

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20200617001

纳米 CeO_2 掺杂对烧结钕铁硼磁体表面 Zn-Al 涂层性能的影响

曹玉杰^{1a,2}, 刘友好², 张鹏杰³, 徐光青^{1a,1b}, 刘家琴^{1b,1c}, 衣晓飞², 吴玉程^{1a,1b}

(1. 合肥工业大学 a. 材料科学与工程学院, b. 先进功能材料与器件安徽省重点实验室, c. 工业与装备技术研究院, 合肥 230009; 2. 稀土永磁材料国家重点实验室, 合肥 231500; 3. 北矿磁材(阜阳)有限公司, 阜阳 236000)

摘要: 采用喷涂工艺在烧结钕铁硼磁体表面制备了不同纳米 CeO_2 掺杂量的 $\text{CeO}_2/\text{Zn-Al}$ 复合涂层。利用扫描电子显微镜、显微硬度仪、盐雾试验箱和电化学工作站对 $\text{CeO}_2/\text{Zn-Al}$ 复合涂层的微观结构、力学性能及耐腐蚀性能进行表征分析。结果表明: CeO_2 纳米颗粒较均匀弥散分布于 Zn-Al 涂层中, 不仅能够增加 Zn-Al 涂层的硬度, 而且可以提高 Zn-Al 涂层的屏蔽性能, $\text{CeO}_2/\text{Zn-Al}$ 复合涂层耐中性盐雾试验能力高达 720 h。添加的 CeO_2 颗粒能够隔绝 Zn-Al 涂层中的锌铝薄片之间的直接接触, 起到绝缘作用, 延长了腐蚀介质渗入钕铁硼基体的腐蚀通道。

关键词: 烧结钕铁硼磁体; 纳米 CeO_2 颗粒; Zn-Al 涂层; 耐腐蚀性能; 腐蚀机理

中图分类号: TG174.442

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2020)06-0100-08

Effects of CeO_2 Nanoparticles Doping on Properties of Zn-Al Coating on Sintered NdFeB Magnets

CAO Yujie^{1a,2}, LIU Youhao², ZHANG Pengjie³, XU Guangqing^{1a,1b}, LIU Jiaqin^{1b,1c}, YI Xiaofei², WU Yucheng^{1a,1b}

(1a. School of Materials Science and Engineering, 1b. Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices of Anhui Province, 1c. Institute of Industry and Equipment Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. State Key Laboratory of Rare Earth Permanent Magnet Materials, Hefei 231500, China; 3. BGRIMM Magnetic Materials and Technology (Fuyang) Co Ltd, Fuyang 236000, China)

Abstract: $\text{CeO}_2/\text{Zn-Al}$ composite coatings with different contents of CeO_2 nanoparticles contents were prepared on the surface of sintered NdFeB magnets using spraying technique. The microstructures, mechanical properties, and corrosion resistance of $\text{CeO}_2/\text{Zn-Al}$ coating layers were analyzed by means of scanning electron microscopy (SEM), microhardness tester, neutral salt spray test chamber, and electrochemical workstation. Results show that the introduction of dispersive CeO_2 nanoparticles disperse into Zn-Al layer, not only enhances the hardness of Zn-Al coating layer, but also improves the shielding performance of Zn-Al coating layer, and thus the resistance to neutral salt spray test of the $\text{CeO}_2/\text{Zn-Al}$ composite coatings can reach up to 720 h. The addition of CeO_2 nanoparticles can act as an insulator to avoid the direct contact between Zn-Al flakes in Zn-Al coating, and prolong the corrosion channel of corrosion medium penetrating into NdFeB substrate.

Keywords: sintered NdFeB magnets; CeO_2 nanoparticles; Zn-Al coating; corrosion resistance; corrosion mechanism

收稿日期: 2020-06-17; 修回日期: 2020-11-15

通信作者: 吴玉程(1962—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 能源材料、稀土永磁材料及其表面防护; E-mail: ycwu@hfut.edu.cn

基金项目: 安徽省科技重大专项(18030901098); 安徽省重点研究和开发计划项目(1804a09020068); 北京矿冶科技集团有限公司重点基金项目(20190898000002)

Fund: Supported by Major Science and Technology Project of Anhui Province (18030901098), Key Research and Development Program of Anhui Province (1804a09020068) and Key Project of BGRIMM Technology Group Co. Ltd (20190898000002)

引用格式: 曹玉杰, 刘友好, 张鹏杰, 等. 纳米 CeO_2 掺杂对烧结钕铁硼磁体表面 Zn-Al 涂层性能的影响[J]. 中国表面工程, 2020, 33(6): 100-107.

CAO Y J, LIU Y H, ZHANG P J, et al. Effects of CeO_2 nanoparticles doping on properties of Zn-Al coating on sintered NdFeB magnets[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(6): 100-107.

0 引言

烧结钕铁硼磁体以其优异的磁性能和丰富的资源储备而被广泛应用于风力发电、汽车工业和医疗器械等诸多领域^[1-2]。烧结钕铁硼磁体具有多相结构,各相之间的电位差较大,尤其是晶界富稀土相的化学活性最高,在高温、高湿或与腐蚀介质接触时易被腐蚀,导致磁性能下降,严重制约了磁体在高温、高湿、电化学环境等要求磁体具有耐蚀性领域的应用^[3-5]。因此,提高烧结钕铁硼磁体的耐腐蚀性能对拓宽其应用领域具有重要意义。

当前,合金元素法和表面防护技术被广泛用于提高烧结钕铁硼磁体的腐蚀性能^[6-7]。其中,合金元素法是在磁体制备过程中添加相关元素来改善磁体本身的耐蚀性,该方法是以牺牲磁体的磁性能为代价,且对耐蚀性的改善效果有限,不能从根本上解决磁体较差的耐腐蚀性能^[8-10]。表面防护则是通过阻碍外界腐蚀介质直接与磁体表面相接触,从根本上解决磁体较差的耐腐蚀性能^[11-14]。

达克罗涂层^[15](即 Zn-Al-Cr 涂层)具有优异的耐腐蚀性能,被广泛应用于海洋工程、造船、电力、化工等领域。然而传统的达克罗涂层因含 Cr^{6+} 而被限制使用。随后,人们开发了一种新型环保的无铬 Zn-Al 涂层^[16-17],但该涂层因失去铬酸盐的缓释和自修复作用,导致其耐腐蚀性能不及达克罗涂层,力学性能(耐磨性和硬度)较差,其应用受到一定程度的限制。相关研究表明,纳米颗粒具有特殊的结构,以及普通材料不具备的优异性能,可以改善无铬 Zn-Al 涂层的防腐性能^[18-19]。

纳米 CeO_2 具有良好的化学稳定性、比表面积大、高硬度和高电阻率等优点,是防腐涂层中常用的材料改性添加剂。张鹏杰等^[20]研究了纳米 CeO_2 掺杂对环氧树脂有机涂层的影响,结果表明:纳米 CeO_2 均匀弥散的嵌入环氧树脂涂层中,降低了环氧树脂涂层的孔隙率,提高了涂层的致密度,提高了涂层的屏蔽性能,阻碍了环氧树脂涂层内分子链的移动,从而提高了环氧树脂涂层的耐腐蚀性能。尹凌毅等^[21]研究了 CeO_2 对 AZ31B 镁合金表面微弧氧化膜(MAO

涂层)耐腐蚀性能的影响,结果表明:与 MAO 涂层相比, CeO_2/MAO 复合涂层具有更高的致密度,更好的物理屏蔽效果,能够有效地抑制电荷在腐蚀介质与 MAO 涂层孔洞之间的迁移,具有更低的腐蚀电流密度,显著提高了 MAO 涂层的耐腐蚀性能。

文中采用喷涂工艺在磁体表面沉积了不同 CeO_2 掺杂量的 $\text{CeO}_2/\text{Zn-Al}$ 复合涂层,分析了 CeO_2 的掺杂对 Zn-Al 涂层的微观结构、力学性能、耐腐蚀性能和磁性能的影响。

1 试验

1.1 磁体预处理

将试验用烧结钕铁硼磁体(状态:未充磁,牌号:45SH)加工成 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的片状样品。然后对片状样品依次进行以下预处理:振动倒角处理 5 h→在质量分数为 2.5% NaOH 溶液中碱洗除油 13 min→超声波清洗振荡 1 min→在质量分数为 4% HNO_3 溶液中酸洗除锈 50 s→超声波振荡清洗 1 min→冷风吹干,待用。

1.2 磁体表面 $\text{CeO}_2/\text{Zn-Al}$ 复合涂层的制备

首先,采用喷涂工艺将含锌铝薄片的底涂液喷涂在烧结钕铁硼磁体表面,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下预固化 10 min 进行流平,然后在 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 下固化处理 30 min。将一定量的经超声分散的纳米 CeO_2 (5、15、25 和 35 g)分别加入到体积为 1 L 的含有锌铝薄片的面涂液中,采用 99-2 型恒温磁力搅拌器在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌分散处理 5 h,制得纳米 CeO_2 改性的锌铝面涂液。然后,采用两次喷涂工艺将上述改性后的锌铝面涂液依次喷涂在已涂覆底涂液的磁体正反面(可简记为“A 面”和“B 面”),先将 CeO_2 改性后的面涂液喷涂在涂覆底涂液磁体的 A 面,随后进行表干和预固化;然后将 CeO_2 改性后的面涂液喷涂在涂覆底涂液磁体的 B 面,在进行表干、固化,其中预固化工序为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、10 min,固化工序为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、50 min。将不同 CeO_2 掺杂量的样品分别记为 $x\text{-CeO}_2/\text{Zn-Al}$ ($x=5, 15, 25$ 和 35)。

1.3 表征与测试

采用 Phenom Pro X 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面及截面形貌,并利用附带

的能谱分析仪(EDS)进行元素分析。采用 HVS-1000 型数显显微硬度计测试样品的显微硬度(载荷:50 g, 保载时间:10 s)。采用电子控制万能试验机测试涂层与基体之间的结合强度。采用电化学工作站测试样品的动电位极化曲线(试验采用典型的三电极体系进行测试, 其中饱和甘汞电极作为参比电极, 铂片作为辅助电极, 所制备的片状样品作为工作电极, 质量分数 3.5% NaCl 溶液作为腐蚀介质, 试验在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下进行)。采用盐雾试验箱对样品进行中性盐雾试验测试(5% NaCl 溶液, 沉降量: 50 g/dm^2 , 温度: $36^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$)。采用 NIM-2000 型磁滞回线测量仪测试样品的磁性能。

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

纳米 CeO_2 颗粒及磁体表面不同 CeO_2 掺杂量的 $\text{CeO}_2/\text{Zn-Al}$ 复合涂层的 SEM 形貌如图 1 所示, 其中 25- $\text{CeO}_2/\text{Zn-Al}$ 样品的 EDS 面扫描结果如图 2 所示。从图 1(a) 可以看出纳米 CeO_2 尺寸较为均匀, 其尺寸在 $50 \sim 80\text{ nm}$ 。从图 1(b) ~

图 1(f) 可以看出, 随着 CeO_2 掺杂量的增加, 图中的白色点状物越来越多, 结合 25- $\text{CeO}_2/\text{Zn-Al}$ 复合涂层试样的 EDS 测试结果(图 2), 可以确定白色点状物即为纳米 CeO_2 , 灰色部分为锌铝薄片。在不含 CeO_2 的 Zn-Al 涂层中, 锌铝薄片的分布较为杂乱(图 1(b))。当 CeO_2 的掺杂量为 5 g/L (图 1(c)) 时, 可以看出少量的纳米 CeO_2 分散在 Zn-Al 涂层中, 锌铝薄片在涂层中的分布状态得到改善。当 CeO_2 的添加量达到 35 g/L 时, 复合涂层中的 CeO_2 发生严重的团聚, 影响涂层中锌铝薄片的分布。因此, Zn-Al 涂层中 CeO_2 的添加量应控制在 $0 \sim 25\text{ g/L}$ 。

Zn-Al 涂层及 25- $\text{CeO}_2/\text{Zn-Al}$ 复合涂层试样的截面形貌如图 3 所示。从图 3 可以看出, 两种涂层的底涂和基体之间的结合均较为紧密, 涂层与基体之间没有孔隙, 底涂厚度基本一致。不含纳米 CeO_2 的 Zn-Al 涂层的面涂较为疏松, 有孔隙存在; 25- $\text{CeO}_2/\text{Zn-Al}$ 复合涂层的孔隙明显降低, 表面均匀一致, 纳米 CeO_2 均匀弥散分布于 Zn-Al 涂层中。说明纳米 CeO_2 的添加可以降低涂层的孔隙率, 提高涂层的致密度。

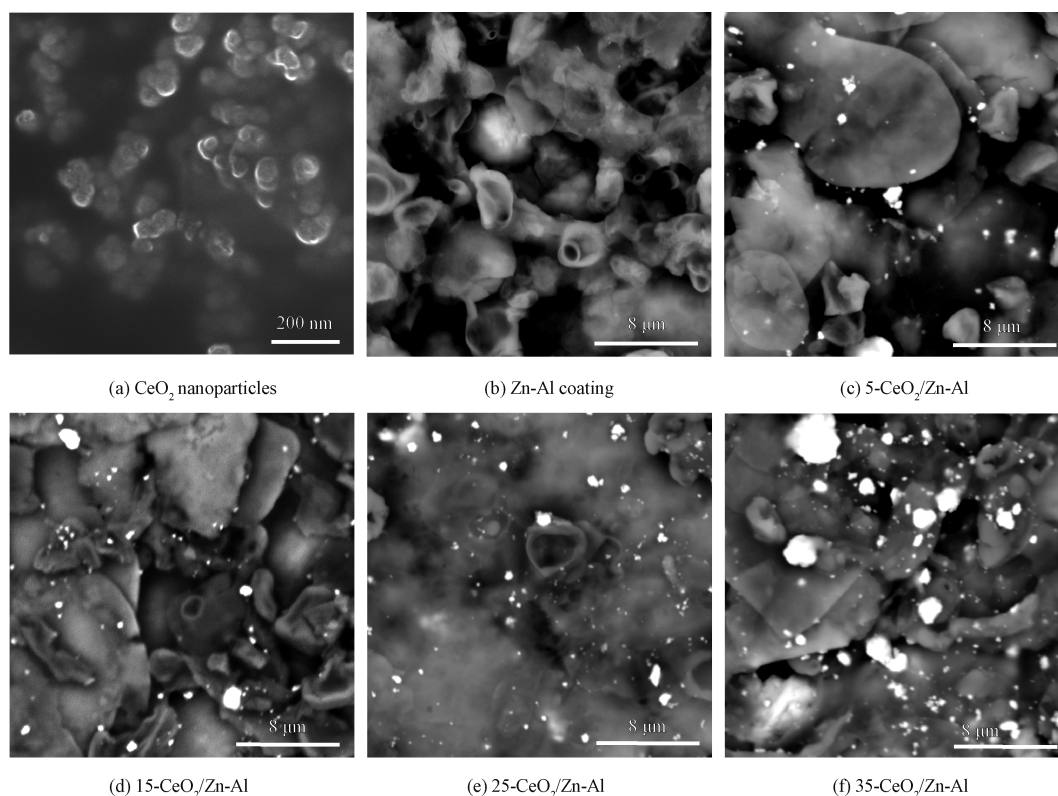
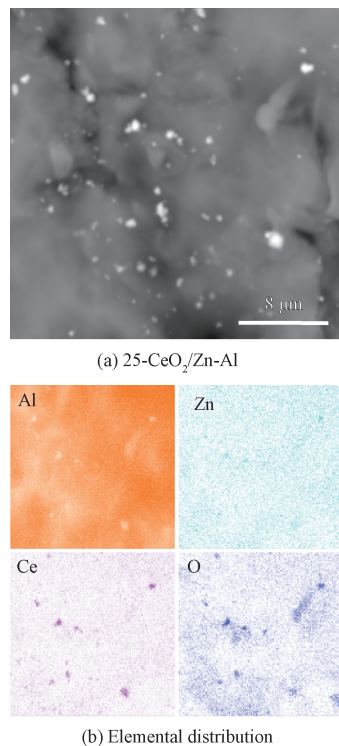
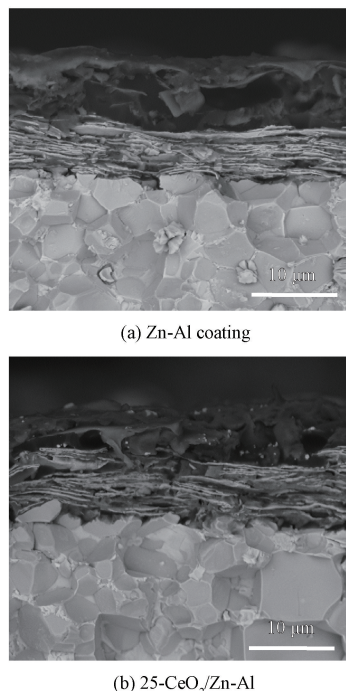


图 1 纳米 CeO_2 颗粒及磁体表面涂覆不同 CeO_2 掺杂量的 $\text{CeO}_2/\text{Zn-Al}$ 复合涂层的微观形貌

Fig. 1 Microstructures of CeO_2 nanoparticles and $\text{CeO}_2/\text{Zn-Al}$ coating layers with different CeO_2 contents on the surface of magnets

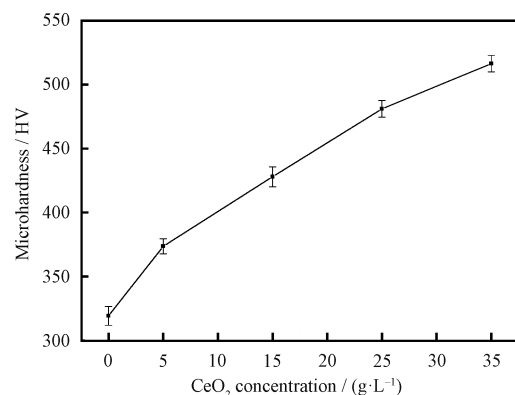
图2 25- CeO_2 /Zn-Al 试样的 EDS 测试结果Fig. 2 EDS test results of 25- CeO_2 /Zn-Al sample图3 磁体表面涂覆 Zn-Al 涂层及 25- CeO_2 /Zn-Al 复合涂层的截面微观形貌Fig. 3 Cross-section morphologies of Zn-Al coating and 25- CeO_2 /Zn-Al coating layers on surface of magnets

2.2 力学性能分析

磁体表面 Zn-Al 涂层及不同 CeO_2 掺杂量的

CeO_2 /Zn-Al 复合涂层试样的平均显微硬度值如图 4 所示。从图 4 可以看出,涂层的显微硬度随纳米 CeO_2 掺杂量的增加而增大。 CeO_2 的掺杂量分别为 0、5、15、25 和 35 g/L 时,其对应平均的显微硬度值分别为 319.32、373.70、428.04、481.62 和 516.42 HV。与不含纳米 CeO_2 的 Zn-Al 涂层相比,25- CeO_2 /Zn-Al 和 35- CeO_2 /Zn-Al 复合涂层试样的显微硬度值分别增加了 50.83% 和 61.72%,说明 CeO_2 的掺杂显著提高了 Zn-Al 涂层的显微硬度。

Zn-Al 涂层及 25- CeO_2 /Zn-Al 复合涂层结合强度拉伸试验的典型载荷-位移曲线如图 5(a) 所示,两种试样完全脱层时所受的平均载荷分别为 1021 和 1053 N,对应的平均结合强度分别为 10.21 和 10.53 MPa。图 5(b) 和 5(c) 分别为两种试样受拉力作用后涂层与钕铁硼基体之间完全脱层后的 SEM 形貌图,从图中可以看出主相晶粒,说明两种涂层在受到拉力作用时均是底涂与基体之间的脱层,没有出现面涂内部或者底涂与面涂之间的脱层。因此, CeO_2 的掺杂没有影响整个涂层与基体之间的结合强度。

图4 不同 CeO_2 掺杂量的 CeO_2 /Zn-Al 复合涂层的显微硬度Fig. 4 Microhardness of CeO_2 /Zn-Al coating layers with different CeO_2 contents

2.3 耐腐蚀性能分析

将磁体表面涂覆不同 CeO_2 掺杂量的 CeO_2 /Zn-Al 复合涂层试样置于中性盐雾试验箱内观察其腐蚀情况。Zn-Al 涂层及 5- CeO_2 /Zn-Al、15- CeO_2 /Zn-Al 复合涂层试样开始出现红锈的盐雾时间分别为 600、672 和 696 h。当盐雾试验时间达到 720 h 时,25- CeO_2 /Zn-Al 复合涂层试样仍

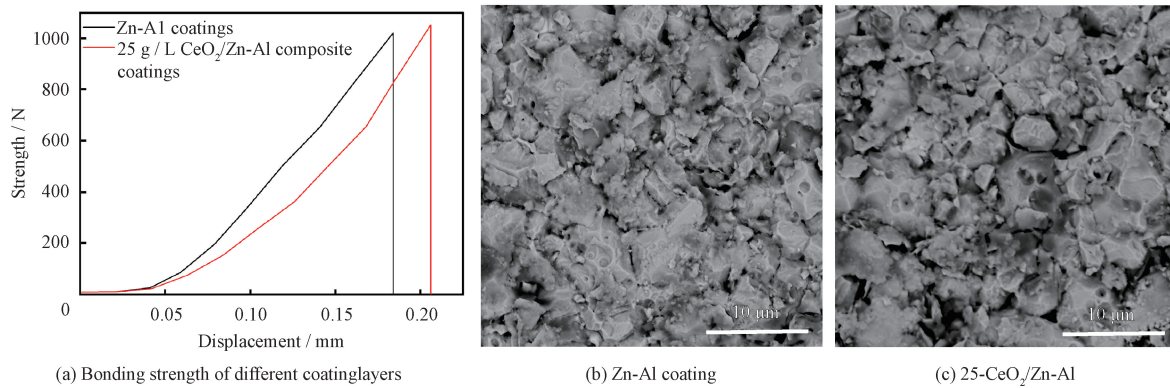
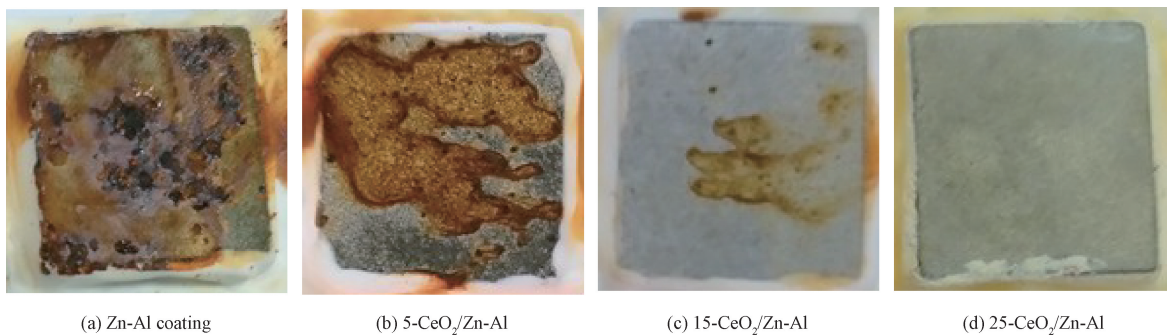


图5 涂层的结合强度及脱层后钕铁硼基体的微观形貌

Fig. 5 Bonding strength of coating and microstructure of NdFeB substrate after delamination

图6 Zn-Al 涂层及不同 CeO₂ 掺杂量的 CeO₂/Zn-Al 复合涂层试样经 720 h 中性盐雾试验后的表面光学形貌Fig. 6 Optical morphologies of Zn-Al coating and CeO₂/Zn-Al coating layers with different CeO₂ contents samples after 720 h neutral salt spray test

未有明显变化。试样经过 720 h 中性盐雾试验后的光学形貌如图 6 所示。从图 6 可以看出,经过 720 h 中性盐雾试验后,不含纳米 CeO₂ 的 Zn-Al 涂层表面已布满红锈,腐蚀最为严重,随着 CeO₂ 掺杂量的增加,复合涂层表面的红锈逐渐减少。

磁体表面涂覆 25-CeO₂/Zn-Al 复合涂层的试样经过不同时间盐雾试验后的微观腐蚀形貌如图 7 所示。从图 7 可以看出,经过 720 h 盐雾试验后,复合涂层表面有明显的深色区域出现;经过 744 h 盐雾试验后,复合涂层表面开始出现裂纹;经过 768 h 盐雾试验后,裂纹逐步扩展;当盐雾测试时间达到 792 h 时,复合涂层已彻底破裂,外界腐蚀介质可直接与基体接触,复合涂层已彻底失去腐蚀防护作用。

磁体表面涂覆 25-CeO₂/Zn-Al 复合涂层的试样经过盐雾试验后进行动电位极化曲线测试,结果如图 8 所示,其对应的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度拟合结果如表 1 所示。从图 8 可以看出,

与钕铁硼基体相比,复合涂层试样的自腐蚀电位发生了明显的负移,由于腐蚀电位为热力学概念,反应的是腐蚀倾向,说明复合涂层可以为磁体起到牺牲阳极的阴极保护作用。由表 1 可知,复合涂层试样经过 720 h 盐雾试验后的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度分别为 -1.156 V 和 $2.457 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,而钕铁硼基体在浸泡 0.5 h 后的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度分别为 -0.918 V 和 $2.891 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,根据法拉第定律可知,涂层的腐蚀速率与自腐蚀电流密度成正比,复合涂层试样经过 720 h 盐雾试验后的自腐蚀电流密度比钕铁硼基体的自腐蚀电流密度低了 3 个数量级,说明此时复合涂层可为烧结钕铁硼磁体提供充足的腐蚀防护作用。随着盐雾试验测试时间的延长,复合涂层的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度逐渐向钕铁硼基体靠近,当盐雾试验时间达到 792 h 时,复合涂层的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度分别为 -0.939 V 和 $1.672 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,此

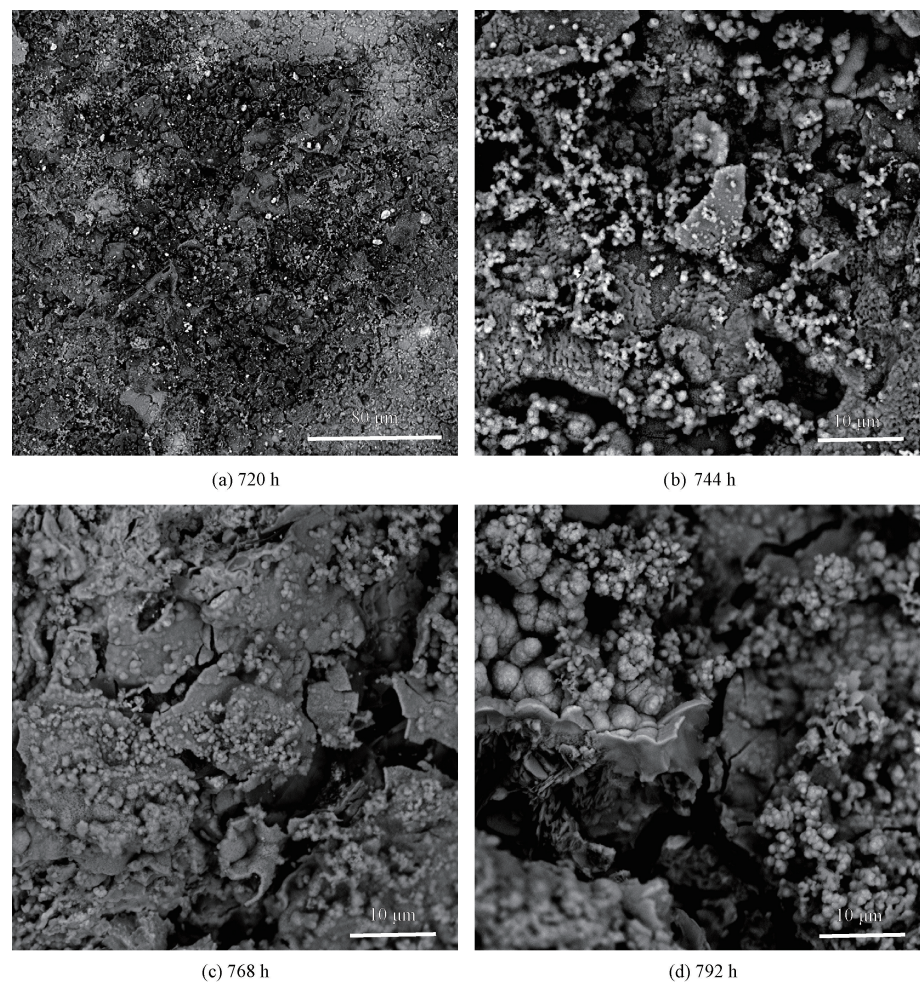


图 7 25- CeO_2 /Zn-Al 复合涂层试样经不同时间盐雾试验后的微观形貌

Fig. 7 Microstructure of 25- CeO_2 /Zn-Al composite coatings sample after salt spray test with different times

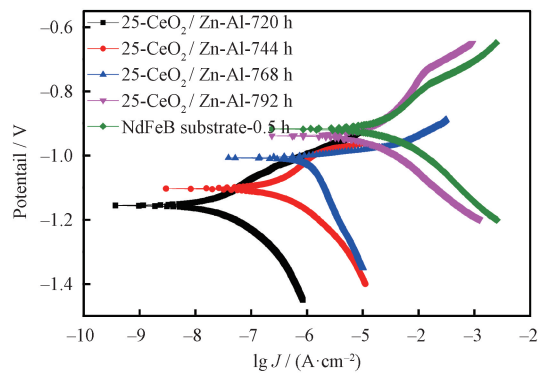


图 8 磁体表面涂覆 25- CeO_2 /Zn-Al 复合涂层试样在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 8 Polarization curves of 25- CeO_2 /Zn-Al composite coatings on surface of magnets in 3.5% NaCl solution

时钕铁硼基体已开始发生明显的腐蚀, CeO_2 /Zn-Al 复合涂层已不能为烧结钕铁硼磁体提供腐蚀防护作用。

表 1 极化曲线的对应拟合结果

Table 1 Fitting results of polarization curves

Specimen	Immersion time / h	E_{corr} / V	J_{corr} / ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
25 g/L CeO_2 /Zn-Al Composite Coatings	720	-1.156	2.457×10^{-8}
	744	-1.103	3.427×10^{-7}
	768	-1.007	3.570×10^{-6}
	792	-0.939	1.672×10^{-5}
NdFeB substrate	0.5	-0.918	2.891×10^{-5}

通过对 CeO_2 /Zn-Al 复合涂层的微观结构、耐中性盐雾试验、腐蚀形貌和动电位极化曲线进行分析,结合如图 9 所示的涂层结构示意图,初步探讨了 CeO_2 /Zn-Al 复合涂层的防护机理。 CeO_2 /Zn-Al 复合涂层的防护作用兼有 Zn-Al 涂层的钝化作用、物理屏蔽作用和牺牲阳极的阴极保护作用,通过 CeO_2 的掺杂又弥补了 Zn-Al 涂层

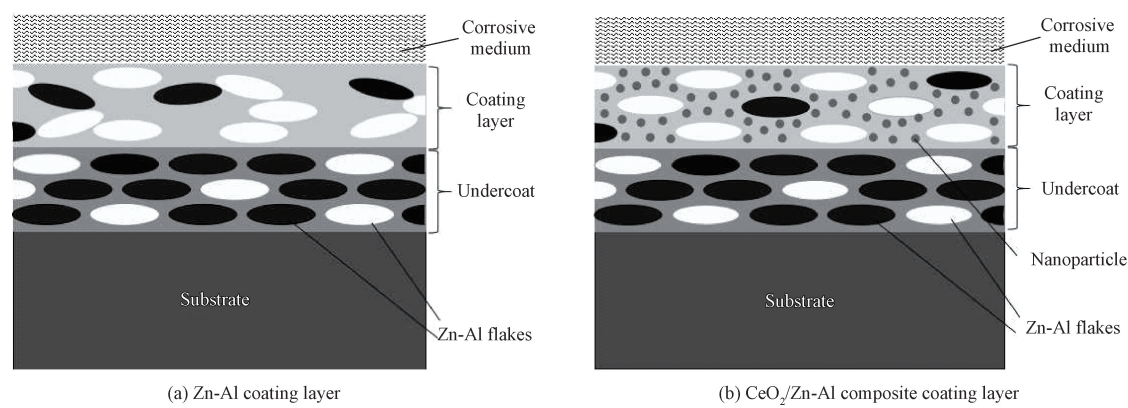


图9 磁体表面 Zn-Al 涂层和 CeO₂/Zn-Al 复合涂层结构示意图

Fig. 9 Structure diagrams of Zn-Al coating and CeO₂/Zn-Al composite coatings on surface of magnets

因摒弃铬酸盐的使用而失去的缓释和自修复功能。

Zn-Al 涂层中少量的孔隙会成为腐蚀介质的快速腐蚀通道,且锌铝薄片呈鱼鳞状层叠在 Zn-Al 涂层中,导致锌铝薄片之间的直接接触,在电化学环境中,紧邻的锌铝薄片相当于微电池中的阳极处于导通状态,会加速锌铝薄片的消耗。而纳米 CeO₂ 具有良好的化学稳定性、比表面积大和高电阻率,通过掺杂纳米 CeO₂ 可以解决 Zn-Al 涂层存在的上述问题。首先,通过在 Zn-Al 涂层中掺杂 CeO₂,使其弥散分布于锌铝薄片之间,不仅能够提高涂层的致密性,而且可以增强涂层的物理屏蔽作用,阻碍腐蚀介质进入基体表面。其次,分布在锌铝薄片表面的纳米 CeO₂ 可避免锌铝薄片之间的直接接触,起到绝缘作用,在 NaCl 电解液中可以阻碍 Cl⁻ 的去极化,减缓 CeO₂/Zn-Al 复合涂层中锌铝薄片的腐蚀,延长复合涂层在腐蚀环境中的防护时间。因此,CeO₂/Zn-Al 复合涂层可为烧结钕铁硼磁体提供更持久的腐蚀防护。

2.4 磁性能分析

表面涂覆 Zn-Al 涂层及 25-CeO₂/Zn-Al 复合涂层的烧结钕铁硼磁体的磁性能变化情况如表 2 所示。从表 2 可以看出,与涂覆 Zn-Al 涂层试样的磁体相比,涂覆 25-CeO₂ 复合涂层试样的剩磁、矫顽力和磁能积变化很小,可忽略不计。说明 CeO₂ 颗粒改性 Zn-Al 涂层能在保障磁体磁性能的基础上,显著提高 Zn-Al 涂层对烧结钕铁硼磁体的腐蚀防护作用。

表 2 磁体表面涂覆 Zn-Al 涂层及 25-CeO₂/Zn-Al 复合涂层后的磁性能

Table 2 Magnetic properties of magnets coated Zn-Al coating and 25-CeO₂/Zn-Al composite coating on surface of magnets

Samples	B_r /kGs	H_{cj} /kOe	$(BH)_{max}$ /MGOe
Zn-Al coating	13.29	21.53	43.66
25-CeO ₂ /Zn-Al composite coating	13.27	21.49	43.60

3 结 论

- (1) 当 CeO₂ 的掺杂量在 0~25 g/L 时,CeO₂ 颗粒较均匀弥散分布于 Zn-Al 涂层中。CeO₂ 的掺杂不仅可以增加 Zn-Al 涂层的硬度,而且可以降低 Zn-Al 涂层的孔隙率,提高 Zn-Al 涂层的屏蔽性能。
- (2) 25-CeO₂/Zn-Al 复合涂层的显微硬度和耐中性盐雾时间分别由 Zn-Al 涂层的 319.32 HV、600 h 提高到了 481.62 HV、720 h。
- (3) CeO₂ 的掺杂避免了 Zn-Al 涂层中锌铝薄片之间的直接接触,能够起到绝缘作用,延长了腐蚀介质渗入钕铁硼基体的腐蚀通道,提高了涂层的化学稳定性,从而提高了 Zn-Al 涂层的腐蚀防护能力。

参考文献

[1] SAGAWA M, FUJIMURA S, TOGAWA N, et al. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited)[J]. Journal of Applied Physics, 1984, 55(6): 2083-2087.

- [2] GUTFLEISCH O, WILLARD M A, BRUCK E, et al. Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient[J]. *Advanced Materials* (Deerfield Beach, Fla.), 2011, 23(7): 821–842.
- [3] CYGAN D F, MCNALLAN M J. Corrosion of NdFeB permanent magnets in humid environments at temperatures up to 150°C[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1995, 139(1–2): 131–138.
- [4] ZHANG H, SONG Z L, MAO S D, et al. Study on the corrosion behavior of NdFeB permanent magnets in nitric acid and oxalic acid solutions with electrochemical techniques[J]. *Materials and Corrosion*, 2011, 62(4): 346–351.
- [5] LI X T, LIU W Q, YUE M, et al. Corrosion evaluation for recycled Nd-Fe-B sintered magnets[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 699: 713–717.
- [6] EL-MONEIM A A, GEBERT A, UHLEMANN M, et al. The influence of Co and Ga additions on the corrosion behavior of nanocrystalline NdFeB magnets[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(8): 1857–1874.
- [7] CHENG C W, MAN H C, CHENG F T. Magnetic and corrosion characteristics of Nd-Fe-B magnet with various surface coatings[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1997, 33(5): 3910–3912.
- [8] SHI X N, ZHU M G, ZHOU D, et al. Anisotropic corrosion behavior of sintered (Ce_{0.15}Nd_{0.85})₃₀Fe₇₀B permanent magnets[J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37: 287–291.
- [9] YANG L, BI M, JIANG J, et al. Effect of cerium on the corrosion behaviour of sintered (Nd,Ce)FeB magnet[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 432: 181–189.
- [10] DI J H, GUO S, CHEN L, et al. Improved corrosion resistance and thermal stability of sintered Nd-Fe-B magnets with holmium substitution[J]. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36: 826–831.
- [11] 张鹏杰, 吴玉程, 曹玉杰, 等. 前处理工艺对 NdFeB 表面真空蒸镀 Al 薄膜结构及性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2016, 29(4): 49–59.
- ZHANG P J, WU Y C, CAO Y J, et al. Effects of pretreatment technologies on structure and properties of Al coatings on sintered NdFeB substrates via vacuum evaporation[J]. *China Surface Engineering*, 2016, 29(4): 49–59 (in Chinese).
- [12] 张鹏杰, 曹玉杰, 孙威, 等. 烧结钕铁硼磁体表面 CeO₂/硅烷复合涂层的制备及其耐蚀性能[J]. *材料热处理学报*, 2020, 41(1): 129–137.
- ZHANG P J, CAO Y J, SUN W, et al. Synthesis and corrosion resistance of CeO₂/silane composite coatings on surface of sintered NdFeB magnet[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2020, 41(1): 129–137 (in Chinese).
- [13] CHEN E, PENG K, YANG W L, et al. Corrosion Resistance of Sintered NdFeB Magnets with Various Surface Coatings[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 492: 263–267.
- [14] 胡芳, 代明江, 林松盛, 等. 循环氩离子轰击对磁控溅射铝膜结构和性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2015, 28(1): 49–55.
- HU F, DAI M J, LIN S S, et al. Influences of cycles argon ion bombardment on structure and properties of Al films deposited by magnetron sputtering[J]. *China Surface Engineering*, 2015, 28(1): 49–55 (in Chinese).
- [15] 韩树民, 郑场曾, 于升学, 等. 锌铝铬膜的防腐性能与机理[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(3): 619–623.
- HAN S M, ZHENG Y Z, YU S X, et al. Corrosion prevention characteristics and mechanism of zinc-aluminum-chromium coating[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(3): 619–623 (in Chinese).
- [16] HU H, LI N, CHENG J, et al. Corrosion behavior of chromium-free Dacromet coating in seawater[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472(1–2): 219–224.
- [17] 柯昌美, 周黎琴, 汤宁, 等. 绿色达克罗技术的研究进展[J]. *表面技术*, 2010, 39(5): 103–106.
- KE C M, ZHOU L Q, TANG N, et al. The progress of study on environmentally-friendly Dacromet technology[J]. *surface technology*, 2010, 39(5): 103–106 (in Chinese).
- [18] TANG Y P, WEI C D, HOU G Y, et al. Effects of nanoparticles on the properties of chrome-free Dacromet coatings[J]. *Key Engineering Materials*, 2013, 537: 283–287.
- [19] LIU J G, GONG G P, YAN C W. Enhancement of the erosion-corrosion resistance of Dacromet with hybrid SiO₂ sol-gel[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(16–17): 4967–4975.
- [20] ZHANG P J, ZHU M G, LI W, et al. Study on preparation and properties of CeO₂/epoxy resin composite coating on sintered NdFeB magnet[J]. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36: 544–551.
- [21] YIN L Y, SU J, QIN L L, et al. Development of microarc oxidation/sputter CeO₂ duplex ceramic anti-corrosion coating for AZ31B Mg alloy[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, 19: 135–141.