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-H_2O，Ni-H_2O 和 W-H_2O 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-H_2O 与 Ni-H_2O 系 E-pH 图叠合形成的共沉积区里析出。因 Cu-H_2O 与 W-H_2O 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 Ni^{2+}，WO_4^{2-} 水溶液里诱导共沉积。理论和实验证明，在含 Cu^{2+}，Ni^{2+}，WO_4^{2-} 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-pan*[1], *CHEN Zhen*[2], *ZHANG Xiao-yan*[1], *GUO Zhong-cheng*[2]
(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-H_2O, Ni-H_2O and W-H_2O at 25 ℃ normal temperature. It is found that Cu-Ni alloys can be deposited together in the thermodynamical stable region of the Cu-H_2O, Ni-H_2O potential-pH plots. Cu-W alloys aren't deposited without no thermodynamical stable region of the Cu-H_2O, W-H_2O potential-pH plots, only if Cu-W-Ni induced electrodeposition under the Ni^{2+} 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

铜钨假合金具有高熔点、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 Cu^{2+}，Ni^{2+}，WO_4^{2+} 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-H_2O 体系

T=298 K，Cu-H_2O 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-H_2O 体系中各主要物质的 ΔG_f^0
Tab.1 Free energy of the main substances in Cu-H_2O system kJ/mol

	Cu	Cu^{2+}	CuO	Cu_2O	$Cu(OH)_2$
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。

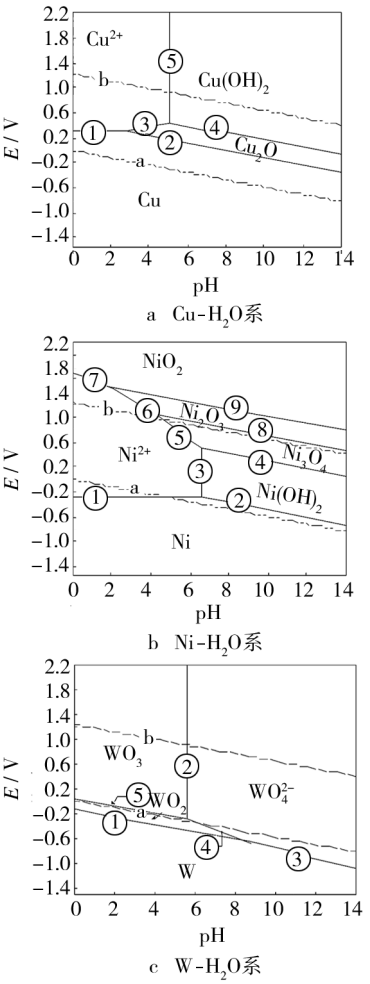
条件见表 2。

表 2　Cu-H_2O 体系中主要反应和平衡条件

Tab. 2 Main reactions and equilibrium conditions in Cu-H_2O system

主要反应	平衡条件
① $Cu^{2+}+2e=Cu$	$E=0.337+0.0295\lg a_{Cu^{2+}}$
② $Cu_2O+2H^++2e=2Cu+H_2O$	$E=0.471-0.0591pH$
③ $2Cu^{2+}+H_2O+2e=Cu_2O+2H^+$	$E=0.203+0.0591pH+0.0591\lg a_{Cu^{2+}}$
④ $2Cu(OH)_2+2H^++2e=Cu_2O+3H_2O$	$E=0.747-0.0591pH$
⑤ $Cu^{2+}+2H_2O=Cu(OH)_2+2H^+$	$pH=4.605-0.5\lg a_{Cu^{2+}}$
a　$2H^++2e=H_2$	$E=-0.0591pH$
b　$O_2+4H^++4e=2H_2O$	$E=1.229-0.0591pH$

由 Cu-H_2O 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,Cu^{2+}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 $\rho_{H_2}=\rho_{O_2}=1.01\times10^5$ Pa 时的平衡线,E-pH 表达式涉及的离子浓度均为 10^{-1} mol/L。



a　Cu-H_2O系

b　Ni-H_2O系

c　W-H_2O系

图 1　E-pH 图

Fig. 1 E-pH plot

1.2　Ni-H_2O 体系

$T=298$ K,Ni-H_2O 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-H_2O 系中各主要物质的 ΔG_f^0

Tab. 3 Free energy of the main substances in Ni-H_2O system　kJ/mol

	Ni	Ni^{2+}	NiO_2	$Ni_2O_3\cdot H_2O$	Ni_3O_4	$Ni(OH)_2$
ΔG_f^0	0	−48.195	−198.550	−706.253	−711.227	−452.694

表 4　Ni-H_2O 体系主要反应和平衡条件

Tab. 4 Main reactions and equilibrium conditions in Ni-H_2O system

主要反应	平衡条件
① $Ni^{2+}+2e=Ni$	$E=-0.250+0.0295\lg a_{Ni^{2+}}$
② $Ni(OH)_2+2H^++2e=Ni+H_2O$	$E=0.110-0.0591pH$
③ $Ni(OH)_2+2H^+=Ni^{2+}+2H_2O$	$pH=6.084-0.5\lg a_{Ni^{2+}}$
④ $Ni_3O_4+2H_2O+2H^++2e=3Ni(OH)_2$	$E=0.896-0.0591pH$
⑤ $Ni_3O_4+8H^++2e=3Ni^{2+}+4H_2O$	$E=1.977-0.2364\ pH-0.0886\lg a_{Ni^{2+}}$
⑥ $Ni_2O_3+H_2O+6H^++2e=2Ni^{2+}+4H_2O$	$E=1.753-0.1773\ pH-0.0591\lg a_{Ni^{2+}}$
⑦ $NiO_2+4H^++2e=Ni^{2+}+2H_2O$	$E=1.677-0.1182\ pH-0.0235\lg a_{Ni^{2+}}$
⑧ $3Ni_2O_3\cdot H_2O+2H^++2e=2Ni_3O_4+4H_2O$	$E=1.305-0.0591pH$
⑨ $2NiO_2+2H^++2e=Ni_2O_3\cdot H_2O$	$E=1.602-0.0591pH$

由 Ni-H_2O 系 E-pH 图(如图 1b 所示)看出,a-①-②线范围内的区域里,Ni^{2+}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-H_2O 体系

$T=298$ K,W-H_2O 体系中主要物质的标准生成自由能 ΔG_f^0 见表 5[11]。W-H_2O 体系中主要考虑的反应及平衡条件见表 6。

表 5　W-H_2O 体系中各主要物质的 ΔG_f^0

Tab. 5 Free energy of the main substances in W-H_2O system　kJ/mol

	W	WO_2	WO_3	WO_4^{2-}
ΔG_f^0	0	−533.858	−764.110	−931.506

表 6　W-H_2O 体系主要反应和平衡条件

Tab. 6 Main reactions and equilibrium conditions in W-H_2O system

主要反应	平衡条件
① $WO_2+4H^++4e=W+H_2O$	$E=-0.155-0.0591pH$
② $WO_4^{2-}+2H^+=WO_3+H_2O$	$pH=6.099+0.5\lg a_{WO_4^{2-}}$
③ $WO_4^{2-}+8H^++6e=W+4H_2O$	$E=0.029-0.079pH+0.010\lg a_{WO_4^{2-}}$
④ $WO_4^{2-}+4H^++2e=WO_2+2H_2O$	$E=0.395-0.118pH+0.0295\lg a_{WO_4^{2-}}$
⑤ $WO_3+2H^++2e=WO_2+H_2O$	$E=-0.035-0.0591pH$

由 W-H_2O 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 WO_4^{2-}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-H_2O 系和 Cu-H_2O 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 Cu^{2+},WO_4^{2-}水溶液中析出。在 Ni^{2+}诱导下,Ni-W 合金却能从 Ni^{2+},WO_4^{2-}水溶液中析出[13],其析出过程说法不一,还存在争议。

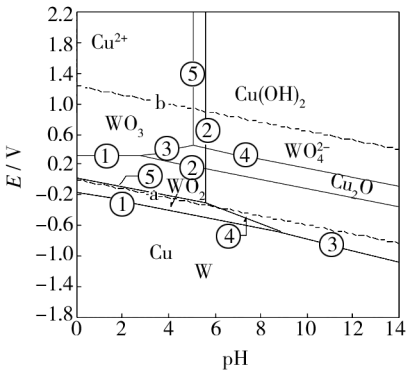


图 2 Cu-W-H_2O 系 *E*-pH 叠合图

Fig. 2 *E*-pH plot of Cu-W-H_2O

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 Cu^{2+},Ni^{2+},WO_4^{2-}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。

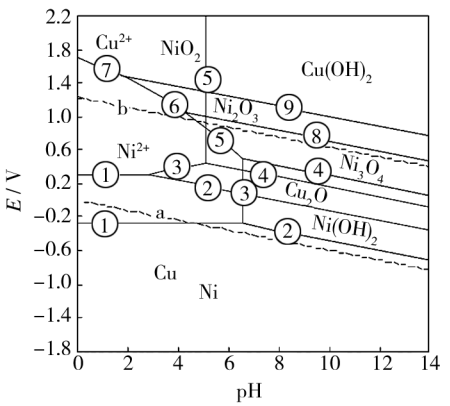


图 3 Cu-Ni-H_2O 系 *E*-pH 叠合图

Fig. 3 *E*-pH plot of Cu-Ni-H_2O

3 结论

Cu-Ni 能在 Cu-H_2O 与 Ni-H_2O 系 *E*-pH 图叠合共沉积区析出。因 Cu-H_2O 与 W-H_2O 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 Ni^{2+},WO_4^{2-}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.