

# NdFeB 磁体组成相的电化学腐蚀行为

谢发勤 郜 涛 邹光荣  
(西北工业大学民航工程学院 西安 710072)

**摘要** 研究了电解质溶液中, NdFeB 磁体 3 个组成相(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B、Nd - rich 和 Nd<sub>1.1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>)的腐蚀电位、极化特性等电化学行为. 结果表明: 3 个组成相在不同的腐蚀介质中表现出不同的腐蚀规律, 组成相之间的电偶电池效应加速了 NdFeB 磁体的“相选择性腐蚀”过程.

**关键词** NdFeB 磁体 组成相 电化学腐蚀

**中图分类号** TG171 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)05-0260-03

## ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOR OF COMPONENT PHASES OF NdFeB MAGNET

XIE Faqin, GAO Tao, ZOU Guangrong

(Civil Aviation Engineering College, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

**ABSTRACT** The NdFeB magnet is mainly composed of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, the main phase, Nd - rich phase and B - rich phase. In this paper, the electrochemical behaviors of these phases, such as the corrosion potential and the polarization specific property, are studied in different electrolytical solutions. It is shown that the corrosion mechanism of three phases in different corrosion media is different. The galvanic corrosion between the phases accelerates the phase - selective corrosion processing of the NdFeB magnet.

**KEY WORDS** NdFeB magnet, composition phases, electrochemical corrosion

在航空领域, 钕铁硼(NdFeB)磁体是制备高性能宽带大功率行波管的关键材料, 对军用器件的高效率、小型化和轻质化十分重要<sup>[1]</sup>. NdFeB 磁体组成相的腐蚀决定了磁体的腐蚀机理和腐蚀形态, 研究其组成相的电化学腐蚀行为, 对诠释 NdFeB 磁体的“相选择性腐蚀”机理<sup>[2]</sup>和磁体表面防护有重要意义.

### 1 实验方法

参照文献<sup>[3,4]</sup>将纯 Fe(99.99 mass %)、纯 Nd(99.9 mass %)、B - Fe 合金(B - 23.98 mass %, Al - 1.78 mass %, 余 Fe), 按照 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相(主相)、Nd<sub>1.1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>相(富 B 相)、Nd - rich 相(富 Nd 相)<sup>[5]</sup>(按 Nd - Fe 二元合金进行配合, 原子比为 4:1)的化学原子比配料, 在工频炉内熔化、凝固得到所需的试样后进行电子显微结构与能谱分析. 结果表明: 3 个组成相的

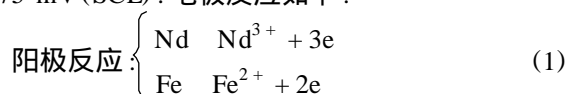
化学成分与配料成份吻合, 其中 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相结构和文献<sup>[6]</sup>一致, 晶粒为明显的柱状晶, 且晶粒内部的磁畴结构清楚; Nd<sub>1.1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> 相的结构比较致密, SEM 照片显示出 Nd<sub>1.1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> 相的“带状”结构; Nd - rich 相表现出较为一致的均匀性, 只是在局部有少量的颗粒状偏析物产生.

采用“三电极”体系, 测量组成相在电解质溶液中的腐蚀电位与时间的变化以及极化曲线. 腐蚀介质用 3.0% HCl、3.5% NaCl 和 3.0% NaOH 的 3 种电解质溶液.

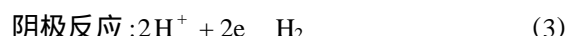
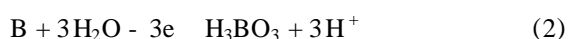
### 2 结果与讨论

#### 2.1 腐蚀电位与腐蚀过程

**2.1.1 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相** 在 3.0% HCl 溶液中, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相表现出明显的均匀腐蚀, 电极电位约为 -475 mV(SCE). 电极反应如下:



阳极过程中, B 元素以 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 形式进入溶液<sup>[7]</sup>:



航空科学基金(00G53068)和航空高校自选课题(98BX1903)资助

收到初稿: 2001-07-17; 收到修改稿: 2001-12-07

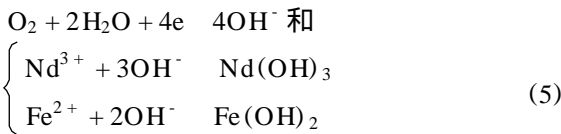
作者简介: 谢发勤, 男, 1962 年出生, 博士, 教授.

Tel: 029-8493957 E-mail: fqxie@nwpu.edu.cn

在 3.5% NaCl 中, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相主要表现为析氢腐蚀, 其次会产生吸氧腐蚀. 电极反应开始时, 析氢反应占主导, 随着电极反应过程的进行, 溶液中氢离子的浓度减小, 氢气的生成速度下降, 在电极/溶液界面上的 OH<sup>-</sup> 离子浓度逐渐增加, 当氢离子浓度下降到某一临界值时, 电极反应转变为吸氧腐蚀, 沉淀物在电极表面的沉积作用占主导, 使 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相的电极电位趋于稳定, 电极电位为 -665 mV (SCE). 这一过程的阴极反应为:



同时还有以下反应存在:



在 3.0% NaOH 中, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相表面没有明显的变化. 阴极反应主要表现为吸氧腐蚀, 见式(5). 此时的电极电位为 -345 mV (SCE). 在电极表面附近, 反应产物 Nd(OH)<sub>3</sub> 和 Fe(OH)<sub>2</sub> 的沉积作用很明显, 改变了电极表面的反应面积, 影响了双电层的结构, 使电位正移, 当电极表面被沉淀物覆盖时, 电极电位趋于稳定, 此时电位值为 -310 mV (SCE).

**2.1.2 Nd<sub>1.1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> 相** Nd<sub>1.1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> 相的腐蚀电位—时间关系与 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相明显不同. Nd<sub>1.1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> 相在 3.0% NaOH 溶液中的腐蚀电位很负, 约为 -884 mV (SCE), 而在 3.0% HCl 溶液中的腐蚀电位却相对较正, 约为 -500 mV (SCE), 腐蚀电位的变化在酸性和碱性溶液中都较平缓; 在 3.5% NaCl 溶液中, 腐蚀电位的稳定值为 -588 mV (SCE). 原因是 Nd<sub>1.1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> 相中含量较高的 B 元素对电极反应和电极表面双电层结构的影响.

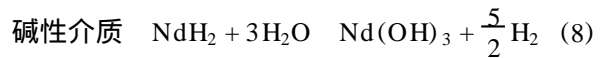
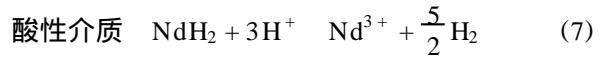
**2.1.3 Nd-rich 相** Nd-rich 相在 3 种腐蚀介质中, 均有明显的气体生成, 电极反应过程为明显的阳极溶解和阴极析氢反应, 如式(1)、(3)所示.

在 3.0% HCl 溶液中, Nd-rich 相发生明显的溶解反应, 同时, 从 Nd-rich 相表面脱落沉淀在电解池底部的 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相颗粒也和酸性溶液反应, 生成气体产物. 腐蚀电位约为 -765 mV (SCE).

在 3.5% NaCl 溶液中, Nd-rich 相的腐蚀电位则有一个较大的“正移”变化, 从开始的 -1288 mV (SCE) 到基本稳定的 -1143 mV (SCE). 在这个电极过程中, 不仅有 Nd 元素和 Fe 元素的阳极溶解, 同时也包含了 Nd 的吸氢反应过程:



形成的氢化物在酸碱性不同的溶液中会生成不同的产物:



在酸性介质中 H<sup>+</sup> 离子浓度较大的情况下, Nd-rich 相的吸氢和放氢过程对腐蚀的进行是一个“良性的”促进作用; 而在中性介质中, 在 H<sup>+</sup> 离子的浓度较小的情况下, 腐蚀产物的沉淀作用将会对电极表面产生影响, 同时影响吸、放氢过程进行的速度.

在 3.0% NaOH 中, 腐蚀电位从 -868 mV (SCE) 到 -818 mV (SCE) 的“正移”过程表明, 在电极反应的阴极过程中腐蚀反应生成的固体产物对电极表面的影响.

**2.2 腐蚀速度**

在 3.5% NaCl、3.0% HCl 和 3.0% NaOH 溶液中, 组成相的极化曲线如图 1 所示. 根据图中极化曲线的线性段, 通过线性极化法可以计算得到 3 个组成相的电化学腐蚀速度<sup>[7]</sup>, 见表 1. 结合 2.1 的讨论

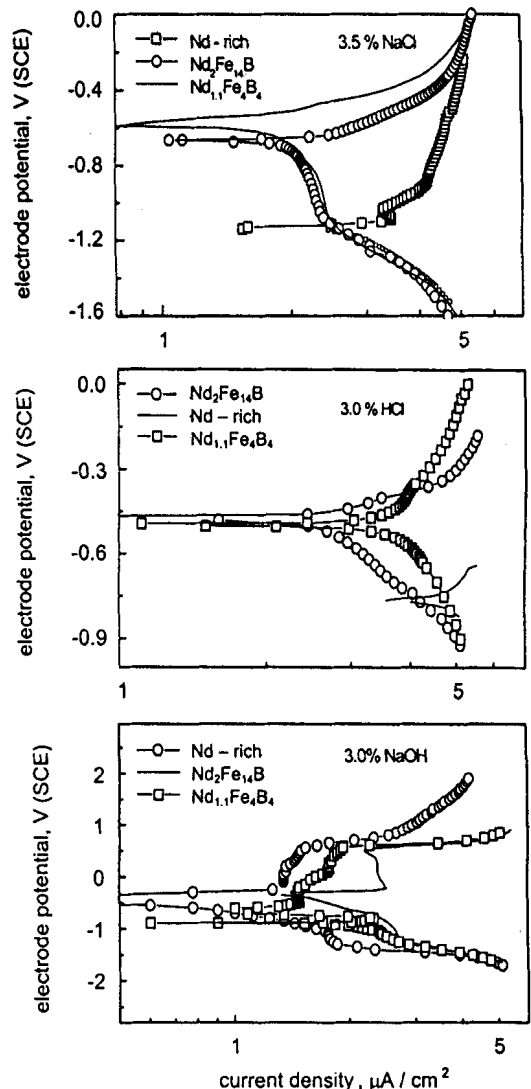


Fig. 1 Polarizing curve of phases of NdFeB magnet

Table 1 Corrosion rate of phases of NdFeB magnet

	3% HCl		3.5% NaCl		3% NaOH	
	Corrosion current	Corrosion rate	Corrosion current	Corrosion rate	Corrosion current	Corrosion rate
	mA/cm <sup>2</sup>	mg/cm <sup>2</sup> ·h	mA/cm <sup>2</sup>	mg/cm <sup>2</sup> ·h	mA/cm <sup>2</sup>	mg/cm <sup>2</sup> ·h
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B phase	0.35	0.383	0.16	0.176	0.04	0.044
Nd <sub>1.1</sub> Fe <sub>4</sub> B <sub>4</sub> phase	6.14	6.729	0.07	0.076	0.06	0.065
Nd - rich phase	40.97	44.900	0.62	0.679	0.09	0.098

可以看出, Nd - rich 相在热力学和动力学上, 都具有比较大的腐蚀趋势, 其在 3.0% HCl、3.5% NaCl 和 3.0% NaOH 溶液中的腐蚀速度明显比 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相的腐蚀速度大, 因此 NdFeB 磁体的腐蚀速度, 很大程度上取决于 Nd - rich 相的腐蚀行为。

### 2.3 电偶效应

实验中选用 3.5% NaCl 溶液作为腐蚀介质, 考察 NdFeB 磁体组成相之间形成电偶电池后的腐蚀行为, 如图 2 所示。Nd - rich 相与 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相、Nd<sub>1.1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> 相组成的电偶电池中, Nd - rich 作为腐蚀电池的阳极, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相和 Nd<sub>1.1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> 相为阴

极, 腐蚀电池的电偶电位与电偶电流分别为 -1.0 V (SCE)、0.24 mA 和 -1.0 V (SCE)、0.18 mA。

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相与 Nd<sub>1.1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> 相组成的电偶电池中, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 和 Nd<sub>1.1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> 的腐蚀电位分别为 -665 mV (SCE) 和 -588 mV (SCE), 两者相差不大, 电偶电流只有几十个微安左右, 可以忽略 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相的腐蚀过程被 Nd<sub>1.1</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> 相的加速作用。

因此, 当 NdFeB 磁体发生电化学腐蚀时, 由于 Nd - rich 相的热力学活性较高, 将发生优先腐蚀, 即“相选择性腐蚀”<sup>[2]</sup>, 同时由于 Nd - rich 相的形态、分布等特点, 加之其体积分数与 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相相比很小, 将形成“大阴极, 小阳极”的电池结构, 在电偶效应的作用下, 分布于晶界的 Nd - rich 相很快被腐蚀掉, 腐蚀进一步向磁体内部延伸, 在磁体表面形成了腐蚀“沟槽”, 显然, Nd - rich 与 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相组成的电偶电池效应, 加速了 NdFeB 磁体的“相选择性腐蚀”过程。但在 Nd - rich 相腐蚀的同时, 磁体表面主相暴露的面积将不断的增加, 主相发生腐蚀的可能性和腐蚀的速度也将变大。

### 3 结论

1 NdFeB 磁体组成相的腐蚀电位在酸性溶液中:  $E_{Nd_2Fe_{14}} > E_{Nd_{1.1}Fe_4B_4} > E_{Nd-rich}$ ; 中性溶液中:  $E_{Nd_{1.1}Fe_4B_4} > E_{Nd_2Fe_{14}} > E_{Nd-rich}$ ; 碱性溶液中:  $E_{Nd_2Fe_{14}} > E_{Nd-rich} > E_{Nd_{1.1}Fe_4B_4}$ 。

2 NdFeB 磁体的腐蚀速度, 很大程度上取决于 Nd - rich 相的腐蚀行为。

3 NdFeB 磁体在 3.5% NaCl 溶液中时, Nd - rich 相首先产生“相选择性腐蚀”, 同时, Nd - rich 与 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相组成的电偶效应, 加速了 NdFeB 磁体的“相选择性腐蚀”进程。

### 参考文献:

- [1] 李凤梅, 钱鑫源, 李金桂. 材料工程, 1998, 181(6): 7
- [2] 谢发勤, 郝涛, 邹光荣. 腐蚀与防护, 2001, 22(9): 381
- [3] H Bala, S Szymura, J J Wystocki. IEEE. Trans. Magn, 1990, 126(5): 2646
- [4] F Herbet J J Croat, W B Yelon. J. Appl. Phys. 1985, 57: 4086
- [5] 周寿增. 稀土永磁材料及其应用. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 357
- [6] 何叶青, 熊科, 高学绪等. 金属学报, 1999, 35(3): 271
- [7] 郝涛. NdFeB 稀土永磁材料腐蚀机理研究. 西安, 西北工业大学硕士学位论文, 2000.

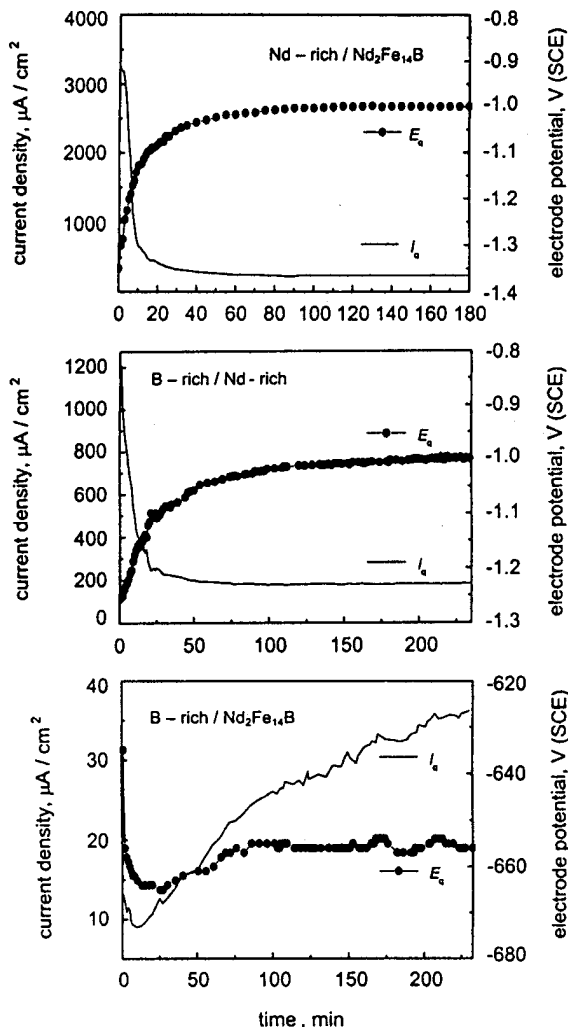


Fig. 2 Galvanic corrosion curve between phases of NdFeB magnet