

烧结 NdFeB 永磁体在 HNO₃+ HF 混合溶液中的腐蚀行为

Corrosion Behavior of Sintered NdFeB in HNO₃ and HF Mixing Solution

赵 晴, 袁学韬, 杜 楠

(南昌航空工业学院 材料学院, 南昌 330034)

ZHAO Qing, YUAN Xuetao, DU Nan

(College of Material Science and Engineering, Nanchang

Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330034, China)

摘要: 通过 SEM、EDS 和 $E-t$ 曲线、Tafel 曲线、EIS(交流阻抗谱)对烧结 NdFeB 合金在 HNO₃+ HF 混合溶液中的腐蚀行为及其损伤形貌进行了较系统的研究。结果表明,烧结 NdFeB 在混酸中的腐蚀是基体相与富钕相的全面腐蚀,腐蚀后晶间富钕相仍呈网状分布于主相晶粒上。

关键词: 烧结 NdFeB; 交流阻抗; 腐蚀

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)02-0015-04

Abstract: Corrosion behavior and damage micrography of sintered NdFeB in HNO₃+ HF mixing solution were studied by means of SEM, EDS, $E-t$ curve, Tafel curve and EIS. The results show that the general corrosions in mixing solution mainly take place on the matrix phase and intergranular Nd-rich phase, after that the Nd-rich phase still netted distributed on grain boundary.

Key words: sintered NdFeB; EIS; corrosion

烧结 NdFeB 永磁材料具有磁性能高、原料资源丰富、价格比第一代和第二代稀土永磁体低廉、工艺简便、商品化周期短和可加工性比 Sm-Co 合金好等优点,特别有利于仪器仪表的小型化、轻量化和薄型化,是当代最有前途,今后将大力发展的永磁材料之一^[1]。但烧结 NdFeB 永磁体的易腐蚀性在很大程度上限制了它的应用和发展,为了提高其耐蚀性,通常在表面镀覆一层镍。由于 NdFeB 合金中含有活泼金属钕且表面多孔,因此镀覆前处理非常重要,否则无法保证镀层与基体的良好结合力和低的孔隙率。酸洗工艺是影响 NdFeB 基体与镀层结合力的关键,经研究在 HNO₃+ HF 的混酸处理后的 NdFeB 合金表面能够得到结合力优异的镀镍层。为了探寻原因,本工作研究了烧结 NdFeB 永磁材料在混酸体系中的腐蚀行为及其表面形貌。

1 实验

烧结 NdFeB 永磁材料的成分(质量分数)为: 26.3% Nd, 64.38% Fe, 6.46% B, 2.86% Co+Pr+Al。

混酸溶液为: 15mL/L HNO₃+ 12mL/L HF

采用 PGSTAT30 型 Autolab 电化学工作站对腐蚀体系进行电化学性能测试。测量体系采用三电极体系: 工作电极为平面电极,其表面积为 1cm²; 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极; 铂电极(Pt)为辅助电极,其规格为 2cm×1.7cm。

采用扫描电镜(QUANTA-200)观察烧结 NdFeB 合金腐蚀前后的表面形貌,能谱仪(INCA-EDS)分析元素组成。

2 结果与讨论

2.1 试样在混酸溶液中的 $E-t$, Tafel, EIS 曲线

图 1 是烧结 NdFeB 合金在混酸溶液中的 $E-t$ 曲线。由图 1 可知,烧结 NdFeB 合金在混酸溶液中的初始阶段处于活化溶解状态,随着腐蚀产物的生成并吸附在磁体表面,磁体的电极电位呈现上升趋势,这一阶段,腐蚀产物处于吸附脱附的竞争状态,最后腐蚀产物瞬间完全脱附,电极电位达到稳定。

图 2 是烧结 NdFeB 合金在混酸溶液中的 Tafel 曲线(测试扫描速率为 0.005V/s)。

由图 2 得出烧结 NdFeB 合金在混酸溶液中的自腐蚀电位、自腐蚀速率见表 1。

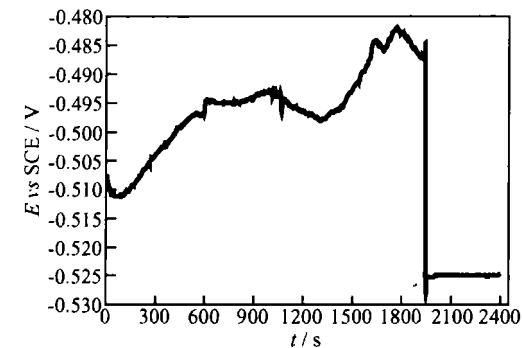


图 1 烧结 NdFeB 合金在混酸溶液中的 E-t 曲线

Fig.1 E-t curve of sintered NdFeB alloy in mixing solution

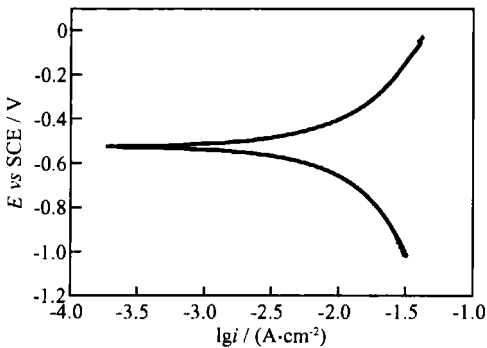


图 2 烧结 NdFeB 合金在混酸溶液中的 Tafel 曲线

Fig.2 Tafel curve of sintered NdFeB alloy in mixing solution

表 1 烧结 NdFeB 合金在混酸溶液中的电化学腐蚀参数
Table 1 Electrochemical parameters of sintered NdFeB alloy in mixing solution

Testing system	Corrosion potential (E vs SCE/ V)	Corrosion rate/ (mm · a ⁻¹)
15mL/L HNO ₃ + 12m L/L HF	- 0.532	26.953

图 3 是烧结 NdFeB 合金在自腐蚀电位下的交流阻抗谱(EIS)。交流信号的参数为: 频率范围 0.01Hz ~ 100kHz; 幅值为 ±10mV。

烧结 NdFeB 合金在混酸溶液中的 Nyquist 图由高频区的容抗弧, 中低频区的容抗弧和低频区的感抗弧组成, 具有三个时间常数。在浓差极化可以忽略的情况下, 烧结 NdFeB 合金在混酸溶液中的反应速度除了受电极电位的影响外, 至少还受到其它两个状态变量的影响。通常电化学活性产物或反应中间产物的吸、脱附弛豫过程会在阻抗谱上产生附加的感抗^[2]。

表 2 拟合的等效电路元件值

Table 2 Fitting data of EIS of sintered NdFeB alloy in mixing solution

$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_1/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_3/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n	$R_4/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$L_1/(\text{H} \cdot \text{cm}^2)$
- 7.75	14.69	1.051e^{-7}	6.74	8.38e^{-5}	0.7748	16.4	4.684

Note: χ^2 square = 4.9695E-02

由于体系本身的不稳定性和复杂性, 使得实验所测的交流阻抗谱发生弥散效应, 实验 Nyquist 图会发生变形, 对应的等效电路元件中的电容不再是纯电容 C, 而为一常相位角元件 Q, 其表达式为^[2]:

$$Z_Q = (1/Y_0)(j\omega)^{-n} \quad Q = (1/Y_0) \quad 0 < n < 1$$

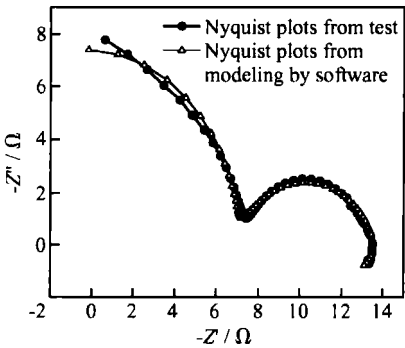


图 3 烧结 NdFeB 合金在混酸溶液中的交流阻抗谱

Fig.3 AC impedance diagrams of sintered NdFeB alloy in mixing solution

式中: Z_Q 表示电极的阻抗; Y_0 为常相位角元件 Q 的导纳; $j = (-1)^{\frac{1}{2}}$; ω 为角频率。n 是表示弥散系数大小的指数, Y_0 和 n 均为常数, 其大小与电极的表面状态和电活性物质的性质有关, 如粗糙度、多孔性、材料的多晶性、颗粒大小的分布等。n 值越小, 弥散效应越大。

图 4 是烧结 NdFeB 合金电极在混酸溶液中的等效电路。其中 R_1 是溶液电阻; C_1 和 R_2 分别代表电极表面 Nd 和 Fe 的氧化物的膜电容和膜电阻; R_3 是电荷转移的极化电阻; Q_1 是电极反应的常相位元件; R_4 是中间产物脱附的电阻; L_1 是等效电感^[3-6]。表 2 为烧结 NdFeB 合金在混酸溶液中的阻抗谱拟合结果。

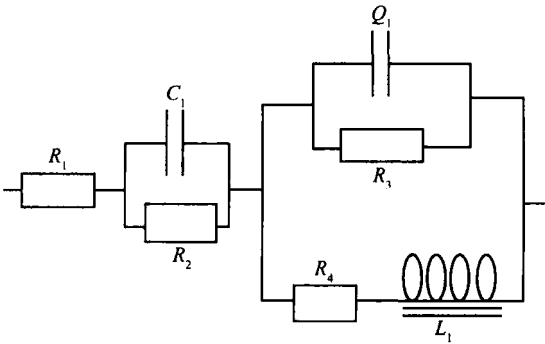
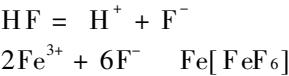


图 4 烧结 NdFeB 合金在混酸中的交流阻抗谱的等效电路

Fig.4 The equivalent circuit of sintered NdFeB alloy in mixing solution

低浓度的 HF 比盐酸、柠檬酸、硫酸等具有更强的溶解氧化铁的能力, 主要是依靠 F⁻ 的作用。HF 与磁性氧化铁接触, 先进行氟-氧交换, 继而进行 F⁻ 的络合, 使氧化铁溶解。由于 F⁻ 具有一对孤电子, 很容易添入以 Fe³⁺ 为中心离子的空的价电子轨道中, 形成 6 个配价键的络合物, 即铁-铁-冰晶石, 从而使氧化铁溶解。反应式为:



因此, 可以认为烧结 NdFeB 合金在混酸中的腐蚀过程为: 腐蚀初期, 溶液中的反应粒子(主要为 F⁻) 穿透由氧化钕、氧化铁等氧化物构成的双电层, 当反应粒子到达合金基体后, 氟离子与铁离子反应生成氟铁络合物, 由于腐蚀产物在反应初期的吸附速率大于其脱附速率, 导致电极表面形成一层吸附膜, 随着吸附率的提高, 脱附速率逐渐增大, 直至吸附-脱附反应达到平衡。

2.2 试样腐蚀前后的表面形貌与组织成分

对烧结 NdFeB 合金在 0.1M HCl 溶液和混酸溶液中腐蚀后的表面形貌及组成进行了对比, 腐蚀前烧结 NdFeB 合金的表面形貌如图 5 所示, 由图 5 可知, 富钕晶间相呈网状分布于主相晶粒上。表 3 为烧结 NdFeB 合金、合金基体相与富钕相的元素组成。由于实验采用的烧结 NdFeB 合金试样中的 B 含量较少, INCA-EDS 型电子能谱仪未能分析出合金中 B 元素的含量。

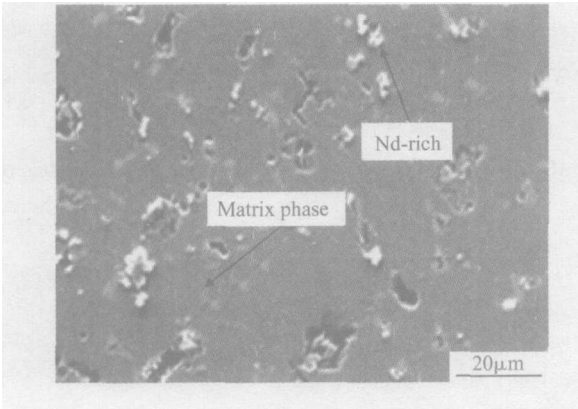


图 5 烧结 NdFeB 合金的微观组织

Fig. 5 SEM micrograph of sintered NdFeB alloy

图 6 是烧结 NdFeB 合金被 0.1M HCl 溶液腐蚀后的表面形貌, 表 4 是合金腐蚀后的元素组成(对磁体进行面扫分析)。

对比图 5 与图 6, 可知烧结 NdFeB 合金被 0.1M HCl 溶液腐蚀后, 富钕相已消失, 说明合金在 0.1M HCl 溶液中发生的不是均匀腐蚀, 而是富钕相优先腐

蚀。随着富钕晶间相的消失, 部分基体相晶粒也从基体脱落, 从而导致基体主相晶粒间存在着大量的腐蚀坑。夹杂在主相晶粒中的富钕相的热力学活性很大, 具有较高的腐蚀倾向性, 在发生腐蚀的时候, 从主相中优先腐蚀, 从而在主相晶粒上形成“腐蚀点”和“腐蚀坑”。在富钕相优先腐蚀后, 主相发生了均匀腐蚀, 晶粒边角溶解, 表面变得光滑。

表 3 实验用烧结 NdFeB 合金、合金基体相与富钕相的元素质量分数

Table 3 Elemental mass fraction of sintered NdFeB alloy, the main phase and Nd rich phase of sintered NdFeB alloy

Element	NdFeB alloy/ %	Main phase/ %	Nd rich phase/ %
Fe	66.38	72.66	35.87
Nd	27.8	23.15	39.41
Co	2.39	2.81	1.48
Pr	-	-	7.84
Al	0.47	0.93	-
O	2.96	0.45	15.4

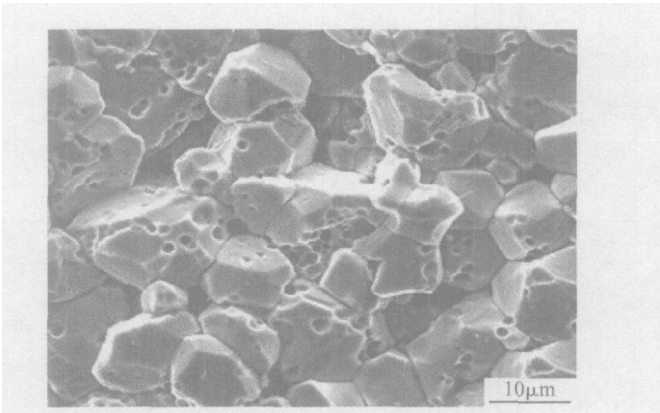


图 6 烧结 NdFeB 合金被 0.1M HCl 腐蚀后的表面形貌

Fig. 6 Surface micrograph of sintered NdFeB alloy after corrosion in 0.1M HCl

参照表 3, 由表 4 可知: 酸洗过后试样的元素组成与未腐蚀试样的主相成分相似, 只是氧和钕的成分稍微有所增加, 故可认为烧结 NdFeB 合金经 0.1M HCl 溶液腐蚀后, 只剩下基体相, 富钕相已被完全腐蚀。

表 4 经 0.1M HCl 腐蚀后的 NdFeB 合金的元素质量分数

Table 4 Elemental mass fraction of sintered NdFeB alloy after corrosion in 0.1M HCl

Element	Fe	Nd	O	Co	Pr	Al
Mass fraction/ %	72.32	25.10	2.58	-	-	-

图 7 是烧结 NdFeB 合金经混酸腐蚀后的表面形貌,表 5 是合金腐蚀后的元素组成。

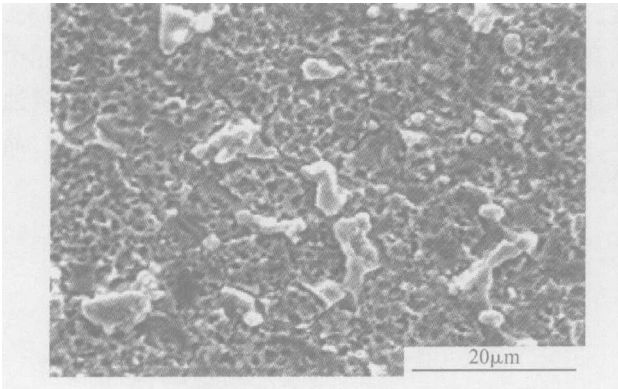


图 7 烧结 NdFeB 合金经混酸腐蚀后的表面形貌
Fig. 7 Surface micrography of sintered NdFeB alloy after corrosion in mixing solution

由图 7 可知,经混酸腐蚀后,富钕晶间相仍呈网状分布于主相晶粒边界,而主相却发生了较严重的腐蚀。结合图 7,表 5 可知,在混酸溶液中,主要是基体相与富钕相中的元素 Fe 含量减少了,而其它元素的含量基本不变。这说明在混酸溶液中,烧结 NdFeB 合金的腐蚀可看作是基体相与富钕相的全面腐蚀。

表 5 经混酸腐蚀后的 NdFeB 合金、合金主相与富钕相的元素质量分数

Table 5 Elemental mass fraction of sintered NdFeB alloy, the main phase and Nd rich phase of sintered NdFeB alloy after corrosion in mixing solution

Element	NdFeB alloy/ %	Main phase/ %	Nd rich phase/ %
Fe	57. 75	66. 32	4. 36
Nd	31. 93	26. 69	63. 87
Co	2. 59	2. 62	-
Pr	1. 75	-	13. 59
Al	0. 83	0. 85	-
O	5. 15	3. 53	18. 17

图 8 是图 7 的局部区域放大图,图中方框内的元素成分分析结果见表 6。

由图 8,表 6 可知,在混酸溶液中,烧结 NdFeB 合金表面吸附了一层含氟的化合物,虽然该化合物能阻碍腐蚀介质进一步腐蚀基体,但它不能完整地吸附在基体表面。这与阻抗谱提供的腐蚀过程信息吻合。

表 6 图 8 所示方框内的元素原子分数

Table 6 Elemental atom fraction in the block plan of fig. 8

Element	Fe	Nd	Co	Al	O	F
Atom fraction/ %	42. 87	15. 67	1. 65	3. 13	18. 79	17. 89

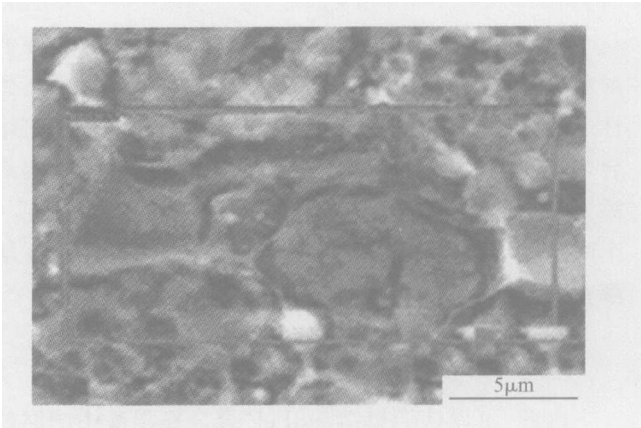


图 8 图 7 的局部区域放大形貌
Fig. 8 Damage micrograph of the local area of fig. 7

3 结论

- (1) 烧结 NdFeB 合金在 HNO₃ 与 HF 的混合酸洗液中的腐蚀主要以基体相和富钕相中的 Fe 元素为主;腐蚀产物中含有氟化物,该产物在腐蚀初期能够吸附在基体表面,起到一定的缓蚀作用,但随着进一步的腐蚀,该产物将脱离基材表面,失去保护作用。
- (2) 在 HNO₃ 与 HF 的混合酸洗液中,合金的腐蚀形貌接近于均匀腐蚀,富钕相仍呈网状分布于主相晶粒边界。而在含 HCl 的溶液中,合金的富钕相基本完全溶解,主相晶粒之间的结合界面消失,主相晶粒从合金基体中脱落。

参考文献

[1] 周寿增,董清飞. 超强永磁体-稀土铁系永磁材料[M]. 北京:冶金工业出版社,2004.

[2] 曹楚南,张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京:科学出版社,2002.

[3] MANSFELD F J. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings [J]. Appl Electrochem, 1995, 25(3): 187- 202.

[4] BURSTEIN G T, SASAKI K. The birth of corrosion pits as stimulate by slurry erosion [J]. Corrosion Science, 2000, 42(5): 841- 860.

[5] 姜胜利,郑玉贵. 空蚀孕育期前后 316L 不锈钢的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(4): 139- 141.

[6] CONWAY B E, BOCKRIS J M, WHITE R E, et al. Modern aspects of electrochemistry, electrochemical impedance spectroscopy and its applications[M]. New York: Kluwer Academic Publishers, 1999. 143- 248.

收稿日期: 2006-03-02; 修订日期: 2006-07-20

作者简介: 赵晴(1957-),女,教授,工学学士,主要研究方向:电沉积及有色金属转化膜制备,联系地址:江西省南昌市上海路 173 号南昌航空工业学院材料学院(330034)。