真空热处理提高烧结钕铁硼镀 Cu 层结合力的研究

肖松[1,2]，杨杰[1,2]，张青科[2]，杨丽景[2]，宋振纶[2]，李谋成[1]

（1. 上海大学 材料科学与工程学院，上海 200072； 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院磁性材料与器件重点实验室，浙江 宁波 315201）

摘　要：目的 提高烧结钕铁硼表面镀 Cu 膜层结合力，改善可焊性，进一步制备生物友好的强耐蚀性防护薄膜。**方法** 采用磁控溅射技术在钕铁硼表面制备约 7 μm 厚的 Cu 膜，研究热处理温度和时间对 Cu/NdFeB 界面组织、膜基结合力和样品磁性能的影响，选取最优化热处理样品电镀约 2 μm 厚的 Sn 膜，再于 280 ℃在其表面焊接 Au 片，评估其可焊性。**结果** 500 ℃热处理样品的 Cu 膜与基体间发生了明显扩散，扩散深度及结合力随时间延长而增加。热处理 2 h 样品的膜基结合力由处理前的 11.0 MPa 提高至 31.5 MPa，膜基分离位置发生在磁体亚表面层，矫顽力、剩磁和最大磁能积等磁性能无显著下降。进一步镀 Sn 后，在其表面焊接的 Au 层与 Cu 膜层基体冶金结合良好，耐腐蚀性能优异。700 ℃热处理样品的 Cu 膜与基体间扩散过快，易造成 Cu 膜消失及钕铁硼基体表面损伤。**结论** 真空热处理温度和时间对 Cu/钕铁硼界面组织有根本性影响，通过适宜的热处理可大幅提高磁控溅射的 Cu 膜与烧结钕铁硼之间的膜基结合力，同时不明显降低磁性能，可采用焊接方法在热处理后的 Cu 膜表面制备结合力高、长效耐蚀且生物友好的防护薄膜。

关键词：烧结钕铁硼；磁控溅射；Cu 膜；扩散焊接；结合力；耐蚀性

中图分类号：TG174.4　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001-3660(2019)10-0276-09

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.10.034

Improvement of Adhesive Strength of Cu Film on Nd-Fe-B by Vacuum Annealing

***XIAO Song*[1,2], *YANG Jie*[1,2], *ZHANG Qing-ke*[2], *YANG Li-jing*[2], *SONG Zhen-lun*[2], *LI Mou-cheng*[1]**

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2.Key laboratory of Magnetic Materials and Devices, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

ABSTRACT: The work aims to increase the adhesive strength of Cu film on sintered NdFeB magnet substrate, improve the solderability of magnet and further prepare the bio-friendly protective film with strong anti-corrosion property. A Cu film with a thickness of about 7 μm was prepared on the NdFeB by magnetron sputtering. The effect of annealing temperature and time on the interfacial structure and adhesive strength of Cu/NdFeB and the magnetic properties of the samples were investigated. The optimized annealed sample was selected to deposit a 2 μm Sn layer by electrodeposition and then an Au flake was soldered to the surface at 280 ℃ to evaluate the solderability. Significant diffusion occurred between the Cu film and the NdFeB substrate when the sample was annealed at 500 ℃ and the diffusion depth and adhesive strength increased as the annealing time extended.

收稿日期：2019-01-29；修订日期：2019-03-14

Received：2019-01-29；**Revised**：2019-03-14

作者简介：肖松（1993—），男，硕士研究生，主要研究方向为烧结钕铁硼表面防护技术。

Biography：XIAO Song (1993—), Male, Master, Research focus: sintered NdFeB surface protection technology.

通讯作者：宋振纶（1967—），男，博士，研究员，主要研究方向材料表面防护技术和表面科学的研究。邮箱：songzhenlun@nimte.ac.cn

Corresponding author：SONG Zhen-lun (1967—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: materials surface protection technology and surface science. E-mail: songzhenlun@nimte.ac.cn

The Cu/NdFeB adhesive strength of the sample annealed for 2 h increased to 31.5 MPa from 11.0 MPa, the separation occurred in the subsurface layer of the magnet, and the magnetic properties such as coercivity, remanence and maximum magnetic energy product did not decrease significantly. After Sn was deposited, the soldered Au had good metallurgical bonding with the Cu film and excellent anticorrosion property. For the sample annealed at 700 ℃, the quick diffusion between Cu film and substrate could easily cause the disappearance of Cu film and damage of the NdFeB substrate. The vacuum annealing temperature and time have fundamental effect on the interfacial structure of Cu/NdFeB and suitable annealing can greatly improve the adhesive strength between the magnetron-sputtered Cu film and the sintered NdFeB. At the same time, the magnetic properties have no significant decrease. A high adhesive, long-lasting anti-corrosive and bio-friendly protective film can be prepared on the surface of the heat-treated Cu film by soldering.

KEY WORDS: sintered Nd-Fe-B magnets; magnetron sputtering; Cu film; diffusion bonding; adhesive strength; anticorrosion property

钕铁硼（NdFeB）永磁体是 20 世纪 80 年代发展起来的稀土磁性材料，以其高剩磁密度、高矫顽力和高磁能积的特点，被广泛运用于能源、交通、机械、医疗、计算机和家电等领域[1-4]。由于钕铁硼具有三相结构，且其晶间富钕相具有最活跃的化学电位，当其暴露于腐蚀介质时，富钕相会优先腐蚀，造成磁体的粉化失效[5-7]。事实上，烧结钕铁硼在空气中即极易被氧化，因此提高其耐蚀性能是拓展其应用范围的关键。

在钕铁硼表面制备防护涂层是目前提高其耐腐蚀性的最有效方法，具体方法包括电沉积[8-9]、电镀[10-11]、电泳沉积[12]、化学镀[13-14]、微弧氧化[15-16]、物理气相沉积（PVD）[17-19]等。其中 PVD 法由于环境友好，操作简单，制备的防护涂层性能优异，具有很好的应用前景[20]。然而 PVD 法制备的镀层与基体之间未实现冶金结合，对于某些长期应用于苛刻环境下的钕铁硼磁体，利用该方法制备的防护层与基体的结合力难以达到要求。例如心脏泵中的钕铁硼磁体转子，处于悬浮状态，并被血液浸泡，要求防护涂层具有强结合力、生物友好和长效耐蚀的特点，长期使用不发生任何剥落。因此，有必要研究如何提高 PVD 镀层与基体间的结合力。

文中旨在结合 PVD 和扩散连接的优点，提高 PVD 镀层与钕铁硼基体间的结合力。首先采用磁控溅射方法在钕铁硼磁体表面沉积一层 Cu 镀层，而后对镀膜后的磁体进行真空热处理促进扩散，研究温度与时间对膜基结合力的影响。由于 Cu 元素对钕铁硼的磁性能有明显影响，测试了热处理前后钕铁硼样品的磁性能，希望在提高结合力的同时不会显著降低其磁性能。最后在热处理后的磁体表面电镀 Sn，并焊接 Au 薄片，评估其可焊性。

1　实验

选用一种商用烧结钕铁硼磁体（N38SH）作为基体材料，试样尺寸为 20 mm×10 mm×5 mm。镀膜前，磁体经过以下清洗处理：在 80 ℃除油溶液中去除表面油脂，用 2000#的 SiC 砂纸打磨后，用 0.25 μm 粒径的金刚石抛光剂抛光，然后在去离子水中超声水洗 30 s，在无水乙醇中超声清洗 1 min。镀膜设备为实验室自制的磁控溅射系统，镀膜工作气压为 0.35 Pa，靶材功率为 400 W，两靶（纯度>99.99%）同时工作。在烧结钕铁硼表面沉积厚度为 7 μm 的 Cu 膜层。镀膜后，将样品放入真空退火炉（真空度为 1×10^{-3} Pa）进行热处理扩散，分别在 500、700 ℃温度下扩散 0.5、1、1.5、2 h。

扩散完成后，首先用 FEI Quanta FEG 250 热场发射扫描电镜观察样品表面形貌，样品经折断后，观察断面形貌，并进行 EDS 定点成分分析。同时折断样品经镶嵌、研磨和抛光后，观察膜基界面形貌，并用 EDS 线扫分析界面成分分布。使用文献[21]中的方法制作结合力测试样品，并用万能试验机（CMT5105）通过垂直拉伸试验测试扩散后样品的膜基结合力，在扫描电镜下观察膜基分离断面。使用永磁材料测量系统（NIM-2000）测量原始态及经不同热处理后样品的矫顽力、剩磁和最大磁能积。

通过上述实验分析选取最优的热处理参数，在热处理后的样品表面电镀厚度为 2 μm 的 Sn 层，在 Sn 层表面贴附厚度为 10 μm 的 Au 箔后，置于夹具中施加一定压力，在 280 ℃热处理炉中保温 16 min 后，取出空冷。观察焊后样品截面微观形貌，采用 EDS 线扫分析扩散情况，制作结合力测试样品进行结合力测试。部分样品用热熔胶枪进行封装，暴露焊接面部分 Au 层，对封装后样品进行耐中性盐雾性能测试。

2　结果与讨论

2.1　Cu 镀层热处理前后表面及截面形貌

图 1 给出了镀 Cu 钕铁硼热处理前及在 500、700 ℃热处理不同时间后的表面形貌。从图 1a 可以看出，热处理前的 Cu 镀层表面平整，由粒径小于

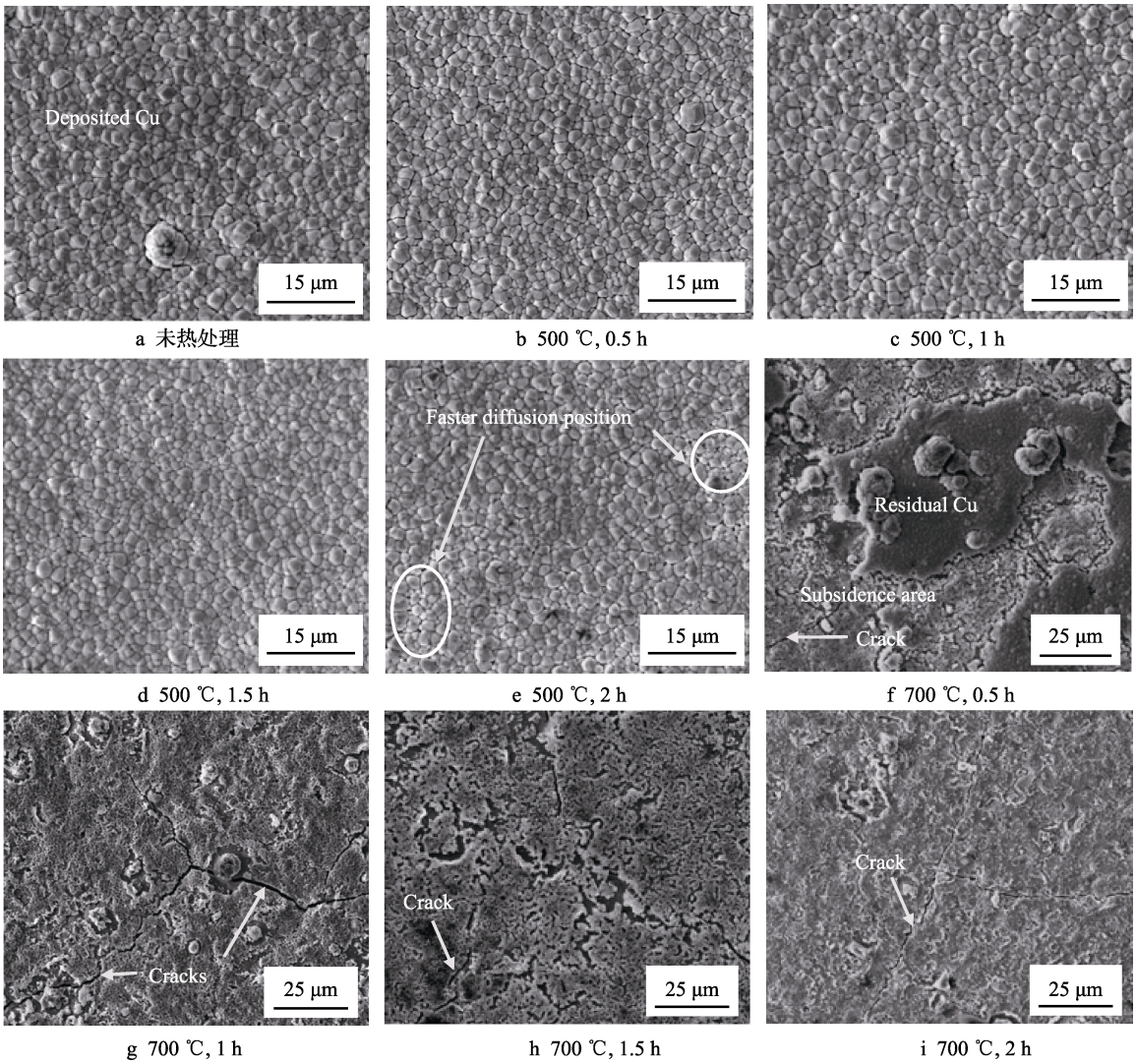


图 1　镀 Cu 样品热处理前后的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of Cu-coated samples before and after annealing

2.5 μm 的颗粒堆积而成。对于在 500 ℃热处理的样品，热处理 0.5、1、1.5 h 后，表面形貌无明显变化（见图 1b—d）。热处理 2 h 后，图 1e 所圈区域的 Cu 镀层相比热处理前变得稍疏松，出现这种变化的原因可能是 Cu 镀层在此位置向钕铁硼的扩散更严重，但不明显。对于在 700 ℃热处理的样品，表面形貌显示，热处理 0.5 h 后，Cu 镀层与基体已经开始出现显著扩散（见图 1f），部分区域由于 Cu 镀层的扩散而塌陷，失去原始的形貌，而在扩散不明显的区域仍保留原始的 Cu 镀层形貌。增加热处理时间后，原始的 Cu 镀层形貌消失，并在某些位置出现明显的裂纹（见图 1g—i），裂纹可能是由于膜基扩散反应，体积收缩导致的。

镀 Cu 钕铁硼热处理前及在 500、700 ℃热处理不同时间后，折断样品的断面形貌如图 2 所示。可以看出，镀 Cu 后未热处理的样品折断后，Cu 镀层和基体之间出现如图 2a 所示的间隙。在 500 ℃热处理时，Cu 镀层和基体间无间隙，随着热处理时间的增加，由于扩散影响膜层最外部分，逐渐出现竖状坑，且深度逐渐增加（见图 2b—e）。在 500 ℃热处理 2 h 后，Cu 镀层和钕铁硼基体之间出现了厚度小于 0.5 μm 的扩散层（见图 2e）。对于在 700 ℃热处理的样品，如图 2f—i 所示，所有不同热处理时间的钕铁硼表面均形成了一层 10~15 μm 厚的疏松层。此疏松层厚度远大于原始 Cu 镀层厚度（7 μm），推测是由于 700 ℃下 Cu 与钕铁硼基体剧烈互扩散而造成。

为分析 Cu 膜与钕铁硼基体之间的扩散情况，观察样品截面背散射图，并进行了能谱线扫分析，结果如图 3 所示。对于未热处理的样品（见图 3a），膜基之间仍出现如图 2a 所示的膜基分离间隙。在 500 ℃热处理后，膜基之间无间隙出现，仅在钕铁硼亚表面出现裂纹（见图 3b—e）。说明经过 500 ℃热处理扩散后，膜基结合力提高，样品折断过程中的外力即使让磁体亚表面出现微裂纹，但不至于将 Cu 镀层从基体剥离。EDS 线扫描结果表明，在 500 ℃热处理时，随着扩散时间的增加，成分梯度变化层从原始未处理

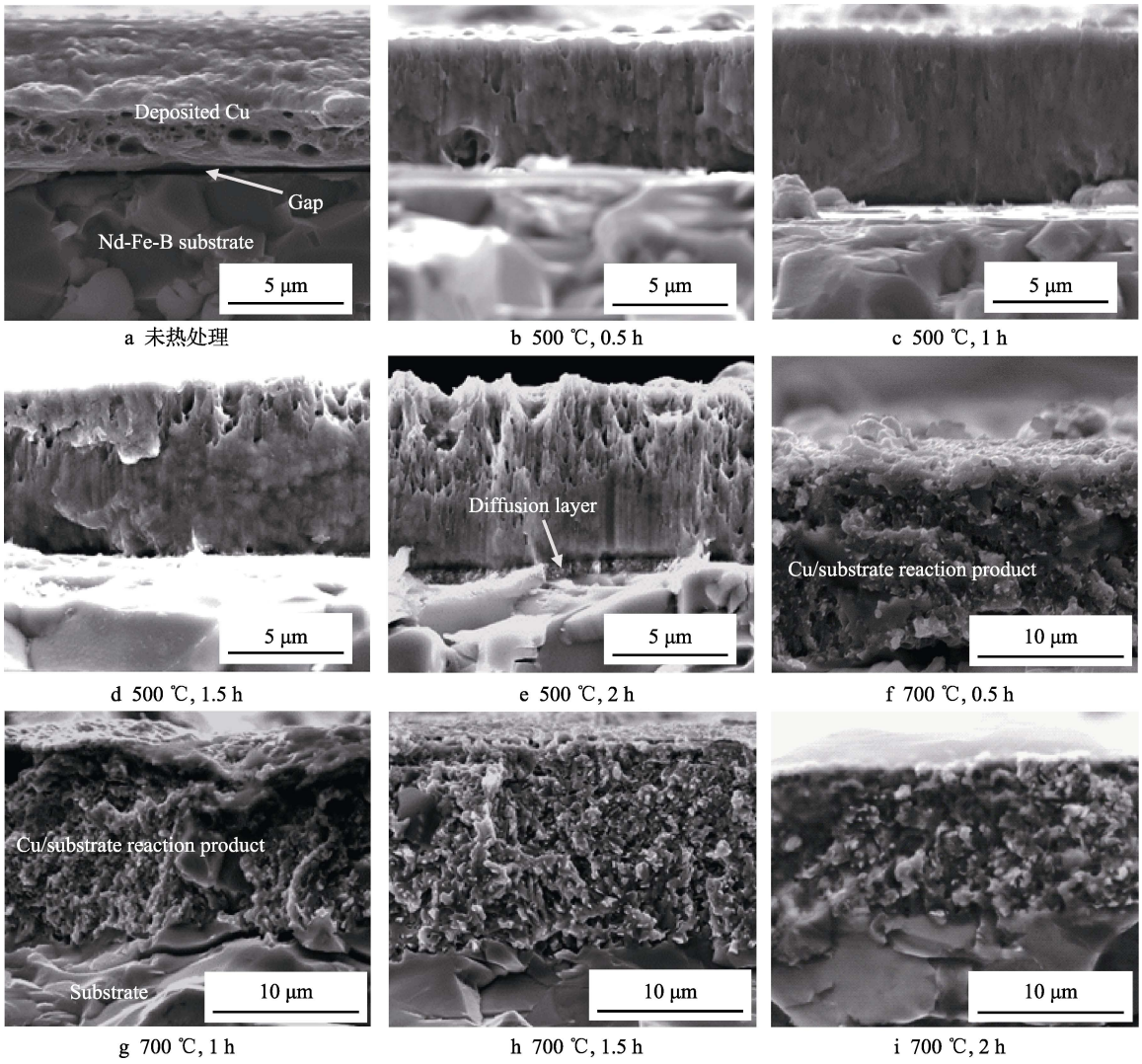


图 2　镀 Cu 样品热处理前后的断面形貌

Fig.2 Fracture cross-sectional morphologies of Cu-coated samples before and after annealing

的约 1 μm 增加到热处理 2 h 后的约 1.5 μm（见图 3a—e），说明随着热处理时间的延长，扩散较慢但持续进行。由于扩散不严重，Cu 膜层与 NdFeB 基体形貌无明显变化。

对于 700 ℃热处理的样品，如图 3f—i 所示，钕铁硼亚表面均出现连续的裂纹，且表面层存在亮白色富钕相，说明此表面层为热处理过程中钕铁硼基体表面层与 Cu 镀层扩散而成。能谱线扫显示，在 700 ℃热处理 0.5 h 的样品相对处理时间更长的样品，疏松层中的 Cu 峰值明显更高，其他三个处理时间更长样品的 Cu 峰值变小，且逐渐平缓。说明热处理 0.5 h 时，Cu 还处于扩散阶段，此结论和前面表面形貌观察结果一致。当热处理时间高于 1 h 后，Cu 已几乎完全消失。由于富钕相熔点为 660 ℃，而 Cu 元素很容易沿液态富钕相扩散[22-24]。700 ℃时的扩散速率远高于 500 ℃，短时间内 Cu 膜即完全扩散入基体，表面 Cu 膜消失，形成相对稳定的疏松层。疏松层组织和成分与扩散前的 Cu 膜层、NdFeB 基体均显著不同，表明可能有新相形成。随着热处理时间的进一步延长，疏松层中 Cu 元素将继续沿着 NdFeB 晶间液态富钕相扩散，疏松层中 Cu 元素含量降低。

2.2　膜基结合力及分离面形貌

Cu 膜热处理前及不同条件下热处理后的膜基结合力如图 4 所示。可以看出，样品在未热处理前，膜基结合力仅有 11.0 MPa，且此时 Cu 膜被完全从基体上剥离。热处理后样品的膜基结合力明显增加，在 500 ℃时，结合力随着热处理时间的增加而增加，在热处理 2 h 后达到 31.5 MPa，且此时 Cu 膜只剥离小部分，甚至未被剥离，因此实际值应更高。这种现象归因于随着热处理时间的增加，Cu 与基体之间扩散形成冶金结合。在 700 ℃热处理不同时间的样品，由于 Cu 镀层与基体快速扩散形成疏松表面层，此时的结合力不再是 Cu 膜与基体之间的结合力，而是形成的疏松层与磁体之间的结合力，因此结合力不随扩散时间的变化而改变，稳定在 20.0 MPa 附近。

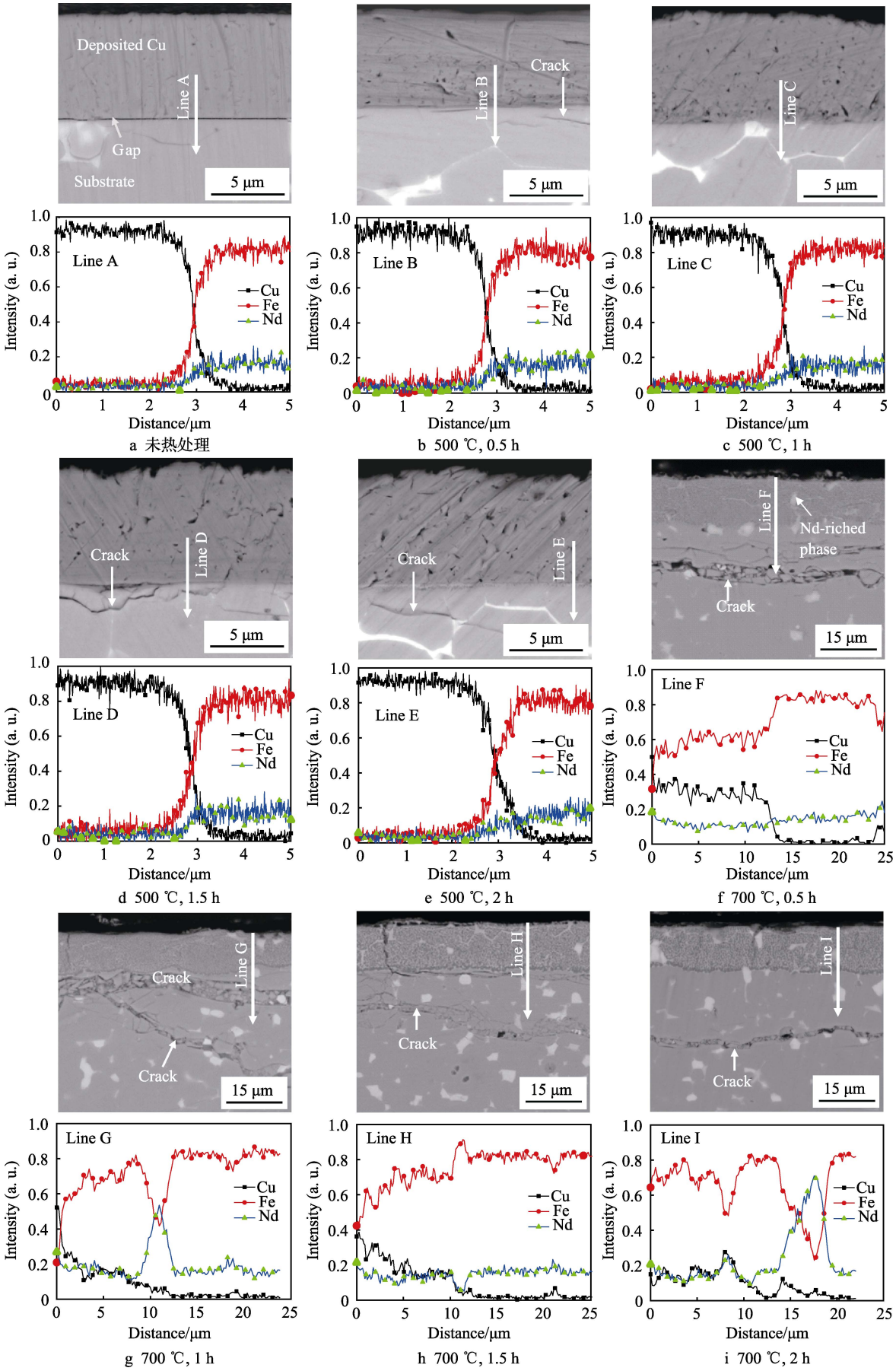


图 3　镀 Cu 样品热处理前后的截面背散射形貌和能谱线扫分析

Fig.3 BSE cross-sectional images and EDS line scanning analysis of Cu-coated samples before and after annealing

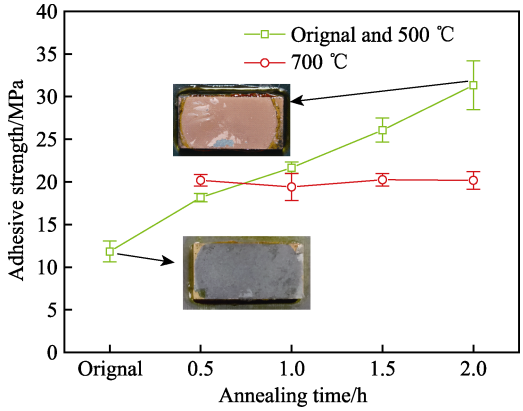


图 4　不同热处理温度下 Cu 镀层与基体结合力随时间的变化

Fig.4 Evolution of Cu/NdFeB adhesive strength with increasing time at different annealing temperature

结合力测试后，膜基分离面基体侧的扫描微观形貌如图 5 所示。平坦部分为 Cu 镀层与基体平滑交界面，凹坑由钕铁硼颗粒剥离后形成，少数出现的椭圆形凸起颗粒为 Cu。从图 5a—d 可以看出，对于 500 ℃热处理的样品，随着热处理时间的增加，平滑界面逐渐减少，凹坑区域逐渐增多。在热处理时间为 2 h 时，平滑膜基交界面区域基本消失，能谱分析显示，此时断面为钕铁硼，说明此时断面完全发生在钕铁硼的亚表面。随着扩散时间的增加，Cu 镀层与基体之间逐渐形成冶金结合，其结合力逐渐超过钕铁硼本身亚表面的强度。对于 700 ℃热处理样品（见图 5e—h），不同热处理时间的样品分离面形貌一致，断裂均发生在钕铁硼磁体亚表面的裂纹处。即使其结合力高于未热处理样品，但由于 Cu 过度扩散，与基体形成表面疏松层，导致结合力仅有 20.0 MPa。

2.3　热处理对磁性能的影响

样品镀 Cu 前后及热处理后的磁性能变化曲线如图 6 所示。可以看出，由于屏蔽效应，样品镀 Cu 后，矫顽力、剩磁和最大磁能积出现轻微的下降，但之后在 500 ℃热处理时，随着热处理时间的增加，磁性

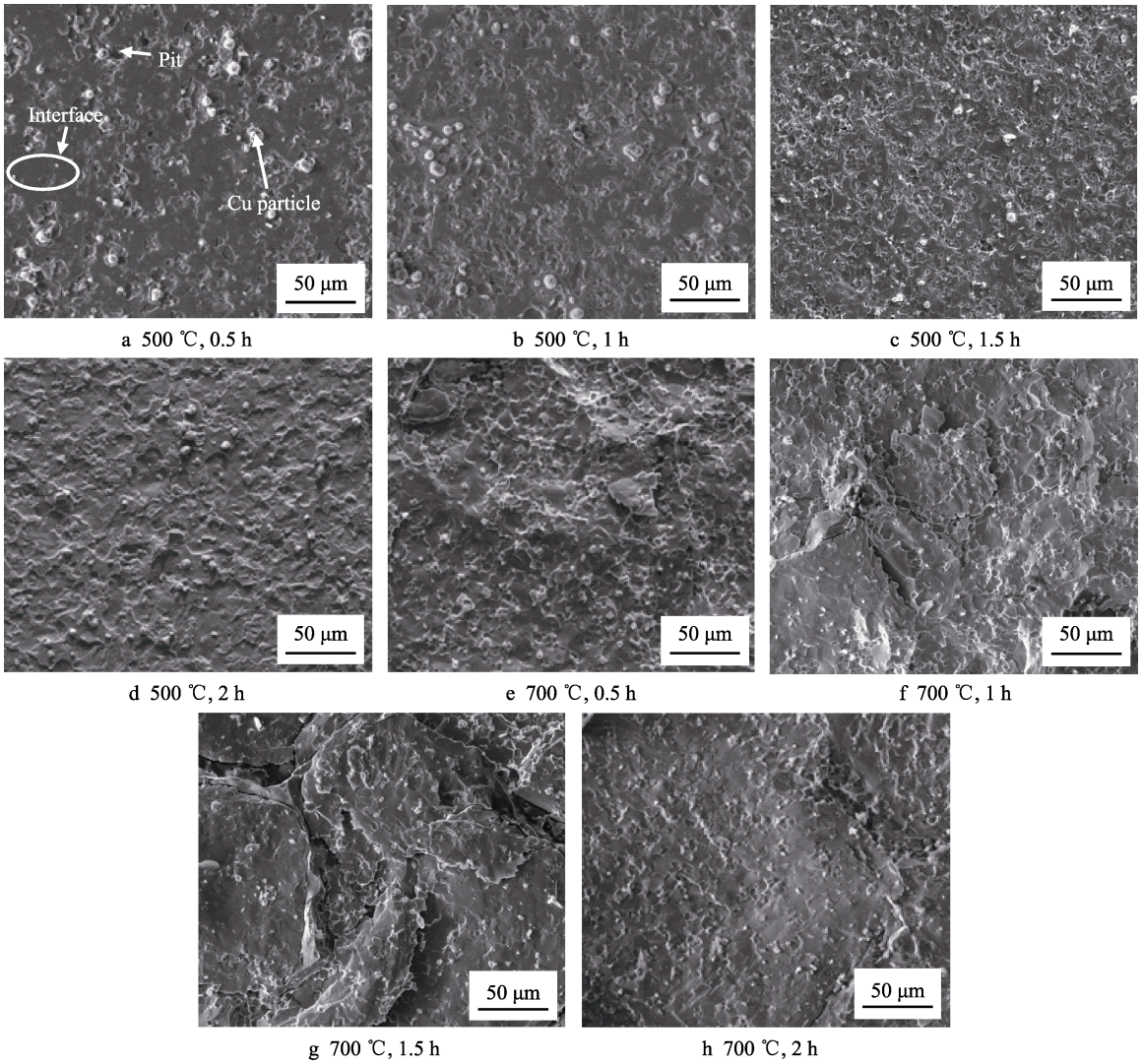


图 5　分离面基体侧的扫描形貌

Fig.5 Scanning morphology of substrate side on separated surface

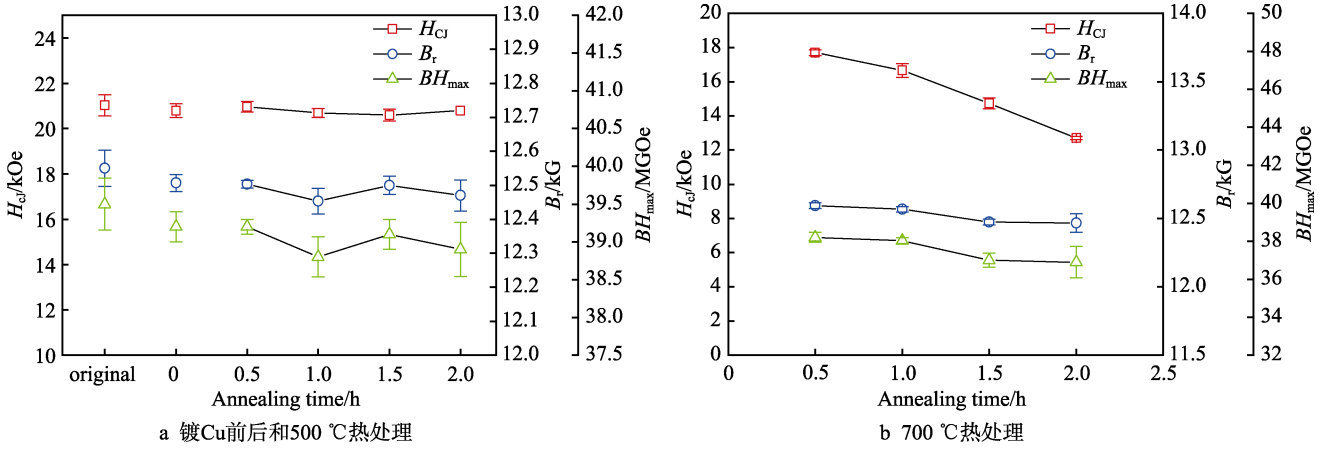


图 6　磁性能随热处理时间的变化

Fig.6 Evolution of magnetic properties as a function of annealing time: a) before and after Cu plating and annealing at 500 ℃; b) annealing at 700 ℃

能几乎不变。对于 700 ℃热处理的样品，矫顽力随着热处理时间增加而大幅降低，在 2 h 时，由未镀膜的 21.0 kOe 降低到 12.8 kOe。据此可以判定，少量的 Cu 扩散入钕铁硼基体不会对其磁性能造成显著影响，但扩散比较严重时，则会导致磁性能明显下降。因此，选择 500 ℃热处理 2 h 的样品进行后续的焊接性评估，因为此时的样品具有最高的膜基结合力且磁性能几乎不受影响。

早期一些研究报道了 Cu 掺杂对钕铁硼磁性能的影响，发现钕铁硼中整体掺杂的 Cu 含量超过 0.02%（原子数分数）时，样品矫顽力将显著下降[25]。本文中，500 ℃热处理样品的 Cu 镀层与 NdFeB 基体之间扩散极其微量，且仅在表面，因此对样品的磁性能没有显著影响。当热处理温度提高到 700 ℃后，由于 Cu 镀层与基体剧烈扩散，使原始对磁体磁性能起主导作用的表面铁磁相层形成新的疏松层，矫顽力降低。随着热处理时间的延长，疏松层中 Cu 元素将沿液态富钕相向磁体内部扩散，降低了晶间相稀土元素 Nd 含量，从而使主相晶粒间磁致耦合变得更加容易，使样品矫顽力降低。

2.4　Cu/Sn/Au 片焊接界面形貌及成分分布

低温焊接 Au 箔后样品的截面背散射形貌和能谱线扫分析如图 7 所示。由图 7 可见，Cu/Sn/Au 界面反应层宽度约为 4 μm，可分为富 Au 区、富 Sn 区和富 Cu 区三个部分。根据 Au-Sn 相图与 Cu-Sn 相图，Cu 与 Au 在 Sn 中的溶解度均很低，但均可以与 Sn 形成金属间化合物。不同的是，Cu-Sn 化合物 Cu_6Sn_5 的熔点为 415 ℃。在 280 ℃下，液态 Sn 与 Cu 膜反应时很快在界面生成一层固态 Cu_6Sn_5，阻碍 Cu-Sn 之间进一步的溶解与扩散，因此富 Cu 层厚度较小。Au-Sn 之间可生成两种熔点分别为 252 ℃和 309 ℃的金属间化合物，在 280 ℃下，Au 可以大量溶入液态 Sn，直至完全转化为固态，因此富 Au 区厚度较大。在靠近 Cu_6Sn_5 附近，存在一狭窄的富 Sn 相。电镀 Sn 层以自身为钎料，将 Au 片牢固焊接于 Cu 镀层上，形成完全的冶金结合。上述结果表明，表面 PVD 镀 Cu 热处理后，钕铁硼磁体具有很好的焊接性，可用低温钎焊的方法在其表面制备完全冶金结合的表面层，而镀 Cu 层由于在 500 ℃仍有很好的热稳定性，事实上可在更高的温度下焊接。

样品结合力测试曲线及样品分离图如图 8 所示。最大拉力为 4243 N（25.72 MPa），此时样品未镀膜侧

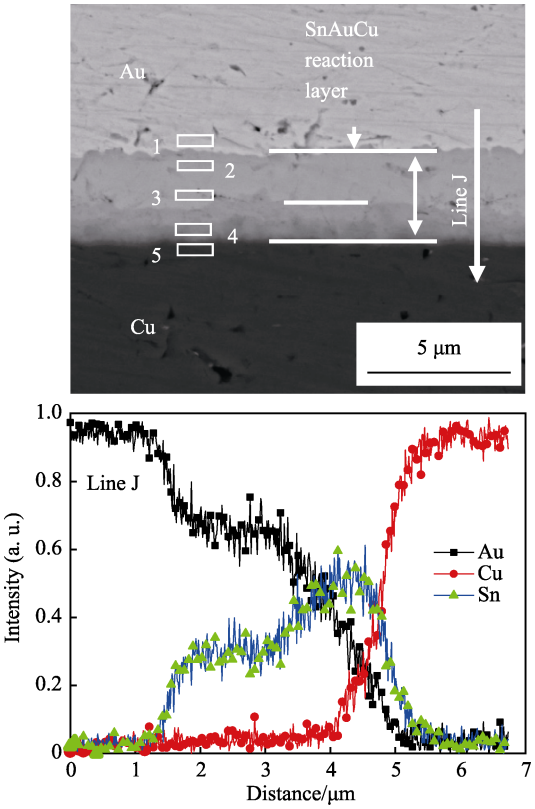


图 7　扩散焊接 Au 箔后截面背散射形貌和能谱线扫分析

Fig.7 SEM cross-sectional morphology and EDS line scanning analysis of sample after diffusion welding of Au foil

分离，而焊接 Au 片侧仍完好，说明实际结合力应大于 25.72 MPa。样品耐盐雾测试 6 个月后的表面宏观形貌如图 9 所示，可以看出，Au 防护层表面无锈迹，表明样品具有优异的耐腐蚀性能。

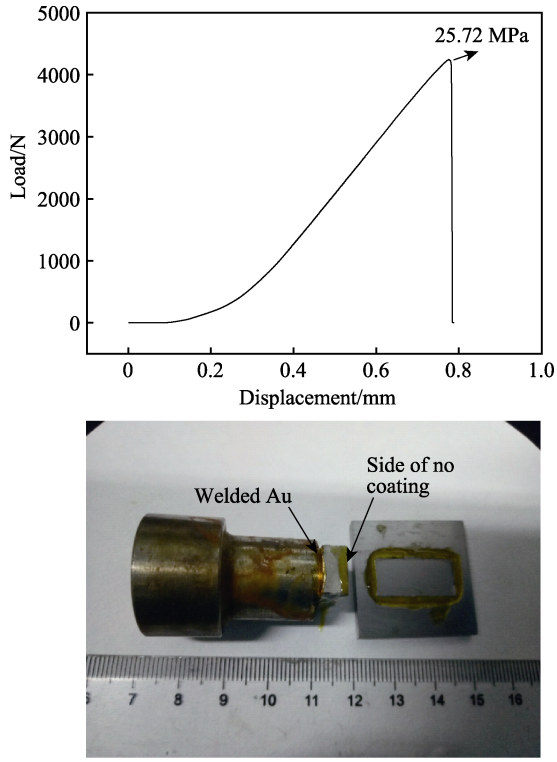


图 8　扩散焊接 Au 箔样品力-位移曲线及测试后样品
Fig.8 Load-displacement curve of sample after diffusion welding of Au foil and sample after test

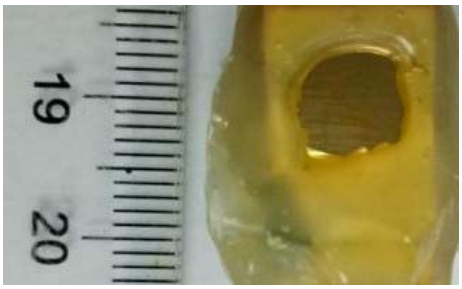


图 9　耐盐雾测试 6 个月后表面的宏观形貌
Fig.9 Surface macroscopic image of sample after neutral salt spray test for 6 months

3　结论

真空热处理可明显提高镀 Cu 钕铁硼的膜基结合力，热处理温度和时间对界面成分和结合力有显著影响。700 ℃热处理时，扩散剧烈，Cu 在 1 h 后即扩散进基体，生成一层疏松反应层，Cu 层消失，磁性能明显下降。500 ℃热处理时，扩散速率较慢，但随着时间的增加，扩散区宽度增加，结合力显著提高，膜基分离发生在钕铁硼基体亚表面。由于仅有少量 Cu 元素进入基体，磁性能几乎不变。经镀 Cu 及扩散处理后的钕铁硼样品具有很好的可焊性，可进一步用钎焊方法在其表面制备冶金结合的表面层。

参考文献：

[1] GUTFLEISCH O, WILLARD M A, BRÜCK E, et al. Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient[J]. Advanced materials, 2011, 23(7): 821-842.

[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.
CHEN Jin. Production applications and development proposals of NdFeB permanent magnet materials[J]. Foundry technology, 2012, 33(4): 398-400.

[3] YUTAKA M. Recent development of NdFeB sintered magnets and their applications[J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 2006, 330: 343-345.

[4] 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.
CHI Yu-di, JING Peng, WANG Qiang-bing. Development and research status of medical NdFeB ring magnet[J]. Thermal process technology, 2012, 41(16): 77-78.

[5] SCHULTZ L, El-AZIZA 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.

[6] GURAPPA I. Corrosion characteristics of permanent magnets in acidic environments[J]. Journal of alloys and compounds, 2003, 360(1-2): 236-242.

[7] El-MONEIMA A, GEBERT A. Electrochemical characterization of galvanically coupled single phases and nanocrystalline NdFeB-basedmagnets in NaCl solutions[J]. Journal of applied electrochemistry, 2003, 33(9): 795-805.

[8] CHEN J, XUB J, LINGG 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(2-3): 1067-1071.

[9] LI Q, YANG X K, ZHANG L, et al. Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-TiO_2 composite coating for sintered NdFeB magnet[J]. Journal of alloys and compounds, 2009, 482(1-2): 339-344.

[10] 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.

[11] 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.
HE Wen-ting, WANG Yu-chen, NAN Hai-yang, et al. Preparation of graphene oxide zinc composite coating on sintered NbFeB by electrodeposition[J]. Surface technology, 2017, 46(4): 16-21.

[12] HEW T, ZHUL Q, CHENH N, et al. Electrophoretic deposition of graphene oxide as a corrosion inhibitor for sintered NdFeB[J]. Applied surface science, 2013, 279: 416-423.

[13] SONG L Z, YANG Z Y. Corrosion resistance of sintered NdFeB permanent magnet with Ni-P/TiO_2 composite film [J]. Journal of iron and steel research, 2009, 16(3): 89-94.
[14] 王憨鹰, 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.
WANG Han-ying, CHEN Huan-ming, XU Jing, et al. Analysis of depositing stage of electroless Ni-Cu-P plating on NdFeB magnet materials[J]. Surface technology, 2008, 37(6): 12-13.
[15] XUJ L, XIAOQ F, MEID D, et al. Microstructure, corrosion resistance and formation mechanism of alumina micro-arc oxidation coatings on sintered NdFeB permanent magnets[J]. Surface and coatings technology, 2017, 309: 621-627.
[16] XUJ L, XIAOQ F, MEID D, et al. Preparation and characterization of amorphous SiO_2 coatings deposited by mirco-arc oxidation on sintered NdFeB permanent magnets[J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 2017, 426: 361-368.
[17] MAO S D, YANG H X, SONG Z L, et al. Corrosion behavior of sintered NdFeB deposited with an aluminium-coating[J]. Corrosion science, 2011, 53(5): 1887-1894.
[18] LI J L, WANG Y X, WANG L P. Structure and protective effect of AlN/Al multilayered coatings on NdFeB by magnetron sputtering[J]. Thin solid films, 2014, 568: 87-93.
[19] CHENG Y, PANG X, GAO K, et al. Corrosion resistance and friction of sintered NdFeB coated with Ti/TiN multilayers[J]. Thin solid films, 2014, 550: 428-434.
[20] NAVINŠEK B, PANJAN P, MILOŠEV I. PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes[J]. Surface and coatings technology, 1999, 116: 476-487.
[21] MAO Shou-dong, YANG Heng-xiu, LI Jin-long, et al. The properties of aluminium coating on sintered NdFeB by DC magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2011, 85: 772-775.
[22] ZHANG T Q, CHEN F G, WANG J, et al. Improvement of magnetic performance of hot-deformed Nd-Fe-B magnets by secondary deformation process after Nd-Cu eutectic diffusion[J]. Acta materialia, 2016, 118: 374-382.
[23] TANG M H, BAO X Q, LU K C, et al. Boundary structure modification and magnetic properties enhancement of Nd-Fe-B sintered magnets by diffusing (PrDy)-Cu alloy[J]. Scripta materialia, 2016, 117: 60-63.
[24] LU K C, BAO X Q, TANG M H, et al. Influence of annealing on microstructural and magnetic properties of Nd-Fe-B magnets by grain boundary diffusion with Pr-Cu and Dy-Cu alloys[J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 2017, 441: 517-522.
[25] BAO X Q, GAO X X, ZHANG M C, et al. Effect of Cu doping and annealing treatment on the microstructure and magnetic properties of nanocrystalline single-phase Nd-Fe-B alloys[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 15(6): 753.

（上接第 275 页）

[10] 骆正山, 姚梦月, 骆济豪, 等. 基于 KPCA-BAS-GRNN 的埋地管道外腐蚀速率预测[J]. 表面技术, 2018, 47(11): 173-180.
LUO Zheng-shan, YAO Meng-yue, LUO Ji-hao, et al. Prediction of external corrosion rate of buried pipeline based on KPCA-BAS-GRNN[J]. Surface technology, 2018, 47(11): 173-180.
[11] ASME B31G—2009, Manual for determining the remaing strength of corroded pipelines[S].
[12] 青松铸, 范小霞, 阳梓杰, 等. ASME B31G-2012 标准在含体积型缺陷管道剩余强度评价中的应用研究[J]. 天然气工业, 2016, 36(5): 115-121.
QING Song-zhu, FAN Xiao-xia, YANG Zi-jie, et al. Application of ASME B31G-2012 to the residual strength evaluation of pipelines with volumetric defects[J]. Natural gas industry, 2016, 36(5): 115-121.
[13] SPECHT D F. A general regression neural network[J]. IEEE Trans neural netw, 1991, 2(6): 568-576.
[14] 罗毅. 基于灰色理论与广义回归神经网络的客运量预测模型研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2007.
LUO Yi. Prediction of passenger traffic volume based on GRNN and grey theory[D]. Chengdou: Southwest Jiaotong University, 2007.
[15] 强添纲, 辛雨蔚, 田广东, 等. 基于广义回归神经网络的车辆制动距离预测[J]. 森林工程, 2014, 30(1): 73-75.
QIANG Tian-gang, XIN Yu-wei, TIAN Guang-dong, et al. Prediction of vehicle braking distance based on GRNN[J]. Forest engineering, 2014, 30(1): 73-75.
[16] 李珂, 邰能灵, 张沈习. 基于改进粒子群算法的配电网综合运行优化[J]. 上海交通大学学报, 2017, 51(8): 897-902.
LI Ke, TAI Neng-ling, ZHANG Shen-xi. Comprehensive optimal dispatch of distribution network based on improved particle swarm optimization algorithm[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2017, 51(8): 897-902.
[17] 曾璐璐. 改进的 PSO 优化 ELM 算法在医学图像分割中的应用研究[D]. 南宁: 广西师范学院, 2016.
ZENG Lu-lu. Application of improved PSO optimized ELM algorithm in medical image segmentation[D]. Nanning: Guangxi Teachers College, 2016.
[18] 孟纯青. 非线性粒子群算法[J]. 微计算机应用, 2011, 32(8): 19-23.
MENG Chun-qing. Nonlinear particle swarm[J]. Microcomputer applications, 2011, 32(8): 19-23.
[19] 程兴. 基于综合检测的埋地燃气管道腐蚀剩余寿命预测研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
CHENG Xing. The research of corrosion residual life prediction for buried gas pipeline based on comprehensive inspection[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
[20] 张河苇, 金剑, 董绍华, 等. 一种基于管道大数据的腐蚀因素相关性分析方法[J]. 科学通报, 2018, 63(8): 777-783.
ZHANG He-wei, JIN Jian, DONG Shao-hua, et al. A corrosion correlation analysis method based on pipeline big data[J]. Chinese science bulletin, 2018, 63(8): 777-783.