

电铸制备 TiB_2/Cu 复合材料的性能

戴春爽, 李 丽

(山东理工大学, 山东 淄博 255049)

摘 要: 使用粒度约为 $3\ \mu\text{m}$ 的导电陶瓷 TiB_2 颗粒作为铜基复合材料的增强相, 在酸性硫酸铜溶液中用电铸方法制备 TiB_2/Cu 电火花加工用工具电极。用扫描电镜和金相显微镜观察其组织结构, 用维氏硬度计测量硬度, 用中性盐雾试验测量其耐腐蚀性, 用电火花加工脆硬材料衡量其抗电蚀性。结果表明: 电铸 Cu 与 TiB_2/Cu 晶粒平均直径分别为 $30, 10\ \mu\text{m}$, 硬度分别为 $984, 1235\ \text{MPa}$, 腐蚀失重分别为 $47.8, 40.3\ \text{mg}$; TiB_2 颗粒的加入可显著细化晶粒, 提高硬度、耐腐蚀性和抗电蚀性。

关键词: 电铸; TiB_2/Cu ; 复合材料; 性能

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)11-2808-04

电火花工具电极损耗是影响电火花成型加工 (electrical discharge machining, EDM) 质量的重要因素, 电极的抗电蚀性能不仅取决于其材料成分, 还与其结构和形貌密切相关。二硼化钛 (TiB_2) 导电陶瓷颗粒具有高熔点、高硬度、高导电、高导热和低热膨胀系数等特性, TiB_2 对复合材料的导电、导热性影响较小。 Cu 因具有良好的导电、导热特性, 常被用来作为基体相, 研究 TiB_2 颗粒增强 Cu 基复合材料制备工具电极成为当前的热点之一^[1]。常用的复合材料制备方法主要有机械合金化、自蔓延高温合成、粉末冶金、喷射沉积等^[2]。机械合金化是将混合粉末通过机械变形、破碎、粘合, 使元素间原子合金化的一种物理化学过程。无需经过液相、气相等相变, 但复合材料纯度不高且不均匀^[3]; 自蔓延高温合成是利用 2 种或 2 种以上物质的反应放热, 使邻近区域利用热产生反应, 这种利用放热与反应自动蔓延循环, 过程迅速难以控制且空隙较多^[4]; 粉末冶金是一种应用较广的方法, 但物相间界面结合强度问题是困扰粉末冶金的重要难题之一^[5]; 喷射沉积法是将熔融金属雾化熔滴以高速喷射至沉积载体上, 加工效率高, 但强度低、熔点低的材料不易作为沉积载体^[6]。目前, 研究方向正由单一制备方法向多种方法复合制备转变。例如, 利用微波加热与粉末冶金相结合的方法改进材料的致密度^[7]。 TiB_2 的分散系数低, 在烧结中热膨胀呈各向异性, 限制其致密程度^[8]。而电铸是在常温下将溶液中的颗粒沉积, 避免了颗粒与基体的热膨胀问题, 且可通过改变搅拌

方式使颗粒在溶液中充分分散而提高材料成分均匀性。而有关用电铸方法制备 TiB_2 颗粒增强铜基复合材料的研究报道较少。在本研究工作中, 主要是添加约 $3\ \mu\text{m}$ TiB_2 导电颗粒, 在前期研究的基础上采用酸性硫酸铜电铸方法制备 TiB_2/Cu 电火花加工工具电极^[9], 对比分析电铸 Cu 与 TiB_2/Cu 的性能。

1 实 验

TiB_2 和 Cu 的物理性能见表 1。 TiB_2 颗粒形貌见图 1。先用蒸馏水清洗 TiB_2 颗粒以去除漂浮的粉末, 再用 $3\ \text{mol/L}$ 盐酸溶液 (溶液温度为 $60\ ^\circ\text{C}$) 浸泡 $2\ \text{h}$ 去除杂质, 再用体积分数为 18% 氢氧化钠浸泡 $1\ \text{h}$ 去除油脂, 最后用 SK2210HP 型超声波仪清洗颗粒 $0.5\ \text{h}$ 。电铸溶液由分析纯级试剂配置, 用 Sartorius BS224S 电子天平称量。电铸溶液主要成分、比例和电铸工艺参数见表 2。将搅拌均匀的颗粒溶液与硫酸铜溶液用磁力搅拌器充分搅拌, 待混合后的溶液温度稳定在 $30\ ^\circ\text{C}$ 后再开始电铸。

用磷含量为 $0.01\% \sim 0.02\%$ 的磷铜板作为电铸阳极放入聚丙烯阳极袋中, 以防止阳极溶解的杂质污染电铸溶液。阴极选用 $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$ 不锈钢板, 电铸前先对不锈钢板用砂纸磨平并用蒸馏水清洗、除油 (Na_3PO_4 , $70\ \text{g/L}$ 、 Na_2CO_3 , $50\ \text{g/L}$ 、 NaOH , $10\ \text{g/L}$), 再用体积比为 5% 的 HNO_3 酸洗, 最后用体积比为 25% 的 HNO_3 钝化处理以利于脱模。

工具电极的表面形貌和晶粒大小分析用荷兰 FEI

收稿日期: 2014-11-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51105235); 山东省自然科学基金 (ZR2009FQ030)

作者简介: 戴春爽, 女, 1989 年生, 硕士生, 山东理工大学机械工程学院, 山东 淄博 255049, E-mail: daichunshuang@yeah.net

表 1 TiB₂ 和 Cu 的物理性能
Table 1 Physical properties of TiB₂ and Cu

Material	Melting point/°C	Density/g cm ⁻³	Thermal conductivity/W (m K) ⁻¹	Resistivity/μΩ·cm	Thermal expansivity/m (m K) ⁻¹	Hardness/GPa
TiB ₂	3250	2.65	25	8.2	4.6 × 10 ⁻⁶	39.6
Cu	1083	8.96	398	1.7	17.8	0.98

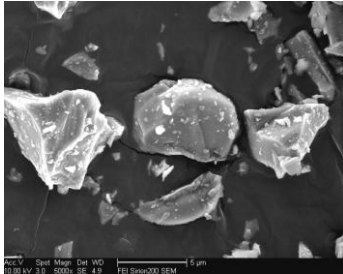


图 1 TiB₂ 颗粒的显微形貌

Fig.1 Micromorphology of TiB₂ particles

表 2 电铸溶液配方和工艺参数

Table 2 Electroforming solution formulation and process parameters

Material	Concentration	Parameters	Value
CuSO ₄ ·5H ₂ O	200 g/L	Current density	4 A/dm ²
H ₃ BO ₃	20 g/L	Temperature	30 °C
NaCl	50 mg/L	Stirring rate	300 r/min
TiB ₂ (4000mesh)	5 g/L	Time	10 h

公司 Sirion 200 型扫描电镜，用 W5 金刚石抛光膏先机械抛光后再电解抛光。用德国 Zeiss 公司 Axio Lab.A1 型生物荧光相差显微镜的 Axio Images 软件中网格截点记数法计算晶粒的平均直径。电解抛光和金相腐蚀配方如表 3 所示。

用日本 future tech 公司的 FM800 型显微硬度计对材料硬度进行分析测定，用 0.49 N 加载力，加载时间是 15 s，对每个试样不同位置各测量 10 次取平均值。材料耐腐蚀性测试采用中性盐雾试验，称量材料在 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液中浸泡 240 h 后的质量损失，失重量越小，表明材料耐腐蚀性越高。

使用 DM71 型数控电火花成型机床，加工烧结 NdFeB 脆硬性永磁体。加工时间为 8 min，加工参数见表 4。选用正极性加工，采用强迫冲油有利于电蚀

表 3 电解抛光和金相腐蚀溶液配方

Table 3 Metallurgical etching solution formula

Electrobrightening		Chemical etching	
H ₃ PO ₄	330 mL	FeCl	3.5 g
Distilled water	70 mL	HCl	50 mL
Cathode	Red copper	Distilled water	100 mL
Voltage	1.2 V	Time	10~15 s
Time	20 min		

表 4 电火花加工工艺参数

Table 4 EDM process parameters

Peak current/A	Pulse width/μs	Pulse separation/μs	Voltage/V
6	15	45	75

产物的排出和加工的稳定性，但增加电极损耗^[10]。选取高电极损耗的电规准，使材料加工质量变化更明显，增加试验的精确度。

用相对电极质量损耗衡量材料的抗电蚀性，电极损耗越小工具电极的抗电蚀性越好。相对损耗为电极的绝对损耗除以工件蚀除量，加工前后分别称电极和工件的质量，用百分比表示。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌表征及其机理分析

图 2 为电铸 Cu 和 TiB₂/Cu 复合材料的 SEM 照片。从中观察可知单质铜材料表面由许多尺寸差别较大的胞状结构相互堆叠而成，晶胞之间结合缝隙较多，表面有较大的裂纹。相比之下，图 2b TiB₂/Cu 复合材料表面的胞状结构较为细小、均匀，表面平整。TiB₂ 颗粒可显著细化铜基体组织，因为导电性 TiB₂ 颗粒吸附在阴极表面阻挡其活性区，从而增加阴极有效面积，减小阴极极化，减小晶核界面张力，使阴极表面电位负移，增大阴极极化过电位，促使晶核形核率升高，使晶核临界尺寸变小^[11]。另外，TiB₂ 颗粒与 Cu 共沉积时，Cu 可直接在导电颗粒 TiB₂ 表面沉积，弥散分布的 TiB₂ 颗粒阻碍铜晶粒生长，降低针孔、麻点等缺陷。因此，TiB₂/Cu 复合材料比电铸 Cu 表面更细密。

图 3 为电铸 Cu 和 TiB₂/Cu 复合材料的晶粒组织。

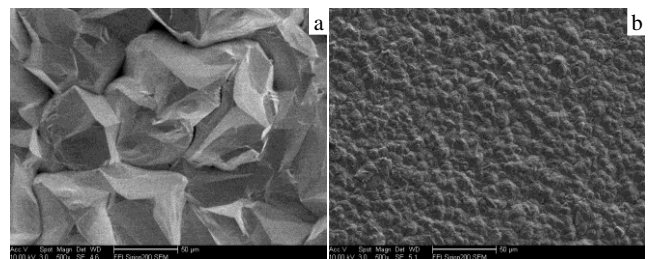


图 2 电铸 Cu 和 TiB₂/Cu 的表面形貌

Fig.2 Surface micromorphologies of electroforming Cu and TiB₂/Cu: (a) Cu and (b) TiB₂/Cu

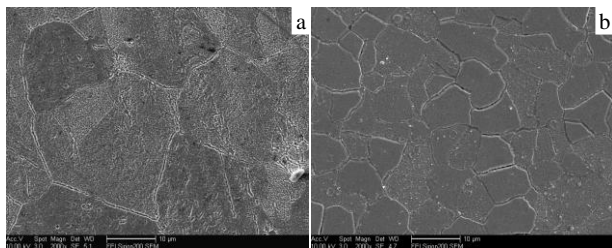


图 3 电铸 Cu 和 TiB₂/Cu 复合材料的晶粒组织

Fig.3 Grain size of electroforming Cu and TiB₂/Cu composite:
(a) Cu and (b) TiB₂/Cu

由图 3 可知 TiB₂ 起细化晶粒的作用，电铸 Cu 的平均粒径为 30 μm，TiB₂/Cu 复合材料的平均粒径为 10 μm。TiB₂ 具有细化晶粒的作用，一方面是因为 TiB₂ 颗粒与铜离子发生共沉积并弥散分布在铜基体中，产生一定的界面分散力，使晶核界面张力减小，从而使临界形核半径减小和晶核数增加。另一方面，TiB₂ 颗粒具有合适的导电性，使铜离子可直接以 TiB₂ 颗粒为基点沉积，有效阻碍了铜晶粒长大^[12]。

图 4 为 TiB₂/Cu 复合材料 TiB₂ 颗粒在铜基体中分布图。可见，颗粒分布较均匀，且具有比较好的分散性，无大量团聚，Cu 结合界面处无裂纹。表面的深黑色凹坑是颗粒在抛光过程中被抛掉后留下的，经机械抛光和电解抛光后复合材料表面仍有 TiB₂ 颗粒密集的分布在材料表面，说明 TiB₂ 颗粒与基体结合紧密，且分不同深度镶嵌在材料中。

2.2 硬度和耐腐蚀性

电铸 Cu 和 TiB₂/Cu 复合材料的显微硬度分别为 984 和 1235 MPa，TiB₂/Cu 复合材料的显微硬度提高了 18%。TiB₂ 与 Cu 共沉积可提高复合材料的硬度。一方面是据 Hall-petch 原理材料硬度与晶粒直径成反比，弥散分布的 TiB₂ 细化晶粒，减小材料孔隙率，增大复合材料的密度。另一方面是 TiB₂ 的硬度相对 Cu 较高并均匀分布在铜基体中，两者导热系数相差较大，

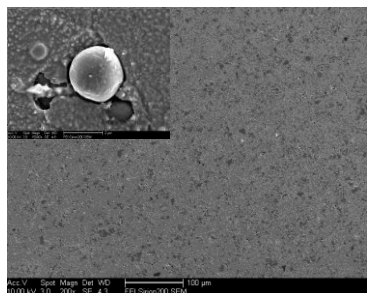


图 4 TiB₂/Cu 复合材料中 TiB₂ 颗粒分布

Fig.4 TiB₂ particles distribution of electroforming TiB₂/Cu composite

Cu 金属在陶瓷颗粒周围会形成位错、堆积，使复合材料的硬度明显增大^[13]。

电铸 Cu 和 TiB₂/Cu 复合材料的失重分别为 47.8 和 40.3 mg，TiB₂/Cu 相比电铸 Cu 的耐腐蚀性提高，原因是铜在氯化钠溶液中失去电子成为离子，其耐腐蚀性受其表面氧化膜稳定性的控制，一般氧化膜的保护作用随材料密度增加而增大，TiB₂ 颗粒均匀分布在铜基体中细化晶粒，减少其内部的大量针孔，使材料更致密，增大氧化膜的稳定性^[14]。

2.3 抗电蚀性

图 5 为电铸 Cu 和 TiB₂/Cu 复合材料电火花成型加工后的表面形貌。

电极材料的抗电蚀性与其密度、导热系数、熔沸点有关，抗电蚀性高的材料微观组织结构细密，高温力学性能优良。电铸 Cu 和 TiB₂/Cu 复合材料的相对电极损耗分别为 7.5% 和 2.1%。由于电铸 Cu 表面由大小不一的晶胞组成，所以经火花放电后的表面是较凸的大晶胞熔融抛出后残留材料加上工件材料溅射重新凝固的，重铸层有较多缩孔。TiB₂/Cu 复合材料的火花放电痕迹较浅，由多个边缘光滑的放电凹坑堆叠而成，说明放电稳定性好。在电火花放电产生的高温下熔化甚至气化时，若微凸点是以 TiB₂ 为中心的放电点，当导电陶瓷 TiB₂ 颗粒处在放电间隙内时，放电通道被分割，到达工件表面的脉冲能量被分散，相应的电极材料的放电痕变浅^[15]。由于 TiB₂ 的熔沸点比 Cu 高的多，因而 TiB₂ 承担大部分的热量，从而减小铜电极材料的熔化。若放电点不在 TiB₂ 颗粒上，均匀弥散分布在铜基体上的 TiB₂ 可以在熔融材料被抛出时起到“骨架”作用，阻挡、粘滞大量的 Cu 被抛出，从而，TiB₂/Cu 工具电极损耗明显减小。因此，TiB₂/Cu 工具电极有良好的抗电蚀性。

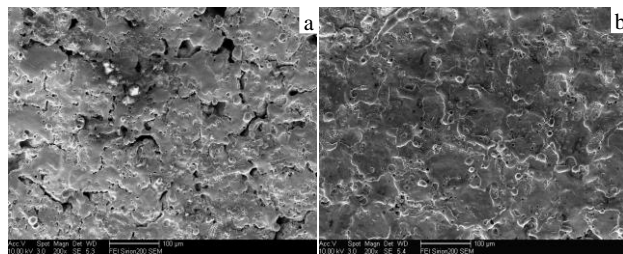


图 5 电铸 Cu 和 TiB₂/Cu 表面形貌

Fig.5 Surface micromorphologies of electroforming Cu and TiB₂/Cu composite: (a) Cu and (b) TiB₂/Cu

3 结 论

1) 利用电铸法，在硫酸铜溶液中添加 TiB₂ 颗粒，

制备了 TiB₂/Cu 工具电极, TiB₂ 在 Cu 基体中分布均匀, 无大量团聚现象。

2) TiB₂ 颗粒的加入对铜基体组织有显著的细化效果, TiB₂/Cu 复合材料比电铸 Cu 表面细密, 晶粒平均直径从 30 μm 细化至 10 μm; TiB₂ 颗粒显著细化晶粒、改善沉积层质量。

3) TiB₂/Cu 复合材料比电铸 Cu 的硬度提高 18%, 耐腐蚀性提高 16%; 电铸 Cu 和 TiB₂/Cu 复合材料的失重分别为 47.8 和 40.3 mg, TiB₂/Cu 相比用铸 Cu 的耐腐蚀性提高, 具有良好的抗电蚀性能。

参考文献 References

- [1] Li Junjun(黎军军), Zhao Xueping(赵学坪), Tao Qiang(陶强) et al. *Acta Phys Sin*(物理学报)[J], 2013, 62(2): 026 202
- [2] Yu Feng(余峰). *Journal of Wuhan University of Technology* (武汉理工大学学报)[J], 2007(7): 33
- [3] Wang Zehong(王泽鸿), Ji Genshun(季根顺), Wang Tianxiang(王天祥) et al. *Metal World*(金属世界)[J], 2012, 26(5): 26
- [4] Chen Lidong(陈立栋), Xue Jilai(薛济来), Zhu Jun(朱骏) et al. *Self-propagating High Temperature Synthesis Kinetics Analysis of Boride Titanium Powder, 2007'China International BBS Aluminium Metallurgy Technology*(2007 中国国际铝冶金技术论坛)[C]. Beijing: Aluminum Corporation of China, 2007: 10
- [5] Karthiselva N, Murty B, Srinivasa R. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 55(48): 201
- [6] Li Miaquan(李淼泉), Chen Shenghui(陈胜晖), Li Xiaoli(李晓丽). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(2): 172
- [7] Marta Z. *Materials & Design*[J], 2014, 55(53): 758
- [8] Li li(李丽), Yin Fengshi(殷凤士), Niu Zongwei(牛宗伟) et al. *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2013, 44(8): 1188
- [9] Li li(李丽), Cheng Xiang(程祥), Li Zhiyong(李志永) et al. *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2013, 55(22): 3335
- [10] Ming Pingmei(明平美), Zhu Di(朱荻), Qu Ningsong(曲宁松) et al. *Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering*(机械科学与技术)[J], 2005, 50(5): 591
- [11] Gao Bo(高波), Lin Bin(林彬). *Xi'an Polytechnic University*(西安工程大学学报)[J], 2008, 50(3): 324
- [12] Guan Liya(关丽雅), Zheng Xiuhua(郑秀华), Wang Fuchi(王富耻) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 50(S1): 524
- [13] Li Hongxia(李红霞), Wang Guoqiang(王国强), Song Kexing(宋克兴) et al. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2014, 50(3): 116
- [14] Zhang Xiaoyan(张晓燕), Liang Rong(梁荣). *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*(陕西科技大学)[J], 2006, 50(5): 96
- [15] Zhang Wenfeng(张文峰), Zhu Di(朱荻). *Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2003, 50(6): 44

Properties of Electroforming TiB₂/Cu Composites

Dai Chunshuang, Li Li

(Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: Cu-based TiB₂/Cu electrodes reinforced by conductive ceramic TiB₂ particles with a particle size of about 3 μm were prepared by electroforming in acid H₂SO₄ solution. Their structure was observed by scanning electron microscopy and metallographic microscope, hardness was measured by Vickers hardness tester, the corrosion resistance was measured by salt spray tests, and the electric erosion resistance was evaluated by brittle-hard materials. The results show that the reinforcing TiB₂ particles are uniformly distributed in the matrix. The particle size of the electroformed Cu and TiB₂/Cu is 30 and 10 μm, the hardness is 984 and 1235 MPa, and the corrosion is 47.8 and 40.3 mg, respectively. Compared with Cu electricity deposit, TiB₂/Cu composites have preferable surface, small grains and higher hardness, and this kind of composite material as an EDM tool electrode material show good corrosion resistance and electrical erosion resistance.

Key words: electroforming; TiB₂/Cu; composite materials; property

Corresponding author: Li Li, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, P. R. China, E-mail: sdutlili@163.com