

## (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局



(43) 国际公布日  
2016年10月13日 (13.10.2016)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号  
WO 2016/161742 A1

- (51) 国际专利分类号:  
C23C 28/00 (2006.01) C09D 5/10 (2006.01)  
C09D 1/00 (2006.01) C23C 24/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/087595
- (22) 国际申请日: 2015年8月20日 (20.08.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201510163748.8 2015年4月9日 (09.04.2015) CN
- (71) 申请人: 中国科学院宁波材料技术与工程研究所  
(INSTITUTE OF MATERIAL TECHNOLOGY AND  
ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCI-  
ENCES, ZHEJIANG, NINGBO) [CN/CN]; 中国浙江省  
宁波市镇海区庄市大道 519 号莫盼盼, Zhejiang  
315201 (CN)。
- (72) 发明人: 周巧英 (ZHOU, Qiaoying); 中国浙江省宁  
波市镇海区庄市大道 519 号, Zhejiang 315201 (CN)。  
郭帅 (GUO, Shuai); 中国浙江省宁波市镇海区庄市  
大道 519 号, Zhejiang 315201 (CN)。 闫阿儒 (YAN,  
Aru); 中国浙江省宁波市镇海区庄市大道 519 号,  
Zhejiang 315201 (CN)。 李东 (LI, Dong); 中国浙江  
省宁波市镇海区庄市大道 519 号, Zhejiang 315201  
(CN)。
- (74) 代理人: 南京利丰知识产权代理事务所 (特殊普  
通合伙) (NANJING LI&FENG INTELLECTUAL  
PROPERTY AGENCY(SPECIAL GENERAL PART-

nership)); 中国江苏省南京市秦淮区中华路 50 号  
江苏国际经贸大厦 1801 室王锋, Jiangsu 211100  
(CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保  
护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,  
JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,  
LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,  
RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,  
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保  
护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA,  
RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH,  
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,  
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

### 根据细则 4.17 的声明:

- 发明人资格(细则 4.17(iv))

### 本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING PERFORMANCE OF MODIFICATION LAYER OF MATERIAL SURFACE AND AP-  
PLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 提高材料表面改性层性能的方法及其应用

(57) Abstract: Provided is a method for improving performance of a modification layer of a material surface. The method comprises: coating an inorganic zinc-silicon rich sol-gel on a material surface to be processed to form a priming coating, and coating a zinc chromate coating liquid on the priming coating to form a zinc chromate membrane. The inorganic zinc-silicon rich sol-gel comprises a soluble alkali metal silicate material, an inorganic gel and ultrafine zinc powder, and the zinc chromate coating liquid comprises sheet-like zinc powder, aluminum powder, a chromic anhydride, a boronic acid and a surfactant, etc. Also provided is an application of the method in an aspect of magnet protection to obtain a permanent magnet and a device comprising the same. The method has a simple process, easy control, low costs, is safe and environmentally friendly, and suitable for processing various Nd-FeB permanent magnets.

(57) 摘要: 提供一种提高材料表面改性层性能的方法, 包括: 在待处理材料表面涂覆无机富锌硅溶胶而形成打底层, 在所述打底层上涂覆锌铬涂覆液而形成锌铬膜; 所述无机富锌硅溶胶包含可溶性碱金属硅酸盐材料、无机凝胶和超细锌粉, 所述锌铬涂覆液包括片状锌粉、铝粉、铬酐、硼酸、表面活性剂等。还提供了所述方法在磁体防护方面的应用, 以及由此所得到的永磁体和包含该永磁体的装置。所述方法工艺简单, 易于调控, 成本低廉, 安全环保, 适于对各种钕铁硼永磁体进行防护处理。



WO 2016/161742 A1

## 提高材料表面改性层性能的方法及其应用

### 技术领域

本发明涉及一种材料的表面处理技术，特别是涉及一种用于提高稀土永磁材料，例如钕铁硼磁体表面防护层综合性能的方法，属于材料的表面改性技术领域。

### 背景技术

钕铁硼永磁材料由于其优良的磁性能已经在音圈电机、磁共振成像、一般电机、发电机、传感器、仪表等领域获得了广泛应用。然而钕铁硼本身的耐蚀性能很差严重影响了其应用，所以钕铁硼的防腐蚀研究具有很重要的意义。目前虽然开发出了很多钕铁硼磁体的防护方法，但烧结钕铁硼磁体有大量的孔隙，易残留酸液、镀液，造成对磁体和镀层的长期腐蚀。磁体的孔隙还会造成电沉积缺陷，在酸洗或电镀过程中易造成氢脆而导致涂层破坏，削弱了金属沉积层的屏蔽作用，使磁体在使用中容易粉化或发生镀层剥落。干法镀技术虽然避免了湿法镀技术的一些缺点，但成本高，且对磁体形状尺寸要求高，从磁体使用者的角度看，磁体的防腐蚀问题远没有解决。

锌铬膜涂层技术是一种全新的表面处理技术，该技术处理过程全封闭，不产生废水和废气污染。其中采用的锌铬涂覆液具有更好的涂镀能力，可采取浸涂、刷涂、喷涂，对复杂零部件的内外面均可处理，而且膜薄，处理工艺简单，既不影响加工精度又对成本影响不大。而形成的锌铬膜与普通镀层相比，膜层没有氢脆、耐蚀性好、具有可焊性。近年来，锌铬膜金属表面防腐蚀技术已作为污染严重的电镀锌、热浸镀锌、电镀镉、锌基合金镀层、磷化等多种传统的防腐蚀处理工艺的替代工艺。并且，目前该技术已逐步从汽车行业扩展到了建筑、电力、铁路、家电、军事等应用领域。

然则，采用锌铬膜涂层技术形成的单一锌铬膜与基体间的结合力差，耐候性能和耐磨耗能力也较传统镀层弱。另外，锌铬膜涂层技术在钕铁硼磁体的防腐蚀应用方面也鲜有报道，目前尚未适应实用化。

### 发明内容

本发明的主要目的在于提供一种提高材料表面改性层性能的方法，以克服现有技术的不

足。

本发明的另一目的在于提供所述提高材料表面改性层性能的方法的应用。

为实现前述发明目的，本发明采用的技术方案包括：

一种提高材料表面改性层性能的方法，包括：

在待处理材料表面涂覆无机富锌硅溶胶而形成打底层，

以及，在所述打底层上涂覆锌铬涂覆液而形成锌铬膜；

所述无机富锌硅溶胶包含可溶性碱金属硅酸盐材料、无机凝胶和超细锌粉，

所述锌铬涂覆液包括片状锌粉、铝粉、铬酐、硼酸、表面活性剂、pH 调节剂和去离子水。

在一较佳实施方案之中，所述无机富锌硅溶胶的制备工艺包括：将无机凝胶与可溶性碱金属硅酸盐材料混合后，再加入硅烷偶联剂和 pH 调节剂，将混合溶液的 pH 值控制在 4~5.5，同时不断搅拌至混合溶液呈半透明胶体状，之后加入所述超细锌粉。

进一步的，所述可溶性碱金属硅酸盐材料包含钠水玻璃、钾水玻璃和锂水玻璃中的任一种或两种以上的组合，但不限于此。

在一较佳实施方案之中，所述无机富锌硅溶胶包含 2~10wt% 无机凝胶。

进一步的，所述无机凝胶包括硅酸钾和/或硅酸锌，但不限于此。

在一较佳实施方案之中，所述超细锌粉的粒度为 3.2~4 $\mu\text{m}$ 。

在一较佳实施方案之中，所述无机富锌硅溶胶还包含 0.8~5wt% 助剂。

进一步的，所述助剂包括硅烷偶联剂，但不限于此。

进一步的，所述 pH 调节剂包括 ZnO 和/或 CaO，但不限于此。

在一较佳实施方案之中，所述无机富锌硅溶胶总量与锌粉的质量比为 1: 2~4。

在一较佳实施方案之中，所述锌铬涂覆液包含 15~35wt% 片状锌粉、3~10wt% 铝粉、2.5~8wt% 铬酐、0.5~1.5wt% 硼酸、0.5~1wt% 表面活性剂，0.6~2wt% 还原剂、1~1.8wt% pH 调节剂，10~25wt% 助剂。

进一步的，所述表面活性剂包括聚氧乙烯基壬基酚、二乙烯醇中的任一种或两种以上的组合，但不限于此。

进一步的，所述还原剂包括丁二酸、丙烯酸、脂肪酸中的任一种或两种以上的组合，但不限于此。

进一步的，所述助剂包括丙三醇和/或羟乙基纤维素，但不限于此。

在一较佳实施方案之中，所述片状锌粉采用厚度为 0.2~0.3 $\mu\text{m}$ 、平均粒径为 4~6 $\mu\text{m}$  的分析纯锌粉。

在一较佳实施方案之中，所述片状铝粉采用厚度为 0.2~0.3 $\mu\text{m}$ 、平均粒径为 4~6 $\mu\text{m}$  的分析纯片状铝粉。

在一较佳实施方案之中，所述锌铬涂覆液的 pH 值为 4.5~6。

在一较佳实施方案之中，所述锌铬涂覆液的制备方法包括：首先将锌粉、铝粉、表面活性剂与助剂按比例混合组成均匀分散的锌铝浆，再依次加入铬酐、硼酸并持续搅拌，其次加入 pH 调节剂和去离子水调节浆液酸碱度和粘稠度，待形成的混合液均匀无分层后，再缓慢加入还原剂，且在加入过程中需加快搅拌速度，等还原剂加入完全后，继续缓慢搅拌 30min 以上使形成的混合液稳定。

在一较佳实施方案之中，所述提高材料表面改性层性能的方法包括：

以喷枪将所述无机富锌硅溶胶喷涂至待处理材料表面而形成打底层，其中喷枪压力为 3~6MPa，喷枪与磁体的工作间隔为 10~20cm；

以及，对所述打底层进行烘干处理，其中烘干温度为 40~80 $^{\circ}\text{C}$ ，烘干时间为 10~30 分钟，之后进行锌铬涂覆液的涂覆。

较为优选的，所述提高材料表面改性层性能的方法包括：

以喷枪将所述锌铬涂覆液喷涂在打底层上而形成涂层，其中喷枪压力为 2~4MPa，喷枪与磁体的工作间隔为 15~20cm；

以及，对所述涂层进行预热烘干处理，其中预热烘干处理温度为 60~120 $^{\circ}\text{C}$ ，时间为 10~30 分钟，之后进行固化处理，固化温度为 280~300 $^{\circ}\text{C}$ ，处理时间 15~40 分钟。

较为优选的，所述提高材料表面改性层性能的方法还包括：

在预热烘干处理完成后，以 5 $^{\circ}\text{C}$ ~20 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的升温速率将温度升至固化温度，并进行固化处理。

在一较佳实施方案之中，所述提高材料表面改性层性能的方法包括：先对待处理材料表面进行前处理，之后在待处理材料表面涂覆无机富锌硅溶胶；所述前处理包括除油、除锈、抛光和清洁处理。

采用前述任一种提高材料表面改性层性能的方法制成的表面改性层。

一种磁体表面防护方法，包括：

提供磁体，并对所述磁体表面进行前处理；

以及，采用前述任一种提高材料表面改性层性能的方法在磁体表面形成保护层。

进一步的，所述磁体包括钕铁硼永磁体，但不限于此。

较为优选的，所述钕铁硼永磁体的晶粒尺寸为 3~10 $\mu\text{m}$ 。

在一较佳实施方案之中，所述前处理包括：

除油，包括：以有机溶剂和/或碱液去除所述永磁体表面的油污；

除锈，包括：以喷砂机对所述永磁体进行表面除锈和去除氧化皮处理，喷砂机内的钢丸直径为 0.1~0.3 mm，喷砂时间为 10~30 分钟；

抛光，包括：以抛光设备对所述永磁体进行抛光处理，抛光时间为 20~40 分钟；

清洁，包括：在有机溶剂中对所述永磁体进行超声清洗，时间为 5~20 分钟。

在一较佳实施方案之中，除油过程中采用的有机溶剂包括汽油，采用的碱液包括浓度为 2mol/l 的 NaOH 溶液。

在一较佳实施方案之中，清洁过程中采用的有机溶剂包括无水乙醇和丙酮的混合液。

一种永磁体，其表面具有采用前述任一种磁体表面防护方法形成的保护层。

进一步的，所述永磁体为钕铁硼永磁体。

在一较佳实施方案之中，所述永磁体的制备方法包括：

配置合金原料，包含按照摩尔百分比含量计算的如下组分：Nd 23%~26%、B 0.9%~0.98%、Co 0.8%~1.3%、Cu 0.2%~0.33%、Al 0.14%~0.2%、Zr 0.2%~0.6%、以及 Fe；

将合金原料在真空系统中进行熔炼，并通过快速冷却工艺制备得速凝片；

将所述速凝片通过氢破碎和气流磨制备成微米级合金磁粉；

以及，将所述微米级合金磁粉在惰性气体保护下通过压型制备钕铁硼毛坯，再通过等静压和烧结过程制得所述钕铁硼磁体。

较为优选的，所述速凝铸片厚度为 0.3~0.4mm。

较为优选的，所述微米级合金磁粉的平均粒度为 2.8~3.2 $\mu\text{m}$ 。

较为优选的，所述永磁体的制备方法包括：

将所述速凝片经过吸氢破碎处理之后，再装入气流磨制备所述合金磁粉，

将所述合金磁粉在 1600~1760kAm<sup>-1</sup> 的磁场中进行取向成型后模压生坯，再依次进行冷等静压处理、烧结和回火处理。

较为优选的，所述烧结处理的条件包括：烧结温度为 1150~1200K，烧结时间为 3~5h。

较为优选的，所述回火处理的条件包括：一级回火温度为 1030~1090K，时间为 2~4h，二级回火温度为 730~850K，时间为 3~5h。

一种装置，其包含所述的表面改性层或所述的永磁体。

与现有技术相比，本发明的优点包括：

(1) 提供了一种能够有效提高材料表面改性层性能的方法，其工艺简单，易于调控，成本低廉，无污染，安全环保，特别是适于对各种牌号和各种制备方法得到的钕铁硼永磁体进行防护处理，在磁性材料防护方面具有广泛的应用前景；

(2) 藉由本发明方法形成的表面改性涂层综合性能优异，例如，通过涂覆液加压喷涂制备得打底层不仅可以形成致密的钕铁硼基体保护层，同时可以很好的增强膜层与基体的结合力；通过打底层的过渡很好地改善了锌铬膜与材料基体的结合力和耐磨耗能力，使其 PCT 高温老化实验时间超过 480 小时，改性层拉伸实验超过 15MPa。而且膜层致密、厚度可控，盐雾实验时间超过 720 小时，是传统钕铁硼磁体防护层的 10 倍以上。

## 具体实施方式

鉴于现有材料表面改性技术的诸多缺陷，特别是现有钕铁硼磁体防护方法的多个缺点，本案发明人经长期研究和大量实践，得以提出本发明的技术方案，其如前文所述。

在本发明的一较为具体的实施方案之中，本案发明人从钕铁硼磁体制备、磁体表面前处理、打底层预涂处理和锌铬膜制备等主要工艺过程进行了优化，从而开发出了综合性能优异的磁体表面改性涂层，其中形成的锌铬膜涂层的耐盐雾能力是传统钕铁硼磁体防护层的 10 倍以上，耐候性能和结合力也较传统防护层有了大幅度提高。

例如，本发明的一种用于提高材料表面改性层性能的方法可以包括基体永磁材料的制备、永磁材料前处理、打底层预涂处理、锌铬处理液的配比、锌铬膜的制备以及性能测试，籍以有效提高永磁材料表面改性层的综合性能，而且工艺简单，可控性好，收得率高，适于规模化生产。

其中，所述永磁材料包含不同牌号和制备方法得到的钕铁硼永磁体，当然也可以为其它永磁材料，特别是稀土永磁材料。

该具体实施方案可以包括：取纯度均大于 99.9wt%的高纯 Nd、B、Co、Cu、Al、Zr、Fe

采用真空熔炼-速凝-氢破碎-气流磨-成型-等静压-烧结等工艺制备的钕铁硼磁体。通过线切割和切片机制备统一规格样品，通过喷砂除锈、去除氧化皮，通过磨床加工对样品表面抛光处理，通过无水乙醇和丙酮混合液在超声波环境中对磁体表面进行进一步的清洁处理。利用配置好的无机富锌硅溶胶，对表面处理后的磁体进行打底层预涂处理，随后对打底层进行低温热处理，将热处理后的钕铁硼磁再次进行锌铬液涂覆，最后再将磁体在高温下进行热处理，即得到综合性能优异的锌铬膜。

进一步的，该具体实施方案可以包括：

- (1) 取 Nd、B、Co、Cu、Al、Zr、Fe 等配置合金原料；
- (2) 将合金原料在真空系统中进行熔炼，并通过快速冷却工艺制备得速凝片；
- (3) 将所述速凝片通过氢破碎和气流磨制备成微米级合金磁粉；
- (4) 将磁粉在高纯 Ar 气保护下通过压型制备钕铁硼毛坯，并通过等静压和烧结等过程制备得烧结钕铁硼磁体；
- (5) 对所述烧结钕铁硼磁体进行统一规格制备和表面前处理。
- (6) 对所述前处理后的磁体进行打底层预喷涂和低温热处理。
- (7) 对所述热处理后的磁体进行锌铬液涂覆和高温预热、固化处理。

在本发明的一较为典型的实施案例中，一种用于提高材料表面改性层性能的方法其制备工艺可包括如下步骤：

步骤 1) 钕铁硼磁体制备：

选用高纯 Nd、B、Co、Cu、Al、Zr、Fe 作为原料，并去除原料表面的氧化皮，按照摩尔比例：Nd (23%~26%)、B (0.9%~0.98%)、Co (0.8%~1.3%)、Cu (0.2%~0.33%)、Al (0.14%~0.2%)、Zr (0.2%~0.6%)、Fe (bal) 进行调配调配作为原料，其中所有组分的含量之和为 100%。

将 5~10kg 原料放入真空感应熔炼炉内制备合金速凝铸片，合金铸片经过吸氢破碎处理之后，再装入气流磨制备合金粉末，合金粉末在  $1600\sim 1760\text{kAm}^{-1}$  的磁场中进行取向成型，而后模压生坯进行冷等静压处理，应用高真空烧结炉烧结生坯和回火处理，最后制备的烧结磁体的尺寸规格为  $52.5\text{mm}\times 52.5\text{mm}\times 34.5\text{mm}$  (长 $\times$ 宽 $\times$ 高)，其高度尺寸方向为生坯成型时的磁场取向方向，将制备的烧结磁体毛坯利用线切割机沿取向方向加工成  $\Phi 10.2\text{mm}$  (公差小于 0.1mm) 圆柱，再利用切片机断成高度为 10mm 的小圆柱 (断小圆柱之前去除圆柱前端和后

端各 3mm)。

步骤 2) 磁体表面前处理:

将步骤 1) 中制备的小圆柱先后用汽油和浓度为 2mol/L 的 NaOH 溶液去除表面的油污, 再置于喷砂机内进行表面除锈和去除氧化皮处理, 之后将小圆柱在外圆磨床上进行表面抛光, 最后将抛光后的小圆柱放入无水乙醇和丙酮的混合液中, 在超声波作用下进一步对磁体表面进行去污处理, 取出小圆柱在室温下自然风干, 等磁体表面清洗液挥发干燥后备用。

步骤 3) 打底层预涂处理: 取钠水玻璃、钾水玻璃或锂水玻璃中的一种或几种加入无机凝胶充分混合均匀, 再加入硅烷偶联剂, 同时不断搅拌使溶液呈半透明胶体状, 将锌粉分批次加入该混合溶胶, 使用 pH 值调解剂调整混合溶胶的 pH 值, 加入过程不断搅拌, 之后将富锌硅溶胶装入抽吸式喷涂枪料罐内, 喷嘴直径为  $\Phi 16\text{mm}$ , 将表面处理后的磁体放置于自行设计的网状支架上, 对磁体进行混气式喷涂处理, 之后将磁体和支架一同放入循环热风烘烤炉内烘干。

步骤 4) 锌铬膜制备: 取分析纯片状锌粉、铝粉、铬酐、硼酸、表面活性剂、pH 调节剂、其它助剂以及适量去离子水, 按一定比例混合配制锌铬涂覆液, 配制过程通过变频搅拌机不断搅拌, 使锌铬涂覆液充分混合均匀无分层或者悬浮, 之后将锌铬涂覆液装入喷涂枪内 (与步骤 3 使用的喷涂枪规格相同), 对打底预涂后的磁体进行锌铬液涂覆, 最后同样将磁体和支架一同放入循环热风烘烤炉内再次烘干。

在该典型实施例中, 各工序中采用的材料、工艺条件可采用前文所列的优选材料或条件, 此处不再赘述。

为了能够进一步说明本发明的结构、特征及其目的, 现结合所附的较佳的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。

### 实施例 1

(1) 将 Nd、B、Co、Cu、Al、Zr、Fe 原料按照摩尔百分比 Nd 25.8%、B 0.98%、Co 1%、Cu 0.27%、Al 0.18%、Zr 0.4%、Febal 配比, 合金总质量为 5kg, 同时放入真空感应熔炼炉内通过装料—抽真空—预热—充氩—大功率熔炼—小功率搅拌—浇铸等工序, 将熔炼好的合金液(铜辊轮采用制冷水冷却, 转速约为 35~50 转每分钟)制成厚度约 0.3~0.4mm 结晶良好的薄片, 选取表现平整、厚度均匀、色泽亮白的合金速凝片准备制粉待用。

(2) 将选好的速凝片装入专用氢碎炉内, 通过正负压检测—吸氢—加热—抽真空脱氢—



冷却—出炉等工序进行粗破碎处理，将氢碎粉料在氮气保护的手套内，添加抗氧化剂和表面活性剂并充分搅拌后再装入气流磨料罐内，在氮气气氛中进行制粉（制粉过程氧含量控制在100ppm以下）。

(3) 将气流磨处理后的磁粉过筛，选取平均粒度为  $2.8\sim 3.2\mu\text{m}$  的粉料装入料罐后直接接到自动称粉系统的手套箱上方，通过称粉—加料—充磁—压制成形（尺寸规格为  $52.5\text{mm}\times 52.5\text{mm}\times 34.5\text{mm}$ (长 $\times$ 宽 $\times$ 高)，其高度尺寸方向为生坯成型时的磁场取向方向)—退磁—保压脱模（成型后的密度为  $4.0\sim 4.2\text{g/cm}^3$ ）—封装—检查—冷等静压（等静压完成后的密度为  $4.5\sim 4.9\text{g/cm}^3$ —清洗、检查等工序制备磁体生坯。

(4) 将成型后的毛坯在氩气保护的手套箱内装入烧结炉的料盒，通过抽真空—洗气—抽真空—升温放气—保温时效（温度为： $1150\text{K}$ ，时间为： $5\text{h}$ ）—一级回火（温度为： $1090\text{K}$ ，时间为： $2\text{h}$ ）—二级回火（温度为： $850$ ，时间为： $3\text{h}$ ）—冷却—出炉等工序制备的烧结磁体毛坯（磁体密度为  $7.65\sim 7.68\text{g/cm}^3$ ，磁体晶粒尺寸在  $3\sim 5\mu\text{m}$ ）。

(5) 将制备的烧结磁体毛坯利用线切割机慢走丝沿取向方向加工成  $\Phi 10.2\text{mm}$ （公差小于  $0.1\text{mm}$ ）圆柱，再利用切片机沿径向断成高度为  $15\text{mm}$  的圆柱（断圆柱之前去除长圆柱前端和后端各  $2\text{mm}$ ）。

(6) 将切片后的小圆柱先后用汽油和浓度为  $2\text{mol/L}$  的  $\text{NaOH}$  溶液去除表面的油污，再置于喷砂机内进行表面除锈和去除氧化皮处理（钢丸直径为： $0.1\sim 0.3\text{mm}$ ，喷砂时间为： $10$ 分钟）。之后将小圆柱在外圆磨床上进行表面抛光（抛光时间为： $20$ 分钟），最后将抛光后的小圆柱放入无水乙醇和丙酮的混合液中，在超声波作用下进一步对磁体表面进行去污处理（超声波频率为  $100\text{Hz}$ ，清洗时间为： $5$ 分钟），取出小圆柱在室温下自然风干后备用。

(7) 在磁体表面清洁处理的同时，取钠水玻璃加入硅酸锌充分混合均匀（硅酸锌占混合溶胶总质量的  $2\%$ ），再加入硅烷偶联剂（硅烷偶联剂占总质量的  $3\%$ ）不断搅拌使溶液呈半透明胶体状，将粒度为  $3.2\mu\text{m}$  锌粉分批次加入该混合溶胶，溶胶总量与锌粉质量比为： $1:2$ 。等待富锌硅溶胶稳定  $10$ 分钟后，用  $\text{ZnO}$  pH 值调解剂调整富锌硅溶胶的 pH 值为  $4$ ，加入过程不断搅拌，使富锌硅溶胶为均匀溶液，无分层和悬浮出现。。

(8) 将混合均匀的富锌硅溶胶装入抽吸式喷涂枪料罐内（溶胶占料罐体积的  $2/3$ ，喷嘴直径为  $\Phi 16\text{mm}$ ），将表面处理后的磁体放置于自行设计的网状支架上，对磁体进行混气式喷涂处理（喷枪与磁体的工作间隔为  $10\text{cm}$ ，喷枪压力为  $3\text{MPa}$ ），之后将磁体和支架一同放入循

环热风烘烤炉内烘干，烘干温度为 40℃，烘干时间为 10 分钟。

(9) 锌铬涂覆液配制：首先将分析纯片状锌粉、铝粉（锌粉和铝粉的厚度为 0.2μm，平均粒径为 4μm，锌粉含量为 35%（质量百分比，如下若非特别说明均是如此），铝粉含量为 10%）搅拌均匀，依次加入 0.5%的表面活性剂（表面活性剂为丙二醇丁基醚与二乙烯醇的混合液），25%的助剂（助剂为丙三醇和羟乙基纤维素的混合液），配制过程不断搅拌使锌铝浆呈均匀分散；再依次加入 8%的铬酐，0.5%硼酸并持续搅拌，其次加入 1.8%的 ZnO pH 调节剂和适量去离子水调节浆液酸碱度和粘稠度，调节 pH 值为 4.5；待形成的混合液均匀无分层后，最后再缓慢加入 2%的还原剂（还原剂为丁二酸与丙烯酸的混合液），加入过程调节搅拌机快速搅拌使混合液中无结块，等还原剂加入完全后，再继续缓慢搅拌 30 分钟使溶液稳定即得成品涂液。

(10) 将配制好的锌铬涂覆液装入喷涂枪内（与步骤 8 使用的喷涂枪规格相同），对低温烘干后的磁体进行锌铬液涂覆，喷枪与磁体的工作间隔为 15cm，喷枪压力为 2MPa。将循环热风烘烤炉温度调至 60℃，等温度稳定后将涂覆后的磁体和支架一同放入烘烤炉内，对锌铬膜进行预热烘干处理 10 分钟，之后烘烤炉以 5℃/分钟速率升温到 280℃进行锌铬膜固化处理，温度稳定后继续保温 15 分钟。

(11) 膜固化完成后，磁体随炉冷却到室温，对磁体涂层性能进行检测，实验条件见表 1，测试结果见表 2。

表 1 实施例 1 采用的磁体涂层性能检测实验条件

实验项目	实验条件	样品个数	采用标准
PCT 耐候性试验	120℃、100%R.H、2atm、480 小时	5 个	行业标准
盐雾试验	5% NaCl 溶液，34℃、720 小时、连续式喷雾	5 个	GB/T10125
拉伸试验	将磁体用 A、B 胶水粘在万能试验机的粘接头上固化 50 小时，逐渐增加载荷直到膜层破裂	5 个	GB/T 13936-92
磨损试验	将磁体沿轴向粘接在平面磨损试验机往复运动的试样安装台上，通过公式 $\frac{M_1 - M_2}{M_1 - M_2'}$ （ $M_1 - M_2$ 为样品 400 双行程后的质量损失， $M_1 - M_2'$ 为标准试板 400 双行程后的质量损失）标定膜层的质量磨损率	5 个	ISO 8251-87
磁通损失率试验	标定公式 $\frac{\phi_{\text{室温}} - \phi_{\text{老化后}}}{\phi_{\text{室温}}} \times 100\%$ （ $\phi_{\text{室温}}$ 磁体室温磁通量， $\phi_{\text{老化后}}$ 磁体在 150℃ 连续老化 200 小时后降温到室温的磁通量）	5 个	非标方法

## 实施例 2

步骤 (1) ~ (5) 与实施例 1 中的步骤 (1) ~ (5) 相同;

而有所区别者如下:

(6) 将切片后的小圆柱先后用汽油和浓度为 2mol/L 的 NaOH 溶液去除表面的油污, 再置于喷砂机内进行表面除锈和去除氧化皮处理(钢丸直径为: 0.1~0.3 mm, 喷砂时间为: 20 分钟)。之后将小圆柱在外圆磨床上进行表面抛光(抛光时间为: 30 分钟), 最后将抛光后的小圆柱放入无水乙醇和丙酮的混合液中, 在超声波作用下进一步对磁体表面进行去污处理(超声波频率为 100Hz, 清洗时间为: 10 分钟), 取出小圆柱在室温下自然风干后备用。

(7) 在磁体表面清洁处理的同时, 取钠水玻璃加入硅酸锌充分混合均匀(硅酸锌占混合溶胶总重量的 6%), 再加入硅烷偶联剂(硅烷偶联剂占总重量的 2%) 不断搅拌使溶液呈半透明胶体状, 将粒度为 3.2 $\mu\text{m}$  锌粉分批次加入该混合溶胶, 溶胶与锌粉质量比为: 1:2。等待富锌硅溶胶稳定 10 分钟后, 用 ZnO pH 值调解剂调整富锌硅溶胶的 pH 值为 5, 加入过程不断搅拌, 使富锌硅溶胶为均匀溶液, 无分层和悬浮出现。

(8) 将混合均匀的富锌硅溶胶装入抽吸式喷涂枪料罐内(溶胶占料罐体积的 2/3, 喷嘴直径为  $\Phi 16\text{mm}$ ), 将表面处理后的磁体放置于自行设计的网状支架上, 对磁体进行混气式喷涂处理(喷枪与磁体的工作间隔为 15cm, 喷枪压力为 3MPa), 之后将磁体和支架一同放入循环热风烘烤炉内烘干, 烘干温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ , 烘干时间为 10 分钟。

(9) 锌铬涂覆液配制: 锌铬涂覆液配制: 首先将分析纯片状锌粉、铝粉(锌粉和铝粉的厚度为 0.2 $\mu\text{m}$ , 平均粒径为 4 $\mu\text{m}$ , 锌粉含量为 30%, 铝粉含量为 8%) 搅拌均匀, 依次加入 0.7% 的表面活性剂(表面活性剂为丙二醇丁基醚与二乙烯醇 2 种的混合液), 20% 的助剂(助剂为丙三醇和羟乙基纤维素的混合液), 配制过程不断搅拌使锌铝浆呈均匀分散; 再依次加入 6% 的铬酐, 0.5% 硼酸并持续搅拌, 其次加入 1.2% 的 ZnO pH 调节剂和适量去离子水调节浆液酸碱度和粘稠度, 调节 pH 值为 4.5; 待形成的混合液均匀无分层后, 最后再缓慢加入 1.5% 的还原剂(还原剂为丁二酸与丙烯酸的混合液), 加入过程调节搅拌机快速搅拌使混合液中无结块, 等还原剂加入完全后, 再继续缓慢搅拌 60 分钟使溶液稳定即得成品涂液。

步骤 (10) ~ (11) 与实施例 1 中的步骤 (10) ~ (11) 相同;

本实施例所获样品的综合性能可参见表 2。

### 实施例 3

步骤 (1) ~ (5) 与实施例 2 中的步骤 (1) ~ (5) 相同;

(6) 将切片后的小圆柱先后用汽油和浓度为 2% 的 NaOH 溶液去除表面的油污, 再置于喷砂机内进行表面除锈和去除氧化皮处理 (钢丸直径为: 0.1~0.3 mm, 喷砂时间为: 30 分钟)。之后将小圆柱在外圆磨床上进行表面抛光 (抛光时间为: 40 分钟), 最后将抛光后的小圆柱放入无水乙醇和丙酮的混合液中, 在超声波作用下进一步对磁体表面进行去污处理 (超声波频率为 100Hz, 清洗时间为: 20 分钟), 取出小圆柱在室温下自然风干后备用。

(7) 在磁体表面清洁处理的同时, 取钠水玻璃加入硅酸锌充分混合均匀 (硅酸锌占混合溶胶总重量的 8%), 再加入硅烷偶联剂 (硅烷偶联剂占总重量的 3%) 不断搅拌使溶液呈半透明胶体状, 将粒度为 3.6 $\mu\text{m}$  锌粉分批次加入该混合溶胶, 溶胶与锌粉质量比为: 1:2。等待富锌硅溶胶稳定 10 分钟后, 用 ZnO pH 值调解剂调整富锌硅溶胶的 pH 值为 5, 加入过程不断搅拌, 使富锌硅溶胶为均匀溶液, 无分层和悬浮出现。

(8) 将混合均匀的富锌硅溶胶装入抽吸式喷涂枪料罐内 (溶胶占料罐体积的 2/3, 喷嘴直径为  $\Phi 16\text{mm}$ ), 将表面处理后的磁体放置于自行设计的网状支架上, 对磁体进行混气式喷涂处理 (喷枪与磁体的工作间隔为 10cm, 喷枪压力为 4MPa), 之后将磁体和支架一同放入循环热风烘烤炉内烘干, 烘干温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ , 烘干时间为 30 分钟。

(9) 锌铬涂覆液配制: 首先将分析纯片状锌粉、铝粉 (锌粉和铝粉的厚度为 0.2 $\mu\text{m}$ , 平均粒径为 4 $\mu\text{m}$ , 锌粉含量为 25%, 铝粉含量为 6%) 搅拌均匀, 依次加入 0.7% 的表面活性剂 (表面活性剂为丙二醇丁基醚与二乙烯醇的混合液), 18% 的助剂 (助剂为丙三醇与羟乙基纤维素的混合液), 配制过程不断搅拌使锌铝浆呈均匀分散; 再依次加入 4% 的铬酐, 1% 硼酸并持续搅拌, 其次加入 1.3% 的 ZnO pH 调节剂和适量去离子水调节浆液酸碱度和粘稠度, 调节 pH 值为 5; 待形成的混合液均匀无分层后, 最后再缓慢加入 1% 的还原剂 (还原剂为丁二酸与丙烯酸的混合液), 加入过程调节搅拌机快速搅拌使混合液中无结块, 等还原剂加入完全后, 再继续缓慢搅拌 120 分钟使溶液稳定即得成品涂液。

(10) 将配制好的锌铬涂覆液装入喷涂枪内 (与步骤 8 使用的喷涂枪规格相同), 对低温烘干后的磁体进行锌铬液涂覆, 喷枪与磁体的工作间隔为 20cm, 喷枪压力为 4MPa。将循环热风烘烤炉温度调至 80 $^{\circ}\text{C}$ , 等温度稳定后将涂覆后的磁体和支架一同放入烘烤炉内, 对锌铬膜进行预热烘干处理 30 分钟, 之后烘烤炉以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  速率升温到 280 $^{\circ}\text{C}$  进行锌铬膜固化处理,

温度稳定后继续保温 30 分钟。

步骤 (11) 与实施例 2 中的步骤 (11) 相同；

本实施例所获样品的综合性能可参见表 2。

#### 实施例 4

步骤 (1) ~ (6) 与实施例 3 中的步骤 (1) ~ (6) 相同；

(7) 在磁体表面清洁处理的同时，取钠水玻璃加入硅酸锌充分混合均匀（硅酸锌占混合溶胶总重量的 10%），再加入硅烷偶联剂（硅烷偶联剂占总重量的 5%）不断搅拌使溶液呈半透明胶体状，将粒度为 3.6 $\mu\text{m}$  锌粉分批次加入该混合溶胶，溶胶与锌粉质量比为：1:3。等待富锌硅溶胶稳定 10 分钟后，用 ZnO pH 值调解剂调整富锌硅溶胶的 pH 值为 5，加入过程不断搅拌，使富锌硅溶胶为均匀溶液，无分层和悬浮出现。

步骤 (8) 与实施例 3 中的步骤 (8)；

(9) 锌铬涂覆液配制：首先将分析纯片状锌粉、铝粉（锌粉和铝粉的厚度为 0.3 $\mu\text{m}$ ，平均粒径为 4 $\mu\text{m}$ ，锌粉含量为 25%，铝粉含量为 3%）搅拌均匀，依次加入 1% 的表面活性剂（表面活性剂为丙二醇丁基醚与二乙烯醇的混合液），15% 的助剂（助剂为丙三醇和羟乙基纤维素的混合液），配制过程不断搅拌使锌铝浆呈均匀分散；再依次加入 2.5% 的铬酐，1.5% 硼酸并持续搅拌，其次加入 1% 的 ZnO pH 调节剂和适量去离子水调节浆液酸碱度和粘稠度，调节 pH 值为 6；待形成的混合液均匀无分层后，最后再缓慢加入 0.6% 的还原剂（还原剂为丁二酸与丙烯酸的混合液），加入过程调节搅拌机快速搅拌使混合液中无结块，等还原剂加入完全后，再继续缓慢搅拌 120 分钟使溶液稳定即得成品涂液。

(10) 将配制好的锌铬涂覆液装入喷涂枪内（与步骤 8 使用的喷涂枪规格相同），对低温烘干后的磁体进行锌铬液涂覆，喷枪与磁体的工作间隔为 20cm，喷枪压力为 4MPa。将循环热风烘烤炉温度调至 120 $^{\circ}\text{C}$ ，等温度稳定后将涂覆后的磁体和支架一同放入烘烤炉内，对锌铬膜进行预热烘干处理 20 分钟，之后烘烤炉以 10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟速率升温到 300 $^{\circ}\text{C}$  进行锌铬膜固化处理，温度稳定后继续保温 30 分钟。

步骤 (11) 与实施例 3 中的步骤 (11) 相同；

本实施例所获样品的综合性能可参见表 2。

#### 实施例 5

步骤 (1) ~ (6) 与实施例 4 中的步骤 (1) ~ (6) 相同；

(7) 在磁体表面清洁处理的同时, 取钠水玻璃加入硅酸锌充分混合均匀(硅酸锌占混合溶胶总重量的 10%), 再加入硅烷偶联剂(硅烷偶联剂占总重量的 5%) 不断搅拌使溶液呈半透明胶体状, 将粒度为  $4\mu\text{m}$  锌粉分批次加入该混合溶胶, 溶胶与锌粉质量比为: 1:3。等待富锌硅溶胶稳定 10 分钟后, 用 ZnO pH 值调解剂调整富锌硅溶胶的 pH 值为 5.5, 加入过程不断搅拌, 使富锌硅溶胶为均匀溶液, 无分层和悬浮出现。

(8) 将混合均匀的富锌硅溶胶装入抽吸式喷涂枪料罐内(溶胶占料罐体积的 2/3, 喷嘴直径为  $\Phi 16\text{mm}$ ), 将表面处理后的磁体放置于自行设计的网状支架上, 对磁体进行混气式喷涂处理(喷枪与磁体的工作间隔为 20cm, 喷枪压力为 6MPa), 之后将磁体和支架一同放入循环热风烘烤炉内烘干, 烘干温度为  $80^{\circ}\text{C}$ , 烘干时间为 30 分钟。

(9) 锌铬涂覆液配制: 首先将分析纯片状锌粉、铝粉(锌粉和铝粉的厚度为  $0.3\mu\text{m}$ , 平均粒径为  $6\mu\text{m}$ , 锌粉含量为 15%, 铝粉含量为 3%) 搅拌均匀, 依次加入 1% 的表面活性剂(表面活性剂为丙二醇丁基醚与二乙烯醇的混合液), 10% 的助剂(助剂为丙三醇和羟乙基纤维素的混合液), 配制过程不断搅拌使锌铝浆呈均匀分散; 再依次加入 2.5% 的铬酐, 1.5% 硼酸并持续搅拌, 其次加入 1% 的 ZnO pH 调节剂和适量去离子水调节浆液酸碱度和粘稠度, 调节 pH 值为 5; 待形成的混合液均匀无分层后, 最后再缓慢加入 0.6% 的还原剂(还原剂为丁二酸、丙烯酸的混合液), 加入过程调节搅拌机快速搅拌使混合液中无结块, 等还原剂加入完全后, 再继续缓慢搅拌 120 分钟使溶液稳定即得成品涂液。

(10) 将配制好的锌铬涂覆液装入喷涂枪内(与步骤 8 使用的喷涂枪规格相同), 对低温烘干后的磁体进行锌铬液涂覆, 喷枪与磁体的工作间隔为 15cm, 喷枪压力为 4MPa。将循环热风烘烤炉温度调至  $100^{\circ}\text{C}$ , 等温度稳定后将涂覆后的磁体和支架一同放入烘烤炉内, 对锌铬膜进行预热烘干处理 20 分钟, 之后烘烤炉以  $20^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  速率升温到  $300^{\circ}\text{C}$  进行锌铬膜固化处理, 温度稳定后继续保温 20 分钟。

步骤(11) 与实施例 4 中的步骤(11) 相同;

本实施例所获样品的综合性能可参见表 2。

### 实施例 6

步骤(1) ~ (3) 与实施例 5 中的步骤(1) ~ (3) 相同;

(4) 将成型后的毛坯在氩气保护的手套箱内装入烧结炉的料盒, 通过抽真空—洗气—抽真空—升温放气—保温时效(温度为: 1200K, 时间为: 3h) —一级回火(温度为: 1030K,

时间为：4h) —二级回火(温度为：730，时间为：5h) —冷却—出炉等工序制备的烧结磁体毛坯(磁体密度为  $7.60\sim 7.63\text{g/cm}^3$ ，磁体晶粒尺寸在  $5\sim 10\mu\text{m}$ )；

步骤(5) ~ (6) 与实施例5中的步骤(5) ~ (6) 相同；

步骤(7) 与实施例2中的步骤(7) 相同；

(8) 将混合均匀的富锌硅溶胶装入抽吸式喷涂枪料罐内(溶胶占料罐体积的  $2/3$ ，喷嘴直径为  $\Phi 16\text{mm}$ )，将表面处理后的磁体放置于自行设计的网状支架上，对磁体进行混气式喷涂处理(喷枪与磁体的工作间隔为  $15\text{cm}$ ，喷枪压力为  $6\text{MPa}$ )，之后将磁体和支架一同放入循环热风烘烤炉内烘干，烘干温度为  $80^\circ\text{C}$ ，烘干时间为 30 分钟。

(9) 锌铬涂覆液配制：首先将分析纯片状锌粉、铝粉(锌粉和铝粉的厚度为  $0.3\mu\text{m}$ ，平均粒径为  $4\mu\text{m}$ ，锌粉含量为 20%，铝粉含量为 3%) 搅拌均匀，依次加入 1% 的表面活性剂(表面活性剂为丙二醇丁基醚与二乙烯醇的混合液)，18% 的助剂(助剂为丙三醇和羟乙基纤维素的混合液)，配制过程不断搅拌使锌铝浆呈均匀分散；再依次加入 3% 的铬酐，1.5% 硼酸并持续搅拌，其次加入 1.4% 的 ZnO pH 调节剂和适量去离子水调节浆液酸碱度和粘稠度，调节 pH 值为 6；待形成的混合液均匀无分层后，最后再缓慢加入 1.1% 的还原剂(还原剂为丁二酸与丙烯酸的混合液)，加入过程调节搅拌机快速搅拌使混合液中无结块，等还原剂加入完全后，再继续缓慢搅拌 120 分钟使溶液稳定即得成品涂液。

(10) 将配制好的锌铬涂覆液装入喷涂枪内(与步骤8使用的喷涂枪规格相同)，对低温烘干后的磁体进行锌铬液涂覆，喷枪与磁体的工作间隔为  $15\text{cm}$ ，喷枪压力为  $4\text{MPa}$ 。将循环热风烘烤炉温度调至  $100^\circ\text{C}$ ，等温度稳定后将涂覆后的磁体和支架一同放入烘烤炉内，对锌铬膜进行预热烘干处理 20 分钟，之后烘烤炉以  $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$  速率升温到  $300^\circ\text{C}$  进行锌铬膜固化处理，温度稳定后继续保温 20 分钟；

步骤(11) 与实施例5中的步骤(11) 相同；

本实施例所获样品的综合性能可参见表2。

#### 对比例1

步骤(1) ~ (6) 与实施例5中的步骤(1) ~ (6) 相同；

步骤(7) 与实施例3中的步骤(9) 相同，制备得单层锌铬膜；

步骤(8) ~ (9) 与实施例6中的步骤(10) ~ (11) 相同；

本实施例所获样品的综合性能可参见表2。

**对比例 2**

步骤 (1) ~ (8) 与对比实施例 1 中的步骤 (1) ~ (8) 相同；

步骤 (9) ~ (10) 重复步骤 (7) ~ (8)，制备得双层锌铬膜；

步骤 (11) 与对比实施例 1 中的步骤 (11) 相同；

本实施例所获样品的综合性能可参见表 2。

**对比例 3**

步骤 (1) ~ (8) 与实施例 3 中的步骤 (1) ~ (8) 相同，制备得富锌膜；

步骤 (9) 与对比实施例 1 中的步骤 (9) 相同；

本实施例所获样品的综合性能可参见表 2。

**对比例 4**

步骤 (1) ~ (5) 与实施例 5 中的步骤 (1) ~ (5) 相同；

步骤 (6) 将切片后的小圆柱通过 (烘烤) → 打磨 → 清洗 → 封孔 → 抛光 → 除油 → 水洗 → 出光 → 水洗 → 活化 (预镀) → 电镀 → 冷水洗 → 干燥等工序制备得锌电镀层 (电镀液配方和电镀工艺参数采用传统的电镀锌工艺)；

步骤 (7) 与实施例 6 中的步骤 (11) 相同；

本实施例所获样品的综合性能可参见表 2。

**对比例 5**

步骤 (1) ~ (5) 与实施例 5 中的步骤 (1) ~ (5) 相同；

步骤 (6) 将切片后的小圆柱通过 (烘烤) → 打磨 → 清洗 → 封孔 → 抛光 → 除油 → 水洗 → 出光 → 水洗 → 活化 (预镀) → 电镀 → 冷水洗 → 干燥等工序制备得镍铜镍电镀层 (电镀液配方和电镀工艺参数采用传统的电镀镍铜镍工艺)；

步骤 (7) 与实施例 6 中的步骤 (11) 相同；

本实施例所获样品的综合性能可参见表 2。

**表 2 实施例 1~6 及对比例 1~3 样品的综合性能测试结果**

样品	膜层外观	耐候试验 (附着力)		盐雾试验 (耐蚀性)		拉伸试验 (膜层附着力、延展性) (均值)/MPa	磁通损率 (均值)	磨耗试验 (耐磨性、硬度) (均值)
		失重 (mg/cm <sup>2</sup> )	表现状态	失重 (mg/cm <sup>2</sup> )	表现状态			
实施例 1	黄白	0.013	完好无锈点	0.28	有少量锈点	4.11	0.015	膜层少量脱落



实施例 2	亚光白	0.017	完好 无锈点	0.16	有少量 锈点	3.32	0.015	膜层明显脱落
实施例 3	银白	0.005	完好 无锈点	0.01	完好 无锈点	15.31	0.012	合格
实施例 4	亚光白	0.22	有少量 锈点	0.11	完好 无锈点	4.75	0.04	膜层少量脱落
实施例 5	亮白	0.11	膜层变暗 无锈点	0.01	完好 无锈点	10.01	0.012	合格
实施例 6	亚光白	0.18	有少量 锈点	0.02	完好 无锈点	7.42	0.02	合格
对比例 1	亚光白	0.48	膜层变黑 较多锈点	1.7	168 小时 较多锈点	2.85	0.25	膜层大片脱落
对比例 2	亚光白	0.66	膜层变黑 较多锈点	0.7	480 小时	1.08	0.012	膜层大片脱落
对比例 3	亚光灰	2.48	8 小时 膜层破损	10.52	68 小时 出现红锈	3.01	2.53	膜层破损
对比例 4	亚光灰	1.15	24 小时 膜层破损	22.6	24 小时 出现红锈	2.26	1.44	膜层破损
对比例 5	光亮	0.8	有成片锈 点	6.9	72 小时 鼓泡黄锈	4.85	0.23	合格

需要说明的是，在本文中，术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含，从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素，而且还包括没有明确列出的其他要素，或是还包括为这种过程、方法、物品或设备所固有的要素。

应当指出，以上所述仅是本发明的具体实施方式，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

## 权 利 要 求

1. 一种提高材料表面改性层性能的方法，其特征在于包括：  
在待处理材料表面涂覆无机富锌硅溶胶而形成打底层，  
以及，在所述打底层上涂覆锌铬涂覆液而形成锌铬膜；  
所述无机富锌硅溶胶包含可溶性碱金属硅酸盐材料、无机凝胶和超细锌粉，  
所述锌铬涂覆液包括片状锌粉、铝粉、铬酐、硼酸、表面活性剂、pH 调节剂和去离子水。
2. 根据权利要求 1 所述的提高材料表面改性层性能的方法，其特征在于所述无机富锌硅溶胶的制备工艺包括：将无机凝胶与可溶性碱金属硅酸盐材料混合后，再加入硅烷偶联剂和 pH 调节剂，将混合溶液的 pH 值控制在 4~5.5，同时不断搅拌至混合溶液呈半透明胶体状，之后加入所述超细锌粉。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的提高材料表面改性层性能的方法，其特征在于：  
所述可溶性碱金属硅酸盐材料包含钠水玻璃、钾水玻璃和锂水玻璃中的任一种或两种以上的组合；  
和/或，所述 pH 调节剂包括 ZnO 和/或 CaO。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的提高材料表面改性层性能的方法，其特征在于所述无机富锌硅溶胶包含 2~10wt% 无机凝胶，所述无机凝胶包括硅酸钾和/或硅酸锌。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的提高材料表面改性层性能的方法，其特征在于所述无机富锌硅溶胶还包含 0.8~5wt% 助剂，所述助剂包括硅烷偶联剂。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的提高材料表面改性层性能的方法，其特征在于所述无机富锌硅溶胶总量与超细锌粉的质量比为 1: 2~4，所述超细锌粉的粒度为 3.2~4 $\mu\text{m}$ 。
7. 根据权利要求 1 所述的提高材料表面改性层性能的方法，其特征在于所述锌铬涂覆液包含 15~35wt% 片状锌粉、3~10wt% 铝粉、2.5~8wt% 铬酐、0.5~1.5wt% 硼酸、0.5~1wt% 表面活性剂，0.6~2wt% 还原剂，1~1.8wt% pH 调节剂以及 10~25wt% 助剂。
8. 根据权利要求 7 所述的提高材料表面改性层性能的方法，其特征在于所述锌铬涂覆液的制备方法包括：首先将锌粉、铝粉、表面活性剂与助剂混合组成均匀分散的锌铝浆，再依次加入铬酐、硼酸并持续搅拌，其次加入 pH 调节剂和去离子水调节浆液酸碱度和粘稠度，待形成的混合液均匀无分层后，再缓慢加入还原剂，且在加入过程中需加快搅拌速度，等还原剂加入完全后，再继续缓慢搅拌 30min 以上使形成的混合液稳定。

9. 根据权利要求 1、7 或 8 所述的提高材料表面改性层性能的方法，其特征在于：  
所述表面活性剂包括聚氧乙烯基壬基酚、二乙烯醇中的任一种或两种以上的组合；  
和/或，所述还原剂包括丁二酸、丙烯酸、脂肪酸中的任一种或两种以上的组合；  
和/或，所述助剂包括丙三醇和/或羟乙基纤维素。
10. 根据权利要求 1、7 或 8 所述的提高材料表面改性层性能的方法，其特征在于：  
所述片状锌粉采用厚度为 0.2~0.3 $\mu\text{m}$ 、平均粒径为 4~6 $\mu\text{m}$  的分析纯锌粉；  
和/或，所述铝粉采用厚度为 0.2~0.3 $\mu\text{m}$ 、平均粒径为 4~6 $\mu\text{m}$  的片状分析纯铝粉。
11. 根据权利要求 1、7 或 8 所述的提高材料表面改性层性能的方法，其特征在于所述锌铬涂覆液的 pH 值为 4.5~6。
12. 根据权利要求 1 所述的提高材料表面改性层性能的方法，其特征在于包括：  
以喷枪将所述无机富锌硅溶胶喷涂至待处理材料表面而形成打底层，其中喷枪压力为 3~6MPa，喷枪与磁体的工作间隔为 10~20cm；  
以及，对所述打底层进行烘干处理，其中烘干温度为 40~80 $^{\circ}\text{C}$ ，烘干时间为 10~30 分钟，之后进行锌铬涂覆液的涂覆。
13. 根据权利要求 1 或 12 所述的提高材料表面改性层性能的方法，其特征在于包括：  
以喷枪将所述锌铬涂覆液喷涂在打底层上而形成涂层，其中喷枪压力为 2~4MPa，喷枪与磁体的工作间隔为 15~20cm；  
以及，对所述涂层进行预热烘干处理，其中预热烘干处理温度为 60~120 $^{\circ}\text{C}$ ，时间为 10~30 分钟，之后进行固化处理，固化温度为 280~300 $^{\circ}\text{C}$ ，处理时间 15~40 分钟。
14. 根据权利要求 13 所述的提高材料表面改性层性能的方法，其特征在于包括：在预热烘干处理完成后，以 5 $^{\circ}\text{C}$ ~20 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的升温速率将温度升至固化温度，并进行固化处理。
15. 根据权利要求 1 或 12 所述的提高材料表面改性层性能的方法，其特征在于包括：先对待处理材料表面进行前处理，之后在待处理材料表面涂覆无机富锌硅溶胶；所述前处理包括除油、除锈、抛光和清洁处理。
16. 采用权利要求 1-15 中任一项所述方法制成的表面改性层。
17. 一种磁体表面防护方法，其特征在于包括：  
提供磁体，并对所述磁体表面进行前处理；  
以及，采用权利要求 1-15 中任一项所述的方法在磁体表面形成保护层。

18. 根据权利要求 17 所述的磁体表面防护方法, 其特征在于所述磁体包括的晶粒尺寸为 3~10 $\mu\text{m}$  的钕铁硼永磁体。

19. 根据权利要求 17 所述的磁体表面防护方法, 其特征在于所述前处理包括:

除油, 包括: 以有机溶剂和/或碱液去除所述永磁体表面的油污;

除锈, 包括: 以喷砂机对所述永磁体进行表面除锈和去除氧化皮处理, 喷砂机内的钢丸直径为 0.1~0.3 mm, 喷砂时间为 10~30 分钟;

抛光, 包括: 以抛光设备对所述永磁体进行抛光处理, 抛光时间为 20~40 分钟;

清洁, 包括: 在有机溶剂中对所述永磁体进行超声清洗, 时间为 5~20 分钟。

20. 一种永磁体, 其特征在于所述永磁体表面具有采用权利要求 17-19 中任一项所述方法形成的保护层。

21. 根据权利要求 20 所述的永磁体, 其特征在于所述永磁体为采用如下方法制备的钕铁硼永磁体, 该方法包括:

配置合金原料, 包含按照摩尔百分比含量计算的如下组分: Nd 23%~26%、B 0.9%~0.98%、Co 0.8%~1.3%、Cu 0.2%~0.33%、Al 0.14%~0.2%、Zr 0.2%~0.6%、以及 Fe;

将合金原料在真空系统中进行熔炼, 并通过快速冷却工艺制备得厚度为 0.3~0.4mm 的速凝片;

将所述速凝片通过氢破碎和气流磨制备成平均粒度为 2.8~3.2 $\mu\text{m}$  的微米级合金磁粉;

以及, 将所述微米级合金磁粉在惰性气体保护下通过压型制备钕铁硼毛坯, 再通过等静压和烧结过程制得所述钕铁硼磁体。

22. 根据权利要求 21 所述的永磁体, 其特征在于所述钕铁硼永磁体的制备方法包括:

将所述速凝片经过吸氢破碎处理之后, 再装入气流磨制备所述合金磁粉,

将所述合金磁粉在 1600~1760kAm<sup>-1</sup> 的磁场中进行取向成型后模压生坯, 再依次进行冷等静压处理、烧结和回火处理;

其中, 所述烧结处理的条件包括: 烧结温度为 1150~1200K, 烧结时间为 3~5h;

所述回火处理的条件包括: 一级回火温度为 1030~1090K, 时间为 2~4h, 二级回火温度为 730~850K, 时间为 3~5h。

23. 一种装置, 其特征在于包含权利要求 16 所述的表面改性层或权利要求 20-22 中任一项所述的永磁体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2015/087595**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 28/00 (2006.01) i; C09D 1/00 (2006.01) i; C09D 5/10 (2006.01) i; C23C 24/00 (2006.01) i  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C 28/-; C23C 24/-; C09D 1/-; C09D 5/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, SIPOABS, DWPI, ISI WEB OF KNOWLEDGE: neodymium iron boron, NbFeB, silane coupling agent, base level, priming coat, magnet, neodymium, iron, boron, zinc, zincum, chrome, chromium, gel, sol, silane, silicate, coupler, coupling, prime, base, coating, layer, film, plating, applying, deposit

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102464902 A (BEIJING ZHONG KE SAN HUAN HI-THE CO., LTD. et al.), 23 May 2012 (23.05.2012), claims 1-6	1-23
Y	CN 1934660 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.), 21 March 2007 (21.03.2007), description, page 2, line 15 to page 3, line 6, page 10, lines 11-14, and page 12, lines 1-2 from the bottom	1-23
Y	CN 104004397 A (SINO MAGNETICS TECHNOLOGY CO., LTD.), 27 August 2014 (27.08.2014), claims 1-9	1-23
A	CN 1900361 A (SOUTHWEST UNIVERSITY), 24 January 2007 (24.01.2007), the whole document	1-23
A	CN 103996525 A (ANHUI EARTH-PANDA ADVANCE MAGNETIC MATERIAL CO., LTD.), 20 August 2014 (20.08.2014), the whole document	1-23

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search  
04 January 2016 (04.01.2016)

Date of mailing of the international search report  
**13 January 2016 (13.01.2016)**

Name and mailing address of the ISA/CN:  
State Intellectual Property Office of the P. R. China  
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao  
Haidian District, Beijing 100088, China  
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer  
**LI, Yinsuo**  
Telephone No.: (86-10) **62084754**

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/CN2015/087595**

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102464902 A	23 May 2012	CN 102464902 B	25 November 2015
CN 1934660 A	21 March 2007	EP 1734539 B1	27 April 2011
		US 2009212893 A1	27 August 2009
		MY 144891 A	30 November 2011
		US 2007160863 A1	12 July 2007
		DE 602005027676 D1	09 June 2011
		EP 1734539 A1	20 December 2006
		EP 1734539 A4	06 June 2007
		TW I363098 B	01 May 2012
		WO 2006003882 A1	12 January 2006
		JP 2006049865 A	16 February 2006
		JP 2006049863 A	16 February 2006
		JP 2006049864 A	16 February 2006
		KR 20070030745 A	16 March 2007
		PH 12006501561 B1	13 December 2011
		TW 200617184 A	01 June 2006
CN 104004397 A	27 August 2014	None	
CN 1900361 A	24 January 2007	CN 100464007 C	25 February 2009
CN 103996525 A	20 August 2014	None	

<p>A. 主题的分类</p> <p>C23C 28/00(2006.01)i; C09D 1/00(2006.01)i; C09D 5/10(2006.01)i; C23C 24/00(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C23C 28/-; C23C 24/-; C09D 1/-; C09D 5/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS, CNTXT, CNKI, SIPOABS, DWPI, ISI WEB OF KNOWLEDGE: 磁体, 磁铁, 钕铁硼, NbFeB, 锌, 铬, 溶胶, 凝胶, 硅烷偶联剂, 硅酸盐, 打底, 基层, 底层, 涂覆, 沉积, magnet, neodymium, iron, boron, zinc, zincum, chrome, chromium, gel, sol, silane, silicate, coupler, coupling, prime, base, coating, layer, film, plating, applying, deposit</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102464902 A (北京中科三环高技术股份有限公司等) 2012年 5月 23日 (2012 - 05 - 23) 权利要求1-6</td> <td>1-23</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1934660 A (信越化学工业株式会社) 2007年 3月 21日 (2007 - 03 - 21) 说明书第2页第15行至第3页第6行, 第10页第11-14行, 第12页倒数第1-2行</td> <td>1-23</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104004397 A (中磁科技股份有限公司) 2014年 8月 27日 (2014 - 08 - 27) 权利要求1-9</td> <td>1-23</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1900361 A (西南大学) 2007年 1月 24日 (2007 - 01 - 24) 全文</td> <td>1-23</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103996525 A (安徽大地熊新材料股份有限公司) 2014年 8月 20日 (2014 - 08 - 20) 全文</td> <td>1-23</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 102464902 A (北京中科三环高技术股份有限公司等) 2012年 5月 23日 (2012 - 05 - 23) 权利要求1-6	1-23	Y	CN 1934660 A (信越化学工业株式会社) 2007年 3月 21日 (2007 - 03 - 21) 说明书第2页第15行至第3页第6行, 第10页第11-14行, 第12页倒数第1-2行	1-23	Y	CN 104004397 A (中磁科技股份有限公司) 2014年 8月 27日 (2014 - 08 - 27) 权利要求1-9	1-23	A	CN 1900361 A (西南大学) 2007年 1月 24日 (2007 - 01 - 24) 全文	1-23	A	CN 103996525 A (安徽大地熊新材料股份有限公司) 2014年 8月 20日 (2014 - 08 - 20) 全文	1-23
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
Y	CN 102464902 A (北京中科三环高技术股份有限公司等) 2012年 5月 23日 (2012 - 05 - 23) 权利要求1-6	1-23																		
Y	CN 1934660 A (信越化学工业株式会社) 2007年 3月 21日 (2007 - 03 - 21) 说明书第2页第15行至第3页第6行, 第10页第11-14行, 第12页倒数第1-2行	1-23																		
Y	CN 104004397 A (中磁科技股份有限公司) 2014年 8月 27日 (2014 - 08 - 27) 权利要求1-9	1-23																		
A	CN 1900361 A (西南大学) 2007年 1月 24日 (2007 - 01 - 24) 全文	1-23																		
A	CN 103996525 A (安徽大地熊新材料股份有限公司) 2014年 8月 20日 (2014 - 08 - 20) 全文	1-23																		
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2016年 1月 4日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2016年 1月 13日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>李银锁</p> <p>电话号码 (86-10)62084754</p>																		

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/087595

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	102464902	A	2012年 5月 23日	CN	102464902 B 2015年 11月 25日
CN	1934660	A	2007年 3月 21日	EP	1734539 B1 2011年 4月 27日
				US	2009212893 A1 2009年 8月 27日
				MY	144891 A 2011年 11月 30日
				US	2007160863 A1 2007年 7月 12日
				DE	602005027676 D1 2011年 6月 9日
				EP	1734539 A1 2006年 12月 20日
				EP	1734539 A4 2007年 6月 6日
				TW	I363098 B 2012年 5月 1日
				WO	2006003882 A1 2006年 1月 12日
				JP	2006049865 A 2006年 2月 16日
				JP	2006049863 A 2006年 2月 16日
				JP	2006049864 A 2006年 2月 16日
				KR	20070030745 A 2007年 3月 16日
				PH	12006501561 B1 2011年 12月 13日
				TW	200617184 A 2006年 6月 1日
CN	104004397	A	2014年 8月 27日	无	
CN	1900361	A	2007年 1月 24日	CN	100464007 C 2009年 2月 25日
CN	103996525	A	2014年 8月 20日	无	