

NdFeB 磁性材料化学镀 Ni-Cu-P 合金沉积过程分析

王憨鹰^{1,2}, 陈焕铭², 徐靖², 孙安²

(1. 榆林学院物理与电气工程系, 陕西 榆林 719000; 2. 宁夏大学物理电气信息学院, 宁夏 银川 750021)

[摘要] 通过 SEM 观察 Ni-Cu-P 合金沉积过程的形貌, 提出了 Ni-Cu-P 非晶态合金镀层形核与长大过程的沉积模型。结果表明: 初期沉积过程具有明显的择优倾向和不均匀性, 原子并非以单个原子的形式沉积于基体表面, 而是还原后的原子在固-液界面处首先形成原子团, 然后在基体表面的高能量区域优先沉积, 并开始形核且以不规则形态长大; 在施镀后期, 随着 P 含量的不断增加, 镀层形貌逐渐由不规则形态变为规则胞状形态, 直至形成光滑平整的非晶态镀层。

[关键词] 化学镀; Ni-Cu-P 合金; 沉积过程; 优先沉积; 非晶态镀层

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)06-0012-02

Analysis of Depositing Stage of Electroless Ni-Cu-P Plating on NdFeB Permanent Magnets Materials

WANG Han-ying^{1,2}, CHEN Huan-ming², XU Jing², SUN An²

(1. Department of Physics & Electrical Engineering of Yulin College, Yulin 719000, China;

2. School of Physics & Electrical Information Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

[Abstract] Observed the surface appearance of nickel copper phosphorus alloy depositing stage through SEM, the deposition model of Ni-Cu-P amorphous coatings during nucleation and growth was put forward. The result shows that there are obvious orientation of selecting the superior and disparities in the initial depositing stage. The reduced atoms can't directly, individually deposit on the surface of the matrix, they form atomic crystal at the interface between solid-liquid first, then preferably deposit on the high energy region of the matrix surface, and the nuclei are formed and grow up along the matrix surface with irregular shape; during the latest stages, coatings morphology changes from irregular shape into regular nodules shape gradually with the P content increasing, resulting into the mirror-like amorphous alloy coatings formed.

[Key words] Electroless plating; Ni-Cu-P alloy; Depositing stage; Preferably deposit; Non-crystal plating layer

0 引言

NdFeB 永磁体由于具有高的饱和磁化强度、高的矫顽力和大的磁能积以及优越的力学性能, 因此在许多领域得到广泛的应用。然而 NdFeB 永磁体本身存在着耐腐蚀性能差的缺点, 长时间处于高温环境下由于富 Nd 区域的氧化反应使其磁性能下降; 在暖湿环境下也易发生腐蚀反应造成晶界破坏, 严重时会使晶界断裂造成磁体粉化; 在电化学环境中由于形成局部的微电池, 会加速其晶界腐蚀, 因此严重影响了其在工业中的应用^[1-5]。

目前工业上对 NdFeB 永磁体的防腐主要是在磁体表面上化学镀 Ni-P 二元合金, 但在实际应用中, Ni-P 二元合金涂层长时间处于室温下或高温下都易出现鼓泡、脱落现象。化学镀非晶态 Ni-Cu-P 合金涂层具有厚度薄、高耐蚀、高稳定、高硬度、高致密性、高耐磨性等特点, 且工艺简单、费用低廉, 适用于各种形

状磁体, 可成为粘结 NdFeB 永磁体防护的重要手段。由于具有优异性能, Ni-Cu-P 化学镀层得到了广泛的运用^[6-9]: 1) 由于良好的耐磨性和耐蚀性, 可作材料的表面防护, 例如汽车和摩托车的一些耐磨部件; 2) 作为磁盘记忆层, Okamura 和 Liehman 在 1998 年报导了用这种化学镀层在存储器磁盘上的应用; 3) 用作电磁屏蔽层, 如镀覆在空间望远镜电子件的外罩上。关于 Ni-Cu-P 化学镀的沉积原理, 目前只有较为简单的认识, 即利用次磷酸盐作还原剂, 使镍离子和铜离子还原成金属镍和铜, 次磷酸盐析出磷, 因而在具有催化活性的镀件表面上获得 Ni-Cu-P 化学镀层。

1 试验方法

试验材料选用 NdFeB 烧结永磁材料, 其规格为 20mm × 10mm × 10mm。

试验设备主要由以下部分组成: YXS 型数显恒温水浴锅、JJ-1 直流电动搅拌器、E-201-C 雷磁, Phs-25 数显 pH 计及精密 pH 试纸、DL-120A 超声波清洗器、梅特勒-托利多 AL204 天平、XJP-6A 金相显微镜、HX-1000TM 型显微硬度计、PG-2 型金相试

[收稿日期] 2008-07-07

[基金项目] 宁夏高等学校科学研究项目(200513)

[作者简介] 王憨鹰(1978-), 男, 陕西榆林人, 在读硕士, 主要研究方向为表面功能覆盖技术。

样抛光机、KYKY2800B 扫描电子显微镜、D/MAX2200PC 型 X 射线衍射仪。

化学镀工艺流程:试样打磨→清洗→封孔→布轮抛光→化学除油→热水洗→冷水洗→硝酸除锈→冷水洗→活化→冷水洗→化学镀→吹干→性能测试。镀液配方及工艺条件为: 25g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.4g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、35g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、48g/L $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Na}_2$ 、50g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 稳定剂微量, 光亮剂微量, pH 值为 9, 温度为 80℃。

2 结果及讨论

把预处理好的试样放到配制好的镀液中, 分别施镀 0.5、1、10、20、40、60min, 并用扫描电子显微镜对基体和镀好的试样进行形貌观察, 基体形貌如图 1 所示, 不同施镀时间对应的镀层形貌如图 2 所示。由图 1a 可看到, 在基体上有许多的划痕(这些划痕是用砂纸打磨时留下的), 而且基体上看似有许多晶粒, 但由图 1b 可看到这个白色的云团根本没有晶界。所以图 1a 中看到的那些白色斑点根本不是晶粒, 只是由于基体成分分布不均导致基体表面颜色不同, 这些白色的斑点就是基体中的富 B 相、富 Fe 相、富 Nd 相等。

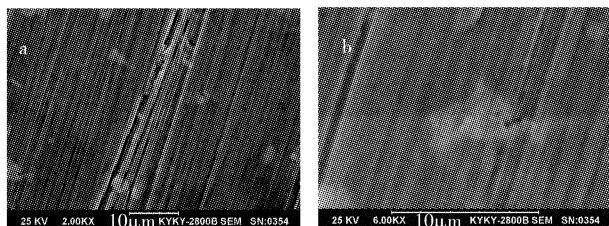


图 1 基体的表面形貌

Figure 1 Morphologies of substrate

图 2a 为预处理好的试样在镀液中施镀 0.5min 后所得镀层的表面形貌, 由图 2a 可知, 在试样放入镀液的瞬间, 镀液中即发生自催化反应, 且自催化还原反应中还原出来的原子并不是单个直接沉积于基体表面, 而是先在固-液界面处聚集成原子团, 然后再沉积于表面。开始沉积时, 在表面能较高的表面上将优先吸附和沉积原子、原子团等使系统的能量降低。镀液中, 在 Ni 原子的诱导下, Cu 原子与之产生共沉积, 同时 P 原子还原, 从而在基体表面产生 3 种元素的共沉积。沉积颗粒并非均匀地分布在基体上, 而是带有一定的选择性。从图 2b 可以明显地看出: 颗粒首先在晶界及高密度位错处沉积; 由其明暗差别可以清晰地看到成分的不均匀性; 即有的地方已经形成大块的晶粒, 有的地方只有一些小的颗粒; 各颗粒也并非胞状, 而多少有些类似环状, 在晶界处沉积的单个颗粒, 其环状形态更加清晰。测量沉积颗粒的尺寸, 大约都为 $10^{-7} \sim 3 \times 10^{-7}\text{m}$ 。

初期沉积的不均匀性及择优倾向主要表现为 2 个方面: 晶界处的优先沉积和晶粒有利取向处的优先沉积。晶界处的能量较高, 施镀时沉积激活能低, 因而优先沉积; 而当基体取向有利时, 沉积颗粒易于同它产生某种适配关系, 沉积激活能也低, 同样会优先沉积。此外, 由于基体中存在少量杂质, 加上基体中各微区的成分不均匀, 产生不同的相组织, 沉积时形成微电池, 同样会使择优沉积加剧。初期沉积的这种不均匀性也说明基体表面结构差异及界面状态对沉积初期过程有着明显的影响。随着

时间的增加, 沉积颗粒在原有环状颗粒基础上一点点叠加, 逐步连成链, 从而在整体上趋于类胞状。沉积颗粒相互叠加而逐步向纵深及周边区域扩大, 从而连成链状。链状发展到一定阶段便形成大面积沉积, 新的沉积层已经基本覆盖了片状镀层。即在初始择优沉积的基础上逐步叠加, 并以链状向外延伸, 渐渐地连成片, 形成大面积覆盖。图 2c 中可以看到明显的沉积不均匀性。

在沉积开始的瞬间, 沉积只在能量较高、沉积激活能较低的少数位置(晶界、边界及某些特殊的取向)优先沉积, 随着时间增加, 胞体越来越多且不断长大, 然后便互相接近, 邻近的胞体为了降低表面能而相互聚积和融合, 致使整个表面逐渐形成胞体致密排布的沉积层。其最终的结果表现为胞状的延伸和向周围的扩展, 从而逐步连成大面积的区域, 最后形状规则的胞状物覆盖整个基体, 如图 2d 所示。

随着时间增加, 当微小晶粒覆盖整个基体后, 镀层表面上将重新形成晶粒, 而且晶粒逐渐长大, 如图 2e 所示。但是随着施镀时间的增加, 晶粒不再长大, 而是形成非晶态结构, 它在 X-射线衍射图上表现为典型的馒头峰, 如图 3 所示, 最后形成一层非常致密、耐腐蚀性和耐磨性很高的非晶态镀层, 如图 2f 所示。在本文的试验条件下, 其沉积生长机制可认为是: 原子团环状颗粒择优沉积→叠加生长→延伸扩展至大面积区域→覆盖整个区域→最终形成非晶态镀层。宏观上看到的胞状堆积, 便是上述这种机制的必然结果。从这个角度可以很好地解释镀层的成分不均匀性及厚度波动等问题, 也能够较好地解释化学镀中岛状形态、胞状堆积等现象。岛状形态是以上机制在一定时期的产物, 是沉积过程的一个中间时期, 而此机制下的叠加和延伸扩展, 在宏观上看则像是胞状堆积。

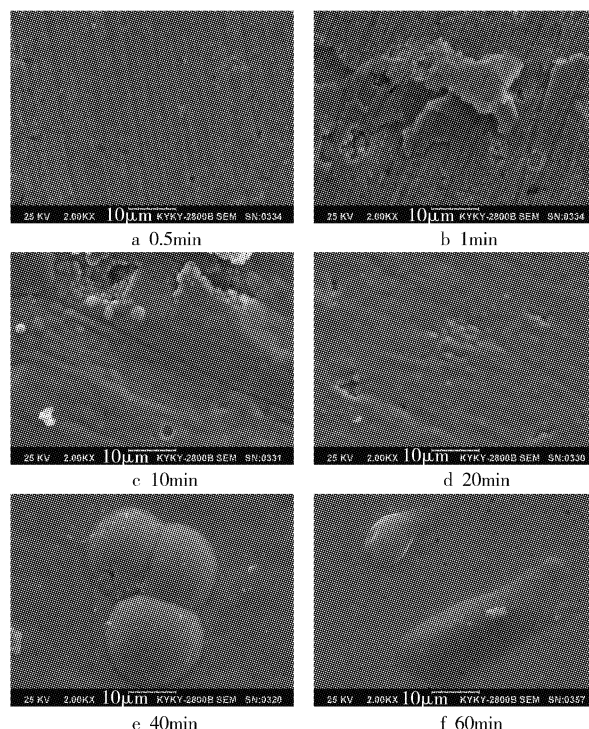


图 2 不同施镀时间镀层的表面形貌

Figure 2 Morphologies of plating with different time series

(下转第 17 页)

整个膜层的致密度,保护基体完全不受腐蚀的时间显著延长,膜层的抗腐蚀性能明显提高。

3) 微弧氧化陶瓷膜在氧化时间较短,电流密度较大时,膜层较薄,表面孔洞及裂纹较大时其腐蚀形态以孔洞腐蚀特征为主;在氧化时间较长,电流密度较小时,膜层较厚,表面孔洞及裂纹较小以及经过封孔处理后,陶瓷膜的腐蚀形态逐渐呈现出面蚀特征。

[参 考 文 献]

- [1] Michael M, Avedesian H. ASM Specialty Handbook Magnesium and Magnesium Alloys [M]. U. S. A: ASM International Materials Park, 1999. 323-324
- [2] 刘志远, 邵忠财. 镁合金表面处理的研究现状与展望[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(11): 27-30
- [3] 章志友, 赵晴, 陈宁. 镁合金微弧氧化陶瓷层的生长过程研究[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(7): 5-7
- [4] 刘荣明, 郭锋, 姬娅. 铝合金微弧氧化磷酸盐体系电解液研究及陶瓷层分析[J]. 表面技术, 2007, 36(2): 4-5
- [5] 祝晓文, 韩建民, 崔世海, 等. 铝、镁合金微弧氧化技术研究进展

- [J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(3): 366-369
- [6] 姜兆华, 李爽, 姚忠平, 等. 电解液对微弧氧化陶瓷膜结构与耐久性的影响[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(5): 460-462
- [7] Xue W B, Wang C, Chen R Y, et al. Structure and properties characterization of ceramic coatings produced on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation in aluminate solution [J]. Mater Lett, 2002, 52(6): 435-441
- [8] 张荣发, 单大勇, 韩恩厚, 等. 镁合金阳极氧化的研究进展与展望[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 136-148
- [9] 刘亚萍, 段良辉, 潘俊德, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷膜的微观结构、相成分和耐腐蚀性能[J]. 材料保护, 2006, 39(2): 49-51
- [10] 蒋百灵, 张淑芬, 吴国建, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及其耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 454-457
- [11] 杨培霞, 郭洪飞, 安茂忠, 等. 镁合金表面微弧氧化陶瓷膜耐蚀性能评价[J]. 航空材料学报, 2007, 27(3): 33-37
- [12] 蔡启舟, 王栋, 骆海贺, 等. 镁合金微弧氧化膜的 SiO_2 溶胶封孔处理研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(10): 612-614
- [13] 郝建民, 陈宏, 张荣军, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层的耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 988-991
- [14] 翟彦博, 钱翰城, 张金彬, 等. AZ31B 镁合金微等离子体氧化陶瓷膜耐腐蚀性研究[J]. 表面技术, 2005, 34(2): 35-37

(上接第13页)

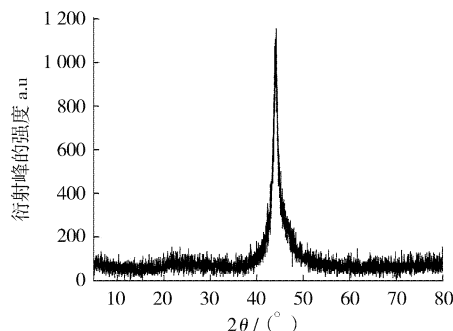


图3 施镀60min镀层的XRD图
Figure 3 XRD patterns of plating for 60 min

3 结 论

1) 化学镀 Ni-Cu-P 在基体上的初期沉积并非单个原子的均匀沉积,而是聚集成原子团后择优沉积,表现在晶界、边界及某些特殊取向处的优先沉积。

2) 初期沉积的原子团小颗粒以环状形态存在,环状颗粒的尺寸为 10^{-7}m 数量级。

3) 在本文的试验条件下,其沉积生长机制可认为是:原子团环状颗粒择优沉积→叠加生长→延伸扩展至大面积区域→覆盖整个区域→最终形成非晶态镀层。

4) 在施镀时, Ni、Cu、P 三种元素的原子优先在基体表面的活化点处吸附、沉积,然后迅速铺展,形成一个基元。各个基元长大至相互接触即形成第1层。由于第1层合金的自催化作用,为下一层镀层的形成提供了能量条件,所以在基元间继续沉积原子,形成新的基元,而后铺展长大形成新的一层,最终成为交错层叠致密的镀层。

[参 考 文 献]

- [1] 张守民, 周永治. NdFeB 磁体防腐蚀研究[J]. 材料保护, 1999, 32(9): 28-30
- [2] 贺学峰. 烧结 NdFeB 永磁材料化学镀防腐研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005. 50-62
- [3] 张朝阳, 魏锡文. 化学镀 Ni-Cu-P 合金的机理研究[J]. 表面技术, 2004, 33(2): 29-32
- [4] Jen Chenchun, Lung Linkwang. Internal stress and adhesion of amorphous Ni-Cu-P alloy on aluminum [J]. Thin Solid Films, 2000, 370(7): 106-110
- [5] Sun hongfei. Electroless Ni-Co-P alloy plating [J]. Materials Protection, 1997, 30(5): 11-13
- [6] 俞素芳, 雷军, 范伟光, 等. 化学镀 Ni-W-P 合金沉积机理初探[J]. 材料保护, 2001, 34(12): 18-19
- [7] 张桂敏, 张安富, 雷家珩. ZrO_2 陶瓷表面化学镀镍沉积机理分析[J]. 兵器材料科学与工程, 2007, 30(1): 51-55
- [8] Lee C Y, Lin K L. Ni-Cu-P and Ni-Co-P as a diffusion barrier between an Al pad and a solder bump [J]. Thin Solid Films, 1994, 21(11): 68-71
- [9] Wang Y W, Xiao C G, Deng Z G. Structure and corrosion resistance of electroless Ni-Cu-P [J]. Plating Surface Finish, 1992, 79: 57-59

专利名称: 环保型化学镀铜镍磷三元合金催化液及其制备方法

专利申请号: 03114124.2 公开号: CN1536100

申请日: 2003-04-07 公开日: 2004-10-13

申请人: 李明

本发明涉及一种金属表面特种合金上的铜镍磷三元合金催化液及其制备方法, 现有技术中的金属表面处理使用的化学方法, 成本高, 工艺复杂、污染环境。本发明主要特征是由硫酸镍、硫酸铜、次亚磷酸钠、柠檬酸钠、醋酸铵制成催化液。该催化液用于特种合金上, 其优点是工艺简单、操作方便、不污染环境、镀层致密、具有高强度、高耐磨性及抗腐蚀性。