电沉积条件对钴-锰合金结构和磁性能的影响

王森林* 洪亮亮 涂满钰
(华侨大学材料科学与工程学院应用化学系,福建省高校功能材料重点实验室 泉州 362021)

摘 要 以柠檬酸钠为络合剂、以硼酸为缓冲剂的酸性硫酸盐镀液中电沉积 Co-Mn 合金,循环伏安曲线表明,Co-Mn 的起始共沉积电位约 -1.282 V(*vs.* Hg-Hg_2SO_4, Sat. K_2SO_4)。采用扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析(EDS)、X 射线衍射(XRD)和振动样品磁强计(VSM)研究了沉积条件对镀层结构和磁性能的影响。结果表明,Co-Mn 镀层的组成受沉积条件影响较大;在镀液 pH = 4.0 时,随着阴极电流密度从 10×10^{-3} A/cm^2 增加至 40×10^{-3} A/cm^2,镀层中锰摩尔分数从 0.3% 增大至 6.6%;镀层结构由 hcp 的固溶体转为 fcc 的固溶体;随着镀层中锰含量增加,膜的饱和磁化强度开始增大,然后降低,最大饱和磁化强度为 1 926.0 kA/m,膜的矫顽力在 31.6 ~ 33.9 kA/m 范围。

关键词 电沉积,钴-锰合金,磁性能,镀层
中图分类号:O646 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2009)09-1060-05

Co 是铁磁性物质,Mn 是反铁磁性物质,它们形成的合金具有优良的铁磁性能[1,2]。如,Miyama 等[2]采用电子束蒸镀制备 Co-Mn 合金膜,发现膜的饱和磁化强度比纯钴大;Stephen 等[3]电沉积了 Ni-Mn 合金,指出铁磁性的 Ni 同反铁磁性的 Mn 形成 Ni-Mn 合金的磁化性能优于单质 Mn;Abd El Rehim 等[4]以葡萄糖酸盐为络合剂的酸性镀液中电沉积出非晶态的 Co-Mn 合金,并研究了镀层组成和硬度与沉积条件的关系;Orlovskaja 等[5]电沉积了 Co-W-Mn 三元合金。由于 Mn^{2+} 的标准还原电位为 -1.18 V (*vs.* SHE) 比 Co^{2+} 的 -0.28 V(*vs.* SHE)负很多,因此目前大多数电沉积所得含锰合金 TM-Mn(TM:Fe、Co、Ni)Mn 摩尔分数 < 1.0%,结果偏低。在进行电沉积实验的基础上,发现镀液中加入柠檬酸钠可促进 Mn 的沉积,使 Co-Mn 镀层中 Mn 摩尔分数显著提高至 6.6%。这是由于络合剂能分别与 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 形成络合物而拉平它们的还原电位形成共沉积。因此,本文给出了以柠檬酸钠为络合剂、以硼酸为缓冲剂的酸性硫酸盐镀液配方,着重研究了沉积条件对 Co-Mn 合金镀层组成,结构和磁性能的影响,并采用电化学方法表征了合金的共沉积行为。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所用试剂均为分析纯。电镀实验用鞍山市仪表元件三厂的直流稳压电源,大面积铂电极(2.0 cm × 1.2 cm × 0.1 cm)为阳极,紫铜片(1.0 cm × 2.0 cm × 0.1 cm,纯度 99.9 %,华西高纯金属特种材料研究所)或低碳钢片(1.7 cm × 1.7 cm × 0.2 cm,A_3 钢,福建三钢有限责任公司)为阴极。S3500N 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司);附带的 INCA 型 X 射线能谱仪(英国 oxford 公司);LH-3 型振动样品磁强计(南京大学),样品均为镀覆在紫铜片上的镀层;D/max-rc 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学),扫描速率 6°/min,Cu$K\alpha$ 为入射线,样品为镀覆在低碳钢片上的镀层;CHI-660B 型电化学工作站(上海辰华仪器公司),电解槽(带有鲁金毛细管)体积约 100 mL,在室温(约 293 K)下进行,采用三电极体系进行测量,辅助电极采用面积为 3.0 cm^2 铂片,参比电极选用汞-硫酸亚汞(饱和硫酸钾)电极,工作电极为圆盘形玻碳电极(直径为 0.4 cm),扫描速率 10 mV/s。工作电极用 6#砂纸打磨,碱性除油,并超声波清洗电极。

1.2 实验方法

1.2.1 电沉积 Co-Mn 的镀液组成和沉积条件 0.10 mol/L $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.02 mol/L $MnSO_4 \cdot H_2O$,

2008-09-05 收稿,2009-01-20 修回
福建省自然科学基金(E0640004)资助项目
通讯联系人:王森林,男,博士,教授; E-mail:slwang@hqu.edu.cn; 研究方向:电化学和新型金属功能材料

万方数据

基础电解质(0.4 mol/L H_3BO_3,0.2 mol/L $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$);镀液 pH 值为 2.5 ~ 4.5,控制阴极电流密度(J_k)在 $10 \times 10^{-3} \sim 40 \times 10^{-3}$ A/cm^2,电镀在室温下进行。

1.2.2　Co-Mn 电镀液的配制　将计量的硼酸和 $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ 溶解于一定量的蒸馏水中,然后在该溶液中加入计量的 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $MnSO_4 \cdot H_2O$,搅拌溶解后,定容,采用质量分数 10% NaOH 溶液调节镀液 pH 值。所有基体要经过打磨、除油、酸洗等前处理过程[6]。

2　结果与讨论

2.1　玻碳电极上 Co-Mn 的共沉积行为

图 1 为玻碳电极在不同镀液中的循环伏安曲线。图 1 曲线 *a* 为玻碳电极在 $CoSO_4$ 溶液中的循环伏安曲线,表明金属 Co 的起始沉积电位约在 −1.208 V(*vs.* Hg-Hg_2SO_4, Sat. K_2SO_4,下同),反向扫描时在 −0.729 ~ −0.399 V 为 Co 的溶解氧化峰,峰电位约在 −0.443 V。图 1 曲线 *b* 为 $MnSO_4$ 溶液的循环伏安曲线,Mn 的起始沉积电位约在 −1.390 V。随着扫描电位的负移,还原电流不断增加,直到电位 −1.691 V 以后,还原电流又不断降低;当扫描电位至 −1.908 V 以后,还原电流又急剧增加,此时可观察到电极表面大量析氢。反向扫描时,观察不到明显的锰溶解氧化峰,可能是沉积的锰量很少所致。图 1 曲线 *b* 的还原峰面积远比其氧化峰面积大,说明单质 Mn 的电沉积过程析氢严重。图 1 曲线 *c* 为含 $CoSO_4$ 和 $MnSO_4$ 混合溶液的循环伏安曲线,Co-Mn 的起始共沉积电位约在 −1.282 V,介于 2 个单一金属的起始沉积电位之间,表明 Co 与 Mn 发生了共沉积。反向扫描时,在 −0.838 ~ −0.527 V 出现镀层的溶解氧化峰,峰电位约在 −0.611 V。图 1 曲线 *a* 和曲线 *c* 各有 1 个很宽的氧化峰,表明它们的还原过程均可能沉积出 2 个物相,这可从下面的结构分析得到证明。

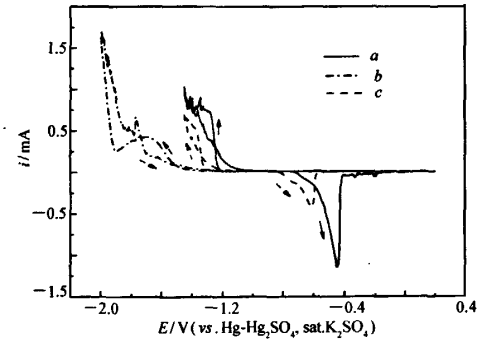


图 1　玻碳电极在不同镀液中的循环伏安曲线

Fig. 1　CV curves of plating bath(pH = 4.0) containing different metal salts

a. $c(CoSO_4)$ = 0.10 mol/L; *b*. $c(MnSO_4)$ = 0.02 mol/L; *c*. $c(CoSO_4)$ = 0.10 mol/L, $c(MnSO_4)$ = 0.02 mol/L

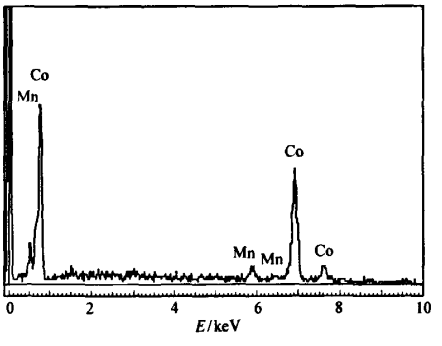


图 2　镀层的能谱图

Fig. 2　EDS spectrum of the deposit

pH = 4.0, $J_k = 30 \times 10^{-3}$ A/cm^2

2.2　沉积条件对镀层组成的影响

镀层组成采用能谱 EDS 分析表征,图 2 为 $J_k = 30 \times 10^{-3}$ A/cm^2 和镀液 pH = 4.0 时所得 Co-Mn 镀层的能谱图。显然该镀层含 Co 和 Mn 元素。$J_k = 20 \times 10^{-3}$ A/cm^2 时镀液 pH 值对镀层组成的影响见图 3。图中可见,随 pH 值从 2.5 增至 4.0,镀层中 Mn 摩尔分数从 0 增至 3.2 %。这可能是镀液 pH 值增加,镀液中 Mn(Ⅱ)水解程度增加,形成 Mn 的氢氧化物沉淀覆盖在镀层表面,促进了 Mn 的还原沉积所致。实验发现,镀液 pH 值控制很重要,若 pH = 4.5,所得镀层含氧较多。由于电沉积过程伴随析氢副反应,造成阴极镀层局部溶液 pH 值增加,促进溶液中 Mn(Ⅱ)水解程度增加,形成 Mn 的氧化物或氢氧化物夹杂进镀层,故镀层中含氧元素。若镀液 pH < 2.5,则沉积时析氢较严重。因此,控制镀液 pH 值在 3.0 ~ 4.0 为宜。

图 4 为镀液 pH = 4.0 时 J_k 对镀层组成的影响。图中可见,随着 J_k 从 10×10^{-3} A/cm^2 增大至 40 ×

万方数据

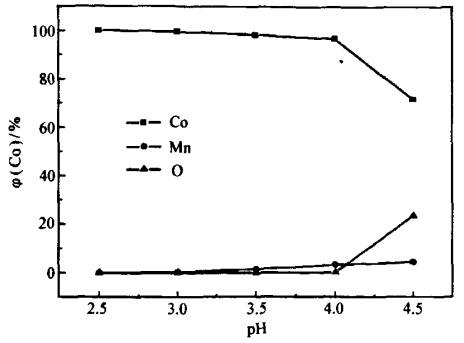


图3 镀液pH值对镀层组成的影响

Fig. 3 Effect of bath pH on the coating composition $J_k = 20 \times 10^{-3}$ A/cm²

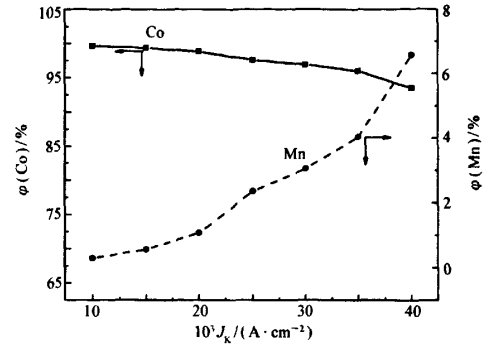


图4 J_K对镀层组成的影响

Fig. 4 Effect of cathodic current density on the coating composition pH = 4.0

10^{-3} A/cm²，镀层中Co的摩尔分数从99.7%下降至93.4%；而Mn摩尔分数则从0.3%增大至6.6%。这可能是由于阴极电流密度增大，即相当于过电位增大，则对还原电位较负的锰还原沉积有利。Yang等[7]研究Ni-Mn电沉积也得到类似的结果。实验还发现，在镀液pH=4.0的条件下在各个阴极电流密度所得镀层均未检测到氧的存在；若$J_k > 40 \times 10^{-3}$ A/cm²，则电沉积过程析氢严重，而且也会导致镀层出现裂缝（从后面的镀层表面形貌可看出），因此J_k也不能太高。

上述结果表明，电沉积Co-Mn的适宜镀液配方和沉积条件如下：$CoSO_4$为0.10 mol/L，$MnSO_4$为0.02 mol/L，H_3BO_3为0.4 mol/L，$Na_3C_6H_5O_7$ 0.2 mol/L；镀液pH值在3.0～4.0之间，控制J_k在$10 \times 10^{-3} \sim 40 \times 10^{-3}$ A/cm²，电镀在室温下进行。

2.3 阴极电流密度对镀层表面形貌的影响

图5为镀液pH=4.0时，不同J_k所得的Co-Mn镀层的扫描电子显微镜照片。在低J_k条件下获得的镀层钴含量较高（下面的结构分析表明主要为hcp相），图5*a*显示镀层表面分布着大量无规则排列的针状颗粒；随着J_k的增加，镀层中Mn含量增大，镀层表面的颗粒变成球形，如图5*b*、5*c*和5*d*所示；图5*d*出现裂痕，这可能是由于镀层存在内应力造成的（沉积过程析氢引起）。根据文献[8]，钴及其合金镀层的表面形貌同沉积条件似乎存在一定的关系，在低阴极电流密度下得到的镀层为六方hcp相结构，表面的颗粒呈针状；而当阴极电流密度较大所得镀层为面心立方fcc相结构，此时镀层表面的颗粒变成球形。

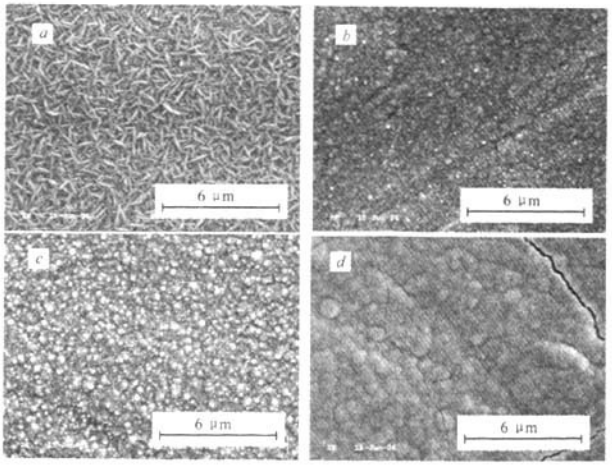


图5 不同J_k所得镀层的表面形貌

Fig. 5 SEM micrographs of deposits plated at different cathodic current density (pH = 4.0)
$10^3 J_K/(A \cdot cm^{-2})$: *a*. 10; *b*. 20; *c*. 30; *d*. 40

2.4 阴极电流密度对镀层结构的影响

在镀液pH=4.0时，J_K分别为10×10^{-3}、20×10^{-3}、30×10^{-3}、40×10^{-3} A/cm²所得镀层XRD谱见图6。图中可见，在谱图上没有单独的金属Mn相，可能是Mn原子替代Co晶格中Co原子的位置形成Co-Mn

万方数据

固溶体。一般分析,电沉积金属 Co 可能出现 2 种物相:六方紧密堆积 hcp,空间群为 $P6_{3/mmc}$(JCPDS 卡号:05-0727);面心立方紧密堆积 fcc,空间群为 F_{m3m}(JCPDS 卡号:15-0806)。由图 6 可见,在低电流密度下所得镀层主要含 hcp 的 Co-Mn 固溶体,随阴极电流密度增大,所得镀层结构由 hcp 转为 fcc,且镀层中 fcc 的 Co-Mn 固溶体含量越来越大,不同于 Abd El Rehim 等[4]电沉积所得 Co-Mn 合金的非晶态结构。

根据纯 Co 的 JCPDS 卡,hcp 钴的主要衍射峰的分别为 41.68°、44.76°、47.57°、75.94°、92.54°,对应其(100)、(002)、(101)、(110)、(112)晶面。而 fcc 钴的主要衍射线的分别为 44.22°、51.52°、75.85°、92.22°,对应其(111)、(200)、(220)、(311)晶面。对照纯钴 hcp 或 fcc 的 JCPDS 卡,镀层中 Co-Mn固溶体各晶面衍射峰的 2θ 均较相应相结构的纯钴向高角度位移一些。已知 Co 原子半径(0.125 nm) > Mn 原子半径(0.124 nm),当 Mn 原子替代 Co 原子占据 Co 原子在晶格中的位置时,造成固溶体晶格的面间距 d 减小。根据 Bragg 方程 ($2d\sin\theta = n\lambda$),Co-Mn 固溶体各晶面衍射峰的 2θ 较相应相结构的纯 Co 向高角度位移一些。例如,图 6 中任意一个镀层的六方紧密堆积 Co-Mn 固溶体(100)晶面的 2θ 均大于相应的六方紧密堆积纯钴,而任意一个镀层的面心立方紧密堆积 Co-Mn 固溶体(200)晶面的 2θ 均大于相应的面心立方紧密堆积纯 Co。这也证实了镀层中 Mn 以 Co-Mn 固溶体的形式存在。

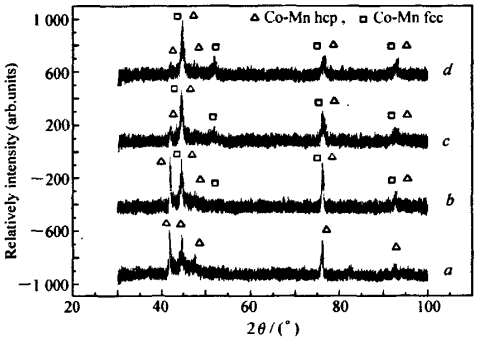


图 6　不同 J_K 所得镀层的 XRD 谱图

Fig. 6　XRD patterns of deposits obtained at different current density

pH = 4.0, $10^3 J_K/(A \cdot cm^{-2})$: *a*. 10; *b*. 20; *c*. 30; *d*. 40

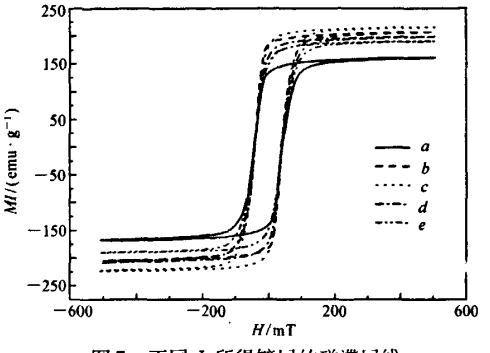


图 7　不同 J_K 所得镀层的磁滞回线

Fig. 7　Magnetic hysteresis curves of deposits obtained at different current density

pH = 4.0, $10^3 J_K/(A \cdot cm^{-2})$: *a*. 10; *b*. 20; *c*. 30; *d*. 35; *e*. 40

2.5　阴极电流密度对镀层磁性能的影响

图 7 为在镀液 pH = 4.0 时不同 J_K 所得镀层的磁滞回线(外加磁场平行于镀膜表面测量)。由图 7 可得相应的 Co-Mn 镀膜的磁性能,如表 1 所示。显然,随着 J_K 的增加,开始时镀层的饱和磁化强度(M_S)增大,在 30×10^{-3} A/cm^2 所得薄膜的饱和磁化强度最大(1 926.0 kA/m),然后随着 J_K 的进一步增加,膜的饱和磁化强度又下降。不同 J_K 所得 Co-Mn 镀膜的矫顽力变化不大,在 31.6 ~ 33.9 kA/m 范围之间。

表 1　不同 J_K 所得 Co-Mn 镀膜磁性能

Table 1　The magnetism of Co-Mn films plated at different cathodic current density (pH = 4.0)

Magnetism	$10^3 J_K/(A \cdot cm^{-2})$				
	10	20	30	35	40
$M_S/(kA \cdot m^{-1})$	1 440.0	1 845.9	1 926.0	1 771.1	1 696.3
$H_C/(kA \cdot m^{-1})$	33.9	31.6	32.7	31.9	31.6

根据量子力学(Bethe-Slater 曲线)计算表明[9],$3d$ 和 $4s$ 电子相互交换积分 A 为正,必须 $R_{ab}/r > 3$(R_{ab}为原子核之间距离即点阵常数,r 为电子壳层半径)。Mn 的 $3d$ 轨道虽有 5 个未成对电子,但 α-Mn 原子半径 0.124 nm,点阵常数 R_{ab} 偏小,R_{ab}/r 约为 2.6,A 为负,故 α-Mn 表现为反铁磁性。而 Co 原子半径 0.125 nm,R_{ab}/r 约为 3.6,A 为正,故单质钴呈铁磁性。根据前面镀层结构为 Co-Mn 固溶体的特点,可能镀层中 Co 与 Mn 原子间的 R_{ab} 比相应 Mn 原子间的 R_{ab} 大,造成 Co-Mn 固溶体 $R_{ab}/r > 3$,A 为正,因此 Co-Mn 固溶体可能表现为铁磁性。该镀层的饱和磁化强度均比纯 Co 高(纯 Co 的 M_S = 1 400 kA/m),这

万方数据

也说明纯Co中引入一定量的Mn有利于提高合金的磁性能。但当阴极电流密度 $>30\times10^{-3}$ A/cm^{2}时，镀层的饱和磁化强度下降。从统计角度看，这是因为当镀层中Mn含量较大时，镀层中可能存在Mn与Mn原子的相互作用，使 $R_{ab}/r<3$，重新使 A 为负，造成镀层的饱和磁化强度下降。总之，纯Co中引入少量的Mn有利于提高镀层的磁性能，引入太多的Mn反而会降低合金的磁性能。Meza-Aguilar 等[10]研究表明，有序的Co和Mn原子之间可形成铁磁耦合，Co-Mn合金展示了很高的原子磁矩（约3.0 μ_B，而fcc结构的钴的磁矩也不过1.56 μ_B），这也进一步证实了上述的解析。所以，随着电流密度的增加，开始时镀膜的饱和磁化强度增大，在 30×10^{-3} A/cm^{2}所得薄膜的饱和磁化强度最大（1 926.0 kA/m），然后饱和磁化强度下降。镀膜的矫顽力在31.6～33.9 kA/m范围。

参 考 文 献

1 TIAN Min-Bo(田民波), Auths(编著). Magnetic Materials(磁性材料)[M]. Beijing(北京): Qinhua University Press (清华大学出版社), 2001: 11, 64

2 Miyama T, Inoue A, Matsuzaki Y, Fujii T. *Translation J Magnetics Japan*[J], 1984, TJMJ-1: 20

3 Stephen A, Nagarajan T, Ananth M V. *Mater Sci Eng*[J], 1998, B55: 184

4 Abd El Rehim S S, Ibrahim M A M, Dankeria M M, Emad M. *Transactions Institute Metal Finishing*[J], 2002, **80**(3): 105

5 Orlovskaja L, Matulionis E, Timinskas A, Sukiene V. *Surf Coatings Technol*[J], 2000, **135**: 34

6 HU Chuan-Xin(胡传炘), Auther(作者). Practical Surface Former Treatment Handbook(实用表面前处理手册)[M], Chapt, 2, 4, 5(第2, 4, 5章). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003

7 Yang N Y C, Headley T J, Kelly J J, Hruby J M. *Scripta Mater*[J], 2004, **51**: 761

8 Qiao G Y, Jing T F, Wang N, Gao Y W, Zhao X, Zhou J F, Wang W. *Electrochim Acta*[J], 2005, **51**: 85

9 WU Qi-Sheng(吴其胜), CAI An-Lang(蔡安兰), YANG Ya-Qun(杨亚群). Physical Performances of Materials(材料物理性能)[M]. Shanghai(上海): Huadong university of technology press(华东理工大学出版社), 2006: 189

10 Meza-Aguilar S, Elmouhssine O, Dreysse H, Demangeat C. *Comput Mater Sci*[J], 2000, **17**: 464

Influence of Electroplating Conditions on the Structure and Magnetic Performance of Co-Mn Alloy

WANG Sen-Lin*, HONH Liang-Liang, TU Man-Yu

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

Abstract Co-Mn alloys were electro-plated from an acidic sulfate plating solution containing sodium citrate as a complexing agent and boric acid as a buffer agent. The cyclic voltammetric experiments show that the initial co-deposition potential of the alloy was about -1.282 V (*vs.* Hg-Hg_2SO_4, sat. K_2SO_4). The effects of the plating conditions on the structure and the magnetic performance of the Co-Mn coatings were studied by means of scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDS), X-ray diffraction (XRD) and vibrating sample magnetometer (VSM), respectively. It was found that the influence of the plating conditions on the coating composition was relatively remarkable. With the increase of the cathodic current density from 10×10^{-3} to 40×10^{-3} A/cm^2 at pH = 4.0, the manganese molar content in the coating increased from 0.3% to 6.6%, and the coating structure changed from hcp Co-Mn solid solution to fcc Co-Mn solid solution. With the increase of the manganese molar content in the film, the saturation magnetization increased and then decreased. The maximal saturation magnetization reached 1 926.0 kA/m. The value of the film coercive force ranged from 31.6 kA/m to 33.9 kA/m.

Keywords electro-deposition, Co-Mn alloy, magnetic performance, coating

万方数据