

不同形状钨粉化学镀铜的研究

林 涛, 史萍萍, 邵慧萍, 吕绍元

(北京科技大学, 北京 100083)

摘 要: 通过化学镀法制备铜包钨复合粉末, 研究不规则形状的钨粉以及经等离子球化处理的球形钨粉的化学镀铜。结果表明, 对于颗粒形貌不规则棱角分明的破碎钨粉, 经化学镀包覆后粉末没有明显的棱角, 表面粗糙。而经等离子球化处理后球形度较高的球形粉, 颗粒表面存在缺陷, 化学镀后粉末的球形度没有明显的变化, 化学镀层在其表面沉积均匀, 且钨粉表面质量得到改善, 不存在表面缺陷。化学镀后复合粉末在 600 °C 下进行氢气退火处理后, 镀层上的粗糙的表面变得平滑, 镀层中的空隙明显减少, 形成了一层均匀致密的铜层包覆在钨颗粒表面。

关键词: 钨铜合金; 钨铜复合粉; 化学镀; 等离子球化

中图分类号: TF125.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)04-0973-04

W-Cu 复合材料是由高熔点、低热膨胀系数的钨和高电导率、热导率的铜组成的复合材料, 具有高密度、高强度、高硬度和良好的延展性、好的导电性和导热性、低热膨胀系数等特点^[1,2]。钨铜复合材料主要用于各类高压电器开关的电触头, 随着大规模集成电路和大功率电子器件的发展, 钨铜合金作为升级换代的产品开始大规模用作电子封装和热沉材料。同时, 钨铜合金还用作破甲弹药型罩材料和导弹喷嘴材料, 成功应用到航天和军事工业中。随着电子工业的进一步发展, 对钨铜合金材料性能的需求越来越迫切^[3-6]。

钨铜合金的制备技术已经取得很大进步, 一些国内外学者通过采用电弧熔炼法、纤维强化法、快速定向凝固技术、注射成形法等新工艺来制备钨铜复合材料。日本学者利用微米级钨铜粉末, 采用注模法制成高密度钨铜合金, 具有优良的机械强度与导电性。美国 Brush Wellman 公司利用氧化铜与 1 μm 左右钨粉混合, 在低温湿氢气中还原烧结获得的高密度钨铜合金, 使其致密化程度达到了 98% 以上。但这些钨铜材料的制备工艺往往都比较复杂, 烧结条件高, 能源消耗大, 成本始终难以得到有效降低^[5,7]。采用化学镀法能够使钨表面均匀包覆一层铜, 提高钨铜合金的致密度和性能^[8]。本工作通过化学镀方法制备铜包钨复合粉, 对比分析了不规则钨粉以及经过等离子球化处理后球形钨粉的化学镀铜, 以便提高复合粉的性能, 使其应用更加广泛。

1 实 验

实验材料: 钨粉: 纯度 99.9%, 粒度 30 μm; 化学试剂: 盐酸, 氯化亚锡, 氯化钼, 五水硫酸铜, 甲醛(37%~40%), 酒石酸钾钠, 乙二胺四乙酸二钠, 氢氧化钠, 2,2'-联吡啶, 氨水(25%~28%), 去离子水。

根据钨铜合金中铜的比例, 称取一定量的五水硫酸铜用去离子水溶解; 分别取一定量的酒石酸钾钠、EDTA-2Na, 并用去离子水溶解, 将其两者混合后并与硫酸铜溶液进行混合; 然后向上述溶液中加入 NaOH 溶液, 调节 pH 值; 取二联吡啶溶解(可用有机溶剂或热水来溶解), 然后加入上述溶液; 用去离子水调至规定体积; 加入甲醛后即可进行化学镀铜工作。在化学镀中, 通过对表面处理、镀液的 pH 值、反应温度和主盐、还原剂等进行研究, 采用的化学镀铜的最佳工艺如表 1 所示。用 Dmax-RB 型 X 射线衍射仪确定复合粉末中的物相。用 Cambridge LEO 1450 型扫

表 1 化学镀铜镀液的组分及作用

Table 1 Composition and function of raw materials

Composition	Content	Function
CuSO ₄ ·5H ₂ O	10~20 g/L	Reactant
Sodium tartrate	40~60 g/L	Complex agent
EDTA-2Na	15~30 g/L	Complex agent
NaOH	8 g/L	pH reagent
HCHO	10~20 mL/L	Reducer
2,2-Dipyridyl	0.002~0.005 g/L	Steady reagent

收稿日期: 2013-04-05

基金项目: 广东产学研相结合项目资助(2011A090200091); 国家发改委稀土稀有金属新材料研发和产业化专项资助项目

联系作者: 林 涛, 男, 1970 年生, 副教授, 北京科技大学新材料技术研究院粉末冶金研究所, 北京 100083, 电话: 010-62333040, E-mail: lintao@ustb.edu.cn

描电镜对原始钨粉形貌、钨铜复合粉末的形貌及复合粉末截面形貌进行观察。

2 结果与讨论

图 1 为不规则钨粉化学镀前后的对比照片。图 2 为球形钨粉化学镀铜的前后照片。由图 1a 可以看出，原始粉末为破碎钨粉，颗粒形状不规则，棱角分明，图 1b 中包覆后的粉末没有明显的棱角，表面看起来很粗糙。图 2a 可以看出，原始粉为破碎钨粉经等离子球化处理后的球形粉，钨粉颗粒球形度高，但颗粒表面存在缺陷，但较图 1a 的表面光滑度高。从图 2b 可以看出，化学镀后粉末的球形度没有明显的变化，不存在表面缺陷，这说明化学镀层在其表面沉积均匀，且钨粉表面质量得到改善。

由文献可知，化学镀镀层中的 Cu 元素不是以单个原子的形式沉积出来，而是先以原子团簇的形式在固-液界面处，然后再在基体表面的高能量区域沉积，继而再向低能量区域沉积，因此化学镀层是由原子团形成的颗粒组成，从而导致化学镀镀层较为粗糙。

对比图 1b 和图 2b，发现球形粉末化学镀后镀层的致密性和均匀性都高于不规则粉末。这主要是由于球形粉末表面活性相同，表面能量相同，能量区域差小，还原出来的铜的原子团簇同时沉积在球形钨粉表面。而不规则钨粉化学镀时，原子团簇的沉积是有选择的进行，导致高能量区域的镀层较厚，而低能的区域镀层薄，甚至发生漏镀现象。

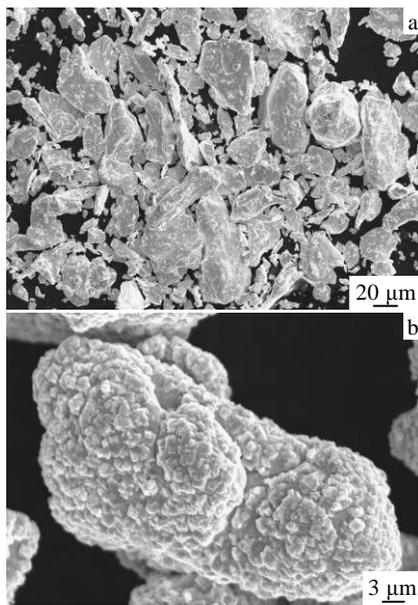


图 1 不规则钨粉化学镀前后照片

Fig.1 SEM images of irregular tungsten powder: (a) before plating and (b) after plating

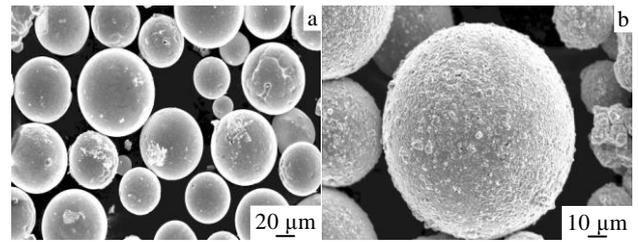


图 2 球形钨粉化学镀铜前后照片

Fig.2 SEM images of spherical tungsten powder: (a) before plating and (b) after plating

这一点从图 3 中可以明显的看出。图 3a 为不规则钨粉镀后截面形貌，可以看出，钨粉表面镀层厚度不均匀，其附近的钨颗粒表面镀层很薄，甚至没有。图 3b 为球形钨粉镀后截面形貌，可以看出，单个钨颗粒的镀层均匀。其周围的每个钨颗粒的镀层也相对较均匀，但是由于球形粉的直径大小不同，表面活性不同，因此每个大小不同的钨颗粒其镀层也不同。球形钨铜复合粉由于松装密度高，流动性好，其应用更加广泛。

考虑到在化学镀过程中，难免会引入少量的氧气使镀层中存在铜的氧化物，以及化学镀过程中残留在镀层中的可扩散氢，制备的 W-Cu 复合粉末需要进行退火处理。由于这些物质的存在会降低复合粉末的性能，例如铜氧化物的存在将导致钨铜复合粉末的压制和烧结性能下降，颜色暗红；镀层中残留的可扩散氢也将导致铜镀层变脆、疏松，大大降低了镀层的塑性和韧性，另外，可扩散氢也使镀层与钨粉的结合度降低；在氢气气氛中烧结后，首先可以将镀层中的铜氧化物还原为单质铜，镀层颜色由暗红色变为鲜玫瑰红色；图 4a 和图 4b 分别为退火处理前后的钨铜复合粉末的形貌，可以看出，经过退火处理后，镀层上的粗糙的表面，变得更加平滑、均匀、致密。图 5a 和图 5b 为进行退火处理前后的截面形貌，可以看出退火后镀层中的空隙明显减少，形成了一层致密的铜层包覆

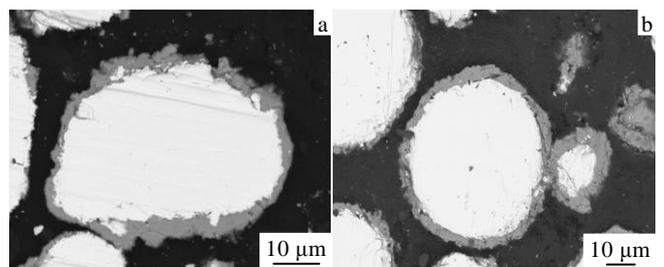


图 3 不同形状粉末化学镀后的截面照片

Fig.3 SEM images of composite powder section: (a) irregular and (b) spherical

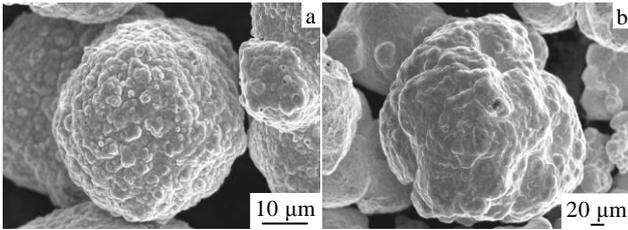


图 4 退火前后钨铜复合粉末的形貌

Fig.4 SEM images of composite powders: (a) before annealing and (b) after annealing

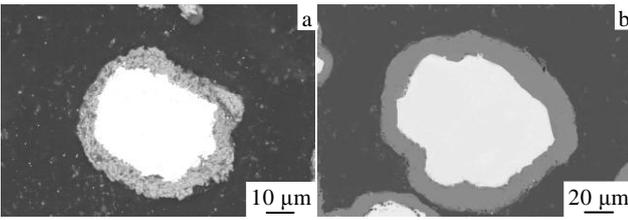


图 5 退火前后钨铜复合粉末的截面图

Fig.5 SEM images of composite powder section: (a) before annealing and (b) after annealing

在钨颗粒表面。这可能是因为高温下表面张力作用，使铜晶粒互相粘结，晶界移动，消除了镀层中的应力 and 可扩散氢所致^[9]。

图 6 为化学镀法制备的钨铜复合粉末在退火处理前后的 X 射线衍射图谱。首先从图中可以看出粉末的相组成为 W 和 Cu。但图 6 中未退火的曲线显示的是钨为主相，W 的衍射峰强度很大，Cu 的衍射峰强度很低，但是热处理后可以看见，W 和 Cu 衍射峰强弱关系未发生变化，但 W 的衍射强度降低，Cu 的衍射强度提高。可能是由于，化学镀过程中得到了少量的非晶或纳米晶铜，经退火处理发生结晶转变或晶体长

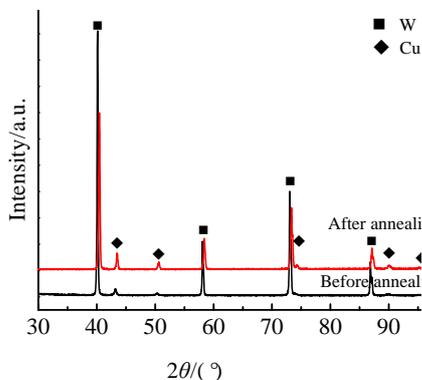


图 6 退火前后钨铜复合粉末的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of W-Cu composite powders before and after annealing

大，使衍射峰强度提高。

图 7 是铜包钨复合粉末的能谱分析图。从图中可以看到，铜的特征峰强度远高于钨的特征峰，这就表明原始钨粉表面都被铜包裹。因此，通过化学镀的方法能够在钨粉表面均匀包裹一层铜。

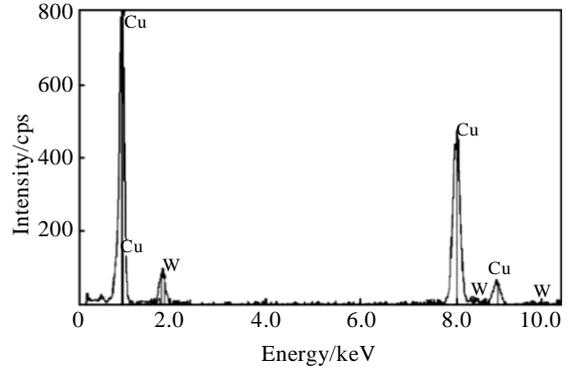


图 7 钨铜复合粉的能谱分析 EDS 图谱

Fig.7 EDS spectrum of W-Cu composite powder

3 结 论

1) 不规则形状的钨粉和等离子球化处理的球形钨粉通过化学镀都能包裹一层铜，得到铜包钨复合粉，且包裹的厚度是均匀的。

2) 对于颗粒形貌不规则棱角分明的破碎钨粉，经化学镀包覆后粉末没有明显的棱角，表面粗糙。而经等离子球化处理后球形度较高的球形粉，颗粒表面存在缺陷，化学镀后粉末的球形度没有明显的变化，化学镀层在其表面沉积均匀，且钨粉表面质量得到改善，不存在表面缺陷。

3) 化学镀后复合粉末在 600 °C 下进行氢气退火处理后，镀层上的粗糙的表面变得平滑，镀层中的空隙明显减少，形成了一层均匀致密的铜层包裹在钨颗粒表面。同时可以减少镀层中的氧并缓解应力，获得成形性好的钨铜复合粉末。

参考文献 References

[1] Kim Y D, Oh N L, Oh S T *et al. Materials Letters*[J], 2001, 51(5): 420

[2] Zhou Wuping(周武平), Lü Daming(吕大铭). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2005, 10: 21

[3] Lü Daming(吕大铭). *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2004, 19(5): 69

[4] Fan Jinglian(范景莲), Peng Shigao(彭石高), Liu Tao(刘涛) *et al. Rare Metals and Hard Alloys*(稀有金属与硬质合金)[J],

- 2006, 34(3): 30
- [5] Wang Zhifa(王志法), Liu Zhengchun(刘正春), Jiang Guosheng(姜国圣). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 1999, 9: 323
- [6] Li Zhixiang(李志翔), Yang Xiaoqing(杨晓青). *Engineering Materials*(工程材料)[J], 2005, 32(8): 53
- [7] Huang Qiang(黄强), Gu Mingyuan(顾明元), Jin Yanping(金燕萍). *Materials Review*(材料导报)[J], 2000, 9: 28
- [8] Ibrahim A, Abdallah M, Mostafa S F *et al.* *Materials and Design*[J], 2009, 30: 1398
- [9] Gu Mengsen(谷盟森), Xin Xingya(靳兴亚), Xie Hui(谢辉) *et al.* *Diamond and Abrasives Engineering*(金刚石与磨料磨具工程)[J], 2010, 30(2): 58

Copper Coated Tungsten Powders with Different Shapes Made by Electroless Plating

Lin Tao, Shi Pingping, Shao Huiping, Lü Shaoyuan

(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Copper coated tungsten composite powders were prepared by an electroless plating method. The electroless plating of copper on tungsten powders with an irregular shape and a spherical shape was studied. The spherical shape of tungsten powder was made by a radio frequency plasma process. For the particles of irregular and angular shape, there is no obvious edge after plating and their surface becomes rough. But for spherical particles with surface defects, they become surface-round and the spherical degree has no obvious change because copper is deposited uniformly on the particle surface in the electroless plating process. Thus, the surface quality of tungsten powder is improved and the surface defect is eliminated. After annealing in hydrogen at 600 °C, the surface of copper coated tungsten becomes smooth, and the pores in the coated layer are decreased obviously. Finally, a compact layer of copper is coated on the surface of tungsten powder to form a W-Cu composite powder.

Key words: tungsten copper alloy; copper coated tungsten; electroless plating; plasma spheroidization

Corresponding author: Lin Tao, Associate Professor, Advanced Materials & Technology Institute, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62333040, E-mail: lintao@ustb.edu.cn