

电铸制备铜-石墨复合材料的研究

Investigation on Cu-graphite Composites Prepared by Electroforming

赵海军, 刘 磊, 唐谊平, 朱建华, 胡文彬

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

ZHAO Hai-jun, LIU Lei, TANG Yi-ping, ZHU Jian-hua, HU Wen-bin

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites,

Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

摘要:在酸性硫酸铜溶液中采用电铸技术制备了铜-石墨复合材料。表面活性剂、微粒浓度、电流密度和搅拌速度等工艺条件对微粒含量具有不同的影响。非离子表面活性剂对微粒共沉积具有较好的效果;随着微粒浓度增大,微粒含量也逐渐增大,最后趋于稳定值;电流密度增大使微粒含量降低;搅拌速度增大时微粒含量存在最大值。铜-石墨复合材料的硬度和摩擦系数随着微粒含量增大而减小,但是磨损量先是减小而后增大。摩擦过程中纯铜发生粘着磨损,铜-石墨复合材料却表现为剥层磨损。

关键词:电铸;铜-石墨;金属基复合材料;摩擦;磨损

中图分类号:TB331 文献标识码:A 文章编号:1001-4381(2006)05-0012-04

Abstract: Cu-graphite composites were prepared by electroforming technology in an acidic copper sulfate solution. The processing factors, such as surfactant, particle concentration, current density, agitation rate, had different effect on the volume fraction of graphite particles in the composites. Non-ionic surfactant improved the codeposition of graphite particles with copper matrix. With increasing graphite content in Cu-graphite composites, microhardness and friction coefficient decreased. However, wear mass loss decreased at the beginning, and then increased. During friction process adhesive wear occurred for pure copper, but delaminating wear occurred for Cu-graphite composites.

Key words: electroforming; Cu-graphite; metal matrix composite; friction; wear

铜-石墨复合材料具有良好的自润滑性能和导电能力,在氧化性气氛中的使用温度约为 370℃,在非氧化性气氛中的使用温度可达 925℃^[1]。目前这种材料已经在高性能电刷、受电弓滑板、小型精密自润滑轴承及其他滑动电接触部件上得到了广泛应用。铜-石墨复合材料主要的制备方法是粉末冶金^[2-6],但是这需要较高的处理温度、压力及昂贵的设备,微粒难于分布均匀,而且容易产生一定的孔隙率。

目前复合电沉积方法已经用于制备复合镀层,如 Cu-石墨^[2-4], Cu-MoS₂^[7,8], Cu-SiC^[9,10], Cu-Al₂O₃^[8,9,11]。金属离子在阴极还原,微粒随之沉积在基体中,获得复合镀层。电铸是通过在芯模上进行电沉积,随后脱离芯模制取金属工件的技术。电铸技术主要制备金属镍或铜等零部件,但是用此方法制备复合材料的研究较少。若将复合电沉积工艺引入电铸技术,将成为制备金属基复合材料的一条重要途径,从而实现一次

制备精密零部件,同时避免了粉末冶金方法存在的缺点。

本工作在采用电铸技术制备铜-石墨复合材料的基础上,系统地研究了表面活性剂、微粒浓度、电流密度和搅拌速度等工艺参数对复合材料中微粒含量的影响,以及复合材料的摩擦磨损性能,并通过优化工艺参数制备了石墨微粒含量较高、分布均匀且具有良好减摩效果的复合材料。

1 实验部分

1.1 实验条件

电铸铜-石墨复合材料使用酸性硫酸铜电铸液: CuSO₄ · 5H₂O 200g/L, H₂SO₄ 60g/L。表面活性剂使用阴离子型十二烷基硫酸钠和非离子型甲酰胺两种。所用化学试剂均为分析纯级,去离子水配制电铸

液。阳极材料选用国产磷铜板: Cu 99. 9% (质量分数, 下同), P 0. 02% ~ 0. 06%; 阴极为不锈钢板。石墨微粒尺寸小于 5 μ m, 密度为 2. 2g/cm³。

1.2 实验设备

电铸过程采用板泵搅拌装置, 如图 1 所示。电铸槽底部安装了一片带有许多小孔的平板, 在调速电机的作用下可以上下往复运动, 使微粒在镀液中均匀悬浮。镀液的温度通过恒温水浴槽控制在 25℃ \pm 1℃。

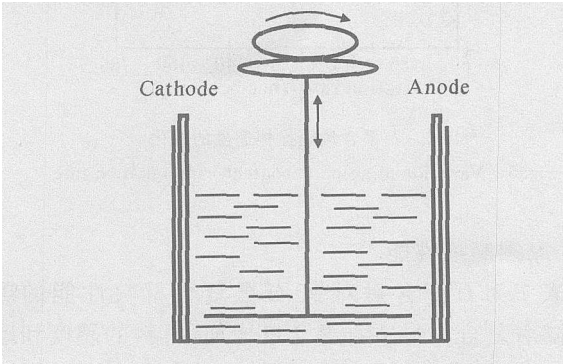


图 1 电铸铜-石墨复合材料的搅拌装置示意图
Fig. 1 Sketch-map of agitation device for electroforming
Cu-graphite composites

1.3 石墨微粒含量测定

铜-石墨复合材料中石墨微粒体积分数由络合滴定法测定。

1.4 显微硬度和摩擦磨损性能测试

复合材料硬度在 HX-1000 显微硬度计上进行, 施加载荷 0. 49N, 时间 10s, 硬度值为 10 个不同部位

的平均值。摩擦性能在 MMU-12 摩擦磨损试验机上进行, 实验条件如下: 对磨件为 GCr15, 硬度值为 HRc62 \pm 2; 载荷 50N, 转速 50r/min, 时间 60min; 在精度为 0. 1mg 的分析天平上称量试样磨损前后的质量, 其差值即为磨损量。用扫描电镜分析磨损表面的形貌。

2 结果与分析

2.1 电铸工艺

2.1.1 表面活性剂

在电铸液中加入表面活性剂, 分散和润湿微粒, 希望提高微粒含量, 从而改善复合材料的性能。为了考察表面活性剂对复合材料微粒含量的影响, 分别研究了添加十二烷基硫酸钠和甲酰胺以及未加表面活性剂条件下的复合电铸工艺。在石墨微粒浓度 20g/L, 电流密度 3A/dm², 搅拌速度 100 次/min 和温度 25℃ 的实验条件下, 微粒体积分数分别为 14. 7%, 16. 4% 和 18. 3%, 实验结果如图 2 所示。无论是否添加表面活性剂, 石墨微粒都能复合沉积到基体铜中。表面活性剂的加入, 改善了镀液和石墨微粒之间的润湿性和分散性。十二烷基硫酸钠为阴离子型表面活性剂, 此时微粒复合量较低, 而且微粒分布不均匀。未加表面活性剂时镀液中微粒的润湿性和分散性较差, 使微粒复合量降低。非离子表面活性剂甲酰胺对微粒起到良好的润湿和分散作用, 有利于提高微粒复合量, 而且微粒分布较均匀。

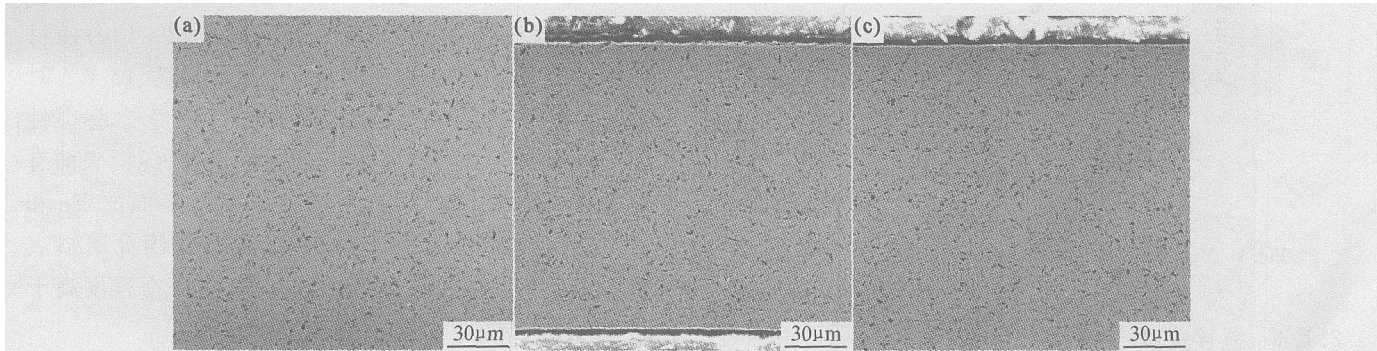


图 2 添加不同表面活性剂的铜-石墨复合材料 SEM 图 (a) 十二烷基硫酸钠; (b) 无表面活性剂; (c) 甲酰胺
Fig. 2 SEM micrographs of Cu-graphite composites prepared with different surfactants
(a) sodium lauryl sulfate; (b) no surfactant; (c) formamide

2.1.2 微粒浓度

在阴极电流密度 3A/dm² 和搅拌速度 100 次/min 条件下, 图 3 显示微粒浓度对复合材料中石墨含量的影响。随着微粒浓度增大, 微粒含量随之增大。石墨微粒浓度在 0~ 20g/L 范围内, 电铸材料的石墨体积分数随之明显增大。但是, 当微粒浓度超过

20g/L 后, 石墨含量增加趋势趋于平缓, 逐渐接近稳定值。这和 Ni-石墨^[12]、Cu-MoS₂^[7] 及 Cu-WS₂^[7] 复合电沉积体系相似。

在开始阶段, 镀液中微粒浓度增大, 微粒在阴极表面的碰撞几率和吸附的可能性增加, 使复合材料中石墨微粒含量增大。另一方面, 阴极表面吸附量有

限,而且由于一定的镀液流动速度不能使较多的石墨微粒充分悬浮等因素,最终石墨含量逐渐趋于稳定值。

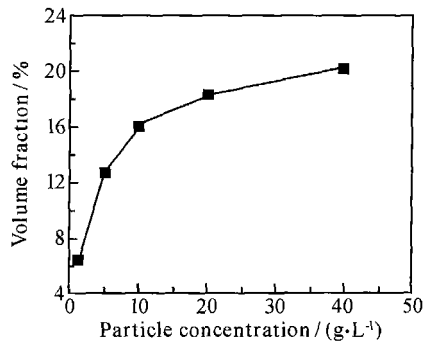


图 3 石墨含量随石墨微粒浓度的变化

Fig. 3 Variation of graphite content with graphite concentration in solution

2.1.3 电流密度

在微粒浓度 20g/L 和搅拌速度 100 次/min 条件下,电流密度对石墨复合量的影响示于图 4。随着电流密度的增加,微粒含量下降。电流密度的增加使微粒和金属沉积的速率增大,但是微粒向阴极传递并且沉积的速率落后于金属沉积速率的提高幅度,最终使微粒复合量下降。

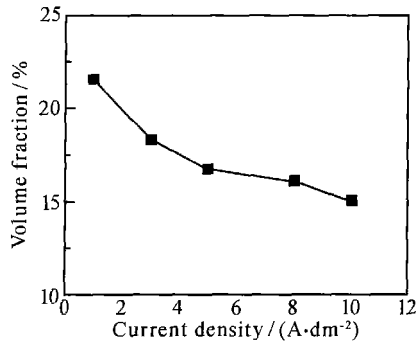


图 4 石墨含量随电流密度的变化

Fig. 4 Variation of graphite content with current density

2.1.4 搅拌速度

当微粒浓度 20g/L 和电流密度 3A/dm² 时,石墨沉积量随搅拌速度的变化如图 5 所示。随着搅拌速度增加,石墨微粒体积分数先增大后下降,在 100 次/min 时达到最大值 18.3%。搅拌使镀液不断流动,对复合电沉积过程具有双重作用。一方面随着搅拌速度的增大,增加微粒和电极之间的碰撞频率,促进微粒共沉积。另一方面,搅拌增大液流对电极的冲刷作用,可能使弱结合在电极上的微粒重新回到镀液中,降低微粒的共沉积量。因此,这两方面的主要作用决定搅拌速度对微粒沉积的影响。即在开始阶段随着

搅拌速度的增加镀层中的微粒含量增加,当达到最大值后又逐渐减少。

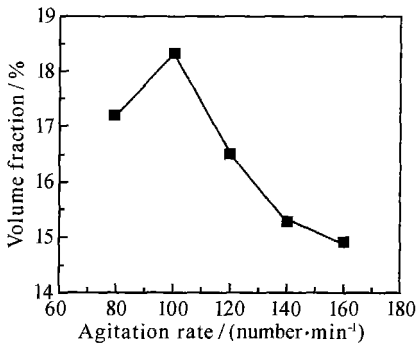


图 5 石墨含量随搅拌速度的变化

Fig. 5 Variation of graphite content with agitation rate

2.2 摩擦磨损性能

表 1 为石墨含量对铜-石墨复合材料性能的影响。随着复合材料中石墨含量增加,材料的硬度和摩擦系数下降,但是磨损量先减小后增大。图 6a 为纯铜的磨损形貌,磨擦时纯铜和对磨件之间为金属和金属直接接触,发生粘着磨损,摩擦系数和磨损量较高。对于复合材料,如图 6b 所示,磨损表面存在较多的犁沟,一些表面材料即将剥落,表现为剥层磨损机制。在基体受到循环载荷作用下,表面切向力使其发生塑性剪切,变形不断累积,最终使基体和石墨脱落。石墨微粒在此过程中不断发生剪切,粘附在复合材料和对磨件上,在摩擦副表面形成固体润滑膜,磨损由金属-金属变成石墨-石墨或石墨-金属的磨损,摩擦系数和磨损量降低。但是过高的石墨含量(20.1%)使材料的磨损量反而增加。因此,石墨含量为 18.3% 时摩擦系数和磨损量都较低,具有较好的摩擦磨损性能。根据图 7 的磨损表面成分分析可知,纯铜表面有较高的元素 Fe 和 O,铜-石墨复合材料表面的 Fe 和 O 含量较低,其中元素 Fe 来自对磨件。因此磨损表面之间存在元素转移,而且纯铜的氧化磨损程度高于铜-石墨复合材料。

表 1 石墨含量对铜-石墨复合材料性能的影响

Table 1 Effect of graphite content on the performance of Cu-graphite composites

Volume fraction of graphite / %	Microhardness (HV)	Friction coefficient	Wear mass loss / (mg · m ⁻¹)
0	83	0.30	1.26 × 10 ⁻²
6.4	67	0.21	4.13 × 10 ⁻⁴
12.7	61	0.18	2.39 × 10 ⁻⁴
18.3	56	0.16	1.54 × 10 ⁻⁴
20.1	52	0.15	1.78 × 10 ⁻⁴

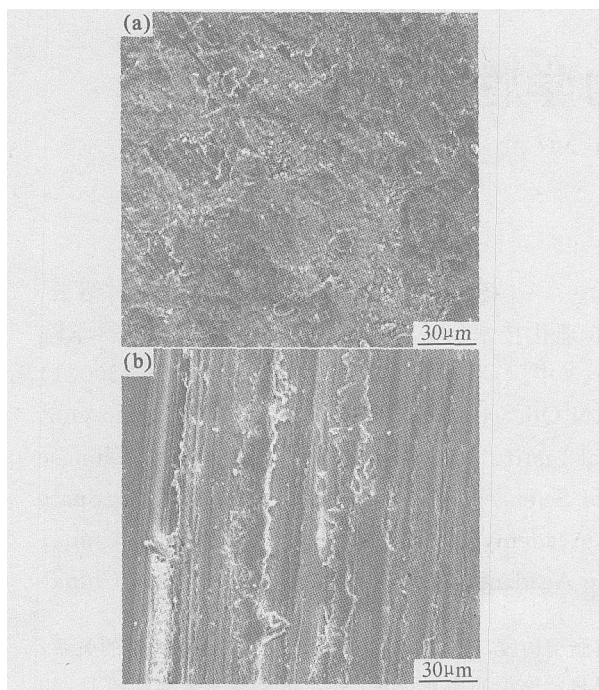


图6 铜和铜-石墨复合材料的磨损形貌 SEM 图

(a) 纯铜; (b) 铜-石墨复合材料

Fig. 6 SEM worn morphologies of pure copper

(a) and Cu-graphite composite (b)

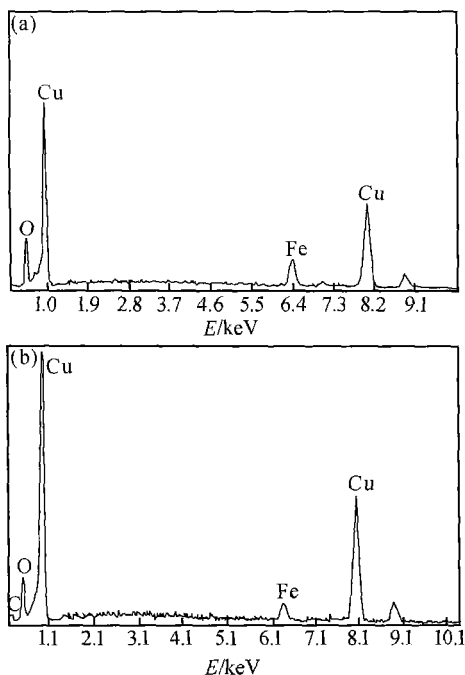


图7 纯铜和铜-石墨复合材料的磨损表面成分分析

(a) 纯铜; (b) 铜-石墨复合材料

Fig. 7 EDX spectra of the worn surfaces of pure copper (a) and Cu-graphite composites (b)

(2) 电流密度和搅拌速度可使石墨微粒含量存在极大值,但是随着微粒浓度增大,石墨含量最终趋于稳定值。

(3) 纯铜发生粘着磨损,铜-石墨复合材料表现为剥层磨损,而且都存在一定程度的氧化磨损。

(4) 在微粒浓度 20g/L, 电流密度 $3A/dm^2$, 搅拌速度 100 次/min 的条件下石墨含量达 18.3% 时, 复合材料具有良好的摩擦磨损性能。

参考文献

- [1] ROHATGI P K, RAY S, LIU Y. Tribological properties of metal matrix-graphite particle composites[J]. Int Mater Rev, 1992, 37(3): 129- 149.
- [2] YEOH A, PERSAD C, ELIEZER Z. Dimensional responses of copper-graphite powder composites to sintering[J]. Scripta Mater, 1997, 37(3): 271- 277.
- [3] SANTO C A, RAMALHO A M, HOLANDA J N F DE. Study of the effect composition on the microstructure and properties of sintered copper-graphite composites[J]. Key Eng Mater, 2001, 189- 191: 375- 380.
- [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(7- 8): 699- 710.
- [5] 王文芳, 许少凡, 凤仪, 等. 碳-铜复合材料机械摩擦磨损性能研究[J]. 金属热处理, 2000, 25(4): 19- 21.
- [6] 金永平, 郭斌, 郑艾龙, 等. 铜基受电弓滑板试件电阻率和磨损性能研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35(4): 441- 446.
- [7] GHOUSE M, VISWANATHAN M, RAMACHANDRAN E G. Electrocodeposited composites of graphite, molybdenum disulfide and tungsten disulfide with copper for tribological applications[J]. Metal Finishing, 1980, 78(11): 55- 60.
- [8] STANKOVIC V D, GOJO M. Electrodeposited composite coatings of copper with inert, semi-conductive and conductive particles[J]. Surf Coat Technol, 1996, 81(2- 3): 225- 232.
- [9] WAN Y Z, WANG Y L, TAO H M, et al. Preparation and characterization of different particles-copper electrocomposites [J]. J Mater Sci Lett, 1998, 17(15): 1251- 1253.
- [10] GHOUSE M, VISWANATHAN M, RAMACHANDRAN E G. Occlusion plating of copper-silicon carbide composites[J]. Metal Finishing, 1980, 78(3): 31- 35.
- [11] LEE C C, WAN C C. A study of the composite electrodeposition of copper with alumina powder[J]. J Electrochem Soc, 1988, 135(8): 1930- 1933.
- [12] VISWANATHAN M, GHOUSE M. Occlusion plating of nickel-graphite composites[J]. Metal Finishing, 1979, 77(10): 67- 69.

基金项目: 国家高技术研究发展计划(“863”计划)项目(2002AA334010);上海市科委重点新材料项目(035211037);上海市科技发展基金项目(0211nm052)

收稿日期: 2005-12-02; 修订日期: 2006-03-12

作者简介: 赵海军(1975-),男,博士研究生,现从事金属复合电沉积及材料表面改性等方面的研究,联系地址:上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室(200030)。

3 结论

(1) 非离子表面活性剂甲酰胺能够获得石墨微粒分布均匀、含量较高的铜基复合材料。