脉冲关断时间对电刷镀 Ni/CNTs 复合镀层 组织及性能的影响*

谭 俊,于甜甜,徐滨士,姚 琼,郭文才,杨红军 (装备再制造技术国防科技重点实验室,北京 100072)

摘 要:采用脉冲电刷镀的方法,制备了镍/碳纳米管(Ni/CNTs)复合镀层。运用扫描电子显微镜(SEM)、X射线 能谱分析仪(EDS)、透射电子显微镜(TEM)、球盘式磨损试验机、显微硬度计等分析与测试方法,研究了脉冲关 断时间对 Ni/CNT 复合镀层的表面形貌、孔隙率、CNTs 含量、显微硬度和耐磨性等的影响。结果表明:在直流电源下, 由于导电性和准一维性碳纳米管的共沉积,复合镀层表面粗糙,孔隙率高。采用脉冲电源后,当脉冲关断时间增加至 1900 μs 时,复合镀层的表面平整度增加、孔隙率减小为1%、硬度增加为 605 HV、磨损重量减小 1/3。 关键词:碳纳米管;电刷镀;复合镀层;脉冲电流;耐磨性

中图分类号:TG:174.441 文献标识码: A 文章编号:1007-9289(2006)02-0017-04

The Effect of Pulse Time-off on the Microstructure and Properties of Ni/CNTs Composite Coating by Brush Plating

Tan Jun, Yu Tian-tian, Xu Bin-shi, Yao Qiong, Guo Wen-cai, Yang Hong-jun (National Key Laboratory for Remanufaturing, Beijing 100072 China)

Abstract: The Ni/CNTs composite coatings were prepared by brush plating with pulse current. The SEM, EDS and TEM were applied to investigate the morphology, porosity and the CNTs contents of composite coating. The hardness and wear weight loss of the composite coating were examined on a micro hardness tester and ball on disk tribotester. The results showed that under direct current, the Ni/CNTs composite coating is of a coarse surface with high porosity for the codeposition of conductive and quasi one dimensional carbon nanotubes. Under pulse current, when the pulse off time reached to 1 900 μ s, the composite coatings more smooth surface, the porosity decreased to 1 %, the hardness increased to 605HV and the wear weight loss decreased to 1/3.

Key words: CNTs ; brush plating; composite coating; pulse current; wear resistance

0 引 言

近年来,随着纳米材料和纳米技术的发展,以 纳米技术为基础的纳米颗粒复合镀层得到了很大 发展,已经成为新材料研究的热点之一^[1-5]。碳纳 米管作为新型准一维功能材料,具有高的强度、高 的杨氏模量及较大的长径比(>1000),被认为是制 备超高强复合材料理想的纤维增强材料。理论上 讲,用碳纳米管和金属基材制备的复合镀层,能有 效地提高镀层的强度和耐磨性。目前,采用电镀和 化学镀的方法,已制备出Ni/CNTs和Ni-P/CNTs 等复合镀层^[6-10]。研究结果显示,碳纳米管金属镍 (镍磷)基复合镀层的耐磨性与其它微粒增强复合 镀层相比有明显的提高。

电刷镀技术具有设备轻便、工艺灵活、镀覆速 度快、镀层种类多、结合强度高、适应范围广、对 环境污染小、省水省电等一系列优点,是机械零件 表面修复与强化的有力手段^[11]。利用电刷镀技术已 制备出多种纳米颗粒复合镀层,使镀层的硬度和耐 磨性明显提高^[12~15]。文中将CNTs引入电刷镀技术, 制备出Ni/CNTs复合镀层,研究了脉冲电源的关断 时间对Ni/CNTs复合镀层组织和性能的影响。

1 试验条件

试验所用镀液为快速镍 + CNTs (5 g/L)复合 镀液。多壁 CNTs 的管径为 10~30 nm, 长度为 5~15

收稿日期:2006-01-24;修回日期:2006-02-28

基金项目:*国家自然科学基金重点项目(50235030);装备再制造 技术国防科技重点实验室基金(项目编号略);武器装备预研基金(项 目编号略)

作者简介:谭俊(1962-),男,湖北宜昌市人,教授,博士生。

μm。采用机械化学法对 CNTs 在镀液中进行分散。 快速镍镀液的成分为:硫酸镍 254 g/L、羧酸铵盐 56 g/L、醋酸铵 23 g/L、氨水 105 mL/L、草酸铵 0.1 g/L。

试样基材采用 45 钢,尺寸为 25.4 mm×6.0 mm。Ni/CNTs复合镀层的厚度为 0.18 mm左右。刷 镀试验所用的设备为DSD-75型刷镀电源和ZB-100 型脉冲转换器。复合镀试验的脉冲电流参数为电压 12 V,导通时间 600 μs,关断时间t_{off}=400~1900 μs。

镀层的表面形貌、成分及微观组织分析分别在 Quenta200型扫描电子显微镜、GENESIS型X射线 能谱仪和 H800透射电子显微镜上进行。镀层的摩 擦磨损性能试验在 T-11 球盘摩擦磨损试验机上完 成。试验条件为:载荷 15 N,线速 0.2 m/s,滑动 行程 500 m,室温无润滑。采用称重法来评价镀层 的耐磨性。镀层显微硬度在 MT-3 显微硬度计上 测试,测试载荷 50 g,加载时间 25 s,测试部位为 试样抛光后的表面。镀层的孔隙率在 AS-1 型图像 处理仪上完成。

加表面活性剂和球磨的方法)对碳纳米管在快速镍 镀液中进行了分散。图 1(a)为化学法分散后碳纳米 管的透射电镜照片。可以看出,碳纳米管具有中空 管状结构,其管径大约在 10~30 nm 之间。碳纳米 管呈纤维状,具有较大长径比的碳纳米管仍然缠绕 在一起。图 1 (b)为化学与机械复合法处理后碳纳米 管的透射电镜照片。可见经化学与机械复合法处理 后的碳纳米管的缠绕程度大大降低。部分碳纳米管 部分还出现了折断变短,这种短的碳纳米管将有利 于在镀液中的分散。

2.2 镀层的表面形貌

图 2 为不同工艺参数下镀层的表面形貌。从图 2(a)可以看出,连续直流电源(DC)下 Ni/CNTs 复合 镀层表面呈典型的菜花状,每一个"菜花"是由许 多细小的晶粒组成的一个晶粒团。镀层表面较为粗 糙。碳纳米管的加入,使复合镀液中镍离子在被还 原的同时,将不溶性碳纳米管夹杂到金属镀层中。 在随后共沉积的过程中,碳纳米管的表面为镍原子 的沉积提供了新的形核核心。由于碳纳米管具有导 电性高、长径比大的特性,因此 Ni/CNTs 复合刷镀 层外延生长时更容易出现树枝生长,而在树枝晶之 间,镍的生长相对较慢,从而使复合镀层表面显得

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管在镀液中的分散

由于碳纳米管的比重小,在镀液中分散较为困 难,试验采用了化学与机械的方法(即在镀液中添



(a) 化学分散

(b) 化学加机械分散

图 1 碳纳米管在 TEM 下的形貌

Fig.1 TEM morphology of carbon nanotubes (a)dispersed by chemical method and (b)dispersed by chemical and mechanical method





较为粗糙和疏松,图2(b)~(d)为脉冲电源下刷镀的 Ni/CNTs复合镀层的表面形貌。可以看出脉冲电源 下刷镀的 Ni/CNTs 复合镀层表面比直流 Ni/CNTs 复合镀层表面的晶粒团更为致密。这说明在采用脉 冲电源刷镀时,由于脉冲导通时间较短,晶粒长大 时间较短,而在脉冲关断时间内,晶粒停止生长。 在下一个脉冲时,又可能形成了新的晶核,从而促 进了晶粒的细化和镀层致密程度的增加。

还可以看出,关断时间是 400 µs和1070 µs时, 镀层的表面形貌差别不大;当关断时间增加至1900 µs时,镀层的表面形貌有明显改善,晶粒团尺寸比 前三者小得多,镀层变得非常细密。这种影响可归 因于一种阻化物质的吸附作用,这种阻化物质在关 断时间内屏蔽了阴极生长中心^[16],迫使体系在每一 个新脉冲时产生新的晶核,因而关断时间较长时则 其晶粒尺寸较小。

2.3 镀层的孔隙率

将镀层粗糙的表面磨平并抛光后,进行镀层孔 隙率的测试。镀层的厚度控制在 0.12~0.13 mm。 孔隙率测试结果见图 3。从图 3 可以看出,在直流 电流下,碳纳米管的加入使复合镀层的孔隙率非常 高(37.9%)。采用脉冲电流后,随着脉冲关断时间 的增加,复合镀层的孔隙率不断减少,当脉冲关断 时间增加至 1 900 μs 时,复合镀层的孔隙降到 1 % 以下。结果表明,合适的脉冲关断时间能显著降低 Ni/CNTs 复合镀层的孔隙率,有利于复合镀层质量 的提高。



图 3 不同镀层的孔隙率



2.4 镀层中 CNTs 的含量及镀层的显微硬度

由图 4 可知,脉冲电源下的Ni/CNT_s镀层硬度 高于直流电源下的镀层硬度(522 HV);脉冲关断 时间增加,镀层的硬度增加至 605 HV。

由图 5 可以看出,直流条件下,Ni/CNTs 镀层

碳纳米管的共沉积量最多;脉冲电源下,关断时间 增加 Ni/CNTs 复合镀层中纳米碳管的沉积量减少。



图 4 不同镀层的显微硬度



Fig. 4 The miro-hardness of different coatings



Fig.5 The CNTs contents in different coatings

通常纳米微粒在复合镀层中的含量将影响复 合镀层的硬度,纳米微粒含量增加,复合镀层的硬 度也增加。但在本试验条件下,碳纳米管的含量对 镀层硬度的影响不明显。

2.5 镀层的摩擦磨损性能

磨损试验前后,将试样放入了超声波里进行清洗,吹干后用分析天平称重。所得试样磨损前后重量之差即为试样的磨损重量。由图6可看出,脉冲电源下 Ni/CNTs 镀层的磨损量小于直流电源下的镀层;不同脉冲电源参数下,关断时间最短(即400 μs)的镀层磨损量最大,关断时间最长时(即1900 μs)的镀层磨损量最小,约为直流复合镀层的1/3。



通过改变电刷镀脉冲电流参数,制备了不同工 艺参数的 Ni/CNTs 复合镀层,并分析测试了镀层的 表面形貌、硬度、耐磨损性能和镀层中 CNTs 的含 量,得出主要结论如下:

(1) 化学与机械复合的方法,能有效地实现碳 纳米管在快速镍镀液中的均匀分散和稳定悬浮,为 含碳纳米管的复合镀液的制备创造了条件。

(2) 镀层表面形貌分析表明,脉冲 Ni/CNTs 复 合镀层表面形貌比直流电源下 Ni/CNTs 复合镀层 的表面细密;脉冲导通时间保持不变,随关断时间 的增加,Ni/CNTs 复合镀层的孔隙率减小、镀层愈 加致密。

(3) 镀层中碳纳米管含量对镀层硬度影响不 大,但与复合镀层的耐磨性有较好的对应关系,碳 纳米管含量的增加复合镀层的耐磨性呈下降趋势。

参考文献

- Benea L, Bonora P L, Borello A, et al. Composite electrodeposition to obtain nanostructured coating [J].
 J. Electrochem. Soc., 2001, 148(7):C461-C465.
- [2] Mullur B, Ferkel H. Studies on nanocrystalline Ni/Al₂O₃ film by electrolytic DC plating [J]. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 2000, (8):476-481.
- [3] Vidrine A B, Podlaha E J. Composite electrodeposition of ultrafine r-alumina particles in nickel matrices[J]. J. Appl Electrochem., 2001, (31): 461-468.
- [4] Podlaha E J. Selective electrodeposition of nanoparticulates into metal matrices [J]. Nano Lett., 2001, 1(8):413-416.
- [5] Steinbach J, Ferkel H. Nanostructured Ni-Al₂O₃ film prepared by DC and pulse DC electroplating [J]. Scripta. Mater., 2001, 44:1813-1816.
- [6] Chen W X, Tu J P, Gan H Y, et al. Electroless preparation and tribological properties of Ni-P-Carbon nanotube composite coatings under lubricated condition [J]. Surface and Coatings Technology, 2002,160(1):68-73.
- [7] Wang, L Y, Tu, J P, Chen, W X, et al. Friction and wear behavior of electroless Ni-based CNT composite coatings [J]. Wear, 2003, 254(12): 1289-1293.
- [8] 陈小华,王健雄,李学谦,等. 电沉积镍-碳纳米管

复合镀层的工艺研究 [J]. 表面技术, 2002,31(2): 36-39.

- [9] 陈卫祥,甘海洋,涂江平,等.Ni-P-纳米碳管化学复合镀层的摩擦磨损特性 [J]. 摩擦学学报,2002, 22(4): 241-243.
- [10] 徐滨士,朱绍华.表面工程的理论与技术 [M]. 北 京:国防工业出版社,1999:323-337.
- [11] 徐龙堂,徐滨士,马世宁,等. 电刷镀含纳米 SiC 粉复 合镀层的 EPMA 分析 [J]. 材料工程. 2000,(6): 34-35.
- [12] 徐滨士,董世运,马世宁,等.n-Al₂O₃/Ni复合刷镀
 层的组织和摩擦磨损特性 [J]. 材料保护,2002, 35(6): 6-8.
- [13] Tan J, Guo W C, Yang H J. Morphology and tribological properties of Ni/n-SiO₂ composite coatings by pulse reverse current brush plating [J]. Journal of Central South university of Technology 2005,12(suppl.2):172-175.
- [14] 谭俊, 郭文才, 徐滨士,等. 镍基纳米陶瓷电刷镀复
 合镀层的形貌及摩擦学性能研究 [J]. 稀有金属材
 料与工程, 2006, 35(2):182-185.
- [15] Xu B S, Dong S Y, Ma S N, et al. Microstructure and Wear Characteristics of Brush-Plated n-Al₂O₃/Ni Composite Coating [A]. Proceeding of 3rd International Conference on Surface Engineering. Oct. 10-13, 2002, Chengdu 273-275.
- [16] 向国朴.脉冲电镀的理论与应用 [M].天津:天津 科学技术出版社,1989.31-39.

作者地址:北京市丰台区杜家坎 21 号 100072 Tel:(010)66719215 E-mail:tanjuncn@sina.com (上接第16页) [7] Jindal P C, Santhanam A T, Schleinkofer U, et al.

- [7] Jindal P C, Santnanam A T, Schleinkoler O, et al. Performance of PVD TiN, TiCN, and TiAlN coated cemented carbide tools in turning [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1999(17): 163-170.
- [8] PalDey S, Deevi S C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review [J], Materials Science and Engineering, 2003,A(342): 58-79.

作者地址:四川省成都市 西南交通大学 610031 摩擦学研究所 Tel: (028)87600715、13880933827 E-mail: zhuminhao@swjtu.edu.cn