



PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA
DO IPEN
DEVOLVER NO BALCÃO DE
EMPRÉSTIMO

Separata
OK

COTEQ139_03 (a)

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE ÍMÃ DE Nd-Fe-B POR MEIO DE ENSAIO GRAVIMÉTRICO

Mara Cristina Lopes de Oliveira¹, Mitiko Saiki², Isolda Costa³ (b)

Copyright 2003, 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, realizada no período de 09 a 12 de Setembro de 2003, em Florianópolis - SC. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pela Comissão Técnica do Evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelos patrocinadores do 7 COTEQ. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material, conforme apresentado, não necessariamente reflete as opiniões das Associações envolvidas, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos.

Abstract

Nd-Fe-B permanent magnets are highly susceptible to corrosion in aqueous media. Their excellent magnetic properties, however, make them widely used in applications like electronic motors. The study of their corrosion behavior is of great interest in order to promote its control and to widen the application of these magnets in atmospheres of moderate aggressiveness. The aim of this work was to evaluate the corrosion resistance of a commercial Nd-Fe-B magnet by means of gravimetric analysis. Magnetized and non-magnetized specimens were immersed in NaCl 3.5% (w/w) for increasing periods and after each test period (5, 15, 20, 30, 40 and 60 days) the samples were taken off the solution and weighed. Neutron activation analysis (NAA) of the corrosion products was used as a complementary technique to determine the iron and neodymium contents released from each sample. Weight loss results indicated that the magnets in the magnetized state present lower corrosion resistance than the non-magnetized ones.

Keywords: Nd-Fe-B magnets, magnetization, gravimetric analysis

Resumo

Ímãs de Nd-Fe-B são altamente propensos à corrosão em meios aquosos. No entanto, suas excelentes propriedades magnéticas os tornam úteis em aplicações como motores eletrônicos. O comportamento de corrosão destes ímãs é de grande interesse, visando o seu controle e possibilitando a ampliação do campo de aplicação em atmosferas de agressividade moderada. O objetivo deste trabalho foi avaliar a resistência à corrosão de um ímã comercial de Nd-Fe-B, por meio de ensaio gravimétrico. Amostras magnetizadas e não magnetizadas foram imersas em solução de NaCl 3.5% (p) por tempos variados (5, 15, 20, 30, 40 e 60 dias) e após cada período, as amostras foram removidas da solução e pesadas. A análise por ativação com nêutrons (NAA) foi utilizada como método complementar para determinar a quantidade de ferro e neodímio desprendido de cada amostra por corrosão. Os resultados da análise gravimétrica indicaram que o ímã no estado magnetizado apresenta menor resistência à corrosão do que no estado não magnetizado. Entretanto, os resultados da NAA mostraram quantidades de Fe e Nd ligeiramente mais altas para o ímã no estado não magnetizado.

Palavras-chave: Nd-Fe-B, magnetização, ensaio gravimétrico

¹ Engenheira de Materiais – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

² Pesquisadora – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

³ Pesquisadora – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

1. INTRODUÇÃO

Ímãs permanentes de Nd-Fe-B possuem excelentes propriedades magnéticas, porém apresentam elevada susceptibilidade à corrosão em meios aquosos¹⁻⁹. A avaliação da resistência à 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 Nd-Fe-B 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 (Nd_4Fe). Dependendo da concentração de boro no ímã tem-se também uma terceira fase rica em B (NdFe_4B_4)^{1,3}. A diferença no potencial eletroquímico das fases em contato elétrico causa a formação de pilhas galvânicas quando um eletrólito está presente. Este trabalho foi realizado com o objetivo de investigar a resistência à corrosão de ímã de Nd-Fe-B em duas condições, magnetizado e não-magnetizado, por meio de ensaio gravimétrico e análise da solução após vários períodos de imersão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As técnicas utilizadas neste trabalho para a caracterização da resistência à corrosão dos ímãs de Nd-Fe-B foram: ensaio gravimétrico, análise por ativação com nêutrons e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O material utilizado foi um ímã de Nd-Fe-B comercial fornecido pela Crucible Metals Co. (U.S.A), cuja composição química, obtida pelas técnicas de fluorescência de raios-X e espectrometria de absorção atômica, é dada na tabela 1.

Tabela 1. Composição química do ímã (% em peso) estudado.

Fe	Nd	B	Dy	Al	Co	Si	Cu	Nb	Na	Ca	S
60,59	28,31	1,00	2,09	3,73	1,28	1,39	0,18	0,66	0,41	0,15	0,16

Os elementos químicos Dy, Al, Ni, Co, Si, Cu, Na, Ca e S são normalmente adicionados aos ímãs de Nd-Fe-B comerciais para melhorar as propriedades de corrosão e as propriedades magnéticas⁷⁻⁹.

2.1. ENSAIO GRAVIMÉTRICO

Para este ensaio, as dimensões das amostras eram de 12,5 mm de diâmetro e 6 mm de altura. Inicialmente, suas superfícies foram lixadas em todas as faces, na seqüência granulométrica de #280, #320, #400, #600, #1000, #1200, com lixas de carvão de silício. O ensaio foi realizado com 72 amostras, a fim de obter uma maior reprodutibilidade dos resultados. Alguns dos ímãs utilizados neste experimento foram ensaiados na condição magnetizada. Estes foram alinhados magneticamente por um campo pulsado de 60 kOe. As amostras foram divididas em grupos de 12, sendo 6 amostras magnetizadas e 6 não magnetizadas, para cada tempo de imersão. Estes foram de 5, 15, 20, 30, 40 e 60 dias. A metodologia empregada para o ensaio foi a determinação de variação entre a massa inicial do ímã e a massa final, após o término do tempo de imersão no meio corrosivo. As amostras foram submetidas a aquecimento a 400°C em vácuo (10^{-5} mbar), por 30 minutos, antes de serem pesadas. O objetivo deste tratamento de aquecimento foi o de desmagnetizar as amostras previamente magnetizadas, antes da pesagem, mas para evitar a introdução de condições diferentes nos dois tipos de amostras, o que poderia acarretar diferenças nos valores medidos, ambos foram submetidos a este tratamento antes da pesagem. O meio corrosivo utilizado no ensaio de imersão foi uma solução de NaCl de composição 3,5% em peso. Para remoção dos produtos de corrosão pouco aderentes, utilizou-se escova de cerdas macias.

2.2. ANÁLISE QUÍMICA DOS PRODUTOS DE CORROSÃO

A análise química dos produtos de corrosão é uma técnica importante para avaliar se há dissolução preferencial de componentes/fases dos ímãs em estudo. Esta análise foi realizada pelo método de análise por ativação com nêutrons da solução na qual os ímãs ficaram imersos pelos diversos períodos pré-estabelecidos. Os resultados apresentados neste trabalho são referentes a 40 dias de imersão.

2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As superfícies das amostras magnetizadas e não magnetizadas submetidas ao ensaio de imersão por períodos de 5, 15, 20, 30, 40 e 60 dias, foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), após tratamento a 400^oC em vácuo (10⁻⁵ mbar), por 30 minutos. Para esta observação foi utilizado um microscópio Phillips SEM 515.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ENSAIO GRAVIMÉTRICO

Na figura 1 são mostradas as perdas de massa em função do tempo de imersão das amostras de Nd-Fe-B, magnetizadas e não magnetizadas em solução de NaCl 3,5% (p), para os tempos de 5, 15, 20, 30, 40, e 60 dias.

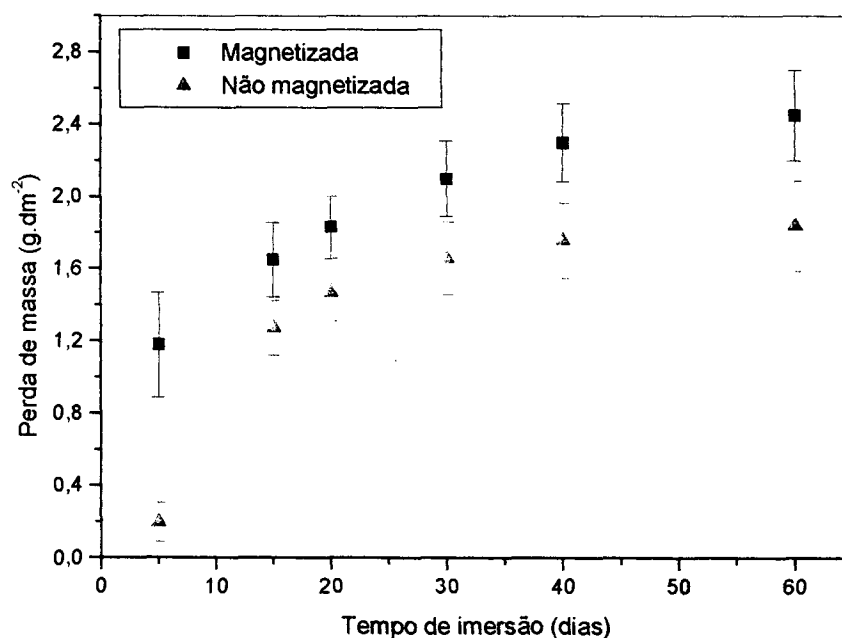


Figura 1. Perda de massa em função do tempo de imersão em NaCl 3,5% (peso) para amostras magnetizadas e não magnetizadas.

Os dados apresentados na figura 1 são as médias e a barra indica os desvios padrão dos resultados obtidos em 6 amostras. Nota-se que as amostras magnetizadas apresentaram perdas de massa significativamente maiores que aquelas obtidas para amostras não magnetizadas, particularmente para os períodos mais curtos (5 dias) e os mais longos de ensaio (60 dias). Um possível efeito do campo magnético sobre o transporte de oxigênio do interior da solução até à

interface com o ímã, indicado pelos resultados obtidos em trabalho anterior utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica¹⁰ poderia explicar as maiores perdas de massa obtidas para os ímãs no estado magnetizado em relação ao não magnetizado, para os períodos mais curtos de ensaio. Para períodos mais longos de ensaio, a diferença das perdas de massa para os dois estados de magnetização do ímã, deve estar relacionada com a ocorrência de corrosão em frestas, predominantemente nos ímãs magnetizados, como será mostrado no item 3.3.

Os resultados do ensaio gravimétrico mostram que o estado de magnetização influencia na resistência à corrosão do ímã estudado neste trabalho. O tratamento de aquecimento a 400°C em vácuo por 30 minutos, causou a desmagnetização das amostras previamente magnetizadas e houve o desprendimento de grande quantidade de partículas da superfície do ímã, comprovando que partículas da fase magnética ficam presas à superfície do ímã magnetizado mesmo após a corrosão da fase no contorno de grão destas.

3.2. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

As médias dos resultados das massas de Fe e Nd nos produtos de corrosão de 6 amostras, após 40 dias de imersão em NaCl 3,5% (peso), obtidos pelo método de ativação com nêutrons, são mostradas na tabela 2.

Tabela 2- Média das massas de Fe e Nd nos produtos de corrosão do ímã de Nd-Fe-B, nos estados magnetizado e não magnetizado. Tempo de imersão: 40 dias.

Amostras (n)*	Massas dos elementos nos produtos de corrosão (mg)	
	Nd	Fe
Magnetizadas (6)	8,3 ± 2,1	23,7 ± 3,9
Não magnetizadas (6)	10,3 ± 1,2	29,5 ± 3,3

*n indica número de amostras ensaiadas.

A comparação entre os resultados obtidos para estes dois estados do ímã indica que nas soluções onde ficaram imersos ímãs não magnetizados foram encontradas massas ligeiramente mais altas que naquelas onde estiveram imersos ímãs magnetizados. A relação entre as massas de Fe e Nd nos produtos de corrosão foi de aproximadamente 3:1, isto é, a mesma relação encontrada para a composição da fase magnética principal, Nd₂Fe₁₄B (26,7%Nd, 72,3%Fe, 1,0%B)¹¹, enquanto que para a composição geral do ímã, esta relação é de 2:1 (Tabela 1). Embora a fase mais ativa, Nd₄Fe (95,0%Nd, 5,0%Fe)¹¹ seja altamente rica em Nd, a baixa proporção volumétrica desta fase no ímã em relação à fase magnética principal, deve ter contribuído para não ter sido observado teores mais elevados de Nd nos produtos de corrosão.

Uma das dificuldades na análise dos produtos de corrosão de ímãs no estado magnetizado está na remoção do produto que fica aderido às amostras magnetizadas, pelo campo magnético, e que, portanto, não entram em solução. Isto não ocorre com as amostras não magnetizadas, e após o ataque da fase mais ativa nos contornos de grão (fase rica em Nd), os grãos da fase magnética são desprendidos da superfície e adentram a solução. Os resultados aqui apresentados indicam que técnicas de análise química da solução devem ser considerados com cuidado para avaliar a taxa de corrosão de ímãs no estado magnetizado.

A figura 1 também indica que a variação da perda de massa (taxa de perda de massa), diminui com o tempo de imersão, para os dois tipos de amostras ensaiadas. Isto deve-se principalmente ao acúmulo de produtos de corrosão na superfície do ímã, que aumentou com o tempo de ensaio. Esta diminuição foi particularmente significativa para as amostras magnetizadas, entre 5 e 15 dias de ensaio. No caso destas amostras, algumas partículas da fase magnética ficaram presas ao ímã pelo efeito do campo magnético sobre estas. As partículas aderidas à superfície do ímã,

atenuam o efeito do campo magnético, diminuindo também o aporte de oxigênio até a interface, conseqüentemente causando uma maior diminuição na taxa de corrosão (taxa de perda de massa).

Os produtos de corrosão na superfície atuam como uma barreira parcial entre a superfície metálica e o meio e a quantidade destes acumulados na superfície dos ímãs magnetizados, foi visivelmente maior em relação às amostras não magnetizadas.

3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na figura 3 são mostradas as micrografias obtidas por MEV das superfícies das amostras de ímãs de Nd-Fe-B, após 10, 20, 40 e 60 dias de imersão em NaCl 3,5%. As figuras (a, c, e, g) são referentes aos ímãs magnetizados e as figuras (b, d, f, h) referem-se a ímãs não magnetizados.

Observa-se uma clara diferença entre as superfícies dos ímãs magnetizados e não magnetizados. A superfície dos ímãs ensaiados no estado magnetizado mostra uma grande quantidade de frestas bem mais profundas que para os ímãs ensaiados no estado não magnetizado. O maior volume de produtos de corrosão associado às amostras magnetizadas é provavelmente a causa disto. Um grande volume destes produtos resulta em maiores tensões durante a secagem, após remoção da solução e, conseqüentemente, na formação destas fendas. Para as amostras ensaiadas na condição não magnetizada, embora ocorra uma pequena precipitação de produtos de corrosão na superfície, à medida que as partículas da fase mais ativa são dissolvidas, há liberação de partículas da fase magnética, que adentram a solução com formação de superfícies mais lisas. Esta diferença no comportamento frente à corrosão para os dois tipos de amostras ensaiadas foi altamente reprodutível, e comprova o efeito do estado de magnetização na resistência à corrosão do ímã investigado.

4. CONCLUSÕES

O estado de magnetização do ímã teve efeito significativo no comportamento de corrosão do ímã de Nd-Fe-B estudado, observando-se menor resistência à corrosão para os ímãs ensaiados no estado magnetizado. O efeito da magnetização foi evidenciado pelo ensaio gravimétrico e por observação da superfície por MEV após ensaio de imersão por diversos tempos. Técnicas de análise química devem ser consideradas com cuidado para não levar a conclusões contraditórias. Partículas da fase magnética no ímã no estado magnetizado ficam aderidas à superfície após a fase mais ativa, localizada nos contornos de grão da primeira fase, ser dissolvida preferencialmente, interferindo nos resultados da análise dos produtos de corrosão.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bala, H.; Szymura, S., *Corr. Sci.*, **32** (9), (1991), 953.
- [2] Costa, I.; Oliveira, M.C.L.; Takiishi, H.; Saiki, M.; Faria, R.N., *Key Eng. Mater.*, **189-191** (2001) 340.
- [3] Bala, H.; Szymura, S., *Appl. Surf. Sci.*, **32** (1998) 233.
- [4] J. Jacobson and A. Kim *J. Appl. Phys.* **61**, (1987), 3763-3765.
- [5] Higgins, B.E.; Oesterreicher, H., *IEEE Trans. Magn. MAG.*, **23**, (1987), 92-95.
- [6] Scott, D.W.; MA, B.M.; Bounds, C.O., *J. Appl. Phys.*, **79** (8) (1996), 4830-4832.
- [7] Sagawa, M.; Fujimura, S.; Togawa, N.; Yamamoto, H.; Matsuura, Y., *J. Appl. Phys.*, **55**, (6)(1984), 2083-2087.
- [8] Bolero, A.; Gebel, B.; Gutfleisch O Muller, K.;H.; Schultz, L.; Kobe S. NdDyFeZr, *J. Alloys Comp.*, **315**, (2001) 243-250.
- [9] Mottram, R. S.; Williams, A. J.; Harris, I.R., *J. Magn. Magn. Mater.*, **222**, (2000) 305-313 .
- [10] Oliveira, M.C.L. R.N. Faria, H.G. Melo, I. Costa, XXII Conbrascorr, Salvador, Bahia, 2002.
- [11] Bala, H.; Pawlowska, G.; Szymura, S.; Rabinovich, Yu., *Brit. Corr. J.*, **33** (1), (1998) 37-41.

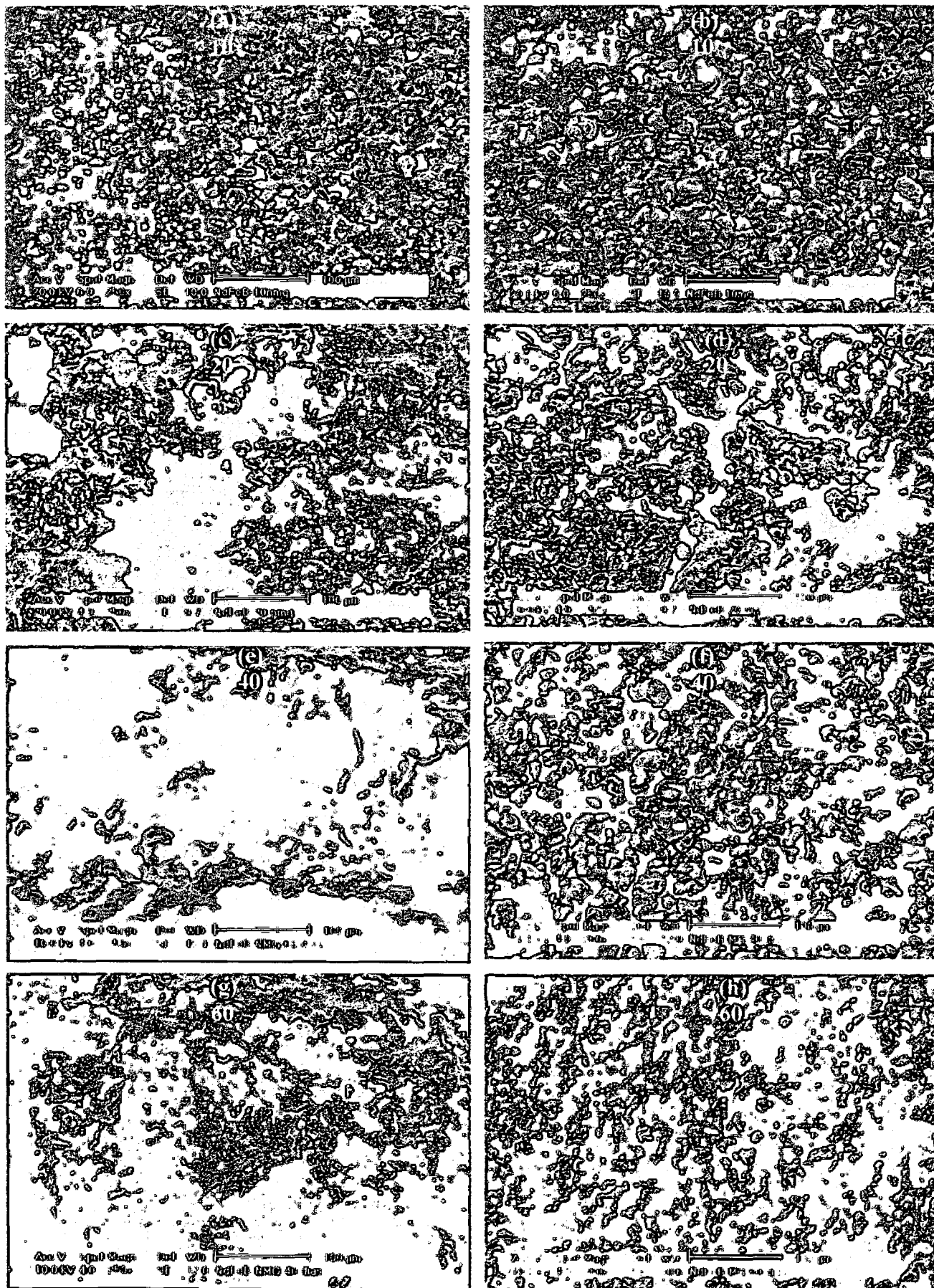


Figura 3. Micrografias obtidas por MEV das superfícies do ímã de Nd-Fe-B, após 10, 20, 40 e 60 dias de imersão em NaCl 3,5%. Ímãs magnetizados (a, c, e, g) e não magnetizados (b, d, f, h).

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, Mítiko Saiki, Isolda Costa

LOTAÇÃO: CCTM

RAMAL:9359

TIPO DE REGISTRO:

art. / periód.:

Publ. IPEN

Art. conf

resumo

outros

(folheto, relatório, etc...)

TITULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE ÍMÃ DE Nd-Fe-B POR MEIO DE
ENSAIO GRAVIMÉTRICO.

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

7A COTEQ

9 A 12 Setembro de 2003 - Florianópolis- Santa Catarina

PALAVRAS CHAVES PARA IDENTIFICAR O TRABALHO:

Nd-Fe-B magnets, magnetization, gravimetric analysis

ASSINATURA: _____

DATA: 10/12/2003