

# 磷含量对 Co-P 镀层性能的影响

天津大学材料科学与工程系 孙中子 李凤英 王 宏

在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基片上自催化镀 Co-P 合金, 研究了磷含量对镀层性能的影响。实验表明, 随着镀层中磷含量的提高, 其矫顽力、硬度和耐腐蚀性能提高。

## Effect of Phosphorus Content on Property of Co-P Plating

Sun Zhongzi Li Fengying Wang Hong

(Department of Material Science and Engineering, Tianjin University)

The Co-P plating on the polyethylene terephthalate (PET) substrate is prepared by using autocatalytic plating method. The effect of phosphorus content on property of plating has been investigated. The experiments show that the coercive force, hardness and corrosion resistance are increased along with the increase of phosphorus content in Co-P plating.

在数据处理和计算机领域, 由聚酯多聚物基片上附着磁性记录层加工制成的记录载体得到广泛应用。由于连续金属薄膜介质比涂布型介质更适于高密度记录, Co、Ni 系化学镀膜很早以前就开始作为磁记录介质进行了研究。结果表明: Co-P 镀膜具有高饱和磁化强度和高矫顽力, 磁性随膜厚减薄而增大。但当膜厚一定时, 磷含量对镀层性能的影响研究甚少。本文报道磷含量对 PET 自催化镀 Co-P 薄膜的磁性、硬度、耐腐蚀性能影响的初步研究结果。

### 一、Co-P 膜的制备

以 40 $\mu$ m 厚 PET 薄带为基片, 采用自催化镀的方法, 即在经预处理呈催化活性的基片表面通过控制的化学还原反应进行金属的沉积。基片的预处理工艺为: 除油 $\rightarrow$ 粗化和水解 $\rightarrow$ 敏化 $\rightarrow$ 活化, 目的是对 PET 进行表面改性, 由疏水变为亲水, 并使表面形成催化中心作为沉积金属的结晶核心。随后在氨碱性镀钴液中施镀。镀液组成和工艺条件列于表 1。镀层密度以 8.8g/cm<sup>3</sup> 计, 控制镀覆以后试样重量的增加, 制取镀层厚度为 1 $\mu$ m 的研究试样, 测定镀膜的磁性和耐蚀性。用于硬度测定试样的膜厚为 20 $\mu$ m。

### 二、实验结果

#### 1. 镀层的成分、形貌和结构

对于经以上三种镀液控制不同 pH 值条件下镀覆 Co-P 薄膜的试样, 通过扫描电镜进行成分和形貌分析。结果表明: 镀液组成不同或组成相同而 pH 不同, 则镀膜中的磷含量不同 (表 2), 观察不同含磷量镀膜的形貌发现, 随磷含量的提高晶粒减小 (图 1)。

通过对 1-5、2-5、3-3 试样进行的 X 射线衍射分析结果可以看出, 在碱性镀液中 PET 自催化镀 Co-P 合金薄膜具有  $\alpha$  型密排六方多晶结构, 镀液组成不同, 镀层的晶粒取向和晶面的衍射强度不同, 平行于易磁化轴的 (100) 面取向, 以 3-3 最强, 1-5 次之, 而 2-5 则以 (101) 最强。但在镀层中均未出现磷化物的衍射峰, 磷全部溶于  $\alpha$ -Co 中 (图 2)。

#### 2. 镀层的磁性

用微机控制的 B-H 仪测定了试样的磁滞回线。镀层的磁性示于图 3。由图可见, 随镀层磷含量的提高, Hc 是增大的, 由 149Oe (11.9kA/m) 增至 623Oe (49.6kA/m); Br/Bs 在 0.58~0.74 范围内变化, 当镀层中含有较低或较高磷时, 随磷含量增加而增大。

#### 3. 镀层的硬度

测定镀层厚度为 20 $\mu$ m 试样的磷含量和对应的 HV,

表 1 镀液组成 (M/L) 和施镀条件

Table 1 Bath composition and plating conditions

镀液号 Bath code	硫酸钴 CoSO <sub>4</sub>	次磷酸二氢钠 NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	酒石酸钠 Na <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	焦磷酸钠 Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	硫酸铵 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	硼酸 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	温度 T(°C)	pH (with NH <sub>4</sub> OH)
1	0.1	0.2	0.2	—	0.5	0.5	65	8~10
2	0.2	0.2	0.2	—	0.5	0.5	65	8~10
3	0.1	0.2	—	0.35	0.5	—	70	9~10

求得镀层硬度与磷含量的关系曲线（图 4）。由图可见镀层的硬度随磷含量的增加而提高。

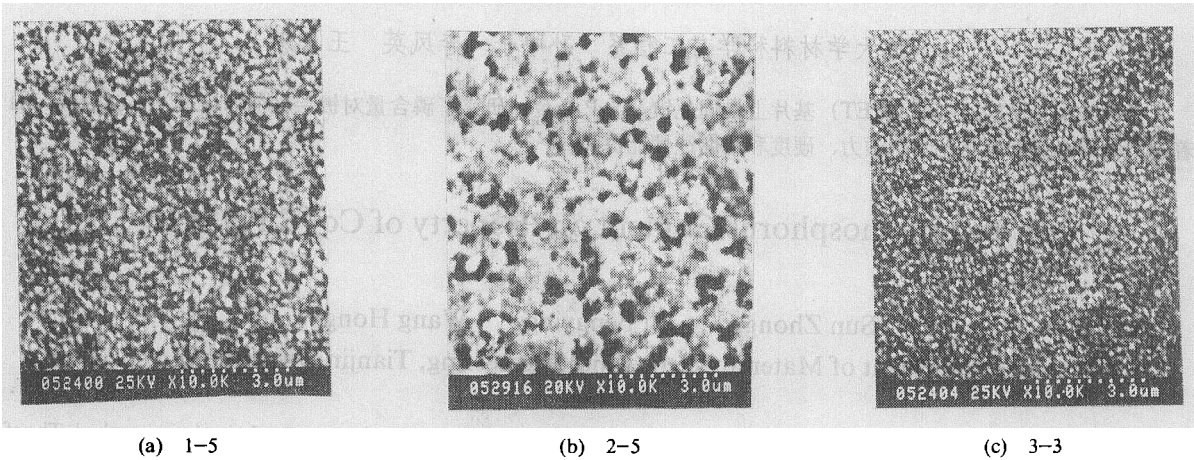


图 1 镀层的 SEM 图  
Fig.1 SEM figure of the Co-P plating

表 2 镀膜的成分  
Table 2 Compositions of plating

试样编号 Sample No.	镀液代号 Bath code	pH	Co,wt%	P,wt%
1-1	1	8.0	97.80	2.20
1-2		8.5	97.69	2.31
1-3		9.0	97.59	2.41
1-4		9.5	97.37	2.63
1-5		10.0	97.07	2.93
2-1	2	8.0	98.44	1.56
2-2		8.5	98.61	1.39
2-3		9.0	98.76	1.24
2-4		9.5	98.89	1.11
2-5		10.0	98.94	1.06
3-1	3	9.0	95.81	4.19
3-2		9.5	95.62	4.38
3-3		10.0	94.88	5.12

4.镀层的耐蚀性

将 1-5、2-5、3-3 各 3 个试样置于温度为 60±1℃，

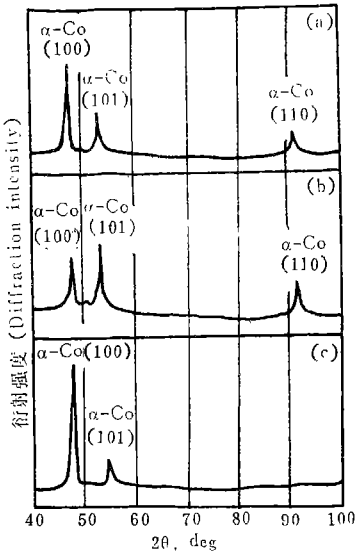


图 2 镀层的 X 射线衍射曲线  
Fig.2 X ray diffraction curves of the plating  
(a) 1-5; (b) 2-5; (c) 3-3

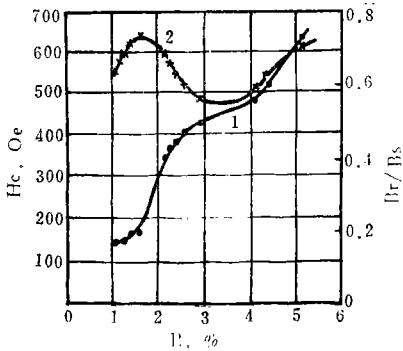


图 3 磷含量对镀层磁性的影响  
Fig.3 Effect of P content on magnetic properties of the plating  
1. Hc; 2. Br / Bs

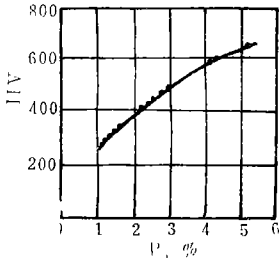


图 4 磷含量对镀层硬度的影响  
Fig.4 Effect of P content on hardness of plating

相对湿度为 95% 的湿热箱中, 暴露 8h, 关掉热源, 使空气循环, 试样静置 16h 为一周期, 取出试样观察镀层外观并测定 Bs 的变化以判断镀层的耐环境稳定性, 连续进行 7 个周期共 168h 的结果表明: 镀层依旧呈半光泽的均匀无花斑状态, 3 组试样的 Bs 呈减小趋势, 其中 3-3 组平均减少 4.1%, 而 1-5、2-5 分别降低 7.2% 和 9.5% (图 5)。表明随镀层磷含量的增加, 耐腐蚀性提高, 对磁性的影响减小。

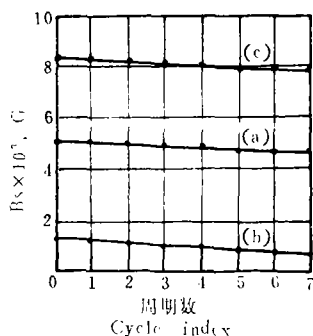


图 5 腐蚀试验前后 Bs 的变化  
Fig.5 Change of Bs before and after the corrosion test  
(a) 1-5; (b) 2-5; (c) 3-3

### 三、讨论

采用次磷酸二氢钠作为还原剂在 PET 基片上自催化镀钴时, 镀层中含有少量的磷。变更镀液的组成, 调节 pH 值, 磷含量可以在较大范围内变化。当络合剂一定时,  $\text{H}_2\text{PO}_2^- / \text{Co}^{+2}$  浓度比大时, 活性基片表面吸附的  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  多, 一方面对于还原出来的钴结晶成长起阻碍作用, 从而获得细晶粒的  $\alpha\text{-Co}$ , 另一方面随  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  浓度的增加, 必然要提高镀层中的含磷率。反之, 还原剂浓度低时, 镀层中磷含量降低且  $\alpha\text{-Co}$  的晶粒粗大。调整 pH 为还原作用提供充分的条件。比较 1 号和 2 号镀液所镀镀层的磷含量及 pH 相同的 1-5、2-5 试样的晶粒大小, 说明了还原剂的作用, 当控制还原剂适量时, 络合剂的种类不同, 会影响钴离子在镀液中的活度, 不仅导致镀层沉积速度的不同使结晶取向各异, 同时与  $\text{Co}^{+2}$  形成络合物的稳定性不同, 在  $\text{Co}^{+2}$  还原成金属时, 若能防止亚磷酸盐形成, 镀层中的磷含量将进一步提高。如 3 号镀液采用焦磷酸钠为络合剂, 既有足够的沉积速度, 镀层又含有较高的磷, 晶粒比由 1 号镀液获得的镀层晶粒更细小。因为提高镀层中的含磷率, 结晶晶粒逐渐减小, 使单磁畴粒子的比率增加, 所以镀层的矫顽力提高。

随镀层含磷率的提高, 磷原子溶入  $\alpha\text{-Co}$  的固溶度增大, 加之晶粒尺寸减小, 都将增加金属晶体中位错移动的阻力, 从而导致镀层硬度的提高。

钴是热力学不够稳定的金属, 但在含氧的中性介质中能发生钝化, 由活性溶解而转为耐蚀。当磷溶于钴中形成固溶体时, 其活性提高, 加速镀层的溶解及  $\text{Co}^{+2}$  氧化为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的速度, 促使钝化膜快速形成, 耐腐蚀性能提高。

镀层中的磷含量愈高, 合金的活性愈大, 钝化愈快, 腐蚀愈轻, 由腐蚀而引起镀层表面状态的变化则愈小, 其 Bs 值的降低就少。

### 四、结论

采用氨碱性镀钴液在 PET 基片表面自催化镀 Co-P 镀层。通过变更镀液组成, 调节 pH 值, 可以获得厚度相同而磷含量不同的镀层。随着磷含量的提高, Co-P 合金的结晶晶粒减小, 磁性增大, 当镀层厚为  $1\mu\text{m}$  时, 磷由 1.06% 提高至 5.12%, Hc 由 149Oe 增大到 623Oe, Br/Bs 波动在 0.58~0.74 范围。

20 $\mu\text{m}$  厚的 Co-P 镀层, 磷含量由 1.15% 增到 5.20% 时, 其硬度 HV 由 281kg/mm<sup>2</sup> 提高到 645kg/mm<sup>2</sup>。

Co-P 镀层耐大气腐蚀性能随其磷含量的增加而提高。

### 参考文献(略)

## 高强度氧化锆基陶瓷发动机零件

发动机零件由氧化锆高强度烧结体制成, 它含有 50~98 重量百分数氧化锆 (其中含有 1.5~5 分子百分数的氧化钇) 和 50~2 重量百分数氧化铝、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  尖晶石化合物或  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  莫来石化合物。初生粒度为 200~400Å 的氧化锆细粉末, 最好用湿法制备。氧化铝、尖晶石或莫来石粉末用湿法或共同沉淀加以制备。

用途: 高硬度的发动机零件可预防由于磨损或间隙增大造成时间延迟而导致的效率降低。其室温强度和耐热震强度都很高, 因而可用于反复暴露在大约 1000℃ 的高温、高热应力和高机械应力的环境, 例如内燃机。

## 使用铝硅钎焊合金的液相钎接陶瓷

陶瓷与金属或陶瓷与陶瓷的钎接是通过钎焊合金薄片进行的, 薄片镀 Ni、Ni/Pb 或 Co/Pb 并夹在洁净表面之间; 钎接是在惰性气氛或真空中于 1100~1200 °F 进行了 3~5 分钟。陶瓷最好是  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、WC、SiC 或  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 金属最好是不锈钢、Al、Ti、Fe/Ni/Co 合金、铸铁和钢。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或柯伐铁镍钴合金 (RTM) 中间层最好能连接热膨胀系数不同的材料; 将钎料或铝填料放在三个层之间。惰性气氛最好是  $\text{N}_2$ 、Ar 或 He。加热最好包括预热和冷却至 500 °F。所制造的制品含有陶瓷层和通过镍、Al/Si 钎焊合金钎接的第二层; 最好包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或柯伐铁镍钴合金 (RTM) 中间层。

用途和优点—陶瓷所经受的温度比用 Mo-Mn (1400℃) 或 Ti 或 Zr 的氢化物方法 (900℃) 钎接时低, 避免因晶粒长大导致钎接处破坏, 也避免喷涂金属工序。采用这种方法可制造柴油发动机的陶瓷活塞帽和气缸内衬、涡轮增压器、电子器件、套筒轴承、推杆和凸轮等。

(金桥)