

NdFeB 磁体表面环保型 Zn-Al 涂层的盐雾腐蚀行为

胡娜¹, 谢发勤¹, 吴向清¹, 李淑良¹, 黄科超¹, 贺栋栋¹, 鲁闯²

(1.西北工业大学 民航学院, 西安 710072; 2.宁波职业技术学院, 浙江 宁波 315800)

摘要:目的 研究 NdFeB 磁体表面环保型 Zn-Al 涂层在盐雾环境中的腐蚀行为。方法 采用 SEM、XRD、EDS、拉曼光谱、傅里叶变换红外光谱等对 Zn-Al 涂层的形貌、物相、成分结构进行分析。通过电化学曲线探究 Zn-Al 涂层在盐雾环境中的腐蚀机理。结果 在 NdFeB 磁体表面制备的环保型 Zn-Al 涂层的耐盐雾腐蚀时间不少于 1 000 h。在盐雾腐蚀环境中, Zn-Al 涂层表面逐渐被白锈覆盖, 失去金属光泽, 腐蚀至 1 126 h 时, Zn-Al 涂层表面出现红色锈点, 涂层微观组织呈蜂窝状结构, 并出现微裂纹。腐蚀产物由 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 、 $Al_9SiAl_{12}(OH)_{18}(AlO_4)(Si_5O_{16})Cl$ 、 Fe_2O_3 和极少量的 Zn、Al 组成。腐蚀前期, Zn-Al 涂层表面的钝化膜、硅烷膜起保护作用; 随腐蚀进行, 膜层破坏暴露出片状金属粉, 金属粉活化, 涂层发挥牺牲阳极保护作用; 腐蚀后期, 腐蚀介质通过涂层微裂纹穿透涂层至磁体, 涂层牺牲阳极的保护作用和物理屏蔽保护作用显著减弱, 直至失效。结论 环保型 Zn-Al 涂层可显著提高 NdFeB 磁体的耐中性盐雾腐蚀性能。

关键词: Zn-Al 涂层; NdFeB 磁体; 盐雾腐蚀; 腐蚀机理; 自腐蚀电位; 电化学; 物理屏蔽作用

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2023)04-0086-10

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2023.04.012

Salt Spray Corrosion Behavior of Environmentally Friendly Zn-Al Coatings on NdFeB Magnets

HU Na¹, XIE Fa-qin¹, WU Xiang-qing¹, LI Shu-liang¹, HUANG Ke-chao¹, HE Dong-dong¹, LU Chuang²

(1. School of Civil Aviation, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Ningbo Polytechnic, Ningbo 315800, China)

ABSTRACT: The work aims to study the corrosion behavior of environmentally friendly Zn-Al coatings on NdFeB magnets in the salt spray environment. The morphology, phase and composition of Zn-Al coatings were analyzed by SEM, XRD, EDS, Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and other methods. The corrosion behavior of Zn-Al coatings in the salt spray environment was studied with electrochemical curves. The corrosion time of the environmentally friendly Zn-Al

收稿日期: 2022-05-06; 修订日期: 2022-08-30

Received: 2022-05-06; Revised: 2022-08-30

基金项目: 宁波市“科技创新 2025”重大专项 (2019B10095)

Fund: Ningbo Municipal “Science and Technology Innovation 2025” Major Project (2019B10095)

作者简介: 胡娜 (1993—), 女, 硕士研究生。

Biography: HU Na (1993-), Female, Postgraduate.

通讯作者: 谢发勤 (1962—), 男, 博士。

Corresponding author: XIE Fa-qin (1962-), Male, Doctor.

引文格式: 胡娜, 谢发勤, 吴向清, 等. NdFeB 磁体表面环保型 Zn-Al 涂层的盐雾腐蚀行为[J]. 装备环境工程, 2023, 20(4): 086-095.

HU Na, XIE Fa-qin, WU Xiang-qing, et al. Salt Spray Corrosion Behavior of Environmentally Friendly Zn-Al Coatings on NdFeB Magnets[J].

Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(4): 086-095.

coating prepared on the NdFeB magnet was not less than 1 000 hours. In the salt spray corrosion environment, the Zn-Al coating was gradually covered with white rust and lost its metallic luster; 1 126 hours later, there were red rust spots on the Zn-Al coating which showed honeycomb microstructure and microcracks. The corrosion products consisted of $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, $Al_9SiAl_{12}(OH)_{18}(AlO_4)(Si_5O_{16})Cl$, Fe_2O_3 and a small amount of Zn and Al. In early corrosion, the passivation film and silane film on the Zn-Al coating played a protective role; as the corrosion developed, the film was destroyed, the flake metal powder was exposed and activated, and the coating acted as a sacrificial anode protective effect; In later corrosion, the corrosive medium penetrated the coating into the substrate through the micro-cracks. The protection and physical shielding of the coating's sacrificial anode were significantly weakened until failure. Environmentally friendly Zn-Al coatings can significantly improve the NSS corrosion resistance of NdFeB magnets.

KEY WORDS: Zn-Al coating; NdFeB magnet; salt spray corrosion; corrosion mechanism; self-corrosion potential; electrochemical; physical shielding

由于 NdFeB 磁体具有优异的磁性能, 极高的磁能积和矫顽力, 性价比高, 被广泛应用于电池的驱动材料、医疗设备、现代工业、新能源汽车、航空航天等领域^[1-3]。但各相间电位差大, 易在潮湿、高温、有氢的环境中腐蚀粉化, 导致磁性能下降, 彻底失效, 严重限制了磁体应用领域的拓展。

目前, 提高 NdFeB 磁体的耐蚀性能有 2 种方法: 一种是添加合金元素, 能够提高磁体耐蚀性, 但提高不显著, 并且会破坏磁体^[4-6]; 另一种是在磁体表面制备防护层^[7-11], 比如电镀、化学镀、达克罗涂层。其中, 电镀、化学镀成本低, 但是严重污染环境, 危害人体健康, 成本高; 而达克罗涂层具有优良的耐腐蚀特性和力学特性, 但含有高致癌和污染环境的物质 Cr^{6+} 。随着全球范围内对铬的管控越来越严, 在未来, 达克罗涂层必然会被无铬 Zn-Al 涂层代替^[12]。

Zn-Al 涂层 (又名无铬达克罗), 是一种兼具环保性和实用性的防污耐腐蚀强的涂层^[13-15]。Tanaka 等^[16]研究发现, 钢上的 Zn-Al 合金涂层发生大气腐蚀, 产生了由 ZHS 和 Zn-Al-LDH 组成的颗粒择优取向, 形成了致密锈层, 进一步抑制了钢的腐蚀。Gou 等^[17]采用电化学试验和浸泡试验研究发现, 当 3-glycidoxypropyl-trimethoxy (3-缩水甘油醚氧基丙基甲基二乙氧基硅烷) 和 methyltrimethoxysilane (甲基三甲氧基硅烷) 的混合比为 1 时, 制备的无铬锌铝涂层在 5% (质量分数) NaCl 溶液中的浸泡时间可达 58 d。Hu 等^[18]采用电化学阻抗谱 (EIS) 和交流电位测量发现, CFD/steel 在腐蚀前, 涂层的保护作用仅在前 3 d 保持活性, 然后物理屏蔽功能起主导作用。目前, 针对 Zn-Al 涂层的相关文献多数是关于在钢、铝合金等基体表面通过电镀、磁控溅射等方法的制备技术研究, 极少有 NdFeB 磁体表面制备 Zn-Al 涂层在盐雾环境中腐蚀行为研究的相关报道^[19-22]。本文旨在研究 NdFeB 磁体表面 Zn-Al 涂层在中性盐雾环境中的腐蚀行为, 从而提高 NdFeB 磁体的耐腐蚀性, 评价环保型 Zn-Al 涂层防护性能, 预测涂层使用寿命

和分析涂层失效机制提供理论依据。

1 试验

1.1 基体前处理

烧结 NdFeB 磁体由宁波金科磁业有限公司提供。基体试样规格为 $\phi 10 \text{ mm} \times 47 \text{ mm}$ 。经过打磨, 除油、除锈, 用去离子水冲洗后, 自然风干。

1.2 涂料制备

本文 Zn-Al 涂料配方分为 A、B、C、D 组分, A 组分为片状 Zn 粉、片状 Al 粉、分散剂、KH560、去离子水、乳化剂; B 组分为 KH560、甲醇、去离子水; C 组分为磷钼酸钠、去离子水; D 组分为增稠剂、去离子水。Zn 粉和 Al 粉在整个涂料中共占 35%, 其中 Zn 粉和 Al 粉的质量比为 6 : 1。按比例称量所述 A、B、C、D 组分中的各种物料, 并按照一定的顺序混合搅拌均匀后得到 Zn-Al 涂料。

1.3 涂层制备

将经过前处理的 NdFeB 磁体试样放入搅拌中的 Zn-Al 涂料中, 静置 20~30 s。取出后再静置 1 min, 直到 NdFeB 磁体试样表面的 Zn-Al 涂料均匀流平, 且没有 Zn-Al 涂料滴落。然后放入烘箱 100 °C 预热 15 min, 300 °C 固化 30 min, 完成制备 Zn-Al 涂层的涂覆、预热、固化过程。然后取出, 自然或者人工加速冷却后, 重复所述涂覆、预热、固化过程 3 遍, 得到 Zn-Al 涂层。

1.4 性能测试

在自然光条件下, 目测观察 Zn-Al 涂层表面呈现银灰色, 涂层宏观上均匀平整, 无麻点、剥落、裂纹等缺陷。用 ZEISS Gemini 500 场发射扫描电镜观察 Zn-Al 涂层的微观形貌, 并用其配套的能谱仪 (EDS) 分析元素的组成及含量。用岛津多晶 XRD-7000 型衍射仪对 Zn-Al 涂层进行物相分析。用 TY9000 拉曼光

谱仪对 Zn-Al 涂层进行成分分析。用 Nicolet iS50 Thermo Fisher/赛默飞世尔傅里叶变换红外光谱仪分析 Zn-Al 涂层的有机官能团, 光谱的范围为 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 。根据 GB/T 5270—2005, 采用划格法和胶带试验法相结合, 检测 Zn-Al 涂层与基体的结合强度。采用 RK2683AN 型四探针电阻率仪测量干态条件下 Zn-Al 涂层的电阻率。

依据 GB/T 2423.17 的规定, 采用 y/Q-250 湿热盐雾试验箱进行盐雾试验。试验持续时间为 48、168、336、672、1 126 h。

采用普林斯顿公司生产的 PARSTAT-2273 电化学工作站, 测量涂层的电化学性能。极化曲线扫描速率为 $0.5\ \text{mV/s}$, 起始电位为 $-0.3\ \text{V}$, 终止电位为 $0.3\ \text{V}$ 。阻抗频率范围为 $10\ \text{mHz}\sim 100\ \text{MHz}$, 正弦波激励信号幅值为 $5\ \text{mV}$, 从高频到低频扫描, 扫描速率为 $2\ \text{mV/s}$, 正向扫描至电流达到 $10^{-2}\ \text{A/cm}^2$ 数量级。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀过程中 Zn-Al 涂层宏观形貌变化

盐雾腐蚀不同时长 Zn-Al 涂层试样的表面形貌如图 1 所示。由图 1 可见, Zn-Al 涂层为银灰色, 表面均匀平整, 无麻点、裂纹等缺陷 (见图 1a)。盐雾腐蚀后, Zn-Al 涂层表面出现白锈, 失去金属光泽 (见图 1b—e)。腐蚀到 1 126 h 时, 涂层表面部分区域出现红色锈点, 但无裂纹和鼓泡现象 (见图 1f), 检测 Zn-Al 涂层的电阻率为 $4.93\ \text{k}\Omega\cdot\text{m}$, 属于半导体涂层, 说明 Zn-Al 涂层在盐雾环境中能够出现相互电连接, 形成闭合回路, 起到电化学保护作用, 因此 Zn-Al 涂层具有优异的耐腐蚀性能。盐雾腐蚀前, Zn-Al 涂层与基

体的结合力为 0 级, 腐蚀 1 126 h 后, Zn-Al 涂层与基体的结合力降为 1 级。

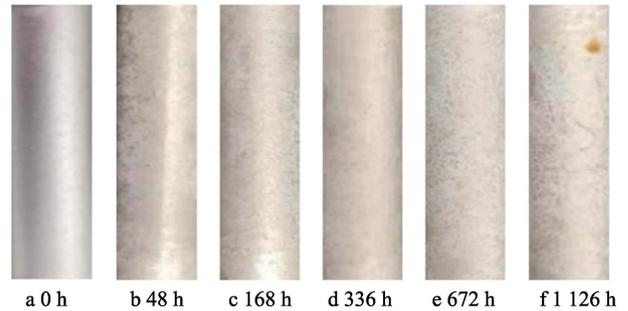


图 1 盐雾腐蚀不同时长 Zn-Al 涂层的表面形貌
Fig.1 Surface morphology of Zn-Al coatings corroded by salt spray for different duration

2.2 腐蚀过程中 Zn-Al 涂层微观形貌及成分变化

盐雾腐蚀不同时长后, Zn-Al 涂层表面的微观形貌如图 2 所示。由图 2 可见, Zn-Al 涂层表面组织致密, 呈黑白相间形貌。局部放大表明, 片状 Zn 粉和 Al 粉分布均匀 (见图 2a)。图 2a 中不同区域的元素检测结果见表 1。由表 1 可知, 图 1a 中亮白色片状物为 Zn 粉 (点 1), 深黑色片状物为 Al 粉 (点 2), 检测到的 C、Si 和 O 元素表明硅烷膜均匀分布在整个 Zn-Al 涂层中。在盐雾腐蚀过程中, 可以观察到 Zn-Al 涂层表面黑白相间的形貌消失, 片状 Zn 粉和 Al 粉逐渐难以分辨, 出现了海绵状组织, 腐蚀产物堆积在金属粉周围, 填充到涂层表面不平区域, 使得涂层变得平整。盐雾腐蚀至 672 h 时, 涂层更加致密 (见图 2b—e)。当腐蚀到 1 126 h 时, Zn-Al 涂层出现了长裂纹和蜂窝状蓬松结构 (见图 2f)。

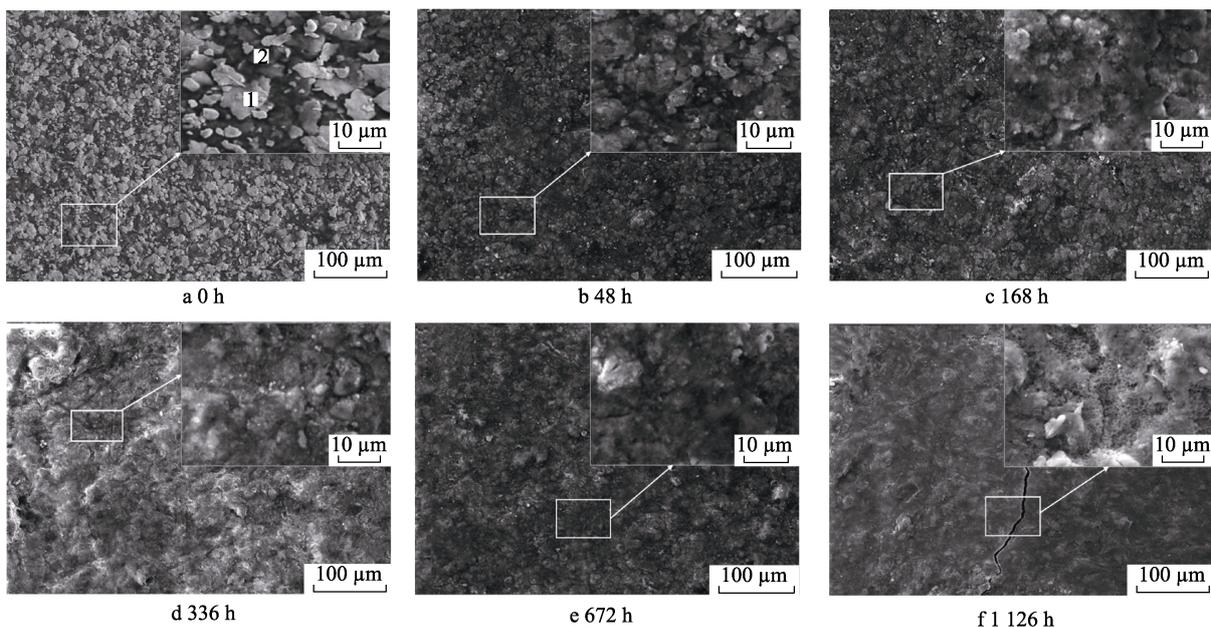


图 2 盐雾腐蚀不同时长 Zn-Al 涂层的表面微观形貌
Fig.2 Surface micro-morphology of Zn-Al coatings corroded by salt spray for different duration

表 1 图 2 中不同区域的 EDS 分析 (质量分数, %)
 Tab.1 EDS results for different regions in fig.2 (mass fraction %)

Points	Zn	Al	Si	C	O	Cl
1	68.28	—	15.01	10.00	6.71	—
2	—	62.17	17.33	10.60	9.90	—

Zn-Al 涂层在中性盐雾环境中腐蚀不同时间的 EDS 分析结果见表 2。由表 2 可知, Zn、Al、C、Si、Mo 和 O 元素分布在 Zn-Al 涂层中, 无明显团聚现象 (见图 2a)。随着腐蚀时间的延长, 涂层中 Zn、Al 元素含量呈明显下降趋势, 而 O、Cl 和 C 元素含量则逐渐增加, 说明腐蚀介质逐渐腐蚀涂层, 消耗片状 Zn、Al 粉。分析认为, 片状 Zn 粉和片状 Al 粉在 25 °C 时的标准电极电位分别为 -0.763 V 和 -1.662 V。在盐雾环境中, 首先是片状 Al 粉和片状 Zn 粉之间由于电位差形成原电池, 不断消耗涂层中的 Al 粉, 保护基体。其次, 随着腐蚀的进行, 腐蚀产物中 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 的相对含量达到 55.35%, 由于 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 难溶于水, 且在很宽的 pH 范围内可保持很强的稳定性, 填充并包覆

在 Zn-Al 涂层中, 使涂层的物理屏蔽作用达到最佳效果, 涂层的腐蚀速率最低。因此, 整个盐雾腐蚀过程中生成的腐蚀产物覆盖在涂层表面, 发挥了物理屏蔽保护作用, 减缓了涂层中 Zn、Al 粉的消耗, 保护基体。盐雾腐蚀至 1 126 h 后, 涂层中出现了 Fe 元素, 此时腐蚀介质通过微裂纹到达基体, 并与基体发生反应, 因此涂层表面出现了红锈。

Zn-Al 涂层盐雾腐蚀不同时间的截面微观形貌如图 3 所示。由图 3a 可见, Zn-Al 涂层中 Zn 粉、Al 粉相互交叠, 形成层片状结构, 与基体结合良好, 平均厚度为 20.78 μm。在盐雾环境中, 由于 Cl⁻ 的侵蚀, Zn-Al 涂层表层的片状金属粉逐渐碎化, 腐蚀产物在 Zn-Al 涂层表面堆积, 形成 1~3 μm 的腐蚀层 (见图

表 2 中性盐雾环境中腐蚀不同时间 Zn-Al 涂层 EDS 分析 (质量分数, %)

Tab.2 EDS analysis of Zn-Al coatings corroded in neutral salt spray environment for different duration (mass fraction %)

Corrosion time/h	Zn	Al	Si	C	O	Mo	Cl	Fe
Zn-Al coating	40.58	19.05	6.71	14.64	14.69	4.33	—	—
48	39.39	16.20	5.20	17.50	17.30	3.80	0.61	—
168	39.70	10.60	5.23	18.96	20.10	3.98	1.43	—
336	37.19	7.69	5.59	18.55	25.16	4.12	1.70	—
672	32.97	7.65	4.50	19.48	29.14	4.10	2.16	—
1126	28.54	5.87	2.75	21.24	34.86	2.20	3.52	1.02

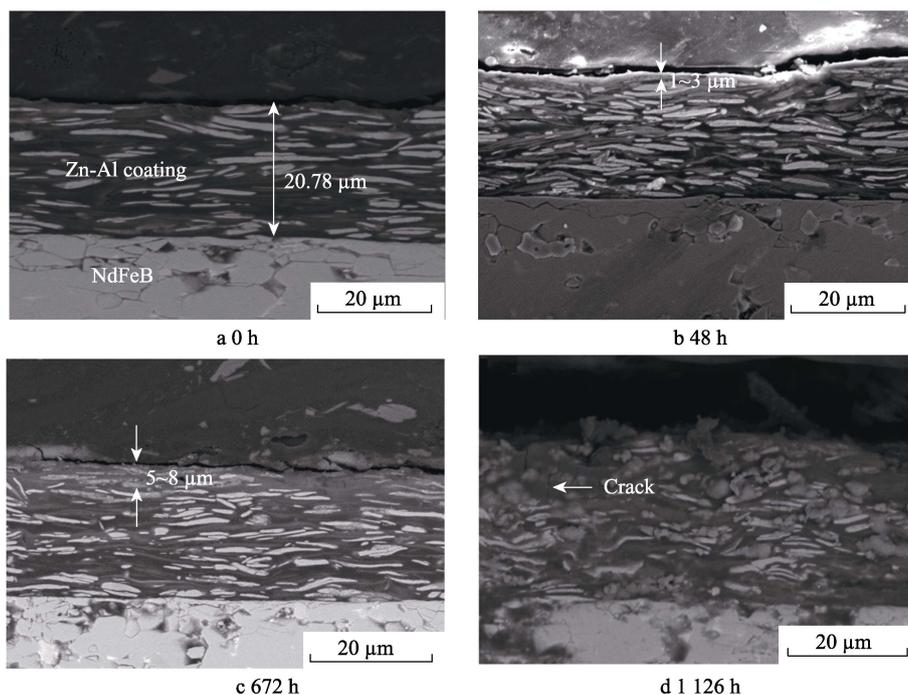


图 3 盐雾腐蚀不同时间 Zn-Al 涂层的截面微观形貌

Fig.3 Cross-sectional micro-morphology of Zn-Al coatings corroded by salt spray for different duration

3b)。腐蚀到 672 h 时,可以观察到 Zn-Al 涂层表面的腐蚀层增厚为 5~8 μm (见图 3c),而腐蚀层下方的层片状交叠结构依然完整,表明此时 Zn-Al 涂层仍具有物理屏蔽作用,可有效地将腐蚀介质与 NdFeB 基体阻隔。当盐雾腐蚀 1 126 h 后,观察图 3d 可见,Zn-Al 涂层中出现了微裂纹,并渗透至基体,涂层中 Zn 粉和 Al 粉已经无法清晰分辨。说明随着盐雾腐蚀时间的延长,涂层中 Zn 粉和 Al 粉因腐蚀反应大量消耗(表 1),涂层中生成的腐蚀产物越来越多,导致体积膨胀,出现裂纹,同时也可以观察到基体表面涂层因腐蚀产物的生成明显增厚。

2.3 腐蚀过程中 Zn-Al 涂层的物相变化

图 4 和表 3 分别为盐雾腐蚀不同时长后 Zn-Al 涂层的 XRD 图谱和不同物相相对含量的计算结果。由图 4 可见,Zn-Al 涂层由 Zn、Al、 AlPO_4 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ 相组成。在 $2\theta=43.1^\circ$ 出现了 Zn(101)晶面的尖锐峰形,表明 Zn-Al 涂层中片状 Zn 粉具有高度一致的取向,大部分以单质形式存在,而 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$ 相则表明涂层中含有硅烷膜。相比于原始 Zn-Al 涂层,盐雾腐蚀 48 h 后的涂层,物相中只有 Zn、Al、 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_{12}(\text{OH})_{18}(\text{AlO}_4)(\text{Si}_5\text{O}_{16})\text{Cl}$,其中 Zn、Al 的衍射峰强度随着腐蚀时间

的延长而越来越弱。表明在盐雾环境中,Zn-Al 涂层中硅烷膜层遭到破坏,片状 Zn 粉和 Al 粉在 Cl^- 的侵蚀下,生成越来越多的腐蚀产物 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_{12}(\text{OH})_{18}(\text{AlO}_4)(\text{Si}_5\text{O}_{16})\text{Cl}$ 。

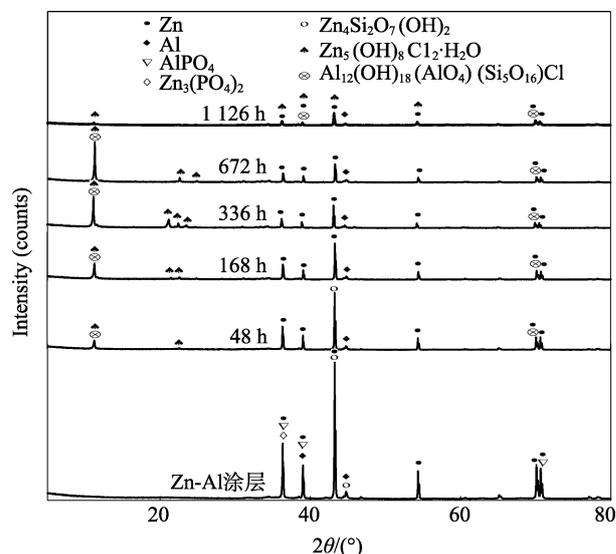


图 4 盐雾腐蚀不同时长 Zn-Al 涂层的 XRD

Fig.4 XRD of Zn-Al coatings corroded by salt spray for different duration

表 3 盐雾腐蚀不同时长 Zn-Al 涂层物相的相对含量

Tab.3 Relative content of phases in Zn-Al coatings corroded by salt spray for different duration

Corrosion time/h	Zn	Al	$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_{12}(\text{OH})_{18}(\text{AlO}_4)(\text{Si}_5\text{O}_{16})\text{Cl}$	%
48	50.30	9.24	37.35	3.11	
336	41.01	5.33	45.27	8.39	
672	27.21	4.15	55.35	13.29	
1126	15.43	3.78	63.49	17.30	

由表 4 可见,随着盐雾腐蚀时间延长,涂层中 Zn 粉和 Al 粉的含量因腐蚀消耗而显著减少,腐蚀产物 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_{12}(\text{OH})_{18}(\text{AlO}_4)(\text{Si}_5\text{O}_{16})\text{Cl}$ 的含量逐渐增加,并堆积在 Zn-Al 涂层表面,因此腐蚀层厚度不断增加,Zn-Al 涂层不断减薄(见图 3)。盐雾腐蚀 1 126 h 后,腐蚀产物 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 相对含量达到 63.49%,通过拉曼光谱(图 5)进一步检测可知,涂层表面含有 Fe_2O_3 。表明此时 O_2 、 Cl^- 通过涂层的微裂纹渗透至 NdFeB 基体,并与之发生反应,烧结 NdFeB 在空气中的腐蚀产物为 FeO 、 Nd_2O_3 和 CO_2 ^[23],但在中性盐雾环境中由于 NaCl 、 O_2 和 H_2O 存在,经过进一步氧化反应生成了红色的 Fe_2O_3 。

Zn-Al 涂层发生的反应如式(1)~(4)所示。

阳极:



阴极:

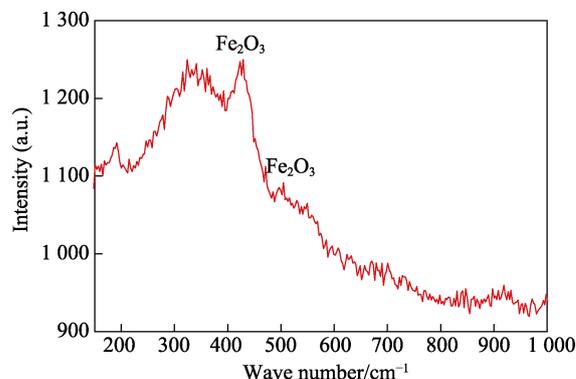
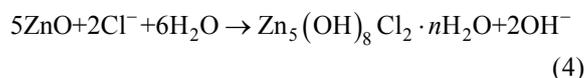
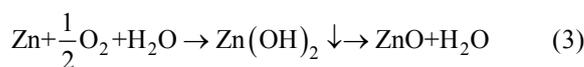


图 5 盐雾腐蚀 1 126 h 后 Zn-Al 涂层试样的拉曼光谱分析
Fig.5 Raman spectroscopic analysis of Zn-Al coated samples after salt spray corrosion for 1 126 h

2.4 腐蚀过程中 Zn-Al 涂层的极化曲线分析

图 6 和表 4 分别给出了盐雾腐蚀不同时间后 Zn-Al 涂层的电化学测试结果。由图 6 可见, Zn-Al 涂层的 Tafel 极化曲线有较明显钝化区, 表明 Zn-Al 涂层表面存在钝化膜, 具有优异的耐蚀性能。由表 4 可知, Zn-Al 涂层在盐雾腐蚀过程中, 阴极塔菲尔斜率 β_c 、 β_a 变化不大, 表明 Zn-Al 涂层主要通过物理屏蔽作用来保护基体。在盐雾腐蚀过程中, Zn-Al 涂层的自腐蚀电位发生负移, 钝化区消失。腐蚀 48 h 后, 腐蚀电流密度增大 1 个数量级, 为 $9.76 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。表明由于腐蚀介质的作用, Zn-Al 涂层表面的硅烷膜层、无机盐钝化膜遭到破坏, 暴露在盐雾环境中的片状 Zn 粉和 Al 粉发生电化学腐蚀, 在涂层表面生成少量腐蚀产物, 造成腐蚀速率增加。此阶段以 Zn-Al 涂层牺牲阳极的电化学保护作用为主。

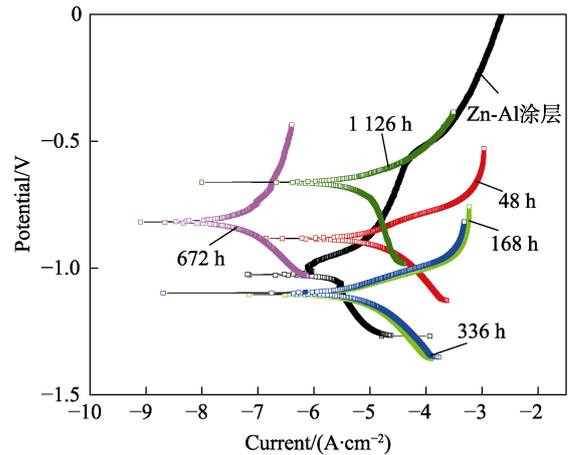


图 6 中性盐雾环境腐蚀不同时间 Zn-Al 涂层试样的 Tafel 极化曲线

Fig.6 Tafel polarization curves of Zn-Al coated samples corroded in neutral salt spray environment for different duration

表 4 极化曲线的拟合参数
Tab.4 Fitting parameters for polarization curves

Corrosion time/h	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}(\text{vs.SCE})/\text{V}$	$\beta_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$B_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$
0	1.07×10^{-7}	-1.02	264.54	246.78
48	9.76×10^{-6}	-1.12	143.94	98.76
168	4.31×10^{-6}	-1.10	143.73	76.13
336	4.96×10^{-6}	-1.10	133.65	86.57
672	5.64×10^{-8}	-0.82	152.4	200.70
1 126	1.33×10^{-5}	-0.67	166.4	145.36

在中性盐雾环境腐蚀 48~336 h 时, 自腐蚀电位维持在 -1.1 V 左右, 自腐蚀电流密度基本保持不变, 腐蚀速率稳定, 片状 Zn 粉和 Al 粉持续活化, 腐蚀产物覆盖在 Zn-Al 涂层表面, 形成保护层, 起到物理屏蔽作用。当盐雾腐蚀持续到 672 h 后, 可以发现, Zn-Al 涂层的自腐蚀电位正移至 -0.82 V, 自腐蚀电流密度降低了 2 个数量级, 为 $5.64 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。此时, Zn-Al 涂层表面的腐蚀产物层厚度达 5~8 μm (见图 3c)。腐蚀产物中 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的相对含量达到 55.35%, 由于它难溶于水, 且在很宽的 pH 范围内可保持很强的稳定性^[24-26], 填充并包覆在 Zn-Al 涂层中, 使涂层的物理屏蔽和电化学保护作用达到最佳效果, 所以此时涂层的腐蚀速率最低。腐蚀到 1 126 h 后, Zn-Al 涂层中 Zn 粉和 Al 粉都转变成腐蚀产物, 涂层失去完整的金属片状结构, 涂层的电化学保护失去作用。此时, 涂层以腐蚀产物为主, 涂层组织蓬松, 呈海绵状, 且出现许多微裂纹, 腐蚀介质穿透 Zn-Al 涂层, 在涂/基界面处, 与基体发生反应, 生成 Fe_2O_3 (见图 5)。

2.5 腐蚀过程中 Zn-Al 涂层的阻抗谱分析

Zn-Al 涂层试样在中性盐雾环境腐蚀不同时间的 EIS 图见图 7。高频区容抗弧可以反映腐蚀过程中涂

层的物理电阻, 半径越大, 涂层的物理屏蔽作用越强。低频容抗弧可以反映金属粉的活化状态, 半径越小, 金属粉的活性越强。腐蚀前, Zn-Al 涂层的低频容抗弧具备明显的 Warburg 阻抗特征, 说明 Zn-Al 涂层表面具有钝化膜, 并与硅烷膜组成了结构致密的表面膜^[33]。腐蚀进行 48 h 后, Warburg 阻抗特征消失, 且未检测到硅烷膜的存在 (见图 4), 表明涂层表面膜消失。腐蚀不同时长后, 试样的高频容抗弧半径大小依次为: 腐蚀 672 h 试样 > Zn-Al 涂层 > 腐蚀 48 h 试样 > 腐蚀 168 h 试样 > 腐蚀 336 h 试样 > 腐蚀 1 126 h 试样, 说明在 Zn-Al 涂层腐蚀失效前, 盐雾腐蚀 672 h 时, Zn-Al 涂层的物理屏蔽保护作用最强。进一步观察不同试样的低频容抗弧半径, 其大小依次为: 腐蚀 48 h 试样 > 腐蚀 168 h 试样 > 腐蚀 336 h 试样 > 腐蚀 672 h 试样 > 腐蚀 1 126 h 试样, 说明在 Zn-Al 涂层腐蚀失效前, 盐雾腐蚀 672 h 时金属粉的活化作用最弱, 涂层的电化学保护与物理屏蔽协同作用在盐雾腐蚀 672 h 时达到最佳耐蚀效果, 腐蚀速率最小 (见表 4)。

Zn-Al 涂层试样在中性盐雾环境腐蚀不同时间点的 EIS 如图 8 所示。可以看到, 腐蚀进行到 672 h 时, 高频区容抗弧的半径进一步增大, 与图 6 中腐蚀进行到 672 h, Zn-Al 涂层的自腐蚀电流密度降低 2 个数量级, 物理屏蔽保护作用达到最佳效果的分析保持一致。

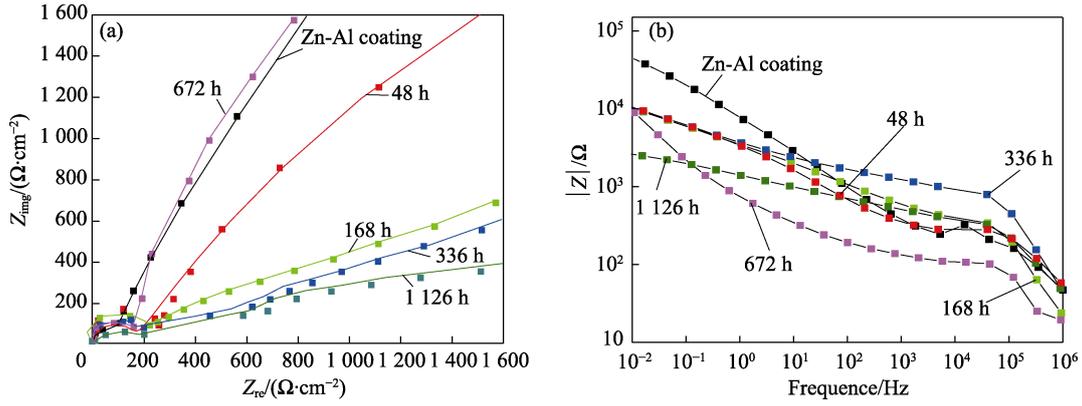


图7 Zn-Al涂层在中性盐雾环境不同时间的EIS (a)和Bode图 (b)
Fig.7 EIS (a) and Bode (b) of Zn-Al coatings in neutral salt spray environment for different duration

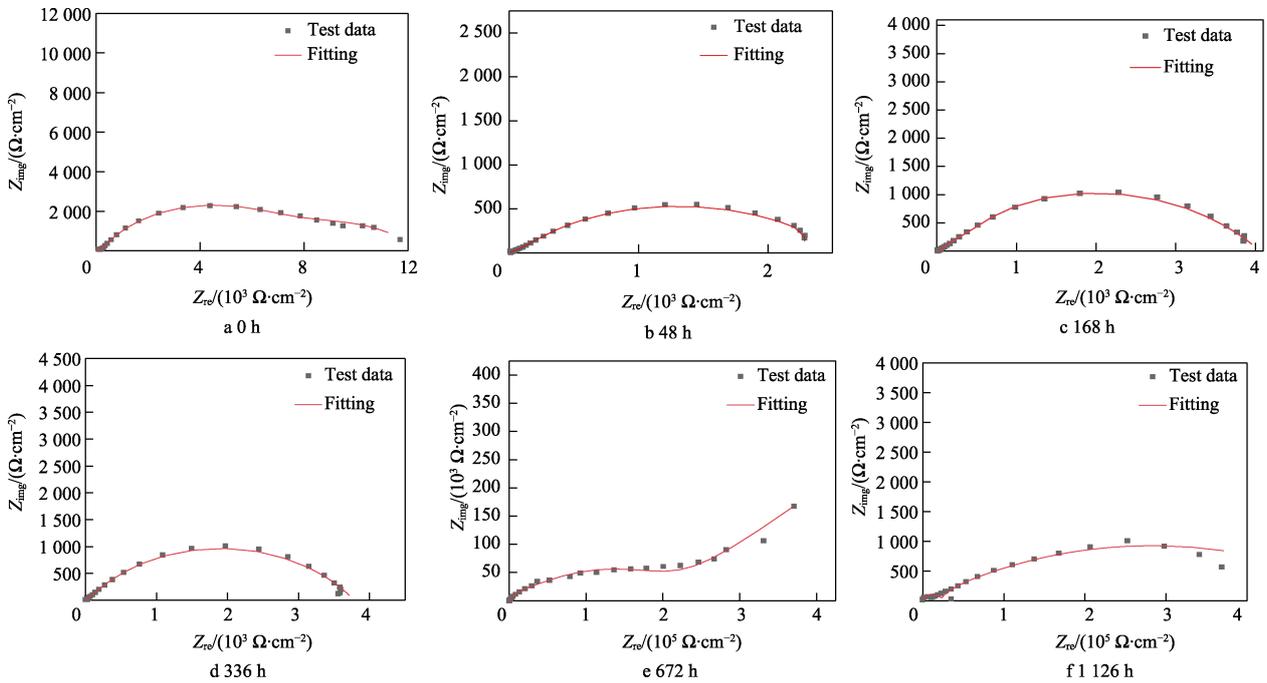


图8 Zn-Al涂层在中性盐雾环境不同时间点的EIS
Fig.8 EIS of Zn-Al coatings in neutral salt spray environment for different duration

Zn-Al涂层的阻抗可按照图9的等效电路模型拟合。其中， R_s 是溶液电阻，指测试的电解液中工作电极到鲁金毛细管口之间溶液的电阻； C_c 为涂层电容； R_c 为涂层电阻； Q_m 、 R_m 分别为金属粉表面腐蚀产物层的电容和电阻； Q_a 和 R_a 分别为片状Zn粉和片状Al粉腐蚀活化的电容和电阻。采用经常使用的相位角元件 Q 来代替电容，可以获得更好的拟合效果。测得弥散系数 n 为0.79，相位角代替电容器可补偿系统中的不均匀性。 R_s 由测试溶液本身决定，对Zn-Al涂层耐腐蚀性能的影响较小。 R_a 是 R_m 的一条支路上的电阻， R_m 对Zn-Al涂层耐腐蚀性的影响远大于 R_a ，所以Zn-Al涂层耐腐蚀性能主要由 R_m 决定。

等效电路图相应的拟合参数见表5。由表5可见，在盐雾环境中腐蚀不同时间后，涂层的 R_m 值与原始Zn-Al涂层相比明显减小，然后缓慢增加。当腐蚀到

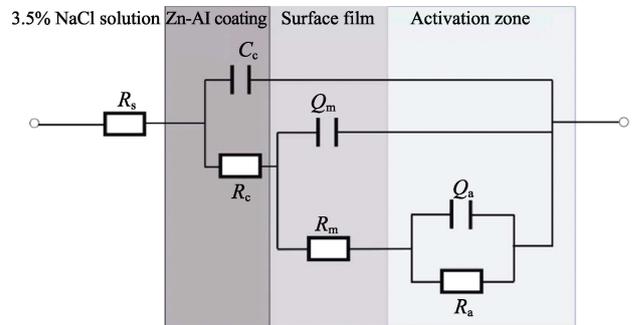


图9 等效电路
Fig.9 Equivalent circuit

672 h时， R_m 显著增大 ($7\ 812\ \Omega\cdot\text{cm}^2$)，此时腐蚀产物增厚，覆盖在Zn-Al涂层表面，涂层的电化学保护和物理屏蔽协同作用最佳，因此自腐蚀电流密度降低2个数量级。腐蚀到1 126 h后， R_m 减小为

表 5 等效电路拟合参数
Tab.5 Fitting parameters of equivalent circuit

Corrosion time	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_c/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_m/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	$R_m/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_a/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	$R_a/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0h	4.37	5.01×10^{-9}	180	1.01×10^{-5}	6855	3.86×10^{-4}	4.34×10^3
48h	8.48	2.14×10^{-8}	200	3.13×10^{-7}	2096	1.39×10^{-4}	2.47×10^3
168h	10.90	1.80×10^{-8}	183	4.49×10^{-5}	2223	2.68×10^{-4}	4.20×10^3
336h	10.67	1.26×10^{-8}	219	2.62×10^{-7}	2003	2.98×10^{-5}	3.69×10^3
672h	20.25	3.26×10^{-9}	705	3.70×10^{-6}	7812	3.70×10^{-6}	2.21×10^6
1126h	1.00	6.21×10^{-9}	74.5	5.63×10^{-7}	74.48	6.48×10^{-5}	4.16×10^3

$74.48 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 此时涂层中片状 Zn 粉和 Al 粉消耗殆尽, 电化学保护作用失效, 腐蚀产物堆积在烧结 NdFeB 基体上, 呈现海绵蓬松状组织, 腐蚀介质穿透腐蚀产物层, 对基体造成腐蚀。

3 结论

1) NdFeB 磁体表面制备的环保型 Zn-Al 涂层的耐盐雾腐蚀时间不少于 1 000 h。

2) 在盐雾腐蚀环境中, Zn-Al 涂层表面逐渐被白锈覆盖, 失去金属光泽。腐蚀至 1 126 h 时, Zn-Al 涂层表面出现红色锈点, 涂层微观组织呈蜂窝状结构, 并出现微裂纹。腐蚀产物由 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_9\text{SiAl}_{12}(\text{OH})_{18}(\text{AlO}_4)(\text{Si}_5\text{O}_{16})\text{Cl}$ 、 Fe_2O_3 极少量的 Zn、Al 组成。

3) 盐雾腐蚀初期, Zn-Al 涂层表面钝化膜、硅烷膜层破坏, Zn 粉、Al 粉活化, 涂层以电化学保护作用为主。随着腐蚀时间的延长, 腐蚀产物产生并覆盖在 Zn-Al 涂层表面, 形成保护, 电化学保护和物理屏蔽保护同时作用。在腐蚀到 672 h 时, 腐蚀产物膜与 Zn-Al 涂层的协同作用, 使涂层的腐蚀速率降到最低。腐蚀到 1 126 h 后, Zn-Al 涂层失去完整的金属片状结构, 对基体失去保护作用。

参考文献:

- [1] ZHENG Jing-wu, LIN Min, XIA Qing-ping. A Preparation Method and Effects of Al-Cr Coating on NdFeB Sintered Magnets[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, 324(22): 3966-3969.
- [2] ZHANG J, SHUI J L, ZHANG S L, et al. NdFeB Alloy as a Magnetic Electrode Material for Lithium-Ion Batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 391(1-2): 212-216.
- [3] ZHANG Peng-jie, ZHU Ming-gang, LI Wei, et al. Study on Preparation and Properties of CeO_2 /Epoxy Resin Composite Coating on Sintered NdFeB Magnet[J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(5): 544-551.
- [4] 王明辉. 烧结钕铁硼表面防护涂层制备工艺与防护性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016.
- [5] WANG Yao, DENG Yu-zhou, MA Yuan-tai, et al. Improving Adhesion of Electroless Ni-P Coating on Sintered NdFeB Magnet[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(6): 1203-1210.
- [6] TAMBORIM TAKEUCHI S M, AZAMBUJA D S, SALIBA-SILVA A M, et al. Corrosion Protection of NdFeB Magnets by Phosphating with Tungstate Incorporation[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(24): 6826-6831.
- [7] LI Jin-long, WANG Yong-xin, WANG Li-ping. Structure and Protective Effect of AlN/Al Multilayered Coatings on NdFeB by Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2014, 568: 87-93.
- [8] CHENG Yuan-yuan, PANG Xiao-lu, GAO Ke-wei, et al. Corrosion Resistance and Friction of Sintered NdFeB Coated with Ti/TiN Multilayers[J]. Thin Solid Films, 2014, 550: 428-434.
- [9] XU J L, HUANG Z X, LUO J M, et al. Effect of Titania Particles on the Microstructure and Properties of the Epoxy Resin Coatings on Sintered NdFeB Permanent Magnets[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, 355: 31-36.
- [10] XU J L, XIAO Q F, MEI D D, et al. Microstructure, Corrosion Resistance and Formation Mechanism of Alumina Micro-Arc Oxidation Coatings on Sintered NdFeB Permanent Magnets[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 309: 621-627.
- [11] MAO Shou-dong, YANG Heng-xiu, SONG Zhen-lun, et al. Corrosion Behaviour of Sintered NdFeB Deposited with an Aluminium Coating[J]. Corrosion Science, 2011, 53(5): 1887-1894.
- [12] 巴彬彬, 谭勇, 安成强. 达克罗技术的现状及发展[J]. 辽宁化工, 2020, 49(1): 87-89.
- BA Bin-bin, TAN Yong, AN Cheng-qiang. Development and Present Situation of Dacromet Technology[J]. Liaoning Chemical Industry, 2020, 49(1): 87-89.

- [13] 蒋穹. 基于达克罗技术的 Zn-Al 基合金涂层的制备及耐蚀机制研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2014.
JIANG Qiong. Preparation and Corrosion Resistance Mechanism of Zn-Al Alloy Coatings Based on Dacromet Technology[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014.
- [14] 李慧莹, 赵君文, 戴光泽, 等. 钼酸钠含量对无铬锌铝涂层性能的影响[J]. 材料导报, 2020, 34(2): 2105-2109.
LI Hui-ying, ZHAO Jun-wen, DAI Guang-ze, et al. Impact of Sodium Molybdate Content on Properties of Chromium-Free Zinc-Aluminum Coatings[J]. Materials Reports, 2020, 34(2): 2105-2109.
- [15] 安浩. 水性无铬 Cu-Zn-Al/Zn-Al 复合涂层的制备及耐海生物污损性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2019.
AN Hao. Preparation of Waterborne Chromium-Free Cu-Zn-Al/Zn-Al Composite Coating and Study on Its Fouling Resistance to Marine Organisms[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2019.
- [16] TANAKA H, NAGANO S, ISHIKAWA T, et al. Simulating Study of Atmospheric Corrosion of Zn-Al Alloy Coating in Industrial Zone: Structure and Properties of Zinc Hydroxysulfate Rust Particles Prepared in the Presence of Al(III)[J]. Advanced Powder Technology, 2019, 30: 807-814.
- [17] GOU Jun-feng, WANG Guan, NING Yue-lin, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Chromium-Free Zn-Al Coatings with Two Different Silane Coupling Agents[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 366: 1-6.
- [18] HU Hui-li, LI Ning, CHENG Jin-ning, et al. Corrosion Behavior of Chromium-Free Dacromet Coating in Seawater[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472(1/2): 219-224.
- [19] GB/T 2423.17—1993, 电工电子产品基本环境试验规程试验 Ka: 盐雾试验方法[S].
GB/T 2423.17—1993, Basic Environmental Testing Procedures for Electric and Electronic Products Test Ka: Salt Mist[S].
- [20] GB/T 34491—2017, 烧结钕铁硼表面镀层[S].
GB/T 34491—2017, Coatings for Sintered Neodymium Iron Boron Permanent Magnets[S].
- [21] ZHANG Liu-yan, MA Ai-bin, JIANG Jing-hua, et al. Anti-Corrosion Performance of Waterborne Zn-Rich Coating with Modified Silicon-Based Vehicle and Lamellar Zn (Al) Pigments[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2012(4): 326-326.
- [22] GB/T 26110—2010, 锌铝涂层 技术条件[S].
GB/T 26110—2010, Specification of Zinc-Aluminium Flake Coatings[S].
- [23] 邵佳慧, 王林, 李春梅, 等. 钕铁硼磁体腐蚀产物的分析[C]//中国化学会第十七次全国电化学大会论文集. 苏州: 苏州大学, 2013.
Jiahui Shao, Lin Wang, Chunmei Li, et al. Analysis of Corrosion Products of NdFeB Magnets[C]//Proceedings of the 17th National Electrochemical Congress of the Chinese Chemical Society. Suzhou: Soochow University, 2013.
- [24] PERSSON D, THIERRY D, LEBOZEC N. Corrosion Product Formation on Zn₅₅Al Coated Steel Upon Exposure in a Marine Atmosphere[J]. Corrosion Science, 2011, 53(2): 720-726.
- [25] AUTENGRUBER R, LUCKENEDER G, HASSEL A W. Corrosion of Press-Hardened Galvanized Steel[J]. Corrosion Science, 2012, 63: 12-19.
- [26] TANAKA H, TASHIMA K, KANDORI K, et al. Structure and Properties of Ti(IV)-Doped Zinc Hydroxychloride Rusts Formed at Various Temperatures[J]. Corrosion Science, 2011, 53(2): 696-702.
- [27] QI Yan, LIANG Wen-ping, MIAO Qiang, et al. Corrosion Behavior and Antifouling Ability of Cu-Zn-Al/Zn-Al Composite Coating on Q235 Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 405: 126614.
- [28] 赵晓莹. 水性无铬达克罗涂料配方研究及其涂层性能测试[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
ZHAO Xiao-ying. Study on Formulation of Waterborne Chromium-Free Dacromet Coating and Its Coating Performance Test[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [29] YE Cheng-tong, JIA Li-na, XU Gao-xiang, et al. Microstructure and Initial Corrosion Behavior of Double-Layer Zn-Al-Mg Coatings Produced by PVD[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 366: 214-226.
- [30] 张旭明. 硅烷粘结剂和无铬达克罗涂层的制备及其耐蚀性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
ZHANG Xu-ming. Preparation and Corrosion Resistance of Silane Binder and Chromium-Free Dacromet Coating[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013.
- [31] LIU Jian-guo, GONG Gao-ping, YAN Chuan-wei. EIS Study of Corrosion Behaviour of Organic Coating/Dacromet Composite Systems[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(16/17): 3320-3332.
- [32] MOUANGA M, PUIGGALI M, DEVOS O. EIS and LEIS Investigation of Aging Low Carbon Steel with Zn-Ni Coating[J]. Electrochimica Acta, 2013, 106: 82-90.
- [33] XIN S, LI Mou-cheng. Electrochemical Corrosion Characteristics of Type 316L Stainless Steel in Hot Concentrated Seawater[J]. Corrosion Science, 2014, 81: 96-101.
- [34] WAN Shan, MIAO Chun-hui, WANG Ruo-min, et al.

- Enhanced Corrosion Resistance of Copper by Synergetic Effects of Silica and BTA Codoped in Polypyrrole Film[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 129: 187-198.
- [35] 万闪, 姜丹, 蔡光义, 等. 铝合金超疏水转化膜的制备与性能[J]. *材料工程*, 2018, 46(9): 144-151.
WAN Shan, JIANG Dan, CAI Guang-yi, et al. Preparation and Properties of Superhydrophobic Conversion Film on Aluminium Alloy[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(9): 144-151.
- [36] 郝敬丽, 高永晶, 董泽华. 硅氧烷硫化物与铈盐复合膜对铝合金耐点蚀能力的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2015, 35(6): 525-534.
HAO Jing-li, GAO Yong-jing, DONG Ze-hua. Effects of Siloxane Sulfide and Cerium Salt Complex Conversion Film on Corrosion Resistance of Aluminum Alloy[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2015, 35(6): 525-534.
- [37] 乔龙云, 王浩伟, 蔡光义, 等. pH 开关型纳米容器封装缓蚀剂增强聚氨酯涂层的抗蚀能力[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2017, 29(4): 333-342.
QIAO Long-yun, WANG Hao-wei, CAI Guang-yi, et al. Corrosion Inhibition of PH-Switched Nanocontainer on PU Coating[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2017, 29(4): 333-342.

责任编辑: 刘世忠