

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA IN
INGEGNERIA ELETTRONICA

**LA CORROSIONE DEI MAGNETI
PERMANENTI:
CAUSE E SOLUZIONI PER LIMITARLA**

RELATORE: *Prof. Gabriele Marchesi*

LAUREANDO: *Bozzato Filippo*

ANNO ACCADEMICO 2009-2010

Sommario

I magneti permanenti basati sulle terre rare hanno ottime proprietà magnetiche ma sono particolarmente soggetti alla corrosione a causa della loro microstruttura.

In questo lavoro di tesi verranno trattati in particolare i magneti neodimio-ferro-boro e quelli al samario-cobalto, le due tipologie più diffuse.

La corrosione non causa soltanto un danneggiamento superficiale e meccanico che può portare alla rottura, ma comporta anche un veloce degrado delle proprietà magnetiche. La tesi analizza i meccanismi di corrosione che si verificano nelle condizioni di lavoro più diffuse: atmosfera marina, umida, industriale e in presenza di acidi.

Negli ultimi anni sono stati messi a punto diversi trattamenti per limitare la corrosione. Questi trattamenti possono essere divisi in modifiche alla composizione dei magneti e rivestimenti protettivi. Verranno descritte le soluzioni maggiormente applicate commercialmente, e quelle più promettenti.

Per quanto riguarda la modifiche alla composizione, si parlerà in particolare di inclusioni di cobalto, disprosio, rame e silice. Questi elementi, aggiunti alle materie prime con cui vengono preparati i magneti, non solo aumentano la resistenza a corrosione delle leghe, ma ne migliorano le proprietà magnetiche.

I rivestimenti analizzati sono quelli al nichel, titanio, fosfati e resine. Non verranno trattati i rivestimenti al cromo che, seppur ancora molto diffusi, non offrono vantaggi importanti rispetto alle placcature in nichel. La cromatura è inoltre un processo ad alto impatto ambientale.

Indice

Sommario.....	3
Introduzione	7
Microstruttura	9
1.1 Magneti Nd ₂ Fe ₁₄ B.....	10
1.2 Magneti al Samario-Cobalto.....	11
Processi costruttivi.....	13
2.1 Powder blending	13
2.2 Pressatura a caldo - Hot Press.....	14
2.3 HDDR	15
2.4 Ricottura.....	15
Sistemi di valutazione della struttura cristallina e della corrosione.....	17
3.1 Microscopio elettrico a scansione - SEM	17
3.1.1 Diffrazione a raggi X - XRD.....	18
3.2 Potenziostato	18
3.2.1 Ciclovoltammetria (potentiodynamic Polarization).....	19
3.2.2 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS).....	21
Meccanismi di corrosione	23
4.1 Ambiente acido	23
4.2 Ambiente umido e corrosione pitting	26
4.2 Ambiente marino.	29
4.2.1 Leghe al Samario-Cobalto in ambiente marino	29
4.2.2 Leghe al Neodimio-Ferro-Boro in ambiente marino	31
4.3 Ambiente industriale.....	32
4.3.1 Leghe al Samario-Cobalto in ambiente industriale.....	33
4.3.2 Leghe al Neodimio-Ferro-Boro in ambiente industriale.....	34
4.4 Leghe al Samario-Cobalto ad alte temperature.....	35
4.4.1 Ossido superficiale.....	35
4.4.2 Reazione interna.....	36
4.4.3 Morfologia della IOZ.....	37
4.5 Applicazioni biomediche	38
4.6 Infragilimento da idrogeno	38

Doping.....	41
5.1 Aggiunte di cobalto e nichel	41
5.2 Aggiunta di disprosio e niobio o alluminio.....	43
5.2.1 Aggiunta di ossido di magnesio e ossido di zinco ai magneti NdDyFeAlB	43
5.3 Aggiunta di nanopolveri di rame e di silice	44
5.3.1 Aggiunta di nanopolveri di rame	44
5.3.2 Aggiunta di nanopolveri di silice.....	45
5.4 Aggiunta di gadolinio e cobalto	46
Rivestimenti	49
6.1.1 Deposizione di vapore.....	49
6.1.2 Galvanostegia (Electroplating)	51
6.1.3 Placcatura autocatalitica (Electroless Plating)	52
6.1 rivestimenti nickel-fosforo.....	52
6.2 Rivestimento con nickel-biossido di titanio.....	53
6.3 Fosfatazione	55
6.4 Rivestimenti ceramici: semi-nitrato di titanio	56
6.5 Rivestimento con resine: resine epossidiche e BMI	57
6.6 Rivestimenti per magneti al samario-cobalto	58
Conclusioni	59
Bibliografia	61

Introduzione

I magneti permanenti sono componenti essenziali di macchine elettriche, dispositivi elettronici, parti di computer, diffusori acustici e protesi medicali.

Negli alternatori per generatori eolici si utilizza una grande quantità di magneti, per ogni megawatt di energia elettrica prodotta sono necessarie 0,7-1 tonnellate di magneti permanenti.

Lo sviluppo dei magneti permanenti ha visto quattro tappe fondamentali nell'ultimo secolo. Da prima la scoperta delle leghe AlNiCo negli anni '30, poi la scoperta della ferrite negli anni '40, i magneti basati sulle terre rare sono comparsi negli anni '60 con le leghe samario-cobalto, infine le leghe al neodimio nel 1983.

I magneti al neodimio-ferro-boro sono particolarmente importanti per due motivi. Anzitutto queste leghe permettono di ottenere prodotti di energia BH 4-5 volte più elevati rispetto alle tecnologie precedenti, e di ridurre quindi le dimensioni e i costi. In secondo luogo queste leghe non contengono cobalto, e sono quindi molto più economiche.

Questo tipo di magneti è però soggetto a rapida corrosione in ambienti umidi o aggressivi come quelli marino ed industriale, soprattutto in presenza di zolfo, anche in piccole percentuali. La corrosione comporta non solo un deterioramento meccanico, ma anche un peggioramento delle proprietà magnetiche.

Verranno presi in esame anche i magneti al Samario-Cobalto (SmCo), che, sebbene soppiantati dalle leghe al neodimio in molti campi, hanno ancora impiego nelle applicazioni che richiedono elevata resistenza alla temperatura.

La ricerca sulla corrosione dei magneti al neodimio è iniziata negli anni '80, ma la comunità scientifica non è ancora d'accordo sulle meccaniche dei processi di corrosione¹, in questo lavoro di tesi verranno riportate le proposte avanzate negli ultimi 10 anni. Risale agli ultimi 10 anni anche messa a punto dei primi trattamenti e rivestimenti veramente efficaci per la protezione da corrosione.

Il primo capitolo analizza la microstruttura dei magneti permanenti basati sulle terre rare.

Il secondo capitolo parla dei processi costruttivi complementari alla sinterizzazione finalizzati al miglioramento delle caratteristiche meccaniche, magnetiche e all'aumento della resistenza a corrosione.

Il terzo capitolo descrive gli strumenti e i metodi impiegati nello studio della corrosione.

¹ In particolare sulle meccaniche della corrosione pitting e sul contributo dei vari tipi di corrosione nei vari ambienti.

Il quarto capitolo tratta i meccanismi della corrosione.

Il quinto capitolo affronta gli interventi di doping, ossia le aggiunte di elementi alle leghe per il miglioramento delle proprietà magnetiche e della resistenza a corrosione.

Il sesto capitolo analizza i rivestimenti per la protezione da corrosione.

Capitolo 1

Microstruttura

I magneti basati sulle terre rare vengono costruiti per sinterizzazione, partendo da polveri.

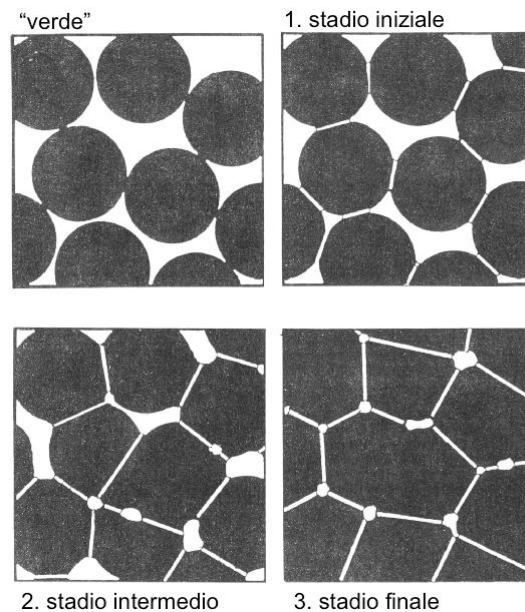


Fig. 1.1 Stadi della sinterizzazione.

In una prima fase le polveri vengono “preparate” ossia pressate in vuoto o argon ad una temperatura inferiore a quella di fusione (ad es. $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ per le leghe NdFeB) per creare delle pastiglie dette “precursori” o “compatto” (“stadio iniziale” in Fig. 1.1).

Successivamente i precursori vengono ricotti ad una temperatura pari 0,7-0,9 volte quella di fusione e raffreddati in fornace sotto l’effetto di un campo elettrico per allineare i domini (“stadio finale” in Fig. 1.1).

A fine processo si riscontra porosità residua, le leghe preparate con sinterizzazione hanno una densità massima del 92%.

1.1 Magneti $Nd_2Fe_{14}B$

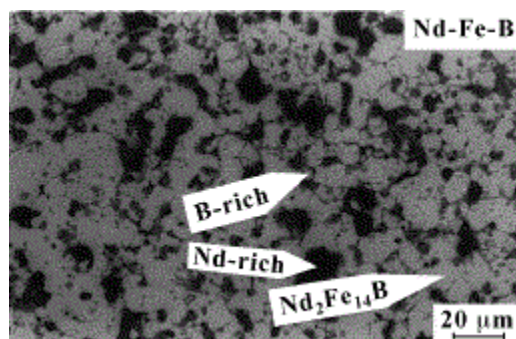


Fig. 1.1.1 Microstruttura di una magnete $Nd_2Fe_{14}B$.

Analizzando la microstruttura della lega si distinguono 3 fasi (Fig. 1.1.1):

- la fase principale (Φ), di composizione $Nd_2Fe_{14}B$, è ferromagnetica;
- i grani della fase (Φ) sono isolati tra di loro da una zona ricca in Nd e paramagnetica Nd_4Fe (n);
- si distingue inoltre in piccola percentuale un'ultima fase (η) ricca in Boro $Nd_{1.1}Fe_4B_4$, anch'essa paramagnetica a temperatura ambiente.

La fase principale (Φ) viene anche chiamata fase a matrice (*matrix phase*) a causa della sua struttura cristallina tetragonale.

Elemento	Neodimio	Ferro	Boro
$E^0_{Me/Me^{n+}}$	-2,43 V	-0.44 V	-0.87 V

Tab. 1.1.2 Potenziale di elettrodo isolato dei singoli elementi costitutivi.

Le due fasi paramagnetiche sono più elettronegative² di quella principale (Φ), a causa del diverso comportamento elettrochimico degli elementi costitutivi. Questo giustificherebbe la disgregazione preferenziale a cui queste due fasi sono soggette in aria secca, ed alcuni dei fenomeni di corrosione più complicati che avvengono in altri tipi di atmosfere, come si vedrà in seguito.

² L'elettronegatività di un elemento è la sua capacità di attrarre elettroni.

Fase	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Φ) [%]	Nd_4Fe (n) [%]	$\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η) [%]
Percentuale in volume	84	14	2

Tabella 1.1.3 Composizione di una lega $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ottenuta per sinterizzazione.

Le percentuali in peso delle singole fasi sono riportate in tabella 1.1.3, come si può vedere il 16% del contenuto di un magnete è paramagnetico. Minimizzare le percentuali delle fasi secondarie porterebbe quindi il doppio vantaggio di migliorare sia la resistenza alla corrosione che le proprietà magnetiche, con quest'idea in mente sono stati messi a punto nuovi processi costruttivi per questa tipologia di magneti.

Un altro fattore che certamente non migliora la bassa resistenza a corrosione è la alta porosità della lega, dovuta al processo costruttivo.

1.2 Magneti al Samario-Cobalto

I magneti al Samario-Cobalto possono essere divisi in quattro categorie, a seconda della fase principale, SmCo_5 o $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, e alla presenza di una o due fasi secondarie.

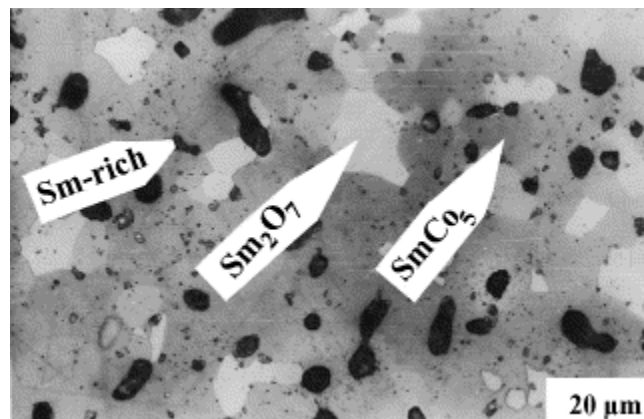


Fig. 1.2.1 Microstruttura di un magnete SmCo_5 a due fasi secondarie.

Nei magneti al SmCo_5 a due fasi secondarie si distinguono:

- una fase principale (Φ) SmCo_5 ;
- una regione di bordi di grano ricca in Samario (n), che incide poco sul volume totale;
- una fase ricca in Cobalto (η) di composizione Sm_2Co_7 .

È importante notare che le fasi secondarie qui sono presenti in percentuale molto minore rispetto ai magneti al Nd-Fe-B [42].

Capitolo 2

Processi costruttivi

2.1 Powder blending

Uno dei processi studiati per migliorare le proprietà magnetiche e la resistenza alla corrosione aumentando la percentuale di fase (Φ) è il powder blending [66].

Non è possibile diminuire la percentuale delle fasi ricche in neodimio ed in boro semplicemente utilizzando una minore quantità di questi elementi in miscela, ciò comporterebbe la formazione di residui di ferro α all'interno della microstruttura. Le soluzioni sono aggiungere piccole quantità (2%) di elementi leganti come il niobio per bilanciare la riduzione di Nd, o utilizzare idrati di Nd e B al posto dei singoli elementi nella miscela di polveri. Con questi accorgimenti, e in condizioni controllate la massa delle fasi paramagnetiche si riduce al 5% del totale (tabella 2.1.1).

Fase	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Φ) [%]	Nd_4Fe (n) [%]	$\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η) [%]
Percentuale in volume	95	4	1

Tabella 2.1.1 Composizione di una lega $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ preparata con powder blending.

Un ulteriore miglioramento delle proprietà magnetiche si può ottenere riducendo la porosità interna delle leghe raffreddando i magneti in fornace dopo la sinterizzazione, in questo modo la densità della lega passa dai $7,05 \text{ g cm}^{-3}$ a $\rho > 7.4 \text{ g cm}^{-3}$, utilizzare quantità superiori al 2% di niobio o idrato di neodimio non comporta ulteriore diminuzione della porosità.

2.2 Pressatura a caldo - Hot Press

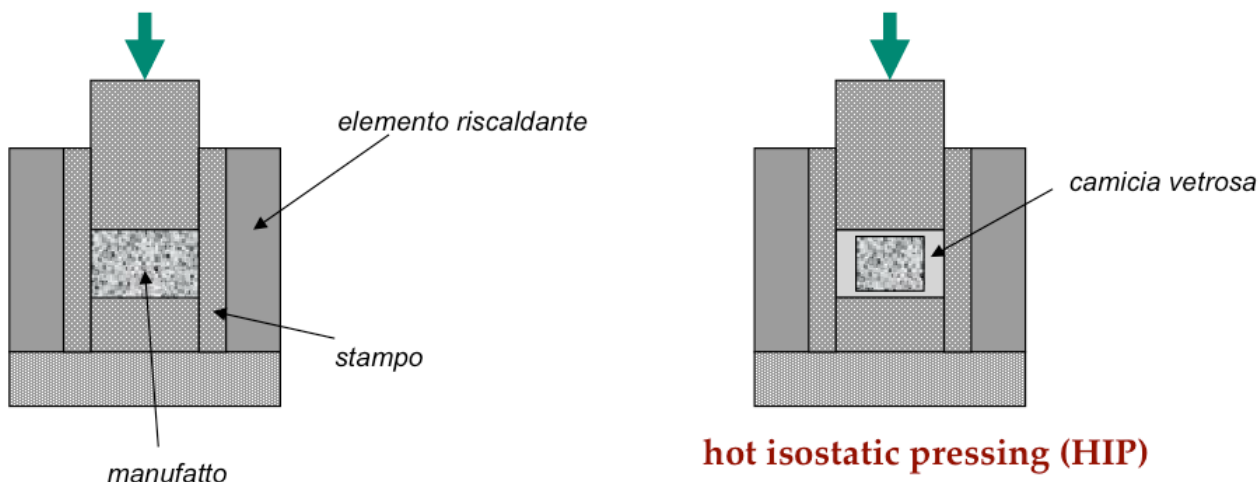


Fig. 2.2.1 Forni per pressatura a caldo e pressatura isostatica a caldo.

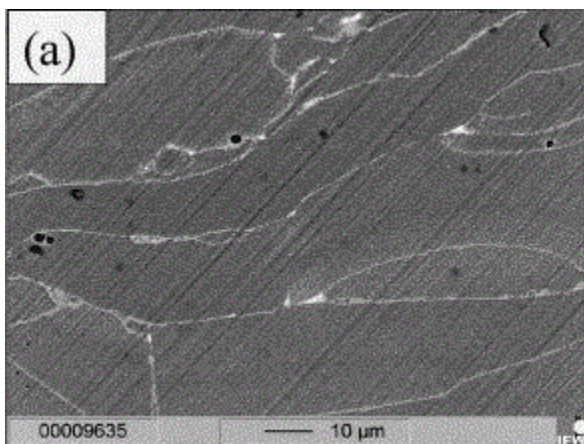


Fig. 2.2.2 Micrografia di un magnete costruito mediante hot pressing.

La sinterizzazione accompagnata da una pressione esterna è detta hot pressing (fig. 2.2.1). È possibile utilizzare una camicia vetrosa o del gas inerte per rendere più uniforme la distribuzione della pressione, in tal caso il processo prende il nome di hot isostatic pressing (HIP).

Nelle fasi intermedia e finale del processo il carico esterno è causa di scorrimento dei bordi-grano e di deformazioni plastiche o viscosi (*creep*) che portano a superiori densità finali (Fig. 2.2.2) [25].

La velocità di densificazione aumenta proporzionalmente con la pressione esterna applicata.

2.3 HDDR

HHDR stà per *hydrogenation, disproportionation, desorption, and recombination* ossia idrogenazione, dismutazione, desorbimento e ricombinazione.

- L'idrogenazione è una reazione chimica attraverso la quale i legami multipli vengono ridotti a legami semplici per addizione di atomi di idrogeno alla molecola;
- la dismutazione o disproporzione è un particolare tipo di reazione di ossidoriduzione, nella quale un'unica sostanza in parte si ossida e in parte si riduce;
- il desorbimento o strippaggio è il processo opposto all'assorbimento dell'idrogeno da parte di un composto intermetallico.

L'HDDR è un metodo di preparazione delle polveri che consiste nel far avvenire una reazione chimica reversibile con idrogeno, gli stadi del processo sono:

- le scaglie delle materie prime vengono frantumate con idrogeno (*hydrogen embrittlement*) ad 800 °C;
- l'idrogeno viene poi separato mediante l'uso di catalizzatori ad una temperatura di 850 °C e ad una pressione di 2 atmosfere;
- le polveri vengono poi raffreddate per convezione forzata in argon.

Le polveri ottenute per HDDR permettono la produzione di magneti con dimensioni di grano ridotte (fino ad un decimo) e maggiore anisotropia magnetocristallina della fase (Φ), migliorandone quindi le proprietà magnetiche.

2.4 Ricottura

A seguito della sinterizzazione, soprattutto se si è scelta una quantità di terre rare molto vicina a quella stechiometrica, si possono avere dei residui di ferro- α^3 non legato. La ricottura aiuta ad eliminare questi residui caratterizzati da proprietà magnetiche dolci e da bassa resistenza a corrosione, ma aumenta le dimensioni di grano della fase principale (Φ), peggiorandone le proprietà magnetiche. Ricuocere per periodi eccessivi, oltre le 10-15 h è quindi controproducente [19].

³ Forma allotropica del ferro, il ferro alfa esiste a temperature inferiori a 910 °C.

Capitolo 3

Sistemi di valutazione della struttura cristallina e della corrosione

Gli strumenti principali dello studio della corrosione sono il microscopio elettronico e il potenziostato.

Le osservazioni al microscopio danno delle indicazioni qualitative sullo stato dei magneti a corrosione avvenuta. Le misure al potenziostato permettono di quantificare la velocità dei processi di corrosione.

3.1 Microscopio elettrico a scansione - SEM

Il microscopio elettronico a scansione non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni ma un fascio di elettroni che colpiscono il campione. Dal campione vengono emesse numerose particelle fra le quali gli elettroni secondari. Un rivelatore converte in impulsi elettrici questi elettroni secondari. Il fascio non è fisso ma viene fatto *scandire*: viene cioè fatto passare sul campione riga per riga, in sequenza. Il segnale degli elettroni secondari viene poi mandato ad uno schermo.

Il risultato è un'immagine in bianco e nero che ha caratteristiche simili a quelle di una normale immagine fotografica.

Il campione è sotto vuoto (10^{-5} Torr) poiché l'aria impedirebbe la produzione del fascio (data la bassa energia degli elettroni), e deve essere conduttivo (oppure metallizzato), altrimenti produce cariche elettrostatiche che disturbano la rivelazione degli elettroni secondari.

Il potere di risoluzione di un normale microscopio elettronico SEM a catodo di tungsteno si aggira intorno ai 5 nm.

Tra gli altri segnali emessi dal campione in seguito all'eccitazione del fascio vi sono gli elettroni riflessi (fenomeno di *backscattering*) e i raggi X. Questi segnali risultano particolarmente importanti per lo studio della microstruttura e della corrosione.

3.1.1 Diffrazione a raggi X - XRD

Le distanze tra i piani di un reticolo cristallino sono dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda dei raggi X, è quindi possibile calcolare il valore della distanza tra i piani reticolari stessi, in base alla diffrazione di questi raggi e alla legge di Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

dove:

- θ (theta) è l'angolo che il fascio incidente forma col piano cristallino,
- λ (lambda) è la lunghezza d'onda della radiazione
- d è la distanza tra due piani adiacenti
- n indica l'ordine della diffrazione (tipicamente solo quello per $n=1$ è apprezzabile).

Oltre che la struttura reticolare dei metalli e dei composti intermetallici, è possibile individuare le quantità delle fasi e la loro trasformazione.

L'analisi radiografica permette inoltre di evidenziare la presenza di sforzi o difetti interni e di valutare l'orientazione preferenziale dei cristalli.

3.2 Potenziostato

Il potenziostato, detto anche galvanostato è lo strumento principale per lo studio della cinetica dei processi corrosivi. Consente di rilevare le curve caratteristiche potenziale/densità di corrente e quindi di determinare la localizzazione delle dissipazioni di un processo corrosivo (all'anodo o al catodo).

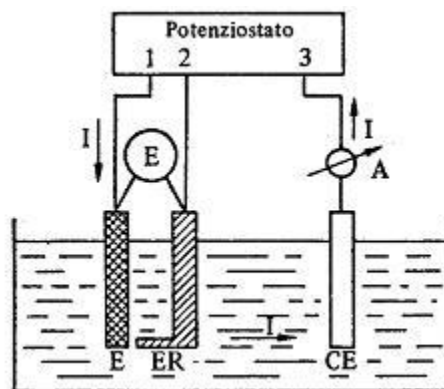


Fig. 3.2.1 Principio del rilevamento delle curve di polarizzazione col metodo potenziostatico.

In Figura 3.2.1 è rappresentata la configurazione per la misura del potenziale di elettrodo dove:

- E è l'elettrodo di lavoro;
- ER un elettrodo di riferimento;
- CE il contro elettrodo con cui E scambia corrente.

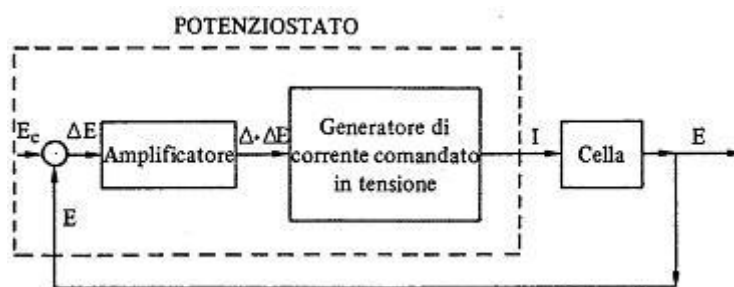


Fig. 3.2.2 Schema blocchi di un potenziostato.

Il potenziostato è un generatore di corrente a 3 morsetti atto a fornire un valore di corrente fra E e CE, tale che la tensione fra E ed ER abbia un valore prefissato. Ciò è ottenuto mediante un'elettronica di controllo, lo schema a blocchi è nella Fig. 3.2.2. La polarizzazione viene detta anodica o catodica in base al ruolo assunto dall'elettrodo di lavoro.

Utilizzando il potenziostato si possono costruire le caratteristiche $i = i(V)$ con valori della densità di corrente misurate in corrispondenza ad ogni valore imposto del potenziale V.

3.2.1 Ciclovoltammetria (potentiodynamic Polarization)

In ciclovoltammetria, il potenziale applicato agli elettrodi è un'onda triangolare di velocità detta velocità di scansione (V/s). Una velocità di scansione tipo per la misura dei fenomeni di corrosione è 25mV ogni 3 min. Il potenziale viene misurato tra l'elettrodo di riferimento, a potenziale costante, e l'elettrodo di lavoro, mentre la corrente viene misurata tra l'elettrodo di lavoro e il controelettrodo.

Al variare del potenziale per ogni analita che può essere ridotto (o ossidato) vi è uno scambio di elettroni con l'elettrodo di lavoro, così da dare una variazione della corrente misurata che produce un picco nel voltammogramma.

Se il processo è reversibile, l'inversione del voltaggio e il raggiungimento del valore che riossidera (o ridurrà) il prodotto formato nella prima parte della scansione produrrà una corrente di opposta polarità. Un nuovo picco apparirà nel voltammogramma con una forma simile al precedente ma con inversa polarità. Da ciò se ne ricava il potenziale ossidoriduttivo e la velocità della reazione elettrochimica avvenuta.

La corrosione pitting genera prodotti di corrosione insolubili, ed è quindi un processo irreversibile. Questo genera un'asimmetria (isteresi) tra le curve con polarizzazione anodica e quelle di ritorno.

La resistenza di polarizzazione R_p costituisce un metodo per la valutazione della velocità di corrosione di un metallo.

Non è possibile misurare direttamente la corrente di ioni sviluppati dai processi di corrosione. È necessario effettuare una misura indiretta perturbando il sistema magnete - elettrolita con una variazione di densità di corrente esterna Δi e misurando la variazione di tensione ai capi degli elettrodi ΔV .

Il rapporto tra ΔV e Δi è dimensionalmente una resistenza per un'area ed è correlato alla corrente di corrosione dall'equazione di Stern e Geary:

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} = \frac{\Delta v}{\Delta i} \frac{1}{A} \quad (3.2)$$

con

$$B = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad (3.3)$$

Dove:

- R_p è la resistenza di polarizzazione;
- b_a e b_c sono le pendenze di Tafel⁴ delle reazioni anodica e catodica;
- Δi è la perturbazione di corrente esterna applicata;
- ΔV è la variazione di potenziale del magnete conseguente al passaggio della corrente perturbatrice;
- A è l'area della superficie del magnete esposta al mezzo corrosivo.

La resistenza di polarizzazione R_p viene anche detta resistenza di trasferimento di carica R_t o reazione Faradica.

⁴ In elettrochimica, la *legge di Tafel* mette in relazione la velocità di una reazione elettrochimica alla *sovratensione elettrochimica*. La *sovratensione elettrochimica* è l'eccesso di potenziale che si ha tra il potenziale di riduzione teorico (equazione di Nernst) e la differenza di potenziale osservata sperimentalmente.

3.2.2 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

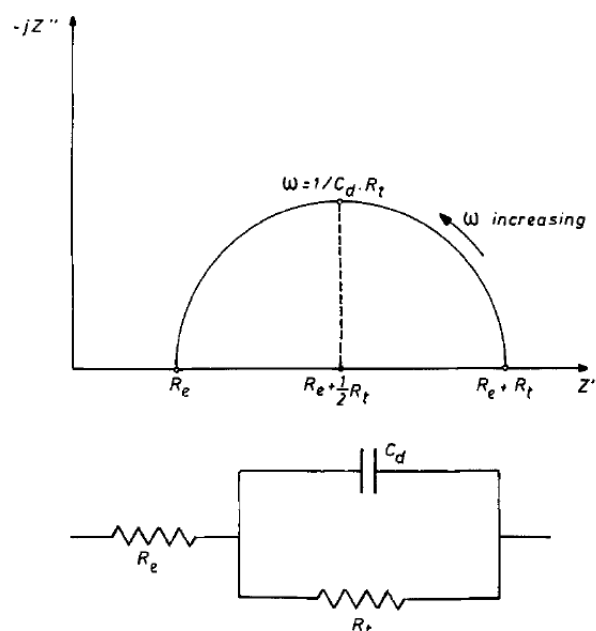


Fig. 3.2.2.1 Diagramma di Nyquist e circuito equivalente di una cella galvanica in cui sta avvenendo un semplice processo di corrosione.

La cella galvanica di Fig. 3.2.1 può essere rappresentata come un generatore di corrente collegato ad un'impedenza Z come quella di figura (Fig. 3.2.2.1).

L'impedenza Z rappresenta un caso di corrosione molto semplice in cui:

- R_e è la resistenza dell'elettrolita;
- R_t è la resistenza di trasferimento di carica;
- C_d è la capacità di doppio strato⁵.

L'EIS viene applicata negli studi sulla corrosione da oltre quarant'anni ed è uno strumento di misura dei tassi di corrosione molto potente ed accurato.

Uno dei vantaggi dell'EIS sulle altre tecniche di laboratorio è la possibilità di usare segnali di ampiezza molto piccola, che non disturbano le proprietà misurate.

Per realizzare una misura EIS, si applica ad un campione un segnale di piccola ampiezza, tra i 5 e i 50 mV, di frequenza variabile tra 0.001 Hz e 100,000 Hz. Lo strumento misura le componenti reali e immaginarie dell'impedenza del sistema (sistema campione-elettrolite) alle varie frequenze e ne traccia un diagramma di Nyquist o di Bode. Ad ogni processo di corrosione corrisponde una forma del diagramma di Nyquist, ed un circuito equivalente diverso. I parametri della Z e la forma del diagramma variano anche a seconda del tipo di rivestimento applicato al magnete, se presente.

⁵ La capacità di doppio strato è la capacità tra gli ioni di segno opposto generati dalla corrosione.

In generale ad un processo di corrosione è associata una sola costante di tempo RC dell'impedenza, ed una sola forma del diagramma di Nyquist; la presenza di più costanti di tempo indica quindi fenomeni di corrosione multipli [74,75].

Il modello ed il grafico esemplificativi di Fig. 3.2.2.1 possono essere associati alla corrosione in ambiente acido di un metallo non rivestito: Ad alte frequenze la componente immaginaria scompare e resta solo la resistenza dell'elettrolita R_e ; a frequenze molto basse la componente immaginaria scompare nuovamente, e resta la somma tra R_e e la resistenza di polarizzazione R_p . In questo modo è possibile misurare la resistenza di polarizzazione in maniera più precisa e con minore perturbazione del processo rispetto al metodo ciclovoltammetrico.

I magneti sinterizzati costituiscono elettrodi porosi, soprattutto dopo la corrosione. La presenza di pori modifica il comportamento dell'elettrodo ad alte frequenze, in particolare lo sfasamento tra tensione e corrente. Per i magneti permanenti è quindi necessario applicare modelli più complessi di quello appena descritto a titolo di esempio.

Dai diagrammi di Nyquist è possibile ricavare non solo la R_p ma anche altre informazioni sulla corrosione [29], ad esempio:

- una costante di tempo aggiuntiva ad alte frequenze può indicare la presenza di *film* dovuti alla passivazione;
- un anello nel diagramma a basse frequenze può indicare corrosione pitting;
- diagrammi di raggio minore indicano una resistenza a corrosione minore.

Capitolo 4

Meccanismi di corrosione

Come è già stato anticipato le leghe magnetiche soggette a corrosione non solo subiscono un deterioramento fisico e iniziano a disgregarsi, ma soffrono anche di un danneggiamento delle proprietà magnetiche.

In questo capitolo verranno presi in esame entità e processi di corrosione per i magneti al neodimio e al samario in diversi ambienti.

4.1 Ambiente acido

In ambiente acido si ha una dissoluzione preferenziale delle fasi più elettronegative, a questo fenomeno, studiato per la prima volta sulle leghe dell'alluminio si è dato il nome di corrosione intergranulare.

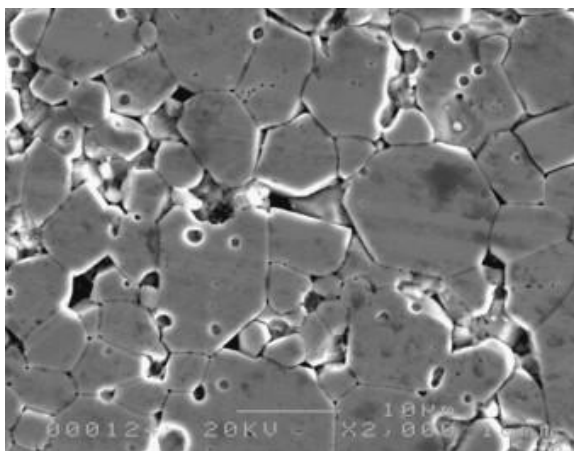


Fig. 4.1.1 Micrografia di un magnete $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ dopo l'immersione nel reagente di Viella per 5 s.

Il campione in foto 4.1.1 è un magnete $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ ottenuto per sinterizzazione jet-mill e di densità 7.52 g/cm^3 . Dopo l'esposizione al reagente di Viella⁶ per un brevissimo tempo (5

⁶ La composizione del reagente di Viella è:

5 ml HCL
1 g acido picrico
100 ml metanolo(95%)

L'acido picrico è un composto aromatico particolarmente aggressivo, è possibile ottenerlo anche a partire dall'acido acetilsalicilico, trattandolo con acido solforico e acido nitrico e poi purificandolo.

secondi) è stato fotografato al SEM: come è evidente il processo di corrosione ha consumato prima i bordi di grano e la fase (η) ricca in Boro, si distingue anche l'avvio della corrosione nella fase principale (Φ) $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ [54].

La reazione è del tipo:



L'acido attacca e dissolve per prime la fase (n) dei bordi di grano e la fase ricca in boro e a causa della alta reattività delle terre rare. La predisposizione delle singole fasi alla dissoluzione è quindi:

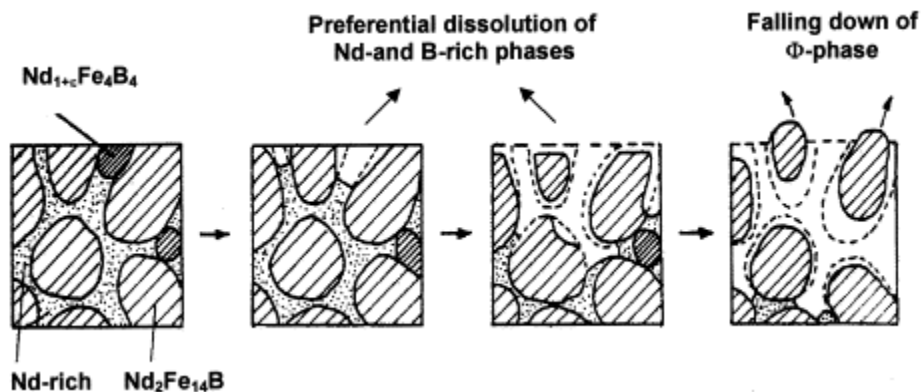
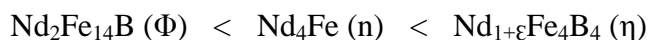


fig. 4.1.2 Illustrazione del meccanismo di corrosione preferenziale di un magnete NdFeB

Dopo la completa corrosione dei propri bordi, i grani della fase principale perdono il contatto con la lega e si staccano dalla superficie (fig. 4.1.2).

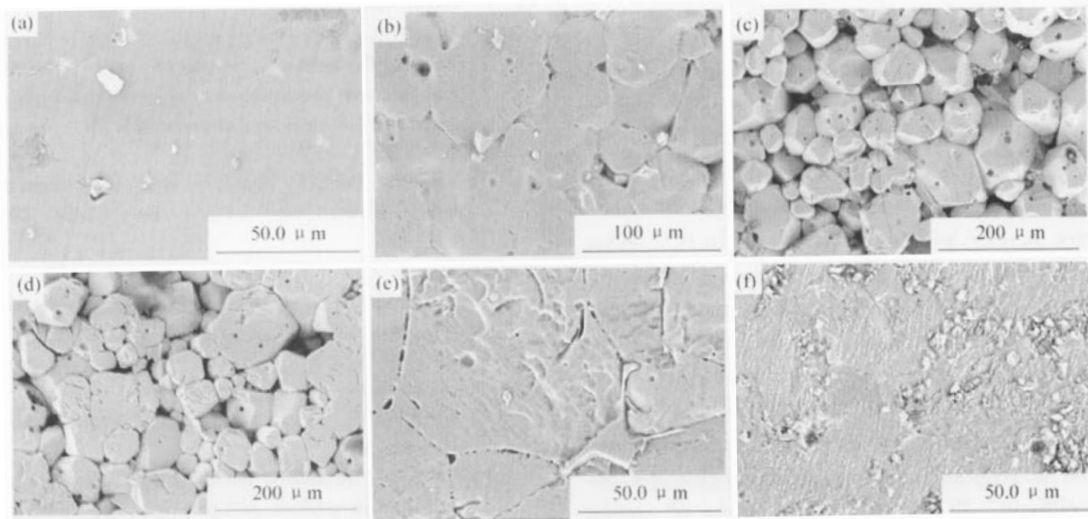


Fig. 4.1.3 Immagini al SEM di un campione di NdFeB dopo l'esposizione per 1 minuto a diverse soluzioni acide: (a) campione di partenza; (b) HNO_3 (c) HCl (d) H_2SO_4 (e) H_3PO_4 (f) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Secondo esperimenti fatti da K. Sugimoto l'ordine di corrosione delle fasi è lo stesso per la maggior parte degli acidi [55]. I magneti NdFeB hanno tassi diversi di corrosione a seconda dell'acido con cui vengono messi in contatto: il più alto si registra in acido cloridrico (fig. 4.1.3c), mentre con alcuni tipi di acidi come quello ossalico (fig. 4.1.3f) si ha la formazione di uno strato protettivo (passivazione) [22].

4.2 Ambiente umido e corrosione pitting

In atmosfera umida i campioni sono soggetti a due processi.

Il primo è la corrosione preferenziale delle fasi intergrano, che qui avviene con ordine diverso rispetto a quella che si verifica in ambiente acido [47,56]:

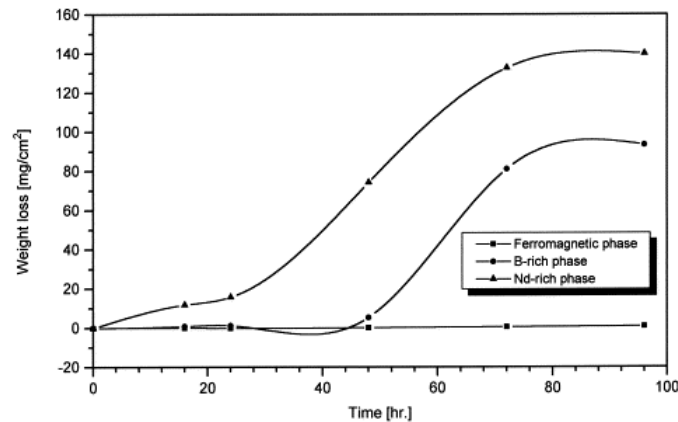
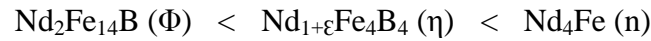


Fig. 4.1.2 Tasso di corrosione delle singole fasi di $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ in aria umida: RH: 100% T: 150°C p: 5 bar

Il secondo è un meccanismo di corrosione ritenuto tra i più pericolosi: la corrosione di tipo pitting, detta anche vaiolatura. È un tipo di corrosione localizzata e veloce in cui si formano dei fori molto profondi, anche una minima perdita di materiale può provocare la distruzione di un intero magnete; mentre il tasso di corrosione degli altri fenomeni è dell'ordine di 50-150 mpy, i fori nel pitting avanzano a velocità di 1000-2000 mpy. Un mpy corrisponde ad un millesimo di pollice per anno.

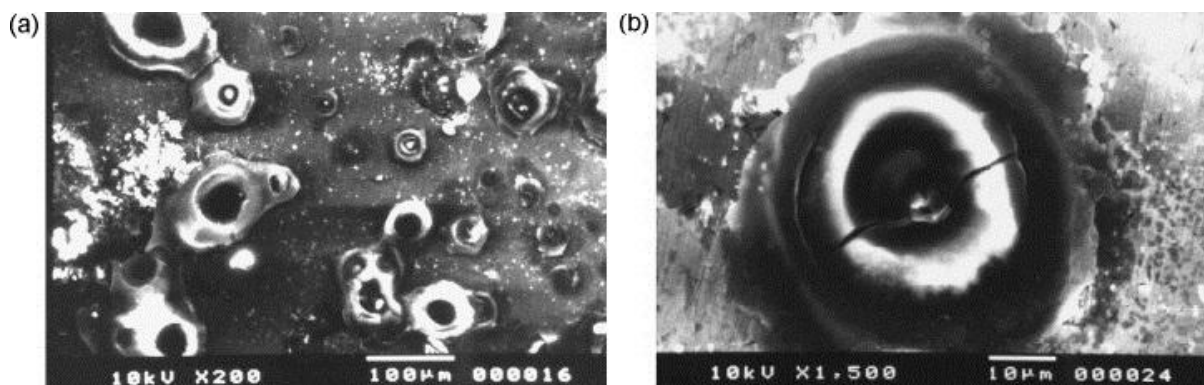
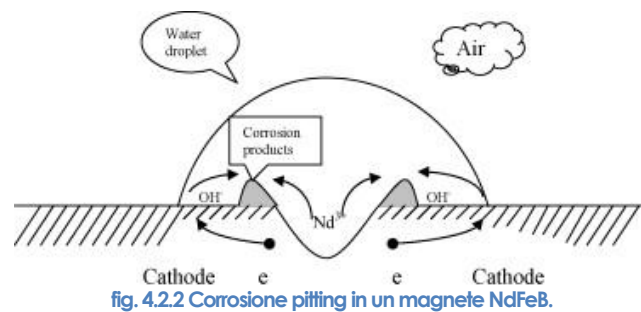


Fig. 4.2.1 (a) Crateri di corrosione di tipo pitting su un campione di $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_7\text{B}_8$ dopo un'esposizione ad un ambiente umido per 5 h, temperatura: 85 °C, umidità relativa: 80%. (b) Particolare ingrandito.

Il campione in figura 4.2.1 è dello stesso tipo di quello fotografato per le prove in ambiente acido: magnete $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ ottenuto per sinterizzazione jet-mill e di densità 7.52 g/cm^3 . Da prima la lega è stata esposta a corrosione preferenziale in acido a temperatura ambiente, questo perché dall'esperienza si è visto che il pitting necessita di porosità o di difetti come siti preferenziali da cui instaurarsi. Successivamente il magnete è stato esposto ad un ambiente caldo e umido in camera per test accelerati per 5 ore: a livello macroscopico è stata notata una corrosione di tipo pitting molto diffusa.

Uno dei meccanismi proposti per spiegare la formazione dei crateri attribuisce il fenomeno alla condensa di goccioline d'acqua in corrispondenza dei bordi di grano [54].

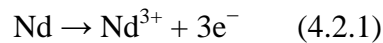


Secondo questa teoria l'aerazione non è uniforme sotto la goccia d'acqua:

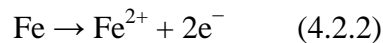
Inizialmente la corrosione interessa tutta la regione in maniera uniforme, successivamente la reazione catodica, che consuma ossigeno, ne crea un gradiente di concentrazione dai bordi al centro della superficie di contatto: ai bordi l'acqua riceve più ossigeno rispetto alla zona centrale.

Questo fa sì che la zona centrale si polarizzi e diventi anodica (zona in cui avviene la perdita di elettroni).

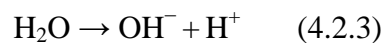
Zona centrale (anodo):



e in parte minore:



Zona periferica (catodo):



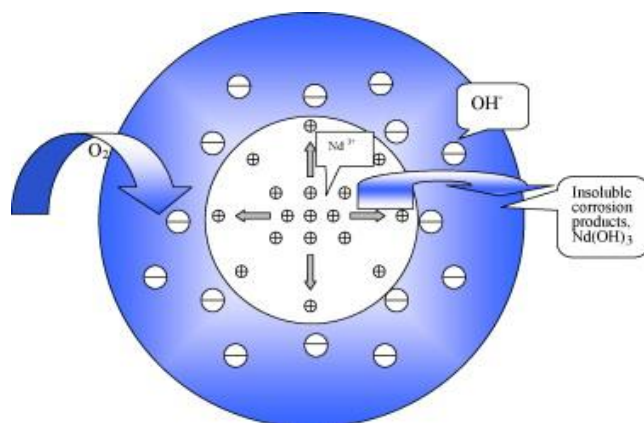


fig. 4.2.3 Corrosione pitting in un magnete NdFeB, enfasi sulla diffusione dei prodotti di cella.

gli ioni OH^- prodotti al catodo si diffondono verso l'interno e reagiscono con gli ioni Nd^{3+} in diffusione dall'anodo, creando il deposito di $\text{Nd}(\text{OH})_3$, insolubile, attorno alla cavità.

Il formarsi di questo anello di precipitato crea un ulteriore ostacolo alla diffusione dell'ossigeno, e accelera la reazione anodica.

Contemporaneamente gli ioni H^+ prodotti dalla dissociazione vanno a ridursi sulle fasi meno elettronegative $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η) e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Φ): parte dell'idrogeno si ricombina in superficie e viene rilasciato sotto forma di H_2 , causando occasionali rotture della crosta di precipitato come quella che si può notare in fig. 4.2.1b, la rimanente parte degli atomi viene assorbita dalla fase (Φ) provocando l'espansione o la rottura del reticolo e di conseguenza peggiorando le proprietà magnetiche della lega [37].

Come si è anticipato prima questo meccanismo è solo uno tra quelli proposti per giustificare il pitting dei magneti NdFeB, anche se le varie proposte non differiscono di molto le une dalle altre. Quello che è certo è che in assenza di umidità la corrosione pitting non si verifica.

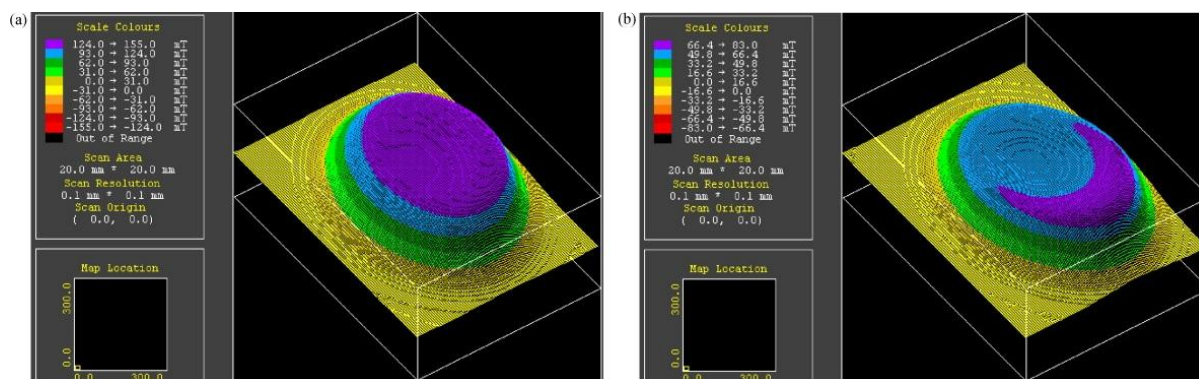


Fig. 4.2.4 Distribuzione del campo magnetico di un magnete $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_{7.8}\text{B}_8$ prima (a) e dopo (b) l'esposizione ad un ambiente umido: 85°C , umidità relativa: 80% per 16h

In qualsiasi caso la perdita di proprietà magnetiche è sensibile: come si vede da fig. 4.2.4 la densità di flusso dimezza dopo un'esposizione ad ambiente umido (test accelerato) di sole 16 ore. Questo non può essere dovuto a processi termici, visto che le temperature del test restano ben lontane dalla temperatura di Curie del magnete (T_{Curie} di 310°C , temperatura massima di lavoro di 150°C).

4.2 Ambiente marino.

Nei test accelerati l'ambiente marino viene generalmente simulato con l'immersione in una soluzione acquosa al 3,5% di NaCl e i test vengono effettuati a temperatura ambiente.

La salinità utilizzata appartiene al *range* di concentrazione naturale (l'acqua di mare ha salinità del 3-5%), ciò che rende questi test gravosi è l'immersione del magnete nella soluzione, mentre le condizioni di lavoro normalmente prevedono il contatto solo occasionale, e con piccole quantità di acqua di mare.

4.2.1 Leghe al Samario-Cobalto in ambiente marino

Environment	Current density ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{corr} (V)	Corrosion rate (mils per year)
Marine	143	-0.664	66.22
Industrial	238	-0.749	110.2

Tabella 4.2.1 Caratteristiche della corrosione di una lega SmCo₅ in ambienti marino e industriale

In Tabella 4.2.1 e figure seguenti sono riportati i risultati di uno studio compiuto da I. Gurrappa [7] del Defence Metallurgical Research Laboratory, Hyderabad su un campione di SmCo₅ immerso in soluzione di test, le entità riportate sono state misurate con un potenziostato.

Il tasso di corrosione, 66,22 mpy (millesimi di pollice per anno) non è così elevato come in casi di altri ambienti, o di altre leghe, ma indica comunque la necessità di adottare accorgimenti per aumentare la resistenza a corrosione. Per confronto gli acciai hanno tassi di corrosione dell'ordine di 2-8 mpy, mentre per l'alluminio si aggira sugli 0,05 mpy.

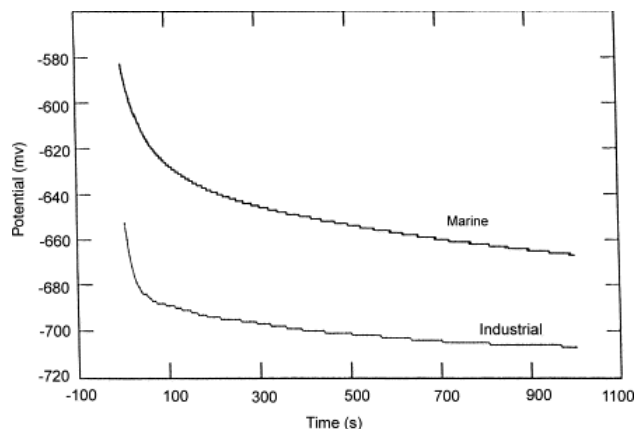


Fig. 4.2.2 Potenziale di elettrodo di lavoro in funzione del tempo per un campione di SmCo_5 in ambiente marino ed industriale.

In fig. 4.2.2 è illustrato il potenziale di elettrodo di lavoro in funzione del tempo per il campione in esame: il continuo diminuire del potenziale indica che il materiale non è in grado di formare autonomamente uno strato protettivo.

Se la lega fosse in grado di formare un tale strato la reazione di corrosione diminuirebbe di intensità, e il potenziale dovrebbe diminuire in valore assoluto, assumendo derivata positiva.

Un potenziale costante comporterebbe uno strato protettivo costante, e quindi intatto.

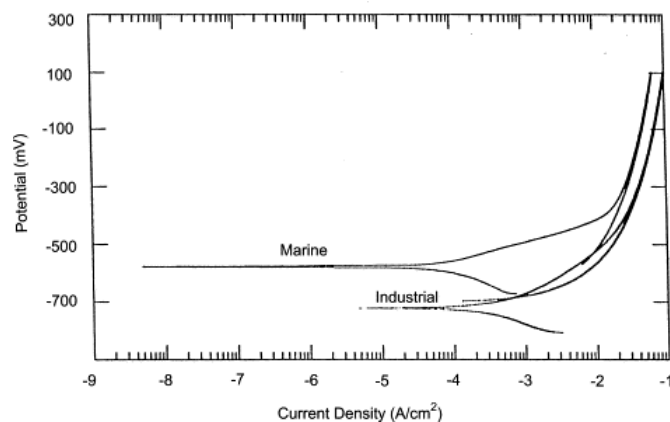


Fig. 4.2.3 Curve di polarizzazione ciclica di un campione di SmCo_5 in ambienti marino e industriale

Sul campione è stata contemporaneamente effettuata una prova ciclovoltammetrica (fig. 4.2.3): la curva di ritorno non ha lo stesso andamento di quella di andata, questa isteresi indica la presenza di pitting.

La differenza di forma tra la curva relativa all'ambiente marino e quella relativa all'ambiente industriale suggerisce la presenza di un ulteriore meccanismo di corrosione: se la corrosione del SmCo_5 potesse avvenire solo tramite un unico processo, le due curve dovrebbero necessariamente essere uguali in forma.

I processi di corrosione dei magneti al SmCo in ambiente marino sono del tutto simili a quelli delle leghe al NdFeB in ambiente umido: anche qui le fasi secondarie (η) ed (n) sono più elettronegative della principale (Φ) e sono sede di una dissoluzione preferenziale, seppur limitata, ciò crea siti precursori che avviano quindi processi di pitting.

La differenza di elettronegatività tra le fasi dei magneti al SmCo₅ è meno marcata di quella che si misura nelle leghe al neodimio, ma ciò non preclude la possibilità di pitting visto il maggiore rapporto tra le aree delle fasi (Φ) e (η) + (n).

4.2.2 Leghe al Neodimio-Ferro-Boro in ambiente marino

In ambiente marino il tasso di corrosione dei magneti NdFeB si aggira sui 5-6 mm per anno, ossia 200-220 mpy, superiore di 3-4 volte rispetto ai tassi delle leghe SmCo nello stesso ambiente.

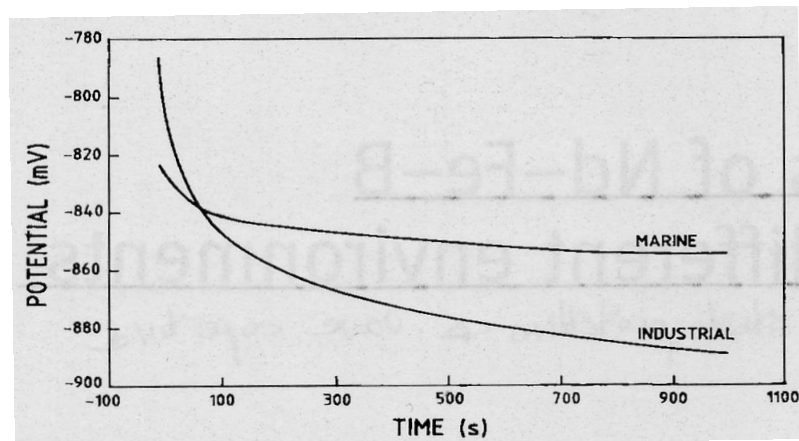


Fig. 4.2.4 Potenziale di elettrodo di lavoro in funzione del tempo per un campione di NdFeB in ambiente marino ed industriale.

In fig. 4.2.4 è illustrato il potenziale di elettrodo di lavoro in funzione del tempo per un campione di una lega sinterizzata convenzionalmente di Nd 36% Fe 62% B 2%: il continuo diminuire del potenziale indica che il materiale non è in grado di formare autonomamente uno strato protettivo.

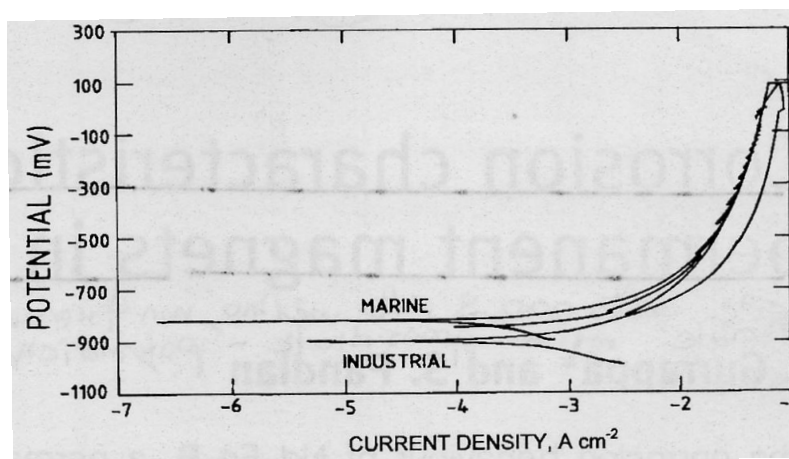


fig. 4.2.3 Curve di polarizzazione ciclica di un campione di NdFeB in ambienti marino e industriale

L'assenza di isteresi nella curva di polarizzazione esclude la possibilità di pitting in ambiente marino, ciò è confermato anche da osservazioni al SEM ed è un risultato inaspettato visto la somiglianza dell'ambiente marino a quello umido già trattato in precedenza. Il potenziostato rileva inoltre fenomeni di evoluzione dell'idrogeno al catodo.

L'esame al SEM rileva inoltre una dissoluzione preferenziale dei bordi di grano.

Si ritiene, visto il tasso di corrosione e l'evoluzione dell'idrogeno, che la corrosione intergranulare non sia in questo caso dovuta alla semplice dissoluzione preferenziale anche perché siamo in assenza di acidi, ma che sia dovuta ad un processo elettrochimico.

La fase (n) ricca in neodimio diventa anodica rispetto alla fase (Φ) principale che circonda, la causa della generazione della coppia galvanica è da ricercarsi nell'elettronegatività del neodimio rispetto alla fase matrice, mentre la maggiore velocità di corrosione della fase intergranulo è dovuta alla grande differenza in volume tra la fase principale e i propri bordi di grano (poco metallo all'anodo connesso con un catodo in proporzione molto grande).

La fase (η) ricca in Boro, non partecipa al fenomeno galvanico, ma è comunque sede di corrosione preferenziale, a quel punto i grani della fase principale perdono il contatto con la lega e si staccano.

4.3 Ambiente industriale.

Nei test accelerati per ambiente industriale si intende in genere un ambiente con presenza di solfati, ciò viene simulato tramite l'immersione in una soluzione a 0,5 moli di solfato di sodio Na_2SO_4 , a temperatura ambiente.

4.3.1 Leghe al Samario-Cobalto in ambiente industriale

Per la maggior parte degli esperimenti sulle leghe al samario cobalto viene presa in esame una lega a due fasi secondarie di SmCo_5 .

Environment	Current density ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{corr} (V)	Corrosion rate (mils per year)
Marine	143	-0.664	66.22
Industrial	238	-0.749	110.2

Tabella 4.3.1 Caratteristiche della corrosione di una lega SmCo_5 in ambienti marino e industriale

In Tabella 4.3.1 e sono riportati i risultati di uno studio su un campione di SmCo_5 immerso in soluzione di test, le entità riportate sono state misurate con un potenziostato [7].

Il tasso di corrosione, 110,2 mpy (millesimi di pollice per anno) è circa il doppio di quello misurato in ambiente marino.

In fig. 4.2.2 è illustrato il potenziale di elettrodo di lavoro in funzione del tempo per il campione in esame: il continuo diminuire del potenziale indica che il materiale non è in grado di formare autonomamente uno strato protettivo.

Sul campione è stata contemporaneamente effettuata una prova ciclovoltammetrica (fig. 4.2.3): la curva di ritorno questa volta ha praticamente lo stesso andamento di quella di andata: l'isteresi molto limitata indica una buona resistenza al pitting in ambiente industriale.

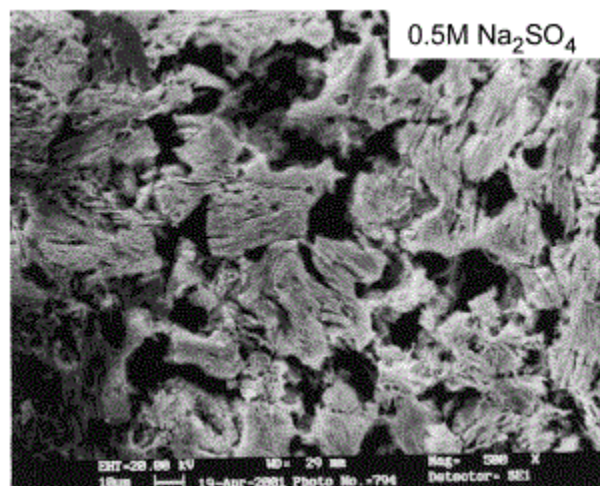


fig. 4.3.4 Micrografia di un magnete SmCo_5 dopo l'esposizione ad ambiente industriale

osservazioni al SEM si nota una corrosione preferenziale delle fasi ricche in samario piuttosto aggressiva e molto più sviluppata che in ambiente marino, I meccanismi di corrosione nei due ambienti devono di conseguenza essere diversi, in oltre non vi è presenza di pitting.

Un tasso di corrosione intergranulare così veloce viene giustificato con lo stesso meccanismo proposto per i magneti NdFeB in ambiente marino.

La fase (n) ricca in samario diventa anodica rispetto alla fase principale (Φ) SmCo_5 , quì le differenze di potenziali elettrochimici sono meno marcate rispetto alle leghe al neodimio, ma la differenza in volume tra la fasi ancora maggiore rende il meccanismo compatibile con i risultati sperimentali.

Se presente, la fase (η), Sm_2O_7 , non partecipa al fenomeno galvanico, ma è comunque sede di corrosione preferenziale.

4.3.2 Leghe al Neodimio-Ferro-Boro in ambiente industriale

In soluzione di solfato di sodio il tasso di corrosione delle leghe in NdFeB è dell'ordine dei 50 mm per anno, 1900 mpy, superiore di 9 volte rispetto ai tassi delle stesse leghe in ambiente marino, e di entità preoccupante.

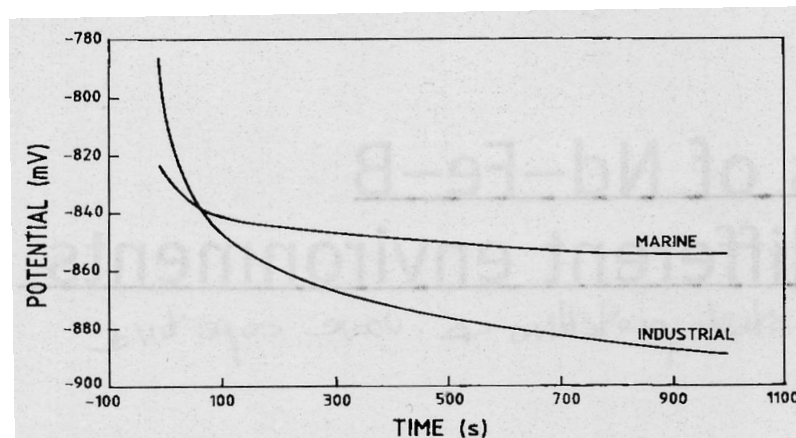


Fig. 4.3.4 Potenziale di elettrodo di lavoro in funzione del tempo per un campione di NdFeB in ambiente marino ed industriale.

In fig. 4.3.4 è illustrato il potenziale di elettrodo di lavoro in funzione del tempo per un campione di una lega sinterizzata convenzionalmente di Nd 36% Fe 62% B 2%, la ricerca è sempre di Gurrappa: anche in questo caso il magnete non è in grado di formare uno strato protettivo.

Al SEM non si nota pitting anche se le curve di polarizzazione ciclica presentano una piccola isteresi, al catodo si ha nuovamente evoluzione dell'idrogeno.

Si ritiene che il meccanismo di corrosione in ambiente industriale sia lo stesso processo interfase elettrochimico visto per queste leghe in ambiente marino, con un probabile contributo dell'assorbimento dell'idrogeno nella fase matrice.

4.4 Leghe al Samario-Cobalto ad alte temperature

I magneti al neodimio non possono essere utilizzati a temperature superiori ai 150 °C a causa della loro bassa temperatura di Curie ($T_c = 310$ °C), di conseguenza nessuno si è occupato di verificare i loro processi di ossidazione ad alte temperature.

Esiste invece interesse nell'impiego dei magneti al samario-cobalto, caratterizzati da una temperatura di Curie decisamente più elevata ($T_c = 750-850$ °C), che possono lavorare fino a 550 °C. Esempi di questi campi di impiego possono essere i freni elettrici a correnti parassite e gli alternatori ad alto rapporto potenza/peso.

La composizione esatta dei magneti per questo tipo di applicazioni è $\text{Sm}(\text{Co}_{0.63}\text{Fe}_{0.27}\text{Cu}_{0.08}\text{Zr}_{0.02})_{8.35}$, la sostituzione di parte del cobalto con ferro rame e zirconio migliora l'induzione residua ad alta temperatura, in particolare lo zirconio si dispone all'interno dei grani della fase principale in forma di lamelle perpendicolari all'asse magnetico di reticolo (c axis).

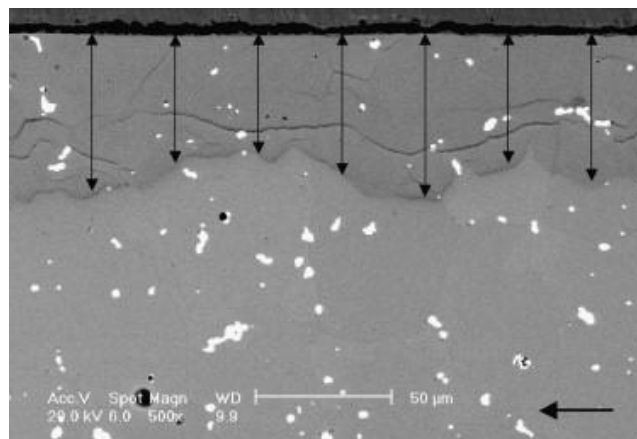


Fig. 4.4.1 Sezione di un magnete al SmCo per applicazioni ad alta temperatura dopo l'esercizio per 75 h a 500 °C. Esempio di spessori della IOZ. La freccia indica la direzione dell'asse magnetico.

Da studi effettuati [4,49,59-61] si evince che ad alta temperatura in questo tipo di leghe magnetiche avvengono due processi di ossidazione: sulla superficie esterna si forma uno strato di ossido più sottile, più scuro in foto (fig.4.4.1) e una reazione interna che si diffonde nel substrato.

4.4.1 Ossido superficiale

Lo strato di ossido esterno è molto aderente, non mostra tendenza a scheggiarsi, e non raggiunge spessori superiori ai 10–15 μm dopo 300 h a 600 °C, temperatura superiore a quella massima di utilizzo.

L'ossido è composto da tre stati distinti di spessore decrescente: CuO , Co_3O_4 e CoFe_2O_4 dal più esterno al più interno.

Lo spessore dello strato di CuO cresce, verso l'esterno, proporzionalmente al contributo del tempo di esposizione e della quantità di ossigeno presente nell'ambiente di lavoro.

4.4.2 Reazione interna

Il fenomeno di ossidazione più dannoso si presenta come una zona di reazione interna (IOZ) a contenuto principale di CoFe che cresce verso l'interno dalla superficie.

Inizialmente si pensava che il Sm scomparisse dalla lega per evaporazione dalla superficie ma questo non può accadere vista l'impossibilità del samario di diffondersi attraverso la lega. Attualmente si crede che il samario si ossidi e venga inglobato dalla matrice di CoFe .

Tutto l'ossigeno incamerato dalla lega è distribuito uniformemente, e solo all'interno della zona di reazione.

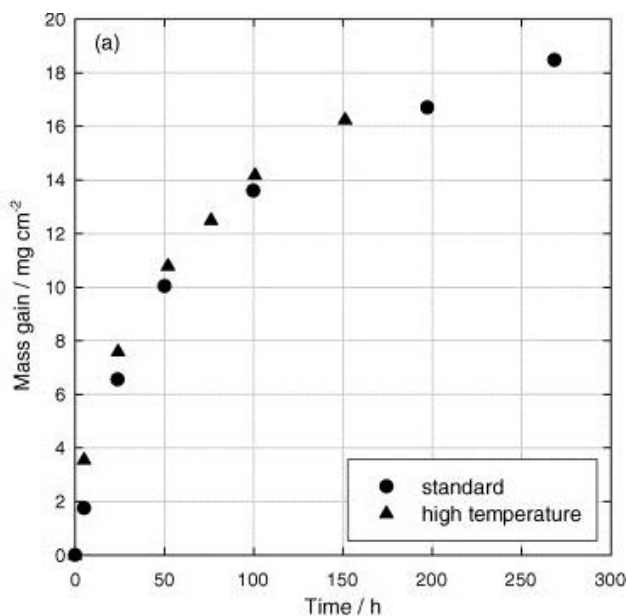


Fig. 4.4.2 Andamento dello spessore medio della zona di reazione interna IOZ in funzione del tempo per una lega al SmCo per alte temperature.

Lo spessore della IOZ cresce meno che parabolicamente col tempo secondo una legge del tipo:

$$x = \sqrt[3]{k''t} \quad (4.4.1)$$

Dove x è lo spessore della zona di reazione e t è il tempo.

In fig. 4.4.2 è rappresentato l'andamento dell'acquisto di massa di un magnete in funzione del tempo, come si è detto la distribuzione dell'ossigeno all'intero della IOZ è uniforme, e quindi spessore e massa sono linearmente dipendenti.

Il CoFe di cui è composta principalmente la IOZ non ha comportamento magnetico duro, si può quindi dire che la perdita di proprietà magnetiche della lega è proporzionale al volume della zona di reazione e quindi aumenta parabolicamente col tempo.

4.4.3 Morfologia della IOZ

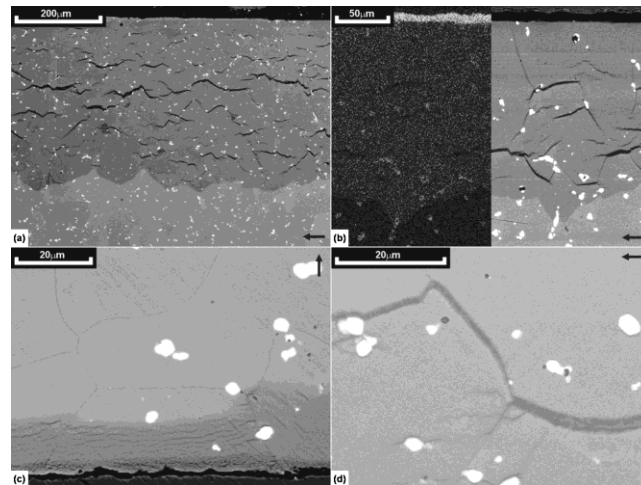


Fig. 4.4.3 Micrografie della IOZ dopo (a) 197 h at 600°C, (b) 318 h at 500°C, assieme alla mappatura EDX dell'ossigeno, (c) 51 h at 400°C e (d) particolare ingrandito della zona di reazione dopo 198 h at 500°C.

La IOZ cresce con velocità e con morfologie diverse a seconda dell'orientazione dei cristalli. Sotto le superfici parallele all'asse magnetico cresce liberamente come in fig. 4.4.3a, conglobando interi grani. Mentre sotto superfici ortogonali al c axis cresce più ordinatamente ed in maniera più lenta.

In fig. 4.4.3 si può notare inoltre la formazione di precipitato in corrispondenza dei bordi di grano preesistenti, in particolare sotto le superfici parallele all'asse magnetico. Il precipitato è composto quasi completamente o da Cu o da Co, rispettivamente i dettagli bianchi e quelli grigio più scuro in fig. 4.4.3d

I processi di formazione di questo precipitato non sono ancora ben chiari.

4.5 Applicazioni biomediche

La corrosione in applicazioni biomediche è un eventualità da evitare in quanto comporterebbe la messa in circolo di prodotti di corrosione, per questo motivo fino ad ora per tali applicazioni hanno trovato impiego solo leghe quali il FePt, dal comportamento elettrochimico molto stabile e vicino a quello del platino [57,62].

Il prodotto di energia dei magneti al Fe₅₀Pt₅₀ si aggira sui 120 kJ/m³, questo comporta dispositivi dall'ingombro comparabile o superiore alle controparti che sfruttano principi meccanici, per ciò ad esempio gli apparecchi ortodontici a magneti non sono ancora diffusi.

L'utilizzo di leghe al NdFeB (Bh = 420 kJ/m³) o al SmCo (Bh = 250 kJ/m³) permetterebbe ingombri 2-4 volte minori, nonché molto più economici vista l'assenza di platino.

Lega	E_{corr} [V]	Densità di corrente [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Tasso di corrosione [mpy]
Nd-Fe-B	-0.822	5361	2683
SmCo₅	-0.650	246	114

Tabella 4.4.4 Caratteristiche di corrosione di leghe magnetiche diverse in ambiente biologico simulato a 37 °C.

Il tasso di corrosione del Nd-Fe-B in ambiente biologico è 23 volte più alto di quello del Sm-Co, ed è superiore ai tassi di corrosione misurati in qualsiasi altro tipo di ambiente. Entrambe le leghe non riescono a formare uno strato superficiale protettivo.

Il meccanismo di corrosione delle leghe al neodimio è lo stesso processo elettrochimico di dissoluzione preferenziale visto in ambiente marino, mentre i magneti al samario sono soggetti a pitting [46].

4.6 Infragilimento da idrogeno

I magneti basati sulle terre rare possono assorbire quantità significative di H₂ già a temperatura ambiente, il processo di assorbimento avviene in due fasi: prima l'idrogeno viene assorbito dalle fasi dei bordi di grano (n), ricche di terre rare, e successivamente dalla fase principale (Φ) [50,64].

Dalla tabella 4.6.1 si evince che l'assorbimento di idrogeno ha effetti sensibili sulla meccanica del materiale (dopo 7 anni alcuni magneti sono completamente frantumati) e sull'induzione (calo dell'8% in 3 anni).

Il trattamento più adatto per la protezione dall'idrogeno è il rivestimento uno strato di cadmio di spessore superiore a 15 μm .

Periodo di esposizione [anni]	Condizioni	Aumento delle dimensioni delle celle [%]	Variazione dell'induzione
1-2	Tutti i magneti intatti	-	-
3	Comparsa di piccole fratture in corrispondenza degli spigoli per 4 magneti	0.10÷0.15	Da -1% a -8%
4	Fratture sugli spigoli di 6 magneti, fratture diffuse in 6 magneti	0.25÷0.42	Da -1% a -8%
5	Fratture sugli spigoli di 4 magneti, fratture diffuse in 8 magneti	0.31÷0.49	-14% e asimmetria nell'induzione
6	Fratture sugli spigoli di 12 magneti, fratture diffuse in 12 magneti	0.43÷0.65	Calo superiore al 14%
7	Fratture sugli spigoli di 9 magneti, fratture diffuse in 9 magneti, 3 magneti sono completamente frantumati	≥0.60	Calo superiore al 14%

Tabella 4.6.1 Stato di frattura, induzione e volume delle celle del cristallino dei magneti (Sm,Dy,Gd)Co₅ di un rotore esposto ad atmosfera ad alto contenuto di idrogeno dopo diversi periodi.

Capitolo 5

Doping

Con doping si intende tutta una serie di interventi che sono stati proposti negli anni per diminuire in volume o eliminare le fasi secondarie dei magneti NdFeB⁷, oppure per modificarne la microstruttura, al fine di migliorare la resistenza a corrosione e le proprietà magnetiche.

Le strade sono due:

(1) la sostituzione parziale del Nd con terre rare meno reattive come Dy, Pr o Tb oppure con ossidi di vari elementi, sempre per diminuire l'elettronegatività della fase (n).

(2) la sostituzione parziale del Fe con altri metalli o metalli di transizione come Al, Co, Cu, Mo, Nb, Ga o W. Elementi come il Pb, Ti, Zr, Sn o Cr migliorano sensibilmente la resistenza a corrosione, ma si dissolvono parzialmente all'interno della fase matrice peggiorandone le proprietà magnetiche, e sono quindi scelte non ottimali.

I risultati migliori si ottengono combinando le due sostituzioni e adottando processi produttivi come il melt spinning o l'HDDR che incrudiscono la microstruttura.

5.1 Aggiunte di cobalto e nichel

Sostituendo parte del Fe con Co e Ni non si sacrificano le proprietà magnetiche delle leghe NdFeB e se ne migliora la resistenza alla corrosione, visto che i composti intermetallici (fasi secondarie) del cobalto sono meno elettronegativi delle fasi ricche in neodimio.

Alloy	Ce (wt.%)	La (wt.%)	Nd (wt.%)	Pr (wt.%)	Fe (wt.%)	Co (wt.%)	Ni (wt.%)	B (wt.%)	Nominal composition (at.%)
Master alloy	0	0	29	0	69.75	0	0	1.25	Nd _{12.8} Fe _{79.8} B _{7.4}
Sintering aid	30	16.2	9.6	3	0	30	10	0	MM _{38.1} ^a Co _{46.4} Ni _{15.5}

^aMisch-metal.

tabella 5.1.1 Esempio di composizione di polveri e leganti per la realizzazione di un magnete preparato con tecnica powder blending.

I composti di cobalto, nichel e terre rare (MMCoNi) vengono aggiunti come leganti alle polveri da sinterizzare (powder blending), limitando l'ossidazione che avviene nella fase di preparazione delle polveri. Come si vede in tab. 5.1.1 questa tecnica permette di utilizzare direttamente il mischmetal⁸ (MM) al posto del neodimio.

⁷ Il doping nei magneti al SmCo ha principalmente lo scopo di stabilizzarne il comportamento ad alte temperature.

⁸ Il mischmetal è la lega presente in natura da cui si estrae il neodimio, una tipica composizione di questa miscela include circa il 50% di cerio, il 45% di lantanio e il 5% di neodimio. Il contenuto massimo di neodimio è del 18%.

La proporzione ideale tra legante e materie prime è di 10 a 90, con quantità inferiori di legante si avrebbero residui ferrosi, mentre all'aumentare del MMCoNi, ricco in terre rare, aumenta la percentuale di fase (n) di bordi di grano a spese della fase matrice (Φ) [1,44].

Leghe	0.001% H ₂ SO ₄ (PH 5.27)		0.01% H ₂ SO ₄ (PH 2.12)		0.1% H ₂ SO ₄ (PH 1.32)	
	E_{corr} (V)	C.R. (mpy)	E_{corr} (V)	C.R. (mpy)	E_{corr} (V)	C.R. (mpy)
I	-0.518	13.120	-1.287	523	-1.352	20400
II	-0.615	8.848	-1.336	149	-1.387	2709
III	-0.742	7.495	-1.335	49	-1.395	1564
IV	-0.785	18.270	-1.344	516	-1.424	2740
V	-0.778	35.400	-1.343	1294	-1.402	26650

Tabella 5.1.2 Potenziali e tassi di corrosione di varie leghe (Nd, MM)₂(Fe, Co, Ni)₁₄B in acido solforico.

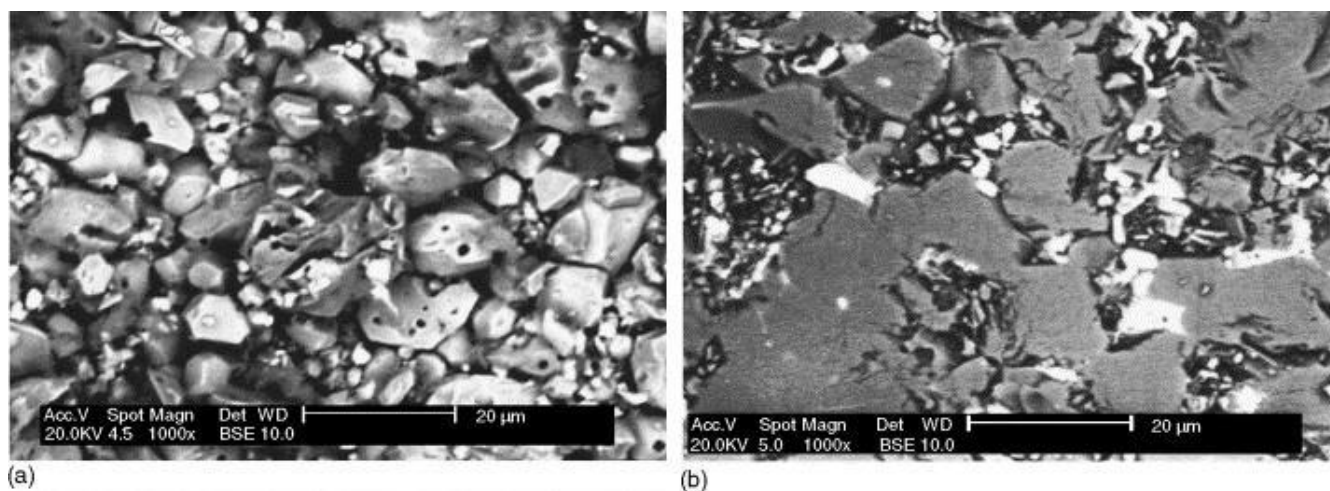


Fig. 5.1.3 Immagini al SEM delle leghe V (a) e III (b) dopo i test di polarizzazione.

In tabella 5.1.2 sono riportati potenziali e tassi di corrosione in ambiente simile a quello industriale (acido solforico) di leghe (Nd, MM)₂(Fe, Co, Ni)₁₄B con diverse concentrazioni di legante, la lega III è stata sinterizzata con il 10% di legante e mostra tassi di corrosione 2-10 volte minori rispetto a quello dei magneti al neodimio senza aggiunte di MMCoNi (I e V).

Osservazioni al SEM (fig. 5.1.3) indicano che in questo tipo di leghe non solo la corrosione intergranulare è molto più ridotta, ma migliora anche la stabilità della fase principale che non viene attaccata grazie al rimpiazzo di parte del ferro con cobalto e nichel.

La sostituzione comporta inoltre un innalzamento della temperatura di Curie dei magneti (da 310 °C a 360 °C) ampliandone il campo di utilizzo, specialmente nelle applicazioni per trazione.

5.2 Aggiunta di disprosio e niobio o alluminio

Aggiungendo questi elementi alle leghe NdFeB non solo se ne migliora la resistenza a corrosione, anche se non così efficacemente come con Co e Ni, ma soprattutto si ottiene un prodotto di energia più alto. Il disprosio (Dy) aumenta il campo coercitivo a spese dell'induzione residua mentre il niobio (Nb) o l'alluminio annullano questo effetto indesiderato e contribuiscono ad aumentare ulteriormente l' H_c . L'effetto massimo sulle proprietà magnetiche viene ottenuto con l'aggiunta di 1,0% di Dy e 1,5% di Nb, per questi valori il prodotto di energia passa da 300 a 326 kJ/m³.

Il disprosio sostituisce parzialmente il neodimio nella fase principale (Φ) formando Dy₂Fe₁₄B, lega dalla maggiore anisotropia magnetocristallina (maggior H_c) ma minore induzione di saturazione (0,7 T al posto di 1,6 T) rispetto al Nd₂Fe₁₄B.

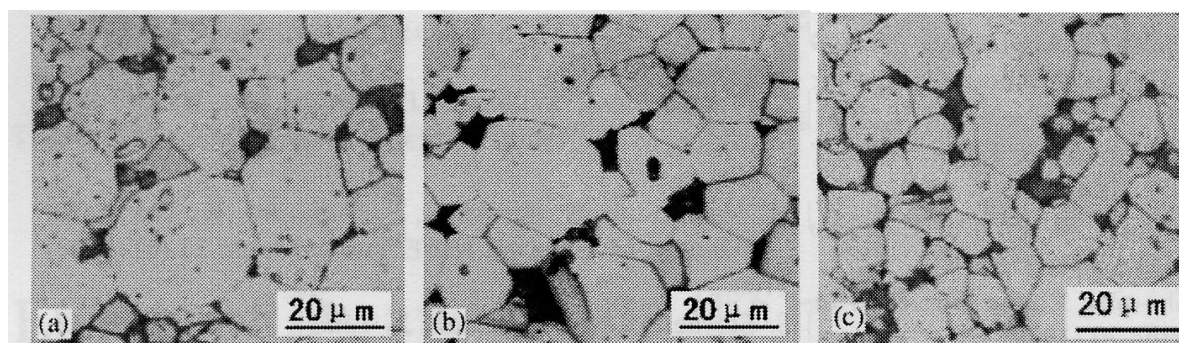


Fig. 5.2.1 Microstruttura di un magnete NdFeDyB con l'aggiunta di (a) 0% Nb, (b) 0.8% Nb, (c) 3% Nb.

Il niobio ha il doppio effetto di far scomparire i residui di ferro- α nel magnete e di diminuire la dimensione dei grani della fase principale (fig. 5.2.1). Questo non rende la fase intermetallica più resistente a corrosione di per se, ma a parità di proporzione tra fase (Φ) ed (n) crea anodi più piccoli che rallentano il processo di corrosione elettrochimico. Come risultato i tassi di corrosione sono all'incirca dimezzati rispetto ad un magnete NdFeB puro [41]. Si possono ottenere risultati simili anche con l'alluminio (magneti NdDyFeAlB).

5.2.1 Aggiunta di ossido di magnesio e ossido di zinco ai magneti NdDyFeAlB

L'ossido di magnesio e l'ossido di zinco permettono di ottenere un miglioramento dell'induzione residua del 4% e un tasso di corrosione in ambiente marino 3 volte minore se aggiunti in quantità dello 0,1% nei magneti NdDyFeAlB. Un ulteriore effetto è la riduzione della porosità interna⁹.

⁹ Tutti i magneti permanenti basati sulle terre rare hanno una certa porosità interna, dovuta al processo di sinterizzazione con cui vengono costruiti.

Anche qui gli additivi vengono incorporati nella regione intergranulare dove si forma una fase $\text{Nd}_{27}\text{Dy}_{0,7}\text{Fe}_{44}(\text{Mg,Zn})_{1,7}\text{O}_{26,5}$ ad alto contenuto di ossigeno e moderatamente stabile dal punto di vista elettrochimico. Questo, unito al fatto che una ulteriore parte di ossigeno viene diluita nella fase (n) riducendone l'elettronegatività, rende i magneti meno soggetti a corrosione intergrano.

Si pensa che il miglioramento di induzione residua sia dovuto all'aumento densità [24].

5.3 Aggiunta di nanopolveri di rame e di silice

L'aggiunta di disprosio e niobio aumenta il prodotto di energia del 9% ma è relativamente costosa ed aumenta il prezzo dei magneti del 6% circa. Alternative più economiche sono l'aggiunta di nanopolveri¹⁰ di rame o di silice che permettono un innalzamento del campo coercitivo a causa della riduzione delle dimensioni di grano.

5.3.1 Aggiunta di nanopolveri di rame

Il prodotto di energia massimo ottenibile con aggiunta di nanopolveri di rame è superiore di circa il 3% rispetto a quello di un magnete tradizionale, la quantità di doping ottimale è pari allo 0,1% del peso totale.

Fase	Nd [%]	Fe [%]	Cu [%]	O [%]
Principale (Φ)	12.09	87.91	0	0
Ricca in Nd (n)	40.31	25.94	0.34	33.41
Nd-Fe-Cu	29.08	67.85	3.07	0

Tabella 5.3.1.2 Composizione delle fasi in un magnete NdFeB con aggiunte di Cu

Durante la sinterizzazione le polveri di rame si liquefanno per prime a causa del loro alto rapporto superficie/massa¹¹, e successivamente si dissolvono nella fase ricca in neodimio appena questa diventa liquida, questo porta ad una distribuzione di rame uniforme nelle regioni intergranulari. La composizione delle fasi è riportata in tabella 5.3.1.2, come si può vedere il rame non viene inglobato nella fase ferromagnetica, e nella regione intergrano si formano composti a maggior concentrazione di Cu.

¹⁰ Polveri di dimensioni medie nel campo dei nanometri.

¹¹ Nel caso di polveri delle stesse dimensioni sarebbe il Nd a fondersi per primo visto che il suo punto di fusione è di 1021 °C contro i 1084 °C del rame.

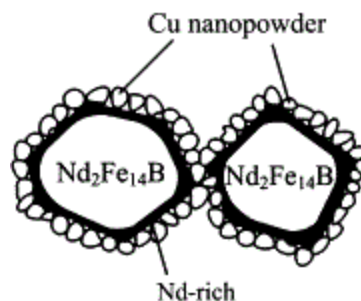


Fig. 5.3.1.3 Rappresentazione schematica della distribuzione delle polveri di rame nel compatto.

Il motivo della minore dimensione dei grani della fase (Φ) rispetto ad un magnete tradizionale, nonché della maggiore densità, è la tendenza delle nanopolveri a distribuirsi attorno ai grani della fase principale nei primi stadi del processo produttivo, come mostrato in Fig. 5.3.1.3; questo crea una regione di bordi di grano più uniforme che inibisce l'aumento di dimensione dei grani della fase ferromagnetica durante la ricottura [30].

Le minori dimensioni di grano e la migliore distribuzione della fase ricca in terre rare dimezzano i tassi di corrosione in ambiente marino [68].

	Cu (nanopolveri) [\$/kg]	SiO ₂ (nanopolveri) [\$/kg]	Dy [\$/kg]	Nb [\$/kg]
Prezzo	640	91	420	35

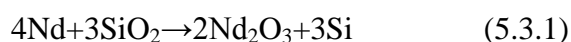
Tabella 5.3.1.4 Prezzo di alcuni materiali impiegati nel doping dei magneti NdFeB

Le nanopolveri di rame hanno un prezzo al chilogrammo superiore a quello del disprosio e del niobio, ma vista la modesta quantità di Cu richiesta, questo tipo di doping risulta più economico di quello con Dy e Nb e comporta aumento di prezzo dello 0,2% circa rispetto a un magnete puro, un aumento quindi di molto inferiore all'incremento del 6% dovuto all'aggiunta di Dy e Nb (tabella 5.3.1.4).

5.3.2 Aggiunta di nanopolveri di silice

L'aggiunta di SiO₂ aumenta l'induzione residua del 6% ed è molto economica: la quantità ottimale è dello 0,01% e il prezzo della silice è basso (tabella 5.3.1.4), tuttavia l'effetto sulla resistenza a corrosione è minore rispetto a quello degli altri elementi dopanti.

La silice si combina con il neodimio nella fase (n) secondo la reazione:



E quindi si concentra nella regione intergranulare per un processo chimico e non fisico come nel caso delle polveri di rame. L'ossigeno riduce l'elettronegatività della fase ricca in terre rare.

5.4 Aggiunta di gadolinio e cobalto

	Hot press [nm]	0.5 h [nm]	1 h [nm]	2 h [nm]	6h [nm]
NdFeB	100	230	330	460	600
Nd ₁₂ Dy ₂ Fe _{73,2} Co _{6,6} Ga _{0,6} B _{5,6}	60	210	300	390	550

Tabella 5.4.1 Dimensioni di grano dopo ricottura per diversi periodi.

Sia il Co che il Ga inibiscono il processo di crescita dei grani durante la sinterizzazione, a titolo di esempio in tabella 5.4.1 sono riportate le dimensioni di grano di un magnete addizionato rispetto ad uno puro dopo ricottura per diversi periodi. Il meccanismo che frena la crescita dei grani è la formazione di nuove fasi intergrano: Nd₁₆Fe₁₃Ga, Nd₃(Ga,Fe), Nd₅(Ga,Fe)₃, Nd(FeCo)₂ e Nd₃Co, il cobalto inoltre si sostituisce parzialmente al ferro nella fase matrice (Φ) [20].

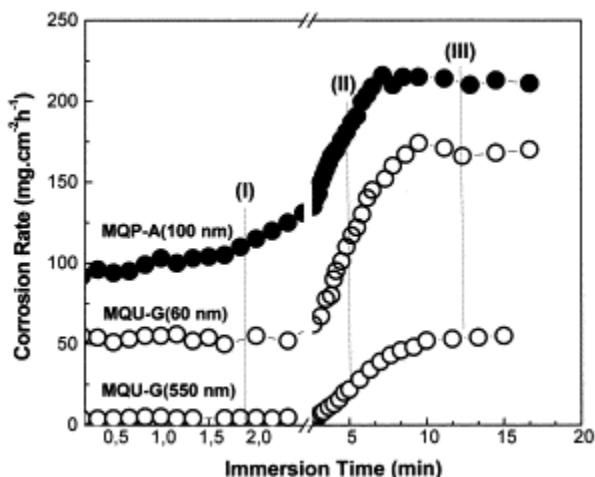


Fig. 5.4.2 Tasso di corrosione in funzione del tempo di magneti NdFeB (MQP-A) e NdGaFeCoB (MQU-G) in H₂SO₄ at 25 °C, polarizzazione ciclica.

In fig. 5.4.2 sono rappresentati I tassi di corrosione di magneti con e senza aggiunta di Co e Ga e di diverse dimensioni medie di grano, la dimensione di grano gioca un ruolo importante nella resistenza a corrosione, ma non è una soluzione applicabile visto che comporta anche una riduzione del campo coercitivo.

La resistenza a corrosione con aggiunta di cobalto e gadolinio diventa 2-4 volte maggiore grazie:

- alla minore differenza di potenziale elettrochimico tra le fasi.
- alla minore tendenza ad adsorbire idrogeno della fase principale.
- alla catalizzazione del processo di ricombinazione di idrogeno sulla superficie del magnete.

Indipendentemente dalla struttura la corrosione avviene in 3 stadi riconoscibili in fig. 5.4.2. Inizialmente (I) si ha la interazione galvanica tra fase (n) e (Φ), successivamente (II) il tasso di corrosione cresce rapidamente per l'instaurarsi del processo di corrosione preferenziale del neodimio e l'inizio del distacco dei grani della fase principale, infine (III) entrambi i meccanismi sono completamente avviati e il tasso di corrosione si stabilizza.

Capitolo 6

Rivestimenti

Il campo dei rivestimenti è quello in cui è stata fatta la maggior parte dei tentativi di protezione del NdFeB dalla corrosione in questi anni, questo perché risultano generalmente più efficaci dell'aggiunta di leganti. La placcatura, infatti, non solo impedisce il contatto degli agenti corrosivi con i magneti, ma tiene in sede i grani della fase principale nel caso la corrosione preferenziale si avvii comunque [17].

Queste tecniche sono ormai consolidate per la protezione di altri materiali e sono frutto di studi e ricerche miranti ad individuare la tecnica e del materiale più adatti al rivestimento. Attualmente la maggior parte dei produttori offre la possibilità di ricoprire i magneti con diversi tipi di rivestimento, i più popolari sono Ni, Ni-Ag, Zn, P, Zn-Cr, Cr¹² e polammidi (resine).

Negli ultimi anni si è lavorato soprattutto per realizzare investimenti adatti all'ambiente marino, visto l'interesse del mercato per gli alternatori per aerogeneratori.

Lo Zn è economico ma non offre una buona protezione in ambiente marino, per ottenere risultati soddisfacenti bisogna aggiungere al *film* biossido di titanio (Zn-TiO₂) e sovrapporre un secondo rivestimento in silice per tappare le porosità, si perde quindi il vantaggio economico e risultano più convenienti i rivestimenti in Ni [28].

6.1.1 Deposizione di vapore

Per deposizione di vapore generalmente si intende la deposizione di un film sottile della fase gassosa di un materiale su un substrato.

Esistono diversi metodi di deposizione: fisica (PVD), chimica (CVD) e spraying.

La PVD consiste nel far evaporare termicamente il metallo da depositare. Per evaporare del materiale da una fase condensata è necessario fornirgli del calore o energia sotto altra forma.

A seconda del metodo per fornire calore in PVD può essere suddiviso in:

- evaporazione termica;
- cannone elettronico, in cui un fascio di elettroni incide sul materiale, perdendo la sua energia riscalda localmente il materiale da evaporare;

¹² La cromatura è un rivestimento molto diffuso in svariati campi, ma si sta lentamente tentando di eliminarla a causa del suo alto impatto ambientale.

- Sputtering, in cui il materiale da depositare viene eroso da un plasma (alimentato a corrente continua o a radiofrequenza);
- Evaporazione ad arco, in cui l'evaporazione viene prodotta da una scarica elettrica diretta sul materiale;
- Pulsed laser deposition, in cui un laser ad alta potenza vaporizza il materiale dal target.

I vantaggi della PVD includono la deposizione di uno strato molto uniforme ed aderente, la possibilità di utilizzare una vasta gamma di metalli e leghe, e quello di essere una tecnologia pulita ed ecologicamente accettabile.

La CVD utilizza una reazione chimica per creare lo strato protettivo, il materiale da proteggere viene riscaldato e messo a contatto con i reagenti (gas). Il gas usato come vettore è generalmente idrogeno, o argon per i reagenti che richiedono un vettore inerte.

Nello spraying il materiale protettivo, che può essere sia un metallo che ceramica, viene fuso e spruzzato sulla superficie da coprire. Lo strato protettivo così ottenuto è generalmente più spesso rispetto a quelli ottenuti con i due metodi precedenti, e richiede inoltre un controllo di porosità a fine applicazione. Il materiale protettivo può essere fuso a fiamma o ad arco (plasma spraying), con la fusione ad arco è possibile raggiungere temperature più elevate e creare quindi uno strato più aderente. Il vantaggio di questo metodo consiste nel fatto che il materiale da rivestire non raggiunge temperature elevate come quelle dei due metodi precedenti, ed inoltre il calore speso nel processo è minore rispetto ai metodi PSD, visto che non è necessario far evaporare il materiale di rivestimento, ma solo liquefarlo.

6.1.2 Galvanostegia (Electroplating)

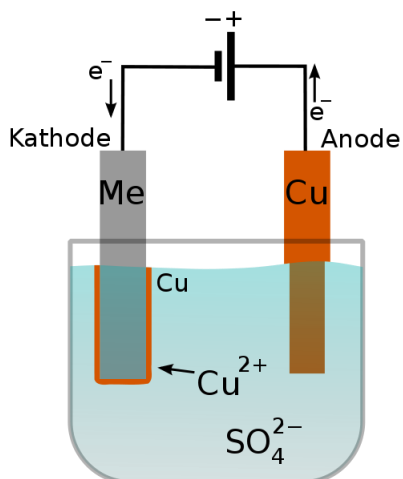


Fig. 6.1.2.1 esempio di placcatura con Rame tramite galvanostegia.

La galvanostegia, a cui spesso ci si riferisce semplicemente con placcatura, è una tecnica usata in ambito industriale che permette di ricoprire un metallo non prezioso con uno prezioso o più nobile (o passivabile) sfruttando la deposizione elettrolitica.

La deposizione del rivestimento viene ottenuta applicando una tensione continua tra due elettrodi immersi in un bagno galvanico, ovvero la soluzione acquosa di un sale del metallo da depositare; si genera così una corrente di ioni che aderiscono al metallo da ricoprire in maniera molto forte.

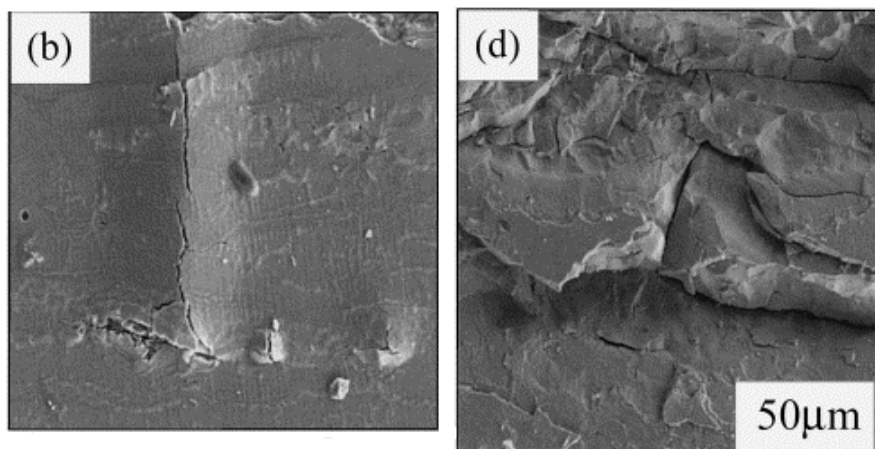


Fig. 6.1.2.2 Blistering da idrogeno in un magnete NdFeB.

Il segno della tensione da applicare dipende dal materiale di rivestimento, tuttavia nel caso dei magneti NdFeB non è possibile adottare una polarizzazione catodica. Sotto polarizzazione catodica l'idrogeno si accumula sulla fase (n) e genera rigonfiamenti e fratture [21] come quelle di fig. 6.1.2.2, questo fenomeno viene detto blistering da idrogeno. Il campo dei possibili elementi di rivestimento per le leghe al neodimio è quindi limitato.

6.1.3 Placcatura autocatalitica (Electroless Plating)

Come suggerisce il termine inglese in questo tipo di placcatura non si utilizza un campo elettrico per aiutare la deposizione, la produzione di ioni è garantita da un agente riduttore, acido o alcalino, presente all'interno del bagno galvanico.

Rispetto alla galvanostegia è possibile ottenere coperture meno porose e più uniformi, anche per forme da ricoprire complicate, il processo causa un assorbimento molto minore (fino ad $1/5^\circ$) di idrogeno da parte del materiale da ricoprire.

Gli utilizzi principali di questo processo sono i rivestimenti in nickel e fosforo, soprattutto in ambito petrolifero, vista la migliore bagnabilità delle placcature ottenute, e la possibilità di rivestire le valvole con maggiore efficienza.

6.1 rivestimenti nickel-fosforo

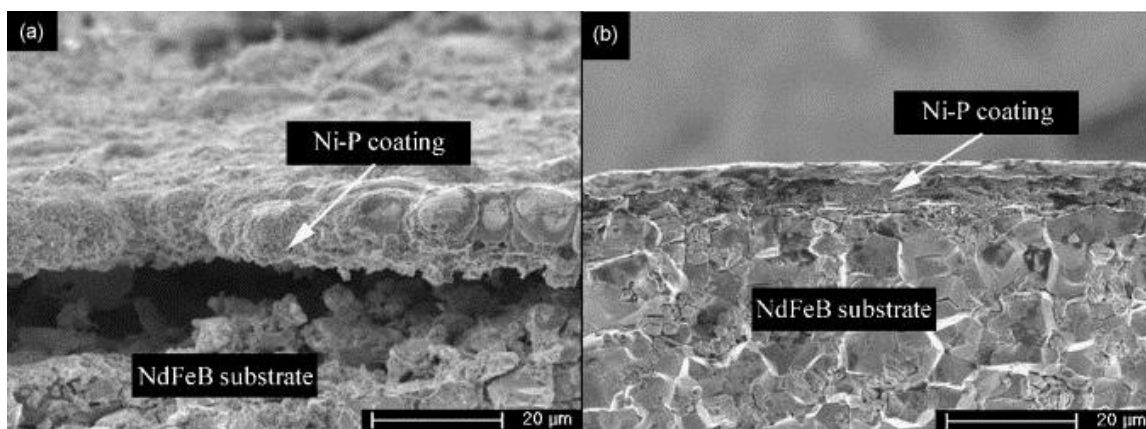


Fig. 6.1.1 Sezione di due magneti rivestiti in Ni-P per via autocatalitica, (a) senza ultrasuoni e (b) con ultrasuoni, 40 kHz 150W.

I rivestimenti Ni-P vengono ottenuti mediante placcatura autocatalitica, nel caso di leghe al neodimio non è possibile utilizzare agenti acidi, che dissolverebbero i magneti; inoltre i rivestimenti applicati tramite agenti alcalini non sono sufficientemente aderenti da garantire una buona resistenza a corrosione, è quindi necessario utilizzare una radiazione ultrasonica¹³ per catalizzare l'adesione del Ni-P sui magneti, fig. 6.1.3 [36].

La placcatura autocatalitica con Ni-P migliora la resistenza a corrosione di 5-6 volte.

¹³ Gli ultrasuoni aumentano la velocità degli ioni nella soluzione e aumentano la diffusibilità del bagno galvanico sul substrato, probabilmente per la continua rimozione delle impurità sulla superficie [70].

6.2 Rivestimento con nickel-biossido di titanio

Composizione e condizioni operative	Quantità
NiSO ₄ ·6H ₂ O	260 g L ⁻¹
NiCl ₂ ·6H ₂ O	42 g L ⁻¹
H ₃ BO ₃	36 g L ⁻¹
Nano-TiO ₂	8 g L ⁻¹
SDS	1.0 g L ⁻¹
Densità di corrente di picco (J_p)	2 A dm ⁻²
Frequenza degli impulsi	500 Hz
Duty cycle	30%
pH	4.1
Temperatura	50°C
Tempo di immersione	45 min

Tabella 6.2.1 Composizione del bagno di Watts e condizioni operative.

L'aggiunta di TiO₂ ai rivestimenti in Ni ne migliora ulteriormente la resistenza a corrosione, il biossido di titanio non permette la placcatura autocatalitica ed è necessario impiegare la galvanostegia ad impulsi. Il bagno galvanico è un *bagno di Watts*, composizione in tabella 6.2.1, e rientra nei *bagni rapidi di nichelatura opaca*.

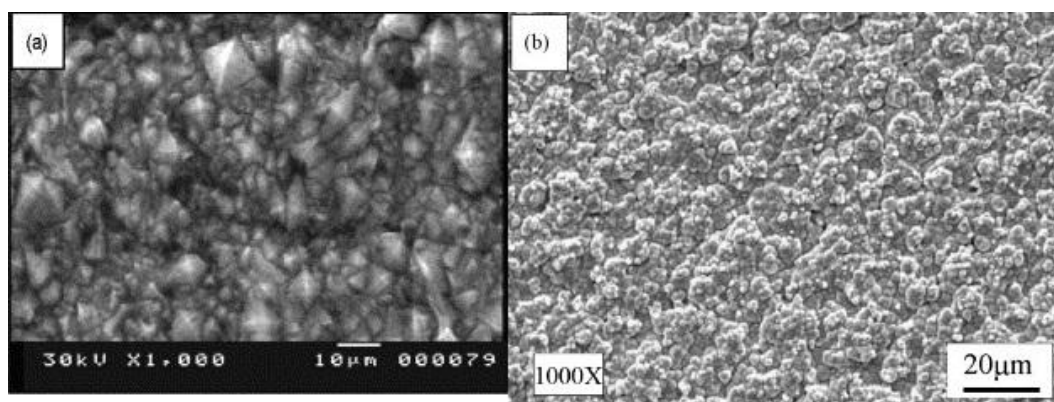


Fig. 6.2.2 Microstruttura di un rivestimento (a) al Ni, (b) al Ni-TiO₂.

Il nichel tende a depositarsi in strutture piramidali come quelle che si possono vedere in figura 6.2.2a, l'aggiunta di biossido di titanio inibisce il processo di crescita di grano e rende il rivestimento più uniforme, Figura 6.2.2b.

In figura 6.2.3 sono diagrammati i tassi di corrosione in funzione del tempo di immersione in ambiente marino per magneti NdFeB rivestiti e non: un magnete rivestito con Ni-TiO₂ si corrode 3 volte più lentamente di un magnete ricoperto con solo Ni, e 16 volte più lentamente di un magnete non trattato [23,29].

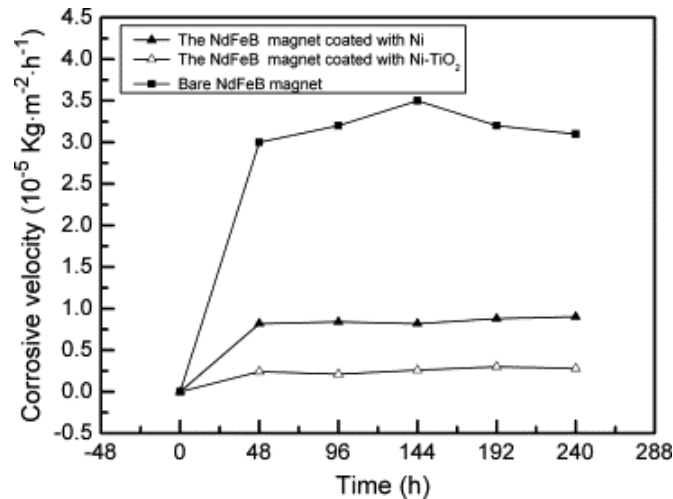


Fig. 6.2.3 Tassi di corrosione in funzione del tempo di immersione in ambiente marino per magneti NdFeB puri, rivestiti con Ni, e rivestiti con Ni-TiO₂.

Si pensa che l'aumento della resistenza a corrosione sia dovuto:

- alla minore porosità e maggiore uniformità del rivestimento dovuta alla minore dimensione di grano;
- alla maggiore resistenza a corrosione del rivestimento stesso vista l'inerzia delle particelle di TiO₂ inglobate nella matrice metallica di Ni;
- alla proprietà delle nanoparticelle di TiO₂ di depositarsi nei crateri di pitting e formare un film protettivo che rallenta il processo di corrosione.

Il rivestimento con Ni-TiO₂ è quindi un ottima protezione per i magneti al neodimio in ambiente marino e porta realisticamente la loro vita in tali condizioni oltre i 30 anni¹⁴, tuttavia non è adatto alle atmosfere ossidanti e ad alte temperature [71].

La placcatura con Ni-TiO₂ migliora inoltre la microdurezza¹⁵ e la resistenza ad abrasione delle leghe al neodimio.

¹⁴ Durata per cui viene generalmente garantito il funzionamento dei dispositivi in cui vengono impiegati i magneti.

¹⁵ Durezza Knoop, la scala di Knoop è un sistema di misurazione della durezza dei materiali, impiegato specialmente per materiali molto duri e fragili, per es. ceramica e vetro.

6.3 Fosfatazione

Il rivestimento con fosforo è economico e viene spesso applicato come pretrattamento per far aderire maggiormente coperture successive.

I magneti NdFeB vengono passivati¹⁶ col fosforo (per placcatura autocatalitica o per galvanostegia) in bagno di NaH_2PO_4 , si genera un *film* protettivo di fosfati (FePO_4 e NdPO_4) e ossidi di ferro (Fe_3O_4 - γ Fe_2O_3 e γ FeOOH) molto sottile (1 μm) che non incide sulle proprietà magnetiche; il rivestimento è quindi frutto di una reazione chimica, e non una semplice deposizione come nel caso del Ni.

A causa della porosità e disomogeneità delle superfici dei magneti, possono esserci regioni dove il rivestimento non copre pienamente il substrato se i tempi di immersione non sono sufficienti, questi punti non coperti sono i siti preferenziali da cui parte la corrosione pitting. I tempi di bagno necessari per la formazione di un *film* uniforme sono dell'ordine delle 24h nel caso di placcatura autocatalitica.

La fosfatazione aumenta la resistenza a corrosione in ambiente industriale di circa 4 volte, può essere resa più efficace dall'aggiunta di tungsteno o cerio¹⁷ [34], e rende più semplice l'applicazione di una successiva placcatura al nichel.

¹⁶ La passivazione è una reazione chimica che porta alla formazione di uno strato ossidato che aderisce perfettamente sulla superficie del pezzo a contatto con l'aria e che ne impedisce una successiva ossidazione, ostacolando al tempo stesso l'ulteriore propagarsi dello strato di ossido.

¹⁷ Dopo la fosfatazione i magneti possono essere placcati (autocataliticamente) con tungsteno per 72h o cerio per un ulteriore raddoppio della resistenza a corrosione [15, 18].

6.4 Rivestimenti ceramici: semi-nitruro di titanio

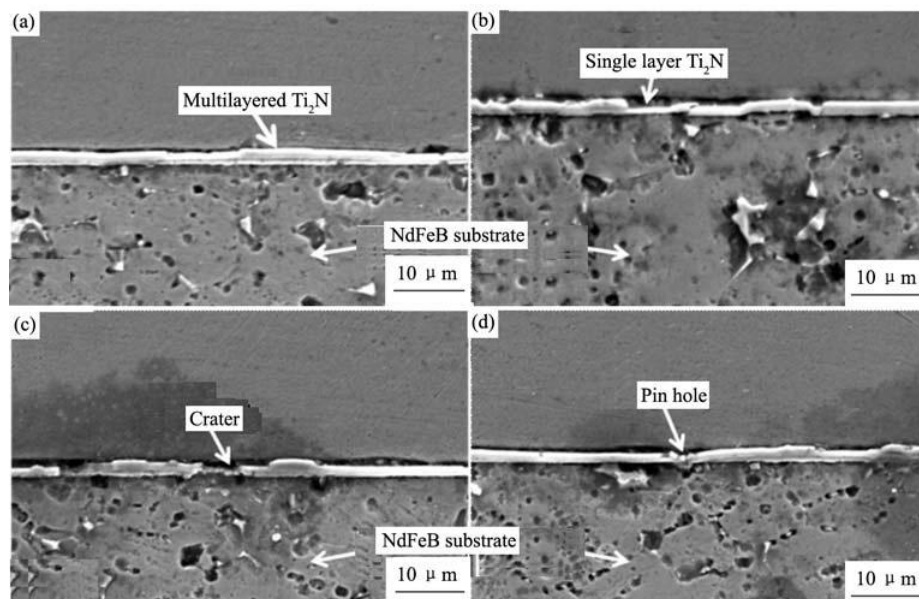


Fig. 6.4.1 Sezioni di magneti al NdFeB con rivestimento ceramico (a) a tre strati e (b) a singolo strato; (c) assottigliamenti e (d) discontinuità di una copertura a singolo strato.

I rivestimenti ceramici vengono depositati per PVD e generalmente in più strati (Figura 6.4.1.a). Nel caso di Ti_2N il titanio viene vaporizzato e accelerato da un campo elettrico in atmosfera di metano e azoto, questo processo genera un *film* aderente ma non molto uniforme (Figura 6.4.1.b), è quindi necessaria la deposizione di più strati per scongiurare la presenza di regioni non protette (Figura 6.4.1.c ,d).

Nel caso del magnete di Figura 6.4.1.a il rivestimento è stato depositato con tre cicli da 40 minuti l'uno.

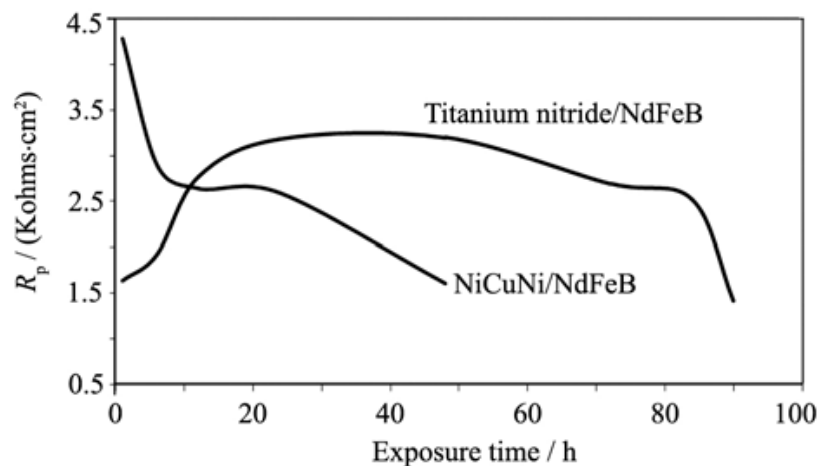


Fig. 6.4.2 Resistenza di polarizzazione in ambiente marino di magneti rivestiti in nichel e in ceramica a confronto.

In ambiente marino i rivestimenti ceramici risultano più efficaci di quelli al nichel visto il loro diverso comportamento nei confronti della corrosione: la resistenza di polarizzazione (R_p) dei rivestimenti ceramici, da cui dipende la corrente di corrosione e quindi il tasso di corrosione, resta pressoché costante fino alla rottura causata dal pitting dopo 90-100 ore di immersione (Figura 6.4.2), mentre la R_p dei rivestimenti al Ni, pur partendo da valori più elevati, ha un andamento decrescente e la rottura si verifica dopo 24-40 ore.

In altre parole, il tasso di corrosione di un magnete rivestito in Ti_2N è 3 volte minore di quello di un magnete rivestito in Ni. Anche questa ricopertura non intacca le proprietà magnetiche delle leghe NdFeB.

6.5 Rivestimento con resine: resine epossidiche e BMI

La maggior parte dei produttori offre la possibilità di rivestire i magneti con resine epossidiche, queste resine sono largamente impiegate nell'isolamento dei dispositivi elettrici, ma sono poco adatte alla protezione da corrosione in ambienti nocivi per i magneti.

Più interessante è il *Bismaleimide* (BMI), una resina della famiglia delle poliammidi, a cui appartengono nylon, kevlar e nomex. Il BMI è stato inventato negli anni '90 per applicazioni aerospaziali, è termoindurente come le resine epossidiche, ma ha una migliore stabilità termica e una minore tendenza all'assorbire vapore e condensa¹⁸, risulta tuttavia più duro e più fragile, rendendo la lavorazione più complicata. Dopo l'applicazione mediante spraying è necessario un ciclo di 12 h di asciugatura e riscaldamento a temperatura crescente da 60 a 200 °C per creare il reticolato, i tempi sono quindi doppi rispetto a quelli delle resine epossidiche.

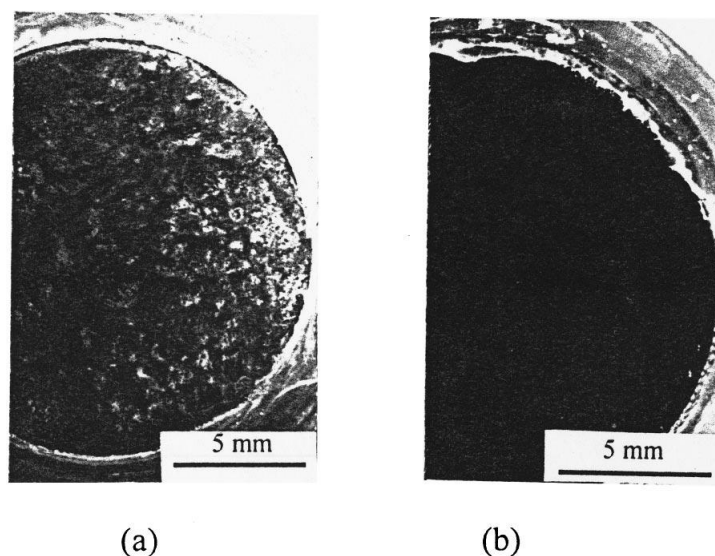


Figura 6.5.1 Magnete (a) con rivestimento in resina epossidica, (b) con rivestimento in BMI dopo l'immersione per 20 h in soluzione di test (ambiente marino).

¹⁸ Sia le resine epossidiche che il BMI hanno una struttura reticolata, questo è la causa sia della loro fragilità che della loro tendenza all'assorbire vapore.

Il tasso di corrosione in ambiente marino di una lega NdFeB rivestita con un *film* di 15 μm di BMI è 10 volte minore di quello di una lega ricoperta con un *film* di 20 μm di resina *epoxy* e 40 volte minore del tasso di un magnete non trattato (Figura 6.5.1). Il BMI offre inoltre una maggiore resistenza al graffio rispetto alle resine epossidiche [72].

6.6 Rivestimenti per magneti al samario-cobalto

Tutti i rivestimenti descritti per le leghe al neodimio possono essere applicati anche sulle leghe al samario, visti i campi di applicazione (ambienti ossidanti, alte temperature) vale la pena menzionare il rivestimento in biossido di titanio (TiO_2).

Elemento	Regione Intermedia (%)	Magnete non trattato (%)
Sm	9.529	13.104
Co	37.955	56.081
Cu	2.948	6.690
Fe	16.437	22.021
Ti	33.130	-

Tabella 6.6.1 Composizione (percentuali in peso) della regione intermedia di un magnete Sm-Co rivestito in TiO_2 e trattato con PPT a confronto con la composizione di un magnete non trattato.

I rivestimenti in TiO_2 vengono applicati per PVD con successivo trattamento al plasma (PPT¹⁹) per migliorarne l'aderenza, spessori tipici sono nell'ordine di 50 μm . Grazie al PPT tra rivestimento e substrato si forma una regione intermedia spessa circa 20 μm dove la microstruttura cambia a causa della grande quantità di Ti inglobata (Tabella 6.6.1) [43].

Il *film* di TiO_2 e la regione intermedia inibiscono l'ossidazione del magnete, dimezzando il tasso di corrosione.

¹⁹ Pulsed Plasma Treatment: dopo il rivestimento il materiale viene bombardato con gas ionizzati.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati esaminati i processi di corrosione dei magneti permanenti basati sulle terre rare in ambienti umido, marino, acido e industriale. Questi ambienti corrispondono a quelli dove i magneti vengono impiegati maggiormente.

La corrosione dei magneti permanenti è dovuta ad una commistione di cause, in alcuni casi non c'è corrispondenza tra risultati ottenuti con metodi di studio diversi.

Tutte le pubblicazioni trattate in questo lavoro di tesi esaminavano la corrosione prodotta mediante test accelerati di vario tipo, solitamente dopo l'immersione in una soluzione ad alta concentrazione di agenti corrosivi, oppure in autoclave nel caso di aria secca.

Le condizioni di test in generale erano quelle dettate da standard internazionali per le prove su materiali generici come *IEC 60068 -2-30:2005(E)*, test accelerato 12h + 12h, o standard cinesi come il GB/T 10125-1997.

Un solo gruppo di lavoro si è occupato di verificare la congruenza di questi test accelerati [52], Nessun produttore si è ancora occupato del tracciamento di curve di vita come ne esistono per gli isolanti solidi.

Le aggiunte di elementi dopanti nelle leghe al neodimio, sia per migliorarne la resistenza a corrosione che, soprattutto, per aumentarne la densità e le proprietà magnetiche sono ormai la norma. È difficile trovare un magnete commerciale al neodimio senza aggiunte di disprosio e alluminio.

La ricopertura viene invece applicata solo se richiesta espressamente dal cliente. Molti produttori propongono, tuttavia, magneti rivestiti al nichel tra i loro prodotti a magazzino.

Il Nd incide per l'80% sul costo delle materie prime, e il suo prezzo al kilogrammo è aumentato di 10 volte rispetto al 2002²⁰. Attualmente (novembre 2010) il neodimio puro viene venduto a 90 \$/kg. Nonostante questo i magneti NdFeB sono componenti economici rispetto ai dispositivi in cui vengono installati. L'interesse nell'aumento della loro aspettativa di vita è dovuto al fatto che in alcune applicazioni, come le turbine eoliche, la sostituzione non è semplice. Inoltre i trattamenti anticorrosione comportano un aumento di prezzo trascurabile a fronte di un prolungamento della vita di 5-6 volte.

L'aumento di prezzo del neodimio è dovuto all'aumento della domanda di magneti permanenti, ma anche alle politiche del governo cinese. Il 97% delle terre rare attualmente estratte nel mondo proviene dalla Cina. Nel 2009 il ministro dell'industria cinese ha proposto al

²⁰ Il prezzo del neodimio ha raggiunto un minimo storico nel 2002 quando la produzione della miniera di terre rare di Bayan Obo in Mongolia è arrivata a pieno regime, attualmente da Bayan Obo si estrae il 45% delle terre rare mondiali.

parlamento di bloccare completamente l'esportazione di alcune delle terre rare più pesanti come il terbio, l'eurobio e il disprosio, e di limitare l'esportazione delle rimanenti a 35'000 tonnellate/anno. Nel settembre di quest'anno la Cina ha effettivamente bloccato le esportazioni di tutte le terre rare verso il Giappone a seguito di tensioni diplomatiche.

Bibliografia

- [1] H.R. Madaah Hosseini, A. Dadoo, A. Dolati and A. Kianvash
A study on the corrosion behavior of the (Nd, MM)₂(Fe, Co, Ni)₁₄B-type sintered magnets
Journal of Alloys and Compounds 419 (2006) 337–341
- [2] B. M. Ma, D. Lee, B. Smith, S. Gaiffi, B. Owens, H. Bie, and G. W. Warren
Comparison of the Corrosion Behavior of Die-Upset and Sintered NdFeB Magnets
IEEE Transactions on Magnetics, VOL. 37, NO. 4, JULY 2001
- [3] M. Rada, S. Kardelky, I. Mazilu, A. Kirchner, A. Gebert, O. Gutfleisch, and L. Schultz
Corrosion Behavior of Polymer-Bonded NdFeB-Based Nanocrystalline Magnets
IEEE Transactions on Magnetics, VOL. 40, NO. 4, JULY 2004
- [4] Kardelky, S. ; Gebert, A. ; Gutfleisch, O. ; Handstein, A. ; Wyss, U. ; Schultz, L.
Corrosion behavior of Sm-Co-based permanent magnets in oxidizing environments
IEEE Transactions on Magnetics, VOL. 40, NO. 4, JULY 2004
- [5] I. Gurrappa
Corrosion characteristics of Nd-Fe-B permanent magnets in different environments
Corrosion Engineering, Science and Technology 2006 Vol 41 No1
- [6] M. Rada, A. Gebert, I. Mazilu, K. Khlopkov, O. Gutfleisch, L. Schultz, W. Rodewald
Corrosion studies on highly textured Nd–Fe–B sintered magnets
Journal of Alloys and Compounds 415 (2006) 111–120
- [7] I. Gurrappa
The corrosion behaviour of SmCo₅ permanent magnets in different environments
Material chemistry and Physics, Volume 78, Issue 3 - 28 February 2003, Pages 719-725
- [8] I. Costa, M.C.L. Oliveira, H.G. de Melo, R.N. Faria
The effect of the magnetic field on the corrosion behavior of Nd–Fe–B permanent magnets
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 278 (2004) 348–358
- [11] H.R. Madaah Hosseini, A. Kianvash, M. Seyyed Reihani, H. Yoozbashi Zadeh
Production of (Nd,MM)₂(Fe,Co,Ni)₁₄ B-type sintered magnets using a binary powder blending technique
Journal of Alloys and Compounds 298 (2000) 319–323
- [12] Yuem I., Cao A., Wang G. P., Liu Q.I, Zhang T., Zhang X., Luoy P., Zhang X.Y., Li Y. M.
Spark Plasma Sintering Nd-Fe-B Permanent Magnets with good all-around property
Proceedings of 19th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets & Their Applications

- [13] G. Hadjipanayis, J. Liu, A. Gabay, M. Marinescu
Current Status of Rare-Earth Permanent Magnet Research in USA
Proceedings of 19th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets & Their Applications
- [14] H. Takiishi, L.F.C.P. Lima, I. Costa, R.N. Faria
The influence of process parameters and alloy structure on the magnetic properties of NdDyFeBNb HD sintered magnets
Journal of Materials Processing Technology 152 (2004) 1–8
- [15] S.M. Tamborim Takeuchi, D.S. Azambuja, A.M. Saliba-Silva, I. Costa
Corrosion protection of NdFeB magnets by phosphating with tungstate incorporation
Surface & Coatings Technology 200 (2006) 6826–6831
- [16] R.N. Faria, H. Takiishi, A.R. M. Castro, L.F.C.P. Lima, I. Costa
Chemical microanalysis of rare-earth–transition metal–boron alloys and magnets using scanning electron microscopy
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 246 (2002) 351–359
- [17] A. Saliba-Silva, R.N. Faria, M.A. Baker, I. Costa
Improving the corrosion resistance of NdFeB magnets: an electrochemical and surface analytical study
Surface & Coatings Technology 185 (2004) 321–328
- [18] S.M. Tamborim Takeuchi, D.S. Azambuja, I. Costa
Cerium conversion layer for improving the corrosion resistance of phosphated NdFeB magnets
Surface & Coatings Technology 201 (2006) 3670–3675
- [19] M.C.L. Oliveira, H. Takiishi, R.N. Faria, I. Costa
The influence of ingot annealing on the corrosion resistance of a PrFeCoBNbP alloy
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) e43–e45
- [20] A.A. El-Moneim, A. Gebert, M. Uhlemann, O. Gutfleisch, L. Schultz
The influence of Co and Ga additions on the corrosion behavior of nanocrystalline NdFeB magnets
Corrosion Science 44 (2002) 1857–1874
- [21] A.A. El-Moneim, A. Gebert, F. Schneider, O. Gutfleisch, L. Schultz
Grain growth effects on the corrosion behavior of nanocrystalline NdFeB magnets
Corrosion Science 44 (2002) 1097–1112
- [22] Zheng Jingwu, Jiang Liqiang, Chen Qiaoling
Electrochemical Corrosion Behavior of Nd-Fe-B Sintered Magnets in Different Acid Solutions
Journal of Rare Earths, 24 (2006) 218 - 224

- [23] Song Lai-zhou, Yang Zhi-yong
Corrosion Resistance of Sintered NdFeB Permanent Magnet with Ni-P/TiO₂ Composite Film
Journal of Iron and Steel Research, International. 2009, 16(3): 89-94
- [24] Wenjian Mo, Lanting Zhang, Aidang Shan, Jiansheng Wu, Shan Aidang, Shen Liping
Microstructure and corrosion resistance of sintered NdFeB magnet modified by intergranular additions of MgO and ZnO
Journal of Rare Earths, Vol. 26, No. 2, Apr. 2008, p. 268
- [25] A.M. El-Aziz, A. Kirchner, O. Gutfleisch, A. Gebert, L. Schultz
Investigations of the corrosion behaviour of nanocrystalline Nd-Fe-B hot pressed magnets
Journal of Alloys and Compounds 311 (2000) 299–304
- [26] Wenjian Mo, Lanting Zhang, Aidang Shan, Lijun Cao, Jiansheng Wu, Matahiro Komuro
Improvement of magnetic properties and corrosion resistance of NdFeB magnets by intergranular addition of MgO
Journal of Alloys and Compounds 461 (2008) 351–354
- [27] Ji-Ming Hu, Xiang-Lian Liu, Jian-Qing Zhang, Chu-Nan Cao
Corrosion protection of Nd-Fe-B magnets by silanization
Progress in Organic Coatings 55 (2006) 388–392
- [28] Xiaokui Y, Qing Li, Shiyan Zhang, Fang Liu, Shaoyin Wang and Haixiao Zhang
Microstructure characteristic and excellent corrosion protection properties of sealed Zn-TiO₂ composite coating for sintered NdFeB magnet
Journal of Alloys and Compounds, Volume 495 Issue 1 - 9 April 2010, Pages 189-195.
- [29] Qing Li, Xiaokui Yang, Liang Zhang, Juping Wang, Bo Chen
Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-TiO₂ composite coating for sintered NdFeB magnet
Journal of Alloys and Compounds 482 (2009) 339–344
- [30] X.G. Cui, M. Yan, T. Y. Ma, L. Q. Yu
Effects of Cu nanopowders addition on magnetic properties and corrosion resistance of sintered Nd-Fe-B magnets
Physica B 403 (2008) 4182–4185
- [31] X.G. Cui, M. Yan, T. Y. Ma, W. Luo, S. J. Tu
Effect of SiO₂ nanopowders on magnetic properties and corrosion resistance of sintered Nd-Fe-B magnets
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321 (2009) 392–395

- [32] A. Ali, A. Ahmad, K. M. Deen
Multilayer ceramic coating for impeding corrosion of sintered NdFeB magnets
Journal of Rare Earths, Vol. 27, No. 6, Dec. 2009, p. 1003
- [33] A. Saliba-Silvaa, R.N. Fariaa, M.A. Bakerb, I. Costa
Improving the corrosion resistance of NdFeB magnets: an electrochemical and surface analytical study
Surface & Coatings Technology 185 (2004) 321–328
- [34] S.M. Tamborim Takeuchi, D.S. Azambuja, I. Costa
Cerium conversion layer for improving the corrosion resistance of phosphated NdFeB magnets
Surface & Coatings Technology 201 (2006) 3670–3675
- [35] A.A. El-Moneim
Passivity and its breakdown of sintered NdFeB-based magnets in chloride containing solution
Corrosion Science 46 (2004) 2517–2532
- [36] M. Yan, H.G. Ying, T.Y. Ma
Preparation of coatings with high adhesion strength and high corrosion resistance on sintered Nd–Fe–B magnets through electroless plating
Materials Chemistry and Physics 113 (2009) 764–767
- [37] Gaolin Yan, P.J. McGuinness, J.P.G. Farr, I.R. Harris
Environmental degradation of NdFeB magnets
Journal of Alloys and Compounds 478 (2009) 188–192
- [38] Marcin A. Malika, Pawel J. Kulesza, Grazyna Pawlowska
Surface analysis with scanning electrochemical microscopy in the feedback mode: Monitoring of reactivity and pitting precursor sites on the Nd–Fe–B-type magnet
Electrochimica Acta 54 (2009) 5537–5543
- [39] Khalid A. Ahmad, James L. Drummond, Thomas Graber, Ellen BeGole
Magnetic strength and corrosion of rare earth magnets
American Association of Orthodontists. 2006
- [40] R. Sueptitz, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz
Corrosion, passivation and breakdown of passivity of neodymium
Corrosion Science 52 (2010) 886–891
- [41] L.Q. Yu, Y.H. Wen, M. Yan
Effects of Dy and Nb on the magnetic properties and corrosion resistance of sintered NdFeB
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 283 (2004) 353–356

- [42] Witold Szmaja
Studies of the domain structure of anisotropic sintered SmCo₅ permanent magnets
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 311 (2007) 469–480
- [43] Hovda O. M., Hovda V. O., Chebotarev V., Garkusha I. E., Leonov S., Onischenko i.v, Tereshin V. I., Tortika O. S.
Effect of Pulsed Plasma Treatment on Structure and corrosion Behavior of Sm-Co and Nd-Fe-B Magnets
Proceedings of 19th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets & Their Applications
- [44] M. Yan, H.G. Ying, T.Y. Ma
Preparation of coatings with high adhesion strength and high corrosion resistance on sintered Nd-Fe-B magnets through electroless plating
Materials Chemistry and Physics 113 (2009) 764–767
- [45] Yasuyuki Nunoko, Toshiaki Ohtsuka , Takeshi Sakamoto
Passivation oxide film on Nd-Fe-B permanent magnets in borate buffer solution by ellipsometry
Corrosion Science 49 (2007) 4005–4014
- [46] I. Guarrapa
Corrosion studies related to suitability of permanent magnets for biomedical applications.
Materials Characterization 48 (2002) 63– 70
- [47] L. Schultz, A.M. El-Aziz, G. Barkleit, K. Mummert
Corrosion behaviour of Nd-Fe-B permanent magnetic alloys
Materials Science and Engineering A267 (1999) 307–313
- [48] A.A. El-Moneim, A. Gerbert
Electrochemical characterization of galvanically coupled single phases and nanocrystalline NdFeB-based magnets in NaCl solutions
Journal of Applied Electrochemistry 33: 795–805, 2003
- [49] V. De Pauw, D. Lemarchand, J.J. Malandain
A structural and kinetic study of the oxidation of the intermetallic Sm_z(Fe,Co)₁₇ compound for permanent magnets
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 172 (1997) 269 276
- [50] A. A. Lukin, S. Szymura, Yu. M. Rabinovich, H. Bala, A.A. Zhuravlyev
Hydrogen Embrittlement Failure of (Sm,Dy,Gd)Co₅ Permanent Magnets
Engineering Failure Analysis, Vol. 5, No. 4

- [51] J.J. Ni, T.Y. Ma, Y.R. Wu, M. Yan
Effect of post-sintering annealing on microstructure and coercivity of Al₈₅Cu₁₅ added Nd-Fe-B sintered magnets
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322 (2010) 3710–3713
- [52] Waldemar Kaszuwara, Marcin Leonowicz
Long-term corrosion tests on Nd-Fe-B sintered magnets
Materials Letters 40 (1999) 18–22
- [53] Paul Mitchell
Corrosion Protection of NdFeB Magnets
IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 26, No. 5, September 1990
- [54] Gaolin Yan, P.J. McGuinness, J.P.G. Farr, I.R. Harris
Environmental degradation of NdFeB magnets
Journal of Alloys and Compounds Volume 478, Issues 1-2, 10 June 2009, Pages 188-192
- [55] K. Sugimoto, T. Sohoma, T. Minowa
Japan Metal Society Fall Meeting, (1987), p. 604
- [56] L. Schultz, A.M. El-Aziz, G. Barkleit, K. Mummert
Corrosion behaviour of Nd-Fe-B permanent magnetic alloys
Materials Science and Engineering A267 (1999) 307–313
- [57] E.Y.L. Yiu, D.T.S. Fang, F.C.S. Chu, T.W. Chow
Corrosion resistance of iron-platinum magnets
Journal of Dentistry (2004) 32, 423–429
- [59] S. Kardelky, A. Gebert, O. Gutfleisch, V. Hoffmann, L. Schultz
Prediction of the oxidation behaviour of Sm-Co-based magnets
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 290–291 (2005) 1226–1229
- [60] W.M. Pragnell, H.E. Evans, A.J. Williams
The oxidation kinetics of SmCo alloys
Journal of Alloys and Compounds 473 (2009) 389–393
- [61] W. M. Pragnell, A. J. Williams, H. E. Evans
The oxidation of SmCo magnets
Journal of Applied Physics Vol 103, 07 (2008)
- [62] A. Gebert, S. Roth, R. Gopalan, A.A. Kundig, L. Schultz
Corrosion behaviour of FePt-based bulk magnets in artificial saliva solution
Journal of Alloys and Compounds 436 (2007) 309–312
- [63] I. Skulj, A.P. Douvalis, I.R. Harris
Characterisation of oxidation products of modified Nd-Fe-B type magnets
Journal of Alloys and Compounds 407 (2006) 304–313

- [65] M. Zakotnik, I.R. Harris, A.J. Williams
Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets
Journal of Alloys and Compounds 469 (2009) 314–321
- [66] A. Kianvash, R.S. Mottram, I.R. Harris
Densification of a Nd₁₃Fe₇₈NbCoB₇-type sintered magnet by (Nd, Dy)-hydride additions using a powder blending technique
Journal of Alloys and Compounds 287 (1999) 206–214
- [67] H. R. Madaah Hosseini, A. Kianvash, M. Seyyed Reihani and H. Yoozbashi Zadeh
Production of (Nd,MM)₂(Fe,Co,Ni)₁₄B-type sintered magnets using a binary powder blending technique
Journal of Alloys and Compounds 298 (2000) 319–323
- [68] X.G. Cui, M. Yan, T.Y. Ma, L.Q. Yu
Effects of Cu nanopowders addition on magnetic properties and corrosion resistance of sintered Nd–Fe–B magnets
Physica B 403 (2008) 4182–4185
- [70] Leigh C. Hagenson, L. K. Doraiswamy
Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system
Chemical Engineering Science, Vol. 53, No. 1, pp. 131–148, 1998
- [71] A. Walton, J.D. Speight, A.J. Williams, I.R. Harris
A zinc coating method for Nd–Fe–B magnets
Journal of Alloys and Compounds 306 (2000) 253–261
- [72] F. T. Cheng, H. C. Man, W. M. Chan, C. W. Cheng, and W. O. Chan
Corrosion protection of Nd–Fe–B magnets by bismaleimide coating
Journal of Applied Physics, Volume 85, No. 8 15 April 1999
- [73] K. J. Strnat
Modern Permanent Magnets for Applications in Electro-Technology
Proceedings of the IEEE, Volume 78, Number 6, June 1990
- [74] L. Lemaitre, M. Moors, A. P. Van Peteghem
The estimation of the charge transfer resistance by graphical analysis of inclined semicircular complex impedance diagrams
Journal of Applied Electrochemistry 13 (1983) 803–806
- [75] Andrzej Lasia
Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications
Département de chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, J1K 2R1

riferimenti dal sito:

<http://corrosion-doctors.org>