

镀钨碳纳米管增强镁基复合材料的摩擦磨损性能研究

吴琼¹⁾, 贾成刚^{2)✉}, 聂俊辉³⁾

1) 中国航空制造技术研究院, 北京 100024 2) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

3) 北京有色金属研究总院, 北京 100088

✉通信作者, E-mail: jiachc@126.com

摘要 以羰基钨为前驱体, 采用金属有机化学气相沉积在碳纳米管表面镀覆了金属钨, 利用磁力搅拌混粉和放电等离子体烧结制备了镀钨碳纳米管增强镁基复合材料((W-CNTs)/Mg), 研究了 W-CNTs 质量分数对复合材料摩擦磨损性能的影响。结果表明: W-CNTs 的加入可对镁基体起到降低摩擦系数、减少磨损量的作用; 当 W-CNTs 质量分数为 0.75% 时, 复合材料的摩擦系数和磨损量均最小, 分别较纯镁降低了 43.7% 和 71.4%; 增加或降低复合材料中的 W-CNTs 质量分数, 材料的摩擦系数、磨损量均将增大。(W-CNTs)/Mg 复合材料的摩擦磨损性能高于 CNTs/Mg 复合材料。

关键词 碳纳米管; 镀钨; 镁基复合材料; 摩擦; 磨损

分类号 TB331

Friction and wear properties of magnesium matrix composites reinforced by tungsten-coated carbon nanotubes

WU Qiong¹⁾, JIA Cheng-chang^{2)✉}, NIE Jun-hui³⁾

1) AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China

2) School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

3) General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China

✉Corresponding author, E-mail: jiachc@126.com

ABSTRACT The tungsten were coated on the surface of carbon nanotubes (CNTs) by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) using hexacarbonyltungsten as the precursor, and the magnesium matrix composites reinforced by tungsten-coated carbon nanotubes ((W-CNTs)/Mg) were prepared by the combination of magnetic stirring (MS) and spark plasma sintering (SPS) processes. The influences of W-CNTs contents by mass on friction and wear properties of the composites were studied. The results show that, W-CNTs can effectively reduce the friction coefficient and wear loss of magnesium matrix. Compared with the pure magnesium, the friction coefficient and wear loss of 0.75%(W-CNTs)/Mg composites by mass are reduced by 43.7% and 71.4%, respectively; both the friction coefficient and the wear loss of Mg composites increase by increasing or decreasing W-CNTs contents. (W-CNTs)/Mg composites have the higher friction and wear properties than those of CNTs/Mg composites.

KEY WORDS carbon nanotubes; tungsten coating; magnesium matrix composites; friction; wear

收稿日期: 2018-06-11

DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2018.06.004; <http://journals.ustb.edu.cn>

碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 自从被发现以来^[1], 以其独特的力学、热学、磁学和电学性能广泛应用于电极材料、纳米电子材料、结构材料等诸多领域, 表现出良好的应用前景^[2-3]。镁作为实际应用中最轻的金属结构材料, 具有密度小, 比强度和比刚度高, 切削和加工性能好等优点, 在航天、汽车和通讯领域都有广泛的应用。但是镁的高温性能差, 尤其是高温下耐腐蚀、耐磨损性能差, 限制了它的应用; 通过加入颗粒或纤维制备镁基复合材料, 可大大提高复合材料的强度, 改善其耐磨性能。磨损不仅会损害工程部件的力学性能, 还会降低部件的公差精度, 破坏其表面精整度, 降低零部件的使用寿命, 在材料加工和装配过程中(例如滚压、挤压、锻造等), 摩擦磨损性能是重要的考虑因素^[4]。因此, 研究镁基复合材料的摩擦磨损性能, 具有实际的工程意义。

碳纳米管是由石墨卷曲而成的中空管状物质, 这就决定了其具有类似石墨的润滑作用, 并已经广泛应用于汽车润滑轴承、减磨活塞构件等方面。碳纳米管添加进入镁基体后, 镁基体抗拉强度、维氏硬度均得到显著提高^[5]。因此, 从理论上讲碳纳米管具备了高强和减磨强化相的特点, 有望在提高镁基体力学性能的同时, 又能降低基体的摩擦系数和磨损量^[6]。

以多壁碳纳米管镁基复合材料为研究对象, 采用金属有机化学气相沉积工艺 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) 对多壁碳纳米管进行镀钨处理, 以增加碳纳米管与 Mg 基体之间界面润湿性。采用磁力搅拌 (magnetic stirring, MS) 工艺对镀钨碳纳米管(W-CNTs)与 Mg 粉进行混合, 使镀钨碳纳米管在镁基体中均匀分散, 并对混合粉体进行放电等离子体烧结 (spark plasma sintering, SPS) 制备镀钨碳纳米管增强镁基复合材料 ((W-CNTs)/Mg)。对复合材料的摩擦系数和磨损量进行测试, 力求制备具有低摩擦系数、低磨损量的碳纳米管镁基复合材料。

1 实验材料及方法

实验用碳纳米管为北京纳辰科技有限公司提供的多壁碳纳米管, 管壁外径 20~30 nm, 长度为 20~30 μm, 纯度>95%。镁粉平均粒径-200 目, 纯度>99.9%。使用浓 H₂SO₄/HNO₃ (体积比 3:1) 混酸对原始碳纳米管进行纯化处理 30 min, 除去碳纳米管表面残留的金属 Fe 催化剂杂质, 酸洗后采用去离子水对碳纳米管冲洗 2~3 遍。以羰基钨 (W(CO)₆) 为前驱体, 对酸洗纯化的碳纳米管进行金属有机化学气相沉积镀钨处理, 镀覆温度和时间分别为

400 °C 和 60 min。图 1 为金属有机化学气相沉积工艺示意图, 镀钨原理如式 (1) 所示。

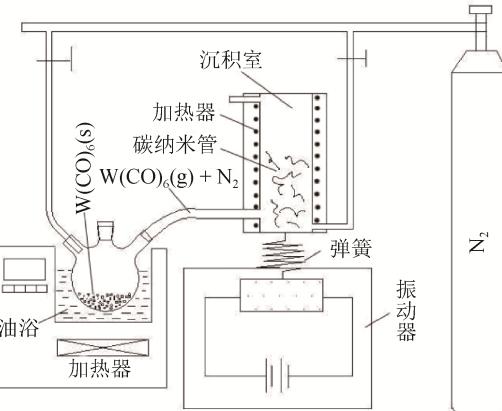


图 1 碳纳米管表面有机化学气相沉积镀钨示意图

Fig.1 Diagram of tungsten coating onto CNTs by MOCVD

将质量分数为 0.25%、0.50%、0.75%、1.00%、1.25% 和 1.75% 的 W-CNTs 与 Mg 粉进行磁力搅拌混合。采用无水乙醇为介质, 磁子转速为 300 r/min, 时间为 240 min。粉体混合后真空烘干进行放电等离子体烧结, 烧结压力和温度分别为 30 MPa 和 580 °C, 保温时间为 10 min。

采用阿基米德排水法测量烧结块体的密度, 并根据测试密度与理论密度结果计算块体的相对密度; 利用 ZEISS ULTRA 55 场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察试样磨损表面形貌; 使用高精密电子天平称量试样磨损前后的质量差, 并进行相减获得试样的质量磨损量。分别用 400#、800#、1000#、1500# 和 2000# 砂纸磨光试样, 采用 WTM-2E 型可控气氛摩擦磨损试验仪对材料的摩擦磨损性能进行测试。图 2 为 WTM-2E 型可控气氛摩擦磨损试验仪实物图, 设定的摩擦磨损实验工艺参数如表 1 所示。



图 2 WTM-2E 型摩擦磨损试验仪

Fig.2 WTM-2E type friction and wear tester

表1 摩擦磨损实验工艺参数

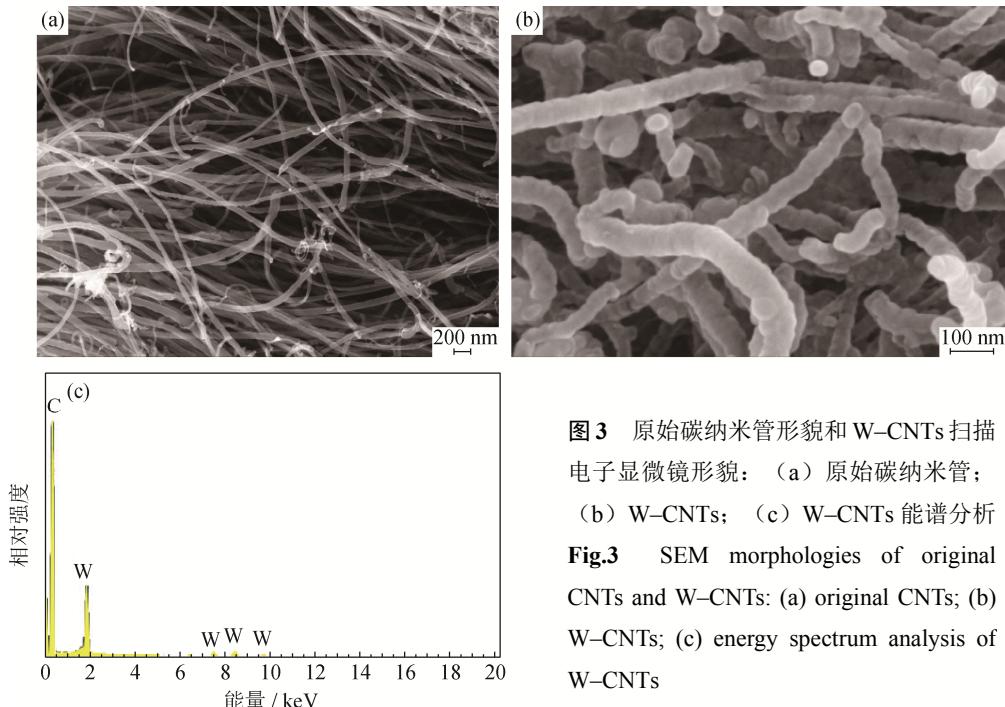
Table 1 Process parameters of friction and wear test

对磨材料	磨球直径 / mm	摩擦回转半径 / mm	主轴转速 / (r·min ⁻¹)
Si ₃ N ₄	5	4	480

2 结果与分析

2.1 W-CNTs 的表征

图3(a)和图3(b)为原始碳纳米管与W-CNTs



2.2 W-CNTs 质量分数对混粉效果的影响

图4为Mg粉与不同质量分数的W-CNTs经磁力搅拌混合后的扫描电子显微形貌。由图4(a)和图4(b)可知,当W-CNTs质量分数为0.25%和0.75%时,由于W-CNTs添加量较少,W-CNTs在Mg基体中获得了良好的分散,均匀地分布在Mg粉颗粒表面,表明混粉效果良好;图4(c)和图4(d)为添加质量分数1.25%和1.75%W-CNTs的混合粉体扫描电子显微形貌,当W-CNTs质量分数为1.25%时,W-CNTs在基体中开始出现团聚现象,当W-CNTs质量分数增加到1.75%时(图4(d)),W-CNTs团聚现象更加明显。

一般而言,W-CNTs团聚体往往是孔隙的集中处,可导致复合材料相对密度的下降^[8]。图5为添加不同质量分数W-CNTs的复合材料相对密度,由图5可知,经过30 MPa和580 ℃放电等离子烧结后,纯镁块体的相对密度高达99.8%,接近全致密,表明所选烧结工艺合适。加入W-CNTs后,复合材料

的扫描电子显微形貌,图3(c)为W-CNTs的能谱图。由图可知,金属有机化学气相沉积工艺使得碳纳米管表面获得了连续的钨金属涂层,且碳纳米管被金属钨层完全包裹,未出现碳纳米管裸露现象,镀覆效果良好。能谱结果显示所得镀层含有W、C两种元素,其中C元素可能来源于碳纳米管。此外,相比于传统化学镀和电镀^[7]工艺繁多的镀覆步骤以及较长的镀覆时间,金属有机化学气相沉积工艺是一种经济简便的金属镀覆工艺。

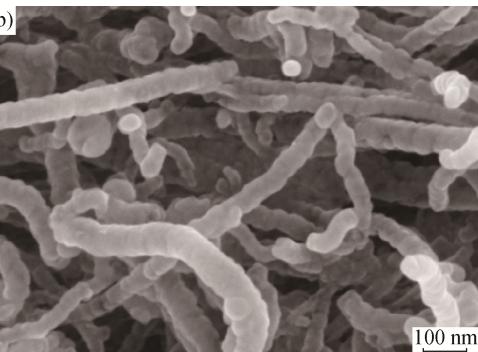


图3 原始碳纳米管形貌和W-CNTs扫描电子显微镜形貌: (a) 原始碳纳米管;

(b) W-CNTs; (c) W-CNTs能谱分析

Fig.3 SEM morphologies of original CNTs and W-CNTs: (a) original CNTs; (b) W-CNTs; (c) energy spectrum analysis of W-CNTs

的相对密度下降,但材料整体相对密度仍可大于93%。此外,随W-CNTs质量分数增加,复合材料相对密度下降,这是因为随W-CNTs质量分数的增加,W-CNTs在基体中的分散性减弱,更易形成团聚体(见图4)。

2.3 W-CNTs 质量分数对复合材料摩擦性能的影响

W-CNTs添加量的多少对于复合材料的各项性能指标都有很明显的影响。为探讨W-CNTs质量分数对复合材料摩擦磨损性能的影响,选取了一组固定载荷(6 N)、添加不同质量分数W-CNTs的镁基复合材料作为研究对象,从摩擦系数、磨损量以及对磨损形貌的影响三个方面来研究碳纳米管质量分数的变化对复合材料摩擦性能的影响。图6为固定载荷(6 N)作用下复合材料摩擦系数随碳纳米管质量分数的变化曲线。由图可以看出,纯镁中添加碳纳米管后的各样品的摩擦系数均远小于纯镁的摩擦系数,可见碳纳米管的加入可以很好的降低基体的摩擦系数,起到了润滑减磨的作用。

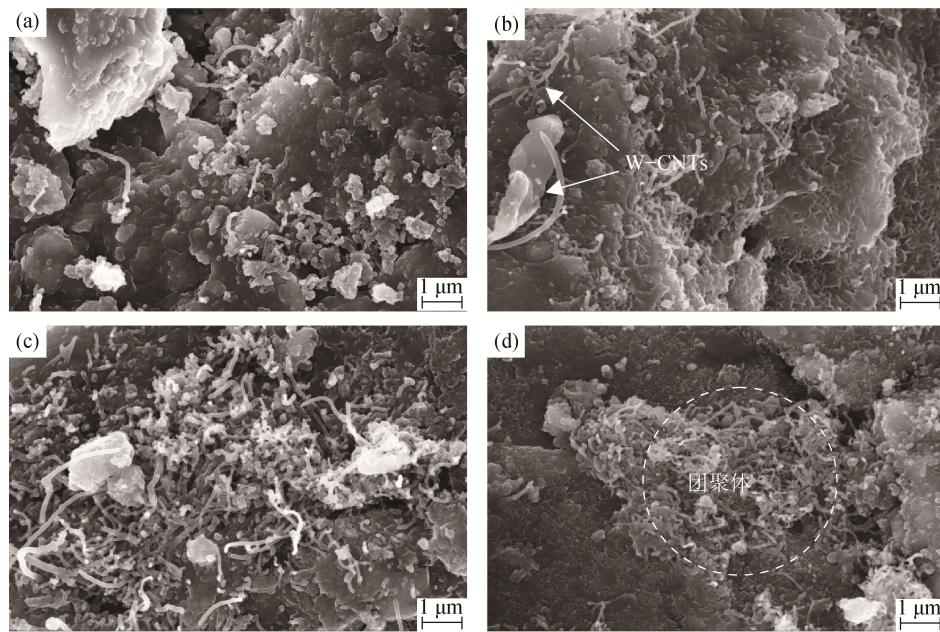


图4 添加不同质量分数W-CNTs的混合粉体扫描电子显微形貌: (a) W-CNTs质量分数为0.25%; (b) W-CNTs质量分数为0.75%; (c) W-CNTs质量分数为1.25%; (d) W-CNTs质量分数为1.75%

Fig.4 Morphologies of as-mixed powders containing different W-CNTs contents by mass: (a) 0.25%; (b) 0.75%; (c) 1.25%; (d) 1.75%

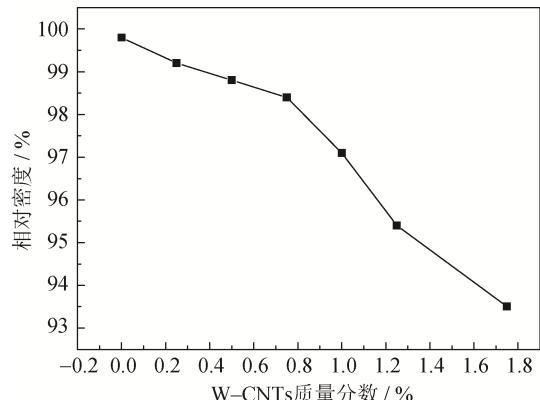


图5 W-CNTs质量分数与块体相对密度的关系

Fig.5 Relationship between W-CNTs contents by mass and relative density of bulk

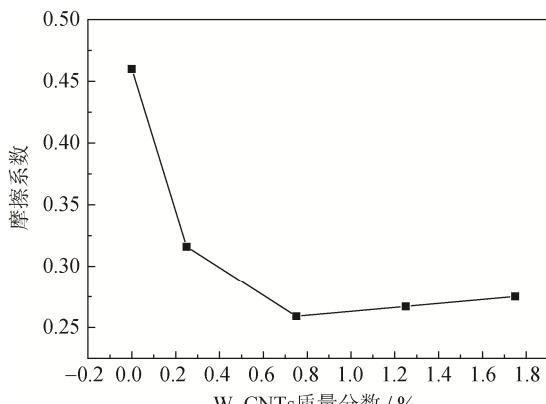


图6 W-CNTs的质量分数与摩擦系数的关系

Fig.6 Relationship between W-CNTs content by mass and friction coefficient

当W-CNTs质量分数较低时,复合材料的摩擦系数随W-CNTs质量分数的增大而逐渐降低;当W-CNTs质量分数为0.75%时,材料的摩擦系数最小,较纯镁块体降低了43.7%。碳纳米管可以被看作是由石墨片卷曲而成的中空结构,片层之间的弱范德华力使管壁之间容易发生相对滑动,表现在复合材料中为碳纳米管的自润滑性能,碳纳米管的这种性能能够有效的降低复合材料的摩擦系数。其次,碳纳米管在摩擦过程中会形成一层较为光滑的保护膜,减小了基体与对磨触头的接触,所以使得材料的摩擦系数降低。另外,添加W-CNTs后复合材料的维氏硬度得到了提高,可有效的抵抗塑性变形,从而使复合材料磨损减少。当W-CNTs的质量分数高于0.75%时,随着W-CNTs质量分数的进一步增加,复合材料的摩擦系数呈现上升的趋势。这是由于随着W-CNTs质量分数的增加,W-CNTs在基体中的分散效果较差,团聚现象较为明显,团聚体的出现破坏了复合材料的连续性,使得在摩擦的过程中摩擦副容易将基体整体一块刮起,而不易在摩擦副和基体中形成稳定的碳膜,从而使得材料的摩擦系数增加。

2.4 W-CNTs质量分数对复合材料磨损量的影响

在材料摩擦过程中,最明显的特征是材料表面会遭到摩擦对偶不同程度的磨损破坏,并使材料的表面产生物料损失,造成材料磨损的发生。因此,磨损量也是表征材料耐磨损性好坏的重要指标。由图7可知,添加W-CNTs降低了基体的磨损量,且磨

损量随 W-CNTs 质量分数的增加呈现先减小后增加的趋势, 当 W-CNTs 质量分数为 0.75% 时, 复合材料磨损量较纯镁降低了 71.4%。

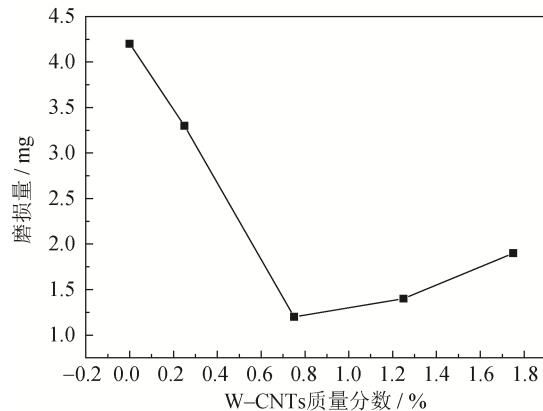


图 7 W-CNTs 质量分数与磨损量的关系

Fig.7 Relationship between W-CNTs content by mass and wear loss

当 W-CNTs 质量分数少时, 碳纳米管的自润滑作用使复合材料摩擦系数降低, 当质量分数达到 0.75% 时, 减磨作用最明显, 从而减少了材料在摩擦过程中的剥落, 磨损量降低。当 W-CNTs 质量分数高于 0.75% 时, 由于 W-CNTs 团聚体的出现影响了复合材料的连续性, CNTs 容易团聚在颗粒的边界处, 基体的连续使得复合材料在摩擦过程之中更加容易产生剥层磨损, 从而当碳纳米管质量分数进一步增加后材料的磨损量提高^[9]。另外, 添加 W-CNTs 后, 复合材料的硬度得到不同程度的提高, 材料抵抗局部塑性变形能力增强, 材料磨损量减小, 且当质量分数 0.75% 时硬度最大, 复合材料耐磨性最好, 故其磨损量最小。

为分析复合材料的摩擦磨损行为, 对 (W-CNTs)/Mg 复合材料的表面磨损形貌进行了扫描电子显微形貌观察, 结果如图 8 所示。从图中可以

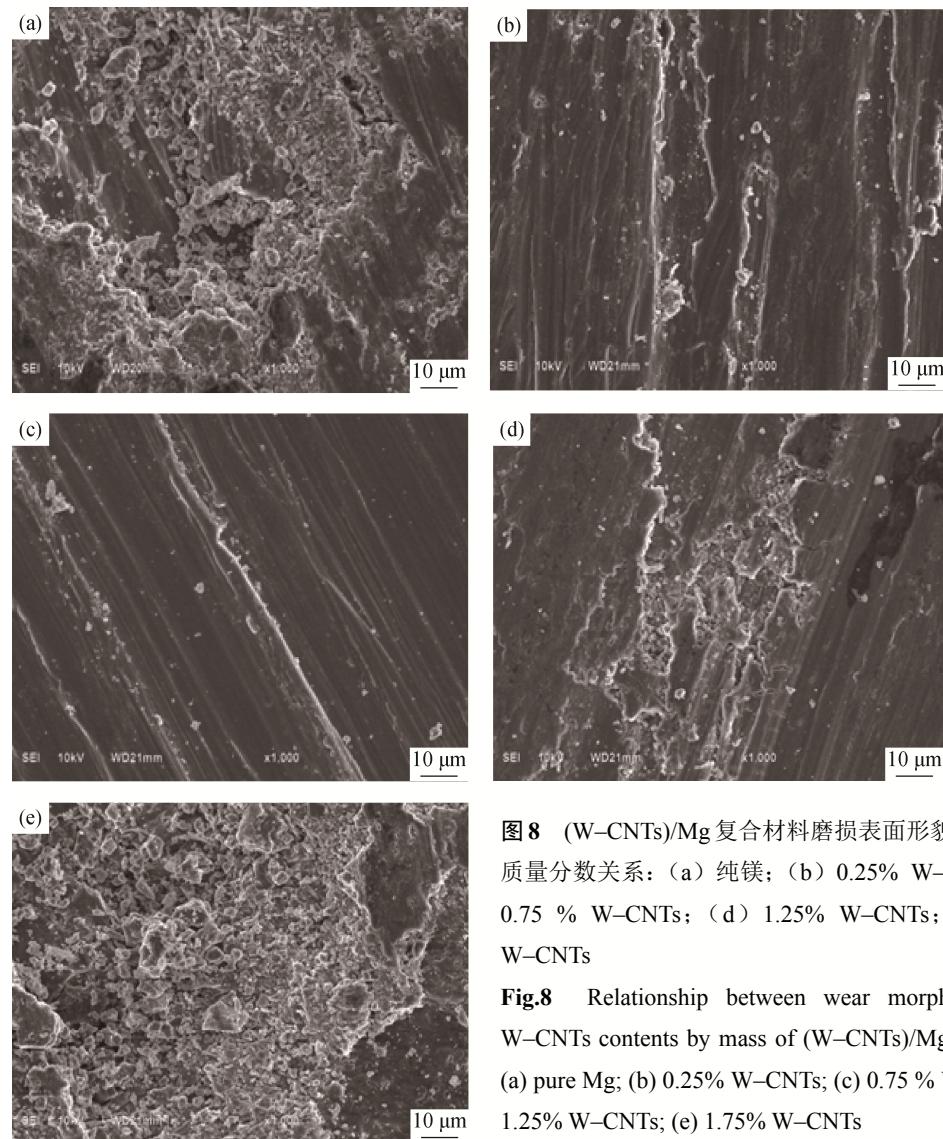


图 8 (W-CNTs)/Mg 复合材料磨损表面形貌与 W-CNTs 质量分数关系: (a) 纯镁; (b) 0.25% W-CNTs; (c) 0.75 % W-CNTs; (d) 1.25% W-CNTs; (e) 1.75% W-CNTs

Fig.8 Relationship between wear morphologies and W-CNTs contents by mass of (W-CNTs)/Mg composites: (a) pure Mg; (b) 0.25% W-CNTs; (c) 0.75 % W-CNTs; (d) 1.25% W-CNTs; (e) 1.75% W-CNTs

看出, 纯镁的表面磨损形貌非常明显, 可以很清楚地看到犁沟和磨削颗粒。当材料中加 0.25%W-CNTs 时, 试样表面也有明显的犁沟产生, 犁沟变细且不连续, 但是表面的破坏程度明显的比纯镁要低, 这说明当材料硬度较低的时候, 会比较容易产生塑性变形。当试样中 W-CNTs 添加量为 0.75% 时, 磨损表面较为光滑, 磨痕较浅, 无明显的犁沟出现, 且磨屑数量也很少, 磨损表面相对完整。因为此时 W-CNTs 的自润滑效果较为明显, 同时 W-CNTs 大大促进了基体硬度的提高, 材料抵抗塑性变形能力增加, 磨损较少, 表明 0.75%W-CNTs 对复合材料起到了良好的减磨作用。当 W-CNTs 质量分数达到 1.25%~1.75% 时, 复合材料表面磨损逐渐加剧, 但磨损表面主要由剥落的颗粒磨屑组成, 并无明显的犁沟, 磨痕发生了较严重的塑性变形。这是因为, 随着 W-CNTs 的增多, 碳纳米管分散效果变差, 容易发生团聚, 碳纳米管的自润滑作用减弱。高添加量 W-CNTs 会使材料的相对密度下降, 孔隙率增加, 高孔隙量会促进复合材料裂纹的萌生、扩展、合并, 直至使裂纹处的颗粒断裂和剥离基体^[10], 并最终形成磨屑。因此, W-CNTs 质量分数过高时, 会导致材料的磨损加剧。

3 结论

(1) 通过羰基钨的金属有机化学气相沉积工艺在碳纳米管表面镀覆了连续的钨金属层, 通过磁力搅拌实现了镀钨碳纳米管 (W-CNTs) 与镁粉的均匀混合, 采用放电等离子烧结成功地制备了镀钨碳纳米管/镁基 ((W-CNTs)/Mg) 复合材料。

(2) W-CNTs 的加入可对镁基体起到降低摩擦系数、减少磨损量的作用, 且 W-CNTs 质量分数为 0.75% 时, 复合材料的摩擦系数和磨损量均最小, 分别较纯镁降低了 43.7% 和 71.4%, 增加或降低复合材料中 W-CNTs 质量分数, 材料的摩擦系数、磨损量均将增大。

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56
- [2] Pulickel M A, James M T. Nanotube composites. *Nature*, 2007, 447: 1066
- [3] Wong E W, Sheehan P E, Liebe C M. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 1997, 277: 1971
- [4] Chen X, Fu G S, Qian K W. Research status and development trend of magnesium matrix composites. *Mech Electr Technol*, 2003(Suppl 1): 74
(陈晓, 傅高升, 钱匡武. 镁基复合材料的研究现状和发展趋势. 机电技术, 2003(增刊 1): 74)
- [5] Wu Q, Jia C C, Nie J H. The mechanical and electrical properties of magnesium matrix composites reinforced by tungsten-coated carbon nanotubes. *Powder Metall Technol*, 2012, 30(3): 171
(吴琼, 贾成厂, 聂俊辉. 镀 W 碳纳米管增强 Mg 基复合材料的力学和电学性能. 粉末冶金技术, 2012, 30(3): 171)
- [6] Qin C, Shi X, Bai S Q, et al. High temperature electrical and thermal properties of the bulk carbon nanotube prepared by SPS. *Mater Sci Eng A*, 2006, 420(1-2): 208
- [7] Shen J L, Li S N, Yu T Q, et al. Study on the mechanical properties and strengthening mechanism of magnesium matrix composite by powder metallurgy. *Foundry Technol*, 2005, 26(4): 309
(沈金龙, 李四年, 余天庆, 等. 粉末冶金法制备镁基复合材料的力学性能和增强机理研究. 铸造技术, 2005, 26(4): 309)
- [8] Wang F, Arai S, Endo M. Metallization of multi-walled carbon nanotubes with copper by an electroless deposition process. *Electrochim Commun*, 2004, 6(10): 1042
- [9] Ding Z P, Zhang X B, Xu G L, et al. Fabrication and tribological properties of carbon nanotubes-aluminum composites. *J Zhejiang Univ Eng Sci*, 2005, 39(11): 1811
(丁志鹏, 张孝彬, 许国良, 等. 碳纳米管/铝基复合材料的制备及摩擦性能研究. 浙江大学学报(工学版), 2005, 39(11): 1811)
- [10] Wang C J. Test research on tribological properties and bonding strength of metal matrix composites. *China Plast*, 2010, 24(6): 62
(王成军. 金属基复合材料的摩擦学性能及结合强度试验研究. 中国塑料, 2010, 24(6): 62)