

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.11.002

封孔处理对钕铁硼永磁材料化学镀Ni-Zn-P镀层耐蚀性的影响

王宏^{1*}, 刘继超²

(1.大同煤炭职业技术学院 机电工程系,山西 大同 037003; 2.燕京理工学院,河北 廊坊 065202)

摘要: 在钕铁硼永磁材料表面化学镀Ni-Zn-P镀层,为了进一步提高镀层耐蚀性,镀后进行封孔处理。在封孔过程中,采用不同方式搅拌封孔液,表征了封孔处理前后镀层的表面形貌和孔隙率,并测量了封孔处理前后镀层的极化曲线和阻抗谱。结果表明:采用磁力和超声波搅拌封孔液,封孔处理后镀层与未封孔镀层相比表面的微孔数量明显减少,孔隙率降低,对腐蚀介质的敏感性和腐蚀倾向性减弱,耐蚀性明显提高。相比之下,在封孔过程中采用超声波搅拌封孔液能实现更好的封孔效果,封孔处理后镀层的孔隙率最低,约为1.04%,其耐蚀性更好。

关键词: 封孔处理;化学镀Ni-Zn-P镀层;钕铁硼永磁材料;耐蚀性

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Effect of Sealing Treatment on Corrosion Resistance of Electroless Ni-Co-P Coating on NdFeB Permanent Magnetic Material

WANG Hong^{1*}, LIU Jichao²

(1.Department of Mechanical and Electrical Engineering, Datong Coal Vocational and Technical College, Datong 037003, China; 2.Yanching Institute of Technology, Langfang 065202, China)

Abstract: Electroless Ni-Zn-P coating was deposited on the surface of NdFeB permanent magnet material, and sealing treatment was carried out in order to further improve the corrosion resistance of the coating. Different methods were used to stir the sealing solution in the process of coating sealing. The surface morphology and porosity of the coating before and after sealing treatment were characterized, and the polarization curve and impedance spectrum of the coating before and after sealing treatment were measured. The results showed that when the sealing solution was stirred by magnetic force and ultrasonic wave, the number of micropores on the surface of the coating and the porosity of the coating after sealing treatment were significantly reduced compared with that of the coating before sealing treatment. The sensitivity and corrosion tendency to corrosive medium were weakened, indicating that the corrosion resistance of the coating after sealing treatment was obviously improved. In contrast, using ultrasonic to stir the sealing solution can achieve better sealing treatment effect, the coating after sealing treatment possessed the lowest porosity about 1.04% and much better corrosion resistance.

收稿日期: 2020-05-27

修回日期: 2020-07-04

通信作者: 王宏, wanghong0607@126.com

基金项目: 河北省青年基金项目(QN2019328)

Keywords: sealing treatment; electroless Ni-Zn-P coating; NdFeB permanent magnet material; corrosion resistance

钕铁硼永磁材料具有重量轻、磁性强等优点,可根据需要做成各种复杂形状,广泛应用于各种电子仪器设备。但是钕铁硼永磁材料的耐蚀性较差,由于自身结构特殊(致密度低、孔隙率高),表面很难形成具有保护作用的连续性氧化膜,因此无法有效阻止腐蚀介质对钕铁硼永磁材料的腐蚀^[1]。另外,钕铁硼永磁材料中可能含有O、Cl、Si等杂质元素以及氧化物、氯化物,这会加速其腐蚀。针对钕铁硼永磁材料耐蚀性较差的问题,研究人员致力于通过表面涂层来提高其耐蚀性。目前采用的涂层或镀层主要有有机涂层^[2](如环氧树脂涂层、聚酰亚胺涂层等)、电镀层^[3,4](如Ni-Cr镀层、Ni-Al镀层等)和化学镀层^[5,6](如Ni-P镀层、Ni-Cu-P镀层等)等。化学镀层一般为非晶态结构,不存在晶界和明显的缺陷,其耐蚀性相对较好。另外,化学镀层的厚度均匀性好且易于控制,与有机涂层和电镀层相比,更适合用作钕铁硼永磁材料表面防护层。

然而,化学镀层中不可避免地存在着微孔,这些微孔会成为腐蚀介质侵入镀层内部的便捷通道^[7],对保证化学镀层的耐蚀性非常不利。为了降低微孔对化学镀层耐蚀性的影响从而进一步提高化学镀层的耐蚀性,通常进行封孔处理。目前关于Ni-P镀层封孔处理的研究较多,但是关于Ni-Zn-P镀层封孔处理的研究很少,可能是由于Ni-Zn-P镀层的应用不如Ni-P镀层普遍,这导致Ni-Zn-P镀层封孔处理未引起更多关注。笔者前期研究发现,Ni-Zn-P镀层的耐蚀性与Ni-P镀层相比更好。因此,研究Ni-Zn-P镀层封孔处理对于进一步提高Ni-Zn-P镀层的耐蚀性,从而促使Ni-Zn-P镀层的应用逐渐扩大具有重要意义。

1 实验

1.1 Ni-Zn-P镀层封孔处理

选用20 mm×10 mm×5 mm的钕铁硼永磁材料作为基体,化学镀Ni-Zn-P镀层后,用去离子水反复冲洗,然后浸入封孔液中进行封孔处理,封孔液主要成分为有机物、溶剂、络合剂和适量的添加剂,封孔液温度控制在40~45℃,封孔时间为8 min。

封孔原理是封孔液在镀层表面发生络合吸附,封堵镀层中的微孔,并在镀层表面形成一层保护膜。虽然这层膜很薄,但是可以阻止镀层与腐蚀介质直接接触。封孔液应具有较强的扩散性和渗透性,如果扩散性和渗透性较弱,会导致无法渗入微孔内部或无法封堵所有的微孔,在镀层表面形成的保护膜也不均匀,甚至局部出现空缺,如图1(a)示意。反之,如果封孔液扩散性和渗透性较强,理论上可以渗入镀层中所有的微孔内部,并在镀层表面形成连续、均匀的保护膜,如图1(b)示意。

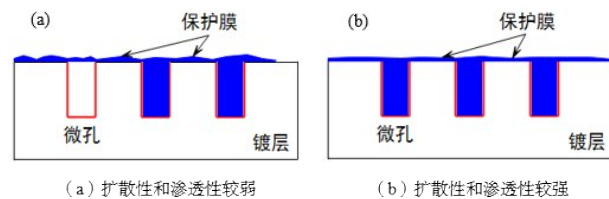


图1 封孔原理

Fig.1 Principle of sealing

鉴于此,在封孔过程中适当搅拌封孔液是必要的。为了验证搅拌的效果,采用不同搅拌方式:(1)磁力搅拌(搅拌速度为200 r/min);(2)超声波搅拌(超声波功率为90 W)。不同搅拌方式封孔处理后的镀层依次称为磁力封孔镀层、超声封孔镀层。封孔处理前的镀层称为未封孔镀层。

1.2 表征与测试

采用扫描电镜(S-3600N型,日立公司)表征封孔处理前后镀层的表面形貌。

采用图像分析软件测算封孔处理前后镀层的孔隙率,以微孔处色阶为标准设定适当的阈值,由此得到红灰分明的图片。然后采用Image J软件计算处理后的图片中红色区域面积占总面积的百分比,定义为镀层孔隙率。

采用电化学工作站(CHI660D型,上海辰华仪器公司)测量封孔处理前后镀层的极化曲线和阻抗谱,三电极体系为:封孔处理前后镀层为工作电极、铂电极为辅助电极、饱和甘汞电极为参比电极,腐蚀介质为质量分数3.5%、温度25℃的氯化钠溶液,

测量极化曲线时扫描速率为1 mV/s,阻抗谱测量的振幅为10 mV,频率范围 $10^5 \sim 10^3$ Hz。

2 结果与讨论

2.1 封孔处理前后镀层的形貌特征

图2为封孔处理前后镀层的表面形貌。从图2中看出,未封孔镀层、磁力封孔镀层和超声封孔镀层表面都分布着凸起的胞状物,以及形状不规则的微孔。未封孔镀层表面微孔数量最多,呈随机分布,微孔尺寸在亚微米或微米量级。磁力封孔镀层表面微孔数量明显减少,但也呈随机分布。超声封孔镀层表面只有零星的微孔。分析认为,搅拌促进了封孔液扩散,避免了局部过浓现象,理论上在不

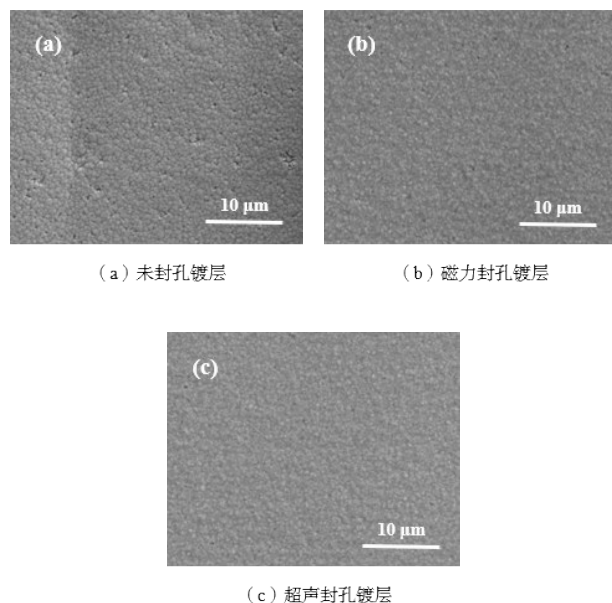


图2 封孔处理前后镀层的表面形貌

Fig.2 Surface morphology of the coatings before and after sealing treatment

断搅拌作用下封孔液可以渗入镀层中所有的微孔内部将其封堵。然而,由于微孔尺寸在亚微米或微米量级,小尺寸效应和表面效应致使封孔液渗入所有的微孔内部有一定困难。因此,采用磁力搅拌可能出现一部分微孔无法被封堵的情况。超声搅拌利用了超声波的空化效应,在固体-液体界面会产生强力微射流,能强化封孔液的搅拌,促使封孔液较均匀扩散。另外,在超声波空化效应下封孔液中会产生很多微小气泡,这些气泡在振动、膨胀和崩

溃过程中会产生冲击波^[8,9],能渗透到微孔内部,起到清洗微孔内表面的作用。以上效应的综合作用,促进了封孔液较均匀扩散以及封孔液渗入微孔内部,从而实现更好的封孔效果。图3为封孔处理前后镀层的孔隙率测算结果。从图3中看出,未封孔镀层的孔隙率达到7.15%,磁力封孔镀层和超声封孔镀层的孔隙率明显较低,分别为2.26%、1.04%。这进一步表明封孔处理降低了镀层孔隙率,有助于减少镀层与腐蚀介质接触面积。

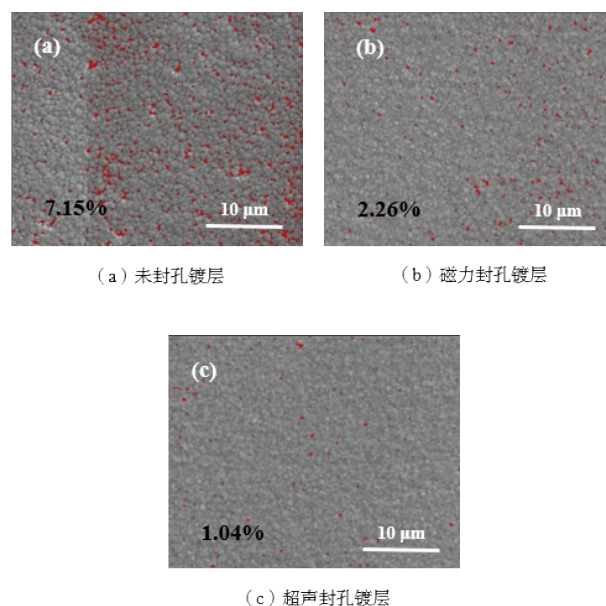


图3 封孔处理前后镀层的孔隙率测算结果

Fig.3 Measurement results of porosity of the coatings before and after hole sealing treatment

2.2 封孔处理前后镀层的耐蚀性

图4为封孔处理前后镀层的极化曲线,表1为封孔处理前后镀层的腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(J_{corr})。从图4中看出,封孔处理前后镀层的极化曲线阳极区和阴极区都比较平滑,腐蚀电位按照从高到低排序依次为:超声封孔镀层、常规封孔镀层、未封孔镀层。从表1中看出,腐蚀电流密度按照从大到小排序依次为:未封孔镀层、磁力封孔镀层、超声封孔镀层。磁力封孔镀层和超声封孔镀层的腐蚀电位较未封孔镀层都发生正移,腐蚀电流密度较未封孔镀层也都降低,说明封孔处理降低了镀层对腐蚀介质的敏感性,有效抑制了腐蚀反应,使镀层

腐蚀倾向性减弱。其原因是封孔处理封堵了腐蚀介质侵入镀层内部的通道,并在镀层表面形成一层保护膜,这层膜也起到隔离腐蚀介质的作用。与磁力封孔镀层相比,超声封孔镀层的腐蚀电位更高,腐蚀电流密度也更低,其原因是超声封孔镀层的孔隙率最低,这有效减少了镀层与腐蚀介质的接触面积,使镀层对腐蚀介质的敏感性较低。

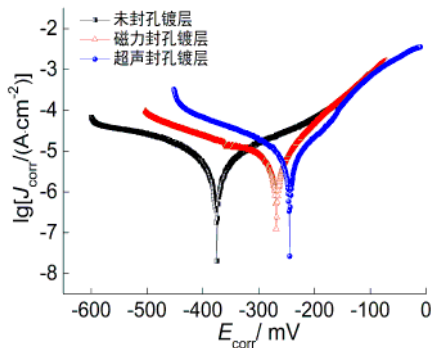


图4 封孔处理前后镀层的极化曲线

Fig.4 Polarization curve of the coatings before and after sealing treatment

表1 腐蚀电位和腐蚀电流密度

Tab.1 Corrosion potential and corrosion current density

镀层	E_{corr}/mV	$J_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$
未封孔镀层	-375.4	4.45×10^{-6}
磁力封孔镀层	-268	1.91×10^{-6}
超声封孔镀层	-245.7	1.48×10^{-6}

比较封孔处理前后镀层的腐蚀电流密度可知,虽然磁力封孔镀层和超声封孔镀层的腐蚀电流密度与未封孔镀层的腐蚀电流密度都处在同一数量级,但数值上却有明显差别。未封孔镀层的腐蚀电流密度为 $4.45 \times 10^{-6} A/cm^2$,而磁力封孔镀层、超声封孔镀层的腐蚀电流密度分别降至 $1.91 \times 10^{-6} A/cm^2$ 、 $1.48 \times 10^{-6} A/cm^2$ 。根据公式(1)将腐蚀电流密度换算成腐蚀速率,假设未封孔镀层的腐蚀速率为 V_{ref} ,通过计算得到磁力封孔镀层、超声封孔镀层的腐蚀速率分别为 $0.43 V_{ref}$ 、 $0.33 V_{ref}$,如图5所示。从图5中看出,磁力封孔镀层和超声封孔镀层的腐蚀速率都较低,说明封孔处理降低了镀层腐蚀程度。

$$V_{corr} = \frac{AJ_{corr}}{nF\rho} \times 87600 \quad (1)$$

式中: V_{corr} 为腐蚀速率, A 为原子量, J_{corr} 为腐蚀电流

密度, n 为发生电化学反应转移的电子数量, F 为法拉第常数, ρ 为材料密度。

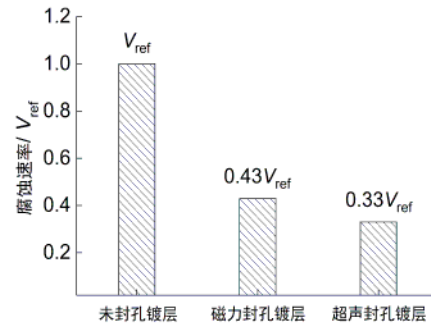


图5 封孔处理前后镀层的腐蚀速率

Fig.5 Corrosion rate of the coatings before and after sealing treatment

图6为封孔处理前后镀层的阻抗谱,从图6中看出,未封孔镀层、磁力封孔镀层和超声封孔镀层的阻抗谱都呈单一容抗弧,磁力封孔镀层和超声封孔镀层的容抗弧半径都大于未封孔镀层,说明封孔处理提高了镀层的阻抗。

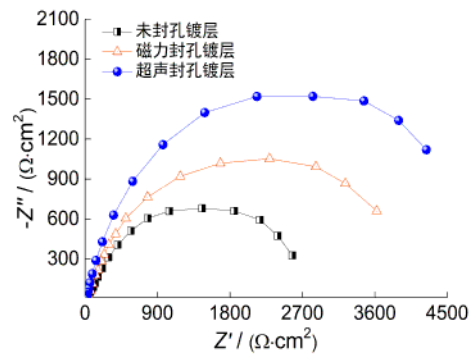


图6 封孔处理前后镀层的阻抗谱

Fig.6 Impedance spectroscopy of the coatings before and after sealing treatment

表2为阻抗谱拟合结果, R_{ct} 为电荷转移电阻。从表2中看出,磁力封孔镀层和超声封孔镀层的电荷转移电阻都高于未封孔镀层,说明封孔处理使镀层表面发生电荷转移过程的难度加大^[10],这是镀层耐蚀性明显提高的表现。与磁力封孔镀层相比,超声封孔镀层的容抗弧半径和电荷转移电阻更大,说明其阻抗更高,耐蚀性更好。

综上所述,极化曲线与阻抗谱分析结果一致,即超声封孔镀层的耐蚀性最好,其次为磁力封孔镀

表2 阻抗谱拟合结果

Tab.2 Impedance spectroscopy fitting results

镀层	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
未封孔镀层	1809
磁力封孔镀层	3214
超声封孔镀层	4072

层,未封孔镀层的耐蚀性最差。在封孔过程中采用超声波搅拌封孔液能实现更好的封孔效果,镀层孔隙率明显降低,与腐蚀介质的接触面积减少,使镀层对腐蚀介质的敏感性较低,从而表现出更好的耐蚀性。

3 结论

(1)采用磁力和超声波搅拌封孔液都能促进封孔液较均匀扩散以及封孔液渗入镀层中微孔内部,从而降低镀层孔隙率,减少镀层表面微孔数量,使封孔后镀层对腐蚀介质的敏感性和腐蚀倾向性减弱,腐蚀程度降低,从而有效提高耐蚀性。

(2)在封孔过程中采用超声波搅拌封孔液,能实现更好的封孔效果,有效减少与腐蚀介质的接触面积,抑制腐蚀反应并降低腐蚀程度,使封孔处理后镀层表现出更好的耐蚀性。

参考文献

- [1] 宋振纶,李卫. 钕铁硼永磁材料表面防护技术:特点·应用·问题[J]. 磁性材料及器件, 2008, 39(1):1-6.
Song Z L, Li W. Protection technology of NdFeB magnet materials: characteristics, applications and problems[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2008, 39(1):1-6(in Chinese).
- [2] 张鹏杰. 用于烧结钕铁硼(NdFeB)表面防护的新型涂层的制备及其性能研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2016.
- [3] Cao R, Zhu L Q, Chen H N, et al. The Influence of alumina-silica sol addition on microstructure and protective properties of electrodeposited zinc coatings on NdFeB magnet [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2018, 165(2):D64-D75.
- [4] 刘伟,侯进. 钕铁硼电镀技术生产现状与展望[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(4):20-25.
Liu W, Hou J. Production status and prospect of NdFeB magnet electroplating [J]. Plating & Finishing, 2012, 34(4):20-25(in Chinese).
- [5] Chen H M, Wang Q, Dong H B, et al. Electroless plating of Ni-P-W coatings containing scattered Nb_2O_5 on sintered NdFeB substrate [J]. Materials Research, 2015, 18(5):1089-1096.
- [6] Chen E, Peng K, Zhu J J, et al. Corrosion resistance of sintered NdFeB magnets with various surface coatings [J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 492: 263-267.
- [7] 卢旭东,邵忠财. 化学镀Ni-P合金镀层孔隙率的影响因素[J]. 电镀与精饰, 2007, 29(6):1-3.
Lu X D, Shao Z C. Factors affecting porosity of the electroless Ni-P alloy coating [J]. Plating & Finishing, 2007, 29(6):1-3(in Chinese).
- [8] 张峻巍,苏建铭,王一雍,等. 超声波对Ni-Co- Al_2O_3 镀层性能的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015, 4: 59-62.
Zhang J W, Su J M, Wang Y Y, et al. Effect of ultrasonic on property of Ni-Co- Al_2O_3 coatings [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015, 4: 59-62 (in Chinese).
- [9] Graves J E, Sugden M, Litchfield R E, et al. Ultrasound assisted dispersal of a copper nanopowder for electroless copper activation [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 29:428-438.
- [10] 罗婵媛,纪秀林,李泽. 电沉积非晶态Fe-Co-Ni-P镀层的制备及性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(2): 92-97.
Luo C Y, Ji X L, Li Z. Preparation and properties of electrodeposited amorphous Fe-Co-Ni-P coatings [J]. China Surface Engineering, 2017, 30(2): 92-97(in Chinese).