

[文章编号] 1004-0609(2000)05-0715-04

$\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3\text{-ZnO}$ 体系熔盐镀钨^①

马瑞新, 周传华, 李国勋, 王超群, 孙丽虹

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

[摘要] 对 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3\text{-ZnO}$ 体系熔盐镀钨工艺进行了详细研究, 得到了获得金属钨镀层的工艺条件。结果表明: 在空气气氛中, 当氧化钨的浓度为 15%~30% 时, 于 850~950 °C 能得到金属钨镀层且镀层表面平整; 当其它条件都相同时, 在铜基体上获得钨镀层比钼基体上所需的温度略高一些; 扫描电镜照片显示钨镀层与钼基体之间有明显分界面, 元素线扫描结果证实镀层与钼基体间扩散层厚度仅为 2.5 μm , 基本不形成扩散层; 不同电流密度下所获得的钨镀层 X 射线衍射表明镀层中存在织构。

[关键词] $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3\text{-ZnO}$ 熔盐; 电镀; 钨镀层

[中图分类号] TQ153.19

[文献标识码] A

金属钨具有非常优异的性能: 最高的熔、沸点, 极高的强度、硬度, 很小的电子逸出功及很好的化学稳定性^[1]。同时, 其储量稀少, 具有重要的战略地位, 因此百余年来, 人们一直在尝试用各种方法制备金属钨的表面层。其中电镀法因为成本低、易于实现而备受人们关注。但是, 实践证明: 在水溶液及有机溶剂中, 只能得到金属钨与铁族元素的合金镀层或钨青铜层, 而不能得到纯金属钨镀层。所以, 制备金属钨镀层的电镀法都采用熔盐电镀法^[2~5]。关于熔盐介质中电镀钨的电解质体系, 作者在文献[5]中已有详细介绍。如文中所述, 氧化物电解质体系具有对氧、水分不敏感的优点, 操作条件较为宽松, 熔盐制备容易, 适于规模生产, 因而在各种镀钨电解质体系中备受青睐。

$\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3\text{-ZnO}$ 氧化物熔盐镀钨体系由前苏联专利提出。该体系可以在敞口条件下进行电镀, 而且添加 ZnO 后可降低熔体的熔点并能提高阴极电流密度^[6, 7]。但是, 有关该体系的基础研究工作报道较少, 因此, 进一步研究获得钨镀层的最佳工艺条件以及工艺参数与镀层的结构和性能之间的关系等是十分必要的。

本文即针对 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3\text{-ZnO}$ 氧化物熔盐镀钨体系所存在的上述问题进行了研究。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验所用 Na_2WO_4 , ZnO 及 WO_3 均为分析纯试剂; 高纯半透明刚玉坩埚作容器; 阳极钨丝用工业品, 阴极为电解纯铜片或冷轧钼片。

1.2 试验方法

将 Na_2WO_4 , ZnO 及 WO_3 分别置于烘箱中于 150 °C 下烘干 48h, 称重、混合, 在空气气氛中升温至预定值(850~950 °C), 放入阳极钨丝, 恒温 30 min, 放入阴极以 5~10 mA/cm² 的阴极电流密度预电解至阴极上析出表面质量较好的钨镀层, 然后, 换上正常阴极进行电镀。电镀结束后, 将阴极迅速提出, 淬入碱液洗去所沾盐, 用清水及去离子水冲洗干净, 烘干, 进行各种检测。

1.3 检测方法

X 射线衍射在理学 D/max-3C 型 X 射线衍射仪上用 CuK_α 辐射进行; 在剑桥 S250MK3 型扫描电镜上观察镀层与基体的界面形貌并进行元素线扫描分析; 结合力测试在自制设备上进行, 以室温至 300 °C 的热循环次数及弯折实验的弯折角度表示。

2 试验结果与分析

2.1 获得钨镀层的条件

为简化试验, 将 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnO-WO}_3$ 三元系按 $n(\text{Na}_2\text{WO}_4): n(\text{ZnO}) = 3.46: 1$ 转化为 $(\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnO})\text{-WO}_3$ 伪二元系进行研究^[4]。图 1 是以 100 mA/cm² 电流密度在铜基体上进行电镀所得的结

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59774025)

[收稿日期] 1999-10-28; [修订日期] 2000-03-02

[作者简介] 马瑞新(1967-), 讲师, 博士研究生。

果。由图 1 可见,在电解质组成一定的条件下,由温度决定阴极产物的种类和形态。例如,对于 WO_3 为 20% (摩尔分数) 的熔盐,在 800 °C 以下的温度电镀时,获得的是从深棕色到金黄色的钨青铜,其形态可以是大的钨青铜颗粒,也可能是表面状态很好的钨青铜镀层; 800~850 °C 电镀,得到的是黑泥状金属钨,没有金属光泽; 在 850 °C 以上进行电镀获得的才是具有金属光泽的钨镀层,进一步提高温度,镀层晶粒变细,表面质量提高。但过高的操作温度将增加熔盐的腐蚀作用,而且操作不便。因此,操作温度以 850~950 °C 为宜。

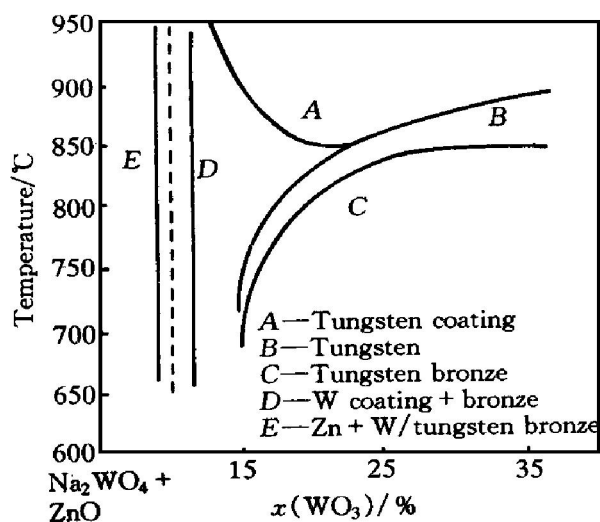


图 1 铜基体上的电镀结果 ($J = 100 \text{ mA/cm}^2$)

Fig. 1 Results of electrochemical process on copper substrate in $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnO-WO}_3$ melts

当温度一定时(例如 900 °C 时),在上述伪二元系中,当氧化钨浓度低于 8% 时,析出的是金属锌,其中含有少量钨;当氧化钨含量为 8%~13% 时,析出的大部分是具有金属光泽的钨,但其中不均匀地分布着一些黑色、无光泽的小区域;进一步提高氧化钨含量,至约 15% 时,析出的是质量完好的钨镀层。温度一定, WO_3 含量的变化对析出物形态的影响主要与熔盐组成有关。熔盐急冷样品的 XRD 结果表明:凡熔盐中有游离氧化锌相的,就不能得到金属钨的单质,不管这种单质是具有金属光泽的钨镀层还是黑泥状金属钨。因此,选择合适的熔盐组成是获得钨镀层的先决条件之一。

2.2 基体对镀层的影响

图 2 表示相同条件下在钼基体上电镀与在铜基体上电镀的差别。可见,在相同的工艺条件下,在钼基体上获得镀层要比在铜基体上获得镀层所需的温度更低一些。这种差异主要来自钨、钼与铜的晶体结构差别:金属钨、钼均为体心立方结构,其晶格常数分别为 1.41 和 1.39 Å 相差仅约 1.44%,

而金属铜为面心立方结构,原子半径较钨有较大差别,为 1.28 Å^[8],故此,在铜上形成钨晶核要比在钼上困难一些,反映到电镀工艺上就是当熔体组成一定时,在钼上获得钨镀层所需的温度要比在铜上低一些。

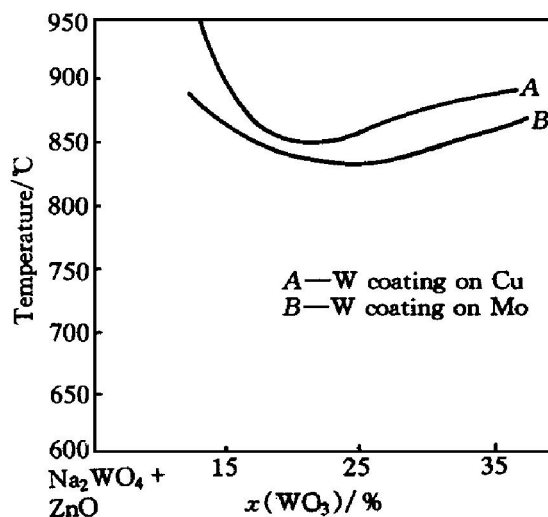


图 2 铜和钼基体上钨镀层的差异

Fig. 2 Difference between W coatings on copper and molybdenum substrates ($J = 100 \text{ mA/cm}^2$)

2.3 电流密度的影响

图 3 为不同电流密度下所得镀层的 XRD 曲线。可见,熔盐电镀法所得金属钨镀层的晶体取向随操作条件变化而变化:在形成镀层的前提下,电流密度升高对于非密排面(211)面的生长是有利的;但当电流密度大到足以形成枝晶时,枝晶的取向为(110)取向,这一点与体心立方晶体结构的原子排列中(110)面为最密排面,且最密排面为优先生长面^[9, 10]的结论是一致的;随着电流密度提高,即随着相同时间内被还原的钨原子数目增加,(200)和(211)取向的数量不断提高,说明当密排面的生长速度达到饱和后,被还原的钨原子就进入非密排的(200)和(211)面,同时也说明选择合适的工艺条件,钨镀层既可以(110)取向为主,也可以(211)取向为主,还可能是(110),(200)和(211)等取向的混合物。对多晶镀层而言,不同取向所占比例将最终影响镀层的整体性能,因此,镀层晶体取向随电流密度变化而变化的结果为制备具有所需性能的镀层提供了一种有效途径。

2.4 扫描电镜(SEM)分析

为了观察镀层的组织结构,进行了扫描电镜分析,图 4 为扫描电镜照片,图 4 的右侧为界面元素线扫描结果。由图 4 可见,钨镀层与钼基体之间具有明显的分界面,界面扩散层厚度约为 2.5 μm;界面的镀层一侧晶粒取向的随机性较大,而且晶粒度

也很小, 因此有理由认为在界面上钨原子进行了重新形核; 随着镀层厚度增加, 晶粒取向逐渐趋于一致, 晶粒度也逐渐增加, 形成明显的柱状晶, 这种结果表明被还原的钨原子吸附到已形成的晶核上时没有重新形核而是在原有的晶核上继续长大, 原子吸附到不同晶面上的速度不同, 即通过晶面择优生

长有些取向的晶粒被“淘汰”, 最后被保留下来的晶粒取向基本一致, 形成镀层中最常见的柱状晶结构。

2.5 镀层与基体的结合力

镀层与基体的结合力检测结果为: 镀层经 0~300 ℃ 的热循环10次后仍然结合良好, 未发生明显

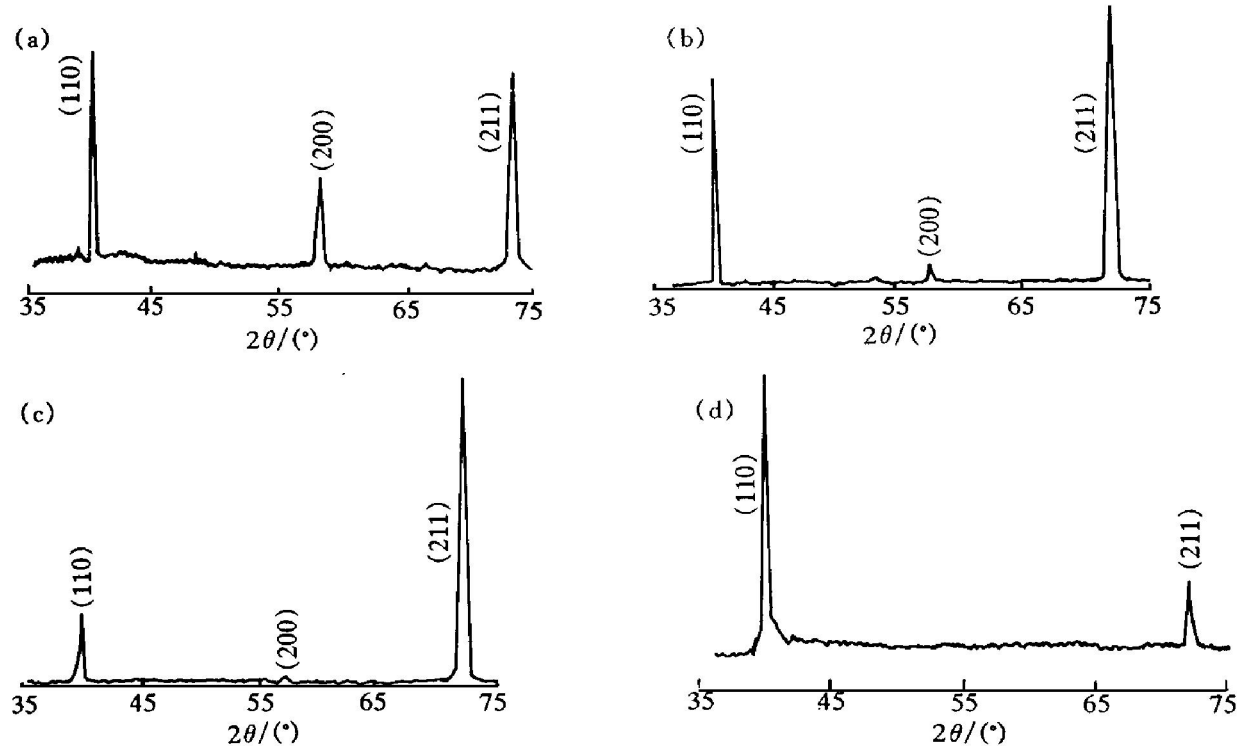


图 3 不同条件下钨镀层的 X 射线衍射结果(905 ℃)

Fig. 3 XRD patterns of tungsten coatings (905 ℃)

- (a) —Tungsten coating ($J=100\text{ mA/cm}^2$); (b) —Tungsten coating ($J=131\text{ mA/cm}^2$);
(c) —Tungsten coating ($J=189\text{ mA/cm}^2$); (d) —Dendritic tungsten ($J=240\text{ mA/cm}^2$)

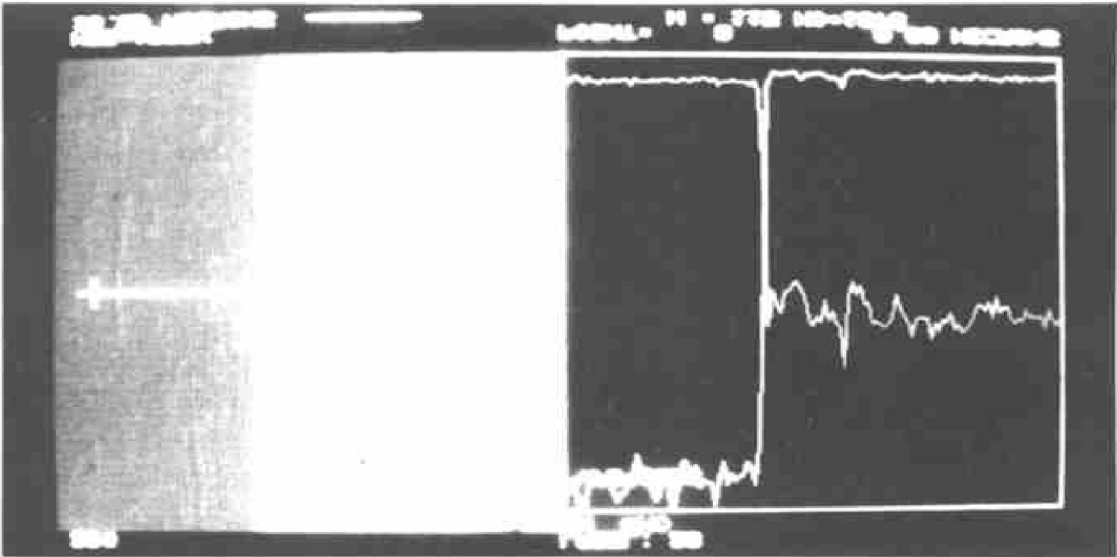


图 4 W-Mo 界面形貌及元素线扫描结果

Fig. 4 Morphology of W-Mo interface and linear sweeping results of W and Mo (1 000 ×)

分离现象; 进行 45°弯折时, 镀层与基体结合良好, 进行 90°弯折时, 镀层与基体一起折断, 目测断口未发现分离, 表明镀层与基体结合良好。

3 结论

- 1) 选择合适的熔盐组成及温度, 在 $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3\text{-ZnO}$ 体系中可以在开口条件下获得性能良好的金属钨镀层;
- 2) 镀层为柱状晶, 与钼基体基本不形成扩散层;
- 3) 镀层取向随电流密度变化而变化;
- 4) 镀层与基体结合良好, 抗 45°~ 90°弯折; 能经受室温至 300 °C 的热冲击。

[REFERENCES]

- [1] LI Hong-gui(李洪桂). Metallurgy of Rare Metals(稀有金属冶金学) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990. 5- 20.
- [2] YANG Qi-qin(杨绮琴). 融盐电沉积稀土金属及其合金的研究 [J]. Electrochemistry(电化学), 1997, 3(2): 117- 118.
- [3] Senderoff S and Mellors G W. Coherent coatings of refractory metals [J]. Science, 1976, 153(3743): 1575- 1580.
- [4] White S H and Twardoch V M. The chemistry and electrochemistry associated with the electroplating of group VIA transition metals [J]. J Appl Electrochem, 1987, 17: 225- 229.
- [5] MA Ru-xin(马瑞新) and LI Guo-xun(李国勋). 熔盐镀钨的历史与发展趋势 [J]. Material Protection(材料保护), 1999, 32(2): 4- 6.
- [6] Baraboshkin A N, Zavorochin L N, Kocichin L T, et al. Melts for tungsten electrodeposition [P]. USSR 663764, 1979- 09- 27.
- [7] Baraboshkin A N and Bychin V P. Electrochemical behavior of tungsten in tungstate melts [J]. Elektrokhemia, (in Russian), 1984, 20: 543- 547.
- [8] LI Shi-tang(李树棠). X-ray Diffraction and Electron Microscopy for Metals(金属 X 射线衍射与电子显微分析技术) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1980. 216- 217.
- [9] SHI Nai-li(史乃立) and CAI You-qing(蔡幼庆). 金属枝晶生长方向的研究 [J]. Journal of Applied Science(应用科学学报), 1984, 2(1): 49- 55.
- [10] ZHOU Shao-min(周绍民). Principle and Methodology for Electrodeposition(金属电沉积原理与研究方法). Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 1987. 316- 320.

Tungsten electrodeposition in $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3\text{-ZnO}$ molten salts

MA Ru-xin, ZHOU Chuan-hua, LI Guo-xun, WANG Chao-qun, SUN Li-hong
(General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China)

[Abstract] The tungsten electrodeposition process in $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3\text{-ZnO}$ molten salts has been approached in details. The optimized conditions for tungsten coatings have been obtained. When the concentration of WO_3 ranges between 15% and 30% (mole fraction) a plain tungsten coating can be achieved in an open air condition at 850~ 950 °C. The temperature for tungsten coating on copper substrate is higher than that on molybdenum. SEM shows that there is a distinct interface between tungsten coating and substrate. ELS(element linear sweep) indicates that there is a very thin diffusion layer between tungsten coating and molybdenum substrate. X-ray diffraction displays that there are textures in the tungsten coatings.

[Key words] $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3\text{-ZnO}$ molten salts; electrodeposition; tungsten coating

(编辑 彭超群)