

超声波化学预镀改善烧结 Nd-Fe-B 表面 Ni-P 合金结合力

吴元騷, 应华根, 罗 伟, 严 密

(浙江大学 硅材料国家重点实验室 材料科学与工程系, 杭州 310027)

摘 要: 采用超声波化学预镀方法, 研究超声波功率对 Ni-P 镀层与烧结 Nd-Fe-B 磁体结合力的影响。采用扫描电镜观察镀层与磁体的表面和截面组织形貌, 采用 X 射线衍射仪测定镀层的相组成和晶体结构。结果表明, 随超声功率的增加, Ni-P 镀层与磁体的结合力逐渐提高, 当超声功率为 150 W 时, 镀层结合力达到最大值。与无超声场下的 Ni-P 化学镀层相比, 经超声波预镀工艺获得的镀层组织均匀、结构致密, 镀层与磁体结合紧密。分析超声波改善镀层与磁体结合力的机理, 认为超声波的搅拌作用和空化作用有助于提高镀层与磁体的结合力。

关键词: 烧结 Nd-Fe-B 磁体; 化学镀; Ni-P 镀层; 结合力

中图分类号: TG 174.45 文献标识码: A

Improved adhesion of electroless Ni-P coatings on sintered Nd-Fe-B magnets by pre-plating in ultrasonic field

WU Yuan-lu, YING Hua-gen, LUO Wei, YAN Mi

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The effects of pre-plating in ultrasonic field on the adhesion of electroless Ni-P coatings to sintered Nd-Fe-B magnets were investigated. The adhesion of Ni-P coatings to magnets with different ultrasonic power was measured by an adhesion tester. The surface and cross-sectional morphologies of the coatings were observed through SEM. The phase structure of the coatings was identified by X-ray diffraction patterns. The results show that the adhesion of Ni-P coating to Nd-Fe-B magnet was enhanced with increasing ultrasonic power. When increasing ultrasonic power up to 150 W, the adhesion strength reaches the maximum. Synchronously, a uniform and compact deposit can be obtained by pre-plating in ultrasonic field. It is suggested that the ultrasonic pre-plating contributes to the improvement of adhesion through two ways: stirring and cavitation action.

Key words: sintered Nd-Fe-B magnets; electroless plating; Ni-P coatings; adhesion

烧结 Nd-Fe-B 磁体具有优良的磁性能和高的性价比, 应用范围十分广泛。但在潮湿环境中, 由于富 Nd 相的存在, 磁体极易腐蚀^[1-2]。国内外许多研究表明, 化学镀 Ni-P 合金能显著改善 Nd-Fe-B 磁体的耐蚀性^[3-4]。但由于 Nd-Fe-B 磁体表层的富 Nd 相极易被化学镀液腐蚀, 氧化生成 Nd³⁺^[5]; 而且 Nd-Fe-B 磁体表面粗糙、多孔, 阻碍了化学镀 Ni-P 合金与磁体的紧密结合, 镀

层在实际应用中极易脱落^[6]。如何提高 Ni-P 镀层与磁体的结合力, 已成为烧结 Nd-Fe-B 磁体表面防护的关键问题。

有研究认为通过热处理可以消除化学镀 Ni-P 合金中的内应力, 同时加快金属原子在镀层与基体间的扩散, 能显著提高镀层与基体的结合力^[7]。但 Nd-Fe-B 磁体在长时间热处理时可能发生氧化, 造成硬磁性相

Nd₂Fe₁₄B的损失,严重恶化其磁性能^[2]。近年来,超声波在化学镀中的研究和应用也日益深入。TOUYERAS等^[8]在化学镀中采用超声波辅助施镀,化学镀铜层与环氧树脂的结合力增加30%。JIN等^[9]在化学镀Ni-P合金中施加超声场,使镀层与硅片的结合力提高50%。另外有研究表明超声波可显著提高化学镀Ni-P合金的镀速,并降低合金中的P含量,获得高硬度的镀层^[10]。采用常规化学镀工艺获得的Ni-P镀层虽然能显著改善Nd-Fe-B磁体的耐腐蚀性,但与磁体的结合力仍然很低。因此研究Nd-Fe-B磁体表面高结合力的Ni-P镀层具有重要的现实意义。目前未见利用超声波辅助施镀改善Nd-Fe-B磁体与Ni-P镀层结合力的研究报道。本文作者在烧结Nd-Fe-B磁体表面防护化学镀中引入超声波辅助施镀的方法,研究超声场对Ni-P镀层与磁体的结合力以及镀层表面形貌和晶体结构的影响,并对超声波改善镀层结合力的机理进行深入探讨。

1 实验

烧结Nd-Fe-B磁体由浙江英洛华磁业有限公司提供,选用两种不同密度的磁体作为基体。磁体烧结工艺为:磁粉压制成形后,放入高真空烧结炉内烧结3 h,烧结温度分别为1 050和1 090,经二级回火后制得密度分别为7.31和7.68 g/cm³的磁体。

磁体样品经打磨抛光处理后,在50~70的碱性溶液中用超声波除油3~5 min,经去离子水清洗后在20 g/L水杨酸和15 g/L氯化铵组成的活化液中浸泡30 s,然后用去离子水洗净后放入施加超声场的镀液中预镀20 min,再采用常规化学镀工艺施镀1 h。本研究采用的超声波预镀工艺参数为:超声波频率和输出功率分别为40 kHz和0~250 W,镀液初始的pH值调为9.0,施镀温度为(55±1),施镀时间为20 min。化学镀液配方为:硫酸镍(NiSO₄·6H₂O) 30 g/L、次磷酸钠(NaH₂PO₂·H₂O) 25 g/L、柠檬酸三钠(Na₃C₆H₅O₇·2H₂O) 40 g/L、硫酸胺((NH₄)₂SO₄) 50 g/L、碘化钾(KI) 6 mg/L。磁体样品及预镀工艺见表1。常规化学镀工艺(预镀工艺)中除未施加超声波外,其他参数及镀液配方与超声波预镀工艺一致。

对表1列出的两种磁体样品和两种施镀工艺进行交叉实验和测试。用PosiTest AT-M结合力测试仪测量镀层与磁体的结合力大小,每组实验测5个样品。镀层孔隙率测试采用湿润滤纸贴置法,试剂采用铁氰化钾(K₃[Fe(CN)₆]),以单位面积镀层表面的蓝点数量评价

Table 1 Nd-Fe-B magnets and pre-plating fields

Magnet and pre-plating field	Declaration
Magnet A	d10 mm × 3 mm, density 7.31 g/cm ³
Magnet B	d10mm × 3 mm, density 7.68 g/cm ³
Pre-plating field	Pre-plating without ultrasonic field for 20 min.
Pre-plating field	Pre-plating in ultrasonic field for 20 min.

其孔隙率,每组实验测5个样品,取平均值。用FEI SIRION-100场发射扫描电镜(SEM)观察镀层与磁体的表面和截面形貌。用Rigaku D/max 2550PC X射线衍射仪测定镀层的相组成和晶体结构。

2 实验结果

2.1 镀层与磁体结合力

图1所示为两种Nd-Fe-B磁体在不同超声功率下预镀20 min后所得Ni-P镀层与磁体的结合力,图中竖线表示为5个样品获得的标准方差。由图可见,镀液中未施加超声场时,样品A和样品B的镀层结合力分别为1.5和6.2 MPa;随超声功率提高,两种样品的镀层结合力逐渐提高。相比较而言,样品B的镀层结合力增加更为明显。当超声功率达到150 W时,样品A和样品B的镀层结合力分别达到最大值9.0和25.4 MPa,分别比未施加超声场时增加了5倍和3倍。当超声功率大于150 W时,两种样品的镀层结合力略有

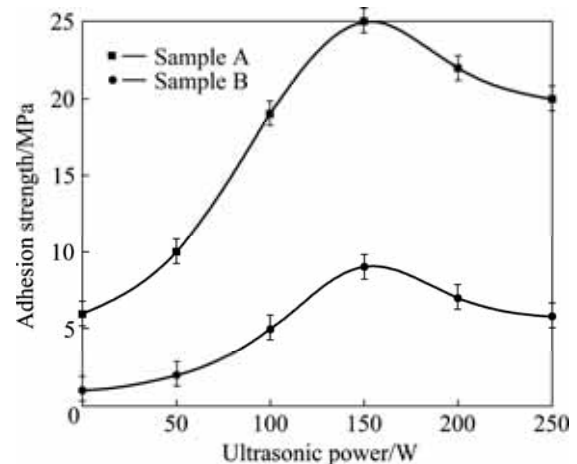


图1 超声功率对Ni-P镀层与Nd-Fe-B磁体结合力的影响

Fig.1 Effects of ultrasonic power on adhesion strength of electroless Ni-P coatings to Nd-Fe-B magnets (Error bar represents standard deviation obtained from 5 samples)

下降,但仍高于未施加超声场时的结合力。

2.2 磁体与镀层形貌

图2所示为施镀前Nd-Fe-B磁体样品A和样品B的表面形貌。在图2(a)中,样品A表面结构疏松,有很多孔洞且分布不均匀;在图2(b)中,样品B由于密度稍高,表面结构相对致密。因此,在常规化学预镀工艺下,样品B表面能获得结合力较好的镀层。但样品B表面存在少量分布不均匀的孔洞,仍会影响镀层与磁体的结合,采用常规化学预镀工艺获得的镀层与磁体的结合力仍然很低(仅为6.2 MPa)。

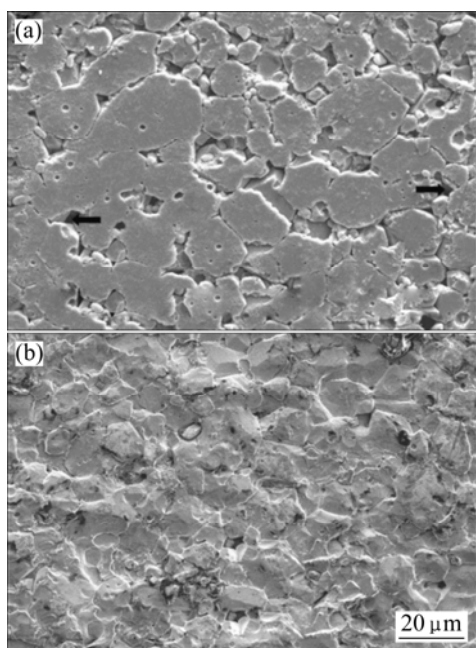


图2 Nd-Fe-B磁体样品A和样品B的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of Nd-Fe-B magnets: (a) Sample A; (b) Sample B

图3所示为样品B分别采用常规化学镀工艺和功率为150 W、频率为40 kHz的超声波工艺预镀20 min所得Ni-P镀层的表面形貌。由图可见,Ni-P合金组织均呈胞状结构。但常规化学预镀工艺得到的镀层中胞状物尺寸较大且分布不均,结构较疏松,存在一些孔隙(见图3(a)),镀层孔隙率为4.4个/cm²;而超声波预镀工艺得到的镀层中胞状物尺寸较小,结构致密(见图3(b)),镀层孔隙率为0。

图4所示为样品B分别采用常规化学镀工艺和功率为150 W、频率为40 kHz的超声波工艺预镀20 min后折断的横截面形貌。可以看出,采用常规化学预镀工艺得到的镀层与磁体结合疏松,存在较大的缝隙(见图4(a)),镀层与磁体间结合力很差;而采用超声波预

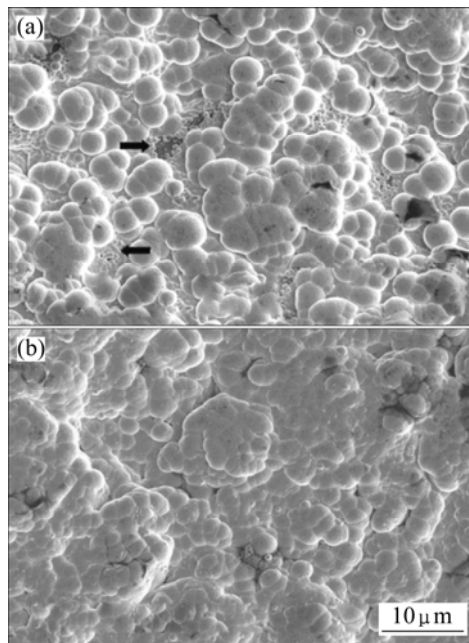


图3 两种不同预镀工艺所得Ni-P镀层的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of electroless Ni-P coatings deposited in two different fields: (a) Pre-plated for 20 min without ultrasonic field; (b) Pre-plated for 20 min in ultrasonic field

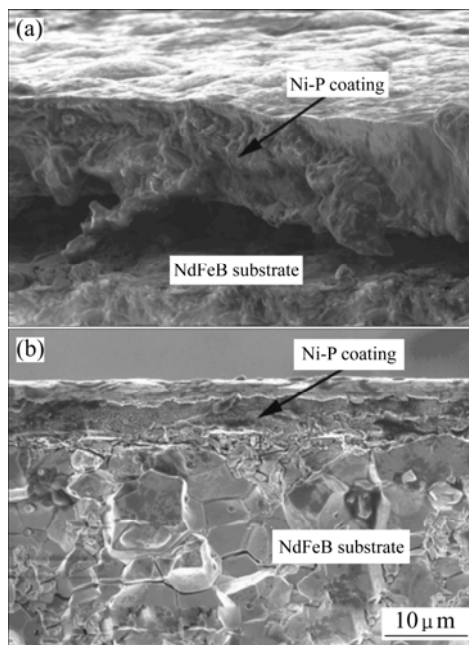


图4 两种不同预镀工艺所得Ni-P镀层与Nd-Fe-B磁体的横截面形貌

Fig.4 Cross-sectional micrographs of electroless Ni-P coatings deposited in two different fields: (a) Pre-plated for 20 min without ultrasonic field; (b) Pre-plated for 20 min in ultrasonic field.

镀工艺得到的镀层与磁体结合紧密,镀层截面完整无孔隙和缺陷(见图4(b)),镀层与磁体间结合力良好。

2.3 镀层结构

图5所示为样品B分别采用常规化学镀工艺和功率为150 W、频率为40 kHz的超声波工艺预镀20 min所得Ni-P镀层的XRD谱。如图5中谱线(a)所示,采用常规化学预镀工艺所得镀层在 2θ 约为 45° 和 53° 处分别存在Ni(111)和Ni(200)的衍射峰,根据文献[7]可以确定其为P在Ni中形成的过饱和固溶体。如图5中谱线(b)所示,采用超声波预镀工艺得到镀层除了有Ni的两个衍射峰外还出现了一些较弱的衍射峰,经标定为 Ni_3P 的衍射峰。这是因为Ni-P过饱和固溶体处于热力学不稳定状态,在超声条件下向平衡态转变,最终得到的是Ni、 Ni_3P 两相组织^[11]。在超声条件下,Ni-P固溶体中的P含量不断降低,P原子扩散偏聚,结晶逐步趋于完善,晶粒长大,所以Ni衍射峰更加尖锐,如图5中谱线(b)所示。

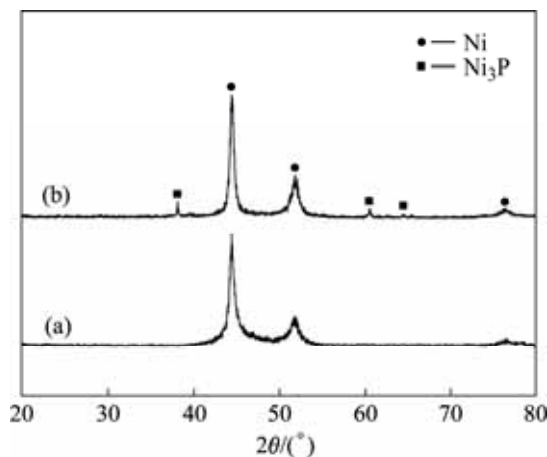


图5 两种不同预镀工艺所得Ni-P镀层的XRD谱

Fig.5 XRD patterns of electroless Ni-P coatings deposited in two different fields: (a) Pre-plated for 20 min without ultrasonic field; (b) Pre-plated for 20 min in ultrasonic field.

3 讨论

烧结Nd-Fe-B磁体由主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、富Nd相和富B相组成,3种元素含量(质量分数)分别为36%Nd、63%Fe和1%B^[2]。Nd-Fe-B磁体本身不具备催化活性,但因其三相元素在化学镀液中均比Ni活泼,通过置换反应先在磁体表面沉积一层比较薄的Ni层,从而诱发化学沉积过程^[12]。因此Ni-P镀层与Nd-Fe-B磁体的结合主要为Ni原子与磁体表层Nd、Fe原子间金属键结合。

由于Nd-Fe-B磁体富Nd相中Nd元素的电极电位较低($E^0 = -2.431\text{ V}$),在化学镀液中,磁体表层的富Nd相极易被镀液腐蚀,氧化生成 Nd^{3+} ,如下式所示^[5]：

$$\text{Nd} - 3\text{e} \rightarrow \text{Nd}^{3+} \quad (1)$$
Ni-P合金沉积初期,磁体表层的富Nd相腐蚀后难以与Ni原子形成金属键,影响了镀层与磁体的结合强度。超声波空化作用使镀液在磁体表面产生大量的空化泡,这些气泡破裂时能产生瞬间高温^[10]。空化泡破裂时的瞬间温度可表示为^[13]：

$$T_{\max} = T_{\min} + \left[\frac{p_m(\gamma - 1)}{p_g} \right] \quad (2)$$

式中 T_{\min} 为环境温度, p_g 为起始半径时泡内压力,当温度为328 K时,其值为 $9.1 \times 10^3\text{ Pa}$; γ 为气体比热容,其值为1.33; p_m 为常量,其值为 $2.2 \times 10^5\text{ Pa}$ 。根据公式计算,瞬间温度可高达2 616.7 K。根据Arrhenius方程,化学镀Ni反应速率常数为

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

式中 K_0 为频率因子常数, E_a 为反应活化能, T 为反应温度, R 为摩尔气体常数,其值为 $8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。在反应活化能不变的情况下,超声空化作用产生的瞬间高温将使反应速率常数增大,提高了瞬间反应的沉积速度,减少了富Nd相与镀液接触的时间,降低其被镀液腐蚀的几率,从而提高镀层与磁体的结合力。在热处理条件下,Ni-P镀层加热到300~400 ℃时,会有金属间化合物 Ni_3P 析出,使镀层与基体之间由原来的机械结合逐步转化为原子间的金属键结合,镀层与基体的结合力得到显著提高^[11]。由图5(b)可知,采用超声波预镀工艺得到的Ni-P镀层中出现 Ni_3P 相,这是由于超声空化作用产生的瞬间温度高达2 616.7 K,相当于对镀层进行瞬间热处理,提高了镀层与磁体的结合力。

依据原子氢理论,磁体表面沉积Ni-P合金的同时会析出大量的 H_2 ,即发生如下反应^[14]：



微小的氢气泡富集在磁体表面会造成镀层表面针孔以及增加镀层内应力,导致镀层与磁体的结合力下降^[1]。超声波还可以提供搅拌作用^[15],加快附着在磁体表面和孔洞中氢气泡的排出,使沉积层更加均匀致密,从而提高镀层与磁体的结合力。样品A表面孔洞较多,氢气泡极易附着在其孔洞中,超声波搅拌作用加快了孔洞中氢气泡的排出,形成均匀、致密的镀层,因此样品A的镀层结合力提高更为明显。当超声功率过大

时, 超声波在某些位置产生共振和叠加作用, 形成高能量区域^[16], 在镀液中产生大量自催化活性中心, 导致镀液稳定性下降, 使镀层与磁体的结合力下降。

4 结论

1) 超声波预镀工艺获得的 Ni-P 镀层均匀致密, 与烧结 Nd-Fe-B 磁体结合紧密, 镀层与磁体的结合力明显提高。随超声功率增大, 镀层与磁体的结合力增加, 达到极值后略有下降。

2) 烧结 Nd-Fe-B 磁体的表面形貌和密度对 Ni-P 镀层与磁体的结合力有很大影响。密度较大、表面结构致密、孔洞尺寸小的磁体, 镀层与磁体有较好的结合力。

REFERENCES

- [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, JONES I P. The oxidation of NdFeB magnets[J]. *Oxid Met*, 2003, 59(1/2): 167-182.
- [3] CHEN Z, NG A, YI J Z, CHEN X F. Multi-layered electroless Ni-P coatings on powder-sintered Nd-Fe-B permanent magnet[J]. *J Magn Magn Mater*, 2006, 302(1): 216-222.
- [4] SANKARA NARAYANAN T S N, BASKARAN I, KRISHNAVENI K, PARTHIBAN S. Deposition of electroless Ni-P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance [J]. *Surf Coat Technol*, 2006, 200(1): 3438-3445.
- [5] 周琦, 贺春林, 才庆魁, 王礼刚. 钕铁硼永磁材料在不同体系化学镀液工艺中的腐蚀[J]. *材料保护*, 2006, 39(2): 52-55.
ZHOU Qi, HE Chun-lin, CAI Qing-biao, WANG Li-gang. Corrosion of NdFeB magnets in the different electroless bath[J]. *Journal of Materials Protection*, 2006, 39(2): 52-55.
- [6] WILLMAN C J, NARASIMHAN K S V L. Corrosion characteristics of Nd-Fe-B permanent magnets[J]. *J Appl Phys*, 1987, 61(8): 3766-3768.
- [7] ASHASSI-SORKHABI H, RAFIZADEH H. Effect of coating time and heat treatment on structure and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits[J]. *Surf Coat Technol*, 2004, 176(3): 318-326.
- [8] TOUYERAS F, HIHN J Y, BOURGOIN X, JACQUES B, HALLEZ L, BRANGER V. Effects of ultrasonic irradiation on the properties of coatings obtained by electroless plating and electro plating[J]. *Ultrason Sonochem*, 2005, 12(1/2): 13-19.
- [9] JIN J G, LEE S K, KIM Y H. Adhesion improvement of electroless plated Ni by ultrasonic agitation during zincating process[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 466(1/2): 272-278.
- [10] MALLORY G O. Electroless nickel deposition in an ultrasonic field[J]. *Plat Surf Finishing*, 1985, 72(9): 64-68.
- [11] APACHITEI I, DUSZCZYK J, KATGERMAN L, OVERKAMP P J B. Electroless Ni-P composite coatings: the effect of heat treatment on the microhardness of substrate and coating[J]. *Scripta Mater*, 1998, 38(9): 1347-1353.
- [12] YING H G, YAN M, MA T Y, WU J M, YU L Q. Effects of NH₄F on the deposition rate and buffering capability of electroless Ni-P plating solution[J]. *Surf Coat Technol*, 2007, 202(1): 217-221.
- [13] LABORDE J L, BOUYER C, CALTAGIRONE J P, GERARD A. Acoustic cavitation field prediction at low and high frequency ultrasounds[J]. *Ultrasonics*, 1998, 36(1/5): 581-587.
- [14] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 12-14.
JIANG Xiao-xia, SHEN Wei. The fundamental and practice of electroless plating[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2000: 12-14.
- [15] 吴杰, 金花子, 崔新宇, 李铁藩, 熊天英. NdFeB磁体超声波化学镀Ni-P的研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2003, 15(1): 44-46.
WU Jie, JIN Hua-zi, CUI Xin-yu, LI Tie-fan, XIONG Tian-ying. Ultrasonic electroless Ni-P plating on NdFeB permanent magnet[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2003, 15(1): 44-46.
- [16] 严密, 张小星, 吴磊. 超声化学镀对烧结钕铁硼磁体抗腐蚀性能的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2006, 26(2): 100-102.
YAN Mi, ZHANG Xiao-xing, WU Lei. Effects of ultrasonic electroless Ni-P plating on the corrosion resistance of sintered NdFeB magnets[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2006, 26(2): 100-102.

(编辑 何学锋)