

喷射电沉积 Co-Ni 纳米合金沉积层 的组织 and 性能 *

乔桂英 荆天辅 肖福仁 高聿为

(燕山大学亚稳材料制备技术与科学重点实验室)

摘 要 用高速喷射电沉积法快速制备了块体纳米晶 Co-Ni 合金, 研究了喷镀工艺参数 (主盐浓度、电解液喷射速度和电流密度等) 对沉积层成分、微观组织结构及性能的影响. 结果表明: 提高喷射电沉积电解液的搅拌强度能有效减小扩散层的厚度, 使电沉积在较高的极限电流密度下进行, 提高沉积速度. 极限电流密度的增大使阴极过电位增大, 从而提高合金的形核速率, 使沉积层晶粒的尺寸减小、显微硬度升高. 随着电解液中 Co^{2+} 含量的增加, 沉积层中 Co 含量增加, 导致沉积层相结构由单相 $\alpha\text{-Co(Ni)}$ 转变为 $\alpha\text{-Co(Ni)}$ 和 $\epsilon\text{-Co(Ni)}$ 双相组织, 并使表面的形貌发生明显的变化.

关键词 金属材料, 纳米晶 Co-Ni 合金, 电沉积, 组织结构, 性能

分类号 TG153

文章编号 1005-3093(2004)05-0542-07

Microstructure and property of nanocrystalline Co-Ni alloy prepared by jet electrodeposition

QIAO Guiying JING Tianfu** XIAO Furen GAO Yuwei

(The College of Materials Science & Engineering, Key Laboratory of Metastable Materials Science & Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004)

* Supported by Natural Science Foundation of Hebei Province No.598250 and Science Progress Fund of Yanshan University. Manuscript received November 13, 2003; in revised form July 12, 2004.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0335)8074792,
E-mail: frxiao@ysu.edu.cn

ABSTRACT The influence of amount of $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in electrolyte on chemical composition, microstructure and property of nanocrystalline Co-Ni alloy deposit layers prepared by jet electrodeposition was investigated. The results show that with the increase of stirring intensity of the electrolyte, the thickness of diffused layer decreases, the critical current density increases, and then the depositing rates increase. At the same time, the increase of over-potential results in the nucleating rate and the micro-hardness of deposits increasing, while the grain size deposits decreasing. Co content in deposits increases with increasing the Co^{2+} content in electrolyte, which results in the change of the microstructures in deposit layers from face-centered cubic $\alpha\text{-Co(Ni)}$ to mixture of face-centered cubic $\alpha\text{-Co(Ni)}$ and hexagonal close-packed $\epsilon\text{-Co(Ni)}$, and the change of morphology of surface of deposit layers.

* 河北省自然科学基金 598250 和燕山大学科技发展基金资助项目.

2003 年 11 月 13 日收到初稿; 2004 年 7 月 12 日收到修改稿.

本文联系人: 荆天辅, 教授, 秦皇岛市 066004, 燕山大学材料科学与工程学院

KEY WORDS metallic materials, nanocrystalline Co-Ni alloy, electrodeposition, microstructure, properties

结构上的特殊性使纳米晶体材料具有异于粗晶材料的性能, 成为国际材料研究的热点之一^[1,2]. 无论对于基础研究还是实际应用, 提高块体纳米材料的制备速度都具有重要的意义. 在诸多的制备方法中, 电沉积法容易控制合金的比例, 能制备出高质量的块体纳米纯金属及其合金^[3~7]. 传统的电沉积技术允许使用的极限电流密度较低, 沉积速率也低, 迫使人们探索提高沉积速率的新途径. 但是, 电解液的喷射使电沉积过程异于传统的电结晶过程, 特别是对异常共沉积过程, 可能导致合金成分、结构、性能等的显著不同^[8,9]. 针对以上问题, 本文提出采用电解液喷射电沉积法制备纳米晶合金材料的方法, 在自行研制的电解液喷射装置上制备具有广泛应用前景的 Co-Ni 合金^[10~12], 研究沉积工艺参数对沉积层的成分、结构和性能的影响.

1 实验方法

使用自制的电解液喷射电沉积装置 (图 1) 制备 Co-Ni 合金. 电解液在三组 MD-20R 型磁力驱动泵串联的作用下, 经过滤泵和流量计及控制阀, 从与阳极 (Co 和 Ni) 串接的不锈钢管垂直喷射到阴极表面, 最后经电沉积室出口回流至溶液槽中. 阴极衬底材料为厚度 0.5 mm、纯度 99.9% 的 Cu 箔, 阳极材料为纯度 99.99% 的 Co 板和 Ni 板, 阴极与阳极相距 10 mm.

实验用电解液的成分和电沉积工艺条件列于表 1. 所用试剂均为分析纯, 以蒸馏水配制, 用稀硫酸调节其 pH 值, 用 PHS-25 型酸度计跟踪测量电解液的 pH 值变化.

用 KYKY-2800 型扫描电镜和 Kevex sigma level 4 型能谱仪 (EDS) 观察 Co-Ni 合金镀层形貌及测定沉积层 Co、Ni 含量. 在日本理学 D/MAX-rB 型 X 射线衍射仪上进行相分析, 并进行线性分析计算沉积层的晶粒尺寸. 用 H-800 型透射电镜观测沉积层的相结构及亚结构.

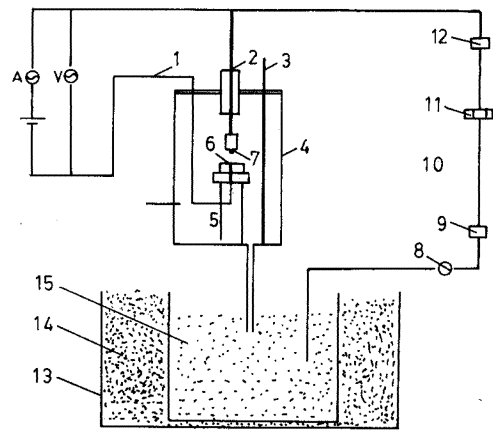


图 1 喷射电沉积实验装置示意图

Fig.1 Sketch of jet-electrodeposition testing set 1-cathode wire; 2-anode pipe; 3-thermometer; 4-electroplating room; 5-the output of electrolyte; 6-cathode; 7-nozzle; 8-centrifugal bump; 9-the bump of filtration; 10-electrolyte circulated loop; 11-flowmeter; 12-control clique; 13-vessel with constant temperature water; 14-distilled water; 15-electrolyte.

表 1 镀液的组成及喷射电沉积的工艺条件

Table 1 Composition of electrolyte and process parameters

No.	Chemical composition of electrolyte/g·L ⁻¹				pH	Temperature /°C	Current density J(A/dm ²)	Jet speed of electrolyte/m·min ⁻¹
	CoSO ₄ ·7H ₂ O	NiCl ₂ ·6H ₂ O	H ₃ BO ₃	Co ²⁺				
1	8.8	200	30	0.03	3.5	40	200	356
2	15	200	30	0.05	3.5	40	200	356
3	25	200	30	0.09	3.5	40	200	356
4	35	200	30	0.12	3.5	40	200	356
5	40	200	30	0.14	3.5	40	200	356
6	60	200	30	0.21	3.5	40	200	356
7	60	200	30	0.21	3.5	40	150, 200, 250, 300	356
8	60	200	30	0.21	3.5	40	200	254, 365, 510

2 结果与讨论

2.1 主盐浓度的影响

由图 2 可见, 当电解液中 Co²⁺ 的浓度为 0.03 mol/L 时, 沉积层表面呈胞状结构 (图 2a); 随着 Co²⁺ 浓度的增大, 沉积层表面形貌变成叶片状 (图 2b); Co²⁺ 浓度的进一步增大使沉积层的针片状结构变细 (图 2c), 沉积层表面变得平整. 沉积层表面的形貌由胞状向针片状的变化与沉积层 Co 含量变化引起的组织结构变化有关^[13].

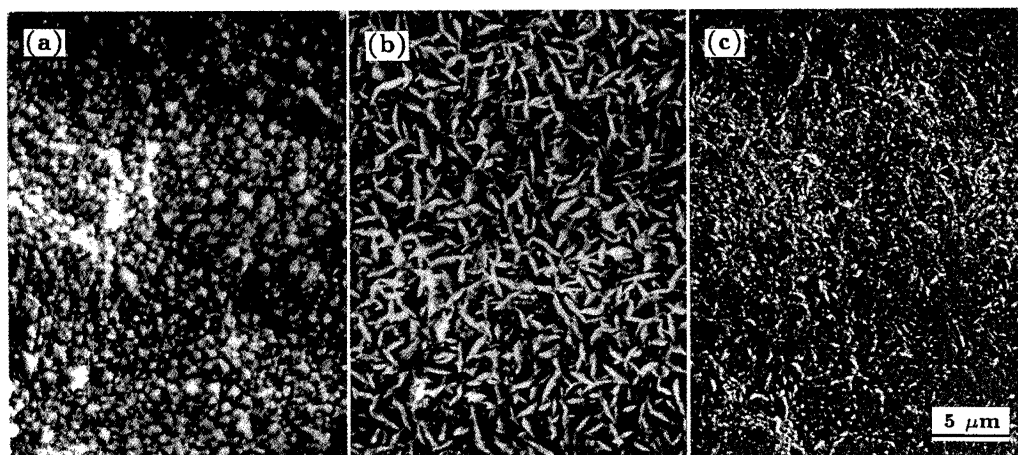
图 2 不同 Co²⁺ 浓度 Co-Ni 合金沉积层表面的 SEM 照片

Fig.2 Surface morphology of Co-Ni deposits under different concentrations (SEM)

(a) 0.03 mol/L; (b) 0.12 mol/L; (c) 0.21 mol/L

EDS 分析表明, 沉积层中 Co 的含量随着电解液中 Co²⁺/Ni²⁺ 离子比增加而显著增加 (表 2). 这种沉积层中 Co 含量远大于电解液中 Co²⁺ 含量的反常现象, 与 Fe-Ni 系和 Fe-Ni-Co 系电沉积合金类似, 可以归结于两种金属离子的异常共沉积^[13]. 与传统槽镀的结果比较, 在电解液中 Co²⁺/Ni²⁺ 离子比相近的条件下, 沉积层中的 Co 含量比槽镀层中的低^[8]. Co-Ni 合

金异常共沉积的原因是电极附近 pH 值的变化、竞争吸附以及高旋转 Co^{2+} 离子的低电位沉积和快速减少的动力学^[12,13]。喷射沉积有效减少了扩散层的厚度,使电极附近 pH 值变化减小,从而降低了 Co 的沉积,导致异常沉积减弱。

表 2 电解液中 Co^{2+} 与沉积层中 Co 含量、晶粒尺寸和硬度的关系

Table 2 Relationship between the Co^{2+} concentration with Co content, grain size and hardness in electrolyte and deposits

No.	Electrolyte		Deposits			
	$\text{Co}^{2+}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$	EDS(Co%)	Co/Ni	Grain size/nm	Hardness/HV
1	0.03	0.04	28.5	0.40	26.5	411
2	0.05	0.06	45.33	0.83	24.8	438
3	0.09	0.11	55.26	1.24	20.08	452
4	0.12	0.15	60.39	1.52	18.2	476
5	0.14	0.17	65.01	1.86	18	483
6	0.21	0.25	72.64	2.65	14.28	495

X 射线衍射结果的分析表明,当电解液中 Co^{2+} 浓度低于 0.09 时,即沉积层中 Co 含量低于 55.26%,沉积层为单相面心结构的 α -Co(Ni)(图 3a);而当 Co^{2+} 浓度为 0.12 时,沉积层 Co 含量为 60.39% 时,开始出现新相,沉积层呈两相结构(图 3b),即面心结构的 α -Co(Ni) 和密排六方结构的 ϵ -Co(Ni); Co^{2+} 浓度的进一步增加使沉积层中密排六方结构的 ϵ -Co(Ni) 相明显

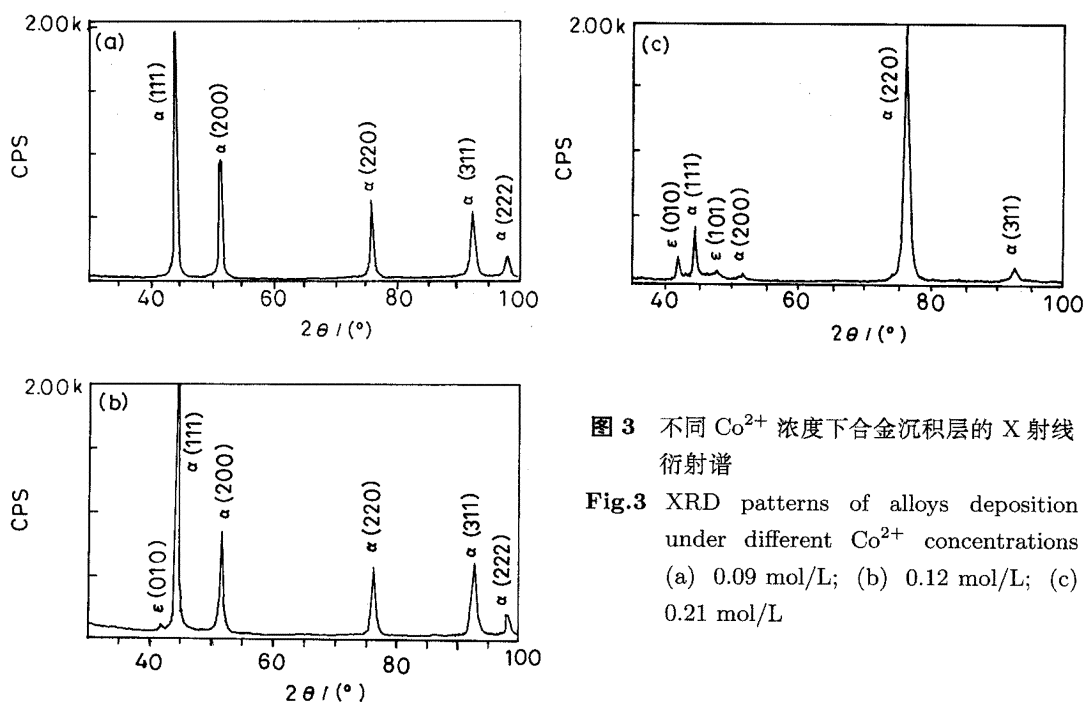


图 3 不同 Co^{2+} 浓度下合金沉积层的 X 射线衍射谱

Fig.3 XRD patterns of alloys deposition under different Co^{2+} concentrations (a) 0.09 mol/L; (b) 0.12 mol/L; (c) 0.21 mol/L

增多. XRD 线形分析表明, 随着沉积层中 Co 含量的增大, 沉积层的晶粒尺寸明显减小 (表 2), 这是多元的沉积作用和相结构的变化所致. 当 Co^{2+} 的浓度由 0.03 mol/L 增加到 0.21 mol/L 时, 沉积层的晶粒尺寸由 26.5 nm 下降到 14.28 nm.

图 4 给出了典型 Co-Ni 合金沉积层的 TEM 照片. 在 Co^{2+} 浓度为 0.05 mol/L 时, 沉积层晶粒尺寸较大, 且有位错和孪晶存在, 表明沉积层中的晶界处于有序状态 (图 4a). 随着 Co^{2+} 浓度增大, 沉积层的晶粒细化使晶界变得模糊, 孪晶或位错等结构缺陷增加 (图 c). 从 TEM 暗场像还可以看出, 沉积层晶粒尺寸也随之减小 (图 4b, d), 晶粒尺寸与 XRD 线形分析结果基本一致. 电子衍射的结果表明, 当 Co^{2+} 浓度达到 0.12 mol/L 以上时, 合金沉积层出现密排六方结构的 $\epsilon\text{-Co}(\text{Ni})$, ϵ 相呈片层状结构 (图 4b), 正是由于相结构的这种变化导致沉积层形貌的变化.

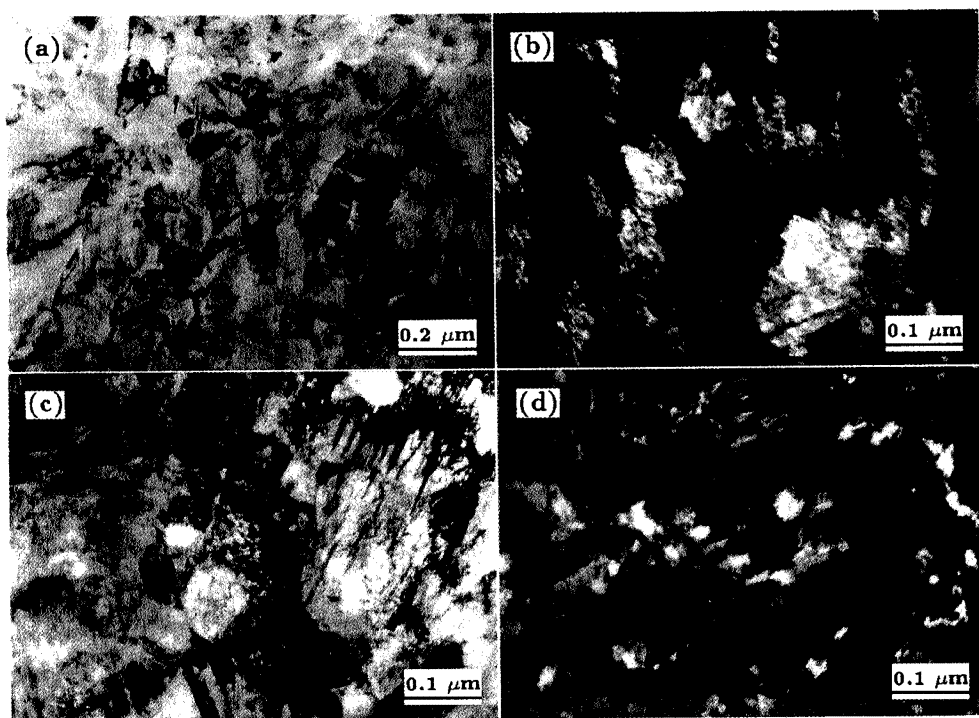


图 4 不同 Co^{2+} 浓度下合金沉积层微观组织结构

Fig.4 Microstructure characteristics of deposits under different Co^{2+} concentrations
(a, b) 0.05 mol/L; (c, d) 0.12 mol/L

电解液中 Co^{2+} 浓度的增大导致沉积层显微硬度增大 (表 2). 当 Co^{2+} 离子浓度由 0.03 mol/L 增大到 0.21 mol/L 时, 显微硬度从 HV411 增加到 HV495, 与文献 [10] 的结果不同. 文献 [10] 的结果是, 在不同的内应力条件下, 沉积层的硬度随着成分的变化有一个极大值. 所不同的是, 内应力影响峰值应力的位置和高低. 可见, 影响沉积层硬度的主要因素有: 沉积层的成分、组织结构和内应力, 其中内应力对硬度的影响最大. 对于 Co-Ni 合金, 成分的变化主要是固溶强化的作用, 内应力则来源于电结晶过程的非平衡结晶. 而对于喷射电沉积, 其沉积速率远大于传统的结晶速

率. 沉积为极端的非平衡过程, 导致较大的内应力产生. 而且随着 Co 含量的增加, 组织细化, 沉积层中晶界、位错等缺陷增加 (图 4), 而且当沉积层为两相混合条件下, 更加明显. 另外, 硬度的变化与晶粒尺寸变化的规律相反, 即晶粒尺寸减小, 硬度增加 (表 2). 因此, 沉积层硬度的变化主要应该归因于喷射非平衡沉积所引起的内应力及组织的细化.

2.2 电解液的流速和电流密度的影响

电解液的流速对沉积层的成分、晶粒尺寸及显微硬度的影响列于表 3. 随着电解液流速的增加, 沉积层中 Co 含量增加, 晶粒尺寸减小, 显微硬度增大. 喷射速度增加能减小异常沉积的程度. 但本试验的结果表明, 随着喷射速度的增加, 沉积中 Co 含量有所提高 (表 3), 这与喷射速度对沉积速度的影响有关. 电解液流速的增大即喷射速度的提高, 相当于提高电解液的搅拌强度, 使阴极附近消耗了的金属离子得到及时补充, 降低了阴极的浓差极化作用, 使得电极表面的扩散层厚度减小, 加快了液相传质的过程, 增大扩散层内金属离子的浓度, 这样就增加了优先析出金属的浓度. 而 Co 离子的沉积速度大于 Ni 的沉积速度, 这导致沉积层中 Co 的含量增大, 晶粒的尺寸减小以及显微硬度提高.

表 3 电解液的流速对沉积层的成分、晶粒尺寸及显微硬度的影响

Table 3 Effect of the jet speed of electrolyte on the Co content, grain size and the microhardness of deposits

Jet speed of electrolyte /m·min ⁻¹	Co content /%	Ni content /%	Grain size(XRD) /nm	Microhardness
254	65.06	34.94	18.6	427
356	72.64	27.36	14.28	495
510	73.13	26.87	12.8	501

表 4 电流密度对 Co-Ni 合金沉积层成分、晶粒尺寸及显微硬度的影响

Table 4 Effect of the current density on the Co content, grain size and the microhardness of deposits

Current density /A·dm ⁻²	Co content /%	Ni content /%	Grain size(XRD) /nm	Microhardness
150	71.74	28.26	19.03	411
200	72.64	27.36	14.28	495
250	73.02	26.98	13.51	500
300	73.43	26.57	9.18	540

表 4 给出了不同电流密度喷镀条件下沉积层的成分、晶粒尺寸及显微硬度的分析结果. 可以看出, 随着电流密度的增加, 沉积层成分变化不大, 但沉积层晶粒尺寸明显减小, 显微硬度明显增大. 在异常沉积的影响因素中, 电流密度对沉积层成分影响不大, 这与本文的试验结果相一致 (表 4). 但电流密度的增大使沉积速度增加, 从而能在一定程度上使组织细化. 其原因是喷射电沉积允许使用较高的极限电流密度, 这使阴极的极化程度也相应增大, 使得电沉积反应在较高的过电位下进行. 而在沉积过程中, 形核速度 ϑ 与阴极过电位 η_k 的关系^[4] 为

$$\vartheta = K \exp(-\pi h \sigma^2 LA / \rho n F R T \eta_k)$$

其中 h 为晶核高度, L 为阿佛加德罗常数, A 为沉积金属相对原子质量, ρ 为沉积金属密度, T 为温度, n 为金属离子的价电子数, R 为摩尔气体常量, σ 为晶核/电解液的界面张力。

可见, 随着过电位的增加, 电极反应的推动力增大, 晶核形成速度以指数关系急剧增加, 晶核数目越多, 相应的晶粒生长点也就越多, 晶粒数目增多, 这就是较高的电流密度可以有效地减小晶粒尺寸, 细化组织的根本原因。而晶粒尺寸减小引起的细晶强化作用又导致显微硬度提高。

3 结 论

在用电解液高速喷射电沉积法制备纳米晶 Co-Ni 合金时, 电解液搅拌强度的提高能有效地减小扩散层的厚度, 使沉积速率显著提高, 并使阴极过电位增大, 形核速率提高, 沉积层晶粒尺寸减小, 显微硬度升高。而且, 随着电解液中硫酸钴含量、电解液流速、电流密度的增大, 沉积层晶粒尺寸的细化作用增强。

参 考 文 献

- 1 H.Singh Nalwa, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology* (New York, Academic Press, 2000) p.3
- 2 ZHANG Lide, *Nanomaterials and Nanostructure* (Beijing, Science Press, 2001) p.1
(张立德, 纳米材料和纳米结构 (北京, 科学出版社, 2001) p.1)
- 3 Imre Bakonyi, Enikő Tóth-KáKár, Lajos Pogany, *Surface and Coatings Technology*, **78**, 124(1996)
- 4 A.M.El-Sherik, U.Erb, *Journal of Materials Science*, **15**, 5743(1995)
- 5 A.Masoeroa, B.Mortenb, G.L.Olcesec, M.Prudenziatib, F.Tangod, F.Vinaid, *Thin Solid Films*, **350**, 214(1999)
- 6 ZENG Yue, YAO Suwei, *Electroplating Magnetism Deposition* (Tianjin, Tianjin University Press, 1999) p.36
(曾跃, 姚素薇, 电镀磁性镀层 (天津, 天津大学出版社, 1999) p.36)
- 7 Carlos A. Moina, Mario Vazdar, *Electrochemistry Communications*, **3**, 159(2001)
- 8 QIAO Guiying, JING Tianfu, XIAO Furen, Gao Yuwei, *Acta Metallurgica Sinica*, **37**, 815(2001)
(乔桂英, 荆天辅, 肖福仁, 高聿为, 金属学报, **37**, 815(2001))
- 9 L.Burzynska, E.Rudnik, *Hydrometallurgy*, **54**, 133(2000)
- 10 D.Golodnitsky, Y.Rosenberg, A.Ulus, *Electrochimica Acta*, **47**, 2707(2002)
- 11 P.Elumalai, H.N.Vasan, M.Verelst, P.Lecante, V.Carles, P.Taihades, *Materials Research Bulletin*, **37**, 353(2002)
- 12 Stephan Armyanov, *Electrochimica Acta*, **45**, 3323(2000)
- 13 N.H.Phan, M.Schwartz, K.Nobe, *Electrochim Acta*, **39**, 449(1994)