

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.11.005

钛合金 Ti6Al4V 表面纳米 SiC 增强 Ni-Co 基复合材料的制备工艺参数优化

黄建娜^{1*}, 王璇¹, 刘松林²

(1. 河南工业职业技术学院 机械工程学院, 河南 南阳 473000; 2. 河南省南阳市建设工程质量监督检验站, 河南 南阳 473000)

摘要: 以钛合金 Ti6Al4V 作为基体, 采用电沉积技术制备了纳米 SiC 增强 Ni-Co 基复合材料。以复合材料中最高纳米 SiC 含量作为实验目标, 通过极差分析对复合材料的制备工艺参数进行了优化, 得到了最优工艺参数为: 电流密度 5 A/dm²、温度 45 ℃、镀液中纳米 SiC 浓度 10 g/L、pH 4.0。通过补充实验证实了最优工艺参数的正确性, 结果表明: 最优工艺参数下制备的复合材料表面质量良好, 比较均匀地分布着微米级的孢状晶粒, 其中纳米 SiC 含量约为 3.18 %。

关键词: 纳米 SiC 增强 Ni-Co 基复合材料; 钛合金 Ti6Al4V; 纳米 SiC 含量; 工艺参数优化; 正交试验

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Optimization of Process Parameters for Preparation of Nano-SiC Reinforced Ni-Co Based Composite Material on Surface of Titanium Alloy Ti6Al4V

HUANG Jianna^{1*}, WANG Xuan¹, LIU Songlin²

(1. College of Mechanical Engineering, Henan Polytechnic Institute, Nanyang 473000, China; 2. Nanyang Construction Engineering Quality Supervision and Inspection Station, Nanyang 473000, China)

Abstract: Nano-SiC reinforced Ni-Co based composite material was prepared on the surface of titanium alloy Ti6Al4V substrate. The highest content of nano-SiC in the composite material was selected as the experiment target, and the process parameters for preparation of the composite material were optimized through range analysis. The optimal process parameters were determined as follows: current density 5 A/dm², temperature 45 ℃, nano-SiC concentration in plating bath 10 g/L, pH 4.0. Supplementary experiment was carried out to verify the correctness of the optimal process parameters. The results showed that the composite material prepared with the optimal process parameters possessed good surface quality, micron-size spore grains were distributed uniformly, and the content of nano-SiC in the composite material was about 3.18 %.

收稿日期: 2019-04-20

修回日期: 2019-06-14

通信作者: 黄建娜(1980-), 女, 硕士, 副教授, email: huangjn2019@163.com

基金项目: 河南省 2019 年科技发展计划项目(192102210165)

Keywords: nano-SiC reinforced Ni-Co based composite material; titanium alloy Ti6Al4V; nano-SiC content; optimization of process parameters; orthogonal experiment

钛合金 Ti6Al4V 具有较高的比强度、良好的机械性能、耐高温性能和耐腐蚀性能,广泛应用于航空航天、精密仪表、船舶和医疗等领域。但其具有硬度低、耐磨性能较差的缺陷,限制了钛合金 Ti6Al4V 在更多领域的广泛应用。因此,通过表面处理来消除钛合金 Ti6Al4V 的部分性能缺陷显得尤为重要。到目前为止,国内外的科研工作者进行了大量的研究,采用了多种表面处理技术(如电沉积、化学镀、激光熔覆、气相沉积、热喷涂等)对钛合金 Ti6Al4V 进行表面处理^[1-5]。在所有的表面处理技术中,电沉积因其较低的成本、良好的操作性和工艺可控性,成为理想的表面改性技术。

本文以钛合金 Ti6Al4V 作为基体,采用电沉积技术制备了纳米 SiC 增强 Ni-Co 基复合材料(以下简称复合材料)。通过极差分析对复合材料的制备工艺参数进行优化,拟为进一步拓展钛合金 Ti6Al4V 的应用领域提供一定的技术支持。

1 试验

1.1 试验材料

基体为钛合金 Ti6Al4V,尺寸为 $\Phi 40$ mm \times 3 mm,化学成分(质量分数)如下:Al 5.5~6.8 %、V 3.5~4.5 %、Fe \leq 0.3 %、C \leq 0.1 %、O \leq 0.2 %、N \leq 0.05 %、H \leq 0.015 %,Ti 余量。钛合金 Ti6Al4V 的主要性能指标如下:密度 4.4 g/cm³、硬度 330~350 HV、拉伸强度 950 MPa、弹性模量 110~120 GPa、剪切模量 44 GPa、剪切强度 550 MPa、泊松比 0.342、断面收缩率 36 %、断裂延伸率 14 %。

1.2 试验流程

(1) 钛合金基体预处理

钛合金属于难镀金属,表面极易生成一层致密的氧化膜^[6],这层氧化膜极大地阻碍了镀层的生长,导致很难得到完整的镀层。因此,对钛合金基体进行预处理显得尤为重要,具体步骤如下:逐级打磨→机械抛光→丙酮擦拭→化学除油→超声波清洗→盐酸浸蚀→蒸馏水冲洗→表面活化→蒸馏水冲洗→冷风吹干。

(2) 镀液配方

选用分析纯试剂硫酸镍、硫酸钴、氯化镍、硼酸和十二烷基苯磺酸钠,按照一定的配比,加蒸馏水

完全溶解后定容至 1.0 L。镀液配方如下:硫酸镍 260 g/L、硫酸钴 20 g/L、氯化镍 10 g/L、硼酸 40 g/L、十二烷基苯磺酸钠 60 mg/L。

(3) 工艺参数

以复合材料中纳米 SiC 含量作为指标(X),选取电流密度(A)、温度(B)、镀液中纳米 SiC 浓度(C)和 pH(D)作为因素,根据镀液的工作温度并基于前期基础试验结果,确定各因素的水平,如表 1 所示。根据因素-水平表设计了四因素三水平的正交试验,共进行 9 组试验(如表 2 所示),通过极差分析对复合材料的制备工艺参数进行优化。

表 1 因素-水平表

水平	因素			
	A/ (A \cdot dm ⁻²)	B/℃	C/ (g \cdot L ⁻¹)	D
1	2	35	2	3.5
2	5	45	6	4.0
3	8	55	10	4.5

表 2 正交试验表

编号	工艺参数				X/%
	A/ (A \cdot dm ⁻²)	B/℃	C/ (g \cdot L ⁻¹)	D	
1	2	35	2	3.5	1.32
2	2	45	6	4.0	1.53
3	2	55	10	4.5	2.44
4	5	35	6	4.5	1.90
5	5	45	10	3.5	3.09
6	5	55	2	4.0	2.82
7	8	35	10	4.0	2.07
8	8	45	2	4.5	1.81
9	8	55	6	3.5	0.94

1.3 性能测试

纳米 SiC 含量测定:采用 Hitachi S-4800 扫描电镜与 IE250X-Max50 能谱仪组合,在样品表面选定微区进行成分分析得到能谱图,并根据标示出的 Si 元素含量,转换成化合物 SiC 的含量。

表面形貌分析:采用 Hitachi S-4800 扫描电镜,在样品表面选定微区进行表面形貌分析,放大倍率设为 8000 倍。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果

2.1.1 极差

图1(a)~(d)为各工艺参数与复合材料中纳米SiC含量的关系曲线。

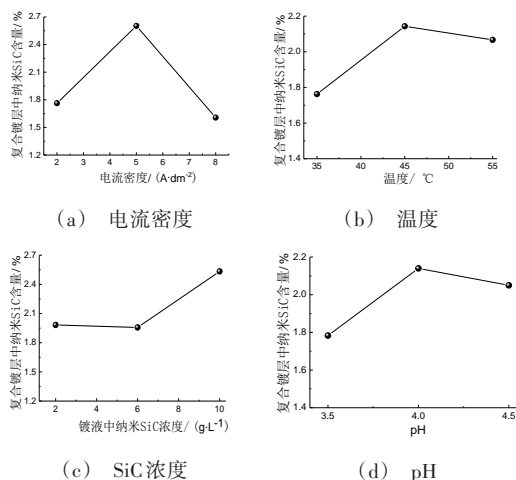


图1 各工艺参数与复合材料中纳米SiC含量的关系曲线

从图1(a)可以看出:随着电流密度的增加,复合材料中纳米SiC含量先升高后降低。其原因在于:在一定范围内,随着电流密度的增加,极间电场强度增强,纳米SiC在基体表面由弱吸附继而转化成强吸附的概率增大,与此同时金属离子在基体表面的沉积速率加快,使得单位时间内被金属层包覆的纳米SiC增多。但当电流密度过高时,金属离子在基体表面的沉积速率过快,与此同时析氢反应影响了纳米SiC在基体表面的弱吸附,从而导致复合材料中纳米SiC含量降低。

从图1(b)可以看出:随着温度的升高,复合材料中纳米SiC含量先升高后降低。其原因在于:在一定范围内,温度的升高有利于纳米SiC在镀液中悬浮,与此同时纳米SiC与基体表面碰撞的概率增大,容易吸附在基体表面,所以复合材料中纳米SiC含量升高。但当温度超过一定限度时,纳米SiC不易被金属离子所捕获^[7],使得单位时间内被金属层包覆的纳米SiC减少。

从图1(c)可以看出:随着镀液中纳米SiC浓度的增加,复合材料中纳米SiC含量总体上呈升高的趋势。其原因在于:随着镀液中纳米SiC浓度的增加,单位时间内通过扩散到达基体表面的纳米SiC

增多,纳米SiC在基体表面弱吸附继而被金属层包覆,所以复合材料中纳米SiC含量逐渐升高。

从图1(d)可以看出:随着pH的升高,复合材料中纳米SiC含量先升高后降低。其原因在于:在一定范围内,pH的升高减弱了由于析氢反应对纳米SiC在基体表面吸附所造成的不利影响,换言之,pH的升高会促进纳米SiC被金属层包覆。但当pH超过一定限度时,析氢量增多同时基体表面发生局部碱化,共同影响了纳米SiC在基体表面的弱吸附,使得复合镀层中纳米SiC含量降低。

图2为各工艺参数对应的极差。通过极差分析能直观地反映各工艺参数对复合材料中纳米SiC含量的影响规律和趋势。从图2可知:对复合材料中纳米SiC含量的影响按照由主到次的顺序依次为:镀液中纳米SiC浓度、电流密度、温度、pH。相比较来说,镀液中纳米SiC浓度和电流密度对复合材料中纳米SiC含量影响较大,而温度和pH对复合材料中纳米SiC含量影响较小。

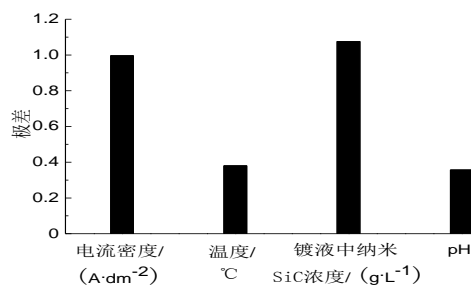


图2 各工艺参数对应的极差

2.1.2 最优工艺参数的确定及验证

根据极差分析结果可知,电流密度、温度和pH都取第二水平且镀液中纳米SiC浓度取第三水平时(即A₂B₂C₂D₃),复合材料中纳米SiC含量达到最高值。为此,以复合材料中纳米SiC含量最高作为试验目标,最优工艺参数为:电流密度5 A/dm²、温度45 °C、镀液中纳米SiC浓度10 g/L、pH 4.0。

但由于这组参数不在正交试验表中,所以需要进行验证。以最优工艺参数进行试验,测定制备的复合材料中纳米SiC含量,并与正交试验表中的第5组(该组参数最贴近最优工艺参数)试验结果进行比较,通过比较证实了最优工艺参数的正确性。如图3(a)所示,最优工艺参数下制备的复合材料主要含有Ni、Co、Si、C等元素,其中纳米SiC含量约为3.18%,高于正交试验表中的第5组试验结果。如图3(b)所示,最优工艺参数下制备的复合材料表面

无明显的针孔、麻点等缺陷,结构致密,比较均匀地分布着微米级的孢状晶粒。

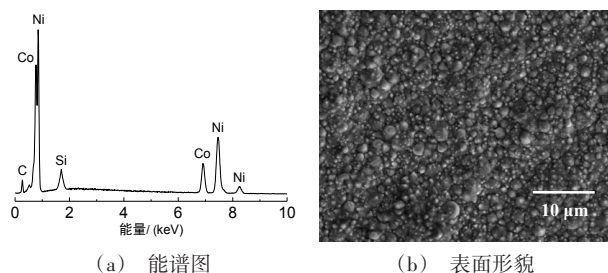


图3 最优工艺参数下制备的复合材料

2.2 镀液中纳米SiC浓度对复合材料中纳米SiC含量的影响规律

根据上述分析结果,选取镀液中纳米SiC浓度作为后续研究对象。鉴于镀液中纳米SiC浓度的最优水平为10 g/L,随着镀液中纳米SiC浓度的进一步增加,复合材料中纳米SiC含量将呈现怎样的变化趋势尚属未知。为了探明镀液中纳米SiC浓度对复合材料中纳米SiC含量的影响规律,在其他工艺参数保持不变(电流密度5 A/dm²、温度45℃、pH 4.0)的条件下,只改变镀液中纳米SiC浓度进行了单因素试验。

图4为镀液中纳米SiC浓度与复合材料中纳米SiC含量的关系曲线。从图4可以看出,随着镀液中纳米SiC浓度从10 g/L增加到18 g/L,复合材料中纳米SiC含量不再继续升高而是呈现明显的降低趋势,对应从3.18%降低到2.60%。其原因在于:随着镀液中纳米SiC浓度的进一步增加,纳米SiC之间相互碰撞的概率增大,容易发生团聚现象,团聚态的SiC不容易被金属层包覆,且会被冲刷重新回到镀液中^[8]。另外,团聚态的SiC弱吸附在基体表面覆盖了较多的活性点,在一定程度上阻碍了纳米SiC的吸附,从而导致复合材料中纳米SiC含量降低。

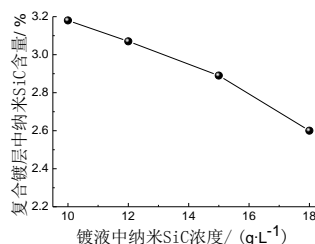


图4 镀液中纳米SiC浓度和复合材料中纳米SiC含量的关系曲线

3 结论

(1)以钛合金Ti6Al4V作为基体,采用电沉积技术制备了纳米SiC增强Ni-Co基复合材料。随着电流密度的增加、温度和pH的升高,复合材料中纳米SiC含量先升高后降低;随着镀液中纳米SiC浓度的增加,复合材料中纳米SiC含量总体上呈升高的趋势。

(2)对复合材料中纳米SiC含量的影响按照由主到次的顺序依次为:镀液中纳米SiC浓度、电流密度、温度、pH,随着镀液中纳米SiC浓度从10 g/L增加到18 g/L,复合材料中纳米SiC含量呈现明显的降低趋势,从3.18%降低到2.60%。

(3)最优工艺参数为:电流密度5 A/dm²、温度45℃、镀液中纳米SiC浓度10 g/L、pH 4.0,最优工艺参数下制备的复合材料表面质量良好,其中纳米SiC含量约为3.18%。

参考文献

- [1] 刘浩,陈广超,杜令忠,等. 钛合金叶尖保护涂层的制备与表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(2): 647-651.
- [2] He D H, Wang P, Liu P, et al. HA coating fabricated by electrochemical deposition on modified Ti6Al4V alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2015, (277): 203-209.
- [3] Chien C S, Liu C W, Kuo T Y, et al. Bioactivity of fluorapatite/alumina composite coatings deposited on Ti6Al4V substrates by laser cladding [J]. Applied Physics A: Materials Science and Processing, 2016, 122(4): 1-10.
- [4] Din S H, Shah M A, Sheikh N A. Deposition of dual-layer coating on Ti6Al4V [J]. Surface Topography: Metrology and Properties, 2017, 5(1): 1-16.
- [5] 纪朝辉,孙振,丁坤英,等. 钛合金与WC-17Co涂层界面结合性能分析[J]. 焊接学报, 2017, 38(2): 5-9.
- [6] 唐长斌,刘道新,朱晓东,等. 钛合金表面离子束增强沉积NiCr膜的耐腐蚀磨损性能[J]. 材料保护, 2014, 47(4): 24-27.
- [7] 王琳,孙本良,王兴隆,等. 工艺参数对Ni-SiC纳米复合镀层沉积速率的影响[J]. 辽宁科技大学学报, 2011, 34(6): 561-564.
- [8] 侯峰岩,王为,刘家臣,等. ZrO₂纳米颗粒在Ni-ZrO₂复合镀层中的分散性对镀层结构及性能的影响[J]. 材料工程, 2004, (3): 21-23.