

文章编号: 1001-227X(2000)06-0001-07

钴—钨二元合金镀层特性与防铜渗功能的研究

吴永焯, 文效忠, 杨志雄, 萧祖隆, 李志勇
(香港理工大学)

摘要: 铜和铜合金饰品表面需镀金, 由于铜扩散至镀金层表面, 引起金层变色。本文提出以电镀钴钨二元合金镀层作为防铜渗层。实验表明, 随着镀液中钨离子浓度的不同和电流密度的改变, 钴钨合金镀层组成不同。当镀液中钨离子含量低, 电流密度低时, 镀层为晶态结构; 当镀液中钨离子含量高, 电流密度大时, 镀层呈非晶态或混合微晶态结构。同时比较了在 400~800 °C 下, 钴钨合金镀层与镍层、钴层的防铜渗能力。当温度低于 500 °C 时, 钴钨合金镀层的防铜渗性能优于后二者。

关键词: 钴钨镀层; 镍镀层; 钴镀层; 扩散性; 铜和铜合金; 阻挡层

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

Study of properties of cobalt—tungsten binary alloy deposit as copper barrier

WU Yong-xin, WEN Xiao-zhong, YANG Zhi-xiong, XIAO Zu-long, LI Zhi-yong
(Hongkong Polytechnical University)

Abstract: Gold electrodeposit as top coating of artificial jewelry made of copper and copper alloy tarnished because of copper diffusion to gold top deposit. Cobalt—tungsten electrodeposit as copper barrier was presented in the paper. Composition of cobalt—tungsten deposit was changed with the change of tungsten concentration and current density in plating solution. Crystalline deposit obtained in low concentration of tungsten and current density, and amorphous or mixture microcrystal deposit obtained in high concentration of tungsten and current density. Meanwhile, properties of cobalt—tungsten, nickel, cobalt deposit as copper barrier at temperature between 400 °C and 800 °C were compared. Results showed cobalt—tungsten deposit as copper barrier at temperature of 500 °C and below was superior to nickel, cobalt deposit.

Keywords: cobalt—tungsten deposit; nickel deposit; cobalt deposit; diffusion; copper and copper alloy; barrier

1 引言

由于铜和铜合金的物理特性, 比较容易

锻出复杂的形状, 因而制造商偏爱选用铜和铜合金制造佩带饰物。这类佩带饰物包括耳环、钮扣、表带、表壳、首饰等等, 这些装饰品的表面大多数是镀金的。金和铜很容易生成固溶液, 铜渗透金的速度非常高。金镀在铜的表面后, 铜很快渗到金表面, 会被空气氧化, 生成黑色的氧化物, 失去金原本灿

收稿日期: 2000-09-01

作者简介: 吴永焯, 博士, 研究员

烂的外观颜色。所有镀金的铜工件,一定要加镀一层中间层,减慢铜渗。传统的防铜渗层是利用半光亮镍层,效果很好。佩带饰物时,多半会和皮肤接触,身体发出的汗液,透过金镀层的晶隙,腐蚀中间镍层,生成二价镍盐腐蚀物。这些腐蚀物和皮肤长时间接触,会引发皮肤过敏症。因此欧盟国家在90年代初期发出指引,所有与皮肤接触的饰物,镍的腐蚀物析出率不能超出0.5微克/厘米/周^[1]。1999年欧盟国家实施两项新的测试佩带物析出镍的标准:EN1811及EN12472,确定佩带物与皮肤长期接触的镍析出率标准。标准的执行一定会影响所有出口欧盟国家佩带饰物的质量要求。目前最流行的非镍防铜渗层是利用钯或白铜锡合金薄层,镀在金表层下面,形成有效的防铜渗层^[2,3]。钯的防铜渗能力不及镍,但它的溶点高。温度500℃以下,钯的蒸汽压很低,如工件需要继续用真空处理方法加工的话,不会影响真空炉或其他镀层的性能。钯是贵金属之一,虽然防腐蚀能力高,但过去的两三年间,价格升幅很大,令制造商难以接受。白铜锡合金(这里指铜—锡—锌三元合金)在加工温度85℃以下,铜、锡或锌渗透到金面层速度非常慢,但加工温度在165℃以上,扩散速度增加得很快。尤其是在高温和真空条件下,锡和锌会升华,污染真空炉。而且铜—锡—锌三元合金镀层的应力很大,影响后续真空处理镀层的稳定性。这里介绍我们研究钴—钨二元合金的防铜渗性能,及其与镍、钴单金属镀层的防铜渗性能比较。

2 实验方法

紫铜试片(20 mm×50 mm)化学抛光后,先电镀单金属或合金镀层,再镀一层1 μm厚半光亮镍层。电镀半光亮镍和钴都是采

用传统的标准配方^[4]。电镀钴—钨是用下列的配方:

电镀钴—钨(镀层中钴的质量分数为55%~70%)

CoSO ₄ ·7H ₂ O	29.3~87.8 g/L
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	68.0 g/L
柠檬酸	65.0 g/L
EDTA	20 g/L
氨水(调pH)	适量
pH	7
温度	65℃
电流密度	1~5 A/dm ²

对镀层进行扩散测试。实验和数据分析方法已经发表^[3],这里不再重复。

3 结果与讨论

3.1 电沉积合金特性

在水体系中,钨电沉积电位,比氢过电位高,因而不能够单独电沉积,只能在水溶液里形成合金共沉积。钴、镍和铁比较容易和钨形成共沉积合金,这些金属的作用是催化或诱导钨电共沉积^[6,7]。不同电镀条件,例如电流密度、pH值、温度、络合物的种类、钨原子在溶液的比例等,都会影响合金电共沉积的成分及形貌,呈现晶态或非晶态结构。

电镀钴钨合金,分别取钴离子浓度为0.1 mol/L, 0.2 mol/L和0.3 mol/L,在不同电流密度下,沉积层合金成分变化见图1。当电流密度低,或镀液中钨离子比例W/(W+Co)较少时,镀膜呈晶态;电流密度高,或镀液里钨离子比例高时,生成非晶态或混合微晶态的膜层。非晶态膜在500℃以下非常稳定,受温度变化影响小。热处理温度超过500℃,非晶态薄膜内的原子会重组,慢慢回复到金属晶态。

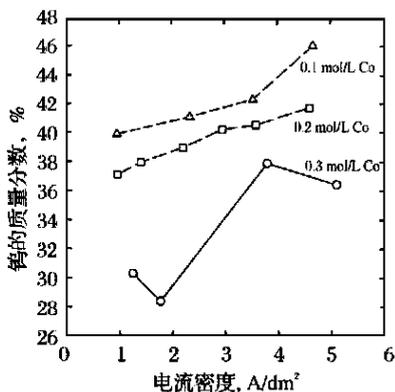


图 1 不同电流密度下, 镀层含钨量的变化

(钨离子浓度分别为 0.1 mol/L, 0.2 mol/L, 0.3 mol/L)

例如当电流密度为 1.2 A/dm², 溶液中钨离子比例 $W/(W+Co)=0.5$, (为方便表述, 我们将该比例钨离子数值所得镀层称为 A 型), 镀层表面呈微条晶体(如图 2)。

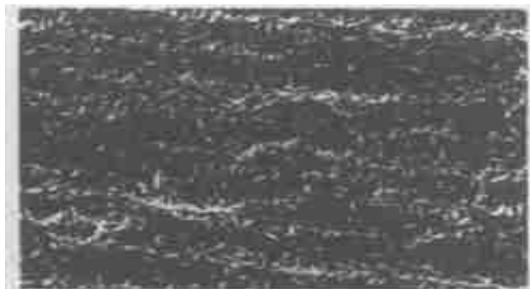


图 2 钴—钨表面镀层的微晶形态

电流密度 1.2 A/dm², 溶液中 $W/(W+Co)=0.5$

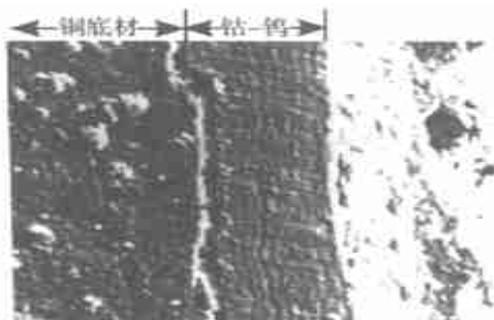


图 3 呈叠层结构的钴—钨镀层横切面

钴—钨镀层的横切面组织, 与瓦特光镍镀层类似, 呈叠层结构, 见图 3。图 4 为该镀层的 X 射线衍射分析结果。在电流密度为 1.2 A/dm², 钨离子比例为 0.5 时, 电沉积合金层呈 Co₃W 晶态, 一般被认为是最稳定的金属互化物, 该晶体呈 hcp。图 4a 中的四个 X 衍射峰分别为: (200), (201), (400), (401), 没有出现其他 X 射线衍射峰, 表明该合金镀层并非全部呈晶状体, 非晶态或低晶态也占很大的部分, 因此没有显示出衍射峰。

钴—钨电沉积层, 在 500 °C 热处理 1 h, X 射线衍射分析显示, 内部结构变化很小, 见图 4b。在 800 °C 热处理 1.5 h 后, 内部结构有明显的变化, 钨原子重组成 hcp 及 fcc 晶状体。夹杂在镀层中的小部分氧化物, 生成钴钨的氧化物, 其 X 射线衍射峰类似 CoWO₄ 峰, 见图 4c。当镀层在 1100 °C 热处理 1.5 h 后, 钨原子完全转变成 fcc 晶状体, 见图 4d。

镀液中钨离子比例增加至 $W/(W+Co)=2/3$ 时(为方便表述, 我们将该比例数值钨离子所得镀层称为 B 型), 电流密度在 1.2 ~ 5.1 A/dm² 范围内, 得出的电沉积镀层呈非晶体, 见图 5a。该非晶态镀层稳定性很高, 500 °C 热处理 1 h 后, 内部结构基本没有变化, 见图 5b。假如工件随后的表面加工处理是用离子镀表层黄金, 需时长达 30 ~ 60 min, 工件温度会高达 400 °C ~ 500 °C, 利用这类钴—钨镀层的特性, 作为防铜渗的保护层, 加工前后薄膜的性能没有变化, 能保证稳定的防铜渗质量。

钴—钨电沉积层, 在 800 °C 热处理 1.5 h, 形成 hcp 型的 Co₃W 金属互化物, 电镀层里原来的氧化物也转变成成为 CoWO₄, 见图 5c。镀层在 1100 °C 热处理 1.5 h 后同时生成, hcp 和 fcc 两种晶状体, 显示钨晶相出现晶格变形, 见图 5d。电流密度高, 镀液中钨离子比例高, 都有利于生成非晶态镀层。

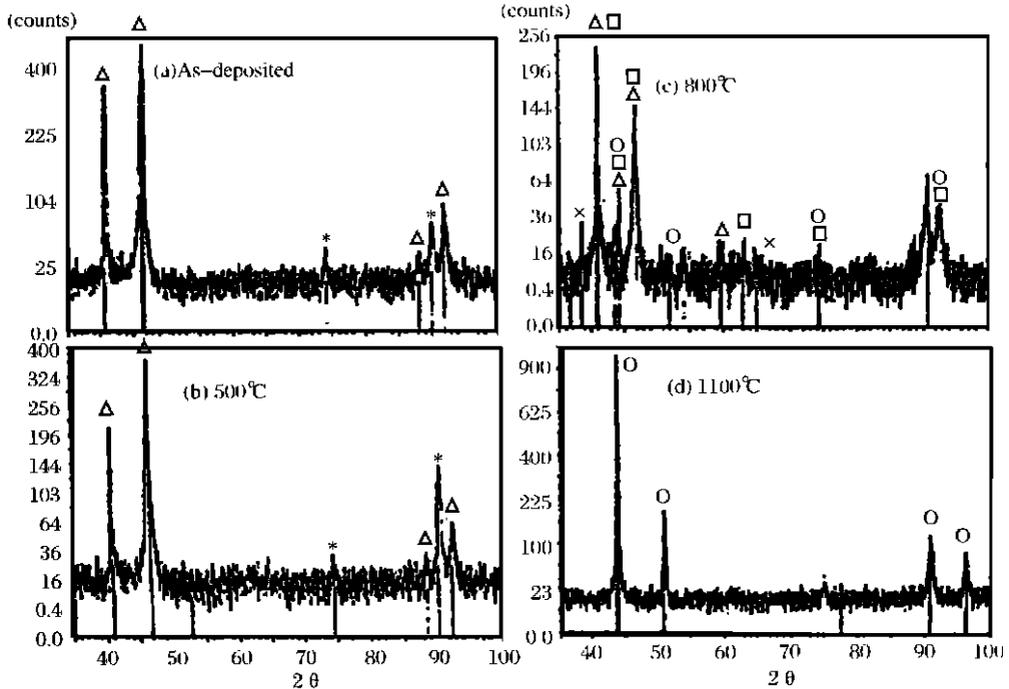


图 4 钴-钨镀层的 X 射线衍射分析

镀液钨原子浓度 $W/(W+Co)$ 为 0.5, 电流密度为 $1.2 A/dm^2$.

图 4a: 钴钨镀层的 X 射线衍射分析

图 4b: 镀层在 $500^\circ C$ 下处理 60 min 后的 X 射线衍射分析

图 4c: 镀层在 $800^\circ C$ 下处理 90 min 后的 X 射线衍射分析

图 4d: 镀层在 $1100^\circ C$ 下处理 90 min 后的 X 射线衍射分析

△ 代表 Co_3W 金属互化物, 代表与钴 hcp 晶体相似的峰

o 代表与钴 fcc 晶体相似的峰

* 铜底材的峰

x 钴钨氧化物 ($CoWO_4$)

有文献记载用 pH8.5 的硫酸氨-酒石酸钾钠镀液电沉积钴-钨合金镀层^[8], 与我们用柠檬酸-EDTA 体系电沉积的钨钴合金镀层, 晶状体特性很接近。

3.2 防铜渗特性

镍和钴作为防铜渗层性能相近, 为选择适当的膜层, 一定要考虑工件的加工温度、膜层晶隙的多少、晶体的大小, 以及膜层金属与底材金属的互相溶解等, 这些都会影响防渗的效果。铜在钴的固相溶解度非常低, 在绝对温度 $570 \sim 770K$ 之间, 铜溶于钴的溶解值是 1.8% (原子分数), 但钴溶于铜之溶解值 $< 0.25\%$ (原子分数)。在高温下, 金属偶互相扩散一般是通过晶间的传递; 在低温

下, 晶隙的传递支配金属扩散过程。因为铜在钴的固相溶解非常少, 镍/钴/铜在 $800^\circ C$ 热处理后, 在钴防渗层近铜介面那边, 铜的质量分数与距离的关系下降非常快, 但在镍层里, 铜的质量分数回复正常, 好像钴层没有存在, 见图 6。在铜层与镍层之间, 可以画一条连续的曲线, 见图 6 的虚线。这虚线代表铜在钴防渗层虚拟的质量分数, 其实并不存在。在 $800^\circ C$ 高温下, 铜在钴晶隙传递速度很快, 在钴防渗层中, 虚线与实线浓度的相差, 代表了很复杂的晶隙和晶间扩散过程, 但目前还没有一个完整的理论来解释晶隙和晶间扩散的机理。

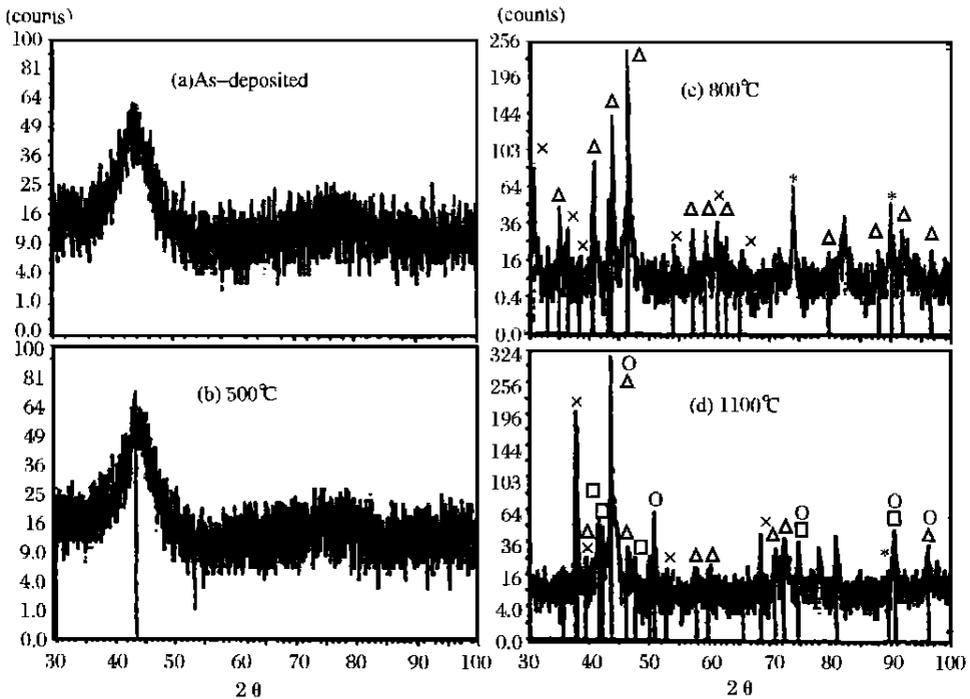


图5 钴钨镀层的X射线衍射分析

镀液钨原子浓度 W/(W+Co) 为 2/3, 电流密度为 5.1 A/dm²。

图5a: 钴钨镀层的X射线衍射分析

图5b: 镀层在 500°C 下处理 60 min 后的X射线衍射分析

图5c: 镀层在 800°C 下处理 90 min 后的X射线衍射分析

图5d: 镀层在 1100°C 下处理 90 min 后的X射线衍射分析

Δ 代表 Co₃W 金属互化物, 代表与钴 hcp 晶体相似的峰 o 代表与钴 fcc 晶体相似的峰

* 铜底材的峰 x 钴钨氧化物 (CoWO₄)

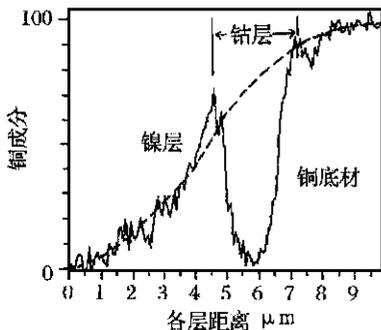


图6 Cu/Co(防铜渗层)/Ni 镀层 800°C

热处理 45 min 铜的质量分数—距离分布关系

虚线代表铜在防铜渗层的虚拟质量分数, 实线

代表铜在各层的质量分数

(B型)/Ni 在 500°C 热处理 72 h 后, 镀层横切面金属的分布, 见图 7 和图 8。图 7 的铜分布曲线比图 8 的曲线峭, 表示钴—钨(A型)的防铜渗特性比钴—钨(B型)强。在不同温度下钴—钨镀层的扩散系数, 用数字分析法推导出来^[3]。表 1 及 2 列出 400~800°C 两种铜合金材料的钴—钨镀层的扩散系数。钴及钴—钨合金层在 400°C 以下, 防铜渗的能力比镍好。钴—钨合金层比钴单金属层防铜渗性能好, 钨的作用除了能够增强合金的硬度外, 还可以减慢晶间扩散活动。但合金成分中钨含量过高, 并不能加强防铜渗的能力。在高温和高钨条件下获得非晶态钴—钨层, 铜防渗作用并没有增强。

镀件 Cu/Co—W(A型)/Ni 与 Cu/Co—W

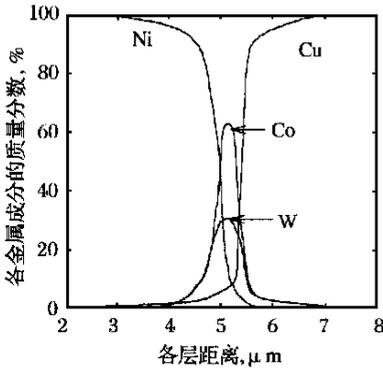


图7 500℃热处理72 h, Cu/Co-W(A型)/Ni 镀层横切面的金属分布

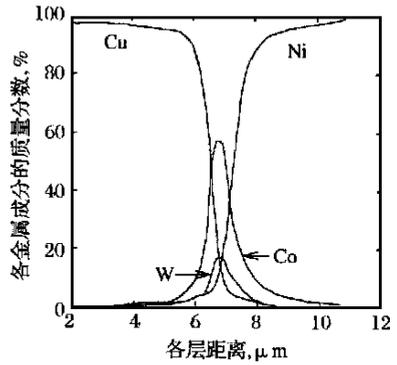


图8 500℃热处理72 h, Cu/Co-W(B型)/Ni 镀层横切面的金属分布

表1 40%铜合金渗透镍、钴和两种钴-钨合金的扩散系数

热处理温度 ℃	40%铜合金扩散系数, cm^2/s			
	Cu/Ni	Cu/Co	Cu/(Co-W)(A型)	Cu/(Co-W)(B型)
800	4.7×10^{-12}	5.4×10^{-12}	3.9×10^{-12}	9.9×10^{-11}
700	4.2×10^{-13}	1.8×10^{-12}	1.5×10^{-12}	1.1×10^{-11}
600	1.2×10^{-13}	6.8×10^{-13}	3.7×10^{-13}	5.4×10^{-12}
500	6.3×10^{-14}	1.0×10^{-13}	无扩散	2.4×10^{-15}
400	8.5×10^{-15}	无扩散	无扩散	无扩散

表2 80%铜合金渗透镍和钴和两种钴-钨合金的扩散系数

热处理温度 ℃	80%铜合金扩散系数, cm^2/s			
	Cu/Ni	Cu/Co	Cu/(Co-W)(A型)	Cu/(Co-W)(B型)
800	6.7×10^{-12}	2.0×10^{-11}	1.0×10^{-11}	1.8×10^{-10}
700	1.0×10^{-12}	2.9×10^{-12}	2.7×10^{-12}	1.4×10^{-11}
600	1.6×10^{-13}	1.7×10^{-12}	4.1×10^{-13}	6.2×10^{-12}
500	9.9×10^{-14}	1.2×10^{-13}	无扩散	3.7×10^{-15}
400	2.2×10^{-14}	无扩散	无扩散	无扩散

上述实验结果显示, 温度在 500℃以上, 钴的防铜渗能力不如镍。温度在 400℃以下, 工件热处理 200 h, 铜几乎没有扩散到钴层, 钴防铜渗能力优于镍。温度在 600℃以上, 钴-钨合金的防铜渗能力不如镍。温度在 500℃以下, 热处理 72 h, 没有发现铜扩散到钴层。采用钴和钴合金作防铜渗层, 一定要考虑后加工温度和应用的特别要求, 才能

选择最适合的防铜渗层。

4 结论

① 温度在 500℃以上, 镍的防铜渗能力比钴好。500℃以下, 钴的防铜渗能力比镍好。

② 500℃以下, 钴-钨合金的防铜渗能力

非常强。

③提高镀液钨离子浓度和电流密度,有利于非晶态镀层的形成,增强防腐蚀能力。

参考文献:

- [1] 吴永辉, 杨利坚, 周金满等. 防扩散的新工艺方向[J]. 电镀与涂饰, 1996, 15(4): 14—16.
- [2] Green R V, Sargent J F. Control of nickel emission in jewellery and related items [J]. Trans Inst Metal Finish, 1997, 75(3): B51—B53.
- [3] Simon F. Alternatives for nickel in electroplating processes [J]. Trans Inst Metal Finish, 1997, 75(3): B53—B56.
- [4] 曾华梁等. 电镀工艺手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1997.
- [5] 吴永辉, 文效忠, 杨志雄等. 镀层中基体金属扩散系数的测定[J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(4): 29.
- [6] Vagramyan A T, Solov'eva Z A. Technology of Electroplating [M]. Teddington, England, 1961. 145.
- [7] 屠振密. 电镀合金原理与工艺[M]. 北京: 国防工业出版社, 1993. 115.
- [8] Admon U, Daniel M P, Grunbaum E. Microstructure of electrodeposited Co—W thin films [J]. J Applied Physics, 1986, 59(6): 2002—2005.
- [9] Sidorenko S I. A Model of Diffusion in Two—Component Systems Containing a Layer of Vacuum—Condensed Cobalt [J]. Izvestiya Akademii Nauk SSSR Metally, (English Translation, Allerton Press, Inc.), 1987, (4): 138—143.

学术会议信息

为纪念雅柯比教授诞生 200 周年, 俄罗斯联邦科学技术部、教育部、科学学会等联合主办国际电化学和表面技术学术会议暨展览会, 将于 2001 年 6 月 4 日至 8 日在莫斯科举行。会议内容有电镀及表面技术; 电结晶的基础问题。会议形式采取学术报告和海报宣传等方式。

报名费: 参加者	USD380
陪同人员	USD120
研究生	USD200

报名费包括会务费、会议资料及论文集、欢迎宴会、休息时间茶点及往返机场(火车站)与宾馆的交通费。

展览费: 展览及业务协商场地费(每平方米)	USD200
在论文集上刊登一页广告(非参展商, 含报名费)	USD600
散布公司广告(与会议资料一起, 含报名费)	USD550
海报宣传(含报名费)	USD550

联系方式: 组委会主席, Prof. V.N. Kudiyavtsev

Tel: (7—095)—978 5990, Fax: (7—095)—200 4204

E-mail: gtech@muctr.edu.ru

行政秘书, Mrs. Elena Kostjushko

Tel: (7—095) 954 7138, Fax: (7—095) 954 1279

E-mail: kulov@ionchran.rinet.ru

也可与复旦大学郁祖湛教授联系, 电话: 021—65643974(O)
65640060(H)