

模拟海洋大气环境中 NdFeB(M35) 初期腐蚀行为特征

李春玲, 马元泰, 李 瑛*, 王福会

(中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 研究模拟海洋大气环境中 NdFeB(M35)初期的腐蚀行为. SEM 观察表明,该材料初期腐蚀阶段,表面腐蚀过程存在 3 种代表性类型:I)液滴同时覆盖富 Nd 相和磁性相,富 Nd 相先发生腐蚀;II)液滴覆盖磁性相,磁性相腐蚀沿晶界扩展;III)液滴在缺陷附近形成,腐蚀沿缺陷扩展. 时间延长,局部腐蚀区相互连接,整体呈现晶界和富 Nd 相先行腐蚀,磁性相腐蚀相随其后. EDS 分析给出腐蚀表面 Na、Cl 元素的分布,从而明确了腐蚀微电池的形成及腐蚀微电池点位变化是 NdFeB(M35)腐蚀的外因.

关键词: NdFeB(M35); 模拟海洋大气; 原位观察

中图分类号: TG172.3

文献标识码: A

稀土永磁合金 NdFeB 具有良好的磁学性能,广泛应用于电子、机电、仪表和医疗等领域^[1],但 NdFeB 的耐腐蚀性差,限制了其广泛应用.

有关 NdFeB 的腐蚀研究国内外已有大量报道. Schultz 等^[2]研究了 NdFeB 永磁材料在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的腐蚀行为,证实了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (磁性相), $\text{Nd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (富 B 相)和 Nd_4Fe (富 Nd 相)三相的腐蚀速率存在差异,依次为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (磁性相) < NdFe_4B_4 (富 B 相) < Nd_4Fe (富 Nd 相). El-Moneim 等^[3]指出, NdFeB 磁体腐蚀主要源于晶间腐蚀,主相晶界点位的富 B 相和富 Nd 相相对于磁性相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 乃为阳极,故而先行发生腐蚀. 同时,富 Nd 相的腐蚀导致磁性相晶粒脱落,最终引起合金的整体腐蚀.

至今,大量研究多集中在 NdFeB 永磁材料于溶液中的腐蚀,但该材料经常使用于大气环境,与溶液相比,其腐蚀行为必有较大差异. 而在众多的大气环境中,海洋大气环境侵蚀性更强,不言而喻,研究 NdFeB 在大气中的腐蚀行为更有实际意义. 据此,本文着重探讨了 NdFeB 在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为,以及该材料在如此苛刻的腐蚀环境中的腐蚀机制,旨在为拓宽 NdFeB 的应用

提供理论依据.

1 实验方法

1.1 样 品

商用 NdFeB(M35)块体. 切取(15 mm × 15 mm × 2 mm)的片状试样,并用不同型号的砂纸打磨至光亮,经丙酮、酒精清洗后存放在干燥器中备用.

1.2 环境模拟

使用 TW-1000 气凝胶喷雾器在 NdFeB(M35)表面沉积 NaCl 颗粒模拟海洋大气环境中的 NaCl 气凝胶,NaCl 沉积后的样品表面形貌如图 1 所示. 将样品平放在大气模拟室中,通入干燥空气与 100% RH 空气的混合气获得相对湿度为 80% RH 的模拟环境,模拟室温度控制在 $22 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.3 测试方法

使用场发射扫描电镜(SEM/FEI Inspect F)原位观察不同腐蚀点于腐蚀前后及去除腐蚀产物后的表面形貌;用扫描电镜自带的 X-射线能谱(EDS)(Oxford INCA X-Max)测定腐蚀表面元素分布,加速电压为 25 keV.

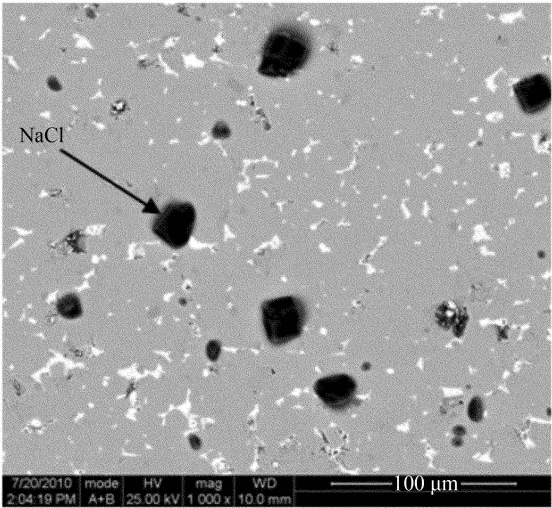


图 1 沉积 NaCl 的 NdFeB(M35) 的场发射扫描电镜照片
Fig.1 The SEM-BSE image of the NaCl deposited NdFeB(M35)

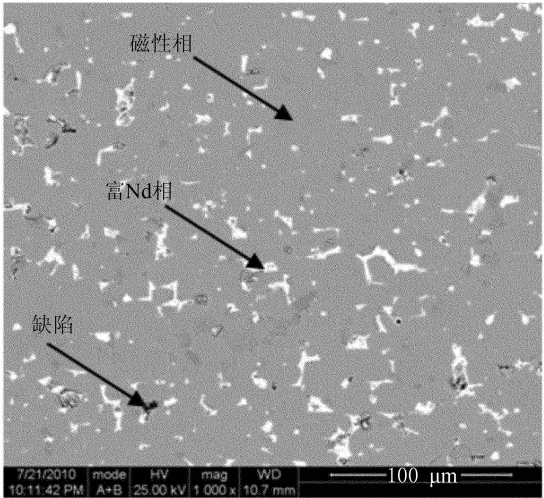


图 2 NdFeB(M35)场发射扫描电镜(SEM-BSE)照片
Fig.2 The SEM-BSE image of the NdFeB(M35)

2 实验结果与讨论

2.1 NdFeB(M35) 组织结构

图 2 示出 NdFeB(M35) 的扫描电镜照片. 可以看出, NdFeB(M35) 主要由浅灰色的磁性相 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) 和白色的富 Nd 相 (Nd_4Fe 、 NdO_x) 构成. 此外, 该材料尚存在大量的组织缺陷. 文献曾报道 NdFeB 当中还存在富 B 相 ($\text{Nd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$), 但因其含量极少 ($< 2\%$) 而难以分辨.

2.2 NdFeB(M35) 初期大气腐蚀起始阶段

腐蚀是使用环境与材料相互作用的结果, 以下从环境与材料两个角度出发分析 NdFeB(M35) 起始阶段的腐蚀行为规律.

1) 环境因素

在海洋性大气环境中, NaCl 作为主要的侵蚀性粒子对材料的腐蚀起着决定性作用. 沉降在材料表面的 NaCl 颗粒吸附空气中的水分, 形成椭圆形的液滴, 液滴中心与边缘存在氧浓度差异, 构成氧浓差电池, 液滴的边缘为阴极区, 中间为阳极区^[4-5]. 由于 NaCl 颗粒呈非选择分布状态, 从而液滴的分布也是非选择性的, 即材料表面可形成大量非选择性分布的腐蚀微电池, 这是在模拟海洋性大气环境中材料发生电化学腐蚀的外在因素.

图 3 示出 NdFeB(M35) 在模拟海洋性大气环境中腐蚀 10 min 表面 Na、Cl 元素分布. 表明 Cl 元素分布在腐蚀产物的点位, Na 元素分布在腐蚀产

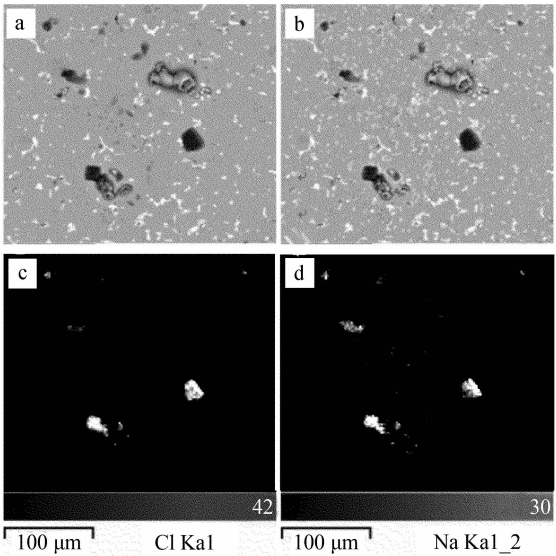


图 3 NdFeB(M35) 在模拟海洋大气中腐蚀 10 min 表面扫描电镜(SEM) 照片和 X-射线能谱(EDS) 元素分布图

Fig.3 The SEM image(a) and EDS maps(b,c,d) of Nd-FeB(M35) after corrosion in a simulated marine environment for 10 min
a. the surface morphology; b. the EDS map of elements Na and Cl; c. the EDS map of the element Na; d. the EDS map of the element Cl

物周围区域. 其元素分布体现了腐蚀微电池的影响, 在电场作用下 Na^+ 向阴极区迁移, Cl^- 向阳极区移动. 由此可知, 腐蚀起始阶段, 该材料表面的 NaCl 颗粒溶解, 形成了以腐蚀产物为中心的腐蚀微电池, 腐蚀产物区为阳极, 腐蚀产物周围的区域

为阴极.

2) 腐蚀产物

NdFeB(M35) 主要由磁性相和富 Nd 相构成, 也存在大量的组织缺陷, 这种结构差异使得 NdFeB 在大气腐蚀起始阶段呈现出不同的腐蚀特征. Nd-FeB(M35) 腐蚀 10 min 后其表面存在 3 种具有代表性的类型:

类型 I. 图 4 示明, 腐蚀产物的形成点位覆盖了磁性相与富 Nd 相 (a, b), 去除腐蚀产物后 (c, d), 可以看出富 Nd 相腐蚀而磁性相没有发生变化. 环境因素讨论已知腐蚀微电池涵盖于腐蚀产物及其周围的区域, 那么 NaCl 溶解后液滴当覆盖于磁性相与富 Nd 相两相. 在此情况下, 因 Nd 元素具有较高的电化学活性, 所以富 Nd 相在电偶作用下先行发生腐蚀.

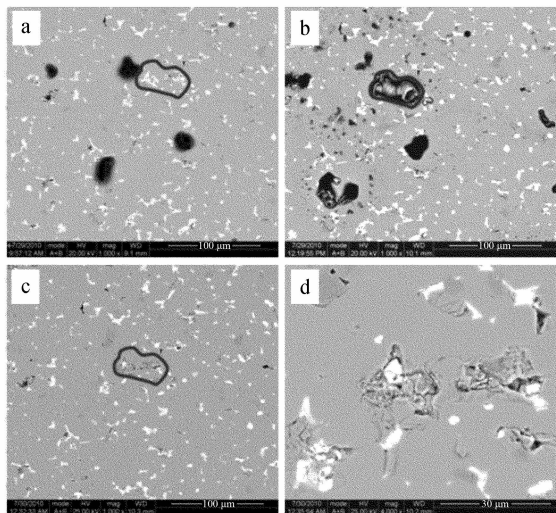


图 4 NdFeB(M35) 在模拟海洋大气中腐蚀 (type I) 10 min 的场发射扫描电镜照片

a. 基体, b. 腐蚀后, c. 去腐蚀产物, d. 腐蚀区放大

Fig. 4 Surface morphologies of the NdFeB after exposure to simulated marine environment (type I) for 10 min
a. substrate, b. after corrosion, c. after corrosion product removed, d. enlarged corrosion position

类型 II. 由图 5 可见, 腐蚀产物在磁性相的点位形成 (a, b), 去除腐蚀产物后 (c, d), 腐蚀沿晶界发展. 在类型 I 中, 液滴覆盖磁性相与富 Nd 相, 富 Nd 相因高的电化学活性先腐蚀, 而在类型 II 中, NaCl 颗粒溶解后, 形成的腐蚀微电池仅覆盖在磁性相上, 在没有富 Nd 相的影响下, 腐蚀仅发生于磁性相内部. 液滴覆盖磁性相后, 由于晶界处的原

子排列由一个取向过渡到另一个取向, 晶界点位更易于成为阳极中心, 故腐蚀沿晶界发展.

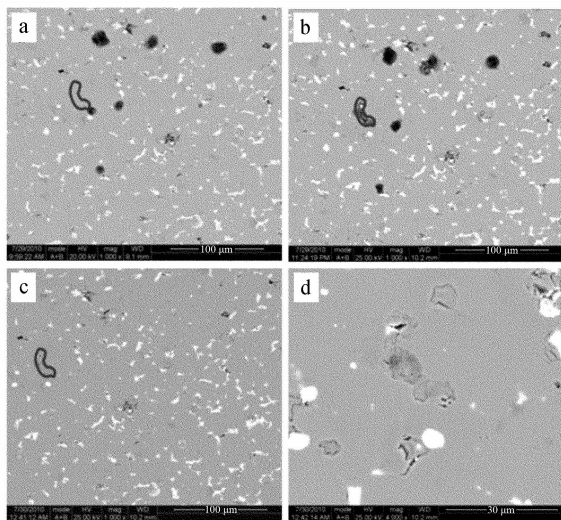


图 5 NdFeB(M35) 在模拟海洋大气中腐蚀 (type II) 10 min 的场发射扫描电镜照片

a. 基体, b. 腐蚀后, c. 去腐蚀产物, d. 腐蚀区放大

Fig. 5 Surface morphologies of the NdFeB after exposure to simulated marine environment (type II) for 10 min
a. substrate, b. after corrosion, c. after corrosion product removed, d. enlarged corrosion position

类型 III. 由图 6 可见, 腐蚀产物的形成点位在缺陷处 (a, b), 去除腐蚀产物后 (c, d), 腐蚀沿缺陷向外扩散蔓延. 这是由于 NdFeB(M35) 存在着大量的组织缺陷, 水分子极易于该点吸附形成液滴或液膜. 缺陷内部与边缘存在氧的浓度差, 构成了氧浓差电池, 缺陷内部的氧浓度较低成为阳极区, 其边缘为阴极区, 从而使腐蚀沿缺陷向外延伸.

2.3 NdFeB(M35) 初期大气腐蚀发展过程

同上, 考虑以下两方面影响因素:

1) 环境因素

图 7 示出 NdFeB(M35) 在模拟海洋大气中经腐蚀 1 h 后, 其表面 Na、Cl 元素的面扫描分析结果. 表明, Cl 元素主要分布在腐蚀产物的点位, Na 元素围绕 Cl 元素分布, 另在部分腐蚀产物的点位上也检测出 Na 元素的存在. 将它与腐蚀 10 min 的 NdFeB(M35) 表面元素分布对比可知: 腐蚀 1 h 后, Na^+ 已经从腐蚀产物的周边向腐蚀产物区迁移. 然而, 在电场的作用下, Na^+ 应当移向阴极, 但此际在腐蚀产物区却有 Na 元素之存在, 说明该 NdFeB(M35) 表面已有一部分原先的阳极区 (腐蚀产物

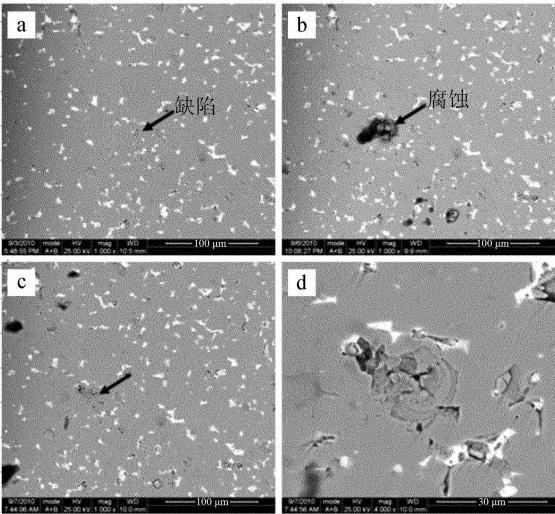


图 6 NdFeB(M35) 在模拟海洋大气中腐蚀(type III) 10 min 的场发射扫描电镜照片

a. 基体, b. 腐蚀后, c. 去腐蚀产物, d. 腐蚀区放大
Fig. 6 Surface morphologies of the NdFeB after exposure to marine simulated environment (type III) for 10 min
a. substrate, b. after corrosion, c. after corrosion product removed, d. enlarged corrosion position

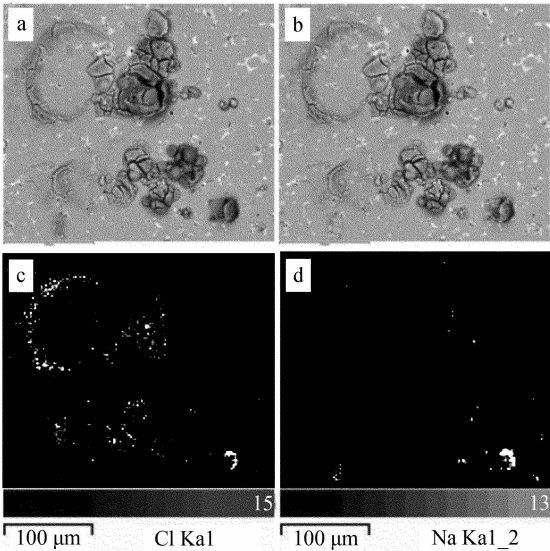


图 7 NdFeB(M35) 在模拟海洋大气中腐蚀 1 h 表面扫描电镜(SEM) 照片和 X-射线能谱(EDS) 元素分布图

a. the surface morphology, b. the EDS map of elements Na and Cl, c. the EDS map of the elements Na, d. the EDS map of the element Cl
Fig. 7 The SEM image(a) and EDS maps(b,c,d) of NdFeB(M35) after corrosion in a simulated marine environment for 1 h

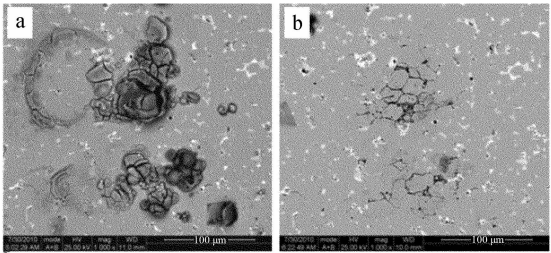


图 8 NdFeB(M35) 在模拟海洋大气中腐蚀 1 h 后表面形貌

a. 腐蚀后, b. 去腐蚀产物
Fig. 8 Surface morphologies of the NdFeB after exposure to simulated marine environment for 1 h
a. after corrosion, b. after corrosion product removed

区) 转变成新的阴极区, 同时在表面的其它部分不断地形成新的阳极区. 如此对应的腐蚀微电池点位也跟随着变化, 导致腐蚀的延续.

2) 腐蚀产物

图 8 表明, 在模拟海洋大气中腐蚀 1 h 后的 NdFeB(M35) 表面局部腐蚀区域出现相互连接. 去除腐蚀产物后, 显然其晶界和富 Nd 相已几乎完全腐蚀, 但磁性相晶粒基本保存完好. 由此推知, Nd-Fe-B(M35) 于腐蚀初期当在晶界和富 Nd 相处最先发生腐蚀, 其后才导致磁性相发生腐蚀.

3 结 论

在模拟海洋大气腐蚀环境的初期阶段, NdFeB(M35) 表面产生非选择性分布的腐蚀微电池以及材料独特的结构使这种材料出现不同类型的局部腐蚀. 随着暴露时间的延长, NdFeB(M35) 表面形成了新的阴阳极区, 腐蚀不断扩展, 腐蚀过程中晶界与富 Nd 相最先腐蚀, 之后磁性相发生腐蚀.

参考文献(References):

[1] Rodewald W, Wall B, Katter M. Top Nd-Fe-B magnets with greater than 56 MGOe energy density and 9.8 kOe coercivity[J]. IEEE Trans Magn, 2002, 38: 2955-2957.
[2] Schultz L, El-Aziz A M, Barkleit G, et al. Corrosion behaviour of Nd-Fe-B permanent magnetic alloys[J]. Mater Sci & Eng A, 1999, 267: 307-313.
[3] El-Moneim A A. Passivity and its breakdown of sintered NdFeB-based magnets in chloride containing solution [J]. Corros Sci, 2004, 46: 2517-2532.
[4] Chen C, Breslin C B, Mansfield F. Scanning Kelvin probe analysis of the potential distribution under small drops of

electrolyte[J]. Mater Corros, 1998, 49: 569-575.

corrosion of iron [J]. J Electrochem Soc, 2004, 151:

[5] Weissenrieder J, Leygral C. In situ studies of filiform

165-171.

Initial Stage of Atmospheric Corrosion of NdFeB (M35) in A Simulated Marine Atmosphere

LI Chun-ling, MA Yuan-tai, LI Ying^{*}, WANG Fu-hui

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: This study detailed the atmospheric corrosion behaviour of sintered NdFeB (M35) in a simulated marine atmosphere with 80% relative humidity (RH). The dissolution and subsequent reaction of NaCl particles cause the attack of NdFeB. The corrosion presented three representative types; if the electrolyte covered magnetic phase and Nd-rich phase, the Nd-rich phase was corroded firstly due to galvanic effect; if the electrolyte covered magnetic phase, magnetic phase was corroded along the grain boundary; if the electrolyte located near the position of defects, corrosion progressed along with the defect because of low concentration of oxygen inside the defect. With corrosion progressing, local corrosion areas were mutually connected, with Nd-rich phase and grain boundary being corroded first, magnetic phase was corroded subsequently.

Key words: NdFeB (M35); simulated marine atmosphere; in-situ observation