

电镀 Cu-W-Ni 合金的热力学分析

李远会^{1,2}, 万明攀¹, 陈阵², 张晓燕¹, 郭忠诚²

(1. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550003; 2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650039)

[摘要] 借助 25 ℃ 下的 Cu-H₂O, Ni-H₂O 和 W-H₂O 的 *E*-pH 图, 说明了电镀 Cu, W, Ni 的可能性及范围, 并重点分析了电镀 Cu-W-Ni 合金的可能性。Cu-Ni 能在 Cu-H₂O 与 Ni-H₂O 系 *E*-pH 图叠合形成的共沉积区里析出。因 Cu-H₂O 与 W-H₂O 系的 *E*-pH 图叠合时无法形成 Cu-W 的共沉积区, Cu-W 不能在其对应离子的水溶液中析出, 但 Ni-W 能在 Ni²⁺, WO₄²⁻ 水溶液里诱导共沉积。理论和实验证明, 在含 Cu²⁺, Ni²⁺, WO₄²⁻ 的水溶液中能电镀制备 Cu-W-Ni 合金。

[关键词] 电镀; Cu-W-Ni 合金; *E*-pH 图; 热力学

[中图分类号] TQ153.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)05-0008-03

Thermodynamics Analysis of Electrodeposited Cu-W-Ni Alloys

LI Yuan-hui^{1,2}, WAN Ming-pan¹, CHEN Zhen², ZHANG Xiao-yan¹, GUO Zhong-cheng²

(1. Faculty of Materials and Metallurgy, University of Guizhou, Guiyang 550003, China;

2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650039, China)

[Abstract] Theoretically expression of Cu, Ni, W and Cu-W-Ni alloys electrodeposition possibility were thermodynamically analyzed by means of the potential-pH plots of Cu-H₂O, Ni-H₂O and W-H₂O at 25 ℃ normal temperature. It is found that Cu-Ni alloys can be deposited together in the thermodynamical stable region of the Cu-H₂O, Ni-H₂O potential-pH plots. Cu-W alloys aren't deposited without no thermodynamical stable region of the Cu-H₂O, W-H₂O potential-pH plots, only if Cu-W-Ni induced electrodeposition under the Ni²⁺ circumstances. It is possible that Ni-W alloys are prepared by the electrodeposition in the theory and experiment, which will be new method and theory for Cu-W-Ni serial contact materials' preparation.

[Key words] electrodeposition; Cu-W-Ni alloys; potential-pH plots; thermodynamics

铜钨合金具有高熔点、高硬度、高导电导热性、低热膨胀系数以及良好的抗电弧烧蚀性能, 是铜基电接触材料研究的热点之一。钨比铜熔点高, 其合金的制备以粉末冶金以及衍生工艺为主^[1-2], 产品质量往往受致密化、第二相均匀弥散、物相间浸润性、基体氧化、晶粒大小、工序复杂等关键控制技术问题困扰^[3-4]。电镀具有低温操作, 成本较低, 工艺易于控制, 镀层成分均匀、质量好、综合性能优异, 成品率高, 周期短等特点, 这给电镀制备、研究电接触材料提供了技术基础^[4-6]。

Ni 可以改善粉末冶金 Cu-W 触头的致密性、强度、电蚀性能等^[1,7-8], 向镀 Cu 液中加入 W 微粒, 电沉积 Cu-W 合金电接触材料已有报道^[4], 而电镀 Cu-W-Ni 多元合金电接触材料鲜见报道。笔者设想, 在含 Cu²⁺,

Ni²⁺, WO₄²⁻ 水溶液中, 电镀制备 Cu-W-Ni 铜基电接触材料。文中将从热力学角度分析电镀 Cu-W-Ni 合金材料的可行性。

1 *E*-pH 图分析

1.1 Cu-H₂O 体系

$T = 298 \text{ K}$, Cu-H₂O 体系中主要物质的标准生成自由能 ΔG_f^0 见表 1^[9]。该体系中主要考虑的反应及平衡

表 1 Cu-H₂O 体系中各主要物质的 ΔG_f^0
Tab.1 Free energy of the main substances
in Cu-H₂O system

	Cu	Cu ²⁺	CuO	Cu ₂ O	Cu(OH) ₂
ΔG_f^0	0	64.915	-127.072	-146.216	-35.655

[收稿日期] 2013-05-22; [修回日期] 2013-06-30

[基金项目] 国家自然科学基金(50964008); 贵州省科学技术基金黔科合 J 字[2012]2114 号

[作者简介] 李远会(1976—), 男, 副教授, 主要研究方向为表面改性。

条件见表 2。

表 2 Cu-H₂O 体系中主要反应和平衡条件
Tab.2 Main reactions and equilibrium conditions
in Cu-H₂O system

主要反应	平衡条件
① Cu ²⁺ +2e=Cu	E=0.337+0.0295lg a _{Cu²⁺}
② Cu ₂ O+2H ⁺ +2e=2Cu+H ₂ O	E=0.471-0.0591pH
③ 2Cu ²⁺ + H ₂ O+2e=Cu ₂ O+2H ⁺	E=0.203+0.0591pH+ 0.0591lg a _{Cu²⁺}
④ 2Cu(OH) ₂ +2H ⁺ +2e=Cu ₂ O+ 3H ₂ O	E=0.747-0.0591pH
⑤ Cu ²⁺ + 2H ₂ O=Cu(OH) ₂ +2H ⁺	pH=4.605-0.5lg a _{Cu²⁺}
a 2H ⁺ +2e=H ₂	E=-0.0591pH
b O ₂ +4H ⁺ +4e=2H ₂ O	E=1.229-0.0591pH

由 Cu-H₂O 系 E-pH 图(如图 1a 所示)看出,在 a-①-②线区域里,pH 在 0~14 范围内,Cu²⁺水溶液中均可能电镀 Cu。文中热力学分析只限于 E-pH 图电镀金属或合金的区域,图中 a,b 直线分别为 $\rho_{\text{H}_2}=\rho_{\text{O}_2}=1.01\times 10^5\text{ Pa}$ 时的平衡线,E-pH 表达式涉及的离子浓度均为 10⁻¹ mol/L。

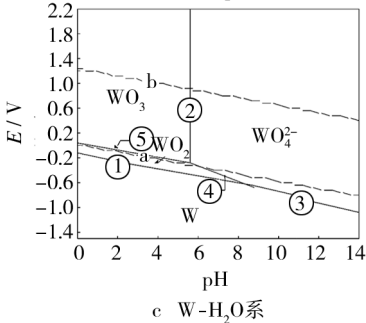
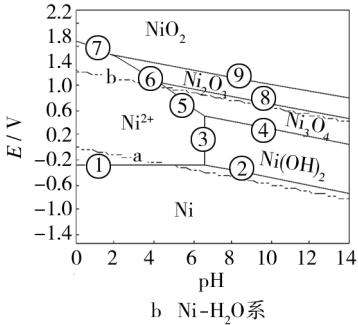
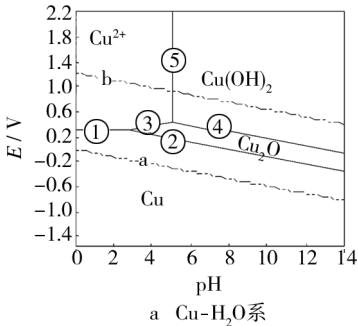


图 1 E-pH 图
Fig. 1 E-pH plot

1.2 Ni-H₂O 体系

T=298 K,Ni-H₂O 体系中主要物质的标准生成自由能 ΔG_f^0 见表 3^[10]。该体系中主要考虑的反应及平衡条件见表 4。

表 3 Ni-H₂O 系中各主要物质的 ΔG_f^0
Tab.3 Free energy of the main substances
in Ni-H₂O system

	Ni	Ni ²⁺	NiO ₂	Ni ₂ O ₃ · H ₂ O	Ni ₃ O ₄	Ni(OH) ₂
ΔG_f^0	0	-48.195	-198.550	-706.253	-711.227	-452.694

表 4 Ni-H₂O 体系主要反应和平衡条件
Tab.4 Main reactions and equilibrium conditions
in Ni-H₂O system

主要反应	平衡条件
① Ni ²⁺ +2e=Ni	E=-0.250+0.0295lg a _{Ni²⁺}
② Ni(OH) ₂ +2H ⁺ +2e=Ni+H ₂ O	E=0.110-0.0591pH
③ Ni(OH) ₂ +2H ⁺ =Ni ²⁺ +2H ₂ O	pH=6.084-0.5lg a _{Ni²⁺}
④ Ni ₃ O ₄ +2H ₂ O+2H ⁺ +2e=3Ni(OH) ₂	E=0.896-0.0591pH
⑤ Ni ₃ O ₄ +8H ⁺ +2e=3Ni ²⁺ +4H ₂ O	E=1.977-0.2364 pH- 0.0886lg a _{Ni²⁺}
⑥ Ni ₂ O ₃ +H ₂ O+6H ⁺ +2e=2Ni ²⁺ +4H ₂ O	E=1.753-0.1773 pH- 0.0591lg a _{Ni²⁺}
⑦ NiO ₂ +4H ⁺ +2e=Ni ²⁺ +2H ₂ O	E=1.677-0.1182 pH - 0.0235lg a _{Ni²⁺}
⑧ 3Ni ₂ O ₃ · H ₂ O+2H ⁺ +2e=2Ni ₃ O ₄ + 4H ₂ O	E=1.305-0.0591pH
⑨ 2NiO ₂ +2H ⁺ +2e=Ni ₂ O ₃ · H ₂ O	E=1.602-0.0591pH

由 Ni-H₂O 系 E-pH 图(如图 1b 所示)看出,a-①-②线范围内的区域里,Ni²⁺水溶液中能电镀 Ni,但该区域狭窄,容易引起析氢、渗氢或电沉积 Ni(OH)₂。

1.3 W-H₂O 体系

T=298 K,W-H₂O 体系中主要物质的标准生成自由能 ΔG_f^0 见表 5^[11]。W-H₂O 体系中主要考虑的反应及平衡条件见表 6。

表 5 W-H₂O 系中各主要物质的 ΔG_f^0
Tab.5 Free energy of the main substances
in W-H₂O system

	W	WO ₂	WO ₃	WO ₄ ²⁻
ΔG_f^0	0	-533.858	-764.110	-931.506

表 6 W-H₂O 体系主要反应和平衡条件
Tab.6 Main reactions and equilibrium conditions
in W-H₂O system

主要反应	平衡条件
① WO ₂ +4H ⁺ +4e=W+H ₂ O	E=-0.155-0.0591pH
② WO ₄ ²⁻ +2H ⁺ =WO ₃ +H ₂ O	pH=6.099+0.5 lg a _{WO₄²⁻}
③ WO ₄ ²⁻ +8H ⁺ +6e=W+4H ₂ O	E=0.029-0.079pH + 0.010 lg a _{WO₄²⁻}
④ WO ₄ ²⁻ +4H ⁺ +2e=WO ₂ +2H ₂ O	E=0.395-0.118pH + 0.0295 lg a _{WO₄²⁻}
⑤ WO ₃ +2H ⁺ +2e=WO ₂ +H ₂ O	E=-0.035-0.0591pH

由 W-H₂O 系 *E*-pH 图(如图 1c 所示)看出,析氢平衡线在 W 的平衡线上方,故 W 不能从 WO₄²⁻ 水溶液中析出。

2 *E*-pH 图叠合分析

参照文献[12]的分析方法,机械叠合 W-H₂O 系和 Cu-H₂O 系 *E*-pH 图,如图 2 所示。在图 2 中析氢平衡线 a 上方无 Cu, W 共沉积稳定区域,因此 Cu-W 假合金不能从 Cu²⁺, WO₄²⁻ 水溶液中析出。在 Ni²⁺ 诱导下, Ni-W 合金却能从 Ni²⁺, WO₄²⁻ 水溶液中析出^[13],其析出过程说法不一,还存在争议。

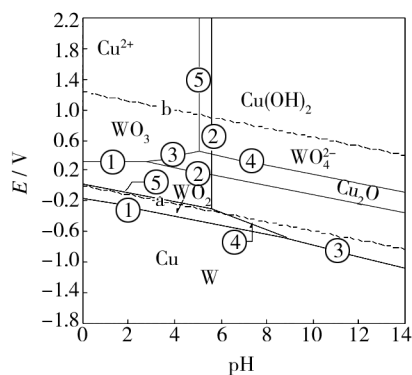


图2 Cu-W-H₂O 系 *E*-pH 叠合图

Fig. 2 *E*-pH plot of Cu-W-H₂O

因缺少 Cu-Ni 固溶体的热力学数据,文中将图 1a, b 叠合(如图 3 所示)发现,图 1b 中 a-①-②线围成的区域内,能够共沉积 Cu-Ni 合金。固溶体 Cu-Ni 热力学更趋于稳定,并不影响电镀 Cu-Ni 合金的可行性分析。目前,已有电镀制备 Cu-Ni 合金的相关报道^[13]。在 Cu²⁺, Ni²⁺, WO₄²⁻ 水溶液中,已镀出含 85.6% Cu, 6% W, 8.4% Ni(均为质量分数)的 Cu-W-Ni 药型罩^[14]。如镀 Cu-W-Ni 合金电接触材料,还需对镀液、操作条件、机理、性能等进行研究。

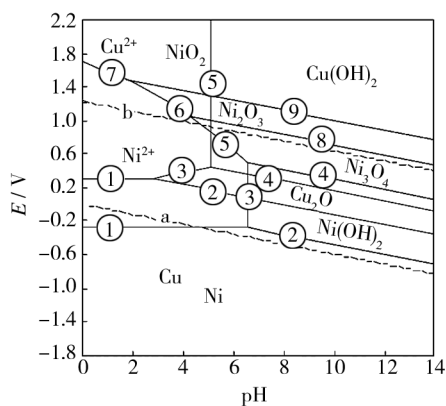


图3 Cu-Ni-H₂O 系 *E*-pH 叠合图

Fig. 3 *E*-pH plot of Cu-Ni-H₂O

3 结论

Cu-Ni 能在 Cu-H₂O 与 Ni-H₂O 系 *E*-pH 图叠合共沉积区析出。因 Cu-H₂O 与 W-H₂O 系的 *E*-pH 图叠合时无法形成 Cu-W 共沉积区,所以 Cu-W 不能在其对应的离子水溶液中析出,但 Ni-W 合金可以在 Ni²⁺, WO₄²⁻ 的溶液中诱导析出。理论和实验证明,采用电镀法制备 Cu-W-Ni 合金是可能的。Cu-W-Ni 电接触镀层还需在工艺条件、动力学、机理等方面进行进一步研究。

[参考文献]

- [1] 范景莲,严德剑,黄伯云,等. 国内外钨铜复合材料的研究现状[J]. 粉末冶金工业,2003,13(2):9—13.
- [2] 朱永兵,沈以赴. 钨铜纳米复合粉末的制备技术研究[J]. 金属功能材料,2006,13(5):31—35.
- [3] 刘兵发,谭敦强,周浪,等. 纳米钨-铜复合材料制备工艺的研究[J]. 材料导报,2005,19(z2):180—183.
- [4] 李远会,张晓燕,李广宇,等. 电沉积铜-钨复合镀层的表面形貌和性能研究[J]. 电镀与涂饰,2010,29(5):6—9.
- [5] 刘建平. 电镀银镍合金工艺及其在电接触材料生产中的应用[J]. 电镀与涂饰,2007,26(3):14—16.
- [6] 李文生,李亚明,张杰,等. 银基电接触材料的应用研究及制备工艺[J]. 材料报导,2011,25(6):34—39.
- [7] YANG X H, XIAO P, LIANG S H. Alloying Effect of Ni and Cr on the Wettability of Copper on W Substrate[J]. 金属学报(英文版),2008,21(5):369—379.
- [8] 谢健全,谢治华,黄和平,等. Cu-W-Ni-C 触头材料的研制[J]. 中南工业大学学报,2003,34(1):63—65.
- [9] 杨熙珍,杨武. 金属腐蚀电化学热力学电位-pH 图及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,1991:4—31,232—236.
- [10] 张欢. Ni-W-P-SiC 系列复合镀层脉冲电沉积工艺与性能研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2003.
- [11] 林传仙. 矿物及其有关化合物热力学数据手册[M]. 北京:科学出版社,1985:19—36.
- [12] 张英杰,范云鹰,杨显万,等. 电沉积 Zn-Fe 合金的热力学分析[J]. 有色金属,2004,56(3):18—20.
- [13] 沈品华. 现代电镀手册[M]. 北京:机械工业出版社,2010:34—131.
- [14] 何捍卫. 一种药型罩用铜基复合材料及其电铸方法、电铸液:中国,CN101787552A[P]. 2010-07-28.