激光热力效应对不同材料电化学刻蚀形貌的作用研究

张朝阳 冯钦玉 周建忠 蔡明霞 高 鑫 吴升筌 江苏大学机械工程学院激光技术研究所,江苏镇江 212013

摘要 在所构建的纳秒脉冲激光电化学复合加工(LECM)系统中,利用激光辐照和脉冲电化学复合加工的方法,在相同的工艺参数下,分别对 304 不锈钢、7075 铝合金、1060 纯铝等金属和脆性材料硅进行了加工试验。探讨了激光热力效应促进电化学加工的机理,并对不同金属材料的极化曲线进行了测量。通过扫描电子显微镜(SEM)对比分析了不同材料复合加工表面的微观形貌;并通过超景深三维显微镜对不同材料的加工深度、宽度与深宽比进行了分析。试验结果表明,在激光热力作用下,铝合金的电化学刻蚀质量和表面形貌较好,且可以加工出深宽比较大的微结构;脆性材料则存在微颗粒的冲击崩离。 关键词 激光技术;激光电化学;热力效应;极化曲线;加工形貌

中图分类号 TN249 文献标识码 A **doi:** 10.3788/CJL201542.0502002

Analysis of Laser Thermal–Mechanical Effect on Morphology of Electrochemical Etching on Various Materials

Zhang Zhaoyang Feng Qinyu Zhou Jianzhong Cai Mingxia Gao Xing Wu Shengquan Institute of Laser Technology, School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China

Abstract In the established nanosecond pulse laser electrochemical machining (LECM) system, a compound processing method of laser and electrochemistry is used to process metals such as 304 stainless steel, 7075 aluminium alloy, 1060 aluminium and brittle materials like silicon under the same processing parameters. The mechanism of the laser thermal– mechanical effect on promoting electrochemical machining is investigated. The polarization curves of different materials are measured. The compound processing surface morphologies of different materials are comparatively analyzed by scanning electron microscope (SEM). A VHX–1000 three–dimensional super depth digital microscope is adopted to analyze the processing depths, widths and aspect ratios of different materials. The results indicate that under the action of laser thermal– mechanical effect, the electrochemical etching quality and surface morphology of aluminum alloy are better than those of stainless steel and aluminum. And relatively large aspect ratio microstructure can be processed. Besides, the shock calving of microparticle occurs to the brittle materials.

Key words laser technique; laser electrochemistry; thermal-mechanical effect; polarization curves; surface morphology

OSCI codes 140.3538; 140.3945; 350.3450; 350.3850

1 引 言

近年来,微机电系统迅速发展,对航空航天、精密仪器和生物医疗等领域的发展产生了重大影响。微小 生物医疗器械、微型化工装备、集成电路电子产品、仪器仪表等都需要具有微尺度特征的关键部件。因此,

收稿日期: 2014-10-27; 收到修改稿日期: 2014-12-03

基金项目:国家自然科学基金(50975127,51275218)、江苏省精密与微细制造技术重点实验室开放基金项目(BM2012009)、 江苏省数字化电化学加工重点建设实验室开放基金项目(KFJJ2004007)

作者简介: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等方面的研究。

E-mail: zzhaoyang@126.com

发展能够加工金属、合金及半导体材料的微细加工技术,制造结构复杂、可靠性高,且具有一定形状精度和 表面质量的微小零件的需求日益迫切^[1]。

将激光加工技术与电化学加工技术相结合而形成的微细加工技术,复合了电化学和激光两种能量的共同作用,加工中存在着激光直刻、电化学溶解及两者的耦合效应。激光辐照产生的热、力学效应可以去除激 光辐照区的金属材料,激光的高分辨率亦可以抑制杂散腐蚀。另外,激光照射电极后会产生一系列光、热效 应及其他非线性效应,改变光照区域内的电化学反应速率^[2]。同时,电化学加工可以去除激光加工过程中产 生的熔渣和毛刺,电解液的热传导作用可以减小激光加工所引起的热影响区。与激光加工或电化学加工相 比,激光电化学复合加工(LECM)可以提高加工精度和效率。

对于激光冲击和电化学技术在微细加工领域内的应用研究,国内外学者都进行了卓有成效的探索。 Long等¹³分别对连续激光及脉冲激光电解加工热力效应机理进行了分析,研究了复合加工刻蚀硅的工艺特点。Pajak等¹³研究了激光辅助喷射液束电解加工技术,在激光作用下,工件的形状精度和表面质量显著改善,且材料的刻蚀速率有所提高。Shin等¹⁴通过激光掩膜与电化学的方法加工出了微三维结构。目前,对于该复合技术的研究主要集中在低频率的激光电化学复合加工方面,而高频率复合加工的研究还较少,且研究主要集中于微电子领域,处理对象还是以半导体材料为主,而采用激光电化学复合方法对不同材料进行对比加工的研究还很少。本文采用高频率脉冲激光对复合加工的去除机理进行进一步的研究,在自行建立的加工系统中,对几种常见的金属及合金材料、半导体材料进行了激光电化学复合加工,并对其复合加工的微观形貌进行了对比分析。

2 加工试验的装置与方法

根据激光电化学复合加工的要求,构建了如图1所示的试验系统。该系统由纳秒脉冲激光辐照系统、电化学加工系统、电解液循环系统、运动控制系统和加工检测系统组成。



图 1 激光电化学复合加工系统示意图 Fig.1 Schematic of LECM system

YLP-HP系列脉冲光纤激光器为试验提供激光能量,激光波长为1064 nm,脉冲宽度为100 ns,输出能量 调节范围为0.01~1 mJ,激光频率范围为2~100 kHz。电化学加工系统采用DF1511A脉冲信号发生器作为电 化学电源为复合加工提供所需的脉冲电流,其电压峰值在-5~5V内可调,脉宽为30 ns~3000 µs。TDS3012B 数字示波器与脉冲电源相连,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。

电化学电源的正、负极分别与工件阳极和工具阴极相连,通过串联在电路中电流表的变化以实现加工 过程的实时检测与控制。工具阴极由透光导电的氧化铟锡(ITO)导电玻璃制成,安置于工件上方2mm处。 导电玻璃既能透过高能量的激光束,又可以使工件与工具之间形成均匀的电场,以保证激光能量和电化学 反应的高效复合。加工过程中通过微量抽运实现电解液的循环流动,加快溶液的交换更新,降低电化学反 应引起的浓差极化。由计算机通过软件来控制激光的扫描轨迹,从而加工出所需形状的图形。试验结果采 用扫描电子显微镜对加工形貌进行观察和分析。

3 激光热力效应的作用机理

当脉冲激光辐照在电解液中的工件表面时,由于激光的高能量密度会使溶液发生光学击穿,产生高温 高压等离子体冲击力、等离子体空泡以及空泡溃灭后产生的高速射流冲击力^[5-6]。激光辐照在工件电极上产 生的一系列热、力效应及其他非线性效应,将显著影响光照区域内的电化学反应,最终由激光辐照和电化学 反应共同作用实现复合微细加工。

3.1 激光热效应对电化学反应的影响

脉冲激光作用于溶液中工件表面后,其高能量密度及高频率造成热量的不断累积,使材料表面及辐照 区溶液的温度急剧升高。加工区温度的快速升高对于电解液的粘度、电导率、流场状态等都会产生影响,而 这些因素的变化又会不同程度地影响电化学反应的溶解速率。

电解液温度的升高会使得液体的粘度下降、离子的迁移速率增大,从而传递电量的速率便会加快,使得 溶液的导电能力增强^[7];而离子迁移速率的加快,也会抑制浓差极化;同时,电解液温度的急剧升高使溶液瞬 间急剧沸腾,致使激光辐照区产生较强烈的微对流,加速了溶液的传质速度,从而使得刻蚀速率加快。电化 学反应速率常数与温度间的关系可以由 Arrhenius 公式表示^[8]:

$$\ln K = -\frac{E_{\rm R}}{RT} + \ln A , \qquad (1)$$

式中 K 为阳极反应速率, E_R 为反应活化能, R 为气体常数, T 为开尔文温度, A 为频率因子。由(1)式可以 看出,温度升高,反应速率常数增大,电化学反应速率加快。

3.2 激光力效应对电化学反应的影响

激光穿过溶液产生的等离子体冲击波和射流冲击力效应会使材料表面发生微观的应力变形。根据力 学和电化学原理,由应力引起的平衡电极电势的变化值为⁹¹

$$\Delta \phi = \phi_{II} - \phi_{I} = -\frac{V \cdot \Delta p}{ZF} , \qquad (2)$$

式中 $\Delta \phi$ 为电极电势的变化值, ϕ_{Π} 为金属材料发生应力变形后的电极电势, ϕ_{Γ} 为变形前金属的平衡电势, V 为物质的摩尔体积, Δp 为使电极发生弹性变形的应力值, Z 为金属离子的化合价, F 为法拉第常数。

由(2)式可知,激光作用于溶液靶材产生的冲击力效应,会使得工件阳极的平衡电位向负的方向偏移,并 且随着冲击力的增大,电极电位向负方向偏移逐渐增加。当外加电压值不变时,使其过电位变大,其对应的 阳极净溶解电流/就会变大^[8]。

$$I = i_0 \cdot \exp\left(\frac{ZF\varphi}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{V \cdot \Delta p}{RT}\right),\tag{3}$$

式中 i_0 为自腐蚀电流密度, φ 为金属的过电位,R为气体通用常数,T为开尔文温度。由此可见,阳极电流 不仅与 i_0 、 φ 有关,还与力学因素V· Δp 有直接关系。

4 试验结果与分析

为研究激光热力效应对不同材料电化学刻蚀加工的影响和机制,控制激光束聚焦在工件表面循环扫描 "L"型微槽,同时接通电化学脉冲电源进行复合加工试验。对不同材料采用相同的加工参数,观测所加工微 槽的表面形貌,对比分析复合加工的机制。

由于电化学反应对应着金属材料的阳极溶解腐蚀,材料本身的耐腐蚀性会影响电化学加工。为了研究 不同材料的复合加工机理,首先利用极化曲线研究加工材料的电化学腐蚀特性。

4.1 不同金属材料的极化曲线

金属材料的极化曲线能够表征电化学反应的推动力、电极电位与反应速率和极间电流之间的相互关系。研究分析极化曲线,是了解金属腐蚀的基本规律、揭示金属腐蚀机理和探讨控制腐蚀途径的基本方

法。材料的抗腐蚀性能越低,越容易发生溶解腐蚀,电化学反应的速率就越高。因此,测试材料的阳极极化 曲线可以分析其电化学反应的溶解速率,进而分析刻蚀的效果。

试验过程中,利用LK2005A型电化学工作站分别测试304不锈钢、7075铝合金、1060纯铝的极化曲线。其中参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂片,试验介质为复合加工所用的0.5 mol/L NaNO₃溶液,扫描速度为0.005 V/s。测得的极化曲线如图2所示,它表征了金属材料腐蚀的基本性质,如腐蚀电位、腐蚀电流等。



Fig.2 Polarization curves of different materials

由图 2 可知,不锈钢的腐蚀电位最高,跟其他两种材料相比,高出 200~300 mV,根据腐蚀热力学理论分析,不锈钢抗腐蚀性能强,不易发生电化学腐蚀反应。采用塔菲尔外推法(在极化曲线上选取塔菲尔区,利用 Origin软件对塔菲尔区进行曲线拟合),可以获得材料的自腐蚀电流密度,自腐蚀电流密度的大小反应了腐蚀速率的变化。从腐蚀动力学角度分析,铝合金的自腐蚀电流密度(3.01×10⁻³ mA/cm²)最大,不锈钢的(1.02×10⁻³ mA/cm²)与之相差不大;而与铝的(2.45×10⁻⁷ mA/cm²)相比,基本上相差几个数量级。极化曲线的测试分析说明,在相同试验条件下,铝合金腐蚀速率较快,铝的腐蚀速率相对较慢。

4.2 不同金属材料的复合加工形貌

图 3 是采用脉冲激光与电化学复合加工所得到的 304不锈钢、1060 铝、7075 铝合金加工的整体和局部形 貌扫描电子显微镜(SEM)照片。试验过程中,采用相同的复合加工工艺参数,即控制激光输出的能量为 0.4 mJ, 重复频率为 2 kHz,扫描线速度为 50 mm/s。电化学加工电源的参数为脉冲宽度为 200 ns,频率为 2 MHz,峰值电压为 1.2 V。电解液为 0.5 mol/L 的 NaNO₃溶液,加工时间为 30 s。工件厚度为 1.5 mm,加工前后用丙酮 溶液清洗工件表面。

由图3可以看到,虽然采用了平板式的导电玻璃作为工具阴极,与工件相对平行放置,但工件表面不存在 电化学加工的杂散腐蚀现象。这是因为试验选用的脉冲峰值电压为1.2 V,由材料极化曲线可以看出,不锈钢



图 3 激光电化学复合刻蚀微槽的整体和局部形貌 SEM 图。(a) 不锈钢的复合加工形貌; (b) 铝的复合加工形貌; (c) 铝合金的复合加工形貌

Fig.3 Global and local SEM images of the etching micro-cavity machined by LECM. (a) Morphology of stainless steel; (b) morphology of aluminium; (c) morphology of aluminium alloy

和铝合金在此电压下都处于钝化状态,工件表面会生成一层致密的钝化膜,而铝在此电压下的阳极溶解电流 密度也较小。当激光辐照在工件表面时,其热力效应可以去除光斑照射部位的钝化膜,露出的基体材料发生 电化学反应被溶解蚀除。而在激光未照射区域由于钝化膜的保护几乎不发生金属材料的溶解腐蚀。

图 3(a)是 304不锈钢的复合加工微槽的整体和局部形貌 SEM 照片,槽腔宽度较窄,边缘呈凹凸不平的锯齿状,且槽腔的成形精度和表面质量较差。图 3(b)是 1060 铝的复合加工微槽的整体和局部形貌 SEM 照片, "L"型微槽的直线性相对不锈钢来说较好,但槽周围区域存在明显的热熔影响区,工件的加工表面较为粗糙。图 3(c)是 7075 铝合金的复合加工微槽的整体和局部形貌 SEM 照片,微槽线条平直且具有良好的形状精度,拐角处的角度清晰可见;槽腔宽度基本一致,边缘清晰,侧壁较为平整光滑;微槽周缘几乎没有热影响区,微观形貌和表面质量都较好。

激光的热、力效应主要去除光束聚焦部位的材料及钝化膜,而其余部位的工件材料受到钝化膜的保护 不发生溶解腐蚀。在激光辐照和电化学反应的不断作用下,整个加工过程将沿激光照射方向逐渐向深度发 展。为了进一步研究不同材料复合加工微槽的形貌差异,利用VHX-1000超景深三维显微镜测量了刻蚀槽 的槽宽、槽深。由于试验采用脉冲激光扫描方式加工,微槽深度在光斑叠加区域与非叠加区域有所不同,所 以采用测量多处不同截面求平均值的方法,结果如表1所示。

Material	Width /µm	Depth /µm	Aspect ratio
Stainless steel	40.9	47.0	1.15
Aluminium	45.5	61.2	1.34
Aluminium alloy	44.3	91.1	2.06

表1 不同材料激光电化学复合加工微槽的槽宽、槽深、深宽比 Table 1 Groove widths, depths and aspect ratios of different materials machined by LECM

由表1可以看出,在相同工艺参数下,不同材料复合加工微槽的槽宽总体来说变化不大。铝与铝合金微 槽的宽度较为接近,不锈钢复合加工微槽的槽宽相对较窄。就微槽深度而言,三者之间差距较大,铝合金微 槽的刻蚀深度最深,且深宽比相对较大,而不锈钢微槽的槽宽和槽深在不同部位差异显著,加工效果的一致 性较差,从而导致其深度最浅。

采用前述复合加工参数,在0.5 mol/L的 NaNO3电解液中,加工时间改为180 s后,得到了铝合金的复合加工微槽。沿与微槽垂直的方向切开,用砂纸打磨后,利用扫描电子显微镜获得铝合金微槽的截面形貌如图4所示。从图4可以看出,微槽表面形貌不仅有图3(c)所示的特点,并且微槽的宽度几乎没有变化,槽深变大,从而可以获得深宽比达4.78的微槽结构。



图4 铝合金激光电化学复合加工微槽的截面形貌

Fig.4 Cross section image of aluminium alloy machined by LECM

不同金属材料在相同工艺参数下加工后,试验结果呈现出不同的表面微观形貌特征及几何特征(深度、 宽度),分析其原因主要有以下几点:

1)不锈钢的硬度、熔点明显高于铝和铝合金,且根据前述机理分析,其耐腐蚀性好,在相同的激光能量 密度和电化学脉冲电压下,激光与电化学复合去除的材料相对较少,导致所加工的槽腔较窄、槽深较浅、深 宽比小。另一方面,在激光扫描过程中,光斑叠加区域的激光能量密度大,产生的冲击力大,工件材料的刻 蚀量多,而非叠加区域刻蚀量少,电化学反应不足以消解由激光能量分布造成的刻蚀差异,以至于槽腔边缘 成锯齿状分布。

2) 铝的硬度相对较低,在激光热力冲击作用下,激光与电化学复合对材料的去除效果好,所加工的槽腔 较宽。然而铝的熔点远小于不锈钢,在相同的激光能量密度下,材料受到的热作用比较显著,在槽腔周围表 面出现了明显的热熔影响区。由前述机理知,铝的腐蚀速率较慢,最终导致所加工微槽的深度较铝合金而 言较浅。

3)由于铝合金的硬度相对铝较高,激光热力冲击作用不会使其产生严重的热力变形,在加工边缘几乎 看不到热影响区。同时,铝合金中掺杂有其他金属元素,当铝与电位较高的金属接触时,就会因为电位差形 成电化学电池,从而引起电偶腐蚀,且电极电位差值越大,越容易发生阳极溶解腐蚀¹⁰⁰。在电化学电偶电池 作用过程中,阴极会析出氢气,还原生成的氢原子扩散到金属内部,能降低工件表面钝化膜的稳定性,加工 区域的应力腐蚀比较显著¹¹¹。而对于基本不含其他金属的纯铝,则不易产生应力腐蚀。最终使得在铝合金 复合加工过程中,电化学加工作用可以通过溶解腐蚀消除激光能量分布不均所造成的侧壁不平滑现象。由 前述材料极化曲线分析可知,铝合金的腐蚀速率最快,阳极溶解腐蚀和应力腐蚀的作用使得微槽的深度最 深,深宽比最大。

4.3 脆性材料的复合加工形貌

为了研究激光热力效应对材料电化学刻蚀形貌的影响,与具有弹塑性的金属材料相区别,又对脆性材料进行了激光电化学复合加工试验。图5为半导体硅片的复合加工整体和局部形貌的SEM照片。试验过程中,复合加工参数与上述金属材料相同,工件为0.5 mm厚的N型硅片,电解液为0.5 mol/L的KOH溶液。



图 5 激光电化学复合刻蚀硅微槽的整体和局部形貌图

由图5可以看出,硅微槽的线条平直,槽宽基本一致,微槽周围质量较好,无热影响区。但与铝合金微观 形貌相比,硅复合加工的微槽侧壁比较粗糙,呈现出不规则的凹坑,且刻蚀深度较浅。这是因为硅是脆性材料,没有延展性,相对于金属材料而言,其韧性、导热性差,在高能量密度激光热力作用下,极短时间内材料 在表面累积大量的能量,加工微区内会形成较大的温度梯度,容易造成微小区域内的脆性破坏;当激光冲击 力集中作用于脆性材料表面加工区域并且超过材料的破坏极限时,应力敏感部位会出现微裂纹,以及发生 微颗粒的崩离^[12]。且电化学加工作用也不能完全消除由此造成的不规则微凹坑。

通过上述不同材料的加工试验比较,在脉冲激光电化学复合加工时,要充分考虑激光热力效应对脆性 材料和塑性材料的不同作用,还要根据材料的熔点、沸点、硬度、反射率、耐腐蚀性等性质,综合选择和优化 工艺参数。

5 结 论

构建了激光电化学复合微细加工的试验系统,分析了激光热力效应对复合加工的影响机理,研究了不同金属材料的极化曲线,并对不同材料的复合加工形貌进行了对比分析。研究结果表明:

1) 可以通过金属材料极化曲线的分析,合理选择复合加工参数。在相同加工工艺参数下,铝合金材料 由于加工机理影响,其表面形貌较好;脆性材料在激光热力效应作用下存在冲击崩离现象,电化学腐蚀只能

Fig.5 Global and local images of the etching micro-cavity of silicon machined by LECM

部分改善其加工形貌。

2)激光电化学复合加工中,激光的热力效应改变了金属的平衡电位,促进了电化学反应的进行。为了 得到加工质量高的工件,要综合考虑不同材料的加工机理及自身的物理化学特性,通过试验选择优化的工 艺参数,就可以获得深宽比较大且表面形貌较好的微细结构。

参考文献

1 Sun Yazhou, Liang Yingchun, Cheng Kai. Micro-scale and meso-scale mechanical manufacturing[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2004, 40(5): 1-6.

孙雅洲,梁迎春,程 凯. 微米和中间尺度机械制造[J]. 机械工程学报, 2004, 40(5): 1-6.

- 2 Long Y H, Xiong L C, Shi T L. The study of the solution concentration influencing on laser-induced electrochemical etching silicon [J]. Optics & Laser Technology, 2011, 43(4): 899-903.
- 3 Pajak P T, Desilva A K M, Harrison D K, *et al.*. Precision and efficiency of laser assisted jet electrochemical machining[J]. Precision Engineering, 2006, 30(3): 288-298.
- 4 Shin H S, Park M S, Chu C N. Electrochemical etching using laser masking for multilayered structures on stainless steel[J]. CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2010, 59(1): 585-588.
- 5 Wang Xiaoyu, Wang Jiang'an, Zong Siguang, *et al...* Research on energy distribution after laser-induced optical breakdown underwater[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(10): 1002007.

王晓宇, 王江安, 宗思光, 等. 水下光击穿的能量分布研究[J]. 中国激光, 2013, 40(10): 1002007.

6 Wang Xiaoyu, Wang Jiang'an, Zong Siguang, *et al.*. Research on laser-induced acoustic signals in different water depths[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(11): 1102002.

王晓宇, 王江安, 宗思光, 等. 水体深度对激光声信号影响研究[J]. 中国激光, 2013, 40(11): 1102002.

- 7 Li Di. Electrochemical Theory[M]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 2008: 10-20.
 李 萩. 电化学原理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2008: 10-20.
- 8 Liu Shuan, Sun Huyuan, Sun Lijuan. Effects of pH values and temperature on the electrochemical corrosion behavior of galvanized steel in simulated rust layer solution[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 6(44): 860-865.

刘 栓,孙虎元,孙立娟.pH值和温度对镀锌钢在模拟锈层溶液中电化学腐蚀行为的影响[J].功能材料,2013,6(44):860-865.

- 9 Э M Guteman. Mechanochemistry and Corrosion Prevention of Metals[M]. Jin Shi Transl., Beijing: Science Press, 1989: 26-28. Э M 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: 26-28.
- 10 Huang Yuanwei. Review on corrosion of aluminum and aluminum alloys and the influencing factors[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2012, 33(2): 89-95.

黄元伟. 铝和铝合金的腐蚀及其影响因素的评述[J]. 上海有色金属, 2012, 33(2): 89-95.

- 11 Qiao Lijie, Wang Yanbin, Chu Wuyang. Stress Corrosion Mechanism[M]. Beijing: Science Press, 1993: 82-83. 乔利杰, 王燕斌, 褚武扬. 应力腐蚀机理[M]. 北京: 科学出版社, 1993: 82-83.
- 12 Yan Yinzhou, Ji Lingfei, Bao Yong, *et al.*. Theory analysis and experiment verification on crack characters during laser processing ceramics[J]. Chinese J Lasers, 2008, 35(9): 1402-1408.

闫胤洲,季凌飞,鲍 勇,等.激光加工陶瓷裂纹行为的理论分析及实验验证[J].中国激光,2008,35(9):1402-1408.

栏目编辑:张 雁