

含有液体微胶囊的复合电沉积铜镀层性能的研究

Study on Properties of Composite Copper Coating with Microcapsule

朱立群, 张 玮, 刘 锋

(北京航空航天大学材料学院应用化学系, 北京 100083)

ZHU Li-qun, ZHANG Wei, LIU Feng

(Department of Material Science and Engineering,

Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

摘要: 研究了含有有机硅树脂为囊心的液体微胶囊复合镀铜层的性能。通过进行 25% 氨水溶液腐蚀试验、10% 硝酸溶液腐蚀试验和耐磨试验, 测定了这种复合镀层的耐蚀性和耐磨性。结果表明, 由于复合镀铜层中含有液体微胶囊, 其耐腐蚀性和耐磨性能都得到很大提高。

关键词: 微胶囊; 复合镀铜层; 耐腐蚀性; 耐磨性

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 01-0012-04

Abstract: Properties of the composite copper coating with liquid microcapsule were studied. Corrosion resistance and wear resistance of the liquid microcapsule composite copper coating was evaluated by 25% ammonia, 10% HNO_3 corrosion testing, and wear testing. The results show that the electrodepositing composite copper coating with liquid microcapsule has good corrosion resistance and wear resistance.

Key words: microcapsule; composite copper coating; corrosion resistance; wear resistance

近年来, 人们利用微胶囊制备技术提高材料或产品的性能, 使得微胶囊的应用已从最初的药物包覆和无碳复写纸扩展到医药、食品、农药、涂料、油墨、粘结剂、化妆品、感光材料等方面^[1-5]。

用复合电沉积方法改善材料或产品的表面特性也是近年来人们研究的重点之一, 通过复合共沉积得到的复合镀层可以达到改善材料表面耐磨、减摩、耐腐蚀等性能的目的^[6-13]。但是人们往往对固体微粒(如 SiC , Al_2O_3 , BC , ZrO_2 等)的复合电沉积研究得比较多, 而对于以液体微胶囊的复合电沉积(油性或水性)却研究得比较少。

采用微胶囊技术就是使需要的液体物质微胶囊化, 然后像固体粒子一样均匀地悬浮在镀液中, 从而实现液体微胶囊与金属离子的共沉积, 形成液体微胶囊复合镀层^[7-8]。将液体缓蚀剂作为囊心材料制备成微胶囊, 然后与金属离子共沉积, 可形成高耐腐蚀的复合镀层。这样在零件表面发生局部损坏时, 含有缓蚀剂的液体微胶囊就可以释放出来, 以恢复镀层表面的保护作用。另外, 如果将润滑油等具有润滑作用的材料作为囊心制备成微胶囊并形成金属-微胶囊复合镀层, 由于润滑油固定在复合镀层中, 在零件受到外力磨损时, 囊心中的油就可以释放出来, 从而达到减摩、自润滑的作用。这些都是固体微粒复合镀层所不具备的特点。

本工作是以镀铜液和含有有机硅树脂为囊心的液体微胶囊为研究对象, 在制备液体微胶囊复合镀层的基础上, 重点研究含有微胶囊的复合镀铜层的耐腐蚀和耐磨等性能, 为今后的工业应用打下基础。

1 实验

1.1 微胶囊制备

微胶囊的制备方法很多, 包括化学方法和物理方法, 例如: 界面聚合法、原位聚合法、气相表面聚合法、水相分离法、有机溶剂中相分离法等。由于微胶囊本身的稳定性和微胶囊能否在镀铜液和溶液中的铜离子复合共沉积具有选择性, 试验中可以发现, 有的微胶囊可以在镀铜液中稳定存在, 而在镀镍液中则容易发生团聚, 而且不能与镍离子复合共沉积获得需要的复合镀层。因此, 根据大量的试验结果选择了以聚乙烯醇为囊壁、有机硅树脂为囊心的水相分离法制备复合电沉积铜所用的液体微胶囊。液体微胶囊呈圆球形, 而且大部分微胶囊直径都在 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 之间, 这样比较有利于与铜离子复合共沉积得到复合镀铜层。

1.2 试样与复合电镀铜溶液

所采用的试样是 $50\text{mm} \times 30\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的普通碳钢。镀铜溶液成分和工艺条件为: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (150g/L), H_2SO_4 (40g/L), 通过加入适量的微胶囊

就可以在室温、电流密度为 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 的条件下进行复合电沉积。

为了防止钢铁试样在镀铜时产生置换铜，首先将试样在瓦特镍镀液中进行 10min 的预镀，然后再进行微胶囊与铜的复合共沉积。

1.3 复合镀层成分测定及形貌观察

用 S-530 型扫描电子显微镜和 Link IsIs 能谱仪观察镀层表面形貌和分析表面成分。在钢锯条片为基体材料的表面上进行复合镀铜，然后掰断，即成为断面形貌观察用试样。在扫描电镜下观察断面形貌，并用其所带的 Link IsIs 能谱仪进行镀层成分分析，确定镀层中微胶囊的位置。

1.4 复合镀层耐磨性测试

用 $40\text{mm} \times 30\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的试样在复合电镀铜后，在 PM-I 型平面磨损实验机上进行耐磨性能的测试。为了考察液体微胶囊的作用与影响，在一块试样进行第一次耐磨试验后，再进行第二次磨损时。假设第一次磨损使得镀层中微胶囊破裂，在进行第二次磨损时，微胶囊中的液体就会起作用。使用 $1000^\#$ 水砂纸，磨损载荷 78N ；第一次耐磨循环次数为 1800 ，第二次循环次数为 3600 。

对镀层耐磨性能的评定方法是：

$$W_R = N / [(W_1 - W_2) / S]$$

或 $m = (W_1 - W_2) / S$

式中： W_1 为试样实验前质量 (mg)； W_2 为试样实验后质量 (mg)； N 为磨损试验机循环次数； S 为试样被磨损的表面积 (cm^2)。

W_R ($\text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$) 值越大或 m 越小表示镀层耐磨性越好。

1.5 复合镀层耐蚀性测试

采用 25% 的氨水对普通镀铜层和含有微胶囊的

复合镀铜层进行点滴试验，另外采用 10% 的硝酸对普通镀铜层和含有微胶囊的复合镀铜层进行点滴试验，考虑到点滴腐蚀试验数据的分散性，每种情况做 4 个试样，每个试样表面点滴 5 个点，评价复合镀铜层的耐腐蚀性能。

2 结果与讨论

2.1 复合镀铜层耐 25% 氨水溶液腐蚀实验

表 1 是含有不同浓度微胶囊的复合镀铜层耐 25% 氨水点滴腐蚀实验的结果。一般来说，铜或者铜合金表面对氨水溶液比较敏感，遇到氨水表面很快就会变色，所以通过氨水溶液点滴可以很快检测出镀层的耐腐蚀性。从表 1 可以看出，普通镀铜层耐氨水点滴时间在 $8 \sim 10\text{min}$ 范围内，镀层就会发生腐蚀而变色。而从含有聚酯有机硅树脂微胶囊的镀液中获得的复合镀层，耐同一浓度氨水溶液点滴时间为 $15 \sim 23\text{min}$ 。这说明含有微胶囊的复合镀铜层耐氨水溶液腐蚀的性能得到了很大提高。这是因为在复合镀铜层表面含有一些没有被完全覆盖的微胶囊 (图 1)，显然这些有机非金属材料构成的微胶囊对氨水的敏感性要小得多，所以复合镀铜层的耐氨水腐蚀性能得到了提高。而且从图 1a 的复合镀铜层表面微观形貌可以看出，表面有许多大小不等的“小圆球”，经过能谱仪成分分析证实这些“小圆球”正是微胶囊聚酯有机硅树脂的成分，而且这些微胶囊在镀层中，有的已经被完全嵌入，有的嵌入了一部分，从图 1b 的断面形貌可以看出，基体材料为钢锯条片的试样被掰断后，复合铜镀层中的微胶囊有的留下嵌入在镀层中，有的被另一半带走而留下孔洞。需要说明的是，在表面看起来很圆的球形微胶囊，在镀层内部由于受到周围金属的挤压而成为椭圆形孔洞。

表 1 含有不同浓度微胶囊的复合镀铜层耐 25% 氨水腐蚀实验结果

Table 1 Result of 25% ammonia corrosion testing of composite copper coating with different concentration microcapsule

Coating	Copper coating	Composite copper coating with 10% microcapsule				Composite copper coating with 14% microcapsule			
		1	2	3	4	1	2	3	4
Corrosion time / min	8 ~ 10	15.7 ~ 18.5	16.5 ~ 22.3	16.3 ~ 21.3	17.5 ~ 19	15.8 ~ 20	18 ~ 23.5	18.5 ~ 22.7	17.7 ~ 22

2.2 复合镀铜层耐 10% 硝酸溶液腐蚀实验

同样，铜及铜合金材料对硝酸溶液也是非常敏感的，在硝酸环境中，铜的耐腐蚀性很低。表 2 是含有不同浓度微胶囊的复合镀铜层耐 10% 硝酸溶液的腐蚀实验结果。由表中数据可以看出，普通铜镀层遇到硝酸溶液在 $1.5 \sim 2.5\text{min}$ 后就会发生腐蚀溶解，而含有聚酯有机硅树脂微胶囊的复合镀铜层，在 $4 \sim 8\text{min}$ 后才发生腐蚀溶解。这同样说明微胶囊的加入是可以

提高镀铜层的耐腐蚀性能。而且，从含 14% 微胶囊的镀液中获得的镀层比从含 10% 微胶囊的镀液中获得的复合镀层在 10% 硝酸溶液中发生腐蚀的时间要晚 1min 左右。这说明复合镀层中微胶囊含量越高，其耐腐蚀性越好。可以设想，如果选择高效缓蚀剂作为液体微胶囊进行复合电沉积，得到的复合镀层其耐腐蚀性会提高更多。

2.3 耐磨性

表 3 是以聚酯有机硅树脂为囊心的微胶囊形成 的复合镀铜层的耐磨性, 从表中结果可以看出, 囊心

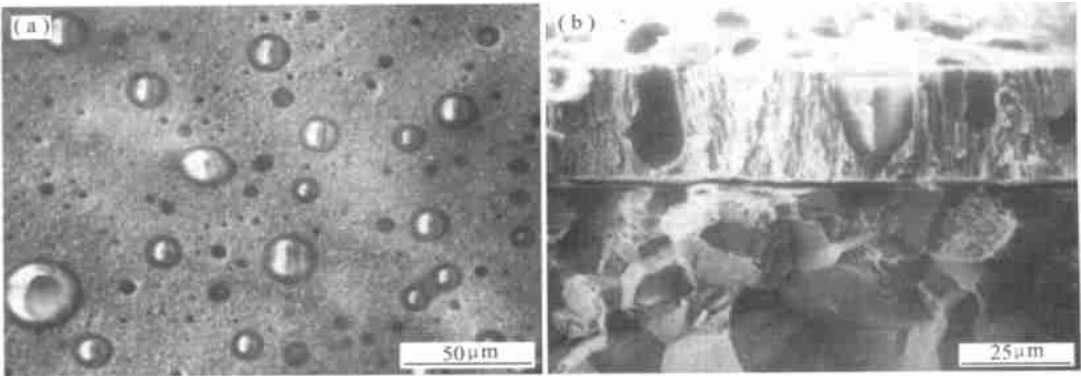


图 1 复合镀铜层表面和断面形貌

(a) 复合镀铜层表面形貌; (b) 复合镀铜层断面形貌

Fig. 1 SEM photograph of surface and cross-section of composite copper coating

(a) SEM photograph of surface of composite copper coating;
(b) SEM photograph of cross-section of composite copper coating

表 2 含不同浓度微胶囊的复合镀铜层耐 10% 硝酸溶液腐蚀实验结果

Table 2 Result of 10% HNO₃ corrosion testing of composite copper coating with different concentration microcapsule

Coating	Copper coating	Composite copper coating with 10% microcapsule				Composite copper coating with 14% microcapsule			
		1	2	3	4	1	2	3	4
Corrosion time / min	1.5 ~ 2.5	3.9 ~ 6.3	4 ~ 5	4 ~ 6.5	4.5 ~ 6.3	4.2 ~ 7	4.8 ~ 8	4.5 ~ 7.8	5.2 ~ 8.7

为聚酯有机硅树脂的微胶囊复合镀层的耐磨性明显高于普通镀铜层。其中从含 10% 及 14% 的微胶囊镀液中得到的复合镀铜层的耐磨性分别是普通镀铜层的 1.7 倍和 2.5 倍。且微胶囊的含量越高, 复合镀层的耐磨性越好, 主要是由于复合镀层在磨擦磨损时镀层表面的微胶囊破裂, 囊心物质流出对表面起了润滑

减磨作用。另外, 还可能由于镀层复合了微胶囊而使其密度降低也会有一定的影响。在第二次磨损过程中(再经过 1800 次磨损), 复合镀铜层的耐磨性比第一次普遍有了提高, 这说明镀层内部的微胶囊同样起到了减磨的作用。

表 4 是囊心物质为等体积配比的聚酯有机硅树

表 3 以聚酯有机硅树脂为囊心微胶囊复合镀铜层的耐磨性

Table 3 Wear resistance of composite copper coating with organosilicon resin microcapsule

Coating	Copper coating	Composite copper coating with 10% microcapsule			Composite copper coating with 14% microcapsule		
		1	2	3	1	2	3
Mass lost of coating after wearing 1800 times $\Delta m / (\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2})$	3.5	2.3	2.0	2.1	1.4	1.5	1.4
Wear resistance of composite copper coating after wearing 1800 times $W_R / (\text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1})$	514	782	900	857	1285	1200	1285
Mass lost of coating after wearing 3600 times $\Delta m / (\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2})$	3.3	1.9	1.7	2.0	1.1	1.1	1.2
Wear resistance of composite copper coating after wearing 3600 times $W_R / (\text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1})$	529	857	973	878	1440	1385	1286

脂和润滑油的微胶囊复合镀层的磨损试验结果。由表中数据可知, 从含 10% 及 14% 微胶囊的镀液中获得

的复合镀层耐磨性无论是磨损后的镀层失重 Δm 还是 W_R 都明显比普通铜镀层要好得多。对比表 3 囊心只含有聚酯有机硅树脂的微胶囊复合镀铜层, 其耐磨性也要好一些。这是因为润滑油本身润滑性能好的缘故。需要说明的是由于采用单纯润滑油为囊心的微胶囊在复合电沉积时微胶囊的沉积量很低, 这样就达不到复合镀层提高耐磨性的目的。而将这两种囊心物质

混合制备的微胶囊, 在复合电沉积得到的镀层中微胶囊的含量也低于单纯使用聚酯有机硅树脂囊心的微胶囊。所以尽管在囊心中加入了部分润滑油, 但是由于复合镀层中沉积的微胶囊量少, 因此对镀层耐磨性的提高作用不是很明显。同表 3 的试验结果一致, 随镀层的微胶囊含量增加, 复合镀层的耐磨性提高, 且第二次磨损中的耐磨性要优于第一次。

表 4 囊心含有润滑油和聚酯有机硅树脂的微胶囊复合镀铜层的耐磨性

Table 4 Wear resistance of composite copper coating with organosilicon resin and lubricating-oil microcapsule

Coating	Copper coating	Composite copper coating with 10% microcapsule			Composite copper coating with 14% microcapsule		
		1	2	3	1	2	3
Mass-lost of coating after wearing 1800 times $\Delta m / (\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2})$	3.5	1.8	2.0	1.7	1.5	1.3	1.1
Wear resistance of composite copper coating after wearing 1800 times $W_R / (\text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1})$	514	1000	900	1059	1200	1385	1636
Mass-lost of coating after wearing 3600 times $\Delta m / (\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2})$	3.3	1.6	1.7	1.6	1.3	1.2	0.9
Wear resistance of composite copper coating after wearing 3600 times $W_R / (\text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1})$	529	1059	973	1091	1286	1440	1800

使用润滑油为囊心的微胶囊不容易复合沉积的原因可能与这种物质的密度低以及微胶囊制备过程中部分润滑油没有全部被包裹等有关, 当然还需要进行更深入的研究。

3 结论

(1) 用水相分离法制得的以聚酯有机硅树脂为囊心的微胶囊和以聚酯有机硅树脂+ 润滑油为囊心的微胶囊能够与镀液中的铜离子复合共沉积, 从而获得含有微胶囊的复合镀铜层。

(2) 对含有微胶囊的复合镀铜层进行 25% 氨水浸蚀和 10% 硝酸腐蚀试验, 结果是含微胶囊的复合镀铜层的耐蚀性明显优于普通铜镀层的耐蚀性。

(3) 含微胶囊的复合镀铜层的耐磨性优于普通铜镀层的耐磨性, 微胶囊含量越高, 复合镀铜层的耐磨性越好。

参考文献

[1] 王毓明. 微胶囊技术 [J]. 涂料工业, 1999, (5): 33—35.
[2] 宋健, 刘东志, 张天永. 微胶囊及微胶囊化技术的研究进展 [J]. 化工进展, 1999, (1): 42—44.
[3] 梁治齐. 微胶囊技术及其应用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
[4] 陈磊, 李效军, 宋健. 微胶囊化技术及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

[5] 朱立群, 刘晨敏. 不锈钢表面溶胶-凝胶/微胶囊复合膜层的研究 [J]. 北京航空航天大学学报, 2001, (4): 133—136.
[6] 郭鹤桐, 张三元. 复合镀层 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1992.
[7] Leila Durand Keklikian, Richard E Parth. Microencapsulation of Oil Droplets by Aerosol Techniques-I Metal Oxide Coatings [J]. Aerosol Sci, 1988, 19 (4): 511—521.
[8] 王广远. 微胶囊技术在复合电镀中的应用 [J]. 电镀与精饰, 1991, (6): 11—14.
[9] Ogasawara S, et al. Proceedings of The International Symposium in FUKUI on Dyeing the Finishing of Textiles [C]. 1994. 240—241.
[10] Anthony E Vassiliades. Substrates Coated With Air-Containing Microcapsular Opacifiers and The Production Thereof [P]. USA Patent: 3752698, 1973—08—14.
[11] Anthony E Vassiliades, Deerfild. Microcapsular Opacifier System [P]. USA Patent: 3585149, 1971—06—15.
[12] 杜克勤, 郭鹤桐. 复合电沉积机理研究进展 [J]. 电镀与精饰, 1995, 17 (6): 21—24.
[13] M Pushpavanam, N Arivalagan, N Srinivasan, P Santhakumar and S Suresh. Electrodeposited Ni-PTFE dry Lubricant Coating [J]. Plating & Surface Finishing, 1996, (1): 72—75.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50171002)
收稿日期: 2002-09-06; 修订日期: 2003-08-06
作者简介: 朱立群 (1955—), 男, 工学博士, 北京航空航天大学材料学院教授、博士生导师, 从事材料腐蚀与防护方面的研究, 联系地址: 北京航空航天大学材料学院 (100083)。