

Ni-P-纳米碳管化学复合镀层的摩擦磨损特性

陈卫祥¹, 甘海洋¹, 涂江平², 陈文录¹, 夏军保¹, 汪久根³, 徐铸德¹, 周国桢⁴

(1. 浙江大学 化学系, 浙江 杭州 310027; 2. 浙江大学 材料科学与工程系, 浙江 杭州 310027;
3. 浙江大学 机械工程系, 浙江 杭州 310027; 4. 东南大学 材料科学与工程系, 江苏 南京 210008)

摘要: 用化学镀方法制备了Ni-P-纳米碳管复合镀层, 研究了热处理对复合镀层微观结构及摩擦学性能的影响。结果表明: Ni-P-纳米碳管复合镀层比Ni-P-SiC和Ni-P-石墨镀层具有更好的摩擦磨损性能; 在673 K条件下热处理2 h后, 复合镀层的耐磨性能显著改善; 除Ni-P-纳米碳管复合镀层的摩擦系数基本不变以外, 其余复合镀层的摩擦系数均降低。

关键词: 纳米碳管; 复合镀层; 化学镀; 摩擦磨损

中图分类号: TQ 174

文章标识码: A

文章编号: 1004-0595(2002)04-0241-04

理论研究表明: 多壁纳米碳管(CNTs)的平均杨氏模量为1.8 TPa, 平均弯曲强度高达14.2 GPa; 纳米碳管的拉伸强度是钢的100倍, 而密度仅为钢的1/6, 因此被认为是制备超强复合材料理想的极限增强材料^[1,2]。同时, 多壁纳米碳管的结构为同心石墨面围成的中空圆柱体, 具有优异的自润滑性能, 作为复合材料的增强体还可显著地降低材料的摩擦系数, 有效地提高摩擦磨损性能^[3]。近年来, 对纳米碳管增强铜基复合材料的研究表明, 适量的纳米碳管加入到铜基体中, 材料的强度和耐磨性得到了明显的提高^[3-5]。与碳纤维增强铜基复合材料相比, 在相同摩擦条件下, 纳米碳管增强铜基复合材料的耐磨性提高了70%^[6]。与此同时, 纳米碳管还具有良好的化学稳定性。Kuzumaki等^[7]对热压和热挤制备的纳米碳管增强铝基复合材料的研究表明, 即使在983 K温度下退火24 h, 纳米碳管与铝基体界面也没有发生化学反应, 使复合材料的机械性能得到了明显提高。

本文作者采用化学镀技术制备了Ni-P-CNTs复合镀层, 作为比较, 同时制备了Ni-P、Ni-P-SiC和Ni-P-石墨复合镀层, 并探讨了热处理对Ni-P-CNTs复合镀层的微观结构和摩擦学性能影响。

1 实验部分

1.1 纳米碳管的合成和表征

用化学催化气相沉积(CVD)方法制备纳米碳

管(CNTs), 所用催化剂为负载在纳米硅胶上的纳米级金属钴及其氧化物, 反应温度为750℃, 时间为15 min, 乙炔气流量为100 mL/min, 载气氮气的流量为500 mL/min。除去碳纳米管粗产品中的金属钴和氧化硅后, 纳米碳管经球磨10 h处理, 以改善在化学镀液中的分散性能。用透射电子显微镜(TEM)和X射线衍射仪(XRD)表征纳米碳管的微观结构。

1.2 Ni-P-CNTs复合镀层制备

用化学镀技术在45#钢摩擦测试环和试块表面镀覆Ni-P-CNTs复合镀层。化学镀溶液组成为: Ni₂SO₄·2H₂O (20 g/L), NaH₂PO₂ (20 g/L), CH₃COONa (12 g/L), CH₃COOH (5 mL/L), 另外含有复合表面活性剂和少量添加剂, 镀液中纳米碳管浓度为2.5 g/L。镀覆方法为: 首先化学镀Ni-P中间层0.5 h, 然后化学镀Ni-P-CNTs复合镀层2.5 h。作为比较, 用同样的方法制备了Ni-P-SiC和Ni-P-石墨复合镀层, 镀液中SiC和石墨颗粒浓度均为6 g/L。复合镀层分别在473 K下热处理1 h和在673 K下热处理2 h。用XRD测试热处理前后化学复合镀层的微观结构, 用显微硬度计测量镀层的显微硬度。

1.3 摩擦磨损试验

复合镀层的摩擦磨损性能的测试在MHK-50型环-块摩擦磨损试验机上进行。所用测试条件为: 转速800 r/min, 载荷700 N, 用46#机油润滑, 试验时间6 h; 跑合时间20 min, 载荷200 N。通过测定块试样

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20003009, 50171063); 浙江省自然科学基金资助项目(200053)。

收稿日期: 2001-09-06; 修回日期: 2001-11-03/联系人陈卫祥, E-mail: weixiangchen@css.zju.edu.cn

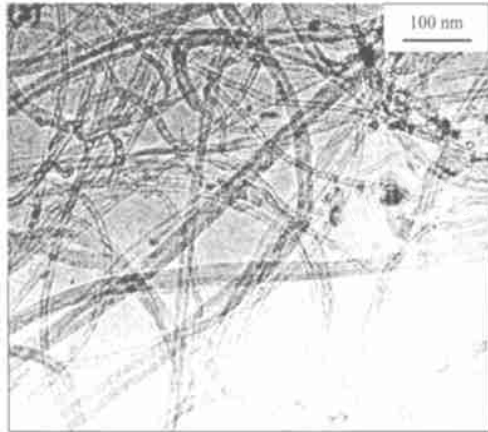
作者简介: 陈卫祥, 男, 1965年生, 博士, 教授, 目前主要从事金属基新型纳米复合材料和复合镀层的制备及其性能等研究。

的磨损质量损失来评价复合镀层的耐磨性能

2 结果与讨论

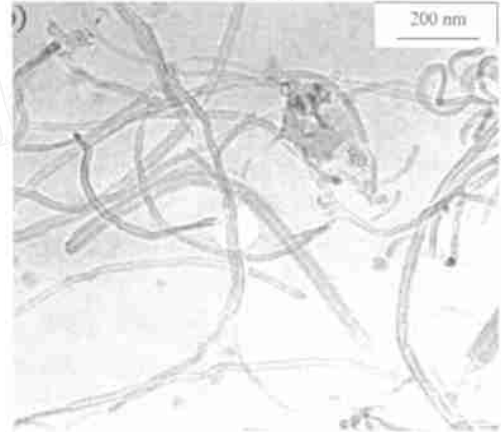
2.1 纳米碳管的结构

图 1(a) 所示为纯化后多壁纳米碳管的透射电镜



(a) Before milling

照片。可以看出, 碳纳米管具有中空管状结构, 其直径大约在 20~40 nm 之间; 同时, 碳纳米管具有较大的长径比, 长的碳纳米管几乎缠绕在一起。图 1(b) 所示为球磨处理后纳米碳管的透射电镜照片。可见球磨后纳米碳管变短。这主要是由于纳米碳管在弯曲处存在



(b) After milling

Fig 1 TEM images of carbon nanotubes prepared by CCVD before and after ball milling

图 1 球磨前后纳米碳管的 TEM 照片

一定的结构缺陷, 球磨时在高能量作用下被打断。这种短的纳米碳管有利于分散在镀液中。从纳米碳管的 XRD 图谱可见, 其 002 面特征峰位置 2θ 为 27° ; 与石墨特征峰非常接近。这是由于多壁纳米碳管为同轴管状石墨结构, 其层间距与石墨的层间距非常接近, 说

明所制备的纳米碳管的石墨化程度较高, 而纳米碳管的石墨化程度越高, 其力学性能越好^[8]。

2.2 复合镀层的摩擦学性能

表 1 列出了 Ni-P-CNTs、Ni-P-SiC、Ni-P-石墨复合镀层和 Ni-P 镀层的环-块摩擦磨损试验测试结果

表 1 Ni-P-CNTs、Ni-P-SiC、Ni-P-石墨化学复合镀层和 Ni-P 镀层的摩擦磨损性能比较

Table 1 Comparison of friction and wear properties of electroless Ni-P-CNTs, Ni-P-SiC and Ni-P-graphite composite coatings and Ni-P coating

Coatings	Treated at 473 K for 1 h		Treated at 673 K for 2 h	
	Wear mass loss/mg	Friction coefficient	Wear mass loss/mg	Friction coefficient
Ni-P-CNTs	6.2	0.063	2.6	0.061
Ni-P-SiC	8.5	0.124	3.5	0.092
Ni-P-graphite	10.1	0.077	4.3	0.067
Ni-P	32.4	0.102	15.6	0.090

可见: 在本试验条件下, 纳米碳管在镀层中的取向是随机的, 纳米碳管可显著提高化学镀层的耐磨性, Ni-P-CNTs 复合镀层的磨损量只有 Ni-P 镀层的 1/5, 也低于 Ni-P-SiC 和 Ni-P-石墨复合镀层的磨损量; 在相同条件下, Ni-P-CNTs 复合镀层对磨时的摩擦系数明显低于 Ni-P 和 Ni-P-SiC 化学复合镀层, 而 Ni-P-CNTs 复合镀层比 Ni-P-石墨的摩擦系数更低。说明 Ni-P-CNTs 不仅比传统化学镀复合镀层具有更高的耐磨性能, 而且具有更好的自润滑性能。大量研究已经证明, Ni-P 合金及其复合镀层通过 673~723 K 热

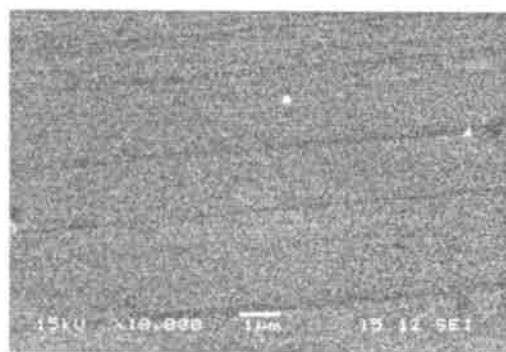
处理后可以显著改善其摩擦学性能^[9]。由表 1 同样也说明, Ni-P-CNTs、Ni-P-SiC、Ni-P-石墨复合镀层及 Ni-P 化学镀层在 673 K 热处理 2 h 后其耐磨性能得到显著改善。XRD 分析结果表明, Ni-P-CNTs 复合镀层在 473 K/1 h 处理后微观结构主要为非晶态, 而经 673 K/2 h 处理后其微观结构已由非晶态转化为晶态, 同时析出 Ni₃P 相。复合镀层在 673 K 热处理后, 由于其基体结构由非晶态转化为晶态, 同时由于 Ni₃P 的析出, 显著提高了化学镀层的基体硬度, 这是热处理改善化学镀层摩擦磨损性能的原因。如表 2 所

表 2 复合镀层的显微硬度(HV)

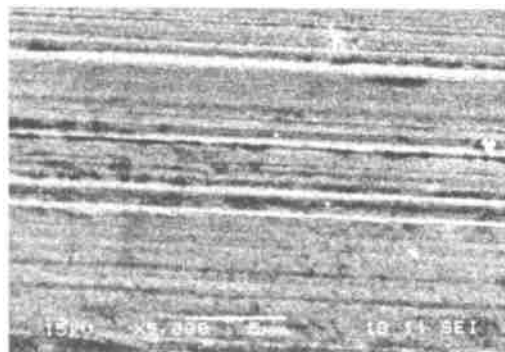
Table 2 Microhardness (HV) of electroless composite coatings

Coatings	Treated at 473 K for 1h	Treated at 673 K for 2h
Ni-P	467	960
Ni-P-SiC	550	1060
Ni-P-graphite	472	980
Ni-P-CNTs	520	1035

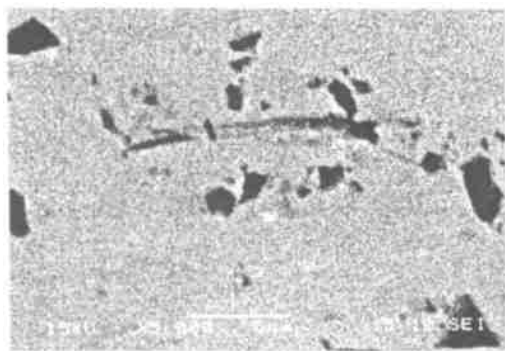
示, Ni-P 化学镀层基体的显微硬度由原来的 467HV 提高到热处理后 960HV。应当注意到在 673 K 热处理后, Ni-P-CNTs 复合镀层的耐磨性明显优于 Ni-P-SiC 和 Ni-P-石墨复合镀层。图 2 所示为各复合镀层



(a) Ni-P-CNTs composite coating



(b) Ni-P-graphite composite coating



(c) Ni-P-SiC composite coating

Fig 2 SEM micrographs of worn surfaces of the composite coatings

图 2 复合镀层的磨损表面形貌 SEM 照片

在载荷 700 N 和油润滑条件下的磨损表面形貌 SEM 照片。可见: Ni-P-CNTs 复合镀层仅出现轻微磨痕 [图 2(a)]; 而 Ni-P-石墨和 Ni-P-SiC 复合镀层则分别出现了犁削痕迹和 SiC 颗粒剥落现象 [图 2(b) 和 c)]。另外,除了 Ni-P-CNTs 复合镀层的摩擦系数基本不变,其余镀层的摩擦系数在 673 K 处理后均不同程度地降低。

综上所述,与 Ni-P-SiC 和 Ni-P-石墨复合镀层相比,由于纳米碳管独特的管状结构和超强力学性能,在摩擦副之间作为镀层表面增强体和自润滑剂可以改善复合镀层的耐磨性能,降低复合镀层摩擦系数。

3 结论

a Ni-P-CNTs 化学复合镀层比 Ni-P-SiC 和 Ni-P-石墨复合镀层有更优异的耐磨性能,较低的摩擦系数。

b 经 673 K/2 h 热处理后,复合镀层的硬度和耐磨性能都显著提高; Ni-P-SiC 和 Ni-P-石墨复合镀层的摩擦系数不同程度地降低,而 Ni-P-CNTs 复合镀层的摩擦系数在热处理前后基本不变。

参考文献:

- [1] Wong Eric W, Sheehan Paul E, Lieber Charles M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes[J]. Science, 1997, 277: 1971-1975.
- [2] Service R F. Materials science: Superstrong nanotubes show they are smart, too[J]. Science, 1998, 281: 940-942.
- [3] Wang L Y (王浪云), Tu J P (涂江平), Yang Y Z (杨友志), et al. Friction and wear behavior of multiwalled carbon nanotube/Cu matrix composites[J]. The Chinese J Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2001, 11 (3): 367-371.
- [4] Dong S R (董树荣), Zhang X B (张孝彬). Sliding wear property of Cu-based composite materials reinforced by carbon nanotube[J]. Tribology (摩擦学学报), 1999, 19 (1): 1-5.
- [5] Tu J P, Yang Y Z, Wang L Y, et al. Tribological properties of carbon nanotube-reinforced copper composites [J]. Tribology Letters, 2001, 10 (4): 225-228.
- [6] Dong S R, Tu J P, Zhang X B. An investigation of the sliding wear behavior of Cu matrix composite reinforced by carbon nanotubes[J]. Mater Sci Eng, 2001, A 313: 83-87.
- [7] Kuzumaki T, Miyazawa K, Ichinose H, et al. Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite [J]. J Mater Res, 1998, 13 (9): 2445-2449.
- [8] Salvat J P, Bonard J M, Thomson N H, et al. Mechanical properties of carbon nanotubes [J]. Appl Phys A, 1999, 69 (3): 255-260.
- [9] Gawne D T, Ma U. Wear mechanisms in electroless nickel coatings [C]. Wear of Materials, 1987, 517-534.

Friction and Wear Behavior of Ni-P-Carbon Nanotubes Electroless Composite Coating

CHEN Wei-xiang¹, GAN Hai-yang¹, TU Jiang-ping², CHEN Wen-lu¹, XIA Jun-bao¹,
WANG Jiu-gen³, XU Zhu-de¹, ZHOU Guo-zhen⁴

(1. Department of Chemistry, 2. Department of Materials Science and Engineering;

3. Department of Machinery, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

4. Department of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210008, China)

Abstract: Ni-P-CNTs composite coating as well as Ni-P-SC and Ni-P-graphite coatings were prepared by electroless plating. The effect of heat treatment on the microstructure and tribological properties of the composite coatings was investigated. It was found that the Ni-P-CNTs composite coating exhibited higher wear resistance and lower friction coefficient than the other composite coatings. After treated at 673 K for 2 h, the wear resistance for all the composite coatings was improved. The friction coefficient of the other electroless coatings decreased, while the friction coefficient of the Ni-P-CNTs composite coating kept almost unchanged after heat treatment.

Key words: carbon nanotubes; composite coatings; electroless plating; friction and wear behavior

Author: CHEN Wei-xiang, male, born in 1965, Ph. D., Professor, E-mail: weixiangchen@css.zju.edu.cn