

# بررسی رفتار خوردگی آلیاژهای مغناطیسی دائمی با پایه Nd-Fe-B در محلول‌های اسید سولفوریک و اسید کلریدریک

سید حمیدرضا مداح حسینی  
استادیار

محمد قربانی  
دانشیار

سعید کرمان فیلی  
کارشناسی ارشد

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

## چکیده

در این تحقیق رفتار خوردگی مغناطیسی‌های دائمی با پایه Nd-Fe-B، تهیه شده به روش متالوژی پودر، با استفاده از رسم منحنی‌های پلاریزاسیون در محلول‌های اسید سولفوریک و اسید کلریدریک مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان دادند که سرعت خوردگی در محلول اسید سولفوریک بالاتر از اسید کلریدریک است و یون هیدروژن در خوردگی این آلیاژها مؤثرتر از یون کلراید می‌باشد. همچنین مشخص شد که با افزایش درصد کبالت و نیکل در ترکیب آلیاژها به همراه کاهش میزان فاز مرزدانه‌ای در ساختار آنها، سرعت خوردگی در محلول‌های فوق کاهش چشمگیری می‌یابد. مطالعه نمونه‌ها بوسیله میکروسکپ SEM نشان داد که مکانیزم خوردگی یون پروتون ناشی از حمله این یون به مرز دانه‌های غنی از نئودیمیوم در ساختار آلیاژ و واکنش با آنها می‌باشد، در حالیکه یون کلراید باعث ایجاد حفره در ساختار آلیاژ می‌گردد.

## کلمات کلیدی

آهنرباهای دائم، Nd-Fe-B، متالوژی پودر، خوردگی

## Corrosion Behavior of Sintered Nd-Fe-B Permanent Magnets in $H_2SO_4$ and HCl Solutions

S. Karamian-Fili  
Master of Science

H.R. Madaah-Hosseini  
Assistant Professor

M. Ghorbani  
Associate Professor

Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

## Abstract

*Corrosion behaviour of sintered Nd-Fe-B permanent magnets was investigated using potentiodynamic polarization measurements in 0.001, 0.01 and 0.1%  $H_2SO_4$  and HCl solutions. The results show that the corrosion rate of the magnets in  $H_2SO_4$  solution is higher than that of HCl solution. By increasing the amount of Co and Ni and/or reduction of intergranular phases, a significant improvement in the corrosion resistance of the magnets was observed. In  $H_2SO_4$  solution corrosion is attributed to the selective oxidation of grain boundaries, but in HCl solution the corrosion occurs by intergranular attack leading to formation of pits.*

## Keywords

*Permanent Magnets; Nd-Fe-B; Powder Metallurgy; Corrosion*

## مقدمه

مغناطیس های دائمی Nd-Fe-B با وجود برخورداری از خواص مغناطیسی منحصر به فرد، دارای مقاومت به خوردگی ضعیفی در اکثر محیط ها می باشند. این امر ناشی از ریز ساختار این آلیاژها می باشد.

ساختار این مغناطیس ها از سه فاز عمده تشکیل شده است [1].

الف - فاز  $Nd_2Fe_{14}B$  که باعث ایجاد خواص مغناطیسی مطلوب می گردد (فاز  $\varphi$ ).

ب - فاز غنی از نئودیمیوم که به صورت مرزخانه ای، دانه های  $Nd_2Fe_{14}B$  را در بر می گیرد (فاز  $\eta$ ).

ج - فازی با ترکیب  $Nd_{11}Fe_4B$ ، که این فاز نیز به صورت مرز دانه ای می باشد (فاز  $\eta$ ).

اصولاً فازهای مرزخانه ای نقاط ضعف این آلیاژها در مقابل خوردگی می باشند. به منظور بهبود خواص خوردگی این مواد، دو روش عمده وجود دارد. روش اول اضافه کردن عناصر تقویت کننده مانند کبالت و نیکل در ترکیب شیمیایی مغناطیس [2, 3, 4] و روش دوم ایجاد پوشش های فلزی، معدنی و آلی بر روی سطح آلیاژ می باشد [5, 6, 7].

در این نوشتار سعی بر آن است که رفتار خوردگی چهار آلیاژ با پایه Nd-Fe-B، حاوی مقادیر مختلف کبالت و نیکل که به روش متالورژی پودر تهیه شده اند، با استفاده از رسم منحنی های پلاریزاسیون در محلول های اسید سولفوریک و اسید کلریدریک با غلظت های مختلف بررسی شده و نتایج آن با یک آلیاژ تجاری متداول مورد مقایسه قرار گیرد.

## روش تحقیق

چهار آلیاژ مورد استفاده در این تحقیق با مخلوط کردن پودر یک آلیاژ اصلی با ترکیب  $Nd_{12.8}Fe_{79.8}B_{7.4}$  و درصد های متفاوتی از یک آلیاژ کمک تف جوش با ترکیب

## نتایج و بحث

شکل ۱ منحنی های پلاریزاسیون آلیاژ ۳ را در محلول های اسید سولفوریک ۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ مول در

جدول (۱) درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده آلیاژهای مورد استفاده در این تحقیق.

آلیاژ	Nd (درصد وزنی)	MM* (درصد وزنی)	Fe (درصد وزنی)	Co (درصد وزنی)	Ni (درصد وزنی)	B (درصد وزنی)
۱	۲۹	۰	۶۹/۷۵	۰	۰	۱/۲۵
۲	۲۷/۲۶	۳/۶	۶۵/۵۷	۱/۸	۰/۶	۱/۱۸
۳	۲۶/۱	۶	۶۲/۷۸	۳	۱	۱/۱۳
۴	۲۴/۹۵	۸/۴	۵۹/۹۹	۴/۲	۱/۴	۱/۰۸
۵ (تجاری)	۳۶/۴۵	۰	۶۲/۲۶	۰	۰	۱/۲۹

MM\*: Misch-Metal

لیتر و شکل ۲ منحنی های پلاریزاسیون همین آلیاژ را در محلول های اسید کلریدریک ۰/۱، ۰/۰۱، و ۰/۰۰۱ مول در لیتر نشان می دهد. همچنین شکل های ۳ و ۴ نیز منحنی های پلاریزاسیون آلیاژ ۵ را به ترتیب در محلول های اسید سولفوریک و اسید کلریدریک با غلظت های مشابه نشان می دهند. رفتار خوردگی نسبتاً مشابهی در این نمودارها مشاهده می شود، به گونه ای که یک دانسیته جریان حدی برای هر دو آلیاژ وجود دارد که با کاهش غلظت محلول کاهش یافته است. این امر ناشی از تبعیت دانسیته جریان حدی از غلظت الکترولیت می باشد.

در جدول ۲ سرعت های خوردگی محاسبه شده برای آلیاژها در محلول های اسید سولفوریک و اسید کلریدریک آورده شده اند. همانگونه که در این جدول مشاهده می گردد سرعت خوردگی در محلول اسید سولفوریک بیشتر از اسید کلریدریک می باشد. این امر بیانگر تأثیر بیشتر یون پروتان در خوردگی این آلیاژها نسبت به یون کلراید است.

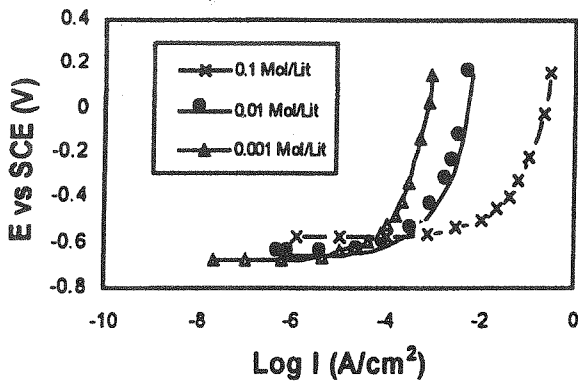
شکل های ۵ و ۶، نمودارهای مقایسه ای سرعت خوردگی محاسبه شده برای آلیاژها را در محلول های اسید سولفوریک و اسید کلریدریک ۰/۱ مول در لیتر نشان می دهند. با توجه به این شکل ها مشاهده می گردد که در هر دو محلول کمترین سرعت خوردگی مربوط به آلیاژ ۳ و بیشترین سرعت خوردگی مربوط به آلیاژ ۵ می باشد. همچنین با بالا رفتن درصد عناصر کبالت و نیکل از آلیاژ ۱ تا ۳ مقاومت به خوردگی بهبود یافته است. اما بر خلاف انتظار، با وجود افزایش این عناصر در آلیاژ ۴، مقاومت به خوردگی این آلیاژ نسبت به آلیاژ ۳ کاهش قابل توجهی را نشان می دهد. نتایج آنالیز تصویری به کمک کامپیوتر که بر روی تصاویر الکترون های برگشتی (BSE) از این آلیاژها صورت گرفته است، به توضیح این رفتار کمک می کند (جدول ۳). همانگونه که در جدول ۳ مشاهده می شود،

مجموع درصد فازهای فعال (n+n) نسبت به مجموع درصد فازهای نجیب ( $\alpha+\phi$ ) در آلیاژهای ۱ تا ۳ به طور قابل ملاحظه ای کمتر از آلیاژهای ۴ و ۵ است. از این رو، با مقایسه نتایج جداول ۲ و ۳، یک نتیجه مهم حاصل می گردد: افزایش عناصر کبالت و نیکل در این آلیاژها تا زمانی نقش مقاوم کنندگی را ایفا می نماید که درصد فازهای فعال مرز دانه ای در حد متعارفی کنترل شوند. بر همین اساس است که آلیاژ ۴ با وجود برخورداری از درصد عناصر کبالت و نیکل بالاتر از آلیاژ ۳، بواسطه دارا بودن درصد فاز مرز دانه ای بیشتر در ساختار خود، از مقاومت به خوردگی کمتری بهره مند است. همچنین مشاهده می شود که آلیاژ ۵ با درصد فازهای فعال تقریباً مشابه آلیاژ ۴، بدلیل عدم برخورداری از کبالت و نیکل دارای بیشترین سرعت خوردگی در بین این آلیاژهاست. شکل های ۷، الف و ۷-ب تصاویر الکترون های برگشتی را از سطح آلیاژهای ۳ و ۵ قبل از خوردگی نشان می دهند. از مقایسه این تصاویر چنین بر می آید که مقدار فازهای مرز دانه ای در آلیاژ ۳ به مراتب کمتر از آلیاژ ۵ می باشد. تصاویر الکترون های ثانویه از سطح این آلیاژها پس از خوردگی در محلول اسید سولفوریک ۰/۰۰۱ مول در لیتر در شکل های ۸-الف و ۸-ب آورده شده اند. همانگونه که در این تصاویر مشاهده می گردد، نواحی مرز دانه ای به شدت خورده شده اند. تجمع محصولات خوردگی در اطراف این نواحی موضوع ناشی از حمله یون پروتان به نواحی غنی از نئودیمیم و تشکیل هیدرید می باشد. میزان محصولات خوردگی در نواحی مرز دانه ای آلیاژ ۵ به میزان قابل توجهی بیشتر از آلیاژ ۳ است.

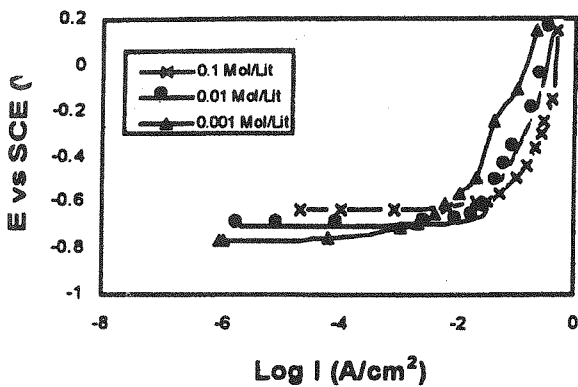
تصاویر الکترون های ثانویه از سطح آلیاژهای ۳ و ۵، پس از خوردگی در محلول اسید کلریدریک ۰/۰۰۱ مول در لیتر در شکل های ۹-الف و ۹-ب نشان دهنده نوع متفاوتی

جدول (۲) سرعت خوردگی آلیاژها در محلول های اسید سولفوریک و اسید کلریدریک (mpy).

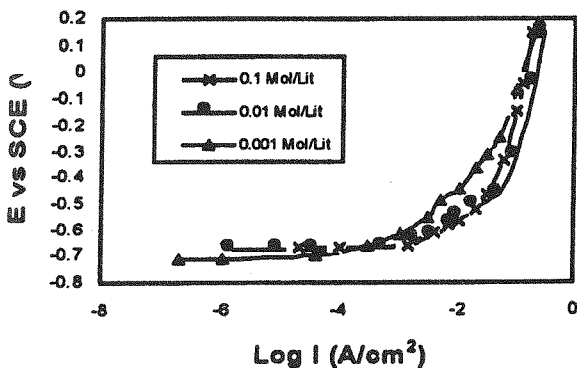
HCl			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			محلول
۰/۰۰۱	۰/۰۱	۰/۱	۰/۰۰۱	۰/۰۱	۰/۱	غلظت آلیاژ
۵/۷۶۱۸	۱۸۶/۲۴۰۰	۳۹۶۵/۷۶۰۰	۳۷/۸۳۰۰	۴۱۹/۰۴۰۰	۵۰۶/۳۴۰۰	۱
۱/۸۷۹۴	۲۲/۰۴۷۳	۳۸۱/۴۸۰۰	۴/۱۰۶۵	۳۶۴/۱۳۷۰	۴۴۱/۵۰۷۰	۲
۱/۳۱۰۴	۹/۸۲۸۰	۲۶۰/۴۴۲۰	۲/۵۴۹۸	۸۸/۹۹۸۰	۲۶۷/۵۴۰۰	۳
۳/۴۲۴۹	۲۱/۰۸۰۷	۳۳۹/۸۴۰۰	۱۶/۱۴۲۴	۱۳۱/۱۵۷۰	۴۲۲/۶۱۴۰	۴
۸/۶۴۷۸	۱۵۱/۰۳۲۰	۶۸۲/۰۸۰۰	۲۱/۴۹۷۷	۷۶۱/۲۵۰۰	۱۸۳۹/۱۸۰۰	۵



شکل (۲) منحنی‌های پلاریزاسیون آلیاژ ۳ در محلول اسید کلریدریک.



شکل (۳) منحنی‌های پلاریزاسیون آلیاژ ۵ در محلول اسید سولفوریک.



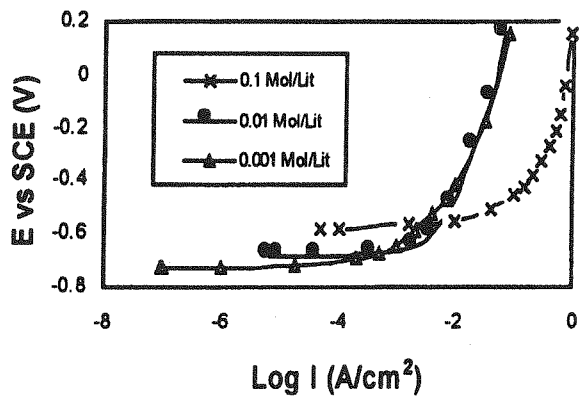
شکل (۴) منحنی‌های پلاریزاسیون آلیاژ ۵ در محلول اسید کلریدریک.

از خوردگی می‌باشند. در این شکل‌ها دیده می‌شود که مرز دانه‌ها تغییر چندانی نکرده، و محصول خوردگی به میزان زیادی کاهش یافته است. همچنین تعدادی حفره در ساختار آلیاژ ایجاد گردیده است که ناشی از حمله یون کلراید می‌باشد. مقایسه این دو تصویر نشان می‌دهد که حفرات ایجاد شده در آلیاژ ۲ کوچکتر از آلیاژ ۵ هستند.

### نتیجه گیری

آلیاژ ۳ دارای بهترین مقاومت به خوردگی در بین تمامی آلیاژهای مورد آزمایش است. این امر ناشی از وجود درصد مناسبی از عناصر کبالت و نیکل در ترکیب این آلیاژ و کم بودن درصد فاز مرز دانه‌ای موجود در ریز ساختار آن می‌باشد.

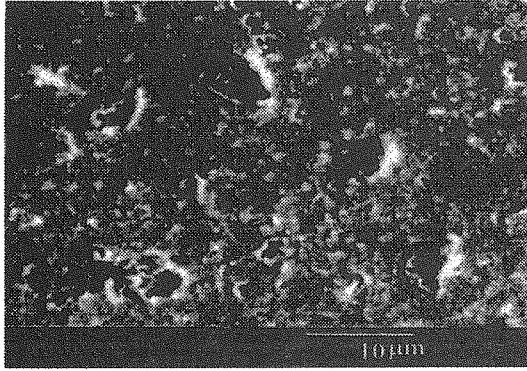
حساسیت آلیاژهای مورد تحقیق به یون پروتان بیش از یون کلراید می‌باشد. این موضوع ناشی از مکانیزم خوردگی توسط این یون‌ها است. مکانیزم خوردگی توسط یون پروتان حمله این یون به فازهای مرز دانه‌ای غنی از نتودیوم و واکنش با آنها می‌باشد، در حالیکه یون کلراید باعث ایجاد حفره در ساختار آلیاژ می‌گردد. بنابراین نقش یون پروتان در خوردگی این آلیاژها مؤثرتر از یون کلراید است.



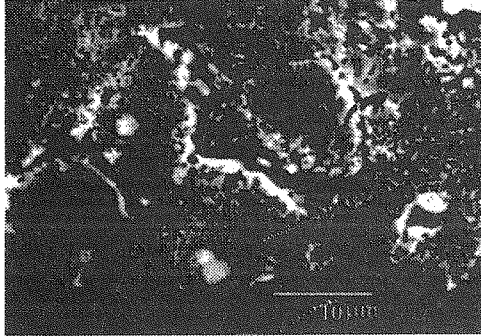
شکل (۱) منحنی‌های پلاریزاسیون آلیاژ ۳ در محلول اسید سولفوریک.

جدول (۳) نتایج آنالیز کامپیوتری بر روی تصاویر حاصل از الکترون‌های برگشتی برای مغناطیس‌های تف جوشی شده از آلیاژهای ۱ تا ۵.

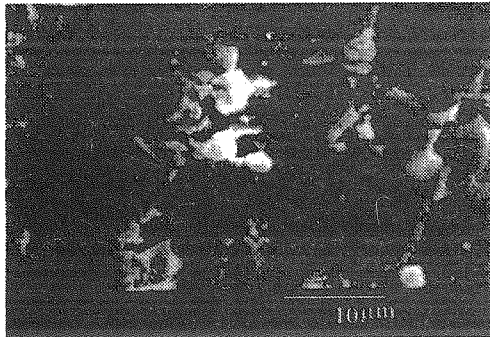
آلیاژ	فاز $\phi$	فاز $n$	فاز $\eta$	فاز $\alpha$
۱	۷۴	۸	۰	۲۱
۲	۸۱	۹	۰	۱۱
۳	۸۷	۱۳	۰	۰
۴	۷۶	۲۴	۰	۰
۵	۷۷	۱۵	۸	۰



شکل (۸-الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ساختار آلیاژ ۳ پس از خوردگی در محلول اسید سولفوریک ۰/۰۰۱ مول در لیتر.



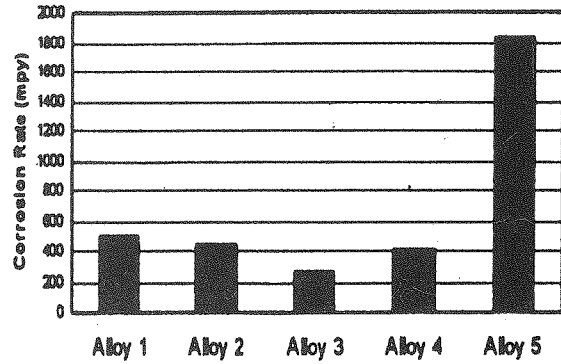
شکل (۸-ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ساختار آلیاژ ۵ پس از خوردگی در محلول اسید سولفوریک ۰/۰۰۱ مول در لیتر.



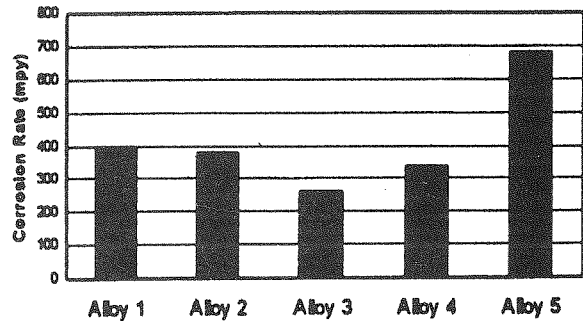
شکل (۹-الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ساختار آلیاژ ۳ پس از خوردگی در محلول اسید کلریدریک ۰/۰۰۱ مول در لیتر.



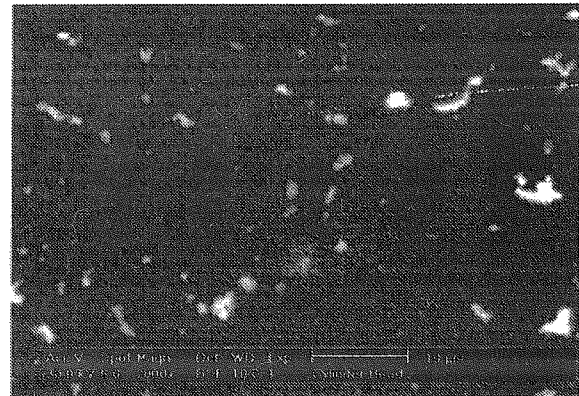
شکل (۹-ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ساختار آلیاژ ۵ پس از خوردگی در محلول اسید کلریدریک ۰/۰۰۱ مول در لیتر.



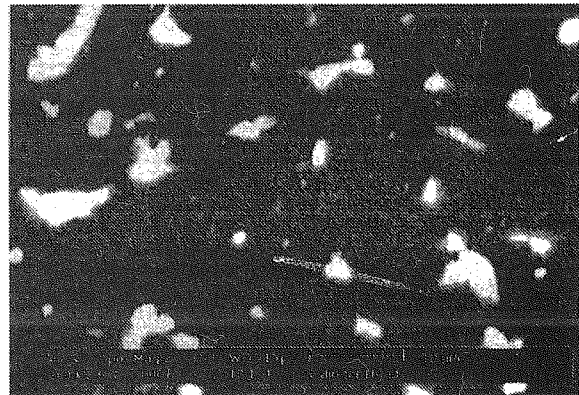
شکل (۵) سرعت خوردگی آلیاژها در محلول اسید سولفوریک ۰/۱ مول در لیتر.



شکل (۶) سرعت خوردگی آلیاژها در محلول اسید کلریدریک ۰/۱ مول در لیتر.



شکل (۷-الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ساختار آلیاژ ۳ قبل از خوردگی.



شکل (۷-ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ساختار آلیاژ ۵ قبل از خوردگی.

- [1] B. Grib, E. - Th Henig, G. Schneider, G. Knoch, G. Petzow and D. de Mooji, Powder Metallurgy, 35(3), 221-227, 1992.
- [2] Y.M. Oh, J.T. Song and K.W. Kang, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 14B, 993-336, 1994.
- [3] Y. Fukada and M. Shimotomai, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 14B, 1021-1024, 1994.
- [4] M. Shimotomai, U.S. Patent, No. 5015307, 1991.
- [5] C.W. Cheng, H.C. Man and F.T. Cheng, IEEE Trans. Magn., 33(5), 3910-3912, 1997.
- [6] P.B. Gwan, S.J. Collocott and J.B. Dunlop, Proceeding of the sixteenth international workshop on rare-earth magnets and their applications, The Japan Institute of Metals, 835-844, 2000.
- [7] M. Nakayama, U.S. Patent, No. 51544978, 1992.
- [8] H.R. Madaah Hosseini, A. Kianvash, M. Seyyed Reihani H. Yoozbashi Zadeh, J. Alloy. Comp., 298, 319-323, 2000.
- [9] H.R. Madaah Hosseini, M. Akhavan, H. Yoozbashi Zadeh, M. Seyyed Reihani and A. Kianvash, proceeding of international conference on PM for Automotive parts (PM99), Paper No. 22, 1999.
- [10] H.R. Madaah Hosseini, A. Kianvash, M. Seyyed Reihani and H. Yoozbashi Zadeh, Proceeding of the sixteenth international workshop on rare-earth magnets and their applications, The Japan Institute of Metals, 229-235, 2000.
- [11] Annual Book of ASTM standards, Vol. 03.02, G61-86.