

文章编号: 1005—8893 (2002) 02—0019—04

黑碳钢表面超细 Al_2O_3 粒子的 复合化学镀铜工艺的探讨^{*}

赵 斌¹, 沈 洁¹, 徐娟燕

(1. 华东理工大学 化学系, 上海 200237)

摘要: 探讨了黑碳钢表面上的超细 Al_2O_3 粒子的复合化学镀铜工艺, 研究了镀液的温度、pH 值、镀液中 Al_2O_3 粒子的含量等因素对复合化学镀铜性能的影响, 结果是镀液温度 70 ℃、pH 值 13.0、 Al_2O_3 含量为 6 g/L 镀层质量最好。并检测了复合镀层的抗氧化性、耐磨性及镀层与基体的结合力, 与铜镀层作比较, 其抗氧化性、耐磨性能均有提高。通过激光散射粒度仪进行 Al_2O_3 粒子的粒度分布测试及扫描电镜对镀层表面形貌的观察, 并采用 XRD 对镀层进行定性分析, 确认 Al_2O_3 微粒已成为复合镀层的组成成分。

关键词: 超细 Al_2O_3 ; 复合化学镀铜; 镀速; 耐磨性; 抗氧化性

中图分类号: TQ 153.14

文献标识码: A

复合化学镀不仅具有一般化学镀的优点, 而且由于所添加的固体微粒在镀层中的弥散, 使沉积层具有复合材料的某些功能特性, 如耐摩擦磨损、自润滑和抗氧化、抗腐蚀等等^[1~4]。例如已有报道^[5,6] ZnO 、 SnO 、 SnO_2 为复合粒子的化学镀铜, 可增加原铜镀层的抗氧化性及耐磨性。本文研究的是在黑碳钢表面用超细 Al_2O_3 微粒进行复合化学镀铜, 就镀速与镀层的耐磨性能受镀液温度、pH 值、 Al_2O_3 的添加量的影响进行了探讨, 并对镀层的表面形貌、抗氧化性、镀层与基体的结合力与铜镀层进行了比较, 可为 Al_2O_3 —Cu 的复合镀层的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

药品: 氢氧化钠 (C.P)、无水碳酸钠 (A.R)、磷酸钠 (C.P)、硫酸 (98% C.P)、硝酸

钾 (C.P)、碱式碳酸铜 (A.R)、柠檬酸 (C.P)、硫酸铜 (A.R)、EDTA 二钠 (A.R)、甲醛 (A.R)、聚乙二醇—400 (C.P)、亚铁氰化钾 (A.R)、2—巯基苯并噻唑 (A.R)、丙酮 (C.P)、三氧化二铝 (A.R)。

仪器: pHs—2C 型精密酸度计 (上海雷磁仪器厂)、Riga Ku3030E3 型 X—射线衍射仪 (日本理光)、101—1 型恒温干燥箱 (上海第二五金厂)、LS230 型激光散射粒度仪 (美国库尔特公司)、Qi—C2 型刮刀磨损实验仪 (天津第二材料实验机厂)、SEM—1200EX II 型扫描电子显微镜 (TEDL 公司)。

1.2 前处理工艺

碱液: NaOH 为 80 g/L、 Na_2CO_3 为 60 g/L、 Na_3PO_4 为 47 g/L、去离子水。

酸液: H_2SO_4 (98%) 为 12 mL/L、 KNO_3 为 38 g/L、去离子水。

浸铜液: 碱式碳酸铜为 4 g/L、柠檬酸为

^{*} 收稿日期: 2001—08—31

作者简介: 赵斌 (1942—), 女, 安徽人, 教授, 研究方向: 金属及其化合物或合金的超微粒子分散液和粉体的制备及应用以及复合化学镀的研究。

10 g/L、去离子水。

工艺流程: 黑碳钢片 (50 mm × 20 mm × 1.5 mm) → 抛光 → 碱液浸泡除油 (3 min, 室温) → 去离子水冲洗 → 酸液浸泡 (1 min, 室温) → 去离子水冲洗 → 浸铜液浸泡 (1 min, 室温) → 去离子水冲洗 → 浸入化学镀铜液^[3]。

1.3 复合化学镀铜过程

镀液的基本组成为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10 g/L)、EDTA 二钠盐 (44.67 g/L)、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (100 mg/L)、PEG-400 (100 mg/L、约 0.1 mL)、2-巯基苯并噻唑 (2-MBT) (0.5 mg/L), 先将以上试剂配成溶液混合, 然后用 NaOH 溶液调节镀液的 pH 值, 接着将镀液加热到所需温度并保持恒温, 加入固体 Al_2O_3 超细粉末搅拌均匀后, 加入甲醛 (12 mL/L), 马上浸入黑碳钢片开始化学镀, 60 min 后取出漂洗、晾干、称重。

1.4 测试方法

(1) 镀速: 利用电光分析天平称量镀件镀铜前后的质量 m_1 、 m_2 , 求出质量的变化值, 依据公式:

$$\text{镀速 (g/m}^2 \cdot \text{h)} = \frac{m_2 - m_1}{\text{镀件总面积} \times \text{时间}}$$

即可计算出镀速大小。

(2) 抗氧化性: 将镀件在空气中放置 24 h 后, 观察镀层表面的被氧化程度; 也可将镀件浸入稀硝酸 (体积比 1:1) 中, 观察镀层的被腐蚀情况。

(3) 耐磨性: 使用重量刮刀磨损仪^[4], 负重 500 g, 磨损 5 min, 用分析天平测量镀件的磨损前后的质量 m_3 、 m_4 , 其差值 ($m_3 - m_4$) 即为磨损量, 以此来衡量镀件的耐磨性。取 3 次值的平均值作为最终的磨损量。

$$\text{磨损量} = (m_3 - m_4)$$

(4) 结合力: 将镀件加热到 220 °C, 然后迅速放入冷水中, 观察镀层与基体的剥离情况^[4]。

(5) 镀层成分: 对镀层进行 XRD 分析, 确定镀层的成分^[4]。

(6) 表面形貌: 利用扫描电子显微镜来观察镀层的表面形貌^[4]。

2 结果与讨论

2.1 超细 Al_2O_3 粒子的粒度分布

通过 LS 激光散射粒度仪, 测得复合化学镀铜中所添加微粒 Al_2O_3 的粒度分布结果如图 1 所示。

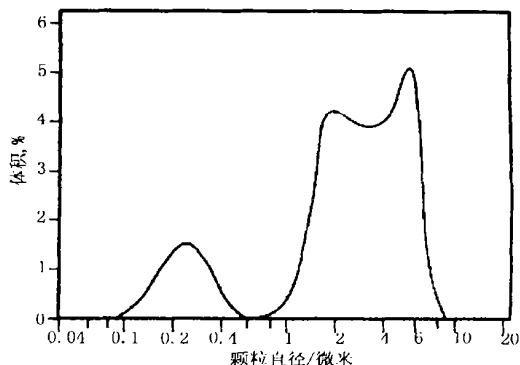
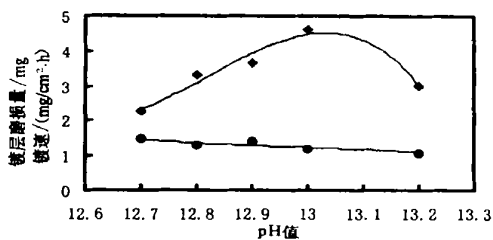


图 1 Al_2O_3 微粒的粒度分布

由上图的曲线可看出, Al_2O_3 固体微粒的粒径在 9 μm 以下。

2.2 pH 值对镀速及镀层耐磨性的影响

镀液组成同上, 其它工艺条件: $t = 68$ °C、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 9$ g/L、负载比 $A/V = 60$ cm²/L、电磁搅拌, 设计镀液的 pH 值分别为 12.7、12.8、12.9、13.0、13.25 组实验。镀液 pH 值对平均镀速及镀层耐磨性的影响参见图 2。



● 镀层磨损量; ◆ 平均镀速

图 2 镀液 pH 值对平均镀速及镀层耐磨性的影响

由图 2 可看出, 当 $\text{pH} < 13.0$ 时, 镀速随 pH 值的增大而增大; 当 $\text{pH} > 13.0$ 时, 镀速又随 pH 值的增大呈现下降趋势; $\text{pH} = 13.0$ 时, 镀速达最大。在 $\text{pH} = 12.7 \sim 13.2$ 的范围内, 随着 pH 值的增大, 镀层的耐磨性能有所增强, 但不太显著。所以, 从镀速与耐磨性能两方面考虑, 镀液的 pH 值取 13.0 为最佳值。

2.3 Al_2O_3 含量对镀速及镀层耐磨性的影响

Al_2O_3 含量对平均镀速及镀层耐磨性的影响参见图 3。

镀液组成同上, 其它工艺条件: $t = 68$ °C、

$\text{pH}=13.0$ 、负载比 $A/V=60\text{ cm}^2/\text{L}$ 、电磁搅拌, 设计镀液中 Al_2O_3 微粒含量分别为: 3 g/L 、 6 g/L 、 9 g/L 、 12 g/L 、 15 g/L 5 组实验。由图 3 可看出, 当 Al_2O_3 含量为 6 g/L 时, 镀速达到最大, 说明镀液中添加的复合微粒量并非越多越好, 相反它存在一个最佳值, 随着 Al_2O_3 含量的增大, 镀层的磨损量也呈现出略微的下降趋势, 但总体言, 磨损量保持在 1 mg 左右, 而纯铜镀层的磨损量为 2.5 mg , 说明添加 Al_2O_3 对镀层的耐磨性有一定程度的提高, 但 Al_2O_3 用量大于 3 g/L 时, 对提高复合化学镀层的耐磨性就不显著了。

同样地, 从镀速及耐磨性两方面考虑, 选取 Al_2O_3 含量为 6 g/L 作为最佳值。

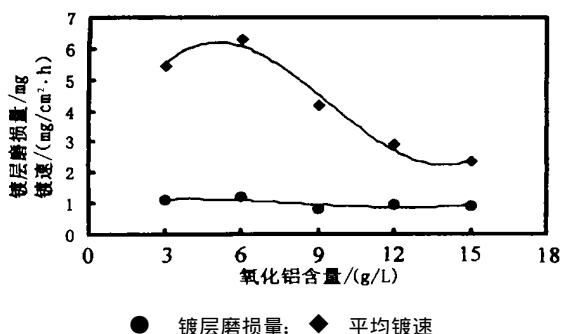


图 3 Al_2O_3 含量对平均镀速及镀层磨损量的影响

2.4 镀液温度对镀速及镀层耐磨性的影响

镀液温度对平均镀速及镀层耐磨性的影响参见图 4。

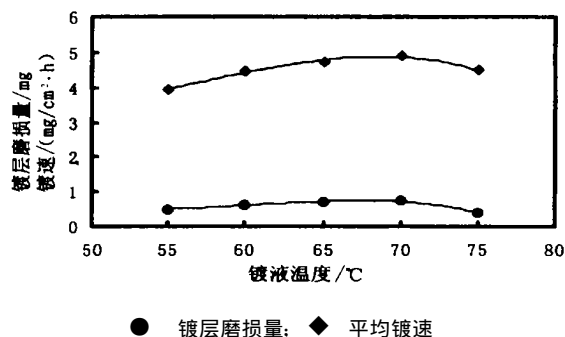


图 4 镀液温度对平均镀速及镀层磨损量的影响

镀液组成同上, 其它工艺条件: $\text{pH}=13.0$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3=6\text{ g/L}$ 、负载比 $A/V=60\text{ cm}^2/\text{L}$ 、电磁搅拌, 设计镀液温度分别为: $55\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 5 组实验。由图 4 可知, 在镀温 $t=(55\sim75)\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内, 镀速的变化趋势较缓和, 但在 $t=70\text{ }^\circ\text{C}$ 时镀速达最大, 说明在此适宜的复合化学镀温范围内仍存在一最佳镀温 (温度过高, 镀液易分解)。由图 4 还知, 当 $t=70\text{ }^\circ\text{C}$ 时磨损量最大。但从整体看, 每个温度点对应的镀层的平均磨损量

相差并不多, 说明温度对镀层耐磨性的影响也不大。故选取镀温 $t=70\text{ }^\circ\text{C}$ 为最佳值。

综上所述, 超细 Al_2O_3 粒子的复合化学镀铜的最佳工艺条件为: 在铜镀液配方的基础上, Al_2O_3 粒子含量为 6 g/L , 镀液 pH 值为 13.0 , 镀液温度 t 为 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 负载比 A/V 为 $60\text{ cm}^2/\text{L}$ 。

2.5 两种镀铜层性能的比较

在化学镀铜及 Al_2O_3 的复合化学镀铜各自最佳工艺条件下, 进行 Cu 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 化学镀的实验, 并对两种镀层进行性能的比较。

2.5.1 表面形貌

目测, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合镀膜外观呈现柔和的粉红色, 为金属铜色与 Al_2O_3 微粒的白色的结合色, 与纯铜镀膜相比, 其金属光泽略有降低, 表面光滑度也有所下降。通过扫描电镜照片可获知复合镀层的表面形貌, 发现镀层表面复合的 Al_2O_3 微粒粒径仍在 $9\text{ }\mu\text{m}$ 以下, 在共沉积过程中 Al_2O_3 粒子并未长大。

2.5.2 镀层抗氧化性比较

采用砂纸打磨镀件表面, 使其暴露于空气中, 经过 24 h 后, 发现纯铜镀膜表面已发暗, 而 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合镀膜的粉红色依旧完好如初, 这说明 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 复合镀膜的抗氧化性能较纯铜镀膜的要好。原因在于添加的 Al_2O_3 微粒对镀层表面起到了一种机械的、不完整的屏蔽作用, 这些固体微粒越小且均匀弥散在镀层中, 氧在其中的扩散越会受到阻碍, 相应镀层越难被氧化。

2.5.3 镀层耐磨性比较

将纯铜镀件与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 镀件进行磨损实验, 发现复合镀层的磨损量平均保持在 1.0 mg 左右, 而纯铜镀层的磨损量达到 2.5 mg , 所以超细 Al_2O_3 微粒的添加提高了镀层的耐磨性。

2.5.4 镀层与基体的结合力比较

将纯铜镀件与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 镀件加热至 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 后取出, 迅速放入冷水后, 观察发现两种镀膜均未脱裂, 但纯铜镀膜颜色较 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ 更黄, 说明前者更易被氧化, 而它们与黑碳钢基体的结合力均良好, 无明显差异。

2.5.5 镀层的定性分析

镀层 XRD 衍射定性分析参见图 5。

由 XRD 衍射图谱知, 除了 Cu 的特征峰 (1、3、5): $D=2.088\text{ }\text{\AA}$ 、 $1.807\text{ }\text{\AA}$ 、 $1.278\text{ }\text{\AA}$ 外; 还有 Al_2O_3 的特征峰 (2、4): $D=2.029\text{ }\text{\AA}$ 、 $1.431\text{ }\text{\AA}$ 。

所以可以确定 Al_2O_3 超微粒子已成功嵌入镀膜而形成复合镀膜。

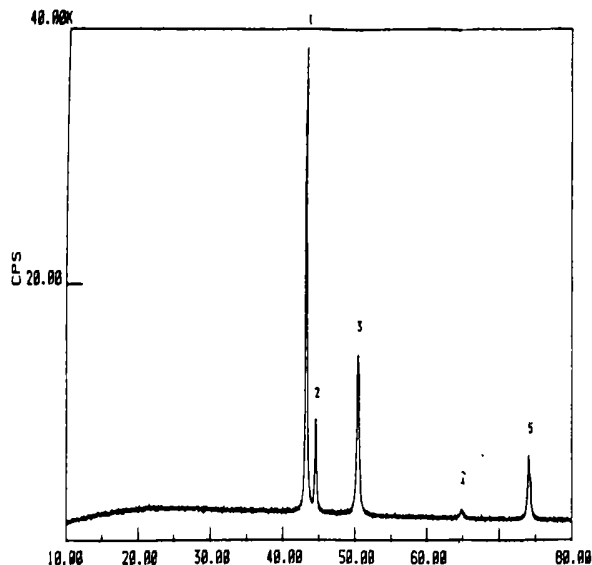


图5 Al_2O_3 -Cu 复合镀层的 XRD 衍射图

3 结 论

(1) 本文指出了 Al_2O_3 -Cu 复合化学镀的最佳工艺条件。

(2) 添加超细 Al_2O_3 粒子复合化学镀铜, 其镀层的抗氧化性、耐磨性均得以提高, 而镀层与基体的结合力与铜镀层相比无明显变化。

(3) 通过 XRD 的分析, 说明 Al_2O_3 微粒已成为复合镀层的组成成分。

参考文献:

- [1] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [2] 阎洪. 现代化学镀镍和复合镀新技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.
- [3] 郭鹤桐, 张三元. 复合镀层 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1991.
- [4] 许强龄. 镀(涂)层质量检验技术 [M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1992.
- [5] 赵斌, 毛宇. 氧化锌、氧化亚锡的复合化学镀铜 [J]. 华东理工大学学报, 2000, 26 (3): 318-321.
- [6] 赵斌, 乐臻, 秦长勇. SnO_2 超细粒子复合化学镀铜的研究 [J]. 化学世界, 2002, 43 (4): 171-174.

Electroless Composite Copper Plating of Al_2O_3 Ultrafine Powders on Carbon Steels

ZHAO Bin¹, SHEN Jie¹, XU Juan-yan

(1. Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In this paper, the reaction conditions of electroless composite copper plating of Al_2O_3 ultrafine powders on carbon steels have been studied. The effects of the bath temperature, pH value and the concentration of Al_2O_3 on plating properties have been discussed. The results show that the optimum composite Al_2O_3 -Cu plating layer can be got when bath temperature is 70 °C, pH value is 13.0, the concentration of Al_2O_3 is 6 g/L, and the load is $A/V = 60 \text{ cm}^2/\text{L}$. Meanwhile, the abilities of the anti-oxidation and anti-wear, the strength between metal basis and plating layer have been measured. The results show that the anti-oxidation and anti-wear of Al_2O_3 -Cu layers are better than those of the Cu layer's. Moreover, the size distribution of Al_2O_3 ultrafine powders is determined by laser-diffusion apparatus and the appearance of composite plating layer by SEM. The XRD analysis shows that Al_2O_3 powders have successfully entered the plating layer.

Key words: Al_2O_3 ultrafine powders; electroless composite copper plating; plating rate; anti-wear; anti-oxidation