

超声振荡频率对电沉积纳米晶 Ni 微织构生长和抗磨性的关联性研究

周小卫¹, 刘珍光¹, 王宇鑫¹, 沈以赴²

(1. 江苏科技大学, 江苏 镇江 212003)

(2. 南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

摘 要: 在阳极氧化纳米多孔 Ti 基体表面电沉积纳米晶 Ni 镀层, 通过界面互扩散和晶体“钉扎”生长来达到冶金结合, 旨在解决 Ti 基与其表面镀层界面结合力差的难题。采用超声辅助脉冲电沉积技术, 通过调整超声振荡频率来影响纳米晶 Ni 生长织构, 以揭示不同择优取向的生长织构与微结构和抗磨性的相关性。利用 XRD、FE-SEM、TEM 等手段来表征纳米晶 Ni 的生长织构及微结构; 借助纳米压痕与摩擦磨损实验来研究其表面强韧性和抗磨性, 分析超声作用对碎化晶粒和改善晶体生长织构方向的协同作用机制。此外, 探讨超声振荡作用对电沉积过程中纳米晶 Ni 动态再结晶生长的影响机理, 以及不同择优取向的 Ni 生长织构与其表面力学性能改善的关联性。结果表明: 在纳米多孔 Ti 基体表面预生长 Pd 原子来诱发后续的电沉积纳米晶 Ni 进行异质形核生长, 成功实现“钻孔钉扎”生长模式, 提高了 Ti/Ni 间的界面结合力, 部分界面达到冶金结合效果; 纳米压痕测试结果表明, 在 Ti 基体表面电沉积生长纳米晶 Ni 镀层, 显著提高了其表面的强韧性, 硬度与弹性模量可分别达 15.6 与 197.2 GPa; 同时, 大幅度提高了 Ti 基体表面抗磨性, 摩擦系数比 Ti 基体降低约 1/2, 其表面磨损形貌由 Ti 基表面的切削磨损转变为在轻微磨粒磨损条件下的黏着磨损机制, 可有效弥补 Ti 金属在工程上耐磨性差的缺点。

关键词: 超声频率; 纳米晶 Ni 镀层; 多孔 Ti; 生长织构; 抗磨性

中图分类号: TG174.4; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)12-3978-12

由于具有比强度高、耐腐蚀好和生物相容性等优异特性, 钛合金作为一种新兴高强度功能材料被应用于舰船航空领域。工程上, 钛合金服役温度可高达 600 °C, 远高于铝合金的 350 °C, 随着高超速卫星和导弹的发展, 传统 Al 质蒙皮正逐步被 Ti 取而代之。然而, 钛合金在耐磨性, 特别是在无润滑剂条件下的高温干摩擦以及导电、导热和可焊性等方面存在不足^[1,2], 设法提高钛合金的高温使用稳定性及其干摩擦性能, 具有重要的科学意义和工程价值。因此, 需采用先进的表面改性技术对 Ti 及其合金进行表面强化, 以赋予 Ti 金属表面新的物理性能, 扩大其应用范围。常见的表面改性技术, 如机械合金化、搅拌摩擦焊、物理-化学气相沉积、激光涂覆与熔凝技术等, 均无法避免 Ti 基体表面生成 Ti-O 型陶瓷相氧化膜而导致其表面功能镀层界面结合力差的缺陷^[3]。

为了有效解决界面结合力差的问题, 科研工作者做了大量的研究^[4-7], 大体归分为 2 类: 其一集中在置

换氧化膜法, 如镀锌膜^[8]、浸镍膜^[9]、氟化膜^[10]等, 其目的主要是在 Ti 表面预先活化形核, 以此为催化生长点并诱发后续“活性膜”持续生长; 其二为表面阳极氧化法, 在 Ti 表面预先制备纳米管或纳米孔点阵, 通过构筑独特的空间结构来提高原子的钉扎吸附特性, 然后采用浸入法或双辉等离子技术, 在纳米管/孔表面生长功能性纳米材料, 近年来类似方法已被广泛应用。如 Guan 等^[11]通过恒电位阳极氧化法, 在含 0.3% NH₄F(质量分数)的乙二醇溶液中, 在 Ti 箔表面获得了规整的 TiO₂ 纳米管点阵, 采用电沉积技术获得了 MoO₃/TiO₂ 阳极材料, 在 Li⁺ 溶液中获得良好的电池充放电效果, 这主要归功于高的比表面积和纳米孔内高的承载电子运输特性。Zhou 等^[12]在 H₂SO₄ 水溶液体系中, 采用 150 V 直流电压, 在纯 Ti 表面通过阳极氧化法获得孔径约 200 nm 的纳米孔阵结构, 利用化学镀 Ni-P 合金作为过渡层, 获得了界面结合力良好的纳米晶 Ni-CeO₂ 复合镀层。

收稿日期: 2018-12-05

基金项目: 国家自然科学基金(51605203); 江苏省自然科学基金(BK20150467)

作者简介: 周小卫, 男, 1983 年生, 博士, 副教授, 江苏科技大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003, 电话: 0511-84401184, E-mail: zhouxiaowei901@163.com

钛涡轮叶片在高温、高应力和氧化、腐蚀环境下工作, 是燃气涡轮发动机中要求最高的条件之一。提高燃气涡轮发动机性能的关键是发展耐高温、耐腐蚀的钛基合金材料。然而, 钛合金高温抗蠕变性能与耐机械咬合性能不强, 导致结构强度与安全稳定性差。镍基高温合金/涂层作为高温功能材料, 近年来已被广泛应用于航空发动机的涡轮叶片和工业用燃气轮机的钛叶片上^[13-15]。鉴于此, 设想在多孔 Ti 基体表面电沉积结构致密的纳米晶 Ni 镀层, 可有效弥补 Ti 金属表面耐磨性差和可焊性弱等缺陷。如何获得结构致密与性能优异的镍基合金镀层是关键, 而制备手段尤为重要。近年来发展的超声辅助双脉冲电沉积技术, 可制备出结构和性能优异的纳米晶 Ni 镀层以满足其要求。超声辅助双脉冲电沉积技术将超声波与脉冲电沉积工艺有机结合起来, 使各自的作用机理产生叠加与协同效应, 强大的超声波产生的剪切力(窄化作用)破碎了粗大晶粒, 被破碎的小尺寸晶粒可被诱发成晶核, 促使“形核增值”和组织致密^[16-18]。超声振荡作用对纳米晶组织生长影响很大, 但对其关联性研究至今鲜见报道。

本工作基于 Ti 阳极氧化多孔表面结构, 在 $\text{PdCl}_2\text{-SnCl}_2$ 敏化液中通过氧化还原反应预先形核 Pd 原子, 为后续电沉积纳米晶 Ni 提供活性生长点, 意在提高 Ti/Ni 界面结合力。同时, 考虑到电沉积工艺对纳米晶 Ni 生长织构的影响, 在超声辅助电沉积平台上通过调变超声频率来优化纳米晶 Ni 的微结构, 并对不同织构生长方向的 Ni 晶粒与其镀层表面强韧性改善的关联性进行了理论探讨。这为优化电沉积纳米晶 Ni 织构生长, 解决 Ti 金属表面抗磨性差及其表面镀层界面结合力弱等问题提供了一条崭新的研究思路。

1 实 验

实验采用商业轧制退火态的纯 Ti (99.5%)作为基体, 线切割成 $100\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 块体, 依次经过酸洗、碱液和去离子水漂洗等表面清洗工艺。考虑到 Ti 基体经酸洗新鲜表面可能自发生成 Ti-O 类型氧化膜, 该膜具有陶瓷相, 其表面不易外延生长镀层。鉴于此, 采用阳极氧化工艺在 Ti 基表面预制备纳米多孔结构, 然后在 $\text{PdCl}_2\text{-SnCl}_2$ 敏化液中通过氧化还原反应预先形核 Pb 原子, 为后续电沉积 Ni 纳米晶提供活性生长点。制备多孔 Ti 的阳极氧化液的组分为 $300\sim 400\text{ g/L H}_2\text{SO}_4$, $50\sim 70\text{ g/L HCl}$, $10\sim 20\text{ g/L H}_3\text{PO}_4$, $\sim 15\text{ mL/L H}_2\text{O}_2$, 少量添加剂($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{SO}_4\text{Na}$); 工艺条件为: 直流电压 $150\sim 180\text{ V}$, 阳极氧化时间 $>10\text{ min}$, 溶液温度 $5\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$, 用冰袋保持恒温, 当电流由小变为大再稳定

为平衡态时, 结束阳极氧化。具体阳极氧化工艺参照文献[12]。纳米多孔 Ti 基板制备完毕后, 依次经过敏化、活化两步法进行表面预处理。第 1 步的敏化液组分为: $30\text{ g/L SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}+50\text{ mL/L } 37.5\%\text{ HCl}$ (质量分数, 下同), 其余为去离子水, 在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴, 浸泡时间 $3\sim 5\text{ min}$; 第 2 步的敏化液成分为: $0.4\text{ g/L PdCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}+9.9\text{ mL/L } 37.5\%\text{ HCl}$, 其余为去离子水, 在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴, 浸泡时间 $2\sim 3\text{ min}$ 。期间以多孔 Ti 基体表面颜色变化和气泡持续析出为准, 待 Ti 基板表面颜色转变为灰褐色且少量气泡断续析出即可, 经去离子水轻柔漂洗, 迅速带电置入 Watts-Ni 电镀液中进行后续纳米晶 Ni 沉积。多孔 Ti 表面电沉积镀层示意图如图 1 所示。电镀液组分为: $400\text{ g/L NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}+30\text{ g/L NiCl}_2+35\text{ g/L H}_3\text{BO}_4$, 并用稀 H_2SO_4 溶液调节 pH 值保持在 3.0 左右, 整个过程在常温下进行, 磁性搅拌速率 120 r/min , 电沉积持续时间 20 min , 镀层厚度约 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。在 KQ-100VDB 型双频超声辅助脉冲电沉积平台上进行施镀, 电参数设置为: 脉冲电流密度 $1.2\times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$, 频率 1500 Hz , 正负占空比 1:3。考虑到外加超声振荡场对纳米晶 Ni 织构生长的影响, 在经过前期对比实验, 并结合超声发生器(KQ3200V)的频率设置状态, 电沉积设计在 4 组超声频率条件下进行, 分别为: 0、45、80 和 $45+80\text{ kHz}$ (交互周期 $10\text{ s:}1\text{ s}$)。制备完毕后, 清水洗净并干燥。

采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析 Ni 镀层试样织构生长取向, Cu 靶, 电子加速功率 3 kW , 管电流 200 mA , 扫描速率 $4^\circ/\text{min}$, 步宽为 0.02° 。采用 S-4800 型场发射扫描电镜(FE-SEM)表征不同超声振荡频率对 Ni 镀层试样表面形貌的影响, 加速电压 $5\sim 30\text{ kV}$, 最小分辨率为 1.0 nm 。借助 WS-2005 型附着力测试划痕仪对镀层附着力进行测试, 采用声

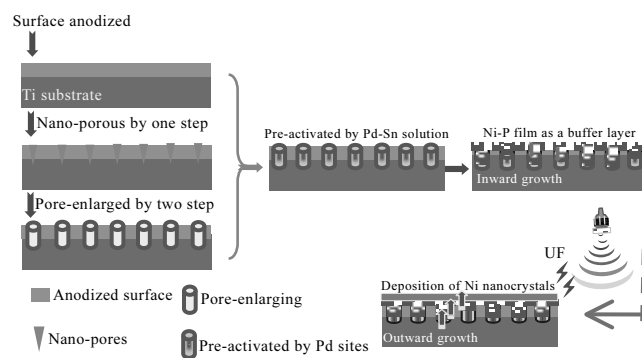


图 1 多孔 Ti 基体表面电沉积纳米晶 Ni 镀层的流程示意图
Fig.1 Schematic representation of Ni nanocrystals deposited on the porous surface of Ti substrate

发射检测技术, 载荷范围 0.01~200 N, 划痕速率 2~10 mm/min, 加载速率 10~100 N/min。采用 Nano Indenter@XP 纳米压入测试仪对各试样表面韧性进行比较, 压头材料为 Berkovich 金刚石, 采用连续刚度测试法对镀层试样的弹性模量(E_r)和硬度(H)进行测量, 以此评价其表面韧性和内应力。为降低纳米压痕测试过程中 Ti 基体对其表面 Ni 镀层性能的影响, 设定最大恒定载荷为 12 mN, 以确保纳米压痕压入深度不大于镀层厚度的 1/10; 干磨损实验在 UMT-200 环-块式摩擦试验机上进行, 磨球为 GCr15, 法向载荷 180 N, 磨环旋转速率 560 r/min。测试完毕后清洗试样表面, 采用 S-4800 型 FESEM 观察磨痕形貌, 分析相关磨损特征。

2 实验结果

2.1 纳米多孔 Ti 基体表面预处理

经过前期对比实验^[12], 在 H_2SO_4 体系中获得尺寸较均一且孔径可控(200~400 nm)的纳米孔, 如图 2a 所示。经过 XRD 测定, 多孔 Ti 表面组分主要由 TiO 与 TiO_2 等氧化物相组成, 不具备外延生长镀层的活性。因此在含 Pd-Sn 的敏化液中, 采用氧化还原法, 在多

孔边缘和孔内吸附还原态的 Pd 原子, 作为异质形核点, 为后续纳米晶 Ni 晶生长提供活性生长点, 结晶生长, 如图 2b 所示。在多孔 Ti 表面制备的纳米晶 Ni 镀层, 如图 2c 所示。可以看出, 界面结合良好。为进一步验证界面结合情况, 采用划痕仪测试结果与划痕形貌, 如图 2d 所示。在多孔 Ti 表面获得的 Ni 镀层划痕抗力可达 34 N, 而未经阳极氧化的钛金属表面 Ni 镀层划痕抗力仅为 19 N, 可知界面结合力提高了约 1 倍。从划痕形貌(图 2d 中插图)可以看出, 多孔 Ti 表面 Ni 镀层划痕细小且完整, 没有明显的脆性剥落行为, 可显示电沉积纳米晶 Ni 镀层在多孔 Ti 基表面界面结合力良好。

2.2 超声振荡频率对纳米晶 Ni 微结构的影响

2.2.1 表面形貌

不同超声频率下电沉积纳米晶 Ni 微观形貌的 SEM 像及其粒径分布, 如图 3 和 4 所示。可以看出, 未引入超声场时, 纳米晶 Ni 晶粒为不规则棱角形状生长, 如图 3a 所示, 晶粒粗大且伴随许多尖角开裂等缺陷, 这些缺陷的存在可能诱导成点蚀孔或晶界滑移的发源地, 从而制约力学性能的提高。当引入频率为 45 kHz 的超声振荡场时, 不规则的棱角被瞬间高温高压的

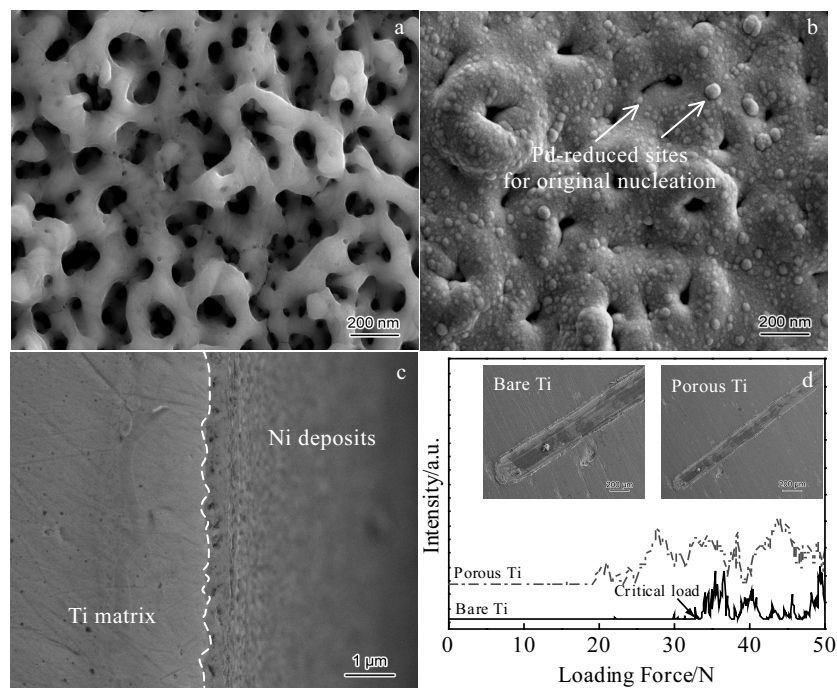


图 2 多孔 Ti 基体表面电沉积纳米晶 Ni 镀层及其结合界面分析

Fig.2 SEM images of Ti surface with porous structure (a), Pd-activated sites on porous surface (b) and Ti-Ni bonding interface (c); (d) results of scratch tests for Ni coating on Ti substrate before and after anodizing treatments (the inserts in Fig.2d show the scratched tracks for tested samples)

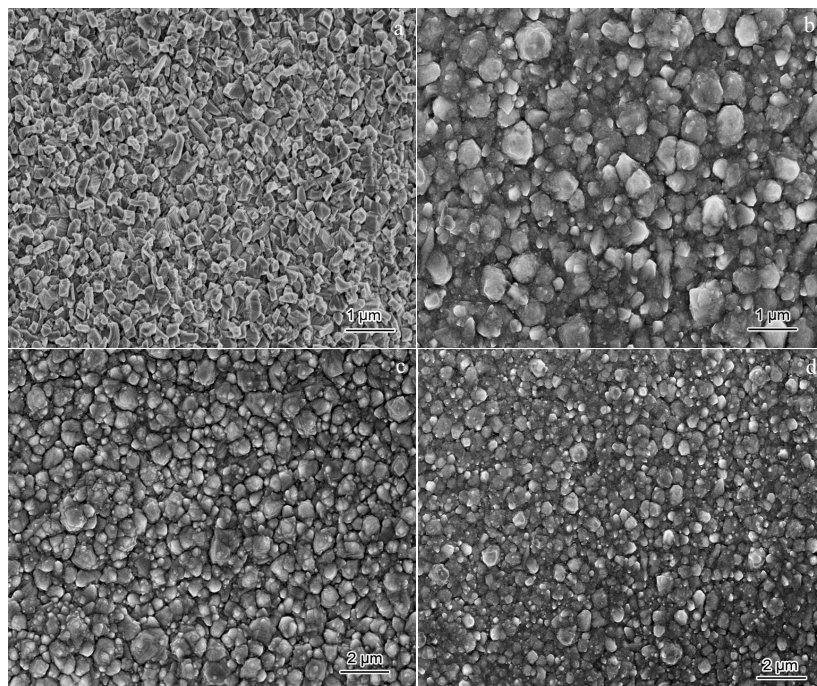


图 3 不同超声频率下的纳米晶 Ni 表面形貌的 SEM 像

Fig.3 SEM images of surface features for Ni deposits under varied ultrasonic frequency (UF) values: (a) 0 kHz, (b) 45 kHz, (c) 80 kHz, and (d) 45+80 kHz

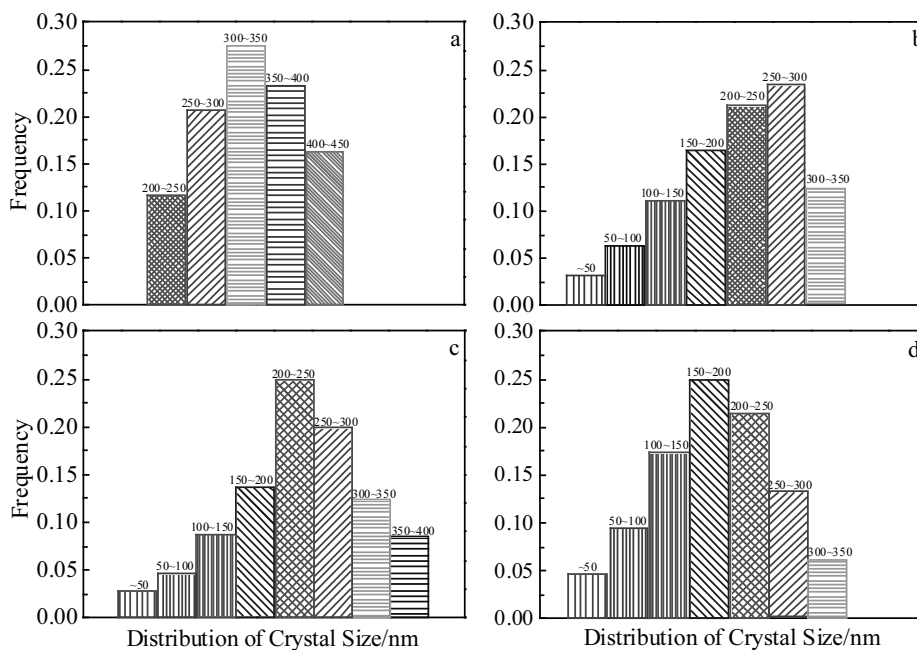


图 4 不同超声频率下的纳米晶 Ni 粒径分布的统计结果

Fig.4 Statistical results of size distribution for Ni deposits under the UF values of 0 kHz (a), 45 kHz (b), 80 kHz (c) and 45+80 kHz (d)

超声波冲击光滑,粗大晶粒中间夹杂许多被超声冲击波破碎的小尺寸晶粒(50~100 nm),为后续晶粒生长提供

了更小尺寸的晶胚,有助于提高形核率,如图 3b 与 4b 所示,然而纳米晶 Ni 粒径不均一,可诱发空穴等缺陷

而导致镀层致密度下降。当超声频率提高至 80 kHz 时, 由于冲击波强度过大, 大晶界被脉冲超声波瞬间冲刷, 严重影响纳米晶 Ni 动态电结晶。杨艳玲等^[19]在研究超声波搅拌-脉冲电沉积法制备纳米晶 Ni 结晶时, 发现持续增加超声功率对晶粒细化影响并不太明显, 而是有一个最佳值, 即超声场在合适的功率和频率条件下才对 Ni 晶粒起到明显碎化作用并显著改变织构择优生长取向。鉴于上述结论, 本工作引入 2 种交互变化的超声频率, 即 45 与 80 kHz 之间交互变化, 设定交互周期 10 s:1 s, 结果如图 3d 和 4d 所示, Ni 晶粒细化的同时还呈现类椭圆形的特征形貌, 因此可判断镀层内应力减少且致密化程度显著提高。从图 4 可以看出, 不同频率条件对纳米晶 Ni 粒径分布影响较大, 未引入超声振荡场时, 纳米晶 Ni 粒径主要集中在 250~350 nm 区间; 而随着超声场的介入, 纳米晶 Ni 尺寸趋于分散, 从最小 50 nm 到 300 nm 都有分布, 可以明显揭示出超声振荡对电沉积过程中纳米晶 Ni 形核生长的碎化机制。更重要的是, 超声振荡作用可促使较大晶粒破碎, 被破碎成细小尺寸的晶粒可演变成新的晶核, 在沉积表面形成大量的细小晶核, 为 Ni 的结晶增加了大量形核点, 引起“形核增殖”。此外, 由于超声振荡所产生脉冲形式的机械剪切作用, 使得镀层表面应变速率增高, 当变形过程中产生的位错来不及抵消时, 位错作为高能缺陷区可充当晶粒的再结晶形核位置, 即位错数量的增加是沉积晶粒细化的主要原因^[20]。

2.2.2 生长织构取向

图 5 为不同超声频率下电沉积纳米晶 Ni 生长织构的 XRD 图谱。可以看出, 未引入超声振荡场前, 主要沿 fcc-晶体结构的 Ni 密排面(111)与(200) 2 个方向择优生长。当引入频率为 45 kHz 的超声振荡场后, 由于超声空化和声流的机械剪切作用可促使较大晶粒破碎, 并打断正常发育晶粒的生长进程, Ni 晶粒在(111)和(200)等方向上的衍射峰强度下降且伴随半高宽明显宽化, 且同时出现了 Ni(220)、(311)、(220)等多方向生长趋势, 说明 Ni 晶粒择优取向趋于随机取向, 这可能是由于超声振荡场的介入改变了 Ni 结晶生长的表面自由能, 促使由低表面能的密排面向高能取向非自发生长, 从而优化纳米晶 Ni 生长织构的取向, 并促使 Ni 晶粒明显细化。当超声频率提高到 80 kHz 时, 织构组分发生了明显变化, 由 Ni(111)向 Ni (200)发生转变, 这主要归功于高频率的超声冲击波作用于 Ni 结晶表面, 弱强度生长方向的 Ni 晶粒被破碎并同时演变成其它择优生长方向的晶核。从图中还可以看出, 在超声场作用下, 密排面 Ni(111)的衍射峰强度下降且主峰左移, 这意味着晶格常数变大或是宏观残余应力

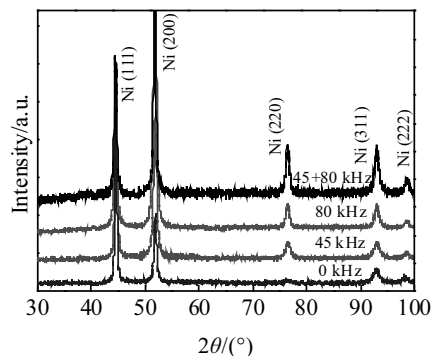


图 5 不同超声频率下的纳米晶 Ni 织构生长的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of textual growth for Ni deposits under varied UF values

可能引起晶格各向异性收缩。一般而言, 衍射峰向低角度发生位移, 表明镀层内部产生了拉应力, 这可能是由于晶粒细化和异向生长不均化所致。

Qu 等^[21]研究表明, 沿 Ni(111)生长有利于镀层硬度提高, 但其表面韧性和综合机械性能下降, 而沿 Ni(200)、(311)等方向生长, 虽然镀层硬度有所下降, 但致密度高且结构完整, 特别在抗氧化和强韧性等方面性能得到明显提高。鉴于此, 为优化超声振荡频率对纳米晶 Ni 生长织构的影响, 引入交变性超声振荡频率, 从其 XRD 图谱发现, 生长织构由低表面能的密排面 Ni(111)向高表面能的 Ni(200)、(220)、(311)等多个方向转变且各衍射峰的强度均明显下降, 并伴随半高宽显著的“宽化”现象, 说明晶粒细化明显。根据 XRD 图谱, 结合 Scherrer 公式, 推算出各择优方向上的纳米晶 Ni 的晶粒尺寸。可知: 随着超声频率从 0 升高到 45 kHz, 再到 45+80 kHz, Ni 晶粒的尺寸逐渐减小, 特别是在 Ni(111)、(200)等方向上表现尤为明显。当超声频率提高至 80 kHz, 晶粒在 Ni(111)方向上粗化长大, 尺寸可达到 250 nm, 而在交互频率下 Ni 晶粒的尺寸在 Ni(111)方向上约为 180 nm, Ni(200)方向上约为 90 nm, 同比未加入超声场时的纳米晶 Ni 的粒径尺寸细化了 1 倍, 晶粒细化效果明显。这一结论与上述图 3 和图 4 的观察分析结果基本一致。

在相同的电沉积工艺条件下, 采用不同超声振荡频率制备的纳米晶 Ni 的 TEM 像及对应的选区电子衍射(SAED)花样, 如图 6 所示。未介入超声振荡时, 纳米晶 Ni 晶粒粗大无规则生长并伴随大晶界开裂, 存在微孔和开裂晶界等高能缺陷区域, 如图 6a 所示, 这为 Ni 晶粒织构转变提供了继续长大的空间并可诱发微裂纹萌生和扩展。与引入超声场之前相比, 超声振荡

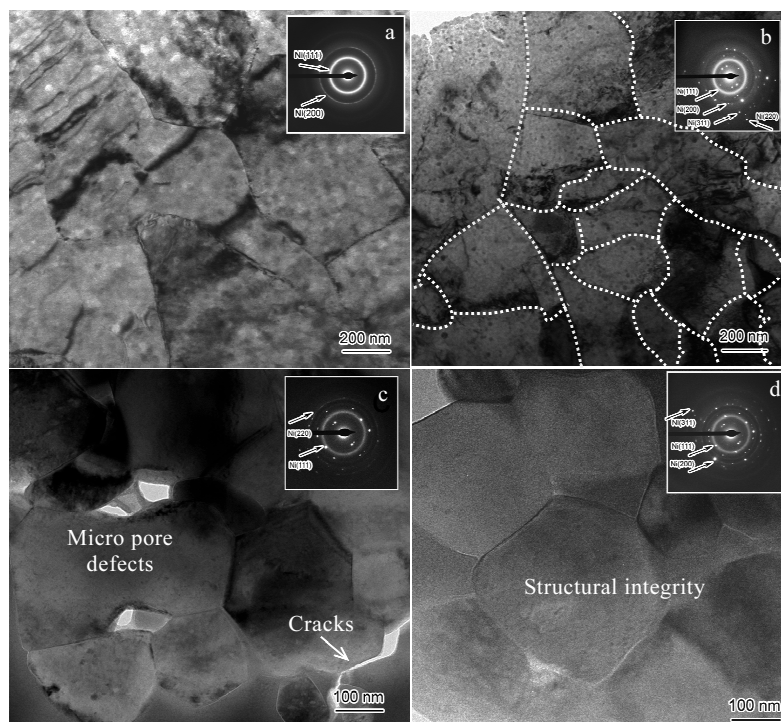


图 6 不同超声频率下的纳米晶 Ni 微观结构 TEM 像及相应 SAED 花样

Fig.6 TEM images and SAED patterns of Ni deposits under varied UF values: (a) 0 kHz, (b) 45 kHz, (c) 80 kHz, and (d) 45+80 kHz

场的介入,使得电沉积纳米晶 Ni 择优生长取向和形貌发生了很大变化。当引入频率为 45 kHz 的超声振荡场时,不规则 Ni 晶粒的棱角被瞬间高温高压的超声波冲击光滑(图 6b),局部镀层致密,但仍然存在一些微孔缺陷。在电场作用诱导下,纳米晶 Ni 沿着低表面能(111)晶面发生择优生长,当超声频率提高至 80 kHz,由于超声冲击波的强度过大,扰乱了 Ni 的正常电结晶规律,最终导致了 Ni 晶粒不均匀化程度加剧,如图 6c 所示。2 种不同的超声频率 45+80 kHz 交互变化时,如图 6d 所示,镀层晶粒细化的同时还呈现类椭圆形的特征形貌,同时 SAED 花样显示由单一的择优取向向多方向生长。这主要归咎于高强度的超声冲击波冲刷晶核生长点,对择优生长织构的 Ni(111)晶面的冲刷作用,同时被碎化的细晶充当其它方向上的晶胚,诱发二次动态再结晶与细化生长。据实验结果,可推测出超声振荡场对形成具有椭圆特征形貌纳米晶 Ni 的主要作用机制^[22]: (1) 超声振荡场产生脉冲形式的机械剪切作用促使较大晶粒破碎溶解,打断了晶粒的正常发育,被破碎肢解的细小晶粒弥散分布于电结晶表面,分成许多细小晶核,为镍的结晶增加了大量形核点,抑制了 Ni 晶粒在择优方向上的粗化生长; (2) 其次,超声窄化作用打断了正常发育的晶粒,使之成为新的

更小的晶核,提高了纳米晶 Ni 的形核率,诱发“形核增殖”; (3) 超声空化泡崩溃时在气泡的附近会产生高速的微射流,高强度织构生长方向的晶粒被超声发生器产生的瞬间高温高压的声流扰动和冲击波碎化并转化成其它弱方向的晶核,改变了 Ni 结晶生长的界面能,由择优性生长转变成多方向性生长,晶粒细化作用明显。

2.3 纳米压痕测试

不同超声频率下 Ni 镀层纳米压痕的载荷-位移曲线如图 7a 所示。可以看出,纳米压痕的最大压入深度为 250 nm,远小于镀层厚度的 1/10,故测试过程中 Ti 基体对其表面的 Ni 镀层的性能影响甚微。未加超声振荡时的 Ni 镀层试样的压痕长度最长,而引入 45+80 kHz 交互变化频率时的试样的纳米压痕长度最短。一般而言,在恒定载荷情况下,压痕长短决定试样表面的弹性回复能力,是对镀层表面韧性的直接反映^[23]。由此可见,交互变化频率条件下 Ni 镀层试样的韧性大于单一超声频率条件下的 Ni 镀层试样,而单一超声频率条件下试样的韧性优于未加超声振荡。根据卸载曲线的斜率,可求出弹性模量,硬度可通过最大加载载荷和压痕的残余变形面积求得。根据经典 Oliver-Pharr 公式^[24],计算各试样的硬度和弹性模量,

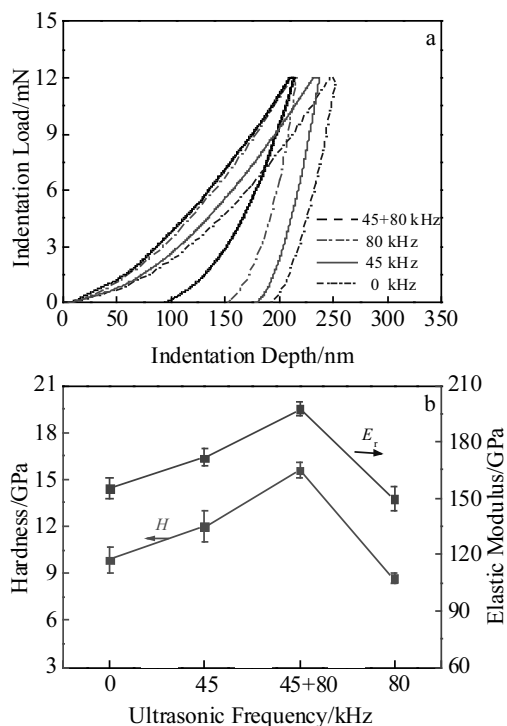


图 7 纳米压痕的载荷-位移曲线及测试结果

Fig.7 Representative load-displacement plots (a) and results of nanoindentation tests for Ni deposits (b)

如图 7b 所示。在 45+80 kHz 交互变化频率下获得的 Ni 镀层试样硬度可达 15.6 GPa, 弹性模量为 197.2 GPa, 比未加超声条件下的 Ni 镀层分别增大大约 1.5 倍和 1.2 倍。由此可见, 引入交互变化的超声频率对电沉积纳米晶 Ni 镀层试样的力学性能影响显著, 这主要归功于超声作用促使粗大尖角晶粒被破碎并演变成椭圆特征的晶粒, 大大提高镀层的致密度; 电沉积纳米晶 Ni 具有 fcc 结构, 介入的超声场可促使低表面能的 Ni(111)向高能面的 Ni(220)、(311)等方向演变生长, 有利于减少低表面能面上位错线的数量和晶界滑移面。

2.4 摩擦性能测试

2.4.1 摩擦曲线及磨损率

图 8 为 Ti 基体以及不同超声频率下 Ni 镀层的摩擦系数与时间的关系曲线。总体上, 电沉积后的 Ni 镀层摩擦系数较 Ti 基体降低明显, 特别是在 45+80 kHz 交互变化频率下获得的 Ni 镀层试样的摩擦系数最低, 仅为 0.23 (Ti 基体为 0.8)。此外, 各试样在摩擦初始阶段均存在一个磨合期, 具体表现为摩擦系数高低起伏变化, 然后趋于稳定。对于 Ti 基体而言, 由于表面存在少量的高硬度 Ti_xO_y 相氧化物, 所以在摩擦初期的摩擦系数明显下降, 在表面氧化膜被切削之后, 新鲜

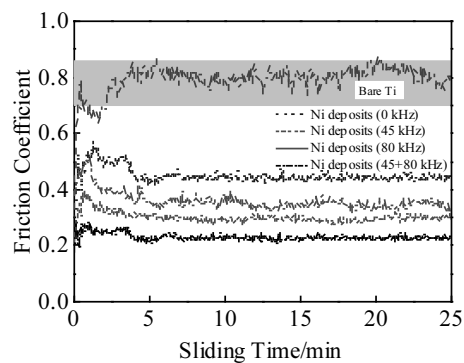


图 8 Ti 基体和不同超声频率下 Ni 镀层摩擦系数-时间曲线

Fig.8 Typical friction coefficients vs time curves for Ti substrate and Ni deposits under varied UF values

Ti 基体由于质软而导致摩擦系数迅速上升。作者前期工作^[3]表明: 在高速干摩擦条件下, 硬度低而且易机械咬合的 Ti 基体表面承受正压力和切向摩擦力的反复作用, 加之随摩擦副表面温度的不断升高 (其热导率为 15.24 W/(m·K), 仅为 Ni 的 1/4 和 Al 的 1/14), 抵抗塑性变形的能力逐渐减弱, Ti 基体的磨痕形貌表现为典型的河流花样, 为严重的切削磨损及反复“犁削”与“碾压”磨损机制, 并形成局部塑形变性的撕裂和片状剥落迹象。

随着超声频率由 0 增大至 60 kHz, 电沉积 Ni 镀层的摩擦系数逐渐变小, 但在 80 kHz 时, 摩擦系数却略有升高为 0.36, 这可能是由于大频率的超声作用造成了冲击波强度过大, 大晶界被声流脉冲冲刷, 扰乱了晶粒沿低表面能 Ni(111)的正常结晶生长, 致使 Ni 晶粒不均匀化程度加剧, 存在晶粒粗化和空(孔)隙等缺陷, 从而最终导致了镀层表面不平整。在高速干摩擦过程中, 部分脱落的硬质 Ni 或 NiO 颗粒充当磨粒, 引起了摩擦系数的变大。

2.4.2 磨痕形貌表征

图 9 为 Ti 基体及不同超声频率下 Ni 镀层的表面磨痕形貌的 SEM 像。Ti 基体的磨痕形貌为典型的河流花样, 主要是由于严重的显微切削磨损及反复“犁削”与“碾压”作用, 导致 Ti 基体表面发生了严重的塑性变形, 并形成局部的片状剥落和深“犁沟”特征花样, 如图 9a 所示。Zhou 等^[12]研究表明, 在摩擦过程中, 硬度低而且易机械咬合的 TA2 基体表面承受正压力和切向摩擦力的反复作用, 随着摩擦副表面温度的不断升高, 抵抗塑性变形的能力逐渐减弱, 最终会产生大的塑性变形。从图 9b 可见, 未加超声场时, Ni 镀层试样磨损表面布满磨粒和局部脱落而残留的

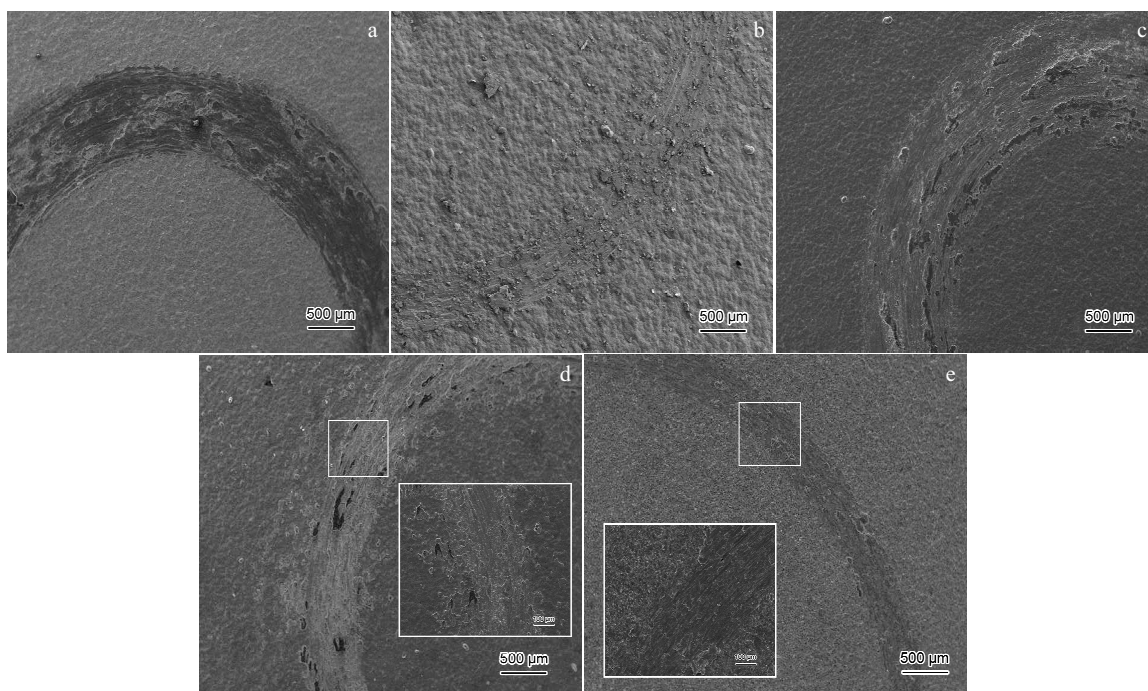


图 9 不同超声频率条件下 Ni 镀层试样的表面磨痕形貌 SEM 像

Fig.9 SEM images of typical worn tracks for bare Ti substrate (a), and Ni deposits under different UF values: (b) 0 kHz, (c) 45 kHz, (d) 45+80 kHz, and (e) 80 kHz

块体摩擦产物,其磨损机制为严重的磨粒磨损和氧化疲劳磨损,其磨粒主要来源于热疲劳所形成的磨屑与 NiO 的脱落,被摩擦后脱落的硬质 Ni 颗粒或 NiO 在磨痕表面随机运动及产生黏着磨损。在干摩擦条件下,高速相对滑动会产生更多的摩擦热,使 Ni 镀层的塑性降低,在冲磨过程中,脱落坑与“冷焊点”的粒子会加剧块状剥落,产生了明显的黏着磨损现象。分析认为^[12,20]:与高硬度的摩擦副 GCr15 (~11 000 MPa, HV_{0.2},下同)相比,金属 Ni 硬度 (~7000 MPa) 相对较低,首先是低硬度 NiO 的剥离而导致 Ni 颗粒逐渐暴露出来,脱落下来的 Ni 硬质颗粒在摩擦副之间充当磨料并加剧了表面的磨损,表现为磨粒磨损。与 Ti 基体的磨痕形貌相比,在 45 kHz 超声条件下的 Ni 镀层表面出现了明显堆积和挤压痕迹,而 Ti 磨痕则主要呈现横向脆性剪切迹象,表明纯 Ni 镀层抗塑性变形和耐磨性相对较高,如图 9c 所示。这是由于超声作用破碎粗大 Ni 晶粒,细化晶粒,此外被破碎肢解的细晶粒充当新晶核来吸附填充孔洞等缺陷来提高镀层致密度(图 3d 和 6d),从而阻止位错和晶界的滑移,促使其硬度提高。图 9e 为在 80 kHz 下的 Ni 镀层试样的磨痕形貌图,为磨粒磨损并伴随轻微的黏着磨损,与 45 kHz 条件下的 Ni 镀层相比,磨痕较为明显且存在少量的“犁

削”花样,说明在 80 kHz 下 Ni 镀层硬度提高但韧性却下降,这可能是由于 80 kHz 高强度超声冲击了结晶面从而严重影响了晶粒正常生长,以至于弱强度生长方向的 Ni 晶粒被抑制,同时加剧在 Ni(111)等低能方向的择优生长,最终导致 Ni 晶粒不均匀化程度加剧,以至于大角度晶界开裂或微裂纹的萌生和开裂而致使韧性下降。交变超声场 (45+80 kHz)下 Ni 镀层磨痕形貌如图 9d 所示,磨损机制为轻微的黏着磨损,具有最浅的磨沟和短的磨痕轮廓,说明抗磨性优异。这主要归功于交变的超声场作用碎化粗大晶粒,晶粒形貌由原先的尖角锥形被超声碎化成椭圆特征,减少了微裂纹和孔洞等宏观缺陷,进一步提高了镀层致密度和结构完整性,促进纳米晶 Ni 镀层细化晶粒和稳定组织结构;此外,在高速干摩擦过程中产生的切向力,使在 高能态方向生长的纳米晶 Ni 抑制组织结构转变,能显著提高位错或晶界滑移的阈值,增加抗切削能力。

3 分析与讨论

3.1 超声振荡作用对电沉积过程中纳米晶 Ni 动态再结晶生长的影响机制

电沉积过程中,纳米晶 Ni 在电场的诱导作用下,沿着低表面能的 Ni(111)织构取向发生择优生长,从而

导致了较为明显的单一择优方向的生长趋势, 犹如柱状晶生长模式, 不同超声频率条件下 Ni 镀层的横截面晶粒生长趋势, 如图 10 所示。超声场的介入对净化晶界, 以及改善晶粒生长织构取向和细化组织具有显著作用。在高频超声碎化和窄化的协同作用下, 被破碎成细小尺度的晶胚像下雨似地吸附沉积到柱状晶活化尖端处, 在声化过程中不断发生枝晶熔断和增殖, 成为填充粗晶间细小晶粒的主要来源, 称为电沉积“结晶雨”现象。Prasad 等^[25]对电镀 Ni 的研究结果表明, 引入超声波振荡可以扩大电流密度适用范围, 提高电流效率, 降低浓差极化, 使 Ni 镀层更加致密且具有较高的硬度, 耐磨性能及疲劳强度。宁朝辉等^[26]向镀液中加入球径为 5 μm 玻璃球, 来回机械碾压 Ni 晶粒, 旨在优化晶粒生长和平滑粗晶、晶界缺陷等处尖角, 致使组织致密。该机械研磨的机理与本研究的超声振荡场强化作用类似。

图 11 为介入超声振荡场对 Ni 织构生长影响的机

理示意图。在电场的诱导作用下, 纳米晶 Ni 沿着表面能低的织构生长取向, 如 Ni(111)方向发生择优生长; 然而, 在外界超声振荡场作用下, 单一择优方向的生长趋势被超声波所产生的脉冲形式的机械剪切作用打断和破碎, 抑制了 Ni 晶粒的粗化长大。此外超声冲击波不断冲刷晶粒尖端, 不仅使阴极贫化区的离子浓度得到有效恢复, 降低浓度极化, 而且同时溶解优先生长的粗晶尖端, 使其平滑且组织致密; 超声窄化作用使粗大晶粒尖端破碎并弥散分布于晶粒生长顶端, 可以演变成新晶核, 诱发“二次结晶”或“形核增殖”^[27]。

在具有高峰值电流密度的双脉冲电沉积技术和外加超声振荡场的协同作用下, 超声窄化作用打断了正常发育的晶粒, 使之成为新的更小的晶核, 提高了晶粒的形核率和二次结晶的几率, 超声振荡强有力冲刷晶核生长点, 改变了纳米晶 Ni 晶形生长的界面能, 择优取向生长的 Ni 晶粒被超声流扰动效应和冲击波碎化, 并转化成其它弱方向的晶核, 由择优性生长向

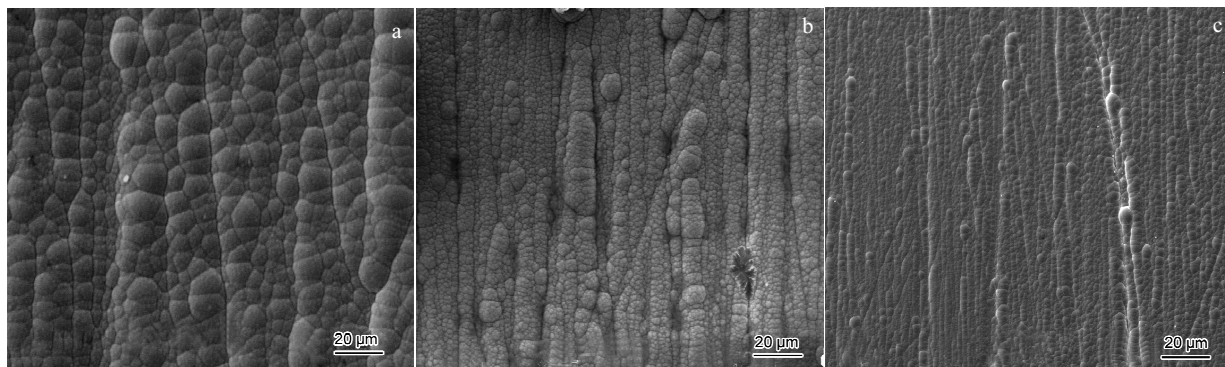


图 10 不同频率条件下纳米晶 Ni 垂直面生长特征 SEM 像

Fig.10 SEM cross-sectional images for Ni deposits under varied UF values: (a) 0 kHz, (b) 45 kHz, and (c) 45+80 kHz

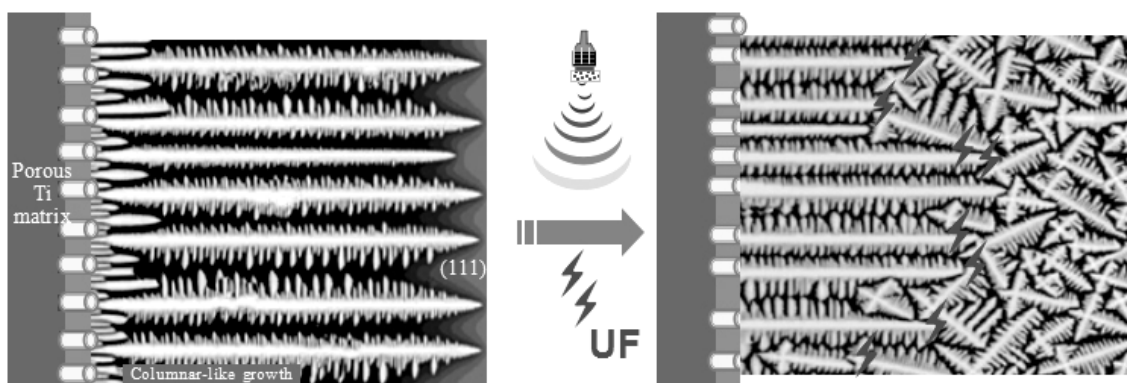


图 11 电场诱导下纳米晶 Ni 择优性柱状晶生长模式被超声振荡碎化成“结晶雨”生长的示意图

Fig.11 Schematic of crystal-shower growth model induced from the columnar-like Ni growth by adding ultrasonic field

任意性生长转变(如图 5 所示)。本质上, 超声窄化作用使晶体粗化生长受到阻碍, 减少了择优方向上的外延粗化生长, 改变织构生长方向, 从而不易形成沿着电场线方向择优生长的粗大柱状晶。此外, 超声波间断冲击电结晶面而产生微量的塑形变形, 加速位错不断繁殖, 以提高镀层表面强度。

3.2 不同织构纳米晶 Ni 与其镀层强韧性的关联性

对于晶粒细化对镀层性能的影响, 经典 Hall-Petch 公式可进行解释。然而对于不同生长织构对其组织和性能的影响机制还鲜见报道。本工作通过晶体学角度(织构方向)对晶界或位错滑移阻碍进行深入探讨。根据材料晶体学理论, 表面能与晶体表面取向有关。在同一晶体上, 晶面指数越高, 其表面能越大。电沉积纳米晶 Ni 具有 fcc 结构, 其密排面是(111), 其表面能也是最低的, 最稳定的。然而, 电结晶生长是属于层生长范畴, 是晶面层层外推的过程, 若以最稳定的密排面(111)向外推进生长, 后续的晶体则会按照能量最低原则, 以(111)为择优生长取向, 而导致晶粒单方向粗化生长。一般而言, fcc 结构的材料表面能沿密排面 Ni(111)最低, 也就是说在受到外界剪切力或压力的时候, 初始的滑移是在低能密排面 Ni(111)萌芽。一般定义电沉积镀层表面为(111)面, 垂直界面指向为[111], 其它方向遵照前图 5 中的晶体指向展开, 如示意图 12a 所示。通常, 电沉积纳米晶 Ni 属于 fcc 结构, 晶体缺陷通常有滑移和孪生 2 种类型, 对于孪生晶体结构本工作暂不考虑。通常对镀层弹韧性起决定作用是滑移门槛值, 设想外加力作用在低表面能面(111)上, 例如摩擦过程中产生的侧向剪切应力 τ 指向[111]方向, 主要力集中在低能面(111)上, 那么势必导致在该面上优先诱发位错滑移, 最终导致晶界开裂^[28-30]。

本研究引入的超声冲击波在晶粒表面破碎等因素有利于游离晶的残存与增值, 从而由择优生长的等轴粗晶演变成异向生长的细晶组织, 被机械力震碎并细化吸附弱方向上的增殖生长, 由择优生长的低表面能面 Ni(111)向高能面(311)、(220)、(200)等方向演变。由图 12b 可知, 不同织构方向的晶面形成犄角之势, 有力支撑以阻碍晶界或位错滑移, 减少了低能晶面上的位错线和晶界滑移面。被超声碎化的细化晶粒犹如复合添加的纳米颗粒集中偏聚并钉扎位错(源)或三叉动态晶界, 提高了镀层在弹塑性变形过程中克服位错滑动和攀移所需能量的门槛值, 可有效抑制纳米晶 Ni 在外界剪切力作用下的位错和晶界的滑移^[31]。低表面能的密排面 Ni(111)衍射峰强度降低, 而高表面能的 Ni(220)与(311)衍射强度有所增大, 而高表面能的不稳定性可诱发多方向细化生长, 大大减少低能 Ni(111)

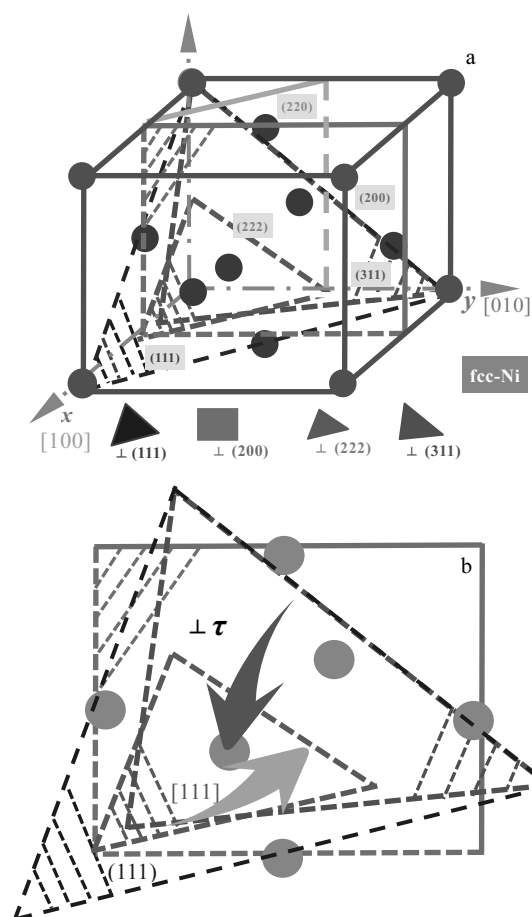


图 12 fcc-晶系结构的 Ni 织构生长空间示意图

Fig.12 Schematic of spatial structure (a) and textural directions (b) for fcc-Ni nanocrystals

晶面上的位错线和滑移面, 有利于提高位错和晶界滑移的抗力; 同时 Ni(200)衍射峰半高宽变宽且强度增大, 说明单一的择优取向被改善, 晶粒细化。由此可推断出, 适当强度的超声振荡频率, 有利于优化纳米晶 Ni 生长织构, 而生长织构的取向决定了纳米晶 Ni 的性能^[32]。压痕等实验结果进一步佐证上述理论推测。

4 结 论

1) 采用阳极氧化法在 Ti 基体表面构筑纳米多孔结构, 预吸附还原态 Pd 原子以诱发后续电沉积纳米晶 Ni 进行异质形核生长, 成功实现了“钻孔钉扎”生长模式, 提高了 Ti/Ni 间的界面结合力。

2) 在电沉积过程中, 通过调整超声振荡频率来影响 Ni 织构的生长取向与微结构。在 45+80 kHz 交变频率条件下, 晶粒细化效果最佳。这主要归功于超声冲击波在晶粒表面破碎有利于游离晶的残存与增殖, 被机械力震碎的小尺寸晶粒充当晶胚来增殖生长。同时,

纳米晶 Ni 生长织构的择优生长取向,由低表面能的密排面 Ni(111)向高能面 Ni(311)、(220)、(200)等方向转移,不同生长织构的晶面形成犄角之势,可减少低表面能晶面上的位错线和晶界滑移面,有利于提高镀层力学性能。

3) 在多孔 Ti 表面电沉积生长纳米晶 Ni 镀层,显著提高了 Ti 基体表面的强韧性,硬度与弹性模量分别高达 15.6 和 197.2 GPa;同时,可大幅度提高钛金属表面的抗摩性,比 Ti 基体的摩擦系数降低约 1/2,表面磨损形貌由切削磨损转变为在轻微磨粒磨损条件下的黏着磨损机制。

参考文献 References

- [1] Shi Xinglin, Xu Lingli, Munar M L *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2015, 49: 1
- [2] Li Ruifeng, Zheng Qichi, Zhu Yanan *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2018, 27(1): 80
- [3] Zhou Xiaowei(周小卫), Ouyang Chun(欧阳春), Qiao Yanxin(乔岩欣) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2017, 53(2): 140
- [4] Chen Fei, Zhou Hai, Chen Chen *et al. Progress in Organic Coatings*[J], 2009, 64(2-3): 264
- [5] Liu Fengbin(刘峰斌), Sun Dachao(孙大超), Cui Yan(崔岩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(4): 1314
- [6] Feng Xingguo, Lu Xiangyu, Zuo Yu *et al. Corrosion Science* [J], 2016, 103: 223
- [7] Liu Fencheng, Mao Yuqing, Lin Xin *et al. Optics & Laser Technology*[J], 2016, 83: 140
- [8] Tu Zhenmi(屠振密), Zhu Yongming(朱永明), Li Ning(李宁) *et al. China Surface Engineering(中国表面工程)*[J], 2010, 23(1): 24
- [9] Dabala M, Brunelli K, Frattini R *et al. Surface Engineering*[J], 2004, 20(2): 103
- [10] Zhang Ke(张轲), Liu Daoxin(刘道新). *Materials Protection(材料保护)*[J], 2001, 34(10): 42
- [11] Guan Dongsheng, Li Jianyang, Gao Xianfeng *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 246: 305
- [12] Zhou Xiaowei, Ouyang Chun. *Applied Surface Science*[J], 2017, 405: 476
- [13] Lin Yinghua(林英华), Lei Yongping(雷永平), Fu Hanguang(符寒光) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2014, 50(12): 1513
- [14] Liu Hao(刘浩), Chen Guangchao(陈广超), Du Lingzhong(杜令忠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(2): 647
- [15] Li Ruifeng, Li Zhuguo, Zhu Yanyan *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 580: 327
- [16] Tudela I, Zhang Y, Pal M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 264: 49
- [17] Jeong D H, Gonzalez F, Palumbo G *et al. Scripta Materialia* [J], 2001, 44(3): 493
- [18] Zhou Xiaowei, Shen Yifu. *Applied Surface Science*[J], 2015, 324: 677
- [19] Yang Yanling(杨艳玲), Shen Yongfeng(申勇峰), Chen Jिंगeng(陈进耿) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2007, 43(8): 883
- [20] Ning Z H, He Y D, Gao W. *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(10): 2139
- [21] Qu N S, Zhu D, Chan K C *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2003, 168(2-3): 123
- [22] Ibáñez A, Escudero-Cid R, Ocón P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 212: 94
- [23] Rabkin E, Deuschle J K, Baretzky B. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(5): 1589
- [24] Yin W M, Whang S H, Mirshams R A. *Acta Materialia*[J], 2005, 53(2): 383
- [25] Prasad P B S N V, Vasudevan R, Seshadri S K *et al. Materials Letters*[J], 1993, 17(6): 357
- [26] Ning Zhaohui(宁朝辉), He Yedong(何业东). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2008, 44(6): 751
- [27] Balachandran R, Yow H K, Ong B H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 48(1-2): 336
- [28] Bober D B, Kumar M, Rupert T J. *Acta Materialia*[J], 2015, 86: 43
- [29] Brons J G, Thompson G B. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(11): 3936
- [30] Niu Yunsong, Wei Jie, Yang Ying *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 210: 21
- [31] Lohmiller J, Greuer M, Braun C *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 65: 295
- [32] Schüler K, Philippi B, Weinmann M *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(11): 3945

Influence of Ultrasound with Varying Frequencies on Microstructures and Wear Resistance for Ni Nanocrystals

Zhou Xiaowei¹, Liu Zhenguang¹, Wang Yuxin¹, Shen Yifu²

(1. Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

(2. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Because of the light weight, high strength and excellent corrosion resistance, titanium and its alloys have been currently used as a brand-new functional material in ships, aviation and other fields. However, some defects exist such as poor surface weldability and wear resistance, especially under the dry-sliding conditions without solid lubricants, so it is essential to enhance the surface properties using surface modification techniques. Herein, this study focused on surface electroplating of nanocrystalline Ni coating on the anodized nanoporous surface of Ti substrate, as well as to achieve a metallurgical bonding interface. In view of this, the objectives of this study are to explore the detailed correlation between growth textures and wear resistance of Ni deposits by adjusting ultrasonic frequencies (UF) values. The textural directions and microstructures of the as-deposited Ni nanocrystals were characterized using XRD, FE-SEM and TEM. According to nanoindentation and wear tests, the synergistic effects of ultrasonic oscillations on both grain refinement and crystallographic texture of Ni nanocrystals were evaluated. Besides, the underlying mechanism involved in effects of ultrasonic oscillation on dynamic re-crystallization of Ni textures during the electroplating process, and the relationship between different textural directions of Ni crystals and surface properties were disclosed. The results manifest that the pre-adsorbed Pd atoms onto the as-anodized porous Ti surface act as nucleation sites for inducing the subsequent Ni growth, having an effective interfacial strength of Ti/Ni composites. Based on nanoindentation results, the surface toughness significantly improves by depositing Ni coatings onto the as-anodized Ti matrix, and the hardness and elastic modulus reach 15.6 and 197.2 GPa, respectively. Meanwhile, the friction coefficient of Ti matrix within Ni coating at UF values of 45+80 kHz is much lower, which is reduced by about 2 times relative to that of bare Ti matrix. Ultimately, the wear mechanism transforms from the originally cutting wear behavior of Ti matrix into the slightly adhesive wear together with grinding abrasion for Ni deposits, effectively compensating the shortcomings of poor wear resistance for Ti alloys in engineering applications.

Key words: ultrasonic frequency; Ni nanocrystals; porous Ti; growth textures; wear resistance

Corresponding author: Zhou Xiaowei, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, P. R. China, Tel: 0086-511-84401184, E-mail: zhouxiaowei901@163.com