

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*

李金龙, 冒守栋, 孙科沸, 宋振纶

(中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

摘要: 采用直流磁控溅射在钕铁硼表面沉积 AlN/Al 双层防护薄膜来提高磁体的耐腐蚀性能。先在基体表面沉积纯 Al 薄膜, 然后沉积外层 AlN 薄膜。沉积 AlN 薄膜时, 改变氮气分压, 研究氮分压对薄膜结构和耐腐蚀性能的影响。结果显示, AlN 纳米颗粒形成于内层 Al 结晶体表面。氮氩分压比为 1:1 时, 钕铁硼表面形成了更致密的 AlN/Al 薄膜。膜基界面存在元素的互扩散和冶金结合。氮氩分压为 1:1 的 AlN/Al 防护薄膜具有最好的耐腐蚀性能。

关键词: NdFeB; AlN/Al 膜; 结构; 腐蚀性能

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)03-0080-04

Effect of Nitrogen Partial Pressure on Structure and Properties of AlN/Al Protective Coatings on NdFeB by DC Magnetron Sputtering

LI Jin-long, MAO Shou-dong, SUN Ke-fei, SONG Zhen-lun

(Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201)

Abstract: In order to improve the corrosion resistance of NdFeB, AlN/Al dual protective coatings were synthesized by DC magnetron sputtering. To deposit the outmost AlN layer, the nitrogen/argon mixture gas was introduced into the chamber with the ratio of 2:1, 1:1 and 1:2 for argon to nitrogen. AlN with nano-size particles forms on the inner Al crystal and the nitrogen partial pressure of 50 % leads to a denser AlN/Al coatings on NdFeB. In the interface layer between the coating and NdFeB substrate, there are a diffusion distribution and occurrence of the interfacial reaction and metallurgy bonding. At the nitrogen partial pressure of 50 %, the AlN/Al coated NdFeB has the best corrosion resistance.

Key words: NdFeB; AlN/Al coatings; structure; corrosion property

0 引言

NdFeB 永磁体因其优异的磁性能而广泛应用于国民经济各个领域。然而, 差的耐腐蚀性能限制了其更广泛的应用^[1,2]。因此, 如何提高钕铁硼的耐腐蚀性能一直是钕铁硼行业关注的焦点。烧结过程中添加合金元素和后续表面涂敷防护层是用来完善钕铁硼磁体耐腐蚀性能的两种常用方法^[3,4]。但添加合金元素会一定程度降低磁体磁性能, 而表面防护处理是经济、有效而有前途的一种方法。

当前, 电镀镀层是成熟而广泛应用的 NdFeB 防

护涂层^[5]。但是, 这种方法不但会带来严重的环境问题, 而且电镀镀层会降低磁体的磁性能。随着科学技术的发展, 电镀镀层已逐渐不能满足更苛刻工况条件下的防护要求。物理气相沉积技术是一种环保而清洁的制备薄膜的方法, 制备的薄膜致密并有好的膜基结合力。而且, 该方法易于实现多元, 多层和梯度薄膜的制备。因此, 该技术是一种很有前途的替代电镀用于钕铁硼防护的技术^[6]。虽然, 已有一些工作采用热蒸发方法在钕铁硼表面制备 Al/Ti/Al 和 Ni/Al 涂层^[7-9], 但还很少见到有关采用磁控溅射制备 AlN/Al 防护涂层的报道。AlN 相具有较高的硬度和足够高的温度稳定性, Al 膜具有优异的塑韧性。先在钕铁硼表面沉积铝膜可以增加膜基结合力, 然后铝膜上制备氮化铝薄膜, 可以提高防护

收稿日期: 2010-04-27; 修回日期: 2010-04-29

基金项目: *中国博士后基金(20090450737); 浙江省自然科学基金(Y4090178)

作者简介: 李金龙(1974—), 男(汉), 哈尔滨人, 博士生。

薄膜的耐腐蚀和耐磨损性能。更重要的是这种双层薄膜通过控制溅射气体成分和流量溅射铝靶很容易实现,适于产业化推广。

采用直流磁控溅射在钕铁硼表面制备 AlN/Al 双层薄膜。系统研究了薄膜的结构和耐腐蚀性能。

1 试验

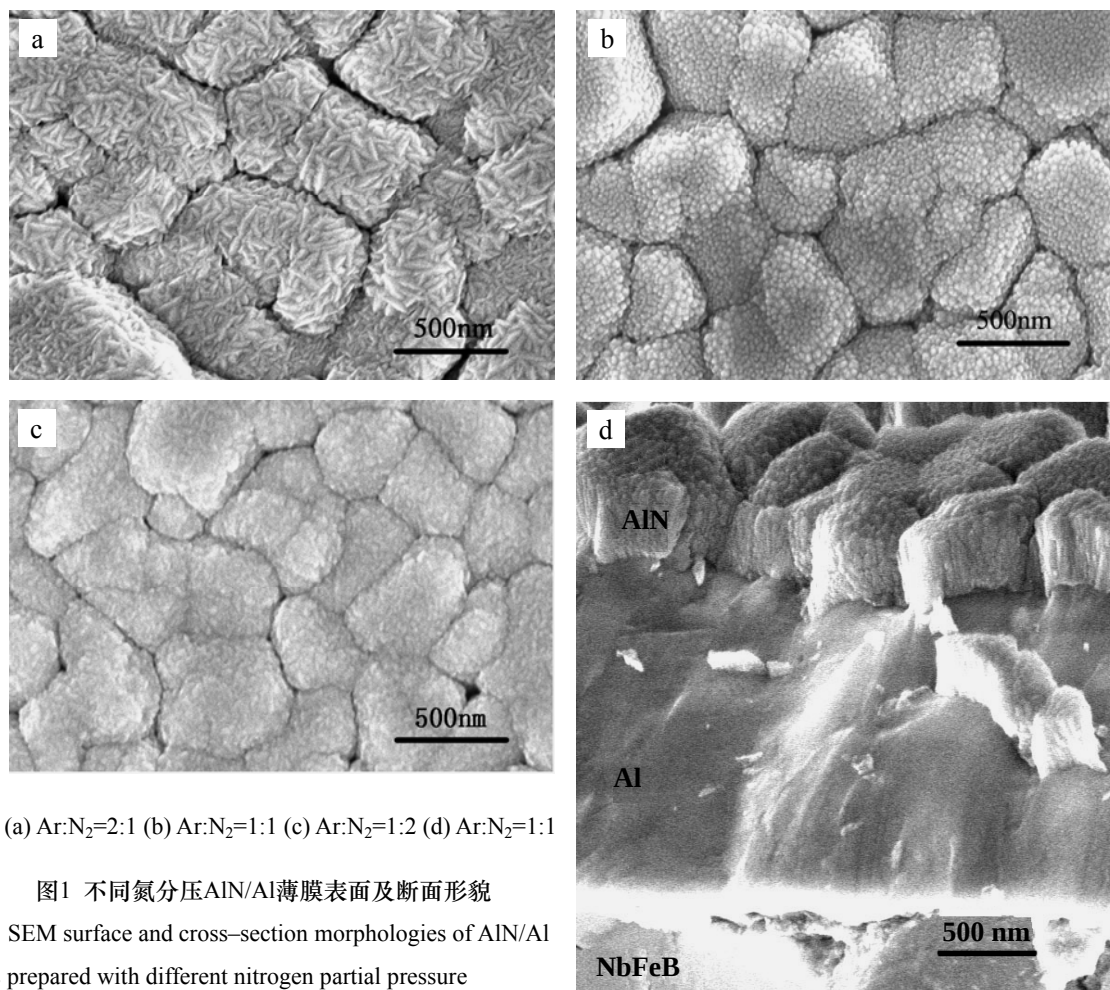
试验用材料为商用未充磁的烧结钕铁硼磁体,尺寸为 20 mm×10 mm×5 mm 的长方体。镀膜之前, NdFeB 磁体先后经过 5 % NaOH 溶液 80 °C 去油处理 5 min, 3 % HNO₃ 溶液酸洗 3 min, 无水乙醇中超声波清洗 2 min。沉积薄膜在自制的半工业化磁控溅射设备上完成,该设备可以实现工件所有外表面均匀镀膜处理。镀膜之前,背底真空抽至 2×10^{-4} Pa, 工作气压为 0.5 Pa, 靶功率为 300 W。先沉积 Al 膜 70 min, 然后原位沉积 AlN 膜 50 min, 沉积 AlN 膜时, 氩气与氮气的流量比分别为 2:1; 1:1; 1:2。样品放置在旋转的工作台上。溅射时, 4 个磁控靶同时工作。

薄膜的表面形貌由 S-4800 扫描显微镜进行观察。成分结构采用 X 射线光电子能谱和 X 射线衍射进行表征。腐蚀性能用电化学阻抗谱进行评价, 试验在 AUTOLAB PGSTAT302 电化学工作站上完成, 腐蚀溶液为 3.5 % NaCl 水溶液, 饱和甘汞电极为参考电极, 对电极为铂电极。

2 结果与讨论

图 1 给出了不同氮分压沉积 AlN/Al 薄膜表面及断面形貌。图(a)是当氮分压较低时, 样品表面分布了许多小的长条状 AlN 纳米尺寸的颗粒; 图(b)是氮分压继续增加, AlN 的颗粒呈圆形颗粒状; 而当氮氩比达到 2:1 时, 图(c)中表面已经看不到清晰的颗粒状形貌; 图(d)是氮氩比为 1:1 样品的横截面形貌, 图中清晰地反映出 AlN 和 Al 两层薄膜的形貌, 薄膜的总厚度为 4 μm , 其中外层 AlN 的厚度大约为 500 nm 左右。

外层 AlN 薄膜的键结构采用 X 射线光电子能谱进行分析, Al 2p 谱如图 2 所示。氮分压 Ar:N₂=1:1 样



(a) Ar:N₂=2:1 (b) Ar:N₂=1:1 (c) Ar:N₂=1:2 (d) Ar:N₂=1:1

图1 不同氮分压 AlN/Al 薄膜表面及断面形貌

Fig.1 SEM surface and cross-section morphologies of AlN/Al films prepared with different nitrogen partial pressure

品表面存在两种铝的键结构,即 Al_2O_3 和 AlN 。 AlN 是制备所希望获得的结构,但由于样品暴露于空气中,所以势必会有部分 Al 被氧化形成氧化铝,氧化铝的形成反而会一定程度有助于耐磨和耐腐蚀性能的提高(见图(a))。用氩离子枪剥蚀40 min后, Al 主要以 AlN 形式存在,并含有少量的纯 Al (见图(b))。

由于表面 AlN 层很薄,如采用常规XRD分析,可能观察不到 AlN 的衍射峰。为此,采用小掠射角衍射进行测试分析,结果如图3所示,其中(a)、(b)、(c)是不同氮分压沉积薄膜样品的小掠射角XRD图谱。即使采用小掠射角衍射,图谱中也显示了强的 Al 膜的衍射峰,但没有观察到基体 NdFeB 的衍射信息,说明X射线的穿透深度没有到达 NdFeB 基体,

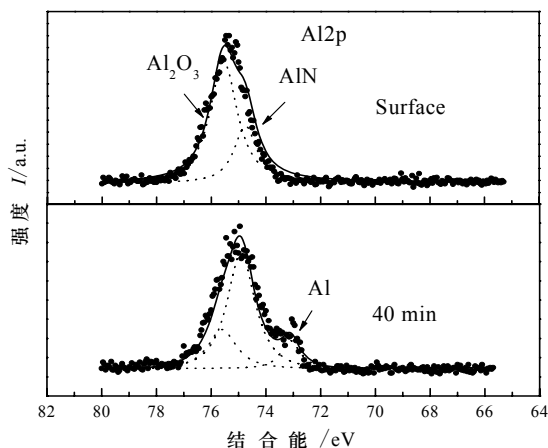
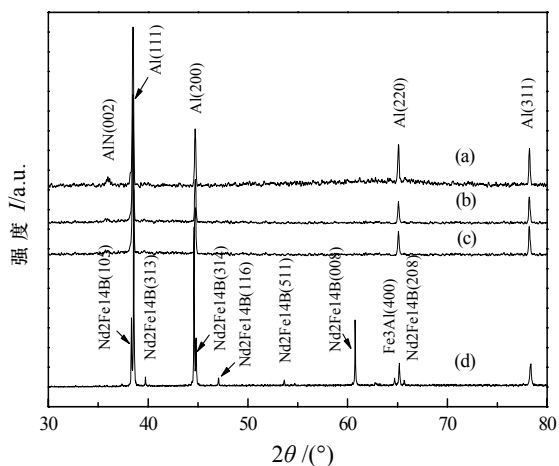


图2 氮分压 $\text{Ar}:\text{N}_2=1:1$ 沉积 AlN/Al 薄膜 $\text{Al}2\text{p}$ 谱
Fig.2 $\text{Al}2\text{p}$ spectra from AlN/Al film prepared with nitrogen partial pressure of 50 %



(a) $\text{Ar}:\text{N}_2=2:1$ (b) $\text{Ar}:\text{N}_2=1:1$ (c) $\text{Ar}:\text{N}_2=1:2$ (d) $\text{Ar}:\text{N}_2=1:1$

图3 不同氮分压沉积 AlN/Al 薄膜GXR谱(a, b, c)和XRD谱(d)

Fig.3 GXR (a, b, c) and XRD (d) patterns from AlN/Al films prepared with different nitrogen partial pressure

只停留在表面沉积的薄膜内。小掠射角衍射分析显示,除了纯 Al 的衍射峰,还检测到弱的 AlN (002)衍射峰,并且随着氮分压的减小,该衍射峰强度略有增加。图3(d)是氮氩分压为1:1样品常规XRD衍射分析。希望通过更深的X射线穿透深度,获得膜基界面处的信息。XRD谱也的确获得了 NdFeB 基体的衍射峰,由于强的基体和 Al 膜衍射峰,导致 AlN 的衍射峰没有观察到。从常规XRD谱上还检测到 Fe_3Al 的衍射峰,这说明在膜基界面处沉积的 Al 膜与基体实现了冶金结合,这有利于膜基结合力的增加。

不同氮分压沉积 AlN/Al 防护薄膜的电化学阻抗谱如图4(a)所示。采用ZsimpWin软件对Nyquist谱进行拟合分析。拟合时所采用的等效电路见图4(b),拟合结果见表1。电路中各元件分别为: R_s 为溶液电阻, R_p 为薄膜孔电阻, $\text{CPE}1$ 为薄膜的常相位角元件, R_t 为基体荷电转移电阻, $\text{CPE}2$ 基体常相位角元件。并联电路($\text{CPE}1; R_p$)和($\text{CPE}2; R_t$)分别揭示了涂层和基体的抗腐蚀信息。

氮分压为1:1样品的荷电转移电阻 R_t 和孔电阻均要明显高于其他两个样品,这说明其耐腐蚀性能是最好的。结合前面的表面形貌和结构分析,氮分压为1:1样品的表面由细小的纳米尺寸颗粒状 AlN

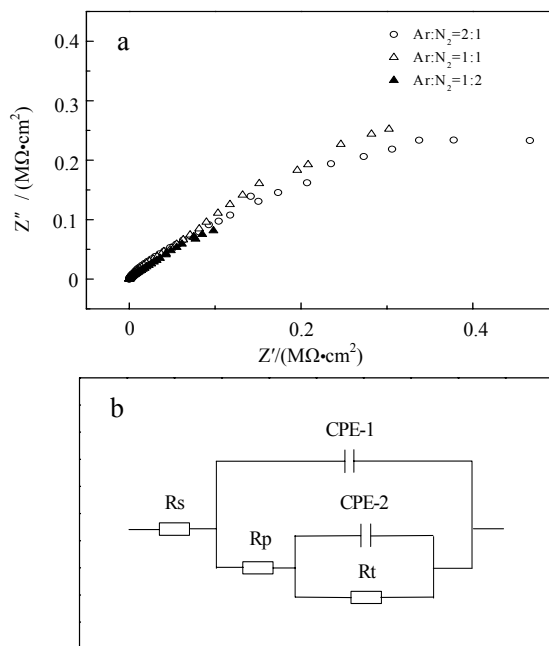


图4 不同氮分压沉积 AlN/Al 薄膜电化学阻抗谱(a)和阻抗谱拟合分析的等效电路

Fig.4 EIS spectra from AlN/Al films prepared with different nitrogen partial pressure (a) and equivalent electric circuit (b)

表 1 不同氮分压沉积AlN/Al薄膜电化学阻抗谱拟合结果
Table 1 Fitting results of EIS spectra of AlN/Al films prepared with different nitrogen partial pressure

样 品	$R_s/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	CPE1		$R_p/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	CPE2		$R_t/$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
		$Q_1/(F\cdot\text{cm}^{-2})$	n_1		$Q_2/(F\cdot\text{cm}^{-2})$	n_2	
Ar: N ₂ =2: 1	5.56	6.571×10^{-7}	0.9124	10820	4.086×10^{-6}	0.4855	1.415×10^6
Ar: N ₂ =1: 1	3.019	1.062×10^{-6}	0.8355	13340	4.224×10^{-6}	0.4898	2.573×10^6
Ar: N ₂ =1: 2	6.387	1.52×10^{-6}	0.8338	204.2	2.378×10^{-5}	0.5671	3.231×10^5

组成,这种颗粒状AlN使表面结构更致密,因此,其耐腐蚀性能更高。而其他两个样品表面的致密度则均有降低,导致其耐腐蚀性能下降。

3 结 论

在钕铁硼表面采用磁控溅射技术沉积AlN/Al双层防护薄膜。随着氮分压的增加,样品表面形貌由长条状AlN变为球状纳米尺寸的AlN颗粒。氮氮分压增加到2: 1,表面看不到明显的AlN形态。样品表面存在Al₂O₃和AlN混合键结构。AlN和Al均以结晶的形态存在。膜基界面存在元素的互扩散和冶金结合。氮氮分压为1: 1的AlN/Al防护薄膜具有最好的耐腐蚀性能。

参考文献:

[1] Saliba-Silva A, Faria R N, Baker M A, et al. Improving the corrosion resistance of NdFeB magnets: an electrochemical and surface analytical study [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 185: 321-328.

[2] Tamborim Takeuchi S M, Azambuja D S, Saliba-Silva A M, et al. Corrosion protection of NdFeB magnets by phosphating with tungstate incorporation [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 6826-6831.

[3] Mo Wenjian, Zhang Lanting, Shan Aidang, et al. Improvement of magnetic properties and corrosion resistance of NdFeB magnets by intergranular addition of MgO [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 461: 351-354.

[4] Song Laizhou, Wang Yanan, Lin Wanzhou, et al. Primary investigation of corrosion resistance of Ni-P/TiO₂ composite film on sintered NdFeB permanent magnet [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202: 5146-5150.

[5] Navinsek B, Panjan P, Milosev I. PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes [J]. Surface and Coatings

Technology, 1999, 476: 116-119.

[6] Zhang H, Song Y W, Song Z L. Electrodeposited nickel/alumina composite coating on NdFeB permanent magnets [J]. Materials and Corrosion, 2008, 59(4): 324-328.

[7] Qin C-D, Li A S K, Ng D H L. The protective coatings of NdFeB magnets by Al and Al(Fe) [J]. Journal of Applied Physics, 1996, 79(8): 4854-4856.

[8] Ku N C, Qin C-D, Yu C C et al. Corrosion resistance of NdFeB magnets coated by Al [J]. Ieee Transactions on Magnetism, 1996, 32 (5): 4407-4409.

[9] Ku N C, Qin C-D, Ng D H L. Enhanced corrosion resistance of NdFeB type permanent magnet coated by a dual layer of either Ti/Al or Ni/Al intermetallics [J]. Ieee Transactions on Magnetism, 1997, 33 (5): 3913-3915.

作者地址: 浙江宁波镇海区 315201
庄市大道 519 号 A311
Tel: (0574) 8791 1131 (宋振纶)
E-mail: songzhenlun@nimte.ac.cn

(上接第 79 页)

[11] Li Mingxi, Zhang Shihong, Li Huisheng, et al. Effect of nano-CeO₂ on cobalt-based alloy laser coatings [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 202(1-3): 107-111.

[12] Yang XiuYing, Peng Xiao, Chen Jiang, et al. Effect of a small increase in the Ni content on the properties of a laser surface clad Fe-based alloy [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(9): 4420-4426.

[13] 张文钺. 焊接物理冶金 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1991.

[14] 冶金工业部钢铁研究院等编. 合金钢断口分析金相图谱 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.

作者地址: 上海交通大学材料学院激光制造实验室 200240
Tel: 137 6150 3758 E-mail: yaochwu@sohu.com