

7ª COTEQ

CONFERÊNCIA SOBRE
TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS09-12/SETEMBRO
2003

FLORIANÓPOLIS • SANTA CATARINA



Revisata
OK

COTEQ135_03 (a)

ESTUDOS DO EFEITO DE TEMPO DE IMERSÃO E ACIDEZ EM FOSFATAÇÕES DE ÍMÃS NdFeB

Adonis M.Saliba-Silva¹, Isolda Costa²

PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA
DO IPEN
DEVOLVER NO BALCÃO DE
EMPRÉSTIMO

Copyright 2003, 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos

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

Abstract

NdFeB magnets are widely employed in the electro-electronic industry. These magnets are highly vulnerable to corrosion. Phosphating is a technological process for protection of this kind of material. However it should provide protection for all phases in their microstructure, mainly the Nd rich phase and the magnetic ϕ -phase. These phases display quite dissimilar electrochemical behavior and the Nd-rich phase is much more prone to corrosion than the magnetic phase (ϕ). Galvanic cells are established between the two phases in contact that leads to preferential corrosion of the Nd-rich phase. Phosphating should be carried out in such a way to protect homogeneously the whole magnet surface. In this work, a 10g/L NaH_2PO_4 solution was used for phosphating by immersion of NdFeB magnets. The effect of time (2 h to 250 h) and solution pH (2 to 4.6) on phosphating was monitored by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Results obtained in mildly corrosive media indicated the phosphating solution pH range and the phosphating time related to better corrosion performance of phosphated magnets. The results revealed an unusual process comparatively to the industrial phosphating treatments commonly used for ferrous materials.

¹ PhD, M.Met, M.Sc – Laboratório de Ligas Especiais (CCL) IPEN/CNEN (SP)

² PhD, MSc – Laboratório de Corrosão - IPEN/CNEN (SP)

9485

Resumo

Os ímãs NdFeB são materiais muito utilizados presentemente na indústria eletro-eletrônica. Esses ímãs são altamente susceptíveis à corrosão em meios usuais de operação. A fosfatação é uma possibilidade tecnológica de proteção para esses ímãs, mas deve considerar a estrutura complexa destes ímãs, constituída de múltiplas fases (fase rica Nd e fase- ϕ). O comportamento eletroquímico destas duas fases é significativamente diferente. A fase rica em Nd é mais propensa à corrosão do que a fase majoritária ϕ e um par galvânico é formado entre essas duas fases em contacto causando o ataque preferencial da fase rica em Nd. A fosfatação deveria ser realizada de forma a cobrir homogeneamente toda a superfície do ímã. Nesse trabalho, uma solução de 10g/L NaH_2PO_4 , foi usada para fosfatação por imersão de ímãs de NdFeB. O efeito do tempo (de 2 h a 250 h) e do pH da solução (entre 2 e 4,6) na fosfatação do ímã foi monitorado através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Resultados obtidos para os ímãs fosfatados em soluções levemente corrosivas indicaram as faixas de pH e tempo de imersão mais adequados para obtenção de ímãs com melhor resistência à corrosão. O processo de fosfatação dos ímãs de NdFeB é bem diferenciado em comparação aos tratamentos de fosfatação industriais comumente usados para materiais ferrosos.

Palavras-chave:

Ímãs de NdFeB, fosfatação, proteção anticorrosiva

Introdução

A indústria eletro-eletrônica utiliza intensamente os ímãs de NdFeB, pois estes permitem a miniaturização de muitas máquinas elétricas devido a seu potente campo magnético. No entanto, esses ímãs são altamente susceptíveis à corrosão em meios usuais de operação. Uma dupla proteção, formada por camada de conversão seguida de uma cobertura epóxi é, portanto, desejável. A fosfatação, no entanto, para esses ímãs deve conviver com situações complexas, como uma estrutura bifásica, cujas fases apresentam comportamento eletroquímico muito diferenciado. Nos ímãs de NdFeB há uma fase rica em Nd que é muito mais susceptível à corrosão do que a fase majoritária e rica em Fe (fase ϕ). Forma-se normalmente um par galvânico entre essas duas fases e a fase minoritária, rica em Nd, atua como região anódica. Isso implica em que a camada de fosfato produzida deve ser protetora para a superfície do ímã como um todo [1-7].

Nesse trabalho, avalia-se a evolução do processo de fosfatação [8], já descrito parcialmente em trabalhos anteriores [9,10], para ímã de NdFeB produzido por metalurgia do pó, em soluções de NaH_2PO_4 com diversos pHs, através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Experimental

Foram utilizadas amostras de ímã comercial de NdFeB (Crumax), fabricado por metalurgia do pó, cuja composição química é dada na tabela 1:

*Tabela 1 - Composição química (% em peso) do ímã NdFeB
(fornecido pela Crucible Metals Co., EUA)*

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

Ímãs de NdFeB com área plana circular de $1,23 \text{ cm}^2$ foram embutidos em resina epóxi de cura a frio, após contato elétrico com fio de cobre ter sido estabelecido em uma das fases do ímã. A superfície para ensaio foi lixada com papel de carbeto de silício até acabamento de granulometria #1000. Com a finalidade de se investigar as melhores condições para fosfatação dos ímãs NdFeB, variou-se o pH da solução de fosfatação. Inicialmente foi investigado o efeito do tempo de fosfatação, utilizando a solução $10 \text{ g/L NaH}_2\text{PO}_4$ sem ajuste de pH (pH 4,6). Em seguida foram preparadas soluções com pHs ajustados para 3,2 e pH 2,0, com adição de ácido sulfúrico, e a fosfatação nestes meios foi estudada. O processo de pH 4,6 e 3,2 a fosfatação foi monitorada por meio de EIE em função do tempo de fosfatação até 250 horas. Na solução mais ácida (pH=2), os tempos de fosfatação avaliados foram de até 25 horas.

Resultados

Efeito do tempo de imersão

A formação da camada de conversão em solução $10 \text{ g/L NaH}_2\text{PO}_4$ (pH 4,6) foi monitorada em intervalos variáveis de tempo, através de EIE, conforme mostrado na Figura 1. Pode-se notar um aumento significativo da impedância com o tempo de imersão, evidenciando o efeito positivo do tempo de fosfatação na camada de conversão. Os diagramas de Nyquist a altas frequências (inserto na Figura 1) mostram que em baixos tempos de imersão (2 horas) a constante de tempo a altas frequências não é facilmente distinguida. Com o aumento do tempo de imersão evoluiu-se gradativamente para duas constantes de tempo bem definidas, as quais tornam-se cada vez mais distintas e afastadas, mostrando uma melhor diferenciação na cinética dos dois processos. Isso é facilmente visualizado no diagrama de Bode (-ângulo de fase versus $\log f$). Nota-se, nesse diagrama, que a separação das duas constantes de tempo se torna mais evidente a partir de 6 horas de imersão, e os picos relacionados com cada uma delas, ficam cada vez mais distintos com o aumento no tempo de imersão. É possível verificar também que o ângulo de fase, em baixas frequências, torna-se cada vez maior com o tempo de imersão, indicando um comportamento mais capacitivo, isto é, um aumento na dificuldade dos processos faradâicos. Observa-se também que o módulo de impedância $|Z|$ na frequência de 10 mHz , $|Z|_{10\text{mHz}}$, aumenta à medida que o tempo de fosfatação aumenta. Os valores de $|Z|_{10\text{mHz}}$ foram de cerca de $20 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ após 2 horas e aproximadamente $50 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, após 250 horas de fosfatação.

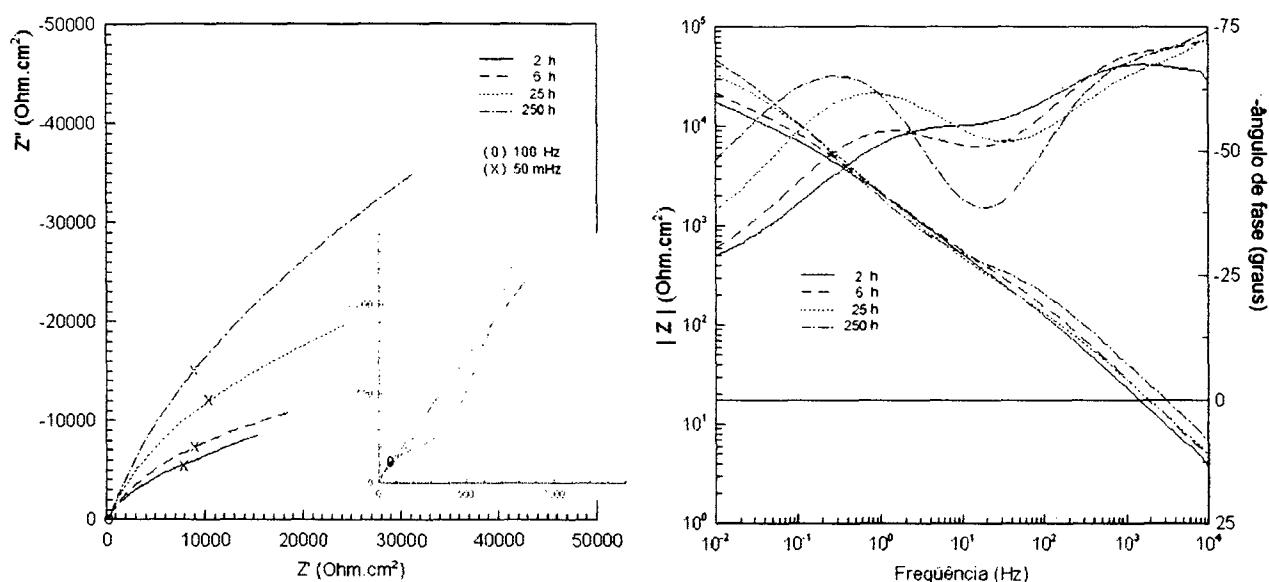


Figura 1: Resultados de EIE em função do tempo de imersão do ímã em 10 g/L NaH_2PO_4 (temperatura: $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$; pH 4,6).

Efeito do pH

A faixa de pH escolhida inicialmente para se avaliar o efeito do pH da solução de fosfatação sobre o comportamento eletroquímico do ímã, correspondeu àquela utilizada na fosfatação comercial de materiais ferrosos (pH < 3,2). As Figura 2 e 3 apresentam os resultados de EIE para o ímã em soluções de pH 3,2 e de pH 2,0, respectivamente. Em solução de pH 3,2, os diagramas de Nyquist são semelhantes aos obtidos em solução de pH 4,6. Nota-se nos diagramas de Bode um aumento nos ângulos de fase nas baixas frequências com o tempo de fosfatação, indicando um aumento na dificuldade dos processos de transferência de carga, provavelmente devido à melhoria das características da camada de fosfato para tempos maiores de tratamento. Na solução de pH 3,2, os valores de $|Z|_{10\text{mHz}}$ aumentaram continuamente com o tempo, atingindo, após 250 horas, cerca de $55 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, isto é, ligeiramente superior ao obtido em meio de pH 4,6.

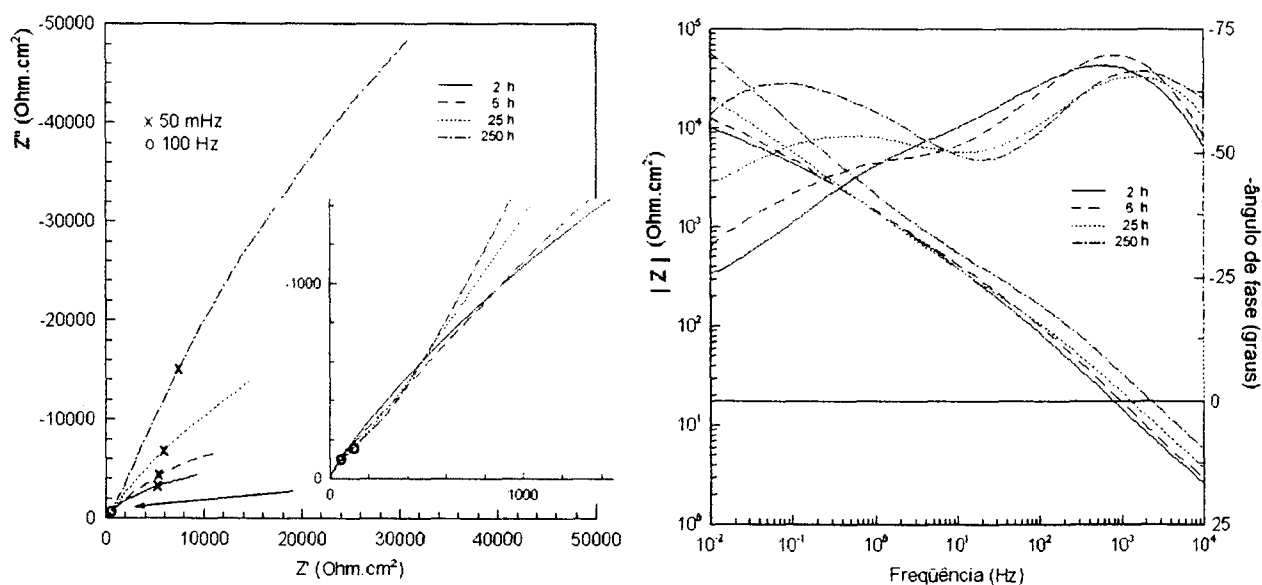


Figura 2: Resultados de EIE em função do tempo de imersão do ímã em 10 g/L NaH_2PO_4 (temperatura: $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$; pH = 3,2; agente de acidulação: H_2SO_4).

A fosfatação em meio de pH 2,0 teve menor duração, uma vez que para tempos maiores que 25 horas, ocorria o aparecimento de muitas manchas de coloração esbranquiçada sobre toda superfície do ímã. Estes resultados indicaram a maior agressividade desta solução para o ímã, em relação às outras duas soluções utilizadas, de pH mais elevado (4,6 e 3,2).

Os diagramas de Nyquist (Figura 3) revelam dois arcos achatados que interagem, cujas impedâncias aumentam com o tempo de imersão, e o início de um arco indutivo em baixas frequências. Esse fenômeno a baixas frequências pode ser atribuído à adsorção de gases na superfície do ímã, devido provavelmente aos altos teores de H_2 , causados pela alta acidez do meio e à alta agressividade deste meio para o ímã.

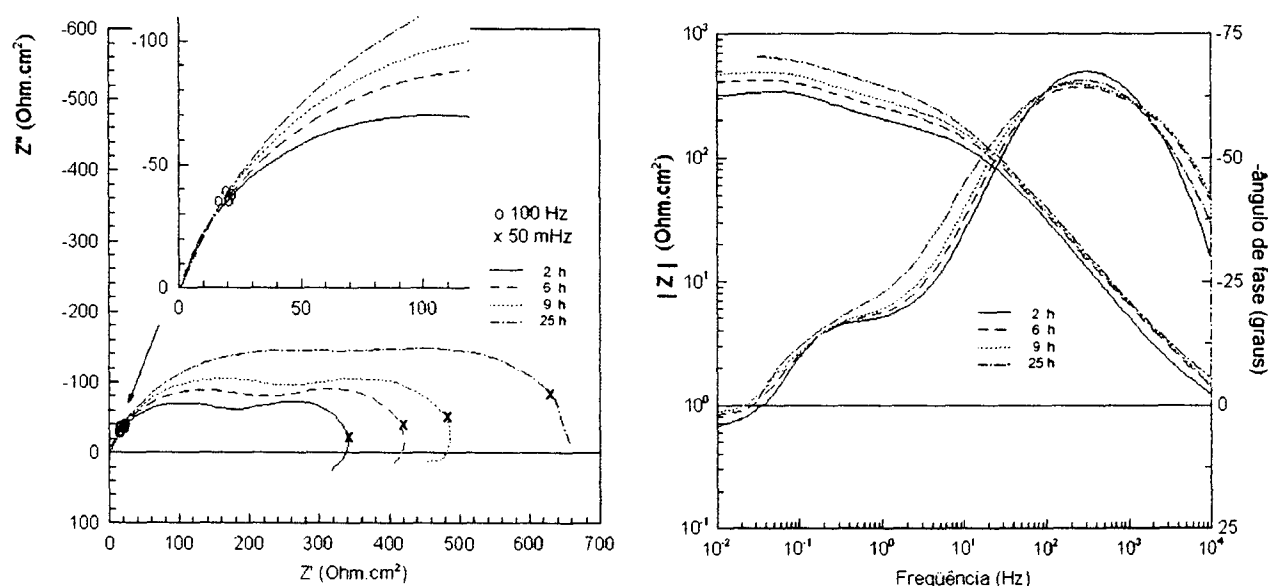


Figura 3: Resultados de EIE em função do tempo de imersão do ímã em 10 g/L NaH_2PO_4 (temperatura: $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$; pH = 2,0 agente de acidulação: H_2SO_4).

Como pode-se notar no diagrama de Bode, $|Z|$ versus $\log(f)$, não há um grande aumento no valor de $|Z|$ com o tempo de imersão. Após cerca de 25 horas de imersão, obtém-se um valor aproximado de $700 \Omega \cdot \text{cm}^2$, isto é, cerca de 60 vezes inferior ao obtido na solução de fosfatação de pH 4,6. A segunda constante de tempo, a baixas frequências, apresenta um pico com uma defasagem máxima de 15° . Estes resultados mostram que esta solução foi muito agressiva, não sendo a mais indicada para formação de fosfatos protetores sobre o ímã.

Superfície após fosfatação

O processo de fosfatação deixa uma camada de fosfato da ordem de $1 \mu\text{m}$ ou inferior, que foi analisada por Espectroscopia Auger [8,10] e, portanto, imperceptível visualmente. Os ensaios de EIE mostram a evolução desse processo. A micrografia da Figura 4 (MEV) mostra o efeito da fosfatação na superfície do ímã indicando que esta causa um ataque corrosivo da superfície deixando com um aspecto mais rugoso após fosfatação.

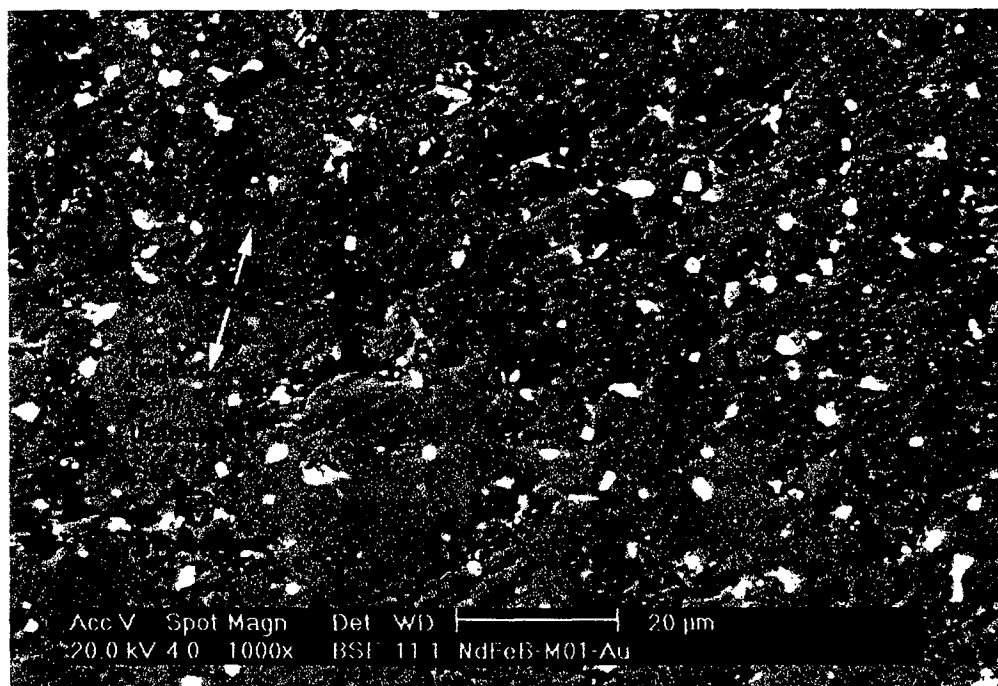


Figura 4: Micrografia obtida por MEV de ímã NdFeB após fosfatação, revelando duas áreas, uma fosfatada e mais rugosa e outra sem tratamento (mais lisa).

Avaliação da resistência à corrosão do ímã fosfatado

Para análise do efeito do tempo de fosfatação na solução de 10g/L NaH_2PO_4 (pH 3,8) escolheu-se dois tempos de fosfatação à temperatura ambiente (4 h e 18 h), e o comportamento eletroquímico de ímãs fosfatados durante estes dois tempos foi estudada em solução 0,01mol/L Na_2SO_4 , por meio de EIE. Os resultados são mostrados na Figura 5.

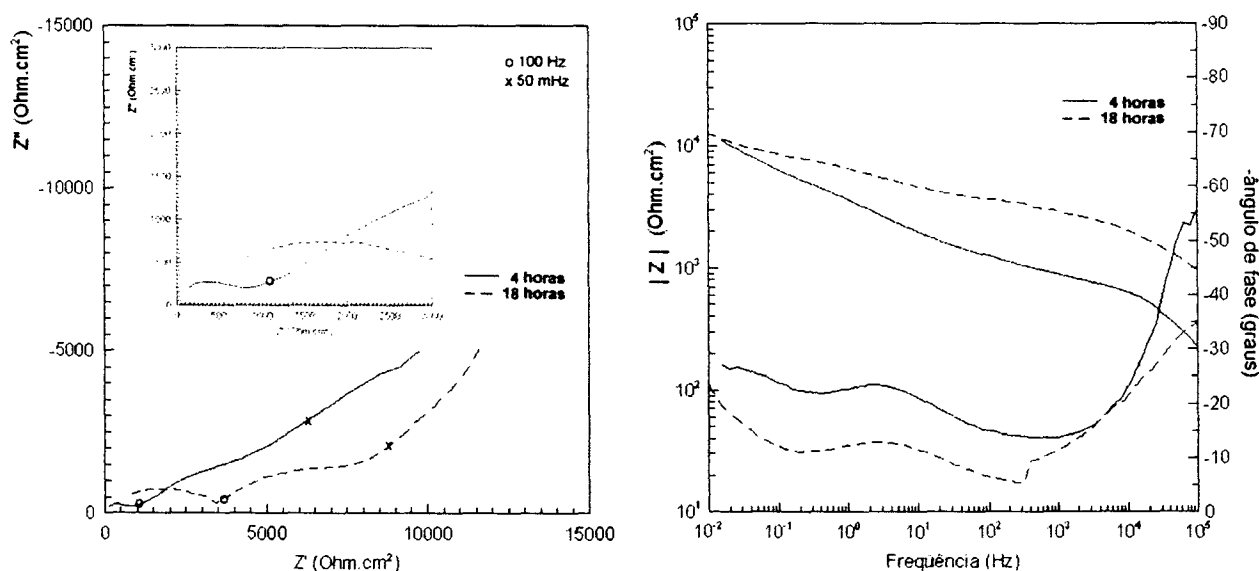


Figura 5: Resultados de EIE para ímãs de NdFeB fosfatados em solução 10 g/L NaH_2PO_4 , por 4 h e 18 h. Solução de ensaio: 0,01 mol/L Na_2SO_4 .

A resistência do ímã com camada de conversão desenvolvida por fosfatação durante 24 h, em soluções de pH 3,8 e 4,2, com pH ajustado pela adição de H_3PO_4 , à temperatura ambiente,

também foi investigada em solução 0,01 mol/L Na_2SO_4 por EIE e os resultados são mostrados na Figura 6.

Os resultados mostraram uma maior resistência dos processos de transferência de carga associada ao ímã fosfatado em solução de pH 3,8, provavelmente devido às melhores características de proteção da camada de conversão formada nesta solução. A necessidade de se manter um ataque corrosivo inicial homogêneo, tanto na fase rica em Nd, quanto na fase ϕ , juntamente com a tendência à formação de $\text{Nd}(\text{OH})_3$ em soluções de pH acima de 3,5, o que é prejudicial à fosfatação, indicam que soluções em uma faixa de pH entre 3,8 e 4,0 devem ser usada para a fosfatação de ímãs de NdFeB.

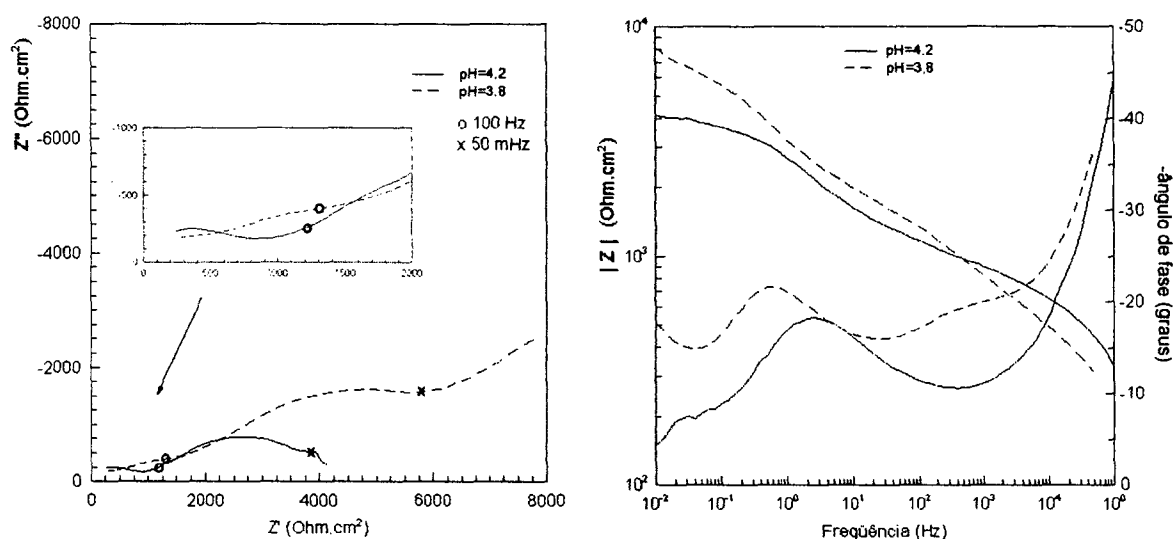


Figura 6: Diagramas de Nyquist de ímãs de NdFeB em solução 0,01 mol/L Na_2SO_4 , após fosfatação durante 24 horas em soluções 10g/L NaH_2PO_4 (acidulação H_3PO_4) com pH 3,8 e 4,2. (pHs das soluções de fosfatação são indicados na figura).

Análise de Resultados e Conclusões

A formação da camada de conversão por fosfatação sobre os ímãs NdFeB usados neste estudo ocorre de forma gradual. A evolução dessa camada com o tempo de fosfatação pode ser monitorada por métodos indiretos, tais como EIE. Análise da superfície por MEV mostra indiretamente a evidência de uma superfície fosfatada, revelando um aumento de rugosidade na superfície do material, causado pelo ataque da superfície nos estágios iniciais de fosfatação.

Para soluções com pH maior que 3, os resultados de EIE indicam o crescimento da camada de conversão com o aumento do tempo de imersão. Estes resultados são facilmente observados nos diagramas de $|Z|$ versus tempo. Sugere-se, portanto, que em soluções de fosfatação com pH na faixa entre 3 e 4,6, ocorre a nucleação e o crescimento continuado da camada de conversão com o tempo de imersão. Em ensaios relatados anteriormente [8], a melhor condição de fosfatação foi associada a uma solução de pH 3,8 (figuras 4 e 5).

A consequência da formação e crescimento da camada de conversão é o fechamento gradual dos poros e, conseqüentemente, aumento na resistência à transferência de carga nas regiões ativas

eletroquimicamente, isto é, diminuição da cinética das reações de transferência de carga. À medida que essa reação se torna mais lenta, há um aumento no caráter capacitivo, o que é evidenciado pelo deslocamento do pico de ângulo de fase da constante de tempo a baixas frequências para posições mais elevadas com o aumento do tempo. Este pico aparece gradativamente em menores frequências (menor cinética) à medida que o tempo aumenta.

Referências

- [1] E.D. Dickens Jr., A.M. Mazany, *J. Appl. Phys.* 67 (9), (1990), p. 4613.
- [2] H. Bala, G. Palowska, S. Szymura, V.V. Sergeev, Y.M Rabinovich, *J. Magn. Mater.*, 87 (1990), p. 1255.
- [3] A.S. Kim, F.E. Camp, E. J. Dulis, *IEEE Trans. MAG*, 26, (5) (1990), p. 1936.
- [4] P. Tenaud, F. Vial, M. Sagawa, *IEEE Trans. MAG*, 26, (5) (1990), p. 1930.
- [5] J. Jacobson,,A. Kim, *J. Appl. Phys.* 61 (8) (1987), p. 3763.
- [6] A.S. Kim, J., *Appl. Phys.* 64 (1991), p. 5571.
- [7] I.Costa, I. J. Sayeg, R. N. Faria, *IEEE Trans. Magn. MAG.*, 33 (5), (1997), 3907.
- [8] A.M Saliba-Silva, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2001.
- [9] A.M. Saliba-Silva, I. Costa, *Key Engineering Materials*, Vols. 189-191 (2001) 363-368.
- [10] A.M. Saliba-Silva, H.G. Melo, M.A. Baker, A.M. Brown, I. Costa, *Materials Science Forum*, Vols. 416-418 (2003) 54-59.

IPEN/CNEN-SP
BIBLIOTECA
"TEREZINE ARANTES FERRAZ"

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

AUTOR(ES) DO TRABALHO:
Adonis Saliba-Silva, Isolda Costa

LOTAÇÃO: CCTM

RAMAL: 9359

TIPO DE REGISTRO:

art. / periód.:
cap. de livro

<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>

Publ. IPEN
Art. conf

<input type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/>

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

<input type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/>

TITULO DO TRABALHO:
ESTUDOS DO EFEITO DE TEMPO DE IMERSÃO E ACIDEZ EM FOSFATAÇÕES
DE ÍMÃS Nd-Fe-B.

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

7A COTEQ

9 A 12 Setembro de 2003 - Florianópolis- Santa Catarina

PALAVRAS CHAVES PARA IDENTIFICAR O TRABALHO:

Ímãs de Nd-Fe-B, Fosfatação, proteção anticorrosiva

ASSINATURA: _____

DATA: 10/12/2003