

试验研究

FeCoNi 合金超细粉体的制备及其微波性能研究

曾国勋^{1,2}, 张海燕^{1,2}, 葛鹰¹, 陈易明¹

(1. 广东工业大学, 广州 510006; 2. 毫米波国家重点实验室, 南京 210096)

[摘要] 采用硝酸盐柠檬酸溶胶凝胶法结合氢还原法制备 FeCoNi 合金超细粉体。用扫描电镜观察粉体的形貌, 用激光粒度分析仪测试粉体的粒度, 结果显示: 合金粉体呈现片状和针状, 粒度分布很宽。将制备的合金粉与石蜡按质量比 80:20 混合制成样品, 在 0.5~8 GHz 内, 采用矢量网络分析仪测试样品的电磁参数。研究结果显示: 合金粉体 $\mu' \geq 2$ 的频率至少高于 3 GHz, 有的达到 6 GHz; 样品的磁导率虚部曲线呈现多模共振的形式。材料反射率计算显示, 合金粉的 5 dB 吸波频宽可达 5.91 GHz(2.09~8 GHz)。

[关键词] 铁磁合金; 超细粉; 电磁参数; 反射率

[中图分类号] TB34

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)03-0001-05

Fabrication and Absorption of FeCoNi Alloy Fine Powders

ZENG Guo-xun^{1,2}, ZHANG Hai-yan^{1,2}, GE Ying¹, CHEN Yi-ming¹

(1. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. State Key Laboratory of Millimeter Waves, Nanjing 210096, China)

[Abstract] Fine powders of FeCoNi with different nominal Co, Ni content were prepared by citric nitrate sol-gel method and thermal treatment in hydrogen atmosphere. The morphology and particle sizes of samples were characterized by SEM and laser particle size analyzer. The results show that FeCoNi powders have a needle-like(or flake-like) shape with a wide particle size disturbance. And the obtained powders were randomly dispersed in paraffin at a mass ratio of 80:20 for microwave electromagnetic parameters test in the frequency range of 0.5~8 GHz. The frequencies of samples whose $\mu' \geq 2$ are at least 3 GHz, for certain samples even as high as 6 GHz. The imaginary parts of complex permeability of the samples exhibit several slightly damped ferromagnetic resonances. The calculation reflection losses of paraffin composites with alloy powders achieve a microwave absorption of 5 dB with a band width of 5.91 GHz(2.09~8 GHz).

[Key words] ferromagnetic alloy; fine powders; electricmagnetic parameter; reflection

铁磁金属具有优良的磁导率, 长期以来受到研究者的广泛重视。在微波段, 铁粉磁导率衰减较快, 难以将高磁导率延伸到较高频率。减小金属粉体粒度(纳米化、亚微米化)^[1-4]、异形化(针状、片状等)^[5-7], 金属颗粒内部掺入绝缘颗粒^[8-9], 金属颗粒表面绝缘包覆^[10-11], 是目前普遍采用的方法。文中采用硝酸盐柠檬酸溶胶凝胶法结合氢还原法制备 FeCoNi 超细片状合金粉, 研究了超细合金粉末的复磁导率和微波反射率特点。

1 试验

1.1 试样制备

采用硝酸盐柠檬酸溶胶凝胶法结合氢还原法制备合金粉。选用 UM12(123) 配方均匀设计表^[12], 令 $x_1 = [\text{Fe}]$, $x_2 = [\text{Co}]$, $x_3 = [\text{Ni}]$ 。将硝酸铁、硝酸钴和硝酸镍(标称化学纯)按表 1 的设计比例混合配成水溶

[收稿日期] 2010-01-29; **[修回日期]** 2010-03-22

[基金项目] 国家自然科学基金对外交流与合作项目(2006 国科金工外资助字第 50610105054); 高等学校博士学科点专项科研基金(20050562002); 广东省自然科学基金(036918); 粤港关键领域重点突破招标项目(20061683); 毫米波国家重点实验室开放课题(K200921)

[作者简介] 曾国勋(1968-), 男, 江西人, 博士, 讲师, 主要从事微波吸收材料制备和性能的研究及教学。

液,加入与溶液中硝酸根离子物质的量相同的柠檬酸,放入氨水,将溶液调成 pH=7 的水溶液,制成溶胶,放入 115 °C 烘箱中烘烤至干胶,将干胶取出、点燃,燃烧后即得多孔疏松的金属氧化物。将这些氧化物放入管式炉中,加热至 600 °C,通氢气还原 2 h 得到 FeCoNi 合金粉末。

将合金粉末与预先融化的聚乙烯蜡按粉/蜡质量比 80:20(合金粉体积分数约为 33%)预混合,放在橡胶混炼机上混炼 10 min,得到 FeCoNi 合金复合材料。

1.2 FeCoNi 合金粉末的表征

将得到的合金粉末进行 X 射线物相分析和 SEM 形貌分析,通过能谱分析获得合金粉末的成分。

取一小部分 FeCoNi 合金复合材料置于环己烷中,

超声波反复振荡清洗,去除聚乙烯蜡,得到金属粒子,放入激光粒度分析仪中测试粉末粒度分布。

1.3 FeCoNi 合金复合材料电磁性能测定

将 FeCoNi 合金复合材料模压制成环状试样(尺寸为 $\phi 7 \text{ mm} \times \phi 3.01 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$),在 AV3618 矢量网络分析仪上,利用传输反射法测试样品在 0.5~8 GHz 的电磁参数。

2 结果与分析

2.1 合金粉末的成分与结构分析

表 1 是各合金粉末的能谱分析结果和设计成分。由表可见,能谱分析结果与设计成分相差较大,这主要

表 1 各合金粉末样品的设计成分与能谱分析结果(质量分数)

Tab.1 Designed alloying component and EDS of the samples for FeNiCo alloy powders

编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]	%
O K	14.48	11.73	4.09	6.05	26.07	4.06	2.24	4.36	1.83	5.00	6.03	2.74	
Fe K	76.15	74.22	63.42	57.92	60.52	46.66	44.23	28.79	26.48	25.93	8.39	5.77	
Fe 设计值	79.6	64.6	54.4	45.9	38.8	32.3	26.4	20.9	15.8	11.0	6.5	2.1	
Co K		6.45	1.64	8.02	8.92	16.70	5.50	1.02	11.62	42.22	4.85	24.65	
Co 设计值	12.8	7.4	39.9	24.8	2.6	48.0	21.5	75.8	45.6	11.1	74.1	36.7	
Ni K	9.36	7.60	30.85	28.01	4.49	32.58	48.03	65.83	60.07	26.85	80.73	66.85	
Ni 设计值	7.7	28.0	5.7	29.3	58.7	19.7	52.1	3.3	38.6	77.9	19.5	61.2	

是原料含量与标称含量相差较大造成的。

图 1 是 FeCoNi 合金粉末的 XRD 物相分析图。由图可知,样品衍射峰出现了明显的矮化与宽化,由此可推断还原得到的粉末晶粒达到纳米级别。制备的合金粉末可分为单相组织的粉末和双相组织的粉末:如图 1a 的 8[#] 样,经过分析是单相组织合金——FeNi₃ 合

金;图 1b 的 10[#] 样主要由 2 种物相的粉末组成:体心立方结构的 α 相与面心立方结构的 γ 相。铁、钴、镍 3 种金属彼此间具有较高的固溶度,这 3 种金属形成的合金衍射峰位较为靠近,实验中制备的合金粉末受衍射峰过少及峰位宽化的影响,较难明确判断 α 与 γ 相所代表的具体合金。

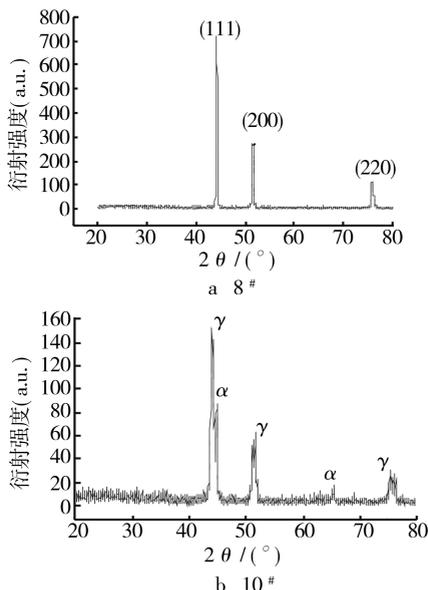
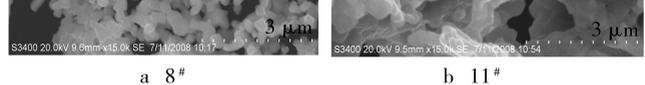


图 1 合金粉末样品的 XRD 物相分析

Fig. 1 XRD of alloy powders

金;图 1b 的 10[#] 样主要由 2 种物相的粉末组成:体心立方结构的 α 相与面心立方结构的 γ 相。铁、钴、镍 3 种金属彼此间具有较高的固溶度,这 3 种金属形成的合金衍射峰位较为靠近,实验中制备的合金粉末受衍射峰过少及峰位宽化的影响,较难明确判断 α 与 γ 相所代表的具体合金。

图 2 是 8[#] 和 11[#] 合金粉末的 SEM 图像。图 2a 中,小颗粒形貌呈“小虫”状,粒度在 600~800 nm 间,有一定的“烧结”现象。图 2b 中,样品颗粒间发生了明显的烧结现象,呈大片状。这种外形与制备工艺有关。用于还原制粉的氧化物是采用化学燃烧法制备的,该法制备的氧化物呈多层片状结构,经过后期氢还原形成较小的金属颗粒,颗粒较小则易发生“烧结”现象,烧



a 8[#] b 11[#]

图 2 合金粉末样品 SEM 分析

Fig. 2 SEM images of FeNiCo alloy powders

结也多在同层内发生,从而形成片状颗粒外形。此种外形对提高材料的电磁损耗有利^[13]。

图 3 是经混炼分散的合金粉末粒度分布图。从图 3a 可见,5[#] 样品的粒度分布较宽,其中,小于 1.375 μm 的约占 55%,大于 5.5 μm 的也有近 20%。从图 3b 可见,6[#] 样品大于 6.5 μm 的约占 50%,约为 1 μm 的近 20%。在混炼分散过程中,粉末受到石蜡的粘滞

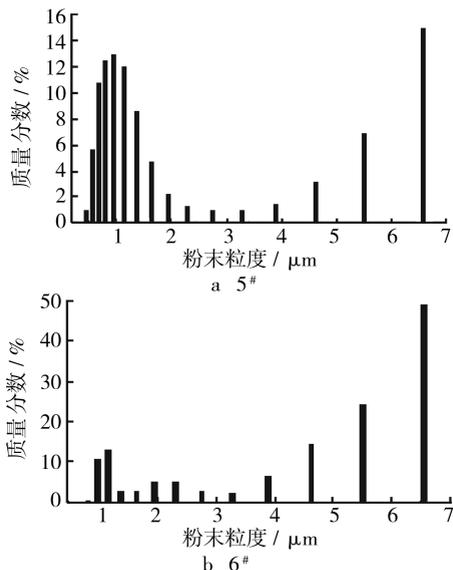


图 3 经过混炼分散的 5[#] 和 6[#] 样品的粒度分布

Fig. 3 The particle size distribution of FeCoNi powders blended and dispersed with wax by two role blender

力作用和二棍的剪切力作用,较大的颗粒能够被粉碎、变小。但对比粒度分布与粉末 SEM 图像,发现颗粒粒度差距较大,这主要是由于石蜡的粘滞力偏小,在混炼中无法促使有不同程度烧结粘连的小颗粒完全分开。

2.2 合金复合材料复介电常数分析

图 4 是各配方合金粉末样品的复介电常数曲线图。从图中可见,样品的介电谱主要有如下特征:

1) 介电实部和虚部对频率响应均不明显,在测量频率内,基本保持不变。如:2[#] 样品 $\epsilon' \approx 12.5, \epsilon'' \approx 1$; 5[#] 样品 $\epsilon' \approx 9.7, \epsilon'' \approx 0.5$ 。

2) 介电实部对频率响应不明显,虚部对频率有一定响应。如:1[#] 样品 $\epsilon' \approx 15, \epsilon'' \approx 1.39 \sim 3.85$; 3[#] 样品 $\epsilon' \approx 18, \epsilon'' \approx 2.28 \sim 6.8$; 4[#] 样品 $\epsilon' \approx 14, \epsilon'' \approx 0.769 \sim 2.53$; 6[#] 样品 $\epsilon' \approx 14.5, \epsilon'' \approx 1.15 \sim 3.21$; 7[#] 样品 $\epsilon' \approx 16.5, \epsilon'' \approx 1.29 \sim 4.48$; 8[#] 样品 $\epsilon' \approx 24, \epsilon'' \approx 1.48 \sim 9.10$; 9[#] 样品 $\epsilon' \approx 18.5, \epsilon'' \approx 1.47 \sim 4.73$; 11[#] 样品 $\epsilon' \approx 21.0, \epsilon'' \approx 1.91 \sim 6.19$; 12[#] 样品 $\epsilon' \approx 20, \epsilon'' \approx 1.65 \sim 5.47$ 。这些样品介电虚部的数值均随频率升高而逐渐增大。

3) 介电实部和虚部均对频率有明显响应。如: 10[#] 样品 $\epsilon' \approx 46.77 \sim 19.77, \epsilon'' \approx 37.2 \sim 12.59$ 。实部随频率升高而下降,虚部随频率升高逐渐下降。

总而言之,这 12 个样品的复介电常数普遍不高。

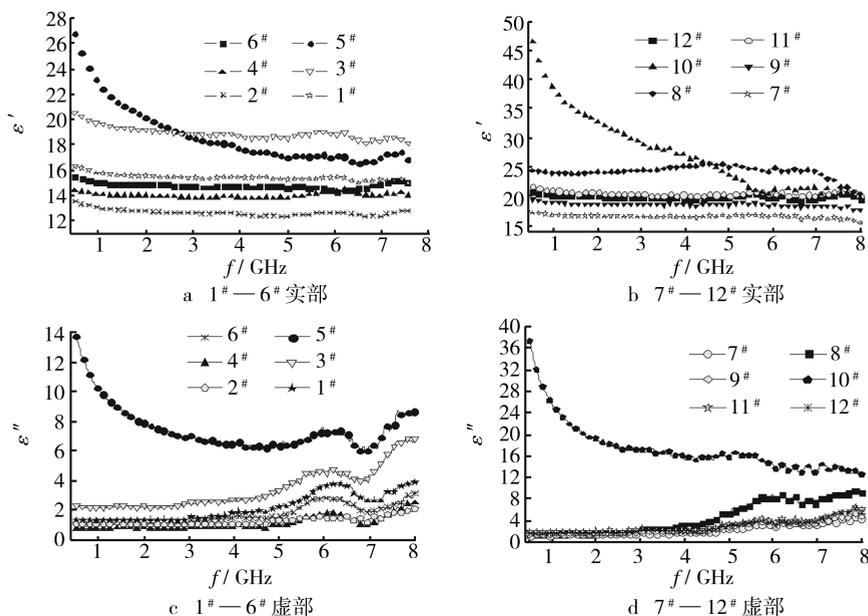


图 4 各配方样品的复介电常数曲线

Fig. 4 The complex permittivities as a function of frequency for the experimental samples

2.3 合金复合材料复磁导率性能分析

图 5 是各合金复合材料样品的复磁导率曲线,从图 5 可见,各样品的复磁导率实部和虚部均对频率有

一定的响应,在较宽的频率范围内,均有一定的磁导率。以 $\mu' \geq 2$ 为标准,各样品 $\mu' \geq 2$ 的最高频率(低于此频率,材料的 μ' 均大于 2)见表 2,可以看出,各样品

表 2 FeCoNi 合金复合材料复磁导率实部 $\mu' \geq 2$ 的最高频率 f_{\max} Tab. 2 The maxima frequency (f_{\max}) for $\mu' \geq 2$ of FeNiCo alloy powders wax composites

样品	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]
f_{\max}/GHz	3.49	4.68	4.79	5.77	0	4.86	5.18	3.63	4.33	6.24	3.49	3.39

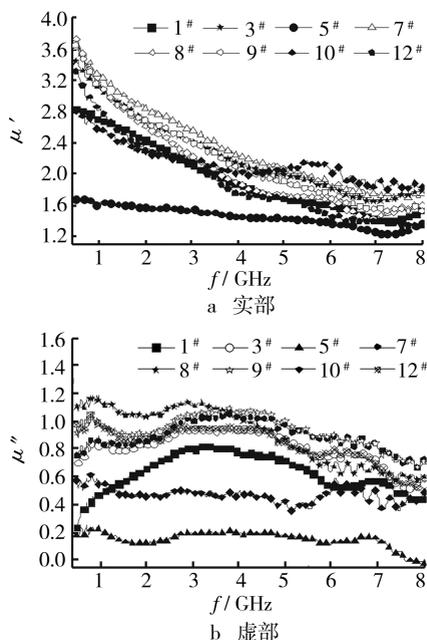


图 5 各合金复合材料样品的复磁导率曲线

Fig. 5 The complex permeabilities as

a function of frequency for wax composites

$\mu' \geq 2$ 的频率可延伸到 3 GHz 以后,有的甚至到达 6 GHz。在较低填充比下,仍能获得较高的磁导率,说明实验制得的合金粉具有较好的磁导率性能。5[#] 样品的 μ' 在测试频段内均小于 2,是由于样品被严重氧化造成的。

当外加交频电磁场作用于金属颗粒时,金属颗粒会感应出感生电流——涡流,涡流会产生磁场,该磁场方向与外场方向相反,抵触外场的变化。当颗粒间相互连接形成宏观导电网络时,涡流就会形成宏观范围的大的涡流,造成复合材料的复介电常数大幅提高,而复磁导率大幅下降。趋肤深度 δ 可由下式表示:

$$\delta = [2/(\omega\mu\sigma)]^{1/2} \quad (1)$$

对于 Fe, $\mu = 2\pi \times 10^{-7}$, $\sigma = 1 \times 10^7$, 若 $f = 10 \times 10^9$ Hz, 则 $\delta_{\text{Fe}} \approx 10^{-6}$ m。在实验涉及的频率下,趋肤深度应在微米数量级。提高铁磁金属颗粒的磁导率通常采用 2 种方法:1) 颗粒表层绝缘化,即在表层形成一层非导电层,将颗粒表层彼此隔离,将涡流限制在单个颗粒内,避免“宏观涡流”;2) 细化颗粒,当颗粒粒度小于电磁场的趋肤深度时,颗粒也能较好地传递外场,获得较高磁导率。从表 1 可知,每个样品都含有一定量的氧,这些氧主要是还原合金颗粒表面被空气氧化带来的。氧化形成的氧化物包裹在颗粒外层,起到绝缘作用,防止“宏观涡流”的出现,这对减小合金复合材料的复介

电常数也有利。从图 3 粒度分析可知,某些样品粉碎后有一部分粒度小于 $1 \mu\text{m}$,即小于或等于 GHz 量级的趋肤深度,这对提高复合材料的磁导率有利。虽然各样品的大部分粉末的粒径大于 $1 \mu\text{m}$,但一个大颗粒内部实际是由许多小颗粒局部连接构成(见图 2),在小颗粒间还有许多空洞,这有利于提高颗粒的内部电阻,抑制涡流,进一步提高趋肤深度,对提高材料的磁导率有利。此外,合金粉末的颗粒外形多为片状,该外形有较高的去极化因子,也有利于提高材料的介电损耗和磁损耗^[13]。

由于本实验的粉末均具有上述优点,因而在较宽的频率范围内,可保持一个较高的磁导率水平。

从图 5b 可见,许多样品的复磁导率虚部有较宽、平的损耗峰,中间可见若干个小峰。可用符合交换共振模式的 Aharoni 模型^[14-15]来解释这一现象。对于球型的铁磁颗粒,交换共振模式的共振频率 ω_{kn} 由公式(2)给出:

$$\omega_{\text{kn}}/\gamma_0 = C \cdot \mu_{\text{kn}}^2 / (r^2 \cdot M_s) + H_0 - 4\pi M_s / 3 + 2K_1 / M_s \quad (2)$$

式中: γ_0 是旋磁比; μ_{kn} 是与粒子尺寸无关的特征值; M_s 是饱和磁化强度; C 是交换强度; r 是粒子的名义几何尺寸; H_0 是外磁场强度; K_1 是磁晶各相异性常数。由公式(2)可知,对于特定材料,铁磁共振频率强烈依赖于粒子名义尺寸 r 。在微波场中,微米级粉末与亚微米级粉末的复磁导率虚部曲线特征不尽相同:微米尺寸的铁磁颗粒是多磁畴结构,其虚部曲线会出现宽而弱的共振峰;随频率增大,曲线下降较快;亚微米尺寸粒子的虚部曲线则有丰富的共振现象^[16]。当铁磁颗粒粒度分布很宽,形状不规则时,其复磁导率虚部曲线就会出现多个铁磁共振峰。由于实验样品中存在多种粒度和形状不同的合金粉(见图 2 和图 3),有些样品的粉末还是双相结构(见图 1),不同相结构会产生各自不同的共振模式,因此有多个共振模式产生,进而形成多个共振峰,多峰组合最终使实验样品复磁导率虚部曲线具有含宽且平的损耗峰、内有若干小峰的特征。

2.4 合金复合材料微波反射性能分析

假设吸波层厚度为 2 mm,将 12 种样品的电磁参数代入反射率计算公式(3)和(4),得到 FeCoNi 合金粉的反射率曲线,见图 6。

$$Z_{\text{in}} = Z_0 (\mu_r/\epsilon_r)^{1/2} \tanh[j(2\pi fd/c)(\mu_r/\epsilon_r)^{1/2}] \quad (3)$$

$$R = 20 \lg |(Z_{\text{in}} - Z_0)/(Z_{\text{in}} + Z_0)| \quad (4)$$

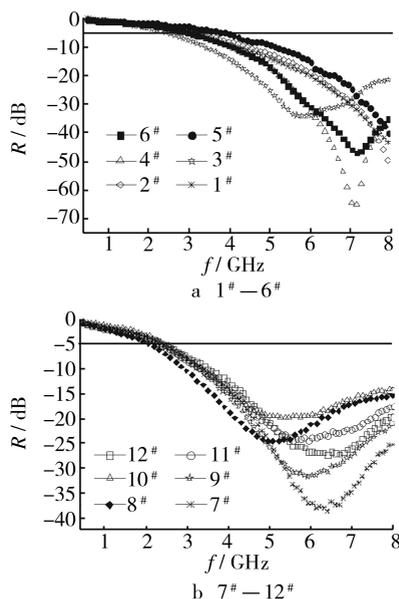


图 6 各样品的微波反射率性能对比
Fig. 6 Frequency dependence of reflection losses for wax composites

式中： Z_{in} 为吸波体的微波入射阻抗； Z_0 为自由空间阻抗； μ_r 和 ϵ_r 为材料的相对复磁导率和相对复介电常数； f 为微波频率，GHz； d 为吸波体厚度； c 为自由空间光速； R 为反射损失，dB。从图 6 可知，随频率升高，各样品的反射率逐渐下降，某些样品的最低反射率达到 -70 dB 和 -40 dB，有的吸收峰在 8 GHz 以后仍暗示有较好的宽频吸波效果。除 5# 样品由于被严重氧化造成低频吸波效果较差外，其他样品分别在 2.5 ~ 3 GHz 之间反射率就开始低于 -5 GHz。其中，8# 样品的反射率从 2.09 GHz 就开始不高于 -5 dB。说明实验制备的样品均具有较好的低频吸波频宽，8# 样品的吸波效果最好。

3 结论

1) 采用柠檬酸硝酸盐溶胶凝胶法结合氢还原法制备的 FeCoNi 合金粉末为超细粉体，粒度分布较宽，其相组成有单相或双相(体心立方结构和面心立方结构)。

2) 在测试范围内，FeCoNi 合金粉末的复介电常数对频率的响应有 3 种情形：复介电常数保持不变；仅复介电常数虚部随频率增加而逐渐增加，实部基本不变；复介电常数实部、虚部均对频率有明显响应。实验制备的样品复介电常数普遍偏小。

3) 实验制备的 FeCoNi 合金粉末均有较好的复磁导率， $\mu' \geq 2$ 的频率普遍可到 3 GHz，最高可延伸到 6 GHz 附近。在 0.5 ~ 8 GHz 内，磁导率损耗峰呈宽而平的曲线形状，呈现多模共振的模式。

4) 采用柠檬酸硝酸盐溶胶凝胶法结合氢还原法制备的 FeCoNi 合金粉末具有较好的低频吸波带宽。

[参 考 文 献]

- [1] Lee Back Hee, Ahn Bong Su, Kim Dae Gun, et al. Microwave Structure and Magnetic Properties of Nanosized Fe-Co Alloy Powders Synthesized by Mechanochemical and Mechanical Alloying Process [J]. Materials Letters, 2003, 57:1 103-1 107.
- [2] 陈利民, 亓家钟, 朱雪琴, 等. 纳米 γ -(Fe, Ni) 合金颗粒的微观结构及其微波吸收特性[J]. 微波学报, 1999, 15(4): 312-316.
- [3] Wang Wei, Guan Jian-guo, Zha Su-ling, et al. Microwave Permeability Change of FeCo Nanocrystalline During High Energy Ball Milling [J]. Journal of Wuhan University of Technology-mater Sci Ed, 2006, 21(1): 16-18.
- [4] Lu B, Dong X L, Huang H, et al. Microwave Absorption Properties of the Core/Shell-type Iron and Nickel Nanoparticles [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320:1 106-1 111.
- [5] Kim Moom Suk, Eui Hong Min, Koh Jac Gui. Comparison of the Effects of Particle Shape on Thin FeSiCr Electromagnetic Wave Absorber[J]. Journal Magnetism and Magnetic Material, 2009, 321:581-585.
- [6] 童国秀, 官建国, 张五一, 等. 纳米铁纤维与羰基铁粉共混制备轻质宽频吸波涂层材料[J]. 金属学报, 2008, 44(8):1 001-1 005.
- [7] 于美, 刘建华, 李松梅, 等. Ni 纳米线的制备及其微波吸收电磁性能[J]. 金属学报, 2007, 43(1): 99-102.
- [8] Liu Jiu-rong, Masahiro Itoh, Machida Ken-ichi. Frequency Dispersion of Complex Permeability and Permittivity on Iron based Nanocomposites Derived from Rare Earth-iron Intermetallic Compounds[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408:1 396-1 399.
- [9] Liu X G, Geng D Y, Meng H, et al. Microwave Absorption Properties of FCC-Co/Al₂O₃ and FCC-Co/Y₂O₃ Nanocapsules [J]. Solid State Communications, 2009, 149: 64-67.
- [10] Wang Xian, Zhou Gong-rong, Luo Hao, et al. Microwave Properties of Surface Modified Fe-Co-Zr Alloy Flakes with Mechanochemically Synthesized Polystyrene [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 480: 761-764.
- [11] 童国秀, 官建国, 王维, 等. 羰基铁核壳复合粒子的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2008, 22(1): 102-106.
- [12] 李云雁, 胡传荣. 实验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005:232.

2.2 Sn²⁺的还原峰

从表2中1[#]的数据可见,在氟硼酸介质中,Sn²⁺仅有1个还原峰-0.370 V。在氟硼酸介质中,Sn²⁺以Sn(BF₄)₂存在,因此氟硼酸介质中的Sn²⁺还原电位较硫酸介质中的Sn²⁺还原电位(Sn²⁺低电位峰为-0.240 V^[6])负移。

2.3 添加剂对Sn²⁺还原峰的影响

2.3.1 OP-10 乳化剂

从表2中5[#]的电位可知,在氟硼酸介质中,OP-10使大量析氢电位由1[#]的-0.410 V正移至-0.360 V,但在参照液1[#]的Sn²⁺还原电位-0.370 V之前,因而无法看出OP-10对Sn²⁺还原电位的影响。

2.3.2 DL01

从表2中2[#]的电位可看出,在氟硼酸介质中由于加入DL01,与参照液1[#]相比,多了一个Sn²⁺的低电位还原峰-0.230 V,而高电位峰(-0.360 V)较参照液1[#]的高电位还原峰正移0.010 V。

DL01是希夫碱,在酸的作用下会质子化并酸解,且会与Sn²⁺形成配合物,使DL01带正电。在氟硼酸介质中,由于Sn(BF₄)₂是中性粒子,而形成的DL01与Sn²⁺的配合物带正电,因此有利于低电位还原并使得高电位还原峰正移。

2.3.3 DL02

从表2中3[#]的电位可知,在氟硼酸介质中,DL02使得大量析氢电位正移至-0.360 V,实验中还发现其析氢电流值最低为4×10⁻⁵ A,掩盖了Sn²⁺的还原峰。

2.3.4 DL03

DL03是醇醛缩合物,室温下转变成烯醛缩合物,在稀硫酸中会质子化,电镀时会减少近阴极区自由H₃O⁺的浓度,致使大量析氢电位负移^[6]。在氟硼酸介质中,从4[#]的电位可知,DL03使Sn²⁺的还原电位正移至-0.320 V,与参照液1[#]的电位相比,正移了0.05 V。DL03在氟硼酸介质中质子化后带正电,比HBF₄更优先吸附在阴极区使之析氢电位正移,从而使Sn²⁺的放电电位亦正移,因为只有放H₂后,Sn²⁺才

能沉积。

2.4 Co²⁺的极化作用及与Sn的共析

将表2中7[#],8[#]与参照液1[#]进行对比,可见在加入少量Co(BF₄)₂及各添加剂时,低电位Sn-Co还原峰为-0.210 V,且极化曲线上可观察到峰电流(12×10⁻⁵ A)约为参照液1[#]高电位峰电流(4.2×10⁻⁵ A)的3倍,说明少量的Co(BF₄)₂及各添加剂促进了Sn²⁺的电沉积。

2.5 光亮剂的作用

在氟硼酸盐镀锡溶液中,DL01和DL03在低电位区有极化作用;而在DL01和DL03存在的情况下,少量Co(BF₄)₂与Sn²⁺协同共析,在高、低电位区均有极化作用。因此,DL01,DL03及少量Co(BF₄)₂可用作氟硼酸盐高速镀锡、锡铅合金、锡铜合金和锡铅钴合金的光亮剂^[3-5]。

3 结论

DL01,DL03及少量Co(BF₄)₂可用于氟硼酸盐高速镀锡、锡铅钴合金的光亮剂,少量的Co(BF₄)₂及相应的添加剂促进了Sn²⁺的电沉积。

[参 考 文 献]

- [1] 柳玉波. 表面处理工艺大全[M]. 北京:中国计量出版社, 1996:253.
 - [2] 李鸿年. 电镀工艺手册[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1989.
 - [3] 罗序燕,李东林. 铜线材氟硼酸盐高速电镀光亮合金[J]. 表面技术,2004,33(4):67-68.
 - [4] 罗序燕,陈火平,李东林. 铜线材酸性高速电镀致密光亮锡、锡铜合金[J]. 材料保护,2002,35(10):20-23.
 - [5] 罗序燕,李东林,罗国添. 新型酸性镀锡光亮剂的表征及其性能[J]. 材料保护,2001,34(10):11-12.
 - [6] 罗序燕,陈火平,朱传华,等. 硫酸光亮镀锡、锡钴合金镀液极化曲线的研究[J]. 材料保护,2008,41(10):72-74.
- (上接第5页)
- [13] 葛副鼎,朱静,陈利民. 吸收剂颗粒形状对吸波材料性能的影响[J]. 宇航材料工艺,1996,(5):42-49.
 - [14] Aharoni Amikam. Exchange Resonance Modes in a Ferromagnetic Sphere [J]. Journal of Applied Physics, 1991, 69 (1): 7 762-7 764.
 - [15] Aharoni Amikam. Effect of Surface Anisotropy on the Exchange Resonance Modes [J]. Journal of Applied Physics, 1997, 81(2):830-833.
 - [16] Viau G, Fievet V F, Fievet F. Size Dependence of Microwave Permeability of Spherical Ferromagnetic Particles [J]. Journal of Applied Physics, 1997,81(8): 5 546-5 548.