

Cu-ZrW₂O₈复合镀层的制备

谭澄宇, 郑学斌, 赵旭山, 刘宇, 李劲风

(中南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙, 410083)

摘要:以ZrO₂和WO₃为原料,通过两步烧结法制备具有负热膨胀性的钨酸锆(ZrW₂O₈)粉体,利用X射线衍射(XRD)对合成粉体进行分析。在含ZrW₂O₈粉体的酸性镀铜溶液中进行复合电镀,就电流密度、电镀时间以及添加剂对复合镀层中ZrW₂O₈粉体含量的影响进行分析,并利用扫描电镜(SEM)对不同条件下镀层表面的微观形貌进行观察与分析。实验结果表明:电流密度控制在2 A/dm²时,镀层中能获得较高的粉体含量;随着电镀时间延长,粉体在镀层中含量呈峰值变化;镀液中添加十六烷基三甲基溴化氨(CTAB)或十二烷基硫酸钠(SDS)并不利于复合镀层中ZrW₂O₈粉体含量的提高。

关键词: Cu-ZrW₂O₈复合镀层; 负热膨胀; 电镀; 粉体

中图分类号: TG425.2

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)02-0234-05

Preparation of Cu-ZrW₂O₈ composite coatings by electric deposition

TAN Cheng-yu, ZHENG Xue-bin, ZHAO Xu-shan, LIU Yu, LI Jing-feng

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Negative thermal expansion material ZrW₂O₈ powders were synthesized using ZrO₂ and WO₃ as raw materials. ZrW₂O₈ powder feature was characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis. Cu-ZrW₂O₈ composite coatings were prepared in acidic solution containing zirconium tungstate particles. The effects of electric current density, plating time and addition agent on the content of ZrW₂O₈ particles in the composite coating were studied. The morphologies of Cu-ZrW₂O₈ composite coatings under various plating conditions were characterized by SEM. The results show that there are more ZrW₂O₈ particles in the composite coating at the current density of 2 A/dm². In the content there may occur little peak change with plating time and it is debasement adding CTAB (cetyltrimethyl ammonium bromide) or SDS (lauryl sodium sulfate) in electrolyte solution.

Key words: Cu-ZrW₂O₈ composite coating; negative thermal expansion; electroplating; powder

1996年T. A. Mary等^[1]对ZrW₂O₈化合物负热膨胀性质进行了研究,从物理角度解释了负热膨胀现象,此后,人们对钨酸锆的性质如ZrW₂O₈化合物相结构与高温转变,ZrW₂O₈负热膨胀性质以及制备技术等进行了研究^[2-6]。

ZrW₂O₈有3种晶体结构形式:α-ZrW₂O₈,β-ZrW₂O₈和γ-ZrW₂O₈。其中:α-ZrW₂O₈与β-ZrW₂O₈为2种立方结构相,其负热膨胀系数分别为-8.7×10⁻⁶/°C与

-4.9×10⁻⁶/°C;高压下为斜方晶结构的γ-ZrW₂O₈,负膨胀系数为-1.0×10⁻⁶/°C。铜具有较强的导热、导电能力,但其膨胀系数偏大,若将铜与具有负热膨胀性质的ZrW₂O₈复合制成Cu-ZrW₂O₈材料,则既可以维持材料良好的导热性能,还可以大幅度降低材料的热膨胀系数,精确调控材料的膨胀系数,这种特殊性能的复合材料在电子、信息、光学等领域将具有广阔的应用前景。

收稿日期: 2007-04-05; 修回日期: 2007-06-06

基金项目: 民口配套项目(MKPT-04-017)

通信作者: 谭澄宇(1963-),男,湖南长沙人,博士,从事材料及材料表面研究;电话: 0731-8830270; E-mail: tanchengyu@tom.com

H. Holzer 等^[7-9]采用热等静压的方法制备 Cu-ZrW₂O₈ 复合材料,戴恩斌等^[10]采用压力熔渗的方式制备 ZrW₂O₈/6013Al 复合材料。在制备过程中采用这些方法不可避免地需要加热和加压。而随着温度以及压力的增大,ZrW₂O₈ 的负热膨胀性质受到影响^[11-13],如: α -ZrW₂O₈ 晶体在 170~173 °C 出现向 β -ZrW₂O₈ 晶体的相转变;在高温下,ZrW₂O₈ 会发生分解出现 WO₃ 和 ZrO₂;钨酸锆在烧结制备复合材料过程中可能与铜发生反应,从而降低甚至丧失复合材料的设计性能。因此,采用传统的压力压制高温烧结方式制备出理想的 Cu-ZrW₂O₈ 复合材料有较大困难。

利用电沉积制备合金^[14-15]或复合薄膜甚至块状材料的技术和方法较多,但采用(室温)复合电沉积的方式制备 Cu-ZrW₂O₈ 复合材料的研究很少,为此,本文作者首先通过固相法合成负热膨胀的钨酸锆粉体,然后,将其放入酸性镀铜溶液中进行电镀。

1 实验方法

采用分析纯 ZrO₂ 和 WO₃ 粉末为原料,按一定化学计量比例称量;将 ZrO₂ 和 WO₃ 粉末放在研钵中研磨,混合均匀,再放到坩埚中,在 600 °C 高温烧结炉中预先焙烧数小时,于 1 170 °C 继续焙烧 24 h,淬冷得到合成产物。将产物破碎、反复研磨得到粒径为 10~20 μ m 的产物粉体;用 Rigaku D/max2500 型 X 射线衍射仪分析合成产物的组成与结构。

以酸性硫酸铜溶液为母液,在镀液中加入 10 g/L 钨酸锆粉体;通过磁力搅拌使合成粉体悬浮在镀液中,选用纯铜片为阳极和基体阴极;施镀条件如下:电流密度为 2~10 A/dm²,电镀时间为 1~3 h,镀液温度为 25 °C,镀液 pH 值为 1.1。在镀液中添加少量阳离子表面活性剂 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)或阴离子表面活性剂 SDS(十二烷基硫酸钠)。

采用 Sirion200 型场发射扫描电镜对镀层表面形态与粉体分布进行观察,并利用 GENESIS60S 型能谱仪(EDS)进行低倍面成分分析以测定复合镀层中钨酸锆粉体的含量,并对复合镀层表面微区进行成分分析。

2 实验结果与分析

2.1 钨酸锆粉体的制备

利用 ZrO₂ 与 WO₃ 合成的产物,其外观呈浅淡黄或白色;将产物通过研钵反复研磨制成细小粉体颗粒。粉体微粒的扫描电镜形貌如图 1 所示。由于钨酸锆粉

体导电性差,观察前先进行粉体喷金处理。由图 1 可以看出,所制备的粉体粒径较大,为 10~20 μ m,呈多边形块状;在大块状颗粒表面上有一些更细小的“卫星粉体”,可能是在研磨过程中产生的。

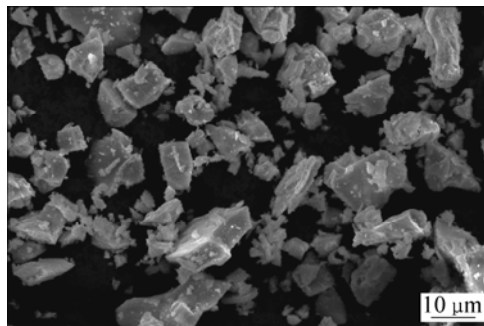
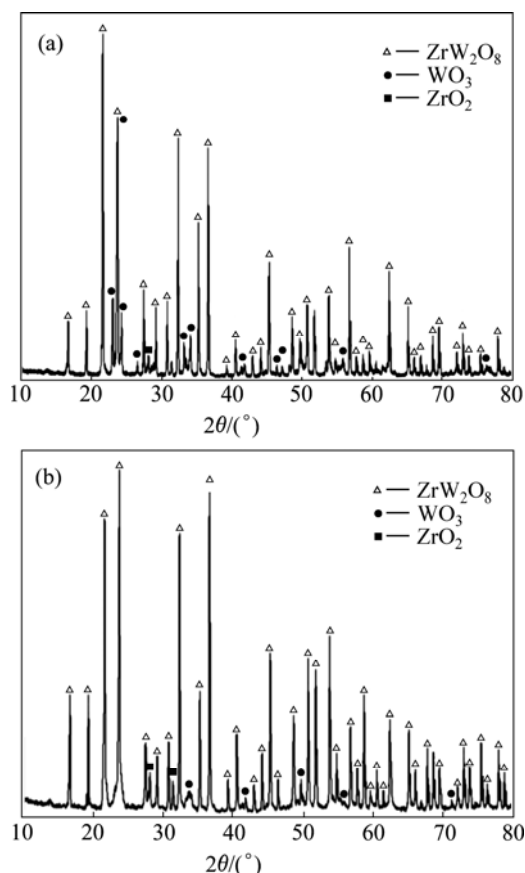


图 1 合成粉体 ZrW₂O₈ 的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphology of synthesis powder ZrW₂O₈

为了检测于 1 170 °C 烧结 24 h 后,合成反应 $2\text{WO}_3 + \text{ZrO}_2 = \text{ZrW}_2\text{O}_8$ 进行得是否充分,分别从反应烧结体外部与内部取样进行 X 射线衍射分析,其相应的衍射图谱如图 2(a)与 2(b)所示。对衍射图谱进行标



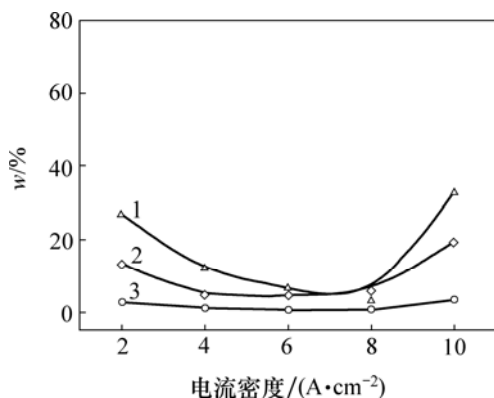
(a) 内部粉体; (b) 外部粉体

图 2 于 1 170 °C/24 h 合成粉体 ZrW₂O₈ 的 X 射线衍射图谱
Fig.2 X-ray diffraction patterns of synthesis powder ZrW₂O₈ sintered at 1 170 °C for 24 h

定,发现于 1 170 °C 焙烧至 24 h, 烧结体外部与内部反应均比较充分, 所生成的产物主要是 α - ZrW_2O_8 或 β - ZrW_2O_8 立方晶体, 可能还有少量反应尚不完全所残留的 WO_3 和极少量 ZrO_2 物质。 α - ZrW_2O_8 立方晶体与 β - ZrW_2O_8 立方晶体结构及晶胞参数非常接近, 其衍射峰的位置一致, 很难区别。本试验将炙热坩埚直接淬入水中, 按照文献[16]中的工艺条件, 所制备的钨酸锆主要为 α - ZrW_2O_8 立方晶体, 其负热膨胀系数为 $-8.7 \times 10^{-6}/K$ 。通过对图 2(a)与图 2(b)所示的衍射峰高度进行对比分析, 可以初步判定, 烧结体外部比内部反应更加充分, 采用这种两步法合成反应所制备的 ZrW_2O_8 粉体, 其质量分数应高于 98%。

2.2 电流密度对镀层粉体含量的影响

将所制备的钨酸锆粉体添加到酸性镀铜溶液中, 选择在不同的电流密度下进行复合电镀; 利用能谱仪对镀层中 Zr 和 W 的含量进行检测, 以此分析镀层中钨酸锆粉体的含量, 实验结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 随着电流密度增加, 镀层中的 W 和 Zr 含量略降低, 但随着电流密度进一步增加, W 和 Zr 含量又显著增大, 根据能谱所测的 Zr 含量, 可以绘制出复合镀层中 ZrW_2O_8 粉体含量随电流密度的变化曲线; 在电流密度为 $2 A/dm^2$ 时施镀, 镀层中 ZrW_2O_8 体积分数达到 27%左右。



电镀时间为 1 h, pH 值为 1.1, 镀液温度为 25 °C

1— ZrW_2O_8 ; 2—W; 3—Zr

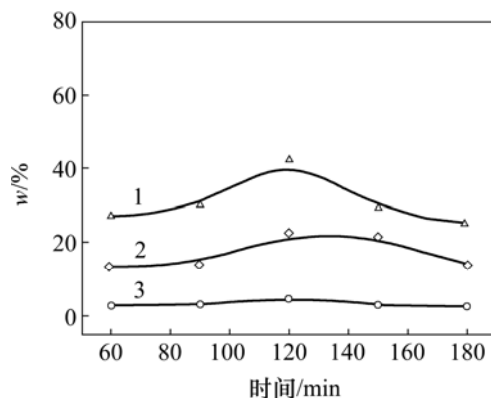
图 3 电流密度对复合镀层中钨、锆和 ZrW_2O_8 含量的影响

Fig.3 Influence of current density on contents of W, Zr and ZrW_2O_8 in composite coatings

2.3 电镀时间对镀层中粉体含量的影响

电镀时间对镀层中 W, Zr 和 ZrW_2O_8 粉体含量的影响如图 4 所示。由图 4 可以看到, 随着电镀时间延长, 镀层中 Zr 含量变化很不明显, 而镀层中 W 含量

随着电镀时间延长有所增加, 在 120 min 左右有 1 个峰值; 随后, 进一步延长电镀时间, W 含量有所下降。 ZrW_2O_8 粉体在镀层中的含量随电镀时间的延长也呈现峰值形式的变化, 峰值处 ZrW_2O_8 的体积分数约为 45%。



电流密度为 $2 A/dm^2$, pH 值为 1.1, 镀液温度为 25 °C

1— ZrW_2O_8 ; 2—W; 3—Zr

图 4 电镀时间对 W, Zr 与 ZrW_2O_8 在镀层中含量的影响

Fig.4 Influence of plating time on contents of W, Zr and ZrW_2O_8 in coatings

2.4 添加剂对镀层中粉体含量的影响

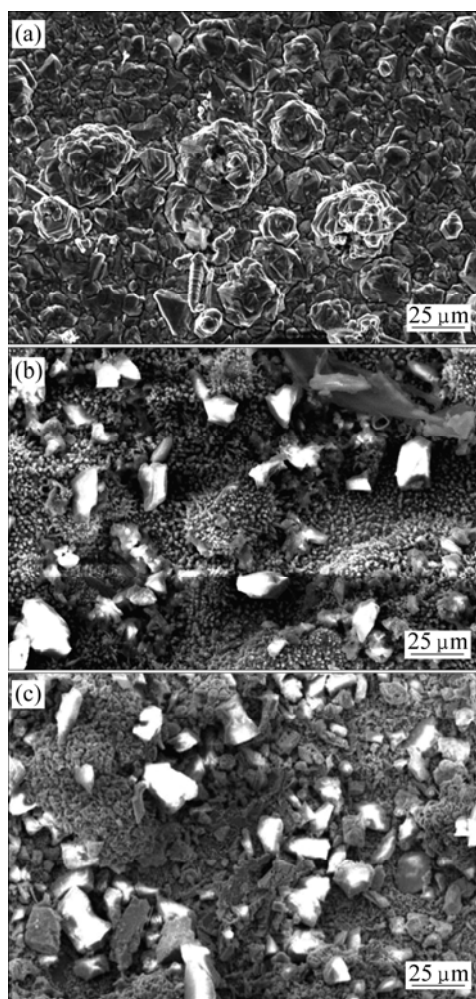
在含钨酸锆(ZrW_2O_8)粉体的酸性镀铜溶液中分别添加 CTAB 或 CTAB+SDS 进行复合电镀, 通过能谱仪测定复合镀层表面 W 和 Zr 含量, 结果如表 1 所示。由表 1 可以看到, 在镀液中添加 CTAB+SDS 后施镀其复合镀层表面 W 和 Zr 含量很低, 只添加 CTAB 的镀层 W 和 Zr 含量明显增加; 在不添加添加剂的镀液中施镀, 其镀层表面 W 和 Zr 含量较高。在不同条件下, 复合镀层的扫描电镜照片如图 5 所示。

电沉积 Cu- ZrW_2O_8 复合镀层的本质是通过电沉积金属铜将钨酸锆固体颗粒嵌入铜镀层中, 以形成两相复合镀层; 镀液中悬浮的钨酸锆粉体在静电力、范德华力等因素作用下^[17], 部分粉体首先会吸附在电极表面上。试验结果表明, 在酸性镀铜溶液中阴极铜基片的实测开路电位为 0.06~0.08 V, 镀液中添加钨酸锆粉

表 1 添加剂对镀层中粉体含量的影响

Table 1 Influence of addition agent on content of

添加剂	W, Zr and ZrW_2O_8		w/%
	W	Zr	ZrW_2O_8
无添加剂	37.65	5.08	45.86
CTAB	26.57	0.84	9.09
CTAB+SDS	0.87	0.12	1.34



电流密度为 2 A/dm², pH 值为 1.1, 镀液温度为 25 °C
(a) 添加 CTAB+SDS; (b) 添加 CTAB; (c) 无添加剂

图 5 添加剂对复合镀层形貌的影响

Fig.5 Influence of addition agent on Cu-ZrW₂O₈ coatings

体后再测铜基片的开路电位, 已升至 0.1 V 左右, 其原因可能是阴极铜片插入镀液时便在阴极表面上吸附许多粉体。从热力学角度看, 铜的平衡电极电位比氢的电极电位高, 铜的沉积反应将先于析氢反应发生。但是, 随着电镀过程中阴极电流密度的逐渐增加, 由于微粒遮盖住部分阴极表面^[18], 而钨酸锆微粒导电能力弱, 使阴极真实电流密度增大, 从而进一步提高了阴极过电位, 有可能导致析氢反应发生。氢气在阴极上析出既降低了基体镀层的质量, 又会阻碍微粒与基体金属的共沉积, 因此, 随着阴极电流密度的增加, 钨酸锆粉体在镀层中的含量有所下降; 但进一步增大电流密度, 阴极过电位也进一步增大, 致使电场力增强, 即阴极对吸附着正离子的固体微粒的静电引力增强, 对微粒与基体金属的共沉积有一定的促进作用, 所以, 在这种情况下, 随着阴极电流密度增加, 镀层中 ZrW₂O₈ 微粒含量会逐渐增大。在本试验中, 电流

密度加大至 10 A/dm², 镀层表面上 ZrW₂O₈ 体积分数达到 33% 以上; 但是, 若电流密度过大, 由于受析氢反应等因素影响, 复合镀层表面质量会明显下降。

关于电镀时间对镀层中粉体含量的影响, 一般认为, 延长电镀时间并不能缩短极限时间, 因此, 单纯延长电镀时间对复合镀层中微粒含量影响不太大。本试验发现, 随着电镀时间延长, Zr 含量变化不大, 但是, 镀层表面 W 含量仍明显呈峰值变化。经观察发现: W 含量较高时, Zr 含量也较高, 但是与 ZrW₂O₈ 化合物中 W 和 Zr 的摩尔比不符, 按照 ZrW₂O₈ 钨酸锆化合物固定的化学组成分析, W 在镀层中的原子分数超过 ZrW₂O₈ 化合物中 Zr 的原子分数, 这在图 3 和表 1 中也有所反映。试验中又针对镀层钨酸锆颗粒进行点分析, 发现在钨酸锆颗粒上也是 W 含量稍高, 其原因可能是粉体中除了钨酸锆外, 还有少量未反应完全残留的 WO₃ 粉体, 细小的 WO₃ 粉末吸附在钨酸锆颗粒表面上; 从 W-H₂O 系的 E-pH 曲线可以看出, 在酸性镀液中长时间电镀, 残留的 WO₃ 还可能发生还原反应, 由 WO₃ 还原为 W₂O₅ 和 WO₂, 最终生成 W, 导致复合镀层表面 W 含量偏高。

在酸性镀铜液中, 在 2 A/dm² 电流密度条件下电沉积铜, 其镀层形态通常是六角棱锥状或块状^[19]。但从图 5 可以看到, 没有加添加剂 CTAB 和 SDS 等物质的酸性镀铜液, 其施镀后金属镀层表面没出现经典的棱锥状或块状, 而呈现出凹凸不平的粉末状镀层。其原因可能是镀液中引入粉体, 使阴极过电位增大, 导致析氢反应发生, 从而影响了金属镀层质量。在镀液中添加阳离子活性剂 CTAB, 复合镀层中粉体含量并未增加, 但是, 金属镀层表面呈现出细小尖刺状的镀层晶粒特征, 反映了粉体与添加剂联合作用的影响。在镀液中添加 CTAB+SDS, 镀层中钨酸锆粉体含量更低, 复合镀层表面呈丘陵或团块状, 这种镀层形态显然与添加剂 SDS 的引入有关。SDS 是阴离子型表面活性润湿剂, 添加 SDS 主要是减少氢在阴极表面的停滞时间, 但是, SDS 添加剂在阴极表面上吸附, 极大地阻碍了铜基体镀层的生长, 致使镀层表面呈现出“丘陵”或团块状; 添加剂 SDS 还在钨酸锆粉体表面上吸附, 显著降低了镀层上钨酸锆粉体的含量。可见, 在酸性镀液中添加 CTAB 或 SDS 并没有提高镀层中钨酸锆颗粒含量。

3 结 论

a. 通过 600 °C+1 170 °C/24 h 烧结制备了 ZrW₂O₈

粉体。所采用的两步法合成工艺操作简便, 合成粉体中 ZrW_2O_8 含量较高。

b. 在酸性镀铜液中制备了 $Cu-ZrW_2O_8$ 复合镀层, 在电流密度为 $2 A/dm^2$, 镀液 pH 值为 1.1, 温度为 $25\text{ }^\circ C$ 时电镀, 铜镀层中 ZrW_2O_8 体积分数达到 25%~45%。

c. 在电流密度为 $2\sim 10 A/dm^2$, 电镀时间为 1~3 h 时, 随着电流密度增加, ZrW_2O_8 粉体在镀层中的含量先略降低, 然后逐渐上升; 随着电镀时间延长, 粉体在镀层中的含量略呈峰值变化; 镀液中添加 CTAB 或 SDS 能明显影响复合镀层形貌, 但并不利于提高复合镀层中 ZrW_2O_8 粉体的含量。

参考文献:

- [1] Mary T A, Evans J S O, Sleight A W, et al. Negative thermal expansion from 0.3 to 1 050 K in ZrW_2O_8 [J]. *Science*, 1996, 272(5): 90-92.
- [2] Evans J S O, Mary T A, Vogt T, et al. Negative thermal expansion in ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 [J]. *Chem Mater*, 1996, 8(2): 2809-2823.
- [3] Pryde A K A, Hammonds K D, Dove M T, et al. Rigid unit modes and the negative thermal expansion in ZrW_2O_8 [J]. *Phase Trans*, 1997, 61(1): 141-153.
- [4] XING Xian-ran. Mechanism of negative thermal expansion in complex oxides materials[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2000, 22(1): 56-58.
- [5] TAN Qiang-qiang, FANG Ke-ming. Mechanism of negative thermal expansion in complex oxides materials[J]. *Refractory Materials*, 2001, 35(5): 296-298.
- [6] 谭强强, 张中太, 方克明. 复合氧化物负热膨胀材料研究进展[J]. *功能材料*, 2003, 34(4): 353-356.
TAN Qiang-qiang, ZHANG Zhong-tai, FANG Ke-ming. Developments of negative thermal expansion in complex oxides materials[J]. *Function Materials*, 2003, 34(4): 353-356
- [7] Holzer H, Dunand D C. Phase transformation and thermal expansion of $Cu-ZrW_2O_8$ metal matrix composites[J]. *J Matter Res*, 1999, 14(2): 780-786.
- [8] Verdon C, Dunand D C. High-temperature reactivity in the ZrW_2O_8-Cu system[J]. *Scripta Materialia*, 1997, 36(9): 1075-1080.
- [9] Yilmaz S. Thermal mismatch stress development in $Cu-ZrW_2O_8$ composite investigated by synchrotron X-ray diffraction[J]. *Composite Science and Technology*, 2002, 62(14): 1835-1839.
- [10] 戴恩斌, 陈康华, 罗丰华, 等. 铝基钨酸锆复合材料的压力浸渗制备与性能[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2005, 10(5): 286-289.
DAI En-bin, CHEN Kang-hua, LUO Feng-hua, et al. Preparation and property of $ZrW_2O_8/6013Al$ composite materials[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2005, 10(5): 286-289.
- [11] Yamamura Y, Nakajima N, Tsuji T. Heat capacity anomaly due to the α -to- β structural phase transition in ZrW_2O_8 [J]. *Solid State Communications*, 2000, 114: 453-455.
- [12] Gallardo-Amores J M, Amador U, Moran E, et al. XRD study of ZrW_2O_8 versus temperature and pressure[J]. *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, 2(1): 123-129.
- [13] 张美芬, 杨娟, 严学华, 等. ZrW_2O_8 的合成及高温转变过程[J]. *功能材料*, 2004, 35(4): 568-570.
ZHANG Mei-fen, YANG Juan, YAN Xue-hua, et al. Synthesis and high temperature transformation of ZrW_2O_8 [J]. *Function Materials*, 2004, 35(4): 568-570.
- [14] 邓姝皓, 龚竹青, 易丹青, 等. 电沉积制备铁-镍-铬纳米晶合金箔工艺的正交设计[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2005, 36(6): 938-943.
DENG Shu-hao, GONG Zhu-qing, YI Dan-qing, et al. Orthogonal design of technology for electrodeposition nanocrystalline Fe-Ni-Cr alloy foil[J]. *J Cent South Univ: Science and Technology*, 2005, 36(6): 938-943.
- [15] 罗北平, 龚竹青, 郑雅杰, 等. 因瓦合金箔电沉积的制备及其微观结构和耐蚀性[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2006, 27(2): 263-268.
LUO Bei-ping, GONG Zhu-qing, ZHENG Ya-jie, et al. Surface microstructure and corrosion resistance of electrodeposited invar alloy foil[J]. *J Cent South Univ: Science and Technology*, 2006, 27(2): 263-268.
- [16] 程晓农, 孙秀娟, 杨娟, 等. 固相法合成负热膨胀性粉体 ZrW_2O_8 [J]. *江苏大学学报: 自然科学版*, 2005, 26(4): 350-353.
CHENG Xiao-nong, SUN Xiao-juan, YANG Juan, et al. Synthesis of negative thermal expansion material ZrW_2O_8 powders using solid state reaction[J]. *Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition*, 2005, 26(4): 350-353.
- [17] 郭鹤桐, 张三元. 复合镀层[M]. 天津: 天津大学出版社, 1991: 61-63.
GUO He-tong, ZHANG San-yuan. *Composite coatings*[M]. Tianjing: Tianjing University Press, 1991: 61-63.
- [18] 朱增伟, 朱 荻. 硬质粒子扰动对电铸铜微观结构与性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(9): 1558-1562.
ZHU Zeng-wei, ZHU Di. Effect of hard particle perturbation on microstructure and property of electroformed copper[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metal*, 2006, 16(9): 1558-1562.
- [19] 周绍民. 金属电沉积: 原理与研究方法[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 242.
ZHOU Shao-min. *Metal electrodeposition: Principles and methods*[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technology Press, 1987: 242.