

# 纳米 SiC 表面镀铜对铜基复合材料性能的影响

唐雷, 崔振铎, 杨贤金, 朱胜利, 魏强

(天津大学材料学院, 天津 300072)

**摘要:** 采用简单而方便的化学镀方法, 在不同工艺与温度条件下制备了 Cu 包覆纳米 SiC 颗粒, 并利用粉末冶金工艺制备了镀铜 SiC 弥散强化铜基复合材料。分析结果表明: 镀前对纳米 SiC 进行超声分散处理和温度为 30℃ 条件下均有利于改善纳米颗粒团聚现象; 镀铜 SiC 弥散强化效果要明显好于表面未修饰 SiC, 抗弯强度得到很好改善。

**关键词:** 纳米 SiC 颗粒; 化学镀; 弥散强化; 铜基复合材料

**中图分类号:** TB331

## Influence of Cu-coated $\beta$ -SiC nanoparticles on the properties of Cu-matrix composites

Tang Lei, Cui Zhenduo, Yang Xianjin, Zhu Shengli, Wei Qiang

(Materials School, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract:** In this paper a nanosized core-shell structure of SiC-Cu was prepared with different techniques and temperatures by a simple and convenient electroless plating approach. The results showed that ultrasonic dispersion before chemical deposition and the temperature of the plating solutions being 30℃ were conducive to Cu-coated SiC dispersion. n-SiC particles were coated by Cu shell. The reinforcement effect of Cu-coated SiC on the properties of composites was better than uncoated SiC. And the bending strength was improved obviously.

**Keywords:** n-SiC; electroless plating; dispersion strengthening; Cu-based composites

## 0 引言

碳化硅弥散强化铜基复合材料在国内有很大应用价值, 但是纳米 SiC 颗粒由于小尺寸效应, 表面能非线性增大, 物理化学性质极不稳定, 因此极易团聚、吸附其它物质或微粒, 导致很多优异性能丧失<sup>[1]</sup>。中南大学的张瑾瑾, 王志法<sup>[2]</sup>只是把两者通过简单的通过机械合金化的办法制备了 n-SiC 弥散强化铜基复合材料, 铜与碳化硅两相不润湿性并没有得到很好改善。这种界面结合不良, 对材料的性能影响很大, 国外已有大量文献报道, 通过化学镀铜的办法来改善非金属增强相与金属结合问题<sup>[3,4,5,6]</sup>。本文优化了硫酸铜和纳米碳化硅的配比, 在纳米碳化硅颗粒上成功镀上了一层铜, 并分析了化学镀对铜基复合材料性能的影响。

## 1 实验过程

### 1.1 实验材料

纳米  $\beta$ -SiC 颗粒, 平均粒径为 100nm;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (分析纯); 无水  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (分析纯);

---

**基金项目:** 天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室开放课题资助 (K2010-13)

**作者简介:** 唐雷 (1983-), 男, 硕士, 主要从事铜基自润滑复合材料研究

**通信联系人:** 崔振铎 (1962-), 男, 教授, 主要从事金属功能材料、金属表面处理及金属在特种环境下的腐蚀行为的研究。E-mail: zdcui@tju.edu.cn

$\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (分析纯);  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (分析纯);  $\text{NaOH}$  (分析纯);  $\text{HF}$  (分析纯);  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (分析纯);  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (分析纯);  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (分析纯); 铜粉 (分析纯)。

## 1.2 纳米 SiC 的前处理

将一定量的 n-SiC 颗粒加入到丙酮溶液中, 超声分散 5min, 过滤后再加入到含有 20%HF 溶液中超声清洗 5min, 过滤后并用去离子水清洗至中性, 然后再加入到 10% $\text{SnCl}_2$  水溶液中敏化并超声处理 5min, 之后将敏化完的 n-SiC 颗粒清洗多次后放入 3% $\text{AgNO}_3$  溶液中活化, 同时超声处理 15min, 过滤后将 n-SiC 颗粒清洗至中性, 最后用乙醇清洗并在真空干燥箱中  $80^\circ\text{C}$  下干燥 24h 备用。

## 1.3 化学镀铜

镀液的成分为: 3.7366mol/L 的  $\text{HCHO}$ , 0.1772mol/L 的  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , 0.2003mol/L 的  $\text{CuSO}_4$ , 0.0748mol/L 的 SiC, 0.1mol/L 的  $\text{NaOH}$ , 0.0943mol/L 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0.0041mol/L 的  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 。本实验主要讨论  $\text{CuSO}_4$  与 SiC 的最佳浓度比。化学镀的流程图如下 (A 溶液为:  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) :

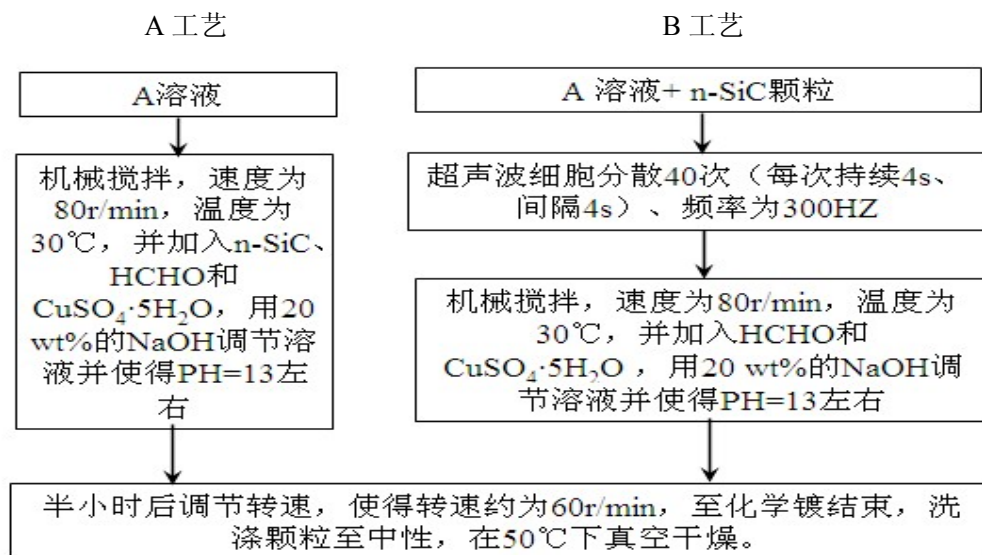


图 1 化学镀两种工艺流程图

Fig.1 Two flow charts of preparation processes of the chemical deposition

## 1.4 复合材料的制备

按最佳化学镀工艺将表面镀铜的 SiC 与铜粉按表 1 配方混合、压制真空烧结。混料 (24h) → 初压 (压力为: 600MPa、保压 1min) → 初烧 (温度为  $900^\circ\text{C}$ 、保温 2h) → 复压 (压力为: 700MPa、保压 1min) → 复烧 (温度为:  $850^\circ\text{C}$ 、保温 1h)。

表 1 复合材料配方  
Tab. 1 Experimental formulation

序号	铜粉	纳米 SiC/wt%
1	99.6	0.4、0.4 <sub>Cu</sub>
2	99.4	0.6、0.6 <sub>Cu</sub>
3	99.2	0.8、0.8 <sub>Cu</sub>
4	99	1、1 <sub>Cu</sub>
5	98.8	1.2、1.2 <sub>Cu</sub>

注: 0.4<sub>Cu</sub> 代表 0.4wt% 镀铜 SiC; 0.4、0.4<sub>Cu</sub> 表示两种配方: 一是纯 SiC、一个是镀铜 SiC, 其他同理。

## 1.5 分析方法

对化学镀前后的 n-SiC 颗粒分别采用 SEM 和 EDS 进行表面形貌观察和半定量分析。分别用 CSS-44001 型电子万能试验机对复合材料机型三点弯曲试验测试其抗弯强度；金相显微镜对复合材料进行组织形貌观察和分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 SiC 颗粒表面化学镀铜工艺探索

图 2 显示了  $\text{CuSO}_4$  与 SiC 不同浓度比下的 SEM 形貌。从图中可以明显看出颗粒的尺

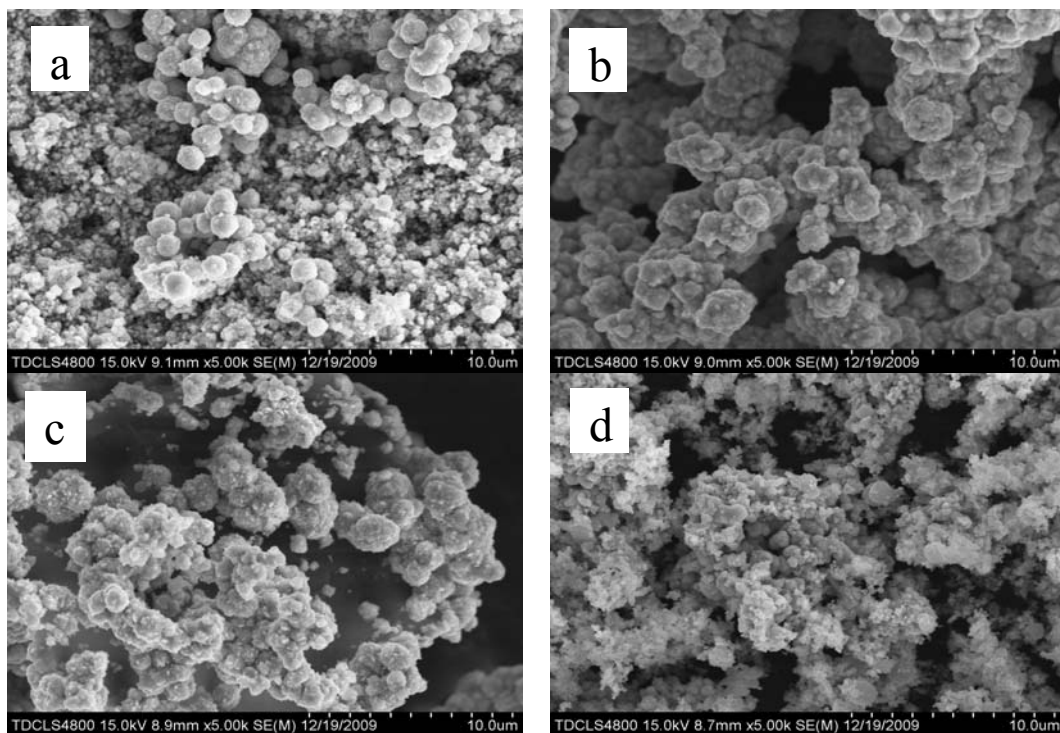


图 2 化学镀处理后 SiC 的 SEM 形貌图

Fig. 2 SEM morphology of SiC after chemical deposition in different of concentration ratio of  $\text{CuSO}_4$  and SiC  
( a: 3.75 : 1 b: 3.21 : 1 c: 2.68 : 1 d: 2.01 : 1)

寸随着浓度比值的下降在明显减小，且团聚现象也在明显减弱。结合图 3 可以看出，当浓度比为 3.75 : 1 时，半定量能谱显示的只是 Cu，这说明 SiC 已完全被包覆，且溶液中可以看到红色的铜颗粒析出；浓度比为 3.21 : 1 时，能谱显示 Cu 的含量很高，其含量达到了 82.94wt%，而 SiC 的含量则很低；而当浓度比为 2.68 : 1 时，能谱显示了 Cu 和 SiC 两种物质，且 SiC 的含量也明显在提高，Cu 的含量为 61.28wt%；当浓度比继续降到 2.01 : 1 时，能谱仅显示含有 SiC，这说明 SiC 没有完全被 Cu 包覆。综合形貌和能谱图可知： $\text{CuSO}_4$  与 SiC 浓度比为 2.68 : 1 最佳。

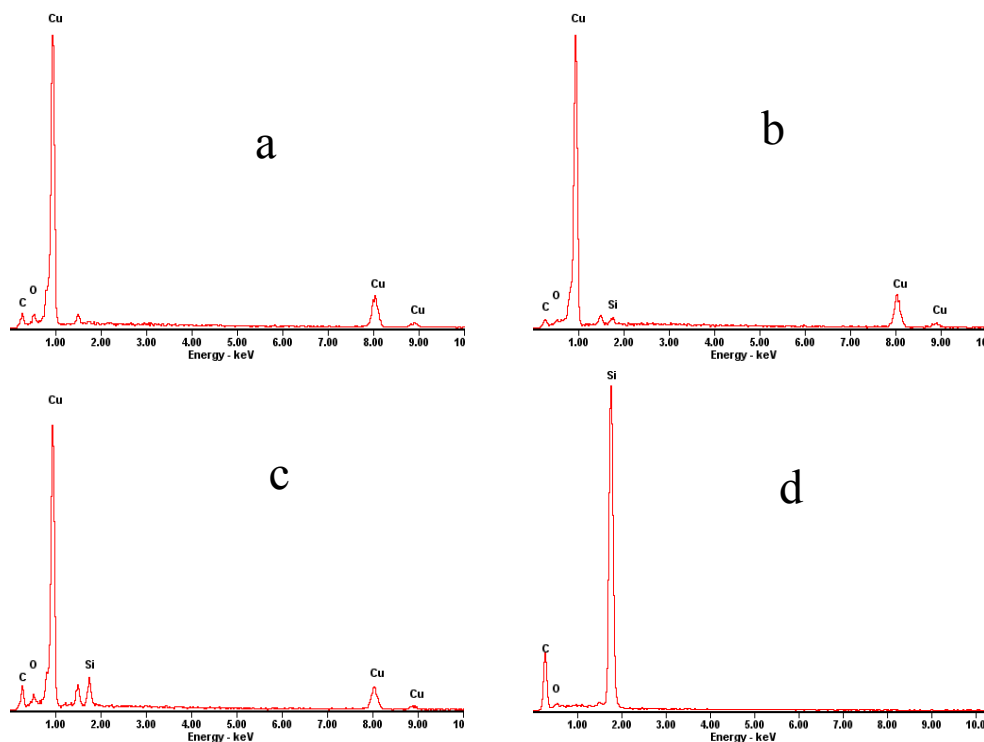


图 3 化学镀处理后 SiC 的 EDS 图谱

Fig. 3 EDS of SiC after chemical deposition in different of concentration ratio of  $\text{CuSO}_4$  and SiC  
(a: 3.75 : 1 b: 3.21 : 1 c: 2.68 : 1 d: 2.01 : 1)

图 4 显示了  $\text{CuSO}_4$  与 SiC 浓度比为 2.68 : 1 经过两种不同化学镀工艺得到的 Cu/SiC 形貌图。(a) 是经过工艺 A 处理得到的 SEM 形貌, 即 n-SiC 颗粒在化学镀前未经过超声分散处理; (b) 是经过工艺 B 处理得到的 SEM 形貌, n-SiC 颗粒化学镀前经过分散处理。比较这两幅图可以明显看出: 由工艺 B 得到的修饰颗粒团聚现象明显减弱, 且颗粒尺寸明显减小。这说明由工艺 B 进行修饰的 n-SiC 颗粒质量更好。

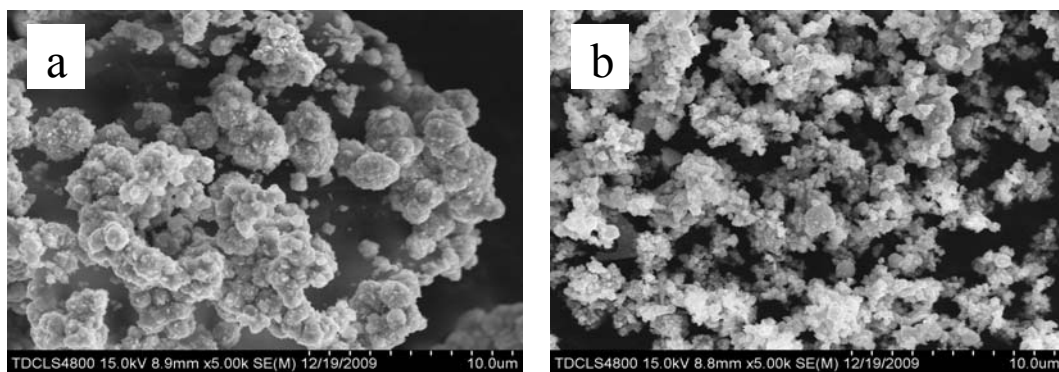


图 4 两种不同工艺处理后 n-SiC 的 SEM 形貌图

Fig. 4 SEM morphology of SiC after chemical deposition in different of processes : (a) process A ; (b) process B

## 2.2 温度对化学镀质量的影响

图 5 显示的是 SiC 在 20℃、30℃、40℃和 50℃四种温度条件下经工艺 B 化学镀后 SEM 表面形貌, 由图可以看出随着温度的提高, 颗粒的团聚现象明显, 其中 20℃和 30℃温度下, 颗粒分布相对均匀, 团聚不明显, 而在 40℃和 50℃条件下, 颗粒团聚明显, 主要是因为随着温度的提高, 溶液中颗粒的布朗运动加剧, 虽然这会使得活动性中心  $\text{Ag}^+$  与  $\text{Cu}^{2+}$  的接触机



会变大，还原反应更易进行，但是同时也造成了经还原出后的带电铜颗粒之间、已镀好的 SiC 与带电铜颗粒之间或者已镀好的 SiC 之间的碰撞粘接机会提高，从而使得颗粒团聚，另外，温度的提高也使得  $\text{Cu}^{2+}$  的析出速率加大，所以也会把上面的这一接触机会进一步进提高。从 20℃ 和 30℃ 温度下化学镀耗时可知，20℃ 条件下化学镀需要近 1h，而 30℃ 条件下只需要 50min，经过以上分析可知 30℃ 条件下最为合理。

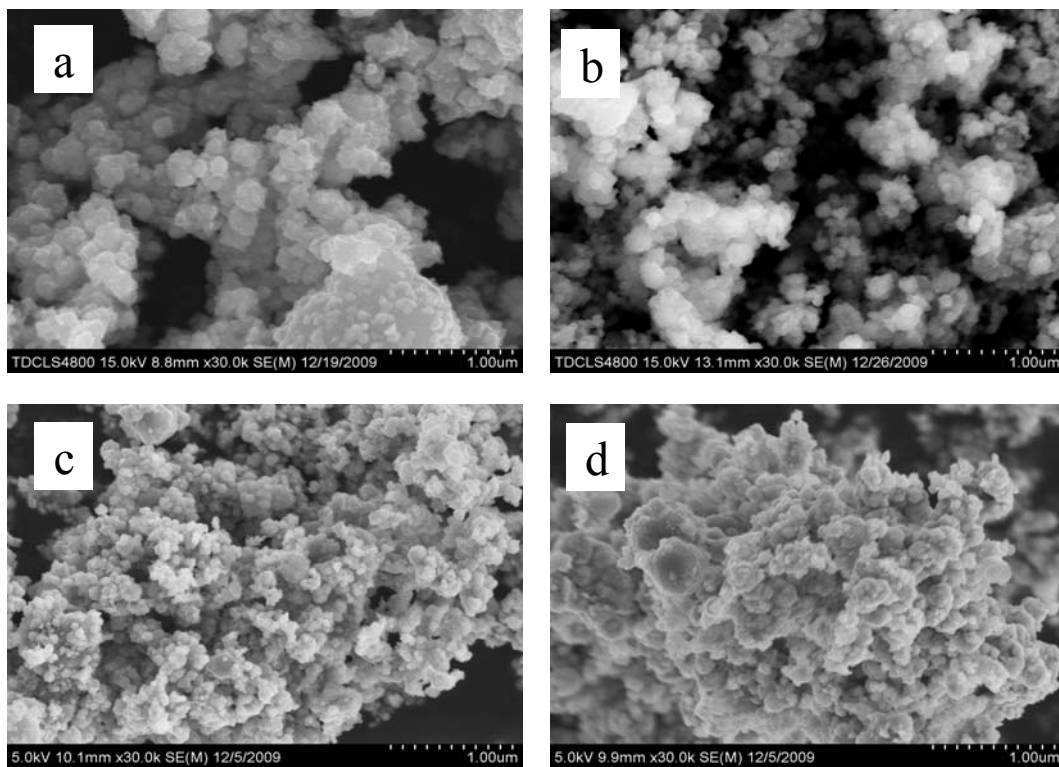


图 5 两种不同工艺处理后 n-SiC 的 SEM 形貌图

Fig. 5 SEM morphology of SiC after chemical deposition in different of processes :(a)process A ; (b) process B

### 2.3 表面镀铜对复合材料性能的影响

图 6 显示了化学镀对铜基复合材料的形貌影响，其中 SiC 的含量为 0.8wt%，a 图是纯 SiC 增强铜基复合材料的金相照片，b 图是表面修饰 Cu 后的 SiC 增强铜基复合材料的金相图，比较可知，表面修饰后 SiC 在基体中分布更为均匀，孔隙和裂纹都得到了减少，这在后面的抗弯强度性能检测中也得到了反映。

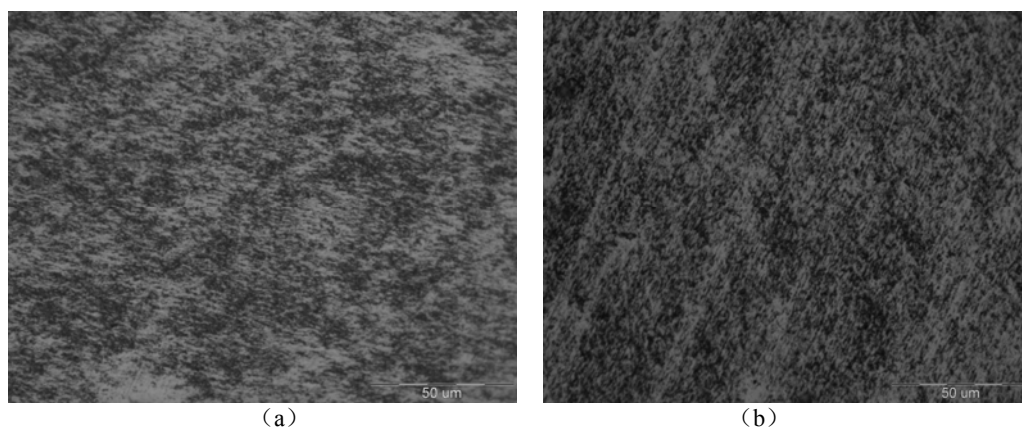


图 6 铜基复合材料的金相组织照片 (a) 纯 SiC; (b) 镀铜 SiC

Fig. 6 Metallurgical structure for copper matrix composites: (a) SiC; (b) Cu-coated SiC

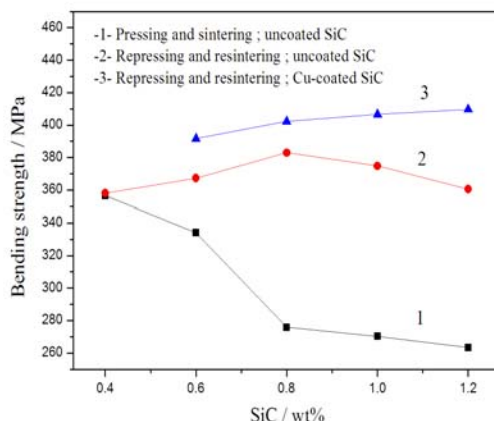


图 7 复合材料抗弯强度随 n-sic 含量的变化

Fig. 7 Bending strength variation of composites with n-SiC content

抗弯强度随 n-SiC 颗粒含量而变化情况如图 7 所示。从图中可以看出：一次烧结复合材料的抗弯强度随着 SiC 含量的增加而降低；采用复压复烧工艺制备的复合材料的抗弯强度随着 SiC 含量的增加是先不断升高，达到一定值之后又开始降低，在 SiC 含量为 0.8wt%，抗弯强度最大，为 383MP；对 SiC 颗粒表面镀铜后，复合材料的强度随着 SiC 含量的增加是不断提高，并且抗弯强度的最大值在向右推进，这说明对 SiC 颗粒进行表面修饰有助于其与铜基体界面结合力的提高，使得颗粒阻碍位错运动能力得到增强，表现为抗弯强度的提高。

### 3 结论

本文通过化学镀的方法对 n-SiC 颗粒进行了表面改性，研究了两种工艺、CuSO<sub>4</sub> 与 n-SiC 的最佳浓度比和化学镀温度等参数对化学镀质量的影响，以及 n-SiC 表面镀铜对复合材料性能的影响，得出了主要结论如下：

◆ 对 CuSO<sub>4</sub> 与 SiC 的最佳浓度比分析研究发现，当两者浓度比为 2.68 : 1 时，镀铜效果最佳。

◆ 比较工艺 A、B，化学镀前 SiC 经过超声分散处理能有效减少团聚现象，且颗粒尺寸也明显减小。

◆ 用修饰后的 n-SiC 颗粒增强复合材料，能进一步提高复合材料的硬度、密度和抗弯强度，并使得最大抗弯强度对应的 n-SiC 颗粒含量向更高的方向推进。在本研究的最大含量 1.2wt%之前都能对抗弯强度起到提高的效果。

### [参考文献] (References)

- [1] C K Chen, H M Feng, H C Lin. The effect of heat treatment on the microstructure of electroless Ni-P coatings containing SiC particles [J]. Thin Solid Films, 2002, 11 (416) : 31~37.
- [2] 张瑾瑾, 王志法. 机械合金化制备碳化硅弥散强化铜基复合材料[J]. 湖南有色金属, 2005, 2, 23~26.
- [3] 王梅龙, 张锐, 乔祝云. 化学镀法制备 SiC/Cu 金属陶瓷复合粉体工艺的探究[J]. 佛山陶瓷, 2003, 11: 14~16.
- [4] 王德宝, 吴玉程, 王文芳, 等. SiC 颗粒表面修饰对铜基复合材料性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 11: 1814-1820.
- [5] S F Moustafa, S A El-Badry, A M Sanad, et al. Friction and wear of copper-graphite composites made with Cu-coated and uncoated graphite powders[J]. Wear 253(2002)699-710.
- [6] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.