

## 稀土永磁材料表面超声波化学镀层性能研究

杨培燕, 顾宝珊, 纪晓春, 宫丽, 范成河  
(钢铁研究总院, 北京 100081)

**[摘要]** 为了提高稀土永磁材料表面的防腐蚀性能, 通过化学镀的方式对稀土永磁材料进行表面处理。根据稀土永磁材料表面疏松多孔的特性, 将超声波技术引入到化学镀工艺中, 利用孔隙率测试、扫描电子显微镜、热震试验、电化学测试、盐雾试验及湿热试验等检测手段, 对镀层的孔隙率、形貌、结合力以及镀层的耐腐蚀性能进行了分析, 并将超声波化学镀层与常规化学镀层的性能进行了比较。研究结果表明: 超声波技术的应用能有效地降低化学镀层的孔隙率, 提高镀层的结合力和耐腐蚀性能。

**[关键词]** 稀土永磁; 超声波; 化学镀

**[中图分类号]** TQ153

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)04-0031-04

## Study on the Ultrasonic-aid Electroless Plating on the Nd-Fe-B Permanent-magnet

YANG Pei-yan, GU Bao-shan, JI Xiao-chun, GONG Li, FAN Cheng-he

(Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

**[Abstract]** In order to improve the corrosion resistance of the Nd-Fe-B permanent-magnet, the electroless plating was used on the surface of the Nd-Fe-B permanent magnet. According with the particularity of the Nd-Fe-B permanent magnet, the ultrasonic technology was applied to the electroless plating process. The appearance and performance of plating were analyzed by scanning electron microscope (SEM), the measurement of pore rate, NSS and electrochemical measurement, etc. Compared with common electroless Ni-P coatings, the ultrasonic electroless Ni-P plating got finer and more compact. With the ultrasonic technology, the desensitization and the corrosion resistance of electroless Ni-P plating were improved effectively.

**[Key words]** Nd-Fe-B permanent-magnets; Ultrasonic; Electroless plating

## 0 引言

NdFeB 稀土永磁材料与普通材料相比, 具有很高的磁能积、矫顽力和剩磁, 正是由于具有如此优异的性能, 使得它在许多领域有着不可取代的优势。但是由于 NdFeB 磁体是粉末冶金材料, 表面孔隙多, 在空气和水中容易腐蚀。特别是磁体存在富钕相, 容易产生晶间腐蚀, 严重制约了磁体的进一步应用与发展<sup>[1]</sup>。因此必须对其进行有效的表面处理, 提高其耐腐蚀性能。由于稀土永磁材料表面疏松多孔, 常用的电镀及化学镀等防护方法均存在镀层孔隙率大、厚度不均匀等问题。

本文将超声波引入化学镀中, 对 NdFeB 永磁材料表面进行防护处理, 取得了明显的效果。应用超声波可以提高镀层的结合力, 而且使镀速加快, 减少基体腐蚀。因为在超声波作用下, 确保了镀层与基体的结合强度, 同时超声波作用使得基体界面的镀液浓度更趋均匀, 起到了电沉积中的去极化作用, 因而使得还原沉积反应加速, 镀速加快。还有一个原因是还原副产物  $H_2$  在超声波作用下更快地脱离基体表面, 促进了反应的进程, 同时使得基体的吸氢量减少, 提高了镀层的耐蚀性能。

## 1 试验方法

### 1.1 试样准备

采用粘结 NdFeB 试样, 规格为  $\phi 24\text{mm} \times 3\text{mm}$  的圆形薄片, 用 270<sup>#</sup>、400<sup>#</sup>、600<sup>#</sup> 水砂纸对平面及边缘依次进行打磨, 要求表面均匀, 光亮度较高。

### 1.2 前处理工艺及施镀工艺

由于 NdFeB 试样在生产和存储过程中, 存在油脂和氧化膜, 这些表面物质会阻碍镀层与基体之间的金属键结合, 因此在施镀前必须对样品进行预处理, 只有在前处理工序中除去所有的这些物质, 露出基体表面, 才能得到较好的镀层<sup>[2]</sup>。

NdFeB 的前处理工艺流程如下: 机械打磨→超声波化学除油 10min→冲洗试样→除锈 30s→冲洗试样→闪镀 3min→冲洗试样→碱性化学镀→冲洗试样。

超声波化学镀工艺条件如下: 镀液 pH=8.5, 超声波频率为 80kHz, 超声波功率为 150W, 化学镀时间为 40min。

常规化学镀工艺条件: 镀液 pH=8.5, 搅拌速率为 30~50r/min, 化学镀时间为 60min。

最终确定 NdFeB 碱性化学镀液的配方为:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	28g/L
$\text{NaH}_2\text{PO}_2$	25g/L

**[收稿日期]** 2008-05-07

**[作者简介]** 杨培燕(1978-), 女, 北京人, 硕士, 主要从事腐蚀与防护及材料涂镀层方面的研究工作。

$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30g/L
$\text{CH}_3\text{COONa}$	20g/L
加速剂	适量
稳定剂	0.000 1g/L

### 1.3 试验仪器与性能测试

1) 超声波化学镀设备选用 KQ-250TDE 型高频数控超声波清洗器,发生器输出功率 250W,频率为 80kHz;常规化学镀设备选用 DK-S24 型电热恒温水浴锅。

2) 镀层的沉积速率测试是以单位时间内所获得的镀层厚度作为沉积速率的表示方法,计算公式为:

$$\nu = [(m_2 - m_1) / (S \times t \times \rho)] \times 10^4$$

其中, $\nu$  为沉积速率, $\mu\text{m}/\text{h}$ ;  $m_1$ 、 $m_2$  分别为试样施镀前后的质量,g;  $S$  为试样镀覆表面的面积, $\text{cm}^2$ ;  $t$  为施镀时间,h;  $\rho$  为镀层密度,Ni-P 镀层密度以  $7.8\text{g}/\text{cm}^3$  计。

3) 镀层的孔隙率试验是用滤纸浸透铁氰化钠试液,贴于镀层的表面,滤纸与镀层之间不得残留气泡,8min 后揭下滤纸,用蒸馏水冲洗,置于洁净的玻璃板上晾干,读取孔隙的数目<sup>[3]</sup>。

4) 镀层结合强度测试根据国标 GB/T13913-1992<sup>[4]</sup> 进行,采用热震试验检测镀层的结合强度,方法为:(1)将镀覆了自催化镍-磷的零件在温度为  $200^\circ\text{C}$  的炉内加热 1h,然后在冷水中淬火;(2)在  $200^\circ\text{C}$  的炉内加热 30min,再在冷水中淬火,重复此操作,直到观察到镀层有气泡或脱落的现象,停止试验,记录下循环试验次数。

5) 镀层的耐腐蚀性检验采用动电位极化试验、盐雾试验以及湿热试验 3 种手段。电化学测试采用 EG&E Model273A + 5210 电化学测试系统,进行动电位极化及交流阻抗测试,Ni-P 合金镀层为工作电极,介质为未除氧 3.5% NaCl 溶液,辅助电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极,温度为  $25^\circ\text{C}$ ,扫描速度为  $20\text{mV}/\text{min}$ 。中性盐雾试验按 GB/T 10125-1997 进行<sup>[5]</sup>,试验条件为:NaCl 溶液浓度  $(50 \pm 5)\text{g}/\text{L}$ ,pH 值  $6.5 \sim 7.2$ ,盐雾箱内温度  $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,连续喷雾,同时记录试样表面的腐蚀情况。湿热试验按 GB/T 2423.3-1993 进行<sup>[6]</sup>,试验条件为:湿热箱内温度  $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,相对湿度保持在  $(93 \pm 3)\%$  的范围内。待工作箱内的温度和相对湿度达到规定值并稳定后,开始计时,其间若样品出现严重锈蚀、局部镀层起泡或开裂则视为寿命终结。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 超声波化学镀与常规化学镀沉积速率的比较

从图 1 可看出,随着温度的升高,超声镀和普通镀的沉积速率均加快,但超声波化学镀在温度达  $65^\circ\text{C}$  以上后,沉积速率基本不再增加。试验中发现,对于普通镀来说,当温度低于  $65^\circ\text{C}$  时,试样表面几乎不起镀,镀液温度为  $80^\circ\text{C}$  时,沉积速率为  $11\mu\text{m}/\text{h}$ ;而对于超声波化学镀,温度为  $65^\circ\text{C}$  时,沉积速率即可达到  $12.211\mu\text{m}/\text{h}$ 。因此,超声波能有效提高化学镀的沉积速率。同等条件下超声波可以提高沉积速率,可能与超声波的搅拌作用有关,它增加了反应界面处反应物和反应产物的扩散,也可能是由于反应界面吸收了超声能量而提高了其微观部位温度所致<sup>[7]</sup>。

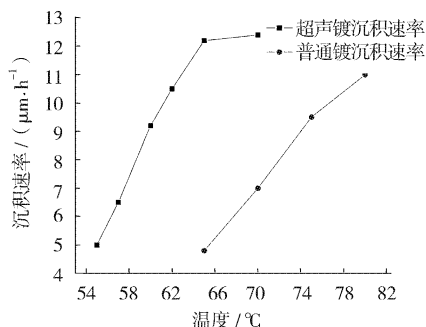


图 1 不同温度下超声波化学镀与常规化学镀沉积速率比较

Figure 1 The comparison of deposition rate of the ultrasonic with common chemical plating at the different temperature

### 2.2 超声波镀层与常规镀层孔隙率的比较

镀层的孔隙是影响化学镀耐蚀性能的重要因素,由于该化学镀层为阴极镀层,如果镀层表面存在裂纹或孔隙,基体就会作为阳极被腐蚀,所以只有当镀层为完全无孔状态时,才能起到真正有效的腐蚀阻挡层的作用。从图 1 中可以看出,随着温度的升高,化学镀的沉积速率增加,而在相同条件下镀层愈厚孔隙率愈小<sup>[8]</sup>,这从图 2 中可以体现出来。从图 2 中还可以看出,利用常规的化学镀技术,镀层的厚度要在  $11\mu\text{m}$  以上,镀层孔隙率才有可能达到零,而对于超声波化学镀来说,镀层在  $6.5\mu\text{m}$  时,镀层的孔隙率已经基本为零。化学镀层常见的是针孔状孔隙,而影响孔隙率的因素很多,研究表明,基体的表面形貌是影响镀层孔隙的主要因素,而不同的前处理工艺得到的表面形貌也不相同。三维生长的化学镀层并不是在基体表面的各个方向上等速生长,由于基体表面形貌不同,在表面的孔隙处,内部的镀液不能充分地交换和补充,孔隙不能够被完全覆盖,因此腐蚀易在该薄弱区发生。而超声波化学镀利用超声波震荡的机械能,一方面可导致大量的活性自由基产生,使基体表面活化,加速化学反应;另一方面由于增加了分子碰撞几率,使附着在基体表面和孔隙中的气泡能够及时排出,从而把镀液中的 Ni 离子还原沉积在具有催化活性的表面和孔隙内表面,形成均匀致密、无孔隙的 Ni-P 镀层,增强对基体的防护作用。

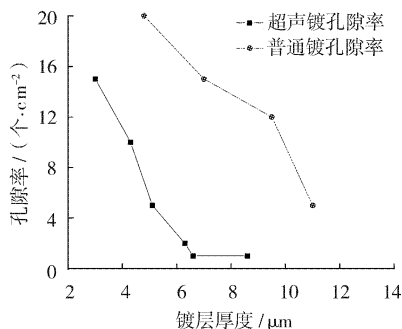


图 2 镀层厚度对镀层孔隙率的影响

Figure 2 Effect of the thickness of coating on porosity ratio of coating

### 2.3 超声波镀层与常规镀层表面形貌比较

为了研究超声波对稀土永磁材料表面镀层形貌的影响,用扫描电子显微镜对镀层的表面形貌进行了观察,结果如图 3 所示。图 3a、图 3b 为不同温度下常规化学镀层的表面形貌图,可见随着温度的升高,镀层形貌更加均匀致密,图 3a 与图 3b 相

比,镀层晶粒粗大不均匀,而且明显存在孔隙。这点与图 2 中孔隙率的结果是一致的。图 3c、图 3d 为不同温度下超声波化学镀层的形貌图,通过比较可以看出,与常规镀层相比,超声波化学镀层的组织颗粒更加细小、排列更加紧密,镀层也更加均匀致密,能够完整地覆盖整个基体从而减少镀层表面的孔隙。

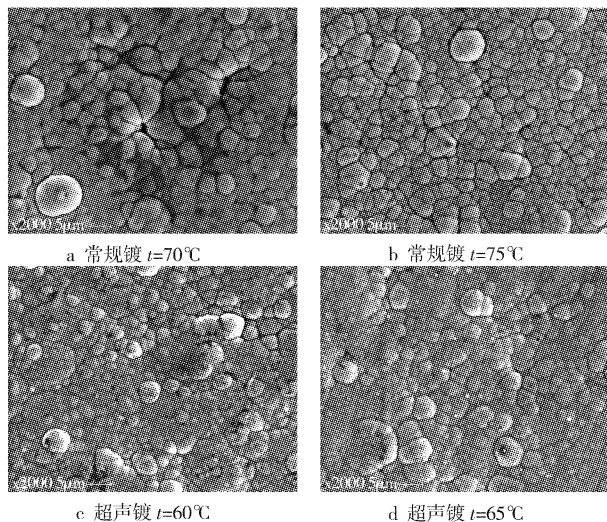


图 3 不同温度下的超声波镀层与常规镀层形貌比较

Figure 3 The comparison of SEM diagrams of the ultrasonic with common coating at the different temperature

图 4a 为超声波化学镀层断面的 SEM 照片,可见镀层均匀致密,镀层与基体结合紧密,中间无明显分界面和沟槽。图 4b 为常规化学镀层断面的 SEM 照片,常规化学镀层要比超声波化学镀层粗糙得多,且分层现象明显。通过图 4 的比较可以看出,在前处理、镀液配方都相同的情况下,与常规化学镀层相比,超声波化学镀层更均匀致密、结合力更好。

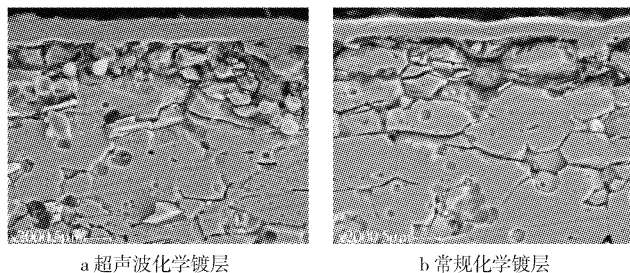


图 4 超声波化学镀层与常规化学镀层断面形貌比较

Figure 4 The comparison of cross-section of the ultrasonic with common coating

超声波镀层表面形貌的改善与超声震荡的空化作用有关,空化作用提高了基体表面的催化活性,增加了反应体系中的活性自由基,使附着在预先沉积表面的氢气泡能够顺利溢出。而反应体系中  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  向催化活性表面的扩散速度提高,使镍离子快速在基体表面沉积,填平孔洞,对  $\text{NdFeB}$  表面的孔隙起到了封闭作用,使后续的化学镀镍在更加平整的底层上进行,所以沉积层更加均匀致密。

#### 2.4 超声波碱性镀层与常规碱性镀层结合力的比较

镀层与基体的结合力是镀层一项十分重要的工艺性质,也是衡量镀件质量的重要指标之一。结合力的测定方法很多,碱性化学镀层主要采用热震试验方法,对超声波碱性镀层和常规

碱性镀层的结合力进行了比较。热震试验的具体操作方法参见 1.3。

从表 1 中可以看出,常规化学镀 70℃ 和 75℃ 条件下的镀层在热震试验后都有较严重的镀层起皮脱落现象,而温度为 60℃ 和 65℃ 的超声波化学镀层经过 4 次反复热震试验后,镀层仍完好,这说明超声波化学镀层在结合力方面要比常规化学镀层好得多。

表 1 不同温度下超声波化学镀层与常规化学镀层结合力的比较

Table 1 The comparison of desensitization of ultrasonic with common coating at the different temperature

镀层类型	常规化学镀		超声波化学镀	
	$t = 70^\circ\text{C}$	$t = 75^\circ\text{C}$	$t = 60^\circ\text{C}$	$t = 65^\circ\text{C}$
200℃ 下保温 1h 后冷水淬火	镀层完全脱落	镀层有局部起皮现象	镀层表面没有起皮、起泡现象	镀层表面没有起皮、起泡现象
200℃ 下保温 30min 后冷水淬火		1 次后镀层全部起皮脱落	反复 4 次后没有起皮、起泡现象	反复 4 次后没有起皮、起泡现象

#### 2.5 超声波碱性镀层与常规碱性镀层耐蚀性能比较

本文通过对化学镀层进行动电位极化试验、盐雾试验以及湿热试验 3 种手段,对超声波碱性镀层和常规碱性镀层的耐腐蚀性能进行了评价。

##### 1) 动电位极化测试

为了对超声波碱性镀层和常规碱性镀层的耐蚀性能进行比较,在试验工艺条件都相同的情况下,分别对超声波碱性镀层和常规碱性镀层做了动电位极化测试,试验的具体工艺参见 1.3,测试结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,温度为 65℃ 的超声波碱性镀层电位最正,超声波镀层与常规镀层相比,腐蚀电位正移 150mV 左右,这说明在相同腐蚀介质中,超声波镀层比常规化学镀层有更好的热力学稳定性。

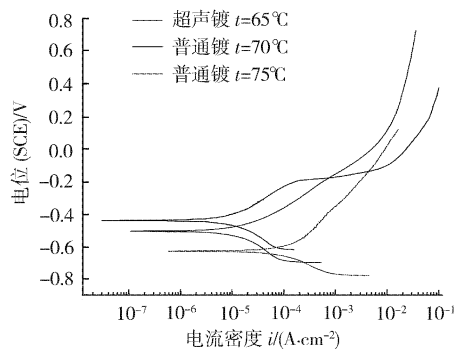


图 5 不同温度下的超声波镀层与常规化学镀层极化曲线图

Figure 5 The polarizing curve of ultrasonic and common coating at the different temperature

##### 2) 镀层抗盐雾腐蚀性能

在化学镀液成分及 pH 值都相同的情况下,对不同温度下超声波化学镀层与常规化学镀层的抗盐雾腐蚀性能进行了比较,从表 2 中可以看出,对于普通镀来说,随着温度的升高,镀层的耐蚀性能增加,但是在超声波 65℃ 条件下得到的镀层耐腐蚀时间是 75℃ 普通镀层的 12 倍,是 70℃ 普通镀层的 24 倍。从图 2 中还可以看出,超声波镀层的厚度为 6.6μm 时,孔隙率接近零,抗盐雾腐蚀时间可以达到 120h,而 75℃ 下的常规化学镀层厚度为 9.5μm,孔隙率仍为 12 个/cm²,耐盐雾腐蚀时间仅为 10h,这也说明镀层的耐腐蚀性与孔隙率是成反比的,孔隙率越

低,耐腐蚀性能越好。因此,采用超声波方式进行碱性化学镀,可以有效降低镀层的孔隙率,从而提高镀层的耐腐蚀性能。

表2 不同温度下超声碱性镀层与常规碱性镀层抗盐雾腐蚀性能比较  
Table 2 The NSS corrosion resistance of ultrasonic and common coating at the different temperature

镀层种类	常规碱性镀层		超声碱性镀层
	$t = 70^{\circ}\text{C}$	$t = 75^{\circ}\text{C}$	( $t = 65^{\circ}\text{C}$ )
厚度/ $\mu\text{m}$	7	9.5	6.6
平均耐 腐蚀时间	5h 后出现 4~5 个锈蚀点	10h 后有大量 积锈蚀点出现	120h 后有 1~2 个锈蚀点出现

### 3) 镀层耐湿热性能测试

NdFeB 磁体对环境中的氧气和水分都很敏感,因此经常用高温控湿的腐蚀加速试验检验它的抗腐蚀能力,对化学镀镍样品的湿热加速腐蚀试验结果见表3。从表3可见,对于单层碱性化学镀来说,超声波化学镀镍层的耐湿热腐蚀性能优于常规化学镀层。

表3 不同类型碱性镀层耐湿热性能的比较  
Table 3 The comparison of damp and heat resistance of different alkaline coating

镀层类型	普通镀		超声镀	
	$t = 70^{\circ}\text{C}$	$t = 75^{\circ}\text{C}$	$t = 60^{\circ}\text{C}$	$t = 65^{\circ}\text{C}$
厚度/ $\mu\text{m}$	7	9.5	6.1	6.6
耐湿热 性能	25h 后有局 部起皮现象	200h 后有局 部起皮现象	30h 后边缘有 少许起皮现象	825h 后没有 任何腐蚀现象

通过以上3项试验,从对超声波碱性镀层和常规碱性镀层的耐蚀性能的比较来看,超声波碱性镀层的耐腐蚀性能更加优异。这可能与超声波的机械能原理有关,前面已经提到超声波化学镀利用的是超声波震荡的机械能,它一方面可导致大量的活性自由基产生,使基体表面活化,加速化学反应;另一方面由于增加了分子碰撞几率,使附着在基体表面和孔隙中的气泡能够及时排出。从而使镀液中的Ni离子还原沉积在具有催化活性的表面和孔隙内表面,形成均匀致密、无孔隙的Ni-P镀层。从图2中超声碱性镀层与常规碱性镀层孔隙率的比较也可以看出,即使超声波碱性镀层的厚度较薄时,超声波镀层的孔隙率仍

然比普通镀层的孔隙率低得多,超声波镀层孔隙率的降低增强了镀层对基体的防护作用。

## 3 结 论

1) 在降低施镀温度的情况下,在化学镀中引进超声波能有效提高化学镀的沉积速率。与常规镀层相比,超声波化学镀层的组织颗粒更加细小,排列更加紧密,镀层致密无孔隙。

2) 在镀层厚度相同的情况下,超声波镀层的孔隙率要比常规镀层的孔隙率低很多,这说明超声波能有效降低镀层的孔隙率。

3) 热震试验及镀层断面形貌表明,与常规镀层相比,超声波化学镀层的结合力更好,说明超声波能有效地提高化学镀层的结合力。

4) 通过电化学、盐雾试验以及湿热试验等检测手段,研究结果表明,超声波化学镀层的耐腐蚀性能明显优于常规镀层。

## [参 考 文 献]

- [1] 金花子,吴杰,崔新宇,等. NdFeB 磁体的二次化学镀耐蚀性能[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003,15(3):144-146
- [2] 饶厚曾,李国华. Nd-Fe-B 永磁材料镀镍[J]. 稀土,1996,17(2):52-54
- [3] 张爱黎,翟秀静,符岩. Nd-Fe-B 磁体表面镀 Ni-P 非晶态合金的研究[J]. 磁性材料及器件, 2002,33(6):8-11
- [4] GB/T13913-1992,自催化镍-磷镀层技术要求和试验方法[S].
- [5] GB/T 10125-1997,人造气氛腐蚀试验:盐雾试验[S].
- [6] GB/T 2423.3-1993,电工电子产品基本环境试验规程试验 Ca:恒定湿热试验方法[S].
- [7] 欧阳新平,罗浩江. 低温化学镀镍研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2000,19(3):42-45
- [8] 杨培燕,宫丽,顾宝珊. 超声波工艺条件对化学镀层的影响[J]. 表面技术,2007,36(6):61-63

(上接第20页)

## [参 考 文 献]

- [1] 邓世均. 高性能陶瓷涂层技术[J]. 表面工程资讯,2003,3(6):4-5
- [2] 蔡建平,李波. 热喷涂陶瓷涂层[J]. 机械工程材料,2000,24(1):24-26
- [3] 邓世军. 热喷涂高性能陶瓷涂层[J]. 材料保护,1999,32(1):32-34
- [4] 张玉娟,孙晓峰,管恒荣,等. NiCrAlY 涂层的表面状态对高温氧化行为的影响[J]. 中国有色金属学报,2002,12(6):1 099-1 104
- [5] 刘细芬,温宗胤,冯树强. 45 钢等离子表面淬火热处理工艺的研究[J]. 机械研究与应用,2005,18(6):64-65
- [6] 应保胜,高全杰,但斌斌. 等离子喷涂涂层中残余应力分析[J]. 表面技术,2004,33(1):15-17
- [7] 向兴华,陈康年,刘正义,等. 等离子喷涂  $\text{ZrO}_2$ -NiCoCrAlY 梯度涂

- 层的成分分布与力学性能[J]. 复合材料学报,2000,17(1):89-92
- [8] 汪刘应. 多功能微弧等离子喷涂系统设计与数值模拟和实验研究[D]. 西安:第二炮兵工程学院,2006. 109-110
- [9] 王章忠. 材料科学基础[M]. 北京:机械工业出版社,2007. 449-450
- [10] Miller R A, Garlick R G, Smialek J L. Phase distribution in plasma sprayed zirconia yttria[J]. Ceram Bull, 1983, 62(2): 1 355-1 358
- [11] 王海军,韩志海,王建,等. 超音速等离子喷涂 WC-Co 涂层性能研究[J]. 装甲兵工程学院学报,2006,20(1):85-89
- [12] Miller R A. Current status of thermal barrier coating—an overview[J]. Surface and Coating Technology,1987, 30(1):1-11
- [13] Wigren J, Pejryd L. Thermal barrier coatings—why, how, where and where to[A]. Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference[C]. France:Nice, 1998. 1 531-1 542
- [14] 王静,曾令可,吴建青,等. 陶瓷材料表面改性技术研究的现状及展望[J]. 材料保护,2000,33(11):44-46