

Controllable Hydrothermal Synthesis of Bionic Beak-Like Structures and Their Wear Properties Study

Bo Zhao¹, Yong Zhang^{2*}

¹CRRCLiaoning Co., LTD, Dalian Liaoning

²School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian Liaoning

Email: *Zhangyong0411@126.com

Received: Mar. 16th, 2017; accepted: Mar. 28th, 2017; published: Mar. 31st, 2017

Abstract

Ni-Fe composite coating was synthesized on spheroidal graphite cast iron substrate by a hydrothermal approach, and the wear properties of Ni-Fe coating were analyzed. The experimental results demonstrated that beak-like structures were grown in Ni-Fe composite coating by hydrothermal reactions. After 120°C hydrothermal and subsequent 700°C treatment, a high microhardness of 483 HV of beak-like structure in-situ reinforced Ni-Fe composite coating was achieved, about 1.8 times that of spheroidal graphite cast iron substrate (262 HV). During wear testing, the volume loss of Ni-Fe composite coating was obviously less than that of spheroidal graphite cast iron substrate, and the wear properties of spheroidal graphite cast iron were obviously increased. During hydrothermal reactions, the transformation of preferred growth directions of microstructures resulted in beak-like structures. The excellent load transfer ability of beak-like structures greatly increased the strength and toughness of Ni-Fe composite coating so that Ni-Fe composite coating demonstrated good wear properties.

Keywords

Hydrothermal, Beak-Like Structures, Ni-Fe Coatings, Spheroidal Graphite Cast Iron

鸟喙状Ni-Fe仿生结构的水热法可控合成及其耐磨性能研究

赵博¹, 张勇^{2*}

¹中车大连机车车辆有限公司, 辽宁 大连

*通讯作者。

²大连交通大学, 材料科学与工程学院, 辽宁 大连
Email: Zhangyong0411@126.com

收稿日期: 2017年3月16日; 录用日期: 2017年3月28日; 发布日期: 2017年3月31日

摘要

利用水热法在球墨铸铁表面制备了Ni-Fe复合涂层, 并研究了涂层的耐磨性能。实验结果表明, 通过水热反应在Ni-Fe复合涂层中有鸟喙状微观结构生成。经120℃水热反应及700℃后处理以后, 鸟喙状结构原位增强Ni-Fe复合涂层的显微硬度为483 HV, 是球墨铸铁基体硬度(262 HV)的1.8倍; 在磨损实验中, Ni-Fe复合涂层的磨损失重明显低于球墨铸铁基体的磨损失重, 显著提高了球墨铸铁基体的耐磨性能。水热反应中, 微观结构择优生长方向的转换在涂层中形成鸟喙状微观结构; 鸟喙状结构优异的载荷传递能力显著提高了Ni-Fe复合涂层的强韧性, 使Ni-Fe复合涂层表现出优良的耐磨性能。

关键词

水热法, 鸟喙状结构, Ni-Fe涂层, 球墨铸铁

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

球墨铸铁具有良好的强度、韧性以及低温冲击等综合性能, 常作为机车发动机曲轴等关键零部件使用[1]。作为机车的“心脏”, 发动机球墨铸铁曲轴的磨损失效是降低其使用寿命的主要原因之一。目前, 利用电镀、化学镀、渗镀、热喷涂以及激光熔覆等表面技术[2] [3] [4]制备 Ni 基、Fe 基和 Co 基复合涂层, 是提高钢铁材料表面耐磨性的主要方法, 但涂层强韧性差、裂纹控制难等问题仍待解决。

Ni-Fe 涂层中 Fe 的引入使其与铁基体具有相近的受热膨胀及冷却收缩等物理性能, 便于抑制裂纹的产生; 通过电刷镀[5]、电沉积[6] [7]、扩散焊接[8]等工艺制备的 Ni-Fe 涂层还表现出较高的硬度和耐磨性能, 在提高涂层强韧性方面具有很好的优势。目前, Ni-Fe 涂层主要通过增加涂层中 Fe 含量、提高涂层硬度来改善涂层的强韧性。

仿生材料的独特结构及优异性能已引起广泛关注。利用仿生结构作为复合涂层的增强体, 将为提高 Ni-Fe 涂层的强韧性提供新的研究思路。王中林等人[9]通过气-液-固反应合成的仿生鸟喙状 SnO₂ 表现了优异的发光性能。哑铃型纤维[10]、螺旋型纤维[11]等异形纤维增强复合材料的研究已有报道, 都显著提高了复合材料的力学性能。本课题组[12]通过取向附生反应机制在球墨铸铁表面获得了弯钩状纤维增强的 Ni-Fe 复合涂层, 籍助仿生弯钩状纤维良好的载荷传递能力, 复合涂层表现出优良的强韧性及耐磨性能。

与常规电镀、物理气相沉积、化学气相沉积等表面处理工艺相比, 水热法是可控合成纳米结构及其纳米涂层的有力手段。因此, 本文通过水热反应在球墨铸铁表面可控合成了鸟喙状微观形态的 Ni-Fe 复合涂层, 这一涂层显著提高了球墨铸铁的耐磨性; 本文讨论了鸟喙状结构提高载荷传递能力、从而提高耐磨性能的作用机制。虽然利用水热反应可控合成各种新颖纳米结构的研究已有报道, 但利用水热环境合成鸟喙状微观结构涂层的研究还不多见; 鸟喙状仿生结构的力学性能测试还未见报道。

2. 实验工艺及方法

采用水热法在球墨铸铁表面制备 Ni-Fe 复合涂层, 将氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)及次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)按 2:1:3 的摩尔比溶于去离子水中, 搅拌均匀, 制成 70 mL 混合溶液。将获得的混合溶液倒入 100 mL 的水热反应釜中, 并放入球墨铸铁基体, 在 120°C 反应 2 h 后, 在 700°C 氩气保护处理 40 min。经过滤、烘干后, 样品的 X-射线分析在 D/max2500Tc 型 X-射线衍射仪上进行, 采用 JSM-6360LV 型扫描电镜观察样品的显微组织形貌。采用 FM-700 数显显微维氏硬度计测量涂层表面的显微硬度分布, 载荷为 100 g, 加载时间为 15 s, 测量 3 次后取平均值。采用 SFT-ZM 型磨损试验机进行销-盘式摩擦磨损实验。其中, 待测试样品为销, GCr15 钢盘为摩擦副; 磨损时间分别为 10 min、20 min、30 min 和 60 min。

3. 实验结果及分析

经水热反应及后处理后, 球墨铸铁表面的 Ni-Fe 涂层形貌如图 1 所示。由图中可以看出, 所获得涂层由条状产物堆砌而成(图 1(a))。条状产物呈不规则形状, 在涂层中相间排布(图 1(b)和图 1(c))。有趣的是, 这些条状产物具有细小呈弯钩状的尖端, 类似鸚鵡等鸟类的鸟嘴形状; 顶部尖端与底部柱体呈 35° 或 55° 的角度, 如图 1(d)和图 1(e)。

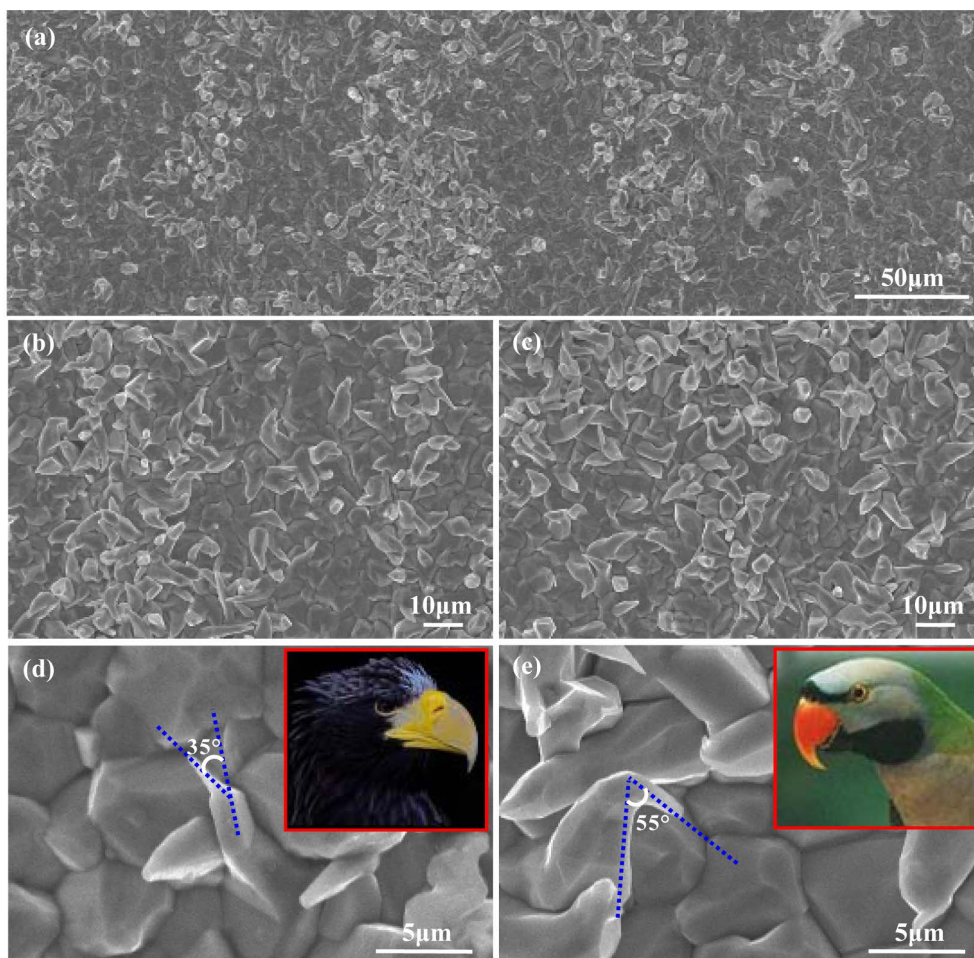


Figure 1. SEM microstructure observation of Ni-Fe coating, where the insets in (d) and (e) are beak photographs

图 1. Ni-Fe 涂层的扫描电镜显微组织观察, 其中, (d)和(e)中的插图为鸟喙的实物照片

为了更好地观察鸟喙状产物的形态特征, 本文对 Ni-Fe 涂层中的鸟喙状产物进行了更详细地表征, 如图 2 所示。鸟喙状结构的底部是直径为 3~5 μm 的多边形柱体, 顶部是直径为 100~200 nm 的尖端; 顶部尖端与底部柱体不是平行生长, 呈 45° 或 33° 的角度, 从而构成类似鸟喙形状的微观结构。因此, 涂层中鸟喙状产物的形成可能是水热反应中微观结构择优生长方向的转换引起的。能谱分析结果表明, 鸟喙状产物是以 Ni、Fe 为主要元素的微观结构(图 2(e)); 除了鸟喙状产物, 涂层中还均匀分布着以 Ni、P 为主要元素的第二相(图 2(f))。

图 3 是 Ni-Fe 复合涂层经水热反应后的 XRD 图谱。结合上述能谱分析, 涂层中的鸟喙状产物为(Fe, Ni) 固溶体(PCPDF Card, 47-1417), 以 Ni、P 元素为主的第二相是 Ni_3P (PCPDF Card, 89-4748)。在 $2\theta = 50.4^\circ$ 和 74.2° 处的衍射峰分别对应(Fe, Ni) (200)和(Fe, Ni) (220)择优生长晶向, $2\theta = 43.2^\circ$ 的衍射峰则对应(Fe, Ni)(111)择优生长晶向, 它们表明了水热反应中鸟喙状结构从一种择优生长方向到另一种择优生长方向的转换。

Ni-Fe 涂层中 Ni_3P 硬质相的生成使涂层的显微硬度明显升高。显微硬度测试结果表明, 球墨铸铁基体的显微硬度为 262 HV, Ni-Fe 复合涂层的显微硬度为 483 HV, 是球墨铸铁基体硬度的 1.8 倍。图 4 为 Ni-Fe 复合涂层经水热反应及后处理以后的磨损失重曲线。从图上可以看出, 球墨铸铁基体在 10 min、20 min、30 min、60 min 时的磨损失重分别为 0.3 mg、0.4 mg、0.8 mg 和 1.3 mg, Ni-Fe 复合涂层的失重分别为 0.17 mg、0.22 mg、0.45 mg、0.71 mg。在相同的磨损时间条件下, Ni-Fe 复合涂层的磨损失重低于球墨铸铁基体的磨损失重, 显著提高了球墨铸铁基体的耐磨性能。由磨损形貌可知, 球墨铸铁表面发生

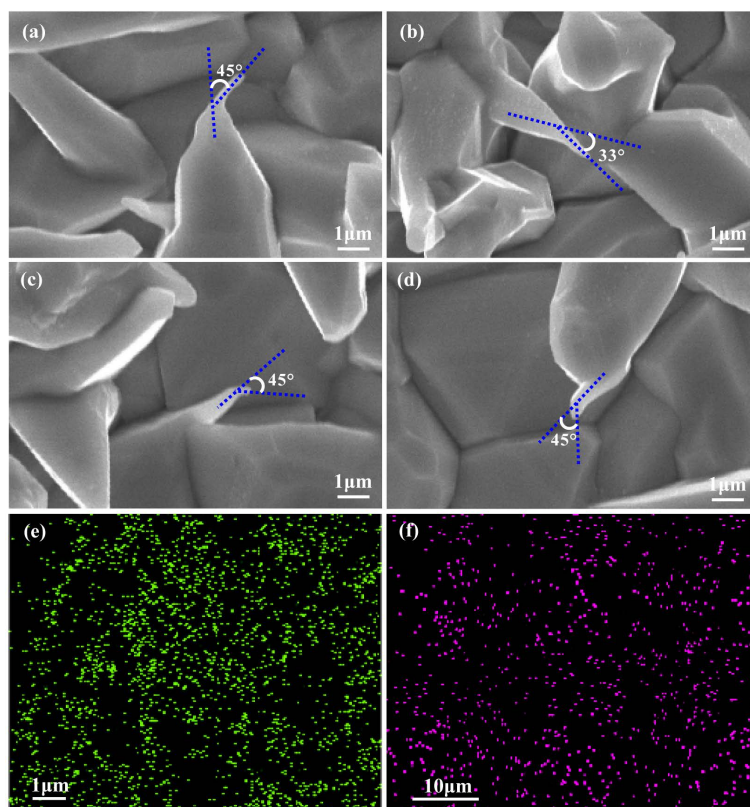


Figure 2. SEM microstructure observation of beak-like microstructure (a)-(d) and mapping energy analysis of Fe (e) and P (f) elements

图 2. 鸟喙状微观结构的扫描电镜显微组织观察(a)-(d)及铁(e)和磷(f)元素的面扫描能谱分析

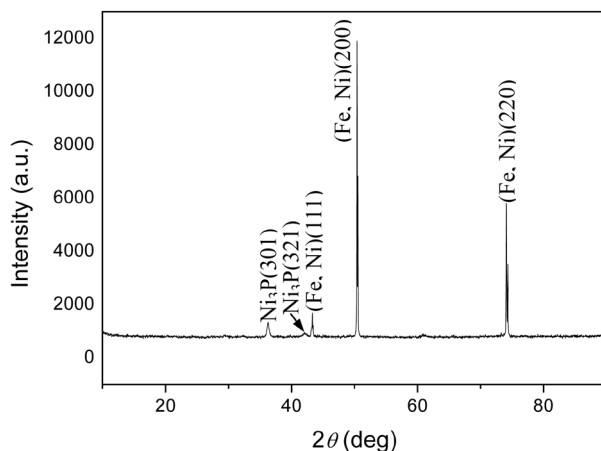


Figure 3. XRD spectrum of Ni-Fe composite coating

图 3. Ni-Fe 复合涂层的 XRD 图谱

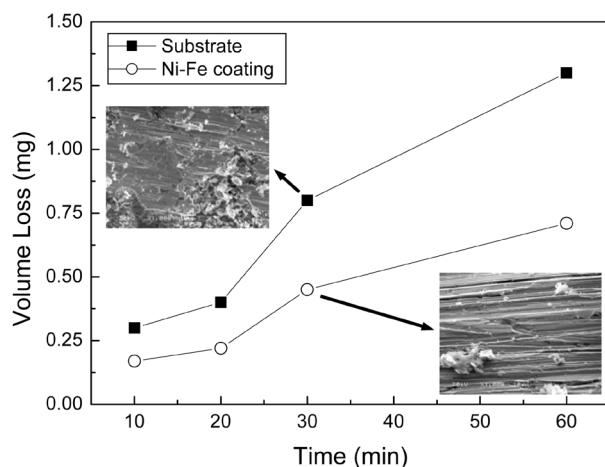


Figure 4. Wear loss curves of spheroidal graphite cast iron substrate and Ni-Fe composite coating. Where, the insets are wearing morphologies of spheroidal graphite cast iron substrate and Ni-Fe composite coating after 30 minutes wearing, respectively.

图 4. 球墨铸铁基体及 Ni-Fe 复合涂层的磨损失重曲线其中, 插图分别为球墨铸铁和 Ni-Fe 复合涂层在磨损 30 分钟时的磨损形貌

的是有基体撕裂、转移的粘着磨损; Ni-Fe 涂层表面是磨损产生的犁沟, 明显降低了球墨铸铁因粘着磨损产生的表面撕裂、转移现象。

在水热反应中, 微观结构的生长通常沿某一个或几个择优生长方向, 从而保证微观结构生长的自由能最低。通常而言, $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{100\}$ 等低指数晶面的热力学能量较为稳定, 符合生长自由能最低的原则[13] [14]。本文获得的(Fe, Ni)固溶体(PCPDF Card, 47-1417)呈面心立方晶体结构。根据晶体学计算, 面心立方晶体结构中(111)晶面和(220)晶面之间的夹角为 35° , 从(111)择优生长晶面向(220)择优生长晶面的转换将形成 35° 弯曲角度的鸟喙状产物; 同理, 从(111)择优生长晶面向(200)择优生长晶面的转换将形成 55° 弯曲角度的鸟喙状产物; 从(220)择优生长晶面向(200)择优生长晶面的转换将形成 45° 弯曲角度的鸟喙状产物, 与图 1 和图 2 的扫描电镜观察结果一致。鸟喙状结构的生长示意图如图 5(a)所示。

与直线型增强体相比, 螺旋型[11]、弯钩型[12]等仿生结构可以更好地传递载荷。直线型结构只能沿轴向 A-A 方向阻止自身从基体中拔出; 除了沿 A-A 方向的轴向阻力, 鸟喙状增强体还受到沿 C-C 方向

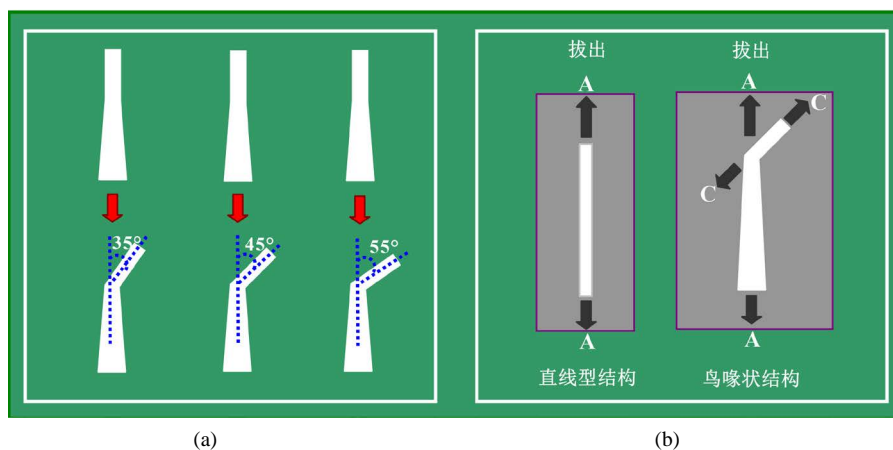


Figure 5. Hydrothermal growth (a) and load transferring (b) schematic illustration of beak-like microstructure

图 5. 鸟喙状微观结构水热生长(a)及载荷传递(b)示意图

的侧向阻力(图 5(b))。因此,鸟喙状结构增强的 Ni-Fe 复合涂层可以很好地传递载荷以及提高球墨铸铁的强韧性能;Ni₃P 硬质相的存在显著提高了 Ni-Fe 复合涂层的硬度和强度,获得了具有较高显微硬度的 Ni-Fe 复合涂层。在摩擦磨损实验中,鸟喙状结构和 Ni₃P 增强的 Ni-Fe 复合涂层表现出优良的耐磨性能,显著提高了球墨铸铁的耐磨性能。

水热合成的高压反应特点便于制备常规物理气相沉积、化学气相沉积等条件下难以获得的特殊微米或纳米结构,正成为纳米材料可控生长及纳米涂层可控合成的有力手段[15][16][17]。本文利用水热反应实现金属涂层中鸟喙状仿生结构的原位生长,将建立一种仿生结构原位生长的新方法,充分发挥仿生结构的载荷传递优势,为金属基复合涂层的强韧化设计提供新的研究思路。

4. 结论

1) 利用水热法在球墨铸铁表面制备了鸟喙状结构增强 Ni-Fe 复合涂层,并研究了涂层中鸟喙状结构的原位生长规律。水热反应中,微观结构择优生长方向的转换在涂层中形成鸟喙状微观结构。

2) 鸟喙状结构原位增强 Ni-Fe 复合涂层的显微硬度为 483 HV,是球墨铸铁基体硬度(262 HV)的 1.8 倍;在磨损实验中,Ni-Fe 复合涂层的磨损失重明显低于球墨铸铁基体的磨损失重,显著提高了球墨铸铁基体的耐磨性能。

3) 在摩擦磨损实验中,鸟喙状结构优异的载荷传递能力显著提高了 Ni-Fe 复合涂层的强韧性,使 Ni-Fe 复合涂层表现出优良的耐磨性能。

致 谢

本文获得国家自然科学基金(51402035)项目资助。

参考文献 (References)

- [1] Cast Metals Development Ltd. (1992) Austempered Ductile-Iron Castings—Advantages, Production, Properties and Specifications. *Materials & Design*, **13**, 285-297. [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(92\)90191-J](https://doi.org/10.1016/0261-3069(92)90191-J)
- [2] 张舞文, 马爱斌, 江静华, 等. 海洋工程用钢表面喷涂 Zn、Al 和 Zn-55% Al 伪合金涂层的耐蚀性[J]. 中国表面工程, 2011, 24(3): 59-65.
- [3] Cai, C., Zhu, X.B., Zheng, G.Q., et al. (2011) Electrodeposition and Characterization of Nano-Structured Ni-SiC Composite Films. *Surface and Coatings Technology*, **205**, 3448-3454. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.12.002>

- [4] Weng, F., Yu, H.J., Chen, C.Z., *et al.* (2016) Microstructure and Property of Composite Coatings on Titanium Alloy Deposited By Laser Cladding with Co42+TiN Mixed Powders. *Journal of Alloys and Compounds*, **686**, 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.319>
- [5] 黄清明. Fe-Ni 纳米合金镀层结构的 XRD 表征[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2011, 39(3): 450-454.
- [6] 吴玉程, 舒霞, 解挺, 李广海, 张立德. Ni-W, Ni-Fe 合金纳米晶涂层电沉积与性能研究[J]. 中国表面工程, 2005, 18(3): 1-6.
- [7] 冯皓, 邢广忠, 胡怡. 超厚功能性 Ni-Fe 合金镀层耐磨性研究[J]. 物理测试, 2002(1): 4-6.
- [8] 李延祥, 文九巴, 祝要民, 黄金亮. Ni-Fe-Cr-B-Si 涂层超塑扩散焊接的强化效应及耐磨性[J]. 金属学报, 1996, 32(5): 538-543.
- [9] He, J.H., Wu, T.H., Hsin, C.L., *et al.* (2006) Beaklike SnO₂ Nanorods with Strong Photoluminescent and Field-Emission Properties. *Small*, **2**, 116-120. <https://doi.org/10.1002/sml.200500210>
- [10] 赵晓鹏, 周本谦, 罗春荣, 等. 短纤维增强复合材料的仿生模型 III 脆性基体复合材料中哑铃状纤维的强化作用[J]. 金属学报, 1996, 32(4): 438-441.
- [11] Chen, P.N., Xu, Y.F. and Peng, H.S. (2015) Hierarchically Arranged Helical Fibre Actuators Driven by Solvents and Vapours. *Nature Nanotechnology*, **10**, 1077-1083. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.198>
- [12] Zhang, Y., Ling, F. and Zhang, W.Z. (2016) Growth in Solution of Hooked Ni-Fe Fibers by Oriented Rotation and Attachment Approaches. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, **23**, 466-473. <https://doi.org/10.1007/s12613-016-1257-5>
- [13] 孙玉绣, 张大伟, 金政. 纳米材料的制备方法及应用[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2010: 114-118.
- [14] Cao, H.L., Qian, X.F., Wang, C., *et al.* (2005) High Symmetric 18-Facet Polyhedron Nanocrystals of Cu₇S₄ with a Hollow Nanocage. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 16024-16025. <https://doi.org/10.1021/ja055265y>
- [15] Ding, Y.C., Zheng, F. and Zhu, Z.T. (2016) Low-Temperature Seeding and Hydrothermal Growth of ZnO Nanorod on poly(3,4-ethylene dioxithiophene): Poly (Styrene Sulfonic Acid). *Materials Letters*, **183**, 197-201. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.093>
- [16] Wang, Y.Y., Zhang, Q.L., Hu, L., *et al.* (2016) Synthesis of Alkalis Niobate Nanorods and Their Enhanced Piezoelectric Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **685**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.265>
- [17] Li, J., Yao, S.H., Zhou, H.M., *et al.* (2014) Preparation of LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄/C Composite by a New Route Combining Solid-State Reaction with Hydrothermal Synthesis. *Journal of Inorganic Materials*, **29**, 443-449. <https://doi.org/10.3724/sp.j.1077.2014.13672>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org