

电沉积铁镍合金薄膜及其结构与磁性能的研究

杨锋, 周少雄, 朱弢, 朱熠, 孙永红

(钢铁研究总院 功能材料研究所, 北京 100081)

[摘要] 采用电沉积工艺制备了不同成分的铁镍合金镀层, 分析了镀层的微观形貌及组织结构, 并测量了电沉积样品的磁化曲线和磁滞回线。研究表明: 通过电沉积工艺可得到晶体结构的铁镍合金层, 不同成分的铁镍合金层织构取向有所不同; 镀层的磁性能随镍含量的变化而变化, 在开路测量条件下的最大磁导率高于冷轧态 1J85 合金。

[关键词] 铁镍合金; 电沉积; 磁性能

[中图分类号] TQ153.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)02-0050-03

The Study on Electrodeposition of FeNi Alloy Film and Its Structure and Magnetic Performance

YANG Feng, ZHOU Shao-xiong, ZHU Tao, ZHU Yi, SUN Yong-hong

(Research Institute of Function Materials, CISRI, Beijing 100081, China)

[Abstract] Different composition FeNi films were prepared through electrodeposition. The surface morphology and structure of films were analyzed. The magnetization curve and magnetic hysteresis of samples were measured. The results indicate that the Fe-Ni films with crystal structure can be prepared through electrodeposition. The Fe-Ni films of different chemical compositions possess different preferred orientation. The magnetic performances vary with Ni mass fraction. The maximum permeability of electrodeposited Fe-Ni films is superior to the cold-rolled 1J85 alloy in open circuit measurement.

[Key words] Fe-Ni alloy; electrodeposition; magnetic performance

随着现代电子工业的高速发展, 各种军用、商用和家用电子产品的数量急剧增加, 而电子线路和元件的微型化、集成化、轻量化和数字化, 均导致电子产品向外界发射电磁波, 从而造成电磁污染。为减少或防止电磁污染, 人们多采用电磁屏蔽材料作为防护^[1]。低频磁场屏蔽常采用纯铁、铁硅合金和铁镍合金, 其中的铁镍合金由于磁导率高、屏蔽效果好, 在静磁场和低频磁场屏蔽中受到人们的青睐, 但整体质量大的缺点限制了它的应用。为减小质量, 可采用铁镍合金薄膜^[2-4], 文中研究了电沉积铁镍合金薄膜的制备及磁性能。

1 实验

电沉积所用阳极采用纯度 99.9% 的镍, 阴极采用 0.2 mm 厚的 T2 型纯铜板 (杂质的质量分数不高于 0.10%)。根据相关文献报道^[5-9], 经过前期实验, 确

定铁镍电镀液的配比及工艺参数如下: 硫酸镍 20~120 g/L (可调), 硫酸亚铁 20 g/L, 氯化钠 30 g/L, 硼酸 40 g/L, 柠檬酸钠 20 g/L, 糖精 3 g/L, 苯亚磺酸钠 0.3 g/L, 脉冲电流密度 3 A/dm², 温度 60 ℃。所用电源为大舜电镀设备厂的 SMD-60D 数控单脉冲电镀电源。温度采用北京中兴伟业仪器有限公司的 DZKW-4 型恒温水浴箱控制, 控温精度 ±1 ℃。

实验中采用的药品、试剂均为分析纯, 镀液用去离子水配制。通过调节镀液中硫酸镍的添加量来调节 Ni²⁺ 和 Fe²⁺ 的比例, 从而控制铁镍合金薄膜中 Fe 和 Ni 的含量。

采用荷兰帕纳科公司的 Xpert pro mpd 型 X 射线衍射仪对薄膜的组织结构进行分析, 采用日本电子的 TSM6400 扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌。

运用美国 LakeShore 7410 型振动样品磁强计测量不同成分镀层的磁化曲线及磁滞回线, 得到饱和磁化强度、最大磁导率和矫顽力等磁性参数, 并与 0.05

[收稿日期] 2011-10-24; **[收稿日期]** 2011-12-02

[作者简介] 杨锋 (1975—), 男, 安徽涡阳人, 博士生, 高工, 主要研究方向为电磁屏蔽材料。

mm 厚的 1J85 冷轧薄带进行对比。

2 结果及分析

2.1 镀液成分对镀层成分的影响

调节镀液中 Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 的比例,改变镀层中 Fe 和 Ni 原子的比例,结果如图 1 所示。

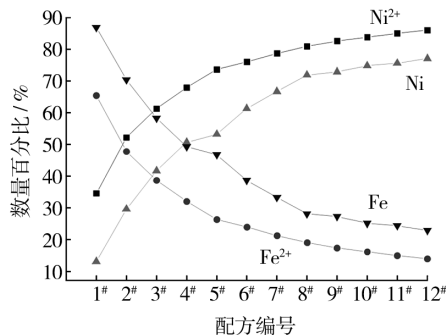


图 1 镀液中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比例与镀层中 Fe/Ni 比例的关系

Fig. 1 The relationship between $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ in solution and Fe/Ni in film

从图 1 可看出,随着镀液中 Ni^{2+} 的增多和 Fe^{2+} 的减少,镀层中 Ni 的含量不断增加,Fe 的含量不断减少,其趋势基本一致。但从具体数据可看出,镀层中 Ni 和 Fe 的比例与镀液中 Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 的比例并不一致,镀液中 Ni^{2+} 的相对含量要高于镀层中 Ni 的相对含量,而 Fe^{2+} 的相对含量小于镀层中 Fe 的相对含量。这主要是由于 Ni-Fe 合金共沉积的主要特点是异常共沉积^[10-12],在电沉积过程中,Fe 优先在阴极表面析出。另外还注意到,镀液中 Ni^{2+} 和镀层中 Ni 原子的相对含量差值不是一个固定值,而是随着镀液中 Ni^{2+} 相对含量的增加,先不断减少,而后稳定在某一数值。这主要是由于 Fe^{2+} 相对含量较高时,扩散并不处于主导地位, Fe^{2+} 优先沉积于阴极表面,但随着 Fe^{2+} 含量的不断下降,扩散过程逐渐处于主导地位,使得镀液中 Fe^{2+} 和镀层中 Fe 原子的相对含量差值开始降低,直至稳定。

2.2 镀层表面形貌及 XRD 分析

对所制备铁镍合金层的形貌进行扫描,电镜照片如图 2 所示。可以看出,铁镍合金层表面平整,颗粒均匀,表面质量较好,厚度约为 100 μm 。

用不同成分配比的镀液制备镀层,其 XRD 测试结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,镀层均具有明显的峰值,为典型的晶体结构,但成分不同,峰值出现的角度不同且相对大小也有所区别。从不同成分的 FeNi 合金镀层可以看出,图 3a 镀层中 Fe 的原子数分数为 86.89%,其 XRD 主峰出现在 44.613°和 82.394°,这与体心立方的纯铁[110]和[211]峰值相一致,该镀层的结构应以体心立方为主。随着镀层中 Ni 的原子数

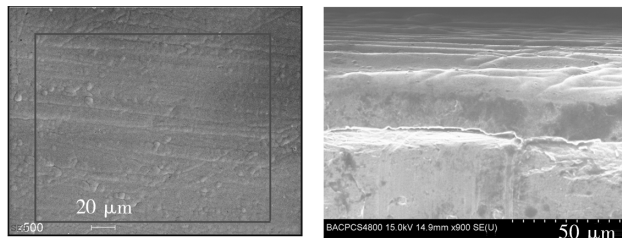


图 2 铁镍合金层的扫描电镜照片

Fig. 2 The surface morphology of FeNi alloy film

分数增加到 29.66%,图 3b 上可以看到在 43.618°和 50.833°位置出现了明显的衍射峰,这与面心立方 Ni [111]和[200]峰一致,说明在体心立方为主的结构中开始出现面心立方新相。而当 Ni 的原子数分数达到 41.7%时,镀层的结构以面心立方为主,最初体心立方[110]和[211]峰已基本消失,面心立方的[111]方向(43°处)和[200]方向(50°处)的衍射峰处于主导地位,其中[111]方向的峰值强于[200]方向的峰值,这说明 FeNi 合金镀层主要沿面心立方[111]方向择优取向^[13-14]。随着 Ni 含量的进一步增加,[200]方向的衍射峰相对于[111]方向的衍射峰呈现出峰强不断增加的趋势,表明随着 Ni 含量的增加,镀层晶粒的生长方向从以[111]取向为主逐渐转变为以[200]取向为主。

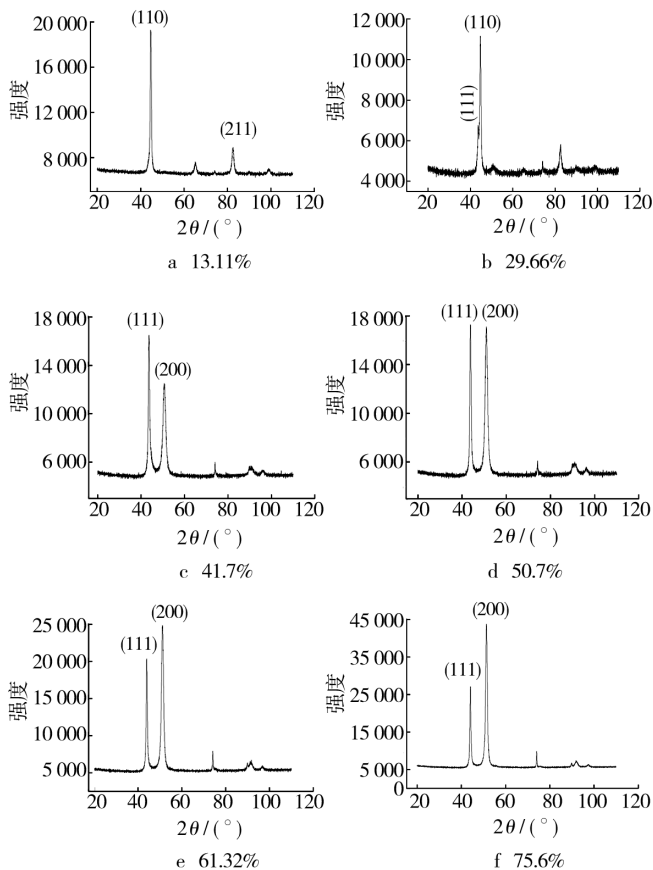


图 3 Ni 原子数分数不同的镀层的 X 射线衍射图

Fig. 3 The XRD pattern of different samples

2.3 磁性能

2.3.1 饱和磁化强度

从图 3 可看出,随着 Ni 含量的不断增加,饱和磁化强度基本上不断降低,这与 Fe 的饱和磁矩(217.5 emu/g)远高于 Ni 的饱和磁矩(54.4 emu/g)相一致。而 0.05 mm 厚的 1J85 冷轧薄带,由于添加元素的影响,饱和磁化强度较低,仅为 7 725 Gs。

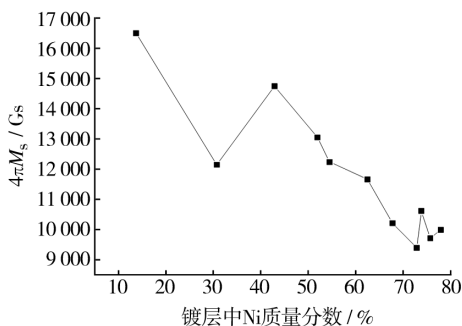


图 4 饱和磁化强度随镍含量的变化

Fig. 4 The relationship between saturation magnetization M_s and Ni content

2.3.2 磁导率

电沉积铁镍合金层用于电磁屏蔽,除了需具有一定的饱和磁化强度之外,关键还在于优异的磁导率。由于磁导率的测量是在开路状态下进行的,会受到退磁因子的影响,其值低于闭路测量时的值,但在相同条件下作为对比,仍具有一定的参考价值。

从图 5 和图 6 可以看出,随着 Ni 含量的增加,最大磁导率和矫顽力表现出了比较一致的变化规律:最大磁导率是总体有所增加,在 Ni 质量分数为 42.92% 和 75.74% 时出现极大值,其值分别达到 197 和 233;矫顽力是总体上有所降低, Ni 质量分数为 42.92% 和 77.28% 时出现极小值。这主要是由于在室温条件下,铁的磁晶各项异性常数 K_1 是正值,镍的 K_1 是负值,这两种金属的饱和磁致伸缩系数 λ_s 也是正负相反的,因此对于适当比例的铁镍合金, K_1 和 λ_s 可以具有很

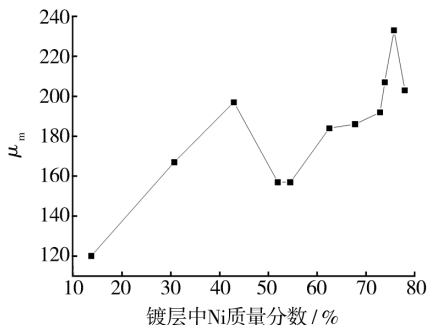


图 5 最大磁导率随镍含量的变化

Fig. 5 The relationship between maximum permeability and Ni content

低的数值,从而提高材料的磁性能,而 Ni 质量分数为 75.74% 正处于该区域。同时还注意到,当 Ni 质量分数为 42.92% 左右时,饱和磁化强度最高, K_1 和 λ_s 相对较低,也会体现出较为优异的磁性能,因此其饱和磁化强度和最大磁导率相对较高,矫顽力相对较低。而在相同条件下测得 0.05 mm 厚的 1J85 冷轧薄带最大磁导率为 96,矫顽力为 7.862 Oe。由此可见,电沉积铁镍合金层的磁性能优于传统冷轧态 1J85 合金。

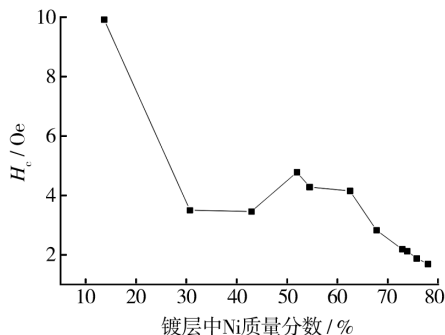


图 6 矫顽力随镍含量的变化

Fig. 6 The relationship between coercivity and Ni content

3 结论

1) 通过电沉积可得到组织致密的铁镍合金晶体镀层。

2) 随着镀层中镍含量的增加,镀层晶体结构由体心立方方向面心立方转变,晶体生长方向由 $[111]$ 方向转为 $[200]$ 方向。

3) 由于镀液中的 Fe^{2+} 优先沉积,镀层中 Fe/Ni 的比例高于溶液中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 的比例,通过调整镀液中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 的比例可以改变镀层中 Ni 元素和 Fe 元素的相对含量。

4) 随着镀层中 Ni 的增加,Fe 的减少,镀层饱和磁化强度基本上呈现出不断降低的趋势。通过调整 Fe 和 Ni 元素在镀层中的比例,使得 K_1 和 λ_s 具有很低的数值,Fe 质量分数为 24.26%, Ni 质量分数为 75.74% 时,镀层的磁导率达到最大值。

[参 考 文 献]

- [1] 崔升,沈晓冬,袁林,等. 电磁屏蔽和吸波材料的研究进展[J]. 电子元件与材料,2005,24(1):57-61.
- [2] 樊新民,葛盛健. 镍及合金镀层的电磁屏蔽性能[J]. 表面技术,2004,33(5):68-69.
- [3] 杨锋,周少雄,孙永红. 化学镀在电磁屏蔽中的应用[J]. 表面技术,2009,38(4):70-71.

(下转第 112 页)

2006(3):175—179.

- [2] ZENG Qi-yong, SUN Bao-yuan. Development of NiCr/NiSi Thin-film Thermocouple Sensor for Cutting Temperature Measurement[C]//The 6th International Symposium on Test and Measurement. Dalian, 2005:89—96. (余不详)
- [3] ZENG Qi-yong, SUN Bao-yuan, DENG Xin-lu, et al. A New Fabrication Method of NiCr/NiSi Thin-film Thermocouple Sensor for Workpiece Temperature Measurement in Chemical Explosive Material Machining [C]//Conference Proceedings of the Sixth World Congress on Intelligent Control and Automation(IEEE). Dalian, 2006. (余不详)
- [4] BASTI Ali, OBIKAWA Toshiyuki, SHINOZUKA Jun, et al. Tools with Built-in Thin-film Thermocouple Sensors for Monitoring Cutting Temperature [C]//International

Journal of Machine Tools & Manufacture. 2007:793—798. (余不详)

- [5] LIN Jehnming, LEE Shinn-liang, WANG C I. Estimation of Cutting Temperature in High Speed Machining [C]//Transaction of the ASME. 1992:289—296. (余不详)
- [6] SILVA Marcio Bacci da, WALLBANK James. Cutting Temperature: Prediction and Measurement Methods-review [J]. Journal of Material Processing Technology, 1999,88:195—297.
- [7] 田明波. 薄膜技术与薄膜材料[M]. 北京:清华大学出版社, 2006:247—253.
- [8] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 2003:60—97.
- [9] 宁兆元. 固体薄膜材料与制备技术[M]. 北京:科学出版社, 2008:321—325.

(上接第 52 页)

- [4] 郭占成, 刘宇星, 刘美凤, 等. 电沉积 Fe、Ni 基合金箔的组织形貌及磁性能[J]. 中国有色金属学报, 2004,14(2):273—279.
- [5] 杨余芳, 龚竹青, 邓丽元, 等. Ni-Fe 合金电镀的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2005,24(5):23—27.
- [6] 何湘柱, 龚竹青, 蒋汉瀛, 等. 光亮 Fe-Ni 合金电沉积工艺的研究[J]. 湘潭矿业学院学报, 1998,13(3):36—41.
- [7] 兰英斌, 于金库. 电镀 Ni-Fe 合金的实验研究[J]. 腐蚀与防护, 1999,20(8):355—356.
- [8] 邓文, 邓可. 铝合金上电镀 Ni-Fe 合金[J]. 电镀与涂饰, 1996,15(1):47—51.
- [9] 陈志明, 王森林. 电沉积条件对 Ni-Fe-P 合金沉积的影响[J]. 材料保护, 2005,38(10):37—39.

- [10] FRANKLIN T C. A Possible Role of Electrode Filming in Abnormal Deposition of Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 1976,82:65—69.
- [11] 杨余芳, 龚竹青, 阳征会, 等. 光亮微晶态镍铁合金箔电沉积[J]. 中南大学学报, 2005,36(6):977—982.
- [12] 许乔瑜, 魏彩虹, 卢锦堂, 等. 电沉积镍基合金及其纳米复合镀层的研究现状[J]. 材料导报, 2005,19(4):40—42.
- [13] 罗北平, 龚竹青, 陈梦君, 等. 富铁 Fe-Ni 合金箔电沉积工艺及其形貌结构与耐腐蚀性[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006,18(1):32—36.
- [14] 王立平, 肖少华, 高燕, 等. 脉冲电流密度对电沉积纳米晶镍组织构和硬度的影响[J]. 电镀与精饰, 2005,27(3):40—42.

(上接第 69 页)

3 结论

1) 优化的镀液配方如下: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 6 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 15 g/L, $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 28 g/L, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g/L, NH_4Cl 5 g/L, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 0.2 mg/L。最佳工艺条件为:织物粗化温度 60 ℃, 施镀温度 80 ℃左右, 施镀时间 40 min, 镀液 pH 值 8.5。

2) 采用优化的配方及工艺条件, 在涤纶织物表面化学镀铜, 所得铜镀层均匀、致密, 整体光滑平整、厚实, 包裹整根纤维, 且杂质很少。

[参 考 文 献]

- [1] 詹建朝, 张辉, 沈兰萍. 不同增重率化学镀银电磁屏蔽织物的研究[J]. 表面技术, 2006,35(3):25—27.

- [2] JIANG S Q, GUO R H. Effect of Polyester Fabric through Electroless Ni-P Plating [J]. Fibers and Polymers, 2008,9(6):755—760.
- [3] FARID H. Controlling Factors Affecting the Stability and Rate of Electroless Copper Plating [J]. Materials Letters, 2003,58:104—109.
- [4] LI J, KOHL Paul A. The Acceleration of Nonformaldehyde Electroless Copper Plating [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002,149(12):631—636.
- [5] GAN X P, WU Y T, LIU L, et al. Effects of $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ on Electroless Copper Plating using Hypophosphite as Reducing Agent [J]. Journal of the Apply Electrochemical Society, 2007,37:899—904.
- [6] 陈亮. 以次亚磷酸钠为还原剂的化学镀铜工艺研究[D]. 上海:上海交通大学, 2008:7.