



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102464902 A

(43) 申请公布日 2012.05.23

(21) 申请号 201010547203.4

(22) 申请日 2010.11.16

(71) 申请人 北京中科三环高技术股份有限公司

地址 100190 北京市海淀区中关村东路 66  
号甲 1 号长城大厦 27 层

申请人 天津三环乐喜新材料有限公司

(72) 发明人 白晓刚 潘广麾 仇新功 冯志兵

(74) 专利代理机构 北京乾诚五洲知识产权代理  
有限责任公司 11042

代理人 付晓青 李广文

(51) Int. Cl.

*C09D 1/00* (2006.01)

*C09D 5/10* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

### (54) 发明名称

一种钕铁硼永磁材料的铬锌涂层的表面处理  
方法

### (57) 摘要

本发明提供了一种用于钕铁硼永磁材料的铬  
锌涂层的表面处理方法,所述方法包括如下步骤:  
倒角磨光、脱脂除油、喷砂除锈和铬锌涂层处理,  
使用铬液对钕铁硼永磁材料表面进行铬液处理,  
所述铬液包括金属粉、无机粉、有机粉、羟  
甲基纤维素或黄原胶、聚乙二醇、烷基酚聚氧乙  
烯醚、铬酸、二羟二乙基醚、植酸、和余量的水;  
其中,金属粉包括锌粉、铝粉和铅粉;无机粉包括  
氧化镁和/或二氧化锰;有机粉包括聚四氟乙  
烯。本发明具有处理简单、耐蚀性高的性能、超  
常的耐蚀性的优点。

1. 一种用于钕铁硼永磁材料的铬锌涂层的表面处理方法,所述方法包括如下步骤:
  - (1) 倒角磨光:采用机械振磨或者滚磨倒角法对钕铁硼永磁材料进行常规磨光;
  - (2) 脱脂除油:使用磷酸钠、碳酸钠或氢氧化钠进行常规脱脂除油;
  - (3) 喷砂除锈:采用常规干法喷砂除锈;和
  - (4) 锌铬涂层处理:使用锌铬液对钕铁硼永磁材料表面进行锌铬涂层处理,所述锌铬液包括金属粉、无机粉、有机粉、羟甲基纤维素或黄原胶、聚乙二醇、烷基酚聚氧乙烯醚、铬酸、二羟二乙基乙醚、植酸、和余量的水;其中,金属粉包括锌粉、铝粉和铝粉;无机粉包括氧化镁和 / 或二氧化锰;有机粉包括聚四氟乙烯。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中,金属粉的含量为 30-40wt%,无机粉的含量为 0.3-5wt%,有机粉的含量为 0.3-5wt%,羟甲基纤维素或黄原胶的含量为 3~4wt%,聚乙二醇的含量为 1-2wt%,烷基酚聚氧乙烯醚的含量为 1-2wt%,铬酸的含量为 1~16wt%,二羟二乙基乙醚的含量为 10-15wt%,植酸的含量为 1-2wt%;金属粉、无机粉和有机粉的粒度均不小于 100 目。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述锌粉、铝粉分别为鳞片状金属粉形式的单质,锌粉的含量为 20-35wt%,铝粉的含量为 0-10wt%。
4. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述锌铬涂层中锌的含量为 65~91wt%,铝含量 0~20wt%,铬含量为 1~15wt%。
5. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述锌铬涂层锌片或铝片晶粒的厚度为 0.1~0.4 微米,长度为 3~10 微米,所述锌铬涂层的厚度为 5~30 微米。
6. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述锌铬涂层的处理的方法包括浸涂,喷涂和刷涂。
7. 如权利要求 1 所述的表面处理方法,其中,所述永磁材料为烧结钕铁硼永磁材料或粘结钕铁硼永磁材料。
8. 一种在权利要求 1~7 任一项所述的表面处理方法中使用的锌铬液,所述锌铬液包括金属粉、无机粉、有机粉、羟甲基纤维素或黄原胶、聚乙二醇、烷基酚聚氧乙烯醚、铬酸、二羟二乙基乙醚、植酸、和余量的水;其中,金属粉包括锌粉、铝粉和铝粉;无机粉包括氧化镁和 / 或二氧化锰;有机粉包括聚四氟乙烯。
9. 如权利要求 8 所述的锌铬液,其中,金属粉的含量为 30-40wt%,无机粉的含量为 0.3-5wt%,有机粉的含量为 0.3-5wt%,羟甲基纤维素或黄原胶的含量为 3~4wt%,聚乙二醇的含量为 1-2wt%,烷基酚聚氧乙烯醚的含量为 1-2wt%,铬酸的含量为 1~16wt%,二羟二乙基乙醚的含量为 10-15wt%,植酸的含量为 1-2wt%;金属粉、无机粉和有机粉的粒度均不小于 100 目。
10. 如权利要求 8 或 9 所述的锌铬液,其中,所述锌粉、铝粉分别为鳞片状金属粉形式的单质,锌粉的含量为 20-35wt%,铝粉含量为 0-10wt%。

## 一种钕铁硼永磁材料的铬锌涂层的表面处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及材料的表面处理领域,尤其是涉及钕铁硼永磁材料的表面处理技术,具体地说,本发明涉及一种用于钕铁硼永磁材料的铬锌涂层的表面处理方法。

### 背景技术

[0002] 近年来钕铁硼 (NdFeB) 永磁材料的应用和发展十分迅速,而钕铁硼永磁材料的防护成功与否关系到材料能否推广应用的关键技术之一。该材料主要是由稀土金属钕 Nd、铁和硼等元素通过粉末冶金工艺制备而成。作为目前最强的磁性材料,已经广泛应用于电镀器件、机械、医疗、汽车等诸领域,应用前景十分广阔。

[0003] 钕铁硼永磁材料应用的前提是首先要解决好钕铁硼永磁材料的防腐问题。作为一种粉末冶金工艺制备而成的多孔材料,因其中的富钕相,钕铁硼主相及边界相很容易形成晶间腐蚀。钕铁硼粉末合金中的稀土元素钕,性质活泼,使整个钕铁硼合金的耐蚀性能变得很差,在湿热的环境中极易生锈腐蚀,因腐蚀失效造成磁性能的下降或损坏,严重影响了钕铁硼永磁体的使用寿命,降低了产品的稳定性和可靠性。钕铁硼永磁材料的磁性能与其组织结构有很大的关系。钕铁硼永磁体的主相是磁体磁性能的主要来源。对矫顽力贡献最大的是富钕相。当钕铁硼永磁材料发生腐蚀以后材料的磁性能将发生巨大的变化。因此,钕铁硼永磁材料极佳的耐热性、无氢脆性、良好的可再涂性和无污染,特别是防腐问题,一直是钕铁硼永磁材料需要解决的主要问题。因为 (1) 极佳的耐热性: 铬锌涂层的铬酸聚合物中没有结晶水,且锌片的熔点较高,所以涂层高温耐蚀性极好。铬锌涂层耐热温度可达 300℃,在 250℃ 下连续长期使用,其耐蚀性能几乎不受影响,而电镀锌层表面钝化膜在 70℃ 左右开始被破坏,耐蚀能力急剧下降。(2) 无氢脆性: 铬锌涂层技术处理过程中无酸洗、电沉积、电解等工序,也就没有电镀锌过程导致析氢的电化学反应,所以不会使材质产生氢脆。(3) 良好的可再涂性: 涂层外观为银灰色与基材、各种涂料均有良好的结合力,可作为面层使用,也可作为各种涂料的底层使用,在美、日汽车生产中常用作涂料底层取代有污染的磷化处理,同时大大提高整体的耐蚀性能。优异的渗透性。铬铝涂层处理液能渗入工件紧密结合处,形成防锈涂层。如果使用电镀锌的方法,由于屏蔽作用,管状部件的内面几乎电不上。但是,因为铬铝涂层处理是采用涂覆方式,具有很好的渗透性,所以可以应用它来提高内外面的防锈能力。(4) 无污染: 电镀锌时存在含有锌、碱、铬酸等的污水排放问题,会造成较大的污染,热浸锌时温度较高,释放的锌蒸汽和 HCl 对人体健康危害较大,目前大多数的热浸锌生产都必须远离城市和农村的地方进行。

[0004] 目前钕铁硼永磁材料的防腐方法有很多。其中有电镀镍、电镀锌 (CN1421547A、CN1056133A)、电镀多层镍、镀铜 (CN1514889A),磷化 (200510020633X)、电泳漆等多种方法。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种用于钕铁硼永磁材料的铬锌涂层的表面处理方法,所述

方法包括如下步骤：

[0006] (1) 倒角磨光：采用机械振磨或者滚磨倒角法对钕铁硼永磁材料进行常规磨光；

[0007] (2) 脱脂除油：使用磷酸钠、碳酸钠或氢氧化钠进行常规脱脂除油；

[0008] (3) 喷砂除锈：采用常规干法喷砂除锈；和

[0009] (4) 锌铬涂层处理：使用锌铬液对钕铁硼永磁材料表面进行锌铬涂层处理，其中，所述锌铬液包括金属粉、无机粉、有机粉、羟甲基纤维素或黄原胶、聚乙二醇、烷基酚聚氧乙烯醚、铬酸、二羟二乙基乙醚、植酸、和余量的水；其中，金属粉包括锌粉、铝粉和铝粉；无机粉包括氧化镁和 / 或二氧化锰；有机粉包括聚四氟乙烯。

[0010] 优选地，金属粉的含量为 30-40wt%，无机粉的含量为 0.3-5wt%，有机粉的含量为 0.3-5wt%，羟甲基纤维素或黄原胶的含量为 3 ~ 4wt%，聚乙二醇的含量为 1-2wt%，烷基酚聚氧乙烯醚的含量为 1-2wt%，铬酸的含量为 1 ~ 16wt%，二羟二乙基乙醚的含量为 10-15wt%，植酸的含量为 1-2wt%；金属粉、无机粉和有机粉的粒度均不小于 100 目。

[0011] 优选地，所述锌粉、铝粉分别为鳞片状金属粉形式的单质，锌粉的含量为 20-35wt%，铝粉的含量为 0-10wt%。

[0012] 优选地，所述锌铬涂层中锌的含量为 65 ~ 91wt%，铝含量 0 ~ 20wt%，铬含量为 1 ~ 15wt%。所述锌铬涂层锌片或铝片晶粒的厚度为 0.1 ~ 0.4 微米，长度为 3 ~ 10 微米，所述锌铬涂层的厚度为 5 ~ 30 微米。

[0013] 优选地，所述锌铬涂层的处理的方法包括浸涂，喷涂和刷涂。所述永磁材料为烧结钕铁硼永磁材料或粘结钕铁硼永磁材料。

[0014] 根据本发明的另一方面，本发明还提供了一种在所述表面处理方法中使用的锌铬液，所述锌铬液包括金属粉、无机粉、有机粉、羟甲基纤维素或黄原胶、聚乙二醇、烷基酚聚氧乙烯醚、铬酸、二羟二乙基乙醚、植酸、和余量的水；其中，金属粉包括锌粉、铝粉和铝粉；无机粉包括氧化镁和 / 或二氧化锰；有机粉包括聚四氟乙烯。

[0015] 优选地，金属粉的含量为 30-40wt%，无机粉的含量为 0.3-5wt%，有机粉的含量为 0.3-5wt%，羟甲基纤维素或黄原胶的含量为 3 ~ 4wt%，聚乙二醇的含量为 1-2wt%，烷基酚聚氧乙烯醚的含量为 1-2wt%，铬酸的含量为 1 ~ 16wt%，二羟二乙基乙醚的含量为 10-15wt%，植酸的含量为 1-2wt%；金属粉、无机粉和有机粉的粒度均不小于 100 目。

[0016] 优选地，所述锌粉、铝粉分别为鳞片状金属粉形式的单质，锌粉的含量为 20-35wt%，铝粉含量为 0-10wt%。

[0017] 本发明处理简单，耐蚀性高的性能。超常的耐蚀性。锌的受控电化学保护作用，锌、铝片的屏蔽效应以及铬酸盐的自我修复作用使得锌铬涂层具有很高的耐蚀性，锌铬涂层中性盐雾试验时，需要 100 小时左右才能腐蚀掉涂层 1um，比传统的镀锌处理耐蚀性提高 7-10 倍，中性盐雾试验时间可长达 1000 小时以上，有的甚至更高，这是电镀锌和热浸锌层无法达到的。将锌铬涂层在钕铁硼永磁材料上的研究应用，填补了国内永磁材料表面处理行业的一项空白，并且极大的提高了材料的防腐性能。

## 具体实施方式

[0018] 为了能够进一步了解本发明的结构、特征及其他目的，现结合所附较佳实施例详细说明如下，所说明的较佳实施例仅用于说明本发明的技术方案，并非限定本发明。

**[0019] 实施例 1**

[0020] 将 8\*8\*7mm 的烧结钕铁硼永磁材料 2.3 公斤先在振磨机中磨光 2 小时。经磷酸钠 20g/升, 碳酸钠 10g/升, 氢氧化钠 10g/升脱脂除油后, 吹干。进行喷砂处理, 详细参阅本人在 2007 年申请的干法喷砂式钕铁硼永磁材料的表面前处理方法 (CN101373650A) 超声波水洗。锌铬液按重量百分比为: 鳞片状锌粉 35% (锌粉的粒度为 800 目), 二氧化锰粉 0.3% (二氧化锰粉的粒度为 300 目), 聚四氟乙烯 4.7% (聚四氟乙烯的粒度为 120 目), 羟甲基纤维素 3%, 聚乙二醇 1%, 烷基酚聚氧乙烯醚 2%, 铬酸 8%、二羟二乙基乙醚 15%, 植酸 1%, 其余为水, 混合均匀后使用。

[0021] 采用浸涂的方式, 进行锌铬涂层处理。锌铬涂层厚度 5 微米, 锌铬涂层中锌含量为 91 重量%, 铬含量为重量 9%, 其中锌铬涂层中锌片晶粒厚度为 0.1 微米, 长度为 10 微米。然后进行盐雾试验和高温减磁测定, 涂层结合力好, 划格试验合格, 防腐蚀性能参见表 1。

**[0022] 实施例 2**

[0023] 将 24\*99\*7mm 的烧结钕铁硼永磁材料 2.3 公斤先在振磨机中磨光 2 小时。经磷酸钠 20g/升, 碳酸钠 10g/升, 氢氧化钠 10g/升脱脂除油后, 吹干。进行喷砂处理, 详细参阅本人在 2007 年申请的干法喷砂式钕铁硼永磁材料的表面前处理方法 (CN101373650A) 超声波水洗。锌铬处理液按重量百分比为: 鳞片状锌粉 35% (锌粉的粒度为 900 目), 鳞片状铝粉 5% (铝粉的粒度为 900 目), 氧化镁粉 0.3% (氧化镁粉的粒度为 300 目), 聚四氟乙烯 0.3% (聚四氟乙烯的粒度为 300 目) 黄原胶 3%, 聚乙二醇 2%, 烷基酚聚氧乙烯醚 1%, 铬酸 12%、二羟二乙基乙醚 15%, 植酸 2%, 其余为水, 混合均匀后使用。

[0024] 采用刷涂的方式, 进行锌铬涂层处理。锌铬涂层厚度 5 微米, 锌铬涂层中锌含量为 85 重量%, 铝含量为 2 重量%, 铬含量为 13 重量%。其中锌铬涂层中锌片和铝片晶粒厚度为 0.4 微米, 长度为 3 微米。然后进行盐雾试验和高温减磁测定, 涂层结合力好, 划格试验合格, 防腐蚀性能参见表 1。

**[0025] 实施例 3**

[0026] 将 D24. 99\*7mm 的烧结钕铁硼永磁材料 2.3 公斤先在振磨机中磨光 2 小时。经磷酸钠 20g/升, 碳酸钠 10g/升, 氢氧化钠 10g/升脱脂除油后, 吹干。进行喷砂处理, 详细参阅本人在 2007 年申请的干法喷砂式钕铁硼永磁材料的表面前处理方法 (CN101373650A) 超声波水洗。锌铬处理液按重量百分比为: 鳞片状锌粉 27% (锌粉的粒度为 1000 目), 鳞片状铝粉 11% (铝粉的粒度为 1000 目), 二氧化锰粉 0.3% (二氧化锰粉的粒度为 400 目), 氧化镁粉 0.5% (氧化镁粉的粒度为 200 目), 聚四氟乙烯 4% (聚四氟乙烯的粒度为 200 目), 羟甲基纤维素 3.5%, 聚乙二醇 1.5%, 烷基酚聚氧乙烯醚 1.5%, 铬酸 16%、二羟二乙基乙醚 15%, 植酸 1.6%, 其余为水, 混合均匀后使用。

[0027] 采用浸涂的方式, 进行锌铬涂层处理。锌铬涂层厚度 15 微米, 锌铬涂层中锌含量为 65 重量%, 铝含量为 20 重量%, 铬含量为 15 重量%, 其中锌铬涂层中锌片和铝片晶粒厚度为 0.3 微米, 长度为 7 微米。然后进行盐雾试验和高温减磁测定, 涂层结合力好, 划格试验合格, 防腐蚀性能参见表 1。

**[0028] 实施例 4**

[0029] 将 8\*8\*7mm 的粘结钕铁硼永磁材料 2.3 公斤先在振磨机中磨光 2 小时。经磷酸钠 20g/升, 碳酸钠 10g/升, 氢氧化钠 10g/升脱脂除油后, 吹干。进行喷砂处理, 详细参阅本

人在 2007 年申请的干法喷砂式钕铁硼永磁材料的表面前处理方法 (CN101373650A) 超声波水洗。锌铬处理液按重量百分比为: 鳞片状锌粉 20% (锌粉的粒度为 700 目), 鳞片状铝粉 8% (铝粉的粒度为 700 目), 氧化镁粉 5% (氧化镁粉的粒度为 400 目), 聚四氟乙烯 0.5% (聚四氟乙烯的粒度为 250 目) 羟甲基纤维素 3%, 聚乙二醇 1%, 烷基酚聚氧乙烯醚 2%, 铬酸 1%、二羟二乙基乙醚 15%, 植酸 1%, 其余为水, 混合均匀后使用。

[0030] 采用浸涂的方式, 进行锌铬涂层处理。锌铬涂层厚度 30 微米, 锌铬涂层中锌含量为 80 重量%, 铝含量为 19 重量%, 铬含量为 1 重量%, 其中锌铬涂层中锌片和铝片晶粒厚度为 0.3 微米, 长度为 6 微米。然后进行盐雾试验和高温减磁测定, 涂层结合力好, 划格试验合格, 防腐蚀性能参见表 1。

[0031] 实施例 5

[0032] 将 28\*15\*3mm 的烧结钕铁硼永磁材料 2.3 公斤先在振磨机中磨光 2 小时。经磷酸钠 20g/升, 碳酸钠 10g/升, 氢氧化钠 10g/升脱脂除油后, 吹干。进行喷砂处理, 详细参阅本人在 2007 年申请的干法喷砂式钕铁硼永磁材料的表面前处理方法 (CN101373650A) 超声波水洗。锌铬处理液按重量百分比为: 鳞片状锌粉 30% (锌粉的粒度为 500 目), 鳞片状铝粉 9% (铝粉的粒度为 500 目), 氧化镁粉 0.5% (氧化镁粉的粒度为 200 目), 二氧化锰粉 0.5% (二氧化锰粉的粒度为 300 目), 聚四氟乙烯 1% (聚四氟乙烯的粒度为 200 目), 羟甲基纤维素 3.5%, 聚乙二醇 1%, 烷基酚聚氧乙烯醚 2%, 铬酸 12.5%、二羟二乙基乙醚 15%, 植酸 1%, 其余为水, 混合均匀后使用。

[0033] 采用浸涂的方式, 进行锌铬涂层处理。锌铬涂层厚度 12 微米, 锌铬涂层中锌含量为 78 重量%, 铝含量为 8 重量%, 铬含量为 14 重量%。其中锌铬涂层中锌片和铝片晶粒厚度为 0.3 微米, 长度为 4 微米。然后进行盐雾试验和高温减磁测定, 涂层结合力好, 划格试验合格, 防腐蚀性能参见表 1。

[0034] 实施例 6

[0035] 将 8\*8\*7mm 的粘钕铁硼永磁材料 2.3 公斤先在振磨机中磨光 2 小时。经磷酸钠 20g/升, 碳酸钠 10g/升, 氢氧化钠 10g/升脱脂除油后, 吹干。进行喷砂处理, 详细参阅本人在 2007 年申请的干法喷砂式钕铁硼永磁材料的表面前处理方法 (CN101373650A), 超声波水洗锌铬处理液按重量百分比为: 鳞片状锌粉含量 25% (锌粉的粒度为 600 目), 鳞片状铝粉含量 7% (铝粉的粒度为 600 目), 二氧化锰粉 0.5% (二氧化锰粉的粒度为 300 目), 氧化镁粉 0.3% (氧化镁粉的粒度为 200 目), 聚四氟乙烯 0.5% (聚四氟乙烯的粒度为 150 目), 黄原胶 4%, 聚乙二醇 1%, 烷基酚聚氧乙烯醚 2%, 铬酸 6.5%、二羟二乙基乙醚 15%, 植酸 1%, 其余为水, 混合均匀后使用。

[0036] 采用浸涂的方式, 进行锌铬涂层处理。锌铬涂层厚度 25 微米, 锌铬涂层中锌含量为 88 重量%, 铝含量为 8 重量%, 铬含量 5 重量%。其中锌铬涂层中锌片和铝片晶粒厚度为 0.4 微米, 长度为 8 微米。然后进行盐雾试验和高温减磁测定, 涂层结合力好, 划格试验合格, 防腐蚀性能参见表 1。

[0037] 对比实施例 1

[0038] 将  $\phi 24 \times \phi 15 \times 18$ mm 的烧结钕铁硼永磁材料 2.3 公斤先在振磨机中磨光 2 小时。经磷酸钠 20g/升, 碳酸钠 10g/升, 氢氧化钠 10g/升脱脂除油后, 在 1% 硝酸中酸洗除去表面氧化物, 水洗, 表调, 运用常规方法进行镀锌。涂层结合力好, 划格试验合格, 防腐蚀性能

参见表 1。(详情参阅王锡贞,霍桂英等的公开号为 CN1056133 的专利)。

[0039] 下面,表 1 说明通过对上述实施例 1 ~ 6 得到的镀层进行物理参数的实验数据。

[0040] 表 1

[0041]

实施例	盐雾(小时)	高减
实施例 1	120	0.01
实施例 2	120	0.02
实施例 3	120	0.01
实施例 4	120	0.02
实施例 5	120	0.01
实施例 6	120	0.02
对比实施例 1	72	0.19

[0042] 这里,高减是指常温磁通与将磁体升至一定高温后再降至常温后磁通的差值和常温磁通的百分率。即: $(\text{常温磁通} - \text{将磁体升至一定高温后再降至常温后磁通}) / \text{常温磁通} * 100\%$ 。

[0043] 由表 1 可以看出,本发明的涂层表面均匀,耐蚀性高,中性盐雾试验 120 小时与镀锌相比,具有良好的防腐效果。

[0044] 需要说明的是,上述发明内容及具体实施方式意在证明本发明所提供技术方案的实际应用,不应解释为对本发明保护范围的限定。本领域技术人员在本发明的精神和原理内,当可作各种修改、等同替换、或改进。本发明的保护范围以所附权利要求书为准。