

文章编号:1674-9669(2016)01-0059-05
DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2016.01.012

烧结 Nd-Fe-B 磁体腐蚀动力学行为

郭诚君, 李家节, 饶先发, 罗策, 徐杰

(江西理工大学材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 研究了不同成分的烧结 Nd-Fe-B 磁体在恒定湿热和中性盐雾腐蚀环境中的腐蚀动力学行为, 讨论了不同合金成分和腐蚀条件对磁体腐蚀速率的影响, 探讨了烧结 Nd-Fe-B 磁体在不同介质中的电化学反应行为。结果表明: 烧结 Nd-Fe-B 磁体在湿热环境中的重量变化表现出明显的抛物线衰减规律, 而在盐雾腐蚀环境中的重量变化表现出先增后减的规律。以重稀土 Dy 替代少量 Nd, 并添加少量 Co 等元素, 可以提高烧结 Nd-Fe-B 磁体的耐湿热和耐盐雾腐蚀性能。

关键词: 烧结钕铁硼; 腐蚀; 恒定湿热; 中性盐雾; 极化曲线

中图分类号: TM271⁺.3; TF125.8 **文献标志码:** A

Anti-corrosion kinetic behavior of sintered Nd-Fe-B magnets in different corrosive climates

GUO Chengjun, LI Jiajie, RAO Xianfa, LUO Ce, XU Jie

(School of Material Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Corrosion dynamic behavior of sintered Nd-Fe-B magnets was investigated in steady damp heat and neutral salt spray climates. The effects of alloy composition and corrosive climate on corrosion velocity and the electrochemical behavior of sintered Nd-Fe-B magnets in different electrolyte solutions were studied. The results show that the weight change of the sintered Nd-Fe-B magnets shows obvious parabolic attenuating trend in the hot and humid climate. The weight is demonstrated at first in an increasing tendency and decreases in the salt spray climate. The corrosion resistance of sintered Nd-Fe-B magnets can be improved to a certain extent by partial substitution of Dy for Nd and minor Co addition.

Keywords: sintered Nd-Fe-B; corrosion; damp heat; neutral salt spray; polarization curve

烧结 Nd-Fe-B 永磁材料作为一种重要的金属材料被广泛应用于信息电子领域, 如电气电子、汽车、机电设备等。由于稀土元素的化学性质活泼, 极易氧化, 所以耐腐蚀性的优劣决定了烧结 Nd-Fe-B 永磁材料的应用领域。然而烧结钕铁硼材料的耐蚀性能普遍较差, 尤其是在潮湿条件下^[1-4], Nd-Fe-B 表面层的富 Nd 相首先与大气中的 O 化合生成 Nd₂O₃, 还会与 H₂O 发生反应。当磁体所处环境的湿度较大且磁

体表面有小液滴聚集时, 将会发生电化学腐蚀反应^[5-6]。

湿热腐蚀试验和盐雾腐蚀试验通常用于评价烧结 Nd-Fe-B 永磁材料的耐腐蚀性^[7-8], 本文针对不同名义成分的烧结 Nd-Fe-B 磁体, 在上述加速失效环境中的腐蚀动力学行为进行研究, 探讨不同成分和腐蚀条件对磁体腐蚀速率的影响, 为大幅提高烧结 Nd-Fe-B 永磁材料自身的耐蚀性能和揭示其本征腐蚀机理提供可靠的理论指导。

收稿日期: 2015-07-19

基金项目: 江西省高校科技落地计划项目(KJLD14043); 江西理工大学科研基金项目(NSFJ2014-G11); 江西省教育厅研究项目(GJJ14448)

通信作者: 李家节(1981-), 男, 博士, 讲师, 主要从事稀土磁性材料制备及应用研究, E-mail: lifest@163.com.

1 实验方法

选取 2 组不同合金成分及磁性能的烧结 Nd-Fe-B 永磁材料, 分别标记为 A、B,A 和 B 分别为烧结 Nd-Fe-B 高磁能积和高矫顽力磁体, 其成分分别为 A: Nd₂₇₉Dy₀₂Fe_{bal}Co₀₅M₀₄B₁₀ (wt %) 和 B: Nd₂₂₃Dy₈₈Fe_{bal}Co_{2.1}M_{0.8}B_{1.0} (wt %)(M=Al, Cu 和 Ga). 表 1 为 2 组磁体的磁性能. 将试样切割成 $\phi 8\times 8(\text{mm}^2)$ 的尺寸,用金相砂纸(砂纸型号依次为 75 μm 、38 μm 、23 μm 、18 μm 、13 μm)将样品磨平,并用无水酒精清洗,烘干待用. 通过恒定湿热腐蚀试验和中性盐雾腐蚀试验对烧结 Nd-Fe-B 磁体进行老化失效处理, 研究其耐腐蚀动力学行为. 根据相关国际标准 (JESD22-A101C 和 JESD22-A107B),选择适当的腐蚀试验条件,恒定湿热腐蚀条件为 85 $^{\circ}\text{C}$ 、85 %RH;中性盐雾腐蚀条件为 35 $^{\circ}\text{C}$ 、5 %NaCl 溶液. 采用失重法表征磁体腐蚀前后的变化规律,采用 MLA650F 型扫描电子显微镜观察磁体腐蚀前后的组织和形貌.

表 1 选取磁体的磁性能

Table 1 Magnetic properties of permanent mag			
编号	B_r/T	$H_{cj}/(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$	$(BH)_{\max}/(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3})$
A	1.418	1221	381
B	1.173	>2109	264

2 结果和讨论

2.1 烧结 Nd-Fe-B 磁体在恒定湿热环境中的腐蚀动力学曲线

烧结磁体在恒定湿热腐蚀环境中的失重变化如图 1(a)所示,在湿热环境中,腐蚀测试 70 h 后烧结钕铁硼磁体 A 和 B 的失重分别为 27.30 mg/cm^2 和 21.44 mg/cm^2 ,烧结钕铁硼磁体在湿热环境中的失重变化表现为抛物线衰减趋势,和文献[9-10]给出的结论相一致. 由于磁体 B 的重稀土 Dy 和 Co 元素的添加量较高,其抗湿热腐蚀性要好于磁体 A.

根据金属腐蚀理论, 烧结 Nd-Fe-B 磁体的腐蚀反应速率方程^[11]如下:

$$\Delta W^n=kt$$

(1)

其中 ΔW 为单位面积的腐蚀重量变化 (mg/cm^2), n 为幂指数, k 为腐蚀反应速度常数 ($\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$), t 为腐蚀时间. 通过该方程对湿热环境中的腐蚀进程进行拟合分析. 图 1(b)为烧结 NdFeB 磁体在湿热腐

蚀环境中的失重变化拟合曲线,腐蚀后的平均失重和时间的平方项呈线性关系,文献[12]指出,这和磁体发生局域腐蚀的腐蚀机理是相一致的,以至于遭受腐蚀的表面积和时间呈线性关系.

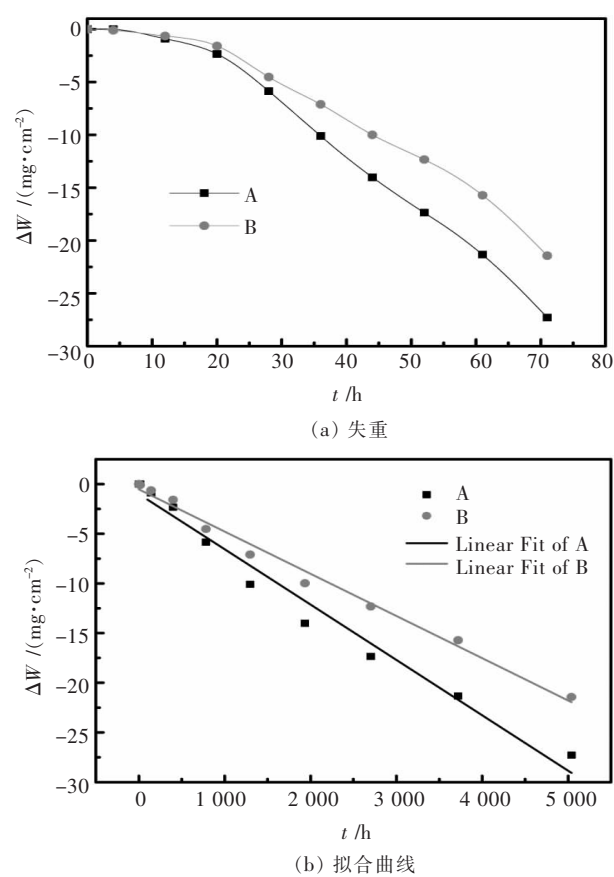


图 1 烧结磁体在湿热腐蚀环境中的腐蚀动力学曲线
Fig. 1 Kinetic curve of sintered magnets in damp heat climates

2.2 烧结 Nd-Fe-B 磁体在中性盐雾腐蚀环境中的腐蚀动力学曲线

烧结磁体在中性盐雾腐蚀环境中的失重变化如图 2(a)所示,在盐雾腐蚀环境中,腐蚀测试时间 110 h 后烧结 Nd-Fe-B 磁体 A 和 B 的失重分别为 42.79 mg/cm^2 和 21.98 mg/cm^2 ,Nd-Fe-B 磁体在盐雾腐蚀环境中表现出明显的抛物线先增加再衰减的趋势,由于磁体 B 的重稀土 Dy 和 Co 的添加量较高,其耐盐雾腐蚀性要好于磁体 A.

在盐雾腐蚀环境中,腐蚀初期,样品表面形成点蚀,在氯离子的协同作用下腐蚀面不断扩大,此时腐蚀产物膜的生成速率大于溶解速率,重量变化呈缓慢上升趋势;当腐蚀进一步进行时,由于体积膨胀使得样品内部产生应力,导致腐蚀产物膜的脱落溶解,当腐蚀产物膜的溶解速率远大于生成速率时,重量变化呈快速下降趋势.

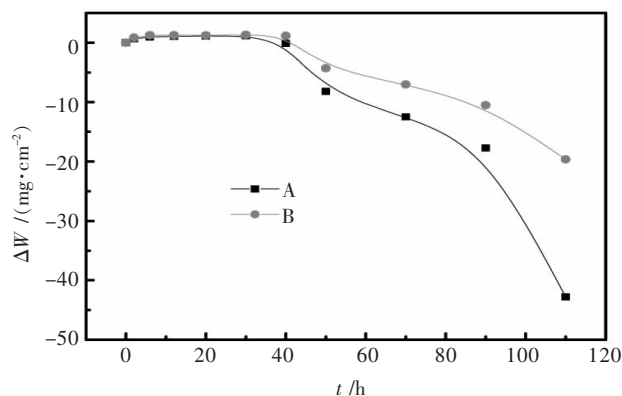


图 2 烧结磁体在盐雾腐蚀环境中的腐蚀动力学曲线

Fig. 2 Kinetic curve of sintered magnets in neutral salt spray climates

根据烧结 Nd-Fe-B 磁体的腐蚀反应速率方程对盐雾腐蚀环境中的腐蚀进程进行分段拟合分析,如图 3 所示,烧结 Nd-Fe-B 磁体在盐雾腐蚀环境中的腐蚀进程呈分段抛物线变化规律,即分为腐蚀增重期和腐蚀失重期 2 个阶段. 30 h 之前腐蚀后的平均重量变化的平方和时间呈线性关系,30 h 之后腐蚀后的平均重量变化和时间的平方呈线性关系.

2.3 烧结 Nd-Fe-B 磁体在不同电解质溶液中的电化学腐蚀行为

图 4 所示为稀土永磁材料在 0.1 mol/L HCl 溶液,

3.0 % NaOH 溶液,3.5 % NaCl 溶液中的动电位极化动力学曲线. 在 HCl 溶液中,烧结 Nd-Fe-B 磁体浸入酸性溶液时,表面有大量的气泡生成,磁体表面有明显的溶解发生,表现出典型的活性溶解特征,说明腐蚀反应受活化极化过程控制. 在 NaOH 溶液中,烧结 Nd-Fe-B 磁体表面发生了非常显著的钝化反应,该区间内的腐蚀电流密度随电极电位增加几乎保持不变. 在 NaCl 溶液中,烧结 Nd-Fe-B 磁体极化曲线的阴极支较陡,阴极反应过程处于浓差极化控制,阴极极化率较大,腐蚀过程由阴极过程控制. 而阳极则发生了富钕相的活性溶解反应,这是由于在盐溶液中存在侵蚀性的 Cl⁻离子,能够吸附在磁体表面并向界面内迁移,破坏磁体表面的腐蚀产物膜,加速了样品表面的电化学腐蚀.

表 2 所列为烧结 Nd-Fe-B 磁体在不同电解质溶液中的腐蚀电位,从表 2 中可以看出,磁体 B 的腐蚀电位比磁体 A 更正,说明烧结 Nd-Fe-B 磁体 B 的腐蚀倾向性更小,具有更好的抗腐蚀性能.

3 合金组织和成分对烧结 Nd-Fe-B 磁体耐腐蚀性能的影响

由于烧结 Nd-Fe-B 磁体的富钕相的化学性质非常活泼,其微观组织结构呈网状形式分布在 Nd₂Fe₁₄B

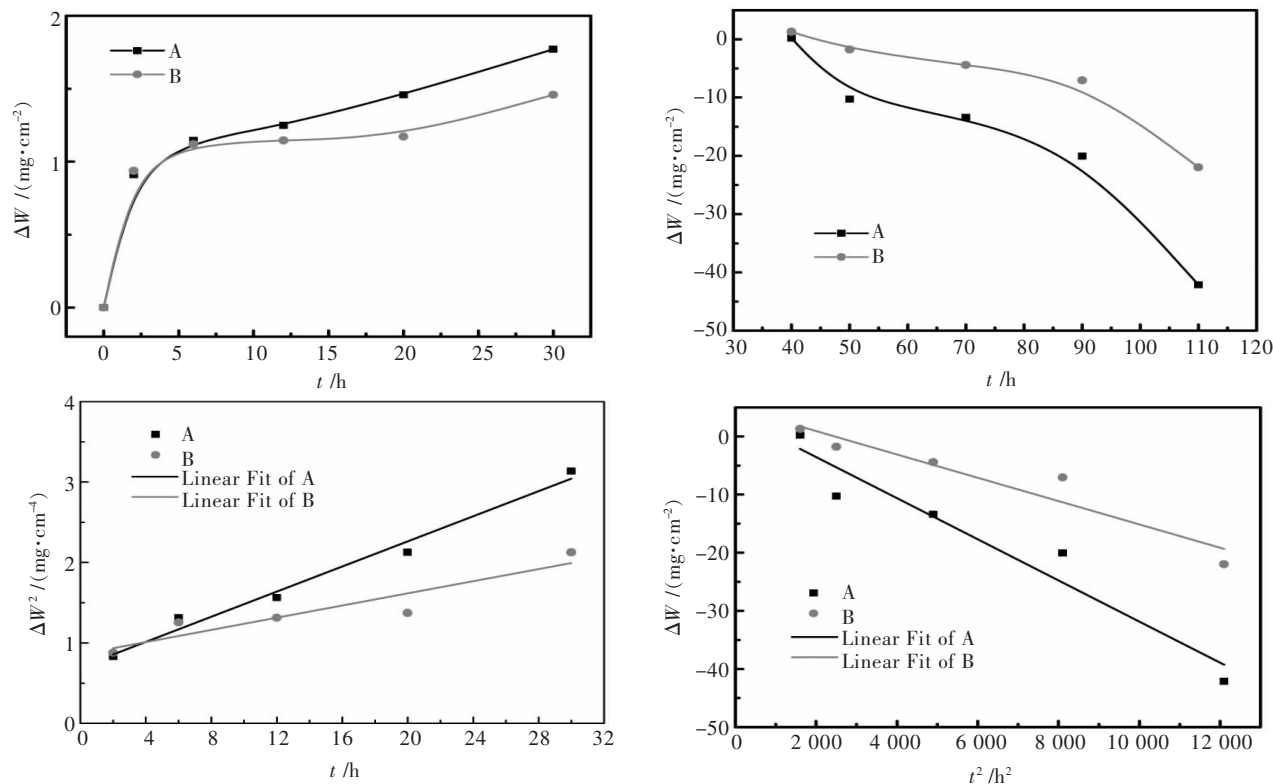


图 3 烧结 NdFeB 磁体在盐雾腐蚀环境中的重量变化拟合曲线

Fig. 3 Weight change fitting curves of sintered NdFeB magnets A and B in NSS corrosive climate

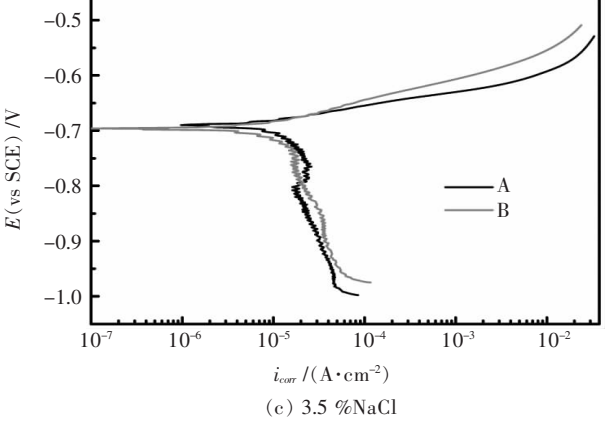
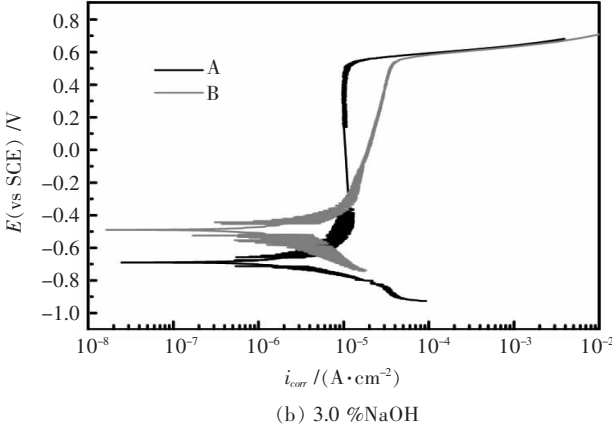
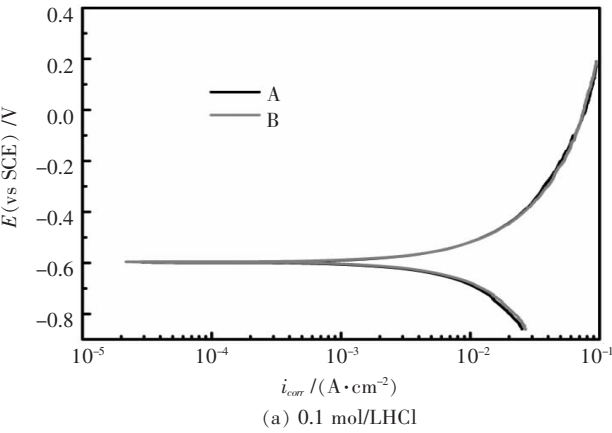


图 4 烧结 Nd-Fe-B 磁体在不同电解质溶液中的
动电位极化曲线

Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of
sintered Nd-Fe-B magnets in different
electrolyte solutions

表 2 烧结 Nd-Fe-B 磁体在不同介质中的腐蚀电位
Table 2 Corrosion potentials of sintered Nd-Fe-B
magnets in different media

介质	腐蚀电位 E_{corr} /mV	
	A	B
0.1 mol/L HCl	-598	-596
3.0 % NaOH	-694	-494
3.5 % NaCl	-696	-690

主相晶粒周围,使它的腐蚀特征具有选择性的、沿晶界扩散的典型特征^[13-14],这是导致烧结钕铁硼磁体耐腐蚀性较差的主要原因.图 5 为烧结 Nd-Fe-B 磁体在腐蚀前的微观组织结构,并对磁体 A 和 B 的富钕相和主相分别作了能谱分析,在磁体 A 的组织中未检测到 Dy 的存在,而在磁体 B 的组织中检测到有相当的 Dy 和 Co 存在.这是由于在晶界相中形成富 Nd-Dy 相、富 Nd-Co 相或 Nd₃Co 第二相^[15-16],相当于降低了晶界处富 Nd 相的比例,提高了腐蚀电位,减小了晶界相的活性,进而有效提高了磁体的耐腐蚀性.说明以重稀土 Dy 替代少量 Nd,以及添加少量 Co 等元素,能有效改善磁体的耐腐蚀性能.

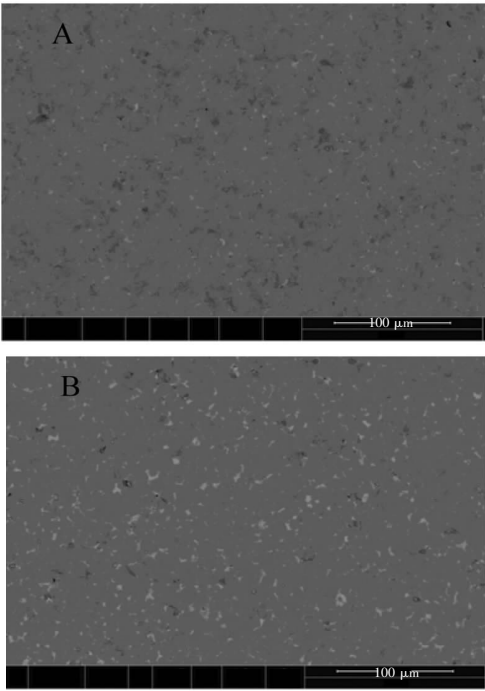


图 5 烧结 Nd-Fe-B 磁体在腐蚀前的扫描电镜图(BSE 模式)
Fig. 5 SEM images of sintered Nd-Fe-B magnets
before corrosion

4 结 论

1)烧结 Nd-Fe-B 磁体在恒定湿热腐蚀环境腐蚀速率表现出明显的抛物线规律,而中性盐雾腐蚀环境中的腐蚀速率表现出先增后减的趋势.

2)烧结 Nd-Fe-B 磁体在碱性溶液中发生了明显的钝化现象,在磁体表面形成了致密的氢氧化物钝化膜,对基体有一定的保护作用,具有较好的耐蚀性.在盐溶液中,大量的 Cl⁻离子不仅会破坏磁体表面的腐蚀产物膜,还会加速阳极区域的活性溶解;在酸性溶液中,磁体很容易发生活性溶解反应,腐蚀速率明显快于其他溶液.

3)在不同腐蚀环境和电解质溶液中,磁体 B 的耐蚀性优于磁体 A,说明以重稀土 Dy 替代少量 Nd,并添加少量 Co 等元素,可以提高烧结 Nd-Fe-B 磁体的耐湿热腐蚀性能。

参考文献:

- [1] KIM A S, CAMP F E, LIZZI T. Hydrogen induced corrosion mechanism in NdFeB magnets[J]. Journal of Applied Physics, 1996, 79: 4840-4842.
- [2] KATTER M, ZAP F L, BLANK R, et al. Corrosion mechanism of RE-Fe-Co-Cu-Ga-Al-B magnets[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2001, 37: 2474-2476.
- [3] ISOTAHDON E, HUTTUNEN-SAARIHIVIRTA E, HEINONEN S, et al. Corrosion mechanisms of sintered Nd-Fe-B magnets in the presence of water as vapour, pressurised vapour and liquid[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 626: 349-359.
- [4] ISOTAHDON E, HUTTUNEN-SAARIVIRTA E, KUOKKALA V T, et al. Corrosion behaviour of sintered Nd - Fe - B magnets[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 135: 762-771.
- [5] YANG L, MCGUINNESS P J, FARR J P C, et al. Environmental degradation of NdFeB magnets[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 478: 188-192.
- [6] NI J J, ZHANG W W, JIA Z F, et al. Effects of post-sinter annealing on the electrochemical corrosion resistance of Nd-Fe-B sintered magnets[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, 367: 60-63.
- [7] LI J J, LI A H, ZHU M G, et al. Study on corrosion behaviors of sintered Nd-Fe-B magnets in different environmental conditions[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109: 07A744.
- [8] LI J J, LI W, LI A H, et al. Effect of microstructure on the corrosion resistance of Nd-Fe-B permanent magnets [J]. Journal of Magnetism, 2011, 16(3): 304-307.
- [9] KIM A S, JACOBSON J M. Oxidation and oxidation protection of Nd-Fe-B magnets [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1987, 23: 2509-2511.
- [10] JACOBSON J, KIM A. Oxidation behavior of Nd-Fe-B magnets[J]. Journal of Applied Physics, 1987, 61: 3763-3765.
- [11] 刘永辉. 金属腐蚀学原理[M]. 北京: 航空工业出版社, 1993: 185.
- [12] CYGAN F D, 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: 131.
- [13] 刘卫强, 岳明, 张久兴, 等. 富钕相对烧结 NdFeB 磁体耐腐蚀性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36: 1066-1069.
- [14] ZHANG P, LIANG L P, JIN J Y, et al. Magnetic properties and corrosion resistance of Nd -Fe -B magnets with Nd₆₄Co₃₆ intergranular addition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 616: 345-349.
- [15] FIDLER J, SCHREFFL T. Overview of Nd -Fe -B magnets and coercivity [J]. Journal of Applied Physics, 1996, 79: 5029-5034.
- [16] LIANG L P, MA T Y, ZHANG P, et al. Effects of Dy_{71.5}Fe_{28.5} intergranular addition on the microstructure and the corrosion resistance of Nd-Fe-B sintered magnets[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 184: 133-137.