

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.03.008

Watts型镀钴体系电沉积工艺优化

卓健飞¹, 何雨波¹, 汪镇涛², 谢新¹, 刘亚雄¹, 张志新¹, 王帅星^{2*}, 杜楠²

(1. 中国航发长江动力有限公司, 湖南 岳阳 414001; 2. 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

摘要: 针对Watts型镀钴工艺, 系统研究了 $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 摩尔比、表面活性剂、pH、温度、电流密度等参数对镀层沉积速度、硬度及微观结构的影响规律, 获得了较佳的Watts型镀钴工艺方案。结果表明: 适当增加 Co^{2+} 含量可以加快镀层沉积速度, 但过高Co盐会使阴极极化度减小、镀层结晶粗大; $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 摩尔比在1.5时, Co^{2+} 的沉积电位较负、结晶更为细致。电流密度对镀层沉积速度影响最大, 溶液pH值则显著影响镀层显微硬度; 提高电流密度, 镀层沉积加快, 但镀层容易粗糙, 电流密度可选择 4 A/dm^2 ; 升高镀液pH值有助于获得细致镀层, 但 $\text{pH} > 5$ 后镀液易出现沉淀; 温度在 40°C 时镀层沉积速度和硬度均较佳。在优化的Watts型镀钴体系下所得镀层呈灰白色, 晶粒呈棱片状, 表面平整光滑, 镀层硬度为 320 HV , 沉积速度为 $22 \mu\text{m/h}$ 。GH4169合金表面施镀 $60 \mu\text{m}$ 厚的钴镀层, 可以显著改善其耐磨性。

关键词: 钴; 电沉积; Watts型; 工艺参数; 镀层硬度

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

Optimization of cobalt electrodeposition process in Watts bath

Zhuo Jianfei¹, He Yubo¹, Wang Zhentao², Xie Xin¹, Liu Yaxiong¹, Zhang Zhixin¹,
Wang Shuaixing^{2*}, Du Nan²

(1. AECC Changjiang Engine Company Co. Ltd., Yueyang 414001, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The effects of $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ molar ratio, surfactant, pH, temperature and current density on the deposition rate, hardness and microstructure of the coating were systematically studied, and a better Watts type cobalt plating electroplating process was obtained. The results show that proper increase of Co^{2+} content can increase the deposition rate of coating, but too high content of cobalt salt may reduce the cathode polarization and make coarse crystal grains. The deposition potential of Co^{2+} is more negative and the coating grains are finer when the molar ratio of $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ is 1.5. The current density has the greatest influence on the deposition rate of coating, but pH value of the solution significantly affects the coating hardness. If the current density is increased, the deposition of the coating is accelerated, but the coating is easy to be rough, and the current density can be selected as 4 A/dm^2 . Increasing pH value of the bath helps to obtain a fine coating, but the bath is prone to precipitation when $\text{pH} > 5$. Both the deposition rate and hardness of the coating are better when the temperature is 40°C . Under the optimized Watts cobalt plating system, the obtained coating is smooth and gray-white, the grains are

收稿日期: 2022-07-23

修回日期: 2022-08-18

作者简介: 卓健飞(1970—), 女, 高级工程师, email: 357090895@qq.com

通信作者: 王帅星, email: wsxxpg@126.com

基金项目: 中国航空发动机集团产学研合作项目(HFZL2020CXY026)

prismatic, the hardness of the coating is 320HV, and the deposition rate is 22 $\mu\text{m}/\text{h}$. The wear resistance of GH4169 alloy can be significantly improved by applying cobalt coating with the thickness of 60 μm .

Keywords: cobalt; electrodeposition; Watts type; process parameter; coating hardness

钴基镀层具有良好的热膨胀系数和耐腐蚀性,尤其是在700 $^{\circ}\text{C}$ 时仍能保持一定的硬度,因此被广泛应用于航空航天领域高温易磨损部件的表面防护^[1-6]。然而,由于钴的标准电极电势为-0.28 V,电镀中电流效率低、析氢明显,镀层质量差、强度和硬度均不能满足发动机零部件的性能要求,应用受到很大限制^[7-8]。

目前,国内外研究镀钴及使用的基础配方多为Watts型体系,研究证实该体系所得镀钴层应力低^[4, 7-8]。廖文英等^[9]在Watts体系中初步开展了电沉积工艺研究,得到了表面平整、均一光滑的钴镀层,但镀层沉积速度很低。倪修任等^[10]针对封装基板中钴镀层需求研究了不同表面活性剂对电沉积钴析氢的影响,发现表面活性剂能够抑制析氢并可有效改善电沉积钴镀层质量。Hyica等^[11]研究了镀液pH值对纳米晶纯钴镀层的影响,得出在pH为3时制备的Co涂层的平均晶粒尺寸最小,腐蚀速率最低,且具有低矫顽力和高饱和磁化强度。此外,部分学者研究发现了镀钴添加剂(如糖精、四甲基溴化铵等)可在一定程度上改善钴镀层的晶体结构和表面粗糙度^[12-16]。总的来说,目前镀钴工艺存在沉积速率慢、镀层结晶粗大、硬度不高等问题,无法满足航空零部件对高耐磨钴镀层的需求。

据此,本文选定低应力的Watts型镀钴体系作为基础配方,系统研究了Co盐浓度、表面活性剂、pH、温度、电流密度等参数对镀层沉积速度、硬度及微观结构的影响规律,获得了较佳的电镀钴工艺。同时,利用此工艺在GH4169合金表面制备了厚约60 μm 的钴镀层,评价了镀层的耐磨性。论文研究成果可为镀钴工艺在航空领域的工程应用提供技术支撑,具有一定的应用价值。

1 试验

1.1 基材及电镀工艺流程

镀钴工艺研究采用Q235钢片,尺寸约为20 mm \times 30 mm;阳极选用纯钴板,阴阳极面积比不小于1:2。对于耐磨性测试,选用 Φ 20 mm \times 1 mm的

GH4169合金。

电镀钴的工艺流程为:打磨 \rightarrow 化学除油 \rightarrow 热水洗 \rightarrow 去离子水洗 \rightarrow 活化 \rightarrow 中和 \rightarrow 去离子水洗 \rightarrow Watts型镀钴 \rightarrow 流动冷水洗 \rightarrow 吹干。

化学除油是将工件置于60~70 $^{\circ}\text{C}$ 的除油液(60~80 g/L NaOH、35~55 g/L Na_3PO_4 、30~50 g/L Na_2CO_3 、10~20 g/L Na_2SiO_3)中浸泡5~10 min。活化是采用体积分数10%的盐酸溶液浸泡30~60 s。中和是将工件在30~50 g/L Na_2CO_3 的中和液中浸泡30~60 s。

镀钴选用Watts型体系,硼酸含量40 g/L,硫酸钴:氯化钴(质量比)=10:1,调整 $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 摩尔比为1.2~2.1,研究钴盐含量的影响;同时,调整溶液pH为3~5、电流密度为3~5 A/ dm^2 、温度为30~50 $^{\circ}\text{C}$,设计三因素三水平 $L_9(3^3)$ 正交试验,研究各工艺参数的影响规律。

此外,对GH4169合金电镀钴,需在镀钴前进行闪镀镍,其工艺参数为 NiCl_2 400 g/L、HCl 120 g/L,电流密度4 A/ dm^2 ,温度60~70 $^{\circ}\text{C}$,时间10 min。

1.2 镀层性能测试

采用数显千分尺(INSIZE 6353-25C,精度2 μm)测量试样镀前镀后厚度,依据镀层厚度(d , μm)与施镀时间(t , h)的比值得到镀层沉积速率(v , $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)。采用HV-1000SPTA显微维氏硬度计测试镀层硬度,加载载荷50 g,每个试样测试5个硬度值,取平均值。采用Nova Nano SEM 450型场发射扫描电镜(FESEM)观察钴镀层表面微观形貌。

摩擦试验通过HT-1000型高温球盘磨损机进行。摩擦副为 Φ 5 mm的 Si_3N_4 球,转速400 r/min,载荷4 N,摩擦半径3 mm,试验时间60 min,仪器自动记录摩擦系数。磨损试验后,采用KH-7700型三维视频显微镜观察磨痕形貌。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 配比的影响

根据文献及前期研究,选用40 g/L硼酸作为缓冲剂^[7, 10-16];分别调整镀液中 $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 摩尔比为1.2~2.1,通过阴极极化曲线、FESEM等对比研究了

其对比对钴电沉积的影响,结果见图1和图2。

由图1可见,当 $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 摩尔比为1.2时,当电位低于 -0.60 V 时,阴极放电电流迅速增加, Co^{2+} 开始沉积;适当提高主盐含量, Co^{2+} 的初始沉积电位有所负移;当 $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 摩尔比为1.5~1.8时, Co^{2+} 的初始沉积电位较负、约为 -0.68 V ,且二者摩尔比为1.5时,阴极极化曲线的极化度也最大,表明该体系中电极表面的析氢速率减小^[7, 10, 12]。若继续提高主盐含量, Co^{2+} 的初始沉积电位又重新正移。综合可知, $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 摩尔比为1.5时,镀液表现出较大的阴极极化作用,此利于获得结晶细致、均匀的镀层。

图2为 $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 对比对镀层硬度和沉积速度的影响,由图可知,随着主盐含量的提高,镀层沉积速度明显上升,但镀层硬度则呈现出先增加后降低的趋势;当 $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 摩尔比为1.5时镀层硬度最高,达到320 HV,沉积速度适中,约为 $22\text{ }\mu\text{m}/\text{h}$ 。此外,图3给出了不同主盐/络合剂配比下所得钴镀层的显微形貌。由图3可知,Co镀层表面晶粒呈棱锥状,尺寸约为 $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$,分布相对均匀且交错生长;同时在棱形晶粒间隙处还存在约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的圆胞状晶

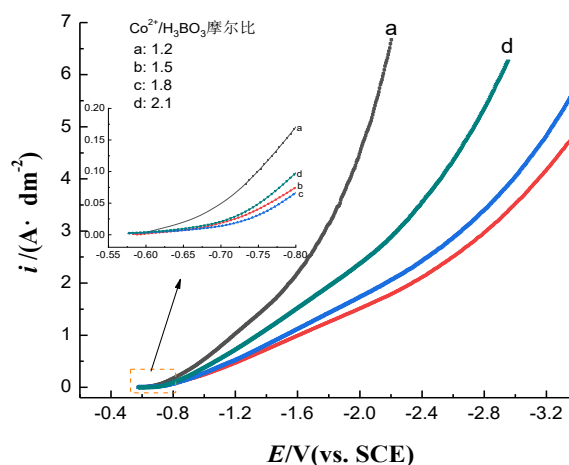


图1 不同 $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 配比的镀液阴极极化曲线

Fig.1 Cathodic polarization curves of the plating baths with different molar ratios of $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$

粒。 $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 摩尔比在1.2~1.5时,镀层晶粒尺寸变化不大,且二者配比为1.5时,镀层晶粒更加完整,镀层外观也较为光滑;继续增大主盐含量,镀层晶粒明显更为粗大,且晶粒表面呈条纹状,导致镀层疏松、表面粗糙度也增大。

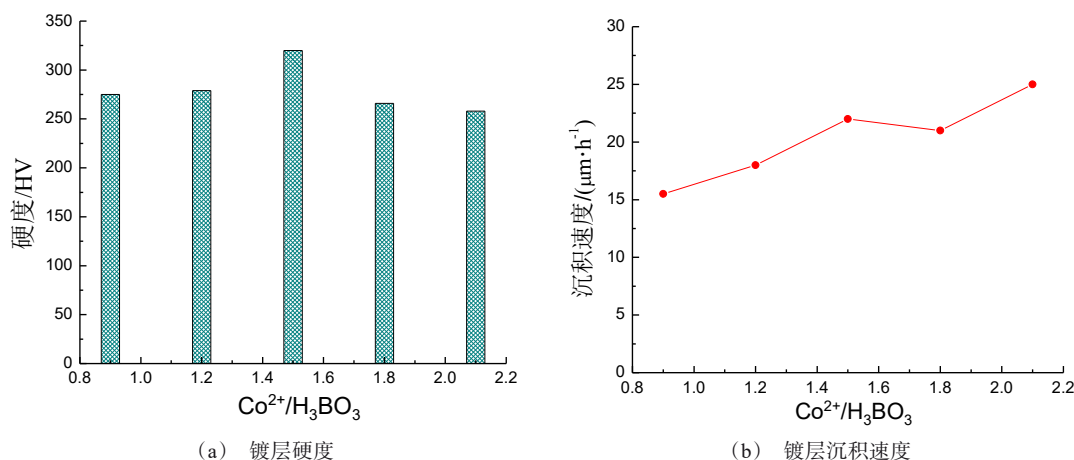
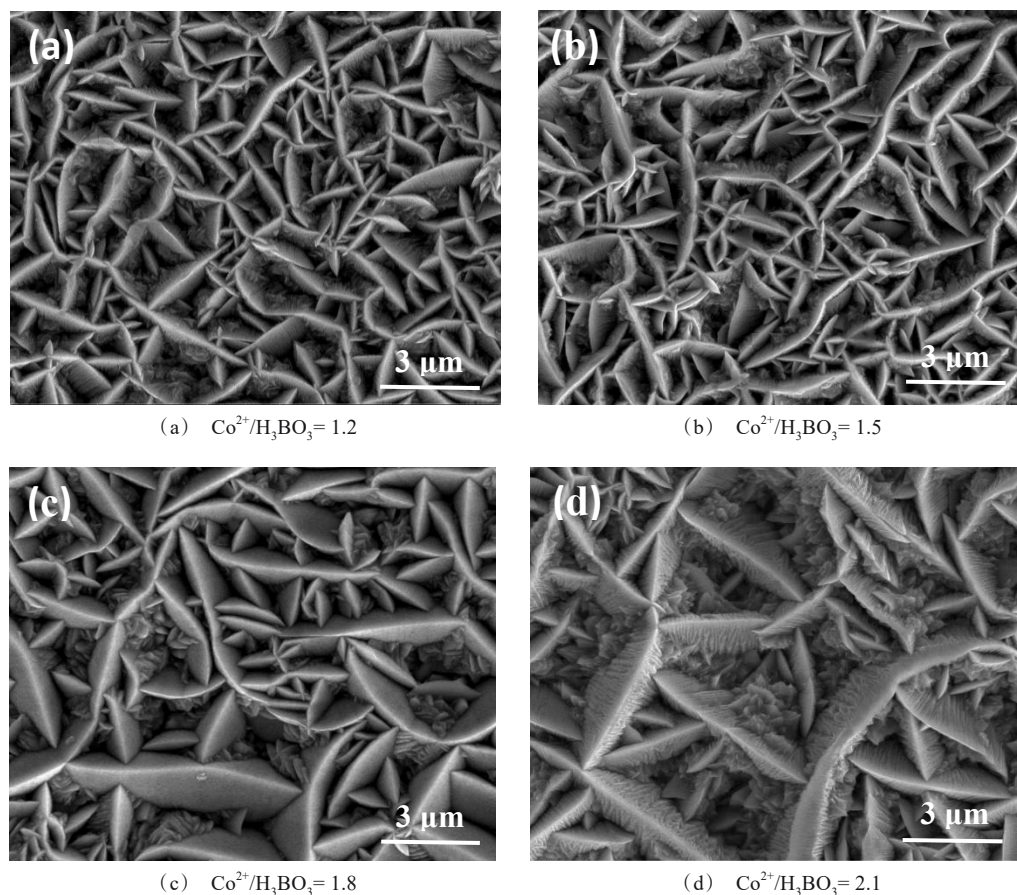


图2 $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 对比对镀层硬度和沉积速度的影响

Fig.2 Effect of molar ratio of $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ on the hardness and deposition rate of cobalt coatings

Watts型镀钴体系中,硫酸钴和氯化钴为电沉积提供 Co^{2+} ,其含量决定了镀层的沉积速度和镀层质量;此外,硼酸在Watts型电镀体系中会起缓冲作用,同时其也可在电极表面吸附、影响析氢过程^[17-18]。提高 Co^{2+} 含量,电流效率一般会升高,镀层沉积速度会加快;然而Co电沉积过程中,析氢会影响反应界面的pH值进而影响电沉积行为,因此控制

$\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 摩尔比也尤为重要^[17]。从阴极极化曲线和SEM像可知,二者配比在1.5时,在硼酸的缓冲和吸附作用下 Co^{2+} 的沉积电位较负,对 Co^{2+} 离子的放电还原阻化作用最强,镀层结晶更为细致、均匀;按照Hall-Petch理论,晶粒细化,晶界数量增多,晶界的变形抗力增大,因而细致镀层具有更高的硬度^[19-20]。若 Co^{2+} 含量过高时,阴极极化度减小,镀层

图 3 不同 $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 配比镀液中所得到镀层的微观形貌Fig.3 Micromorphology of cobalt coatings obtained in baths with different molar ratios of $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$

的结晶将变得粗糙,镀层外观发暗。

2.2 表面活性剂的影响

表面活性剂是电镀液的重要组成之一,其可有效降低镀液的表面张力^[9, 11, 13];实验在镀钴溶液中分别加入 0.5 g/L 聚氧乙烯醚和十二烷基硫酸钠,所得镀层的宏观形貌和微观形貌分别见图 4(a')~(c')及 (a)~(c)。由图可知,未加入表面活性剂时,所得 Co 镀层呈暗灰色,镀层表面颜色分布略有不均,晶粒呈棱锥状交错生长,见图 4(a')和(a);加入表面活性剂后,镀层结晶明显更加均匀,光亮度得到提升,整体呈灰白色;且明显看出十二氨基硫酸钠的使用效果更为突出,镀层结晶整体转变为层片状分布,且致密性明显更好,见图 4(c')和(c)。大量研究表明,表面活性剂可以有效改善镀液对电极的润湿作用,降低析氢影响,减少气孔;同时,表面活性剂在电极表面的吸附,可以增大阴极极化,利于获得细致

晶粒^[10, 12, 14, 18]。

2.3 镀钴工艺参数的影响

电沉积过程中,镀液 pH 值、温度、电流密度是影响电沉积行为和镀层质量的重要因素^[5, 7, 11, 18, 20-21],论文通过三因素三水平 $L_9(3^3)$ 正交试验分析了其对 Watts 型镀钴的影响,结果如图表 1。表中: K_1 、 K_2 、 K_3 为各因素同一水平的结果之和; R 为极差,即各 K 值间的最大差值,该值越大,说明对应的因素对实验结果影响最大。

由表 1 可知,各因素对于镀层沉积速度的影响程度依次为:电流密度>温度>镀液 pH 值;整体上,镀层沉积速率随着电流密度的升高而增大,随着 pH 值的升高而逐渐降低。对于镀层硬度,则是溶液 pH 值的影响最大,温度的影响最小;镀液 pH 值升高,电流密度降低,镀层硬度增加。此外,图 5 给出了不同条件下所得镀层的外观。从图 5 中 1#~3#试样可

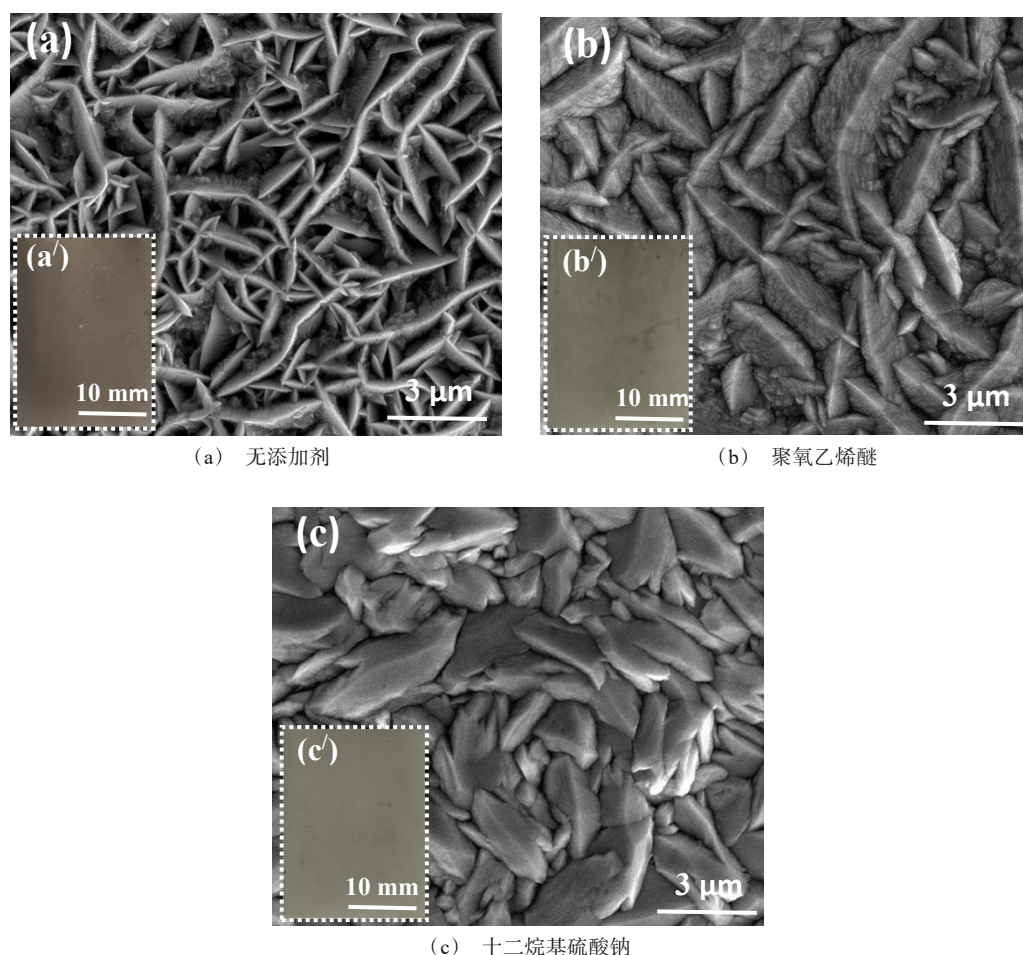


图4 不同表面活性剂对钴镀层外观及微观结构的影响

Fig.4 Effects of different surfactants on the appearance and microstructure of cobalt coatings

知, pH为3时, 随着电流密度的增大, 镀层表面更加疏松、颜色也更黑, 且3#试样镀层表面伴有少量孔洞。

分析可知, 溶液pH值往往决定金属离子配合物的形态及稳定性^[5, 11], pH值较低时, H^+ 很容易获得电子而还原成氢气, 降低了阴极的电流效率, 大量的氢气容易吸附在阴极的工件表面而出现针孔, 见3#样品; pH较高的条件下, 阴极周围金属离子常会以金属氢氧化物的形式夹在镀层中, 使镀层变得粗糙, 见9#样品; 且 $pH > 5$ 后, 镀液出现沉淀。电流密度会改变阴极极化、影响金属离子形核速率及镀层质量; 当电流密度增大, 形核速度增加, 厚度增加, 但导致镀层疏松, 导致硬度减小; 电流密度选择 $4 A/dm^2$ 较佳。温度升高有利于晶粒形核, 加快阴极反应速率, 但当温度过高时, 晶粒结晶变粗, 不利于形成质量优异的

镀层^[18, 20-21]。综合虑镀层沉积速度及硬度等因素, pH=4、温度 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 、电流密度为 $4 A/dm^2$ 是较佳的Watts型镀钴工艺参数; 此时镀层的沉积速度约为 $22\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 、显微硬度约为320 HV。

2.4 GH4169合金表面钴镀层的耐磨性

利用上述优化的镀钴溶液及参数(H_3BO_3 40 g/L、 $Co^{2+}/H_3BO_3 = 1.5$ 、十二烷基硫酸钠 0.5 g/L, pH=4, $45\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $4 A/dm^2$)在GH4169合金表面制备厚约 $60\text{ }\mu\text{m}$ 的钴镀层, 通过球-盘磨损试验评价了镀层的耐磨性; 图6和7分别为GH4169合金及镀钴试样的摩擦系数曲线及磨损形貌。由图6可知, GH4169合金基体摩擦系数较大(约为0.8~1.0)且随时间剧烈波动; 摩擦60 min后, 基底表面布满了由黏着磨损引起的剥落坑及由磨粒磨损造成的深浅不一的犁沟, 见图7(a)。当施加Co镀层($\sim 60\text{ }\mu\text{m}$)后,

表 1 正交试验结果
Tab. 1 The results of orthogonal experiment

样品编号		因素			性能	
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	硬度/HV	沉积速度/($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)
		pH	电流密度/($\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$		
1#		3	3	45	310	21.0
2#		3	4	55	257	27.4
3#		3	5	35	249	41.2
4#		4	3	35	369	15.6
5#		4	4	45	320	22.0
6#		4	5	55	301	40.6
7#		5	3	55	364	11.0
8#		5	4	45	343	16.0
9#		5	5	35	333	36.0
硬度	K_1	816	1043	951	$R_A>R_B>R_C$	
	K_2	990	920	973		
	K_3	1040	883	922		
	R	224	160	51.0		
沉积速度	K_1	89.6	47.6	92.8	$R_B>R_C>R_A$	
	K_2	78.2	65.4	59.0		
	K_3	63.0	117.8	79.0		
	R	26.6	70.2	33.8		

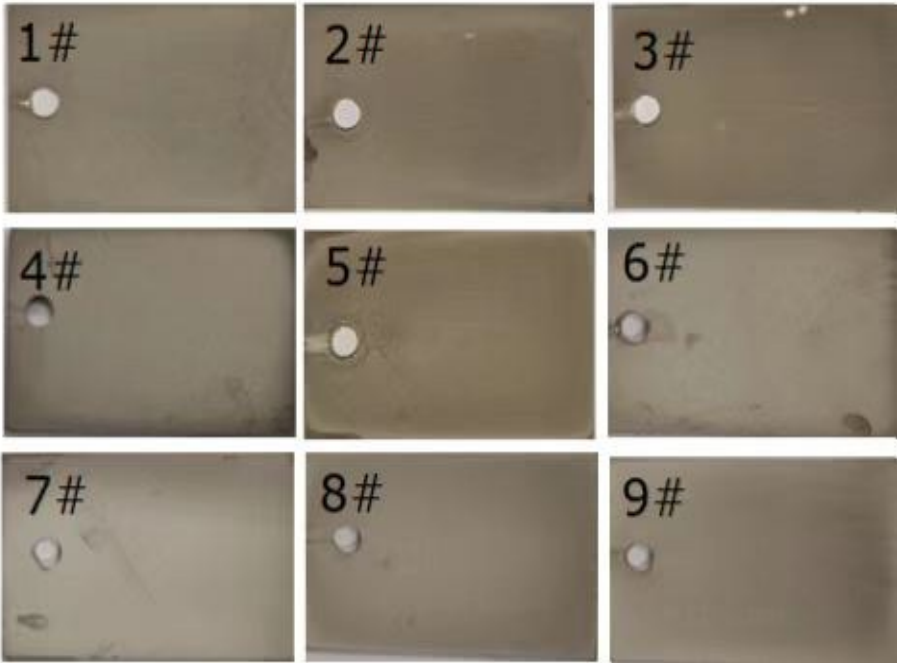


图 5 正交试验所得钴镀层的外观形貌
Fig.5 The surface morphology of cobalt coatings by orthogonal experiment

GH4169 试样的摩擦系数明显下降、仅为 0.2~0.4,粘着磨损明显减轻、表面以磨粒磨损形成的轻微犁沟为主;可见,钴镀层改善了 GH4169 合金的耐磨性。

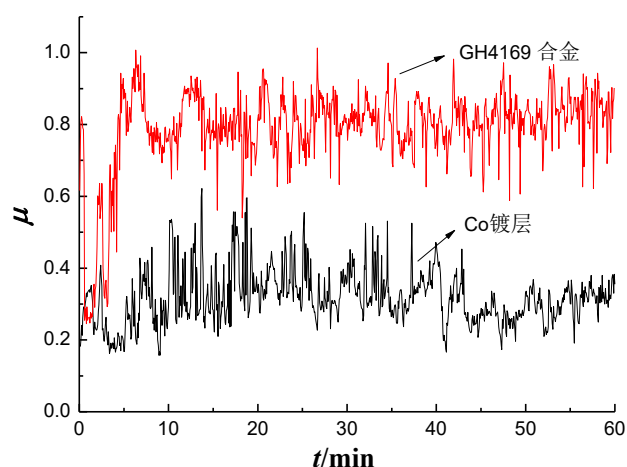
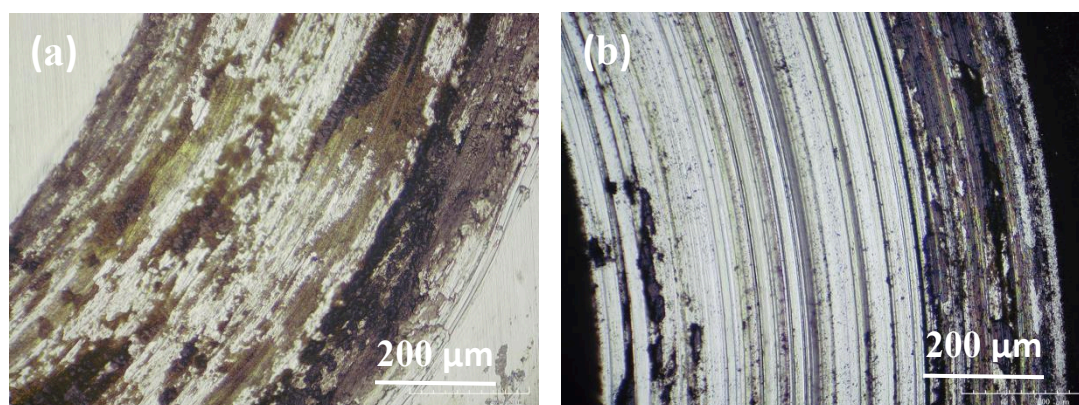


图6 GH4169合金及镀钴试样的摩擦系数曲线

Fig.6 Friction coefficient curves of GH4169 alloy and cobalt-plated samples



(a) GH4169合金

(b) 镀钴试样

图7 GH4169合金及镀钴试样的磨损形貌

Fig.7 Wear morphology of GH4169 alloy and cobalt-plated sample

3 结论

(1) Watts型镀钴体系中,硫酸钴和氯化钴为电沉积提供 Co^{2+} ,硼酸起缓冲作用,同时其在电极表面吸附会影响析氢过程, $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 摩尔比决定了镀层的沉积速度和镀层质量。适当增加 Co^{2+} 含量可以加快镀层沉积速度,但过高Co盐会使阴极极化度减小、镀层结晶粗大; $\text{Co}^{2+}/\text{H}_3\text{BO}_3$ 摩尔比在1.5时, Co^{2+} 的沉积电位较负、结晶更为细致。

(2) 电流密度为镀速的主要影响因素,溶液pH值为镀层硬度的主要影响因素。提高电流密度,镀速加快,但镀层容易粗糙;升高镀液pH值有助于获

得细致镀层、提高镀层硬度,但 $\text{pH}>5$ 后镀液易出现沉淀; $\text{pH}=4$ 、温度 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 、电流密度 4 A/dm^2 是较佳的Watts型镀钴工艺条件。

(3) Watts型镀钴层呈灰白色,晶粒呈棱片状,表面平整光滑,镀层硬度为 320 HV ,沉积速度为 $22\text{ }\mu\text{m/h}$ 。GH4169合金表面施镀 $60\text{ }\mu\text{m}$ 钴镀层,其摩擦系数仅为 $0.2\sim 0.4$ 、黏着磨损消失,耐磨性得到改善。

参考文献

- [1] 王猛, 谭俊, 吴迪, 等. 喷射电沉积技术制备 $\text{Co-Cr}_3\text{C}_2$ 复合镀层的工艺优化[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4):

- 75-85.
- [2] 于静, 刘延川, 于洪飞. 超声频感应熔覆钴基涂层的组织与摩擦磨损性能[J]. 材料保护, 2021, 54(9): 1-6.
- [3] 苑博旭, 马春阳, 张思栋. 超声-射流电沉积 Ni/Co-TiN 纳米镀层的工艺参数优化及性能研究[J]. 材料保护, 2022, 55(5): 92-98, 133.
- [4] Jung H, Alfantazi A. An electrochemical impedance spectroscopy and polarization study of nanocrystalline Co and Co-P alloy in 0.1 M H_2SO_4 solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(8-9): 1806-1814.
- [5] Chen T, Cavallotti P. Electroplated cobalt film for perpendicular magnetic recording medium[J]. *Applied Physical Letter*, 1982, 41: 205-207.
- [6] 李宁, 雷孙栓, 王鸿建, 等. 钴基复合镀层的高温耐磨减摩性能[J]. 宇航材料工艺, 1996, 1: 17-21, 26.
- [7] 李宁, 雷孙栓, 王鸿建. 电镀低应力钴工艺[J]. 电镀与环保, 1996, 1: 4-6.
- [8] 刘霁云, 赵阳, 董世运, 等. 镍钴合金镀层研究进展[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(7): 21-25.
- [9] 廖文英, 邹忠利, 曾华, 等. 电镀纯钴工艺的组成研究[J]. 辽宁化工, 2021, 50(12): 1763-1766.
- [10] 倪修任, 陈苑明, 王翀, 等. 表面活性剂对电沉积钴析氢的影响研究[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(4): 1-5.
- [11] Hyie K M, Resali N A, Abdullah W N R, et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline pure cobalt coating: effect of pH[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 41: 1627-1633.
- [12] Pan B, Yang Y, Zhang Y, et al. Effects of saccharin and tetramethylammonium bromide on the microstructure and microhardness of thick cobalt electrodeposits[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 329: 49-54.
- [13] Zhang D, Chen Y, Su Y, et al. Additive-assisted cobalt electrodeposition as surface magnetic coating to enhance the inductance of spiral copper inductors[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 28: 101603.
- [14] Su C, An M, Yang P, et al. Electrochemical behavior of cobalt from 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(16): 4888-4893.
- [15] Toosinezhad A, Alinezhadfar M, Mahdavi S. Cobalt/graphene electrodeposits characteristics tribological behavior and corrosion properties[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 385: 125418.
- [16] Alinezhadfar M, Abad S N K, Mozammel M. Multifunctional cobalt coating with exceptional amphiphobic properties: self-cleaning and corrosion inhibition[J]. *Surface and Interfaces*, 2020, 21: 100744.
- [17] 吴万伟, 田宏建. 镀镍溶液中硼酸作用机理的研究[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 1989, 2: 50-53.
- [18] Mahdavi S, Allahkaram S R. Effect of bath composition and pulse electrodeposition condition on characteristics and microhardness of cobalt coatings[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(10): 2017-2027.
- [19] 张银, 康敏, 李恒征, 等. Ni-Co-P 合金镀层显微硬度及其耐海水腐蚀性[J]. 材料科学与工程学报, 2021, 39(3): 384-392.
- [20] 杨航城, 田海燕. 工艺参数对电镀镍钴合金及其性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(4): 5-10.
- [21] 霍大勇. 温度对电镀光亮镍影响分析[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(6): 28-30.