

條形陰極法及電鍍鎳層應力研究

上海美維科技有限公司 研發部 程凡雄

摘要：本文介紹了一種簡單的電鍍溶液應力監控方法--條形陰極法，概括總結了條形陰極應力測試規範。並利用這種方法系統研究了電鍍鎳各工藝參數對鍍層內應力的影響，應力測試的結果顯示：溶液溫度對應力有很明顯的影響，在溶液的正常適用範圍，隨著溫度提高，鍍層應力出現明顯下降；電流密度對鍍層應力也具有顯著影響，隨著電流密度升高，應力顯著增加；隨著PH值（<4）降低，鍍層厚度減少，鍍層應力有所降低；與直流相比，脈衝電鍍鎳層具有更低的應力，在各脈衝參數中， T_{ON}/T_{OFF} （導通時間/靜止時間）峰值電流密度比對應力影響較大，隨著電流密度增加，占空比降低，鎳鍍層的應力逐漸降低。從晶粒聚合以及析氫理論對這些現象的角度進行了解釋。

關鍵字：條形陰極法，應力，鍍鎳，脈衝電鍍

1 引言

鎳作為防護性或者功能性電鍍層，在工業場合有廣泛的應用。譬如，鎳被鍍在鋼鐵零件的表面，從而提高零部件的抗腐蝕能力。在封裝基板上，鎳作為銅和金的阻擋層廣泛應用。在這些場合，如果鍍層中存在著較高應力，會對其應用帶來不良的後果。較高的應力能夠導致鎳層的疲勞強度與抗腐蝕疲勞性降低。由於基板在封裝過程中要承受較高溫度的熱衝擊，熱應力和內應力疊加，會導致鎳層開裂，使產品失效。因此，有必要對電鍍鎳層應力進行研究，瞭解其影響因素以及變化規律，為提高產品的可靠性奠定基礎。

有多種方法可以進行應力測量，比如，XRD（X射線衍射）方法，螺旋應力儀，條形陰極法等。XRD可以對成品進行直接測量，在尋找失效原因，應力監測方面具有良好的作用，但設備昂貴，同時在具有擇優取向的鍍層中其測量精度不夠。螺旋應力儀和條形陰極法都屬於機械測試方法，對於鍍層的組織結構（如擇優取向）不敏感，但與XRD法相比，不具有原位測試的特點。相比之下，條形陰極法最為簡單，最適合用作日常電鍍溶液的應力檢測。但在實際應用中，由於測試規範的缺失，經常會遇到重複性不夠的問題。因此也有必要對條形陰極法進行系統研究，建立起相應規範，為生產服務。

2 實驗

2.1 條形陰極法介紹

條形陰極法是一種測試應力的機械方法，其原理為：使用電鍍方法，採用與生產相同條件在陰極測試件鍍上相同鍍層，鍍層中存在應力，從而使測試件發生變形，通過對變形程度進行測量，比較鍍層應力大小。

圖1示出一種測試片結構圖。測試片由40微米厚的不銹鋼薄片製造，在薄片下部由等寬對稱的兩腳組成，其中，一腳一面塗有抗鍍塗層，反面則不塗抗鍍塗層。另外一腳抗鍍層的情況則剛好相反。這樣，保證兩腳不對應的面能夠鍍上金屬。在沒有電鍍以前，兩支腳處於自由狀態，其張開的距離為 $t=0$ （圖2a），在電鍍上金屬之後，由於鍍層中存在應力，金屬腳發生彎曲，使兩支腳張開 t_0 的距離（圖2b）。 t_0 越大，應力越大。由於偏轉的大小和應力的大小並不是成線性關係，因此需要把條形陰極標準化，和其他方法對比後製作相應標準的偏轉幅度（與張開距離相關）讀數表（如圖3所示），然後通過公式(1)可以對其進行定量計算。

$$F = \frac{E(t^2 - d^2)Y}{3dL^2} \quad (1)$$

式中：F-鍍層內應力/(kg/cm²)，E-基體材料彈性模量/(kg/cm²)，t-試片厚度/cm，d-鍍層平均厚度/cm，L-試片電鍍面的長度/cm，Y-試片自由端偏轉幅度/cm。

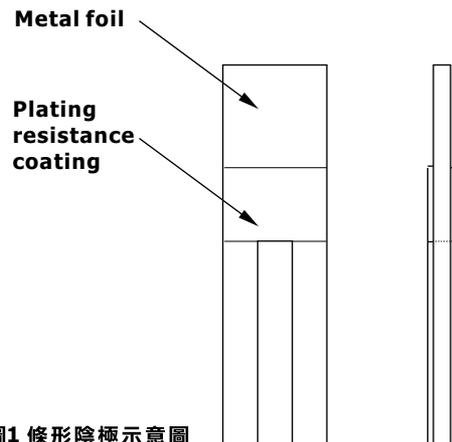


圖1 條形陰極示意圖

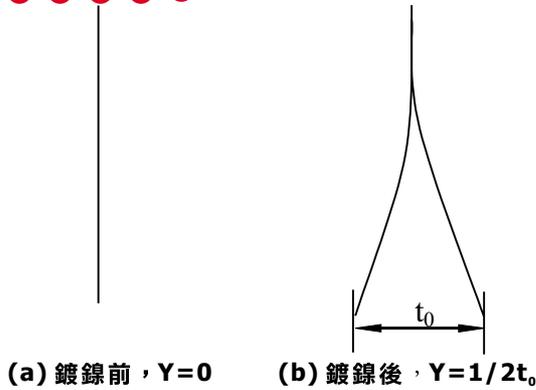


圖2 條形陰極法應力測試原理圖



圖3 標準化陰極測試結構示意圖

有廠家把前述的裝置標準化。採用相同形狀相同厚度的不銹鋼測試片進行應力測試，並配置了張開距離讀數卡尺，其外形如圖3所示。實際應用過程中，只需要把鍍層的重量以及張開的讀數帶入公式(2)和(3)中，就可以算出應力大小。

$$F = \frac{U}{3T} \cdot 0.3721 \quad (2)$$

其中，U為測試片張開角度，T鍍層厚度，以英寸為單位，其運算式為：

$$T = \frac{\Delta M}{8.9} \cdot 0.0509 \quad (3)$$

其中， ΔM 為鍍層品質，單位為克。根據(2)和(3)所計算出來的應力大小，其單位為磅/平方英寸。

2.2 電鍍鍍各因素對應力的影響

利用上述方法，系統研究了氨基磺酸鍍溶液電鍍過程各因素對鍍層應力的影響，包括電流方式（直流和脈衝）、電流密度以及溶液溫度、PH值、氯離子濃度等氨基磺酸電鍍溶液應用的重要參數，以瞭解

應力的變化規律。脈衝電鍍中，除了電流密度外，還有 T_{ON}/T_{OFF} （導通時間/靜止時間）以及導通時間等因素會影響電鍍的過程，從而影響電鍍鍍層的應力大小，本文設計了以峰值電流密度、 T_{ON}/T_{OFF} 以及 T_{ON} 為因素的三水準正交試驗，採用 $L9(3^3)$ 表頭，以極差分析法分析了各因素對應力的影響情況。

3 實驗結果及討論

3.1 應力的重複性

仔細評估測試片的原始張開距離，大致有0.2的差異，而尺規的讀數最小讀數為1，1以下的讀數需要估讀，誤差可以達到0.3左右，這兩種誤差累計可以達到0.5的差異。在(2)和(3)的計算公式中，我們可以看出，應力的大小和測試片重量(ΔM)成反比，因此，在測試過程中，如果製備的鍍層很薄，品質很小，所測的應力值誤差值將會成倍增大，從而造成應力重複性降低。同樣可以分析，如果應力的讀數偏小，上面的誤差也將會增大。圖4給出包括溫度在內的各工藝參數精確控制的讀數(U)和應力偏差之間的關係，由圖清楚看出，讀數越大，應力偏差越小，讀數大於6的實驗結果具有基本穩定的重複性。

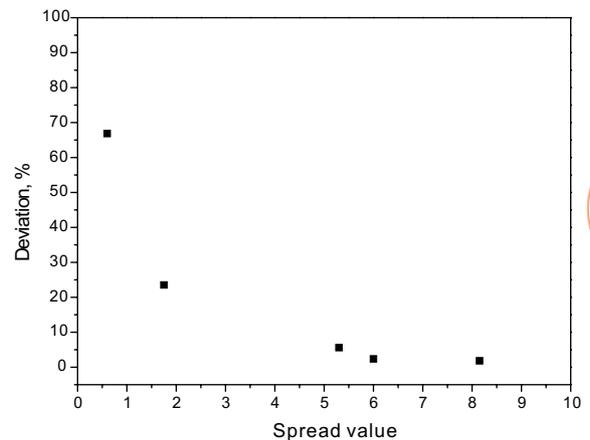


圖4 應力偏差值和測試片讀數之間的關係

應力測試而言，製備的鍍層越厚，品質越大，測試片張開的角度越大。根據上面的分析，讀數誤差造成的差異將會大大減少，同時由於分母的增大（公式2），應力測試誤差將會進一步減少。因此增加電鍍時間將會有利於這種測試方法的重複性。但是，必須要確認應力和鍍層厚度之間的關係，才能夠準確評估測試效果。圖5給出厚度和應力的關係，採用3ASD分別製備電鍍5, 10, 15, 20分鐘，鍍層厚度相應為5-20微米，鍍液溫度保持在52°C。由圖可以看出，隨著厚度的增加，應力略有降低，但幅度較



小。以上的實驗保證了測試片的張開角度能夠準確判讀。在測試過程中，特別是應力較小的場合，為了降低應力誤差宜採用較長的製備時間，保證薄膜厚度在10-15微米左右。

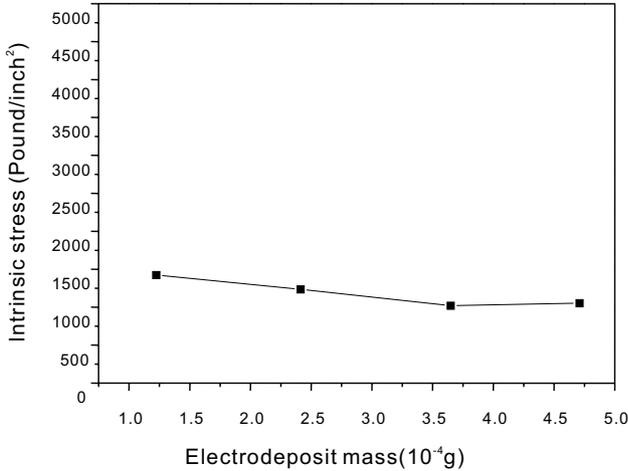


圖5 鍍層厚度和應力之間的關係

3.2 應力起源

有多種理論被提出解釋電鍍應力的產生[1]，包括：氫理論，晶粒聚合理論，剩餘能量理論，夾雜理論以及位錯理論。

氫理論是所有鍍層應力理論中簡單而又易被接受的理論。它假設氫在陰極放電時以原子形式進入鍍層點陣，在那裏以分子形式或形成氫化物而存在，造成鍍層晶格膨脹。隨後的氫化物分解及氫氣向鍍層外擴散時引起被層體積收縮，而基體不收縮，這樣就導致了鍍層的拉應力。如果氫氣不是離開鍍層，而是向某些有利於它們的位置擴散，在那裏形成氣囊，這些氣囊內產生的高壓引起鍍層膨脹，而基底不膨脹，則鍍層產生壓應力。

晶粒聚合理論認為，作用於基體表面生長的晶體顆粒之間的吸引力(鍵合力和表面張力)趨於使這些晶體顆粒向一起聚合。由於基體和鍍層之間的結合阻力阻礙這種聚合，因而在鍍層中產生拉應力。或者說，在開始時鍍層趨於形成高度分散的低密度、類似非晶態的原子集團，它們發生再結晶以降低高的表面能，再結晶導致鍍層體積降低，變成了更密集的狀態，這樣使鍍層帶有拉應力，鍍層形成分散質點是由於氫的關係，而高度彌散則是高能量狀態的表現。

剩餘能量理論是基於具有高過電位的金屬其鍍層具有高的宏觀應力這一事實的。它認為，如果沉積於

基體的金屬原子具有高的沉積過電位，就會具有大量能量及比周圍更高的溫度。這樣，先是引起鍍層膨脹，隨後在冷卻到周圍一樣溫度時又使鍍層收縮，從而引起鍍層拉應力。

夾雜理論假設在鍍層中夾帶的物質通過化學或物理變化改變了形式，引起鍍層的體積增大或縮小，體積縮小引起拉應力，體積增大引起壓應力。具體說，就是共沉積的外來夾雜物質的不同化學成份、形狀和取向分佈，引起本來與底層相適合的一層鍍層發生體積變化，這種體積變化引起宏觀應力。這裏所考慮的是除了氫之外的其他可能帶入鍍層的物質，大多數情況下是氫氧化物或水化物，也包括有機物等。

由以上可以看出，由於應力並不是由單一因素引起，各種理論不是彼此孤立、毫不相關，而是互相滲透和補充的，解釋內應力的所有方面時必須將幾個或所有這些理論結合起來運用。

還有錯配位錯理論，主要用來解釋鍍層外延基體結構時的應力，對於多晶鍍層，由於不存在外延關係，因此無法應用，這裏不多做解釋。

3.3 工藝參數對直流電鍍應力影響

圖6顯示隨著電流密度增大(1.0-9.0ASD)，應力逐漸增大。從晶粒聚合的角度看，更高的電流密度會導致更大的電化學極化，因此會得到更小初始晶粒，SEM的結果顯示(圖7)，不同電流密度下晶粒大小基本一致，這樣，相互聚合的晶粒更多，從而導致更大的應力。

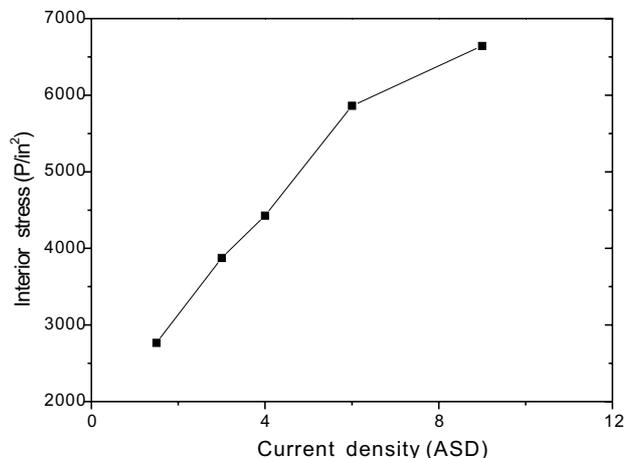


圖6 電流密度和應力之間的關係



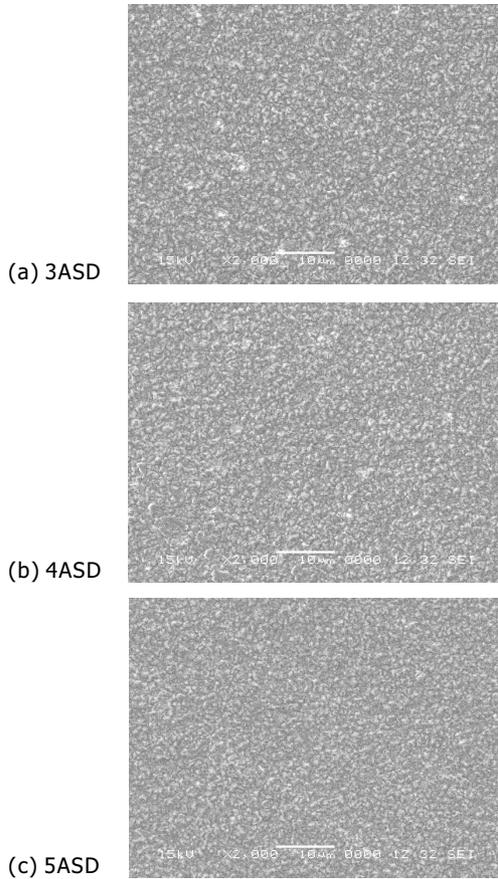


圖7 不同電流密度下鍍層表面形貌 (放大2000倍)

圖8給出電鍍液溫度和鍍層應力之間的關係，從圖可以看出，應力是溫度敏感因素，45-55°C之間，隨著溫度升高，應力大幅降低。應力隨著溫度迅速下降的原因，可以採用晶粒聚合的理論進行解釋。溫度上升，粒子的運動速度加快，從而導致陰極濃差極化降低，根據經典形核理論，極化降低將會降低電沉積的形核率，從而得到更大的初始晶粒。而SEM的結果顯示，不同溫度的晶粒大小基本一致。這意味著低溫下的小晶粒融合程度比高溫下更高，因此，就得到了更大的應力。

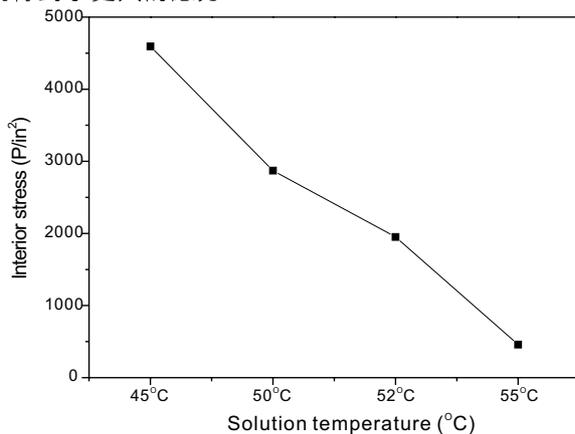


圖8 電鍍液溫度和應力之間的關係

圖9示出PH值對鍍內應力的影響，在2.2-3.6的範圍之內，隨著PH值的提高，應力逐漸降低。利用析氫理論可以給出解釋：PH值越低，氫離子濃度愈高，因此所形成的氫化物越多，因此導致更大內應力。有文獻指出，PH值為4.2時應力最低，我們的實驗結果與這個結果相互印證。在PH值升高時，容易導致氫氧化鍍的生成，從而導致應力的升高。PH值為4.2時應力最低，應該是這兩個反應的綜合結果。

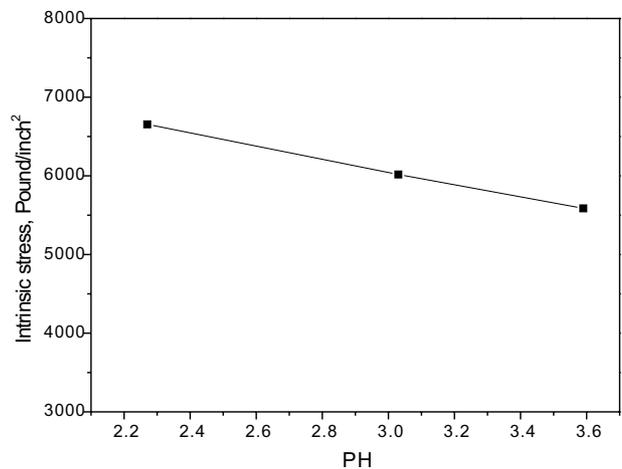


圖9 PH值和應力之間的關係

圖10給出氯離子濃度和應力之間的關係，由圖可以看出，隨著應力的增大，氯離子濃度的升高，應力逐漸升高，當氯離子濃度高於9.0時，隨著氯離子濃度升高而應力降低。目前還缺少進一步的實驗表徵氯離子對極化或者析氫作用的影響，因此還無法對其影響機理給出清楚地描述。

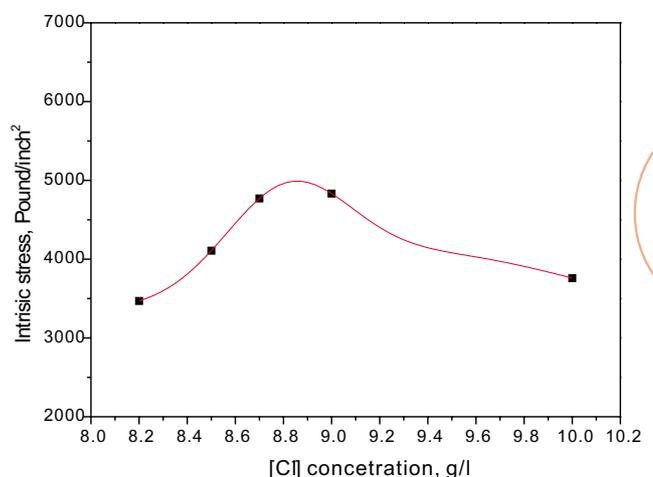


圖10 氯離子濃度和應力之間的關係





3.4 正脈衝參數對應力的影響

Serial Number	A (Peak current density)	B (T_{ON}/T_{OFF})	C (T_{ON})	Intrinsic stress (Pound/inch ²)
1	1	1	1	6060.1
2	1	2	2	5700.7
3	1	3	3	3738
4	2	1	2	6694.4
5	2	2	3	6279.5
6	2	3	1	5142
7	3	1	3	6814.5
8	3	2	1	6109.9
9	3	3	2	5834.7
R1	15498.8	19569	17312	
R2	18115.9	18090.1	18229.8	
R3	18759.1	14714.7	16832	
Max-Min	3260.3	4854.3	1397.8	

表1 正交排列及結果

表1 給出脈衝電鍍鋅的正交排列和試驗結果，其中，峰值電流密度水準1，2，3分別對應4 ASD，6.6 ASD，9.2ASD； T_{ON}/T_{OFF} 的三個水準1，2，3分別對應3，1，0.33，佔空比分別為25%，50%，75%； T_{ON} 的三個水準分別對應30 ms，20 ms，10ms。

利用極差分析法對表1的正交實驗進行了分析，分析過程如表中所述。如表所設計的工藝範圍內， T_{ON}/T_{OFF} 對應力的影響最大，峰值電流密度次之，導通時間影響最小。圖11 示出峰值電流密度和應力的關係，隨著電流提高，應力逐漸升高，這和直流電鍍的特點完全一樣。圖12示出 T_{ON}/T_{OFF} 和應力之間的關係，隨著通斷比的增加，應力逐漸變小。脈衝電鍍由於存在不進行電鍍的靜止時間，因此在靜止時間內被消耗的鋅離子可以迅速補充，從而大大降低了濃差極化，導致形核率的降低，初始晶粒變大，晶粒聚合變少，應力降低。 T_{ON}/T_{OFF} 越小，其濃差極化越小，因此應力越小。圖13給出導通時間和應力之間的關係，導通時間對應力的影響較小。所設參數中，導通時間20ms具有最大的應力值。

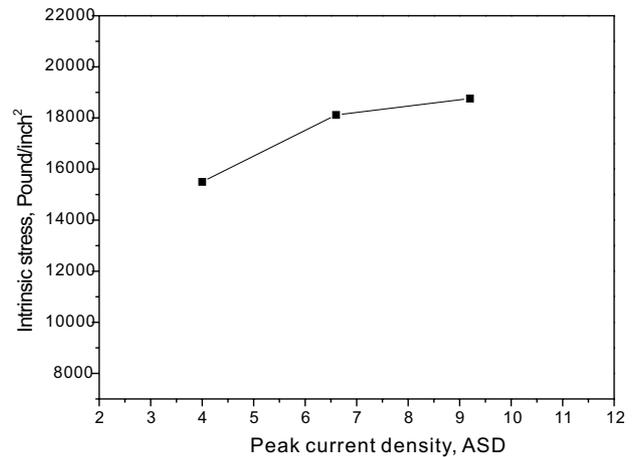


圖11 峰值電流密度和應力的關係

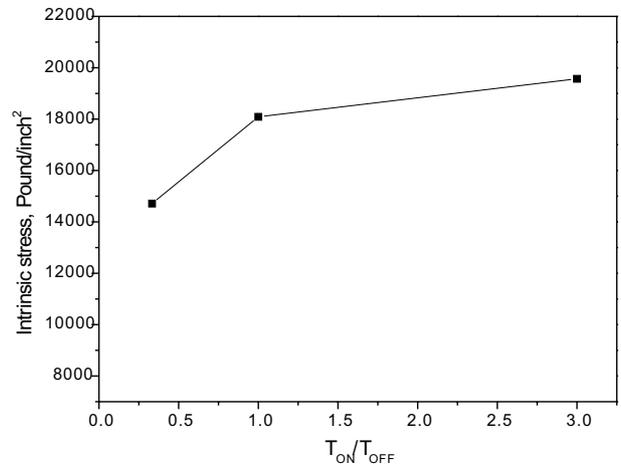


圖12 T_{ON}/T_{OFF} 和應力之間的關係

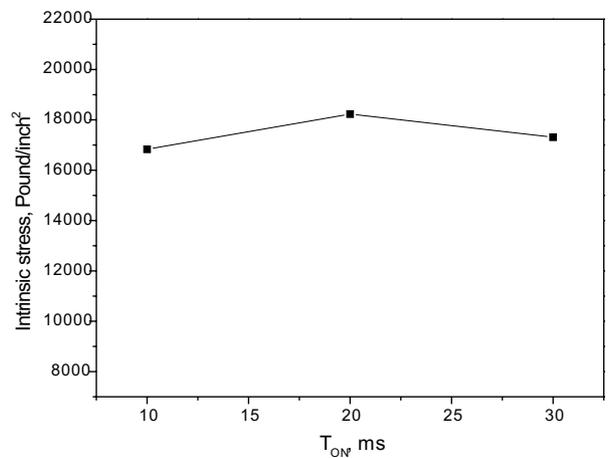


圖13 導通時間和應力之間的關係



3.5 直流和脈衝對比

在相同的峰值電流密度下，比較了直流和脈衝電鍍的應力，所製備的鍍層厚度一致。由圖14可以看出，隨著 T_{ON}/T_{OFF} 的增加，應力逐漸升高，而直流電鍍的應力值最高。脈衝電鍍由降低了濃差極化，導致形核率的降低，初始晶粒變大，晶粒聚合變少，從而得到比直流更低的應力。 T_{ON}/T_{OFF} 越大，其濃差極化越小，因此應力越小，也越接近直流的情況。

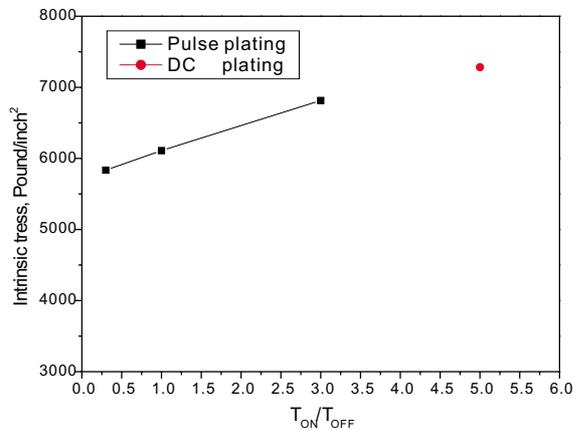


圖14 直流電鍍和脈衝電鍍的對比

3、在相同電流密度條件下，脈衝電鍍鍍層應力低於直流電鍍應力。在脈衝電鍍各參數中， T_{ON}/T_{OFF} 對應力的影響最大，峰值電流密度影響次之，隨著 T_{ON}/T_{OFF} 和電流密度的增大，應力逐漸升高。

參考文獻：

[1] 童修強，唐祥雲·電鍍層的應力理論·兵器材料科學與工程，5 (1989) 53-58。

4 主要結論

本文介紹了一種電鍍層應力分析方法，對其操作進行了摸索，掌握了穩定進行應力測試的方法，並且利用這種方法系統研究電鍍鍍各工藝參數對電鍍鍍層應力的影響，主要結論如下：

1、應力測試片張開角度越大，讀數越準確，應力的重複性越好。鍍層厚度在一定範圍對應力影響小，但鍍層較厚時測試片張開角度較大，因此可以得到更穩定的結果，實驗結果顯示，鍍層在10-15微米左右有利於保證應力的重複性。同時，溫度是應力敏感因素，在測試應力過程中要保證溫度的穩定。

2、直流電鍍時：隨著溫度升高，應力迅速下降；而電流密度加大，鍍層應力迅速上升；在 $P\text{H}<4$ ，隨著 $P\text{H}$ 值的提高，應力逐漸降低；在實驗範圍中（8.0-10.0），氯離子濃度在9左右，應力值最高。應力的變化可以利用晶粒聚合理論以及析氫理論給予解釋。