

COLEÇÃO PTC
DEVOLVER AO BALCÃO DE EMPRÉSTIMO

COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DE ÍMÃS À BASE DE TR-Fe-B

I. J. Sayeg, R. N. de Faria e I. Costa
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN/CNEN
Caixa Postal 11049, Pinheiros
CEP 05422-970, São Paulo- SP

RESUMO

Embora os ímãs à base de terras raras ferro boro (TR-Fe-B) possuam excelentes propriedades magnéticas, a resistência a corrosão é ainda um grande problema em sua utilização. A literatura concernente ao comportamento de corrosão dos ímãs é ainda escassa. Neste trabalho se compara o comportamento eletroquímico de ímãs de composições correspondentes à $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ e $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ proveniente de diferentes fornecedores. Foram realizados ensaios de voltametria cíclica em solução aquosa desaerada de 0,15 M NaH_2PO_4 . Os resultados dos ensaios eletroquímicos serão apresentados e discutidos.

Palavras Chave: Corrosão; ímãs; TR-Fe-B; Ensaios eletroquímicos.

ABSTRACT

Although rare earth-iron-boron (RE-Fe-B) magnets have excellent magnetic properties, their corrosion resistance is low. The literature concerning the electrochemical behaviour of these magnets types is scarce. In this paper, the electrochemical behaviour of $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ and $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ magnets provided by various manufacturers is compared. Cyclic voltammetric tests were carried out in 0,15 M NaH_2PO_4 deaerated solution. The cyclic voltammograms are presented and discussed.

Key Words: Corrosion; magnets; RE-Fe-B; Electrochemical tests

*Iron Boron
Rhenium*

1. INTRODUÇÃO

As ligas magnéticas à base de TR-Fe-B sinterizadas têm sido empregadas em várias aplicações com grande êxito devido a alta remanência, alta coercividade, e um alto produto energético com relação aos ímãs de $SmCo_5$.

Entre os ímãs de TR-Fe-B, o de $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ é o mais utilizado nos equipamentos eletroeletrônicos com um desempenho satisfatório, como por exemplo em vídeo lasers, caixas acústicas, motores elétricos, e acionadores automáticos.

Muitas pesquisas foram realizadas sobre o comportamento magnético deste ímã, todavia recentemente está havendo um maior interesse pelo ímã de $Pr_{16}Fe_{76}B_8$, devido ao alto campo de anisotropia magnetocristalina H_a , indicando a possibilidade de se obter um campo coercivo intrínseco, H_{ci} , maior. Estes, porém, são instáveis quando submetidos à temperaturas elevadas e possuem baixa resistência à corrosão em meios aquosos⁽¹⁾, o que pode ser atribuído à presença de múltiplas fases em sua microestrutura⁽²⁾. Quando expostos à meios contendo oxigênio e/ou íons cloretos, que são agentes muito reativos, poderão

IPEN-DOC- 2867

18º Congresso Brasileiro de Corrosão,
Rio de Janeiro RJ, 20-24 de novembro, 1995

sofrer perdas irreversíveis em suas propriedades ⁽³⁾. Uma melhoria na estabilidade destes ímãs para uso em regiões onde os meios são agressivos é de muito interesse ⁽⁴⁾. A literatura concernente ao comportamento eletroquímico e ao mecanismo de corrosão do ímã de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8$ é ainda escassa.

O mecanismo de corrosão mais aceito pelos pesquisadores é o de corrosão intergranular. A microestrutura complexa torna difícil a avaliação das propriedades relacionadas à corrosão. Esta se apresenta com três fases que consistem de uma fase ϕ , ferromagnética principal de composição $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, uma fase rica em B (NdFe_4B_4), e a fase rica em Nd. A figura 1 ilustra um ímã de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8$, constituído destas três fases ⁽⁵⁾: (1) a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, (2) a fase rica em Nd e (3) a fase rica em B. Estas coexistem no ímã em contato uma com a outra.

A diferença de potencial entre as fases, e a presença de um eletrólito, causam a formação de células galvânicas, provocando uma dissolução seletiva das fases de potencial mais ativo. Segundo a literatura ⁽⁵⁾, a tendência à dissolução aumenta na seguinte ordem:

fase rica em B > fase rica em Nd > fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Devido à grande diferença de volume entre as fases, uma parcela do metal pode se destacar do ímã resultando uma corrente anódica elevada. Consequentemente, as fases ricas em B e Nd corroem rapidamente dando início a uma corrosão intergranular ⁽⁵⁾.

A diferença de potencial eletroquímico entre a liga multifásica e a fase rica em Nd é elevada, sendo esta última mais ativa que a liga, onde em presença de um eletrólito, se estabelece uma reação eletroquímica na microestrutura e tem-se então uma corrosão galvânica. A fase NdFe_4B_4 é a menos nobre e o mecanismo de corrosão intergranular tem sido indicada como tendo início nesta fase. Ambos os mecanismos ocorrem paralelamente. Ensaio de polarização, como voltametria cíclica, são importantes para a compreensão destes mecanismos de corrosão.

Neste trabalho, o comportamento de corrosão dos ímãs de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8$, fornecidos por três fabricantes, é investigado por meio de voltamogramas, em meio ácido desaerado, através da técnica de voltametria cíclica. Os resultados obtidos, para os três materiais estudados, são finalmente comparados.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais estudados, métodos de processamento e condição de magnetização, são indicados na tabela 1.

Tabela 1 - Descrição das amostras utilizadas.

Amostra	Método de Processamento	Condição
$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8$ 1	pó sinterizado	desmagnetizado
$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8$ 2	pó sinterizado	desmagnetizado
$\text{Pr}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8$	fragilização por H_2 , moído, compactado e sinterizado	magnetizado

Após embutimento em resina epóxi, as amostras foram lixadas até grana 1000, lavadas com acetona, enxaguadas com água deionizada e em seguida secas em um dessecador submetido à vácuo antes do ensaio.

A solução utilizada como eletrólito correspondeu a 0,15 M de NaH_2PO_4 , previamente desaerada, por uma hora, com nitrogênio. Durante o ensaio manteve-se uma pressão positiva de nitrogênio no interior da célula de corrosão. O pH desta solução foi de aproximadamente 4,25.

Para os ensaios de polarização utilizou-se um potenciostato EG&G-173, um conversor de corrente modelo 175 e um registrador XY modelo 174. Utilizou-se um sistema de três eletrodos, a saber, eletrodo de trabalho (ímã), eletrodo auxiliar (grafite) e eletrodo de referência (calomelano saturado).

Os voltamogramas foram levantados inicialmente a partir do potencial de circuito aberto, até o limite superior de aproximadamente 570 mV (ECS). Neste ponto a direção foi invertida e retornou-se para o E_{CORR} produzindo-se o primeiro ciclo. Este processo foi repetido por duas vezes.

Utilizou-se uma velocidade de varredura de 1 mV/s, obtendo-se uma boa definição das curvas. A densidade de corrente foi estimada dividindo-se a corrente obtida no potenciostato pelas respectivas áreas dos eletrodos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 2 mostra os três ciclos resultantes do ensaio de voltametria cíclica para a amostra de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_1$.

Ao iniciar-se a varredura anódica obteve-se um pico de dissolução anódica, a_1 , seguido por uma diminuição significativa na densidade de corrente, indicando a formação de uma película passiva. Esta aparente passivação ocorreu a partir de um potencial próximo a 0 mV (ECS), não se observando uma transpassivação devido ao limite máximo de potencial adotado nestes ensaios (aproximadamente +600 mV vs ECS). Durante a varredura catódica do primeiro ciclo observou-se um par de picos de reação. O primeiro correspondeu a um pequeno pico de redução catódica, c_1 , seguido por um pico anódico distinto, a_2 , na região de potencial entre - 50 à - 150 mV (ECS).

A densidade de corrente correspondente ao pico a_1 foi substancialmente reduzida entre o primeiro e segundo ciclo. A densidade de corrente de passivação também apresentou uma pequena redução após o primeiro ciclo. Foi observado um comportamento similar para ciclos posteriores.

Observou-se também o desaparecimento gradual do pico a_2 após o primeiro ciclo. No segundo ciclo o pico a_2 é pouco visível e já no terceiro ele praticamente desaparece. Este comportamento indica a formação e crescimento da película protetora a cada ciclo, resultando numa queda progressiva da densidade de corrente.

A figura 3 mostra os voltamogramas cíclicos para o ímã de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_1 - 1$. Pode-se observar nesta figura, características comuns entre os voltamogramas deste último ímã e os do ímã de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_1$. Entretanto, observa-se um segundo pico anódico, a_1' , durante a varredura na direção anódica do primeiro ciclo. As densidades de corrente para ambos os picos, a_1 e a_1' , foram da ordem de $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Estes picos ocorreram em potenciais bem próximos.

Os resultados referentes ao ímã de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_1 - 2$ são mostrados na figura 4. Observa-se nesta figura um pico anódico a_1 da ordem de $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, seguido por uma passivação em

um potencial de aproximadamente 0 mV (ECS). Na varredura catódica correspondente ao primeiro ciclo foi observado um pico anódico a_2 , cuja intensidade máxima foi cerca de $45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nos ciclos subsequentes, as densidades de corrente, máxima para passivação, na região passiva, e nos picos a_1 e a_2 diminuíram, indicando a formação de camadas mais resistentes.

A figura 5 compara os primeiros ciclos referentes aos ímãs estudados. A comparação dos voltamogramas dos três ímãs estudados permite observar que todos apresentaram características comuns, ou seja, os picos a_1 , a_2 e c_1 aparecem em todos voltamogramas. Os picos a_2 e c_1 ocorrem em potenciais similares para os três eletrodos, enquanto que o pico a_1 foi observado em potenciais mais ativos para as amostras de NdFeB em relação à amostra de PrFeB. Os picos a_1 e a_2 para a amostra $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8 - 2$ foram muito maiores que os correspondentes às outras amostras. Verificou-se também que a densidade de corrente na região passiva foi bem superior para o ímã de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8 - 2$ em relação ao ímã de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8$ e $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8 - 1$, sendo que para estes dois últimos ímãs, as densidades de corrente na região passiva foram relativamente próximas. As densidades de corrente máximas para passivação aumentaram na seguinte ordem, $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8 < \text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8 - 1 < \text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8 - 2$, indicando uma maior facilidade na formação da camada passiva para o ímã de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8$. Notou-se também da figura 5 que as densidades de corrente correspondentes ao pico a_2 aumentaram na mesma ordem acima. Estes resultados indicam que as piores características quanto à passivação corresponderam ao ímã de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8 - 2$.

4. CONCLUSÕES

- (1) Todos os três ímãs estudados apresentaram uma transição ativa-passiva no eletrólito de NaH_2PO_4 . A passivação ocorreu em potenciais da ordem de 0 mV (ECS).
- (2) As densidades de corrente na região passiva variaram dependendo do ímã testado.
- (3) Características comuns foram observadas nos voltamogramas dos vários ímãs estudados. Todos produziram picos anódicos a_1 e a_2 , e um pico catódico c_1 .
- (4) As densidades de corrente do pico a_2 diminuíram para o segundo e terceiro ciclo indicando a formação de camadas mais protetoras na superfície resultando em menores densidades de corrente.
- (5) O pior comportamento com relação à passivação foi produzido pelo ímã de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8 - 2$, e o melhor foi observado para o ímã de **$\text{Pr}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8$** .

5. AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem à FAPESP o apoio financeiro concedido para realização dos trabalhos experimentais através de projeto de pesquisa.

O autor Isaac Jamil Sayeg agradece ao CNPq a bolsa concedida.

Agradecimentos são devidos também à SUMITOMO (Japão), CRUCIBLE (E.U.A.) e à Universidade de Birmingham (Inglaterra) pelo fornecimento dos ímãs para a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - NARASIMHAM, K. S. V. L, 5th International Workshop on RE-Cobalt Permanent Magnets and their Applications, Roanoke, Virginia (University of Dayton, Dayton, OH, 1981), p. 632.
- (2) - NARASIMHAM, K. S. V. L, J. Appl. Phys. 57, 4084 (1985).
- (3) - COCKS, F. H., editor, ASTM Special Technical Publication 534 - Manual of Industrial Corrosion Standads and Contorl by ASTM (ASTM, Philadelphia, PA, 1973), pp. 253-260.
- (4) - STADELMAIER, H. H., ELMASRY, N. A., LIU, N. C., and CHENG, S., Mater.Lett. 2, 414 (1984)
- (5) - MINOWA, T., YOSHIKAWA, M. N., and HONSHIMA, M., IEEE. Trans. Magn. 25 (5), (1989) pp. 3776-3778.

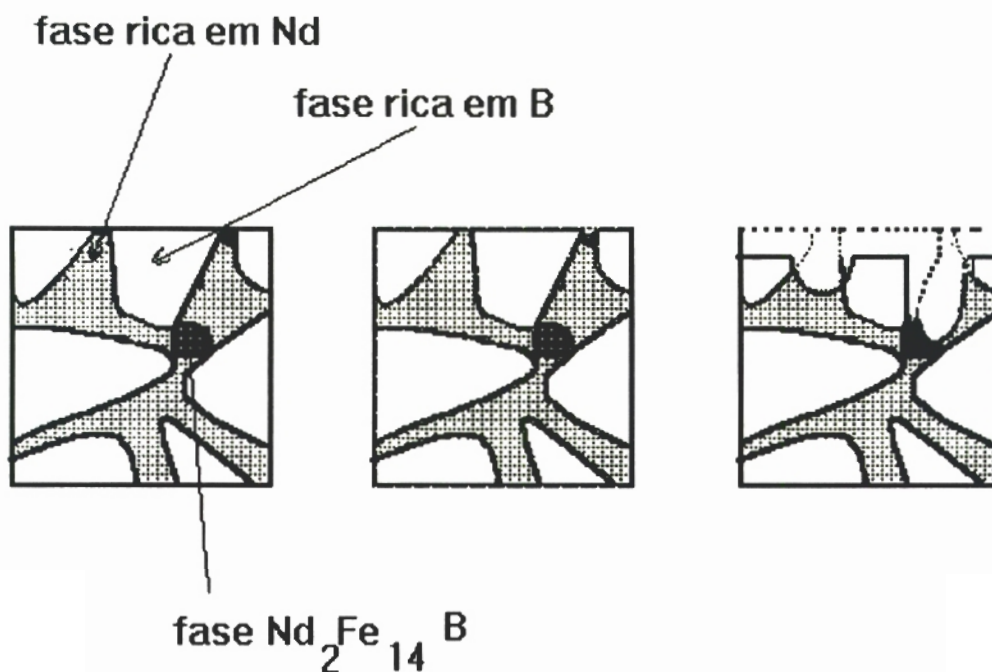


Figura 1 - Mecanismo de corrosão de um ímã de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.⁽⁵⁾

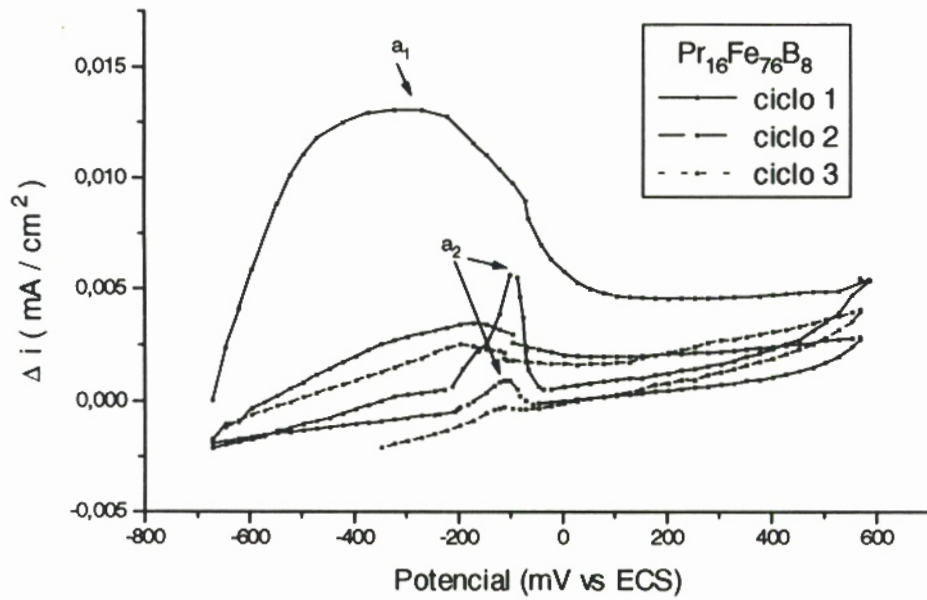


Figura 2 - Três voltamogramas cíclicos consecutivos para a amostra do ímã de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, na solução 0,15 M de NaH_2PO_4 (pH=4,25) desaerada.

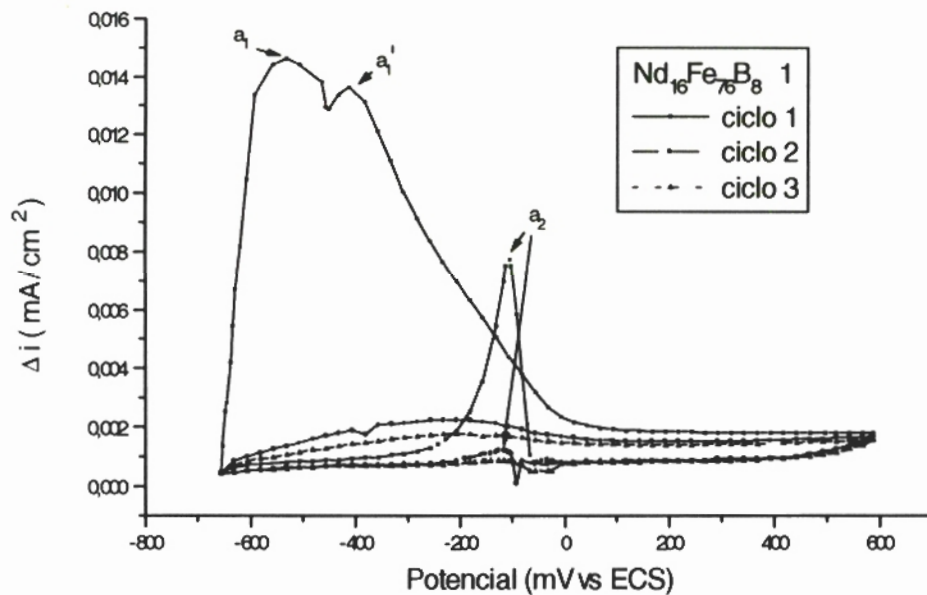


Figura 3 - Três voltamogramas cíclicos consecutivos para a amostra do ímã de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ 1 na solução 0,15 M de NaH_2PO_4 (pH=4,25) desaerada.

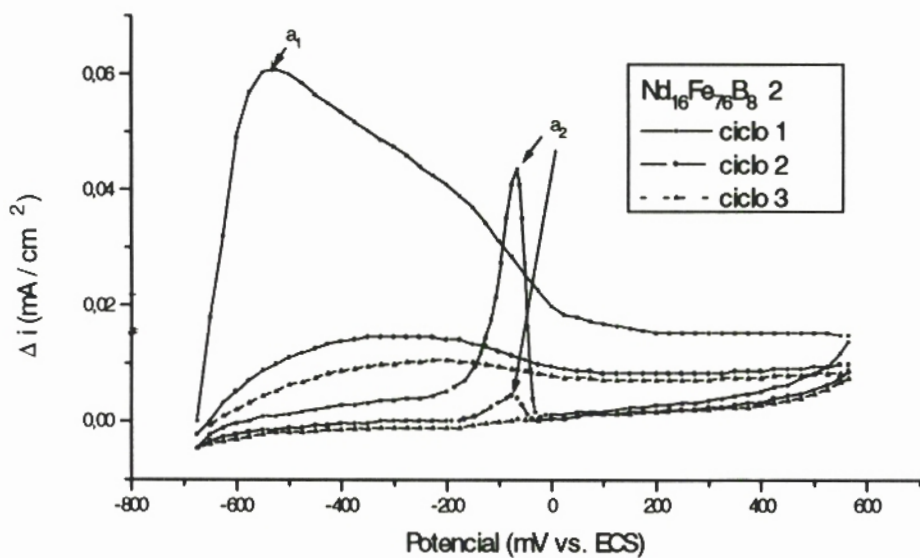


Figura 4 - Três voltamogramas cíclicos consecutivos para a amostra do ímã de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ 2 na solução 0,15 M de NaH_2PO_4 ($\text{pH}=4,25$) desaerada.

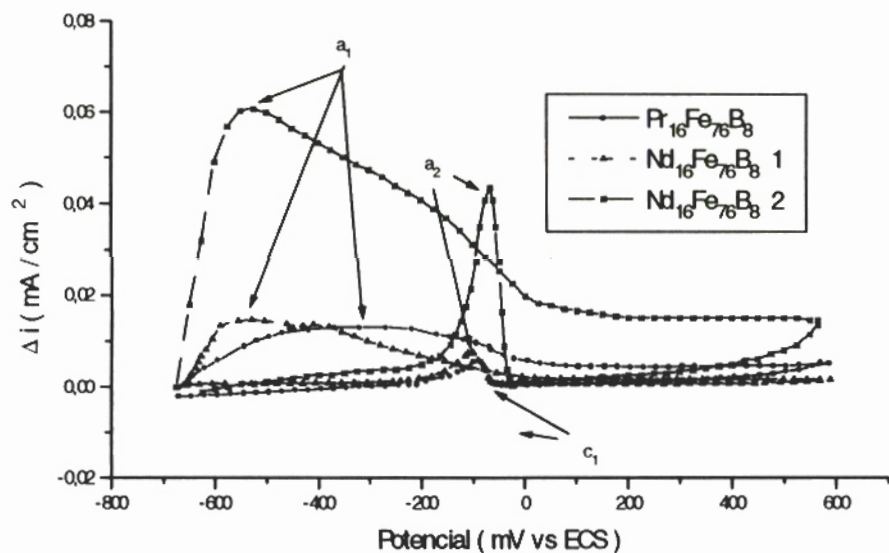


Figura 5 - Voltamogramas cíclicos (somente os primeiros ciclos) para os ímãs $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ -1, $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ -2 e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ na solução 0,15 M de NaH_2PO_4 ($\text{pH}=4,25$) desaerada, (velocidade de varredura de 1mV/s).