

Struktura a korozní vlastnosti vybraných magnetů typu NdRE-Fe-B s povlaky niklu a zinku

Structure and Corrosion Properties of Selected NdRE-Fe-B Type with Ni and Zn Coatings

doc. Ing. Stanislav Lasek, Ph.D.; Ing. Kateřina Konečná, Ph.D.; Ing. Josef Hlinka, Ph.D.; doc. Ing. Kateřina Skotnicová, Ph.D.

VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta materiálově-technologická, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika

Na vybraných komerčních magnetech typu Nd-Fe-B s ochrannými kovovými povlaky (Ni, Zn) bylo analyzováno ložení a posuzována struktura na základě rastrovacího elektronového mikroskopu a rentgenové mikroanalýzy po demagnetizaci. V magnetických materiálech byly zjištěny prvky zastupující zčásti neodym (RE = Dy, Pr, Gd) a prvky zahrazující železo v magneticky tvrdé fázi (Co, Cu, Al). S ohledem na reaktivitu mezikrystalových fází, obsahujících uvedené lanthanoidy, byly ve struktuře detekovány také fáze, resp. korozní produkty obsahující kyslík (oxidy, hydroxidy). Na vzorcích byly také provedeny standardní korozní zkoušky v solné mlze a elektrochemická polarizační měření. V porovnání se zinkovým povlakem vykazovaly niklové povlaky s mědí (Ni/Cu/Ni) vyšší korozní odolnost nejen pro svou větší tloušťku a kvalitu provedení, ale také pro lepší termodynamické předpoklady pro korozní odolnost Ni a Cu ve zvoleném prostředí korozních zkoušek.

Klíčová slova: Nd-Fe-B magnet; struktura; mikroanalýza; povlaky niklu a zinku; korozní zkouška

The corrosion protection of Nd-Fe-B type magnets in service means a significant increase in service life- and their application possibilities, especially under wet, corrosive atmospheres. This paper deals with the structure of permanent magnets based primarily on Nd-Fe-B and their resistance to corrosion using nickel and zinc coatings. Chemical composition and structure of three selected magnetic materials of NdRE-Fe-B (RE - Dy, Pr, Gd, rare earth metals) type with protective Ni (Ni/Cu/Ni) or Zn electroplating coatings were investigated by light metallography and scanning electron microscopy after demagnetization (400°C/0,5h). Structure before thermal influence was also studied by metallography for comparison. In the magnetic materials of NdRE-Fe-B type (NdPr-Fe-B, NdPrGd-Fe-B, NdPrDy-Fe-B) the phases with different concentration of Pr, Dy or Gd were detected, and small amounts of Al, Co, and Cu (partially replacing Fe) were also found. Corrosion sensitive phases rich in Nd (Pr, Dy) were distributed along grains or/and at triple points of sintered powder particles of (NdRE)₂Fe₁₄B type as a base ferromagnetic phase. Corrosion properties of protective coatings and base materials were studied by potentiodynamic polarization method, salt spray test, gravimetric method and microscopy observations, including thickness measurement of coatings. Higher resistance of combined Ni/Cu/Ni coating was confirmed in comparison with Zn one. Various defects (pores, micro-cracks) were observed in the structure of tested magnetic materials. Intergranular damage (corrosion and fracture) of base magnetic materials was also observed in close proximity under coatings.

Key words: Nd-Fe-B magnets; structure; microanalysis, nickel and zinc coatings; corrosion test

Novodobé, silné a účinné magnety na bázi Nd-Fe-B, vyrobené technologií práškové metalurgie, dosahují nejvyšších hodnot magnetických parametrů [1, 8], avšak bývají náchylné na korozi v mnohých prostředích. Citlivost materiálů Nd-Fe-B ke korozi má svou příčinu ve struktuře, která se skládá z magneticky tvrdých zrn Nd₂Fe₁₄B (fáze Φ, Nd₁₂Fe₈₂B₆ ≈95% obj.) a z mezikrystalové reaktivní fáze s vysokým obsahem neodymu, potřebné pro zajištění vysoké koercivity. V oxidační atmosféře v autoklávu (zkouška HAST: teplota 130°C, přetlak 3 bar, nasycená vodní pára) byl ve srovnání s materiály SmCo zjištěn 100 až 1000násobný úbytek hmotnosti magnetů typu Nd-Fe-B [3].

Pro dosažení nejlepších magnetických vlastností bylo zjištěno, že pro slinované materiály je optimální složení 6–8 at. % B a min. 14 % Nd. Výzkumy koroze prokázaly, že korozivní je diamagnetická neodymová fáze (p ~ Nd₄Fe, 4 obj. %) a naopak relativně nejodolnější je fáze borová (η~NdFe₄B₄). Přímý kontakt uvedených fází s dobrou elektrickou vodivostí při jejich rozdílném chemickém složení má negativní vliv na jejich korozní odolnost z důvodu působení mikrogalvanických článků [2]. Při snížení obsahu Nd pod 11,8 % magnety obsahují v rovnovážném stavu magneticky měkké fáze α-Fe, Fe₂B i Nd₂Fe₁₇.

Později byly vyvinuty nové modifikované magnetické materiály, v nichž je většina reaktivního neodymu v interkrystalické oblasti nahrazena stabilními a více odolnými intermetalickými sloučeninami, resp. fázemi. Perspektivní jsou také nanokrystalické materiály RE-Fe-B s obsahem kolem 10 at. % RE anebo magnety typu $RE_5(Fe,M)_{75}B_{20}$ [7].

V testovaném materiálu byla většina reaktivního neodymu v mezikrystalové oblasti nahrazena stabilními intermetalickými sloučeninami, které se vytvářejí během tepelného zpracování ze základních prvků (Fe, Nd, B) a vhodných přísad (Co, Al). Průběh korozivní křivky je po počáteční minimální povrchové korozi konstantní. Materiál se pasivuje a vykazuje dlouhodobě podobné chování jako Sm_2Co_{17} , který je uváděn jako materiál odolný korozi. Vysoká odolnost nových kvalitních trvalých magnetů na bázi NdFeB se dosahuje přísadami (Pr, Dy), které působí proti poklesu magnetických vlastností s teplotou. Tyto přísady však zmenšují objemový podíl magnetické fáze $Nd_2Fe_{14}B$, a snižují tedy magnetický tok [3].

Ochranné vrstvy nebo povlaky je nutno navrhovat a vytvářet podle účelu a podmínek použití a s ohledem na ekonomické požadavky. Pro suché atmosféry za pokojové teploty není nutné provádět povrchovou úpravu. V prostředí čisté vody (kondenzované vlhkosti) a slabě vodivých roztoků je vhodné legování, které modifikuje fáze bohaté na Nd(RE) podél hranic zrn na více odolnější fáze, např. intermetalické sloučeniny s obsahem kobaltu [4]. V atmosféře se zvýšenou teplotou a vlhkostí mohou poskytovat ochranu pasivní vrstvy [5], např. zinkofosfáty. Pro agresivnější prostředí jsou nutné kvalitní, zpravidla vícevrstvé a dražší povlaky, zajišťující požadovanou protikorozní ochranu. Při zvyšování celkové tloušťky a tedy ochranné účinnosti povlaku dochází však ke snížení interaktivní anebo přídržné síly magnetu. Redukce magnetického toku nastává také v souvislosti s magnetickým stíněním při aplikaci ochranného feromagnetického povlaku (Ni). Většina komerčních povlaků obsahuje defekty nebo může být poškozena mechanicky. Pak je korozní odolnost podmíněna chemickým a fázovým složením magnetu, které ovlivňuje ztrátu adheze při korozi substrátu s možností podkorodování anebo odlupování povlaku [11]. Při požadavku na vyšší odolnost proti opotřebení (adhezí abrazí) lze použít také povlaky PVD [6].

Cílem práce bylo zjištění složení a hodnocení struktury vybraných magnetických materiálů s ochrannými galvanickými povlaky, včetně porovnání jejich korozní odolnosti na základě standardních zkoušek.

Experimenty

Pro laboratorní testy byly vybrány komerčně vyrobené magnetické materiály na bázi Nd-Fe-B:

1. pozinkované kotouče o průměru 7,5 mm a výšce 4,0 mm, sada vzorků č. 1 (5 ks)
2. poniklované hranolky o rozměrech 10,0 × 5,0 × 2,0 mm, sada vzorků č. 2 (5 ks)

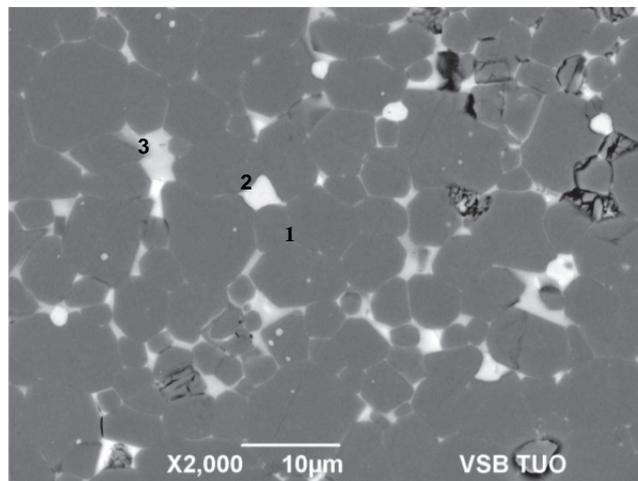
3. poniklovaný hranol 40 × 15 × 10 mm (2 ks, část, vzorek č. 3).

Na vzorcích bylo provedeno metalografické šetření, zaměřené na hodnocení struktury základního materiálu a zjištění vlastnosti ochranných vrstev, zejména jejich tloušťky a korozní odolnosti. Na vybraných vzorcích po demagnetizaci při teplotě 400 °C s výdrží 30 minut byly na vyleštěných metalografických řezech pomocí rentgenové mikroanalýzy na rastrovacím elektronovém mikroskopu (JSM-6490LV EDS) zjištěny tvary, velikosti a složení jednotlivých fází. Obsah bóru nebylo možno pomocí mikroanalýzy stanovit. Na jeho výskyt v některých fázích lze usuzovat podle stechiometrického složení, hlavně poměrů prvků Fe : Nd.

Část z uvedených vzorků byla použita pro expoziční standardní zkoušku v solné mlze [9] a v omezeném rozsahu byla také použita gravimetrická metoda. Na dalších vzorcích byly provedeny korozně elektrochemické testy, hlavně potenciodynamická polarizační měření [10]. Přitom jako referenční materiál byl zvolen čistý neodym a železo (nízkouhlíková ocel).

Výsledky a jejich diskuse

Na obr. 1 – 3 jsou šedé oblasti magnetickou fází typu RE-Fe-B, světlé šedé a bílé fáze po hranicích zrn a ve trojných bodech jsou bohaté na Nd, případně další RE (Dy, Pr, Gd).



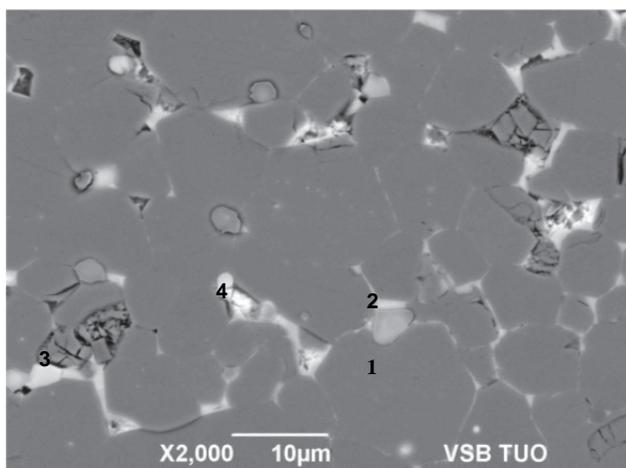
Obr. 1 Označení analyzovaných fází ve vzorku č. 1, kde bylo stanoveno chemické složení (tab. 1). SEM

Fig. 1 Designation of analyzed phases in sample No. 1, where the chemical composition was determined (tab. 1)

Tab. 1 Chemické složení fází ve vzorku č. 1 (at. %, průměrné hodnoty)
Tab. 1 Chemical composition of phases in the sample No. 1 (at. %, average values)

Fáze	O	Al	Fe	Co	Cu	Ga	Pr	Nd	Dy	Σ RE
1	-	4,01	80,26	2,91			2,28	9,00	1,55	12,83
2	55,6		4,97				7,69	28,62	3,16	39,46
3	11,3	5,95	43,94	3,66	1,67	1,79	8,00	22,84	0,87	31,71

Z mikroanalýzy prvkového složení je zřejmé, že část neodymu byla substituována jinými kovy vzácných zemin – praseodynem, dysprosiem a méně obvyklým gadoliniem (tab. 1 – 3). Část železa byla zaměněna vhodnými kovy, jako kobaltem, mědí, hliníkem. Tyto substituenty mají za úkol zlepšit magnetické vlastnosti a pokud možno snížit náchylnost ke korozi. Dále v tabulkách je uveden součet obsahů prvků vzácných zemin (RE) v at. % ve feromagnetické fázi, který poměrně dobře odpovídá stechiometrickému teoretickému obsahu 11,8 at. %. Ve fázích podél hranic zrn a v trojných bodech byl potvrzen vyšší obsah Nd (40 – 60 hm. %, tj. 15 – 30 at. %) a kyslíku. Substituční prvky lantanoidů (Dy, Pr, Gd) mají podobné korozní vlastnosti jako neodym. Bylo zjištěno, že dysprosium může mírně snižovat korozní odolnost při obsahu nad 16 at. %. [7].



Obr. 2 Na snímku jsou označeny fáze ve vzorku č. 2, kde bylo stanoveno prvkové složení. SEM

Fig. 2 The phases in picture are marked in the sample No. 2, the chemical composition of which was determined

Tab. 2 Chemické složení fází ve vzorku č. 2 (at. %, průměrné hodnoty)
Tab. 2 Chemical composition of phases in sample No. 2 (at. %, average values)

Fáze	O	Al	Fe	Pr	Nd	Gd	Σ RE
1		2,21	85,15	2,73	8,81	1,12	12,66
2	72,3		3,72	5,87	16,72	1,39	23,97
3	64,2		3,02	8,07	22,76	1,95	32,76
4	42,0		7,90	17,94	31,14		26,58

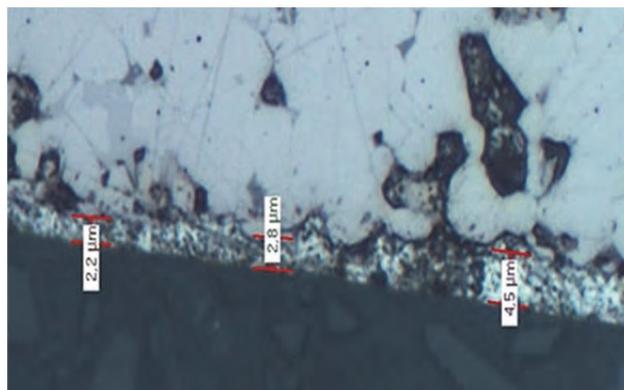
Tab. 3 Chemické složení fází ve vzorku č. 3 (at. %, průměrné hodnoty)
Tab. 3 Chemical composition of phases in sample No. 3 (at. %, average values)

Fáze	O	Al	Si	Fe	Pr	Nd	Σ RE
1		2,47		84,68	3,00	9,85	12,85
2	79,0			0,99	5,16	14,83	39,99
3		13,7	2,94	53,36	9,29	20,71	30,00
4	47,3			3,21	17,03	30,92	47,95

Naměřené střední velikosti zrn feromagnetické fáze ve vzorcích č. 1, 2 a 3 jsou 4,5; 6,4; a 9,1 μm.

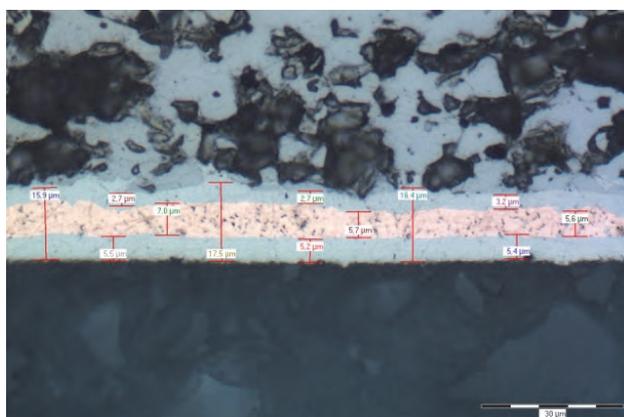
Hodnocení vrstev a povlaků

Metalografické pozorování a hodnocení bylo provedeno před i po korozní expozici na vybraných vzorcích skupiny vzorků č. 1 až 3. Příklady povlaku zinku a niklu (Ni/Cu/Ni) na metalografickém výbrusu s vyznačením míst měření tloušťky povlaku (jako měřky) je dokumentováno na obr. 4 a 5, kde je patrná část struktury. Pro detaily struktury bylo vhodnější použití REM v zobrazení zpětných elektronů (BEI). Na REM byly také detailněji sledovány vrstvy (obr. 6 a 7) a byla provedena jejich mikroanalýza (tab. 4).



Obr. 4 Ochranný povlak zinku na magnetu, místa měření tloušťky (leštěný vzorek č. 1)

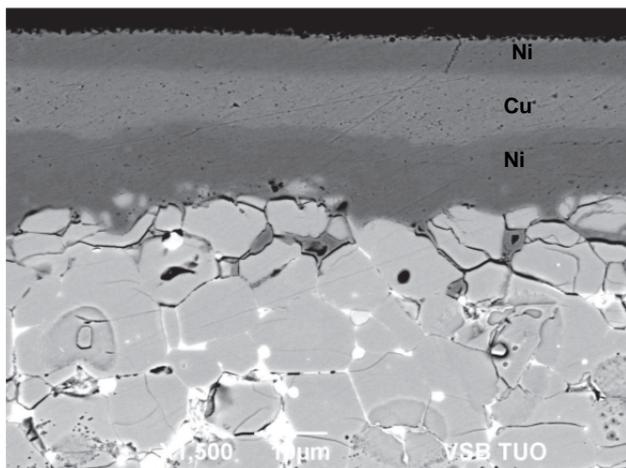
Fig. 4 Protective coating of zinc on magnet, places of thickness measurements (polished sample No. 1)



Obr. 5 Kombinovaný povlak Ni/Cu/N, místa měření tloušťky vrstev, lesštěný povrch

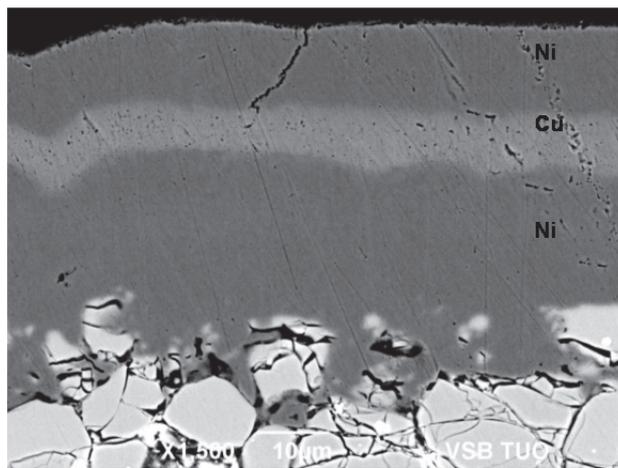
Fig. 5 Combined coating Ni/Cu/N, places of thickness measurements of layer thickness, polished surface

Pod povlaky na rozhraní se základním materiálem byly zpravidla nalezeny necelistvosti typu mikrotrhin nebo mikroskopických pórů (obr. 6 a 7), které pravděpodobně souvisejí s předúpravou povrchu anebo počátkem elektrolytického nanášení povlaku, kdy vodík může pronikat do materiálu a způsobit praskání fází bohatých na neodym. Tyto necelistvosti také snižují přilnavost povlaků.



Obr. 6 Vrstvy Ni-Cu-Ni na magnetickém materiálu; mikrotrhliny u povrchu magnetu RE-Fe-B (vzorek č. 2)

Fig. 6 Ni-Cu-Ni layers on magnetic material; micro-cracks near RE-Fe-B magnet surface (sample No. 2)



Obr. 7 Vrstvy Ni-Cu-Ni na magnetickém materiálu; výskyt nečistot u povrchu magnetu (vzorek č. 3)

Fig. 7 Ni-Cu-Ni layers on magnetic material; defects on the surface of the RE-Fe-B magnet (sample No. 3)

Tab. 4 Střední hodnoty naměřených tloušťek povlaků. Předepsané hodnoty tloušťky Zn povlaků 5 – 10 μm, u Ni povlaků 10 – 30 μm. Počet měření jednotlivých povlaků a vrstev n = 9.

Tab. 4 Measured mean thicknesses of coating. Requisite thickness values of Zn coatings 5 - 10 μm, 10 - 30 μm for Ni coatings. The number of measurements of individual coatings and layers n = 9.

Tloušťka povlaku Zn (μm)	Prvek	Obsah	Kombinovaný povlak Ni/Cu/Ni	Tloušťka kombinovaného povlaku	Složení kombinovaného povlaku			
		(hm. %)	Vzorek č. 3	(μm)	(hm. %)			
3,2 ± 0,7	Zn	69,56	69,56	5,4 ± 1,7	92,6	-	6,55	0,86
11,1 ± 2,3	O	25,92	25,92	7,6 ± 2,1	2,07	95,8	0,89	1,23
10,7 ± 0,6	Al	1,60	1,60	4,3 ± 1,3	96,8	2,51	0,64	-
	Fe	2,53	2,53	14,5 ± 1,7				

Příklady koroze vzorků jsou dokumentovány na obr. 8 a 9, ze kterých je patrné vyšší korozní napadení vzorku s povlakem zinku.

Hmotnostní úbytky u všech vzorků jsou zapříčiněny korozí povlaků i základního materiálu. Z obr. 10 je zřejmé, že hmotnostní změny vzorků s galvanicky nanesenou vrstvou zinku téměř lineárně klesají s dobou expozice v solné mlze. Podobné závislosti byly zjištěny na magnetech s niklovými povlaky, kde maximální úbytek dosahoval 2,5 g·m⁻² za 100 hodin.



Obr. 8 Magnet s povlakem Ni/Cu/Ni po expozici v solné mlze 56 hodin; výskyt bodové koroze

Fig. 8 Magnet with Ni/Cu/Ni coating after exposure in salt spray for 56 hours; incidence of pitting corrosion

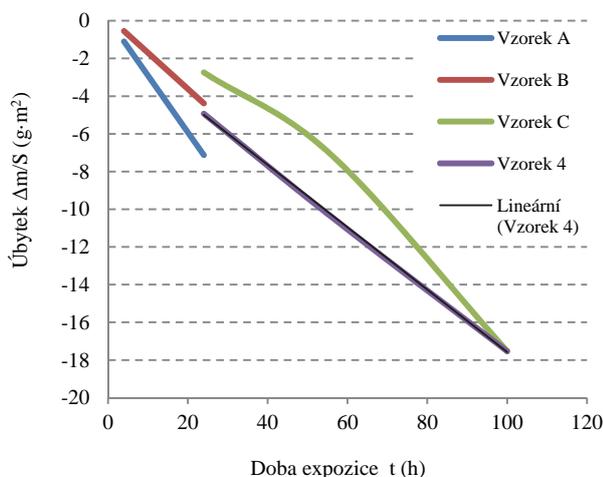


Obr. 9 Vzorek s povlakem Zn (zbytky) po expozici v solné mlze 56 hodin; rezavění magnetu NdRE-Fe-B

Fig. 9 Zn (rest) on specimen after exposure to salt spray test for 56 hours; rusting of the NdRE-Fe-B magnet

Výsledky polarizačních měření jsou porovnány v tab. 5, kde postupně jsou uvedeny hodnoty korozního potenciálu (E_{cor}), depasivačního (E_d) a repasivačního potenciálu (E_r), polarizačního odporu (R_p), odpovídající korozní proudové hustoty (i_{cor}) a odhady rychlosti koroze (r_c). Podle hodnot naměřených parametrů je zde potvrzena nízká odolnost Nd a magnetu typu NdRE-Fe-B a dále nižší odolnost

povlaku zinku ve srovnání s niklem ve vodných prostředích obsahujících chloridy nebo obdobné aktivní ionty.



Obr. 10 Hmotnostní úbytky vzorků s ochranným povlakem zinku
Fig. 10 Mass loss of specimens with protective zinc coating

Tab. 5 Výsledky polarizačních měření, 0,1 M NaCl, při teplotě 23 °C (1. cykly)

Tab. 5 Results of polarization measurements, 0.1 M NaCl, at the temperature 23°C (the first cycles)

Kov Povlak	E_{cor}	E_d	E_r	R_p	i_{cor}	r_c	Poznámka
	(mV)			(kΩ cm ²)	(μA cm ²)	(mm ²)	
Nd	-1635	-1522	-1530	0,12	137	1,6	referenční vzorek
Fe	-473	-412	-523	1,4	17,8	0,209	referenční vzorek
Nd-Fe-B	-1030	-907	-978	0,35	3,50	0,380	magnetický materiál
Ni/mag	-470	-355	-749	3,13	4,05	0,046	Ni - povlak VŠB
Zn/mag	-981	-933	-1047	1,41	4,20	0,062	Zn - povlak C

Pozn. Hodnoty potenciálu E jsou měřeny vzhledem k nasycené kalomelové elektrodě SCE.

Závěr

Z rozboru složení a struktury magnetů je patrné, že neodym obsažený v Nd-Fe-B magnetech je zčásti substituován vhodnými lanthanoidy (Dy, Pr, Gd) a železo částečně Co (Cu, Al). Důvodem je především snížit náklady na výrobu magnetů a získat magnety s lepšími vlastnostmi (zvýšení koercivity, anizotropie, teplotní stability apod.) a s vyšší odolností proti korozi. Je však

nutné najít vhodnou kombinaci substitučních prvků a jejich koncentrací. Stejný prvek může být rozdělen do více fází, a odlišným způsobem tak může přispívat k ovlivnění vlastností magnetů. Z rozboru ochranných vrstev po korozních testech je zřejmé, že za stejných podmínek působení okolního prostředí působícího na vzorky je účinnější ochrana nanesením kombinované vrstvy Ni-Cu-Ni ve srovnání s levnějším povlakem Zn. Přitom záleží na celkové tloušťce a defektnosti povlaků. Pod povlaky byly zjištěny mikrotrhliny, převážně interkrytalické podél fází s vyšším obsahem neodymu s přísadou Dy, Pr nebo Gd.

Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu č. LO1203 „Regionální materiálově technologické výzkumné centrum – program udržitelnosti“ financovaného z Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy a projektu IRP 197/2018 (Institucionální rozvojový projekt).

Literatura

- [1] LESŇÁK, M., PIŠTORA, J. Měření magnetických vlastností tvrdých magnetických materiálů. *Hutnické listy*, 69 (2016) 6, 51–54. ISSN 0018-8069.
- [2] TIANYU, J., MI. Y. Improvement of Corrosion Resistance in Nd-Fe-B Magnets through Grain Boundaries Restructuring. [online]. (2012) 75 [cit. 2014-05-04]
- [3] <<http://eshop.magnetyeu.cz/magnety-neodym-ndfeb>> [cit. 2015-02-14]
- [4] ISOTAHDON, E. *Corrosion Losses, Mechanisms and Protection Strategies for Sintered Nd-Fe-B Magnets*. Tampere: Tampere University of Technology, 2017, 91 p.
- [5] BALA, H. et al. Corrosion Protection of Nd-Fe-B Type Permanent Magnets by Zinc Phosphate Surface Conversion Coatings. *Intermetallics*, 9 (2016) Issue 6, 515–519.
- [6] ALI, A., AHMAD, A. Corrosion Protection of Sintered NdFeB Magnets by CAPVD Ti₂N Coating. *Materials and Corrosion*, 60 (2009) 5, 372.
- [7] PAWLOWSKA, G. *Procesy korozyjne materialow magnetycznych typu RE-Fe-B otrzymanych roznymi metodami*. Czestochowa: Politechnika Czestochowska, Wyd. TEKST Sp., 2011, 157 p. ISBN 978-83-87745-93-6.
- [8] GUTFLEISCH, O., WILLARD M.A. et al. Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter and More Energy Efficient. *Advanced Materials*, 20 (2010) 1–22.
- [9] ČSN EN ISO 9227. Corrosion tests in artificial atmospheres – Salt spray tests. UNMZ, Prague, 2012, 23 p.
- [10] ČSN EN ISO 17475, Corrosion of Metals and Alloys. Electrochemical Test Methods. Guidelines for Conducting Potentiostatic and Potentiodynamic Polarization Measurements. Prague, UNMZ 2009, 16 p.
- [11] TROUT, S. R. Optimum Corrosion Protection of Nd-Fe-B Magnets. www.spontaneousmaterials.com/Papers/Corrosion.pdf