

复合电沉积制备 W-Ni-Cu 梯度材料的组织及性能

齐艳飞^{1,2}, 王波¹, 周景一², 李运刚², 田薇²

(1. 北京工业大学, 北京 100124)

(2. 华北理工大学, 河北 唐山 063009)

摘要: 采用熔盐电沉积与水溶液电沉积工艺制备了 W-Ni-Cu 复合材料。经 800 °C 依次保温 60、120、180 min 退火后, 可获得梯度层厚度分别为 25、35、45 μm 的 W-Ni-Cu 梯度材料, 其中 Ni 起到桥接 W 和 Cu 的作用。试样经热冲击和热疲劳试验处理后, 表面无突起、裂纹或脱落现象, 说明镀层与基体之间具有良好的冶金结合性能。导热性试验表明, 在 25~800 °C 范围内, 纯 W 板和 W-Ni-Cu 梯度材料的导热系数随温度升高而降低; 相同温度下, 纯 W 板的导热系数比 W-Ni-Cu 梯度材料的导热系数大, 且 W-Ni-Cu 梯度材料的导热系数随梯度层厚度升高而降低。

关键词: W-Ni-Cu 梯度材料; 结合性能; 导热性

中图分类号: TF841.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3893-04

纯 W 具有高熔点、高硬度、低热膨胀系数, 可解决基板材料的封接问题; 纯 Cu 具有高导热、高导电、高塑性, 适用于散热面; W-Cu 梯度材料 (functionally graded materials, FGM) 将 W、Cu 的不同性能溶于一体, 有利于 W、Cu 充分发挥各自特征, 提高材料的力学性能、抗烧蚀性、抗热震性等综合性能^[1,2]。W-Cu FGM 因具有特殊结构模型而具有优良的特性, 广泛应用于核工业、电子工业、机械工程、航空航天等领域^[3-5]。W-Cu FGM 的传统制备方法主要包括溶渗法^[6,7]、粉末冶金法^[8-10]和等离子喷涂法^[11,12]。

熔渗法可制得致密度高、热导和电导性能良好的 W-Cu FGM, 但难以制备 W 体积分数低于 50% 的梯度材料, 这限制了 W-Cu FGM 的成分制备范围。粉末冶金法制作工艺较复杂, 对保温温度、时间和冷却速度要求较高, 较适合制备形状尺寸比较简单的产品。等离子喷涂法制作的梯度材料, 存在结合强度低, 涂层组织不均匀, 孔隙率高, 层间结合力低, 容易剥落等缺点^[13]。

熔盐电沉积法制备的金属镀层具有镀层厚度均匀, 结合力强, 工艺设备简单等优点。本课题组柳亚斌^[14]将熔盐电沉积法引用到 Cu-W FGM 的制备之中, 在熔盐体系 NaCl-KCl-NaF-NiO 中以 Cu 板为基体沉积 Ni, 制备出 Cu-Ni FGM; 之后在熔盐体系 NaCl-KCl-NaF-WO₃ 中以 Cu-Ni FGM 为基体沉积 W, 制备出 Cu-Ni-W FGM。这种方法所制备的 Cu-W FGM 的化学

成分呈连续变化, 但梯度层厚度有点薄, 材料性能有待进一步改善。因而, 在此基础上, 考虑一种新方案以提高材料的梯度层厚度及综合性能。综合本课题组前期实验经验及结果, 探究熔盐电沉积、水溶液电沉积及退火工艺相结合的方法制备 W-Ni-Cu FGM。实验设计方案见图 1。

1 实验

1.1 W-Ni-Cu FGM 的制备

1.1.1 熔盐电沉积法制备 W-Ni FGM

将经过干燥处理后的化学熔盐试剂 300 g 按 $X_{\text{NaCl}}:X_{\text{KCl}}:X_{\text{NaF}}:X_{\text{WO}_3}=0.3385:0.3385:0.25:0.073$ (摩尔

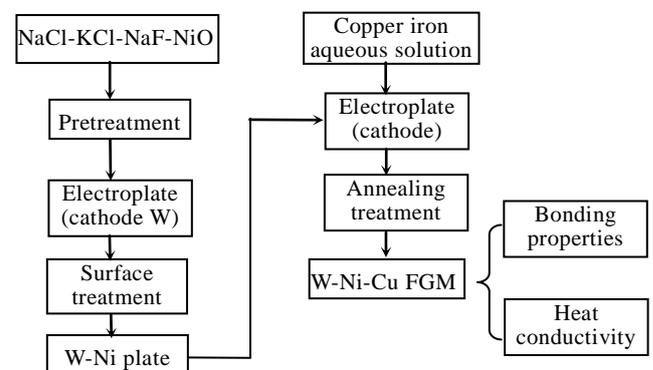


图 1 实验路线图

收稿日期: 2016-12-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51274082); ITER 计划专项 (2013GB109003)

作者简介: 齐艳飞, 女, 1987 年生, 博士生, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392445, E-mail: qyf999fyq@163.com

Fig.1 Outline of the experiment

比) 配比混匀, 放入高纯致密石墨坩锅中盖上石墨盖, 放入沉积炉里, 并通入保护气体 Ar 气。将铂-铂铑热电偶插入不锈钢套筒中, 控温仪以 10 °C/min 的升温速率升至 800 °C, 待炉温稳定后, 进行电沉积。纯 W 板 (20 mm×20 mm×1 mm) 为阴极, 纯 Ni 板 (20 mm×20 mm×1 mm) 为阳极, 电流密度为 100 mA/cm², 电沉积时间为 30 min, 电沉积温度为 800 °C。实验装置图见图 2。

1.1.2 水溶液电沉积法制备 W-Ni-Cu 复合材料

将分析纯试剂 CuSO₄·5H₂O (90 g/L)、CuCl₂ (7 g/L)、H₂SO₄ (30 mL/L), 按预设量分别称取, 混合均匀后放入烧杯中加入预定量的蒸馏水搅拌至完全溶解, 即可配制成镀铜水溶液。纯 Cu 板 (20 mm×20 mm×1 mm) 为阳极, W-Ni FGM 为阴极, 电沉积温度为室温, 电流密度为 25 mA/cm², 电沉积时间为 60 min, 即可制备出表面平整光滑的 W-Ni-Cu 复合材料, 电镀结束后, 缓慢取出阴极基体, 清洗并干燥。

1.1.3 退火扩散工艺制备 W-Ni-Cu FGM

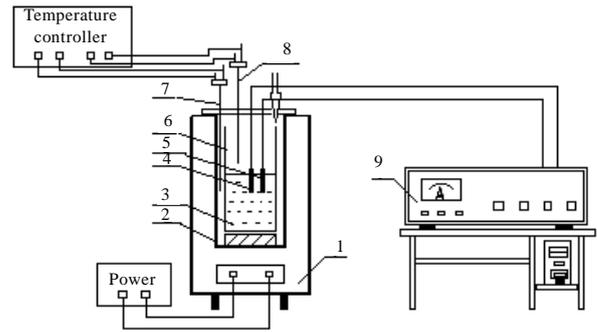
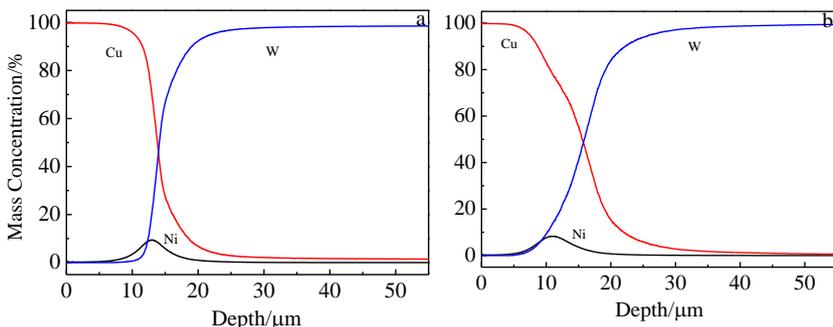
退火炉升温速率为 5 °C/min, 退火温度为 800 °C, 退火保温时间为 60、120、180 min, 保护气氛为 Ar。

1.2 W-Ni-Cu FGM 的性能检测

本试验采用 GDA750 辉光放电仪分析 W-Ni-Cu FGM 中 W、Ni 和 Cu 元素的含量变化情况。采用 Quanta 650 型场发射扫描电镜分析试样断面形貌。采用 DH-3000M 硬质合金密度计测量 W-Ni-Cu FGM 的平均密度。采用德国耐驰公司生产的 LFA-457 型激光导热系数测量仪检测 W-Ni-Cu FGM 沿梯度层方向的平均导热系数。采用耐热冲击和热疲劳试验检测材料的结合性能, 其中耐热冲击性能的测试温度范围为 300~800 °C, 温度间隔为 100 °C, 试样在温度测试点保温 10 min, 然后进行水淬; 试样耐热疲劳性能的测试, 选定在 500 °C 连续重复加热-保温-水淬 20 次。

2 结果与讨论

2.1 W-Ni-Cu FGM 的成分变化



1-electric resistance furnace; 2-stainless steel vessel; 3-molten salt; 4-cathode material; 5-anode material; 6-graphite crucible; 7-temperature thermocouple; 8-temperature controlled thermocouple; 9-intelligent electroplating power supply

图 2 电沉积实验装置图

Fig.2 Schematic diagram of the electrolytic apparatus

由于水溶液电沉积 Cu 在常温下进行, 所以, 复合材料在退火处理前, Cu 几乎不发生扩散, 相当于涂覆在 W-Ni FGM 表面。退火处理后, W-Ni-Cu FGM 中 Ni 的质量分数先升高后降低, 最大值约为 9.5%, 且 W、Cu 化学成分呈连续的梯度变化。W-Ni-Cu FGM 含量分布图如图 3 所示。由于 Cu 与 W 之间互不相溶, Ni 与 Cu 之间无限互溶, Ni 与 W 之间有限互溶, 所以 Ni 与 Cu、Ni 与 W 之间发生了扩散, Ni 起到连接 Cu 和 W 的桥梁作用。

2.2 W-Ni-Cu FGM 的结构分析

尽管梯度材料的梯度层厚度不同, 但它们的结构和断裂方式一样, 以梯度层厚度为 45 μm 的梯度材料为例给予说明。由图 4a 可知, W-Ni 梯度层内部, W 与 Ni 紧紧结合在一起没有裂纹出现, 且 W-Ni 梯度层与纯 W 层的界面连接致密无明显分层现象, 因此推断镀层与基体界面结合良好。纯 W 基体与 W-Ni 梯度层的断面形貌不同, 说明 Ni 的介入改变了纯 W 板的断

图 3 梯度层厚度不同的 W-Ni-Cu FGM 含量分布图

Fig.3 Element content distributions of W-Ni-Cu FGM with different graded layer thickness: (a) 25 μm , (b) 35 μm , and (c) 45 μm 裂方式,即 W 与 Ni 之间发生了扩散。由 W-Ni-Cu FGM 断口形貌图 4b 可知, W-Ni-Cu 梯度层内部, W 与 Ni、Ni 与 Cu 紧紧结合在一起,梯度层内部没有裂纹出现,且 W-Ni-Cu 梯度层与纯 W 层的界面连接致密,没有裂纹出现,因此推断镀层与基体界面结合良好;相对于 W-Ni FGM 断口形貌图 4a 而言,接近纯钨层那部分合金的断口形貌发生了变化,这说明高温下 Cu 的介入,改变了 W-Ni FGM 的微观结构,进而改变了梯度材料的断裂方式。

2.3 W-Ni-Cu FGM 的结合性能

由于镀层与基体之间的热膨胀系数不同,可根据两者之间的变形差异是否会导致镀层剥落,来评定镀层与基体结合性能的好坏。经耐热冲击性能和热疲劳性能测试后,材料表面稍微有些粗糙,颜色变深,但镀层并没有出现突起、裂纹或脱落现象,故可推断镀层与基体之间具有良好的结合性能。究其原因 W-Ni-Cu FGM 具有良好的梯度层结构,由基体向材料表面的物质渐变形式为:W→W+Ni+Cu→Cu 的三层梯度形式。正是由于这种梯度层的物质渐变形式,缩小了镀层与基体之间的膨胀系数差,在一定程度上减小了材料因极冷极热产生的应力值,从而使材料具有良好的热稳定性。

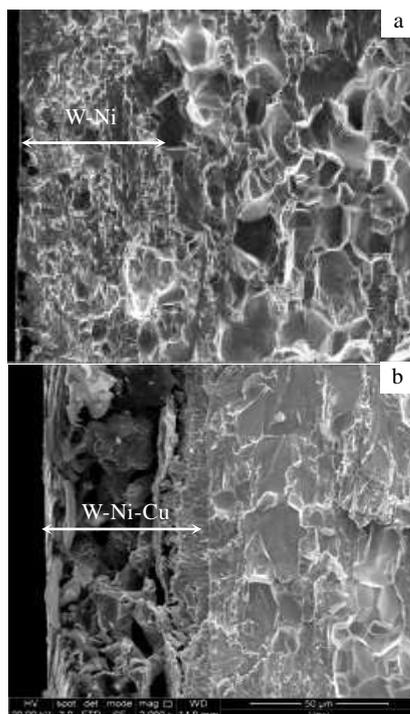


图 4 FGM 断口形貌图

Fig.4 SEM images of the fracture of FGM: (a) W-Ni and (b) W-Ni-Cu

2.4 W-Ni-Cu FGM 的导热性能

导热系数是物体材料所固有的物理性质,与物质的组成、结构、密度、压力和温度等因素有关,是衡量梯度材料散热性的重要指标。为探究钨基材料和钨基梯度材料导热性能的变化情况。选择纯钨板及梯度层厚度分别为 25、35、45 μm 的钨基梯度材料作为研究对象。DH-3000M 硬质合金密度计测得的 4 种材料的平均密度值如表 1 所示。

LFA457 激光导热仪测得的各个材料(纯 W 板和梯度层厚度为 25、35、45 μm 的钨基梯度材料)沿梯度层方向的平均导热系数如图 5 所示。钨基材料和钨基梯度材料的导热系数随温度升高而降低;在 25~600 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,导热系数变化较大;而在 600~800 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,导热系数变化平缓。在相同温度下,钨基材料的导热系数比钨基梯度材料的导热系数高很多;且导热系数随梯度层厚度的增加而降低。

在所有固体中,金属的导热性最好。金属的导热系数一般随温度升高而降低。金属靠电子导热,温度升高电子的无规则运动加剧,金属的活跃性变强,发生漫反射的几率增大,不利于导热,所以材料的导热系数随温度升高而降低。金属纯度对材料导热系数的影响很大,金属越纯导热系数越大。钨基梯度材料的梯度层越厚,梯度材料的重量越大,梯度层所占的比重越大,即梯度材料中 Ni 和 Cu 的含量越高,所以,

表 1 试样的密度参数

Table 1 Density of samples (g/cm^3)

Pure W plate	Thickness gradient/ μm		
	25	35	45
19.32	18.78	18.62	18.53

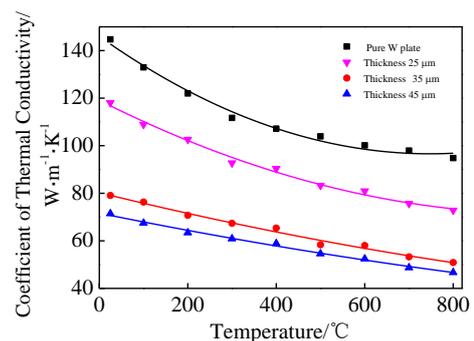


图 5 钨基材料和钨基梯度材料的导热系数与温度关系

Fig.5 Relationship of pure W plate and W-Ni-Cu FGM between thermal conductivity and temperature

梯度材料的纯度越低。因而，在相同温度下，钨基梯度材料的导热系数随梯度层厚度的增加而减小。

3 结 论

1) 在 NaCl-KCl-NaF-NiO 熔盐体系和镀铜熔盐体系中制得的 W-Ni-Cu 复合材料，在 800 °C 下分别退火 60、120、180 min，即可得到梯度层厚度分别为 25、35、45 μm 的 W-Ni-Cu 梯度材料，其中 Ni 起到桥接 W 和 Cu 的作用。

2) 经 300~800 °C 的耐热冲击及 500 °C 连续 20 次的重复热疲劳测试，W-Ni-Cu 梯度材料表面并无突起、裂纹或脱落现象出现，即镀层与基体之间具有良好的结合性能。

3) 在 25~800 °C 检测，纯 W 板和 W-Ni-Cu 梯度材料的导热系数随温度升高而降低；相同温度下纯 W 板的导热系数比 W-Ni-Cu 梯度材料的导热系数大，且 W-Ni-Cu 梯度材料的导热系数随梯度层厚度升高而降低。

参考文献 References

- [1] Pintsuk G, Brunings S E, Doring J E *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2003, 66-68: 237
- [2] Lei Chunpeng(雷纯鹏), Cheng Jigui(程继贵), Xia Yonghong(夏永红). *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2003, 10(4): 24
- [3] Itoh Y, Takahashi M, Takano H. *Fusion Engineering and Design*[J], 1996, 31(4): 279
- [4] Qi Yanfei(齐艳飞), Li Yungang(李运刚), Tian Wei(田 薇) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2013, 27(7): 63
- [5] Xue Xiang(薛 翔), Li Song(李 松), Qiu Ruliang(丘如亮) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2008, 22(S1): 294
- [6] Tao Guangyong(陶光勇), Zheng Ziqiao(郑子樵), Liu Sunhe(刘孙和). *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2006, 23(4): 72
- [7] Zhou Zhangjian(周张健), Ge Changchun(葛昌纯), Li Jiangtao(李江涛). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2000, 36(6): 655
- [8] Liu Binbin, Xie Jianxin, Qu Xuanhui. *Composites Science and Technology*[J], 2008, 68(6): 1539
- [9] Dore F, Lay S, Eustathopoulos N. *Scripta Materialia*[J], 2003, 49(3): 237
- [10] Ling Yunhan(凌云汉), Zhou Zhangjian(周张健), Li Jiangtao(李江涛) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2001, 11(4): 576
- [11] Riccardi B, Montanari R, Casadei M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 352(1-3): 29
- [12] Bu Hengyong(卜恒勇), Zhao Cheng(赵 诚), Lu Chen(卢 晨). *Materials Review*(材料导报)[J], 2009, 23(12): 109
- [13] Li Yungang(李运刚), He Xiaofeng(何小凤). *The Chinese Journal of Process Engineering*(过程工程学报)[J], 2006, 6(S1): 139
- [14] Liu Yabin(柳亚斌). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Tangshan: Hebei United University, 2013

Structure and Property of W-Ni-Cu Functionally Graded Materials by Composite Electrodeposition

Qi Yanfei^{1,2}, Wang Bo¹, Zhou Jingyi², Li Yungang², Tian Wei²

(1. Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(2. North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

Abstract: W-Ni-Cu compound materials were obtained by a fused-salt electrolysis method and an aqueous solution electrolysis method. W-Ni-Cu functionally graded materials (FGM) characterized with different thickness (25, 35 and 45 μm) were obtained from the compound materials after annealing at 800 °C for 60, 120 and 180 min, respectively, and Ni plays a role in bridging Cu and W. Cracks and abscission are not present in the surface of samples after thermal shock and thermal fatigue, which indicates the material has good bonding properties. Thermal conductivity tests were also conducted, and the result shows that the thermal conductivity of pure W plate and W-Ni-Cu FGM decrease with increasing temperature (25~800 °C). The thermal conductivity of pure W plate is higher than that of W-Ni-Cu FGM at the same temperature. The thermal conductivity of W-Ni-Cu FGM decreases with increasing gradient thickness.

Key words: W-Ni-Cu functionally graded material; bonding property; thermal conductivity

Corresponding author: Li Yungang, Ph. D., Professor, College of Metallurgy & Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, P. R. China, Tel: 0086-315-2592156, E-mail: lyg@heut.edu.cn