

在 Nd-Fe-B 磁体上 Ni-Fe 合金镀层耐蚀性的研究

张庆茂 尹志阳

宫文彪

(长春农牧大学农学农机系, 长春 130062) (吉林工学院材料工程系, 长春 130012)

摘要 介绍了在 Ni-Fe-B 基体上电沉积 Ni-Fe 合金镀层耐蚀性的研究成果。研究表明, Nd-Fe-B 磁体上 Ni-Fe 合金镀层的相结构是 α 、 γ 双相合金, 孔隙少; 镀层的光亮性, 耐蚀性与纯镍镀层相当。采用化学镀铜做过渡层, 可进一步降低 Ni-Fe 合金镀层的孔隙率, 提高合金镀层的耐蚀性。

关键词: 电沉积; 双相合金; 耐蚀性; 孔隙率

1 前 言

Nd-Fe-B 永磁合金是一种新型磁性材料, 有十分广阔的应用前景^[1]。但 Nd-Fe-B 粉末烧结磁体具有温度系数高, 易于氧化、粉化、不耐蚀等缺点。国内张玉昌等通过化学沉积 Ni-P 非晶层提高 Nd-Fe-B 磁体的耐蚀性。但 Ni-P 合金层的磷含量高时具有非磁特性, 热稳定性差, 影响 Nd-Fe-B 的磁性^[2]。而 Ni-Fe 合金镀层具有优良的整平性和光亮性, 较少的孔隙^[3], 其耐蚀性 (Fe10%~50%) 与纯镍相当^[4]。是一种矫顽力很低的软磁性材料, 是一种比亮镍更经济, 经久耐用的, 操作成本低的镀层。因此, 本文拟在此合金上通过电镀 Ni-Fe 合金, 并采用化学镀铜做过渡层的方法, 提高 Nd-Fe-B 磁体的耐蚀性。

2 试验方法

电镀 Ni-Fe 合金, 电镀镍及化学镀铜液的组成, 如表 1、2、3, 试剂为分析纯, 蒸馏水配制。采用双阳极系统, 镍铁阳极是由 $\varnothing 3$ mm 铁板镶嵌在镍板 ($6 \times 12.5 \times 2.5$ mm³) 的中间位置形成。阳极中 Ni: Fe=10: 1, 阴阳面积之比为 1: 2, 阴极为 Nd-Fe-B 和低碳钢, 阴极与阳极距离为 15mm, 且与两阳极等距。在 Dx-300 扫描电子显微镜和自动 X 射线仪 (D/max-III C) 进行镀层形貌观察, 成分和物相分析。采用静态浸泡法, 考查 Ni-Fe 合金镀层在 0.1N 盐酸静态浸泡 96 小时失重。通过测量失重, 比较 Nd-Fe-B、Nd-Fe-B 化学镀铜基体上 Ni-Fe 合金镀层的耐蚀性, 并与同一基体上镀镍层的耐蚀性进行比较。

Tab. 1 Nickel-iron electrolyte composition

chemical	nickel sulfate	ferrous sulfate	boric acid	sodium-citrate	sodium chloride	saccharin
concentration(g/L)	200	10	30	30	10	3

Tab. 2 Basic bath composition for electroless Cu plating

chemical	copper sulfate	nak tartrate	sodium hydroxide	sodium carbonate	formaldehydede
concentration(g/L)	5	20	4	5	300ml/l

Tab. 3 Nickel plating bath composition

chemical	nickel sulfate	boric acid	sodium chloride	saccharin
concentration(g/L)	200	35	10	3

3 试验结果分析

1. 电镀参数和基体材料对 Ni-Fe 合金镀层中 Fe 含量及电流效率的影响。

图 1 是电流密度和基体材料对 Ni-Fe 合金镀层中 Fe 含量影响的关系曲线。从图中曲线可以看出,随电流密度的增加,两种基体材料上合金镀层中铁含量,均呈降低的趋势。在 Nd-Fe-B 基体上,当 $D_i=2.21 \text{ A/dm}^2$,镀层中 Fe 含量为 24.91%; $D_i=6.63 \text{ A/dm}^2$ 时,镀层中铁含量为 17.80%。可见,当电流密度在 $2.21\sim 6.63 \text{ A/dm}^2$ 变化时,镀层中铁含量变化比较平稳。而 Nd-Fe-B 化学镀铜基体(化学镀铜时间 2 小时,厚度 $8 \mu\text{m}$)上 Ni-Fe 合金镀层中 Fe 含量略高于 Nd-Fe-B 基体。在施镀电流密度范围内,合金镀层光亮,光亮度无明显差别。

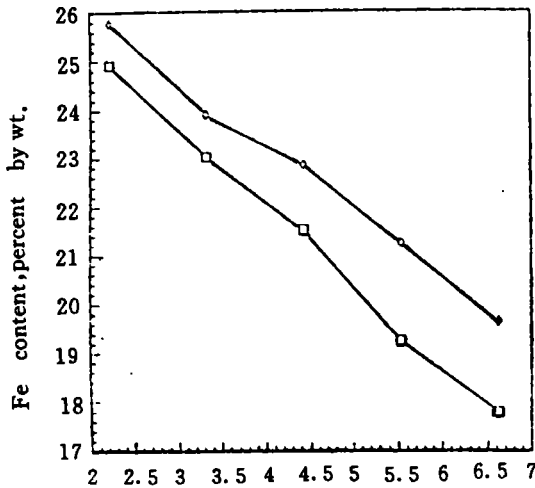


图 1 电流密度和基体材料对 Ni-Fe 合金镀层中 Fe 含量的影响 (pH=3, t=0.5 h)

◇ The electroless Cu plating matrix of Nd-Fe-B (2 h, $8 \mu\text{m}$)
 □ The matrix of Nd-Fe-B

Fig. 1 Effect of current density and matrix on the percentage iron in the deposits (pH=3, t=0.5 h)

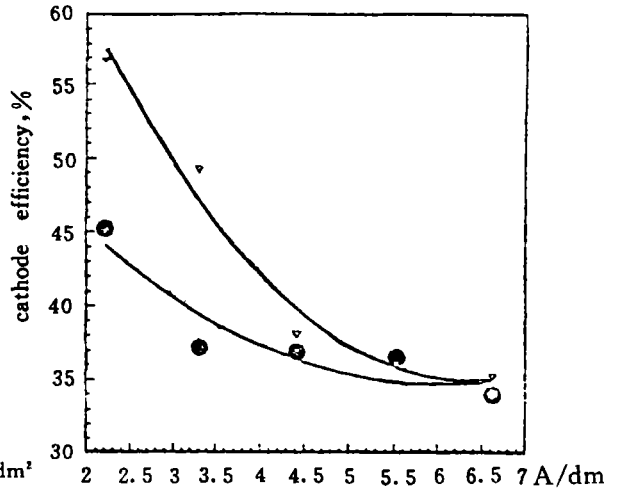


图 2 电流密度和基体材料对电流效率的影响 (pH=3, t=0.5 h)

◇ The electroless Cu plating matrix of Nd-Fe-B (2 h, $8 \mu\text{m}$)
 □ The matrix of Nd-Fe-B

Fig. 2 Effect of current density and matrix on the cathode current efficiency (pH=3, t=0.5 h)

图 2 曲线表明:两种基体材料上合金镀层的电流效率随电流密度的增加均呈降低的趋势。在低电流密度区,Nd-Fe-B 化学镀铜基体上 Ni-Fe 合金镀层的电流效率明显高于 Nd-Fe-B 基体上,并随电流密度的增加,两种基体材料上,Ni-Fe 合金镀层的电流效率相差不大。

Ni-Fe 合金沉积机制为异常共沉积。根据 A. Brenner 和大野等理论:由于氢氧化物在阴极的产生与吸附,抑制了镍的沉积,表面 pH 值的变化,促使氢离子还原副反应的发生,又阻碍了铁的析出。随电流密度的增加,双电层中 $\text{Fe}(\text{OH})^-$ 的形成^[5]使氢的析出量增加,阻碍了 Fe 的还原速度,因此,随着电流密度的增加,合金镀层中的 Fe 含量降低,镍含量增加。

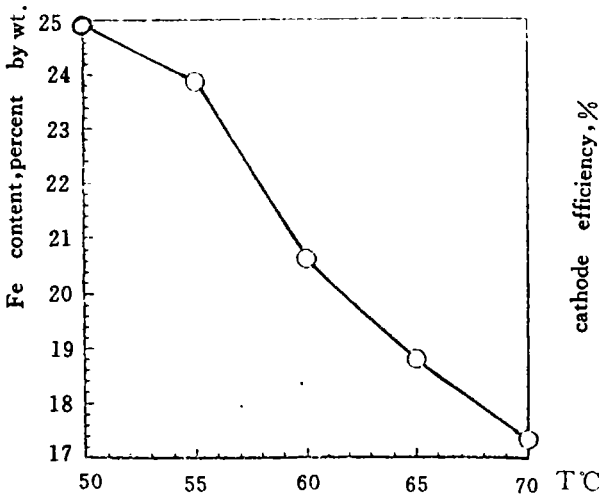


图 3 电镀温度对 Ni-Fe 合金镀层中 Fe 含量的影响 ($D_k=2.21 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH}=3$, $t=0.5 \text{ h}$)

Fig. 3 Effect of temperature on the percentage iron in the deposit ($D_k=2.21 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH}=3$, $t=0.5 \text{ h}$)

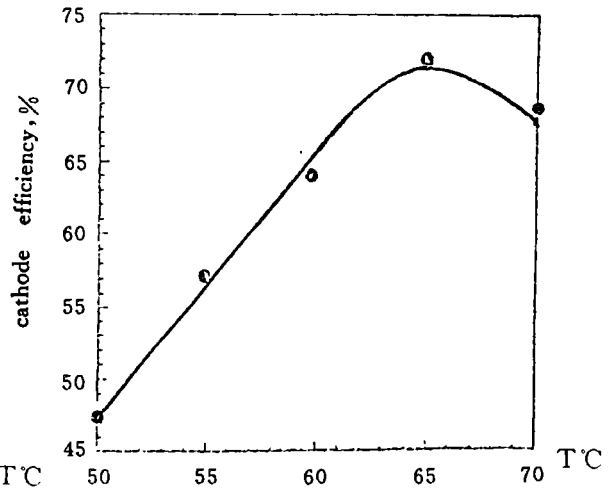


图 4 电镀温度对 Ni-Fe 合金镀层电流效率的影响。 ($D_k=2.21 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH}=3$, $t=0.5 \text{ h}$)

Fig. 4 Effect of temperature on the cathode current efficiency ($D_k=2.21 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH}=3$, $t=0.5 \text{ h}$)

图 3 是电镀温度与 Ni-Fe 合金镀层中 Fe 含量的关系,镀液组成由表 1 给出,基体为 Nd-Fe-B 试验结果表明:随电镀温度的升高,Ni-Fe 合金镀层中 Fe 含量降低。当电镀温度为 $t=50^\circ\text{C}$ 时,镀层中 Fe 含量为 24.91%;当 $t=70^\circ\text{C}$ 时,镀层中铁含量为 17.35%。温度从 50°C 到 70°C 时,其变化值为 20°C ,而合金镀层中 Fe 含量的变化的改变值为 8% 左右。当温度在 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 时,镀件表面高电流密度区域,镀层变焦,不能形成光亮镀层;当温度超过 65°C 时,在恒定的镀液成分,电流密度和 pH 值条件下,不能获得全光亮镀层。

图 4 是电镀温度与电流效率的关系,结果表明:保持 D_k 恒定和其它参数不变,电流效率随温度的变化而变化。当温度 $t\leq 65^\circ\text{C}$ 时,随温度的升高电流效率也随之升高,从 50°C 时的电流效率 $\eta=45.24\%$,上升到 65°C 时的最大值 72.5% ;当温度 $t>65^\circ\text{C}$ 时,随温度的升高电流效率反而下降,这一实验结果与文献^[6]的结束相一致。

2. Ni-Fe 合金镀层的相结构及孔隙:

我们用自动 X 射线仪(D/max-III C)对 Ni-Fe 合金镀层的相结构进行分析如图 5,结果表明:合金镀层的相结构是由 α 相和 γ 相结构组成。 α 相是体心固溶体, γ 相是 Fe 溶于 Ni 基形成的面心固溶体。通过对不同 Fe 含量 Ni-Fe 合金镀层衍射峰强度的对比, α 相所占比重,随电流

密度的提高而逐渐变小,这有利于耐蚀性的提高。

合金镀层中常含有一些尺寸不同的孔隙,我们在扫描电镜下,观察了不同基体材料上合金镀层表面形貌,并与同一基体镍镀层进行了比较。图6(a)是Nd-Fe-B基体镍镀层的表面形貌,由于Nd-Fe-B粉末烧结磁体的多孔性和电镀的特点,其镀层是多孔的,包含着几何孔隙和结构孔隙。图6(b)是Nd-Fe-B直接镀Ni-Fe合金,形成的是几何孔隙,数量较前者少,图6(c)是Nd-Fe-B化学镀铜后形成的Ni-Fe合金,形成的是几何孔隙,数量较前两者少。这是由于化学镀铜后,减少了粉末烧结磁体的孔洞,为随后的合金电镀准备了良好的表面。

3. Ni-Fe合金镀层的耐蚀性:

图7中曲线表明:在相同的电流密度,时间0.5h条件下在实验误差范围内,Nd-Fe-B磁体上镍镀层耐蚀性和Nd-Fe-B基体上Ni-Fe合金镀层的耐蚀性相差不大,Ni-Fe合金镀层的耐蚀性略高于镍镀层,而Nd-Fe-B基体化学镀铜(时间2h,pH13,厚度为8μm)后,Ni-Fe合金镀层的耐蚀性较前二者有较大的提高。

由于Nd-Fe-B粉末烧结磁体自身的多孔性和电镀的特点,决定了镍镀层的多孔性,因而腐蚀易沿着孔隙深达基体,降低了镍镀层的耐蚀性。Nd-Fe-B直接镀Ni-Fe合金,由于镍铁合金具有较高整平性和覆盖能力,因而合金镀层具有较高的光亮度 and 较少的孔隙。因而,耐蚀性相对于镍镀层略有提高。而在化学镀铜后,Ni-Fe合金镀层光亮性好,孔隙少,基体与合金镀层的结合强度高,防止了腐蚀的延伸,因此,耐蚀性有较大的提高。

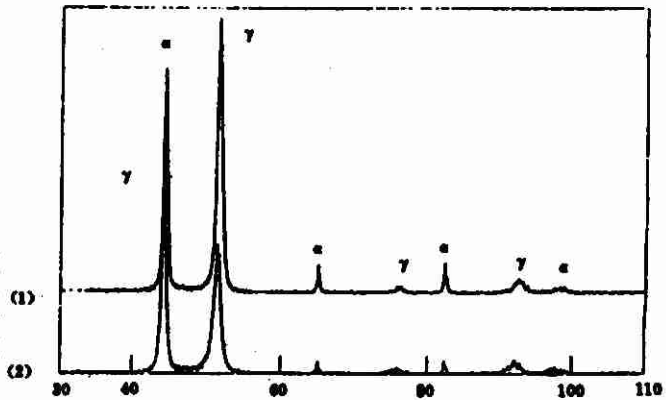
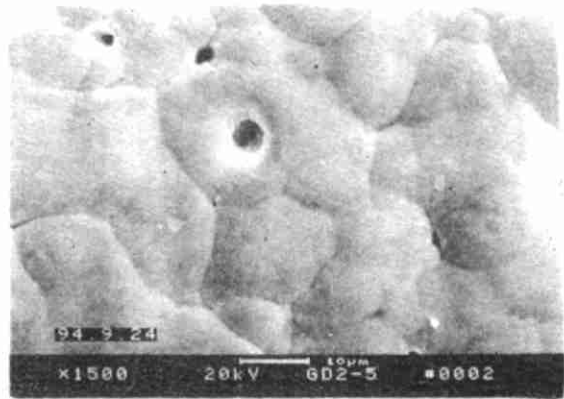
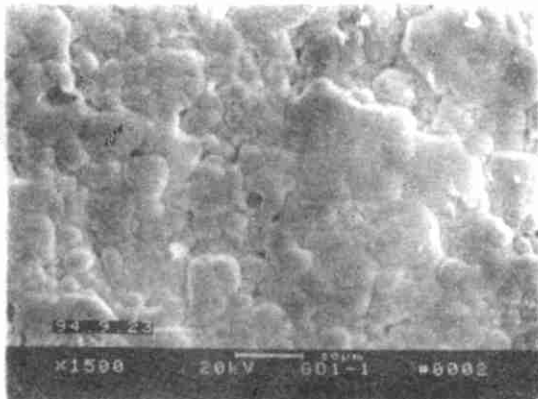


图5 钢基体上Ni-Fe合金镀层X射线衍射图

(1)Fe 26.7% $D_s=3.31 \text{ A/dm}^2$

(2)Fe 14.8% $D_s=5.51 \text{ A/dm}^2$

Fig. 5 X-ray diffraction profiles of Ni-Fe alloy deposits on the steel matrix



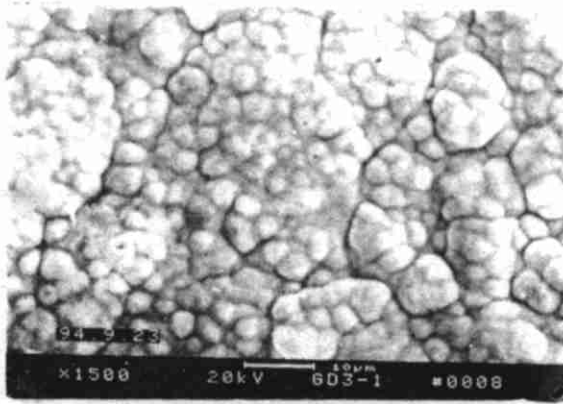


图 6 Nd-Fe-B 磁体不同镀层, SEM 形貌 ($D_s = 2.21 \text{ A/dm}^2$)
 a, Ni deposition on the matrix of Nd-Fe-B
 b, Ni-Fe alloy deposition on the matrix of Nd-Fe-B
 c, Ni-Fe alloy deposition on the electroless Cu plating matrix of Nd-Fe-B
 Fig. 1 The sem surface morphology of various deposits on the matrix of Nd-Fe-B

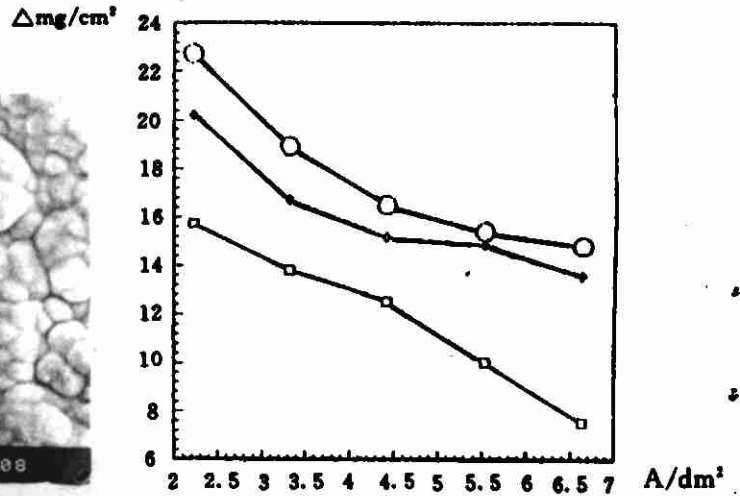


图 7 Nd-Fe-B 磁体不同镀层的耐蚀性
 ○ The corrosion resistance of Ni deposits on the matrix of Nd-Fe-B
 ◇ The corrosion resistance of Ni-Fe deposits on the matrix of Nd-Fe-B
 □ The corrosion resistance of Ni-Fe alloy deposits on the electroless Cu plating matrix of Nd-Fe-B
 Fig. 7 The corrosion resistance of various deposits on the matrix of Nd-Fe-B

4 结 论

1. 采用双阳极系统, 在镍板 ($6 \times 12.5 \times 2.5 \text{ mm}^3$) 嵌入 $\varnothing 3 \text{ mm}$ 的铁板, 可使镀液中 Fe^{2+} 浓度稳定, 合金镀层中 Fe 含量恒定。
2. 适宜的电流密度范围为 $2.21 \sim 6.63 \text{ A/dm}^2$, 随电流密度的增加, 镀层中 Fe 含量降低, 阴极效率降低, 耐蚀性提高, 镀层光亮、平整, Fe 成分在 $18 \sim 25\%$ 范围内变化, 温度应控制在 50°C 。
3. Ni-Fe 合金的相结构为 α, γ 双相合金, 以 γ 相为主, 含少量 α 相, 随镀层中 Fe 含量的减少, α 相量也随之减少。
4. Nd-Fe-B 直接镀 Ni-Fe 合金, 其耐蚀性与纯镍镀层相差不大, 在 Nd-Fe-B 镀 $8 \mu\text{m}$ 的铜可使 Ni-Fe 合金镀层的孔隙率进一步的降低, 耐蚀性相对于纯镍镀层有较大的提高, 是一种提高 Nd-Fe-B 磁体耐蚀性有效方法。

参 考 文 献

- [1] 王润,李正文等,Nd-Fe-B 永磁合金的穆斯堡尔研究. 金属材料研究,1985,11(4):1-3
- [2] 郭鹤桐,Ni-P 非晶镀层的性能及应用. 材料保护,1988,21(1):15-18
- [3] A. Brenner, Electrodeposition of Alloys. Academic press, Inc., New York,1963, 48-52
- [4] 庄瑞舫,合金电镀. 电镀与环保,1987,1(7):1-3
- [5] Wendyc Grande, Electrodeposition of Thin Films of Nickel-Iron. Electrochem. Soc., 1993,140(3): 675-681
- [6] V. Raman, M. Pushpavanam, Electrodeposition of Bright Nickel-Iron Alloys. Metal Finishing, 1985: 45-47

Investigation of Corrosion Resistance of Ni-Fe Alloy on matrix of Nd-Fe-B

Zhang Qingmao Yin Zhiyang

(Faculty of Agronomy and Agricultural machinery,
Changchun university of Agriculture,
and Animal Science, Changchun 130062)

Cong Wenbiao

(Department of Material Engineering Science,
Jilin Institute of Technogy, Changchun, 130012)

Abstract

The electrodeposition of Ni-Fe Alloy on the matrix of Nd-Fe-B was investigated in detail. The phase structure was γ and α phase, the percentage of iron in the alloy deposits ranged for 18% to 25%. The corrosion resistance of Ni-Fe ally deposits plated directly on the matix of Nd-Fe-B was in proportion to Ni deposits. The corrosion resistance of Ni-Fe alloy deposits previously plated Cu on the matrix was greater than that of Ni deposit on Nd-Fe-B matix.

Key words: Electrodeposition, Double phase alloy, Corrosion, porosity

张庆茂 男,生于1966年,1988年毕业于吉林工业大学金属材料及热处理专业。1995年在吉林工业大学获得金属材料及热处理专业硕士学位,现主要从事表面处理技术方面的研究工作。