

高性能微细电铸的实验研究

Research on High-performance Micro-electroforming

雷卫宁^{1,2}, 朱 荻², 李冬林², 刘 浏¹, 李仁兴¹

(1 江苏技术师范学院 机械工程学院,

江苏 常州 213001; 2 南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016)

LEI Wei-ning^{1,2}, ZHU Di², LI Dong-lin², LIU Liu¹, LI Ren-xin¹

(1 School of Mechanical Engineering, Jiangsu Teachers University

of Technology, Changzhou 213001, Jiangsu, China; 2 College of Mechanical

Engineering of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China)

摘要: 将纳米稀土 La_2O_3 作为添加剂, 研究其在微细电铸镍工艺过程中的影响。采用 SEM 等现代分析手段对微细铸层微观结构和性能进行了测试。结果表明: 纳米 La_2O_3 能够在阴极沉积表面发生特性吸附, 具有增大阴极极化, 细化微细电铸层晶粒, 获得的微细铸层的显微硬度和耐磨性等力学性能比普通电铸层有大幅度的提高。

关键词: 微细电铸; 纳米 La_2O_3 ; 极化曲线; 性能

中图分类号: TG153.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0025-04

Abstract: The effect of the rare earth nano- La_2O_3 added to the basic sulfamate solution on micro-electroforming process was studied. The surface microstructure evolution and its properties of micro-electroforming layers were examined and analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and other tester. The results showed that the cathodic polarization of the micro-electroforming process was increased due to occurring of nano- La_2O_3 special adsorption on electrode surface, which could result in crystal refining of electroforming layer. Moreover, the mechanical properties of micro-electroforming layers, such as micro-hardness and wear resistance could be improved substantially with the addition of nano- La_2O_3 .

Key words: micro-electroforming; nano- La_2O_3 ; polarization curve; property

MEMS(Microelectromechanical Systems, 微机电系统)是当今世界最为活跃的研究领域之一, 有着重要而广阔的应用前景。微/纳制造技术是 MEMS 技术的基础和核心。

目前微细制造技术发展最快的是 LIGA 技术(德文 Lithographie, Galvanoformung 和 Abformung 三个词的缩写), 即光刻、微细电铸(电化学沉积)和复制, 它是制造微型机械的最主要手段之一。作为该技术重要支撑的微细电铸技术, 是集微细结构(零件)成型与材料制备为一体的精密制造技术。微结构零件(铸层)的力学、理化性能与电化学沉积条件密切相关。提高其性能是各国科研人员普遍关注的热点之一^[1,2]。

稀土元素具有独特的物理和化学性质, 并与氧原子有着很强的亲合能力, 在相关的电镀沉积领域中, 稀土元素已得到了成功的应用。但关于稀土尤其是纳米稀土在微细电铸技术中的研究与应用报道较少。以普通镍基电铸液为基础, 在铸液中添加纳米稀土 La_2O_3

(平均粒径 40nm), 研究其对电铸液特性、微细铸层微观结构以及力学性能的影响, 为进一步提高微细铸层性能提供了实验依据。

1 实验方法与过程

采用直流恒流电源, 赫尔电解槽进行微细电铸实验, 实验装置^[3]见图 1。

阳极为可溶性镍板, 并配有吸附过滤装置, 以防微细电铸实验时, 电解泥污染溶液。阴极由不锈钢板制作, 沉积面积为 10 mm × 20 mm, 沉积前进行除油、抛光处理。阴、阳极面积比为 1: 2, 两极间距 40mm。

电铸液配方: 氨基磺酸镍 350g/L, 氯化镍 10g/L, 硼酸 30g/L, 十二烷基磺酸钠 0.2g/L, 纳米 La_2O_3 添加量 0.1~5 g/L。铸液采用蒸馏水配制, 实验所选试剂均为分析纯, 添加纳米级稀土 La_2O_3 时, 采用超声波和磁力搅拌方式将其充分溶解在铸液中。

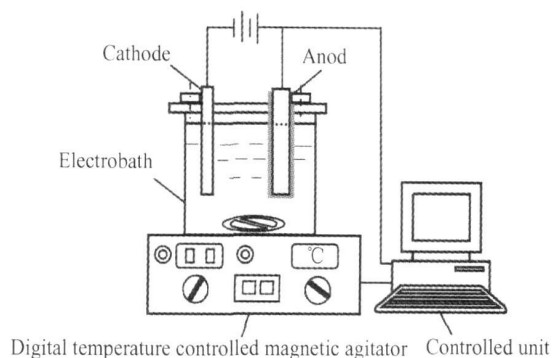


图1 微细电铸实验单元

Fig. 1 The micro-electroforming experimental system

实验过程: 铸液温度控制在 $(45 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, pH 值为 4.2, 磁力搅拌速度为 1000 r/min 。采用控制电量方法, 根据检测需要, 保证电铸层沉积厚度在 $40, 100\text{ }\mu\text{m}$, 获得的电铸层组织致密。微细铸层制备工艺过程如图 2 所示。

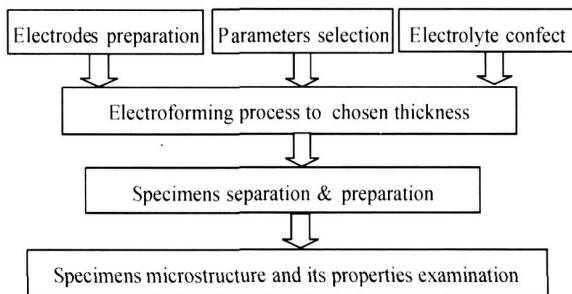


图2 微细铸层制备工艺过程

Fig. 2 The micro-deposited layer preparation process

测试方法: 采用 Princeton Applied Research 263A 型电化学综合分析仪测定铸液的极化曲线; 用于检测微细铸层微观结构的扫描电子显微镜为场发射 LEO-1530VP 型; X 射线衍射仪为 D/max-rC 型, 铜靶波长为 0.154 nm , 电压为 40 kV ; 采用 HXS-1000A 型数字式智能显微硬度仪测定铸层显微硬度, 加载载荷 10 g , 保持时间 10 s ; MM10 型磨损试验机测试磨损率(耐磨性)。磨损率 $\rho = (M_1 - M_2) / T$, 其中 M_1, M_2 为试样摩擦磨损前后的质量, T 为摩擦磨损时间。

2 结果及讨论

2.1 纳米 La_2O_3 对铸液特性的影响

将纳米添加剂 La_2O_3 作为添加剂, 测定了添加不同含量 La_2O_3 时, 阴极极化曲线的变化情况(见图 3)。基础铸液(Basic electrolyte, 简称 B)极化情况见图 3 曲线 1。可以看出, 添加纳米 La_2O_3 后, 在相同的电流

密度下, 阴极极化程度明显增大。当纳米 La_2O_3 的添加量从 0.3 g/L 增加到 1.2 g/L 时, 阴极极化现象最为显著。其原因可以认为铸液中加入纳米稀土 La_2O_3 , 通过其表面特性吸附, 改变了电极界面的双电层结构, 使得镍原子不能达到正常的晶格结点, 能有效地抑制晶体的长大, 并提高电沉积的过电位。在有关电镀(薄膜)研究中有着类似的结论^[4]。实验中还发现, 随着纳米 La_2O_3 添加量超过 1.2 g/L 后, 直至达到 5.0 g/L 以上, 阴极极化现象变化不明显。因此选择纳米 La_2O_3 添加量为适中的 1.2 g/L , 开展纳米 La_2O_3 对铸液特性和沉积层微观结构和性能影响。电流密度在前期大量实验研究基础上, 选择 3 A/dm^2 。

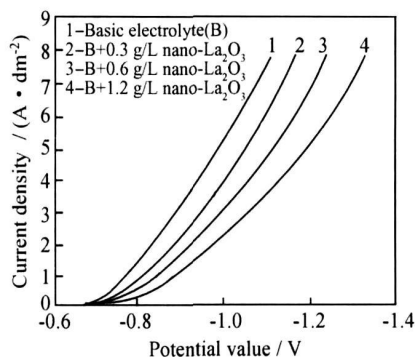


图3 阴极极化曲线

Fig. 3 Cathodic polarization curve

2.2 纳米 La_2O_3 对微细铸层微观结构的影响

图 4 为在直流电流密度为 3 A/dm^2 下, 纳米 La_2O_3 添加量对微细铸层表面结构影响。图 4a 表明在基础电铸液中沉积出的微细铸层表面微观组织粗糙, 铸层晶粒粗大; 随着纳米 La_2O_3 含量的增加, 铸层微观结构呈晶粒细小、致密均匀的发展趋势。纳米 La_2O_3 含量在 $0.3 \sim 1.2\text{ g/L}$ 范围时, 这种变化趋势较明显, 见图 4b-d。其原因是随着铸液纳米 La_2O_3 增加, 其表面吸附效应使其阴极沉积表面极化现象随之增大, 导致在相同沉积电流密度条件下, 阴极过电位得到显著提高。

根据电沉积原理, 金属离子电沉积过程中, 所需的能量即推动力是阴极过电位。以二维晶核形核为例, 电极表面的吸附原子的临界半径为 r_c 的二维晶核时, 自由能 ΔG 和生成晶核的几率 W 与阴极过电位 η_k 可用下列公式表述^[5]:

$$r_c = \frac{\sigma A}{\rho_n F \eta_k} \quad (1)$$

$$\Delta G = \frac{\pi \rho_n^2 A^2}{\rho_n F \eta_k} \quad (2)$$

$$W = K_1 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = K_1 \exp\left(-\frac{K_2}{\eta_k}\right) \quad (3)$$

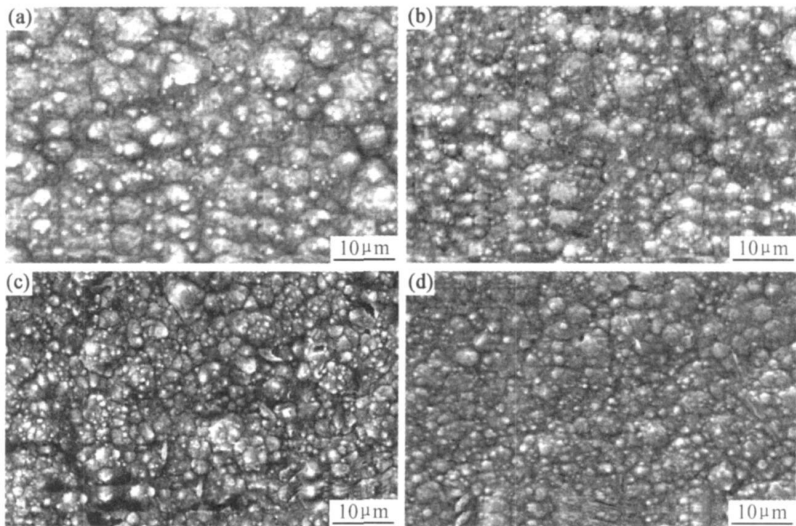


图 4 纳米 La₂O₃ 对铸层表面微观结构影响(厚度 40 μm)

(a) 基础电铸液; (b) 基液+ 0.3 g · L⁻¹ 纳米 La₂O₃; (c) 基液+ 0.6 g · L⁻¹ 纳米 La₂O₃; (d) 基液+ 1.2 g · L⁻¹ 纳米 La₂O₃
Fig. 4 Effect of nano- La₂O₃ on surface morphology (thickness of 40 μm)

(a) B; (b) B + 0.3g/L nano- La₂O₃; (c) B+ 0.6g/L nano- La₂O₃; (d) B+ 1.2g/L nano- La₂O₃

式中: σ 为晶核固/液界面张力; A 为沉积金属的相对原子质量; ρ 为沉积金属的密度; n 为金属离子的价数; F 为法拉第常数; k 为阴极过电位; K_1, K_2 为常数。

可以看出, 阴极过电位 η 与形核半径 r_c 和自由能 ΔG 、形核几率 W 成反比关系。即过电位愈大, 则形核半径和形核所消耗的能量愈小, 形核几率增大。电铸过程中, 晶核的生成速度大于晶核的成长速度, 可使铸层微观晶粒细小致密。实验中观察到, 随着纳米 La₂O₃ 含量继续增加, 微细铸层表面微观组织细化趋势变缓。

采用 X 射线衍射仪对添加纳米 La₂O₃ 前后微细铸层电结晶生长取向进行分析。测试结果可知: 普通铸液的纯镍铸层和加入 La₂O₃ 后铸层衍射峰的强度和位置(角度)已发生了明显的变化, 如图 5 所示。

晶面的织构系数 $TC_{(hkl)}$ 可由各晶面衍射峰, 通过公式计算得出^[6]:

$$TC_{hkl} = \frac{l_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\sum_{i=1}^n I_{ihkl}/I_{0(hkl)}} \times 100\% \tag{4}$$

式中: $I_{(hkl)}$ 和 $I_{0(hkl)}$ 分别表示微细铸层试样和标准 Ni 试样的 (hkl) 晶面的 X 衍射强度, n 为衍射峰个数。为避免平行面的影响, 取 n 值为 3, 即对 (111) , (200) 和 (220) 晶面进行计算。结果表明, 未加纳米 La₂O₃ 时, $TC_{(hkl)}$ 在 (200) 面上为 52.89%, 加入纳米 La₂O₃ 后, $TC_{(hkl)}$ 在 (220) 面上为 58.15%。可见, 纳米 La₂O₃ 的加入, 对电结晶过程有较大影响, 择优生长取向从普通铸层的 (200) 晶面转向添加纳米 La₂O₃ 的 (220) 晶

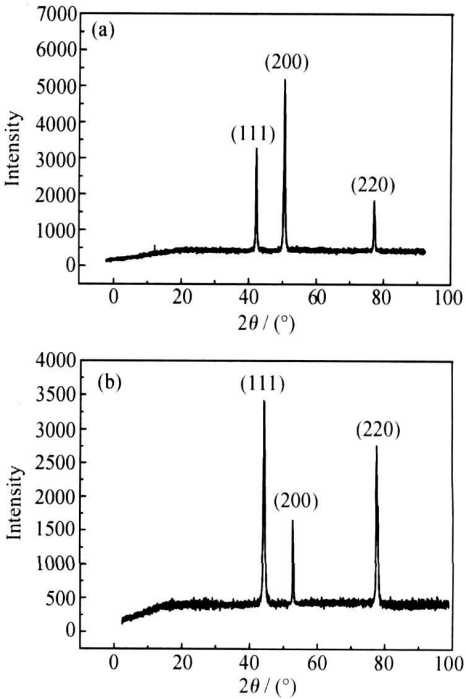


图 5 微细铸层 XRD 衍射图 (厚度 40 μm)

(a) 基础铸液; (b) 基础铸液+ 1.2 g / L 纳米 La₂O₃
Fig. 5 The micro-deposited layer XRD pattern (thickness of 40 μm) (a) B; (b) B + 1.2g/L nano- La₂O₃

面, 且择优强度有进一步增强。
2.3 纳米 La₂O₃ 对微细铸层力学性能的影响
2.3.1 纳米 La₂O₃ 添加量对铸层显微硬度的影响
实验测试了铸液中纳米 La₂O₃ 添加量对微细铸层显微硬度影响。从图 6 可以看出, 在电流密度为

$3\text{A}/\text{dm}^2$ 条件下, 铸液中未加入纳米 La_2O_3 所得的镍铸层显微硬度 HV 为 200 左右, 随着纳米 La_2O_3 含量的增加, 铸层显微硬度提高较快。当其含量为 $1.2\text{g}/\text{L}$ 时, 得到的铸层显微硬度 HV 为 410, 提高了一倍多。但随纳米 La_2O_3 含量进一步增加, 铸层显微硬度增幅趋缓。这和纳米 La_2O_3 对电铸液阴极极化特性的影响基本是一致的。

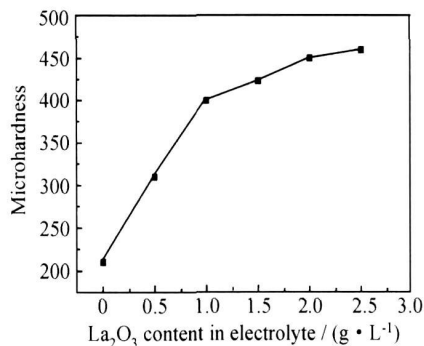


图 6 La_2O_3 含量对微细铸层显微硬度的影响 (厚度 $100\mu\text{m}$)

Fig. 6 Effect of nano- La_2O_3 on deposited layer microhardness (thickness of $100\mu\text{m}$)

影响显微硬度的主要因素为晶粒大小、位错密度和位错可动性。沉积过程中纳米 La_2O_3 添加剂加入, 增大阴极极化, 提高阴极过电位, 细化了铸层晶粒, 增加了晶界的密度, 有效地阻止或限制了位错的移动, 故所得到的镍铸层硬度有较大的提高。

2.3.2 纳米 La_2O_3 添加量对微细铸层耐磨性的影响

图 7 为电流密度为 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 条件下, 纳米 La_2O_3 添加量与铸层表面耐磨性的关系曲线。

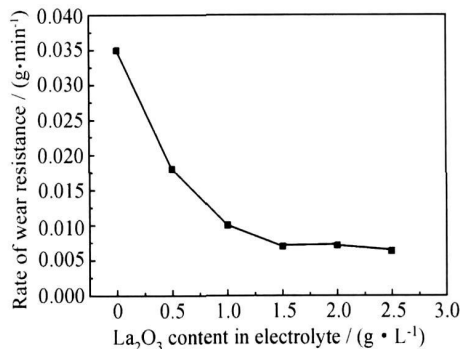


图 7 La_2O_3 含量对电铸层耐磨性的影响 (厚度 $100\mu\text{m}$)

Fig. 7 Effect of nano- La_2O_3 on deposited layer wear resistance (thickness of $100\mu\text{m}$)

添加纳米 La_2O_3 后, 铸层的磨损率显著降低, 添

加为 $1.2\text{g}/\text{L}$ 时, 铸层磨损率达 $0.01\text{g}/\text{min}$ 以下, 耐磨性是相同条件下未加 La_2O_3 添加剂的 3.5 倍多。随着添加量的进一步增加, 磨损率降低趋势平缓, 即铸层耐磨性增强趋势减缓。这和图 6 所示的纳米 La_2O_3 添加量对显微硬度的影响趋势基本相似。其原因是纳米 La_2O_3 的加入, 增大了阴极沉积表面极化, 提高了沉积过电位, 细化了铸层晶粒, 在铸层显微硬度得到显著提高的同时, 铸层耐磨性也得到大幅度提高。

3 结论

(1) 纳米 La_2O_3 的加入, 具有明显增大阴极极化, 提高阴极沉积过电位的作用, 在添加量为 $1.2\text{g}/\text{L}$ 时, 达到较为理想效果。

(2) 添加纳米 La_2O_3 后获得的微细铸层晶粒细小、组织致密, 并在 (220) 晶面方向上有着明显的择优生长取向。

(3) 获得的微细铸层的显微硬度和耐磨性有大幅度提高。在纳米 La_2O_3 添加量为 $1.2\text{g}/\text{L}$, 电流密度为 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 条件下, 与普通铸层性能相比, 其显微硬度和耐磨性分别提高 1 倍和 3 倍以上。

参考文献

- [1] MCGEOUGH J A, LEU M C, RAJURKAR K P, et al. Industrial electroforming process and application to micro/ macro manufacturing[J]. Annals of the CIRP, 2001, 50(2): 499- 514.
- [2] TSAI T H, YANG H, CHEIN R. New electroforming technology pressure aid for LIGA process[J]. Microsystem Technologies, 2004, 10(5): 351- 356.
- [3] 雷卫宁, 朱荻. 基于纳米氧化镧精密电铸工艺试验研究[J]. 中国机械工程, 2006, 17(16): 1686- 1689.
- [4] 邵光杰, 秦秀娟. 稀土对电沉积 Ni-P 合金镀液性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(2): 88- 90.
- [5] 李荻. 电化学原理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999. 230- 240.
- [6] 许书楷, 杨防祖, 周绍民. 电沉积条件下对锌镀层组织的影响[J]. 电化学, 1995, 1(4): 408- 414.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50875116); 江苏省自然科学基金资助项目(BK2006043)

收稿日期: 2008-06-12; 修订日期: 2008-08-22

作者简介: 雷卫宁(1963—), 男, 博士, 教授, 主要从事精密、微细特种加工的研究工作, 联系地址: 江苏省常州市中吴大道 1801 号江苏技术师范学院机械工程学院(213001)。E-mail: leiweining@jstu.edu.cn