

引文格式:王江帆,刘晓,张奇,等. 不锈钢带表面电沉积铜层的宏微观特性及生长机理[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(6): 122-134.

WANG Jiangfan, LIU Xiao, ZHANG Qi, et al. Macroscopic and microscopic characteristics and growth mechanism of electrodeposited copper layer on the surface of stainless steel strip[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(6): 122-134.

不锈钢带表面电沉积铜层的宏微观特性及生长机理

王江帆^{1,2,3}, 刘晓^{1,2,3}, 张奇^{1,2,3}, 王涛^{1,2,3}, 赵雪霞^{1,2}

(1. 太原理工大学 机械工程学院, 山西 太原 030024;

2. 先进金属复合材料成形技术与装备教育部工程研究中心, 山西 太原 030024;

3. 金属成形技术与重型装备全国重点实验室, 陕西 西安 710032)

[摘要] 针对冷轧制备铜/不锈钢复合极薄带所需首次压下量较大导致的轧机负荷极大的技术难题,及在不锈钢基体表面电沉积铜方法存在的材料性能不达标问题,作者所在研究团队提出了电沉积辅助冷轧制备铜/不锈钢极薄复合带的设想,即采用热处理、冷轧手段改善不锈钢基体与铜沉积层的结合效果。本文就电沉积阶段不同的工艺参数对铜沉积层宏微观特性的影响,以及铜沉积层的生长机理进行了系统的研究,得出以下主要结论。铜沉积层的生长过程受到电流密度值与基体表面状态的影响,当基体表面光滑时,铜层与基体的初始结合强度不足,在沉积过程中出现铜层脱落的现象,因此需要选用合适的打磨方式使基体表面保持粗糙的状态。随电流密度增大($20 \sim 80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$),铜沉积层表面的粗糙度增大,且在达到 $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,表面表现为松散的颗粒状,致密性显著变差;在稳定电镀区(小于 $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)沉积过程中,被还原的铜离子在不锈钢带表面形成初始铜层,随后在铜沉积层外表面的低谷位置继续生长,最终演变为平整致密形态;在非稳定电镀区(大于 $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)沉积过程中,铜原子以球状颗粒的形式附着于表面的峰位,形成铜脊,相邻铜脊间存在较深的沟壑,导致的铜沉积层结构疏松,致密性差;采用400目砂纸打磨基体表面,在电流密度 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下进行电沉积效果较好,铜沉积层厚度与沉积时间近似为线性关系,可通过控制沉积时间获得所需厚度的铜沉积层。本研究结果为铜/不锈钢极薄复合带在冷轧制备过程中预制初始铜复合层提供了理论依据与调控策略。

[关键词] 铜/不锈钢复合极薄带; 冷轧制备; 电沉积; 电流密度; 致密性; 基体表面形貌; 生长机理

[中图分类号] TG174.4; TF803.2+7 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)06-0122-13

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.06.012

0 引言

相比于单一金属材料,层状金属复合材料在保持各组元金属自身特性的基础上,还具有“互补效应”,其通过选用适当的异种金属材料进行组合,可以弥补单一金属在某些性能上的不足,从而得到具备优异综合性能的材料^[1-5]。铜金属因其具备优良的导电、导热性能,被应用于电缆、光纤、变压器、集成电路、电池等领域,尤其在手机、电脑、无人机等微电子产品中,铜箔材料被大量使用;但纯铜材料的力学性能有所欠缺,导致其产品的使用寿命及可靠性均受到限制,且铜材的储量有限,大量使用纯铜材料

[收稿日期] 2025-02-07

[第一作者] 王江帆(2000—),山西太原人,硕士研究生,研究方向为极薄带材轧制复合。

[通信作者] 刘晓(1992—),河北张家口人,讲师、硕士研究生导师,研究方向为极薄带材轧制及极薄复合带材制备。

[基金项目] 金属成形技术与重型装备全国重点实验室开放课题(S2308100.W01);山西省基础研究计划自由探索类自然科学基金项目(20210302124426,20210302123109);海安太原理工大学先进制造与智能装备产业研究院开放项目(2023HA-TYUTKIFY030,2023HA-TYUTKIFY036);新疆智能装备研究院定向委托科研项目(XJYJY2024016);山西省重点研发计划项目(202202050201017)。

会极大的增加生产成本,在此背景下,为弥补纯铜材料在上述性能上的不足并减少生产成本,将铜箔与不锈钢极薄带进行复合,制备铜/不锈钢复合极薄带替代单一铜箔材料在众多微电子产品中的应用,可以有效降低生产成本,并弥补纯铜材料在上述性能上的不足。

如今,已有许多研究人员对铜/不锈钢复合材料的制备工艺进行了探索,所制备的铜/不锈钢复合材料整合了铜、不锈钢各自的性能优势,具备良好的导电导热性、强韧性和耐腐蚀性,在各个领域均具有广泛的应用前景。李慧蓉等^[6]对目前常见的用于制备铜/钢双金属材料的固-固复合法进行了介绍,包括爆炸复合法^[7]、轧制复合法^[8]、扩散复合法^[9]、粉末冶金法^[10]等,其中,在制备铜/不锈钢复合极薄带方面,冷轧复合方法因其具备的产品尺寸精度高、质量稳定等优势而受到青睐,但 PAN D 等^[11]也指出,铜、不锈钢在冷轧复合过程需要较大的首道次压下量来实现二者的结合,尤其在对铜、不锈钢极薄带直接进行轧制复合时,为实现所需的首道次压下量,轧辊通常处于负辊缝状态,对轧机造成了极大的负荷。

不同于固-固复合方法,一些研究人员采用电沉积方法在不锈钢基体表面进行了铜沉积层的制备,其中,WANG W 等^[12]在不锈钢板表面电沉积铜层用于提高其耐磨性;刘晓东等^[13]主要研究了不同电沉积工艺参数对不锈钢带表面铜沉积层均匀性的影响;马涛^[14]等采用电沉积-扩散法在碳钢表面制备了铜沉积层,通过扩散退火处理使复材具有了与碳钢接近的硬度与抗弯强度;此外,也有研究人员采用电沉积方法分别在铌^[15]、TC4 钛合金^[16]、Mg-Li 合金^[17]、硬硅和黄铜^[18]等基体表面制备了铜沉积层,可见,电沉积方法在铜覆层的制备领域已得到比较广泛的应用。然后,在上述研究中,电沉积法所制备的铜沉积层与基体的结合强度难以保证,研究人员通过在电沉积阶段调整基体表面打磨方式、添加剂种类、含量等来改善结合情况,马涛等^[14]尝试在沉积完成后通过扩散退火来提高碳钢与铜沉积层的结合强度。另外,上述研究中所使用的电解液均含有一定的添加剂,且基体尺寸规格各异,针对铜/不锈钢复合极薄带的制备,缺乏在不使用添加剂情况下,对电流密度等基本参数如何影响不锈钢极薄带表面铜沉积层的基础性能及其生长机理的系统研究。

作者所在研究团队针对以上冷轧制备铜/不锈

钢复合极薄带所需首道次压下量较大的技术难题,及在不锈钢基体表面电沉积铜存在的问题,提出了电沉积辅助冷轧制备铜/不锈钢极薄复合带的设想。该过程采用电沉积方法在不锈钢极薄带表面制备铜沉积层,并通过热处理、冷轧手段改善不锈钢基体与沉积层的结合效果;电沉积及热处理工艺的引入,能够极大的减小冷轧阶段所需的压下量,有效降低铜/不锈钢复合极薄带的冷轧制备难度,但多种工艺的引入也增加了材料的制备周期。因此,为了保证材料性能的基础上尽可能简化电沉积阶段的工艺过程,本文就电沉积阶段不同的工艺参数对铜沉积层宏微观特性的影响,以及铜沉积层的生长机理进行了系统的研究,为采用基础电沉积工艺在不锈钢带表面制备出平整致密、厚度可控的铜沉积层,用于后续冷轧制备工艺,提供了理论依据。

1 电流密度范围的选定

1.1 实验材料及装置

采用三电极体系在不锈钢带表面制备铜沉积层,阴极材料采用 304 不锈钢薄带,尺寸为 45/95 mm × 10 mm × 0.15 mm。阳极材料采用 T2 紫铜带,尺寸为 35/65 mm × 10 mm × 0.2 mm,分别采用砂纸、钢丝刷对带材表面进行打磨,去除表面氧化层,再依次浸入丙酮、无水乙醇中超声清洗,干燥。

采用热熔胶涂覆带材表面指定区域,使其绝缘,进而控制不锈钢带与铜带参与电沉积反应的有效面积。图 1 所示为不锈钢带总长为 95 mm 时,铜带与不锈钢的尺寸规格及热熔胶涂覆情况,可以看出,带材表面被划分为反应段、过渡段与夹持端,过渡段与夹持端总长为 15 mm,带材的尺寸规格改变时,该长度不变,仅调整不锈钢带与铜带反应段的长度。同时,不锈钢带反应段单面参与沉积过程,而铜带反应段双面参与沉积过程,使铜带参与电沉积反应的表面积略大,为不锈钢带表面积的 1.2 ~ 1.5 倍,由此避免阳极在较高的电流密度下发生钝化。

实验所用电解液为酸性硫酸铜溶液,由五水合硫酸铜、浓硫酸、去离子水配置而成,为减少沉积过程中的浓差极化,选用较高的铜离子浓度,同时为提高溶液导电性,在溶液中加入了一定量的浓硫酸,其具体配比为 180 g/L 五水合硫酸铜、40 mL/L 98% 浓硫酸。

电沉积实验采用 PARSTAT MC 多通道多功能

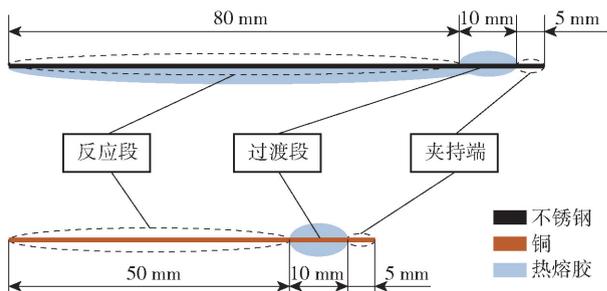


图1 热熔胶涂覆图

Fig.1 Coated diagram of hot melt adhesives

电化学工作站与石英电解池,由计算机通过控制软件 VersaStudio 进行控制,将打磨清洗好的不锈钢带、铜带分别与工作电极(Working electrode, WE)、对电极(Counter electrode, CE)相连,并采用 Ag/AgCl 电极作为参比电极(Reference electrode, RE),在室温下完成沉积过程,如图 2 所示。

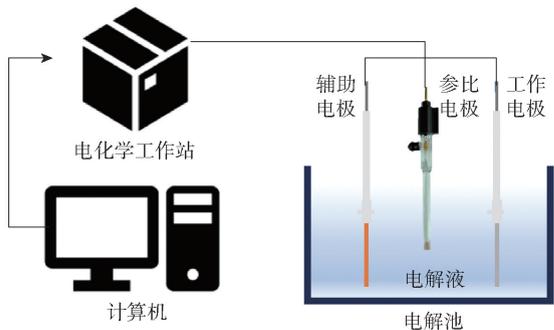
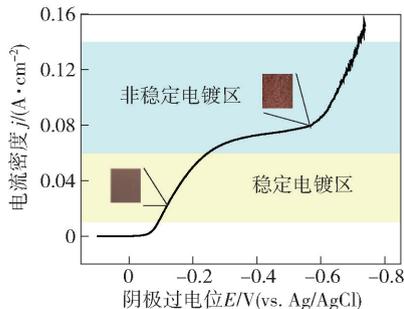


图2 电沉积装置

Fig.2 Electrodeposition devices

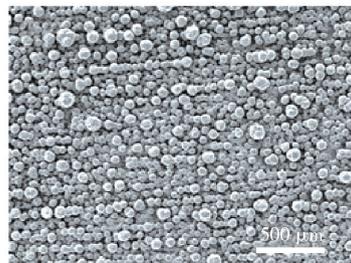
完成实验材料及设备的准备后,通过研究不同条件下所制备的铜沉积层,确定不同工艺参数对铜沉积层生长机理与宏微观特性的影响,以得到稳定的工艺参数范围。



(a) 阴极极化曲线



(b) 稳定电镀区表面形貌



(c) 非稳定电镀区表面形貌

图3 阴极极化曲线与铜沉积层表面形貌

Fig.3 Cathodic polarization curve and surface topography of copper deposits

1.2 基于阴极极化曲线确定电流密度范围

选用 Linear Scan Voltammetry 方法进行阴极极化曲线的测定,设定初始电位为 0.1 V (vs. Ag/AgCl),终止电位为 -0.8 V (vs. Ag/AgCl),扫描速率为 1 mV/s;不锈钢带反应区域长度为 30 mm,采用 400 目砂纸打磨,测试结果如图 3(a) 所示。

图 3(a) 显示,在阴极过电位负移初期,电流密度随阴极过电位的负移近似呈线性增长,此时阴极极板表面发生二价铜离子的还原反应,且该反应主要由电化学过程控制,属于电化学控制区,所得铜沉积层表面平整致密^[19],其表面 SEM 结果如图 3(b) 所示;当电流密度增长至 $0.06 A \cdot cm^{-2}$ 后,由于电流密度的增加,导致阴极附近铜离子含量减少,阴极表面反应受到扩散过程控制,电流密度的增长速率因此降低,并逐渐进入平台期;随着阴极过电位的进一步负移,阴极表面发生析氢副反应,电流密度进一步增大,阴极表面反应受到电化学过程和扩散过程的联合控制,此时阴极表面氢气泡的析出使铜沉积层的密度降低,并进一步影响其表面形貌^[20],如图 3(c) 所示,铜沉积层表面呈现松散的颗粒状,致密性明显变差;同时,电极表面形貌的改变使其表面放电不均匀,因此极化曲线出现明显波动。不同电流密度对铜沉积速率的影响,使电解液中近阴极部分形成不同的浓度梯度,电极过程处于不同的极化控制类型,基于以上结果,本实验中将电流密度值划分为两部分,小于 $0.06 A \cdot cm^{-2}$ 时为稳定电镀区,大于 $0.06 A \cdot cm^{-2}$ 时为非稳定电镀区。

2 电沉积工艺参数对铜沉积层的影响

2.1 电流密度对铜沉积层晶面择优取向的影响

选用 Chronopotentiometry 方法,设置电流密度

为 20、40、60、80 mA·cm⁻², 且沉积时间依次为 30、15、20、7.5 min 制备铜沉积层, 采用 X 射线衍射仪对铜沉积层晶面的择优取向进行分析, 结果如图 4(a) 所示, 同时, 为更直观地表示铜沉积层不同晶面的择优取向程度, 采用织构系数 $TC_{(hkl)}$ 进行量化^[21, 22], 结果如图 4(b) 所示, $TC_{(hkl)}$ 的计算公式见式(1)。

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\sum_1^n I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $I_{(hkl)}$ 和 $I_{0(hkl)}$ 分别为铜沉积层和标准铜粉末 (hkl) 晶面的衍射强度; n 表示参与计算的衍射峰个数。

若各晶面的 TC 值一致, 则说明晶面取向呈无序状态; 若某一衍射面的 TC 值超出平均水平, 则表

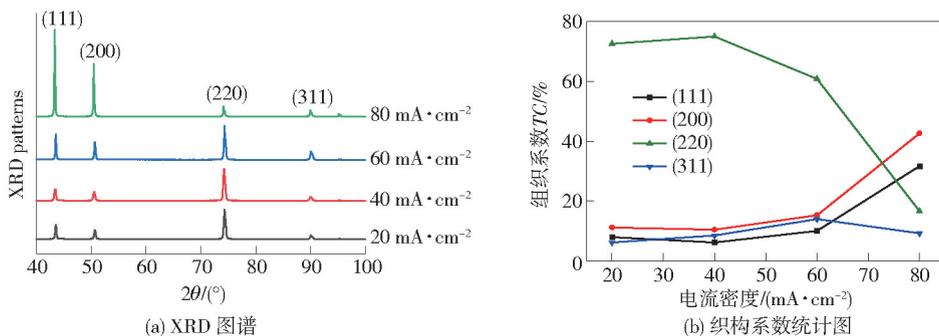


图 4 不同电流密度所得铜沉积层的晶面取向

Fig. 4 The crystal orientation of copper deposition layer obtained by different current density

2.2 电流密度及沉积时间对铜沉积层表面形貌的影响

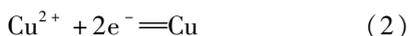
采用如表 1 所示参数进行电沉积实验, 表中所示沉积时间基于相同铜沉积量的原则进行设定。

表 1 电沉积实验参数

Table 1 Electrodeposition experimental parameters

| 电镀区 | 电流密度/ (mA·cm ⁻²) | 沉积时间/min | | | |
|--------|---------------------------------|----------|------|-------|-------|
| 稳定电镀区 | 20 | 30.0 | 60.0 | 120.0 | 240.0 |
| | 40 | 15.0 | 30.0 | 60.0 | 120.0 |
| 非稳定电镀区 | 60 | 10.0 | 20.0 | 40.0 | 80.0 |
| | 80 | 7.5 | 15.0 | 30.0 | 60.0 |

在确定铜沉积量时, 假设阴极极板处仅发生式(2)反应。



因此铜沉积量可表示为式(3)。

明该晶面为铜沉积层的优选晶面; TC 值越高, 意味着该晶面的择优取向程度越显著。

如图 4(a) 所示, 所用电流密度分别为 20、40、60 mA·cm⁻², 即电流密度选自稳定电镀区时, XRD 衍射图谱的主峰均为 (220) 晶面, 且 (111) 晶面与 (200) 面也表现出一定的择优取向^[23], 因此, 当实验所用的电流密度参数选自稳定电镀区时, 其值的改变并不会影响铜沉积层的织构特性。图 4(b) 显示, 当电流密度从稳定电镀区增大至非稳定电镀区时, 由于阴极过电位间发生显著变化, 不同晶面成核功相对大小发生改变, (200) 晶面的生长速率提升^[24], 导致铜沉积层的择优晶面由 (220) 晶面转变为 (200) 晶面。

$$N_{Cu} = \frac{I \times T}{2e \times N_A} \quad (3)$$

式中: N_{Cu} 表示沉积铜原子数量, mol; I 为电流大小, A; T 为沉积时间, s; e 表示单个电子所带电量, C; N_A 为阿伏伽德罗常数。

在电沉积实验中, 阴极极板处发生析氢等副反应, 导致电流效率降低^[25], 使阴极极板处实际获得的铜沉积量略低于基于上述假设的理论计算值, 由于这一误差对本研究分析结果的影响较小, 故忽略不计。

采用扫描电子显微镜及激光共聚焦显微镜对铜沉积层表面进行分析。图 5(a)、(b)、(c) 中, 铜沉积层表面在整体上呈现为平整致密的结构, 晶粒间未出现明显间隙; 电流密度一定时, 铜晶粒尺寸随沉积时间逐渐长大, 使铜沉积层表面粗糙度值 R_a 增大, 最大近 1.5 μm, 如图 6(b) 所示。随着电流密度的改变, 在铜沉积量相同且较小时, 电流密度 40 mA

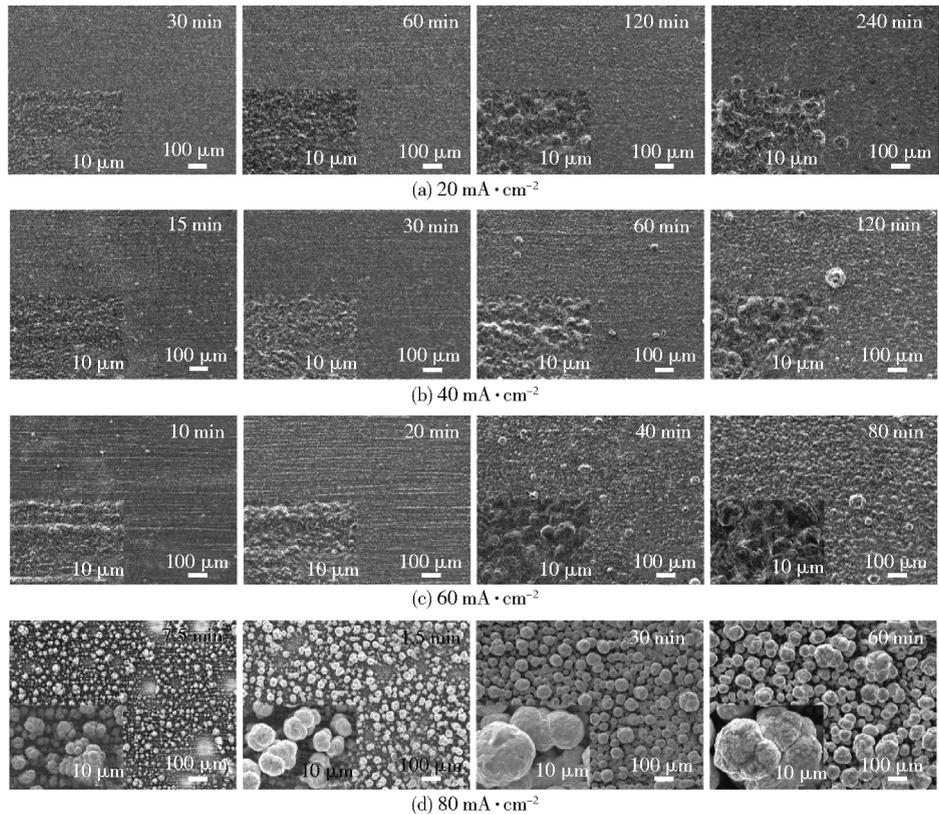


图5 不同电流密度下铜沉积层的表面形貌

Fig. 5 Surface topography of copper deposits at different current densities

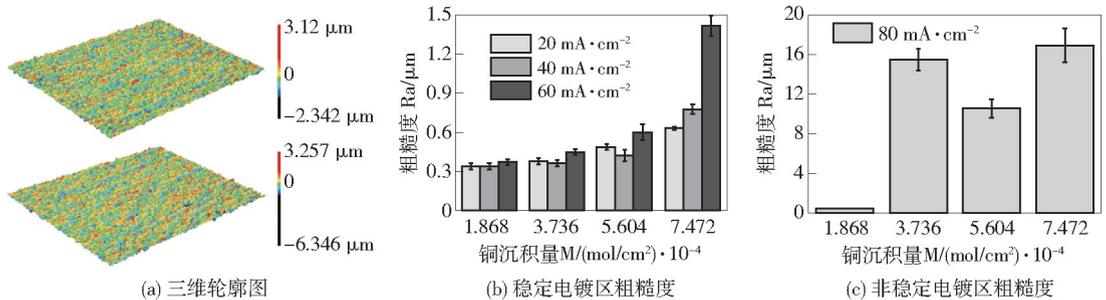


图6 不同电流密度所制备铜沉积层的表面轮廓及粗糙度

Fig. 6 Surface profile and roughness of copper deposits prepared at different current densities

$\cdot \text{cm}^{-2}$ 所得样品的粗糙度值最小,而当铜沉积量提升至 $7.472 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{cm}^2$ 时,40、60 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 所得铜沉积层的粗糙度值均呈现显著提升。上述变化主要受以下两个方面的影响,一方面铜的沉积过程主要包含成核与晶粒生长两个过程,电流密度的增大有效提高了成核速率,从而得到更细小的晶粒,使铜沉积层的粗糙度减小,这与文献中所指规律一致^[26-28];另一方面,如图5(b)、(c)所示,当电流密度增大到40、60 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,电极处副反应的速率

提升,产生较多的一价铜离子,在阴极表面聚集并快速生长,引发了不规则的铜结晶现象,进而导致铜瘤的出现;同时,阳极泥产生并粘附于阴极表面,使得铜沉积层表面变粗糙,且有铜瘤生成,这与文献[29,30]中描述一致,随着沉积时间的增加,铜瘤进一步增多并长大,使粗糙度值增大。因此,在沉积量小于 $7.427 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{cm}^2$ 时,随着电流密度的增加,晶粒细化,沉积层表面粗糙度减小;当电流密度达到60 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,铜沉积层粗糙度增大;当沉积

量达到 $7.427 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^2$ 时, 由于铜瘤的进一步增大, $40、60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 所得沉积层的粗糙度呈现大幅上升。

如图 6(c) 所示, 当电流密度为 $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 由于阴极过电位的负移, 阴极极板表面发生析氢副反应^[31], 氢气泡的产生导致铜沉积层的密度下降, 表面呈现出松散的颗粒状, 铜颗粒间出现明显间隙, 使得铜沉积层表面的粗糙度值 R_a 最高接近 $20 \mu\text{m}$ 。此外, 图中显示样品的粗糙度随沉积时间的延长, 在某些时段出现下降, 结合图 5(d) 所示的表面形貌分析, 铜沉积层粗糙度的局部降低是由于沉积初期形成的散布铜颗粒间较大空隙在后续沉积过程中被新生成的铜颗粒填补所致, 然后, 随着沉积时间的进一步延长, 铜颗粒的尺寸增大, 这也导致其粗糙度值再次提升。

为进一步改善铜沉积层与不锈钢基体之间的结合强度, 后续将对电沉积获得的复合带进行扩散退火和冷轧等处理。在退火阶段, 铜沉积层将发生再结晶, 晶粒转变为等轴晶甚至单层晶^[32], 由此消除了由不同电流密度引起的晶粒尺寸差异, 因此在本实验中无需通过增加电流密度来细化晶粒; 冷轧工艺不仅能减薄带材, 改善界面结合, 还有助于优化带材的表面质量, 降低其表面粗糙度。然而, 铜瘤的存在可能导致样品在冷轧过程中局部应力集中, 进而影响产品质量, 因此, 综合考虑, 本工作后续实验中的电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

2.3 电沉积时间与铜沉积层厚度的关系

确定电流密度后, 为得到沉积时间与铜沉积层厚度的精确映射关系, 对电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下不同沉积时间 (10、30、60、120、240 min) 所得铜沉积层的厚度进行了测量, 并采用最小二乘法对沉积层厚度与沉积时间的关系进行了线性拟合, 所得结果如图 7 所示。

假设沉积时间与沉积层厚度满足式(4)关系。

$$D = a + bT \quad (4)$$

式中: D 表示铜沉积层厚度 (μm), T 表示沉积时间 (h), a 、 b 分别为截距和斜率。基于实际情况, 预设截距 a 为 0, 在此基础上, 得到斜率为 24.945, 因此铜沉积层厚度与沉积时间近似满足式(5)关系。

$$D = 24.945T \quad (5)$$

为衡量上述所得回归方程与原始数据的拟合程度, 对决定系数 R^2 进行了计算, 结果为 0.997, 可见,

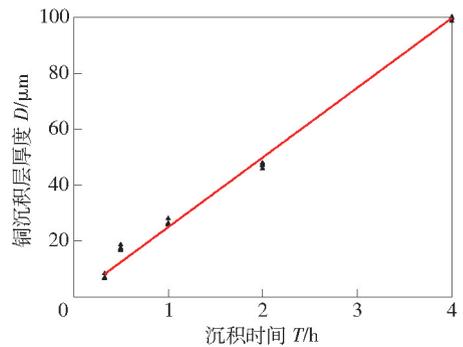


图 7 铜沉积层厚度与沉积时间的关系曲线

Fig. 7 The relationship curve of copper deposition layer thickness and deposition time

上述回归方程能够很好的拟合铜沉积层厚度与沉积时间之间的关系, 上式表明, 电流密度确定后, 沉积层厚度与沉积时间之间表现为正比例关系, 比值为 24.945。

3 铜沉积层生长机理研究

3.1 电流密度对铜沉积层生长过程的影响

为分析电流密度分别选自稳定电镀区与非稳定电镀区时, 铜沉积层在形成及生长过程中存在的差异, 将不锈钢带表面用 400 目砂纸打磨, 并采用表 2 所示参数制备铜沉积层。

表 2 初始铜沉积层制备工艺参数

Table 2 Preparation process parameters of initial copper deposition layer

| 电流密度/ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) | 沉积时间/s | | | | | |
|---|--------|----|----|-----|-----|-----|
| 20 | 15 | 30 | 60 | 180 | 300 | 600 |
| 80 | 4 | 8 | 15 | 45 | 75 | 150 |

所制备铜沉积层表面形貌如图 8 所示, 在沉积时间较短时, 铜元素未能完全覆盖不锈钢基体表面; 采用与扫描电镜相连的 X 射线能谱仪 (EDS) 对样品表面的元素分布进行扫描, 不同电流密度下, 随沉积时间的延长, 不锈钢基体表面铜元素占比的变化情况如图 9 所示。

图 8(a) 中, 沉积时间为 15 s 时, 铜元素仅在基体表面零星分布, 其生长位置主要集中在一些较深的磨痕处, 图 9 显示此时铜元素在基体表面的覆盖率仅为 10.9%; 随沉积时间的延长, 铜以已沉积的

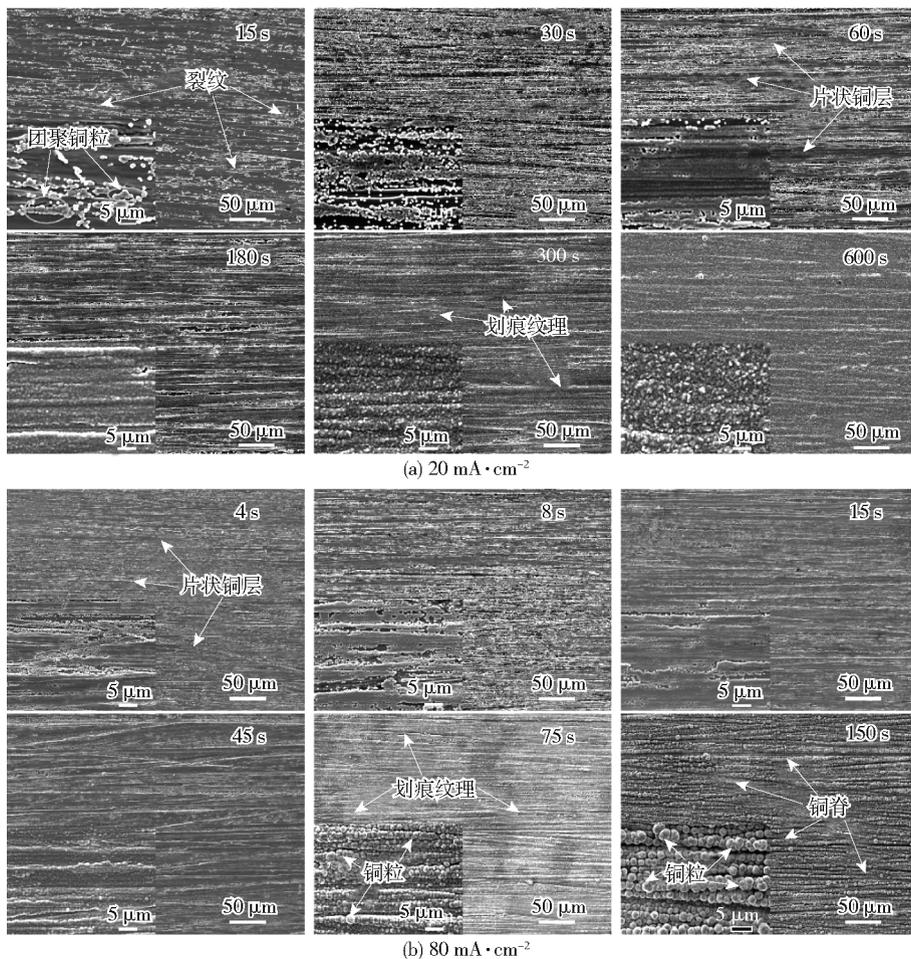


图 8 不同电流密度下铜沉积层不同生长阶段的表面形貌

Fig. 8 The surface morphology of copper deposition layer at different growth stages under different current densities

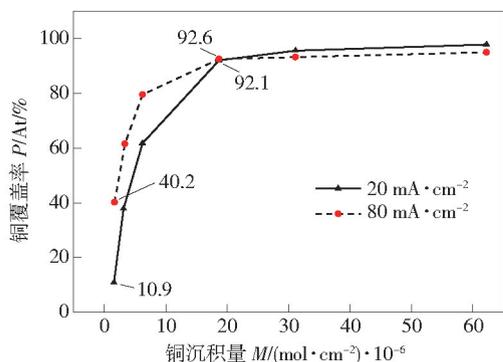


图 9 不同电流密度下铜元素的覆盖率

Fig. 9 The Coverage of copper at different current densities

铜颗粒为中心,沿基体表面迅速向四周生长,30 s 时覆盖率达到 37.9%;沉积时间延长至 180 s 时,铜元

素在表面的覆盖率将超过 90%;电流密度为 80 mA·cm⁻²时,沉积时间仅 4 s,铜元素已在基体表面成片分布,覆盖率达到 40.2%,沉积 45 s 时,铜元素已基本覆盖基体表面。上述不同电流密度下,铜元素生长位置及覆盖率的不同,主要与基体表面铜原子生长位点的激活难度有关,表面打磨过程形成的较深磨痕所需的激活能量较低,因此在电流密度较小时,铜原子优先沉积在这些位置;而当电流密度提高至 80 mA·cm⁻²时,基体表面的大部分区域被快速激活,仅需 4 s,基体表面已有 40.2% 的区域分布了铜元素。同时,铜元素在基体表面覆盖率的变化情况也表明,在生长初期,铜元素更倾向于沿基体表面扩展,而非纵向生长,直至覆盖整个表面。初始沉积层呈现出明显的沿基体表面磨痕方向的纹理分布,在后续沉积过程中,当电流密度为 20 mA·cm⁻²时,上

述纹理逐渐减弱,如图 5(a)所示,当沉积时间足够长时,铜沉积层表面的纹理完全消失。然而,当电流密度处于非稳定电镀区时($80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$),铜元素明显呈现出沿磨痕纵向生长的趋势,如图 8(b)所示,沉积时间达到 150 s 时,沉积的铜呈现颗粒状,且形成沿磨痕方向的脊状结构,相邻铜脊间存在较深的沟壑,且随沉积时间的进一步延长,最终形成了如图 5(d)所示的疏松结构。

3.2 基体表面打磨方式对铜沉积层生长过程的影响

不锈钢带基体经不同打磨方式处理后,其表面呈现出不同的形貌特点。如图 10(a)、(b)、(c)所示,分别采用砂纸和钢丝刷打磨后,不锈钢基体表面的划痕分布形式不同,在经砂纸打磨的基体表面,划痕方向一致且密排分布,而在钢丝刷打磨后,不锈钢基体表面形成杂乱分布的划痕。此外,400 目

砂纸、1 500 目砂纸及钢丝刷三种打磨方式下,不锈钢带表面划痕的深度依次减小,这与图 10(d)所显示粗糙度值的变化趋势相一致。图 11(a)、(b)进一步显示,采用砂纸打磨后,表面划痕的深度与宽度均较为均匀,相比 400 目砂纸,采用 1 500 目砂纸打磨后,划痕的深度减小,且分布更加密集;与砂纸打磨的结果不同,如图 11(c),采用钢丝刷打磨后,划痕的均匀性明显变差,在细密的小划痕上,交错分布着不同方向、尺寸的大划痕,上述不锈钢带基体表面形貌的差别进一步影响着铜沉积层的生长过程。采用 1 500 目砂纸和钢丝刷对不锈钢表面进行处理,电流密度设为 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,所得铜沉积层的表面形貌如图 12 所示,同时也对铜沉积层覆盖率的变化情况进行了分析,结果如图 13 所示。

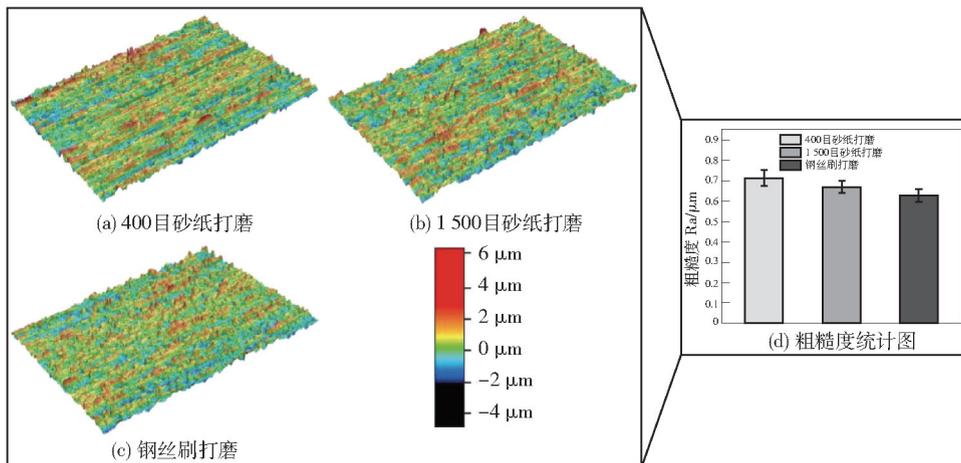


图 10 不同打磨方式处理的不锈钢基体表面三维形貌图

Fig. 10 Three-dimensional topography of stainless steel substrate surface treated by different grinding methods

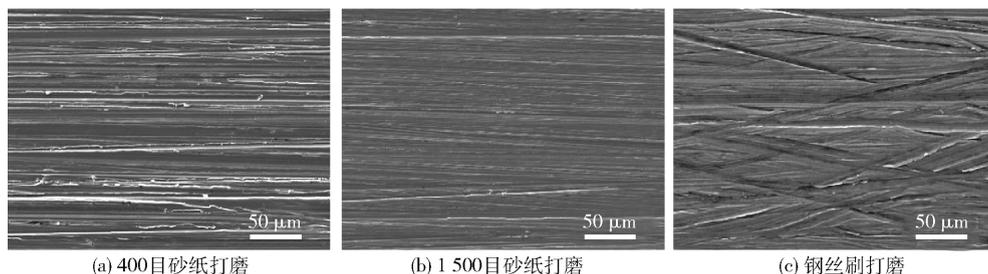
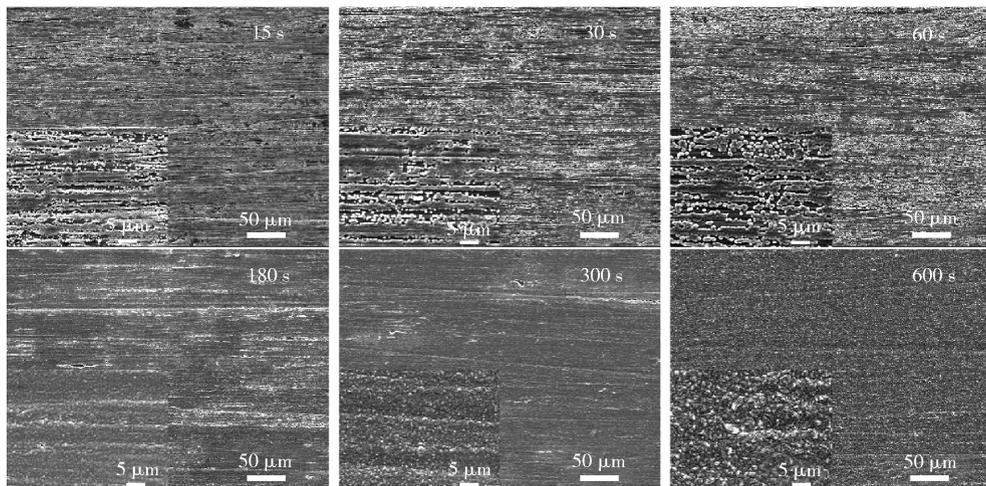


图 11 不同打磨方式处理的不锈钢基体表面形貌图

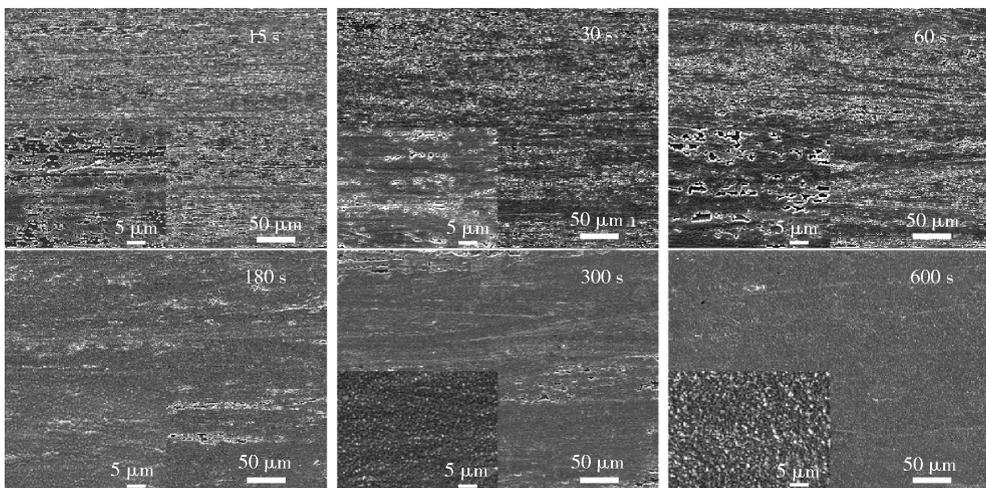
Fig. 11 Surface morphology of stainless steel substrate treated by different grinding methods

当分别采用 1 500 目砂纸和钢丝刷打磨不锈钢基体表面时,沉积铜均表现出较高的初始覆盖率,分

别达到了 23.7% 与 59.2%。如图 12(a)、(b)所示,沉积时间为 15 s 时,不锈钢带表面的沉积铜呈现出



(a) 1 500目砂纸打磨



(b) 钢丝刷打磨

图 12 在不同打磨方式处理的不锈钢基体表面 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度所制备铜沉积层的表面形貌
Fig. 12 The surface morphology of copper deposition layer prepared by $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ current density on the surface of stainless steel substrate treated by different grinding methods was studied

连续的片状分布,这与图 8(a)中所示的特定点位的聚集型分布形成了鲜明对比。结合不同打磨方式下基体表面形貌的差异,可以认为大划痕处是基体表面上容易激活的沉积铜生长位点,在电沉积过程中,沉积铜会优先在大划痕处聚集生长,而在粗糙度较小的基体表面,易激活位点的分布密度大幅下降,不同位置沉积铜的生长难度一致,使得沉积铜在生长初期表现为大面积的片状分布。此外,尽管三种基体表面上铜元素的初始覆盖率不同,但图 13 中显示,它们基本在相同时间内超过 90%,完成对基体表面的覆盖;图 9 也表明,在不同电流密度下,铜元素的初始覆盖率存在差异,但当覆盖率超过 90% 时,两种电流密度下所需的沉积量基本一致;上述现

象进一步说明,在不同的基体表面打磨方式及不同的电流密度下,沉积铜都具有优先沿基体表面生长并完整覆盖基体表面的趋势。

3.3 沉积铜的生长机理

图 14 为沉积铜在不锈钢基体表面的生长机理示意图,不锈钢基体表面经过打磨在局部形成了较深的磨痕,这些位置在沉积过程中会被优先激活成为铜的生长位点^[33],铜离子被还原后优先在上述位置团聚生长;随着沉积过程的进行,沉积铜以优先生长的铜为中心,沿基体表面横向生长并快速覆盖基体表面,形成一层完整的沉积层,此时,铜沉积层的外表面(与电解液接触的表面)并不平整,而是呈现与基体表面磨痕相一致的纹理;在进一步的沉积过

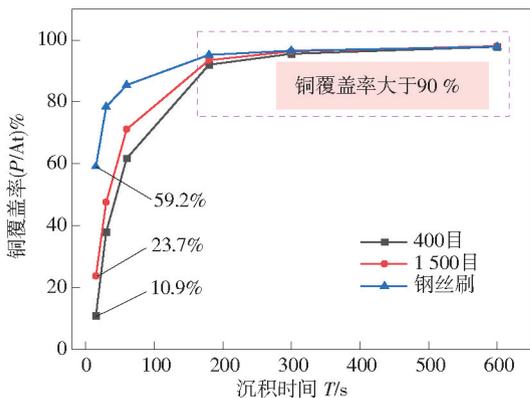


图13 不同打磨方式处理的不锈钢表面铜元素的覆盖率

Fig. 13 The coverage of copper on the surface of stainless steel treated by different grinding methods

程中,电流密度的大小会影响铜沉积层的生长方向,当电流密度选自稳定电镀区时,被还原的铜离子逐渐填充表面低谷位置,铜沉积层最终形成平整致密的外表面;而当电流密度选自非稳定电镀区时,被还原的铜离子形成球状颗粒,在表面的峰处堆积,逐渐形成脊状结构,这种生长趋势使得铜沉积层结构疏松,致密性差。

4 结论

基于电沉积辅助冷轧制备铜/不锈钢极薄复合带研究项目,本文就电沉积阶段不同的工艺参数对铜沉积层宏微观特性的影响,以及铜沉积层的生长机理进行了系统的研究,得到以下主要结论。

1) 在稳定电镀区沉积过程中,首先,被还原的

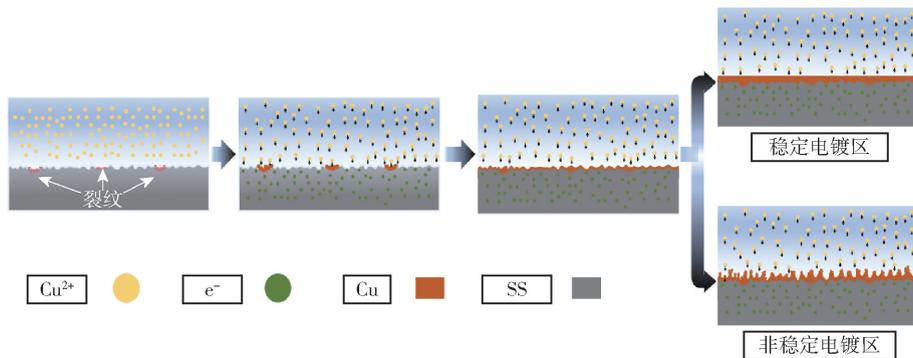


图14 不锈钢表面铜沉积层生长机理

Fig. 14 Growth mechanism of copper deposition layer on stainless steel surface

铜离子在不锈钢带表面形成初始铜层,随后,铜离子在铜沉积层外表面的低谷位置继续生长,最终演变为平整致密形态,铜沉积层的择优晶面为(220)晶面,且铜沉积层的厚度(μm)与沉积时间(h)之间近似呈线性关系。

2) 在非稳定电镀区沉积过程中,初始铜沉积层一旦形成,铜原子便以球状颗粒的形式附着于表面的峰位,形成铜脊,相邻铜脊间存在较深的沟壑,铜沉积层的择优晶面变为(111)晶面,这种生长方式所形成的铜沉积层结构疏松,致密性差。

3) 沉积初期,初始铜沉积层的生长趋势普遍表现为沿基体表面的横向生长为主,在粗糙的基体表面上,被还原的铜离子优先在较深的磨痕处沉积,然后以这些优先生长的铜核为中心,沿基体表面横向生长,快速覆盖基体表面,从而形成完整的铜沉积层,而在基体表面光滑时,沉积铜在基体表面片状分

布,与基体的结合强度减弱,出现沉积过程中铜沉积层脱落的现象。

4) 基于实验条件得出的不锈钢带表面预制铜沉积层的最优工艺参数为采用400目砂纸打磨基体表面,电流密度值选用 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,据实验所得铜沉积层厚度与沉积时间间的线性关系,通过控制沉积时间获得所需厚度的铜沉积层。

[参考文献]

- [1] JIAO J, GU Y, DING X, et al. Corrosion characteristics and mechanism of 6082/AZ31/6082 laminated metal composites in tropical marine atmospheric environments[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 29: 5214 - 5224.
 - [2] 牛辉, 锅渺, 贾焱, 等. 机械表面处理对冷轧Cu/Al复合板结合过程和结合强度的影响[J]. 塑性工程学报, 2021, 28(1): 14 - 21.
- NIU Hui, GUO Miao, JIA Yi, et al. Effect of mechanical surface treatment on bonding process and bonding strength of cold-rolled

- Cu/Al clad plate[J]. *Journal of Plasticity Engineering*, 2021, 28(1): 14–21.
- [3] 季策, 黄华贵, 孙静娜, 等. 层状金属复合板带铸轧复合技术研究进展[J]. *中国机械工程*, 2019, 30(15): 1873–1881.
JI Ce, HUANG Huagui, SUN Jingna, et al. Research progresses on cast-rolling bonding technology of laminated metal clad strips [J]. *China Mechanical Engineering*, 2019, 30(15): 1873–1881.
- [4] PARVIN H, KAZEMINEZHAD M. Strength evolution during accumulative roll bonding of the metal matrix composite [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24: 1513–1523.
- [5] RAJAK K D, PAGAR D D, KUMAR R, et al. Recent progress of reinforcement materials; a comprehensive overview of composite materials [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(6): 6354–6374.
- [6] 李慧蓉, 程玉杰, 马涛, 等. 铜/钢双金属固-固相复合的研究现状及展望[J]. *热加工工艺*, 2021, 50(18): 19–24.
LI Huirong, CHENG Yujie, MA Tao, et al. Research status and prospect of Cu/steel bimetallic solid-solid composite method [J]. *Hot Working Technology*, 2021, 50(18): 19–24.
- [7] CARVAKHO G H S F L, GALVAO I, MENDES R, et al. The role of physical properties in explosive welding of copper to stainless steel [J]. *Defence Technology*, 2023, 22(4): 88–98.
- [8] 张浩然, 丁青山, 刘晓, 等. 脉冲电流对 T2 纯铜/304 不锈钢复合薄带变形性能与组织的影响[J]. *塑性工程学报*, 2023, 30(6): 194–206.
ZHANG Haoran, DING Qingshan, LIU Xiao, et al. Effect of pulse current on deformation properties and microstructure of T2 pure copper/304 stainless steel composite thin strips [J]. *Journal of Plasticity Engineering*, 2023, 30(6): 194–206.
- [9] WANG X, TANG B, WANG L, et al. Microstructure, microhardness and tribological properties of bronze-steel bimetallic composite produced by vacuum diffusion welding [J]. *Materials*, 2022, 15(4): 1588–1588.
- [10] STATNIK E S, SOMOV P A, ZHEREBTSOV D D, et al. Micro-scale residual stress and deformation analysis in bimetal bronze-stainless steel samples produced by laser powder bed fusion technology [J]. *Materials Science & Engineering, A. Structural Materials: Properties, Misrostructure and Processing*, 2022, 858: 144110.
- [11] PAN D, GAO K, YU J. Cold roll bonding of bimetallic sheets and strips [J]. *Materials Science and Technology*, 1989, 5(9): 934–939.
- [12] WANG W, XIE F, YAO X, et al. Friction and wear characteristic of electroplating Cu coating on 0Cr18Ni9Ti stainless steel [J]. *Advanced Materials Research*, 2018, 1145: 33–38.
- [13] 刘晓东, 朱晴晴, 李宵宵, 等. 316L 不锈钢带卷镀铜厚度不均匀性研究 [J]. *电镀与精饰*, 2023, 45(3): 68–74.
LIU Xiaodong, ZHU Qingqing, LI Xiaoxiao, et al. Study on thickness inhomogeneity of winding-plating copper layer on 316L stainless steel strip [J]. *Plating and Finishing*, 2023, 45(3): 68–74.
- [14] 马涛, 李慧蓉, 高建新, 等. 铜/碳钢梯度材料组织及力学性能研究 [J]. *热加工工艺*, 2022, 51(14): 94–98.
MA Tao, LI Huirong, GAO Jianxin, et al. Study on microstructure and mechanical properties of Cu/carbon steel gradient material [J]. *Hot Working Technology*, 2022, 51(14): 94–98.
- [15] PRUDNIKAVA A, TAMASHEVICH Y, KUGELER O, et al. Electrodeposition of copper on niobium for cryocooler application [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2024, 2687(8): 082006.
- [16] 丁勇. 预处理工艺对 TC4 钛合金铜镀层结构及性能的影响 [D]. 西安: 长安大学, 2014.
DING Yong. The impact of pretreatment process on structure and functions of TC4 alloy electroplating copper coating [D]. Xian: Changan University, 2014.
- [17] YIN T, WU R, LENG Z, et al. The process of electroplating with Cu on the surface of Mg-Li alloy [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 225: 119–125.
- [18] Mladenović I O, Nikolić N D. Influence of parameters and regimes of the electrodeposition on hardness of copper coatings [J]. *Metals*, 2023, 13(4): 683–718.
- [19] 陈正奎. 铜电沉积过程中阴极过电势的影响因素 [J]. *湿法冶金*, 2016, 35(1): 5–11.
CHEN Zhengkui. Affecting factors of cathodic overpotential in copper electrolysis [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2016, 35(1): 5–11.
- [20] HU J, FAN B, WU Z, et al. Research progress on the texture of electrolytic copper foils [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2024, 53(7): 3460–3473.
- [21] ZHANG J, CHEN H, FAN B, et al. Study on the relationship between crystal plane orientation and strength of electrolytic copper foil [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 884: 161044.
- [22] 张世超, 蒋涛, 白致铭. 电解铜箔材料中晶面择优取向 [J]. *北京航空航天大学学报*, 2004, 30(10): 1008–1012.
ZHANG Shichao, JIANG Tao, BAI Zhiming. Preferred orientation of electrolytic copper foil [J]. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 2004, 30(10): 1008–1012.
- [23] LIAO J, WANG L, SONG N, et al. Preparation, micro-structure and characterization of high strength and low profile lithium copper foil with SPS and HP additives [J]. *Materials Science & Engineering, B. Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2024, 299: 116969.
- [24] PANGAROV N A, VITKOVA S D. Preferred orientation of electrodeposited iron crystallites [J]. *Electrochimica Acta*, 1966, 11(12): 1719–1731.

- [25] LIU W, LI G, WANG Y, et al. Facile dynamic current deposition of high tensile gradient Cu foil with (110) preferred orientation[J]. *Science China Materials*, 2022, 66(2): 597 – 602.
- [26] 列锦政, 黄泽雄, 揭晓华, 等. 电沉积制备梯度纳米结构铜镀层及其摩擦学行为[J]. *电镀与涂饰*, 2023, 42(7): 1 – 7. LIE Jinzheng, HUANG Zexiong, JIE Xiaohua, et al. Electrodeposition of gradient nanostructured copper coating and its tribological behavior[J]. *Electroplating & Finishing*, 2023, 42(7): 1 – 7.
- [27] 刘仁志, 谢平令, 王翀. 电沉积铜箔的微观组织结构——三维电结晶模式中的电结晶机理探讨[J]. *电化学*, 2022, 28(6): 31 – 41. LIU Renzhi, XIE Pingling, WANG Chong. Microstructure of electrodeposited copper foil: discussion on the mechanism model of three-dimensional electrocrystallization [J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022, 28(6): 31 – 41.
- [28] ZHANG Y, LIU Y, TANG Y, et al. Preparation of ultra-thin sandwich Cu – Cu/CNTs – Cu composite foil with high tensile strength by electrodeposition [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 918: 116495.
- [29] 程骄, 席道林, 黄雄, 等. PCB 图形电镀中表面铜瘤的成因与改善[J]. *印制电路信息*, 2019, 27(10): 31 – 35. CHENG Jiao, XI Daolin, HUANG Xiong, et al. The reason and improvement of copper nodules in PCB pattern plating [J]. *Printed Circuit Information*, 2019, 27(10): 31 – 35.
- [30] 周松林. 高强度铜电解精炼新工艺与生产实践[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2013(2): 1 – 4. ZHOU Songlin. Electrolytic refining technology of high strengthen copper and production practice [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2013(2): 1 – 4.
- [31] 兰龙, 谭俊, 杜军, 等. 超声波辅助选择性电沉积技术研究进展[J]. *中国机械工程*, 2015, 26(9): 1260 – 1270. LAN Long, TAN Jun, DU Jun, et al. Review of ultrasonic assisted selective electrodeposition [J]. *China Mechanical Engineering*, 2015, 26(9): 1260 – 1270.
- [32] WANG Chen, MA Linan, MA Xiaoguang, et al. Effect of annealing temperature on microstructure and tensile properties of copper/aluminum composite thin strip [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2023, 33(3): 701 – 713.
- [33] 陆丹华, 徐叶蕾, 吴国龙, 等. 激光熔凝前处理对钛合金表面电沉积铜过程及耐腐蚀性的影响[J]. *表面技术*, 2021, 50(11): 83 – 92, 110. LU Danhua, XU Yelei, WU Guolong, et al. Effect of laser melting pretreatment on process and corrosion resistance of electrodeposited copper on titanium alloy surface [J]. *Surface Technology*, 2021, 50(11): 83 – 92, 110.

Macroscopic and microscopic characteristics and growth mechanism of electrodeposited copper layer on the surface of stainless steel strip

WANG Jiangfan^{1,2,3}, LIU Xiao^{1,2,3}, ZHANG Qi^{1,2,3}, WANG Tao^{1,2,3}, ZHAO Xuexia^{1,2}

(1. College of Mechanical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Engineering Research Center of Advanced Metal Composites Forming Technology and Equipment, Ministry of Education, Taiyuan 030024, China;

3. National Key Laboratory of Metal Forming Technology and Heavy Equipment, Xi'an 710032, China)

Abstract: In view of the technical problems of rolling mill load caused by the large reduction of the first pass required for the preparation of copper/stainless steel composite ultra-thin strip by cold rolling, and the problem that the material properties of the copper electrodeposition method on the surface of the stainless steel substrate are not up to standard, the author's research team proposed the idea of electrodeposition assisted cold rolling to prepare copper/stainless steel ultra-thin composite strip, that is, heat treatment and cold rolling are used to improve the bonding effect between the stainless steel substrate and the copper deposition layer. In this paper, the influence of different process parameters on the macro and micro characteristics of copper deposition layer and the growth mechanism of copper deposition layer are systematically studied. The following main conclusions are drawn. The growth process of the copper deposition layer is affected by the current density value and the surface state of the substrate. When the surface of the substrate is smooth, the initial bonding strength between the copper layer and the substrate is insufficient, and the copper layer falls off during the deposition process, so that the subsequent further processing cannot be carried out. Therefore, it is necessary to select the appropriate grinding method to keep the surface of the substrate rough. With the increase of current density ($20 \sim 80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), the surface roughness of the copper deposition layer increases, and when the current density reaches $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the surface is loose

and granular, and the compactness decreases significantly. During the deposition process in the stable plating zone (less than $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), the reduced copper ions form an initial copper layer on the surface of the stainless steel strip, and then continue to grow at the trough position on the outer surface of the copper deposition layer, and finally evolve into a flat and dense morphology. In the deposition process of unstable electroplating area (more than $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), copper atoms are attached to the peak position of the surface in the form of spherical particles, forming copper ridges. There are deep gullies between adjacent copper ridges, resulting in loose structure and poor compactness of copper deposition layer. The surface of the substrate was polished by 400 mesh sandpaper, and the electrodeposition effect was better under the current density of $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. The thickness of the copper deposition layer was approximately linear with the deposition time. The copper deposition layer with the required thickness can be obtained by controlling the deposition time. The results of this study provide a theoretical basis and control strategy for prefabricating the initial copper composite layer during cold rolling of copper/stainless steel ultra-thin composite strips.

Key words: copper/stainless steel composite thin strip; cold rolling preparation; electrolytic deposition; current density; compactness; matrix surface contour; growth mechanism

中国有色集团与中国进出口银行签署战略合作协议

近日,中国有色矿业集团有限公司(以下简称“中国有色集团”)与中国进出口银行在京举行战略合作协议签约仪式。中国进出口银行党委书记、董事长陈怀宇,中国有色集团党委书记、董事长文岗现场见证签约。中国进出口银行党委委员、副行长王康,中国有色集团党委委员、总会计师安宜代表双方签约。中国有色集团党委委员、副总经理刘宇参加签约仪式。

签约仪式前,双方举行会谈。文岗对中国进出口银行长期以来给予中国有色集团的关心支持表示衷心感谢,并介绍了集团发展历程、主要业务开展情况及未来发展规划。他表示,中国有色集团深入贯彻落实习近平总书记对集团3次重要指示批示精神,认真践行“两个主力军”职责使命,聚焦“十五五”时期高质量发展,扎实推进资源增储上产、科技赋能新材料、关键稀缺金属现代产业链打造等专项行动。中国有色集团与中国进出口银行在深入践行“一带一路”倡议过程中始终保持良好的合作关系,希望中国进出口银行充分发挥政策性银行优势,进一步加大对中国有色集团的金融支持力度,在对外投资并购、新材料科技创新、工程项目建设等方面,持续深化合作,实现共赢发展。

陈怀宇对文岗一行的到访表示欢迎,对中国有色集团长期以来对中国进出口银行的信任和支持表示感谢,并介绍了银行整体发展情况和重点业务。他表示,中国有色集团业务重点清晰、目标明确、发展态势好,双方合作有基础、有前景,对未来深化合作充满信心。中国进出口银行将坚定服务国家战略,充分发挥政策性金融职能作用,聚焦矿产资源开发、新材料研发、海外工程、对外贸易等领域,加强资源整合、信息共享,探索运用多种金融工具,提供更加多元的金融服务,不断提升政策性金融服务质效,助力中国有色集团高质量发展。

(资料来源:中国有色金属报)