

·研究简报·

## 电镀镍铁合金的穆斯堡尔谱学研究

余正方 郑裕芳 杨绮琴  
 (物理学系) (化学系)

**关键词:** 电镀, 镍铁合金, 超精细场, 自旋取向

电镀多层镍铁合金工艺是七十年代的新工艺, 它用价廉的铁代替部分镍, 而且合金镀层具有一系列优良的性能。在应用穆斯堡尔谱学方法研究镍铁合金方面, 从 Johnson 等人的工作<sup>[1]</sup>开始, 陆续出现一些有关因瓦(Invar)型镍铁合金和NiFe, Ni<sub>3</sub>Fe的研究论文, 然而他们的研究皆不是电镀产生的镍铁合金, 而文献[2]所研究的只是一种Ni75成份的电镀镍铁合金。

本文作者从以葡萄糖酸盐为络合剂的镀液中获得了具有良好耐腐蚀性和较好外观的新镀层, 并应用穆斯堡尔谱学等方法研究了含铁量为10at%至30at%的镍铁合金镀层, 得出有关它的内部结构以及宏观性能的一些重要的信息。

### 1. 实验

(1) 电镀镍铁合金: 本实验采用电镀双层镍铁合金, 即在钢铁基体上先镀一层30%左右铁的镍铁合金(简称高铁), 然后镀一层约15%铁的镍铁合金(简称低铁), 最后表面镀薄层铬。镀液配方和操作条件见表1。

表1 镀液配方和操作条件

Tab.1. Prescription of bath and operative condition

成份及条件	高 铁		低 铁	
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	45	g/l	45	g/l
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	95	g/l	95	g/l
H <sub>3</sub> Bo <sub>3</sub>	40	g/l	40	g/l
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	18	g/l	7.5	g/l
葡萄糖酸钠	18	g/l	8	g/l
葡萄糖	9	g/l	4	g/l
糖·精	2~4	g/l	2~4	g/l
十二烷基硫酸钠	0.08	g/l	0.08	g/l
791光亮剂			4~6	ml
阴极面积比(Ni:Fe)	6:1~5:1		6:1~5:1	
温 度	60°C		60°C	
pH	3.5~3.8		3.5~3.8	

本文于1986年5月收到

用267ml赫尔槽,在上述条件下通电,电流密度范围以 $3 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ 为佳,所得的阴极镀层为全光亮的。用EDTA滴定镍、比色法测定铁。

(2)取在化学实验室中露放两年零九个月的镍铁镀层,用XD-3Ax射线衍射仪进行x射线分析。

(3)将上述镀层用无水酒精清洁,然后制成 $\phi 16 \text{ mm}$ 的样品,在MS-500型穆斯堡尔谱仪上测其透射谱。放射源为 $^{57}\text{Co/Rh}$ ,约20mci,探测器采用RS-P3-1603型正比计数器。应用Hesse方法<sup>[3]</sup>,由M340计算机算出超精细场分布和平均值。

## 2. 结果与讨论

(1)调节镀液中镍与铁的重量比,可以在一定范围内改变镀层中的含铁量。从图1可见,在其他条件维持一定时,镀液中Ni/Fe(重量比)从6改变到20时,镀层中含Fe量从34%改变到13%。

(2)对含铁为10%~30at%的镍铁合金,进行x射线分析结果,如图2所示,表明它们皆具有面心立方(f. c. c.)的晶体结构。

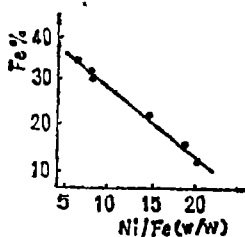


图1 镀液中Ni/Fe(重量比)对镀层含铁量的影响(阴极移动,  $60^\circ\text{C}$ , pH3.3~3.8)  
Fig. 1. Influence of Ni/Fe (w/w) in bath on iron contents in plating layer (cathode moving,  $60^\circ\text{C}$ , pH 3.3~3.8)

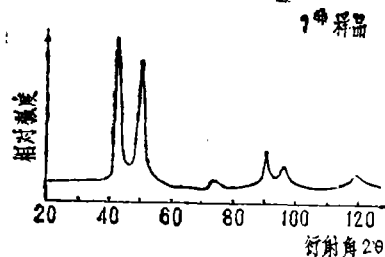


图2 电沉积镍铁合金的x射线衍射图(Cu靶)  
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of electrodeposited iron-nickel alloy (Cu target)

(3)图3及图4分别表示 $\text{Fe}_{25.6}\text{Ni}_{74.4}$ 、 $\text{Fe}_{21.1}\text{Ni}_{78.9}$ 和 $\text{Fe}_{20.1}\text{Ni}_{79.9}$ 的穆斯堡尔谱及超精细场分布。从图3可见,电镀合金中的穆斯堡尔谱形皆为六指形谱线。由图4的超精细场分布曲线看出,分布曲线较窄,其形状与穆斯堡尔谱图3中之对称情况相符合。

表2和图5表示电镀镍铁合金中,平均超精细场 $H_i$ 与铁含量之关系。可见,铁含量在10at%至27at%的范围内,随着铁含量的增大,平均超精细场也线性地增大。

实验所获得的合金谱,如图3所示,从左至右标志六指峰的宽度(FWHM)分别为: $\Gamma_1$ 、 $\Gamma_2$ 、 $\Gamma_3$ ... $\Gamma_6$ ,则皆出现这样的关系:

$$\Gamma_1 > \Gamma_6; \Gamma_2 < \Gamma_5; \Gamma_3 < \Gamma_4;$$

$$\Gamma_1 > \Gamma_2 > \Gamma_3; \Gamma_6 > \Gamma_5 > \Gamma_4$$

上述关系由图6可以清楚的看出。这种谱的宽度变化可能起因于镍铁合金中交换场的范围和铁、镍原子的电和磁性质的不同而造成的小电场梯度和磁偶极场之共存。但这一分析的正确性还有待人们作更多的工作来辨别。

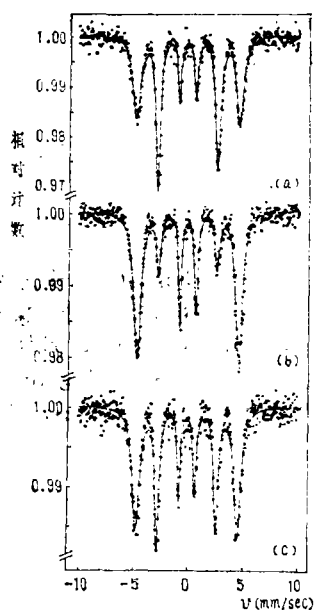


图3 各种成分镍铁合金的穆斯堡尔谱

Fig. 3. Mössbauer spectra of iron-nickel alloys with various components

(a) Fe<sub>25.6</sub>Ni<sub>74.4</sub> (b) Fe<sub>21.1</sub>Ni<sub>78.9</sub>  
(c) Fe<sub>20.1</sub>Ni<sub>79.9</sub>

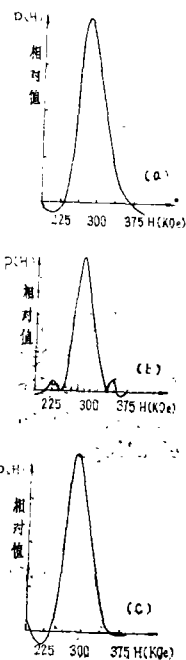


图4 超精细场分布

Fig. 4. Distribution of the hyperfine field

(a) Fe<sub>25.6</sub>Ni<sub>74.4</sub> (b) Fe<sub>21.1</sub>Ni<sub>78.9</sub>  
(c) Fe<sub>20.1</sub>Ni<sub>79.9</sub>

表2 Tab. 2.

样品号	1	2	3	4	5(a)	5(b)	6	7
含铁量(wt%)	26.0	24.72	0.3	19.3	16.6	16.6	15.0	10.0
含铁量(at%)	27.0	25.6	21.1	20.1	17.3	17.3	15.6	10.5
平均超精细场Hi(KOe)	291.8	290.5	287.8	283.1	282.0	283.0	281.3	275.9

(4) 各峰强度比率不是 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3 关系; 2、5 峰强度在不同的铁含量时有较大的变化。这是由于在电镀过程形成的镀层中, 受到镀液内电场分布的影响, 其铁磁畴分布不是完全随机的。同一铁含量的样品, 由于电镀过程中, 镀层在电场中处于不同的位置, 2、5 峰强度有较大的变化。图 7 所示的是取自镀层两个不同位置的同一成份的 Fe<sub>17.3</sub>Ni<sub>82.7</sub> 电镀合金的穆斯堡尔谱及其超精细场分布。

对于由六个吸收峰组成的 <sup>57</sup>Fe 的穆斯堡尔谱, 2、5 峰强度 (A<sub>2,5</sub>) 与 1、6 峰强度 (A<sub>1,6</sub>) 的比值 (A<sub>1,6</sub>/A<sub>2,5</sub>) 和 γ 射线传播方向与吸收体中磁化方向之间夹角 θ 有如下关系: [4]

$$\theta = \sin^{-1} \left\{ \frac{3/2(A_{2,5}/A_{1,6})}{1 + 3/4(A_{2,5}/A_{1,6})} \right\}^{1/2} \quad (1)$$

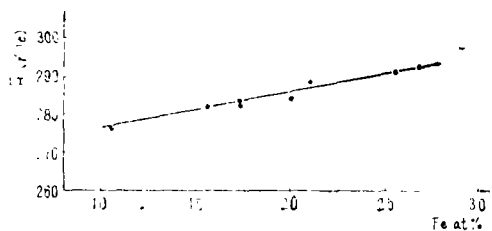


图5 电镀镍铁合金中平均超精细场 $H_i$ 与铁含量(原子比)的关系  
Fig. 5. Mean hyperfine field  $H_i$  versus iron contents (at%) in electrodeposited iron-nickel alloys

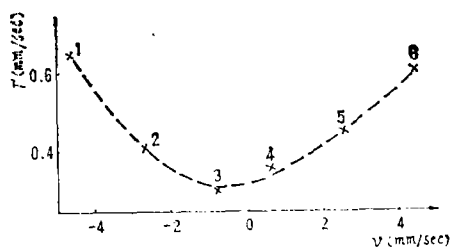


图6  $Fe_{17.3}Ni_{82.7}$ (a)合金之各峰宽度 $\Gamma$ 与各峰的对位位置的速度之关系  
Fig. 6. Each peak width versus velocity corresponding to each peak position in  $Fe_{17.3}Ni_{82.7}$  alloy (a)

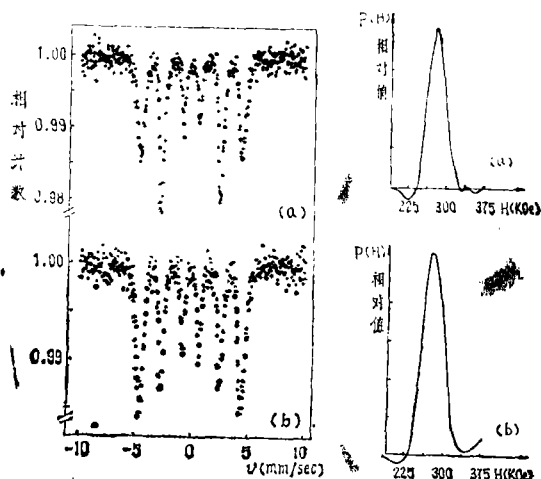


图7 同一成份 $Fe_{17.3}Ni_{82.7}$ 样品, (a)、(b)由于镀层在电场中处于不同位置, 2,5峰强度有较大的变化

Fig. 7. Samples  $Fe_{17.3}Ni_{82.7}$  (a) and (b) with same composition, great change in intensities of the second and fifth peaks of (a) and (b), owing to plating layers were located at distinct position in electrical field during the electrodeposited process, respectively.

表3 列出各样品的  $(A_{2,5}/A_{1,6})$  值, 以及由(1)式算出的  $\theta$  值。

表3 Tab. 3.

样品号	1	2	3	4	5(a)	5(b)	6	7
$A_{2,5}/A_{1,6}$	0.5/3	2.5/3	0.9/3	1.6/3	2.8/3	1.9/3	0.4/3	1.5/3
$\theta$	28.1	61.3	37.3	49.1	65.2	53.4	25.2	47.6

由于所研究的电镀镍铁合金为 *f. c. c.* 结构, 所以当  $r$  射线方向一定时,  $(A_{2,5}/A_{1,6})$  比值的变化主要与自旋的择优取向有关。从样品5的  $\theta$  值可知, 电镀过程中镀液

中电场分布状况对镀层中自旋择优取向起了主要的作用。

(5)在所研究的电镀镍铁合金样品的穆斯堡尔谱中,都没有发现铁的氧化物成分,并且样品表面镀层仍十分光亮,说明这种合金镀层具有良好的耐腐蚀性能。

总之,电镀镍铁合金的许多优越性能是非常突出的,它已逐步应用到生产实际中去,例如国内部分自行车车圈电镀工艺,已用上双层镍铁合金。但在沉积机理研究、工艺条件的选择以及不同体系镍铁合金镀液的比较等方面,仍需深入探讨,使此新工艺能得以进一步的推广应用。

### 参 考 文 献

- [1] C. E. Johnson, M. S. Ridout and T. E. Cranshaw, *Proc. Phys. Soc.*, 81(1963), 1079.
- [2] 陈俊明等, 化学学报, 41 (1983), 11, 1013.
- [3] J. Hesse and A. Rubartsch, *J. Phys.*, E7 (1974), 526.
- [4] K. Haneda and A. H. Morrish, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-12 (1976), 767.

## Mössbauer Spectroscopic Study of Electrodeposited Iron-Nickel Alloys

Yu Zhongfang Zheng Yufang Yang Qiqin

### Abstract

The electrodeposited iron-nickel alloys with composition ranging from 10 to 27 at% Fe were investigated by means of Mössbauer spectroscopy etc. Distribution of the hyperfine field in these f. c. c. iron-nickel alloys was determined from the observed Mössbauer spectra. The relation between the widths of the outer and the inner lines was discussed. The intensity ratios of six lines were not equal to 3:2:1:1:2:3 since the ferromagnetic domain distribution in the samples was not random. The influence of the distribution of the electrical field in the bath was discussed. The great change in intensities of the second and the fifth lines for samples with same composition was observed. This is due to the fact that the plating layers were located at distinct positions in electrical field during the electrodeposited process. No iron oxide appears in these iron-nickel alloys which were placed in a chemical laboratory and exposed in air for 33 months. This indicates that the electrodeposited iron-nickel alloys have a high ability of corrosion resisting.

**Keywords** electrodeposited, iron-nickel alloys, hyperfine field, spin orientation