

电沉积 Ni-Co-W 合金的微结构与软磁性能

郭跃萍¹, 李建功¹, 孙晓军^{1,2}

(1. 兰州大学, 甘肃 兰州 730000)

(2. 中国科学院 兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 采用电沉积方法, 通过改变镀液的 pH 值, 在 Cu 基体上分别制备出不同结构和成分的 Ni-W 和 Ni-Co-W 合金涂层。采用 XRD、SEM、EDX 分析涂层的结构和成分。对 Ni-W、Ni-Co-W 合金进行显微硬度测量及磁性测量, 研究材料性能和微结构之间的关系。结果表明: pH 值等于 9 时制备的 Ni-Co-W 合金结构是平均晶粒尺寸为 5 nm 的纳米晶, 其显微硬度达到最大; 在 pH 值等于 6 时制备的 Ni-Co-W 合金得到最小矫顽力($=23 \times 79.6 \text{ A/m}$), Co 的加入使 Ni-W 合金的软磁性能变好。

关键词: 电沉积; Ni-Co-W 合金; 显微硬度; 磁性

中图法分类号: TG 132.2⁺72

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1292-04

电沉积铁系金属合金具有优异的磁性, 已经得到广泛应用, 比如 Ni-Fe 合金被成功地应用于磁性存储产品中。在这类合金中引入 W 可以提高合金涂层的硬度和抗高温氧化性能, 有可能代替因在制备过程中产生六价铬而严重污染环境的硬铬镀层。近年来, 电沉积非晶态 Ni-W 合金因具有优异的硬度、耐腐蚀性和耐磨性而引起广泛的研究兴趣。例如, 在 30 °C 的 HCl 中, 非晶态 Ni-W 合金的耐腐蚀性能是 304 不锈钢的 40 倍。一般随着 W 含量的增加, 钝化电流密度会显著下降, 合金的显微硬度为 6.5~7.5 GPa, 在 190~600 °C 下热处理 12~24 h 可以将硬度提高到 12~14 GPa^[1]。研究表明, 在 3 种含 W 的铁系非晶合金(Fe-W、Ni-W、Co-W)中, Ni-W 合金的表面状况最好^[2], 作为表面涂层的应用潜力最大^[2]。然而, 由于这种合金中 Ni 原子的磁矩几乎为零, 导致其软磁性能并不理想。至今仍未发现 Ni-W 合金软磁性能的系统研究。本研究的主要目的是通过加入 Co 元素的方式, 在保持 Ni-W 合金优点的同时, 改善其软磁性能。

1 实 验

电沉积 Ni-W 合金所使用的柠檬酸盐镀液的成分如下^[3]: 0.265 mol/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.135 mol/L $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.065 mol/L $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.02 mol/L

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.3 mol/L NH_4Cl 。适量加入 NH_4OH 提高电流效率, 并加入少量 NaBr 和 H_3BO_3 分别作为光亮剂和缓冲剂。在沉积 Ni-Co-W 合金时, 将上述镀液中的 0.01 mol/L Ni^{2+} 换成 Co^{2+} 即可。电沉积所用的基体材料是 10 mm×40 mm 的 Cu 片(纯度 99.99%), 电沉积之前依次经打磨抛光、超声清洗、酸洗和蒸馏水冲洗等处理。

表面形貌观察采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM), 并用其能量色散谱(EDX)分析镀层成分。结构分析采用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射(XRD)仪, 并对晶体的衍射峰数据进行拟合后, 根据 Scherrer 公式估算出平均晶粒尺寸。采用 Shimadzu-M 型显微硬度计测试合金涂层的维氏显微硬度(HV), 试验载荷 0.25 N, 加载时间 15 s。磁性在 Toei VSM-5S-15 型振动样品磁强计上测量。

2 结果与讨论

2.1 结构

图 1 和图 2 是不同 pH 值下电沉积 Ni-W 和 Ni-Co-W 合金涂层的 XRD 图谱。pH 值小于 9 时所沉积的合金涂层均出现了如图 1 所示的漫散射峰, 而没有明显的晶体衍射峰出现, 说明合金为非晶态结构。图 2 中两种合金的衍射峰均显示出 FCC 晶体结构特征, 并未出现各元素分立的衍射峰(图中尖锐峰为基体

收到初稿日期: 2008-06-24; 收到修改稿日期: 2008-08-30

基金项目: 教育部博士学科点专项基金和国家自然科学基金(50721062)共同资助

作者简介: 郭跃萍, 女, 1976 年生, 硕士研究生, 兰州大学材料科学与工程研究所, 甘肃 兰州 730000, 电话: 0931-8910364, E-mail: lijg@lzu.edu.cn

Cu 的衍射峰), 说明 pH 值等于 9 时沉积的 Ni-W 和 Ni-Co-W 两种合金涂层均为晶态固溶体结构, 由 Scherrer 公式估算出的平均晶粒尺寸为 5 nm。

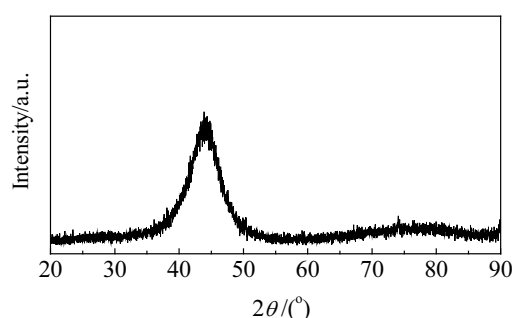


图 1 pH 值小于 9 时电沉积合金镀层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of the alloys electrodeposited at pH value less than 9

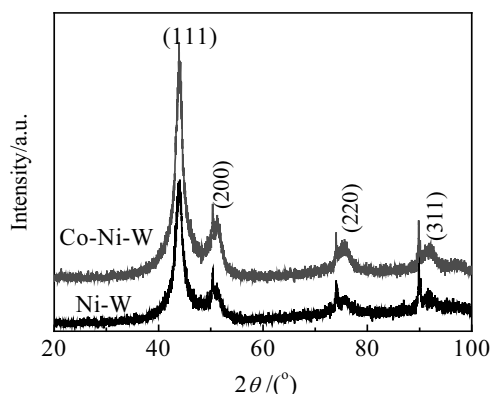


图 2 pH 值等于 9 时电沉积合金的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the alloys electrodeposited at pH value equal to 9

研究表明, W 原子和 Co 原子进入 Ni 晶格的间隙位置而形成间隙固溶体的可能性不大^[3,4]。所以在 Ni-W 和 Ni-Co-W 晶态合金涂层中形成了以 Ni 原子为溶质的替代固溶体。

图 3 是 Ni-Co-W 合金的 SEM 照片。表 1 是由 EDS 测得的合金成分。由表 1 可见: 随着 pH 值从 6 逐渐增大至 9 时, 合金中的 Ni 元素的含量逐渐增大, 而 Co 和 W 元素的含量逐渐减小。由图 3 中可以发现, 当 W 含量较大时, 试样表面出现明显的开裂现象, 说明涂层的内应力较大, 而表面组织较均匀, 如图 3a 所示。随着 pH 值逐渐增大, 涂层中 W 含量逐渐减小, 表面组织逐渐粗化(图 3b 和 3c)。当 pH 值等于 9 时, 即 W 含量为极小值时, 表面形貌出现粗大的颗粒状组织, 如图 3d 所示。

表 1 pH 值对电沉积 Ni-Co-W 合金成分的影响

Table 1 Effect of pH value on composition of electrodeposited

| pH value | Ni-Co-W alloys | | |
|----------|-----------------|----|----|
| | Composition/at% | | |
| | Ni | Co | W |
| 6.0 | 15 | 48 | 37 |
| 7.0 | 37 | 34 | 29 |
| 7.5 | 49 | 25 | 26 |
| 8.0 | 61 | 17 | 22 |
| 9.0 | 72 | 14 | 14 |

结果表明, 镀液 pH 值对电沉积 Ni-Co-W 合金的微结构具有明显的影响, pH 值为 9 时沉积出的涂层为平均晶粒尺寸 5 nm 的纳米晶结构, pH 值小于 9 的条件下沉积出的均为非晶态结构的合金涂层。

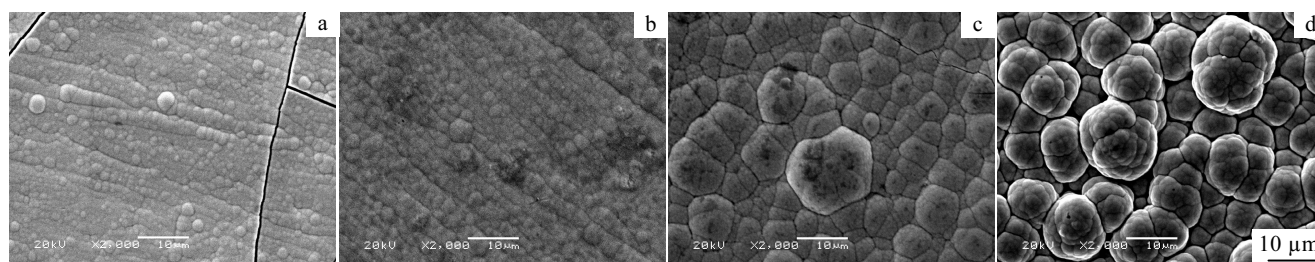


图 3 不同 pH 值下电沉积 Ni-Co-W 合金的 SEM 照片

Fig.3 SEM micrographs of Ni-Co-W alloys prepared at pH values of 6 (a), 7 (b), 8 (c) and 9 (d)

2.2 硬度

研究表明^[5,6], 当 W 的含量低于 22at% 时, 晶体的硬度随着 W 含量增加而增大, 主要原因是 W 的加入导致 Ni 的晶格发生畸变。图 4 是合金涂层的维氏显

微硬度随 pH 值的变化曲线。可见, 合金的硬度随 pH 值增加而增大, 当 pH 值小于 9 时合金为非晶态结构, 此时涂层的硬度随 W 含量的增加而减小。而由表 1 可知, 当 pH 值增大时, Co 和 W 的含量都下降, 而 Ni

的含量增加。在 pH 等于 9 时, 得到平均晶粒尺寸为 5 nm 的纳米晶合金, 其硬度达到 10.5 GPa, 明显高于非晶试样。结果显示, 非晶合金的硬度低于晶态合金, 与文献报道的结果一致^[7]。

图 5 是合金的显微硬度随 W 含量的变化。可见, 合金的显微硬度随着 W 含量的增加而减小。原因可能是随着 W 含量的增加, 金属原子外层电子浓度增加。然而在非晶态合金中, 过渡族元素外层电子的作用并不像晶体中的外层电子那样增加固体的结合能, 而是削弱非晶原子有关的键强^[8], 从而导致合金的软化。

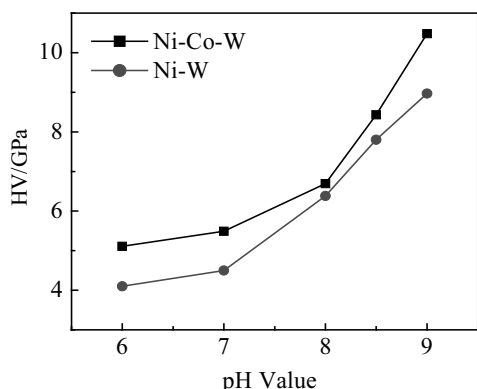


图 4 pH 值对电沉积 Ni-W 和 Ni-Co-W 合金显微硬度的影响

Fig.4 Effect of pH value on microhardness of electrodeposited Ni-W and Ni-Co-W alloys

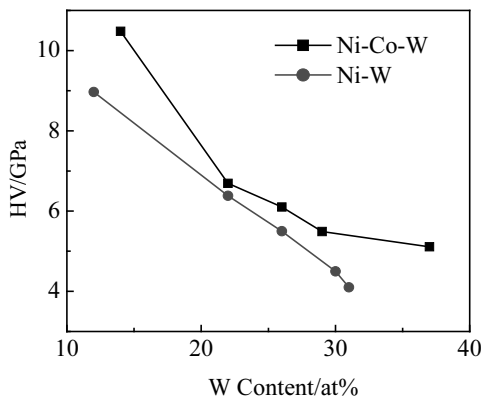


图 5 电沉积 Ni-W 和 Ni-Co-W 合金显微硬度随 W 含量的变化

Fig.5 Variation of microhardness of electrodeposited Ni-W and Ni-Co-W alloys with W content

2.3 磁性

图 6 是电沉积 Ni-Co-W 合金涂层内矫顽力(H_c)随合金成分的变化曲线。可以看出, 当 pH 值小于 9 时, 即合金为非晶态结构时, 矫顽力随着 pH 值的增大而增大。pH 值等于 6 时, 涂层的面内矫顽力最小, 为 23×79.6 A/m。

图 7 是 Ni-Co-W 合金矫顽力随 W 含量的变化曲线。因为 W 的含量是影响 Ni-Co-W 合金结构的重要因素, W 含量范围在 20at%~40at%之间时形成非晶, 在 pH 值等于 8 时沉积出 W 含量为 22at%的非晶态合金涂层。随着 W 含量的增加, 合金结构的无序度增加, 使局域各向异性减小, 导致矫顽力减小。当 pH 等于 9 时, 沉积出的合金涂层为 W 含量 14 at%、平均晶粒尺寸 5 nm 的纳米晶。由于晶粒尺寸远小于交换耦合长度, 使得涂层的有效各向异性大大减弱, 导致矫顽力降低^[9]。

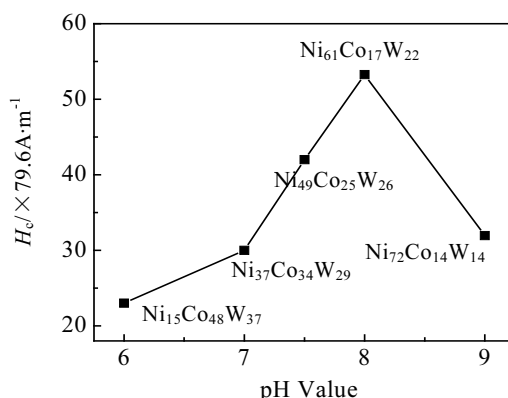


图 6 Ni-Co-W 合金矫顽力 H_c 随 pH 值的变化

Fig.6 Variation of coercivity of the Ni-Co-W alloys with pH value

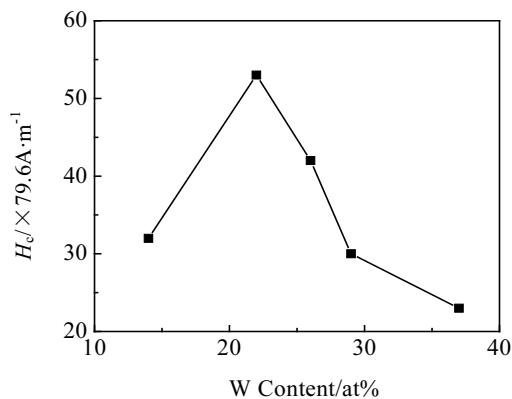


图 7 Ni-Co-W 合金矫顽力 H_c 随 W 含量的变化

Fig.7 Coercivity of the Ni-Co-W alloy coatings as function of the W content

图 8 是当 pH 等于 9 时, Ni-W 和 Ni-Co-W 合金的磁滞回线。比较可以发现, 在 Ni-W 合金中加入 Co 后矫顽力由 71×79.6 减小到 32×79.6 A/m, 而饱和磁化强度由 17 增加到 $22 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 可见加入 Co 使 Ni-W 合金软磁性能明显变好。软磁性能优异的电沉积 Ni-Co-W 合金涂层在磁性薄膜存储产品方面有应用价值。

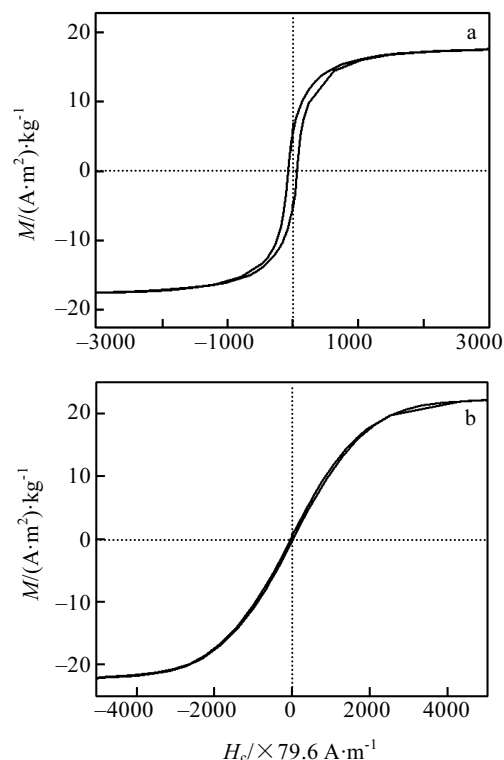


图 8 pH 值等于 9 时合金的磁滞回线

Fig.8 Hysteresis loop of the Ni-W (a) and Ni-Co-W (b) alloys electrodeposited at pH=9

3 结 论

采用电沉积方法, 在柠檬酸盐镀液中通过改变镀

液的 pH 值所制备的 Ni-W 和 Ni-Co-W 两种合金均具有非晶和纳米晶两种结构, 其中纳米晶结构的合金分别是由 W 和 Co 原子进入 Ni 的晶格位置而形成的 FCC 结构的替代固溶体, 平均晶粒尺寸均为 5 nm。Co 的加入改善了 Ni-W 合金涂层的软磁性能和硬度。两种合金在纳米晶结构下的硬度高于非晶态结构。

参考文献 References

- [1] Eliaz N, Sridhar T M, Gileadi E. *Electrochimica Acta*[J], 2005, 50: 2893
- [2] Donten M, Cesiulis H, Stojek Z. *Electrochimica Acta*[J], 2000, 45: 3389
- [3] Cesiulis H, Baltutiene A, Donten M *et al.* *Solid State Electrochem*[J], 2002, 6: 237
- [4] Wu Hailin(吴海岭). *Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 1998, 17(3): 22
- [5] Yang Fangzu(杨防祖), Cao Gangmin(曹刚敏) *et al.* *Mater Protection* (材料保护)[J], 1999, 32(8): 1
- [6] Yamasaki T. *Scripta Mater*[J], 2001, 44: 497
- [7] Somekawa H, Nieh T G, Higashi K. *Scripta Mater*[J], 2004, 50: 1361
- [8] Wang Yihe (王一禾). *Amorphous Alloys* (非晶态合金)[M]. Beijing: Metall Ind Press, 1989
- [9] Gao Ruwei (高汝伟), Han Guangbin (韩广兵) *et al.* *Prog Natural Sci* (自然科学进展)[J], 2006, 16(8): 921

Microstructure and Soft Magnetic Properties of Electrodeposited Ni-Co-W Alloys

Guo Yueping¹, Li Jiangong¹, Sun Xiaojun^{1, 2}

(1. Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(2. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The Ni-W and Ni-Co-W alloys have been electrodeposited on copper substrates from a citrate bath. The effects of pH values on the microstructure, soft magnetic properties and mechanical behaviors of the electrodeposited alloys have been investigated by XRD, SEM, EDX, VSM and Vickers microhardness measurements. The results show that the pH value affects the microstructure of both of the alloys. The microstructure of the alloys shows an amorphous structure if the pH value is less than 9, and a nanocrystalline structure with average grain size of 5 nm at the pH value of 9. The Vickers microhardness of Ni-Co-W electrodeposits reaches 10.5 GPa in the case of nanocrystalline structure. The coercivity reaches the minimum of 23×79.6 A/m when the pH value is 6. The soft magnetic properties and microhardness of electrodeposited Ni-W alloys are improved by Co adding.

Key words: electrodeposition; Ni-Co-W alloys; microhardness; magnetic behavior

Biography: Guo Yueping, Candidate for Master, Institute of Materials Science and Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, P. R. China. Tel: 0086-931-8910364, E-mail: lijg@lzu.edu.cn