

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.01.005

钕铁硼化学镀防护及在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为

李孝坤^{1,2*}, 刘抒影^{1,2}, 刘忻³

(1. 黄河水利职业技术学院, 河南 开封 475004; 2. 河南省绿色涂层材料工程技术研究中心, 河南 开封 475004; 3. 苏州科技大学, 江苏 苏州 215009)

摘要: 采用化学镀方法在钕铁硼表面分别制备Ni-P合金镀层、Ni-Mo-P合金镀层、Ni-P/PTFE复合镀层和Ni-Mo-P/PTFE复合镀层,并研究了不同化学镀层在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为。结果表明: Ni-P合金镀层、Ni-Mo-P合金镀层、Ni-P/PTFE复合镀层和Ni-Mo-P/PTFE复合镀层都完整覆盖钕铁硼表面,它们的粗糙度差别不大,在模拟海洋大气环境中的腐蚀失重都低于钕铁硼的腐蚀失重,容抗弧半径增大且电荷转移电阻有不同程度的提高。与Ni-P合金镀层和Ni-Mo-P合金镀层相比, Ni-P/PTFE复合镀层和Ni-Mo-P/PTFE复合镀层具有优良的耐腐蚀性能,原因在于PTFE颗粒较均匀的沉积在镀层表面增加一道屏蔽层,也起到阻碍腐蚀介质渗透腐蚀的作用。尤其是Ni-Mo-P/PTFE复合镀层,其表面更致密,PTFE颗粒沉积更均匀,能更有效延缓腐蚀介质与钕铁硼接触,显著提高钕铁硼在模拟海洋大气环境中的耐腐蚀性能。

关键词: 化学镀层; 钕铁硼; 腐蚀行为; 模拟海洋大气环境

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Protection of NdFeB by Electroless Plating and Its Corrosion Behavior in Simulated Marine Atmosphere

LI Xiaokun^{1,2*}, LIU Shuying^{1,2}, LIU Xin³

(1. Yellow River Conservancy Technical Institute, Kaifeng 475004, China; 2. Henan Engineering Technology Research Center of Green Coating Materials, Kaifeng 475004, China; 3. Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: Ni-P alloy coating, Ni-Mo-P alloy coating, Ni-P/PTFE composite coating and Ni-Mo-P/PTFE composite coating were prepared on the surface of NdFeB by electroless plating respectively, and the corrosion behavior of different electroless coatings in simulated marine atmosphere was studied. The results showed that Ni-P alloy coating, Ni-Mo-P alloy coating, Ni-P/PTFE composite coating and Ni-Mo-P/PTFE composite coating were completely covered the surface of NdFeB, and there was little difference in their roughness. The corrosion weight loss of different electroless coatings in simulated marine atmosphere was lower than that of NdFeB, the radius of capacitive reactance arc was increased and the charge transfer resistance was increased in different degrees. Compared with Ni-P alloy coating and Ni-Mo-P alloy coating, Ni-P/PTFE composite coating and Ni-Mo-P/PTFE composite coating showed excellent corrosion resistance, the reason was that PTFE particles were evenly deposited on surface of

收稿日期: 2021-05-18

修回日期: 2021-06-10

通信作者: 李孝坤(1982—),男,硕士,讲师,主要研究方向:腐蚀与防护、化学分析检测等, email: li_kaifeng004@163.com。

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目计划(20A530004)、开封市科技攻关计划项目(1901021)

the coating to form an additional shielding layer, which could also plays a role in preventing the erosion of corrosive media. Especially for Ni-Mo-P/PTFE composite coating, its surface was denser and PTFE particle deposited more uniform, which could more effectively delay the contact between corrosive medium and NdFeB, and then significantly improved the corrosion resistance of NdFeB in the simulated marine atmosphere.

Keywords: electroless coating; NdFeB; corrosion behavior; simulated marine atmosphere

钕铁硼由于多相结构及各相特性存在差异,其耐腐蚀性能差,限制了进一步应用^[1-2]。通过表面防护处理可以在不降低钕铁硼磁性能的前提下有效提高其耐腐蚀性能,因此受到越来越多的关注。目前,电沉积^[3]、化学镀^[4]、磷化^[5]、真空离子镀^[6]和涂覆^[7]等方法都适用于钕铁硼表面防护处理。与电沉积、真空离子镀和涂覆等方法相比,化学镀具有操作简单、镀层厚度均匀且耐腐蚀性能优异等优点,在钕铁硼表面防护处理中更具应用潜力。

目前,钕铁硼化学镀多元合金镀层(如Ni-P合金镀层、Ni-Co-P合金镀层、Ni-Cu-P合金镀层)及复合镀层(如Ni-P/TiO₂复合镀层、Ni-P-W/Al₂O₃复合镀层)进行表面防护处理都有报道^[8-12],但针对多元合金镀层与复合镀层的耐腐蚀性能比较却鲜见报道。从提高钕铁硼耐腐蚀性能的角度考虑,筛选耐腐蚀性能优异的化学镀层显得尤为重要。聚四氟乙烯颗粒(Poly tetra fluoroethylene,简称为PTFE)是一种高分子聚合物颗粒,将其分散到镀液中可制备出复合镀层。

因此,笔者采用化学镀方法在钕铁硼表面分别制备Ni-P合金镀层、Ni-Mo-P合金镀层、Ni-P/PTFE复合镀层和Ni-Mo-P/PTFE复合镀层,并研究不同化学镀层在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为,旨在筛选耐腐蚀性能优异的化学镀层,用于在模拟海洋大气环境中使用的钕铁硼表面腐蚀防护。

1 实验方法

1.1 钕铁硼预处理

选取20 mm×10 mm×3 mm的钕铁硼作实验基材,依次进行打磨、除油、酸洗活化、清洗和干燥处理。除油液成分及工艺条件为:氢氧化钠10 g/L、碳酸钠45 g/L、OP-10乳化剂1 mL/L,60℃浸泡6 min。酸洗活化先采用体积分数10%的盐酸溶液,然后采用2 g/L磺基水杨酸和1.5 g/L氯化氢铵的混合

溶液。

1.2 化学镀

处理后的钕铁硼浸入预热至设定温度的镀液中,镀液配方和工艺条件见表1。采用化学镀方法分别制备Ni-P合金镀层、Ni-Mo-P合金镀层、Ni-P/PTFE复合镀层、Ni-Mo-P/PTFE复合镀层。根据前期实验得到的沉积速率经验值,分别设定化学镀时间,保证Ni-P合金镀层、Ni-Mo-P合金镀层、Ni-P/PTFE复合镀层、Ni-Mo-P/PTFE复合镀层的厚度都为10 μm左右。实验结束后用去离子水冲洗,吹干后进行表征与测试。

1.3 表征与测试

表面形貌:采用Quanta FEG450型扫描电子显微镜表征钕铁硼和不同化学镀层的表面形貌,同时用配备的能谱仪分析钕铁硼和不同化学镀层的元素组成。

粗糙度:采用SJ-210型粗糙度仪测量钕铁硼和不同化学镀层的粗糙度,为尽可能降低测量误差,每个样品表面都测量3次,结果取平均值。

腐蚀行为:参照GB/T 10125—2012,在YWX-60型盐雾箱中模拟海洋大气环境:湿度>95%,温度35℃。借助于喷雾装置将pH值6.5~7.2、质量分数5%的氯化钠溶液沉降到样品表面,48 h后取出样品,清理腐蚀产物随即干燥,采用失重法计算钕铁硼和不同化学镀层的腐蚀速率(见公式(1)),同时采用扫描电子显微镜表征钕铁硼和不同化学镀层腐蚀后的表面形貌。

$$v_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (1)$$

式中: v_{corr} 为腐蚀速率,mg/(cm²·h); Δm 为样品腐蚀前后质量的差值,mg; S 为样品表面积,cm²; t 为腐蚀时间,h。

另外,为进一步评价钕铁硼和不同化学镀层的腐蚀行为,采用Autolab型电化学工作站进行电化学

表 1 镀液配方和工艺条件

Tab.1 Plating solution formula and process conditions

镀层种类	Ni-P 合金镀层	Ni-Mo-P 合金镀层	Ni-P/PTFE 复合镀层	Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层
硫酸镍/(g·L ⁻¹)	18	26	18	26
钼酸钠/(g·L ⁻¹)	—	2.1	—	2.1
次磷酸钠/(g·L ⁻¹)	21	10	21	10
柠檬酸钠/(g·L ⁻¹)	10	30	10	30
硫酸铵/(g·L ⁻¹)	35	—	35	—
十二烷基硫酸钠/(g·L ⁻¹)	0.04	0.04	0.04	0.04
乳酸/(g·L ⁻¹)	—	8.5	—	8.5
PTFE 乳液/(mL·L ⁻¹)	—	—	10	10
温度/℃	90	90	90	90
时间/min	70	90	70	90

阻抗谱测试。标准三电极体系由工作电极(样品)、参比电极(饱和甘汞电极)和辅助电极(铂电极)组成,腐蚀介质为质量分数 3.5% 的氯化钠溶液,测试频率范围 10⁻²~10⁵ Hz。

2 结果与讨论

2.1 钕铁硼和不同化学镀层的表面形貌

钕铁硼和不同化学镀层的表面形貌如图 1 所示。由图 1 可知,Ni-P 合金镀层、Ni-Mo-P 合金镀层、Ni-P/PTFE 复合镀层和 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层表面都较均匀致密,并且都完整覆盖钕铁硼表面。但不同于 Ni-P 合金镀层和 Ni-Mo-P 合金镀层,Ni-P/PTFE 复合镀层和 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层表面都较均匀的沉积了 PTFE 颗粒,覆盖了孔洞等缺陷。

钕铁硼和不同化学镀层的粗糙度测量结果如表 2 所示。一般来说,粗糙度反映材料表面平整性,粗糙度越低,意味着表面平整性越好。由表 2 可知,Ni-P 合金镀层、Ni-Mo-P 合金镀层、Ni-P/PTFE 复合镀层和 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层的粗糙度分别为 0.388、0.383、0.391 和 0.388 μm,都低于钕铁硼的粗糙度 2.374 μm,说明不同化学镀层的平整性较好,并且它们的粗糙度差别不大。

2.2 钕铁硼和不同化学镀层的元素组成

钕铁硼主要由 Fe、Nd 和 B 等元素组成,其中 Fe 元素的质量分数最高,约为 64%~68%,B 元素的质量分数最低,仅为 1% 左右。表 3 示出不同化学镀层的元素组成,在 Ni-P/PTFE 复合镀层和 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层表面都探测到 F 元素,说明 PTFE 颗粒伴随着化学镀过程进入镀层中,证实了沉积在 Ni-P/

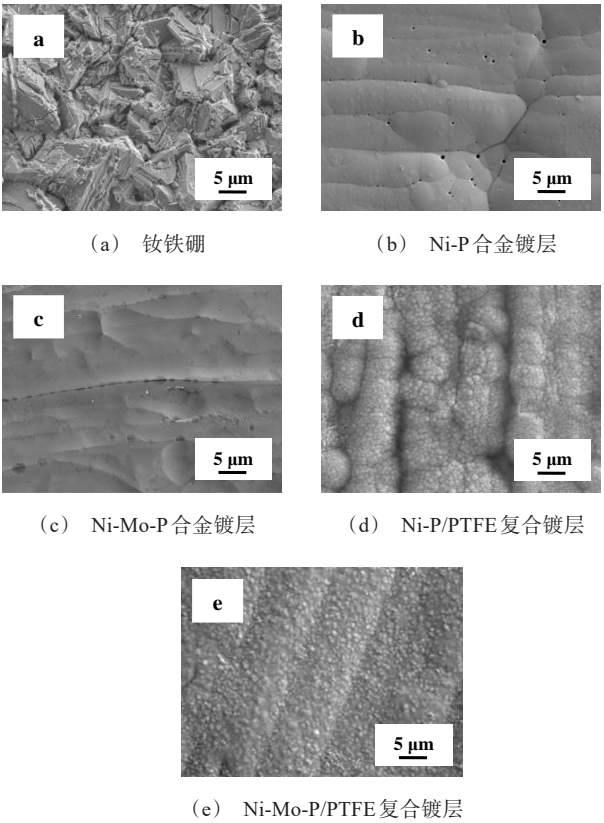


图 1 钕铁硼和不同化学镀层的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of NdFeB and different electroless coatings

PTFE 复合镀层和 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层表面的细小颗粒是 PTFE 颗粒。另外,在不同化学镀层表面都探测到 C 元素,其中 Ni-P 合金镀层和 Ni-Mo-P 合金镀层是被碳污染所致,而 Ni-P/PTFE 复合镀层和 Ni-Mo-P 复合镀层一方面是被碳污染,一方面是由

表2 钕铁硼和不同化学镀层的粗糙度测量结果

Tab.2 Measurement results of roughness of NdFeB and different electroless coatings

镀层种类	测量值/ μm			
	1	2	3	平均
钕铁硼	2.346	2.405	2.371	2.374
Ni-P	0.386	0.395	0.382	0.388
Ni-Mo-P	0.380	0.392	0.376	0.383
Ni-P/PTFE	0.394	0.391	0.387	0.391
Ni-Mo-P/PTFE	0.388	0.395	0.382	0.388

于PTFE颗粒沉积在表面,部分C元素来源于PTFE颗粒。排除碳污染的影响,可知Ni-P合金镀层由Ni和P两种元素组成,Ni-Mo-P合金镀层由Ni、Mo和P三种元素组成,Ni-P/PTFE由Ni、P、C和F不同元素组成,Ni-Mo-P/PTFE复合镀层由Ni、Mo、P、C和F五种元素组成。

表3 不同化学镀层的元素组成

Tab.3 Composition of different electroless coatings

镀层种类	元素质量分数/%				
	Ni	P	Mo	C	F
Ni-P	78.67	8.05	—	13.28	—
Ni-Mo-P	74.56	7.25	6.14	12.05	—
Ni-P/PTFE	76.83	7.14	—	11.72	4.31
Ni-Mo-P/PTFE	72.60	6.88	6.08	10.26	4.18

2.3 钕铁硼和不同化学镀层的腐蚀行为

2.3.1 腐蚀失重

钕铁硼和不同化学镀层的腐蚀失重如图2所示。由图2可知,Ni-P合金镀层、Ni-Mo-P合金镀层、Ni-P/PTFE复合镀层和Ni-Mo-P/PTFE复合镀层的腐蚀失重都低于钕铁硼的腐蚀失重,说明不同化学镀层能有效提高钕铁硼在模拟海洋大气环境中的耐腐蚀性能。对于钕铁硼,由于其组织结构疏松,在模拟海洋大气环境中容易发生晶间腐蚀,所以腐蚀失重较高。而不同化学镀层完整覆盖在钕铁硼表面形成较致密的屏蔽层,有效延缓了腐蚀介质与钕铁硼接触,起到良好的保护作用,使腐蚀失重降低。

由图2还可知,Ni-P/PTFE复合镀层、Ni-Mo-P/PTFE复合镀层的腐蚀失重都低于Ni-P合金镀层和Ni-Mo-P合金镀层的腐蚀失重,且Ni-Mo-P/PTFE复合镀层的腐蚀失重最低。这是由于Ni-P/PTFE复合镀层和Ni-Mo-P/PTFE复合镀层表面都较均匀的沉积PTFE颗粒,由于PTFE具有全碳氟结构,非常稳

定^[13-14],一般的化学反应或电化学反应很难将C-F键破坏,所以PTFE颗粒较均匀的沉积在镀层表面相当于增加一道屏蔽层,更有效延缓了腐蚀介质与钕铁硼接触,使腐蚀失重进一步降低。Ni-Mo-P/PTFE复合镀层表面更致密,PTFE颗粒沉积更均匀,所以其腐蚀失重与Ni-P/PTFE复合镀层相比更低。

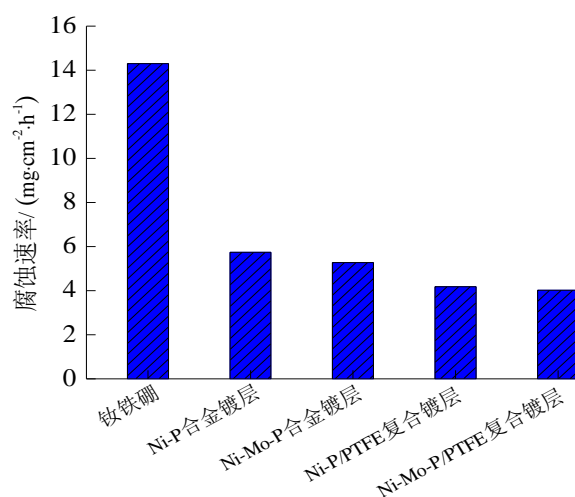


图2 钕铁硼和不同化学镀层的腐蚀失重

Fig.2 Corrosion weight loss of NdFeB and different electroless coatings

2.3.2 腐蚀形貌

钕铁硼和不同化学镀层的腐蚀形貌如图3所示。由图3看出,钕铁硼腐蚀后组织结构更疏松,发生了明显的晶间腐蚀。Ni-P合金镀层和Ni-Mo-P合金镀层腐蚀后表面的孔洞增大且数量增多,说明都发生了点蚀,但腐蚀破坏程度与钕铁硼相比较轻。Ni-P/PTFE复合镀层和Ni-Mo-P/PTFE复合镀层腐蚀后表面仍然较致密,未出现较大的孔洞,证实了PTFE颗粒较均匀沉积在镀层表面能有效的阻隔腐蚀介质抑制其渗透腐蚀,从而使Ni-P/PTFE复合镀层和Ni-Mo-P/PTFE复合镀层具有优良的耐腐蚀性能。

2.3.3 电化学阻抗谱

钕铁硼和不同化学镀层的电化学阻抗谱如图4所示。由图4可知,钕铁硼和不同化学镀层都呈现单一容抗弧特征,容抗弧半径由大到小排序为:Ni-Mo-P/PTFE复合镀层、Ni-P/PTFE复合镀层、Ni-Mo-P合金镀层、Ni-P合金镀层、钕铁硼。通常情况下,容抗弧半径被用来评价材料的耐腐蚀性能^[15-16],即容抗弧半径越大,材料表面阻碍腐蚀性离子扩散的

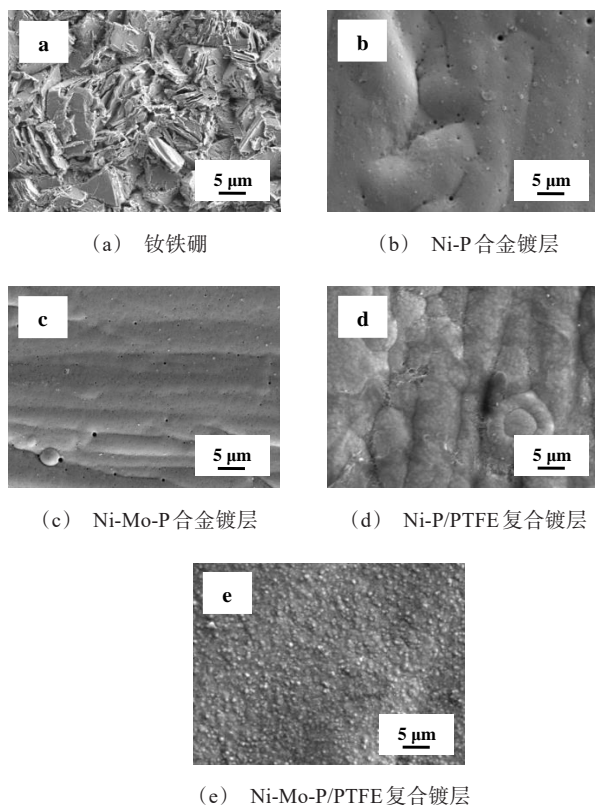


图3 钕铁硼和不同化学镀层的腐蚀形貌

Fig.3 Corrosion morphology of NdFeB and different electroless coatings

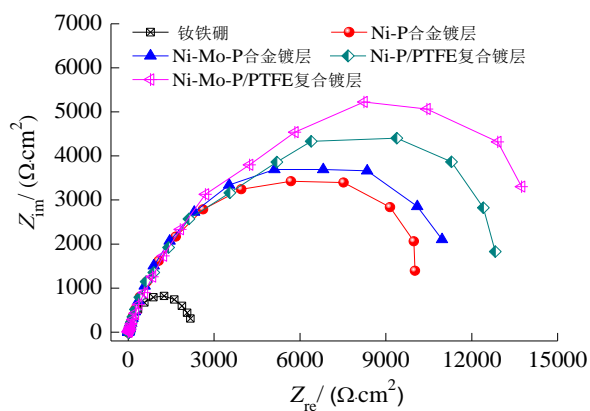


图4 钕铁硼和不同化学镀层的电化学阻抗谱

Fig.4 Electrochemical impedance spectroscopy of NdFeB and different electroless coatings

能力越强,其耐腐蚀性能越好。Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层的容抗弧半径最大,反映出其耐腐蚀性能最好,然后依次为 Ni-P/PTFE 复合镀层、Ni-Mo-P 合金镀层、Ni-P 合金镀层。

采用图 5 所示的等效电路对电化学阻抗谱进行

拟合,得到钕铁硼、Ni-P 合金镀层、Ni-Mo-P 合金镀层、Ni-P/PTFE 复合镀层以及 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层的电荷转移电阻分别为 1125.2、4587.3、5322.4、6538.2 和 6802.8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。 Q_{film} 表示化学镀层电容, R_{film} 表示化学镀层电阻, R_{sol} 表示溶液电阻, Q_{dl} 表示化学镀层/钕铁硼界面处的双电层电容, R_{ct} 表示电荷转移电阻。通常情况下,电荷转移电阻表征基体与镀层间的电荷转移速率,也能反映镀层的耐腐蚀性能。Ni-P/PTFE 复合镀层和 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层的电荷转移电阻相对较高,说明它们能更有效的延缓腐蚀介质与钕铁硼接触,同时阻碍界面间发生氧化还原反应,从而表现出良好的耐腐蚀性能,优于 Ni-P 合金镀层和 Ni-Mo-P 合金镀层。尤其是 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层,耐腐蚀性能最好。此结果与模拟海洋大气环境中的腐蚀实验结果一致。

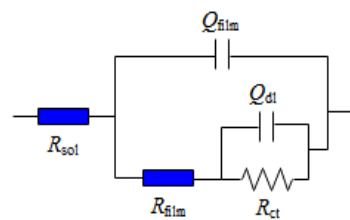


图5 等效电路

Fig.5 Equivalent circuit

3 结论

(1)采用化学镀方法制备的 Ni-P 合金镀层、Ni-Mo-P 合金镀层、Ni-P/PTFE 复合镀层和 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层都较均匀致密,完整覆盖在钕铁硼表面有效延缓了腐蚀介质与钕铁硼接触,都能提高钕铁硼在模拟海洋大气环境中的耐腐蚀性能。

(2)Ni-P/PTFE 复合镀层和 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层具有优良的耐腐蚀性能,优于 Ni-P 合金镀层和 Ni-Mo-P 合金镀层,原因在于 PTFE 颗粒较均匀的沉积在镀层表面增加一道屏蔽层,也起到阻碍腐蚀介质渗透腐蚀的作用。尤其是 Ni-Mo-P/PTFE 复合镀层,表面更致密,PTFE 颗粒沉积更均匀,能显著提高钕铁硼在模拟海洋大气环境中的耐腐蚀性能。

参考文献

- [1] 庄晨. 钕铁硼永磁材料在 CuCl-EMIC 离子液体中电沉积铜层的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [2] 邓文字, 王朋阳, 齐丽君, 等. 钕铁硼永磁材料腐蚀机理

- 及防护研究进展[J]. 真空, 2020, 57(5): 45-51.
- Deng W Y, Wang P Y, Qi L J, et al. Research progress on corrosion mechanism and protection of NdFeB permanent magnet materials[J]. Vacuum, 2020, 57(5): 45-51 (in Chinese).
- [3] Tan C, Li Q, She Z, et al. Preparation of Ni-Co alloy coating on sintered NdFeB magnet by potentiodynamic electrodeposition[J]. Materials Science and Technology, 2016, 32(5): 446-453.
- [4] 宋玉, 黄涛, 陈小平, 等. 水合肼体系化学镀镍时间对钕铁硼电镀/化学镀镍层耐蚀性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(13): 817-822.
- Song Y, Huang T, Chen X P, et al. Effect of electroless plating time in a bath with hydrazine hydrate as reductant on corrosion resistance of electroplated/electroless plated bilayered nickel coating on neodymium-iron-boron permanent magnet[J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(13): 817-822 (in Chinese).
- [5] Chen J, Yang H Y, Xu G Q, et al. Phosphating passivation of vacuum evaporated Al/NdFeB magnets boosting high anti-corrosion performances[J]. Surface and Coatings Technology, 2020(399): 126115.
- [6] 段永利, 邓文宇, 齐丽君, 等. 金属 Tb 晶界扩散对烧结钕铁硼磁性和耐温性的影响[J]. 真空, 2018, 55(6): 76-79.
- Duan Y L, Deng W Y, Qi L J, et al. Influence of Tb grain boundary diffusion on the magnetic performance and heat resistance of sintered NdFeB magnet[J]. Vacuum, 2018, 55(6): 76-79 (in Chinese).
- [7] Iacovacci V, Naselli I, Salgarella A R, et al. Stability and in vivo safety of gold, titanium nitride and parylene C coatings on NdFeB magnets implanted in muscles towards a new generation of myokinetic prosthetic limbs [J]. RSC Advances, 2021, 11(12): 6766-6775.
- [8] 孙臣, 张伟, 严川伟. 前处理对烧结钕铁硼化学镀镍结合力的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(2): 212-215.
- Sun C, Zhang W, Yan C W. Effect of pretreatment on adhesion of electroless plated Ni-P coatings on sintered NdFeB permanent magnet[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009, 21(2): 212-215 (in Chinese).
- [9] Ma T Y, Ying H G, Yan M. Electroless Ni-Co-P coatings on sintered Nd-Fe-B magnets with improved corrosion resistance[J]. Advanced Materials Research, 2009 (75): 53-56.
- [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): 88-91.
- 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): 88-91 (in Chinese).
- [11] Song L Z, Yang Z Y. Corrosion resistance of sintered NdFeB permanent magnet with Ni-P/TiO₂ composite film [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2009, 16(3): 89-94.
- [12] Chen H M, Yang D, Lin X X, et al. Investigation on the interfacial bonding strength between Ni-P-W/Al₂O₃ composite coatings and NdFeB matrix[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012(217-219): 1359-1362.
- [13] 林炜盛. PTFE/金属用含氟胶黏剂的制备和应用[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014.
- [14] 付景国, 徐长旗, 朱新河, 等. 硅烷偶联剂对表面微坑复合 PTFE 的减摩及缓释性能影响研究[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 178-184.
- Fu J G, Xu C Q, Zhu X H, et al. Effect of the silane coupling agent on the anti-friction and sustained release properties of surface with the micro dimple filled with PTFE[J]. Surface Technology, 2020, 49(2): 178-184 (in Chinese).
- [15] Wei T G, Zhang R Q, Yang H Y, et al. Microstructure, corrosion resistance and oxidation behavior of Cr-coatings on Zircaloy-4 prepared by vacuum arc plasma deposition[J]. Corrosion Science, 2019(158): 108077.
- [16] Li C Y, Feng X L, Fan X L, et al. Corrosion and wear resistance of micro-arc oxidation composite coatings on magnesium alloy AZ31-the influence of inclusions of carbon spheres[J]. Advanced Engineering Materials, 2019, 21(9): 1900446.