

微弧氧化陶瓷/铜协合膜层研究

陈飞¹, 包晔峰², 蒋永锋²

¹ 河海大学机械电子工程系, 江苏 常州 (213022)

² 河海大学材料加工工程系, 江苏 常州 (213022)

E-mail: nj_0606@126.com

摘 要: 研究了镁合金表面微弧氧化陶瓷/铜协合膜层技术。将镁合金先进行微弧氧化, 然后对微弧氧化陶瓷膜进行氢氟酸活化, 并经化学镀铜将铜植入陶瓷膜微孔及其表面, 形成微弧氧化陶瓷/铜协合膜层。结果表明, 铜渗入并填充陶瓷层内部呈网状分布的孔隙, 实现了铜层与陶瓷层在孔隙处产生机械咬合、钉扎或锁扣结构; 协合膜层经 10 次热震试验表面基本完好, 铜层与陶瓷层结合强度约 0.5MPa; 协合膜层经 24h 盐雾腐蚀, 表面基本无腐蚀现象。

关键词: 协合膜层; 微弧氧化; 化学镀铜

中图分类号: TH12

1. 引言

金属表面协合涂层技术^[1]是 20 世纪 70 年代基于军事目的的研究发展起来的一种新型表面复合改性涂层技术。原理是在铝、镁等金属表面的多孔硬质基底层中通过物理或化学方法引入所需的功能物质, 再通过精密处理对其进行改性, 最终得到一种精密涂层, 其综合性能远远超过一般意义上的复合涂层。该技术最先由美国 Nituff 工业公司等研究开发, 形成了铝上 Nituff 协合涂层工艺以及 Tufram、Polylube、Hardtuf 等类似工艺, 并获得大规模工业应用。美国国家航天航空局于 1989 年对 Tufram 涂层的腐蚀机理进行了系统的研究, 此后 General Magnaplate 公司开发的 HCR 双金属微粒/含氟聚合物协合涂层使铝合金能经受 16000h 的盐雾试验。镁合金、钛合金也可以经阳极氧化处理, 获得多孔的硬质膜层后制备协合涂层。如日本的高木等人开发的镁合金氟聚合物协合涂层工艺、美国 General Magna-plate 公司研究开发的镁及镁合金氟聚合物协合涂层工艺。钢铁基体上制备的协合涂层的著名工艺是 Nedox 涂层工艺。此外, 俄罗斯等国科学家也进行了较深入的研究, 取得了许多有实用价值的成果^[2-3]。国内, 中国兵器工业第 59 研究所率先进行该项目技术的研究开发, 并和武汉材料保护研究所等单位开展了一些工作, 但同国外水平尚有差距。

目前, 所有报导的金属表面协合涂层都是具体指含氟聚合物协合涂层, 即在金属多孔硬质基底层中引入低摩擦聚合物如含氟聚合物, 而得到的含氟聚合物协合涂层, 其主要考虑的是涂层的表面摩擦特性。但按照定义, 金属表面协合涂层根据植入物质的不同, 应该还包括含无机物协合涂层和含金属协合涂层。对于含非氟聚合物协合涂层的研究还未见有报导, 但仍有一些概念相似的涂层研究出现, 虽然这些研究自己并没给出协合涂层的定义, 但由于概念相近, 也应该把这些研究纳入协合涂层的范畴。Y.S.Jin 等^[4]将钼作为合金元素在高温下添加到碳化铬涂层, 研究了其协合效应, 发现涂层表现出固体润滑剂的特性。文献报导了在 45 号调质钢表面的化学镀镍硼层和镀镍磷层添加油性有机钼, 考察了涂层的协合效应^[5]。本文是在镁合金微弧氧化陶瓷基底上经化学镀铜植入铜, 制备具有协合涂层特征的陶瓷/铜协合膜层, 并采用 SED 等对膜层的组织结构进行了观察和分析。

2. 试验

2.1 试验条件

试验材料: AZ91D 镁合金材料, 尺寸约为 70mm×50mm×2mm, 总表面积约 95.4cm²。
试验装置: 微弧氧化装置(等离子微弧电源、工作槽和冷却设施); 化学镀铜设备(HH-60 数显恒温搅拌循环水箱、JA1003 电子天平、吹风机); JSM-6360LA 扫描电子显微镜; SX₂ 系列箱式电阻炉; YWQ-150 盐雾腐蚀试验箱。

2.2 预处理

试样经打磨—清洗—化学脱脂—清洗—酸洗—清洗。脱脂: 60℃ 条件下在脱脂液(20g/L 氢氧化钠+30g/L 磷酸钠+10g/L 碳酸钠+10g/L 硅酸钠+3ml/L 乳化剂)清洗 15min; 酸洗: 室温下在酸洗液(20ml/L 磷酸+15g/L 磷酸钠)浸 10s。

2.3 微弧氧化

微弧氧化陶瓷膜是镁合金表面制备陶瓷/铜协合膜层的基础, 陶瓷膜的孔隙率是决定铜植入量和植入深度的前提条件, 它取决于电解液的成分、含量及电参数。本研究采用六偏磷酸钠为主成膜剂的电解液, 以得到具有较大孔隙率的氧化膜。通过大量的试验, 优化了微弧氧化电解液配方及工艺条件: 六偏磷酸钠 30g/L、氢氧化钠 11.25g/L、氟化氢铵 10g/L、磷酸二氢钠 10g/L; 电流密度 1A/dm², 脉冲频率 65Hz, 氧化时间 25min。

镁合金微弧氧化膜肉眼观察表面均呈灰白色, 无毛刺, 手感光滑, 平均膜厚在 30μm-60μm 之间。

2.4 氢氟酸活化

本文是以化学镀铜工艺在微弧氧化陶瓷膜表面植入铜, 因此陶瓷膜表面的化学镀催化活性也是决定铜植入量和植入效果的重要因素。微弧氧化陶瓷膜表面是一层呈网络状分布的孔隙层, 真实表面积较大, 同时表面存在大量的断键、悬键等, 会产生空间电荷的重新分布, 增强表面的极化性质, 使陶瓷膜表面形成定域的电子能级^[6], 这些因素使微弧氧化陶瓷膜表面具备了一定的化学镀铜催化活性。为了进一步增强微弧氧化陶瓷膜表面的化学镀催化活性, 确保在化学镀铜初始时刻能实现铜更多更效地植入陶瓷表面, 本文采用氢氟酸对陶瓷膜表面进行活化。该活化法工艺操作方便, 步骤简单, 且不使用贵金属作催化剂。

经试验分析, 确定活化液为 100ml/L HF +5ml/L H₃PO₄, 活化时间 30s。

2.5 化学镀铜

化学镀铜是实现微弧氧化陶瓷膜表面植入铜制备陶瓷/铜协合膜层的工艺手段, 在陶瓷膜表面获得高催化活性后, 化学镀铜工艺决定了铜植入其活化表面的效果和最终膜层的表面性能。通过大量的试验, 优化了化学镀铜液配方及工艺条件: 硫酸铜 10g/L、甲醛 13ml/L、EDTA25g/L、联吡啶 10mg/L、氢氧化钠 13g/L; 施镀温度 18.5℃, 装载比 2.385, 施镀时间 16h。

3. 结果与讨论

3.1 协合膜层外观与截面形貌

镁合金微弧氧化陶瓷/铜协合膜层外观如图 1 所示, 在肉眼观察下, 表面光滑均匀, 不存在麻点、裂纹、起泡、分层或结瘤等缺陷, 外观红亮平整, 具有金属铜的色泽, 但局部颜色不均匀。协合膜层截面形貌如图 2 所示, 镀铜层连续均匀地覆盖了微弧氧化陶瓷层表面,

镀铜层与陶瓷层的分界面比较明显,从铜层表面到分界面均无孔洞及其它缺陷;分界面向陶瓷层方向延展出许多“渗须”或突起,铜层渗入陶瓷层内部孔隙,填充了呈网状分布的孔隙。由此可知,铜植入微弧氧化陶瓷膜表层的效果较好,铜已较好地较多地填充了陶瓷层表层呈网状分布的孔隙,镀铜层与陶瓷层在呈网络状分布的孔隙处产生机械咬合、钉扎或锁扣结构,结合紧密,呈现出整体涂层的协合特性。

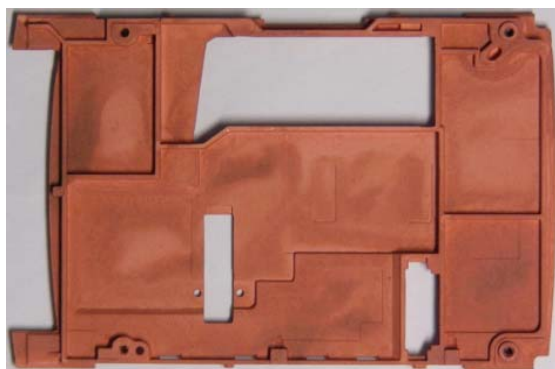


图1 协合膜层样品外观
Fig.1 Appearance of synergistic coating

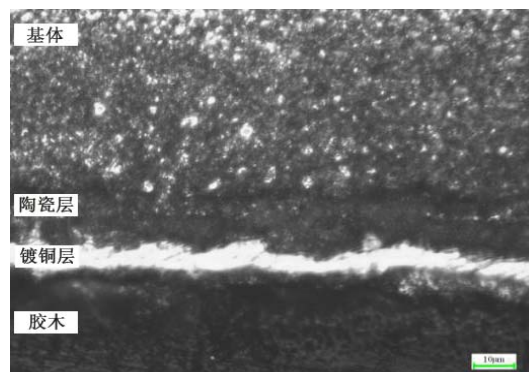


图2 协合膜层截面形貌
Fig.2 Cross-section morphology of synergistic coating



图3 热震试验样品外观
Fig.3 Sample appearance after thermal shock test

3.2 陶瓷层/铜层结合强度

本文采用热震试验和拉伸试验对协合膜层陶瓷层/铜层的结合强度进行测定。热震试验中,样品在电阻炉内加热到 200℃并保温 1h,取出后迅速投入冷水中,然后再放入电阻炉内保温 5min,之后再淬水,如此反复进行了 10 次,试样表面基本完好,无起泡、裂纹、起皮和剥落等现象,如图 3 所示。

拉伸试验,当负载达到 32Kg 时,拉具从试样上脱落,且脱落处为镀铜层与微弧氧化陶瓷层的界面。测量可得拉具与样品实际结合面积约为 650mm²,则可计算出协合膜层的陶瓷层与铜层间的结合强度约为 0.5MPa。另考虑工件表面形貌条件可能造成膜层所受拉力不均,陶瓷层与镀铜层间的实际结合强度大于该试验所测值。

3.3 协合膜层耐蚀性能

本课题采用中性盐雾试验考察膜层耐蚀性，试验溶液为质量分数 5% 的 NaCl 溶液，试验温度 35℃，采用连续喷雾形式。协合膜层经盐雾腐蚀 24h 时，样品平整表面基本无腐蚀痕迹，铜色泽变化不大，但样品边缘处和形貌突变处均出现膜层脱落现象，整个镀铜层鼓起。

由于样品边缘处及形貌突变处未采取保护措施，试验中这些薄弱区域首先被腐蚀，腐蚀液从这里的蚀孔进入膜层内部，腐蚀了陶瓷层，造成整个平整处镀铜层鼓起脱落；但铜层鼓起脱落是从内部陶瓷层中间开始的，并不是从铜层与陶瓷层交界处开始脱离，说明平整处镀层较致密，铜与陶瓷层起到较好的协合作用。

4. 结论

本研究在镁合金表面制备微弧氧化陶瓷膜，再经过氢氟酸活化，以化学镀铜工艺在陶瓷膜表面植入铜，制备陶瓷/铜协合膜层。试验表明，铜植入陶瓷膜效果较好，铜层与陶瓷层在孔隙处产生机械咬合、钉扎或锁扣结构，结合紧密，呈现出整体涂层的协合特性；陶瓷/铜层结合强度约为 0.5MPa，膜层经 10 次热震试验，表面基本完好；膜层经 24h 盐雾腐蚀，表面基本无腐蚀痕迹，铜色泽变化不大，说明铜与陶瓷层发挥了较佳的协合作用，膜层具有较好的结合强度和耐盐雾腐蚀能力。

参考文献

- [1] 王莹, 张津等. 镁合金表面处理新进展[J]. 表面技术, 2006, 35 (6): 61-64.
- [2] 邹洪庆, 吕基成等. 钢铁材料含氟聚合物协合涂层技术研究[J]. 表面技术, 2006, 35 (5): 26-29.
- [3] 邹洪庆, 刘爱民等. 铝及铝合金含氟聚合物协合涂层技术研究[J]. 材料保护, 2002, 35 (10): 9-11.
- [4] Y.S.Jin, M.Y.Li, Y.Wang. Synergistic effects of Mo as an alloy element added to chromium carbide coatings on their lubrication properties at high temperatures[J]. Wear, 1994, 172(2): 147-154.
- [5] Zhao Zuxin, Chen Min, Zhao Fangxin. Synergistic effects between electroless Ni-B or Ni-P coatings and oil soluble organic molybdenum additive[J]. Journal of Northeastern University, 1998, 19(2): 158-161.
- [6] 方俊鑫, 殷之文. 《电介质物理学》[M]. 北京: 科技出版社, 2000: 25-36.

Synergistic surface treatment combining microarc oxidation and electroless copper

CHEN Fei¹, BAO Ye-feng², JIANG Yong-feng²

1 Department of Mechanical and Electrical Engineering, Hohai University, Jiangsu, Changzhou, (213022)

2 Department of Material Process Engineering, Hohai University, Jiangsu, Changzhou, (213022)

Abstract

The process of electroless copper plating on the micro-arc oxidation film of magnesium alloys used to synergistic ceram/copper coating was studied in this thesis. Micro-arc oxidation film was activated in hydrofluoric acid solution, and was implanted by copper in the process of electroless copper plating. The results indicated that copper layer had infiltrated and filled the reticular pore layer in ceramic coating as physical locking structure. In thermal shock test, the surface of synergistic coating can keep complete after 10 tests. In tensile test, bond strength between two layers which was about 0.5MPa was measured. Synergistic coating had been corroded for 24 hours in salt spray test, and the surface of synergistic coating had basically no corrosion bruise, can keep copper color.

Keywords: synergistic coating; micro-arc oxidation; electroless copper plating

作者简介: 陈飞, 男, 1977年生, 2000年于海军工程大学毕业并获工学学士学位; 2006年从师于河海大学材料加工工程专业包晔峰教授和蒋永锋副教授, 2009年4月毕业并获工学硕士学位。