

脉冲关断时间对电刷镀 Ni/CNT 纳米晶镀层组织及性能的影响*

于甜甜¹, 谭俊¹, 郭文才²

(1.再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072; 2.总装备部重庆军代局驻北碚区军代室, 重庆 400700)

摘要: 采用电刷镀技术制备了不同工艺参数的 Ni/CNT 纳米晶镀层。运用 SEM、XRD、显微硬度计和 T-11 式球盘式磨损试验机等分析与测试方法, 研究了不同工艺参数对 Ni/CNT 复合镀层的表面形貌、晶粒尺寸、显微硬度和耐磨性等的影响。研究表明, 在直流电源下使复合镀层生长速度加快, 镀层表面粗糙, 晶粒尺寸较大; 采用脉冲电源后, 随脉冲关断时间增加, 复合镀层的表面平整度增加、晶粒尺寸减小、硬度和耐磨性增加; 镀层的晶粒大小随加热温度的升高逐渐增大, 显微硬度 300 °C 以下变化不大, 加热至 400 °C 后显著下降。

关键词: 碳纳米管; 电刷镀; 复合镀层; 脉冲; 纳米晶

中图分类号: TG 174.441

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)05⁺-0195-04

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

YU Tiantian¹, TAN Jun¹, GUO Wencai²

(1. National Key Laboratory for Remanufacturing, Beijing, 100072, PRC; 2. Beibei Military Representative Office, Chongqing Bureau, General Armaments Department, Chongqing, 400700, PRC)

Abstract: Nickel-carbon nanotube (Ni/CNT) nanocrystalline coatings with different parameter were prepared by brush plating. The SEM and XRD were applied to investigate the grain size, microstructure and morphology of the coatings. The hardness and wear mass loss of the coatings were examined on micro hardness tester and ball on disk tribotester. The results show that under a pulse-current source, the grain size of Ni/CNT coatings decreased, the coatings gained smoother surface and the microhardness and wear resistance improved when the pulse time-off became longer. The grain size of the Ni/CNT coating increased with the heating temperature. The microhardness of the Ni/CNT coating changed slightly below 300 °C, while decreased obviously after heated up to 400 °C.

Key words: CNT; brush plating; composite coating; pulse current; nanocrystalline

0 引言

纳米晶镀层是通过电沉积方法获得的, 其晶粒尺寸在纳米尺度范围内。从原理上讲, 改变电沉积过程的工艺参数, 使电结晶形核优于晶粒的长大, 即可获得纳米晶镀层。纳米晶镀层的厚度可以小至数微米, 也可以大至几毫米^[1~4]。碳纳米管 (CNTs) 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), 被认为是制备超强复合材料理想的纤维增强材料。Kuzumaki^[5]等证

明了碳纳米管能够显著提高热压 Al/CNT 复合材料的机械性能。Tu^[6]等也指出 CNT 粉末冶金复合材料在摩擦性能上有显著提高。

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^[7-9]。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。

文中采用电刷镀技术制备了 Ni/CNT 纳米晶镀层, 研究了脉冲电源的不同参数对 Ni/CNT 纳米晶镀层组织和性能的影响。

1 试验过程

试验所用镀液为快速镍 + CNTs (3 g/L) 复合

收稿日期: 2006-08-01

修回日期: 2006-09-01

基金项目: *国家自然科学基金重点项目 (50235030); 武器装备预研基金项目 (编号略)。

作者简介: 于甜甜(1983-), 女(汉), 山东淄博人, 硕士生。

镀液。多壁 CNTs 的直径为 10~20 nm, 长度为 5~15 μm 。采用机械化学法对 CNTs 在镀液中进行分散。试样基材采用 45 钢, 尺寸为 25.4 mm \times 6.0 mm。

Ni/CNTs 复合镀层的厚度为 0.13 mm 左右。刷镀试验所用的设备为多功能 DGN-30 刷镀电源。试验的电流特性、脉冲参数及结果数据见表 1。

表 1 试验电流特性、脉冲参数及结果数据

Table 1 Brush plating coating parameters

试样号	电流/V	导通时间/ μs	关断时间/ μs	晶粒尺寸/nm	显微硬度/HV	磨损量/mg
1	12	n/a	n/a	20.32	463.2	17.7
2	12	600	400	15.50	504.7	13.8
3	12	600	650	14.57	515.4	10.7
4	12	600	1070	14.18	524.0	4.8
5	12	600	1900	12.02	564.9	0.3

镀层的表面形貌及成分分析分别在 Quanta200 型扫描电子显微镜和 GENESIS 型 X 射线能谱仪上进行。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, 转速 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 $\Pi\text{MT-3}$ 显微硬度计上测试, 测试载荷 50 g, 加载时间 15 s, 测试部位为试样抛光后的表面。

形貌, 从图中可以看出, 直流电源下, 镀层的表面粗糙, 孔隙较多; 脉冲电源下, 关断时间是 400 μs 、650 μs 和 1 070 μs 时, 随着关断时间的不断增长, 镀层的表面形貌变化不大; 当关断时间是 1 900 μs 时镀层的表面形貌有明显改变, 晶粒团已经不存在, 孔隙较少, 镀层致密, 但出现了较多裂纹。这主要是因为关断时间是 1 900 μs 时, 刷镀的工作电流较小, 电沉积速度较慢, 金属离子有足够的时间得到补充并在水平和垂直方向上沉积, 因此镀层比较平整。但此时内应力较高, 镀层裂纹较多。当关断时间减小时, 沉积速度加快, 垂直方向的沉积速度比水平方向快, 因此镀层表面变得粗糙, 多孔。

2 结果与讨论

2.1 镀层的表面形貌

图 1(a)~(e)是不同关断时间下复合镀层的表面

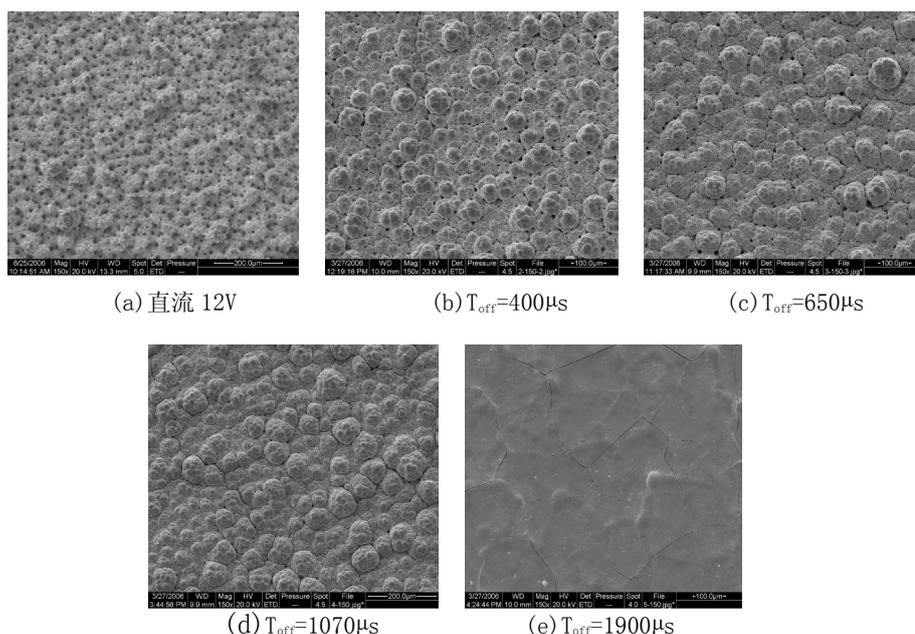


图 1 导通时间不变, 关断时间增加时复合镀层的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of Ni/CNT coatings under different parameters by brush plating

2.2 晶粒尺寸试验结果

晶粒尺寸的计算采用 scherrer 公式^[10]:

$D_{hkl} = K\lambda / \cos \theta \cdot \beta_{hkl}$ 其中: θ 为掠射角, β_{hkl} 为半峰宽, K 为常数: $K=0.89$, λ 为 X 射线波长: $\lambda=0.154$ nm, 试验中取(1,1,1)面衍射峰的半峰宽作为 β_{hk} (见图 2)。通过对直流电源和脉冲电源关断时间不同条

件下得到的 Ni/CNT 复合镀层进行 X 射线衍射试验, 利用 scherrer 公式得出各镀层的晶粒尺寸。

将镀层加热至 100 °C、200 °C、300 °C、400 °C、500 °C 和 600 °C 下分别保温 15 min, 然后在空气中冷却至室温, 所用炉为中温箱式炉。加热后的晶粒尺寸和显微硬度分别如图 3、4 所示。

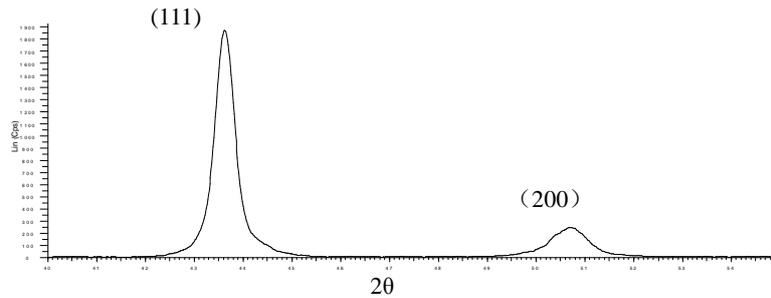


图 2 脉冲 Ni/CNT 复合镀层的 X 射线衍射峰

Fig.2 X-ray diffraction peak under a pulse-current source

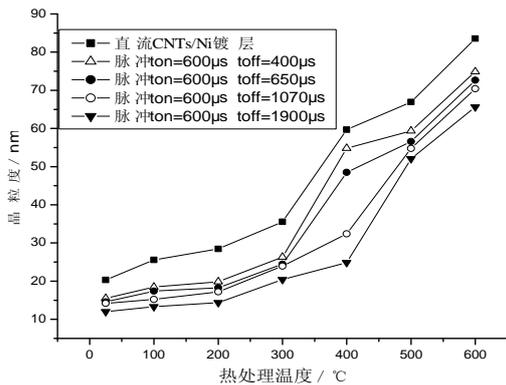


图 3 加热后, 不同关断时间各镀层的晶粒尺寸对比图
Fig.3 Grain size of the coatings under different power source after heating

由图 3 可以看出, 脉冲电源下镀层的晶粒尺寸均小于直流电源下的镀层, 但随关断时间的增加, 镀层的晶粒尺寸逐渐减小。这主要是由于在采用脉冲电源刷镀时, 脉冲电源的一个周期是由导通时间和关断时间组成, 晶粒在脉冲导通时间内开始生长, 在脉冲关断时间内, 将停止生长。在下一个脉冲时, 又可能形成了新的晶核, 从而促进晶粒的细化。而在直流电源下, 由于电流一直是导通的, 所以不利于晶粒的细化。

将镀层分别加热到 100, 200, 300, 400, 500 和 600 °C 后, 各镀层的晶粒尺寸都有了不同程度的长大, 在加热至 300 °C 的时候, 脉冲电源下的纳米晶镀层的晶粒尺寸仍然小于 30 nm, 脉冲电流对晶粒长大的抑制作用比较明显; 加热到 400 °C 后, 各镀

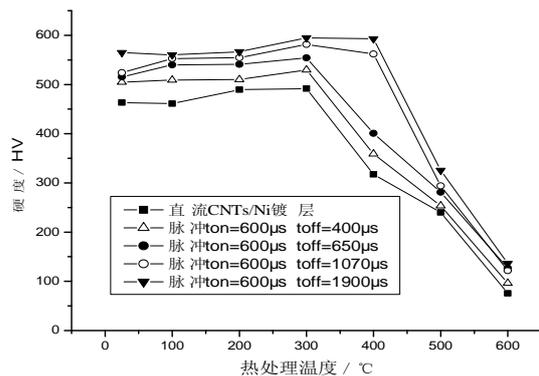


图 4 加热后, 不同关断时间各镀层的显微硬度对比图
Fig.4 Microhardness of the coatings under different power source after heating

层的晶粒尺寸明显增大, 在加热温度为 600 °C 时, 各镀层的晶粒尺寸都大于 50 nm。脉冲电源下, 随关断时间增加, 镀层的晶粒尺寸减小, 热稳定性愈好。

2.3 电刷镀 Ni-碳纳米管复合镀层的显微硬度

从图 4 可以看出, 直流电源下镀层的显微硬度小于脉冲电源下的镀层, 随关断时间的增加, 镀层的显微硬度逐渐增大, 与图 3 对比可以看出, 镀层的硬度与晶粒尺寸有一定的对应关系。试验已经证明晶粒越细, 材料的强度越高^[11]。这是因为晶粒细化增加了晶界的密度从而限制了位错的滑移的缘故。脉冲电源下, 随关断时间增加, 镀层的晶粒尺寸减小, 显微硬度增大。

将镀层分别加热到 100, 200, 300, 400, 500

和 600 °C 后,由图 4 可以看出,在 300 °C 以下,镀层的显微硬度变化不大,但继续升温镀层硬度下降明显,400 °C 后显著下降,当加热到 600 °C 后,镀层硬度已经低于 200 HV。同时,直流 Ni/CNT 镀层在加热到 400 °C 时镀层就易裂,而脉冲 Ni/CNT 复合镀层在加热到 600 °C 后才出现易裂的现象,说明脉冲电源下 Ni/CNT 镀层的抗高温软化性能优于直流电源。

2.4 电刷镀 Ni-碳纳米管复合镀层的摩擦磨损性能

从表 1 中可以看出,室温下脉冲电源下 Ni/CNT 镀层的磨损量小于直流电源下的镀层;脉冲电源下随关断时间的增加,镀层的磨损量逐渐减少。从前面晶粒尺寸和硬度的分析中可以看到,脉冲电源下镀层的较小的晶粒尺寸和较高的显微硬度导致了脉冲电源下镀层的磨损量小于直流电源;而脉冲电源下,不同关断时间时的镀层,其室温时镀层的晶粒尺寸和显微硬度都差别不大,但随关断时间的增加,其表面愈加平整,孔隙逐渐减小,因此在相同载荷下,有更多的微凸点承受载荷,使接触应力进一步减小,从而减少磨损的倾向,而且力均匀分布,使镀层磨损更缓和、均匀,使镀层表现出更好的耐磨性。

3 结 论

通过改变电刷镀电源产生电流波形并控制电参数,制备了不同工艺参数的 Ni/CNT 复合镀层,并考察了镀层的表面形貌,晶粒尺寸,显微硬度和磨损性能等,得出以下主要结论:

(1) 镀层表面形貌分析表明,脉冲电源下,导通时间保持不变,关断时间是 400 μ s、650 μ s 和 1070 μ s 时,镀层的表面形貌差别不大;当关断时间增加至 1 900 μ s 时,镀层的表面形貌有明显改善。

(2) 镀层晶粒尺寸测试结果表明,脉冲 Ni/CNT 镀层晶粒尺寸大于直流 Ni/CNT 镀层,随关断时间的增加,镀层的晶粒尺寸逐渐减小;加热后,镀层的晶粒大小随加热温度的升高逐渐增大,经 400 °C 加热后晶粒尺寸大于 30 nm,增大趋势明显。

(3) 镀层显微硬度测试结果表明,脉冲电源下的 Ni/CNT 镀层硬度高于直流电源下镀层硬度;脉冲电源下,随脉冲关断时间的增加,镀层硬度逐渐增大;显微硬度在 300 °C 以下变化不大,400 °C 后显著下降,镀层的硬度与晶粒尺寸有较一致的对应关系。

(4) 镀层耐磨损性能测试结果表明,脉冲电源

下的 Ni/CNT 纳米晶镀层耐磨性高于直流电源下镀层;随关断时间的增加,镀层的磨损量逐渐下降,耐磨性增加。

参考文献:

- [1] Ebrahimi F, Bourne G R, Kelly M S, et al. Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition [J]. *Nanostructured Materials*, 1999, 11(3): 343-350.
- [2] Koch C C, Fedkiw P, Narayan J. Novel electrodeposited nanocrystalline metals and composites [C]. [s. l.] :Nanotechnology Conference, 2001, 29-30.
- [3] Natter H, Schmelzer M, Hempelmann R. Nanocrystalline nickel and nickel-copper alloy: synthesis, characterization, and thermal stability [J]. *J Mater Res*, 1998, 13(5): 1186-1197.
- [4] Natter H, Schmelzer M, Krill C E. Grain-growth kinetics of nanocrystalline iron studied in situ by synchrotron real-time XRay diffraction [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 2467-2476.
- [5] Kuzumaki T, Ujiie O, Ichinose H, et al. Mechanical characteristics and preparation of carbon nanotube fiber-reinforced Ti composite. *Adv Eng Mater* 2000; 2(7):416-8.
- [6] Tu J P, Yang Y Z, Wang L Y, et al. Tribological properties of carbon nanotube reinforced copper composites, *Tribol. Lett.* 2001,10:225-228.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 刘冠昆,王小哈. DMSO 中脉冲电沉积 Y-Ni 合金膜 [J]. *材料保护*. 2001,34(2):19-20.
- [11] 石德珂. *材料科学基础* [M]. 机械工业出版社, 200

作者地址:北京长辛店杜家坎 21 号 100072

装备再制造工程系

Tel: (010)66719215 E-mail: ruby8321@hotmail.com

