

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.03.010

316L 不锈钢带卷镀铜厚度不均匀性研究

刘晓东, 朱晴晴, 李宵宵, 周赵琪, 何康, 王振卫*

(上海应用技术大学 化学与环境工程学院, 上海 201418)

摘要: 本文研究了对 316L 不锈钢带进行除油、同槽活化镀镍预处理后, 以卷绕方式电镀铜工艺中, 改变极间距、电流密度、采用仿形阳极等措施对镀层表面形貌和厚度分布不均匀性的影响。结果表明, 在两侧放置铜板做阳极的情况下, 镀铜层厚度随极间距的增加而减薄, 并按照卷绕圈数呈波动变化。采用仿形阳极后, 厚度波动情况缓解。镀铜层厚度均匀性的影响因素按照影响大小依次排序为: 阳极形状>极间距>电流密度。经过改进的卷绕镀铜工艺较佳参数为: 预镀镍极间距 4 cm, 双镍板阳极, 电流密度 2 A/dm², 温度 40 °C; 镀铜极间距 3 cm、双仿形磷铜阳极, 电流密度 2 A/dm², 室温。电镀 20 min 时镀层厚度极差和标准差为 8.06 μm 和 1.61 μm, 远低于改进前的 37.42 μm 和 8.27 μm, 镀层厚度不均匀性得到改善。

关键词: 316L 不锈钢; 卷绕; 镀铜; 厚度; 不均匀性

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Study on thickness inhomogeneity of winding-plating copper layer on 316L stainless steel strip

Liu Xiaodong, Zhu Qingqing, Li Xiaoxiao, Zhou Zhaoqi, He Kang, Wang Zhenwei*

(School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: 316L stainless steel strips were winding-plated with acid copper solution after degreasing, co-tank activation and nickel pre-plating. The morphology and thickness characteristics of copper layer were investigated with changing electrode distance, current density and profile anode. The results show that the thickness of copper coating decreases with the increase of electrode distance and fluctuates cyclically as two copper anode plates are placed at the two sides. The influencing factors of coating thickness uniformity are as follows: anode shape > electrode distance > current density. The optimized parameters of the copper winding-plating process are as follows: pre-nickel electrode distance of 3 cm, double nickel plate anode, current density of 2 A/dm², temperature of 40 °C; copper electrode distance of 3 cm, double profiled anode of phosphor copper anode, current density of 2 A/dm², room temperature. At 20 min for copper plating, the coating thickness range and standard deviation are 8.06 μm and 1.61 μm, which are much lower than 37.42 μm and 8.27 μm before improvement.

Keywords: 316L stainless steel; winding-plating; copper plating; thickness; inhomogeneity

316L 不锈钢具有良好的力学性能和耐腐蚀性, 易加工成型, 是用途最为广泛的一个不锈钢牌

收稿日期: 2022-06-11

修回日期: 2022-07-05

作者简介: 刘晓东(1998—), 男, 硕士研究生, email: 1554900321@qq.com

通信作者: 王振卫, 副教授, 研究方向工业镀涂层技术领域的研究, email: wangzhenwei@sit.edu.cn

号^[1-7]。铜具有良好的导电、导热性能,将铜沉积在不锈钢上能起到增加表层导电能力、装饰等重要作用。因此,不锈钢表面镀铜技术在磁共振医疗器材、超导材料、半导体工业等领域具有重要技术价值^[8-13]。

316L 不锈钢中的 Cr、Fe 元素使其极易生成极薄且致密的钝化膜,导致镀层结合力不良^[14]。酸洗可以去除部分钝化层,但钝化层能够反复生成,导致镀层结合力差。对 316L 不锈钢带材表面进行活化镀镍处理可得到界面结合良好的镀铜层。

在不锈钢带材裁切成要求的定型尺寸后,往往需要镀铜对其表面进行最后保护。此时,短带材(≤ 2 m)采用连续电镀的方式会面临工艺的不可靠与不经济等问题,而普通电镀则需要很大的镀槽和阳极。同时,镀铜层的结合力与均匀度会影响产品性能,例如超导带材的铜包覆^[15-16]。本文将在 316L 不锈钢带材上进行卷镀铜,重点研究卷绕电镀镀层厚度分布特征,预处理工艺、电镀极间距、电流密度、阳极形状对镀层不均匀性的影响,以改善卷绕镀层的均匀性。

1 实验部分

1.1 实验材料

316L 不锈钢(Cr17Ni12Mo2)带材(天津市亿德时代科技发展有限公司), $0.1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ (厚 \times 宽),厚度偏差为 $\pm 0.01\text{ mm}$,表面呈银色、亮面。实验所用样品尺寸为 $0.1\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1000\text{ mm}$ 。

1.2 实验流程

基体除油 \rightarrow 清洗 \rightarrow 装挂 \rightarrow 同槽活化电镀镍 \rightarrow 清洗 \rightarrow 电镀铜 \rightarrow 拆卸挂具 \rightarrow 清洗 \rightarrow 碱液浸泡 \rightarrow 清洗 \rightarrow 防变色 \rightarrow 冷风吹干 \rightarrow 干燥器中保存。溶液组成和操作条件由多次试验确定。

各工序工艺配方与操作条件如下。

(1) 除油:溶液组成为 Na_3PO_4 15 g/L、 NaOH 60 g/L、 Na_2CO_3 30 g/L、OP-10 4 mL/L,温度 $50\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$,时间 10 min。

(2) 同槽活化电镀镍:溶液组成为 HCl 80 mL/L、 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250 g/L,活化温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$,时间 5 min;电镀镍温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$,时间 5 min,电流密度 2 A/dm^2 ,双镍板阳极。

(3) 电镀铜:镀液组成为 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200 g/L、 H_2SO_4 60 g/L、 Cl^- 60~80 mg/L、添加剂 0.095 g/L,温

度室温,时间 20 min,电流密度 3 A/dm^2 ,双铜板阳极。

(4) 碱液浸泡:碱液组成为 Na_2CO_3 0.1%,浸泡时间 2 min,超声处理。

(5) 防变色:铜材封闭剂,浸泡时间 5 min。

如图 1(a)所示,将不锈钢带卷绕固定在特制的纯铜挂具上,随后立即横放在酸性镀镍液中活化、镀镍、镀铜(如图 1(b))。挂具边缘与阳极板距离视为极间距,单块镍板和铜板为 $15\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ 。

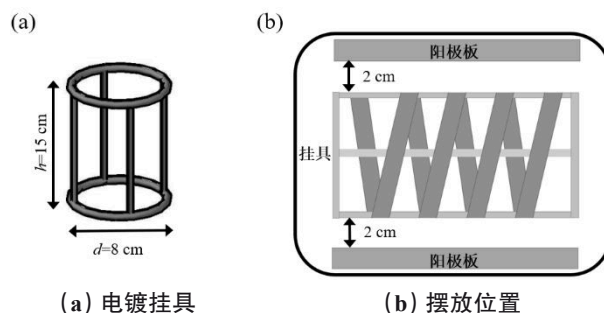


图 1 电镀挂具及摆放位置图

Fig.1 Electroplating hanger and placement diagrams

1.3 镀层厚度测量

镀层厚度采用金相显微镜法测量^[17-18]。制样的过程包括冷镶嵌、磨抛、刻蚀,而铜与不锈钢的颜色界线明显,抛光后可直接观测。

1.3.1 冷镶嵌

将带材按绕挂具一圈的长度分为四段,每一段取 8 个特征点位,如图 2(a)所示,分别为接触挂具棱柱的 4 部分和不接触棱柱的 4 部分。正对阳极的面为正面,反之为背面,放在模具(如图 2(b))中用环氧树脂进行镶嵌。

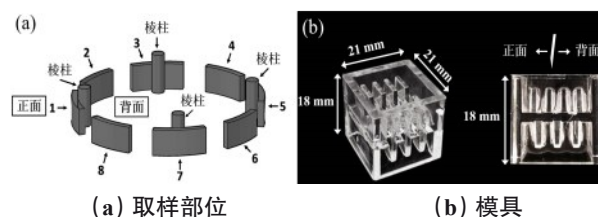


图 2 取样部位和模具

Fig.2 Sampling position and mould

1.3.2 磨抛

利用不同目数的水磨砂纸依次打磨,再用短绒毛丝绒配合抛光膏进行抛光,最终得到镜面磨面。图 3 分别为磨光(a)和抛光(b)后样品的金相图像及其宏观形貌(左上角)。

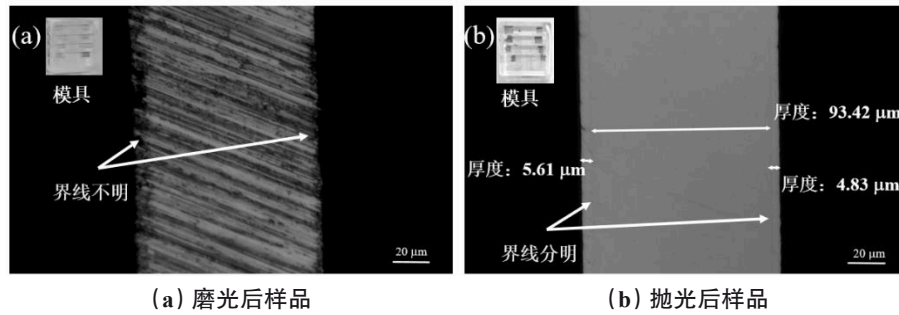


图3 磨光和抛光后样品的金相观测图像

Fig.3 Metallographic pictures of the sample after grinding and polishing

1.4 镀层评价方法

镀层厚度的观测使用BM-ML1000D透反射高清金相显微镜;采用常温弯折法测试镀层结合力;使用平均值、极差、样本标准差作为评定镀层分布情况的评测指数,公式如下:

极差 R :

$$R = \text{Max}(x_i) - \text{Min}(x_i) \quad (1)$$

标准差 S :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2)$$

公式(1)中的Max是指数据中最大的值,Min是指数据中最小的值,公式(2)中的 n 为样本数, \bar{x} 为均值。极差反应一组数据的波动性,数值越大波动越大,反之越小;标准差反应样本数据的离散程度,标准差越小,表明数据越聚集,对应厚度分布就越均匀。

2 结果与讨论

2.1 镀层宏观表面形貌及结合力

图4(a)为不锈钢金相显微图像,其表面有横纹,粗糙度为: $R_a=0.373 \mu\text{m}$ 。铜层表面为淡红色,光亮致密,粗糙度为: $R_a=0.254 \mu\text{m}$ 。在图4(b)镀层金相显微图像中,可以看到铜层可覆盖基材表面的横纹,由于析氢,镀层出现部分针孔。

常温下,对试样反复弯曲 180° ,直至基体折断。图5标注处为弯折的断面,断面没有观察到镀层起皮,说明镀层和基材的结合力良好。

2.2 卷镀层不均匀性分析

2.2.1 卷镀铜层厚度分布特性

对不同点位镀铜层厚度进行测量,结果见图6,条形长度即该点的基材和镀铜层厚度。镀层厚度分

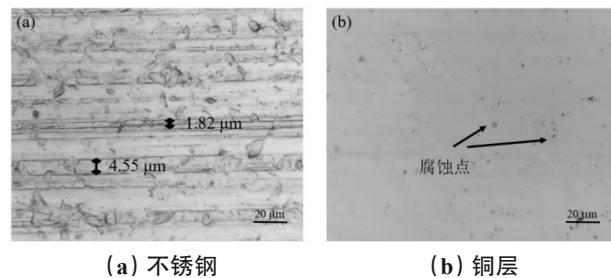


图4 不锈钢和铜层表面金相显微图

Fig.4 Metallographic micrographs of the surface of stainless steel and copper coating

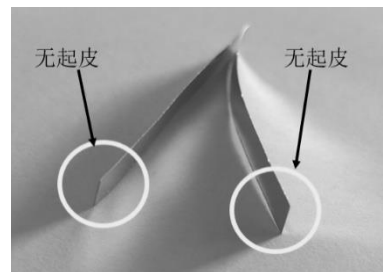


图5 弯折后镀铜不锈钢折断面

Fig.5 Broken surface of copper plated stainless steel after bending

布不均,呈波动变化,波动幅度 $\leq 37.42 \mu\text{m}$,标准差 $\leq 8.27 \mu\text{m}$ 。镀层正面厚度大于背面厚度,镀层厚度随基材各点与阳极距离的增加而减小。

2.2.2 镀铜工艺对镀层不均匀性的影响及分析

镀镍层极薄,难以金相显微技术观察,故对镀镍工艺未做改变。改变镀铜工艺参数,研究其对镀层厚度均匀性的影响,表1为实验方案及结果。双铜板阳极电镀时,试样背面没有阳极,背面实际电流密度低,致使正面镀层均大于背面镀层厚度。为使电力线分布均匀,采用双仿形磷铜带阳极电镀(如图7)。挂具竖立,试样测厚数据取3圈,共有24个点位,极间距为带材与两阳极的距离。

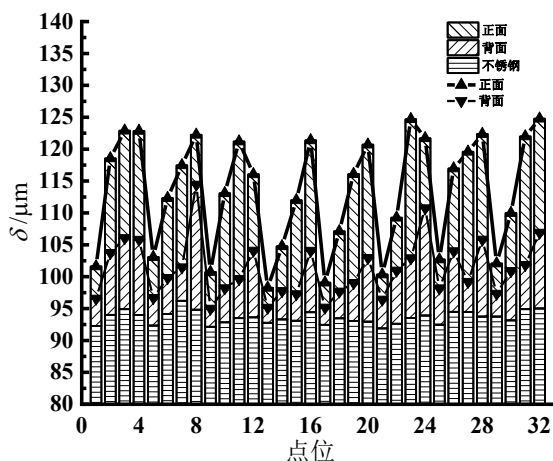


图6 卷镀铜层厚度分布

Fig.6 Thickness distribution of winding mode copper plating

通过表1中从极差、标准差和图8分析可得,电镀过程中,对镀层厚度均匀性、波动幅度的影响因素按照影响大小依次排序为:阳极形状>极间距>电流

密度。

卷镀的改进电镀铜工艺参数为:采用双仿形磷铜带阳极,镀铜极间距3 cm、电流密度2 A/dm²,室温。如图9所示,改进后镀铜层厚度分布均匀,镀层厚度标准差≤1.83 μm。但在棱柱部位,挂具分担了大量电流,导致背面镀层厚度薄,而带材的最后一段没有贴近挂具,前后镀层厚度基本一致。

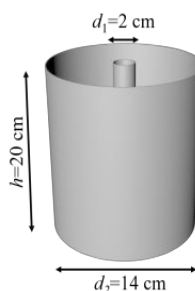


图7 仿形阳极

Fig.7 Profiling anode

表1 改进的实验方案及结果分析

Tab.1 Modified experimental scheme and results

序号	镀铜			平均值		极差		标准差	
	电流密度/(A·dm ⁻²)	极间距/cm	阳极	正面/μm	背面/μm	正面/μm	背面/μm	正面/μm	背面/μm
a	3	2	双铜板	15.00	9.63	37.42	20.04	8.27	4.36
b		3	双铜板	12.25	7.54	18.68	17.24	5.76	4.01
c		4	双铜板	12.35	6.80	27.00	23.78	6.84	4.48
d	3	3	双仿形铜带	12.32	7.63	8.74	10.79	2.49	2.66
e	2		双仿形铜带	6.13	3.74	8.06	6.04	1.61	1.83

2.2.3 镀镍极间距对铜层厚度分布均匀性影响

模拟卷镀镍过程中试样的不同位置,研究不同极间距及垂直于镍板镀镍对铜层均匀性的影响。样品尺寸为0.1 mm×10 mm×50 mm(厚×宽×长),镀镍电流密度为2 A/dm²。实验过程中,样品正面正对单镍板,极间距取2 cm、4 cm、6 cm、10 cm;第五组样

2.3 镀层厚度均匀分布原理

电结晶会经历晶核生成和长大两个过程,镀层厚度的均匀度就取决于镀层微观组织结构的均匀度和生长晶面的均匀度^[19-20]。此外,晶核的形成和长大所需能量来自界面电场,即阴极超电势 η ,电场越均匀则镀层厚度分布越均匀。

(1)如果成核的速度更快,晶粒增长被抑制,得到的晶粒越细小,微观上镀层则越均匀。形成晶核

品与镍板垂直,最近端距阳极2 cm;镀铜采用双阳极,极间距3 cm,电流密度为2 A/dm²。

从图10结果分析得出,镀镍极间距会影响铜层均匀度,取4 cm时,两面铜层最均匀平整;而在极间距为2 cm、6 cm、10 cm及样品与镍板垂直放置电镀镍的条件下,样品两面铜层存在凹凸不平的现象。过程的体系自由能变化 ΔG 随晶核半径 r 的函数曲线有一极大值,对应的晶核半径为临界晶核半径 r_c :

$$r_c = \frac{h\sigma_1}{\frac{h\rho nF}{M}\eta - (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3)} \quad (3)$$

公式(3)中 ρ 为晶核密度; h 为一个原子的高度; n 为金属离子的化合价; F 为法拉第常数; M 为沉积金属的原子量; σ_1 为晶核与溶液之间的界面张力; σ_2

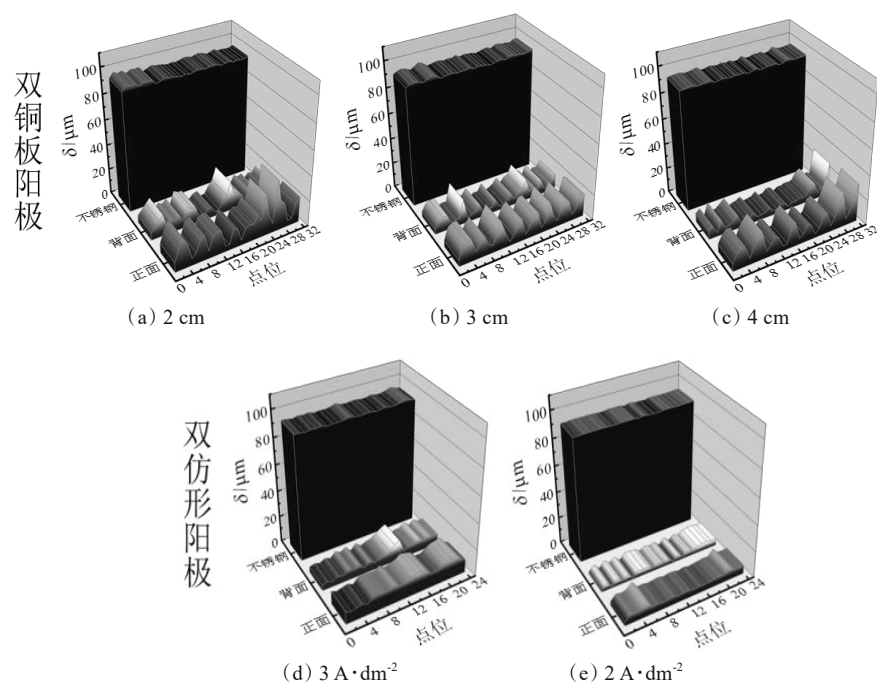


图8 铜层厚度分布立体图

Fig.8 Stereograms of thickness distribution of copper layer

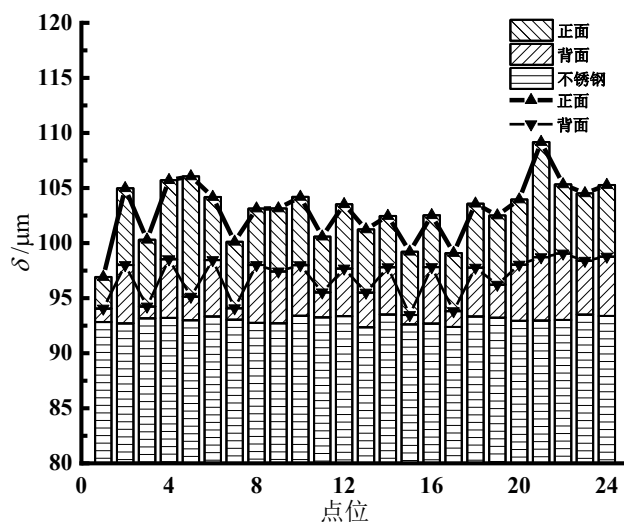


图9 试样e仿形镀铜层厚度分布

Fig.9 Thickness distribution of profiling copper plating layers of sample e

为晶核与电极之间的界面张力; σ_3 为溶液与电极之间的界面张力。 r_c 越小,得到的镀层微观上越细致均匀。由式(3)可知, r_c 随着 η 的增加而减小。

因此,在镀液、电极一定的前提下,微观上提高镀层的均匀性在于提高阴极超电势。而过高的超电势会产生浓差极化,所以电势存在一个最佳值。双

铜板阳极电镀过程中,每圈带材各点位与阳极间距不等,各点电势则不同,晶核的 r_c 会随其间距变化,镀层均匀度进而变化。

(2)电镀过程中,基材不平整,镍离子首先在晶面具有较低能量生长点上还原,形成新品面。吸附原子继续在新晶面生长一层又一层,形成镍层,保护

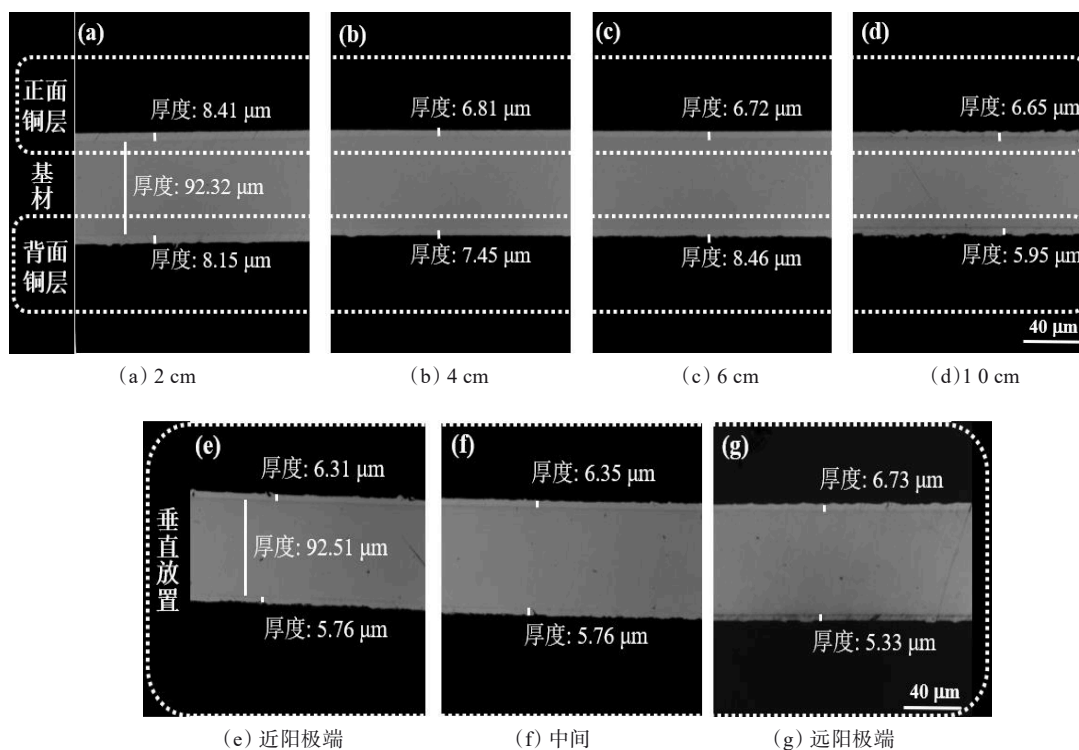


图 10 铜层的金相显微图

Fig.10 Metallographic micrographs of the copper layers

316L 基材不反复形成钝化膜,提高界面结合力。镀铜过程中铜离子会在镍晶面放电,晶面生长,形成铜层。因此,镀镍层的均匀度也决定了铜层均匀度。

(3)根据法拉第定律,阴极沉积金属量与电流密度、阴极电流效率呈正比,因此阴极电流密度分布不均匀,镀层也不均匀。

试验中,在镀液状态保持不变的条件下,通过优化镀镍、铜极间距、电流密度提高了阴极超电势,采用仿形阳极使电场更均匀。最后得到改进的工艺参数为镀镍极间距 4 cm,双镍板阳极,电流密度 2 A/dm^2 ,温度 40°C ;镀铜极间距 3 cm,双仿形磷铜带阳极,电流密度 2 A/dm^2 ,室温。

3 结论

(1)使用双铜板阳极对卷绕不锈钢电镀铜,镀层厚度分布呈现波动变化,正面厚,背面薄,随与阳极距离的增加而减小。

(2)对镀层厚度均匀性、波动幅度的影响因素按照影响大小依次排序为:阳极形状>极间距>电流密度。

(3)优化后卷绕电镀的工艺参数:采用双镍板阳极,镀镍极间距 4 cm,电流密度 2 A/dm^2 ,温度 40°C ;镀铜采用双仿形磷铜带阳极,极间距 3 cm、电流密度 2 A/dm^2 ,室温。

参考文献

- [1] Sharifnabi A, Fathi M H, Yekta B E, et al. The structural and bio-corrosion barrier performance of Mg-substituted fluorapatite coating on 316L stainless steel human body implant[J]. Applied Surface Science, 2014, 288(1): 331-340.
- [2] Kim K T. Mechanical performance of additively manufactured austenitic 316L stainless steel[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2022, 54(1): 244-254.
- [3] Miao X, Long T, Wu M, et al. Study on the process of abrasive water jet peening for 316L stainless steel[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2022(120): 8321-8328.
- [4] Zaffora A, Franco F D, Megna B, et al. One-step electro-deposition of superhydrophobic coating on 316L stainless steel[J]. Metals, 2021, 11(11): 1867.

- [5] Manso A P, Marzo F F, Garicano X, et al. Corrosion behavior of tantalum coatings on AISI 316L stainless steel substrate for bipolar plates of PEM fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(40): 20679-20691.
- [6] 张亚标, 李勇峰, 李明. 车用316L不锈钢表面NV复合涂层的结构和耐磨性能分析[J]. 材料保护, 2021, 54(3): 121-125.
- [7] 周清欢, 宓保森, 蔡锦钊, 等. 316L不锈钢双极板磁控溅射不同厚度石墨涂层的耐蚀性和导电性[J]. 材料保护, 2022, 55(4): 1-6.
- [8] 冯叶琳, 丁运虎, 叶成茁, 等. 电气铝排无氰镀铜的性能研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(3): 23-28
- [9] 张志梁, 张迎. 钢铁基体无预镀直接强酸性镀铜工艺[J]. 材料保护, 2021, 54(7): 89-92.
- [10] 张帅, 罗积润, 王小霞, 等. 镀铜膜工艺在高功率输入耦合器中的应用[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(4): 1409-1416.
- [11] Floegel-Delor U, Riedel T, Wippich D, et al. Operation and experience of a 2 km coated conductor REEL-to-REEL copper pulse plating facility[J]. Journal of Physics Conference Series, 2014, 507(2): 022006.
- [12] Goudarzi M, Saviz S. On the corrosion and infection resistance of the 316-type stainless steel coated with copper-titanium by plasma spraying[J]. Materials Research Express, 2018, 5(9): 096507.
- [13] Versoza M, Jung W, Barabad M L, et al. Reduction of escherichia coli using metal plates with the influenced of applied low current and physical barrier of filter layers [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2019, 16(20): 3887.
- [14] Mandal P, Mondal S C. Investigation of electro-thermal property of Cu-MWCNT-coated 316L stainless steel[J]. Surface Engineering, 2017, 34(9): 697-704.
- [15] 李继春, 叶新羽, 夏芳敏, 等. 电镀铜对YBCO超导带材临界电流影响的研究[J]. 低温与超导, 2019, 47(4): 40-43.
- [16] 王军, 刘莹. 316L不锈钢钝化膜的耐腐蚀性和血液相容性[J]. 上海交通大学学报, 2018, 52(5): 593-598.
- [17] Long J, Borissova A, Wilson A D, et al. Sample preparation of anodised aluminium oxide coatings for scanning electron microscopy[J]. Micron, 2017(101): 87-94.
- [18] 李双喜, 张铁成, 张冠星, 等. 金相法与硬度法测量离子渗氮层深度差异性研究[J]. 金属热处理, 2010, 35(9): 118-120.
- [19] 郭燕妮, 黄丽, 季常青, 等. 电沉积技术在制备纳米薄膜方面的应用[J]. 材料导报, 2012, 26(S1): 66-69.
- [20] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004: 9-45.