

本文引用格式:王升川,李晓强,宋博,等.原位生成纳米 NbC 对热变形 NdFeB 磁性能及耐腐蚀性能的影响[J].聊城大学学报(自然科学版),2025,38(2):251-258.

Citation format: WANG Shengchuan, LI Xiaoqiang, SONG Bo, et al. Effect of in-situ nano-NbC intergranular addition on magnetic properties and corrosion resistance of hot-deformed NdFeB magnet[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2025, 38(2): 251-258.

文章编号 1672-6634(2025)02-0251-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024040012

原位生成纳米 NbC 对热变形 NdFeB 磁性能及耐腐蚀性能的影响

王升川¹, 李晓强², 宋博¹, 王学庚¹, 王志伟¹, 倪俊杰¹

(1. 聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059; 2. 东北大学, 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要 在热变形 NdFeB 磁体中原位生成纳米 NbC, 研究了纳米 NbC 含量对磁性能及耐腐蚀性能的影响。结果表明, 原位生成纳米 NbC 能够有效改善了 NdFeB 的磁性能。当添加质量分数为 0.10% 时, 磁体剩磁、磁能积和综合磁性能最高, 原因在于纳米 NbC 使磁体晶界处带状富 Nd 相均匀分布, 改善了磁晶取向。此外, NbC 的生成提高了磁体的耐腐蚀性能, 当 NbC 质量分数为 0.10% 时, 电荷转移电阻最高, 腐蚀电流密度最低, 磁体耐腐蚀性能最佳, 这与纳米 NbC 阻碍电荷转移和阻隔 NdFe 氧化有关。该发现为高品质稀土永磁材料的开发提供有益参考。

关键词 NdFeB 磁体; NbC; 磁性; 耐腐蚀性能

中图分类号 O469

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Effect of In-Situ Nano-NbC Intergranular Addition on Magnetic Properties and Corrosion Resistance of Hot-Deformed NdFeB Magnet

WANG Shengchuan¹, LI Xiaoqiang², SONG Bo¹, WANG Xuegeng¹,
WANG Zhiwei¹, NI Junjie¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China;

2. School of Metallurgy, Dongbei University, Shenyang 110819, China)

Abstract Through the in-situ formation of nano-NbC in hot deformed NdFeB magnets, the effect of nano-NbC content on magnetic properties and corrosion resistance was investigated. The results show that in-situ nano-NbC can effectively improve the magnetic properties of NdFeB. When the mass fraction is 0.10%, the residual magnetism, magnetic energy product, and comprehensive magnetic properties are the highest, which is attributed to the improved distribution of strip-shaped Nd-rich phases at the grain boundaries and

收稿日期: 2024-04-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(52174346); 山东省大学生创新创业训练计划项目(S202210447050); 山东省自然科学基金项目(ZR2021ME031); 聊城大学大学生创新创业训练计划项目(CXCY2022024)资助

通信作者: 宋博, 男, 汉族, 博士, 讲师, 研究方向: 钕铁硼材料制备与性能研究, E-mail: songbo@lcu.edu.cn; 倪俊杰, 男, 汉族, 博士, 教授, 研究方向: 高性能稀土永磁材料研究, E-mail: nijunjie@lcu.edu.cn.

the enhanced magnetic crystal orientation. In addition, NbC is also beneficial for the enhanced corrosion resistance of magnets. When its mass fraction is 0.10%, the charge transfer resistance is highest, the corrosion current density is lowest, and the corrosion resistance of magnets is best. This is related to the obstruction of charge transfer and the hinderance of Nd/Fe oxidation by nano-NbC. Such discoveries provide useful reference for the development of high-quality rare earth permanent magnet materials.

Key words NdFeB magnet; NbC; magnetic properties; corrosion resistance

0 引言

热变形 NdFeB 磁体具有优异的各向异性、高矫顽力和高磁能积等优点,被广泛应用在新能源汽车、航空航天和风力发电等领域^[1,2]。热变形 NdFeB 的微观结构由高度织构化的铁磁 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 超细晶粒和非磁性富 Nd 相组成,其中富 Nd 相分布在晶界或晶隅处^[3,4],分别被称为晶界带状和块状富 Nd 相,它们的作用不可替代。高温时富 Nd 相为液态,在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相晶界流动,使材料致密,减少孔洞,降低散磁场。热压烧结过程中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒会沿垂直于施压方向长大,生长成具有 c 轴取向的扁平状晶粒(c 轴平行于压力方向)。由于富 Nd 相在热变形过程中为液态,能为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒沿着垂直于压力方向生长提供长大路径,所以也能够促进 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相晶粒转动和取向,强化 NdFeB 晶体织构。液态的富 Nd 相可以为原子提供高扩散速率路径,在晶粒滑动时起到润滑作用,从而保证磁体具有较高的剩磁^[5-7]。热变形过程中带状富 Nd 相的润滑作用可保证 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相具有强织构,良好的晶体取向是保证磁体具有较好磁性能的重要条件,磁体的磁性能评价指标主要为剩磁 B_r 和最大磁能积 $[(BH)_{\max}]$ 。此外,带状富 Nd 相能够阻隔相邻晶粒间的磁场耦合作用,保证高的内禀矫顽力(H_{cj})^[8]。可见,富 Nd 相的分布是影响 $H_{cj} + (BH)_{\max}$ 综合磁性能的重要因素。

通常,富 Nd 相很难均匀分布在晶界,不能很好地包裹 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒而起到最大去磁交换耦合作用,这就需要细化 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相晶粒来提高矫顽力^[9]。目前,在晶界处添加高熔点物质,可以对主相晶粒长大起到抑制作用。细化剂掺入方式包括外掺和原位添加两种方式。外掺时,随着掺入量升高,高熔点物质易在晶界偏聚,阻碍磁体致密化,不利于磁性能;原位添加则可以避免低致密化缺点。有研究表明,当纳米陶瓷硬质相(如 TiC 等)存在于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶界时,可以明显抑制晶粒长大,减少粗大晶粒数量,促进磁体织构形成和提高综合磁性能^[8];此外,添加纳米陶瓷相会降低富 Nd 相的腐蚀速率,有利于材料耐蚀性^[10-12]。目前,利用纳米陶瓷相对 NdFeB 磁体进行晶界改性的研究主要集中于 WC、TiC 和 MO($M=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Zn}$ 等)。Yan 等人^[13]利用 WC 的晶界添加,在不损失磁体剩磁的前提下显著提高了矫顽力。Zhang 等人^[14]发现在晶界添加 MgO 和 ZnO 后,不仅磁体的剩磁、矫顽力及烧结态磁体密度会显著提高,而且耐腐蚀性能也会明显改善。Luo 等人^[15]利用 Al_2O_3 对磁体进行晶界添加,发现磁体的腐蚀电流密度明显降低。NbC 作为一种纳米陶瓷相,虽然与 WC、TiC 和 MO 等具有类似的物理化学性质,但目前仍未见到有关 NbC 对磁体晶界改性的研究。基于此,本文基于原位生成纳米 NbC 提高磁体物化性能,从材料构效关系分析入手研究纳米 NbC 数量对热变形 NdFeB 磁性及耐蚀性能的影响规律,以期高性能钕铁硼材料开发提供理论依据。

1 实验材料与方法

1.1 样品制备

磁粉 $\text{Nd}_{30.6}\text{Pr}_{0.1}\text{Ga}_{0.45}\text{Co}_{4.0}\text{Fe}_{\text{Bal.}}\text{B}_{0.9}$ 购自 MagneQuench(天津)有限公司。原位生成纳米 NbC 的原始粉料为 C 粉和 Nb 粉(纯度均为 99%),按球料比 10:1,在室温下球磨 120 h 后得到(Nb+C)混合粉末。球磨过程中采用的大、小磨球直径分别为 10 mm 和 5 mm 不锈钢球。将 30 个大磨球和 150 个小磨球均匀铺在(Nb+C)混合粉末上,再将球磨罐抽真空,球磨速度为 400 rpm,球磨结束后静置 2 d 再取出,以防止粉末发生燃烧或氧化。实验中,首先将质量分数为 0.05%、0.1%、0.25%和 0.35%的(Nb+C)混合粉末掺入磁粉中,后经混粉机混合 2 h。然后,在真空热压烧结炉中热压烧结和热变形,其温度和压力分别为(680 °C,

60 MPa)和(750 °C, 90 MPa),磁体变形速率 0.001 s^{-1} ,变形量为 70%。磁体在 600 °C 下保温 2 h 进行真空退火。最后,将样品从退火的磁体中心切下进行研磨和抛光。

1.2 样品表征

利用 Merlin Compact 扫描电子显微镜(SEM)观察磁体侧面(平行于外加压力方向)的微观结构。采用 SEM 背散射模式观察磁体中的富 Nd 相分布。通过 ImageJ 软件统计富 Nd 相含量。利用 EMPYREAN 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)分析磁体的相组成。采用 NIM-10000 型磁性测量仪测量磁性能。磁体电化学测试在 CHI660E 电化学工作站上进行,以磁体为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,Pt 电极为对电极,腐蚀溶液为质量分数 3.5% 的 NaCl 水溶液。测试的动电位极化扫描速率为 2 mV/s,频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$,信号振幅 10 mV。每个样品测试三次,腐蚀后进行腐蚀形貌观察,通过 XRD 和 X 射线光电子能谱技术(XPS, Thermo ESCALAB 250XI)对腐蚀产物进行评价。

2 结果与讨论

2.1 磁性能和显微结构

图 1 为添加质量分数为 0.35% 的(Nb+C)球磨粉体后,磁体的 Nd 3d XPS 图谱。从中可以看出,磁体中存在 NbC,其形成发生在热压热变形过程,而非球磨过程^[16],Ni 和 Shao 等人也证实(Nb+C)粉体中 Nb 与 C 难以在球磨中反应,却可在 700 °C 或 950 °C 下原位反应生成纳米 NbC^[16,17]。据此,文中添加(Nb+C)球磨粉的磁体中可以原位形成纳米 NbC。未添加和添加不同质量分数 NbC 的磁体的退磁曲线如图 2(a)所示,由退磁曲线可以得到 B_r 、 H_{cj} 、 $(BH)_{\max}$ 以及为磁体方形度(H_k/H_{cj}),其中 H_k 是膝点矫顽力^[18]。不同磁体的磁性参数与其综合磁性能 $[H_{cj} + (BH)_{\max}]$ 如图 2(b)所示,可以看出,磁体的 B_r 、 H_k/H_{cj} 和 $(BH)_{\max}$ 随 NbC 含量增加呈现先升后降的趋势,在 NbC 质量分数为 0.1% 时,热变形 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体 $(BH)_{\max}$ 、 B_r 和 H_k/H_{cj} 具有最大值,分别为 5.163 kJ/m^3 、1.315 T 和 0.85。此时的磁体也具有最高综合磁性能 $[H_{cj} + (BH)_{\max}]$,相比于未添加的磁体提高了 7.64%。与未添加的磁体相比,添加质量分数为 0.1% NbC 磁体的 $(BH)_{\max}$ 、 B_r 和 H_k/H_{cj} 分别提高了 14.3%、6.31% 和 10.39%。磁体的矫顽力随 NbC 量增加逐渐下降, H_{cj} 的最大值出现在未添加 NbC 的磁体中。可见,热变形 NdFeB 磁体的磁性参数与添加 NbC 的含量密切相关。

为理解上述磁参数与添加 NbC 数量的关系,采用 XRD 和 SEM 分析了磁体进行织构取向和微观组织。图 3 给出了测试面为磁体正面(垂直于压力方向)的 XRD 图谱,图中所有衍射峰均来自 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相。XRD 图谱中的一些弱衍射峰表示某一取向的晶面,而峰的强度可以代表该取向的晶粒数量。添加 NbC 后主相晶粒的取向得到改善,导致其它取向的晶面数量减少,XRD 图谱中的弱衍射峰减小或消失。 $I_{(006)}$ 衍射峰强度是代表 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相中 c 轴沿平行磁场方向取向晶粒数目的指标, $I_{(006)}$ 衍射峰强度高意味着磁体有较好的(0 0 L)织构取向, $I_{(105)}$ 衍射峰强度代表取向差的晶粒数^[19]。通常采用磁体(006)与(105)衍射峰强度的比值来判断磁体取向度的好坏,比值越大磁体取向度越好,即 $I_{(006)}/I_{(105)}$ 的比值与基体相的取向度呈正相关。图 3 中各衍射峰强度可用衍射峰面积表示,通过 Jade 软件得到磁体的(006)与(105)峰的面积,据此可以得到不同磁体的 $I_{(006)}/I_{(105)}$ 值。结果表明,添加 NbC 磁体的 $I_{(006)}/I_{(105)}$ 值明显比未添加磁体的高,添加质量分数为 0.1% NbC 磁体的取向度最高。考虑到剩磁与取向度的正向关系,不难理解图 2(b)中剩磁的变化规律,而剩磁是影响磁能积的主要因素,这也解释了后者的变化趋势。

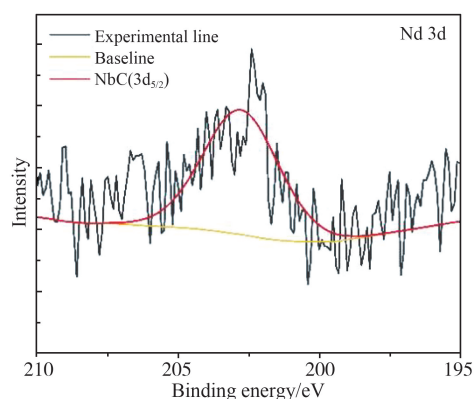


图 1 原位生成质量分数为 0.35% 纳米 NbC 添加磁体的 XPS 图谱

Fig. 1 XPS spectrum of the magnet with 0.35% in-situ nano-NbC addition

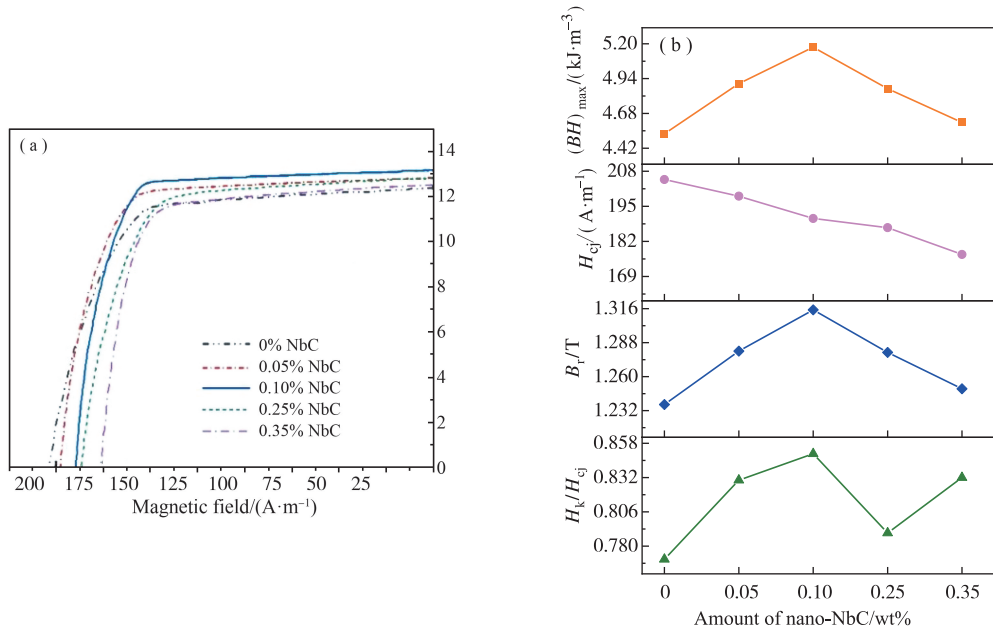


图 2 原位生成不同含量 NbC 磁体的 (a) 退磁曲线以及 (b) 磁体的磁性参数和方形度

Fig. 2 (a) Demagnetization curves and (b) corresponding magnetic parameters and the squareness of the magnets with different content of in-situ NbC

图 4 显示了磁体的 SEM 显微组织结构,图中暗色为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$,亮色为富 Nd 相。可以发现晶间富 Nd 相远少于带状富 Nd 相。在不同磁体中,带状富 Nd 相的分布没有明显差异。未掺 NbC 磁体中富 Nd 相的比例为 5.95%〔图 4(a)〕,添加质量分数为 0.1% NbC 磁体的富 Nd 相面积占比为 7.80%,NbC 含量上升至质量分数 0.35% 后富 Nd 相为 7.29%。由于带状富 Nd 相有利于热变形过程中的晶粒转向,可改善磁体取向,而晶粒取向度越好,越能够获得高剩磁 B_r 和磁能积 $(BH)_{\max}$ 〔20,21〕。图 4 表明添加质量分数 0.1% NbC 磁体的主相排列最有规律、取向度最好,这也是该磁体 $I_{(006)}/I_{(105)}$ 最大的原因。此外,添加 NbC 磁体的带状富 Nd 相附近存在微孔,这是由于 NbC 对富 Nd 相的流动起到阻碍作用所导致的,微孔会产生散磁场,使矫顽力下降。带状富 Nd 相附近的微孔数量随着 NbC 量增加而逐渐增多,这解释了添加质量分数为 0.35% NbC 磁体的矫顽力低于 0.10% NbC 磁体的现象。

2.2 电化学腐蚀行为

图 5 给出了磁体在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线,阳极极化和阴极极化曲线分别对应富 Nd 相的溶解反应和析氢反应。图中极化曲线形状相似,表明 NbC 添加不会改变磁体的电化学腐蚀类型〔5〕。利用 Tafel 斜率外推法得到腐蚀电流密度 i_{corr} 〔22〕,结果显示少量 NbC 添加可以降低磁体的 i_{corr} ,由未添加时的 $76.84 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下降到掺质量分数 0.1% NbC 时的 $12.79 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。如进一步增加添加量到 0.35%, i_{corr} 会增加到 $78.56 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。可见,添加质量分数为 0.1% NbC 磁体的腐蚀电流密度最低,比未添加磁体下降了 83.36%,耐腐蚀性能最好。这是由于 NbC 添加提高了磁体中富 Nd 相的腐蚀电位,从而降低了腐蚀电流密度;随着 NbC 添加量的继续增多,纳米 NbC 添加导致富 Nd 相的流动性变差,在烧结变形过程中富 Nd 相的分布不均匀,出现微孔,微孔数量

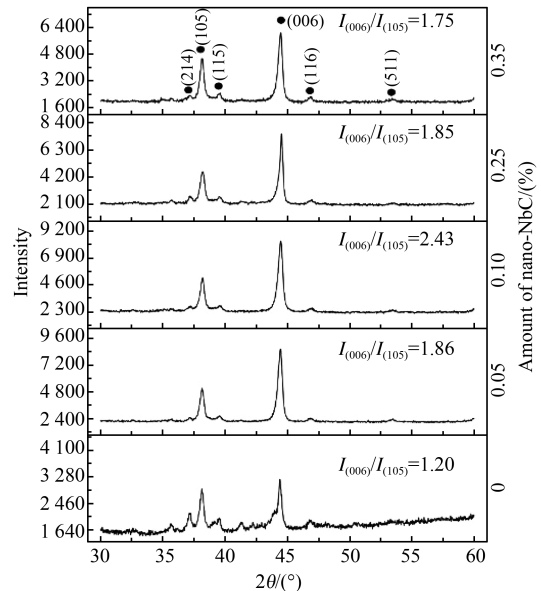


图 3 不同含量 NbC 磁体的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of magnets with different content of NbC

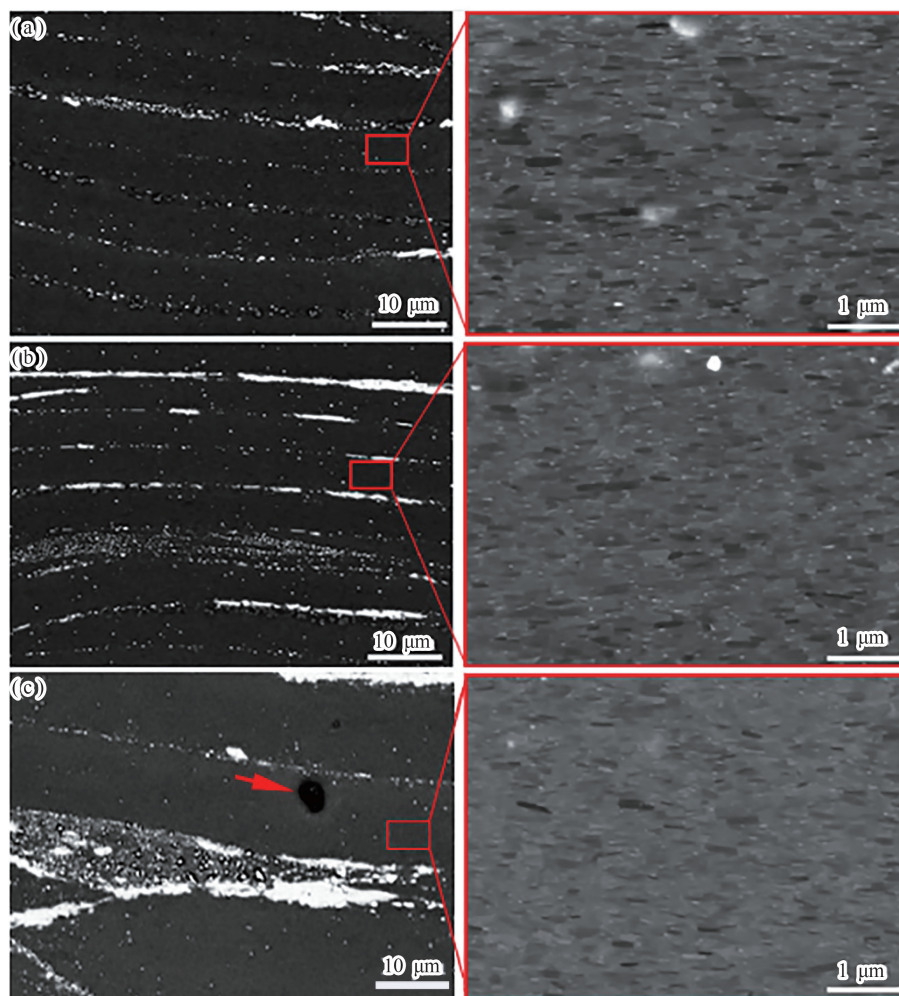


图4 (a) 未添加、(b)添加质量分数 0.1%和 (c) 0.35% 原位纳米 NbC 时,磁体的 SEM 背散射图像

Fig. 4 SEM backscattered images of the magnets (a) without and with (b) 0.1% and (c) 0.35% in-situ nano-NbC

越多,磁体耐腐蚀性能越差。为考察磁体的腐蚀过程,测试了 Nyquist 图,结果与其等效电路如图 6(a)所示。其中,恒相位元件(CPE_v)表示非理想电容, R_{v1} 和 R_{v2} 分别指溶液电阻和电荷转移电阻,CPE_v 是电荷转移电阻 R_{v2} 对应的电容^[23,24]。由于溶液电阻 R_{v1} 远小于电荷转移电阻 R_{v2} ,故 R_{v1} 可以忽略。通过使用 ZView 软件与等效电路模型拟合,可以获得磁体的阻抗数据[图 6(b)]。可以看出,随着 NbC 含量上升,电荷转移电阻 R_{v2} 先上升后下降,在质量分数 0.1%时最高,电荷转移电阻 R_{v2} 达到 2 500 Ω 。通常电流的大小与电阻成反比,这意味着在腐蚀过程中磁体的腐蚀电流密度越小,则电阻越大,而溶液电阻对于所有测试样品几乎完全相同,电阻的变化主要来自于电荷转移电阻。对于 NdFeB 磁体,电荷转移能力与富 Nd 相活性反应通道的数量相关,由于磁体不可能完全致密而存在微孔,这些微孔作为反应通道会降低磁体对电荷转移的阻力^[3]。由于微孔数量随着添加 NbC 含量上升而增加,同时 NbC 添加会阻碍活性反应通道的形成,其对电荷转移的阻力逐渐增强,两者共同作用决定了磁体的阻抗值。除添加质量

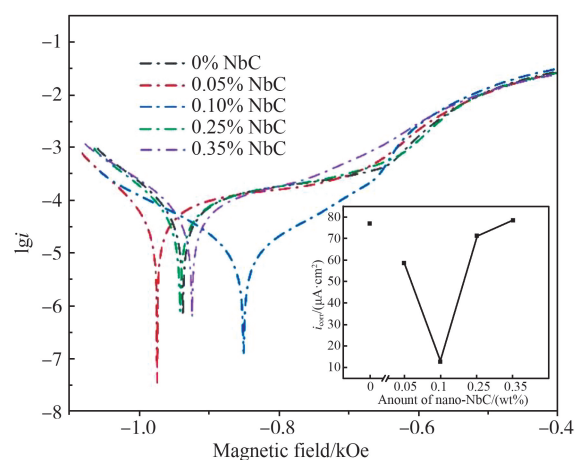


图5 不同原位 NbC 含量磁体在质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of the magnets with different content of in-situ NbC in 3.5% NaCl solution

分数为 0.35% NbC 磁体的 R_{v2} 比未添加的磁体小,其它 NbC 添加磁体的 R_{v2} 均比未添加磁体大,这表明一定质量分数的纳米 NbC 能够降低磁体腐蚀速率,但依赖于纳米 NbC 的数量。在磁体制备的热压过程中,由于陶瓷相 NbC 会随着富 Nd 相在主相晶间流动,阻碍反应通道的形成,所以富 Nd 相分布越均匀,原位生成 NbC 的分布也越均匀,对富 Nd 相活性反应通道形成的阻碍作用越强,越有利于改善磁体耐蚀性。当陶瓷相 NbC 含量较高时会使主相晶粒破碎,富 Nd 相受到破坏,不利于富 Nd 相活性反应通道形成,而且随着 NbC 的增多,微孔数量逐渐增多,所以当 NbC 质量分数含量达到 0.35% 时虽然磁体中的带状富 Nd 相较多,但电荷转移电阻 R_{v2} 比未添加磁体小,耐腐蚀性能更差。

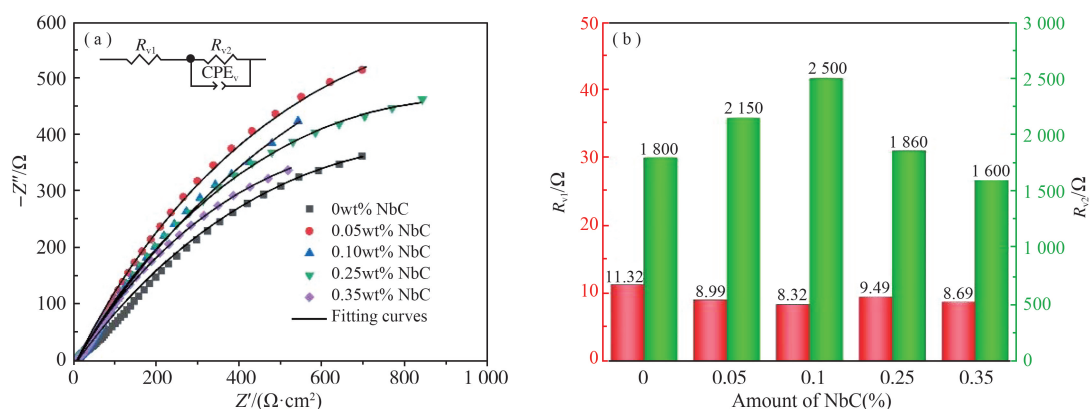


图 6 不同原位 NbC 含量的磁体在质量分数为 3.5% NaCl 溶液的 (a) Nyquist 图与其等效电路图及其 (b) 溶液电阻 R_{v1} 和电荷转移电阻 R_{v2}

Fig. 6 (a) Nyquist images with the equivalent circuits of the magnets with different contents of in-situ NbC in 3.5% NaCl solution, and (b) the corresponding inductive resistance R_{v1} and charge transfer resistance R_{v2}

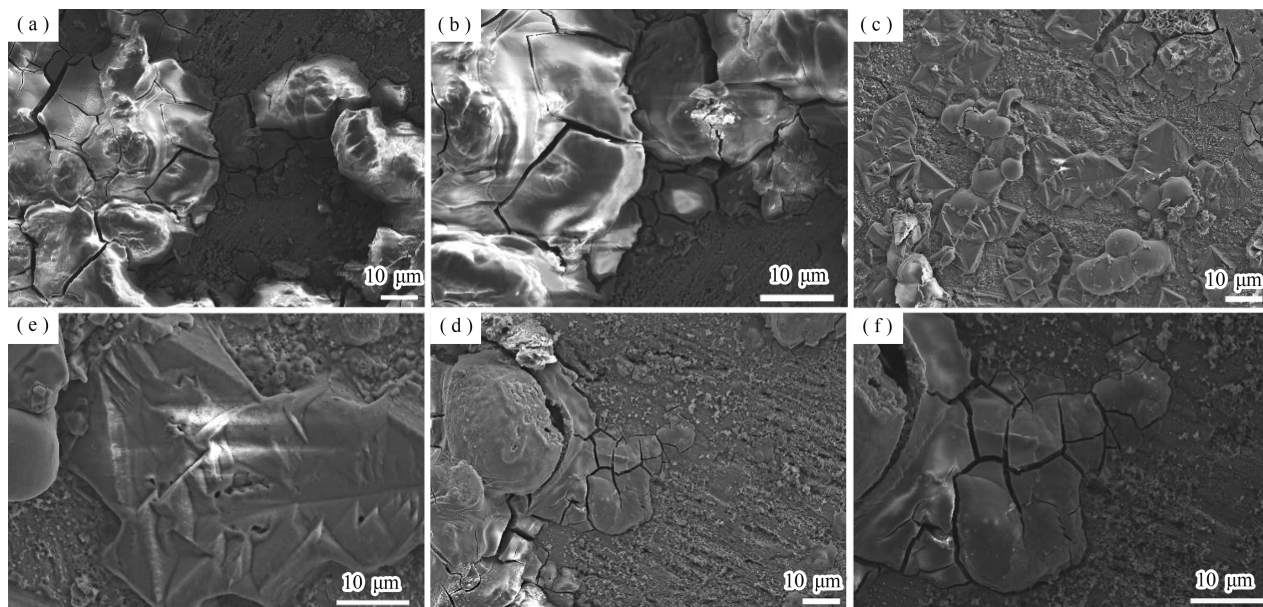
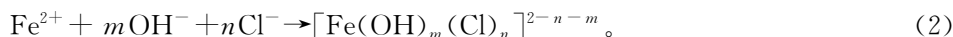


图 7 (a, b) 未添加、添加(c, d) 0.1% 和 (e, f) 0.35% 纳米 NbC 磁体腐蚀后的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of the corrosion magnets with different content of in-situ NbC: (a, b) without, (c, d) 0.1% and (e, f) 0.35%

图 7 给出磁体表面腐蚀后的 SEM 图。在添加质量分数为 0.1% NbC 磁体中没有明显的腐蚀沟槽,磁体本身没有明显的裂纹。而在添加质量分数为 0.35% NbC 磁体中出现了条状富 Nd 相深层溶解而产生的腐蚀沟槽以及主相裂纹,其表面出现了非常明显的富 Nd 相剥落。在 3.5% NaCl 溶液中, Cl^- 离子会加速富 Nd 相溶解,并与 Fe^{2+} (阳极反应产物) 和 OH^- (阴极反应产物) 发生反应,如式(1)和(2)所示,形成富 O 和

富 Cl 化合物,即腐蚀产物。这些腐蚀产物附着在磁体表面,可以对其覆盖区域产生防护效果。腐蚀产物一般为 Fe_2O_3 和 Nd_2O_3 ,这是因为 Fe^{2+} 容易被氧化形成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 和 Nd^{3+} 可以与 OH^- 反应,分别形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ 。氢氧化物随后发生分解反应,形成 Fe_2O_3 和 Nd_2O_3 [3,25]。



由于 NbC 对 OH^- 与 Fe^{3+} 、 Nd^{3+} 的结合存在阻隔作用,能够有效阻碍腐蚀进行 [3]。通过对磁体腐蚀产物进行 XPS 分析(图 8),可以看出 Fe 2p 和 Nd 3d 的氧化物峰,其中 Fe $2p_{3/2}$ (710.1 eV) 和 Fe $2p_{1/2}$ (723.3 eV) 双重态源于 Fe_3O_4 的 Fe—O 键。通常在腐蚀产物中 Fe_3O_4 分布在表面双层结构钝化膜的内层,而 Fe_2O_3 分布在外层。采用 Avantage 软件对 XPS 数据进行分析,可以得到腐蚀产物中 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Nd_2O_3 和 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ 的占比(图 9)。考虑到 Fe 和 Nd 所占比例越高,它们的腐蚀氧化性越弱,磁体耐腐蚀性能越好,图中添加质量分数为 0.1% NbC 磁体腐蚀产物中的 Fe 和 Nd 所占比例明显高于添加质量分数 0.35% NbC 磁体的比例,说明 0.1% NbC 添加的磁体具有更加优异的耐腐蚀性能。

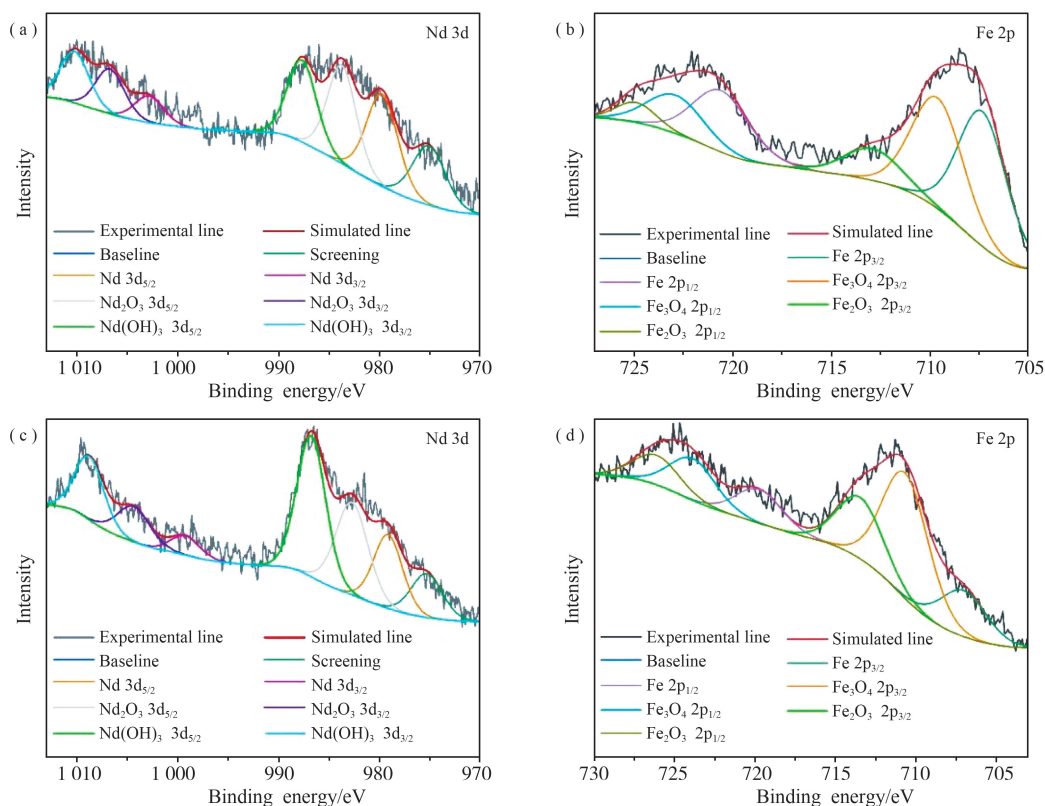


图 8 添加 (a,b) 0.1% 和 (c,d) 0.35% 纳米 NbC 磁体腐蚀产物的 XPS 分析图谱

Fig. 8 XPS patterns of the corroded magnets with (a) 0.1% and (b) 0.35% content of NbC

3 结论

本文在 NdFeB 磁体中原位生成纳米 NbC,研究了纳米 NbC 含量对磁性能及抗腐蚀性能的影响。(1) 原位生成 NbC 能够提高热变形 NdFeB 磁体微观结构中富 Nd 相的比例,改善磁晶排列规律及取向度,提升磁体综合磁性能,但使富 Nd 相流动性变差,导致微孔形成,损害磁体矫顽力;(2) 热变形 NdFeB 磁体的磁性参数与纳米 NbC 添加量有关。磁体 $(BH)_{\max}$ 、 B_r 和 H_k/H_{cj} 随着 NbC 量的增加呈现先上升后下降趋势,添加质量分数为 0.10% 时达到最大值,分别为 5.163 kJ/m³、1.315 T 和 0.85,比未添加磁体分别提高了 14.3%、6.31% 和 10.39%;(3) 添加纳米 NbC 可以提高磁体的耐腐蚀性能,因为少量 NbC 添加可以提高富钕相的腐蚀电位,当添加量超过质量分数为 0.10% 时,微孔数量增多,耐腐蚀性变差。NbC 的质量分数为

0.10%时,磁体中微孔数量最少,具有最高的电荷转移电阻(2 500 Ω)和最低腐蚀电流密度(12.79 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$),比未添加 NbC 磁体的腐蚀电流密度下降了 83.36%。

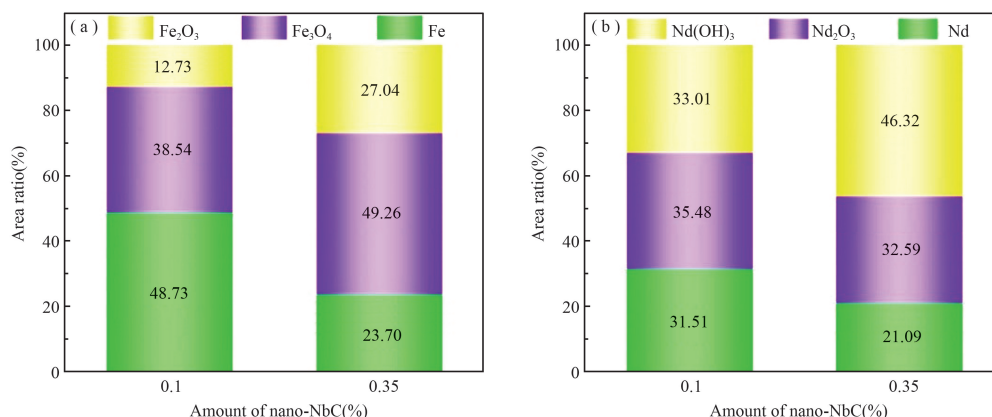


图9 不同纳米 NbC 添加量磁体腐蚀产物中(a) Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、Fe 和 (b) Nd_2O_3 、 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ 、Nd 的占比

Fig. 9 Proportions of (a) Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Fe and (b) Nd_2O_3 , $\text{Nd}(\text{OH})_3$, Nd in the corroded magnets with different content of nano-NbC

参 考 文 献

- [1] 张英建, 李军, 马晓辉, 等. 中国钕铁硼市场发展现状及未来发展趋势分析[J]. 金属功能材料, 2022, 29(1): 67-77.
- [2] 郭贞山, 信华琤, 林鹏, 等. 热变形钕铁硼永磁体晶界扩散技术研究进展[J/OL]. 中国稀土学报, 1-11. [2024-08-21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.tg.20230530.0936.002.html>.
- [3] LI X Q, LI J, XU K, WANG Z W, et al. Effect of nano-TiC dopant size on magnetic properties and corrosion resistance of hot-deformed NdFeB[J]. Journal of Rare Earths, 2022, 40(6): 930-936.
- [4] 孔梦燃, 田晓, 王瑜, 等. 烧结钕铁硼磁体的组织结构及合金成分优化研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37: 321-329.
- [5] 左思源, 李雅婧, 郑立允, 等. 热压/热变形钕铁硼永磁材料研究进展[J]. 中国稀土学报, 2024, 42(1): 1-12.
- [6] 李成灿, 许亿, 李国栋, 等. 高矫顽力烧结钕铁硼磁体重稀土减量研究进展[J]. 中国稀土学报, 2024, 42(4): 603-623.
- [7] 王明坤, 刘进军, 朱小云, 等. 热压/热变形 NdFeB 磁体研究的新进展[J]. 稀土, 2019, 40(5): 121-130.
- [8] LI J, BIAN Y, XIE K, et al. Improvement of comprehensive magnetic properties for hot-deformed NdFeB magnets via intergranular additions of nano-TiC[J]. Materials Letters, 2020, 267: 127537.
- [9] 徐吉元, 胡成林, 张家滕, 等. 高温稳定性烧结 Nd-Fe-B 研究进展[J]. 金属功能材料, 2022, 29(1): 106-116.
- [10] LI X Q, NI J J, WANG Z W, et al. Electrochemical corrosion behavior of hot-deformed NdFeB magnet with different content of nano-TiC[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 917: 165518.
- [11] SASAKI T T, OHKUBO T, HONO K. Structure and chemical compositions of the grain boundary phase in Nd-Fe-B sintered magnets[J]. Acta Materialia, 2016, 115: 269-277.
- [12] 闫阿儒, 刘壮, 郭帅, 等. 稀土永磁材料的最新研究进展[J]. 金属功能材料, 2017, 24(5): 5-16.
- [13] ZHENG X, LI M, CHEN R, et al. Coercivity enhancement by inhibiting the formation of coarse grains region in hot-deformed Nd-Fe-B magnets with WC nano-particles addition[J]. Scripta Materialia, 2017, 132: 49-52.
- [14] MO W J, ZHANG L T, LIU Q Z, et al. Microstructure and corrosion resistance of sintered NdFeB magnet modified by intergranular additions of MgO and ZnO[J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(2): 268-273.
- [15] ZHANG X H, XU J L, LUO J M, et al. Preparation, microstructure and corrosion resistance of Al_2O_3 coatings by cathodic plasma electrolytic deposition on sintered NdFeB permanent magnet[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 969: 172442.
- [16] 邵雨萱. 热场中 Cu-Nb-C 球磨纳米粉的尺寸生长与合金化研究[J]. 云南化工, 2021, 48(6): 19-22.
- [17] BIAN Y, NI J J, WANG C, et al. Microstructure and wear characteristics of in-situ micro/nanoscale niobium carbide reinforced copper composites fabricated through powder metallurgy[J]. Materials Characterization, 2021, 172(1): 110847.

(下转第 306 页)

- [5] XIAN W, ZHANG X, LI W. Research status and prospect on bacterial phylum Chloroflexi[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2020, 60(9): 1801-1820.
- [6] ROZANOV A S, BRYANSKAYA A V, IVANISENKO T V, et al. Biodiversity of the microbial mat of the Garga hot spring[J]. *BMC Evolutionary Biology*, 2017, 17(2): 254.
- [7] ZHANG Y, YU X, TIAN G, et al. First-principles study on the structure and optical spectroscopy of the redox-active center of blue copper proteins[J]. *Chemical Physics*, 2020, 537: 110859.
- [8] CAMPBELL G A, SCHWIENSTEK P, VISHNIVETSKAYA T, et al. Diversity and genomic insights into the uncultured Chloroflexi from the human microbiota[J]. *Environmental Microbiology*, 2014, 16(9): 2635-2643.
- [9] MADIGAN M T, BROCK T D. Photosynthetic sulfide oxidation by *Chloroflexus aurantiacus*, a filamentous, photosynthetic, gliding bacterium[J]. *Journal of Bacteriology*, 1975, 122(2): 782-784.
- [10] ZHANG Y, YU X, TIAN G, et al. First-principles study on the structure and optical spectroscopy of the redox-active center of blue copper proteins[J]. *Chemical Physics*, 2020, 537: 110859.
- [11] FUKUDA Y, LINTULUOTO M, KURIHARA K, et al. Overlooked hydrogen bond in a blue copper protein uncovered by neutron and sub-Ångström resolution X-ray crystallography[J]. *Biochemistry*, 2024, 63(3): 339-347.
- [12] LEE M, DEL ROSARIO M C, HARRIS H H, et al. The crystal structure of auracyanin A at 1.85 Å resolution: the structures and functions of auracyanins A and B, two almost identical “blue” copper proteins, in the photosynthetic bacterium *Chloroflexus aurantiacus* [J]. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2009, 14(3): 329-345.
- [13] WANG C, XIN Y, MIN Z, et al. Structural basis underlying the electron transfer features of a blue copper protein auracyanin from the photosynthetic bacterium *Roseiflexus castenholzii*[J]. *Photosynthesis Research*, 2020, 143: 301-314.
- [14] PIERSON B K, CASTENHOLZ R W. Bacteriochlorophylls in gliding filamentous prokaryotes from hot springs[J]. *Nature New Biology*, 1971, 233(35): 25-27.
- [15] BLAZEJAK A, SCHIPPERS A. High abundance of JS-1- and Chloroflexi-related Bacteria in deeply buried marine sediments revealed by quantitative, real-time PCR[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2010, 72(2): 198-207.
- [16] NEMOTO F, KOJIMA H, FUKUI M. Diversity of freshwater thioploca species and their specific association with filamentous bacteria of the phylum chloroflexi[J]. *Microbial Ecology*, 2011, 62(4): 753-764.
- [17] GAISIN V A, KALASHNIKOV A M, GROUZDEV D S, et al. *Chloroflexus islandicus* sp. nov., a thermophilic filamentous anoxygenic phototrophic bacterium from a geyser[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 2017, 67(5): 1381-1386.
- [18] WASMUND K, ALGORA C, MÜLLER J, et al. Development and application of primers for the class Ehalococcoidia (phylum Chloroflexi) enables deep insights into diversity and stratification of subgroups in the marine subsurface[J]. *Environmental Microbiology*, 2015, 17(10): 3540-3556.

(责任编辑:刘庆松)

(上接第 258 页)

- [18] 康佳, 任少卿, 吕科, 等. 2:17 型钕钴永磁体的粉料粒度及固溶处理对 HK 影响的研究[J/OL]. *中国稀土学报*, 1-18. [2024-08-21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.TG.20240326.1426.002.html>.
- [19] 张茂彩, 崔红兵, 王誉, 等. 混料方式对钕铁硼磁粉的流动性和磁体性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2024, 42(4): 712-718.
- [20] 刘涛, 李瑞雨, 周磊, 等. 烧结钕铁硼磁体矫顽力提升技术研究进展[J/OL]. *中国稀土学报*, 1-19. [2024-08-21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.TG.20240119.1234.002.html>.
- [21] MATSUURA Y, HOSHIJIMA J, ISHII R. Relation between Nd₂Fe₁₄B grain alignment and coercive force decrease ratio in NdFeB sintered magnets[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, 336: 88-92.
- [22] NI J J, MA T Y, CUI X G, et al. Improvement of corrosion resistance and magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets by Al₈₅Cu₁₅ intergranular addition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 502(2): 346-350.
- [23] 倪俊杰, 王永康, 贾正锋, 等. Cu₈₅Sn₁₅ 晶界添加对 NdFeB 磁性及抗蚀性的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(8): 2111-2115.
- [24] 李红英, 郝壮志, 刘宇晖, 等. 烧结 NdFeB 永磁体的腐蚀行为[J]. *稀有金属材料与工程*, 2018, 47(5): 1451-1458.
- [25] CAO Y J, LIU Y H, ZHANG P J, et al. Corrosion resistance and mechanical properties of (Ho,Nd)FeB magnets[J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 39: 1409.

(责任编辑:蒲锡鹏)