

Az AlNiCo és NdFeB mágneses anyagok korróziós viselkedése sósavban

Corrosion Behavior of AlNiCo and NdFeB Magnetic Materials in Hydrochloric Acid

Comportarea corozivă a materialelor magnetice AlNiCo și NdFeB în soluție de acid clorhidric

Dr. PATROI Delia¹, MITREA Sorina¹, LINGVAY Mónika^{2,3}, Dr. LINGVAY József¹

¹Villamosmérnöki Tudományok Nemzeti Kutató Intézete (National Institute for R&D in Electrical Engineering) ICPE-CA, București, Sect. 3., Splaiul UNIRII 313, Románia, lingvay@icpe-ca.ro www.icpe-ca.ro

²MTA Szegedi Biológiai Kutatóközpont, Növénybiológiai Intézet, Szeged, Magyarország

³Szegedi Tudományegyetem - Fizika Doktori Iskola, Szeged, Magyarország

ABSTRACT

The corrosion behavior in 1% hydrochloric acid solution of AlNiCo (aluminum, nickel and cobalt-based alloys) and the sintered NdFeB-type magnetic materials was investigated in magnetized and not magnetized state. The XRD and SEM microscopy determinations have shown that the investigated materials is homogeneous structured. – the FeCo and AlNi respectively the Nd₂Fe₁₄B and α Fe crystallites is evenly distributed. The gravimetric and XRF determinations showed that the corrosion rate of investigated materials in magnetized state is greater than the in non-magnetized state (AlNiCo - approx. 3 times, NdFeB approx. 4.3 times)..

Key words: Alnico magnets, NdFeB magnets, corrosion, hydrochloric acid

ÖSSZEFOGLALÓ

Az AlNiCo (alumínium, nikkell és kobalt alapú ötvözet) valamint a szinterezett NdFeB típusú mágneses anyagok korróziós viselkedését vizsgáltuk 1%-os sósavoldatban, telítettségig mágnesezett, és nem mágnesezett állapotban. Az XRD és SEM mikroszkópiás meghatározások kimutatták, hogy a megvizsgált anyagok szerkezete homogén – ezekben a FeCo és AlNi, illetve Nd₂Fe₁₄B és α Fe kristalitek egyenletesen oszlanak el. A gravimetriás és XRF meghatározások kimutatták, hogy telítettségig mágnesezett állapotban a megvizsgált anyagok korróziósebessége nagyobb mint nem mágnesezett állapotban (AlNiCo kb. 3-szor, NdFeB kb. 4,3-szor).

Kulcsszavak: Alnico mágnesek, NdFeB mágnesek, korrózió, sósav

1. BEVEZETŐ

Az AlNiCo (alumínium, nikkell és kobalt alapú ötvözet) valamint a szinterezett NdFeB típusú mágneses anyagokat számottevő mennyiségben használnak a legkülönbözőbb ipari alkalmazásokban, de főleg a nagyhatásfokú szinkromotorokban és generátorokban (pl. szélturbinák generátorai, szervomotorok stb.).

A legtöbb ipari alkalmazásban a mágneses anyagok és a permanens mágnesek korrózió veszélye fennáll. Habár a NdFeB típusú mágneses anyagok sokkal jobb mágneses tulajdonságokkal rendelkeznek [1], aránylag drágák és korróziós ellenálló képességük sokkal gyengébb, mint az AlNiCo anyagoknak [2 – 6].

Mágnesezés után, az AlNiCo valamint a NdFeB típusú anyagok elektrokémiai viselkedése megváltozik, és a korróziós sebességük számottevően megnő [7 – 10].

Ezekre való tekintettel, dolgozatunk célja kísérletileg meghatározni az általunk előállított AlNiCo valamint NdFeB típusú anyagok és permanens mágnesek korróziósebességét 1%-os sósavoldatban, valamint a mágneses paraméterek változását a korrózió hatására.

2. KÍSÉRLETEK – ANYAG ÉS MÓDSZER

AlNiCo típusú Fe 44.7%, Al 17.2%, Co 22.3%, Ni 12.7%, Cu 3.1% (atom) valamint ritkafém alapú Nd 12.27%, Fe 84.01%, B 3.72% (atom) összetételű mágneses anyagokat állítottunk elő és morfológiailag valamint mágnesességi szempontból jellemeztük.

Az előállított anyagok morfológiája SEM mikroszkópiával (Inspect F, FEI típusú berendezéssel) és szerkezetét Röntgendiffrakciós meghatározással (D8 Advance, Bruker típusú berendezéssel) jellemeztük.

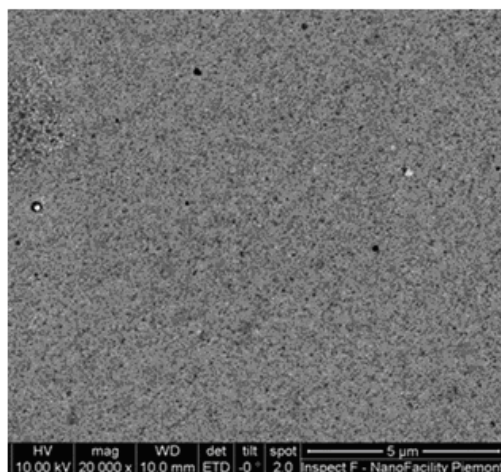
Az előállított anyagokon korróziós (gravimetriás) meghatározásokat (LAB A&D Ltd, N92 típusú analitikus mérleggel) végeztünk 1%-os sósavoldatban ($28 \pm 2^\circ\text{C}$), mágnesezés előtt és mágnesezés után. Az anyagok 10ms impulzusokkal voltak telítettségig mágnesezve.

A használt sósavoldaton X sugár fluoreszcenciás (XRF) meghatározásokat végeztük egy S 8 Tiger (Bruker) típusú berendezéssel.

A mágneses tulajdonságok egy Brockhaus Messtechnik által gyártott AC/DC hisztográffal határoztuk meg.

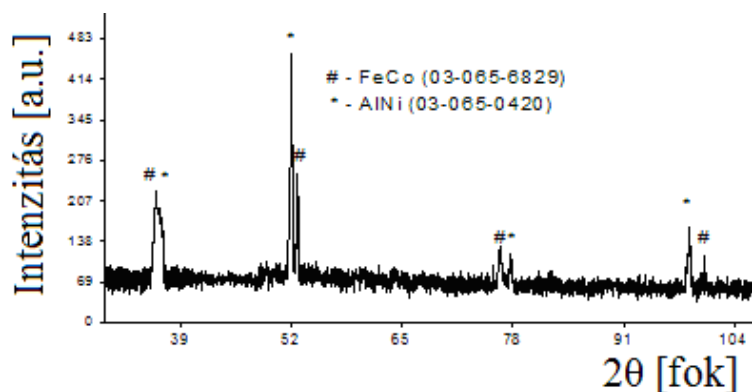
3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS AZOK ÉRTELMEZÉSE

Az előállított Fe 44.7%, Al 17.2%, Co 22.3%, Ni 12.7%, Cu 3.1% (atom) összetételű AlNiCo típusú öntvény SEM mikroszkópiás morfológiáját az 1. ábrán mutatjuk be, amelyből megállapítható, hogy a kapott anyag szerkezete homogén, amelyben a FeCo és AlNi kristallitok (2. ábra) egyenletesen oszlanak el.



1. ábra

Az előállított AlNiCo mágneses anyag SEM mikroszkópiás morfológiája



2. ábra

Az előállított AlNiCo mágneses anyag Röntgendiffrakciós diagramja

A 3. ábrán az AlNiCo mágneses anyag fényképeit mutatjuk be sósavas kezelés előtt és 24 órás 1%-os sósavoldatba való merítés után – nem mágnesezett, és mágnesezett állapotban.

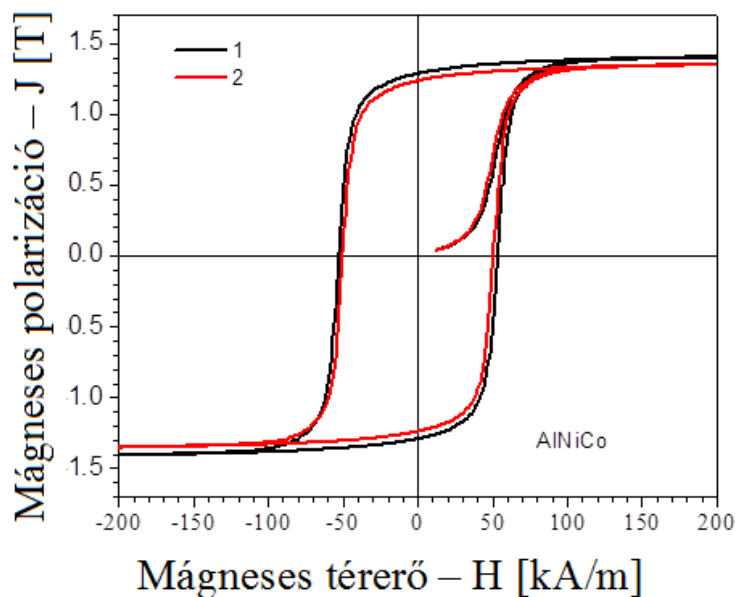


3. ábra

Az AlNiCo próba fényképe sósavas kezelés előtt (a) és után, nem mágnesezett (b) és mágnesezett (c) állapotban

A 3. ábra fényképeiből megállapítható, hogy a sósavas kezelés következtében a próbák felülete megváltozik – a nem mágnesezett (b) próbán pácolás nyomai látszanak és a mágnesezett (c) próba felülete oxid-jellegű korróziós termékkel van bevonva. Ez arra utal, hogy a mágnesezett állapot megváltoztatja az AlNiCo ötvény és a sósavoldat között végbemenő korróziós folyamatok mechanizmusát és kinetikáját.

Az AlNiCo ötvözet mágneses jellemzői, sósavas kezelés előtt és után a 4. ábrán mutatjuk be, amelyből megállapítható, hogy a sósavas kezelés következtében az ötvözet mágneses jellemzőinek az értékei – a mágneses polarizáció és a mágneses térerő kb. 8%-al kisebbek.



4. ábra

*Az előállított AlNiCo mágneses anyag mágneses jellemzése:
1 – sósavas kezelés előtt; 2 – sósavas kezelés után*

Az AlNiCo ötvözetten végzett gravimetriás meghatározások 24 órás 1%-os sósavoldatba való merítés után ($28 \pm 2^\circ\text{C}$), nem mágnesezett állapotban 0,0149 g, mágnesezett állapotban 0,0445 g tömegvesztést mutattak ki, ami arra utal, hogy mágnesezett állapotban az AlNiCo ötvözet korróziósebessége kb. 3-szor nagyobb, mint nem mágnesezett állapotban. A használt sósavoldatokon végzett XRF meghatározások eredményeit az 1. táblázatban adjuk meg.

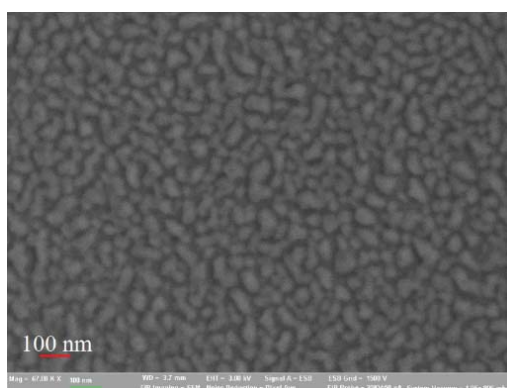
1. Táblázat

Az AlNiCo ötvözetnél használt sósavoldatokon végzett XRF meghatározások eredményei

Próba	Elem [%]		
	Cl	Fe	Co
Merítés előtt (referencia)	0,351	0,0004	–
Nem mágnesezett próba (24 óra merítés után)	0,349	0,0371	–
Mágnesezett próba (24 óra merítés után)	0,343	0,0831	0,0279

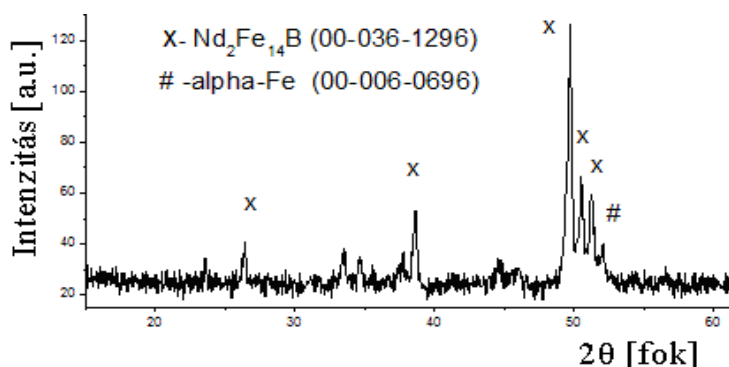
Az 1. táblázat adataiból megállapítható, hogy nem mágnesezett állapotban, az 1%-os sósavoldatba merített AlNiCo mágnesezött ötvözetből, $28 \pm 2^\circ\text{C}$ -on, csak a vas oldódik ki. Tekintettel arra, hogy a próba 40 ml sósavoldatba volt merítve, melynek a meghatározott vastartalma 0,0004%, kiszámítható, hogy a használt oldat a 24 óra leforgása alatt a próbából kb. $40 \cdot (0,0371 - 0,0004) / 100 = 0,01468$ g vasat oldott ki. Ez a számított érték a gravimetriás meghatározáshoz képest (0,0149 g) mindössze 0,00022 g eltérést mutat. Ugyancsak megállapítható, hogy a telítettség mágnesezett AlNiCo ötvözet esetében a sósavoldatba való merítés közben nem csak a vas, hanem számottevő kobalt mennyiség is oldódik (0,0279% Co a sósavoldatban), a kioldott vas és kobalt tömegaránya kb. $\text{Fe}/\text{Co} = 0,0831 : 0,0279 = 2,978$, azaz kb. 3 – tehát a mágnesezett ötvözetből kb. 3-szor több vas oldódik ki mint kobalt. A mágnesezett ötvözet esetében is kiszámítható, hogy a próbából kb. $40 \cdot (0,0831 - 0,0004) / 100 = 0,03308$ g vas és $40 \cdot 0,0279 / 100 = 0,01116$ g kobalt oldódott ki – összesen 0,04424 g, ami a gravimetriás meghatározáshoz képest (0,0445 g) mindössze 0,00026 g eltérést mutat.

Az előállított ritkafém alapú Nd 12,27%, Fe 84,01%, B 3,72% (atom) szinterezett mágnesezött anyag SEM mikroszkópiás morfológiáját az 5. ábrán mutatjuk be, amelyből megállapítható, hogy a kapott anyag szerkezete homogén, amelyben a $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ és az α Fe kristallitok (6. ábra) egyenletesen oszlanak el.



5. ábra

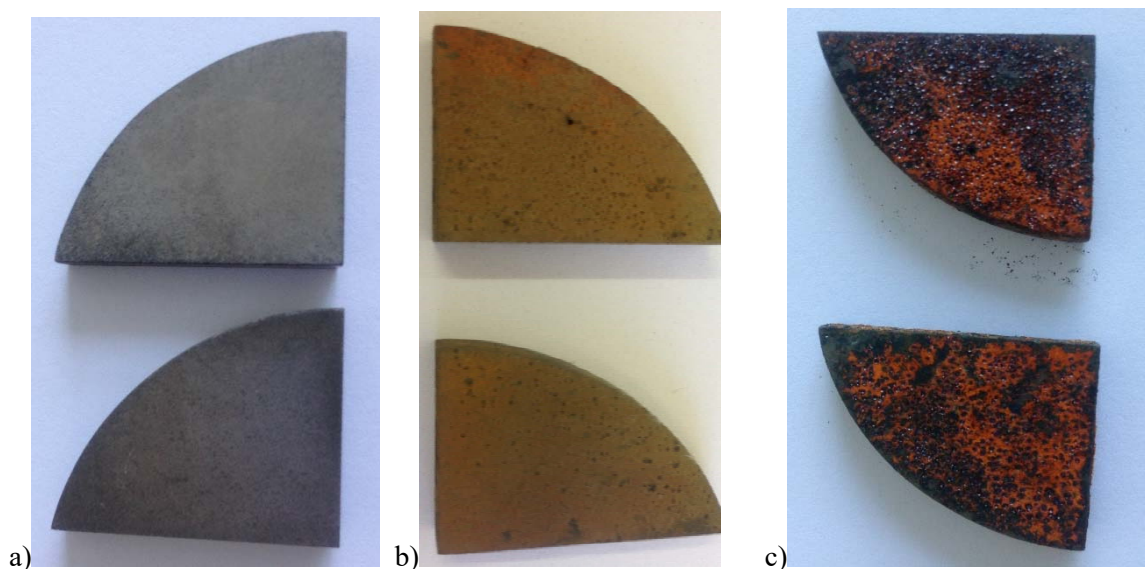
Az előállított NdFeB mágnesezött anyag SEM mikroszkópiás morfológiája



6. ábra

Az előállított NdFeB mágnesezött anyag röntgendiffrakciós diagramja

A 7. ábrán az NdFeB mágneses anyag fényképeit mutatjuk be sósavas kezelés előtt és 24 órás 1%-os sósavoldatba való merítés után – nem mágnesezett, és mágnesezett állapotban.

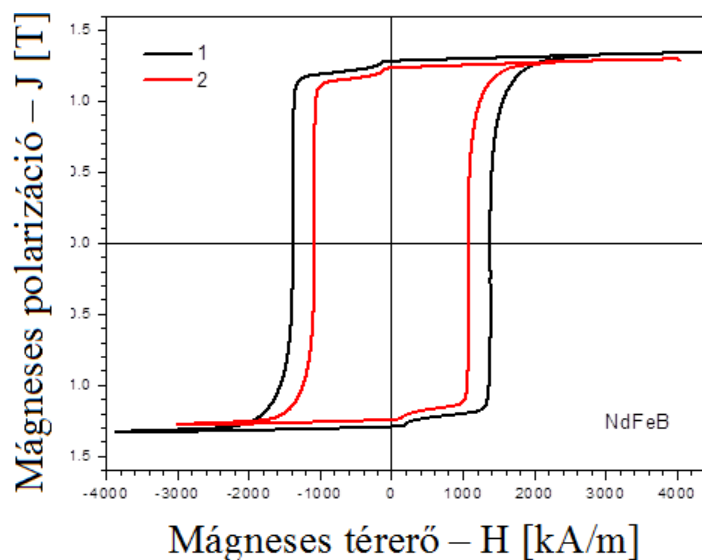


7. ábra

A szinterezett NdFeB próbák fényképei sósavas kezelés előtt (a) és után, nem mágnesezett (b) és mágnesezett (c) állapotban

A 7. ábra fényképeiből megállapítható, hogy a 24 órás sósavoldatos kezelés következtében a próbák felülete megváltozik – a nem mágnesezett (b) próba egy aránylag homogén, oxidjellegű korróziós termékkel van bevonva és a mágnesezett (c) próbán heterogén, oxidjellegű korróziós termékek valamint aránylag mély korróziós bemaródások láthatók. Ez arra utal, hogy a mágnesezett állapot megváltoztatja a NdFeB mágneses anyag és a sósavoldat között végbemenő korróziós folyamatok mechanizmusát és kinetikáját.

A szinterezett NdFeB anyag mágneses jellemzőit, sósavas kezelés előtt és után a 8. ábrán mutatjuk be, amelyből megállapítható, hogy a sósavas kezelés következtében az ötvözet mágneses jellemzői számottevően megváltoznak (a mágneses polarizáció kb. 10%-al és a mágneses térerő kb. 25%-al kisebb)



8. ábra

*Az előállított NdFeB szinterezett anyag mágneses jellemzése:
1 – sósavas kezelés előtt; 2 – sósavas kezelés után*

A szinterezett NdFeB anyagon végzett gravimetriás meghatározások, 24 órás 1%-os sósavoldatba való merítés után ($28\pm 2^{\circ}\text{C}$), nem mágnesezett állapotban 0,0599 g, mágnesezett állapotban 0,2592 g tömegvesztést mutattak ki, ami arra utal, hogy mágnesezett állapotban a szinterezett NdFeB korróziósebessége kb. 4,3-szor nagyobb, mint nem mágnesezett állapotban. A használt sósavoldatokon végzett XRF meghatározások eredményeit az 2. táblázatban adjuk meg.

2. Táblázat

A szinterezett NdFeB anyagnál használt sósavoldatokon végzett XRF meghatározások eredményei

Próba	Elem [%]		
	Cl	Fe	Nd
Merítés előtt (referencia)	0,351	0,0004	–
Nem mágnesezett próba (24 óra merítés után)	0,349	0,096	0,052
Mágnesezett próba (24 óra merítés után)	0,343	0,491	0,154

A 2. táblázat adataiból megállapítható, hogy nem mágnesezett állapotban, az 1%-os sósavoldatba merített szinterezett NbFeB anyagból, $28\pm 2^{\circ}\text{C}$ -on, csak a vas és a neodímium oldódik ki. Tekintettel arra, hogy a próba 40 ml sósavoldatba volt merítve, melynek a meghatározott eredeti vastartalma 0,0004%, kiszámítható, hogy a használt oldat a 24 óra leforgása alatt a próbából kb. $40 \cdot (0,096 - 0,0004)/100 = 0,03824$ g vasat és $40 \cdot 0,052/100 = 0,0208$ g neodímiumot oldott ki – összesen 0,05904 g. Ez a számított érték, a gravimetriás meghatározáshoz képest (0,0599 g) mindössze 0,00086 g eltérést mutat. Ugyancsak megállapítható, hogy a telítettségig mágnesezett szinterezett NbFeB anyag esetében, a sósavoldatba való merítés közben az oldott Fe és Nd mennyiség számottevően megnő – az oldott vas 0,19624 g (kb. 5-ször több mint a nem mágnesezettnél) és az oldott neodímium 0,06169 g (kb. 3-szor több mint a nem mágnesezettnél). Ezek a számított értékek (összesen 0,25793 g) a gravimetriás meghatározáshoz képest (0,2592 g) aránylag nagy, 0,00127 g eltérést mutatnak, ami azzal magyarázható, hogy az oxidjellegű korróziós termékek egy része a próbán maradt (7. ábra).

4. KÖVETKEZTETÉSEK

AlNiCo típusú ötvözet és szinterezett NdFeB mágneses anyagok morfológiáját (SEM mikroszkópiás meghatározások), szerkezetét (XRD – Röntgendiffrakciós meghatározások), mágneses tulajdonságaik (mágneses polarizáció / mágneses térerő) és korróziós viselkedésüket 1%-os sósavoldatban (gravimetriás és XRF meghatározások) vizsgáltuk.

A kísérleti adatok kimutatták, hogy:

- a megvizsgált anyagok szerkezete homogén, amelyben a FeCo és AlNi kristalitok (AlNiCo), illetve a $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ és az α Fe kristalitok (NdFeB) egyenletesen oszlanak el;
- 1%-os sósavoldatban, $28\pm 2^{\circ}\text{C}$ -on, a nem mágnesezett AlNiCo ötvözetből csak a vas oldódik, viszont mágnesezett állapotban a vas és a kobalt is oldódik és a globális korróziósebesség (tömegvesztesség/24 óra) számottevően (kb. 3-szor) megnő;
- 1%-os sósavoldatban, a szinterezett NdFeB anyagból a vas és a neodímium oldódik, mágnesezett állapotban kb. 4,3-szor gyorsabban, mint nem mágnesezett állapotban;
- a korrózió hatására a megvizsgált anyagok mágneses jellemzői romlanak;
- a szinterezett NdFeB mágneses jellemzői sokkal jobbak (mágneses térerő kb. 20-szor nagyobb) mint az AlNiCo ötvözeté;
- szinterezett NdFeB korróziósebessége 1%-os sósavoldatban, $28\pm 2^{\circ}\text{C}$ -on sokkal nagyobb (nem mágnesezett állapotban kb. 4-szer és mágnesezett állapotban kb. 5,8-szor) nagyobb, mint az AlNiCo ötvözeté;
- a korrózió hatására (24 óra, 1%-os sósavoldatban, $28\pm 2^{\circ}\text{C}$ -on) a szinterezett NdFeB mágneses térereje kb. 25%-al csökken, viszont az AlNiCo mágnes esetében a csökkenés sokkal kisebb (kb. 8%).

A fentiekre való tekintettel megállapítható, hogy habár a NdFeB mágneses jellemzői sokkal jobbak, a korrózió ellen sokkal kevésbé áll ellen, mint az AlNiCo mágnes. Ugyancsak megállapítható, hogy a NdFeB mágneses jellemzői a korrózió hatására sokkal jobban romlanak, mint az AlNiCo mágnes esetében.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] O. Gutfleisch, M.A. Willard, E. Brück, C.H. Chen, S.G. Shankar, J.P. Liu: Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient. *Adv. Mater.* 2011. **23**, 821–842.
- [2] N. Yogal, C. Lehrmann: Study of Magnetic Properties on the Corrosion Behavior and Influence of Temperature in Permanent Magnet (Nd-Fe-B) Used in PMSM. *International Journal of Electrical, Computer, Energetic, Electronic and Communication Engineering* 2014. **8**. (11) 1592 – 1596
- [3] W. Kappel, M. M. Codescu, N. Stancu, D. Popa: Evaluation of the corrosion behaviour for the permanent magnets based on rare earths, used in aeronautical industry. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 2006. **8**. (2) 523 – 525
- [4] M. M. Codescu, W. Kappel, M. Dumitrache, D. Popa: Corrosion tests on alloys and permanent magnets based on NdFeB, used in aerospace industry, *Journal of optoelectronics and advanced materials*. 2008. **10**. (4) 790 – 793
- [5] Kalyan Chitrada, Krishnan S. Raja, Batric Pesic, Indrajit Charit: Corrosion Behavior of Surface Modified NdFeB Permanent Magnet in Dilute Chloride Environments. *Electrochimica Acta* 2014. (123) 23–32
- [6] E. Isotahdon, E. Huttunen-Saarivirta, S. Heinonen, V.-T. Kuokkala, M. Paju: Corrosion mechanisms of sintered Nd–Fe–B magnets in the presence of water as vapour, pressurised vapour and liquid. *Journal of Alloys and Compounds* 2015. (626) 349–359
- [7] C. Gaona-Tiburcio, F. Almeraya-Calderón, J.G. Chacon-Nava, J.A. Matutes-Aquino, A. Martinez-Villafañe: Electrochemical response of permanent magnets in different solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. (369) 78–80
- [8] R. Sueptitz, K. Tschulik, M. Uhlemann, M. Katter, L. Schultz, A. Gebert: Effect of magnetization state on the corrosion behaviour of NdFeB permanent magnets. *Corrosion Science*. 2011. **53**. 2843–2852
- [9] Elena Radu, Delia Patroi, Gabriela Oprina, Andreea Voina, Iosif Lingvay, Comparative Studies on *Aspergillus niger* Biocorrosion of Alnico and NdFeB Magnetic Materials, *REV.CHIM.(Bucharest)* Vol. 67 (10) 2016. pp. 1973-1978
- [10] Gánóczy József: Rendhagyó (?) korrózió – Amikor a vegyileg ellenálló acél mégsem korrózióálló. 2010. (5-6) pp. 133-137.