

用于钕铁硼永磁材料镀锌的钝化工艺研究

邓志伟¹,张友亮²,张守华¹

(1.安泰科技股份有限公司,北京 100083;2.安泰爱科科技有限公司,山东 淄博 255022)

摘要: 电镀锌是钕铁硼永磁材料产品零件表面处理最常用的方法之一,而钝化是影响产品质量的关键,直接关系到防腐性能的优劣。为增加镀锌钝化膜的致密性,提高产品耐腐蚀性能,采用高铬钝化和低铬钝化相结合的二次钝化工艺进行表面处理,随同高铬一次钝化工艺做对比。可靠性测试表明:该工艺明显提高了镀锌层的耐腐蚀能力,中性盐雾试验水平可达 200 h 以上;同时提高了钝化膜层的致密性。

关键词: 电镀锌;钝化膜;高铬钝化;二次钝化

中图分类号:TQ153

文献标志码:A

文章编号:1008-4800(2023)02-0143-04

DOI:10.19900/j.cnki.ISSN1008-4800.2023.02.043

Study on Passivation Process for Zinc Plating of Nd-Fe-B Permanent Magnet

DENG Zhi-wei¹, ZHANG You-liang², ZHANG Shou-hua¹

(1. Advanced Technology & Materials Co., Ltd., Beijing 100083, China;

2. AT&M Magco Technology Co., Ltd., Zibo 255022, China)

Abstract: Electroplating is one of the most commonly used surface treatment methods of NdFeB permanent magnet parts, and passivation is the key to affect the quality of products, directly related to the merits of anti-corrosion performance. In order to increase the compactness of the galvanized passivation film and improve the corrosion resistance of the product, the secondary passivation process combining high chromium passivation and low chromium passivation was used for surface treatment, and the comparison was made with the high chromium primary passivation process. The reliability test shows that the corrosion resistance of the zinc coating is improved obviously by this process, and the neutral salt spray test level can reach more than 200 hours. At the same time, the compactness of the passivation film is improved.

Keywords: electric galvanized; passivation film; high chromium passivation; the second passivation

0 引言

钕铁硼稀土永磁材料因其具有优异的磁特性和较 Sm-Co 系价格低廉的优点迅速进入工业化生产。作为一种重要的功能材料钕铁硼永磁体在电子机械、微电机、办公自动化、通讯设备等方面发挥了显著的作用^[1]。由于烧结钕铁硼由富 Nd 相、富 B 相及主相 Nd₂Fe₁₄B 相等多相组成,各相电极电位不同,容易发生晶间腐蚀,造成机体本身耐蚀性降低,限制了钕铁硼进一步的推广应用。为此,行业人士发明了一系列关于钕铁硼表面防护的表面处理技术,主要有电镀镍铜镍、电镀锌、电镀铜镍和电泳等。

镀锌层作为常见的阳极型保护层广泛应用于汽车、家电、航空等制造领域,但其在空气或潮湿环境中容易发生腐蚀^[2]。为提高其耐蚀性,镀锌层需进行钝化处理,锌的常规钝化处理是铬酸盐钝化。“铬酸盐转化”这一术语,用来指在以铬酸、铬酸盐或重铬酸盐作主要成分的溶液中,处理金属或金属镀层的化学或电化学处理的工艺。在 1924—1936 年间,人们开始研究将铬酸盐应用于锌及其合金的钝化,并出现了许多相

关专利。1936 年 Anderson 等在总结前人经验的基础上,对传统的钝化工艺进行了全面的研究和改进,提出了著名的 Cronak 法,高浓度六价铬化合物钝化处理得到广泛的应用^[3]。高浓度铬酸盐钝化的优点是:(1)钝化液稳定,工艺操作简单;(2)适应范围广;(3)钝化膜色泽鲜艳,耐蚀性和装饰性能好。但主要缺点是对环境的污染和人体健康的危害都比较严重,加之铬配等用以原材料的价格上扬,因此 20 世纪 60 年代中后期又出现了针对无氰镀锌和钱盐镀锌的中铬钝化,又称二次钝化。一次钝化 CrO₃ 浓度为 60~80 g/L,既起到化学抛光作用又能形成很薄的钝化膜;二次钝化 CrO₃ 浓度为 4~5 g/L,使形成的膜层加厚,克服了铬酸-硫酸-硝酸体系高铬钝化的某些缺点,但操作不好易出现分层或膜脱落现象^[4]。

就镀锌后处理(钝化处理)来分析,铬酸盐钝化膜具有优异的耐腐蚀能力,这是其他镀锌后处理工艺所不可比拟的。如现在市场上用的比较多的是三价铬钝化,其钝化外观较为单一,无法达到铬酸盐钝化的外观色彩,其耐腐蚀能力也是远远不及铬酸盐钝化;

无铬钝化在市面上用的较少,主要是其可靠性及成本一直难以突破。但铬酸盐钝化因其溶液中六价铬元素为有毒有害物质,在人体内富集并长时间存在,对人体的健康有重大的伤害,同时其严重污染水体,促进水体微生物滋长蔓延。

近年来,随着人们环保意识的不断增强,对环保要求比较严格的镀锌产品,铬酸盐的使用受到越来越严格的限制。目前,三价铬钝化和无铬钝化处理虽有某些方面的不足,但因其毒性小,也越来越受到行业内的青睐。特别是人们对于镀锌层三价铬钝化工艺的研究,钝化后也可得到类似于铬酸盐钝化的彩虹色、蓝色、蓝白色和黑色等不同色彩的钝化膜。本课题电镀锌作为钕铁硼材料表面防护的一项重要技术之一,被广泛推广应用。关于镀锌层铬酸盐钝化膜的组成、结构和厚度已有不少报道^[5-7]。本文为进一步提高钕铁硼永磁材料镀锌层的耐腐蚀能力,采用二次钝化处理,与一次钝化处理相比,镀层的耐腐蚀能力有了明显的提高。

1 实验部分

1.1 实验仪器

等离子体原子发射光谱仪(日本岛津):工作参数功率 1 200 W;等离子气流量 14 L/min;载气流量 0.7 L/min;蠕动泵速率 80 r/min;积分时间 40 s。

FQY-90 盐雾试验机, pH 计(上海雷磁),分析天平(上海卓精,分度值:0.1 mg),100 mL、1 000 mL 容量瓶(若干),不同量程玻璃烧杯(若干),温度计,吹风机(托尼盖,2 300 W)。

1.2 主要试剂

HK-8639 钝化剂(钝化母液),铁氰化钾($K_3[Fe(CN)_6]$,分析纯),氯化钠(分析纯),无水乙醇(分析纯),浓硝酸(分析纯,65%~68%);

孔隙率测试检测液:准备干净的玻璃容器,依次向其中加入纯水 600 mL,分析纯铁氰化钾($K_3[Fe(CN)_6]$) 20 g,分析纯氯化钠 10 g,搅拌至完全溶解,然后补水定容至 1 000 mL,摇匀备用;

5%的稀硝酸储备液(前处理酸洗液):量取 95 L 纯水至工位槽内,加入分析纯的浓硝酸 5.0 L,搅拌均匀备用。

0.5%的稀硝酸储备液(出光液):量取 99.5 L 纯水至工位槽内,加入分析纯的浓硝酸 500 mL,搅拌均匀备用。

1.3 工艺流程

1.3.1 一次钝化(高铬)

前处理→镀锌→流动水洗→出光→流动水洗→高铬钝化→流动水洗→纯水洗→热水洗→吹干。

1.3.2 二次钝化(高铬+低铬)

前处理→镀锌→流动水洗→出光→流动水洗→高铬钝化→低铬钝化→流动水洗→纯水洗→热水洗→吹干。

1.4 钾盐镀锌溶液和后处理钝化液的组成及操作条件

为获得电镀均匀、快速、结合力良好的镀锌工艺,钝化液的组成及工艺条件如表 1 所示。

表 1 钾盐镀锌溶液的组成及工艺条件

组成	工艺条件
氯化钾(分析纯)/(g/L)	220~250
氯化锌(分析纯)/(g/L)	55~65
硼酸(分析纯)/(g/L)	35~40
HT MB 添加剂/(mL/L)	10~15
HT MB 主光剂/(mL/L)	1~3
pH 值	4.5~5.5
温度/℃	25~30

为获得膜层致密、耐腐蚀能力强的钝化工艺,钝化液的组成及工艺条件如表 2 和表 3 所示。

表 2 高铬钝化液的组成及工艺条件

组成	工艺条件
三价铬钝化剂/%	12~15
纯水/%	85~88
pH 值	2.3~2.6
温度/℃	35~40

表 3 低铬钝化液的组成及工艺条件

组成	工艺条件
三价铬钝化剂/%	6~8
纯水/%	92~94
pH 值	2.0~2.3
温度/℃	35~40

1.5 镀锌层性能测试

1.5.1 镀层盐雾试验测试

采用 FQY-90 盐雾试验机,在氯化钠溶液浓度为

5±0.5%, 实验温度 35±1 ℃, pH=6.5~7.2 条件下, 大于 48 h, 外观无变化。

1.5.2 孔隙率测试

取一片大小合适的滤纸, 使其浸透检测液, 然后紧贴在用乙醇擦拭干净的、受检镀层表面上, 滤纸与产品表面间不应有气泡; 同时, 可不断补加检测液, 以使滤纸保持润湿, 静置 5 min; 在自然光或荧光灯下直接观察相应镀层孔隙的有色斑点数。最后根据滤纸与试样接触面积, 计算镀层的孔隙率:

$$k=n/s$$

式中: k 为镀层孔隙率 (个/cm²); n 为滤纸与产品完全接触面内的有色斑点总数 (个); s 为滤纸与产品完全接触的面积 (cm²)。

1.5.3 镀锌钝化膜厚度测试

(1) 锌分析谱线选择

在实际操作溶样过程中, 由于镀锌层过薄, 常常会出现过溶解现象, 造成溶样液中锌元素的浓度偏低, 铁元素的浓度过高而干扰锌元素准确度的测试, 由此需要慎重选择低浓度元素的分析谱线。通常根据待测元素含量的高低以及元素谱线所受干扰的程度, 选择发射强度大、信背比高、背景低、共存元素谱线干扰少、强度匹配的谱线为待测元素的分析谱线^[8]。本实验中锌元素的分析谱线选择如下: Zn 548 nm(2)。

(2) 锌校准曲线与检出限

用 100 mg/L 的锌标准溶液, 配置成浓度为 0.0 mg/L, 0.1 mg/L, 0.3 mg/L, 0.5 mg/L, 0.8 mg/L 的锌标准溶液系列, 介质为 3% 的硝酸溶液。依次对配置的标准系列溶液进行测定, 其质量浓度在 0.8 mg/L 内呈线性校准曲线为 $Y=2.4657 \times 10^{-4}X-0.1379$, 相关系数 r 为 0.999 8。在与测定样品溶液相同的条件下, 对空白溶液连续测定 11 次, 计算标准偏差 s , 以 3 s 作为检出限, 其检出限为 0.010 mg/L。

通过对溶液样品中锌加标回收率的测定, 确定方法的测定下限锌为 1.0 mg/L。

(3) 钝化膜厚度测试

本试验中钝化膜厚度的测试只是一个表征的方法, 并非实际厚度值, 即单位面积内含铬的量。具体操作方法如下^[9]:

将已知表面积镀锌钝化完成的产品放入 200 mL 玻璃烧杯中, 加入 10 mL 5% 的硝酸储备液使锌层和钝化膜完全溶解, 然后将溶液移入 100 mL 容量瓶中,

用去离子水定容至刻度, 摇匀。用定量滤纸过滤, 滤液经电感耦合等离子体原子发射光谱仪进行测定, 计算镀锌钝化膜的厚度:

$$w(\text{Cr}) = \frac{(C_1 - C_0) \times V \times 10^{-3}}{S}$$

式中: $w(\text{Cr})$ 为镀锌钝化膜单位面积中的铬含量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$); C_1 为溶液中铬的质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$); C_0 为随同试样空白中铬的质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$); V 为试液体积 (mL); S 为试样表面积 (cm²)。

2 结果与讨论

2.1 不同钝化方式对镀层可靠性的影响

取 a、b 两份同一水平的镀锌试样, 处理方式除钝化方式不同外, 其他都一样, 具体如表 4 所示。

表 4 镀锌不同钝化方式产品可靠性测试结果

编号	钝化方式	钝化	外观
a	一次钝化	高铬钝化, 时间 60 s	蓝白色
b	二次钝化	高铬钝化 30 s 后, 立即转低铬钝化 30 s, 时间共 60 s	蓝白色, 边缘隐约泛黄

取 a、b 两种钝化方式的镀锌产品, 进行同水平条件下盐雾试验 (如图 1 所示)。

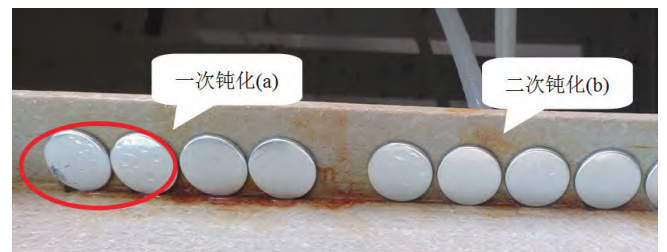


图 1 a、b 两种产品进行 200 h 盐雾实验的外观状态

由表 4 可知, 进行一次钝化和二次钝化的产品外观稍有差别, 二次钝化的产品外观有些泛黄, 并不影响产品的整体外观。但由图 1 二者的盐雾实验对比结果可以看出, 进行一次钝化处理的产品, 盐雾实验进行 200 h 有 50% 的产品出现黑点, 进行二次钝化处理的产品, 盐雾实验进行 200 h 产品外观无变化, 即二次钝化 (高铬 + 低铬) 比一次钝化 (高铬) 有更强的耐腐蚀能力。

2.2 镀层孔隙率及钝化膜厚度的测试

由 2.1 得到两种钝化方式的产品 a (一次钝化) 和 b (二次钝化), 各取样 10 片, 同一条件下, 分别进行孔隙率和钝化膜厚度测试, 结果如表 5 所示。

表5 镀锌不同钝化方式产品表面孔隙率和钝化膜厚度测试结果

编号	取样	孔隙率/(个/cm ²)	膜厚/(μg/cm ²)	平均孔隙率/(个/cm ²)	平均膜厚/(μg/cm ²)
	a1	2	3.52		
	a2	2	3.45		
a	a3	3	3.46	2	3.46
	a4	2	3.38		
	a5	1	3.50		
	b1	1	3.37		
	b2	0	3.40		
b	b3	0	3.38	0.6	3.40
	b4	1	3.42		
	b5	1	3.44		

由表5可以看出,进行一次钝化处理的产品,表面孔隙率为2个/cm²;进行二次钝化处理的产品,表面孔隙率为0.6个/cm²,二次钝化产品表面钝化膜的致密度明显高于一次钝化产品表面钝化膜的致密度;两种钝化方式的钝化膜的厚度接近,平均值分别为3.46 μg/cm²和3.40 μg/cm²。

3 结语

本文通过对用于钕铁硼永磁材料镀锌的钝化工艺研究,进行了一次钝化和二次钝化实验,并对二者钝化膜的可靠性进行了对比验证,得出以下结论:

(1) 镀锌二次钝化膜的外观较一次钝化膜稍差,而钝化膜的可靠性优于一次钝化膜,中性盐雾实验可达200 h以上;

(2) 镀锌二次钝化膜的孔隙率明显低于一次钝化膜的孔隙率,即镀锌二次钝化膜有更高的致密性;

(3) 镀锌一次钝化和二次钝化的膜层厚度接近,耐腐蚀能力不存在厚度的影响。

参考文献:

[1] 贺琦军,李卫,潘伟. 钕铁硼永磁材料镀锌工艺[J]. 材料保护,2002,35(7): 21-22.

[2] 沈品华,屠振密. 锌及锌合金[M]. 北京: 机械工业出版社,2001.

[3] 蒲海丽,王建华,蒋雄. 三价铬钝化的探讨[J]. 电镀与环保,2004,24(2): 25-26.

[4] Lin B L, Lu J T, Kong G, et al. Effect of molybdate postsealing on the corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel[J]. Corrosion Science, 2008, 50(4): 962-967.

[5] Williams, L.F.G. Chromate Conversion Coatings on Zn[J]. Plating, 1972 (59): 931.

[6] Farr, J.P.G., and Kulkarni, et al. The chromate and dichromate passivation of zinc, Trans[J]. Inst. Metal Finish., 1996, 44(1): 21.

[7] Tjong, S. C. and Yeager, E. ESCA and SIMS studies of the Passive Film on Iron[J]. Electrochem, 1981, 128(10): 2251.

[8] 戴骥,林晓娜. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定化妆品中硼酸及硼酸盐含量[J]. 理化检测-化学分册,2013,49(4): 394-397.

[9] 刘涛,张友亮,邓志伟,等. 电镀锌钝化膜厚度表征的研究[J]. 广东化工,2021,48(10): 43-44.