



SALIBA SILVA, A.M.; RODRIGUES, V.A.; DURAZZO, M.; COSTA, I.

Caracterizacao microestrutural de um imã permanente NdFeB

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS, 4.

4-5 dez 2000

Sao Paulo, SP

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE UM ÍMÃ PERMANENTE NdFeB

A M Saliba-Silva, V.A.Rodriguez, M.Durazzo, I.Costa

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP,

Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo-SP

e-mail: adonis@net.ipen.br

Resumo

Os ímãs permanentes a base de NdFeB são utilizados em ampla escala na indústria mecânica e eletroeletrônica. Eles apresentam duas fases principais de interesse: a fase Φ e fase rica em Nd. Caracterizar estas fases microestruturalmente é de grande interesse para o conhecimento do comportamento dessas fases frente à corrosão. O estudo microestrutural, em MEV conjugado com EDAX, dessas fases permite investigar a formação de camadas protetoras, tais como as formadas pelo processo de fosfatação destes ímãs. No presente trabalho, são apresentadas micrografias em diversos estágios de preparação da superfície do ímã: amostra do material lixado e do material com e sem fosfatação. São feitas contagens de fases através de metalografia quantitativa, demonstrando-se a viabilidade de se determinar, por essa técnica, a presença das fases de interesse e seus comportamentos sob fosfatação. Têm-se indícios da diferenciação de formação das camadas de fosfatos sobre as fases identificadas e sua influência no processo de ataque corrosivo.

Summary

The permanent magnets based on NdFeB are employed in a wide range of mechanical and electro-mechanical industry. They have two main phases of interest: the Φ -phase and the Nd-rich phase. To characterize those phases microstructurally is of major interest to the knowledge of corrosion behavior. The microstructural study, using SEM conjugated to EDAX, of these phases allows to investigate the formation of protecting layers, such as those formed by phosphating process of these magnets. In the present work, there are some micrographies in several preparati-on stages of the magnet surface: sample of ground material, material with and without phosphating. The counting of phases is made by quantitative metalography, demonstrating the possibility of determining, by this technique, the presence of phases of interest and their behavior under phosphating. There are indications of differentiation of layer phosphate formation over the identified phases and their influences in the failure during corrosion attack.

Keywords: Corrosion, NdFeB Magnets, Phosphating

10320

1.Introdução

Ímãs a base de NdFeB são amplamente utilizados na indústria mecânica e eletroeletrônica. Presentemente, devido ao grande empenho no desenvolvimento desses ímãs já se conseguem produtos de energia da ordem de 54 MGOe, fazendo desses ímãs uma das ligas mais potentes do ponto de vista de magnetismo permanente[1]. Esses ímãs, no entanto, apresentam baixa resistência à corrosão e isso é devido principalmente à microestrutura complexa e porosidade desses ímãs. O diagrama de fase ternário Nd-Fe-B desses ímãs desenvolvido por Sagawa et al.[2] mostra que esses ímãs possuem 3 fases principais, conforme quantificada no trabalho de Bala et al.[3]: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (26,7%Nd, 72,3%Fe, 1,0%B), Nd_4Fe (95,0%Nd, 5,0%Fe), NdFe_4B_4 (35%Nd, 54,5%Fe, 10,5%B). Yin et al.[4] sugerem que a fase rica em Nd seja $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_3\text{O}_{17}$. Vê-se portanto que a fase sugerida por Bala é a fase de Yin, mas totalmente desoxidada, com todos os átomos de oxigênio substituídos por Fe. Cabe ressaltar que a fase de Bala é sintética e a de Yin é observada por EDAX e TEM em um ímã produzido por metalurgia do pó. Apenas para comparação das atividades eletroquímicas dos elementos puros envolvidos nesses ímãs, tem-se que o Nd puro tem um potencial padrão de $E^\circ (\text{Nd}^{+3}/\text{Nd}) = -2.431\text{V}$, enquanto o Fe apresenta o $E^\circ (\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}) = -0.440\text{V}$. Isso é relevante pois a fase rica em Nd tem mais de 95% em peso desse elemento. Os dados obtidos por Bala[3] para a atividade eletroquímica das principais fases do ímã obtidas sinteticamente, em solução ácida de 0,5M H_2SO_4 a 25°C, mostram que a fase rica Nd tem a corrente de corrosão 5 vezes mais alta que a relativa a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (de 546mA/cm² para 110mA/cm²). A fase rica em B (NdFe_4B_4) tem sido pouco relevante, pois é bem minoritária na distribuição do ímã e, por outro lado, é eletroquimicamente mais estável[3] que a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, portanto não sendo uma fase prejudicial do ponto de vista de estudo de corrosão.

Um dos métodos utilizados para aumentar a resistência a corrosão desses ímãs é através da fosfatação desse material por formação de um filme superficial por conversão química. Vários trabalhos publicados apresentam os resultados de fosfatação [5,6,7].

O objetivo principal do presente trabalho é o de se caracterizar a microestrutura de um ímã comercial NdFeB, procurando-se identificar a morfologia e a distribuição das fases Φ e fase rica em Nd. Utilizando-se técnicas de metalografia quantitativa, buscou-se conhecer a área relativa de porosidades e a área superficial devido à fase rica em Nd. Como se objetiva a obtenção de um filme superficial de fosfato que dê proteção contra a corrosão do ímã, procurou-se saber se o tra-

tamento de fosfatação causaria alguma alteração nas características das fases do material, seja ela morfológica ou dimensional. Uma vez formado o filme inibidor, procurou-se também avaliar, por microanálise química, a presença e intensidade relativa de elementos como fósforo e oxigênio, sobre as diversas fases, na região fosfatada e não fosfatada com o objetivo de analisar a tendência a fosfatação das várias fases.

2. Procedimento Experimental

As amostras ($\varnothing 12,5\text{mm} \times 6\text{mm}$) utilizadas nos experimentos foram todas provenientes de um mesmo lote de ímãs comerciais (CRUMAX) que tem a análise química de acordo, com os seguintes dados: Fe=60,59%, Nd=28,31%, B=1,00%, Dy=2,09%, Al=3,73%, Co=1,28%, Si=1,39%. As amostras foram lixadas em papel de carvão de silício desde a malha #180 até #600. Com o objetivo de se verificar os efeitos da fosfatação na morfologia das fases, cobriu-se metade da área superficial das amostras após o lixamento. Utilizou-se esmalte para encobrir a área que não deveria ser fosfatada. A metade superficial descoberta foi exposta ao banho de fosfatação. O banho fosfatante foi uma solução de 0,15M de NaH_2PO_4 (pH=4,54; 25°C; aerada; sem agitação; 24h). Antes de se observar o material no MEV, o esmalte foi removido com acetona. A observação da superfície foi feita por meio de um MEV- Philips XL40, dotado de microanálise por EDAX. Uma população amostral de 30 áreas foram analisadas. Todos os resultados de EDAX foram quantitativos, buscando-se analisar O, Na, P, Nd e Fe. Com o objetivo de se caracterizar o ímã morfológicamente, utilizaram-se técnicas de metalografia quantitativa através de um analisador de imagens realizando-se contagem de campos, onde se analisaram, para todas as amostras, os campos de fases cinza-claro (rica em Nd), cinza-escuro (fase Φ) e campos negros (porosidades). A análise quantitativa de fases e de microanálise foi realizada em uma área total de $36311 \mu\text{m}^2$. Utilizou-se a técnica estatística de t-Student para comparação de médias.

3. Resultados e Análises

A micrografia da figura 1 mostra as fases principais da microestrutura do ímã NdFeB estudado. Nota-se que as fases presentes nos contornos de grão são as fases ricas em Nd (cinza-claro) e a fase cinza-escuro é a fase Φ que é magneticamente importante ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Os resultados da microanálise quantitativa de fases e da formação da camada de fosfato sobre as fases estão mostrados na tabela 1.

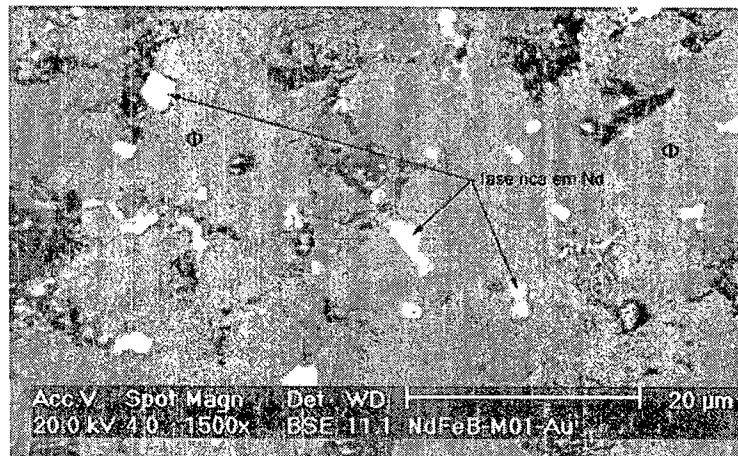


Figura 1 – MEV de um ímã NdFeB, lixado até #600 (carbeto de silício) e observada sem qualquer tratamento.

Tabela 1 – Resultados de EDAX para as fases observadas (at %)

Area	O(K)	Na(K)	P(K)	Nd(L)	Fe(K)
esi	13.4	2.5	0.2	11.3	72.6
csi	43.4	11.3	0.1	33.5	11.7
eci	25.5	5.4	1.9	9.4	57.8
cci	53.1	14.5	1.3	25.6	5.4
gsi	24.0	4.3	0.2	11.2	60.3
gci	35.2	6.3	2.6	15.1	48.1

esi – área cinza-escuro correspondente a fase Φ em região não fosfatada;

eci – área cinza-escuro correspondente a fase Φ em região fosfatada;

csi – área cinza-claro correspondente a fase rica em Nd em região não fosfatada;

cci – área cinza-claro correspondente a fase rica em Nd em região fosfatada;

gsi – área global não fosfatada;

gci – área global fosfatada.

Analisando-se os dados obtidos por EDAX, (tabela 1), há alguns pontos importantes de serem mencionados:

1. Considerando-se as áreas cinza-escuro fosfatadas ou não (csi e eci), como representantes da fase Φ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), verificou-se que esse composto apresentava a seguinte composição média 12,9 at% Nd e 81,4 at% Fe, isto é, o composto $\text{Nd}_{2,2}\text{Fe}_{13,6}\text{B}$. Este é basicamente o composto teórico da fase Φ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Semelhantemente, pode-se chegar à composição da fase clara (csi e cci) que representa a fase rica em Nd. Os dados da tabela levam aos valores médios de 78,4 at% Nd e 21,6 at% Fe para esta fase, ou seja, um composto

$\text{Nd}_{3,6}\text{Fe}$. Este composto se aproxima muito do sugerido por Bala para a fase rica em Nd, que é Nd_4Fe .

2. A fase clara (csi/cci) sempre apresentou valores mais altos de oxigênio do que a fase escura (esi/eci). Isto comprova a afinidade da fase rica em Nd por oxigênio.
3. Comparando-se o teor de fósforo das fases Φ e da fase rica em Nd na região com fosfato (eci e cci), nota-se que o fósforo apresenta-se em quantidades relativas menores, nas áreas claras, isto é, nas áreas ricas em Nd. Isto sugere que durante a fosfatação a fase rica em Nd tem menor tendência à formação do filme de fosfato.
4. O cátion Na^+ que está presente na solução fosfatante parece participar na formação do filme de fosfato. A presença do Na em maior quantidade no fosfato sobre a fase rica em Nd poderia sugerir que há menor disponibilidade do cátion Fe^{2+} para formação do filme de fosfato sobre a fase rica em Nd, facilitaria a participação do cátion Na^+ no crescimento do filme de fosfato. A presença de Na no filme de fosfato reduz sua capacidade de proteção.

A figura 2 mostra a interface entre a região fosfatada (A) e a não fosfatada (B).

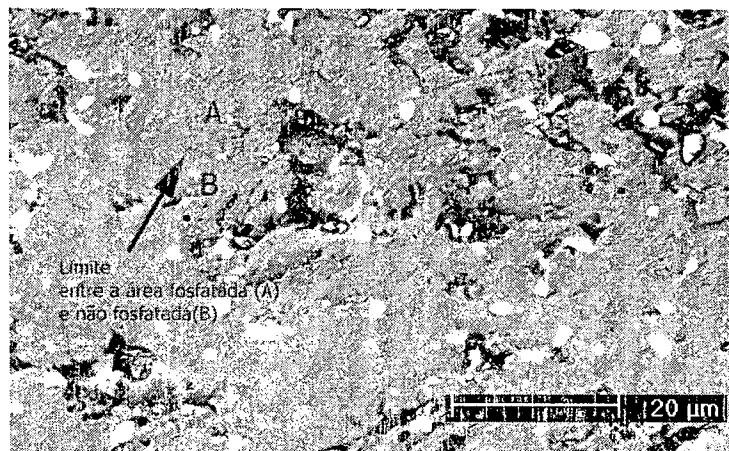


Figura 2 – Microestrutura MEV de um ímã NdFeB, lixado até #600 (carbeto de silício) apresentando o limite entre uma região (A) fosfatada (0,15M NaH_2PO_4 , $\text{pH}=4,54$, 24h, aerado, sem agitação) e uma região (B) protegida com esmalte para não formação do filme.

Pode-se visualizar a diferença em rugosidade entre as duas áreas indicando um leve ataque corrosivo pela solução fosfatante. Pelo processo de fosfatação em meio ácido, ocorre a corrosão do substrato produzindo os cátions necessários que formam o filme de fosfato sobre a superfície. A análise estatística, tabela 2, mostrou que a fase Nd não foi atacada sensivelmente durante o processo de fosfatação e a morfologia dessa fase também não foi alterada.

Tabela 2 – Resultados de metalografia quantitativa de contagem das fase rica em Nd e da área de porosidade do material amostral com área fosfatada e não fosfatada.
Área total medida: 36311,35 μm^2

	Diam Nd(μm)	Esfericidade	Nd%AT	Por%AT
Fosfatado	0,62 \pm 0,11	0,57 \pm 0,01	6,54 \pm 0,51	16,02 \pm 1,64
Não fosfatado	0,59 \pm 0,07	0,56 \pm 0,01	7,27 \pm 1,72	15,14 \pm 1,82
Global	0,61\pm0,07	0,57\pm0,01	6,82\pm0,79	15,63\pm1,18

Diam Nd: diâmetro médio da fase rica em Nd;

Esfericidade: razão entre os diâmetros médios do área avaliada. O desvio da unidade representa a fuga da esfericidade.

Nd%AT: percentual da área superficial da fase rica em Nd;

Por%AT: percentual da área superficial com porosidade.

Os intervalos de confiança dos valores apresentados tem 95% de significância.

Apesar da corrosão incipiente durante o processo de fosfatação, conforme se pode ver na figura 2, podemos evidenciar que a fase rica em Nd é menos resistente ao ataque corrosivo, conforme ilustrado na figura 3. Esta figura mostra a superfície do ímã após polarização a +800 mV vs eletrodo de calomelano saturado (ECS), em uma solução 5mM H₂SO₄ + 10g/L NaCl durante 2 min. Pode-se observar que a fase rica em Nd nos contornos de grão foi preferencialmente atacada em relação à fase Φ causando a desagregação dessa última. A figura 3 e os dados eletroquímicos disponibilizados por Bala para as correntes de corrosão das fases do ímã, confirmam a menor resistência da fase rica em Nd, e a necessidade de protegê-la durante o processo de fosfatação. Com o objetivo de avaliar o efeito corrosivo do processo de fosfatação em meio ácido sobre as fases e porosidade do ímã, áreas fosfatadas e não fosfatadas do ímã foram analisadas por metalografia quantitativa. Os resultados desta análise metalográfica são dados na tabela 2.

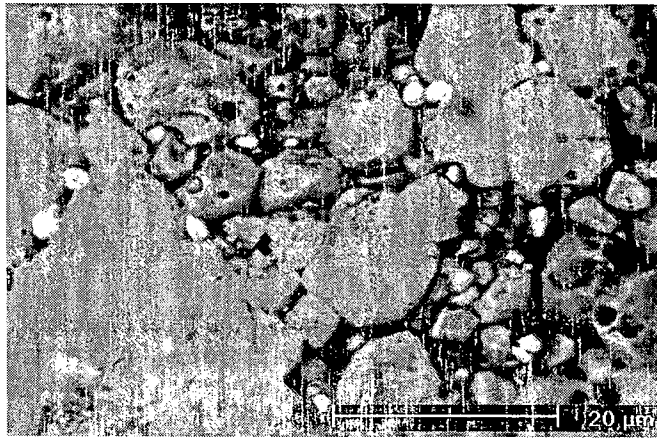


Figura 3 –MEV (Elétrons Secundários) de um ímã NdFeB após polarização a + 800mV por 2 min em uma solução de 5 mM H_2SO_4 + 10 g/L NaCl.

Analisando-se os dados da tabela 2, tem-se:

1. A fração de área ocupada por porosidade na superfície é da ordem de 15% da área total e a fração de área devido à fase rica em Nd é da ordem de 7%. Considerando-se que os poros e a fase rica em Nd são os sítios preferenciais para nucleação do processo de corrosão, isto dá em termos gerais 22% da área superficial exposta de um ímã como área de maior susceptibilidade à corrosão.
2. Antes e após a fosfatação, revelou-se que não há em média uma variação dimensional da fase rica em Nd. O diâmetro médio estimado para esta fase foi de $0,61 \pm 0,07 \mu m$, mas a figura geométrica desta apresenta formato espacial oblongo com uma dimensão cerca de 44% menor do que a outra.
3. Não se conseguiu estabelecer por metalografia quantitativa, que há uma redução da área de fase rica em Nd, pois o teste t-Sudent revelou que não há variação significativa entre as duas médias obtidas para a área fosfatada e a não fosfatada, indicando que o ataque que ocorre na solução de fosfatação é incipiente.
4. Observou-se um pequeno aumento da área média de porosidade devido ao processo de fosfatação. Isto sugere que o processo de fosfatação causa um ataque corrosivo preferencial na região de poros.

4. Conclusões

1. Através de microanálise quantitativa no ímã ensaiado, chegou-se a uma microestrutura de fases com compostos bem próximos aos mencionados na literatura. A fase escura das microestruturas correspondeu a um composto $\text{Nd}_{2,2}\text{Fe}_{13,6}\text{B}$ que é basicamente o composto da fase Φ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). A análise da fase clara levou ao composto $\text{Nd}_{3,6}\text{Fe}$ que se aproxima do composto Nd_4Fe , obtido por Bala.
2. Ao analisar, por metalografia quantitativa, as fases nas regiões fosfatadas e não fosfatadas, notou-se que a fase rica em Nd, apresentava menor teor de P após fosfatação, sugerindo uma menor tendência de fosfatação da fase rica em Nd.
3. Determinou-se por metalografia quantitativa que a microestrutura dos ímãs amostrados, possui uma fase rica em Nd intergranular que tem um diâmetro médio de $0,61 \pm 0,07 \mu\text{m}$, com uma esfericidade $0,57 \pm 0,01$ revelando que a morfologia da fase rica em Nd é oblonga e que esta fase ocupa uma área relativa do substrato em relação à área total de $6,82 \pm 0,79\%$. A área média relativa a porosidades na microestrutura foi de $15,63 \pm 1,18\%$.

5. Bibliografia

- [1] SCOTT D. W., MA B.M.; LIANG Y.L.; BOUNDS C.O.; Microstructural control of NdFeB cast ingots for achieving 50 MGOe sintered magnets, **J.Appl. Phys.**, v.79, n.8, p.4830-4832, 1996.
- [2] SAGAWA M.; FUJIMURA S.; TOGAWA N.; YAMAMOTO H.; MATSUURA Y.; New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe, **J.Appl.Phys.**, v.55, n.6, p.2083-2087, 1984.
- [3] BALA H.; PAWLOWSKA G.; SZYMURA S.; RABINOVICH YU.; Electrochemical corrosion characteristics of intermetallic phases occurring in Nd-Fe-B type magnets, **British Corrosion Journal**, v.33, n.1, p.37-41, 1998
- [4] YIN X J; HALL M G; JONES I P; FARIA R N; HARRIS I R; The microstructural characterization of NdFeB alloys I: Light element microanalysis, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, n.125, p.78-90, 1993.
- [5] COSTA I; SAYEG I J; FARIA R N; The corrosion protection of RE-iron-boron magnets by a phosphate treatment, **IEEE T Magn**, v.33, n.5, p.3907-3909, 1997.
- [6] SALIBA-SILVA A M, DURAZZO M; COSTA I; Corrosion inhibition of a commercial NdFeB Magnet by phosphating; Foz do Iguaçu, Brazil: **2nd International Latin-American Conference on Powder Technology**; Nov 10-12, 1999.
- [7] SALIBA-SILVA A M, CORREA O V; DURAZZO M; COSTA I; Pesquisa de uma solução inibidora fosfatante para proteção de imã permanente do tipo NdFeB, Fortaleza, Brasil: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Corrosão - ABRACO**, 12-15 Set 2000.