

Ni-Co-P 非晶态合金的电沉积及其性能研究*

姚素薇 刘 冰 郭鹤桐

杉山孝雄

(天津大学应用化学系, 天津 300072)

(日本山旺理研株式会社)

摘 要 电沉积 Ni-Co 合金不能形成非晶态结构, 引入 P 元素后, 镀层结构可变为非晶态。Ni-Co-P 合金镀层中 P 质量百分比含量低于 5% 时为晶态结构; 在 5%~19% 范围内为非晶态结构; 高于 19% 时为金属间化合物(晶态)的结构。非晶态 Ni-Co-P 合金硬度高, 耐磨性好, 且有优良的耐蚀性能。

关键词 电沉积 非晶态 Ni-Co-P 合金

引言

本文用大量实验证实了电沉积 Ni-Co 合金不能形成非晶结构。文献[1]中出现的化学镀 Ni-Co 非晶镀层, 实质上是在化学镀过程中引入了 B 元素, 正确的说法应当是 Ni-Co-B 非晶镀层。此时镀层中 B 含量应高于 4%^[2]。作者在电沉积 Ni-Co 合金的基础上制备了非晶态 Ni-Co-P 合金镀层, 虽然电沉积 Ni-Co-P 合金已有报道, 但主要集中于研究合金的磁性能, 而对 Ni-Co-P 合金结构, 特别是结构变化对性能的影响缺少研究, 更缺少机械性能和耐蚀性能方面的实验数据。本工作重点研究电沉积 Ni-Co-P 合金的组织结构, 通过控制镀层中的 P 含量, 可以得到结晶、非晶和金属间化合物 3 种不同结构, 并对非晶 Ni-Co-P 镀层的耐磨及耐蚀性能进行了研究。

1 实验方法

电沉积 Ni-Co 及 Ni-Co-P 合金的镀液组成及工艺条件见附表。

电沉积 Ni-Co 及 Ni-Co-P 合金的镀液组成及工艺条件

The bath composition and operation conditions of electrodeposition

Ni-Co and Ni-Co-P deposits

镀层种类	镀液组成/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$						
	$\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	添加剂	H_3BO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{NiCl}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Ni-Co	70~320	5~60			30		40
Ni-Co-P	30~50	30~50	10~100	5~10	3~5	25	
镀层种类	镀液组成/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		$T/^\circ\text{C}$		pH		$D_k/\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$
	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$					
Ni-Co		0.05~0.1	30~70		3.5~5.0		1~11
Ni-Co-P	10		30~70		2~3.5		4~7

1995-03-09 收到初稿, 1995-06-26 收到修改稿。

联系人及第一作者: 姚素薇, 女, 53 岁, 教授。

* 国家自然科学基金资助项目。

阳极采用铂网, 阴极材料为 25 mm×20 mm×2 mm 的紫铜片, 经过强浸蚀、除油、弱浸蚀后施镀, 电镀中采用移动频率为 20 min⁻¹ 的移动阴极。

用日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪确定镀层结构, 镀层成分用日立 pV-9100 能量色散谱仪测定。

实验中采用载荷为 50 g 的 HX-200 显微硬度计测定镀层硬度, 磨损试验在负载为 400 g 的 pM-1 型试验机上进行。

2 实验结果与讨论

2.1 电沉积 Ni-Co 合金

本文通过电沉积实验制备了 17 种组成不同的 Ni-Co 合金镀层, 经 X 射线衍射检测, 全部为晶态结构。部分 X 射线衍射曲线见图 1。

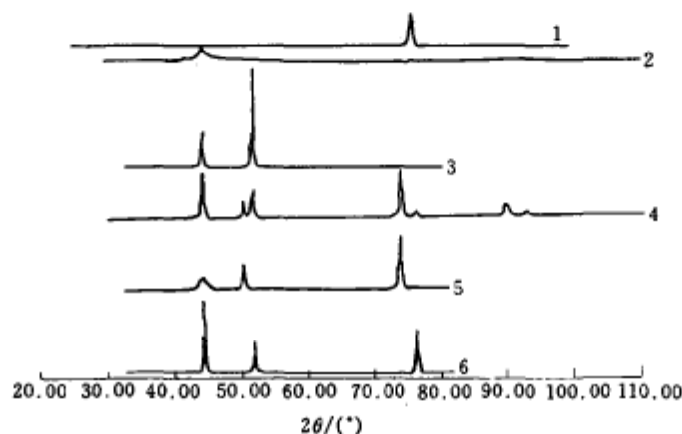


图 1 Ni-Co 合金镀层的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ni-Co deposits

Co/%: 1-90.17; 2-76.48; 3-44.38; 4-35.69; 5-22.08; 6-6.12

由图可以判断, 镀层中含 Co 量低于 76% 时, 为两种面心立方结构(fcc)的固溶体^[3]; Co 含量在 76%~90% 时, 面心立方结构的 Co 发生同素异构转变, 成为六方密排结构(hcp), 此时 fcc 和 hcp 2 种结构共存。Co 含量高于 90% 时, 仅存在 1 种以 hcp Co 为溶剂的固溶体结构。因此, 电沉积 Ni-Co 合金在整个组成范围内不能形成非晶态结构。

2.2 电沉积 Ni-Co-P 合金

向 Ni-Co 合金中引入类金属元素 P, 可形成非晶态合金。实验发现, 镀层中 P 含量对 Ni-Co-P 合金结构影响很大。图 2 是不同含 P 量镀层的 X 衍射曲线。由图可知, P 含量低于 5% 以下的镀层结构和 Co 的 hcp 结构相似, 说明它们为结晶的过饱和固溶体; P 含量在 5%~19%, 衍射图上仅出现 1 个漫峰, 镀层成为非晶态结构; 当镀层中 P 含量超过 19%, X 衍射图的峰位表明, 镀层为金属间化合物 Co₂P 结晶构造。此时 Ni 作为溶质进入金属间化合物 Co₂P 中, 形成二次固溶体, 仍属于金属间化合物的结构。普遍认为, P 含量越高对形成非晶越有利, 但对于电沉积非晶态 Ni-Co-P 合金, 不仅存在下限, 而且还存在上限, P 含量必须位于上下限之间, 才能形成非晶态结构, 并非 P 含量越高越容易形成非晶态。

电沉积条件对镀层中 P 含量有重要影响。图 3 表示镀液温度与镀层 P 含量及电流效率的

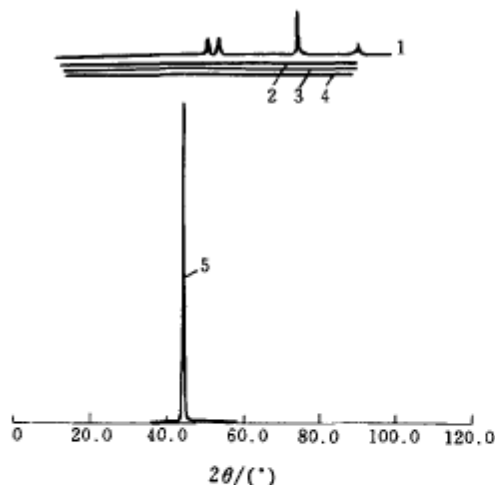


图 2 不同 P 含量的 Ni-Co-P 镀层的 X 衍射曲线

Fig. 2 X-ray diffraction patterns
of Ni-Co-P deposits

P/%: 1—19.83; 2—12.77; 3—8.19; 4—5.07; 5—3.02

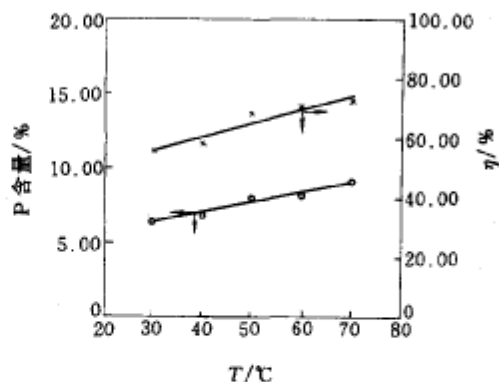


图 3 镀液温度对镀层 P 含量及电流效率的影响

Fig. 3 Effect of T on P content
and current efficiency

(pH=2.0, $D_A=6 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$)

关系. 随着温度的增加, 镀层中 P 含量升高, 电流效率也呈直线上升. 镀液 pH 值对镀层也有显著影响, 随着 pH 值的增加, P 含量迅速下降, 但电流效率急剧增加.

2.3 热处理对非晶 Ni-Co-P 镀层结构及硬度的影响

图 4 是经不同温度热处理后的 Ni-Co-P 镀层的 X 射线衍射曲线. 曲线表明, Ni-Co-P 镀层经 200 °C 热处理仍保持非晶态结构, 在 300 °C 时开始晶化, 并随着热处理温度的不同而形成不同的稳定相, 300 °C 热处理形成的稳定相为 NiP_2 、 Ni_2P 、 Ni_5P_4 、 Ni_7P_3 、 Ni_3P_2 、 Co_2P . 400 °C 的稳定相为 Ni、 Ni_2P 、 Ni_5P_4 、 Ni_7P_3 、 Ni_3P_2 、 NiP_2 、Co、 Co_2P . 500 °C 时的稳定相为 Ni、 Ni_2P 、 Ni_5P_4 、 Ni_7P_3 、 Ni_3P_2 、Co、 Co_2P . 600 °C 时的稳定相为 Ni、 Ni_2P 、 Ni_5P_4 、 Ni_7P_3 、 Ni_3P_2 、 NiP_2 、NiP、Co、 Co_2P 、 CoP_4 . 700 °C 时的稳定相为: Ni、 Ni_2P 、 Ni_5P_4 、 Ni_7P_3 、 Ni_3P_2 、Co、 Co_2P 、 CoP_4 . 所以, 非晶态 Ni-Co-P 镀层具有一定的热稳定性, 有实际应用价值.

图 5 是热处理对 Ni-Co-P 合金镀层硬度的影响. 由图可知, 常温下非晶态 Ni-Co-P 合金的硬度为 753 HV, 300 °C 时达到 1360 HV 的最高值, 随后又随温度升高而下降.

2.4 非晶态 Ni-Co-P 合金镀层的耐磨性能

图 6 是非晶态 $\text{Ni}_{31.58}\text{Co}_{59.33}\text{P}_{9.07}$ 镀层与硬铬的磨损曲线, 很明显, 非晶态 Ni-Co-P 镀层的耐磨性优于硬铬, 经 2000 次磨损, 其失重量仅为 $19.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, 而硬铬为 $29.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. 因此, 非晶态 Ni-Co-P 合金镀层是一种优异的耐磨性材料.

2.5 电沉积 Ni-Co-P 镀层的耐蚀性

图 7 是 Ni-Co-P 镀层在常温 3% NaCl 溶液中的浸泡实验结果. 镀层结构及 P 含量对镀层的腐蚀速率影响很大. 低 P 含量的晶态镀层耐蚀性能差, 在非晶态结构的组成范围内, 随镀层中 P 含量的增加, 腐蚀速率不断下降, 含 P 量为 13% 处, 腐蚀速率达最低值; 高 P 含量的晶态(金属间化合物)镀层的腐蚀速率又有所增加. 该趋势与 $\text{Co-P}^{(4)}$ 镀层的结果一致.

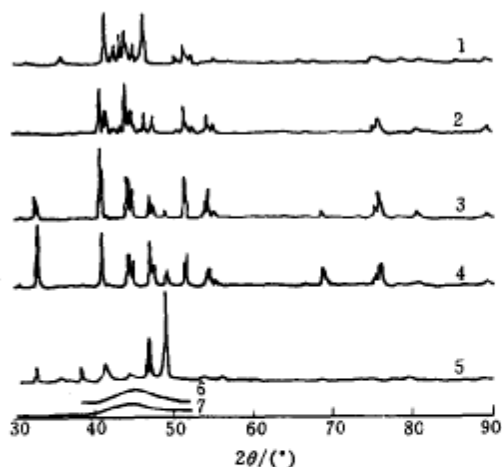


图 4 热处理对镀层结构的影响

Fig. 4 Effect of heat treatment on structure

T/°C: 1—700; 2—600; 3—500; 4—400; 5—300; 6—200; 7—25

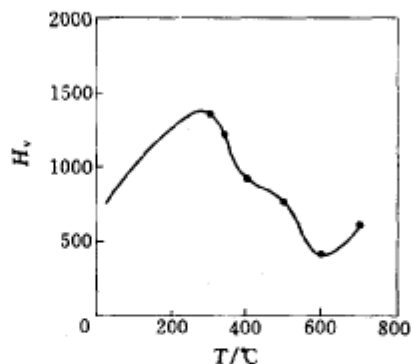


图 5 热处理对镀层硬度的影响

Fig. 5 Effect of heat treatment on hardness

(Ni—31.55%, Co—59.38%, P—9.07%)

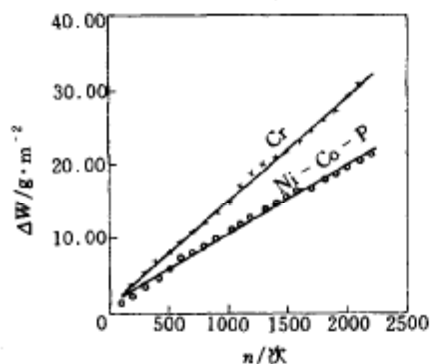


图 6 Ni-Co-P 镀层与硬铬的磨损实验曲线

Fig. 6 Wearing curve of Ni-Co-P deposits and hard C

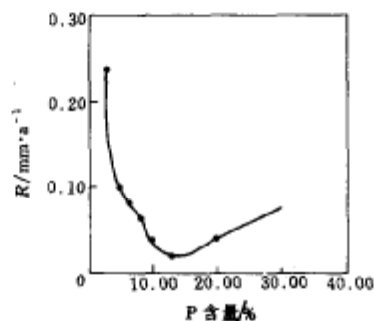


图 7 P 含量对镀层腐蚀速率的影响

Fig. 7 Effect of P content on corrosion resistance of Ni-Co-P deposits

3 结论

- (1) 电沉积 Ni-Co 合金不能形成非晶态结构, 引入类金属元素 P 等, 可成为非晶态结构.
- (2) 镀层中 P 含量在 5%~19% 范围内, 可获得 Ni-Co-P 非晶态合金镀层; P 含量低于 5%, 镀层为固溶体的晶态结构; P 含量高于 19%, 镀层为金属间化合物结构.
- (3) 非晶态 Ni-Co-P 合金的晶化温度为 300 °C, 此时镀层达到 1360 HV 的最高硬度值.
- (4) 非晶态 Ni-Co-P 镀层的耐磨性能优于硬铬, 在磨损次数为 2000 次时, 其磨损量为 $19.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$.
- (5) 非晶态 Ni-Co-P 合金在 3% NaCl 溶液中耐蚀性能优于晶态镀层, 高 P 含量的非晶态镀层腐蚀速率最低.

符 号 说 明

 D_A ——电流密度, $A \cdot dm^{-2}$ H_v ——镀层的显微硬度, HV n ——磨损次数 R ——年腐蚀速率, $m \cdot a^{-1}$ T ——镀液温度, $^{\circ}C$ ΔW ——单位面积上的失重量, $g \cdot m^{-2}$ 2θ ——衍射角, $(^{\circ})$ η ——电流效率, %

参 考 文 献

- 1 松岡政夫, 森佳久, 林忠夫. 金属表面技術, 1980, 31(10): 567
- 2 小野田元伸, 清水一夫, 土屋武司ら. 表面技術, 1994, 45(7): 714
- 3 ABD EL-Rehim S S, ABD EL-Halim A M, Osman M M. J Appl Electrochem, 1985, 15(1): 107
- 4 高学峰, 小若正伦. 材料和工业, 1991, 40: 589~594

STUDY OF Ni-Co-P AMORPHOUS ALLOY
ELECTRODEPOSITION AND ITS PROPERTIES

Yao Suwei, Liu Bing and Guo Hetong

(Department of Applied Chemistry, Tianjin
University, Tianjin 300072)

Takao Sugiyama

(Sannoh Riken Co., Ltd, Japan)

Abstract It is not likely to obtain electrodeposited Ni-Co alloys with amorphous structure. The deposits become amorphous by adding element P. Electrodeposited Ni-Co-P alloys containing P less than 5% are solid solutions. The deposits containing 5%-19% P are amorphous, while deposits with P more than 19% show the structure of an intermetallic compound. Amorphous Ni-Co-P deposits show high hardness, excellent wear resistance and good corrosion resistance in 3% NaCl solutions.

Keywords electrodeposit, amorphous, Ni-Co-P