

[文章编号] 1004- 0609(2001)03- 0367- 05

多壁纳米碳管/ Cu 基复合材料的摩擦磨损特性^①

王浪云¹, 涂江平¹, 杨友志¹, 张孝彬¹, 陈卫祥¹, 卢焕明²

(1. 浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027; 2. 浙江大学 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

[摘要] 利用销-盘式磨损试验机研究了粉末冶金法制备的多壁纳米碳管/ Cu 基复合材料的稳态摩擦磨损行为, 并用扫描电镜分析了复合材料的磨损形貌。结果表明: 多壁纳米碳管/ Cu 基复合材料具有较小的摩擦系数, 并随纳米碳管质量分数的增加而逐渐降低; 由于复合材料中纳米碳管的增强和减摩作用, 在低载荷和中等载荷作用下, 随着纳米碳管质量分数的增加, 复合材料的磨损率减小; 而在高载荷作用下, 由于发生表面开裂和片状层剥落, 含纳米碳管质量分数高的复合材料的磨损率增高。

[关键词] 多壁纳米碳管; 金属基复合材料; 摩擦系数; 磨损率

[中图分类号] TG 115. 5

[文献标识码] A

自 1991 年 Iijima^[1]发现纳米碳管以来, 由于其具有许多特殊性能而引起了人们的广泛兴趣。纳米碳管具有极高的抗拉强度, 其导热性与金刚石相仿而导电性可高于铜^[2]。C/ Cu 复合材料由于结合了碳纤维高的比强度和比模量、低的轴向热膨胀系数、良好的减摩耐磨和导热性能, 已被用作滑动材料和电接触材料^[3,4]。与常规碳纤维相比, 纳米碳管还具有很高的弹性模量、抗弯曲和抗断裂强度及良好的韧性^[5~7]。用纳米碳管取代碳纤维制备复合材料, 可用较小的体积掺入量达到常规碳纤维增强复合材料所具有的性能^[8]。用热压法和热挤法制备的纳米碳管/ 铝基复合材料在 983K 时退火后纳米碳管仍保持原状, 界面处没有发生反应, 提高了材料的热稳定性^[9]。由催化剂热解碳氢气制备的纳米碳管, 其形状细而弯曲, 可以显著改善金属基复合材料的力学性能^[10]。因而用纳米碳管增强的 Cu 基复合材料可望具有更优异的摩擦磨损性能。

金属基复合材料的耐磨性与增强相的体积分数和磨损条件有关^[11,12]。研究表明, 复合材料的磨损率随增强相体积分数的增加而降低^[13~15]。然而, 复合材料的磨损行为还受到增强相与基体界面结合性能的影响^[16]。在严重磨损形式下, 由于表面发生增强相与基体分离和部分增强相破碎, 复合材料的磨损率显著增大。本文作者通过催化热分解反应制备多壁纳米碳管, 经纯化、球磨和表面镀镍后, 采用粉末冶金法制备纳米碳管/ Cu 基复合材料, 并对

复合材料的摩擦磨损性能进行研究。

1 实验

1.1 多壁纳米碳管的制备与镀覆处理

本实验采用催化热分解法制备多壁纳米碳管。将适量分析纯 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、粒度为 3~ 5 nm 的硅胶和聚乙二醇, 经电磁搅拌成均匀的胶状液体。以较慢速度向胶体中滴入稀氨水, 直至 pH 值达到 9 左右。过滤、烘干沉淀产物, 即制备出纳米碳管生长的催化剂。在通入氮气的石英管加热到 750 °C 后, 将铺有催化剂的石英舟放入石英管中, 再通入 C_2H_2 气体, 热分解反应生成纳米碳管粗产物。该粗产物中含有 60% (质量分数) 的纳米碳管, 同时还含有纳米金属 Co、纳米 SiO_2 和少量的无定型碳等杂质。经过浓硝酸浸泡、氢氟酸浸泡、过滤和烘干后, 获得高纯度(约为 95%) 的纳米碳管(图 1(a))。纯化后的纳米碳管其长径比达 100~ 1000 以上, 且易团聚。经过球磨 10h 后的纳米碳管明显变短, 且分散性提高(图 1(b))。

为了改善与 Cu 基体的润湿性, 将球磨后的纳米碳管在 $\text{SnCl}_2\text{-HCl}$ 溶液中进行敏化、在 $\text{PdCl}_2\text{-HCl}$ 溶液中进行活化处理, 再对其进行化学镀镍处理。本试验选用的镀液为硫酸镍、柠檬酸钾、次亚磷酸钠、氯化氨的混合溶液, 然后加入适量氨水, 调整 pH 值, 反应一定时间后用去离子水反复过滤

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59872030)和(20003009); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

[收稿日期] 2000- 07- 28; [修订日期] 2000- 10- 28

[作者简介] 王浪云(1979-), 女, 硕士研究生。

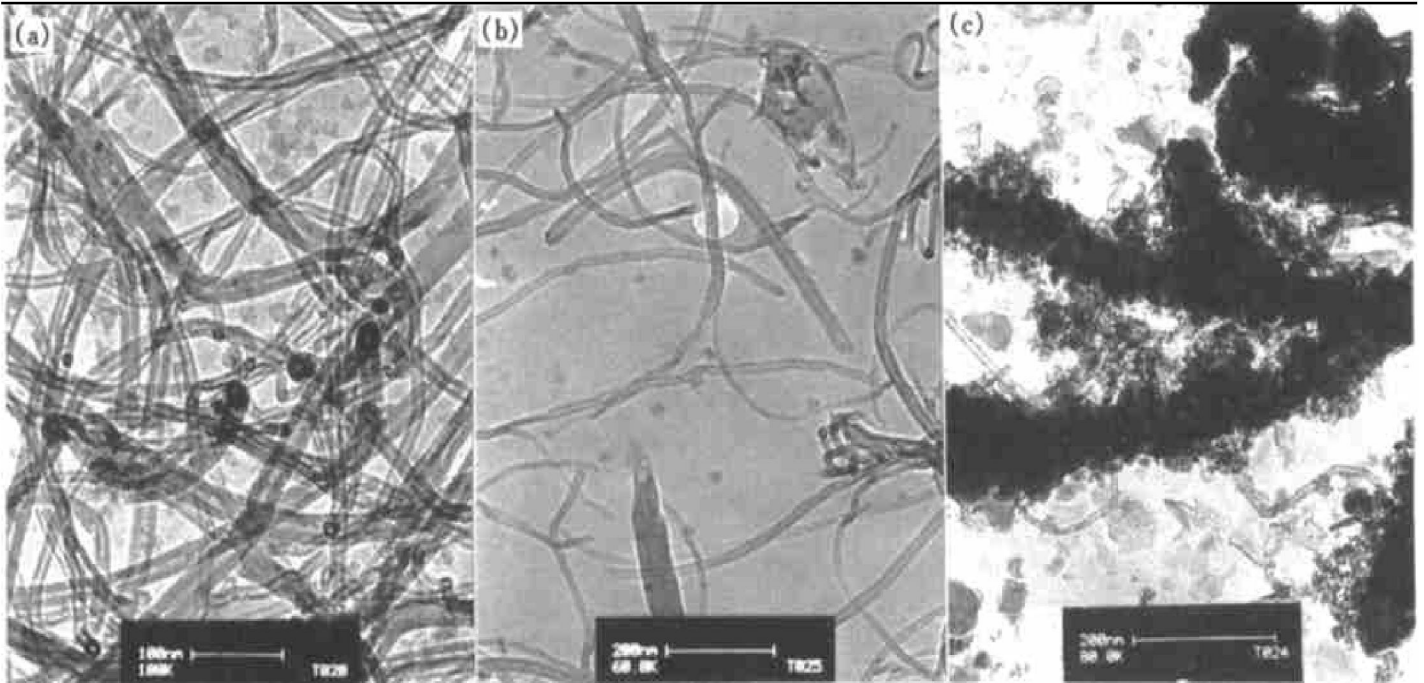


图1 不同状态的纳米碳管的TEM像

Fig. 1 TEM images of carbon nanotubes

(a) —After purification; (b) —After ball milling for 10 h; (c) —After plating electroless nickel film

冲洗镀覆的纳米碳管，干燥后制成电镜试样进行观察。图1(c)为纳米碳管化学镀镍后的TEM像。可以看出镀镍后的纳米碳管明显变粗，镀前纳米碳管的直径约为20 nm，而镀镍后直径增至约80 nm。

1.2 纳米碳管/Cu基复合材料的制备与摩擦磨损实验

将平均粒度为0.07 mm的Cu粉(> 99.3%)与镀镍纳米碳管混合，粉末中纳米碳管总质量分数为1%~4%。混合均匀的粉末在600 MPa和100 °C下真空(真空度 10^{-2} Pa)压制，保压10 min后随炉降温。将尺寸为 $d80\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的压制试样在800 °C下真空(真空度 10^{-3} Pa)烧结120 min，测试烧结后复合材料试样的硬度和孔隙率，试样经抛光和丙酮清洗后用于摩擦磨损试验。

摩擦磨损试验在销-盘式摩擦磨损试验机上进行。销试样为固定的金刚石压头，压头半径0.2 mm，盘试样(尺寸为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 3\text{ mm}$)为待测试样。实验条件为：干摩擦相对滑动速度 $4.7 \times 10^{-3}\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，法向载荷分别为10, 30和50 N。待磨损达到稳态后测量平均摩擦系数和复合材料的磨损失重，并以单位滑动距离的磨损失重作为磨损率。用扫描电镜(SEM)观察复合材料试样的磨损形貌。

2 结果与讨论

2.1 纳米碳管/Cu基复合材料的硬度和孔隙率

图2为纳米碳管/Cu基复合材料的硬度和孔隙率与纳米碳管质量分数的变化曲线。在纳米碳管质量分数小于2%时，复合材料的硬度随着纳米碳管含量的增加而显著提高，而复合材料的孔隙率基本保持不变。这是由于纳米碳管的加入一方面阻碍了复合材料压制和烧结时的融合，降低了复合材料的致密度；另一方面纳米级的纤维会充进复合材料的孔隙中间，提高复合材料的致密度。在纳米碳管质量分数较低时，复合材料中的纳米碳管增强效果显著，导致复合材料的硬度明显增高。当纳米碳管质量分数达到3%时，复合材料的孔隙率上升，同时复合材料中纳米碳管出现团聚现象，复合材料的硬

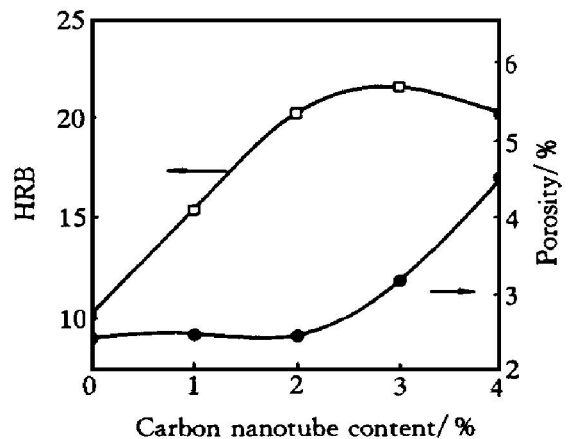


图2 复合材料硬度和孔隙率随纳米碳管质量分数的变化曲线

Fig. 2 Variation of hardness and porosity of composites with carbon nanotube content

度增加趋缓而达到最大值。当质量分数大于 3% 后, 孔隙率上升对复合材料硬度的影响超过纳米碳管的增强效果, 复合材料的硬度开始下降。

2.2 纳米碳管质量分数对复合材料摩擦系数的影响

在载荷为 10, 30 和 50 N 下稳态磨损时测定了试样的平均摩擦系数。图 3 为在不同载荷下多壁纳米碳管/Cu 基复合材料摩擦系数随纳米碳管质量分数的变化曲线。作为比较, 图中还给出了粉末冶金纯 Cu 试样的摩擦系数。可见, 随着施加载荷的增加, 纳米碳管/Cu 基复合材料的摩擦系数降低。多壁纳米碳管增强铜基复合材料的平均摩擦系数相对较小, 在 0.095~0.19 之间。随着纳米碳管质量分数的增加, 复合材料的摩擦系数逐渐降低。这是因为随纳米碳管质量分数的增加, 摩擦接触面上较高表面分数的纳米碳管减少了金属基体与金刚石压头的直接接触几率, 同时纳米碳管又具有良好的自润滑作用, 导致复合材料的摩擦系数下降。

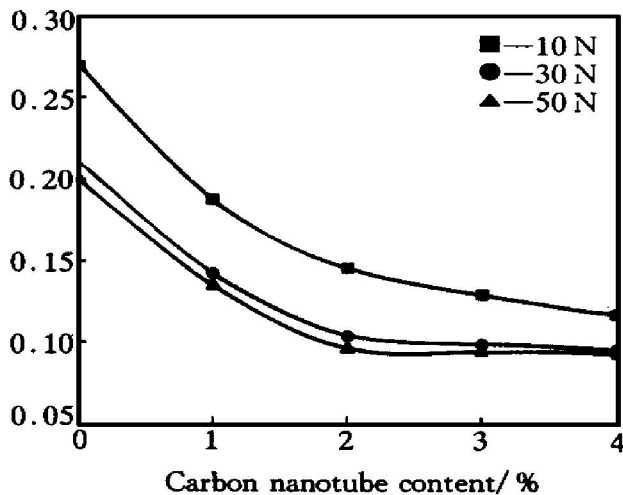


图 3 不同载荷下纳米碳管/Cu 基复合材料的摩擦系数随纳米碳管质量分数的变化曲线

Fig. 3 Variation of friction coefficient of composites with carbon nanotube content at various loads

2.3 纳米碳管质量分数对复合材料磨损行为的影响

图 4 为不同载荷下纳米碳管/Cu 基复合材料磨损率随纳米碳管质量分数的变化曲线。纳米碳管/Cu 基复合材料的磨损率同时还受到施加载荷的影响。由于复合材料中纳米碳管的增强和减摩作用, 在本实验载荷范围内的低载荷和中等载荷作用下, 随着纳米碳管质量分数的增加, 复合材料的磨损率逐渐减小。这与纳米碳管质量分数对复合材料摩擦系数的影响相类似。当纳米碳管质量分数较少时,

纳米碳管的增强效果较低, 具有较低硬度的复合材料表层不足以抵抗摩擦副的犁削作用, 使复合材料的磨损率增大。而当纳米碳管质量分数较高时, 与 Cu 基体结合良好的纳米碳管可以有效地抵抗低载荷或中等载荷作用下金刚石销的磨损作用, 同时复合材料的表层纳米碳管又具有良好的减摩作用, 可导致复合材料的磨损率降低。

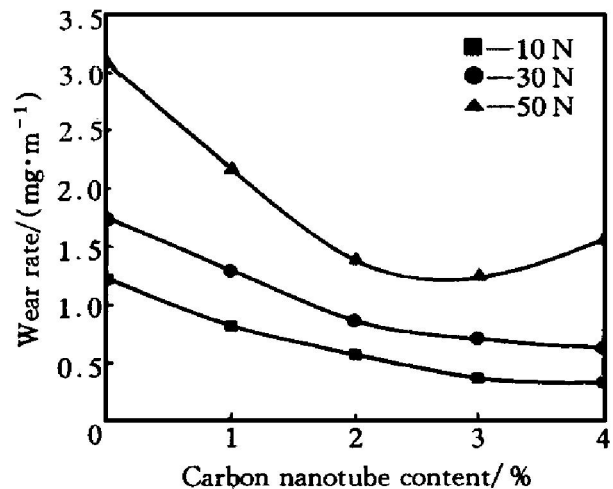


图 4 不同载荷下纳米碳管/Cu 基复合材料的磨损率随纳米碳管质量分数的变化曲线

Fig. 4 Variation of wear rate of composites with carbon nanotube content at various loads

图 5(a) 和 5(b) 为在低载荷(10 N)作用下纳米碳管/Cu 基复合材料磨损表面的 SEM 形貌照片。含低纳米碳管质量分数的复合材料表层在磨损过程中产生了一定程度的塑性变形, 呈现犁削和片状层等现象, 发生了以塑性流变为主要机制的材料流失(图 5(a))。片状层的形成是材料表层经过反复的塑性变形而发生应变硬化的结果。而含 4% 纳米碳管的复合材料磨损表面犁削痕迹相对较浅(图 5(b))。这表明纳米碳管的增强作用提高了材料的抗塑性流变能力, 从而使复合材料的耐磨性提高。

由图 4 所示, 随着载荷的增大, 复合材料的磨损率明显增大。但磨损率的变化还与纳米碳管质量分数有关。在高载荷作用下, 纳米碳管/Cu 基复合材料的磨损率在一定范围内, 随纳米碳管质量分数的增加而降低。含较低纳米碳管质量分数的复合材料表层在高载荷磨损过程中发生相当程度的塑性变形(图 5(c))。对含 4% 纳米碳管的复合材料在 50 N 条件下磨损后的磨屑进行分析, 发现存在着薄片状磨屑和脱落的包覆状纳米碳管, 表明在循环高应力作用下, 容易使具有较高孔隙率的复合材料中的纳米碳管-基体界面开裂, 引起复合材料磨损表面的片状层破碎剥落, 如图 5(d) 所示, 从而导致复合材

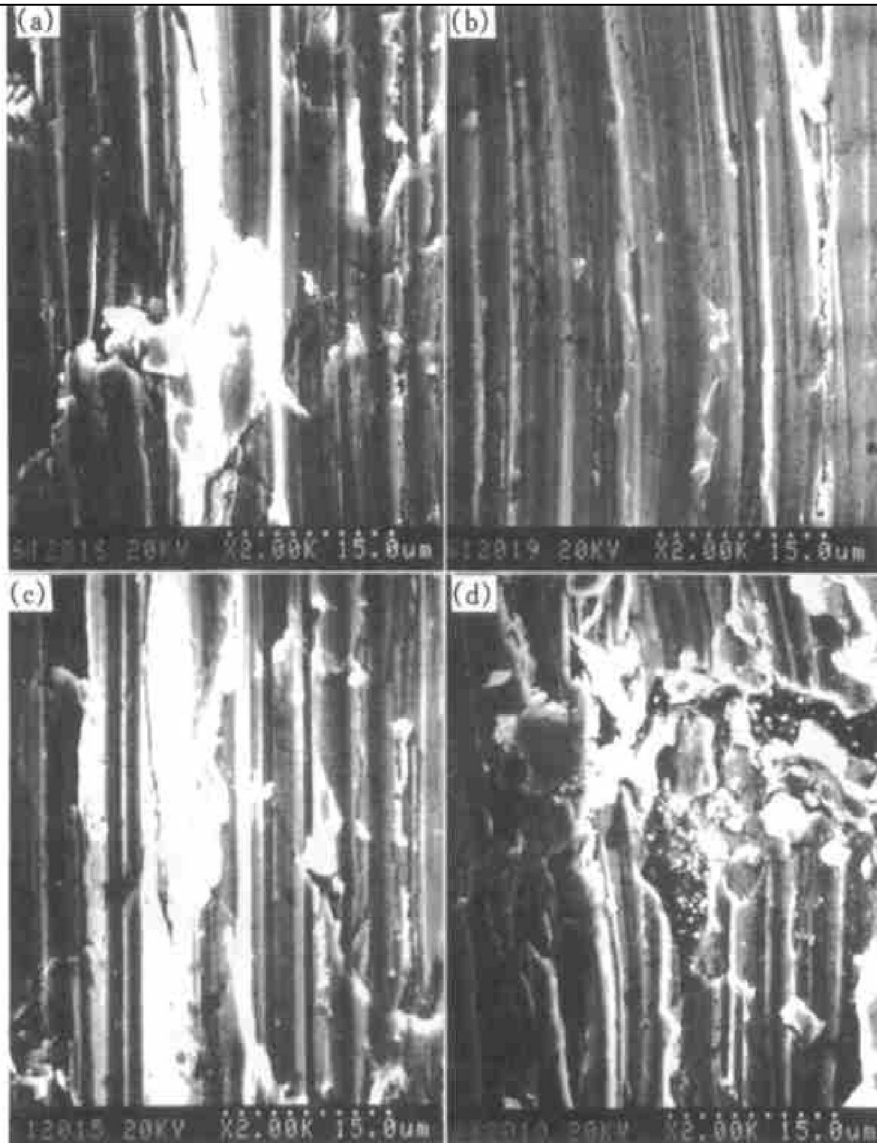


图5 纳米碳管/Cu基复合材料的表面磨损形貌

Fig. 5 SEM micrographs of worn surfaces of composites
(a) -1% carbon nanotube, 10 N; (b) -4% carbon nanotube, 10 N;
(c) -1% carbon nanotube, 50 N; (d) -4% carbon nanotube, 50 N

料的磨损率增大。

分数的复合材料的磨损率增高。

3 结论

1) 在纳米碳管质量分数较低时, 复合材料的硬度随着纳米碳管含量的增加而提高; 而当质量分数大于 3% 后, 复合材料的硬度反而下降。

2) 多壁纳米碳管/Cu 基复合材料具有较小的摩擦系数。随着纳米碳管质量分数的增加, 复合材料的摩擦系数逐渐降低。

3) 由于复合材料中纳米碳管的增强和减摩作用, 在低载荷和中等载荷作用下, 随着纳米碳管质量分数的增加, 复合材料的磨损率逐渐减小。而在高载荷作用下, 纳米碳管/Cu 基复合材料的磨损率在 3% 质量分数时呈现低值。由于在磨损过程中发生表面开裂和片状层破碎剥落, 含高纳米碳管质量

[REFERENCES]

[1] Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56- 58.

[2] Solvetat J P, Bonard J M, Thomson N H, et al. Mechanical properties of carbon nanotubes [J]. Appl Phys A, 1999, 69: 255- 260.

[3] WANG Yu-lin (王玉林), WAN Yi-zao (万怡灶), CHENG Guo-xiang(成果祥), et al. 界面结合强度对 C/Cu 复合材料热膨胀性能的影响[J]. Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报), 1998, 15(1): 83- 87.

[4] WAN Y Z, WANG Y L, LI G J, et al. Carbon fiber felt electrodeposited by copper and its composite [J]. J Mater Sci Lett, 1997, 16: 1561- 1563.

- [5] Treacy M M J, Obbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes [J]. *Nature*, 1996, 381: 678– 680.
- [6] Nardelli B M, Yakobson B I, Bernhotc J. Brittle and ductile behavior in carbon nanotubes [J]. *Phys Rev B*, 1998, 57(8): R4277– R4280.
- [7] 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.
- [8] Lourie O, Wagner H D. Evidence of stress transfer and formation of fracture cluster in carbon nanotube-based composites [J]. *Composites Sci Technol*, 1999, 59: 975– 977.
- [9] Kuzumaki T, Miyazawa K, Ichinose H, et al. Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composites [J]. *J Mater Res*, 1998, 13(9): 2445– 2449.
- [10] DONG Shu-rong, ZHANG Xiao-bin. Mechanical properties of Cu-based composites reinforced by carbon nanotubes [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1999, 9(3): 457– 461.
- [11] Lo H J, Dionne S, Sahoo M, et al. Mechanical and tribological properties of zinc-aluminum metal matrix composites [J]. *J Mater Sci*, 1992, 27: 5681– 5691.
- [12] TU Jiang-ping(涂江平), MENG Liang(孟亮), LIU Mao-sen(刘茂森). 粉末冶金 Cu-Fe 复合材料的摩擦磨损行为[J]. *Tribology(摩擦学学报)*, 1999, 19(3): 209– 213.
- [13] Simm W, Freti S. Abrasive wear of multiphase materials [J]. *Wear*, 1989, 129: 105– 121.
- [14] Surappa M K, Prasad S V, Rohatgi P K. Wear and abrasion on cast Al-alumina particle composites [J]. *Wear*, 1982, 77: 295– 302.
- [15] Roy M, Venkataraman B, Bhanuprasad V V, et al. The effect of particulate reinforcement on the sliding wear behavior of aluminum matrix composites [J]. *Metall Trans A*, 1992, 23A: 2833– 2847.
- [16] TU Jiang-ping, ZHU Li-ping, MENG Liang, et al. Effect of interfacial reactions on solid erosion of Al₁₈B₄O₃₃ whisker-reinforced AC4C Al alloy matrix composites [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2000, 10(3): 332– 336.

Friction and wear behavior of multi-walled carbon nanotube/ Cu matrix composites

WANG Lang-yun¹, TU Jiang-ping¹, YANG You-zhi¹,
ZHANG Xiao-bin¹, CHEN Wei-xiang¹, LU Huan-ming²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University,
Hangzhou 310027, P. R. China;

2. State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University,
Hangzhou 310027, P. R. China)

[Abstract] The friction and wear behavior of multi-walled carbon nanotube/ Cu matrix composites fabricated by powder metallurgy were investigated using a pin-on-disk test rig under steady-state conditions and the worn surfaces were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The experimental results indicated that the coefficients of friction for the composites are low and decreased with the carbon nanotube content increasing. At lower and intermediate loads, the wear rate of the composites decreases with increasing the carbon nanotube content due to the effect of reinforcement and reduced friction. Because the surface fracture and fragment of the flake layer occur at higher load, the composites with high carbon nanotube content exhibit reduced wear resistance.

[Key words] multi-walled carbon nanotube; metal matrix composite; coefficient of friction; wear rate

(编辑 袁赛前)