

文章编号:1673-9981(2018)02-0082-05

轰击电压对钕铁硼表面蒸发镀铝膜层 耐腐蚀性能的影响*

苏一凡,石倩,林松盛,宋可为,胡芳,韦春贝,李洪,代明江

广东省新材料研究所,现代材料表面工程技术国家工程实验室,广东省现代表面工程技术重点实验室,广东 广州 510650

摘要:为提高钕铁硼磁体的耐腐蚀性能,采用离子辅助蒸发镀技术在其表面沉积 Al 防护膜层. 试验中用扫描电子显微镜(SEM)观察膜层的表面及截面形貌,通过电化学方法及中性盐雾试验检测膜层的腐蚀性能,通过拉伸试验评价膜层与基体的结合强度,以研究轰击电压对膜层结构和性能的影响. 结果表明,在轰击电压 0 ~ -1500 V 下沉积 Al 膜层,随着轰击电压的上升,Al 膜层的晶粒先减小后增大,在 -1200 V 下制备的 Al 膜层的晶粒最细小;随着轰击电压的上升,Al 膜层的耐盐雾腐蚀时间增加,自腐蚀电流密度下降. 在 -1500 V 下制备的 Al 膜层的耐盐雾腐蚀时间可达 72 h,自腐蚀电流密度可达 $1.203 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,具有最好的耐腐蚀性能. 施加轰击电压可以提高膜基的结合强度及耐盐雾腐蚀性能.

关键词:钕铁硼;轰击电压;离子辅助蒸发镀;铝膜层;耐腐蚀性能

中图分类号: TG174

文献标识码: A

钕铁硼(NdFeB)永磁体是 20 世纪 80 年代发展起来的第三代稀土永磁材料,具有高矫顽力、高磁能积、高饱和和磁化强度的特点,有着“磁王”之美誉,在新能源、通信、医疗、汽车工业、节能家电等工业领域有着广泛的应用^[1-5]. 然而,由于 NdFeB 磁性材料的耐腐蚀性较差,影响了其应用领域的进一步拓展. 为了克服这个技术瓶颈,提高 NdFeB 磁性材料的耐腐蚀性能成为了一个热点研究领域^[6-8]. 其中,在 NdFeB 表面制备防护膜层是提高其耐腐蚀性能的有效途径之一. 目前,NdFeB 磁性材料表面膜层的主要制备方法有电镀^[9-10]、化学镀^[11-12]、物理气相沉积(PVD)^[13-15]等,其中 PVD 是一种干法表面处理技术,具有环境污染小和无镀液残留等优点,可以避免因湿法镀膜工艺而使部分镀液残留在 NdFeB 磁体孔隙中引起防护膜层提前失效的问题. 在 PVD 防护膜层技术中,蒸发镀(Vapor Deposition)具有沉积速率快、生产效率高等显著优点,是 NdFeB 表面防护处理技术中最有可能部分替代传统电镀技术的方

法之一. 然而,一般热蒸发镀工艺所制备的膜层存在膜基结合强度差、膜层粗糙及因不够致密而导致耐腐蚀性能不足等缺点. 研究表明^[16],在物理气相沉积工艺中施加轰击电压进行离子轰击,可以打断柱状晶生长、溅射掉疏松原子、“夯实”膜层,起到增加膜层致密度、提高膜层耐腐蚀性能的效果.

本文作者通过离子辅助热蒸发镀技术在 NdFeB 磁性材料表面制备 Al 防护膜层. 在 NdFeB 磁体表面沉积 Al 膜层的过程中,通过离子轰击棒施加高轰击电压,以增加膜层的致密度,提高膜层的耐腐蚀性能. 文中研究了轰击电压对 Al 防护膜层结构和耐腐蚀性能的影响.

1 试验部分

1.1 膜层制备

试验基体材料为 N45 烧结 NdFeB 永磁体,尺寸为 $\Phi 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 和 $\Phi 25.4 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,基体

收稿日期:2018-05-05

* 基金项目:广东省科技计划项目(2017B030314122,2013B090500115)

作者简介:苏一凡(1992-),男,广东广州人,硕士.

材料经喷砂除锈^[17]后,在无水乙醇中超声清洗 20 min,吹干。

实验设备为自主研发的 ES500 型计算机自动控制离子镀膜机^[18]。镀膜机的真空室中央设有一个磁控溅射铝靶,在试验中仅作为离子轰击棒以离化真空室内的气体。真空室下部设有 5 个并排的蒸发舟,在蒸发舟的一侧有连续送丝装置,铝丝通过送丝装置送入预热好的蒸发舟中被迅速气化,并在样品表面形成铝膜。样品放置在卧式鼠笼转架中,如图 1 所示。试验中使用纯度大于 99.9% 的 $\Phi 1.5$ mm 铝丝,所用气体为纯度大于 99.999% 的氩气。在真空室本底真空度达到 3×10^{-3} Pa 后,通入氩气进行辉光放电, Ar^+ 离子轰击清洗样品表面 30~40 min,以去除表面的氧化皮,然后在不同的轰击电压下利用离子辅助蒸发镀膜工艺制备 Al 防护膜层。Al 防护膜层沉积的主要参数如下:沉积温度不高于 300 °C,工作气压为 5×10^{-2} Pa。在占空比为 45%,离子轰击棒电压分别为 -900, -1200, -1500 V 的条件下制备膜层,沉积时间为 40 min。此外,在不通轰击电压的情况下制备 Al 防护膜层,沉积时间为 40 min,作为对照组。

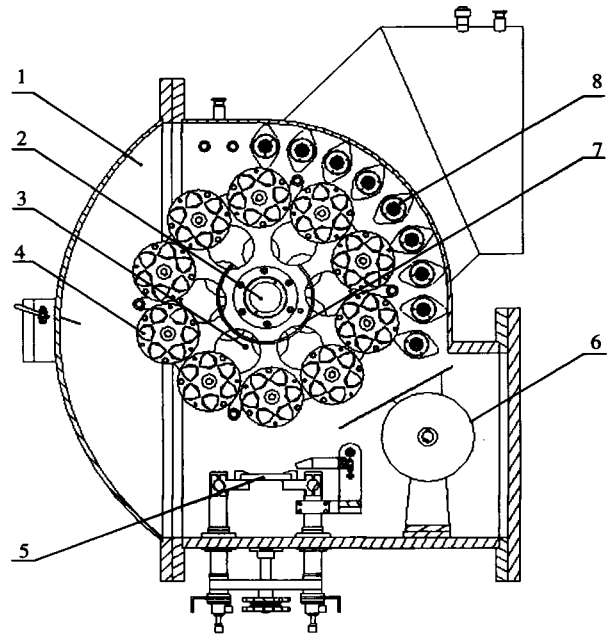
1.2 性能测试及组织观察

采用 Nova NanoSEM 430 型扫描电子显微镜观察膜层表面及截面形貌。在 SH90 盐雾箱中进行中性盐雾试验以检测试样的耐腐蚀性能,检测条件为:5% NaCl 溶液, pH 值 6.5~7.2, 温度 (35 ± 2) °C, 压力 0.8~1.2 MPa, 沉降量 1~2 mL/80($\text{cm}^2 \cdot \text{h}$)。采用 Parstat 4000 型电化学工作站测试极化曲线,测试介质为 pH=7.0 的 3.5% NaCl 溶液,测量电位范围为 -0.25~1.6 V,扫描速率为 0.5 mV/s,阶跃高度为 1 mV。通过胶粘拉伸法测试膜基结合强度,所用仪器为 GP-TS2000M 型万能试验机,拉伸试样为 $\Phi 25.4$ mm \times 3 mm 的无倒角圆片。

2 试验结果及分析

2.1 轰击电压对膜层结构的影响

图 2 和图 3 分别为不同轰击电压下膜层的表面和截面形貌的 SEM 照片。图 2 和图 3 显示,在不同轰击电压下,膜层均为柱状晶结构。在 0 ~ -1200 V 下,随着轰击电压的上升,晶粒逐渐细化。在 -1200 V 下制备的 Al 膜层晶粒最细小,截面组织致



1-真空室,2-磁控溅射靶,3-离子轰击棒,4-工件架,
5-蒸发舟,6-送丝机构,7-挡板,8-加热器

图 1 离子辅助蒸发复合磁控溅射镀膜装置

Fig. 1 Ion-assisted evaporation composite magnetron sputtering coating apparatus

密均匀。这是由于在高轰击电压下,氩气被离化成 Ar^+ 离子, Ar^+ 离子不断轰击膜层的表面,溅射掉膜层中疏松的原子,并提供沉积原子适度迁移所需的能量,使膜层变得更加致密。此外,轰击电压较高时,离子轰击把大量的能量转移给膜层表面的沉积原子,增加了原子的扩散速率,使膜层出现了再结晶趋势,晶粒变得更加细小^[19]。同时,Al 丝蒸发时会产生大原子团簇,这些大原子团簇沉积在膜层表面会产生阴影效应,使膜层内部存在较多的孔隙,而在高轰击电压下,大原子团簇会被 Ar^+ 离子不断轰击、粉碎,减小了其在膜层中产生的阴影效应,也会减少膜层的孔隙。随着轰击电压的上升, Ar^+ 离子的离化率和能量不断提高,去除膜层表面疏松原子的能力随之上升,膜层也会变得更加致密。当轰击电压提高到 -1500 V 时,晶粒的尺寸反而增大。这可能是由于在 -1500 V 轰击电压下离子能量太高,轰击到 Al 膜层表面后令 Al 膜层表面的温度上升较多,使得 Al 膜层的晶粒长大。

图 4 为不同轰击电压下铝膜层的 XRD 图谱。由图 4 可知,不同轰击电压下 Al 膜层的 XRD 图谱与铝粉的 XRD 图谱基本相同,最强峰均为 (111),说明膜层与标准铝粉具有相同的晶格取向,没有出现择优取向生长。

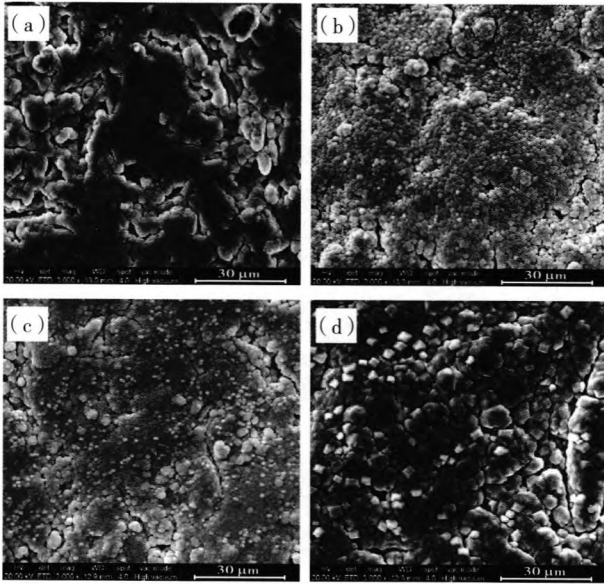


图2 不同轰击电压下 Al 膜层的表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of Al coating deposited under different bombardment voltage

(a) 0; (b) -900 V; (c) -1200 V; (d) -1500 V

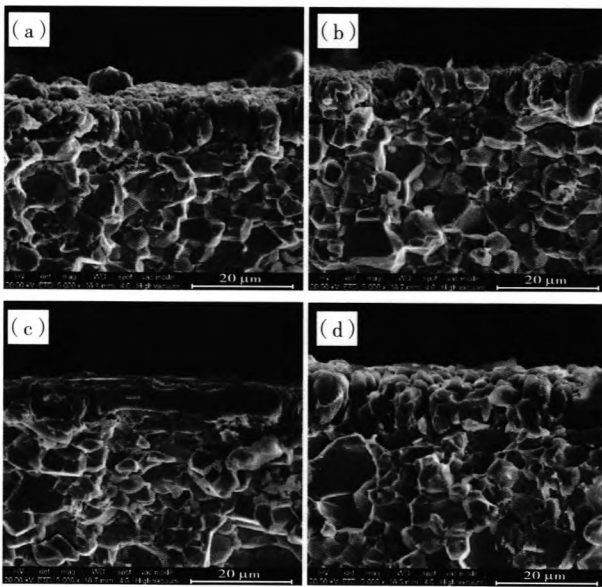


图3 不同轰击电压下 Al 膜层的截面形貌

Fig. 3 Cross section morphology of Al films deposited under different bombardment voltage

(a) 0; (b) -900 V; (c) -1200 V; (d) -1500 V

2.2 轰击电压对膜层耐腐蚀性能和膜基结合强度的影响

不同轰击电压下制备的 Al 膜的结合强度和耐盐雾腐蚀性能列于表 1。由表 1 可知,提高轰击电压,可以提高膜基结合强度,但提高轰击电压对膜基

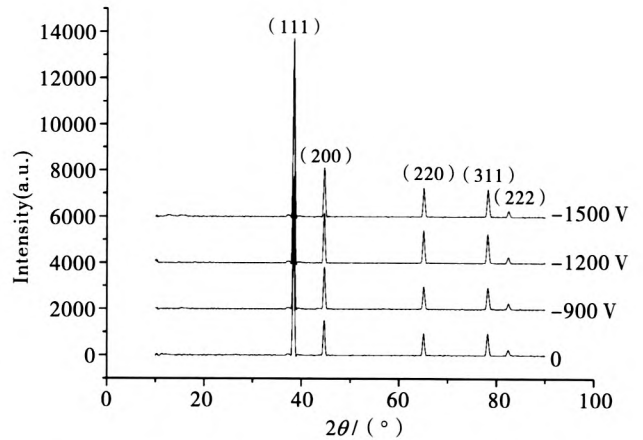


图4 不同轰击电压下 Al 膜层的 XRD 衍射图谱

Fig. 4 The XRD diffraction pattern of different bombardment voltage

结合强度的影响不明显。随着轰击电压的上升,耐盐雾腐蚀时间不断增加,说明提高轰击电压有助于提高样品的耐腐蚀性能。

表 1 不同轰击电压下 Al 膜层的中性盐雾腐蚀时间及结合强度
Table 1 Neutral salt spray time and adhesion strength of Al coating deposited under different bombardment voltage

轰击电压/V	盐雾腐蚀时间/h	膜基结合强度/MPa
0	24	35.6
-900	48	42.0
-1200	60	37.5
-1500	72	40.0

不同轰击电压下在 NdFeB 样品表面沉积的 Al 膜层,经过 60 h 中性盐雾腐蚀后的宏观表面形貌如图 5 所示。图 5(a)显示,无轰击电压时制备的 Al 膜层出现了严重的起皮、剥落。图 5(b)~5(d)显示,施加轰击电压后制备的 Al 膜层以点蚀为主;随着轰击电压的上升,膜层表面的锈斑数量不断减少。这是由于提高轰击电压,可使 Al 膜层更加致密、孔隙更少。

不同轰击电压下制备的 Al 膜层的极化曲线如图 6 所示,其腐蚀性能列于表 2。图 6 显示,不同轰击电压下制备的膜层的极化曲线均未出现钝化区,且随着轰击电压提高,自腐蚀电流密度逐渐减小。由表 2 可知,与无施加轰击电压的 Al 膜层相比,施加 -900 V 轰击电压制备的 Al 膜层的自腐蚀电流密度基本没有变化,说明该 Al 膜层的抗腐蚀倾向与无

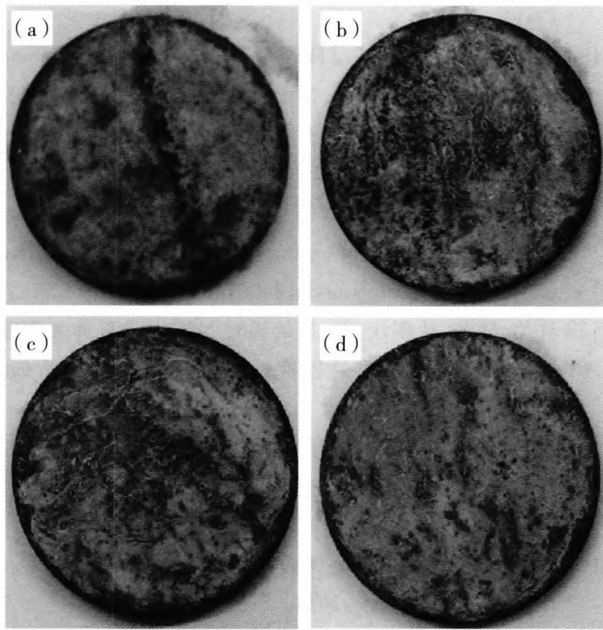


图 5 不同轰击电压下制备的 Al 膜层经中性盐雾腐蚀后的表面形貌

Fig. 5 Surface morphology of Al coating deposited under different bombardment voltage after salt spray test

(a) 0; (b) -900 V; (c) -1200 V; (d) -1500 V

轰击电压的 Al 膜层的基本一致. 但由于在 -900 V 下制备的膜层出现了一定的晶粒细化, 使膜层的致密度提高了, 所以其耐盐雾腐蚀性能有一定的提高. 随着轰击电压的提高, Al 膜层的自腐蚀电流密度逐渐降低, Al 膜层的腐蚀倾向也随之减小, 说明高轰击电压可以有效地提高 Al 膜层的耐腐蚀性能. 这是由于进一步提高轰击电压时, Ar^+ 离子具有足够的能量, 将疏松的 Al 膜层轰击掉, 使膜层变得更加致密, 减少了腐蚀液通过膜层的孔隙将膜层局部腐蚀掉而形成点蚀的现象, 从而提高 Al 膜层的耐腐蚀性能. 与 -1200 V 相比, 在 -1500 V 轰击电压下制备的 Al 膜层的自腐蚀电流密度降了一个数量级. 说明

表 2 不同轰击电压下铝膜层的腐蚀性能

Table 2 Corrosion resistance of Al coating deposited under different bombardment voltage

轰击电压/V	自腐蚀电压/V	自腐蚀电流密度/ $(\mu A \cdot cm^{-2})$
0	-0.829	20.984
-900	-0.792	20.404
-1200	-0.795	10.369
-1500	-0.822	1.203

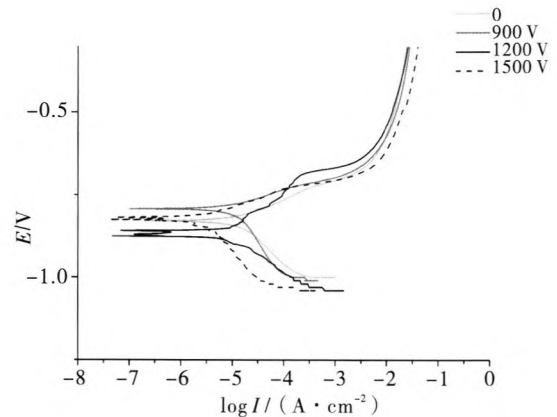


图 6 不同轰击电压下铝膜层的极化曲线

Fig. 6 Polarization curve of Al coating deposited under different bombardment voltage

在 -1500 V 下制备的 Al 膜层具有很低的腐蚀倾向, 该膜层具有更好的耐腐蚀性能, 这与中性盐雾实验的结果是吻合的.

3 结 论

(1) 采用热蒸发镀技术制备的 Al 膜层呈柱状晶结构, 与标准铝粉的晶格取向一致, 没有出现择优取向生长.

(2) 通过离子轰击辅助沉积, 可适当提高膜层与基材的结合强度.

(3) 在轰击电压 0 ~ -1500 V 下, 随着离子轰击电压的上升, Al 膜层的自腐蚀电流密度由 $20.984 \mu A/cm^{-2}$ 降至 $1.203 \mu A/cm^{-2}$, 耐中性盐雾时间由 24 h 提高至 72 h. 在 -1200 V 下制得的 Al 膜层的晶粒最细小.

参考文献:

[1] 钟明龙, 刘徽平. 我国钕铁硼永磁材料产业技术现状与发展趋势[J]. 电子元件与材料, 2013, 32(10): 6-9.
 [2] 陈晋. 钕铁硼永磁材料的生产应用及发展前景[J]. 铸造技术, 2012, 33(4): 398-400.
 [3] YUTAKA M. Recent development of Nd-Fe-B sintered magnets and their applications[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Mater, 2006, 330: 344-346.
 [4] 闫阿儒, 刘壮, 郭帅, 等. 稀土永磁材料的最新研究进展[J]. 金属功能材料, 2017, 24(5): 5-16.
 [5] 迟煜頔, 荆鹏, 汪强兵. 医用钕铁硼磁环的发展及应用现状[J]. 热加工工艺, 2012, 41(16): 77-78.

- [6] 李红英,郝壮志,刘宇晖,等. 烧结 NdFeB 永磁材料腐蚀机理与表面防护技术研究进展[J]. 矿冶工程, 2016, 36(6):118-124.
- [7] 胡芳,许伟,代明江,等. 钕铁硼永磁材料物理气相沉积技术及相关工艺的研究进展[J]. 材料导报 A, 2014, 28(3):20-23.
- [8] 姜力强,夏庆萍,郑精武,等. 烧结钕铁硼腐蚀及防护研究现状[J]. 材料保护, 2007, 40(12):48-52.
- [9] RAMPIN I, BISAGLIA F, DABALÀ M. Corrosion properties of NdFeB magnets coated by a Ni/Cu/Ni layer in chloride and sulfide environments[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2010, 19(7): 970-975.
- [10] 何文婷,王雨晨,南海洋,等. 烧结钕铁硼表面复合电沉积氧化石墨烯镀锌层[J]. 表面技术, 2017, 46(4): 16-21.
- [11] SONG L Z, YANG Z Y. Corrosion resistance of sintered NdFeB permanent magnet with Ni-P/TiO₂ composite film[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2009, 16(3): 89-94.
- [12] 王慈鹰,陈焕铭,徐靖,等. NdFeB 磁性材料化学镀 Ni-Cu-P 合金沉积过程分析[J]. 表面技术, 2008, 37(6): 12-13.
- [13] MAO S D, XIE T T, ZHENG B C, et al. Structures and properties of sintered NdFeB coated with IBAD-Al/Al₂O₃ multilayers [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 207:149-154.
- [14] MAJIMA K, SUNADA S, ITO H, et al. Electrochemical behavior of aluminum-coated NdFeB alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408(3):1426-1428.
- [15] 许伟,胡芳,代明江,等. 后处理对 NdFeB 永磁体表面磁控溅射铝薄膜耐腐蚀性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(3):125-129.
- [16] 胡芳,代明江,林松盛,等. 循环氩离子轰击对磁控溅射铝膜结构和性能的影响[J]. 中国表面工程, 2015, 28(01):49-55.
- [17] 许伟. 烧结钕铁硼永磁体磁控溅射镀铝防腐研究[D]. 广州:广东工业大学, 2014.
- [18] 代明江,董骥,胡芳,等. 一种离子辅助热蒸发复合磁控溅射镀膜装置: 中国, CN201410063647.9[P]. 2014-02-25.
- [19] 吕学超,鲜晓斌,汪小琳,等. 离子轰击镀对轴上铝镀层组织及防腐性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(5):299-303.

Influence of bombardment voltage on corrosion resistance properties of aluminum coating on NdFeB magnets

SU Yifan, SHI Qian, LIN Songsheng, SONG Kewei, HU Fang, WEI Chunbei, LI Hong, DAI Mingjiang
Guangdong Institute of New Materials, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650, China

Abstract: In order to improve the corrosion resistance of Al coating on NdFeB magnets, Al coating was deposited on NdFeB magnet by ion-assisted evaporation. The influence of bombardment voltage on corrosion resistance and coating structure was studied. The surface and cross-section morphology of the Al coating was observed by scanning electron microscope (SEM). The corrosion resistance property of the Al coating was evaluated by electrochemical workstation and neutral salt spray test. The adhesion strength between the coating and substrate was measured by a tensile test. The results showed that when the bombardment voltage increased from 0 to -1500V, the grain size was firstly reduced, and then increased. The finest grain size was obtained at -1200V. The salt spray time was continuously increased and the self corrosion current density was continuously decreased with the increase of bombardment voltage. The Al coating deposited under -1500V had the best corrosion resistance; the salt spray time reached 72h, and the self corrosion current density reached $1.203\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. The salt spray test time and the adhesion strength of the Al coating deposited under ion-assisted evaporation can be improved by applying bombardment voltage.

Key words: NdFeB; bombardment voltage; ion assisted evaporation; Al coatings; corrosion resistance