

激光表面处理对 NiAl/纳米 Al₂O₃ 复合镀层组织及其耐磨性的影响

楼 聃¹ 丁庆明² 楼程华² 姚建华²

(¹ 浙江工业大学之江学院, 浙江 杭州 310024; 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 用化学复合镀技术在中碳钢基体上制备 NiAl/纳米 Al₂O₃ 镀层,并用横流 CO₂ 激光对涂层进行表面处理,采用 X 光能谱分析仪(EDS)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、显微硬度测试和球盘式摩擦磨损试验对涂层的成分、组织形貌和摩擦学性能等进行表征分析,并考察工艺参数对涂层结构和耐磨性能的影响。基于高功率、快扫描和大光斑的工艺原则,合成了 Ni_{0.77}AlFe_{0.23} 金属间化合物,涂层的硬度因相变硬化而明显提高,激光表面处理后的摩擦系数和磨损失重明显减小。

关键词 激光表面处理;化学复合镀;NiAl;显微组织;耐磨性

中图分类号 O436

OCIS 140.3390 160.3918 160.4236

文献标识码 A

Influences of Laser Surface Treatment on Microstructure and Wear Resistance of Electroless Composite Plated NiAl/Nano Al₂O₃ Coatings

Lou Dan¹ Ding Qingming² Lou Chenghua² Yao Jianhua²

¹ *Zhejiang College of Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310024, China*

² *Research Center of Laser Processing Technology and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China*

Abstract NiAl/nano Al₂O₃ composite coatings are prepared on medium carbon steel substrate by electroless plating. The transverse-flow CO₂ laser is employed to strengthen the coatings. The composition, microstructure and wear resistance of the coatings are characterized by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD), microhardness tester, friction and wear test (ball-on-disk). The effects of process parameters on microstructure and wear resistance of the coatings are investigated. Based on the high laser power, the fast traverse velocity and the large beam diameter, Ni_{0.77}AlFe_{0.23} intermetallics are synthesized in the coating. The microhardness of the coatings increases obviously due to the phase transformation hardening. The friction coefficient and wear loss obviously decrease after laser strengthening.

Key words laser surface treatment; electroless composite plating; NiAl; microstructure; wear resistance

1 引言

NiAl 金属间化合物具有良好的高温综合性能,尤其是抗高温氧化和热腐蚀能力,这使 NiAl 金属间化合物成为值得应用的高温涂层材料,纳米 Al₂O₃ 具有高强度、高硬度、高耐热和高耐腐蚀等优异性能,且制备成本低,为制备高强度复合涂层的理想增强剂^[1~3]。

激光表面强化技术常用于材料表面改性以提高材料表面的各种性能,具有其他技术无与伦比的优越性。由于激光强化过程是快速加热、快速冷却,许多非平衡相在凝固过程中产生,使材料表面表现出许多新性能。激光强化过程常常需要对基体表面进行预置涂层,采用手工涂刷的方法或同步送粉的方法容易造成涂层成

收稿日期: 2010-05-07; 收到修改稿日期: 2010-06-07

作者简介: 楼 聃(1982—),男,本科,主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: manboy1986@hotmail.com

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

分分布不均匀,尤其是复合有纳米粒子的涂层。化学复合镀是在电刷镀的基础上发展而来的新技术,这项技术可以将复合颗粒均匀地分布到基体表面上,通过激光强化进而获得成分均匀的强化涂层,这对那些在苛刻条件下工作的工件表面(如航空发动机叶片)具有重要的意义^[4,5]。基于以上分析,本文在 Fe-C 合金表面制备了 NiAl/Al₂O₃ 化学复合镀层,并采用高功率、快扫描的激光扫描工艺参数对镀层进行强化,考察激光表面强化对涂层耐磨性的影响。

2 实验方法

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,机械抛光,除油,活化,化学镀 NiAl/Al₂O₃(平均粒径为 80 nm)。化学镀液配方及工艺参数如表 2 所示,复合镀层的厚度约 15 μm,如图 1 所示。

表 1 45# 钢化学成分(质量分数,%)

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

C	Si	Mn	P	S
0.43	0.23	0.66	0.002	0.014

表 2 化学复合镀工艺参数

Table 2 Experimental statistics for electroless plating

PH	4.4~4.8
Temperature /°C	80~90
Stirring rate /(r/min)	250
Tim of plating /h	2.5
NiSO ₄ ·6H ₂ O /(g/L)	24
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O /(g/L)	30
CH ₃ COONa·3H ₂ O /(g/L)	15
CH ₄ N ₂ S /(g/L)	0.5
NiAl content in bath /(g/L)	10
Al ₂ O ₃ content in bath /(g/L)	5

激光工艺实验采用最大功率为 7 kW 的横流连续 CO₂ 激光器,在氩气保护下,用激光单道扫描制备好的化学涂层,经过一系列实验,最终得到较好的激光强化工艺参数如下:强化功率 2.5 kW,扫描速率 20 mm/s,光斑直径 5 mm,功率密度 1.27 W/cm²,进行单道扫描。

按照标准的金相试样制备程序进行制样:用试样切割机沿垂直激光扫描的方向切开,经粗磨、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涂层横截面的金相试样。采用 Hitachi S-4700(II)型场发射扫描电子显微镜(SEM)和 Thermo NORAN VANTAGE EIS X 光能谱分析仪(EDS)、Thermoarl-SCINTAGX/TRAX 型 X 射线衍射仪(XRD)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 15 s。采用 WTM-1E 球盘式摩擦磨损试验机,对磨材料 Si₃N₄,载荷 250 g,转速 600 r/min,对磨时间 1 h。

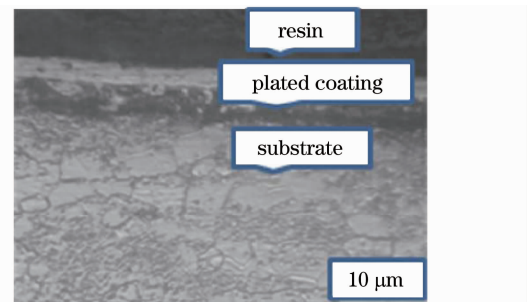


图 1 镀层截面形貌

Fig. 1 Image of cross-section plated coating

3 结果分析

3.1 激光强化前后镀层的形貌

在表面活性剂和不断搅拌的作用下,纳米 Al₂O₃ 和 NiAl 颗粒可以悬浮在镀液中较长一段时间,为制备化学镀层提供了条件。图 2(a)为镀层的试样,镀层表面致密,光滑。图 2(b)为图 2(a)相应的 XRD 谱,分析

显示:镀层中有 $\text{Ni}_{0.58}\text{Al}_{0.42}$ 为晶态,但图中并没有出现 Al_2O_3 的衍射峰,说明镀层中的 Al_2O_3 是非晶状态。

截面形貌的光学显微照片如图 3(a)所示,从图中可以看出激光强化后镀层截面的微观结构由表及里大致分为 4 层:激光强化区、过渡区、热影响区以及基体。激光强化区表层组织较为细小,多为等轴晶粒,晶粒大约 $10\ \mu\text{m}$,距表面越远其柱状晶长大趋势越明显。

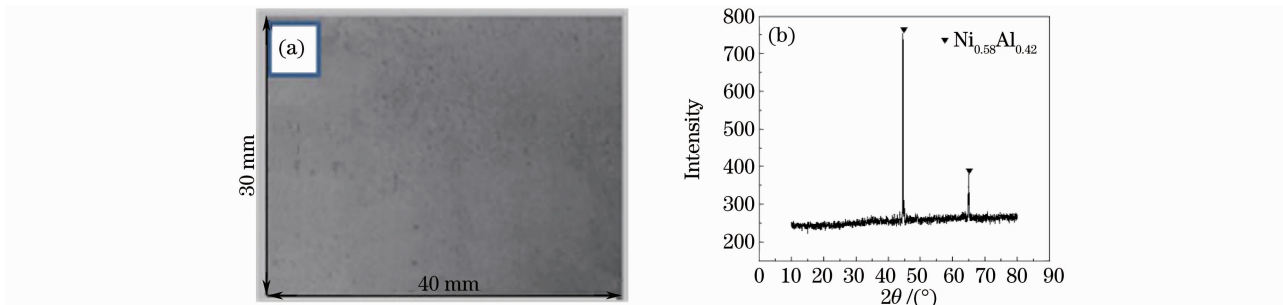


图 2 镀层试样(a)与相应的 XRD 谱(b)

Fig. 2 Sample of plated coating (a) and the corresponding XRD spectrum (b)

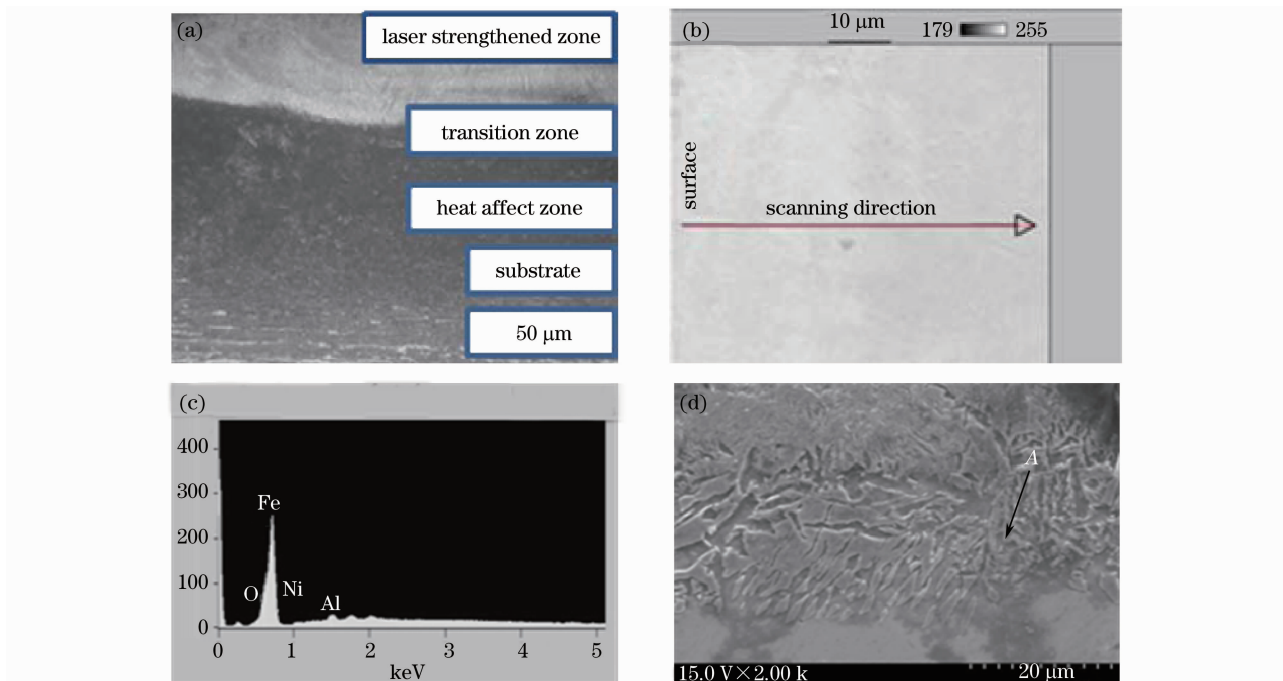


图 3 截面形貌的光学显微照片和截面线扫描及过渡区局部放大的微观组织 SEM 照片。(a)截面的光学显微照片,

(b)截面 SEM 照片,(c)(b)图相应的线扫描,(d)过渡区局部放大的 SEM 照片

Fig. 3 Cross-section optical metallograph of laser strengthening coating locally amplified SEM images and EDS analysis over cross-section of samples after laser strengthening. (a) cross-section optical metallograph of laser strengthening coating, (b) locally amplified SEM image of transition zone, (c) SEM image of cross-section, (d) corresponding EDS analysis of (c)

图 3(b)和(c)分别为横截面的 SEM 图像与相应的线扫描图谱,图 3(b)箭头所指方向为扫描方向。从图 3(c)可以看出,除基体元素 Fe 和 O 外,接近表面处还有 Ni、Al,这一方面是因为镀层表面含有较多的 Ni 和 Al 元素,所用的 Al_2O_3 为纳米级颗粒,在激光作用下容易烧蚀;另一方面由于激光对熔池的强烈对流现象,使一部分纳米 Al_2O_3 颗粒随着对流搅拌转移到熔池下面,并且以均质形核核心加入了液态金属形核,同时又使基体元素 Fe 搅拌到熔池上部来,从而使基体与涂层之间元素相互扩散形成化合物,使基体与强化层之间形成冶金结合,且未发现裂纹。图 3(d)为过渡区的局部放大 SEM 照片,从图中可看出在柱状晶与等轴晶尖端均匀地弥散着大小大致相等的白色颗粒,大小约 $1\ \mu\text{m}$,如 A 点箭头所示,经 EDS 分析可知,其原子数之比为: $N(\text{Ni}):N(\text{Al}):N(\text{Fe}):N(\text{O})=9:10:78:2$,白色颗粒镶嵌在灰色基体中,大多数分布于大树枝晶前沿的轴颈处和等轴晶的交界处,纳米 Al_2O_3 颗粒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,对涂层枝晶影响也有相似的结果。

当激光功率越大,扫描速度越慢,光斑越小时,被加工面获得的能量越多,获得的涂层窄,但热影响区越大,基体稀释越多,涂层质量越差。因此高功率快扫描大光斑下的激光强化获得的涂层质量较好,对基体影响小。

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。激光强化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,在激光扫描过程中,由于 NiAl 的熔点(1638 °C)比 Al_2O_3 的熔点(2050 °C)低,所以 NiAl 首先熔化,形成 NiAl 熔池。由于激光扫描速度较快,纳米 Al_2O_3 在熔池搅拌和对流过程中,一部分沉淀到熔池下面,并且以均质形核核心加入了液态金属形核。从微观角度分析,沉淀到熔池中的纳米 Al_2O_3 由于尺寸为纳米级,表面能增大,在熔池的结晶过程中会依附在枝晶尖端的前沿。这些依附在枝晶尖端的前沿 Al_2O_3 粒子一方面会增大界面前沿过冷度,甚至在界面前沿的过冷度足够大时,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 Al_2O_3 粒子被固液界面前沿俘获,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,从而细化了晶粒。

3.2 涂层的相结构及显微硬度

Ni-Fe-Al 系三元金属间化合物具有比较好的综合性能,随着 Ni, Al 和 Fe 三种元素含量不同,材料组织结构和性能变化。Fe 含量的增加使塑性和韧性改善,但 Al 含量降低又使抗氧化性能变差,因此 Ni, Al 和 Fe 三元素的含量必须保持合适的比例。大量研究表明 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{20}\text{Fe}$ 金属间化合物具有良好的力学性能和抗高温氧化性能,具有一定的潜在应用前景。因此希望激光合成此类涂层^[6]。

图 4 为激光强化后的镀层截面的 XRD 图谱。从图 4 可知,在激光高能量作用下, Ni, Al 和 Fe 发生反应生成了 $\text{Ni}_{0.77}\text{AlFe}_{0.23}$ 金属间化合物,其反应机理还在进一步反应之中,同时还有 $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$, Ni_2Al_3 等金属间化合物,这些在高能激光作用下新生成的相,使涂层具有良好的综合力学性能^[7,8]。

图 5 为截面的显微硬度变化曲线。从图中可以看出,距离表面越浅,硬度值越大,距离表面越深,硬度值越小。距表面约 50 μm 处最高硬度值达 1015 $\text{HV}_{0.2}$ 。截面的四个区域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,由图可见基体硬度仅为 270 $\text{HV}_{0.2}$ 左右,强化层硬度为基体的 4 倍左右,可见经过激光强化后涂层的硬度显著提高。这主要是由于在强激光作用合成了 $\text{Ni}_{0.77}\text{AlFe}_{0.23}$, $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ 和 Ni_2Al_3 金属间化合物,以及部分 Al_2O_3 粒子在激光熔池的搅拌作用下,沉淀到熔池底部和固液界面之间,对晶粒生长造成了一定的抑制作用,细化了晶粒,起到了细晶强化的作用;另外由于 Al_2O_3 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,二者共同提高了涂层的硬度。

3.3 激光强化 NiAl/ Al_2O_3 化学复合涂层的摩擦磨损性能

表 3 为相同条件下基体(经调质处理)和激光强化后镀层的磨损失重和摩擦系数值。由表中数值可知,基体的摩擦系数为 0.221,高于激光强化后的镀层的摩擦系数;在磨损失重上,同样条件下激光强化层的失

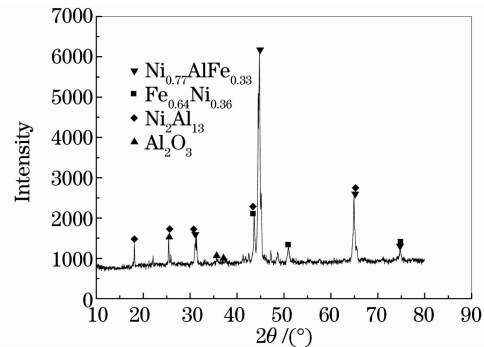


图 4 激光强化后的镀层截面 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of the coating after laser strengthening

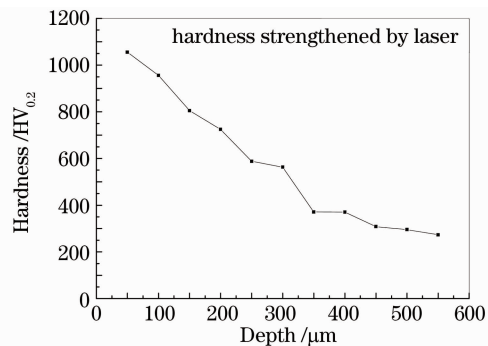


图 5 截面的层深硬度分布曲线

Fig. 5 Microhardness curve of cross section

重小于基体。总体看来,激光处理层的平均摩擦系数和失重分别为基体的 3/4 和 2/3,这说明激光强化后镀层的耐磨擦性能和耐磨损性能均有所提高。

图 6 为基体和激光强化层的摩擦系数曲线。从曲线中可以看出,随着摩擦时间的延长,基体的摩擦系数曲线呈增长趋势,越到后来,波动越明显。而激光处理层则趋于平直,到摩擦终止时,几乎成一直线。这说明,激光处理后镀层的耐磨性有了一定程度的增加。

表 3 相同条件下的摩擦系数与磨损失重比较

Table 3 Comparison of friction coefficients and weight loss under same conditions

Condition	Substrate	Laser strengthened coating
Friction coefficient	0.221	0.165
Weight loss/mg	0.015	0.011

图 7(a)和(b)分别为基体和激光处理后镀层的表面磨损 SEM 图。对比两图可以看出,基体由于其表面的低硬度,在压力作用下很容易发生塑性变形并产生大量的片状剥落,这是典型的粘着磨损形貌。图中大片状剥落。而经激光处理过的镀层其磨损表面较为平滑,划痕比较清晰,没有大块剥落产生,表面材料磨损机理以微切削为主,且有明显的犁沟形貌,这主要是由于高硬度粒子 Al_2O_3 , $\text{Ni}_{0.77}\text{AlFe}_{0.23}$ 等强化相的存在,共同提高了镀层表面硬度的结果,从而提高了镀层表面的耐磨损性能^[7~10]。

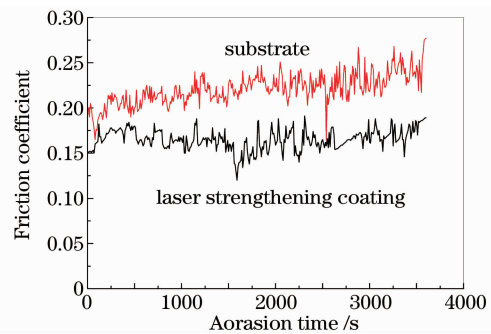


图 6 不同表面的摩擦系数曲线

Fig. 6 Friction coefficients on different surfaces

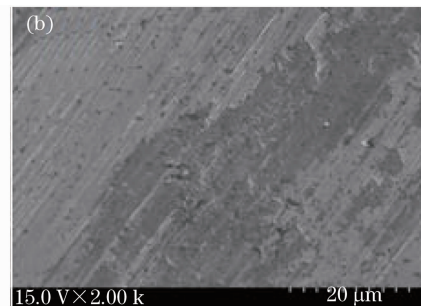
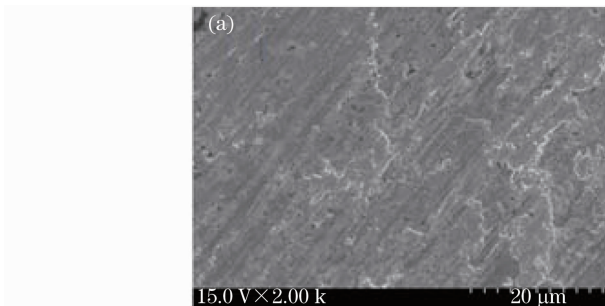


图 7 (a)基体磨损形貌的 SEM 照片,(b)激光强化后涂层的磨损形貌 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of the substrate (a) and laser strengthened coating after wear testing (b)

从摩擦机理上来看,未经激光强化的基体试样主要为剪切变形引起的粘着磨损。这是由于材料屈服强度较低,磨损过程中在法向和切向载荷的共同作用下,材料表层发生塑性变形和位错运动。塑性变形带来材料表面局部应力集中,应力形成的空穴或裂纹成为裂纹源更快地发生扩展,并相互连接形成平行于摩擦面的大裂纹。一旦裂纹扩展到临界长度时,裂纹与表面间的材料就会在剪切应力的作用下与母体分离剥落成磨屑,磨屑又作为磨粒参与到磨损过程中,使磨损加剧,在摩擦面出现粗大的犁沟,并使其在沿摩擦滑动的方向上拉长,撕裂。而经过激光强化后的试样由于细晶强化和弥散强化的作用,其表面的强度和硬度均有较大程度的提高,这大大提高了镀层的抗磨能力,从而使得试样显示出不同于基体磨损的形貌^[11,12]。

综上所述,经过激光强化后,由于快速凝固的特点,初生晶粒被极大地细化。镀层中的氧化铝粒子不仅可以作为异质形核核心,提高了形核率,也可以有效的阻止晶粒长大,从而细化了晶粒,并且在表面形成大量的位错缠结。除此之外,氧化铝粒子具有优良的耐磨性,它可以在摩擦过程中形成独特的负荷-支撑体系,不仅减少了作用于被摩擦面的压力,而且也降低了摩擦过程的微切削效果。另外,大量的复合强化相也在激光的热作用下形成,如 $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{20}\text{Fe}$ 等,这些新相起到了异晶强化的作用,也进一步细化了激光处理后镀层的凝固组织,这些特点都为其耐磨性的提高创造了条件。

4 结 论

用化学复合镀技术在中碳钢基体上制备 NiAl/Al₂O₃ 镀层,并用横流 CO₂ 激光对涂层进行表面处理,研究表明经激光强化后的 NiAl/Al₂O₃ 镀层硬度大幅度提高,最高约为基体的 4 倍左右,Al₂O₃ 的弥散强化作用和强化相 Ni_{0.77}AlFe_{0.23},Fe_{0.64}Ni_{0.36} 的存在共同提高了镀层的硬度。且激光强化后,镀层的耐磨性得到较大的提高,其表面以磨粒磨损为主,而基体材料则是粘着与磨粒磨损综合作用的结果,激光强化后镀层平均摩擦系数和失重分别为基体的 3/4 和 2/3,磨损性能提高的主要原因是硬质颗粒 Al₂O₃ 和金属间化合物的存在。

参 考 文 献

- 1 N. S. Stoloff, C. T. Liu, S. C. Deevi. Emerging applications of intermetallics[J]. *Intermetallics*, 2000, **8**(9-11): 1313~1320
- 2 R. Darolia. Ductility and fracture toughness issues related to implementation of NiAl for gas turbine applications[J]. *Intermetallics*, 2000, **8**(9-11): 1321~1327
- 3 Chen Changjun, Zhang Min, Chang Qingming *et al.*. Laser surface cladding of a ZM5 magnesium alloy with nano-Al₂O₃ [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11): 1752~1755
陈长军, 张敏, 常庆明等. 镁合金表面激光熔覆纳米三氧化二铝[J]. 中国激光, 2008, **35**(11): 1752~1755
- 4 L. Dubourg, H. Pelletier, D. Vaissiere *et al.*. Mechanical characterisation of laser surface alloyed aluminium-copper systems[J]. *Wear*, 2002, **253**(9-10): 1077~1085
- 5 A. Grosjean, M. Rezrazi, J. Takadoum *et al.*. Hardness, friction and wear characteristics of nickel-SiC electroless composite deposits[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, **137**(1): 92~96
- 6 S. Guha, I. Baker, P. R. Munroe. The microstructure of multiphase Ni-20Al-30Fe and its constituent phases[J]. *Materials Characterization*, 1995, **34**(3): 181~188
- 7 Meng Xiaona, Sun Wenru, Guo Shouren *et al.*. Effect of phosphorous on cast microstructure of Ni₃Al [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2004, **40**(6): 613~615
- 8 Yao Jianhua, Ye Liangwu, Luo Fang *et al.*. Laser strengthening nano-composite plating Al₂O₃ coating[J]. *Chinese J. Lasers*, 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
- 9 Song Jie, Zhang Qingmao, Lin Xiacong *et al.*. Tribological behavior of Fe-based alloy coating formed by laser cladding[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(5): 776~781
宋杰, 张庆茂, 林晓聪等. 铁基合金激光熔覆层的摩擦学特性[J]. 中国激光, 2008, **35**(5): 776~781
- 10 Peng Chengzhang, Zhang Xiaobo. Microstructure and friction properties of Ni-based nano-Al₂O₃ coating by laser cladding [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2008, **28**(6): 105~108
彭成章, 张小波. 激光熔覆镍基纳米 Al₂O₃ 复合涂层的组织和摩擦性能[J]. 矿冶工程, 2008, **28**(6): 105~108
- 11 Ju Yi, Guo Shaoyi, Chen Shengzuan *et al.*. Tribological properties of Ni-clad nano-Al₂O₃ composite coatings by high-energy laser irradiation[J]. *Tribology*, 2007, **27**(1): 50~53
居毅, 郭绍义, 陈生钻等. 激光镍包纳米 Al₂O₃ 增强复合涂层的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2007, **27**(1): 50~53
- 12 Wu Hua, Li Xuesong, Liu Yunxu *et al.*. Resarch and mechanism and property of wear-resistant Ni-Al₂O₃ composite coating [J]. *Surface Technology*, 2004, **33**(6): 28~30
吴化, 李雪松, 刘云旭等. 耐磨 Ni-Al₂O₃ 复合镀层组成机理及性能研究[J]. 表面技术, 2004, **33**(6): 28~30