

文章编号: 1004-0609(2004)01-0084-04

复合电铸制备 Cu/SiC_p 复合材料^①

朱建华, 刘 磊, 胡国华, 沈 彬, 胡文彬, 丁文江

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

摘 要: 采用复合电铸工艺制备碳化硅颗粒(SiC_p)增强铜基复合材料, 研究了镀液中颗粒浓度、镀液温度、电流密度对 Cu/SiC_p 复合材料中 SiC_p 含量的影响。通过优化各工艺参数可有效促进 SiC_p 与铜的共沉积, 提高复合材料中增强固体颗粒的含量。结果表明: 随着 SiC_p 含量增加, Cu/SiC_p 复合材料的热膨胀系数和导热系数减小, 抗弯强度和硬度提高。此外, 复合电铸工艺制备的复合材料具有较大内应力, 对 Cu/SiC_p 复合材料的热膨胀性能和硬度有一定影响。

关键词: 复合电铸; 碳化硅颗粒; 铜基复合材料

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Composite electroforming of Cu/SiC_p composites

ZHU Jian-hua, LIU Lei, HU Guo-hua, SHEN Bin, HU Wen-bin, DING Wen-jiang

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites,
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: The SiC_p reinforced copper-based composites was prepared by using composite electroforming technology. The influences of the concentration of SiC_p in plating solution, the temperature of plating solution, and current density on the SiC_p content in Cu/SiC_p composites were studied. The results show that through optimizing the technology parameters, it could promote co-deposition of Cu and SiC_p effectively and increase SiC_p volume content in composites. The results indicate that with increasing SiC_p content, CTE (coefficient of thermal expansion) and conductivity factor decrease, but bend strength and HV (Vickers hardness) increase. Besides, internal stress exist in Cu/SiC_p composites fabricated by composite electroforming, which has influences on HV and thermal expansion property of Cu/SiC_p composites.

Key words: composite electroforming; SiC_p; copper-based composites

通过添加第二相颗粒制备铜基复合材料, 不但可以保持铜基体优异的导电、导热性能, 而且可获得更好的力学性能, 此外, 可以通过调节第二相的含量来调控复合材料的物理力学性能, 这使得铜的应用领域大大扩展^[1, 2]。但是传统的复合制备技术, 如粉末冶金法等, 存在工艺复杂、操作温度高、界面反应严重、增强相分布不均和成本高等问题, 这些制约了金属基复合材料的广泛应用和发展^[3-7]。探求简单、经济的复合途径一直是金属基

复合材料制备研究领域的热点。

本研究结合复合电沉积^[8-10]和电铸技术^[11-14], 采用复合电铸工艺制备整体碳化硅颗粒增强铜基复合材料, 重点研究镀液中第二相颗粒浓度、镀液温度和电流密度等工艺参数对复合材料中 SiC_p 含量的影响以及整体铜基复合材料的机械性能和热物理性能, 通过优化工艺参数制备了 SiC_p 含量高、分布均匀、热物理和机械性能可调的整体铜基复合材料。该制备工艺操作简单、无须在高温下制备、成

① 基金项目: 国家 863 计划资助项目(2002AA334010); 上海应用材料研究与发展基金资助项目(9806)

收稿日期: 2003-03-21; 修订日期: 2003-05-27

作者简介: 朱建华(1975-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 朱建华, 博士研究生; 电话: 021-62933585; E-mail: zjh616@sjtu.edu.cn

本低; 与普通电镀相比, 能一次制备厚度较大的整体复合材料, 并可望在电触头、电子封装等工业领域得到广泛应用。

1 实验

采用硫酸铜溶液($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 210~240g/L; H_2SO_4 , 50~70g/L); 阳极材料为磷铜, 阴极为 1mm 厚铜板; 第二相为 α 碳化硅颗粒, 粒径有 3, 5, 7, 10 μm 3 种; 添加剂(由阳离子氟碳表面活性剂、三乙醇胺、六次甲基四胺这 3 种添加剂按一定比例混合而成)适量; 采用板泵搅拌方式, 使第二相颗粒充分悬浮于镀液。

采用金相显微镜对 SiC_p 在复合电铸镀层中的分布进行分析, 利用图像分析仪测定增强体 SiC_p 在复合电铸镀层中的体积分数; 采用美国 PE 公司的 TMA7 热膨胀测试仪测定热膨胀系数; TCT416 热导仪测定导热率; 硬度在维氏硬度机上取试样不同部位测量 3 个点, 然后取其平均硬度值; 在 DCS-2000 万能试验机上测量抗弯强度; 采用 D/MAX-I-III 型 X 射线衍射仪对镀层内应力进行分析。

2 结果与讨论

当 SiC_p 粒径为 7 μm , 电流密度 5A/dm², 添加剂适量, 25℃时, 镀液中 SiC_p 浓度对复合材料中 SiC_p 含量的影响如图 1 所示。由图 1 可知, 镀液中 SiC_p 浓度对 Cu/SiC_p 复合材料中 SiC_p 含量影响显著。镀液中 SiC_p 浓度增加(15~35g/L 时, SiC_p 与金属离子共沉积的数量也增大, 故电铸复合材料中 SiC_p 含量也增加。当镀液中 SiC_p 浓度进一步增加(大于 35g/L)时, 电铸复合材料中 SiC_p 含量反而降低, 这与 Ghose 等^[15]的研究结果不大一致, 其原因可能是实验所用镀液搅拌方式的不同。本实验采用的是板泵搅拌, 它是利用钻有许多均匀分布的小孔的平板在镀液里上下往复运动, 使第二相颗粒充分、均匀悬浮于镀液中, 以致更多的 SiC_p 能有效地与金属离子共沉积在阴极上。但在板泵搅动镀液的同时, 镀液里的 SiC_p 与阴极上的 SiC_p 会发生碰撞, 而且随着镀液中 SiC_p 浓度的增加, 它们之间碰撞的几率加大, 这使得更多在阴极上尚未嵌牢的 SiC_p 被碰撞而脱落, 镀层中沉积的 SiC_p 的数量反而减少, 故导致电铸复合材料中 SiC_p 含量下降。本研究中, 镀液中 SiC_p 的最佳浓度值为 35g/L。

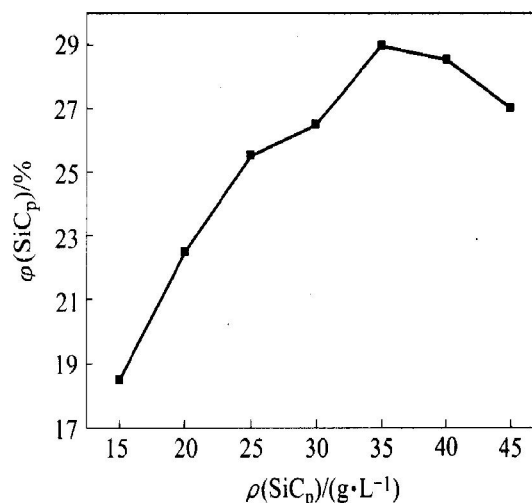


图 1 镀液中 SiC_p 质量浓度对电铸复合材料中 SiC_p 含量的影响

Fig. 1 Effect of SiC_p concentration in plating solution on SiC_p content in composites

表 1 反映了镀液温度对电铸复合材料中 SiC_p 含量的影响。试验条件: SiC_p(7 μm) 含量 35 g/L, 电流密度为 4A/dm², 添加剂适量。电铸复合材料中 SiC_p 含量随着镀液温度升高而下降。温度升高导致镀液粘度下降, 微粒对阴极表面粘附力也下降, 并且微粒表面上的添加剂也容易脱附。另外, 镀液温度升高, 阴极过电位减少, 电场力减弱。这些因素都将导致电铸镀层中 SiC_p 含量的降低。但镀液温度太低又会降低电铸速度, 所以在实际复合电铸过程中, 应全面地考虑镀液温度这一参数。本研究中理想的镀液温度为 25℃。

电流密度对电铸复合材料中 SiC_p 含量的影响如图 2 所示。试验条件: SiC_p 含量为 35g/L, 添加剂适量, 25℃。由图可知, 电流密度在 5A/dm² 以下时, 电铸复合材料中 SiC_p(粒径为 7 μm 和 10 μm) 含量随电流密度的增加而显著增加, 当大于 5A/dm² 之后, SiC_p 含量随电流密度增加而急剧下降。电流密度增大, 可加快 SiC_p 与基质金属向阴极传输并提高共沉积的速率。但当电流密度超过一定值(如 5A/dm²)之后, 因 SiC_p 被输送到阴极附近并嵌入镀层中的速度小于基质金属离子的速度, 使得阴极上沉积的 SiC_p 数目反而降低。而对于粒径为 3, 5 μm 的 SiC_p, 由于其表面积较小, 所带电荷少, 故需要更大的电流(6A/dm²)来传输才能使其在镀层中达到最大沉积量。此外, 由于自身重力, 大粒径的 SiC_p 较小粒径的 SiC_p 更易沉积到镀槽底部, 这使得在相同条件下, 小粒径的 SiC_p 参与沉积的有效浓度要高于大粒径的 SiC_p, 所以小粒径的 SiC_p 有

更大的沉积量。

表 1 复合电铸材料中 SiC_p 含量与镀液温度的关系

Table 1 Relationship between SiC_p content in composites and temperature of plating solution

$t/^\circ\text{C}$	25	35	40	50	60
$\varphi(\text{SiC}_p)/\%$	28.5	26.4	20.4	15.3	12.1

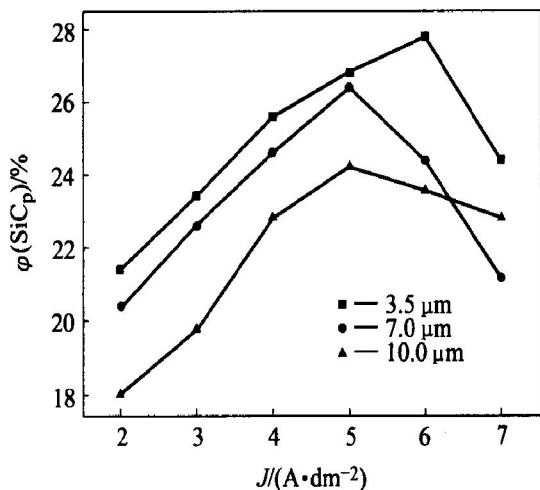


图 2 电流密度对电铸复合材料中 SiC_p 含量的影响

Fig. 2 Effect of current density on SiC_p content in composites

图 3 所示为复合电铸 Cu/SiC_p 复合材料的显微组织。试验条件: SiC_p(7μm) 含量 35g/L, 电流密度 4A/dm², 25℃。可以看出, SiC_p 均匀分布在复合电铸 Cu/SiC_p 复合材料的基体铜中, SiC_p 的加入无疑增加了基体的晶界数量。复合电沉积过程会使基体材料晶格常数和晶面间距发生变化, 导致材料内部产生应力。而内应力通过形成位错或者孪晶得到松弛, 从而材料内部形成许多位错或孪晶。当位错运动受到第二相 SiC_p 以及晶界等的阻碍时, 便产生强化效应。SiC_p 含量越高, 基体中晶界越多, 强化效应越显著。所以随着 SiC_p 含量的增加, Cu/SiC_p 复合材料的弯曲强度和硬度增加, 见图 4。

从图 4 还可看出, 经过热处理(300℃, 保温 3h, 炉冷)后, Cu/SiC_p 复合材料的硬度明显下降。利用 X 射线测试计算得到经热处理和未经热处理 2 种状态下试样(24% SiC_p)的内应力值分别为 58MPa 和 135MPa, 由此看出, 复合电铸工艺制备的 Cu/SiC_p 复合材料往往具有较大内应力, 退火处理能够消除部分 Cu/SiC_p 复合材料的内应力, 但材料硬度下降。

SiC_p 的热膨胀系数为 $3.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 导热系

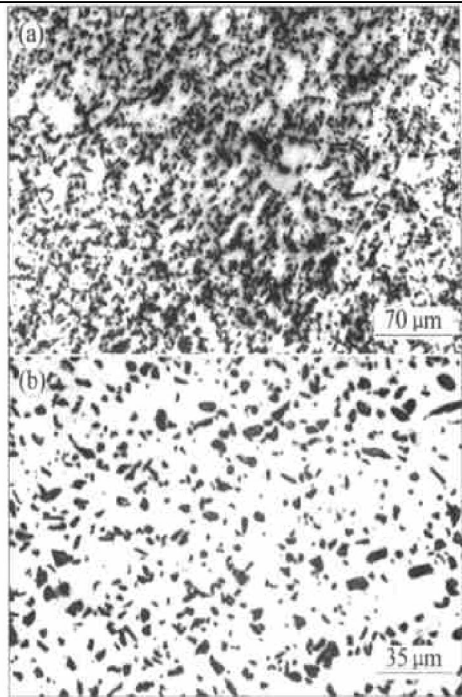


图 3 复合电铸 Cu/SiC_p 复合材料的显微组织

Fig. 3 Microstructures of Cu/SiC_p composites

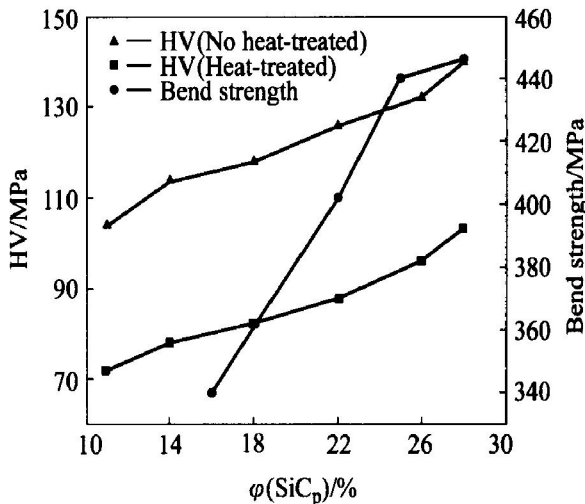


图 4 SiC_p 含量对 Cu/SiC_p 复合材料抗弯强度和硬度的影响

Fig. 4 Effects of SiC_p content on bend strength and HV of Cu/SiC_p composites

数为 150~230W/(m·K); 而基体铜的热膨胀系数为 $17 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 导热系数为 400W/(m·K)。由图 5 可见, 在基体铜中加入热膨胀系数和导热系数都相对较低的第二相 SiC_p 后, 整个材料热膨胀和导热性能都降低, 并且随着 SiC_p 含量的增加, Cu/SiC_p 复合材料的热膨胀系数和导热系数也逐渐下降。因此, 可以通过控制 SiC_p 含量有效地调控 Cu/SiC_p 复合材料的热膨胀和导热性能。

从图 5 可见, 未经热处理的 Cu/SiC_p 复合材料的热膨胀系数比经热处理后的热膨胀系数要小很

多。这是因为热膨胀系数、导热系数是一个组织敏感参数, 复合电铸工艺直接生产出的材料的内应力较大, 其对材料的热膨胀性能有影响。

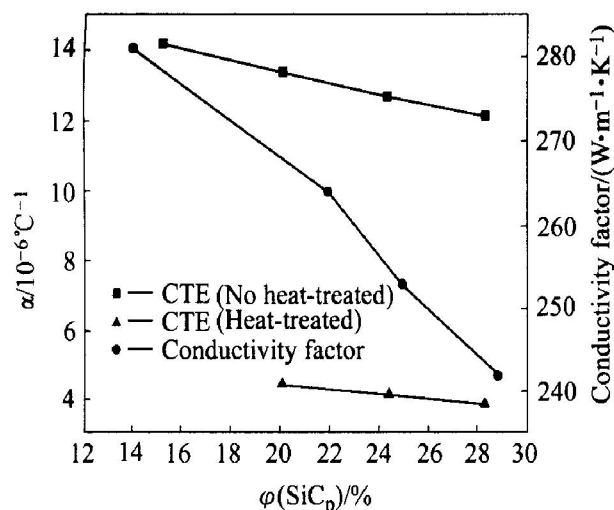


图 5 SiC_p 含量对 Cu/SiC_p 复合材料
热膨胀系数和导热系数的影响

Fig. 5 Effects of SiC_p content on CTE and
conductivity factor of Cu/SiC_p composites

3 结论

1) 镀液中 SiC_p 浓度、镀液温度和电流密度对 Cu/SiC_p 复合材料中 SiC_p 含量有显著影响。当镀液中 SiC_p 浓度为 35g/L 时, 材料中 SiC_p 含量可获得最大值; 材料中 SiC_p 含量随着镀液温度的升高而降低; 电流密度的变化存在一个最佳电流密度 (56A/dm²) 使得材料中 SiC_p 含量达到最大值; 相同工艺条件下, 小粒径的 SiC_p 较大粒径的 SiC_p 在电铸复合材料中有更大的含量。

2) 随着 Cu/SiC_p 复合材料 SiC_p 含量的增加, 材料的硬度和抗弯强度提高, 热膨胀系数和导热率降低。复合电铸工艺制备的 Cu/SiC_p 复合材料存在较大内应力, 并对材料的热膨胀性能有影响。通过热处理可消除部分内应力, 但材料硬度会下降。

REFERENCES

[1] 郭鹤桐, 张三元. 复合镀层[M]. 天津: 天津大学出版社, 1991. 8-12.
GUO He-tong, ZHANG San-yuan. Composite Coating [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1991. 8-12.

[2] 曾汉民, 李成功, 姚 熹, 等. 高技术新材料要览 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 110-112.
ZENG Han-min, LI Cheng-gong, YAO Xi, et al. Briefs of Advanced Materials for High Technology

[M]. Beijing: China Science and Technology Press, 1993. 110-112.

- [3] 吴人洁. 金属基复合材料的现状和展望[J]. 金属学报, 1997, 33(1): 78-84.
WU Ren-jie. The present condition and prospect on metal matrix composites[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(1): 78-84.
- [4] 张国定, 赵昌正. 金属基复合材料[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1996. 117-121.
ZHANG Guo-ding, ZHAO Chang-zheng. Metal Matrix Composites[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1996. 117-121.
- [5] Girot F A, Guerrisset J M, Nislain R. Discontinuously reinforced aluminum matrix composites-summary [J]. Compo Sci Tech, 1987, 30(4): 155-166.
- [6] Ibrahim I A, Mohamed F A, Lavemia E J. Particulate reinforced metal matrix composites-a review [J]. J Mat Sci, 1991, 26(2): 1137-1156.
- [7] 喻学斌, 吴人洁, 张国定. 金属基电子封装复合材料的研究现状及发展[J]. 材料导报, 1994, 3: 64-66.
YU Xue-bin, WU Ren-jie, ZHANG Guo-ding. The research and development of metal-matrix composites for electronic packaging[J]. Materials Review, 1994, 3: 64-66.
- [8] Celis J P, Roos J R. Kinetics of deposition of alumina particles from copper sulfate plating baths[J]. J Electrochem Soc, 1977, 124(10): 1508-1511.
- [9] Sadowska-Mazur J, Warwick M E, Walker R. Electrodeposition and properties of tin-nickel/silicon carbide composite coatings[J]. Trans Inst Metal Finishing, 1986, 64(4): 142-148.
- [10] Greco V P. Electrocomposites and their benefits[J]. Plat and Surf Fin, 1989, 76(7): 62-67.
- [11] Watson S. Modern electroforming[J]. Trans Inst Met Fin, 1989, 67(4): 89-94.
- [12] Hart T, Watson A. Electroforming[J]. Metal Finishing, 1999, 97(1): 395-406.
- [13] Bocking C, Bennett G, Dover S. The use of electroforming for engineering tool production[J]. Trans IMF, 1998, 76(1): 64-68.
- [14] MacGeough J A, Rajurkar K P, de Silva, et al. Electroforming process and application to micro/macro manufacturing[J]. Manufacturing Technology, 2001, 50(2): 499-514.
- [15] Ghose M, Viswanathan M, Ramachandran E G. Occlusion plating of copper-silicon carbide composites[J]. Metal Finishing, 1980, 78(3): 31-35.

(编辑 陈爱华)