

水平震荡机械研磨电镀铜工艺研究

吕小莉,冯长杰,钟小荣,万小欢,杜楠

(南昌航空大学,南昌 330063)

[摘要] 在传统酸性镀铜液中加入玻璃球,利用 SEM 和 XRD 考察了玻璃球数量与震荡频率对机械研磨电镀工艺的影响,并探讨了水平震荡频率和玻璃球数量对镀层微观结构的影响机理。实验结果表明:固定玻璃球数量为 80 个,震荡频率为 2.5~4.2 Hz 时,所得镀层的晶粒尺寸随着震荡频率的增加而显著降低;固定水平震荡频率为 4.2 Hz,玻璃球数量为 40~120 个时,随着玻璃球数量的增加,所得镀层的晶粒尺寸先降低后略有增大,但仍明显小于传统镀层;水平震荡机械研磨电镀铜层具有(111)择优取向,但择优取向程度受水平震荡条件影响。

[关键词] 水平震荡;机械研磨;电沉积;镀铜;镀层结构

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)03-0074-04

Study on the Process of Horizontally Vibrating Mechanical Attrition Electroplating Cu Coatings

LV Xiao-li, FENG Chang-jie, ZHONG Xiao-rong, WAN Xiao-huan, DU Nan

(Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

[Abstract] The mechanical attrition was supplied in a traditional acid electroplating process of Cu. The effects of the number of the glass balls and their vibrating frequency on the microstructure of the mechanical attrition electroplating were analyzed by SEM and XRD. The results show that, compared with the traditional electroplated Cu coating, when the number of glass balls is 80 and vibrating are set to 2.5 to 4.2 Hz, the grain size of the Cu coatings decrease significantly with the increase of vibrating frequency. And when the vibrating frequency is set to 4.2 Hz and the number of the glass balls is 40 to 120, with the increase of the number of glass balls, the grain size of the Cu coatings decrease initially and then slightly increase, but still smaller than that of traditional electroplated Cu coating. Horizontally vibrating mechanical attrition electroplating Cu coatings have (111) preferred orientation, but their extents are influenced by the vibrating conditions.

[Key words] horizontally vibrating; mechanical attrition; electrodeposition; Cu coating; microstructure; process

近年来,与机械作用相关的材料表面纳米化技术备受关注,如表面机械研磨处理^[1]、球磨^[2]、超音速喷丸^[3]等技术可使材料的表面性能得到提高,已成功应用于金属的表面纳米化处理。然而,通过塑性变形来制备纳米化表层需要很高的能量。最近,He Ye-dong 等人^[4-6]研究发现,在镀液中加入玻璃球,使玻璃球以一定频率和小振幅(1 mm)垂直或水平碰撞试样表面形成机械研磨,会使镀层晶粒显著细化,硬度和耐蚀性得到提高;但当震荡频率低于 3.0 Hz 时,由于玻璃球运动的不均匀性,所制备的镀层微观结构不均匀。铜及其合金镀层用途广泛^[7],因此拟在传统酸性镀铜溶液中加入一定量的玻璃球,使之在阴极表面以一定频

率滚动-滑动形成机械研磨,震荡振幅增加至 10 mm,考察震荡频率和玻璃球数量对水平震荡机械研磨镀铜工艺的影响,并探讨了其机理。

1 实验

试样为 32 mm×25 mm×2 mm 的 A3 碳钢,为了提高镀层与基体的结合力,用 150[#],320[#],800[#] 的 SiC 水磨砂纸逐级打磨,在丙酮中超声清洗 10 min 后进行焦磷酸盐预镀铜处理。预镀液组成为:K₄P₂O₇ 280 g/L,Cu₂P₂O₇·4H₂O 90 g/L,C₆H₈O₇ 25 g/L。工艺条件为:pH=8.0,电流密度 2 A/dm²,时间 5 min。

[收稿日期] 2010-01-29; **[修回日期]** 2010-04-10

[基金项目] 江西省自然科学基金资助项目(2008GQC0038)

[作者简介] 吕小莉(1988—),女,江西吉安人,主攻金属材料工程。

水平震荡机械研磨电沉积的装置如图 1 所示,在直径约为 6 cm 的烧杯中加入镀液和玻璃球。试样水平放置于烧杯底部特制的夹具内,并用导线从底部接出作为阴极,接入直流电源的负极;8 cm² 的铜板水平悬挂于烧杯中,用导线接出作为阳极,接入直流电源的正极。烧杯固定于 HY-3A 水平震荡器上,震荡器以一定的频率水平震荡,并带动烧杯震荡。在电沉积过程中,烧杯内的玻璃球不断在试样表面运动,施加机械研磨。

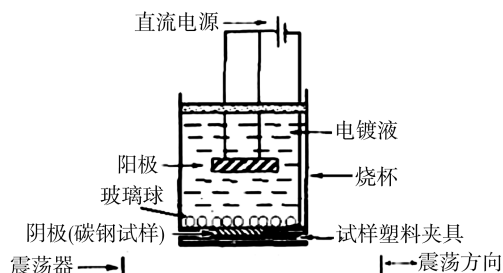


图 1 机械研磨电沉积装置

Fig. 1 Schematic diagram of mechanical attrition electroplating device

电镀中采用传统酸性镀铜液,其配方为:180 g/L CuSO₄ · 5H₂O, 60 g/L H₂SO₄。实验温度为 25 ℃,电沉积时间为 30 min,电流密度为 3.0 A/dm²。实验用玻璃球的直径为 5 mm,数量为 40, 80, 120 个。水平震荡器的震荡频率为 2.5, 3.3, 4.2 Hz, 振幅为 10 mm。为了进行对比,按上述工艺制备了传统酸性镀铜层。

利用环境扫描电子显微镜(FEI Quanta200)观察不同震荡频率下所制备镀层的表面形貌。利用 X 射线衍射仪(Bruker AXS D8advance)研究镀层的晶粒生长特征,衍射线采用 CuKα, 功率 40 kW, 扫描速率 3 (°)/min。利用画格法计算镀层的平均晶粒尺寸。

2 结果与讨论

2.1 微观表面形貌

图 2 是传统酸性镀铜层以及采用不同工艺(固定玻璃球数量为 80 个,震荡频率不同)所得的机械研磨镀铜层的表面形貌。可以看出,传统镀层表面晶粒大小不一,表面分布着数量较多的金字塔形状的大晶粒,其直径在 10~15 μm 之间,并夹杂着直径为 2~3 μm 的小晶粒。施加机械研磨后,随着震荡频率由 2.5, 3.3 Hz 增加至 4.2 Hz,最大晶粒尺寸明显减小,晶粒显著细化,表面更加平整致密,平均晶粒尺寸依次为 4.85, 2.12, 1.34 μm, 显著小于传统镀层(平均晶粒尺寸 6.32 μm)。因此,施加水平震荡机械研磨,可使传

统镀层晶粒显著细化,表面粗糙度降低。

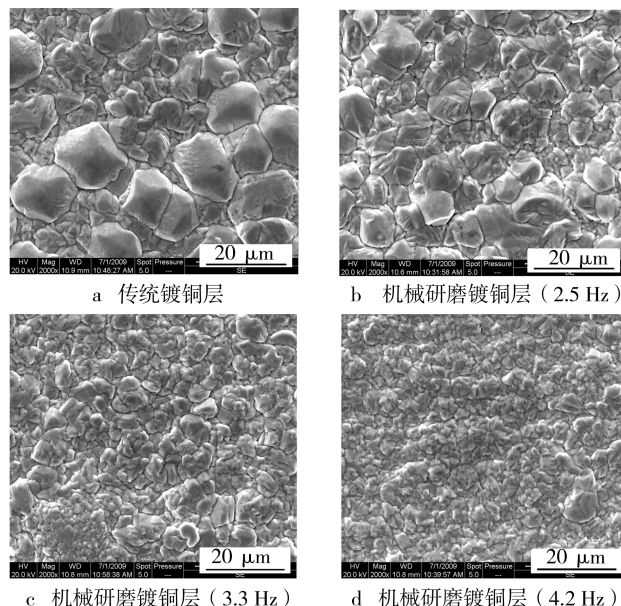


图 2 传统镀铜层和机械研磨镀铜层
(不同震荡频率)的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of traditional electroplated and mechanical attrition electroplated Cu coatings

图 3 为固定震荡频率 4.2 Hz, 玻璃球数量分别为 40, 120 个时所得镀层的表面形貌。对比图 2d 可以看出,随着玻璃球数量由 40 个增加至 80 个,镀层的晶粒显著细化,表面更加均匀致密,平均晶粒尺寸由 1.98 μm 减小到 1.34 μm。玻璃球为 120 个时,由于玻璃球之间的阻挡作用增强,玻璃球在镀层表面运动不均匀,使得镀层表面局部出现菜花状晶粒(主要由更细小的纳米晶组成,如图 3b 中虚线所示)及尺寸较大的晶粒,晶粒尺寸没有图 2d 的均匀,平均晶粒尺寸略大。

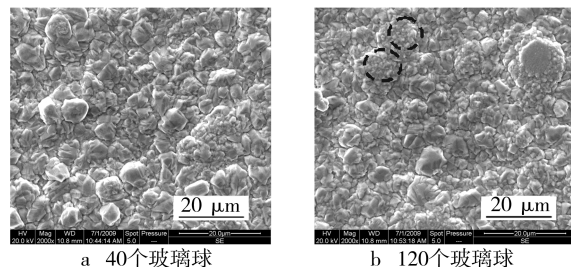


图 3 机械研磨镀铜层(玻璃球数量不同)的表面形貌
Fig. 3 Surface morphologies of mechanical attrition electroplated Cu coatings with different glass balls

2.2 XRD 分析

机械研磨电镀铜层与传统镀铜层的 XRD 曲线非常类似,典型曲线如图 4 所示,镀层具有(111)择优取向,但它们(111)面择优取向的程度随机械研磨条件的不同而发生变化,择优取向程度用(111)面衍射强度占所有衍射面衍射强度之和的比例表示,即 $I_{(111)} / [I_{(111)} + I_{(200)} + I_{(220)}]$ 。

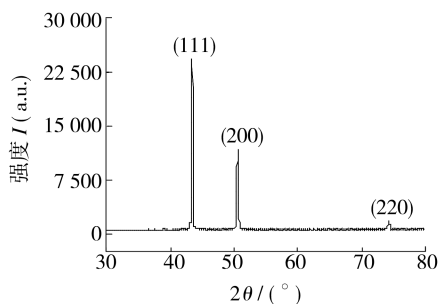
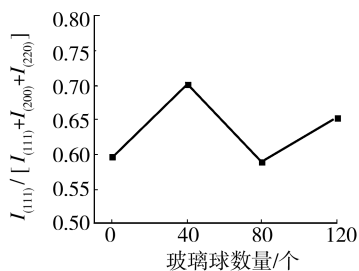


图4 机械研磨镀铜层典型XRD

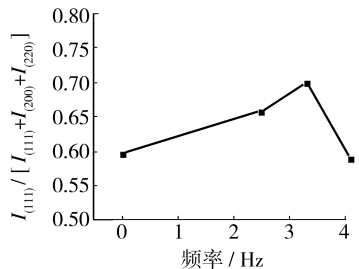
Fig. 4 Typical XRD pattern of electroplated Cu coating under mechanical attrition

图5a是传统镀层和机械研磨镀层(震荡频率4.2 Hz,玻璃球数量不同)的择优取向程度。玻璃球为40个时,镀层的(111)择优取向程度比传统镀层更强;当玻璃球数量增加至80个时,择优取向程度明显降低,其原因是玻璃球数量的增加使得玻璃球的表面原位抛光作用增强^[4],镀层更加细小均匀;继续增加玻璃球至120个时,由于玻璃球之间的相互阻挡作用增强,使得镀层表面局部晶粒较大(如图3b所示),镀层的(111)面择优取向程度增加。

固定玻璃球数量为80个,在不同震荡频率条件下所得镀层的(111)面择优取向程度见图5b。可以看出,随着震荡频率由2.5 Hz增加至3.3 Hz,镀层的择优取向程度增加,这可能与随着震荡频率增加,镀层晶粒尺寸减小有关。震荡频率增加至4.2 Hz时,择优取向程度反而下降,这与随着震荡频率的增加,玻璃球的表面原位抛光作用增强有关^[4]。机械研磨镀铜层晶粒



a 玻璃球数量不同



b 震荡频率不同

图5 不同条件下机械研磨镀层择优取向程度变化

Fig. 4 Extent of preferred orientation of the electroplated coatings deposited under different conditions

择优取向程度受沉积条件的影响,并与其表面微观结构(见图2和图3)的变化相对应。

2.3 机械研磨对电沉积的影响

根据电沉积理论,在电沉积过程中有4个重要步骤,即传质、界面反应、形核和长大。水平震荡的玻璃球明显起着加速震荡、提高传质速度的作用,同时也会增加铜离子的能量,降低反应激活能,使界面反应加速^[5]。文中重点讨论水平震荡机械研磨对晶粒形核和长大的影响。

1) 采用不导电的玻璃球在阴极表面机械研磨,在一定程度上阻碍了阴阳极之间的电力线分布,相当于在相同的电流下,减小了试样尺寸,使电流密度增加。根据电化学极化原理^[8],增加阴极电流密度,可使阴极过电位增加,形核速率提高。故随着水平震荡频率的增加,玻璃球对电力线的阻挡作用增加,镀层晶粒逐渐细化,如图2所示。

2) 水平震荡机械研磨改变了晶粒生长方式。根据电沉积理论,镀层存在2种基本生长机制:三维晶体生长(形核-积聚生长)和层状生长^[9]。根据物理学规律^[10],若不考虑玻璃球之间的相互作用,假设玻璃球在水平面上运动,则玻璃球对镀层的最大压力 P 在不同震荡频率时均为1.025 mN。根据Hertz弹性点接触理论^[11],玻璃球在镀层表面产生的最大压应力 P_0 为:

$$P_0 = \left(\frac{6P \cdot E^*}{\pi^3 R^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

式(1)中的 E^* 由下式计算:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (2)$$

式(1)和式(2)中: R 为玻璃球的半径; E^* 为相对弹性模量; ν_1, ν_2 和 E_1, E_2 分别为玻璃和铜的泊松比和弹性模量。根据相关文献^[12-13],玻璃球在镀层表面产生的最大应力为32.75 MPa,与退火粗晶铜的屈服强度(33.3 MPa)相当^[12],但明显低于电沉积纳米晶铜的屈服强度(300~400 MPa)^[14-15],故水平震荡机械研磨镀层不能通过变形孪晶使晶粒细化^[1],但可以通过改变晶粒生长方式,由三维晶体生长(形核-积聚生长)转变为层状生长,阻止晶粒尖端放电,使镀层晶粒细化,如图6所示。He Ye-dong等人^[4]在研究机械研磨电镀镍时也发现了类似的作用。

3) 镀层表面微观结构受玻璃球之间相互阻挡作用的影响。在震荡频率为4.2 Hz时,随着玻璃球数量由40个增加至80个,镀层晶粒随之细化;当玻璃球数量增加至120个时,镀层表面局部晶粒更加细化,但出现了局部晶粒增大的现象(见图3b),其原因是玻璃球

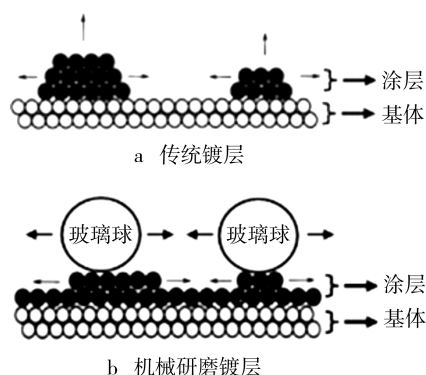


图 6 传统镀层和机械研磨镀层晶粒长大方式
Fig. 6 The Schematic diagram of grains growing modes of traditional electroplated and mechanical attrition electroplated Cu coatings

过多,它们之间的阻挡作用过大,使得机械研磨不均匀。

3 结论

1) 在传统酸性镀铜过程中,施加水平震荡机械研磨可使镀层晶粒显著均匀细化,镀层具有(111)择优取向,且择优取向程度受晶粒尺寸和机械研磨条件影响。

2) 水平震荡机械研磨细化传统镀层的机理在于:不导电的玻璃球在阴极表面运动,增加了阴极极化;改变了晶粒生长方式,使其由三维晶体生长转变为层状生长。

3) 镀层表面微观结构受玻璃球之间相互阻挡作用的影响,当玻璃球超过一定数量时,其运动的不均匀性增加,使镀层局部晶粒增大。

[参 考 文 献]

[1] Wang K, Tao N R, Liu G, et al. Plastic Strain-induced Grain Refinement at the Nanometer Scale in Copper[J]. Acta Materialia, 2006, 54: 5 281—5 291.

[2] Tao N R, Sui M L, Lu J, et al. Surface Nanocrystallization of Iron Induced by Ultrasonic Shot Peening [J]. Nanostructured Materials, 1999, 11: 433—440.

[3] Umamoto M, Todaka K, Tsuchiya K. Formation of Nanocrystalline Structure in Carbon Steels by Ball Drop and Particle Impact Techniques[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 375: 899—904.

[4] Ning Z H, He Y D, Gao W. Mechanical Attrition Enhanced Ni Electroplating[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 2 139—2 146.

[5] Ping Z X, He Y D, Gu C D, et al. Mechanically Assisted Electroplating of Ni-P Coatings on Carbon Steel [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 6 023—6 028.

[6] Ning Z H, He Y D. Rapid Electroplating of Cu Coatings by Mechanical Attrition Method [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(5): 1 100—1 106.

[7] 洪逸, 张晓燕, 李广宇, 等. Cu-W 复合电沉积工艺研究 [J]. 表面技术, 2008, 37(5): 64—66.

[8] 李荻. 电化学原理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2000: 233—237.

[9] Budevski E, Staikov G, Lorenz W J. Electrochemical Phase Formation and Growth[M]. New York: VCH Publishers, 1997: 321.

[10] 周勇志. 大学物理[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2001: 151—160.

[11] Johnson K L. Contact Mechanics[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1985: 93.

[12] 师昌绪, 李恒德, 周廉. 材料科学与工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[13] 贾德昌, 宋桂明. 无机非金属材料性能[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 4—5.

[14] 李东波, 魏钦帅, 刘环, 等. 纳米晶体铜的制备及其力学性能[J]. 材料导报, 2008, 3(3): 29—32.

[15] 张含卓, 江中浩, 连建设. 两种纳米晶铜的拉伸性能比较 [J]. 稀有金属材料工程, 2008, 37(2): 346—349.