

碳纳米管增强镍磷基复合镀层研究*

陈传盛 陈小华[†] 李学谦 张刚 易国军 张华 胡静

(湖南大学材料科学与工程学院,长沙 410082)

(2003 年 3 月 12 日收到,2003 年 4 月 16 日收到修改稿)

对 CVD 方法制备的碳纳米管进行表面改性处理,然后在液相中分散,利用化学共沉积方法形成碳纳米管镍磷基复合镀层,研究了碳纳米管表面改性后的红外谱、碳纳米管复合镀层的表面形貌、硬度及摩擦学行为.结果表明:碳纳米管的加入明显地提高镍磷复合镀层的硬度和改善了镍磷复合镀层的摩擦性能.硬度达到 946HV_{20N} 载荷时摩擦系数为 0.7,增至 80N 时降为 0.6.相同条件下与传统耐磨材料 SiC 增强的镍磷基复合镀层相比,具有更低的摩擦系数和磨损量.

关键词:碳纳米管,表面改性,复合镀层,摩擦行为

PACC:6148,8160,4278H,6220P

1. 引言

自从碳纳米管(CNTs)发现以来^[1],由于其新颖的结构和优异的力学、电磁学、热学和物理化学性能,迅速成为化学、物理及材料科学等领域的研究热点^[2-6].理论上,碳纳米管的杨氏模量为 1.8×10^{12} Pa,强度约为钢的 100 倍,密度为钢的 1/6,弯曲强度为 14.2GPa^[2],它的长径比达到 100—1000,是典型的一维纳米材料,并且其管壁独特的六边形结构赋予它优异的自润滑性能^[7],因此利用碳纳米管制备具有优异力学性能的碳纳米管复合材料,已经引起人们极大兴趣.目前研究较多的是聚合物基碳纳米管复合材料^[8-10],并取得了较大进展.相对而言,对碳纳米管增强金属基复合材料研究不多.Kuzumaki 等^[11]用热压法制备的碳纳米管/铝基复合材料退火后碳纳米管仍保持原状,界面处没有发生反应,虽然提高了材料的热稳定性,但力学性能提高并不理想.其原因主要是很难将碳纳米管均匀分散在金属基体中,并与金属基体形成牢固结合.本文采用化学共沉积方法,将改性处理过的碳纳米管与镍磷合金共沉积在金属基体上,形成了碳纳米管均匀分布的镍磷基复合镀层.研究了它的表面形貌和显微硬度及其在干摩擦条件下的摩擦磨损行为,并分析了它的耐

磨机理.

2. 实 验

2.1. 碳纳米管的制备及改性

实验用碳纳米管是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℃下在催化剂上生长出碳纳米管.先经 3mol/L 硝酸加热至沸腾,回流 2h,清洗后用 2mol/L 盐酸加热至沸腾,回流 2h,再用去离子水冲洗,使滤液 pH 值至中性后,烘干碳纳米管,然后研磨待用.

2.2. 复合镀层的制备

样品采用圆柱形 45# 钢柱,规格为 $\phi = 34\text{mm}$, $h = 10\text{mm}$.采用的镀液配方主要成分为 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 28g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 26g/L, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 18g/L, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 15g/L 添加剂,硫脲,表面活性剂.用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调 pH 值至 4.5 左右,温度 $86 \pm 3^\circ\text{C}$,碳纳米管含量 0.5g/L.为了作比较,在相同条件下制备了 Ni-P 和 Ni-P-SiC 复合镀层,碳化硅含量为 7.5g/L,粒度为 0.8 μm .

施镀前圆柱形 45# 钢柱经过打磨、除油、除锈、酸洗活化,然后用去离子水冲洗干净.热处理在有氮

* 国家自然科学基金(批准号 50372020,59972031),湖南省自然科学基金(批准号 01JJY2052)和湖南大学重大课题基金资助的课题.

[†] E-mail: Hudacxh@sohu.com

气保护的箱式炉中进行,温度为 400℃,保温 1h.

2.3. 性能测试

利用 MM-6 卧式金相显微镜进行样品硬度测试,载荷为 25g,每个样品都进行三点测试,取平均值.用 JE200 型扫描电镜观察碳纳米管复合镀层的形貌.

红外谱测试是将表面改性的碳纳米管与 KBr 混合压片后在 300E Jasco 仪器上测试.

摩擦实验在 MPX-2000 型销盘式摩擦磨损试验机上进行.摩擦副为轴承钢环(外径 $\phi = 32\text{mm}$,内径 $\phi = 20\text{mm}$)转速为 $n = 384\text{r}/\text{min}$,实验温度为常温.实验前后样品都要经过去离子水清洗、无水乙醇超声清洗、真空干燥.

磨损质量的测量采用 FA1604S 型电子天平(精度为 0.1mg)进行称量.

摩擦系数 μ 的计算为: $\mu = F/P = M/(P \times r)$ 其中 F 为摩擦力; P 为试样承受的压力载荷; M 为摩擦力矩; $r = 0.013\text{m}$ (钢环中心的半径).

3. 结果与讨论

3.1. 碳纳米管改性处理

碳纳米管是典型的一维纳米材料,在化学共沉积过程中极易团聚,影响复合镀层的质量.要发挥碳纳米管在复合镀层中的增强作用,就必须使碳纳米管均匀地分散在镍磷基体中和提高碳纳米管在复合镀层中的复合量.根据目前公认的 Gugliemi 提出的化学共沉积两段吸附理论表明,碳纳米管与工件的吸附强弱直接影响碳纳米管在复合镀层中的复合量,只依靠碳纳米管与工件之间的物理吸附作用,镀层中碳纳米管的复合量很小,所以必须对碳纳米管进行改性处理,增加碳纳米管与工件的静电吸附作用.为此,我们首先使碳纳米管在酸中进行改性;其次在镀液中通过添加阳离子表面活性剂,使得碳纳米管表面形成荷电层;最后经超声波振荡可将碳纳米管充分分散在镀液中,增加碳纳米管在镀层中的复合量^[12].

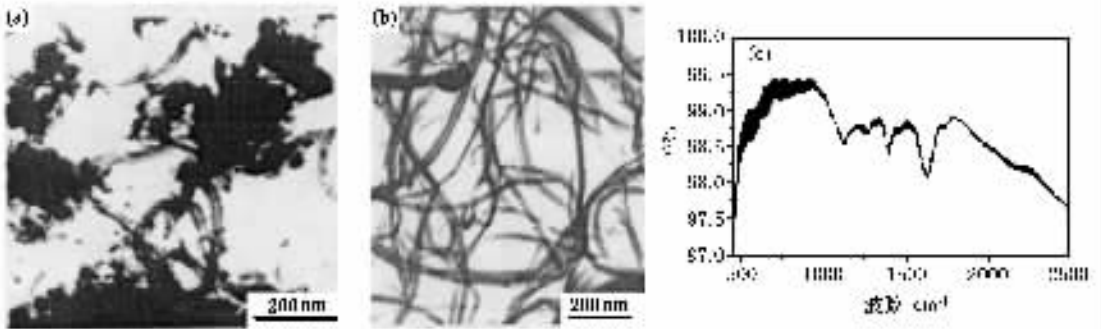


图1 碳纳米管改性前后的 TEM 像和改性后碳纳米管红外谱 (a) 碳纳米管改性前的 TEM 像 (b) 碳纳米管改性后的 TEM 像 (c) 硝酸处理的碳纳米管红外谱图

图 1(a)(b)为碳纳米管处理前后的 TEM 像.从中可以看出,经化学改性处理后,碳纳米管不但变纯而且变细.图 1(c)是经过硝酸处理的碳纳米管的红外谱图.分析其谱图发现,经硝酸处理能够使碳纳米管表面活化,产生羧基和醛基等含氧基团,这与文献^[13]的结果是基本一致的.众所周知,碳纳米管主要由呈六边形排列的碳原子构成,碳纳米管的管壁可以看成是石墨层经过空间 360°卷曲而成.表面结构主要由稳定的六圆环组成,在管壁和顶端部位存在极少的五圆环和七圆环,由于碳纳米管具有很大的长径比,相对而言有这样缺陷的碳原子数很少(悬挂

键少),故反应活性较低,比较稳定.

硝酸纯化和改性碳纳米管是利用碳纳米管比无定形炭、超细石墨粒子、碳纳米球等杂质具有更少的拓扑类缺陷(五圆环、七圆环),在氧化剂存在的情况下,导致杂质首先被氧化,同时会使碳纳米管破损或断裂.碳纳米管破损(或断裂)一方面使其细化,另一方面增加了碳纳米管中不饱和和悬挂键(π 键)的碳原子数目,使反应活性升高.酸分解出自由氧,与水形成自由的 $-\text{OH}$,与亚稳态的五边形碳环/七边形碳环上的大 π 键和其表面的悬挂键相连,形成羟基($-\text{OH}$)化学官能团.而且,碳纳米管和非晶态的六边形

碳环上的大 π 键也可以与—OH 自由基相连,形成—OH 官能团.在碳纳米管断裂处和非晶碳的缺陷处会有带两个不饱和键的碳原子存在,很容易与酸分解出的自自氧原子结合形成 C=O 键,然后继续与水中的 H^+ 、 OH^- 以及自由氧等结合形成羟基和羧基,从而达到提纯和改性的目的^[14].这些基团的存在改善了碳纳米管在镀液中的亲水性和分散性,并使碳纳米管表面带有负电荷.然后在镀液中加入季胺盐型阳离子表面活性剂,其中的氨基团能与碳纳米管表面的官能团形成有效结合,同时使碳纳米管表面形成净的正电荷.这不但能使碳纳米管均匀地分散悬浮于溶液中,而且容易被负电位的阴极基底吸附,从而提高复合镀层中碳纳米管的复合量.

3.2. 复合镀层硬度分析

表 1 示出复合镀层的硬度值.从中可知,碳纳米管增强的镍磷复合镀层的硬度(HV)达到 870—946,比 SiC 增强的镍磷复合镀层高 270HV 左右,这个结果是令人鼓舞的.这是因为碳纳米管具有高强高韧性和管径纳米级尺寸,而且具有很大的长径比,所以,当均匀地复合于镍磷镀层时,起到弥散强化作用,增强了晶格的抗畸变能力,从而提高了复合镀层的致密性和硬度,而不影响镍磷合金的组织结构和变化规律^[15].

表 1 镀层的显微硬度(负荷 25g)

镀层	显微硬度/HV
Ni-P-CNTS	870—946
Ni-P-SiC	600—672
Ni-P	580—612

3.3. 复合镀层摩擦系数分析

图 2 为干摩擦条件下,复合镀层的摩擦系数与摩擦时间的关系.从图中可以看出,随着摩擦时间的增加,复合镀层的摩擦系数均增加,然后都趋于稳定.表明复合镀层都处于稳态磨损.从中还可知道,在低载荷情况下,碳纳米管复合镀层的摩擦系数比镍磷复合镀层、SiC 复合镀层的摩擦系数要低,而比 45# 钢的摩擦系数要高.这是因为 45# 钢在低载荷下出现了明显的氧化磨损,这些氧化物在摩擦过程中能起到润滑的作用,降低了摩擦系数.随着载荷增加,复合镀层与摩擦副的磨损加剧,磨损表面的铁屑米不及氧化,不存在明显的氧化磨损,导致摩擦系数升高.所以,在高载荷条件下,碳纳米管复合镀层摩擦系数最低.这充分表明,在镍磷基体中加入碳纳米管提高了镀层的减摩能力,尤其在高载荷下,这种优势更为明显.

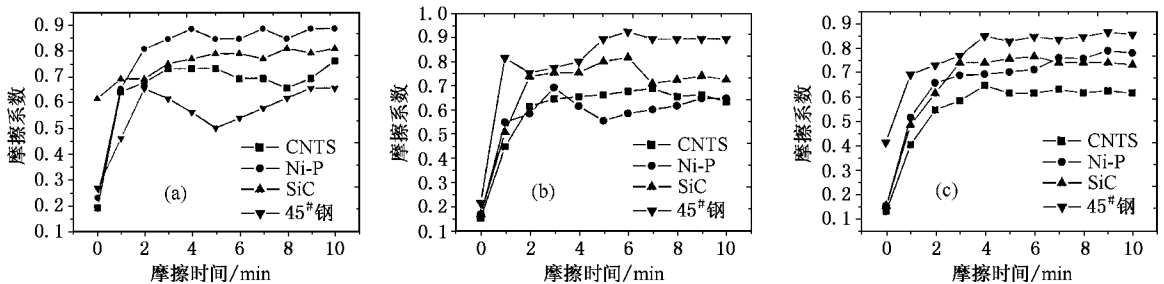


图 2 复合镀层在不同载荷下摩擦系数与摩擦时间的关系 (a) 20N (b) 50N (c) 80N

3.4. 复合镀层磨损量分析

图 3(a)(b)分别为磨损量与摩擦时间、磨损量与载荷的曲线关系.从图中可看到,在相同条件下,碳纳米管增强的复合镀层比镍磷镀层、SiC 增强的复合镀层的磨损量要小.随着载荷增加,各种复合镀层的磨损量均增大,这说明复合镀层都经历了轻度磨损向严重磨损的转化.从图 3(a)可知,2min 前碳纳米管镀层的磨损量随时间的变化率跟其他镀层相差不大,之后碳纳米管复合镀层的磨损量随时间的

变化率明显低于其他镀层.图 3(b)也可以得出,载荷为 80N 时,碳纳米管镀层的磨损量是 SiC 镀层的 84%,而 100N 时降为 73%.因此,碳纳米管增强了镍磷镀层的耐磨性能,特别是在高载荷条件下,耐磨性能更加突出.

3.5. 复合镀层形貌分析

图 4 显示了复合镀层磨损前的 SEM 像.从中可明显知道,镍磷复合镀层表面晶粒平坦,并且晶粒之间存在着很大的间隙.SiC 复合镀层表面晶粒凸起,但

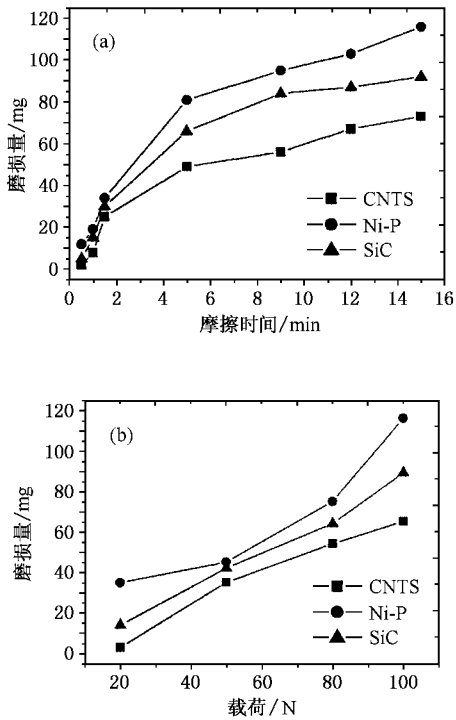


图3 磨损量与载荷、摩擦时间的关系 (a) 80N 载荷
(b) 磨损 15min 各复合镀层磨损量与载荷的关系

晶粒间还是存在明显的间隙, 结构显得松散. 图 4 (c) 显示的碳纳米管复合镀层表面晶粒凸起, 晶粒间间隙不明显, 结构紧密. 图 4 (d) 为热处理后的碳纳米管镀层. 从中可见, 镀层表面存在许多细小纤维状

物, 这是分布在镀层中的碳纳米管. 因为复合于镍磷基体中的碳纳米管在镀态时深埋于镍磷基体中, 被镍磷基体所覆盖, 很难看到, 而经过热处理后, 由于镍磷发生晶化, 析出 Ni_3P 相, 原来被镍磷基体覆盖的碳纳米管凸起端露出, 所以才能被发现. 以上充分说明了复合于镀层中的碳纳米管是均匀分布镍磷基体中, 而且呈网络交连状态, 起弥散强化作用, 提高了复合镀层的致密性.

图 5 为复合镀层磨损后磨损表面磨痕的 SEM 像 ($\times 25$). 从中可以看出, 碳纳米管复合镀层的磨痕最窄, 而 SiC 复合镀层的磨痕最宽. 这也许是因为 SiC 粒子是高硬性颗粒, 当复合于镍磷基体后, 提高了镍磷基体的硬度, 增强了耐磨性, 但减摩性不及 Ni-P 镀层和碳纳米管复合镀层, 最外层 SiC 粒子容易发生脱落. 从高倍的 SEM 像 (图 6 复合镀层磨损后的 SEM 像) 可以看到, 镍磷复合镀层磨损后脱落严重, SiC 复合镀层也存在明显脱落现象, 但不及镍磷复合镀层严重, 说明 SiC 增强了镍磷基体的抗塑性流变能力和耐磨性能. 图 6 (c) 碳纳米管磨损后 SEM 像观察到, 碳纳米管镍磷复合镀层的磨损处相对平滑, 脱落现象和塑性流变都不明显, 从图 6 (d) 碳纳米管镀层磨损后高倍的 SEM 放大像中发现少数被磨断的碳纳米管断口, 证明了复合于镀层中的碳纳米管被镍磷覆盖而不能被发现. 可见, 碳纳米管对镀层耐磨性的增强是明显的.

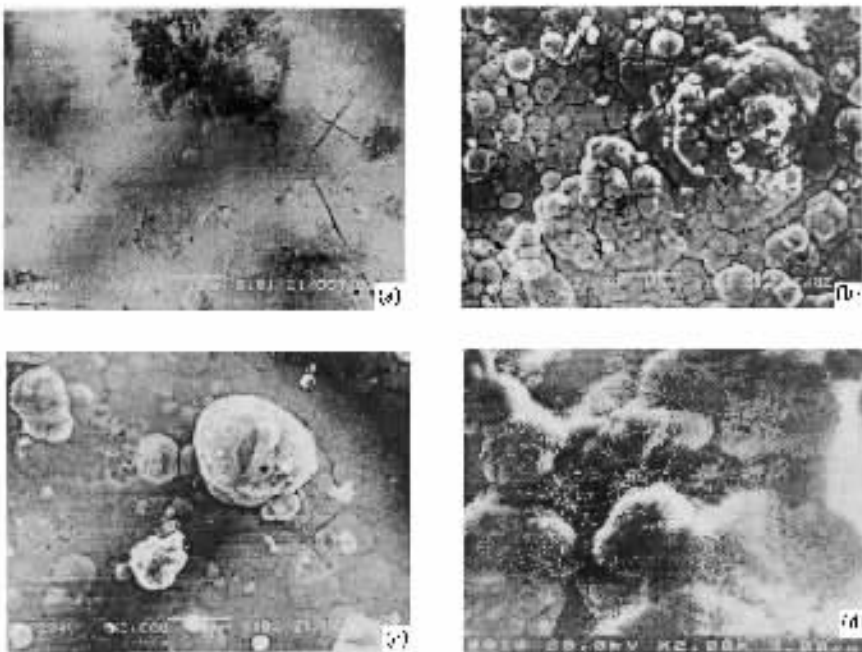


图4 磨损前复合镀层的 SEM 像 $\times 2000$ (a) Ni-P (镀态) (b) Ni-P-SiC (镀态) (c) Ni-P-CNTS (镀态) (d) Ni-P-CNTS (热处理后 1h)



图5 为复合镀层磨损后磨损表面磨痕的 SEM 像(×25) (a)Ni-P (b)Ni-P-SiC (c)Ni-P-CNTs

通过以上分析,可以得到,碳纳米管增强镍磷基复合镀层具有更低的摩擦系数和磨损量.其主要原因有两个:一是碳纳米管改善了镍磷基体的结构.一方面碳纳米管均匀分布在镀层中呈网络交连状态,起弥散强化作用,提高了复合相的黏结力和复合镀层的硬度,导致抗黏着磨损能力增加,增强了镀层的抗流变和犁削能力,改善了复合镀层的韧性和延展性^[16],磨损过程中镀层不易脱落,提高了复合镀层的耐磨能力.另一方面碳纳米管复合于镍磷基体中,使复合镀层表面晶粒凸起,起到支承负荷作用,在摩

擦过程中减小复合镀层与摩擦副之间的实际接触面积,从而导致摩擦阻力小,降低摩擦系数.其二是碳纳米管在磨损过程中起到自润滑的作用,改善摩擦时的润滑状态.随着复合镀层的磨损加剧,凸起的那部分碳纳米管将会被磨断脱落,在磨损过程中这些脱落的碳纳米管对凹凸摩擦表面起到填充作用,在摩擦面上形成一层致密的保护膜,隔断了摩擦面直接接触,而且由于碳纳米管自身高强高韧和自润滑性,使碳纳米管在摩擦过程中起到支承负荷的“滚珠轴承”作用,降低了摩擦系数,同时提高了耐磨性能.

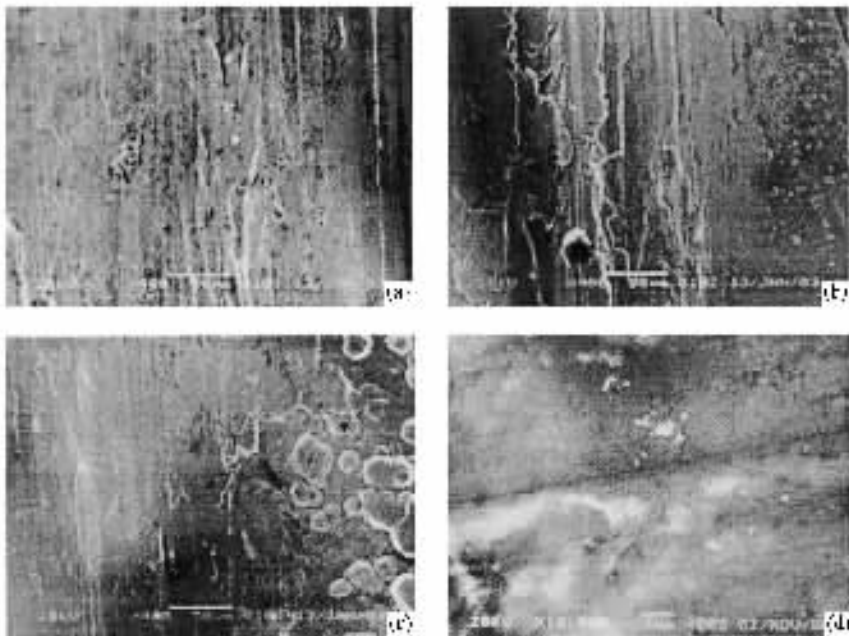


图6 复合镀层磨损后的 SEM 像 (a)Ni-P(×400) (b)Ni-P-SiC(×400) (c)Ni-P-CNTs(×400) (d)Ni-P-CNTs(×10000)

4. 结 论

1. 改性处理后的碳纳米管,能够均匀地分布在镀层中呈网络交连状态,起弥散强化作用.

2. 碳纳米管复合于镍磷基体中,使复合镀层组织结构更加紧密,硬度显著提高.

3. 干摩擦条件下,碳纳米管复合镀层具有优良的耐磨和减摩性能.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Treacy M M J , Ebbesen T W , Gibson J M *et al* 1996 *Nature* **381** 678
- [3] Zhang Zh H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1150(in Chinese) [张振华等 2001 物理学报 **50** 1150]
- [4] Zhang Zh X , Zhang G M , Du M *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 804
- [5] Sun J P , Wang T H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2096(in Chinese) [孙劲鹏、王太宏 2002 物理学报 **51** 2096]
- [6] Tang D Sh , Zhou W Y , Ci L J *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 496
- [7] Salvetat J P , Bonard J M , Thomson N H *et al* 1999 *Appl. Phys.* **69** 255
- [8] Ma R Z , Zhu Y Q , Wei B Q *et al* 1997 *Journal of Composite Material.* **14** 92(in Chinese) [马仁志、朱艳秋、魏秉庆等 1997 复合材料学报 **14** 92]
- [9] Fan J H , Wan M X , Zh D B *et al* 1999 *Synthetic Metals.* **102** 1266
- [10] Ago H , Petritsch K *et al* 1999 *Adv. Mater.* **11** 1281
- [11] Kuzumaki T , Miyazawa K , Ichinose H *et al* 1998 *J. Mater Res.* **13** 2445
- [12] Li N *et al* 2000 *Theory and Technic of Chemical deposition Nickel-base*(Haerbin :Haerbin Industry University Press)p134(in Chinese) [李宁等 2000 化学镀镍基金理论和技术(哈尔滨 :哈尔滨工业大学出版社)第 134 页]
- [13] Dillon Anne C , Thomas Gennett , Jones Kim M *et al* 1999 *Advance Materials.* **11** 1354
- [14] Wang Z W *et al* 1999 *Carbon Techni Ques.* **103** 14(in Chinese) [王正元等 炭素技术 1999 **103** 14]
- [15] Yan H 1999 *The Technic of Chemical Plating and Chemical Comoposite Plating in Present Generation* (Beijing :Defence Industry Press) [in Chinese] [闫洪 1999 现代化学镀镍和复合镀新技术 (北京 :国际工业出版社)]
- [16] Wu Y C and Wei C J 1991 *The Surface Technic.* **20** 14(in Chinese) [吴玉程、魏纯金 1991 表面技术 **20** 14]

Carbon nanotubes reinforced nickel-phosphorus base composite coating *

Chen Chuan-Sheng Chen Xiao-Hua[†] Li Xue-Qian Zhang Gang Yi Guo-Jun Zhang Hua Hu Jing

(College of Materials Science and Engineering , Hunan University , Changsha 410082 , China)

(Received 12 March 2003 ; revised manuscript received 16 April 2003)

Abstract

After being modified and dispersed uniformly in solution , the Ni-P-carbon nanotube composite coatings are prepared by chemical deposition. The surface morphologies of composite coatings are analyzed with a scanning electron microscope and the tribological properties of composite coatings are investigated. The results indicated that the addition of carbon nanotubes increased the microhardness and improved mechanical properties of the Ni-P composite coating significantly. Carbon nanotubes composite coatings exhibited lower friction coefficient and high wear resistance in comparison with Ni-P-SiC composite coatings.

Keywords : carbon nanotube , surface modification , composite coating , tribological behavior

PACC : 6148 , 8160 , 4278H , 6220P

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50372020 , 59972031) , by the Natural Science Foundation of Hunan Province , China(Grant No.01JJY2052) and the Significant Foundation of Hunan University.

[†] E-mail : xhchen@mail.huna.edu.cn