

文章编号: 1004-0609(2004)02-0273-07

电沉积 Fe、Ni 基合金箔的组织形貌及磁性能^①

郭占成, 刘宇星, 刘美凤, 卢维昌

(中国科学院 过程工程研究所, 北京 100080)

摘 要: 采用电沉积方法, 制备了铁箔、铁基合金(Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Ni-Co)箔、镍箔、镍基合金(Ni-Fe)箔, 利用扫描电镜观察了金属箔的组织形貌, 直流开路磁场下测定了电沉积金属箔的基本磁性能。实验表明: 电沉积铁基合金箔晶粒小于 10 μm , 电沉积镍基合金箔晶粒大小在 2 μm 左右; 电沉积 Fe-Ni 合金箔是一种性能良好的软磁材料, 其基本磁性能优于传统熔铸-轧制坡莫合金 1J79。

关键词: 电沉积; Fe-Ni 合金箔; 组织形貌; 软磁材料

中图分类号: TG 132.2⁺ 71

文献标识码: A

Magnetic properties and microstructure of electrodeposited Fe and Ni alloy foil

GUO Zhan-cheng, LIU Yu-xin, Liu Mei-feng, LU Wei-chang

(Institute of Process Engineering, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: An alternative to conventional processes for the preparation of soft magnetic metal foils of Fe, Fe-Ni, Fe-Co and Fe-Ni-Co, electrodepositing, was described. The microstructure and magnetic properties of the foils were observed. Crystal size of the iron based alloy foil is less than 10 μm , while the crystal size of the nickel based alloy foil is about 2 μm . Results show that the electrodeposited Fe-Ni foil has better magnetic properties than conventional milled Permalloy 1J79 foil.

Key words: electroforming; Fe-Ni alloy; foil; magnetic property; microstructure

软磁材料从纯铁、Fe-Si 合金(硅钢)、Fe-Ni 合金(坡莫合金)到 Fe-Co 合金已有 100 多年的历史。传统上这些软磁合金是经过冶炼、锻造、热轧或冷轧、热处理等繁杂工艺制成晶态合金, 生产成本低、产品规格(特别是薄带幅宽、厚度)受限、磁性能也不理想。近十多年来又开发了非晶态合金和纳米晶合金, 这种合金生产采用急冷技术, 由熔融态合金在旋转的辊面上急冷直接形成数十微米厚的薄带, 虽然其磁性能显著提高, 但目前生产成本很高, 产品幅宽很窄, 厚度不易调控, 表面粗糙, 短期内还难于普及应用。采用电沉积方法生产铁箔^[1]、镍箔^[2]和铜箔的技术已成熟; 在电镀领域, 为提高镀件的磁性能, 在镀件上沉积铁基^[3]、镍基^[4]软磁合金膜, 合金膜呈纳(微)晶态^[1, 5, 6], 其磁

性能优于传统轧制薄带, 接近非晶态合金^[5, 6]。如果将电镀软磁合金膜与电沉积金属箔工艺相结合, 有可能生产高性能的软磁合金箔带材料。电沉积合金箔生产采用旋转阴极辊, 边沉积边剥离, 产品幅宽大, 厚度易于调控, 生产成本低, 而且相对于轧制, 越薄其成本优势越大。本文研究了电沉积铁基和镍基合金箔的组织形态和基本电磁性能。

1 实验

1.1 合金箔的制备方法

实验装置如图 1 所示, 阴极为钛板(在实际生产中采用旋转辊阴极), 对于纯铁箔或铁基合金箔, 阳极级为纯铁板或低碳钢板; 对于镍箔或镍基合金,

① 基金项目: 国家杰出青年基金资助项目(50225415)

收稿日期: 2002-12-20; 修订日期: 2003-07-17

作者简介: 郭占成(1963-), 男, 研究员, 博士。

通讯作者: 郭占成, 研究员; 博士; 电话: 010-62558489; E-mail: guozc@home.ipe.ac.cn

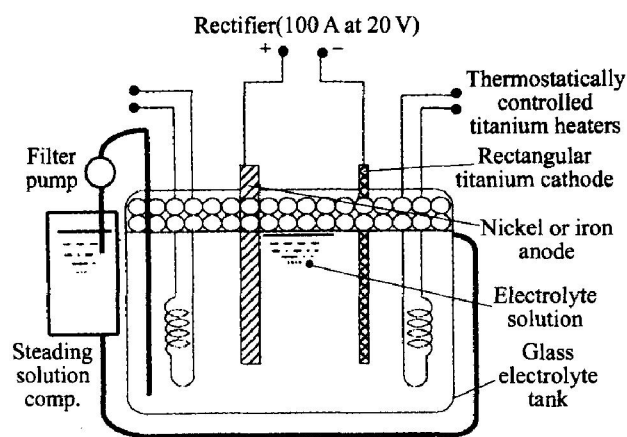


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic drawing of experimental apparatus for alloy foils electrodepositing

阳极为镍板,阴、阳极大小为 $200\text{ mm} \times 200\text{ mm}$, 电解液外循环,并在槽外调整成分使之稳定(其基本组成见表1)。直流电流密度 0.1 A/cm^2 ,通电一定时间后,取出阴极,将箔剥离、水洗、烘干。

1.2 测试方法

原始试样未经表面腐蚀处理,直接在 JSM-35CF 扫描电镜下观察合金箔的表面组织形貌、组织结构。

将合金箔浇注于树脂中,制取断面抛光试样,经表面腐蚀处理后,在 JSM-35CF 扫描电镜下观察合金箔的断面组织形貌、组织结构。

合金箔的电阻率采用四探针法测定,试样大小为 $150\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 。

合金箔磁性能检测采用 LDJ9 000 振动样品强磁计检测。由于实验样品为箔片,而不是箔带,只

能在开路磁场条件下测定箔片 ($10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$) 的磁性能。箔片与线圈相比,饱和磁值 B_s 应当较接近,但矫顽力 H_c 和磁导率 μ 相差很大,采用箔片试样,其矫顽力 H_c 比采用线圈试样大得多,而磁导率 μ 比采用线圈试样小得多。因此,本研究磁性能测试结果并不能表示材料的标准磁性能值,而只有相对比较意义。为了说明研究合金箔的磁性能优劣,作为对比,采用同样的检测方法测定了商用冷轧坡莫合金 1J34、1J65、1J79 3 个试样的磁性能。

另外,虽然磁性材料需要经过热处理,但一般热处理是在制成器件后进行的,依材料用途和加工方法不同,热处理工艺也不同。尽管热处理可显著改善其磁性能,特别是提高磁导率和降低矫顽力,但材料的原始磁性能仍是其决定性因素。本研究仅测定了未经热处理的原始态合金箔的基本磁性能,并与未经热处理的轧制态商用坡莫合金作比较。

2 结果及分析

2.1 组织形貌

纯铁箔、铁基合金箔、纯镍箔、镍基合金箔晶体组织结构如图2所示。纯铁箔正面(与电解液接触面)粗糙、背面(与阴极板接触面)光滑,不经任何表面腐蚀处理,在电镜下可以直接观察到晶界及其表面形貌;断面经腐蚀处理后,可观察到其晶粒大小及形状,在厚度方向上,纯铁箔沿其生长方向晶粒成柱状,在高倍显微镜下可以看到单个柱状晶内有许多等轴亚晶,亚晶的大小为几百纳米级。

铁基合金箔背面不经腐蚀处理,电镜下看不到晶界;而其正面,即使不经腐蚀处理,其晶粒形状和大小十分清晰。从合金箔表面形貌看,随着合金

表1 电解液基本组成

Table 1 Composition of solution and process parameters in electrodepositing bath

Electrolyte compositions	$\rho/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$					pH	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	$J_k/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
Iron foil	500					1.0~2.0	90~95	0.1
Fe-Ni foil ¹⁾	500		10~200			0.5~1.5	90~95	0.1
Fe-Co foil ²⁾	500				3~40	0.5~1.5	90~95	0.1
Fe-Ni-Co foil ³⁾	500				20~40	0.5~1.5	90~95	0.1
Ni foil				300		2.5~3.5	60~65	0.1
Ni-Fe foil ⁴⁾		30~45		200		3.0~4.0	60~65	0.1

Notes: 1) Fe-Ni foil composition changed by varying Ni^{2+} ion concentration.

2) Fe-Co foil composition changed by varying Co^{2+} ion concentration.

3) Fe-Ni-Co foil composition changed by varying Co^{2+} and Ni^{2+} ion concentration.

4) Ni-Fe foil composition changed by varying Fe^{2+} ion concentration.



图 2 电沉积铁、镍基合金箔的组织形貌
Fig. 2 SEM images of electrodeposited iron and nickel based foils

元素含量的增加, 晶粒缺陷越来越少。Fe-Ni、Fe-Co、Fe-Ni-Co 合金箔表面图像显示只有一种晶体, 说明合金元素 Ni、Co 与 Fe 形成了一种固溶体结构。

纯镍箔正面不经腐蚀处理, 其晶界也很明显; 但其背面, 不经腐蚀处理, 看不到晶界。断面经腐蚀处理后, 电镜下可显示其组织结构, 纯镍箔晶粒细小, 呈球状, 且沿电沉积过程箔的厚度增长方向, 晶粒逐渐增大。

镍基合金箔正面和背面若不经腐蚀处理, 电镜下不能显现其组织形貌; 断面经腐蚀后, 可以看出其晶粒大小在 3 μm 以下, 且呈球状。与纯镍箔相

比, 其晶粒稍大, 且沿电沉积过程箔的厚度增长方向, 晶粒逐渐增大, 但镍基合金箔组织比纯镍箔更加致密。

2.2 磁性能

受样品大小所限, 不能按标准制成闭路线圈测定其磁性能。因此, 在直流开路磁场条件下, 测定了纯铁箔、铁基合金箔、镍基合金箔的磁滞回线, 如图 3 所示; 磁化曲线, 磁导率计算结果如图 4 所示。由于箔片开路磁场的测试结果与闭路线圈的有很大差异, 为了比较其磁性能, 在相同条件下测定了传统坡莫合金箔的磁滞回线和磁化曲线。饱和磁

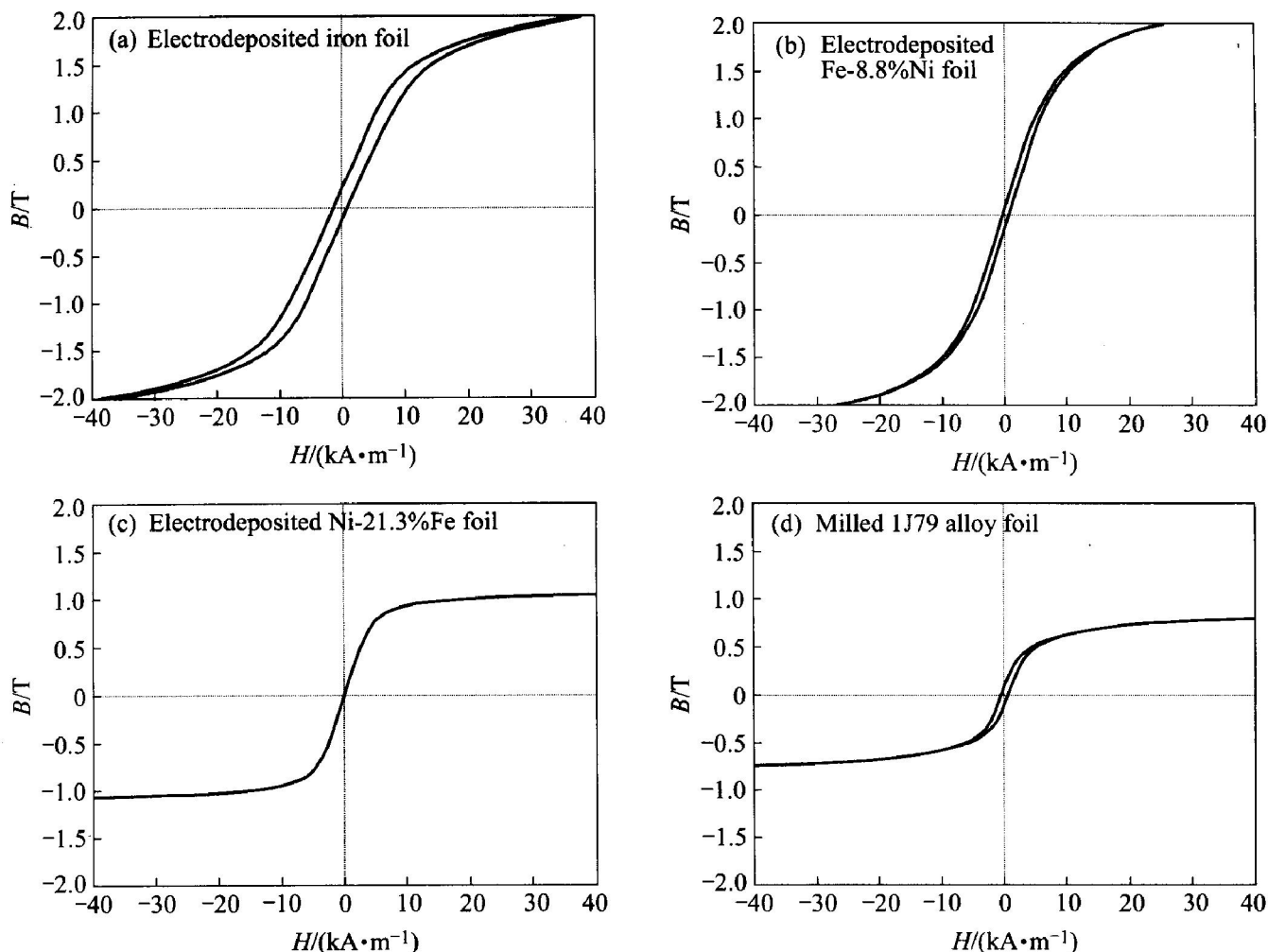


图 3 直流开路磁场条件下, 电沉积铁、镍基合金箔及坡莫合金 1J79 箔磁滞回线

Fig. 3 Comparison of hysteresis loss between iron-based, nickel-based alloy foils and Permalloy 1J79 foil

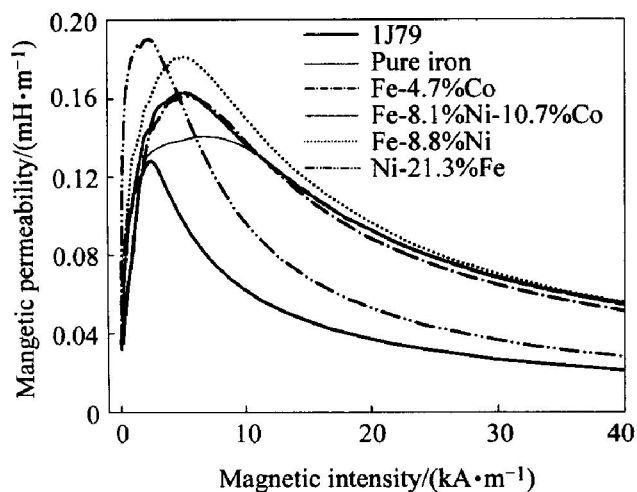


图 4 直流开路磁场条件下, 电沉积 Fe-Ni 合金箔的磁导率及与坡莫合金比较

Fig. 4 Comparison of magnetic permeability between Fe-Ni alloy foils and Permalloy foils

感应强度 B_s 、剩磁 B_r 、矫顽力 H_c 、最大磁导率 μ_m 及电阻率 ρ 等磁性能列于表 2。

测试结果表明: 电沉积纯铁箔、铁基及镍基合金箔具有良好的磁性能, 特别是电沉积 Ni 基合金箔及电沉积铁基 Fe-8.8%Ni 合金箔, 其主要磁性能指标显著优于传统的熔融—铸造—轧制方法生产的坡莫合金箔带, 但电阻率偏低。虽然电沉积镍基合金箔的饱和磁感应强度低于铁基合金箔, 但其磁导率和矫顽力显著优于铁基合金箔; 电沉积 Ni 基合金箔剩磁几乎为零, 表现出超顺磁性; 电沉积纯铁箔及铁基合金箔有很高的饱和磁感应强度, 少量合金元素 Ni 和 Co 的加入能显著降低材料的矫顽力, 并提高其磁导率, 而不影响其饱和磁感应强度, 且 Ni 的影响比 Co 的影响更为显著; 但过度增加 Ni 或 Co 的含量, 材料的矫顽力又增加, 磁导率也下降。

3 讨论

电沉积纯铁箔的金相组织与熔融铸造纯铁金相

表 2 电沉积 Fe-Ni 合金箔及轧制坡莫合金箔在直流开路磁场条件下的磁性能

Table 2 Magnetic properties of electrodeposited alloy foils at condition								
Material	Sample number	Composition, w / %	Thickness/ μm	B _s / T	B _r / T	H _c / A·m ⁻¹	μ _m / mH·m ⁻¹	ρ/ (μΩ·cm)
Electrodeposited iron foil	0	Pure iron	60	2.247	0.2613	1670	0.132	10.3
Electrodeposited Fe-Ni foils	01	Fe-3.11Ni	42	2.183	0.0856	489	0.158	17.4
	05	Fe-8.79Ni	32	2.217	0.0996	480	0.182	25.2
	12	Fe-14.56Ni	43	2.259	0.0933	513	0.161	28.8
Electrodeposited Fe-Co foils	23	Fe-4.70Co	36	2.105	0.0600	532	0.162	15.8
	19	Fe-8.64Co	39	2.232	0.1351	910	0.136	19.0
	20	Fe-15.41Co	42	2.373	0.1839	1086	0.143	23.7
Electrodeposited Fe-Ni-Co foils	14	Fe-8.1Ni-10.7Co	41	2.247	0.1129	607	0.165	27.0
	15	Fe-8.0Ni-8.0Co	40	2.263	0.1175	745	0.146	26.1
	16	Fe-6.0Ni-15.9Co	40	2.280	0.1591	977	0.148	22.2
Electrodeposited Ni-Fe foils	2T21	Ni-30.7Fe	45	1.108	0.0076	29	0.167	22.8
	2T39	Ni-21.3Fe	30	1.082	0.0102	38	0.191	22.1
Milled Permalloy	IJ34	Fe-34Ni-29Co-3Mo	45	1.544	0.0503	357	0.123	53.9
	IJ65	65Ni-35Fe	45	1.378	0.1426	740	0.136	24.3
	IJ79	Fe-80Ni-4Mo	35	0.806	0.0955	532	0.129	54.5

组织十分相似^[7],但其晶粒大小要比熔铸纯铁的小一个数量级,其电阻率和饱和磁感应强度也比熔铸纯铁的稍大,矫顽力比熔铸纯铁高,这可能是因其晶粒小的原故。尽管热处理后晶粒有所长大,但由于其厚度薄,晶粒大小变化不大,因而磁电性能变化也不大。

电沉积纯铁箔与电沉积纯镍箔表面相类似:底面光滑,正面手感粗糙;在一个大的晶粒内包含许多大小不等的细小亚晶,如图 5、6 所示,亚晶大小为纳米级。纯铁箔和纯镍箔在电沉积过程中其表面上存在许多晶体生长点,小的晶体不断长大,并又产生新的晶体生长点,这是其表面粗糙的原因。不同的晶粒不断向自由面生长,直至相邻晶体连成一

体,两个相邻晶粒的接触面形成一个大晶界,所以在高倍显微镜下可以观察到大晶粒内包含许多亚晶。

电沉积金属箔的底面,即靠近阴极板的一侧,晶粒很小,呈纳米晶。但随着箔厚的增加,晶粒尺寸逐渐增大。这说明电镀(镀层厚度几微米)容易得到纳米晶的镀层组织^[5],而电沉积不易得到组织均匀的纳米晶组织。

与纯铁箔和纯镍箔不同,电沉积铁-镍(钴)合金箔表面光滑致密,电镜下观察不到独立的晶粒生长点,晶粒生长可能是不同的晶粒同时沿着晶面长大。镍和钴对铁有细化晶粒的作用,随着镍含量的增加,晶粒越来越小,当由铁基合金变为镍基合金后,即使在 5 000 倍电镜下也观察不到表面晶界。断面经腐蚀处理后,可依稀观察到晶界。合金元素 Ni、Co 细化晶粒的作用归根于电极反应机理,在相同的电极电压下,Fe²⁺ 的析出所伴随的副反应 2H⁺→H₂ 小,而 N²⁺、Co²⁺ 的析出所伴随的副反应 2H⁺→H₂ 大,由于 H₂ 气泡的阻碍作用,使得晶粒生长受到抑制。电沉积过程副反应 2H⁺→H₂ 的作用也可能是合金箔磁性能高于熔融轧制合金箔磁性能的主要原因。

电沉积铁基和镍基合金箔有很好的磁性能(结果见图 7),较熔铸轧制铁基和镍基合金带,其磁性能显著提高,主要原因可能是由于其晶粒细小,接近纳米晶的原故。电沉积纯铁箔工艺简单,成本低,磁性能好,表面粗糙易于复合,可作为磁性包装材料^[8,9]。较熔铸轧制坡莫合金,电沉积坡莫合金的剩磁很小,表现出很好的超顺磁性。这也说明其

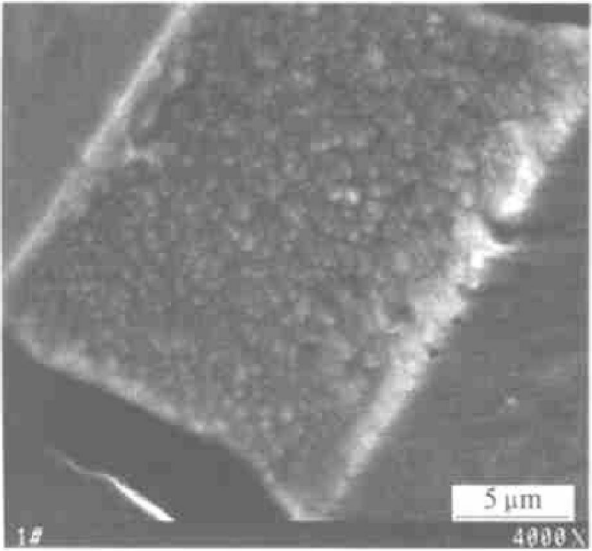


图 5 纯铁箔大晶粒中的亚晶
Fig. 5 Subgrains within big crystal of pure iron foil

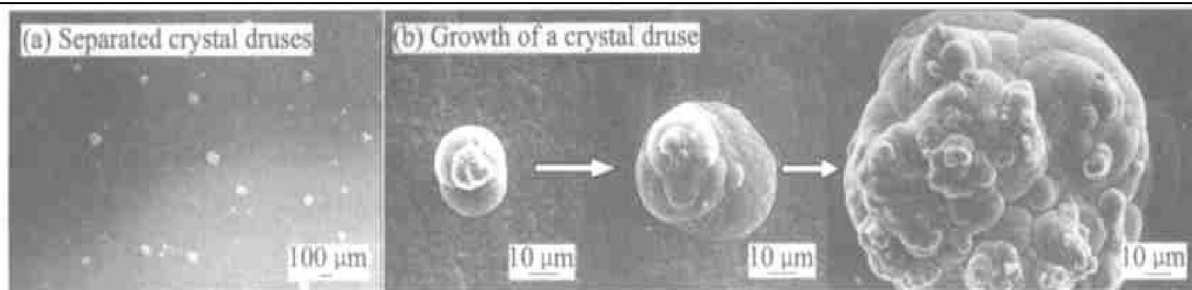


图 6 电积过程中的晶粒生长
Fig. 6 Crystal growth during electrodepositing

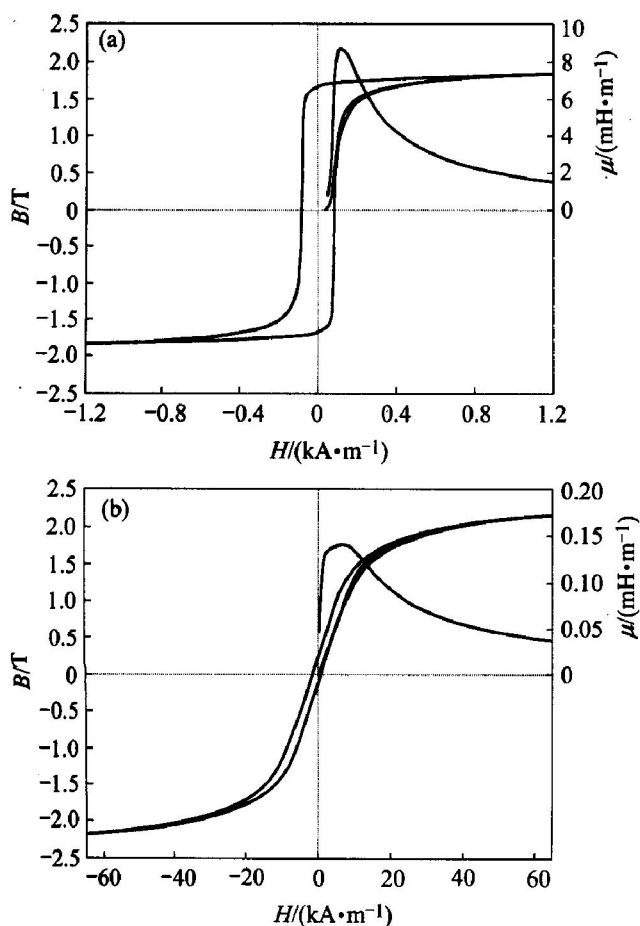


图 7 电沉积纯铁箔片开路磁场和
电沉积纯铁箔带线圈闭路磁场测试结果比较

Fig. 7 Comparison of examined
results between different types of sample
(a) —Circuit loop; (b) —Foil sheet

晶粒非常小, 因为一般超顺磁性出现在颗粒临界尺寸 10 nm 量级^[10]。作为磁屏蔽材料, 电沉积坡莫合金很理想, 但是, 如作为铁芯材料, 其电阻率不够高。

文献[11, 12]报导了在电解液中添加 0.005~10.000 g/L 乙烯二胺或二乙烯三胺, 可使 Ni-20% Fe 电镀合金膜电阻率显著提高。但这是对电镀磁性膜而言, 对于电沉积合金箔, 试验研究表明, 即使电解液中只添加 1.0 g/L 二乙烯三胺, 也很难

成箔, 箔的脆性大, 难于完整剥离。如果在电解液中添加适当次亚磷酸钠, 则可沉积出表面质量好、电阻率较高的坡莫合金箔, 如当电解液中添加 0.5~1.0 g/L 次亚磷酸钠, Ni-20% Fe 合金箔电阻率可提高到 65 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 左右, 达到铁芯材料的要求。

箔片在开路磁场条件下的测试结果与闭路线圈测试结果相比有很大差异, 如采用该技术在工业上生产的 60 μm 厚纯铁箔未经热处理绕成内径 25 mm、外径 32 mm、高 10 mm 的标准线圈, 其测试结果为: 最大磁导率 $\mu_m = 8.9 \text{ mH/m}$ 、矫顽力 $H_c = 81.9 \text{ A/m}$, 0.8 kA/m 磁场中的磁感应强度 $B_0 = 1.75 \text{ T}$ 。而相同材料箔片在开路磁场条件下, 最大磁导率仅为 0.13 mH/m, 矫顽力达 1 670 A/m; 0.8 kA/m 磁场中的磁感应强度几乎为 0。由此可见, 开路磁场测得的结果要比闭路磁场中的差得多。尽管本文所测得的电沉积 Fe、Ni 基合金箔基本磁性能指标不能与成熟的软磁材料性能作比较, 但通过与具有良好软磁性能的坡莫合金 1J34、1J65、1J79 在采用相同测试方法所得测试结果的比较, 仍可说明电沉积 Fe、Ni 基合金箔具有良好软磁性能, 电沉积 Fe、Ni 基合金箔带生产技术是值得开发的。当然, 相应的热处理技术还有待于研究。

4 结论

电沉积纯铁、铁基及镍基合金箔呈微晶态。镍基合金箔晶粒大小 2 μm 左右, 其主要磁性能指标显著优于 1J79 坡莫合金箔。电沉积铁基合金箔具有很高的饱和磁感应强度和磁导率, 其矫顽力同 1J79 坡莫合金箔相当, 但电阻率较 1J79 坡莫合金箔低。

REFERENCES

- [1] MacCormack I B, Corner W D, Tanner B K. Magnetic

- properties of electro-deposited Iron foil[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1981, 17(6): 2940 - 2942.
- [2] 赵奇金, 李日辉, 赵德厚, 等. 电解法生产镍铂的工业应用[J]. 金属学报, 1997, 33(11): 1194 - 1198.
ZHAO Qíjīn, LI Rìhuī, ZHAO Dèhòu, et al. Industrial application of the technology producing nickel foil by electrolysis[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(11): 1194 - 1198.
- [3] 卢燕平, 张明, 叶志远, 等. Fe-10Ni 合金沉积条件的研究[J]. 材料保护, 1989, 22(5): 14 - 16.
LU Yānpín, ZHANG Míng, YÉ Zhìyuǎn. Study on the electro-deposition conditions of Fe-10Ni alloy[J]. Materials Protection, 1989, 22(5): 14 - 16.
- [4] Lai S H F, McGeough J A. Electroforming and mechanical properties of iron-nickel alloy foil[J]. Journal of Mechanical Engineering Science, ImechE, 1979, 21(6): 411 - 417.
- [5] Czerwinski F, Szpunar J A, Erb U. Structural and magnetic characterization of nanocrystalline Ni-20% Fe permalloy films[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2000, 11: 243 - 251.
- [6] Martincic E, Dufour-Gergan E, Bosseboeuf A. et al. Activities of the PFM on permalloy thin films deposition and magnety devices[J]. Preparation, Properties and Application of Thin Ferromagnetic Films, 2000(6): 93 - 100.
- [7] 宋维锡. 金属学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1980. 4 - 7.
SUN Wéixī. Metallography[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1980. 4 - 7.
- [8] Kamoi A. Application of electrodeposition iron foil as the material for magnetic shields[J]. Surface Technology, 1991, 42(1): 50 - 56.
- [9] 日本开发出超薄纯铁箔包装材料[EB/OL]. <http://main.pack.net.cn>, 2002. 10.
- [10] 冯端. 金属物理学(第四卷): 超导电性和磁性[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 580.
FENG Duan. Metal Physics(Vol. 4): Electric Property and Magnetic Property of Superconductive Materials[M]. Beijing: Science Press, 1998. 580.
- [11] Harris, Thomas M, Clair S, et al. Electroplating bath for nickel-iron alloys and method[P]. US 5683568. 1997. 11.
- [12] High density magnetic recording head[EB/OL]. <http://www.coe.waseda.ac.jp/osaka/C-e.html>, 2002. 4.

(编辑 龙怀中)