

## 脉冲激光热力冲击效应对电沉积的作用

张长桃,张朝阳,蔡明霞,丁伟,毛卫平,徐宇蓝

(江苏大学 机械工程学院 激光技术研究所,江苏 镇江 212013)

**摘要:** 脉冲激光电化学复合沉积利用激光的热力冲击效应可以有效提高沉积效率,改善加工质量。在所构建的纳秒脉冲激光电化学沉积加工系统中,利用激光辐照和电化学沉积的方法对铜进行了复合沉积试验。分析了激光的热力冲击效应对电沉积的作用机理,激光产生的力效应使阴极基片发生弹性变形,改变了电极电势和电流密度,提高了电沉积质量。通过加工试验,研究了激光平均功率密度对沉积质量和沉积效率的影响,并进行了讨论。试验结果表明,激光平均功率密度介于 100~400 kW/cm<sup>2</sup> 时可以获得较好的沉积层质量。激光平均功率密度在 200 kW/cm<sup>2</sup> 左右,沉积速率取得最大值。

**关键词:** 脉冲激光; 热力冲击; 电沉积; 复合加工

中图分类号: TG174.441 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2015)01-0065-06

## Effect of pulsed laser thermal shock to electro-deposition

Zhang Changtao, Zhang Zhaoyang, Cai Mingxia, Ding Wei, Mao Weiping, Xu Yulan

(Institute of Laser Technology, School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Electrochemical deposition combine with pulse laser by using the thermal shock effect of laser, which can improve deposition efficiency and processing quality. The copper was deposited by a compound processing of laser and electrochemical in an experimental system established. The mechanism of the electro-deposition with the thermal shock of the laser was analyzed. These forces created by the laser make cathode substrate produce elastic deformation, changing the electrode potential and current density, improved the electro-deposition quality. Through the processing experiment, the effect of deposition efficiency and processing quality under different average laser power density were studied and discussed. The results show that when the average laser power density between the 100 kW/cm<sup>2</sup> to 400 kW/cm<sup>2</sup>, the good deposition quality can be obtained. And the maximum deposition rate can be obtained when the average laser power density about 200 kW/cm<sup>2</sup>.

**Key words:** pulse laser; thermal shock; electro-deposition; coupling processing

收稿日期: 2014-05-11; 修订日期: 2014-06-14

基金项目: 国家自然科学基金(51275218); 江苏省自然科学基金(BK2011522); 江苏省精密与微细制造技术重点实验室开放基金

作者简介: 张长桃(1988-), 男, 硕士生, 主要从事激光加工和电化学微细加工技术方面的研究。Email: 813050965@qq.com

导师简介: 张朝阳(1973-), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事特种加工新技术及新工艺方面的研究。Email: zzhaoayang@126.com

## 0 引言

电沉积是利用溶液中的金属离子在阴极表面发生电化学还原反应,形成金属镀层或零件的一种加工方法。目前主要应用在两个方面:一是在物体表面沉积金属镀层进行修饰、改性,提高表面性能;二是在芯模上电沉积一定厚度材料,然后脱模、复制出精密、复杂的异型零件,如加工火箭发动机喷管、药型罩等<sup>[1]</sup>。电沉积技术在制造过程中会出现沉积速率低,沉积层均匀性差和针孔、麻点以及内应力等缺陷。如果利用激光辐照效应与电沉积反应相复合,将会加快金属离子的还原,增强沉积的定域选择性<sup>[2]</sup>,提高沉积层质量<sup>[3-4]</sup>。

Von Gutfeld 等利用激光研究电沉积时发现:光照射区的沉积速度比未照射区快  $10^3$  倍,若采用激光扫描,则可以在基体上沉积出具有一定形状精度的图形,据此提出了激光增强沉积的机理<sup>[5]</sup>。Zouari 用脉冲激光进行电沉积 Zn 时,得到了更为规则和致密的结构,并且颗粒的粒度和枝晶明显变小。Chauvya、Schultze 等研究了 Ti/TiO<sub>2</sub> 电极上激光诱导 Ag 的沉积,并在阳极极化的 Ti 电极上激光诱导氧化膜的形成<sup>[6]</sup>。梁世杰、董允等人在对激光辅助电沉积时沉积层的表面形貌和相的研究也取得了一定的成就<sup>[7-8]</sup>。目前对激光辅助电化学沉积的研究主要集中在激光的热效应方面,而对于激光产生的热力冲击效应及力电效应对电沉积的作用研究还较少。

文中重点分析了激光的热力冲击及力电效应辅助电沉积的机理,通过对激光增强电沉积铜的试验研究,讨论了激光对电沉积铜沉积层表面形貌和沉积速率的影响。结果表明激光及其功率密度的变化可以有效地改善电沉积层的加工质量和沉积速率。

## 1 激光热力冲击强化电沉积机理

### 1.1 激光的热力冲击效应

脉冲激光透过溶液辐照在工件表面时,当激光的功率密度达到溶液的击穿阈值时,电沉积溶液会发生光学击穿产生高温高压等离子体,在照射部位可以观察到闪光,听到清晰的爆破声,并由此产生等

离子冲击波、等离子空泡以及空泡溃灭后诱导的高速射流冲击力。其中等离子冲击波压强由公式(1)表示<sup>[9]</sup>:

$$P_a = 0.01 \left( \frac{\alpha}{2\alpha + 0.3} \right)^{0.5} Z^{0.5} I_0^{0.5} \quad (1)$$

式中: $P_a$ 为激光烧蚀压强; $\alpha$ 为激光等离子体内能转化为热能的比例系数; $Z$ 为周围介质( $Z_1$ )和被作用靶材( $Z_2$ )的折合阻抗,  $\frac{2}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}$ ;  $I_0$ 为激光功率密度。

空泡溃灭所产生的高速液体射流对靶材的冲击力由公式(2)表示<sup>[10]</sup>:

$$P_b = \frac{\rho_1 c_1 \rho_2 c_2}{\rho_1 c_1 + \rho_2 c_2} v_j \quad (2)$$

式中: $P_b$ 为射流冲击压强; $\rho_1$ 、 $\rho_2$ 为液体和被作用靶材的密度; $v_j$ 为射流冲击速度; $c_1$ 、 $c_2$ 为分别为液体和被作用靶材中的声速。

由上述分析可知,工件表面所受的激光热力效应随着激光功率密度的增大而增大。溶液中由激光辐照所产生的烧蚀力、空泡以及空泡溃灭所产生的高速液体射流对电化学阴极基板的冲击作用为其弹性变形提供了条件<sup>[11]</sup>。

### 1.2 热力效应对电化学反应的作用

根据电化学原理,对于金属电极而言,金属的电化学位由公式(3)表示<sup>[12]</sup>:

$$\tilde{\mu} = \mu_0 + RT \ln a + ZF \varphi \quad (3)$$

式中: $\tilde{\mu}$ 为电学位; $\mu_0$ 为标准状态下( $a=1$ )金属的化学位; $R$ 为气体通用常数; $T$ 为绝对温度; $a$ 为金属的热力学活度; $Z$ 为金属离子的化合价; $F$ 为法拉第常数; $\varphi$ 为体系的内电位。

由金属力学电化学原理可知,在金属电化学体系中,当金属电极同时又受外部压力  $\Delta P$  时,该系统的电学位为:

$$\bar{\mu} = \mu_0 + RT \ln a + ZF \varphi + V \Delta P \quad (4)$$

式中: $\Delta P$ 为作用应力; $V$ 为金属的摩尔体积。

激光辐照产生的力学作用会影响电化学反应速率的电极电势,其变化值由公式(5)表示<sup>[12]</sup>:

$$\Delta \varphi_{II} = \bar{\varphi}_{II} - \varphi_{II} = - \frac{V \Delta P}{ZF} \quad (5)$$

式中: $\bar{\varphi}_{II}$ 为变形后的电极电势; $\varphi_{II}$ 为变形前的电极电势。

由公式(4)-(5)可知,在金属电极受到应力作用发生弹性变形时,其电极电位正移。Lin<sup>[13]</sup>等利用激光(功率密度 2 kW/cm<sup>2</sup>)在铜基体作铅-锡焊料的增强电沉积研究时,也得出了电位正移了 20~30 mV 类似的结论。由于电极电位的正移,提高了阴极过电势绝对值 $|\eta|$ ,增大了阴极电流密度。

### 1.3 激光辐照对电沉积晶粒尺寸的影响

金属材料的晶粒大小对其抗腐蚀性、耐磨性和硬度等性能都有重要影响。电沉积材料的晶粒尺寸主要由两个步骤控制:(1) 形成高晶核数;(2) 控制晶核的成长。在电沉积中晶核的大小和数目可由过电势  $\eta$  来控制<sup>[14]</sup>。

成核的速率( $\delta$ )由下式表示<sup>[14]</sup>:

$$\delta = K_1 \exp\left(\frac{-K_2}{|\eta|}\right) \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (6)$$

式中: $K_1$  为比例常数; $K_2$  为二维成核过程所需能量有关常数; $|\eta|$  为过电势的绝对值。

晶核的大小可用 Kelvin 电化学公式<sup>[14]</sup>:

$$\tau = \frac{2\delta V}{ze_0|\eta|} \quad (7)$$

式中: $\tau$  为临界晶核形成的半径; $\delta$  为表面能量; $V$  为晶体中原子体积; $z$  为元电荷数; $e_0$  为元电荷。

由公式(6)和(7)可看出:电沉积的成核速率随过电势的增加呈指数性提高,于是晶核形成的数目迅速增多。激光对形核速度的影响大于对晶粒长大速度的影响<sup>[8]</sup>。电化学沉积反应在激光热力效应作用下具有高的阴极过电势,就可以形成小的晶核,有利于沉积出晶粒均匀细小的纳米晶材料。

## 2 复合电沉积的试验设计及装置

脉冲激光与电化学复合沉积的试验系统主要由激光辐照和电化学沉积两部分组成。激光器采用 IPG 公司的 YLP-HP 系列脉冲光纤激光器,脉冲宽度 100 ns、波长 1 064 nm、脉冲频率 2~100 kHz 可调、单脉冲能量 0.01~1 mJ 可调。激光器所发出的光束经透镜聚焦后通过电沉积液,辐照在电化学阴极基板上,所输出的激光参数和光束的扫描轨迹由计算机软件精确控制。

采用 DF1511A 纳秒级脉冲信号发生器作为脉冲电源,为电化学反应的金属离子沉积还原提供所需电流。电化学的阴、阳极分别为:阳极采用 40 mm×

50 mm 的紫铜片,阴极采用 25 mm×30 mm 不锈钢片。试验中,阴极不锈钢片浸于溶液中并与电源的负极相连,阳极紫铜片与电源的正极相连并垂直于阴极不锈钢片浸于溶液中,以便于激光可以直接照射到达阴极基底表面。电沉积液由  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (220 g/L)、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (60 g/L)、 $\text{NaCl}$  (80 mg/L) 组成,溶液表面到阴极基片上表面的厚度约为 2~3 mm。溶液层太厚,激光能量被溶液吸收过多,影响阴极基片表面的电化学反应,溶液层太薄,激光辐照引起的等离子冲击会造成溶液飞溅,影响电沉积的稳定进行。TDS3012B 数字荧光示波器与电源相连,用于观察电源提供的脉冲频率和波形,便于调节电源以得到所需的脉冲频率和波形。试验加工系统示意图如图 1 所示。

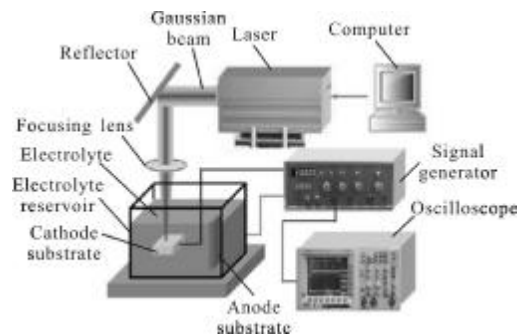


图 1 脉冲激光电沉积加工系统示意图

Fig.1 Sketch of laser electro-deposition process

试验前,阴极需要经过研磨-除油-水洗-弱侵蚀-水洗-凉干-绝缘 7 步。具体步骤为:(1) 表面打磨抛光处理,先用 400 目金相砂纸打磨不锈钢基片表面,再分别用 800 目、1 000 目金相砂纸研磨,抛光。(2) 用蒸馏水清洗不锈钢基片表面污垢后,用丙酮或者无水乙醇反复擦洗不锈钢基片表面,并根据需要进行酸性或者碱性除油。(3) 表面弱侵蚀处理,将不锈钢基片置于 10% 的硫酸溶液侵蚀 15~20 min,进行钝化处理以便脱模。(4) 不锈钢基片用蒸馏水清洗、凉干。(5) 在不锈钢表面预留 3 mm×3 mm 加工区域,其余部分用环氧树脂涂覆起绝缘作用。进行激光与电化学复合沉积试验时,采用光斑直径 50  $\mu\text{m}$ 、扫描速度 200 mm/s 的脉冲激光重复循环扫描阴极基片表面预留的加工区域,由计算机控制改变激光的脉冲频率和单脉冲能量,研究激光参数对电沉积的

影响。图 2 为试验装置实物图。



图 2 脉冲激光电沉积加工系统实物图  
Fig.2 Photo of laser electro-deposition process

### 3 试验结果与讨论

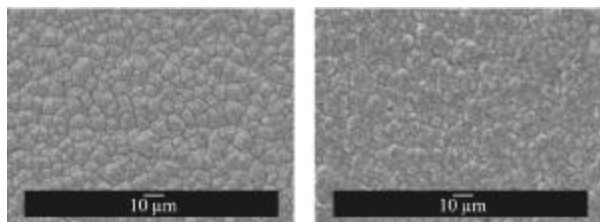
#### 3.1 激光功率密度对电沉积层质量的影响

在所构建的脉冲激光与电化学复合沉积试验系统中进行了加工试验, 研究激光功率密度对电沉积层质量的影响。电沉积脉冲电源的加工参数为: 频率 2 MHz、占空比 0.4、平均电流 10 mA。由计算机控制激光脉冲频率 20 kHz, 脉宽 100 ns, 平均功率密度分别采用 100 kW/cm<sup>2</sup>, 200 kW/cm<sup>2</sup>, 300 kW/cm<sup>2</sup>, 350 kW/cm<sup>2</sup> 和 400 kW/cm<sup>2</sup>, 激光束的光斑直径为 50 μm。激光以 200 mm/s 的速度重复循环扫描阴极基片表面预留的 3 mm×3 mm 区域, 复合沉积的时间均为 20 min。

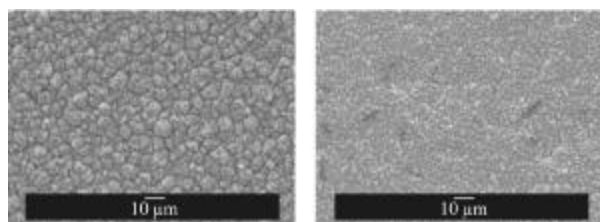
在激光辐照和电化学反应的复合作用下, 激光能量一部分被溶液吸收转化为热能, 引起阴极/溶液界面区温度升高, 电荷转移速度加快; 同时使得阴极表面区域产生很大的温度梯度, 增强了溶液的对流、传质过程, 提高电沉积速度。另一部分激光能量被溶液中离子吸收, 使得金属离子活性增大, 达到沉积结晶所需的能量, 从而使沉积区域各处的形核几率大致相同, 形成晶粒大小较为均匀的沉积层。不同激光功率密度下电沉积层的表面形貌如图 3 的 SEM 照片所示。

根据图 3 的试验结果可看出: 随着激光平均功率密度 (100、200、300、350 kW/cm<sup>2</sup>) 的增大, 沉积层的表面晶粒团尺寸逐渐减小。这是因为激光的热力冲击效应引起了金属的弹性变形, 增大了阴极过电势, 提高了金属离子沉积结晶的形核速率, 且该速率有增大的趋势。当激光平均功率密度 (100 kW/cm<sup>2</sup>) 较小时, 只能观察到很微弱的闪光, 其能量大部分被溶液吸收转化为热量, 在到达阴极基板时, 产生的等离子体冲击不足以引起电沉积的变化, 与普通电沉积

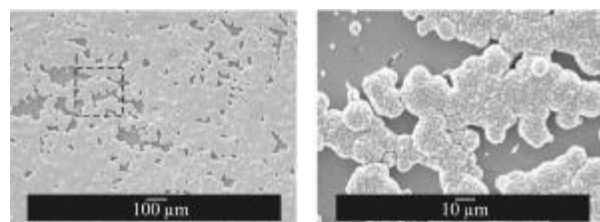
层区别不大。



(a) 平均功率密度 100 kW/cm<sup>2</sup> (b) 平均功率密度 200 kW/cm<sup>2</sup>  
(a) Average power density 100 kW/cm<sup>2</sup> (b) Average power density 200 kW/cm<sup>2</sup>



(c) 平均功率密度 300 kW/cm<sup>2</sup> (d) 平均功率密度 350 kW/cm<sup>2</sup>  
(c) Average power density 300 kW/cm<sup>2</sup> (d) Average power density 350 kW/cm<sup>2</sup>



(e) 平均功率密度 400 kW/cm<sup>2</sup> (f) 表面形貌(e)的局部放大  
(e) Average power density 400 kW/cm<sup>2</sup> (f) Local amplification of surface topography (e)

图 3 不同激光平均功率密度下的电沉积层表面形貌  
Fig.3 Surface topography of electro-deposition layer under different laser average power densities

激光平均功率密度的提高可以细化晶粒, 有效改善电沉积层表面质量。但当激光平均功率密度增大到一定程度时, 其所带来负面影响也逐渐呈现。图 3(e) 为激光功率密度 400 kW/cm<sup>2</sup> 时电沉积层的表面形貌, 图 3(f) 为局部放大图。图中在电沉积层表面出现了局部未沉积的麻点或空穴, 其局部放大图可以清晰地看到基底与沉积层的区分。这是由于激光平均功率密度达到 400 kW/cm<sup>2</sup> 时, 试验中不但能够听到爆破声, 还可以观察到闪光和溶液明显的对流喷溅, 激光产生的高温高压等离子体烧蚀力、空泡以及空泡溃灭所产生的高速液体射流对电沉积过程的

冲击扰动过高,激光热量造成的溶液瞬态核化沸腾,使得沉积区域的溶液向四周喷溅,阻碍了电沉积的平稳进行,虽然沉积层的晶粒仍然细小,但是沉积层的均匀性显著降低。

### 3.2 激光功率密度对沉积速率的影响

激光平均功率密度与电沉积速率的关系如图4所示。试验中,电源加工参数和激光加工参数与上述相同,沉积时间为120 min。试验采用JD3型投影立式光学计测得沉积层的厚度 $d$ ,根据公式 $v=d/t$ ,求得铜在垂直于基底方向的沉积速率。式中, $v$ 表示沉积速率, $t$ 表示沉积时间。由图4可以看出,在没有激光辐照时,沉积速率只有 $0.4225 \mu\text{m}/\text{min}$ ,当加入激光能量与电化学复合沉积时,激光的作用提高了阴极电流密度,沉积速率也增大,在平均功率密度达到 $200 \text{ kW}/\text{cm}^2$ 时,沉积速率达到最大值 $1.64 \mu\text{m}/\text{min}$ 。激光平均功率密度继续增大时,沉积速率反而下降,激光的热力冲击效应阻碍了电沉积过程的平稳进行。在平均功率密度达到 $400 \text{ kW}/\text{cm}^2$ 时,沉积速率只有 $0.1417 \mu\text{m}/\text{min}$ ,甚至低于普通电化学沉积的速率,与图3(e)结果相吻合。

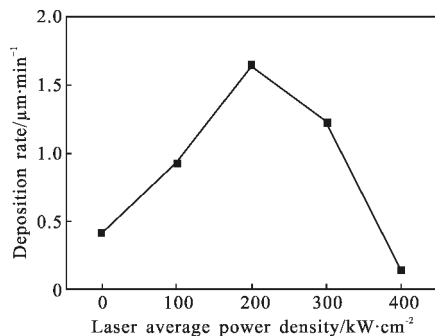


图4 激光平均功率密度与沉积速率的关系

Fig.4 Relationship between average laser power and deposition rate

## 4 结论

文中构建了激光电化学加工系统,分析了脉冲激光与电化学复合沉积的基本原理,研究了激光热力效应电化学沉积的作用和影响。通过试验发现:(1)脉冲激光直接辐照不锈钢阴极基板,激光引起溶液的光学击穿产生等离子体、空泡以及空泡的溃灭形成的高速射流对基板产生的冲击,造成基板微观弹性变形,提高了阴极过电势,增大了阴极电流密度。同时,激光为金属离子形核提供了能量,强化了

晶格的震荡,使金属表层活性增大,利于形核。(2)激光辐照提高了形核速率,细化了晶核尺寸,使得到的沉积层晶粒更加细小,致密,表面平坦、均匀。随着激光平均功率密度的提高,沉积层的质量得到显著的改善,同时沉积速率也得到提高。在激光功率密度过大时,激光的热力效应也带来一系列的负面作用,影响了电化学沉积过程的稳定性和均匀性,沉积速率也因此降低。

### 参考文献:

- [1] Xie Xiaofen. Localization of electrochemical micromachining and electroforming with nanosecond pulse duration [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2006. (in Chinese)  
谢晓芬. 纳秒级脉冲电流电化学加工定域性的研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2006.
- [2] Wang Jian, Yu Zuzhan. Research trends of laser plating technology[J]. Plating and Finishing, 1999, 21(2): 1-5. (in Chinese)  
王建, 郁祖湛. 激光镀技术的研究动态 [J]. 电镀与精饰, 1999, 21(2): 1-5.
- [3] Zhang Hanchang, Xiao Mingjun, Wu Shouguo, et al. Mechanisms comparison of laser assisted metal electrodeposition and electroless deposition [J]. Laser Journal, 2001, 22(5): 8-10. (in Chinese)  
张汉昌, 肖明军, 吴守国, 等. 激光辅助金属电沉积与无电沉积机理比较[J]. 激光杂志, 2001, 22(5): 8-10.
- [4] Ding Qingming, Yao Jianhua, Kong Fanzhi. Microstructure and microhardness of NiAl/nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  electroless composite plated coating by laser hardening [J]. Infrared and Laser Engineering, 2011, 40(4): 655-658. (in Chinese)  
丁庆明, 姚建华, 孔凡志. 激光强化 NiAl/纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合镀层的显微组织与显微硬度 [J]. 红外与激光工程, 2011, 40(4): 655-658.
- [5] Von Gutfeld R J, Acosta R E, Romankiw L T. Laser-enhanced plating and etching mechanism and application [J]. IBM Journal of Research and Development, 1982, 26(2): 136-144.
- [6] Song Seung -wan, Ronald P R, Robert K, et al. Electrochemical studies of the  $\text{LiFePO}_4$  thin films prepared with pulsed laser deposition [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(1): 12-19.
- [7] Yan Tao, Liang Shijie, Tan Jun, et al. Study on surface morphology and phase structure of Ni-based layers obtained

- by laser-aided electrodeposition [J]. *New Technology & New Process*, 2006, 11: 39-41. (in Chinese)
- 闫涛, 梁世杰, 谭俊, 等. 激光电镀 Ni 基镀层表面形貌及相结构研究[J]. *新技术新工艺*, 2006, 11: 39-41.
- [8] Dong Yun, Jia Yanqin, Xu Lihong, et al. Study on surface morphology of Ni-based layers obtained by electrodeposit and laser-aided electrodeposit technology [J]. *Journal of Hebei University of Technology*, 2001, 30(1): 89-93. (in Chinese)
- 董允, 贾艳琴, 徐立红, 等. 电沉积及激光辅助电沉积镍基镀层表面形貌研究 [J]. *河北工业大学学报*, 2001, 30(1): 89-93.
- [9] Chen Xiao. Studies on mechanisms of the interaction between high-power laser and matter in water [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2004. (in Chinese)
- 陈笑. 高功率激光与水下物质相互作用过程与机理研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- [10] Xu Rongqing, Chen Xiao, Shen Zhonghua, et al. Dynamics of laser-induced cavitation bubbles near solid boundaries [J]. *Acta Physical Sinica*, 2004, 53(5): 1413-1418. (in Chinese)
- 徐荣青, 陈笑, 沈中华, 等. 固体壁面附近激光空泡的动力学特性研究[J]. *物理学报*, 2004, 53(5): 1413-1418.
- [11] Zhang Zhaoyang, Li Zhongyang, Wang Yaoming, et al. Mechanical-electrochemical micro-etching under laser shock effect [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2012, 20(6): 1310-1315. (in Chinese)
- 张朝阳, 李中洋, 王耀民, 等. 激光冲击效应下的力学电化学微细刻蚀加工 [J]. *光学精密工程*, 2012, 20(6): 1310-1315.
- [12] Gutman M. *Mechanochemistry and Corrosion Prevection of Metals* [M]. Jin Shi, translated. Beijing: Science Press, 1989. (in Chinese)
- 古特曼. 金属力学化学与腐蚀防护[M]. 金石, 译. 北京: 科学出版社, 1989.
- [13] Lin Q, Sheppard K G, Datta M, et al. Laser-enhanced electrodeposition of Lead-Tin Solder [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139(6): 62-63.
- [14] Tu Zhenmi, Li Ning, Hu Huili, et al. *Electrodeposited Nanocrystalline Materials technology* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008. (in Chinese)
- 屠振密, 李宁, 胡会利, 等. 电沉积纳米晶材料技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.