

化学镀镍-钴-铁-磷镀层的结构和磁性能

王森林, 战俊杰

(华侨大学 材料科学与工程学院 福建省高校功能材料重点实验室, 泉州 362021)

摘要: 采用 H_3BO_3 为缓冲剂、柠檬酸钠为络合剂, 在弱碱性体系中化学沉积 Ni-Co-Fe-P 合金, 运用能谱分析仪(EDS)、扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)研究镀液 pH 值对合金结构的影响。结果表明, 随着镀液 pH 值增大, 镀层中 Fe 和 Co 含量呈增加趋势而 Ni 和 P 含量趋于减少; 镀层表面圆形颗粒呈密堆积, 且随着镀液 pH 值的增加, 圆形颗粒的粒径减小; 镀态镀层呈非晶态结构。镀层在 266.9 °C 晶化产生 Fe-Co (P_{m3m})相, 在 389.6 °C 生成亚稳相 Ni_8P_3 (R_{3C})和 Co_3Fe_7 (P_{m3m})相, 随后在 500 °C 进一步晶化形成 Ni_3P (I-4)和 Ni (F_{m3m})相。随着热处理温度的升高, 合金的饱和磁化强度和矫顽力呈增加趋势。

关键词: Ni-Co-Fe-P 合金; 化学沉积; 热处理; 磁性能

中图分类号: O 646

文献标识码: A

Structure and magnetic performances of Co-Ni-Fe-P alloy plated by electroless deposition

WANG Sen-lin, ZHAN Jun-jie

(The Key Laboratory for Functional Materials of Fujian Higher Education, College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Electroless Ni-Co-Fe-P alloys were deposited from a soft alkaline bath, containing boric acid as a buffer agent and sodium citrate as a complexing agent. The effect of the bath pH value on the coating structure was investigated by energy-dispersive X-ray spectral analysis (EDS), scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometry (XRD). As a result, with the increase of the bath pH value, the iron and cobalt contents of the deposit increase basically, while the nickel and phosphorus contents decrease. The deposit surface has compact particles, and the particle size increases with the bath pH value. The structure of the deposit is amorphous. The deposit is converted into Fe-Co (P_{m3m}) phase at 266.9 °C, and transformed into Ni_8P_3 (R_{3C}) meta stable phase and Co_3Fe_7 (P_{m3m}) phase at 389.6 °C, and then crystallized into Ni_3P (I-4) and Ni (F_{m3m}) stable phases at 500 °C. The saturation magnetization and coercivity of the film increase with increasing the heat treatment temperature.

Key words: Ni-Co-Fe-P alloy; electroless deposition; heat treatment; magnetic performance

在化学沉积镍磷合金中加入强磁性的铁、钴元素, 得到的多元合金具有优良的磁性能, 例如, 化学镀 Ni-Co-P 膜具有优异的软磁性能, 是良好的磁读写材料, 因而受到广泛关注。LIU 等^[1-2]和孙宏飞等研究了化学镀 Ni-Co-P 初期的沉积行为; 许多学者^[3-9]还分别研究了镀液主盐比、pH 值、外加磁场、热处理等工艺

条件对 Ni-Co-P 结构和磁性能的影响。高诚辉^[10]和 SRIDHARAN 等^[11]研究了影响电沉积 Ni-Fe-P 力学性能的因素。王玲玲等^[12]研究了以酒石酸盐为络合剂的镀液体系中化学镀 Ni-Fe-P。

化学镀是获得非晶态合金的重要手段, 而非晶态属亚稳态结构, 对其进行热处理将导致其结构和性能

发生改变。WANG等^[13-14]采用硼酸为缓冲剂、柠檬酸钠为络合剂,在弱碱性体系中化学沉积Ni-Fe-P合金膜,较系统研究沉积条件对镀层沉积速率和结构的影响,还重点研究了热处理条件对合金结构和磁性能的影响,表明热处理可改善合金膜的磁性能。本文作者拟在此基础上化学镀Ni-Co-Fe-P合金膜,达到进一步改善Ni-Fe-P磁性能的目的。因此,也采用相同的镀液体系化学沉积Ni-Co-Fe-P合金膜,并着重考察了沉积条件对镀层沉积速率、组成和结构的影响,还研究了热处理对膜结构和磁性能的影响。

1 实验

1.1 镀液组成和沉积条件

镀液组成如下: NiSO₄·6H₂O 0.04 mol/L、CoSO₄·7H₂O 0.03 mol/L、FeSO₄·7H₂O 0.03 mol/L、Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 0.30 mol/L、H₃BO₃ 0.50 mol/L、NaH₂PO₂·H₂O 0.20 mol/L。所有试剂均为分析纯。镀液pH值用10% NaOH溶液调节为7.0~8.5,恒温水浴锅控温在(90±0.5)°C,镀覆时间为1.0 h。试样经打磨抛光,除油,酸洗,活化后再进行化学镀。

1.2 测试方法和仪器

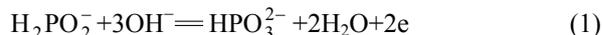
采用称量质量法测量沉积速度。镀层的真空热处理实验在自组装的带有石英管的管式电炉中进行,热处理方法是加热到某预设温度,然后恒温1.0 h。结构分析在D/max-RC转靶X射线衍射仪上进行,Cu K_α射线,扫描速度6(°)/min。以上测试基体为17 mm×18 mm×3 mm的低碳钢片(A3钢)。用S-3500N型扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司)观察镀层的表面形貌,用该电镜附带的INCA型X射线能谱仪(EDS,英国牛津仪器公司)进行镀层组成分析。在HH-20型振动样品磁强计(VSM)上进行磁性能测量,样品为镀覆在3.0 mm×4.0 mm×0.1 mm紫铜上的镀层。差示扫描量热(DSC,美国TA公司)采用SDT-2960差热-热重分析仪,氩气保护,升温速度10 °C/min;样品用上述镀液镀覆在不锈钢上,然后用机械剥离下来。

2 结果与讨论

2.1 镀液pH值对沉积速度的影响

镀液pH值对化学镀Ni-Co-Fe-P镀层沉积速度的影响见图1。由图可知,在pH 8.0以下沉积速度随pH

值增长而增加,这与文献[13, 15]相一致。pH值对沉积速度的影响原因如下:



从上述反应式可以看出,介质的碱性越强,H₂PO₂⁻还原能力越强,沉积速度越快。在一般情况下,次亚磷酸根离子的氧化反应为化学沉积的控制步骤^[15]。pH值超过8.0时沉积速度降低,可能是因为主盐发生水解所致,也可能是高pH值会使金属离子与络合剂的络合能力增强,导致镀液中自由金属离子浓度降低所致。

2.2 镀液pH值对镀层组成的影响

从图1中还可以看出,随着镀液pH值的增加,各元素的含量变化为(质量分数): Fe含量从1.23%增至8.69%,Co含量从24.28%增至37.01%,而Ni和P含量分别由48.08%降到37.01%和由26.41%降至17.3%。在化学沉积时,得到的不是纯的金属镀层,而是金属与P的共沉积体,P是来自还原剂次亚磷酸钠催化过程形成的短暂存在的中间产物^[15]:



由式(2)可见,随着镀液pH值的升高,平衡负移,镀层的P含量也就随之降低了。镀液pH值升高会引起次亚P酸根离子还原能力的增大,可能相对有利于还原电位较负的Co(II)和Fe(II)的还原沉积(它们均比Ni(II)的还原电位负)。另外,当镀液pH值增加时,基体表面可能形成亚铁离子的氢氧化物膜,此膜有利于铁(II)的还原^[11],而抑制了Ni(II)的还原。

图2所示为在镀液pH值为7.7所得Ni-Co-Fe-P镀层的能谱。镀层含有Ni、Co、Fe和P元素,不含其它杂质元素,其中元素含量(质量分数)分别为Ni 40.77%、Co 38.59%、Fe 4.87%、P 15.77%。

2.3 镀液pH值对镀层表面形貌和结构的影响

图3所示为不同镀液pH值所得镀层的表面形貌的SEM像。镀层表面呈圆形颗粒,随着镀液pH值的增加,圆形颗粒的粒径减小,所得镀层表面趋于平滑,但在pH值大于8.0时镀层表面出现裂纹。裂纹出现可能是镀覆过程中析氢产生的应力造成的。

从镀层元素含量分析可知,该镀层属高磷合金,一般应呈非晶或微晶态结构。图4所示为不同镀液pH值所得镀层的XRD谱。图中在2θ为40°~55°时有一个较宽的漫散射衍射峰,表明镀层为非晶态结构;2θ为45°、65°和82°附近出现的尖峰为基体铁(I_{m3m})的衍射峰(镀层薄时基体铁的衍射峰会表现在XRD谱上)。

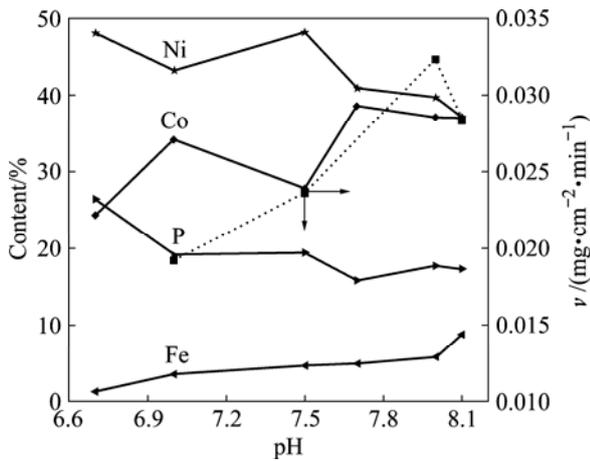


图 1 pH 值对沉积速率和镀层组成的影响

Fig.1 Effects of bath pH value on plating rate and coating composition

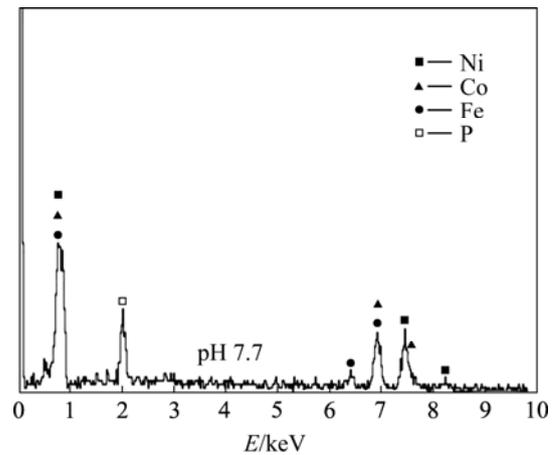


图 2 Ni-Co-Fe-P 镀层的能谱

Fig.2 EDS spectrum of Ni-Co-Fe-P coating

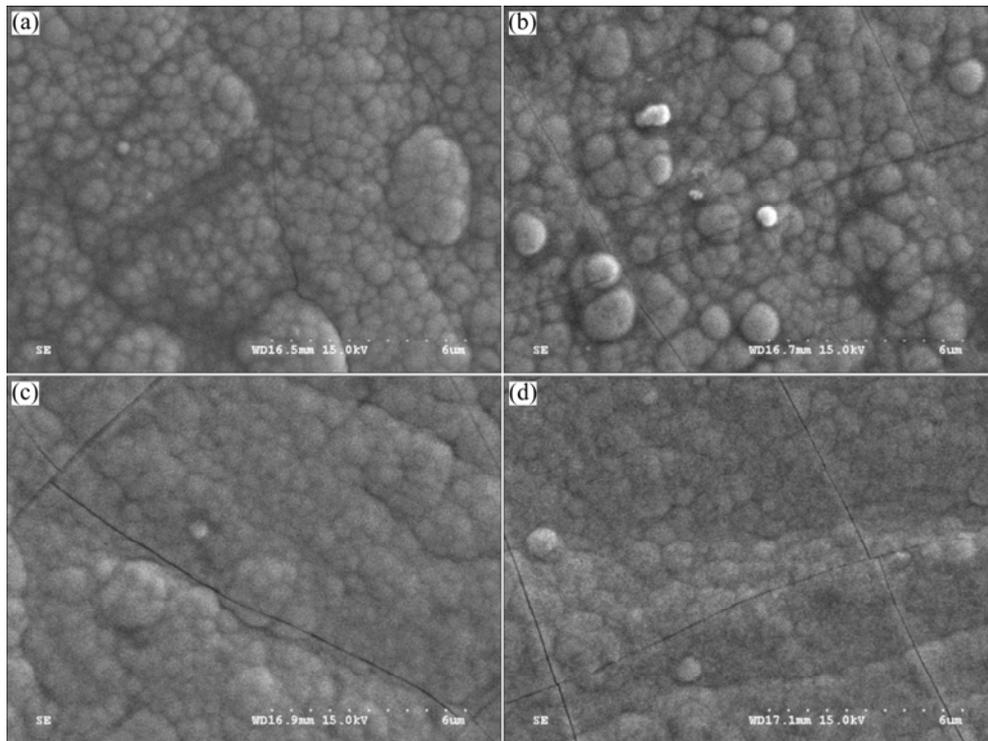


图 3 不同镀液 pH 值所得镀层的 SEM 像

Fig.3 SEM images of coating deposited from different bath pH values: (a) pH 7.0; (b) pH 7.5; (c) pH 7.7; (d) pH 8.1

不同镀液 pH 值条件下沉积得到的镀层的 X 射线衍射谱基本相似, 因而 pH 值对镀层相结构影响不大。

2.4 热处理对镀层结构和磁性能的影响

以下研究的镀层为在镀液 pH7.7 条件下所得 Ni-Co-Fe-P 镀层。从图 5 所示的镀层差示扫描量热曲线(DSC)可以看出, 该镀层有 2 个放热峰, 分别在 266.9 °C 和 389.6 °C 左右。根据差热扫描量热结果,

分别在 300、400、500 °C 对镀层进行真空热处理, 并进行 XRD 测试, 所得结果见图 6 所示的镀层在镀态及不同温度热处理后的 XRD 谱。可知, 镀态镀层为非晶态结构(尖峰为基体铁的衍射峰), 对照 JCPDS 卡可知, 经 300 °C 热处理的镀层有 Fe-Co(P_{m3m}) 晶相出现, 经 400 °C 热处理的镀层有新的亚稳晶相 Ni₈P₃(R_{3C})和 Co₃Fe₇(P_{m3m})相产生, 经 500 °C 热处理的镀层出现新晶相 Ni₃P(I-4)和 Ni(F_{m3m})。因此, 在 DSC

曲线中 266.9

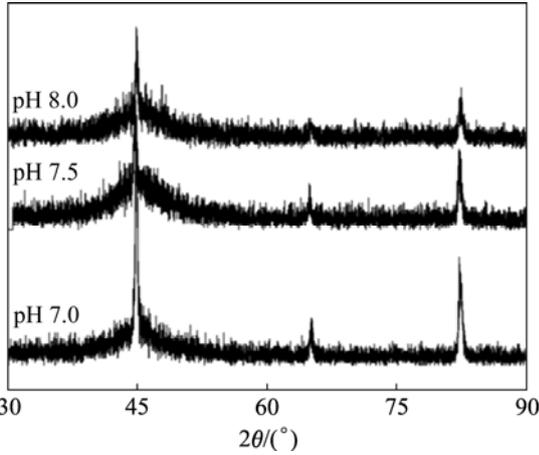


图4 不同镀液 pH 值所得镀层的 X 射线衍射谱
Fig.4 XRD patterns of coating plated from different bath pH values

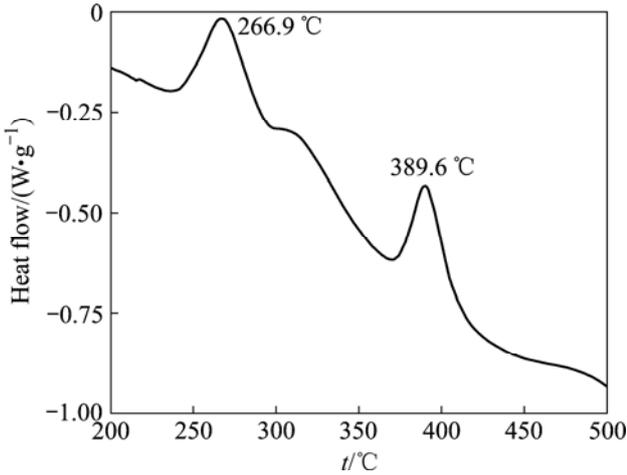


图5 镀层的差示扫描量热曲线
Fig.5 DSC curve of coating

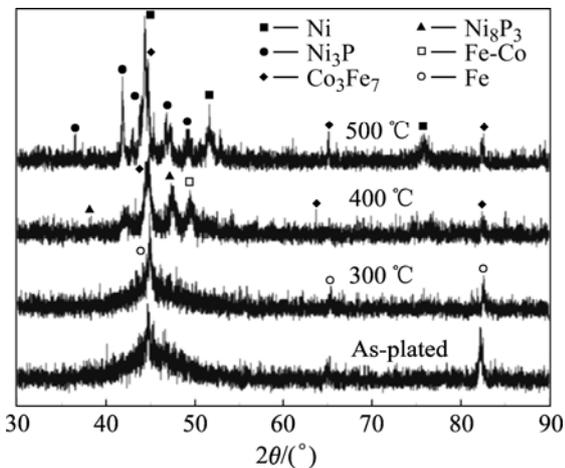


图6 镀层在镀态及不同温度热处理后的 XRD 谱
Fig.6 XRD patterns of coating at as-plated and heated at

different temperatures

°C的放热峰对应的是 Fe-Co 相形成, 389.6 °C的放热峰对应的是 Ni₈P₃ 和 Co₃Fe₇。一般化学镀 Ni-P 高温晶化的最终结果都形成稳定的 Ni₃P 和 Ni 相^[16]。

根据图 7 所示不同温度热处理所得 Ni-Co-Fe-P 膜的磁滞回线, 可得膜的饱和磁化强度(M_s)和矫顽力(H_c)。表 1 所列镀层在镀态及不同温度热处理后的

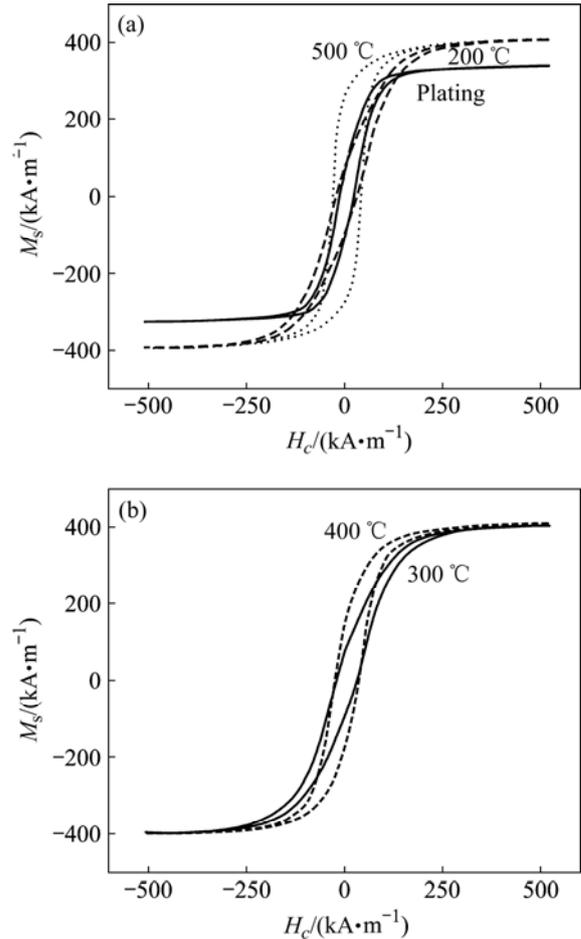


图7 镀层在镀态及不同温度热处理后的磁滞回线

Fig.7 Hysteresis loops for deposits at as-plated and heated at different temperatures

表 1 镀层在镀态及不同温度热处理后的饱和磁化强度(M_s)和矫顽力(H_c)

Table 1 Saturation magnetization and coercivity of coatings at as-plated and heated at different temperatures

Heat treatment temperature/°C	$M_s/(kA \cdot m^{-1})$	$H_c/(kA \cdot m^{-1})$
90(as-plated)	331.989	18.379
200	339.942	26.982
300	401.840	25.554
400	405.865	30.362

500	400.293	36.563
-----	---------	--------

饱和磁化强度和矫顽力。因为加入具有铁磁性的 Co 和 Fe 元素, 所得四元镀层较 Ni-Fe-P^[14]合金的饱和磁化强度更高。热处理后镀层的饱和磁化强度较镀态镀层的有所增加是由于热处理形成了强磁性的 Fe-Co 合金、Co₃Fe₇ 和 Ni 新相, 从而提高了镀层的饱和磁化强度, 其中经 400 °C 热处理的镀层饱和磁化强度达到最大值。矫顽力为结构灵敏量, 镀态镀层的矫顽力小是因为镀层结构为非晶态, 而在热处理后膜晶化形成新的晶相, 而晶界的增多会阻碍磁畴的移动和翻转, 磁畴受到较大的钉扎作用, 因而矫顽力有较大的增加。

3 结论

1) 在本研究体系中, 随着镀液 pH 值的增加, 沉积速度先增后减, 在 pH 值为 8.0 值时达到最大; 镀层 Fe 含量从 1.23% 增至 8.69%, Co 含量从 24.28% 增至 37.01%, 而 Ni 和 P 含量分别由 48.08% 降到 37.01% 和由 26.41% 降至 17.3%。镀层表面有圆形颗粒, 且随着镀液 pH 值的增加, 圆形颗粒的粒径减小, 裂纹增多。

2) 镀液 pH 值对镀层相结构影响不大, 所得镀态镀层为非晶态结构。镀层在 300 °C 热处理出现 Fe-Co 晶相, 在 400 °C 热处理后出现亚稳的 Ni₈P₃ 和 Co₃Fe₇ 相, 在 500 °C 热处理后出现 Ni₃P 及 Ni 相。

3) 对非晶态镀层进行热处理产生的强磁相导致镀层的饱和磁化强度增加; 同时晶界增多, 致使矫顽力增加; 在 400 °C 热处理后镀层饱和磁化强度达到最大。

REFERENCES

- [1] LIU W L, CHEN W J, TSAI T K, HSIEH S H, CHANG S Y. Effect of nickel on the initial growth behavior of electroless Ni-Co-P alloy on silicon substrate[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253: 3843-3848.
- [2] 孙宏飞, 吴宜勇, 邵 歆, 徐庆莘. 化学镀 Ni-Co-P 合金的初期沉淀行为[J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(1): 81-84.
SUN Hong-fei, WU Yi-yong, SHAO Qian, XU Qing-xin. Behaviours of initial depositing stage of electroless Ni-Co-P plating[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(1): 81-84.
- [3] HUANG Ying, SHI Ke, LIAO Zi-jun, WANG Yan-li, WANG Li, ZHU Feng. Studies of electroless Ni-Co-P ternary alloy on glass fibers[J]. *Materials Letters*, 2007, 61: 1742-1746.
- [4] GAO Y, HUANG L, ZHENG Z J, LI H, ZHU M. The influence of cobalt on the corrosion resistance and electromagnetic shielding of electroless Ni-Co-P deposits on Al substrate[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253: 9470-9475.
- [5] 刘家琴, 吴玉程, 薛茹君. 空心微珠表面化学镀 Ni-Co-P 合金[J]. *物理化学学报*, 2006, 22(2): 239-243.
LIU Jia-qin, WU Yu-cheng, XUE Ru-jun. Electroless plating Ni-Co-P alloy on the surface of fly ash cenospheres[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2006, 22(2): 239-243.
- [6] GEORGESCU V, DAUB M. Magnetic field effects on surface morphology and magnetic properties of Co-Ni-P films prepared by electrodeposition[J]. *Surface Science*, 2006, 600: 4195-4199.
- [7] KIM D H, AOKI K, TAKANO O. Soft magnetic films by electroless Ni-Co-P plating[J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(11): 3763-3767.
- [8] FARR J P G, ABBAS N A. Some properties of electroless Ni-P, Co-P, and Ni-Co-P deposits[J]. *Trans I M F*, 1996, 74(6): 221-225.
- [9] SANKARA NARAYANAN T S N, SELVAKUMAR S, STEPHEN A. Electroless Ni-Co-P ternary alloy deposits: preparation and characteristics[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 172: 298-307.
- [10] GAO Cheng-hui. Stability of electrodeposited amorphous Ni-Fe-P alloys[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 16(6): 1325-1330.
- [11] SRIDHARAN K, SHEPPARD K. Electrochemical characterization of Fe-Ni-P alloy electrodeposition[J]. *J Appl Electrochem*, 1997, 27: 1198-1206.
- [12] WANG Ling-ling, ZHAO Li-hua, HUANG Gui-fang, YUAN Xiao-jian, ZHANG Bang-wei, ZHANG Jian-yong. Composition, structure and corrosion characteristics of Ni-Fe-P and Ni-Fe-P-B alloy deposits prepared by electroless plating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 126: 272-278.
- [13] WANG Sen-lin. Studies of electroless plating of Ni-Fe-P alloys and the influences of some deposition parameters on the properties of the deposits[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 186: 372-376.
- [14] WANG Sen-lin, ZHANG Yong. The Effect of heat treatment on the structure and magnetic performance of Ni-Fe-P alloy plated by electroless[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2005, 21(6): 718-722.
- [15] 姜晓霞, 沈 伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 12-20.
JIANG Xiao-xia, SHEN Wei. The fundamental and practice of electroless plating[M]. Beijing: Nation Defence Industry Press, 2000: 12-20.
- [16] 牛振江, 吴廷华, 李则林. 化学镀镍-高磷合金晶化行为的现场 XRD 研究[J]. *物理化学报*, 2003, 19(8): 705-708.
NIU Zhen-jiang, WU Ting-hua, LI Ze-lin. In situ XRD investigation on the crystallization behaviors of electroless high-phosphorous Ni-P alloys[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2003,

