

# NdFeB 永磁体表面磁控溅射铝防护镀层性能研究

许伟<sup>1,2</sup>, 代明江<sup>2</sup>, 胡芳<sup>2</sup>

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510081; 2. 广州有色金属研究院 新材料研究所, 广州 510651)

**摘要:** **目的** 研究一种 NdFeB 永磁体表面腐蚀防护技术。**方法** 采用磁控溅射技术,在烧结 NdFeB 永磁体表面沉积一层纯铝防护薄膜,然后对纯铝薄膜进行阿洛丁化学转化复合处理,表征膜层的表面和截面形貌,并研究结构及耐腐蚀性能。**结果** 沉积的 Al 中间层和 Al 薄膜均结构致密,膜/基界面平整,膜层的自腐蚀电流密度为  $3.5 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ,说明纯 Al 薄膜能够对 NdFeB 永磁体提供有效的防护。阿洛丁化学转化可使铝薄膜表面更加致密,自腐蚀电流密度低至  $7.9 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ,进一步提高了纯铝薄膜的防护性能。**结论** NdFeB 永磁体表面磁控溅射镀铝是一种有效且环保的防护技术,可用于替代不环保的电镀防护。

**关键词:** NdFeB 永磁体; Al 薄膜; 磁控溅射; 耐腐蚀

**中图分类号:** TG174.444

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-3660(2014)01-0077-04

## Corrosion Resistance of Aluminum Film on NdFeB Permanent Magnets by Magnetron Sputtering

XU Wei<sup>1,2</sup>, DAI Ming-jiang<sup>2</sup>, HU Fang<sup>2</sup>

(1. Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510081, China;

2. Institute of Surface Engineering, Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To study a kind of technology that can be used to protect the NdFeB permanent magnets. **Methods** Aluminum film was deposited by magnetic sputtering on NdFeB permanent magnets. Surface and cross-section images of aluminum film were observed by a scanning electron microscope (SEM). The corrosion properties of samples were investigated and compared by potentiodynamic polarization and neutral salt spray test. **Results** The results indicated that the corrosion current density of NdFeB specimen coated with pure Al film was approximately  $3.5 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , for the sample coated with Al film and Anodizing chemical conversion film, the corrosion current density was  $7.9 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , which was about 2 orders of magnitude lower than that of the bare NdFeB magnet. The results showed that the pure Al film could provide good protection for the NdFeB substrate, and the Anodizing chemical conversion could make the Al film much denser. **Conclusion** The aluminum coating prepared by magnetic sputtering could effectively protect the NdFeB magnets, and it is a good substitute for the current electroplating technology.

**KEY WORDS:** NdFeB permanent magnet; Al film; magnetic sputtering; corrosion resistance

收稿日期: 2013-08-31; 修订日期: 2013-09-23

Received: 2013-08-31; Revised: 2013-09-23

基金项目: 国家科技支撑计划(2012BAE02B01)

Fund: Supported by the National Key Technology R&D Programme (2012BAE02B01)

作者简介: 许伟(1989—),男,安徽宿松人,硕士,主要研究方向为材料表面技术。

Biography: XU Wei(1989—), Male, from Susong, Anhui, Master, Research focus: material surface technology.

NdFeB 永磁体是继两代 RE-Co 系永磁材料之后开发出的新一代 RE-Fe-B 系永磁材料,其原料丰富,价格低廉,同时具有优异的磁学性能,被广泛应用于新能源、医学、通信、微特电机等领域<sup>[1-3]</sup>。NdFeB 永磁体中的主要组成元素 Nd 化学性质活泼,在环境中极易被氧化;此外,其由硬磁相、富钕相和富硼相组成的多相结构也容易引起晶间腐蚀。NdFeB 永磁体在环境中极差的耐蚀性能已严重阻碍了它在工业应用中的进一步推广,因此提高 NdFeB 永磁体的耐腐蚀性能是一项十分必要且有意义的研究。

目前,提高 NdFeB 永磁体耐腐蚀性能的主要途径有两种:添加合金元素<sup>[4]</sup>和外加防护性镀层<sup>[5-6]</sup>。添加合金元素虽然可以改变富 Nd 相的化学特性及分布状态,从而提高 NdFeB 磁体自身的耐腐蚀性,但这种方法不能从根本上解决 NdFeB 耐蚀性差的问题,甚至添加的某些元素还会损伤磁体的磁学性能。因此,NdFeB 永磁体的腐蚀防护还是以外加防护性镀层为主。电镀因其技术成熟、成本较低的特点被广泛应用于工业生产中 NdFeB 永磁体的表面防护<sup>[7]</sup>,然而电镀废液的排放会对环境造成污染,并且电镀也会在一定程度上损伤磁体的磁学性能,因此国内外的研究者多年来一直致力于开发新的防护技术来取代电镀<sup>[8-10]</sup>。绿色无污染的物理气相沉积技术(PVD)被认为是未来 NdFeB 永磁体防护的开发方向。该技术可以通过控制工艺参数得到致密、厚度均匀、膜/基结合力优异的镀层;同时它还是一种干法镀技术,可以完全避免电镀、化学镀等湿法镀沉积过程中,液体残留在磁体孔隙中的问题。文中采用磁控溅射技术在 NdFeB 永磁体表面沉积纯 Al 薄膜,并采用阿洛丁化学转化后处理工艺对 Al 薄膜进行复合处理,对其耐腐蚀性能进行了研究。

## 1 试验

### 1.1 薄膜的制备

NdFeB 永磁体样品尺寸为  $\phi 23\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ ,先经砂纸逐级打磨至 800<sup>#</sup>,再用金刚石研磨膏抛光至镜面,最后在丙酮中超声波辅助清洗除油。

镀膜设备为 J-1250 型直流脉冲磁控溅射镀膜机,采用高纯柱形铝靶材(纯度大于 99.99%)。本底真空度为  $7.7 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ ,负偏压为 250 V,靶电流为 20 ~ 25 A,所通氩气纯度大于 99.99%。沉积前,将负偏压

升至 800 V,用辉光放电产生的  $\text{Ar}^+$  轰击清洗基体表面 20 min。沉积时,工作气压保持 0.45 Pa。首先沉积 Al 中间层,当负偏压降为 250 V 时,将磁控靶的电流升至 20 A,沉积 30 min;然后将磁控电流升至 25 A,靶电流不变,继续沉积 Al 膜 2 h。

化学转化后处理的溶液为阿洛丁溶液。阿洛丁(广州汉高表面技术有限公司)用量为 8 ~ 12 g/L,处理温度为室温,时间为 100 ~ 120 s。

### 1.2 性能表征

1) 采用 JSM-5910 型扫描电镜(SEM)观察镀层的表面和截面形貌,并测量膜层厚度。

2) 使用 XRL'TRA 型 X 射线衍射仪表征薄膜的晶体结构。

3) 使用 CHI660D 型电化学工作站测试基体和镀层样品的电化学性能,用 Origin 软件分析绘制电化学极化曲线。测试时采用三电极体系:参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极,工作电极为试样。测试溶液为 3.5% (质量分数) 的 NaCl 溶液,扫描速度为 5 mV/s。

4) 根据 GB/T 2423.17—1993,采用 SH-90 型盐雾腐蚀试验箱测试样品的耐盐雾腐蚀性能。试验环境温度为  $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,压力范围为 0.8 ~ 1.2 Pa。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的形貌与结构

NdFeB 永磁体表面沉积的 Al 薄膜微观形貌见图 1。如图 1a 所示,沉积的 Al 膜由大小为 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  的晶粒聚集而成,表面无裂纹和凹坑等缺陷,但是晶粒之间存在一定尺寸的间隙,这将会成为腐蚀液渗入基体的通道。如图 1b 所示,Al 膜表面经转化后变得更加致密,晶粒尺寸变小并出现团聚现象,图 1a 中存在的晶粒间孔隙消失,这有利于阻碍腐蚀液与基体之间的接触。由图 1c 得出,Al 膜的平均厚度约为 5.81  $\mu\text{m}$ ,呈典型的柱状晶结构,薄膜与基体之间的界面平整,结合紧密,而且薄膜与基体之间有一层特别致密的 Al 中间层。这一方面是由于  $\text{Ar}^+$  离子能量较高产生了“离子注入效应”<sup>[11]</sup>;另一方面,在溅射沉积的初始阶段,靶电流为 20 A,靶溅射出来的铝原子较少,而此时的负偏压较高,铝原子以较高的能量撞击基体表面,使得原子在基体表面的迁移能力增加,膜层较为

致密<sup>[12]</sup>。

纯铝防护层后,电流密度降为  $3.5\times10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, 再进行阿洛丁铬酸盐化学转化处理,自腐蚀电流密度进一步降为  $7.9\times10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>。此外,两种镀铝样品的极化曲线上存在明显的钝化区。

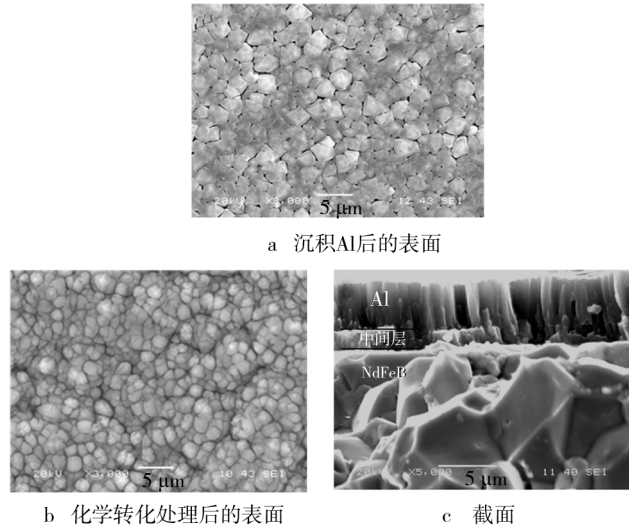


图 1 镀铝样品显微形貌

Fig. 1 SEM topography images of the Al film

图 2 为镀铝 NdFeB 化学转化处理前后的 XRD 图谱。图谱中只有较强的 Al 峰和弱的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰存在,最强的衍射峰出现在  $2\theta=44.75^\circ$  处,其尖锐性说明薄膜晶体取向具有很高的一致性。从图谱中还可以看出,阿洛丁化学转化后处理对 NdFeB 表面 Al 膜的晶体结构基本无影响。

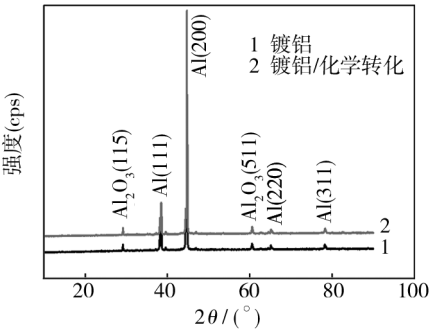


图 2 镀铝样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of NdFeB specimens with Al film

2.2 耐腐蚀性能

对 NdFeB 永磁体样品以及未经和经过化学转化后处理的镀铝 NdFeB 永磁体样品进行电化学测试,得到的动态电位极化曲线见图 3。通过软件对 Tafel 曲线进行拟合分析,得到其自腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )和自腐蚀电流密度( $J_{\text{corr}}$ ),见表 1。根据金属腐蚀的混合电位理论,在阴极过程相似的情况下,腐蚀电位越正,腐蚀电流密度越小,则自腐蚀速率就越小<sup>[13]</sup>。NdFeB 永磁体的自腐蚀电流密度为  $2.36\times10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>,沉积

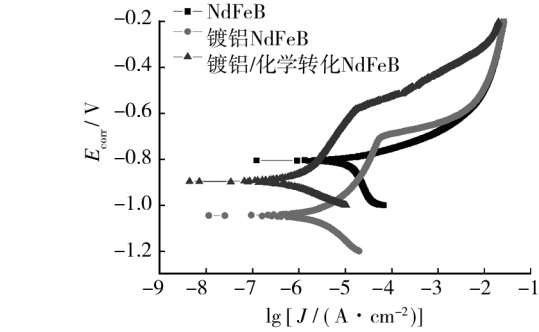


图 3 试样的极化曲线

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of samples

表 1 样品的电化学测试结果

Tab. 1 Polarization data obtained from samples

样品	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
NdFeB	-0.81	$2.36\times10^{-5}$
镀铝 NdFeB	-1.05	$3.5\times10^{-6}$
镀铝 NdFeB 后处理	-0.89	$7.9\times10^{-7}$

为进一步验证 NdFeB 永磁体镀铝及化学转化处理后的耐腐蚀性能,对样品进行中性盐雾试验,结果如图 4 所示。未镀铝 NdFeB 永磁体表面 30 min 后就出现了红锈,24 h 后表面已经完全被腐蚀(见图 4a),这说明 NdFeB 永磁体在没有防护层的情况下,耐腐蚀性能极差。镀铝 NdFeB 样品经 72 h 盐雾试验后才开始出现锈点,100 h 后,暴露区仅出现了少量锈点而非大面积的红锈(见图 4b),说明纯铝镀层能为基体提供一定的保护,使其耐中性盐雾腐蚀的时间延长 3 倍以上。镀铝并化学处理后的 NdFeB 样品经 150 h 中性盐雾腐蚀后,暴露区(黑色虚线框内)未出现红色锈蚀,说明镀铝/化学转化的复合处理可以有效地长时间保护 NdFeB 基体。铝镀层对基体主要起阻隔保护作用,膜层越致密,防护效果越好<sup>[14]</sup>。NdFeB 永磁体表面沉积的纯铝薄膜为柱状晶结构,晶粒之间容易出现间隙并贯穿薄膜,成为腐蚀液渗透到基体的快速通道,导致薄膜的腐蚀防护提前失效<sup>[15]</sup>。采用阿洛丁铬酸盐化学转化处理后,纯铝薄膜和铬酸盐膜对基体起双重防护作用,可以有效地阻挡电解质溶液和基体之间相互接触;同时,可溶性的六价铬化物在 Al 膜的不连续部位对 Al 膜有缓蚀作用,从而延长了耐盐

雾腐蚀的时间。

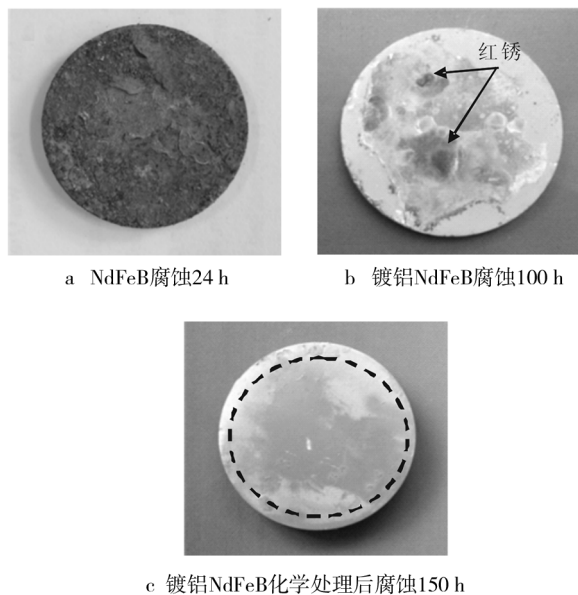


图4 试样经中性盐雾试验后的照片

Fig. 4 Optical images of samples after neutral salt spray test

### 3 结论

1) NdFeB 表面磁控溅射沉积的 Al 膜以柱状晶形式存在,晶粒尺寸约为  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ ,薄膜与基体之间界面平整,沉积的 Al 中间层也较为致密。

2) 磁控溅射镀铝是一种有效提高 NdFeB 永磁体耐腐蚀性能的方法,可以使磁体的自腐蚀电流密度降低 1 个数量级,耐盐雾时间延长 3 倍以上。对镀铝样品再进行阿洛丁化学转化处理,可使铝膜表面更加致密,进一步提高铝膜的耐腐蚀性能,其耐盐雾时间可达 150 h。

### 参考文献

- [1] 张静贤,张同俊,崔琨. NdFeB 永磁材料腐蚀机理与防护[J]. 材料开发与应用,2001,16(4):38—41.  
ZHANG Jing-xian,ZHANG Tong-jun,CUI Kun. Mechanism and Prevention of NdFeB Magnet Corrosion[J]. Development and Application of Materials,2001,16(4):38—41.
- [2] ISOTAHDON E,HUTTUNEN-SAARIVIRTA E,KUOKKALA V T, et al. Corrosion Behaviour of Sintered NdFeB magnets[J]. Materials Chemistry and Physics,2012,135:762—771.
- [3] LI Jin-long,MAO Shou-dong,SUN Ke-fei, et al. AlN/Al Dual Protective Coatings on NdFeB Coated by DC Magnetron Sputtering[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials,

2009,321:3799—3803.

- [4] NI Jun-jie,MA Tian-yu,YAN Mi. Improvement of Corrosion Resistance in NdFeB Magnets through Grain Boundaries Restructuring[J]. Materials Letters,2012,75:1—3.
- [5] ALI A,AHMAD A,DEEN K M. Multilayer Ceramic Coating for Impeding Corrosion of Sintered NdFeB Magnets[J]. Journal of Alloys and Compounds,2009,27(6):1003—1007.
- [6] WANG Yao,DENG Yu-zhou,MA Yuan-tai, et al. Improving Adhesion of Electroless Ni-P Coating on Sintered NdFeB Magnet[J]. Surface & Coatings Technology,2011,206:1203—1210.
- [7] CHEN Jing,XU Ba-jin,LING Guo-ping. Amorphous Al-Mn Coating on NdFeB Magnets: Electrodeposition from  $\text{AlCl}_3\text{-EMIC-MnCl}_2$  Ionic Liquid and Its Corrosion Behavior[J]. Materials Chemistry and Physics,2012,134:1067—1071.
- [8] 杜军,张平,蔡志海,等. 电弧离子镀 ZrN/TiN 涂层对烧结 NdFeB 的耐腐蚀及磨损性能的影响[J]. 粉末冶金技术,2010,28(4):269—272,278.  
DU Jun,ZHANG Pin,CAI Zhi-hai, et al. Effect of Ion Plating ZrN/TiN Multilayer Coating on the Corrosion Resistance and Anti Wear Properties of NdFeB Magnet[J]. Powder Metallurgy Technology,2010,28(4):269—272,278.
- [9] 李金龙,冒守栋,孙科沸,等. 氮分压对钕铁硼表面直流磁控溅射沉积 AlN/Al 防护涂层结构和性能的影响[J]. 中国表面工程,2010,23(3):80—83.  
LI Jin-long,MAO Shou-dong,SUN Ke-fei, et al. Effect of Nitrogen Partial Pressure on Structure and Properties of AlN/Al Protective Coatings on NdFeB by DC Magnetron Sputtering[J]. China Surface Engineering,2010,23(3):80—83.
- [10] XIE Ting-ting,MAO Shou-dong,YU Chan, et al. Structure, Corrosion, and Hardness Properties of Ti/Al Multilayers Coated on NdFeB by Magnetron Sputtering[J]. Vacuum,2012,86:1583—1588.
- [11] 田民波,刘德令. 薄膜科学与技术手册(上册)[M]. 北京:机械工业出版社,1991.  
TIAN Min-bo,LIU De-ling. Handbook of Science and Technology of Film(Part 1)[M]. Beijing:China Machine Press,1991.
- [12] 陈国良,郭太良. 直流磁控溅射制备铝薄膜的工艺研究[J]. 真空,2007,44(6):39—42.  
CHEN Guo-liang,GUO Tai-liang. Process Technology for Al Thin Film Deposited by DC Magnetron Sputtering[J]. Vacuum,2007,44(6):39—42.
- [13] 应华根,罗伟,严密. 烧结 NdFeB 磁体表面化学镀 Ni-Cu-P 合金及防腐性能[J]. 北京科技大学学报,2007,29(2):162—167.



# 氟化石墨烯的研究及其在表面处理方面的应用进展

白瑞, 赵九蓬, 李垚, 牛永安, 张鑫, 寇玉洁

(哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001)

**摘要:** 引用近几年的国内外参考文献对氟化石墨烯的制备方法、表征方法(透射电镜、X射线衍射和红外光谱)进行详尽的综述,并介绍了氟化石墨烯在研究中所遇到的难题。最后对氟化石墨烯在表面涂层的应用和其他领域的应用以及未来发展进行了展望。

**关键词:** 石墨烯; 氟化石墨烯; 制备; 表征; 应用

**中图分类号:** O613.71

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-3660(2014)01-0131-06

## Research of Fluorinated Graphene and Its Applications in Surface Treatment

BAI Rui, ZHAO Jiu-peng, LI Yao, NIU Yong-an, ZHANG Xin, KOU Yu-jie

(Centre for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**ABSTRACT:** Objective Domestic and international references in recent years were reviewed in detail on the preparation methods and characterization methods (transmission electron microscopy, X-ray diffraction and Infrared spectroscopy) of fluorinated graphene. In addition, the challenges in the research of Fluorinated graphene were introduced. Finally, the application of Fluorinated graphene in surface coating and other areas and its future were prospected.

**KEY WORDS:** graphene; fluorinated graphene; preparation; characterization; application

石墨烯是一种新型的且只有1个原子厚度的二维碳纳米结构,近几年它在实验和理论方面引起了科学研究者广泛的关注<sup>[1-2]</sup>。石墨烯独特的纳米结构使其在一些技术领域有潜在的应用前景,如纳米电子学、传感器、纳米复合材料、超级电容器以及储氢材料<sup>[3-4]</sup>。最近一些研究者通过对石墨烯进行化学修饰来调节该材料的化学性能和电性能。例如,在石墨烯电子能带结构中引入带隙可以扩展其在微电子领域中的应用<sup>[5]</sup>。此外,石墨烯功能化可以形成一系列的石墨烯衍生物,利用其对不同分子的选择性响应开启了新的传感器应用时代<sup>[6-8]</sup>。

目前,石墨烯衍生物主要有三大类:氧化石墨烯

(GO)<sup>[9-12]</sup>、氢化石墨烯<sup>[13]</sup>以及最新发现的氟化石墨烯(FG)<sup>[14-17]</sup>。氟化石墨烯可认为是石墨烯部分氟化或全部氟化的结果<sup>[18]</sup>,它保留了部分石墨烯的 $Sp^2$ 结构和自身的 $Sp^3$ 结构。氟化石墨烯是一种二维平面结构,其中碳原子和氟原子是以共价键的形式结合的。作为石墨烯的新型衍生物,氟化石墨烯具有表面能低、疏水性强及带隙宽等优异的物理化学性能<sup>[19]</sup>。同时,氟化石墨烯还具有耐高温、耐腐蚀性、耐摩擦性、化学性质稳定和优异的润滑性,因此可广泛用于高温涂层、抗磨润滑涂层以及耐腐蚀涂层。此外,氟化石墨烯这些独特的性能使其在纳米电子器件、光电子器件以及热电装置等领域具有潜在的应用前

收稿日期: 2013-11-15; 修订日期: 2013-12-15

Received: 2013-11-15; Revised: 2013-12-15

作者简介: 白瑞(1988—),女,陕西榆林人,硕士研究生,主要从事聚酰亚胺/氟化石墨烯复合薄膜的制备及其性能的研究。

**Biography:** BAI Rui (1988—), Female, from Yulin, Shaanxi, Master, Research focus: preparation and performance study of fluorinated graphene/polyimide composite films.