



电沉积镍钴纳米合金的制备及性能

迟玉中, 刘雁红, 王新庄
(天津科技大学理学院, 天津 300457)

摘要: 采用直流电沉积方法在镀液中加入有机添加剂制备出镍钴纳米合金镀层. 采用扫描电镜分析了镀层的微观形貌及晶粒尺寸, 研究了电流密度、pH 等工艺条件以及有机添加剂和稀土钐对镀层中钴含量的影响, 采用加热实验法测定了镀层的结合力. 实验结果表明, 镀层表面致密、平整, 结合性能优良.

关键词: 电沉积; 镍钴纳米合金; 有机添加剂; 稀土

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-6510 (2007) 03-0040-04

Preparation and Properties of Electrodeposited Ni-Co Nanocrystalline Alloys

CHI Yu-zhong, LIU Yan-hong, WANG Xin-zhuang

(College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Electrodeposited of nickel-cobalt nanocrystalline alloys were obtained by direct current with addition of organic additives in the bath under. Morphology and grain size of alloys were analysed by SEM. The effect of current density, pH value, organic additives and rare earth samarium on cobalt content were studied, the adhesion of the film were tested by heating. The test results show that the nickel-cobalt film obtained has fine and leveled surface and good adhesion.

Keywords: electrodeposition; Ni-Co nanocrystalline alloys; organic additives; rare earth

镍钴合金镀层具有亮白色金属外观, 硬度高, 有良好的耐磨性、耐蚀性和化学稳定性^[1], 因此, 该镀层可广泛用作防护装饰性镀层. 目前的研究主要针对镍钴合金镀层的结构、电催化性和磁学特性. 如姚素薇^[2]等人研究发现镍钴合金镀层结构主要受钴含量的影响, 当镀层中钴含量(质量分数)在 76% 以下时, 镀层由两种面心结构的两种固溶体组成; 钴含量在 76%~90% 时, 面心立方结构的钴发生同位素异构转变, 成为六方密排结构, 此时镀层由面心立方和六方密排两种结构的固溶体组成; 当镀层中钴含量高于 90% 时, 仅存在一种以钴为溶剂的六方密排结构固溶体. 1984 年 Spasojevic 等研究了以钛和铁作基体制备的镍钴合金镀层, 发现镍钴合金镀层具有极高的电催化活性^[3], 比纯钛电极其析氢电势可降低 500 mV. 在铝合金基体上, 电镀高钴含量的镍钴合金广泛用作计算机的磁鼓和磁盘的表面磁性镀层, 以达到体积小、重量轻和存储密度大的要求^[4].

本文研究了目前没有引起足够重视, 但是对镀层

的性能影响较大的因素, 如电流密度、pH 等工艺条件, 并且研究了对镍钴合金中镀层的晶粒尺寸影响很大, 目前很少研究的添加剂, 如糖精、十二烷基硫酸钠、稀土等, 通过控制添加剂的加入量, 制备出镍钴纳米合金.

1 材料与方法

1.1 实验材料

阳极为纯石墨, 阴极为 1cm² 的紫铜片.

1.2 镀液基本成分与工艺条件

1.2.1 镀液基本成分 (g · L⁻¹)

NiSO₄ · 6H₂O 142; CoSO₄ · 6H₂O 20; H₃BO₃ 30; 糖精 1~4; 十二烷基硫酸钠 0.8.

1.2.2 工艺条件

镀液 pH 1.0~7.0; 镀液温度 45~50 °C; 电流密度 10~70 mA/cm².

收稿日期: 2006-10-23; 修回日期: 2007-04-12

基金项目: 天津科技大学自然科学基金资助项目 (20040225)

作者简介: 迟玉中 (1971—), 男, 河北邯郸人, 讲师, 硕士.

1.3 实验仪器

PHS-3C型酸度计,天津市盛邦电器厂;VIS-723型分光光度计,上海精密科学仪器有限公司分析仪器总厂;TDA-8002型恒温磁力搅拌器,山东嘉德仪器厂;2DA-10型直流整流器,河北省青县渤海整流器厂;JEOL6700F型扫描电镜,日本电子株式会社。

1.4 Ni-Co 纳米合金的制备方法

(1) 将裁剪好的紫铜片先用10%的NaOH溶液进行去油污处理,然后依次用粒度为400、600、800目的金相砂纸打磨光滑,用盐酸溶液进行活化处理,然后用电工绝缘胶带把非工作面包裹好,露出1cm×1cm的工作面,用电子天平称重,用作阴极镀片。

(2) 将称量好的硼酸移至100 mL烧杯中,加入40 mL沸水搅拌溶解,然后依次向烧杯中加入硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、糖精等,用磁力搅拌器搅拌溶解。十二烷基硫酸钠需要单独溶解。十二烷基硫酸钠用10 mL沸水溶解后加入镀液中,搅拌均匀。

(3) 将溶解好的镀液在室温下冷却后用100 mL的容量瓶定容,然后倒入100 mL烧杯中,用浓盐酸调节pH。将配制好的镀液放置在恒温磁力搅拌器上,加热至所需温度保持恒温,将万用电流表串联到电路中,用来监控电流大小,开始电沉积。

(4) 电沉积结束后,将阴极镀片从镀液中取出后用蒸馏水冲洗掉表面镀液,用电吹风的凉风挡将镀层表面吹干。将阴极镀片放置在表面皿中,待完全干后用电子天平称重。

1.5 镀层性能测试

1.5.1 镀层表面形貌

采用 JEOL6700F 型扫描电镜观察镀层的表面形貌以及晶粒尺寸。

1.5.2 结合力测试^[5]

将镀片在烘箱中加热到 250 °C,保温 30 min,取出放入室温蒸馏水中,观察其表面是否起泡、剥落。

1.5.3 镀层中钴含量测定^[6]

采用 VIS-723 型分光光度计,利用分光光度法测定镀层中的钴含量。

分别量取 0.25、0.5、1、2、3、4、5 mL 的钴标准溶液放入标号为 1—7 的 25 mL 容量瓶中,加入盐酸调节酸度为 0.5 mol/L,用浓盐酸直接加入 2.4 mL 即可,再依次加入 50% 的硫氰酸钾 5 mL,摇匀,如有红色出现,说明有 Fe^{2+} 存在;加入 0.2% 的抗坏血酸至红色消失,再多加 1 mL (无上述现象,此步骤可以跳过),然后依次加入 10 mL 的丙酮,用蒸馏水稀释至刻度,

摇匀、静置。用分光光度计测定 1—7 号容量瓶中溶液的吸光度,绘制标准曲线。用 Origin 7.0 软件对标准曲线进行处理,得到 Co^{2+} 浓度和吸光度函数关系。用 1:1 的硝酸溶液溶解镀层,定容于 25 mL 容量瓶中,测定溶液的吸光度,利用 Co^{2+} 浓度和吸光度函数关系得到镀层中钴含量。

2 结果与讨论

2.1 有机添加剂对镀层的影响

2.1.1 糖精的影响

糖精对镀层中钴含量的影响如图 1 所示,可以看出,随着糖精加入量的增大,镀层中钴含量先是增加,当糖精加入量增加到 2.5 g/L 时镀层中钴含量达到最大,此后随着糖精量的增加钴含量下降。分析形成这种趋势的原因,糖精是电沉积镍基合金的初级光亮剂,其作用机理是通过在电极表面的吸附,增大了阴极极化,提高了沉积活化能,使形核起始电位负移,从而细化晶粒,提高表面的光亮度,但是糖精不能像“桥”一样,作为溶液中金属离子迁移到电极表面的媒介,也就是它不但不能作为电子传递的通道,反而与金属离子形成竞争吸附,随着其添加量的增大,反而覆盖了整个电极表面,使得金属在电极表面还原比较困难^[6]。在实验中发现,糖精可以降低合金镀层的内应力,但添加量很少时,起不到降低镀层内应力的作用;添加量过多时则可能使镀层发脆。当糖精加入量为 2.5 g/L 时,镀层的外观质量最好,镀层致密、平整,呈银白色。

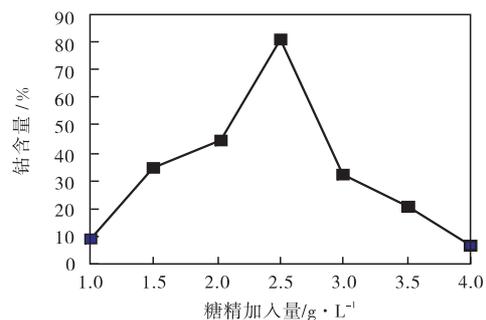


图 1 糖精对镀层中钴含量的影响

Fig.1 Effect of saccharin on cobalt content of Ni-Co alloys plating

2.1.2 十二烷基硫酸钠的影响

十二烷基硫酸钠对镀层的影响如图 2 所示。十二烷基硫酸钠是一种阴离子型表面活性物质,能特性吸附在阴极表面,从而降低了电极与溶液间的界面张力,使溶液能很好地润湿电极表面,使氢气泡在电极

上的湿润角减小,在尺寸很小时就离开电极表面,这样就可以降低氢气与钴还原析出竞争的趋势,防止或减轻镀层针孔的产生.当溶液中添加少量的十二烷基硫酸钠时,有利于钴离子在阴极表面的还原沉积,但十二烷基硫酸钠添加量较大时,相当于在阴极表面形成了一层厚的障碍物,反而阻碍了钴离子的还原反应^[7].从图中可以看出,随着十二烷基硫酸钠加入量的增大,镀层中钴含量先是增加,当十二烷基硫酸钠加入量增加到 2.0 g/L 时,镀层中钴含量达到最大,此后随着十二烷基硫酸钠量的增加钴含量下降.因此,最佳的加入量为 2.0 g/L,此时镀层的外观质量最好.

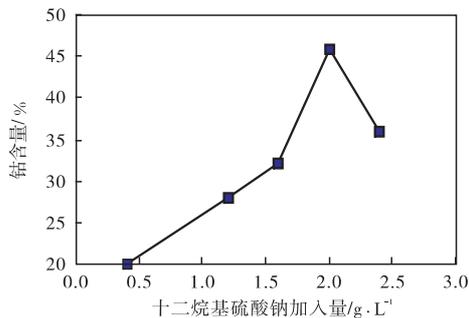


图2 十二烷基硫酸钠对镀层中钴含量的影响

Fig.2 Effect of sodium lauryl sulfate on cobalt content of Ni-Co alloys plating

2.2 工艺条件对镀层的影响

2.2.1 电流密度的影响

电流密度对镀层中钴含量的影响如图3所示,由图3可以看出,随着阴极电流密度的增加,镀层中钴含量先是增加,当电流密度增加到 40 mA/cm²时镀层中钴含量达到最大,此后随着电流密度升高镀层中钴含量反而下降.分析原因:沉积过程中,在外电流作用下,紧靠阴极表面溶液中的钴离子得到电子,被还原为金属沉积到阴极表面,因此,阴极表面溶液中的钴离子浓度远小于溶液本体中的浓度,随着电极反应的进行,溶液本体中钴离子不断扩散到阴极表面,以补充消耗掉的钴离子.当电流密度较低时,钴离子得到电子被还原为金属的速度小于溶液本体中钴离子扩散到阴极表面的速度,因而随着阴极电流密度的增加,镀层中钴含量呈增加趋势;随着电流密度的增加,外电流送到阴极的电子大量增加,钴离子得到电子被还原为金属的反应速度增加,当远大于溶液本体中钴离子扩散到阴极表面的速度时,紧靠阴极表面溶液中的钴离子得不到及时补充,此时电流密度再增加,镀层中钴含量反而下降.

在溶液中存在有机添加剂稀土的情况下,当电流密度为 40 mA/cm²时,镀层呈银白色,表面致密、平整、

光亮,并且没有麻点.因此,最佳的电流密度是 40 mA/cm².

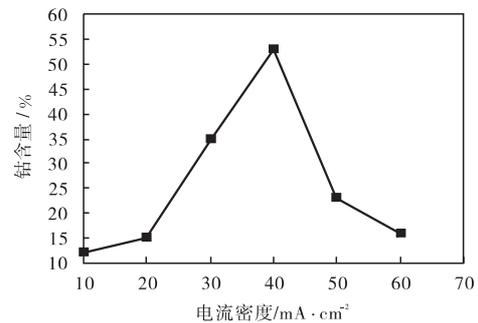


图3 电流密度对镀层中钴含量的影响

Fig.3 Effect of current density on cobalt content of Ni-Co alloys plating

2.2.2 pH 的影响

当电流密度为 40 mA/cm²时,pH对镀层中钴含量的影响如图4所示.在电沉积过程中,阴极上形成镀层的同时,常常伴随着氢气的析出,阻碍了钴的析出,pH越低,阴极析氢越严重,因此,当 pH<3 时,随着 pH 升高,镀层中钴含量增加,当 pH=3 时镀层中钴含量达到最大,此后随着 pH 升高,阴极表面产生了较多的 Ni(OH)₂,从而阻碍了钴的析出,镀层中钴含量下降.因此,最佳 pH=3.

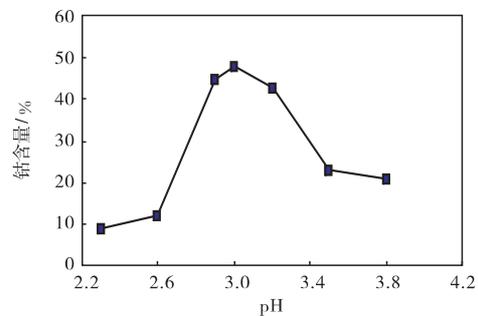


图4 pH对镀层中钴含量的影响

Fig.4 Effect of pH on cobalt content of Ni-Co alloys plating

2.3 稀土钆对镀层的影响

稀土钆对电沉积 Ni-Co 合金的研究^[8]目前进行得较少.本实验在镀液中分别加入 0.1、0.2、0.3、0.4 和 0.5 g/L 的 Sm₂O₃,观察稀土对镀层的影响.从图5可以看出,随着 Sm₂O₃加入量的增大,镀层中钴含量先是增加,当 Sm₂O₃加入量增加到 0.4 g/L 时镀层中钴含量达到最大,此后随着 Sm₂O₃量的增加钴含量下降.从实验中观察到,加入稀土,镀层光亮,电流密度范围明显增宽,镀层结构更加紧密,结晶细化均匀.最佳的 Sm₂O₃加入量是 0.4 g/L,此时镀层呈银白色.受实验条件的限制,稀土钆对镀层的作用机理有待于进一步

深入研究.

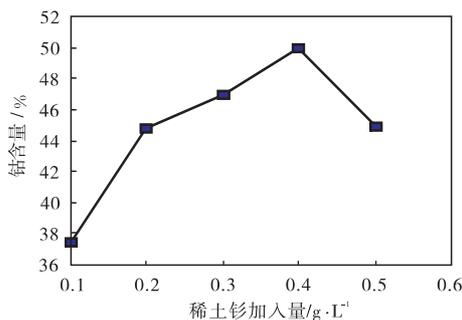


图5 稀土钐对镀层中钴含量的影响

Fig.5 Effect of rare earth samarium on cobalt content of Ni-Co alloys plating

2.4 镀层的微观形貌

图6和图7是直流电沉积条件下获得的镍钴合金的扫描电镜照片.

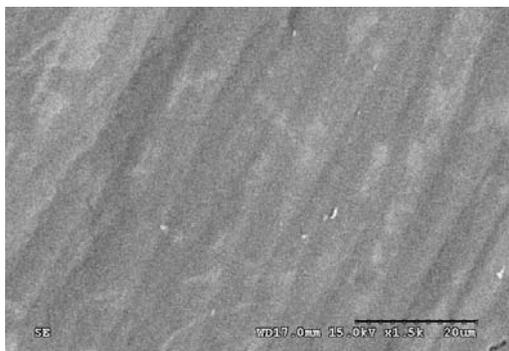


图6 存在添加剂时 Ni-Co 合金的扫描电镜照片

Fig.6 SEM of Ni-Co alloys plating with additives

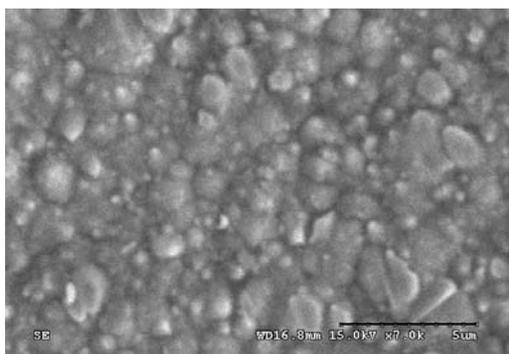


图7 无添加剂时 Ni-Co 合金的扫描电镜照片

Fig.7 SEM of Ni-Co alloys plating without additives

从图中可以看出,当糖精、十二烷基硫酸钠、稀土的添加量分别为 2.5 g/L、2.0 g/L、0.4 g/L 时镀层呈银

白色,表面致密、平整、光亮,并且没有麻点,外观质量最好,镀层微观晶粒尺寸细小,在纳米范围内.当溶液中无糖精、十二烷基硫酸钠、稀土等添加剂时,镀层晶粒粗大,不在纳米范围内.

2.5 镀层的结合力实验^[5]

镀片在烘箱中加热到 250 °C,保温 30 min,取出放入室温蒸馏水中,其表面无起泡、剥落现象发生,说明镀层与基体结合牢固.

3 结 论

(1) 电流密度、pH 等工艺条件对电沉积 Ni-Co 合金镀层的影响较大,在本实验条件下,最佳的工艺条件:电流密度 40 mA/cm², pH=3.

(2) 添加剂对 Ni-Co 合金镀层有一定的影响.加入稀土元素钐可使镀层光亮,电流密度范围明显增宽,镀层结构更加紧密,结晶细化均匀,最佳的加入量为 0.4 g/L;加入糖精、十二烷基硫酸钠等有机添加剂可明显改善镀层的外观质量,镀层平整、致密、呈现银白色光泽,最佳的加入量为糖精 2.5 g/L、十二烷基硫酸钠 2.0 g/L.

(3) 镀层的结合力实验中,镀层表面无起泡、剥落现象发生,镀层与基体结合牢固.

参 考 文 献:

- [1] 武刚, 李宁, 杜明华, 等. 电沉积 Co-Ni 合金镀层结构及硬度的研究[J]. 材料科学与工艺, 2002, 10 (4): 420—423.
- [2] 姚素薇, 刘冰, 张卫国, 等. 电沉积 Ni-Co 合金及其结构研究[J]. 电镀与精饰, 1996, 18 (5): 7—10.
- [3] 王凤娥. 电沉积镍基合金的研究进展[J]. 稀有金属, 1998, 22 (5): 375—378.
- [4] 屠振密, 韩书梅, 杨哲龙, 等. 防护装饰性镀层[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984.
- [5] 欧阳鑫, 寿伯春, 朱金南, 等. 电镀工艺学[M]. 北京: 科学普及出版社, 1984.
- [6] 郑华军, 马淳安, 赵建权. 有机添加剂对电沉积 Fe-Co-Ni 合金的影响[J]. 电镀与环保, 2003, 23 (1): 7—9.
- [7] 郭鹤桐, 陈建勋, 刘淑兰, 等. 电镀工艺学[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1985.
- [8] 汪继红, 费锡明, 李伟, 等. 稀土在电沉积镍-钴合金中的作用[J]. 化学研究与应用, 2003, 15 (4): 535—537.