

高频脉冲电沉积镍钴合金镀层的硬度研究

许韵华¹ 曹克宁² 杨玉国¹ 赵宇¹ 宫晓静¹

(1. 北京交通大学理学院 北京 100044 2. 北京卫星制造厂 北京 100081)

摘要: 在硫酸盐电解液中, 采用脉冲电源电沉积了镍钴合金。研究了电解液中 CoSO_4 的浓度及脉冲参数对镀层中 Co 含量和镀层显微硬度的影响。采用 SEM 和 XRD 研究了镀层的表面形貌和微观结构。结果表明, 镀层中的 Co 含量对镀层硬度有显著影响, 当 Co 含量小于 55 mass% 时, 镀层的硬度随着 Co 含量的增加递增。Co 含量较低时, 合金由面心立方结构 (fcc) 的固溶体组成。

关键词: 高频 镍钴合金 显微硬度 微观结构

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2009)02-0141-04

1 前言

金属镍镀层具有优良的力学性能和磁性能以及稳定的化学性质, 被广泛应用于电铸和微电子工业中。但是金属 Ni 的硬度较低, 耐磨性差。近年来, 各种功能性镍镀层的发展非常迅速, 尤其是以 Ni 为基质的复合镀层成为研究的热点^[1~3]。如果掺入一定量的金属 Co, 形成 Co-Ni 合金, 除保留镍镀层的物理化学性能外, 还有两大优点: 硬度明显提高, 且高温下仍能保持较高的硬度; 化学稳定性更好, 尤其是热稳定性和高温耐磨损性能可得到很大的提高。通过电沉积方法制备不同 Co 含量的钴镍合金层具有独特的优越性, 并且可以通过改变脉冲电源参数制备不同含量的合金层, 以满足材料在不同环境中力学物理和化学性质的需要, 适用于不同场合的应用。

Myung 等^[4] 和 Golodnitsky 等^[5] 的研究表明, 通过改变镀层中的 Co 含量可以得到三种不同结构形式的沉积层。当 Co 含量较低时, 只有 fcc 结构形式; 随着 Co 含量的增加, 镀层中会同时出现 hcp 结构与 fcc 结构; 当 Co 含量进一步增大时, 镀层中的 fcc 结构逐渐消失, 只以 hcp 结构形式存在。当镀层中只存在 fcc 结构时, 镀层表现出更好的耐蚀性。因此, 本实验在不降低镀层耐蚀性的情况下, 采用低 Co 含量工艺, 利用脉冲电源电沉积方法制备低 Co 含量的合金镀层, 并对镀层的显微硬度及微观结构进行探讨。

2 实验方法

电镀液采用 Watt 型镀液, 其配方为: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 180g/L, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 10 g/L~60 g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 g/L, KBr 1 g/L, MgSO_4 5 g/L, H_3BO_3 30 g/L。所用试剂均为分析纯, 用去离子水配制。

电沉积 Ni-Co 合金镀层由高频脉冲电源进行恒电流电镀制得, 脉冲频率范围为 20 kHz~140 kHz。镀槽容积为 500 mL。阴极衬底材料厚为 1 mm 的紫铜片, 阳极材料为纯镍板。为使阳极活化, 沉积操作前阳极在 3% H_2SO_4 水溶液中浸泡 2 h。脉冲电流密度 I_p 为 1 A/dm² ~6 A/dm², 占空比 θ 为 10%~70%, 电解液温度为 55 °C, 沉积时间为 1 h~2 h。

采用 AKASHI 型维氏显微硬度计, 在 50 g 砝码负荷下平行测试镀层硬度, 取其平均值。用 SEM、和 XRD 分析镀层表面微观形貌和组织结构。用络和滴定法分析镀层成分^[6]。

3 结果与讨论

3.1 CoSO_4 对镀层显微硬度的影响

在脉冲电沉积中, 电解液中的金属离子浓度是影响合金组成的决定性因素。在 pH=4, $\theta=40\%$, $I_p=4$ A/dm², 温度为 55 °C 和脉冲频率为 20 kHz 的条件下, 所得合金镀层组成与基础电解液中 CoSO_4 含量的关系曲线如图 1a 所示。可以看出, 镀液中 Co^{2+} 浓度对合金镀层中 Co 含量影响较大且合金镀层中的 Co 含量均高于镀液中 Co^{2+} 的含量, 这与镍钴合金的异常共沉积机理一致^[7]。图 1b 为镀层的 Co 含量与硬度的关系曲线。可见, 当 Co 含量小于 32 mass% 时, 镀层硬度变化不大; 而当 Co 含量大于 32 mass% 时, 随

定稿日期: 2007-10-8

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (2007CB714705)

作者简介: 许韵华, 女, 1963 年生, 博士, 高级工程师, 研究方向为金属防腐

通讯作者: 许韵华, E-mail: yhxu@bjtu.edu.cn

着 Co 含量的增加, 镀层显微硬度显著增加。Meenu 等^[8]的研究也得到相同结果。当镀层中 Co 的含量达到 55 mass% 时, 镀层具有较高的显微硬度, 可以达到 475 HV, 这与镀层中只存在单一固溶体相有关, Co 的加入造成固溶体晶格点阵畸变, 使硬度增加。

3.2 脉冲电流密度对镀层显微硬度的影响

在 Watt 电解液中添加 15 g/L $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{pH}=4$ 、 $\theta=60\%$ 、 $f=20\text{ kHz}$ 和温度为 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 测量阴极 I_p 与镀层中 Co 含量的关系曲线 (图 2a)。在频率、占空比一定的条件下, 导通时间 t_{on} 和关断时间 t_{off} 固定不变, I_p 增大有利于 Co 的析出^[9]。但本实验中所用为高频脉冲电源, 故 t_{off} 较短。随着 I_p 增大, 在 t_{on} 内脉冲扩散层内 Co^{2+} 浓度降到很低, 致使在 t_{off} 内 Co^{2+} 浓度难以快速地恢复到本体溶液的浓度, 故随着 I_p 的增加合金镀层中 Co 含量反而降低 (图 2a)。Ghosh 等^[10]的研究也得到类似结果。同时, 由图 1b 可知, 镀层的硬度随镀层中 Co 含量的增加而提高。所以, 当镀层中的 Co 含量随着 I_p 的提高而降低时, 镀层硬度显著下降 (图 2b)。

3.3 脉冲频率对镀层显微硬度的影响

随脉冲频率增大 Ni-Co 合金镀层中 Co 含量增加 (图 3a), 硬度则随 Co 含量增加而增大 (图 3b)。在 $\text{pH}=4$, 温度为 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 固定 $\theta=40\%$, $I_p=1\text{ A/dm}^2$, 电极反应的速率维持恒定。随着频率的增大,

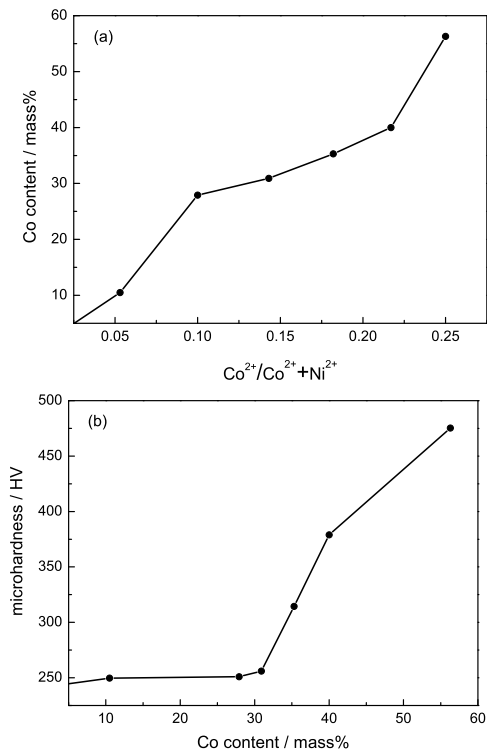


Fig.1 Effect of Co^{2+} concentration in the electrolyte on (a) Co content and (b) hardness of the deposits

t_{on} 缩短, 亦即在一定电镀时间内脉冲扩散层中金属离子浓度的恢复频率越高。故频率越高, 镍钴合金镀层中 Co 的含量越高, 镀层的硬度也就越高。

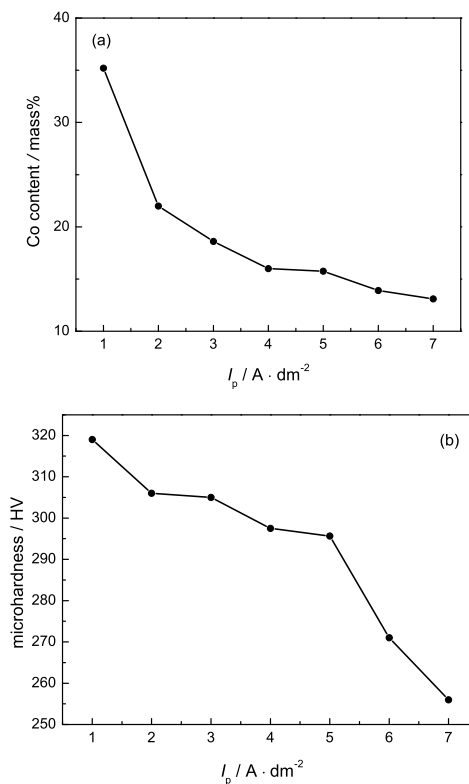


Fig.2 Effect of I_p on (a) Co content and (b) hardness of the deposits

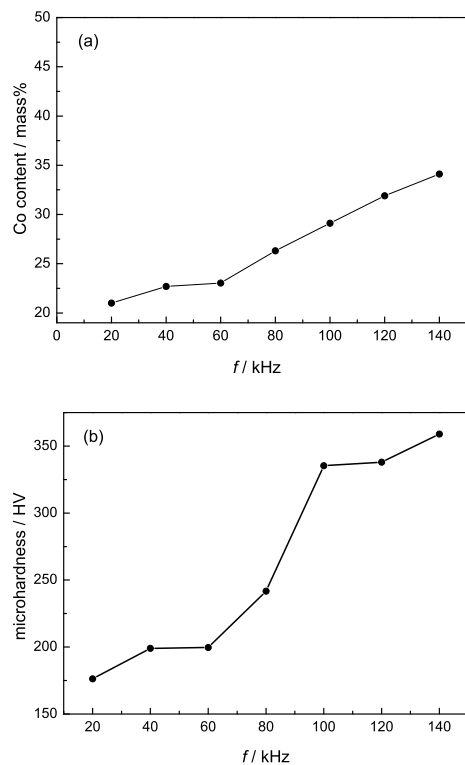


Fig.3 Effect of pulse frequency on (a) Co content and (b) hardness of the deposits

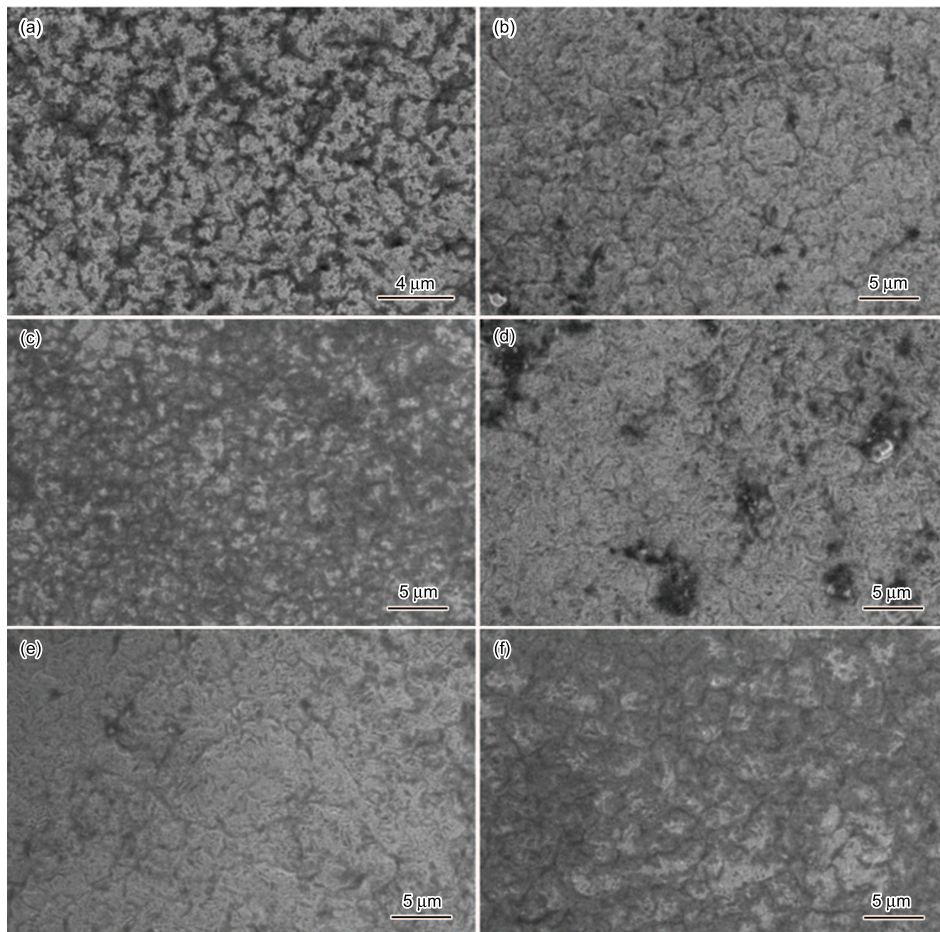


Fig.4 Surface morphologies of Ni-Co alloy deposits with various Co content

(a) 0 (b) 21 mass% (c) 25.9 mass% (d) 26.3 mass% (e) 30 mass% (f) 34.1 mass%

3.4 镀层表面形貌

图 4 为镀层的表面形貌随镀层中 Co 含量变化的情况。图 4a 为纯镍镀层，可以看出镀层呈胞状结构，表面较粗糙，胞状结构间距较大，镀层相对比较疏松。图 4b~4f 中镀层的 Co 含量从 21%、25.9%、26.3%、30%、34.1% 逐渐增加，比较图 4a 和图 4b 可明显地看出随着 Co 的加入镀层表面变得比较平整，胞状结构间隙变小，使得镀层结构均匀、相对紧密，并随着钴含量的增加，这种趋势越发明显（图 4b~4f）。说明镀层钴含量增加所形成的结构，有利于提高镀层的力学性能。

3.5 镀层表面微观结构

Ni 和 Co 具有相近的原子半径，由其二元相图可知：两者合金均可形成金属固溶体。图 5 是在 pH=4、固定 $\theta=40\%$ 、 $I_p=1 \text{ A/dm}^2$ 和温度为 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下，改变脉冲频率所得镀层的 XRD 图。可以看出：(111)、(200) 结晶面有较强的衍射峰，故镀层中 Co 含量低于 34.1 mass% 时，镀层由 fcc 结构的两种固溶体组成：一种是以 Ni 为溶剂的固溶体，另一种是以 Co 为溶剂的固溶体。合金以一种混合晶格结

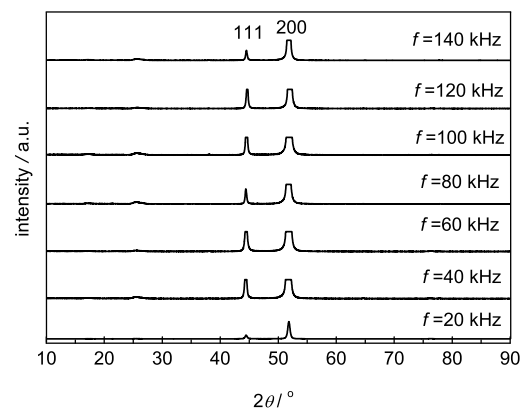


Fig.5 XRD patterns of PC-plated alloys deposited at different frequency

构存在 [8]。同时，由此可知合金中的 Co 含量较低，这也与图 3a 所示结果相符。在 XRD 衍射图中没有出现 (220)、(311)、(100)、(110)、(112) 等晶面的衍射峰，说明在镀层中 Co 含量低于 40 mass% 时，合金在电沉积过程中并没有出现六方最密堆积 [8,11]。

4 结论

(1) 在实验中, Ni-Co 合金镀层硬度随电解液中 Co^{2+} 浓度及脉冲频率提高而增大, 随 I_p 增大而降低。脉冲频率及 I_p 通过改变镀层中 Co 含量影响镀层硬度。

(2) 通过 SEM 和 XRD 分析可知: 当 Ni-Co 合金镀层 Co 含量低于 34.1mass% 时, 镀层中同时存在以 Ni、Co 互为溶剂的两种面心立方结构。镀层硬度随镀层中 Co 含量的增加有显著提高, 达到 475 HV。镀层表明呈胞状结构, 胞状结构间隙小于纯 Ni 镀层, 且表面致密、光滑。

参考文献

- [1] Wu G, Li N, Zhou D, et al. Electrodeposited Co-Ni- Al_2O_3 composite coatings[J]. Surf. Coat. Technol., 2004, 176(1): 157-164
- [2] Benea L, Bonora P L, Borello A, et al. Wear corrosion properties of nano-structured SiC-nickel composite coatings obtained by electroplating[J]. Wear, 2002, 249: 995-1003
- [3] Golodnitsky D, Gudim D V, Volyanuk G A. Cathode process in nickel-cobalt alloy deposition from sulfamate electrolytes - application to electroforming[J]. Pla. Surf. Finish., 1998, 85(2): 65-73
- [4] Myung N V, Nobe K. Electrodeposited iron group thin film alloys structure-property relationships[J]. J. Electrochim. Soc., 2001, 148(3): 136-144
- [5] Golodnitsky D, Gudim N V, Volyanuk G A. Study of nickel-cobalt alloy electrodeposition from a sulfamate electrolyte with different anion additives[J]. J. Electrochim. Soc., 2000, 147(11): 4156-4163
- [6] Wuhan Research Institute of Materials Protection. Analysis of Electrolyte in Common Use (Third Edition)[M]. Beijing: China Machine Press, 1993: 146
(武汉材料保护研究所主编. 常用电镀溶液的分析 (第三版)[M]. 北京: 机械工业出版社. 1993: 146)
- [7] Xiao Z B, Li Z L, Dai N Z, et al. Anomalous codeposition of alloys[J]. Mater. Prot., 2000, 33 (7): 19-20
(肖卓炳, 李则林, 戴年珍等. 合金异常共沉积研究 [J]. 材料保护, 2000, 33(7): 19-20)
- [8] Meenu S, Ezhil S V, William Grips V K, et al. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel-cobalt alloy coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 201(6): 3051-3060
- [9] Xiang G P, Zhou E B. Study of Ni-Co alloy pulse-plating[J]. Electroplat. Finish., 1994, 13(2): 8-10
(向过朴, 周恩彪. 脉冲电镀 Ni-Co 合金的研究 [J]. 电镀与涂饰, 1994, 13(2): 8-10)
- [10] Ghosh S K, Grover A K, Dey G K, et al. Nanocrystalline Ni-Cu alloy plating by pulse electrolysis[J]. Surf. Coat. Technol., 2000, 126(1): 48-63
- [11] Tury B, Roy S. Ni-Co alloys plated by pulse currents [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 200(24): 6713-6717

MICROHARDNESS OF Ni-Co ALLOY PLATED BY HIGH FREQUENCY PULSE CURRENTS

XU Yunhua¹, CAO Kening², YANG Yuguo¹, ZHAO Yu¹, GONG Xiaojing¹

(1.School of Sciences, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044;

2.Beijing Spacecrafts, Beijing 100081)

Abstract: Ni-Co alloys were deposited by applying current pulses from a sulfate electrolyte. The effect of the ionic concentration of cobalt in the electrolyte and pulse parameters on the cobalt content in the deposits and the microhardness of the deposits were studied. The morphologies and metallic phases of the alloys were analysed by scanning electron microscope(SEM) and X-ray diffraction(XRD). The results indicated that the cobalt content in alloy deposits had a strong effect on its hardness, and the increase of cobalt content resulted in increasing of the hardness of the deposits. At low cobalt content, pure face centered cubic (fcc) structure was identified.

Key words: high frequency, Ni-Co alloys, microhardness, microstructure