

碳纳米管/铅锡新型复合减摩镀层的抗咬合行为

胡正西, 揭晓华, 卢国辉

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州, 510006)

摘要: 采用复合电沉积技术制备碳纳米管/铅锡合金新型减摩镀层。在干摩擦条件下, 采用摩擦磨损试验法, 研究镀液中的碳纳米管的质量浓度对复合镀层抗咬合性能的影响和复合镀层摩擦因数的变化, 并用扫描电子显微镜观察普通铅锡镀层和复合镀层的咬合后的形貌。实验结果表明: 当试验机的转速为 500 r/min 时, 在相同的法向载荷下, 复合镀层的抗咬合时间比普通铅锡镀层的抗咬合时间明显延长; 当镀液中的碳纳米管质量浓度为 2 g/L 时, 抗咬合性能显著提高, 优于其他复合镀层; 当法向载荷为 100 N 时, 复合镀层的摩擦因数逐步上升到 1.4 以上, 而普通铅锡合金镀层的摩擦因数在 1.4~1.6 之间平稳变化; 碳纳米管可以显著改善铅锡复合镀层的抗咬合性能。

关键词: 碳纳米管; 复合电沉积; 抗咬合性能

中图分类号: TB331

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2010)02-0472-04

Antiseizure performance of carbon nanotubes/Pb-Sn composite coatings

HU Zheng-xi, JIE Xiao-hua, LU Guo-hui

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: A new kind of carbon nanotubes (CNTs)/Pb-Sn composite antifriction coating was fabricated with composite electrodeposition technique. Under dry friction condition, friction and wear tests were adopted to measure the friction coefficients and the effects of the bath CNTs concentration on the antiseizure performances of the coatings. Worn morphologies of seizure failure were investigated using scanning electronic microscope (SEM). The results indicate that the antiseizure time of composite coatings is longer than that of conventional Pb-Sn alloy coating at the same load when the rotational speed of the tester is 500 r/min. Specially, as the CNTs concentration in the bath is 2 g/L, the antiseizure time of the composite coatings significantly increases and is much longer than that of the other composite coatings. When the normal load is 100 N, the friction coefficients of composite coatings increase up to 1.4 gradually, while the friction coefficient of conventional Pb-Sn alloy coating changes from 1.4 to 1.6 steadily. CNTs can significantly improve the antiseizure performances of Pb-Sn composite coatings.

Key words: carbon nanotube; composite electrodeposition; anti-seizure performance

近年来, 使用纳米复合电沉积技术制备纳米颗粒/金属基体复合材料, 由于其具有设备投资少, 生产费用低, 能源消耗少, 工艺过程容易控制而使纳米技术和传统电沉积技术有机地结合, 拓宽了纳米技术的应用前景。电沉积复合减摩镀层也是表面纳米技术的主要研究领域之一, 一般采用纳米微粒固体润滑剂与基

体金属离子共沉积得到复合镀层, 从而减少金属间的直接接触, 达到减少磨损的目的, 因而, 这种具有很好自润滑功能的复合镀层可作为滑动零部件的表面镀层。通常采用的润滑剂有石墨, MoS_2 , Si_3N_4 和 PTFE 等^[1-4], 并且一些通过原子力显微镜观察所得的微观表面表明: 当传统的润滑剂为纳米级微粒时, 便表现

收稿日期: 2009-04-30; 修回日期: 2009-09-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50775041); 广东省自然科学基金资助项目(05001804); 广东省科技计划项目(2008B010400029)

通信作者: 胡正西(1976-), 男, 湖南永州人, 博士研究生, 讲师, 从事材料表面改性研究; 电话: 15602223682; E-mail: huzhengxi588193@126.com

出大尺寸颗粒所不具备的优异的润滑性能^[5-7]。碳纳米管的管径为纳米级,其理论弹性模量为 1.8×10^{12} Pa,弯曲强度为 14.2 GPa^[8],具有较高的强度和韧性。由于其新颖的结构和优异的力学、物理化学性能而被认为是制备超强复合材料的理想增强材料,特别是多壁碳纳米管的结构为同心石墨面围成的中空圆柱体,具有特优的自润滑性能^[9],作为复合材料的增强体还可显著地降低材料的摩擦因数,有效地提高抗磨损性能;同时,由于碳纳米管具有独特的纳米结构,在摩擦过程中,即使以大角度弯曲,仍能保持较大的硬度、强度和韧性^[10-13]。本文作者利用碳纳米管作为铅锡合金的增强相,制备碳纳米管/铅锡复合减摩镀层,研究干摩擦条件下复合镀层的摩擦因数的变化和抗咬合行为。

1 实验

1.1 复合镀层的制备

实验采用的是多壁碳纳米管,长度为 5~15 μm ,管径为 60~100 nm。要使碳纳米管能均匀地分散在镀层中,关键是要碳纳米管能均匀地分散在镀液中,同时,保持其在镀液中的稳定性和对阴极表面的亲和性,因此,必须对碳纳米管进行酸处理。本试验采用混酸(浓 H_2SO_4 与浓 HNO_3 的体积比为 3:1)处理。混酸处理不但可以使碳纳米管变纯,还可以在碳纳米管表面形成羧基、醛基和一些含氧功能团,改善碳纳米管与溶液的浸润性。经混酸处理后,再过滤,用去离子水清洗至呈中性,备用。阴极材料为黄铜环,预先加工好试验机所要求的尺寸,并且先用砂纸打磨,在金属清洗剂的水溶液中用超声波除油 30 min,并用丙酮清洗,用风筒吹干。将黄铜试样环在不同碳纳米管含量的铅锡合金镀液中进行复合电沉积。实验采用的基本电镀液成分(质量浓度)为: $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ 80 g/L; $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ 20 g/L; HBF_4 160 g/L; H_3BO_3 25 g/L; 对苯二酚 1 g/L; 表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠)0.5 g/L。所有试剂均为分析纯,镀液用去离子水配制。阴极电流密度为 $2 \text{ A}/\text{dm}^2$,阳极为铅板,施镀时间为 10 min。加入经酸处理的碳纳米管后,先用超声波振荡仪使碳管分散在镀液中,然后,在施镀过程中采用磁力搅拌仪搅拌。碳纳米管的加入量分别为 1, 2, 3 和 4 g/L。在不同质量浓度碳纳米管的镀液里进行复合电沉积,显微镜下观察其镀层厚度约为 20 μm 。0~4 号试样对应镀液中的碳纳米管质量浓度分别为 0, 1, 2, 3 和 4 g/L。

1.2 抗咬合性能测试

抗咬合性能试验在 MPX-2000 型摩擦磨损试验机

上进行,试样采用标准环盘接触方式,上环为复合电沉积后的黄铜试样环,摩擦面沉积后经绸布抛光。下环对磨件为 45 号钢(HV 280, 100 g)。

试验机转速为 500 r/min,法向载荷分别为 100, 200, 300 和 400 N,在干摩擦条件下进行。摩擦力矩由微机实时记录,据系统给定的公式计算摩擦因数。当复合材料发生咬合时,会引起异常噪音和振动,这时,立即停止试验。以 10 s 为最小单位,从微机记录的时间表上读出从实验开始到咬合所用的时间。每种试样重复 5 次,结果取平均值。用日本生产的 S-3400N 型扫描电子显微镜观察镀层咬合时的形貌。

2 结果与分析

2.1 复合镀层的咬合时间和摩擦因数

图 1 所示是在干摩擦条件下,不同编号试样减摩镀层发生咬合时的时间随载荷的变化柱状图。在 20 个测试样品中,其中碳纳米管复合镀层的样品 16 个,普通铅锡合金的样品 4 个。复合镀层样品中有 12 个样品的咬合时间大于普通铅锡合金样品的咬合时间,4 个样品的咬合时间等于普通铅锡合金样品的咬合时间,表明复合镀层的抗咬合性能普遍优于普通铅锡合金镀层。

当镀液中未加碳纳米管,载荷为 100 N 时,其咬合时间为 80 s;当载荷达到 400 N 时,其咬合时间为 30 s,咬合时间随载荷的增加呈明显减小的趋势。而镀液中添加碳纳米管后,对于 1 号样品,其咬合时间仍然是随载荷的增加而减少,但对于 2 号、3 号和 4 号样品,在整体上其咬合时间随载荷的增加,表现出

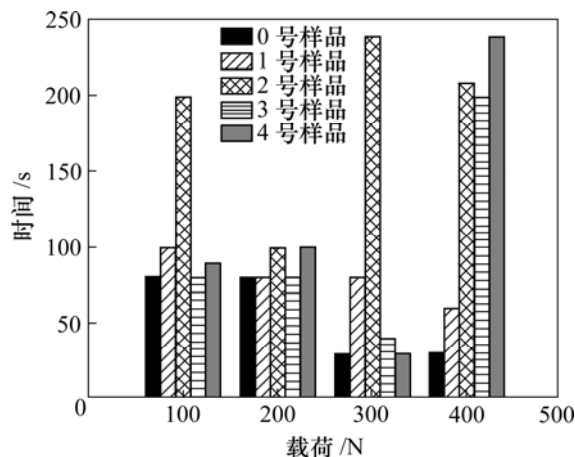


图 1 不同载荷下不同镀层发生咬合的时间

Fig.1 Antiseizure time of coatings with different CNTs contents at different loads

增加的趋势。同时,在相同载荷下,镀液中添加碳纳米管后,试样的抗咬合时间在整体上表现出明显升高的趋势,特别是 2 号、3 号和 4 号样品在高载荷下,抗咬合时间大幅度提升,高达 240 s。显然,在镀液中添加碳纳米管后,减小了样品的磨损,延长了其使用寿命。

上述现象的原因可以解释为:碳纳米管具有优异的力学性能和较低的密度。由于具有强化作用的纤维越细小,越有利于提高强度和韧性。这种高强度和小尺寸的自身特点使得它在外力作用下难以断裂^[14]。在复合镀层中,碳纳米管与基体良好的界面结合可以把最大载荷通过碳纳米管均匀分布,减小了接触点的接触应力,同时,复合镀层韧性的提高必然会延缓裂纹的扩展,从而提升了咬合时间。

图 2 所示为在不同碳纳米管含量的镀液中及干摩擦条件下,载荷为 100 N(干摩擦条件下,载荷如果增加到 200 N 以上,摩擦力矩将会超过仪器的量程,无法计算出摩擦因数),从实验开始到材料发生咬合时,摩擦因数随时间的变化关系。从图 2 可以看出:镀液中未加碳纳米管(0 号试样)的普通铅锡镀层,其摩擦因数一直保持在 1.4~1.6 之间,明显高于加了碳纳米管镀层的摩擦因数,因而,材料磨损很快,其咬合的时间也短,仅为 80 s;而在镀液中添加了碳纳米管的镀层(1~4 号试样),摩擦因数随时间改变而呈逐步上升趋势,直到咬合为止。而 2 号试样的抗咬合时间最长,达 200 s。

在含碳纳米管的复合镀层材料中,由于碳纳米管的嵌入,部分碳纳米管突出于金属表面,隔断了金属间的直接接触,由于碳纳米管的自润滑特性,从而减少了铅锡复合材料与对偶件之间的摩擦因数。但随着

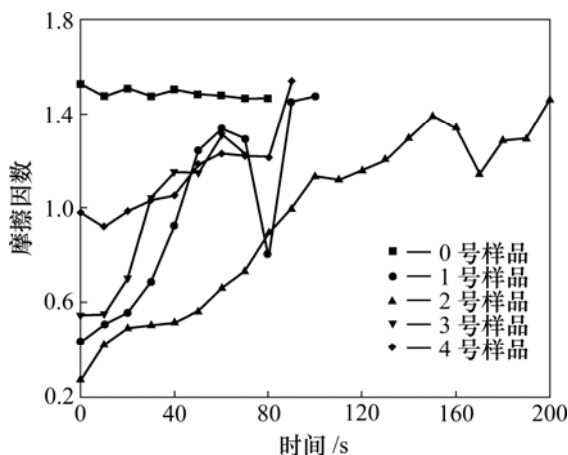


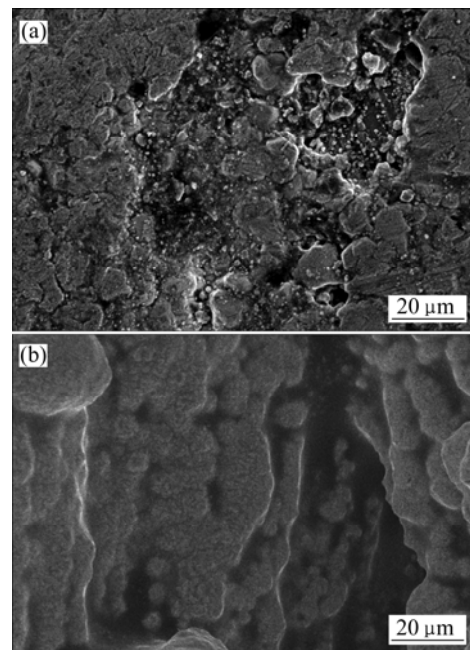
图 2 干摩擦条件下镀层的摩擦因数(载荷为 100 N)

Fig.2 Friction coefficients of coatings under dry friction condition when load is 100 N

磨损的加剧,铅锡合金逐渐脱落,部分基体裸露,碳纳米管以及铅锡合金本身的减摩作用也逐渐降低,直到与偶件咬合为止。从图 2 可以看出:复合镀层的摩擦因数的变化是逐步上升的动态变化过程。图 1 的咬合时间也与此关联,表现出一定的规律性。

2.2 复合镀层咬合后的表面形貌分析

咬合是摩擦副在磨损过程中由于磨损表面经历严重的塑性变形及其摩擦热导致摩擦表面温度升高,使得材料软化并使表面层从偶件表面脱离而产生的一种严重的黏着磨损。摩擦副之间的磨损过程同时也是一个能量释放的过程,随着磨损的进行,摩擦表面的温度将逐渐升高并达到平衡温度^[15]。因此,磨损过程与表面温升有密切关系。摩擦表面的温度有 2 种:一种是宏观体积内的所谓平均温度,在一般情况下只有几百度(200~600 °C);另一种是微观体积(摩擦表面的微凸体)内的闪光温度,它比平均温度要高很多,该温度不但能超过材料的临界点,还能高出材料的熔点,但是,它存留的时间很短。铅、锡熔点较低,分别为 327.4 和 231.9 °C^[16]。由于温度升高,铅锡合金硬度下降,形成熔融态,在摩擦力及载荷的双重作用下,镀层迅速地黏着在对偶件表面。因而,普通的铅锡合金材料在干摩擦条件下的咬合形貌表现为表面存在许多大块坑状撕脱和表面材料碎化现象,如图 3(a)所示。



(a) 0 号样品(咬合时间为 80 s);

(b) 2 号样品(咬合时间为 200 s)

图 3 2 种不同碳纳米管含量的镀层发生咬合时的磨损形貌(载荷 100 N)

Fig.3 Seizure failure morphologies of two different carbon content coatings when load is 100 N

大块坑状撕脱主要是镀层材料在咬合时被强行撕脱,为典型的黏着磨损特征形貌;表面材料碎化主要是镀层在应力循环作用下组织破碎。而对于2号试样,由于碳纳米管在镀层中起到一定的应力传递和自润滑作用,在复合镀层表面也存在部分黏着磨损形成的撕脱。同时,在接触应力作用下出现塑性挤压流动,形成许多条片状的塑变磨痕,从微观上讲,由于碳纳米管在镀层各处分布并不完全均匀,在摩擦载荷作用下,局部界面结合相对薄弱处,将会形成裂纹源;随着循环次数的增加,裂纹源不断扩展,最终导致镀层局部脱落,从而发生咬合,如图3(b)所示。但复合镀层发生咬合的时间明显比普通Pb-Sn镀层的咬合时间要长。

3 结论

(1) 在干摩擦过程中,碳纳米管因其自润滑特性,可以有效地降低复合镀层的摩擦因数;同时,它避免了材料表面与偶件的直接接触,降低了摩擦副之间的黏着磨损。

(2) 碳纳米管/铅锡复合减摩材料的抗咬合能力明显优于普通铅锡减摩材料的抗咬合能力,显著提高了摩擦副零件的咬合时间。其原因是碳纳米管的加入使复合镀层的摩擦因数降低,同时,复合镀层的韧性增加又降低了裂纹的扩展速度。

参考文献:

- [1] 赵海军,刘磊,朱建华,等.复合电铸制备Ni-石墨复合材料工艺及其沉积机理[J].复合材料学报,2005,22(3):92-97.
ZHAO Hai-jun, LIU Lei, ZHU Jian-hua, et al. Preparation and mechanism of Ni-graphite composite materials by composite electroforming technology[J]. Acta Composite Materials, 2005, 22(3): 92-97.
- [2] 王兰,邵红红,苗润生,等.Ni-P-MoS₂自润滑复合镀层的研究[J].润滑与密封,2006,184(12):60-62.
WANG Lan, SHAO Hong-hong, MIAO Run-sheng, et al. The study of Ni-P-MoS₂ self-lubricating composite coatings[J]. Lubrication and Sealing, 2006, 184(12): 60-62.
- [3] Li X, Li Z. Nano-sized Si₃N₄ reinforced NiFe nanocomposites by electroplating[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 358: 107-109.
- [4] 何方波,陈斌,梁琨,等.正交试验优化Ni-W-PTFE复合电铸工艺[J].电镀与涂饰,2008,27(9):4-6.
HE Fang-bo, CHEN Bin, LIANG Kun, et al. Orthogonal test to optimize Ni-W-PTFE composite plating process[J]. Plating and Coating, 2008, 27(9): 4-6.
- [5] Bhushan B, Israelachvili J, Landman U. Nanotribology: friction, wear, and lubrication at the atomic scale[J]. Nature, 1995, 374: 607-616.
- [6] Sheehan P E, Lieber C M. Nanotribology and nanofabrication of MoO₃ structures by atomic force microscopy[J]. Science, 1996, 272: 1158-1161.
- [7] Schwarz U D, Zwornier O, Koster P, et al. Quantitative analysis of the frictional properties of solid materials at low loads. : Carbon compounds[J]. Phys Rev B, 1997, 56: 6987-6996.
- [8] Treacy M M J, Ebbes T W, Gibson J M, et al. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. Nature, 1996, 381: 678-680.
- [9] ZHANG Hai-yan, HE Yu-ding, WU Chen-yan, et al. The effect of laser power on the formation of carbon nanotubes prepared in CO₂ continuous wave laser ablati on at room temperature[J]. Physica B: Condensed Matter, 2003, 325: 224-229.
- [10] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. Nature, 1996, 381: 678-680.
- [11] Iijima S, Brabec A, Maiti A, et al. Structural flexibility of carbon nanotubes[J]. J Chem Phys, 1996, 104: 2089-2092.
- [12] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics:elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes[J]. Science, 1997, 277: 1971-1975.
- [13] Dai H, Hafner J H, Rinzler A G, et al. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy[J]. Nature, 1996, 384: 147-150.
- [14] 朱绍文,贾志杰,李钟泽,等.碳纳米管及其应用前景[J].科技导报,1999(12):7-9.
ZHU Shao-wen, JIA Zhi-jie, LI Zhong-ze, et al. Carbon nanotubes and its application[J]. Science and Technology Letters, 1999(12): 7-9.
- [15] 杜军,李文芳,彭继华,等.(Al₂O₃-SiO₂+Gr_p)/ZL109混杂增强复合材料的抗咬合性能[J].材料科学与工艺,2007,15(3):370-373.
DU Jun, LI Wen-fang, PENG Ji-hua, et al. (Al₂O₃-SiO₂+Gr_p)/ZL109 hybrid reinforced composites anti-seizure properties[J]. Materials Science and Technology, 2007, 15(3): 370-373.
- [16] 文斯雄.铅锡低熔二元合金电铸[J].腐蚀与防护,2000,21(2):76-77.
WEN Si-xiong. Low-melting Pb-Sn binary alloy electroplating[J]. Corrosion and Protection, 2000, 21(2): 76-77.

(编辑 陈爱华)