

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2016.04.007

# 前处理工艺对NdFeB表面真空蒸镀Al薄膜结构及性能的影响\*

张鹏杰<sup>1a,2,3</sup>, 吴玉程<sup>1a</sup>, 曹玉杰<sup>1b,2</sup>, 徐光青<sup>1a</sup>, 刘家琴<sup>1b</sup>, 衣晓飞<sup>1a,2,3</sup>, 陈静武<sup>2,3</sup>

(1. 合肥工业大学 a. 材料科学与工程学院, b. 工业与装备技术研究院, 合肥 230009; 2. 稀土永磁材料国家重点实验室, 合肥 231500; 3. 安徽大地熊新材料股份有限公司, 合肥 231500)

**摘要:** 为了开发烧结钕铁硼磁体表面低损伤、环境友好型镀膜前处理工艺, 在分别采用抛光、酸洗(50 s)、吹砂、吹砂+酸洗(5 s)4种不同工艺处理的烧结NdFeB磁体表面真空蒸镀Al薄膜。经不同工艺前处理的NdFeB基体和涂层的形貌采用扫描电子显微镜进行观察; 采用拉伸试验对Al涂层和基体之间的结合力进行测试; NdFeB基体的自腐蚀行为采用电化学极化曲线进行表征。结果表明: 吹砂前处理后NdFeB基体表面存在一层晶粒损伤层, 导致镀Al薄膜试样镀层与基体之间的结合力(9.54 MPa)最差。而采用吹砂+酸洗(5 s)前处理后NdFeB表面镀Al试样镀层与基体之间结合力可达13.58 MPa。酸洗(50 s)及喷砂+酸洗(5 s)前处理后基体试样的自腐蚀电流密度基本相同( $21 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 仅为抛光及喷砂前处理基体试样的20%。在4种工艺当中, 吹砂+酸洗(5 s)前处理工艺获得最高的结合力和优异的耐腐蚀性能。

**关键词:** 烧结NdFeB磁体; 前处理工艺; 真空蒸镀; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2016)04-0049-11

## Effects of Pretreatment Technologies on Structure and Properties of Al Coatings on Sintered NdFeB Substrates via Vacuum Evaporation

ZHANG Peng-jie<sup>1a,2,3</sup>, WU Yu-cheng<sup>1a</sup>, CAO Yu-jie<sup>1b,2</sup>, XU Guang-qing<sup>1a</sup>, LIU Jia-qin<sup>1b</sup>, YI Xiao-fei<sup>1a,2,3</sup>, CHEN Jing-Wu<sup>2,3</sup>

(1a. School of Materials Science and Engineering, 1b. Institute of Industry and Equipment Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009; 2. State Key Laboratory of Rare Earth Permanent Magnet Materials, Hefei 231500; 3. Earth-Panda Advance Magnetic Material Co. Ltd., Hefei 231500)

**Abstract:** In order to develop low damage, environment-friendly pretreatment technology for sintered NdFeB magnet, Al coatings were prepared on sintered NdFeB magnets via evaporation method with four different pretreatment technologies of polishing, pickling (50 s), sandblasting and sandblasting + pickling (5 s). Morphologies of the NdFeB substrates and coatings with different pretreatment technologies were observed with SEM. The tensile test was performed to measure the adhesive strength between Al coating and NdFeB substrate. The self-corrosion behavior of the NdFeB specimen was characterized by potentiodynamic polarization curves. The results reveal that a grain damaged layer produces on the surface of the NdFeB substrate after sandblasting, resulting in the lowest adhesive strength (9.54 MPa) between Al coating and NdFeB substrate. However, the adhesive strength of the specimens pretreated with combined technology of sandblasting and pickling (5 s) achieves 13.58 MPa. In terms of the corrosion current density, the Al coated specimens with pickling (50 s) and the combined technology of sandblasting and pickling (5 s) are both approximately  $21 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 20% of the NdFeB magnets treated with polishing and sandblasting. Among the four technologies, the combined pretreatment technology of sandblasting and pickling (5 s) achieves the highest adhesive strength and demonstrates excellent anticorrosion properties.

**Keywords:** sintered NdFeB magnet; pretreatment technology; vacuum evaporation; anticorrosion properties

收稿日期: 2016-03-11; 修回日期: 2016-06-22; 基金项目: \*安徽省自然科学基金(1408085MKL72, 1408085MKL73)

通讯作者: 吴玉程(1962—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 材料表面技术; Tel: (0551) 6290 1012; E-mail: yewu@hfut.edu.cn

网络出版日期: 2016-07-21 12:00; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20160721.1200.006.html>

引文格式: 张鹏杰, 吴玉程, 曹玉杰, 等. 前处理工艺对NdFeB表面真空蒸镀Al薄膜结构及性能的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4): 49-59.  
ZHANG P J, WU Y C, CAO Y J, et al. Effects of pretreatment technologies on structure and properties of Al coatings on sintered NdFeB substrates via vacuum evaporation[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(4): 49-59.

## 0 引言

优异的磁性能及性价比使得烧结NdFeB永磁体在电子、通讯、医疗、航空、环保等高科技领域得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>。烧结NdFeB磁体为多相结构,各相之间存在较大的电位差,尤其是晶间及晶界交隅处的富Nd相电化学活性较高<sup>[3]</sup>,使得磁体在电化学<sup>[4]</sup>、潮湿<sup>[5]</sup>或高温环境中<sup>[6]</sup>极易被腐蚀。因此,提高NdFeB磁体的耐腐蚀性能对其应用领域的拓展具有重要意义。

当前提高钕铁硼磁体耐蚀性能的方法主要有合金化法<sup>[7-8]</sup>和表面防护处理法<sup>[9-10]</sup>。采用合金化法提高磁体的耐蚀性能易造成磁体磁性能的大幅下降,因此工业上通常采用添加防护涂层来彻底解决磁体耐蚀性能差的缺点。其中电镀方法以工艺条件易实现、成本低和易于批量生产等优点,成为钕铁硼表面防护处理的最主要手段。但是电镀处理过程常伴随着环境问题的产生,随着国家对环保要求的不断提高,开发用于磁体表面防护的新型环境友好型涂镀技术成为研究热点。

作为现代表面处理技术之一的真空镀膜技术逐渐被应用于稀土永磁材料的表面防护处理领域<sup>[11-13]</sup>。该技术具有环境友好、制备薄膜均匀致密、且可制备薄膜的种类多等诸多优点,已被广泛应用于磁体表面防腐蚀涂层的制备。然而,磁体在镀膜前,需要进行前处理以去除磁体表面的氧化膜,当前行业通常采用3%~5%硝酸酸洗(40~80 s)除锈工艺(酸洗时间低于40 s,很难将基体表面氧化膜去除)<sup>[14]</sup>。但是,烧结NdFeB磁体是通过粉末冶金方法制备的材料,其表面和内部存在着大量的孔隙,酸洗过程中酸液不但会腐蚀基体,同时容易残留在磁体内部的微孔之中,从而会在以后的使用过程中造成基体腐蚀和反渗到镀膜中,降低基体与镀膜之间的结合力,严重影响镀膜的防腐蚀效果。且随着酸洗时间的增加,烧结NdFeB基体表面层逐渐向疏松结构转变,镀膜与基体之间结合力逐渐降低<sup>[15]</sup>。同时,在酸洗过程中,由于锈蚀等物质与硝酸反应会产生对人体健康有害的酸雾气体,酸洗溶液使用后的处理和排放容易产生环境污染问题。

干法吹砂是一种有效的NdFeB永磁体表面除锈方法,该工艺可以避免磁体在酸洗除锈过程中酸液对基体造成的腐蚀和残留<sup>[16]</sup>。但是,该工艺

应用于烧结钕铁硼磁体表面处理领域的研究在国内外仍鲜有报道。同时,吹砂工艺嫁接到钕铁硼磁体的表面除锈技术上对磁体表面显微组织的影响以及对后期镀膜与基体结合力和镀膜耐腐蚀性能的影响的研究也较少。

文中采用4种不同工艺对烧结NdFeB磁体进行前处理,研究分析了不同前处理工艺对基体表面形貌及结构的影响,以及对基体表面真空蒸镀Al薄膜耐腐蚀性能及镀膜与基体结合力的影响;同时分析其影响机制。

## 1 试验

### 1.1 磁体表面前处理

将烧结钕铁硼(磁体未充磁)加工成尺寸为10 mm×10 mm×8 mm的片状试样,分别采用以下4种不同工艺对试样进行前处理。①吹砂样品的制备:将样品放入吹砂机中,采用直径约为100 μm的玻璃珠作为吹砂材料,调节喷枪压力0.8 MPa,喷角60°,喷嘴距样品表面5 cm,吹砂时间为2 min。将吹砂后的试样放入酒精中超声清洗后冷风吹干。②酸洗样品的制备:采用传统的振动倒角—碱洗除油(2% NaOH溶液)—酸洗(5% HNO<sub>3</sub>溶液)除锈(时间50 s)—无水乙醇中超声清洗后冷风吹干。③抛光样品的制备:依次采用200~1 000号砂纸抛光至镜面—无水乙醇溶液中超声清洗后冷风吹干。④吹砂+短暂酸洗(5 s)样品的制备:吹砂过程如试样①,将吹砂后的试样放入酸液(5% HNO<sub>3</sub>溶液)清洗5 s,然后放入无水乙醇溶液中超声清洗5 min后冷风吹干。

### 1.2 磁体表面真空蒸镀Al薄膜的制备

将不同前处理工艺处理后的试样置入ES500真空镀膜机专用网笼中,将网笼安装在设备真空室内专用夹具上,将真空室真空度抽至 $2.1 \times 10^{-4}$  Pa后,加热真空室温度至300 ℃,以去除在前处理过程中磁体吸附的溶液,待真空室温度冷却至室温后,充入120 mL/min氩气,将400 V偏压施加在转架上,使真空室内产生的循环氩离子对基体进行轰击,用以清洗基体表面。将真空室内真空度再次抽到 $2.1 \times 10^{-4}$  Pa,开启蒸发电源,电源电流为2 200 A,Al丝输送速度为240 mm/min,对磁体进行铝薄膜的真空热蒸发沉积,沉积时间为60 min。

### 1.3 产品性能与形貌表征

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi, SU8020)对经过工艺前处理后磁体的表面形貌及镀膜后试样的截面形貌进行观察, 采用X射线衍射仪(XRD, D8, Bruker)测试经过不同工艺前处理后表面涂覆Al薄膜的NdFeB磁体试样的X射线衍射谱(扫描角度:  $25^{\circ}\sim 80^{\circ}$ , 扫描速度:  $0.05^{\circ}/s$ ), 采用原子力显微镜(AFM, Dimension)对经过不同前处理工艺处理后磁体试样表面的粗糙度进行定量分析, 用万能试验拉伸机测试镀层与基体间的结合力强度, 拉伸试验示意图如图1所示<sup>[17]</sup>。镀铝样品的表面积为 $100\text{ mm}^2$ , 采用E-7胶作为粘接剂(粘接强度 $70\text{ MPa}$ ), 将镀膜后的试样上下两面分别与半径为 $13.5\text{ mm}$ 的不锈钢棒相粘接, 室温下放置 $72\text{ h}$ 用以保证粘接剂固化, 然后将其两边不锈钢棒分别挂在拉伸试验机内专用夹具上, 记录下试验过程中的载荷—位移曲线, 镀层与基体的结合力强度采用如下公式计算<sup>[17]</sup>:

$$S = \frac{L_{\max}}{A} \quad (1)$$

其中:  $S$ 为镀膜与基体结合力强度,  $\text{N}/\text{m}^2$ ;  $L_{\max}$ 为最大载荷,  $\text{N}$ ;  $A$ 为镀层的粘接面积,  $\text{m}^2$ 。

采用电化学工作站(Autolab ecochimie)测量不同前处理工艺处理后基体试样的极化曲线, 测试采用三电极体系, 将经过不同前处理工艺后的基体试样与铜导线焊接后用环氧树脂封闭制成电化学试验的工作电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为两个平行的碳电极, 腐蚀介质为质量分数 $3.5\%$ 的NaCl溶液, 试验温度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。测

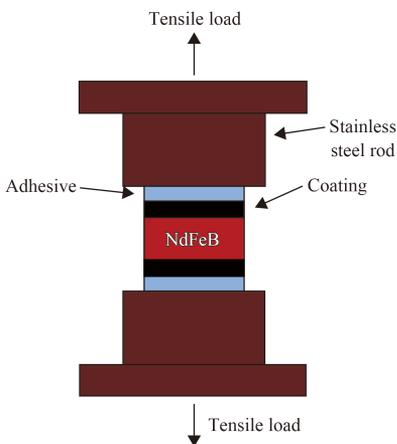


图1 镀层结合力试验测试装置示意图<sup>[17]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of the adhesive strength testing equipment<sup>[17]</sup>

试前, 所有样品需在测试溶液中浸泡 $20\text{ min}$ 以上, 以确保每个样品均获得稳定的电化学电位。

采用CCT-NC盐雾腐蚀试验箱, 依据国家标准GB/T 10125—1997与QB/T 3832—1999进行不同前处理镀铝试样的盐雾试验(NSS test)。为了确保试验的准确性, 用胶将试样的其他五面封起来, 仅留下一面进行盐雾试验。但在封装的过程中, 很难控制形状一致性, 所以试样面积出现微小差别。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM形貌分析

图2为采用不同工艺前处理后基体的SEM形貌。可见, 抛光处理后NdFeB基体(图2(a))表面光滑平整, 但存在凹坑、裂缝等缺陷, 这是粉末冶金方法制备的烧结NdFeB磁体的固有缺陷。同时, 基体表面晶间及晶界角隅处有明显的白色富Nd相存在。酸洗( $50\text{ s}$ )处理后NdFeB基体(图2(b))表面主相晶粒突出, 晶间存在明显的裂缝, 晶界交隅处存在明显的孔洞, 说明经过 $50\text{ s}$ 酸洗后, 磁体表面晶界交隅处及晶间的白色富Nd相均遭受到严重的腐蚀。吹砂处理后NdFeB基体(图2(c))表面凹凸不平, 表面有明显破碎的细小粉末状颗粒粘附, 且晶粒之间的界限模糊。基体试样表面由破碎颗粒组成的疏松结构将会对后期镀膜造成不利影响。吹砂+酸洗( $5\text{ s}$ )处理后NdFeB基体(图2(d))表面与吹砂后的基体表面相比, 晶粒之间界限明显, 且表面存在的细小颗粒基本消失, 与酸洗( $50\text{ s}$ )基体表面相比, 其晶界处没有明显的裂缝, 但仍然有明显的孔洞在晶界交隅处出现, 这是由于酸洗时间较短, 磁体表面晶界交隅处的白色富Nd相发生腐蚀, 而晶界处的白色富Nd相未遭受严重腐蚀导致的。

图3为经过不同工艺前处理后NdFeB磁体表面真空蒸镀Al薄膜的截面背散射SEM形貌, 从图中可以看出, 4种不同前处理试样的镀Al薄膜与基体之间均结合良好, 界面间均无明显间隙, 镀Al薄膜厚度在 $8.7\text{ }\mu\text{m}$ 左右。图3(a)为抛光前处理后镀Al试样截面SEM形貌, 经过抛光前处理后镀Al试样薄膜与基体界面比较平整, 薄膜与基体界面以下白色晶间富Nd相以及晶界的大块白色富Nd相没有发生选择性腐蚀。图3(b)为酸洗( $50\text{ s}$ )前处理后镀Al试样截面SEM形貌, 经过酸洗( $50\text{ s}$ )前

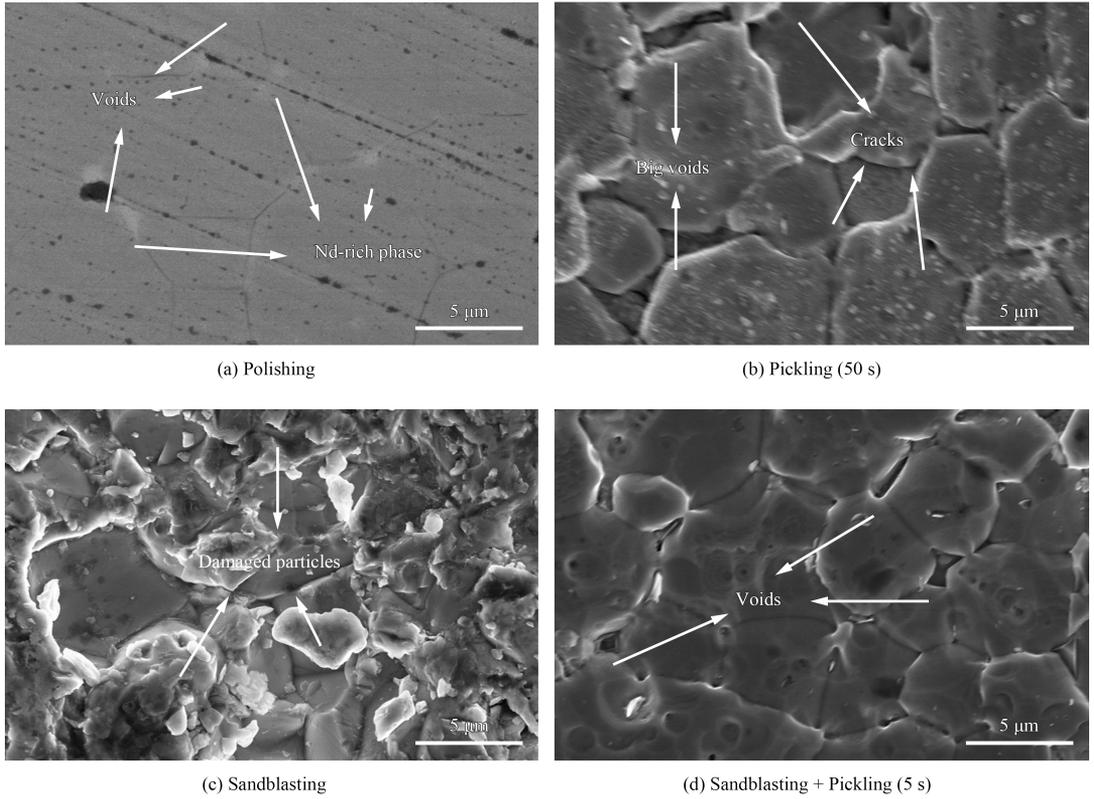


图2 不同前处理工艺处理后基体表面的SEM形貌

Fig. 2 Morphologies of the NdFeB substrates with different pretreating technologies

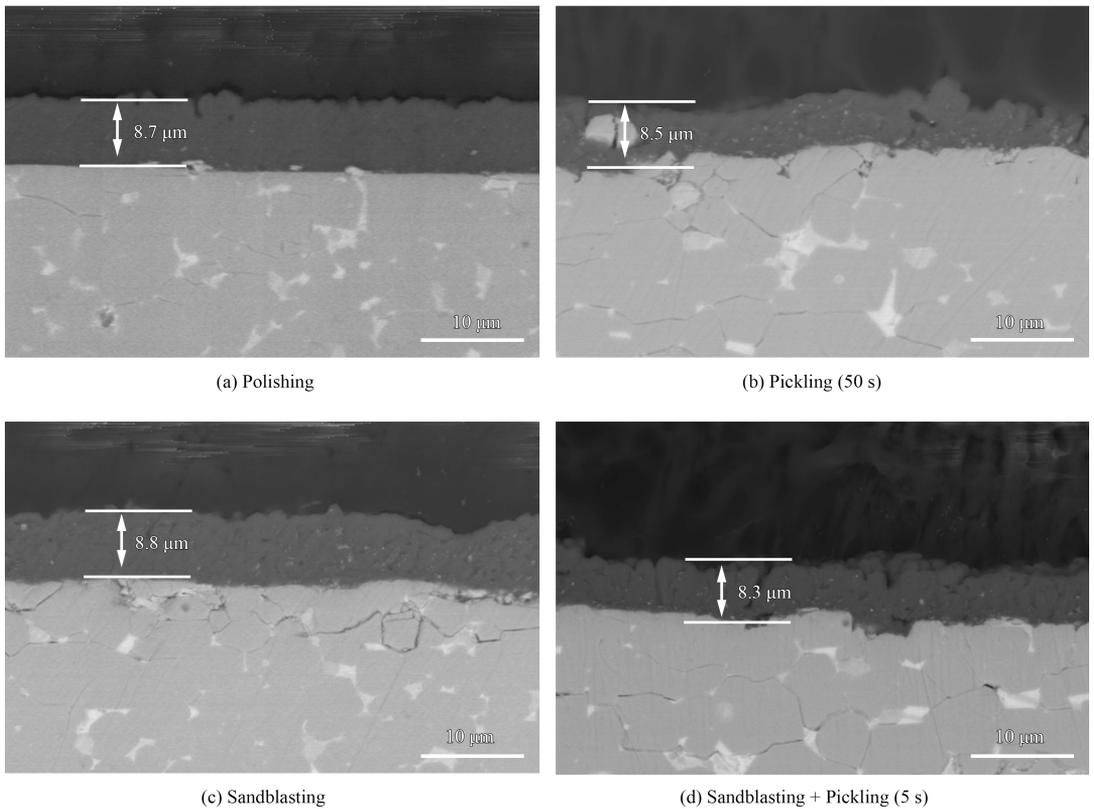


图3 经过不同前处理工艺处理后表面真空蒸镀Al薄膜试样的截面背散射形貌

Fig. 3 Cross section backscattered electron images of the Al coated NdFeB substrates with different pretreating technologies

处理后的镀Al试样薄膜与基体结合面以下5  $\mu\text{m}$ 处白色的晶间富Nd相以及晶界交隅处的大块富Nd相基本被腐蚀, 镀层与基体结合面下层有沿晶界的微裂纹产生, 这是由于钕铁硼基体在5%  $\text{HNO}_3$ 溶液中浸泡时, 随着酸洗时间的延长, 主相晶粒之间的开裂愈加明显, 钕铁硼表面层晶界处的孔洞和晶间裂缝也逐渐加深, 腐蚀深度也越来越深。较深的晶间孔洞和晶间裂缝使得钕铁硼表面层变成了相对疏松的结构<sup>[15]</sup>。图3(c)为吹砂前处理后镀Al试样截面SEM形貌, 吹砂前处理试样由于在吹砂工艺过程中, 吹砂材料高速撞击脆性的NdFeB基体表面, 导致镀层与基体结合面以下10  $\mu\text{m}$ 内有一层晶粒损伤层产生, Al薄膜沉积在大量的受损晶粒上, 易对后期镀层与基体之间结合力产生不利影响。但是, 吹砂处理后, 镀层与基体结合面以下的富Nd相没有发生选择性腐蚀。图3(d)为吹

砂+酸洗(5 s)前处理后镀Al试样截面SEM形貌, 吹砂+短暂酸洗前处理后的镀Al薄膜试样基体与镀膜结合面以下的晶粒损伤层消失, 但结合面向下5  $\mu\text{m}$ 以内的白色晶间富Nd相以及晶界交隅处的大块白色富Nd相被腐蚀。

## 2.2 XRD分析

图4为NdFeB基体及经过不同工艺前处理后表面真空蒸镀Al薄膜的NdFeB试样的XRD图谱, 对比PDF标准卡片(77-1404)可知, 图4(a)中NdFeB基体的XRD图谱出现了典型的NdFeB基体的特征衍射峰。对比PDF标准卡片(65-2869)可知, 经过不同工艺前处理后表面真空蒸镀Al薄膜试样在出现NdFeB基体的特征衍射峰的基础上, 分别在 $2\theta$ 角为 $38.5^\circ$ 、 $44.7^\circ$ 、 $65.1^\circ$ 和 $78.2^\circ$ 出现了对应Al的(111)、(200)、(220)和(311)晶面的特征衍射峰, Al膜呈现出了(111)面择优生长取向。同时可以看

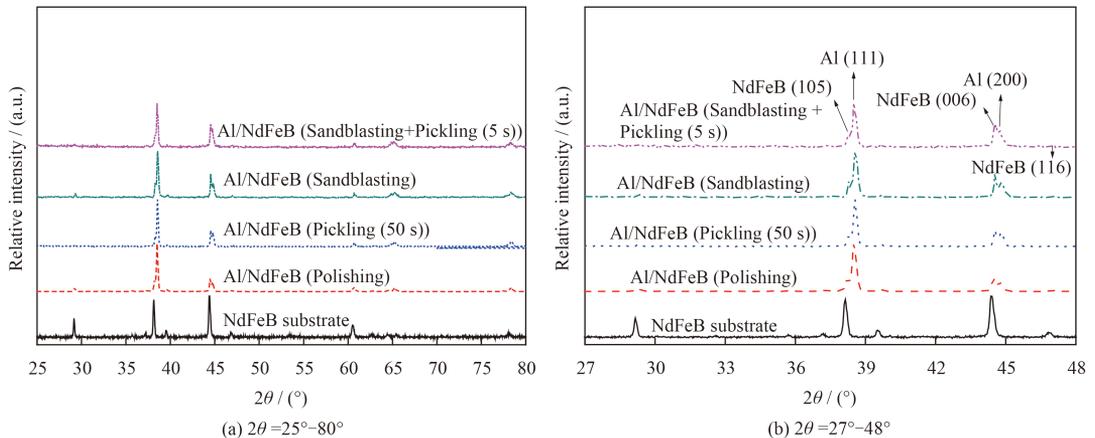


图4 NdFeB基体经过不同工艺前处理后表面及其真空蒸镀Al薄膜试样的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of the NdFeB substrate and Al coatings on the NdFeB specimens with different pretreating technologies

到, 经过不同工艺前处理表面涂覆Al薄膜的XRD图谱基本相似, 说明经过不同工艺前处理后的NdFeB基体表面所制备Al薄膜的物相没有发生变化, 即Al薄膜的结构没有发生变化。由于Al薄膜与烧结钕铁硼基体的衍射特征峰位置基本相近, 更明显的XRD谱图如图4(b)所示, 说明基体经过不同工艺前处理对表面所制备Al薄膜的组成和结构基本没有影响。

## 2.3 粗糙度分析

根据前期研究结果, 经过不同前处理后基体试样粗糙度定量分析结果如表1所示<sup>[18]</sup>, 从表1可以看到, 不同工艺前处理后, 基体的平均粗糙度

Ra与均方根粗糙度Rq的结果一致, 粗糙度呈现出吹砂 > 吹砂+酸洗(5 s) > 酸洗(50 s) > 抛光试样。喷砂试样基体表面粗糙度较高是由于磁体表面经吹砂材料高速撞击造成基体表面晶粒不规则脱落导

表1 不同工艺前处理后NdFeB基体的粗糙度<sup>[18]</sup>

Table 1 Surface roughness of the NdFeB substrates pretreated with different technologies<sup>[18]</sup>

Specimens	Ra / nm	Rq / nm
Polishing	8.34±2	10.9±1.5
Pickling (50 s)	304±13	373±11
Sandblasting	409±21	506±16
Sandblasting+Pickling (5 s)	379±14	465±7

致的,经过酸洗5 s后,磁体表面粘附的晶粒损伤层消失,磁体表面粗糙度降低,但仍然大于酸洗50 s后磁体表面的粗糙度。

## 2.4 镀膜与基体之间的结合力

图5为不同前处理镀Al薄膜试样拉伸试验的载荷—位移曲线及平均结合强度。可以看出,抛光、酸洗(50 s)、吹砂、吹砂+酸洗(5 s)前处理试样基体与镀膜之间的平均结合强度分别为11.54、12.57、9.54、13.58 MPa。酸洗(50 s)及吹砂+酸洗(5 s)镀Al试样的平均结合强度均要高于抛光前处理工艺镀Al薄膜试样的平均结合强度。这是由于

前二者具有更高的表面粗糙度导致的。在一定范围内,增加基体表面粗糙度可有效提高镀膜与基体之间结合力<sup>[19]</sup>。原因一方面是由于更高的表面粗糙度可以增加镀层与基体之间的铆接效应及钩链效应,如图6所示<sup>[18]</sup>,真空蒸镀过程中,Al粒子首先在基体表面不平整区域形核,进而堆积长大形成完整的镀膜,基体表面更高的粗糙度能有效增加镀层与基体之间的钩链效应及铆接效应(有利于镀膜与基体之间形成“机械咬合”)。另一方面,随着基体表面粗糙度的增加,基体表面的真实表面积随之增加,则镀层与基体之间的接触面积增加,进而增加镀层与基体之间的结合强度。

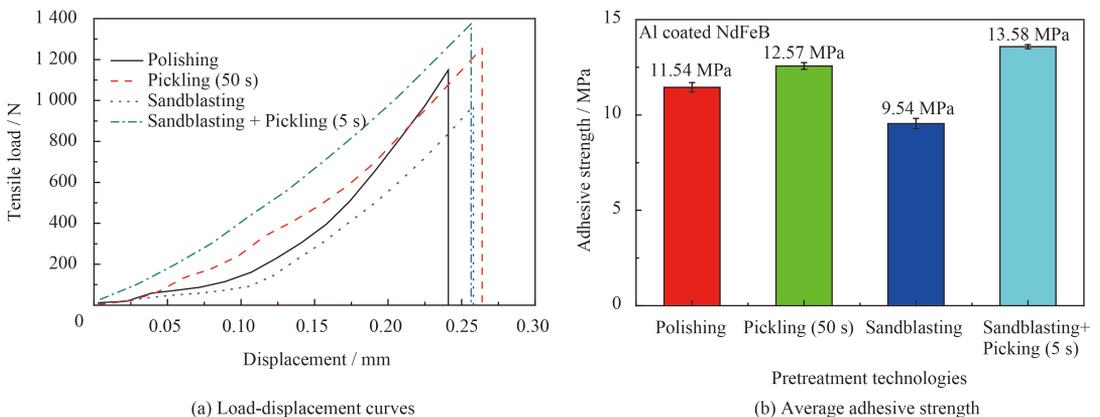


图5 不同前处理工艺处理后真空热蒸发Al薄膜与NdFeB基体的拉伸载荷-位移曲线和平均结合强度

Fig. 5 Tensile load-displacement curves and average adhesive strength between the Al coatings and NdFeB substrates with different pretreating technologies

然而,从拉力试验结果可以看出,吹砂基体表面虽然具有最高的表面粗糙度,但是镀Al薄膜与基体之间的结合力仅为9.54 MPa。从图2(c)和图3(c)可以看出,吹砂后的基体表面被一层破碎颗粒及受损晶粒所覆盖,这是由于吹砂过程中吹砂材料高速撞击磁体表面,将基体表面附着的氧化皮去除的同时,对氧化皮下部的基体表面物理冲击造成的。

真空蒸镀过程中,Al粒子沉积在该晶粒损伤层上,在镀膜抗拉强度测试时,由于基体表面有一层晶粒受损层,这些疏松的晶粒导致镀层与基体结合力明显降低。且该晶粒损伤层中晶粒仅是受损,没有完全从基体表面脱离,延长吹砂后的超声清洗时间,仍难以将这一晶粒损伤层从基体表面清除。如图2(d)和图3(d)所示,吹砂后经过5 s短暂酸洗,基体表面的晶粒损伤层能迅速与酸液发生反应,经过超声清洗后该晶粒损伤层彻底消失。同时,由于酸洗时间较短,基体表面晶粒之间的裂纹较少,表面没有传统酸洗40~80 s导致的疏松层产生<sup>[15]</sup>,因此,吹砂+酸洗(5 s)工艺镀Al试样的结合力是4种样品中最高的。

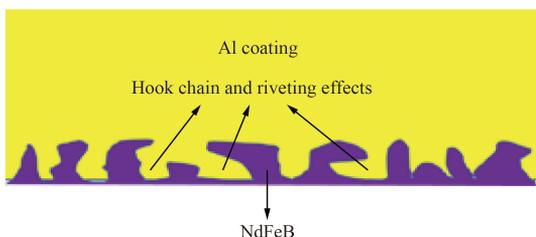


图6 粗糙度与镀层和基体之间结合力的关系示意图<sup>[18]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of the relationship between the surface roughness and the adhesive strength of the substrate and the coating<sup>[18]</sup>

## 2.5 动电位极化曲线分析

将经过不同工艺前处理的基体试样及其镀Al薄膜试样进行电化学极化曲线测试,结果如图7所示,对应图7所得到的试样的自腐蚀电位及

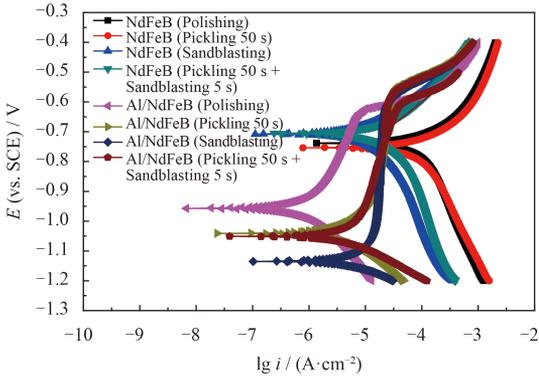


图7 不同工艺前处理NdFeB基体及其表面涂覆Al薄膜试样在3.5% NaCl溶液中的极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of the NdFeB substrates and Al coating with different pretreating technologies in 3.5% NaCl solution

自腐蚀电流密度如表2所示。从表2可以看出: 抛光、酸洗(50 s)、吹砂、吹砂+酸洗(5 s)前处理后基体试样的自腐蚀电位分别为-0.747、-0.699、-0.758和-0.707 V。而相应前处理后基体表面镀Al薄膜试样的自腐蚀电位分别为-0.957、-1.031、-1.135和-1.051 V。

自腐蚀电位为热力学概念, 可以说明腐蚀发生的倾向, 自腐蚀电位越负说明腐蚀发生的倾向越大。从以上分析结果可以发现: 单从自腐蚀电位角度来看, 抛光及吹砂前处理基体试样比酸洗(50 s)及吹砂+酸洗(5 s)前处理基体试样具有更高的腐蚀倾向, 说明酸洗(50 s)及吹砂+酸洗(5 s)前处理基体试样的耐腐蚀性能更优异。而抛光前处理后基体表面镀Al试样比酸洗(50 s)、吹砂及吹砂+酸洗(5 s)前处理后基体表面镀Al试样具有更低的腐蚀倾向, 说明其耐腐蚀性能最优; 酸洗(50 s)及吹砂+酸洗(5 s)前处理后基体表面镀Al试样的耐腐蚀性能基本相同; 吹砂前处理后基体表面镀Al试样的耐腐蚀性能最差。

抛光、酸洗(50 s)、吹砂及吹砂+酸洗(5 s)前处理后基体试样的自腐蚀电流密度分别为108.7、21.55、121.3和21.8  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 酸洗(50 s)及吹砂+酸洗(5 s)前处理基体试样具有更低的自腐蚀电流密度。抛光、酸洗(50 s)、吹砂及吹砂+酸洗(5 s)前处理后基体表面镀Al试样的自腐蚀电流密度分别为1.12、5.09、12.44和6.01  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 抛光前处理后基体表面镀Al试样具有最低的自腐蚀电流密度。酸洗(50 s)及吹砂+酸洗(5 s)前处理后基体表面镀Al试样的自腐蚀电流密度基本相同。自腐蚀电流密度为腐蚀动力学的概念, 根据Faraday定律<sup>[20]</sup>:

$$v = \frac{MI_{\text{corr}}}{nF} \quad (2)$$

其中:  $v$ 为腐蚀速率;  $M$ 为相对原子质量;  $n$ 为金属化合价;  $F$ 为法拉第常数,  $\text{C}/\text{mol}$ ;  $I_{\text{corr}}$ 为腐蚀电流密度,  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。因此, 腐蚀速率与自腐蚀电流密度呈正比。吹砂、抛光工艺前处理后基体试样的自腐蚀电流密度在110  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右, 而吹砂+酸洗(5 s)、酸洗(50 s)前处理后基体试样的自腐蚀电流密度在20  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右, 仅为吹砂、抛光工艺前处理后基体试样自腐蚀电流密度的20%。单从极化曲线测试结果可以看出酸洗(50 s)和吹砂+酸洗(5 s)前处理工艺后的基体具有更优异的耐腐蚀性能。这是由于酸洗(50 s)和吹砂+酸洗(5 s)前处理工艺后基体表面层的晶界及晶间交隅处的富Nd相被腐蚀导致的。由于Al能为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相提供牺牲阳极保护作用<sup>[9]</sup>, 通过动电位极化曲线的分析可以认为, 酸洗(50 s)和吹砂+酸洗(5 s)前处理工艺后磁体表面镀Al膜试样应该能为基体提供更持久的牺牲阳极保护作用。

而从抛光、酸洗(50 s)、吹砂及吹砂+酸洗(5 s)前处理后基体表面镀Al试样的极化曲线可以看

表2 图7极化曲线中各电化学参数拟合结果

Table 2 Electrochemical parameters calculated from the polarization curves in Fig.7

Specimens	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE}) / \text{V}$	$I_{\text{corr}} / (\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
NdFeB substrate (Polishing)	-0.747	108.7
NdFeB substrate (Pickling (50 s))	-0.699	21.55
NdFeB substrate (Sandblasting)	-0.758	121.3
NdFeB substrate (Sandblasting+Pickling (5 s))	-0.707	21.80
Al/NdFeB (Polishing)	-0.957	1.125
Al/NdFeB (Pickling (50 s))	-1.031	5.097
Al/NdFeB (Sandblasting)	-1.135	12.44
Al/NdFeB (Sandblasting+Pickling (5 s))	-1.051	6.012

到,其极化曲线的阳极支与基体试样极化曲线的阳极支不同,镀Al试样极化曲线的阳极支首先表现为一段“类似钝化”区域,该区域的出现可能是由于Al薄膜表面形成的氧化膜导致的<sup>[12]</sup>。而从极化曲线的拟合结果可以看到,抛光前处理后基体表面镀Al试样耐腐蚀性能最优;酸洗(50 s)及吹砂+酸洗(5 s)前处理后基体表面镀Al试样的耐腐蚀性能基本相同;喷砂前处理后基体表面镀Al试样的耐腐蚀性能最差。与单从基体极化曲线的分析结果不相符,这可能是由于抛光前处理后,基体表面沉积的Al薄膜更加致密所致。

## 2.6 中性盐雾试验

将经过不同工艺前处理后的基体表面真空蒸镀Al薄膜试样放入到盐雾试验箱中进行观察,试验进行36 h后,吹砂前处理镀膜试样表面出现红锈;56 h后,吹砂+酸洗(5 s)前处理镀膜试样表面

有红锈出现;60 h后,酸洗(50 s)镀膜试样表面有红锈产生;而抛光前处理镀Al试样在66 h后表面才有红锈产生。

不同前处理镀铝试样经过中性盐雾试验72 h后的表面光学形貌如图8所示,从图8可以看到:抛光前处理镀铝试样的表面刚开始出现红锈,酸洗(50 s)及吹砂+酸洗(5 s)前处理镀膜试样的红锈相比抛光前处理试样的表面红锈较多一些,而吹砂前处理镀铝试样的表面已经布满红锈,说明其表面镀膜的耐蚀性能最差。

通过基体的动电位极化曲线分析可知,酸洗(50 s)及吹砂+酸洗(5 s)前处理后基体表面镀Al薄膜试样的耐蚀性能应该更优,而不同工艺前处理后基体表面镀Al试样的极化曲线测试结果与盐雾试验结果则表明:抛光前处理后基体表面镀Al薄膜试样的耐蚀性能更优。

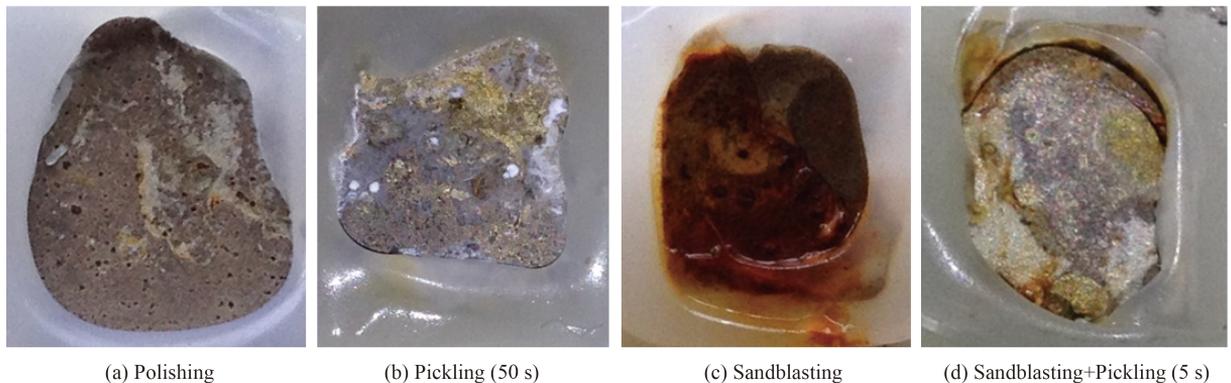


图8 不同前处理工艺处理后镀Al试样经过72 h盐雾试验后的表面光学形貌

Fig. 8 Optical photographs of the Al coated NdFeB specimens with different pretreating technologies after NSS test for 72 h

采用扫描电镜对不同前处理镀铝试样的表面形貌进行观察,结果如图9所示。由图9(a)抛光前处理镀铝薄膜试样的SEM形貌可以看出,Al薄膜未有明显的岛状结构出现,表面平整度较高,晶粒之间的裂纹和孔洞较小。从图9(b)(c)(d)可以看到,酸洗(50 s)、吹砂及吹砂+酸洗(5 s)试样的表面Al薄膜表面有明显团簇在一起的岛状结构产生,岛状结构之间的孔隙较大。出现此种状况的原因是由于真空蒸镀Al过程中,从蒸发舟飞出的Al粒子与基体碰撞,一部分被反射,另一部分吸附在基片表面,并发生扩散,基体表面吸附原子之间发生二维碰撞后,形成原子簇团,簇团与后续表面扩散的Al原子持续碰撞,当达到某一临界值时,形成稳定核。稳定核通过捕获表面扩散原子

或与入射原子碰撞而长大,而后稳定核与相近的稳定核合并形成连续的薄膜<sup>[21]</sup>。抛光后的NdFeB基体试样的表面粗糙度较小,表面较为光洁,各处的吸附能差异不大且吸附位置分布均匀,在真空蒸镀过程中,蒸发Al原子能够更平稳的沉积在基材表面,并且容易在表面扩散形成连续的薄膜,因此,抛光前处理试样所镀铝薄膜致密而均匀。而在粗糙度较高的基体表面,由于基材表面各处的吸附能差异较大,蒸发沉积过程中,蒸发Al原子易于在基体表面吸附能较高的位置形核,进而生长(即优先核生长)<sup>[22-23]</sup>。然而,由于蒸发Al原子的动能较低,在基体表面的迁移能力低,导致蒸发Al原子在基体表面吸附能较高的区域聚集形成大的岛状结构,且真空蒸镀Al薄膜本身为

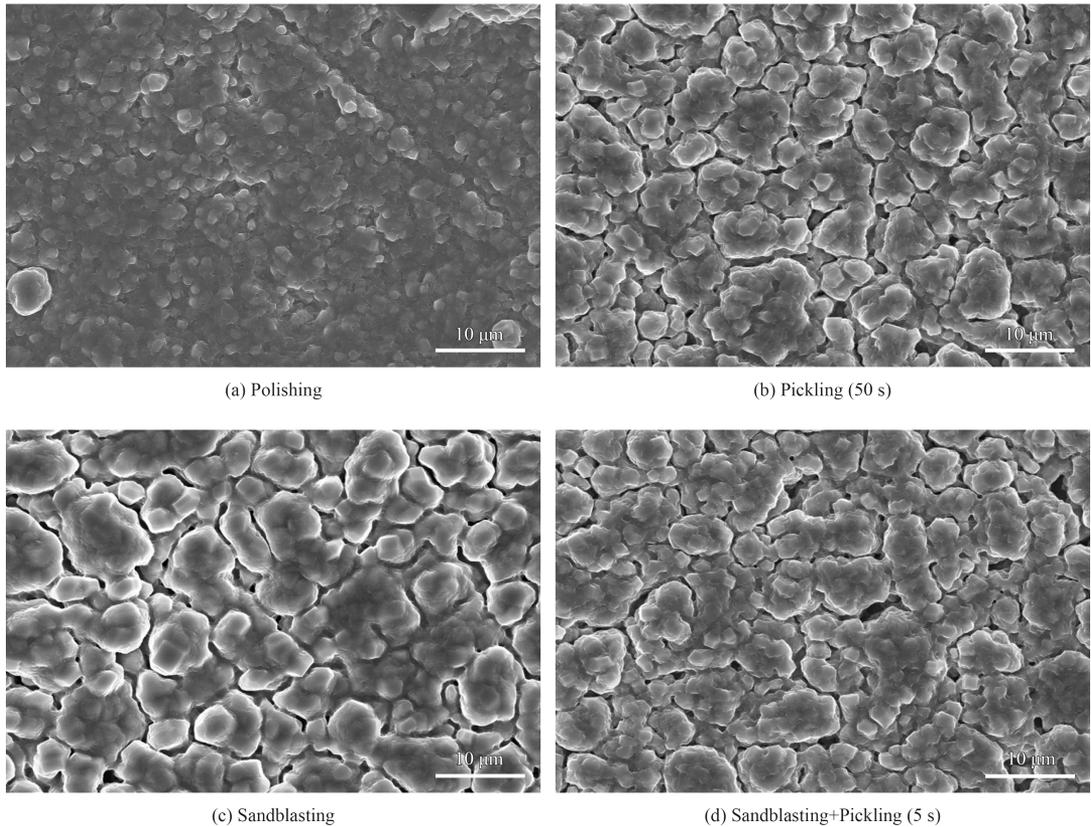


图9 不同前处理工艺前处理后基体表面镀铝试样的SEM形貌

Fig. 9 Morphologies of the Al coated NdFeB substrates with different pretreating technologies

柱状晶结构生长<sup>[7]</sup>,这就容易造成在基材表面吸附能较低的位置有明显的孔隙产生。当试样与腐蚀溶液接触时,Al薄膜岛状结构之间大的间隙会成为腐蚀电解质溶液渗入到镀膜与基体界面的快速腐蚀通道,从而造成基体表面防护薄膜的腐蚀失效。而抛光前处理后镀铝试样晶粒之间间隙较小,腐蚀电解质溶液渗入到基体的时间较长,因此,抛光前处理后镀铝试样的耐腐蚀性能更为优异。然而,由于工业上缺少抛光处理的产业化设备,采用人力进行抛光处理的成本较高且效率较低,大大增加了前处理工艺的成本。

酸洗及吹砂+酸洗(5 s)前处理镀Al试样与吹砂前处理镀Al试样相比,虽然腐蚀电解质溶液都很容易渗透到基体与镀Al薄膜界面,但是由于前者在前处理过程中,晶界及晶界交隅处的富Nd相被优先腐蚀,基体表面的电化学活性明显降低,当腐蚀溶液渗入到镀Al薄膜与基体界面时,镀Al薄膜能为基体提供更持久的牺牲阳极保护作用。且吹砂前处理工艺后镀Al薄膜的耐蚀性能及镀膜与基体之间结合力最差,而酸洗(50 s)及吹砂+酸洗(5 s)

处理后试样的耐中性盐雾能力基本相当。但吹砂+酸洗(5 s)工艺对于烧结NdFeB基体的损伤较小,且镀膜与基体之间的结合力最高,同时,该工艺相比酸洗(50 s)工艺更加环境友好。是一种适合产业化生产的低损伤且相对环境友好型的新型镀膜前处理工艺。

### 3 结论

(1) 烧结钕铁硼磁体经过吹砂前处理后,磁体表面虽然具有最高的表面粗糙度( $R_a$  409 nm),但是由于磁体表面有一层晶粒损伤层产生,造成磁体与镀Al薄膜之间的结合力最低。而经过吹砂+酸洗(5 s)除锈前处理后,基体表面具有较高的表面粗糙度( $R_a$  379 nm),且由于酸洗时间较短,与酸洗(50 s)前处理基体试样相比,基体表面没有明显的疏松层产生,使吹砂+酸洗(5 s)前处理后的镀膜样品镀层与基体之间的结合力最高达13.58 MPa。

(2) 吹砂+酸洗(5 s)后,NdFeB基体表面晶界交隅处的富Nd相优先被腐蚀,基体试样的自腐蚀电流密度约为 $21.8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,仅为吹砂、抛光前处理

后基体试样自腐蚀电流密度的20%。基体表面的电化学活性明显降低,当腐蚀溶液渗入到镀Al薄膜与基体界面时,镀Al薄膜能为基体提供更持久的牺牲阳极保护作用。相比较酸洗(50 s)前处理工艺,吹砂+酸洗(5 s)工艺具有与之相当的耐腐蚀性能,但具有更高的镀铝层结合力,且复合工艺中酸洗时间短,前处理工艺更为环保。

(3) 抛光前处理后基体表面真空蒸镀Al薄膜的致密度比其他3种工艺前处理后镀Al薄膜的致密度高,具有较好的耐腐蚀性能,但工业上缺乏产业化的抛光设备。吹砂+酸洗(5 s)处理后的镀铝层致密度高于酸洗(50 s)和吹砂工艺,耐腐蚀性能也与抛光试样相当,且镀膜与基体之间的结合力最高,是一种适合产业化生产的低损伤且对环境友好的钕铁硼镀膜前处理工艺。

## 参考文献

- [1] SAGAWA M, FUJIMURA S, TOGAWA N, et al. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited)[J]. *Journal of Applied Physics*, 1984, 55(6): 2083-2087.
- [2] DAVIES B E, MOTTRAM R S, HARRIS I R. Recent developments in the sintering of NdFeB[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 67(1/2/3): 272-281.
- [3] WANG S C, LI Y. In situ TEM study of Nd-rich phase in NdFeB magnet[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 285(1): 177-182.
- [4] SCHULTZ L, EL-AZIZ A M, BARKLEIT G, et al. Corrosion behaviour of Nd-Fe-B permanent magnetic alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1999, 267(2): 307-313.
- [5] CYGAN D F, MCNALLAN M J. Corrosion of NdFeB permanent magnets in humid environments at temperatures up to 150 °C[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1995, 139(1/2): 131-138.
- [6] LI Y, EVANS H E, HARRIS I R, et al. The oxidation of Nd-FeB magnets[J]. *Oxidation of Metals*, 2003, 59(1): 167-182.
- [7] FILIP O, EL-AZIZ A M, HERMANN R, et al. Effect of Al additives and annealing time on microstructure and corrosion resistance of Nd-Fe-B alloys[J]. *Materials Letters*, 2001, 51(3): 213-218.
- [8] EL-MONEIM A A, GEBERT A, UHLEMANN M, et al. The influence of Co and Ga additions on the corrosion behavior of nanocrystalline NdFeB magnets[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(8): 1857-1874.
- [9] MAO S, YANG H, SONG Z, et al. Corrosion behaviour of sintered NdFeB deposited with an aluminium coating[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(5): 1887-1894.
- [10] CHEN J N, CHEN Y P, CAI C L. Amorphous Al-Mn coating on NdFeB magnets: electrodeposition from AlCl<sub>3</sub>-EMIC-MnCl<sub>2</sub> ionic liquid and its corrosion behavior[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 134(2/3): 1067-1071.
- [11] 杜军, 张平, 赵建军, 等. NdFeB基体ZrN涂层的耐腐蚀性能[J]. *中国表面工程*, 2009, 22(5): 40-44.  
DU J, ZHANG P, ZHAO J, et al. Corrosion resistance of ZrN coating on NdFeB[J]. *China Surface Engineering*, 2009, 22(5): 40-41 (in Chinese).
- [12] 谢婷婷, 冒守栋, 郑必长, 等. NdFeB表面磁控溅射沉积Ti/Al多层膜的结构及耐腐蚀性能[J]. *中国表面工程*, 2012, 25(3): 13-19.  
XIE T T, MAO S D, ZHENG B Z, et al. Structure and corrosion resistance of Ti/Al multilayers coated on NdFeB magnets by magnetron sputtering[J]. *China Surface Engineering*, 2012, 25(3): 13-19 (in Chinese).
- [13] 李金龙, 冒守栋, 孙科沸, 等. 氮分压对钕铁硼表面直流磁控溅射沉积AlN/Al防护涂层结构和性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2010, 23(3): 80-83.  
LI J L, MAO S D, SUN K F, et al. Effect of nitrogen partial pressure on structure and properties of AlN/Al protective coatings on NdFeB by DC magnetron sputtering[J]. *China Surface Engineering*, 2010, 23(3): 80-83 (in Chinese).
- [14] XU J, HUANG Z, LUO J, et al. Corrosion behavior of sintered NdFeB Magnets in different acidic solutions[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(4): 786-790.
- [15] 杨恒修, 冒守栋, 宋振纶. 酸洗对钕铁硼磁体电镀镍层防护失效的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(12): 2241-2244.  
YANG H, MAO S, SONG Z. Effect of pickling on adhesion failure of Ni-coating on sintered NdFeB substrate[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(12): 2241-2244 (in Chinese).
- [16] BALASUBRAMANYAM N, PRASANTHI S G, YUGANDHAR M. Study of coated TiN and TiC on cutting tools for the PVD and CVD coated tungsten carbide by sand blasting pretreatment of nickel and carbon[J]. *International Journal of Advanced Science and Technology*, 2015, 75: 51-58.
- [17] ZHANG P J, LIU J Q, XU G Q, et al. Anticorrosive property of Al coatings on sintered NdFeB substrates via plasma assisted physical vapor deposition method[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 282: 86-93.
- [18] ZHANG P J, Xu G Q, Liu J Q, et al. Effect of pretreating technologies on the adhesive strength and anticorrosion property of Zn coated NdFeB specimens[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 363: 499-506.
- [19] 覃奇贤, 刘淑兰. 镀层与基体的结合力[J]. *电镀与精饰*, 2010, 32(1): 34-36.

QIN Q X, LIU S L. Adhesion of coating with substrate[J]. *Plating and Finishing*, 2010, 32(1): 34-36 (in Chinese).

[20] XU J L, ZHONG Z C, HUANG Z X, et al. Corrosion resistance of the titania particles enhanced acrylic resin composite coatings on sintered NdFeB permanent magnets[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 570: 28-33.

[21] 张继东, 李才巨, 朱心昆, 等. 不同基体真空蒸镀铝膜的附着力研究[J]. *昆明理工大学学报(理工版)*, 2006, 31(6): 25-27.

ZHANG J D, LI C J, ZHU X K, et al. Study on the adhesive power of aluminum film on different substrate prepared by vacuum evaporation[J]. *Journal of Kunming University of*

*Science and Technology*, 2006, 31(6): 25-27 (in Chinese).

[22] 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(1): 49-55.

HU F, DAI M J, LIN S S, et al. Influences of cycles argon ion bombardment on structure and properties of Al films deposited by magnetron sputtering[J]. *China Surface Engineering*, 2015, 28(1): 49-55 (in Chinese).

[23] LI C F. The Effects of substrate material and surface roughness on the structure of SnO<sub>2</sub> films[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 415-417: 1917-1920.

(责任编辑: 黄艳斐)

\*\*\*\*\*

• 本刊讯 •

### 《中国表面工程》期刊编委会换届通知

《中国表面工程》在中国机械工程学会、表面工程分会和再制造工程分会的指导下, 在历任编委的关心帮助下, 期刊学术水平和办刊质量逐年提高, 由普通科技期刊逐步成长为“中国期刊方阵双效”期刊; 2008年期刊成为中文核心期刊; 2013年成为“中国精品科技期刊”、“中国百种杰出学术期刊”, 并获得“中国科协精品科技期刊工程项目”资助。尤其是在第四届编委会的悉心指导下, 2016年期刊正式进入美国工程索引(EI Compendex)数据库, 并被《日本科学技术振兴机构(中国)数据库》(JSTChina)收录。

为充分发挥编委的指导作用, 稳步提高期刊学术质量, 继续保持行业内高的学术地位, 塑造真正的精品期刊, 根据《中国表面工程》期刊编委会工作章程, 2016年进行第五届编委会换届。此次编委会换届的主要原则如下:

- (1) 在第四届编委会基础上, 保留学术造诣深、社会影响力大的编委;
- (2) 重点扩大学术水平高、精力充沛、且积极关心《中国表面工程》期刊发展的年轻编委;
- (3) 适当吸纳有代表性的设备管理干部和表面工程企业界人士;
- (4) 编委从事的专业能涵盖表面工程和再制造工程的主要领域;
- (5) 对于工作性质转变或长期无法联系的编委一般不再续任;
- (6) 学术造诣深, 年事已高的四届编委可特聘为荣誉委员, 继续指导期刊的建设与发展。

新一届编委会委员的人选, 在同行专家推荐的基础上, 由编委会主任主持协商酝酿产生, 再经编委候选人签名确认, 报请中国机械工程学会表面工程分会和总会审批。

第五届编委会换届会议拟定于2016年10月22日与第十一届全国表面工程大会同期举行。具体事宜将通过邮件、电话和微信等方式通知。请各位编委、专家继续关注期刊并提出宝贵的意见和建议。

(本刊编辑部 供稿)