

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.04.002

化学镀 Co-P 和 Co-Mo-P 薄膜的结构与耐腐蚀性能

吴芳^{1*}, 王伟²

(1. 河南财政金融学院 人工智能学院, 河南 郑州 450046;

2. 郑州工程技术学院 信息工程学院, 河南 郑州 450044)

摘要: 采用化学镀技术制备 Co-Mo-P 薄膜, 并制备 Co-P 薄膜作为对照。采用扫描电镜、X 射线衍射仪和电化学工作站对薄膜的表面形貌、相结构和耐腐蚀性能进行表征与测试, 结果表明: Co-P 和 Co-Mo-P 薄膜表面形貌相似, 且都呈现(210)晶面择优取向。与 Co-P 薄膜相比, Co-Mo-P 薄膜的腐蚀电位正移约 23 mV, 腐蚀电流密度降低 60.5%, 电荷转移电阻提高 236.8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Co-Mo-P 薄膜表现出较好的耐腐蚀性能。

关键词: Co-P 薄膜; Co-Mo-P 薄膜; 相结构; 耐腐蚀性能

中图分类号: TQ153 文献标识码: A

Structure and Corrosion Resistance of Electroless Co-P and Co-Mo-P Thin Films

WU Fang^{1*}, WANG Wei²

(1. College of Artificial Intelligence, Henan Finance University, Zhengzhou 450046, China; 2. College of Information Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450044, China)

Abstract: Co-Mo-P thin film was prepared by electroless plating, and Co-P thin film was also prepared as a comparison. The surface morphology, phase structure and corrosion resistance of the thin films were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffractometer and electrochemical workstation. The results showed that the surface morphology of Co-P and Co-Mo-P films were similar, and both showed a (210) crystal plane preferred orientation. The Co-Mo-P film showed better corrosion resistance compared with Co-P film, the corrosion potential was increased about 23 mV, corrosion current density was reduced by 60.5%, charge transfer resistance increased by 236.8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Keywords: Co-P thin film; Co-Mo-P thin film; phase structure; corrosion resistance

功能性金属薄膜因具有优良的物理化学特性, 在航空航天、微机电系统和电子等领域有着良好的应用前景^[1]。化学镀具有工艺简单、成熟稳定、镀层均匀且厚度可控等优点, 相比于电镀技术, 在制备功能性金属薄膜方面受到更多的关注。目前, 化学镀制备 Ni 基薄膜(如 Fe-P 薄膜、Co-Fe 薄膜、Ni-W-P 薄膜等)和 Co 基薄膜(如 Co-P 薄膜、Co-Ni-P 薄膜等)并对它们的性能进行研究, 已有较多报道^[2-8], 主要集中在镀

液主要成分、工艺条件和后处理对薄膜结构与性能的影响。

Co-Mo-P 薄膜是一种 Co 基三元合金薄膜, 引入 Mo 元素能调控 Co-P 薄膜的性能, 有利于拓展 Co-P 薄膜的应用前景。目前, 关于 Co-Mo-P 薄膜的制备及性能研究的报道很少。笔者采用化学镀技术制备 Co-Mo-P 薄膜, 同时制备 Co-P 薄膜作为对照, 着重研究 Co-P 和 Co-Mo-P 薄膜的结构与耐腐蚀性能。

收稿日期: 2021-03-12

修回日期: 2021-03-30

*通信作者: 吴芳, email: zhengzhou_0046@126.com

1 实验方法

1.1 薄膜制备

基体45#钢片,尺寸为35 mm×14 mm×1.5 mm。在化学镀前,钢片先经砂纸打磨、碱液除油、稀盐酸浸蚀、去离子清洗和冷风吹干处理。

Co-P薄膜的化学镀液组成为:乙酸钴14 g/L、柠檬酸钠72 g/L、次亚磷酸钠30 g/L、氯化铵12 g/L;工艺条件为:温度95 °C、时间120 min。

Co-Mo-P薄膜化学镀液组成为:乙酸钴14 g/L、钼酸钠6 g/L、柠檬酸钠72 g/L、次亚磷酸钠30 g/L、氯化铵12 g/L;工艺条件:温度95 °C、时间120 min。

1.2 表征测试

两种薄膜的表面形貌采用Merlin Compact型扫描电镜表征,成分采用X-max 50型能谱仪分析。薄膜相结构采用D8 Advance型X射线衍射仪进行表征,扫描速率为8 °/min,角度范围20~90 °。

两种薄膜的电化学腐蚀性能采用Parstat 2273型电化学工作站测试,其中,极化曲线扫描速率为1 mV/s,采用PowerSuite软件拟合得到腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(J_{corr});交流阻抗谱扫描频率范围0.01 Hz~100 kHz,采用ZSimpWin软件拟合得到电荷转移电阻(R_{ct})。

薄膜的腐蚀形貌也采用扫描电镜观察,腐蚀介质选用3.5%的氯化钠溶液,浸泡时间24 h。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的形貌和成分

图1为Co-P和Co-Mo-P薄膜的表面形貌,可知在基体表面形成了均匀、覆盖完整的薄膜材料。可以看出,Co-P和Co-Mo-P薄膜的表面形貌相似,都分布着很多形态不规则的颗粒。Co-P薄膜表面的颗粒尺寸较大,而Co-Mo-P薄膜表面的颗粒尺寸较小且均匀,平整度较好。

表1为Co-P和Co-Mo-P薄膜的成分,可知Co-P薄膜的元素组成为Co、P和C,其中Co元素质量分数达到82%左右,P质量分数为5.57%。Co-Mo-P薄膜的元素组成为Co、P、Mo和C,Co元素质量分数同样最高,达到83%左右,P元素质量分数为4.01%。两种薄膜中的C元素可能是薄膜表面吸附所致。

2.2 薄膜的相结构

图2(a)为Co-P和Co-Mo-P薄膜的X射线衍射

图谱。可见在衍射角 2θ 为45.12°、65.9°、83.4°处,两种薄膜的图谱中都出现了三个尖锐峰,对应的晶面分别为(210)、(022)、(411),其中(210)晶面的相对衍射强度较高,(022)的相对衍射强度较低,这说明Co-P和Co-Mo-P薄膜都为晶态结构。

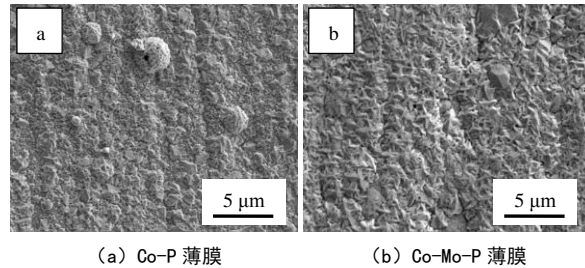


图1 Co-P和Co-Mo-P薄膜的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of Co-P and Co-Mo-P thin films

表1 Co-P和Co-Mo-P薄膜的成分

Tab.1 Components of Co-P and Co-Mo-P thin films

薄膜种类	元素质量分数/ %			
	Co	P	Mo	C
Co-P	81.65	5.57	—	12.78
Co-Mo-P	83.19	4.01	1.58	11.22

根据文献^[9]中的公式,得到Co-P和Co-Mo-P薄膜各晶面织构系数如图2(b)所示。可知两种薄膜的各晶面织构系数由大到小排序均为 $TC_{(210)} > TC_{(022)} > TC_{(411)}$,Co-P和Co-Mo-P薄膜都呈现(210)晶面择优取向。

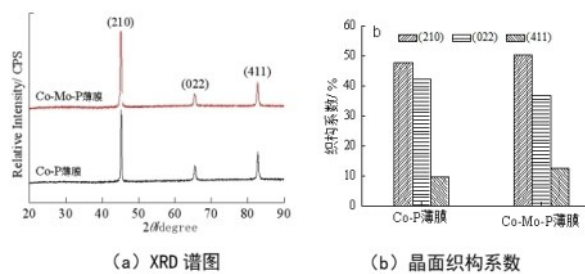


图2 Co-P和Co-Mo-P薄膜的X射线衍射图谱和各晶面织构系数

Fig.2 X-ray diffraction pattern and texture coefficient of each crystal plane of Co-P and Co-Mo-P thin films

2.3 薄膜的耐腐蚀性能

2.3.1 极化曲线

图3为Co-P和Co-Mo-P薄膜的极化曲线,表2为Co-P和Co-Mo-P薄膜的腐蚀电位和腐蚀电流密

度。可知Co-Mo-P薄膜的极化曲线相对于Co-P薄膜向左上方偏移,腐蚀电位正移约23 mV,腐蚀电流密度降低了60.5%。这说明Co-Mo-P薄膜的耐腐蚀性能较好。原因是Co-Mo-P薄膜表面平整且较致密均匀,能更有效地阻止腐蚀介质通过薄膜中的缺陷向薄膜与基体界面扩散。

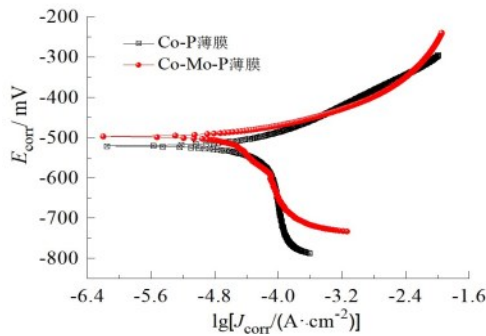


图3 Co-P和Co-Mo-P薄膜的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of Co-P and Co-Mo-P thin films

表2 Co-P和Co-Mo-P薄膜的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Tab.2 Corrosion potential and corrosion current density of Co-P and Co-Mo-P thin films

薄膜种类	腐蚀电位/mV	腐蚀电流密度/(A·cm ⁻²)
Co-P	-520.8	7.55×10 ⁻⁵
Co-Mo-P	-497.4	2.98×10 ⁻⁵

2.3.2 交流阻抗谱

为了进一步比较Co-P和Co-Mo-P薄膜的耐腐蚀性能,测试了交流阻抗。图4为Co-P和Co-Mo-P薄膜的交流阻抗谱,可见Co-P和Co-Mo-P薄膜的Nyquist图都呈现近似半圆的容抗弧,位于第一象限内。Co-Mo-P薄膜的容抗弧半径明显大于Co-P薄膜,说明其阻抗较大,具有较好耐腐蚀性能。Co-P薄膜的电荷转移电阻约为546.8 Ω·cm²,而Co-Mo-P薄膜的电荷转移电阻达到783.6 Ω·cm²,提高约236.8 Ω·cm²。较高的电荷转移电阻说明Co-Mo-P薄膜电荷转移的速率较低,发生氧化还原反应得失电子的难度大^[10, 11]。同时也反映出Co-Mo-P薄膜对腐蚀性离子扩散具有较强的阻碍作用,进一步证实Co-Mo-P薄膜的耐腐蚀性能优于Co-P薄膜。

2.3.3 腐蚀形貌

图5为Co-P和Co-Mo-P薄膜的腐蚀形貌。可见Co-P薄膜表面的颗粒因腐蚀导致形态残缺,并且

局部碎裂凹陷,与腐蚀前相比表面更加粗糙。而Co-Mo-P薄膜基本保持原始形态,未因腐蚀导致明显破坏,与腐蚀前相比表面平整度未发生显著变化。可知Co-P薄膜的腐蚀程度较严重,而Co-Mo-P薄膜的腐蚀程度较轻,这与极化曲线和交流阻抗谱分析结果一致。

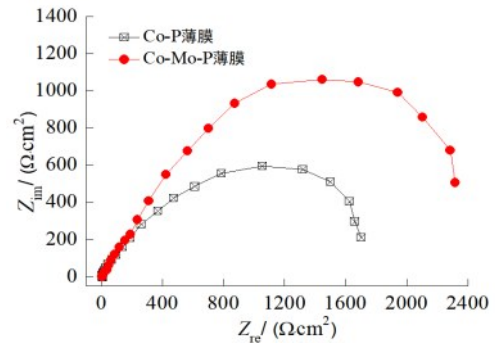
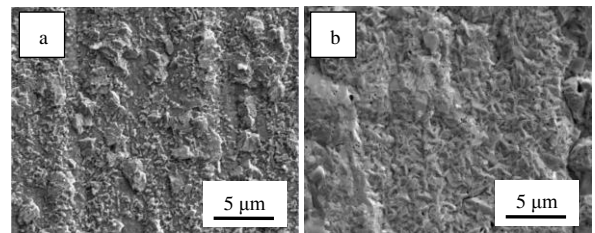


图4 Co-P和Co-Mo-P薄膜的交流阻抗谱

Fig.4 EIS of Co-P and Co-Mo-P thin films



(a) Co-P 薄膜

(b) Co-Mo-P 薄膜

图5 Co-P和Co-Mo-P薄膜的腐蚀形貌

Fig.5 Corrosion morphology of Co-P and Co-Mo-P thin films

3 结论

(1) Co-P和Co-Mo-P薄膜均匀性良好,表面形貌相似,且都呈现(210)晶面择优取向。

(2) Co-Mo-P薄膜的平整度较好,表面更均匀,能更有效的阻止腐蚀介质扩散与侵蚀,其腐蚀电位相对于Co-P薄膜正移了约23 mV,表现出更好的耐腐蚀性能。

参考文献

- [1] 黄美林, 鲁圣国, 杜文琴, 等. 磁控溅射法制备柔性纺织面料基纳米薄膜的研究与进展[J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37(12): 1194-1200.
- [2] 孟岩. 稀土Nd、Ce掺杂对化学镀Fe-P合金影响的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2006.

- [3] 钱宇. 电沉积Co-Pt-W磁性薄膜及其性能研究[J]. 电镀与环保, 2017, 37(4): 4-6.
- [4] 黄云霞, 曹全喜, 李智敏, 等. 空心微球表面化学镀Co/Co-Fe薄膜制备及其微波吸收性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(6): 1095-1098.
- [5] Ikeyama K, Miyamoto M, Oyakawa T, et al. Corrosion resistance of Ni-W-P ternary alloy plating film prepared by electroless plating method[J]. Jitsumu Hyomen Gijutsu, 2010, 61(5): 386-387.
- [6] 卢洁琴, 张晓莉, 卫国英, 等. 化学镀Ni-W-P薄膜的制备及其耐蚀性能的研究[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 83-88.
- [7] Aoki K, Fukuda M, Takano O. Corrosion protective properties of electroless Co-Ni-P alloy plating[J]. Journal of the Surface Finishing Society of Japan, 2009, 43(9): 857-861.
- [8] 王峰, 宣天鹏, 孟栋. 超声波下化学镀Co-Ni-P合金工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2014, 34(1): 26-29.
- [9] 胡小刚, 张敏, 潘玉丽, 等. 镀液温度对电化学制备Ni-SiC纳米复合镀层微观结构的影响[J]. 中国表面工程, 2013, 26(6):70-74
- [10] 张翔, 李秋艺. SiO₂颗粒分散液浓度对建筑结构钢锌系复合磷化膜耐蚀性的影响[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(12): 10-14.
- [11] Golshani Z, Hosseini S M A, Shahidizandi M, et al. Increase corrosion resistance of mild steel in sulfuric acid and hydrochloric acid solutions by metoclopramide tablet [J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(11): 1862-1871.