

doi:10.3969/j.issn.1003-5060.2015.08.008

# NdFeB 磁控溅射 SiC 薄膜的结构及耐腐蚀性能

陶磊<sup>1</sup>, 李合琴<sup>1</sup>, 黄依琴<sup>1</sup>, 左敏<sup>1</sup>, 柏佩文<sup>1</sup>, 陈静武<sup>2</sup>

(1. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽合肥 230009; 2. 安徽大地熊新材料股份有限公司, 安徽合肥 231500)

**摘要:**文章采用射频磁控溅射法在烧结钕铁硼表面沉积 SiC 薄膜, 将制备的薄膜分别在 200、400 °C 氩气气氛中退火 120 min。用 X 射线衍射仪和原子力显微镜表征薄膜的结构和形貌, 并研究了镀膜 NdFeB 在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。动电位极化曲线结果表明, 未镀膜 NdFeB 试样的自腐蚀电流密度为  $1.37 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> 左右, 而镀膜未退火试样的自腐蚀电流密度约为  $1.54 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>。结果表明, 在快速且破坏性强的腐蚀情况下, 镀膜试样抗腐能力比未镀膜好。

**关键词:**钕铁硼; SiC 薄膜; 射频磁控溅射; 耐腐蚀性

**中图分类号:** TF125.8

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1003-5060(2015)08-1040-05

## Structure and corrosion resistance of SiC thin film coated on NdFeB by magnetron sputtering

TAO Lei<sup>1</sup>, LI He-qin<sup>1</sup>, HUANG Yi-qin<sup>1</sup>, ZUO Min<sup>1</sup>, BAI Pei-wen<sup>1</sup>, CHEN Jing-wu<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Earth-Panda Advance Magnetic Material Co., Ltd., Hefei 231500, China)

**Abstract:** The SiC thin film was prepared on sintered NdFeB by RF magnetron sputtering. Then they were annealed at 200 °C and 400 °C for 120 min under argon atmosphere. The structure and morphology of the SiC thin film were studied by XRD and AFM. The corrosion resistance of the NdFeB specimen coated with SiC layer in a NaCl solution was also studied. The potentiodynamic polarization curve showed that the corrosion current density of NdFeB was approximately  $1.37 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, however the corrosion current density was approximately  $1.54 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> for the NdFeB specimen coated with SiC layer without annealing. The result shows that the NdFeB specimen coated with SiC layer presents better resistance to the fast and destructive corrosion than the bare NdFeB.

**Key words:** NdFeB; SiC thin film; RF magnetron sputtering; corrosion resistance

NdFeB 永磁材料因其优异的磁性能已发展成为一种重要的功能材料, 广泛应用于电子、通信、计算机、交通及医疗等领域<sup>[1-3]</sup>。在近 20 多年的研究中, 其磁性能指标不断刷新, 磁能积从 238 kJ/m<sup>3</sup> (30 MGOe) 发展到目前的磁能积大于 440 kJ/m<sup>3</sup> (55 MGOe), 是磁性材料中发展最快的。日本在钕铁硼(NdFeB)磁体方面的研究发展最为迅速<sup>[4-6]</sup>。但 NdFeB 合金的化学稳定性差,

在日常使用条件下容易发生氧化, 当处于湿热的气氛中时会发生严重的电化学腐蚀<sup>[7-9]</sup>。人们借助于电镀、化学镀以及阴极电泳等方法在 NdFeB 基体上形成一层保护性涂层, 从而减缓了基体的腐蚀。目前国内外 NdFeB 基体的防护方法主要是电镀 Ni、Zn 层及其钝化, 化学镀 Ni-P 合金层以及阴极电泳防护镀层<sup>[10-11]</sup>。但是这些方法不仅会影响材料的磁学性能, 更会带来环境问题, 而物

**收稿日期:** 2014-06-30; **修回日期:** 2014-07-14

**基金项目:** 安徽省自然科学基金资助项目(090414182); 安徽省高校自然科学基金资助项目(KJ2009A091; KJ2012A228)和合肥工业大学产学研校企合作资助项目(13-332)

**作者简介:** 陶磊(1990—), 男, 安徽安庆人, 合肥工业大学硕士生;

李合琴(1956—), 女, 山东陵县人, 博士, 合肥工业大学教授, 博士生导师。

理气相沉积法制备防护层可以避免电镀液引起的环境污染。SiC 材料具有禁带宽度大、击穿电压高、电子迁移率高、热导率高、抗辐射能力强、耐磨损、耐高温氧化及耐腐蚀等优良的物理化学性能,在光电子集成器件和微电子机械系统(MEMS)等方面具有广阔的应用前景<sup>[12-13]</sup>,能增强航天器材料表面的抗氧化性能,同时 SiC 还可用作聚变堆耐辐射材料,有研究采用热蒸发镀膜法在钕铁硼表面镀 Al、Ti/Al 和 Ni/Al 涂层。然而,采用磁控溅射法在钕铁硼基体上沉积 SiC 薄膜的报道<sup>[14-16]</sup>并不多。本文采用磁控溅射技术在 Nd-Fe-B 基体上沉积 SiC 薄膜,并研究沉积工艺对薄膜结构、形貌及耐腐蚀性能的影响。

## 1 试 验

### 1.1 薄膜的制备

实验设备为 FJL560B1 型超高真空磁控与离子束联合溅射设备。靶材为 SiC 烧结靶(纯度 99.5%),直径为 60 mm。溅射气体为氩气(纯度 99.99%),基底是规格为 10.5 mm×6.5 mm×1.2 mm(未充磁)的商用 48M 型烧结 NdFeB 磁性材料,其具体成分见表 1 所列。

表 1 48M 型钕铁硼的成分

成分	Pr,Nd	B	Dy	Fe	其他
$w/\%$	29~30	1.0~1.1	1.5~2.0	65~66	0.5~3.0

NdFeB 基底表面 SEM 图如图 1 所示。

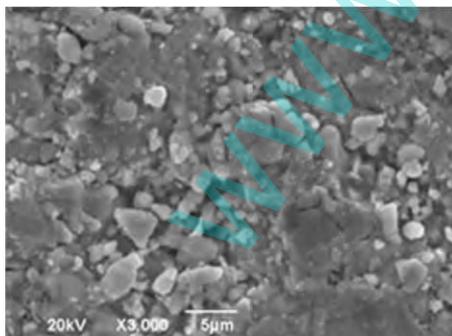


图 1 NdFeB 表面 SEM 形貌

由图 1 可看出,钕铁硼主要有 3 相,分别为  $Nd_2Fe_{14}B$  主相、富 B 相和富 Nd 相。而在室温下,钕铁硼以电化学腐蚀为主,由于钕铁硼中各相的电化学电位不同,在电化学环境下,富 Nd 相和富 B 相相对于  $Nd_2Fe_{14}B$  主相来说作为阳极,优先发生腐蚀。由于富 Nd 相和富 B 相分布在主相

晶界处,在电化学腐蚀过程中阳极与阴极的面积差异很大,少量晶界相作为阳极承担了很大的腐蚀电流密度,加速了晶界腐蚀。晶界相腐蚀后,主相晶粒失去了与周围晶粒间的结合而脱落<sup>[17]</sup>。

镀膜前,烧结 NdFeB 试样经机械打磨、抛光后,依次在丙酮和酒精中超声清洗 10 min 并吹干。实验本底真空为  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa,薄膜沉积前先进行 15 min 预溅射;然后在室温下沉积 SiC 薄膜。溅射工艺参数如下:工作压力为 0.5 Pa;沉积时间为 90 min;射频功率为 150 W;氩气流量为 60 mL/min。镀膜后的 NdFeB 试样(1<sup>#</sup>)放入 GSL-1400X 管式炉中,分别在 200、400 °C 氩气气氛中退火 120 min,试样分别记为 2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>。

### 1.2 薄膜结构与性能表征

本实验采用日本理学 18 kW D/Max 2 500 V 型 X-Ray 衍射仪( $CuK\alpha_1, \lambda = 0.154\ 06\ nm$ )分析薄膜的晶体结构;使用 CSPM5500A 型原子力显微镜扫描观察薄膜试样的表面形貌,采用 JSM-6490LV 扫描电子显微镜观察镀膜前钕铁硼材料的形貌;采用 PFM12 型超高矫顽力永磁脉冲测试仪测量钕铁硼的磁学性能(剩余磁感应强度、矫顽力、最大磁能积)。

电化学测试采用上海辰华 CHI660D 型电化学工作站,测定试样在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线及交流阻抗谱,测试温度在  $(25 \pm 3)^\circ C$ 。测试采用饱和 Ag/AgCl 电极作为参比电极,铂电极作为对电极,试验中试样(工作电极)与腐蚀液接触部分面积为  $0.67\ cm^2$ ,试样其余部分用绝缘材料(502 胶水或者 AB 胶)覆盖,如图 2 所示。动电位极化曲线测试前将工作电极置于溶液中放置 1 h 以获得稳定的电位,测试电位扫描范围为  $-1.2 \sim -0.2\ V$ ,扫描速度为  $0.01\ V/s$ 。

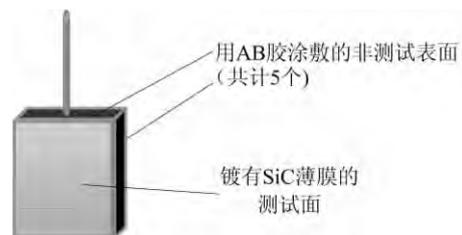


图 2 工作电极示意图

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 磁学性能

不同试样的磁学性能见表 2 所列。由表 2 可

知,镀 SiC 薄膜的 NdFeB 试样的磁学性能略低于未镀膜 NdFeB,一方面由于镀膜过程中等离子体对试样表面轰击,使得试样的内部磁畴方向发生变化,另一方面是镀膜前对基底 NdFeB 试样进行磨制、抛光,基底磁性材料试样的厚度降低。

表 2 不同试样的磁学性能

试样编号	剩余磁感应强度/T	矫顽力/(kA·m <sup>-1</sup> )	最大磁能积/(kJ·m <sup>-3</sup> )
NdFeB	1.314	1.191	318.0
1 <sup>#</sup>	1.310	1.054	312.9
2 <sup>#</sup>	1.309	1.078	305.7
3 <sup>#</sup>	1.292	1.123	303.1

## 2.2 SiC 薄膜结构与形貌

未退火 SiC 薄膜试样以及在氩气中经过 200、400 °C 退火后的 XRD 图谱如图 3 所示。

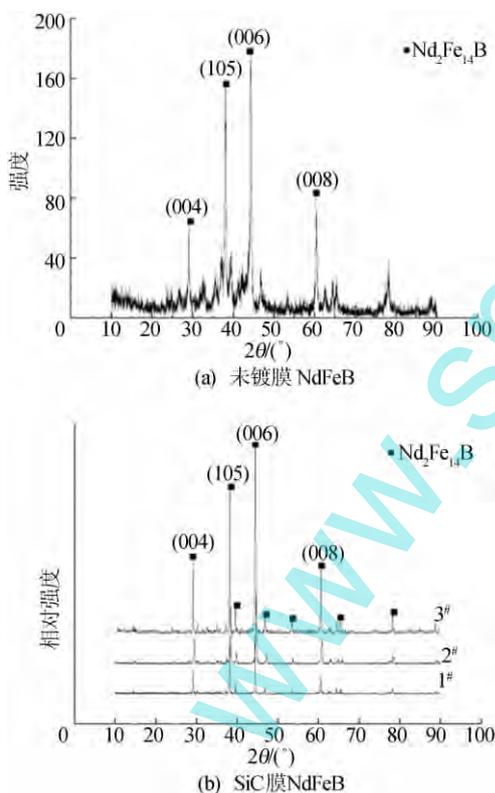


图 3 不同试样在不同退火温度下的 XRD

由图 3 可以看出,主相 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 在 2θ 为 44.5° 处有(006)一个特征峰,未经退火、200 °C、400 °C 退火的薄膜试样只有 NdFeB 主相 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 的衍射峰,说明在 400 °C 以下 SiC 薄膜是非晶态的。

未退火 SiC 薄膜试样以及在氩气中经过 200、400 °C 退火后的 AFM 图如图 4 所示,图 4 中扫描

范围为 5 μm×5 μm。由图 4 可知,单层膜未退火的均方根粗糙度为 5.3 nm,平均颗粒直径为 201 nm;经过 200 °C 退火的均方根粗糙度为 5.9 nm,平均颗粒直径为 226 nm;而经过 400 °C 退火的均方根粗糙度为 6.7 nm,平均颗粒直径为 230 nm。上述结果表明相对于未退火的 SiC 薄膜,经过 200、400 °C 退火的颗粒变大。

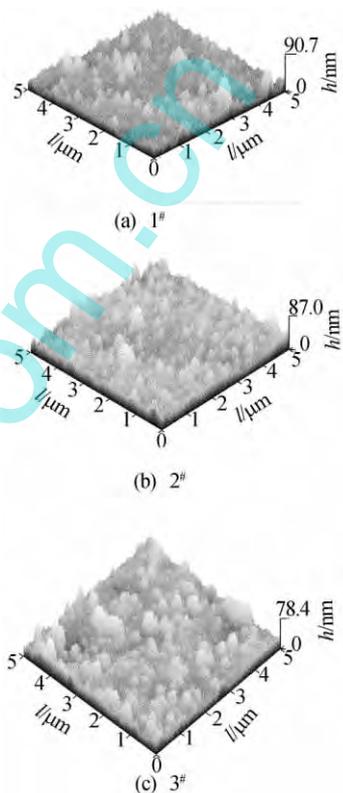


图 4 NdFeB 上 SiC 单层膜的 AFM 图

## 2.3 耐腐蚀性能

### 2.3.1 动电化学极化曲线

未镀膜 NdFeB 以及镀膜 NdFeB 试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1 h 后测得的动电化学极化曲线如图 5 所示。采用 Tafel 外延法拟合曲线,得到试样在 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  和自腐蚀电流密度  $I_{\text{corr}}$  见表 3 所列。未镀膜试样的自腐蚀电流密度约为  $1.37 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , SiC/NdFeB 未退火试样的自腐蚀电流密度约为  $1.54 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ,比未镀膜试样小近 2 个数量级,当退火温度为 200 °C 时,其自腐蚀电流密度约为  $7.21 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ,而退火温度为 400 °C 时,其自腐蚀电流密度约为  $3.97 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 。由此可见,SiC 涂层退火温度适当,不仅提高了 Nd-Fe-B 的腐蚀电位,而且降低了腐蚀电流密度。这

表明 SiC 薄膜可以有效提高钕铁硼的耐腐蚀性能。其中退火温度为 400 °C 时,钕铁硼的耐腐蚀性能提高最为显著。由图 1 可知,钕铁硼基底存在很多孔隙,而在基底表面沉积 SiC 薄膜会有效填充基体孔隙,阻止腐蚀液进入基体孔隙,防止腐蚀液对基体造成的影响。由于 SiC 薄膜是在室温下溅射的,原子迁移困难,所以会保持沉积时形成的缺陷和空洞,随着退火温度的升高,薄膜表面逐渐发生原子扩散,SiC 颗粒会长大,SiC 颗粒之间的孔洞会降低,从而使得钕铁硼的耐腐蚀性提高。由表 3 还可以看出,随退火温度的升高,腐蚀电流密度也在逐渐降低,腐蚀电位正移,当退火温度为 400 °C 时,发现腐蚀电流密度值最小,此时其耐腐蚀性能最佳。

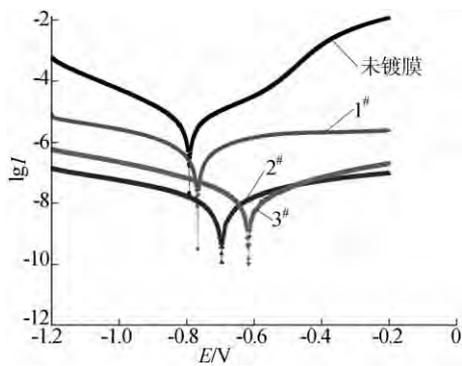


图 5 镀 SiC 单层膜和未镀膜 NdFeB 的动电位极化曲线

表 3 试样的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度

试样编号	$E_{corr}/V$	$I_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$
NdFeB	-0.78	$1.37 \times 10^{-6}$
1#	-0.87	$1.54 \times 10^{-8}$
2#	-0.73	$7.21 \times 10^{-9}$
3#	-0.61	$3.97 \times 10^{-9}$

2.3.2 交流阻抗谱

电化学阻抗谱研究电化学系统的基本思想是将电化学系统看作一个等效电路来分析电化学系统结构和电极过程的性质,如果电极过程由电荷传递过程所控制,扩散过程引起的阻抗可忽略,则电化学系统的简化等效电路如图 6 所示。

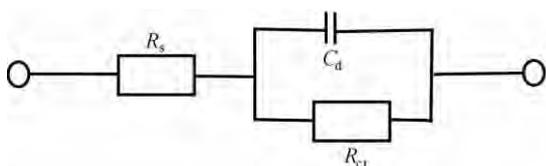


图 6 等效电路模拟

其中,  $R_s$  为溶液电阻,即对电极和工作电极之间的电阻;  $C_d$  为双电层的电容,即工作电极与溶液之间的相界面、工作电极与溶液之间的界面电容,两块“极板”为镀层表面与被镀层电极吸附的离子的中心所形成的面;  $R_{ct}$  为电化学反应的电荷传递电阻。

电路的阻抗表达式为:

$$Z = R_s + [(1/R_{ct}) + j\omega C_d]^{-1} \quad (1)$$

由(1)式可得:

$$Z = R_s + [R_{ct}/(1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2)] - j[\omega C_d R_{ct}^2 / (1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2)] \quad (2)$$

虚部和实部分别对应于电极的电容和电阻,则有:

$$(Z' - R_s - R_{ct}/2)^2 + (-Z'')^2 = (R_{ct}/2)^2 \quad (3)$$

阻抗谱的 Nyquist 图为半圆形式,圆心在实轴  $(R_s + R_{ct}/2, 0)$ ,原点到半圆的起点对应于溶液电阻的数值  $(R_s)$ ,主要与溶液自身、测试温度和电极摆放位置有关。在高频区为电极反应动力学,有个半圆部分,对应的是电荷转移过程,半圆越大,电阻就越大,耐腐蚀性能越好,所以半圆直径能反映涂层电化学腐蚀阻力的大小<sup>[18-19]</sup>。为进一步验证试样的耐腐蚀性能,选取了镀膜 400 °C 退火试样与未镀膜的 NdFeB 基底在 3.5% NaCl 溶液中进行交流阻抗谱测试,测试结果如图 7 所示。

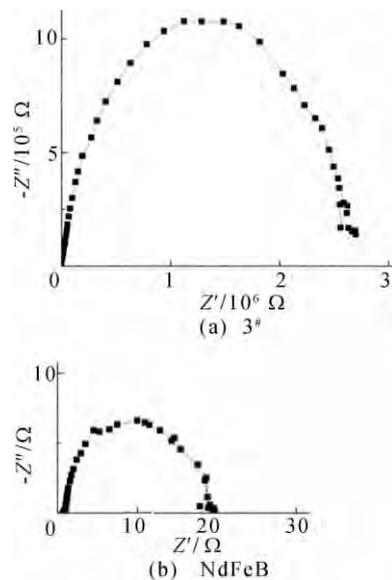


图 7 NdFeB 和退火 SiC/NdFeB 的电化学阻抗谱

由图 7 可以看出,试样的交流阻抗谱呈半圆形轮廓,为单一阻抗谱,表明试样在 NaCl 溶液中的腐蚀过程为电化学控制。NdFeB 基底显示的

是一个很小的半圆,而 400 °C 退火镀膜试样的圆弧半径远大于 NdFeB 基底,说明 400 °C 退火镀膜试样的薄膜电阻值远大于未镀膜的 NdFeB 基底,从而得出镀有 SiC 薄膜的试样具有较好的抵抗介质的能力,涂层作为一个屏蔽层,隔绝了腐蚀介质与基体的直接接触,从而保护 NdFeB 基体免受腐蚀。综合而言,镀 SiC 薄膜并且经过 400 °C 退火后能提高 NdFeB 的耐腐蚀性能。

### 3 结 论

XRD 图谱表明:未经退火、200、400 °C 退火的薄膜试样只有  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  主相的衍射峰,说明退火温度在 400 °C 以下, SiC 薄膜是非晶态的。

磁学性能测试表明:镀有 SiC 薄膜的 NdFeB 试样磁学性能略低于未镀膜 NdFeB。

AFM 图谱表明:相对于未退火的 SiC 薄膜,经过 200、400 °C 退火的颗粒变大,表面粗糙度升高,薄膜表面变得粗糙。

动电极化曲线测试结果表明:在中性溶液快速且破坏性强的腐蚀情况下,与未镀膜相比,镀有单层 SiC 薄膜且经不同退火处理的试样具有更好的抗腐蚀性能,实验表明镀有单层 SiC 薄膜在退火温度为 400 °C 时,其抗腐蚀性能最好。

交流阻抗谱测试结果表明:镀有 SiC 薄膜并且经过 400 °C 退火后的试样比未镀膜的 NdFeB 基底电化学腐蚀阻力更大,说明镀膜可提高耐腐蚀性能。

### [参 考 文 献]

- [1] Xu J L, Huang Z X, Luo J M, et al. Effect of titania particles on the microstructure and properties of the epoxy resin coatings on sintered NdFeB permanent magnets[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 355: 31–36.
- [2] Pan Mingxiang, Zhang Pengyue, Ge Hongliang, et al. First-order-reversal-curve analysis of exchange-coupled SmCo/NdFeB nanocomposite alloys[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 361: 219–223.
- [3] Jim J W, Kim S H, Song S Y, et al. Nd-Fe-B permanent magnets fabricated by low temperature sintering process [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 551: 180–184.
- [4] 王公平,李文波,刘卫强,等. 放电等离子烧结 NdFeB 磁体的烧结特征研究[J]. *功能材料与器件学报*, 2011, 17(3): 328–332.
- [5] Cheng Yuanyuan, Pang Xiaolu, Gao Kewei, et al. Corrosion resistance and friction of sintered NdFeB coated with Ti/TiN multilayers[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 550: 428–434.
- [6] Wang G P, Liu W Q, Huang Y L, et al. Effects of sintering temperature on the mechanical properties of sintered NdFeB permanent magnets prepared by spark plasma sintering[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 349: 1–4.
- [7] Chitrada K, Raja K S, Pesic B, et al. Corrosion behavior of surface modified NdFeB permanent magnet in dilute chloride environments [J]. *Electronchimica Acta*, 2014, 123: 23–32.
- [8] Chen E, Peng K, Yang Wulin, et al. Corrosion resistance of sintered NdFeB magnets with various surface coatings[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 492: 263–267.
- [9] 杜 军,张 平,赵军军,等. NdFeB 基体 ZrN 涂层的耐腐蚀性能[J]. *中国表面工程*, 2009, 22(5): 40–44, 49.
- [10] Yang H, Mao S, Song Z. The effect of absorbed hydrogen on the corrosion behavior of sintered NdFeB magnet[J]. *Material and Corrosion*, 2012, 63(4): 292–296.
- [11] Akin H, Ozdemir A K. Effect of corrosive environments and thermocycling on the attractive force of four types of dental magnetic attachments [J]. *Journal of Dental Sciences*, 2013, 8(2): 184–188.
- [12] Goswami R, Li C H, Jernigan G, et al. Solid phase epitaxial growth of 3C-SiC thin film on Si and annihilation of nanopores[J]. *Acta Materialia*, 2014, 65: 418–424.
- [13] Ogihara H, Wang H, Saji T. Electrodeposition of Ni-B/SiC composite films with high hardness and wear resistance [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 296: 108–113.
- [14] 李合琴,都 智,储汉奇,等. 奥氏体不锈钢上功能梯度 SiC 薄膜的制备和性能[J]. *材料热处理学报*, 2012, 33(1): 150–154.
- [15] 沙振东,吴雪梅,诸葛兰剑. 退火温度对 SiC 薄膜结构和光学特性的影响[J]. *微细加工技术*, 2006(1): 23–26.
- [16] Li Jinlong, Mao Shoudong, Sun kefei, et al. AlN/Al dual protective coatings on NdFeB by DC magnetron sputtering [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, 321(22): 3799–3803.
- [17] 宋振纶. NdFeB 永磁材料腐蚀与防护研究进展[J]. *磁性材料及器件*, 2012, 43(4): 1–6, 13.
- [18] 崔晓莉,江志裕. 交流阻抗谱的表示及应用[J]. *上海师范大学学报:自然科学版*, 2001, 30(4): 53–61.
- [19] 贺格平,梁燕萍,刘 男. 铝表面防护性稀土铈转化膜的研究[J]. *材料保护*, 2008, 41(5): 1–3.

(责任编辑 闫杏丽)