

2005-11-28

Copper Electrodeposition Under the Perturbation of Hard Particles

Zeng-wei ZHU

Di ZHU

Recommended Citation

Zeng-wei ZHU, Di ZHU. Copper Electrodeposition Under the Perturbation of Hard Particles[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(4): 412-415.

DOI: 10.61558/2993-074X.1678

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss4/11>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471 (2005) 04-0412-04

硬质粒子扰动下铜电沉积研究

朱增伟*, 朱 荻

(南京航空航天大学特种加工研究中心, 江苏 南京 210016)

摘要: 使用常规旋转电极电沉积技术, 引入陶瓷球等一类硬质粒子, 在旋转电极的带动下, 使陶瓷球不断磨擦和撞击阴极表面而实现电铸铜。对比酸性溶液电铸铜和碱性溶液电铸铜, 发现硬质粒子在电沉积过程中能扰动离子的放电过程, 并影响电铸层的组织结构。但由于二者放电机理不同, 前者形成的电铸层表面布满尖状毛刺, 而后者则表面尖刺消失, 但脆性大。SEM 和 XRD 测试表明, 由碱性电铸液沉积的电铸铜层, 表面光亮平整, 晶粒致密, 大小约为 100 ~ 300 nm, 其结晶形态接近无序取向。

关键词: 电沉积; 电铸; 旋转阴极; 硬质粒子; 铜

中图分类号: TQ 153

文献标识码: A

电铸技术作为一种精密特种加工方法, 具有很高的复制精度和重复精度, 其于现代工业中越来越受到重视。铜是电铸工业中常用金属之一, 已被成功应用于电子器件、微波器件、破甲药型罩、火箭发动机部件、电加工电极等的制造^[1~5]。由于电铸零件大都属于精密、微细和异型零件, 对材料的使用性能有着严格要求, 而且生产周期长, 动辄数十小时甚至更久。如何进一步改善铸层质量、提高电铸速率是电铸技术中的关键问题。

传统的电镀工艺^[6], 添加剂常被用于细化晶粒, 减小应力, 以改善镀层质量。但在长时间的电铸过程中, 许多添加剂均会有不同程度的消耗, 从而导致电解液成分的稳定性变差, 最终直接影响电铸层的质量。虽然目前也有许多高速电镀的方法, 如珩磨法、NET法等^[7], 大多是利用硬度较大的非金属磨料磨擦电极表面以减薄甚至消除扩散层, 从而达到提高镀速的目的。

为了进一步探索上述高速电镀方法能否在电铸工艺中适用, 作者所在实验室提出一种用于回转体类薄壁零件电铸成型的阴极旋转磨擦法电铸技术。它是在传统电铸工艺的基础上引入诸如陶瓷球、玻璃微珠等硬质粒子, 使其在旋转芯模带动下, 磨擦和撞击阴极表面, 以期达到提高铸速, 改善电

铸层质量的目的。据此, 本文以酸性电铸铜和碱性电铸铜作对比试验, 阐释硬质粒子对铜电沉积的作用机理, 并应用 SEM 和 XRD 等分析手段表征该铜电铸层的表面形貌和微观结构。

1 试验方法

用圆柱形不锈钢芯模做阴极, 试验装置如图 1 所示。电铸进行时, 由电机带动圆柱形芯模在镂空的阴极单元内旋转, 阴极单元的外壁和底部均用涤纶布密封。并在外壁和芯模之间填满硬质粒子。颗粒状阳极围绕阴极单元放置, 并与内筒一起置于恒温水浴的电铸槽中, 以保持电铸液温度恒定。

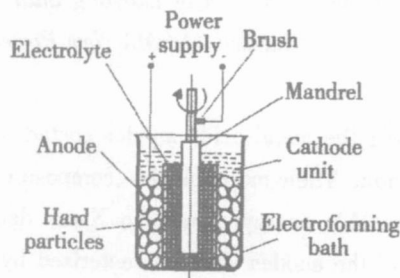


图 1 硬质粒子扰动电沉积试验装置示意图

Fig 1 Schematic view of the experimental apparatus for electrodeposition under perturbation of hard particles

表 1 酸性电铸铜和碱性电铸铜的电铸液成分和电沉积条件

Tab 1 The chemical composition of the electrolytes and electrodepositing conditions for the copper electroforming in acid sulfate solution (Bath A) or alkaline sulfate solution (Bath B)

	Chemical composition	Anode	Temperature /	pH	Current density /A · dm ⁻²	Rotational speed /r · min ⁻¹	Time /h
Bath A	CuSO ₄ · 5H ₂ O (220g/L) H ₂ SO ₄ (70g/L)	Phosphorized grainy (0.04% ~ 0.06%)	30	-	4	200	1
Bath B	CuSO ₄ · 5H ₂ O (220g/L) C ₂ H ₈ N ₂ (125mL/L)	Phosphorized grainy (0.04% ~ 0.06%)	45	8 ~ 9	2	40	2

表 1 示明酸性电铸铜和碱性电铸铜的电铸液配方及其沉积条件. 所用芯模工作面 25 mm × 40 mm. 硬质粒子为 φ1.5 ~ 2 mm 的陶瓷球, 使用前用蒸馏水反复冲洗干净, 凉干. 施铸之前, 芯模表面依次经过抛光、除油和弱浸蚀等处理, 以提高结合力, 然后经蒸馏水冲洗后即刻入槽. 芯模以预设的转速旋转几分钟后, 接通电源开始电铸. 电铸结束后, 脱模, 测试.

电铸层的表面形貌测试用 LEO-1530VP 型场发射扫描电子显微镜 (FEG-SEM); 微观结构测试用 BRUKER D8 ADVANCE 型 X 衍射仪.

晶面择优取向程度由晶面 (hkl) 的织构系数 TC_(hkl) 表征^[8, 9]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_0(hkl)}{\sum_{i=1}^n I_{(hkl)} / I_0(hkl)} \times 100\% \quad (1)$$

I_(hkl) 和 I_{0(hkl)} 分别表示沉积层试样和标准 Cu 粉末

(hkl) 晶面的相对衍射强度, n 为衍射峰个数. 为避免平行面的影响, 本文 n 值取为 4, 包括 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面. 结果认定: 如各衍射面的 TC 值相同, 则晶面取向是无序的; 倘若某一 (hkl) 晶面的 TC 值大于平均值 25%, 则该晶面呈择优取向; TC 值越大, 说明择优取向程度越高.

2 结果分析

2.1 酸性电铸铜

图 2 为使用酸性电铸液的电铸铜层表面形貌的 SEM 照片. 由图可见, 其表面布满尖状毛刺, 且都朝着与芯模转向相反的方向倾斜, 顶端有明显的磨擦痕迹. 试验表明, 改变电流密度以及芯模的转速和方向, 都不能消除尖刺, 但能改变尖刺的形态和分布. 即如图 2b 和 c 所示, 若使芯模以正反向形式周期转动时, 则表面尖刺变钝, 不再有明显倾斜, 而且随着周期的减小而分布趋于稀疏.

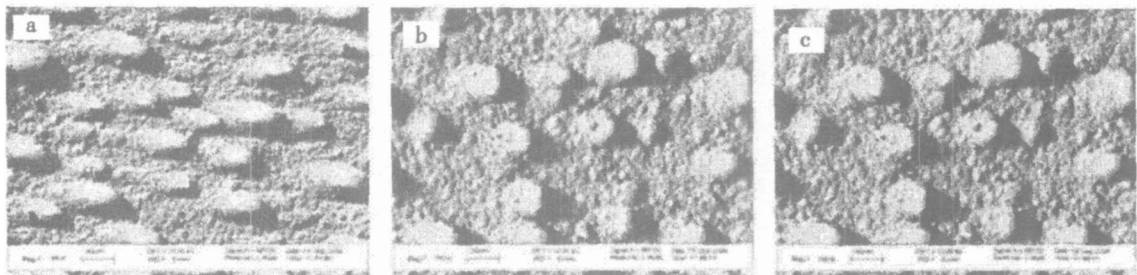


图 2 酸性电铸液于不同的芯模转动方向下沉积电铸铜层表面形貌 SEM 照片

a) 单向转动, b) 正反转, 周期 18s, c) 正反转, 周期 6s

Fig 2 Surface morphologies of the copper samples electroformed from acid sulfate solution with mandrel rotates in different directions

a) unidirectional rotation, b) normal-reverse rotation for a period of 18 s, c) normal-reverse rotation for a period of 6 s

2 2 碱性电铸铜

图 3为使用碱性电铸液的电铸铜层表面形貌的 SEM 照片. 由图可见, 其表面光亮平整, 布满大小约 100 ~ 300 nm 的细小晶粒, 组织致密. 这表明, 利用硬质粒子对电铸层表面的磨擦和扰动, 在一定程度上具有细化晶粒的作用, 并影响晶粒的排布, 减小了铸层表面的凹凸度. 此外, 硬质粒子还对铸层表面具有机械抛光和挤压作用, 从而导致其表面光亮度提高^[10]. 但在较大的电流密度和转速下, 所得电铸层容易发脆, 甚至破裂.

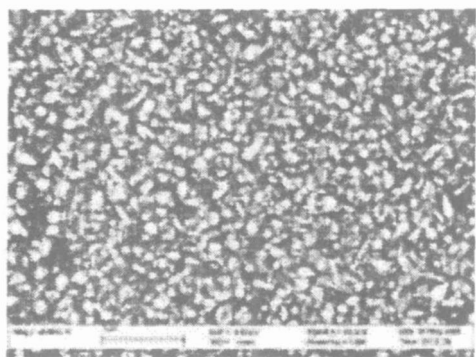


图 3 碱性电铸液沉积电铸铜层的 SEM 照片

Fig 3 SEM morphology of the copper samples electroformed from alkaline sulfate solution

图 4和表 2 分别为碱性电铸液电铸铜层的 XRD 谱线和各晶面的织构系数. 对照 PDF 卡得: 与衍射峰对应的晶面依次为 (111)、(200)、(220)、(311)及 (222), 此乃面心立方结构. 其中, (111)面的衍射强度最高. 表 2 示明, (111)、(220)和 (311)面的择优程度相当, 而 (200)为非择优面. 可见, 上述碱性电铸液电铸铜层倾向于无序取向. 根据择优取向的几何选择理论^[10], 原因即在硬质粒子对铸层表面的磨擦和撞击, 会在一定程度上影响晶体的生长方式, 缩小各晶面相对生长速率的差别, 并造成各晶面的择优程度趋于一致.

表 2 碱性电铸液沉积电铸铜层 (hkl)晶面的织构系数

Tab 2 Texture Coefficient of the (hkl) planes for the copper samples electroformed from alkaline sulfate solution

(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)
TC _(hkl) (%)	27.46	15.76	26.08	30.70

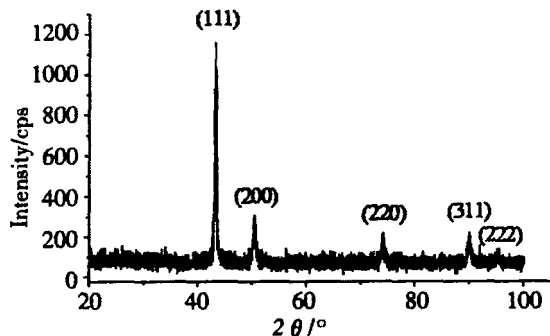


图 4 碱性电铸液沉积电铸铜层的 XRD 图

Fig 4 XRD patterns of the copper samples electroformed from alkaline sulfate solution

2 3 硬质粒子的作用机理

关于硬质粒子的作用机理可由图 5 表示. 在碱性电铸铜的沉积过程中, 硬质粒子紧贴电极表面运动, 可能会扰动金属离子的放电还原过程和结晶过程, 从而使晶粒细化, 并影响沉积层的织构. 同时, 硬质粒子还会对已沉积的铜层产生机械抛光作用, 从而使电铸层表面光亮平整.

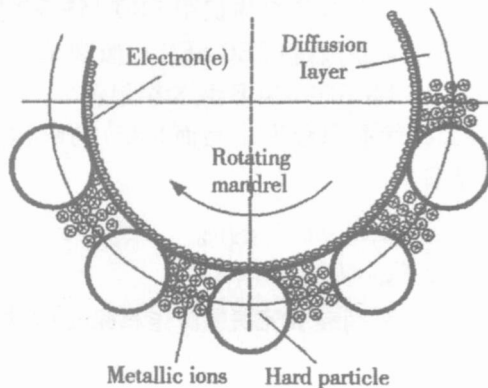
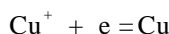
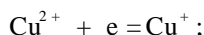


图 5 硬质粒子对铜电沉积的作用机理示意图

Fig 4 Schematic view of the effects of hard particles on copper electrodepositing

对比酸性电铸铜和碱性电铸铜的电沉积过程, 可以发现二者的主要区别在于铜离子的放电机理不同, 前者的放电分两步进行, 即:



而后者则是由铜的乙二胺络离子直接在阴极表面上放电还原^[11, 12].

因此, 可以认为酸性电铸铜层表面尖刺的产生是硬质粒子扰动放电过程和结晶过程的结果, 而硬质粒子的机械磨擦作用使尖刺顶端产生明显的磨

痕.至于芯模正反转时出现尖刺变钝而且稀疏的原因,很可能是由于硬质粒子周期性地反向扰动放电过程和磨擦尖刺顶部造成的.

3 结 论

1)电沉积时,由于硬质粒子对阴极表面的磨擦和撞击,扰动了离子的放电过程和结晶过程,从而影响电铸层的表面形貌和组织结构.

2)酸性电铸液电铸铜层表面容易产生尖状毛刺;而含络合剂的碱性电铸液电铸铜层则光亮平整,表面布满细小的晶粒,组织致密,无明显的择优取向.

参考文献 (References):

- [1] McGeough J A, Leu M C, Rajurkar K P, et al Electroforming process and application to micro/macro manufacturing[J] Annals of the CIRP. 2001, 50(2): 499 ~ 514
- [2] Zhu D, Qu N S, Chan K C Development of joint electroforming[J]. Technology Journal of Materials Processing Technology, 1997, 63: 844 ~ 847.
- [3] Sole Michael J, Szendrei Thomas Electroformed copper shaped charge liners [J]. Proc. AESF Annu Tech Conf, 1991, 78th: 423 ~ 47.
- [4] Pr Thangavelu, Veeramani P, Srinivasan KN, et al Copper electroforming of cryogenic upper stage main engine [J]. Bulletin of Electrochemistry, 2000, 16(11): 493 ~ 496

- [5] Tony Hart, Alec Watson Electroforming [J]. Metal Finishing, 2000, 98(1): 388 ~ 399.
- [6] Silaimani SM, John S Review on recent advances in electroforming during the last decade[J]. Bulletin of Electrochemistry, 2001, 17(12): 553 ~ 560
- [7] L IMinghua(李铭华), YUAN Shipu(袁诗璞), et al High Speed Electroplating [M]. Sichuan: Sichuan People's Publish House, 1980, 6 ~ 45.
- [8] XU Shukai(许书楷), YANG Fangzu(杨防祖), ZHOU Shaomin(周绍民). Effect of deposition conditions on the texture of zinc deposition[J]. Electrochemistry, 1995, 1(4): 408 ~ 414.
- [9] GU Min(辜敏), YANG Fangzu(杨防祖), HUANG Ling(黄令), et al XRD study on highly preferred orientation Cu electrodeposit[J]. Electrochemistry, 2002, 8(3): 283 ~ 287.
- [10] ZHOU Shaomin(周绍民). Electrodeposition of Metal—Principle and Methods [M]. Shanghai: Shanghai Press of Science and Technology, 1987: 242 ~ 290.
- [11] FEI Jinyin(费敬银), XN Wenli(辛文利), LIANG Guozheng(梁国正), et al Effects of ethylenediamine in copper brush plating solution[J]. Surface technology, 2003, 32(5): 34 ~ 47.
- [12] B N Shengwu(宾胜武). Brush Plating Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003, 140.

Copper Electrodeposition Under the Perturbation of Hard Particles

ZHU Zeng-wei*, ZHU Di

(Research Center for Nontraditional Machining, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Copper electrodeposition was carried out on the rotating cathode, with hard particles (such as ceramic beads) filling between the electrodes. The rotation of cathode led hard particles to polish and impact the surface of deposit during electrodeposition. Copper deposits with a mass of cuspidal nodules were produced in acid sulfate solutions while brittle deposits without nodules were produced in alkaline sulfate solutions. It was also found that brightening and smoothing deposit could be obtained from the alkaline solution, and the deposit was approximately disordered orientation with granular morphology of about 100 ~ 300 nm. The results show that the polishing and impact of hard particles can effectively disturb the discharge of cations, simultaneously influence the microstructure of deposits.

Key words: Electrodeposition, Electroforming, Rotating cathode, Hard particle, Copper