

基于选择性激光烧结的石墨骨架电镀铜工艺实验研究

吴海华*, 王亚迪, 钟纪红, 彭建辉, 陈奎, 魏正英

三峡大学水电机械设备设计与维护湖北省重点实验室, 湖北 宜昌 443002

摘要 为改善结合界面的状况,缩短工艺流程,降低铜的消耗,减少生产投入,采用选择性激光烧结成型技术快速制备多孔石墨成型件。在此基础上,研究了不同石墨预制体状态、电镀工艺参数和电镀时间对镀层的沉积速率、表面形貌以及镀层与基体结合状况的影响。结果表明:未经真空压力浸渍酚醛树脂的石墨预制体,其镀层与基体的结合力不符合应用要求,在真空压力下浸渍酚醛树脂 2~3 次后,镀层沉积速率较佳,镀层与基体的结合力符合应用要求;电镀时间为 30~50 min 时,沉积速率较佳,可得到表面覆盖完整、连续且有光泽的镀层;电流密度为 $5 \times 10^2 \sim 6.25 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,镀层晶粒均匀致密,可得到较佳的镀层。

关键词 激光加工; 选择性激光烧结成型; 石墨预制体; 电镀铜; 导电性; 工艺参数

中图分类号 TH145.1+3

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.021401

Copper Plating of Graphite Skeletons Based on Selective Laser Sintering

Wu Haihua*, Wang Yadi, Zhong Jihong, Peng Jianhui, Chen Kui, Wei Zhengying

*Hubei Provincial Key Laboratory of Hydropower Machinery Equipment Design and Maintenance,
China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002, China*

Abstract To improve the interface, shorten the process, and reduce copper consumption as well as production input, we use selective laser sintering technology to rapidly prepare molded parts of porous graphite. The effects of graphite preformation states, electroplating process parameters, and plating time on the deposition rate, the apparent morphology and bonding conditions of the plating and substrate are studied. The results reveal that for the preformed graphite that is not impregnated with phenolic resin, the bonding strength between the plating and the substrate does not meet the application requirements. After the preformed graphite is immersed in phenolic resin for 2-3 times under a vacuum pressure, the plating deposition rate is best, and the bonding force between the plating and the substrate meets the application requirements. When the electroplating time is 30 min to 50 min, the deposition rate is best, and a complete, continuous, and glossy plating on the surface can be obtained. When the current density is $5 \times 10^2 \sim 6.25 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, the plated grains are uniform and dense, and a better plating can be obtained.

Key words laser processing; selective laser sintering; graphite preform; electroplated copper; conductivity; process parameters

OCIS codes 140.3380; 140.3390; 160.3380

1 引言

铜基-石墨自润滑复合材料因其具有良好的摩擦磨损性能和力学、电学性能而备受关注,主要用于生产高铁用的受电弓滑板和刹车片等。采用传统的粉末冶金法制备铜基-石墨自润滑复合材料的过程

中,由于铜合金与石墨润湿性较差,热膨胀系数不一致,二者界面结合性不佳,这直接导致复合材料的综合性能不佳^[1-4]。为改善这一状况,最常见的工艺措施是对石墨粉末进行表面电镀铜预处理,然而,由此带来的问题是:在电镀铜之前,需要对石墨粉末进行活化、敏化等处理,而为了使铜粉石墨粉混合均匀,

收稿日期: 2018-05-30; 修回日期: 2018-07-13; 录用日期: 2018-08-02

基金项目: 国家自然科学基金(51575313)

* E-mail: 652146213@qq.com

需要长时间混料(一般要 48 h 以上)^[5-7];其次,在数量众多、颗粒细小的石墨粉末表面镀铜,需要消耗大量的铜离子,导致生产成本急剧上升。总之,通过对石墨粉末电镀铜预处理可以改善界面结合状况、保证铜基-石墨自润滑复合材料的综合性能,但工艺过程更为复杂冗长、生产成本显著增加^[8]。

为了缩短工艺流程,降低铜的消耗,本文在利用选择性激光烧结成型(SLS)技术快速制备多孔石墨成型件的基础上,探索石墨件整体性电镀铜的可能性。为此,实验研究了石墨预制体状态、电镀工艺参数(电镀时间、电流密度)等对镀层沉积效率、表观形貌以及镀层与石墨预制体结合状况的影响。

2 实验方案

2.1 石墨预制体制备

1) 将含碳量 99.5%(即指碳的质量分数,下同)的 200 目(目是指每英寸筛网上的孔眼数目)鳞片石墨粉末与 200 目热固性酚醛树脂粉末按质量比 6:4 放入球磨机中混合均匀,然后利用 HK-S500 型选择性激光烧结快速成型机(武汉华科三维科技有限公司)快速制备石墨坯体若干(80 mm×10 mm×5 mm),工艺参数包括:扫描功率 25 W、扫描速度 1500 mm·s⁻¹、扫描间距 0.1 mm、分层厚度 0.1 mm 和预热温度 30 °C,放入 160 °C 烘箱进行二次固化,固化时间 15~30 min^[9-10]。

2) 将试样放入自制的真空压力浸渍机中,先抽真空至 0.1 MPa,然后用溶质质量分数为 40% 酚醛树脂酒精溶液将其完全浸没,5 min 后取出并清理干净,60 °C 烘干;继续升温至 160 °C,保温 15 min,使之完全固化。重复上述过程,可以获得真空压力浸渍次数不同的石墨试样。

3) 将经过真空压力浸渍处理的石墨预制体放入 NT-ZKTH40/120 型卧式真空炭化炉(长沙诺天电子科技有限公司)中,用含碳量为 99.5% 的石墨粉末包埋,先以 120 °C·h⁻¹ 的速度加热到 300 °C,待真空度至 10 Pa 以下,通入体积分数为 99.9% 的高纯氮气,再以 60 °C·h⁻¹ 升温至 800 °C,保温 1 h,随炉自然冷却,获得石墨预制体。

2.2 电镀铜实验方案

2.2.1 电镀铜基本过程

1) 电镀前处理。将石墨预制体放入质量浓度为 20 g/L 的氢氧化钠溶液中,超声波震荡 5~10 min,除去表面粉尘和油污并取出,用去离子水清洗至中性,待用。

2) 电镀液制备。取质量分数为 98.3% 的硫酸 30 mL,硫酸铜 100 g,醋酸 2.5 mL,硫酸盐酸性镀铜添加剂 10 mL,加入蒸馏水配制成为 1 L 的电镀液。

3) 电镀。以石墨预制体为阴极、磷铜板(江苏亚太金属材料有限公司)为阳极,采取恒流方式电镀(KXN-305D 型直流稳压恒流电源由兆信公司提供),选择合适的电流密度和电镀时间。

4) 电镀后处理。取出被镀件,用去离子水清洗至中性,置于质量分数为 1% 的苯并三氮唑乙醇混合溶液中,钝化 15 min 后取出,用去离子水洗至中性,50 °C 烘干。

2.2.2 电镀铜实验方案

在电流密度为 5×10^2 A·m⁻²、电镀时间为 30 min 的条件下,对比研究不同状态的石墨预制体对镀层的沉积速率,表观形貌以及其与石墨基体结合状况的影响;取经过二次真空压力浸渍、高温炭化处理的石墨预制体为被镀件,采取单因素实验方法分别研究不同的电流密度和电镀时间对镀层的沉积速率和表观形貌的影响。

2.3 微观形貌表征和性能测试

利用 RTS-9 型双电测四探针测试仪测试石墨预制体电导率,利用 VHX-1000 型超景深三维显微镜观察镀层表观形貌,利用 JSM-7500F 冷场发射扫描电子显微镜(SEM)观察镀层晶粒结构及镀层界面结合状况,利用精度为 0.001 g 的电子天平测量石墨预制体电镀前后的质量。由此可计算沉积速率,表达式为

$$v = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^3}{t}, \quad (1)$$

式中: m_1 为电镀后的石墨预制体质量; m_2 为电镀前的石墨预制体质量; t 为电镀时间。

参照标准^[11]检测电镀层与石墨预制体的结合强度,将玻璃纤维胶带(附着强度 8 N/25 mm)粘附在电镀层上,用橡胶滚筒轻轻滚压,消除黏接面内空气,剥离玻璃纤维胶带,若镀层无剥离现象,说明二者结合强度好^[12]。

3 结果分析与讨论

3.1 石墨预制体对镀层沉积速率、表观形貌及结合状况的影响

图 1 为真空压力浸渍次数对石墨预制体的电导率和镀层沉积速率的影响。镀层的沉积速率和石墨预制体的电导率均随着真空压力浸渍次数的增加而增加,未经真空压力浸渍处理的石墨预制体电导率

为 $20.8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 此时镀层的沉积速率最低, 仅为 $9 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$; 当石墨预制体浸渍次数达到 3 次时, 石墨预制体的电导率增加到 $45.3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 镀层的

沉积速率也提高到 $15.1 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ 。可见, 石墨预制体本身导电性能直接影响镀层沉积速率, 导电性越好, 镀层沉积速率越快。

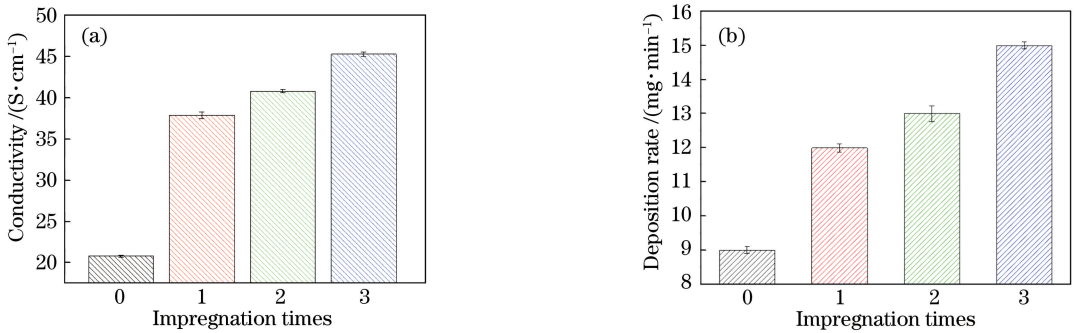


图1 真空压力浸渍次数对石墨预制体的电导率和镀层沉积速率的影响。(a)电导率;(b)沉积速率
Fig. 1 Effect of impregnation times under a vacuum pressure on electrical conductivity of graphite perform and deposition rate of the plating. (a) Conductivity; (b) deposition rate

图2为真空压力浸渍次数对镀层表面形貌以及其与石墨预制体结合状况的影响, 未经过真空压力浸渍处理的石墨预制体, 其表面未形成完整、连续的镀层, 可观察到裸露的石墨基体, 镀层在玻璃纤维胶带黏附力作用下从石墨基体表面“脱落”, 如图2(a)

所示; 结合强度检测结果表明, 经过1次、2次和3次的真空压力浸渍处理的石墨预制体, 镀层与石墨基体结合良好, 这是因为其表面均形成较为完整连续的镀层, 增大了玻璃纤维胶带与镀层的有效接触面积。

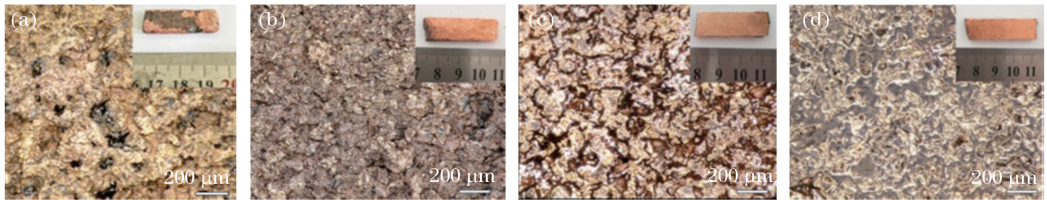


图2 真空压力浸渍次数对镀层表面形貌与结合状况的影响。(a)未浸渍;(b)1次;(c)2次;(d)3次
Fig. 2 Effect of impregnation times under a vacuum pressure on plating appearance and bonding conditions of the plating and the substrate. (a) Untreated; (b) once; (c) twice; (d) 3 times

此外, 观察发现, 随着真空压力浸渍次数的增加, 镀层表面更加平整、有光泽。分析其原因, 镀层的形成不仅与预制体的导电性密切相关, 而且与预制体的表面状态有关。图3为不同的石墨预制体表面状态, 未经真空压力浸渍炭化处理的石墨预制体表面有许多较大的孔洞, 表面不平度较大, 而经过多次真空压力浸渍炭化处理的石墨预制体表面孔洞数量及大小均有所减少, 表面不平度较小。预制体表

面越不平整, 在凹凸处越容易发生电晕现象, 此外, 导电性不佳, 铜离子的沉积速率也较慢, 因此, 需要更长的时间形成连续的镀层; 而经过多次真空压力浸渍炭化处理的石墨预制体表面比较平整, 电晕现象明显减少削弱, 高温处理后酚醛树脂转变成导电性较佳的玻璃碳, 填充了内部孔洞, 形成相对致密的导电网络, 提升了预制体的导电性能。因此, 在相同工艺参数下, 石墨预制体表面容易形成连续的镀层。

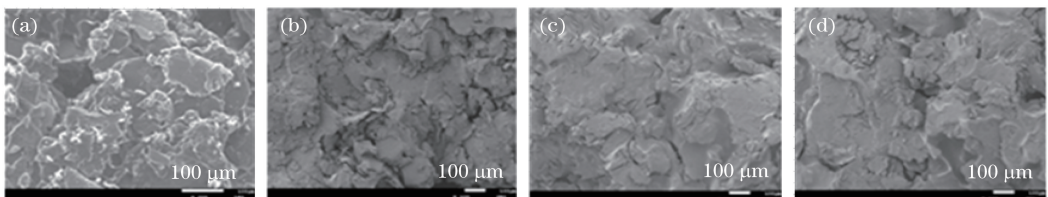


图3 不同的石墨预制体表面状态。(a)未浸渍;(b)1次;(c)2次;(d)3次
Fig. 3 Different graphite preform surface states. (a) Untreated; (b) once; (c) twice; (d) 3 times

3.2 电镀工艺参数对镀层沉积速率和表现形貌的影响

3.2.1 电镀时间

图4为不同电镀时间对沉积速率的影响。镀层的沉积速率随时间的增加呈先增大后减小的趋势,

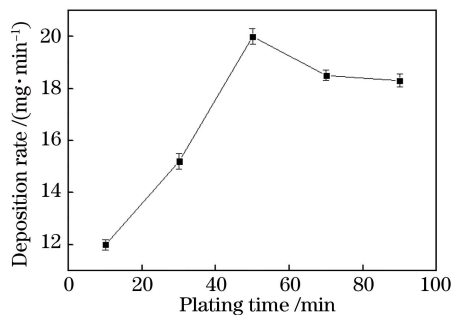


图4 电镀时间对沉积速率的影响

Fig. 4 Effect of plating time on deposition rate

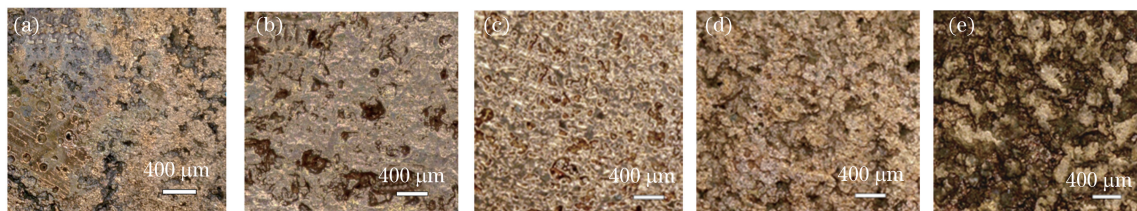


图5 电镀时间对镀层表现形貌的影响。(a) 10 min; (b) 30 min; (c) 50 min; (d) 70 min; (e) 90 min

Fig. 5 Effect of plating time on plating apparent morphology. (a) 10 min; (b) 30 min;

(c) 50 min; (d) 70 min; (e) 90 min

当电镀时间较短时,镀层沉积速率与表现形貌都较差,这是因为石墨预制体表面的不平度会影响其表面电流的分布,铜离子在电流密度低处不易形核^[13];随着电镀时间的增加,镀层的沉积速率与表现形貌逐渐达到较佳状态,这是因为石墨预制体表面逐步被铜离子覆盖,形成连续的镀层,表面电流趋于平稳;在电镀时间大于50 min时镀层的沉积速率下降,表现形貌变粗糙,这是因为镀层的沉积速率过快,使得阳极铜离子的分解速度小于阴极铜离子的沉积速度,以至于镀层表面细致的晶粒开始粗化,镀层变得粗糙,呈多孔状,难以清洗至中性,并且在清洗过程中会有铜粉脱落,致使镀层质量减小。

3.2.2 电流密度

图6为不同电流密度对镀层沉积速率的影响。镀层的沉积速率随电流密度的增加呈先增大后减小的趋势,当电流密度为 $2.5 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,沉积速率最小,为 $11.6 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$;随着电流密度的增大,镀层的沉积速率在 $6.25 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时达到最大,为 $21.4 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$,但当电流密度继续增加时,镀层的沉积速率开始下降。可见,镀层的沉积速率随

电镀时间为10 min时,镀层的沉积速率最低为 $12 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$,随着电镀时间的增加,镀层的沉积速率在50 min时达到最大,为 $19.9 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ 。可见,镀层的沉积速率随电镀时间的变化而变化,过长的电镀时间会使镀层的沉积速率降低。

图5为不同的电镀时间对镀层表现形貌的影响。当电镀时间较短时,其表面未形成完整连续的镀层,可观察到裸露的石墨基体。随着电镀时间的增加,基体表面不平处逐渐被铜离子覆盖,如图4(b)所示,电镀时间为50 min时,镀层表面形成均匀且有金属光泽的镀层,但随着时间的增长,镀层表面铜离子越来越粗糙,电镀时间为90 min时,镀层表面有黑色物质出现。这是因为随着电镀时间的增加,镀层逐渐粗化,镀层表面的镀液被腐蚀,难以清洗至中性。

电流密度的变化而变化,电流密度过大会使镀层的沉积速率降低。

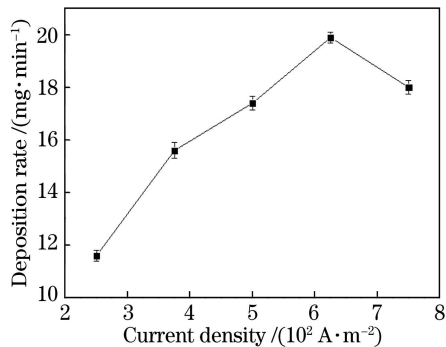


图6 电流密度对镀层沉积速率影响

Fig. 6 Effect of current density on deposition rate

图7为不同的电流密度对镀层晶粒形貌的影响。当电流密度较小时,镀层晶粒呈颗粒状,随着电流密度的增加,晶粒不断长大,颗粒逐渐消失,呈均匀的片状并逐渐长大,但当电流密度达 $7.5 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,铜颗粒开始团聚为球状,这是因为电流密度过大出现过烧现象。

电流密度的大小是影响镀层晶粒状态的关键因

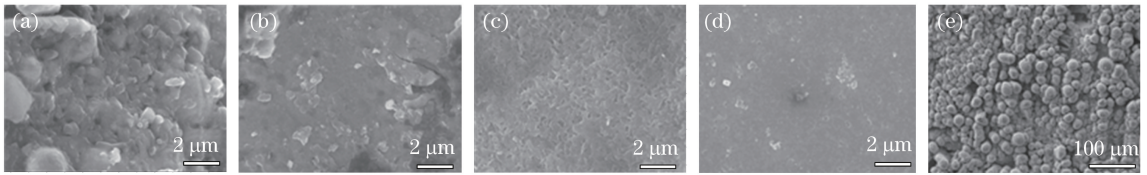


图7 电流密度对镀层晶粒的影响。(a) $2.5 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$; (b) $3.75 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$; (c) $5 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$; (d) $6.25 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$; (e) $7.5 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$

Fig. 7 Effect of current density on plating grain. (a) $2.5 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$; (b) $3.75 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$; (c) $5 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$; (d) $6.25 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$; (e) $7.5 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$

素之一,随着电流密度的增大,晶粒逐渐长大,晶粒之间孔隙减小,形成致密的镀层,但当电流密度过大时,晶粒会团聚为球体。一般情况下,镀层的沉积速率会随着电流密度的增大而增大,但本实验在电流密度大于 $6.25 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,镀层沉积速率减小,这是由于此时电流密度过大,镀层出现过烧现象,形成疏松的表层,在清洗与钝化的过程中镀层脱落,造成干燥后的镀层质量变小,沉积速率变低。

4 石墨骨架与铜合金复合实验

采用上述实验方案制备柱状($\Phi = 2 \text{ mm}$, Φ 表示直径)石墨骨架预制体,基板尺寸为 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$,并对其进行电镀铜处理,然后将电镀铜的石墨骨架与质量分数为 91.86% 的锡青铜粉放入 $21 \text{ mm} \times 21 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的模具中,利用挤压铸造成型工艺在高温电炉中(上海广益高温技术实业有限公司)进行复合实验,复合过程中,先以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 将温度升至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$,保温 10 min,然后加压至 0.5 MPa,以相同的速度升温至 $900 \text{ }^\circ\text{C}$,保温保压 10 min,待温度降至室温取出试样。

将利用 SLS 技术加工而成的柱状石墨骨架,经真空压力二次浸渍后,在电镀时间为 50 min、电流密度为 $6.25 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 的条件下进行电镀,可得到与基体结合状况良好、厚度均匀的镀层(见图 8),然后,将其与锡青铜粉复合(见图 9),可得石墨与铜基体之间相互咬合在一起、结合状况良好的铜基-石

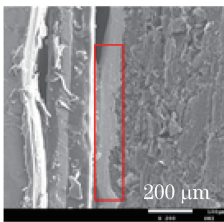


图8 石墨与电镀铜层界面结合形貌

Fig. 8 Interfacial morphology of graphite and electroplated copper layer

墨自润滑复合材料。图 10 为铜基-石墨自润滑复合材料界面结合微观形貌。实验证明:在石墨预制体上电镀铜可以改善石墨与铜的润湿性。电镀技术在基于 SLS 的石墨骨架上的成功应用,相对于直接在石墨粉末表面电镀铜,可节省大量的铜离子,并且可以控制石墨在三维空间的含量,为后期制备性能优良的铜基-石墨自润滑复合材料奠定了基础。

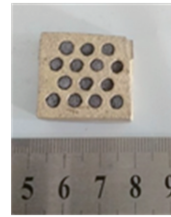


图9 铜基-石墨自润滑复合

Fig. 9 Copper-graphite self-lubricating composite

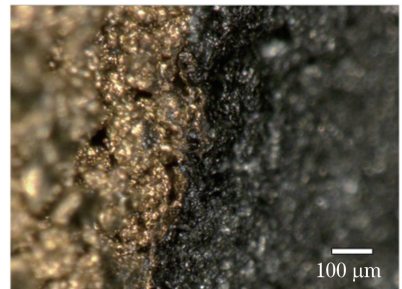


图10 铜基-石墨自润滑复合材料界面结合微观形貌

Fig. 10 Interface and microscopic morphology of copper-graphite self-lubricating composites

5 结 论

利用 SLS 技术可以快速制备多孔石墨骨架。本实验在电镀液确定的情况下研究基体状况与电镀工艺参数对电镀层的影响。结果表明:未经真空压力浸渍酚醛树脂的石墨预制体,其电镀层的结合力不符合要求,在真空压力下浸渍酚醛树脂 2~3 次后,镀层沉积速率较佳,镀层与基体的结合力符合要求;电镀时间为 30~50 min 时,沉积速率较佳,可得

到表面覆盖完整、连续且有光泽的镀层;电流密度为 $5 \times 10^2 \sim 6.25 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,可得晶粒均匀致密的镀层。

参 考 文 献

- [1] Zhan Y Z, Zhang G D. Friction and wear behavior of copper matrix composites reinforced with SiC and graphite particles [J]. *Tribology Letters*, 2004, 17(1): 91-98.
- [2] Chen B M, Bi Q L, Yang J, *et al.* Tribological properties of solid lubricants (graphite, h-BN) for Cu-based P/M friction composites [J]. *Tribology International*, 2008, 41(12): 1145-1152.
- [3] Zhan Y Z, Zhang G D. Graphite and SiC hybrid particles reinforced copper composite and its tribological characteristic [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2003, 22(15): 1087-1089.
- [4] Queipo P, Granda M, Santamaria R, *et al.* Preparation of pitch-based carbon-copper composites for electrical applications [J]. *Fuel*, 2004, 83(11/12): 1625-1634.
- [5] Wang W F, Xu S F, Ying M F, *et al.* Research on the copper coating graphite copper matrix composites [J]. *Journal of Hefei University of Technology (Natural Science)*, 1999(1): 37-40.
王文芳, 许少凡, 应美芳, 等. 镀铜石墨-铜基复合材料组织与性能研究 [J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 1999(1): 37-40.
- [6] Li C Q, Wang Z T, Zhao G G. Characteristics of electroless copper-coated graphite and its copper matrix composites [J]. *Journal of Heilongjiang Institute of Science and Technology*, 2011, 21(5): 349-352, 399.
李长青, 王振廷, 赵国刚. 化学镀铜石墨粉及其铜基复合材料的性能 [J]. *黑龙江科技学院学报*, 2011, 21(5): 349-352, 399.
- [7] Wen C C, Kuo W S. Experimental study on shear failure behaviors and wear resistance of copper-electroplated graphite compacts [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 934: 53-59.
- [8] Liu J. Preparation and friction and wear properties of copper-based composite pantograph slides [D]. Changsha: Hunan University, 2007.
刘军. 铜基复合材料受电弓滑板的制备及其摩擦磨损性能研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2007.
- [9] Wu H H, Yan J N, Li T F, *et al.* Experimental study on molding precision for Graphite/Phenolic resin mixed powders processed by selective laser sintering [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(8): 081405.
吴海华, 鄢俊能, 李腾飞, 等. 石墨/酚醛树脂混合粉末选择性激光烧结成型精度实验研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(8): 081405.
- [10] Wu H H, Li T F, Xiao L N, *et al.* Research on forming process of flake graphite powder by selective laser sintering [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(10): 101409.
吴海华, 李腾飞, 肖林楠, 等. 鳞片石墨粉末选择性激光烧结成型工艺研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(10): 101409.
- [11] State Bureau of Technical Supervision. Adhesives, 180° peel strength test method for a flexible-bonded-to-rigid test specimen assembly: GB/T 2790-1995 [S]. Beijing: China Standards Press, 1996-08-01.
国家技术监督局. 胶粘剂 180°剥离强度试验方法: 挠性材料对刚性材料: GB/T 2790-1995 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1996-08-01.
- [12] Zhang Y C, Hu R N, Xiang R. Electroplating handbook [M]. 4th ed. Beijing: National Defense Industry Press, 2011: 15-26.
张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册 [M]. 4 版, 北京: 国防工业出版社, 2011: 15-26.
- [13] Andersen J E, Bech-Nielsen G, Møller P. Bulk crystalline copper electrodeposited on polycrystalline gold surfaces observed by *in-situ* scanning tunneling microscopy [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1994, 70(1): 87-95.