

# Ni/GO 复合镀层的制备与摩擦学性能研究

尹洪飞,黄巍,王晓雷

(南京航空航天大学 机电学院,江苏 南京 210016)

**摘要:**基于修正的 Hummers 法制备了 GO 颗粒,并对其进行了 XRD、FT-IR、SEM 和 TEM 表征;利用电沉积技术在铜基体上制备了 Ni/GO 复合镀层,通过改变镀液中 GO 的浓度研究其对复合镀层摩擦磨损性能的影响。结果表明,相比于纯 Ni 镀层,复合镀层的摩擦磨损性能有了很大的提高。

**关键词:**复合镀层;摩擦磨损;性能研究;氧化石墨烯;电沉积

**中图分类号:**TQ153.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1671-5276(2019)05-0051-03

## Preparation and Tribological Properties of Ni/GO Composite Coatings

YIN Hongfei, HUANG Wei, WANG Xiaolei

(College of Mechanical &amp; Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics &amp; Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** The GO particles are prepared by a modified Hummers method and then the powders are characterized by XRD, FT-IR, SEM and TEM, respectively. The Ni/GO composite coatings are prepared on the copper substrate by electrodeposition process. This paper researches on the influence of the concentration of GO in the plating solution on the friction and wear properties of the composite coatings. The results show that its friction and wear properties are greatly improved, compared to ones of the pure Ni coating.

**Keywords:** composite coating; friction and wear; performance study; graphene oxide; electro-deposition

## 0 引言

复合镀层是将一种或者多种固体颗粒均匀地分散在基体金属中所形成的特殊涂层<sup>[1]</sup>。通过改变微粒的种类可以有效改善镀层的性能,采用 SiO<sub>2</sub><sup>[2]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[3]</sup> 作为镍基复合镀层微粒可以提高镀层的耐磨性和硬度,采用 PTFE<sup>[4]</sup> 可以提高镀层润滑性,不同性能的材料应用在复合镀层中,可以显著地增强镀层的综合性能并进一步扩大其使用范围。传统的材料,由于其性能的限制,将其运用于复合镀层时,往往只能提升镀层的单一特性。因此,选择具有多重性能材料作为镀层微粒成为复合镀层发展的新趋势<sup>[5]</sup>。

石墨烯是一种只有一层原子层厚的准二维材料,具有超高的机械强度、极大的比表面积、低的表面能和片层之间低的剪切强度。近年来,越来越多的研究表明,以石墨烯为润滑材料添加在材料表面可以大幅度地降低摩擦和磨损,增强耐腐蚀性,从而提高材料的性能并延长使用寿命<sup>[6-7]</sup>。但由于石墨烯存在易团聚、亲水性差等缺点,以石墨烯作为复合镀层微粒,会影响其在镀层中的分布,从而减弱石墨烯的强化作用。氧化石墨烯(GO)是石墨经过强氧化后超声剥离得到的具有多种含氧官能团的物质。由于 GO 不易团聚,且具有亲水性,同时该材料也有较高的强度和润滑性能,可以弥补石墨烯作为微粒在镀层中的不足。基于此,本文拟以 GO 为第二相微粒,采用复合电沉积工艺制备 Ni/GO 复合镀层,通过改变镀液中 GO 的浓

度,探究其对复合镀层硬度及摩擦磨损性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 镀层制备

本文采用改进的 Hummers 法制备 GO<sup>[8]</sup>,在低温(0℃)、中温(35℃)、高温(≤98℃)条件下对被 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KMnO<sub>4</sub> 氧化的石墨粉搅拌若干时间,再对过滤后的溶液进行离心洗涤至中性,然后对烘干的 GO 进行长时间的球磨,最后得到粉末状的纳米 GO 颗粒,将此颗粒作为复合镀层的微粒。采用电沉积法制备复合镀层,阳极为纯镍板,阴极为 φ30 mm×3 mm 的紫铜板,电镀时阴阳极间隔 5 mm 左右。首先对铜板进行打磨、抛光、超声清洗,确保其表面粗糙度 Ra ≤ 100 nm,以减小基体对复合镀层表面质量的影响;再将 GO 微粒按照配比放入配置好的 Watt 镀镍液中,溶液的 PH 值为 4~5,超声分散 30 min,使 GO 颗粒能够均匀分散在溶液中。电镀过程伴随磁力搅拌,速度为 400 r/min,电流密度 2 A/dm<sup>2</sup>,电镀时间 2 h。文中设计了 GO 浓度为 0、0.5、1、1.5、2 g/L 5 组实验,以研究不同浓度下镀层摩擦磨损性能的变化。

### 1.2 性能表征

分别采用 XRD、FT-IR、SEM、TEM 对所制备的 GO 颗粒进行表征,再与 GO 的典型特征相比较分析。采用销-盘摩擦磨损试验机对镀层摩擦性能进行评价。上试样为

φ8 mm 的 304 不锈钢球,下试样为复合镀层,实验在干摩擦条件下进行,载荷 2 N,线速度 0.1 m/s,试验时间为 30 min。随后采用三维形貌仪对磨痕进行测量,并计算出平均磨损率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GO 的表征

在复合电沉积中,采用粒径小、亲水性好、强度高的微粒,可以有效提高镀层的强度和抗磨损性能<sup>[9]</sup>。从图 1 中可以看出,相比于石墨,GO 的 XRD 图谱在  $2\theta=9.62^\circ$  处出现了 GO 的典型衍射峰且其强度值较大,表明石墨的氧化程度高,由布拉格公式可以计算出其层间距为 0.91 nm,较石墨的层间距有所增大,这是由于石墨在经过强氧化作用后接入官能团的缘故;在  $2\theta=19.25^\circ$ 、 $27.12^\circ$  处出现比较微弱的衍射峰是未被完全氧化的石墨的特征峰。

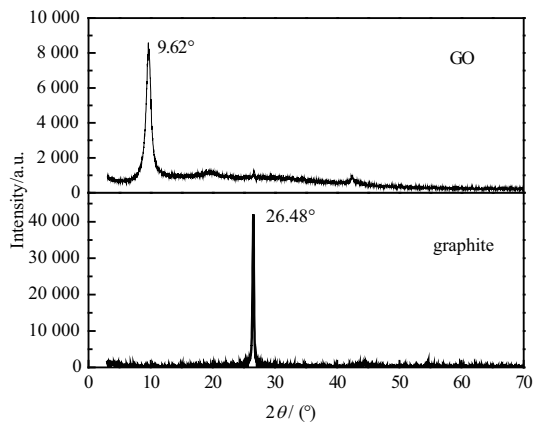


图 1 GO 和石墨的 XRD 图谱

图 2 为 GO 的 FT-IR 谱图,其在 3 380、1 720、1 615、1 230、1 040  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰对应的基团分别为 -OH、-C=O、-C=C、-C-O-C、-C-OH。石墨在 1 067  $\text{cm}^{-1}$  处出现吸收峰是因为吸收了空气中  $\text{H}_2\text{O}$  的缘故。测试结果表明,石墨在经过氧化后存在大量含氧官能团,而这些官能团有助于提升 GO 的亲水性,从而能够使 GO 均匀分散在电镀溶液中。

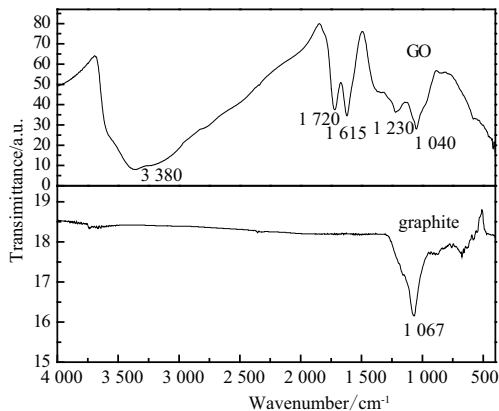


图 2 GO 和石墨的 FT-IR 图谱

图 3a) 和图 3b) 分别为 GO 的 SEM、TEM 图。可以看出所制备的微粒为少层 GO,其褶皱现象也表现得较为不明显,大的比表面积有利于在基体表面形成均匀覆盖的薄膜,以提高镀层的润滑性能。由表征结果可知,本实验所制备的颗粒具有 GO 的典型特征,能够满足复合电镀的条件,少层 GO 能够较好地沉积在基体金属表面,增强与 Ni 的协同作用,从而有利于提高复合镀层的综合性能。

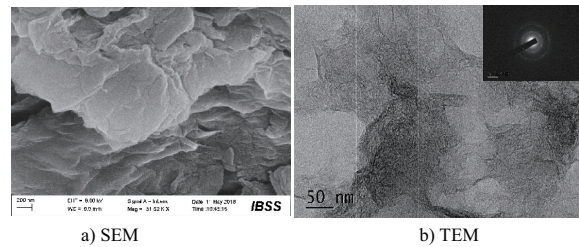


图 3 GO 的表面形貌图

### 2.2 镀层的摩擦磨损性能

图 4 为不同浓度 GO 镀层的摩擦系数曲线图。可以看出,当镀液中微粒的浓度为 0.5 g/L 时,镀层的摩擦系数比纯 Ni 镀层高,其原因可能是 GO 具有高的杨氏模量,阻碍了镀层表面润滑膜的形成<sup>[10]</sup>,而复合镀层表面粗糙度的增加也将使摩擦系数进一步提高。随着 GO 浓度的增大,摩擦系数相应减小,当镀液中 GO 浓度为 1.5 g/L 时,摩擦系数最低,相较纯 Ni 镀层下降了 21%。这是因为 GO 具有较低的剪切强度及优异的润滑性能,作为第二相颗粒沉积在基体表面时,能够很大程度上减小摩擦副接触时产生的阻力,使得摩擦系数降低。与镀层硬度变化规律相似,当 GO 的浓度继续增大时,摩擦系数反而有所提高,可能是由于 GO 浓度增大导致微粒在镀层中的团聚加剧,阻碍了摩擦副之间的相对运动。此外,镀层表面粗糙度的提高也会对摩擦系数的增加造成一定影响。

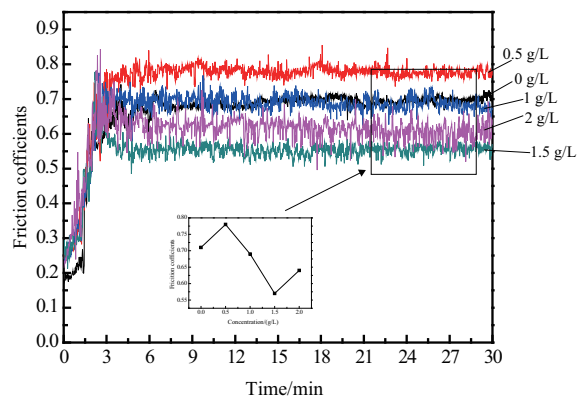


图 4 不同 GO 浓度镀层的摩擦系数

图 5 为不同 GO 浓度镀层的表面磨损率。总体而言,Ni/GO 镀层的磨损率相比于纯 Ni 镀层有了极大的降低,且随着镀液中 GO 浓度提高其磨损率减小。由于纯 Ni 镀层表面强度低,在干摩擦下承载能力差,当摩擦副在一定的载荷作用下相对运动,会使接触位置发生塑性变形或剪切甚至软化和剥落,因而表现出较为严重的粘着磨损。当

GO 作为复合电镀的第二相微粒时,镀层的磨损机制由粘着磨损转变为磨粒磨损,磨痕的深度和宽度有了明显的减小,并且随着镀液中 GO 浓度的提高,其磨损得到改善。这主要是因为镶嵌在镀层中的 GO 微粒具有极高的强度,提高了基体的承载能力和抗塑性流变能力,表面硬度的增加也使得抗磨性能提高<sup>[11]</sup>;此外,GO 作为固体润滑剂分散在镀层表面,能够防止摩擦副的直接接触,使得磨损量明显减小。当 GO 浓度上升到 2g/L 时,其磨损率有所增加,造成该现象的原因可能是随着 GO 微粒浓度的增大,其在镀层中的分散有所变化,从而对镀层耐磨性能有所降低。

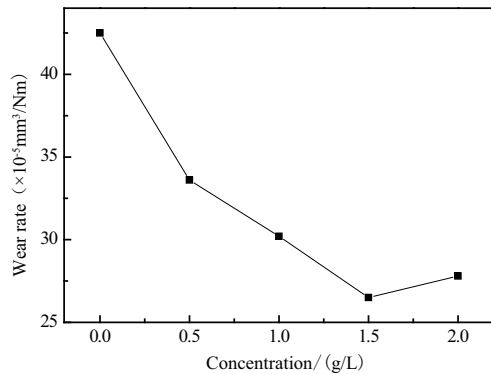


图5 不同 GO 浓度镀层的表面磨损率

### 3 结语

采用电沉积技术以 GO 为第二相微粒制备了 Ni/GO 复合镀层,并对其性能进行了测定,通过分析其摩擦磨损机理,可以发现:

1) 利用修正的 Hummer 法制备 GO,通过多种表征手段表明原始石墨中插入了数种含氧官能团,增强了 GO 的亲水性且能够不易团聚,使用所配制的 GO 进行复合电镀,可以较好地分散在镀层的表面,进而得到性能良好的镀层。

2) 使用 GO 作为微粒与 Ni 共沉积,相比于纯 Ni 镀层,

由于 GO 本身具有的高强度、良好的润滑性能,可以显著地减小复合镀层的摩擦系数及增强其耐磨性。

3) 只有当使用的微粒浓度在一定范围内,复合镀层才能表现出最优性能。当 GO 添加量过少导致复合镀层中的 GO 含量少,不能完全发挥出其对镀层的强化提高作用;而当 GO 使用量过高时,GO 在镀层中的分布发生变化,会减弱对镀层摩擦磨损性能的增强作用。

#### 参考文献:

- [1] 郭鹤桐,张三元. 复合镀层 [M]. 天津:天津大学出版社, 1991.
- [2] 许伟,徐婷,汪路路,等. 硬质颗粒增强镍基合金复合镀层研究现状与展望[J]. 机械制造与自动化, 2016, 45(2):40-42.
- [3] 蒋斌,徐滨士,董世运,等. n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 复合镀层的组织与滑动磨损性能研究[J]. 材料工程, 2002(9):33-36.
- [4] 唐爱贵,王晓雷. 电泳-电沉积 Ni-PTFE 复合镀层及其摩擦学行为研究[J]. 表面技术, 2015(5): 67-71.
- [5] 蒋斌,徐滨士,董世运,等. 纳米复合镀层的研究现状[J]. 材料保护, 2002, 35(6):68-72.
- [6] Di H, Yu Z, Ma Y, et al. Corrosion resistant hybrid coatings based on graphene oxide zirconia dioxide/epoxy system[J]. Journal of the taiwan institute of chemical engineers, 2016, 67(5): 11-20.
- [7] 乔玉林,赵海朝,臧艳,等. 石墨烯的功能化修饰及作为润滑添加剂的应用研究进展 [J]. 化工进展, 2014, 33(1): 216-222.
- [8] Chen J, Yao B, Li C, et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide[J]. Carbon, 2013, 64(11): 225-229.
- [9] 范云鹰,张英杰,董鹏,等. 复合电沉积的影响因素[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(10): 4-7.
- [10] Frank I W, Tanenbaum D M, Van D Z, et al. Mechanical properties of suspended graphene sheets[J]. Journal of vacuum science technology B: microelectronics & nanometer structures, 2007, 25(6): 2558-2561.
- [11] 赵运伟,黄巍,田海燕,等. 电泳-电沉积 Ni-金刚石复合镀层及其耐磨性能研究[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 77-81.

收稿日期:2018-07-05

(上接第 50 页)

- [9] 何福善,高诚辉,林有希,等. 竹纤维增强制动摩擦材料摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(2): 127-132.
- [10] 唐建国,胡克鳌. 天然植物纤维的改性树脂基复合材料 [J]. 高分子通报, 1998(2): 17-19.
- [11] 何福善,高诚辉,林有希,等. 竹纤维表面碱处理对纤维增强树脂基摩擦材料摩擦学性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2014, 19(5): 764-770.
- [12] 何福善,高诚辉,郑开魁,等. 蒸汽爆破处理对竹纤维复合摩

阻材料摩擦学性能影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(10): 5-11.

- [13] 何福善,高诚辉,林有希,等. 聚氯乙烯包覆处理竹纤维对其增强摩擦材料摩擦学性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2015(3): 21-26.
- [14] 何为,薛卫东,唐斌. 优化实验设计方法及数据分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2012.

收稿日期:2018-06-20