DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20220899

几种阴极铜微观组织及力学性能对比

徐仰涛[1,2]，裴 亮[1,2]，代靖民[1,2]，杜海洋[1,2]，彭 尹[1,2]

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室，甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 白银新材料研究院，甘肃 白银 730900)

摘 要：为了获得高品质的阴极铜，对国内四家公司传统电解法生产的阴极铜进行了微观组织及力学性能对比研究。通过XRD、OM、SEM对阴极铜微观形貌、晶粒尺寸、晶面取向及断口形貌进行分析，通过万能试验机、冲击试验机、显微硬度仪对电解铜板的力学性能进行分析。结果表明：四家公司传统电解法生产的阴极铜表面均在(220)晶面表现出强择优取向，织构的均匀化对晶粒细化有一定的作用，同时晶粒尺寸与力学性能之间存在一定关系，表现为晶粒尺寸越小，材料强度、硬度、韧性越高，但晶粒的细化影响了材料的塑性变形能力，使延伸率降低。另外，四家公司阴极铜均呈现出典型韧性断裂所具有的特征，在拉伸过程中出现的异常断裂现象表明结瘤等缺陷的存在会对阴极铜的性能造成巨大的影响。

关键词：传统电解法；阴极铜；组织形貌；力学性能

中图法分类号：TG146.1^{+}1 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2023)12-4171-13

铜是人类最早发现并使用的金属之一，在地壳中的占有量约为 0.01%。铜在金属中的地位非常重要，在我国仅次于铁和铝，位居第 3[1]。铜是现代工业不可或缺的重要有色金属材料和战略物资。阴极铜是将预先制好的粗铜板作为阳极，薄片的纯铜作为阴极，以硫酸铜为主的混合液作为电解液，接通电源后，铜从阳极板上溶解以铜离子的形式进入电解液，随后向阴极移动，到达阴极表面时将会得到电子，并在阴极板上析出的纯铜。阴极铜纯度高达 99.95%以上。按照国家标准 GB/T467-2010 所示，阴极铜按化学成分分为 3 类：A 级铜(Cu-CATH-1)、1 号标准铜(Cu-CATH-2)、2 号标准铜(Cu-CATH-3)。它们的杂质元素分别不大于 0.0065、0.05、0.10。阴极铜具有较高的导电性、导热性、耐腐蚀性以及较好的机械性能，对降低能耗、提高能效、节省原材料和设备小型化有着重要的意义，在铜市场中占据主导地位，阴极铜的发展将成为国内铜市场的导向[2-3]。在国民经济中，阴极铜占据较高的地位，在我国有色金属材料消费中仅次于铝，排在第 2 位[4]。阴极铜广泛应用于电器、电子工业、机械和汽车制造工业、化学工业、国防工业、建筑工业等[5]。为了满足各行业对阴极铜质量的需求，提高基础材料品质的基础研究和技术优化尤为重要。

阴极铜的生产工艺可以分为 4 类：传统电解法、永久性阴极铜电解法、周期反向电流电解法、脉冲电解法[6]。在工业上最普遍使用的工艺为传统电解法和永久性阴极铜电解法。由于目前国内大部分企业生产主要以传统电解法为主，所以本工作将对传统电解法生产的阴极铜进行研究。在传统电解法中，始极片是通过种板生产获得。由于钛板具有耐腐蚀、不易变形、材质轻、成品率高、结晶致密、始极片易剥离、延展性好、表面光滑平整的特点，所以现在电解精炼厂均使用钛板作为种板生产始极片[7]。然后在始极片上进行沉积获得阴极铜。

随着一些精密仪器以及电子产品的出现，各行业对电沉积铜的要求不断提高。很多公司生产阴极铜过程中存在结瘤、针孔、夹杂、金属内部微观组织结构均一性差、不同部位的晶粒尺寸相差较大、成材率低、成本高、效益较低下等问题[8-9]，并且不同公司生产的阴极铜微观组织和力学性能有较大的差异。针对以上问题，为了获得高品质的阴极铜，本研究将通过对国内四家知名公司传统电解法阴极铜微观组织和力学性能进行对比分析，获得引起差距的原因，提供理论支持。目前没有发现国内学者对多家阴极铜组织性能进行系统对比研究。

1 实 验

实验所采用的四家公司传统电解法阴极铜信息如表 1 所示。

收稿日期：2022-12-15

基金项目：国家自然科学基金（52261011）；甘肃省高等学校产业支撑计划（2022CYZC-19）；甘肃省重点研发计划（21YF5GD186）

作者简介：徐仰涛，男，1978 年生，博士，教授，兰州理工大学材料科学与工程学院，甘肃 兰州 730050，电话：0931-2973939，E-mail: xuyt@lut.edu.cn

为确保实验结果的可靠性、科学性、代表性以及可比较性，其中拉伸试样、冲击试样、微观组织形貌以及硬度试样均由阴极铜上、中、下 3 对平行试样进行分析研究。本研究中阴极铜上中下 3 个位置裁取方式按整板对角线等分为 3 部分获得，不同位置上力学性能拉伸和冲击测试试样裁取如图 1 所示。

采用 D8-DVANCE 多晶 X 射线衍射(XRD)仪分析沉积层的组成及晶面取向变化。采用 Axio Scope.A1 金相光学显微镜(OM)观察表面微观形貌。采用 TESCAN MIRA3 场发射扫描电镜(SEM)观察拉伸断口形貌。

将四家公司阴极铜上、中、下 3 部分按照国标《GB/T228.1-2010 金属材料拉伸试验第 1 部分:室温试验方法》在水平和垂直方向加工出矩形横截面试样原始厚度为 10 mm 的标准拉伸试样，将加工好的试样在 100D 微机控制电子式万能试验机上加装引伸计，拉伸速率按 1 mm/min 进行常温拉伸试验，获得应力-应变曲线，并将拉伸后试样进行断后延伸率计算；按照国标《GB/T 229-2007 金属材料夏比摆锤冲击试验方法》在水平和垂直方向加工出标准 V 型缺口冲击试样，将加工好的试样在 CIEM-30D-CPC 电子测量冲击试验机下进行冲击试验，获得冲击吸收功。采用威尔逊 1102D37 型号全自动显微硬度仪进行显微维氏硬度试验，试样的尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm，试验载荷为 0.2 kg，保持时间为 12 s。为获得更准确的维氏硬度值，每个试样表面按 5 行 6 列的形式取 30 个位置压入获得每个位置的维氏硬度值，最后计算平均值获得材料的维氏硬度值。

表 1　四家公司传统电解法阴极铜信息

Table 1　Information on conventional electrolytic copper cathodes from four companies

Company	*t*/h	*δ*/mm	Rank
A	240	15-20	Cu-CATH-1
B	240	15-20	Cu-CATH-1
C	240	15-20	Cu-CATH-1
D	240	15-20	Cu-CATH-1

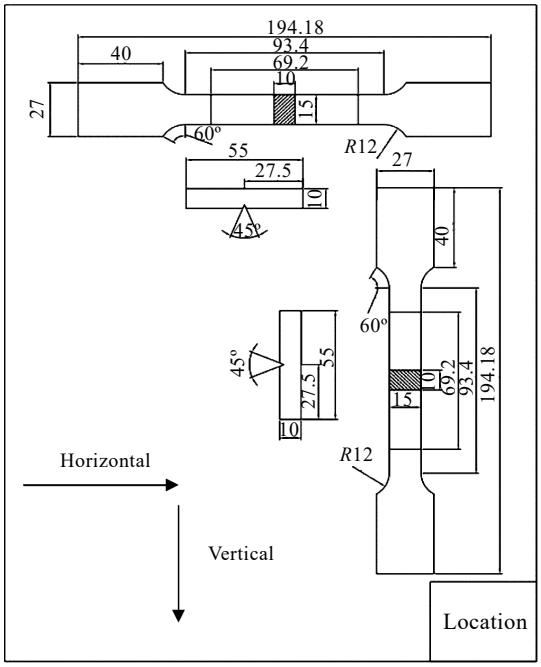

图 1 拉伸和冲击测试试样裁取图

Fig.1　Cutting diagram of tensile and impact test specimen

2　结果与分析

2.1　组织结构

图 2 为时长 240 h 不同公司阴极铜不同部位表面 XRD 图谱。通过 Jade6 软件获得的分析结果显示，空间群均为 Fm-3m(225)，也就是面心立方的纯铜相，每个衍射峰出现的角度与标准 PDF#04-0836 卡片中纯铜的衍射峰角度高度吻合。

为了计算不同晶面的择优取向程度，引入择优取向系数 TC(*hkl*)表示(*hkl*)晶面择优取向的程度[10]：

$$TC=\frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\Sigma I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}\times 100\% \quad (1)$$

式中，$I_{(hkl)}$和 $I_{0(hkl)}$分别为试验测试获得的 X 射线衍射峰强度和标准 PDF#04-0836 卡片中纯铜的 X 射线将最高衍射峰强度定义为(100)的相对强度。TC 值总和为 100%，从图 2 可知共出现 5 个峰，故平均值为 TC=20%，当某一晶面择优取向程度大于 20%时，则说明在该晶面上出现了择优取向。TC 值越大，该晶面的择优取向程度越高。

通过计算公式所获得的晶面择优取向程度见表 2。由表 2 可知，A、B 公司阴极铜表面的各晶面择优取向程度具有较小的差异，沉积层在各个晶面法向上都具有一定的生长速度，并且不同部位表面的择优取向程度基本一致，而 C 和 D 公司阴极铜表面只在(220)晶面表现出强择优取向，主要沿一个方向生长。但 4 家公司阴极铜表面均在(220)晶面表现出强择优取向，说明阴极铜晶粒主要在(220)取向上发生择优生长。这是由于不同晶面的原子排布方式不同，电化学活性会出现一定的差异，从而导致晶面生长速度不同，而晶面原子密度越高，晶面的电化学活性越低。根据结晶学理论[11]，面心立方铜晶面原子密度大小为(110)<(100)<(111)，因此晶面的生长速度快慢为 $V_{(110)}>V_{(100)}>V_{(111)}$，根据铜沉积是以向上生长的模式，所以铜沉积层出现择优取向的倾向比为(110)>(100)>(111)，最终促使(220)晶面发生择优取向。

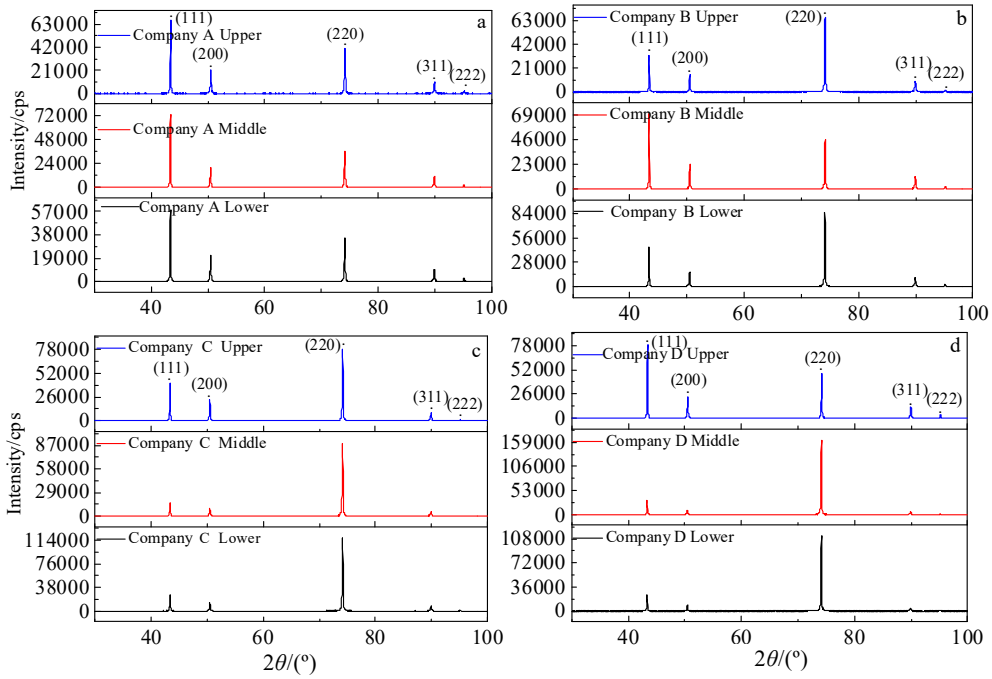

图 2　不同公司阴极铜表面的 XRD 图谱

Fig.2　XRD patterns of copper cathode surfaces of different companies: (a) A, (b) B, (c) C, and (d) D

在面心立方金属沉积层中，向外生长晶向一般表现为(110)晶向，侧向生长为(100)或者(111)晶向[12]。据此可知，不同公司阴极铜的表面生长模式主要以向外生长为主。

择优取向现象又称织构，织构能够一定程度上影响阴极铜各项性能[13]。而织构的产生受沉积厚度、电流密度、添加剂、温度等工艺参数的影响。大多数文献认为，电沉积层不同晶面的织构化主要归因于过电位[14]。并且较高过电位可获得(111)晶面择优的沉积层，较低的过电位可得到(220)晶面择优的沉积层[15-16]。所以，近年来人们在电沉积过程中一直研究电流密度、添加剂以及电解液等对阴极铜组织和性能的影响，希望能找出最优的电解精炼工艺。

表 2　不同公司阴极铜表面各晶面指数的择优取向程度(TC)

Table 2　Degree of merit orientation (TC) of each crystal surface index on the surface of copper cathodes of different companies (%)

Company	Position	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
A	Upper	15.5	10.9	47.4	14.2	12
	Middle	17.3	10.3	43	15.3	14.1
	Lower	14.6	11.5	44.2	14.6	15.1
B	Upper	6.8	6.9	68.4	11.4	6.5
	Middle	14.8	10.9	48.9	14.2	11.2
	Lower	7.4	6.2	69.8	10.3	6.3
C	Upper	7.2	8.9	67.6	9.4	6.9
	Middle	3.1	3.7	85	5.5	2.7
	Lower	3.8	4.3	85	4.5	2.4
D	Upper	15.7	10.1	47	13.3	13.9
	Middle	3.4	2.4	86.9	4.8	2.5
	Lower	3.8	3.1	85.5	4.2	3.4

2.2　形貌

2.2.1　宏观形貌

图 3 为不同公司阴极铜表面的宏观形貌。从图 3 中可以看出，A 公司表面没有出现明显的结瘤，相对光滑；B 公司表面会出现一些尺寸较小的结瘤；C 和 D 公司表面会出现较多尺寸较大的结瘤。结瘤的出现主要是由固体颗粒吸附于阴极表面、添加剂加入量不当、电流密度局部过高引起[17]。

固体颗粒吸附物主要包括金属铜粉、阳极泥、Cu_2O 铜皮 3 类。其吸附于阴极表面成为形核中心，该部位晶核生长速度较大，最终促使阴极铜表面出现结瘤。添加剂加入量不当，是由于加胶量过少，不能充分抑制凸起位置的粒子增长，或加胶量过多，会吸附在整个阴极表面，反而降低对表面凸起位置抑制作用，从而出现结瘤现象。电流密度局部过高，是由于阳极表面不平整或始极片发生弯曲，从而导致局部位置电流密度增大或阳极泥吸附在始极片弯曲位置，最终导致阴极表面出现结瘤。

为了减少阴极表面结瘤的出现，可以采取以下措施：第 1，阳极板成分进行优化，并采用相适应的电解工艺条件；第 2，阳极板表面质量进行优化，并且

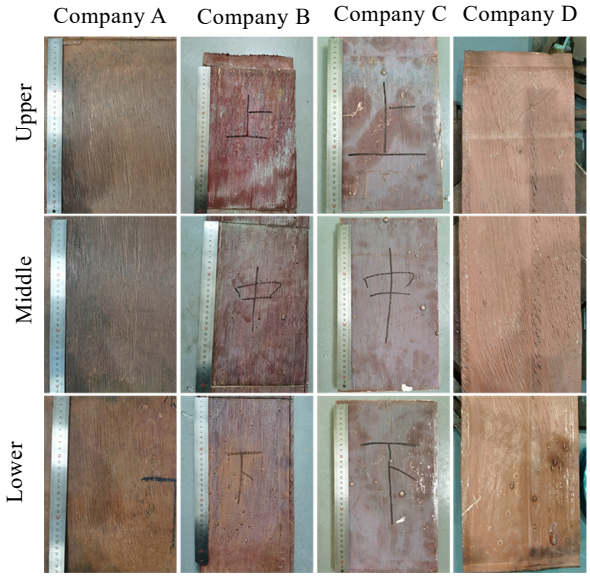

图 3　不同公司阴极铜表面的宏观形貌

Fig.3　Macromorphologies of copper cathode surfaces of different companies

在装槽前应经过热的稀硫酸进行表面处理；第 3，提高阳极板和始极片的垂直度，从而提高 2 个极板之间的平行度。第 4，选用合适的添加剂。第 5，加强电解液的处理，确保电解液在沉积过程中各成分保持稳定。第 6，通过晶粒细化，降低固体吸附物在表面吸附的可能性。

2.2.2　微观形貌

图 4~图 7 分别为不同公司阴极铜不同位置 200 倍和 500 倍下的表面 OM 组织。从图 4~图 7 中可以明显观察到，4 家公司阴极铜晶粒尺寸大小呈现出：A<B<C<D 的规律性，均匀分布性呈现出：A>B>C>D 的规律性。并且阴极铜不同位置的晶粒大小及分布无明显差异。另外，C 和 D 公司阴极铜表面明显出现大量的大尺寸晶粒。一是由于当沉积层达到一定厚度时，垂直和平行于始极片的方向同时生长，进入过度生长期。在此阶段，阴极表面凹凸不平，铜离子容易在阴极表面凸起的部位优先放电，凸点上放电增强产生的热量能增强该处的阳离子供给，进而促进铜离子得电子沉积，促使局部性晶粒快速长大，凹点附近铜离子浓度较低，放电能力较弱，铜离子沉积受到抑制[18]。因此，会导致表面大尺寸晶粒的出现。二是由于阴极表面电流密度分布不均匀、阳极泥附着，添加剂加入量不当等因数引起。阳极泥附着会导致该部位成为一个活性点，铜离子会在该部位快速形核并长大，从而生成大型颗粒。电流密度分布以及添加剂加入量的多少都会导致阴极表面不同位置的放电效率发生变化，导致铜离子在不同位置沉积速度不同，促使表面晶粒大小分布不均匀。

除此之外，不同公司阴极铜表面晶粒上会出现很多平行线条，表现为相互交错的“层片状”结构。层片状生长是金属电结晶中最常见的结晶形态之一，是许多微观台阶的聚拢作用[19]。通过对不同公司阴极铜组织结构及形貌分析发现，铜沉积层表面择优取向分布均匀，且(220)晶面择优程度减弱，(111)晶面择优程度提高，有利于铜沉积层晶粒的细化以及提高阴极表观质量。丁辛城等[20]发现在沉积的过程中晶粒多方向生长能够一定程度阻碍铜离子继续在原有晶粒活性点上的生长，从而能够在新形成的晶核上进行沉积生长，起到晶粒细化的作用。张震等[21]发现(111)择优取向程度的增大有利于铜沉积层的平整性。由此可得，本结论与之相符。

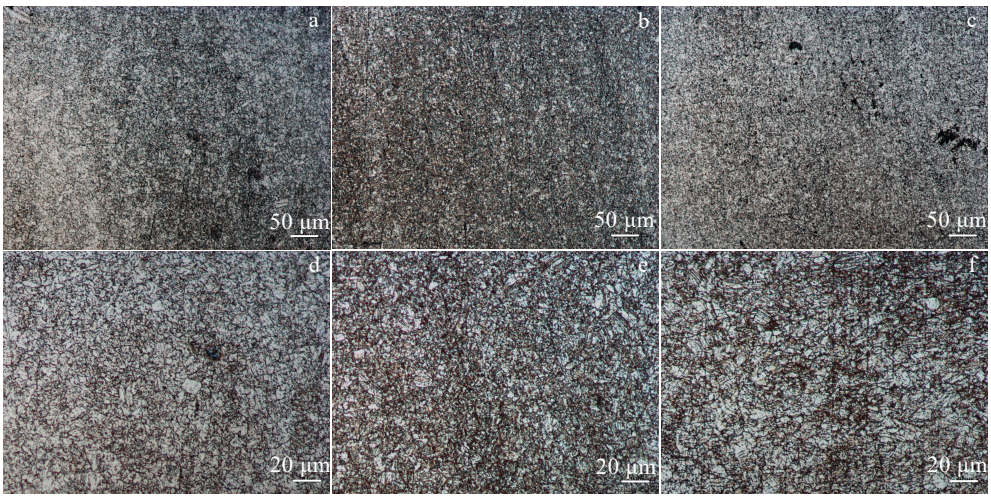

图 4　A 公司阴极铜的 OM 显微组织

Fig.4　OM microstructures of different positions of copper cathode of company A: (a, d) upper, (b, e) middle, and (c, f) lower

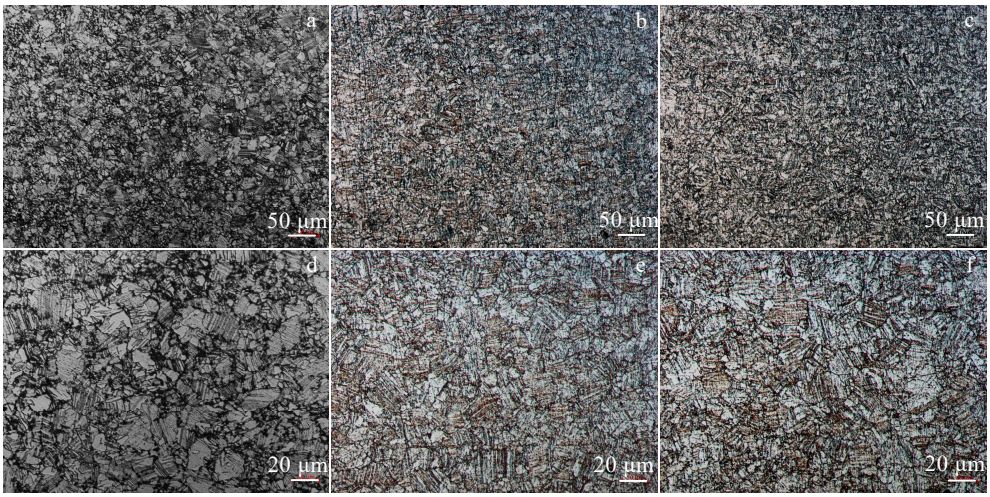

图 5　B 公司阴极铜的 OM 显微组织

Fig.5　OM microstructures of different positions of copper cathode of company B: (a, d) upper, (b, e) middle, and (c, f) lower

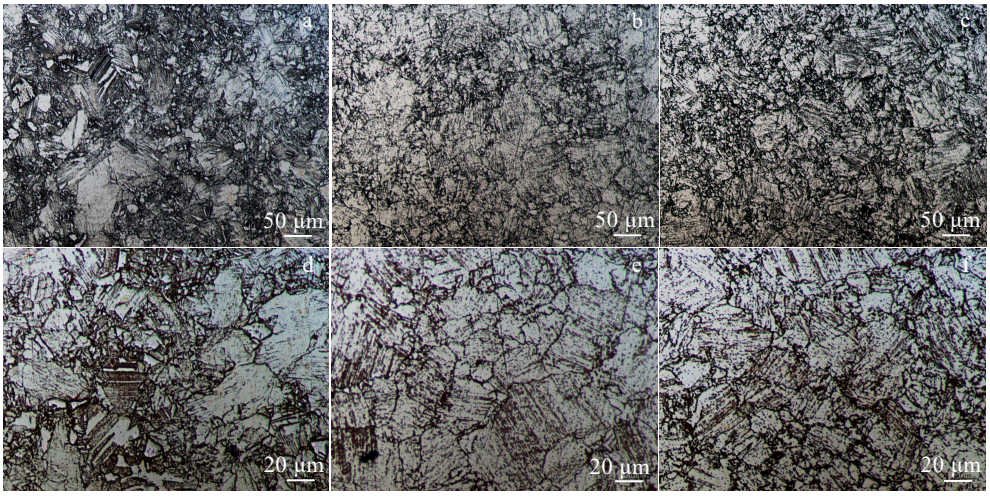

图 6　C 公司阴极铜的 OM 显微组织

Fig.6　OM microstructures of different positions of copper cathode of company C: (a, d) upper, (b, e) middle, and (c, f) lower

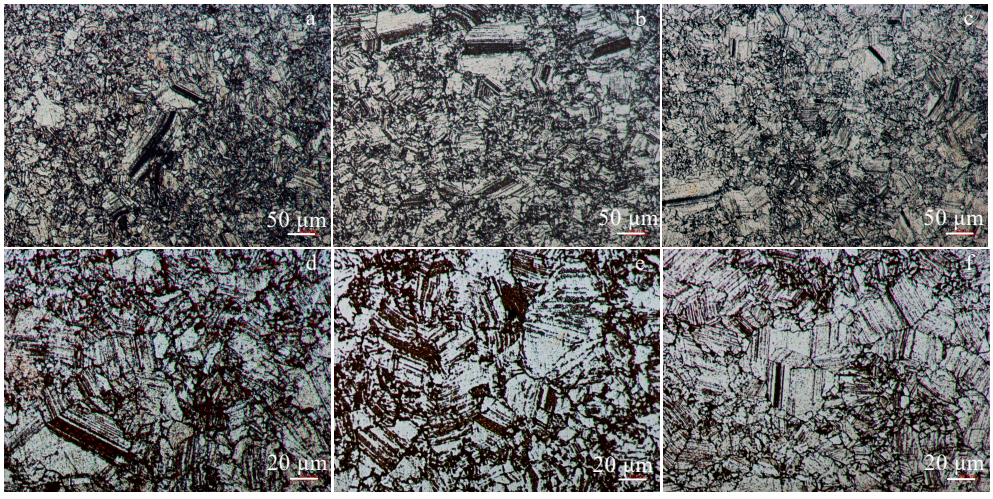

图 7　D 公司阴极铜的 OM 显微组织

Fig.7　OM microstructures of different positions of copper cathode of company D: (a, d) upper, (b, e) middle, and (c, f) lower

2.3　力学性能

2.3.1　室温拉伸力学性能

按要求裁取试样进行室温拉伸试验，图 8 和图 9 分别为室温拉伸应力-应变曲线，分别为不同公司阴极铜水平和垂直方向上、中、下 3 部分的应力-应变对比图。

从图 8、图 9 中可以看出不同公司的阴极铜在拉伸过程中没有出现明显的上下屈服点，对于这种没有明显屈服阶段的材料，常用名义屈服极限 $\sigma_{0.2}$ 的数值来表示材料的强度[22]。结合表 3 数据分析可知，不同公司阴极铜之间的抗拉强度及 $\sigma_{0.2}$ 值存在一定的差异，而且同一公司不同方向抗拉强度及 $\sigma_{0.2}$ 值也有一定的差异。不同公司阴极铜水平方向和垂直方向的抗拉强度均呈现出：A>B>D>C 的规律性，$\sigma_{0.2}$ 值均呈现出：A>B>C>D 的规律性。并且同一公司垂直方向的抗拉强度和 $\sigma_{0.2}$ 值均比水平方向的高。

影响材料强度的因素主要分为 2 部分：内在因素和外在因素[23]。内在因素包括：金属本性及晶格类型、晶粒大小和亚结构、溶质元素、第二相。外在因素包括：温度、应变速率、应力状态。本工作所研究的材料为电解精炼的纯铜，影响材料强度的因素主要为晶粒大小。晶粒尺寸减小，晶界将会随之增多，晶界会对位错运动起到阻碍作用，在单个晶粒内，必须存在足够多的位错才能提供必要的应力，使位错经过晶界传到相邻晶粒并产生宏观可见的塑性变形。此外，晶粒尺寸减小，位错增多，位错间交互作用增加，会对位错的进一步运动起到阻碍作用[24]。因此，通过减小晶粒尺寸增加位错运动的障碍，可以使材料强度提高（细晶强化）。

通过对不同公司阴极铜表面晶粒尺寸和材料强度研究发现，晶粒尺寸呈现出：A<B<C<D 的规律性。

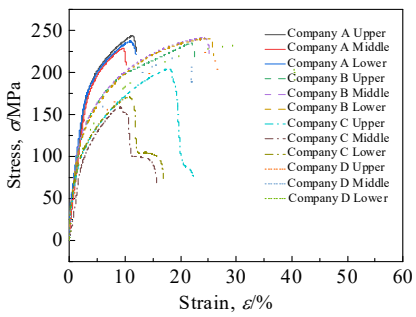

图 8　不同公司阴极铜水平方向的应力-应变曲线

Fig.8　Stress-strain curves in the horizontal direction of copper cathodes of different companies

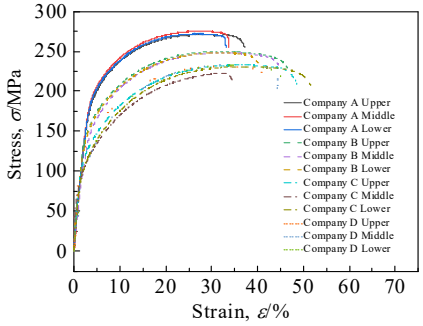

图 9　不同公司阴极铜垂直方向应力-应变曲线

Fig.9　Stress-strain curves in the vertical direction of copper cathodes different companies

而材料强度呈现出：A>B>C>D 的规律性。由此可见，通过晶粒的细化是可以提高阴极铜材料强度的。

金属材料常用断后延伸率和断面收缩率来表示材料的塑性。其数值越高，材料的塑性越高，强度一般越低[25]。塑性的定义为材料发生断裂前塑性变形的能力，主要包括均匀塑性变形和集中塑性变形 2 部分，以缩颈的出现为边界线，前为均匀塑性变形，后为集中塑性变形。塑性是金属材料成形加工的重要指标。表 4 为不同公司阴极铜不同方向的断后延伸率。从表 4 中可知，不同公司阴极铜水平方向和垂直方向断后延伸率均呈现出：A<C<B<D 的规律性。并且同一公司垂直方向的断后延伸率均比水平方向高。

在一些工程领域，屈强比也是选材的一项重要指标。屈强比是指屈服强度与抗拉强度的比值，符号为 σ_s/σ_b，由于铜属于没有明显屈服阶段的材料，所以此处 σ_s 的值为 $\sigma_{0.2}$ 的值。屈强比的数值能够反应材料均匀塑性变形的能力，对材料的冷成形加工意义重大[26]。屈强比大，材料对均匀塑性变形存在较强的阻力，均匀塑性变形量小，塑性差。这样的材料受载后容易在应力集中部位产生低应力脆性断裂。屈强比小，材料对均匀塑性变形存在较弱的阻力，均匀塑性变形量大，塑性好。这种材料容易发生冷变形。

图 10 为不同公司电解铜板不同方向的屈强比。水平方向呈现出：A>C>B>D 的规律性。垂直方向呈现出：A>B>C>D 的规律性。结合表 4 分析可知，水平方向满足屈强比与塑性的关系，垂直方向也基本满足，但 B 和 C 表现出相反的趋势，这是因为 C 公司电解铜板不同位置拉伸力学性能差异较大引起的。

通过上述分析发现，材料的晶粒尺寸与拉伸力学性能密切相关，呈现出规律性变化，晶粒尺寸越小，

位错滑移遇到的阻力越大，抵抗塑性变形的能力越强，材料的强度越大，塑性越差。除此之外，A 和 B 公司阴极铜不同位置拉伸性能差异较小，而 C 和 D 公司阴极铜不同位置拉伸性能差异较大，并且 4 家公司电解铜板垂直方向的拉伸性能均优于水平方向。与微观形貌联系分析可知，C 和 D 公司阴极铜拉伸性能差异较大是由于晶粒大小分布不均匀引起的，而垂直方向拉伸性能优于水平方向，是由于电沉积过程中始极片是竖直吊放，未能消除重力因素的影响，从而使重力方向沉积层较为致密，性能优于水平方向[27]。

表 3　不同公司阴极铜水平和垂直方向的抗拉强度及屈服强度值

Table 3　Values of tensile strength (σ_b) and yield strength ($\sigma_{0.2}$) in horizontal and vertical directions of copper cathodes of different companies (MPa)

Direction		Company A			Company B			Company C			Company D		
		Upper	Middle	Lower	Upper	Middle	Lower	Upper	Middle	Lower	Upper	Middle	Lower
Horizontal	σ_b	245	230	235	235	240	240	205	158	170	225	220	235
	Average		237			238			178			227	
	$\sigma_{0.2}$	179	166	170	138	147	147	130	99	109	91	109	95
	Average		172			144			113			98	
Vertical	σ_b	270	275	270	250	250	250	235	223	230	230	235	235
	Average		272			250			229			233	
	$\sigma_{0.2}$	181	189	185	148	148	143	131	100	111	116	95	95
	Average		185			146			114			102	

表 4　不同公司阴极铜水平和垂直方向的延伸率值

Table 4　Elongation (δ) values in horizontal and vertical directions of different companies of copper cathodes

Company	Direction	Position	L_0/mm	L'_0/mm	δ/%	Average/%
A	Horizontal	Upper	69.15	76.40	10.47	10.17
		Middle	69.17	75.24	8.77	
		Lower	69.76	77.63	11.28	
	Vertical	Upper	68.61	93.09	35.67	33.65
		Middle	69.44	92.42	33.09	
		Lower	69.46	91.82	32.19	
B	Horizontal	Upper	69.44	85.50	23.13	25.30
		Middle	69.52	86.98	25.11	
		Lower	69.56	88.80	27.66	
	Vertical	Upper	69.56	104.98	50.92	45.92
		Middle	69.41	100.81	45.22	
		Lower	69.66	98.65	41.61	
C	Horizontal	Upper	69.53	83.53	20.12	18.40
		Middle	69.66	80.38	15.38	
		Lower	69.47	83.15	19.69	
	Vertical	Upper	69.57	104.74	50.55	45.33
		Middle	69.62	91.50	31.59	
		Lower	69.45	106.84	53.84	
D	Horizontal	Upper	69.61	86.75	24.62	28.56
		Middle	69.66	84.30	21.02	
		Lower	69.27	97.00	40.03	
	Vertical	Upper	69.68	101.33	45.42	46.01
		Middle	69.48	100.73	44.98	
		Lower	69.53	102.65	47.63	

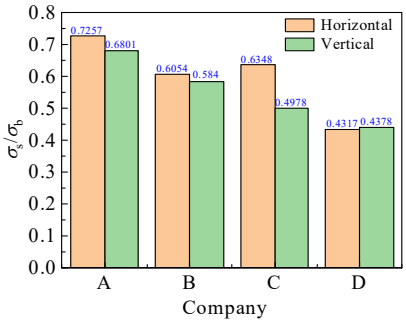

图 10　不同公司阴极铜水平和垂直方向的屈强比

Fig.10　Yield strength ratios of copper cathodes in horizontal and vertical directions of different companies

2.3.2　断口形貌

图 11 为拉伸过程中出现的试样异常断裂图。从图中可以看出断裂发生在结瘤部位，因为结瘤缺陷的存在，应力集中在缺陷处，使材料抗拉强度和延伸率急剧下降。抗拉强度从 230 MPa 降低到 205 MPa，延伸率从 45%降低到 18%。由此可以看出，结瘤等缺陷的存在会对阴极铜的性能造成巨大的影响。

图 12~图 15 分别为不同公司阴极铜水平和垂直方向的拉伸断口 SEM 形貌。利用 SEM 对试样断口进行微观观察，通过分析断口形貌找出断裂机制上的差异。将不同试样均按 A 公司水平方向选取区域，分别为 1（边缘）、2（始极片左端）、3（始极片右端）。从图 12~图 15 中可以看出，不同公司阴极铜拉伸断口微观



图 11　拉伸试样异常断裂图

Fig.11　Abnormal fracture of tensile specimen

形貌均呈现出韧窝和类似“蛇型花样”的突起纹路，断口表面被大量韧窝占据，均呈现出典型韧性断裂所具有的特征。韧窝是微孔聚集断裂的基本特征，由此可知不同公司阴极铜拉伸断裂方式均为微孔聚集型断裂。断口表面韧窝的大小（直径和深度）能够在一定程度上反应基体材料的塑性变形能力。通过分析不同公司阴极铜的断口微观形貌发现，A 公司断口表面韧窝大小差别较小，尺寸最小，多为等轴韧窝且均匀广泛分布；B 公司断口表面韧窝大小有一定的差别，尺寸相对较小，呈现出沿着拉应力方向拉长的趋势，具有一定的方向性，同时出现等轴韧窝和拉长韧窝；C 和 D 公司断口表面韧窝大小差别较大，尺寸相对较大，沿拉应力方向被拉长的趋势更加明显，大多数呈现出拉长韧窝的形状。由此可知，细小晶粒具有阻碍韧窝扩展的作用，这与 Leitner 等[28]人研究结论相符。细晶阴极铜的裂纹在较小应变时就会出现，但扩展速度较慢。而粗晶阴极铜能够产生较大范围的局部应变，局部应变产生滑移时，是通过位错运动协调局部变形，表现为韧窝不断地扩展，并不会产生明显的尖端裂纹。这是粗晶阴极铜断口表面大韧窝较多的原因。另外，不同公司阴极铜垂直方向的断口均由大量较深的韧窝铺满，只出现纤维区，而水平方向的断口会出现一定范围的剪切唇区，该区域较为光滑，会出现一些较浅的剪切韧窝，这是由于较大的塑性变形和较大的剪应力，导致空穴形核过程中沿剪应力方向，孔洞不能形成导致[29]。因此，水平方向是由剪切和韧窝 2 种竞争性裂纹扩展机制构成。由此可判断出，不同公司阴极铜垂直方向的塑性变形能力优于水平方向。

除此之外，可以观察到 A 和 D 公司阴极铜沉积层与始极片的结合力较好，B 和 C 公司阴极铜在拉伸受力过程中沉积层与始极片发生了剥离现象，表现为始极片与沉积层塑性变形能力较差的一侧发生分离。出现这种现象的原因是：始极片晶粒细小的一端，沉积层晶粒相对较小，之间存在较多杂乱分布的晶界，晶界上原子排列不规则，容易在该位置引入杂质原子，并且当拉伸过程中受到剪切应力发生塑性变形时，晶界阻碍位错移动，塑性变形能力较差，容易产生裂缝，与始极片发生分离；而始极片晶粒较大的一端，沉积层晶粒较大，沉积层具有延续原有晶格生长的趋势，始极片与沉积层之间的晶界上原子排列相对规则，杂质原子不容易引入，并且当受到拉伸剪切应力时，晶界对位错的阻碍作用较小，容易发生滑移，塑性变形能力较好，不容易产生裂缝与始极片分离。

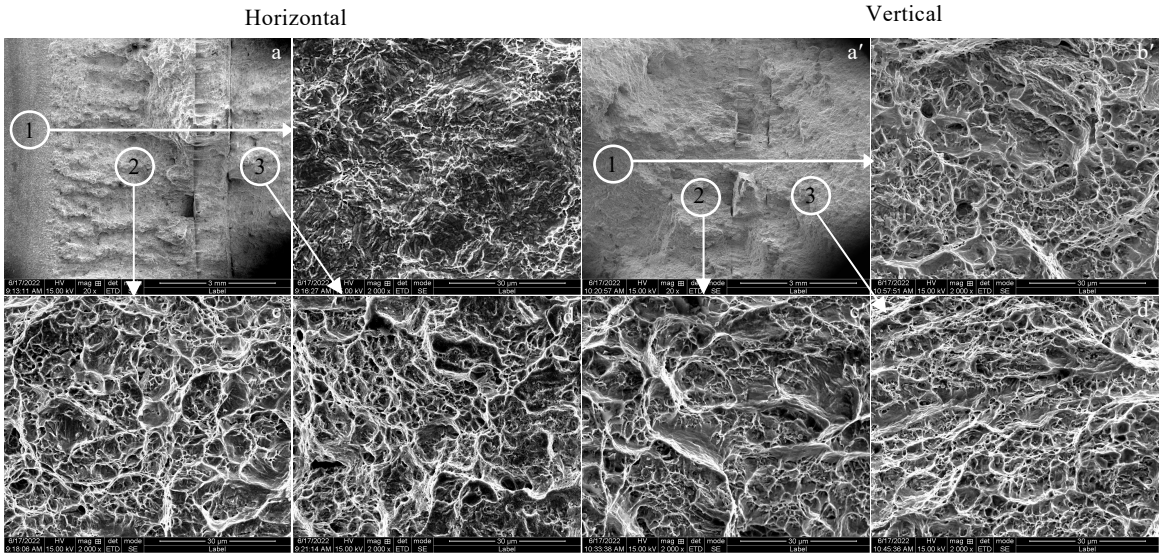

图 12　A 公司阴极铜水平和垂直方向的拉伸断口 SEM 形貌

Fig.12　Tensile fracture SEM morphologies in horizontal (a-d) and vertical directions (a′-d′) of cathode copper of company A

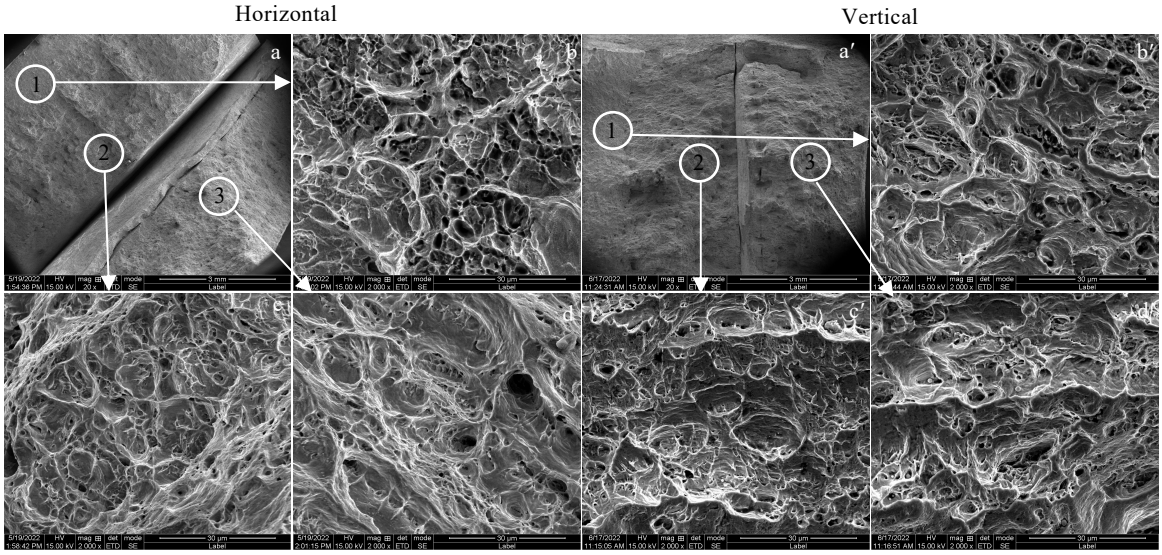

图 13　B 公司阴极铜水平和垂直方向的拉伸断口 SEM 形貌

Fig.13　Tensile fracture SEM morphologies in horizontal (a-d) and vertical directions (a′-d′) of cathode copper of company B

2.3.3　抗冲击性能

为了探究不同公司阴极铜的冲击韧性，将不同公司阴极铜按照《GB/T 229-2007 金属材料夏比摆锤冲击试验方法》在水平和垂直方向加工出标准夏比 V 型缺口试样，在相同条件下进行冲击试验并取平均值，不同公司阴极铜的夏比 V 型缺口冲击功如表 5 所示

通过表 5 分析发现，4 家公司阴极铜的夏比 V 型缺口冲击功大小呈现出：A>B>C>D 的规律性。说明 A 公司阴极铜的韧性最好，D 公司阴极铜的韧性最差。不同公司阴极铜呈现出这种规律性是由于晶粒尺寸大小不同引起的，晶粒尺寸越小，晶界较多，晶界分布越杂乱，对裂纹扩展的阻力越大[26]。结合表面微观形貌分析发现，实验获得冲击功与晶粒大小的关系与理论相符。由此可知，细化晶粒能够一定程度提高阴极铜的韧性。

除此之外，从图 16 中可以观察到，晶粒越小，冲击断口撕裂的程度越大，这是由于在冲击过程中，晶粒尺寸较小的阴极铜，晶界较多，能够对位错的滑移起到阻碍作用，晶粒内部没有足够多的空间让位错滑移和相互作用，导致晶粒内部积累更多的位错，在

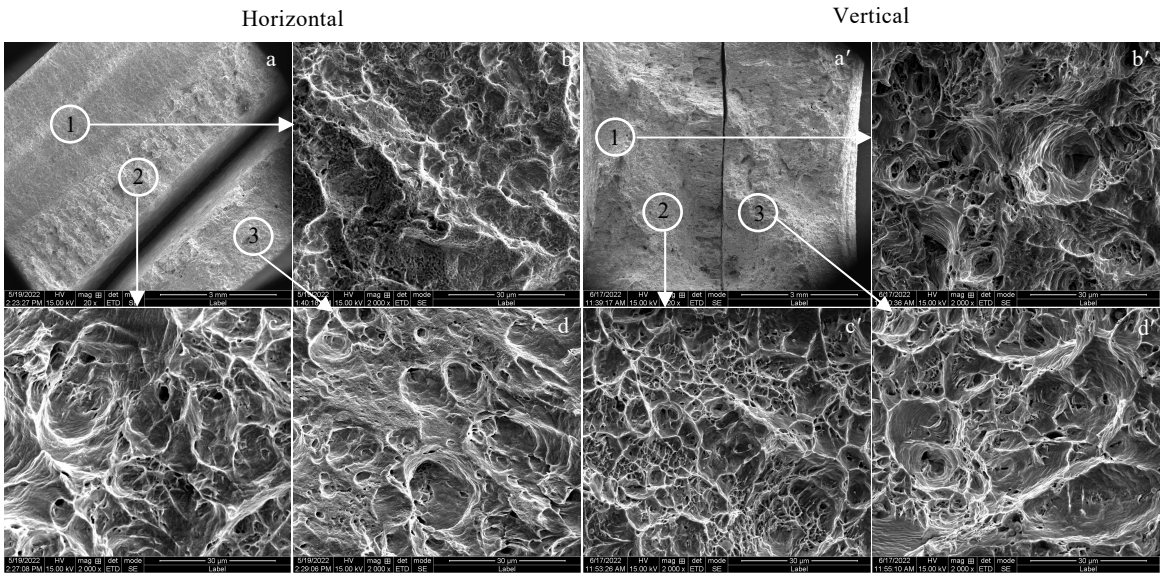

图 14　C 公司阴极铜水平和垂直方向的拉伸断口 SEM 形貌

Fig.14　Tensile fracture SEM morphologies in horizontal (a-d) and vertical directions (a′-d′) of cathode copper of company C

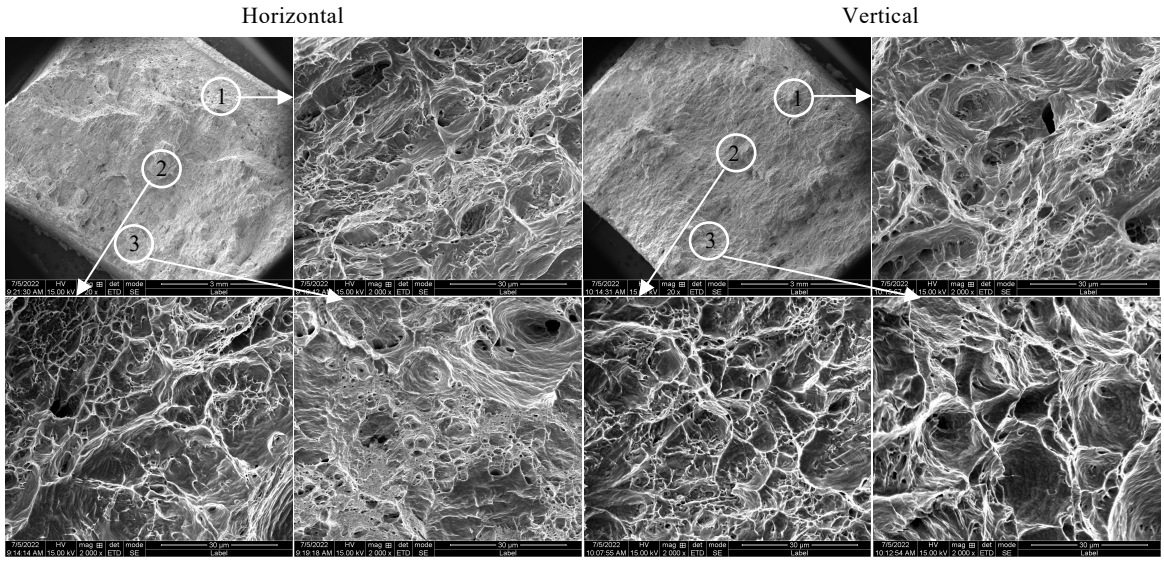

图 15　D 公司阴极铜水平和垂直方向的拉伸断口 SEM 形貌

Fig.15　Tensile fracture SEM morphologies in horizontal (a-d) and vertical directions (a′-d′) of cathode copper of company D

表 5　不同公司阴极铜水平和垂直方向的夏比 V 型缺口冲击功(J)

Table 5　Charpy V-notch impact work (J) of copper cathodes in horizontal and vertical directions of different companies

Company	Direction	Cross-section area/cm^2	Upper	Middle	Lower	Average	Overall average
A	Horizontal	1.0	168.66	170.03	165.82	168.17	168.63
	Vertical	1.0	165.82	176.99	164.44	169.08	
B	Horizontal	1.0	164.44	165.82	174.15	168.14	167.21
	Vertical	1.0	162.97	165.82	170.03	166.27	
C	Horizontal	1.0	157.29	155.92	165.82	159.67	160.85
	Vertical	1.0	168.66	157.29	160.13	162.03	
D	Horizontal	1.0	161.60	157.29	160.13	159.67	160.15
	Vertical	1.0	164.44	154.45	162.97	160.62	

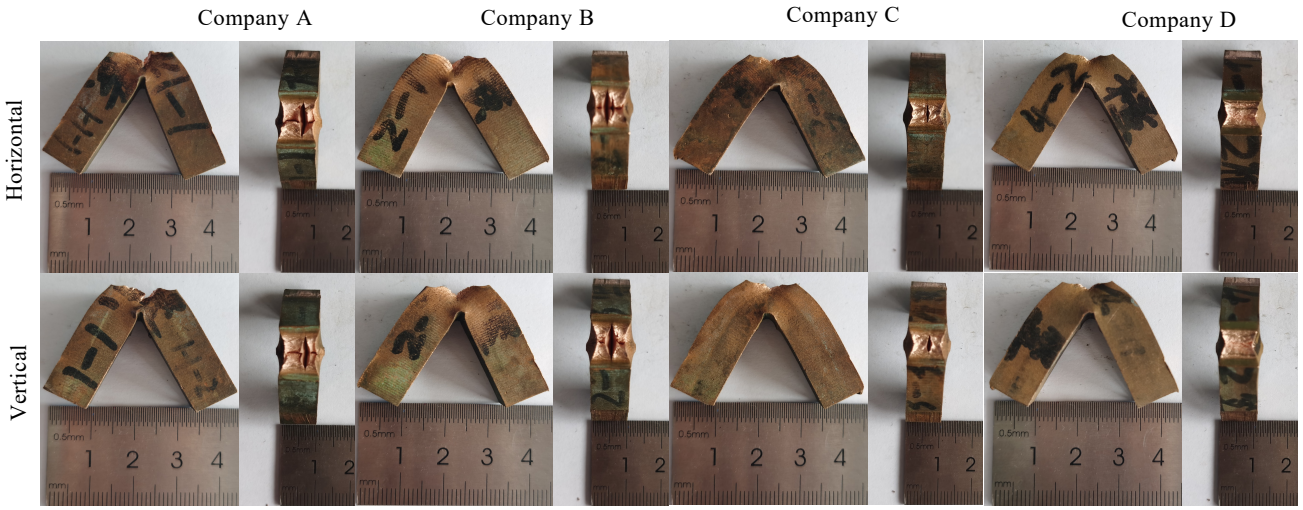

图 16　不同公司阴极铜水平和垂直方向的冲击断口宏观形貌

Fig.16　Impact fracture macromorphologies of copper cathodes in horizontal and vertical directions of different companies

冲击快速变形的过程中，晶粒内积累的位错并不能协调整体宏观变形，大部分位错都参与了强化，促使应变硬化能力增强，阴极铜均匀塑性变形能力减弱，裂纹快速扩展所致。但 4 家公司阴极铜在摆锤冲击后，冲击试样均无法一次断裂，说明均具有较高的抗脆断能力。由于阴极铜具有优良的塑韧性，这也为今后阴极铜板材不经熔炼直接轧制成铜薄带材提供了可行性指导。

2.3.4　显微维氏硬度

为了探究不同公司阴极铜的软硬程度，本研究通过硬度试验法中压入法所测得的维氏硬度值来进行表示。因为维氏硬度试验不仅试验力可以任意选取，而且压痕测量的精度较高，硬度值较为准确。不同公司阴极铜的维氏硬度值列于表 6。

表 6 所示的维氏硬度数据由维氏硬度测试仪直接获得，表中平均值代表的是测试试样表面 30 个点的维氏硬度平均值，最大差值是 30 个点中最大维氏硬度与最小维氏硬度的差值。对表 6 分析可知，不同公司阴极铜维氏硬度平均值呈现出：A>B>C>D 的规律性。说明 A 公司阴极铜硬度较高，D 公司阴极铜硬度较低。由此可知，晶粒细化能够在一定程度上提高电沉积铜的硬度。这是由于晶粒细小，晶界较多，试样变形初期，材料产生加工硬化，晶界对位错滑移起到较大的阻力，位错滑移速度比加载载荷增大速度低，同时内部晶粒之间滑移处于相互牵制状态[30]，使得试样的显微硬度明显上升。除此之外，A 公司阴极铜的上、中、下 3 个位置平均值相差较小，并且每个试样上 30 个点之间的维氏硬度($HV_{0.2}$)最大差值在 98 MPa 左右，另外 3 家公司电解铜板上、中、下 3 个位置的平均值相差较大，而且维氏硬度($HV_{0.2}$)最大差值能达到 196 MPa 左右。从侧面反映了 A 公司阴极铜不同位置组织性能相对均匀，而其他公司阴极铜不同位置的组织性能有较大的差异。引起较大差异的原因和晶粒的大小、分布不可分割。

表 6　不同公司阴极铜维氏硬度值

Table 6　Vickers hardness values of copper cathodes of different companies (×9.8 MPa)

Position	Company A		Company B		Company C		Company D	
	Average	maximum difference	Average	maximum difference	Average	maximum difference	Average	maximum difference
Upper	89.9	12.2	88.7	16.7	77.7	19.3	67.5	17.8
Middle	88.9	10.3	83.1	14.3	74.0	12.5	65.5	12.3
Lower	89.7	10.3	81.2	10.2	79.5	14.0	66.8	17.9
Overall average	89.5		84.3		77.1		66.6	

3 结　论

1）四家公司的阴极铜表面均在(220)晶面表现出强择优取向。但 A 和 B 公司阴极铜表面的各晶面择优取向程度差异较小，C 和 D 公司阴极铜表面只在(220)晶面表现出强择优取向。

2）A 公司阴极铜表面没有出现明显的结瘤，相对光滑；B 公司阴极铜表面出现尺寸较小的结瘤；C 和 D 公司阴极铜表面出现尺寸较大的结瘤。4 家公司阴极铜晶粒尺寸大小呈现出：A<B<C<D 的规律性；均匀分布性呈现出：A>B>C>D 的规律性。

3）4 家公司阴极铜材料强度呈现出：A>B>C>D 的规律性；水平方向和垂直方向断后延伸率均呈现出：A<C<B<D 的规律性；夏比 V 型缺口冲击功大小呈现出：A>B>C>D 的规律性；维氏硬度呈现出：A>B>C>D 的规律性。

4）织构的均匀化以及(111)晶面择优取向的提高有利于电沉积铜过程中晶粒的细化以及晶粒大小的均匀分布，从而提高阴极铜强度、硬度、韧性等力学性能，但晶粒的细化往往会降低阴极铜的塑性。通过对比 B 公司和 C 公司阴极铜可知，B 公司晶粒细小，塑性却较好，这是由于晶粒大小的均匀分布所导致。因此，组织的均匀化处理在一定程度上能够提高阴极铜的塑性。

参考文献　References

[1] Yu Wanbin(郁万斌). *Process Research and Application of High Nickel Crude Copper for the Production of Grade A Electrolytic Copper*(高镍粗铜生产 A 级电解铜的工艺研究与应用)[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015

[2] Du Tingting(杜婷婷). *Process Research on the Preparation of High Purity Copper by Electrolysis of Nitric Acid System*(硝酸体系电解制备高纯铜的工艺研究)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014

[3] Sap E, Uzun M. *Metal Science and Heat Treatment*[J], 2022, 63(9): 558

[4] Boulamanti A, Moya J A. *Resources Policy*[J], 2016, 49: 112

[5] Li W P, Li D L, Fu Q *et al. RSC Advances*[J], 2015, 5(98): 80 428

[6] Zhou Lingli(周玲丽). *Research on New Energy-saving Process of Copper Electrolysis*(电解铜节能新工艺的研究)[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013

[7] Zhang Chunfa(张春发). *Resource Recycling*(资源再生)[J], 2011(5): 48

[8] He Xiaohong(贺晓红), Yu Zhongzhu(余忠珠), Luo Jing(罗静). *Non-ferrous Metals, Smelting Part*(有色金属-冶炼部分)[J], 2001(5): 8

[9] Fang Yachao(方亚超), Pan Mingxi(潘明熙), Huang Hui(黄惠) *et al. Mineralogy*(矿冶)[J], 2021, 30(5): 61

[10] Dong Y, Gu Y, Zou Y *et al. Small*[J], 2016, 12(40): 5622

[11] Zhai Yanqiang(翟言强), Li Kezhi(李克智), Li Hejun(李贺军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 35(7): 1096

[12] Liu Zhijian(刘志健). *Microstructure and Grain Evolution Characteristics of Industrial Electrolytic Nickel Deposition Layer*(工业电解镍沉积层微观组织及晶粒演变特征)[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2021

[13] Orinnakova R, Turonova A, Kladekova D *et al. Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2006, 36(9): 957

[14] Gu Min(辜　敏), Yang Fangzu(杨防祖), Huang Ling(黄　令) *et al. Electrochemistry*(电化学)[J], 2002(3): 282

[15] Chandrasekar M S, Pushpavanam M. *Electrochimica Acta*[J], 2008, 53(8): 3313

[16] Niu J J, Yue Y L, Yang C W *et al. Applied Surface Science*[J], 2021, 561: 150 030

[17] Zhang Chunfa(张春发). *Resource Recycling*(资源再生)[J], 2011(6): 46

[18] Fang Jun(方　军), Zhang Han(张　涵), Xia Tiandong(夏天东) *et al. Metal Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2018, 25(3): 6

[19] Chai L Y, Xiong C Q, Zeng W Z *et al. JOM*[J], 2020, 72(11): 3876

[20] Ding Xincheng(丁辛城), Zhang Zhen(张　震). *Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(3): 815

[21] Zhang Zhen(张　震), Li Jun(李　俊). *Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报) [J], 2011, 21(8): 8

[22] Tarigopula V, Hopperstad O S, Langseth M *et al. European Journal of Mechanics-A/Solids*[J], 2008, 27(5): 764

[23] Gilman J J, Cumberland R W, Kaner R B. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2006, 24(1-2): 1

[24] Ma E, Zhu T. *Materials Today*[J], 2017, 20(6): 323

[25] Wang J, Zhou Q, Shao S *et al. Materials Research Letters*[J], 2017, 5(1): 1

[26] Shuang Delin(束德林). *Mechanical Properties of Engineering Materials*(工程材料力学性能)[M]. Beijing:

Machinery Industry Press, 2016

[27] Lv You(吕 游). *Study on the Organization and Properties of Electrolytic Nickel*(电解镍组织结构及性能研究)[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018

[28] Leitner T, Hohenwarter A, Ochensberger W *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 126: 154

[29] Fu Yanshu(付艳恕), Wang Zhen(王 震). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(8): 2458

[30] Ren X D, Zhou W F, Liu F F *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 363: 44

Comparison of Microstructure and Mechanical Properties of Several Types of Copper Cathodes

Xu Yangtao [1,2], Pei Liang [1,2], Dai Jingmin [1,2], Du Haiyang [1,2], Peng Yin [1,2]

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Reuse of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Baiyin Advanced Materials Research Institute, Lanzhou University of Technology, Baiyin 730900, China)

Abstract: In order to obtain high quality copper cathodes, microstructure and mechanical properties of copper cathodes produced by conventional electrolytic method from four companies in China was compared. The microstructure, grain size, grain orientation and fracture morphology of copper cathodes were analyzed by XRD, OM and SEM, and the mechanical properties of electrolytic copper sheets were analyzed by universal testing machine, impact testing machine and microhardness tester. The results show that the surface of copper cathodes produced by the traditional electrolytic method of the four companies all show strong selective orientation on the (220) crystal surface, and the homogenization of the texture has a certain effect on the grain refinement, while there is a certain relation between the grain size and mechanical properties, which shows that the smaller the grain size, the higher the strength, the hardness and the toughness of the material, but the grain refinement affects the plastic deformation ability of the material and reduces the elongation. In addition, all four companies' copper cathodes show characteristics typical of ductile fracture, and the abnormal fracture phenomenon during the tensile process indicates that the presence of defects such as nodules have a great impact on the performance of copper cathodes.

Key words: traditional electrolytic method; copper cathode; microstructure; mechanical properties

---

Corresponding author: Xu Yangtao, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973939, E-mail: xuyt@lut.edu.cn