

文章编号: 1005-0523(2004)01-0102-05

纳米技术及其在焊接领域的应用

何柏林, 李树桢

(华东交通大学 机电工程学院, 江西 南昌 330013)

摘要: 简要介绍了纳米技术及纳米材料的性能、用途, 并就纳米技术、纳米材料在焊接领域中的应用前景进行了展望。

关键词: 纳米技术; 纳米材料; 焊接

中图分类号: TB383

文献标识码: A

0 前言

材料、能源、信息是当今世界发展的三大支柱, 而材料又是能源和信息技术发展的基础。材料的创新, 以及在此基础上发展起来的新材料制备技术及应用技术是未来世界各国经济发展、国力增强最有影响力的战略研究领域。纳米材料和纳米结构是当今材料研究领域最富有活力、对经济发展最具影响力的研究领域。世界各国都十分重视对纳米技术及纳米材料的研究, 美、英、日、德等国竞相大力开展系统研究, 并列入各自的高科技发展计划。如美国的“星球大战计划”, 西欧的“尤里卡计划”, 以及日本的“高技术探索研究”, 我国在“八五”期间, 也将纳米技术和纳米材料列入国家重大基础研究计划和应用研究项目中^[1]。

纳米技术打破了宏观和微观世界之间难以逾越的界限, 从而产生纳米技术与其他学科相互渗透和交叉, 将纳米技术和纳米材料应用于传统焊接领域, 必将为焊接学科的发展提供极为广阔的发展空间。

1 纳米科学技术

纳米科学与技术是研究纳米尺度(0.1~100 nm)物质组成体系运动规律, 相互作用以及实际应用技术的一门科学技术。通过对纳米尺度的物质反应、传输和转变的控制来创造新材料、开发器件, 并充分利用它们的特殊性能, 探索在纳米尺度内物质运动的新现象和新规律。纳米科学技术主要包括纳米材料学, 纳米化学, 纳米体系物理学, 纳米生物学, 纳米机械学, 纳米电子学, 纳米力学等^[2]。

2 纳米材料的性能及用途

2.1 纳米材料的性能

纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料。纳米材料的基本单元按维数可分为纳米粉末(零维)、纳米纤维(一维)、纳米膜(二维)、纳米块体(三维)、纳米复合材料、纳米结构等六类。其中, 纳米粉末研究开发时间最长、技术最为成熟, 是制备其他纳米材料的基础。纳米材料的物理、化学性质既不同于微观的原子、分子, 也不同于宏观物体, 纳米介于宏观世界与微观世界之间, 人们把它称为介观世

收稿日期: 2003-10-18

作者简介: 何柏林(1962-), 男, 河北邯郸人, 华东交通大学副教授, 工学博士。

中国知网 <https://www.cnki.net>

界.当常态物质被加工到极其微细的纳米尺度时,会出现特异的表面效应、体积效应、量子尺寸效应、界面效应和宏观隧道效应等,从而显示出许多奇异的特性,其光学、热学、电学、磁学、力学、化学等性质与传统材料相比发生十分显著的变化.在纳米世界,人们可以控制材料的基本性质,如熔点、硬度、磁性、电容甚至于颜色,而不改变其化学成分,还可以合成具有特殊性能的新材料,如把优良的导体铜制作成“纳米铜”,使之成为绝缘体;把半导体硅制成“纳米硅”成为良导体;把易碎的陶瓷制作成“纳米陶瓷”,使之可以在室温下任意弯曲等等^[3].因此纳米材料具备其他一般材料所没有的优越性能,在整个新材料的研究应用方面占据着核心的位置.

2.1.1 表面效应与化学活性

表面效应是指纳米粒子的表面原子与总原子数之比随着纳米粒子尺寸的减小而大幅度的增加,粒子的表面能及表面张力也随着增加,从而引起纳米粒子性质的变化^[4].随着粒径的减小,比表面大大增加.粒径为5 nm时,表面将占50%;粒径为2 nm时,表面的体积百分数将增加到80%.庞大的比表面,键态严重失配,存在许多悬空键,并具有不饱和性质,因而极易与外界的气体、流体甚至固体原子发生反应,十分活泼,即具有很高的化学活性.实验表明^[5]纳米过渡金属有储存氢的能力,纳米晶过渡金属中的氢的行为奠定了纳米晶过渡金属功能的应用的实验基础,随着氢的含量的增加,纳米金属粒子的比表面积或活性中心的数目也大大增加.

2.1.2 小尺寸效应

当超细微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏;非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度减小,导致声、光、电、磁、热、力学等特性呈现新的小尺寸效应.例如,当颗粒尺寸小于50 nm时,金、银、铜、锡等金属微粒均失去原有的光泽而呈黑色.这是由于这些颗粒不能散射可见光(波长为380 nm~765 nm)而引起的.利用此特性可制作高效光热、光电转换材料,可高效地将太阳能转化为热能、电能;纳米尺度的强磁性颗粒(Fe-Co合金,氧化铁等),当颗粒尺寸为单磁畴临界尺寸时,具有很高的矫顽力,可制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等,还可以制成磁性液体,广泛地用于电声器件、阻尼器件、旋转密封、润滑、选矿等领域.纳米微粒的熔点可远低于块状金属,例如,2 nm的金颗粒熔点为600 K,随着

粒径的增加,熔点迅速上升,块状金为1337 K;纳米银粉的熔点,可降低到373 K;大块铅的熔点为600 K,而20 nm球形铅微粒的熔点可以降低288 K^[6],此特性为粉末冶金工业提供了新工艺.利用等离子共振频率随颗粒尺寸变化的性质,可以改变颗粒尺寸,控制吸收边的位移,制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料,可用于电磁波屏蔽、隐形飞机等^[7].此外,由于纳米微粒表面原子振动驰豫造成德拜温度的显著下降,使纳米晶的比热大于块状晶体的比热,粒径越小,比热越大^[8].

2.1.3 量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象和纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级,能隙变宽现象均称为量子尺寸效应.由此导致的纳米微粒的催化、电磁、光学、热学和超导等微观特性表现出与宏观块体材料显著不同的特点.例如,银纳米微粒的粒径小于14 nm时,银纳米微粒变为非金属绝缘体^[9].

2.2 纳米材料的用途

随着纳米技术的发展,纳米材料所具备的各种优异性能及其潜在的应用价值将被人们逐渐认识,纳米材料可广泛应用于电子、医药、化工、机械、军事、航空航天等众多领域.

2.2.1 纳米硬质合金

1997年曾见报道,吉林大学把纳米金属微粉,用于制造碳化钨硬质合金,可使碳化钨硬质合金的烧结温度由1400℃降至1100℃,实现了低温烧结^[10].普通钨粉必须在3000℃的高温下烧结,而当掺入0.1%~0.5%的纳米镍粉时,烧结成形温度可降低到1200℃至1311℃^[11].

2.2.2 纳米磁性材料

磁性液体是由纳米级铁磁性颗粒通过表面活性剂而高度分散于载体(如油)中所形成的稳定胶体体系,由于它具有十分独特的物理特性,因此有着十分广泛的应用,如作磁液陀螺、激光稳定器、光传感器、光计算机、船舶超导磁性液体推进等.文献^[12]用等离子体化学气相法,制成含粒度为2 nm~10 nm Fe₃N的甲苯基Fe₃N磁性流体.纳米单畴临界尺寸的Fe-Co合金粉,具有很高的矫顽力,用其制成的磁记录介质材料,不仅音质、图像和信噪比好,记录密度比γ-氧化铁也高十余倍.

2.2.3 纳米催化材料

一般情况下,对催化剂要求有高的比表面,以

使催化反应在更大的表面进行.因此,催化剂粉末越细或载体比表面越大,催化效果越好.有机化合物的氢化反应,可用纳米级的 Ni 或 Cu-Zn 代替原用 Al-Ni 合金或昂贵的 Pt 或 Pd,纳米级的 Pt 粉催化剂可使乙烯氧化反应温度从 600℃ 降至室温.纳米 Ni 粉用于火箭固体燃料反应触媒,可使燃烧效率提高 100 倍.纳米 Fe、Ni 和 γ -Fe₂O₃ 烧结体可替代贵金属作汽车尾气净化的催化剂.青岛化工学院研制出用物理方法把纳米金属活性组分牢固和均匀地加到载体上的物理加载工艺,制备出多种纳米金属粒子负载催化剂.其中 Pd-Al₂O₃ 负载型纳米催化剂在实验室评估基础上已投入工业化实验,结果表明用物理方法制备的纳米 Pd-Al₂O₃ 纳米催化剂在 CO 氧化反应中具有优异的催化特性.

2.2.4 纳米复合材料

纳米功能复合材料的研究热点是微波吸收隐身材料^[13].雷达是利用飞行器的金属表面会散射高频电磁波来发现、测量和跟踪目标的.因此只要飞行器从形状上大量减少散射面积,并把雷达辐射出的高频电磁波,通过吸波复合材料及涂层,使雷达接收不到飞行器反射的回波,从而获得隐身的效果.从 70 年代起,各国均投入大量的人力财力进行研究开发,到 80 年代,美国的 F117 隐身飞机研制成功,并已投入实战^[14].芬兰技术研究中心用磁控溅射法成功地在碳钢上涂上纳米复合涂层 (MoSi₂/SiC),经 500℃ 1 h 热处理,涂层硬度可达 20.8 GPa,比碳钢提高了几十倍.美国西北大学采用同样方法在工具钢上沉积了氮化物纳米复合多层膜.例如, TiN/NbN 和 TiN/VN,它们的硬度分别达到了 5 200 kgf/mm² 和 5 100 kgf/mm²,比一般工具钢硬度提高了十几倍.

2.2.5 纳米陶瓷材料

陶瓷材料纳米化以后,由于尺寸效应、量子效应、表面效应以及复合结构的进一步复合化,不仅使其性能有更大的可调节性,还可以期望有材料性能的突变性的变化.纳米陶瓷的优越性有以下几个方面:1) 超塑性,例如,纳米晶 TiO₂ 金红石在低温下具有超塑性.美国和德国的科学家先后将氧化铝陶瓷纳米化以后,获得了线拉伸率达到 200% 以上的“超塑性陶瓷”材料.2) 在保持原有常规陶瓷的断裂韧度的同时,强度大大提高,日本的科研小组将纳米陶瓷复合到陶瓷中,使氧化铝陶瓷的强度提高 4 倍以上,达到 1.5 GPa.3) 烧结温度可降低几百度,烧结速度大大提高.加入纳米金属粉末的陶瓷材料

的韧性可提高数倍.用纳米薄层 BN 包覆氮化硅陶瓷材料晶粒,可阻止其晶粒长大,使氮化硅陶瓷材料的使用温度提高到摄氏 2 000 多度.

2.2.6 纳米生物工程材料

纳米微粒的尺寸一般比生物体内的细胞、红细胞小得多,这就为生物学研究提供了一个新的研究途径,即利用纳米微粒进行细胞分离、细胞染色及利用纳米微粒制成特殊药物或新型抗体进行局部定向治疗等.磁性纳米粒子表面涂覆高分子,在外部再与蛋白相结合可以注入生物体,在外加磁场下通过纳米微粒的磁性导航,使其移向病变部位,达到定向治疗的目的.最重要的是选择一种生物活性剂,根据癌细胞和正常细胞表面糖链的差异,使这种生物活性剂仅仅与癌细胞有亲和力而对正常细胞不敏感,使药物在癌肿部位释入,杀死癌细胞,尽量避免伤害正常细胞^[15].纳米材料在生物工程及医学方法、药物的开发应用方面具有十分重要的意义和广阔的应用前景.

3 纳米技术在焊接领域中的应用

3.1 在焊接材料中的应用

钎焊是电子产品制造中的关键技术.在钎焊材料中,锡铅合金钎料的用量最大,国内年消耗量在万吨以上.随着微电子技术的发展,对电子设备小型化、轻量化、高性能方面提出更高要求,焊点尺寸越来越小,目前电子器件外引线间距已发展到 0.3 mm 的水平,而其承受的热、电、力载荷则越来越高.而 Sn-Pb 钎料在蠕变、热疲劳等力学性能方面存在不足.此外,Pb 是有毒物质,对人体的造血系统、神经系统、内分泌等系统造成严重危害.含铅产品不但直接危害制造者,而且污染空气和水源,进而造成动、植物污染.国际上在电子等工业部门限制或禁止使用铅的呼声日见高涨.研究和开发绿色环保无铅钎料以取代 Sn-Pb 钎料已成为世界各国广泛关注的前沿课题^[16,17].无铅钎料开发应用中的最大困难是价格昂贵和熔点偏高带来的工艺上的困难.价格比相对较低的钎料合金的熔点偏高,但随着纳米技术的发展,纳米技术在许多领域开始应用.利用纳米粒子的小尺寸效应(主要表现为熔点降低).可以通过一些技术措施获得纳米晶钎料合金,通过控制不同的纳米晶粒尺寸来获得不同的熔化温度,即可以使无铅钎料的价格较低,又克服了熔点偏高的缺点.

焊条药皮对保证手工电弧焊的焊缝质量极为重要,其主要作用有:1) 改善焊接工艺性(易于引弧和再引弧、稳定电弧燃烧、减少飞溅使焊缝成型美观);2) 机械保护作用(药皮熔化后产生气体和熔渣,可隔绝空气保护熔滴和熔池金属);3) 冶金处理作用(药皮含有铁合金等,能脱氧、去硫、去氢、渗合金)。在药皮中加入特定的纳米材料,由于纳米颗粒的表面效应与化学活性,从而可加快熔池的冶金反应速度,比较彻底的去除焊缝中的各种有害杂质。此外,特殊纳米颗粒的加入,可使焊缝晶粒细化,不仅提高焊缝金属的强度也使焊缝金属的塑性和韧性得到较大提高。

3.2 在焊接保护中的应用

明弧焊接时,焊接电弧中含有的紫外线、可见光、红外线强度均大大超过人体眼睛所能承受的限度,过强的可见光将对视网膜产生烧灼,造成眩辉性视网膜炎;过强的紫外线将损伤眼角膜和结膜,造成电光性眼炎;过强的红外线将对眼睛造成慢性损伤。分散的纳米相陶瓷粒子,如氧化钛、氧化锌、氧化铁等,具有优异的紫外线屏蔽、紫外光过滤过滤作用。将上述纳米相陶瓷粒子制成纳米陶瓷薄膜,将该纳米陶瓷薄膜用特殊方法粘附在焊接面罩和防护眼睛的玻璃镜片上,可大大减少弧光辐射对人体皮肤和眼睛的损伤,同时可使防护镜片更透明,也可起到防污、耐磨的作用,延长使用寿命。由于纳米材料的颜色随粒径尺寸不同而改变,粒径越小颜色越深。所以,可以通过控制纳米颗粒的尺寸大小,来改变防护镜片的颜色,得到不同等级的防护镜片^[18]。

3.3 在热喷涂中的应用

热喷涂是将熔融状态的喷涂材料,通过高速气流雾化并喷射到工件表面上,形成喷涂层的一种表面加工方法^[19]。由于热喷涂时工件温度较低,喷涂层与工件之间主要产生由于相互间的镶嵌而形成机械结合,导致喷涂层与工件结合强度较低,通常采用打底层和工作层相结合的喷涂工艺,以提高喷涂层和工件的结合强度。将纳米粉加入到一般喷涂粉末中可形成复合粉末,由于纳米粉的晶粒非常小、熔点低、化学活性高,喷涂过程中复合粉更易与空气相互作用而发生氧化和氮化,使复合粉在喷涂后可以获得质地致密、性能优异的纳米复合陶瓷涂层,并具有硬度高、耐高温、耐腐蚀、耐磨、塑性好等一系列优点。超音速喷涂 WC-C₆₀/弹簧钢涂层中粘接相为纳米晶结构,这对涂层性能极为有利,纳米

晶粘接相除具有大晶粒粘接相对 WC 颗粒的粘接、包埋、润滑等特征外,它本身的强度、韧性都有极大提高,且涂层/基体界面是靠粘接相相连,界面结合强度很高^[20]。

3.4 在焊接工艺中的应用

由于材料具有独特的微结构和奇异性能,越来越得到科学界的关注。Barnak J P 等^[21]研究了高密度脉冲电流对共晶 Sn-Pb 合金凝固组织的影响,结果表明,脉冲电流可以增加过冷度,并可使共晶合金的晶粒度降低一个数量级,且晶粒度随脉冲电流密度的增加而降低。周本濂等^[22,23]不仅在实验上研究了脉冲电流对合金凝固组织的影响,而且在理论上用经典热力学和连续介质动力学对脉冲电流作用熔体的结晶形核理论和结晶晶粒尺寸的计算作了深入研究,指出脉冲电流密度达到 0.1 A/m^2 时,在理论上可获得大块纳米晶。由于理论上要求的一些金属纳米化的临界脉冲电流密度在工程上能够达到且与实验值基本吻合,加之脉冲电流的快速弛豫特点可限制纳米晶粒的长大,可以预测,随着脉冲电流对金属凝固组织机制的进一步研究以及实验装置的进一步完善,超短时脉冲电流处理装置在某些金属材料上有可能使焊接熔池直接冷凝成大块纳米晶结构,极大的改善焊接接头的性能^[24]。此外,材料在高能束焊接条件下,其凝固具有很高的温度梯度和高凝固速率的特点,有利于焊缝纳米晶和非晶组织的形成。

3.5 在焊接结构中的应用

金属结构采用焊接方法制造后,疲劳断裂是金属结构失效的主要形式之一,且危害非常大,主要原因是焊接结构是连续的,一旦产生裂纹,裂纹扩展的阻碍小,直至导致整个构件断裂。材料的许多失效行为是从表层开始的,这就为材料的表面改性提出了新的发展思路。如果在材料的表面制备出性能优异的纳米层,即实现表面纳米化,则可以通过表面组织性能的优化提高材料的综合力学性能及服役行为。文献^[25]利用超声喷丸技术已在纯铁及 316L 不锈钢上制备出纳米结构表层。文献^[26]采用高能喷丸技术对 SS400 钢对接接头的表面进行处理,利用 X 射线衍射和透射电镜对表层进行结构表征,结果表明,高能喷丸处理可以在对接接头的表面形成尺寸均匀、晶粒取向呈随机分布的纳米晶组织(晶粒尺寸平均为 10 nm),从而消除了对接接头表层组织,纳米结构表层的硬度明显高于心部,高能喷丸处理使对接接头的表面形成压应力纳米硬

化层(焊缝表面残余应力为 -438 MPa),在疲劳寿命为 2×10^6 周时,经高能喷丸处理的SS400钢对接接头的疲劳强度提高幅度约为79.1%.

4 结束语

探讨纳米技术及纳米材料在焊接领域中的应用具有重要的实际意义,尽管纳米材料在焊接方面的应用还存在着许多问题,但随着纳米技术的发展,纳米材料在应用方面存在的各种问题将会被逐渐克服,纳米技术和纳米材料在焊接领域将会得到极其广阔的应用,必将使传统的焊接技术产生根本性的变化.

参考资料:

- [1] 张志捆,崔作林.纳米技术与纳米材料[M].北京:国防工业出版社,2000.
- [2] 张立德,牟季美.纳米材料和纳米结构[M].北京:科学出版社,2002.
- [3] 王世敏,许祖勋,傅晶.纳米材料制备技术[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [4] 白春礼.纳米科技现在与未来[M].四川:四川教育出版社,2001.
- [5] Zhang Z K, Cui Z L, Chen K Z. Behaviour of Hydrogen in Nano-transition Metals[J]. J. Mater. Sci. Tech., 1996, 12: 75~77.
- [6] 苏品书.超微粒子材料技术[M].台南:复汉出版社,1989.
- [7] Halperin W P. Rev. of Modern Phys., 58, 532(1986).
- [8] 郑瑞伦.钼纳米晶的热学特性[J].材料研究学报,1995, 9(5): 501-503
- [9] 曹茂盛,关长斌,徐甲强.纳米材料导论[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2001.

- [10] 粉末冶金工业.1997,7(3):44.
- [11] 李奋生,史红虎.纳米经济[M].长春:长春出版社,2002.
- [12] 周馨我.功能材料学[M].北京:北京理工大学出版社,2002.
- [13] 科夫涅里斯特,拉扎娃,拉瓦耶夫.蔡德录,刘承钧.微波吸收材料[M].北京:科学出版社,1985.
- [14] 金大康.粉末冶金纳米材料的制备与应用前景[J].上海有色金属,2001,22(1):34~38.
- [15] 陈利民,朱雪琴.纳米粒子的开发应用研究[J].粉末冶金工业.1997,7(4):26~31.
- [16] Irving B. brazing and soldering: Facing new challenges. [J] Welding Journal. 1998, 71(10):33~37.
- [17] Trumble B. Get the lead out; lead-free electronics come of age[J]IEEE Spectrum, 1998, (5):55~60.
- [18] 张长敏.纳米材料在焊接技术中的应用[J].焊接技术,2001,30(1):12~13.
- [19] 中国机械工程学会焊接学会.焊接手册(第一分册)[M].北京:机械工业出版社,1992.
- [20] 邵贝羚,刘安生,等.喷涂硬质合金界面的研究[J].稀有金属,1997,21(1):1~6.
- [21] Barnak J P, Sprecher A F, et al. Scripta Metall, 1995, 32: 819
- [22] 鄢红春,何冠虎,周本濂,等.脉冲电流对Sn-Pb合金凝固组织的影响[J].金属学报,1997,33(5):455.
- [23] 秦荣山,鄢红春,何冠虎,周本濂,等.直接晶化法制备块状材料的探索 II 脉冲电流作用下金属熔体结晶晶粒尺寸的理论估算[J].材料研究学报,1997,11(3):69.
- [24] 韩培德,许并社.纳米技术在焊接领域中的应用.第十次全国焊接会议论文集.2001,P1-275~279.
- [25] Tao N R, Sui M L, Lu J, et al. Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening [J]. Nanostructured Materials, 1999, 11(4):433~440.
- [26] 李东,陈怀宁,等.SS400钢对接接头表面纳米化及其对疲劳强度的影响[J].焊接学报,2002,23(2):18~21.

Nanotechnology and Its Application in Welding Field

HE Bo-lin, LI Shuzhen

(School of Mechanical & Electrical Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013 China)

Abstract: In this paper, nanotechnology and nanomaterials were introduced and the properties and application of nanomaterials were also discussed. The application foreground of nanotechnology and nanomaterials in welding field was viewed.

Key words: nanotechnology, nanomaterials, welding

中国知网 <https://www.cnki.net> welding