

COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE ÍMÃS PERMANENTES DE Nd-Fe-B EM SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO

Mara Cristina Lopes de Oliveira*, Rubens N. de Faria[†], Hercílio G. de Melo**, Isolda Costa*

* Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - Laboratório de Corrosão
Caixa Postal 11049, Pinheiros, CEP 05422-970, São Paulo, Brasil
Tel.: (055) 11 38169359/9356, FAX (055) 11 3816 9370.

icosta@net.ipen.br; mcolivei@net.ipen.br

** Escola Politécnica da USP – EPUSP

Departamento de Engenharia Química – SP – Brasil

RESUMO

Neste estudo, o comportamento eletroquímico de um ímã permanente comercial de Nd-Fe-B foi investigado, em uma solução de NaCl 3.5% em peso. As técnicas usadas foram polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). As amostras foram imersas na solução teste por 60 dias e durante este período o comportamento eletroquímico foi avaliado por EIE. As amostras magnetizadas e não magnetizadas foram usadas para investigar o efeito da magnetização sobre o comportamento de corrosão. Após o final do teste, os produtos de corrosão desprendidos foram removidos das amostras e as superfícies foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O comportamento eletroquímico mostrou-se dependente do estado de magnetização das amostras. Os ímãs mostraram baixa resistência à corrosão em solução de cloreto.

ABSTRACT

In this study, the electrochemical behaviour of a commercial Nd-Fe-B permanent magnet has been investigated in a 3.5 % (wt) NaCl solution. The techniques used in this investigation were potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The specimens were immersed in the test solution for 60 days and during this period the electrochemical behaviour was evaluated by EIS. Specimens magnetised and not magnetised were used to investigate the effect of magnetisation on their electrochemical behaviour. After the test has ended, the loose corrosion products were removed from the specimens and their surfaces were observed by Scanning Electron Microscopy (SEM). The electrochemical behaviour of the magnet showed dependence on the magnetisation state. The magnets showed low corrosion resistance in the chloride solution.

Keywords: corrosion, permanent magnets, electrochemical behaviour

INTRODUÇÃO

Ímãs permanentes de NdFeB têm elevada susceptibilidade à corrosão em meios aquosos. Devido às suas excelentes propriedades magnéticas são utilizados em discos rígidos de computadores e motores de produtos eletrônicos¹. O estudo de seu comportamento de corrosão é de grande interesse, visando a ampliação do campo de aplicação destes materiais em atmosferas de agressividade moderada.

Uma das principais causas da baixa resistência à corrosão dos ímãs de NdFeB é a complexidade da microestrutura, a qual é constituída por duas fases: uma fase magnética principal denominada ϕ , de composição média ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), e uma fase rica em Nd^{2,3}. Dependendo da concentração de boro no ímã tem-se também uma terceira fase rica em B (NdFe_4B_4). A diferença de potencial eletroquímico entre as três fases é significativa, ocasionando a formação de células galvânicas, com a conseqüente dissolução das fases mais ativas. Segundo a literatura, a tendência à dissolução da fase rica em Nd é maior que a da fase ϕ . Os grãos da fase ϕ são circundados pela primeira fase, tornando o material propenso a sofrer ataque por corrosão intergranular⁴.

Existem vários trabalhos na literatura⁵⁻⁷ que abordam o comportamento de corrosão de ímãs de NdFeB, mas poucos adotaram a espectroscopia de impedância eletroquímica na caracterização do comportamento eletroquímico dos mesmos⁸.

O objetivo deste trabalho é investigar o comportamento de corrosão de um ímã comercial de NdFeB, utilizando curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Foi avaliado o desempenho de ímãs nos estados magnetizados e desmagnetizados.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram preparadas amostras, magnetizadas e desmagnetizadas. Primeiramente, as amostras foram lixadas em todas as faces com papel de SiC, até granulometria de #1200. Uma das faces circulares eram então soldada a um fio de cobre, para fazer o contato elétrico na célula eletroquímica.

O conjunto amostra-fio era então embutido a frio em resina epóxi de forma a expor à solução uma área plana circular igual a $1,23 \text{ cm}^2$. A magnetização de algumas amostras foi realizada até saturação, usando um campo pulsado de 60 kOe.

Os ímãs magnetizado e desmagnetizado foram ensaiados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica. O meio corrosivo utilizado foi uma solução 3,5 % em peso de NaCl. Para os ensaios foi utilizada uma célula de três eletrodos, com o ímã como eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar de grafita e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados no potencial de corrosão. Os diagramas foram obtidos utilizando um analisador de respostas de frequência (Solartron 1255) acoplado a um potenciostato (EG&G 273A). A amplitude do sinal de perturbação aplicado foi 10 mV e a faixa de frequências investigada foi de 10 kHz a 10 mHz com 7 pontos por década.

As curvas de polarização foram obtidas após 1, 10, 30 e 60 dias de imersão dos ímãs na solução eletrolítica, pelo método de varredura potenciodinâmica utilizando-se um potenciostato (EG&G 273A). A faixa de potenciais adotada foi de $-500 \text{ mV vs } E_{\text{corr}}$ (ECS) até 0 mV e a velocidade de varredura foi de 1 mV/s . O meio corrosivo foi uma solução 3,5% em peso de NaCl.

As superfícies das amostras magnetizadas e desmagnetizadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, após tempos crescentes de imersão, utilizando-se um microscópio Philips SEM 515. Ambos os tipos de amostras, magnetizadas e desmagnetizadas, foram submetidas a aquecimento a 400°C em vácuo (10^{-5} mbar) por 30 minutos, antes de serem observadas em microscópio eletrônico de varredura. O objetivo deste tratamento foi o de proporcionar a desmagnetização das amostras ensaiadas no estado magnetizado.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica estão apresentados nas figuras 1 e 2 sob a forma de diagramas de Bode e Nyquist, respectivamente, para 1, 10, 30 e 60 dias de ensaio de ímãs magnetizados e desmagnetizados, em solução de NaCl 3,5% em peso.

A observação dos diagramas de Nyquist, apresentados na figura 1 (b), indica, independentemente do estado de magnetização do ímã, a existência de um arco capacitivo extremamente achatado, na região de média para baixas frequências, o qual é antecedido por um comportamento que sugere a existência de um fenômeno difusivo, em altas frequências.

Os diagramas de Bode, apresentados nas figuras 1(a) e 2(a) apresentaram ângulos de fase com características bastante diferentes para os ímãs magnetizados e desmagnetizados, indicando que o mecanismo de corrosão pode depender do estado de magnetização da amostra. Para os ímãs magnetizados, figura 1 (a), os ângulos de fase são constantes em uma faixa de frequência, entre 10^4 e 1 Hz, sendo estes ângulos maiores que os verificados para as amostras desmagnetizadas, porém seus valores diminuíram com o tempo de imersão. Em todos os diagramas obtidos, e nesta mesma faixa de frequência, foi verificada a presença de uma constante de tempo, caracterizada pela presença de um ponto de máximo não muito bem definido, cuja frequência característica diminuía com o tempo de imersão.

Para as amostras magnetizadas, observou-se a presença de um maior volume de produtos de corrosão e uma rede de frestas mais acentuada. A atração magnética exercida pela matriz sobre os grãos da fase ϕ , que de outra forma seriam liberados para o meio, provoca a formação de frestas com aberturas relativamente grandes. As frestas permitem maior profundidade de penetração do sinal de perturbação ac. Isto eleva o ângulo de fase em altas frequências, em relação ao valor observado para a amostra desmagnetizada, na região entre 10^4 Hz e 10^2 Hz.

A explicação proposta para a diminuição do ângulo de fase com o tempo de ensaio é apresentada em seguida. À medida que o tempo de ensaio aumenta, a permanência das partículas de fase ϕ aderidas ao ímã provocaria a penetração da corrosão perpendicularmente à superfície da amostra. Isto ocasiona a formação de uma rede de frestas mais complexa e dificulta a penetração do sinal ac. o que explicaria a diminuição do ângulo de fase verificada com o aumento do tempo de imersão. Na região de frequências intermediárias, entre 100 e 1 Hz, a existência do ângulo de fase constante pode ser explicada pela difusão de espécies para o interior das frestas.

Na região de alta frequência, entre 10^2 e 10^4 Hz, os ímãs desmagnetizados apresentaram ângulo de fase aproximando-se de 45° , o qual praticamente não se alterou entre o 10º e 60º dia de imersão. Esta região de fase constante era seguida por uma constante de tempo bem definida, situada na região de frequências intermediárias. Para as amostras desmagnetizadas as porosidades devido ao processo de fabricação dos ímãs provavelmente atuaram como frestas. O ataque corrosivo preferencial da fase rica em Nd localizada nos contornos de grão da fase magnética, além das regiões de porosidades, ocasiona o destacamento de grãos da fase ϕ e exposição de superfície metálica nova, sem alterar significativamente a penetrabilidade do sinal. O ataque da região de porosidades se dá por um mecanismo típico de corrosão em frestas. Para este tipo de amostra, tem-se provavelmente um mecanismo misto de corrosão superficial e em frestas.

As curvas de polarização potenciodinâmica para os ímãs magnetizados e desmagnetizados são mostradas nas figuras 3 (a) e (b), respectivamente. São apresentadas as curvas referentes a 1, 10, 30 e 60 dias de imersão, em solução de NaCl 3.5% em peso.

Com relação às amostras magnetizadas, para um dia de imersão o material apresentou um comportamento ativo durante toda a faixa de potencial investigada. O potencial de corrosão foi de $-870 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Após 10 e 30 dias de imersão, os potenciais de corrosão são de aproximadamente

-930 mV_{ECS}. A taxa de corrosão apresentou um pequeno aumento e a curva de polarização sugere uma pseudo-passividade, na faixa de potenciais entre -900 mV_{ECS} e -700 mV_{ECS}. Em potenciais superiores a -700 mV_{ECS}, verificou-se um grande aumento de corrente, e um comportamento típico de corrosão ativa. Para 60 dias de imersão a faixa de pseudo-passividade é de -900 mV_{ECS} a -730 mV_{ECS} com um aumento acentuado da corrente de corrosão a partir de -730 mV_{ECS}.

O comportamento de corrosão dos ímãs desmagnetizados após 1, 10, 30 e 60 dias de imersão é bastante similar ao dos ímãs magnetizados, para os mesmos tempos de imersão.

Para um dia de imersão, o ímã desmagnetizado teve um comportamento típico de material ativo, com um potencial de corrosão de aproximadamente -750 mV_{ECS}. Após 10 dias de imersão, observa-se uma diminuição no potencial de corrosão (-880 mV_{ECS}) e aumento na taxa de corrosão. Entre 30 e 60 dias de imersão, houve um aumento de densidade de corrente de corrosão bastante acentuado.

Por microscopia eletrônica de varredura, observou-se uma clara diferença entre as superfícies dos ímãs de acordo com o estado de magnetização. O ímã no estado magnetizado mostra um maior volume de produto de corrosão na superfície. Trincas profundas podem ser observadas nos produtos de corrosão. A corrosão do ímã desmagnetizado, por sua vez, ocorreu de forma mais superficial, notando-se apenas trincas pequenas e menor profundidade de ataque. Nas figuras 4 (a) e 4 (b) são mostradas micrografias de amostras desmagnetizada e magnetizada, respectivamente.

Além da fase magnética, os produtos de corrosão com propriedades magnéticas, são atraídos pela superfície do ímã magnetizado. Com o tempo de imersão deve ocorrer um maior acúmulo de produtos sobre o ímã magnetizado, o que foi comprovado por observação visual da amostra durante o período de imersão.

CONCLUSÕES

O estado de magnetização do ímã teve efeito no seu comportamento eletroquímico, observando-se maiores taxas de corrosão e maior quantidade de produtos de corrosão associadas ao ímã no estado magnetizado e a indicação de mecanismos de corrosão diferenciados para estes dois tipos de ímãs.

O efeito de magnetização foi evidenciado pela resposta de espectroscopia de impedância eletroquímica e pela microestrutura observada por MEV. Os resultados indicaram a predominância da corrosão em frestas nos ímãs magnetizados, e para os ímãs desmagnetizados, a ocorrência de mecanismo misto, corrosão em fresta e generalizada, onde as porosidades dos ímãs estudados provavelmente atuaram como frestas. Para os ímãs magnetizados, a permanência das partículas de fase magnética aderidas à superfície, mesmo após o ataque da fase localizada em seus contornos de grão, inicialmente favorece o alargamento das frestas mas eventualmente resulta em uma rede complexa que dificulta a penetrabilidade do sinal ac. Além disso, produtos de corrosão magnéticos são atraídos para a superfície, e aumentam a espessura desta camada na superfície.

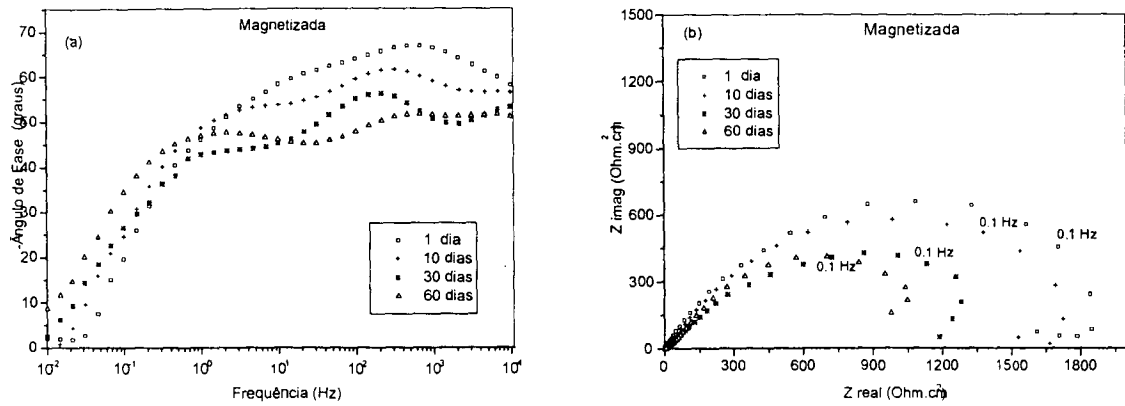


Figura 1 — Diagramas de impedância das amostras magnetizadas: (a) diagramas de Bode e (b) diagramas de Nyquist.

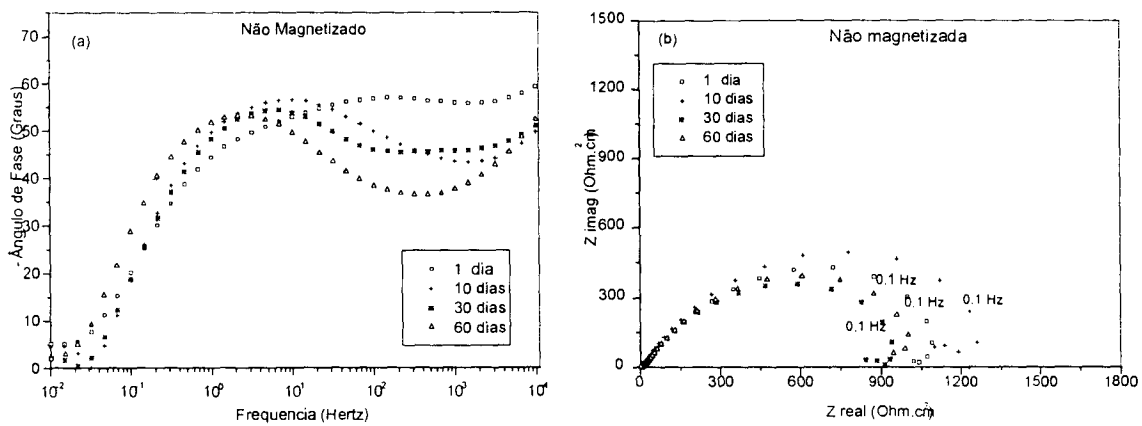


Figura 2 — Diagramas de impedância das amostras desmagnetizadas: (a) diagramas de Bode e (b) diagramas de Nyquist.

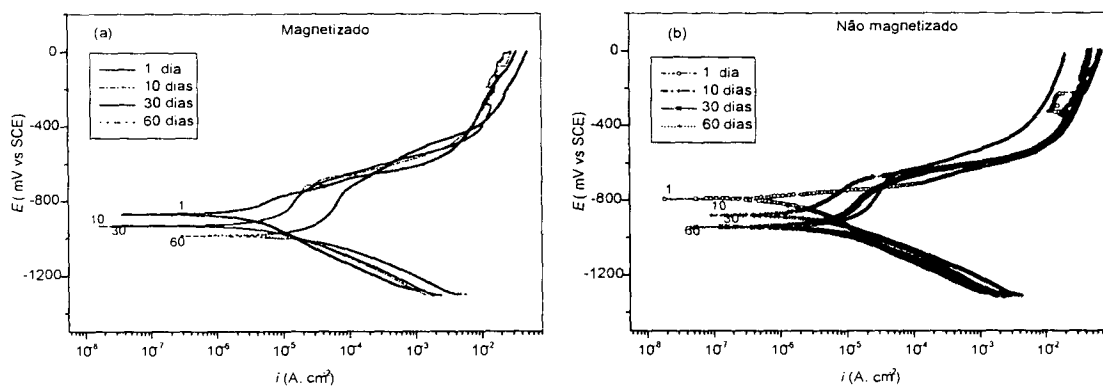


Figura 3 – Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras: (a) magnetizadas e (b) desmagnetizadas.

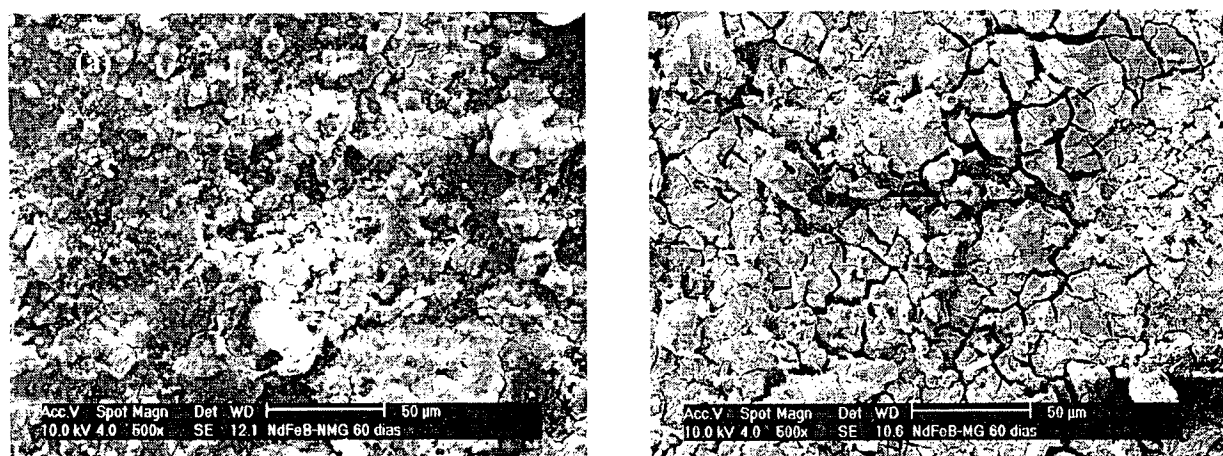


Figura 4- Micrografias das superfícies das amostras de NdFeB após 60 dias de imersão em solução de NaCl, 3.5% em peso: (a) desmagnetizada e (b) magnetizada.

REFERÊNCIAS

1. R. H. J. Fastenau, E. J. van Loenen, *Journal of Mag. and Magnetic Materials*, 157/158, 1 (1996).
2. J.M. Jacobson and A.S. Kim, *Proceedings of the 31st MMM Conference, Baltimore, MD, DD-04*.
3. W. Bloch, K. Grendel e H. Staubach in, Pittsburgh, Pa, 21-24 October 108, (1990).
4. Scott, D.W.; MA, B.M.; Bounds, C.O., *J. Appl. Phys.*, 79, 4830 (1996).
5. H. Bala, G.Pawlowska S. Szymura and Yu. M. Rabinovich, *British Corrosion Journal*, 33, 37 (1998).
6. I. Costa, I. J. Sayeg, and R. N. Faria, *IEEE Transactions on Magnetics*, 33, 3907 (1997).
7. H.Bala and S. Szymura *Corr.Sci.* 32, 953 (1991).
8. Bala.H. Szymura Z. S. Wyslocki, J. J, *Journal of Materials Science*, 25, 571, 1990.

LIA

Faculty of Chemistry and Biology, Department of Chemistry of Materials
Faculty of Engineering, Department of Metallurgy
UNIVERSITY OF SANTIAGO OF CHILE



Institute of Chemistry, CATHOLIC UNIVERSITY OF VALPARAISO

School of Civil Construction, CATHOLIC UNIVERSITY OF CHILE

First Announcement

LATINCORR-2003

8th IBERO-AMERICAN CONGRESS OF CORROSION AND PROTECTION
5th NACE LATIN-AMERICAN REGION CORROSION CONGRESS

OCTOBER 20-24, 2003

About the Meeting:

The Congress builds on the highly successful meetings held in Venezuela (1991), Brazil (1994), Mexico (1997) and more recently in Colombia (2000). The aim of this Congress is to continue the tradition of the previous Meetings, focussed on the new results obtained in the area of Corrosion Science and Engineering and Protection of Materials. Not only fundamental and applied research and development but also industrial applications are covered. The technical program will consist of plenary conferences, oral and poster communications and technical exhibitions. The social program considers a gala dinner at one evening and tours to different places of general interest.

We are looking forward to welcome you to the fifth edition of LATINCORR, to be held at the Diego Portales Conference Center in Santiago, Chile, on October, 20-24, 2003.

Languages

The languages of the Conference are Spanish, Portuguese and English.

Technical Topics:

The Conference will include the following topics:

- Aeronautics
- Atmospheric Corrosion
- Aqueous Corrosion
- Cathodic/Anodic Protection
- Chemical/and Petroleum Industry
- Coating/Surface Modification
- Conservation and restoration
- Concrete
- Erosion
- Electrochemical Techniques
- Embrittlement
- Environmental Induced Cracking
- Failure Analysis
- High Temperature
- Inhibitors
- Localized Corrosion and Passivity
- Microbial Influence
- Resistant Materials
- Testing Inspection and Monitoring

IPEN/CNEN-SP
BIBLIOTECA
"TEREZINE ARANTES FERRAZ"

Formulário de envio de trabalhos produzidos pelos pesquisadores do IPEN para inclusão na
Produção Técnico Científica

AUTOR(ES) DO TRABALHO:

Mara Cristina Lopes de Oliveira , Rubens N. de Faria, Hercílio G. Melo, Isolda Costa

LOTAÇÃO: CCTM

RAMAL: 9359

TIPO DE REGISTRO:

art. / períod.:
cap. de livro

Publ. IPEN
Art. conf

resumo
outros
(folheto, relatório, etc...)

TITULO DO TRABALHO:

COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE ÍMÃS PERMANENTES DE Nd-Fe-B
EM SOLUÇÕES DE CLORETO DE SÓDIO.

APRESENTADO EM: (informar os dados completos - no caso de artigos de conf., informar o título
da conferência, local, data, organizador, etc..)

20 a 24 de Outubro Santiago - Chile

PALAVRAS CHAVES PARA IDENTIFICAR O TRABALHO:

Corrosion, Cytotoxicity, Permaent Magnets, electrochemical behaviour

ASSINATURA: _____

DATA: 9/12/2003