

电沉积铜-纳米石墨复合材料及其性能的研究

孙凤梅¹, 张旭海², 徐随春¹

(1. 南京信息职业技术学院 微电子学院, 南京 210046; 2. 东南大学 材料科学与工程学院, 南京 211102)

[摘要] 在酸性硫酸铜镀液中, 采用复合电沉积技术制备了铜-纳米石墨复合材料。观察了复合镀层的微观形貌, 测试了复合镀层的硬度和摩擦磨损性能。研究发现: 纳米石墨的添加量为 7~10 g/L 时, 镀层具有优良的摩擦磨损性能, 且镀层的制备成本较低。

[关键词] 复合电沉积; 铜-纳米石墨; 微观形貌; 摩擦磨损

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0034-04

Preparation of Copper Nano-graphite Composites by Electrodeposition and Study on Their Properties

SUN Feng-mei¹, ZHANG Xu-hai², XU Sui-chun¹

(1. Department of Micro-electronics Engineering, Nanjing College of Information Technology, Nanjing 210046, China; 2. School of Material Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211102, China)

[Abstract] Copper nano-graphite composite materials were prepared by electrodeposition in an acidic copper sulfate solution. Morphology of the surface coating was observed. The hardness and friction and wear properties were tested. Experimental results show that the composite materials have good friction and wear properties and the costs are lower when the addition of nano-graphite is 7~10 g/L.

[Key words] composite electrodeposition; copper nano-graphite; morphology; friction and wear

铜-石墨复合材料具有良好的导电性、导热性、自润滑性、耐磨性, 且无污染, 在氧化性气氛和非氧化性气氛中的使用温度分别可达 370 ℃ 和 925 ℃, 已应用于缝制机械、制药机械和食品机械工业中的摩擦零件的制造。近年来, 有关铜-石墨复合材料的研究较多^[1-5], 其主要制备方法是粉末冶金^[2-3], 但该方法需要昂贵的设备, 并存在微粒分布不均匀、孔隙率大等缺点。电沉积方法已用于制备复合材料, 该方法所需设备简单, 便于操作。不过, 国内关于用电沉积方法制备铜-石墨复合材料的报道并不多见, 且其复合镀液中所添加的固体颗粒通常为微米级石墨粉^[6-7]。众所周知, 纳米颗粒往往具有比普通颗粒更加优良的物理性能, 纳米石墨粉的润滑性能、导电性能、吸附性能等均非常优异, 而查阅国内文献, 没有发现有关添加纳米石墨粉制备铜基复合材料的报道。基于此, 文中通过添加纳米石墨粉, 电沉积制备铜-纳米石墨复合材料, 并对该镀层的微观结构、摩擦性能等进行研究。

1 实验

1.1 制备方法

镀液预分散^[8-9]: 先将纳米石墨粉(颗粒粒径 < 80 nm, 南京冠业化工有限公司提供)用少量去离子水润湿, 并用 KQ-250B 型超声震荡机震荡 10 min, 然后加入表面活性剂, 用超声波分散 30 min, 再将该纳米微粒混合液加入镀液中, 继续用超声波搅拌 60 min。

镀液配方如下: 硫酸铜 80 g/L, 硫酸 60 g/L, 十二烷基硫酸钠 0.1 g/L, OP 乳化剂 2 mL/L, 纳米石墨粉添加量分别为 1, 4, 7, 10, 20, 30 g/L。复合电沉积采用 WYK-1502 型直流稳压稳流电源, 阳极为磷铜板, 阴极为铜板, 工艺条件如下: 阴极电流密度(J_k) 2~3 A/dm², 镀液温度 30 ℃, 电动搅拌 500 r/min, 电沉积时间 30 min。所得样品根据石墨粉添加量由小到大, 依次记为 2[#]—7[#]。为作比较, 同时制备了未添加石墨粉的样品, 记为 1[#]。

[收稿日期] 2012-05-02; **[修回日期]** 2012-07-13

[基金项目] 江苏省摩擦学重点实验室开放基金(kjsmex1003)

[作者简介] 孙凤梅(1980—), 女, 山东人, 硕士, 讲师, 主要研究方向为表面处理。

1.2 测试分析

1) 表面微观形貌。采用 Sirion200 型场发射扫描电镜和 X-650 型扫描电镜观察复合镀层的微观结构, 分析纳米石墨粉对其微观结构的影响。

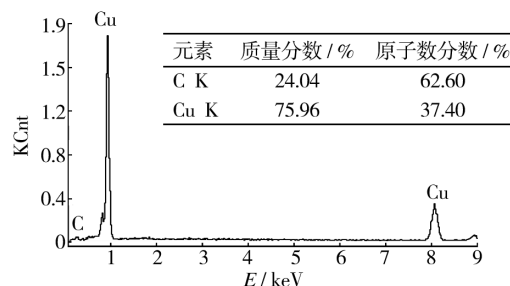
2) 显微硬度和摩擦磨损性能。硬度在 FM-700 数字式显微硬度计上测定, 施加载荷 300 g, 时间 10 s, 硬度值为 6 个不同部位的平均值。摩擦磨损性能测试在 WM-2002 型摩擦磨损仪上进行, 被磨件为尺寸 3 cm×3 cm 的铜-纳米石墨复合材料, 对偶件为 SiN 圆球, 磨损半径为 6 mm, 实验载荷为 200 N, 转速为 250 r/min, 仪器自动计算出摩擦系数。

2 结果与分析

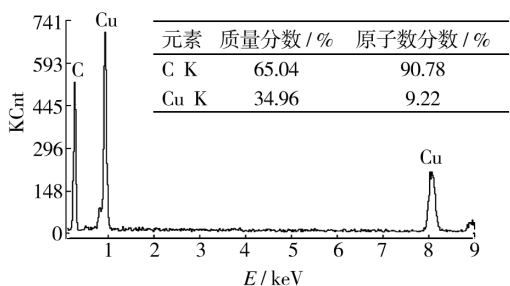
2.1 表面微观形貌

所获得的复合镀层, 除 1[#] 和 2[#] 呈红色外, 其它试样均呈黑红色, 微观形貌和成分分析结果见图 1 和图 2。由图 1a 可知, 纳米石墨粉分散后呈薄片状。微观形貌和能谱分析(此处仅列出 4[#] 的能谱图, 其余复合镀层样品的能谱图和 4[#] 相似)表明: 1) 复合材料表面的微小颗粒状物质主要为铜, 石墨的含量较低; 2) 复合

材料表面被半透明片状物质覆盖的部分, 石墨含量较高; 3) 纳米石墨粉在复合镀层中的分布不太均匀; 4) 除石墨添加量较少的 2[#] 外, 随着纳米石墨粉添加量的增多, 镀层的微观形貌没有很大的区别; 5) 复合镀层中纳米石墨粉与基质金属铜没有分离, 而是存在包覆与弥散分布。传统电镀铜层表面晶粒大小不一, 表面分布着数量较多的金字塔状大晶粒^[10]。可见, 复合材料和纯铜电镀层在结构上存在明显差异。究其原因, 在复合电沉积中, 铜离子同时进行着阴极“面”上顺序递增沉积和石墨微粒包裹沉积两种模式, 最终形成了铜主体中包覆与弥散石墨的微观形貌。复合电镀层和纯铜电镀层在结构上的显著差异, 决定了它们物理机械性能的差异, 这一点可以从后文显微硬度和摩擦磨损性能测试结果得以证明。



a 图1d中位置A



b 图1d中位置B

图 2 4[#] 的能谱图

Fig. 2 EDX spectra of 4[#]

2.2 显微硬度和摩擦磨损性能

表 1 给出了纳米石墨添加量不同的复合材料的性能。随着纳米石墨添加量的增加, 材料的硬度呈上升趋势, 而电沉积获得的铜-微米石墨复合材料的硬度较纯铜低^[7,11], 与本结果恰好相反。其原因应该是纳米相石墨的引入抑制了基体铜晶粒的异常长大, 使组织结构均匀化, 从而提高了材料的硬度。当纳米石墨添加量为 1 g/L 时, 复合镀层的摩擦系数高达 0.729, 几乎和纯铜镀层的一样; 纳米石墨添加量分别为 4 g/L 和 7 g/L 时, 其摩擦系数迅速下降为 0.168 和 0.135; 纳米石墨添加量为 10 g/L 时, 摩擦系数最低, 为 0.126; 但纳米石墨添加量大于 10 g/L 后, 摩擦系数变化不

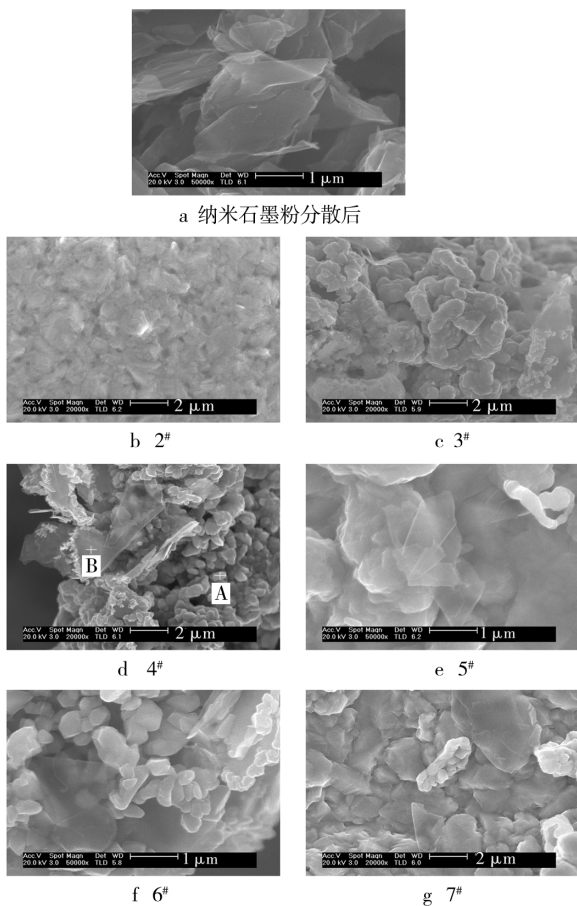


图 1 样品的微观形貌

Fig.1 Morphology of samples

大,基本保持稳定。而通过粉末冶金和电沉积方法获得的铜-微米石墨复合材料的摩擦系数通常在 0.16~0.50 之间^[3,7,12]。由此可见,当纳米石墨的添加量在 7~30 g/L 范围内时,所获得的复合镀层的摩擦性能较粉末冶金和电沉积方法获得的铜-微米石墨复合材料好。由于石墨的添加量越大,电镀成本越高,因此石墨的添加量为 7~10 g/L 比较合适。

表 1 不同石墨添加量的铜-石墨复合材料性能

Tab.1 Performance of copper nano-graphite composites with different graphite content

样品编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
石墨添加量/(g·L ⁻¹)	0	1	4	7
硬度(HV)	57	86	438	837
摩擦系数	0.736	0.729	0.168	0.135
样品编号	5 [#]	6 [#]	7 [#]	
石墨添加量/(g·L ⁻¹)	10	20	30	
硬度(HV)	730	290	400	
摩擦系数	0.126	0.136	0.132	

为进一步了解样品的摩擦磨损性能,对摩擦后的基底和石墨含量不同的复合材料样品进行微观形貌分析。图 3 和图 4 分别为 1[#] 和 2[#] 的表面磨损形貌,其表面磨损能谱分析分别如图 5 和图 6 所示。当被磨材料为铜基体 1[#] 和石墨复合量很少的 2[#] 时,摩擦时产生了嘶鸣和震颤,镀层与摩擦件之间是金属和 SiN 直接接触,有较浅的粘着坑存在,摩擦材料的犁沟较深,能谱分析显示,磨痕表面主要是铜,另外还有较少的 Si 和 O 元素,发生的是粘着磨损^[13],这导致摩擦系数和磨损量较高。

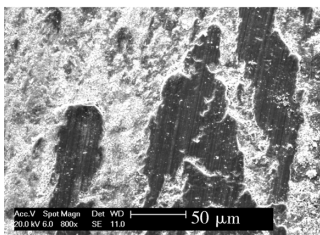


图 3 1[#] 表面磨损形貌

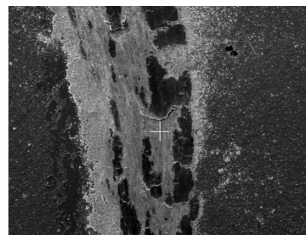


图 4 2[#] 表面磨损形貌

Fig.3 Worn morphology of 1[#]

Fig.4 Worn morphology of 2[#]

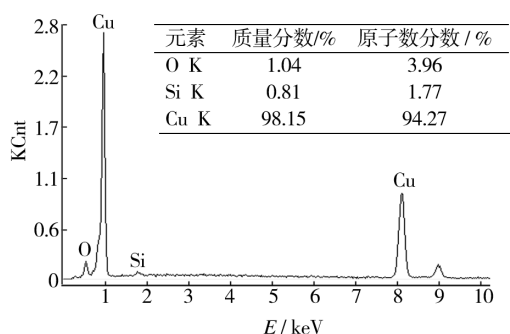


图 5 1[#] 磨痕能谱

Fig.5 EDX spectra of 1[#]

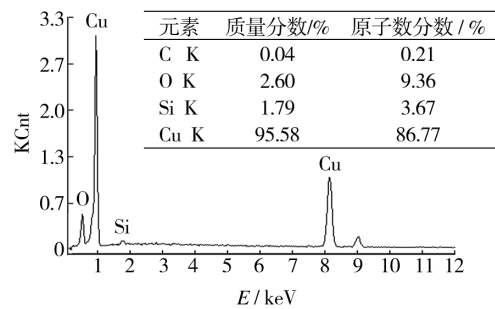


图 6 2[#] 磨痕能谱

Fig.6 EDX spectra of 2[#]

对于石墨含量较多的复合材料,如图 7 和图 8 所示,磨损表面存在较浅的犁沟和剥落的材料,但摩擦实验时的嘶鸣和震颤明显减小,同时观察到磨屑的数量显著减少。这说明随着石墨添加量的增多,避免了粘着的发生。

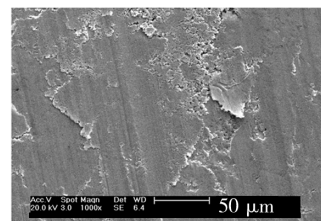


图 7 4[#] 表面磨损形貌

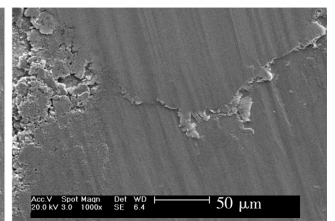


图 8 5[#] 表面磨损形貌

Fig.7 Worn morphology of 4[#]

Fig.8 Worn morphology of 5[#]

复合材料磨损后的能谱分析结果见图 9 和图 10,可见磨损表面为石墨和铜,没有 Si, N 等其它成分。石墨微粒在摩擦磨损过程中不断发生剪切,粘附在复合材料和磨件上,在摩擦副表面形成固体润滑膜,由之前 SiN-铜的磨损变成石墨-石墨或石墨-铜的磨损,摩擦系数和磨损量都较低,以剥层磨损为主。由此可见,铜-纳米石墨复合材料在磨损机理上与纯铜基底存在显著差异。究其原因,纳米石墨粉有着优异的自润滑性,同时具有纳米粉体的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应^[14],将纳米石墨粉填充到铜基体中,显著改善了复合材料的硬度和抗磨性能。

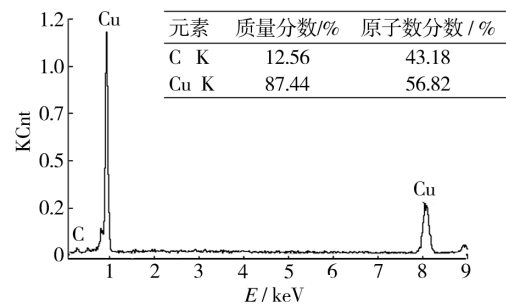


图 9 4[#] 磨痕能谱

Fig.9 EDX spectra of 4[#]

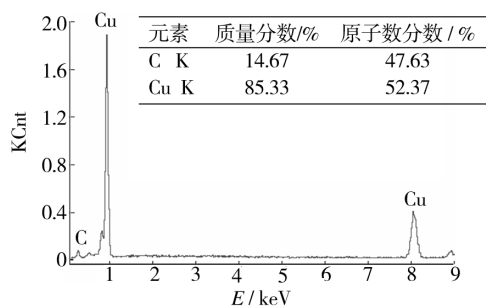


图 10 5# 磨痕能谱

Fig. 10 EDX spectra of 5#

3 结论

1) 随着纳米石墨添加量的增加,复合材料的硬度升高,摩擦系数下降,但当镀液中石墨添加量大于 10 g/L 后,摩擦系数变化不大,基本保持稳定。考虑到电镀成本和复合镀层的物理性能,认为石墨的添加量为 7~10 g/L 比较合适。

2) 摩擦过程中,随着纳米石墨添加量的增加,铜-纳米石墨复合镀层与 SiN 球的磨损由粘着磨损转变为剥层磨损。

[参 考 文 献]

- [1] 石森森. 固体润滑材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [2] 付传起, 孙俊才, 王宙, 等. 感应烧结石墨/铜铁基高温自润滑复合材料摩擦学性能研究[J]. 功能材料, 2010, 41(10): 1757—1760.
- [3] 陈岁元, 刘义杰, 梁京, 等. 高石墨铜基复合自润滑材料的组织结构与性能[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2010, 31(9): 1283—1286.
- [4] MOUSTAFA S F, EL-BADRY S A, SANAD A M, et al. Friction and Wear of Copper-graphite Composites Made with Cu-coated and Uncoated Graphite Powders [J]. Wear, 2002(253): 699—710.
- [5] ZHAN Yong-zhong, ZHANG Guo-ding. Friction and Wear Behavior of Copper Matrix Composites Reinforced with SiC and Graphite Particles [J]. Tribology Letters, 2004(17): 91—98.
- [6] 张兴, 龙秀丽. 复合电沉积 Cu-石墨复合镀层的研究[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(5): 22—25.
- [7] 赵海军, 刘磊, 唐谊平, 等. 电铸制备铜-石墨复合材料的研究[J]. 材料工程, 2006(5): 12—15.
- [8] 王裕超, 丁桂甫, 吴惠管, 等. 超声震荡辅助制备铜基碳纳米管复合电镀层工艺[J]. 复合材料学报, 2006, 23(5): 29—33.
- [9] 姜秀明. Ni-SiC 纳米复合电镀工艺研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2008.
- [10] 吕小莉, 冯长杰, 钟小荣, 等. 水平震荡机械研磨电镀铜工艺研究[J]. 表面技术, 2010, 39(3): 74—77.
- [11] 明平美, 朱荻, 朱健, 等. 铜-石墨复合材料制备及抗电蚀性能分析[J]. 中国机械工程, 2005, 16(11): 1021—1024.
- [12] 马文林, 吕晋军. 干摩擦条件下铜-石墨复合材料与 ZQA19-4 铝青铜的磨损图研究[J]. 摩擦学学报, 2008, 28(5): 289—293.
- [13] 刘正林. 摩擦学原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [14] 孙义牛, 穆立文, 史以俊. 纳米 Cu 粉填充碳纤维/PTFE 复合材料的摩擦磨损性能[J]. 润滑与密封, 2011, 36(8): 38—41.
- [3] VELICHENKO A B, DEVILLIERS D. Electrodeposition of Fluorine-doped Lead Dioxide [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2007, 128(4): 269—276.
- [4] PANIC V, JOVANOVIĆ V M, TERZIC S I, et al. The Properties of Electroactive Ruthenium Oxide Coatings Supported by Titanium-based Ternary Carbides [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(2): 319—324.
- [5] ZHAO Q, LIU Y, MULLER-STEINHAGEN H, et al. Graded Ni-P-PTFE Coatings and Their Potential Applications [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155(2/3): 279—284.
- [6] CIFUENTES G, CIFUENTES L, KAMMEL R, et al. New Methods to Produce Electrocatalytic Lead (IV) Dioxide Coatings on Titanium and Stainless Steel [J]. Zeitschrift für Metallkunde, 1998, 89(5): 363—367.
- [7] SONG Yue-hai, WEI Gang, XIONG Rong-chun. Structure and Properties of PbO₂-CeO₂ Anodes on Stainless Steel [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(24): 7022—7027.
- [8] 司云森, 杨显万. 电化学极化过程实验数据处理分析的研究[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2003, 28(1): 164—168.
- [9] 任秀斌, 陆海彦, 刘亚男, 等. 钛基 PbO₂ 电极电沉积制备过程中的立体生长机理[J]. 化学学报, 2009, 67(9): 888—892.

(上接第 21 页)