

Cu₈₅Sn₁₅ 晶界添加对 NdFeB 磁性及抗蚀性的影响

倪俊杰^{1,2}, 王永康², 贾正锋², 王长征², 黄宝旭², 尹贻彬², 周书台³

(1. 山东大学, 山东 济南 250061)

(2. 聊城大学, 山东 聊城 252059)

(3. 山东上达稀土材料有限公司, 山东 冠县 252400)

摘要: 研究了晶界添加 Cu₈₅Sn₁₅ 对 (Pr,Nd)_{12.6}Dy_{0.9}Fe_{ba1}B_{5.9} 磁性和抗腐蚀性影响。结果表明: Cu₈₅Sn₁₅ 添加量为 0.16% (质量分数) 时, 磁体的磁性和抗腐蚀性最强。NdFeB 磁性的增加主要源于材料致密化及晶界相分布均匀化, 优化的组织结构也有利于材料抗腐蚀性的提高, 此外, 掺 Cu₈₅Sn₁₅ 磁体中 (Pr,Nd)₆Fe₁₃Cu 晶界相的出现和富 (Pr, Nd) 相的减少, 减少了晶界区域活化反应通道的形成, 增大了电化学腐蚀过程中电荷迁移阻力, 降低了腐蚀电流密度, 增加了材料的腐蚀抗力。

关键词: NdFeB; 磁性; 腐蚀; 组织结构

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2111-05

烧结钕铁硼(NdFeB)被广泛用于电子信息、电机工程、航空航天等领域, 是国家重点发展的稀土永磁材料^[1-4]。磁体的物化特性与其微观结构相关, NdFeB 由铁磁性的 Nd₂Fe₁₄B 主相和分布在晶界区域的富 Nd 相构成, 后者熔点低, 为非磁性相, 它既能促进磁体液相烧结的致密化进程, 又能隔离相邻的主相。然而, 实际中富 Nd 相却难以沿 Nd₂Fe₁₄B 主相边界均匀分布, 使磁体内禀矫顽力(H_c)的实际值远低于理论值; 此外, 富 Nd 相较主相电位低, 磁体内部易形成原电池, 导致 NdFeB 在介质环境中易于发生晶界腐蚀^[5-7]。这些问题制约了 NdFeB 发展, 受到产学研工作者的关注。

为解决上述问题, 需要提高 NdFeB 中富 Nd 相的化学稳定性并优化其沿晶分布状况, 其实现途径通常为材料合金化。合金化元素包括 Al、Nb、Co、Pb、Cu、Zn、Ga 等^[8-13], 它们可采用合金熔炼和晶界添加的方式加入, 其中晶界添加方式可以减少甚至避免合金元素在磁体主相中的分布, 这不仅弱化(或消除)合金元素对材料的磁稀释效应, 还强化了 NdFeB 抗腐蚀性的效果, 已成为提高 NdFeB 抗蚀性和矫顽力的重要途径。根据 Tomashov 的腐蚀理论^[14], Cu 或 Sn 因具有高腐蚀电位能够提升磁体的抗蚀性, 同时加入还会因协同效应较单一元素更有利于材料性能的改善。据此, 结合 Cu₈₅Sn₁₅ 合金熔点(586 °C)低且适量添加有利于

NdFeB 液相烧结的实际, 本实验拟通过混合 Cu₈₅Sn₁₅/NdFeB 合金粉, 实现 Cu/Sn 晶界添加提高磁体物化性能的目标, 研究磁性和抗腐蚀性随 Cu₈₅Sn₁₅ 添加量的变化规律。

1 实验

将 Fe、Cu、Sn、Pr_{22.5}Nd_{77.5}、Fe_{81.4}B_{18.6}、Dy₈₀Fe₂₀ 等, 按 (Pr,Nd)_{12.6}Dy_{0.9}Fe_{ba1}B_{5.9} 和 Cu₈₅Sn₁₅ (at%) 进行配料, 前者用真空感应炉熔炼和甩带工艺制成合金薄带, 后经氢破碎制成粗粉, 再经气流磨制成平均粒度约为 4.5 μm 的磁粉; 后者采用真空熔炼、机械破碎和球磨工艺制成平均粒度约为 3.0 μm 的粉体, 两种粉体在混料机上混合(Cu₈₅Sn₁₅ 添加量范围为 0~0.32%, 质量分数, 下同), 之后在 1.8 T 磁场中取向压制成型。压坯在 ZM-18-16 真空炉中进行烧结和热处理, 烧结温度 1090 °C, 时间 4 h, 热处理采用二级回火模式, 其中一级回火温度 900 °C, 时间 2 h, 二级回火温度 500 °C, 时间 2 h。

磁性测量在 NIM10000H 型永磁测量仪上进行; 电化学测量在 CHI660D 型电化学工作站上进行, 测试体系为三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 工作电极为磁体试样, 腐蚀介质为 0.005 mol/L H₂SO₄ 溶液, 温度 25±0.1 °C, 扫描速率 2

收稿日期: 2015-08-21

基金项目: 中国博士后科学基金(2014M551899); 山东省自然科学基金(ZR2013EMM010); 山东省科技发展计划项目(2014GGX102016); 山东省高等学校科研计划项目(J15LA60)

作者简介: 倪俊杰, 男, 1974 年生, 博士, 讲师, 聊城大学材料科学与工程学院, 山东 聊城 252000, 电话: 0635-8230831, E-mail: nijunjie@luc.edu.cn

mV/s, 阻抗谱测量频率区间为 10^{-2} ~ 10^5 Hz, 振幅 10 mV, 密度测试采用阿基米德排水法。组织在 JSM-5610LV 扫描电镜上进行观察, 利用 EDX 进行微区成分分析。

2 结果与讨论

2.1 磁性和微观组织

图 1 给出了未掺及掺 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 磁体的剩磁 B_r 、内禀矫顽力 iH_c 、最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 和退磁曲线方形度 H_k/iH_c 随 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 添加量的变化规律。可以看出, 磁性指标及方形度呈现先升后降的变化趋势, 添加量为 0.16% 时达到最大值, 与未掺 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 磁体相比, 磁体的 B_r 、 iH_c 、 $(BH)_{\max}$ 和 H_k/iH_c 分别提高了 4.9%、12.2%、9.8%、6.9%; $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 的添加量超过 0.16% 后, 磁性指标及方形度下降, 在 0.24% 处, 磁体的 iH_c ($12.97 \times 80 \text{ kA m}^{-1}$) 低于未掺 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 磁体的内禀矫顽力 ($14.01 \times 80 \text{ kA m}^{-1}$), 进一步增加 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 的数量, 磁体的 $(BH)_{\max}$ 和 H_k/iH_c 也大幅度降低。这表明适量晶界添加 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 能提高 NdFeB 的磁性能。

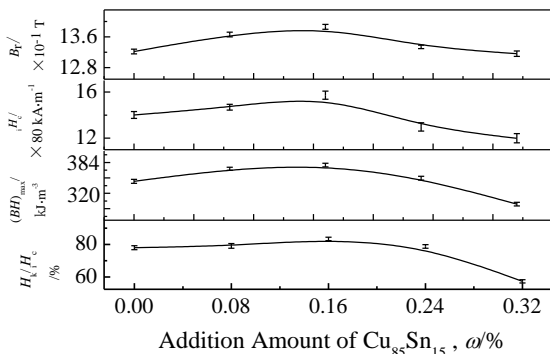


图 1 样品磁性及退磁曲线方形度与 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 添加量之间的关系
Fig.1 Magnetic properties and squareness of samples as a function of $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ addition amount

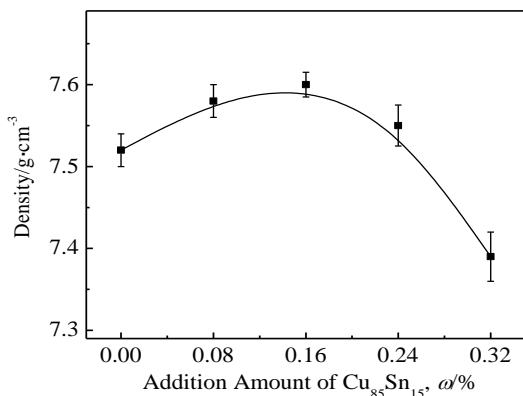


图 2 磁体密度随 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 添加量的变化

Fig.2 Magnet density as a function of $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ addition amount

图 2 给出了磁体密度与 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 添加量之间的关系。在 0~0.16% 范围内, 增加 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 的添加量提高了磁体的密度; 添加量为 0.16% 时, 磁体密度 (7.60 g/cm^3) 最大; 进一步增加 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 的数量, 磁体密度降低; 添加量为 0.32% 时, 磁体密度降至 7.39 g/cm^3 。磁体密度的变化与 Cu/Sn 对材料烧结行为的影响有关。适量添加时, 低熔点的 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 能够降低富 (Pr,Nd) 相的熔点和提高 (Pr,Nd) 液相在主相颗粒表面的润湿性; 而过量的 Cu/Sn 会降低富 (Pr,Nd) 液相在主相颗粒表面的润湿能力, 阻碍了 NdFeB 液相烧结时的传质过程^[15], 最终影响到材料的致密化进程。

图 3 给出了未掺及掺 0.16% 和 0.32% $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 磁

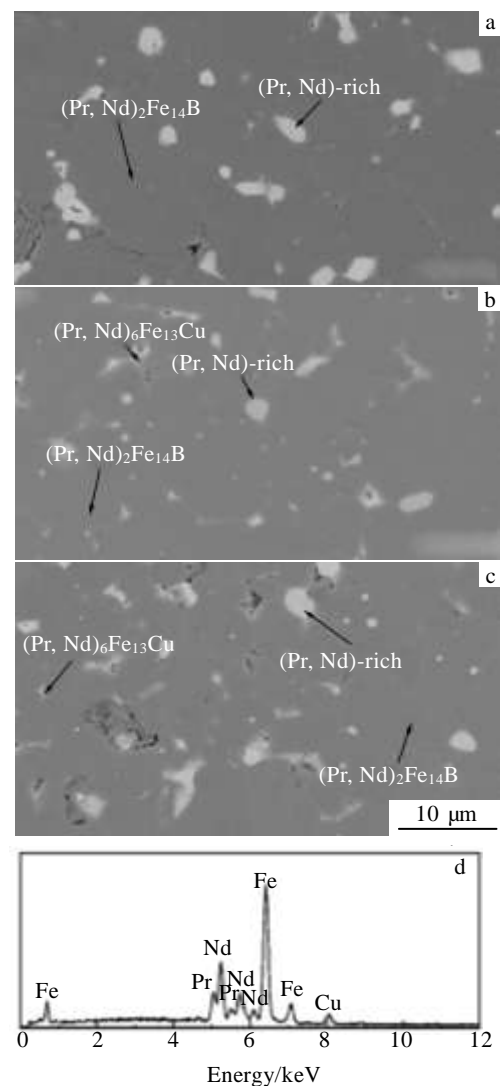


图 3 未掺及掺 0.16% 和 0.32% $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 磁体的扫描背散射照片及 $(\text{Pr,Nd})_6\text{Fe}_{13}\text{Cu}$ 的 EDX 能谱图

Fig.3 SEM back-scattered images of magnets doped with 0% (a), 0.16% (b) and 0.32% $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ (c), and EDX spectrum of $(\text{Pr,Nd})_6\text{Fe}_{13}\text{Cu}$ (d)

体在背散射扫描模式下的微观组织照片。未掺 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 的 $(\text{Pr,Nd})_{12.6}\text{Dy}_{0.9}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_{5.9}$ 由 $(\text{Pr,Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相(暗色区域)和富 (Pr,Nd) 晶界相(亮色区域)组成, 两相的颜色差别在于富 (Pr,Nd) 相较主相的原子质量高; 掺 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 后, 磁体中还出现了 $(\text{Pr,Nd})_6\text{Fe}_{13}\text{Cu}$ (灰色区域), 如图 3d 中 EDX 图谱所示。EDX 分析还表明: 在掺 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 磁体的富 (Pr,Nd) 相中有 Cu/Sn 元素的分布。由图 3a~3c 可知, 掺 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 后磁体的晶界轮廓变得清晰, 添加量为 0.16% 时, 晶界相的团聚现象减弱, 分布在三角晶界接壤处的晶界相尺寸减小, 微孔数量少尺寸小, 这与前述磁体的密度测量结果一致。可见, Cu,Sn 元素的晶界添加对磁体的微观组织结构, 尤其是对晶界相的分布产生了影响, 且作用效果与 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 的添加量有关。

NdFeB 的磁性变化源于 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 晶界添加对磁体密度及微观组织结构的影响。磁性指标中 B_r 与磁体密度密切相关, 由公式(1)^[6]可知, B_r 与磁体密度具有类似的变化趋势, 换言之, B_r 随磁体密度增加而增大, 反之亦然。

$$B_r = A(1-r) \frac{d}{d_0} \cos \theta J_s \quad (1)$$

式中 A 为正向畴的体积分数, r 为非磁性相的体积分数, d 为烧结磁体的实际密度, d_0 为磁体的理论密度, $\cos \theta$ 为晶粒 c 轴方向的取向度, J_s 为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物单晶体的饱和磁极化强度。

$(BH)_{\text{max}}$ 取决于 B_r , 受 H_k/iH_c 影响。观察图 1 可知, H_k/iH_c 和 B_r 呈现先增后降的趋势, 不难理解 $(BH)_{\text{max}}$ 随 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 添加量的增加而先升后降。此外, 掺 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 磁体致密化能够减少反磁化畴形核中心, 有利于 iH_c 的提高; 优化的晶界相分布能够更有效地把相邻的主相颗粒隔离开, 降低它们之间的磁耦合作用, 减少三角晶界接壤处的散磁场。 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 添加量为 0.16% 时磁体致密且其晶界结构最优, 因此 iH_c 最高。

2.2 抗腐蚀性

图 4 给出了未掺和掺 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 磁体在 0.005 mol/L H_2SO_4 溶液中的极化曲线, 它们的腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 i_{corr} 列于表 1。可以看出, 磁体的极化曲线形状相似, 均未出现钝化现象, 添加 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 后磁体的 E_{corr} 增大, i_{corr} 先减后增, 添加 0.16% $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 时, 磁体的腐蚀电流密度($i_{\text{corr}} = 3.400 \text{ mA cm}^{-2}$)最小, 与未掺 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 磁体相比 i_{corr} 下降了 21%。从图 4 还可以看出在阳极腐蚀区域, 掺 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 磁体比未掺样品的电流密度低, 添加量为 0.16% 时, 磁体在 -0.7~-0.4 V 范围内的腐蚀电流密度最低。可见, 晶界添加 Cu/Sn 没有改变 NdFeB 的腐蚀机理, 但却提高了材料的电化学腐蚀抗力。

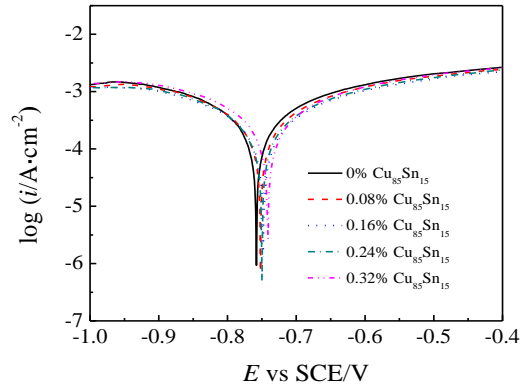


图 4 磁体在 0.005 mol/L H_2SO_4 溶液中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of magnets in 0.005 mol/L H_2SO_4 solution

前述 E_{corr} 随 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 数量少许增加是由于晶界相腐蚀电位升高所致, 与磁体晶界区域中 $(\text{Pr,Nd})_6\text{Fe}_{13}\text{Cu}$ 数量的增加和富 (Pr,Nd) 相的减少有关, 因为 $(\text{Pr,Nd})_6\text{Fe}_{13}\text{Cu}$ 的腐蚀电位较后者高^[6], 且其数量随 Cu,Sn 添加量增加而增多。从热力学上讲, 晶界相腐蚀电位的增大会减低 i_{corr} , 但是 i_{corr} 还受材料的微观组织和密度影响, $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 添加量超过 0.16% 后 i_{corr} 增大, 与磁体密度降低和晶界相团聚有关。这表明在 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 晶界添加对 NdFeB 抗腐蚀性影响中材料结构因素起了主要作用。

为进一步研究晶界相的分布和密度对磁体腐蚀行为的影响机理, 测量了磁体在硫酸溶液中的阻抗谱(见图 5a), 其等效电路如图 5b^[17]所示。图 6 给出了掺 0.16% $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 磁体阻抗谱测量数据与等效电路拟合数据的对比。可以看出, 等效电路很好地与阻抗谱曲线吻合, 能够用于分析阻抗谱。磁体的阻抗谱曲线具有相似形状, 均由高/中频区的容抗弧和低频区的感抗弧组成, 容抗弧的出现说明磁体在酸性介质环境中的电化学腐蚀过程中伴有电荷迁移, 感抗弧的出现是由于 $(\text{MOH})_{\text{ads}}$ ($M = \text{Fe, Pr, Nd}$) 络合物作为中间产物在反应界面上发生吸附/脱附现象而产生的弛豫过程引起的。等效电路中 R_s 为溶液电阻, R_{t1} 为工作电极表

表 1 图 4 中极化曲线的腐蚀电位、电流密度和图 5 中的阻抗值

Table 1 Corrosion potential and current density of polarization curves in Fig.4 and resistance values in Fig.5

$\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ wt/%	E_{corr} /V	i_{corr} / mA cm^{-2}	R_{t1} / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_{t2} / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_L / $\Omega \cdot \text{cm}^2$
0	-0.758	4.306	112.6	38.2	30.3
0.08	-0.752	4.063	118.7	52.3	56.1
0.16	-0.748	3.400	123.6	62.5	73.4
0.24	-0.742	4.132	116.8	48.1	43.9
0.32	-0.739	4.205	113.5	42.6	35.3

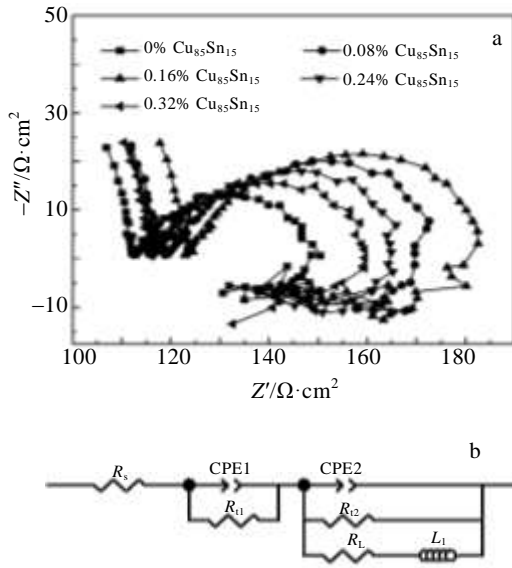


图 5 磁体在 0.005 mol/L H₂SO₄ 中的阻抗谱及其等效电路图
Fig.5 Impedance plots of magnet in 0.005 mol/L H₂SO₄ solution (a) and their equivalent circuit (b)

面 Nd、Fe 的氧化膜电阻， R_{t2} 为电荷传递电阻，CPE 代表电极反应的常相位元件， R_L 为中间产物吸附电阻， L_1 为电感。电路元件 R_{t1} 、 R_{t2} 、 R_L (R_s 可以忽略不计) 经 Zview 软件分析，模拟出的数据列于表 1。 R_{t1} 和 R_{t2} 小于 $125 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，说明在 NdFeB 电化学腐蚀过程中，晶界区域出现了活化反应通道，其数量与晶界相的稳定性及其分布状况有关。在掺 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 磁体晶界区域中， $(\text{Pr,Nd})_6\text{Fe}_{13}\text{Cu}$ 的出现以及分布在富 (Pr,Nd)

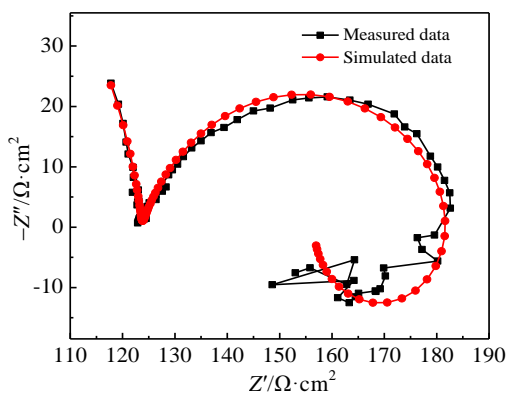


图 6 掺 0.16% $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 磁体在 0.005 mol/L H₂SO₄ 中阻抗谱的测量数据与模拟数据比较
Fig.6 Comparison between the measured and the simulated data for the impedance plot of 0.16% $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ doped magnet in 0.005 mol/L H₂SO₄ solution

相中 Cu/Sn 引起的“位阻”作用，加之 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 添加量小于 0.16% 时晶界相的均匀分布及密度的增加能够减少活化反应通道的数量。这增大了电荷的迁移阻力，减少了 $(\text{MOH})_{\text{ads}}$ 在磁体三角晶界接壤处的吸附数量，使得掺 0.16% $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 磁体的 R_{t1}/R_{t2} 和 R_L 较未掺 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 磁体的相应值高，进而前者的 i_{corr} 较后者小，因为腐蚀电流密度与阻抗值成反比。当 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 添加量超过 0.16% 后阻抗值减小，与磁体密度降低及晶界相团聚的不利作用超过晶界相稳定性提高的有益作用有关。

3 结 论

适量的 $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ 晶界添加能够提高 NdFeB 的磁性和抗腐蚀性，原因与磁体致密化和晶界相分布状况优化及其化学稳定性增强有关，Cu/Sn 促进了 $(\text{Pr,Nd})_6\text{Fe}_{13}\text{Cu}$ 晶界相的形成也固溶于富 (Pr,Nd) 相，减少了晶界区域活化反应通道的数量，增大了腐蚀过程中电荷迁移阻力，导致材料腐蚀抗力的增加。

参考文献 References

- [1] Gutfleisch O, Willard M A, Bruck E *et al.* *Advanced Materials*[J], 2011, 23: 821
- [2] *National "Twelfth Five-Year" Science and Technology Development Plan* (国家“十二五”科学技术发展规划). <http://www.most.gov.cn>
- [3] Yu Lianqing, Ce Yang, Hou Yanglong. *Nanoscale*[J], 2014, 6(18): 10638
- [4] Yu Lianqing(于濂清), Zhang Yaping(张亚萍), Zhong Xiaoliang(钟晓亮). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 157
- [5] Ni Junjie, Cui Xin, Liu Xiangfa *et al.* *Materials Chemistry and Physics* [J], 2015, 162: 518
- [6] Ni Junjie, Yan Mi, Ma Tianyu *et al.* *Materials Chemistry and Physics* [J], 2015, 151: 126
- [7] Yu L Q, Zhong X L, Zhang Y P *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2011, 323: 1152
- [8] Hosseini H R M, Kianvash A, Reihani M S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2000, 298: 319
- [9] Ni Junjie, Zhou shutai, Jia Zhengfeng *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2014, 588: 558
- [10] Bala H, Pawlowska G, Szymura S *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1990, 87: L255
- [11] Yu Lianqing(于濂清), Huang Cuicui(黄翠翠). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(3): 465

- [12] Ni Junjie(倪俊杰), Shao Xin(邵 鑫), Zhou Shutai(周书台) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(12): 2536
- [13] Gurrappa I. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 339: 241
- [14] Tomashov N D(托马晓夫), Chernova G P(契尔诺娃). *Corrosion and Corrosion-Resistant Alloys*(腐蚀与耐蚀合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1982: 137
- [15] Yu L Q, Zhang J, Hu S Q *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2008, 320: 1427
- [16] Zhou Shouzheng(周寿增), Dong Qingfei(董清飞). *Supermagnets — Rare Fe Based Permanent Magnetic Materials*(超强永磁体—稀土铁系永磁材料)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 55
- [17] Yan Mi, Ni Junjie, Ma Tianyu *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2011, 126: 195

Effect of Intergranular Addition of $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ on Magnetic and Anti-corrosion Properties of NdFeB Magnets

Ni Junjie^{1,2}, Wang Yongkang², Jia Zhengfeng², Wang Changzheng², Huang Baoxu², Yin Yibin², Zhou Shutai³

(1. Shandong University, Jinan 250061, China)

(2. Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

(3. Shandong Shangda Rare Earth Materials Co. Ltd, Guanxian 252400, China)

Abstract: Effects of $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ intergranular additions on the magnetic and anti-corrosion properties of $(\text{Pr,Nd})_{12.6}\text{Dy}_{0.9}\text{Fe}_{61}\text{B}_{5.9}$ were investigated. Results show that when 0.16 wt% $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ is added, the NdFeB magnet possesses the maximum magnetic properties and anti-corrosion resistance. The higher magnetic properties mainly stem from the densification of the materials and the optimized distribution of intergranular phase. Also the aforementioned optimization of structure factors benefits the anti-corrosion performance of NdFeB. Additionally, in the $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ doped magnet the occurrence of $(\text{Pr,Nd})_6\text{Fe}_{13}\text{Cu}$ and the decrease in the amount of (Pr, Nd)-rich phase reduce the active reaction channels in the anodic intergranular regions, thus increasing the charge transfer resistance. As a result, the corrosion current density decreases and the corrosion resistance is enhanced.

Key words: NdFeB; magnetic properties; corrosion; microstructure

Corresponding author: Ni Junjie, Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, P. R. China, Tel: 0086-635-8230831, E-mail: nijunjie@lcu.edu.cn