

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.06.001

电沉积法制备纳米晶 Ni-Co 合金镀层

马 军

(吉林师范大学分院, 吉林 四平 136000)

摘要: 在氨基磺酸盐镀液体系中, 采用电沉积法制备了纳米晶镍镀层和四种纳米晶 Ni-Co 合金镀层, 采用 FESEM、EDS 和 XRD 表征了镀层的表面形貌、成分和晶体结构。结果表明, 镍镀层和四种 Ni-Co 合金镀层的晶体结构都是简单面心立方结构; 与镍镀层相比, Ni-Co 合金镀层的平均晶粒尺寸减小, 且当镀层钴含量为 41.3% 时, Ni-Co 合金的平均晶粒尺寸最小为 14.6 nm。在一定范围内, 钴含量的增加有利于改善 Ni-Co 合金镀层的表面质量以及实现晶粒细化。

关键词: 镍钴合金; 电沉积法; 氨基磺酸盐镀液; 微观结构

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Preparation of Nanocrystalline Ni-Co Alloy Coatings by Electrodeposition

MA Jun

(The Branch of Jilin Normal University, Siping 136000, China)

Abstract: Nanocrystalline nickel coating and four types of nanocrystalline Ni-Co alloy coatings were prepared by electrodeposition method in the sulfamate bath system. Surface morphology, composition and crystal structure of the coatings were characterized by FESEM, EDS and XRD. The results showed that the nickel coating and four Ni-Co alloy coatings exhibited simple face centered cubic structure. The average grain sizes of Ni-Co alloy coatings were less than that of nickel coating, and the Ni-Co alloy had the minimum grain size of 14.6 nm when cobalt content was 41.3%. The increase of cobalt content could improve the surface quality and refine the grains of Ni-Co alloy coatings within a certain range.

Keywords: Ni-Co alloy; electrodeposition; sulfamate bath; microstructure

纳米晶镀层通常表现出许多特性, 如小尺寸效应、量子尺寸效应、表面与界面效应等^[1], 在航空航天、汽车、化工、微电子和计算机等领域有广阔的应用前景。多年来, 纳米晶镀层一直是材料科学领域的研究热点, 制备纳米晶镀层是研究其特性的首要前提。目前, 制备纳米晶镀层通常采用电沉积法和化学沉积法。与化学沉积法相比, 电沉积法的优点

在于: 工艺成熟、镀液组成简单且易于维护、可制备多种金属及其合金的纳米晶镀层等。

目前, 采用电沉积法制备纳米晶镍、铜、锌镀层和纳米晶镍基、铜基等复合镀层^[2-6]已有很多研究报道, 而关于纳米晶 Ni-Co 合金镀层的研究相对较少。鉴于此, 本文采用电沉积法制备纳米晶 Ni-Co 合金镀层, 并对纳米晶 Ni-Co 合金镀层的微观结构进行

收稿日期: 2018-12-24

修回日期: 2019-01-02

基金项目: “十二五”规划重点课题(HXDY-125TG00177)

表征,对于后续纳米晶Ni-Co合金镀层性能的研究具有指导意义。

1 实验

1.1 实验材料和镀液配方

采用304不锈钢为基体,其化学成分(质量分数)为: $w(\text{Cr})=18\%\sim 22\%$ 、 $w(\text{Ni})=8\%\sim 11\%$ 、 $w(\text{C})\leq 0.08\%$ 、 $w(\text{Si})\leq 1\%$ 、 $w(\text{Mn})\leq 2\%$ 、 $w(\text{P})\leq 0.045\%$ 、 $w(\text{S})\leq 0.03\%$,余量为Fe。基体的预处理步骤为:800~3000目砂纸逐级打磨至表面光滑→去离子水冲洗→超声波除油→10%盐酸酸洗活化→去离子水冲洗→干燥备用。

采用含硫镍板(硫的质量分数为0.01%~0.015%)作阳极,该阳极活性强,溶解均匀。实验时,采用丙纶布袋将阳极包裹,阻挡阳极泥混入镀液中。

实验采用氨基磺酸盐镀液体系,其主要成分如表1所示。所用试剂均为分析纯,镀液采用去离子水配制。

表1 氨基磺酸盐型镀液的组分

组分	含量/(g·L ⁻¹)
氨基磺酸镍	200
氨基磺酸钴	0~60
氯化镍	15
硼酸	35
糖精钠	1
十二烷基苯磺酸钠	0.08

1.2 镀层制备

将阳极和预处理后的基体置于镀液中,进行电沉积。阳极和基体的间距为30 mm,采用直流稳压电源,电流密度取1.5 A/dm²。实验过程中,镀液温度保持在45±1℃,搅拌速度为500 r/min。

在工艺条件不变的前提下,改变镀液中氨基磺酸钴的浓度分别为0 g/L、15 g/L、25 g/L、40 g/L和50 g/L,制备镍镀层和四种Ni-Co合金镀层,分别记为Ni、Ni-Co(I)、Ni-Co(II)、Ni-Co(III)和Ni-Co(IV)。

1.3 微观结构表征

采用S-4800冷场发射扫描电子显微镜(FESEM)、EDAX能谱仪(EDS)和D8 Advance X射线衍射仪(XRD)表征镀层的表面形貌、成分和晶体结构。根据测得的XRD谱图,利用Jade软件进行分

析,并根据公式(1)和公式(2),计算镀层的晶格常数 a 和平均晶粒尺寸 D 。

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

式(1)中: a 为晶格常数; λ 为X射线波长,取0.154056 nm; h 、 k 、 l 为晶面指数。

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

式(2)中: k 为常数,取0.89; λ 为X射线波长,取0.154056 nm; $\beta_{1/2}$ 为实测镀层衍射峰半高宽,单位弧度; θ 为衍射角,单位角度。

采用NDT160分体式粗糙度仪测量镀层的表面粗糙度,在镀层表面不同位置测量三次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 镀层形貌

纳米晶镍镀层和四种Ni-Co合金镀层的形貌如图1所示。可以看出,镍镀层表面较粗糙,而Ni-Co合金镀层粗糙度降低,且Ni-Co(II)和Ni-Co(III)的表面质量相对较好,尤其是Ni-Co(III),表面非常

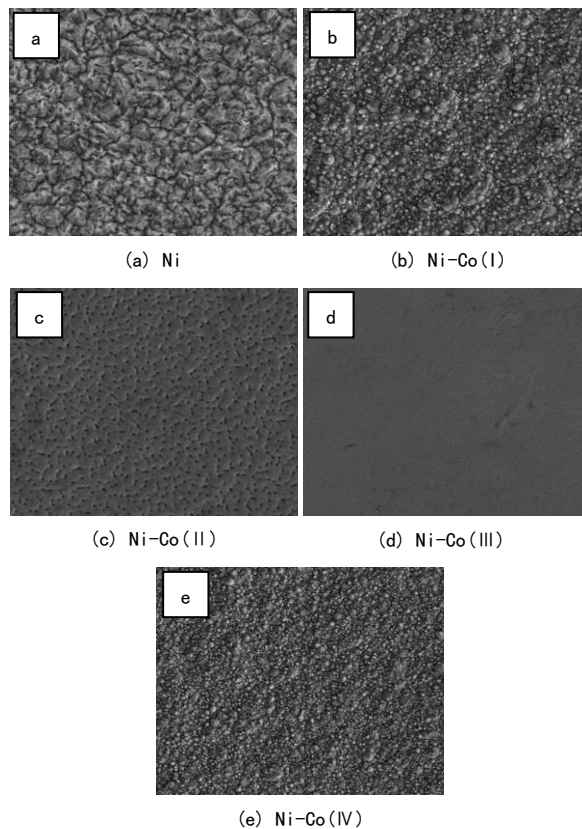


图1 镍镀层和Ni-Co合金镀层的FESEM形貌

平整、致密。这主要是因为镍和钴的原子半径存在差异,在Ni-Co合金沉积过程中,钴原子以置换方式进入镍镀层的晶格而形成置换固溶体^[7],导致镍镀层的晶格发生畸变,从而使其形貌发生变化。

测试四种Ni-Co合金镀层的表面粗糙度和镀层成分,结果如图2和表1所示。可以看出,镀层钴含量随镀液中氨基磺酸钴浓度的升高而增大,而镀层表面粗糙度随镀层钴含量的增大先降低后升高,Ni-Co(Ⅲ)镀层的表面粗糙度最小为0.381 μm。因此可知,在一定范围内,钴含量的增加有利于改善镀层的表面质量。

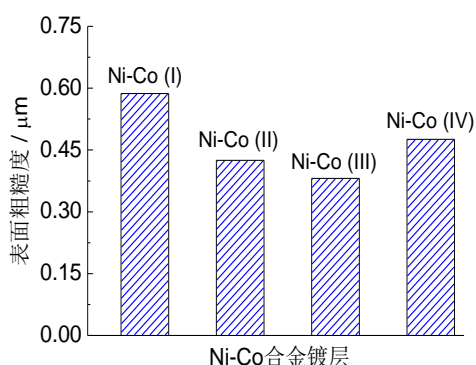


图2 Ni-Co合金镀层的表面粗糙度

表1 Ni-Co合金镀层的钴含量

镀层	钴含量/ %
Ni-Co (I)	13.4
Ni-Co (II)	29.6
Ni-Co (III)	41.3
Ni-Co (IV)	43.7

2.2 晶体结构

图3为镍镀层和四种Ni-Co合金镀层的XRD谱图。可以看出,镍镀层具有三个明显的衍射峰,分别对应(111)、(200)、(220)晶面,这表明镍镀层的晶体结构是简单面心立方结构。四种Ni-Co合金镀层也具有三个明显的衍射峰,所对应的衍射角和晶面与镍镀层相同。这说明在Ni-Co合金电沉积过程中,钴原子是以置换镍原子的方式进入镍镀层的晶格,但未改变镍镀层的晶体结构,即四种Ni-Co合金镀层的晶体结构也是简单面心立方结构。

晶格常数是表征晶体结构的一个重要的基本参数,通过晶格常数的变化情况可以了解晶体结构的变化^[8]。根据镍镀层和四种Ni-Co合金镀层的

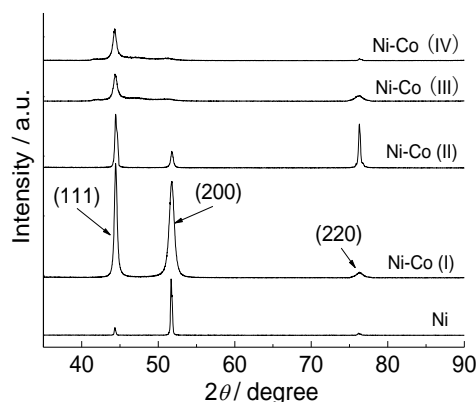


图3 镍镀层和Ni-Co合金镀层的XRD谱图

XRD谱图计算各自的晶格常数,结果如图4所示。由图4可知,镍镀层和Ni-Co合金镀层通过计算得到的实际晶格常数,与各自的标准晶格常数相比有所降低,这可能是由于在镀层电沉积过程中,发生了一定程度的晶格畸变,导致镀层晶格常数的改变。

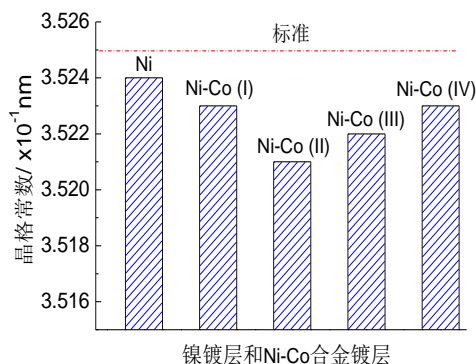


图4 镍镀层和Ni-Co合金镀层的晶格常数

图5为镍镀层和四种Ni-Co合金镀层的平均晶粒尺寸。由图5可知,镍镀层和Ni-Co合金镀层的晶粒尺寸均小于100 nm,说明获得的镀层均属于纳米晶镀层。另外,四种Ni-Co合金镀层的晶粒尺寸(14.6~35.4 nm)明显小于镍镀层的晶粒尺寸(约为52.3 nm),并且在一定的范围内,钴含量的增加有利于Ni-Co合金镀层的晶粒细化,且当钴含量为41.3%时,Ni-Co合金的平均晶粒尺寸最小为14.6 nm。这主要是因为钴原子是以置换镍原子的方式进入镍镀层的晶格中而形成置换固溶体,随着钴含量的增加,固溶体所引起的晶格畸变加重,导致了空位、位错等大量缺陷的产生,晶界数量增加,将较大晶粒分割成多个细小的晶粒,从而实现晶粒细化。

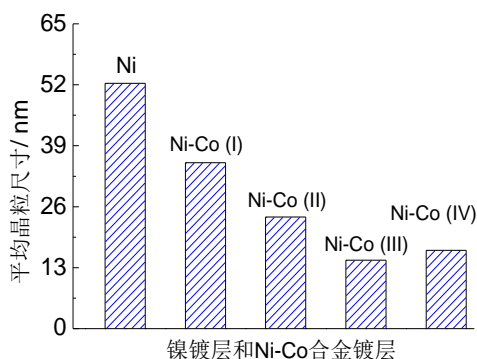


图5 镍镀层和Ni-Co合金镀层的平均晶粒尺寸

3 结论

(1)电沉积法制备的镍镀层和四种Ni-Co合金镀层的晶体结构都是简单面心立方结构。

(2)与镍镀层相比,Ni-Co合金镀层的平均晶粒尺寸减小,当钴含量为41.3%时,Ni-Co合金的平均晶粒尺寸最小为14.6 nm。

(3)根据实验结果推断,钴原子是以置换方式进入镍镀层的晶格中而形成置换固溶体,引起晶格畸变,导致晶界数量增加,有利于改善Ni-Co合金镀层的表面质量以及实现晶粒细化。

参考文献

- [1] 郭崇武. 制备纳米复合镀层和纳米晶镀层的研究进展[J]. 涂装与电镀, 2011, 6: 31-38.
- [2] Liu X, Shen L D, Qiu M B, et al. Jet electrodeposition of nanocrystalline nickel assisted by controllable friction[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 305: 231-240.
- [3] Seakr R. Microstructure and crystallographic characteristics of nanocrystalline copper prepared from acetate solutions by electrodeposition technique[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27: 1423-1430.
- [4] 李庆阳, 刘礼华, 冯忠宝, 等. 电沉积纳米晶锌镀层的研究进展[J]. 电镀与环保, 2016, 36(1): 1-4.
- [5] 周小卫. 双脉冲电沉积纳米晶Ni-CeO₂复合镀层的微观结构及其高温抗氧化性能[J]. 金属学报, 2012, 48(8): 957-964.
- [6] Pradhan, Ajaya K, Das S. Pulse reverse electrodeposition of Cu-SiC nanocomposite coating: Effects of surfactants and deposition parameters[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2014, 45(12): 5708-5720.
- [7] 颜丙辉, 魏广宁, 李晨霞, 等. 工艺参数对电沉积钴镍合金镀层成分及耐磨性能的影响[J]. 兵工学报, 2018, 39(4): 753-762.
- [8] 李志明, 钱士强, 王伟, 等. 热处理温度对电刷镀Ni-P镀层组织的影响[J]. 金属学报, 2010, 46(7): 867-872.