

مطالعه‌ی اثر برخی از عناصر آلیاژی بر مقاومت خوردگی آلیاژهای مغناطیسی Nd-Fe-B تف‌جوشی شده

علی دادو (دانشجوی کارشناسی ارشد)
سید حمیدرضا مداح‌حسینی (دانشیار)
دانشکده‌ی مهندسی و علم‌مواد، دانشگاه صنعتی شریف

در این پژوهش رفتار خوردگی چند آهن‌ربای دائم تجاری Nd-Fe-B تف‌جوشی شده و همچنین آهن‌ربایی با ترکیب شیمیایی نزدیک به ترکیب استوکیومتری $Nd_{2.8}Fe_{14.8}B_{7.4}$ ، به نام آهن‌ربای $Nd_{12.8}Fe_{79.8}B_{7.4}$ مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج بررسی ریزساختار و ترکیب شیمیایی آلیاژها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌نگار پراکنش انرژی اشعه‌ی ایکس نشان داد که می‌توان از نسبت درصد اتمی فلزات واسطه به عناصر نادر خاکی به‌عنوان شاخصی برای شناسایی فاز اصلی آهن‌ربا استفاده کرد. در مرحله‌ی بعد با استفاده از رسم منحنی‌های قطبیدگی در محلول‌های ۱/۰ و ۱/۰ مولار اسید سولفوریک، مقاومت خوردگی آهن‌ربای تجاری با مقاومت خوردگی آهن‌ربای $Nd_{12.8}Fe_{79.8}B_{7.4}$ مقایسه و مشخص شد که در میان عناصر آلیاژی موجود در آهن‌رباهای تجاری، تنها حضور عنصر کبالت در فاز اصلی می‌تواند تأثیر چشم‌گیری بر بهبود رفتار خوردگی آلیاژهای Nd-Fe-B داشته باشد. بررسی ریزساختار آلیاژها پس از آزمایش‌های خوردگی، نشان‌دهنده‌ی خوردگی ترجیحی مرزدهانه‌ها است که این امر ناشی از تشکیل یک زوج گالوانیک میان فاز غنی از نئودیمیم و فاز زمینه‌ی آهن‌ربا است.

مقدمه

۲/۵- ولت است. بنابراین فازهای n و η سریع‌تر از فاز Φ خورده می‌شوند و قطعه دچار خوردگی بین دانه‌یی می‌شود.^[۵] به‌طور کلی مقاومت مواد مغناطیسی در برابر خوردگی به ترکیب شیمیایی و روش ساخت آنها وابسته است. در همین ارتباط، هر نوع اصلاح ریزساختار آهن‌ربای Nd-Fe-B علاوه بر خواص مغناطیسی، بر مقاومت آن در برابر خوردگی نیز تأثیرگذار است.^[۶] در پژوهش حاضر انواع مختلف آهن‌رباهای تجاری Nd-Fe-B تف‌جوشی شده از نظر ریزساختار، ترکیب شیمیایی و مقاومت در برابر خوردگی با آهن‌ربای تهیه شده از ترکیبی در حد ترکیب استوکیومتری، مقایسه و تأثیر فازهای موجود بر مقاومت در برابر خوردگی بررسی شده است.

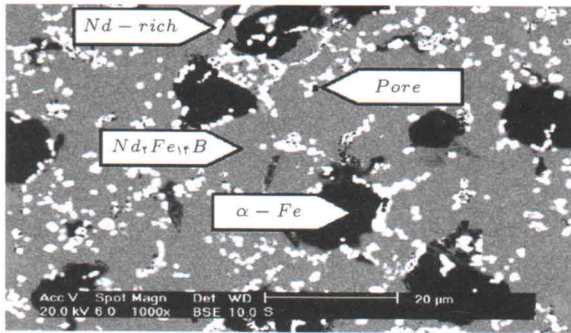
روش پژوهش

در این پژوهش از روش متالورژی پودر به‌منظور تولید آهن‌ربای Nd-Fe-B استفاده شده است. ترکیب شیمیایی آهن‌ربای تهیه شده، نزدیک به ترکیب استوکیومتری است (جدول ۱). به‌لحاظ نظری، انتخاب چنین ترکیبی منجر به افزایش درصد حجمی فاز مغناطیسی و کاهش فاز مرزدهانه‌یی می‌شود. پودر این آلیاژ توسط یک شرکت روسی به‌روش تبرید سریع و با نام تجاری ۱-BZMP تولید می‌شود که معادل بین‌المللی آن ۱-MQP است.

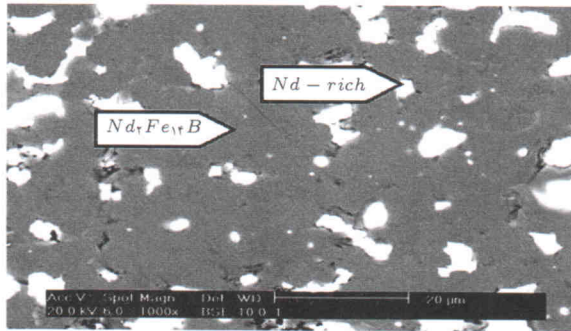
آهن‌رباهای دائم بر پایه‌ی ترکیبات بین فلزی، شامل عناصر نادر خاکی و فلزات انتقالی، خواص مغناطیسی مناسبی دارند و به‌همین دلیل در بسیاری از تجهیزات الکترونیکی، الکترونیکی و الکترومکانیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند.^[۱] در سال‌های اخیر تحقیقات فراوانی بر روی این آهن‌رباها، به‌ویژه در مورد ترکیب بین فلزی $Nd_{2.8}Fe_{14.8}B_{7.4}$ ، صورت پذیرفته است. آهن‌رباهای Nd-Fe-B خواص مغناطیسی فوق‌العاده‌یی را در دمای اتاق از خود نشان می‌دهند. به‌عنوان مثال، بیشینه‌ی حاصل ضرب انرژی انواع تجاری آنها بیش از 350 kJ/m^3 است. در کنار خواص مغناطیسی مناسب، مقاومت آهن‌رباهای Nd-Fe-B در برابر خوردگی در محیط‌های مختلف بسیار پائین است. این پدیده به تخریب سطح، کاهش خواص مغناطیسی و در نهایت خرد شدن آهن‌ربا می‌انجامد.^[۴] مقاومت ضعیف این آلیاژ در برابر خوردگی به ساختار چند فازی آن نسبت داده می‌شود. مهم‌ترین فاز فرومغناطیس موجود در آلیاژ، ترکیب بین فلزی $Nd_{2.8}Fe_{14.8}B_{7.4}$ (فاز Φ) است که توسط فاز پارامغناطیس $Nd_{2.8}Fe_{14.8}B_{7.4}$ (فاز η، فاز غنی از B) و فاز غیرمغناطیسی $Nd_{2.8}Fe_{14.8}B_{7.4}$ (فاز m، فاز غنی از Nd) احاطه می‌شود. علت اصلی مقاومت پائین این آلیاژ مغناطیسی در برابر خوردگی، اکسید شدن یا انحلال سریع فازهای غنی از Nd و B است. عناصر نادر خاکی از فعال‌ترین عناصر در سری الکتروشیمیایی‌اند و پتانسیل الکتروکود استاندارد آنها ۲/۲- تا

جدول ۱. آنالیز شیمیایی پودر ۱-MQP.

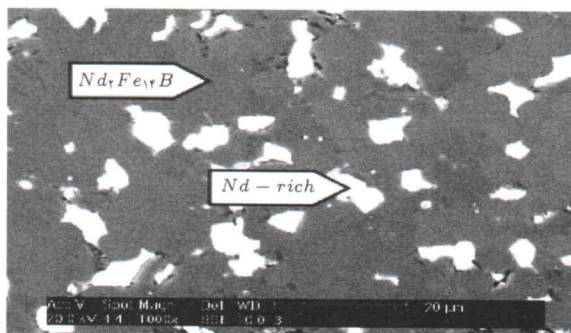
درصد وزنی عناصر (±۰/۱)			ترکیب کلی (درصد اتمی)
Nd	Fe	B	
۲۹	۶۹٫۷۵	۱٫۲۵	$Nd_{۱۲٫۸}Fe_{۶۹٫۸}B_{۱٫۴}$



الف) نمونه‌ی I:



ب) نمونه‌ی II:



ج) نمونه‌ی III:

شکل ۱. تصویر حاصل از الکترون‌های برگشتی.

ابتدا ذرات $20-180 \mu m$ از پودر آلیاژ فوق توسط یک آسیاب گلوله‌یی، به روش تر و در محیط سیکلوهرگزان به پودری با متوسط اندازه ذرات $7 \mu m$ تبدیل شد. با فشردن این پودر به کمک یک قالب سنبه و ماتریس و تحت فشار 20 MPa ، نمونه‌ی خام تهیه شد که در مرحله‌ی بعد در دمای $1090^\circ C$ و تحت خلاء 10^{-5} Torr به مدت یک ساعت مورد تف‌جوشی قرار گرفت. پس از تف‌جوشی، نمونه در داخل کوره تا دمای اتاق سرد شد. ریزساختار این آهن‌ربا (آلیاژ I) به همراه چند آهن‌ربای تجاری (آلیاژهای II-VI) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل XL40 متعلق به شرکت فیلیپس، مجهز به طیف‌نگار پراکنش اشعه‌ی ایکس (EDX) و آنالیز تصویری، مطالعه شدند. برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی این آلیاژها، از دستگاه آنالیز پتانسیواستات EG&G مدل ۲۳۷A استفاده شد. برای این منظور سطح نمونه‌ها توسط سنباده و پودر آلومینا تا $0.3 \mu m$ صیقلی و چربی‌زدایی شدند. به دلیل حساسیت شدید آهن‌رباهای Nd-Fe-B به یون هیدرید، منحنی قطبش نمونه‌ها در محلول‌های 0.1% و 1.0% مولار اسید سولفوریک با سرعت جارویی 2 V/min به صورت پتانسیودینامیکی در شاخه‌های آندی و کاتدی رسم شد و تجزیه و تحلیل داده‌ها توسط نرم‌افزار M352 انجام گرفت. در بررسی‌های انجام شده از سلول سه‌الکترونی قطبش استاندارد ASTM استفاده شد. الکتروود مرجع از نوع کالومل اشباع شده از کلرور پتاسیم، الکتروود کمکی از نوع پلاتین و الکتروود کاری نمونه‌ی مانت شده است.^[۷]

نتایج و بحث

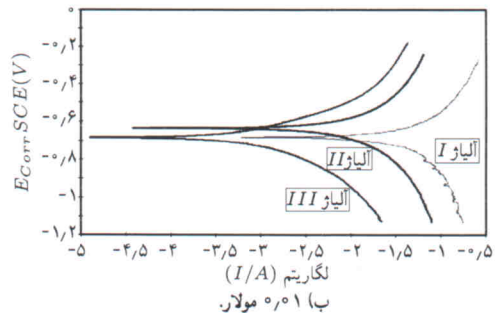
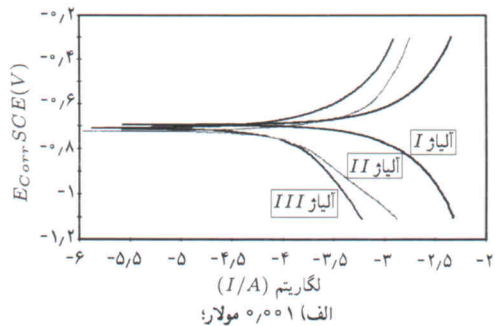
II و III (مانند سایر آهن‌رباهای تجاری) فاقد فاز آهن آزاد هستند و همچنین میزان فاز مرزدهانی در آنها بیشتر از آهن‌ربای I است. علت چنین پدیده‌ی، نزدیک‌تر شدن ترکیب شیمیایی آهن‌ربای I به مقدار استوکیومتری ۱-۱۴-۲ است که با اکسید شدن بخشی از نئودیمیم موجود در پودر اولیه در حین فرایند تولید، احتمال تشکیل فاز آهن آزاد افزایش می‌یابد.

نتایج حاصل از بررسی ترکیب شیمیایی فاز زمینه‌ی آلیاژهای I-VI، به همراه بررسی‌های مشابهی که در برخی از مراجع به آنها اشاره شده است، در جدول ۲ مقایسه شده‌اند. میانگین مجموع مقادیر عناصر واسطه (ΣTM) و عناصر نادر خاکی (ΣRE) در فاز زمینه به ترتیب برابر 87.1 و 12.9 درصد اتمی است که نسبت به ترکیب استوکیومتری ($RE_{11.8}TM_{82.3}B_{5.9}$) به ترتیب به میزان $4/8$ و $1/1$ درصد بیشتر

تصاویر حاصل از الکترون‌های برگشتی (BSE) برای آلیاژهای I و II و III (به‌عنوان نمونه‌ی از آلیاژهای تجاری) در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. ملاحظه می‌شود که ریزساختار آهن‌رباها به‌طور عمده از سه فاز تشکیل شده است که عبارت‌اند از فاز زمینه یا فاز مغناطیسی (ϕ) که به رنگ خاکستری دیده می‌شود؛ فاز غنی از عناصر نادر خاکی یا فاز مرزدهانی (n) که به رنگ روشن دیده می‌شود؛ و فاز آهن آزاد ($\alpha\text{-Fe}$) که به رنگ تیره دیده می‌شود. علاوه بر این سه فاز، حضور فاز غنی از عنصر بور (η)، به‌خصوص در بیشتر آهن‌رباهای تجاری اجتناب‌ناپذیر است. اما از آنجا که اختلاف رنگ آن نسبت به فاز زمینه بسیار اندک است، تشخیص این فاز حتی توسط الکترون‌های برگشتی میکروسکوپ الکترونی روبشی دشوار است. همانطور که ملاحظه می‌شود، آلیاژهای

جدول ۲. نتایج تجزیه و تحلیل EDX برای عناصر واسطه و عناصر نادر خاکی در فاز اصلی آهن ربای Nd-Fe-B.

مرجع	انحراف از مقدار استوکیومتری (at%)		نسبت TM/RE	درصد اتمی عناصر		آلیاژ
	δRE	δTM		$\sum RE$	$\sum TM$	
پژوهش حاضر	۰٫۷	۵٫۲	۷٫۰	۱۲٫۵	۸۷٫۵	I
پژوهش حاضر	۰٫۳	۵٫۷	۷٫۳	۱۲٫۱	۸۸٫۰	II
پژوهش حاضر	۰٫۸	۵٫۳	۶٫۹	۱۲٫۶	۸۷٫۶	III
پژوهش حاضر	-۰٫۳	۶٫۳	۷٫۷	۱۱٫۵	۸۸٫۶	IV
پژوهش حاضر	۰٫۱	۵٫۲	۷٫۴	۱۱٫۹	۸۷٫۵	V
پژوهش حاضر	-۰٫۵	۶٫۶	۷٫۹	۱۱٫۳	۸۸٫۹	VI
[۸]	۱٫۳	۳٫۲	۶٫۵	۱۳٫۱	۸۵٫۵	$Nd_{12.5}Dy_{1.5}Fe_{6.8}Co_{0.5}Al_{1.5}Cr_{2}B_{1.5}$
[۹]	۱٫۴	۳٫۳	۶٫۵	۱۳٫۲	۸۵٫۶	$Nd_{12.5}Fe_{6.8}B_{1.5}(Al)$
[۹]	۱٫۶	۳٫۰	۶٫۴	۱۳٫۴	۸۵٫۳	$Nd_{12.5}Fe_{6.8}B_{1.5}(Al)heat - treated$
[۹]	۱٫۶	۳٫۰	۶٫۴	۱۳٫۴	۸۵٫۳	$Nd_{12.5}Fe_{6.8}B_{1.5}(Al, Co)$
[۱۰]	۲٫۲	۳٫۷	۶٫۱	۱۴٫۰	۸۶٫۰	$Nd_{15}Fe_{7.7}B_{1.5}$
[۱۰]	۳٫۱	۲٫۸	۵٫۷	۱۴٫۹	۸۵٫۱	$Nd_{15}(Fe_{7.7}Co_{0.5})B_{1.5}Nb_{0.5}$
[۱۰]	۰٫۹	۵٫۰	۶٫۹	۱۲٫۷	۸۷٫۳	$(Nd_{12.5}Dy_{1.5})Fe_{6.8}B_{1.5}$
[۱۰]	-۰٫۱	۶٫۰	۷٫۵	۱۱٫۷	۸۸٫۳	$(Nd_{12.5}Dy_{1.5})Fe_{6.8}B_{1.5}Nb_{1.5}$
[۱۰]	۱٫۲	۴٫۷	۶٫۷	۱۳٫۰	۸۷٫۰	$Nd_{12.5}Fe_{6.8}B_{1.5}Cu_{1.5}$
[۱۰]	۰٫۶	۶٫۳	۷٫۱	۱۲٫۴	۸۸٫۶	$Nd_{11.9}MM_{2.9}Fe_{7.8}Co_{0.3}Ni_{1.1}B_{6.8}$
[۱۱]	۳٫۵	۵٫۷	۵٫۸	۱۵٫۳	۸۸٫۰	$Nd_{11.5}MM_{2.9}Fe_{7.5}Co_{0.8}Ni_{1.6}B_{6.7}$



شکل ۲. منحنی قطبیدگی آلیاژهای I، II و III در محلول اسید سولفوریک.

مولار، سرعت خوردگی آن در مقایسه با سایر آلیاژها در حد متوسط است. ریزساختار این آلیاژ سه فازی است و براساس گزارش‌های موجود پتانسیل الکترواستاتیک سطح فازهای زمینه، $\alpha - Fe$ و مرزدانه‌یی به ترتیب حدود ۰٫۱۵، ۰٫۳۵ و ۰٫۷ ولت است. [۱۲، ۱۵] از طرفی مطالعات الکتروشیمیایی نشان داده است که فاز مرزدانه‌یی در برابر هر

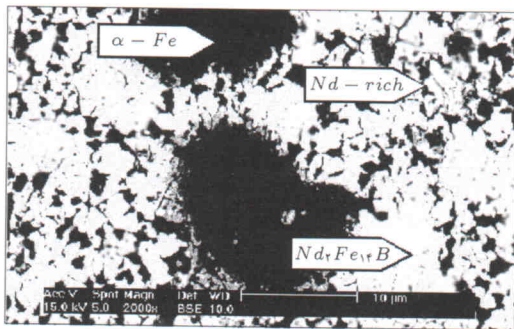
است. بنابراین می‌توان گفت که خطای ناشی از عدم اندازه‌گیری عنصر B، مقدار عناصر واسطه را بیشتر تحت تأثیر قرار می‌دهد. مقدار متوسط نسبت عناصر واسطه به عناصر نادر خاکی (TM/RE) معادل ۶٫۸ است که به میزان ۰٫۲ از نسبت استوکیومتری کم‌تر است.

ترکیب شیمیایی فازهای اصلی و مرزدانه‌یی، درصد هریک از فازها و اندازه‌ی دانه آلیاژهای I-VI به ترتیب در جدول‌های ۳ و ۴ ارائه شده‌اند. نحوه‌ی توزیع عناصر آلیاژی، درصد فازها و اندازه دانه در آهن رباهای تف‌جوشی شده، به روش تولید و نوع عملیات حرارتی صورت گرفته بر روی آنها وابسته است و همواره مجموعه‌یی از عناصر نادر خاکی به همراه نئودیمیم در ترکیب شیمیایی حضور دارند. علت چنین پدیده‌یی عدم جدایش کامل انواع عناصر نادر خاکی در فرایند استخراج آنها است. شکل ۲ منحنی‌های قطبیدگی آلیاژهای I، II و III را در محلول‌های ۰٫۰۱ و ۰٫۱ مولار اسید سولفوریک نشان می‌دهد. در جدول ۵ نیز مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr})، چگالی جریان خوردگی (I_{corr}) و سرعت خوردگی (C.R.) آلیاژهای I-VI در دو محلول فوق ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که مقدار E_{corr} در آلیاژ I که دارای فاز آهن آزاد و در نتیجه مقدار کم‌تری از فازهای حاوی نئودیمیم (Φ و Π) است، نسبت به سایر آلیاژها در هر دو محلول مثبت‌تر است.

با توجه به جدول ۵، آلیاژ I در محلول اسید سولفوریک ۰٫۰۱ مولار دارای بیشترین سرعت خوردگی است، اما در محلول ۰٫۱

جدول ۳. نتایج طیف‌نگاری EDX برای فاز اصلی آلیاژهای I-VI.

Pr	La	Nd	Nb	Co	Fe	Al	آلیاژ	ترکیب
—	—	۱۲٫۵±۰٫۴	—	—	۸۷٫۵±۰٫۸	—	I	فاز اصلی
—	—	۱۲٫۱±۰٫۸	—	—	۸۸٫۰±۰٫۸	—	II	
۲٫۷±۰٫۱	—	۹٫۹±۰٫۹	—	۳٫۹±۰٫۲	۸۳٫۷±۰٫۱	۰٫۹±۰٫۴	III	
—	—	۱۱٫۵±۰٫۲	۰٫۶±۰٫۱	—	۸۸٫۰±۰٫۴	—	IV	
—	—	۱۱٫۹±۰٫۵	—	—	۸۷٫۵±۰٫۰	—	V	
—	—	۱۱٫۳±۰٫۰	۰٫۶±۰٫۲	—	۸۸٫۳±۰٫۵	۰٫۸±۰٫۱	VI	
۳٫۵±۰٫۴	—	۷٫۸±۱٫۵	—	—	۱۷٫۱±۲٫۲	—	I	فاز مرزدانه‌یی
—	۰٫۶±۰٫۲	۹۳٫۶±۱٫۵	—	۰٫۶±۰٫۱	۴٫۵±۱٫۰	۳٫۸±۰٫۵	II	
۲۴٫۴±۱٫۰	—	۷۰٫۹±۳٫۳	—	۰٫۵±۰٫۰	۴٫۳±۲٫۱	—	III	
۱٫۷±۰٫۰	—	۸۰٫۲±۱٫۵	۰٫۸±۰٫۱	۱٫۰±۰٫۵	۱۷٫۰±۰٫۵	—	IV	
—	—	۹۲٫۴±۰٫۲	—	۱٫۰±۰٫۱	۶٫۸±۰٫۸	—	V	
—	۱٫۰±۰٫۲	۸۴٫۵±۱٫۰	۱٫۰±۰٫۱	۲٫۰±۰٫۲	۱۳٫۷±۰٫۸	—	VI	



شکل ۳. تصویر حاصل از الکترون‌های برگشتی (BSE) آلیاژ I پس از آزمایش در محلول ۰٫۱ مولار؛ فاز مرز دانه‌یی به شدت دچار خوردگی شده است.

است. ملاحظه می‌شود که فاز مرزدانه‌یی در آلیاژ II به‌طور کامل تخریب شده اما در آلیاژ III کم‌تر آسیب دیده است. علت چنین پدیده‌یی با توجه به ترکیب شیمیایی آلیاژها، حضور مقدار قابل توجهی از عنصر Co در آلیاژ III است.

در برخی از منابع اشاره شده است که جدایش عنصر Co به فاز مرزدانه‌یی، موجب کاهش پتانسیل پتانسیل الکتروشیمیایی بین فاز زمینه و فاز مرزدانه‌یی، و در نتیجه کاهش شدت خوردگی گالوانیک می‌شود. [۱۵، ۱۲، ۶] در برخی از تحقیقات نیز گزارش شده است که این عنصر به فاز اصلی جدایش پیدا می‌کند و ضریب نفوذ مؤثر هیدروژن به توده آهن‌ربا کاهش می‌دهد. به این ترتیب مانع تشکیل هیدرید عناصر نادر خاکی و در نتیجه تخریب آلیاژ می‌شود. [۱۷، ۱۶] اگرچه نحوه‌ی توزیع عنصر Co در فاز زمینه یا فاز مرزدانه‌یی به ترکیب پودر اولیه و روش تولید بستگی دارد، آنچه در این پژوهش مشخص شده آن است که علی‌رغم حاکم بودن سازوکار خوردگی مرزدانه‌یی، حضور عنصر Co در فاز اصلی، نسبت به حالتی که این عنصر در فاز مرزدانه‌یی توزیع می‌شود، تأثیر به‌مراتب بیشتری بر بهبود رفتار خوردگی آلیاژ دارد. اما

جدول ۴. نتایج تجزیه و تحلیل تصویری (درصد هر یک از فازها و اندازه‌ی دانه) آلیاژهای I-VI.

آلیاژ	فاز Φ (%)	فاز n (%)	فاز آهن آزاد (%)	اندازه دانه (μm)
I	۶۹٫۵	۷٫۴	۲۲٫۷	۱۱٫۵
II	۸۰	۲۰	—	۱۲٫۵
III	۸۲	۱۸	—	۱۳٫۵
IV	۸۴	۱۶	—	۱۲
V	۸۱	۱۹	—	۱۳٫۵
VI	۸۲	۱۸	—	۱۴

دو فاز α -Fe و فاز زمینه، آند است. [۴-۶] در محلول ۰٫۱ مولار به دلیل کم بودن شدت خوردگی، تقریباً فقط فاز مرزدانه‌یی مورد حمله‌ی یون‌های H^+ قرار می‌گیرد. با توجه به درصد اندک فاز مرزدانه‌یی می‌توان گفت که نسبت سطح کاتد (مجموع فازهای α -Fe و زمینه) به سطح آند (فاز مرزدانه‌یی) بسیار زیاد است و به همین علت خوردگی در مرزدانه شدید می‌شود، اما در محلول ۰٫۱ مولار، فاز مرزدانه‌یی به سرعت دچار خوردگی می‌شود (شکل ۳)، و در این حالت وضعیت الکتروشیمیایی سطح آلیاژ تغییر می‌کند. [۱۳ و ۱۴] اختلاف پتانسیل الکترواستاتیک سطح فازهای زمینه و α -Fe به مراتب کم‌تر از اختلاف پتانسیل الکترواستاتیک سطح فازهای زمینه و مرزدانه‌یی است و لذا در مجموع سرعت خوردگی آلیاژ کاهش می‌یابد.

در میان نمونه‌های تجاری، مقاومت آلیاژ III در برابر خوردگی در هر دو محلول نسبت به سایر آلیاژها بهتر است. تصاویر حاصل از الکترون‌های برگشتی (BSE) بعد از آزمایشات خوردگی در محلول ۰٫۱ مولار برای آلیاژهای II و III در شکل ۴ نشان داده شده

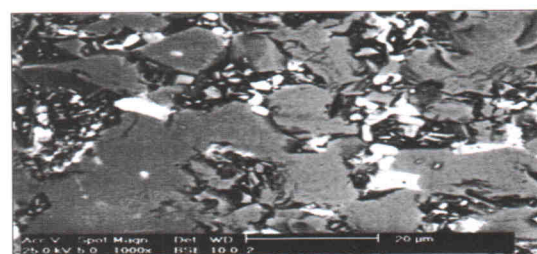
جدول ۵. نتایج پتانسیل، چگالی جریان و سرعت خوردگی در غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک.

اسید سولفوریک ۱۰٪ مولار			اسید سولفوریک ۱۰۰٪ مولار			آلیاژ
C.R.(mpy)	I _{corr.} (A.cm ⁻²)	E _{corr.} (Volt)	C.R.(mpy)	I _{corr.} (A.cm ⁻²)	E _{corr.} (Volt)	
۵۱۱,۴۸	۸/۴۷ × ۱۰ ^{-۲}	-۰,۶۳۶	۳۶,۸۸	۶/۱۱ × ۱۰ ^{-۵}	-۰,۶۹۴	I
۹۸۳,۷۸	۱/۶۳ × ۱۰ ^{-۲}	-۰,۶۸۲	۱۴,۹۰	۲/۴۷ × ۱۰ ^{-۵}	۰,۷۲۴	II
۸۲,۳۶	۱/۳۶ × ۱۰ ^{-۲}	-۰,۶۸۴	۴,۶۸	۷/۷۶ × ۱۰ ^{-۶}	۰,۷۱۰	III
۶۶۲,۷	۱/۱۰ × ۱۰ ^{-۲}	-۰,۶۹۵	۱۲,۸۰	۲/۱۲ × ۱۰ ^{-۵}	۰,۷۶۲	IV
۷۴۲,۳۶	۱/۲۳ × ۱۰ ^{-۲}	-۰,۶۸۷	۹,۱۱	۱/۵۲ × ۱۰ ^{-۵}	۰,۷۵۰	V
۷۴۸,۲۱	۱/۲۴ × ۱۰ ^{-۲}	-۰,۶۸۹	۸,۷۵	۱/۴۵ × ۱۰ ^{-۵}	۰,۷۵۶	VI

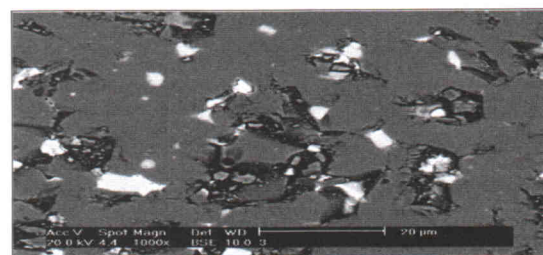
ندارد، زیرا اگرچه در فاز مرزدانه‌ی آلیاژ II مقدار قابل ملاحظه‌ی عنصر Al وجود دارد، مقاومت آن در برابر خوردگی در هر دو محلول، پائین‌تر از سایر آلیاژهای تجاری است. قابل ذکر است که در مورد تأثیر عنصر Al بر مقاومت آلیاژهای Nd-Fe-B در برابر خوردگی تحقیقات فراوانی صورت گرفته و نتایج متنوع و حتی ضد و نقیضی گزارش شده است. در برخی از مقالات، این عنصر در بهبود مقاومت خوردگی در محلول‌های اسیدی مؤثر و در برخی دیگر بی‌تأثیر تشخیص داده شده است. همچنین گزارش شده است که عنصر Al فقط در محلول‌های خنثی موجب غیرفعال شدن آهن‌ربا می‌شود. [۱۸-۲۲]

در مورد تأثیر درصد فازها بر مقاومت در برابر خوردگی می‌توان آلیاژهای IV و VI را مورد مقایسه قرار داد. ترکیب شیمیایی این دو آلیاژ نزدیک به هم است و مقدار فاز مرزدانه‌ی در آنها به ترتیب ۱۶ و ۱۸ درصد است. در محلول اسید سولفوریک ۱۰۰٪ مولار سرعت خوردگی آلیاژ IV بیشتر، و در محلول اسید سولفوریک ۱۰٪ مولار سرعت خوردگی آن کم‌تر از آلیاژ V است. این روند به اثر دوگانه‌ی فاز مرزدانه‌ی باز می‌گردد. از طرفی با افزایش درصد فاز مرزدانه‌ی، نسبت سطح آند به کاتد افزایش می‌یابد و فرایند خوردگی همگن‌تر می‌شود (محلول ۱۰۰٪ مولار)، اما به دلیل ضعف بیش از حد این فاز در برابر عوامل محیطی، با افزایش یون H⁺ مقاومت خوردگی آلیاژ کاهش می‌یابد (محلول ۱۰٪ مولار).

تصاویر حاصل از الکترون‌های ثانویه (SE) برای آلیاژ IV (به عنوان نمونه‌ی از آلیاژهای تجاری) در مراحل مختلف خوردگی، در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در مراحل اولیه‌ی خوردگی، نواحی مرزدانه‌ی به تدریج خورده می‌شوند و تخریب آلیاژ، به ویژه از مناطق تجمع عناصر نادر خاکی آغاز می‌شود (شکل ۵ الف). فرایند خوردگی در نواحی مرزدانه‌ی متمرکز شده و بخش‌های خورده شده به عمق آلیاژ گسترش پیدا می‌کنند. در نهایت، دانه‌های فاز اصلی به‌طور کامل از یکدیگر جدا می‌شوند (شکل ۵ ب) خوردگی فاز مرزدانه‌ی و جدا شدن دانه‌های فاز اصلی، نشان‌دهنده‌ی خوردگی گالوانیکی است. بررسی ترکیب شیمیایی فازهای اصلی و مرزدانه‌ی



الف) آلیاژ II:



ب) آلیاژ III:

شکل ۴. تصاویر حاصل از الکترون‌های برگشتی (BSE) (بعد از آزمایشات خوردگی در محلول ۱۰۰٪ مولار؛ سطح نمونه از محصولات خوردگی تمیز شده است).

باید توجه داشت که حضور عنصر Co در فاز مرزدانه‌ی نیز مؤثر است و موجب افزایش مقاومت در برابر خوردگی می‌شود (مقایسه‌ی آلیاژهای II و V در جداول ۳ و ۵).

آلیاژهای IV و VI که از نظر ترکیب شیمیایی وضعیت مشابهی دارند، در هر دو محلول نسبت به آلیاژ II سرعت خوردگی پایین‌تری دارند. با دقت در جدول ۳ ملاحظه می‌شود که میزان نئودیمیم آزاد در فاز مرزدانه‌ی برای آلیاژهای IV و VI در مقایسه با آلیاژ II کم‌تر است. این پدیده را می‌توان ناشی از حضور عنصر Nb در آلیاژهای IV و VI دانست. اگرچه سازوکار تأثیر عنصر Nb در بهبود مقاومت در برابر خوردگی به درستی مشخص نیست، براساس گزارش‌های موجود این عنصر موجب تشکیل ترکیبات بین فلزی Nb_aNd_b و Nb_a(TE)_b می‌شود و میزان نئودیمیم آزاد در فاز مرزدانه‌ی را کاهش می‌دهد. [۱۹، ۱۸]

می‌توان گفت که عنصر Al تأثیر قابل ملاحظه‌ی بر مقاومت خوردگی

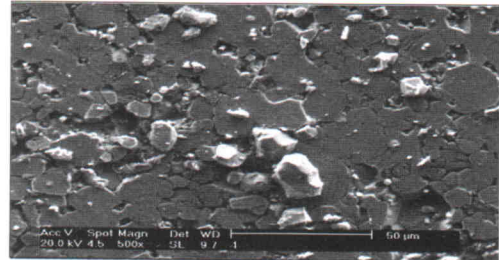
جدول ۶. نتایج طیف نگاری EDX برای آلیاژ IV در مراحل مختلف فرایند خوردگی الکتروشیمیایی.

ترکیب شیمیایی فاز مرزانه‌ی (میانگین درصد اتمی)						ترکیب شیمیایی فاز اصلی (میانگین درصد اتمی)				وضعیت
O	Nb	Pr	Nd	Co	Fe	O	Nb	Nd	Fe	
—	۰٫۸	۱٫۷	۸۰٫۲	۱	۱۷	—	۰٫۶	۱۱٫۵	۸۸	ساختار اولیه
۵۱٫۴	۰٫۵	۰٫۵	۳۲٫۱	۱	۱۴٫۲	—	۰٫۶	۱۱٫۵	۸۸	مرحله‌ی ابتدایی
۵۹	—	—	۲۸	۰٫۵	۱۲	۰٫۵	۰٫۵	۱۱٫۳	۸۷٫۶	مرحله‌ی میانی
۴۵٫۴	—	—	۶٫۷	—	۴۷٫۹	۳۶٫۴	—	۸٫۵	۵۵٫۱	مرحله‌ی نهایی

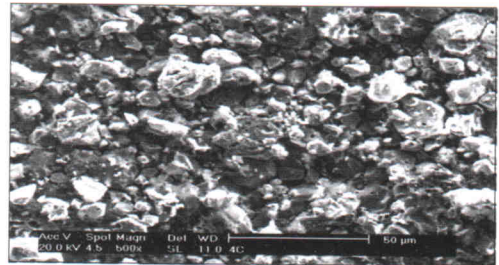
پایانی، شدت خوردگی فاز اصلی و محتوای اکسیژن آن بیشتر می‌شود. به عبارت دیگر می‌توان گفت که اساساً فاز اصلی در این مرحله خورده می‌شود.

نتیجه‌گیری

در آهن‌رباهای Nd-Fe-B تحت شرایط الکتروشیمیایی، فاز غنی از نئودیمیم که در مرزانه‌ها متمرکز شده است، نسبت به زمینه آند می‌شود و در نتیجه مرزانه ترجیحاً خورده می‌شود. این پدیده در واقع مطابق با تشکیل یک زوج گالوانیکی بین فاز اصلی و فاز غنی از نئودیمیم در آلیاژ است. به علاوه درصد فاز زمینه به مقدار قابل توجهی از درصد فاز مرزانه‌ی بیشتر است. به عبارت بهتر حجم اندکی از فلزی که در آند قرار گرفته است، در تماس با حجم زیادی از فاز زمینه‌ی کاتدی موجب تسریع خوردگی فاز مرزانه‌ی می‌شود. حضور عنصر Co، چه در فاز اصلی و چه در فاز مرزانه‌ی، موجب بهبود مقاومت آلیاژ در برابر خوردگی می‌شود، اما تأثیر آن بر کاهش سرعت خوردگی در صورت ورود به فاز اصلی، چندین برابر بیشتر از زمانی است که وارد فاز مرزانه‌ی می‌شود. عنصر Nb نیز با نئودیمیم آزاد موجود در مرزانه‌ها ترکیب می‌شود و تا حدودی اختلاف پتانسیل الکتروشیمیایی فازهای موجود و در نتیجه سرعت خوردگی را کاهش می‌دهد. حضور عنصر Al در آلیاژ، تأثیر قابل ملاحظه‌ی بر رفتار خوردگی آن ندارد.



الف) خوردگی ابتدایی؛



ب) خوردگی نهایی.

شکل ۵. تصاویر حاصل از الکترون‌های ثانویه (SE).

در مراحل مختلف خوردگی نیز مؤید این پدیده است (جدول ۶). در جدول ۶ دیده می‌شود که ترکیب شیمیایی فاز اصلی در مرحله‌ی ابتدایی خوردگی به هیچ وجه تغییر نمی‌یابد. در ادامه، با کاهش مقدار فاز مرزانه‌ی در سطح آلیاژ، فاز اصلی نیز به تدریج مقاومت خود را در برابر محلول خورنده از دست می‌دهد، محتوای اکسیژن آن اندکی افزایش می‌یابد و تخریب آلیاژ نیز تشدید می‌شود. در مراحل

منابع

- Kuhrt, C. "Processing of permanent magnet materials based on rare earth-transition metal intermetallics", *Intermetallics*, **3**, pp. 255-263 (1995).
- Brown, D., Ma, B. and Chen, Z. "Developments in the processing and properties of NdFeB-type permanent magnets", *J. Magn. Magn. Mater.* **248**, pp. 432-440 (2002).
- Gurrappa, I. "Suitability of Nd-Fe-B permanent magnets for biomedical applications", *J. Alloys Comp.* **339**, pp. 241-247 (2002).
- Szymura, S.; Bala, H.; Rabinovich, Yu. M.; Sergeev V.V. and Pawlowska G., "Structure, magnetic properties and corrosion behavior of sintered Nd₁₆Fe_{76-x}Cr_xB₈ magnets", *J. Magn.*

- Magn. Mater.* **94**, pp. 113-118 (1991).
5. Schultz, L. El-Aziz, A.M. Barkleit, G and Mummert, K. "Corrosion behavior of Nd-Fe-B permanent magnetic alloys", *Mat. Sci. Engin. A* **267**, pp. 307-313 (1999).
 6. Madaah-Hosseini, H.R. Kianvash, A. Seyyed-Reihani, M. and Yoozbashi-Zadeh, H. "Binary powder blending technique (BPBT): an effective method in production of (Nd,MM)₂(Fe,Co,Ni)₁₄b-type corrosion resistant magnets", Proceeding of the Sixteenth International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, The Japan Institute of Metals, pp. 229-235 (2000).
 7. Annual Book of ASTM Standards, "Standard references test methode for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurments", **3-2**, ASTM G5-87, pp. 79-85 (1987).
 8. Szymura, S. Wyslocki, J.J. Bala, H. and Rabinovich, Yu. M., "High coercivity sintered Nd_{14.5}Dy_{1.5}Fe₆₈Co₅Al_{1.5}Cr₂B_{7.5} permanent magnets", *Mater. Chem. Phys.* **52** pp. 147-151 (1998).
 9. Mottram, R.S. Williams, A.J. and Harris, I.R. "Blending additions of aluminum and cobalt to Nd₁₆Fe₇₆B₈ milled powder to produce sintered magnets", *J. Magn. Mater.* **222**, pp. 305-313 (2000).
 10. Faria, R.N. Takiishi, H. Castro, A.R. Lima, L.F.C.P. and Costa, I. "Chemical microanalysis of rare-earth-transition metal-boron alloys and magnets using scanning electron microscopy", *J. Magn. Mater.* **246**, pp. 351-359 (2002).
 11. مداح حسینی، سیدحمیدرضا. «بهبودی آهن رباهای Nd-Fe-B به روش تفجوشی با آلیاژهای دوگانه»، پایان نامه دکتری، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف (۱۳۷۹).
 12. El-Moneim, A.A. "Passivity and its breakdown of sintered NdFeB-based magnets in chloride containing solution", *Corros. Sci.* **46**, pp. 2517-2532 (2004).
 13. Jakubowicz, J., "Corrosion protection of nanocomposite Nd-Fe-B/ α -Fe magnets", *J. Alloys Comp.* **314**, pp. 305-308 (2001).
 14. Jurczyk, M.; Jakubowicz, J.; "Improved temperature and corrosion behaviour of nanocomposite Nd₂(Fe,Co,M)₁₄B/ α -Fe magnets", *J. Alloys Comp.* **311**, pp. 292-298 (2000).
 15. Pourarian, F. "Development of high performance permanent magnets based on Nd-Fe-B system", Proceeding of first regioned conference on magnetic and super conducting materials, Sharif University, Tehran pp. 975-990 (1999).
 16. El-Aziz, A.M; Kirchner, A.; Gutfleisch, O.; Gebert, A.; Schultz, L.; "Investigations of the corrosion behaviour of nanocrystalline Nd-Fe-B hot pressed magnets", *J. Alloys Compd.* **311**, pp. 299-304 (2000).
 17. El-Moneim, A.A.; Gebert, A.; Uhlemann, M.; Gutfleisch, O.; Schultz, L.; "The influence of Co and Ga additions on the corrosion behavior of nanocrystalline NdFeB magnets", *Corros. Sci.* **44**, pp. 1857-1874 (2002).
 18. Gurappa, I. "Corrosion characteristics of permanent magnets in acidic environments", *J. Alloys Comp.* **360**, pp.236-242 (2003).
 19. Assis, O.B.G.; Sinka, V.; Ferrante, M.; and Oliveira, I.L.; "Electrochemical aspects of corrosion in sintered and hot-deformed Nd-Fe-B magnets", *J. Alloys Comp.* **218**, pp. 263-266 (1995).
 20. Kaszuwara, W, and Leonowicz, M., "Long-term corrosion tests on Nd-Fe-B sintered magnets", *Materials Letters*, **40**, pp. 18-22 (1999).
 21. Bala. H., Szymura. S., Owczarek. E, and Nowy-Wiechula. W., "Corrosion behavior of sintered Nd-(Fe,Al)-B magnets", *Intermetallics*, **5**, pp. 493-495 (1997).
 22. Filip. O., El-Aziz. A.M., Hermann. R., Mummert. K. and Schultz. L., "Effect of al additives and annealing time on microstructure and corrosion resistance of Nd-Fe-B alloys", *Materials Letters*, **51**, pp. 213-218 (2001).

