

环保型植酸缓蚀剂用于烧结 NdFeB 材料 工序间防锈的研究

南海洋¹, 刘慧丛¹, 李卫平¹, 朱立群¹, 张健², 杜凡²

(1.北京航空航天大学, 北京 100191; 2.京磁材料科技股份有限公司, 北京 101300)

摘要:目的 研究烧结 NdFeB 材料在工序间的腐蚀行为以及植酸的防锈作用和机制。方法 通过 SEM、EDS、XRD 和 XPS 测试了试样的表面形貌、元素成分、相成分和元素结合能状态。结果 NdFeB 的晶间富钕相在工序间发生严重腐蚀, 造成主相晶粒脱落, 不利于镀层结合力。结论 植酸有效地抑制了工序间的腐蚀, 其作用机制主要是植酸分子在 NdFeB 表面的吸附。钕、磷、氧等元素的结合能变化也表明这种吸附包括化学吸附的作用。

关键词: 植酸; 缓蚀剂; NdFeB; 腐蚀防护; 吸附; 富钕相

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)04-0007-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.04.002

Environmental Friendly Phytic Acid Inhibitor Used in Sintered NdFeB to Prevent Corrosion

NAN Hai-yang¹, LIU Hui-cong¹, LI Wei-ping¹, ZHU Li-qun¹, ZHANG Jian², DU Fan²

(1.Beihang University, Beijing 100191, China; 2.Jingci Material Science Co., Ltd, Beijing 101300, China)

ABSTRACT: The work aims to study corrosion behaviors of sintered NdFeB in interprocess as well as rust inhibition and mechanism of phytic acid. Surface morphology, elements composition, phase composition and element bonding energy state were tested with SEM, EDS, XRD and XPS, respectively. NdFeB was subject to serious corrosion in intergranular Nd-rich phase and thereby principal phase grain fell off, which was harmful to the coating adhesion. Phytic acid can efficiently inhibit the inter-process corrosion by adsorption by adsorption of phytic acid on the surface of NdFeB. The change of bonding energy in Nd, P and O elements also shows the effects of adsorption including chemical adsorption.

KEY WORDS: phytic acid; inhibitor; NdFeB; corrosion protection; adsorption; Nd rich phase

作为第三代永磁材料, 烧结 NdFeB 材料拥有优异的磁性能, 在电机、电子、风能和电动汽车等领域

都有广泛的应用^[1-4]。但是由于含有活泼的钕元素、主相与晶间相的两相结构、粉末冶金形成的微孔,

收稿日期: 2016-12-29; 修订日期: 2017-02-27

Received: 2016-12-29; Revised: 2017-02-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1637204)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (U1637204)

作者简介: 南海洋 (1986—), 男, 博士, 主要研究方向为表面工程。

Biography: NAN Hai-yang(1986—), Male, Ph.D., Research focus: surface engineering.

通讯作者: 朱立群 (1955—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为材料表面工程。

Corresponding author: ZHU Li-qun(1955—), Male, Doctor, Professor, Ph.D. supervisor, Research focus: surface engineering.

NdFeB 在腐蚀环境中的耐蚀性差,这严重地阻碍了 NdFeB 的进一步应用^[5-7]。可以通过在 NdFeB 中添加其他合金元素来提高耐蚀性,但磁性能会降低。现在最普遍的方法是在 NdFeB 表面制备保护性的膜层,例如电镀锌、铜和镍,电泳环氧涂层,磷化等^[8-10]。这些膜层都能有效地提高 NdFeB 的耐蚀性。但是在制备膜层的前处理工序间,包括煮胶、磨片、倒角、除油、酸洗及清洗等, NdFeB 经常处在腐蚀性的自来水环境中,在这种环境中产生的腐蚀不利于后续膜层的制备,也降低了 NdFeB 的磁性能。

缓蚀剂常用于降低腐蚀性溶液环境中的腐蚀,效果较好并且成本较低。其缓蚀机理主要是缓蚀剂分子中的 O、N 等带孤对电子的元素与被保护材料的表面元素相结合,以物理或化学的方式形成吸附,隔离腐蚀环境与被保护材料,减少腐蚀^[11-12]。缓蚀剂的使用有时会存在一些环境问题,例如有些缓蚀剂中存在亚硝酸盐等。近些年,绿色环保的缓蚀剂逐渐成为研究的重点。植酸及其衍生物作为缓蚀剂使用也引起了科研人员的注意^[13-14]。植酸广泛存在于植物的根茎果实中,获取简单,成本低廉。植酸分子含有 6 个磷酸基团和 12 个 P—O—键,能与许多金属离子结合,具有很强的螯合作用^[15-16]。植酸有应用于 NdFeB 工序间防锈的潜力。本文应用扫描电镜、能谱、XRD 和 XPS 等分析手段,研究了 NdFeB 在工序间的腐蚀行为,以及植酸防锈作用和机制。

1 试验

用于实验的烧结 NdFeB 型号为 42H,合金成分为 $\text{Nd}_{10.1}\text{Tb}_{3.1}\text{Fe}_{77.4}\text{B}_{9.4}$ 。NdFeB 试样经过砂纸打磨和抛光,在乙醇中超声清洗,吹干。室温下,试样在自来水和含植酸缓蚀剂的自来水中浸泡不同时间,通过扫描电镜(型号为 Apollo 300)、能谱和 XRD(型号为 Rigaku D/MAX-RB)观察 NdFeB 的腐蚀行为及缓蚀剂的效果。植酸缓蚀剂质量浓度为 1 g/L, pH 为 6.5,与自来水相同。使用 Cu 靶材($K\alpha$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)。浸泡前后各元素的结合能变化由 XPS(型号为 ESCALAB 250)测试,谱图使用 C1s 峰校正于 284.8 eV。

2 结果及分析

图 1 是 NdFeB 浸泡于自来水中不同时间后的腐蚀形貌。从图 1 可以很清晰地观察到,当试样浸泡在水中时,富钕相上有严重的腐蚀发生。富钕相的电位低于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相,且体积分数远小于主相。当处于腐蚀环境中时,富钕相与主相之间会形成电偶腐蚀,富钕相会优先腐蚀,反应过程如方程式(1)——(2)所示。反应生成的 NdH_3 会导致体积膨胀,进而使富钕相脱离基体。随着晶间富钕相的脱离,主相晶粒也逐渐从基体上脱落,如图 1d 所示。

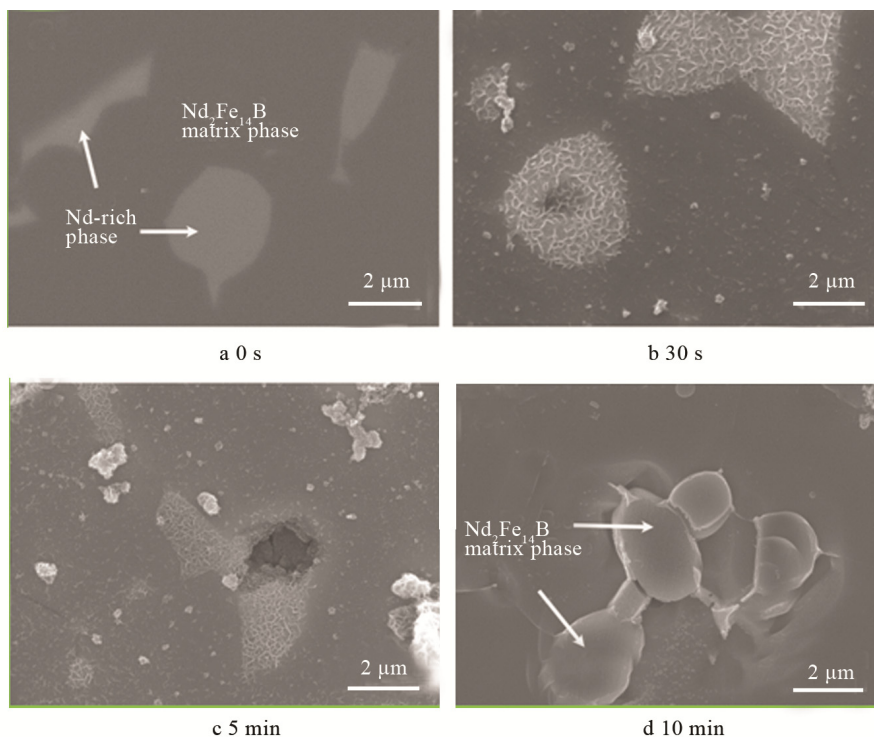


图 1 浸泡于自来水中不同时间的 NdFeB 表面形貌

Fig.1 SEM images of NdFeB surface with different immersion time in water

图 2 为 NdFeB 浸泡在自来水和含缓蚀剂的自来水中 1 h 后的表面形貌。与原始形貌相比, 浸泡于自来水 1 h 的 NdFeB 表面出现了点蚀和腐蚀产物(图 2b), 表明 NdFeB 在自来水中发生了严重的腐蚀。如图 2c 所示, 浸泡于含缓蚀剂自来水中的 NdFeB 表面没有点蚀和腐蚀产物出现, 表明植酸缓蚀剂有效地阻止了 NdFeB 在自来水中的腐蚀。表 1 是 NdFeB 浸泡

在自来水和含缓蚀剂的自来水中 1 h 后的表面成分。由于原子序数较低, B 元素使用 EDS 测试不太明显。从表 1 可以看出, NdFeB 浸泡自来水 1 h 后, O 元素在表面较多, 这主要是 NdFeB 的腐蚀造成的。NdFeB 浸泡含缓蚀剂自来水 1 h 后, 表面出现了 O 和 P 元素, 但没有腐蚀产物。这些 O 和 P 元素主要来自植酸缓蚀剂, 表明在浸泡过程中, 有植酸缓蚀剂附着在

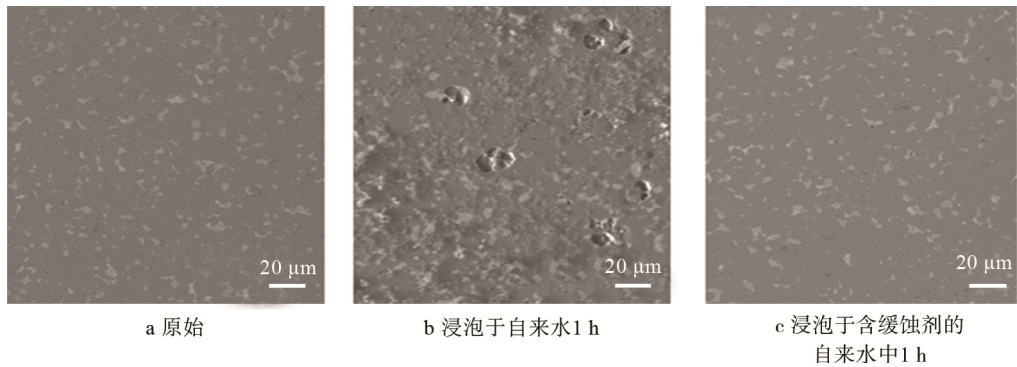


图 2 NdFeB 的表面形貌
Fig.2 SEM images of NdFeB surface: a) original; b) immersed in water for 1 h; c) immersed in water with inhibitor for 1 h

表 1 NdFeB 表面的成分
Tab.1 The surface composition of NdFeB at.%

试样	Fe	Nd	Tb	C	O	P
原始	87.1	9.2	3.7			
浸自来水1 h	40.4	4.4	1.5	33.9	19.8	
浸含缓蚀剂的自 来水1 h	31.6	4.2		32.9	28.3	3

NdFeB 表面, 起到了缓蚀作用。
使用 XRD 测试 NdFeB 浸泡在自来水和含缓蚀剂的自来水中 1 h 后的相成分, 测试结果如图 3 所示。与原始 NdFeB 相比, 浸泡在自来水中 1 h 后, 新的衍射峰 Nd_2O_3 (PDF 28-0671) 出现在 XRD 谱图中, 同时 Nd (PDF 07-0090) 的衍射峰相对降低了。这表明部分 Nd 元素被腐蚀, 反应过程如方程式 (3) 所示。
$$4\text{Nd} + 3\text{O}_2 = 2\text{Nd}_2\text{O}_3 \quad (3)$$

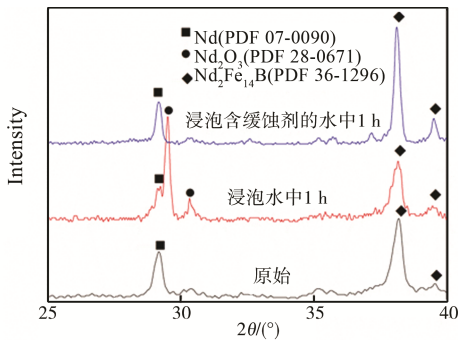


图 3 NdFeB 的 XRD 谱图
Fig.3 XRD patterns of NdFeB

NdFeB 浸泡在含缓蚀剂的自来水中 1 h 后, XRD 谱图和原始 NdFeB 基本相同, 从另一个方面表明没有腐蚀发生, 植酸缓蚀剂起到了良好的缓蚀作用。
为了进一步确定植酸缓蚀剂的作用机制, 使用 XPS 测试原始 NdFeB 与使用缓蚀剂后 NdFeB 的表面元素的结合能。图 4 展示了原始 NdFeB 与使用缓蚀剂后 NdFeB 中 $\text{Nd}3\text{d}_{5/2}$ 的高分辨 XPS 谱图, 并进行了分峰。 $\text{Nd}3\text{d}_{5/2}$ 峰的分峰包括 Nd_2O_3 、Nd、O KLL、Nd loss。Nd 元素十分活泼, 在制样过程中会与 O_2 反应生成 Nd_2O_3 。图 5 展示了植酸缓蚀剂和 NdFeB 浸泡含缓蚀剂自来水后 $\text{O}1\text{s}$ 的高分辨 XPS 谱图和分峰。 $\text{O}1\text{s}$ 峰的分峰包括 C—O—P 、 P=O 、 P—O— 和 Nd_2O_3 。 $\text{O}1\text{s}$ 的结合能随周围化学环境的不同而变化, 在植酸缓蚀剂中, O 元素存在于 C—O—P 、 P=O 和 P—O— 之中。由于邻近元素的电负性不同 ($\text{O} > \text{C} > \text{P}$), O 元素在 C—O—P 、 P=O 和 P—O— 中的电子云密度与化学位移也不同。 $\text{O}1\text{s}$ 的结合能在 C—O—P 、 P=O 和 P—O— 中的排序应该是 $\text{C—O—P} > \text{P=O} > \text{P—O—}$ 。根据植酸的分子结构, P—O— 的数量应该是 C—O—P 和 P=O 的 2 倍。图 6 是植酸缓蚀剂和 NdFeB 浸泡含缓蚀剂自来水后 $\text{P}2\text{p}$ 的高分辨 XPS 谱图, 该 $\text{P}2\text{p}$ 峰属于植酸中的 PO_4 。
表 2 是 $\text{Nd}3\text{d}_{5/2}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 和 $\text{P}2\text{p}$ 的 XPS 谱图分峰数据。与原始 NdFeB 相比, 浸泡含缓蚀剂自来水后, NdFeB 的 $\text{Nd}3\text{d}_{5/2}$ 结合能从 981 eV 移到 979.5 eV。与植酸缓蚀剂相比, NdFeB 浸泡含缓蚀剂自来水后, $\text{O}1\text{s}$ 在 C—O—P 、 P=O 和 P—O— 中的结合能分别从

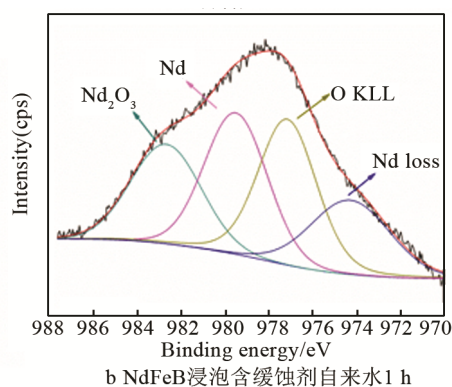
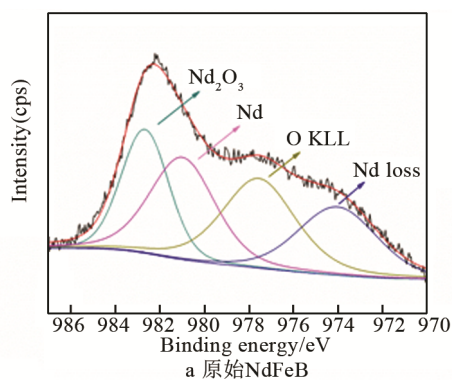
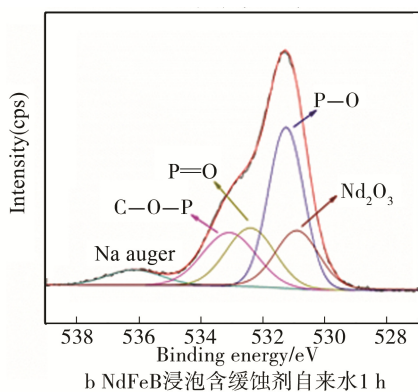
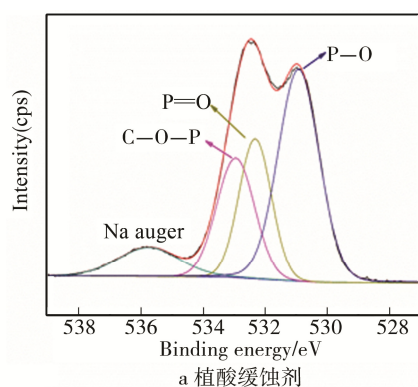
图4 XPS谱图Nd3d_{5/2}的分峰Fig.4 XPS of Nd3d_{5/2}: a) original NdFeB; b) NdFeB immersed in water with inhibitor for 1 h

图5 XPS谱图O1s的分峰

Fig.5 XPS patterns of O1s: a) inhibitor; b) NdFeB immersed in water with inhibitor for 1 h

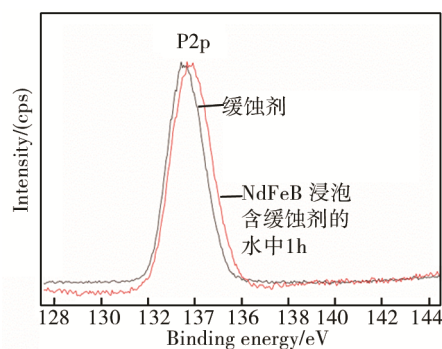


图6 XPS谱图P2p的分峰

Fig.6 XPS patterns of P2p

表2 XPS谱图的分峰

Tab.2 XPS data of Nd3d_{5/2}; O1s; P2p

Region	Sample	Assignment	Position /eV	Normalized area	FWHM /eV
Nd3d _{5/2}	原始NdFeB	Nd ₂ O ₃	982.7	32 977	2.52
		Nd	981	39 865	3.45
	NdFeB浸泡含缓蚀剂自来水	Nd ₂ O ₃	982.7	30 472	3.77
		Nd	979.5	39 608	3.39
O1s	植酸缓蚀剂	C—O—P	533	58 440	1.43
		P=O	532.3	58 440	1.22
		P—O—	530.9	116 880	1.56
	NdFeB浸泡含缓蚀剂自来水	Nd ₂ O ₃	530.9	49 278	1.66
P2p	NdFeB浸泡含缓蚀剂自来水	PO ₄	133.6	23 055	1.77
		PO ₄	133.9	27 523	1.99

533 eV 移到 533.1 eV, 从 532.3 eV 移到 532.4 eV, 从 530.9 eV 移到 531.3 eV。存在于 C—O—P、P=O 和 P—O—中的 O 元素具有孤对电子, 而 Nd 元素则有多空电子轨道 (例如 4f 轨道)。O 和 Nd 元素可以形成配合, O 元素作为配原子, Nd 元素作为中心原子。这种电子的共享会导致 Nd3d_{5/2} 结合能的降低和 O1s 结合能的升高。与植酸缓蚀剂相比, 浸泡含缓蚀剂自来水后 NdFeB 表面 P2p 的结合能也升高, 这是由于 O 元素与 Nd 元素共享电子后产生的诱导效应。P—O—中 O1s 的结合能增加了 0.4 eV, 比 C—O—P 和 P=O 更高, 表明 P—O—在植酸缓蚀剂吸附于 NdFeB 的过程中所起的作用更大。考虑到植酸的结构, 多个 C—O—P、P=O 和 P—O—均可能参与了配合, 使植酸缓蚀剂吸附于 NdFeB 表面。这种吸附将 NdFeB 与腐蚀环境相隔离, 有效地降低了

NdFeB 在工序间的腐蚀。

3 结论

NdFeB 的晶间富钕相在工序间发生严重的腐蚀, 造成主相晶粒脱落。植酸作为缓蚀剂能有效地抑制工序间的腐蚀, 其作用机制主要是植酸分子在 NdFeB 表面的吸附。Nd、P、O 等元素的结合能变化也表明这种吸附包括化学吸附的作用。存在于 C—O—P、P=O 和 P—O—中的 O 元素具有孤对电子, 而 Nd 元素则有多个空的电子轨道 (例如 4f 轨道)。O 和 Nd 元素可以形成配合, O 元素作为配原子, Nd 元素作为中心原子。这种吸附有效地隔离了 NdFeB 与腐蚀环境, NdFeB 在工序间的腐蚀也得到了抑制。

参考文献:

- [1] SAGAWA M, FUJIMURA S, TOGAWA N, et al. New Material for Permanent Magnets on a Base of Nd and Fe (Invited) [J]. Journal of Applied Physics, 1984, 55: 2083—2087.
- [2] ZHANG Y J, MA T Y, LIU X L, et al. Coercivity Enhancement of Nd-Fe-B Sintered Magnets with Intergranular Adding (Pr, Dy, Cu)-H-x Powders[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, 399: 159—163.
- [3] ZHANG Y F, HAN J Z, LIU S Q, et al. Coercivity Enhancement by Grain Refinement for Anisotropic Nd₂Fe₁₄B-type Magnetic Powders[J]. Scripta Materialia, 2016, 110: 57—60.
- [4] PEI K, ZHANG X, LIN M, et al. Effects of Ce-substitution on Magnetic Properties and Microstructure of Nd-Pr-Fe-B Melt-spun Powders[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, 398: 96—100.
- [5] 袁庆龙, 曹晶晶, 苏志俊. 烧结型 NdFeB 永磁体的防腐蚀研究进展[J]. 表面技术, 2009, 38(1): 76—78.
YUAN Qing-long, CAO Jing-jing, SU Zhi-jun. Progress in Research on Anticorrosion of Sintered Type Neodymium Iron Boron[J]. Surface Technology, 2009, 38(1): 76—78.
- [6] ZHENG J W, CHEN H B, QIAOM L, et al. Double Coating Protection of Nd-Fe-B Magnets: Intergranular Phosphating Treatment and Copper Plating[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, 371: 1—4.
- [7] MA C C, LIU X F, ZHOU C G. Cold-sprayed Al Coating for Corrosion Protection of Sintered NdFeB[J]. J Therm Spray Technol, 2014, 23: 456—462.
- [8] 陈焕铭, 高亚红, 吕琼, 等. 化学镀 Ni-P-W/Al₂O₃ 复合镀层与 NdFeB 基体的结合强度研究[J]. 表面技术, 2012, 41(4): 13—16.
CHEN Huan-ming, GAO Ya-hong, LYU Qiong, et al. Investigation on the Interfacial Bonding Strength between Ni-P-W/Al₂O₃ Composit Coating and NdFeB Matrix[J]. Surface Technology, 2012, 41(4): 13—16.
- [9] XIE T T, MAO S D, YU C, et al. Structure, Corrosion, and Hardness Properties of Ti/Al Multilayers Coated on NdFeB by Magnetron Sputtering[J]. Vacuum, 2012, 86: 1583—1588.
- [10] MAO S D, XIE T T, ZHENG B Z, et al. Structures and Properties of Sintered NdFeB Coated with IBAD-Al/Al₂O₃ Multilayers[J]. Surf Coat Tech, 2012, 207: 149—154.
- [11] ZHAO H X, ZHANG X H, JI L, et al. Quantitative Structure-activity Relationship Model for Amino Acids as Corrosion Inhibitors Based on the Support Vector Machine and Molecular Design[J]. Corrosion Science, 2014, 83: 261—271.
- [12] 陈宇, 陈鑫卉, 朱本峰, 等. 一种船舶用钢预膜缓蚀剂的研究[J]. 装备环境工程, 2016(4): 15—21.
CHEN Yu, CHEN Xin-hui, ZHU Ben-feng, et al. Pre-filmed Inhibitor for Steel in Ship[J]. Equipment Environmental Engineering, 2016(4): 15—21.
- [13] LI C C, GUO X Y, SHEN S, et al. Adsorption and Corrosion Inhibition of Phytic Acid Calcium on the Copper Surface in 3wt.% NaCl Solution[J]. Corrosion Science, 2014, 83: 147—154.
- [14] 王海人, 周洋, 屈钧娥, 等. 植酸在 316L 不锈钢表面的自组装及缓蚀性能研究[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 83—86.
WANG Hai-ren, ZHOU Yang, QU Jun-e, et al. Research on Self-assembly Behavior and Corrosion Inhibition Performance of Phytic Acid on 316L Stainless Steel Surface[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 83—86.
- [15] ZHANG R Y, CAI S, XU G H, et al. Crack Self-healing of Phytic Acid Conversion Coating on AZ31 Magnesium Alloy by Heat Treatment and the Corrosion Resistance[J]. Applied Surface Science, 2014, 313: 896—904.
- [16] 张洪生. 植酸在金属表面处理中的应用[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(9): 413—414.
ZHANG Hong-sheng. Application of Phytic Acid in Surface Treatment[J]. Corrosion & Protection, 2000, 21(9): 413—414.