

前处理对烧结钕铁硼化学镀镍结合力的影响

孙臣, 张伟, 严川伟

中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

摘要:主要研究了酸洗和超声波清洗前处理工艺对化学镀镍结合力的影响. 扫描电镜(SEM)结果表明:随着硝酸浓度的增加,烧结钕铁硼酸洗后表面越来越粗糙. 其中,硝酸(65%)浓度为20~40 ml/L时,酸洗不能完全去除烧结钕铁硼表面的氧化膜;硝酸(65%)浓度为80~100 ml/L时,不仅将钕铁硼表面的氧化物和富钕相腐蚀掉,而且腐蚀钕铁硼内部的富钕相,使钕铁硼表面粉化. 酸洗后,烧结钕铁硼表面粘有大量脱落的主相的晶粒. 使用超声波可以有效地去除这些晶粒,消除钕铁硼和镀层之间的夹层. 万能实验拉伸机实验结果表明:当硝酸(65%)浓度为60 ml/L,酸洗时间40 s,并结合超声波清洗时,得到了化学镀镍层结合力最好,结合力大于28 MPa.

关键词:钕铁硼;化学镀;前处理;结合力

中图分类号:TG174.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2009)02-0212-03

EFFECT OF PRETREATMENT ON ADHESION OF ELECTROLESS PLATED Ni-P COATINGS ON SINTERED Nd-Fe-B PERMANENT MAGNET

SUN Chen, ZHANG Wei, YAN Chuan-wei

State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Abstract: As it is well recognized that pretreatment is a key procedure for reaching a proper adhesion of an electroless Ni-P coating on a substrate of sintered Nd-Fe-B permanent magnet. In this respect, the effect of pretreatments of acidic cleaning and ultrasonic rinsing on the adhesion of electroless Ni-P coating was studied. SEM observation reveals that the surface morphology of magnet became much coarser with the increasing of nitric acid concentration in the pickles. When the pickles with 20~40 ml/L nitric acid, the oxide scale on the magnet may not be removed. However when the pickles with 80~100 ml/L nitric acid, not only the oxide scale and Nd-rich phase on the surface, but also the Nd-rich phase deep in the magnet could be removed, which made the magnet pulverized. After acidic cleaning, lots of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains on the surface were separated from the magnet. Ultrasonic rinsing could effectively remove the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains, which might be helpful for higher adhesion of electroless plated Ni-P coatings. So with ultrasonic rinsing, the optimized pretreatment process was that the concentration of nitric acid was 60 ml/L for the pickles with an acidic cleaning time 40 s. By this process, the adhesion strength of the electroless Ni-P coating with the substrate of sintered Nd-Fe-B permanent magnet may reach over 28 MPa.

Keywords: Nd-Fe-B; electroless Ni-P; pretreatment; adhesion strength

由于烧结钕铁硼由多相组成,尤其是其中的富钕相电位低,容易发生晶间腐蚀^[1],严重制约了钕铁硼的应用. 化学镀镍具有分散能力强、耐蚀性好、操作简单等优点,因而被广泛应用于钕铁硼的表面防护. 而在钕铁硼化学镀镍工艺中,酸洗被认为是很关键的步骤,因为酸洗可以除去钕铁硼表面的氧化膜,保证了镀层与基体的结合力. 但是,组成钕铁硼的各相电位差大,如果处理不当反而会使富钕相受到严重腐蚀. 因此,钕铁硼的酸洗难度很大. 袁学韬^[2]等研究过不同酸洗

液对烧结钕铁硼化学镀镍结合力、孔隙率、耐蚀性等的影响,但是并没有研究各种工艺参数对镀层质量的影响. 因此,本文主要研究了超声波清洗,酸浓度和酸洗时间等工艺参数对化学镀镍结合力的影响.

1 实验方法

实验用烧结钕铁硼是沈阳一家钕铁硼制造企业提供,其化学组成为(mass%): 60.9 Fe, 29.3 Nd, 1.2 B, 2.1 Dy, 3.8 Al, 1.3 Co, 1.4 Si, 用线切割加工成尺寸为25 mm×25 mm×8 mm,用SiC砂纸打磨至600#后丙酮中超声波清洗除油.

化学镀工艺流程:除锈→水洗→活化→超声波清洗→化学镀→热水洗→吹干. 其中,除锈工艺:硝酸(65%):60 ml/L; 硫脲:0.5 g/L. 活化工艺:磺基水杨酸:20 g/L; 氟化氢氨:

收稿日期:2008-06-28 初稿;2008-12-17 修改稿

作者简介:孙臣(1982-),男,硕士研究生,研究方向为烧结钕铁硼表面防护研究.

Tel:13840392806 E-mail:sunchen@imr.ac.cn

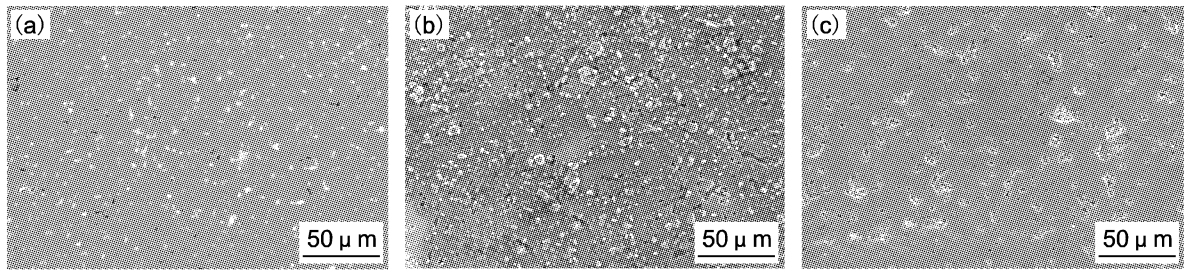


Fig. 1 Surface morphology of Nd-Fe-B (a) and after acid cleaning without (b) and with (c) ultrasonic rinsing

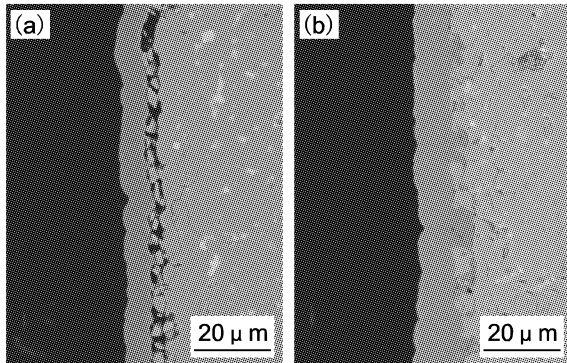


Fig. 2 SEM cross-section morphology of Ni-P plated Nd-Fe-B after acid cleaning without (a) and with (b) ultrasonic rinsing

10 g/L. 酸洗和活化都在室温下进行,处理时间为 30 ~ 40 s.

化学镀镍配方为 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:0.1 mol/L; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:30 g/L; 硼砂:30 g/L; 柠檬酸钠:30 g/L; 氟化铵:3 g/L, 丁二酸:5 g/L; 温度 80 °C, pH = 8, 化学镀时间为 30 分钟. 采用 PHILIPS 公司的 XL-30FEG 扫描电子显微镜, 观察烧结钕铁硼表面和化学镀层截面形貌. 结合力测试用拉伸法, 根据国家标准 GB 5210-85. 采用的粘结剂为改性丙烯酸脂.

2 结果与讨论

2.1 超声波清洗的影响

图 1(a) 是钕铁硼抛光后的表面形貌, 可以看到, 钕铁硼表面有主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、富钕相和钕铁硼烧结成型时留下的孔洞. 图 1(b) 是钕铁硼用 20 ml/L 的硝酸 (65%) 酸洗后的表面形貌, 可见, 钕铁硼酸洗后, 表面附着了很多小颗粒. 由于富钕相电位比较低, 在钕铁硼酸洗的时候, 优先腐蚀, 使得主

相的晶粒脱落^[3], 附着在磁体表面, 形成了这些小颗粒. 如果不去除, 这些小颗粒夹杂在镀层与磁体之间, 影响其结合力. 图 1(c) 是钕铁硼酸洗和超声波清洗之后的表面形貌, 与图 1(a) 相比, 表面的富钕相少了, 孔洞多了, 这是酸洗时, 硝酸优先腐蚀富钕相造成的; 而与图 1(b) 对比, 酸洗时钕铁硼表面上脱落的主相的晶粒消失了, 说明超声波清洗这一步, 可以有效地去除这些脱落的主相的晶粒, 使得钕铁硼露出本来面目. 超声波在水中传播时, 由于非线性作用, 会产生超声空化. 在空化气泡突然闭合时发出的冲击波可在其周围产生上千个大气压力^[4], 给脱落的主相的晶粒很大的加速度, 使其离开钕铁硼表面. 空化气泡不断的产生和闭合, 产生的冲击波对钕铁硼表面反复冲击, 最终得到洁净表面 (如图 1(c)).

图 2(a) 是钕铁硼没加超声波清洗化学镀后的截面形貌. 可见, 钕铁硼和化学镀镍层之间有夹杂物, 这正是在酸洗时脱落的主相的晶粒. 图 2(b) 是钕铁硼超声波清洗化学镀后的截面形貌, 钕铁硼和化学镀镍层之间没有夹杂物, 说明超声波清洗可以有效地去除脱落的主相的晶粒, 消除钕铁硼和化学镀镍层之间的夹层, 提高了化学镀镍的结合力.

2.2 硝酸浓度和酸洗时间对结合力的影响

图 3(a) ~ (c) 是钕铁硼分别经过 40, 60, 80 和 100 ml/L 硝酸 (65%) 酸洗后的表面形貌. 钕铁硼经酸洗后, 富钕相所占的比例减小, 表面比酸洗前粗糙, 而且随硝酸浓度的提高, 越来越粗糙; 表面的孔洞也越来越大, 越来越多.

富钕相电位比主相电位低, 在酸洗时优先腐蚀, 在钕铁硼表面留下很多孔洞, 使钕铁硼表面变得比较粗糙. 硝酸浓度从 40 ml/L 提高到 100 ml/L, 腐蚀能力增强了, 可以在更短的时间内把钕铁硼表面的氧化物去除掉, 进而腐蚀钕铁硼的富钕相, 在钕铁硼表面留下很多孔洞.

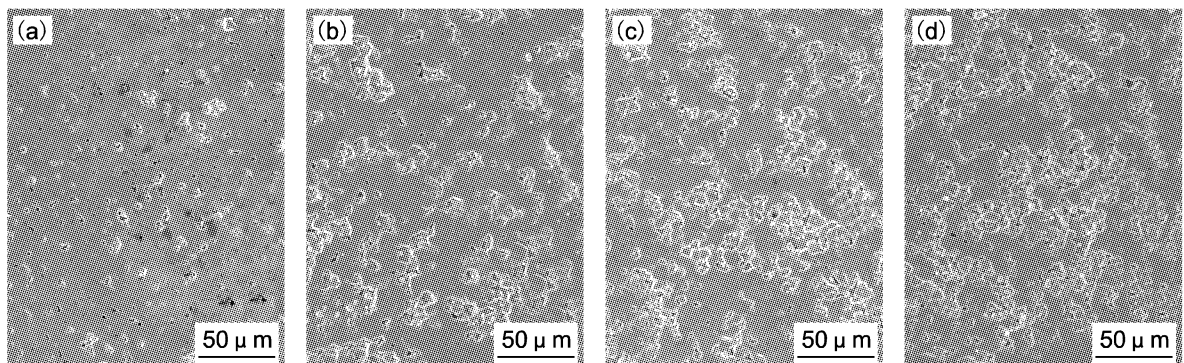


Fig. 3 Surface morphology of Nd-Fe-B after acid cleaning with 40 ml/L (a), 60 ml/L (b), 80 ml/L (c) and 100 ml/L (d) nitric acid (65%)

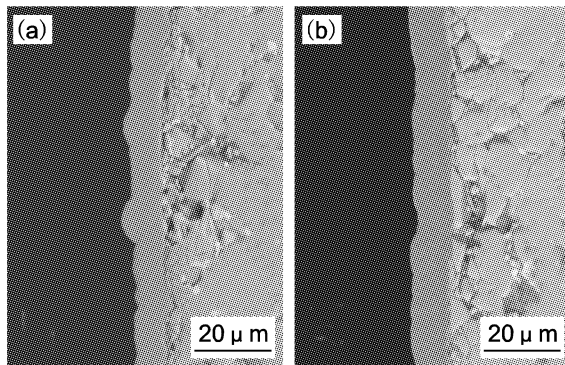


Fig. 4 SEM cross-section morphology of Nd-Fe-B after acid cleaning with 60 ml/L(a) and 100 ml/L(b) nitric acid(65%)

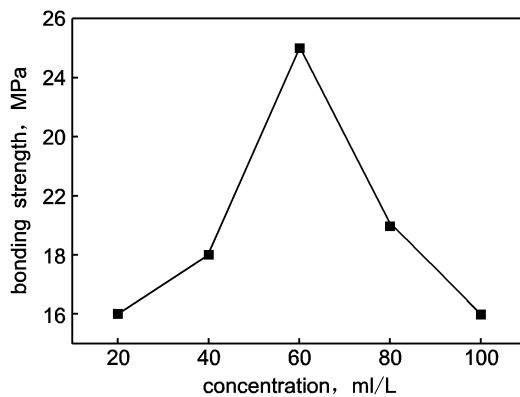


Fig. 5 Effect of nitric acid concentration on adhesion

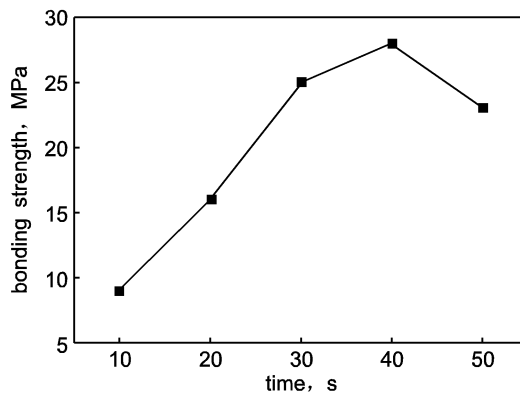


Fig. 6 Effect of acidic cleaning time on adhesion

图 4 是钕铁硼化学镀后的截面形貌, 钕铁硼分别经过 60 ml/L 和 100 ml/L 硝酸(65%) 酸洗. 和图 3(a) 相比, 图 3(b) 中的钕铁硼上的孔洞更大, 而且在距离镀层更远的地方出现孔洞. 这说明钕铁硼经过 100 ml/L 硝酸(65%) 酸洗比 60 ml/L 腐蚀的更深. 在硝酸浓度大时, 硝酸把钕铁硼表面的富钕相腐蚀掉后, 留下很多孔洞. 此后, 硝酸还会通过这些孔洞进入钕铁硼内部, 继续腐蚀钕铁硼内部的富钕相, 在其内部留下孔洞, 随着时间的推移, 孔洞还会变大. 内部的孔洞又是进一步腐蚀的通道, 硝酸会通过这些通道, 继续向内部腐蚀. 因此腐蚀的程度加深, 深度也加深. 内部的富钕相被腐蚀掉, 使得钕铁硼主相颗粒之间结合面消失, 钕铁硼的强度也降低了^[5].

为了证明上述的结论, 我们做了拉伸实验. 化学镀镍结

合力和硝酸浓度的关系见图 5. 化学镀镍结合力随着硝酸浓度的提高先增大后减小, 在硝酸浓度为 60 ml/L 时, 结合力达到了最大值, 大于 25 MPa. 在拉伸过程中发现有三种断裂方式: 一是当硝酸浓度为 20 ml/L 和 40 ml/L 时, 镀层和基体之间被拉开, 拉开后的断面, 一面是钕铁硼, 一面是化学镀镍层; 二是当硝酸浓度为 60 ml/L 时, 化学镀镍层并没有从钕铁硼上被拉下来, 而是拉伸所用的胶在中间断开了, 即拉开后的断面, 两面都是胶; 三是当硝酸浓度为 80 ml/L 和 100 ml/L 时, 钕铁硼被化学镀镍层粘下来一层, 即拉开后的断面, 两面都是钕铁硼.

当硝酸浓度小于 60 ml/L 时, 在 30 秒内不能完全去除钕铁硼表面的氧化膜, 氧化膜的存在导致了结合力的下降. 而当硝酸浓度为 80 ml/L 和 100 ml/L 时, 硝酸浓度高, 腐蚀能力强, 不仅腐蚀了钕铁硼表面的富钕相, 还腐蚀了钕铁硼内部的富钕相, 使得钕铁硼主相颗粒之间结合面消失, 降低钕铁硼的强度^[5], 因此做拉伸实验时, 钕铁硼表层被化学镀镍层粘下. 而当硝酸浓度 60 ml/L 时, 硝酸既能有效的去除钕铁硼表面的氧化物, 又不至于钕铁硼腐蚀的太严重, 结合力达到最大值, 大于 25 MPa.

酸洗时间和结合力之间的关系见图 6. 钕铁硼和化学镀镍层之间的结合力随着酸洗时间的延长, 也是先增大后减小. 在做拉伸实验的时候也同样有三种断裂方式: 一是当酸洗时间为 10 秒和 20 秒的时候, 镀层和基体之间被拉开; 二是当酸洗时间为 30 秒和 40 秒时, 拉伸所用的胶在中间断开了; 三是当酸洗时间为 50 秒时, 钕铁硼被镀层粘下来一层.

当酸洗时间为 10 秒和 20 秒时, 酸洗不能有效地去除钕铁硼表面的氧化膜, 所以结合力不高. 当酸洗时间为 50 秒时, 硝酸把钕铁硼表面的氧化物和富钕相腐蚀掉后, 随着时间的推移, 继续向钕铁硼内部腐蚀, 使钕铁硼内部富钕相被腐蚀, 钕铁硼强度下降, 钕铁硼表层被化学镀镍层粘下. 当酸洗时间为 30 秒和 40 秒时, 酸洗既能有效的去除钕铁硼表面的氧化物, 又不会使钕铁硼腐蚀的太深, 因而结合力比较高.

3 结论

1. 超声波清洗可以去除钕铁硼酸洗后表面脱落的晶粒, 使化学镀镍层和钕铁硼表面直接接触, 提高了钕铁硼和镀镍层之间的结合力.

2. 钕铁硼在硝酸浓度为 60 ml/L, 时间为 30~40 秒酸洗时, 得到的化学镀镍层和钕铁硼结合力最高, 大于 28 MPa.

参考文献:

- [1] Chang K E, Warren G W. The electrochemical hydrogenation of NdFeB sintered alloys [J]. Journal of Applied physics, 1994, 76:6262.
- [2] 袁学韬, 赵晴. 烧结 NdFeB 永磁体化学镀镍前的酸洗工艺研究 [J]. 材料保护, 2006, 39:26.
- [3] El-Aziz AM, Kirchner A, Gutfleisch O, et al. Investigations of the corrosion behaviour of nanocrystalline Nd-Fe-B hot pressed magnets [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311:299.
- [4] 李雅莉. 超声波清洗的原理和实际应用 [J]. 清洗世界, 2006, 22:31.
- [5] 岳明, 刘卫强, 王公平, 等. 烧结 NdFeB 永磁合金的腐蚀行为研究及进展 [J]. 功能材料, 2004, 35:492.