

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.10.006

Co-Fe-B 合金共沉积电结晶行为和性能研究

张乐怡, 苏勇, 孙雅茹*, 周珈羽

(沈阳工业大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110000)

摘要: 为了研究 Co-Fe-B 复合镀层在电沉积初期的共沉积行为, 采用线性扫描伏安法、计时伏安法, 通过计算电化学反应动力学参数, 揭示了 Co-Fe-B 复合镀层的成核机理。结果表明: 在 Co-Fe 和 Co-Fe-B 复合镀层的镀液中, 随着阶跃电位的逐渐增大, 峰值电流呈逐渐增大的趋势, 而形核弛豫时间逐渐缩短。与 Co-Fe 的成核电流相比, Co-Fe-B 的成核电流值减小。Co-Fe-B 复合镀层的成核遵循连续成核规律: 即在低负电势下加速形核; 高负电势下, 成核和生长速度缓慢。随着镀层中钴含量增多, 晶粒尺寸增大, 当镀层中钴含量达到 53.06 % 时, 铁磁性达到 $191 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

关键词: Co-Fe-B 镀层; 瞬时成核; 动力学参数; 电结晶; 磁性

Study on Electrocrystallization Behavior and Properties of Co-Deposited Co-Fe-B Alloy

ZHANG Leyi, SU Yong, SUN Yaru*, ZHOU Jiayu

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110000, China)

Abstract: In order to study the co-deposition behavior of Co-Fe-B composite coatings at the initial stage of electrodeposition, the nucleation mechanism of the coatings was revealed by calculating the kinetic parameters of electrochemical reaction through linear sweep voltammetry and chronovoltammetry. The results showed that in the solution of Co-Fe and Co-Fe-B composite coatings, the peak current increased gradually with the increase of step potential, while the nucleation relaxation time decreased gradually. Compared with the nucleation current of Co-Fe, the nucleation current of Co-Fe-B decreased. The nucleation of Co-Fe-B composite coating followed the rule of continuous nucleation: accelerating nucleation under low negative potential, and slowing nucleation and growth rate at high negative potential. With the increase of cobalt content in the coatings, the grain size increased and the ferromagnetism was $191 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ when the cobalt content in the coating reached 53.06 %.

Keywords: Co-Fe-B coating; transient nucleation; kinetic parameters; electrocrystallization; magnetism

Co-Fe 镀层具有居里温度高、自发磁化强度大、低磁晶各向异性和良好的机械强度^[1], 且容易获得指定的厚度, 是超薄叠层铁芯、磁性开关元件的良好

材料^[2], 因此广泛应用于磁记录、磁屏蔽等领域^[3]。由于 Co-Fe 镀层的硬度低、耐磨性及腐蚀性能差, 硼的加入可以有效促进形成共晶化合物, 可提高镀层

收稿日期: 2021-10-05

修回日期: 2021-11-21

作者简介: 张乐怡(1997—), 女, 硕士在读, email: 3162727762@qq.com

*通信作者: 孙雅茹(1965—), 女, 博士, 副教授, email: sunyr65@163.com

基金项目: 辽宁省教育厅项目(LJ2019014)

硬度^[4]及耐磨性能^[5]。加入硼形成的铁硼化合物具有较强的抗侵蚀磨损性能^[6],可有效防止镀层的腐蚀。因此,对加入硼以获得良好综合性能的钴铁镀层的研究具有较大的实用意义。由于Co-Fe-B具有优异的磁性能、硬度、轻量化、耐磨和多功能性,近年来电化学方法制备Co-Fe-B复合镀层一直受到人们的广泛关注。与化学镀的方法相比,电沉积生产Co-Fe-B复合镀层具有成本低、灵活性强、效率高、易于大批量生产等优势。

本文采用线性扫描(LSV)、电流-时间曲线($I-t$)的电化学测量方法,研究共沉积Co-Fe-B的电结晶行为。并通过X射线衍射仪对Co-Fe-B镀层的微观结构进行测定。

1 实验方法

1.1 试样制备

用环氧树脂及聚酰胺树脂制作封装铜电极,铜电极面积为 0.1 mm^2 ,对制作好的电极进行预处理。电极预处理包括打磨、水洗、碱性除油、水洗、弱酸活化、水洗。经处理后将试样烘干待用。

碱性除油使用 70 g/L NaOH 、 $40\text{ g/L Na}_3\text{PO}_4$ 、 $40\text{ g/L Na}_2\text{CO}_3$ 、 $15\text{ g/L Na}_2\text{SiO}_3$ 和去离子水配制,温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$,处理时间为 300 s 。

弱酸活化采用 0.5 mol/L 的硫酸浸泡,在室温下浸泡 60 s 。

1.2 电镀液组成

Co-Fe电镀液组成: 40 g/L 的硫酸钴、 30 g/L 的硫酸亚铁、 30 g/L 的硼酸、 40 g/L 的柠檬酸钠及 0.1 g/L 的十二烷基硫酸钠;Co-Fe-B电镀液为在Co-Fe电镀液的基础上加入 10 g/L 的硼砂配制而成,溶液初始pH为 4.7 。

1.3 电化学测试

电化学测试采用三电极体系,工作电极为铜,铂电极作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极。实验仪器为上海辰华CHI660E电化学工作站。

线性伏安扫描电位范围为 $-0.4\sim-1.0\text{ V}$,分别采用 0.005 V/s 、 0.05 V/s 和 0.1 V/s 的扫描速率,研究扫描速率对Co-Fe-B共沉积电结晶行为的影响。在 CoSO_4 含量分别为 20 g/L 、 40 g/L 和 60 g/L 条件下,测定不同 CoSO_4 浓度下的线性扫描伏安曲线。

计时电流法实验中采用的阶跃电位范围为: $-1.08\sim-1.16\text{ V}$,分析不同阶跃电位下Co-Fe-B

的电流-时间曲线。

采用Rataflax D/max-CXRD Rigaku型X射线衍射仪及LEO1530型场发射扫描电镜对Co-Fe-B复合镀层的成分和表面形貌进行表征;采用震动样品磁强计SPT-SEM-130测定Co-Fe-B镀层的磁性;采用HXS-1000A数字智能显微硬度仪测定Co-Fe-B复合镀层的硬度。

2 结果及讨论

2.1 线性扫描伏安测试(LSV)

为研究电解液中离子电结晶行为,进行线性扫描伏安测试。不同扫描速率下的线性扫描伏安曲线如图1所示。可以看出,当扫描速率分别为 0.005 、 0.05 、 0.1 V/s 时,Co-Fe和Co-Fe-B产生的峰值电流逐渐降低,当扫描电位为 -0.65 V 时,Co-Fe电流密度出现下降趋势,表明镀液中大量的 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 开始发生电化学还原,而Co-Fe-B复合镀液中 Fe^{2+} 和 Co^{2+} 的电化学还原发生在 -0.60 V ,硼砂的加入使Co-Fe-B复合镀层的起始沉积电位正移,减少了阴极极化^[7]。随着电势向阴极方向移动, Co^{2+} 和 Fe^{2+} 覆盖了电极表面反应活性位点,可还原的粒子数减少,导致电流密度降低。

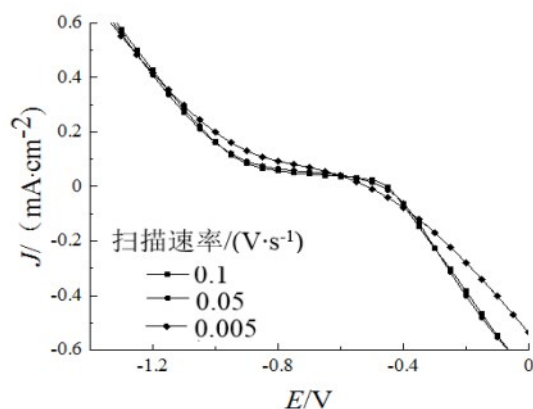
图2为不同硫酸钴含量下电沉积Co-Fe-B溶液的线性扫描伏安曲线,硫酸钴用量分别为 20 g/L 、 40 g/L 和 60 g/L 。可知,极限电流所对应的电位值分别为 -0.64 V 、 -0.60 V 及 -0.65 V ,极限电流呈下降趋势。极限电流下降是由于 Co^{2+} 的含量的增加导致钴具有更强的争夺活性位点的能力,抑制了 Fe^{2+} 的沉积,使沉积电流下降^[7]。测试的电位范围内,两条曲线均出现平台区,电化学反应受扩散控制,电流密度接近极限电流密度。

2.2 计时电流研究

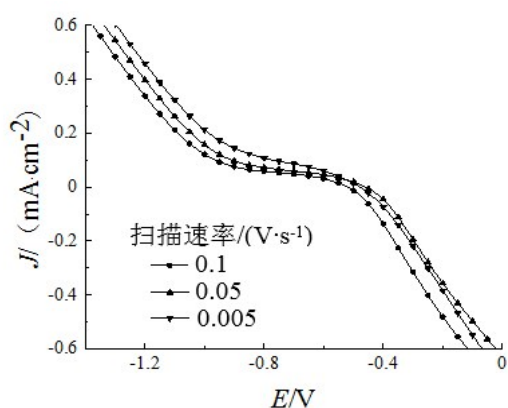
为进一步研究电沉积Co-Fe-B复合镀层的电化学成核和生长机理,进行了计时安培测试,结果如图3所示。

图3结果显示,反应开始时,曲线的电流先急剧下降,之后电流随着时间的增加而增大,达到峰值电流,最后电流从峰值电流逐渐下降至平缓。在初始阶段电流密度都急剧下降阶段与 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 B^{3+} 的成核有关。峰值电流表明复合镀层的形核数量达到最大。随后,Co-Fe-B复合镀层核周围的扩散区发生晶核重叠,电流密度从峰值缓慢衰减到稳态^[8]。随

随着外加电势的增大,而达到最大电流密度所需的时间逐渐减小,峰值电流逐渐增大。



(a) Co-Fe LSV



(b) Co-Fe-B LSV

图1 扫描速率对Co-Fe和Co-Fe-B线性扫描伏安曲线的影响

Fig.1 Effect of scanning rate on linear scanning voltammetry curves of Co-Fe and Co-Fe-B

比较图3(a)和图3(b)可以发现,在相同阶跃电势下,与Co-Fe相比,Co-Fe-B的峰值电流较小,这是由于硼的加入,使得溶液酸性减弱,游离的 H^+ 数量减少,电镀液中的金属离子首先形成的可吸附中间产物 $M(OH)_{ads}$ 增多^[9],体系中的 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 含量减少,最终导致峰值电流降低。

为了对电结晶初期的成核过程进行表征,对图3按公式(1)和(2)进行处理,与Scharifker-Hills成核模型^[10]进行比较得到如图4所示的无因次曲线。

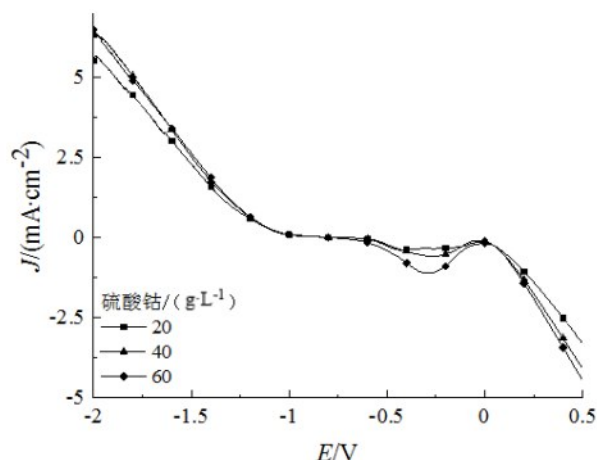
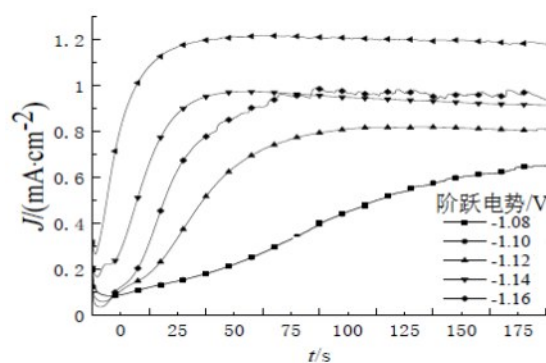
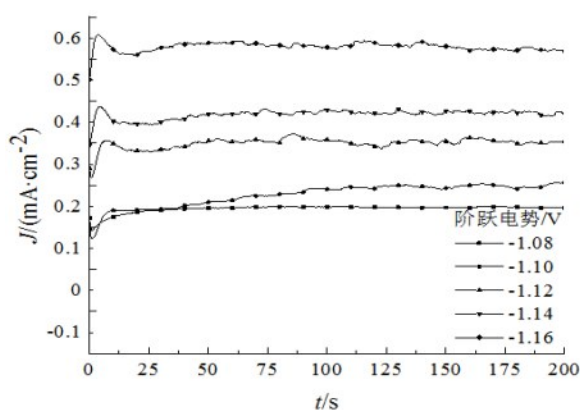


图2 不同硫酸钴用量的线性扫描伏安曲线

Fig.2 Linear scanning voltammetry curve with different contents of cobalt sulfate



(a) Co-Fe



(b) Co-Fe-B

图3 不同阶跃电位下Co-Fe及Co-Fe-B共沉积的电流-时间曲线

Fig.3 Current-time curve of co-deposition of Co-Fe and Co-Fe-B at different step potentials

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \left[\frac{1.942}{t/t_m} \left(1 - \exp\left(-1.264\left(\frac{t}{t_m}\right)\right) \right) \right] \quad (1)$$

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \left[\frac{1.2254}{t/t_m} \left(1 - \exp\left(-2.3367\left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right) \right) \right] \quad (2)$$

式中: I 为电流密度, I_m 为最大电流密度, t 为时间, t_m 为最大电流密度对应的时间。对实验数据进行无量纲处理, 并与生成的理论曲线进行比较。

图 4 为 Co-Fe 及 Co-Fe-B 复合镀层在不同阶跃电位下的无因次曲线。图 4(a) 的 Co-Fe 复合镀层在 $-1.04 \sim -1.10$ V 电位范围内, $(I/I_m)^2$ 与 t/t_m 实验曲线更接近于连续成核的理论曲线, 因此, 成核机制是基于核的逐步形成。而图 4(b) 的 Co-Fe-B 复合镀层在 $-1.02 \sim -1.14$ V 电位范围内, $(I/I_m)^2$ 与 t/t_m 更接近于连续成核的理论曲线。图 4 结果显示, 随着反应时间和阶跃电位的增大, Co-Fe 及 Co-Fe-B 复合镀层均偏离瞬时成核理论的程度越大, 这可能是因为铜电极表面成核及长大会发生晶核交叠^[11], 这种交叠方式会导致铜电极表面活性位点减少, 从而使电流随时间的衰减速度低于理论值, 产生实验曲线与理论曲线的偏移。

2.3 Co-Fe-B 复合镀层的晶体结构

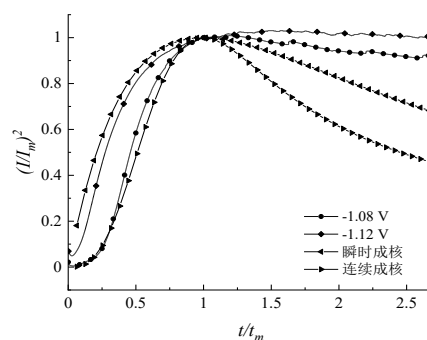
图 5 为 Co-Fe 和 Co-Fe-B 复合镀层的 XRD 谱图。结果表明, Co-Fe 和 Co-Fe-B 复合镀层均形成 Co_3Fe_7 ^[12] 和 $\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}$ 的化合物, 与 Co-Fe 沉积比较, 加入硼砂后 Co-Fe-B 复合镀层在 (110) 及 (120) 晶面峰宽减小, 峰值增大, 结晶度增强。Co-Fe-B 复合镀层在 (220) 晶面结晶程度较高, 这是由于硼的加入形成了结晶度较高的 Fe_2B ^[13]。

过渡族金属钴铁电负性相近, 钴铁沉积属于异常共沉积^[14]。即极化电位更正的 Co 优先沉积, 然后诱发铁形成钴铁化合物发生共沉积, 硼砂中的 B^{3+} 极易与 Fe 形成 Fe_2B 化合物, 且 B^{3+} 的还原性较低, 一定程度上降低了钴铁共沉积速率, 使钴铁硼晶粒重叠程度减轻, 使 Co-Fe-B 的沉积向有序转化, 形成晶态的 Co-Fe-B 复合镀层。

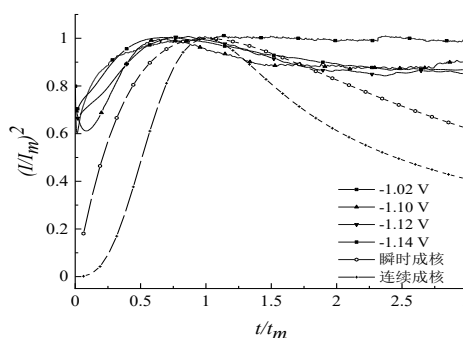
2.4 CoSO_4 浓度对 Co-Fe-B 复合镀层的磁性能影响

Co-Fe 复合镀层及改变溶液中的 CoSO_4 浓度分别为 20 g/L、40 g/L 和 60 g/L 形成的 Co-Fe-B 复合镀

层的磁滞回归线如图 6 所示。由图 6 结果可知, Co-Fe 复合镀层的饱和磁化强度为 $145 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 不同 CoSO_4 浓度制备的 Co-Fe-B 复合镀层的饱和磁化强度为 $174 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $228 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $191 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。 CoSO_4 浓度较小时, 饱和磁化强度的增加可能是偏聚于晶界的 Co 原子与 Fe 原子结合, 形成了具备较高饱和磁化强度的 Co_3Fe_7 及 $\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}$ 镀层^[15]; 而当 CoSO_4 浓度过高时, 阻碍了镀层表面生成 Fe_2B , Fe_2B 是一种典型的永磁铁磁材料, 具有较大的饱和磁化强度, Fe_2B 的生成量的减少, 大幅降低了饱和磁化强度^[13]。



(a) Co-Fe



(b) Co-Fe-B

图 4 对应图 3 的复合共沉积过程的无因次曲线

Fig.4 Dimensionless curves of the composite co-deposition process corresponding to Fig.3

2.5 Co-Fe-B 复合镀层的硬度测试

不同钴含量形成的 Co-Fe-B 复合镀层的维氏硬度如图 7 所示。由图 7 可知, CoSO_4 浓度分别为 20、30、40、50、60 g/L 时, 硬度分别为 125、162、246、432、294 HV, CoSO_4 浓度为 50 g/L 时, Co-Fe-B 复合镀层

的硬度最大,可达432 HV,这是由于镀层中的 Fe_2B 含量较高^[13],当钴含量继续增多,镀层中Fe与B元素含量减少,使硬度值下降,与之前磁性测试结果一致。

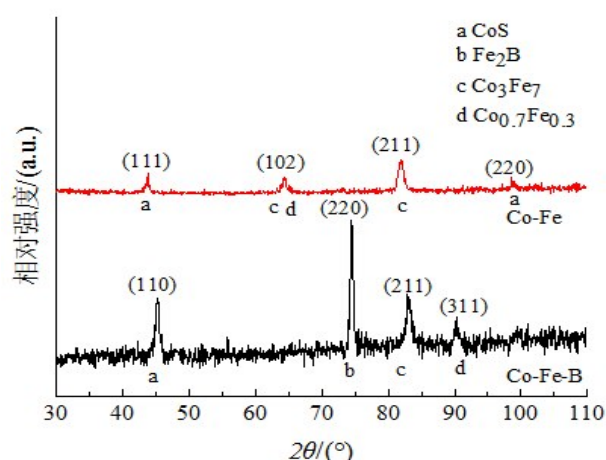


图5 Co-Fe-B复合镀层的X射线衍射图

Fig.5 X-ray diffraction pattern of Co-Fe-B composite coatings

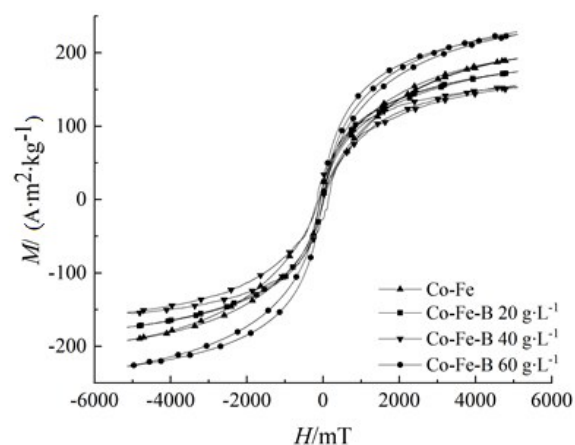


图6 Co-Fe及不同钴含量的Co-Fe-B磁滞回归线

Fig.6 Hysteresis regression of Co-Fe and Co-Fe-B with different cobalt contents

2.6 Co-Fe-B复合镀层的扫描电镜图

图8和图9分别为不同钴含量形成的Co-Fe-B复合镀层的扫描电镜及其能谱图,随着硫酸钴用量的增加,Co的百分含量分别为52.23 %、53.06 %、53.04 %。可以看出Co-Fe-B复合镀层表面致密,颗粒呈圆形,镀层微观晶粒尺寸细小。随着硫酸钴含量的增加,形成的中间产物 $\text{M}(\text{OH})_n$ 的数量增多,使金属还原速度增加,沉积层的重叠性增强^[16]。与钴含量较低时相比,晶粒尺寸大小均匀性下降。

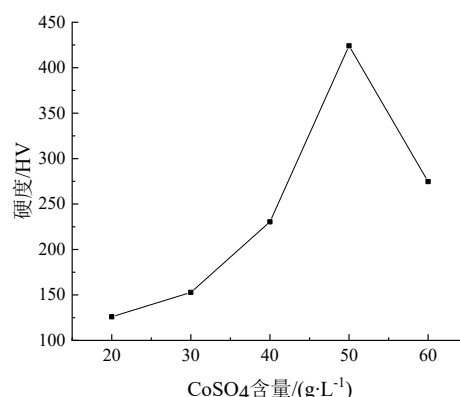
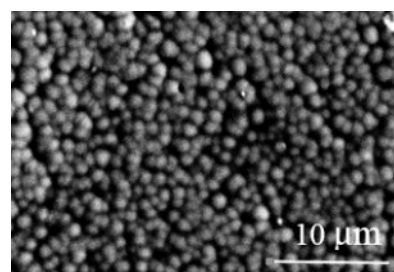
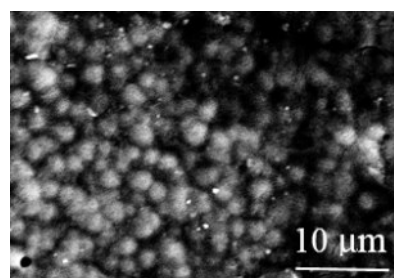


图7 不同 CoSO_4 含量Co-Fe-B镀层的维氏硬度

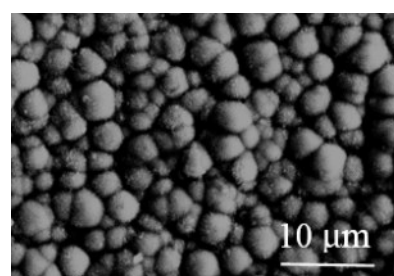
Fig.7 Vickers hardness of Co-Fe-B coatings with different CoSO_4 contents



(a) 20 g/L



(b) 40 g/L



(c) 60 g/L

图8 Co-Fe-B复合镀层的扫描电镜照片

Fig.8 SEM photos of Co-Fe-B composite coatings

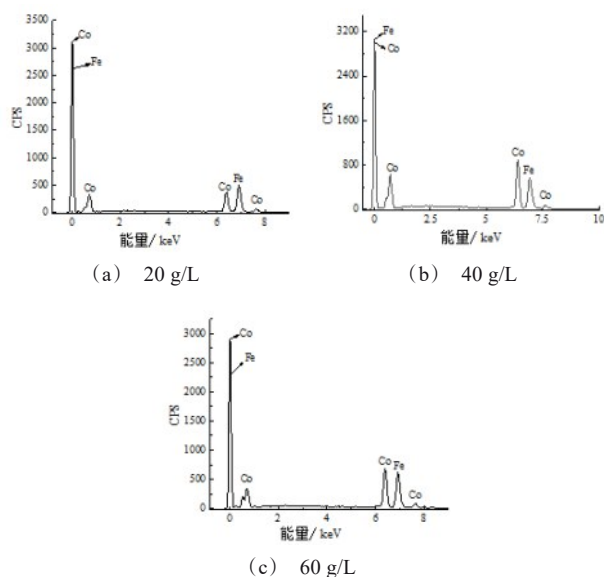


图 9 Co-Fe-B 复合镀层的能谱图

Fig.9 Energy spectrums of Co-Fe-B composite coatings

3 结论

(1) 在 Co-Fe 和 Co-Fe-B 复合镀层的镀液中, 随着阶跃电位的逐渐增大, 峰值电流逐渐增大, 而形核弛豫时间逐渐缩短。与 Co-Fe 镀层的成核电流相比, Co-Fe-B 镀层的成核电流值减小。

(2) Co-Fe-B 复合镀层的成核遵循连续成核规律: 即在低负电势下加速形核; 高负电势下, 成核和生长速度缓慢。

(3) 随着镀层中钴含量增多, 晶粒尺寸增大, 当镀层中钴含量达到 53.06 % 时, 铁磁性可达 $191 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 镀层表面硬度达到 432 HV。

参考文献

- [1] Del Carmen A M, Urreta S E. Effect of an external magnetic field orthogonal to the electrode surface on the electrocrystallization mechanism of Co-Fe films under pulsed applied potential[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 878(1): 1-14.
- [2] Enrique B, Manuel P P, Nikola B, et al. Formation mechanisms and characterization of black and white cobalt electrodeposition onto stainless steel[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 147(5): 1787-1796.
- [3] 曾耀田, 吴冠勋, 林静芝, 等. 微阳极导向电镀制备 Co-Fe-Ni 合金微柱[J]. 材料科学与工程, 2019, 47(1): 1-8.
- [4] Rafal M, Jolanta G, Amadeusz L, et al. Influence of the Nb and V addition on the microstructure and corrosion resistance of the Fe-B-Co-Si alloy[J]. Materials, 2021, 14(14): 1-15.
- [5] Lakhankumar Z, Kalyankar V D. On the performance of weld overlay characteristics of Ni-C-Si-B deposition on 304 ASS using synergetic pulse-gmaw process[J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2020, 26(2): 1-10.
- [6] 郑保超, 王勇, 李伟, 等. Fe_2B 取向形貌对 Fe-B 合金在液态锌中的高温冲蚀磨损行为的影响[J]. 2021, 484-485(1): 1-8.
- [7] Baldessin C F, Moraes N T C, Almeida N A F, et al. The influence of Ni and Co concentration in the electroplating bath on Ni-Co-W alloys properties[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2018, 96(6): 1284-1289.
- [8] 赵旭山, 谭澄宇, 陈文敬, 等. Ni-SiC 复合镀层电结晶初期动力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(5): 823-828.
- [9] Aruna S T, Selvi V E. Studies on electrodeposited nickel-yttria doped ceria composite coatings[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2007, 37(9): 991-1000.
- [10] Scharifker B R, Mostany J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984, 177(1-2): 13-23.
- [11] Almeida M, Sharma A, Matthes P, et al. Laser induced crystallization of Co-Fe-B films[J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 1-10.
- [12] Zhang Y H, Douglas G I. Electrodeposition of nanocrystalline Co-Fe soft magnetic thin films from citrate-stabilized baths[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 204(1): 171-178.
- [13] 赵兴斌, 李莉, 鲍阔, 等. 金属间化合物 Fe_2B 的合成及表征[J]. 物理化学, 2020, 22(46): 1-8.
- [14] Ramasubramanian M, Popova S N, Popov B N, et al. Anomalous codeposition of Fe-Ni alloys and Fe-Ni-SiO₂ composites under potentiostatic conditions: Experimental study and mathematical model[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 143(7): 2164-2172.
- [15] 刘哲, 李伟力, 费卫东, 等. Co-Fe-B 非晶薄膜的热磁性研究[J]. 纳米材料学报, 2012, (1): 1-5.
- [16] Dadvand N, Jarjoura G, Kipouros G J. Preparation and characterization of Co-Fe-B thin films produced by electroless deposition[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2008, 19(1): 51-59.