

吸氢对钕铁硼永磁体磁特性和镀层结合强度的影响

郝志平, 王凤强

(三环相模新技术有限公司, 北京 101301)

[摘要] 烧结钕铁硼永磁合金具有吸氢的性质。磁体吸氢后, 其磁特性和镀层结合强度都会明显降低, 甚至会失去使用功能。磁体在电镀前处理过程中以及在电镀或化学镀过程中须注意避氢。分析了磁体吸氢和析氢的过程与机理, 提出了避氢的措施。实施结果表明: 镀层结合强度明显提高, 而且磁体表磁力或磁通量未见异常降低。

[关键词] 钕铁硼; 吸氢; 避氢; 氢粉化; 磁特性; 结合强度

[中图分类号] TQ153

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)05-0066-02

The Effect of Hydrogen Absorption on Magnetic Properties of NdFeB and the Adhesive Strength of its Electrodeposited Coating

HAO Zhi-ping, WANG Feng-qiang

(Sanhuan Sagami New Technology Co., Ltd., Beijing 101301, China)

[Abstract] Sintered NdFeB magnet absorbs hydrogen. After absorption of hydrogen the magnetic properties and electroplating strength of NdFeB magnet become weak notably. Hydrogen absorption should be avoided if possible during the process of pre-treatment, electroplating and chemical coating of NdFeB magnet. The mechanism of hydrogen absorption and hydrogen release of NdFeB magnet were analyzed and the prevention measure was given. The experiment results show that the adhesive strength of electrodeposited coating has distinct enhancement. There is no decrease of its magnetic performance.

[Key words] Neodymium-iron-boron; Hydrogen absorption; Keeping from hydroge; Hydrogen pulverization; Magnetic property; Adhesive strength

0 引言

烧结钕铁硼永磁体材料是现代工业与科学技术中应用最广泛的硬磁材料, 年增长率为 20% ~ 30%。众所周知, 永磁体是一个贮能器, 利用永磁体的相互作用和气隙的磁场可以实现机械能或声能和电磁能的相互转换。可做成多种多样的功能器件。钕铁硼磁体的化学性质活泼, 因极易氧化而影响器件的功能性使用。解决耐蚀性问题, 当前普遍使用的方法是电镀、化学镀、磷化和电泳等。但是该材料同时又具有储氢性质, 具有很强的吸氢能力。因此, 当前处理、电镀和化学镀过程的方法不妥当时, 一是由于吸氢而造成磁体磁特性下降, 直至无磁。二是饱和吸氢和不饱和吸氢都会使磁体氢粉化, 导致镀层结合强度下降。镀层“氢脆”现象和其它材料的电镀是一样的, 本文不再讨论。总之, 基体吸氢将会降低或者完全丧失永磁体功能器件的功能。

本文以烧结钕铁硼磁体所具有的 2 个性质为核心去讨论电镀的应对措施, 也就是以钕铁硼合金同时具有的磁性功能和储氢性质这一特殊性作切入点, 去分析和识别一个恰当的前处理、电镀和化学镀工艺过程。以解决磁特性与吸氢、吸氢与镀层结合强度、综合特性与器件功能之间的矛盾, 从而保持器件的磁特

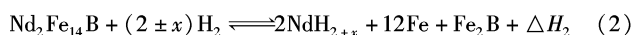
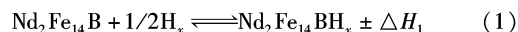
性指标, 并实现耐蚀性目标和器件的功能目标。

1 吸氢(也就是氢化)的过程和机理^[1]

凡是与磁体直接接触的并可以产生 H_2 的过程都会导致磁体吸 H_2 。也就是说, 前处理、电镀和化学镀 3 个过程都有可能产生 H_2 , 并使磁体氢化。如式(3)~式(4), 式(6)~式(9)和式(12)~式(14)等反应式。

1.1 吸氢机理

烧结 NdFeB 永磁合金磁体的主相是金属间化合物 $Nd_2Fe_{14}B$, 杂质相有富 Nd 相、富 B 相, 根据磁体某些磁特性的不同需求, 磁体中还可能含有 Dy、Al 等金属成分。其中, 主相 $Nd_2Fe_{14}B$ 、富 Nd 相在常温常压下即可发生吸氢反应。反应式:



反应向右进行叫吸氢反应, 是放热反应。吸氢反应也叫氢化反应; 反应向左进行叫脱氢反应, 是吸热反应。260℃左右氢开始从 $Nd_2Fe_{14}BH_x$ 中脱出, 在 350 ~ 650℃从富 Nd 相脱氢。

1.2 温度、含氢量、失重、表磁力 B_g 之间的关系

从室温到 100℃, $Nd_2Fe_{14}BH_x$ 中的 x 可以从 1.0 增加到接近 4.0, 吸氢能力增强。在电解体系中, 阴极氢在不同的温度下, 使磁体因粉化造成的失重速率随温度的升高而基本线性增

[收稿日期] 2008-06-30

[作者简介] 郝志平(1962-), 男, 吉林吉林人, 工程师, 中专, 主要从事磁性材料及其电镀工作。

大,见图 1。氢粉化也使得磁体表磁力 B_g 不可逆损失率随磁体厚度变小而增大,见图 2。未氢化的磁体,其表磁力无损失。

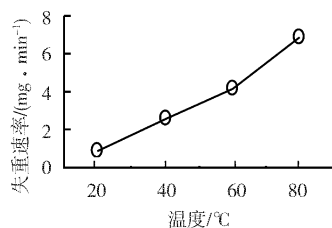


图 1 失重速率与温度的关系

Figure 1 Weight loss vs temperature

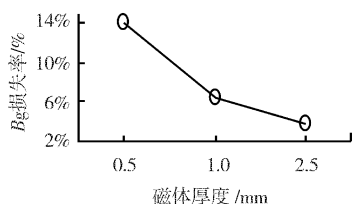


图 2 B_g 损失率与磁体厚度的关系

Figure 2 B_g loss vs the thickness of the magnet

1.3 氢粉化与镀层结合强度

烧结钕铁硼合金磁体的施镀过程同时存在氢粉化和氢脆现象。磁体氢化(吸氢)后,对基体来说是氢粉化,对镀层来说是氢脆。脱氢可以解决镀层氢脆问题,但脱氢的办法在当前科学技术条件下还无法挽救磁体的氢粉化问题。所以,对氢粉化来讲,目前最好的办法就是预防氢化。磁体吸氢后体积可膨胀 2.8%~4.0%,其膨胀量与氢化量即 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ 和 NdH_y 中的 x 和 y 个数有直接关系。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物是脆性材料,伸长率几乎为零,断裂强度很低,氢化时形成氢化物的局部区域产生体积膨胀和内应力,当内应力超过 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物的断裂强度时就产生爆裂称为氢爆。氢爆对永磁合金制造有利,但对表面处理有害。在电镀、化学镀、前处理时,氢化后的现象就是基体表面粉化(即氢粉化)或整个基体粉化,成为一堆粉末,磁特性和机械强度基本完全丧失。磁体表面氢粉化后,镀层与基体会在 2 个月到 12 个月内脱壳。自然会影响到磁功能器件的正常使用。通过试验证明,有氢化的基体表面和无氢化的基体表面所带来的镀层结合强度是有明显区别的,见表 1。

表 1 镀层结合强度在 2 种基体表面上的对比

Table 1 Comparison of adhesive strengths of electrodeposited coating on two base

项目	镀层脱落率	PCT 试验
有氢化的基体表面 + 镀层	$\geq 98\%$ / 10 次	10h, 镀层开裂或鼓泡
防氢化的基体表面 + 镀层	$\leq 5\%$ / 10 次	200h, 镀层无变化

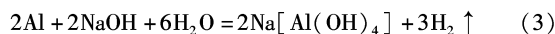
2 析氢的过程和机理

2.1 前处理

2.1.1 碱性除油^[2]

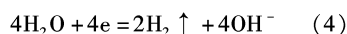
1) 组成 20g/L NaOH, 30g/L Na_2CO_3 , 40g/L Na_3PO_4 的碱性除油溶液。

2) 基体中的铝会与碱反应,产生氢气。反应式:

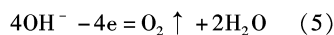


2.1.2 电解除油

1) 用阴极除油时磁体表面进行的是还原过程,析出的是 H_2 。



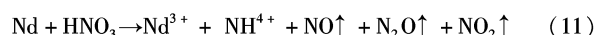
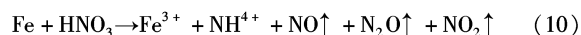
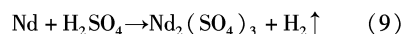
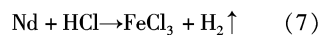
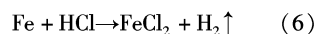
2) 用阳极除油时,磁体表面进行的是氧化过程,析出的是 O_2 。



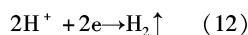
3) 用阴极除油法会导致磁体氢化。重则由于氢粉化而使磁体毁坏,轻则也会因氢粉化而使镀层脱壳或鼓泡;用阳极除油法, O_2 会使磁体表面氧化而腐蚀。因此电解除油法不适用于烧结钕铁硼永磁体的除油。

2.1.3 酸处理^[3]

表面有锈的磁体吸 H_2 反应的扩散激活能是 59.5kJ/mol,而酸洗后干净的磁体吸 H_2 反应的扩散激活能是 20.4kJ/mol,即更容易发生吸 H_2 反应。因此,应尽可能避开有氢产生的酸处理过程。

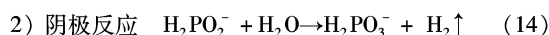
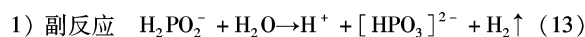


2.2 电镀阴极副反应



电镀开始阶段直至镀层全封闭基体之前,磁体表面会不同程度地发生吸氢反应。应选用电流效率高的电镀液实施电镀为好。

2.3 化学镀



化学镀过程会产生大量的氢气,因此,对于钕铁硼磁体来说,不宜直接实施化学镀镍。

3 结果与讨论

除反应式(5)、(10)、(11)外,其它处理过程都可以产生 H_2 。解决氢粉化的措施就是避氢,通过预防措施和过程控制来实现为好。

1) 酸处理不适宜使用盐酸、硫酸,建议使用硝酸。

2) 不宜直接实施化学镀,应先选择电流效率高的电镀液镀上 1 层金属镀层打底,如采用锌、镍、铜等镀层打底,然后实施化学镀。

3) 加工过程中用于冷却、润滑和防锈目的的物质最好使用水溶性物质,以减轻后续除油压力。在达到工艺目的的前提下,碱性除油的时间一般应控制在 5min 之内,温度一般应控制在 60℃ 之内,结合超声波共同除油为好。电解除油法不适用于烧结钕铁硼永磁体的除油。

(下转第 78 页)

- [3] 孙克宁,孙雪. 热浸镀铝工艺及水溶液助镀剂的研究[J]. 电镀与环保,2001,21(3):29-32
- [4] 刘秀玉,柴本银. 助镀剂在热浸镀工艺中的应用[J]. 山东化工,2004,(33):21-23
- [5] 陈思佳,张世明. 钢铁热浸铝温度的研究[J]. 有色设备,1998,(5):14-15
- [6] Gul Hameed Awan,Faizul Hasan. The morphology of coating/substrate interface in hot-dip-aluminized steels[J]. Materials Science and Engineering,2008, A 472:157-165
- [7] 赵文珍. 材料表面工程导论[M]. 西安:西安交通大学出版社,1998.87-140
- [8] 郝建堂,张翠兰,陈冬. 我国熔剂法热浸渗铝工艺发展概况[J]. 金属热处理,1995,(1):3-5
- [9] 丁庆如. 碳钢热浸渗铝工艺及应用[J]. 热加工工艺,1994,(3):30-32
- [10] 郝建堂,卢杰. 耐热钢的热浸渗铝及其性能试验[J]. 钢铁,1996,(12):45-48
- [11] Sharafi S, Farhang M R. Effect of aluminizing on surface microstructure of an HH309 stainless steel[J]. Surface & Coatings Technology,2006,200:5048-5051
- [12] 曹学增,陈爱英. 热浸渗铝组织及其腐蚀性能的研究[J]. 理化检验——物理分册,2002,(6):241
- [13] 郝建堂. 钢材热浸渗铝及在工业加热设备上的应用[J]. 工业加热,1994,119(3):48-50
- [14] 丁庆如. 碳钢热浸渗铝工艺及应用[J]. 化工施工技术,1996,(3):32-33
- [15] 李苏琴. 钢材热浸镀铝新工艺[J]. 热处理,2001,16(4):20-22
- [16] 吴元康. 钢铁件浸铝工艺的改进及发展[J]. 材料保护,1984,27(1):7-10
- [17] 夏原,彭丹阳. 超声波热镀铝技术评述[J]. 材料热处理学报,2001,22(4):25-30
- [18] 孙希泰,付建设,徐英,等. 机械能助渗铝的研究[J]. 金属热处理,2000,25(7):21-23
- [19] 孙希泰,徐英,孙毅,等. 21世纪化学热处理将由其它能助扩渗代替纯热扩渗[J]. 金属热处理,2003,28(1):27-29

(上接第18页)

构并未发生变化,并成功地在其表面包覆上1层完整均匀的非晶态Ni-Co-P合金镀层。

表面金属化改性的聚苯胺粉体作为1种新型的电磁波吸收剂在民用和军用方面都具有广阔的前景,通过具体的沉积工艺控制镀层的厚度,镀层的成分,实现表面颗粒纳米量级包覆及控制改性粉体的电磁参数等具有重要的意义,是下一步研究的重点。

[参 考 文 献]

- [1] Zhan Haijun,Yao Xi,Zhang Liangying. The preparation and microwave properties of $\text{Ba}_3\text{Zn}_2\text{Co}_2\text{-zFe}_{24041}$ ferrite by citrate sol-gel process [J].

Mater Sci and Engineering,2001,B84(3):252-257

- [2] Kojina Akinori, Makino Akjhiro, Inoue Akjhisa. Rapid annealing effect on the microstructure and magnetic properties of the Fe-rich nanocomposite magnets [J]. J Appl Phys, 2000,87(9):6 576-6 578
- [3] 孟建华,杨桂琴,严乐美,等. 吸波材料研究进展[J]. 磁性材料及器件,2004,35(4):11-14
- [4] 张振华,孟锦宏,曹晓辉. 空心玻璃微珠表面金属化及电磁性能[J]. 表面技术,2006,35(5):10-13
- [5] 康兴宾,沈春英,丘泰,等. 聚苯胺吸波材料的研究进展[J]. 材料导报,2007,21(2):51-53
- [6] 邢丽英. 隐身材料[M]. 北京:化学工业出版社,2004.97-102

(上接第67页)

4) 润湿剂的质量浓度控制在0.10~0.15g/L为好。

5) 要充分使用阴极移动、滚动、翻动、循环拉动的方式,以使 H_2 能够迅速离开工件表面和溶液。盲孔、通孔和异形状工件的放置位置应有利于 H_2 溢出而尽可能无阻挡。

6) 酸洗后且超声波清洗后的工件表面,在流转过程中,应尽可能避免被酸碱盐等物质污染。其中,要控制末级漂洗后的纯水的电导率 $<5\mu\text{S}/\text{cm}$ 。这里采取自动控制水的流量为好。用1% AgNO_3 或用5% BaCl_2 溶液对末级漂洗后的纯水中是否含有氯离子或硫酸根离子进行定性分析^[4]。若有白色沉淀或 $\text{pH}<5$,说明工件表面未洗干净或被二次污染了。应重新酸洗和超声波清洗。

7) 氢粉化有别于氢脆,但同样是致命的。根据对磁体氢化的过程、机理和析氢的过程、机理的分析,对所采取的避氢措施

进行了多年的应用验证,效果明显而且可靠。镀层结合强度从约 $12\text{N}/\text{mm}^2$ 提高到了 $40\text{N}/\text{mm}^2$ 以上,切割法镀层脱落率从98%/10次降到了5%/10次, B_g 无损失。本文认为措施是有效的。

[参 考 文 献]

- [1] 周寿增,董清飞. 超强永磁体-稀土铁系永磁材料[M]. 2. 北京:冶金工业出版社,2004.333-336
- [2] 王瑞祥,王蓓蕾. 钕铁硼基体上的电镀[J]. 电镀与涂饰,2000,19(5):19-21
- [3] 北京师范大学无机化学教研室. 无机化学 下[M]. 2. 北京:高等教育出版社,1986.508-509
- [4] 林树昌,郭金雪,耿秀. 定性分析化学[M]. 1. 北京:北京师范大学出版社,1984.173-180