

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2017.08.001

## 射流电沉积工艺优化对铜镀层形貌 及微观结构的影响

范 晖<sup>1,2</sup>, 赵阳培<sup>3</sup>, 王善奎<sup>1</sup>

(1. 江苏省大型工程装备检测与控制重点实验室 江苏 徐州 221018; 2. 江苏师范大学机电工程学院 江苏 徐州 221116; 3. 江苏建筑职业技术学院 科技处 江苏 徐州 221116)

**摘要:** 射流电沉积技术具有特殊的定域性和材料特性,可用于磨损机械零件的修复,但因为边缘效应,沉积层的分布均匀性和质量需要改善。考察了沉积形貌、微观结构与射流电沉积电解液流速、喷嘴扫描速度及电流密度等关键参数的关系。结果表明,喷射流速在1~10 m/s范围,随着流速的增加沉积层表面质量及微观结构逐渐致密;扫描速度在1~15 mm/s范围,随着速度的加快沉积层表面质量及微观结构逐渐致密;电流密度在100~600 A/dm<sup>2</sup>范围内,随着电流的增大沉积层表面质量及微观结构逐渐改善,晶粒尺寸逐渐增大。

**关键词:** 射流电沉积; 工艺参数; 形貌; 铜镀层

中图分类号: TQ153.14 文献标识码: A

## Influence of Optimization of Jet Electrodeposition Process on the Morphology and Microstructure of Copper Coating

FAN Hui<sup>1,2</sup>, ZHAO Yangpei<sup>3</sup>, WANG Shankui<sup>1</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Large Engineering Equipment Detection and Control, Xuzhou 221018, China; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China; 3. Science and technology department, Jiangsu Jiangzhu Institute, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** Jet electrodeposition technology possesses special locality and material performance and can be utilized to repair worn mechanical parts. However, the deposition uniformity and quality need to be improved because of the edge effect. The relationship of the deposits surfaces morphology, microstructure and key parameters of jet electrodeposition, such as electrolyte jet flow velocity, nozzle scanning rate, current density were analyzed. The results showed that the deposits surface morphology and microstructure improved with the increase of the flow velocity when the jet velocity was in the range of 1~10 m/s; When the nozzle scanning rate was in the range of 1~15 mm/s, the deposits surface morphology and microstructure improved with the increase of the scanning rate; when the current density was in the range of 100~600 A/dm<sup>2</sup>, the deposits surface morphology and microstructure improved continuously and the grain size increased gradually with the increase of the current density.

**Keyword:** jet electrodeposition; process parameters; morphology; copper coating

收稿日期: 2017-02-06

修回日期: 2017-03-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 51305178); 江苏省大型工程装备检测与控制重点实验室资助项目(No. JSKLEDC201405); 徐州市科技项目-基础应用研究(No. KC16SG285)

## 引言

射流电沉积技术是近期发展的一种高速电沉积技术,因其电解液以射流态喷射到阴极基板,产生了特殊的流场和电场,本质上起到了高速传质的作用<sup>[1]</sup>。相对普通电沉积,射流电沉积在材料特性和沉积速度上都有着特殊之处:1) 沉积结晶充分细化,可生成纳米晶沉积层,力学性能有效提升;2) 极限电流密度成倍提高,沉积速度大大加快;3) 定向式的沉积方式具有良好的定性<sup>[2]</sup>。射流电沉积制备的纳米涂层可以明显提高基质金属的硬度、耐磨等性能,同时具有较好的加工适应性,可用于机械零件异形结构的选择性修复,亦可用于运动副部件的摩擦磨损表面修复。目前已采用该工艺方法对某型压力机铜质合金连杆瓦划伤、点蚀等磨损现象进行修复研究,并开展了基础性工艺实验。

实验中发现,由于电沉积中的“边缘效应”<sup>[3-5]</sup>,沉积层分布的均匀性和质量问题比较严重,体现在微观组织形貌恶化,沉积层不够光滑平整、晶粒粗大及内部组织结构疏松等。采取机加工二次处理、辅助摩擦等具有一定效果<sup>[6-11]</sup>,但会增加修复成本影响加工效率,因此制约了铜合金零件的进一步修复应用。射流电沉积的沉积层表面组织是由工艺条件决定的,其加工表面具有较为特殊的流场和电场分布,通过变化工艺条件改变加工表面的流场和电场分布,必然会影响涂层的组织结构<sup>[12-14]</sup>。因此,通过实现关键工艺参数,包括射流流速、扫描速度和电流密度等的调整和优化,可望简便、直接地改善涂层组织结构和表面质量,达到较好的实验效果,有助于解决影响修复工艺的主要障碍。

## 1 实验设备及条件

在自主研发的射流电沉积综合实验平台上完成了相关实验。实验平台主要由机床数控台,电解液喷射、循环、调速系统、特种电源和温控装置等组成,如图1所示。以现有通用的数控机床为实验平台,基于现有机床数控界面,根据输入的数控代码指令控制阴极板在X-Y平面运动和喷嘴在Z轴上下运动,从而实现射流电沉积扫描距离、层数和路径的全面控制,确保了实验预想中的流速、扫描层数、扫描速度和喷嘴距离可控性。

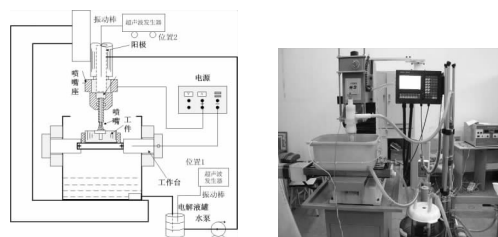


图1 射流电沉积实验原理及平台

实验条件:射流电沉积采用矩形喷嘴,口径尺寸为 $10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ ,电解液成分为 $250\text{ g/L CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $50\text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ , $\theta$ 为 $40^\circ\text{C}$ 。阴极基体为304不锈钢,试样尺寸为 $100\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 。实验前需进行预处理工序。抛光,依次用400、800和1000#金相砂纸研磨、抛光;清洗,蒸馏水清洗,后用丙酮浸泡擦洗约5 min除油处理;蒸馏水洗净晾干备用。采用射流电沉积方法制备纳米晶铜沉积层,然后采用LEO-1530型扫描电镜(SEM)观察涂层形貌和结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 射流速度对沉积层形貌和组织结构的影响

根据观测结果显示,电解液射流速度对沉积层形貌存在较大影响,如图2、图3所示。通过流速调节装置将流速在 $1 \sim 10\text{ m/s}$ 范围内调节(条件为电流密度 $350\text{ A/dm}^2$ ,喷嘴扫描速度 $10\text{ mm/s}$ )。当流速在 $2\text{ m/s}$ 左右时,沉积层表面形貌较差,主要由粗大的蘑菇状颗粒组成,颗粒孤立且有裂缝和孔洞;当流速增大至 $6 \sim 8\text{ m/s}$ 时,沉积层表面仍由胞状颗粒组成,但整平性开始逐渐改善,颗粒尺寸也趋于减小;流速增大至 $10\text{ m/s}$ 时,沉积层表面比较平整,胞状颗粒几乎消失。另一方面,随着喷射流速增大内部组织结构也在发生改变,当喷射流速在 $2 \sim 6\text{ m/s}$ ,如图3所示,沉积层内部形成了明显的胞状颗粒,呈较规则的多边形,同时颗粒间出现了明显的边界;当喷射流速达到 $10\text{ m/s}$ 时,沉积层表面表现为平整、一致,无明显多边形边界形成。

由图2、图3对比说明,沉积层表面质量会随着电解液流速增大而逐渐改善。其原因在于:正常流速下,电解液带动金属离子向阴极运动补充的速度应与阴极反应速度平衡。但在高电流密度下,阴极反应速度会快于金属阳离子补充速度,致使反应界

面出现严重的浓差极化,形成了较厚扩散层,在此扩散层内金属离子浓度降低,致形核数量减少。数量减少的金属阳离子会造成电场集聚致过度生长,产生了粗大胞状颗粒。反之,流速增大则加快金属离子补充速度,减薄了扩散层,提高了形核率,晶粒生长更为细化,从而改变了胞状颗粒的生长方式,有效改善了沉积层的微观形貌和组织结构。

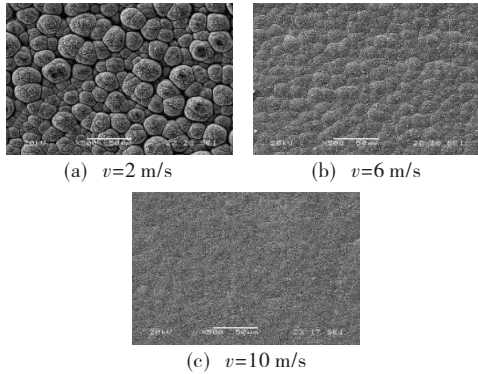


图2 电解液流速影响下的沉积层形貌变化

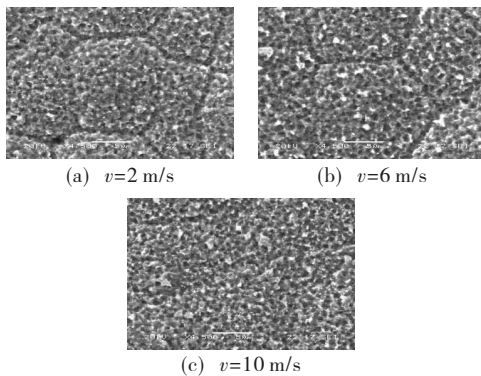


图3 电解液流速影响下的微观组织结构演变

### 2.2 喷嘴扫描速度对沉积形貌和组织结构的影响

射流电沉积过程中,矩形喷嘴会按照数控设定程序在试样表面做持续往复扫描,扫描速度和次数均由数控程序代码设定。经过实验对比,可观察到喷嘴在不同移动速度下沉积层表面形貌会发生变化,图4所示为5~15 mm/s范围内喷嘴扫描速度对沉积层形貌的影响(电流密度 300 A/dm<sup>2</sup>,喷射流速 10 m/s)。可以发现速度分三个阶段,5 mm/s时,沉积层表面由粗大的胞状颗粒组成,表面平整性差;10 mm/s时沉积颗粒逐渐减小,凸起弱化,表面平整性渐变好;15 mm/s时沉积颗粒逐渐减小,表面平整、致密。

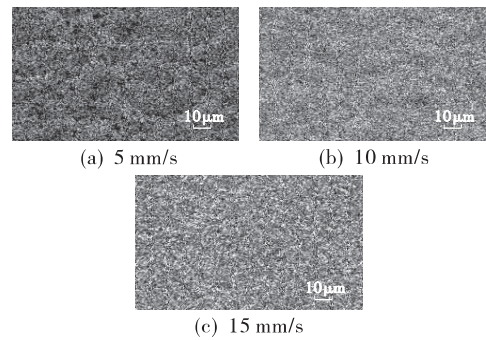


图4 喷嘴扫描速度影响下的沉积层形貌变化

另一方面,喷嘴扫描速度对沉积层内部组织结构也存在着影响。由图5可见,随着扫描速度加快,沉积层致密性逐渐下降。当扫描速度较慢时,沉积层中的孔洞减少致密性较好;当扫描速度较快时,沉积层中的孔洞增多致密性恶化。图6、图7反映了沉积层晶粒尺寸大小的变化趋势,即喷嘴扫描速度增大下导致晶粒尺寸减小。

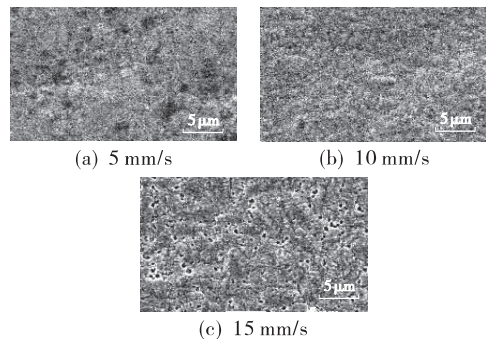


图5 喷嘴扫描速度影响下的沉积层微观组织结构变化

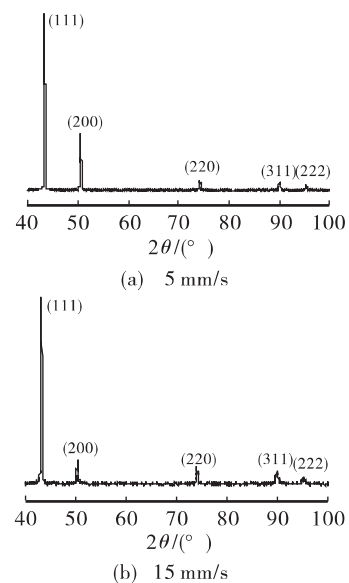


图6 不同扫描速度下的沉积层 XRD 谱图

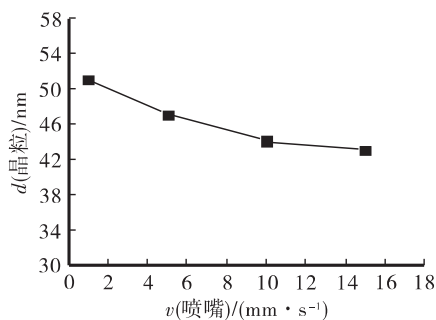


图7 扫描速度影响下的沉积层晶粒尺寸变化

喷嘴扫描速度对形貌、微观结构的影响与电场有关,但并不是通过改变电流电压实现的,起作用的是喷嘴在阴极对应区域的作用时间。图8为射流电沉积的流场和电场分布示意图。实际上,喷嘴液流在阴极表面的往复扫描可以看作以特定速率在阴极表面移动滑过的电场,而从电场场强从喷射中心向周围呈梯度下降趋势看出,该电场的作用区域限定在喷嘴正对阴极的区域。

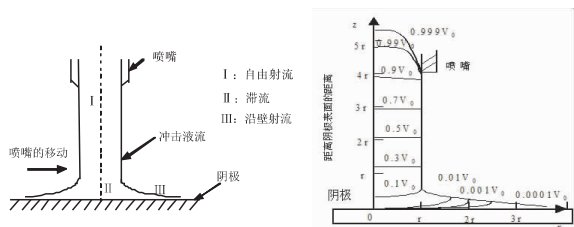


图8 射流电沉积中的流场及电场分布

综上所述,当喷嘴移动速度较慢时,该电场在路径某处的作用时间较长,金属离子反应速率相对加快,阳离子扩散速率相对减慢,形成浓差极化,有效扩散层便开始加强。一旦扩散层增厚,即呈明显的胞状颗粒生长形态;当喷嘴扫描速度加快,则缩短了喷嘴在阴极对应区的电场作用时间。当电场脱离该处时,此处有效扩散层的形成及加厚尚未形成,因而有利于获得较平整和致密结构的沉积层。另一方面,提高喷嘴移动速度亦能起到细化晶粒的效果。扫描速度慢则电场作用充分,给予已成核晶体长大的时间;扫描速度快,则电场作用缩短,成核晶体缺乏足够长大的能量,因此阻碍了晶粒长大,导致晶粒细化。

### 2.3 电流密度对沉积层形貌和组织结构的影响

图9所示为  $J_k$  在 150 ~ 450 A/dm<sup>2</sup> 范围内的沉积形貌。 $J_k$  在 150 A/dm<sup>2</sup> 时,可获得趋于平整的沉

积层。当  $J_k$  大于 300 A/dm<sup>2</sup> 时,沉积表面出现胞状颗粒生长形态。随着电流密度增大,胞状颗粒粒径增大、数量增多,在 450 A/dm<sup>2</sup> 时颗粒已变得粗大且彼此孤立,颗粒间不再连为一体。可见,此实验条件下临界  $J_k$  为 300 A/dm<sup>2</sup>,当电流密度小于此值,沉积层面比较光滑平整,颗粒细化且聚合为整体;当电流密度大于此值后,沉积表面逐渐恶化呈胞状颗粒生长,颗粒粗大,颗粒间缝隙增多,已不再成为整体。

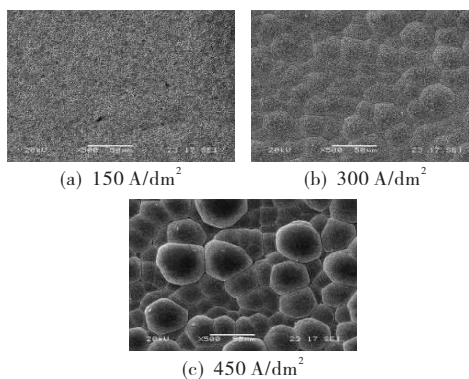


图9 电流密度影响下的沉积层形貌变化

另外,从图10可见,  $J_k$  在 150 ~ 300 A/dm<sup>2</sup> 区间变化时,微观组织基本为多孔结构,随着电流密度的提高,孔隙占有率不断加大,并出现了胞状结构。当  $J_k$  超过 300 A/dm<sup>2</sup> 时,胞状颗粒逐渐生长为菜花状颗粒,孔洞明显增多,致密性较差。从沉积效率角度考虑,电沉积速度与电流密度相关,应尽可能选取沉积速度较快的电流参数。 $J_k$  在 150 ~ 300 A/dm<sup>2</sup> 范围内沉积层基本较为平整,宜选 300 A/dm<sup>2</sup> 为临界参数。

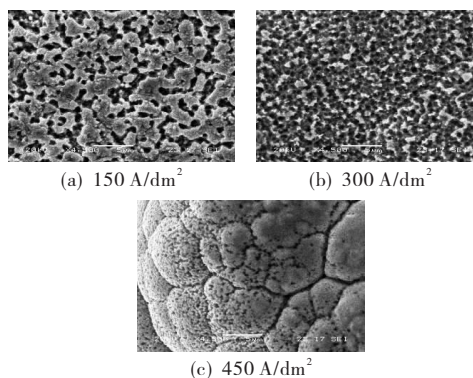


图10 电流密度影响下的沉积层微观组织结构变化

另一方面,经谢乐公式计算不同电流密度下晶粒大小及变化曲线如图11、图12所示。由尺寸变

化曲线可见,沉积层晶粒随电流密度升高而不断增大,当 $J_k$ 从 $100 \text{ A/dm}^2$ 增大至 $500 \text{ A/dm}^2$ 时,晶粒尺寸从约 $45 \text{ nm}$ 增大至 $75 \text{ nm}$ 。对于微观组织内部晶粒长大的现象,实际上反映了沉积层形成中形核和晶粒长大两种过程的对比。当形核速度超过晶粒长大速度时晶粒数量增长多于尺寸增长,从而获得晶粒细小的沉积层结构;反之,当形核速度低于晶粒长大速度时晶粒尺寸增长多于数量增长,则沉积层结构就变得晶粒粗大。

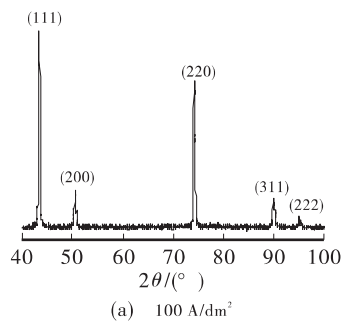
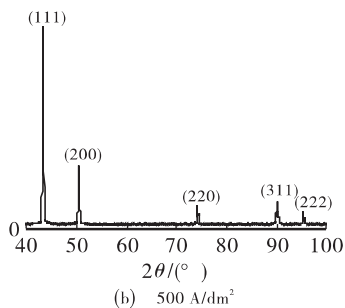
(a)  $100 \text{ A/dm}^2$ (b)  $500 \text{ A/dm}^2$ 

图11 不同电流密度下的沉积层XRD谱图

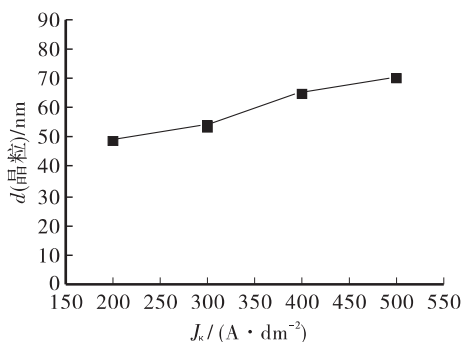


图12 电流密度影响下的沉积层晶粒尺寸变化

在 $J_k$ 超过 $100 \text{ A/dm}^2$ 时,晶粒长大速度已大于成核速度。如电流密度持续增大,则晶粒尺寸会更加粗大,沉积层形貌会更加恶化。 $J_k$ 在 $100 \sim 500 \text{ A/dm}^2$ 范围内对沉积层表面质量存在负影响,随着电流密度的增大形貌会逐渐恶化,产生析氢副反应。

### 3 结论

在304不锈钢表面通过射流电沉积法制备了铜沉积层,考察了射流电沉积常用参数,如电解液流速、喷嘴扫描速度及电流密度等对沉积层形貌的影响,得出如下结论:

1) 喷射流速在 $1 \sim 10 \text{ m/s}$ 范围内对沉积层表面质量存在正相关影响,随着流速增大形貌逐渐平整、改善。

2) 喷嘴扫描速度在 $1 \sim 15 \text{ mm/s}$ 范围内对沉积层表面质量存在正相关影响,随着移动速度的加快形貌会逐渐平整、改善。

3)  $J_k$ 在 $100 \sim 500 \text{ A/dm}^2$ 范围内对沉积层表面质量存在负相关影响,随着电流密度的增大沉积层形貌会逐渐恶化。从沉积效率与沉积效果综合考虑,宜选 $300 \text{ A/dm}^2$ 为临界参数。

### 参考文献

- [1] 朱荻,张文峰,雷卫宁.基于电沉积技术的纳米晶材料晶粒细化工艺研究[J].人工晶体学报,2004,33(5):765-769.
- [2] Qiao G Y, Jing T F, Wang N. High-speed jet electrodeposition and microstructure of nanocrystalline Ni-Co alloys [J]. Electrochimica Acta, 2005, 51: 85-92.
- [3] Rajput M S, Pandey P M, Jha S. Modeling of high speed selective jet electrodeposition process [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2015, 17: 98-107.
- [4] Kunieda M, Katoh R, Mori Y. Rapid prototyping by selective electrodeposition using electrolyte jet [J]. Ann CIRP, 1998, 47(1): 161-164.
- [5] 赵阳培.射流电铸快速成型纳米晶铜工艺基础研究[D].南京:南京航空航天大学,2005.
- [6] Yanga H, Kang S W. Improvement of thickness uniformity in nickel electroforming for the LIGA process [J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2000, 40(7): 1065-1072.
- [7] Ming P M, Zhu D, Hu Y Y, et al. Micro-electroforming under periodic vacuum-degassing and temperature-gradient conditions [J]. Vacuum, 2009, 83(9): 1191-1199.
- [8] Jeswiet J, Geiger M, Engel U, et al. Metal forming process since 2000 [J]. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 2008, 1: 2-17. (下转第14页)

是有机杂质较多的原因<sup>[2]</sup>。分别取未作处理的在线工作液和适量活性炭处理过的在线工作液,在同样工艺条件下进行镀层应力测试,前者获得的镀层压应力为 +112 MPa,而活性炭处理过的在线工作液获得的镀层应力为 +25.6 MPa。这是因为未作处理的工作液有大量的有机添加剂及其分解产物的积累。因此,必须定期过滤镀液的有机杂质,防止过量积累造成镀层压应力增大带来结合力不良的问题。

金属杂质的存在会影响镀镍液的分散能力,导致异种金属的沉积,增加镀镍层的应力;此类杂质含量可用原子分光光度计测试,但是却难以处理。氨基磺酸镀镍液中常见的金属杂质有铜、锌和铁等;铜的沉积,会导致出现海绵状镀层,造成镍层应力增加;铁杂质含量过高也会导致镀镍层发脆,应力增加。研究表明<sup>[7]</sup>,铜质量浓度高于0.01 g/L,Fe质量浓度高于0.08 g/L时,这种影响尤为明显,因此,在生产中,为获得低应力、结合力好的镀层,应及时对镀液中的金属杂质含量进行分析,并及时用电解法去除。

#### 4 结 论

氨基磺酸镀镍工艺属于低应力镀镍工艺,在电子电镀行业有着重要应用,但其使用成本较高,因为镀层结合力问题造成的返工也带来了巨大的浪费,因此,深入了解镀镍层内应力的产生机理、影响因素,并对其进行定量表征,对调控氨基磺酸镀镍工艺生产有重要的实际意义。采用正交试验优选了氨基磺酸盐电镀镍的工艺,获得了应力为

11.7 MPa的低应力氨基磺酸盐镀镍层,并从影响镀镍层内应力因素的角度,对镀液的日常操作和工艺管理维护提出了建议,结论如下:

1) 优选的氨基磺酸镍的工艺为:70 g/L 氨基磺酸镍,40 g/L  $H_3BO_3$ ,12 g/L  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,2 g/L HS润湿剂,HS添加剂体积分数 $\leq 0.0020$ ,pH为4.0, $\rho$ 为55℃, $J_k$ 为0.5 A/dm<sup>2</sup>。

2) 对氨基磺酸盐镀镍层应力影响因素的分析为工艺调整维护提供了重要依据,应力测试仪可监控镀镍槽的状态,包括镀液主要组分含量、pH、温度及杂质含量等,可通过对渡槽应力的测试,使各因素水平控制在合理的范围内,降低镀层应力,延长镀液寿命。

#### 参考文献

- [1] 沈涪. 接插件电镀[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 32.
- [2] 刘仁志. 影响镀镍层内应力的因素及排除方法[J]. 电镀与涂饰, 2004 (5): 64-66.
- [3] 唐天君. 化学镀镍内应力的研究[J]. 表面技术, 2002, 31(1): 16-22.
- [4] 李延伟, 黄晓曦, 杨哲龙, 等. 镀镍层内应力及其测量方法[J]. 电镀与环保, 2011, 31(1): 4-7.
- [5] 李延伟, 姚金环, 杨哲龙. 氨基磺酸盐镀镍过程内应力产生及变化的因素与机理[J]. 材料保护, 2008, 41(10): 34-36.
- [6] 冯立明. 电镀工艺与设备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 116.
- [7] 张炳乾, 何长林. 电镀液故障处理[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006: 76-78.
- [9] Romankiw L T. A path from electroplating through lithographic masks in electronics to LIGA in MEMS[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(20~22): 2985-3005.
- [10] Natsu W, Ooshiro S, Kunieda M. Research on generation of three-dimensional surface with micro-electrolyte jet machining[J]. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 2008 (1): 27-34.
- [11] 兰龙, 谭俊, 杜军, 等. 超声波辅助选择性电沉积技术研究进展[J]. 中国机械工程, 2015, 26(9): 1260-1270.
- [12] 李加东, 吴一辉, 张平, 等. 掩模电镀镍微结构的镀层均匀性研究[J]. 光学精密工程, 2008, 16(3): 452-458.
- [13] 范晖, 田宗军, 黄因慧, 等. 叠层模板电沉积中沉积均匀性的实验研究[J]. 华南理工大学学报, 2009, 37(9): 117-122.
- [14] 周海飞, 祝邴伟, 钱洲亥. 复合电沉积中共沉积过程的研究概况[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(3): 50-53.

(上接第5页)