

Vpliv dodatka ZrO_2 na korozijsko obstojnost Nd-Dy-Fe-B magnetov

The Influence of ZrO_2 Addition on the Corrosion Resistance of Nd-Dy-Fe-B Magnets

S. Beseničar, J. Holc, G. Dražič, Institut "Jožef Stefan", Univerza v Ljubljani, Jamova 39, 61000 Ljubljana

B. Saje, Iskra Magneti, Stegne 39, 61000 Ljubljana

Trajni magneti na osnovi spojin redkih zemelj, železa in bora so zaradi vsebnosti elementarnih redkih zemelj korozijsko neobstoje, kar je poleg nizke Curie-jeve temperature njihova glavna pomanjkljivost. Korozijsko obstojnost teh materialov je mogoče izboljšati z različnimi kovinskimi ali plastičnimi prevlekami, delno pa tudi z dodatki refraktarnih elementov.

Pri raziskovanju vpliva majhnih količin dodanega ZrO_2 na obstojnost Nd-Dy-Fe-B magnetov pri agresivnih pogojih smo ugotovili pozitiven vpliv tega dodatka. Prost Nd reducira ZrO_2 , nastane nova boridna faza ZrB_2 , ki pri sintranju zavira rast zrn in s tem pozitivno vpliva na magnetne lastnosti — predvsem se zviša koercitivna sila. Zaradi manjše vsebnosti prostega Nd na mejah med zrni se njihova občutljivost občutno zmanjša in medtem, ko je po korozijskem testu prirastek k teži pri nedopiranih vzorcih 0.03%, je pri vzorcih s cirkonom zanemarljiv (0.005%). Mikrostrukturalne preiskave z elektronskim mikroskopom in EDS analiza so pokazale, da se korozijski produkti pri obeh različnih vzorcih razlikujejo, ter da je korozija nedopiranih vzorcev globinska, pri dopiranih vzorcih pa poteka le na površini.

Ključne besede: Nd-Dy-Fe-B magneti, korozija

The positive influence of ZrO_2 addition on the corrosion resistance of Nd-Dy-Fe-B magnets was established. The improvement was attributed to microstructural changes. The phase composition was analysed and besides known phases, an additional Zr boride phase was found. ZrO_2 reacts with Nd from the Nd-rich phase, and forms Nd_2O_3 and boride phase, which suppresses the grain growth of hard magnetic phase to great extent. The presence of free Nd in the Nd-rich phase is diminished and the sensitivity of the grain boundaries decreased. Based on the corrosion test, samples with ZrO_2 addition showed much better resistance (factor 10) against the corrosion process than samples without an additive. The morphology of the reaction products of both samples, analysed by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray analysis (EDX) is different as well as EDX spectra.

Key words: Nd-Dy-Fe-B magnets, corrosion

1 Uvod

Poleg nizke Curie-jeve temperature, ki je okrog $300^\circ C$ in omejuje uporabo NdFeB magnetov pri aplikacijah, kjer se magnet segreva, je slaba korozijska obstojnost druga glavna pomanjkljivost teh materialov. Korozija, s tem da spremeni strukturo mej med zrni, direktno vpliva na koercitivnost. Korozija deluje s površine v notranost materiala, kar pomeni, da se bodo magnetne lastnosti mnogo hitreje poslabšale. Še posebej zato, ker je večina visoko koercitivnih magnetov tam, kjer se uporabljajo, zelo tankih in je torej razmerje površina volumno veliko.

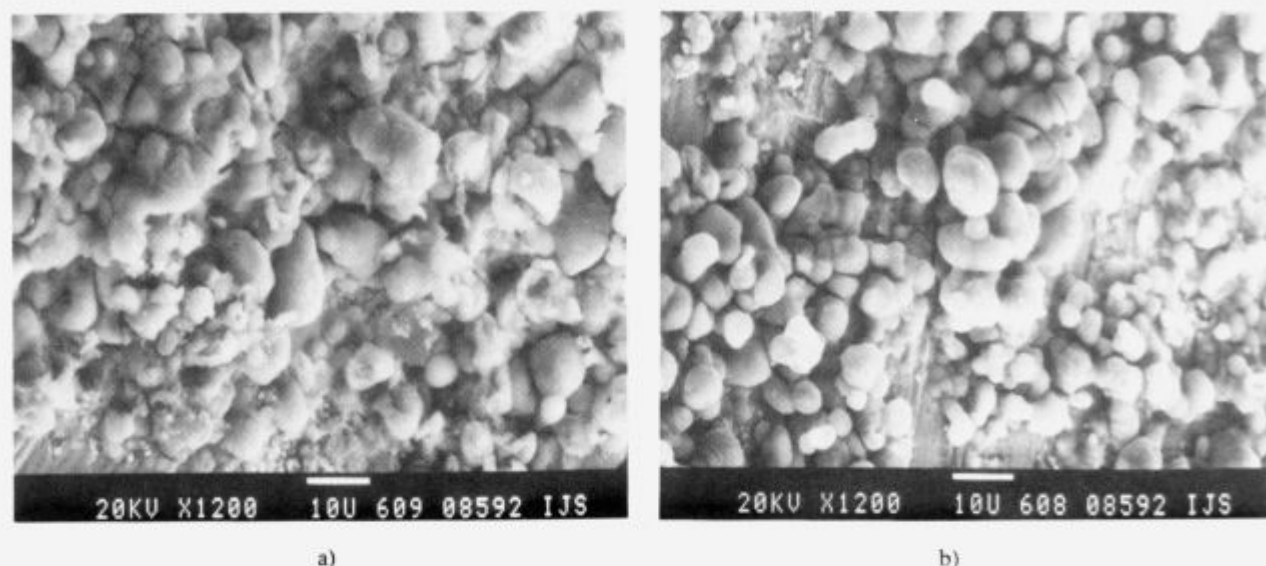
Številni strokovnjaki so se ukvarjali s problemom, kako to korozijsko obstojnost povečati in poleg različnih zaščitnih prevlek (organskih in anorganskih) so skušali povečati odpornost osnovnega materiala tudi z različnimi dodatki. Najboljši rezultati so bili doseženi z dodatki refraktarnih elementov (V, Mo, Zr), ki ne samo da izboljšajo korozijsko

obstojnost, temveč do določene mere izboljšajo tudi koercitivnost zaradi vpliva na razvoj mikrostrukture^{1,2}. Izboljšano korozijsko obstojnost je mogoče doseči tudi z dodatkom Co, kar pa iz ekonomskih razlogov ni smiselno. Najpogosteje se še vedno uporabljajo prekritja z epoksi smolami ali pa se NdFeB magneti zaščitijo s tankimi plastmi Ni^3 .

Pri našem delu smo reševali problem zaščite NdFeB magnetov na dva načina. Iskali smo najprimernejši način prekrivanja vzorcev s tankimi prevlekami različnih kovin in organskih premazov, poleg tega pa smo študirali tudi vpliv dodatka ZrO_2 na povečanje korozijske obstojnosti magnetov, izpostavljenih agresivnim pogojem.

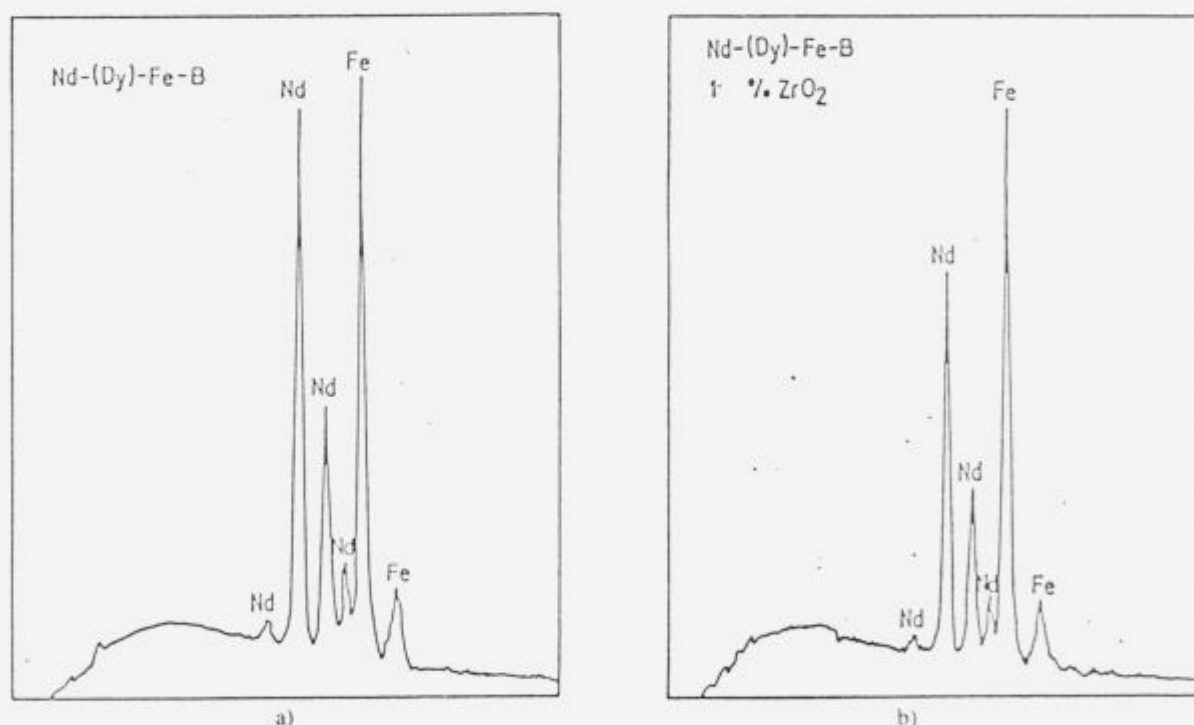
2 Eksperimentalno delo

Že predhodne raziskave so pokazale, da dodatek ZrO_2 ugodno vpliva na magnetne lastnosti in sicer predvsem na koercitivnost NdFeB magnetov. Kot najprimernejša



Slika 1. SEM posnetka površin NdFeB vzorcev: a) brez ZrO_2 b) z dodatkom ZrO_2

Figure 1. SEM image of the surface of the samples: a) without zirconia addition b) with zirconia addition



Slika 2. EDX spektra korozijskih produktov NdFeB vzorcev: a) brez ZrO_2 b) z dodatkom ZrO_2

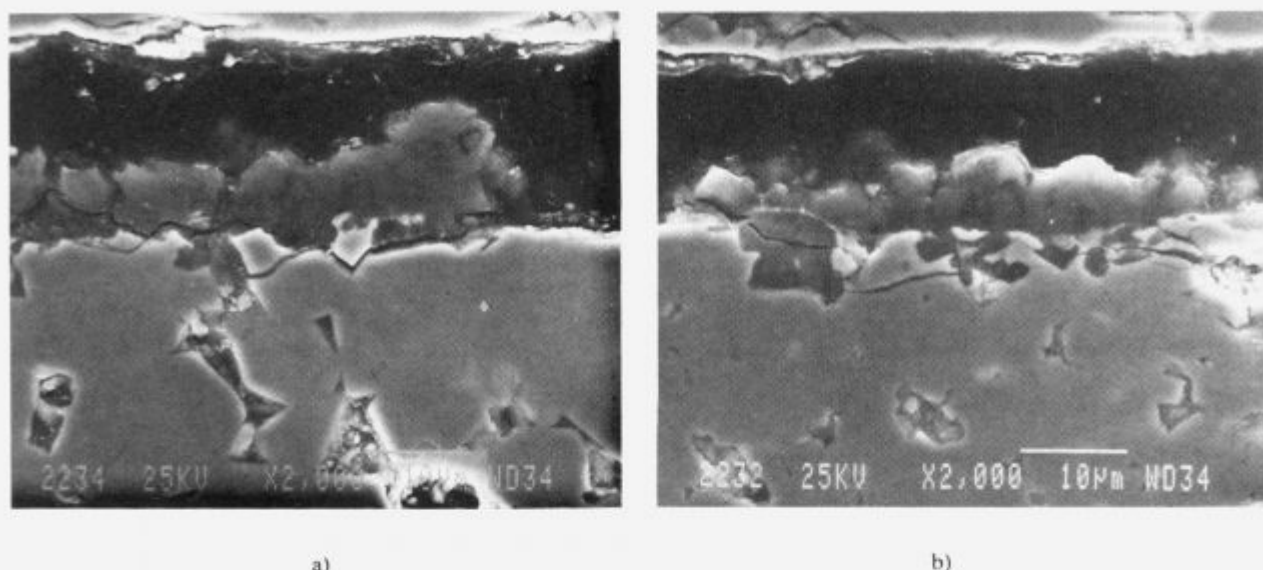
Figure 2. EDX spectra of the corrosion products of the samples: a) without zirconia addition b) with zirconia addition

količina tega dodatka je bila na podlagi rezultatov magnetnih meritev izbrana vsebnost 1 ut.%⁴.

Vzorci smo pripravljali po standardnem postopku⁴ s pretaljevanjem izhodnih zlitin v elektro obločni peči in kasnejšo homogenizacijo. Po predhodnem hidrogeniranju smo zlitino mleli v attritor mlinu do povprečne velikosti delcev $d_{FSSS} = 3.5 \mu m$. Cirkon oksid smo dodali pred mletjem zaradi boljše homogenizacije. Prahove smo izostatsko stisnili po predhodnem usmerjanju v magnetnem polju jakosti

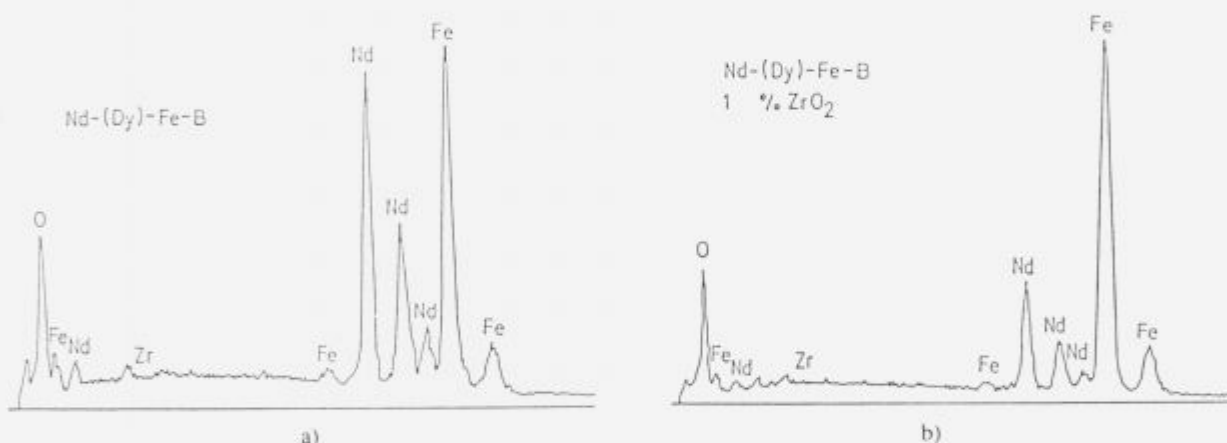
4 T. Sintrali smo jih v zaščitni atmosferi pri 1080°C 1 uro ter jih s temperature sintranja zakalili brez predhodne termične obdelave. Vzorce smo nato za en mesec izpostavili agresivnim pogojem 87% vlažnosti pri sobni temperaturi. Pred in po tem poskusu smo jih tehtali in določili prirastek teže. Vzorce smo nato opazovali pod elektronskim mikroskopom ter kvalitativno analizirali korozijske produkte.

Vzorci brez dodanega ZrO_2 smo zaščitili s tanko plastjo nitro laka ali pa z galvanško prevleko Ni, Cu/Ni in Ni



Slika 3. SEM posnetka presekov NdFeB vzorcev: a) brez ZrO_2 b) z dodatkom ZrO_2

Figure 3. SEM image of the cross section of the samples: a) without zirconia addition b) with zirconia addition



Slika 4. EDX spektra korozijskih produktov na površini NdFeB vzorcev: a) brez ZrO_2 b) z dodatkom ZrO_2

Figure 4. EDX spectra of the corrosion products on the surface of the samples: a) without zirconia addition b) with zirconia addition

po predhodnem kemijskem nikljanju. Vse vzorce smo izpostavili agresivnim pogojem, tako kot dopirane vzorce, ter po koncu poskusa merili prirastek teže.

3 Rezultati in diskusija

Prirastek teže vzorcev po 720 urah, ko so bili ti izpostavljeni agresivnim pogojem 87% vlažnosti, je bil pri vzorcih z dodatkom cirkon oksida zanemarljiv (0.005%), pri vzorcih brez dodatka ZrO_2 pa 0.03%. Morfologija reakcijskih produktov se je razlikovala, prav tako tudi spektri posneti z EDS. Na sliki 1 sta SEM posnetka površin obeh vzorcev, na sliki 2 pa spektra reakcijskih produktov. Razmerje pikov Fe/Nd je v primeru, ko je vzorcem dodan cirkon oksid večje, kot pri vzorcih brez dodatka. Iz tega lahko sklepamo, da je v primeru dopiranih vzorcev manj prostega Nd, ki je bil izpostavljen koroziji. Prejšnje preiskave so pokazale, da pri vzorcih, dopiranih z ZrO_2 , nastane nova s cirkonom bogata faza, ZrB_2 , ki ovira rast zm trdomagnetne faze⁵.

Sklepamo, da prost Nd reducira ZrO_2 , nastaneta ZrB_2 in Nd_2O_3 . Meje med zrnji so manj občutljive kot v primeru nedopiranih vzorcev in so korozijski produkti pretežno na osnovi Fe in manj Nd. Pri pregledovanju poliranih površin presekov obeh vzorcev smo opazili zelo pomembno razliko pri poteku korozije obeh vzorcev. Pri vzorcih brez dodatka se korozija širi naprej v globino vzorca po mejah med zrnji, pri vzorcih z dodanim ZrO_2 pa ostaja le na površini. Slika 3 prikazuje SEM posnetka obeh površin presekov vzorcev, slika 4 pa spektre analiziranih korozijskih produktov. Razlika v razmerju pikov Fe/Nd je pri obeh vzorcih še bolj očitna.

Pri iskanju primerne površinske zaščite smo poiskovali najprej z galvanskim nanašanjem samo Ni in sicer smo z analizo tujega vzorca (VAC) ugotovili, da je zaščiten z 20–30 μm plastjo Ni. Izkazalo se je, da tako nanešena plast ni dovolj kvalitetna, da torej ta način ni bil primeren. V nadaljevanju smo poiskovali s Cu/Ni prevleko, ki je bila sicer kvalitetnejša, vendar še vedno mestoma porozna ali celo

slabo adhezivna. Po predhodnem kemijskem nanašanju Ni in šele kasneje galvanskem, pa je bila zaščitna plast dovolj kvalitetna. Vzorci so še vedno izpostavljeni korozijskim testom, ker po 720 urah ni bilo mogoče izmeriti nobenega prirastka teže. Ti testi bodo šele po daljšem času lahko pokazali, ali je prevleka res dovolj odporna. Vse prevleke, tako organske kot kovinske, so ali porozne ali mestoma poškodovane, kar po daljšem času uporabe magneta prav tako povzroči padec njihove kvalitete. Najprimernejša bi bila kombinacija prvega načina zaščite, to je z dodatkom ZrO_2 , ki preprečuje oziroma močno upočasni napredovanje korozije po mejah med zrnji in tanke zaščitne plasti Ni, nanešene najprej kemijsko in nato galvansko.

4 Sklepi

Z dodatkom cirkon oksida smo zmanjšali občutljivost Nd-FeB magnetov na agresivne korozijske pogoje za faktor 10. Ugotovili smo, da ta dodatek zavira potek korozije v globino vzorcev.

Ugotovili smo, da je najprimernejša površinska zaščita galvanska zaščita s tanko plastjo Ni po predhodnem kemijskem nikljanju.

Za kvalitetno zaščito vzorcev bi bilo potrebno kombinirati oba načina.

5 Literatura

- ¹ P. Tenaud, F. Vial, M. Sagawa, IEEE Trans. Mag. MAG-26, (1990) 1930
- ² C.H. Alibert, CEAM, ed. Mitchel, Coey, Givord, Harris, Hanitsch, Elsevier Appl. Science (1989) 358
- ³ P. Campbell, The Global Business and Technical Outlook for NdFeB Magnets Markets, Gorham Advanced Materials Institute, Febr., 26-28, 1989
- ⁴ S. Beseničar, G. Dražič, B. Saje, J. Holc, Zbornik referatov SD-91 (1991) 137-143
- ⁵ S. Beseničar, J. Holc, G. Dražič, B. Saje, 7th Intern. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity of RE-TM Alloys, Canberra 1992