

烧结 NdFeB 材料镀层失效的分析和预防

南海洋¹, 刘慧丛¹, 李卫平¹, 朱立群¹, 张健², 杜凡²

(1.北京航空航天大学, 北京 100191; 2.京磁材料科技股份有限公司, 北京 101300)

摘要: **目的** 研究烧结 NdFeB 材料镀层失效的问题。**方法** 通过 SEM 和电化学的测试方法, 包括极化曲线、交流阻抗和零电荷电势等确定失效的主要原因是镀层内部 NdFeB 的腐蚀, 降低了镀层结合力。**结果** 植酸衍生物可以有效抑制镀层内部的腐蚀。吸附能 ΔG_{ads}^0 为 27.93 kJ/mol, 表明这种吸附是以物理吸附为主, 化学吸附为辅。**结论** 缓蚀作用机制主要是植酸衍生物分子吸附在 NdFeB 表面, 阻止了腐蚀的发生。

关键词: NdFeB; 镀层; 植酸衍生物; 腐蚀; 缓蚀; 吸附

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)04-0012-04

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.04.003

Failure Analysis and Prevention of Coating on Sintered NdFeB

NAN Hai-yang¹, LIU Hui-cong¹, LI Wei-ping¹, ZHU Li-qun¹, ZHANG Jian², DU Fan²

(1.Beihang University, Beijing 100191, China; 2.Jingci Material Science Co., Ltd, Beijing 101300, China)

ABSTRACT: The work aims to study failure of coating on sintered NdFeB. Aided by SEM and electrochemical test methods including polarization curves, AC impedance and zero charge potential, main reason was testified to be NdFeB corrosion inside the coating, which reduced the coating adhesion. Phytic acid derivatives could efficiently inhibit corrosion inside the coating. The ΔG_{ads}^0 was 27.93 kJ/mol. The was mainly physical adsorption and partly chemical adsorption. The corrosion inhibition mechanism is the adsorption of phytic acid derivatives on NdFeB, which prevents the occurrence of corrosion.

KEY WORDS: NdFeB; coating; phytic acid derivatives; corrosion; corrosion inhibition; adsorption

烧结 NdFeB 材料是一种磁性能优异的永磁材料, 在多个领域被广泛应用^[1-3]。但是由于含有活泼的钕元素、主相与晶间相的两相结构、粉末冶金形成的微孔, NdFeB 在腐蚀环境中的耐蚀性差, 这一缺点严重地阻碍了 NdFeB 材料的进一步应用^[4-5]。在实际的工业生产中, 在 NdFeB 表面电镀 Zn、Cu/Ni 等是最广泛的防护方法。这些镀层能有效地提高 NdFeB 在腐

蚀环境中的耐蚀性。但是这些镀层在服役期间, 往往因为结合力不良而失效, 失效的主要原因是因为镀层覆盖之下的 NdFeB 材料发生腐蚀, 与镀层分离。这种腐蚀主要是由前处理及电镀过程中残留在 NdFeB 孔隙中的水盐溶液导致的, 抑制此类腐蚀的发生将会有效地防止 NdFeB 材料的镀层失效问题。

近些年, 植酸及其衍生物作为缓蚀剂使用或者制

收稿日期: 2016-12-29; 修订日期: 2017-02-27

Received: 2016-12-29; Revised: 2017-02-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1637204)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (U1637204)

作者简介: 南海洋 (1986—), 男, 博士, 主要研究方向为表面工程。

Biography: NAN Hai-yang(1986—), Male, Ph. D., Research focus: surface engineering.

通讯作者: 朱立群 (1955—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为材料表面工程。

Corresponding author: ZHU Li-qun(1955—), Male, Doctor, Professor, Ph.D. supervisor, Research focus: surface engineering.

备转化膜引起了科研人员的广泛关注^[6-8]。植酸广泛存在于植物的根茎果实中,获取简单,成本低廉。植酸分子含有 6 个磷酸基团和 12 个 P—O—键,能与许多金属离子结合,具有很强的螯合作用。其中 P—O—含有孤对电子,容易与金属元素的空轨道(如 3d、4f 等)相结合^[9-12]。植酸衍生物有抑制镀层内 NdFeB 在水盐溶液环境中腐蚀的潜力。本文应用扫描电镜、极化曲线、交流阻抗、微分电容等分析手段,研究了 NdFeB 材料的镀层失效和植酸衍生物缓蚀的作用和机制。

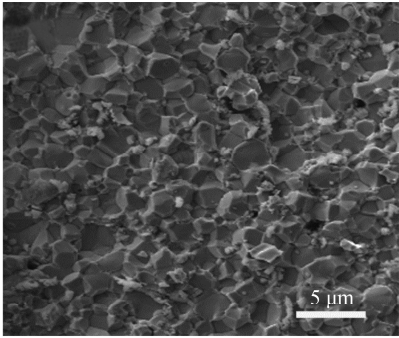
1 试验

用于实验的烧结 NdFeB 型号为 42H,合金成分为 Nd_{10.1}Tb_{3.1}Fe_{77.4}B_{9.4}。NdFeB 试样经过砂纸打磨和抛光,在乙醇中超声清洗,吹干。试样在室温下,浸泡于含不同浓度植酸衍生物的水盐溶液中。水盐溶液成分为:0.25 g/L NaHCO₃, 0.25 g/L K₂SO₄, 0.25 g/L MgCl₂ 和 0.25 g/L CaCl₂。

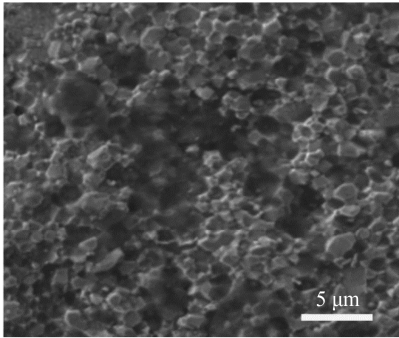
通过扫描电镜(Apollo 300)观察原始 NdFeB 与镀层失效后 NdFeB 的表面形貌。使用电化学工作站(CHI660e)测试极化曲线、交流阻抗和微分电容,其中 NdFeB 为工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。极化曲线扫描速度为 1 mV/s,交流阻抗测试频率为 10⁵~10⁻² Hz,振幅为 5 mV^[13-14]。所有电化学测试均至少进行 3 次,以确保实验数据的可靠性。

2 结果及分析

图 1 是 NdFeB 的扫描电镜照片。图 1a 是原始 NdFeB 的表面,可以清晰地看到 NdFeB 的主相晶粒和晶界,以及少量由于粉末冶金形成的孔隙。这些孔隙会在前处理及电镀过程中残留一些腐蚀性的水盐溶液,导致之后镀层下腐蚀。图 1b 是镀层失效后去除镀层后 NdFeB 的表面。可以观察到大量的腐蚀产物,晶界变模糊,主相晶粒粉末化。这种镀层下的腐蚀发生在 NdFeB 与镀层之间,会严重降低镀层的结合力,造成镀层失效。



a 原始NdFeB



b 镀层失效的NdFeB

图 1 NdFeB 的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of NdFeB: a) the original; b) the coating failed

为了抑制 NdFeB 在这种水盐溶液环境中的腐蚀,植酸衍生物作为缓蚀剂被加入。图 2 是 NdFeB 在含植酸衍生物的水盐溶液中的极化曲线,表 1 是相关的

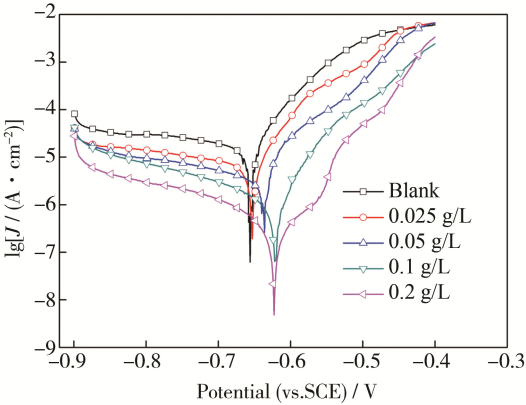


图 2 NdFeB 在含植酸衍生物的水盐溶液中的极化曲线
Fig.2 The polarization curve of NdFeB in aqueous salt solution with phytic acid derivatives

表 1 NdFeB 在含植酸衍生物的水盐溶液中极化曲线的数据

Tab.1 The data for polarization curve of NdFeB in aqueous salt solution with phytic acid derivatives

Concentration/(g·L ⁻¹)	E _{corr} (vs.SCE)/mV	J _{corr} /(μA·cm ⁻²)	-b _c /(mV·dec ⁻¹)	η/%
Blank	-657.1	16.6	507	
0.025	-653.5	6.29	445	62
0.05	-636.9	3.4	332	79.5
0.1	-621.7	1.3	223	92.1
0.2	-623.4	0.53	205	96.8

电化学数据。可以看到,添加植酸衍生物后,阳极过程和阴极过程都受到抑制。腐蚀电位少量正移,表明阳极过程受到更大的抑制。腐蚀电流从 $16.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下降到 $0.53 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 缓蚀效率高达 96.8%, 这表明植酸衍生物能有效地抑制 NdFeB 在这种水盐溶液环境中的腐蚀。图 3 是 NdFeB 在含植酸衍生物的水盐溶液中的交流阻抗,可以看到,随着植酸衍生物质量浓度从 0.025 g/L 增加到 0.2 g/L, 容抗弧直径逐渐增大,表明腐蚀越不易发生。

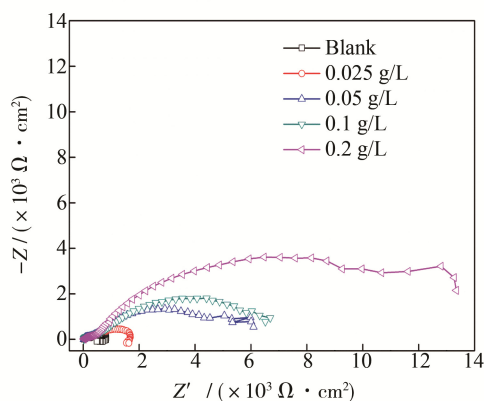


图 3 NdFeB 在含植酸衍生物的水盐溶液中的交流阻抗
Fig.3 The EIS curve of NdFeB in aqueous salt solution with phytic acid derivatives

缓蚀剂的作用机制主要是吸附作用。图 4 是 NdFeB 在含植酸衍生物的水盐溶液中的等温吸附线。从等温吸附线中可以得到许多关于吸附过程的细节。等温吸附线的直线相关系数为 0.999, 接近 1, 表明此吸附过程符合 Langmuir 等温吸附, 见式 (1) [15]。

$$\frac{c_{\text{inh}}}{\theta} = c_{\text{inh}} + \frac{1}{K_{\text{ads}}} \quad (1)$$

式中: c_{inh} 为缓蚀剂浓度; K_{ads} 为吸附-解吸过程的平衡常数, 从直线与 y 轴的截距获得。 K_{ads} 也与吸附能 ΔG_{ads}^0 相关, 如式 (2):

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = -RT \ln(55.5 \times K_{\text{ads}}) \quad (2)$$

式中: R 为气体常数 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T 为热力学温度 (K)。从式 (1) — (2) 可以计算 K_{ads} 为 65.32

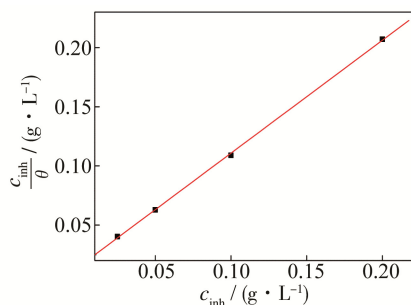


图 4 NdFeB 在含植酸衍生物的水盐溶液中的等温吸附线
Fig.4 The isothermal adsorption curve of NdFeB in aqueous salt solution with phytic acid derivatives

L/g, ΔG_{ads}^0 为 -27.93 kJ/mol 。总的来说, ΔG_{ads}^0 高于 -20 kJ/mol 的吸附为物理吸附, 低于 -40 kJ/mol 的吸附为化学吸附。在本文中, 吸附能 ΔG_{ads}^0 为 -27.93 kJ/mol , 表明这种吸附是以物理吸附为主, 化学吸附为辅。

为了进一步明确植酸衍生物吸附的过程细节, 测试了 NdFeB 在含 0.2 g/L 植酸衍生物的水盐溶液中的微分电容曲线, 见图 5。 E_{ocp} 和 E_{pzc} 的值分别为 -0.69 V 和 -0.76 V , ψ ($\psi = E_{\text{ocp}} - E_{\text{pzc}}$) 的值是 0.07 V , 表明 NdFeB 的表面在含植酸衍生物的水盐溶液中带正电。在溶液中, 植酸衍生物分子可能以阴离子的形式存在。在静电作用下, 植酸衍生物分子容易靠近 NdFeB 表面, 并形成吸附。

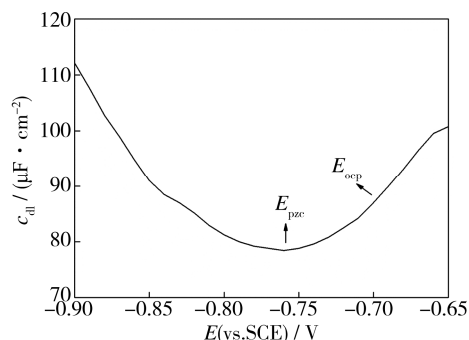


图 5 NdFeB 在含 0.2 g/L 植酸衍生物的水盐溶液中的微分电容曲线
Fig.5 The differential capacitance curve of NdFeB in aqueous salt solution with 0.2 g/L phytic acid derivatives

3 结论

由于 NdFeB 材料在前处理和电镀过程中残留的水盐溶液, 造成镀层下腐蚀, 并导致镀层失效。植酸衍生物作为缓蚀剂能有效抑制这种腐蚀, 缓蚀效率高达 96.8%。缓蚀的作用机制主要是吸附, 吸附能 ΔG_{ads}^0 为 -27.93 kJ/mol , 表明这种吸附是以物理吸附为主, 化学吸附为辅。NdFeB 的表面在含植酸衍生物的水盐溶液中带正电, 在静电作用下, 带负电的植酸衍生物分子容易靠近 NdFeB 表面, 并形成吸附。

参考文献:

- [1] 袁庆龙, 曹晶晶, 苏志俊. 烧结型 NdFeB 永磁体的防腐蚀研究进展[J]. 表面技术, 2009, 38(1): 76—78.
YUAN Qing-long, CAO Jing-jing, SU Zhi-jun. Progress in Research on Anticorrosion of Sintered Type Neodymium Iron Boron[J]. Surface Technology, 2009, 38(1): 76—78.
- [2] SAGAWA M, FUJIMURA S, YAMAMOTO H, et al. Permanent Magnet Materials Based on the Rare Earth-Iron-Boron Tetragonal Compounds[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1984, 20(5): 1584.
- [3] ZHANG Y J, MA T Y, LIU X L, et al. Coercivity Enhance-

- ment of Nd-Fe-B Sintered Magnets with Intergranular Adding (Pr, Dy, Cu)-H-x Powders[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, 399: 159—163.
- [4] ISOTAHDON E, HUTTUNEN-SARIVIRTA E, KUOK KALA V T, et al. Corrosion Protection Provided by Electrolytic Nickel and Tin Coatings for Nd-Fe-B Magnets[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 585: 203—213.
- [5] CHENG Y Y, PANG X L, GAO K W, et al. Corrosion Resistance and Friction of Sintered NdFeB Coated with Ti/TiN Multilayers[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 550: 428—434.
- [6] 张小琴, 赵晴, 王帅星, 等. MB8 镁合金植酸转化膜的制备及性能[J]. *表面技术*, 2011, 40(2): 79—82.
ZHANG Xiao-qin, ZHAO Qing, WANG Shuai-xing, et al. Preparation and Properties of Phytic Acid Conversion Coating on MB8 Magnesium Alloy[J]. *Surface Technology*, 2011, 40(2): 79—82.
- [7] CHEN Y Q, WAN G J, WANG J, et al. Covalent Immobilization of Phytic Acid on Mg by Alkaline Pre-treatment: Corrosion and Degradation Behavior in Phosphate Buffered Saline[J]. *Corrosion Science*, 2013, 75: 280—286.
- [8] LIU J R, GUO Y N, HUANG W D. Phytic Acid Conversion Coatings on Magnesium Surface Treatment with Cerium Chloride Solution[J]. *Prot Met Phys Chem Surf*, 2012, 48: 233—237.
- [9] ZHANG R Y, CAI S, XU G H, et al. Crack Self-healing of Phytic Acid Conversion Coating on AZ31 Magnesium Alloy by Heat Treatment and the Corrosion Resistance[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 313: 896—904.
- [10] ZHANG R F, SHI H W, LIU Z L, et al. Property of Anodic Coatings Obtained in an Organic, Environmental Friendly Electrolyte on Aluminum Alloy 2024-T3[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 289: 326—331.
- [11] SHI H W, HAN E H, LIU F C, et al. Protection of 2024-T3 Aluminium Alloy by Corrosion Resistant Phytic Acid Conversion Coating[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 325—331.
- [12] GUPTA R K, MENSAH-DARKWA K, SANKAR J, et al. Enhanced Corrosion Resistance of Phytic Acid Coated Magnesium by Stearic Acid Treatment[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(5): 1237—1244.
- [13] 许伟, 代明江, 胡芳. NdFeB 永磁体表面磁控溅射铝防护镀层性能研究[J]. *表面技术*, 2014, 43(1): 77—80.
XU Wei, DAI Ming-jiang, HU Fang. Corrosion Resistance of Aluminum Film on NdFeB Permanent Magnets by Magnetron Sputtering[J]. *Surface Technology*, 2014, 43(1): 77—80.
- [14] 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, 5(5): 40—44.
DU Jun, ZHANG Ping, ZHAO Jun-jun, et al. Corrosion Resistance of ZrN Coating on NdFeB[J]. *China Surface Engineering*, 2009, 5(5): 40—44.
- [15] ZOU C J, YAN X L, QIN Y B, et al. Inhibiting Evaluation of Beta-cyclodextrin-modified Acrylamide Polymer on Alloy Steel in Sulfuric Solution[J]. *Corrosion Science*, 2014, 85: 445—454.