

试验研究

Al₂O₃-Cu、CNT-Cu、石墨-Cu 复合铸件的制备及性能研究

李卫平, 刘慧丛, 周丽丽, 朱立群

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

[摘要] 复合电铸技术的研究对于小型精密零部件及梯度材料的制备具有重要意义。利用纳米 Al₂O₃、碳纳米管(CNT)、石墨3种不同特性的微粒分别与 Cu 进行复合电铸, 研究微粒特性和电流密度对复合铸层沉积速度、结晶形貌以及铸件机械性能的影响。试验结果表明: 对于 Al₂O₃-Cu 复合铸层, 电流密度的增大可起到明显细化晶粒的效果, 而石墨、CNT 微粒本身就具有细化晶粒的作用。研究还表明, 第二相微粒特性(如小尺寸效应、导电性等)对复合铸层沉积过程中晶核的形成和长大具有明显的影响。同时, 微粒在基体中均匀弥散分散、晶粒尺寸以及结晶致密程度都会影响铸层的机械性能。在相同工艺条件下, 石墨-Cu 复合铸层具有更为均匀致密的组织结构和更为优良的机械性能。

[关键词] 复合电铸; 电流密度; 晶粒细化; 微粒特性; 机械性能

[中图分类号] TQ153.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)06-0001-04

The Fabrication and Performance of Al₂O₃-Cu, CNT-Cu and Graphite-Cu Materials by Composite Electroforming

LI Wei-ping, LIU Hui-cong, ZHOU Li-li, ZHU Li-qun

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

[Abstract] Composite electroforming is useful to fabricate micro-structure gradient and high precise materials. Composite materials were prepared by adding different particles such as Al₂O₃, CNT, and graphite in the Cu electroforming electrolyte. The influences of current density and particle properties were also investigated. The results show that the grain size decreases with the current density during the composite electroforming of Al₂O₃-Cu. And the addition of CNT or graphite particles promotes the grain refinement. The second phase of particles can affect the nuclear-up process of the codeposition of CNT-Cu due to the small size effect and conductivity of the CNT particles. And it is proved that the uniform distribution of particles and the grain size can affect the mechanical properties of the electroforming composites. Graphite-Cu composite electroforming material shows more uniform micro-structure and better mechanical properties than Al₂O₃-Cu and CNT-Cu composites fabricated under the same conditions.

[Key words] Composite electroforming; Current density; Grain refinement; Particle properties; Mechanical properties

0 引言

复合电铸是复合电沉积技术与电铸技术的结合, 可通过在电铸液中悬浮固体颗粒或纤维, 使其与金属离子共沉积来实现, 目的是提高铸件强度、硬度、耐磨性等综合性能^[1-2]。

铜由于具有良好的导电、导热性能而被用于制备某些特殊的电铸部件, 如火箭喷气发动机冷却室、波导管、电火花耐损耗电极等^[1,3]。但铜的机械强度较低、耐腐蚀性较差, 使其应用领域受到一定制约。电铸铜基复合材料可在一定程度上弥补这些

缺点, 丰富电铸铜的应用领域^[4-8]。然而, 目前有关复合电铸铜的研究主要侧重于微粒对复合镀层的影响^[9-12]。在复合铸件的制备过程中, 不同微粒是否会改变电铸铜的结晶过程, 复合微粒对铜铸件的机械性能又会产生怎样的影响, 这些问题的研究对于复合电铸铜技术的推广和应用具有重要的意义。

为此, 本文以电铸铜基复合材料为对象, 研究电流密度、微粒特性等对铸层沉积速度及结晶状态的影响, 并探讨微粒特性与复合铸层结晶形貌和机械性能之间的关系, 为铜基复合铸件的制备和应用提供参考和指导。

1 试验

1.1 铜基复合铸层的制备

采用含磷 0.02% 左右的铜板作为阳极, 用阳极布包裹, 阳

[收稿日期] 2008-07-28

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50771010)

[作者简介] 李卫平(1972-), 女, 副教授, 博士, 主要从事材料表面涂镀层、轻合金阳极氧化以及表面处理新技术等方面的研究。

极的面积需大于阴极的面积(阳极面积:阴极面积 $\approx 2:1$)。

采用经过脱模处理后的不锈钢作为阴极,脱模剂组成为: $2 \sim 3\text{g/L CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $1 \sim 2\text{g/L Na}_2\text{SnO}_3$, H_2SO_4 的体积分数为 50%。

采用酸性硫酸铜作为电铸基础液,其组成为: $200\text{g/L CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $60\text{g/L H}_2\text{SO}_4$ 。

复合电铸使用的微粒种类及预处理方式:

1) 纳米 Al_2O_3 (粒径 25nm 左右):浸泡在浓 H_2SO_4 中活化 30min (H_2SO_4 和 H_2O 的体积比为 $1:3$) \rightarrow 过滤并用去离子水冲洗至中性 \rightarrow 加入非离子表面活性剂(trutitionX-100) 40mg/L , 搅拌分散 \rightarrow 将微粒倒入电铸液,再加入阳离子表面活性剂(十六烷基三甲基氯化铵) 60g/L \rightarrow 将电铸液超声分散 40min \rightarrow 静置约 1h 后待用。

2) 石墨(粒径 $2.3\mu\text{m}$ 左右):置入坩埚中,在 400°C 马弗炉中热处理去胶,后续步骤同 Al_2O_3 。

3) 碳纳米管(直径 $30 \sim 50\text{nm}$):预处理方式与石墨相同。

电铸工艺:微粒添加量为 4g/L ,室温下利用磁力搅拌,采用直流电源,分别以 $3, 5, 7, 9\text{A/dm}^2$ 的阴极电流密度进行电铸,电铸时间为 3h 。

1.2 测试及表征方法

1.2.1 沉积速度测量

复合铸层的沉积速度采用测量厚度法。利用千分尺测量铸层的厚度,测量 5 个点,取其平均值作为复合铸层厚度(μm),除以电铸时间即可得到平均沉积速度($\mu\text{m/h}$)。

1.2.2 断面金相组织观察

将复合铸层断面制成金相试样,浸蚀后利用 OLYMPUS-BX51N 型光学金相显微镜观察组织形貌。浸蚀液为:在 20mL 无水乙醇中添加 $0.8\text{g Fe}(\text{NO}_3)_3$,浸蚀时间为 $3 \sim 5\text{min}$ 。

1.2.3 显微硬度测试方法

将复合铸层断面制成金相试样,使用 HXS-1000A 型显微硬度计测量复合铸层的显微硬度。加载为 24.5mN ,加载时间为 10s ,测量 5 个点,取其平均值作为复合铸层的显微硬度(HV)。

1.2.4 拉伸性能测试

将复合铸件制备成如图 1 所示的拉伸性能测试试样,拉伸方向与电铸层晶体生长方向垂直,采用 INSTRON-5565 型拉伸试验机,拉伸加载速率为 2mm/min 。

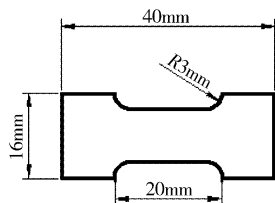


图 1 复合铸件拉伸试样尺寸

Figure 1 The size of the composite electroformed sample for tensile test

2 结果与讨论

图 2 为在电铸液中分别添加经过预处理的纳米 Al_2O_3 、碳纳米管(CNT)、石墨各 4g/L 后,电铸 3h 所得复合铸层的沉积速

度与电流密度之间的关系。从图中可以看到,随着阴极电流密度 J_k 的增大,复合铸层的沉积速度接近线性增长。比较 3 种不同微粒复合铸层的沉积速度曲线可以发现,CNT 与 Cu 的复合沉积速度明显高于 Al_2O_3 -Cu 和石墨-Cu,而 Al_2O_3 -Cu 复合沉积速度最慢。说明铜基复合铸层的沉积速度与微粒的特性有关,由于 CNT 和石墨具有较好的导电性,相对于不导电微粒 Al_2O_3 ,CNT 和石墨更容易与铜发生复合共沉积。

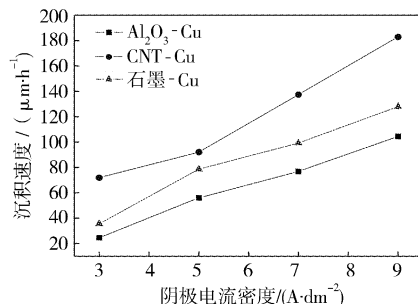


图 2 3 种复合铸层的平均沉积速度与阴极电流密度 J_k 的关系

Figure 2 The relationship between the average deposition rate and current density of Al_2O_3 -Cu, CNT-Cu and graphite-Cu composite electroforming

不同电流密度下 3 种复合铸层中微粒的体积分数如表 1 所示。从表中数据可以看到,电流密度的增大对微粒与金属 Cu 的共沉积具有一定的促进作用,同时也可看到,微粒种类不同,其规律也有所不同。对于纳米 Al_2O_3 ,当电流密度提高到 5A/dm^2 时,铸层中的微粒体积分数达到 5.3%,此时获得的铸层表面光洁平整。随着电流密度继续增大,铸层中 Al_2O_3 含量不再增多,而是趋于一个相对稳定的含量,且当电流密度提高到 9A/dm^2 时,铸层表面部分呈现焦黑色,铸层结晶质量有所下降。

表 1 不同电流密度下复合铸层中微粒的体积分数

Table 1 The particle content in electroformed composites prepared under different current densities

$J_k / (\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	各铸层中微粒的体积分数/%		
	Al_2O_3	CNT	石墨
3	0.9	2.3	1.7
5	5.3	3.9	2.7
7	3.1	4.7	3.9
9	3.8	5.6	4.3

对于 CNT 和石墨,随着电流密度从 3A/dm^2 增大至 9A/dm^2 ,铸层中的微粒始终呈增多的趋势,相对而言,CNT 更容易与 Cu 发生复合共沉积。这可能是由于 CNT 具有良好的导电性以及极高的反应活性,在阳离子表面活性剂的作用下更容易吸附在阴极表面形成复合沉积。且随着电流密度的增大,阴极过电位增高,阴极极化作用增强,CNT 对复合沉积速度的促进作用更为明显,在铸层中的含量也增长更快。然而,沉积速度太快容易导致铸层的粉化,因此相对而言,石墨-Cu 复合铸层的宏观质量比 CNT-Cu 要更为均匀致密。

图 3 为不同电流密度所得 Al_2O_3 -Cu 复合铸层的金相显微照片,当 $J_k = 3\text{A/dm}^2$ 时,铸层为明显的柱状晶(图 3a)。随着 J_k 的增大, Al_2O_3 -Cu 复合铸层中的柱状晶逐渐减少,形成块状晶,且块状晶的尺寸逐渐减小(图 3b、图 3c)。可见对于 Al_2O_3 -Cu

复合铸层, 电流密度的增大可以起到细化晶粒的作用。

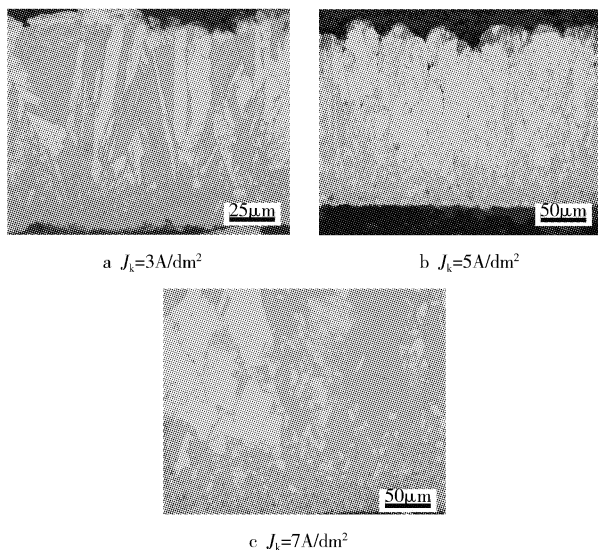


图 3 不同 J_k 下的 Al_2O_3 -Cu 复合铸层截面金相显微照片

Figure 3 Structural graphs of electroformed Al_2O_3 -Cu under different J_k

与 Al_2O_3 -Cu 复合铸层的结晶形貌受电流密度影响较大不同, 石墨-Cu 复合铸层在较宽的电流密度范围内 ($3 \sim 7\text{A}/\text{dm}^2$) 都没有出现粗大柱状晶, 而是较为均匀致密的等轴晶 (如图 4 所示)。与石墨-Cu 复合铸层类似, CNT-Cu 复合铸层也是以等轴晶为主 (如图 5 所示)。由此可见, 复合铸层的结晶结构与微粒特性有关, CNT 和石墨微粒都具有导电性, 而 Al_2O_3 微粒不具有导电性, 微粒的导电性可能改变了铜电沉积的形核长大机理, 使之能够在已经生成的晶粒上继续形成新的晶核, 促使其生长成细小的等轴晶。相对于石墨和 Al_2O_3 , CNT 具有更高的活性, 可在较大程度上降低阴极表面的过电位, 因此促进复合铸层的沉积和细化晶粒的效果更为明显。但是 CNT 的高活性也带来另外一些影响, 致使 CNT-Cu 复合铸层容易发生粉化而降低铸层的综合性能。相对而言, Al_2O_3 微粒对复合铸层形核长大过程的影响较小, 因此 Al_2O_3 -Cu 复合铸层的晶粒尺寸主要受到阴

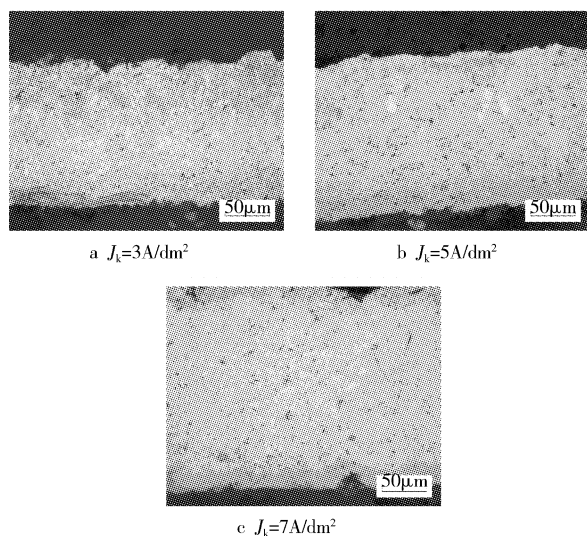


图 4 不同 J_k 下的石墨-Cu 复合铸层截面金相显微照片

Figure 4 Structural graphs of electroformed graphite-Cu under different J_k

极电流密度的影响。

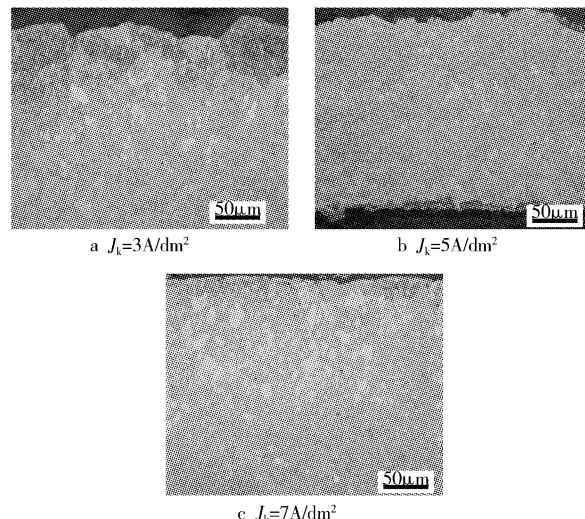


图 5 不同 J_k 下的 CNT-Cu 复合铸层截面金相显微照片

Figure 5 Structural graphs of electroformed CNT-Cu under different J_k

表 2 是不同电流密度下 3 种复合铸层的显微维氏硬度值, 从表中可以看到, 随着电流密度的增加, Al_2O_3 -Cu 复合铸层的显微硬度呈增大趋势, 当 $J_k = 9\text{A}/\text{dm}^2$ 时, 其硬度达到最大值。CNT-Cu、石墨-Cu 复合铸层都是在 $J_k = 5\text{A}/\text{dm}^2$ 时, 显微硬度达到最大值, 随着 J_k 继续增大, 复合铸层的硬度开始下降。结合图 3 ~ 图 5 不同 J_k 下复合铸层的结晶形貌特征以及表 1 复合铸层中的微粒含量, 可以发现, 复合铸层的硬度主要受到铸层晶粒尺寸的影响, 由于复合微粒的特性对铸层结晶过程影响较大, 因而微粒特性对铸层的硬度也表现出一定的影响。

表 2 不同 J_k 下 Al_2O_3 -Cu、CNT-Cu、石墨-Cu 复合铸层的显微维氏硬度 HV

Table 2 The micro-hardness of the electroformed Al_2O_3 -Cu, CNT-Cu and graphite-Cu composites prepared under different J_k

$J_k / (\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	复合铸层显微硬度 HV		
	Al_2O_3 -Cu	CNT-Cu	石墨-Cu
3	98.4	129.6	108.2
5	114.7	153.5	166.2
7	133.1	136.7	135.7
9	141.5	107.9	114.7

表 3 是 $J_k = 5\text{A}/\text{dm}^2$ 时 3 种复合铸件的弹性模量及拉伸强度, 从表中数据可以看到, 相同电流密度下, 石墨-Cu 复合铸件的弹性模量和拉伸强度比 CNT-Cu 复合铸件都要大很多, 而 Al_2O_3 -Cu 复合铸件的弹性模量和拉伸强度介于石墨-Cu 和 CNT-Cu 复合铸件之间。从前面的分析讨论中可知, 石墨和 CNT 都具有细化晶粒的效果, 但 CNT 由于活性太高, 复合铸件结晶致密度较小, 结构疏松, 因而表现出弹性模量和拉伸强度很低; 石墨不仅起到了提高复合铸件拉伸强度的效果, 而且还显著改善了复合铸件的塑性。由此可见, 石墨-Cu 复合电铸过程中, 添加的石墨微粒不仅起到了细化晶粒的作用, 同时, 由于石墨在铸件中弥散分布均匀, 在较宽的电流密度范围内 ($3 \sim 9\text{A}/\text{dm}^2$) 都能获得沉积速度较快、结晶致密的铸件, 因而显著改善了电铸纯铜的沉积效率和机械性能。

表3 $J_k = 5\text{A}/\text{dm}^2$ 时 Al_2O_3 -Cu、CNT-Cu、
石墨-Cu 复合铸件的弹性模量及拉伸强度
Table 3 The tensile strength and elastic modulus
of the electroformed Al_2O_3 -Cu, CNT-Cu and
graphite-Cu composites prepared under $J_k = 5\text{A}/\text{dm}^2$

复合铸件	弹性模量 /GPa	抗拉强度/MPa
Al_2O_3 -Cu	25.08	235.57
CNT-Cu	19.79	204.64
石墨-Cu	32.72	271.38

3 结 论

通过合适的微粒预处理和复合电铸工艺,可获得具有一定微粒复合量的 Al_2O_3 -Cu、CNT-Cu、石墨-Cu 复合铸件。研究结果表明:电流密度和微粒特性对复合铸铜层的沉积速度和结晶形貌都具有明显影响。在 Al_2O_3 -Cu 复合电铸中,电流密度的增大可起到明显细化晶粒的效果;而在石墨-Cu、CNT-Cu 复合电铸中,石墨、CNT 微粒可以改变金属铜离子在阴极表面电沉积形核长大的过程,起到细化晶粒的作用。同时, CNT 的高活性使得其比石墨和 Al_2O_3 更大程度上降低阴极表面的过电位,促进沉积速度和细化晶粒的效果更为明显。但是,复合铸件的机械性能不仅与铸层的晶粒尺寸有关,也受到其结晶致密度的影响,相对而言,石墨-Cu 复合铸件具有更为均匀致密的组织结构和更为优良的机械性能。

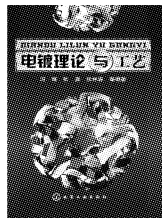
[参 考 文 献]

[1] 朱立群. 功能膜层的电沉积理论与技术[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2005. 18-19

- [2] Zhu Jianhua, Liu Lei, Hu Guohua, et al. Study on composite electroforming of Cu/SiC composites [J]. Materials Letters, 2004, 58 (10): 1 634-1 637
- [3] Miura S B, Homma H. Advanced copper electroplating for application of electronics [J]. Surface and Coating Technology, 2003, 169/170 (2): 91-95
- [4] Zhu Liqun, Liu Feng, He Yinghe. Composite nickel coatings containing lubricating oil microcapsules and their tribological properties [J]. Plating and Surface Finishing, 2005, 92 (6): 49-53
- [5] Zhao Haijun, Liu Lei, Wu Yating, et al. Investigation on wear and corrosion behavior of Cu-graphite composites prepared by electroforming [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67 (6): 1 210-1 217
- [6] Kestursatya M, Kim J K, Rohatqi P K. Wear performance of copper-graphite composite and a leaded copper alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 339(1/2): 150-158
- [7] 叶贤强. 组合式微波器件电铸技术的工艺研究[J]. 表面技术, 2000, 29(4): 39-41
- [8] 张文峰, 朱荻. 基于脉冲电铸技术 Ni/ZrO_2 纳米梯度功能材料的制备工艺[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(5): 1 091-1 094
- [9] Zhu Liqun. Electrodeposition of composite copper/liquid-containing microcapsule coatings [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39 (2): 495-499
- [10] 郑天亮, 朱立群, 张玮. 含液体微胶囊复合镀镍、铜层的耐腐蚀性能研究[J]. 航空学报, 2006, 27(1): 147-151
- [11] 朱立群, 张玮. 含润滑油微胶囊复合镀铜机理和镀层性能[J]. 物理化学学报, 2004, 20(8): 795-800
- [12] 张文峰, 朱荻. $\text{Ni}-\text{ZrO}_2$ 纳米复合电铸层表面形貌、组织结构及性能研究[J]. 中国机械工程, 2005, 16(13): 1 188-1 192

电镀理论与工艺

冯辉 张勇 张林森 编著



本书系统介绍电镀的基本原理,并对典型镀种的工艺过程、影响与控制因素及操作特点等问题进行理论分析。对一些常用镀种,如电镀锌及合金、电镀铜及合金、电镀镍及合金、电镀铬、电镀锡及合金、非金属电镀、阳极氧化等分章进行叙述,还介绍最近几年发展起来的一些新理论、新工艺,如微弧氧化工艺、复合电镀工艺、电镀纳米晶镀层等。

本书为郑州轻工业学院电镀专业教材之一,可作为大中专院校电镀、电化学等专业的教材或参考书,也可作为从事电镀生产、科研技术人员参考用书。

(书号:978-7-122-03002-3,定价 39 元)

锌合金压铸件电镀

谢无极 编著



本书从电镀企业的实际需要出发,以锁具、洁具为例,介绍了锌合金压铸件电镀自动线电镀工艺、设备及工艺档案,电镀自动线镀液成分、工艺参数控制与维护,标准作业指导书;从管理的角度,论述了化验室管理、电镀设备管理、生产计划管理、品质管理、标准成本计算等理念和方法;并重点对锌合金压铸件电镀常见故障的原因和处理方法进行了详细

分析;并举出了电镀镍清洗水在线回用设计方案的实例。

本书可供锌合金压铸件电镀企业的经营管理者、工程技术人员参考阅读。

(书号:978-7-122-03686-5,定价:58 元)

桥梁涂装工程

刘新 编著



本书对桥梁的腐蚀环境和特点等进行了简明介绍,详细介绍了防腐蚀涂料、涂装系统设计,钢桥及混凝土桥梁的防护、施工、处理及维修保养等内容,包括我国桥梁建设的新成就,防腐蚀设计新的规范要求,以及很多新建桥梁的工程案例和工艺技术方面的内容。最后介绍了桥梁涂装质量控制和安全方面的内容。

本书可供土木工程设计、施工和管理技术人员,防腐蚀科技人员阅读、参考。

(书号:978-7-122-03633-9,定价:36 元)

化学工业出版社 网上书店: www.cip.com.cn

地址:北京市东城区青年湖南街 13 号(100011)

购书咨询:010-64518888,64518800

如要出版新著,请与编辑(段志兵)联系。

电话:010-64519271 Email: dzbb@cip.com.cn