

Nd^{3+} 对烧结 Nd-Fe-B 化学镀 Ni-P 合金结合力和耐蚀性的影响

吴元騷, 罗 伟, 严 密

(浙江大学 硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 在化学镀液中添加 Nd^{3+} , 研究其浓度对 Ni-P 镀层与烧结 Nd-Fe-B 磁体的结合力和施镀后磁体耐蚀性的影响。测定添加不同浓度 Nd^{3+} 镀液中所得到 Ni-P 镀层与磁体的结合力, 以及镀层在 3.5% NaCl (质量分数, 下同) 溶液中的极化曲线, 并结合中性盐雾实验表征施镀后磁体耐蚀性。结果表明, 添加 $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Nd}^{3+}$ 时, Ni-P 镀层与 Nd-Fe-B 磁体的结合力从 6.4 MPa 提高至 25.2 MPa; 施镀后磁体的自腐蚀电位从 -0.382 V 升高到 -0.148 V, 自腐蚀电流密度从 $4.52 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降低到 $0.07 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 耐盐雾腐蚀时间达到 256 h, 磁体耐蚀性显著提高。

关键词: 烧结 Nd-Fe-B 磁体; 化学镀; Ni-P 镀层; 结合力; 耐蚀性

中图分类号: TQ153.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-1096-04

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, 反应生成 Nd^{3+} 和大量氢气泡, 使镀层变疏松^[5]; 而且 Nd-Fe-B 磁体表面粗糙、多孔, 造成化学镀 Ni-P 合金与磁体的结合力差^[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。

稀土元素独特的电子层结构使其在表面处理中的研究和应用也日益深入。有研究表明在化学镀液中添加适量的 Ce^{3+} 和 La^{3+} 都可以显著提高 Co-Ni-B 合金与铜片之间结合力, 镀层无起皮脱落现象^[7,8]; 但 Ce^{3+} 和 La^{3+} 的电极电位 ($E^0 = -2.336, -2.379 \text{ V}$) 在施镀过程中发生正移, 会与 Ni-P 合金共沉积导致镀层耐蚀性下降^[9]。 Nd^{3+} 具有较强的吸附能力^[10], 加入化学镀液中, 吸附在 Nd-Fe-B 磁体表面形成 Nd^{3+} 吸附膜, 磁体表面 Nd^{3+} 浓度的增加会抑制表层富 Nd 相的腐蚀, 有可能提高 Ni-P 镀层与磁体的结合力。而且, Nd^{3+} 较低的电极电位 ($E^0 = -2.431 \text{ V}$) 使其难以与 Ni-P 合金共沉积, 而有助于提高镀层耐蚀性^[11]。因此, 本实验在烧结 Nd-Fe-B 磁体表面防护化学镀液中添加 Nd^{3+} , 研究其浓度对 Ni-P 镀层与磁体的结合力和施镀后磁体耐蚀性的影响。

1 实 验

以 $\phi 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 烧结 Nd-Fe-B 磁体为基体, 磁体样品经打磨抛光后, 在 50~70 °C 的碱性溶液中超声波除油 3~5 min, 经去离子水清洗后在 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 水杨酸和 $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氟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镀液中施镀。化学镀液基本配方和工艺参数为: 硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、次磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) $28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、柠檬酸三钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、硫酸胺 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、碘化钾 (KI) $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 Nd^{3+} 以硫酸钆 ($\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 的形式加入, 添加范围为 0~3.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。镀液初始的 pH 值调为 6.0, 施镀温度为 $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$, 施镀时间为 1 h。

用 PosiTest AT-M 结合力测试仪测量镀层与磁体的结合力, 每组试验测 5 个样品, 取平均值。分别用 FEI SIRION-100 场发射扫描电镜 (SEM) 和 EDAX GENESIS400 能谱仪 (EDAX) 观察镀层表面和截面形貌, 测试镀层成分。施镀后磁体的极化行为测试采用英国 Solartron 公司生产的 SI1287 电化学工作站, 用未除氧的 3.5% NaCl 溶液, 工作电极为面积 1 cm^2 的 Ni-P 合金镀层, 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极, 扫描速度 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。用中性盐雾实验 (NSS) 表征施镀后磁体耐蚀性, 实验设备为 YWX/Q750 盐雾腐蚀试验箱, 温度为 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$, 用 5% NaCl 溶液进行连

收稿日期: 2008-06-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50701039), 新世纪优秀人才支持计划 (05-0526), 教育部创新团队发展计划 (IRT-0651) 资助

作者简介: 吴元騷, 男, 1984 年生, 硕士研究生, 浙江大学材料科学与工程系, 浙江 杭州 310027, 电话: 0571-87952366, E-mail: leomnli@163.com; 通讯作者: 严 密, 教授, 电话: 0571-87952730, E-mail: mse_yanmi@zju.edu.cn

续喷雾,盐雾沉降率为 1 h 每 80 cm^2 的面积上沉积 1~2 mL,每 4 h 观察一次,规定试样出现第 1 个锈斑所经历的时间为试样耐中性盐雾腐蚀时间,每组试验测 3 个试样,取平均值。

2 实验结果

2.1 Nd^{3+} 对镀层与磁体结合力的影响

图 1 为添加不同浓度 Nd^{3+} 镀液中施镀 1 h 后所得 Ni-P 镀层与 Nd-Fe-B 磁体的结合力。可以看出,镀液中未添加 Nd^{3+} 时,镀层与磁体的结合力仅为 6.4 MPa。随 Nd^{3+} 添加浓度增加,镀层与磁体的结合力迅速提高。当 Nd^{3+} 添加浓度为 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,镀层与磁体的结合力达到最大值 25.2 MPa,比未添加 Nd^{3+} 时增加了 3 倍。当 Nd^{3+} 添加浓度大于 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,镀层与磁体的结合力略有下降,但仍高于未添加 Nd^{3+} 时的结合力。

图 2 为 Nd-Fe-B 磁体在添加不同浓度 Nd^{3+} 镀液中施镀 1 h 后折断的截面形貌。由图可见,未添加 Nd^{3+} 得到的镀层与磁体结合疏松,存在较大缝隙(如图 2a);而添加 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Nd}^{3+}$ 得到的镀层与磁体结合紧密,镀层截面完整无孔隙和缺陷(如图 2b)。

2.2 Nd^{3+} 对施镀后磁体耐蚀性的影响

图 3 为 Nd-Fe-B 磁体在添加不同浓度 Nd^{3+} 镀液中施镀 1 h 后在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。采用 Tafel 外延法对图 3 中各极化曲线进行拟合,所得施镀后磁体自腐蚀电位 E_{corr} 和自腐蚀电流密度 I_{corr} 见图 4。从图 4 可以看出,随 Nd^{3+} 添加浓度增加,施镀后磁体自腐蚀电位 E_{corr} 明显正移,从 -0.382 V 正移到 -0.148 V ;且自腐蚀电流密度 I_{corr} 显著下降,从 $4.52\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 降低到 $0.07\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,表明施镀后磁体耐蚀性提高。当 Nd^{3+} 添加浓度大于 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,施镀后磁体自腐蚀电位 E_{corr} 又负移,同时自腐蚀电流密度 I_{corr} 增大,此时施镀后磁体耐蚀性有所下降。

图 5 为 Nd-Fe-B 磁体在添加不同浓度 Nd^{3+} 镀液中施

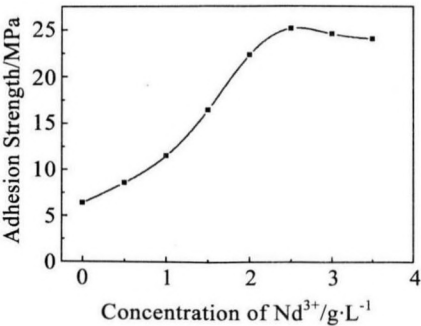


图 1 Nd^{3+} 浓度对 Ni-P 镀层与 Nd-Fe-B 磁体结合力的影响
Fig.1 Effects of Nd^{3+} concentration on the adhesion strength of electroless Ni-P coatings to the Nd-Fe-B magnets

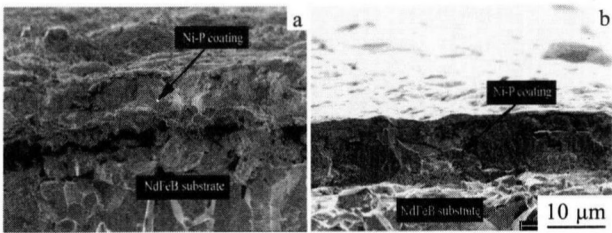


图 2 添加 Nd^{3+} 镀液前后所得 Ni-P 镀层及 Nd-Fe-B 磁体的截面
Fig.2 Cross-sectional micrographs of electroless Ni-P coatings deposited on Nd-Fe-B magnets without Nd^{3+} (a) and at $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Nd}^{3+}$ (b)

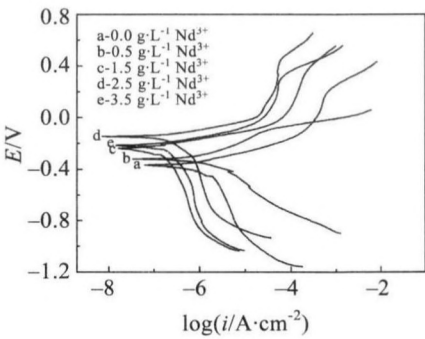


图 3 Nd-Fe-B 磁体在添加不同浓度 Nd^{3+} 镀液中施镀 1 h 后在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of coated Nd-Fe-B magnets with different Nd^{3+} concentrations in the 3.5 % NaCl solution

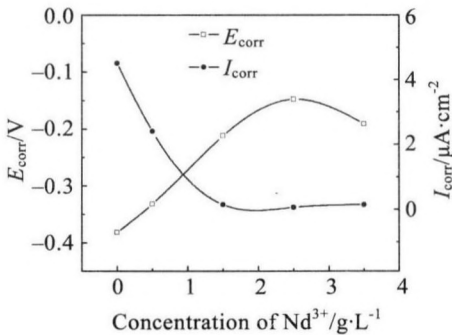


图 4 添加不同浓度 Nd^{3+} 对施镀后 Nd-Fe-B 磁体自腐蚀电位和自腐蚀电流密度的影响

Fig.4 E_{corr} and I_{corr} of coated Nd-Fe-B magnets with different Nd^{3+} concentrations

镀 1 h 后耐中性盐雾实验时间变化。可看出,随 Nd^{3+} 浓度增加,施镀后磁体耐蚀性逐渐提高,当 Nd^{3+} 添加浓度为 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,施镀后磁体耐盐雾腐蚀时间达到最大值 256 h。 Nd^{3+} 浓度继续增加,施镀后磁体耐蚀性下降。

2.3 Nd^{3+} 对镀层表面形貌的影响

图 6 为添加不同浓度 Nd^{3+} 镀液中所得到 Ni-P 镀层的表面形貌。由图可见, Ni-P 合金组织为胞状结构。未

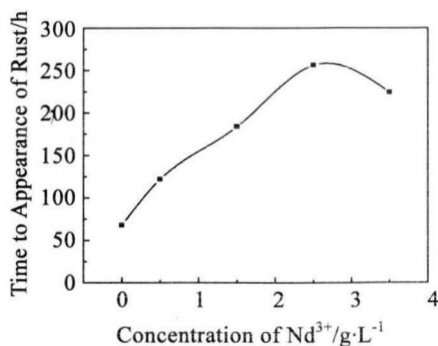


图 5 Nd-Fe-B 磁体在添加不同浓度 Nd^{3+} 镀液中施镀 1 h 后耐中性盐雾实验时间

Fig.5 Effects of Nd^{3+} concentration on the time to appearance of rust of coated Nd-Fe-B magnets in neutral salt spray

添加 Nd^{3+} 时, 所得镀层胞状物较粗大, 排列也较松散。随 Nd^{3+} 添加浓度增加, 镀层表面胞状颗粒逐渐变细小, 排列变致密(如图 6a~6d)。当 Nd^{3+} 添加浓度达到 $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 所得镀层表面平整, 胞状颗粒非常细小均匀。 Nd^{3+} 添加浓度继续增加, 表面变粗糙, 胞状物颗粒又变粗大(如图 6e)。采用 EDAX 能谱分析显示镀层中不含 Nd 元素, 说明 Nd^{3+} 很难与 Ni-P 合金共沉积。

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 种元素质量分数分别为 36% Nd、63% Fe 和 1% B^[1]。Nd-Fe-B 磁体本身不具备催化活性, 但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。由于磁体富 Nd 相中 Nd 元素的电极电位较低($E^0 = -2.431 \text{ V}$)^[11], 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+} , 同时镀液中的 H^+ 被还原生成 H_2 , 如式(1)所示^[5]:



Ni-P 合金沉积初期, 磁体表层的富 Nd 相腐蚀后难与 Ni 原子形成金属键, 影响了镀层与磁体的结合强度; 同时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^[13]。Nd 元素的电子层结构为 $4f^4 6s^2$, 4f 电子对原子核的封闭不严密, 因而有较大的有效核电荷数, 表现出较强的吸附能力^[10]。因此 Nd^{3+} 加入到镀液中, 将吸附在磁体表面形成 Nd^{3+} 吸附膜, 增加磁体表面 Nd^{3+} 浓度, 不利于式(1)反应向右进行。在镀液温度和压强不变的情况下, 式(1)的反应速率为

$$v = \Delta C_{\text{Nd}^{3+}} / \Delta t \quad (2)$$

式中 $\Delta C_{\text{Nd}^{3+}}$ 为镀液中 Nd^{3+} 浓度变化量, Δt 为施镀时间 (1 h)。随 Nd^{3+} 添加浓度增加, 镀液中 Nd^{3+} 浓度的增加量下降, 即式(1)的反应速率变小, 减少了富 Nd 相的腐蚀, 同时抑制了氢气的产生, 使沉积层更加均匀致密, 从而提高了镀层与磁体的结合力。当 Nd^{3+} 添加浓度过大时, 其在磁体表面的过多吸附会阻碍 Ni^{2+} 与 H_2PO_2^- 在磁体表面的吸附, 导致镀速下降, 增加了富 Nd 相与镀液接触的时间, 提高其被镀液腐蚀的几率,

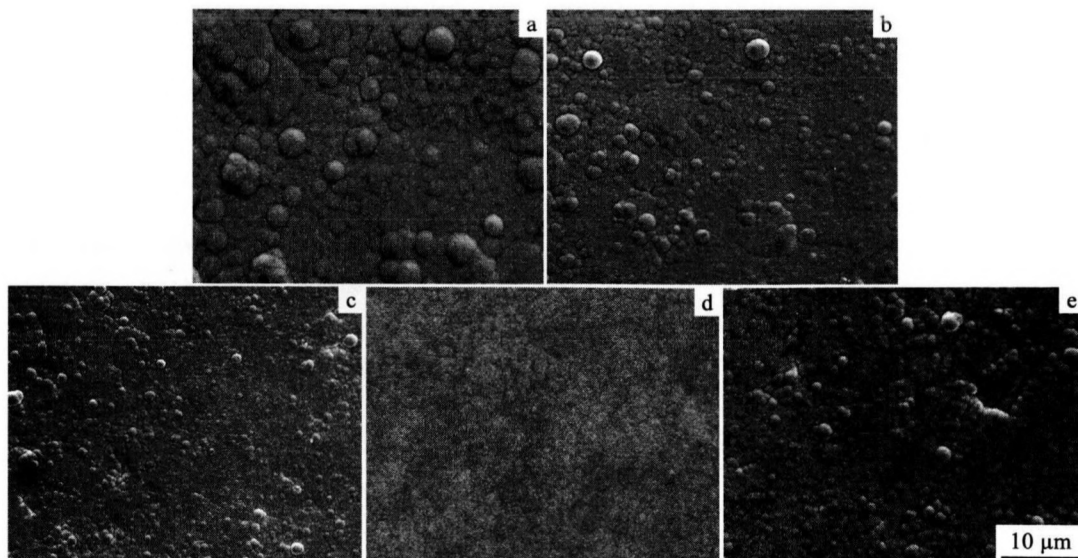


图 6 添加不同浓度 Nd^{3+} 镀液中所得 Ni-P 镀层的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of electroless Ni-P coatings deposited with different Nd^{3+} concentrations: (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.5, (d) 2.5, and (e) $3.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

致使镀层与磁体的结合力下降。

Nd^{3+} 的电极电位 $E^0(\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}) = -2.431 \text{ V}$ 。比 $E^0(\text{H}_2\text{PO}_3^-/\text{H}_2\text{PO}_2^-) = -1.57 \text{ V}$ 更负, Nd^{3+} 很难被 NaH_2PO_2 还原沉积出来, 避免了稀土元素和 Ni-P 合金共沉积所造成的镀层耐蚀性恶化。Ni-P 镀层胞状物颗粒细小、表面致密能降低孔隙率, 减少腐蚀介质与磁体接触的几率, 提高施镀后磁体的耐蚀性^[14]。根据 Kossell 和 Volmer 的电化学结晶形核理论^[15], 形核率(N)与临界形核功(ΔG_c)有如下关系:

$$N = K \exp(-\Delta G_c/kT) \quad (3)$$

式中, K 是取决于生长动力学因素的比例常数, k 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度。 Nd^{3+} 被认为是一种表面活性物质^[10], 能通过降低表面能来减少化学镀 Ni-P 反应的临界形核功。因此随 Nd^{3+} 添加浓度增加, Ni-P 合金的临界形核功下降, 提高了形核率, 促使沉积层细化, 最终得到微细化的镀层, 使施镀后磁体耐蚀性显著提高。

4 结 论

1) 在化学镀 Ni-P 合金液中添加 Nd^{3+} 获得的镀层均匀致密, 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。当 Nd^{3+} 添加浓度为 $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 镀层与磁体的结合力达到 25.2 MPa 。

2) 在化学镀 Ni-P 合金液中添加 Nd^{3+} 能有效提高施镀后烧结 Nd-Fe-B 磁体在 3.5% NaCl 溶液中的自腐

蚀电位, 降低自腐蚀电流密度, 施镀后磁体耐蚀性显著提高。当 Nd^{3+} 添加浓度为 $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 施镀后磁体耐中性盐雾实验时间为 256 h 。

参考文献 References

- [1] Li Y et al. *Oxid Met*[J], 2003, 59(1~2): 167
- [2] Yan G L et al. *J Alloy Compd*[J], 1999, 292(1~2): 266
- [3] Chen Z et al. *J Magn Magn Mater*[J], 2006, 302(1): 216
- [4] Sankara N T S N et al. *Surf Coat Technol*[J], 2006, 200(1): 3438
- [5] Zhou Qi(周 琦) et al. *Journal of Materials Protection* (材料保护)[J], 2006, 39(2): 52
- [6] Willman C J et al. *J Appl Phys*[J], 1987, 61(8): 3766
- [7] Xuan T P et al. *Journal of Rare Earths*[J], 2006, 24(1): 393
- [8] Feng Shuzheng(冯书争) et al. *Electroplating & Finishing* (电镀与涂饰)[J], 2005, 24(9): 12
- [9] Ashassi S H et al. *Surf Coat Technol*[J], 2008, 202(9): 1615
- [10] Wang L L et al. *Surf Coat Technol*[J], 2005, 192(1): 208
- [11] Bala H et al. *British Corrosion Journal*[J], 1998, 33(1): 37
- [12] Ying H G et al. *Surf Coat Technol*[J], 2007, 202(1): 217
- [13] Kim A S et al. *J Appl Phys*[J], 1996, 79(8): 4840
- [14] Yan Mi (严 密) et al. *Chinese Journal of Rare Metals* (稀有金属)[J], 2005, 29(3): 285
- [15] Li Di (李 荻). *The Fundamental of Electrochemistry* (电化学原理)[M]. Beijing: Beihang University Press, 1999: 431

Effects of Nd^{3+} on Adhesion And Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Coating on Sintered Nd-Fe-B Magnets

Wu Yuanlu, Luo Wei, Yan Mi

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

Abstract: Ni-P coatings were deposited on sintered Nd-Fe-B magnets through the addition of Nd^{3+} in the electroless plating solution. The effects of Nd^{3+} concentration on the adhesion and corrosion resistance of the coatings were investigated. The adhesions between the magnets and the Ni-P coatings were measured in different Nd^{3+} concentration plating solutions, and the polarization curves of the coatings in 3.5% (mass fraction) NaCl solution were plotted, the magnet corrosion resistances were characterized by neutral salt spray experiment. The results showed that the addition of Nd^{3+} could significantly improve the adhesion and corrosion resistance of Ni-P coatings on magnets. When increasing Nd^{3+} up to $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, the adhesion strength of the Ni-P coating to Nd-Fe-B magnet was enhanced from 6.4 to 25.2 MPa . Synchronously, the corrosion potential E_{corr} of the coated magnets in 3.5% NaCl solution increased from -0.382 to -0.148 V , the corrosion current density I_{corr} decreased from 4.52 to $0.07 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, and the coated magnets could be as long as 256 h free of corrosion in the neutral salt spray, reflecting the improvement of corrosion resistance.

Key words: sintered Nd-Fe-B magnets; electroless plating; Ni-P coating; adhesion; corrosion resistance

Biography: Wu Yuanlu, Candidate for Master, Department of Material Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, Tel: 0086-571-87952366, E-mail: leomnli@163.com