

不同厚度电解铜箔的组织与性能研究

马秀玲¹, 李永贞¹, 姚恩东¹, 王武军¹, 解祥生¹, 祁善龙¹,
程曦², 李艳锋², 黄国杰², 尹向前²

(1. 青海电子材料产业发展有限公司, 青海 西宁 810006)

(2. 有研工程技术研究院有限公司 有色金属材料制备加工国家重点实验室, 北京 101407)

摘要: 通过调整电沉积时间, 控制其它电解工艺参数恒定不变, 制备了不同厚度的电解铜箔。利用 SEM、XRD、EBSD、万能试验机研究了不同厚度电解铜箔表面形貌、织构、尺寸效应及断裂机制对其拉伸性能的影响, 结果表明, 随着电沉积时间的增加, 铜箔厚度增加, 铜箔表面颗粒增大, 晶面取向由{111}、{220}、{311}等织构逐渐演变为{220}强择优取向。铜箔厚度小于 18 μm 时, 极薄铜箔由于尺寸效应, 抗拉强度和延伸率随铜箔厚度增加而增加。铜箔厚度大于 18 μm 时, 随着铜箔厚度增加, 晶粒尺寸变大和晶面取向的高择优程度会降低铜箔抗拉强度。

关键词: 电解铜箔; 织构; 力学性能; 尺寸效应

中图分类号: TQ153.1; TG146.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)09-2905-05

铜箔作为动力电池负极集流体的材料, 是传输电子与负极活性材料的载体, 也是生产动力电池的关键材料, 电解铜箔由于具有生产工艺简单, 成本低, 能生产极薄铜箔等优点而得到广泛应用^[1]。随着新能源汽车的普及, 如何制备储能密度高、循环性能好、使用寿命长、成本低廉的锂离子动力电池成为了研究的热点^[2]。铜箔的表面粗糙度会影响锂离子电池的循环性能, 铜箔的厚度及力学性能会影响锂离子电池的稳定性, 因此, 高强度、超薄、尺寸均匀一致的电解铜箔已成为目前研究的主要方向^[3-5]。

与宏观材料相比, 铜箔的力学性能不仅受到材料微观组织的影响, 也受到尺寸效应的影响^[6]。M. Song^[7]等通过对不同厚度的冷轧压延铜箔的拉伸实验研究, 发现在铜箔厚度 76 μm 以下时, 抗拉强度随着厚度的增加而增加, 原因是受到微观组织与形变织构的影响。周健^[8]等对不同厚度的压延铜箔进行室温单向拉伸实验表明, 铜箔的强度受到铜箔厚度与晶粒尺寸的共同影响。对于电解铜箔, 其微观结构与压延铜箔有明显的差异, 并且对于电解铜箔尺寸效应及微观组织对厚度的综合影响研究较少。因此, 本研究在控制其它电解工艺参数相同的情况下, 通过调整电沉积的时间, 制备不同厚度的铜箔, 探讨微观组织及尺寸效应对铜箔力学性能的影响。

1 实验

为了系统研究微观组织及尺寸效应对电解铜箔力学性能的影响, 在控制其他电解工艺参数不变条件下, 通过控制电解沉积时间, 制备 6, 9, 12, 18, 35, 70 μm 厚的电解铜箔。图 1 所示为样品制备系统, 通过直流电源控制沉积时间, 液泵控制电解液流量, 电解槽内含温度调控系统, 溶液槽中电解液经过滤器过滤后流入电解槽进行电解沉积, 而后流回溶液槽。定量电解工艺参数为电流密度 0.3 A/cm², 铜离子浓度 87.5 g/L, 硫酸浓度 90 g/L, 电解液流量 180 L/h, 电解液温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 。

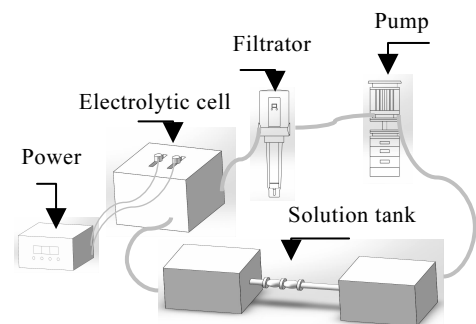


图 1 电解铜箔样品制备系统

Fig.1 Sample preparation system for electrolytic copper foils

收稿日期: 2018-09-10

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0301300)

作者简介: 马秀玲, 女, 1989 年生, 硕士, 青海电子材料产业发展有限公司, 青海 西宁 810006, E-mail: maxiuling@ndgf.net

铜箔的表面形貌及断口形貌利用钨灯丝扫描电镜 (JSM-6010) 拍摄, 铜箔拉伸实验在万能试验机 (CMT-4503) 进行, 场发射扫描电镜 (JSM-7001F) 与背散射电子衍射探头组合进行微观织构 EBSD 测试, 宏观织构由 X 射线衍射仪 (D/MAX-2550) 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同厚度铜箔表面形貌

图 2 所示, 随着电沉积时间的增加, 铜箔的厚度逐步增加, 其表面颗粒度增加, 当厚度由 6 μm 增加至 70 μm, 表面颗粒的平均直径约由 1.7 μm 增大至 16.7 μm, 且增长规律表现出良好的线性关系。表面颗粒形状呈锥尖状, 且随着电解铜箔厚度的增加, 锥尖更锐利。

电解铜箔的电解过程是二价铜离子还原成铜原子的过程, 铜粒子在沉积时, 法向生长速率 V_n 与面向生长的速率 V_t 关系可用下式表示^[9]:

$$V_n = V_t h / 2X_0 \quad (1)$$

式中, h 为该沉积层厚度, X_0 为该沉积层两原子间距离, h 与 X_0 为变量。铜离子在沉积形核, 法向生长速率 V_n 与横向生长的速率 V_t 不一致, 受到沉积层所在及该沉积层原子间距离的影响, 导致了电解铜离子在沉积时, 表面不规则起伏, 晶面生长出现“晶面台阶”, 台阶的存在使得晶体在该处电位差高, 铜离子优先在此处放电沉积。铜晶体经过上述过程长大。因此随着沉积时间的增加, 铜箔厚度增加, 沉积层将会呈现表面颗粒不断长大的形态。

2.2 铜箔织构分析

图 3 为由 EBSD 实验得到的厚度为 6, 12, 18, 35 μm 的铜箔 IPF 图, 从图中可看出, 在厚度为 6 μm 时, 铜箔 {111}、{220} 取向占较大比例, 随着厚度的增加, 12 μm 时 {220} 晶面取向占优势, 18 μm 时 {111} 晶面大幅减少, 35 μm 时视野可见基本为 {220} 取向。

图 4 为 X 射线衍射法得到的铜箔厚度为 6, 12, 18, 35 μm 的 ODF 图, 从图中可以看到, 6 μm 铜箔晶体取向较随机, 出现 {111}、{220}、{311} 等织构, 12 μm 时主要取向为 {220} 面, {111} 取向密度减小, 18 及 35 μm 基本为 {220} 晶面。

采用两种不同实验方法研究了不同厚度铜箔微观与宏观的织构, 微观与宏观织构取向检测结果相一致。6 μm 时铜箔主要取向为 {220}、{111}, 随着厚度的增加, 厚度在 18 μm 以上, 铜箔主要取向为 {220} 面。根据二维形核理论, 在电沉积形核过程中, 晶体形核的速度与晶核的生成能成反比, 面心立方结构铜中, 由于 {220} 面形核能小于 {111} 面, 因此 {220} 面形核速度快, 晶面生长速度快, 因此随着沉积的进行, 晶面取向主要为 {220} 面^[10,11], 由于 {111} 方向的对称性好, 结构稳定, 在铜箔沉积初期, 电解沉积时间短, 厚度薄, 部分取向为 {111} 面。根据几何选择理论, 电沉积行为为向上生长模式, 该模式下生长最快的晶面应为垂直于基体的面, 面心立方铜中生长最快的应为 {220} 面; 从结晶学的角度考虑, 由于面心立方金属铜中, {111} 面密度大于 {220} 面, 因此 {220} 面生长速率较快, 在电沉积进行时主要为 {220} 面取向, {111} 面取向变弱。

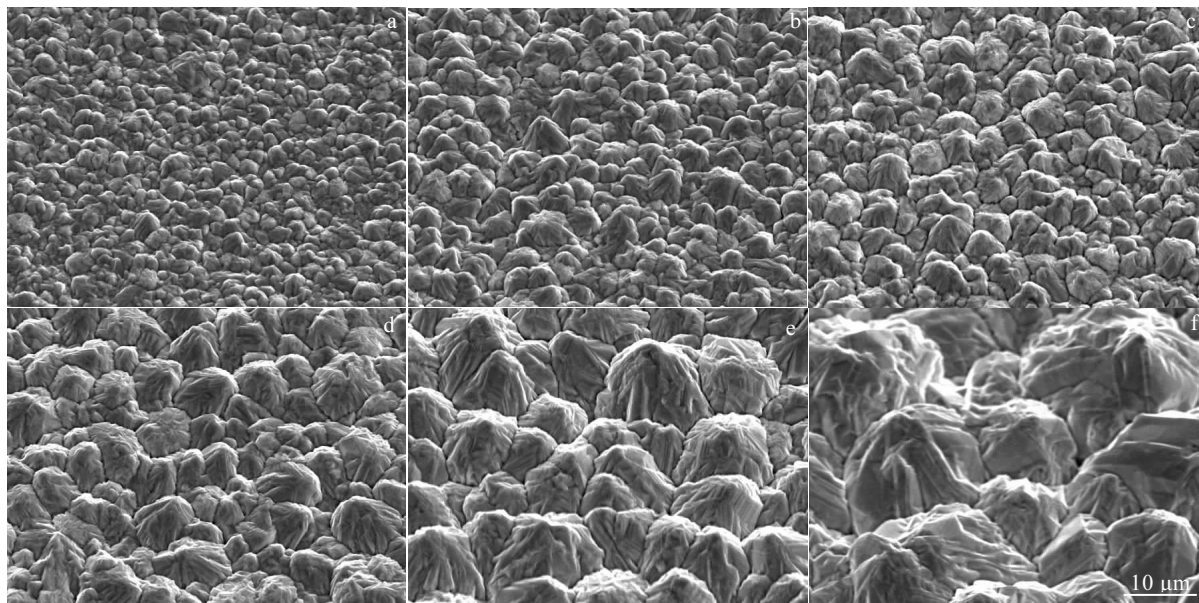


图 2 不同厚度铜箔表面 SEM 照片

Fig.2 SEM images of surfaces of copper foils with different thickness: (a) 6 μm, (b) 9 μm, (c) 12 μm, (d) 18 μm, (e) 35 μm, and (f) 70 μm

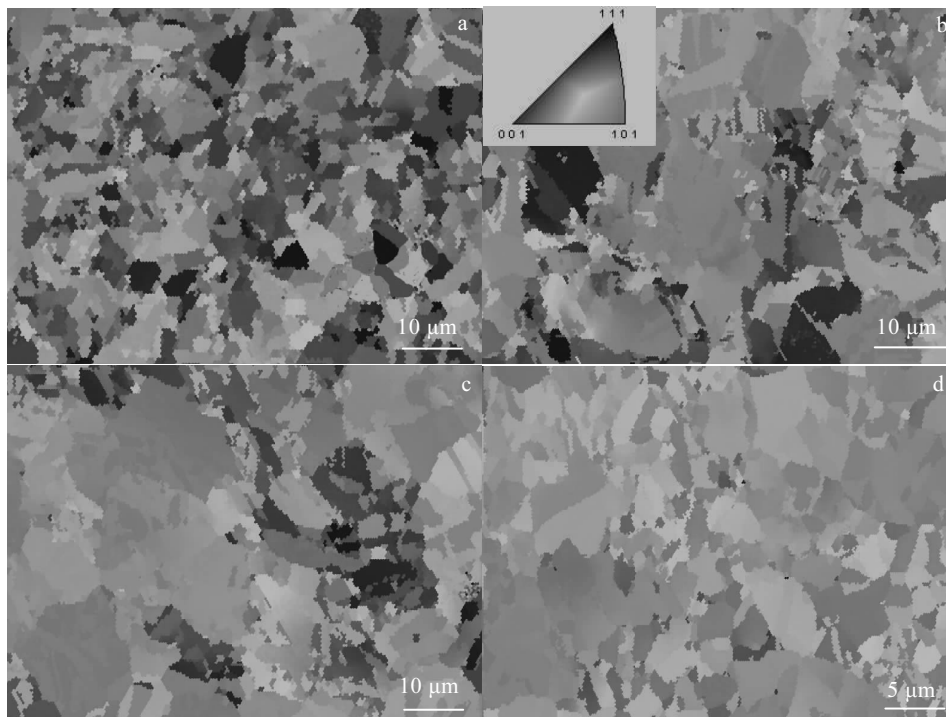


图 3 不同厚度铜箔 IPF 图

Fig.3 IPF images of copper foils with different thickness: (a) 6 μm, (b) 12 μm, (c) 18 μm, and (d) 35 μm

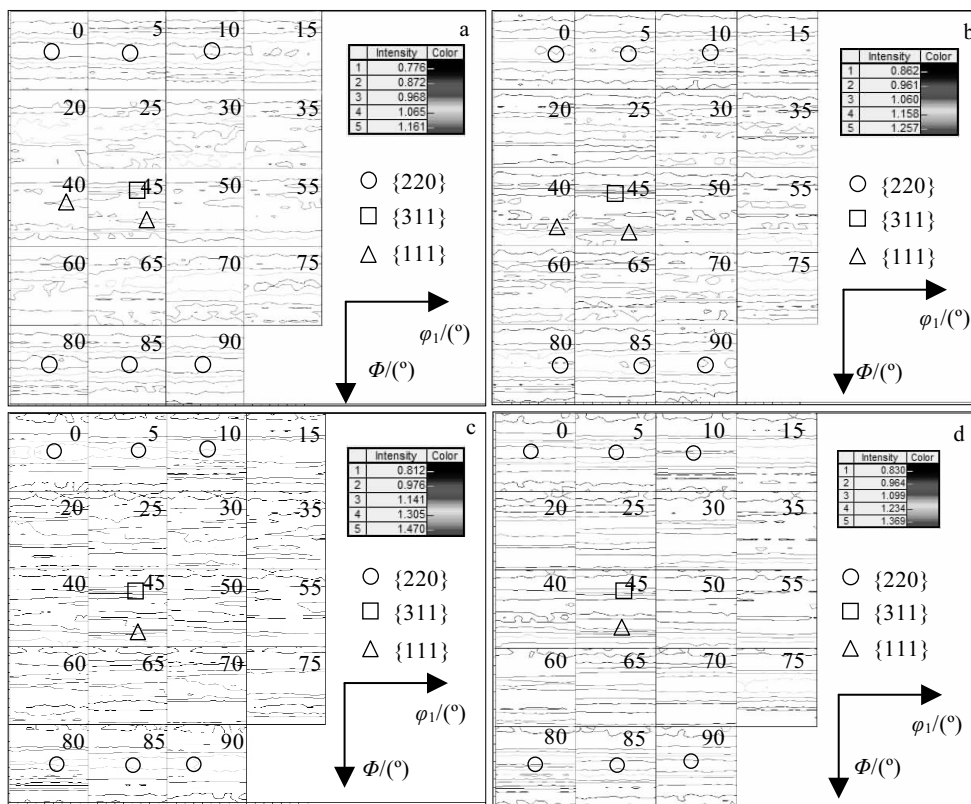


图 4 不同厚度铜箔 ODF 图

Fig.4 ODF of copper foils with different thickness: (a) 6 μm, (b) 12 μm, (c) 18 μm, and (d) 35 μm

2.3 力学性能研究

不同厚度铜箔的力学性能如图 5 所示,铜箔厚度为 6 μm , 抗拉强度为 260 MPa, 随着厚度的增加, 抗拉强度升高, 18 μm 时达到最高 330 MPa, 然后随铜箔厚度的继续增加, 抗拉强度呈现下降趋势, 70 μm 时抗拉强度为 304 MPa。铜箔的延伸率随着厚度的增加而逐步增加, 并呈现出良好的线性增长关系, 6, 9 μm 的铜箔延伸率分别为 0.7%和 1.7%, 呈现明显的脆性, 而 12 μm 时铜箔延伸率升高, 达到了 3.7%, 当厚度为 70 μm 时, 延伸率达到了 24%。

图 6 为不同厚度铜箔断口的 SEM 形貌, 对比不同断口形貌, 6 μm 的铜箔断口出现撕裂的平台, 属于典型的脆性断裂, 导致延伸率低。12 μm 厚的铜箔, 虽然其延伸率较低, 但是观察断口形貌, 铜箔变形时其断口不仅有明显的滑移变形条纹, 而且有明显的剪切带, 剪

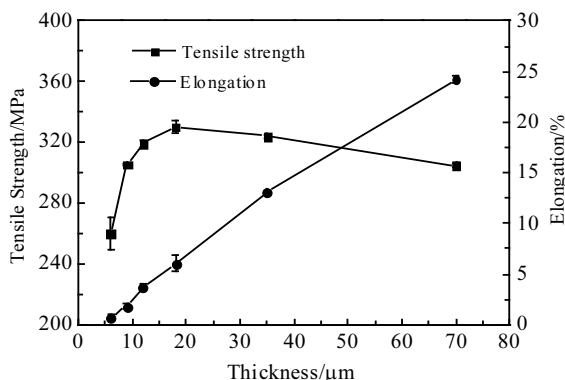


图 5 不同厚度铜箔的抗拉强度及延伸率
Fig.5 Tensile strength and elongation of copper foils with different thickness

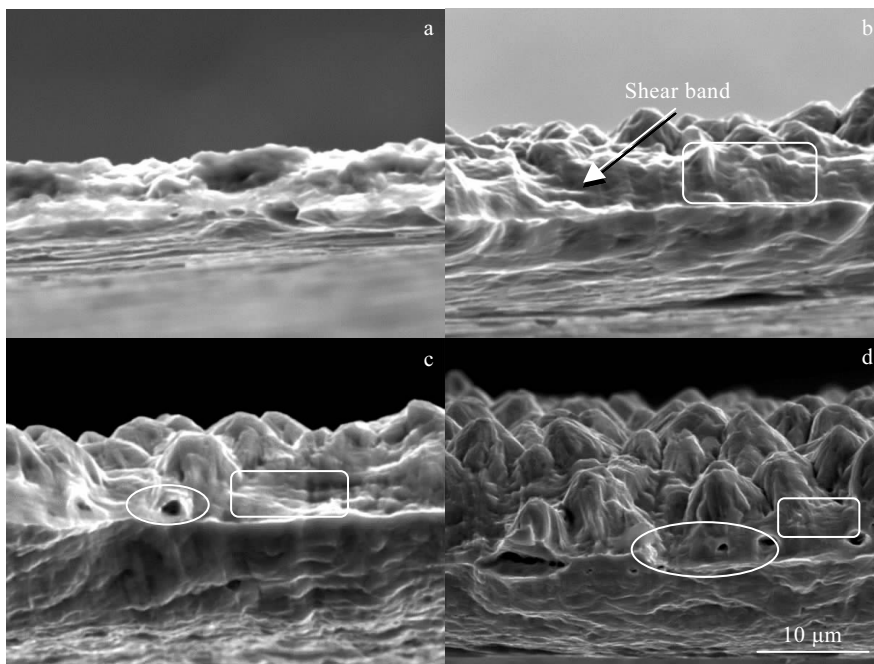


图 6 不同厚度铜箔断口 SEM 照片
Fig.6 SEM images of copper foils with different thickness: (a) 6 μm , (b) 12 μm , (c) 18 μm , and (d) 35 μm

切带的存在使得其塑性大大降低^[12], 此外, 由于尺寸效应, 厚度极薄的情况下, 铜箔表面质量对延伸率有很大的影响, 极微细的表面缺陷引起拉伸过程中断裂, 降低材料的延伸率。观察了 18 及 35 μm 的铜箔断口形貌, 可以看到在断面有明显的滑移痕迹与显微孔洞, 断裂方式为塑性断裂。铜离子在电沉积过程中, 有夹杂物的存在, 夹杂物使得电沉积时形成微孔, 在变形时长大聚集形成韧窝, 使得断裂方式为滑移分离与韧窝开裂, 提升了铜箔的塑性^[13]。

表 1 为由 EBSD 统计分析得到的不同厚度铜箔的晶粒度, 铜箔由薄变厚时, 晶粒尺寸变大。根据细晶强化理论, 晶粒越细, 强度越高, 但这与图 5 中铜箔厚度

表 1 不同厚度铜箔晶粒尺寸

Thickness/ μm	6	9	12	18	35	70
Grain size/ μm	0.7	1.0	1.1	1.2	1.6	2.0

由 6 μm 到 18 μm 时, 抗拉强度逐步下降相矛盾, 由于该尺寸属于极薄铜箔, 尺寸效应明显, 导致抗拉强度升高。厚度 18 μm 到 70 μm 的铜箔, 主要为 {220} 织构, 表现出很强的晶面取向择优, 导致铜箔的力学性能出现明显的各向异性, 使得抗拉强度降低; 此外, 铜箔厚度增加, 晶粒的增长, 晶界数目减少, 对位错的阻碍作用减小, 抗拉强度也减小。

3 结 论

1) 电解铜箔随着电沉积时间的增加, 铜箔厚度增加, 表面颗粒增大, 厚度较薄的铜箔晶面取向主要为 {220}、{111}、{311} 等, 随着厚度增加, 逐渐变为 {220} 织构。

2) 铜箔厚度小于 18 μm 时, 极薄铜箔由于尺寸效应, 抗拉强度和延伸率随铜箔厚度增加而增加。铜箔厚度大于 18 μm 时, 晶粒尺寸变大和晶面取向的高择优程度会降低铜箔抗拉强度。

参考文献 References

- [1] Yin X Q, Peng L J, Kayani S *et al.* *Rare Metals*[J], 2016, 35(12): 909
- [2] Liu Ling(刘 伶), Zhang Naiqing(张乃庆), Sun Kening(孙克宁) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 936
- [3] Zhang J, Lu B, Song Y *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2012, 209: 220
- [4] Bong C G, Ki L B, Chul S W *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2006, 41(2): 313
- [5] Liu B, Yang J J, Tang R *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2012, 41(S1): 93
- [6] Hwang S, Kim Y. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*[J], 2011, 11(2): 1555
- [7] Song M, Liu X, Liu L. *Materials*[J], 2017, 10(5): 538
- [8] Zhou Jian(周 健), Guo Bin(郭 斌). *Materials Science & Technology*(材料科学与工艺)[J], 2010, 18(4): 445
- [9] Gamburg Y D, Zangari G. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*[M]. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2011: 126
- [10] Imai Y, Mukaida M, Watanabe A *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1997, 300(1-2): 305
- [11] Wang J L, Fu M W, Shi S Q. *Materials & Design*[J], 2017, 131: 69
- [12] Farbaniec L, Couque H, Dirras G. *International Journal of Engineering Science*[J], 2017, 119: 192
- [13] Lee Y S, Ha S, Park J H *et al.* *Materials Characterization*[J], 2017, 128: 68

Microstructure and Properties of Electrolytic Copper Foil with Different Thicknesses

Ma Xiuling¹, Li Yongzhen¹, Yao Endong¹, Wang Wujun¹, Xie Xiangsheng¹, Qi Shanlong¹
Cheng Xi², Li Yanfeng², Huang Guojie², Yin Xiangqian²

(1. Qinghai Electronic Material Industry Development Co., Ltd, Xining 810006, China)

(2. State Key Laboratory of Nonferrous Metals and Processes, GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd, Beijing 101407, China)

Abstract: Electrolytic copper foils with different thicknesses were prepared by adjusting the electrodeposition time and controlling other electrolytic parameters to be constant. SEM, XRD, EBSD, and universal testing machine were used to research the effects of surface morphology, texture, size effect and fracture mechanism on the tensile properties of electrolytic copper foil with different thicknesses. The results show that with the increase of electrodeposition time, the grain size of the surface increases, and the orientation of the crystal plane {220} becomes stronger. When the copper foil thickness is less than 18 μm , the tensile strength and elongation of the ultra-thin copper foils increase with the thickness of the copper foil increasing due to the size effect. However, when the thickness of the copper foil is more than 18 μm , as the thickness of the copper foil increases, the grain size becomes larger and the degree of crystal plane orientation becomes higher, which reduces the tensile strength of the copper foil.

Key words: electrolytic copper foil; texture; mechanical properties; size effect

Corresponding author: Yao Endong, Senior Engineer, Qinghai Electronic Material Industry Development Co., Ltd, Xining 810006, P. R. China, E-mail: yaoendong@ndgf.net