

DOI: 10.3969/j.issn.1003-0972.2011.03.024

电化学沉积法制备 Co-Ni 合金及其磁性能研究

郑修成^{1*}, 康进峰¹, 李腾¹, 宋智甲¹, 郑广平²

(1. 郑州大学 化学系, 河南 郑州 450001; 2. 香港理工大学 机械工程学系, 香港 999077)

摘要: 室温下, 分别采用恒电位沉积法和脉冲电位沉积法制备面心立方 fcc(Co) 和密排六方 hcp(Co) 混晶 Co-Ni 合金材料, 利用 XRD、SEM、EDX 等手段对其结构和组成进行表征, 并利用振动样品磁强计研究其磁性能。结果表明: 脉冲电位沉积法比恒电位沉积法更有利于具有致密结构的 Co-Ni 纳米晶合金的生成, 同时有利于合金中 Co 含量的增大。

关键词: 电沉积法; Co-Ni 合金; 磁性能

中图分类号: O643.3 文献标志码: A 文章编号: 1003-0972(2011)03-0380-04

Electrochemical Deposition and Magnetic Properties of Co-Ni Alloys

ZHENG Xiu-cheng^{1*}, KANG Jin-feng¹, LI Teng¹,
SONG Zhi-jia¹, ZHENG Guang-ping²

(1. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Department of Mechanical Engineering, Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China)

Abstract: Co-Ni alloys including face-centered-cubic (fcc) and hexagonal closed-packed (hcp) were produced by using potentiostatical electrodeposition and pulse voltage electrodeposition in a three-electrode cell at room temperature. The produced fcc and hcp Co-Ni alloys were characterized by XRD, SEM, and EDX. The magnetic properties of the alloys were detected by using a vibrating sample magnetometer. Compared with Co-Ni-I produced by using potentiostatical electrodeposition, the Co-Ni alloys produced by using the pulse voltage electrodeposition exhibited better compact nanostructures with higher Co molar ratio.

Key words: electrodeposited method; Co-Ni alloys; magnetic properties

0 引言

由于纳米材料结构的特殊性,使其具有不同于传统粗晶材料的性能和广阔的应用前景^[1-3]。电沉积法制备的纳米晶材料具有独特的高密度和低孔隙率,且制备工艺灵活,操作条件简单,适合于制备纯金属纳米金膜、合金膜及复合材料等各种类型薄膜。同时,电沉积法有很好的经济性和较高生产率,投资低,经济效益好,是制备合金材料的最适宜方法之一^[4-5]。

研究表明,钴镍合金纳米晶作为铁磁金属材料,其饱和磁化率、柔韧性及抗腐蚀性方面具有独特的优势,在高密度磁记录领域具有潜在的良好应用前景,近年来吸引了不少学者的研究兴趣^[5-13]。

脉冲法是对直流法的一种改进,相对直流法而言,脉冲法具有很大的优势^[4]: 脉冲的电流密度比直流高得多,因而脉冲电沉积时,电极表面吸附原子总数高于直流电沉积,其结果使成核速率大大增加,进而形成细密的晶体结构。另外由于采用高的电流密度,导致高的过电势,有利于提高成核速率,促使晶粒细化。脉冲法还可以通过调节脉冲导通时间和脉冲关断时间以保证阴极溶液界面处的沉积离子能够得到及时的补充。

本研究分别采用恒电位电沉积法和脉冲电位沉积法制备 Co-Ni 合金材料,采用数种表征手段对其结构和组成进行表征,并利用振动样品磁强计研究了所制样品的磁性能。

收稿日期: 2011-03-20; 修订日期: 2011-04-26; * . 通讯联系人, E-mail: zhxch@zzu.edu.cn

基金项目: 郑州大学创新基金资助项目(2010cxxy090)

作者简介: 郑修成(1974-)男,河南兰考人,副教授,博士,主要从事新型功能材料和多相催化等研究。

1 实验部分

1.1 样品的制备

按照表 1 所示镀液参数分别称取 3 种固体试剂, 磁力搅拌下将其溶于 250 mL 蒸馏水中. 用 pH 计测量溶液的 pH 值, 然后滴加 4.5 mol/L 的硫酸溶液将 pH 值调至 2.0. 将所配溶液倒入特制 250 mL 五口磨口烧瓶中, 采用三电极体系进行电沉积实验, 其中参比电极为甘汞电极, 对电极为碳电极, 工作电极由安置在聚四氟模具里的钛片担当. 电沉积实验前, 往所配镀液中通氮气约 30 min, 以除去其中的 O₂. 并将所用的 DJS-292B 恒电位仪器和脉冲电沉积实验所需的 F05 型数字合成信号函数发生器/计数器提前开机预热 20 min.

恒电压 1.5 V 沉积 1.5 h 所得样品标识为 Co-Ni-1. 脉冲电沉积实验条件: 脉冲电压 U_{pp} 1.8 V, 占空比 50%, 偏移 +0.8 V, 恒电位仪补偿 +0.2 V. 1.0 kHz 下沉积 5 h 所得样品标识为 Co-Ni-2. 4.0 kHz 下沉积 5 h 所得样品标识为 Co-Ni-3. 所有样品厚度用游标卡尺测量均约 0.06 mm, 形状如图 1 照片所示.

表 1 镀液参数

Tab. 1 Chemical composition of the electrodeposition bath

试剂	添加量/g	浓度/(mol · L ⁻¹)
NiSO ₄ · 6H ₂ O	39.10	0.595
CoSO ₄ · 7H ₂ O	28.46	0.405
H ₃ BO ₃	7.73	0.500

1.2 样品的表征

用 Bruker D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪检测镀层的晶相结构, 采用 Co 靶 K α 射线 ($\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$); 用 Nikon Coolpix L1 相机拍照镀层表面状况; 用 Nikon Model Epiphot 200 显微镜观察镀层表面微观结构; 用 JEOL JSM-6490 型场发射扫描电镜 (SEM) 观察镀层截面结构, 能谱分析仪 (EDS) 确定镀层中 Co、Ni 的含量; 通过 LDJ 9600 型振动样品磁强计 (VSM) 在常温下测试镀层的磁性能, 并得到 M-H 磁滞回线.

2 结果与讨论

图 1 是所得 Co-Ni 合金样品的光学照片, 可以发现, 尽管 3 个样品的沉积层厚度基本一样, 但恒电位沉积所得的 Co-Ni-1 样品发生了明显的卷曲, 而脉冲电位所得的 Co-Ni-2、Co-Ni-3 则无明显的卷曲现象, 表明采用脉冲电位沉积 Co-Ni 合金能有效地减小其应力.

图 2 为所制 Co-Ni 合金样品的 XRD 谱图. 通过对照 X 射线粉末衍射标准卡片可知, 制得的 Co-Ni 合金由面心立方 fcc (Co) 和密排六方 hcp (Co) 混合晶相组成, 说明沉积层中的 Ni 进入了 Co 晶格形成了目标 Co-Ni 合金. 与采用恒电位所得 Co-Ni-1 相比, 脉冲电位沉积所得的 Co-Ni-2、Co-Ni-3 样品的各个特征衍射峰的峰宽要大, 这说明采用脉冲电位沉积沉积层晶粒尺寸明显减小, 即采用脉冲电位沉积更有利于纳米微晶的生成. 另外, 由图 2 可以发现, 与 Co-Ni-1 相比, Co-Ni-2、Co-Ni-3 样品的特征衍射峰的相对丰度有所不同, Co-Ni-1 的 [(002)_{hcp} + (111)_{fcc}] 衍射峰丰度最大, 而 Co-Ni-2、Co-Ni-3 衍射峰丰度最大峰则归属于 [(110)_{hcp} + (220)_{fcc}] 晶面. 表明两种制备工艺使得 Co-Ni 合金材料的优先生长的晶面取向有所不同.

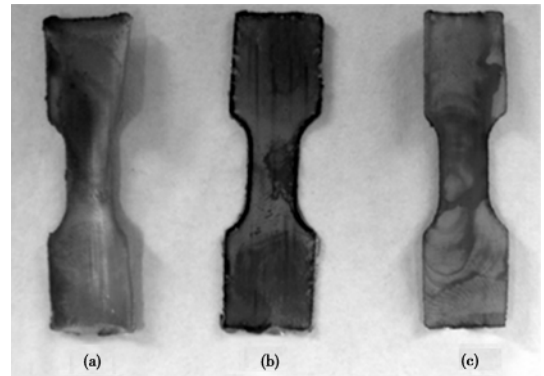


图 1 所制 Co-Ni 合金光学照片

Fig. 1 Optical microscope images of the resulting Co-Ni alloys: (a) Co-Ni-1, (b) Co-Ni-2, (c) Co-Ni-3

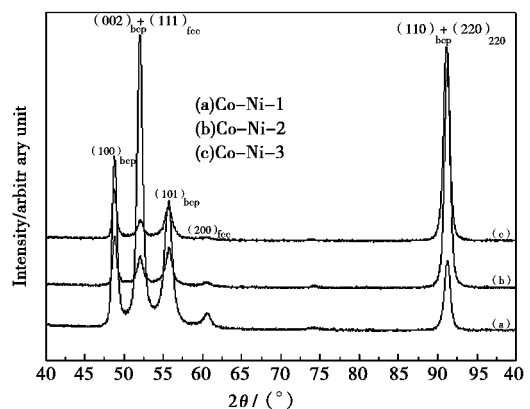


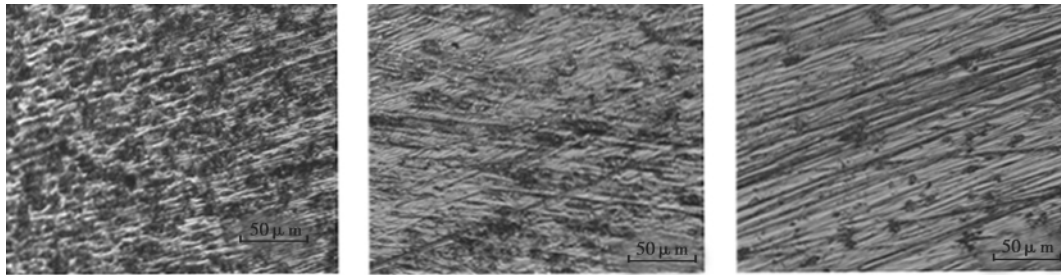
图 2 Co-Ni 合金 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the resulting Co-Ni alloys

图 3 是所制 Co-Ni 合金的光学显微镜表面俯视图. 可以观察到, 在相同放大倍数的情况下 Co-Ni-1 结构中有大量的穿孔存在, 而 Co-Ni-2、Co-Ni-3 中穿孔明显少于 Co-Ni-1, 其中 Co-Ni-3 的穿孔更少. 电沉积法制备金属类材料过程中形成穿孔是一种常见现象, 源于酸性镀液体系里沉积过程中的自

腐蚀行为. 大量穿孔的存在会对所制材料的某些性能产生不良影响, 尤其是硬度、韧性、耐磨性等力学性能. 由图 3 可知, 相同镀液条件下, 采用脉冲电位

沉积, 尤其是高频情况, 能有效减小 Co-Ni 合金中穿孔的形成.



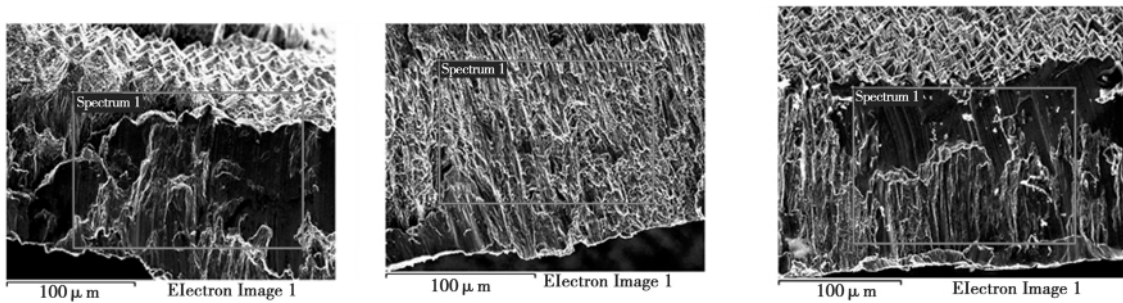
(a) Co-Ni-1

(b) Co-Ni-2

(c) Co-Ni-3

图 3 所制 Co-Ni 合金光学显微镜俯视图

Fig. 3 Optical microscope top surface images of as-prepared Co-Ni alloys



(a) Co-Ni-1

(b) Co-Ni-2

(c) Co-Ni-3

图 4 所制 Co-Ni 合金 SEM 截面图

Fig. 4 SEM cross-section images of the as-prepared Co-Ni alloys

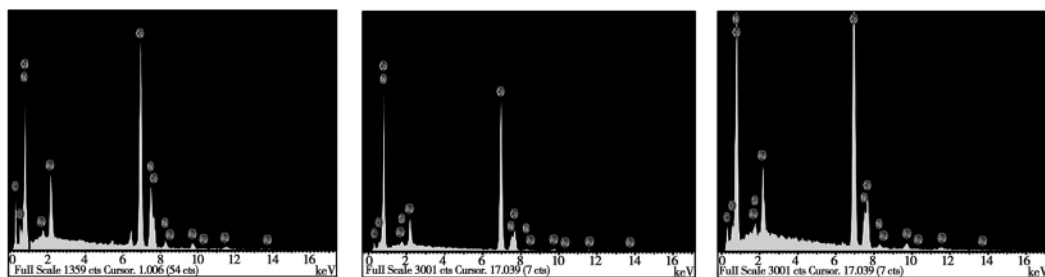
图 4 为所制 Co-Ni 合金横截面 SEM 图, 图 5 则是由对应图 4 所选区域的 X-电子能谱. 由图 4 可知, Co-Ni-1 的织构较为疏松, 而 Co-Ni-2、Co-Ni-3 的织构较为致密. 这是因为脉冲技术有利于电沉积法制备纳米晶. 与常规晶体材料 Co-Ni-1 相比, 纳米晶 Co-Ni-2、Co-Ni-3 由于小尺寸效应, 使得自身的织构更为致密. 而 EDX 分析结果表明, 沉积层中同时含有 Co、Ni 两种元素. 表 2 显示的是利用 EDX 分析结果所得的 Co、Ni 的原子相对含量. 由表 2 可知, 同样镀液浓度情况下, 采用脉冲电位沉

积所得两种 Co-Ni 合金沉积层中 Co 的含量要高于一般的恒电位沉积所得 Co-Ni-1. 在后者中 Co 的摩尔含量约为 90.5%, 而前者则仅为约 74%.

表 2 所制 Co-Ni 合金的成分分析

Tab. 2 Elements analyzed results of the resulting Co-Ni alloys

Sample	$x(\text{Co}) / \%$	$x(\text{Ni}) / \%$
Co-Ni-1	74.36	25.64
Co-Ni-2	90.86	9.14
Co-Ni-3	90.17	9.83



(a) Co-Ni-1

(b) Co-Ni-2

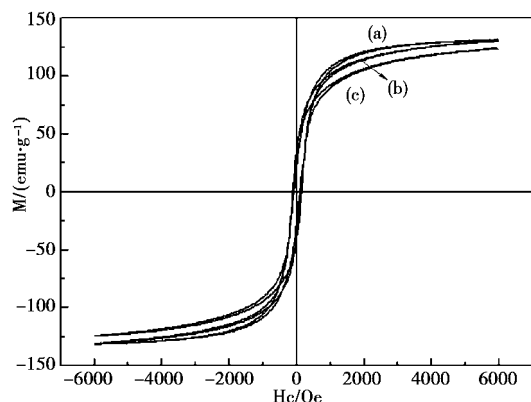
(c) Co-Ni-3

图 5 所制 Co-Ni 合金 EDX 谱图

Fig. 5 EDX spectra for two compositions of Co-Ni alloys

图 6 显示的是所制三种 CoNi 合金样品的磁滞回线. 由图 6 可以看出, 当磁场垂直于所制 CoNi 合

金样品时, 磁化难以饱和. 于彦龙^[14]报道了当磁场方向垂直于所制单晶镍纳米线时, 磁化亦难于饱和. 本文 CoNi 合金表现出与其类似的结果, 这种性质对于 CoNi 合金作为垂直记录介质的应用具有重要的意义.



(a) Co-Ni-1, (b) Co-Ni-2, (c) Co-Ni-3

图6 所制 Co-Ni 合金的磁滞回线

Fig. 6 Hysteresis loops of the resulting Co-Ni alloys

表3显示了所制样品的磁性能测试结果. 由表3数据可知, Co-Ni-1的矫顽力为92.45 Oe, 剩磁为24.66 emu/g, 饱和磁化强度131.6 emu/g; 样品Co-Ni-2的矫顽力119.1 Oe, 剩磁34.63 emu/g, 饱和磁化强度为131.1 emu/g; 样品Co-Ni-3的矫顽力为125.3 Oe, 剩磁为37.65 emu/g, 饱和磁化强

度为124.4 emu/g. Co-Ni-2和Co-Ni-3样品的矫顽力和剩磁都远大于Co-Ni-1样品, 而饱和磁化强度小于Co-Ni-1. 王楠英等^[15]采用喷射电沉积法制备了纳米晶Co-Ni合金. 他们研究发现, 钴镍合金粒度纳米化后, 其矫顽力和剩磁减小, 而饱和磁化强度增大. 本文结果与其不符, 这可能是合金中Co、Ni的相对含量不同所致.

表3 所制 Co-Ni 合金的磁性能

Tab. 3 The magnetic properties of the resulting Co-Ni alloys

Sample	Coercivity Hc/Oe	Residual magnetism Br/(emu · g ⁻¹)	Staturation magnetization Bs/(emu · g ⁻¹)
Co-Ni-1	92.45	24.66	131.6
Co-Ni-2	119.1	34.63	131.1
Co-Ni-3	125.3	37.65	124.4

3 结论

分别采用恒电位电沉积法和脉冲电位沉积法制备Co-Ni合金材料, 利用多种测试手段对其结构、组成及磁性能进行了研究. 结果表明: 脉冲电位沉积法比恒电位电沉积法更有利于具有致密织构的Co-Ni纳米晶合金的生成, 并有利于提高合金中Co的含量. 所制材料作为垂直记录介质的应用具有重要的意义.

参考文献:

- [1] 丁星兆, 柳襄怀. 纳米材料的结构、性能及应用[J]. 材料导报, 1997, 11(4): 1-5.
- [2] Siegel R W. *Synthesis and property of nanophase materials*[J]. Materials Science and Engineering: A, 1993, 168(2): 189-197.
- [3] 张学会, 刘峥. 脉冲电沉积法制备纳米材料的研究进展[J]. 材料保护, 2009(6): 53-58.
- [4] 屠振密, 胡会利, 于元春, 等. 电沉积纳米晶材料制备方法及机理[J]. 电镀与环保, 2006, 26(4): 4-8.
- [5] Shriram S, Mohan S, Renganathan N G et al. *Electrodeposition of nanocrystalline nickel-a brief review*[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2000, 78(5): 194-197.
- [6] Kong H Z, Wee A T S, Ding J, et al. *Magnetoelastic nanocrystalline Co-Ni alloys*[J]. International Journal of Nanoscience, 2004, 3(4/5): 615-623.
- [7] Liu Y N, Yang H, Liu Y, et al. *Thermally induced fcc↔hcp martensitic transformation in Co-Ni*[J]. Acta Materialia, 2005, 53: 3625-3634.
- [8] Liu Y N, Yang H, Tan G, et al. *Stress-induced fcc↔hcp martensitic transformation in Co-Ni*[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 368(1/2): 157-163.
- [9] Bastos A, Zaefferer S, Raabe D. *Three-dimensional EBSD study on the relationship between triple junctions and columnar grains in electrodeposited Co-Ni films*[J]. Journal of Microscopy, 2008, 230(3): 487-498.
- [10] Bastos A, Zaefferer S, Raabe D, et al. *Characterization of the microstructure and texture nanostructured electrodeposited NiCo using electron backscatter diffraction (EBSD)* [J]. Acta Materialia, 2006, 54(9): 2451-2462.
- [11] Wu B Y C, Ferreira P J, Schuh CA. *Nanostructured Ni-Co alloys with tailorable grain size and twin density*[J]. Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science, 2005, 36A(7): 1927-1936.
- [12] Dolati A, Sababi M, Nouri E et al. *A study on the kinetic of the electrodeposited Co-Ni alloy thin films in sulfate solution* [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 102(2/3): 118-124.
- [13] 焦峰, 曲宁松, 朱增伟, 等. 复合电沉积制备纳米钡铁氧体钴镍合金磁性镀层[J]. 机械工程材料, 2009, 33(12): 5-8.
- [14] 于彦龙. 单晶镍纳米线阵列的制备及性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2006.
- [15] 王楠, 荆天辅, 乔桂英, 等. 添加剂对喷射电沉积纳米晶Co-Ni合金的影响[J]. 电镀与环保, 2006, 26(2): 7-10.

责任编辑: 张建安