

## КОРОЗИЯ НЕОДИМОВИХ МАГНЕТІВ У ПОЛІЛІГАНДНИХ РОЗЧИНАХ

А. О. МАЙЗЕЛІС, Б. І. БАЙРАЧНИЙ

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"*

Подано результати дослідження корозійної поведінки рідкісноземельних неодимових магнетів з додатками кобальту і диспрозію в середовищах, які містять іони амонію та пірофосфату і відповідають комплексним електролітам для нанесення гальванічних покривів. Використано методи циклічної та лінійної вольтамперометрії, хроноамперометрії, хронопотенціометрії і ваговий метод. У полілігандному амонійно-пірофосфатному розчині потенціал корозії магнету займає проміжне положення між значеннями у пірофосфатному та амонійному розчинах, а струм корозії нижчий. За підлугування вагові втрати легованого магнету, який перебуває в полілігандному розчині без струму, знижуються. Показано, що під струмом вони мінімальні поблизу стаціонарного потенціалу і збільшуються як за анодного розчинення магнету, так і за катодної деградації внаслідок виділення водню. В умовах періодичної зміни потенціалу магнету біля його стаціонарного значення, яке реалізується під час формування мультишарових покривів, вагові втрати істотно знижуються і становлять  $0,42 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ . Потенціал легованого магнету, зануреного у полілігандний електроліт для осадження мультишарових (Cu–Ni)/(Ni–Cu) покривів, відповідає області потенціалів ( $-0,8 \dots -0,7 \text{ V}$ ) осадження компактного шару міді. Густина струму контактного обміну впродовж 1 min майже досягає свого максимального значення ( $0,95 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ) і практично загасає через 40 min.

**Ключові слова:** *NdFeB, амонійно-пірофосфатний електроліт, контактний обмін.*

Магнети системи NdFeB широко використовують в авіації, електроніці, метеорології, медичних інструментах тощо. Вони є важливими компонентами таких пристроїв, як електричні двигуни, комп'ютери, програвачі компакт-дисків, мікрохвильові печі і автомобілі (електромобілі, гібриди). Їх використовують у давачах та приладах аеродинаміки, магнетного резонансу, біомедицини, акустичної, споживчої електроніки, у виробничому обладнанні, наукових дослідженнях. Однією з основних проблем рідкісноземельних неодимових магнетів є відносно низька корозійна тривкість і крихкість. Утворення оксидної плівки на поверхні магнетів погіршує магнетні властивості, що обмежує їх застосування в електроніці.

Слабка корозійна тривкість магнетів NdFeB обумовлена: багатофазністю структури, яка складається з матричної фази  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , фази  $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$  і збагаченої неодимом фази; великою різницею в об'ємах між  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  фазою та Nd-збагаченою фазою; високою пористістю магнетів; відсутністю пасивних плівок на поверхні магнету; тенденцією до окиснення через великий вміст електронегативного неодиму; схильністю рідкісноземельних елементів до абсорбції водню.

Основними шляхами поліпшення корозійної тривкості є зміна складу магнету і використання захисних покривів. Для особливо агресивного середовища рекомендують використовувати комбінацію різних видів захисних покривів. Ефективність захисту рідкісноземельних магнетів значною мірою залежить від підготовки поверхні під покрив, оскільки їх руйнування можливе і під час обробки, і за

подальшої експлуатації через агресивність розчину, який залишився у порах магнету. Зазвичай менш агресивні комплексні електроліти дають змогу отримувати дрібнокристалічніші покриття, які мають поліпшені механічні та протикорозійні властивості. В літературі в основному публікують дані про корозійну тривкість магнетів у нейтральному середовищі [1–3], але недостатньо інформації про корозійну поведінку рідкісноземельних неодимових магнетів у середовищах, які відповідають електролітам для нанесення гальванічних покриттів і розчинам для підготовчих операцій [4–6].

Мета роботи – вивчити корозійну поведінку неодимових магнетів у розчинах, які містять фонові компоненти електролітів для нанесення гальванічних покриттів на основі комплексних сполук, в тому числі й полілігандних систем на основі аміачних комплексів, зокрема, амонійно-гліцинатного електроліту для осадження підшару зі сплаву цинк–нікель [7, 8] і амонійно-пірофосфатного електроліту для осадження мультишарового (Cu–Ni)/(Ni–Cu) покриття [9, 10].

**Методика експерименту.** Циклічні і лінійні поляризаційні залежності на електродах з міді і магнетів у вигляді дискових зразків  $\varnothing$  15 та завтовшки 3 mm, вирізаних зі спечених сплавів номінального складу  $\text{Nd}_{16,9}\text{Fe}_{76,2}\text{B}_{6,9}$  (рідкісноземельний неодимовий магнет, далі – нелегований магнет) і  $\text{Nd}_{15,6}\text{Dy}_{1,2}\text{Fe}_{70,5}\text{Co}_{5,8}\text{B}_{6,9}$  (неодимовий магнет з домішками кобальту і диспрозію, далі – легований магнет), а також хронопотенціограми магнетів, занурених у досліджувані розчини, отримували за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1. Результати реєстрували в електронному вигляді з передачею даних на персональний комп'ютер за допомогою двоканального вольтметра і програми “TeleMax” зі швидкістю 20 сигналів в секунду. Робочими електродами служили диски з розмагнетеного матеріалу, вкладені в герметичний бокс з струмопідведенням, припаяним на тильному боці, і доступною для електролізу площею поверхні  $1,76 \text{ cm}^2$ . Допоміжний електрод – платиновий. Зразки магнету зачищали послідовно карбідсіліконовим папером №№ 500, 100, 2000, 2500, промивали дистильованою водою, сушили.

Використовували насичений хлоридсрібний електрод порівняння без перерахунку значень потенціалів з графічним поданням результатів. Об'єм розчину в триелектродній електрохімічній комірці  $100 \text{ cm}^3$ . Розгортку потенціалів для побудови корозійних діаграм виконували спочатку в катодному, потім в анодному напрямку, починаючи від встановленого упродовж 1 h стаціонарного потенціалу.

Корозійні дослідження здійснювали в неаероованих розчинах: амонійному, який містить  $1 \text{ mol/dm}^3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , пірофосфатному –  $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  і амонійно-пірофосфатному –  $1 \text{ mol/dm}^3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  та  $0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , без перемішування. Їхній рН коригували розчинами сірчаної кислоти і гідроксиду калію.

**Результати.** У результаті попередніх поляризаційних досліджень виявили, що потенціали корозії легованих кобальтом і диспрозієм неодимових магнетів у всіх досліджених фонових розчинах мають позитивніше значення, ніж магнетів без цих додатків: у пірофосфатному слаболужному (рН 8,5) розчині потенціали корозії легованих і нелегованих магнетів різняться на 20...25 mV, в амонійному слаболужному розчині ця різниця ~ 200 mV. В амонійному розчині істотніше зниження струму корозії легованого магнету, порівняно з нелегованим; продукти корозії міцно зчеплені з основою, за певних умов фіксують приріст маси зразків у початковий період. У полілігандному амонійно-пірофосфатному розчині потенціал корозії легованих і нелегованих магнетів займає проміжне положення між значеннями в пірофосфатному і амонійному розчинах, а струм корозії нижчий.

У лужному амонійному розчині (рис. 1а) під час сканування потенціалу від стаціонарного в анодному напрямку спостерігаємо область пасивного стану легованого рідкісноземельного магнету. За потенціалу анодної гілки поблизу  $-0,25 \text{ V}$  він репасивується і за зворотного сканування потенціалів у катодному напрямку

спостерігаємо зростання струму його розчинення порівняно з прямим ходом вольтамперограми. За зворотного сканування потенціалів у пірофосфатному розчині (рис. 1b) від потенціалу до виділення кисню запасивований за прямого ходу магнет розчиняється з меншою швидкістю, ніж за прямого сканування в анодному напрямку. У полілігандному амонійно-пірофосфатному розчині (рис. 1c) магнет за зворотного ходу анодної гілки частково репасивується, але швидкість його розчинення залишається нижчою як порівняно з амонійним розчином, так і з пірофосфатним. Катодні гілки циклічних вольтамперних залежностей в усіх розчинах за зворотного ходу розташовані в області позитивніших значень потенціалів, що мабуть пов'язано з виділенням водню на поверхні магнету, яка збільшується через деградаційну взаємодію з гідрогеном.

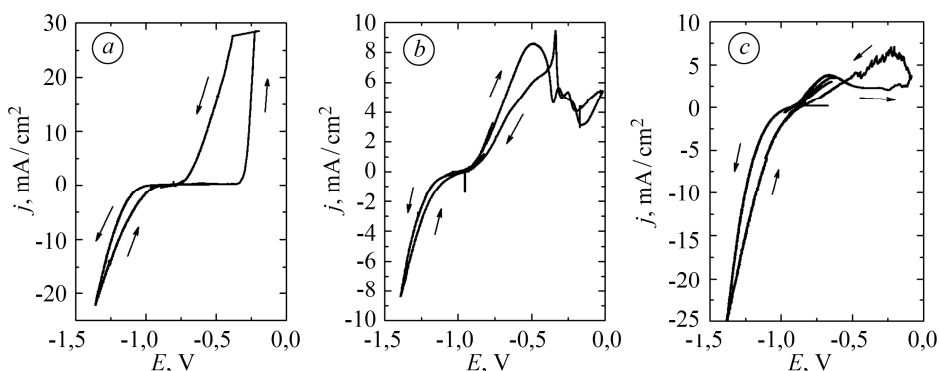


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми легованих рідкісноземельних магнетів в амонійному (a), пірофосфатному (b) та амонійно-пірофосфатному (c) розчинах, pH 10. Швидкість розгортки потенціалу 5 mV/s.

Fig. 1. Cyclic voltammograms of the doped rare-earth magnets in ammonia (a), pyrophosphate (b) and ammonia-pyrophosphate (c) solutions, pH 10. The potential scan rate is 5 mV/s.

На рис. 2 подані корозійні діаграми легованих магнетів, які отримані в розчинах на основі пірофосфату калію в широкому діапазоні значень pH. У пірофосфатному розчині зі збільшенням pH діаграми зміщуються в бік негативних потенціалів, струм корозії знижується (криві 1, 2, 4). Введення в нього солей амонію сприяє зсуву стаціонарного потенціалу в бік позитивних потенціалів і зниженню струму корозії (крива 3).

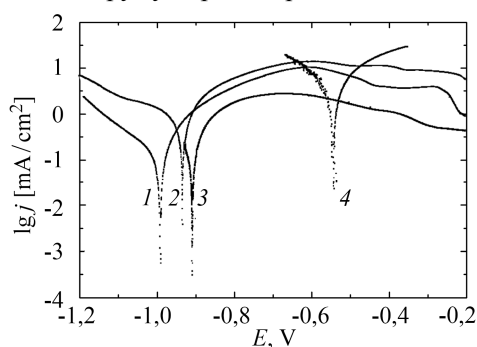


Рис. 2. Корозійні діаграми легованих магнетів у пірофосфатному (1, 2, 4) та амонійно-пірофосфатному (3) розчинах: 1 – pH 10,7; 2, 3 – 9,0; 4 – 1,5. Швидкість розгортки потенціалу 0,5 mV/s.

Fig. 2. Corrosion diagrams of doped magnets in pyrophosphate (1, 2, 4), and ammonia-pyrophosphate (3) solutions: 1 – pH 10.7; 2, 3 – 9.0; 4 – 1.5. Potential scan rate is 0.5 mV/s.

Вагові втрати легованого магнету у амонійно-пірофосфатному розчині за підлюговування істотно знижуються (рис. 3a). Однак їх спостерігаємо у водних розчинах не тільки за відсутності струму і анодного розчинення, але і за катодного струму (рис. 3b), відповідно до загальної властивості для неодимових магнетів поглинати водень і згодом руйнуватися. Наведено (рис. 3c) зміну вагових втрат магнету за потенціостатичної витримки зразків у широкому діапазоні потенціалів. За застосування негативніших потенціалів, ніж стаціонарний, хроноамперо-

грами ілюструють зростання струму внаслідок збільшення поверхні магнету, спостерігаємо його швидку деградацію. За позитивніших потенціалів хроноамперограми стабільні, спостерігаємо рівномірне анодне розчинення магнетів.

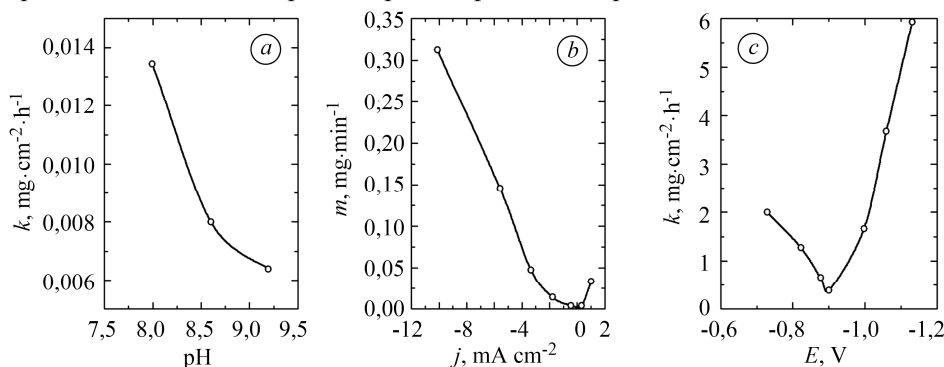


Рис. 3. Вплив рН (а), густини струму (b) та потенціалу (с) на вагові втрати легованих магнетів в амонійно-пірофосфатному розчині (рН 9).

Fig. 3. Influence of pH (a), current density (b) and potential (c) on weight losses of doped magnets in ammonia-pyrophosphate solution (pH 9).

За періодичної зміни потенціалу магнету в полілігандному розчині біля його стаціонарного значення, яке реалізується під час формування мультишарових покривів, вагові втрати істотно знижуються та становлять 0,42 mg/(cm<sup>2</sup>·h).

Під час занурення магнету без струму в амонійно-пірофосфатний електроліт, який містить ще й іони металів, міді і нікелю, спостерігаємо наслідки реакції контактної обміну, окремого випадку корозійного процесу, а саме: поверхня магнетів набуває рожевого кольору, на ньому осідає компактний шар міді. Для оцінки кінетики цього процесу використовували метод [11], заснований на аналізі часткових поляризаційних залежностей осадження міді в електроліті на мідному електроді і розчинення магнетного матеріалу в розчині фону, модифікований для складніших випадків [12, 13].

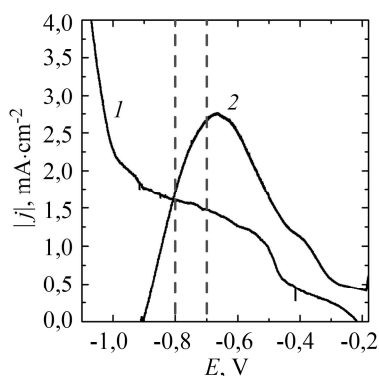


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Поляризаційні залежності в амонійно-пірофосфатному електроліті на міді (2) та його фоні на магнеті (1). Швидкість розгортки потенціалу 5 mV/s.

Fig. 4. Polarization dependences in the ammonia-pyrophosphate electrolyte on copper (2) and its background on magnet (1). Potential scan rate is 5 mV/s.

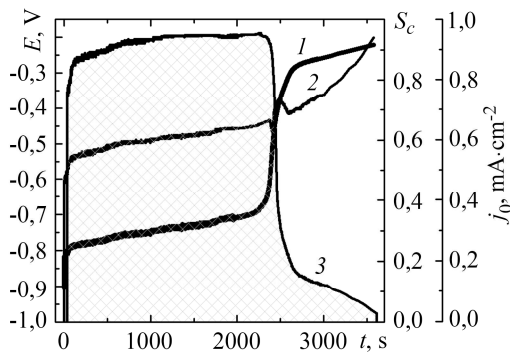


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Зміна потенціалу магнету, зануреного в електроліт (1), частки площі катодних ділянок (2) і густини струму контактної обміну (3) з часом.

Fig. 5. Time dependences of a magnet potential immersed in an electrolyte (1), surface fractions occupied by cathodic domains (2) and current density of contact exchange (3).

На рис. 4 подані вихідні дані для оцінки швидкості контактного обміну в мідьвмісному електроліті. Катодну залежність отримували на міді в амонійно-пірофосфатному електроліті (рН 9,0), який містить  $0,03 \text{ mol/dm}^3 \text{ Cu}^{2+}$ ,  $0,25 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ni}^{2+}$ ,  $0,3 \text{ mol/dm}^3 \text{ P}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $0,75 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_4^+(\text{NH}_3)$ . Анодну залежність одержали з легованого рідкісноземельного магнету у відповідному розчині фону. Області потенціалів часткових квазістаціонарних поляризаційних залежностей перекриваються в широкому діапазоні (криві 1 і 2). Через низьку концентрацію іонів міді в електроліті контактний обмін контролюється, в основному, катодною складовою.

Проілюстровано (рис. 5, крива 1) зсув потенціалу магнету, зануреного в електроліт, у позитивну сторону. Потенціал досить довго відповідає області ( $-0,8 \dots -0,7 \text{ V}$ ) активного розчинення магнету в фоновому електроліті (рис. 4, крива 1) і осадження компактного шару міді (рис. 4, крива 2). Через 40 min потенціал частково ( $\sim 65\%$ ) покритого міддю зразка різко зміщується в область ( $-0,3 \dots -0,2 \text{ V}$ ) пасивації магнету в розчині фону і неповного відновлення іонів міді (рис. 5, крива 2). Струм контактного обміну упродовж 1 min майже досягає свого максимального значення (рис. 5, крива 3), збільшується потім з незначною швидкістю, стабілізується на максимальному значенні  $0,95 \text{ mA/cm}^2$  і практично загасає через 40 min.

### ВИСНОВКИ

Потенціали корозії легованих кобальтом і диспрозієм рідкісноземельних неодимових магнетів в усіх досліджуваних фонових розчинах мають позитивніше значення, ніж нелегованих магнетів: у слаболужному (рН 8,5) пірофосфатному розчині потенціали корозії легованих і нелегованих магнетів різняться на  $20 \dots 25 \text{ mV}$ , у амонійному розчині ця різниця  $\sim 200 \text{ mV}$ . Порівняння корозійної поведінки легованих кобальтом і диспрозієм рідкісноземельних неодимових магнетів в пірофосфатному, амонійному і полілігандному, амонійно-пірофосфатному розчинах показало вищу корозійну тривкість магнетного матеріалу в полілігандному електроліті. Вагові втрати легованого магнету в фоновому полілігандному розчині знижуються за підлогування розчину, мінімальні поблизу стаціонарного потенціалу і збільшуються за зміни значень потенціалу як в катодний, так і в анодний бік. За періодичної зміни потенціалу в обидві сторони від стаціонарного, який реалізується під час формування мультишарового (Cu–Ni)/(Ni–Cu) покриття, спостерігаємо зниження вагових втрат магнетів до значення  $0,42 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ . Дослідження контактного обміну поверхні легованих магнетів з мідьвмісним амонійно-пірофосфатним електролітом показало, що під час цього процесу поверхня магнету впродовж 40 min залишається в активному стані, а мідь осаджується на ній у вигляді компактного шару. Однак тривалість перебування магнетів у мідьвмісному електроліті без струму не повинна перевищувати 1 min, впродовж якої швидкість контактного обміну досягає свого максимального значення  $0,95 \text{ mA/cm}^2$ .

**РЕЗЮМЕ.** Представлены результаты исследования коррозионного поведения редкоземельных неодимовых магнитов с добавками кобальта и диспрозия в средах, содержащих ионы аммония и пирофосфата и соответствующих комплексным электролитам для нанесения гальванических покрытий. Использовали методы циклической и линейной вольтамперометрии, хроноамперометрии, хронопотенциометрии и весовой метод. В полилигандном аммиакатно-пирофосфатном растворе потенциал коррозии магнита занимает промежуточное положение между значениями в пирофосфатном и аммиакатном растворах, а ток коррозии ниже. При подщелачивании весовые потери легированного магнита, находящегося в полилигандном растворе без тока, снижаются. Показано, что под током они минимальны вблизи стационарного потенциала, увеличиваясь как при анодном растворении магнита, так и при катодной деградации, вызванной выделением водорода. В условиях периодического изменения потенциала магнита около его стационарного значения, которое реализуется при формировании мультислойных покрытий, весовые потери существенно снижаются и составляют  $0,42 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ . Потенциал легированного магнита, погруженного в полилигандный электролит для осаждения мультислойных (Cu–Ni)/(Ni–Cu)

покрытий соответствует области потенциалов ( $-0,8 \dots -0,7$  V) осаждения компактного слоя меди. Плотность тока контактного обмена в течение 1 min почти достигает своего максимального значения ( $0,95 \text{ mA/cm}^2$ ) и практически затухает через 40 min.

**SUMMARY.** The results of the study of corrosion behavior of rare-earth neodymium magnets doped with cobalt and dysprosium in media containing ammonium and pyrophosphate ions corresponding to complex electrolytes for electrodeposition are presented. The cyclic and linear voltammetry, chronoamperometry, chronopotentiometry and the weight methods are used. In a polyligand ammonia-pyrophosphate solution, the potential for magnet corrosion is in the intermediate position between the values in pyrophosphate and ammonia solutions, and the corrosion current is lower. The weight loss of the doped magnet in the polyligand solution without current decreases after alkalization. It is shown that under current they are minimal at the near stationary potential increasing both in anodic dissolution of magnet and cathodic degradation causing hydrogen evolution. Under conditions of the periodic change of magnet potential around its stationary value, which is realized during the multilayer coating formation, the weight loss is significantly reduced to  $0.42 \text{ mg/(cm}^2 \cdot \text{h)}$ . The potential of a doped magnet immersed in a polyligand electrolyte for the (Cu–Ni)/(Ni–Cu) multilayer coatings corresponds to the potential region ( $-0.8 \dots -0.7$  V) of the compact copper layer deposition. The current density of contact exchange during the first minute almost reaches its maximum value of  $0.95 \text{ mA/cm}^2$  and practically decays after 40 min.

1. *Corrosion* behaviour of sintered NdFeB magnets / E. Isotahdon, E. Huttunen-Saarivirta, V.-T. Kuokkala, and M. Paju // *Mat. Chem. and Phys.* – 2012. – **135**. – P. 762–771.
2. *Corrosion* assessment of Nd–Fe–B alloy with Co addition through impedance measurements / S. Sunada, K. Majima, Y. Akasofu, and Y. Kaneko // *J. Alloys and Compounds.* – 2006. – **408–412**. – P. 1373–1376.
3. *Jakubowicz J.* Corrosion resistance of  $(\text{Nd,Dy})_{16}(\text{Fe,Co})_{76-x}\text{Ti}_x\text{B}_8$  mechanically alloyed magnets // *J. Alloys and Compounds.* – 2008. – **450**. – P. 284–287.
4. *Jingwu Z., Liqiang J., and Qiaoling Ch.* Electrochemical corrosion behavior of Nd–Fe–B sintered magnets in different acid solutions // *J. Rare Earths.* – 2006. – **24**. – P. 218–224.
5. *The corrosion* mechanism of the sintered (Ce, Nd)–Fe–B magnets prepared by double main phase and single main phase approaches / X. Shi, M. Zhu, D. Zhou, L. Song, Z. Guo, J. Li, and W. Li // *AIP Advances.* – 2018. – **8**. – P. 056224.
6. *Effect* of  $\text{DyF}_3$  on the corrosion behavior of hot-pressed Nd–Fe–B permanent magnets / R. Sueptitz, S. Sawatzki, M. Moore, M. Uhlemann, O. Gutfleisch, and A. Gebert // *Mat. and Corr.* – 2015. – **66**, № 2. – P. 152–157.
7. *Maizelis A. and Bairachny B.* Voltammetric analysis of phase composition of Zn–Ni alloy thin films electrodeposited from weak alkaline polyligand electrolyte // *J. Nano- and Electronic Physics.* – 2017. – **9**, № 5. – 05010 (7 p.).
8. *Maizelis A. A.* Voltammetric Analysis of Phase Composition of Zn–Ni Alloy Thin Films Electrodeposited under Different Electrolyte Modes // *IEEE 7<sup>th</sup> Int. Conf. on Nanomat.: Applicat. and Propert.* (Odesa, 10–15 September, 2017). – Sumy, 2017. – P. 02NTF13-1–02NTF13-5.
9. *The effect* of architecture of the Cu/(Ni–Cu) multilayer coatings on their microhardness / A. A. Maizelis, B. I. Bairachniy, L. V. Trubnikova, and B. A. Savitsky // *Functional Materials.* – 2012. – **19**, № 2. – P. 238–244.
10. *Maizelis A. A. and Bairachniy B. I.* Electrochemical formation of multilayer metal and metal-oxide coatings in complex electrolytes // *Springer Proc. in Physics.* – Switzerland, 2017. – Chapter 41. – P. 557–572.
11. *Донченко М. И., Антропов Л. И.* О контактном выделении металлов // *Журн. прикл. хим.* – 1972. – **45**, Вып. 2. – С. 291–296.
12. *The effect* of ligands on contact exchange in the NdFeB– $\text{Cu}^{2+}$ – $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ – $\text{NH}_4^+$  system / A. A. Maizelis, G. G. Tul'skii, V. B. Bairachnyi, and L. V. Trubnikova // *Russian J. Electrochemistry.* – 2017. – **53**, № 4. – P. 417–423.
13. *Maizelis A. A., Bairachnyi B. I., and Tul'skii G. G.* Contact displacement of copper at copper plating of carbon steel parts // *Surf. Eng. and Appl. Electrochem.* – 2018. – **54**, № 1. – P. 12–19.

Одержано 12.06.2018