

# 超声化学镀对烧结钕铁硼磁体抗腐蚀性能的影响

严 密 张小星 吴 磊

(浙江大学硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

**摘要:** 采用超声波化学镀方法,研究了在频率为 40 kHz 超声波条件下化学镀 Ni-P 合金对烧结 NdFeB 磁体抗腐蚀性性能的影响,测定了超声功率对沉积速度和镀层磷含量的影响,观察了超声场对镀层表面形貌和 Ni-P 镀层耐蚀性的影响.结果表明,随着超声功率的增大,沉积速度增加,而镀层磷含量略有降低.与无超声场下的 Ni-P 化学镀层相比,超声条件下化学镀 Ni-P 合金组织更加细小,排列更加紧密,有更加优良的耐蚀性,能有效的保护 NdFeB 磁体.

**关键词:** NdFeB 超声波 化学镀 耐蚀性

**中图分类号:** TG174.445 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2006)02-0100-03

## 1 引言

作为第三代稀土永磁材料的 NdFeB 合金具有较高的饱和磁化强度、磁能积和矫顽力,且资源丰富、价格低廉,使其应用范围十分广泛.但 NdFeB 合金在潮湿的环境中,由于富 Nd 相的存在,使得磁体容易产生晶间腐蚀<sup>[1]</sup>,其耐蚀性差;另外, NdFeB 磁体在高温的工作条件下,会发生氧化造成硬磁性相 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 的损失,严重恶化其磁性能<sup>[2]</sup>.因此对 NdFeB 磁体进行表面防护处理极为重要.目前, Nd-FeB 磁体表面防护处理的方法主要有电镀镍<sup>[3,4]</sup>、电镀镍<sup>[5]</sup>、电泳涂覆<sup>[6]</sup>等.但由于存在镀层结合力弱、抗蚀能力不足等缺点,表面防护迄今为止仍是限制 NdFeB 磁体应用的关键问题之一.

化学镀获得非晶态镍磷合金是一种简单易行的方法,作为许多易腐蚀材料的抗蚀保护层取得了很好的抗蚀效果.国内外有不少关于在超声波条件下进行化学镀的研究报道:Mallory 研究了不同超声波频率(25 kHz 和 40 kHz)对酸性化学镀镍层的硬度以及含磷量的影响<sup>[7]</sup>, Park 等人也研究了不同超声波频率(28 kHz、40 kHz 和 68 kHz)以及不同的 pH 值(4.3~5.7)对镀层的沉积量、含磷量和表面光滑程度的影响<sup>[8]</sup>.而对 NdFeB 磁体的表面化学镀镍也有很多相关的工作.张天顺等<sup>[9]</sup>及龚捷等人<sup>[10]</sup>研究了在 NdFeB 磁体表面进行化学镀镍的工艺.这些研究报道表明化学镀镍得到的非晶态 Ni-P 合金镀层具有高耐蚀、高稳定性、低的磁屏蔽性,可以作

为 NdFeB 磁体的理想涂层之一.但是由于 NdFeB 磁体材料制备工艺的限制,其表面粗糙、孔隙多,人们经过大量的实验发现,传统的化学镀工艺仍然不能充分的满足磁体的防护要求.本文提出了将超声化学镀的方法应用到 NdFeB 磁体的表面防护上,着重考察了超声功率对沉积速度和镀层磷含量的影响,以及超声场对 Ni-P 镀层表面形貌和耐蚀性的影响,获得了新的有意义的结果.

## 2 试验方法

烧结 NdFeB 磁体样品为 20 mm × 20 mm × 3 mm 的方块.样品打磨抛光后,经超声波除油、活化,再在超声场中进行 Ni-P 化学镀.优化的化学镀液的基本配方见表 1.镀液 pH 值控制在 8.50 ± 0.02,温度控制在 55℃ ± 1℃,超声波频率为 40 kHz.化学沉积速率采用重量法来测量.

用 FEI SIRION 场发射扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDX)观察合金形貌和分析合金成分.电化学测试采用英国 Solartron 公司生产的 SI1287 电化学工作站,测定了镍磷合金镀层在未除氧 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线.研究电极为面积 1 cm<sup>2</sup> 的 Ni-P 合金,辅助电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极,扫描速度 2 mV/s.

**Table 1** Chemical composition of the electroless plating bath

chemical composition	concentration/g·L <sup>-1</sup>
Ni <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	28
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	30
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	30
NH <sub>4</sub> Cl	14
NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O(adjust pH value)	
stabilizer	4 × 10 <sup>-6</sup>

定稿日期:2005-08-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50471041)

作者简介:严密,男,博士生导师,从事磁性材料和材料表面处理研究

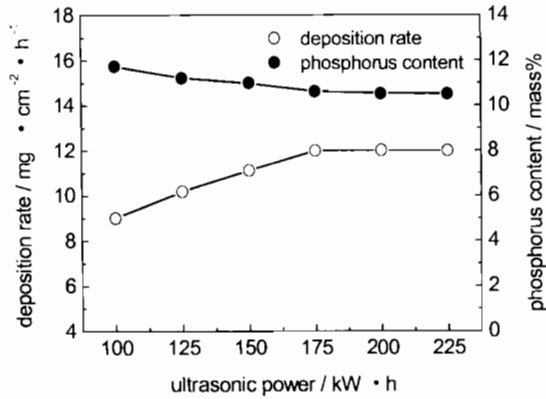


Fig. 1 Effect of ultrasonic power on deposition rate and phosphorus content of the Ni-P film

### 3 结果与讨论

#### 3.1 超声功率对沉积速度和镀层磷含量的影响

超声功率对化学镀沉积速度和镀层磷含量的影响见图 1. 可知, 随着超声功率的提高, 化学镀沉积速率逐渐提高, 当超声功率达到 175 kW·h 时, 沉积速度达到最大值 11.9 mg/(cm<sup>2</sup>·h), 超声功率超过 175 kW·h 后, 沉积速率趋于平稳. Mallory<sup>[7]</sup>研究表明, 在镀槽中用增加搅拌速度的方法, 可以使镀覆速度增加到最大值, 再增加搅拌速度, 沉积速率会趋于平稳, 这和试验结果是相吻合的.

随着沉积过程的进行, 催化表面的 H<sup>+</sup> 浓度不断提高, 反应速度会下降. 但在超声场的作用下, 催化表面所富集的微小氢气泡也被超声空化所震碎, 加快了氢气的析出, 促进反应速率向正方向移动, 反应速率增加. 反应速率提高到一定程度后, 稳定剂有效浓度成为反应速率的控制环节, 这缘于随着超声功率的提高, 搅拌速率的增加提高了稳定剂在工件表面的扩散, 提高了它在工件表面的浓度. 搅拌促使反应速率增加, 而稳定剂有效浓度增加则提高工件表面的稳定性, 两者协同作用逐渐使反应达到平衡, 反应速率趋于稳定.

镀层磷含量随着超声功率的提高略有下降. 表

面产生的 H<sup>+</sup> 会从催化表面迅速迁移, 超声功率越强, 迁移效果越明显, 镀层表面的 H<sup>+</sup> 越少, 催化反应表面的 pH 值越大, 致使沉积层磷含量略有下降<sup>[11]</sup>.

#### 3.2 超声波对镀层表面形貌的影响

利用扫描电镜分别观察常规化学镀层和在功率为 125 kW·h、频率为 40 Hz 超声场下化学镀层的表面形貌(图 2). 可知, 外加的超声场对镀层的形貌组织产生较大的影响. 在两种情况下, Ni-P 合金组织均呈胞状结构, 但常规化学镀获得的 Ni-P 合金组织中胞状物粗大, 尺寸分布不均, 且胞状物之间存在狭长的沟道(如图 2a 箭头所示), 以致镀层孔隙率大, 影响了耐腐蚀性; 胞状物不同位置含 P 量的差异较大, 增加了电化学腐蚀的电流密度, 影响了耐腐蚀性. 在超声场中所得镀层, 颗粒明显细小、均匀且排列紧密(图 2b). 表面形貌的改善与超声震荡的空化作用有关<sup>[12]</sup>, 空化作用提高了 NdFeB 表面的催化活性, 增加了反应体系中的活性自由基. 附着在预先沉积表面的氢气泡能够顺利溢出, 反应体系中 Ni<sup>2+</sup> 离子和 H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> 向催化活性表面的扩散速度的提高, 使 Ni<sup>2+</sup> 顺利沉积在活化基体表面, 沉积层更加均匀致密.

#### 3.3 超声场对镍磷镀层耐腐蚀性的影响

在功率为 125 kW·h、频率为 40 Hz 超声场下和无超声场作用下所得的化学镀 Ni-P 层在 3.5% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线见图 3. 可知, 与没有超声场作用的化学镀镀层相比, 超声场中所得镀层在溶液中的腐蚀电位正移, 腐蚀电流密度减小, 说明镀层在该腐蚀介质中的热力学稳定性提高, 耐腐蚀性更好. NdFeB 材料表面多孔, 在超声场作用下, 均匀致密的沉积层减小了镀层不同部位的成分差异和超声波的空化作用使 NdFeB 基体表面活化, 同时反应体系中的传质过程加速、镀层致密、孔隙率小、耐腐蚀性能更好.

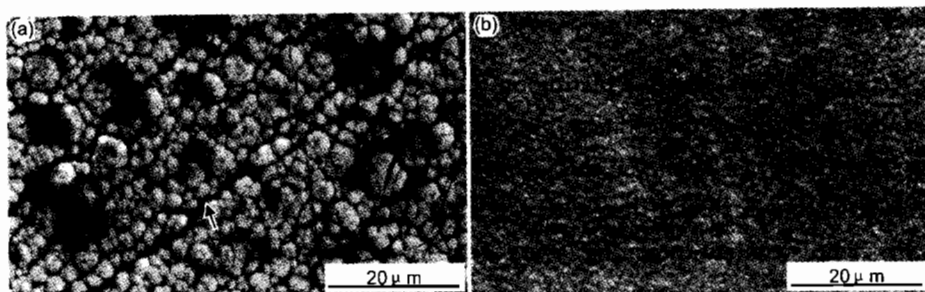


Fig. 2 Surface morphology of Ni-P film

(a) electroless plating without ultrasonic field, (b) electroless plating in ultrasonic field

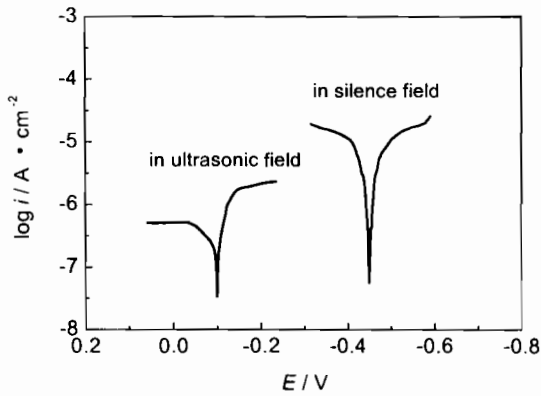


Fig. 3 Tafel curves of Ni-P film in 3.5% NaCl solution

#### 4 结论

(1) 随着超声功率增大, 化学镀沉积速度增加, 达到极值后趋于平稳, 镀层的磷含量随超声功率增大而略有降低。

(2) 与没有超声场下的化学镀 Ni-P 镀层相比, 超声条件下化学镀 Ni-P 合金组织颗粒更加细小、排列更加紧密和孔隙率更小, 耐蚀性更加优良, 能有效的保护 NdFeB 磁体。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Kim A S, Camp F E, Lizzi T. Hydrogen induced corrosion mechanism in NdFeB magnets [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, 79(8):4840-4845
- [ 2 ] Li Y, Evans H E, Harris I R, et al. The oxidation of NdFeB magnets [J]. *Oxid. Met.*, 2003, 59:167-182
- [ 3 ] Hu Y, Aindow M, Jones L P, et al. Effects of Zn coating on the microstructure and magnetic properties of NdFeB magnets[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2003, 351:299-303
- [ 4 ] Walton A, Speight J D, Williams A J, et al. A zinc coating method for NdFeB magnets[J]. *J. Alloys and Compounds*, 2000, 306:253-261
- [ 5 ] Blackwood D J, Balakrishnan B, Huang Y Z, et al. Influence of the chemical composition of the plating solution on the ability of nickel coatings to protect Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B magnets against corrosion [J]. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, 223:103-111
- [ 6 ] Zhang Y C, Men H X. Research on electrophoretic coating for Nd-Fe-B magnets[J]. *Rare Earth*, 1992, 13:65-67  
(张玉昌, 门宏新. NdFeB 磁体的电泳涂层工艺研究[J]. *稀土*, 1992, 13:65-67)
- [ 7 ] Mallory G O. Electroless nickel deposition in an ultrasonic field [J]. *Plating and Surface Finishing*, 1985, 72:64-68
- [ 8 ] Park Y S, Kim T H, Lee M H, et al. Study on the effect of ultrasonic waves on the characteristics of electroless nickel deposits from an acid bath[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2002, 153:245-251
- [ 9 ] Zhang T S, Zhang Z G, Zhang J Q, et al. The TL-5 electroless nickel-phosphorus plating on Nd-Fe-B permanent magnets [J]. *Corros. Prot.*, 2002, 23(4):152-154  
(张天顺, 张兆国, 张晶秋等. TL-5 化学镀 Ni-P 合金在 Nd-Fe-B 永磁体上的工艺研究[J]. *腐蚀与防护*, 2002, 23(4):152-154)
- [ 10 ] Gong J, Yang S Q, Zhang W L, et al. Study on the technics of electroless nickel plating on NdFeB permanent magnets[J]. *Rare Earth*, 1998, 19(3):36-40  
(龚捷, 杨仕清, 张万里等. 钕铁硼永磁材料化学镀镍工艺研究[J]. *稀土*, 1998, 19(3):36-40)
- [ 11 ] Waikelis A. Surface layer pH in electroless nickel plating in hypophosphite solutions[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 1986, 27:301-303
- [ 12 ] Touyeras F, Hihn J Y, Bourgoin X, et al. Effects of ultrasonic irradiation on the properties of coatings obtained by electroless plating and electro plating[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2005, 12(1-2):13-19

## EFFECTS OF ULTRASONIC ELECTROLESS Ni-P PLATING ON THE CORROSION RESISTANCE OF SINTERED NdFeB MAGNETS

YAN Mi, ZHANG Xiaoxing, WU Lei

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract:** The effects of Ni-P electroless plating on the corrosion resistance of sintered NdFeB magnets in 40 kHz frequency ultrasonic field were investigated. In the ultrasonic field, the deposition rate and the phosphorus content of plating layers were measured, the surface morphology were observed, and the corrosion resistance of Ni-P layers were studied. It was shown that with the increase of ultrasonic power, the deposition rate was increased, and the phosphorus content in plating layers was decreased. Subjected to the ultrasonic field, the electroless Ni-P layer got finer and more compact. With the ultrasonic field, the corrosion resistance of electroless Ni-P layers was improved effectively.

**Key words:** NdFeB; ultrasonic, chemical plating, corrosion resistance