

## ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Al e Cu NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA Pr-Fe-Co-B-Nb

M.C.L.Oliveira\*, R.N.Faria\*, I. Costa\*

\*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN  
S. Paulo, e-mail [mcolivei@ipen.br](mailto:mcolivei@ipen.br)

### RESUMO

*Os ímãs de Pr-Fe-B possuem excelentes propriedades magnéticas, mas, geralmente, baixa resistência à corrosão. Pesquisas têm sido realizadas no sentido de melhorar estas propriedades pela adição de elementos de liga e diversos elementos de liga têm sido testados. Neste estudo, o comportamento eletroquímico de uma liga à base de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{77.9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}\text{M}_x$  com M correspondente a Al e Cu em vários teores, foi investigado em solução 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . As técnicas usadas foram polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A evolução do comportamento eletroquímico das várias ligas ao longo do período de imersão foi avaliado por EIE. Os resultados foram comparados com os da liga de referência  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{77.9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}$  sem adição de Al e Cu. Os resultados mostraram que para os períodos mais longos de imersão (30 dias) a adição de alumínio ou de cobre em teores de 1 at.% teve efeito benéfico na resistência à corrosão em comparação à liga padrão (sem adição de Al ou Cu). A adição dos elementos Al ou Cu em concentrações inferiores a 1% at., por outro lado teve, em geral, efeito prejudicial na resistência à corrosão em relação à liga padrão.*

**Palavras-chave:** Ímãs permanentes, Ligas Pr-Fe-Co-B-Nb, Cobre, Alumínio.

## INTRODUÇÃO

Uma das vantagens de se utilizar Praseodímio (Pr) na produção de ímãs permanentes é devido ao custo deste elemento ser inferior ao do Neodímio (Nd) resultando em ímãs mais econômicos que os ímãs à base de Nd. Com o objetivo de melhorar as propriedades magnéticas ou de resistência à corrosão destes ímãs, diversos elementos de liga têm sido testados.

Kaszuwara e Leonowicz<sup>1</sup> estudaram o comportamento de corrosão de ímãs sinterizados de Nd-Fe-B em testes de longa duração. Eles mostraram que o processo de corrosão é mais rápido em ímãs contendo altas concentrações de Nd e a resistência pode ser melhorada com a adição de Co, Al, Zr, C ou Cu a estes ímãs.

Szymura et al.<sup>2</sup> investigaram o efeito das adições de Al e Cr sobre a microestrutura, propriedades magnéticas, estabilidade térmica e resistência à corrosão do ímã sinterizado de (Nd-Dy) (Fe-Co)-B. A adição de Al como elemento de liga melhorou as propriedades magnéticas do ímã e de resistência à corrosão, esta última pelo bloqueio da oxidação seletiva da fase rica em Nd devido à formação das fases (Nd, Dy)-(Co,Al, Fe) e (Nd, Dy)-(Fe,Cr,Co). Faria et al.<sup>3</sup>, investigaram o efeito da adição de P, Cu e Al nas propriedades magnéticas da liga Pr-Fe-Co-B-Nb observando que a adição de P em baixos teores (0,25% at), melhorou as propriedades magnéticas da liga embora, a resistência à corrosão tenha diminuído em relação à liga padrão. Fidler et al.<sup>4</sup>, estudando ímãs permanentes à base de Nd com diversos elementos de liga como dopantes, entre eles Cu e Al, verificaram que a presença destes elementos aumentou a resistência à corrosão dos ímãs permanentes. Esse fato foi atribuído à substituição da fase intergranular rica em Nd por novas fases contendo os dopantes, tais como  $Nd_3F_{13}Al_1$  e  $NdCu$  ou  $NdCu_2$ . A microestrutura do Pr-Fe-B é similar à do Nd-Fe-B e estas características também podem se manifestar nos ímãs à base de Pr. O objetivo desse trabalho foi investigar o efeito da adição dos elementos Cu e Al, separadamente, em teores de 0,1, 0,3 e 0,5 e 1,0 % at. na resistência à corrosão de uma liga à base de Pr-Fe-Co-B-Nb em solução 0,02M de  $Na_2HPO_4$  por meio de técnicas eletroquímicas.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente as ligas foram cortadas e, em seguida, submetidas a um tratamento térmico sob vácuo, entre  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  mbar, a 1100 °C por 20 horas. O objetivo deste tratamento foi eliminar a maior parte do ferro livre da fase Fe- $\alpha$ . Essas amostras foram lixadas com papel de SiC até granulometria # 1200. Uma das faces era então soldada a um fio de cobre, para permitir o contato elétrico na célula eletroquímica.

O conjunto amostra-fio era então embutido a frio em resina epóxi, deixando uma área circular plana correspondente a 0,78 cm<sup>2</sup> para exposição à solução.

Amostras das ligas de PrFeCoBNb, PrFeCoBNbCu<sub>0.1</sub>, PrFeCoBNbCu<sub>0.3</sub>, PrFeCoBNbCu<sub>0.5</sub> e PrFeCoBNbCu<sub>1.0</sub> e PrFeCoBNbAl<sub>0.1</sub>, PrFeCoBNbAl<sub>0.3</sub>, PrFeCoBNbAl<sub>0.5</sub> e PrFeCoBNbAl<sub>1.0</sub> foram embutidas em resina, e então imersas em uma solução 0,02M de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> naturalmente aerada e, após estabilização do potencial a circuito aberto, ensaiadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A evolução do comportamento eletroquímico foi acompanhada por medidas de EIE durante 30 dias de ensaio, e, antes de remoção da solução de ensaio, as amostras foram submetidas a ensaio de polarização potenciodinâmica. Para os ensaios eletroquímicos foi utilizado um arranjo experimental de três eletrodos com as ligas de PrFeCoBNb, PrFeCoBNbCu e PrFeCoBNbAl como eletrodo de trabalho, um eletrodo de platina como eletrodo auxiliar, e o eletrodo de calomelano saturado (ECS), como eletrodo de referência. Os ensaios de EIE foram realizados no potencial a circuito aberto. Os diagramas foram obtidos utilizando um analisador de resposta em freqüências (Solartron 1255) acoplado a um potenciostato (EG&G 273 A). A amplitude do sinal de perturbação aplicado foi de 10mV e a faixa de freqüências investigada foi de 10kHz a 10mHz, com 7 pontos por década. As curvas de polarização foram obtidas após 28 dias de imersão na solução eletrolítica, pelo método de varredura potenciodinâmica, utilizando o potenciostato (EG&G 273A). A faixa de potenciais adotada foi de -500 mV vs E<sub>corr</sub>(ECS) até 0 mV e a velocidade de varredura foi de 1 mV/s. Todos ensaios foram realizados à temperatura de (24 ± 2)°C.

## RESULTADOS e DISCUSSÕES

Na Figura 1 são mostrados os diagramas de Bode (ângulo de fase) para as ligas com diferentes teores de cobre, obtidos após 1 e 30 dias de imersão na solução 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Após 1 dia de imersão, para todas as ligas com adição de cobre, os diagramas de ângulo de fase apresentaram apenas uma constante de tempo caracterizada pela presença de um pico na região de baixas frequências (por volta de 0,1 Hz). A liga padrão mostrou o comportamento mais capacitivo nas baixas frequências, com os valores de ângulo de fase próximos de  $-70^\circ$ . Esse valor se manteve praticamente inalterado desde o primeiro dia de imersão até o final do teste (30 dias), indicando uma alta estabilidade da superfície desta liga nas condições testadas.

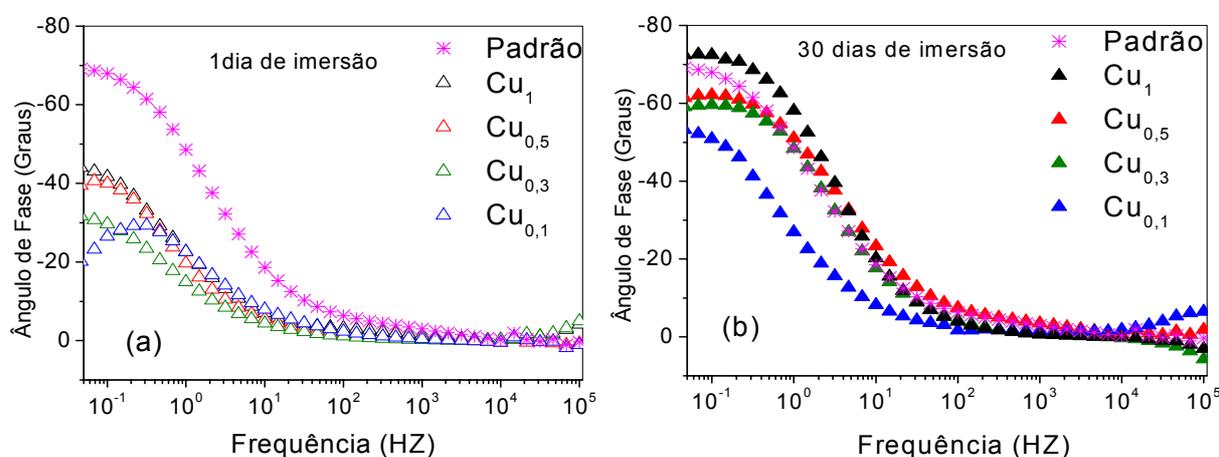


Figura 1. Diagramas de Bode (ângulo de fase) para as ligas (a) PrFeCoBNb (padrão) e PrFeCoBNb com adições de (0,1; 0,3; 0,5 e 1 % at). de cobre após 1 dia, e (b) após 30 dias de imersão em solução 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Para as ligas com adições de cobre, o comportamento eletroquímico mostrou variações significativas, todas apresentando um aumento do caráter capacitivo da constante de tempo a baixas frequências entre 1 e 30 dias de ensaio. Este aumento foi dependente do teor de cobre adicionado, aumentando com o teor de cobre adicionado. Após 30 dias de imersão, apenas a liga com 1% at. de cobre apresentou caráter mais capacitivo nas baixas frequências em comparação à liga padrão. Os resultados de EIE indicam, portanto que embora a adição de cobre tenha, para os períodos iniciais de imersão, o efeito de aumentar a atividade da liga, com o tempo de imersão, os produtos formados conferem certa proteção, e esta aumenta com o teor de cobre na liga.

Na Figura 2 são mostrados os diagramas de Nyquist para as ligas com diferentes teores de cobre, obtidos após 1 e 30 dias de imersão na solução 0,02M de

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Nesta figura nota-se claramente que apesar de em 1 dia de imersão todas as ligas com cobre terem apresentado menor impedância que a liga padrão, para 30 dias de ensaio, a impedância da liga com 1% at. de cobre, foi visivelmente superior à da liga padrão.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase) são mostrados na Figura 3 para as ligas com diferentes teores de alumínio, obtidos após 1 e 30 dias de imersão na solução 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

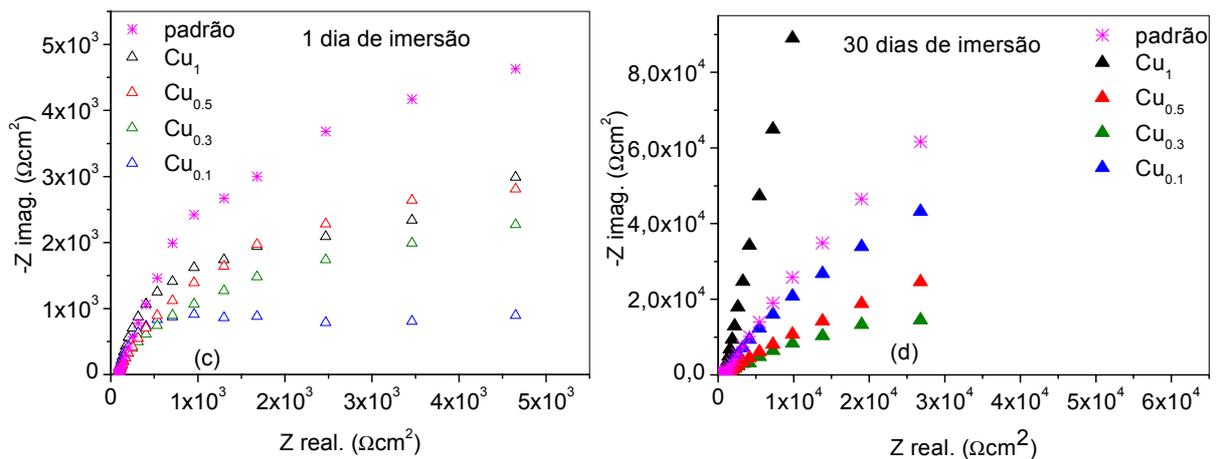


Figura 2. Diagramas de Nyquist para as ligas (c) PrFeCoBNb (padrão) e PrFeCoBNb com adições de (0,1; 0,3; 0,5 e 1 % at.) de cobre após 1 dia, e (d) após 30 dias de imersão em solução 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

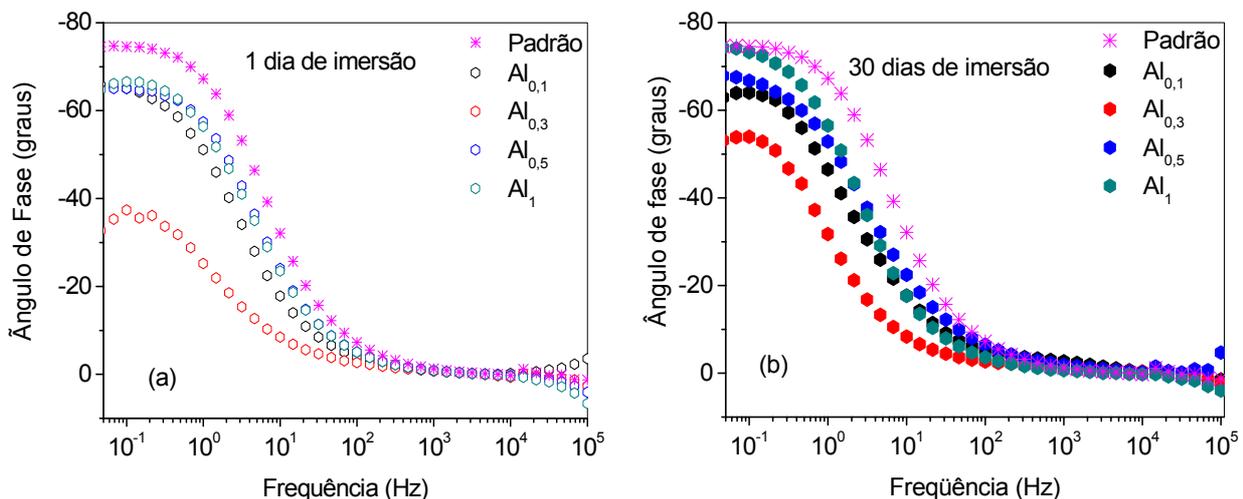


Figura 3. Diagramas de Bode (ângulo de fase) para as ligas (a) PrFeCoBNb (padrão) e PrFeCoBNb com adições de (0,1; 0,3; 0,5 e 1 % at.) de alumínio após 1 dia, e (b) após 30 dias de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,02M naturalmente aerada.

Todas as ligas com adição de Al apresentaram apenas uma constante de tempo, com um pico de ângulo de fase nas baixas frequências, e todos com caráter menos

capacitivo do que a liga padrão, embora os ângulos de fase de pico para a liga padrão e para a liga com o maior teor de Al foram muito próximos. Os resultados mostraram que a maior variação no comportamento eletroquímico ocorreu para a liga com 0,1% at. de Al, cujo caráter capacitivo aumentou significativamente entre 1 e 30 dias de ensaio. Já para a liga com 0,3% de Al, o caráter capacitivo diminuiu com o tempo. Para 30 dias de imersão, os diagramas de ângulo de fase das ligas Al<sub>1</sub> e Al<sub>0,5</sub> não mostraram alterações significativas em relação ao primeiro dia, indicando uma boa estabilidade superficial no eletrólito.

Na Figura 4 são mostrados os diagramas de Nyquist para as ligas com diferentes teores de alumínio, obtidos após 1 e 30 dias de imersão na solução 0,02M de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

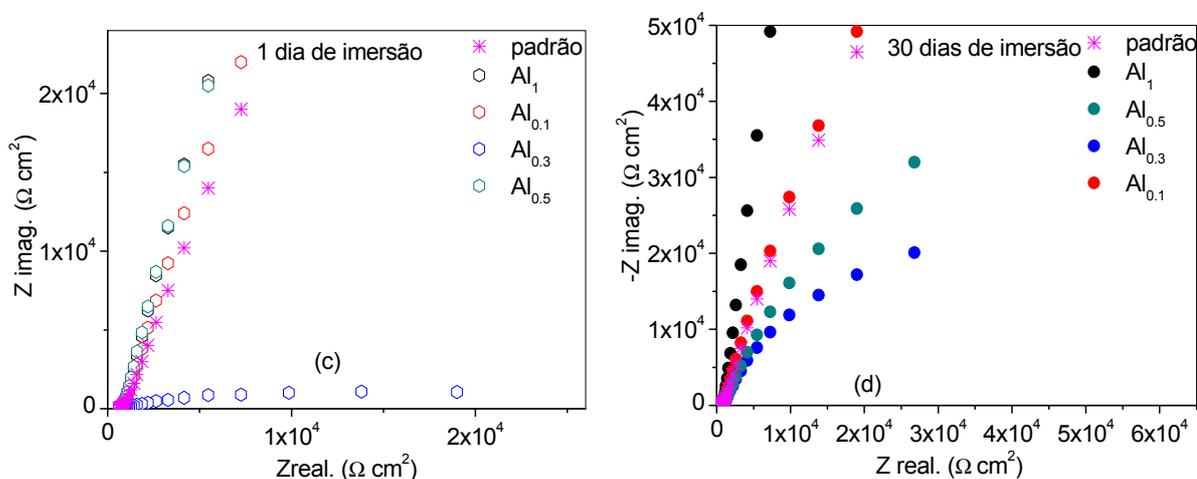


Figura 4. Diagramas de Nyquist para as ligas (c) PrFeCoBNb (padrão) e PrFeCoBNb com adições de (0,1; 0,3; 0,5 e 1 % at.) de alumínio após 1 dia, e (d) após 30 dias de imersão em solução 0,02M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

Nota-se que para 30 dias de ensaio ocorreu um grande aumento na impedância da liga com 1% at. de alumínio, e, para este período, a impedância desta liga foi significativamente maior que a da liga padrão, enquanto que valores muito próximos de impedância foram obtidos para a liga com 0,1% at.

Na Figura 5 são mostrados os diagramas de Bode e de Nyquist da liga PrFeCoBNb padrão e com adições de 1% at. de Cu ou Al<sub>1</sub> após 30 dias de imersão em solução 0,02M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Os resultados desta figura indicam comportamentos eletroquímicos similares para as ligas com teores similares de cobre e alumínio.

Na Figura 6 são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica das ligas PrFeCoBNb (padrão) e das ligas com adições de cobre (a) ou de alumínio (b) após 30 dias de imersão na solução 0,02M de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

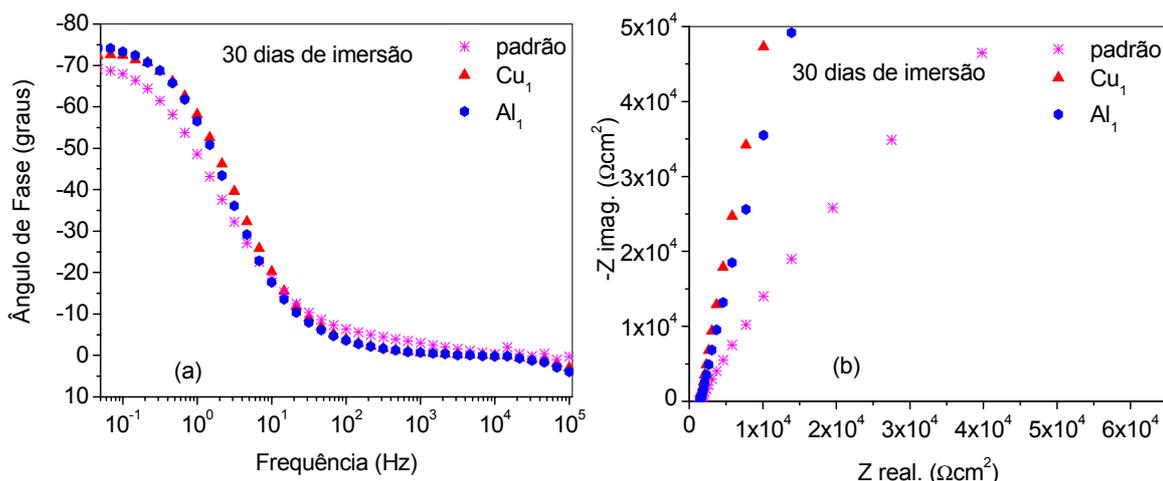


Figura 5. Diagramas de (a) Bode (ângulo de fase) e (b) Nyquist para a liga PrFeCoBNb padrão e com 1% at. de cobre ou alumínio após 30 dias de imersão em solução 0,02M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

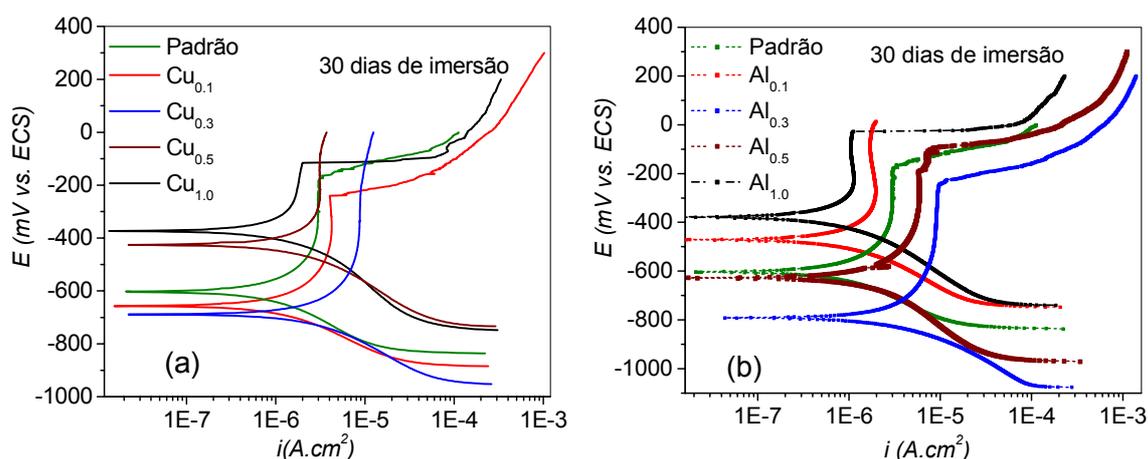


Figura 6. Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas (a) PrFeCoBNb com adições de padrão,  $\text{Cu}_{0,1}$ ,  $\text{Cu}_{0,3}$ ,  $\text{Cu}_{0,5}$  e  $\text{Cu}_1$  e (b) padrão,  $\text{Al}_{0,1}$ ,  $\text{Al}_{0,3}$  e  $\text{Al}_{0,5}$  e  $\text{Al}_1$  após 30 dias de imersão na solução 0,02M de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Todas as ligas testadas apresentaram uma região passiva e a quebra do filme passivo em potenciais que variaram dependendo da liga. A adição de cobre em teores até 0,3% causou uma diminuição no potencial de corrosão, aumento da taxa de corrosão e da densidade de corrente na região passiva, indicando um efeito prejudicial na resistência à corrosão da liga padrão. A adição de 0,5% de cobre causou um aumento no potencial de corrosão, embora a taxa de corrosão e a densidade de corrente na região passiva tenham sido praticamente as mesmas que a da liga padrão, sugerindo que não há vantagens na adição do cobre neste teor. É importante destacar, no entanto, que as ligas com 0,3 e 0,5% de cobre não apresentaram quebra do filme passivo até o final do ensaio (no potencial de 0  $\text{V}_{\text{ECS}}$ ),

mostrando uma faixa de passividade mais ampla do que as demais ligas. Diminuição da densidade de corrente na região passiva e aumento do potencial de corrosão foram observados para a liga com 1% at. de cobre. A taxa de corrosão no potencial de corrosão todavia não foi significativamente afetada pela adição de cobre nesta concentração. Uma vez que os resultados de EIE também indicaram uma pequena melhora no comportamento eletroquímico da liga com 1%at. de cobre em relação à liga padrão, pode-se concluir que nesta concentração a adição de cobre tem efeito benéfico na resistência à corrosão da liga estudada.

A adição de alumínio teve efeitos variados sem mostrar uma tendência clara. Por exemplo, a adição de 0,1%at de Al causou aumento do potencial de corrosão, diminuição da densidade de corrente passiva. Por sua vez, adições de 0,3% e 0,5% de Al tiveram um efeito prejudicial na resistência à corrosão causando aumento da taxa de corrosão e da densidade de corrente na região passiva, enquanto a adição de 1% at. de Al resultou em melhoria na resistência à corrosão da liga.

Na Figura 7 são comparadas as curvas de polarização da ligas Cu<sub>1</sub>, Al<sub>1</sub> e padrão após 30 dias de imersão na solução de ensaio.

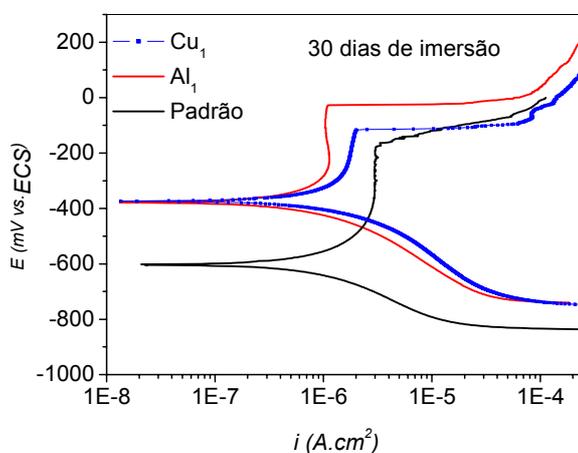


Figura 7. Curvas de polarização potenciodinâmica para as ligas PrFeCoBNb (padrão), e com adições de 1% de cobre (Cu<sub>1</sub>) ou alumínio (Al<sub>1</sub>). após 30 dias de imersão na solução 0,02M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

Essas curvas são as mesmas apresentadas na Figura 4 e foram colocadas juntas em um mesmo gráfico com o intuito de confrontar com maior clareza o efeito das adições de 1%at. de cobre e alumínio sobre a resistência à corrosão da liga padrão. Pode-se observar que tanto a liga com 1%at. de Cu (Cu<sub>1</sub>) como a liga com 1%at. de Al (Al<sub>1</sub>) têm maior resistência à corrosão e à quebra do filme passivo superficial que

a liga padrão, sendo que este efeito foi mais pronunciado para esta última. As menores densidades de corrente na região passiva para as ligas com adição destes elementos também mostram que o filme passivo formado sobre estas é mais protetor que sobre a liga padrão. Todavia, os resultados mostraram que adições em teores menores destes elementos podem ter efeitos prejudiciais à resistência à corrosão.

A literatura<sup>4</sup> tem relacionado a melhoria na resistência à corrosão de ímãs permanentes à base de Nd pela adição de dopantes, como os elementos adicionados à liga investigada neste estudo, à substituição da fase intergranular rica em Nd por novas fases contendo estes elementos, tais como  $Nd_3Fe_{13}Al_1$  e  $NdCu$  ou  $NdCu_2$ . Estas fases possuindo maior resistência ao ataque corrosivo do que a fase intergranular rica em Terra Rara, resultariam em maior resistência à corrosão da liga como um todo. É possível que a formação de fases intergranulares contendo alumínio ou cobre, tenha também ocorrido neste estudo. É possível que para baixos teores destes elementos, não ocorra a formação destas fases e o efeito dos elementos de liga na resistência à corrosão passa a ser prejudicial, uma vez que só aumenta a heterogeneidade da mesma. Para investigar o efeito destes elementos na composição das fases intergranulares, estudos microestruturais e composicionais das várias fases presentes nas ligas ensaiadas estão em andamento.

## **CONCLUSÕES**

A adição de 1% at. de cobre ou alumínio à liga Pr-Fe-Co-B-Nb causou aumento na resistência à corrosão desta. O efeito benéfico da adição destes elementos foi mais evidente nas características de passivação da liga no meio de ensaio, sendo mais pronunciado para a liga contendo 1% at. de alumínio. Para teores menores destes elementos de liga, a adição causou a diminuição na resistência à corrosão. Os diagramas de Bode (ângulo de fase) não apresentaram mudanças significativas com o tempo indicando que as adições de cobre ou alumínio não alteram o mecanismo de corrosão da liga Pr-Fe-Co-B-Nb.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 1 KASZUWARA. W, LEONOWICZ. M, Long-term corrosion tests on Nd-Fe-B sintered magnets. **Materials Letters** v.40 p. 18-22, (1999).
- 2 SZYMURA. S, WYSLOCKI, J.J., BALA, H, RABINOVICH, YU. M, High-coercivity sintered Nd<sub>14.5</sub>Dy<sub>1.5</sub>Fe<sub>68</sub>Co<sub>5</sub>Al<sub>1.5</sub>Cr<sub>2</sub>B<sub>7.5</sub> permanent magnet. **Mater. Chemistry and Phys.** v. 52 pp.147-151, (1998).
3. M. C. L. OLIVEIRA, H. TAKIISHI, I. COSTA and R. N. FARIA. The Influence of Al, Cu and P Content on the Magnetic Properties of PrFeCoBNb-based HDDR Magnets. **Congresso internacional de metalurgia do pó.** PTECH. (2004)
4. J. FINDER, J. BERNARD and T. SCHREFL; Permanent Magnets- New Microstructural Aspects *Scripta Metallurgica et Materialia* vol 33 nº 10/11 pg. 1781-1791 (1995)

## EFFECT OF Al AND Cu ADDITIONS ON THE CORROSION RESISTANCE OF THE Pr-Fe-Co-B-Nb ALLOY

**Abstract:** Nowadays the use of Praseodymium (Pr) in the production of permanent magnets is advantageous over Neodymium (Nd) due to its lower cost that results in cheaper magnets than the Nd-based ones. In order to improve the magnetic properties or the corrosion resistance of the Pr-based permanent magnets various elements have been tested as alloying additions to these materials.

The aim of this work was to study the corrosion resistance of the alloy  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{77.9-x}\text{Co}_{16}\text{B}_6\text{Nb}_{0.1}\text{M}_x$  with the addition of Cu and Al as alloying elements (M). The atomic percentages (x) of each added elements varied in the range from 0.1 to 1 at%. The techniques used in this investigation were potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The evolution of the electrochemical behavior during immersion test was assessed using EIS. The results were compared to those obtained for the alloy with similar composition but without copper or aluminium addition. For longer periods of immersion (30 days) the addition of 1%at. of aluminium or copper had a beneficial effect on the corrosion resistance of the alloy used as reference (without Al or Cu addition). On the other hand, the addition of Al or Cu in contents lower than 1%at., in general, had a harmful effect on the corrosion resistance of the alloy without these elements.

**Key-words:** permanent magnets, copper, aluminum, *PrFeCoBNb alloys*