

脉冲电沉积块体纳米晶 Co-Ni 合金 微观组织结构的研究*

乔桂英 荆天辅 肖福仁 高聿为

(燕山大学材料科学与工程学院, 秦皇岛 066004)

摘要 利用 TEM、XRD、X 射线能量散射谱 (EDS)、位置敏感原子探针场离子显微镜 (PoSAP) 等方法研究了脉冲电沉积法制备的块体纳米晶 Co-Ni 合金的微观组织。结果表明: 沉积层中 Co 含量随电解液中 Co^{2+} 离子浓度增加而显著增加; 沉积层合金点阵参数随 Co 含量的增加按 Vegard 定律增加, 同时晶粒尺寸减小。当晶粒尺寸减小到十几纳米时, 出现附加的晶格膨胀效应, 脉冲沉积与直流沉积相比, 晶粒明显细化。PoSAP 操作的在线观测和大量数据的计算机三维重构图表明, Co 原子在沉积层中呈均匀分布; FIM 观察分析表明纳米晶 Co-Ni 合金中存在三类晶间结构: 正常晶界、非长程有序也非短程有序的“类气态结构”和少量暗区。

关键词 脉冲电沉积, 纳米晶体, Co-Ni 合金, 微观结构

中图分类号 TG113.12, TB383

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)08-0815-05

STUDY ON MICROSTRUCTURE OF PULSE ELECTRO-PLATED BUCK NANOCRYSTALLINE Co-Ni ALLOY

QIAO Guiying, JING Tianfu, XIAO Furen, GAO Yuwei

College of Materials Science & Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004

Correspondent: QIAO Guiying, senior engineer, Tel: (0335)8057047, Fax: (0335)8052114,

E-mail: frxiao@ysu.edu.cn

Manuscript received 2000-10-13, in revised form 2001-04-12

ABSTRACT The microstructures of nanocrystalline Co-Ni alloy produced by pulse co-electrodeposition have been studied by TEM, XRD, EDS and field ion microscopy (FIM) with position sensitive atom probe (PoSAP). The results show that the Co-content in the deposits increases significantly with the increasing Co^{2+} concentration in electrolytes. With increasing of Co content the grain size decreases and lattice parameters increase according to Vegard law. The lattice expansion phenomenon occurs when grain size decreases to 10-20 nm. Compared to DC deposition, the deposits with finer grain size are obtained. The 3D reconstructure of PoSAP data shows that Co atoms are still uniformly distributed. FIM analyses show there are three kinds of boundary, normal boundary, gaslike disorder structure and a little dark region.

KEY WORDS pulse co-electrodeposition, nanocrystal, Co-Ni alloy, microstructure

纳米晶体材料 (NC) 被誉为 21 世纪的新型材料, 是科学界和产业界广泛关注的热点之一。大量研究工作表明, 制备方法对 NC 的微观结构有很大影响。采用惰性气体凝聚原位加压法、高能球磨加压法等工艺压制制成块体 NC 材料时, 首先要制备纳米量级的超细粉体。然而由这类方法得到的 NC 材料致密性差, 普遍存在微孔隙, 甚至

有相当数量的杂质^[1-3]。非晶晶化法可获得完全致密的 NC 材料, 但一般仅限于薄的带材的制备^[3-5]。因此, 制备均匀、纯净且无孔隙的块体纳米晶样品对揭示 NC 材料的结构和性能关系的是对亟待解决的研究课题。

近年来, 基于传统电沉积工业生产经验和科学实验结果而发展起来的电沉积法, 特别是脉冲电沉积技术, 可望成为制备完全致密的块体纳米晶金属及其合金的有效方法之一^[6-9]。但是, 有关块体纳米晶材料的电沉积制备及其结构研究报道较少。本文用 TEM、XRD、X 射线能量散射谱 (EDS)、位置敏感原子探针场离子显微镜 (PoSAP-FIM) 等方法研究了脉冲直流电沉积制备的块

* 河北省自然科学基金资助项目 598250

收到初稿日期: 2000-10-13, 收到修改稿日期: 2001-04-12

作者简介: 乔桂英, 女, 1966 年生 高级工程师 博士生

体纳米 Ni、Co 及其合金的微观结构,揭示了电解液中 Co^{2+} 离子浓度和电沉积方式等因素对 Co-Ni 合金沉积层的组织结构、点阵参数、晶粒尺寸、晶界形态以及 Co、Ni 原子在沉积层中分布的影响。

1 试样制备及分析方法

试样制备进行在电解池中,为得到不同 Co 含量的沉积层所采用的电解液成分见表 1。阴极衬底材料厚度为 0.2 mm、纯度 99.9% 的 Cu 箔,阳极材料 Co 板的纯度为 99.9%,Ni 板纯度为 99.99%。沉积操作之前,阴、阳极板经 3% Na_2CO_3 水溶液碱洗、3% H_2SO_4 水溶液酸洗,再用蒸馏水、酒精充分清洗后,立即置于电解液中。阴极板位于两阳极板之间,相距各为 10 mm。采用恒稳直流和脉冲直流两种方式沉积,来比较这两种方式对微观结构的影响。电沉积条件为电流密度 2 A/ cm^2 ,电解液温度为 30 °C、脉冲电参数 $t_{\text{on}}=t_{\text{off}}=0.5$ s,其中 t_{on} 为通电时间, t_{off} 为断电时间。沉积层厚度为 1—1.5 mm。

表 1 电沉积 Co-Ni 合金电解液的化学成分

Table 1 Chemical composition of bath for Co-Ni alloy electrodeposition

Bath	Chemical composition, g/L			pH	Pattern of current
	CoSO ₄	NiCl ₂	H ₂ BO ₃		
1	0	200	30	3.1	Pulse
2	8.8	200	30	3.1	Pulse
3	17.5	200	30	3.1	Pulse
4	35	200	30	3.1	Pulse
5	35	200	30	3.1	Direct current
6	35	0	30	3.1	Pulse

用 EDS 分析沉积层 Co、Ni 含量。在 D/MAX-rB 型 X 射线衍射仪上进行相分析,采用峰分离(包括 $K_{\alpha 1}$ 与 $K_{\alpha 2}$ 分离)进行线性分析,计算晶粒尺寸和精确测定点阵参数。沉积层合金通过单侧机械减薄从 Cu 衬底上剥离,剥离后的厚度约为 0.5 mm,分别切成直径为 3 mm,长度为 10 mm 和 0.5 mm \times 0.5 mm \times 10 mm 的茶块,再经磨制、电解抛光制成 TEM 观察用的薄膜样品和针尖直径约为 80 nm 的 PoSAP 分析样品^[10]。利用 H-800 型透射电子显微镜观察电沉积层的显微组织。在 74K 温度下,用 Ne 离子成像。在 FIM-100 场发射显微镜下进行 FIM 观察。当场蒸发稳定时转入 PoSAP 操作模式,用计算机采集离子蒸发事件的有关数据,经大量的数据统计处理,分析样品的化学成分以及 Co、Ni 原子的三维分布。

2 试验结果与分析

2.1 沉积层成分与电解液组分的关系

X 射线能量散射谱成分分析表明沉积层中 Co 含量随电解液中 $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 离子比的增加显著增加,见表 2。

脉冲电沉积与直流电沉积相比,成分变化不大,这与文献[7]结果一致。电解液中 Co^{2+} 离子的浓度远低于 Ni^{2+} 离子的浓度,而沉积层中的 Co 含量却远高于 Ni 含量,这种反常现象与 Fe-Ni 系和 Fe-Ni-Co 系类似^[7,8],一般归因于 Co 的沉积电位略低于 Ni^[11]。

表 2 沉积层 Co, Ni 含量与电解液中 Co, Ni 离子浓度的关系
Table 2 Relationship between the contents of Co and Ni in deposition layers and their ion concentration in baths

Bath	(mass fraction)			
	$\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$	Cu/Ni	EDS(Co%)	PoSAP(Co%)
1	0	0	0	0
2	0.04	1.26	55.8	56.4
3	0.08	2.31	69.8	69.0
4	0.16	3.74	78.9	78.6
5	0.16	3.78	79.1	-
6	1	1	100	-

2.2 沉积层的组织结构

TEM 分析结果如图 1 可见随沉积层中 Co 含量的增加晶粒尺寸明显减小。在 Bath 4 条件下,平均晶粒尺寸达到 16.7 nm。观察还发现,在大的晶粒内部还存在细小的亚组织,边界不很清晰,试样倾转时,边界两侧衬度发生变化,但边界衬度变化不大。

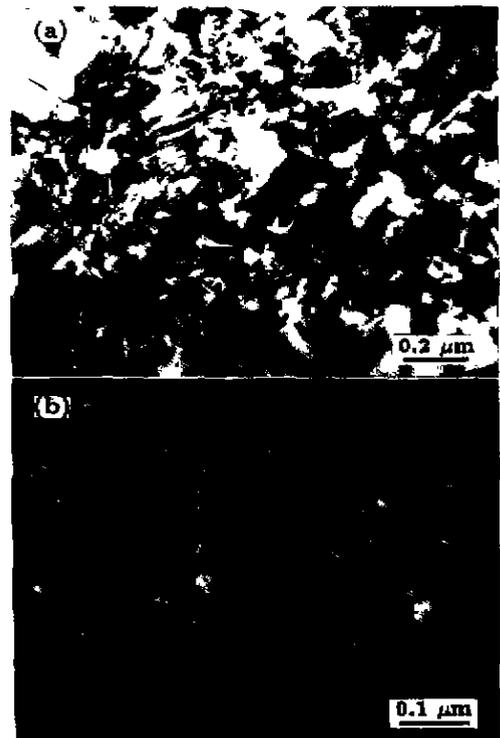


图 1 Bath2 及 Bath4 沉积层的 TEM 像

Fig.1 TEM images of deposits from Bath 2 (a) and Bath 4 (b)

X 射线衍射分析结果表明 (见表 3), 当电解液中 $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}=0.16$ 时, 沉积层为两相组织, 即面心结构的 $\alpha\text{-Co}$ 和密排六方结构的 $\epsilon\text{-Co}$ 。此时电沉积层中的 Co 含量为 78.9% 和 79.1%, 按 Co-Ni 平衡相图, 应为完全的 ϵ 相。此结果说明电沉积使 Co-Ni 合金平衡相图中的 $\alpha+\epsilon$ 两相区向纯 Co 方向移动, 这与文献 [11] 的结果相同, 而且用脉冲法比直流电沉积法更明显。

XRD 线形分析结果表明, 随沉积层中 Co 含量的增加, 晶粒尺寸明显减小 (见表 3)。与 TEM 结果相比, Bath4 的结果相差较小, 而对晶粒尺寸较大的分析结果两者相差较大, 约 10—20 nm。这是由于 TEM 统计分析数量较少及对小角晶界不敏感所引起的误差, 而 XRD 所测得的是大量晶粒的统计平均结果且包含了晶块的影响。

点阵参数计算结果见表 3, 纯 Ni、Co 板的点阵参数与 JCPDS 卡片给出的点阵参数 $a=0.35238$ nm 和 $a=0.2507$ nm, $c=0.4070$ nm 相差很小, 表明计算结果是可靠的。从不同的 Co 含量来看, 随 Co 含量的增加, 点阵参数增大。但由 Bath4 所得到的沉积层, 其晶格参数却大于纯 Co 的晶格参数, 这与文献 [12] 的结果相似。此时晶粒尺寸在十几纳米, 引起晶格膨胀, 导致点阵参数增大。

2.3 场离子显微镜 (FIM) 分析

在 FIM 操作模式下, 温度为 77 K, 用 10^{-5} Pa Ne 离子气成像, 直流电压范围为 6—20 kV, 对纯 Ni 板及不同电镀液沉积样品进行原子排列和界面结构观察。纯 Ni 的 FIM 像各个极点非常清晰, 原子排列规整 (图 2a), 而 Co-Ni 合金沉积层的 FIM 像的衬度特征表明存在较多的晶界 (见图 2b,c 中 A 区) 和相当数量的原子排列不规则区 (图 2b,c 中 B 区) 及暗区 (图 2b,c 中 C 区), 且随 Co 含量的增加, 这种现象更明显。

2.4 PoSAP 分析及原子排列三维重构

在具有位置敏感原子探针操作模式下, 对样品尖端场发射的大量离子及其在样品尖端表面的几何位置进行数据采集和统计处理, 结果见表 2, 与 EDS 分析结果符合得相当好。PoSAP 操作模式下采集数据的三维原子重构分析表明, Co、Ni 原子呈均匀分布, 见图 3, 其结果清晰地描绘出了 Co 原子在沉积层中的分布特点。

3 讨论

电结晶过程为非平衡过程, 在任何合金体系中, 对平衡相图均有不同的改变 [11]。在本试验条件下, 与 Co-Ni 平衡相图相比, 电沉积使 α/ϵ 两相区明显向纯 Co 侧移动。而且, 脉冲的这种作用更强。可见脉冲沉积更远离平衡结晶过程, 对结晶组织的改变作用更大, 但未能测出 α/ϵ 两相区边界的范围, 有待于进一步研究。

由表 3 可见, 对纯 Ni、Co 沉积层, 其晶粒尺寸、晶格参数均为正常值。对 Bath 2 和 Bath 3 的点阵参数按 Vegard 定律计算 Co 含量分别为 52.1% 和 68.2%, 这与 EDS、PoSAP 分析结果 (见表 2) 基本相近, 表明此时 Co 含量对晶格参数的影响基本符合传统的 Vegard 定律。而在 Bath4 的条件下, 点阵参数明显大于纯 Co 的点阵参数, 明显偏离传统的规律, α 相晶格膨胀量为 1.7%, ϵ 相点阵参数 a 的膨胀量为 1.6%; c 的膨胀量为 2.6%, 此条件下晶粒尺寸为 15 nm 左右, 这与文献 [12] 关于纯 Ni 纳米晶的结果基本一致。对晶格膨胀的原因 Lu 等 [4] 认为是大量空位所造成的, 即大量的空位固溶导致晶格畸变, 晶粒愈小, 固溶空位浓度愈高, 大量处于高能态的晶界与细小晶粒相互作用, 通过能量交换会导致晶粒无序化和晶界有序化。本工作在 PoSAP 分析中可以看到 Co、Ni 原子在沉积层合金中呈均匀分布, 不存在偏聚现象。

表 3 电沉积 Co-Ni 合金 X 射线分析结果
Table 3 The results of X-ray diffraction of electrodeposited Co-Ni alloy

Bath	Lattice constant, nm		Size of grain, nm		Content ratio of α and ϵ phase
	α phase	ϵ phase	α phase	ϵ phase	
Pure Ni plate	$a=0.35235$	-	-	-	-
Bath1	$a=0.35236$	-	106.7	-	100/0
Bath2	$a=0.35347$	-	51.8	-	100/0
Bath3	$a=0.35381$	-	30.8	-	100/0
Bath4	$a=0.35508$	$a=0.25110$ $c=0.40810$	13.1	15.7	31/69
Bath5	-	$a=0.25074$ $c=0.40665$	17.3	23.8	4.5/95.5
Bath6	-	$a=0.25072$ $c=0.40702$	-	-	0/100
Pure Co plate	-	$a=0.25074$ $c=0.40702$	-	-	-

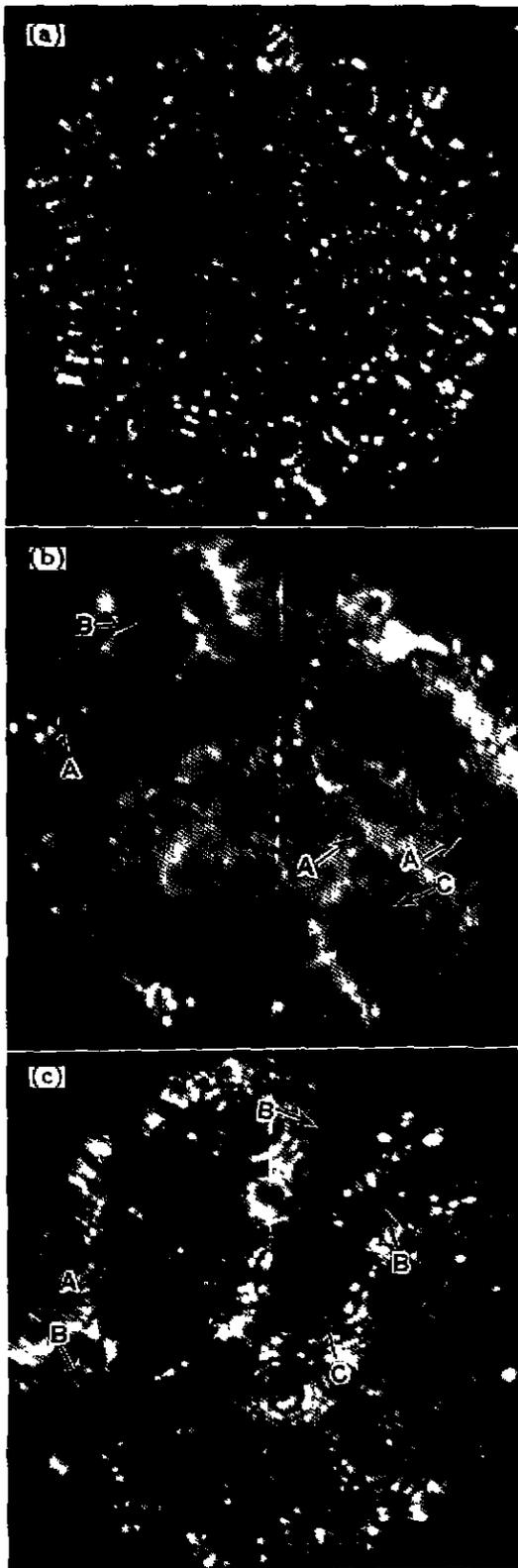


图2 纯Ni及Bath 2, Bath 4沉积层的FIM像

Fig.2 FIM images of pure Ni (a) and Co-Ni deposits from Bath 2 (b) and Bath 4 (c) (A—normal boundary, B—gas like region, C—dark region)

而且Co、Ni合金成分偏聚不可能引起较大晶格畸变。

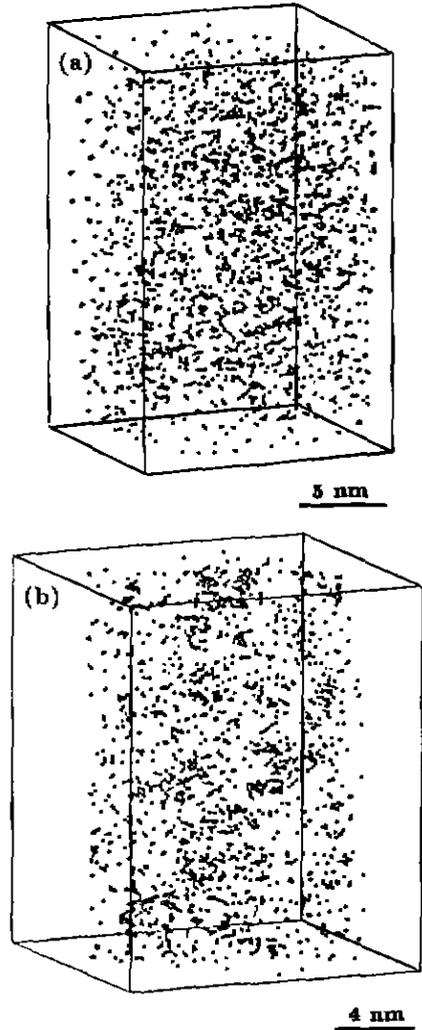


图3 Bath2和Bath4沉积层中Co原子PoSAP数据的三维重构图

Fig.3 3D reconstructure diagrams of Co atom distribution in Co-Ni deposits from Bath2 (a) Bath 4(b) by PoSAP data

XRD结果表明,随Co含量的增加,晶粒尺寸减小,特别是在Bath 4条件下,晶粒尺寸达到15 nm左右,而且在双相区,由于两相结构的差异及非平衡结晶过程使晶粒细化及晶界能量增高。FIM观察表明有三种典型晶界衬度: (1) 正常晶界衬度,晶界线条明锐,两侧原子呈规则排列的半环形花样,见图2b,c中A区; (2) 原子排列紊乱区域,其结构既非长程有序,也非短程有序,有人称之为“类气态”结构^[13],见图2b,c中B区; (3) 少量暗区,见图2b,c中C区,一般认为是样品尖端表面不光滑造成的^[14],为消除这种不光滑性,对样品尖端进行长时间场蒸发的连续观察发现,暗区依然存在,只是位置有些变动,这表明本实验条件下的暗区与传统认为的暗区不同,其结构与原子排列紊乱区结构相同,只是能量更高,在FIM观察时其成像原子较少,在实验中没有观察到类

似在 Ni-P 纳米晶合金中出现的晶界有序化效应,但在晶粒细化、晶格膨胀等方面是相似的。从本实验结果看,脉冲电沉积加重了非平衡结晶过程,细化了组织,产生大量缺陷及晶界,特别是在 Bath4 条件下,由于双相结晶过程进一步细化组织并改变晶界结构, FIM 出现大量的“类气态”结构的晶界和暗区,晶界的体积分数增高,这种高能量的晶界与细小晶粒相互作用,使晶格产生膨胀现象。

4 结论

(1) 在本试验条件下, Co-Ni 沉积层随 Co 含量的增加,晶粒尺寸减小、点阵参数增大,当晶粒尺寸小到十几纳米时,沉积层 Co-Ni 合金的点阵参数大于大尺寸晶粒的点阵参数,产生晶格膨胀效应,其晶格膨胀与 FIM 条件下观察到的原子紊乱区和暗区有关。

(2) 电沉积 Co-Ni 合金,可使平衡相图 α/ϵ 相区向纯 Co 侧移动,脉冲法与直流电沉积法相比,这种作用更显著。

(3) PoSAP 数据原子三维重构分析表明 Co、Ni 原子在沉积层中呈均匀分布。

感谢英国牛津大学材料系 R. A. D. Mackenzie 和 G. D. W. Smith 在 PoSAP 分析试验上的帮助。

参考文献

[1] Richard W. *Mater Sci Eng*, 1993; 68A: 189

- [2] Bai H Y, Jin D, Sun J R. *Chin Sci Bull*, 1995; 40: 2148
(白海洋, 金 铎, 孙继荣. 科学通报, 1995; 40: 2148)
- [3] Ping D H, Li D X, Ye H Q, Wu X J. *Acta Metall Sin*, 1995; 31: A79
(平德海, 李斗星, 叶恒强, 吴希俊. 金属学报, 1995; 31: A79)
- [4] Lu K, Sui M L. *Acta Metall Mater*, 1995; 43: 3325
- [5] Lu K, Zhou F. *Acta Metall Sin*, 1997; 33: 99
(卢 柯, 周 飞. 金属学报, 1997; 33: 99)
- [6] Xu C K, Yang Z D. *Mater Rev*, 1997; 11(4): 19
(徐承坤, 扬中东. 材料导报, 1997; 11(4): 19)
- [7] Phan N H, Schwartz M, Nobe K. *Electrochim Acta*, 1994; 39: 449
- [8] Grimett D L, Schwartz M, Nobe K. *J Electrochem Soc*, 1990; 137: 3414
- [9] Jing T F, Fu W T, Zhang J W. *Chin Sci Bull*, 1997; 42: 2127
(荆天辅, 付万堂, 张静武. 科学通报, 1997; 42: 2127)
- [10] Miller M K, Smith G D W. *Atom Probe Microanalysis: Principles and Applications to Materials Problems*. The Material Research Society, USA, 1989: 126
- [11] Tu Z M. *Principle and Technology of Electroplating Alloy*. Beijing: National Defence Industry Press, 1993: 321
(屠振密. 电镀合金原理与工艺. 北京: 国防工业出版社, 1993: 321)
- [12] Lu K, Liu X D, Zhang H Y, Hu Z Q. *Acta Metall Sin*, 1995; 31: A74
(卢 柯, 刘学东, 张皓月, 胡壮麒. 金属学报, 1995; 31: A74)
- [13] Birringer R, Glein H P. *Phys Lett*, 1984; 102A: 365
- [14] Jayaram R, Jones J W, Miller M K. *Appl Surf Sci*, 1994; 76/77: 165