

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.04.007

钕铁硼化学镀 Ni-Mo-P 镀层的形貌和耐腐蚀性能

高 平

(吕梁学院 物理系, 山西 吕梁 033000)

摘要: 向化学镀溶液中加入不同质量浓度的硫酸铈,在钕铁硼表面化学镀制备了四种 Ni-Mo-P 镀层。采用全浸实验和电化学实验考察了四种镀层的耐腐蚀性能,同时表征了四种镀层腐蚀前后的微观形貌,并与钕铁硼进行对比。结果表明:四种 Ni-Mo-P 镀层相比于钕铁硼具有良好的耐腐蚀性能,但硫酸铈质量浓度变化对镀层的耐腐蚀性能以及腐蚀前后的微观形貌有一定影响。适当的增加硫酸铈质量浓度有利于改善镀层的微观形貌,使镀层的腐蚀倾向降低,从而提高耐腐蚀性能。当硫酸铈质量浓度为 45 mg/L 得到的镀层相比于其它镀层具有更好的耐腐蚀性能。但硫酸铈质量浓度超过 45 mg/L 会使镀层的微观形貌呈现恶化的趋势,耐腐蚀性能下降。

关键词: 耐腐蚀性能; Ni-Mo-P 镀层; 化学镀; 钕铁硼

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Morphology and Corrosion Resistance of Ni-Mo-P Coatings on NdFeB Prepared by Electroless Plating

GAO Ping

(Department of Physics, Lvliang University, Lvliang 033000, China)

Abstract: Cerium sulfate of different mass concentration was added to the electroless plating bath, and four kinds of Ni-Mo-P coatings were prepared on the surface of NdFeB by electroless plating. The corrosion resistance of the four coatings and NdFeB was investigated by full immersion test and electrochemical test, and the microstructure of four kinds of Ni-Mo-P coatings and NdFeB before and after corrosion was characterized. The results showed that four kinds of Ni-Mo-P coatings have better corrosion resistance than that of NdFeB, but the variation of mass concentration of ceric sulfate has a certain effect on the corrosion resistance and micromorphology of the coatings before and after corrosion. Appropriate increase of the mass concentration of ceric sulfate was beneficial to improve the micromorphology of the coatings, thus reduce the corrosion tendency and then improve the corrosion resistance. The coating obtained with 45 mg/L ceric sulfate has better corrosion resistance than that of the other coatings. However, when the mass concentration of cerium sulfate exceeds 45 mg/L, the microstructure of the coating tends to deteriorate, resulting in the decline of corrosion resistance.

Keywords: corrosion resistance; Ni-Mo-P coatings; electroless plating; NdFeB

钕铁硼是应用最广泛的永磁材料之一,在冶金、通信、医疗和航天等领域中发挥着重要作用。但是

钕铁硼表面疏松多孔,而且晶粒边界富钕相电位较负,导致耐腐蚀性能很差^[1-3]。当钕铁硼处在常温湿

收稿日期: 2020-10-11

修回日期: 2020-11-07

收稿日期: 高平(1985—),硕士,讲师,Email:lvliang_1006@126.com

收稿日期: 中央高校基本科研业务费专项资金(17CX06021)

润的环境或高温环境中,会发生严重腐蚀,极大地降低其磁性能和使用寿命。为了有效防止钕铁硼腐蚀,国内外诸多学者致力于钕铁硼表面防护研究,利用电镀、化学镀、物理气相沉积以及磷化等工艺在钕铁硼表面制备一层保护性膜层,将腐蚀介质与钕铁硼隔离,从而抑制腐蚀的发展^[4-7]。

相比于其它工艺,化学镀的操作流程较简单,而且化学镀层具有良好的致密性、仿型性和耐腐蚀性能,是较早用于钕铁硼表面防护的工艺之一。目前,在钕铁硼表面化学镀 Ni-P 镀层、Ni-Co-P 镀层、Ni-W-P 镀层和 Ni-Cu-P 镀层已有报道^[8-10],而在钕铁硼表面化学镀 Ni-Mo-P 镀层鲜有报道。Ni-Mo-P 镀层同样具有比较理想的耐腐蚀性能,理论上可以作为钕铁硼表面防护镀层。笔者以钕铁硼作为基体化学镀 Ni-Mo-P 镀层,以期有效地提高钕铁硼的耐腐蚀性能,同时为钕铁硼表面防护提供更多选择。

1 实验部分

1.1 钕铁硼预处理

基体为 35 mm×15 mm×5 mm 的钕铁硼,使用前必须去除试样表面的杂质和油脂。首先将试样放入 70 °C 的化学除油剂中,利用除油剂与油脂发生皂化反应将油脂去除。然后用去离子水清洗试样,再放入无水乙醇中超声波清洗,去除表面的杂质。最后将试样放入弱酸中在室温下活化。

1.2 化学镀 Ni-Mo-P 镀层

镀液成分:硫酸镍 27 g/L、次亚磷酸钠 10 g/L、钼酸钠 2.5 g/L、柠檬酸钠 32 g/L、乳酸 8.5 g/L、十二烷基硫酸钠 50 mg/L。为促进化学镀过程并使镀液成分保持稳定,向镀液中加入一定量的硫酸铈,质量浓度分别为 15 mg/L、30 mg/L、45 mg/L、65 mg/L。充分搅拌使硫酸铈溶解后,将盛有镀液的烧杯放入水浴锅中加热至设定温度。化学镀 Ni-Mo-P 镀层的工艺条件为:温度 90 °C、搅拌速度 200 r/min、时间 90 min,在不同硫酸铈浓度下得到的四种 Ni-Mo-P 镀层依次称为镀层 C1、镀层 C2、镀层 C3、镀层 C4。

1.3 表征与测试

1.3.1 钕铁硼和 Ni-Mo-P 镀层的形貌

采用 S-4800 型场发射扫描电镜表征钕铁硼和四种 Ni-Mo-P 镀层腐蚀前后的微观形貌,并用白光干涉仪表征钕铁硼和四种 Ni-Mo-P 镀层腐蚀后的三维形貌。

1.3.2 钕铁硼和 Ni-Mo-P 镀层的耐腐蚀性能

(1)全浸实验。参考 GB/T 10124-1988,选用质量分数 3.5% 的氯化钠溶液作为腐蚀介质,采用全浸实验法测试钕铁硼和四种 Ni-Mo-P 镀层的耐腐蚀性能。实验条件为:温度 25 °C,时间 96 h。

(2)电化学实验。选用质量分数 3.5% 的氯化钠溶液作为腐蚀介质,采用三电极体系在电化学工作站上测试钕铁硼和四种 Ni-Mo-P 镀层的动电位极化曲线,工作电极、辅助电极、参比电极分别为被测试样、铂片、饱和甘汞电极。实验条件为:温度 25 °C,电位扫描速率 1 mV/s。测得的动电位极化曲线采用塔菲尔外推法得到钕铁硼和四种 Ni-Mo-P 镀层的自腐蚀电位(E_{corr})和自腐蚀电流密度(J_{corr}),并根据公式(1)计算钕铁硼和四种 Ni-Mo-P 镀层的极化电阻(R_p),根据公式(2)计算四种 Ni-Mo-P 镀层对钕铁硼的保护效率。

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)J_{\text{corr}}} \quad (1)$$

式中: R_p 为极化电阻, $\Omega \cdot \text{cm}^2$; b_a 、 b_c 分别为动电位极化曲线的阳极塔菲尔斜率、阴极塔菲尔斜率,单位均为 mV; J_{corr} 为钕铁硼或四种 Ni-Mo-P 镀层的自腐蚀电流密度, A/cm^2 。

$$\eta = \frac{J_{\text{corr(sub)}} - J_{\text{corr(coat)}}}{J_{\text{corr(sub)}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为保护效率; $J_{\text{corr(sub)}}$ 、 $J_{\text{corr(coat)}}$ 分别为钕铁硼的自腐蚀电流密度、四种 Ni-Mo-P 镀层的自腐蚀电流密度, A/cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 钕铁硼和 Ni-Mo-P 镀层的耐腐蚀性能

图 1 为钕铁硼和四种 Ni-Mo-P 镀层的动电位极化曲线,采用塔菲尔外推法得到的拟合结果列于表 1。结合图 1 和表 1 可知,四种 Ni-Mo-P 镀层的自腐蚀电位相比于钕铁硼明显正移,自腐蚀电流密度有较大幅度降低,极化电阻也有较大幅度的增加。自腐蚀电位正移表明在相同的实验条件下镀层的腐蚀倾向低于钕铁硼,自腐蚀电流密度降低表明镀层的腐蚀速度相比于钕铁硼较慢,极化电阻增加则表明镀层发生腐蚀反应的阻力较大。根据自腐蚀电位、自腐蚀电流密度和极化电阻这三个参数,可知四种 Ni-Mo-P 镀层相比于钕铁硼具有良好的耐腐蚀性能。

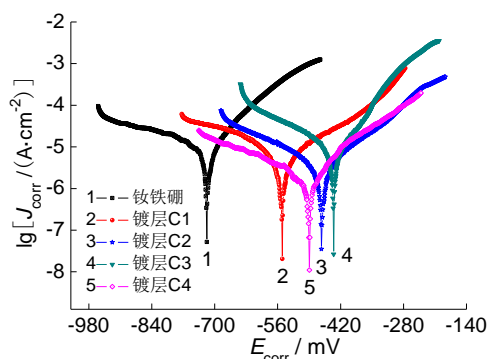


图1 钕铁硼和四种 Ni-Mo-P 镀层的动电位极化曲线
Fig.1 Potentiodynamic polarization curve of NdFeB and four kinds of Ni-Mo-P coatings

表1 极化曲线拟合结果

Tab.1 Fitting results of polarization curves

样品	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
钕铁硼	-717.4	1.54×10^{-5}	2.63×10^3
镀层C1	-550.1	5.87×10^{-6}	5.19×10^3
镀层C2	-461.9	3.56×10^{-6}	7.81×10^3
镀层C3	-435.5	2.98×10^{-6}	8.33×10^3
镀层C4	-478	3.73×10^{-6}	7.45×10^3

极化电阻也可以用于评价镀层的耐腐蚀性能^[11]。由表1可知,四种 Ni-Mo-P 镀层的极化电阻均高于钕铁硼的极化电阻,同样表明四种 Ni-Mo-P 镀层具有良好的耐腐蚀性能。

然而,硫酸铈质量浓度变化对镀层的耐腐蚀性能有一定影响。具体来说,随着硫酸铈质量浓度从 15 mg/L 增加至 45 mg/L,镀层的自腐蚀电位从 -550.1 mV 正移至 -435.5 mV,自腐蚀电流密度从 5.87×10^{-6} A/cm² 降低至 2.98×10^{-6} A/cm²,极化电阻从 5.19×10^3 Ω·cm² 增加至 8.33×10^3 Ω·cm²,这表明适当的增加硫酸铈浓度有利于提高镀层的耐腐蚀性能。硫酸铈浓度从 45 mg/L 继续增加至 65 mg/L,镀层的自腐蚀电位从 -435.5 mV 负移至 -478 mV,自腐蚀电流密度从 2.98×10^{-6} A/cm² 升高至 3.73×10^{-6} A/cm²,极化电阻从 8.33×10^3 Ω·cm² 减小至 7.45×10^3 Ω·cm²,这表明硫酸铈浓度过高时会使镀层的耐腐蚀性能下降。

图2为四种 Ni-Mo-P 镀层对钕铁硼的保护效率。由图2可知,镀层C1对钕铁硼的保护效率最低,低于62%。随着硫酸铈质量浓度从 15 mg/L 增加至 45 mg/L,得到的镀层对钕铁硼的保护效率明

显提高,最高达到80.6%,这意味着镀层对腐蚀介质具有较强的阻挡和屏蔽作用,增加了腐蚀介质的扩散阻力,通过减缓或阻挡腐蚀介质渗透至镀层/钕铁硼结合界面,有效地防止钕铁硼被腐蚀。但随着硫酸铈质量浓度从 45 mg/L 继续增加至 65 mg/L,得到的镀层对钕铁硼的保护效率降低,这表明镀层的耐腐蚀性能下降,与上述分析结果一致。

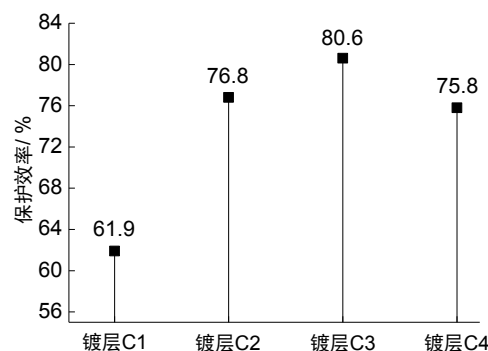


图2 四种 Ni-Mo-P 镀层对钕铁硼的保护效率

Fig.2 Protective efficiency of four kinds of Ni-Mo-P coatings on NdFeB

2.2 钕铁硼和 Ni-Mo-P 镀层腐蚀前后的形貌

图3为钕铁硼和四种 Ni-Mo-P 镀层腐蚀前的微观形貌。从图3(a)看出,钕铁硼表面布满凸起和凹陷,呈现凹凸不平的微观形貌。从图3(b)~3(e)看出,四种 Ni-Mo-P 镀层都比较平整,完整地覆盖钕铁硼表面,凹陷和缝隙等缺陷较少,微观形貌相对较好。

对比四种 Ni-Mo-P 镀层的微观形貌发现,随着硫酸铈质量浓度从 15 mg/L 增加至 45 mg/L,得到的镀层微观形貌有所改善,表面趋于平整,其原因可以归结为两方面^[12]:一方面,铈元素具有较强的吸附能力,可以降低钕铁硼或镀层的表面能,使形核率提高,有利于改善镀层的微观形貌。另一方面,硫酸铈能在一定程度上促进镀液中的金属离子平衡离解,并阻碍镀液成分自发分解,抑制颗粒状杂质的形成,同样有利于改善镀层的微观形貌。但随着硫酸铈质量浓度从 45 mg/L 继续增加至 65 mg/L,得到的镀层表面变得粗糙,这表明镀层的微观形貌呈现恶化的趋势。其原因可能是硫酸铈质量浓度过高形成屏蔽效应,阻碍了 Ni 和 Mo 的沉积以及界面扩散,从而影响镀层的微观形貌。

图4为钕铁硼和四种 Ni-Mo-P 镀层腐蚀后的微观形貌。从图4(a)看出,钕铁硼表面凹凸不平程度

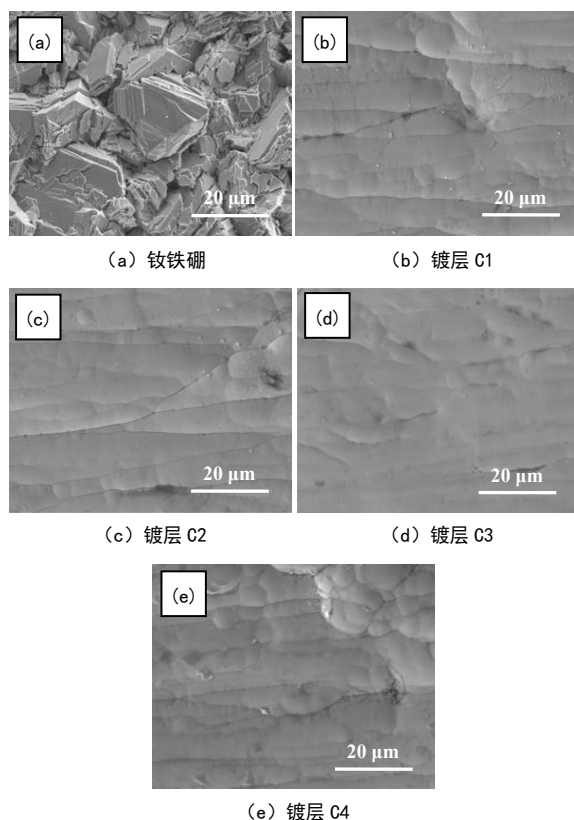


图 3 钕铁硼和四种 Ni-Mo-P 镀层腐蚀前的微观形貌
Fig.3 Micromorphology of NdFeB and four kinds of Ni-Mo-P coatings before corrosion

加重,其原因是沟壑处容易积聚腐蚀介质,导致腐蚀向钕铁硼的深处发展,从而形成更深的沟壑,进一步加剧钕铁硼表面的微观不平度。从图 4(b)~4(e)看出,四种 Ni-Mo-P 镀层表面都出现局部腐蚀和点蚀现象,被腐蚀区域有细小的蚀坑和腐蚀产物生成,而未被腐蚀区域仍然比较平整,与钕铁硼结合紧密,起到较好的保护作用。

对比四种 Ni-Mo-P 镀层腐蚀后的微观形貌发现,虽然镀层 C1、镀层 C2 和镀层 C3 表面都出现局部腐蚀和点蚀现象,但蚀坑数量和生成的腐蚀产物均呈现减少的趋势,其原因是适当的增加硫酸铈质量浓度有利于改善镀层的微观形貌,降低腐蚀介质与镀层的接触面积,使镀层的腐蚀倾向降低,从而减缓腐蚀的发生。

图 5 为钕铁硼和四种 Ni-Mo-P 镀层腐蚀后的三维形貌,显示出的形貌特征与图 4 相吻合。具体来说,钕铁硼腐蚀后表面呈现凹凸不平类似于蜂窝状的形貌特征,四种 Ni-Mo-P 镀层腐蚀后表面虽然也

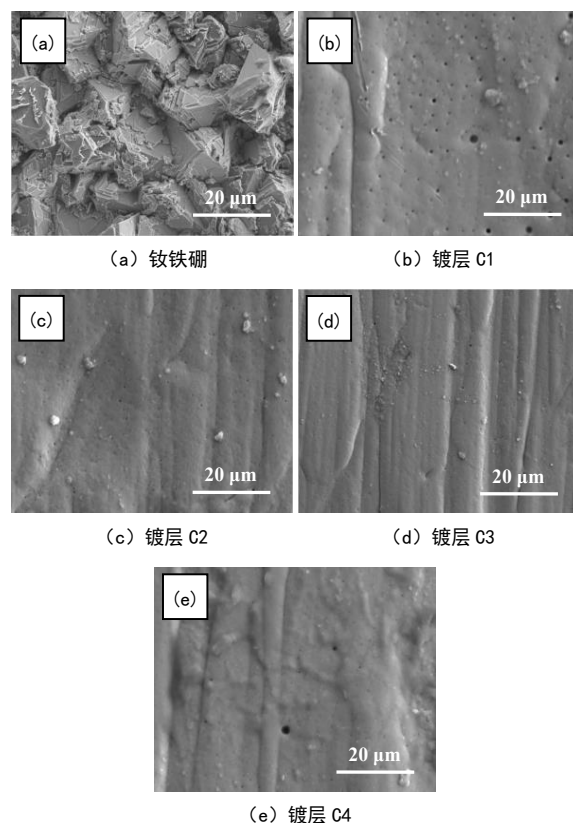


图 4 钕铁硼和四种 Ni-Mo-P 镀层腐蚀后的微观形貌
Fig.4 Micromorphology of NdFeB and four kinds of Ni-Mo-P coatings after corrosion

呈现凹凸不平的形貌特征,但凸起和凹陷的程度较钕铁硼下降,进一步表明四种 Ni-Mo-P 镀层相比于钕铁硼具有良好的耐腐蚀性能。尤其当硫酸铈质量浓度为 45 mg/L 时,得到的镀层 C3 相比于镀层 C1、镀层 C2 和镀层 C4 具有更好的耐腐蚀性能。

3 结论

(1) 在不同硫酸铈质量浓度下得到的四种 Ni-Mo-P 镀层相比于钕铁硼均具有良好的耐腐蚀性能,其自腐蚀电位明显正移,自腐蚀电流密度有较大幅度降低,极化电阻也有较大幅度的增加。钕铁硼腐蚀后表面呈现凹凸不平类似于蜂窝状的形貌特征,而四种 Ni-Mo-P 镀层腐蚀后表面凸起和凹陷的程度较钕铁硼下降。

(2) 硫酸铈质量浓度变化对镀层的耐腐蚀性能以及腐蚀前后的微观形貌有一定影响。适当增加硫酸铈浓度有利于改善镀层的微观形貌并提高耐腐蚀性能。但硫酸铈浓度过高会使镀层的微观形貌呈现

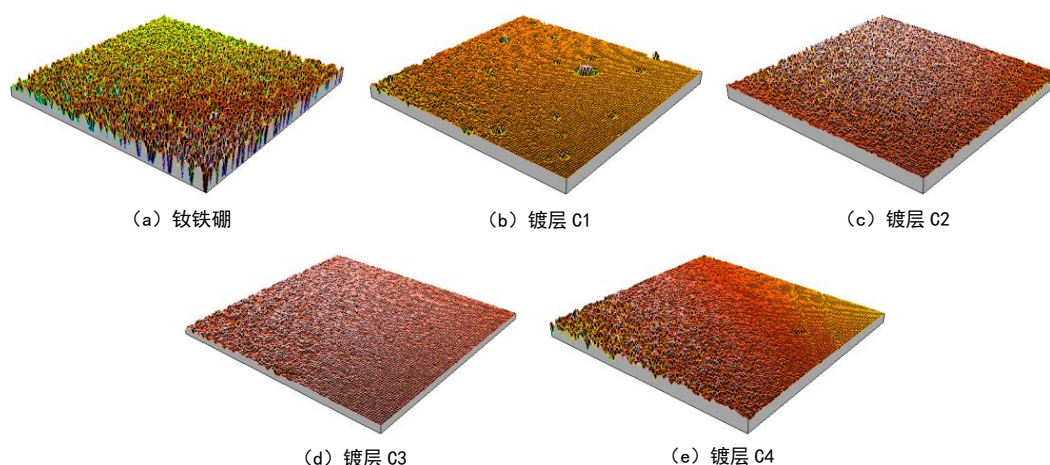


图5 钕铁硼和四种Ni-Mo-P镀层腐蚀后的三维形貌

Fig.5 Three-dimensional morphology of NdFeB and four kinds of Ni-Mo-P coatings after corrosion

恶化的趋势,耐腐蚀性能下降。硫酸铈浓度为45 mg/L时得到的镀层具有更好的耐腐蚀性能。

参考文献

- [1] 钱尼健,严长江,俞潮杰.溅射电流对烧结NdFeB磁体表面磁控溅射铝防护层耐蚀性能的影响[J].磁性材料及器件,2019,50(6):18-20.
Qian N J, Yan C J, Yu C J. Corrosion resistance of aluminum film on sintered NdFeB magnets by magnetron sputtering [J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2019, 50(6):18-20 (in Chinese).
- [2] Luo C, Qiu X M, Ruan Y, et al. Effect of Bi addition on the corrosion resistance and mechanical properties of sintered NdFeB permanent magnet/steel soldered joints [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 792: 139-152.
- [3] 詹吟桥.钕铁硼磁体离子液体电沉积铝锰非晶镀层的研究[D].杭州:浙江大学,2018.
- [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] 严密,张小星,吴磊.超声化学镀对烧结钕铁硼磁体抗腐蚀性能的影响[J].中国腐蚀与防护学报,2006,26(2): 100-102.
Yan M, Zhang X X, Wu L. Effects of ultrasonic electroless Ni-P plating on the corrosion resistance of sintered NdFeB magnets[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2006, 26(2):100-102(in Chinese).
- [6] Jeong J L, Yang J H. Preparation of Al/Al₂O₃ multilayer coatings on NdFeB permanent magnet and their corrosion characteristics [J]. Journal of the Korean institute of surface engineering, 2009, 42(2):86-94.
- [7] 孔喜.钕铁硼永磁体表面功能性膜层的制备及性能研究[D].沈阳:沈阳理工大学,2017.
- [8] Wang Y, Deng Y Z, Ma Y T, et al. Improving adhesion of electroless Ni-P coating on sintered NdFeB magnet[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(6): 1203-1210.
- [9] 袁庆龙,曹晶晶,冯旭东,等.烧结NdFeB磁体化学镀Ni-P/Ni-Co-P镀层组织结构特征[J].稀有金属,2010,34(6): 855-859.
Yuan Q L, Cao J J, Feng X D, et al. Structure characteristics of electroless Ni-P/Ni-Co-P alloy deposits on sintered NdFeB permanent magnets [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2010, 34(6):855-859(in Chinese).
- [10] 王勇,张祖军.钕铁硼磁体表面化学镀Ni-Cu-P合金工艺及性能研究[J].机械工程与自动化,2013 (3):90-91.
Wang Y, Zhang Z J. Process and performance study on electroless plating Ni-Cu-P alloy on Nd-Fe-B magnet[J]. Mechanical Engineering & Automation, 2013 3:90-91(in Chinese).
- [11] Ciubotariu A C, Benea L, Ponthiaux P. Corrosion resistance of zinc-resin hybrid coatings obtained by electrocodeposition [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2019, 12 (8):4427-4437.
- [12] Qin X L, He L J, Wang Y L, et al. The preparation and research of the electroless plating rare earth alloys [J]. Advanced Materials Research, 2014, 1052:101-108.