

激光退火工艺对化学沉积 Ni-Mo-P 镀层组织及硬度的影响

姜魁经, 刘宏, 吕媛媛, 王朋

(齐鲁工业大学 机械与汽车工程学院, 济南 250353)

摘 要: 目的 研究两种激光退火工艺(线光斑无搭接扫描、圆光斑搭接扫描)对非晶态结构的 Ni-4.6Mo-12.4P 镀层晶化组织特征及硬度的影响。方法 在 Q235 钢基体上化学沉积 Ni-Mo-P 镀层, 然后用两种激光工艺对其进行热处理。通过 XRD 测试并结合 Jade 软件定量分析镀层晶化程度、结晶相质量分数及其晶粒尺寸, 利用 SEM/EDS 确定镀层的成分及表面形貌, 采用纳米压痕技术对镀层进行硬度测试, 最后对两种激光工艺进行对比。结果 Ni-Mo-P 镀层在线光斑扫描速度低于 12 mm/s、圆光斑扫描速度低于 10 mm/s 时, 发生 Ni_3P 晶化反应, 同时伴有 Ni-Mo 固溶体形成。 Ni_3P 相的晶粒尺寸大于 Ni/Ni-Mo 相尺寸, 但扫描速度为 6 mm/s 时, Ni/Ni-Mo 相尺寸大于 Ni_3P 相尺寸。扫描速度相同时, 线光斑扫描镀层比圆光斑扫描镀层获得更高的晶化程度和 Ni_3P 质量分数, 而线光斑扫描的 Ni_3P 相尺寸小于圆光斑扫描的尺寸。扫描速度为 6~10 mm/s 时, 除扫描速度 10 mm/s 外, 线光斑扫描镀层的硬度较高。结论 能量密度高的线光斑无搭接扫描比能量密度低的圆光斑搭接扫描更有利于 Ni_3P 相的析出, 而圆光斑搭接扫描易于 Ni_3P 相尺寸的长大。镀层的硬度主要受 Ni_3P 相的尺寸及其质量分数的影响。

关键词: 激光退火; 线光斑; 圆光斑; 化学沉积 Ni-Mo-P 镀层; 显微组织; 硬度

中图分类号: TQ153.2; TG156.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)10-0020-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.10.004

Effects of Laser Annealing Processes on Microstructure and Hardness of Electroless Ni-Mo-P Coating

JIANG Kui-jing, LIU Hong, LYU Yuan-yuan, WANG Peng

(School of Mechanical & Automotive Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of two kinds of laser annealing processes (line spot without overlapping scanning and round spot with overlapping scanning) on microstructural characteristics and hardness of the amorphous Ni-4.6Mo-12.4P (wt.%) coating. The electroless Ni-Mo-P coating was prepared on Q235 steel substrate, and then the coating

收稿日期: 2016-05-06; 修订日期: 2016-06-07

Received: 2016-05-06; Revised: 2016-06-07

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2011EMM014)

Fund: Supported by the Nature Science Foundation Project of Shandong Province (ZR2011EMM014)

作者简介: 姜魁经 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: JIANG Kui-jing (1991—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 刘宏 (1959—), 女, 博士, 教授, 从事金属材料及表面工程研究。

Corresponding author: LIU Hong (1959—), Female, Ph. D., Professor, Research focus: metal materials and surface engineering.

was laser-annealed by taking advantage of two laser technologies. Crystallization degree, mass fractions of crystalline phase and grain sizes of the coatings were quantitatively analyzed by means of XRD test and Jade software, compositions and morphologies of coatings were determined by SEM/EDS measurement analyses. Hardness of coatings was tested by nanoindentation technology. Finally, two kinds of laser annealing technologies were compared. Accompanied with the formation of Ni-Mo solid solution, crystallization reaction of Ni_3P phase occurred at a line light spot scanning velocity of less than 12 mm/s and a round light spot scanning velocity of less than 10 mm/s. Grain size in Ni_3P phase was larger than that in Ni/Ni-Mo phase. However, the size in Ni/Ni-Mo phase was larger than that in Ni_3P phase at a scanning velocity of 6 mm/s. Higher degree of crystallization and larger mass fraction of Ni_3P phase were obtained on the coating of line light spot scanning than that of the round light spot scanning at the same scanning velocity. But the size in Ni_3P phase with the line light spot scanning was less than that of the round light spot scanning. The hardness of line light spot scanning coating was higher at the scanning velocity of 6 mm/s to 10 mm/s, 10 mm/s was an exception. The line light spot of higher energy density without overlapping scanning is more beneficial to the precipitation of Ni_3P phase than the round light spot of low energy density with overlapping scanning. However, the round light spot with overlapping scanning is beneficial to the growth of Ni_3P phase. Hardness of the coating is mainly influenced by the size and mass fraction of Ni_3P phase.

KEY WORDS: laser annealing; line light spot; round light spot; electroless Ni-Mo-P coating; microstructure; hardness

化学镀 Ni-P 合金具有镀覆能力强、镀层均匀等特点,且随着磷含量的改变,表现出不同的硬度、耐磨性和耐蚀性,在石油、化工、纺织、机械等领域得到了广泛应用^[1-3]。但仅仅调整磷含量对于提高材料的性能有限,因此发展了三元、多元、复合镀层以及双合金镀层,并随后进行适当的热处理,从而极大地发挥了镀层的性能潜力。

以往的研究^[4-7]发现,加入难溶的 W、Mo 等第三组元所组成的 Ni-W-P、Ni-Mo-P 镀层的热稳定性、耐蚀性、耐磨性和硬度均优于 Ni-P 镀层,而且钼具有降低磷含量的作用,Mo 的加入提高了镀层的晶化性质^[8]。在 400 °C 热处理后,由于高弥散度的 Ni_3P 析出,镀层硬度增大^[9],继续提高温度并延长保温时间,会导致镀层晶粒聚集长大,硬度降低。

激光作为一种热源,其能量密度高、功率可控,易于实现快速加热和冷却。用于表面处理具有许多独特的优点。郑晓华等^[10]研究了镍-磷-纳米氧化铝复合镀层的激光热处理工艺,采用横流式大功率 CO_2 激光加工系统,控制扫描速度在 1.5~3.0 m/min、激光功率密度在 5.0~8.3 kW/cm² 之间,使镀层获得了较高的硬度和耐磨性。王兰等^[11]使用了同样的激光器对 Ni-P-SiC 复合镀层进行热处理,在光斑直径 < 3 mm、扫描速度为 0.5 m/min 的条件下,通过改变激光功率 (150~600 W),发现当功率为 450 W 时,镀层的硬度和耐磨性最好。刘宏等^[12]采用 1.5 kW 连续波长的 diode 激光器、2.5

mm×3.5 mm 矩形激光束斑,取 7~10 mm/s 之间 4 个扫描速度,对 Ni-W-P 镀层进行热处理,发现扫描速度为 9 mm/s 时的硬度最优,而扫描速度为 8 mm/s 时的磨损量相对较小。然而,迄今为止,对于 Ni-Mo-P 合金镀层,激光退火的研究尚未见报道。

无论炉内退火还是激光退火,镀层的晶化组织特征决定了镀层的性能。本文以化学沉积 Ni-Mo-P 合金为研究镀层,进行激光退火,研究激光工艺参数对镀层晶化过程的影响,通过对镀层显微组织观察及定量表征,并进行硬度测试,以期获得激光工艺对镀层微观结构和硬度的影响规律。

1 实验

1.1 Ni-Mo-P 镀层的制备和激光处理工艺

基材采用厚度为 1 mm 的 Q235 钢板,切割成若干 15 mm×10 mm 的片状试样。试样依次经过砂纸打磨、碱性除油、清水清洗、酸性活化、蒸馏水冲洗等处理后,放入烧杯中进行化学沉积。拟沉积的 Ni-Mo-P 合金镀液由硫酸镍 (0.076 mol/L)、次磷酸钠 (0.377 mol/L)、柠檬酸钠 (0.064 mol/L)、柠檬酸 (0.038 mol/L)、氯化铵 (0.262 mol/L)、钼酸钠 (0.015 mol/L) 及少量复合添加剂组成。调整镀液的 pH 值为 9.5,在沉积过程中通过恒温水浴保持镀液温度为 (92±2) °C,施镀 2 h,得到镀液试

样,其厚度约为 $(30\pm 2)\mu\text{m}$ 。

镀后试样均采用 4 kW 连续波长的 diode 激光器进行热处理,处理区域内采用氩气保护。采用两种激光退火工艺,具体参数为:第一种采用输出功率 500 W、尺寸 $17\text{ mm}\times 1.5\text{ mm}$ 的矩形束斑,扫描速度分别为 6、8、10、12、14 mm/s 的激光进行单道扫描;第二种采用输出功率 200 W、直径 5 mm 的圆形束斑,扫描速度分别为 6、7、8、9、10 mm/s 的激光进行搭接 1.5 mm 的折返扫描。图中线扫描的镀层用 BA 表示,圆光斑扫描的镀层用 SBA 表示。

1.2 镀层的组织结构分析与硬度测试

通过光学显微镜、扫描电子显微镜以及其所附带的能谱仪对 Ni-Mo-P 镀层进行形貌观察和成分分析。利用 PhilipX 射线衍射仪分析镀层组织结构,测试参数为:Cu-K α 辐射,特征波长为 0.154 178 nm,步进扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$,步宽 0.02° ,时间常数 2 s。

由于在 XRD 谱线中,来自 Ni 的衍射线总是与镀态下的非晶谱线重叠在一起,而晶粒尺寸的计算则要求衍射线必须与其分离,因此采用 Jade 5.0 计算机软件对 XRD 图谱进行拟合分离出非晶峰,由积分强度计算镀层的晶化程度,通过 RIR (即 K 值法)计算晶化相 Ni 和 Ni_3P 的质量分数,并根据衍射峰强度、衍射线位置、半高宽等参数,求出晶化相的晶粒尺寸。本文以 Ni 相 (111) 和 (200) 晶面以及 Ni_3P 相的 (231) 和 (141) 晶面的 XRD 衍射数据为基础,获得相应晶面的平均晶粒尺寸。

通过纳米压痕法对激光处理前后试样表面进行硬度测量,使用 Berkovich 金刚石压头在表面打点,压头压入深度为 200 nm,测试后计算出各点硬度的平均值。

2 分析和讨论

2.1 激光工艺参数对镀层晶化及形貌的影响

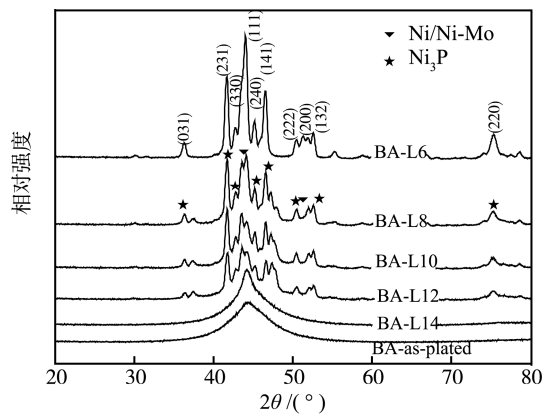
利用 SEM 测量镀层厚度约 $28\sim 32\mu\text{m}$,其成分由 EDS 确定为 Ni-4.6Mo-12.4P (质量分数)。图 1 给出了镀层在两种激光参数处理前后 X 射线衍射图谱。为了便于比较,各衍射谱线在纵坐标方向上作了人为移动。从图 1 可以看出,在镀态下,XRD

图谱中 (111) 晶面呈现出宽泛的“馒头”峰形,具有典型的非晶态结构特征。图 2 是通过 Jade 软件分析,由积分强度及 RIR 计算获得的镀层晶化程度以及各结晶相质量分数的变化曲线。可见镀态 Ni-Mo-P 镀层的晶化程度为 6.64%,即非晶相所占比例为 93.36%,这里出现的所谓 6.64%晶化比例可能是因为在镀层中存在一定高度的由 Ni 相密堆小片堆垛的小柱体^[13],在进行衍射峰形拟合时被分析软件计入晶化相的缘故。

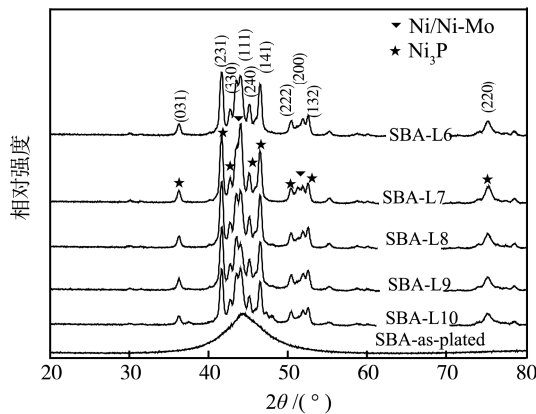
图 1a 显示了用线光斑扫描镀层的 XRD 衍射图谱,可见以 14 mm/s 扫描时,衍射谱中没有出现其他峰,只是镀态下的“馒头”状峰变得锐化,此时晶化程度为 20.1%,镀层中只有单一 Ni 晶体形成。扫描速度从 12 mm/s 降至 6 mm/s,即退火温度升高,除了在(200)和(220)晶面上增加了 Ni 相的衍射峰外,还在多个晶面上出现了 Ni_3P 相衍射峰,晶化程度从 46.58%提高到 82.48%,表明镀层没有完全晶化,这类似于 Keong 等^[14]对高磷 Ni-P 镀层进行 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 的热处理时出现的不完全结晶现象。值得注意的是,当扫描速度低于 12 mm/s 时,出现了 Ni(200)晶面的衍射角向低角度偏移。这一特征也被 Koiwa 等^[15]人在研究非晶态的 Ni-Mo-P 合金镀层热处理晶化时报道过。退火温度在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 之间的 Ni(200)晶面的衍射峰相对于 300°C 时向左偏移,被认为发生了 Ni-Mo 固溶体的结晶析出。由此可以推断,本研究中线光斑扫描速度低于 12 mm/s 的激光退火的 Ni-Mo-P 镀层,在 Ni(200)晶面有 Ni-Mo 固溶体形成。从图 2a 可以进一步看出,结晶析出的 Ni_3P 相质量分数始终大于 Ni/Ni-Mo 相的质量分数,这一结果与文献[14,16]报道的高磷含量的 Ni-P 和 Ni-W-P 镀层热处理晶化后 Ni_3P 相体积分数高于 Ni 相的特征相吻合。

图 1b 是圆光斑扫描镀层的 XRD 衍射图谱。与线光斑扫描镀层晶化分析进行比较,发现圆光斑扫描速度从 $10\sim 6\text{ mm/s}$ 变化时,具有类似的晶化过程。其一,当扫描速度低于 10 mm/s 时,同样出现了与线光斑扫描一样的 Ni(200)晶面向低角度偏移现象,说明有 Ni-Mo 固溶体的形成。其二,扫描速度从 $10\sim 6\text{ mm/s}$ 变化,在镀层中均发生了 Ni_3P 晶化反应,且 Ni_3P 相的质量分数始终大于 Ni/Ni-Mo 相的质量分数。由图 2b 可知,各镀层相应的晶化程度从 51.96%提高到 79.02%,同样也未达到完全晶化。

图 3 为线光斑和圆光斑在相同的扫描速度 6、8、10 mm/s 下的结晶度及 Ni_3P 相的质量分数对比。根据输出功率和光斑面积可以计算出线光斑的能量密度为 19.61 W/mm^2 、圆光斑能量密度为 10.19 W/mm^2 ，较大的能量密度导致较高的晶化程度，这与图 3a 中在扫描速度 6、8、10 mm/s 下，线光斑扫描的晶化程度大于圆光斑扫描的晶化程度的实验结果相吻合。此外，线光斑扫描的 Ni_3P 质量分数大于圆光斑扫描的 Ni_3P 质量分数，因此可以推断，线光斑扫描方式有利于 Ni_3P 相的析出。



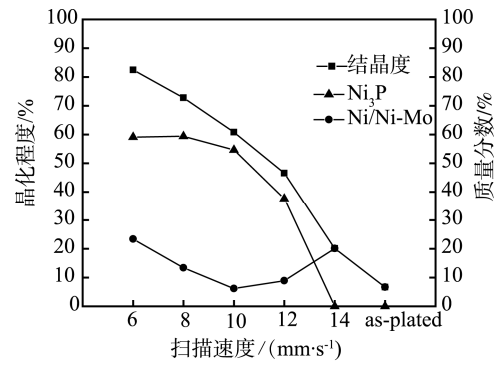
a 线光斑扫描



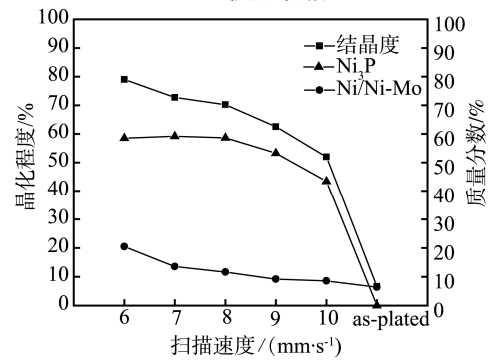
b 圆光斑扫描

图 1 不同激光工艺退火后 Ni-Mo-P 镀层 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD patterns of Ni-Mo-P coating after different laser annealing processes

Ni-Mo-P 合金镀层在镀态及以不同激光光斑扫描退火处理的 SEM 照片，如图 4 所示。图 4a 为镀态镀层的表面形貌，可以看出镀态的 Ni-Mo-P 合金镀层具有典型的胞状结构，胞状体紧密排列，均匀分布，经过激光退火后，胞状物变得平整，这可能与高温条件下原子的热扩散有关^[17]，因此无论线光斑扫描还是圆光斑扫描，其表面形貌的变化相差不多，如图 4b、c 所示。



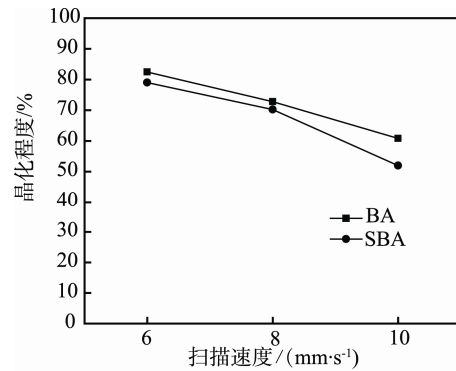
a 线光斑扫描



b 圆光斑扫描

图 2 不同激光工艺退火后镀层晶化特征

Fig.2 Crystallization characteristics of coatings after different laser annealing processes (a) Line light spot scanning; (b) Round light spot scanning



a 晶化程度

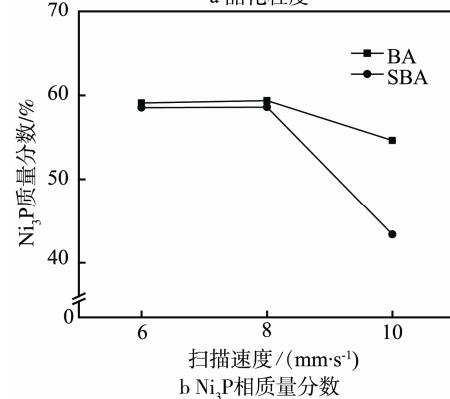
b Ni_3P 相质量分数

图 3 不同激光工艺退火后镀层晶化程度及 Ni_3P 相质量分数的对比

Fig.3 Comparison of (a) crystallinity and (b) mass fraction of Ni_3P phase of the coating after different laser annealing processes

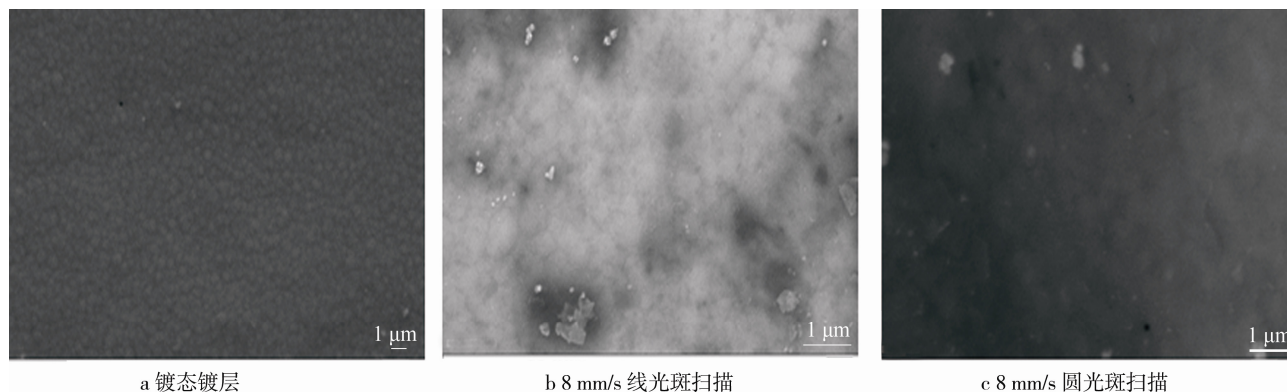


图4 不同激光工艺退火前后 Ni-Mo-P 镀层的 SEM 照片

Fig.4 SEM micrographs of the Ni-Mo-P coating before and after different laser annealing processes

2.2 激光工艺参数对镀层晶粒尺寸的影响

两种光斑扫描速度与镀层晶粒尺寸的关系,如图5所示。由图5a可见,以线光斑扫描时,镀层中 Ni/Ni-Mo 相的晶粒尺寸随扫描速度的降低而增大,从 14 mm/s 扫描时的 3 nm 增加到 6 mm/s 扫描时的 19.2 nm。而 Ni_3P 晶粒尺寸的变化却与之不同,当扫描速度低于 10 mm/s 时, Ni_3P 相的尺寸逐渐减少。此外,发现扫描速度从 12 mm/s 开始,发生晶化反应所获得的 Ni_3P 相晶粒尺寸大于 Ni 相尺寸,直到扫描速度为 6 mm/s 时, Ni/Ni-Mo 相的尺寸大于 Ni_3P 相的尺寸。文献[18]也曾报道过在不同 P 含量的 Ni-W-P 镀层退火晶化过程中出现了类似的现象。晶粒尺寸的这一变化可能是因为在 12 mm/s 扫描速度下的加热温度恰好对应于发生 Ni_3P 晶化反应的临界温度,体系的自由能主要成为 Ni_3P 相变的驱动力并诱发其长大;而扫描速度低于 12 mm/s 时,即加热温度高于发生 Ni_3P 晶化反应温度时,发生 Ni_3P 相变之后的晶化过程则以两相晶粒长大为主, Ni_3P 相长大所需的激活能大于 Ni 相^[19],于是其长大速度低于 Ni 相。因此在较低的扫描速度下,即在较高的退火温度下, Ni 相就有可能因较小的长大激活能而快速长大,使其晶粒尺寸大于 Ni_3P 相的尺寸。而介于 12~6 mm/s 之间的镀层,其尺寸特征可以看成是一种过渡。当扫描速度为 10 mm/s 时, Ni_3P 的尺寸出现最大值,原因可能是此时激光退火提供的体系自由能最大限度地成为了 Ni_3P 相变的驱动力所致。

图5b显示了以圆光斑扫描时镀层晶粒尺寸随扫描速度的变化。对比线光斑扫描,发现与其镀层晶粒尺寸和扫描速度的关系有相似的变化规律:其

一, Ni/Ni-Mo 相晶粒尺寸随扫描速度的降低而增大,从 10 mm/s 扫描时的 14.3 nm 增加到 6 mm/s 扫描时的 22.8 nm,所不同的是圆光斑扫描时因搭接使局部重复加热,导致搭接区域 Ni/Ni-Mo 晶化相尺寸长大,因此在同样的扫描速度下,圆光斑搭接加热比线光斑无搭接加热镀层的尺寸要大;其二,从开始发生晶化反应的 10 mm/s 扫描速度下, Ni_3P 相晶粒尺寸便大于 Ni 相尺寸,直到扫描速度为 6 mm/s 时出现相反现象。这一相似的尺寸变化规律表明两种光斑扫描的镀层具有相似的晶化析出及长大过程。所不同的是圆光斑扫描发生晶化反应形成的 Ni_3P 相的尺寸在不同的扫描速度下变化不大,这可能与圆光斑较低的能量密度有关。在圆光斑进行搭接扫描时,较低的能量密度主要成为 Ni_3P 晶化反应的驱动力,随后再进行搭接扫描,在重复加热区,已形成的 Ni_3P 相长大速度较慢,于是与新形成的 Ni_3P 尺寸差别不大,因此在整个激光退火晶化过程中, Ni_3P 的尺寸变化很小。文献[16]在对矩形光斑激光搭接扫描方式处理的高磷含量 Ni-W-P 化学镀层进行晶粒尺寸分析时也得到了类似的结果。

图6为线光斑和圆光斑在相同扫描速度(6、8、10 mm/s)下析出的 Ni_3P 相晶粒尺寸的对比。从图6可以看出,除扫描速度 10 mm/s 以外,圆光斑扫描获得的 Ni_3P 晶粒尺寸大于线光斑扫描的 Ni_3P 尺寸,这可能归因于圆光斑搭接扫描提供给 Ni_3P 相长大的驱动力高于线光斑无搭接扫描的驱动力。因此圆光斑搭接扫描方式有利于 Ni_3P 晶粒的长大。然而,在 10 mm/s 扫描速度下,线光斑扫描获得的 Ni_3P 晶粒尺寸较大,这可能是因为激光快速加热和迅速冷却的特点决定了 Ni_3P 相的尺寸主要取决于

发生晶化反应析出时晶粒尺寸的大小。也许恰好线光斑扫描速度为 10 mm/s 时提供的 Ni_3P 的相变驱动力大于其他扫描情况下的驱动力。

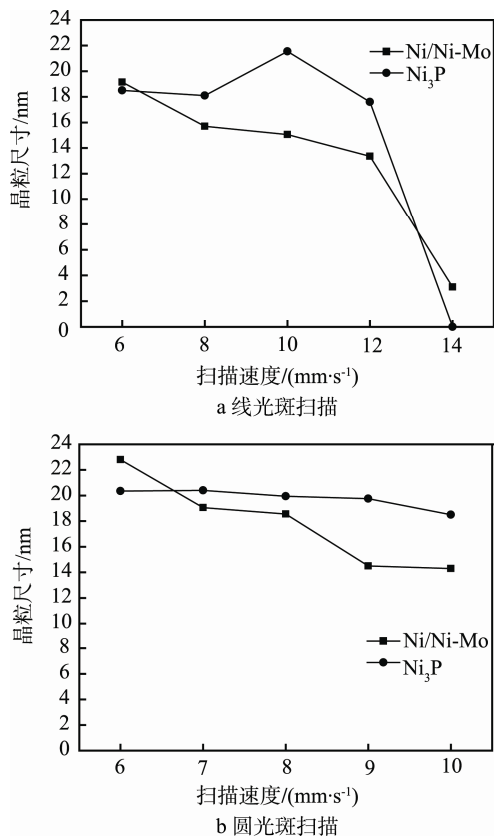


图 5 镀层晶粒尺寸随激光扫描速度的变化

Fig.5 Variation of grain sizes of the coating with laser scanning velocity

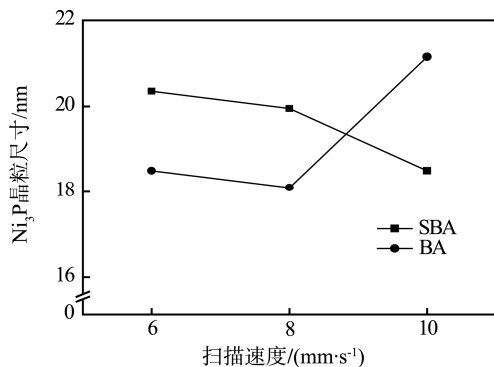


图 6 不同激光束斑在相同扫描速度下 Ni_3P 相晶粒尺寸的变化

Fig.6 Variation of grain size of Ni_3P phase with different laser beams at same scanning velocity

2.3 激光工艺参数对镀层硬度的影响

图 7 给出了不同激光退火处理后镀层的硬度, 其中图 7a 为线光斑扫描镀层的硬度与扫描速度的关系。由图 7 可见, 镀态镀层的硬度为 7 GPa, 随

扫描速度的降低, 硬度逐渐增大。扫描速度为 8 mm/s 时, 硬度达到最大值, 为 12.6 GPa; 扫描速度降至 6 mm/s 时, 硬度降低到 9.8 GPa。很明显, 线光斑激光退火能很好地改善镀层的硬度。对于没有 Ni_3P 相析出的激光退火, 即线扫速度为 14 mm/s 时, 其硬度较镀态镀层有所提高, 为 7.3 GPa, 提高的硬度主要是合金镀层在此扫描速度下析出 Ni 晶体引起了晶格畸变, 增加了镀层的塑变抗力^[20]。对于有 Ni_3P 相析出的激光退火, 即线扫速度从 12 mm/s 开始, 硬度急剧增大, 一方面是因为晶化时所形成的 Ni_3P 相会造成基体较大的点阵畸变^[4]; 另一方面 Ni_3P 相的大量析出导致其质量分数超过了 Ni/Ni-Mo 基体相的质量分数, 此时镀层的显微组织实际上是以 Ni_3P 相为基体。根据 Ni-P 合金相图可知, 含有 19%~23.5% (原子数分数) 的 Ni-P 合金在这一成分范围主要由 Ni_3P 相构成, 而本研究中的 Ni-Mo-P 镀层的 P 含量恰好处在这一成分区间, 因此镀层晶化后就有可能构成以 Ni_3P 为基的晶化组织。然而, 影响镀层硬度的因素有很多, 包括镀层的残余应力、晶化程度、晶粒尺寸及各相的相对数量等, 镀层的硬度是这些因素彼此竞争的结果, 镀层内较高的晶化程度、较小的晶粒尺寸有利于提高镀层的硬度。扫描速度为 8 mm/s 时, 硬度出现最大值是镀层具有较高的晶化程度 (与 10 mm/s 相比, 图 2a) 以及较小的晶粒尺寸 (与 6 mm/s 相比, 图 5a) 占优势的结果。

图 7b 为线光斑和圆光斑在相同扫描速度下镀层硬度的比较, 可见当扫描速度为 10~6 mm/s 时, 采用圆光斑扫描, 镀层的硬度变化不大, 这与图 5b 中圆光斑扫描镀层的 Ni_3P 晶粒尺寸变化具有同样的趋势, 说明晶粒尺寸对镀层硬度的贡献较大。此外, 在 10 mm/s 的扫描速度下, 圆光斑扫描镀层的硬度大于线光斑扫描的硬度, 这是因为在此扫描速度下, 圆光斑扫描镀层的 Ni_3P 相尺寸较小 (图 6b), 且其质量分数较大 (图 3b), 于是对镀层的强化作用增大。然而, 除 10 mm/s 外, 在扫描速度为 6 和 8 mm/s 时, 线光斑扫描镀层的硬度高于圆光斑扫描镀层的硬度, 其原因在于线扫描不仅获得了更小的 Ni_3P 相尺寸 (图 6b), 而且还具有较高的质量分数 (图 3b), 因此, 线光斑扫描的镀层表现出较高的硬度。显然, 对于以 Ni_3P 为基体的镀层, 其硬度在很大程度上取决于 Ni_3P 的质量分数及其

尺寸的大小。

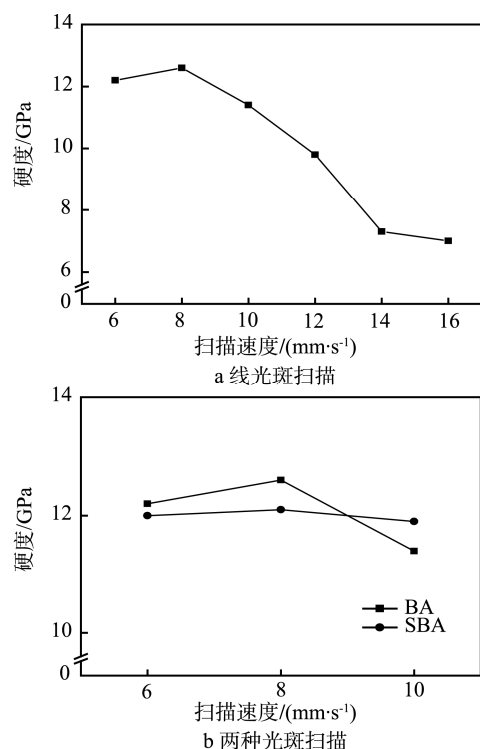


图7 不同激光退火处理后镀层的硬度

Fig.7 Hardness of coatings after different laser annealing

3 结论

1) 采用化学沉积法制备了非晶态结构的Ni-4.6Mo-12.4P(质量分数)镀层。通过不同的激光退火处理,镀层的晶化过程不同。当线光斑扫描速度低于12 mm/s、圆光斑扫描速度低于10 mm/s时,发生Ni₃P晶化反应,并有Ni-Mo固溶体形成。扫描速度为6 mm/s时,两种方式的扫描均未达到完全晶化。能量密度较大的线光斑扫描方式有利于Ni₃P相的析出,在相同扫描速度下,线光斑无搭接扫描比圆光斑搭接扫描获得镀层的晶化程度和Ni₃P质量分数更高。

2) 无论采用线光斑还是圆光斑扫描,当扫描速度大于6 mm/s时,Ni₃P相的晶粒尺寸大于Ni/Ni-Mo相尺寸;当扫描速度等于6 mm/s时,Ni/Ni-Mo相尺寸大于Ni₃P相尺寸。在相同的扫描速度下,圆光斑扫描大于线光斑扫描镀层的Ni₃P相尺寸。

3) 当扫描速度为6和8 mm/s时,线光斑比圆光斑扫描镀层获得的硬度高;而当扫描速度为10 mm/s时,圆光斑扫描镀层的硬度较高。镀层的硬度主要受Ni₃P相的尺寸及其质量分数的影响。

参考文献

- [1] HU X G, JIANG P, WAN J C, et al. Study of Corrosion and Friction Reduction of Electroless Ni-P Coating with Molybdenum Disulfide Nanoparticles[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2009, 6(2):275—281.
- [2] GAO Y, ZHENG Z J, ZHU M, et al. Corrosion Resistance of Electrolessly Deposited Ni-P and Ni-W-P Alloys with Various Structures[J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 381(S1/2): 98—103.
- [3] 方景礼, 叶向荣, 方晶. 低磷化学镀镍层的组成和结构[J]. 应用化学, 1992, 9(5): 34—38.
FANG Jing-li, YE Xiang-rong, FANG Jing. Composition and Structure of the Low Phosphorous Electroless Nickel Coating[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1992, 9(5): 34—38.
- [4] PALANIAPPA M, SESHADRI S K. Hardness and Structural Correlation for Electroless Ni Alloy Deposits[J]. Journal of Material Science, 2007, 12: 6600—6606.
- [5] 张翼, 方永奎, 段吉国. 非晶态Ni-Mo-P镀层的组织结构与晶化过程[J]. 金属热处理, 2003, 28(3): 28—32.
ZHANG Yi, FANG Yong-kui, DUAN Ji-guo. Structure and Crystallization for the Amorphous State of Ni-Mo-P Coating[J]. Heat Treatment of Metals, 2003, 28(3): 28—32.
- [6] 卢忠铭, 高岩. 化学沉积镍-钼-磷合金在NaCl溶液中的耐腐蚀性能[J]. 机械工程材料, 2007, 31(8): 64—66.
LU Zhong-ming, GAO Yan. Corrosion Resistance of Electrolessly Deposited Ni-Mo-P Alloy in NaCl Solution [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2007, 31(8): 64—66.
- [7] 熊文纲, 卢忠铭. 化学镀Ni-P与Ni-Mo-P合金镀层的耐蚀性能[J]. 广州化工, 2005, 33(3).
XIONG Wen-gang, LU Zhong-ming. Corrosion Behaviors of Electroless-plating Ni-P and Ni-Mo-P Alloy Deposits[J]. Guangzhou Chemical Industry & Technology, 2005, 33(3).
- [8] 张翼, 刘长海, 王娅莉. 化学镀非晶Ni-P/Ni-Mo-P合金形成机理[J]. 表面技术, 2003, 32(2): 50—52.
ZHANG Yi, LIU Chang-hai, WANG Ya-li. Study on the Deposition Mechanism of Ni-P/Ni-Mo-P Alloy[J]. Surface Technology, 2003, 32(2): 50—52.
- [9] 谭凤玲, 姜秉元. 化学沉积Ni-Mo-P合金镀层的组织与性能[J]. 洛阳工学院学报, 2002, 23(1): 30—32.
TAN Feng-ling, JIANG Bing-yuan. The Organization and Properties of Electroless Plating Ni-Mo-P Alloy[J]. Journal of Luoyang Institute of Technology, 2002, 23(1): 30—32.
- [10] 郑晓华, 宋仁国, 姚建华. 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[J]. 中国激光, 2008, 35(4): 610—614.

- ZHENG Xiao-hua, SONG Ren-guo, YAO Jian-hua. Laser Heat Treatment and Wear Resistance of Electroless Plating Ni-P-Nano- Al_2O_3 Composite Coatings[J]. Chinese Journal of Lasers, 2008, 39(4): 610—614.
- [11] 王兰, 邵红红. 化学复合镀层激光处理后基材组织与性能的研究[J]. 金属热处理, 2008(9): 16—18.
WANG Lan, SHAO Hong-hong. Microstructure and Performance of Matrix Beneath Electroless Composite Coatings after Laser Treatment[J]. Heat Treatment of Metals, 2008(9): 16—18.
- [12] 刘宏, 郭荣新, 卞建胜, 等. 化学沉积非晶态 Ni-W-P 合金激光晶化组织与耐磨性的关系[J]. 材料工程, 2011(12): 42—47.
LIU Hong, GUO Rong-xin, BIAN Jian-sheng, et al. Wear Resistance and Microstructural Correlation for Amorphous Electroless Ni-W-P Coatings Crystallized by Laser[J]. Journal of Materials Engineering, 2011(12): 42—47.
- [13] 林树智, 黑祖昆. 电沉积 Ni-P 合金结构的研究[J]. 物理学报, 1984, 33(3): 302—308.
LIN Shu-zhi, HEI Zu-kun. The Structures of Electrodeposited Alloy of Ni-P System[J]. Acta Physica Sinica, 1984, 33(3): 302—308.
- [14] KEONG K G, SHA W, MALINOV S. Crystallisation Kinetics and Phase Transformation Behavior of Electroless Nickel-Phosphorus Deposits with High Phosphorus Content[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 334: 192—199.
- [15] KOIWA I, USUDA M, YAMADA K, et al. Effect of Heat-Treatment on Properties of Electroless-Deposited Nickel-Molybdenum-Phosphorus Alloy Films[J]. J Electrochem Soc, 1988, 135: 3(3): 718—726.
- [16] 刘宏, 郭荣新, 李莎, 等. 非晶态 Ni-W-P 镀层退火晶化和激光晶化组织结构的演变[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(8): 1936—1943.
- LIU Hong, GUO Rong-xin, LI Sha, et al. Microstructures Evolution of Electroless Amorphous Ni-W-P Coating during Laser and Annealing Crystallization[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(8): 1936—1943.
- [17] 姚洪利, 王厚杰, 王守圣, 等. 化学沉积 Ni-W-P/Ni-P 镀层热处理晶化及性能比较[J]. 金属热处理, 2014(2): 58—64.
YAO Hong-li, WANG Hou-jie, WANG Shou-sheng, et al. Comparison of Crystallization and Properties of Electroless Plated Ni-W-P/Ni-P Coatings[J]. Heat Treatment of Metals, 2014(2): 58—64.
- [18] 刘宏, 郭荣新. 磷含量对化学镀 Ni-W-P 合金热处理晶化及电化学反应的影响[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(8): 121—129.
LIU Hong, GUO Rong-xin. Effects of Phosphorus Contents on Annealing Crystallization and Electrochemical Behavior of Electroless Deposited Ni-W-P Coatings[J]. Cailiao Rechuli Xuebao/Transactions of Materials & Heat Treatment, 2012, 33(8): 121—129.
- [19] 李志明, 钱士强, 王伟, 等. 热处理温度对电刷镀 Ni-P 镀层组织的影响[J]. 金属学报, 2010(7): 867—872.
LI Zhi-ming, QIAN Shi-qiang, WANG Wei, et al. Effects of Heat-treat Temperature on Microstructure of Electro-brush Plating Ni-P Coatings[J]. Acta Metallurgica Sinica-Chinese Edition, 2010(7): 867—872.
- [20] 姚怀, 袁清华, 王喜然. 铝合金化学镀 Ni-W-P 三元合金组织及性能的研究[J]. 表面技术, 2010, 39(3): 26—28.
YAO Huai, CHANG Qing-hua, WANG Xi-ran. Study on the Microstructure and Properties of Electroless Ni-W-P Plating on Aluminium Alloy[J]. Surface Technology, 2010, 39(3): 26—28.