

纳米晶及功能梯度防护与修复合金镀层研究

王立平, 薛群基, 胡丽天

(中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 机械装备工业中的许多运动部件如, 齿轮、曲轴, 液压油缸、活塞环、模具等表面在使用过程中不可避免会遇到摩擦、磨损、润滑与腐蚀问题。利用电沉积表面工程技术可以有效地降低材料的磨损与腐蚀, 延长工件使用寿命。本文就课题组在纳米晶以及新型梯度合金镀技术对材料表面润滑、抗磨与耐蚀性能方面的研究作一介绍, 旨在促进电沉积表面工程技术在装备零部件表面强化和工艺设计中的应用与发展。

关键词: 纳米晶; 电沉积; 梯度合金; 摩擦磨损; 腐蚀

中图分类号: TQ02;O56;TQ21

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)05⁺-0022-03

Study on the Nanocrystalline and Functionally Graded Alloy Deposits for Protection and Repairing Propose

WANG Li-ping, XUE Qun-ji, HU Li-tian

(State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000)

Abstract: friction, wear and corrosion process inevitably occurred during the operation of motion parts and mechanical components, such as gears, bearing, shafts, cylinders, piston ring and moulds under many working conditions. Optimum application of electrodeposition surface engineering techniques can considerably decrease the wear and corrosion loss, and hence effectively prolong the serving life of components. The research work on nanocrystalline and functionally graded alloy deposits in our group were briefly introduced in this paper, which aimed at promoting the application and development of novel electrodeposition methods in the manufacturing engineering.

Key words: nanocrystalline; electrodeposition; graded alloys; friction and wear; corrosion

0 引言

众所周知, 摩擦磨损与腐蚀过程主要发生在固体的表面。所以, 固体材料的表面性能起着非常重要的作用。材料表面改性或表面镀覆层就是充分发掘材料自身综合性能潜力的过程, 利用表面工程技术可以有效地提高材料的抗磨损与抗腐蚀能力, 延长工件和设备的使用寿命。电沉积(电镀)不仅广泛应用于机械工业, 而且在电子工业, 国防工业, 尖端技术等诸多领域都有极为广泛的应用, 是现代工业不可缺少的一项技术^[1]。对于功能防护型的电沉积镀层, 目前主要朝两方面发展: 一是随着现代工业和科技的发展, 严酷的腐蚀环境、摩擦磨损环境、高温高压以及特殊的空间环境等对零部件表面的电沉积膜层的性能提出了更高、更全面的要求。二

是保护环境资源, 实现可持续发展, 已经成为世界各国共同关注的战略问题^[2]。

在机械加工工业以及军用装备如飞机、坦克、舰船、车辆的制造、防护和维修中, 功能性硬铬镀层是一种重要的传统工艺技术。在机械装备关键零部件(包括液压汽缸和柱塞、曲轴、印刷板/滚筒、内燃机活塞、塑料模具和玻璃纤维工件、切削工具等)表面上施镀铬镀层, 既能提高抗蚀性能又达到耐磨目的, 尤其在零部件上主要作为耐磨镀层、修补镀层以及零件内部的防蚀与防磨镀层得到了广泛应用。但是, 在电镀硬铬的过程中, 废水和废气中大量的六价铬对环境造成很大的污染。每年用于治理电镀废水的费用中 60% 以上是用于处理含六价铬的废水、废气和废物, 六价铬电镀造成的环境污染损失、废水处理费用和人员职业病害造成的损失少说也在数百亿人民币以上。六价铬对皮肤有严重的刺激性, 可造成皮肤溃疡, 长期摄入会引起扁平上皮癌、肉瘤等疾病。六价铬还可以造成人体肾功能衰竭, 心率衰竭, 白血病, 并可强烈引发癌症。为此,

收稿日期: 2006-05-26

基金项目: *国家自然科学基金项目(50432020, 50575218); 总装备部“十一五”预研项目(编号略)

作者简介: 王立平(1980-), 男(汉), 宁夏中卫人, 博士生。

欧盟、日本和北美各国政府都制定了一系列的政策和法规采取了一定的限制措施,对六价铬在废水排放中的极限做了严格的规定。美国环境保护署(EPA)已明确规定将于2010年前全面禁止六价铬的电镀生产。欧盟发布的文件明确提出六价铬是车辆制造中的危险物质之一,规定2003年1月1日在欧洲联盟禁止使用六价铬进行汽车制造(由于技术尚不够成熟,最近推迟到2007年7月)^[3]。欧盟近期的ROHS等指令严格规定了2006年7月1日以后,将在欧洲全境禁止六价铬在电子产品中的使用。中国的《电子信息产品污染控制管理办法》也明确规定从2007年3月1号控制六价铬的使用。我国的《清洁生产法》已经颁布。清洁生产在国家的法律层面上得到了确认和支持。国家有关职能部门已在调整现行环保法规政策体系,环保管理的重点将从末端转向源头,转向覆盖全过程,以引导清洁生产,推进经济转型。除了直接的法规外,从不同角度表达“清洁”要求的相关法规也在加速建立健全。在此背景下,研究和开发新的代六价硬铬工艺已经成为机械装备关键零部件表面防护与修复应用中迫切的问题和热点之一。

文中就近年来课题组在纳米晶以及新型梯度合金镀技术对材料表面润滑、抗磨与耐蚀性能方面的研究作一介绍,旨在促进电沉积表面工程技术在装备零部件表面强化和工艺设计中的应用与发展。

1 电沉积纳米晶镀层及其摩擦学与腐蚀电化学性能研究

纳米晶材料与常规晶体材料相比有着一系列优良的性能,它已作为一类先进的材料而受到广泛的关注,将会成为许多工业应用的理想选择。电沉积法制备纳米晶材料具有以下优点:(1)电沉积层具有独特的高密度和低空隙率,结晶组织取决于电沉积参数,晶粒尺寸分布窄;(2)工艺上易通过改变电参数、电解液成分等条件来控制材料的化学成分、结晶组织和晶粒大小;(3)设备简单,成本低,需克服的技术障碍少;(4)不受零件尺寸形状限制等。当前对于新型纳米镀层的构效规律,环境行为,其强化及失效机制仍然是研究的重点。

本研究采用脉冲电沉积技术制备了不同晶粒尺寸的纳米晶镍和纳米晶钴,采用TEM, SEM, XPS, XRD对材料的微观结构进行了表征,系统研究了纳米晶的摩擦学尺寸效应和在各种腐蚀介质中的腐

蚀电化学尺寸效应^[4]。重点揭示了纳米晶Ni, Co材料腐蚀过程中腐蚀介质所诱导的钝化膜形成机理。结合动电位极化曲线,电化学交流阻抗和XPS成分分析,提出纳米晶材料的腐蚀过程主要是扩散控制,而非电化学控制。认为纳米晶材料在各种腐蚀介质中存在明显的腐蚀电化学尺寸效应。研究发现,在易钝腐蚀介质中(如NaOH, NaCl等),随着晶粒尺寸的减小,纳米晶材料的抗腐蚀性能显著提高,提出由于纳米晶镍Ni在腐蚀过程中生成了如Ni(OH)₂, NiO之类的钝化膜,纳米晶Co在腐蚀过程中形成了如Co(OH)₂, Co₃O₄钝化膜,而晶界、大量的位错以及缺陷可能是钝化膜形成的形核点。活性纳米晶态提供了更多的腐蚀介质扩散通道,从而提高了扩散速率,使得表面可以生成更稳定致密的钝化膜,阻止或延缓了腐蚀的发生。因此纳米晶材料中增强的扩散通道效应有利促进了钝化膜的形成,从而提高了其抗蚀性能。而在不易致钝的腐蚀介质中(如HCl等),纳米晶材料中增强的扩散通道效应反而加速了腐蚀的扩散和微电化学腐蚀电池的形成,从而降低了其抗蚀性能。研究中通过优化微观结构大幅度提高这些纳米材料的综合性能,为实现高性能耐磨耐蚀纳米晶镀层的生产奠定扎实的基础。

摩擦学性能研究发现,面心立方结构(fcc)的纳米晶镍存在明显的摩擦学尺寸效应,粗晶镍呈现严重的粘着磨损,随着晶粒的细化,硬度和强度的增加显著提高了镀层的抗塑性变形和抗粘着磨损的能力。随着晶粒尺寸的减小,镍的磨损机制由粘着磨损逐渐转变为微磨粒磨损和氧化磨损,其摩擦系数逐渐降低,耐磨性显著增强^[5]。通过脉冲电沉积过程中金属点阵结构和晶粒的有效控制,制备了纳米晶钴。摩擦磨损试验表面,其稳定摩擦系数保持在0.21~0.28之间。由于制备的纳米晶钴具有密排六方晶体结构和明显的(0002)面择优取向,在外力作用下易沿平行与摩擦表面的(0002)密排面滑移,有很低的剪切强度,因此镀层始终保持较高的抗粘着磨损和减摩润滑性能。

2 梯度合金镀技术制备抗磨减摩梯度Ni-Co纳米合金镀层

对纳米晶尤其是合金晶粒尺寸和应力间的关系研究表明,纳米合金镀层在电结晶过程中会产生很高的内应力,可能引起镀层的剥落和开裂,从而

对合金镀层的耐蚀性, 疲劳强度, 耐磨性以及磁性都会产生较大的影响。尤其是在电铸工业以及连铸机结晶器铜板表面镀层应用中, 制备低应力的厚层纳米合金镀层具有重要的使用价值和前景。本研究将功能梯度材料的设计 (Functionally Gradient Materials, FGM) 理念应用于功能性镀层的设计和研制, 开展了新型功能梯度镍基合金镀层 (FGDs) 的研究, 开发出低应力、抗磨减摩功能防护梯度 Ni-Co 合金镀层^[6,7]。

采用直流电镀技术制备了梯度 Ni-Co 纳米合金镀层。断面成分分析表明, 从界面到合金镀层的表面, 随着镀层厚度的增加, 镀层中钴含量逐渐上升, 镍含量逐渐下降。XRD 及 TEM 表面, 随着合金镀层厚度的增加, 镀层的相结构从完全的面心立方结构 (FCC) 逐步过渡到一定的密排六方结构 (HCP)。对制备的梯度镀层内应力和摩擦磨损性能进行了测试, 结果表明: 梯度 Ni-Co 纳米合金镀层的内应力比均质高钴合金镀层降低 7~10 倍, 合金梯度结构有效地降低了镀层的内应力, 膜基结合力显著提高。在低于 400℃ 的使用条件下, 纳米结构梯度 Ni-Co 合金镀层的抗磨性较低钴均质合金镀层降低 5~12 倍。在此基础上, 我们在不破坏梯度纳米合金镀层基本结构又不使其力学性能降低的前提下, 结合热处理工艺, 在表面原位生成致密和防护型的 CoO 固体润滑复合膜, 实现了跑合干摩擦系数保持在 0.1 左右, 初始磨损率降低一个数量级的质变^[8]。因此通过电沉积过程中成分和结构的梯度化设计, 可以有效降低纳米合金镀层的内应力和提高其摩擦学和抗腐蚀性能, 由于该梯度合金镀层具有很低的内应力, 较好的抗磨和减摩性能。使用于工业精密电铸生产或用于既要求高的耐磨性又需要低摩擦系数的应用场合, 如炼钢生产中连铸机结晶器铜板表面的高温润滑与防护。

3 功能梯度抗磨、耐蚀 Ni-P 梯度合金镀层

电镀法制备的 Ni-P, Ni-W 及其三元合金镀层具有硬度高, 耐蚀性能好等优点, 但是镀层热处理后存在较高的热应力, 磨损过程中容易产生深度的脆性裂纹, 从而显著限制了其取代硬铬在高耐磨场合下的应用。

采用特殊电沉积法制备了梯度 Ni-P 合金镀层, 对比性地研究了梯度镀层与广泛使用的工业硬铬的摩擦磨损和腐蚀性能^[9]。研究表明该镀层具有较

好的结合强度、高硬度、优良的抗热冲击和耐磨性能, 梯度 Ni-P 合金镀层经过高温热处理后, 在室温干摩擦条件下, 其耐磨性较普通 Ni-P 合金镀层提高近 2~3 倍, 与硬铬镀层相当; 高温摩擦试验表明, 梯度 Ni-P 合金镀层的耐磨性明显优于硬铬镀层, 400℃ 时, 梯度合金镀层耐磨性是硬铬镀层的 2 倍左右。同时与硬铬镀层相比, 梯度 Ni-P 合金镀层具有较低的摩擦系数。这主要是由于在磨损过程中压应力和切应力的共同作用下, 梯度结构有效地抑制了裂纹的萌生, 同时抑制了裂纹向底材的迅速扩展, 从而导致了梯度结构 Ni-P 合金镀层抗磨性的提高, 因此, 通过电沉积合金层内部合理的成分和结构梯度化设计, 制备的功能梯度合金镀层可以有效地缓解镀层与底材的应力问题, 抑制镀层由于脆性, 在磨损过程中产生的严重破坏性裂纹, 从而提高其强度、高温稳定性和摩擦学性能。

动电位极化曲线及电化学交流阻抗测试表明, 在 10% HCl 溶液中, 梯度合金镀层的耐蚀性能比硬铬镀层提高近 3 个数量级; 在 10% NaOH 溶液中, 梯度合金镀层耐蚀性比硬铬镀层提高 1 个数量级。功能梯度 Ni-P 合金镀层技术有望作为环保型镀层取代严重污染环境和危害人体健康的六价铬工艺。

4 结 语

随着表面科学和材料科学与工程的发展, 电沉积表面工程技术已经成为制造业领域中十分活跃的分支, 电沉积表面工程技术所获得的大量研究成果不仅促进和丰富了电沉积技术的基础研究, 而且为开发工业和高新技术发展所必需的具有高强度、高耐磨性, 优异润滑性和高抗蚀性的摩擦学镀层提供了重要的指南。电沉积过程中通过工艺参数的调节, 可以控制合金成分, 相结构以及晶粒尺寸, 从而制备出成分和结构梯度变化的梯度合金材料。通过镀层材料内部梯度化的设计, 可以有效降低合金镀层的内应力和热应力, 提高结合强度, 从而可以制备出新型功能梯度镀层 (functionally gradient deposits, FGDs), 表现出优异的抗磨减摩, 抗磨耐蚀以及抗高温等功能防护作用。纳米晶以及梯度合金镀层 (FGDs) 制备工艺简单, 温度低, 成本低; 电解液中不含严重污染环境和危害人体的 CN^- 、 Cr^{6+} 等有毒成分, 因此梯度合金电沉积技术是一种非常有应用前景的绿色概念新型表面处理技术。

(下转第 28 页)

