

# 碳纳米管-镍磷化学复合镀层的组织与性能研究

王敏<sup>1</sup>, 黄燕滨<sup>2</sup>, 王期超<sup>2</sup>, 卢士勇<sup>3</sup>

(1. 装备学院昌平士官学校, 北京 102249; 2. 装甲兵工程学院, 北京 100072;  
3. 中国人民解放军驻六一八厂军事代表室, 北京 100072)

**摘要:** **目的** 研究碳纳米管对 Ni-P 化学镀层组织与性能的影响。**方法** 将碳纳米管 (CNTs) 加入到镀液中, 采用化学镀的方法在 45# 钢表面制得碳纳米管-镍磷化学复合镀层。利用扫描电镜、X 射线衍射仪综合分析复合镀层的表面形貌和结构, 并采用多功能材料表面性能测试仪对复合镀层的摩擦磨损性能进行了研究。利用动电位极化技术对 Ni-P-CNTs 复合镀层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为进行了研究。**结果** Ni-P-CNTs 化学复合镀层是非晶态结构, CNTs 均匀地 embed 在基质镀层中。在耐磨性试验中, Ni-P-CNTs 复合镀层的磨损率比 Ni-P 镀层降低了  $7.6 \times 10^{-11} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 而平均摩擦因数减小了 0.074。在电化学腐蚀试验中, Ni-P-CNTs 复合镀层的腐蚀电位比 Ni-P 镀层正移了 222 mV, 而腐蚀电流密度降低了  $5.234 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。**结论** 碳纳米管填补了镍磷非晶胞间的间隙, 改善了复合镀层的组织结构, 使 Ni-P-CNTs 化学复合镀层具有更好的耐摩擦磨损性能和耐腐蚀性能。

**关键词:** 镍磷; 化学镀; 碳纳米管; 复合镀层; 摩擦磨损性能; 耐腐蚀性能

**中图分类号:** TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)05-0111-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.05.019

## Microstructure and Properties of Ni-P-Carbon Nanotube Composite Coating Subject to Electroless Plating

WANG Min<sup>1</sup>, HUANG Yan-bin<sup>2</sup>, WANG Qi-chao<sup>2</sup>, LU Shi-yong<sup>3</sup>

(1. Changping Sergeancy School, Equipment Institute, Beijing 102249, China;  
2. Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China;  
3. Military Agent's Room of PLA in 618 Factory, Beijing 100072, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study effects of carbon nanotubes (CNTs) on microstructure and properties of Nickel-phosphorus electroless plating. Carbon nanotubes were added in plating bath, and Nickel-phosphorus-carbon nanotubes (CNTs) composite coatings were prepared by electroless plating on 45# steel. Morphology and structure of composite coating were analyzed with scanning electron microscope and X-ray diffractometer, respectively. Friction and wear properties of the composite coating were studied with surface property tester for multifunctional materials. The electrochemical corrosion behavior of Ni-P-CNTs coatings in 3.5 wt% NaCl solution was studied by performing potentiodynamic polarization. Ni-P-CNTs chemical composite coating was amorphous with CNTs uniformly embedded in coating substrate. The abrasion resistance test showed that wear rate of Ni-P-CNTs composite coatings was  $7.6 \times 10^{-11} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  lower than that of Ni-P coating, and its average friction factor decreased by 0.074. In the electrochemical corrosion test, corrosion potential of Ni-P-CNTs composite

收稿日期: 2016-10-11; 修订日期: 2017-02-12

Received: 2016-10-11; Revised: 2017-02-12

作者简介: 王敏 (1981—), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向为材料科学。

**Biography:** WANG Min (1981—), Male, Master, Lecturer, Research focus: material science.

通讯作者: 黄燕滨 (1961—), 男, 硕士, 教授, 主要研究方向为材料腐蚀与防护等。

**Corresponding author:** HUANG Yan-bin (1961—), Male, Master, Professor, Research focus: material corrosion and protection.

coatings ( $E_{\text{corr}}$ ) was 222 mV higher than that of Ni-P plating while its corrosion current ( $J_{\text{corr}}$ ) was  $5.234 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> smaller than that of Ni-P coatings. Carbon nanotubes can fill gaps between the nickel-phosphorus non-cell and improve microstructure of composite coatings, so as to provide better resistance to friction, wear and corrosion for Ni-P-CNTs electroless composite coatings.

**KEY WORDS:** nickel-phosphorus; electroless plating; carbon nanotubes; composite coating; resistance to friction and wear; corrosion resistance

镍-磷化学镀层具有硬度高、耐磨和耐蚀性好等特点,是一种重要的表面强化手段。纳米材料具有表面效应、小尺寸效应、宏观量子效应和特殊的力学性能,与镍磷共沉积后,能够有效改善 Ni-P 基复合镀层的结构和性能。近年来,为了进一步提高镀层的综合性能,一些学者将  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[1-2]</sup>、 $\text{SiO}_2$ <sup>[3]</sup>、 $\text{SiC}$ <sup>[4]</sup>和  $\text{CeO}_2$ <sup>[5]</sup>、碳纳米管<sup>[6-12]</sup>等纳米粒子添加到化学镀液中,制得性能优异的纳米复合镀层。其中,碳纳米管(CNTs)是一种中空柱状结构的碳纳米材料<sup>[13]</sup>,原子间由 C—C 共价键相连,化学性质稳定,且具有良好的力学性能和自润滑性,其平均杨氏模量为 1.8 TPa<sup>[14]</sup>,抗弯强度可达 14.2 GPa<sup>[15]</sup>。为了提高 Ni-P 化学镀层的综合性能,本文以 45#钢为基体材料,在传统化学镀镍液中添加适量的碳纳米管后,通过化学镀制备了 Ni-P-CNTs 复合镀层,并研究了其组织结构、摩擦磨损性能和耐腐蚀性能。

## 1 实验

### 1.1 多壁碳纳米管的预处理

多壁碳纳米管由苏州恒球石墨烯科技有限公司提供,采用化学气相沉积法制备,纯度大于 95%,外径 8~15 nm,长度 3~12  $\mu\text{m}$ ,比表面积> 233 m<sup>2</sup>/g。

为了排除杂质对复合镀层的影响,先用硫酸和硝酸体积比为 3:1 的混酸将 CNTs 进行纯化,再用去离子水冲洗多次,直至滤液 pH 接近中性,置于真空干燥箱中烘干。为了减弱 CNTs 在镀液中的缠绕和团聚现象,采用行星式球磨机将纯化后的 CNTs 湿磨 6 h,将其裁短,真空干燥箱烘干后备用。

### 1.2 基体预处理

采用 40 mm×20 mm×3 mm 的 45#钢作为基体材料,依次经无水乙醇超声波除油 5 min, 20% (体积分数) 硫酸除锈 3 min 和 50% (体积分数) 盐酸活化 3 min。

### 1.3 复合化学镀 Ni-P-CNTS

基础镀液成分为:  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (乙酸钠) 15 g/L,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  30 g/L,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  25 g/L,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (柠檬酸钠) 15 g/L, 乳酸 25 mg/L,

醋酸铅 15 mg/L。基础镀液配制好后陈化 2 h,将预处理过的 1 g/L CNTs 与 0.5 g/L 柠檬酸同时加入基础镀液中,超声波分散 30 min,待用。在恒温水浴锅内进行复合镀,工艺条件为:温度(85±1) °C, pH 值 4.5~4.7, 搅拌速率 200 r/min, 时间 2 h。

## 1.4 性能检测

### 1.4.1 镀层厚度

利用时代 TT260 数字式覆层测厚仪测量复合镀层的厚度,每个试样测 5 个点,取平均值。

### 1.4.2 显微结构

用德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)分析镀层的物相结构。用 Nova NanoSEM450 扫描电子显微镜(SEM)观察磨损前、后的镀层表面形貌。

### 1.4.3 摩擦磨损性能

采用 MFT-4000 多功能材料表面性能测试仪(兰州微纳仪器科技有限公司)进行往复干摩擦试验,销试样为直径 5 mm 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  球,工件为研究试样,法向载荷为 10 N,往复摩擦距离为 5 mm,摩擦速率为 100 mm/min,实验时长 10 min。实验结束后,计算机自动得出被测试样的平均摩擦因数,并利用 OLYMPUS OLS4000 三维形貌测量仪测量镀层的磨损体积,磨损率的单位为 m<sup>3</sup>/(N·m)。

### 1.4.4 耐腐蚀性能

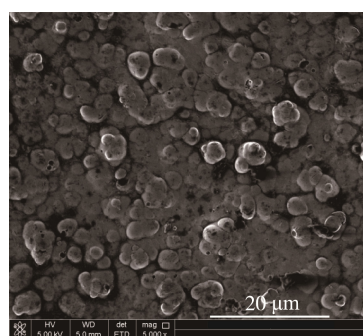
采用德国 Zahner PP201 电化学工作站进行电化学腐蚀试验,腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液,试验温度为 25 °C。采用三电极测试系统,工作电极为不同种类的镀层试样,其面积为 1 cm<sup>2</sup>,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。极化曲线的扫描速率为 1 mV/s,扫描范围为-0.8~0.2 V。

## 2 结果与讨论

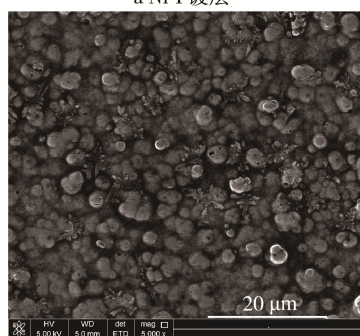
### 2.1 复合镀层的组织结构

Ni-P 镀层和 Ni-P-CNTs 复合镀层的表面 SEM 照片如图 1 所示。从图 1 可知, Ni-P-CNTs 复合镀层表面由球泡状颗粒组成,与 Ni-P 镀层相比, Ni-P-CNTs

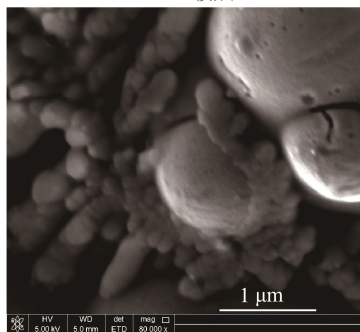
复合镀层中的非晶胞较小, CNTs 呈网络状嵌埋在镍磷非晶胞中, 有利于充分发挥其对复合镀层的弥散强化作用, 进而改善复合镀层的结构并提高其致密性。



a Ni-P镀层



b Ni-P-CNTs镀层 5000 ×



c Ni-P-CNTs 镀层 80 000 ×

图 1 不同镀层的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of different coatings

图 2 为 Ni-P-CNTs 复合镀层的 XRD 谱。由图 2 可知, Ni-P-CNTs 复合镀层在  $2\theta$  为  $40^\circ \sim 50^\circ$  之间有一个“馒头”状峰, 说明其为非晶态结构。

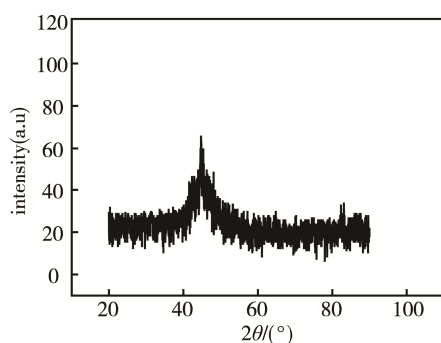


图 2 Ni-P-CNTs 复合镀层的 XRD 谱图

Fig.2 XRD pattern of Ni-P-CNTs composite coatings

## 2.2 复合镀层的摩擦磨损性能

利用覆层测厚仪测得 Ni-P 镀层和 Ni-P-CNTs 复合镀层的厚度约为  $15\ \mu\text{m}$ , 差别不大。图 3 为相同试验条件下, 45#钢、Ni-P 镀层和 Ni-P-CNTs 复合镀层的摩擦因数随时间的变化曲线。从图 3 可知, 45#钢的摩擦因数随时间的波动幅度较大, Ni-P 镀层次之, Ni-P-CNTs 复合镀层的摩擦因数曲线最平缓, 波动范围也最小。利用计算机分析得出了 45#钢、Ni-P 镀层和 Ni-P-CNTs 复合镀层的平均摩擦因数分别为 0.499、0.250 和 0.176, Ni-P-CNTs 复合镀层的摩擦因数只有 Ni-P 镀层的 60%。这说明 CNTs 的存在提高了 Ni-P-CNTs 复合镀层的减摩耐磨性。

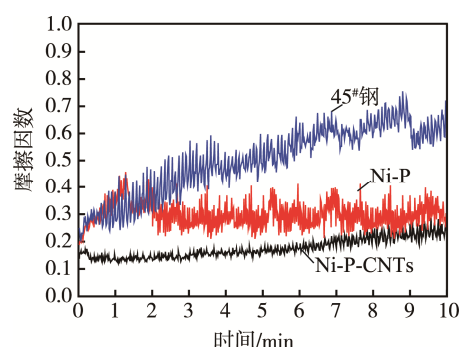


图 3 不同镀层的摩擦因数

Fig.3 Friction coefficients of different coatings

图 4 为 Ni-P 镀层和 Ni-P-CNTs 复合镀层在 5~20 N 的法向载荷作用下, 镀层磨损率与载荷的关系曲线。由图 4 可知, 在作用力相同的情况下, Ni-P-CNTs 镀层的磨损率更小。当作用力为 10 N 时, Ni-P 镀层和 CNTs 复合镀层的磨损率分别为  $1.72 \times 10^{-10}\ \text{m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  和  $9.6 \times 10^{-11}\ \text{m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , Ni-P-CNTs 复合镀层的磨损率比 Ni-P 镀层低 45%。随作用载荷的增大, 二者的磨损率均升高, 与传统 Ni-P 镀层相比, Ni-P-CNTs 镀层的曲线更平缓, 变化幅度更小, 说明 Ni-P-CNTs 镀层的耐摩擦磨损性能优于 Ni-P 镀层。

图 5 为法向载荷为 10 N 时, 磨损试验后, Ni-P

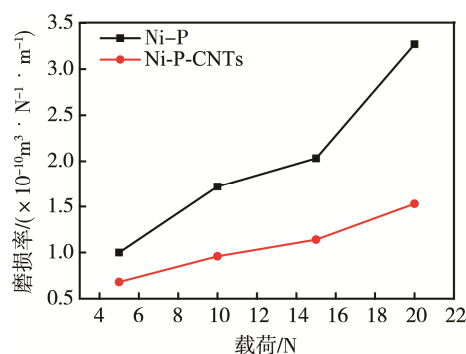


图 4 不同镀层的磨损率与载荷的关系曲线

Fig.4 Relationship curves between wear ratio and load for different coatings

镀层和 Ni-P-CNTs 复合镀层的磨损形貌。由图 5 可知, Ni-P 镀层表面产生了大量鳞片状磨屑, 整个磨损表面呈明显的磨粒磨损和粘着磨损状态, 磨痕宽而深, 存在严重的犁削和镀层脱落现象。Ni-P-CNTs 复合镀层的磨损表面无明显的犁削痕迹, 脱落的磨屑较少, 表面仍然平整, 再次证明 Ni-P-CNTs 复合镀层的耐摩擦磨损性能优于 Ni-P 合金镀层。

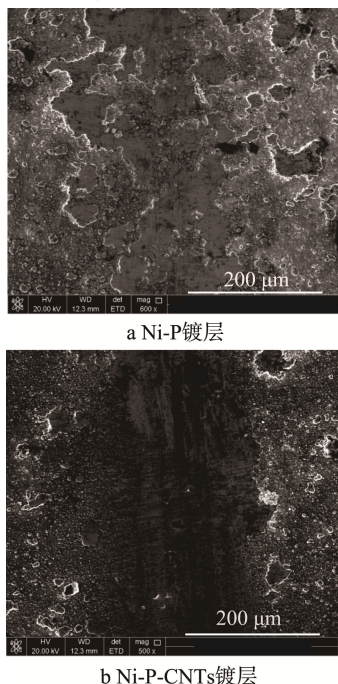


图 5 不同镀层的表面磨损形貌

Fig.5 Worn morphologies of different coatings

多壁碳纳米管均匀分布于 Ni-P-CNTs 复合镀层基体中, 与镍磷晶胞连在一起。在摩擦磨损试验中, 嵌埋于基体镀层中的 CNTs 逐渐从镀层表面脱落, 并附着在磨损表面, 有效减少了镀层与摩擦销的直接接触, 减小了摩擦阻力, 降低了镀层的摩擦因数和磨损率。因此, Ni-P-CNTs 复合镀层的耐摩擦磨损性能比 Ni-P 合金镀层好。

### 2.3 复合镀层的耐腐蚀性能

在 3.5%NaCl 溶液中进行电化学腐蚀试验, 图 6 为 Ni-P 镀层与 Ni-P-CNTs 复合镀层的动电位极化曲线, 将曲线拟合之后, 得到两种镀层的电化学腐蚀参数如表 1 所示。从图 6 可以看出, Ni-P 镀层没有明显的钝化现象, Ni-P-CNTs 复合镀层有轻微的钝化现象, 形成的钝化层能减少镀层与腐蚀介质之间的直接接触, 并抑制复合镀层的溶解, 从而减缓了腐蚀现象。由表 1 可知, Ni-P-CNTs 复合镀层的腐蚀电位比 Ni-P 镀层正移了 222 mV, 说明复合镀层更难发生腐蚀, 而腐蚀电流密度从  $7.261 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  降低至  $2.027 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , 说明复合镀层的腐蚀速率更慢, 所以其耐均匀腐蚀性能更好。这是因为碳的标准电极电位高

于镍, 在 Ni-P 镀层中复合 CNTs 后, 使复合镀层的腐蚀电位升高, 从而减缓了腐蚀的发生。另外, 由于 CNTs 的惰性较强, 不易发生反应, 使 Ni-P-CNTs 复合镀层的电阻变大, 导电性减弱, 从而降低了镀层的腐蚀电流密度。

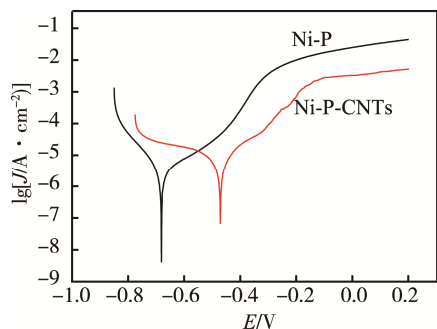


图 6 不同镀层的动电位极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of different electroless composite coatings

表 1 不同镀层的腐蚀数据

Tab.1 Corrosion electrochemical parameters of electrodes deduced from polarization curves

镀层	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Ni-P	-0.683	$7.261 \times 10^{-6}$
Ni-P-CNTs	-0.461	$2.027 \times 10^{-6}$

### 3 结论

1) 与 Ni-P 合金镀层相比, Ni-P-CNTs 复合镀层的表面更均匀、致密, 整体更平滑。

2) 在耐磨性试验过程中, 部分 CNTs 被破坏、脱落后, 在磨损表面发生滚动摩擦, 降低了镀层的摩擦因数与磨损率, 从而提高了复合镀层的耐摩擦磨损性能。在本文的测试条件下, Ni-P-CNTs 复合镀层的磨损率为  $9.6 \times 10^{-11} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 平均摩擦因数为 0.176。

3) 在电化学腐蚀试验中, Ni-P-CNTs 复合镀层的腐蚀电位比 Ni-P 镀层正移了 222 mV, 而腐蚀电流密度从  $7.261 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  降低至  $2.027 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , 耐腐蚀性能更好。

### 参考文献:

- [1] 褚庆国, 黄燕滨, 刘菲菲, 等. Ni-P/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 化学复合镀液及工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2005(9): 17—19.  
CHU Qing-guo, HUANG Yan-bin, LIU Fei-fei, et al. Study on the Bath and Process of Ni-P/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Electroless Composite Deposit[J]. Electroplating & Finishing, 2005(9): 17—19.
- [2] 于赫薇, 李谋成. 纳米颗粒添加量对 Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 化学复合镀层耐蚀性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(3): 223—227.

- YU He-wei, LI Mou-cheng. Influence of Addition of Nano-particles on Corrosion Resistance of Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coatings[J]. Corrosion & Protection, 2013, 34(3): 223—227.
- [3] 曾斌, 侯峰, 徐宏, 等. 纳米SiO<sub>2</sub>粒子/镍基复合镀层腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(3): 222—225.
- ZENG Bin, HOU Feng, XU Hong, et al. Corrosion Behaviors of Nano-SiO<sub>2</sub>/Ni Based Composite Coatings[J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(3): 222—225.
- [4] 曾兵, 戈晓岚, 陈志超. 镁合金表面Ni-P-纳米SiC复合化学镀层的耐腐蚀性能[J]. 材料保护, 2010, 43(7): 5—7.
- ZENG Bing, GE Xiao-lan, CHEN Zhi-chao, et al. The Anti-corrosion Performance of Ni-P-SiC Composite Coatings on the Magnesium Alloy[J]. Materials Protection, 2010, 43(7): 5—7.
- [5] 周小卫, 沈以赴, 靳惠明, 等. Ni-P/n-CeO<sub>2</sub>复合镀层的制备及耐蚀性能研究[J]. 功能材料, 2011, 42(2): 305—309.
- ZHOU Xiao-wei, SHEN Yi-fu, JIN Hui-ming, et al. Study on the Preparation and Anti-corrosion Performance of Ni-P/n-CeO<sub>2</sub> Composite Coatings[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(2): 305—309.
- [6] 涂江平, 邹同征, 王浪云, 等. 镍基纳米碳管复合镀层的摩擦磨损性能[J]. 浙江大学学报(工学版), 2004, 38(7): 931—934.
- TU Jiang-ping, ZOU Tong-zheng, WANG Lang-yun, et al. Friction and Wear Behavior of Ni-based Carbon Nanotubes Composite Coatings[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2004, 38(7): 931—934.
- [7] 李学伟, 周月波, 孙俭峰, 等. 化学镀Ni-P-CNTs-纳米SiC复合镀层的摩擦学行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(2): 712—714.
- LI Xue-wei, ZHOU Yue-bo, SUN Jian-feng, et al. Tribological Behavior of the Electroless Ni-P-CNTs-SiC (Nanometer) Composite Coating[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(2): 712—714.
- [8] 胡正西, 揭晓华, 卢国辉. 碳纳米管/铅锡复合镀层的腐蚀特征[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(10): 745—748.
- HU Zheng-xi, JIE Xiao-hua, LU Guo-hui, et al. Corrosion Resistance of Carbon Nanotube/PbSn Alloy Composite Coating[J]. Corrosion & Protection, 2010, 31(10): 745—748.
- [9] KHABAZIAN S, SANJABI S. The Effect of Multi-walled Carbon Nanotube Pretreatments on the Electro-deposition of Ni-MWCNTs Coatings[J]. Appl Surf Sci, 2011, 257(13): 5850.
- [10] 孟振强, 熊拥军, 刘如铁, 等. Ni-P-多壁碳纳米管复合镀层的制备及自润滑机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(9): 3394—3400.
- MENG Zhen-qiang, XIONG Yong-jun, LIU Ru-tie, et al. Preparation and Tribological Performances of Ni-P-Multi-walled Carbon Nanotubes Composite Coatings [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 43(9): 3394—3400.
- [11] 秦亚伟, 孙永兴, 龚魏伟, 等. 镍基碳纳米管复合镀层的制备及耐腐蚀性的研究[J]. 材料热处理技术, 2010, 39(12): 144—146.
- QIN Ya-wei, SUN Yong-xing, GONG Wei-wei, et al. Study on Preparation and Corrosion Resistance of Ni-carbon Nano-tubes Compound Coating [J]. Material & Heat Treatment, 2010, 39(12): 144—146.
- [12] 张海军, 赵国刚, 周月波. Ni-P-CNTs 化学镀层在酸性溶液中的电化学腐蚀行为[J]. 表面技术, 2009, 38(6): 13—15.
- ZHANG Hai-jun, ZHAO Guo-gang, ZHOU Yue-bo, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of the Electroless Ni-P-CNTs Composite Coating in Acidic Solution[J]. Surface Technology, 2009, 38(6): 13—15.
- [13] LIJIMA S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. Nature, 1991, 354 (6384): 56—58.
- [14] TREACY M M J, EBBESEN T W, GIBSON J M. Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon-nanotubes [J]. Letters to Nature, 1996, 381 (6584): 678—680.
- [15] WONG E W, SHEEHAN P E, LIEBER C M. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength and Toughness of Nanorods and Nanotubes[J]. Science, 1997, 277 (5314): 1971—1975.