

TC4 钛合金铜镀层的性能^{*}

沈志超, 谢发勤, 吴向清, 姚小飞

(西北工业大学 航空学院, 西安 710072)

摘 要: 传统的氰化物镀铜工艺会对环境造成极大的危害, 钛合金无氰镀铜技术具有较高的研究价值。采用无氰化物硫酸盐镀铜技术在 TC4 钛合金表面制备铜镀层, 利用扫描电子显微镜和能谱仪对其镀层形貌、成分、结合力、磨损形貌进行分析, 并利用电化学方法和摩擦磨损试验研究其抗蚀性与耐磨性。结果表明: 无氰化物镀铜技术在 TC4 钛合金表面电镀铜可获得表面均匀致密, 结合力良好的镀层; TC4 钛合金表面电镀铜后, 摩擦因数由 0.520 降至 0.381, 可见钛合金表面铜镀层通过减摩作用能有效的改善和提高其耐摩擦磨损性能。TC4 钛合金镀铜和未镀铜表面均存在钝化区, 两者维钝电流密度分别为 $1 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 和 $4 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 均有较好的抗腐蚀性能, TC4 钛合金镀铜后的表面抗腐蚀性能较基体有所降低。

关键词: TC4 钛合金; 电镀铜; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TQ153.14; TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)05-0045-05

Properties of Coating on TC4 Titanium Alloy by Copper Electroplating

SHEN Zhi-chao, XIE Fa-qin, WU Xiang-qing, YAO Xiao-fei

(School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract: As traditional cyanide copper plating process brings a serious damage to the environment, non-cyanide pretreatment for TC4 titanium alloy has a great research value. Adopting non-cyanide pretreatment and sulfate plating solution, Cu coating was prepared on TC4 titanium alloy. The micro morphology, composition, bonding force and wear morphology of the coating were analyzed by scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer. Electrochemical methods and ball-on-disc wear test were used to test the corrosion and wear resistance of the coating. The results showed that the Cu coating prepared with no cyanide pretreatment has outstanding surface morphology, thickness and binding force. After the Cu coating is prepared on TC4 titanium alloy, the friction coefficient is reduced from 0.520 to 0.381. The Cu coating can improve the wear resistance of the TC4 titanium alloy by reducing the friction coefficient and the mass defect. Through electrochemical methods, the passivity phenomenon both appears on the Cu coating and the TC4 titanium alloy. The passivity current density of the Cu coating and TC4 titanium alloy are $1 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ and $4 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, respectively. Both of them have good corrosion resistance. However, the TC4 titanium alloy has a better one.

Key words: TC4 titanium alloy; copper electroplating; wear resistance; corrosion resistance

0 引 言

TC4 钛合金具有高强度、低密度和良好的耐腐蚀性, 在诸多工业领域逐渐被广泛的应用^[1-4], 但是钛合金粘性大、耐磨性差, 因而限制了其在结构材料领域的应用。铜熔点高、塑性好^[5], 应用

在金属表面可显著降低摩擦因数、减小摩擦力, 对改善金属表面的摩擦磨损性能具有良好的效果。尤其对于螺纹表面, 具有很好的抗粘扣作用^[6], 因此, 目前结构材料的螺纹表面大都是采用镀铜来改善其耐磨性和抗粘扣性能。由于钛元素的化学活度较高, 因此 TC4 钛合金表面镀铜

收稿日期: 2012-07-12; **修回日期:** 2012-09-06; **基金项目:** * 国家基础研究发展计划(2011E2010001C010001)

作者简介: 沈志超(1989—), 男(汉), 安徽宿州人, 硕士生; **研究方向:** 材料的腐蚀与防护

网络出版日期: 2012-09-12 11:10; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120912.1110.003.html>

引文格式: 沈志超, 谢发勤, 吴向清, 等. TC4 钛合金铜镀层的性能 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(5): 45-49.

技术难以实现,当前的电镀铜技术大都采用氰化物镀铜,氰化镀铜工艺存在氰化钾含量高,镀液温度高,材料消耗大等弊端,且氰化物为剧毒物质,对人体和环境的危害极其严重^[7],因此钛合金无氰镀铜技术具有较高的研究价值。

文中通过无氰化处理方法对 TC4 钛合金表面进行活化处理,用硫酸盐镀铜技术在其表面制备铜镀层,对镀层形貌、结合力、电化学特性、磨损形貌及摩擦因数进行比较分析,研究其抗蚀性与耐磨性,旨在比较改善抗蚀性与耐磨性能的优越性和局限性,以探讨 TC4 钛合金表面镀铜技术对改善和提高表面耐磨性的可行性,进而推广镀铜技术在 TC4 钛合金结构材料领域的应用。

1 试 验

1.1 试验材料与试样制备

试验材料为 TC4 钛合金,其化学成分为(质量分数/%) : 6 Al, 4 V, 0.30 Fe, 0.10 C, 0.05 N, 0.015 H; 0.20 O; 余量为 Ti。试样尺寸为 30 mm×20 mm×1 mm,经 80 号砂纸打磨去除氧化皮及表面加工硬化层后,由 200 号砂纸逐级打磨至 800 号,并用丙酮超声清洗表面,待用。

1.2 镀层制备与检测

对 TC4 钛合金试样表面进行酸洗及活化处理后,采用 CuSO_4 镀液在其表面电镀制备铜镀层。采用 HV-1000 型显微硬度计检测基体及镀层硬度,载荷 0.49 N,时间 20 s。采用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)对铜镀层的表面形貌与横截面形貌进行观察,利用能谱仪(EDS)对镀层的化学成分进行分析。镀层的宏观

结合力依据 GB/T5270-2005 进行锉刀及划格试验,同时采用 WS-2005 型涂层附着力自动划痕仪测量结合力数值,划痕仪静态加 10 N 预载,之后在划痕的过程中载荷均匀增加,直至达到极限载荷,划痕仪的加载极限为 200 N。通过采集的声信号及划痕显微形貌,计算镀层的结合力数值。

1.3 摩擦磨损实验

采用 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机在室温条件下进行球-盘磨损试验,对 TC4 钛合金基体及其铜镀层的耐磨性进行检测,载荷 180 g,转速 224 r/min,磨损时间 20 min,对磨材料为 Φ 5 mm 的 GCr15 钢球。

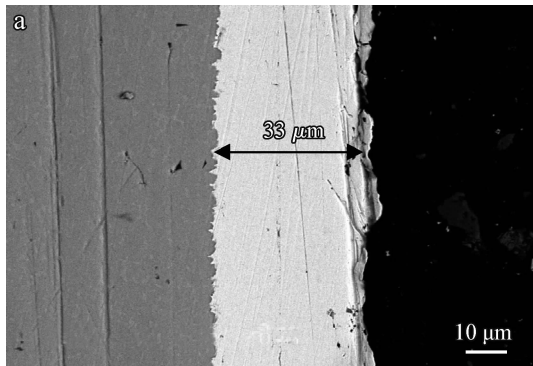
1.4 耐蚀性实验

采用 Parstat2273 型电化学 workstation 在标准三电极体系下测量 TC4 钛合金基体及其铜镀层的极化曲线,溶液为 3.5% 的 NaCl 溶液,参比电极为 KCl 饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极,扫描速率 5 mV/s。

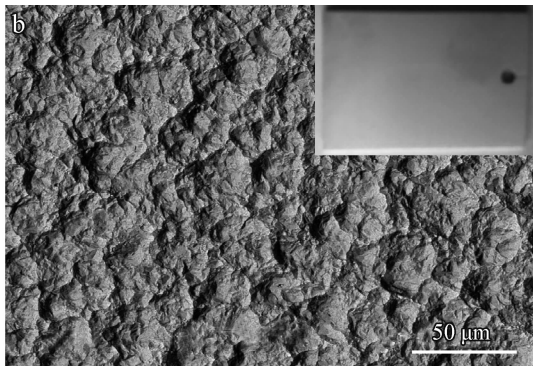
2 结果分析

2.1 镀层的微观形貌

TC4 钛合金表面电镀铜后的截面形貌如图 1(a)所示,可知,镀层厚度约为 33 μm ,镀层与基体结合紧密,未见缝隙,且界面处呈现锯齿形结构,由此可知镀层与基体结合良好。TC4 钛合金电镀铜后的表面形貌如图 1(b)所示,右上角宏观形貌显示镀层表面平整、均匀,且无缺陷,呈半光亮状态,微观形貌显示镀层致密。由此可知镀层良好。



(a) section morphology



(b) surface morphology

图 1 TC4 钛合金镀铜层的形貌

Fig. 1 Micro-morphologies of the Cu coating on TC4 titanium alloy

2.2 镀层结合力

分别经锉刀和划格试验^[8]检测铜镀层与 TC4 基体的宏观结合力,均无起皮脱落现象。以声信号表示的铜镀层与基体之间结合力随载荷变化的曲线如图 2 所示,载荷从 0 N 加载至 200 N 的过程中,曲线波动均匀,这是因为铜镀层硬度较低,划痕的过程中镀层损伤均匀,曲线未出现明显的强峰,即未出现因镀层突然破裂而产生的强烈声信号,这表明铜镀层在 200 N 载荷下未被划破。划痕形貌如图 3 所示,可以看出划痕光滑均匀,未露出 TC4 钛合金基体,这与声信号显示结果一致,由划痕形貌和声信号可知铜镀层与 TC4 基体之间的结合力大于 200 N。

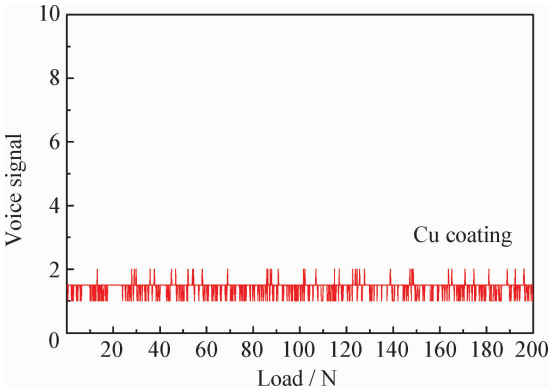


图 2 声信号曲线

Fig. 2 The curves of voice signal

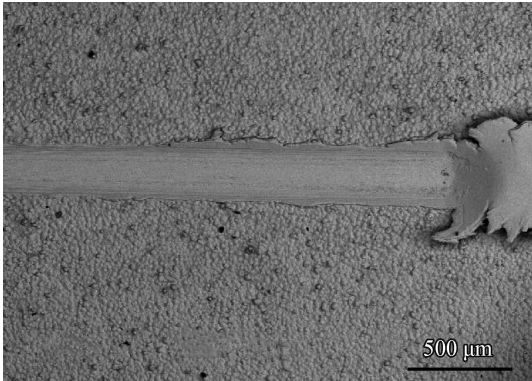


图 3 划痕形貌

Fig. 3 Scratch morphology

2.3 耐腐蚀性

TC4 钛合金试样表面镀铜与 TC4 钛合金基体的极化曲线如图 4 所示,可以看出,两者均存在钝化区。阳极区,电镀铜试样的腐蚀电流迅速

增大^[9],而 TC4 基体的腐蚀电流增加较为平缓,在腐蚀电流接近 0.1 A/cm² 时,铜镀层发生了钝化现象^[10],最后腐蚀电流稳定在 0.01 A/cm² 左右,这说明两者均有较好的抗腐蚀性能,但是电镀铜后试样自腐蚀电位负向移动,且维钝电流密度增大,这说明 TC4 钛合金镀铜后的表面抗腐蚀性能较基体有所降低。

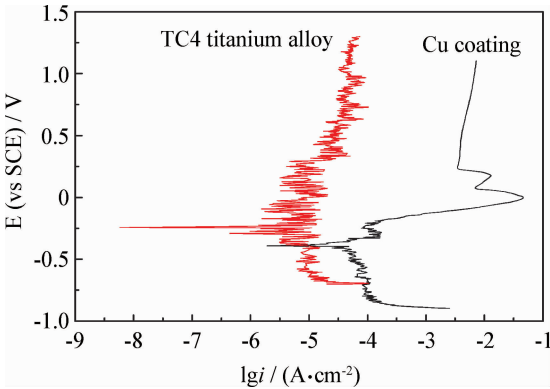


图 4 TC4 钛合金镀铜与 TC4 钛合金基体的极化曲线
Fig. 4 Polarization curves of Cu coating and TC4 titanium alloy

2.4 耐磨性

采用体积损失法计算磨损率,在相同的磨损条件下,TC4 基体的磨损率为 $9.44 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{min}$,铜镀层的磨损率为 $6.18 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{min}$,电镀铜后的 TC4 较其基体的磨损率降低了近两个数量级。由此可知,TC4 钛合金表面镀铜有效的提高了耐磨性能。

TC4 钛合金镀铜层及其基体的摩擦系数随磨损时间的变化曲线如图 5 所示。由图 5 可知,钛合金基体的平均摩擦因数为 0.520,镀铜后的摩擦因数为 0.381,摩擦因数表明铜镀层对钛合金的耐磨性有极大的提高。在开始摩擦磨损的一段时间内,铜镀层的摩擦因数较低,但随摩擦时间的增长而不断增大,之后摩擦因数的变化趋于稳定,这是由于在开始摩擦磨损时,铜的摩擦阻力较小,因而摩擦因数较小,随着摩擦磨损的进行,磨屑不断增多,因而摩擦因数急剧增加,铜的塑性好,铜磨屑在压应力的作用下,产生塑性变形,导致摩擦因数增大的速率变缓,当磨损面状态趋于稳定时,摩擦因数也随之趋于稳定。

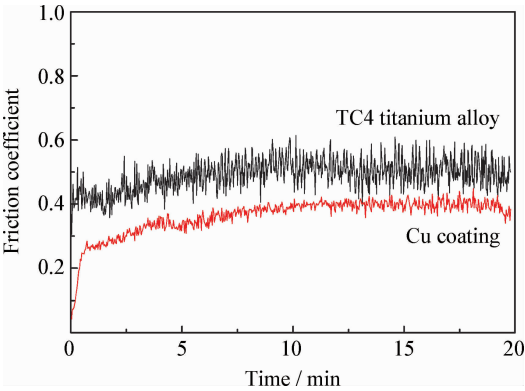
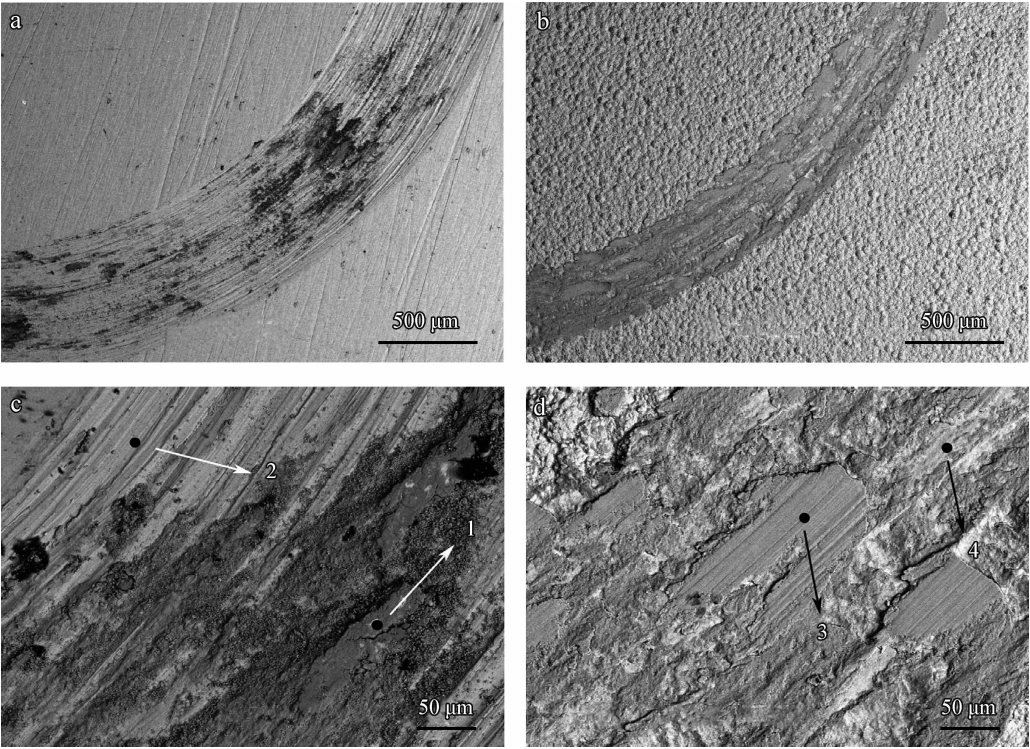


图 5 TC4 钛合金镀铜层及其基体摩擦系数的变化曲线
Fig. 5 Friction coefficient curves of Cu coating and TC4 titanium alloy

图 6 为 TC4 钛合金基体与镀铜层的磨痕形貌宏观形貌分别如图 6(a)(b) 所示, 可以看出, TC4 钛合金基体的磨痕呈现磨坑形貌, 铜镀层的磨痕呈现大量铜磨屑受压塑性变形的形貌, 铜镀层的磨痕宽度和深度均明显低于 TC4 基体。磨痕宏观形貌表明了 TC4 钛合金表面镀铜能较好的改善其耐磨性。硬度测试结果显示, 铜镀层和钛合金基体的硬度分别为 100.7 $\text{HK}_{0.49}$ 和 284.2 $\text{HK}_{0.49}$ 。

可见表面镀铜层的硬度明显的低于其基体, 由此可知, TC4 钛合金表面镀铜是通过减摩作用改善其耐磨性。

微观形貌由图 6(c)(d) 所示, TC4 基体的磨痕呈现犁沟及撕裂坑形貌。由于钛合金的粘性较大, 加之其化学活度较高, 因此在摩擦过程中易与摩擦副粘着, 发生粘着磨损^[11-13], 磨痕呈现出撕裂坑形貌。铜镀层的磨痕上附着有大量变形的磨屑, 并出现少量间断的犁沟。由于铜的硬度较低, 在摩擦过程中形成的磨屑易剥落, 在压应力的作用下进一步产生塑性变形而附着在磨损表面, 磨痕呈现了大量铜磨屑受压塑性变形的形貌。采用 EDS 对磨痕的化学成分进行检测, 其中 TC4 钛合金基体的图谱如图 7(a)(b) 所示, TC4 钛合金表面铜镀层的图谱如图 7(c)(d) 所示, 可以看出, 在铜镀层的磨痕表面只存在不同含量的铜和氧元素, 这说明镀层未被磨穿, 且在犁沟处和附着磨屑处均存在不同含量的氧元素, 这表明铜镀层在摩擦磨损的过程中发生了一定的氧化, 由此可知其发生了一定程度的氧化磨损。



(a) TC4 titanium alloy (b) Cu coating (c) Large magification of TC4 titanium alloy
(d) Large magification of Cu coating

图 6 磨痕形貌图
Fig. 6 Grinding track morphologies

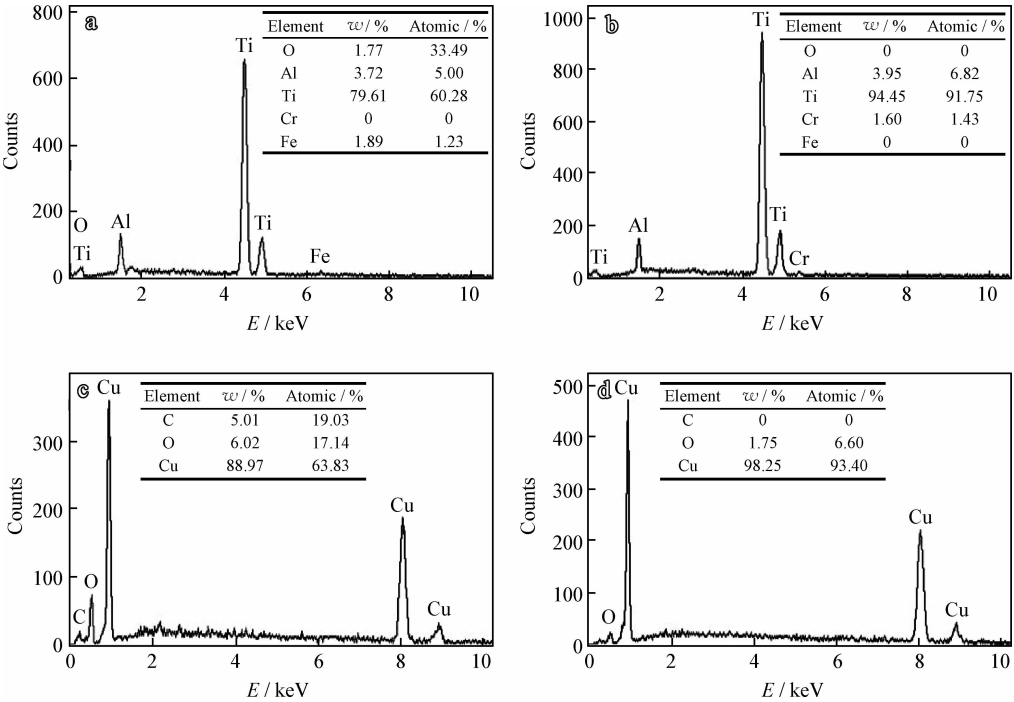


图 7 磨痕化学成分 EDS 图谱
Fig. 7 EDS patterns of worn track

3 结 论

(1) 采用无氰化物镀铜技术在 TC4 钛合金表面电镀铜是可行的,且可获得表面均匀致密,结合力良好的镀层。

(2) TC4 钛合金镀铜和未镀铜表面均存在钝化区,两者均有较好的抗腐蚀性能,但是电镀铜后试样自腐蚀电位负向移动,且维钝电流增大,TC4 钛合金镀铜后的表面抗腐蚀性能较基体有所降低。

(3) 铜镀层的摩擦因数与磨损率均低于 TC4 基体,TC4 钛合金表面电镀铜能有效的改善和提高耐摩擦磨损性能,且是通过减磨作用来改善其耐磨性的。

(4) TC4 基体的磨痕呈现犁沟与撕裂坑形貌,铜镀层的磨痕呈现铜磨屑受压塑性变形后的形貌。

参考文献

[1] Boyer R R. An overview on use of titanium in the aerospace industry [J]. Material Science and Engineering, 1996, A213: 103-111.

[2] Boyer R R. Titanium for aerospace: rationale and applications [J]. Advanced Performance Materials, 1995, 2(4): 349-368.

[3] 彭艳萍. 军用新材料的应用现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2000, 14(1): 13-15.

[4] 付艳艳, 宋月清, 惠松晓, 等. 航空用钛合金的研究与应用进展 [J]. 稀有金属, 2006, 30(6): 850-856.

[5] 张国平. 等通道转角挤压对纯铜组织细化的作用 [J]. 金属热处理, 2008, 33(2): 68-71.

[6] Kovacic J, Emmer S, Bielek J. Effect of composition on friction coefficient of Cu-graphite composites [J]. Wear, 2008, 265(3/4): 417-421.

[7] 刘建平. 无氰电镀高锡铜锡合金工艺 [J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(3): 9-11.

[8] 周泽翔, 程海斌, 薛理辉, 等. 改善化学镀层结合力的方法及其检测手段 [J]. 材料导报, 2006, 20(2): 79-81.

[9] 马冰, 吴向清, 谢发勤. ZM5 镁合金无铬前处理化学镀镍层的性能 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(1): 33-38.

[10] 吴向清, 胡慧玲, 谢发勤, 等. 等离子喷涂镍基合金涂层的组织与耐蚀性 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(5): 13-17.

[11] 郭凯, 梁文萍, 贡能军, 等. 等离子渗 Mo 的 TC11 钛合金摩擦磨损性能 [J]. 热处理, 2011, 26(3): 21-24.

[12] 马亚芹, 杨闯. 钛合金的表面强化技术 [J]. 现代机械, 2011, 5: 68-69.

[13] 胡滨, 胡友芳, 黄旭仁, 等. GH710 表面激光熔覆 NiCrMoNb 组织及耐磨性 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(3): 89-92.

作者地址: 陕西省西安市友谊西路 127 号 710072
西北工业大学 航空学院航空楼 A502
Tel: 151 0290 8135
E-mail: only.you000@163.com