Chuanying, Wang Jinbo. Influences of laser treatment on properties of Ni-P layers plated on aluminum substrates[J]. *J. Southwest Jiaotong University*, 2008, **43**(2): 270~273
杨悦,于传颖,王金波. 激光处理对铝基体上 Ni-P 合金镀层性能的影响[J]. 西南交通大学学报, 2008, **43**(2): 270~273
- 10 Y. H. Liu, Z. X. Guo, Y. Yang *et al.*. Laser (a pulsed Nd:YAG) cladding of AZ91D magnesium alloy with Al and Al₂O₃ powders[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**(4): 1722~1728
- 11 Z. Guo, K. G. Keong, W. Sha. Crystallisation and phase transformation behaviour of electroless nickel phosphorus platings during continuous heating[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2003, **358**(1-2): 112~119
- 12 K. G. Keong, W. Sha, S. Malinov. Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorus deposits with high phosphorus content [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2002, **334**(1-2): 192~199
- 13 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
- 14 Dun Aihuan, Yao Jianhua, Kong Fanzhi *et al.*. Microstructure characterization of Ni-P-Al₂O₃ electroless composite plating on Fe-C alloy treated by laser beam[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(10): 1609~1614
顿爱欢,姚建华,孔凡志等. 激光处理 Ni-P-Al₂O₃ 纳米化学镀复合镀层的微观组织[J]. 中国激光, 2008, **35**(10): 1609~1614
- 15 Hu Zhuanglin, Sun Wenru, Guo Shouren *et al.*. Effect of trace P on Fe-Ni based wrought superalloy [J]. *The Chinese J. 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
- 16 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