

热处理温度对电沉积纳米晶 Ni-Fe 合金箔的组织与性能的影响

董虎林, 郭占成, 刘丽妍

(北京科技大学 生态与循环冶金教育部重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 在氢气气氛下对电沉积法制备的粒径 10 nm 左右的纳米晶 Ni-Fe 合金箔进行中温热处理(200、300、400 和 500 °C); 利用扫描电镜观察合金箔的截面组织形貌; 采用 X 射线衍射仪检测合金箔的晶体结构和粒径; 利用软磁材料直流磁性测试装置测试合金箔的直流磁特性。结果表明: 在氢气气氛中, 300 °C 热处理保温 1 h 后, 合金箔的粒径维持在 10 nm 左右, 且直流磁性能最好, 最大磁导率达到 56.4 mH/m, 饱和磁感应强度为 1.56 T, 矫顽力降至 15.0 A/m。

关键词: 纳米晶; 热处理; 电沉积; Ni-Fe 合金箔; 直流磁特能

中图分类号: TG 132.2

文献标识码: A

Effect of heat treatment temperature on microstructure and properties of nanocrystalline Ni-Fe alloy foils prepared by electrodeposition

DONG Hu-lin, GUO Zhan-cheng, LIU Li-yan

(Key Laboratory of Ecological and Recycle Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Nanocrystalline Ni-Fe alloy foils with grain size of about 10 nm prepared by electrodeposition were annealed under hydrogen atmosphere at medium temperatures of 200, 300, 400 and 500 °C. The cross-section microstructure was observed by scanning electronic microscopy, and the crystal structure and grain size were studied by X-ray diffractometry. The direct-current magnetic properties were measured by direct-current magnetic property testing equipment. The results indicate that when the sample is annealed at 300 °C for 1 h, the grain size of Ni-Fe alloy foils is still about 10 nm and the Ni-Fe alloy foils have the best direct-current magnetic properties of maximum permeability 56.4 mH/m, saturation flux density 1.56 T and coercivity 15.0 A/m.

Key words: nanocrystalline; annealing; electrodeposition; Ni-Fe alloy foil; direct-current magnetic property

电沉积Ni-Fe合金箔是一种纳米晶软磁合金。纳米晶软磁合金是近几年开发出来的新型软磁材料, 由于其晶粒尺寸非常小, 且位于晶界处的原子占有较大的体积分数, 与常规粗晶材料相比, 纳米晶软磁材料具有优异的磁学、电学和力学等性能。因而纳米晶软磁材料具有十分广阔的应用前景。

目前, 制备纳米晶材料的方法按其界面形成过程

可分为三大类^[1-2]: 外压力合成, 如超细粉末冷压法和机械合金化^[3-4]; 沉积合成, 如电化学沉积法^[5]和等离子体沉积法; 相变界面形成, 如非晶晶化法^[6]。上述方法各有其优缺点。电沉积法能制备出基本没有空洞的纳米晶材料^[7], 生产成本低, 效率高。因此, 电沉积法是一种最佳的制备纳米晶Ni-Fe合金箔的方法。

电沉积制备纳米晶Ni-Fe合金箔接近非晶态合

金^[8-9],其磁性能明显优于传统轧制薄带。但合金箔磁性能的潜力还没有得到完全的开发,需经过热处理来提高其磁性能^[10]。目前对电沉积法制备的Ni-Fe合金箔的热处理研究较少,且主要是通过高温热处理来增大合金箔内部晶粒尺寸^[8]和改变内部结构^[11],使其磁性能提高。而高温热处理会使合金箔失去本身纳米晶结构所具有的优良磁性能,这大大增加了热处理成本。因此,本文作者对电沉积制备的厚度为20 μm的纳米晶Ni-Fe合金箔进行了中温退火热处理研究,在不改变合金箔纳米晶结构的情况下,通过热处理来提高其磁性能,同时研究了热处理温度对其内部组织结构的影响。

1 实验

1.1 Ni-Fe合金箔的制备方法

电沉积装置阴极采用直径600 mm,宽600 mm的旋转钛辊,维持一定的转速实现连续生成连续剥离,阳极为交替分布的镍板和铁板,阴、阳极间距为100 mm。电解液的主要成分和工艺条件为:FeSO₄·7H₂O 30~45 g/L, NiSO₄·6H₂O 200 g/L,糖精(C₆H₄CONaSO₂) 5 g/L, pH 3~4, 温度60~65 ℃, 阴极电流密度0.05 A/cm²。电解液采用外循环,并将成分在槽外调整稳定。最终产品为幅宽600 mm、厚度20 μm的卷带,其成分为52.5%Ni和47.5%Fe的二元合金,将该材料裁剪绕制成标准线圈进行热处理和性能检测。

1.2 热处理方法

将样品置于普通电阻炉中,抽真空通氮气(反复两次),然后切换为氢气,其流量约为10 mL/min,快速升温至预定温度(分别为200、300、400和500 ℃),保温1 h,获得不同热处理温度下的样品。在300 ℃下进行热处理,保温时间分别为1、3和6 h,获得不同保温时间的热处理样品。最后在氢气气氛下随炉冷却至室温出炉。

1.3 测试及分析方法

将热处理前后各试样截取3~5 cm,并在超声波清洗机中用酒精和丙酮分别清洗2 min,然后在光学显微镜下观测合金箔的表面形貌并进行X射线衍射(日本玛柯MXP21-VAHF)分析。

将合金箔浇注于树脂中,制得截面的金相试样,经过抛光和腐蚀剂腐蚀后,在JSM-35F扫描电镜下观测试样断面的微观组织。腐蚀剂为浓硝酸含量为5%的酒精溶液。

热处理前后的线圈用NIM-2000S软磁材料直流磁性测试仪装置(安泰科技股份有限公司,中国计量科学院生产)测试其磁性能。

利用Scherrer公式计算各试样的粒径尺寸:

$$D_{(hkl)} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

式中 k 为Scherrer 常数,本文取0.94; (hkl) 取(111)晶面; λ 为X射线波长,对于Cu靶, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$; θ 为Bragg角; β 为衍射峰的半峰宽化程度, (°)。

2 结果与讨论

2.1 电沉积Ni-Fe合金箔的组织形貌和结构

电沉积Ni-Fe合金箔的表面组织形貌如图1(a)所

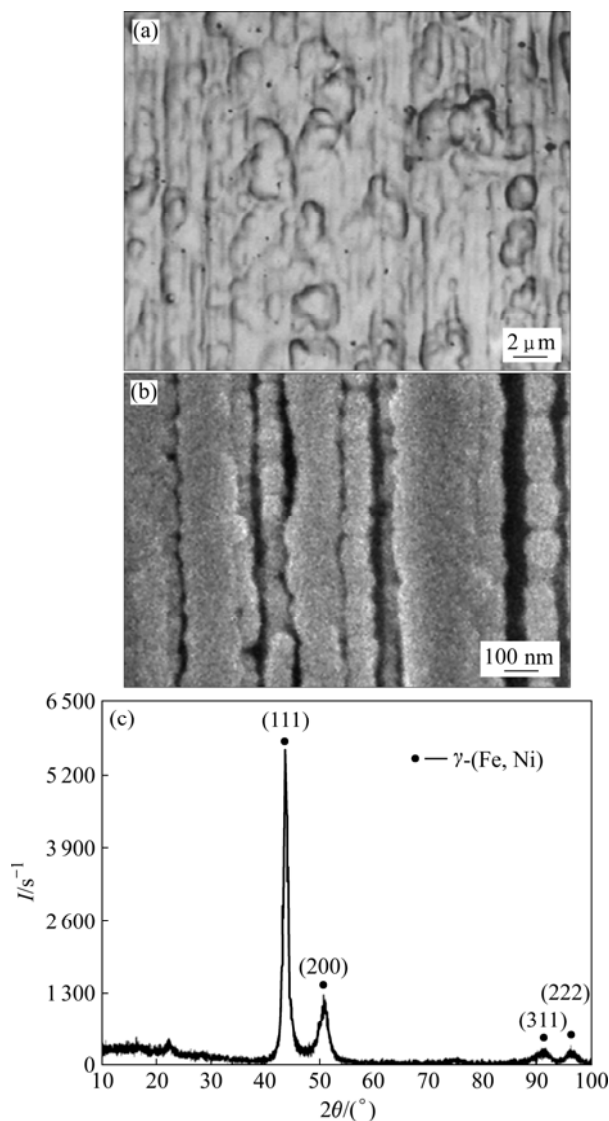


图1 电沉积 Ni-Fe 合金箔的表面(a)、截面(b)形貌和 XRD 谱(c)
Fig.1 Microstructures of surface(a), cross-section (b) and XRD pattern (c) for Ni-Fe alloy foils

示。从图1(a)中可以看到,原始试样的表面呈脊状且看不到明显的晶粒,这是典型的金属电沉积层外部形貌的几何特征^[12],观测其XRD谱(图1(c))可以发现,在衍射角为 $10^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 之间有些杂峰和部分馒头峰,说明试样中存在少量的非晶。将XRD谱与标准卡片(JCPDS卡片47-1417)对照可确定试样为 γ -(Fe, Ni),且没有有序相 Ni_3Fe 出现。合金箔具有明显的(111)晶面择优取向,利用Scherrer公式计算得列其粒径为10 nm左右。因此,可以确定电沉积试样为纳米晶Ni-Fe合金。

图1(b)所示为合金箔截面的SEM形貌。从图1(b)中可以看出,原始试样的截面是亮暗相间的层状组织,亮条组织似圆木堆积排列。层状组织按金属电沉积生长方向层层排列,各层间距均小于100 nm^[13]。对于这种电沉积产生的断面形貌,可能是由于电沉积层结构或成分的周期变化引起的^[14]。结合本实验中电沉积实际条件可知,层状组织的产生是由成分不均匀造成的,而成分不均匀是由于电沉积过程中阴极表面附近pH的周期性变化引起的^[14]。因为电沉积Ni-Fe合金是典型的异常共沉积现象。通常,Ni-Fe合金的电沉积是受活化控制的 Ni^{2+} 和受传质控制的 Fe^{2+} 、 H^{+} 同时沉积的过程。 H_2 的产生会使阴极表面附近的pH瞬时升高,pH的升高会延缓 Ni^{2+} 的沉积,从而使合金中Ni含量下降。

2.2 热处理对Ni-Fe合金箔内部组织形貌的影响

图2所示为不同热处理温度下Ni-Fe合金箔截面的SEM像。与图1(b)比较可以看出,热处理后Ni-Fe合金箔内部结构没有发生明显的变化。由图2(c)、(d)可以看出,400 $^{\circ}\text{C}$ 和500 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后亮条之间有明显的粘连,图2(d)尤为明显,且亮条组织圆木状堆积也不明显,形状比较混乱。而在图2(a)、(b)中没有发现这种现象。这说明在400 $^{\circ}\text{C}$ 以上热处理时,试样内部晶粒开始有长大的迹象,且试样内部组织已经开始均匀化。

2.3 热处理对Ni-Fe合金箔结构的影响

图3所示为热处理后各试样的XRD谱。从图3中可以发现,热处理前后试样均为 γ -(Fe, Ni),且都没有有序相 Ni_3Fe 出现。与图1(c)比较可以发现,200和300 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后,试样没有发生明显的变化,只是峰的强度有所增强,这说明试样进一步晶化,但试样仍然没有晶化完全。图4所示为粒径随热处理温度的变化。从图4中可以发现,200和300 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后,合金箔粒径还维持在10 nm,没有明显的长大趋势。而400和500 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后(图3(c)、(d)),合金箔的XRD衍射峰变得又窄又尖,且峰强也增加了10倍左右。这说明试样得到完全的晶化,而且非晶峰和(311)晶面峰消失。从图4可以看出,400和500 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后粒径开始明显的长大。

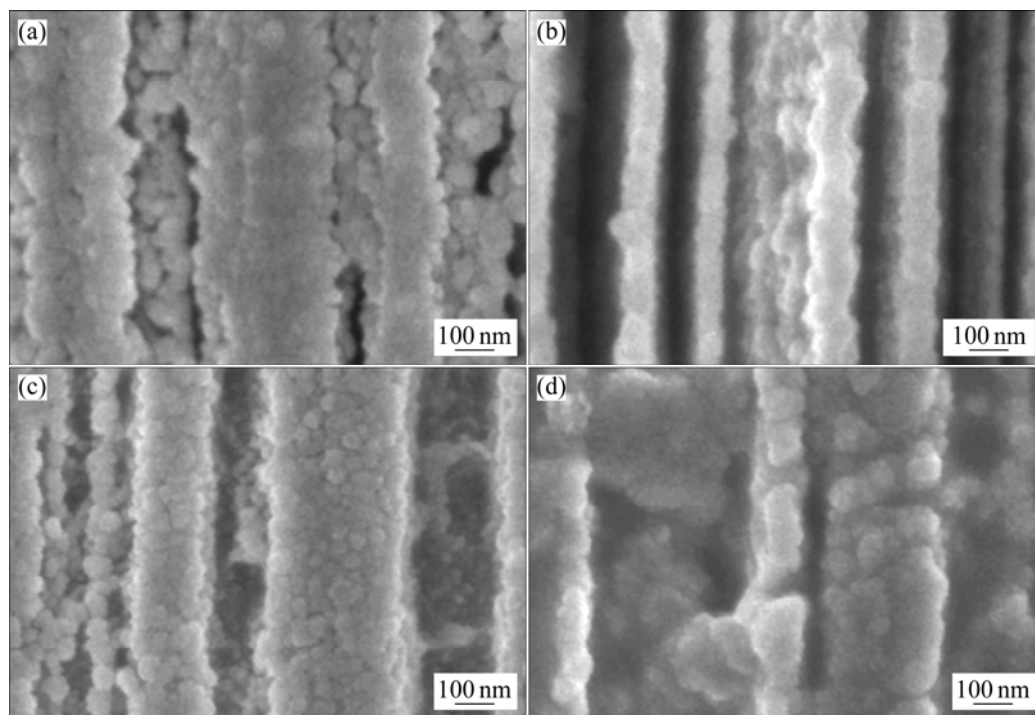


图2 不同热处理温度下Ni-Fe合金箔截面SEM像

Fig.2 SEM images of cross-section of Ni-Fe foils: (a) 200 $^{\circ}\text{C}$; (b) 300 $^{\circ}\text{C}$; (c) 400 $^{\circ}\text{C}$; (d) 500 $^{\circ}\text{C}$

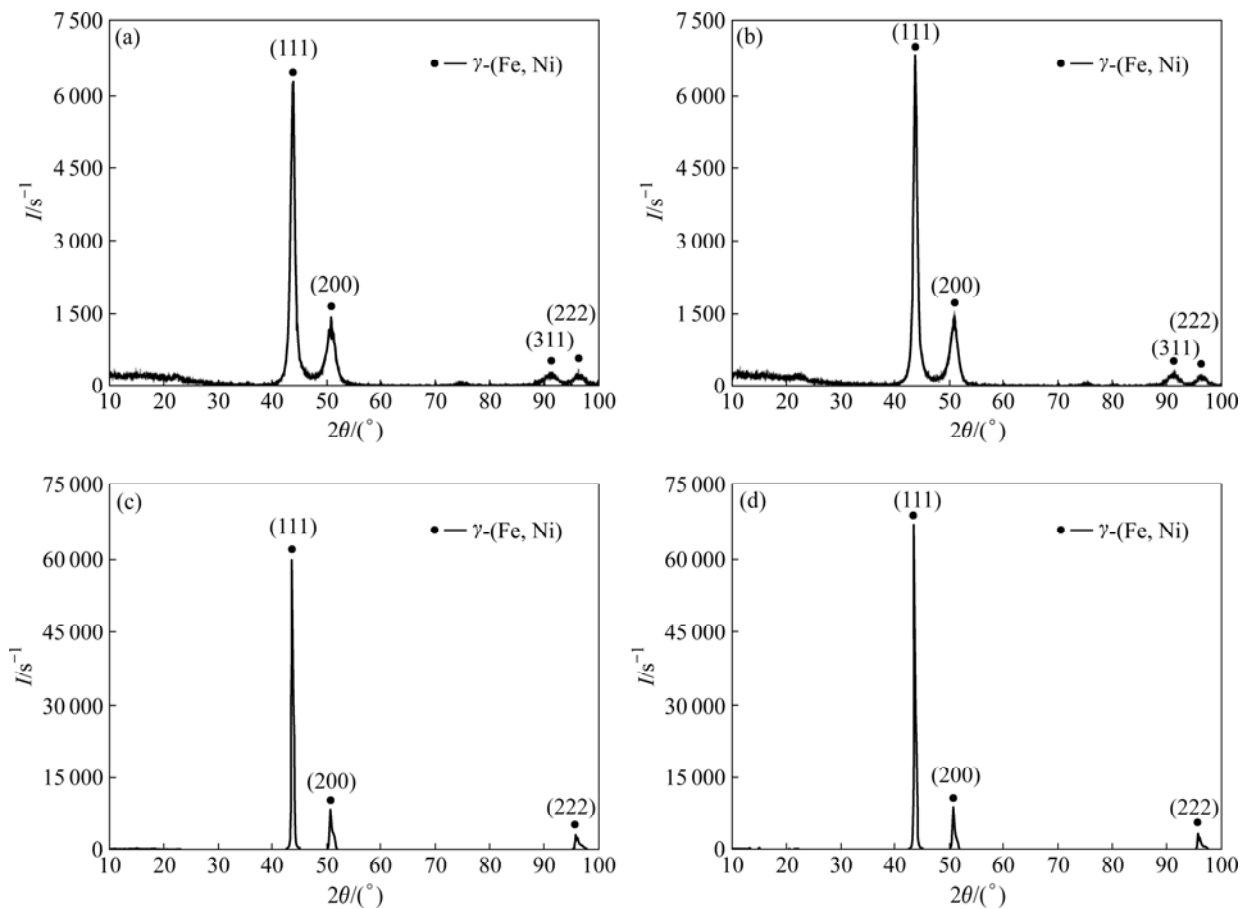


图 3 不同温度热处理后 Ni-Fe 合金箔的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of Ni-Fe foils annealed at 200 °C (a), 300 °C (b), 400 °C (c) and 500 °C (d)

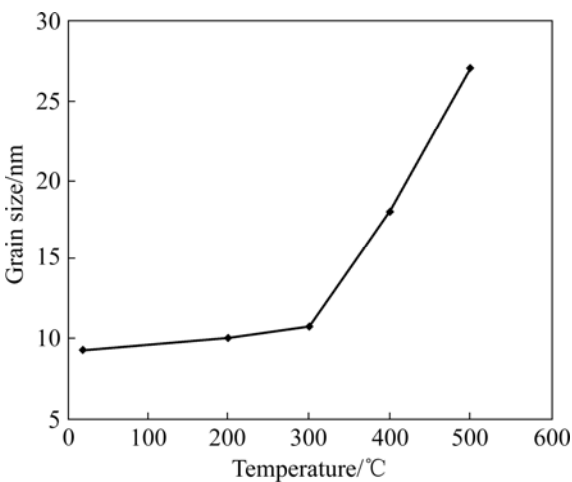


图 4 粒径大小随热处理温度的变化

Fig.4 Evolution of grain size as function of annealing temperature

2.4 热处理对Ni-Fe合金箔磁性能的影响

表 1 所列为热处理前后 Ni-Fe 合金箔磁性能的变化。

化。从表 1 中可以发现,原始试样性能良好。经过 200 和 300 °C 热处理后,试样的饱和磁感应强度(B_{800})和最大磁导率(μ_m)有很大程度的增大,矫顽力(H_c)急剧降低,而剩磁(B_r)有所增加,初始磁导率($\mu_{0.08}$)有所恶化。

表1 不同热处理温度和时间下Ni-Fe合金箔的磁性能

Table 1 Magnetic properties of Ni-Fe foils annealed at different temperatures and time

Condition	B_{800}/T	B_r/T	$H_c/(A \cdot m^{-1})$	$\mu_m/(mH \cdot m^{-1})$	$\mu_{0.08}/(mH \cdot m^{-1})$
As received	1.43	0.96	29.2	22.2	1.07
200 °C, 1 h	1.48	1.04	20.6	36.8	0.68
300 °C, 1 h	1.56	1.18	15.0	56.4	0.71
400 °C, 1 h	0.66	0.43	306.5	0.9	0.46
500 °C, 1 h	0.69	0.44	327.5	1.0	0.62
300 °C, 3 h	1.48	1.11	18.4	47.8	0.78
300 °C, 6 h	1.55	1.19	17.5	53.7	0.68
1 150 °C, 5 h	1.51	0.80	10.9	47.0	3.90

以 300 °C 热处理后试样磁性能最好。而经过 400 和 500 °C 热处理后, 试样的各项磁性能都急剧恶化, 这可能是因为经过 400 和 500 °C 热处理后, 合金箔的晶粒开始长大, 晶粒一旦长大合金箔磁性能将急剧恶化。而电沉积原始试样和经 200 和 300 °C 热处理后的合金箔晶粒都在 10 nm 左右, 表现出由热激发而导致的超顺磁性^[15], 由于合金箔本身具有易磁化方向(111)晶面的择优取向, 从而使其具有良好的磁性能。200 和 300 °C 热处理后合金箔晶体进一步晶化完全且试样更加均匀, 因而其磁性能更加优良。中温热处理后各合金箔试样 $\mu_{0.08}$ 下降, 这与传统的高温热处理后 $\mu_{0.08}$ 提高的规律相反。其具体原因还不清楚, 而且材料经热处理后试样变脆。这可能是因为经热处理后, 合金箔中有少量的脆硬相产生, 脆硬相的产生使合金箔的初始磁导率下降。

经 1 150 °C 保温 5 h 高温热处理后, 合金箔的 B_{800} 为 1.51 T, B_r 为 0.80 T, H_c 为 10.9 A/m, μ_m 为 47.0 mH/m, $\mu_{0.08}$ 为 3.90 mH/m^[16]。与表 1 对比发现, 中温热处理后, 除 $\mu_{0.08}$ 明显变小外, B_r 和 H_c 与高温热处理试样相比性能相当, 而 B_{800} 和 μ_m 则明显优于高温热处理后的试样。

从表 1 中还可以看到, 在 300 °C 热处理温度下分别保温 3 h 和 6 h 的试样磁性能与保温 1 h 试样的磁性能相比没有实质性的变化。这说明延长热处理时间对磁性能没有太大的影响。

3 结论

1) 电沉积制得的 Ni-Fe 合金箔具有纳米晶结构, 且具有(111)晶面的择优取向, 磁性能较好。经过 200 和 300 °C 热处理后对合金箔的纳米晶结构影响不大, 而 400 °C 以上热处理时合金箔内部晶粒开始逐渐长大。

2) 在 300 °C 热处理后, 合金箔的直流磁性能提高, 饱和磁感应强度 B_{800} 达到 1.56 T, 最大磁导率 μ_m 达到 56.4 mH/m, 矫顽力 H_c 降至 15 A/m。这是由于热处理后的合金箔晶化更完全, 晶粒大小维持在 10 nm 左右, 从而使其具有良好的磁性能。而延长保温时间对试样磁性能的影响不大。

3) 虽然热处理后合金箔的磁性能整体上得到提高, 但其初始磁导率 $\mu_{0.08}$ 有所降低。

REFERENCES

- [1] 卢柯, 周飞. 纳米晶体材料的研究现状[J]. 金属学报, 1997, 33(1): 99-106.
LU Ke, ZHOU Fei. Recent research progress on nanocrystalline materials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(1): 99-106.
- [2] SURYANARAYANA C. Nanocrystalline materials[J]. International Materials Reviews, 1995, 40(2): 41-64.
- [3] LU Bin, YI Dan-qing, YAN Biao, YIN Jun-lin, LIU Hui-qun, WU Biao-li, CHEN Xiao-li. Hot-press sintering of MA Fe-based nanocrystalline/amorphous soft magnetic powder[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, 14(4): 686-691.
- [4] KOOHKAN R, SHARAFI S, SHOKROLLAHI H, JANGHORBAN K. Preparation of nanocrystalline Fe-Ni powders by mechanical alloying used in soft magnetic composites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320(6): 1089-1094.
- [5] 刘天成, 卢志超, 李德仁, 孙克, 周少雄, 卢燕平. 电沉积铁镍纳米合金薄膜的结构和性能研究[J]. 功能材料, 2007, 38(1): 138-141.
LIU Tian-cheng, LU Zhi-chao, LI De-ren, SUN Ke, ZHOU Shao-xiong, LU Yan-ping. Investigation on the microstructure and properties of electrodeposited iron-nickel alloy film with nano-structure[J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(1): 138-141.
- [6] 马瑞, 卢斌. 非晶晶化法制备 $\text{Nd}_8\text{Fe}_{83-x}\text{Co}_3\text{Nb}_x\text{B}_6$ ($x=0, 1$) 纳米晶双相复合永磁合金[J]. 贵州工业大学学报: 自然科学版, 2007, 36(5): 15-17.
MA Rui, LU Bin. $\text{Nd}_8\text{Fe}_{83-x}\text{Co}_3\text{Nb}_x\text{B}_6$ ($x=0, 1$) Nanocrystalline two-phase composite permanent magnets prepared by amorphous crystallization[J]. Journal of Guizhou University of Technology: Natural Science Edition, 2007, 36(5): 15-17.
- [7] HAASZ T R, AUST K T, PALUMBO G, EL-SHERIK A M, ERB U. Intercrystalline density of nanocrystalline nickel[J]. Scripta Metallurgica et Materiala, 1995, 32(3): 423-426.
- [8] CZERWINSKI F, SZPUNAR J A, ERB U. Structural and magnetic characterization of nanocrystalline Ni20%Fe permalloy films[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2000, 11(3): 243-251.
- [9] MARTINCIC E, DUFOUR-GERGAN E, BOSSEBOEUF A, QUEMPEL J M, CERCELARU S, NGUYEN A M, AHAMADA B. 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.
- [10] 郭占成, 刘宇星, 刘美凤, 卢维昌. 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.
- GUO Zhan-cheng, LIU Yu-xing, LIU Mei-feng, LU Wei-chang. Magnetic properties and microstructure of electrodeposited Fe and Ni alloy foil[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 273-279.
- [11] 苏长伟, 何凤姣. 电沉积 Fe-Ni 合金箔的热处理研究[J]. 功能材料, 2004, 35(增刊): 3062-3065.
- SU Chang-wei, HE Feng-jiao. Study on heat treatment of electrodeposited Fe-Ni alloy foils[J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35(Supplement): 3062-3065.
- [12] 周绍民, 等. 金属电沉积原理与研究方法[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 243-244.
- ZHOU Shao-min, et al. Principles and research methods of electrodeposition metals[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Press, 1987: 243-244.
- [13] NAKAMURA K, UMETANI M, HAYASHI T. Electrodeposition of iron-rich Ni-Fe alloys from sulphate and chloride baths [J]. Surface Technology, 1985, 25: 111-119.
- [14] EGBERTS P, BRODERSEN P, HIBBARD G D. Mesoscale structure in electrodeposited nanocrystalline Ni-Fe alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 441: 336-341.
- [15] 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.
- [16] 董虎林, 郭占成, 王 志. 热处理对电沉积Ni-Fe合金箔微观结构和磁性能的影响[J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(3): 357-361.
- DONG Hu-lin, GUO Zhan-cheng, WANG Zhi. Effects of heat treatment on microstructure and magnetic properties of electrodeposited Ni-Fe permalloy foils[J]. Journal of University of Sciences and Technology Beijing, 2009, 31(3): 357-361.
- (编辑 李向群)