

高強度銅基合金及其複合電鍍

張靜芳、李春穎, 林招松, 張舜長

E-mail: 9419520@mail.dyu.edu.tw

摘要

銅具有良好的材料特性，在工業界廣泛的被運用，但其強度不高容易破壞，提高銅之機械性質又能保有其原始特性為必要的。銅/氧化鋁複合電鍍發展數十年，其大部分研究目標皆以氧化鋁顆粒的共鍍量為主，關於銅/氧化鋁複合電鍍之粉末共鍍情形與材料特性及微結構分析部分極少。本研究以自行設計之封閉式電鍍系統與不同的電鍍參數進行銅/氧化鋁共鍍之研究，以場放射式掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡觀察所得之鍍層，以X光射線繞射儀與電子探微分析儀、能散分析儀、硬度量測，來瞭解製程對於鍍層微結構組織和特性之影響。研究結果顯示，添加鈷離子、鈹離子可提高氧化鋁顆粒之共鍍量，但氧化鋁顆粒共鍍之情形侷限於鍍層表面，而非均勻分散於鍍層中。對酸性硫酸銅電鍍系統而言，添加少量的添加劑、改變pH值或者不同電鍍系統，可調整鍍層的優選方位，結晶缺陷和硬度。

關鍵詞：氧化鋁，複合電鍍，優選方位

目錄

目錄封面內頁	頁碼	簽名頁	授權書	iii	中文摘要	v	英文摘要	vi	誌謝	vii	目錄	viii	圖目錄	xi	表目錄	xiii	第一章 緒論	1	1.1 前言	1	1.2 研究動機	2	1.3 本文架構	2	第二章 文獻探討	5	2.1 基本電鍍原理	5	2.2 複合電鍍共析機制	6	2.2.1 Guglielmi 二階段吸附機制	6	2.2.2 Foster 之動力式	7	2.2.3 增子昇及虫明克彥之研究	8	2.2.4 近年之共沈積機制	10	2.4 粉末共鍍含量分析	11	第三章 實驗方法	12	3.1 實驗設備	13	3.1.1 封閉式槽體	13	3.1.2 開放式槽體	18	3.2 鍍前處理	20	3.2.1 鍍液配置	20	3.2.2 氧化鋁粉前處理	22	3.2.3 陽極前處理	22	3.2.4 陰極前處理	23	3.2.4.1 銅基材前處理	23	3.2.4.2 不鏽鋼基材前處理	23	3.3 鍍層分析之各類試片製作	24	3.3.1 微硬度試驗與橫截面金相試片	24	3.3.2 掃描式電子顯微鏡試片製作	25	3.3.3 X光射線繞射儀量測	28	3.3.4 顆粒共鍍量量測	28	3.3.5 穿透式電子顯微鏡試片製作	29	第四章 實驗結果	31	4.1 酸性硫酸銅	31	4.2 添加 $-Al_2O_3$ 對鍍層結構之影響	36	4.3 Co^{2+} 對複合鍍層之影響	39	4.3.1 Co^{2+} 對 $-Al_2O_3$ 共鍍量之影響	39	4.3.2 Co^{2+} 對鍍層硬度值之影響	41	4.3.3 Co^{2+} 對鍍層結構之影響	43	4.4 Ti^{+} 對複合鍍層之影響	46	4.4.1 Ti^{+} 對 $-Al_2O_3$ 共鍍量之影響	46	4.4.2 Ti^{+} 對鍍層硬度值之影響	48	4.4.3 Ti^{+} 對鍍層結構之影響	50	4.5 pH 對鍍層結構之影響	51	4.6 槽體對鍍層結構之影響	53	4.7 鍍層橫截面觀察	55	4.8 穿透式電子顯微鏡觀察鍍層微結構	57	第五章 結論	61	參考文獻	63	圖目錄	圖2.1 電鍍示意圖	5	圖2.2 Guglielmi 二階段吸附機制	7	圖2.3 現階段共沈積機制模型	9	圖3.1 本研究實驗規劃整體流程圖	12	圖3.2 封閉式複合電鍍裝置示意圖	15	圖3.3 開放式複合電鍍裝置示意圖	16	圖3.4 電解槽體示意圖	16	圖3.5 陽極壓克力蓋示意圖	17	圖3.6 陰極壓克力蓋示意圖	17	圖3.7 開放式複合電鍍裝置示意圖	19	圖3.8 SEI 觀察複合鍍層	27	圖3.9 橫截面TEM 試片製作流程圖	30	圖4.1 純銅電鍍鍍層金相圖, 1000X	33	圖4.2 純銅電鍍鍍層的表面形貌	34	圖4.3 電解槽不同角度放置示意圖制	35	圖4.4 銅及Cu- Al_2O_3 複合鍍層的XRD	37	圖4.5 Cu- Al_2O_3 鍍層之表面形貌	38	圖4.6 Co^{2+} 添加量對顆粒共鍍之影響	40	圖4.7 銅鈷複合電鍍硬度值	41	圖4.8 複合鍍層金相圖, 1000X	42	圖4.9 添加 Co^{2+} 對鍍層優選方位的影響	44	圖4.10 橫截面TEM 照片	45	圖4.11 Ti^{+} 添加量對顆粒共鍍量之影響	47	圖4.12 Ti^{+} 添加量對鍍層硬度值之影響	48	圖4.13 添加 Ti^{+} 後鍍層之表面形貌	49	圖4.14 添加 Ti^{+} 對鍍層優選方位的影響	50	圖4.15 改變pH值對鍍層優選方位的影響	52	圖4.16 槽體對鍍層優選方位的影響	54	圖4.17 以背向電子影像觀察鍍層橫截面	56	圖4.18 穿透式電子顯微鏡觀察鍍層微結構, 脈衝電鍍Cu-Co(0.5g/l)- Al_2O_3 , 脈衝週期: 1/2 鍍層微結構	58	圖4.19 穿透式電子顯微鏡觀察鍍層微結構, Cu-Co(0.5g/l)- Al_2O_3 - (N2 攪拌) 鍍層微結	59	圖4.20 橫截面TEM 照片顯示氧化鋁粉吸附於鍍層表面	60	表目錄	表1.1 常用複合鍍層之金屬與材料微粒	4	表3.1 硫酸銅基本鍍液之組成	21	表3.2 銅鈷複合電鍍液之組成	21	表3.3 銅鈹複合電鍍液之組成	21	表3.4 複合鍍層之化學腐蝕液的組成	25	表4.1 純銅電鍍之操作條件	32	表4.2 Cu/ $-Al_2O_3$ 電鍍之操	36	表4.3 添加 Co^{2+} 之操作條件	39	表4.4 添加 Ti^{+} 之操作條件	46
--------	----	-----	-----	-----	------	---	------	----	----	-----	----	------	-----	----	-----	------	--------	---	--------	---	----------	---	----------	---	----------	---	------------	---	--------------	---	-------------------------	---	-------------------	---	-------------------	---	----------------	----	--------------	----	----------	----	----------	----	-------------	----	-------------	----	----------	----	------------	----	---------------	----	-------------	----	-------------	----	----------------	----	------------------	----	-----------------	----	---------------------	----	--------------------	----	-----------------	----	---------------	----	--------------------	----	----------	----	-----------	----	----------------------------	----	------------------------	----	-------------------------------------	----	---------------------------	----	--------------------------	----	-----------------------	----	------------------------------------	----	--------------------------	----	-------------------------	----	-----------------	----	----------------	----	-------------	----	---------------------	----	--------	----	------	----	-----	------------	---	------------------------	---	-----------------	---	-------------------	----	-------------------	----	-------------------	----	--------------	----	----------------	----	----------------	----	-------------------	----	-----------------	----	---------------------	----	-----------------------	----	------------------	----	--------------------	----	-------------------------------	----	----------------------------	----	----------------------------	----	----------------	----	---------------------	----	------------------------------	----	-----------------	----	-----------------------------	----	-----------------------------	----	----------------------------	----	------------------------------	----	-----------------------	----	--------------------	----	----------------------	----	-----------------------------------------------------------------------	----	----------------------------------------------------------------	----	------------------------------	----	-----	---------------------	---	-----------------	----	-----------------	----	-----------------	----	--------------------	----	----------------	----	--------------------------	----	-------------------------	----	------------------------	----

參考文獻

- [1]張允誠, 胡如南, 向榮, 1997, 電鍍手冊, 國防工業出版社
- [2]曾貨梁, 陳均武等人編著, 1997, 電鍍工藝手冊, 機械工業出版社
- [3]L. P' eter, A. Czira ' ki and L. Poga ' ny, 2001, " Microstructure and Giant Magnetoresistance of Electrodeposited Co-Cu/Cu Multilayers," Journal of the Electrochemical Society, 14, 83, C168.
- [4]曾貨梁, 吳仲達, 陳鈞武, 呂佩仁, 秦月文, 1997, 電鍍工業手冊, 機械工業出版社
- [5]N. Guglielmi, 1972, " Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths," Journal of the Electrochemical Society, 119, 1009.
- [6]J. Foster and B. Cameron, 1976, " The Effect of Current Density and Agitation on the Formation of Electrodeposited Composite Coatings,"

Transactions of the Institute of Metal Finishing, 54, 178.

[7] 增子昇, 虫明克彦, 1977, “ Electrodeposition of Ni-Al₂O₃ Composites on Rotating Cylinder Electrode, ” 金屬表面技術, 28, 10, 534.

[8] 增子昇, 虫明克彦, 1980, “ Deposition Kinetics of Alumina Particle During Electroplating of Nickel-Alumina Composites, ” 金屬表面技術, 31, 10, 523.

[9] 增子昇, 虫明克彦, 1980, “ Deposition Kinetics of Alumina Particle During Electroplating of Nickel-Alumina Composites, ” 金屬表面技術, 31, 10, 541.

[10] 增子昇, 虫明克彦, 1985, “ 分散型複合電鍍, ” Denki Kagaku, 53, 1, 45.

[11] J. P. Celis, J. R. Roos and C. Buelens, 1987, “ A Mathematical Model for the Electrolytic Codeposition of Particles with a Metallic Matrix, ” Journal of the Electrochemical Society, 134, 1402.

[12] J. Fransaer, J. P. Celis and J. R. Roos, 1992, “ Analysis of the Electrolytic Codeposition of Non-Brownian Particles with Metals, ” Journal of the Electrochemical Society, 139, 413.

[13] J. P. Celis, J. R. Roos and C. Buelens and J. Fransaer, 1991, “ Mechanism of Electrolytic Composite Plating: Survey and Trends, ” Transactions of the Institute of Metal Finishing, 69, 4, 133.

[14] T. W. Tomaszewski, L. C. Tomaszewski and H. Brown, 1969, “ Codeposition of Finely Dispersed Particles with Metals, ” Plating, 1234.

[15] J. R. Roos, J. P. Celis and J. A. Helsen, 1977, “ Codeposition of Alpha- and Gamma-Alumina with Copper from Copper Sulphate Baths, ” Transactions of the Institute of Metal Finishing, 55, 113.

[16] E. S. Chen, G. R. Lakshiminarayanan, F. K. Sauter, 1971, “ The Codeposition of Alumina and Titania with Copper, ” Metallurgical Transactions, 2, 937.

[17] G. Wu, N. Li, D. Zhou and K. Mitsuo, 2004, “ Electrodeposited Co-Ni-Al₂O₃ Composite Coatings, ” Surface and Coatings Technology, 176, 157.

[18] V. V. Grinina and Y. M. Pokukarov, 1985, “ Effect of Periodic Current on the Incorporation of Foreign Particles in Electrolytic Copper Deposits, ” Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Nov., Russia.

[19] 李建成, 1987, “ 銅/氧化鋁複合電鍍動力學之研究, ” 碩士論文, 國立清華大學化學工程學系 [20] H. Hayashi, S. Izumi and I. Tari, 1993, “ Codeposition of -Alumina Particles from Acid Copper Sulfate Bath, ” Journal of the Electrochemical Society, 140, 2.

[21] 謝培煥, 2002, “ 鍍-氧化鋁複合電鍍行為對鍍層性質之影響, ” 碩士論文, 國立成功大學化學工程學系 [22] 蔡梨暖, 2002, “ 鈷銅合金電鍍之研究, 碩士論文, 大葉大學機械工程研究所 [23] C. S. Lin, C. Y. Lee, C. F. Chang, C. H. Chang, 2005, “ Annealing Behavior of Electrodeposited Ni-TiO₂ Composite Coatings, ” Surface and Coatings Technology, in press.