

## 铂钨合金电沉积的研究

黄丽红<sup>1</sup>, 葛洪良<sup>2</sup>, 崔玉建<sup>2</sup>, 刘亚丕<sup>2</sup>

(1. 中国计量学院生命科学学院, 2. 中国计量学院理学院物理系, 浙江 杭州 310018)

[摘要] 以氯铂酸铵、钨酸钠和柠檬酸等组成镀液, 研究电流密度、络合剂与钨的摩尔比、镀液温度等工艺条件对铂钨合金电沉积的影响。结果表明: 在实验条件下, 电流密度的增大和络合剂用量的升高都会引起 Pt-W 合金镀层中的钨含量增大, 但随着络合剂用量的升高, 获得光亮合金镀层的电流密度范围变小。铂钨电沉积温度控制在  $(65 \pm 2)^\circ\text{C}$  较合适。

[关键词] 电沉积; 铂钨合金; 工艺条件

[中图分类号] TQ153.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2005)01-0046-02

## Study on Electro-deposition of Platinum-tungsten Alloy

HUANG Li-hong<sup>1</sup>, GE Hong-liang<sup>2</sup>, CUI Yu-jian<sup>2</sup>, LIU Ya-pi<sup>2</sup>

(1. College of Life Sciences, 2. Physics Department, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

[Abstract] A series of platinum-tungsten alloy were deposited with ammonium chloroplatinate, sodium tungstate and citrate acid as deposit solution. The effects of current density, the mole ratio of complex agent to tungsten, and temperature were studied. The results show that the tungsten content in platinum-tungsten alloy increases with increasing current density and complex agent, while the range of current density getting shining alloy film is down with increasing complex. It's suitable to control the deposits temperature at  $65^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ .

[Key words] Electro-deposition; Platinum-tungsten alloy; Deposit condition

## 0 引言

钨熔点高、硬度大、化学稳定性好, 不能自水溶液中单独沉积, 但能与铁系元素通过诱导共沉积机理以合金形式析出, 例如具有抗腐蚀、高耐磨的 Ni-W 合金, 具有耐蚀、耐磨性能、良好的磁性能、催化特性和吸波特性的 Co-W 合金等<sup>[1-6]</sup>。铂镀层具有很高的化学稳定性, 已广泛应用于许多领域, 如化学过程中的催化剂、化学分析和电解工业中的电极、精密测量仪器的传感器、高级外科医疗器械、电真空器件装饰品等。传统的铂合金镀层有 Pt-Co、Pt-Ni、Pt-Cd、Pt-Zn、Pt-Sn、Pt-Au、Pt-Ag 等, 人们还在不断研究开发新型 Pt 合金, 其中有抗蚀性和催化性良好的 Pt-W 合金镀层, 适用于氧化性催化剂, 但其沉积工艺还在研究之中。本文以氯铂酸铵、钨酸钠和柠檬酸等组成镀液, 研究电流密度、络合剂和钨的摩尔比、镀液温度等工艺条件对 Pt-W 合金电沉积的影响。

## 1 实验

阳极为纯铂片, 阴极为紫铜片, 非工作面用环氧树脂绝缘,

工作面积为  $20\text{mm} \times 35\text{mm}$ , 经砂纸打磨抛光, 流动冷水清洗, 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浸渍 30s, 再用清水洗后置于下列镀液中, 用恒电流法制备 Pt-W 合金镀层。

柠檬酸与钨的摩尔比(以下简称“络钨比”) 0.4 ~ 0.7

$\text{Na}_2\text{SO}_4$	10 g/dm <sup>3</sup>	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80 g/dm <sup>3</sup>
添加剂	适量	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	4 g/dm <sup>3</sup>
镀液 pH 值	6.0	沉积温度	$(65 \pm 2)^\circ\text{C}$
沉积时间	15min	电流密度	0.27 ~ 0.60 A/dm <sup>2</sup>

配置好的新鲜镀液在  $60^\circ\text{C}$  左右的温度搅拌下热处理 4h, 再室温陈化 24h 后调节至沉积所需温度。镀液用磁力加热搅拌器中速搅拌。

镀层成分在 EDS TV9900 能谱仪上进行测定。

## 2 结果与讨论

## 2.1 电流密度的影响

图 1 给出了在所述镀液组成和温度下, 络钨比分别为 0.4、0.5、0.6、0.7 时, 电流密度与镀层中钨的质量分数的关系。结果表明, 同一络钨比的条件下, 铂钨合金镀层中, 钨含量随沉积电流密度的增大而增加, 且高电流密度区比低电流密度区影响较

[收稿日期] 2004-11-19

[基金项目] 浙江省自然科学基金青年科技人才专项资金资助项目(RC01056)

[作者简介] 黄丽红(1966-), 女, 浙江永康人, 副教授, 硕士, 从事化学教学和电沉积合金薄膜的研究。

大。这与电流密度变化对 Ni-W、Co-W 合金电沉积层组成的影响相似<sup>[7-8]</sup>。说明电流密度增大使阴极电位变负,这有利于合金成分中电位较负金属含量的增加。另外,根据扩散理论,金属沉积的速率有一上限,它决定于金属离子通过阴极扩散层的速率。在给定电流密度下,电位较正金属的沉积速率比电位较负金属更容易接近极限。因此,增加电流密度也会有助于电位较负金属沉积速率的增加,使得铂钨镀层中钨的质量分数的增加。因此,较高电流密度下易获得较高钨的质量分数的合金镀层。

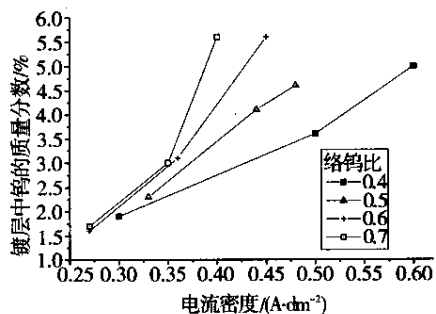


图1 不同络钨比下电流密度与镀层中钨的质量分数的关系

表1 不同钨比时的最高电流密度  $I_{max}$

络钨比	0.4	0.5	0.6	0.7
$I_{max}/(A \cdot dm^{-2})$	0.60	0.49	0.45	0.43

根据镀液组成及其浓度不同,使用的电流密度也不同。实验表明,本文所述镀液体系当电流密度小于  $0.25 A/dm^2$  时,沉积速率非常缓慢且镀层色泽差。另一方面,电流密度又不能太高,否则析氢严重,镀层粗糙,内应力大,严重时镀层脱皮,施镀过程即可观察到阴极析出灰黑色物质。表1给出了在实验条件下 ( $65 \pm 2$ ) $^{\circ}C$  不同络钨比时,施镀过程观察不到阴极析出灰黑色物质的最高电流密度  $I_{max}$ 。即电流密度高于这些值时阴极将出现烧焦剥落现象,且镀液放置后剥落物成灰黑色沉淀。

## 2.2 络合剂浓度的影响

在以柠檬酸为络合剂的铂钨合金镀液中,络合剂对铂络合,使其电位变负,与钨离子的沉积电位靠近,从而促使诱导共沉积。在诱导共沉积中,不同体系的合金的成分随络合剂浓度的变化而变化的趋势不同,如:以柠檬酸盐为络合剂的镍钨合金镀液中(钨与钨一样,不能自水溶液中单独沉积,但能与铁系元素通过诱导共沉积机理以合金形式析出)随柠檬酸盐(对镍络合)浓度的升高,镍钨合金中钨含量升高<sup>[1]</sup>。而铂钨合金镀液随柠檬酸盐(对铂络合)浓度的升高,铂钨合金中钨含量下降<sup>[8]</sup>。对于铂钨合金镀液,从图1可以看出:在实验条件下,同一电流密度时镀层钨含量随络合剂浓度的升高而增大。

从表1可以看出,随着络合剂浓度(络钨比)的升高,出现烧焦现象的高电流密度区提前到达,获得光亮合金镀层的电流密度范围变小。同时实验还观察到络合剂含量过高造成大量析氢,如果镀液中不含柠檬酸,电镀时会发生  $H_2WO_4$  沉淀,镀层黑色脆性。

## 2.3 镀液温度的影响

在诱导共沉积中,镀液温度升高,通常引起难沉积金属在合金镀层中的含量增加,但一般比较平稳。温度改变会影响施镀的最高电流密度,表2为络钨比0.5时,不同温度下可施镀(观察不到阴极析出灰黑色物质)的最高电流密度  $I_{max}$ 。可见,低温时应采用较低的电流密度,升高温度能在较高的电流密度下工作。升高温度,可以提高盐类的溶解度,提高镀液的电导,且得到的镀层内应力小,延展性好。但温度升高也会带来一些不利的影响,如盐类水解成氢氧化物的倾向增加、镀层易出现针孔等。铂钨电沉积温度控制在 ( $65 \pm 2$ ) $^{\circ}C$  较合适。

表2 不同温度时的最高电流密度

温度/ $^{\circ}C$	50 ~ 55	60 ~ 65	70 ~ 75
$I_{max}/(A \cdot dm^{-2})$	0.35	0.49	0.70

## 3 结论

络合剂与钨同一摩尔比的条件下,铂钨合金镀层中,钨含量随沉积电流密度的增大而增加。同一电流密度时,镀层钨含量随着络合剂浓度(络钨比)的升高而增大,但随着络钨比的升高,获得光亮合金镀层的电流密度范围变小。低温时应采用较低的电流密度,升高温度能在较高的电流密度下工作。铂钨电沉积温度控制在 ( $65 \pm 2$ ) $^{\circ}C$  较合适。

### [参考文献]

- [1] 屠振密. 电镀合金原理与工艺[M]. 北京:国防工业出版社,1993.
- [2] Maruthi BN, Ramesh L, Landalt D. Electrodeposition and characterization of Co-W alloys[J]. Plating and Surface Finishing, 1999, 8(3): 85
- [3] Jyoko Y, Kashiwabara S, Hayashi Y, et al. Magnetic properties of Co alloys[J]. J. Magn. Mater. 1999, 198: 239 ~ 242
- [4] Myung N V, Park D Y, Schwartz M, et al. Electrodeposited hard magnetic thin films for MEMS application[J]. Proc. Electrochem. Soc. 2000, 20: 29
- [5] 张雪泳, 蒋新征. 铂钨合金电镀及其电催化性能研究[A]. 2001年全国电子电镀年会论文集[C]. 苏州:中国电子学会电镀专业委员会(深圳),2001. 109 ~ 111
- [6] 赵国清. 国外隐身材料进展[J]. 宇宙材料工艺, 2000, 3(3): 1
- [7] 杨防祖, 曹刚敏, 解建云, 等. 电流密度影响下镍钨合金电沉积层的组成、结构和形貌[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1999, 38(1): 56
- [8] 黄丽红, 葛洪良, 崔玉建. 镀液组成和工艺条件对电沉积铂钨合金成分的影响[J]. 表面技术, 2003, 32(2): 41 ~ 43

(上接第13页)

- [3] 张阁, 周香林, 张济山, 等. 水轮机过流部件用高耐磨耐蚀涂层制备技术[J]. 表面技术, 2004, 33(1): 4 ~ 7
- [4] 曾凡, 胡永平, 杨毅, 等. 矿物加工颗粒学[M]. 徐州:中国矿业大学出版社, 2001. 91 ~ 109
- [5] 张国军, 金宗哲. 颗粒增韧陶瓷的增韧机理[J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(3): 259 ~ 276
- [6] 朱步瑶, 赵振国. 界面化学基础[M]. 北京:化学工业出版社, 1996. 322 ~ 342
- [7] 严继民, 张启元. 吸附与凝聚[M]. 北京:科学技术出版社, 1979. 122 ~ 127
- [8] 石森森. 耐磨耐蚀涂膜材料与技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2003. 136 ~ 164
- [9] 顾四行. 我国水轮机泥沙磨蚀问题回顾[A]. 水机磨蚀论文集[C]. 水利部电力工业部《水机磨蚀》编辑部, 2001. 20 ~ 30