

文章编号: 1001-3806(2008)03-0231-03

激光重熔喷射电沉积纳米结构镍涂层性能研究

王东生^{1,2}, 黄因慧^{1,2*}, 田宗军^{1,2}, 刘志东^{1,2}, 朱 军²

(1. 南京航空航天大学 江苏省精密与微细制造技术重点实验室, 南京 210016; 2 南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016)

摘要: 为了研究激光重熔工艺对用喷射电沉积方法在 45# 钢基体表面制备的纳米结构镍涂层性能的影响, 采用扫描电镜和 X 射线衍射仪对涂层表面形貌和晶粒尺寸进行了分析, 并对涂层做了表面显微硬度测试和耐腐蚀性试验, 对激光重熔工艺对涂层性能影响进行了理论分析和实验验证。结果表明, 在优选的工艺参数下, 喷射电沉积制备的镍涂层由平均尺寸为 13.7nm 的纳米晶颗粒组成; 经过激光重熔后, 熔融区内的晶粒尺寸明显减小, 涂层与基体由机械结合变为冶金结合, 涂层的表面显微硬度和耐腐蚀性能得到明显的提高。这一结果对于促进激光加工技术在纳米材料的应用具有一定的理论意义和实际价值。

关键词: 激光技术; 激光重熔; 喷射电沉积; 纳米结构镍涂层; 显微硬度; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A

Research of laser remelting of jet electrodeposited nanocrystalline nickel coating

WANG Dong-sheng^{1,2}, HUANG Yin-hui^{1,2}, TIAN Zong-jun^{1,2}, LIU Zhi-dong^{1,2}, ZHU Jun²

(1. Jiansu Key Laboratory of Precision and Micro-manufacturing Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: In order to study the effect of laser remelting on the property of the nanocrystalline nickel coating prepared by jet electrodepositing on the substrate of 45# carbon steel, the coatings' surface morphology and the size of crystal were analyzed with scanning electron microscope and X-ray diffractometry, the microhardness and corrosion resistance of coatings were also tested, and the effect of laser remelting were discussed in theory and experiment. The results showed that the average size of crystal of jet electrodeposited nickel coating was 13.7nm under the optimum processing parameters. After laser remelting, the size of crystal of coating was greatly diminished, the bonding state between the coating and substrate becomes from mechanical combination to metallurgical combination, and the coating's microhardness, the corrosion resistance were obviously increased. This result has certain theory and practical significance in promoting laser processing technique in the application of nanomaterials.

Key words: laser technique; laser remelting; jet electrodepositing; nanocrystalline nickel coating; microhardness; corrosion resistance

引 言

纳米结构涂层的制备与纳米结构块体制备一样已经成为当前国际前沿研究的热点^[1-4], 其中电沉积法^[5]制备纳米结构涂层, 因其沉积层致密、成分易于控制等优点而备受关注。但传统的电沉积速度慢, 近年来发展的喷射电沉积^[6]使沉积速度提高几十倍, 乃至上百倍, 为快速制备纳米结构涂层提供了新途径。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; 另一方面, 涂层存在疏松、孔隙等缺陷, 从而影响其耐腐蚀性能。而激光重熔技术^[7-8]是将激光技术和热处理相结合的表面强化技术, 能获得与基体牢固结合的高性能表面涂层。

作者采用喷射电沉积方法制备了纳米结构镍涂层, 并用激光重熔工艺对涂层进行处理, 用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 和 X 射线衍射 (X-ray diffractometry, 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。

1 试验材料和试验方法

1.1 试验材料

试验用基体材料为 45# 钢, 试样尺寸为 50mm × 20mm × 10mm; 喷射电沉积试剂为六水硫酸镍、六水氯

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50175053); 江苏省自然科学基金重点资助项目 (BK2004005)

作者简介: 王东生 (1978-), 男, 博士研究生, 研究方向为特种加工、激光加工技术、纳米材料加工技术及表面改性技术。

* 通讯联系人。E-mail: hyhlib@nuaa.edu.cn

收稿日期: 2007-04-24; 收到修改稿日期: 2007-05-17

化镍、硼酸、润湿剂和光亮剂等。

1.2 涂层制备工艺和设备

喷射电沉积设备为根据喷射电沉积的工艺特点,自行开发研制的系统,如图 1所示。

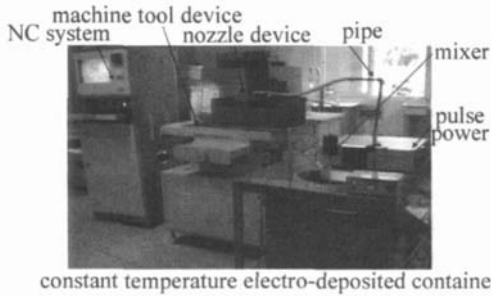


Fig 1 Experimental device of jet electrodeposition system

试验中,采用了优选的喷射电沉积工艺参数(关于工艺参数的优化另外有较详细的讨论),具体如下:采用矩形狭缝喷嘴,电沉积溶液流量 150L/h,喷嘴运动速度为 10mm/s,平均电流密度为 39.8A/dm²;激光重熔采用 SLCF-X12 25型 CO₂ 激光加工机,重熔前对涂层喷漆黑化,重熔时 Ar气保护,重熔工艺参数为激光功率 1500W,光斑直径 2mm,扫描速度 850mm/min,搭接量 20%。

1.3 分析及测试手段

采用 LEO-1530VP型(Oxford)扫描电子显微镜观察涂层的表面形貌。X射线衍射被用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 α , $\lambda = 0.154178\text{nm}$),电子加速电压为 40kV,电流为 60mA,扫描速度为 4°/min,步宽为 0.01°。

显微硬度是在 HVS-1000A型显微硬度计上进行测试,测量时加载载荷为 100N,保载时间为 15s,试样显微硬度为 5点平均值,测量点之间的间距为 2mm。

通过失重试验来测试涂层耐腐蚀性能(所有结果均为 3个试样的平均值),腐蚀介质 HCl的质量分数为 0.1,腐蚀总时间为 68h。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。

2 测试结果与分析

2.1 喷射电沉积纳米结构镍涂层的组织形貌

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,涂层表面的结合较致密,涂层表面由大部分为 10nm~20nm的纳米晶颗粒组成,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是相符的^[9]。

X射线衍射被用来表征涂层中的平均晶粒尺寸。图 3为该涂层的 X射线衍射图,根据 X射线衍射图曲

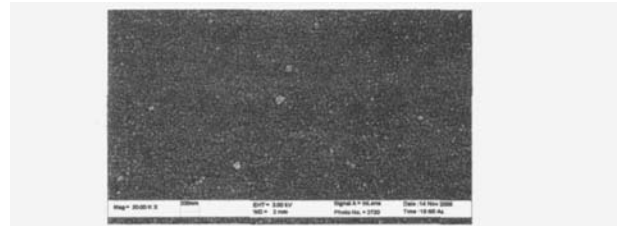


Fig. 2 SEM morphology of jet electrodeposited nickel coating

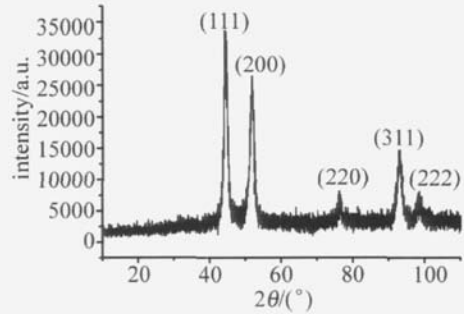


Fig. 3 XRD pattern of jet electrodeposited nickel coating

线中的(111)和(200)衍射峰的半峰全宽,利用谢乐公式^[10]计算出纳米晶镍的平均晶粒尺寸为 13.7nm,这与 SEM图观察到的晶粒尺寸相符合。

2.2 激光重熔后涂层的组织形貌

图 4所示为激光重熔后试样横截面的金相图,其

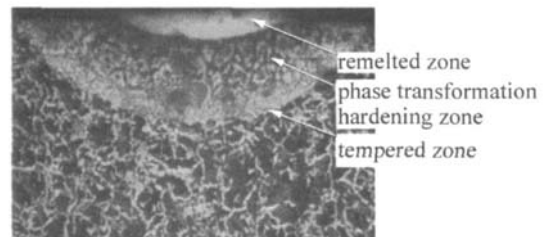


Fig 4 SEM morphology of cross section of nickel coating after laser remelting

上存在 3个区域:重熔区、相变硬化区和回火区。激光重熔后涂层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。当激光扫描照射试样时,涂层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,因此,提高了喷射电沉积层的致密度;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^[11-12]。

2.3 显微硬度分析

表 1为基体及涂层的表面显微硬度,可知作为基

Table 1 Microhardness of substrate and coatings

processing	microhardness/HV
non-processing (substrate)	243.4
jet electrodepositing	520.6
jet electrodepositing + laser remelting	672.5

体的 45#钢硬度最低,经过激光重熔的涂层硬度最高,比原喷射电沉积涂层提高约 30%。原因是:在金属和合金中,硬度和晶粒尺寸满足霍尔-佩奇公式: $H =$

$H_0 + kd^{-1/2}$, 其中, H 为硬度测量值, H_0 为本征值, k 为与材料有关的参数, d 为晶粒平均直径, 可知晶粒尺寸越小材料硬度越高, 喷射电沉积由纳米晶组成, 因此硬度较高。而激光重熔能使涂层表面组织细化, 在重熔层中形成致密、细小的晶体结构^[13-14], 另外在激光重熔过程中基体也有部分熔化, 与涂层形成镍基合金, 从而明显提高了涂层的硬度。

2.4 涂层耐腐蚀性能分析

图 5 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

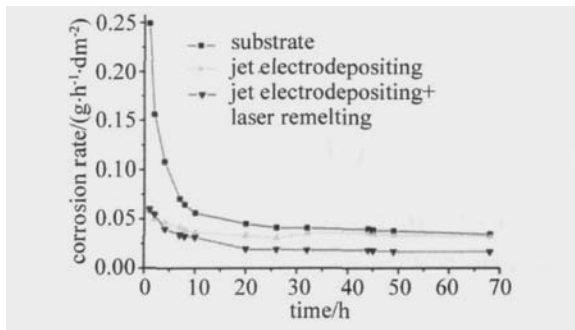


Fig 5 Curves of corrosion rate versus time

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, 促使材料的耐腐蚀性能得到进一步提高。另外, 喷射电沉积涂层在腐蚀 26h 后其腐蚀速度有所提高, 这可能与腐蚀介质的渗入有很大关系^[15]。

对腐蚀 78h 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匀出现在试样的表面, 由此可推断试样的腐蚀大多在试样的表层 (见图 6a), 而激光重熔后试样 (见图 6b) 的腐蚀程

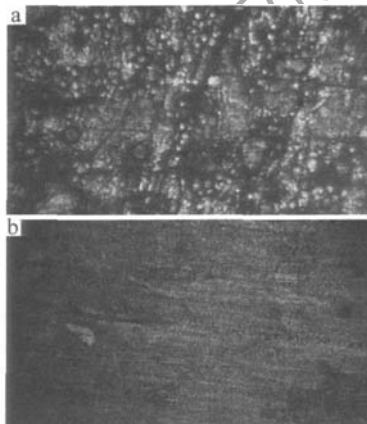


Fig 6 SEM morphology of jet electrodeposited nickel coatings after corrosion (400 \times)

a—non-laser remelting b—laser remelting

度较轻, 说明激光重熔能有效提高试样的耐腐蚀性能。造成这样的原因可能是: 喷射电沉积涂层有疏松、孔隙等缺陷的存在, 腐蚀液可以深入基体内, 正是由于这些缺陷的存在, 增大了腐蚀发生的区域, 也就加快了腐蚀

速度。而激光重熔处理使涂层表面组织细化, 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^[16-17]。

3 结论

(1) 在优选的工艺参数下, 喷射电沉积制备的纳米结构镍涂层的结合较致密, 平均晶粒尺寸为 13.7nm。

(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, 重熔层中形成致密、细小的晶体结构, 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, 涂层的耐腐蚀性能得到进一步提高。

参 考 文 献

- [1] LUO J, ZHU Zh H, LIU Y. Preparation of $Fe_{73.5}Cu_1Sb_3Si_{13.5}B_9$ nanocrystalline bulk by laser-remelting [J]. Laser Technology, 2005, 29(6): 594-595 (in Chinese).
- [2] PAVLATOU E A, STROUMBOULI M, GYFTOUG P, et al Hardening effect induced by incorporation of SiC particles in nickel electrodeposits [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2006, 36(4): 385-394.
- [3] YOUSEFPOUR M, AFSHAR A, YANG X D, et al Nano-crystalline growth of electrochemically deposited apatite coating on pure titanium [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, 589(1): 96-105.
- [4] ZHAO Y P, HUANG Y H, ZHANG J W, et al Microstructure and properties of nanocrystalline copper prepared by jet electroforming with pulse-current [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2006, 30(6): 87-90 (in Chinese).
- [5] BAKONYI I, KADAR E T, POGANY L, et al Preparation and characterization of dc-plated nanocrystalline nickel electrodeposits [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 78(1): 124-136.
- [6] QIAO G Y, JING T F, WANG N, et al High-speed jet electrodeposition and microstructure of nanocrystalline Ni-Co alloy [J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(1): 85-92.
- [7] HUA G R, HUANG Y H, ZHAO J F, et al Research on structures and properties of composite ceramics coatings by laser cladding nano-SiC powder [J]. China Mechanical Engineering, 2004, 15(8): 739-743 (in Chinese).
- [8] ZHANG G, WU Y N, LIANG Y, et al Research on laser remelting of plasma sprayed thermal barrier coatings [J]. Laser Technology, 2002, 26(5): 334-337 (in Chinese).
- [9] WANG E G Report of scientific progress of 2002 [R]. Beijing: Science Press, 2002: 52-54 (in Chinese).
- [10] ZHANG L D, MOU J M. Nano-material and nano-structured [M]. Beijing: Science Press, 2001: 148 (in Chinese).

(下转第 251 页)

斑中心位置标准差很小(在 0.2 个像素以下),而此时重心法由于选择用于计算重心的阈值和区域的波动,使测试值相对不稳定;当光斑小到一定程度后,由于空间矩算法采用的模板具有一定大小(如 5×5),空间矩算法失效,而恰此时重心法具有了极高的定位精度。

并且两种算法的均值差别极小(0.01 pixels),故可以综合两种算法,即设定适当的光斑半径($R = 5$ pixels)为阈值,以此为判据来选择不同的检测算法,就可以大大地提高探测精度。

表 2 中只列出了水平方向,垂直方向雷同。

Table 2 Mean and RMS statistics of the laser spots' center coordinates

sequence number		L_1	L_2	L_3	L_4	L_5	L_6	
method	gravity method	mean/pixel	144.00	144.00	144.00	144.01	144.04	144.05
		RMS/pixel	0.00	0.01	0.27	0.59	0.65	0.46
	special moments	mean/pixel	NaN	144.00	144.00	144.01	144.04	144.04
		RMS/pixel	NaN	0.12	0.13	0.13	0.07	0.13

通过比较两种亚像素检测算法,最终归纳检测流程如图 6 所示,首先对读入的光斑图像进行直方图统

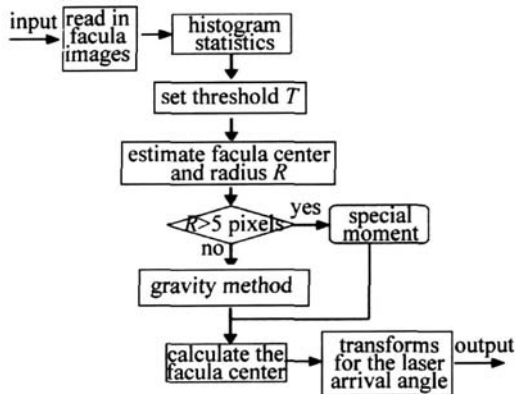


Fig 6 The flow chart for detecting the laser angle of arrival

计,从而得到图像的灰度值分布,由此设置阈值 T ,估算图像处理的光斑半径和中心。由光斑半径判断所采用的亚像素检测算法,进而对光斑进行精确定位。最后将由图像信息转化成的激光到达角输出。

4 结论

光斑精确定位是成像型激光探测系统中的一项关键技术。作者根据试验总结了探测系统中光斑定位的特点,提出针对不同大小的光斑分别使用重心法和基于空间矩的综合检测方法。这种方法在在激光动态变化 50dB 时仍能使光斑定位精度在 0.2 个像素以内,大

大提高了系统的激光定向精度和动态范围。

参考文献

- [1] COLEMAN C I Laser warning system: USA, 2187355 [P]. 1987-09-03.
- [2] SUN A X, WANG J, HE H X, *et al* Testing precision analysis of centrobaric of laser facula [J]. Laser Technology, 2004, 28 (6): 667-672 (in Chinese).
- [3] ZHANG X H, YANG K T An improved 2-D hough transform method for extracting laser spot parameter [J]. Laser & Infrared, 2006, 36 (10): 995-997 (in Chinese).
- [4] KONG B, WANG Zh, TAN Y Sh Gaussian fitting technique of laser spot [J]. Laser Technology, 2002, 26 (4): 277-278 (in Chinese).
- [5] HE Zh H, WANG B G, LIAO Y B, *et al* Subpixel algorithm using a curve fitting method [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2003, 24 (2): 195-197 (in Chinese).
- [6] KONG B, WANG Zh, TAN Y Sh Algorithm of laser spot detection based on circle fitting [J]. Infrared and Laser Engineering, 2002, 31 (3): 275-279 (in Chinese).
- [7] LYVERS E P, MITCHELL O R, AKEYM L, *et al* Subpixel measurements using a moment-based edge operator [J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1989, 11 (12): 1293-1309.
- [8] ZHENG Y. Camber measurement based on zemike moments at high accuracy [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2006, 27 (5): 523-526 (in Chinese).
- [9] DING X H, DENG Sh X, YANG Y Y, *et al* Sub-pixel edge detection based on spatial moment and zemike moment [J]. Journal of Applied Sciences, 2004, 22 (2): 191-194 (in Chinese).
- [10] LYVERS E P, OWEN R M. Subpixel measurements using a moment-based edge operator [J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1989, 11 (12): 1293-1309.

(上接第 233 页)

- [11] L MA M S F, FOLD F, MISCHLER S Microstructure and surface properties of laser-remelted titanium nitride coatings on titanium [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 199 (1): 83-91.
- [12] ZHANG J H, TIAN Z J, ZHAO J F, *et al* Study on laser cladding of nano- Al_2O_3 composite coating [J]. Laser Journal, 2004, 25 (3): 67-69 (in Chinese).
- [13] LIU X B, WANG H M. The influence of processing parameters on laser cladding composite coatings on TiAl intermetallic alloy [J]. Laser Technology, 2006, 30 (1): 67-69 (in Chinese).
- [14] ZHANG J H, TIAN Z J, ZHAO J F, *et al* Analysis on micro-structure

of nano-sic laser coating [J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2004, 15 (6): 702-705 (in Chinese).

- [15] CELIK E, OZDEMIR I, AVCI E, *et al* Effect of some parameters on corrosion behaviour of plasma sprayed coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 97 (1/3): 355-360.
- [16] GAO Y L, WANG C Sh, YAO M, *et al* The resistance to wear and corrosion of laser-cladding Al_2O_3 ceramic coating on Mg alloy [J]. Applied Surface Science, 2007, 235 (12): 5306-5311.
- [17] GRUM J, SLABELI J M. Effect of laser-remelting of surface on microstructure and residual stresses in 12Ni maraging steel [J]. Applied Surface Science, 2006, 252 (13): 4486-4492.