

精密 Nd-Fe-B 永磁体的 HCD 法防蚀涂层

北京有色金属研究总院 张学华 王东辉 潘树明 李东培

本文介绍了用 HCD 方法在精密 Nd-Fe-B 永磁体表面沉积耐高温高压水蒸气腐蚀涂层技术,并研究了涂层和基底近界面处的某些成分和结构特征。

The Corrosion Resistant Coating of Precision Nd-Fe-B Permanent Magnets by HCD Processing

Zhang Xuehua Wang Donghui Pan Shuming Li Dongpei
(Beijing General Research Institute of Non-ferrous Metals, China)

In this paper, a technique about the coating on the surface of the precision Nd-Fe-B permanent magnets by HCD processing is described. The aim is that the permanent magnets are protected from any corrosion in aqueous vapour with high temperature and high pressure. The characteristics of some of the compositions and structures at the regions nearby the coating and the substrate are investigated.

一、前言

Nd-Fe-B 永磁材料是最近 10 年研究成功的最新高磁能积永磁材料。它的内禀矫顽力 (iHc) 可达到 9kOe、最大磁能积 $[(BH)_{\max}]$ 达到 36MGOe 以上, 分别比 SmCo5 稀土钴永磁材料高 3~5kOe 和 27MGOe 以上; 其剩磁 (Br) 也在 12kGs 左右, 且价格远比 Sm-Co 系合金便宜^[1~4]。因此国内外都十分注意该材料的进一步研究与开发。日本 1986 年实际需要量为 50 吨、1987 年增加到 150 吨、预计 1988 年可达到 300 吨^[5~6]。1990 年世界总需求量约为 2300~3000 吨。美国通用汽车公司估计, 如果汽车发动机使用钕铁硼永磁体将导致体积缩小、重量减轻约三分之一, 每辆汽车用 4kg 则年产 1000 万辆汽车就要消耗 40000 吨 Nd-Fe-B 材料^[7]。

但是 Nd-Fe-B 使用性能有个最大缺点, 就是铁基材料一般都具有的锈蚀。由于它是采用粉末冶金方法生产的, 密度只有 $7.3 \sim 7.5 \text{ g/cm}^3$, 致密性较差, 其锈蚀比一般钢铁还严重。因此防锈、耐蚀, 同时保护它的强度是该材料要解决的突出问题之一。目前比较现实可行的方法是通过在 Nd-Fe-B 永磁体表面沉积合适的涂层达到上述目的。本工作即是结合国外一些公司需要的 VDT、VDF 型号精密 Nd-Fe-B 永磁体涂层研究而进行的部分工作。

两种永磁体几何形状如图 1 所示, 主要物理、机

械性能按 GYRM-35 技术标准要求, 如表 1。耐腐蚀性能按以下方法评价。

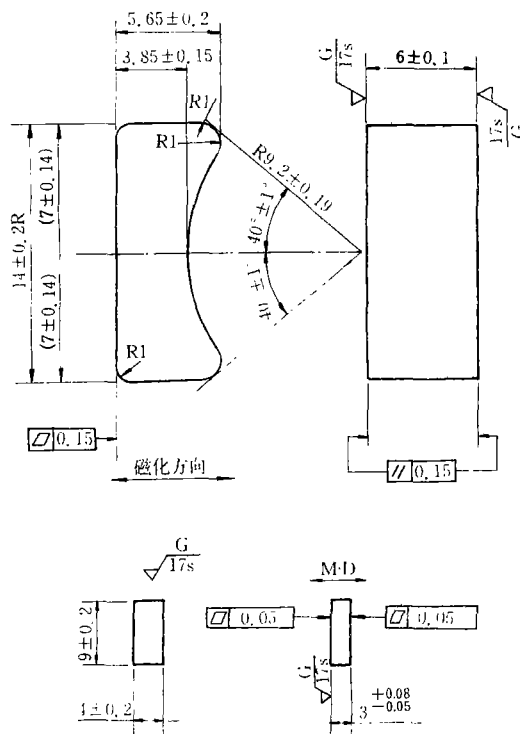


图 1 VDT、VDF 磁体几何形状

表1 Nd-Fe-B的GYRM-35技术标准

参数	Br kGs	BHc kOe	iHc kOe	(BH) _m MGOe	TKBr %/℃
水平	11.8~12.5	7.5	8.0	33~36	-0.125
参数	μr	D(g/cm ³)	H _v (kgf/mm ²)	δ_c (kgf/mm ²)	δ_D (kgf/mm ²)
水平	1.05	7.3~7.5	530	80	24

注: 1kgf/mm²=9.80665MPa

1. 高温高湿试验

于 60℃、90%相对湿度环境中放置 72 小时再在室温放置 16 小时, 目视无锈斑。

2. 蒸气试验

于 120℃、1.02MPa 饱和水蒸气中蒸煮 36 小时, 目视无锈斑。

二、实验过程

用电弧炉真空熔炼制备 Nd_xB_yFe_{100-x-y}(X=14~20, y=0~12)合金铸锭, 经机械粗碎和球磨至 3~4μm, 在平行或垂直磁场中模压成型, 然后将压坯在 Ar 气氛中高温 1100℃ 烧结和 500℃ 时效, 经机加工至图 1 形状及尺寸作为表面涂层的基底。

防护涂层的沉积是在 HCD 离子镀装置上完成的。沉积前真空室极限压强低于 10⁻³Pa, 金属或合金作蒸发原料, 99.999% 纯 Ar 作为工作气体, 以较优条件参数进行离子轰击和薄膜的沉积。

在 VDT 和 VDF 钕铁硼永磁体表面上分别沉积以下几种单一涂层和复合涂层:

单层膜涂层: Al; Al-Mg-M₁, Al-Zn-M₂; Ti;

双层膜涂层: Ti/Al, Ti/Al-Mg-M₁, Ti/Al-Zn-M₂; Cr/Al, Cr/Al-Mg-M₁, Cr/Al-Zn-M₂; Cr-Ni-M₃/Al, Cr-Ni-M₃/Al-Mg-M₁, Cr-Ni-M₃/Al-Zn-M₃。

其中 M₁、M₂ 和 M₃ 代表其它微量金属元素, Mg 和 Zn 都为少量; 斜线前为内层涂层, 后为外层涂层。内涂层一般控制在 1μm 左右, 总涂层厚度 3~10μm; 单层膜涂层厚度 8~25μm。

部分涂层样品进行高温高湿试验, 部分涂层样品

进行蒸气试验。实际上后者较苛刻, 因此是实验的重点。蒸气试验是在高压釜中进行的, 其内保持 120℃ 和 1.02MPa 饱和水蒸气压力。36 小时后取出, 以 2.5 倍放大镜观察样品表面锈蚀情况或用称重法评估耐蚀水平。

涂层样品经日本理学 3070-X 光谱仪面扫描荧光光谱进行成分分析; 用 APD-10 全自动 X-射线衍射仪进行涂层结构分析; 各种涂层试样表面及横截面在 JSM840 型扫描电子显微镜上进行观察和能谱分析。

涂层厚度用 FB-2A 型 β-射线背散射仪测量; 用随炉标样在 >3200kA/m 脉冲场中磁化, 然后用 WX-20 脉冲强磁场测量系统及 CL-6 磁测仪测量磁性。

三、主要结果

当涂层厚度 <8μm 时, 纯 Al 涂层大面积腐蚀并穿透到 Nd-Fe-B 基底, 甚至变成一堆粉末, 难于收集; >20μm 可以经受往高温高湿环境长时间腐蚀和高压釜蒸气试验。膜薄的 (<8μm) Ti 涂层试样表面有少量锈斑; 膜厚的 (~25μm) Ti 涂层试样在局部棱角处有剥落。以 Cr、Cr-Ni-M 为过渡层的 Al 复合涂层通常收到较好效果, 即使涂层更薄些, 例如 8μm 以下也可以。表 2 列出几种涂层、电镀铬以及无涂层的 Nd-Fe-B 磁体腐蚀试验结果。

复合涂层的荧光光谱表明, 涂层中无杂质混入, 就主要成分而言过渡层和外表层分别为 Cr 和 Al。衍射分析表明, 外层结构仍为 Al 的 FCC 点阵, 随其厚度的减薄过渡层的衍射谱线会清楚地显示出 Cr 基固溶体点阵。

图 2 照片是较薄涂层横截面高低倍 SEM 像。图 3~5 同时给出三个典型样品的 SEM 像和对应的某些元素 X 射线面分布, 以便比较。图 5 照片的样品是经过高压蒸气试验以后的。

最终的复合涂层 Nd-Fe-B 永磁体主要性能如表 3 所示。

四、讨论

就 Ti 本身而言, 它是一种很好的耐蚀材料, 且

表2 几种涂层 Nd-Fe-B 永磁体蒸气腐蚀结果

涂层方法	HCD 离子镀						电镀		无涂层
涂层类别	Cr+Al(M)		Cr(M)+Al(M)		Ti		Cr		—
厚度, μm	<8		<8		>25		>100		—
磁体	VDT	VDF	VDT	VDF	—*	VDF	VDT	VDF	VDF*
腐蚀失重, mg	0	0	0	0	51	2	0	0	>1000
目查	无锈点		无锈点		几处锈点	剥落 2mm ²	无锈点		粉化

* 系在 401 所高压釜中 125℃、2.04MPa 饱和水蒸气中腐蚀 38 小时结果。

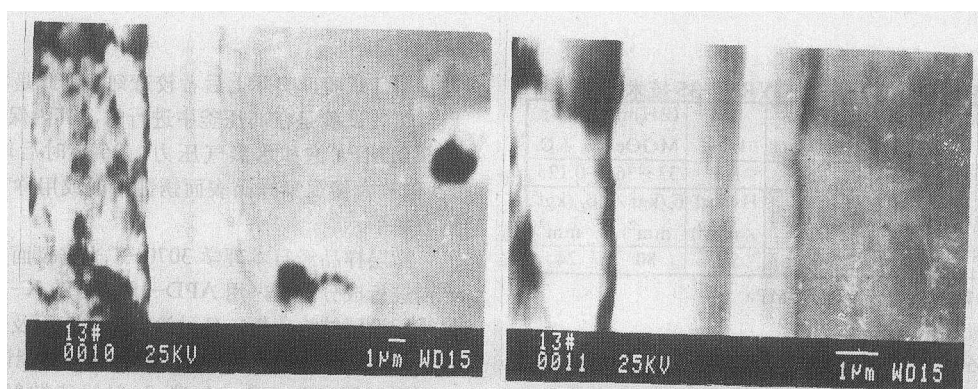


图2 复合涂层 Nd-Fe-B 金相样品二次电子像

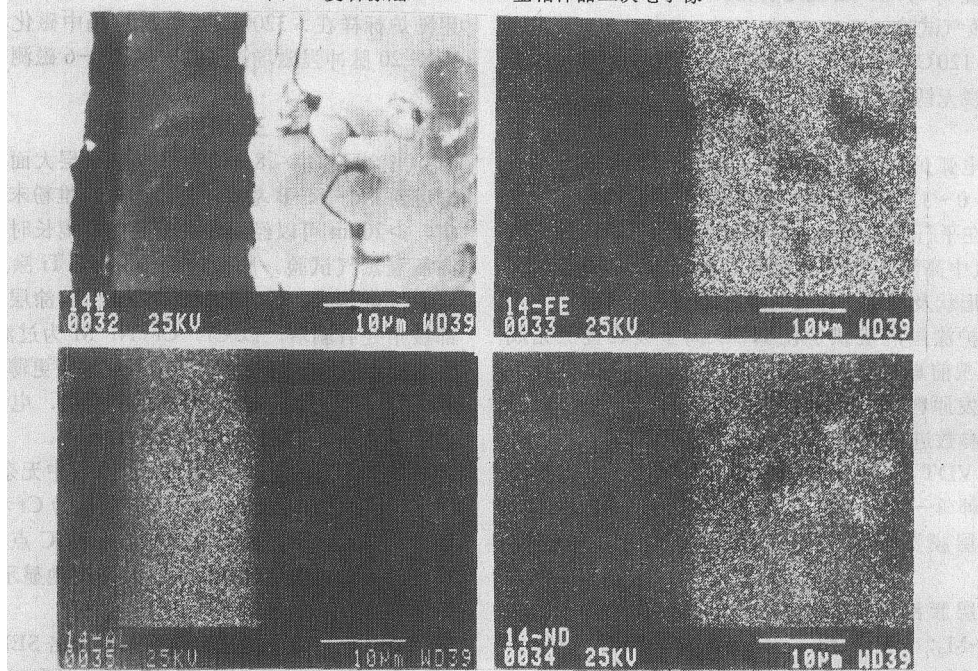


图3 纯 Al 涂层 Nd-Fe-B 横截面二次电子像及某些元素 X-射线面分布

密度小, 非铁磁性。但由于 Ti-Fe 固溶度小、化学及物理性质差异较大, 使 Ti 涂层与 Nd-Fe-B 基底的结合欠佳, Ti 还可能产生氢脆, 腐蚀后样品局部棱角有不同程度的剥落。尽管总体上看试样表面仍保持相当好的光亮, 但 Ti 涂层有耐蚀失效的可能性, 所以未被采用。

铝合金耐腐蚀性能一般是较差的, 但高纯铝和 Al (Mg)、Al (Mn) 合金例外, 此外包铝板多采用 AlZn1 合金, 有较好的耐大气腐蚀性能⁽⁸⁾。铝的热膨胀系数几乎是铁的一倍、钕铁硼的 2~3 倍以上, 尤其是钕铁硼永磁材料膨胀系数与磁化方向有密切关系, 平行和垂直磁化方向的 α 分别为 $3.4 \times 10^{-6}/K$ 和 $-4.8 \times 10^{-6}/K$ 。Fe、Al 原子差异较大, 固溶度也

很小, 即便是用真空离子镀沉积技术在 Nd-Fe-B 基底上直接沉积铝涂层其结合程度也是较差的, 虽然选用适当离子轰击条件和增加膜厚可以明显改善附着强度^(9,10), 但在较苛刻的腐蚀条件下仍不尽满意。从图 3 照片看到纯 Al 涂层和 Nd-Fe-B 基底界面很分明, X-射线面扫描表明 Nd、Fe 和 Al 没有明显地向对方扩散。Cr-Al 间固溶度是 Fe-Al 间的一倍以上⁽¹¹⁾, 在 Cr-Ni-M 合金基底上沉积 Al 涂层会有更好的结合。另一方面 Cr、Ni 等过渡金属与 Fe 或 Fe 基合金易形成范围很宽的固溶体, 除个别例外其膨胀系数大都为 $几 \times 10^{-6}/K$, 故 Cr-Ni-M 涂层与 Fe 基合金基底结合很牢固。用 HCD 方法沉积铬无论在硬度方面还是在耐蚀性方面都比电镀硬铬无

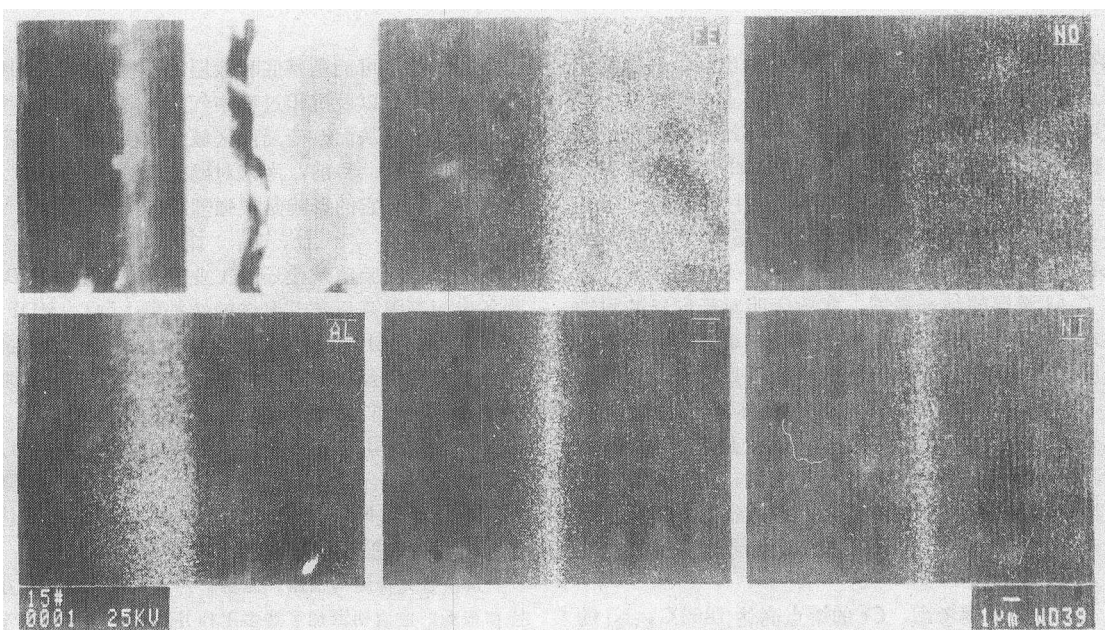


图4 Cr(M)/Al(M)复合涂层 Nd-Fe-B 横截面二次电子像及某些元素的 X-射线面分布

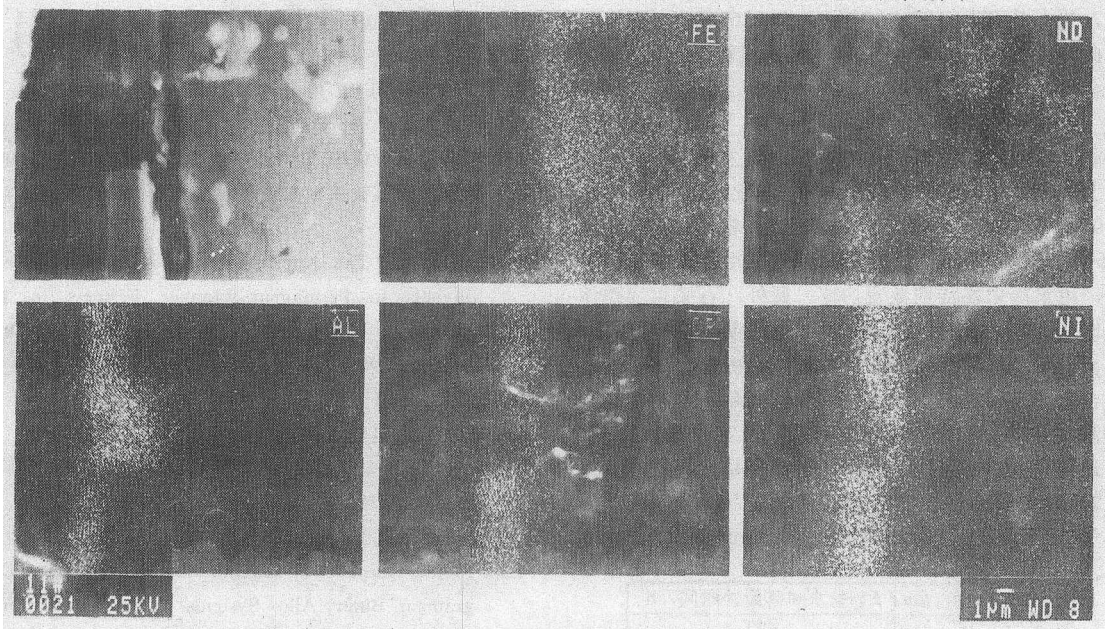


图5 腐蚀试验后的复合涂层 Nd-Fe-B 横截面二次电子像及某些元素 X-射线面分布

表3 Nd-Fe-B 永磁体涂涂层前后的主要性能

类别	成分	厚度 μm	耐高温高 湿腐蚀性	耐高温高压 蒸气腐蚀性	iHC kOe	Br kGs	(BH) _m MGoe
无涂层	—	—	非常不好	几成粉末	13	11.6	33
涂层	Cr(M)+Al(M)	5~8	良好	良好	13	11.6	30~33

逊色⁽¹²⁾。图5照片显示出受热过程中样品内部气孔迁移至表面附近连通而局部崩裂,此时涂层仍与基底

结合在一起,其强度比Nd-Fe-B本身还好。蒸气腐蚀试验证明Cr(M)/Al(M)复合涂层有很好的

结合强度和耐蚀性能。从高压釜中取出后,表面既无锈点也无剥落和打卷现象,完全比得上电镀厚铬。二次电子背散射形貌像表明与腐蚀前相比没有变化。图4和图5均清楚表明沉积过程中Cr、Ni等和Nd、Fe(尤其是Nd)向对方扩散、发生显著的原子迁移,其扩散带远大于Cr(M)涂层本身厚度。Al(M)和Cr(M)两层涂层之间也有一定的扩散,提高了Al涂层的结合强度。实验表明对于同样的耐蚀要求可以减薄厚度三倍。同样厚度的电镀铬试样疲劳强度仅为PVD沉积铬涂层试样的四分之一,电镀铬较PVD复合涂层Nd-Fe-B永磁体单重增加5%;此外,就原子磁化系数而言,Al仅是Cr的十分之一,对于保持原钕铁硼磁性能更有利。所以复合涂层与纯Al单一涂层或纯Cr单一涂层都很不相同,用微米厚度Cr-Ni-M作为Al(M)涂层过渡层是理想的。

从工艺角度考虑,Cr的熔点高达1863℃、Ni的熔点仅1455℃,它们的饱和蒸气压却刚好与熔点相反,当分压强为 10^{-3} 托时分别为1267℃和1357℃。因此用Cr-Ni-M合金作蒸发源材料较之用纯Cr更为合理,容易制备满足要求的涂层。

纯铝熔点虽然不高(660.37℃),其饱和蒸气压却很低, 10^{-3} 托相应于1082℃,蒸发潜热也很大,约为2000cal/g⁽⁸⁾。实际上,蒸发铝的温度都在1100~1200℃。由于纯铝导热系数高达0.54cal/cm·s·℃,为Fe及其合金的几倍乃至十倍,用水冷坩埚特别耗费功率。此外,石墨坩埚作熔池时,Al易“爬坩”,且与石墨反应生成黄色的Al₃C₄,使坩埚过早破坏⁽¹³⁾。Al的物理、化学性能对合金元素很敏感⁽¹⁴⁾,兼顾保持高耐蚀性和易蒸发控制,在Al中添加少量合金元素可实现这一目的,不过需掌握一定技术诀窍。美国MIL-C-83488标准对Al涂层耐蚀性能的要求见下表。实验表明,耐蒸气36小时腐蚀的纯Al涂层相当于MIL一级要求。

级	涂层厚度, μm	5%盐水喷雾耐蚀时间, h
1	25	672
2	13	504
3	8	336

当作为基底的Nd-Fe-B的iHc、Br和(BH)_m涂涂层前分别达到1.3kOe、11.6kGs和33MGoe以上时,涂后复测发现前两个物理量无任何变化,而最大磁能积却略降至30MGoe左右,相应的回线肩部

发生“钝化”。可能是基底和涂层相互扩散改变了基底界面附近成分以及沉积过程中气孔向界面附近迁移形成孔洞、裂缝从而改变局部区域结构引起的,这还有待进一步研究。目前,尚未对硼的行为进行研究,完全有理由预见它的影响是很强烈的。

五、结 论

不论是实验室规模还是工业规模都能用HCD法制备出耐高温高压蒸气腐蚀的钕铁硼VDT、VDF永磁体。Cr(M)/Al(M)复合涂层较单一Al涂层具有更好的结合强度和耐腐蚀性,对于同样的耐蚀要求复合涂层可以比单一Al涂层或电镀铬薄得多。涂层与Nd-Fe-B之间和复合涂层内均发生了明显的质量迁移过程。合金作蒸发源材料也使工艺更加合理。

涂层对于Nd-Fe-B磁性能基本没有影响,退磁曲线形状少许变化尚有待进一步研究。

这项研究得到马福康、万群、卢忠效等同志的大力支持和帮助;应启明参加了许多工作并就若干有关问题曾与作者进行有益讨论;研究生邹鸿、曹汉龙也参加了部分工作。作者向他们表示衷心感谢。

参考文献

- (1) Croat J.J., IEEE Trans. Mag. MAG-18, 1982, 1442.
- (2) Croat J.J., J. Appl. Phys., 53, 1982, 2404.
- (3) Koon N.C., IEEE Trans. Mag. MAG-18, 1982, 1448.
- (4) 冶金工业部钕铁硼永磁材料鉴定会议资料, 1984.7, 北京。
- (5) Batoux B., The Appropriate Location of Nd-Fe-B Magnets in Permanent Magnet Business in The Gorham International Conference, 3, 1985, California, USA.
- (6) 金属时评(日), No 1318, 1987, 1.
- (7) 日经新材料(日), No 15, 1986, 40~48.
- (8) 轻金属材料加工手册编写组编, 轻金属材料加工手册, 冶金工业出版社, 北京, 1979.
- (9) 翟乐恒等, 真空, No2, 1984, 19.
- (10) Metals Handbook 8th Edition, Vol. 8, Phase Diagrams of Binary Alloy Systems, prepared under direction of the ASM Handbook Committee, 1973.
- (11) 韩刚, 真空, No2, 1982, 62.
- (12) 小宫 宗治, 金属表面技术(日), 29(4), 1978, 2.
- (13) Moriya Y., Okuma O. and Sugiura K., AVS, 1961, Transaction, 1055.
- (14) Б.Г.李夫舍茨编, 王润译, 金属与合金的物理性能, 中国工业出版社, 1961, 第一版。