钕铁硼在 CuCl-EMIC 离子液体中电沉积铜层的研究

庄晨，凌国平

（浙江大学，杭州 310027）

摘　要：目的 开发一种新型的环保型钕铁硼表面镀铜技术。**方法** 采用 CuCl-EMIC 离子液体，对钕铁硼基体进行阳极活化前处理，在其表面电沉积铜。通过电化学工作站测试 CuCl-EMIC 离子液体的循环伏安曲线和镀铜样品的动电位极化曲线，运用扫描电子显微镜、能谱分析仪和 X 射线粉末衍射仪，考察钕铁硼基体和铜镀层的微观形貌、成分组成和相结构，利用粗糙度仪和拉拔试验仪检测钕铁硼表面的粗糙度和其上铜镀层的结合力。**结果** 物质的量之比为 2∶3~3∶2 的 CuCl-EMIC 离子液体在室温下熔融，可在其中电沉积得到晶态铜。物质的量之比为 1 的 CuCl-EMIC 离子液体有更大的还原峰值电流密度。钕铁硼基体经过 20~30 mA/cm^2 的电流密度阳极活化后，表面变得平整，孔洞减少，活化后钕铁硼表面的铜镀层均匀致密，结合力达 9.2 MPa 以上。钕铁硼表面铜镀层的孔隙率随着镀层厚度的增加而减小，当厚度为 6 μm 时，镀铜试样的腐蚀电位与纯铜相近，孔隙率为 0.005 23%。**结论** 采用物质的量之比为 1 的 CuCl-EMIC 离子液体，可以通过阳极活化得到平整、孔洞少和无氧化膜的钕铁硼基体表面，在其上电沉积可得到致密均匀且结合力好的薄铜层。

关键词：离子液体；CuCl-EMIC；钕铁硼；电沉积铜层；阳极活化；孔隙率

中图分类号：TQ153　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1001-3660(2019)09-0260-06

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.09.030

Electrodeposition of Copper on NdFeB in CuCl-EMIC Ionic Liquid

ZHUANG Chen, LING Guo-ping

(Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

ABSTRACT: The work aims to develop a new environment-friendly copper plating technology on the surface of NdFeB. The CuCl-EMIC ionic liquid was used to pretreat the NdFeB matrix by anodic activation, and the copper layer was prepared on NdFeB surface by electrodeposition. Cyclic voltammetry curves of the CuCl-EMIC ionic liquid and potentiodynamic polarization curves of copper coating samples were measured by electrochemical workstation. The morphology, composition and phase structure of the NdFeB matrix and copper coatings were investigated by scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometry and X-ray powder diffraction. The surface roughness of the NdFeB matrix and the bonding force of copper coatings were detected by the roughness meter and the drawing tester. CuCl-EMIC could be melted at room temperature when the molar ratio was 2:3~3:2, and crystalline copper layers could be obtained by electrodeposition from the CuCl-EMIC

收稿日期：2018-12-25；修订日期：2019-02-26

Received：2018-12-25；**Revised**：2019-02-26

作者简介：庄晨（1993—），男，硕士研究生，主要研究方向为材料表面工程。

Biography：ZHUANG Chen (1993—), Male, Master, Research focus: material surface engineering.

通讯作者：凌国平（1964—），男，博士，教授，主要研究方向为材料表面工程。邮箱：linggp@zju.edu.cn

Corresponding author：LING Guo-ping (1964—), Male, Doctor, Professor, Research focus: material surface engineering. E-mail: linggp@zju.edu.cn

ionic liquid. The CuCl-EMIC ionic liquid with molar ratio of 1 had larger reduction peak current density. The NdFeB matrix was activated by the anodic current density of 20~30 mA/cm^2, the surface became smoother and the voids were less. Copper coatings on NdFeB surface were more uniform and denser after activation, and the bonding force was more than 9.2 MPa. The porosity of copper coatings on NdFeB surface decreased with the increase of the coating thickness. When the thickness was 6 μm, the corrosion potential of the samples was similar to that of pure copper, and the porosity was 0.005 23%. By CuCl-EMIC ionic liquid with molar ratio of 1, the NdFeB matrix with smoother surface, fewer holes and no oxide film can be obtained by anodic activation, and the thin compact and uniform copper layer with good bonding can be electrodeposited on the surface of NdFeB.

KEY WORDS: ionic liquids; CuCl-EMIC; NdFeB; copper coating; anodic activation; porosity

钕铁硼（NdFeB）永磁材料是第三代稀土永磁体，具有优异的磁性能[1]。随着现代科学技术和信息产业向着智能化、集成化、小型化方向发展，具有高能量密度的钕铁硼永磁材料被广泛应用于汽车工业、电机工程、航天航空、微波技术等领域[2-3]。钕铁硼材料含有化学活性高的稀土元素钕[4]，且为多相结构，各相间电位差较大[5]，在潮湿、高温和有氢存在的环境中极易发生腐蚀，造成材料破碎粉化，显著降低其磁性能[6]。因此，需要对钕铁硼进行表面处理来提高其耐蚀能力，如电沉积、化学镀、真空气相沉积、电泳涂装等[7]。其中，电沉积是钕铁硼材料表面防护的主要方法，如在钕铁硼表面电沉积锌[8]、镍[9]、镍磷合金[10]、铝[11]等。

镍镀层由于具有高耐蚀、耐高温和装饰性好等优点，因此在钕铁硼材料电沉积防护中应用最广泛。但是，镍对钕铁硼具有磁屏蔽作用，而且镍镀层对钕铁硼基体为阴极性镀层，对镀层的致密性要求高。因此，通常采用铜镀层代替部分镍镀层构成多层体系，以此来减弱磁屏蔽作用，降低镀层孔隙率，提高镀层的耐蚀性能[12-13]。现有的水溶液镀铜工艺很难在钕铁硼上获得连续、结合力好的铜镀层[14]，目前通用的解决方案是预镀镍层打底，构成 Ni/Cu/Ni（3/12/5 μm）多层体系。然而，镀底镍为酸性溶液，会造成钕铁硼磁性能衰减，这在磁体小型化的趋势中显得更为突出[9]。

离子液体是在室温及其相近温度下完全由离子组成的一种新型环保型液体，具有宽的电化学窗口、极低的蒸汽压、较好的热稳定性和化学稳定性[15]。利用离子液体电沉积铜，可解决水溶液镀铜时存在的环保问题[16]。笔者在前期工作中，用 $AlCl_3$-EMIC（氯化-1-乙基-3-甲基咪唑）离子液体在钕铁硼表面成功实现了 Al 和 Al 合金镀层的制备[17-19]。本文以开发新型的环保型钕铁硼表面镀铜技术为目的，首次采用 CuCl-EMIC 离子液体在钕铁硼表面上镀铜，重点研究铜镀层与钕铁硼基体的结合力以及镀层的孔隙率，为离子液体电沉积铜在钕铁硼行业的应用提供指导。

1　试验

1.1　镀层制备

基体材料是粉末烧结制备的钕铁硼，试样尺寸为 25 mm×15 mm×1 mm，成分见表 1，施镀面积为 1 cm^2。在氩气气氛的手套箱内，将 CuCl 和 EMIC 粉末按一定比例混合，得到 CuCl-EMIC 镀液，其中 CuCl 购于国药集团（纯度 97%），EMIC 为实验室自制，阳极活化和电沉积中所用的铜丝购于金晟钢材（纯度 TU1）。

表 1　烧结钕铁硼永磁体化学成分
Tab.1 Chemical composition of NdFeB

wt%

Fe	Nd	B	Dy	Nb	Al	Cu
67.5	29.5	1.0	1.1	0.4	0.4	0.1

镀层制备步骤如下：1）对钕铁硼基体进行湿法前处理（碱洗除油—去离子水洗—3%硝酸酸洗—去离子水洗—酒精超声），样品干燥后转移到氩气氛围的手套箱内；2）室温下，将样品放入 CuCl-EMIC 离子液体中进行阳极活化，铜丝为阴极，镀液静置，活化电流密度为 5~50 mA/cm^2，时间为 2 min，活化后，漂洗去除样品表面的活化产物；3）在预先加热至 60 ℃的 CuCl-EMIC 离子液体中进行电沉积，铜丝为阳极，在磁力搅拌器中搅拌，沉积电流密度为 10 mA/cm^2，沉积时间由设计的镀层厚度确定。根据前期工作基础，该镀液中铜的还原为 1 电子反应，电流效率接近 100%，根据法拉第定律，可得镀层厚度和电沉积时间的关系，如表 2 所示；4）镀后试样用酒精超声清洗 5 min，干燥后用于后续的形貌观察、成分分析以及性能检测。

表 2　镀层厚度与电沉积时间的关系
Tab.2 Relationship between coating thickness and electrodeposition time

Thickness/μm	2	4	6	8	10	12
Time/s	268	536	804	1072	1340	1608

1.2　分析测试

1）采用 Princeton 2273 电化学工作站测试 CuCl-EMIC 离子液体的循环伏安曲线，扫描范围为–1.5~1.5 V，扫描速度为 20 mV/s，并进行恒电位电沉积，铂片为工作电极，铜丝为对电极，铂丝为准参比电极。

2）采用 Hitachi SU-70 场发射扫描电子显微镜（SEM）观察钕铁硼基体和铜镀层的微观形貌，并用其附带的能谱分析仪（EDS，型号 GENESIS4000）进行试样成分分析。

3）采用 Rigaku-D/MAX-2550PC 的 X 射线粉末衍射仪（XRD）对镀层进行物相分析，Cu-Kα（λ=0.154 06 nm）为辐射源，衍射角（2θ）范围为 30°~100°。

4）采用 TR220 手持式粗糙度仪进行试样粗糙度测试，取样长度为 0.8 mm，测量样品不同区域 5 次，取平均值，得到轮廓算术平均偏差 R_a，微观不平度十点高度 R_z 和轮廓最大高度 R_y。

5）采用 Elcometer 506 拉拔试验仪进行镀层-基体结合力的测试，所用的粘结剂为 Resinlab EP11HT Gray 型环氧树脂胶，将铝锭与镀层表面粘合，放入 60 ℃烘箱内固化 4 h，随炉冷却后取出，进行测试。

6）通过极化曲线测试来表征镀层的孔隙率。利用 Princeton 2273 电化学工作站测量不同厚度铜镀层的动电位极化曲线，电解液为 3.5%NaCl 溶液，工作电极为镀铜的钕铁硼试样，对电极为铂片，参比电极为饱和甘汞电极（SCE），扫描速度为 0.5 mV/s。试样测试前，在 NaCl 溶液中浸泡 60 min，以得到稳定结果。镀层孔隙率 P 由式（1）得到[20]，其中，R_{ps} 为基体的极化电阻，R_p 为镀层的极化电阻，ΔE_{corr} 为基体和镀层的腐蚀电位之差，b_a 为极化曲线的阳极 Tafel 斜率，电化学参数（如极化电阻、腐蚀电位等）由 Tafel 外推法得到。

$$P=\frac{R_{ps}}{R_p}\times 10^{-\frac{\Delta E_{corr}}{b_a}} \tag{1}$$

2　结果及分析

2.1　CuCl-EMIC 离子液体

室温下，在氩气氛围的手套箱内称取一定量 CuCl 和 EMIC 进行混合，发现当 CuCl 和 EMIC 的物质的量之比为 2∶3~3∶2 时，两者能在室温下互溶形成浅绿色液体，说明在此配比范围内，CuCl-EMIC 离子液体的熔点低于室温。

对 CuCl-EMIC 物质的量之比分别为 2∶3、1∶1、3∶2 的离子液体运用循环伏安法进行测试，结果如图 1 所示，可以发现，不同配比离子液体的 CV 曲线形状大体一致，电压在−0.6~−0.4 V 范围内，开始产生阴极电流，电流密度随着电位负移而逐渐增大，并在−1.1~−0.9 V 范围内达到峰值，形成一个明显的还原峰，推测该过程发生 Cu(Ⅰ)还原为 Cu(0)的反应[21]。在不同配比的 CuCl-EMIC 离子液体中以−1.0 V 进行恒电位电沉积，均可得到红棕色且具有金属光泽的镀层。对所得镀层进行 XRD 分析，结果如图 2 所示，检测到很强的金属 Cu(111)、(200)、(220)晶面的衍射峰（PDF#04-0836），说明可在 CuCl-EMIC 离子液体中电沉积得到晶态铜层。CV 曲线回扫到 0 V 时，仍有较大的电流密度，推测：正扫时，Cu 溶解形成的 Cu(Ⅰ)进一步氧化形成了 Cu(Ⅱ)，而负扫时发生 Cu(Ⅱ)还原为 Cu(Ⅰ)的反应，因此存在还原电流。由图 1 可知，与其他两种配比相比，物质的量之比为 1 的离子液体在还原峰处具有更大的峰值电流密度，这可能是因为当 n(CuCl)∶n(EMIC)=1∶1 时，体系拥有最低的黏度值和最大的电导率[22]。因此，选择物质的量之比为 1∶1 的 CuCl-EMIC 离子液体作为后续实验的活化液和电解液。

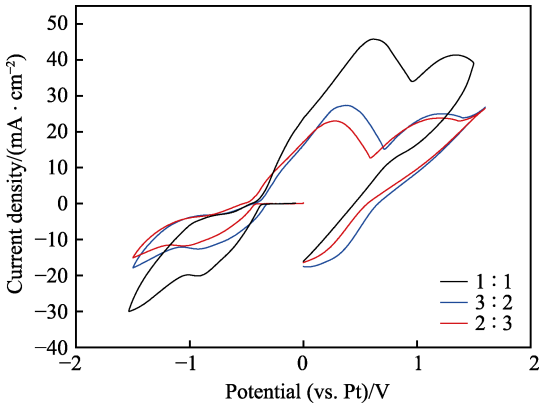


图 1　不同配比 CuCl-EMIC 离子液体的 CV 曲线

Fig.1 Cyclic voltammograms of CuCl-EMIC ionic liquids with different proportions

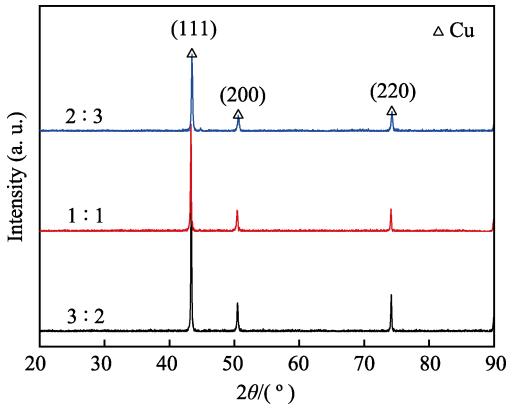


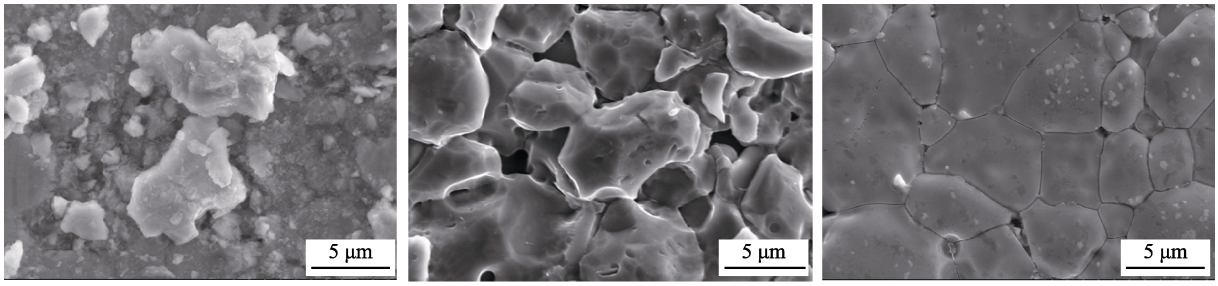
图 2　不同配比 CuCl-EMIC 离子液体中电沉积所得镀层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of coating electrodeposited in CuCl-EMIC ionic liquids with different proportions

2.2　钕铁硼基体的前处理

图 3a 和图 3b 分别为钕铁硼基体酸洗前后的微观形貌。可以看出，酸洗前，钕铁硼表面附着很多颗粒状物质。酸洗去除了表面颗粒状杂质，露出了凹凸不平的晶粒，晶粒上和晶粒之间还存在着一些小孔洞。

通过阳极活化的方式进一步对基体进行前处理，发现：当活化电流密度为 20~30 mA/cm^2 时，钕铁硼表面生成一层均匀的红褐色膜，易漂洗去除，漂洗后表面均匀光亮；当活化电流密度大于等于 5 mA/cm^2



a 碱洗未酸洗　　b 酸洗未活化　　c 阳极活化

图 3　不同前处理钕铁硼表面的 SEM 图

Fig.3 SEM micrographs of NdFeB surface by different pretreatments

且小于 20 mA/cm^2 时，钕铁硼表面部分区域出现明显的黑色腐蚀小坑；当活化电流密度大于 30 mA/cm^2 且小于等于 50 mA/cm^2 时，钕铁硼表面局部区域有气泡产生，漂洗后表面有块状黑色区域。图 3c 为经过 20~30 mA/cm^2 活化后钕铁硼表面的微观形貌，与酸洗后的表面相比，凹凸不平的晶粒变得平整，晶粒上以及晶粒间的小孔洞减少变小。由表 3 可知，经过阳极活化，钕铁硼表面粗糙度减小了 0.27 μm。这可能是因为钕铁硼在阳极溶解时，小电流密度下易形成局部溶解，大电流密度时局部区域镀液分解形成 Cl_2[11]，在合适的电流密度范围内，阳极产物会形成电阻较大的膜层，通过“活化-钝化”机制，使基体表面发生均匀溶解，得到平整的钕铁硼表面[19]。由此可见，在湿法酸洗前处理的基础上，可以通过阳极活化工艺，进一步得到平整、少孔洞的钕铁硼表面。

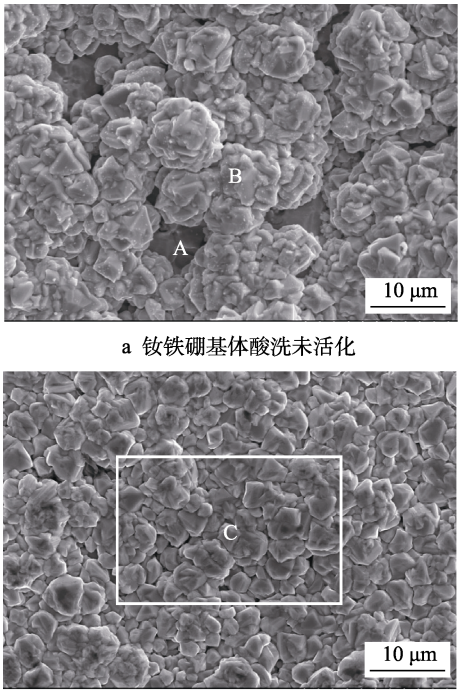
表 3　活化前后钕铁硼基体的粗糙度

Tab.3 Roughness of NdFeB before and after activation

NdFeB state	R_a/μm	R_z/μm	R_y/μm
Before activation	0.84	5.64	6.76
After activation	0.57	4.42	5.18

图 4 和表 4 给出了活化前后钕铁硼基体上铜镀层的表面微观形貌和能谱分析结果。由图 4a 可知，未活化的钕铁硼表面铜镀层呈团簇状生长，一些团簇之间存在较大孔隙。由表 4 的能谱分析结果可知，与镀层 B 处相比，A 处含有较高的基体元素 Fe 和 Nd，且 O 含量很高，说明这些孔隙为裸露的基体区域，且被氧化。可见在未活化钕铁硼基体上得到的铜镀层不致密，无法覆盖整个基体表面。由图 4b 可知，经过活化的钕铁硼表面上，铜镀层的晶粒细小且紧密堆积。由表 4 的能谱面分析结果可知，表面 C 区域 Cu 含量高达 97.02%，且检测不到基体元素 Nd，基体元素 Fe 含量也很低，说明在活化后的钕铁硼基体上得到的铜镀层致密，能均匀覆盖整个基体表面。

表 5 为活化前后钕铁硼基体表面铜镀层结合力的测试结果。可以发现，在利用拉拔法进行结合力的测试过程中，未活化的样品在镀层和基体界面被拉开，结合力仅为 3.5 MPa；而活化后的样品在 9.2 MPa



a 钕铁硼基体酸洗未活化

b 钕铁硼基体酸洗后活化

图 4　不同前处理钕铁硼表面铜镀层的 SEM 图（10 mA/cm^2，804 s）

Fig.4 SEM micrographs of copper coating on NdFeB surface by different pretreatments (10 mA/cm^2, 804 s)

表 4　铜镀层表面选区的能谱分析

Tab.4 EDS analysis of copper plating surface

at%

Element	A	B	C
O	54.48	5.43	2.53
Cu	5.47	93.86	97.02
Fe	33.81	0.71	0.45
Nd	6.24	—	—

表 5　镀层-基体结合力测试结果

Tab.5 Result of coating-matrix binding force

NdFeB state	Status after pull-out test	Binding force/MPa
No activation	Coating-NdFeB separation	3.5
Activation	Coating-glue separation	>9.2

时仅镀层和胶粘剂被拉开，而镀层与基体并未分离，说明镀层和基体的结合力大于 9.2 MPa。可见，经过阳极活化后，镀层和基体结合力有了很大的提升。这是因为钕铁硼样品经过湿法酸洗后，虽然去除了表面的油污和氧化膜，但样品在转移到手套箱的过程中，不可避免地发生了氧化，因此在电沉积过程中，造成铜晶粒团簇状生长，无法覆盖整个基体表面，使得镀层结合力较差。而阳极活化去除了钕铁硼表面再次形成的氧化膜，并且活化过程是在氩气氛围的手套箱内进行，使用的活化液是无水无氧的离子液体，基体表面不会重新形成氧化膜，因此在钕铁硼表面电沉积得到的铜层致密均匀，镀层和基体也更易形成冶金结合，结合力得到提高。

2.3　镀层厚度对孔隙率的影响

考虑到 Ni/Cu/Ni 多层体系中铜镀层的厚度为 12 μm，首先用 CuCl-EMIC 离子液体在钕铁硼表面以 10 mA/cm^2 电流密度电沉积 1608 s，得到理论厚度为 12 μm 的铜层，对其截面进行 SEM 观察，结果如图 5 所示。铜镀层与钕铁硼基体结合紧密，两者交界处无明显孔洞和缺陷，铜镀层致密覆盖于钕铁硼表面。铜镀层表面虽然存在一些高低起伏，但其平均厚度大约为 12 μm，与计算得到的理论值基本一致。对该铜镀层样品、钕铁硼基体和纯铜进行动电位极化曲线测试，结果示于图 6。由图 6 可知，钕铁硼基体的腐蚀电位为−0.87 V，且其阳极过程中电流增长很快，说明其在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀反应发生速率快，耐蚀性差；而 12 μm 铜镀层样品的腐蚀电位为−0.34 V，远高于钕铁硼基体，且其阳极过程电流增长较慢，说明此时铜镀层能有效地保护钕铁硼基体。纯铜的腐蚀电位为−0.33 V，略高于镀铜样品，这是由于在镀层孔隙存在的情况下，镀层样品的腐蚀电位其实是镀层与基体的混合电位。不过随着镀层孔隙率的减小，所测得的混合电位向高电位方向移动，12 μm 铜镀层样品的极化曲线与纯铜极为接近，说明该铜镀层具有较小的孔隙率，且致密性很好。

图 7 为镀层厚度对镀铜样品的腐蚀电位、腐蚀电流和镀层孔隙率的影响。由图 7 可知，随着铜镀层厚

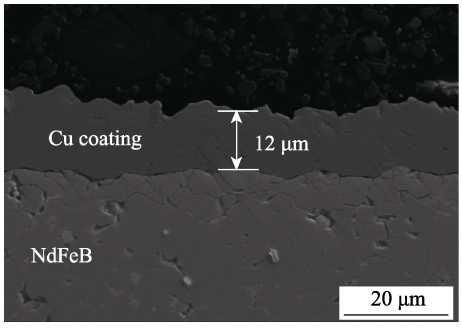


图 5　铜镀层理论厚度 12 μm 样品的截面 SEM 图
Fig.5 SEM micrograph of sample section with theoretical thickness of 12 μm

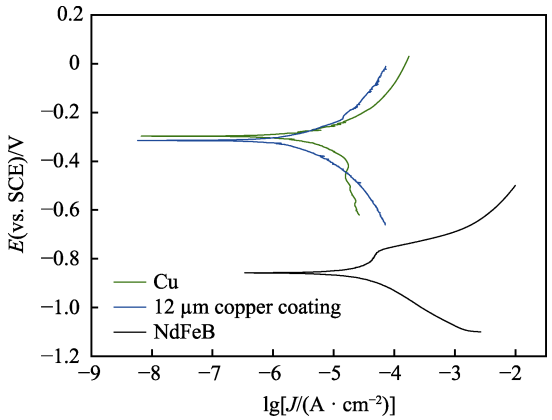


图 6　钕铁硼、纯铜和镀铜样品的极化曲线
Fig.6 Polarization curves of NdFeB, pure copper and copper coating sample

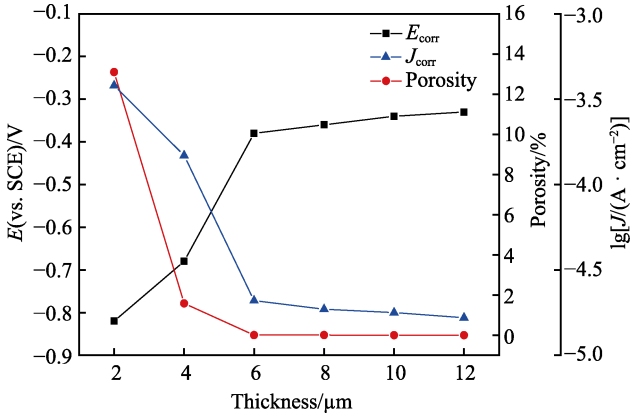


图 7　不同铜镀层厚度样品的腐蚀电位、腐蚀电流和孔隙率
Fig.7 Corrosion potential, corrosion current and porosity of copper coating samples with different thickness

度的增加，腐蚀电位逐渐增加，而腐蚀电流和孔隙率逐渐减小。当铜镀层厚度从 2 μm 增加到 4 μm 时，孔隙率从 13%减小到 1.58%，镀层致密性有显著提高。但腐蚀电位仅从−0.82 V 正移到−0.68 V，腐蚀电流仅从 3.76×10^{-4} A/cm^2 减小为 1.47×10^{-4} A/cm^2，可见此时铜镀层仍不能对钕铁硼基体起到较好的保护作用。当铜镀层厚度达到 6 μm 时，腐蚀电位为−0.36 V，与纯铜的腐蚀电位十分接近，腐蚀电流降到 2.11×10^{-5} A/cm^2，减小了近 1 个数量级，此时镀层孔隙率为 0.005 23%。当镀层厚度大于 6 μm 后，随着镀层厚度的增加，腐蚀电位、腐蚀电流和孔隙率都变化不大，说明钕铁硼基体表面 6 μm 铜镀层已具有较好的致密性。这可能与表 3 中钕铁硼基体活化后的粗糙度 R_z=4.42 μm 和 R_y=5.18 μm 有关，也就是说，当铜镀层厚度达到 6 μm 后，能够很好地覆盖整个基体表面，使得孔隙率较小，能对钕铁硼基体起到较好的保护作用。

3　结论

1）CuCl 与 EMIC 物质的量之比在 2:3~3:2 范围

内可形成 CuCl-EMIC 室温离子液体，并可在其中电沉积得到晶态铜层。

2）钕铁硼在物质的量之比为 1∶1 的 CuCl-EMIC 中经过阳极活化，能得到平整、孔洞少的基体表面，且能去除表面再次生成的氧化膜。阳极活化后的钕铁硼在同样组成的离子液体中电沉积，能得到致密均匀且结合力好的铜层。

3）钕铁硼表面铜镀层的孔隙率随着镀层厚度的增加而减小，当厚度为 6 μm 及以上时，铜镀层具有较小的孔隙率，能对钕铁硼基体起到较好的保护作用。

参考文献：

[1] SUGIMOTO S. Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2011, 44(6): 64001.

[2] 祝捷. 稀土永磁体的新应用[J]. 稀土, 2001, 22(3): 67-69.
ZHU Jie. New application of rare earth permanent magnets[J]. Chinese rare earths, 2001, 22(3): 67-69.

[3] 陈和生. 阿尔法磁谱仪永磁体系统[J]. 中国科学: 数学, 2000, 30(6): 550-559.
CHEN He-sheng. Alfa magnetic spectrometer permanent magnet system[J]. Chinese science: Mathematics, 2000, 30(6): 550-559.

[4] CHANG K E, WARREN G W. The electrochemical hydrogenation of NdFeB sintered alloys[J]. Journal of applied physics, 1994, 76(10): 6262-6264.

[5] BALA H, PAWLOWSKA G, SZYMURA S, et al. Electrochemical corrosion characterisation of intermetallic phases occurring in Nd-Fe-B type magnets[J]. British corrosion journal, 1998, 33(1): 37-41.

[6] SCHULTZ L, ELAZIZ A M, et al. Corrosion behaviour of Nd-Fe-B permanent magnetic alloys[J]. Materials science & engineering A, 1999, 267(2): 307-313.

[7] 宋振纶, 李卫. 钕铁硼永磁材料表面防护技术: 特点·应用·问题[J]. 磁性材料及器件, 2008(1): 1-6.
SONG Zhen-lun, LI Wei. Protection technology of NdFeB magnet materials: Characteristics, applications and problems [J]. Journal of magnetic materials and devices, 2008(1): 1-6.

[8] 王昕, 张春丽. 烧结型钕铁硼电镀锌工艺研究[J]. 表面技术, 2003, 32(4): 40-43.
WANG Xin, ZHANG Chun-li. Zinc electroplating technology for sintered type neodymium iron boron[J]. Surface technology, 2003, 32(4): 40-43.

[9] 任广军, 王颖. 烧结型钕铁硼电镀镍工艺[J]. 材料保护, 2003, 35(3): 41-42.
REN Guang-jun, WANG Yin. Electroplating nickel technology for sintered type neodymium iron boron[J]. Materials protection, 2003, 35(3): 41-42.

[10] MA C B, CAO F H, ZHANG Z, et al. Electrodeposition of amorphous Ni-P coatings onto Nd-Fe-B permanent magnet substrates[J]. Applied surface science, 2006, 253(4): 2251- 2256.

[11] 陈静, 凌国平. 钕铁硼在 $AlCl_3$-EMIC 离子液体中电沉积铝层的耐腐蚀性能[J]. 材料保护, 2011, 44(11): 1-4.
CHEN Jin, LING Guo-ping. Corrosion resistance of Al coating electrodeposited from $AlCl_3$-EMIC ionic liquid on NdFeB magnet[J]. Materials protection, 2011, 44(11): 1-4.

[12] RAMPIN I, BISAGLIA F, DABALA M. Corrosion properties of NdFeB magnets coated by a Ni/Cu/Ni Layer in chloride and sulfide environments[J]. Journal of materials engineering & performance, 2010, 19(7): 970-975.

[13] 李悦, 朱立群, 李卫平, 等. 钕铁硼器件表面电沉积铜层及性能[J]. 材料工程, 2017, 45(6): 55-60.
LI Yue, ZHU Li-qun, LI Wei-ping, et al. Electrodeposition and properties of copper layer on NdFeB device[J]. Journal of materials engineering, 2017, 45(6): 55-60.

[14] 刘伟, 侯进. 钕铁硼电镀技术生产现状与展望[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(4): 20-25.
LIU Wei, HOU Jin. Production status and prospects of NdFeB magnet electroplating[J]. Plating & finishing, 2012, 34(4): 20-25.

[15] 张锁江. 离子液体: 从基础研究到工业应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 1-9.
ZHANG Suo-jiang. Ionic liquids: From basic research to industrial applications[M]. Beijing: Science Press, 2006: 1-9.

[16] 杨坤, 华一新. 离子液体电沉积铜及其合金的研究现状[J]. 冶金丛刊, 2007(4): 40-45.
YANG Kun, HUA Yi-xin. Electrodeposition of copper and its alloys in ionic liquids[J]. Metallurgical collections, 2007(4): 40-45.

[17] CHEN J, XU B J, LING G P. Amorphous Al-Mn coating on NdFeB magnets: Electrodeposition from $AlCl_3$-EMIC-$MnCl_2$ ionic liquid and its corrosion behavior[J]. Materials chemistry and physics, 2012, 134(2): 1067-1071.

[18] DING J, XU B, LING G. Al-Mn coating electrodeposited from ionic liquid on NdFeB magnet with high hardness and corrosion resistance[J]. Applied surface science, 2014, 305(305): 309-313.

[19] 詹吟桥, 凌国平. NdFeB 表面电沉积不同厚度 Al-Mn 镀层的耐蚀性[J]. 材料保护, 2018, 51(9): 54-58.
ZHAN Yin-qiao, LING Guo-ping. Corrosion resistance of different thickness Al-Mn coating deposited on NdFeB[J]. Materials protection, 2018, 51(9): 54-58.

[20] ELSENER B, ROTA A, BÖHNI H. Impedance study on the corrosion of PVD and CVD titanium nitride coatings [C]//Materials science forum. Fernando: Trans tech publications, 1989, 44: 29-38.

[21] CHEN P Y, CHANG Y T. Voltammetric study and electrodeposition of copper in 1-butyl-3-methylimidazolium salicylate ionic liquid[J]. Electrochimica acta, 2012, 75: 339-346.

[22] BOLKAN S A, YOKE J T. Room temperature fused salts based on copper (I) chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride mixtures. 1. Physical properties[J]. Journal of chemical & engineering data, 1987, 31(2): 194-197.