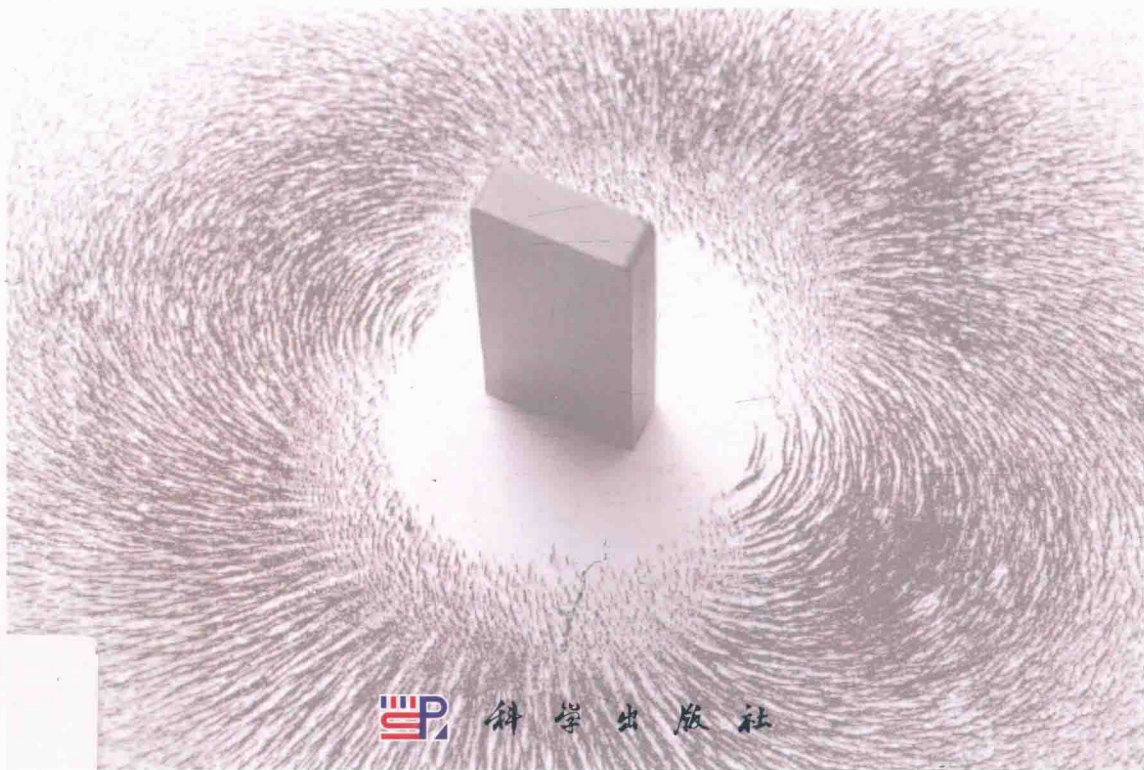


FAILURE AND PROTECTION OF RARE
EARTH PERMANENT MAGNETIC MATERIALS

稀土永磁材料的 失效与防护

宋振纶 著



科学出版社

稀土永磁材料的失效与防护

宋振纶 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

稀土永磁材料具有很高的磁性能,是现代技术必不可少的基础性功能材料。稀土永磁材料在不同应用场合会因为环境影响发生腐蚀失效,用于稀土永磁材料的一些防护技术本身也会给磁体带来失效隐患。迄今为止,尚未有一部专门论述稀土永磁材料在各种环境下发生失效的机理分析,以及针对不同应用场合防护的论著。本书从稀土永磁材料的失效机理研究入手,分析在各种应用环境下其腐蚀失效的过程、防护技术的优化和防护指标等。

本书读者对象为从事磁性材料研究制造、应用相关领域的学者、企业从业人员等,旨在帮助读者了解稀土永磁材料的腐蚀与防护的研究现状,并由此促进稀土永磁产业的发展。

图书在版编目(CIP)数据

稀土永磁材料的失效与防护 / 宋振纶著. —北京: 科学出版社, 2016

ISBN 978-7-03-050788-4

I. ①稀… II. ①宋… III. ①稀土永磁材料—失效分析 ②稀土永磁材料—防护
IV. ①TM273

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 280491 号

责任编辑: 钱 俊 鲁永芳 / 责任校对: 张凤琴

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 楠竹文化

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 1 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2017 年 1 月第一次印刷 印张: 17 1/2

字数: 335 000

定价: 108.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序 一

我以极大的兴趣阅读了本书的样稿。本书建立了一个关于稀土永磁材料失效与防护的理论研究和应用研究的方法体系,从选材角度到论述分析均贴近生产应用的实际情况,提出的工程问题分析方法和学术观点系统鲜明,令人耳目一新。本书中介绍了稀土永磁材料的失效与防护技术的最新进展,其中分析问题的方法和一些已经得到的结论也可以用于指导生产实践,并可为新技术开发提供很好的思路和启迪。

稀土是中国的特色资源,稀土产业的发展与稀土永磁材料密不可分。由于稀土永磁材料的化学性质较活泼,加之稀土永磁材料多为粉末冶金制品,且具有极强的磁性,在潮湿空气等腐蚀环境下容易发生腐蚀,因此构成了稀土永磁材料不同于其他类型材料的失效特征,同时对其防护技术也带来很多挑战。传统的腐蚀失效理论需要加入磁场的影响和修正,很多防护技术在移植到稀土永磁材料器件上时需要进行改良或优化。

纵观涉及产业技术方面的论述专著,有的纯粹列举工艺配方,内容繁杂,让人无所适从;有的理论推导过于艰涩,难以对实际生产提供直接指导。本书作者在南京大学学习和工作期间与我相识,经过多年的工作实践,作者既具有很好的工程研究背景,同时在科学系统分析问题、解决问题方面又具有敏锐的直觉。作者从事稀土永磁材料腐蚀与防护研究多年,积累了大量的实践和理论经验。其领导的课题组与稀土永磁企业建立了良好的合作,从中获得了大量来自产业界和应用单位的第一手资料。这些经历和素质使本书机理性研究和应用性研究工作结合得较好。

本书的如约出版,可以指导稀土永磁防护技术的提高,同时也为应用单位设计磁性材料提供了理论指导,从而推动稀土产业的进步。



中国科学院院士

南京大学固体微结构国家重点实验室

序 二

我认识本书作者多年，宋振纶研究员刚回国时向我征询有关稀土永磁材料的研究方向，我建议他针对钕铁硼表面的防护开展工作。从某种角度讲，作者选择这类应用背景较强的方向是需要一定勇气的。作者为此走访了很多企业，与生产一线人员沟通，同时搭建实验设备。作者通过理论分析和实验验证，比较清晰完整地勾勒出钕铁硼磁体在表面处理过程中受到损伤的过程，并在此基础上提出降低损伤的系列改进方案，为开发高性能防护技术提供了实验和理论依据。作者带领的团队在这个方向一做就是十多年，这也是中国稀土永磁产业快速发展以及稀土永磁应用快速推广的十多年，作者从事稀土永磁材料表面防护技术的研究给多家企业提供了技术和理论上的支撑，同时还培养了一批人才。

国内外专门从事稀土永磁材料失效与防护的团队不多，相关论著更是稀少。本书是其带领的团队多年来在理论和实践经验的总结，可以大大提升我国稀土永磁防护技术的水平，促进稀土永磁应用范围的推广。我很高兴看到作者的论著能够顺利出版。本书不但讨论了稀土永磁材料在各类加工过程中的损伤失效，还讨论了各类自然环境、应用环境、磁场环境以及生物环境等因素对磁体失效过程的影响，研究开发了多种防护技术以及相关装备，极大丰富了稀土永磁从业者对这类材料应用推广范围的认识空间。

中国是稀土生产大国，推动稀土永磁材料产业的发展是中国科学家和工程技术人员的使命。作者在书中将稀土永磁材料失效的机理研究与改进防护工艺的应用技术研究联系起来，自成体系。希望本书的出版，能够进一步推动我国稀土材料学术研究与实践相结合，促进稀土产业取得更大进步。



中国工程院院士
钢铁研究总院

2016年5月16日

前 言

稀土永磁材料从发明以来因其高的磁能密度而快速应用推广,是现代技术必不可少的基础性功能材料。中国每年开采并向全世界提供半数以上的稀土资源,而这其中半数以上都用作稀土永磁材料的制造原料。

稀土永磁材料在不同应用场合会因为环境影响发生腐蚀失效,用于稀土永磁材料的一些防护技术本身也会给磁体带来失效隐患。磁性材料工作者对磁体本身的研究较多,迄今为止尚未有一本能够专门论述稀土永磁材料在各种环境下发生失效的机理分析以及针对不同应用场合采用防护技术的专门论著。我们根据近年来国内外在稀土永磁材料失效与防护的研究结果,同时结合课题组十多年时间在稀土永磁材料失效与防护技术方面的积累,针对钕铁硼在环境中的失效、钕铁硼因为防护处理而带来的损伤、钕铁硼的表面处理工艺以及钐钴磁体的氧化与防护等开展了一系列工作。

本书从稀土永磁材料的失效机理研究入手,分析其在各种应用环境下腐蚀失效的过程,对不同防护技术进行优化和防护性能。全书分6章。第1章为概论,主要介绍稀土永磁材料的发展以及稀土永磁材料腐蚀的基本原理;第2章详细研究钕铁硼在各种环境下的腐蚀失效过程;第3章介绍钕铁硼化学防护技术的研究方法和结果;第4章研究将物理方法用于钕铁硼防护的技术及装备;第5章介绍钕铁硼在表面处理过程中的失效以及防护层性能评价;第6章介绍钐钴磁体的失效与防护。

本书对象为从事磁性材料制造、应用相关领域的学者、企业从业人员、科研院所研究人员等,旨在帮助大家了解稀土永磁材料的腐蚀与防护的研究现状,并由此带动稀土永磁产业的发展。本书尽量简化理论和实验的分析过程,突出对实际应用有帮助的结论。

十年前,作者在寻找回国后的研究课题时,北京钢铁研究总院李卫教授推荐了这个方向,对企业进行调研后也深切感受到产业界对稀土永磁防护的迫切需求。李老师和他的团队多年来也一直给予我们大力支持。书中数据大多来自课题组的研究结果,作者的同事和研究生为此做出了大量工作:第2章主要研究数据来自杨丽景、杨恒修、宋影伟、张惠、孙可卿、毕梦雪等;第3章主要工作来自姜建军、吴浩杰、汪少杰、余静、杨丽景、汪元亮、余云丹、李建忠等;第4章物理防护技术主要由冒守栋、郑必长、胡方勤、聂霞、谢婷婷、丁雪峰、赵斌、曹正亚、李金龙、刘庆等贡献;第5章主要工作由杨丽景、杨恒修、姜建军、吴浩杰、应华根、汪元亮等贡献;第6章主要工作来自冒守栋以及姜建军、晏敏胜。冒守

栋、杨丽景等对稀土永磁材料失效与防护技术的整体内容有较大贡献。本书完成过程中也受到很多稀土永磁材料生产企业的帮助，一些研究课题和结论直接来自于产业，但书中所涉及的批量化统计数据均非企业直接产品的数据，而为另行采集样品的实验室结果。从政府争取到的资金也为顺利开展工作起到很大帮助。作者在此一并表示感谢。

作者尝试请都有为老师和李卫老师给这本小册子作序，谁想二位老师都欣然应允，让我十分感激，也十分惶恐，生怕有辱两位老师清誉。写作过程中，兰州大学李发伸教授，南京大学朱劲松教授，宁波材料所李东研究员以及周围的同事和朋友给予了指导和很大的帮助。

由于作者水平有限，全书中除了有标注的数据、结论和观点，其余所有内容和观点上的错误均由作者负责，希望读者不吝赐教。

宋振纶

目 录

序一	i
序二	ii
前言	vii
第 1 章 概论	1
1.1 稀土永磁材料的发展概况	1
1.1.1 电的磁效应	2
1.1.2 物质的磁性	3
1.1.3 磁场对电的作用	6
1.1.4 磁场对物质的作用力	6
1.1.5 永磁材料	7
1.1.6 金属永磁材料	10
1.2 稀土永磁材料的腐蚀原理	13
1.2.1 氧化腐蚀	13
1.2.2 电化学腐蚀	19
1.2.3 材料的腐蚀形式	27
参考文献	29
第 2 章 钕铁硼的腐蚀与失效	31
2.1 钕铁硼的组织、成分对腐蚀的影响	31
2.2 钕铁硼在潮湿条件下的腐蚀	40
2.3 钕铁硼在酸性溶液中的腐蚀	46
2.3.1 钕铁硼在酸性溶液中的失重和电位变化	46
2.3.2 钕铁硼在酸性溶液中的动电位极化曲线的变化	49

2.3.3	钕铁硼在酸性溶液中的电化学阻抗谱	50
2.3.4	不同酸性溶液对电化学噪声的影响	51
2.3.5	钕铁硼晶粒大小对在酸性溶液中腐蚀的影响	53
2.3.6	钕铁硼在潮湿及弱酸性溶液中腐蚀的各向异性	53
2.4	钕铁硼磁体在碱性及中性电解质溶液中的腐蚀与钝化	57
2.4.1	碱性溶液对表面形貌的影响	57
2.4.2	钕铁硼磁体在 NaCl 溶液中的腐蚀行为	59
2.4.3	钕铁硼在硼酸盐溶液中的钝化过程	61
2.5	钕铁硼的吸氢电化学测量	62
2.6	磁场对腐蚀行为的影响	68
2.7	稀土永磁体腐蚀过程对磁性能的影响	75
2.8	稀土永磁体在人体环境下的腐蚀	77
	参考文献	82
第 3 章	钕铁硼磁体的化学防护技术	89
3.1	钕铁硼磁体的电镀镍防护	92
3.1.1	钕铁硼磁体底层镀镍工艺研究	92
3.1.2	钕铁硼磁体镀镍底层之上的复合防护工艺研究	102
3.2	钕铁硼磁体的电镀锌防护	106
3.2.1	电镀锌	107
3.2.2	电镀锌合金	110
3.3	达克罗技术	111
3.4	有机涂层及电泳防护	115
3.5	钕铁硼磁体的转化膜防护	124
3.5.1	磷化处理	125
3.5.2	陶化处理	131
3.5.3	磷化后处理	133
3.6	钕铁硼磁体的化学镀防护技术	133

3.7 钕铁硼磁体的电镀铝防护	140
参考文献	147
第4章 钕铁硼磁体的物理防护技术	155
4.1 喷涂、热浸镀、渗镀技术	155
4.2 物理气相沉积	159
4.2.1 真空以及分子运动论	159
4.2.2 物理气相沉积的基本过程	162
4.3 蒸发镀膜用于钕铁硼防护	170
4.3.1 蒸发镀铝用于钕铁硼防护	170
4.3.2 弧镀铝用于钕铁硼防护	172
4.3.3 弧镀氮化物陶瓷用于钕铁硼防护	174
4.4 磁控溅射镀膜用于钕铁硼防护	176
4.4.1 磁控溅射镀铝用于钕铁硼防护	176
4.4.2 磁控溅射铝镀层/钕铁硼的腐蚀机理	177
4.4.3 磁控溅射钛镀层用于钕铁硼防护	182
4.4.4 磁控溅射钛/铝、硅/铝、氧化铝/铝多层复合镀层用于钕铁硼 防护	186
4.4.5 磁控溅射铝基非晶合金镀层用于钕铁硼防护	192
4.5 物理气相沉积钕铁硼防护的装备	194
4.5.1 真空的获得	194
4.5.2 真空传动系统	196
参考文献	198
第5章 钕铁硼表面处理过程中的失效以及镀层性能评价	201
5.1 钕铁硼在工业酸洗条件下的腐蚀	201
5.2 钕铁硼在镀镍工艺中的腐蚀	206
5.3 钕铁硼在镀锌工艺中的腐蚀	213
5.4 钕铁硼防护镀层的退镀	215

5.4.1 物理退镀	215
5.4.2 化学退镀	216
5.5 钕铁硼的防护性能评价	217
参考文献	221
第 6 章 钕钴磁体的失效与防护	223
6.1 钕钴的组织及表面老化层的研究进展	223
6.2 钕钴老化层的形成机理	229
6.2.1 钕钴磁体高温过程中老化层的变化	230
6.2.2 钕钴磁体高温过程中老化层对磁性能的影响	235
6.2.3 钕钴磁体高温老化层对磁性能的影响	239
6.3 钕钴的防护薄膜制备	243
6.3.1 钕钴磁体电沉积防护	243
6.3.2 高温 Ta 防护薄膜制备及性能	247
6.3.3 金属氧化物防护薄膜制备及性能	253
6.3.4 NiCrAlY 防护薄膜制备及性能	257
参考文献	262

第 1 章

概 论

为了更好地理解本书其他章节的内容，本章简要介绍磁性材料和材料腐蚀失效的一些基本概念和理论；结合回顾永磁材料的发展，介绍磁学的一些相关理论以及表征永磁材料磁性能的物理参数；结合稀土永磁材料在环境下发生腐蚀失效，介绍材料腐蚀的电化学原理和研究方法。一些已经获得公认的理论 and 公式可以参考相关教科书，这里不一一列举原始的文献，请读者见谅。

1.1 稀土永磁材料的发展概况

在古代中国和古代希腊，人们早就了解磁石的一些性质。1600 年左右，英国一位叫吉尔伯特的医生在其《论磁石》的著作中论述了磁力的概念。

人们把磁体能够吸引铁、钴、镍等物质的性质称为**磁性**。它的两端吸引力最强，这两个部位叫做**磁极**。如果将磁体处于一个阻力较小可自由转动的条件下，例如，悬吊着的磁针，那么该磁体会因为地球自身具有磁性而发生转动，静止时磁体指向南的那个磁极称为**南极**，称为 S 极；指北的那个磁极称为**北极**，称为 N 极，如图 1-1 所示。当两个磁体相互靠近时，会发生力的作用，异名磁极相互吸引，同名磁极相互排斥。这种因为磁而产生的力称为**磁力**。人们通过磁力线来描述空间中磁场的分布，规定小磁针的北极所指的方向为**磁力线**的方向。磁铁周围的磁力线都是从 N 极出来进入 S 极，在磁体内部从 S 极到 N 极。

什么是磁性？简单说来，**磁性**是物质放在磁场中会受到磁力的作用。除了铁、镍、钴之外，实际上任何一种物质都具有磁性。物质的磁性不但是普遍存在的，而且是多种多样的，小至基本粒子，大至现实生活中的各种材料，宏观至宇宙中

的各种天体,都具有这样或那样的磁性;任何物质在磁场中都会受到磁力的作用。关于磁学以及磁性材料的理论可以参考相关文献^[1-7]。

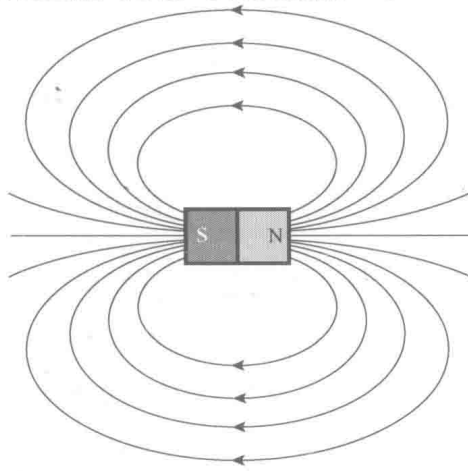


图 1-1 磁体产生的磁场

1.1.1 电的磁效应

人们认识磁体以及磁的本质经历了一个相当漫长的时间,曾经认为静电吸引与磁力是同一种力,直到英国的威廉·吉尔伯特(1544~1603)才弄清楚其实二者是两种不同的现象。在 1820 年,丹麦科学家奥斯特发现了电流的磁效应,通过对比电流产生磁场的性质,揭示了磁与电之间的联系,把电学和磁学联系起来。下面简单介绍磁感应强度、磁场强度和磁矩三个物理量与电流的关系。

稳恒电流周围会产生磁场,见图 1-2。将磁场的大小用磁感应强度 B 表示,如图 1-2 (a) 所示,考虑真空中 O 点处一个长度为 ds 的电流元 ids ,该电流元方向由 ds 确定,对真空空间中 P 点贡献的磁感应强度用矢量表示为 dB , r 为 O 点到 P 点的矢径 \overline{OP} ,则该段电流元在 P 点所产生的磁感应强度为

$$dB = \frac{\mu_0 i}{4\pi r^3} (ds \times r), \quad (1-1)$$

如果用标量形式,有

$$dB = \frac{\mu_0 i \sin \theta}{4\pi r^2} ds, \quad (1-2)$$

式中, μ_0 为真空磁导率, $\frac{\mu_0}{4\pi} = 10^{-7} \text{H/m}$, 磁感应强度的单位为 T (特斯拉), θ 表示电流元方向与 \overline{OP} 之间的夹角。

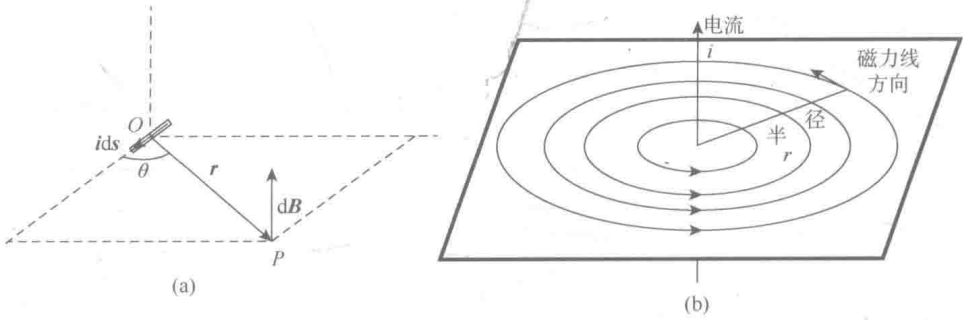


图 1-2 通电导线产生的磁场

另一个表征磁场大小的物理量为磁场强度 H ，单位为 A/m 。导线流过的电流为 i ，真空中距离无限长通电导线 r 处的磁场用磁场强度来表示，方向为半径切线方向，符合右手法则。见图 1-2 (b)，

$$H = \frac{i}{2\pi r}, \quad (1-3)$$

这时用磁感应强度表示，为

$$B = \mu_0 H = \frac{i\mu_0}{2\pi r}。$$

磁矩 m 定义为

$$m = iS, \quad (1-4)$$

式中， S 为环形电流所包围的面积。磁矩为矢量，方向根据环形电流右手法则确定。环形的电流产生磁场，见图 1-3。如果将其置于磁感应强度为 B 的磁场中，会受到力矩作用发生偏转，受到的力矩为 $m \times B$ 。

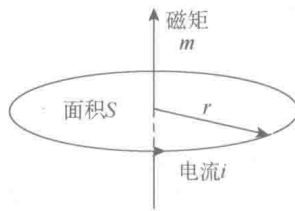


图 1-3 环形电流产生的磁矩

1.1.2 物质的磁性

通过建立物质的磁效应与电的磁效应之间的等效关系，安培提出铁磁性物质的分子电流说。安培认为，任何物质的分子中都存在着环形电流，称为分子电流，而分子电流相当于一个基元磁体。当物质在宏观上不存在磁性时，这些分子电流的取向是无规则的，它们对外界所产生的磁效应互相抵消，故使整个物体不显磁

性。在外磁场作用下，等效于基元磁体的各个分子电流将倾向于沿外磁场方向取向，而使物体显示磁性。在量子理论发展以后，1925年乌伦贝克和古兹密特受到泡利不相容原理的启发，分析原子光谱的一些实验结果，提出电子自旋的概念，并且提出电子自旋产生自旋磁矩。人们为了方便理解，常将电子自旋磁矩画成电子绕轴的旋转，但自旋是一个量子概念，是电子内在的固有属性。

任何物质均有磁矩，孤立原子的磁矩取决于原子的结构，电子、原子核均对原子磁矩有贡献。电子自旋产生自旋磁矩；电子绕原子核运动，具有相应的轨道磁矩；原子中的原子核也具有核磁矩。一个原子的总磁矩，是其内部所有电子的轨道磁矩、自旋磁矩和核磁矩的矢量和。由于原子核磁矩只有电子磁矩的千分之一或更低，通常可忽略，原子磁矩则为电子轨道磁矩与自旋磁矩的总和。

原子中电子的自旋方向分上下两种，在大多数物质中，具有向上自旋和向下自旋的电子数目一样多，它们产生的磁矩会互相抵消，整个原子对外没有磁性。只有少数铁磁性物质（如铁、钴、镍），原子内部的电子在不同自旋方向上的数量不一样，这样，在自旋相反的电子磁矩互相抵消以后，还剩余一部分电子的自旋磁矩没有被抵消，整个原子具有总的磁矩。

例如，铁原子的原子序数为26，共有26个电子，在1s、2s、2d、3s这些轨道层上电子均成对出现，在M壳层3d的5个轨道中除了有一个轨道有一对自旋反平行的电子，其余4个轨道均只有一个电子，且这些电子的自旋方向平行，由此总的电子自旋磁矩为4，每个铁原子可以看成是一个原磁体，一块铁中有许多原磁体。在无外磁场作用时，这些原磁体排列杂乱无章，磁性相互抵消，对外不显示磁性。相对于铁原子，镍原子中自转没有被抵消的电子数量少，所以它的磁性比铁弱。另外，铁在形成体心立方晶体时，所有原子的磁矩在空间上的取向是一致的，也是铁具有很强磁性的原因，见图1-4。而金、银、铜、铝等大多数物质是没有原磁体结构的，所以不能被磁铁所吸引。在元素周期表中，还有几种元素如铬和锰在M壳层3d轨道上也有多余不成对电子，但这几种元素不显示铁磁性的原因尚未弄清。

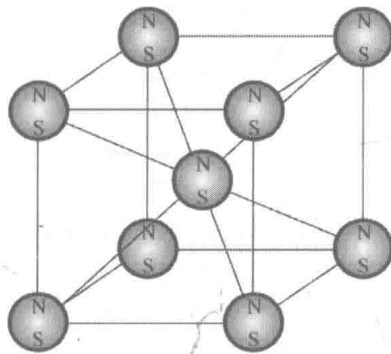


图 1-4 铁原子在体心立方晶胞中的磁矩取向一致

有未成对电子的物质表现为顺磁性，而原子、分子或离子中所有电子皆成对配合的物质具有抗磁性。

1.1.3 磁场对电的作用

磁场会对处于其中的通电导线或运动电荷产生作用力，称为洛伦兹力，见图 1-6。图中磁感应强度方向用×表示垂直指向纸面。

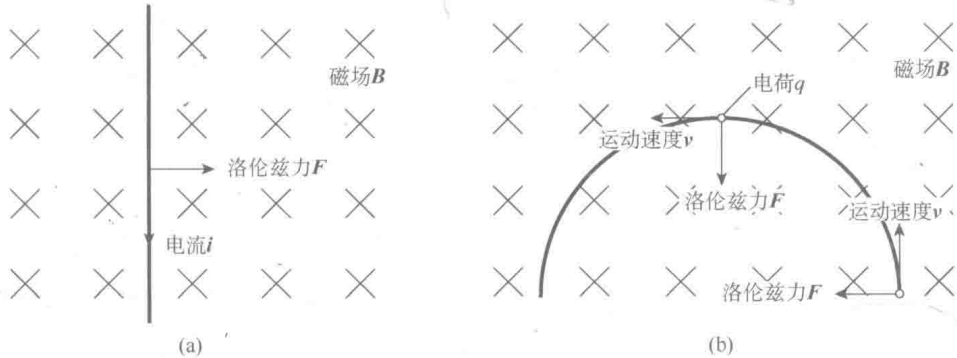


图 1-6 磁场对运动带电物体以及通电导线的作用力

对于垂直于磁场长度为 l 的通电导线 (图 1-6 (a))，其受力为： $F = iBl$ 。对于磁场中运动速度为 v 、带电荷为 q 的粒子 (图 1-6 (b)) 受到的洛伦兹力：

$$F = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (1-9)$$

如果同时考虑电场 E 的作用，带电荷为 q 的粒子受到的洛伦兹力：

$$F = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (1-10)$$

利用磁场对运动带电粒子的洛伦兹力，可以提高真空气相沉积的效率和能量，提高防护镀膜的沉积速度。另外，磁场也有可能对定向运动的离子产生作用，改变电极表面双电层的特性，从而影响金属的腐蚀或电沉积过程。

1.1.4 磁场对物质的作用力

磁场对于抗磁性物质会产生排斥力，对于顺磁性物质会产生吸引力，而对于铁磁性物质则会发生较强的作用力，作用力大小与物质磁化率以及磁场梯度大小成正比。物质在梯度磁场中受到的力的大小为

$$F = \frac{\chi}{\mu_0} B \frac{dB}{dr}. \quad (1-11)$$

以往的永磁材料产生的磁场较弱，其对抗磁性和顺磁性物质的作用力常可以忽略。由于稀土永磁材料的出现，可以在磁体表面获得较高的磁场，氧属于