

Al₂O₃ 陶瓷表面机械合金化制备铜涂层研究

沈以赴 李永灿 陈成 冯晓梅

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 210016)

摘要:采用机械合金化方法于Al₂O₃陶瓷表面制得Cu涂层,研究了不同球磨时间的工艺条件下,陶瓷表面金属涂层的微观组织形貌,并对机械合金化过程中陶瓷表面金属化的过程作了相关探讨。实验结果表明,在磨球撞击和摩擦的反复作用下,铜粉首先附着在陶瓷基体表面并填充表面的凹坑,然后在进一步球磨过程中冷焊到基体表面,最终在陶瓷表面形成Cu涂层;涂层与基体之间基本无扩散,结合机制主要为机械结合;适当延长球磨时间,有利于涂层厚度、致密度的增加。划痕法测试表明,涂层与陶瓷基体结合较为紧密且并无起翘剥落。

关键词:机械合金化;表面金属化;Al₂O₃陶瓷;铜涂层;微观组织

中图分类号:TF123

文献标识码:A

文章编号:1005-2615(2012)05-0762-07

Investigation of Coating of Alumina Ceramic Surface by Metallic Cu Through Mechanical Alloying

Shen Yifu, Li Yongcan, Chen Cheng, Feng Xiaomei

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, China)

Abstract: Copper coating is obtained on the alumina ceramic surface through mechanical alloying. The microstructures of the metal coating with different milling time are studied and the formation process of surface metallization is discussed. It is found that based on ball-to-substrate collisions and frictions, Cu particles firstly adhere to the surface of alumina ceramic and fill the pits on the surface, and through a relatively long time process of cold welding, Cu particles gradually cover the surface of ceramic and form coating layer. The fact that almost no diffusion caused between metal coating layer and the ceramic substrate is confirmed in this study, and the coatings and substrate are mechanically bonded. It is revealed that a proper increasing of milling time can improve the thickness and densification level of the deposited coatings. Scratch test confirms the relatively good bonding between coatings and the ceramic substrate, and almost no coatings are peeled off after scratch test.

Key words: mechanical alloying; surface metallization; alumina ceramic; copper coating layer; micro morphology

机械合金化表面处理(Surface mechanical attrition treatment, SMAT)是在机械合金化技术的基础上建立起来的新型的表面处理办法,主要包括机械合金化表面变形处理及机械合金化表面涂层制备两方面。其中前者是在机械合金化过程中通过

磨球对样品表面反复撞击、碾压,使样品表面由于反复塑性变形达到晶粒细化,表面性能增强的一种方法^[1];而后者是由于在球磨的过程中经常发现球磨罐内壁和磨球上粉末沉积“污染”的现象而衍变出来的表面涂层制备方法。

基金项目:国家自然科学基金(51075205)资助项目。

修订日期:2012-08-26

通讯作者:沈以赴,男,教授,博士生导师;E-mail: yifushen@nuaa.edu.cn。

陶瓷表面金属化可以使陶瓷与金属连接起来制成复合构件,综合了陶瓷材料优良的力学性能及金属材料优异的导热、导电性能。但陶瓷与金属的物理化学性质有很大的差别,金属在陶瓷表面的润湿性极差,导致陶瓷与金属的结合界面含有孔隙,结合强度低^[2]。目前,陶瓷表面金属化法有:Mo-Mn法,化学镀法,PVD,CVD等。与上述方法相比,机械合金化表面涂层制备方法具有成本低廉、耗时较短、可控性高、基体表面不需特殊处理等优点。

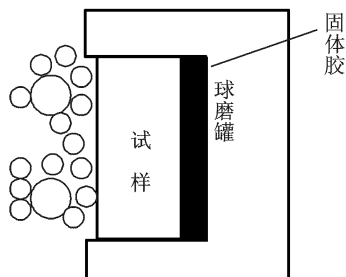
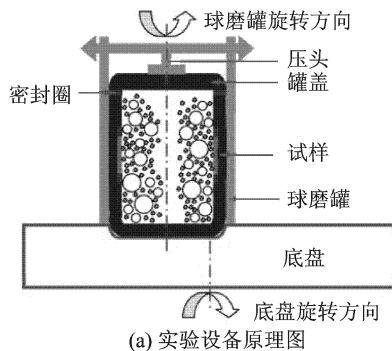
王成国等^[3]通过机械合金化的方法在GCr15磨球表面制备了金属Cr涂层,并研究了球磨时间对磨球硬度的影响;唐忠婷等^[4]采用机械合金化工艺在碳钢管状零件内壁制得NiCrAlY合金涂层,并利用 CO_2 激光器对涂层进行激光重熔处理,研究了激光重熔前后涂层的显微组织及性能变化;Pouriamanesh等^[5]采用振动球磨的方法在Al基体上制备出了纳米化的Ni涂层,在基体与涂层之间得到了Ni-Al金属间化合物中间层,使硬度增加;Révész等^[6]通过将Cu基体放入Ti和Zr混合粉末体系中进行球磨并制备出了涂层,增强了基体的硬度;Li等^[7]在Ti6Al4V基体上通过机械合金化的方法制备出了Ti-Cr以及Ti-Cu阻燃涂层,涂层与基体的结合良好,阻燃性能优异;Romankov等^[3,8]采用球磨方法分别在Cu,Al基体上制备出了SiC层,在球磨过程中,高能磨球的撞击使金属基体表面纳米化,增强了陶瓷颗粒与基体的结合。然而,采用机械合金化的方法使陶瓷表面金属化还并没有得到充分研究。

Al_2O_3 陶瓷具有强度高、导热性能良好、硬度高等特性;而铜又具有良好的塑性、延展性、导热性和导电性,且与 Al_2O_3 陶瓷的热膨胀系数比较匹配^[9-10]。通过机械合金化方法在 Al_2O_3 陶瓷表面制备导电的金属连接层有着极其重要的意义。本实验探索利用机械合金化法在 Al_2O_3 陶瓷基体上制备了铜涂层,并研究了陶瓷表面金属化机理。

1 实验方法

1.1 参数设定

实验采用德国生产的Pulverisette-6单罐行星式高能球磨机,球磨罐通过普通不锈钢球磨罐改装而成,如图1所示,在700 ml普通不锈钢球磨罐内壁上机加工出两个对称的内凹槽,凹槽尺寸为 $30\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 6\text{ mm}$,用以固定试样。球磨介质为不锈钢球。实验具体步骤如下:



(b) 球磨罐凹槽区域示意图

图1 实验设备原理图

(1) 将尺寸为 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的95- Al_2O_3 陶瓷经酒精超声清洗、干燥后用AB胶固定于凹槽内。

(2) 往球磨罐中加入75 g纯度99%、不规则外形、平均粒度为 $48\text{ }\mu\text{m}$ 的电解铜粉和300 g不锈钢磨球,包括13个 $\Phi 10\text{ mm}$,60个 $\Phi 8\text{ mm}$ 和133个 $\Phi 4\text{ mm}$,构成球料比4:1。

(3) 采用橡胶圈将球磨罐密封,防止周围空气的渗入,污染球磨体系,影响实验结果。将球磨罐固定于球磨机的转盘上。设定球磨转速350 r/min,球磨时间分别为4,5,6和9 h。

1.2 结构与性能表征

利用QUANTA 200扫描电镜(Scanning electron microscope,SEM)对涂层表面形貌、截面形貌以及划痕形貌进行表征;利用扫描电镜配置的EDAX型X射线能谱仪(Energy dispersive X-ray spectroscopy,EDXS)对涂层指定点及指定区域进行化学成分分析,其探测器的出射窗为铍窗;利用BRUKER D8 ADVANCE型X射线衍射仪(X-ray diffraction,XRD)对原始态基体、粉末和涂层样品进行物相表征, $\text{CuK}\alpha$ 衍射($\lambda=0.15418\text{ nm}$),电压40 kV,电流40 mA,扫描范围 $2\theta=20\sim 100^\circ$,扫描速率 $6^\circ/\text{min}$ 。

采用WS-2005型涂层附着力自动划痕仪表征涂层与基体的结合力,测量时采用锥角为 120° 顶端

半径为0.2 mm的Rockwell金刚石压头划针,加载速率为40 N/min,试验满载为80 N,划痕长度为5 mm,恒载长度为4 mm,往复次数为2次,测量方式为声发射,其运行方式为动载。

2 试验结果与分析

2.1 宏观形貌

图2为不同球磨时间后试样的宏观形貌图,从左至右的试样球磨时间分别为4,5,6和9 h。由图可见,球磨4 h后,试样表面已被大量的铜覆盖;球磨5 h后,铜颗粒进一步冷焊到陶瓷表面,得到相对致密的铜层。在一定粉末添加量的条件下,但随着球磨时间的延长(如图中球磨6和9 h后的试样所示),试样表面沉积或冷焊的铜合金涂层不断发生加工硬化,将出现脱落而使涂层变得稀疏。

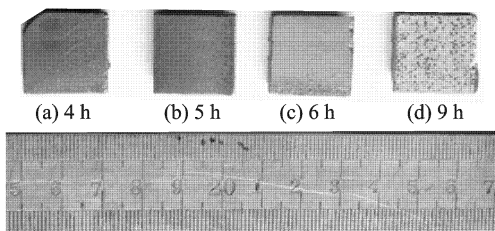


图2 不同球磨时间后试样的宏观形貌图

2.2 物相分析

图3为基体、原始铜粉、不同球磨时间后试样的X射线衍射图谱。对比可发现,球磨后并无新相产生。球磨时间不同,试样衍射峰相对强度发生了轻微变化,球磨6 h后试样的铜衍射峰相对球磨4和5 h增强且有宽化的现象,这说明适当延长球磨时间,有利于铜粉末在陶瓷基体上的沉积和晶粒细化。另外,在整个球磨过程基体 Al_2O_3 的衍射峰相对强度未发生改变。这说明了基体表面的铜涂层不均匀或由于铜层的厚度薄小于X射线的探测精度^[11]。

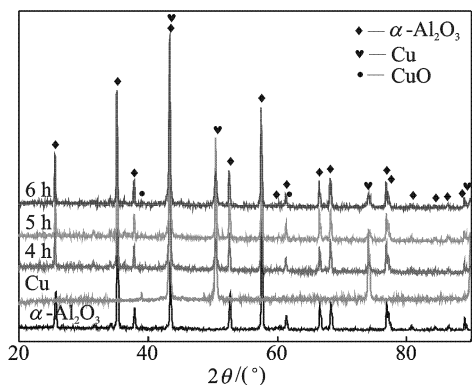
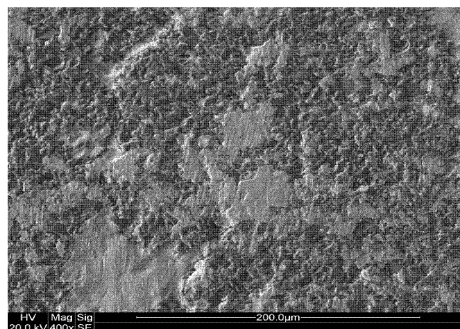


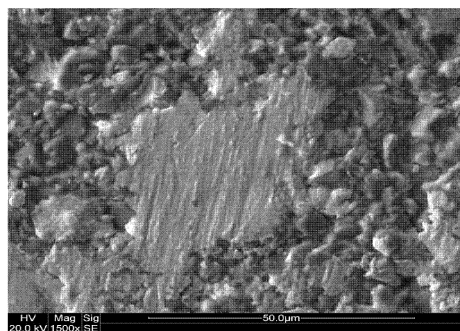
图3 基体、铜粉、不同球磨时间后试样的X射线衍射图谱

2.3 表面形貌SEM分析

图4为球磨4 h后样品的表面SEM形貌图。从图中可以看到,基体表面得到的铜层并不连续,致密度很低,涂层几乎是分块“镶嵌”在基体表面的凹坑内,并被磨球碾压铺平。这是由于在球磨初期,金属粉末处于软化状态,具有较好的塑性以及较高的表面能,部分金属粉末被磨球带到基体表面,并被碾压挤入陶瓷基体表面的孔洞或凹坑内;而后,经过一定时间的球磨,新的被带到基体表面的金属粉末与起初“镶嵌”进入表面凹坑的粉末冷焊,并逐渐与附近凹坑的粉末连接起来,在磨球的反复碾压与碰撞作用下,在一定范围内形成涂层。



(a) 试样表面SEM形貌

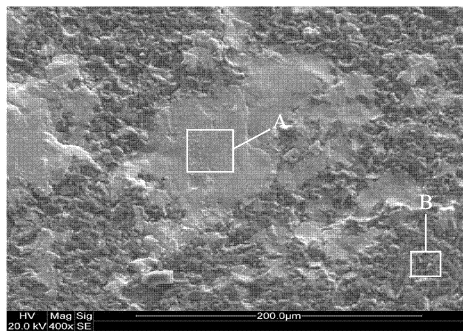


(b) 表面形貌局部放大

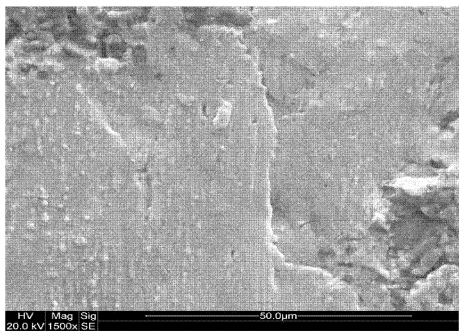
图4 球磨4 h后试样表面SEM形貌

当球磨5 h后(图5),陶瓷基体表面的铜层致密度变大,某些区域铜层变厚。这是由于随着球磨时间的增加,而铜颗粒在磨球的碾压作用下进一步冷焊到陶瓷基体表面,铜层横向连接表现为面积增大;同时,部分金属粉末冷焊于基体表面的新生铜层上,铜层纵向生长表现为涂层增厚。

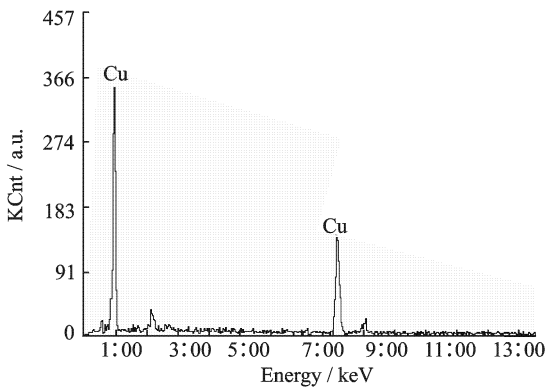
而当球磨6 h后(图6),球磨时间进一步延长,在原先得到的单层金属涂层上又覆盖了一层或多层铜。在一定粉末添加量的情况下,随着球磨时间的增加,金属粉末颗粒经过反复的塑性变形,发生加工硬化,硬度和脆性均增加,因此难以直接与陶瓷表面结合,而相对来说更易于冷焊在某些与基体



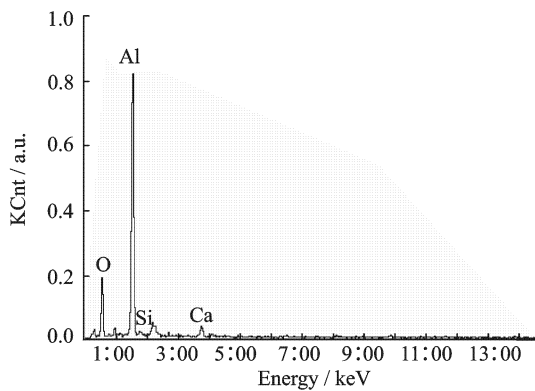
(a) 试样表面SEM形貌



(b) 表面形貌局部放大

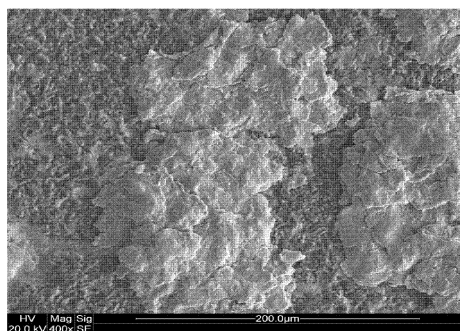


(c)图 (a)中A区域EDS图谱

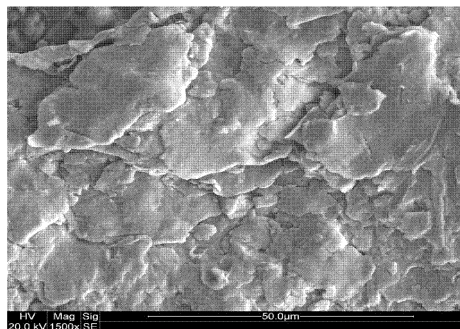


(d)图 (a)中B区域EDS图谱

图5 球磨5 h后试样表面SEM形貌及EDS区域分析



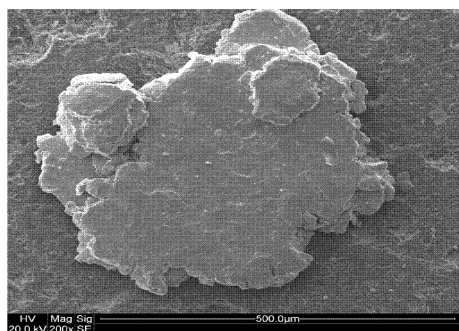
(a) 试样表面SEM形貌



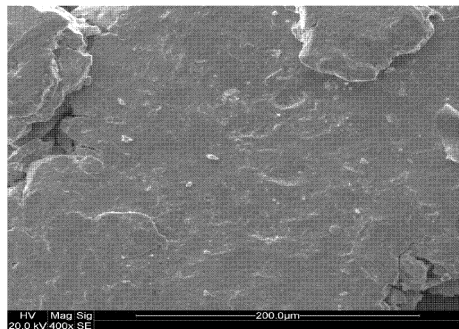
(b) 表面形貌局部放大

图6 球磨6 h后试样表面SEM形貌

球磨时间增至9 h后(图7),原先得到的层叠状的组织在磨球的不断碾压和撞击下,铜层受到与铜层界面垂直的方向的压缩而沿着与涂层界面平行的方向延伸,面积变大;同时,磨球携带的铜颗粒填充了层与层间的间隙,在磨球作用下涂层逐渐被



(a) 试样表面SEM形貌



(b) 表面形貌局部放大

图7 球磨9 h后试样表面SEM形貌

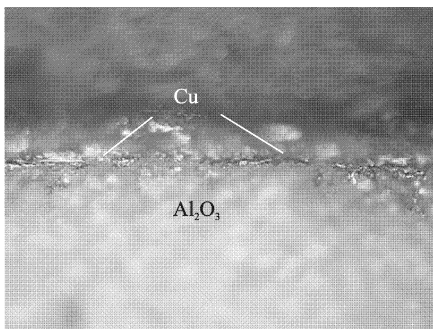
结合较好的铜层上,得到多层状涂层结构;同时,对于某些与基体结合较差的铜层,磨球与硬质金属粉末的过度摩擦与碰撞反而导致了这些区域涂层的剥落。

碾压平整。当然,如果保持一定的粉末添加量,持续的球磨会使涂层致密而变薄,并发生加工硬化,可导致涂层发生局部剥落,因此通过宏观图片就可以观察到表面涂层相对稀疏的状况^[12](图2)。

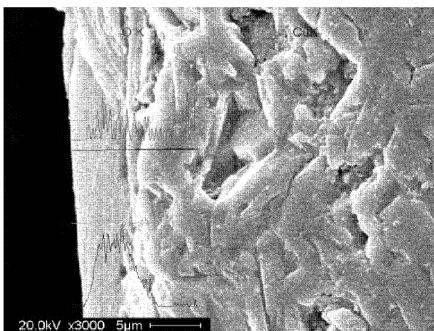
综合上述内容的分析可知,在一定粉末量的情况下,适当延长球磨时间,铜涂层的厚度、表面平整度都会得到相应的提高。但球磨时间过长,塑性粉末硬化,磨球对陶瓷表面的高能作用导致部分区域的涂层剥落,影响涂层的致密。

2.4 截面形貌SEM分析

图8为球磨5 h后试样的截面形貌图,图8(a)为光学显微照片,从图中可观察到陶瓷基体表面已得到一层具有一定厚度的铜层。利用SEM对截面进一步观察,如图8(b)所示,球磨5 h后陶瓷表面得到了一层厚度约为5 μm 的铜涂层,磨球的撞击下,机械能转化为热能,提高了铜层的塑性,流动性增强,形成致密的铜层。由于陶瓷基体化学性质稳定,硬度高,表面颗粒不易被细化,粗大的 Al_2O_3 颗粒阻碍了铜的扩散,因而铜涂层与基体间几乎无扩散现象^[13]。但陶瓷表面凹凸不平,铜层与基体表面之间呈锯齿状咬合,部分铜粉在反复的机械作用下被挤压进入基体内部的孔洞中,涂层与基体的界面处没有观察到明显的裂纹,形成良好的机械结合。



(a) 截面光学显微图片



(b) 截面SEM图片及EDS线分析

图8 球磨5 h后试样表面铜涂层截面形貌图

2.5 结合性能分析

图9为球磨5 h试样的划痕末端的SEM图,由图可见,在划针作用下,铜层被进一步压扁,黏附于陶瓷基体上,并无剥落的现象。可见,铜层与基体有较强的结合性。

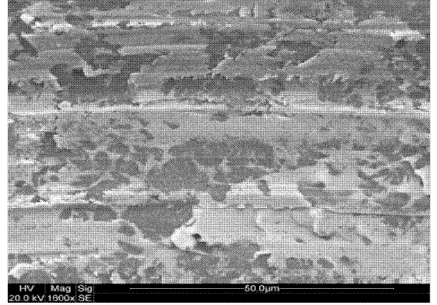


图9 球磨5 h后试样表面划痕SEM形貌

2.6 基体表面涂层的形成机理探讨

Al_2O_3 陶瓷表面具有明显的硬脆性,在高能机械合金化表面处理的过程中,陶瓷表面不易发生明显的塑性变形,而且金属与陶瓷之间的相互扩散极其不易。然而,陶瓷的表面不平整,存在很多孔洞以及凹坑,同时在陶瓷内部也存在大量的孔洞。在表面高能球磨处理的过程中,这些孔洞以及凹坑就成为了金属涂层形成的重要前提。

如图10所示,将 Al_2O_3 陶瓷表面通过高能行星球磨金属化的过程大致分为三步:

(1)在磨球初期,金属粉末处于软化状态,表面能较高,易于在磨球的挤压作用下填充陶瓷基体表面的孔洞或者凹坑。这种金属粉末与陶瓷基体表面的机械结合方式在球磨初期是不稳定的,已填充的粉末容易在磨球的反复作用下被带出,但此时球磨体系中含有足够的处于软化状态的金属粉末继续填充。因此,相对来说,陶瓷表面的凹坑倾向于被填充的状态(图4)。

(2)经过一定时间的球磨,在磨球对陶瓷基体的反复碾压、摩擦作用下,粉末发生了广泛的冷焊作用,大量的金属粉末通过冷焊作用沉积在凹坑表面的金属层上,并逐渐与邻近的金属层连接起来,在一定的区域内得到较为连续的涂层。此时大部分金属粉末仍然处于“活化”状态,因此陶瓷表面倾向于被金属覆盖并填充的状态(图5)。同时,在磨球反复的机械作用下,部分铜粉被挤压进入基体内部的孔洞中,增强了涂层与基体的结合(图8(b))。

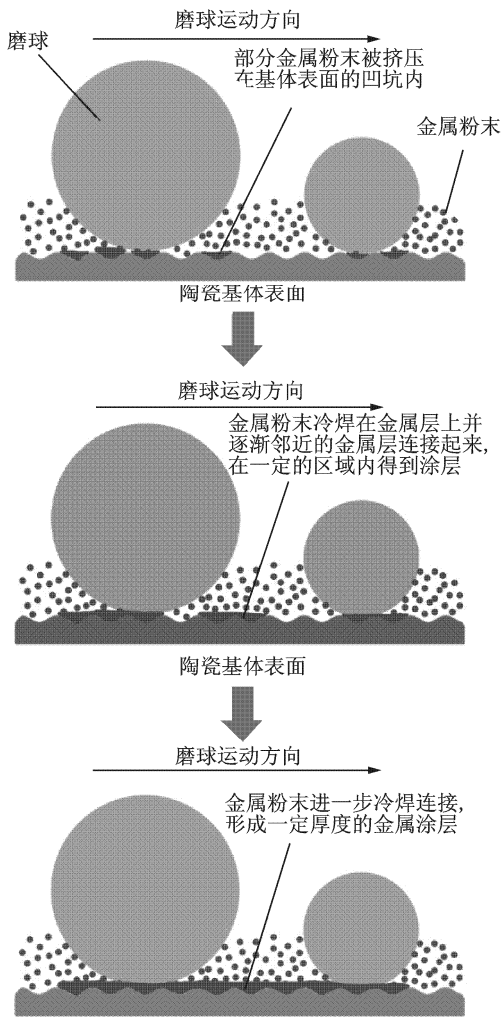


图10 机械合金化法在陶瓷基体表面制备涂层的过程

(3)随着球磨时间的进一步延长,在部分区域内金属粉末继续冷焊在已得到的金属涂层表面,得到层状结构的金属涂层。并在进一步的碾压作用下在更大的范围内得到平整、连续的涂层(图6,7)。然而,在一定的金属粉末添加量的情况下,金属粉末在磨球的碾压下反复塑性变形,加工硬化。此时的金属粉末已经不利于继续填充基体表面的孔洞,而某些区域被填充的金属粉末在磨球的作用下被带出后得不到及时的补充,导致表面铜层的致密度降低。

通过以上分析可知,陶瓷的表面形貌对铜层的黏附起到决定性的作用。陶瓷基体化学稳定性高,不易发生反应,基体与铜层之间的结合为机械咬合,陶瓷表面的凸起和凹坑有利于铜层的附着,为铜层提供牢固的结合力,而陶瓷内部的孔洞同样对涂层与基体的结合有重要作用。因此,可通过粗化刻蚀,在陶瓷表面上形成各种形态的微小孔洞,球磨时,这些孔洞上的涂层与陶瓷基体产生机械咬

合、钉扎和锁括结构与涂层紧密结合^[14]。

3 结 论

(1)在机械合金化法中,表面粗晶结构和粉末颗粒都被细化,同时提高了基体与颗粒的表面能,提高了其活性,使颗粒冷焊于基体上。从本实验结果来看,可以利用机械合金化法在 Al_2O_3 陶瓷表面制备铜涂层,但铜层的连续性、均匀性、致密性还有待改善。

(2)其他参数不变的情况下,适当延长球磨时间,涂层的厚度、表明平整度、致密性和显微结构形貌相应提高。但过长的球磨时间使输入的机械能增多,涂层反复塑性变形,加工硬化过度,不利于铜层的附着,反而使铜层剥落。

(3)截面分析表明,铜层与陶瓷基体的结合为机械咬合,陶瓷基体表面形貌对与铜层的结合起到决定性作用, Al_2O_3 颗粒之间的孔隙、凹坑有利于铜层的附着,提高结合强度。

参考文献:

- [1] Tao N R, Wang Z B, Tong W P, et al. An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(18): 4603-4616.
- [2] Romankov S, Hayasaka Y, Shchetinin I V, et al. Fabrication of Cu-SiC surface composite under ball collisions [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(11): 5032-5036.
- [3] Wang C G, Qi B S, Wang R H. Formation of surface coating on milling balls during milling of Cr powders [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2002, 12(3): 458-461.
- [4] 沈以赴,唐忠婷,冯晓梅.机械合金化法制备碳钢管内壁NiCrAlY涂层及激光重熔[J].*南京航空航天大学学报*,2011,43(6):832-836.
Shen Yifu, Tang Zhongting, Feng Xiaomei. Mechanically alloyed and laser remelted NiCrAlY coatings on inner surface of carbon steel tubular components [J]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics*, 2011,43(6):832-836.
- [5] Pouriamanesh R, Vahdati-Khaki J, Mohammadi Q. Coating of Al substrate by metallic Ni through mechanical alloying [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 488: 430-436.
- [6] Révész Á, Takacs L. Coating a Cu plate with a Zr

- Ti powder mixture using surface mechanical attrition treatment [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203 (20/21): 3026-3031.
- [7] Li B, Ding R D, Shen Y F, et al. Preparation of Ti-Cr and Ti-Cu flame-retardant coatings on Ti-6Al-4V using a high-energy mechanical alloying method: A preliminary research [J]. *Materials and Design*, 2012, 35: 25-36.
- [8] Romankov S, Hayasaka Y, Shchetinin I V, et al. Investigation of structural formation of Al-SiC surface composite under ball collisions [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528 (9): 3455-3462.
- [9] 李丽波, 安茂忠, 武高辉. 陶瓷表面的化学镀 [J]. *电镀与环保*, 2004, 24(5): 19-22.
Li Libo, An Maozhong, Wu Gaohui. Electroless plating on ceramic surface [J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2004, 24(5): 19-22.
- [10] 唐敏, 洪宇. 陶瓷-金属封接中的二次金属化工艺 [J]. *真空电子技术*, 2002(3): 21-23.
Tang Min, Hong Yu. The second metallizing process of ceramic-to-metal seal [J]. *Vacuum Electronics*, 2002(3): 21-23.
- [11] Révész Á, Takacs L. Coating metals by surface mechanical attrition treatment [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 441(1/2): 111-114.
- [12] Romankov S, Hayasaka Y, Kalikova G, et al. TEM study of TiN coatings fabricated by mechanical milling using vibration technique [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203(13): 1879-1884.
- [13] Torosyan A R, Tuck J R, Korsunsky A M. A new mechanochemical method for metal coating [J]. *Materials Science Forum*, 2001, 386/388: 251-256.
- [14] 宋秀峰, 傅仁利, 何洪, 等. 氧化铝陶瓷基板化学镀铜金属化及镀层结构 [J]. *电子元件与材料*, 2007, 26(2): 40-42.
Song Xiufeng, Fu Renli, He Hong, et al. Metallization and structure of copper layer on Al_2O_3 ceramic by electroless copper plating [J]. *Electronic Components and Materials*, 2007, 26(2): 40-42.