

碳纳米管增强镍基复合镀层的形貌及摩擦磨损行为研究

陈小华^{1,2}, 李德意¹, 李学谦¹, 张振华¹, 王健雄¹, 李文铸²

(1. 湖南大学 材料科学与工程系, 湖南 长沙 410082; 2. 浙江大学 物理系, 浙江 杭州 310027)

摘要:利用碳纳米管作为增强相制备了镍基复合镀层,并对其表面形貌和摩擦磨损性能进行了探讨.结果表明:碳纳米管均匀地嵌镶于基体中,且端头露出,覆盖于基体表面;镍基复合镀层具有优良的耐磨性和自润滑性,可以显著改善金属表面的耐磨和减摩性能;复合镀层优良的耐磨和减摩性能归因于碳纳米管的超强超韧特性和自润滑性能.碳纳米管以网络和缠绕形态分布于复合镀层基体中,使复合镀层在摩擦磨损过程中不易脱落拔出.

关键词:电镀镍;碳纳米管;复合镀层;耐磨性

中图分类号:TB383;TG174.44

文章标识码:A

文章编号:1004-0595(2002)01-0006-04

复合电沉积技术作为材料表面强化的新技术,已经在材料科学领域获得了较大进展.复合镀层具有比单一材料更好的耐磨、耐腐蚀及耐高温等性能,因而得到了广泛的应用.碳纳米管(CNTs)的管径为纳米级,为自组装单分子材料,其理论杨氏模量为 1.8×10^{12} Pa,弯曲强度 $14.2 \text{ GPa}^{[1]}$,具有较高的强度和韧性,可用于制备超强复合材料.而将碳纳米管加入到镀层中以提高其耐磨、减摩和耐腐蚀等性能的研究还不多见.本文作者利用碳纳米管作为增强相,制备出具有优良力学性能的金属基或高分子基复合材料^[2~5],并考察了镀层的摩擦磨损行为.

1 实验部分

1.1 样品制备

采用催化热分解法制备碳纳米管,由溶胶-凝胶法制备镍催化剂,采用乙炔作为碳源,700 °C下在催化剂上生长出碳纳米管,经酸处理纯化烘干后待用.

要发挥CNTs在复合材料中的增强作用,就必须使CNTs均匀地分散在基体中.CNTs的长径比达1000以上,加之本身是导体,因此在电沉积过程中极易团聚而导致镀层表面粗糙和不均匀.为此,

我们首先采用球磨方式使CNTs变短.在行星式球磨机上于大气环境下进行球磨,钢球与CNTs的质量比为50:1,以270 r/min的速率持续球磨5 h;其次在溶液中添加表面活性剂,使得CNTs表面形成非导电层.最后经超声波振荡可将CNTs充分分散在溶液中.

基体材料选用45#钢,经过去油和酸浸预处理后得活化的洁净表面,将其预处理后进行复合电沉积.采用的基础电镀液成分为:250 g/L NiSO₄·6H₂O, 35 g/L NiCl₂·H₂O, 40 g/L HBO₃, 3 g/L 碳纳米管,微量表面活性剂和光亮剂.在恒温槽中进行恒电流电镀,阴极电流密度为2.5~5.0 A/dm²,温度48 °C, pH=4.6~5.0,通过机械搅拌使碳纳米管充分悬浮于镀液中.

1.2 测试方法

用扫描电子显微镜(SEM)对复合镀层进行形貌分析,并对镀层中CNTs的体积分数进行估算.在本文试验条件下,镀层中CNTs的体积分数约为15%.在Optimol-SRV型动-静摩擦磨损试验机上进行摩擦磨损试验.试样采用45#钢,其尺寸为24.0 mm×7.88 mm,表面镀有厚约20~30 μm的镀层.偶件材料为φ10 mm的GCr15钢球(硬度为

基金项目:国家自然科学基金资助(59972031).

收稿日期:2001-05-23;修回日期:2001-07-10/联系人陈小华,E-mail:hudacxh@sohu.com.cn.

作者简介:陈小华,男,1962年生,博士,教授,目前从事纳米材料的合成、性能及应用研究.

62 HRC). 试验所用冲程为 5 mm , 频率 20 Hz , 时间为 10 min. 所有试验均在室温下进行 , 用 30# 机油作为润滑油.

采用读数显微镜测量试样表面磨损凹坑的宽度 , 并以此计算出磨损体积损失.

2 结果与讨论

2.1 摩擦磨损行为

图 1 示出了镍镀层和碳纳米管复合镀层的磨损

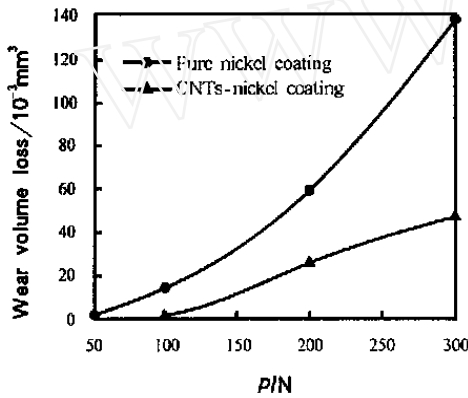


Fig 1 Variations of wear volume with load
图 1 磨损体积随载荷变化的关系曲线

体积损失随载荷变化的关系曲线. 可以看出 : 在相同载荷下 , 碳纳米管增强复合镀层的磨损体积损失比镍镀层的低 , 可见在镍基体中加入碳纳米管可使材料的耐磨性能显著提高 ; 随着载荷增加 , 2 种镀层的磨损体积损失均增大 , 这说明试样经历由轻度磨损向严重磨损的转化 , 其中镍镀层的这种转变更为明显 . 图 2 示出了镀层摩擦系数与载荷的变化关系曲线 . 可见 , 碳纳米管增强复合镀层呈现较低的摩擦系数 , 随着载荷增大 , 摩擦系数逐渐下降 .

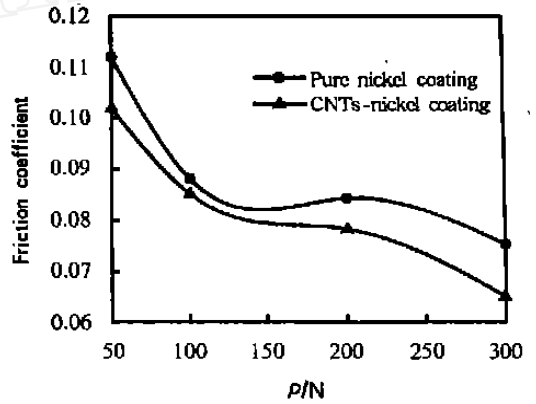


Fig 2 Variations of friction coefficients with load
图 2 摩擦系数随载荷变化的关系曲线

2.2 镀层微观组织及磨损机理

图 3 所示为碳纳米管增强复合镀层表面形貌的 SEM 照片 . 可见 , 碳纳米管较均匀地分散在镀层基体中 , 说明碳纳米管在悬浮液中的分散状况较好 . 衬底表面被一层浓密的碳纳米管所覆盖 , 这些碳纳米管的一端深深地嵌埋于镍基金属中 (碳纳米管长度在 100 μm 以上) , 而另一端暴露于镍基金属外 , 从

图 3 中倾斜的高倍照片可以说明这一现象 . 由于碳纳米管长径比大 (长度约几百微米 , 直径为 30 nm) , 虽然大部分埋在基体中 , 但仍有较少的部分暴露在基体外部并起承载作用 . 可见 , 在磨损过程中 , 由于碳纳米管本身的高强、高韧和自润滑性能 , 剥落的碳纳米管覆盖在材料磨损表面 , 起到降低磨损率的作用 . 同时复合材料的耐磨性不仅与第二相含量及力



(a) ×20 000



(b) Observation at an inclined angle of 80° (×20 000)

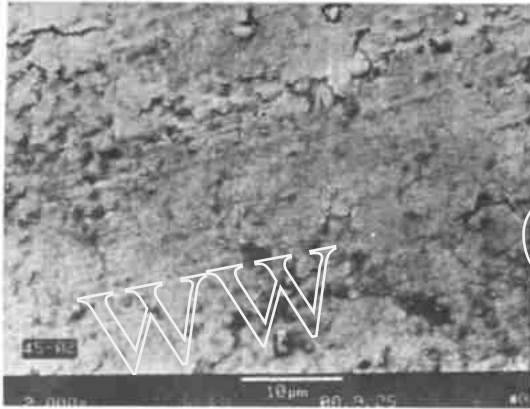
Fig 3 SEM morphology of the surface of Ni - carbon nanotubes composite coating

图 3 碳纳米管 - Ni 复合镀层表面形貌 SEM 照片

学性质有关,而且与其几何特性有关^[6].本文中 CNTs 在镀层中所占体积分数约为 15%,它们以网络和缠绕形态分布于基体中,从而使复合相的粘结力增大,

在磨损时不易拔出脱落,从而提高材料的耐磨性.

图 4 示出了镍镀层和碳纳米管复合镀层磨损表面形貌 SEM 照片(载荷为 200 N,冲程为 5 mm,频



(a) Pure Ni coating



(b) Ni - carbon nanotube composite coating

Fig 4 SEM morphology of the worn surface of coatings

图 4 镀层磨损表面形貌 SEM 照片

率 20 Hz,试验时间 10 min).可见镍镀层磨损表面的犁削痕迹微弱,呈现相当程度的塑性变形迹象,其磨损特征主要表现为源于塑性流变的材料流失[见图 4(a)];碳纳米管的加入使镍基体的抗塑性流变能力得到显著改善,故复合镀层磨损表面无犁削痕迹.这表明碳纳米管对镍镀层起到了增强作用,提高了材料的抗塑性流变和犁削能力,从而使其抗磨性提高.由于部分碳纳米管突出于表面上,隔断了金属间的直接接触,使摩擦系数降低,而碳纳米管断裂脱落后仍粘附于镀层和钢球上,仍可以起到润滑作用.

3 结论

a. 在金属表面所制备出的碳纳米管 - 镍基复合镀层可以显著改善金属表面的耐磨和减摩性能.

b. 复合镀层优良的耐磨和减摩性能来自于碳纳米管的超强超韧特性和自润滑性能.

参考文献:

[1] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M, *et al.* Exceptionally

high Young's modulus observed for individual Carbon nanotubes [J]. *Nature*, 1996, 381: 678 - 680.

[2] Bower C, Rosen B, Jin L. deformation of carbon nanotubes in nanotube - polymer composites[J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 3 317 - 3 319.

[3] Dong Shurong(董树荣), Tu Jiangping(涂江平), Zhang Xiaobin(张孝彬). Mechanical Properties and Physical Properties of Cu - Based Composite Materials Reinforced by Carbon Nanotubes(碳纳米管增强铜基复合材料的力学性能和物理性能) [J]. *Journal of Material Research(材料研究学报)*, 2001, 14: 132 - 136.

[4] Jia Zhijie(贾志杰), Xu Cailu(徐才录), Liang Ji(梁吉), *et al.* Investigation of PA6/ CNT Composites(关于尼龙 - 6/ 碳纳米管复合材料的研) [J]. *New Carbon Materials(新型炭材料)*, 1999, 14: 32 - 35.

[5] Dong Shurong(董树荣), Zhang Xiaobin(张孝彬). Sliding Wear Property of Cu - Based Composite Materials Reinforced by Carbon Nanotube(碳纳米管增强铜基复合材料的滑动磨损特性研究) [J]. *Tribology(摩擦学报)*, 1999, 19(1): 1 - 6.

[6] Joseph Z, Hava K. Properties of Electrodeposited Composite Coating[J]. *Plating and Surface Finishing*, 1982, 69: 76 - 82.

Morphology and Wear Behavior of Ni - Carbon Nanotube Composite Coating

CHEN Xiao - hua^{1,2}, LI De - yi¹, LI Xue - qian¹,
ZHANG Zhen - hua¹, WANG Jian - xiong¹, LI Wen - zhu²

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract : Carbon nanotube was used as a reinforcing agent to prepare Ni - matrix composite coating. The tribological behavior of the composite coating in reciprocating sliding against AISI - 52100 steel was examined on an Optimol SRV friction and wear tester. The surface morphologies of the coatings before and after the friction and wear test were analyzed with a scanning electron microscope. The friction - reducing and wear - resistant mechanisms of the carbon nanotubes in the Ni - carbon nanotube composite coating are also discussed. As the results, the carbon nanotubes were uniformly embedded in the coating matrix and one end protruded from the surface. Ni - carbon nanotube composite coating has better wear resistance and self - lubricity than the Ni coating.

Key words : electroplating Ni ; carbon nanotube ; composite coating ; wear resistance

Author : CHEN Xiao hua , male , born in 1962 , Ph. D. , Professor , E - mail : hudacxh @shou.com.cn.