

烧结钕铁硼电镀锌铁合金工艺与耐蚀性能

李拔^{1,2}, 王成彪¹, 王向东², 陈小平², 彭楠²

(1. 中国地质大学, 北京 100083)

(2. 钢铁研究总院, 北京 100081)

摘要: 采用弱酸性氯化物镀液在钕铁硼基体上制备了高耐蚀性的锌铁合金镀层, 讨论主要工艺参数对镀层铁含量的影响, 优化工艺条件。采用盐雾试验(NSS)、SEM和电化学方法研究镀层的耐蚀性能和耐蚀机理。结果表明, 优化工艺条件后合金镀层含铁质量分数为0.92%, 钝化后在质量分数3.5%的NaCl溶液中出白锈时间达到196 h。合金镀层对钕铁硼基体起到阳极保护的作用, 镀层结晶致密, 填补了钕铁硼基体的固有缺陷, 同时又为获得致密的钝化膜创造了条件, 减少了镀层表面的缺陷, 使镀层整体具有极高的电阻, 提高了其耐蚀性能。

关键词: 钕铁硼; 锌铁合金镀层; 钝化; 耐腐蚀性能

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)01-0174-05

烧结钕铁硼永磁材料具有优异的磁性能、低廉的价格和良好的加工性能, 已经在工业上获得了广泛的应用^[1]。但是由于钕铁硼材料的多相结构和钕的高活泼性使自身很容易遭受腐蚀而导致磁性能下降, 阻碍了它的进一步应用^[2-4]。目前提高钕铁硼永磁材料耐蚀性的方法主要有合金化法和表面防护处理, 其中电镀以工艺条件易实现、成本低和易于批量生产等优点, 成为了钕铁硼表面防护处理的最主要手段, 较常用的是电镀锌和镍^[4-7]。

随着对钕铁硼镀层质量和耐蚀性要求的不断提高, 研究者将工作重点转向了开发高耐蚀性的锌基铁族合金镀层, 其中最具发展前景的是锌铁合金, 它与纯锌镀层相比具有更好的耐蚀性、优良的加工性能及可焊性能^[8]。

锌铁合金体系按镀液类型可分为碱性锌酸盐体系、酸性硫酸盐和氯化物体系, 较多应用于钢铁材料。其中锌酸盐体系电流效率低(60%左右), 阴极析氢剧烈, 难以在疏松多孔的钕铁硼表面直接施镀; 有研究指出, 锌铁合金镀层钝化后耐蚀性能显著提高^[9], 而硫酸盐体系镀层含铁量高(>7%), 不易于钝化; 氯化物体系镀层含铁量在1%左右, 可以进行各种常规钝化, 镀液电流效率高(>95%)^[10], 适合在钕铁硼上电镀, 但具体的相关研究还未见报道。

本实验采用弱酸性氯化物体系, 在钕铁硼表面电镀锌铁合金。分析了主要工艺参数对镀层含铁量的影

响, 从而优化电镀的工艺。通过电化学与微观形貌分析, 研究了钕铁硼基体上锌铁合金镀层的耐蚀性能与耐蚀机理。

1 实验

实验中将烧结钕铁硼(磁体未充磁)加工成尺寸为50 mm×30 mm×2.5 mm和10 mm×10 mm×2.5 mm的2种片状样品, 后者用环氧树脂镶嵌在15 mm×10 mm的PC管内并与导线连接制成电化学实验的工作电极。钕铁硼试样电镀前处理为: 镀件→打磨→除油(金属去污粉+乙醇)→蒸馏水水洗→酸洗(体积分数为3%的硝酸溶液)→超声波洗涤→活化(质量分数1%的盐酸溶液)。实验所用试剂均为分析纯, 光亮剂为自制, 适合于氯化物锌铁合金电镀, 对光亮剂做霍尔槽测试(电流1 A、时间10 min), 阴极紫铜片高电流密度区边缘5 mm内出现轻微析氢条纹和少量烧焦颗粒, 其余部分为镜面光亮。电镀锌铁合金的镀液组成和工艺条件列于表1, 实验电镀时间为45 min。将电镀后的试样用3%的硝酸出光2~3 s, 然后用自配的二价铬钝化液进行彩色钝化。

用S4300冷场发射扫描电镜(SEM)观察试样的微观形貌。用配备的EDAX Genesis6.0能谱测量镀层铁含量。用普林斯顿273A型电化学工作站测量极化曲线和电化学交流阻抗(EIS)。采用三电极体系测量电化学性能, 工作电极为所制试样, 参比电极为氯化

收稿日期: 2014-01-22

基金项目: 国家科技支撑计划(2012BAE02B01)

作者简介: 李拔, 男, 1988年生, 硕士, 中国地质大学工程技术学院, 北京 100083, 电话: 010-62182770, E-mail: yutian2009_@126.com

表 1 镀液组成及工艺条件

Table 1 Bath composition and process conditions			
Component	Content	Parameter	Value
FeSO ₄ ·7H ₂ O/g L ⁻¹	5~15	pH	2~6
ZnCl ₂ /g L ⁻¹	60~80	J _k /A dm ⁻²	1~5
KCl/g L ⁻¹	210	T/°C	30
H ₃ BO ₃ /g L ⁻¹	28		
C ₆ H ₁₁ NaO ₇ /g L ⁻¹	8		
C ₄ O ₆ H ₄ Kna/g L ⁻¹	10		
Ascorbic acid/g L ⁻¹	1		
Additive/mL L ⁻¹	20		

钾饱和甘汞电极(SEC), 辅助电极为 Pt 电极, 腐蚀介质为质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液, 实验温度 30 °C。采用 CCT-NC 盐雾腐蚀试验箱, 依据国家标准 GB/-10125-1997 与 QB/T3832-1999 进行钝化后的盐雾试验 (NSS)。

2 结果与讨论

2.1 铁含量对镀层耐蚀性的影响

图 1 给出了锌铁合金镀层钝化后出白锈时间与镀层含铁量的关系。镀层含铁质量分数 0.77%~1.32%, 厚度约 10 μm。在盐雾试验中, 镀层钝化膜受到腐蚀而发生破裂后就会出现白锈。由图可知, 随着镀层含铁量的增加, 出白锈时间先增大后减小, 但都在 120 h 以上, 是镀锌层的 2~4 倍。镀层含铁量在 0.92% 时出白锈时间最长, 可达 196 h。锌铁合金镀层含有极少量铁就具有很高耐蚀性的原因: 一方面, 含少量铁的锌铁合金镀层与钕铁硼基体的电位差减小, 镀层的微电池电动势小, 可以抑制过快腐蚀; 相关研究指出^[11], 与镀锌相比, 两者钝化膜成分基本相似, 但合金钝化膜中总铬的含量较高, 同时在镀层/钝化层界面处形成了铁的富集层, 使钝化膜更加致密, 因此钝化后耐蚀性显著提高。另一方面, 当铁含量继续升高, 镀层中腐蚀微电池数量增加, 导致锌腐蚀加快; 试验过程中发现, 当镀层中铁含量在 1.1% 以上时, 钝化膜外观质量下降, 耐蚀性降低。

镀层中的铁含量是影响锌铁合金镀层耐蚀性的最直接因素, 因此下节重点分析主要工艺参数对镀层铁含量的影响。

2.2 各工艺参数对镀层铁含量影响分析

通过前期实验发现主盐浓度、电流密度、和镀液 pH 值对镀层的含铁量影响较大。

根据膜吸附理论^[12]: 在 Zn 与 Fe 共沉积时, 由于阴极表面析氢, 使阴极界面 pH 值升高, 于是在阴极表面生成了 Zn(OH)₂ 胶体薄膜, 导致 Fe 在阴极表面的沉积受到抑制, 而 Zn 的沉积不受影响, 产生了异常共沉积。

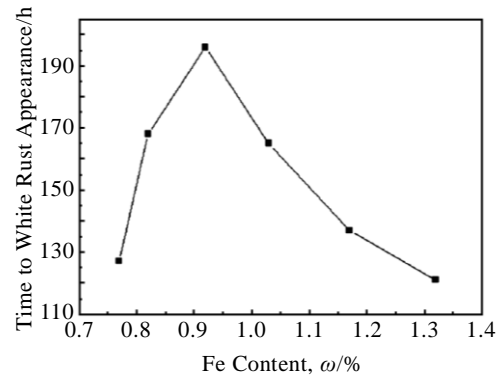


图 1 镀层含铁量对镀层出白锈时间的影响

Fig.1 Effect of Fe content in the coating on the time to first sign of white rust in NSS

随着硫酸亚铁含量增加, 阴极极化增大, 使 Fe 的沉积量增加 (图 2a)。当镀液中氯化锌的含量增加时, 镀液阴极极化增大的同时界面上 Zn(OH)₂ 胶体也增多, 对 Fe 析出的抑制作用加强, 导致镀层铁含量下降 (图 2b)。

图 2c 中, J_k 在 1~4 A/dm² 范围内时, 镀层含铁量变化不大, 镀层平整、光亮; 当 J_k 超过 4 A/dm² 时, 阴极极化作用显著增加, Zn(OH)₂ 胶体中 Zn 沉积加快, 对 Fe 的抑制作用减弱, 镀层铁含量增加; 当 J_k 达到 5 A/dm² 时, 阴极极化作用显著增加。实验过程中观察到阴极界面析氢加剧, 镀层产生析氢条纹, 它将会影响镀层与钕铁硼基体的结合力, 因此 J_k 不宜过大。由图 2d 可知, 镀液的 pH 值超过 3 时, 镀层含铁量增加。这可能是由于阴极界面的 pH 值增大, 会有少量亚铁

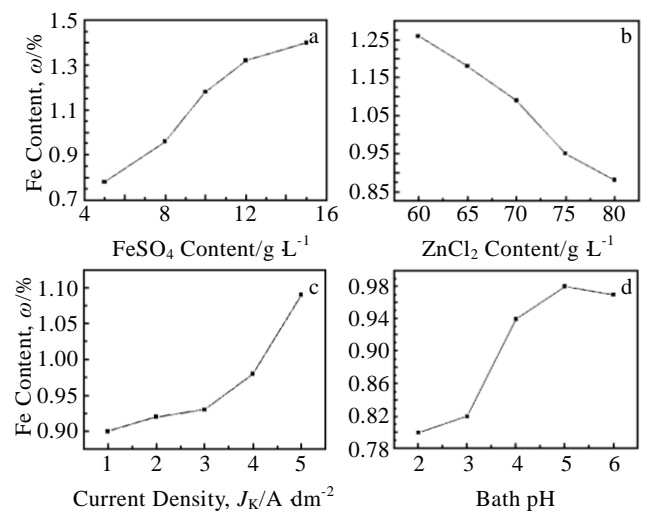


图 2 各工艺参数对镀层含 Fe 量的影响

Fig.2 Effect of process parameters on the Fe content in coating: (a) FeSO₄ content, (b) ZnCl₂ content, (c) current density, and (d) bath pH

的氢氧化物生成, 并吸附在阴极表面, 抑制锌的沉积, 使镀层的铁含量增加。为了尽可能减小磁体在电镀过程中遭受腐蚀, 镀液 pH 值应控制在 5 以上。

通过上面的分析, 对电镀锌铁合金工艺进行优化, 选择 FeSO_4 浓度 10 g/L、 ZnCl_2 浓度 60 g/L、电流密度 1.5 A/dm^2 、pH 值调为 5, 该工艺下获得的镀层含铁量为 0.92%。

钕铁硼电镀要求电流效率要高, 本工艺在电流密度 $1\sim 5 \text{ A/cm}^2$ 内, 电流效率均在 95% 以上, 见表 2。

根据 GB/T5270-2005 中 2.8 划线试验, 对镀层与基体结合力进行定性测试, 用硬质钢划刀在镀层表面划两条相距 2 mm 的平行线, 深度由镀层表面达到基体, 划线间镀层无脱落, 说明镀层与基体结合良好。

2.3 工艺优化后镀层的耐蚀性能分析

2.3.1 SEM 分析

图 3 为基体、合金镀层及镀层钝化后的微观形貌。可以看出, 钕铁硼基体表面存在凹坑、裂纹等缺陷。这是钕铁硼烧结后产生的固有缺陷 (图 3a), 使得磁体表面容易形成电化学局部腐蚀电池, 加速腐蚀过程。通过电沉积在钕铁硼表面获得了平整的镀层 (图 3b), 说明光亮剂发挥了它的整平作用。但将照片放大后, 发现仍然有细小的微孔存在 (图 3c), 这主要还是受基体的影响。最后在锌铁合金镀层上进行三价铬彩色钝化, 钝化膜平整致密 (图 3d)。

表 2 不同电流密度下镀液的电流效率

Table 2 Effect of current density on the anodic current efficiency

Current density/ A dm^{-2}	1	2	3	4	5	6
Anodic current efficiency/%	97.5	98	97	96.5	95	88

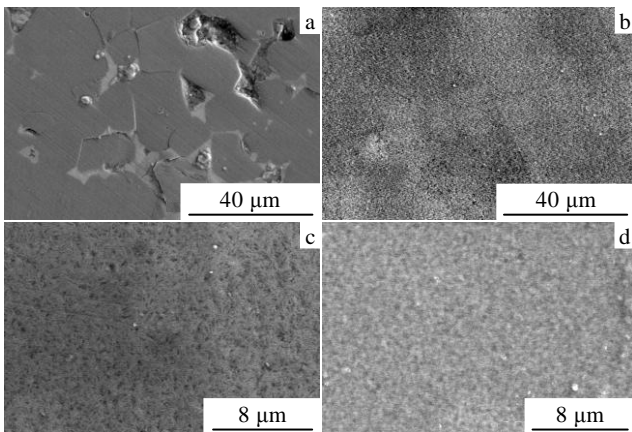


图 3 钕铁硼基体、锌铁合金镀层和镀层钝化后的 SEM 照片
Fig.3 SEM images of NdFeB substrate (a), Zn-Fe coating (b, c),

and passivated Zn-Fe coating (d)

2.3.2 电化学分析

图 4 为钕铁硼基体、锌铁合金镀层和镀层钝化后的极化曲线, 相应的电化学参数列于表 3。

由图 4, 表 3 可知, 合金镀层的自腐蚀电位低于钕铁硼基体, 属于阳极性镀层, 而自腐蚀电流远小于后者, 表明镀层发生腐蚀的速度很慢, 有利于发挥阳极保护的作用。

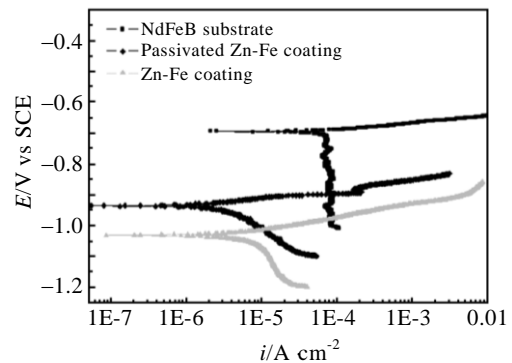


图 4 不同试样在 3.5% 的 NaCl 溶液中的极化曲线
Fig.4 Polarization curves of different specimens in 3.5% NaCl solution

表 3 极化曲线中各电化学参数拟合结果

Table 3 Electrochemical parameters calculated from the polarization curves

Specimen	$E_{\text{corr}}/\text{mV vs SCE}$	$i_{\text{corr}}/\text{A cm}^{-2}$
Passivated Zn-Fe coating	-936	1.4×10^{-6}
Zn-Fe coating	-1032	4.1×10^{-6}
NdFeB substrate	-695	6.6×10^{-5}

合金镀层钝化后, 不仅提高了镀层的自腐蚀电位, 而且自腐蚀电流也比未钝化时小得多, 说明锌铁合金镀层经钝化后耐蚀性得到了显著提高。

对比三者的 Nyquist 图 (图 5a、5b), 阻抗弧越大表明耐蚀性越好, 结果与极化曲线得到的结论相符。

图 5c, 5d 为钕铁硼基体、锌铁合金镀层及镀层钝化后的 Bode 图。可以看出, 镀层钝化后在高频段和低频段出现了 2 个弥散的圆弧, 对应 2 个时间常数, 而锌铁合金镀层只有 1 个时间常数, 说明钝化改变了镀层的电化学反应。

用图 6a 的等效电路拟合钕铁硼基体与锌铁合金镀层的 EIS 结果。图中 R_s 为溶液电阻, CPE_{dl} 为界面双电层电容, R_{ct} 为电极反应的电荷传递电阻。其中 CPE 为常相位角元件, 它有 2 个参数, 1 个是 Q , 另 1 个是 n , 称为弥散指数, 当 $0.5 < n < 1$ 时, CPE 可代替

双电层电容作为界面电容的等效元件。锌铁合金镀层

钝化后的 EIS 结果用图 6b 的等效电路拟合。图中

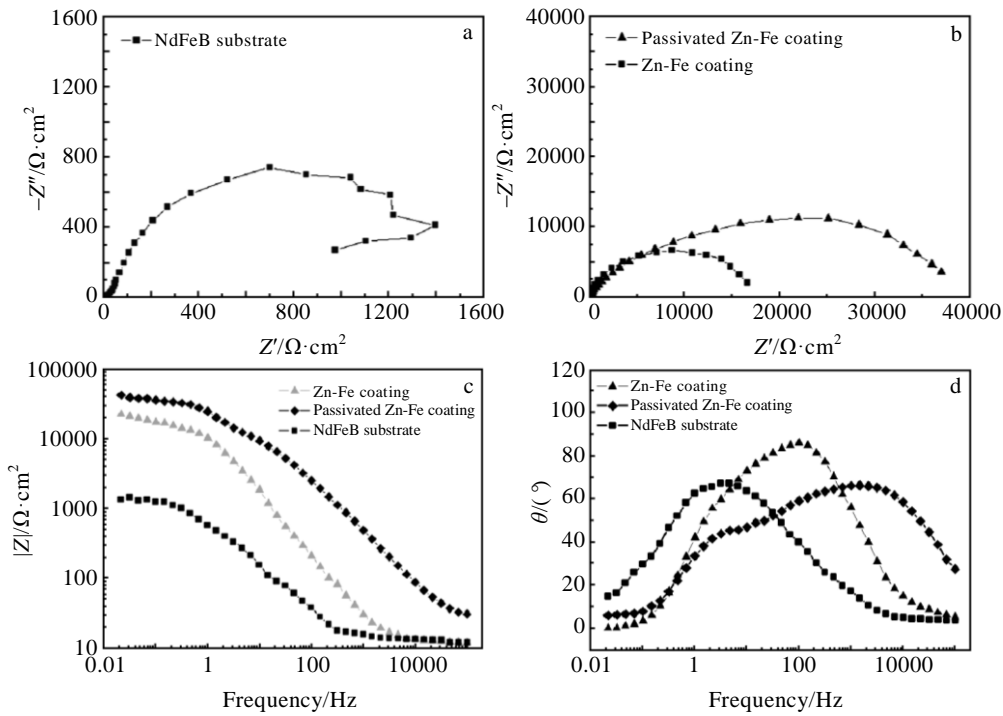


图 5 不同试样在 3.5% NaCl 溶液中 EIS 图

Fig.5 Typical EIS plots of different specimens in 3.5% NaCl solution: (a, b) Nyquist plots; (c, d) Bode plots

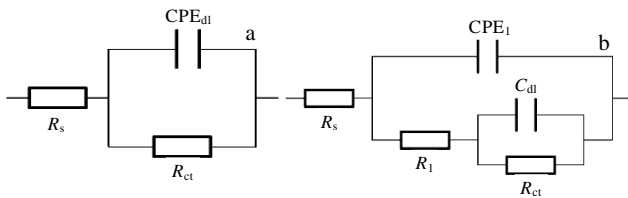


图 6 拟合 EIS 数据后的等效电路

Fig.6 Electrochemical equivalent circuits used for fitting the EIS data: (a) Zn-Fe coating and (b) passivated Zn-Fe coating

R_1 和 CPE_1 并联反映钝化膜的性质, CPE_1 表示钝化膜电容, R_{ct} 与 C_{dl} 用来模拟钝化膜缺陷/溶液界面的电荷传递电阻和双电层电容。

用 ZSimpWin 软件拟合后各个物理元件的参数值列于表 4。在加速腐蚀的环境下, 双电层的电容正比

于表面微孔同腐蚀介质发生电化学反应的面积^[13,14], 即双电层的 C_{dl} 值越小, 则表面缺陷越少。由等效电容公式^[15]计算得钕铁硼基体的 C_{dl} 值为 $3.0 \times 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$ 。该值较高是因为材料由烧结而成, 表面存在较多缺陷(凹坑、微孔和裂纹)与溶液发生了局部腐蚀。锌铁合金镀层 CPE_{dl} 的 n 值(0.92)大于 0.9, 即它非常接近纯电容, 弥散效应可以忽略, 则 $Q_{dl} \approx C_{dl}$, 其值与基体相比显著减小, 可知钕铁硼基体的固有缺陷在光亮剂的整平作用下, 得到了有效的填补。而镀层钝化膜的 C_{dl} 值又进一步减小, 说明在平整的锌铁合金镀层基础上又获得了非常致密的钝化膜。镀层钝化后的总电阻为 $R_1 + R_{ct}$, 计算结果是镀层的 2.5 倍, 是钕铁硼基体的约 40 倍, 可见镀层钝化后具有极高的耐蚀性。拟合等效电路的分析结果也与 SEM 的结果相一致。

表 4 EIS 的拟合结果

Table 4 Electrochemical parameters fitted from EIS measurement

Specimen	$R_1/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_1/\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n}$	$R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_{dl}/\text{F cm}^{-2}$	$Q_{dl}/\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n}$	n
Passivated Zn-Fe coating	1.5×10^4	2.7×10^{-6}	2.2×10^4	4.7×10^{-6}		0.8
Zn-Fe coating			1.5×10^4		1.2×10^{-5}	0.9

NdFeB substrate

1867

 3.6×10^{-4}

0.7

3 结 论

1) 采用弱酸性氯化物镀液在钕铁硼基体上可以制备含铁量 0.77%~1.32% 的锌铁合金镀层, 钝化后在 3.5% 的 NaCl 溶液中出白锈时间均在 120 h 以上。优化电镀工艺参数后可获含铁量 0.92% 的锌铁合金镀层, 此时出白锈时间达到 196 h。

2) 锌铁合金镀层对钕铁硼基体起到阳极保护的作用, 镀层结晶致密, 有效地填补了钕铁硼基体的固有缺陷, 同时又为获得致密的钝化膜提供了良好的基础。钝化后的镀层表面缺陷少, 具有极高的电阻, 从而大幅度地提高了镀层的耐腐蚀性能。

参考文献 References

- [1] Wu Xizhe(武希哲), Shi Yongjin(石永金). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1991, 20(4): 70
- [2] Zheng Jingwu(郑精武), Du Zhouyun(都周云), Jiang Meiyuan(蒋梅燕) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(8): 1369
- [3] Jiang Liqiang(姜力强), Zheng Jingwu(郑精武). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(3): 340
- [4] Song Zhenlun(宋振纶). *Journal of Magnetic Materials and Devices*(磁性材料及器件)[J], 2012, 43(4): 1
- [5] Yang Hengxiu(杨恒修), Mao Shoudong(冒守栋), Song Zhenlun(宋振纶). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(12): 2241
- [6] Liu Xiaoya(刘晓亚), Li Yuping(李玉平), Hu Lianxi(胡连喜). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(10): 1875
- [7] Walton A, Speight J D, Williams A Z et al. *J Alloy Compd*[J], 2000, 306(1-2): 253
- [8] Bajata J B, Miskovic-Stankovica V B, Kacarevic-Popovic Z. *Prog Org Coat*[J], 2003, 47(1): 49
- [9] Long Z L, Zhou Y C, Xiao L. *Appl Surf Sci*[J], 2003, 218(1-4): 123
- [10] Shen Pinhua(沈品华), Tu Zhenmi(屠振密). *Electroplating Zinc and Zinc Alloy*(电镀锌及锌合金)[M]. Beijing: China Machine Press, 2001: 211
- [11] An Maozhong(安茂忠), Yang Zhelong(杨哲龙), Zhang Jingshuang(张景双) et al. *Journal of Chinese Society For Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 1998, 18(1): 45
- [12] Higashi K, Fukushima H, Urakawa T. *J Electrochem Soc*[J], 1981, 128(10): 2084
- [13] Zhang X, Van Den Bos C, Sloof W G et al. *Surf Coat Technol*[J], 2005, 199(1): 98
- [14] Rosalbino F, Scavino G, Mortarino G et al. *J Solid State Electrochem*[J], 2011, 15(4): 708
- [15] Hirschorn B, Orazem M E, Tribollet B. *Electrochim Acta*[J], 2010, 55(21): 6220

Technology and Corrosion Resistance of Electrodeposited Zn-Fe Alloys onto Nd-Fe-B Sintered Magnets

Li Ba^{1,2}, Wang Chengbiao¹, Wang Xiangdong², Chen Xiaoping², Peng Nan²

(1. China University of Geoscience, Beijing 100083, China)

(2. Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: High corrosion resistance Zn-Fe alloy coatings were electroplated onto NdFeB sintered magnet from a weak acid chloride solution. The influences of the main electroplating technological parameters on Fe content in the coating were investigated to optimize the process conditions. Meanwhile, the corrosion resistance and its mechanism were investigated by NSS, SEM and electrochemical tests. The result shows that the optimized Zn-Fe alloy (Fe content 0.92%) coated NdFeB can stand for 196 h against neutral 3.5wt% NaCl salt spray without any white rust. The function of the coating for NdFeB substrate is anodic protection. The coating with dense crystal can fill intrinsic defects of NdFeB substrate and provide favorable conditions for getting compact passivation film. The better corrosion resistance is attributed to the less surface defects and high electric resistance.

Key words: Nd-Fe-B; Zn-Fe alloy coating; passivation; corrosion resistance

Corresponding author: Li Ba, Master, School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62182770, E-mail: yutian2009_@126.com