

TC  
C  
repeated

PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA  
DO IPEN  
DEVOLVER NO BALCÃO DE  
EMPRÉSTIMO

[P03]  
figuras anexadas  
no rodapé da Página

## COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO DE LIGAS NdFeB E PrFeB EM ATMOSFERAS ÚMIDAS E SECAS

I. Costa, R. N. Faria e M. C. L. Oliveira

IPEN-CNEN/SP - Caixa Postal 11049 - CEP 05422 - 970 - São Paulo - SP

### RESUMO

Neste trabalho, o comportamento de oxidação de duas ligas de composição correspondente a  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  e  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  é comparado. Os ensaios de oxidação realizados foram de dois tipos: (a) ensaio isotérmico de curta duração (quatro horas) e, (b) ensaio isotérmico de longa duração (nove semanas). Os ensaios isotérmicos de curta duração foram realizados a temperaturas correspondentes a 100, 150 e 250 °C, em meio de ar seco e ar úmido. O ensaio de longa duração foi realizado a temperatura de 150 °C na atmosfera normal do forno. Os resultados dos ensaios de curta duração indicaram uma maior oxidação das amostras expostas ao ar seco em relação às expostas ao ar úmido. O ensaio de longa duração produziu resultados bem reproduzíveis e uma cinética de oxidação bem estabelecida. Foram observados dois trechos de cinéticas diferentes. No primeiro trecho, do início do ensaio até seis semanas de teste, os dados se ajustaram a uma cinética logarítmica, e no segundo trecho, de seis semanas até o fim do ensaio (nove semanas), os dados se ajustaram a uma cinética linear. A perda das características de proteção do produto de oxidação, indicada pelo segundo trecho, foi confirmada pela observação da superfície após o ensaio, onde se observou a presença de trincas.

Palavras-chave: Oxidação, Terras Raras, Ligas

### ABSTRACT

2754

557

In this study, the oxidation behaviour of two alloys corresponding to  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  and  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  has been compared. Two kinds of tests were carried out: (i) short term isothermic test (4 hours) and (ii) long term isothermic test (9 weeks). The short term oxidation tests were performed at 100, 150 and 250 °C in dry and humid atmospheres, whereas the long term oxidation test was carried out at with no interference with the furnace atmosphere. The results produced by the short term tests indicated larger weight gain for the specimens tested in the dry atmosphere comparatively to the humid one. The long term tests resulted in rather reproducible results and well established oxidation kinetics. Two kinetics were observed, a logarithmic kinetic being operative from the beginning of the test until around six weeks, and a linear kinetic was found from six weeks until the end of the test. The loss of protection provided by oxidation was supported by surface observation after the test was finished.

**Key-words:** Oxidation, Rare Earth, Alloys

## 1. INTRODUÇÃO

Ímãs à base de Terras Raras (TR) e metal de transição foram desenvolvidos na segunda metade da década de 60. A primeira geração correspondeu aos ímãs permanentes  $\text{SmCo}_5$ , sendo estes seguidos pelos ímãs  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , uma década mais tarde. O produto de energia máximo destes ímãs era de 33 MGOe. No início da década de 80, um novo material magnético, baseado na liga  $\text{NdFeB}$  foi produzido pela técnica de metalurgia do pó, com um produto de energia máximo de 36 a 50 MGOe. Estes ímãs estão gradativamente substituindo os ímãs de Sm-Co. Desde o desenvolvimento dos ímãs permanentes de  $\text{NdFeB}$ <sup>(1)</sup>, uma quantidade considerável de pesquisa tem sido realizada na tentativa de se melhorar as propriedades magnéticas destes ímãs<sup>(2-4)</sup>. Recentemente grande interesse tem sido dedicado aos ímãs de  $\text{PrFeB}$  devido às suas melhores características magnéticas a baixas temperaturas<sup>(4-6)</sup>.

Apesar das excelentes propriedades magnéticas dos ímãs permanentes à base de TR (TR = Nd, Pr), Ferro e Boro, estes são altamente susceptíveis à corrosão/oxidação. A baixa resistência à corrosão/oxidação deste tipo de ímãs tem sido atribuída, pelo menos parcialmente, à presença de múltiplas fases em sua microestrutura.

A microestrutura complexa de ímãs de TR-Fe-B consiste de três fases principais, a saber; a fase magnética principal ( $\phi$ ), uma fase rica em TR e uma fase rica em boro. Pela técnica de metalurgia do pó, os grãos da fase  $\phi$  formados são circundados pelas regiões intergranulares contendo uma mistura de fases<sup>(7)</sup>. A fase mais ativa tem sido atribuída à fase rica em TR, a qual se concentra nos contornos de grão e conseqüentemente, os produtos sinterizados de TR-Fe-B são sensíveis à corrosão intergranular. Este ataque pode eventualmente causar o destacamento de grãos  $\phi$  da fase magnética principal e a desintegração do

material (8-11). Isto não acarreta apenas a deterioração das propriedades magnéticas, mas também afeta o desempenho de outros componentes nas proximidades do circuito magnético, devido à presença de produtos soltos de corrosão(12-14).

Este trabalho teve como objetivo investigar o comportamento de oxidação de uma liga de NdFeB comercial e compará-lo com o comportamento de oxidação de uma liga de PrFeB, preparada em laboratório, de composição similar.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Materiais**

Os materiais estudados consistiram de duas ligas de composição correspondente a  $Nd_{16}Fe_{76}B_8$  e  $Pr_{16}Fe_{76}B_8$ .

#### **2.1.1 Preparação de amostras para ensaios de oxidação**

Amostras das duas ligas acima foram cortadas com área de aproximadamente 20  $cm^2$ . Em seguida suas superfícies foram lixadas com papel de SiC até grana 1200. As amostras foram subsequentemente desengraxadas em acetona, com auxílio de um ultrassom, sendo em seguida secas com ar quente. Após a preparação da superfície foram realizados os ensaios de oxidação especificados abaixo.

#### **2.1.2 Ensaio isotérmico de curta duração**

Estes ensaios foram realizados em uma balança termogravimétrica, à temperatura de 100, 150 e 250 °C, em ar seco e ar úmido. O ar seco foi conseguido pela passagem do ar através de colunas com dessecador (sílica gel), e o ar úmido pela passagem do ar por coluna de água, antes de sua introdução na atmosfera do forno. Estes ensaios tiveram duração de aproximadamente 240 minutos, sendo representativo apenas do período inicial de oxidação. O objetivo deste ensaio foi o de investigar a cinética de oxidação dos materiais estudados no início da oxidação, e comparar com resultados publicados na literatura. O período inicial de oxidação não é normalmente identificado em ensaios de longa duração, e variações significativas ocorrem na superfície da amostra durante este período.

#### **2.1.3. Ensaio isotérmico de longa duração**

Os ensaios de longa duração foram realizados à temperatura de 150 °C por um tempo correspondente a 9 semanas, em presença da atmosfera do forno. Esta temperatura foi escolhida para fins de comparação com resultados da

Os ensaios de longa duração foram realizados à temperatura de 150 °C por um tempo correspondente a 9 semanas, em presença da atmosfera do forno. Esta temperatura foi escolhida para fins de comparação com resultados da literatura<sup>(13)</sup>. Foram utilizadas 5 amostras para verificar a reprodutibilidade do ensaio.

### **3. RESULTADOS**

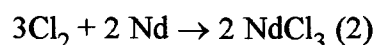
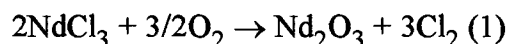
#### **3.1. Caracterização microestrutural das ligas estudadas**

Os materiais estudados foram analisados quando à sua microestrutura por Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A figura 1 mostra as micrografias das ligas utilizadas neste trabalho.

#### **3.2. Ensaio de oxidação de curta duração**

As figuras 2 e 3 mostram os resultados dos ensaios de oxidação de curta duração, em todas as condições testadas, para as ligas  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  e  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ , respectivamente. Estas figuras permitem uma comparação do efeito da atmosfera (ar seco e ar úmido) no comportamento de oxidação das duas ligas.

Pode-se notar na figura 2 que a atmosfera correspondente ao ar seco foi geralmente mais agressiva para a liga  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ , com exceção da temperatura de 100 °C, onde os resultados de oxidação em ambas as atmosferas, ar seco e ar úmido, foram bastante próximos. Comportamento similar foi observado para a liga  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  em todas as temperaturas, isto é, maiores valores de ganho de massa em presença de ar seco (figura 3). Estes resultados reproduzem resultados da literatura para a liga  $\text{NdFeB}$ <sup>(13)</sup>, onde maiores taxas de oxidação foram observadas em presença de ar seco em relação ao ar úmido, para a temperatura de 150 °C. Esta maior taxa de oxidação em presença de ar seco foi explicada pela presença significativa de cloro detectada por análise de (EDS). Jacobson e Kim<sup>(13)</sup> associaram o cloro detectado à formação de  $\text{NdCl}_3$  juntamente com  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , que teria ocorrido durante oxidação a 150 °C em ar seco, segundo:



#### **3.3. Ensaio de oxidação de longa duração ( liga de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ )**

A figura 4 mostra as curvas de oxidação das 5 amostras ensaiadas a 150 °C sem interferência na atmosfera do forno. Observa-se na figura 4 que a cinética de oxidação da liga Pr<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> pode ser dividida em dois trechos, o primeiro deles abrangendo desde o início do ensaio até 6 semanas, e o segundo, a partir de 6 semanas até o término do ensaio, após cerca de 9 semanas.

Os dois trechos foram separados com o objetivo de ajustar uma cinética de oxidação aos dados. As figuras 5 e 6 apresentam as cinéticas ajustadas aos dois trechos.

Verifica-se que a cinética de oxidação associada ao primeiro trecho correspondeu a uma cinética de oxidação logarítmica para as 5 amostras ensaiadas. A variação de massa das 5 amostras após 1000 horas de ensaio (cerca de 6 semanas), variou entre aproximadamente 0,4 e 0,65 mg/cm<sup>2</sup>. Apesar desta variação, a cinética de oxidação relacionada com este primeiro trecho foi bastante reproduzível. O excelente ajuste dos dados à curva logarítmica pode ser verificado na figura 5.

Os dados referentes ao segundo trecho, figura 6, foram ajustados à uma reta com elevado coeficiente de correlação, indicando uma cinética linear. Nota-se nesta figura, uma tendência à aproximação da variação de massa das 5 amostras ensaiadas, após cerca de 1500 horas (aproximadamente 9 semanas) de ensaio.

Os resultados das figuras 5 e 6, indicam que inicialmente ocorre a formação de um produto de oxidação que confere proteção ao material, causando uma redução significativa na taxa de oxidação entre o início do ensaio e cerca de 1000 horas. Após este período, o óxido formado passa a não conferir proteção ao material, provavelmente devido à formação de trincas que exporiam o substrato novo, observando-se então uma cinética linear.

A alta reprodutibilidade na cinética de oxidação observada para as 5 amostras ensaiadas, indicam que este ensaio é um ensaio recomendável para a caracterização do comportamento desta liga. As amostras submetidas a este ensaio foram observadas por MEV e o produto de oxidação analisado por EDS, sendo os resultados apresentados em seguida.

### 3.4. Caracterização dos produtos de oxidação

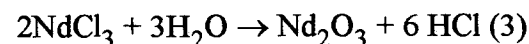
A superfície das amostras oxidadas por 9 semanas a 150 °C foi observada por MEV e o produto de oxidação analisado por EDS. A figura 7 (a) e (b) mostra a superfície de duas das amostras de Pr<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> ensaiadas a 150 °C por cerca de 9 semanas.

Observa-se na figura 7 (a) a presença de trincas no produto de oxidação da liga, as quais exporiam substrato metálico novo e explicariam a alta taxa de oxidação observada após 6 semanas de ensaio. Verifica-se também a formação de produtos de oxidação de maior volume em relação à liga base (figura 7 (b)), o que deve ter causado a presença de tensões nos mesmos, sendo um dos

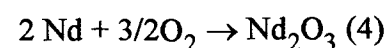
prováveis responsáveis pelo aparecimento de trincas no óxido.

A análise de energia dispersiva também indicou que o produto de oxidação formado durante o ensaio de longa duração a 150 °C, consistiu de uma mistura de óxido de praseodímio e óxido de ferro, observando-se também a presença de cloro, como pode ser verificado na figura 8.

Em presença de umidade no ar, a contaminação de cloreto de neodímio pode ser convertida a óxido de neodímio, segundo a reação:



e a taxa de oxidação passaria a ser controlada pela formação de óxido de neodímio, segundo:



causando uma redução na taxa de oxidação após sua formação.

#### **4. CONCLUSÕES**

- 1) O comportamento de oxidação da liga  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  em temperaturas correspondentes a 100, 150 e 250 °C foi similar ao da liga  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ , em ensaios de curta duração (4 horas) para ambas atmosferas, ar seco e ar úmido. Observou-se que a atmosfera correspondente a ar seco foi geralmente mais agressiva em relação ao ar úmido, para ambas as ligas estudadas. Estes resultados suportam resultados da literatura para a liga NdFeB, onde maiores taxas de oxidação foram observadas em presença de ar seco em relação ao ar úmido, para a temperatura de 150 °C
- 2) Os resultados dos ensaios de oxidação de curta duração indicaram uma tendência à formação de produtos de oxidação protetores nas primeiras horas de ensaio.
- 3) O ensaio de oxidação de longa duração mostrou que a cinética de oxidação da liga  $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  pode ser dividida em dois trechos. No primeiro trecho, abrangendo desde o início do ensaio até 6 semanas de oxidação, verificou-se uma cinética de oxidação logarítmica, indicando a formação de produtos que conferem proteção ao substrato. No segundo trecho, a partir de 6 semanas de ensaio até cerca de 9 semanas, quando o ensaio foi terminado, verificou-se uma cinética de oxidação linear, sugerindo a perda das características de proteção do produto de oxidação.
- 4) A análise dos produtos de oxidação formados durante o ensaio de longa duração mostrou a presença de trincas no produto de oxidação, indicando a perda da característica protetora da camada de óxido.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem a CNPq pela bolsa de Iniciação Científica concedida a aluna Mara Cristina Lopes de Oliveira.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) M. Sagawa, S. Fugimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura, J. Appl. Phys. **55** (6), pp 2088-2090 (1984)
- (2) Y. Xiao, S. Liu, H. F. Mildrum, K.J. Strnat, and A.E. Ray, J. Appl. Phys., **63**, pp3516-3518 (1988)
- (3) S. Hirosawa, H. Tomizawa, S. Mino and A. Hamamura, IEEE Trans. Magn. MAG., **26**, pp 1960-1963 (1990)
- (4) R. N. Faria, J. S. Abell and I. R. Harris, J. of App. Phys., **70** (10), pp 6041-6106 (1991)
- (5) R N. Faria, J. S. Abell and I. R. Harris, J. of Alloys and Compounds, **185**, pp 81-88 (1992)
- (6) R. N. Faria, X. J. Yin, J. S. Abell and I. R. Harris, J. of Mag. Mag. Mat., **129**, pp263-270 (1994)
- (7) D. Lemarchand, F. Vial, B. Labulle and P. Vigier, IEEE Trans. Magn. MAG., **26**, pp 253-255 (1990)
- (8) W. Bloch, K. Grendel and H. Staubach, Proceedings of 11th International Workshop on RE Magnets and Applications, Pittsburgh, Pa, 21-24 October 1990, pp.108-122.
- (9) T. Minowa, M. Yoshikawa and M. Honshima, IEEE Trans. Magn. MAG., **25** (5), pp 3776-3778 (1989)
- (10) P. Mitchell, IEEE Trans. Magn. MAG., **26** (5), pp 1933-1935 (1990)
- (11) K. Tokuhara and S. Hirosawa, J. Appl. Phys., **69** (8), pp 5521-5523 (1991)
- (12) H. Bala, S. Szymura and J. J. Wyslocki, J. Mater. Sci., **25**, pp 571- (1990)
- (13) J. Jacobson and A. Kim, J. Appl. Phys., **61** (8), pp 3763-3765 (1987)
- (14) C. J. Willman and K. S. V. L. Narasimhan, J. Appl. Phys., **61**, pp 3766-3768, (1987)

[figuras anexadas]

semanas até o término do ensaio, após cerca de 9 semanas.

Os dois trechos foram separados com o objetivo de ajustar uma cinética de oxidação aos dados. As figuras 5 e 6 apresentam as cinéticas ajustadas aos dois trechos.

Verifica-se que a cinética de oxidação associada ao primeiro trecho correspondeu a uma cinética de oxidação logarítmica para as 5 amostras ensaiadas. A variação de massa das 5 amostras após 1000 horas de ensaio (cerca de 6 semanas), variou entre aproximadamente 0,4 e 0,65 mg/cm<sup>2</sup>. Apesar desta variação, a cinética de oxidação relacionada com este primeiro trecho foi bastante reproduzível. O excelente ajuste dos dados à curva logarítmica pode ser verificado na figura 5.

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:  
I. Costa, R.N. Faria e M.C.L Oliveira

LOTAÇÃO: CCTM

RAMAL: 9344

TIPO DE REGISTRO:

art. / períod.:  
cap. de livro

Publ. IPEN  
Art. conf

resumo  
outros

(folheto, relatório, etc...)

TITULO DO TRABALHO:  
COMPORTAMENTO DE OXIDAÇÃO DE LIGAS NdFeB E PrFeB EM ATMOSFERAS  
ÚMIDAS E SECAS.

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

CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 19., 1999 RIO DE JANEIRO, RJ

PALAVRAS CHAVES PARA IDENTIFICAR O TRABALHO:  
Oxidação, Terras Raras, Ligas

ASSINATURA: Inelda Costa

DATA: 22/04/2002