



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO**

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE  
FOSFATAÇÃO PARA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA  
EM ÍMÃS NdFeB**

**ADONIS MARCELO SALIBA SILVA**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

**Orientadora: Dra. Isolda Costa**

**São Paulo**

**2001**

## AGRADECIMENTOS

*À minha orientadora, Dra. Isolda Costa, por sua dedicação e empenho em me orientar nesse estudo científico, bem como, pelo seu apoio, confiança e incentivo durante a execução deste trabalho.*

*Ao IPEN/CNEN – SP, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pelas condições materiais e, também, pelo suporte de ensino e pesquisa aos seus servidores, incentivando-os no progresso acadêmico e profissional.*

*Ao Curso de Pós-graduação do IPEN pelo dedicado trabalho da corpo docente e de secretaria.*

*Ao Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM), em especial aos Laboratórios de Corrosão pela oportunidade de realizar este trabalho e utilizar os seus laboratórios.*

*Ao Centro de Combustíveis Nucleares (CCN), pelo apoio da chefia e de seus integrantes, meus colegas, não só pelo suporte material, mas também pela presteza em me disponibilizar tempo e ambiente para confeccionar essa tese.*

*Aos doutores da Universidade de Surrey (Inglaterra) que me auxiliaram muito nos trabalhos de análise microestrutural: Dr. Mark Baker, Dr. John Watts.*

*Algumas pessoas são dignas de meu agradecimento pessoal, por terem me ajudado a viabilizar esse trabalho, seja pelo apoio técnico, científico, metodológico, seja pelo apoio amistoso e incentivador: Olandir Vercino Correa, Hercílio Gomes de Melo, Vicene Alonso Rodriguez, Michelangelo Durazzo, Marcelo Linardi, Lalgudi Ramanathan, Rubens Nunes de Faria Jr., Clarice Terui Kunioishi, Luzinete Pereira Barbosa, Enéas Batista de Oliveira, Aristeu Florêncio da Silva, José Vicente Pereira, Ilson Carlos Martins, Ivo Oliveira de Jesus, Elita Urano Frajndlich, Walter Pereira, José Antônio Batista Souza, Gilberto Hage Marcondes, Izildinha Queiroz, Cristina Oscrovani Leandro, Davilson Gomes da Silva, Felipe Ferrufino, Fernando Salles de Oliveira, Gláucia Regina Tanzillo Santos, Roberto Marques de Lima, Mara Cristina Lopes de Oliveira, Victor Silva de Oliveira Santos, Marcos Crivellaro, Lorenzo de Michelli, Celso Vieira de Moraes, Nildemar Ferreira, René Ramos de Oliveira, André Ricardo da Silva e a todos aqueles os quais não citei e que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho fosse realizado.*

## Dedicatória

À minha mãe e  
ao meu pai  
(*in memoriam*)

*que souberam me ensinar  
os primeiros elementos de ciência.*

E ao meu futuro neto ou neta  
*a quem pretendo falar de ciência.*

## Resumo

### **Desenvolvimento de um processo de fosfatação para proteção anticorrosiva em ímãs NdFeB**

**Adonis Marcelo Saliba Silva**

Ímãs NdFeB são materiais importantes para se obter melhor eficiência energética em equipamentos elétricos, mas são comprovadamente pouco resistentes à corrosão. Nesse trabalho estudou-se um processo de fosfatação para proteção anticorrosiva de ímãs sinterizados de NdFeB. A fosfatação é geralmente usada como pré-tratamento para aplicação dos revestimentos protetores. Este tratamento visa aumentar a resistência à corrosão nas áreas de defeito do revestimento além de aumentar a aderência entre o revestimento e o substrato. Utilizando ímã comercial do tipo NdFeB, fabricado por metalurgia do pó, e com base em resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica, avaliou-se o efeito dos seguintes parâmetros no processo de fosfatação: tempo de fosfatação, pH da solução de fosfatação, polarização anódica e adição de molibdato como agente co-participante no processo de fosfatação.

Os resultados mostraram aumento significativo da resistência à corrosão do ímã NdFeB fosfatado nas seguintes condições: concentração na faixa de 10-20g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , pH entre 3 e 4,6, solução acidulada preferencialmente com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e temperatura ambiente ( $20 \pm 1$ )°C. Melhores resistências à corrosão, para a camada de conversão formada, foram obtidas em solução de pH igual a 3,8. Tempos de fosfatação no mínimo de 4 horas proporcionaram camadas com resistência à corrosão de 10 a 20 vezes maior do que a superfície do ímã não fosfatado. Essa proteção pode aumentar para tempos maiores de fosfatação. A polarização anódica, na faixa de potenciais entre +200 e +400 mV<sub>ECS</sub>, acelerou a formação da camada de conversão. Resultados indicaram interação preferencial do molibdato, na solução de fosfatação, com fase rica em Nd.

Além da inovação tecnológica desenvolvida neste trabalho para proteção anticorrosiva dos ímãs NdFeB, duas metodologias para facilitar análises eletroquímicas foram também introduzidas: escolha de amostras com comportamento eletroquímico similar baseado na densidade de corrente, desenvolvida após 200 s de polarização anódica constante; e avaliação da proteção anticorrosiva das camadas de conversão por monitoramento da evolução de bolhas de gás durante o processo de corrosão em meio ácido.

## Abstract

### Development of a phosphating process for corrosion protection in NdFeB magnets

Adonis Marcelo Saliba Silva

NdFeB magnets are important materials, which produce better energy efficiency in electrical devices, but they are rather vulnerable to corrosion. In this study, a phosphating treatment for protection against corrosion of NdFeB magnets has been investigated.

Phosphating is generally used as a pretreatment in the application of protective coatings. This treatment increases the corrosion resistance in defective areas of the coating as well as improves the adhesion between coating and substrate.

A commercial NdFeB magnet produced by powder metallurgy has been used and the effect of the following parameters on phosphating was studied: time of phosphating; pH of phosphating solution; anodic polarization and molybdate addition to the phosphating solution.

The results showed a significant increase in the corrosion resistance of magnets phosphated in a solution concentrated between 10-20 g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , pH in the range of 3 to 4.6, acidulated preferably with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  at room temperature ( $20 \pm 1$ )°C. Conversion coatings formed at solutions of pH 3.8 showed better corrosion resistance. Phosphating times longer than 4 hours increased the magnet corrosion resistance 10 to 20 times. This resistance improves with higher immersion times. Anodic polarization of the magnet in the range 200-400 mV<sub>SCE</sub> accelerated phosphating. Results indicated that molybdate interacts preferentially with Nd rich phase of the magnet.

In addition to the newly developed technology in this work for NdFeB corrosion protection, two methodologies have been introduced to facilitate electrochemical analyses: selection of samples of similar electrochemical behavior, based on the current density after 200s of constant anodic polarization; and evaluation of the corrosion protection provided by conversion coatings by monitoring of gas evolution during corrosion in acid solution.

## **Disvolviĝo de fosfatiĝa proceso por korodprotektado de NdFeB-aj magnetoj**

**Adonis Marcelo Saliba Silva**

NdFeB-aj magnetoj estas gravaj materialoj por atingi energio-efikecon en elektromaŝinoj, tamen ili estas tendencaj al korodo. En tiu studo, oni esploras fosfatiĝan traktadon por korodprotektiĝo de NdFeB-aj magnetoj.

Fosfatiĝo estas ĝenerale uzata kiel kemia traktado antaŭ apliko de posta protektokovrado. La fosfatiĝa proceso plibonigas la korodreziston en difektitaj regionoj de eksteraj kovraĵoj, aldone, ĝi helpas en adhero de plie aplikita kovraĵo al la metala substrato.

Komerca NdFeB-a magneto, produktita per pulvormetalurgio, estis uzita kaj oni esploris, dum fosfatiĝa proceso, la efikojn de la jenaj parametroj: fosfatiĝa tempodaŭro, pH de la fosfatiĝa solvaĵo, anoda polarizado kaj aldono de molibdato al la fosfatiĝa solvaĵo.

La rezultoj montris, ke okazas signifa kresko en korodrezisto de la fosfatiĝintaj magnetoj en solvaĵo, kies koncentriĝo estas inter 10-20 g/L  $N_2PO_4$ , pH en la intervalo de 3 al 4,6, acidiĝo prefere farita de  $H_3PO_4$  kaj je media temperaturo ( $20 \pm 1$ )°C. Konversiaj kovrotavoliĝoj, kiuj estas formitaj en solvaĵoj kun pH 3,8 montris pli bonan korodreziston. Fosfatiĝaj tempoj, dum minimume 4 horoj, pligrandigis de 10 ĝis 20 fojoj la korodreziston de la magneto. Tiu protektopovo povas kreskiĝi kun pli longaj mergotempoj. Anodpolarizado de la magneto en la intervalo de 200 ĝis 400 mV<sub>SKE</sub> akcelas la fosfatiĝon. Rezultoj indikas, ke la ĉeesto de molibdato en solvaĵo interagas prefere kun la Nd-riĉa fazo de la magneto.

Krom la nove disvolvita teknologio por korodprotekti la NdFeB-ajn magnetojn, du metodologioj, por helpi elektrokemian analizadon, estis ankaŭ enkondukitaj: elektado de specimenoj kun similaj elektrokemiaj sintenoj, bazite sur la kurentdenseco post 200 sekundoj da konstanta anodpolarizado; taksado de korodprotekto, rezulte de konversia kovraĵo, per kontrolado de gasa evoluĝo dum korodado en acida solvaĵo.

# Sumário

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>II</b>
<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>III</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>IV</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>V</b>
<b>RESUMO [ESPERANTO]</b> .....	<b>VI</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>VII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1-1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>2-1</b>
<b>3. ÍMÃS PERMANENTES À BASE DE NDFEB</b> .....	<b>3-1</b>
3.1    DESCOBERTA E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA NDFEB .....	3-1
3.2    PROPRIEDADES DA LIGA .....	3-2
3.3    PARÂMETROS OPERACIONAIS DOS ÍMÃS NDFEB .....	3-5
3.3.1 <i>Propriedades magnéticas</i> .....	3-5
3.3.2 <i>Propriedades físicas</i> .....	3-6
<b>4. ESTADO DA ARTE SOBRE O COMPORTAMENTO DE CORROSÃO E OXIDAÇÃO DE ÍMÃS NDFEB</b> .....	<b>4-1</b>
4.1    PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DOS ÍMÃS NDFEB .....	4-3
4.1.1 <i>Alteração na composição da liga</i> .....	4-3
4.1.2 <i>Proteções da superfície</i> .....	4-4
<b>5. FOSFATAÇÃO</b> .....	<b>5-1</b>
5.1    TIPOS DE FOSFATOS FORMADOS .....	5-1
5.2    TEORIA GERAL DA FOSFATAÇÃO .....	5-2
5.2.1 <i>Banho fosfatante</i> .....	5-2
5.2.2 <i>Ataque do metal - primeira fase da fosfatação</i> .....	5-3
5.2.2.1    Ataque pelo ácido fosfórico.....	5-5
5.2.2.2    Efeito da temperatura na formação do fosfato.....	5-7

5.2.2.3	Fosfatação na presença de ácido fosfórico e ácido bórico.....	5-7
5.2.2.4	Solubilidade e precipitação do fosfato de Nd.....	5-8
5.2.3	<i>Aceleração - segundo estágio da fosfatação</i> .....	5-8
5.2.4	<i>Cinética da fosfatação</i> .....	5-9
5.2.4.1	Camada inicial de fosfatação.....	5-9
5.2.4.2	Camada de fosfato cristalino .....	5-10
5.2.5	<i>Utilização do molibdato na fosfatação</i> .....	5-11
<b>6.</b>	<b>ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) EM ANÁLISE DE CAMADA QUÍMICA DE CONVERSÃO .....</b>	<b>6-1</b>
6.1	CONCEITOS FUNDAMENTAIS .....	6-2
6.1.1	<i>A técnica</i> .....	6-4
6.1.2	<i>Um processo corrosivo</i> .....	6-7
6.1.3	<i>Depressão do semicírculo de Nyquist</i> .....	6-11
6.1.4	<i>Controle por difusão</i> .....	6-12
6.1.5	<i>Indutância</i> .....	6-13
6.2	EIE ENVOLVENDO REVESTIMENTOS E CAMADA DE CONVERSÃO.....	6-13
6.2.1	<i>Análise comparativa de EIE para camada de conversão</i> .....	6-15
6.2.2	<i>Impedância em eletrodos porosos</i> .....	6-16
<b>7.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>7-1</b>
7.1	MATERIAIS .....	7-1
7.1.1	<i>O ímã NdFeB estudado</i> .....	7-1
7.1.2	<i>Preparação das amostras</i> .....	7-2
7.1.3	<i>Seleção das amostras</i> .....	7-2
7.1.4	<i>Soluções de fosfatação</i> .....	7-4
7.1.4.1	Projeto de Experimento – elementos da solução de fosfatação.....	7-5
7.1.4.2	Soluções de fosfatação empregadas .....	7-7
7.1.5	<i>Soluções utilizadas nos ensaios de corrosão</i> .....	7-8
7.2	MÉTODOS .....	7-9
7.2.1	<i>Arranjo experimental dos ensaios eletroquímicos</i> .....	7-9
7.2.2	<i>Levantamento das curvas de polarização</i> .....	7-10
7.2.3	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)</i> .....	7-10
7.2.4	<i>Análise microestrutural e química</i> .....	7-10

<b>8.</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>8-1</b>
8.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO ÍMÃ.....	8-1
8.1.1	<i>Caracterização da microestrutura e microanálise do ímã por MEV/EDS</i> .	8-1
8.1.2	<i>Microestrutura do ímã</i> .....	8-6
8.1.3	<i>Características eletroquímicas do ímã</i> .....	8-7
8.2	ESTUDO PRELIMINAR DO PROCESSO DE FOSFATAÇÃO .....	8-9
8.2.1	<i>Efeito do tempo de imersão</i> .....	8-9
8.2.2	<i>Efeito do pH</i> .....	8-10
8.2.3	<i>Avaliação da resistência da camada de conversão formada</i> .....	8-12
8.2.4	<i>Efeito do agente de acidulação</i> .....	8-13
8.2.5	<i>Fosfatação em solução alcalina</i> .....	8-14
8.3	FOSFATAÇÃO COM A SOLUÇÃO A .....	8-15
8.3.1	<i>Efeito da temperatura</i> .....	8-15
8.3.2	<i>Efeito do tempo de imersão</i> .....	8-17
8.3.3	<i>Avaliação do comportamento de corrosão do ímã fosfatado</i> .....	8-18
8.3.4	<i>Efeito da polarização</i> .....	8-21
8.4	FOSFATAÇÃO COM A SOLUÇÃO B.....	8-24
8.4.1	<i>Efeito da temperatura</i> .....	8-25
8.4.2	<i>Efeito do tempo de imersão</i> .....	8-26
8.4.3	<i>Avaliação do comportamento de corrosão do ímã fosfatado</i> .....	8-28
8.5	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DA CAMADA DE CONVERSÃO .....	8-30
8.5.1	<i>Auger/EDS/MEV da camada de conversão</i> .....	8-30
8.5.2	<i>Microanálise EDS de camadas de conversão em meio com molibdato</i> ....	8-34
8.5.3	<i>Auger/EDS/MEV da camada de conversão em solução alcalina</i> .....	8-35
<b>9.</b>	<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>9-1</b>
<b>10.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>10-1</b>
10.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	10-3
<b>11.</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>11-1</b>
11.1	ANEXO 1: GRÁFICOS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO EM SOLUÇÕES UTILIZADAS PARA AVALIAR A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE ÍMÃS FOSFATADOS. ....	11-2

11.2	ANEXO 2: MONITORAMENTO DE NUCLEAÇÃO, CRESCIMENTO E EVOLUÇÃO DE BOLHAS DE GÁS DURANTE CORROSÃO DE ÍMÃS NDFEB EM MEIO ÁCIDO. ....	11-3
11.3	ANEXO 3: MONITORAMENTO DO DESENVOLVIMENTO DE CORROSÃO EM ÍMÃS NDFEB SUBMETIDOS AO ENSAIO DE NÉVOA SALINA (ASTM B-117), ATRAVÉS DE APLICAÇÃO DIGITAL DE FILTROS DE CORES.....	11-8
11.4	ANEXO 4: ESPECTROSCOPIA AUGER (AES).....	11-10
<b>12.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>12-1</b>

# 1. Introdução

A economia mundial busca o uso eficiente de energia. A utilização de ímãs permanentes de alta energia pode levar a uma significativa melhoria de eficiência e desempenho, tanto em motores industriais, quanto em máquinas elétricas de pequeno porte. Os ímãs à base de NdFeB têm sido utilizados amplamente em projetos de máquinas elétricas, pois trazem vantagens técnicas, tais como, alto torque de rotação, eficiência melhorada e melhor resposta dinâmica com relação a projetos com outros tipos de ímã. Tais fatores estão intrinsecamente associados a menores volumes e pesos dos equipamentos produzidos. Os ímãs de NdFeB têm, presentemente, um custo adequado, facilitando seu uso mais generalizado, e, desta forma, contribuindo significativamente para uma melhor utilização de energia elétrica [1-3].

Historicamente, os ímãs permanentes evoluíram dos aços alto-carbono, passando pela liga Alnico (anos 30), ligas SmCo (final dos anos 60), chegando-se aos ímãs NdFeB (anos 80). Os ímãs permanentes de NdFeB já atingiram um estágio significativo de desenvolvimento tecnológico e comercial, desde quando foram descobertos em 1983. Inicialmente desenvolviam um produto de energia máximo de 30 MGOe, mas, a partir de 1993, níveis da ordem de 54 MGOe foram conseguidos[4]. Devido ao fato dos ímãs a base de NdFeB apresentarem melhores propriedades magnéticas, há uma crescente substituição dos ímãs de SmCo. Além disso, os ímãs de NdFeB com pequenas adições de Co são mais baratos que os de SmCo, uma vez que o samário é um elemento raro e caro.

As ligas de NdFeB são preparadas, normalmente, em forno de indução a vácuo. Uma das principais rotas de produção é a metalurgia do pó. A densidade deve ser maior que 95%. Microestruturalmente é composto de duas fases principais: a fase  $\varphi$  e a fase intergranular rica em Nd. A fase  $\varphi$  ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) apresenta-se em maior proporção sendo a fase magnética. Nos contornos de grão dessa fase é que se localiza a fase rica em Nd.

Em termos de resistência à corrosão, os ímãs NdFeB são comprovadamente pouco resistentes [5]. A fase rica em Nd é mais ativa eletroquimicamente e o seu ataque preferencial pode levar à desagregação da estrutura cristalina do ímã, eventualmente ocorrendo o destacamento da fase  $\varphi$  [6,7]. Esse tipo de ímã, além de apresentar baixa resistência à corrosão em

meios aquosos, também tem maiores instabilidades a altas temperaturas devido à maior facilidade de oxidação em comparação aos ímãs a base de SmCo[8].

Uma das maneiras de se aumentar a resistência à corrosão de ímãs NdFeB é pela aplicação de revestimentos protetores. Esses revestimentos podem ser orgânicos, inorgânicos ou metálicos. Nesse trabalho, um tratamento de fosfatação para melhoria da resistência à corrosão de ímãs NdFeB foi investigado. Este tratamento deve aumentar a resistência à corrosão nas eventuais áreas de defeito de revestimentos orgânicos, bem como, aumentar a aderência entre o revestimento e o substrato.

A fosfatação [9,10] é um dos métodos utilizados para a proteção primária e para auxiliar na aderência de revestimentos orgânicos e poliméricos sobre materiais ferrosos. Este processo é relativamente rápido e de baixo custo operacional. A literatura fornece uma série de informações sobre fosfatação de materiais ferrosos, mas pouco foi publicado sobre a fosfatação de ímãs NdFeB [11, 13].

Trabalhos preliminares, realizados no laboratório de corrosão do IPEN, mostraram que a fosfatação comercial de materiais ferrosos é inadequada [12] para a formação de uma camada de conversão com boas características de resistência à corrosão em ímãs NdFeB sinterizados. Este trabalho procurou desenvolver um processo apropriado de fosfatação para estes materiais.

## 2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram:

1. *Estudar uma metodologia de fosfatação de ímãs NdFeB como tratamento anticorrosivo, buscando-se melhores condições químicas e físico-químicas para o banho de fosfatação.*
2. *Investigar o efeito do tempo de imersão no crescimento da camada de conversão durante fosfatação.*
3. *Investigar a resistência à corrosão desse revestimento de conversão.*

Esses objetivos se justificam para esse trabalho de tese, devido aos seguintes fatos relevantes:

- As informações encontradas na literatura sobre fosfatação e conversão química, são genéricas para os diversos metais, principalmente os ferrosos. Todavia, não foram encontradas publicações sobre a utilização da prática tradicional de fosfatação com ímãs NdFeB para melhoria da resistência à corrosão destes materiais. Trabalhos preliminares, realizados no laboratório de corrosão do IPEN em parceria com uma empresa privada, utilizando a fosfatação comercial com os ímãs NdFeB, mostraram que esta é inadequada para produzir revestimento protetor na superfície destes ímãs. Foi necessário portanto desenvolver-se um processo de fosfatação, avaliando-se o efeito de parâmetros, tais como, temperatura, tempo, pH e adições de elementos aceleradores na fosfatação destes ímãs.
- O desenvolvimento do processo de fosfatação para os ímãs NdFeB é também relevante do ponto de vista tecnológico. Com apenas uma etapa de conversão química, incluída no processo industrial desses ímãs, pode-se ter um aumento de vida útil dos equipamentos que os utilizam, minimizando falhas potenciais por corrosão durante operação.

### 3. Ímãs permanentes à base de NdFeB

A utilização de ímãs permanentes de alta energia pode levar a uma significativa melhoria de eficiência e desempenho tanto em motores industriais, quanto em máquinas elétricas de pequeno porte. Os ímãs a base de NdFeB têm sido considerados para projetos de máquinas elétricas trazendo vantagens tais como: alto torque, eficiência melhorada, melhor resposta dinâmica, volume e peso reduzidos. Pode-se citar que estes ímãs são empregados atualmente em máquinas elétricas de corrente contínua e máquinas síncronas, em sensores de medidas, em microfones, aparelhos de microondas e até na área de pesquisa odontológica de próteses dentárias[13].

#### 3.1 Descoberta e caracterização da liga NdFeB

A liga NdFeB foi desenvolvida inicialmente pela equipe japonesa da Sumitomo. É interessante o relato do descobrimento dessa liga, feito pelos próprios inventores em 1984 [14]:

*A equipe japonesa da Sumitomo descobriu o novo composto Nd-Fe, com pequena adição de B (cerca de 1% em peso), tendo uma estrutura tetragonal com parâmetros de rede de  $a=0,880\text{nm}$  e  $c=1,221\text{nm}$ . Descobriram ainda que a fase 12% at Nd, 6% at B e ferro (balanço) possui propriedades excelentes do ponto de vista magnético.*

*Até então, somente se conheciam as ligas Sm-Co como os ímãs permanentes de melhor desempenho magnético e que, até 1984, dominaram o mercado tecnológico. No entanto, devido à escassez de samário e cobalto na natureza, buscavam-se alternativas que pudessem substituir estes ímãs. Como alternativa começaram a pesquisar ligas baseadas em terras raras(TR)-Fe, especialmente aquelas que continham terras raras mais abundantes. Os compostos binários de TR-Fe já possuem magnetização de alta saturação como resultado dos momentos magnéticos do Fe e da TR. Mas não se havia encontrado a combinação ideal devido aos seguintes fatos: as temperaturas Curie dos compostos TR-Fe eram muito baixas, as TR e o Fe formavam poucas fases intermetálicas estáveis, e os compostos de TR-Fe mostram uma anisotropia magnética uniaxial. Analisando-se somente os diagramas binários de equilíbrio de TR-Fe, nota-se que não parecem promissores. Dois possíveis cami-*

*nhos deveriam ser seguidos. Um primeiro através de uma pesquisa em fases metaestáveis e fora do equilíbrio. Isso foi obtido por Croat e Koon [15, 16] e que produziram ligas de TR-Fe tendo alta coercividade e utilizando "melt spinning" que tendia a produzir fases metaestáveis. Um segundo passo seria a busca de sistemas ternários ou quaternários, ao invés de se limitar aos sistemas binários, pois se alguns componentes binários já eram estáveis no sistema TR-Fe, as chances aumentariam nos ternários e quaternários.*

*Sintetizaram-se numerosos compostos de TR, Fe e pequenas quantidades de outros elementos e descobriu-se que vários diagramas de equilíbrio existiam nos sistemas ternários. Destas fases, encontrou-se a nova fase ternária de Nd, B e Fe que apresentava excelentes propriedades para um material magnético permanente. Um processo por metalurgia do pó foi desenvolvido para obter ímãs permanentes, alcançando-se assim um valor recorde em produto de energia.*

O diagrama de fase desta liga foi bem descrito por Matsuura et al[17] e está mostrado na Figura 3-1.

### **3.2 Propriedades da liga**

O diagrama de fase ternário Nd-Fe-B mostra a presença de 3 fases principais, conforme quantificada no trabalho de Bala et al.[18]: Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (26,7%Nd, 72,3%Fe, 1,0%B), Nd<sub>4</sub>Fe (95,0%Nd, 5,0%Fe) e NdFe<sub>4</sub>B<sub>4</sub> (35%Nd, 54,5%Fe, 10,5%B). Yin et al.[19] sugerem que a fase rica em Nd seja Nd<sub>80</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>17</sub>. Vê-se, portanto, que a fase sugerida por Bala é a fase de Yin, mas totalmente desoxidada, com todos os átomos de oxigênio substituídos por Fe. Cabe ressaltar que a fase de Bala é sintética e a de Yin é identificada por análise de energia dispersiva (EDS) e por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em um ímã produzido por metalurgia do pó. Quanto às atividades eletroquímicas dos elementos puros utilizados para a fabricação desses ímãs, tem-se que o Nd puro tem um potencial padrão  $E^{\circ}(\text{Nd}^{+3}/\text{Nd}) = -2,431V_{\text{H}}$ , enquanto o Fe apresenta  $E^{\circ}(\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}) = -0,440V_{\text{H}}$ . Isso é relevante pois a fase rica em Nd tem cerca de 95% em peso desse elemento. Os dados obtidos por Bala[18] para a atividade eletroquímica das principais fases do ímã, obtidas sinteticamente, em solução ácida 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25°C, mostram que a corrente de corrosão da fase rica Nd é 5 vezes maior (546  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) que a relativa à fase  $\phi$  [Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B] (110  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), i.e., a fase rica em Fe. A fase rica em B (NdFe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>) tem sido pouco relevante, pois é bem minoritária na distribuição do ímã e, por outro lado, é eletroquimicamente mais estável que a fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.

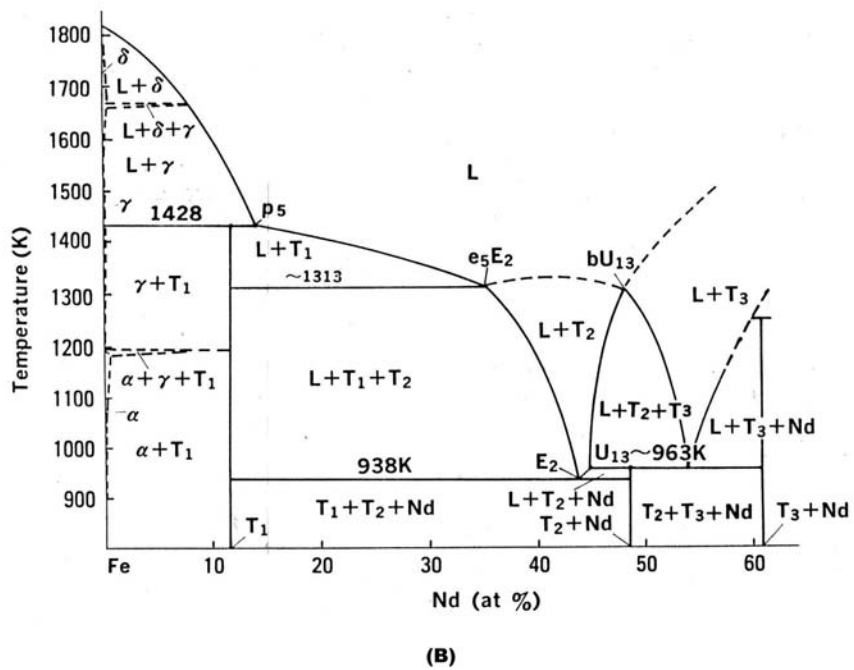
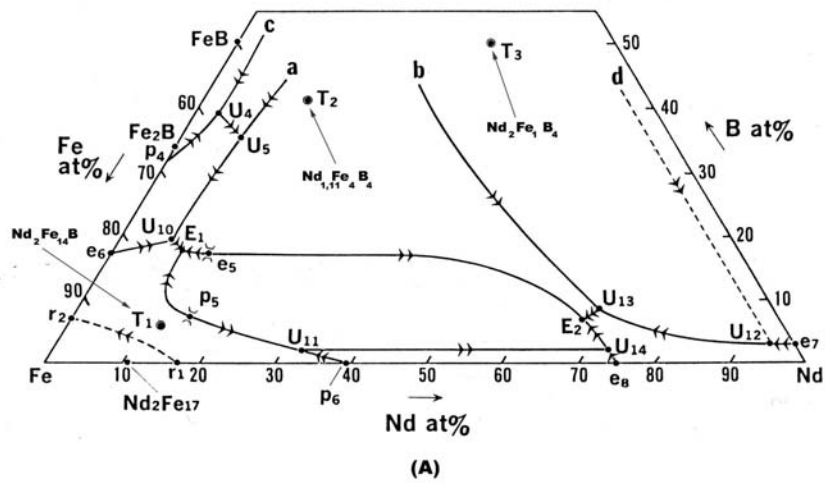


Figura 3-1 (a) Diagrama ternário da liga NdFeB  
 (b) Seção vertical do diagrama de fase ao longo da linha entre Fe e T<sub>1</sub> [17].

Procura-se melhorar as propriedades desses ímãs através de alterações na composição química e microestrutural. Alterações na composição química da liga são muito sensíveis, pois alteram simultaneamente o desempenho magnético e de resistência à corrosão.

A tendência moderna para melhoria desses ímãs é a de se fazer um ajuste na composição da liga original. A partir da composição original da fase magnética principal ( $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_6$ ), procura-se obter uma fase mais estequiométrica  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , que presentemente é denominada de fase  $\phi$ .

Na tentativa de se maximizar a fase  $\phi$  na composição do ímã NdFeB, Scott e al. [20] sintetizaram grãos do material NdFeB com um crescimento controlado e otimizado de cristais da fase  $\phi$ . As propriedades magnéticas do ímã dependem de uma distribuição homogênea das fases principais, bem como, da quantidade relativa da fase rica em Nd, que se situa na região intergranular. Melhores propriedades são conseguidas, quando, os grãos da fase  $\phi$  permitem orientação coerente de seus domínios magnéticos, sem que haja um grande contato entre grãos. O isolamento magnético intergranular é conferido pela fase rica em Nd, que não é magnética.

Com o rápido progresso da tecnologia, ímãs NdFeB com produto de energia ( $\text{BH}_{\text{Max}}$ ) além do limite de 45 MGOe têm sido solicitados [21, 22]. E a pesquisa tecnológica tem buscado ímãs de produto de energia superiores aos requeridos comercialmente. A redução otimizada do teor de Nd tende a favorecer uma melhoria generalizada de resistência à corrosão, uma vez que o Nd é muito ativo eletroquimicamente.

Ao se reduzir a fase rica em Nd, propicia-se uma maior precipitação de Fe- $\alpha$  durante a solidificação. Isso pode ser visto no diagrama de fase mostrada na Figura 3-1b. A fase Fe- $\alpha$  reage, durante o processo de recozimento isotérmico do material, com a fase rica em Nd e com a fase  $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$  (rica em boro), produzindo uma maior quantidade de fase  $\phi$ . Tem-se assim um aumento da fase  $\phi$  (mais importante magneticamente) em relação à fase rica em Nd. Controlando-se a quantidade de precipitação da fase Fe- $\alpha$  pode-se atingir níveis de 50 MGOe em produto de energia para os ímãs NdFeB. A Tabela 3-1 apresenta os resultados de Scott e al.[20] que realizaram experimentos com 3 ligas, onde se reduz gradativamente o teor de Nd de 15 até 13% at. Esta tabela também mostra os resultados microestruturais e de corrosão em teste acelerado, cujas condições não foram citadas pelo autor.

Tabela 3-1: Resultados de variação da composição da fase  $\varphi$  ( $Nd_xFe_{94-x}B_6$ ) em termos de Nd de acordo com o trabalho de Scott et al.[20]

Liga	Nd (x=)	Fe- $\alpha$ (%peso)	BH <sub>max</sub> (MGOe)	Tamanho de grão ( $\mu$ m)	Fase secundária (%)	Corrosão generalizada (mg/cm <sup>2</sup> )
A	15	0,8	41,3	10	29,8	51,4
B	14	1,6	45,0	9	21,2	6,2
C	13	1,9	50,0	8	17,6	0,0

### 3.3 Parâmetros operacionais dos ímãs NdFeB

Os parâmetros magnéticos dos ímãs permanentes são muito importantes para suas aplicações tecnológicas. A variação das propriedades magnéticas nos ímãs permanentes são devidas à [1]:

- variação da temperatura;
- propriedades mecânicas;
- propriedades de corrosão e de oxidação gasosa.

Na presente revisão, consideraram-se as propriedades de corrosão, pois refletem o objetivo principal do presente trabalho. Esse assunto será discutido no próximo capítulo. As demais propriedades serão apenas citadas aqui, sucintamente, para se ter uma noção geral da importância desses ímãs.

#### 3.3.1 Propriedades magnéticas

A Tabela 3-2 [1] apresenta as propriedades magnéticas de vários ímãs comerciais do tipo NdFeB. Nota-se uma boa proximidade entre as propriedades magnéticas de produtos de diferentes fabricantes. Na Tabela 3-3 [1] mostram-se os parâmetros de temperatura, a saber: temperatura máxima de operação e temperatura Curie de reversão magnética, para diversos tipos de materiais magnéticos. Sabe-se que ao se elevar a temperatura, os valores magnéticos se alteram e ocorrem maiores perdas irreversíveis, levando à desmagnetização. Os ímãs NdFeB possuem as mais baixas temperaturas Curie, comparativamente aos de SmCo ou Alnico, limitando-os, assim, a aplicações de menores temperaturas.

Tabela 3-2: Propriedades magnéticas de ímãs comerciais NdFeB [1]

Origem	$B-H_{max}$ (KJ/m <sup>3</sup> )	Br (T)	$BH_c$ (kA/m)	$JH_c$ (kA/m)
<b>RES 270</b>	216	1,1	750	835
<b>NERONIT270</b>	270	1,2	700	800
<b>Crumax 261</b>	206	1,04	790	1580
<b>Koerdym 260</b>	240-290	1,1 - 1,25	700-900	750-1100
<b>Vacodym 335</b>	260-335	1,2 - 1,3	700-1000	1000

Obs:  $B-H_{max}$  = produto de energia; Br = remanência;  
 $BH_c$ =coercividade indutiva;  $JH_c$ =coercividade indutiva intrínseca

Tabela 3-3: Comparação dos parâmetros de temperatura: temperatura máxima de operação e temperatura Curie.[1]

Origem	Temp. máx. operação (°C)	Temperatura Curie (°C)
<b>NdFeB</b>	+150	310
<b>SmCo<sub>5</sub></b>	+250	720
<b>Alnico</b>	+500	800

### 3.3.2 Propriedades físicas

A Tabela 3-4 [1] apresenta as propriedades físicas dos ímãs SmCo e NdFeB. Notam-se melhores propriedades mecânicas para os ímãs NdFeB em relação aos de SmCo, embora estes dois tipos de ímãs sejam semelhantes em resistividade, condutividade térmica, calor específico e dureza.

Os ímãs de NdFeB apresentam uma propriedade interessante que é um coeficiente de expansão térmica negativo na direção normal à direção de magnetização. Os ímãs de NdFeB têm vantagens em relação aos ímãs de SmCo pela maior resistência e menor densidade. Os maiores problemas de utilização de NdFeB em motores industriais, automotivos e aplicações estáticas são as limitações de temperatura de trabalho e a tendência destes a se corroerem.

Tabela 3-4: Propriedades físicas de ímãs comerciais[1]

Propriedades	Unidade	Ímã SmCo	Ímã NdFeB
Processo		sinterização	sinterização
Densidade Específica	g/cm <sup>3</sup>	8,2 a 8,4	7,2 a 7,5
Resistividade	10 <sup>-6</sup> Ω.cm	86	150
Dureza Vickers		500-550	550-600
Calor Específico	J/kg.K	370	405
Condutividade Térmica	W/mK	10	7
Resistência ao dobramento	MPa	150	250
Resistência à compressão	MPa	820	1100
Resistência à tração	MPa	36	75
Coefficiente de expansão térmica			
C <sub>  </sub> (0-100°C)	10 <sup>-6</sup> /°C	8	5,2
C <sub>⊥</sub> (0-100°C)	10 <sup>-6</sup> /°C	11	-0,8

## 4. Estado da arte sobre o comportamento de corrosão e oxidação de ímãs NdFeB

Considerando-se isoladamente os principais elementos da liga NdFeB, têm-se os diagramas de Pourbaix[7] para o Fe e Nd, conforme mostrados na Figura 4-1. Pode-se notar que, para o Fe, há possibilidade de formação de óxidos/hidróxidos estáveis em pHs acima de 4. Para o Nd, hidróxidos estáveis são formados apenas em pHs acima de 7.

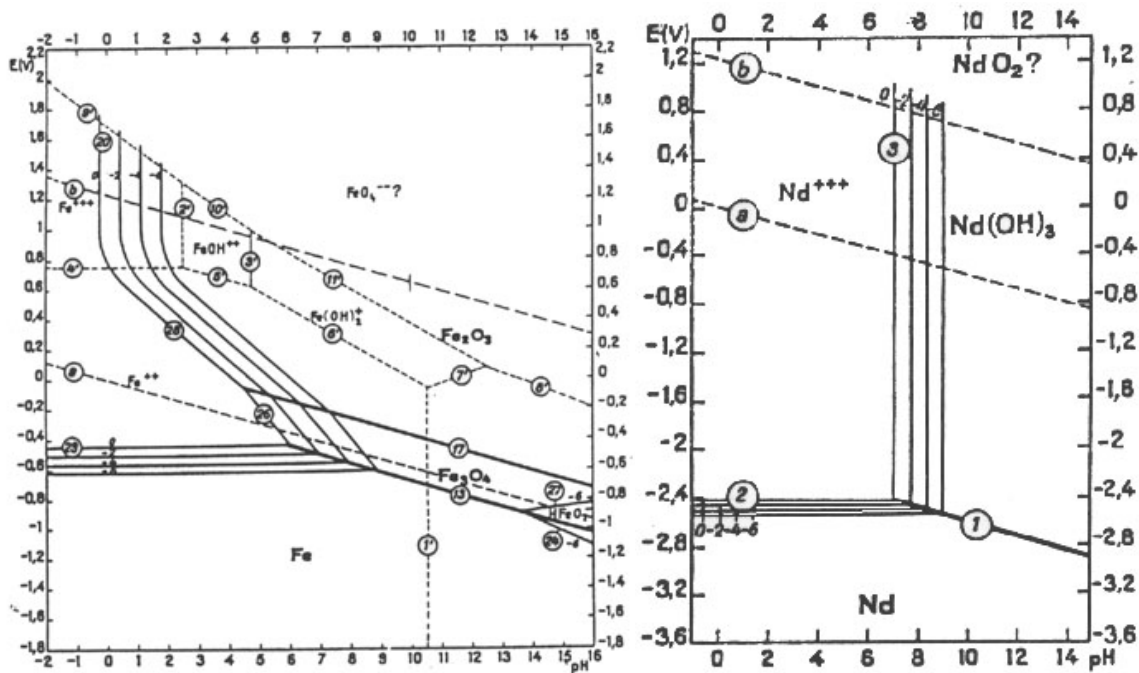


Figura 4-1: Diagramas de Pourbaix para o Fe e Nd

Devido ao elevado teor de ferro das ligas NdFeB e da fase rica em Nd nos contornos de grãos tem-se uma alta tendência para a ocorrência de ataque corrosivo a estes ímãs. Normalmente, as alternativas de proteção comerciais encontradas têm sido metalizar, cobrir os ímãs com filmes poliméricos ou filmes plásticos.

Os resultados obtidos indicam que o ímã NdFeB apresenta uma maior tendência à corrosão que o ferro, devido principalmente à presença de diversas fases na microestrutura que podem resultar em corrosão galvânica entre as fases.

Bala et al[18] realizaram experimentos com fases sintéticas mostrando o comportamento individual das fases presentes nos ímãs NdFeB.

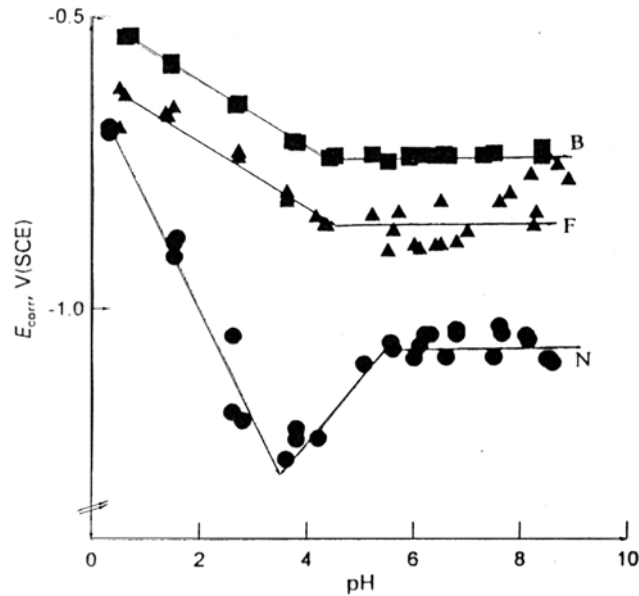
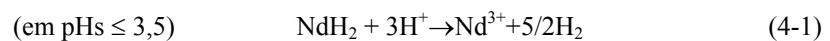


Figura 4-2: Variação do potencial de corrosão em função do pH de fases sintéticas do ímã NdFeB [18] em soluções ácidas de  $H_2SO_4$ . Legenda: B (fase rica em B); F (fase  $\phi$ ); N (fase rica em Nd)

A Figura 4-2 apresenta a variação do potencial de corrosão em função do pH da solução de ensaio. A fase rica em Nd apresenta uma rápida dissolução do Nd para  $Nd^{3+}$ , em pHs inferiores a 3,5. Para pHs entre 3,5 e 5 começa a se formar hidróxido de Nd. Para pHs maiores que 5, ocorre o aparecimento da camada protetora de hidróxido de Nd. Em termos cinéticos, durante um ataque ácido, forma-se primeiramente o  $NdH_2$  que se transforma através das seguintes reações[23]:



A fase  $\phi$ , de acordo com a Figura 4-2, torna-se uma fase estável para pHs acima de 4.

Os ímãs NdFeB, normalmente supridos comercialmente, possuem revestimentos orgânicos, metálicos ou de conversão[1]. Essa proteção tem sido suficiente para ambientes secos, uma vez que o ímã NdFeB apresenta estabilidade em ambientes de baixa umidade. No entanto, em meios de alta umidade ou aquoso, a corrosão é acelerada. Conseqüentemente, as propriedades magnéticas podem se deteriorar, devido à perda ou diminuição na integridade do ímã. A Figura 4-3 mostra o efeito da corrosão em um diagrama de desmagnetização[1].

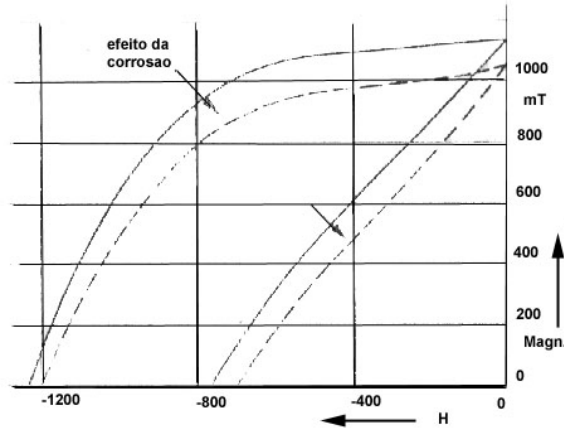


Figura 4-3: Efeito da corrosão aquosa na curva desmagnetização em um ímã NdFeB sinterizado. Exposição de 1000 h em sistema com 100% de umidade a 70°C.

Em termos de comportamento sob oxidação seca, os ímãs NdFeB são mais estáveis que os ímãs SmCo. No entanto, os primeiros são muito reativos na presença de hidrogênio, que os fragiliza fortemente[1, 24].

#### 4.1 Proteção contra a corrosão dos ímãs NdFeB

Tem-se conseguido uma apreciável proteção frente à corrosão dos ímãs NdFeB por meio de revestimentos, sejam orgânicos ou metálicos. Uma das alternativas para se melhorar a resistência à corrosão tem sido a de se alterar a composição da liga original.

##### 4.1.1 Alteração na composição da liga

Kim e Camp[24] tentaram melhorar as propriedades, tanto magnéticas, quanto de corrosão, ao adicionar Cu, Co e O à liga durante a sua fabricação. Eles conseguiram melhorar a coercividade, desenvolveram um melhor desempenho à alta temperatura e uma melhor resistência à corrosão, sem perda da remanência magnética. Faria et al. [25], trabalhando na linha de dopantes para ímãs NdFeB adicionaram Cu aumentando a coercividade, sem prejudicar a resistência à corrosão.

Scott et al.[26], conforme citado no capítulo anterior, reduziram a fração volumétrica da fase rica em Nd, aumentando a precipitação da fase  $\alpha$ -Fe e fase  $\varphi$ , melhorando simultaneamente a resistência à corrosão e as propriedades magnéticas.

Yin et al [27] determinaram o teor de oxigênio contido nas fases do ímã NdFeB. A fase rica em Nd pode conter até 8-9% de oxigênio. Saturando-se essa fase em oxigênio, há uma menor tendência à corrosão do ímã.

#### **4.1.2 Proteções da superfície**

Buscando conferir melhor desempenho de corrosão aos ímãs NdFeB, têm-se tentado inúmeras possibilidades de recobrimento da superfície.

Uma destas tentativas foi proposta por Cheng et al.[28], os quais propuseram o recobrimento com níquel por corrente pulsada, ao invés de um recobrimento com corrente contínua. A resistência à corrosão foi duplicada com relação à obtida pelo recobrimento com corrente contínua, uma vez que o pulsamento diminuiu as imperfeições do recobrimento (porosidades).

Man et al.[29] relatam, de uma forma geral, uma série de experimentos de revestimentos de superfície para os ímãs NdFeB, tais como, epóxi, níquel (polido e semi-polido), zinco, ouro, TiN, Ni/Cr, Ni/Cu, N/TiN, Zn, ZnMn. Esses autores concluíram que recobrimentos metálicos, tanto catódicos quanto anódicos, e os revestimentos poliméricos são efetivos dependendo da atmosfera e do uso do ímã, sua aplicação e custo. Em situações onde produtos de corrosão não são desejáveis, recobrimentos que atuam por proteção catódica, como os de Zn, são contra-indicados. Para usos em temperatura ambiente, um recobrimento de epóxi seria suficiente. Em situações mais corrosivas, revestimentos poliméricos deveriam ser indicados. De uma forma geral, e com custo mais comercial, esses autores[29] indicam revestimentos de Ni/Cr. As características, que sempre acompanham um bom revestimento, é a sua estanqueidade à solução aquosa ou atmosfera corrosiva, e isso é função de um mínimo de porosidades e imperfeições na superfície do revestimento.

Não foram encontrados estudos sobre revestimentos de conversão como pré-tratamento de proteção à corrosão, além dos trabalhos publicados pelo próprio grupo de pesquisa [13, 11].

## 5. Fosfatação

Fosfatação é um processo de proteção utilizado principalmente em metais ferrosos contra a corrosão. A teoria de fosfatação possui uma literatura tradicional já bem estabelecida. Esta revisão reflete principalmente os textos mais consagrados sobre o tema, devidos a Lorin[9], Van Wanzer[30], Lange [31], Cape[32]. Todos esses trabalhos de revisão são oriundos de uma proposição original da teoria de fosfatação devida a Machu[33], na década de 1950.

A fosfatação surgiu na Grã-Bretanha no início do século XX. T.W.Coslett de Birmigham foi o primeiro a propor o uso de ácido fosfórico e fosfatos para conversão química de certas superfícies metálicas. Sua patente (1906) mostra implicitamente que já existiam investigações de um outro inglês, W.A. Ross, que já estabelecera as bases do método em 1869. Em 1911, originaram-se os processos de fosfatação usando manganês, mas a importância comercial desse processo só ocorreu no período entre as duas grandes guerras. Em 1927 surgiram as primeiras patentes americanas. A partir daquela época, este método tem sido utilizado de uma maneira rotineira na prevenção de corrosão principalmente nos aços.

A conversão química de um material metálico é aquela na qual ocorrem modificações químicas na superfície do material formando uma camada protetora que reduz ou cessa o processo corrosivo.

A fosfatação é um método de conversão química, assim como a anodização e a cromatação, a qual é geralmente realizada com materiais ferrosos, no entanto é também empregada para outros elementos, como o alumínio. A proteção anticorrosiva é a principal finalidade da fosfatação, mas há outras utilizações, tais como, melhorar o isolamento elétrico de chapas elétricas, melhorar a lubrificação para aumentar a conformabilidade de chapas metálicas, ou ainda, aumentar a aderência de tintas ou camadas posteriores de revestimentos anticorrosivos, tais como, epóxi ou tintas.

### 5.1 Tipos de fosfatos formados

As categorias de superfícies fosfatadas podem ser resumidas nas seguintes formas:

- Fosfatos de ferro: camada fina, amorfa que não contém quantidades significantes de íons metálicos adicionados à solução. Faixa de peso: 0,16 a 0,80 g/m<sup>2</sup>.
- Fosfatos de zinco: camada de espessura média, cristalina, que contém íons divalentes da solução e/ou do material metálico. Faixa de peso: 1,4 a 4,0 g/m<sup>2</sup>.

- Fosfatos pesados (fosfatos de manganês): camada de espessura grossa, cristalina e que contém os íons metálicos da solução e/ou substrato. Faixa de peso: 7,5 a 30 g/m<sup>2</sup>.

Os fosfatos de zinco e manganês crescem de forma cristalina com morfologia acicular, lenticular ou pontiaguda, gerando uma camada de fosfato irregular sobre a superfície metálica. Isso permite uma melhor retenção de óleos e graxas, bem como, promove melhor aderência para tintas e revestimentos poliméricos.

## **5.2 Teoria geral da fosfatação**

Apresenta-se a seguir um resumo da teoria de fosfatação fundamentada por diversos autores, mas principalmente por Lorain [9]. Esse resumo é direcionado para fosfatação de ímã NdFeB, que é o objetivo desse trabalho. A técnica de fosfatação, em geral, é muito mais ampla do que a apresentada aqui.

### **5.2.1 Banho fosfatante**

Um banho de fosfatação é uma solução ácida diluída de ácido fosfórico ou de sais solúveis de fosfato preparada em condições operacionais específicas, de forma a se conseguir condições favoráveis de ionização dos constituintes, bem como, rapidez e eficiência da conversão da superfície em fosfatos.

Vários cátions são adicionados à solução de fosfatação, em função do tipo de camada desejada, que podem ser de zinco, de manganês, de níquel, de cálcio e muito mais raramente de ferro. São utilizados aceleradores, para auxiliar e imprimir rapidez ao processo de conversão, que são geralmente substâncias inorgânicas e oxidantes, como cloratos, nitratos e nitritos.

No caso de fosfatação comercial, o pH da solução varia entre 1,8 a 3,2, com uma média de 2,5. Valores entre 1,8 e 2,5 são utilizados para banhos de imersão, enquanto os pHs mais altos (2,5-3,2) são característicos de soluções aplicadas por “spray”. No caso de ímãs Nd-FeB, soluções com esses pHs podem ser muito agressivas, especificamente para fase rica em Nd. Soluções menos ácidas (pH>3,5) têm sido empregadas no tratamento de fosfatação de ímãs NdFeB [34].

O tratamento em solução, normalmente à temperatura entre 40 e 100°C, faz com que o metal seja atacado pelos ácidos presentes. Uma pequena quantidade de metal dissolve-se em

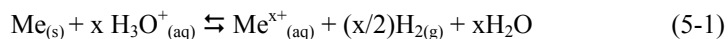
solução, enquanto um depósito de fosfatos de Fe e cátions da solução é formado sobre a superfície do substrato. O tempo requerido para este contato se torna cada vez mais curto com o aumento da acidez da solução. Há, então, dois estágios fundamentais para a ocorrência do processo de fosfatação: ataque do metal e atividade dos aceleradores.

### 5.2.2 Ataque do metal - primeira fase da fosfatação

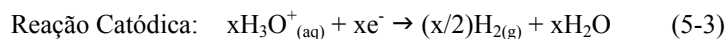
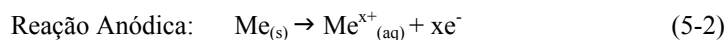
O ataque do metal em uma solução ácida é um fenômeno que é influenciado por diversos fatores, como:

1. *Natureza do metal*: composição química e estrutura físico-química (natureza e diversidade de fases sólidas).
2. *Natureza do meio agressivo*: natureza química dos ácidos presentes; pH e temperatura; características dos ânions em solução que podem levar à formação dos sais e óxidos na superfície do metal, resultando em passivação, adsorção química, inibição e outros fenômenos; concentração de cátions além do  $H^+$ .
3. *Características físicas e físico-químicas da superfície metálica*: geometria resultante dos tratamentos mecânicos, tais como usinagem, acabamento abrasivo; trabalhos mecânicos na superfície, tais como o encruamento superficial; auto-passivação devido à presença de outros elementos tais como o Cr; modificações físico-químicas da superfície, devidas a efeitos de certos tratamentos alcalinos precedentes ao ataque ácido: pré-polarização, oxidação, formação de sais (aluminatos, zincatos, etc); efeitos resultantes de decapagem ácida.

Deve-se considerar que o banho fosfatante é caracterizado por uma acidez livre ( $H_3O^+$ ). Quando o metal Me é imerso na solução, a reação ocorre com relativa rapidez com o deslocamento do equilíbrio da esquerda para a direita:



A reação global é dada pela soma de dois processos eletrolíticos:



A Figura 5-1 ilustra o mecanismo inicial de ataque eletroquímico na interface metal-solução antes da fosfatação começar a ocorrer[33].

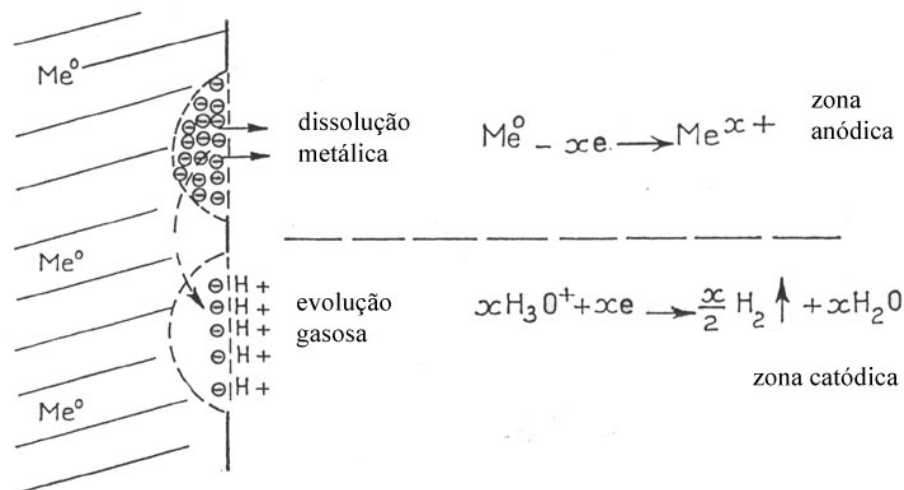


Figura 5-1: Mecanismo eletroquímico inicial na interface metal/solução que cria condições para posterior deposição da camada de fosfatos [33].

As reações anódicas e catódicas durante o ataque ao metal ocorrem em micro-regiões adjacentes e diferentemente polarizadas. Há dissolução do metal na micro-região anódica, migração dos elétrons, dentro do metal, para a micro-região catódica, e evolução de hidrogênio na micro-região catódica. De uma forma ideal, há um ataque uniforme da superfície devido a uma contínua alteração de polaridade das micro-regiões. Isso ocorre, pois as micro-regiões ficam temporariamente empobrecidas nos reagentes e novas micro-regiões mais ativas, surgem continuamente. Desta forma, durante o processo, micro-regiões catódicas se tornam anódicas e vice-versa. A mudança de polaridade entre as micro-regiões do metal cria gradientes de concentrações de íons na direção da interface metal/solução. Surge assim uma camada elétrica de íons entre o metal e a solução que é facilmente permeada pelo íon H<sup>+</sup>, devido a sua alta mobilidade, levando-o a se descarregar rapidamente na superfície (reação 5-1). Essa é uma situação indesejável para a fosfatação, pois reações com íons mais pesados (tais como Fe<sup>2+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) ficam desfavorecidas. Com a presença de *aceleradores*, discutida mais à frente, a migração do H<sup>+</sup> fica limitada, facilitando a aproximação dos íons metálicos do metal (Me<sup>x+</sup>) e demais íons presentes na solução. A aproximação dos cátions gera um equilíbrio elétrico e até uma inversão de polaridade, atraindo por sua vez os ânions

da solução. Começa, então, a formação de precipitados na região da interface metal/solução, de acordo com a seguinte reação:



onde  $\text{Me}^{x+}$  é um cátion representativo do ambiente catiônico da interface metal/líquido e  $\text{A}^{z-}$  representa um ânion genérico presente na solução e próximo à interface, por exemplo  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$ , no caso da fosfatação. A formação do sal insolúvel na interface ocorre quando o produto de solubilidade dos íons envolvidos é excedido, levando à precipitação. Essa situação assume que a reação (5-4) ocorre facilmente e que a reação resulta na deposição de uma estrutura cristalina em pontos específicos da interface.

Conforme argumenta Lorin[9], a formação de compostos cristalinos não poderia ser explicada caso se considerasse somente a reação eletroquímica de oxidação e redução, pois a formação cristalina depende de nucleação e crescimento, e somente por um mecanismo que leve em conta a concentração preferencial de íons e sua precipitação é que poderia explicar esse fenômeno que ocorre na fosfatação.

### 5.2.2.1 Ataque pelo ácido fosfórico

O ácido fosfórico, direta ou indiretamente (através de sais como, por exemplo,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), está presente em todas as soluções de fosfatação. A sua presença confere ao meio fosfatante as características de uma solução tamponada. Como mostrado, esquematicamente, na Figura 5-2, o radical  $\text{PO}_4^{3-}$  se aproxima do cátion na interface do metal e começa a formação da cadeia de fosfato.

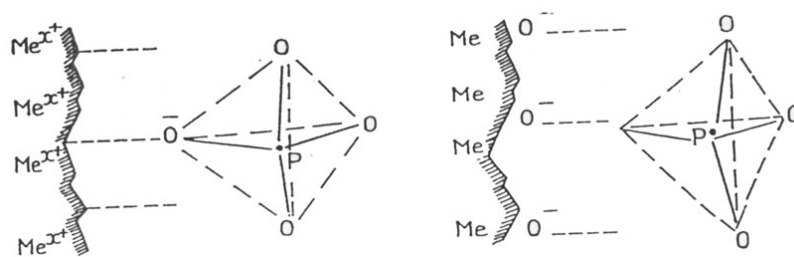


Figura 5-2: Mecanismo de neutralização do íon  $\text{PO}_4^{3-}$  ao se aproximar da superfície do metal onde ocorreu formação de cátions

O ácido fosfórico forma facilmente substâncias complexas com os elementos de transição, em particular o ferro. Van Wanzer[30] cita exemplos de complexos de ortofosfatos formados com o íon férrico; os complexos sugeridos são:  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_3]^{6-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$  ou

$[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]^-$ . Estes complexos formados surgem na estrutura cristalina do revestimento de fosfato como:  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$  ou  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_3]^{6-}$

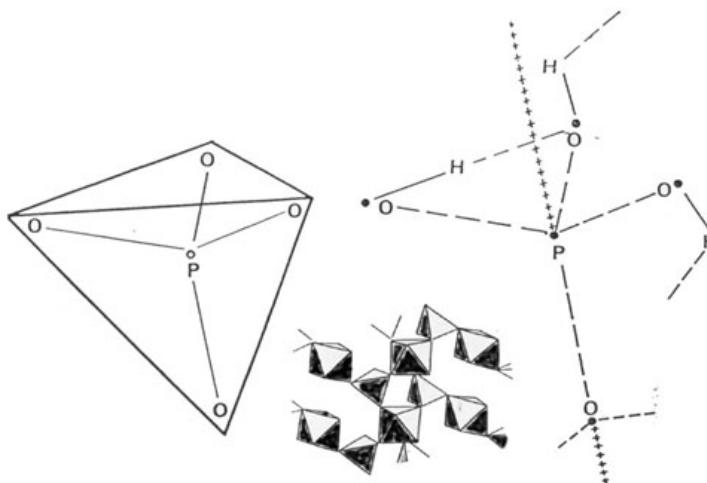


Figura 5-3: Disposição espacial da formação de fosfato sobre a superfície do substrato.

A forma tetraédrica[35] do íon  $\text{PO}_4^{3-}$  assume uma configuração espacial, sendo ela a base da natureza cristalina que se forma na superfície do metal sendo fosfatado. A resistência da superfície fosfatada é devida à coerência da camada formada, que inclui em sua rede os cátions da superfície metálica. Na Figura 5-3 apresenta-se uma visão espacial de formação da cadeia de fosfatos que se desenvolve sobre a superfície metálica.

A composição do revestimento de fosfato depende da composição da superfície metálica e do banho ao qual o metal fica exposto. As formas cristalinas mais comumente encontradas como fosfato são mostradas na Tabela 5-1.

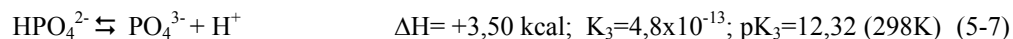
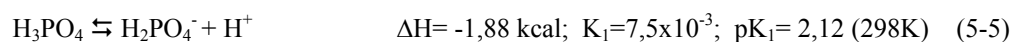
Tabela 5-1: Compostos de fosfatos encontrados nos revestimentos de conversão[32]

Nome do Composto	Fórmula Química
Vivianita	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Hureaulita de ferro	$\text{Fe}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Strengita	$\text{FePO}_4$
Hopeita	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Fosfofilita	$\text{Zn}_2(\text{Fe,Mn})(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Scholzita	$\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Fosfonicolita	$\text{Zn}_2\text{Ni}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Fosfomangalita	$\text{Zn}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Hureaulita de manganês	$\text{Mn}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Essa tabela fornece as composições gerais para materiais ferrosos em função do metal divalente presente na solução. Deve-se observar que, apesar de se listar todas as formas cristalinas dos fosfatos possíveis, a utilização de fosfatação sem adição de cátions metálicos não promove a formação de vivianita de uma forma generalizada, mas de uma camada de fosfato de ferro amorfa, delgada e não analisável por difração de raios-X, que se questiona ser nanocristalina.

### 5.2.2.2 Efeito da temperatura na formação do fosfato

De acordo com os dados de Lange[31] as reações de dissociação do ácido fosfórico são dadas por:



Segundo Wanzer [30] o valor de  $pK_1$  na faixa de 0 a 60°C é dado por:

$$pK_1 = 799,31(1/T) - 4,5535 + 0,013486T \quad (5-8)$$

Os dados termodinâmicos mostram o efeito favorável da temperatura no processo de hidrólise do ácido fosfórico, no sentido de produção do ânion fosfato.

Pierre e al. [36, 37] em estudos sobre precipitação de fosfato férrico em meios aquosos cita que o produto de solubilidade de íon férrico é  $K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}].[ \text{HPO}_4^{2-}].[ \text{H}_2\text{PO}_4^-] = 3,9 \times 10^{-20}$  mol/L a 25°C.

### 5.2.2.3 Fosfatação na presença de ácido fosfórico e ácido bórico

O ácido bórico ou seus derivados[9] são interessantes em particular na formação do borofosfato, que pode produzir uma estrutura cristalina de recobrimento do fosfato. Conforme mostrado na Figura 5-3, quando o fosfato é empregado isoladamente, a precipitação pode resultar em fechamento apenas parcial da estrutura cristalina. A presença de boratos pode auxiliar, pois há tendências de se formar fosfatos e boratos, gerando grandes moléculas ao invés de simples redes de  $\text{PO}_4^{3-}$ , e que tendem a migrar para as zonas de deposição de cristais. Os valores normais das distâncias interatômicas P-O dentro do ânion  $\text{PO}_4^{3-}$  são da ordem de 1,52 a 1,58Å; enquanto, no borofosfato, as distâncias P-O são 1,55Å e entre as ligações B-O são 1,44Å. Tal fato faz supor que o boro deve ter uma influência favorável nos

revestimentos de fosfatos, promovendo um fechamento mais intenso da estrutura cristalina do material precipitado.

#### 5.2.2.4 Solubilidade e precipitação do fosfato de Nd

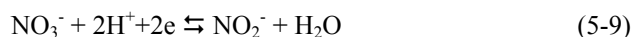
Firsching [38], em estudos com água do mar, determinou a solubilidade de fosfatos de TR. Infere-se que um comportamento similar deva ocorrer com o  $\text{Nd}^{3+}$  em solução fosfatante. A ordem de  $K_{ps}$  do  $\text{NdPO}_4$  na água do mar é de  $3,4 \times 10^{-28}$ . Comparando-se esse dado com os dados para  $\text{FePO}_4$ , o  $\text{NdPO}_4$  é muitas vezes mais insolúvel. Fleet e Pan [39] estudaram sítios preferenciais de precipitação de Nd em flúor-apatita [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}$ ] e concluíram que durante a formação da cadeia de fosfatos precipitados o Nd pode ocupar posições estereoquímicas do Ca gerando compostos como  $\text{Ca}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_6\text{A}_2$ , onde  $\text{A}=\text{F}_{1,63}(\text{OH})_{0,37}$ . Se Na estiver no sistema, compostos tais como  $\text{Ca}_{10-2y}\text{Na}_y\text{Nd}_y(\text{PO}_4)_6\text{A}_2$  podem ser gerados. A substituição de sítios de Ca por Nd torna a estrutura da flúor-apatita mais densa. A flúor-apatita é reconhecidamente um material biocompatível [40] e portanto de interesse para a utilização biológica dos ímãs NdFeB, principalmente na área óssea e dentária.

### 5.2.3 Aceleração - segundo estágio da fosfatação

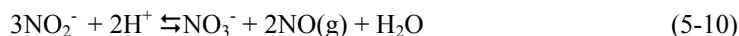
Há possibilidades de se acelerar o processo de fosfatação através de alteração eletroquímica na região de precipitação de fosfatos [9, 10]. Esta aceleração é normalmente ativada pela utilização de um elemento oxidante mais eficaz. Os elementos aceleradores mais comuns são o nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e o clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ). São utilizados também nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e compostos nitroorgânicos, como o ácido nitrobenzeno-sulfônico e a nitroguanidina. Há também combinações de aceleradores, sendo esta a prática mais comum industrial: nitrito/nitrato, nitrito/clorato/nitrato e clorato/ácido nitrobenzeno-sulfônico.

O acelerador é um oxidante forte que promove uma outra seqüência de reações que minimizam a evolução de  $\text{H}_2$ . Sendo o acelerador um inibidor do processo catódico de evolução gasosa de hidrogênio, ele reduz quimicamente alguns elementos da solução. Como na prática de fosfatação, utilizam-se frequentemente nitratos/nitritos, as reações de aceleração serão exemplificadas através desses compostos. Por outro lado, os nitratos/nitritos são preferíveis em detrimento dos cloratos, pois esses últimos geram cloretos como subprodutos, que são provocadores de corrosão por pite.

Em meio ácido o equilíbrio redox dos nitratos/nitritos é:

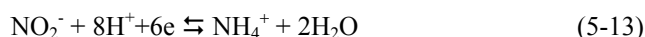
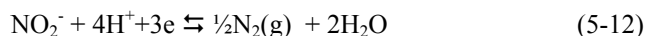
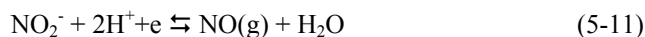


Mas esta reação é lenta em pHs baixos ( $0 < \text{pH} < 3$ ), pois a seguinte reação regenera o  $\text{NO}_3^-$ :



e isto explica porque os íons nitratos não alteram seu teor nos banhos fosfatantes.

O nitrito, isoladamente, pode agir como oxidante através das seguintes reações:



mas essas reações são progressivamente desaceleradas, apesar de se formar na prática um volume considerável de NO. Nitrogênio é liberado em uma proporção menor e amônio é formado em pequenas quantidades.

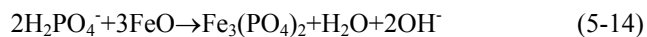
## 5.2.4 Cinética da fosfatação

### 5.2.4.1 Camada inicial de fosfatação

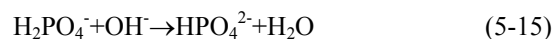
De acordo com Lorain [9], Saisson, Wazer, Chamberlain, Pelikan, realizando estudos de fosfatação em aços, alegaram que se forma uma camada de conversão essencialmente de óxidos e fosfatos hidratados de lepidocrocita e vivianita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), bem como, os fosfatos contendo os radicais mono e dihidrogênio fosfato de ferro ( $\text{FeHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Essa camada pode ser nanocristalina, mas até o presente, tem sido considerada como amorfa. Em condições normais de fosfatação comercial (temperaturas maiores do que  $40^\circ \text{C}$  e pH da ordem de 4,5), essa camada é formada nos primeiros segundos de imersão. Normalmente, ela é referida como “passivação por fosfatação” uma vez que é uma estrutura que contém muitas imperfeições, tendo o nível de porosidade em torno de 2% após formada.

Para melhoria da estrutura da pré-camada de fosfato, as patentes de Douty e Romig (1944) [41] sugerem que tratamentos em soluções ácidas de fosfato mono e dihidrogênio devem conter metais alcalinos ou amônio e pH na faixa de 4,7 a 6,5. A adição de surfactantes, detergentes e umectantes melhora ainda mais a qualidade da camada formada. Gibson (1947) [42] sugeriu o efeito benéfico dos nitritos, sulfitos, clorato, bromatos em soluções de tratamento de fosfato de sódio e amônio. Lorin[9] sugere que a estabilidade da pré-camada de fosfato pode ser conseguida com o uso de aceleradores combinados e, até mesmo com mo-

libdatos, que melhoram a condição da fosfatação. Lorin ainda sugere, que durante a formação da pré-camada, há uma oxidação da superfície, que evolui para uma reação com o dihidrogênio na presença de um óxido ferroso, liberando OH<sup>-</sup>:



A liberação de OH<sup>-</sup> promove uma neutralização progressiva da solução, com a formação de um fosfato secundário:



Uma solução de pré-tratamento sugerida por Biestek[43] com bons resultados para a fosfatação de aço é a seguinte: ácido oxálico (5g/L); ácido fosfórico (10g/L); oxalato de sódio (4g/L); NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(10g/L); Nitrato de sódio (5g/L); nitrito de sódio (0,6 g/L), com imersão em solução por 4 a 5 min à temperatura de 50°C.

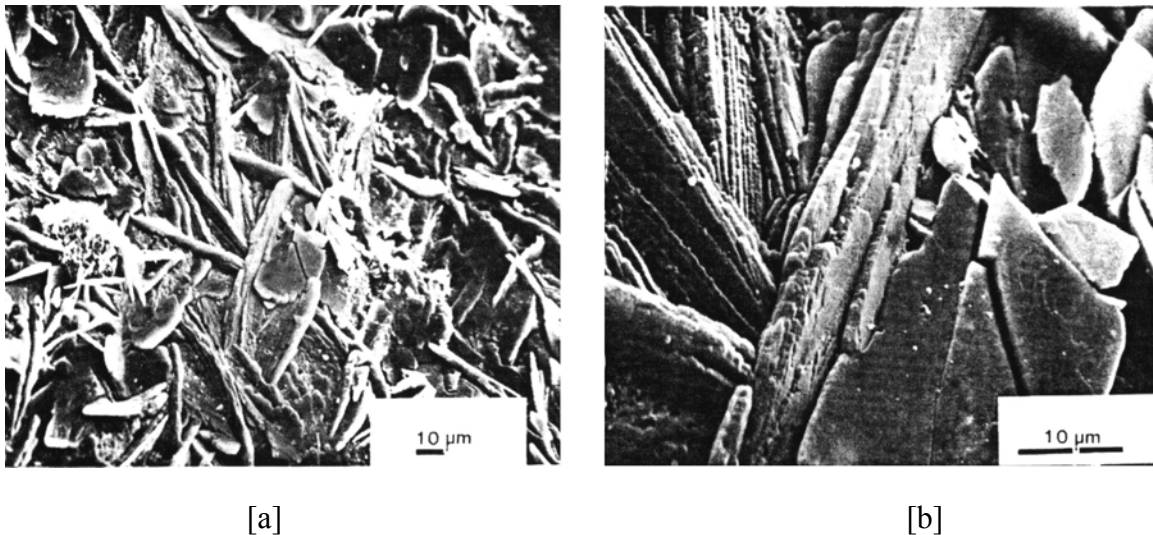
#### 5.2.4.2 Camada de fosfato cristalino

Após a passivação primária, com a formação da pré-camada (menor que 1 μm de espessura), o fosfato continua crescendo em várias direções. Os cristais se orientam durante o crescimento, tomando, como referência, a estrutura da pré-camada e do substrato metálico. Forma-se assim uma camada análoga estruturalmente ao material de base. Como resultado, tem-se uma matriz multidirecional de cristalização que se sobrepõe e interage entre si e com o metal base.

No caso de um banho de fosfatação de zinco/manganês, esta camada de fosfato desenvolve principalmente dois constituintes: hopeita [Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O], quando há baixo teor de Fe em solução fosfatante, ou fosfofilita [Zn<sub>2</sub>(Fe, Mn)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O], quando há alto teor relativo de Fe na solução. Hureaulita [Fe<sub>5</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O] pode surgir como uma terceira fase, em caso de variações na relação Mn<sup>2+</sup>/Fe<sup>2+</sup>.

Kiss e Coll-Palagos[44] analisaram, via voltametria cíclica, o efeito de métodos diferentes de fosfatação de Zn, de forma a se produzir diferentes efeitos na cristalização da camada de fosfato. Uma micrografia típica de cristais de fosfato de zinco sobre aço é mostrada na Figura 5-4. Nessa figura, pode-se comparar duas estruturas de cristais de fosfato de zinco, uma mais fina [a] (crescida mais lentamente) e uma mais grosseira [b] (crescida mais rapidamente). Normalmente, a estrutura mais grosseira é associada a menor proteção anticorrosiva devido ao grande volume de imperfeições e porosidades geradas durante um cresci-

mento mais rápido. Além disso, volumes maiores e menos coesos com o substrato são mais fáceis de serem arrancados, quebrando assim a camada de conversão.



*Figura 5-4: Microestrutura MEV típica de uma fosfatação com Zn sobre um substrato de aço[44]. Fosfatação com estrutura mais fina [a] e mais grosseira [b]*

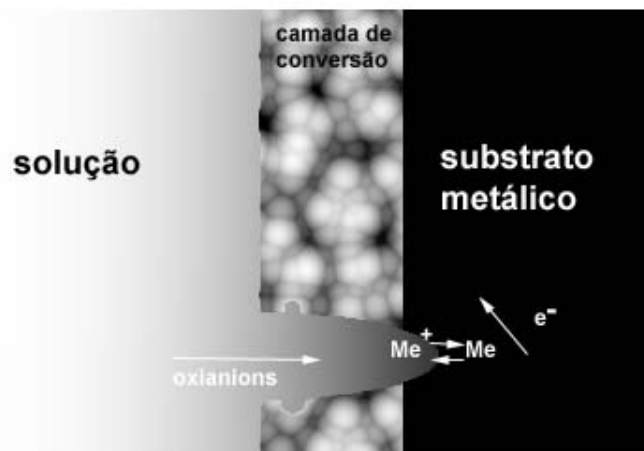
### 5.2.5 Utilização do molibdato na fosfatação

O ânion hexavalente  $\text{CrO}_4^{2-}$  é um excelente selador após fosfatações de ligas metálicas, mas que não é desejável do ponto de vista ambiental, uma vez que polui excessivamente o meio ambiente [45, 46]. Gentil [47] cita o uso do molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$  como um ânion de estrutura eletrônica similar ao cromato, e que poderia ser um composto adequado para agir em processos de inibição e banhos de pós-fosfatação, em substituição ao ânion cromato. Estudos utilizando o molibdato [48] como inibidor para ligas ferrosas têm mostrado que estes são eficazes. No entanto, apesar do molibdato ser um oxidante de potencial médio, não é comumente cogitado para ser um acelerador do processo durante a fosfatação.

## 6. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em análise de camada química de conversão

Durante o processo de fosfatação, surge uma camada de conversão de fosfatos. Após a estabilização do processo de fosfatação, essa camada se torna praticamente estável em termos de crescimento e apresenta uma estrutura com defeitos e porosidades.

O material fosfatado, apresentado esquematicamente na Figura 6-1, ao ser exposto a uma solução eletrolítica, ou ainda, durante o processo de fosfatação, apresenta uma atividade eletroquímica da camada de fosfato/substrato metálico com a solução. A atividade eletroquímica desse sistema pode ser analisada por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).



*Figura 6-1: Ilustração de uma superfície coberta com camada de conversão de fosfato, com imperfeições e poros, exposta a uma solução eletroquimicamente ativa.*

O estudo de comportamento eletroquímico de camadas de conversão (anodização, cromatização, fosfatação) sobre metais ferrosos, utilizando a EIE, já foi realizada por vários autores[48-53], havendo duas formas possíveis de abordagem. Uma das vertentes [49, 50, 51, 52] utiliza circuitos equivalentes para simular o comportamento de camadas de conversão, baseados em circuitos já estabelecidos para camadas inertes (por ex. tintas e epóxi). Para tal fim utilizam programas computacionais de modelamento para ajustar os parâmetros elétricos aos resultados experimentais[53]. Especificamente para o tratamento de fosfatação,

Weng et al.[54] utilizaram circuitos equivalentes semelhantes aos sugeridos, para camadas de conversão em geral, para analisar camadas de conversão de fosfatos sobre aços carbono. Uma outra corrente [48, 55] analisa os diagramas de EIE de forma associada a observações puramente eletroquímicas, e extrai informações sobre os diversos parâmetros do sistema, através de evolução, na forma e no tamanho dos mesmos, modelando o sistema eletricamente somente após se conhecer toda a fenomenologia eletroquímica envolvida. Para se conhecer melhor a técnica de EIE, aborda-se aqui as bases do método de uma forma mais conceitual, para permitir análise dos resultados obtidos com essa técnica experimental.

## 6.1 Conceitos fundamentais

A impedância eletroquímica, mais conhecida por *espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)* é uma técnica de experimentação com aceitação crescente pela comunidade científica. Esta técnica tem se tornado importante para a engenharia de corrosão como método auxiliar na predição do comportamento corrosivo [56].

Busca-se através da EIE [57] a interpretação da cinética das reações que ocorrem nas interfaces do sistema eletroquímico. Isso, aliás, é considerado como uma grande vantagem de emprego de EIE sobre as técnicas eletroquímicas convencionais. Como os ensaios são realizados em diversas frequências, é possível identificar as diversas reações que ocorrem com velocidades diferentes e controladas cineticamente pela reação mais lenta.

Por outro lado, não é possível se obter informações de reações puramente químicas, uma vez que a EIE revela apenas os aspectos eletroquímicos do processo. Indiretamente, essas reações podem ter influência no resultado de EIE, quando elas afetam a cinética das reações eletroquímicas do sistema.

Para a EIE ser adequada e produzir resultados confiáveis, alguns requisitos fundamentais são exigidos [57,58]:

- A relação de *causalidade* deve ser assumida como existente. Isto significa que, no estudo de duas variáveis físicas relacionadas, há possibilidade de se estabelecer uma relação de causa e efeito. Por exemplo, ao se aplicar uma polarização ao sistema eletroquímico tenha-se como efeito real a variação da corrente desenvolvida.
- A relação entre causa e efeito é assumida ser *linear*. Uma variação linear da corrente só é conseguida em baixas sobretensões, i.e., para baixas variações de potencial

em torno do potencial de corrosão (aproximadamente  $\pm 20$  mV), para processos controlados por ativação.

- O sistema sob investigação deve estar *estável*. Isso significa que após a ocorrência de uma pequena perturbação de pouca duração, o efeito desaparece como uma função do tempo.

Wolynec [59] cita uma série de vantagens da EIE em relação aos métodos de corrente contínua, tais como:

- utilização de sinais de perturbação muito pequenos que não alteram as propriedades do eletrodo, de forma que o ensaio não altera as condições estacionárias;
- possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- a resistência ôhmica, a resistência à polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

No entanto, no estudo da velocidade de corrosão em corrente alternada, a desvantagem da EIE é que a taxa de corrosão não é determinada, obtendo-se apenas a resistência de polarização. Já os declives de Tafel devem ser determinados por outro método, para assim obter a taxa de corrosão do sistema eletroquímico.

Mansfeld et al. [60] citam que a EIE é um excelente método para avaliar reações de corrosão de metais recobertos ou em meio de muito baixa condutividade, ou ainda quando a queda ôhmica é impossível de ser desconsiderada. Tal fato ratifica a possibilidade de utilização do método para o estudo de ímãs, não só com camadas de conversão química, mas principalmente com a presença de pinturas e camadas de epóxi.

Pelo fato de se trabalhar em estado estacionário é possível estudar a evolução de um processo corrosivo ou de inibição sem alterar as condições nas quais o eletrodo está envolvido. Baseando-se em textos tradicionais da literatura [56, 57, 59, 60, 61, 63, 66] foi feito um resumo dos fundamentos da técnica dando suporte aos conceitos de análise de camadas de conversão através de EIE.

### 6.1.1 A técnica

Uma analogia pode ser feita entre os parâmetros de um processo eletroquímico, tais como resistência de polarização, resistência ôhmica, capacitância da dupla camada elétrica e elementos de um circuito elétrico tais como resistores, capacitores e indutores. Esta analogia é útil para a análise dos resultados da técnica EIE.

A corrente contínua pode ser vista como uma corrente alternada com frequência zero. Sob estas condições, a lei de Ohm é escrita da seguinte maneira:

$$E = I.R \quad (6-1)$$

Neste caso, a resistência é composta de somente um ou mais resistores. Quando a frequência não é zero, como ocorre com a imposição de uma corrente alternada, a lei de Ohm se torna:




$$E = I.Z \quad (6-2)$$

Sob essas condições, a resistência é causada por todos os elementos do circuito, como resistores, capacitores e indutores, e esta é conhecida como impedância.

Os resistores não apresentam dependência da frequência (frequência zero), mas as resistências criadas pelos capacitores e indutores dependem da frequência do sinal alternado aplicado.

Os elementos básicos utilizados na representação com circuitos equivalentes estão apresentados na Tabela 6-1, com as suas respectivas equações de impedância.

*Tabela 6-1 - Elementos Básicos de Circuito - Impedância*

Resistor	Capacitor	Indutor
$Z = R$	$Z = -\frac{1}{j\omega C}$	$Z = j\omega L$
 Resistor	 Capacitor	 Indutor

Observa-se, nessa tabela, que o resistor tem somente contribuição real, enquanto o capacitor e o indutor têm contribuições somente imaginárias.

Quando uma tensão alternada é aplicada, de uma forma senoidal, através de um circuito constituído de somente um resistor, a corrente resultante é também uma senóide de mesma frequência sem qualquer atraso de fase, mas apenas com diferença na amplitude da onda. Se no circuito estiverem presentes capacitores ou indutores, a corrente resultante diferirá não só em amplitude como também haverá uma mudança da fase, isto é, a resposta à perturbação estará atrasada (capacitores), ou adiantada (indutores), em relação ao sinal de tensão introduzido no sistema. A situação com capacitores é ilustrada na Figura 6-2a .

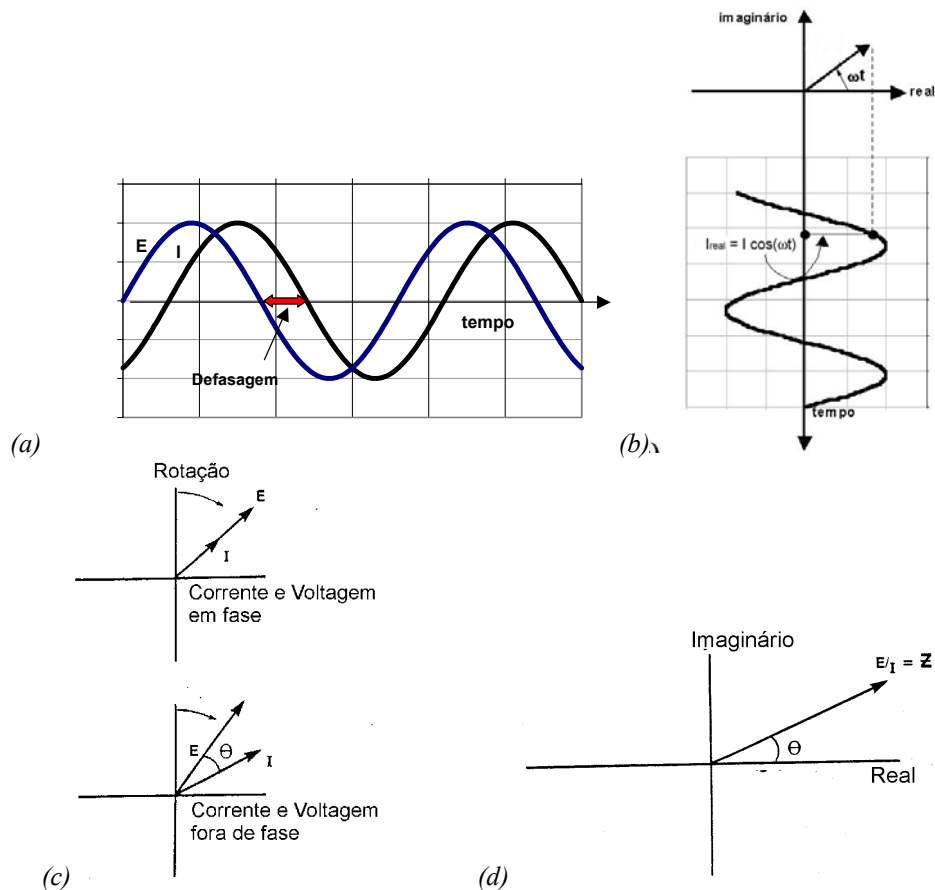


Figura 6-2 (a) Sinais senoidais de tensão (voltagem) e corrente; (b) relação entre a corrente senoidal e o vetor corrente em rotação; (c) vetores de corrente e tensão (voltagem) em fase e fora de fase; (d) representação vetorial da impedância.

Uma corrente ou tensão (voltagem) senoidal pode ser representada como um vetor em rotação, como na Figura 6-2b. Neste caso, a corrente rotaciona com uma velocidade angular constante de  $\omega=2\pi f$  (radianos/s), onde  $f$  é a frequência em Hertz ( $s^{-1}$ ). Na Figura 6-2b, a componente no eixo real define a corrente observada, denominada *componente real do vetor corrente em rotação*. Esta projeção define a senóide pela qual o vetor pode ser representado, daí podermos tratar os fenômenos em termos de fasores (vetores que rotacionam). A descrição matemática para esta corrente é dada por:

Componente real da corrente:

$$I_x = |I| \cos(\omega.t) \quad (6-3)$$

Componente imaginária da corrente:

$$I_y = |I| \sin(\omega.t) \quad (6-4)$$

O módulo da corrente pode ser obtido pela seguinte relação:

$$|I|^2 = |I_x|^2 + |I_y|^2 \quad (6-5)$$

A tensão (voltagem) pode ser vista como um vetor similar em rotação, com sua própria amplitude,  $E$ , e com a mesma velocidade de rotação  $\omega$ . Como mostrado na Figura 6-2c, quando a corrente está em fase com a voltagem aplicada, os dois vetores são coincidentes e rotacionam com a mesma velocidade.

Quando a corrente e a voltagem estão fora de fase, os dois vetores têm rotação na mesma frequência (mesma velocidade), mas estão deslocados por um ângulo chamado de ângulo de fase  $\Theta$ . *Esta resposta é característica do circuito que contém capacitores e indutores.*

Em analogia aos circuitos elétricos, a impedância momentânea do sistema é obtida pela *divisão do vetor voltagem pelo vetor corrente produzindo como resultado final a impedância*, conforme representado na Figura 6-2d.

Os ensaios de EIE para estudos de corrosão são realizados em um espectro de frequências que normalmente varia de 1 mHz até 1 MHz. O estímulo pode ser feito por meio de duas técnicas mais usuais [62]:

1. Aplicação de um sinal  $E(t)$  composto de um ruído branco aleatório, registrando-se as correntes resultantes como efeito. Utilizam-se transformadas de Fourier

para passar os resultados do domínio de tempo para o domínio de frequência, obtendo-se assim as impedâncias. Este método tem a vantagem possibilitar uma rápida coleta de dados, mas possui a desvantagem de necessitar um ruído branco verdadeiro. Há limitações para se conseguir algoritmos de análise de Fourier em frequências <10 Hz.

2. Um método mais utilizado pelos eletroquímicos é a medida direta da impedância no domínio de frequência pela aplicação de uma tensão alternada à interface eletroquímica em várias frequências, obtendo-se diretamente o ângulo de fase e a amplitude e a corrente real e imaginária, resultantes para cada frequência empregada, com os resultados sendo expressos na forma de diagramas de Nyquist e de Bode.

A convenção matemática para separação dos componentes real e imaginário consiste em multiplicar a magnitude da contribuição imaginária por  $j$ , e apresentar os valores reais e imaginários separadamente. As equações da impedância se tornam então:

$$E = E_{real} + jE_{imaginário} = E' + jE'' \quad (6-6)$$

$$I = I_{real} + jI_{imaginário} = I' + jI'' \quad (6-7)$$

$$Z = Z' + jZ'' = \frac{E' + jE''}{I' + jI''} \quad (6-8)$$

$$\text{tg}(\Theta) = \frac{Z''}{Z'} \quad (6-9)$$

$$Z = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (6-10)$$

Pode-se ajustar, eventualmente, um circuito elétrico equivalente para simular a resposta obtida, mas os diagramas obtidos já contém informações básicas para a análise de resposta eletroquímica do sistema.

### 6.1.2 Um processo corrosivo

O caso mais simples de corrosão é o processo de transferência de carga em uma única etapa. Um exemplo genérico deste tipo de processo pode ser representado pela corrosão de um metal M (reação anódica), segundo:



Esta reação de transferência de carga resulta em uma interface eletricamente carregada entre o metal e o meio eletrolítico. O metal, que fica negativamente carregado, atrai íons da solução de cargas opostas, dando origem à dupla camada elétrica. A dupla camada elétrica responde ao sinal alternado de voltagem de uma forma análoga a um capacitor elétrico. Se o componente real  $Z'$  e o componente imaginário negativo  $Z''$ , medidos como uma função da frequência, forem plotados um contra o outro obtém-se um gráfico semelhante ao representado na Figura 6-3(a), denominado diagrama de Nyquist.

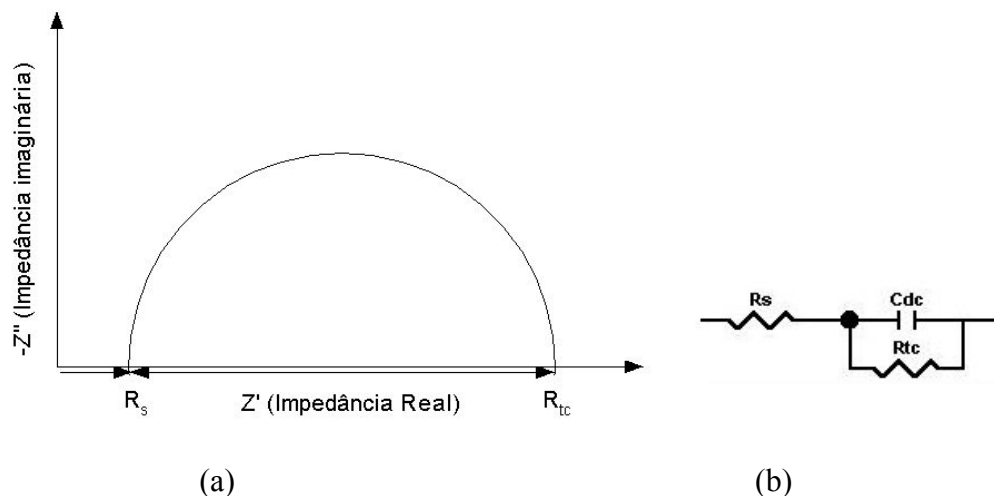


Figura 6-3: (a) Diagrama de Nyquist para um processo de corrosão envolvendo uma única etapa de transferência de carga. (b) Circuito equivalente que descreve o comportamento do Diagrama de Nyquist em (a)

O circuito equivalente representativo desse sistema encontra-se mostrado na Figura 6-3(b). Este circuito consta de um resistor  $R_{tc}$  em paralelo com um capacitor  $C_{dc}$ . Para um eletrodo imerso em uma solução, esse circuito está em série com um resistor  $R_s$ , que é igual à resistência da solução não compensada pelo potenciostato, já  $R_{tc}$  representa a resistência à transferência de carga da reação. Usando  $R_{tc}$  e as inclinações das retas de Tafel pode-se estimar a taxa de corrosão, sem necessidade de se fazer a compensação da queda ôhmica, que é comum nos casos de estimativas de taxa de corrosão usando métodos a corrente contínua.

A equação representativa do circuito equivalente da Figura 6-3(b) é dada por [63]:

$$Z = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + \omega^2 R_{tc}^2 C_{dc}^2} - \frac{j\omega R_{tc}^2 C_{dc}}{1 + \omega^2 R_{tc}^2 C_{dc}^2} \quad (6-12)$$

Ao se examinar as impedâncias em limites apropriados de frequência ( $\omega \rightarrow 0$  e  $\omega \rightarrow \infty$ ), obtêm-se os valores precisos de  $R_s$  e  $R_{tc}$ , e a capacitância da dupla camada ( $C_{dc}$ ) é obtida a partir da frequência de máximo do semicírculo de raio  $R_{tc}/2$ , cujo centro está em  $Z' = R_s + R_{tc}/2$ . Na representação de Nyquist, tem-se a seguinte relação:

$$\left[ Z' - \left( R_s + \frac{1}{2} R_{tc} \right) \right]^2 + Z''^2 = \left( \frac{R_{tc}}{2} \right)^2 \quad (6-13)$$

É importante para a análise dos resultados de EIE o conceito de constante de tempo de um circuito RC<sup>(1)</sup>. Na analogia entre interfaces eletroquímicas e circuitos equivalentes as constantes de tempo permitem identificar os diferentes processos eletroquímicos ocorrendo na interface[64]. No ponto de máximo do círculo (em  $R_{tc}/2$ ), pode-se fazer a derivação da parte imaginária da equação 6-12 e igualá-la a zero, chegando-se a relação  $\omega = 1/(R_{tc}C)$ . Como a constante de tempo<sup>(2)</sup> em um circuito RC é dada por  $\tau = R.C$ , a constante de tempo é igual a:

$$\tau = \frac{1}{\omega_{\max}} \quad (6-14)$$

Como o ângulo de fase é dado por [65]:

$$\Theta = \arctan\left(\frac{1}{\omega RC}\right) \quad (6-15)$$

tem-se que o  $\omega_{\max}$  ocorre quando o valor absoluto de  $\Theta$  é máximo.

Uma outra maneira de representar os resultados de EIE é mostrada na Figura 6-4 (diagrama de Bode). Nesse tipo de representação, a presença da(s) constante(s) de tempo é evidenciada de uma forma direta através da presença dos máximos de ângulo de fase. Isso facilita a identificação das diversas etapas das reações eletroquímicas da interface. Paralelamente, o módulo da impedância pode também ser plotado contra o logaritmo da frequência, evidenciando os fenômenos que ocorrem na região de alta frequência. Por outro lado, eles forne-

<sup>1</sup> Circuito elétrico com resistor e capacitor em paralelo.

<sup>2</sup> A constante de tempo em um sistema RC está associada ao decaimento de corrente desenvolvida pelo elemento capacitivo. Em um tempo relativo a uma constante de tempo há um decaimento da corrente capacitiva de 63,2%.

cem informações que estão implícitas na Figura 6-3, pois apresenta a frequência como um dos parâmetros da EIE. Os valores de  $R_s$ ,  $R_{tc}$  e  $C_{dc}$  podem também se obtidos a partir do diagrama de Bode.  $R_s$  é o valor limite de  $|Z|$  nas altas frequências.  $R_{tc}$  é a diferença entre o limite nas baixas frequências e nas altas frequências. A capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dc}$ ) pode ser avaliada a partir do pico do ângulo de fase, de acordo com as seguintes equações:

$$\omega^{\Theta_{\max}} = \frac{1}{C \cdot R_{tc}} \sqrt{1 + \frac{R_{tc}}{R_s}} \quad (6-16)$$

onde,

$$\omega^{\Theta_{\max}} = 2\pi f_{\max} \quad (6-17)$$

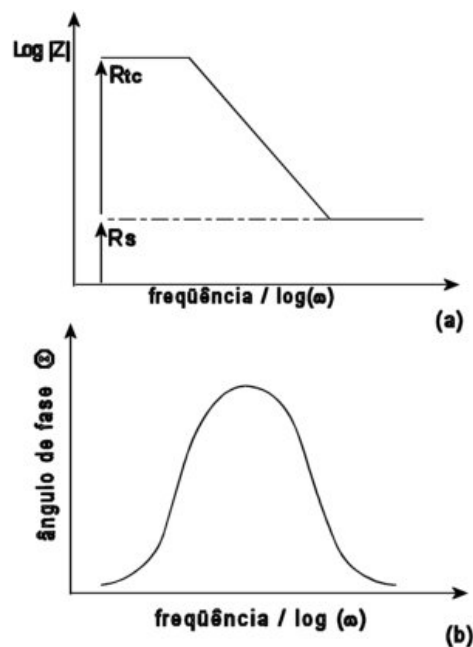


Figura 6-4: Diagrama de Bode do circuito da Figura 6-3.  
 (a)  $|Z|$  vs  $\log(\omega)$  (b) ângulo de fase versus  $\log(\omega)$ .

### 6.1.3 Depressão do semicírculo de Nyquist

Os processos corrosivos não são tão simples como o caso descrito no item anterior. Normalmente, há sobreposições de processos e, portanto, de semicírculos. Vários semicírculos indicam uma reação ocorrendo em diversas etapas ou, pelo menos, vários fenômenos eletroquímicos. Quanto mais separados estiverem esses semicírculos, mais diferenciadas estão as cinéticas de reação, mas é comum a sobreposição de semicírculos resultando em um arco de Nyquist achatado. Além do mais, freqüentemente os diagramas obtidos para sistemas reais apresentam alguma depressão abaixo do eixo real. Um exemplo disto é apresentado na Figura 6-5.



Figura 6-5: Diagrama de Nyquist mostrando depressão abaixo do eixo real

A causa deste comportamento deve-se possivelmente à distribuição das constantes de tempo em torno de um valor central [66]. Duas possíveis explicações são a rugosidade superficial ou então efeitos geométricos que levam a uma distribuição não uniforme da densidade de corrente sobre a superfície. A depressão abaixo do eixo real é comum nos diagramas de Nyquist, até mesmo em processos simples de transferência de carga. Portanto, a habilidade em se extrair a resistência de polarização deste tipo de curva é importante, principalmente se os resultados forem utilizados para a estimativa da taxa de corrosão.

O circuito elétrico equivalente que cria esta depressão tem sido descrito matematicamente por:

$$Z = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + (j\omega\tau)^\alpha} \quad (6-18)$$

Nesta equação o termo  $(j\omega\tau)^\alpha$  assume a forma  $j\omega R_{tc}C$  quando  $\alpha=1$ . Desta forma,  $R_{tc}$  pode ainda ser estimado pelo ajuste da curva do semicírculo. Assim, a velocidade de corrosão pode ser estimada até mesmo na presença de tal depressão[67].

#### 6.1.4 Controle por difusão

A taxa da reação química pode ser influenciada fortemente pela difusão de um ou mais reagentes ou produtos, deixando ou chegando à superfície metálica. Esta situação pode ocorrer quando a difusão através de alguma camada superficial se torna predominante, como por exemplo, quando uma superfície estiver coberta por produtos de reação ou espécies adsorvidas da solução, a difusão passando a ser a etapa determinante da velocidade de reação. Um exemplo deste processo corrosivo ocorre com o aço carbono em solução ácida sulfúrica, conforme mostrado por Ellison e Schmeal [68], que é controlado por difusão de  $FeSO_4$ , a partir de um filme saturado na superfície do aço em direção ao interior da solução.

A resposta de impedância ao processo de corrosão com controle preferencial por difusão tem uma característica conhecida como *impedância de Warburg*. O diagrama de Nyquist apresenta um formato como o mostrado na Figura 6-6a. Nos limites de baixa frequência, a corrente fica com uma diferença de fase em relação à voltagem com valor constante de  $45^\circ$ . O significado prático que tem sido atribuído a esse comportamento é que se o controle difusional ocorre na fase líquida, então o processo corrosivo é sensível à renovação do fluxo da solução.

Sob condições em que se aplica o componente de Warburg, tem-se que a impedância real e imaginária são iguais abaixo de uma certa frequência. Para uma reação reversível sob controle difusional, a impedância de Warburg pode ser dada por:

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (6-19)$$

onde  $\sigma$  é o coeficiente de Warburg. Como indicado na Figura 6-6a, a extrapolação do semicírculo em alta frequência até o eixo real produz  $R_{tc}$ , que normalmente é inversamente proporcional à velocidade de corrosão por transferência de carga.

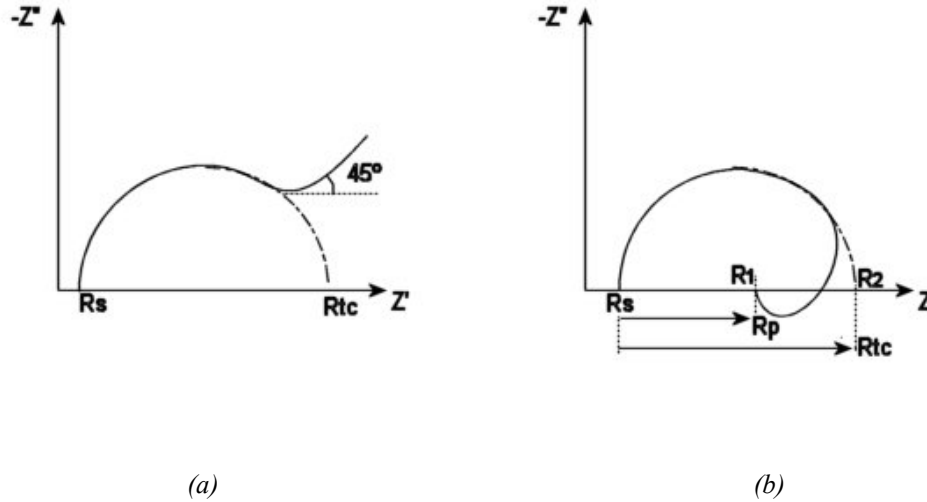


Figura 6-6: (a) Diagrama de Nyquist para um processo de corrosão envolvendo transferência de carga em presença de difusão. (b) Diagrama de Nyquist para um processo de corrosão envolvendo transferência de carga na presença de uma pseudo-indutância.

### 6.1.5 Indutância

O diagrama de Nyquist, às vezes, apresenta na região de baixa frequência um semicírculo que fica abaixo do eixo real. Não há um consenso em relação às causas desse fenômeno, no entanto, a ele é normalmente associado uma pseudo-indutância, uma vez que os processos, que dão origem ao comportamento indutivo, não equivalem a um indutor real. Um fenômeno eletroquímico normalmente associado à ocorrência de indutância é a adsorção. Um exemplo de resposta de impedância com arco indutivo, na representação de Nyquist, é mostrado na Figura 6-6b.

A resistência de polarização  $R_p$  é dada por  $R_1 - R_s$  e é utilizada nos cálculos, enquanto que a resistência de transferência de carga ( $R_{tc}$ ) é definida como  $R_2 - R_s$ . Há controvérsias quanto a esse valor ser inversamente proporcional à velocidade de corrosão[59]. Usualmente,  $R_1 - R_s$  é utilizado nos cálculos da taxa de corrosão. Porém vários autores já defendem o uso de  $R_{tc}$  para o cálculo de  $I_{corr}$ . Avaliações de  $R_s$ ,  $R_{tc}$  e  $R_p$  são necessárias, pois essas resistências estão relacionadas à velocidade de corrosão e, portanto, ao controle do processo corrosivo.

## 6.2 EIE envolvendo revestimentos e camada de conversão

A técnica de EIE tem sido utilizada na caracterização de camadas de conversão e, em particular, empregada no estudo de camadas de anodização sobre alumínio e suas ligas. [49, 60, 61, 69, 70].

Quando um metal está revestido com um filme ou camada de conversão, porosa ou não, e não condutora, o modelo eletroquímico deve levar em consideração a resistência à transferência de carga causada pelo processo de corrosão ( $R_{tc}$ ), e a resistência da camada ( $R_{cam}$ ). Uma camada de conversão pode produzir diagramas de impedância similares aos produzidos por filmes de revestimento e há autores que têm tratado essa temática de forma análoga e proposto circuitos equivalentes semelhantes àqueles obtidos com revestimentos poliméricos.

Mansfeld [61] propõe circuitos equivalentes para a camada anodizada de alumínio conforme apresentado na Figura 6-7. Representam circuitos que evoluem de uma situação com a base do poro aberta à solução (circuito 1) com um circuito em paralelo de baixa frequência ( $C_2//R_2$ ) descrevendo o comportamento faradáico na base do poro. No modelo de circuito 2, simula-se uma evolução da conversão com camadas sobrepostas, os circuitos ( $C_{1,1}/R_{1,1}$ ,  $C_{1,2}/R_{1,2}$ ,  $C_2/R_2$ ) caracterizam essa variação de propriedades elétricas, gerando as impedâncias em série. O modelo 3 foi utilizado para ajustar sistemas com camadas mais evoluídas e com barreira já formada.

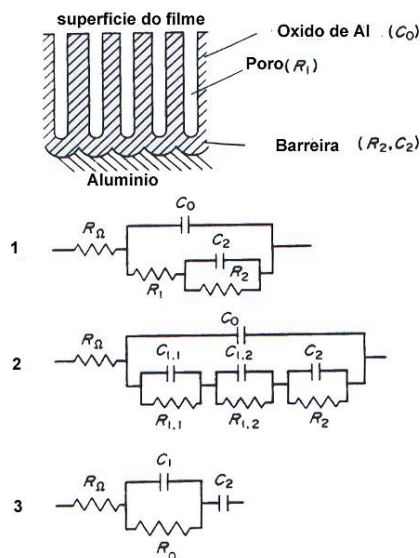


Figura 6-7: Modelos de circuito equivalente sugeridos por Mansfeld e equipe para superfície anodizada do Al [61].

Não há concordância geral sobre os modelos propostos por Mansfeld, e nem uma interpretação uniforme dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem durante o processo de prote-

ção/destruição da camada de conversão, que possibilite uma associação de uma forma inequívoca aos elementos do circuito equivalente.

Mesmo para sistemas simples, como no caso do alumínio anodizado, existem ainda dúvidas. Em sistemas como o proposto neste estudo, ímã NdFeB em ambiente corrosivo/inibidor, a proposição de circuitos equivalentes seria puramente especulativa, pois além de uma estrutura multifásica, têm-se as porosidades naturais do material devido ao processo de fabricação (metalurgia do pó), as quais representam complexidades na análise do comportamento eletroquímico do material.

### **6.2.1 Análise comparativa de EIE para camada de conversão**

Apesar do ajuste dos resultados de EIE a circuitos equivalentes ser desaconselhado para sistemas onde não se conhece detalhadamente o comportamento eletroquímico ou ainda não se conhecem as características da camada formada, pode-se, no entanto, analisar os diagramas de EIE por comparação, e, contando com auxílio de outras técnicas, obter informações importantes sobre o comportamento e evolução do sistema. Esta é a linha de pensamento de alguns pesquisadores, como Mattos e colaboradores [48,71], além de pesquisadores franceses que lidam também com camadas de conversão [55, 72]. Normalmente, além da comparação direta dos diagramas utilizam-se parâmetros, tais como:

- Componente real da impedância ou o módulo da impedância do sistema em uma dada frequência, com o objetivo de se aproximar da resistência de polarização de um sistema de corrosão simples, com um único arco capacitivo.
- Caso o sistema tenha um comportamento com dupla relaxação, caso frequente quando se tem camada de conversão, podem-se ter avaliações de resistências em duas frequências típicas na tentativa de se obter parâmetros que caracterizem ambas as situações, respostas em baixas e em altas frequências. Barcia et al. [73], em trabalho com ligas de alumínio, sugerem que se controle a camada de conversão através de dois componentes:  $R_{AF}$  (extrapolação do semicírculo de alta frequência ( $f > 10$  Hz), até o eixo real) e  $R_{BF}$  (extrapolação do semicírculo de baixa frequência ( $f < 1$  Hz) até o eixo real). O parâmetro  $R_{AF} + R_{BF}$  normalmente é a variável relacionada ao tempo de conversão ou imersão em solução de controle e, portanto, associada à qualidade da camada de conversão. O  $R_{AF}$  está relacionado à selagem do sis-

tema, a sua inexistência é associada à não selagem da camada. A metodologia de determinação de  $R_{AF}$  é mostrada na Figura 6-8.

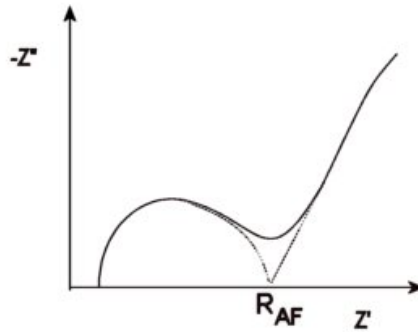


Figura 6-8: Metodologia para determinação da resistência à alta frequência em um sistema de dupla constante de tempo, característico de camadas de conversão.

### 6.2.2 Impedância em eletrodos porosos

Circuitos de linha de transmissão têm sido utilizados para simular interfaces porosas [65]. A Figura 6-9 ilustra uma linha de transmissão resistivo-capacitiva que descreve um processo linear de difusão semi-infinito e que pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \frac{1}{rc} \quad (6-20)$$

onde  $r=R/x$  é a resistência por unidade de comprimento da linha de transmissão e  $c=C/x$  é a capacitância por unidade de comprimento. Essa equação é do tipo da segunda lei de Fick e a impedância no sistema é descrita por:

$$Z = \left[ \frac{r}{(\sigma + i\omega)c} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6-21)$$

onde  $\sigma$  é denominado coeficiente de Warburg. Quando essa equação é representada no plano complexo, podem surgir 3 situações conforme apresentado na Figura 6-9.

Em um plano complexo, uma difusão de Warburg com uma inclinação de  $\pi/4$  retrata uma difusão semi-infinita. Porém, outras situações podem surgir:

1. Finalização em circuito aberto (correspondendo a uma reflexão) que ocorre normalmente em polímeros e eletrodos porosos.

- Finalização com uma alta resistência, isto é, com interface bloqueada, tal como um metal coberto por uma membrana ou camada resistiva.

Essas situações podem ocorrer em uma camada de conversão, principalmente nos ímãs Nd-FeB que são porosos por natureza. Na região de alta frequência, devido à porosidade natural do material pode surgir um controle por difusão conforme o gráfico da Figura 6-9b (2). Após a formação da camada de fosfato, entre a região de alta e baixa frequência, pode surgir a situação da Figura 6-9b (3). Na região de baixa frequência em uma camada suficientemente selada pode surgir a condição da Figura 6-9b (1).

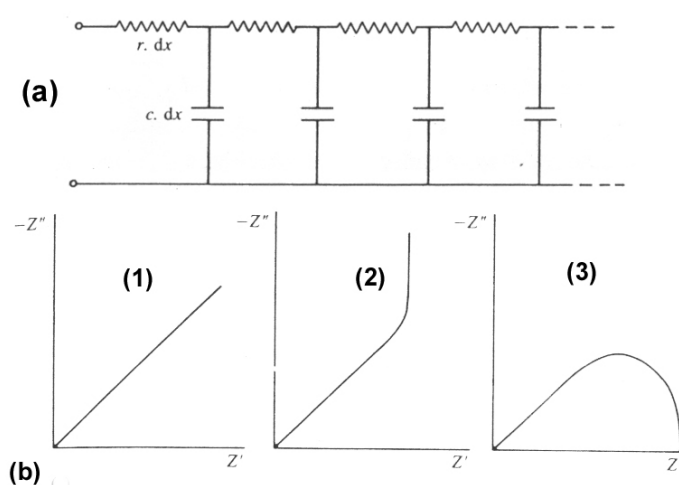


Figura 6-9: (a) Circuito resistivo-capacitivo de uma linha de transmissão para simulação de um sistema poroso. (b) Variação da impedância para sistemas difusivos: (1) semi-infinito; (2) difusão finita refletiva; (3) difusão finita transmissiva.

Rugosidades e porosidades são, comumente, vinculadas ao elemento de fase constante descrito na equação 6-18 e que descreve matematicamente os grupos de linhas de transmissão de sistemas bloqueados - Figura 6-9b (3).

Em termos gerais, de Levie [74] estudou a condição ideal de porosidade que parte da situação b.2 para eletrodos porosos e que por uma série de circunstâncias de não idealidade, estudadas na literatura [75, 76], tende a condição (b.3). O termo  $\alpha$  da equação 6-18 é o elemento que mostra a fuga da não idealidade do eletrodo, conforme estudado por de Levie;  $\alpha=0,5$  representa o eletrodo idealmente poroso, enquanto para um eletrodo sem porosidades

tem-se  $\alpha=1$ . Como as interfaces são normalmente rugosas e porosas deve-se à variação de  $\alpha$  entre 0,5 e 1. Este termo tem um desenvolvimento matemático complexo e é denominado coeficiente de penetrabilidade. Para o presente estudo é importante que se reconheça esse comportamento linear no diagrama de Nyquist, em altas frequências, como sendo causado pela porosidade do eletrodo, pois isso permite analisar com maior propriedade os gráficos de EIE dos ímãs NdFeB.

## 7. Materiais e Métodos

Com o objetivo de desenvolver uma camada de conversão por fosfatação em ímãs do tipo NdFeB, foi escolhido um material comercial já empregado comumente na indústria eletroeletrônica. Esse material foi fornecido, sob a forma de pastilhas, pela Crucible Metals. Notou-se, nos primeiros experimentos que o material recebido não tinha comportamento eletroquímico homogêneo, apesar de oriundo de um mesmo lote de fabricação. Foi decidido então que era necessário adotar uma metodologia para seleção de amostras com comportamentos eletroquímicos similares, dentro do lote amostral.

As soluções de fosfatação tiveram de ser pesquisadas, uma vez que a maioria dos parâmetros de fosfatação, fornecida pela literatura para materiais ferrosos, causava intensa corrosão nos ímãs NdFeB. Foi realizado um projeto de experimentos para avaliação do efeito da composição química da solução, bem como, seus parâmetros de controle sobre o processo de fosfatação, de forma a se buscar soluções que promovessem o tratamento de fosfatação adequado ao material estudado (ímã NdFeB).

Apesar de alguns compostos terem se mostrado promissores, o molibdato de amônio despertou particular interesse para o processo de fosfatação dos ímãs, pois indicou ter um comportamento benéfico como acelerador de fosfatação, além de atuar preferencialmente com a fase rica em Nd.

### 7.1 Materiais

Nesse item, são apresentados o material estudado, o método de seleção amostral e a preparação das amostras para a fosfatação e ensaios de corrosão. São também detalhadas as composições das soluções de fosfatação e das soluções usadas para avaliação de resistência à corrosão da camada formada de fosfato.

#### 7.1.1 O ímã NdFeB estudado

O material estudado foi um ímã comercial NdFeB, fornecido pela Crucible Metals Co. (U.S.A) cuja composição química, obtida por fluorescência de raios-X e absorção atômica, é apresentada na Tabela 7-1. As amostras foram fornecidas como pastilhas cilíndricas com as seguintes dimensões: Ø 12,5mm x 6,0mm. Em todos os ensaios desse estudo, o ímã foi utilizado em estado desmagnetizado.

*Tabela 7-1 - Composição química (% em peso) do ímã NdFeB estudado  
(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

Os elementos químicos Dy, Al, Ni, Nb, Co, Si, Cu, Na, Ca e S são normalmente adicionados aos ímãs NdFeB comerciais para melhorar as propriedades magnéticas e também de corrosão [14, 77, 78].

### **7.1.2 Preparação das amostras**

As amostras, como recebidas, eram previamente lixadas, para remoção da camada original, até a granulometria de #600. Uma das faces circulares era então soldada a um fio de cobre, encapado e suficientemente longo, para fazer o contato elétrico na célula eletroquímica. O conjunto amostra-fio era então embutido a frio em resina epóxi de forma a expor à solução uma área plana circular constante e igual a 1,23 cm<sup>2</sup>. Excetuando-se os ensaios executados para seleção prévia das amostras, discutido no próximo item, o acabamento superficial, para todos os ensaios era padronizado, com as amostras sendo lixadas na sequência granulométrica de #240, #320, #400, #600, #1000, com lixas de carbetto de silício.

### **7.1.3 Seleção das amostras**

Durante os primeiros ensaios foi verificado que o material, apesar de originário de um mesmo lote comercial, apresentava amostras com diferentes comportamentos eletroquímicos. Decidiu-se, então, buscar um grupo de amostras com comportamento eletroquímico mais próximo para realizar o estudo. Com a finalidade de se identificar essas amostras, foi utilizada a seguinte técnica de avaliação<sup>3</sup>:

1. embutimento de 18 amostras escolhidas aleatoriamente dentro do lote comercial;
2. lixamento das amostras na seguinte sequência de lixas: #280, #320, #400;
3. imersão por 30 minutos em solução 0,005 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 2,8);

---

<sup>3</sup> Técnica desenvolvida pelo próprio autor.

4. polarização das amostras com sobretensão constante de +500 mV em relação ao potencial estável de corrosão ( $E_{corr}$ ), durante 200 s.
5. medida da densidade de corrente de corrosão após 200 s de polarização.

O histograma de densidade de corrente de corrosão (taxa de corrosão ao fim do período de 200 s de polarização) para as diversas amostras testadas é apresentado na Figura 7-1. Como se pode ver no gráfico, o comportamento da população amostral escolhida aleatoriamente apresenta uma distribuição normal em função da taxa de corrosão.

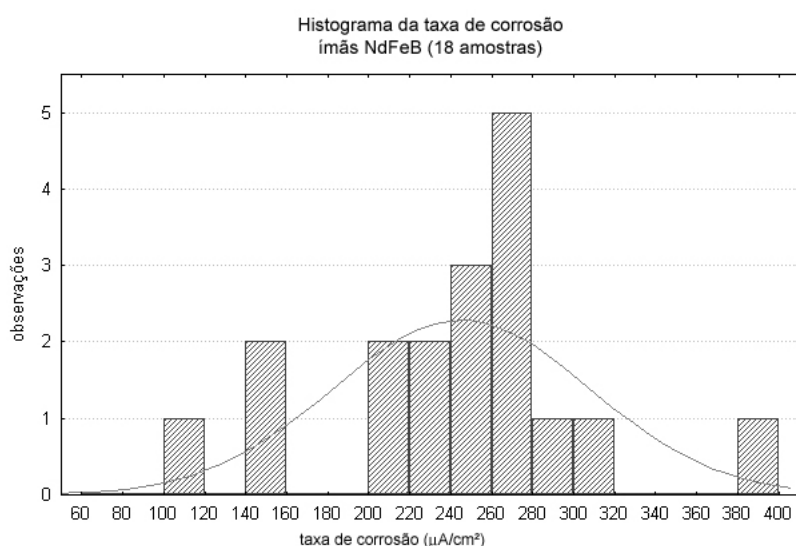


Figura 7-1: Histograma das taxas de corrosão após 200 s de polarização constante ( $a +500$  mV vs.  $E_{corr}$ ) em solução ácida 0,005 mol/L  $H_2SO_4$  (pH 2,8)

A seleção das amostras para estudo baseou-se no desempenho mais homogêneo de corrosão e em uma região central entre as menores e maiores correntes obtidas. Desta maneira, foi escolhido um grupo de 6 amostras com taxa média de corrosão de  $250,5 \mu A/cm^2$  e desvio padrão de  $8,5 \mu A/cm^2$ . As demais amostras foram descartadas. A Figura 7-2 apresenta gráficos típicos de densidade de corrente versus tempo das amostras escolhidas para os ensaios de fosfatação.

Deve-se notar na Figura 7-2 que há um decréscimo exponencial da taxa de corrosão com o tempo, tendendo à estabilização após um período de 200 s. A escolha de 200 s mostrou-se adequada para se avaliar as amostras e não provocar grandes danos (ataques profundos),

uma vez que esse teste visava apenas a pré-seleção de amostras, que seriam preparadas novamente e usadas para fosfatação e em ensaios de corrosão.

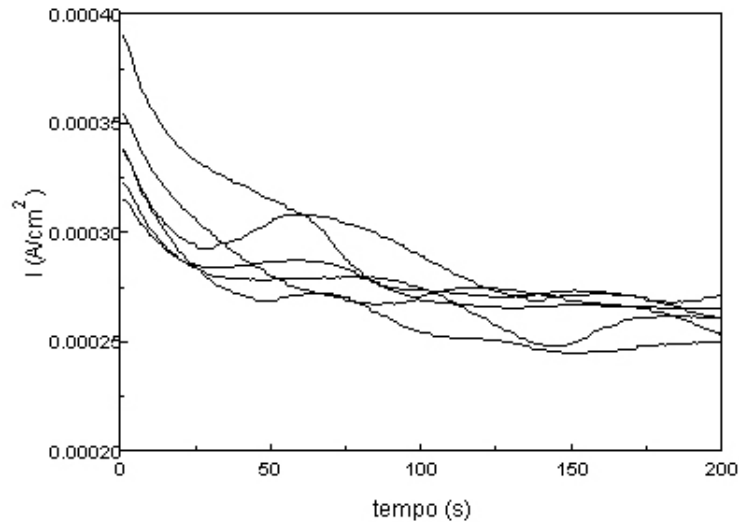


Figura 7-2: Curvas de densidade de corrente ( $A/cm^2$ ) versus tempo (s) das amostras que representaram o lote experimental para os ensaios de fosfatação.

#### 7.1.4 Soluções de fosfatação

O processo de fosfatação envolve uma seqüência de reações para produção de cátions, seguida da reação de formação do fosfato na superfície, conforme discutido anteriormente. Além disso, o processo de fosfatação envolve uma série de variáveis químicas e físicas que devem ser convenientemente controladas para se permitir a otimização do processo.

A fosfatação de materiais ferrosos, conforme se conhece da prática industrial, mostrou-se totalmente inadequada para os ímãs NdFeB, como se comentou anteriormente. Experimentações [12] mostraram que as soluções típicas para fosfatação de aços provocavam ataque acentuado nos ímãs NdFeB.

A determinação da composição de soluções de fosfatação que desenvolvessem uma camada de conversão adequada para os ímãs NdFeB representou uma das maiores dificuldades nesse estudo. As características microestruturais peculiares do ímã estudado, composto de diferentes fases com comportamentos eletroquímicos diferentes, além de porosidades, torna o processo de fosfatação destes ímãs, um processo complexo. A fase inicial de ataque da superfície, com produção de cátions metálicos, tende a ser muito mais proeminente na fase

rica em Nd do que na fase  $\phi$ . Trabalhos preliminares [12,13] indicaram que uma solução 0,15 mol/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (pH 4,6), sem acidulação, poderia desenvolver uma camada de conversão razoavelmente adequada. No entanto, não eram conhecidos os efeitos nas características protetoras da camada de conversão formada, de alterações na composição e em outros parâmetros do banho de fosfatação. Para este estudo, decidiu-se, a partir da solução conhecida, variar alguns parâmetros, utilizando a literatura sobre fosfatação de materiais ferrosos como referência. A variação nos parâmetros foi realizada baseando-se em uma técnica estatística de projeto de experimentos que permitiu avaliar previamente a eficácia de aditivos e do aumento da temperatura na fosfatação do ímã.

#### *7.1.4.1 Projeto de Experimento – elementos da solução de fosfatação*

A literatura fornece uma série de subsídios para a fosfatação de materiais ferrosos. São citados vários elementos básicos de fosfatação, tais como[9]: agentes fosfatantes, aceleradores, bloqueadores de porosidades. Nesse projeto de experimento buscou-se otimizar um banho de fosfatação para os ímãs com base em um projeto de experimentos do tipo fatorial de Plackett-Burman<sup>4</sup> [79,80] com 7 fatores (variáveis eletroquímicas) em dois níveis de variação, descritos na Tabela 7-2. Os parâmetros de resposta (variáveis dependentes) foram obtidos com base em curvas de polarização e ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os resultados foram analisados através de duas variáveis: taxa de corrosão em uma sobretensão de 100 mV em relação ao potencial de corrosão e o módulo de impedância em 10mHz ( $|Z|_{10\text{mHz}}$ ) que são apresentados na Tabela 7-3. Essa tabela mostra o valor-p para o teste de análise de variância (ANOVA) para as variáveis do projeto. Os dados significativos foram listados, enquanto os demais dados foram preteridos por mostrarem pouca significância estatística.

---

<sup>4</sup> O projeto fatorial do tipo Plackett-Burman (1946) é um método saturado que obedece a ortogonalidade, onde se considera que o nível de interação entre os efeitos principais é desprezível (nível de resolução III). Esse tipo de projeto considera que todas as informações são utilizadas não deixando nenhum grau de liberdade para fracionar a estimativa de erro na análise de variância (ANOVA). É muito utilizado para se avaliar processos multivariados, buscando-se as primeiras informações sobre o referido sistema.

Tabela 7-2- Descrição das variáveis do banho de fosfatação[9] que foram investigadas no projeto estatístico.

Variável	Faixa de Variação	Indicações da literatura para fosfatação de materiais ferrosos
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10-25 g/L	Fosfato de sódio: elemento fornecedor de ânion PO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , fosfatante superficial.
(NaCOO) <sub>2</sub>	0-2 g/L	Oxalato de sódio: o ion oxalato auxilia no fechamento da camada fosfatada diminuindo os poros.
NaNO <sub>3</sub>	0-10 g/L	Nitrato de Sódio: elemento oxidante e acelerador de fosfatação.
NaNO <sub>2</sub>	0-1 g/L	Nitrito de Sódio: elemento oxidante e acelerador de fosfatação.
ZnSO <sub>4</sub>	0-10 g/L	Sulfato de Zinco: elemento supridor do cátion Zn <sup>2+</sup> que participa ativamente na formação da camada de fosfatação.
Temperatura da solução	20-50° C	Temperaturas mais elevadas aumentam a rapidez do processo de fosfatação.

Tabela 7-3 – “Valor-p” dos resultados de ANOVA mais significativos para o projeto de experimento para otimização do banho fosfatante.

Variáveis do banho de fosfatação	i <sub>corr</sub> (valor-p)	Z  <sub>10mHz</sub> (*) (valor-p)
(NaOOC) <sub>2</sub>	(-)0,0264	(+) 0,0575
NaNO <sub>2</sub>	(+)0,0381	(-) 0,0490
ZnSO <sub>4</sub>	(+)0,0246	(-) 0,0410

Obs: Quanto menor o “valor-p”, tanto mais significativa a variável do banho, pois se aceita a hipótese alternativa que confirma a influência da variável. Comumente, utiliza-se p<0,05 como valores significativos. O sinal indica a tendência de influir positiva ou negativamente no módulo da variável.

(\*) Essa variável foi normalizada através de ln(|Z|<sub>10mHz</sub>) para ser analisada estatisticamente.

A análise estatística dos resultados experimentais levou a algumas conclusões importantes sobre a composição e temperatura da solução fosfatante, a saber:

1. a adição do elemento fosfatante NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> acima de 10 g/L (até 25 g/L) é insignificante do ponto de vista estatístico para causar mudanças significativas na camada de conversão. Conclui-se que, na faixa de concentração investigada, o NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> já está em excesso. Em ensaios preliminares, utilizou-se a solução 0,15mol/L (21,3 g/L) de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, mas como mostrou o projeto de experimentos, resultados similares foram

obtidos para as soluções com 10g/l. Em função, disso, a maioria dos ensaios de fosfatação foi feita na concentração mais baixa.

2. A adição de oxalato de sódio  $(\text{NaCOO})_2$  mostrou-se altamente significativa dentro da faixa de concentração estudada, aumentando a resistência da camada e diminuindo a corrente de corrosão na sobretensão de 100mV. Este reagente contribuiu positivamente para o aumento do potencial de corrosão do ímã, confirmando a literatura[81], que indica que este atua no fechamento dos poros da camada de conversão.
3. O acelerador de fosfatação  $\text{NaNO}_3$  não se mostrou influente estatisticamente na faixa de concentração utilizada.
4. O acelerador de fosfatação  $\text{NaNO}_2$  influenciou fortemente a camada de conversão. No entanto, na faixa estudada, seu efeito foi prejudicial à resistência da camada.
5. O  $\text{ZnSO}_4$  apresentou influência negativa, tanto na taxa de corrosão, quanto em  $|Z|_{10\text{mHz}}$ . Além desse resultado estatístico, observou-se que os ímãs tratados na solução com sulfato de zinco apresentavam tendência à formação de pites de corrosão.
6. Os resultados com o aumento da temperatura não foram conclusivos, dentro do nível de significância de 0,05, adotado para esse projeto de experimento.

#### 7.1.4.2 Soluções de fosfatação empregadas

A solução de fosfatação empregada inicialmente foi a solução de 0,15 mol/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (pH 4,6; condutividade: 4,8 mS/cm). Essa solução foi utilizada, principalmente na fase inicial do estudo. Ela também sofreu modificações sendo acidulada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , para estudo do efeito do pH na faixa de 2 a 4,6.

Durante os ensaios, observou-se que as soluções de fosfato mantidas sem agitação e à temperatura ambiente se deterioravam após períodos de aproximadamente 2 semanas (crescimento de bactérias e turvamento da solução). Conseqüentemente, para ensaios longos, as soluções de fosfatação eram trocadas por soluções frescas a cada 7 dias de imersão.

As composições das soluções de fosfatação utilizadas neste estudo, às quais se chegou depois de vários ensaios, são apresentadas Tabela 7-4.

As soluções fosfatantes A e B foram aciduladas com ácido fosfórico para um pH constante de 3,8. A solução A se diferenciava da B pela presença dos íons  $(\text{NH}_4)^+$  e  $(\text{MoO}_4)^{2-}$ . Ambas as soluções de fosfatação foram utilizadas tanto à temperatura de  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ , quanto em

solução aquecida à temperatura de  $(50 \pm 4)$  °C. Para se analisar a possibilidade de fosfatação em meio alcalino, utilizou-se também uma solução 10 g/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (pH 9,3; condutividade: 17,22 mS/cm).

*Tabela 7-4 – Soluções empregadas nos estudos de fosfatação do ímã NdFeB*

<b>Solução</b>	<b>Compostos</b>	<b>Condutividade</b>
<b>A</b>	10g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ + $\text{H}_3\text{PO}_4$ para pH 3,8	3,52 mS/cm
<b>B</b>	10g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ + 1mM $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{H}_3\text{PO}_4$ para pH 3,8	5,26 mS/cm

Não foram utilizados aceleradores ou outras adições na composição das soluções A e B adotadas.

Após a fosfatação, o ímã era enxaguado em água deionizada e, imediatamente, seco com jato de ar quente. Entre a fosfatação e o ensaio de corrosão, adotou-se um tempo mínimo de espera de 24 horas, durante o qual as amostras secas eram guardadas dentro de armário para evitar deposição de pó. O laboratório tem umidade relativa baixa e temperatura sempre controlada de 20 °C.

### **7.1.5 Soluções utilizadas nos ensaios de corrosão**

As soluções usadas para avaliar a resistência à corrosão dos ímãs, fosfatados ou não, foram:

1. solução de 0,01mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 6,8 e condutividade: 2,1 mS/cm). Essa solução foi indicada na literatura [71] em estudos similares de avaliação em tratamentos por conversão.
2. Saliva sintética<sup>5</sup> (pH 6,8; condutividade: 2,2 mS/cm). O interesse nessa solução deve-se ao fato da aplicação destes ímãs em próteses dentárias.

---

<sup>5</sup> Solução biocompatível de sais, fabricada pelo Instituto Adolpho Lutz, São Paulo, SP.

## 7.2 Métodos

As técnicas eletroquímicas usadas nesse estudo foram a polarização potenciodinâmica para obtenção das curvas de polarização e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), além de curvas cronopotenciométricas no  $E_{\text{corr}}$ .

### 7.2.1 Arranjo experimental dos ensaios eletroquímicos

O arranjo experimental utilizado nos ensaios eletroquímicos consistiu em uma célula eletroquímica padrão de quatro entradas (amostra na posição central, contra-eletródo de grafite, eletródo de referência de calomelano saturado (ECS) e termômetro/eletródo para medição de pH). Foram realizados ensaios em duas temperaturas, a  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$  e  $(50 \pm 4)^\circ\text{C}$ . Para os ensaios à temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , utilizou-se um aquecedor de placa com reostato e agitação magnética. A Figura 7-3 apresenta as células usadas na fosfatação e ensaios eletroquímicos.



(a)



(b)

Figura 7-3: Arranjos experimentais dos ensaios eletroquímicos e de fosfatação: (a) à temperatura de  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ ; (b) à temperatura de  $(50 \pm 4)^\circ\text{C}$

### **7.2.2 Levantamento das curvas de polarização**

As curvas de polarização foram obtidas por meio de um potenciostato EG&G-273A, controlado pelo software do próprio equipamento. A faixa de varredura de potencial foi do potencial de corrosão, isto é, potencial de circuito aberto estável, até +1500 mV<sub>ECS</sub>. A taxa de varredura adotada foi 5 mV/s por causar menos danos ao material testado.

### **7.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)**

Nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica utilizou-se um equipamento para análise de respostas em frequência (FRA Solartron 1255) acoplado a um potenciostato (EG&G 273A). O nível de perturbação de potencial foi constante, na faixa de -20 mV a +20 mV. A faixa de frequências varrida foi de 10<sup>-2</sup> a 10<sup>5</sup> Hz, com 10 pontos/década. O programa Z - Plot<sup>6</sup> foi utilizado para obtenção dos diagramas e análise dos resultados. O tempo de estabilização, após imersão do ímã nas soluções utilizadas para teste de corrosão (0,01mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e saliva sintética) foi de 30 minutos. Após esse tempo, o material já apresentava potenciais suficientemente estáveis na solução. O Anexo 1 apresenta gráficos representativos do potencial de circuito aberto versus tempo de imersão nos meios acima, para ímãs fosfatados nas soluções adotadas.

### **7.2.4 Análise microestrutural e química**

Amostras fosfatadas durante 24 horas de imersão nas soluções fosfatantes, ácidas ou alcalinas, foram analisadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Auger.

A análise microestrutural do ímã foi feita em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Philips XL-40 acoplado a análise de energia dispersiva (EDS).

A análise da superfície do ímã, fosfatada ou não fosfatada, foi feita por espectroscopia AUGER (VG Microlab mk II) e por EDS acoplado a esse equipamento. O Anexo 4 apresenta uma descrição sucinta dos princípios básicos da espectroscopia Auger, bem como, uma introdução à análise de seus resultados.

---

<sup>6</sup> Program ZPLOT/ZVIEW, Scribner Associates, Inc., 150 E.Connect. Av. South.Pines, NC28387, USA, 1999

## 8. Resultados Experimentais

Os resultados experimentais serão apresentados na seguinte seqüência:

1. *Caracterização microestrutural do ímã e microanálise in situ, seguida da caracterização eletroquímica, através de ensaios de polarização e EIE.*
2. *Resultados dos estudos realizados durante o processo de crescimento da camada de conversão sobre o ímã. As variáveis do processo de fosfatação consideradas nesse estudo foram tempo de imersão, pH e agente acidulante. Serão também apresentados resultados comparativos de fosfatação em solução alcalina.*
3. *Resultados da caracterização da camada obtida por fosfatação em solução ácida (pH 3,8), acidulada com  $H_3PO_4$ , serão apresentados na seguinte seqüência: efeito da temperatura, tempo de imersão, polarização anódica durante fosfatação, e adição do ânion molibdato à solução fosfatante. Resultados comparativos em solução de ensaio serão apresentados.*
4. *Resultados de análise de espectroscopia Auger e EDS para os materiais fosfatados em soluções ácida e alcalina.*

### 8.1 Caracterização microestrutural do ímã

#### 8.1.1 Caracterização da microestrutura e microanálise do ímã por MEV/EDS

A microestrutura do ímã, observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), após lixamento com papel de carbetto de silício até #1000, é apresentada na Figura 8-1. Os ímãs NdFeB apresentam duas fases principais: uma fase magnética (fase  $\phi$ ) e uma fase rica em Nd.

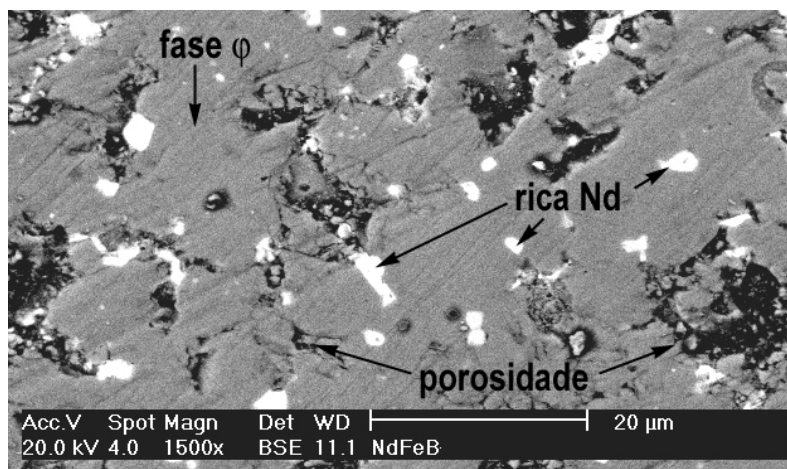


Figura 8-1: MEV de ímã NdFeB, usado neste estudo, após lixamento até #1000. Imagem de elétrons retroespalhados.

Na Figura 8-1, a área cinza corresponde à fase  $\phi$ , e a área mais clara (partículas brancas) à fase rica em Nd. As demais áreas, mais escuras, são os poros do ímã. Cada uma das fases foi analisada por EDS (análise por energia dispersiva), e os resultados quantitativos desta micro-análise de fases estão mostrados na Tabela 8-1.

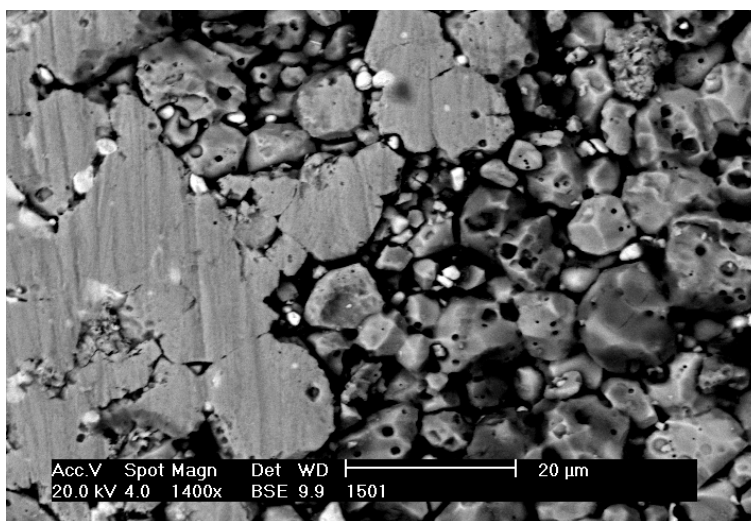
Tabela 8-1 Resultados de análise metalográfica quantitativa em porcentagem atômica do ímã NdFeB sem fosfatação. Estudo feito por EDX, nas regiões de fase  $\phi$  (área cinza) e fase rica em Nd (área clara) de uma região de  $36311,35 \mu\text{m}^2$ , que é estatisticamente significativa.

Área	Nd(L)	Fe(K)
cinza	12,9	81,4
clara	78,4	21,6

Os resultados da Tabela 8-1, comprovam que as áreas cinzas constituem a fase  $\phi$ , uma vez que a composição média nessa região é 12,9 at% Nd e 81,4 at% Fe. Considerando-se que o boro esteja presente em quantidade estequiométrica, a composição desta fase equivale a  $\text{Nd}_{2,2}\text{Fe}_{13,6}\text{B}$ , que é basicamente a fase  $\phi$  ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ). De forma semelhante, pode-se chegar à composição da fase branca, que representa a fase rica em Nd. Os dados da tabela para as regiões brancas são aproximadamente de 78,4 at% Nd e 21,6 at% Fe, e estes levam ao composto  $\text{Nd}_{3,6}\text{Fe}$ , que é basicamente a fase rica em Nd ( $\text{Nd}_4\text{Fe}$ ) [18].

O estudo microestrutural revelou, portanto, que as fases presentes no ímã estudado apresentam composições semelhantes às estequiométricas da liga, isto é,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (fase  $\varphi$ ) e  $\text{Nd}_4\text{Fe}$  (rica em Nd).

Segundo a literatura [18, 82, 83], a corrosão dos ímãs NdFeB começa pela fase rica em Nd, que é eletroquimicamente mais ativa. Com o objetivo de comparar a susceptibilidade ao ataque corrosivo das duas fases, o ímã foi polarizado anodicamente a  $+800\text{ mV}_{\text{ECS}}$  em solução de composição  $10\text{ g/L NaCl}$  e  $0,005\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  (pH 2,95), durante dois minutos. Em seguida a superfície desta amostra foi observada por MEV. A micrografia do ímã após polarização é apresentada na Figura 8-2. Observa-se intensa corrosão, devido ao ataque preferencial da fase rica em Nd (notar a diminuição do tamanho das partículas brancas com relação à figura anterior). Nota-se também a desagregação de alguns grãos da fase  $\varphi$ , devido a esta corrosão intensa, e a presença de grãos remanescentes da fase rica em Nd.



*Figura 8-2: Micrografia obtida por MEV de ímã NdFeB após polarização a  $+800\text{ mV}$  por 2 min em solução  $10\text{ g/L NaCl}$  e  $0,005\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ .*

O efeito do processo de fosfatação em meio ácido (solução  $10\text{ g/L NaH}_2\text{PO}_4$ , pH 4,6) no acabamento superficial também foi avaliado, protegendo-se metade da superfície do ímã com esmalte antes da fosfatação por imersão durante 24 horas. A Figura 8-3 mostra uma micrografia da superfície do ímã obtida por MEV, mostrando as duas regiões, lixada até granulometria #1000 sem fosfatação e a região lixada seguida de fosfatação. Nota-se que a

fosfatação teve o efeito de tornar a superfície consideravelmente mais irregular, delineando-se melhor as fases presentes, enquanto a região apenas lixada apresenta-se mais lisa.

As regiões fosfatada e não fosfatada da amostra da Figura 8-3 foram analisadas, por metalografia quantitativa, quanto à fração da área de cada uma das fases e da porosidade, em relação à área total analisada, para avaliar o efeito da fosfatação nas proporções dessas áreas. Os resultados são apresentados na Tabela 8-2, onde  $t\text{-St}(p)$  é o valor  $p$  do teste estatístico  $t$ -Student (para 17 amostras) [84]. Os intervalos de confiança dos valores apresentados têm 95% de significância. A área total analisada (incluindo regiões fosfatadas e não fosfatadas) foi de  $36311,35 \mu\text{m}^2$ .

Analisando-se os resultados da Tabela 8-2, observa-se que:

- a fração de área ocupada pela porosidade na superfície é da ordem de 15% da área total e a fração de área devida à fase rica em Nd é da ordem de 7%. Considerando-se que os poros e a fase rica em Nd são os sítios preferenciais para nucleação do processo de corrosão, tem-se cerca de 22% da área superficial como área de maior susceptibilidade à corrosão.

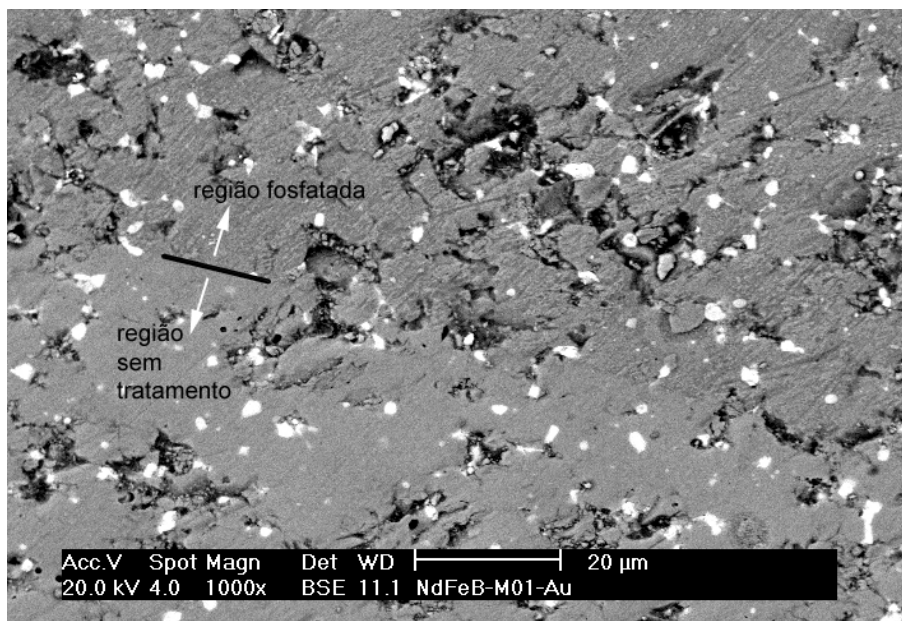


Figura 8-3: MEV de ímã NdFeB, mostrando o limite entre uma região fosfatada ( $0,15\text{mol/L NaH}_2\text{PO}_4$ , pH 4,6; tempo de imersão=24h) e uma região não fosfatada (protegida com esmalte antes da imersão no banho de fosfatação).

Tabela 8-2: Resultados de metalografia quantitativa para estimativa da fração de área devida à fase rica em Nd e porosidades, nas regiões fosfatada e não fosfatada de 17 amostras. A área total analisada (incluindo regiões fosfatadas e não fosfatadas) foi  $36311,35 \mu\text{m}^2$

Região	Fração da área total devida à fase rica em Nd (%)	Fração da área total devida às porosidades (%)
<i>Fosfatada</i>	6,54±0,51	16,02±1,64
<i>Não fosfatada</i>	7,27±1,72	15,14±1,82
Teste t-St(p)	0,103	0,043
<i>Global</i>	6,82±0,79	15,63±1,18

- O teste t-Student sustenta marginalmente ( $p < 0,103$ ) uma diminuição da área ocupada pela fase rica em Nd em cerca de 10 %, sendo esta diminuição causada pela fosfatação.
- Pelo teste estatístico de t-Student, pode-se dizer que a área das porosidades aumentou significativamente ( $p < 0,043$ ) durante fosfatação, sendo este aumento de cerca de 5,8 %. A aparência mais rugosa da região fosfatada, conforme se pode perceber na Figura 8-3, confirma que ocorre um ataque corrosivo significativo da superfície durante a fosfatação.
- Os dados tabelados foram praticamente constantes para vários tempos de imersão sem variação de pH, indicando que o processo de corrosão ocorre preferencialmente no estágio inicial do processo de fosfatação.

### 8.1.2 Microestrutura do ímã

A Figura 8-4 mostra resultados da análise por espectroscopia Auger de uma região onde existe uma fase rica em Nd. Nota-se que essa fase apresenta alto teor de oxigênio, bem superior ao das regiões adjacentes, confirmando a maior afinidade da mesma pelo oxigênio em comparação à fase magnética (fase  $\phi$ ).

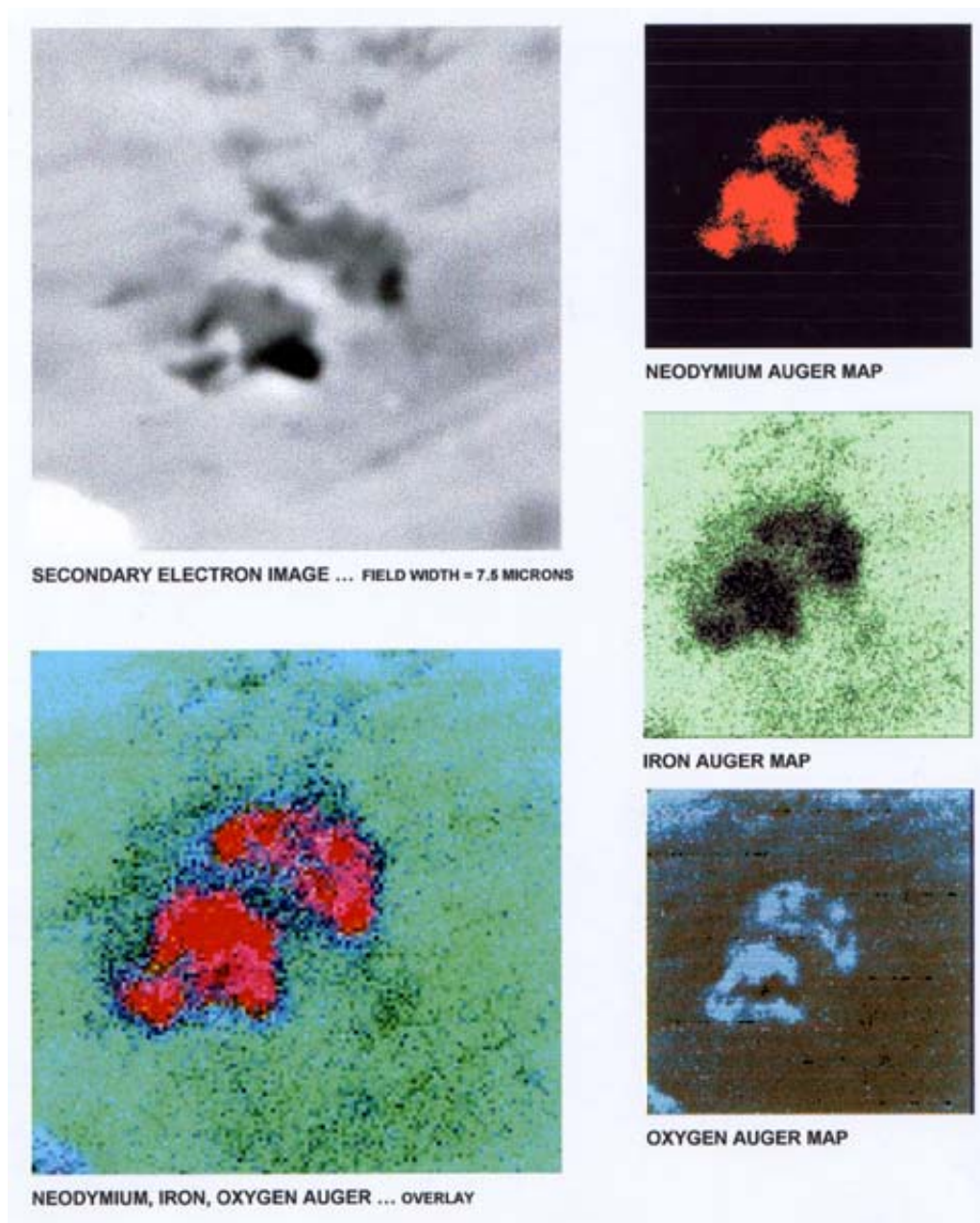


Figura 8-4: Resultados da espectroscopia Auger na fase rica em Nd do ímã NdFeB

A afinidade da fase rica em Nd por oxigênio é bem caracterizada na literatura [83], onde se mostra que esta característica pode ter um aspecto benéfico para os ímãs NdFeB, podendo formar uma camada de óxido  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  relativamente aderente, diminuindo a taxa de oxidação, em temperaturas mais altas, e a taxa de corrosão em ambientes aquosos[85]. No entanto, a adição de dopantes aos ímãs, preferencialmente Al, Cu, Zn, Ga, Ge, Sn, Nb, Co, levam à formação de compostos do tipo Nd-Fe-dopante e Nd-dopante que são muito mais resistentes à corrosão[86]. Como os dopantes não foram detectados nas áreas analisadas por EDX, supõe-se, pelo menos para o presente estudo de fosfatação de ímãs NdFeB, que somente compostos de Nd e Fe têm importância relevante na fosfatação.

### 8.1.3 Características eletroquímicas do ímã

O comportamento eletroquímico do ímã NdFeB foi estudado por EIE e por ensaios de polarização potenciodinâmica em solução 0,01mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . A Figura 8-5 mostra a curva de polarização do ímã não fosfatado, obtida a uma taxa de varredura de 5 mV/s.

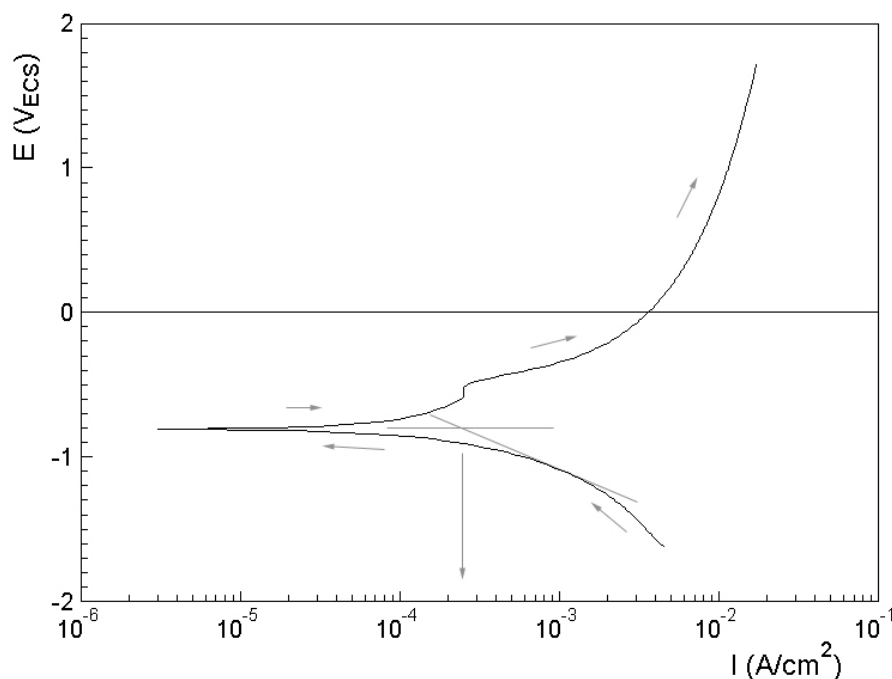


Figura 8-5: Curva de polarização potenciodinâmica do ímã NdFeB em solução 0,01mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , com velocidade de varredura de 5mV/s.

O ímã apresenta comportamento típico de material ativo durante toda a faixa de polarização. No entanto, durante a polarização anódica há uma pequena faixa de potenciais (entre  $-570$  e  $-510$  mV<sub>ECS</sub>), cujos valores de densidade de corrente (cerca de  $220 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) fica-

ram praticamente independentes do potencial. Este valor de densidade de corrente é relativamente alto, se comparado aos típicos de materiais com camadas passivas protetoras. Em ensaios de polarização cíclica, não se observa esse trecho na curva reversa. O potencial de corrosão, estimado da curva, é cerca de  $-800 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . A taxa de corrosão, estimada da curva de polarização no potencial de corrosão foi também de aproximadamente  $220 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Em outros ensaios de polarização para ímãs não fosfatados, durante a varredura reversa (direção catódica), houve deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos e o aumento nos valores de densidade de corrente em relação ao ciclo direto. Tal fato, pode ser atribuído ao aumento na área superficial, causado pelo ataque corrosivo ocorrido durante o ciclo direto da varredura anódica.

A Figura 8-6 mostra os resultados de EIE do ímã, com superfície lixada até #1000, em  $0,01 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ .

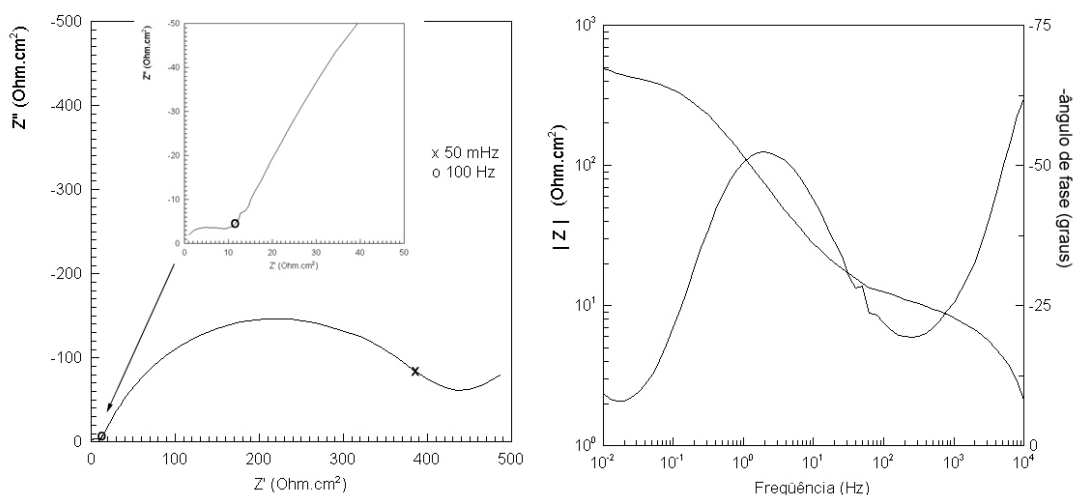


Figura 8-6: Diagramas EIE para ímã NdFeB não fosfatado na solução  $0,01 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ .

O diagrama de Nyquist mostra um pequeno arco capacitivo achatado em altas frequências, seguido por um arco achatado maior em frequências mais baixas. O arco a altas frequências corresponde possivelmente à resposta devido aos processos de transferência de carga nas regiões mais ativas do ímã, que correspondem principalmente às porosidades. O diâmetro deste arco a altas frequências ( $13 \Omega \text{ cm}^2$ ) dá uma idéia da resistência do fenômeno responsável por esta resposta. A capacitância associada a este arco foi da ordem de  $10 \mu\text{F cm}^{-2}$ ,

valor este típico de dupla camada elétrica. Esse arco foi reprodutivo em diversos ensaios com o ímã não fosfatado e imerso na solução de ensaio (0,01 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A partir dos valores dos declives de Tafel, estimados da curva de polarização, e utilizando-se o valor de resistência 13 Ω cm<sup>2</sup>, obtém-se um valor de densidade de corrente de aproximadamente 210 μA/cm<sup>2</sup>, apoiando a hipótese de este arco estar relacionado com fenômenos de transferência de carga. O segundo arco, está provavelmente relacionado aos processos faradâicos que respondem em baixas frequências. O valor do módulo da impedância a 10 mHz ( $|Z|_{10\text{mHz}}$ ) foi cerca de 550 Ω cm<sup>2</sup>, o qual dá uma idéia da resistência dos fenômenos faradâicos no ímã.

## **8.2 Estudo preliminar do processo de fosfatação**

Com a finalidade de se investigar as melhores condições para fosfatação dos ímãs NdFeB, variou-se a composição da solução de fosfatação. Inicialmente foi investigado o efeito do tempo utilizando a solução 10 g/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH 4,6). Já o estudo do efeito do pH da solução de fosfatação foi realizado utilizando-se além da solução de pH 4,6, duas outras soluções de composição similar, porém acidificadas pela adição de ácido sulfúrico, para pH 3,2 e pH 2,0, respectivamente. O efeito do pH na faixa entre 3,5 e 4,2 também foi investigado, pois soluções com pH nessa região de acidez não se mostraram muito agressivas à fase rica em Nd. Dois tipos de ácidos foram usados para acidulação da solução fosfatante, o ácido sulfúrico e o fosfórico, e os resultados destes foram comparados. Uma solução de pH alcalino (pH 9,3) foi também usada para avaliar a fosfatação em meio alcalino. O processo de fosfatação foi monitorado por meio de EIE em função do tempo de fosfatação. Inicialmente, monitorou-se o efeito do tempo de fosfatação para tempos mais longos (até 250 horas em solução de pH>3,2; e até 25 horas na solução de pH~2). Com esses resultados experimentais foram estabelecidas a faixa adequada de pH para a solução e a ordem de grandeza dos tempos de fosfatação. Em seguida foram avaliados o efeito da temperatura, da polarização durante fosfatação, e também da adição do íon molibdato.

### **8.2.1 Efeito do tempo de imersão**

A formação da camada de conversão em solução 10 g/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH 4,6) foi monitorada em intervalos variáveis de tempo, através de EIE, conforme mostrado na Figura 8-7. 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 8-7, mostram que em baixos tempos de imersão (2 horas) a constante de tempo a altas frequências não é facilmente distinguida. Com o tempo de imersão evolui-se gradativamente para duas constantes de tempo bem definidas, as quais tornam-se cada vez mais distintas e afastadas, demonstrando uma maior diferenciação na cinética dos dois processos. Isso é melhor 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 melhor comportamento 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.

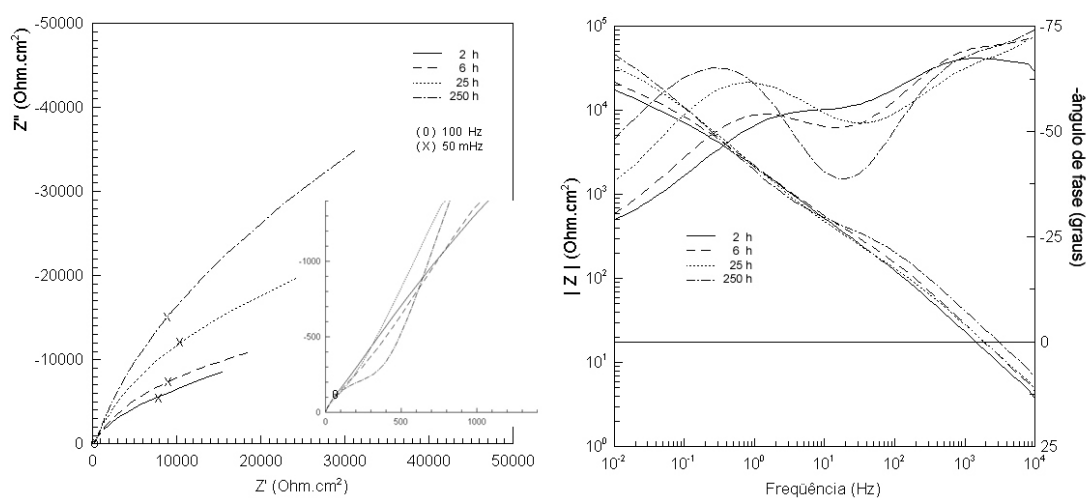


Figura 8-7: Resultados de EIE em função do tempo de imersão do ímã em 10 g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (temperatura:  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ ; pH 4,6).

## 8.2.2 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 normalmente utilizada na fosfatação comercial de materiais ferrosos (pH inferior a 3,2). A Figura 8-8 apre-

senta os resultados de EIE para o ímã em solução de pH 3,2 e a Figura 8-9 para o ímã em solução de pH 2,0.

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 em baixas frequências com o tempo de fosfatação, indicando um aumento na dificuldade dos processos de transferência de carga, provavelmente relacionados com a melhoria das características protetoras da camada de fosfato para tempos maiores de tratamento.

No meio de pH 3,2, os valores de  $|Z|$  aumentaram continuamente com o tempo, atingindo, após 250 horas, cerca de  $55 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , isto é, ligeiramente superior aos valores obtidos em meio de pH 4,6.

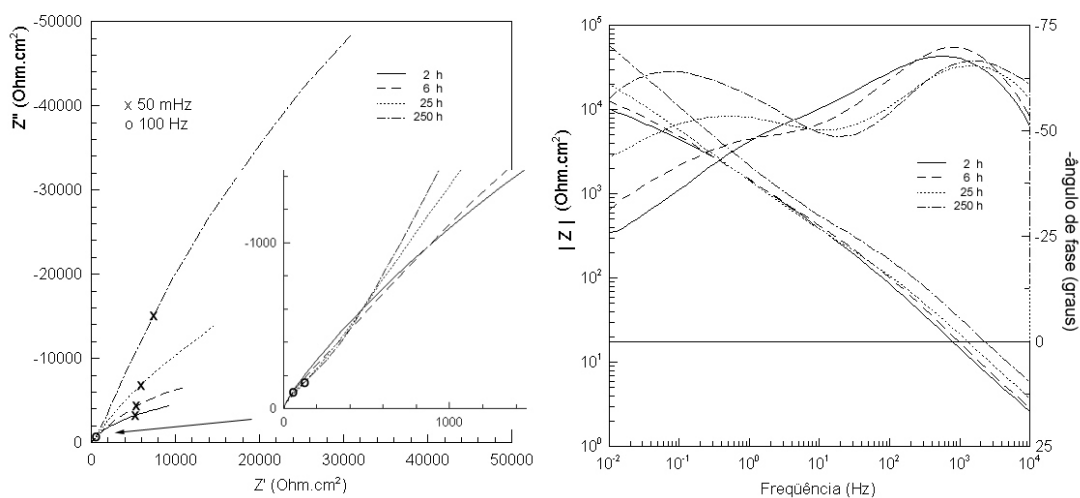


Figura 8-8: Resultados de EIE em função do tempo de imersão do ímã em 10 g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (temperatura:  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 3,2$ ; agente de acidulação:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

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 8-9) 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 de na superfície do ímã, devido provavelmente aos altos teores de  $H_2$ , causados pela alta acidez do meio, conforme comentado no item 6.1.5.

Como se pode 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  $700 \Omega\text{cm}^2$ , isto é, cerca de 60 vezes menor do que o 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  $15^\circ$ . Estes resultados mostram que esta solução foi muito corrosiva para a formação de fosfatos protetores sobre o ímã.

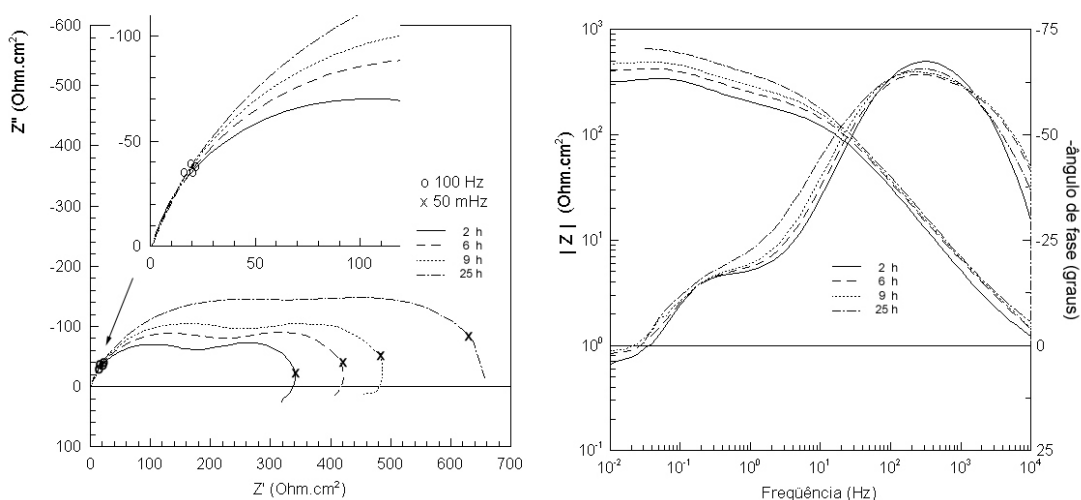


Figura 8-9: Resultados de EIE em função do tempo de imersão do ímã em 10 g/L  $NaH_2PO_4$  (temperatura:  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ ; pH = 2,0 agente de acidulação:  $H_2SO_4$ ).

### 8.2.3 Avaliação da resistência da camada de conversão formada

A resistência da camada de conversão desenvolvida por fosfatação durante 24 horas, em soluções de pH 3,8 e 4,2 à temperatura ambiente, foi investigada em solução de composição 0,01 mol/L  $Na_2SO_4$ , por EIE. Na Figura 8-10 estão mostrados os resultados desse estudo.

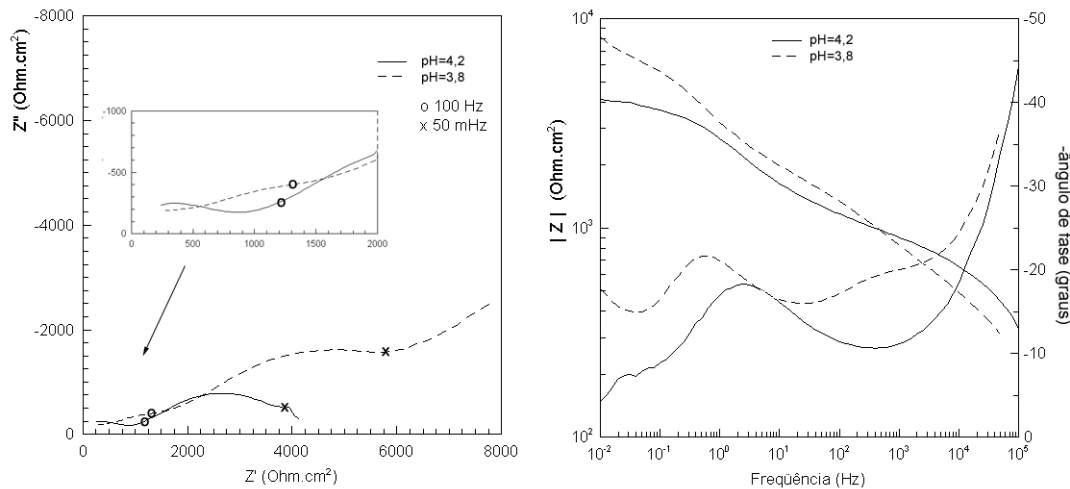


Figura 8-10: Diagramas de Nyquist de ímãs em solução 0,01 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , após fosfatação durante 24 horas em soluções 10g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (acidulação  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) em 2 pH's: 3,8 e 4,2. (pH do banho de fosfatação são indicados na figura).

Os resultados mostraram uma maior resistência da camada aos processos de transferência de carga para o ímã cuja camada de conversão foi formada em solução de pH 3,8.

A necessidade de se manter um ataque corrosivo inicial homogêneo, tanto na fase rica em Nd, quanto na fase  $\varphi$ , juntamente com a tendência à formação de  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  em soluções de pH acima de 3,5, prejudicial à fosfatação (vide Capítulo 4), levaram à escolha de soluções em uma faixa de pH entre 3,8 e 4,0 para a fosfatação.

#### 8.2.4 Efeito do agente de acidulação

A Figura 8-11 compara os resultados de EIE para ímãs com camadas de conversão obtidas após 18 horas de imersão em solução acidulada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e em solução acidulada com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Os resultados apresentados mostraram que a acidez da solução de fosfatação influi significativamente nas características da camada de conversão obtida. Com o intuito de investigar o efeito do tipo de ânion do ácido, usado para a acidulação da solução de fosfatação, sobre as propriedades da camada de conversão, a solução foi acidulada até o pH=3,8 com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A concentração de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  nas duas soluções foi de 10g/L. Conforme mencionado anteriormente, na concentração de 10 g/L de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  há íons de fosfato em excesso. A pequena quantidade de ácido fosfórico adicionada como agente de acidulação (8 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,5 mol/L) é, portanto, irrelevante em relação ao teor de fósforo já existente no meio.

O diagrama de Nyquist do ímã em solução acidulada com  $H_3PO_4$  mostra dois arcos capacitivos achatados em frequências altas e intermediárias, e uma reta ou comportamento capacitivo nas baixas frequências. Três constantes de tempo são indicadas no diagrama de Bode de ângulo de fase versus  $\log(f)$  para este meio. Em solução acidulada com  $H_2SO_4$ , também são indicadas três constantes de tempo, mas estas apresentam interação sendo mais difícil distingui-las. Nota-se também que os valores de  $|Z|$  para fosfatação em meio acidulado com  $H_2SO_4$  são menores do que os da fosfatação em meio acidulado com  $H_3PO_4$ , aproximando-se esses valores para frequências inferiores a 0,1 Hz. Os diagramas de Bode por sua vez sugerem que a acidulação com  $H_2SO_4$  acelera os processos faradâicos, deslocando as constantes de tempo para maiores frequências.

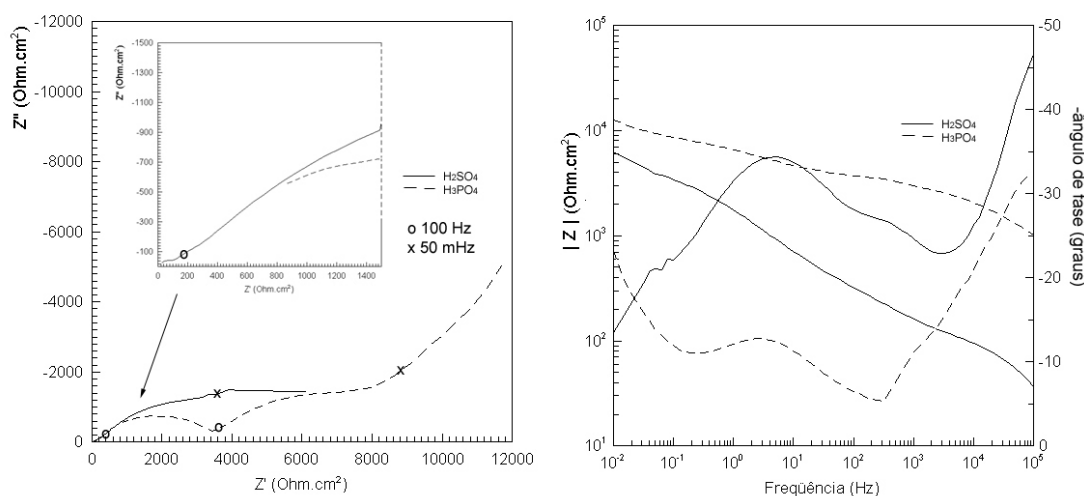


Figura 8-11: Resultados de EIE de ímã NdFeB após 18 horas em solução 10 g/L  $NaH_2PO_4$  acidulada para pH 3,8 com  $H_2SO_4$  e com  $H_3PO_4$

### 8.2.5 Fosfatação em solução alcalina

Foram realizados ensaios de fosfatação em solução alcalina de composição 10g/L  $Na_2HPO_4$  (pH 9,3), durante 24 horas, para avaliar a possibilidade de fosfatação em pHs elevados. As características eletroquímicas do ímã, com revestimento de conversão formado neste meio, foram avaliadas por EIE em solução 0,01mol/L  $Na_2SO_4$ , e os resultados são apresentados na Figura 8-12.

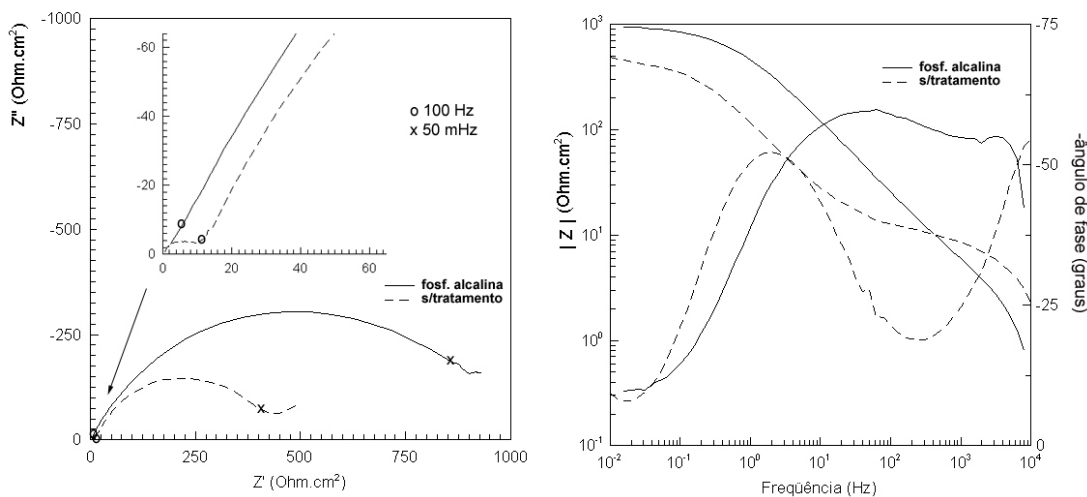


Figura 8-12: Resultados de EIE em solução 0,01mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para ímã NdFeB fosfatado em solução alcalina (10g/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; pH 9,8) e ímã sem tratamento de fosfatação.

Para efeito de comparação apresentam-se os resultados de EIE de uma amostra de ímã sem tratamento de fosfatação, no mesmo meio (0,01mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). O tratamento de fosfatação em meio alcalino produziu superfícies com impedância ligeiramente superior ao material sem tratamento de fosfatação. Todavia, a impedância do ímã com revestimento de conversão, formado em meio alcalino, foi muito inferior à impedância obtida através de fosfatação em soluções ácidas, como será mostrado mais adiante.

### 8.3 Fosfatação com a solução A

Face aos resultados obtidos, optou-se pela seguinte solução para fosfatação do ímã de Nd-FeB: solução com 10 g/L de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , acidulada com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  até pH 3,8, denominada, nesse trabalho, como **solução A**, conforme citado no capítulo 7.

#### 8.3.1 Efeito da temperatura

A literatura sobre fosfatação de materiais ferrosos menciona que a temperatura atua como agente acelerador do processo de fosfatação [47]. Para avaliar o efeito desta variável sobre a fosfatação e sobre a impedância da camada de conversão formada, foram realizadas fosfatações em duas temperaturas, 20°C e 50°C. O potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) do ímã na solução A, nas duas temperaturas, 20° e 50°C, foi monitorado em função do tempo e os resultados são mostrados na Figura 8-13.

A Figura 8-13 mostra que à temperatura de 20 °C, o potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) do ímã que era inicialmente da ordem de  $-100 \text{ mV}_{ECS}$ , aumentou gradualmente durante cerca de 50 minutos até atingir um valor aproximadamente estável de cerca de  $-30 \text{ mV}_{ECS}$ . Por outro lado, no meio à temperatura de 50°C, o valor de  $E_{ca}$  que era inicialmente de aproximadamente  $-100 \text{ mV}_{ECS}$ , diminuiu abruptamente nos primeiros minutos para cerca de  $-650 \text{ mV}_{ECS}$  e então aumentou para cerca de  $-350 \text{ mV}_{ECS}$ , passando a apresentar variações bruscas durante cerca de 2 horas de imersão. Potenciais mais estáveis só foram obtidos neste meio para tempos superiores a 2 horas. Na região de potenciais estáveis, todavia os valores foram cerca de 300 mV mais negativos que aqueles no meio a 20°C. Após 2 horas de imersão, o potencial variou lentamente no sentido positivo e, após 4 horas, atingiu  $-320 \text{ mV}_{ECS}$ .

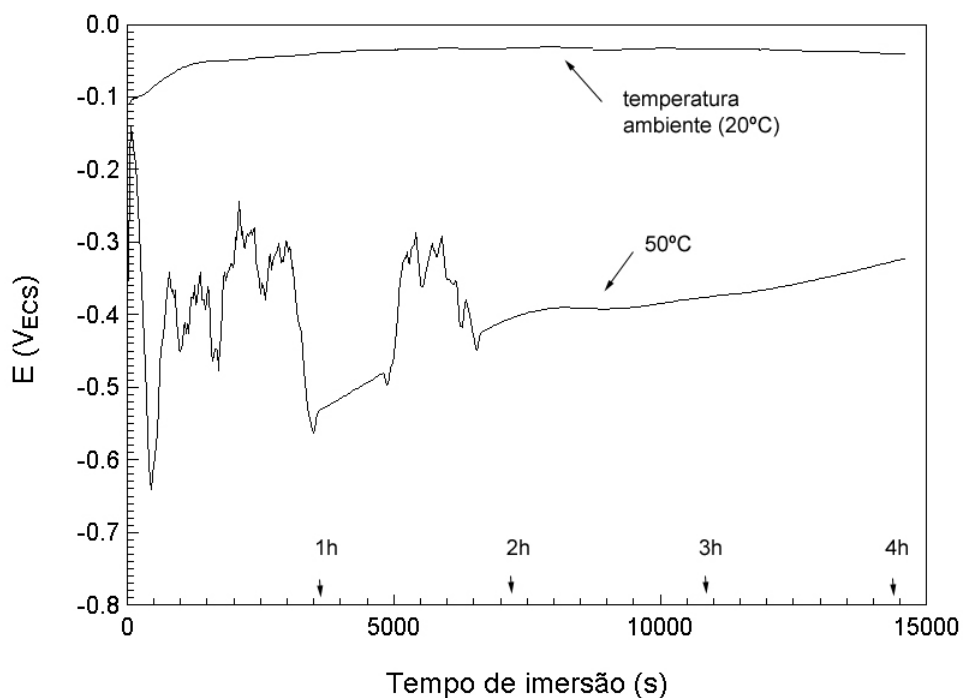


Figura 8-13: Potencial de circuito aberto do ímã NdFeB vs. tempo de imersão em solução A, nas temperaturas de 20°C e 50°C.

Os resultados obtidos na solução a 50°C indicam que a esta temperatura inicialmente não ocorre a formação da camada de conversão protetora sobre o ímã de NdFeB. A mudança rápida de potencial, de  $-100 \text{ mV}_{ECS}$  para valores bem menos nobres ( $-650 \text{ mV}_{ECS}$ ), nos primeiros minutos de ensaio, pode ter sido causada pelo ataque intenso da superfície em regiões mais ativas eletroquimicamente, como as porosidades e a fase rica em Nd. É importante notar que estas regiões foram preferencialmente atacadas, conforme foi mostrado na tabela 8-2. Após a intensa quebra inicial de potencial, foram observadas oscilações bruscas

no potencial até cerca de 2 horas de imersão, e então este apresentou tendência a se mover na direção de potenciais mais nobres, provavelmente devido ao lento crescimento da camada de conversão nesta temperatura, após uma razoável estabilização do potencial. Após estabilização, os potenciais do ímã no meio à maior temperatura foram bem mais ativos, em comparação ao ímã em solução a temperatura ambiente. Este resultados sugerem que a camada formada em temperaturas de cerca de 50 °C tem características menos protetoras que as formadas a 20 °C. Com base nestes resultados, a temperatura de 20°C foi adotada para a fosfatação do ímã.

### 8.3.2 Efeito do tempo de imersão

A fosfatação do ímã em função do tempo de imersão na solução A foi monitorada por EIE e os resultados são apresentados na Figura 8-14. Nota-se claramente um aumento na impedância do sistema em estudo com o tempo de fosfatação. O diagrama de Nyquist mostra uma região praticamente linear paralela ao eixo real em altas frequências, seguida por um arco achatado em frequências de intermediárias a baixas, e finalmente, em baixas frequências, uma outra constante de tempo, sugerindo um terceiro processo. Os resultados atípicos na região de alta frequência devem ser consequência da porosidade e da microestrutura complexa do ímã, o que deve interferir na formação da camada de conversão.

A resposta em frequências de intermediárias a baixas deve estar relacionada com processos faradâicos na superfície do ímã e com os processos de corrosão. Os resultados indicam um retardamento desses processos com o tempo de fosfatação.

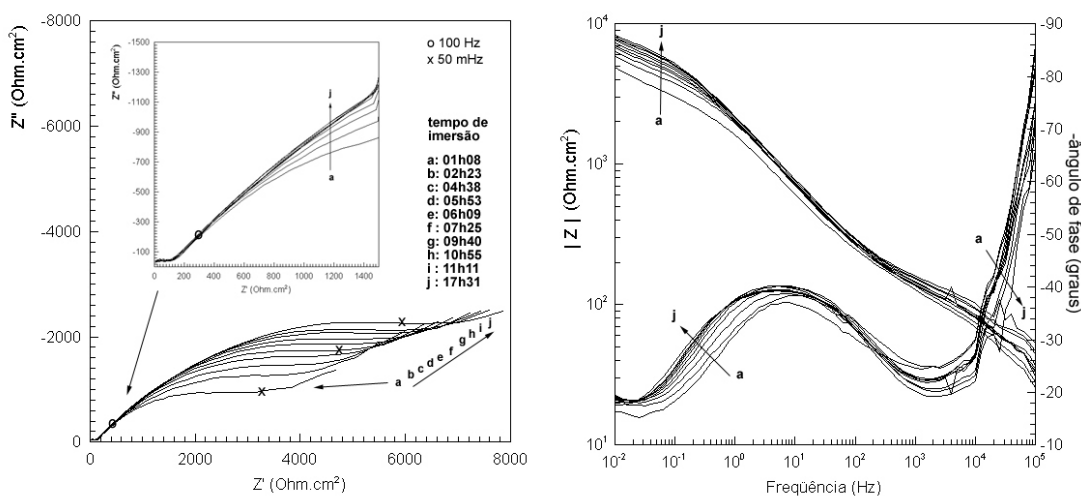


Figura 8-14: Resultados de EIE em diversos tempos de imersão do ímã NdFeB em solução A.

### 8.3.3 Avaliação do comportamento de corrosão do ímã fosfatado

Para análise comparativa do efeito do tempo de fosfatação na solução A, escolheu-se dois tempos de fosfatação à temperatura ambiente (4 e 18 horas), e o comportamento eletroquímico de ímãs fosfatados nestes dois tempos foi estudada em solução 0,01mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , por meio de EIE. Os resultados são mostrados na Figura 8-15.

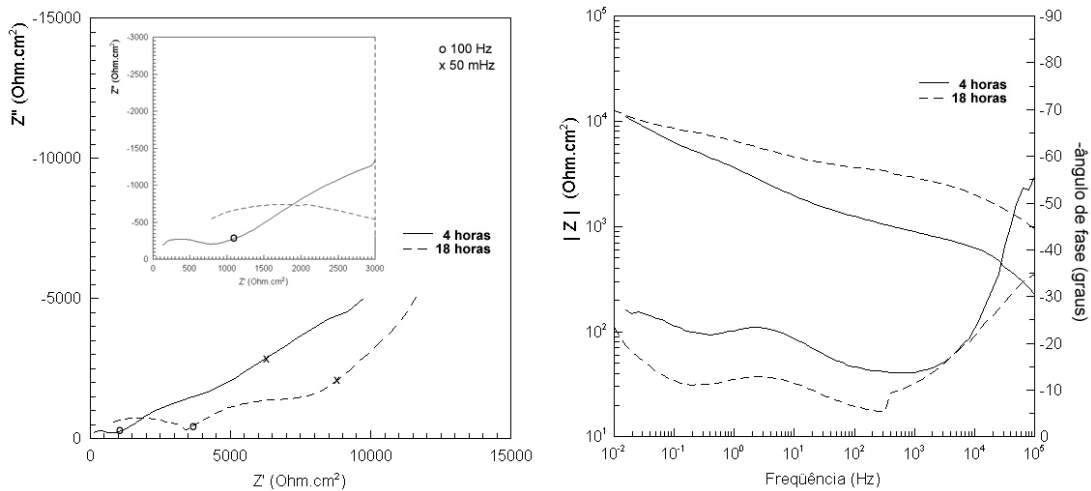


Figura 8-15: Resultados de EIE para ímãs de NdFeB fosfatados em solução A, por 4 e 18 horas. Solução de ensaio: 0,01mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Os diagramas de Nyquist para o ímã fosfatado durante esses dois tempos (4 e 18 horas) apresentam um arco capacitivo achatado e incompleto em altas frequências, como se pode notar no detalhe da Figura 8-15. Este arco deve-se, provavelmente, à dificuldade imposta pela camada de fosfato formada aos processos de transferência de carga. Os resultados mostram claramente o efeito benéfico do tempo de fosfatação pelo aumento da impedância relacionada ao mesmo. Um outro arco achatado e incompleto é notado em frequências intermediárias seguido por um comportamento típico de difusão (Warburg) em baixas frequências. A complexidade dos diagramas obtidos pode ser explicada pela complexidade do ímã estudado, composto de várias fases e porosidade. Com o crescimento da camada, ocorre o fechamento gradual dos poros da camada de fosfato, o que explica o aparecimento de uma componente de difusão nos diagramas, e um retardamento dos processos faradáicos com um maior tempo de imersão.

Uma comparação entre os valores de módulo de impedância a 10 mHz,  $|Z|_{10\text{mHz}}$ , para o ímã fosfatado e o ímã sem tratamento, mostra que a fosfatação em solução A, causou um aumento em  $|Z|_{10\text{mHz}}$ , da ordem de 22 vezes, isto é, de  $550 \Omega \text{ cm}^2$  para  $12000 \Omega \text{ cm}^2$ .

O efeito do tempo de fosfatação é também observado nas curvas de polarização cíclica em solução  $0,01\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ , para ímãs fosfatados durante 4 horas e 18 horas, conforme apresentado na Figura 8-16.

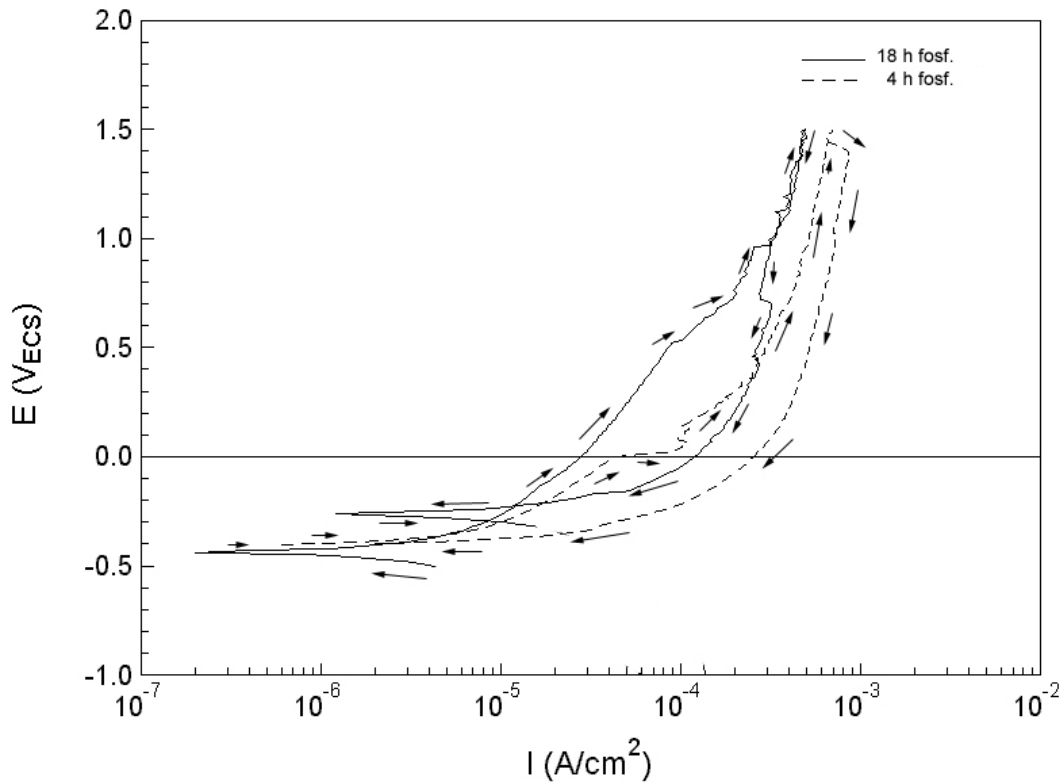


Figura 8-16: Curvas de polarização em  $0,01\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$  de ímãs NdFeB fosfatados durante 4 e 18 horas em solução A. Velocidade de varredura  $5\text{mV/s}$ ; temperatura:  $20^\circ\text{C}$

Ambas as curvas de polarização mostram que apesar das baixas correntes obtidas no potencial de corrosão, um comportamento típico de polarização por ativação com uma variação aproximadamente linear, que sugere uma obediência à lei de Tafel é apresentado pelos ímãs fosfatados durante 4 ou 18 horas de imersão, para sobretensões entre baixas e médias. No entanto, menores densidades de corrente são obtidas com o ímã fosfatado por tempos mais longos em toda faixa de potenciais. Um aumento de corrente, que pode ter sido causado pelo rompimento e/ou dissolução da camada de conversão, é observado a aproximadamente  $+0 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  para o ímã fosfatado por 4 horas, enquanto que para a amostra fosfatada

por 18 horas, esse aumento se dá em cerca + 500 mV<sub>ECS</sub> e mesmo assim de forma gradual. As densidades de corrente no sentido reverso de polarização são maiores que no direto, o que deve ser conseqüência do aumento na área ativa da amostra

Ímãs fosfatados nestas mesmas condições foram também ensaiados por EIE em saliva sintética. Os resultados são mostrados na Figura 8-17. A razão da escolha deste meio é que ímãs de NdFeB têm sido usados para confecção de próteses dentárias.

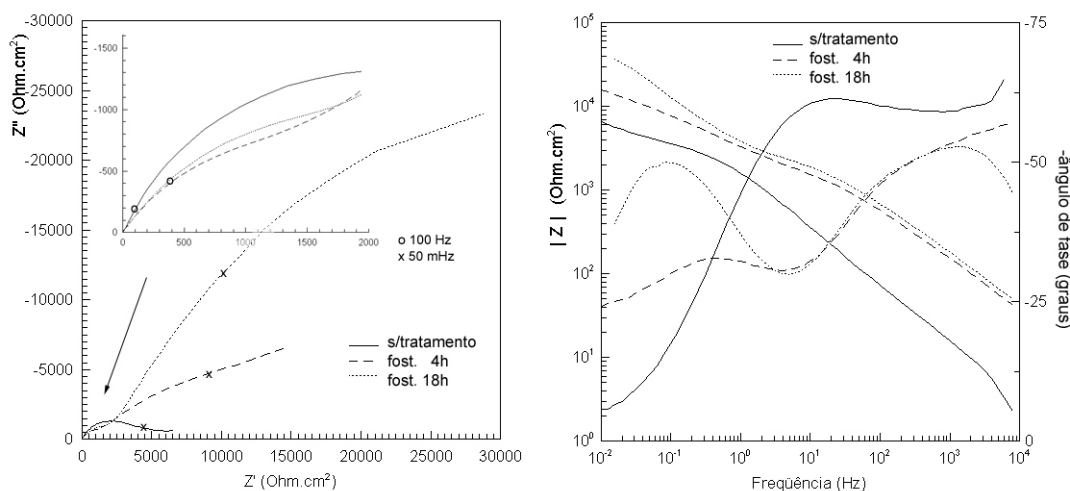


Figura 8-17. Comparação do comportamento eletroquímico de ímãs NdFeB, sem tratamento e fosfatado em solução A, por 4h e 18h. Meio de ensaio: Saliva sintética.

O diagrama de Nyquist, para o ímã sem tratamento de fosfatação, indica uma única constante de tempo. Ainda para esse ímã, pode-se notar no diagrama de Bode (ângulo de fase) o alargamento do pico em frequências entre 1Hz e 10<sup>3</sup>Hz, sugerindo a interação de pelo menos dois processos. Para os ímãs fosfatados, duas constantes de tempo são facilmente identificáveis. O aumento no tempo de fosfatação de 4 para 18 horas, causou um aumento expressivo na impedância do ímã. Deve-se notar que há uma separação nítida dos picos dos ângulos de fase e um aumento do comportamento capacitivo em baixas frequências, bem como um deslocamento do pico a baixas frequências, quando se aumenta o tempo de fosfatação de 4 para 18 horas. Estes resultados indicam uma diminuição na cinética dos processos faradâicos. Uma comparação dos valores de  $|Z|_{10\text{mHz}}$  obtidos para o ímã em saliva sinté-

tica mostra que enquanto a fosfatação por 4 horas produz um aumento de cerca de 3 vezes neste valor, isto é, de  $6000 \Omega \text{ cm}^2$  para  $18000 \Omega \text{ cm}^2$ , a fosfatação por 18 horas causou um aumento superior a 10 vezes com valores de  $|Z|_{10\text{mHz}}$ , da ordem de  $70000 \Omega \text{ cm}^2$ . Estes resultados indicam que a camada de conversão formada na solução A apresenta elevada impedância em meio de saliva sintética, e tempos maiores de fosfatação resultam em superfícies com resistência à corrosão significativamente melhorada.

#### 8.3.4 Efeito da polarização

Curvas de polarização cíclica do ímã em dois meios de fosfatação, acidulado com ácido sulfúrico e acidulado com ácido fosfórico, foram obtidas e são apresentadas na Figura 8-18. As curvas de polarização nos dois meios são similares e mostram baixas densidades de corrente, da ordem de  $10^{-5}$  a  $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ , próximos ao potencial de corrosão. Apesar destes baixos valores, a densidade de corrente aumenta com o sobrepotencial, indicando um comportamento típico de polarização por ativação do ímã na solução de fosfatação, seguido por uma diminuição na densidade de corrente em potenciais de cerca de  $0 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Após a diminuição, valores de densidade de corrente de aproximadamente  $100 \mu\text{A/cm}^2$  foram estimados. Essa corrente é bastante elevada para ser característica de camadas passivas protetoras e pode ser relacionada com a presença de um gel no interior dos poros, ou então ao acúmulo de  $\text{Fe}^{2+}$  na interface, que não conseguiria precipitar sob a forma de fosfato. A partir dessa diminuição de corrente nota-se uma independência entre o potencial e a corrente em uma larga faixa de potenciais (até aproximadamente  $1200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ), quando o aumento na densidade de corrente tem início. As baixas densidades de corrente obtidas em toda a faixa de potenciais sugerem que, pelo menos parcialmente, a superfície desenvolve áreas protegidas. A região protegida se estende até praticamente  $+1300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , indicando uma certa estabilidade da camada formada sobre a superfície.

Durante a polarização na direção reversa, a corrente medida decresceu significativamente, se tornando negativa na faixa de potenciais entre  $+300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e  $+100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . Para potenciais menores que  $+100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  a densidade de corrente se torna positiva novamente e aumenta rapidamente.

Durante a varredura na direção reversa, três reversões no sinal de corrente ocorreram, sugerindo a presença de óxidos diversos formados na superfície do ímã, provavelmente associados às diversas fases presentes. Situações semelhantes são discutidas na literatura[87].

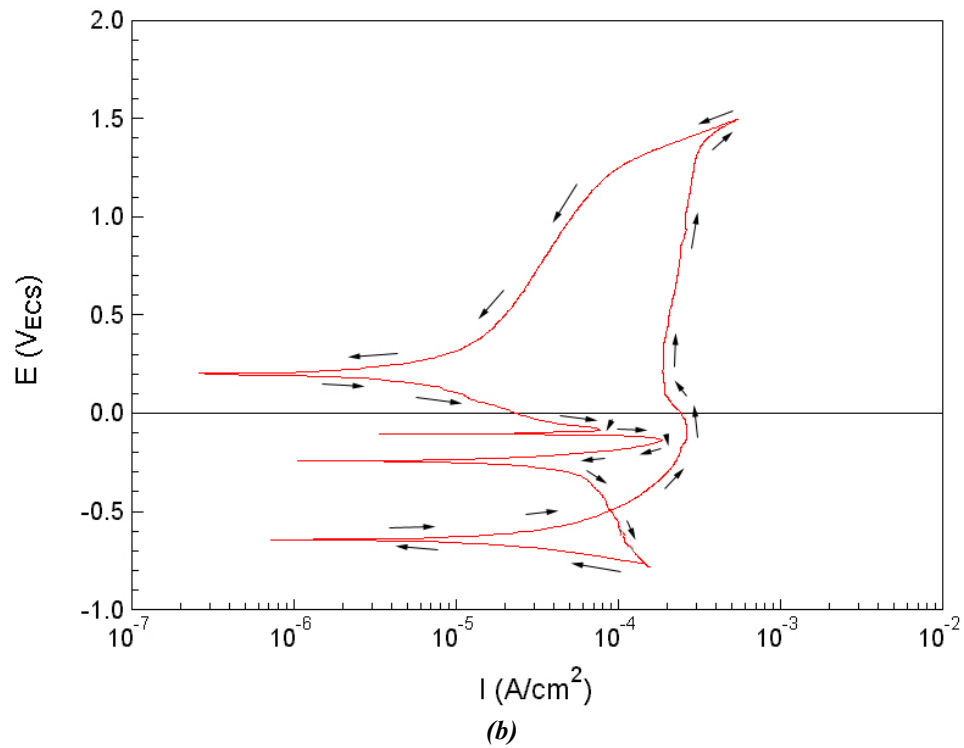
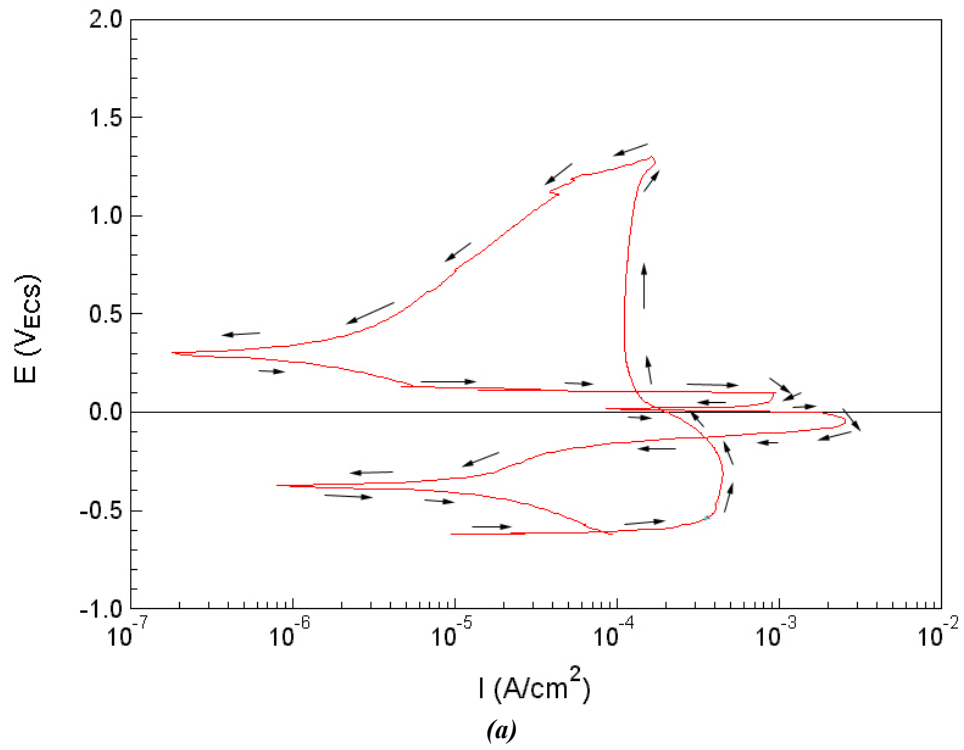


Figura 8-18: Curvas de polarização cíclica do ímã NdFeB em solução de fosfatação (a) acidulada com ácido sulfúrico, (b) acidulada com ácido fosfórico (velocidade de varredura = 1 mV/s).

De uma forma geral, as curvas de polarização nos dois meios apresentam comportamentos bastante próximos. Durante a varredura na direção reversa as densidades de corrente foram sempre inferiores às da direção direta para o meio acidulado com ácido fosfórico. Todavia no meio acidulado com ácido sulfúrico isto não ocorreu e correntes maiores foram obtidas entre  $+200$  e  $-200\text{mV}_{\text{ECS}}$ .

Com o objetivo de avaliar o efeito da polarização anódica em potenciais na região de passivação no processo de fosfatação de ímãs de NdFeB, o ímã foi submetido a vários ciclos de polarização, na faixa de potenciais entre  $+400$  e  $+600\text{ mV}_{\text{ECS}}$ , e o resultado é mostrado na Figura 8-19. Todos os ciclos foram realizados em um tempo total relativamente curto, de 7 minutos.

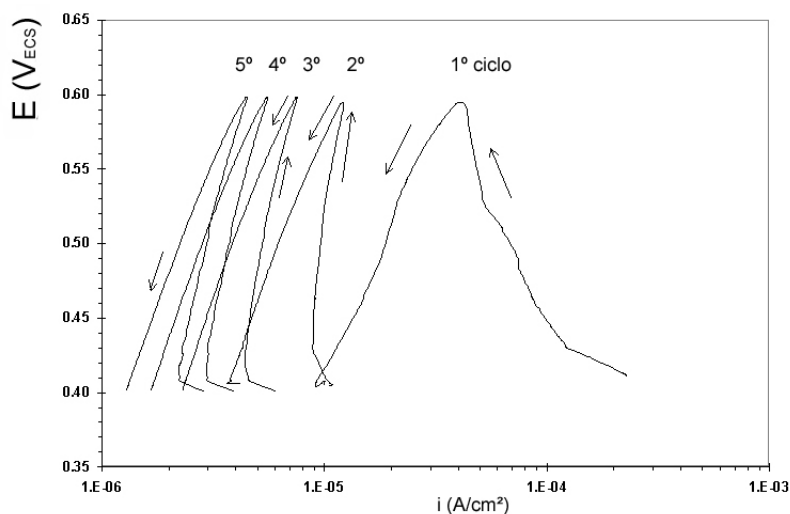


Figura 8-19: Polarização cíclica do ímã NdFeB imediatamente após imersão em solução de fosfatação acidulada com ácido sulfúrico. (Velocidade de varredura  $5\text{ mV/s}$ ).

Nota-se que para cada ciclo de polarização, a densidade de corrente decresce do início ao fim do ciclo. Entretanto, à medida que o número de ciclos aumenta, menor a diferença de densidade de correntes entre aquelas da direção direta e reversa, indicando que a camada de fosfato tende a atingir uma situação limite de proteção (estabilidade). Este comportamento pode ter resultado da saturação dos poros com os produtos de corrosão, como o  $\text{Fe}^{2+}$ .

O ímã fosfatado durante a polarização cíclica foi ensaiado em saliva sintética, e o resultado foi comparado com o de ímã sem tratamento. Na Figura 8-20 é mostrada essa comparação.

Nota-se um aumento na impedância do ímã fosfatado em comparação ao ímã sem tratamento. Valores de  $|Z|_{10\text{mHz}}$  de cerca de  $20000 \Omega \text{ cm}^2$  foram obtidos para o ímã fosfatado durante polarização, e estes são da ordem dos obtidos por fosfatação durante 4 horas por imersão simples. Observa-se no diagrama de Nyquist, todavia, que o arco capacitivo já se encontra fechado (comparar com a figura 8-17), e um comportamento indutivo é observado em baixas frequências. Este comportamento indutivo pode estar associado tanto à inibição como a processos de adsorção que aceleram a corrosão. Apesar de se ter conseguido impedância comparável à obtida por mais de 4 horas de fosfatação sem polarização, as curvas de Nyquist são diferentes para os ímãs fosfatados na duas condições, com ou sem polarização.

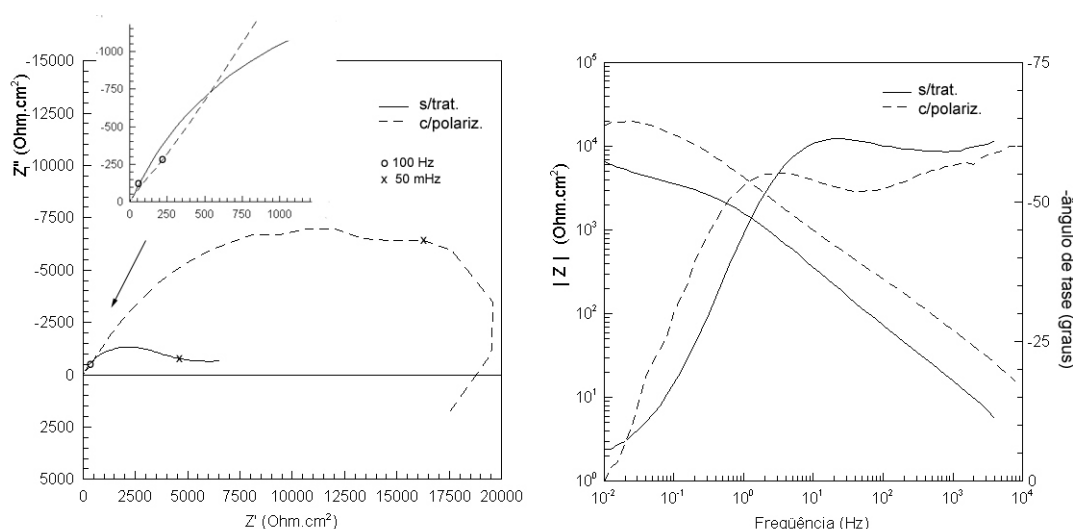


Figura 8-20: Resultados de EIE em saliva sintética para ímã fosfatado durante polarização e ímã não fosfatado.

#### 8.4 Fosfatação com a solução B

O efeito do molibdato no processo de fosfatação foi investigado adicionando esse íon à solução A, a qual passou a ser denominada **solução B**, e cuja composição já foi apresentada na tabela 7-4. O pH da solução B foi o mesmo da solução A, sendo esta solução acidulada com ácido fosfórico. Fez-se inicialmente um estudo do crescimento da camada nesse meio e em seguida avaliou-se a melhoria da resistência à corrosão em relação ao ímã sem tratamento, em  $0,01 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ .

### 8.4.1 Efeito da temperatura

A fosfatação em meio contendo molibdato foi realizada em duas temperaturas, 20 °C e 50°C, e os resultados das medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo são mostrados na Figura 8-21.

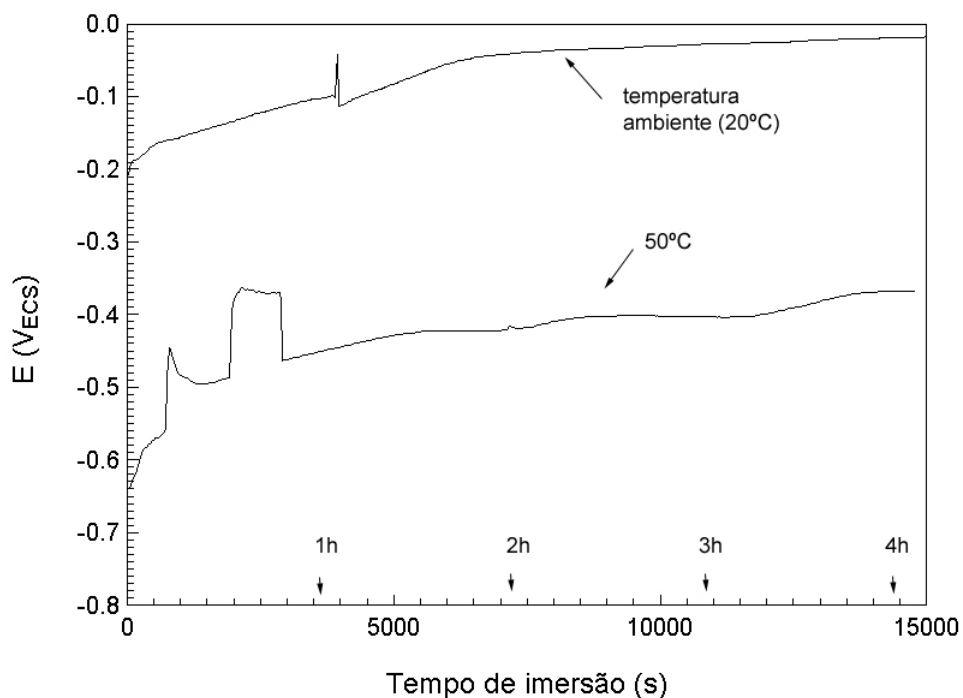


Figura 8-21: Potencial de circuito aberto vs. tempo para ímã NdFeB em contendo molibdato nas temperaturas de 20°C e 50°C.

Esta figura mostra, para o ímã em solução à temperatura de 20°C, que o potencial inicial foi cerca de  $-200 \text{ mV}_{ECS}$  e, então, este aumenta gradualmente durante cerca de 2 horas, até um valor aproximadamente estável de aproximadamente  $-50 \text{ mV}_{ECS}$ , após cerca de 2 horas. Para o ímã em solução a 50°C, o potencial inicial foi cerca de  $-650 \text{ mV}_{ECS}$ . Este aumentou durante os primeiros minutos, primeiramente de forma mais gradual e, em seguida, mais bruscamente, apresentando oscilações na primeira hora de imersão. Após 1 hora, o potencial ficou relativamente estável, com apenas uma tendência de aumento gradual. Após 4 horas, o potencial do ímã no meio à 50°C foi de cerca de  $-350 \text{ mV}_{ECS}$ , enquanto no meio a 20°C este era significativamente mais nobre. Comparando-se esta figura com a Figura 8-13, nota-se que em meio com molibdato as oscilações foram bem menos freqüentes e mais suaves. É possível que isto se deva à interação preferencial do molibdato com a fase rica em Nd, diminuindo sua atividade. As oscilações de potencial observadas no meio sem mo-

libdato a 50°C foram atribuídas ao intenso ataque das fases mais ativas do ímã, como a fase rica em Nd.

Comparando-se esses resultados com os apresentados na Figura 8-13, referentes à solução sem molibdato, notam-se diferenças nos potenciais. No meio com molibdato a variação do potencial para valores mais nobres ocorre mais lentamente, sugerindo um retardamento na fosfatação neste meio. Os valores de potencial do ímã nas soluções com e sem molibdato à temperatura de 50°C foram praticamente os mesmos após cerca de 4 horas de imersão, entre -400 e -350 mV<sub>ECS</sub>, embora grandes diferenças tenham sido observadas durante o período inicial de imersão na solução. Estes resultados indicam que à temperatura mais elevada o molibdato não possui efeito significativo no processo de fosfatação.

Os resultados obtidos para solução com molibdato sugerem que o aumento na temperatura da solução de fosfatação é prejudicial à formação da camada de conversão também no meio com molibdato. A temperatura de 20°C foi então adotada para fosfatação do ímã em meio contendo molibdato.

#### 8.4.2 Efeito do tempo de imersão

O desenvolvimento de uma camada de conversão na superfície do ímã, durante imersão na solução contendo molibdato foi monitorado por meio de EIE em função do tempo, até cerca de 18 horas de imersão na solução B, e os resultados obtidos são apresentados na Figura 8-22.

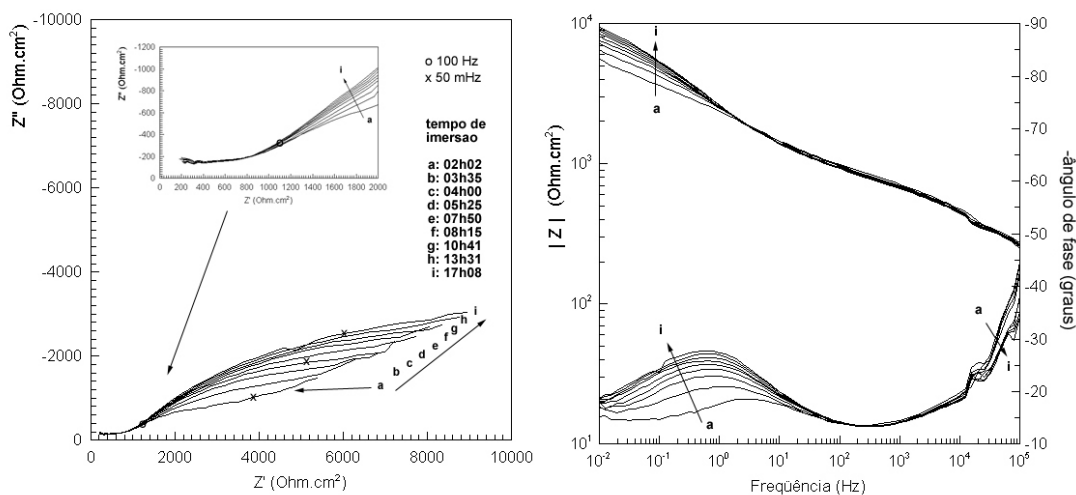


Figura 8-22: Resultados de EIE em diversos tempos de imersão do ímã NdFeB em solução contendo molibdato a 20 °C.

Os resultados indicaram similaridades aos obtidos na solução sem molibdato (solução A), conforme foi apresentado na Figura 8-14. Todavia, algumas diferenças foram observadas. Em altas frequências, observa-se praticamente uma reta paralela ao eixo real. Esta resôista parece indicar um retardamento do processo de fosfatação, em comparação com o meio sem molibdato (Figura 8-14), onde a reação de fosfatação deve ser mais eficiente, uma vez que a reações de transferência de cargas são aparentemente mais rápidas. Esse patamar, neste meio, estende-se por uma faixa maior de frequências em comparação com a solução sem molibdato.

Os diagramas de Bode de ângulo de fase evidenciam duas constantes de tempo, com picos cada vez mais separados um do outro, à medida que o tempo de imersão aumenta. Nota-se também um deslocamento da constante de tempo em baixas frequências para frequências cada vez menores, indicando que o processo relacionado à mesma torna-se gradativamente mais lento com o tempo de imersão.

O valor do módulo da impedância em 10 mHz ( $|Z|_{10\text{mHz}}$ ) também aumenta com o tempo de imersão. A Figura 8-23 mostra os efeitos dos tratamentos com as soluções com molibdato (solução B) e sem molibdato (solução A). Os valores de  $|Z|_{10\text{mHz}}$  na solução contendo molibdato foram sempre mais altos que os obtidos na solução sem molibdato (solução A).

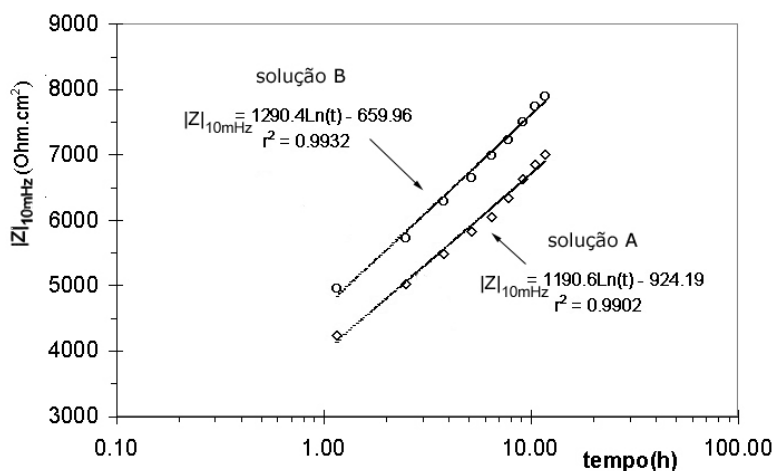


Figura 8-23: Variação de  $|Z|_{10\text{mHz}}$  com o tempo de imersão, para o ímã de NdFeB em solução fosfatante sem molibdato (sol. A) e com molibdato (sol. B).

Observa-se, na Figura 8-23, que a dependência de  $|Z|_{10\text{mHz}}$  com o tempo, até 10 horas de fosfatação, é logarítmica, em ambas as soluções, com e sem molibdato. É razoável considerar que o aumento em  $|Z|_{10\text{mHz}}$  com o tempo de imersão se deve ao desenvolvimento de uma camada de fosfato mais espessa e menos porosa na superfície do ímã. A diferença entre os valores de  $|Z|_{10\text{mHz}}$  nos dois meios, sem e com molibdato é praticamente constante e da ordem de  $840 \Omega \text{ cm}^2$ .

### 8.4.3 Avaliação do comportamento de corrosão do ímã fosfatado

Foram escolhidos dois tempos de fosfatação, 4 e 18 horas, para avaliar a resistência à corrosão do ímã fosfatado em meio contendo molibdato. O tempo de 4 horas foi escolhido por se notar que as maiores variações nos resultados de EIE ocorrem durante esse período. Já, para períodos de fosfatação superiores a 18 horas, não foram observadas grandes variações nos resultados de EIE. A resistência dos ímãs fosfatados foi avaliada em solução  $0,01 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  por meio de EIE (Figura 8-24) e por curvas de polarização anódica (Figura 8-25).

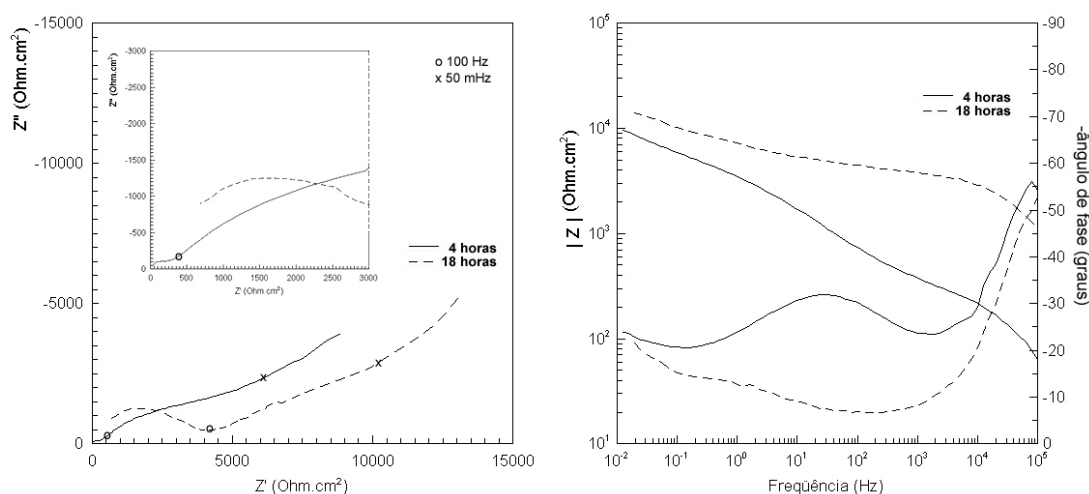


Figura 8-24: Resultados de EIE, em solução  $0,01 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ . Ímãs NdFeB fosfatados em solução B por 4 horas e 18 horas de imersão.

Os resultados de EIE em solução 0,01mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, apresentados na Figura 8-24, mostram que entre 4 e 18 horas de fosfatação ocorreu o aumento da resistência à transferência de cargas do ímã fosfatado em solução contendo molibdato, devido provavelmente à melhoria nas características da camada de fosfato com o tempo de fosfatação. Os diagramas de Bode mostram duas constantes de tempo, enquanto que os diagramas de Nyquist indicam o aumento da impedância relacionada com a constante de tempo a altas frequências. Entre 4 e 18 horas o arco a altas frequências aumenta em diâmetro e praticamente se fecha após 18 horas de imersão.

Resultados análogos foram obtidos em meio sem molibdato. O diâmetro do arco, a altas frequências, correspondente ao ímã fosfatado por 4 horas em meio contendo molibdato, todavia, foi menor, sugerindo o desenvolvimento de uma camada de conversão aparentemente menos resistente, nas primeiras horas de imersão neste meio, e que oferece menor resistência aos processos de transferência de carga. Essa situação se inverte para 18 horas de fosfatação, obtendo-se maiores impedâncias para a camada de fosfato (resposta a altas frequências) formada em presença de molibdato. Nos diagramas de Nyquist, notam-se, em baixas frequências, retas que indicariam efeitos de difusão nesta faixa de frequências. O fechamento gradual dos poros deve ser responsável pelo aparecimento deste comportamento em baixas frequências.

Curvas de polarização dos ímãs fosfatados em meio com molibdato por 4 e 18 horas, foram obtidas em 0,01mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e estas são mostradas na Figura 8-25.

Ambas as curvas mostram um comportamento típico de polarização de ativação, revelando um aumento expressivo de corrente em potenciais de cerca de +700 mV<sub>ECS</sub>. Para o ímã fosfatado por 4 horas este aumento na densidade de corrente ocorre mais bruscamente, enquanto que para o ímã fosfatado por 18 horas, uma variação mais gradual é observada. O comportamento tipicamente ativo em solução 0,01mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é provavelmente devido à presença de poros na camada de conversão ou áreas não fosfatadas (descobertas) sobre o ímã, que respondem ao potencial aplicado com o aumento da corrente, devido à atividade do material metálico. Por sua vez, o aumento brusco na corrente em potenciais de aproximadamente +700 mV<sub>ECS</sub>, deve ter sido causado pelo rompimento da camada de conversão formada. As curvas de polarização indicaram diferenças entre os ímãs fosfatados em presença ou ausência de molibdato (Figura 8-16), não se observando nas curvas de polarização dos ímãs fosfatados em meio sem molibdato um aumento brusco de corrente.

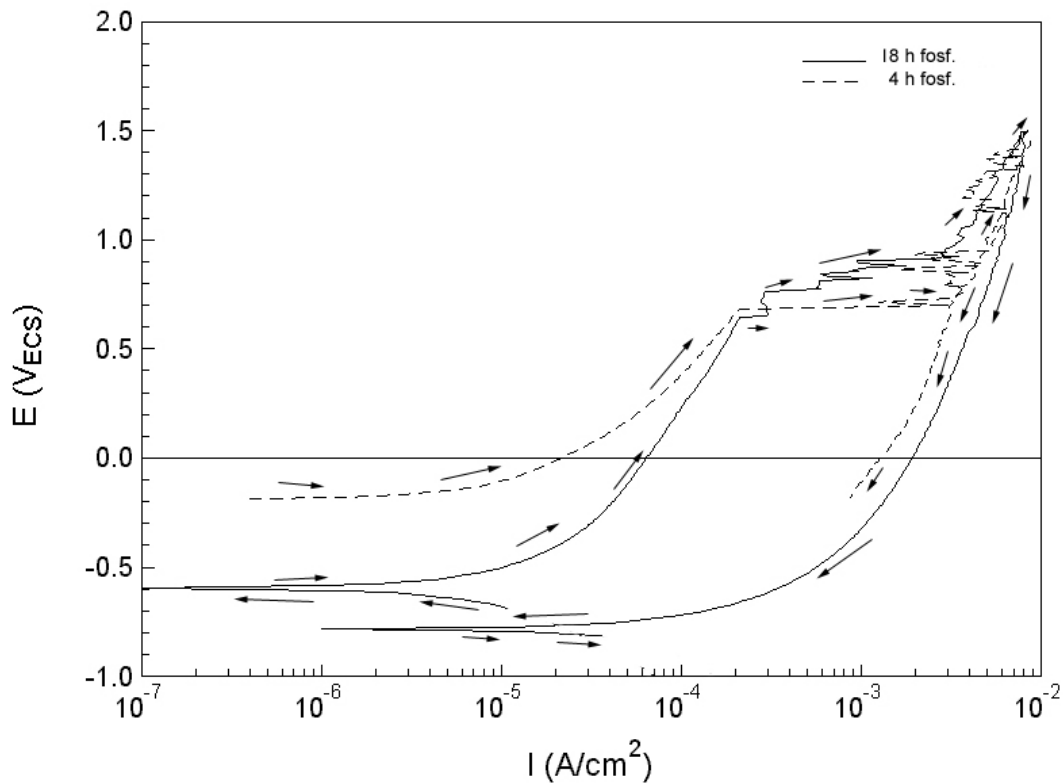


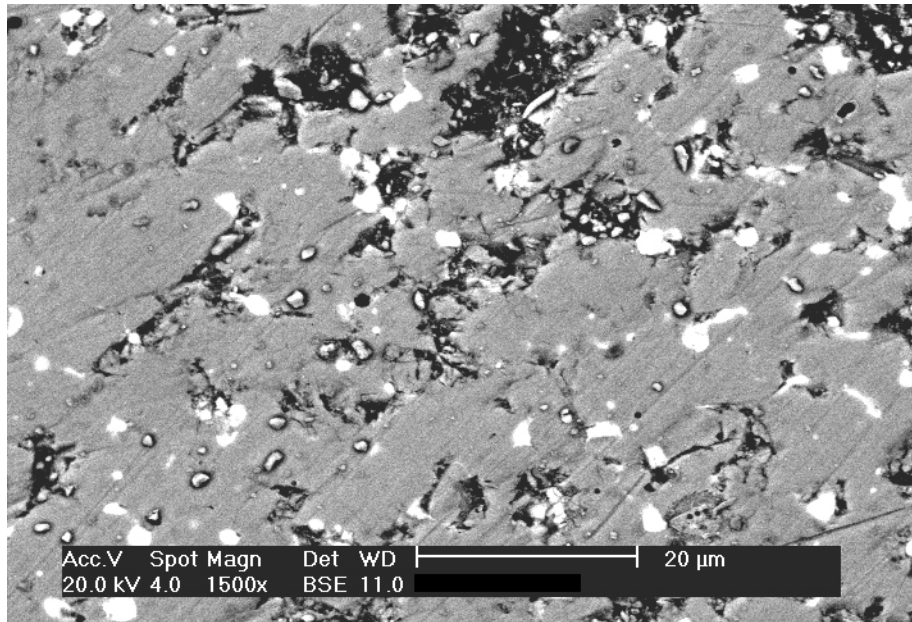
Figura 8-25: Curvas de polarização em solução 0,01mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dos ímãs de NdFeB fosfatados durante 4 e 18 horas de imersão em solução contendo molibdato. Velocidade de varredura: 5mV/s; temperatura: 20°C.

## 8.5 Caracterização química e morfológica da camada de conversão

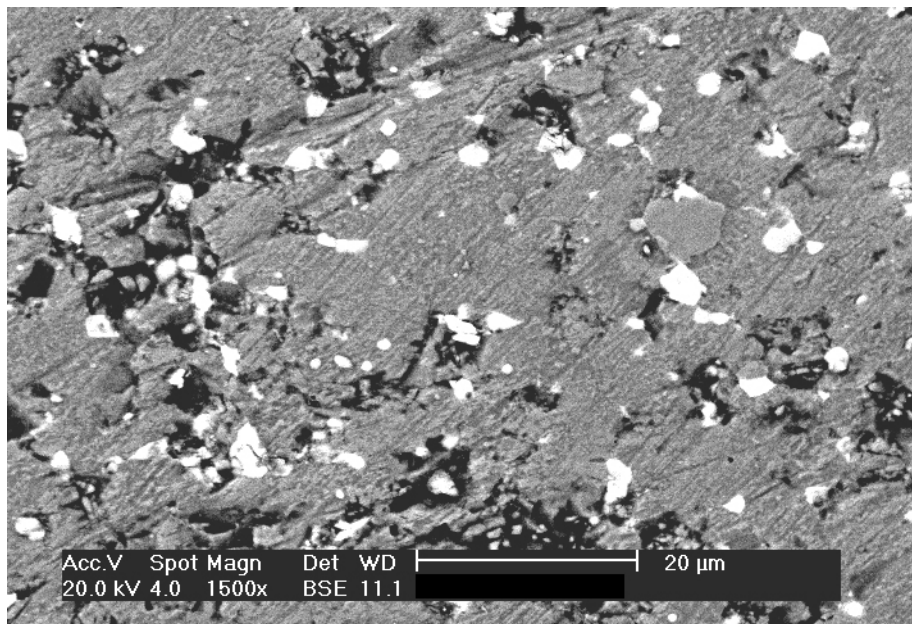
### 8.5.1 Auger/EDS/MEV da camada de conversão

A superfície do ímã, após fosfatação por 24 horas em solução 10g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (pH 4,6) foi analisada por espectroscopia Auger, EDS e MEV. A

Figura 8-26 mostra duas micrografias com a mesma ampliação, de um superfície sem fosfatação (a) e outra com fosfatação (b). A Figura 8-27 mostra os resultados de EDS e de espectroscopia Auger em regiões da fase  $\phi$ . O espectro Auger mostra picos altos de O e P sobre a fase  $\phi$ , e a posição de  $\text{PKL}_{23}\text{L}_{23}$  em torno de 1844 eV, que está de acordo com os valores para o fosfato[88].



(a)



(b)

Figura 8-26: Micrografias MEV do ímã NdFeB com elétrons retroespalhados com mesma magnitude. (a) sem fosfatação (b) com fosfatação em solução A (24 horas de imersão, 20°C)

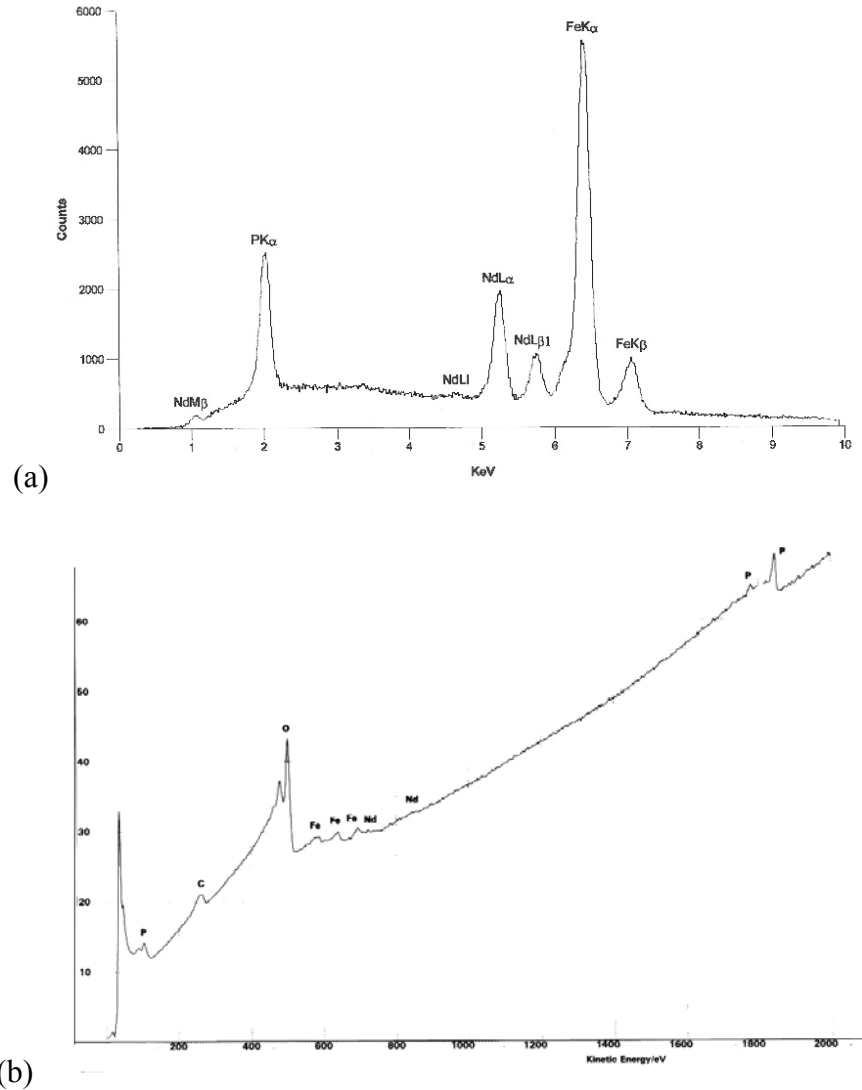


Figura 8-27: Espectros de EDS e Auger obtidos sobre a fase  $\varphi$  (região cinza) após fosfatação por 24 horas em 10g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (pH 4,6). (a) EDX, (b) Auger.

A análise por EDX/Auger nas regiões de fase rica em Nd produziu os espectros mostrados na Figura 8-28. O pico de P indica a presença da camada de conversão de fosfato também sobre a fase rica em Nd. O espectro Auger exibe um pico MNN de Nd relativamente mais alto do que o da fase  $\varphi$ . Semelhantemente, os picos de O e P apresentam-se mais altos. Portanto, há possibilidade de formação de um composto  $\text{Fe}_x\text{Nd}_{1-x}\text{PO}_4$ , onde x é menor do que o teor da matriz. Isso pode representar a formação de fosfato em camadas constituídas de uma única fase ou de múltiplas fases. O pico duplo de P sobre a fase rica em Nd é visto tanto em uma varredura ampla do espectro, quanto em uma varredura estreita (maior conta-

gem). Isso indica que o fosfato original (1848 eV) transforma-se em fosfito (1859 eV), com abaixamento do estado de oxidação do componente, na região de alta energia cinética do feixe eletrônico. Isso indica uma instabilidade potencial do fosfato formado sobre a rica em Nd (fase clara). A redução da camada de fosfato para fosfito sob o feixe eletrônico não ocorre de forma significativa sobre a fase  $\varphi$ .

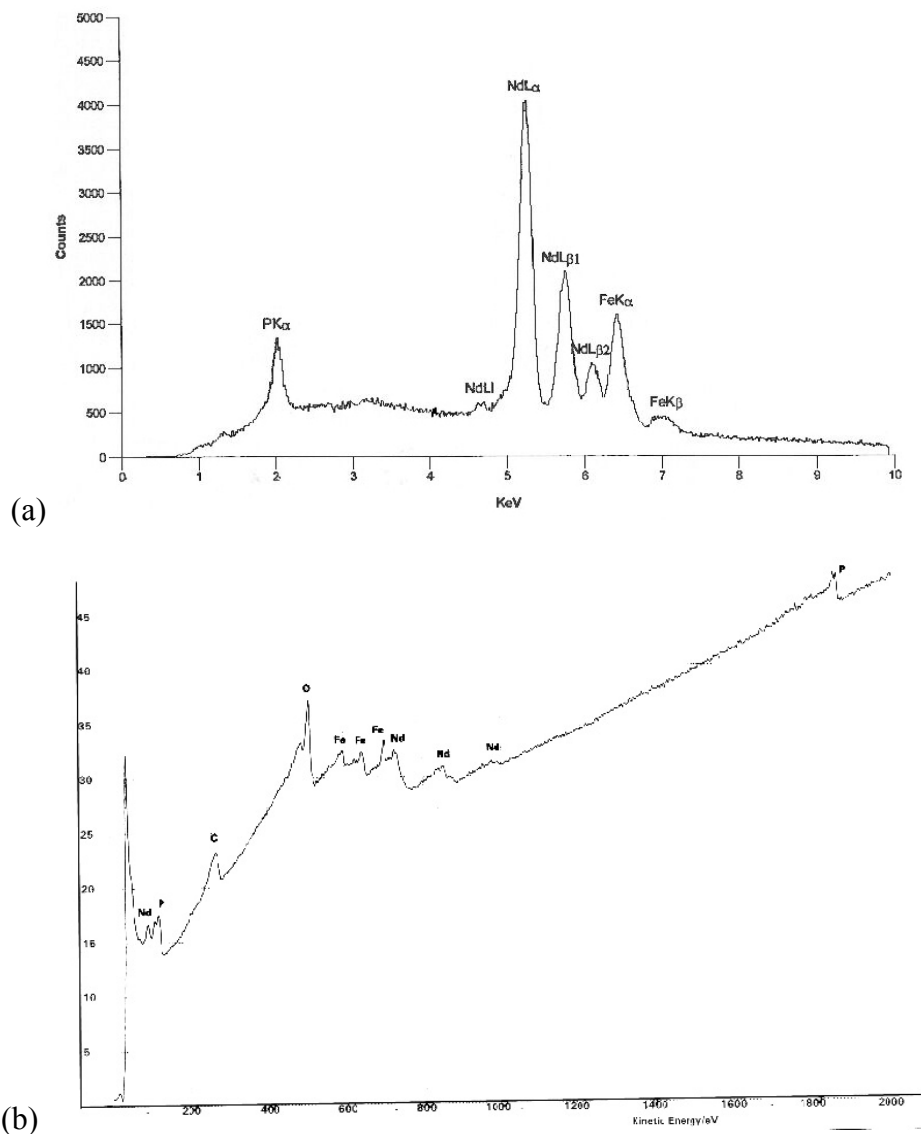


Figura 8-28: Espectros de EDS e Auger obtidos sobre a fase rica em Nd (região clara) após fosfatação por 24 horas em 10g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (pH 4,6). (a) EDX, (b) Auger.

### 8.5.2 Microanálise EDS de camadas de conversão em meio com molibdato.

Os resultados de análise do ímã fosfatado em meio com molibdato por MEV e EDS não mostraram diferenças quanto à morfologia de superfície do ímã em relação à fosfatação sem molibdato. Todavia, constatou-se que os espectros correspondentes a ímãs fosfatados em presença de molibdato apresentavam um teor maior de Mo sobre a fase rica em Nd, em relação aos teores sobre a fase  $\phi$ .

Os espectros EDS da fase  $\phi$  e da fase rica em Nd, com e sem tratamento são mostrados nas figuras 8-29 e 8-30, respectivamente. A análise por EDS do ímã fosfatado em solução contendo molibdato mostrou que o molibdato é encontrado preferencialmente sobre a fase rica em Nd. A preferência do Mo por essa fase clara auxilia na compreensão do tratamento de fosfatação na presença de molibdatos, pois indica que durante o processo de fosfatação há possibilidade de formação de um composto simples, tal como  $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$  [89] ou, talvez, o complexo  $(\text{Fe}_x\text{Nd})_x(\text{MoO}_4)_y$  que influenciariam na subsequente formação de fosfato sobre a fase rica em Nd.

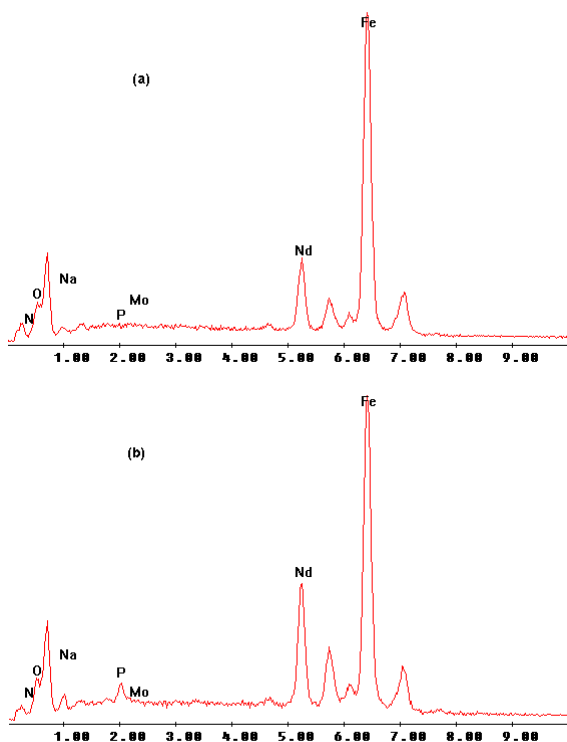


Figura 8-29: Espectros EDS sobre a fase  $\phi$ .  
(a) sem tratamento; (b) fosfatado (solução B, 18 hs)

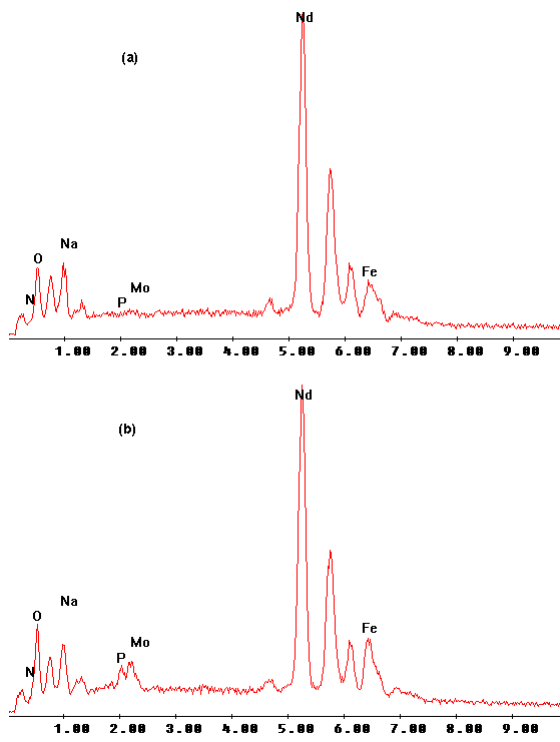


Figura 8-30: Espectros EDS sobre a fase rica Nd:  
(a) sem tratamento; (b) fosfatado (solução B, 18 hs)

### 8.5.3 Auger/EDS/MEV da camada de conversão em solução alcalina

Foram realizadas análises de espectroscopia Auger, EDS e MEV em ímãs fosfatados em solução alcalina. Micrografias obtidas por MEV de áreas do ímã fosfatado em solução de pH 9,3 são mostradas nas Figura 8-31.

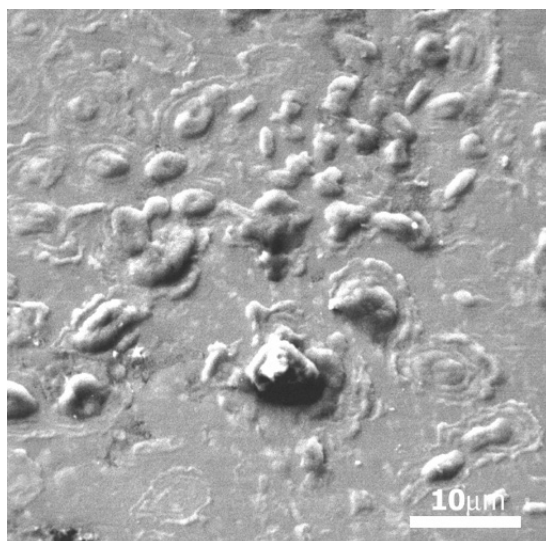


Figura 8-31: Micrografia de elétrons secundários (MEV) da superfície de ímã fosfatado em solução alcalina.

Na Figura 8-32, apresentam-se três regiões (A,B e C) onde se realizaram as microanálises. Nessa microestrutura é possível verificar que o ímã foi fosfatado descontinuamente, com formação de ilhas de aglomerados, provavelmente devido à precipitação de produtos de corrosão. Como pode ser visto na Figura 8-32, a área com maior quantidade de produtos da fosfatação (área A) apresenta um aglomerado irregular, e as áreas circunvizinhas apresentam-se lisas. Os resultados de EDS e espectroscopia Auger na posição A mostram que esses aglomerados são ricos em P, Fe e Nd, tratando-se provavelmente de um fosfato de Nd e Fe. As áreas vizinhas desse aglomerado consistem basicamente da fase  $\phi$  e de fase rica em Nd (posição C). O pico de P na posição B é proporcionalmente muito baixo em relação ao da posição A e praticamente inexistente sobre a posição C.

Após análise do ímã fosfatado em meio alcalino, este foi lavado em um banho ultra-sônico. Em consequência da lavagem, a camada de conversão de fosfato, formada em meio alcali-

no, foi removida, mostrando que esta não apresentava aderência ao substrato. Não foi possível detectar fosfato na superfície após a lavagem.

Estes resultados mostraram que a fosfatação em meio alcalino não produz camadas de conversão sobre o ímã de NdFeB com resistência à corrosão e aderência ao substrato apropriadas, e portanto este meio não é adequado para fosfatação.

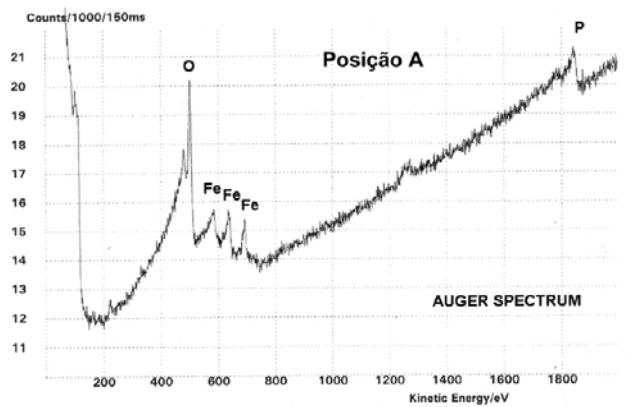
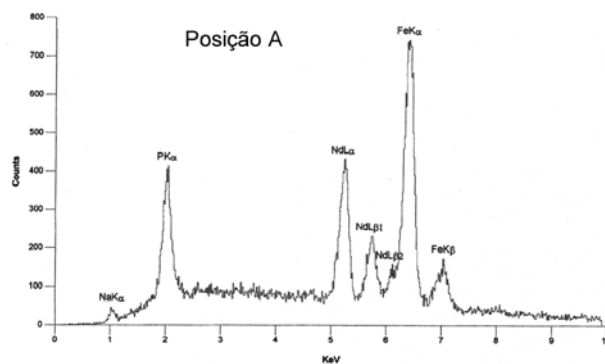
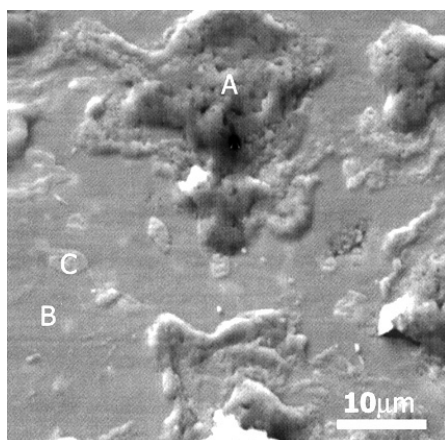


Figura 8-32: Resultados de EDS e espectroscopia Auger para as três posições indicadas na micrografia acima, referente ao área da figura 8-30.

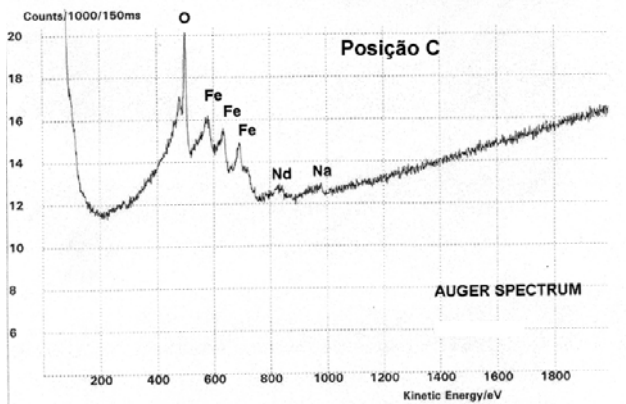
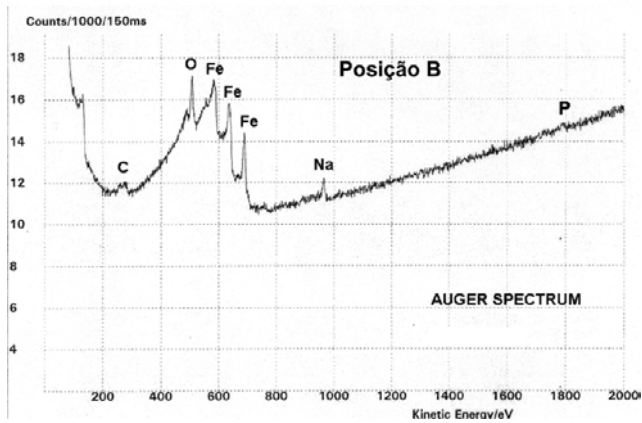
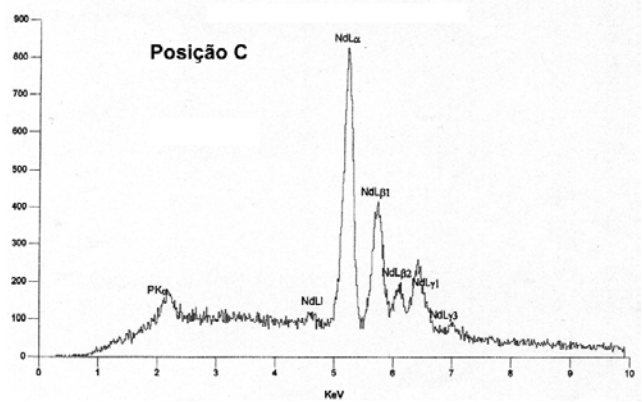
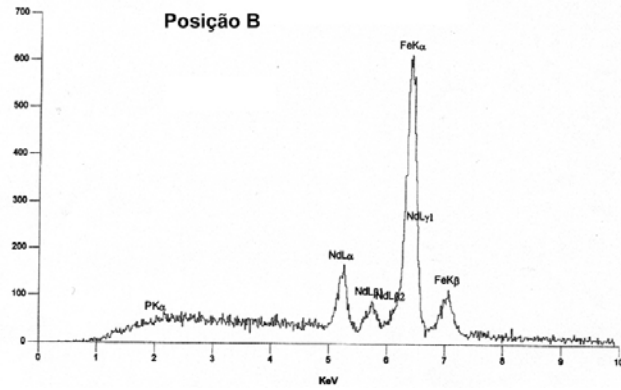


Figura 8-32 (continuação).

## 9. Discussão dos resultados

*O ímã NdFeB e dificuldades de fosfatação.*

O ímã de NdFeB usado neste estudo é composto basicamente de duas fases (fase  $\phi$  e fase rica em Nd), com comportamentos eletroquímicos diferentes. Há também porosidades advindas do processo de obtenção, que é a metalurgia do pó.

A fase rica em Nd e as porosidades (áreas mais ativas eletroquimicamente) somam 22 % da área superficial total do ímã (Tabela 8-2). A corrosão preferencial nessas regiões causa a deterioração do ímã (Figura 8-2). Devido à alta susceptibilidade à corrosão dos ímãs NdFeB, as fosfatações comerciais disponíveis mostraram-se inapropriadas (muito agressivas). Portanto, para a fosfatação destes ímãs é necessário o desenvolvimento de um processo diverso do estabelecido comercialmente, tendo sido este o objetivo do presente trabalho.

*Caracterização eletroquímica do ímã NdFeB sem tratamento na solução de ensaio*

O ímã estudado foi caracterizado eletroquimicamente em solução 0,01 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  por meio de ensaios de polarização (Figura 8-5) e EIE (Figura 8-6). Mostrou-se que a taxa de corrosão desse material sem tratamento de fosfatação é cerca de  $220 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , e o potencial de corrosão é de aproximadamente  $-800 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . A impedância do ímã neste meio está em torno de  $550 \Omega \text{ cm}^2$ . Através do desenvolvimento de um processo de fosfatação para o ímã pretendeu-se, portanto, obter superfícies com impedâncias significativamente maiores e com melhor resistência à corrosão. Bala[83] observou, dos resultados de polarizações feitas em soluções 0,5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , para um ímã NdFeB com composição similar, um potencial de corrosão de  $-750 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e taxas de corrosão na faixa de 80 a  $370 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para a fase  $\phi$  e, aproximadamente,  $800 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para o ímã como um todo. Aqueles autores mostraram que uma amostra representativa de Fe puro desenvolve nessas mesmas condições de polarização, um potencial de corrosão em torno de  $-550 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , com uma taxa de corrosão cerca de 10 vezes menor ( $\sim 80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Nas curvas de pola-

rização, na faixa de potencial entre -750 e +1500 mV<sub>ECS</sub>, não ocorreu transição ativo-passiva do ímã na solução 0,01 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, notando-se um comportamento típico de material ativo em toda faixa de polarização anódica.

Os diagramas de EIE (Figura 8-6), para o ímã sem tratamento de fosfatação, sugerem processos de transferência de carga, mostrando atividade de corrosão no meio de ensaio (0,01m/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). No entanto, há uma peculiaridade nesse diagrama, pois se nota a presença de duas constantes de tempo. Em altas frequências ( $f > 300\text{Hz}$ ), observa-se um pequeno arco achatado no diagrama de Nyquist. O valor de capacitância do componente capacitivo relacionado com este arco é da ordem de  $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Este valor é típico de carregamento da dupla camada elétrica, o que indica que o segundo arco deve-se a processos faradáicos. É importante registrar que este comportamento é repetitivo e reproduzível, observando-se este pequeno arco a altas frequências todas as vezes que o ímã não fosfatado foi ensaiado em meio 0,01m/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

*Conversão química por  
fosfatação dos ímãs  
NdFeB*

Como discutido no capítulo 5, o processo de fosfatação (sem adição de cátions) depende de duas etapas. Inicialmente, o material é corroído, com a finalidade de se produzir cátions suficientes para que, em uma etapa posterior, possam formar fosfatos. Portanto, durante o processo de fosfatação, o ímã NdFeB, deve ser capaz de produzir cátions de Nd e Fe em quantidades suficientes para permitir, posteriormente, a precipitação de fosfatos. O ideal é que esta camada possa proteger todas as fases de uma maneira homogênea. Para isto esta deveria ser espessa, aderente e com o mínimo de imperfeições (descontinuidades e/ou porosidades).

Para se avaliar o método de fosfatação desenvolvido nessa tese, serão analisadas cada uma das fases experimentais, à luz dos resultados já apresentados no capítulo anterior, e que comprovam a eficácia do método desenvolvido. Discutiremos esses resultados procurando evidenciar as seguintes propriedades: *evidência da corrosão inicial; evidência da camada formada; possibilidades de compostos fosfatados formadores da*

*camada; evidências de nucleação e crescimento da camada e influência da acidulação e de adições ao meio fosfatante na camada formada.*

*Evidência da corrosão inicial.*

A análise micrográfica da superfície de um ímã na região fosfatada em relação à região não fosfatada (Figura 8-3 e 8-26) indica, indiretamente, o efeito da corrosão do ímã pela solução de fosfatação. Pode-se notar que o ataque da superfície do ímã pela solução de fosfatação promove um aumento da rugosidade da superfície do material, uma diminuição de aproximadamente 10 % na área ocupada pela fase rica em Nd (mais ativa) e, aumento de 6 % na área ocupada por poros (Tabela 8-2). Esses resultados evidenciam o ataque preferencial da fase rica em Nd e das áreas de porosidade, demonstrando que estas são realmente mais ativas que a fase principal. Mas deve-se ressaltar que após a variação inicial nestas duas áreas (rica em Nd e porosidade), estas se mantiveram praticamente constante com o tempo de imersão. Estas evidências indicam um ataque inicial mais intenso, que deve dar início ao processo de fosfatação (Figura 8-13), e uma diminuição posterior à formação da camada de conversão.

*Evidência de formação da camada de conversão de fosfato.*

A camada de conversão não pode ser comprovada diretamente durante o processo, uma vez que não ocorreram mudanças perceptíveis a olho nu sobre a superfície do material durante o tempo de imersão. Não é visível também a evolução de bolhas gasosas resultantes da reação de corrosão ácida inicial (reação 5-1) que produz  $H_2(g)$ . Logo após a fosfatação, uma vez secada a amostra, pôde-se notar cores de interferência na superfície do ímã, variando do amarelo claro a tonalidades azuladas. Não foi possível estabelecer correlações dessa coloração da superfície do ímã com o tempo de imersão na solução de fosfatação. No entanto, após a fosfatação, a superfície manteve-se com aspecto brilhante, apesar do aumento da rugosidade causado por este tratamento. Para comprovação da existência da camada de conversão, foram realizadas análises por EDS e espectroscopia Auger.

Os espectros de EDS e Auger, nas áreas fosfatadas, sobre a fase  $\phi$  (Figura 8-27) e sobre a fase rica em Nd (Figura 8-28), mostraram a presença de P sobre ambas as fases. Por espectroscopia Auger mostrou-se que o pico de P estava relacionado a um fosfato. A detecção de fosfato por espectroscopia Auger e sua indicação (pico de P) por EDS possibilita uma estimativa de sua espessura. Enquanto que para espectroscopia Auger a profundidade máxima de análise corresponde a 20 Å, para EDS análises só são possíveis em profundidades mínimas de cerca de 10000 Å [91, 92]. Uma vez que fosfatos não foram identificados sobre o ímã por difração de raios X<sup>7</sup>, assume-se que a camada de conversão tem espessura inferior a 1000 Å.

*Fosfatos formados pela precipitação dos compostos insolúveis após dissolução do ímã em meio ácido.*

Pela teoria de fosfatação sem adição externa de cátions, conforme já se comentou na seção 5.2.4, espera-se uma estrutura amorfa ou nanocristalina para o fosfato de ferro precipitado. Os fosfatos de Nd, no entanto, têm produto de solubilidade bem mais baixo que os de ferro e portanto espera-se que se precipitem muito mais prontamente e portanto de uma forma amorfa.

Na tentativa de se avaliar que produtos poderiam ser formados na superfície do ímã durante a fosfatação, realizou-se um experimento simples. Este consistiu na dissolução do ímã em meio ácido seguido por precipitação dos compostos insolúveis em uma solução de composição similar à usada para fosfatação do ímã. Na seqüência, estes produtos foram filtrados a vácuo, secados em estufa (60° C) por 48 horas e enviados para análise por difração de raios X. O espectro de raios X do produto precipitado e seco está apresentado na Figura 9-1.

---

<sup>7</sup> As análises de difração de Raios X, realizadas nas amostras de NdFeB após fosfatação não revelaram qualquer presença de fosfato. Pela metodologia mais comum, a técnica de difração de raios X analisa apenas camadas com espessuras acima de 1 µm. Dr. John Watts (Universidade de Surrey, Inglaterra), durante ensaios do ímã fosfatado por 24hs, estimou que espessura da camada de conversão formada era de aproximadamente 800 Å.

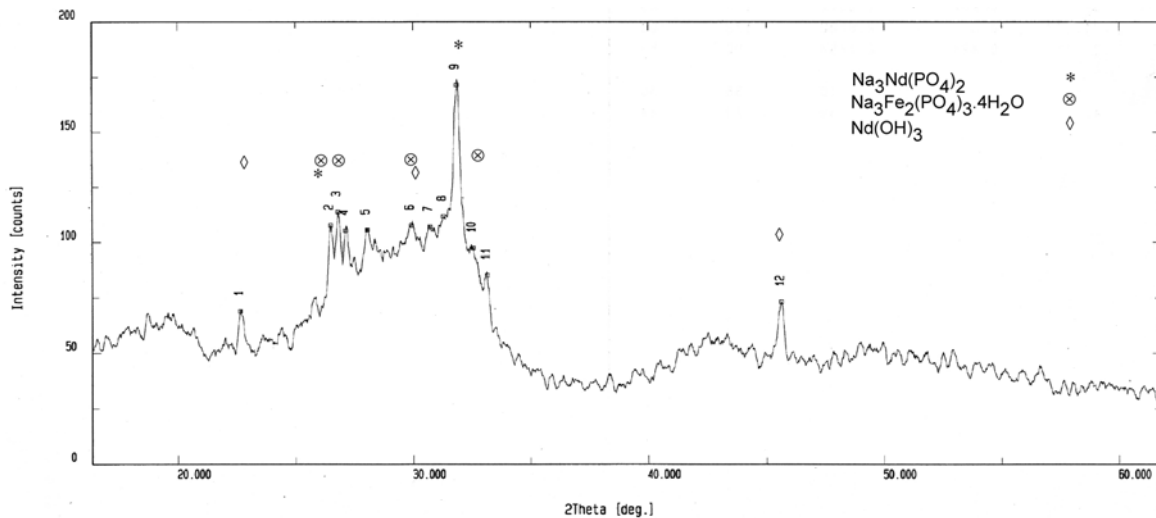


Figura 9-1: Espectro de raios X do produto resultante da dissolução do ímã NdFeB em 15 % (vol) HCl seguido de precipitação em solução 0,5 mol/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (acidulada com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), com pH na faixa de 4 a 5

*Possíveis produtos da fosfatação*

O espectro de raios X do produto resultante da precipitação pode ser caracterizado como um produto amorfo, o que está de acordo com a literatura de fosfatação, conforme comentado anteriormente no item 5.2.4.1. No entanto, alguns picos são evidentes no espectro de raios X, que parecem se correlacionar com produtos cristalinos coerentes presentes no precipitado. Os fosfatos identificados nos picos do espectro acima contêm Na em sua composição. Esse elemento também foi observado por EDS do ímã após fosfatação, tanto sobre a fase  $\varphi$ , quanto na fase rica em Nd. O pico mais distinto no espectro de raios-X todavia foi o de um fosfato de Nd e Na. O produto de solubilidade do fosfato de Nd é inferior ao dos fosfatos de Fe, e portanto, espera-se que o fosfato de Nd ocorra preferencialmente ao de Fe durante a fosfatação do ímã.

Um outro dado importante do espectro de raios X é a presença de hidróxido de Nd. Isso já era esperado, uma vez que o  $\text{Nd(OH)}_3$  pode ser formado em meios com pH superiores a 3,5, segundo indicado pelo diagrama de Pourbaix e dados da literatura apresentados no capítulo 4. A fosfatação foi realizada em soluções com pH entre 4 e 5. O  $\text{Nd(OH)}_3$  deve ser prejudicial para a formação de uma camada de conversão de característi-

cas protetoras, uma vez que os hidróxidos normalmente se formam entre as áreas anódicas e as catódicas, não apresentando aderência, além de serem coloidais. Os hidróxidos são portanto bem menos protetores contra a corrosão do que os fosfatos.

Trabalhos futuros sobre melhoria da camada de conversão em ímãs Nd-FeB deve procurar minimizar a presença do hidróxido de Nd, por meio de ajustes no pH da solução, além de se utilizar adições ou outras condições físico-químicas que privilegiem a formação dos fosfatos de Nd, em detrimento aos hidróxidos.

*Nucleação da camada de conversão formada em meio alcalino.*

O espectro Auger na região de maior deposição de precipitados (posição A na Figura 8-32, onde houve fosfatação em meio alcalino), mostrou a presença de picos de P e de Fe, não se identificando picos relacionados ao Nd. Este fósforo é proveniente dos fosfatos e deve-se, portanto, a algum fosfato de ferro. Por EDS observou-se a presença de picos de Nd na posição A. Uma vez que o produto de solubilidade do fosfato de Nd é bem inferior ao do fosfato férrico, supõe-se que o fosfato de Nd formou-se mais internamente, sendo detectado apenas por EDS. Fosfatos não foram praticamente identificados nas outras duas regiões analisadas (B e C), embora um pico muito pequeno seja sugerido no espectro EDS na posição C.

A superfície do ímã na região não fosfatada, não apresentou sinais evidentes de corrosão, mostrando-se lisas. Isto também pode ser visto na Figura 8-26. Os precipitados apareceram sempre associados a regiões de porosidades. Assumindo-se que tenha ocorrido aeração diferencial dentro dos poros, principalmente dentro dos mais estreitos, a corrosão ocorreria inicialmente nestas áreas. Eventuais reações de hidrólise dentro dos poros causariam um abaixamento do pH e conseqüentemente dando origem a mais íons, possibilitando a formação de mais precipitados de fosfatos.

Os precipitados formados (região A) não se mostraram aderentes ao substrato, havendo sido removidos da superfície por uma simples limpeza ultra-sônica, o que foi confirmado por análise Auger antes e após a

limpeza em ultra-som. Estes resultados sugerem que a formação dos produtos de fosfatação não deve ter ocorrido nas regiões imediatamente adjacentes àquelas onde os íons se originaram, mas em uma região intermediária entre a área anódica e a catódica.

De acordo com os resultados de espectroscopia Auger obtidos da superfície de ímãs fosfatados em solução alcalina (Figuras 8-31 e 8-32), as regiões com precipitados eram mais ricas em Nd, enquanto nas regiões mais ricas em Fe, não se identificou a presença de fosfato. Essas evidências também sugerem que a fosfatação se inicia preferencialmente sobre a fase rica em Nd e porosidades. Essa hipótese é apoiada pelo fato de estas regiões serem mais ativas eletroquimicamente do que a fase  $\phi$ . Além disso, o fosfato de Nd possui um baixo produto de solubilidade ( $K_{ps} \sim 10^{-28}$ ), o qual é inferior ao do fosfato de ferro III, da ordem de  $10^{-20}$  [90]. Os resultados de EDS sugerem uma maior precipitação de fosfato de Nd em relação ao fosfato de Fe.

*Dificuldades para se monitorar o crescimento da camada de conversão devido à sua baixa espessura..*

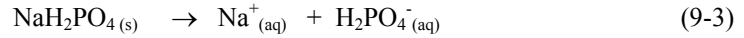
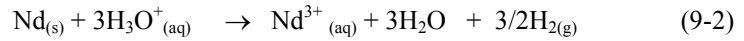
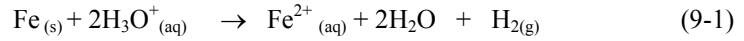
As espessuras das camadas de conversão (fosfato) obtidas após 24 horas de fosfatação foram inferiores a 1  $\mu\text{m}$ . Esta espessura limita as técnicas que podem ser utilizadas para seu estudo, como por exemplo, impossibilidade de sua análise via difração de raios X pela metodologia convencional [91]. A principal técnica utilizada para monitoramento do crescimento desta camada foi a EIE.

*Reações possíveis durante o processo de fosfatação.*

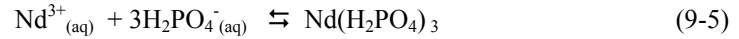
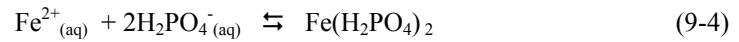
Durante o processo de fosfatação dos ímãs, algumas reações são previsíveis e podem ser diretamente correlacionadas com as apresentadas no capítulo sobre fosfatação.

Em seguida é sugerida a seguinte seqüência de reações para a fosfatação do ímã NdFeB, adaptando-se aos modelos propostos na literatura para materiais ferrosos, uma vez que o Fe é o principal elemento de liga no ímã [9]. Propõe-se que as reações de corrosão inicial do ímã no meio de fosfatação adotado e de geração do íon fosfato sejam as seguintes:

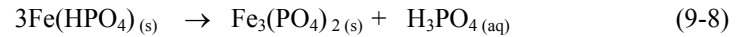
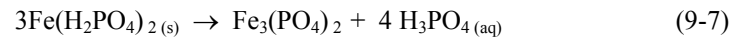
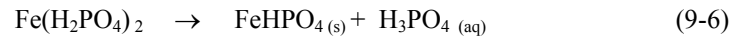
Reações de partida:



e a reação inicial de fosfatação é:

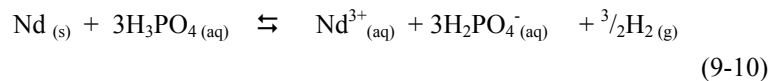
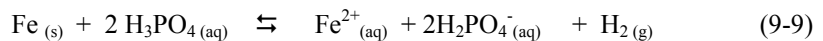


No entanto,  $\text{Nd}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  e  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  são fosfatos primários mais solúveis, mas que permitem a geração de fosfatos secundários e terciários que são desejáveis no processo de fosfatação, por serem insolúveis e se precipitarem na forma de cristais sobre o substrato, em faixas de pH entre 4 e 5 [47,92]:



*Produção do  $\text{H}_2$  durante a fosfatação*

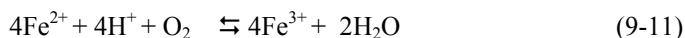
Deve-se salientar que as reações (9-6) a (9-7) geram como subproduto  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Por outro lado, o substrato de ferro, na presença de grandes quantidades de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  livre, tem tendência a oxidar através das seguintes reações:



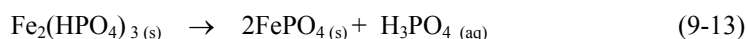
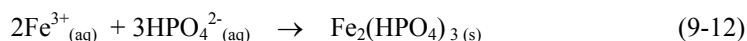
O  $\text{H}_2$  gerado pelas reações 9-1, 9-2, 9-9 e 9-10 é prejudicial à resistência do ímã e chama atenção para o controle que se deve ter quanto à acidez do meio [93]. A acidez deve ser tal que permita a reação de partida, sem causar a formação de grandes quantidades de  $\text{H}_2$  que resultaria na fragilização do ímã.

*Produção de Fe<sup>3+</sup>  
durante o processo de  
fosfatação*

Citamos até o momento a atividade eletroquímica com precipitação de fosfatos de íon ferroso (Fe<sup>2+</sup>). Fytianos et al.[94] em estudos de remoção de fósforo em águas não-potáveis, mostravam que a precipitação de Fe-PO<sub>4</sub> é muito efetiva, através de adições de íons Fe<sup>3+</sup>. A produção do íon férrico pode ocorrer através da seguinte reação:



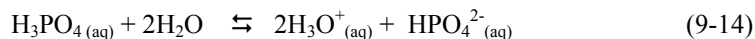
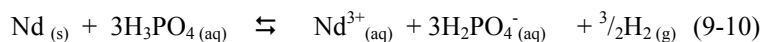
Com a conseqüente formação de fosfatos secundários e terciários:



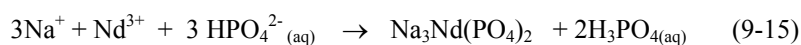
Em meios ácidos e aerados, a reação 9-11 é favorecida termodinamicamente para a direita. Essa cinética é ainda mais favorável, devida à rápida remoção do íon férrico por precipitação dos fosfatos (altamente insolúveis) de acordo com as reações 9-12 e 9-13, e que favorecem a presença desses fosfatos férricos no caso da fosfatação dos ímãs NdFeB. Estudos semelhantes na literatura[95] sobre íons férricos em meios sulfatados (bem mais solúveis em comparação com os fosfatos), têm-se utilizado da reação 9-11 para produzir Fe<sup>3+</sup>. Portanto, a reação 9-11 mostra que os íons férricos são oriundos da reação de oxidação dos íons ferrosos, estes íons por sua vez são gerados pela corrosão inicial do ímã em meio ácido.

*Produtos detectados  
por difração de raios X*

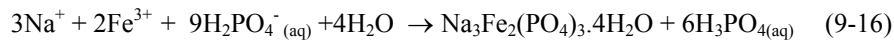
Propõem-se as seguintes reações para os produtos detectados por difração de raios X:



Os produtos das reações 9-3, 9-10 e 9-14 podem reagir segundo:



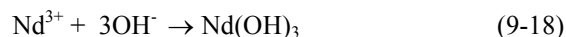
Os produtos das reações 9-3 e 9-11 poderiam reagir entre si, formando:



Além dessas reações nas regiões catódicas, tem-se:



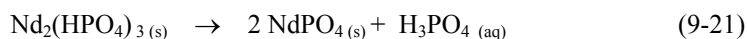
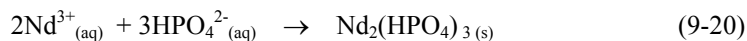
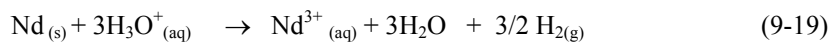
e o íon  $\text{OH}^-$  ao reagir com o  $\text{Nd}^{3+}$ , gerado nas regiões anódicas forma:



Precipitado esse que não apresenta aderência ao substrato, mas pode atuar como uma barreira não efetiva entre a superfície e o meio.

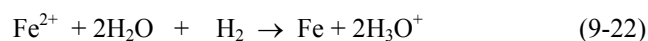
*Participação de fosfatos de Nd durante a fosfatação do ímã NdFeB*

Propõe-se que as reações seguintes devam ocorrer na fosfatação dos ímãs, principalmente nas regiões da fase rica em Nd:



*Desaceleração do crescimento da camada de conversão*

O processo de crescimento da camada de conversão pode ser desacelerado ou até parado se o equilíbrio das reações 9-1 e 9-2 for deslocado para a esquerda. Isto pode ocorrer caso haja um aumento progressivo na concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Nd}^{3+}$  na solução, embora seja mais provável o acúmulo de  $\text{Fe}^{2+}$  pelo não aproveitamento de todo  $\text{Fe}^{2+}$  produzido na formação da camada de fosfato, uma vez que fosfatos de Nd são mais insolúveis. Como estas são reações de partida do sistema, o processo de fosfatação pode eventualmente cessar. As principais reações desse processo seriam:



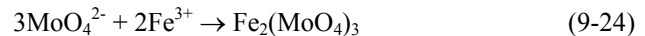


Em meios muito ácidos, têm-se pelo menos duas possibilidades indesejáveis. Primeiramente, a geração de grande quantidade de  $\text{H}_2$  (reação 9-1) na superfície do ímã, que diminui a eficiência de deposição da camada de fosfato, pelo recobrimento da superfície com bolhas de gás ( $\text{H}_2$ ). Em segundo lugar, o grande aumento de íons  $\text{Fe}^{2+}$  em solução devido ao aproveitamento apenas parcial destes íons na formação da camada de fosfato, promovendo-se, assim, a reação 9-22 que acarretaria na redução da cinética do processo.

O comportamento observado nas curvas de polarização, durante a varredura reversa (Figura 8-18), mostra uma diminuição da densidade de corrente. Isso se explica, pois, quando se reverte a direção de varredura, produz-se menos  $\text{Fe}^{2+}$ , o que permitiria uma aproximação mais efetiva de ânions  $\text{PO}_4^{3-}$  com conseqüente precipitação do fosfato sobre a superfície.

*Fosfatação na presença de íon molibdato*

O íon molibdato apresentou um efeito importante no processo de fosfatação. Resultados de MEV/EDS indicaram que o molibdato atua preferencialmente na fase rica em Nd em relação à fase  $\phi$ . O íon molibdato pode eventualmente reagir com os íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  segundo as seguintes reações [96, 97, 98]:



competindo com os íons fosfato pelos mesmos cátions. A ocorrência das reações 9-24 a 9-26, possivelmente explicam a detecção de Mo sobre a fase rica em Nd, como visto na Figura 8-29.

*Efeito do tempo de fosfatação no crescimento da camada de conversão*

O monitoramento da fosfatação em solução 10g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  sem adição de ácido por meio de EIE (Figura 8-7), indicou o crescimento da camada de conversão com o tempo de imersão. Os resultados mostraram o au

de conversão com o tempo de imersão. Os resultados mostraram o aumento do módulo de impedância com o tempo de imersão. O valor de  $|Z|_{10\text{mHz}}$  foi cerca de  $50 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  após 10 dias de imersão (Figura 8-7).

Duas constantes de tempo foram identificadas nos diagramas de Bode obtidos após duas horas de fosfatação. Estas constantes de tempo todavia tornam-se mais separadas e mais distintas com o aumento do tempo de fosfatação. Esses resultados sugerem que embora a camada de conversão de fosfato já tenha se formado, após duas horas de imersão, esta continua a crescer com o tempo. Porém, o aumento da impedância sugere uma maior dificuldade para os processos de transferência de carga e faradâicos. Este contínuo crescimento da camada de conversão é devido provavelmente à sua natureza porosa, o que permitiria a difusão de íons através dos poros. O aumento da impedância a baixas frequências ( $|Z|_{10\text{mHz}}$ ) sugere o crescimento/fechamento parcial dos poros desta camada devido à sua evolução continuada com o tempo de imersão. O aumento do arco a altas frequências, por sua vez, indica uma maior dificuldade nos processos de transferência de carga, em maiores tempos de fosfatação.

*Efeito de aumento na acidez do meio na formação da camada de conversão.*

Com base nos resultados que foram apresentados nos itens 8.2.1 e 8.2.2, pode-se notar que uma solução muito ácida ( $\text{pH}=2$ ) pode prejudicar a fosfatação do ímã, não permitindo o crescimento da camada de conversão. Os diagramas de EIE (Figura 8-9) para fosfatação em solução de  $\text{pH}$  igual a 2 não mostram uma evolução significativa da impedância dos processos de resposta mais lenta (baixas frequências). Em meios muito ácidos pode ocorrer a geração de grandes quantidades de  $\text{H}_2$ , acúmulo de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e eventualmente a cessação da fosfatação na superfície do ímã. O acúmulo de íons  $\text{Fe}^{2+}$  na superfície deve explicar o aumento de impedância observado para maiores tempos de fosfatação (Figura 8-9), apesar da camada de fosfatação não apresentar características protetoras. Os diagramas de Bode para  $|Z|$  mostram apenas um pequeno aumento da impedância, tanto em altas como em baixas frequências, mas os diagramas de ângulo de fase praticamente não indicam modificações das cons-

tantes de tempo. Estes resultados mostram que as reações em meios muito ácidos não produzem o crescimento desejado da camada de conversão com o aumento do tempo de imersão.

Os resultados deste trabalho explicam porque os banhos empregados na fosfatação comercial de materiais ferrosos, que são muito ácidos (normalmente  $\text{pH} < 2,5$ ), são também inadequados para a formação de camadas de conversão protetoras sobre os ímãs NdFeB.

Além da possibilidade de cessação do processo de formação da camada de conversão, em meios muito ácidos, em tempos prolongados de imersão nestes meios pode eventualmente ocorrer a redissolução da camada de fosfato. Isso foi realmente observado em amostras imersas em solução muito ácida ( $\text{pH} 2$ ) para tempos maiores que 25 horas, quando foram observados pontos de corrosão no ímã.

*Fosfatação em soluções de pH maiores que 3*

Para soluções com pH maior que 3, cujos resultados foram apresentados nas Figuras 8-8 ( $\text{pH}=3,2$ ) e 8-14 ( $\text{pH} =3,8$ ), a análise é análoga à apresentada para a solução 10 g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ( $\text{pH}=4,6$ ). Conforme se comentou anteriormente sobre a evolução os gráficos de EIE com o tempo de imersão, deve-se concluir indiretamente que, em soluções de fosfatação de pHs entre 3 e 4,6, ocorre 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 soluções de fosfatação cujo pH esteja na faixa entre 3 e 4,6, propiciam a nucleação e o crescimento continuado da camada de conversão com o tempo de imersão.

Outra consequência da formação e crescimento da camada de conversão é um fechamento gradual dos poros e, conseqüentemente, aumento na resistência à transferência de carga nas regiões ativas eletroquimicamente, isto é, uma diminuição da cinética das reações interfaciais. À medida que essa reação se torna cada vez 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 ele-

vadas com o aumento do tempo. Este pico aparece gradativamente em menores frequências (menor cinética) à medida que o tempo aumenta.

*pH 3,8 da solução fosfatante*

Os resultados de EIE indicaram que as melhores características anticorrosivas foram obtidas para a camada de conversão formada em solução de pH=3,8 (Figura 8-10).

*Efeito do agente acidulante.*

A comparação dos resultados de EIE obtidos nas soluções de fosfatação com cada um dos agentes acidulantes ( $H_2SO_4$  e  $H_3PO_4$ ), Figura 8-11, mostra que a camada de conversão formada no meio ao qual ácido ortofosfórico foi adicionado, apresentou maior impedância que a formada em meio com adição de ácido sulfúrico.

A introdução de outros ânions à solução, como  $SO_4^{2-}$ , pode ter efeito prejudicial na fosfatação pela competição entre os ânions diversos pela superfície do ímã. Além disso, a adição de  $H_3PO_4$  à solução de fosfatação desloca o equilíbrio da reação 5-5 no sentido de formação de íons  $H_2PO_4^-$  necessários ao processo de fosfatação. A adição deste ácido pode também causar um aumento na solubilidade do  $Fe^{2+}$  no banho fosfatante. Todavia, é bom lembrar que a adição de  $H_3PO_4$  ao meio foi muito pequena, sendo insuficiente para causar grandes aumentos na concentração de  $Fe^{2+}$  ou  $H_2$ , o que seria prejudicial ao processo, conforme já mencionado. Deve-se notar também, conforme apresentado na Figura 8-11, que há um deslocamento das constantes de tempo em baixas frequências, na solução com  $H_3PO_4$ , mostrando uma diminuição na cinética dos processos faradâicos, em comparação com o ímã em solução acidulada com  $H_2SO_4$ .

Com base nesses resultados, optou-se pela acidulação com  $H_3PO_4$  para otimização do processo de fosfatação.

*Fosfatação em meio alcalino*

Conforme se apresentou na Figura 8-12, a fosfatação em solução alcalina 0,15 mol/L  $Na_2HPO_4$  (pH 9,3) foi inadequada para se obter uma camada

*Efeito da  
temperatura da solu-  
ção de fosfatação*

de conversão com boa resistência à corrosão. A formação de precipitados de fosfato de forma irregular sobre a superfície do ímã permitiu um aumento de apenas cerca de 50 % na impedância de baixas frequências do ímã comparado ao ímã não fosfatado. Essa melhora aparente pode ser atribuída à presença dos precipitados atuando como uma barreira não efetiva causado devido à baixa aderência com o substrato.

O processo de fosfatação comercial de materiais ferrosos normalmente indica uma aceleração da formação da camada com o aumento de temperatura. No caso do material usado neste estudo, não se observou uma tendência benéfica do aumento da temperatura. Conforme se pôde ver nas curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo (Figura 8-13), o aumento da temperatura de 20°C para 50°C indicou ser prejudicial para a fosfatação do ímã de NdFeB. Observaram-se potenciais inicialmente bastante instáveis e, após estabilização, potenciais bem mais negativos ( $-360 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ) para o ímã na solução de maior temperatura (50°C) em comparação com a solução a 20°C ( $-30 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ).

Na solução a 20°C o deslocamento do potencial foi continuamente na direção de potenciais mais positivos, e não foram observadas oscilações durante todo o período de medida.

O deslocamento brusco do potencial de circuito aberto logo após imersão na solução fosfatante a 50°C para valores mais negativos, indica uma grande atividade corrosiva na superfície do ímã no início da imersão, que pode ocorrer sobre as regiões ricas em Nd. As grandes oscilações que se seguiram sugerem um comportamento competitivo entre formação da camada de fosfato e sua quebra até 2 horas de imersão, que não é resistente ao meio de tratamento. Após esse período, o crescimento de uma camada mais estável foi indicado pelo aumento contínuo e regular do potencial, sugerindo a formação de uma camada de conversão na superfície do ímã, porém aparentemente de caráter menos protetor do que a formada sobre o ímã no meio à temperatura de 20°C.

Na solução contendo molibdato (Figura 8-21) instabilidades de potencial

foram observadas apenas na primeira hora de imersão do ímã. Potenciais mais negativos foram obtidos durante toda a duração do ensaio no meio à maior temperatura.

Os resultados obtidos parecem indicar que nos meios à temperatura de 50°C, a atividade corrosiva na superfície do ímã é elevada e a formação da camada de conversão ocorre de forma instável nos momentos iniciais. Esta estaria se formando sobre uma superfície mais ativa, o que resultaria em maiores teores de  $\text{Fe}^{2+}$  no meio, retardando o processo de fosfatação. Eventualmente, a formação da camada predominaria sobre a sua tendência a ruptura, o que seria indicado pelo aumento regular do potencial com o tempo de fosfatação.

*Monitoramento do desenvolvimento da camada de conversão por imersão em solução A.*

Os resultados de EIE, na solução A (Figura 8-14), mostraram um aumento continuado da impedância com o tempo de imersão. Há uma tendência, observada nos diagramas de Nyquist, de se formarem dois arcos achatados. A Figura 9-2 apresenta o diagrama de Nyquist com a região de alta frequência ampliada. O ajuste por semicírculos dos arcos incompletos obtidos em dois tempos de fosfatação (1 hora e 18 horas de imersão), é feito nesta figura para estimativa dos valores de resistência, justificando-se pela sua relativa inatividade em relação ao meio.

O arco a altas frequências é muito achatado e torna-se ainda mais achatado com o tempo de imersão, o que pode estar associado a processos de difusão devido às porosidades do ímã. O achatamento é provavelmente causado pelas irregularidades observadas no ímã, como as porosidades e multiplicidade de fases. A componente resistiva apresenta um valor estimado em aproximadamente  $100 \Omega\text{cm}^2$ , após 1 hora de fosfatação. Este valor aumenta para  $200 \Omega\text{cm}^2$  após 18 horas de imersão na solução fosfatante. Conforme já mencionado, os resultados indicam o crescimento da camada de fosfato causando, o gradual fechamento dos poros dessa camada. Além disso, a formação continuada da camada de fosfato pode eventualmente promover o recobrimento de áreas do ímã, onde a forma-

ção do fosfato possa ter ocorrido de forma mais irregular.

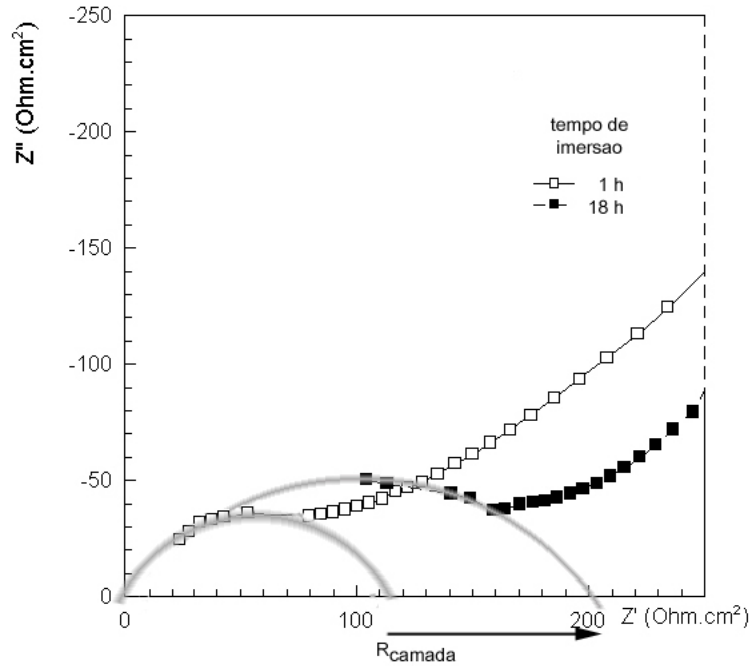


Figura 9-2: Ampliação do diagrama de Nyquist na região de alta frequência para 2 experimentos relatados no item 8.3.2. O aumento da impedância associada ao arco a altas frequências, provavelmente relacionado com a camada de conversão ( $R_{\text{camada}}$ ), é indicada nesta figura.

O efeito da fosfatação na superfície do ímã, conforme foi mencionado, causa o aumento nas áreas devido às porosidades, além de aumentar a rugosidade superficial, como mostra a Figura 8-3, sendo estas alterações provavelmente as responsáveis pelo aumento na depressão do arco para maiores tempos de fosfatação.

O segundo arco do diagrama de Nyquist (segunda constante de tempo) pode ser atribuído à atividade eletroquímica na base dos poros da camada de conversão (fenômenos de natureza faradáica). Esse efeito e sua evolução são melhor visualizados nos diagrama de Bode, onde o pico de ângulo de fase em baixas frequências aumenta com o tempo de fosfatação (resposta mais capacitiva) e desloca-se para frequências mais baixas (reações mais lentas). As reações na base dos poros tornam-se cada vez mais lentas com o tempo de fosfatação devido ao crescente fechamento

dos poros pela camada de conversão.

Observa-se ainda um pequeno segmento de reta que surge no final do segundo semi-arco, no diagrama de Nyquist. Esse seguimento de reta a baixas frequências tem uma inclinação tendendo à 45°, o que sugere um processo de controle difusional do tipo Warburg [99]. Essa resposta é apenas indicativa, pois este processo parece realmente ocorrer em frequências mais baixas do que as adotadas nos ensaios de EIE, isto é, estão fora do espectro de frequências medidas nos ensaios. No entanto, essa ocorrência está coerente com o fenômeno esperado, pois reflete o estado de selagem de poros que dificulta o acesso de espécies químicas, o que leva o processo a ser controlado por difusão, até a região ativa do substrato na base dos poros. Fundamentado nisso pode-se inferir que ocorre um contínuo fechamento de poros com o aumento do tempo de imersão, conferindo ao ímã camadas fosfatadas de maior resistência para imersões mais prolongadas.

*Efeito da polarização anódica durante a fosfatação.*

As curvas de polarização nos meios com agente acidulante, Figura 8-18, mostram a diminuição na densidade de corrente em potenciais de aproximadamente 0 mV<sub>ECS</sub>. Esta diminuição de corrente foi atribuída ao acúmulo de íons Fe<sup>2+</sup> na superfície do ímã. Durante a reversão do sentido de polarização, notou-se a diminuição na densidade de corrente, nos meios com ambos agentes acidulantes. Esta diminuição na densidade de corrente, por sua vez, deve ter ocorrido pela menor formação de íons ferrosos durante a varredura reversa, possibilitando a precipitação dos fosfatos em ambos os meios, acidulados com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nestes potenciais verificou-se uma inversão no sinal de corrente, obtendo-se para potenciais menores, valores negativos de corrente. Isto é explicado pela diminuição contínua na densidade de corrente anódica até um ponto onde esta se torna igual à densidade de corrente catódica. Para potenciais ainda menores a corrente catódica torna-se maior que a anódica e valores negativos de densidade de corrente são então obtidos.

No meio com ácido sulfúrico, um aumento brusco na densidade de cor-

rente ocorreu em potenciais de aproximadamente +150 mV<sub>ECS</sub> o que sugere a redução do óxido/fosfato sobre o ímã. No meio com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> como acidulante, este aumento brusco não é notado, mas várias inversões no sinal da corrente resultante ocorreram, sugerindo períodos de alternância entre a formação dos fosfatos (redução na densidade de corrente total, neste caso, anódica), com períodos de redução do fosfato/óxido na superfície (aumento na densidade de corrente total, neste caso catódica).

No meio contendo apenas ânions fosfato, as densidades de corrente obtidas durante varredura na direção reversa foram sempre inferiores às densidades de corrente na direção direta. No entanto, densidades maiores de corrente foram obtidas para o meio acidulado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, após a primeira reversão no sinal de corrente. É possível que o ânion sulfato reaja com os íons ferrosos, aumentando a solubilidade do Fe<sup>2+</sup> em solução e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência de formação da camada de fosfato.

Embora os resultados de fosfatação durante polarização cíclica tenham indicado a aceleração no processo e um aumento de até três vezes na impedância da camada formada em relação ao ímã não fosfatado (em saliva sintética), o diagrama de Bode (ângulo de fase) não mostrou uma diferenciação muito evidente entre as duas constantes de tempo, as quais podem estar interagindo.

O estudo da fosfatação assistida por polarização pode ser um método promissor, face ao interesse tecnológico na redução do tempo necessário para se conseguir camadas de alta resistência à corrosão. A adição de oxidante ao meio, durante o processo de fosfatação pode ser outro método para acelerar a cinética do processo.

*Monitoramento da formação da camada de conversão na presença do molibdato.*

Analisando-se os dados de evolução de EIE em meio com adição de molibdato, Figura 8-22, nota-se que há um desenvolvimento similar à fosfatação em meio sem molibdato. O diagrama de Nyquist ampliado na região de altas freqüências para dois tempos de imersão do ímã na solução com molibdato é apresentado na Figura 9-3. Contrariamente ao que

contece na solução A (sem molibdato), um semicírculo nas altas frequências não pode ser facilmente definido. Nota-se também que este se mantém constante com o tempo. A resposta em altas frequências sugere um segmento de arco bem achatado que não apresenta variação significativa entre 2 e 18 horas de fosfatação.

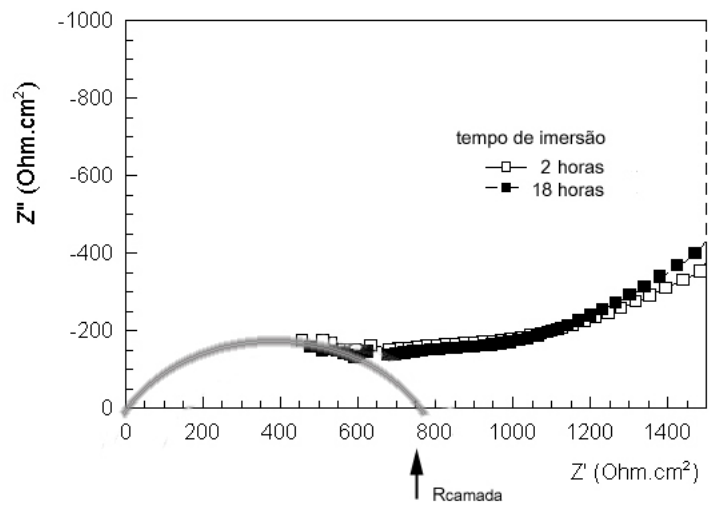


Figura 9-3: Região ampliada do diagrama Nyquist (EIE) da Figura 8-22 para dois tempos de fosfatação com molibdato.

*Caracterização da resistência à corrosão do ímã fosfatado em solução A.*

Os resultados dos ensaios de EIE do ímã fosfatado em solução 0,01 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figura 8-15) indicaram o efeito benéfico do tempo de fosfatação na impedância do ímã. Comportamentos eletroquímicos similares foram obtidos para as camadas de fosfato formadas nas soluções com ou sem a adição de molibdato. Observaram-se duas constantes de tempo após a remoção dos ímãs fosfatados da solução de fosfatação e re-imersão em solução de ensaio, mostrando que a camada de fosfato permaneceu sobre o ímã após imersão no meio corrosivo, fornecendo a proteção necessária.

O ímã fosfatado por 18 horas de imersão apresentou maior impedância do que o fosfatado por 4 horas e, em baixas frequências, observou-se uma maior tendência do desenvolvimento de processos difusionais associados ao material tratado durante 18 horas. O valor de  $|Z|_{10\text{mHz}}$  na solução usada para avaliar a resistência à corrosão da camada, foi cerca de

10  $k\Omega\text{cm}^2$  (4 h) e cerca de 12  $k\Omega\text{cm}^2$  (18 h). Esses resultados indicam um aumento na impedância dos processos faradáticos do ímã de cerca de 15 a 20 vezes em relação ao ímã não fosfatado em 0,01 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Comparando-se os resultados de EIE obtidos em saliva sintética (Figura 8-17), tem-se que as impedâncias relativas ao ímã fosfatado foram de 3 vezes (4 h) a 12 vezes (18 h) maiores que a do ímã não fosfatado. Deve-se lembrar que a saliva sintética contém fosfato em sua composição e este componente protege parcialmente o ímã não tratado sob imersão nesse meio durante o período de estabilização do potencial para realização do ensaio. Mostrou-se que também em meio de saliva sintética a fosfatação do ímã foi efetiva e aumentou significativamente a impedância do ímã, o que deve acarretar em melhora na resistência à corrosão.

Os resultados de EIE foram confirmados pelas curvas de polarização que mostram que as densidades de corrente no potencial de corrosão foram da ordem de  $10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$  e  $10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$ , para ímãs fosfatados por 4 e 18 horas, respectivamente.

*Caracterização da resistência à corrosão do ímã fosfatado em solução B.*

Os resultados de EIE do material fosfatado na presença de molibdato e ensaiado em solução 0,01 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Figura 8-24) revelam que o aumento do tempo de tratamento em solução B causa diferenciação acentuada na região de baixa frequência, de forma semelhante ao que ocorre para a fosfatação sem molibdato. Isso indica que o tempo de tratamento tem um efeito positivo no aumento da camada de conversão de fosfato.

O aumento em  $|Z|_{10\text{mHz}}$  do ímã fosfatado na solução B em relação ao fosfatado na solução A é em torno de 200  $\Omega\text{cm}^2$  a favor do tratamento com molibdato. Essa diferença não é significativa, estando na margem de erro dos ensaios. Todavia, a curva de polarização em solução 0,01 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  do ímã fosfatado na solução B indica um aumento brusco de corrente, sugerindo a quebra da camada de conversão em potenciais de aproximadamente +700  $\text{mV}_{\text{ECS}}$ . Este aumento brusco de corrente não

ocorre para o ímã fosfatado em meio sem o molibdato.

A formação mais coerente e homogênea da camada de conversão na solução A (apenas fosfato) poderia explicar esta resposta. A participação do molibdato na cadeia de fosfatos pode aumentar a incoerência cristalina da camada durante a precipitação, facilitando a quebra de sua estrutura sob condições de polarização.

*Análise do crescimento da camada de conversão*

Uma dependência logarítmica foi observada entre  $|Z|_{10\text{mHz}}$  e o tempo de fosfatação em ambas soluções, A e B, Figura 8-23. Supondo-se que a impedância seja uma função direta do aumento de espessura da camada de conversão, tem-se que o processo de fosfatação do ímã segue um modelo semelhante ao sugerido por Fontana[100] para crescimento da camada de óxidos em atmosfera oxidante, com base na seguinte equação:

$$L = A + B \ln(t) \quad \text{equação (9-1)}$$

Onde A e B, são constantes, L é a espessura da camada formada e t é o tempo. Portanto, infere-se desta equação que há formação de uma camada de conversão e que ela cresce com o tempo, mas sua taxa de crescimento diminui de forma logarítmica. A razão desse comportamento deve ser objeto de estudos futuros.

*Avaliação da resistência da camada de fosfato à corrosão em meio ácido.*

Com a finalidade de se comprovar ou não o efeito benéfico da fosfatação em solução A, foi realizado um experimento descrito a seguir. Este é apresentado neste capítulo por ter o objetivo principal de contribuir para a discussão dos resultados. As superfícies de 3 amostras de ímã NdFeB foram preparadas por lixamento até acabamento com papel de carbo de silício de granulometria #1000, sendo uma delas mantida com este acabamento e duas delas fosfatadas, uma por 4 horas e outra por 18 horas. As amostras foram, em seguida, imersas em uma solução 0,02 mol/L HCl (pH 1,8) até completo recobrimento da superfície.

O ímã NdFeB corrói em meio ácido, segundo as reações 9-1, 9-2, 9-9 e 9-10, e  $H_2$  gasoso evolui. A camada de conversão dos ímãs fosfatados possui porosidades e imperfeições e o ataque corrosivo, ocorre no início preferencialmente através das porosidades e imperfeições da camada de conversão. Nessas regiões, o acesso do meio ácido até a base dos poros é favorecido. Nos revestimentos mais espessos e com menos porosidades dever haver menor evolução de  $H_2$ . O experimento realizado procurou avaliar a evolução destas bolhas em função do tempo. As três amostras e um resultado parcial, correspondente a um mesmo tempo de imersão na solução ácida, estão mostrados na Figura 9-4.



*Figura 9-4: Evolução de bolhas na superfície de 3 amostras de ímã NdFeB (fosfatado por 18 h, fosfatado por 4 h e não fosfatado) em solução 0,02mol/L HCl (pH 1,8). As três amostras superiores estão no estado inicial do ensaio e as amostras respectivas abaixo mostram o efeito da corrosão após 2m32s de imersão.*

O monitoramento das amostras foi feito por filmagem durante um tempo total de 8 minutos. Com esse ensaio obteve-se em uma seqüência fotográfica a nucleação, o crescimento e a evolução das bolhas gasosas, em consequência da corrosão do material. As seqüências fotográficas de cada uma das amostras estão apresentadas no anexo 2. A evolução de bolhas na superfície do ímã não fosfatado foi muito rápida, e em menos de 15 segundos a superfície já estava totalmente coberta com bolhas. As bolhas coalesceram rapidamente e começaram a desprender da superfície do ímã.

O ímã fosfatado por 4 horas corroeu de forma semelhante, mas a uma menor velocidade, notando-se um tempo comparativamente mais longo para o coalescimento e evolução das bolhas. No ímã tratado por 18 horas não se observou o coalescimento de bolhas, de forma que elas não se desprenderam da superfície durante o período de observação.

Realizou-se uma avaliação da evolução de bolhas usando-se o método de Saltikov [101, 102, 103], que normalmente é adotada em metalografia e cristalografia quantitativa. Determinou-se a área média proporcional ocupada pelas bolhas de H<sub>2</sub> formadas na superfície do ímã, em diversos intervalos de tempo. O resultado é apresentado em um gráfico em escala logarítmica do tempo de imersão, conforme mostrado na Figura 9-5.

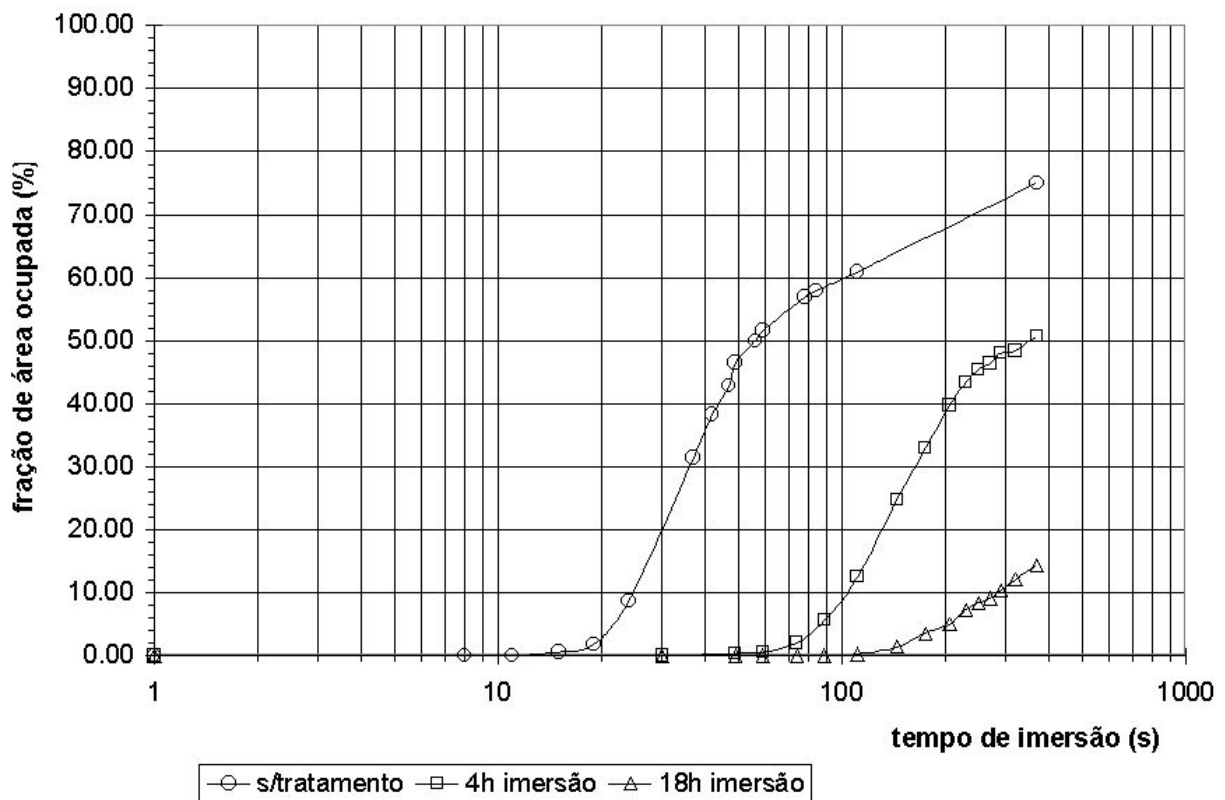


Figura 9-5: Gráficos da variação da fração de área da superfície do ímã ocupada por bolhas de H<sub>2</sub> devido à corrosão das amostras em 0,02mol/L HCl a 20°C. Amostras testadas nas condições não fosfatada e fosfatadas por 4 horas e 18 horas.

Deve-se notar na Figura 9-5 uma concordância com a lei de Avrami [104, 105, 106, 107], utilizada para nucleação e crescimento de fases

cristalinas e transformações de fases, que foi proposta empiricamente, em 1939 [108].

A forma geral da equação de Avrami é dada por:

$$X = 1 - \exp(-K t^n) \quad \text{equação (9-2)}$$

Onde X é a fração da fase resultante da reação, K é uma constante do processo que se relaciona à energia de ativação do sistema, t é o tempo transcorrido de reação e n é um parâmetro característico do sistema. Para sistema líquido/gás, os valores de n são menores do que 1 [109]. Para a situação de formação de bolhas aqui apresentada, os resultados indicaram que  $n=0,86$  produz um ajuste estatístico adequado para as três amostras experimentadas. De forma que a família de retas para os três casos é dada por:

$$\ln(1-X) = K.t^{0,86} \quad \text{equação (9-3)}$$

Em processos isotérmicos, essa lei pode ser aplicada e essa é a situação do sistema aqui mostrado.

Os valores obtidos para K foram:

$$\text{(amostra não fosfatada): } K_1 = -0,0268 \quad (r^2 = 0,926)$$

$$\text{(amostra fosfatada por 4 h): } K_2 = -0,0029 \quad (r^2 = 0,920)$$

$$\text{(amostra fosfatada por 18 h): } K_3 = -0,0015 \quad (r^2 = 0,994)$$

O valor  $r^2$  é o índice quadrático de regressão por ajuste linear das retas da equação 9-3. Como a energia de ativação é proporcional a K da equação de Avrami e, como esta energia é a responsável direta pela reação de corrosão, pode-se inferir por comparação, que a amostra fosfatada durante 4 horas em solução A, deve ter uma taxa de reação cerca de 9 vezes menor do que a da amostra não fosfatada. A amostra fosfatada por 18 horas, por sua vez, deve apresentar uma taxa de corrosão cerca de 18 vezes menor que a da não fosfatada.

Esses resultados confirmam a melhoria das características anticorrosivas dos ímãs fosfatados, segundo os dados obtidos dos diagramas de módulo da impedância Figura 8-15. Naturalmente a velocidade da reação de cor-

rosão é função inversa da resistência e estabilidade da camada de conversão sobre o ímã.

*Avaliação comparativa de fosfatações do ímã NdFeB em ensaio de névoa salina*

O anexo 3 apresenta um estudo comparativo, onde se analisa o desenvolvimento de corrosão dos ímãs NdFeB, não fosfatado e fosfatados (imersões de 4 e 18 horas), quando submetidos ao ensaio de névoa salina. Evidencia-se, de uma forma qualitativa, o efeito benéfico da fosfatação para se melhorar a resistência à corrosão dos ímãs NdFeB. A camada de conversão do ímã tratado com 18 horas de fosfatação mantém a proteção até 2 horas de exposição à névoa salina, enquanto a amostra, com 4 horas de tratamento, mostra sinais de rompimento da camada aos 30 minutos de exposição. O ímã sem tratamento fica completamente corroído nos primeiros 30 minutos de exposição.

*Resumo geral dos resultados comparativos da fosfatação em ímãs NdFeB.*

O aumento da impedância (aumento em  $|Z|_{10\text{mHz}}$ ), causado pela fosfatação em solução A, foi no mínimo 10 vezes maior, para 4 horas de fosfatação, e maiores do que 20 vezes para 18 horas de tratamento, em relação ao ímã não fosfatado. Estes resultados foram obtidos de ensaios eletroquímicos em solução 0,01 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e por corrosão em meio ácido (solução 0,02 mol/L HCl).

A Tabela 9-1 mostra de forma comparativa os resultados obtidos neste estudo que possibilitaram caracterização da resistência à corrosão do ímã NdFeB em três condições da superfície: não fosfatada, fosfatada por 4 horas em solução A e, fosfatada por 18 horas na solução A.

Tabela 9-1: Tabela comparativa de resultados dos ensaios de corrosão de ímãs NdFeB fosfatados em solução A (pH 3,8) durante 4 horas e 8 horas e ímã não fosfatado. Detalhes experimentais estão apresentados nos itens de origem assinalados.

Resultados Valores relativos	Item Origem	Material sem tratamento	Fosfatado por 4h	Fosfatado por 18h	Unidade
Dens.de corr.(PC)	Fig. 8-5 e 8-16	220	8,5	4,5	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$
<i>valor relativo</i>		<b>1 X</b>	<b>26 X</b>	<b>49 X</b>	
Pot. de Corrosão	Fig. 8-5 e 8-16	-800	-405	-259	mV <sub>ECS</sub>
Z  (10mHz)	Fig. 8-6 e 8-15	550	11397	12920	$\Omega\text{cm}^2$
<i>valor relativo</i>		<b>1,0 X</b>	<b>20,7 x</b>	<b>23,5 x</b>	
Z' (1000Hz)	Fig. 8-6 e 8-15	114	1340	3122	$\Omega\text{cm}^2$
<i>valor relativo</i>		<b>1 X</b>	<b>11,8 X</b>	<b>21,6 X</b>	
K	Experimental Cap 9. (*)	-0,0268	-0,0029	-0,0015	$\ln(\text{cm}^2)/\text{s}$
<i>1/valor relativo</i>		<b>1 X</b>	<b>9,2 X</b>	<b>17,8 X</b>	

(\*) O valores de K foram obtidos a partir dos dados experimentais de evolução de bolhas gasosas associadas à equação de Avrami (famílias de retas da equação 9-02).

## 10. Conclusões

O ímã permanente do tipo NdFeB é um material que necessita proteção adicional para utilização em ambientes operacionais corrosivos. Um pré-tratamento de conversão química por fosfatação, antes do recobrimento com revestimentos orgânicos, é desejável, pois confere ao material uma maior resistência à corrosão e conseqüentemente maior confiabilidade operacional.

Através do presente estudo sobre conversão química por fosfatação de um ímã comercial NdFeB chegou-se às seguintes conclusões:

- *Soluções de elevada acidez ( $\text{pH} < 2,5$ ), que são normalmente empregadas nas soluções fosfatantes comerciais de materiais ferrosos, são muito agressivas ao ímã utilizado e não produzem camadas de conversão com proteção anticorrosiva satisfatória.*
- *O ímã NdFeB pode ser fosfatado por conversão química em soluções baseadas em fosfatos de sódio, principalmente o fosfato diácido de sódio ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), na seguinte faixa de concentração de 10-20 g/L, mantendo-se o pH da solução na faixa entre 3 e 4,6. A acidulação da solução deve ser feita preferencialmente com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .*
- *As seguintes características do processo de fosfatação são relevantes:*
  - *Desenvolve-se uma camada de conversão mais resistente à corrosão quando o pH da solução é mantido em cerca de 3,8.*
  - *A solução fosfatante produziu melhores resultados quando utilizada à temperatura ambiente em relação à temperatura de 50°C.*
  - *Há um aumento da impedância da camada de conversão com o aumento do tempo de fosfatação. Tempos de fosfatação de 4 horas promoveram proteção anticorrosiva para o ímã resultando em um aumento da impedância deste entre 10 a 20 vezes a do ímã não fosfatado (sem tratamento). Para tempos de fosfatação de 18 horas o aumento da impedância pode duplicar em relação à obtida para fosfatação por 4 horas.*

- *O molibdato na solução de fosfatação parece interagir seletivamente com a fase rica em Nd. Sob condições de alta polarização (elevadas sobretensões), o molibdato aparentemente teve um efeito negativo, facilitando uma ruptura acentuada na camada superficial.*
- *Deve-se evitar acidulação da solução de fosfatação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pois esse ácido parece influir negativamente na formação de camadas de conversão de fosfato com melhor capacidade de proteção anticorrosiva.*

Face à melhoria do comportamento eletroquímico do ímã NdFeB causada pela fosfatação, a presente metodologia deve ser objeto de pedido de patente industrial, uma vez que o processo estudado é inovador do ponto de vista tecnológico.

A camada de conversão formada sobre o ímã NdFeB nas condições de fosfatação adotadas não pôde ser detectada por difração de raios X pois sua espessura foi inferior à mínima que essa técnica permite analisar. A existência da camada de fosfatação foi comprovada por espectroscopia Auger. Algumas características importantes dessa camada foram determinadas, a saber:

- *A espessura desta camada situa-se entre 500 e 1000 Å.*
- *O processo de fosfatação causa um aumento da rugosidade superficial devido ao ataque inicial da superfície pela solução fosfatante. O aumento da rugosidade é benéfico para a aplicação de um revestimento protetor sobre superfície do ímã, aumentando a aderência entre este e o substrato.*
- *A formação da camada de conversão aparentemente segue uma lei logarítmica com o tempo.*
- *A destruição da camada em um meio fortemente ácido produz evolução de bolhas de gás (H<sub>2</sub>) e esta evolução parece seguir a Lei de Avrami. Menor evolução de bolhas ocorreu sobre ímãs com camadas de conversão formadas por um período maior de fosfatação. A evolução desse gás depende de nucleação de bolhas, seguida de crescimento, coalescimento e desprendimento das bolhas.*

- *Os resultados evidenciaram a presença de sítios preferenciais de ataque na superfície do ímã NdFeB fosfatado. Esses sítios foram relacionados às porosidades da camada de conversão. Como a evolução de  $H_2$  foi diferente para camadas formadas durante tempos de fosfatação distintos, infere-se também que houve crescimento diferenciado da camada, maior selagem dos poros e, conseqüentemente, menor taxa de corrosão para os maiores tempos de fosfatação.*
- *A solubilização do ímã em meio ácido, seguida por precipitação de compostos insolúveis em meio de fosfato (de composição similar ao da solução de fosfatação), permitiu a obtenção de precipitados em quantidades suficientes para análise por difração de raios X. Os resultados mostraram que estes precipitados são na sua maioria de natureza pouco cristalina ou amorfa. As estruturas amorfas, no entanto, contêm indícios de produtos cristalinos, tais como:  $Na_3Nd(PO_4)_2$ ,  $Na_3Fe_2(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$  e  $Nd(OH)_3$ .*
- *Resultados de análises microestruturais sugeriram que o fosfato de Nd deve precipitar mais prontamente que os fosfatos de ferro. As constantes de solubilidade de fosfatos de ferro e neodímio apóiam estas observações. O Na do meio fosfatante parece participar da composição dos fosfatos formados, conforme indicado por difração de raios-X e EDS.*
- *A polarização anódica durante fosfatação, em uma faixa de potenciais dentro da região de passividade do ímã no meio fosfatante, contribuiu positivamente para formação da camada de conversão. Estes resultados apontam para a possibilidade da adição de agentes oxidantes ao meio visando a aceleração do processo de fosfatação. Cuidados devem todavia ser tomados para que o potencial do ímã permaneça dentro de uma faixa recomendável.*

## **10.1 Sugestões para trabalhos futuros**

Face ao interesse tecnológico do presente estudo, algumas observações importantes, baseadas na análise dos resultados obtidos neste trabalho, podem ser objetos de estudos futuros, especificamente:

- *Investigar o efeito da adição de íons, de zinco ou de manganês, que podem atuar como elementos formadores e aceleradores do crescimento da camada de conversão.*
- *Investigar o efeito de adição de oxalato de sódio e ácido bórico, este último como formador de borofosfatos. Esses podem contribuir para a selagem da camada de conversão e portanto no aumento da resistência à corrosão.*
- *Estudar o efeito da presença de íons oxidantes na solução fosfatante, tal como o de molibdato. Os resultados sugerem que há uma atuação preferencial do molibdato com a fase rica em Nd.*
- *Estudar o efeito de adições de fluoretos, associado à composição da solução fosfatante. Fluoretos podem contribuir para a formação de flúor-apatita na superfície do ímã, uma vez que o Na participa na formação do fosfato, conforme revelado pelos resultados. Esse depósito poderia formar uma camada de conversão mais resistente à corrosão e também aumentar a sua biocompatibilidade.*

Dois novos métodos experimentais foram introduzidos no presente estudo:

1. ***Método de seleção de amostras com baixa dispersão de comportamento eletroquímico.*** Consiste em se fazer uma seleção estatística de amostras de comportamentos eletroquímicos similares, com base em medidas de densidade de corrente medida após 200 s de polarização anódica constante. É um método relevante para materiais com muitas heterogeneidades e para materiais produzidos por metalurgia do pó, caso do material usado neste estudo. Este método não deve causar um ataque muito severo à amostra para não prejudicar sua preparação visando utilização posterior nos ensaios eletroquímicos. Tal método permite aumentar a confiabilidade de resultados, pela escolha de materiais eletroquimicamente similares.
2. ***Filmagem e metalografia quantitativa da superfície de ímãs submetidos a corrosão em meio ácido.*** O acompanhamento da corrosão da superfície de ímãs em meio ácido por meio de filmagem, seguido pelo tratamento das imagens por análise quantitativa (método Saltikov), permite avaliar a nucleação e evolução de bolhas gasosas resultantes da corrosão. Esse método mostrou-se apropriado para monitoramento da destruição das camadas de conversão obtidas neste estudo, sendo um método rápido e reprodutível.

## 11. Anexos

### Anexo 1:

*Gráficos de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em soluções utilizadas para avaliar a resistência a corrosão de ímãs fosfatados.*

### Anexo 2:

*Monitoramento de nucleação, crescimento e evolução de bolhas de gás durante corrosão de ímãs NdFeB em meio ácido.*

### Anexo 3:

*Monitoramento do desenvolvimento de corrosão em ímãs NdFeB submetidos ao ensaio de névoa salina (ASTM B-117), através de aplicação digital de filtros de cores.*

### Anexo 4:

*Espectroscopia Auger (AES)*

### 11.1 Anexo 1: Gráficos de potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão em soluções utilizadas para avaliar a resistência à corrosão de ímãs fosfatados.

As medidas de EIE só podem ser realizadas, produzindo resultados confiáveis após a estabilização do potencial. A condição de estabilidade do potencial é portanto requisito necessário para a execução deste ensaio. Os resultados de EIE são medidos em torno do potencial de corrosão ( $\pm 20$  mV) o qual deve manter-se estável durante o ensaio. Portanto, variações de potencial fora de limites aceitáveis invalidam as medidas. No presente trabalho, considerou-se aceitável uma variação inferior ou igual a 5 mV. Medidas de potencial foram realizadas antes e após os ensaios de EIE. Curvas típicas da variação de potencial em função do tempo de imersão em dois meios (saliva sintética e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), antes do ensaio de EIE, são apresentadas na Figura 11-1. Essa figura mostra que potenciais relativamente estáveis eram obtidos para o ímã, após cerca de 10 minutos de imersão nestes dois meios corrosivos.

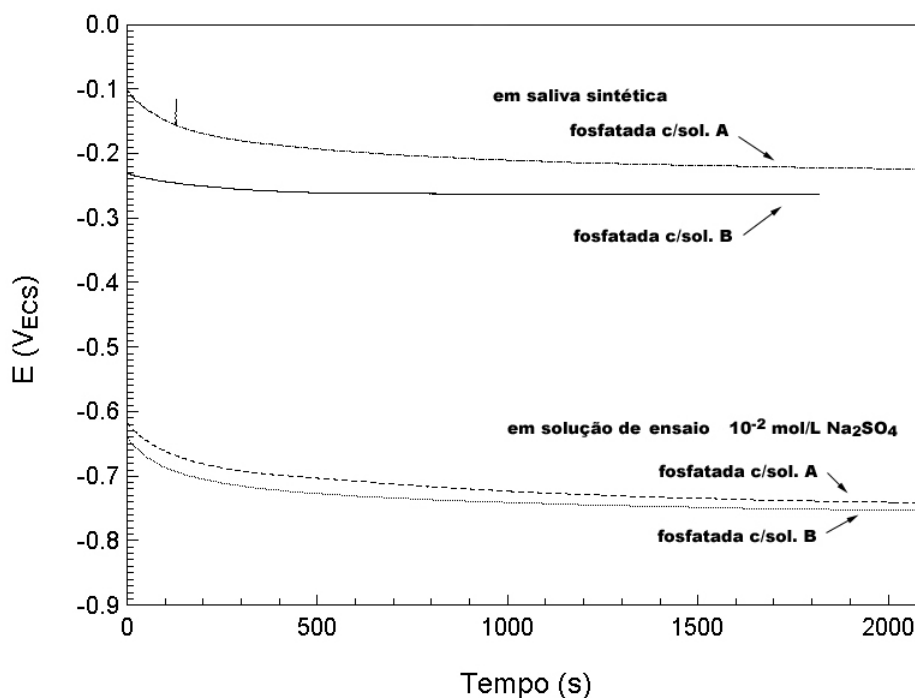


Figura 11-1: Curvas de potencial de circuito aberto versus tempo de imersão de amostras fosfatadas do ímã NdFeB. As medidas de potencial foram realizadas em duas soluções usadas neste estudo para avaliar a resistência à corrosão do ímã fosfatado:  $0,01\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$  e saliva sintética.

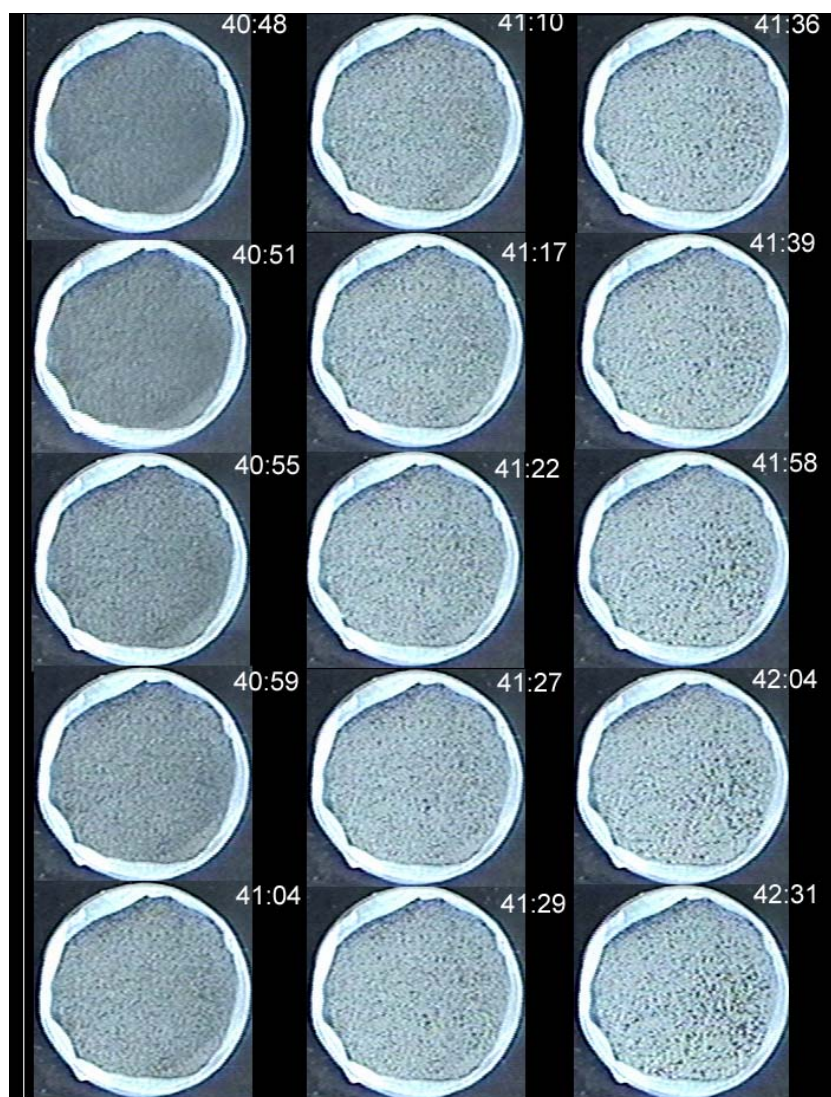
## **11.2 Anexo 2: Monitoramento de nucleação, crescimento e evolução de bolhas de gás durante corrosão de ímãs NdFeB em meio ácido.**

Com a finalidade de se evidenciar a evolução de bolhas gasosas que sinalizam a ocorrência de corrosão em meio ácido, realizou-se a filmagem do experimento descrito a seguir, utilizando-se uma câmara de vídeo com possibilidades de focagem relativamente próxima ( $\pm 20$  cm). Associou-se ao sistema uma lupa com 10X de aumento. O experimento foi realizado com três amostras de NdFeB; duas fosfatadas em solução A, durante 4 h e 18 h, respectivamente, e uma delas não fosfatada (sem tratamento). As amostras foram então imersas em solução 0,01mol/L HCl (pH 1,85). As fotografias foram obtidas por congelamento de imagens de vídeo e capturadas eletronicamente. Elas mostram o desenvolvimento do processo de formação de bolhas durante a corrosão de cada uma das amostras do ímã. As Figuras 11-2, 11-3 e 11-4 mostram a evolução de bolhas causadas pela corrosão das amostras sem tratamento de fosfatação, fosfatada na solução A durante 4 horas e, fosfatada na solução A durante 18 horas, respectivamente.

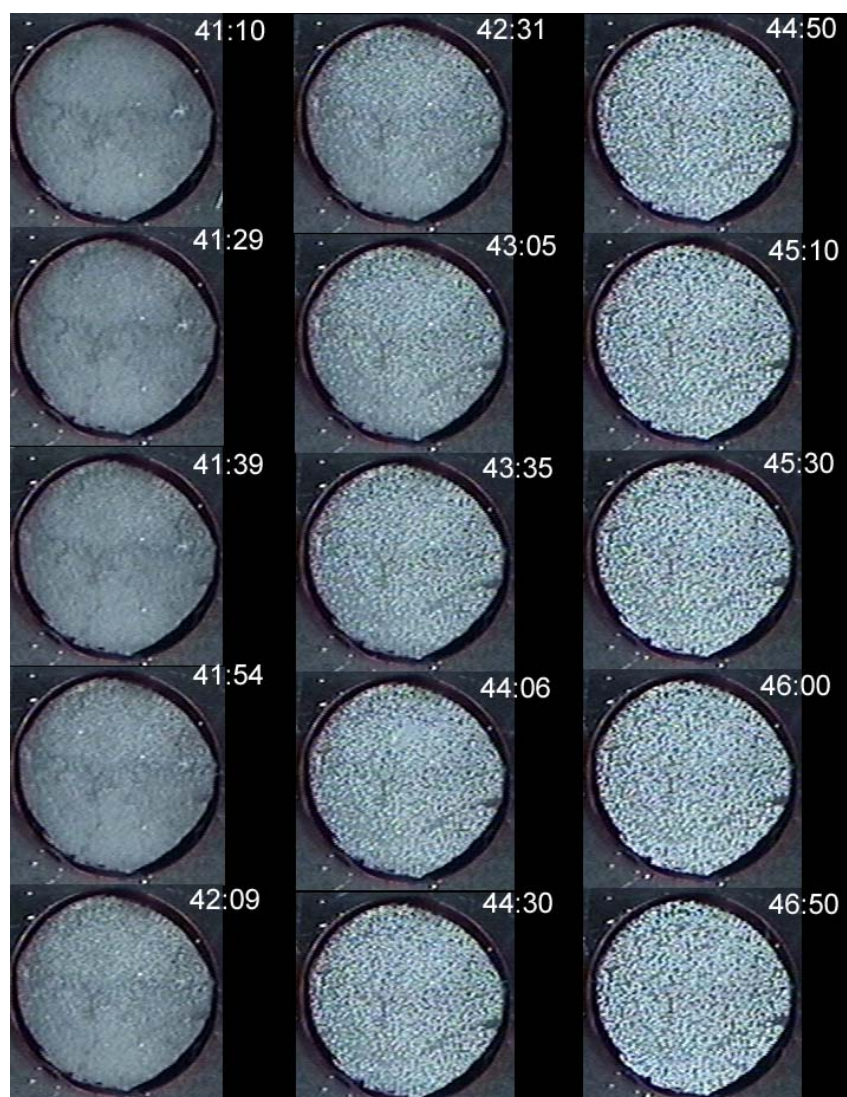
O registro fotográfico das bolhas gasosas, nas diversas amostras, permitiu avaliar e diferenciar a nucleação, crescimento e evolução das bolhas de H<sub>2</sub> de forma quantitativa pela utilização do método de Saltikov, disponibilizada no programa Quantikov 96<sup>[8]</sup>. Esse programa permite segmentar a imagem em cores fundamentais e calibrar o nível desejado de conversão para cada fase que se deseja avaliar quantitativamente. Um exemplo desse processo é visto na Figura 11-5. Os resultados da contagem de área são apresentados na Tabela 11-1.

---

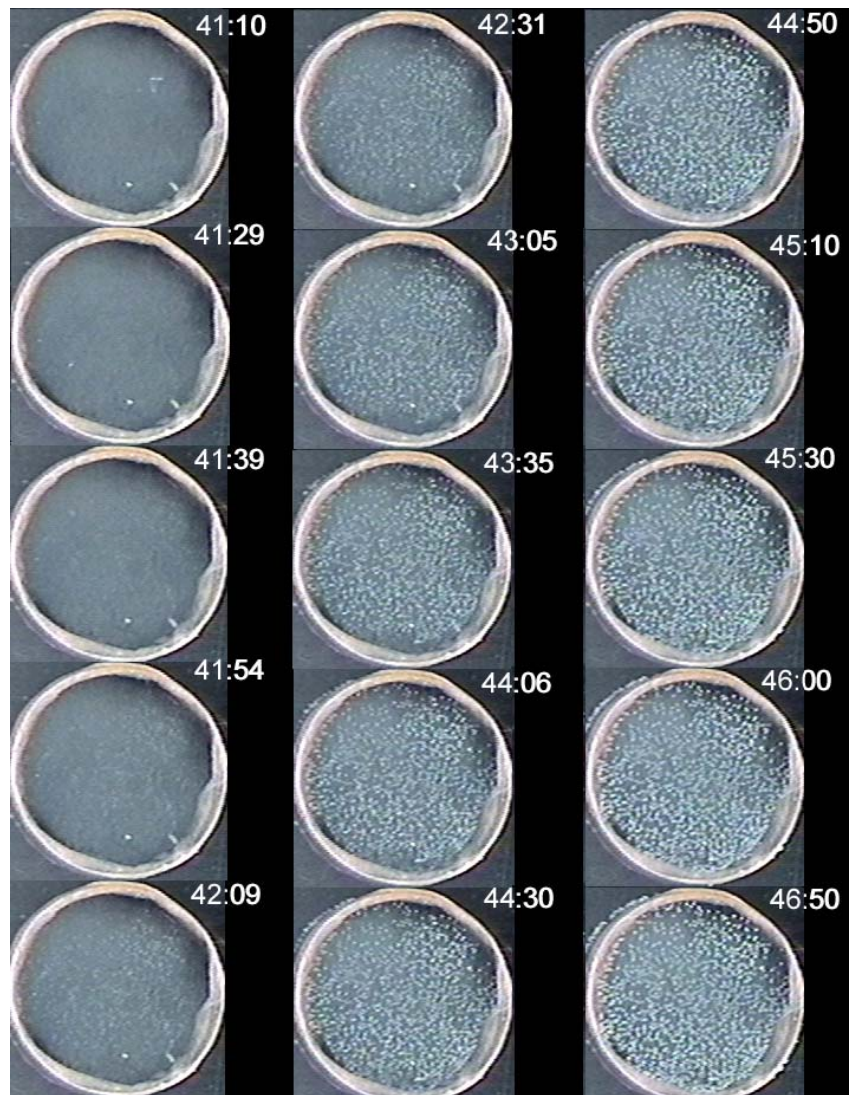
<sup>8</sup> PINTO, L.C.M. - Quantikov 96A, Copyright 92-97 (<http://www.cdtm.br/~pintolc>). O programa Quantikov 96 foi desenvolvido pelo pesquisador Lúcio Carlos Martins Pinto. Esse programa consiste, basicamente, em um sistema computacional para análise de imagens microestruturais, obtenção de áreas, perímetros, diâmetros, parâmetros geométricos e estereométricos, com recurso de morfologia matemática e processamento digital de imagens. Contatos com o autor são feitos através de sua página na internet.



*Figura 11-2: Seqüência de desenvolvimento do processo de corrosão de um ímã NdFeB, não fosfatado (sem tratamento) após imersão em solução 0,01mol/L HCl (pH 1,85). O tempo inicial de imersão foi contado a partir de 40 min e 40 s. Nesse momento, a solução cobriu completamente a amostra. A primeira foto representa o momento em que as primeiras bolhas de H<sub>2</sub>, em consequência da corrosão, foram percebidas.*



*Figura 11-3: Seqüência de desenvolvimento do processo de corrosão de um ímã NdFeB, fosfatado durante 4 horas na solução A, após imersão em solução 0,01mol/L HCl. O tempo inicial de imersão foi contado a partir de 40 min e 40 s. Nesse momento, a solução cobriu completamente a amostra. A primeira foto representa o momento em que as primeiras bolhas de H<sub>2</sub>, em consequência da corrosão, foram percebidas.*



*Figura 11-4: Seqüência de desenvolvimento do processo de corrosão de um ímã NdFeB, fosfatado durante 18 horas na solução A, após imersão em 0,01mol/L HCl (pH 1,85). O tempo inicial de imersão foi contado a partir de 40 min e 40 s. Nesse momento, a solução cobriu completamente a amostra. A primeira foto representa o momento em que as primeiras bolhas de H<sub>2</sub>, em consequência da corrosão, foram percebidas.*



Figura 11-5: Exemplo das imagens fotográficas tratadas por segmentação para avaliação da área total ocupada pela fase escura (recurso eletrônico do programa Quantikov 96). O tempo indicado no canto superior esquerdo corresponde a 1 min e 51 s após imersão das amostras em solução ácida (0,01 mol/L HCl).

Tabela 11-1: Resultado da avaliação quantitativa de áreas escuras feita pelo programa Quantikov.

Sem tratamento		Tratada por 4 h		Tratada por 18 h	
t (s)	area(cm <sup>2</sup> )	t (s)	area(cm <sup>2</sup> )	t (s)	area(cm <sup>2</sup> )
1	0,00	1	0,00	1	0,00
8	0,00	30	0,00	30	0,00
11	0,00	49	0,31	49	0,00
15	0,57	59	0,55	59	0,00
19	1,77	74	2,02	74	0,00
24	8,62	89	5,65	89	0,00
37	31,40	111	12,49	111	0,26
42	38,30	145	24,83	145	1,38
47	42,90	175	33,02	175	3,52
49	46,50	206	39,77	206	4,96
56	50,00	230	43,40	230	7,26
59	51,57	250	45,43	250	8,37
78	56,86	270	46,40	270	9,09
84	57,89	290	48,02	290	10,39
111	60,92	320	48,39	320	12,02
370	75,00	370	50,66	370	14,30

### **11.3 Anexo 3: Monitoramento do desenvolvimento de corrosão em ímãs NdFeB submetidos ao ensaio de névoa salina (ASTM B-117), através de aplicação digital de filtros de cores.**

Fotografias feitas em iluminação normal nem sempre permitem uma diferenciação clara das variações superficiais que ocorrem nas amostras em testes de corrosão. Uma imagem digitalizada pode ser tratada com filtros de cores polarizadas e ainda que, qualitativamente, isso possibilita o monitoramento de áreas corroídas em função do tempo de forma mais evidente. A Figura 11-6 apresenta o resultado do tratamento de cores nas diversas amostras submetidas ao ensaio de névoa salina (5% NaCl, 37° C) durante 15 horas, com registro fotográfico após os primeiros 30 minutos de exposição, após 2 horas e após o término do ensaio. Deve-se notar que houve manutenção da coloração marrom nas amostras fosfatadas por 4 horas e expostas por 30 minutos ao ensaio de névoa salina. Na amostra fosfatada por 18 horas, a coloração marrom manteve-se mesmo após 2 horas de ensaio de névoa salina. Essa coloração marrom é a mais próxima da amostra antes do ensaio. As demais cores, apesar de bem diversas, apenas refletem o estado corroído do material.

A Figura 11-7 mostra o filtro de cores RGB utilizado para tratamento das imagens digitalizadas. Esse filtro é disponível no programa Adobe Photoshop e foi aplicado igualmente a todas fotografias originais, que estão mostradas na Figura 11-6. Considera-se, portanto, que este quadro comparativo reflete um padrão único de tratamento digital de cores.

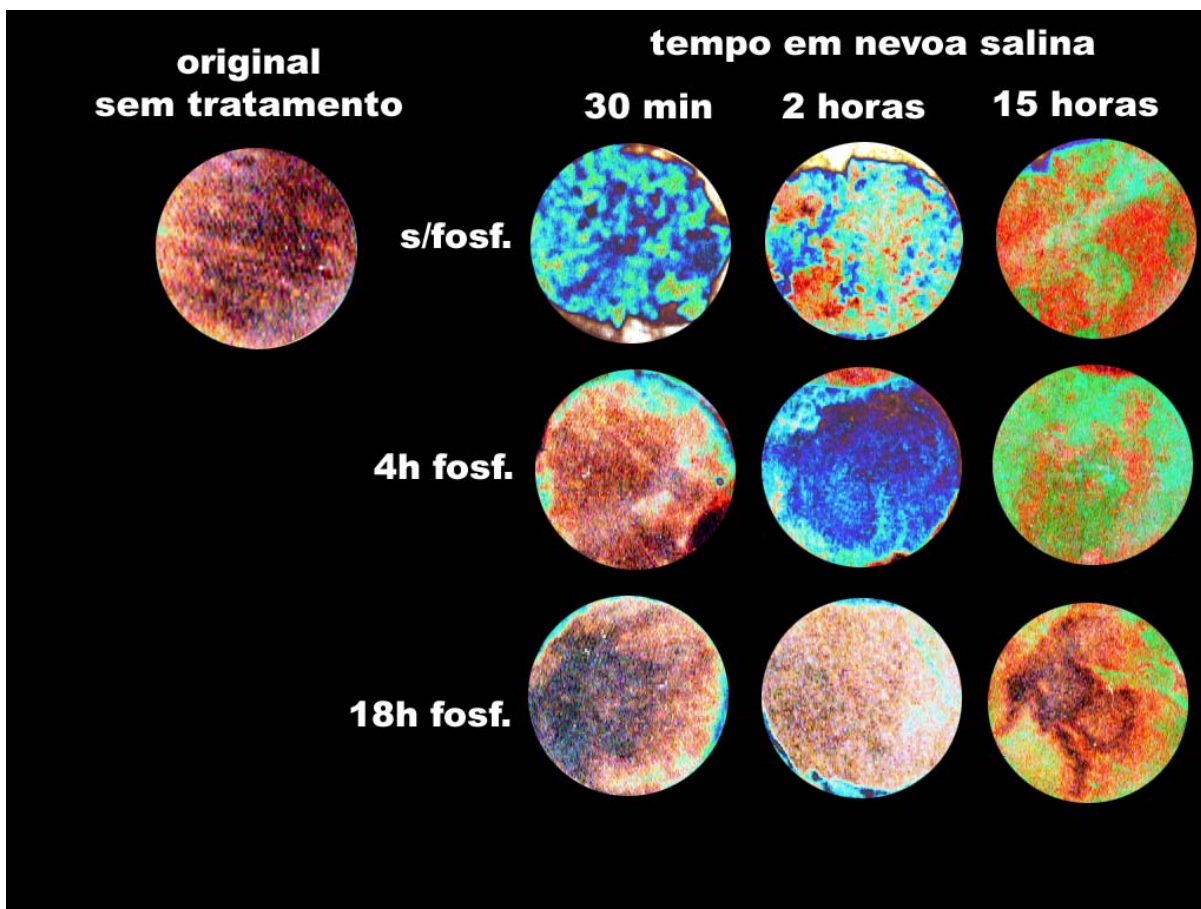


Figura 11-6: Superfície dos ímãs após 15 h de ensaio de névoa salina (ASTM B-117), As fotografias digitalizadas foram tratadas com um filtro constante RGB para obtenção das cores. Este tratamento permitiu melhor distinção entre as superfícies corroídas dos ímãs nas três condições de partida ,

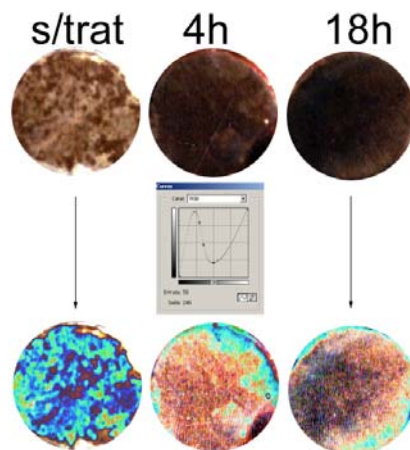


Figura 11-7: Exemplo de tratamento feito no programa Adobe Photoshop 6 para obtenção das cores associadas aos produtos de corrosão na superfície dos ímãs submetidos ao ensaio de névoa salina.

## 11.4 Anexo 4: Espectroscopia Auger (AES)

A espectroscopia de elétrons Auger [110] foi introduzida em meados dos anos 60 e esta técnica permitiu um grande avanço na análise superficial dos materiais. A maior vantagem dessa técnica é o aumento da resolução espacial da ordem de 50  $\mu\text{m}$ , obtido nos instrumentos mais antigos, para 30 nm, obtida nos microscópios modernos.

O princípio básico dessa técnica é ilustrado esquematicamente na figura 11-8, onde se mostra um feixe eletrônico incidente com energia suficiente para ionizar um átomo alvo e, então, ejetar um elétron Auger de sua camada externa. Esse fenômeno se explica, pois o átomo excitado relaxa, pela transição de um elétron de uma camada mais externa, para uma vacância eletrônica deixada na camada interna. O excesso de energia resultante dessa transição é emitido na forma de um raio-X característico do material, que corresponde a um elétron Auger emitido da camada mais externa. A energia cinética do elétron Auger é independente do feixe eletrônico original que excitou o átomo, mas é característica dos átomos que constituem o material e suas camadas eletrônicas. De acordo com a nomenclatura dada na figura 11-8, a energia cinética Auger  $KL_1L_{2,3}$  é dada por:

$$E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} \quad [11-1]$$

onde  $E_K$  e demais símbolos são energias das camadas eletrônicas envolvidas no processo.

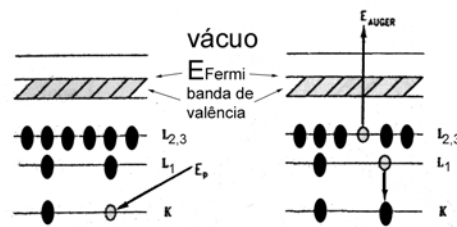
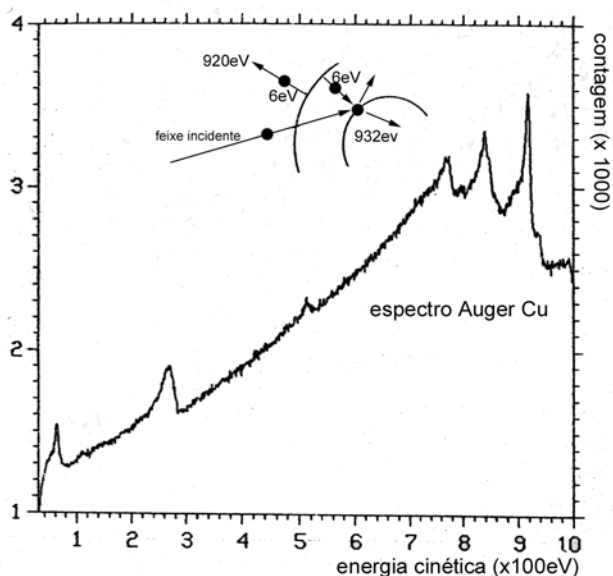


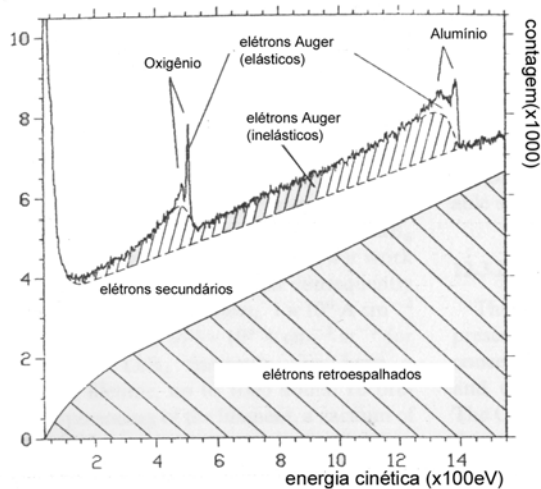
Figura 11-8: Processo de emissão de elétrons Auger.

Um exemplo típico de transições para o cobre é apresentado na figura 11-9. Nota-se nessa representação que a vacância interna no nível energético 2p é gerada por um feixe eletrônico com energia suficiente para excitar os átomos do cobre. Essa excitação inicial pode ocorrer de diversas formas e não caracteriza o material. No entanto, a desativação subsequente ocorre em orbitais muito bem definidos, fazendo com que um elétron do nível 3d caia para o nível 2p, enquanto que um segundo elétron 3d é emitido, gerando-se assim um pico característico em um espectro de energia cinética de elétrons secundários excitados por

um feixe eletrônico original. Essa situação corresponde a um dos picos característicos do cobre ( $\text{Cu}_{\text{KLL}}$ ), com energia característica de 919-920 eV. Os demais picos são característicos também do Cu, mas com outras combinações de excitação e relaxação. A figura 11-10 é auto-explicativa e apresenta um espectro típico para o óxido de alumínio, onde se mostram as diferentes regiões que contribuem para formação do espectro Auger a partir dos elétrons resultantes do bombardeamento eletrônico nos átomos alvos.



*Figura 11-9: Espectro Auger para o cobre e descrição de evolução do processo de excitação e de emissão dos elétrons Auger.*



*Figura 11-10: Processo de emissão de elétrons Auger do óxido de alumínio. Apresentação analítica das diversas contribuições de energia cinética dos elétrons emitidos a partir do feixe eletrônico original.*

## 12. Referências Bibliográficas

---

- [01] HANITSCH, R. Electromagnetic machines with NdFeB magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, n.80, p.119-136, 1989
- [02] YAO, Y. D.; KLIK, L.; WU, K.T. Electrical and magnetic properties of NdFeB films, *Applied Surface Science*, v.113-114, p.174-177, 1997.
- [03] HARRIS, R.; WILLIAMS A. The attractions of rare earth magnets, *Materials World*, v.7, p.478-479, 1999
- [04] KIM, A.S; CAMP F.E. High Performance NdFeB Magnets (invited), *J.Appl.Phys.*, n.79, vol.8, p.5035-5039, 1996
- [05] DOUGLAS DICKENS, E.; MAZANY, A.M. The Corrosion and Oxidation of Nd-Fe-B Magnets, *J.Appl.Phys*, v. 67, n.9, pp.4613-4615, 1990
- [06] KIM, A.S.; JACOBSON, J.M. Oxidation and oxidation protection of Nd-Fe-B magnets, *IEEE Trans.Magn.* 23 , p.2509, 1987
- [07] ATTANASIO, S.A.; LATANISION, R.M. Corrosion of rapidly solidified neodymium-iron-boron permanent magnets and protection via sacrificial zinc coatings, *Materials Science and Engineering A*, v.198, p.25-34, 1995
- [08] WARREN, G.; GAO, G.; LI,Q. Corrosion of NdFeB permanent-magnet materials, *J. Appl. Phys.*, p 6609-6611, 1991
- [09] LORIN, G. Phosphating of Metals-Constitution, physical chemistry and technical application of phosphating solutions, 1974, *Finishing Publications Ltd.*, Middlesex, England
- [10] BIESTEK, T.; WEBER, J. Electrolytic and Chemical Conversion Coatings, *Portcullis Press Ltd. RedHill*, Surrey, England, 1976.
- [11] SALIBA-SILVA, A.M; COSTA, I. Corrosion protection of a commercial NdFeB magnet by phosphating, *Key Engineering Materials*, v.189-1, p.363-368, 2001. .
- [12] COSTA, I. – Comunicação privada (não publicada) sobre experimentações de fosfatação comercial em ímãs NdFeB, Laboratório de Corrosão do IPEN/CNEN-SP, 2000.
- [13] COSTA, I.; SAYEG, I. J.; FARIA, R. N. The corrosion protection of RE-iron-boron magnets by a phosphate treatment, *IEEE T Magn*, v.33, n.5, p.3907-3909, 1997.
- [14] SAGAWA, M.; FUJIMURA, S.; TOGAWA, N.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe, *J.Appl.Phys.*, v.55, n.6, p.2083-2087, 1984.
- [15] CROAT, J.J. ; HERBST, J.F.; LEE, R.W.; PINKERTON, F.E. *Journal of Appl. Phys.*, v.55, 1984, p.2078 apud SAGAWA, M., HIROSAWA, S., YAMAMOTO H., MATSUURA Y.; NdFeB Permanent Magnet Materials, *Jap. Journ. of Appl. Phys.*, v. 26, n.6, 1997, p. 785-800
- [16] KOON, N.C.; DAS, B.N. *J. Appl. Phys.*, v.55, 1984, p.2063 apud SAGAWA, M.; HIROSAWA, S.; YAMAMOTO, H.; MATSUURA, Y. NdFeB Permanent Magnet Materials, *Jap. Journ. of Appl. Phys.*, v. 26, n.6, 1997, p. 785-800

- 
- [17] MATSUURA, Y.; HIROSAWA, S.; YAMAMOTO, H.; FUJIMURA, S.; SAGAWA, M.; OSAMURA, K. Phase-diagram of the NdFeB ternary-system, *Japanese Journal of Applied Physics*, part 2-letters, v.24, n.8, p.L635-L637, 1985
- [18] BALA, H.; PAWLOWSKA, G.; SZYMURA, S.; RABINOVICH, YU. Electrochemical corrosion characteristics of intermetallic phases occurring in Nd-Fe-B type magnets, *British Corrosion Journal*, v.33, n.1, p.37-41, 1998
- [19] YIN, X. J.; HALL, M. G.; JONES, I. P.; FARIA, R. N.; HARRIS, I. R. The microstructural characterization of NdFeB alloys I: Light element microanalysis, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, n.125, p.78-90, 1993.
- [20] SCOTT, D.W.; MA, B.M.; LIANG, Y.L.; BOUNDS, C.O. Microstructural control of NdFeB Cast ingots for achieving 50MGOe, *J.Appl.Phys.*, nv. 79 (8), (1996) p.4830-4832
- [21] KIM, A.S.; CAMP, F.E., *J.Mater. Eng.*, n.13, v.175, 1991
- [22] TOKUHARA, K.; HIROSAWA, S. Corrosion-resistance of Nd-Fe-B sintered magnets, *Journal of Applied Physics*, v.69, n.8, p.5521-5523, Part 2B,1991
- [23] RUPP, B.; RESNIK, A.; SHALTIEL, D.; ROGL, P; phase-relations and hydrogen absorption of neodymium iron (boron) alloys; *J. Mat. Science*; v.23, n.6, p.2133-2141, 1988
- [24] KIM, A.S.; CAMP, F.E.; LIZZI, T. Hydrogen induced corrosion mechanism in NdFeB magnets, *J. Appl. Phys.*, v.8, n.79, p.4840-4842, 1996.
- [25] FARIA, R. N; LIMA, L.F.C.P.; YIN, X.; HARRIS, I.R.; The effects of copper on the microstructure of sintered NdFeB type magnets; *51º Congresso Annual da ABM*, Porto Alegre, 05-09 Ago 1996.
- [26] SCOTT, D. W.; MA, B.M.; LIANG, Y.L.; BOUNDS, C.O. Microstructural control of NdFeB cast ingots for achieving 50 MGOe sintered magnets, *J.Appl. Phys.*, v.79, n.8, p.4830-4832,1996.
- [27] YIN, X.J.; HALL, M.G.; JONES, I.P.; FARIA, R.N.; HARRIS, I.R. The microstructural characterization of NdFeB allowys I:Light element microanalysis, *J.Mag.Mag.Mat.*, n.125, 1993, p.78-90.
- [28] CHENG, C.W.; CHENG, F.T.; MAN, H.C. Improvement of protective coating on NdFeB magnet by pulse nickel plating; *J. Appl. Phys.*; v.83,n.11,1998; p.6417-6419
- [29] MAN, H.H.; MAN, H.C.; LEUNG, L.K. Corrosion protection of NdFeB magnets by surface coatings –Part2: electrochemical behaviour in various solutions, *J. Magnetism and Magnet Materials*, v.152, 1996; p.47-53
- [30] VAN WANZER J.R. *Phosphorus and its compounds*, vol.1, Chemistry, Interscience Press, New York, 1958
- [31] LANGE, S. *Handbook of Chemistry*, 10th edition, McGraw-Hill, New York, 1961
- [32] CAPE, T. W. *Phosphate Conversion Coatings*, Metals Handbook ASM, vol.8, p.383,1985
- [33] MACHU, W. *Die Phosphatierung*, Verlag Chemie, 1950 apud ref.9
- [34] SAYEG, I.J.; FARIA, R.N.; COSTA, I., The corrosion behaviour of re-iron-boron magnets in an inhibiting solution, *2nd NACE – Latin American Region Corrosion Congress*, Sep. 1996
-

- 
- [35] MAHAN, B. H. *Química-um curso universitário*, Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1970. p. 481, 535
- [36] PIERRI, E.; DALAS, E. The precipitation of ferric phosphate on porous polymer, *Colloids and Surfaces: Physical chemical and Engineer*, n.139, p.335-340, 1998.
- [37] PIERRI, E.; TSAMOURAS, D.; DALAS, E. Ferric phosphate precipitation in aqueous media, *Journal of Crystal Growth*, n.213, p.93-98, 2000.
- [38] FIRSCHING, F. H.; KELL, J.C. The solubility of the rare-earth-metal phosphates in sea water, *J.Chem.Eng.Data*, n.38, p.132-133, 1993
- [39] FLEET, M.E.; PAN, Y. Site preference of Nd in Fluorapatite  $[Ca_{10}(PO_4)_6F_2]$ , *Journal of Solid State Chemistry*, n.112, p.78-81, 1994.
- [40] CHRISTOFFERSEN, J.; CHISTORFFERSEN, M. R.; JOHANSEN, T. Kinetics of growth and dissolution of fluorapatite, *Journal of Crystal Growth*, n.163, p.295-303, 1996
- [41] U.S. Pat. 2449261 apud ref.[9]
- [42] U.S. Pat. 2609308 apud ref.[9]
- [43] BIESTEK, T.; WEBER, J. *Prace Inst. Mechaniki* v.8, n.25, 1958 apud ref.[9]
- [44] KISS, K.; COLL-PALAGOS, M. Cyclic Voltammetric and Scanning Electron Microscopic Evaluation of the Corrosion Resistance of Zn-Phosphated Steel, *Corrosion-NACE*; v.43, n.1, 1987, p.8-14
- [45] GORECKI, G. Function of final (seal) rinses in a phosphating operation, *Metal Finishing*, v.97, n.5, p.109-113, 1999.
- [46] GRUSS, B.; Iron Phosphating, *Metal Finishing*, v.97, n.5, p.65-70, 1999.
- [47] GENTIL, V., *Corrosão - 3a. Edição*, Rio de Janeiro, Brasil: LTC Editora, p.213, 1996
- [48] MAGALHÃES, A.A.O.; MARGARIT, I.C.P. ; MATTOS, O.R. Study of Molybdate Conversion Coatings on zinc surfaces, *7th Int.Symp. on Electrochemical Methods in Corrosion Research - EMCR2000*, paper n.100, Budapest, Hungary, 01.jun.2000.
- [49] TERRYN, H.; GOEMINNE, G.; SCHRAM, T.; FRANQUET, A.; VEREECKEN, J.; The role of thin conversion layers on Al corrosion studied by impedance and optical spectroscopy, *7th Int. Symp. on Electroch. Meth. in Cor. Research*, EMCR2000, n.21, 28May-1Jun2000.
- [50] MANSFELD, F.; Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection, *Electrochemical Acta*, v.35, n.10, p.1533-1544, 1990.
- [51] BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion, *Electrochimica Acta*, v.41, n.7/8, p.1073-1082, 1996.
- [52] SILVERMAN, D. C.; CARRICO, J. E. Electrochemical Impedance Technique - A practical tool for corrosion prediction, *Corrosion - NACE*, v.44, n.5, p.280-287, 1988.
- [53] Program ZPLOT/ZVIEW [manual eletrônico de ajuda] Scribner Associates, Inc., 150 East Connecticut Avenue Southern Pines, NC 28387 USA, 1999.
-

- 
- [54] WENG, D.; JOKIEL, P.; UEBLEIS, A.; BOEHINI, H.; Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings, *Surface and Coatings Technology*, v.88, p.147-156, 1996.
- [55] AOKI, I.V.; BERNARD, M.-C.; CORDOBA DE TORRESI, S. I.; DELOUIS, C.; DE MELO, H. G.; TRIBOLLET, B. AC-impedance and Raman spectroscopy study of the electrochemical behaviour of pure aluminium in citric acid media, *Electrochimica Acta*, v.46, p.1871-1878, 2001.
- [56] SILVERMAN, D.C., Primer on the AC Impedance Technique, *Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering*, NACE, Houston, USA, 1986
- [57] DE MELO, H.G. Notas de Aula de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, LabCor - IPEN/CNEN-USP, Out 2000-Mar2001
- [58] VAN MEIERHAEGUE, R. L.; DUTOFF, E.C.; CARDON, E.; GOMES, W.P.; On the application of the Kramers-Kronig relations to the problems concerning the frequency dependence of electrode impedance, *Electrochimica Acta*, v.20, p.995-999, 1975
- [59] WOLYNEC, S.; Técnicas eletroquímicas em corrosão - cap.6: Técnicas de impedância eletroquímica, EPUSP-DEMM, Março 1996
- [60] MANSFELD, M.W.; KENDIG, M.W.; TSAI, S. Evaluation of Corrosion Behavior of Coated Metals with AC Impedance Measurements, *Corrosion - NACE* 38(2) :478-485, 1982
- [61] MANSFELD, F.; Models for the impedance behavior of protective coatings and cases of localized corrosion, *Electrochimica Acta*, v.38, n.14, p.1891-1897, 1993.
- [62] MACDONALD, J.R., Impedance Spectroscopy, New York, US: Wiley Interscience Publications, 1987
- [63] MANSFELD, F.; Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. I. Background and methods of analysis. *Corrosion*, Houston, 36(5):301-307, May 1981
- [64] BOYLESTAD, R. L., Introductory Circuit Analysis - 7th Edition , New York, USA: Merrill - Macmillan Publishing Co., 1994.
- [65] BRETT, C. M. A., BRETT, A. M. O.; *Electrochemistry - Principles, Methods and Applications*, Oxford, England: Oxford University Press, 1992.
- [66] GABRIELLI, C., "Identification of Electrochemical Proc-Instrumentation Group", 1980, Solartron, Farnborough, Hampshire, UK.
- [67] KENDIG, M.W., MEYER, E.M., LINDBERG, G., MANSFELD, F., A computer-analysis of electrochemical impedance data, *Corr.Science*, v.23, n.9, p.1007-1015, 1983.
- [68] ELLISON, B.T., SCHMEAL, W.R., Corrosion of steel in concentrated sulfuric-acid, *J.Electrochem.Soc.*, vol. 125, p.524-531, 1978
- [69] JUTTNER, K.; LORENZ, W. J.; KENDIG, M. W.; MANSFELD, F. Electrochemical impedance spectroscopy on 3-D inhomogeneous surfaces: corrosion in neutral aerated solutions, *Journal of Electrochemical Society*, v.135, n.2, p.332-340, 1988.
- [70] GOEMINNE, G.; TERRY, H.; VERECKEN, J. EIS study of the influence of aluminium etching on the growth of chromium phosphate conversion layers, *Electrochimica Acta*, v.43, n.12-13, p.1829-1838, 1998.
-

- 
- [71] MAGALHAES, A.A.O; MARGARIT, I.C.P.; MATTOS, O.R. Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel, *Electrochimica Acta*, v.44, n.24, p.4281-4287, 1999.
- [72] FRATEUR, I.; DESLOUIS, C.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. Modeling of the cast iron/drinking water system by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, v.44, p.4345-4356, 1999.
- [73] BARCIA, O.E.; CAMARA, J.L.; MATTOS, O.R. Measurement of electrochemical impedance on the alloy Al 2024T3: an analysis of the parameters used to predict the quality of the anodic film, *Journal of Applied Electrochemistry*, v.17, p.-, 1987.
- [74] DE LEVIE, R. *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, P.Delahay and C.W.Tobias, Wiley, New York, USA, 1967 apud ref. [75]
- [75] SONG, H.K.; JUNG, Y.H.; LEE, K.H.; DAO, L.H. Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution, *Electrochimica Acta*, n.44, p.3513-3519, 1999.
- [76] SONG, H.K.; HWANG, H.Y.; LEE, K.H.; DAO, L.H.; The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes, *Electrochimica Acta*, v.45, p.2241-2257, 2000.
- [77] BOLLERO, A.; GEBEL, B.; GUTFLEISCH, O.; MULLER, K.-H.; SCHULTZ, L.; KOBE S. NdDyFeBZr High-coercivity powders prepared by intensive milling and the HDDR process, *Journal of Alloys and Compounds*, v.315, p.243-250, 2001.
- [78] MOTTRAM, R. S.; WILLIAMS, A. J.; HARRIS, I. R. Blending additions of aluminium and cobalt to Nd<sub>16</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>8</sub> milled powder to produce sintered magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, n.222, p.305-313, 2000.
- [79] StatSoft, Inc. (1996). STATISTICA for Windows [Computer program manual]. Tulsa, OK: StatSoft, Inc., 2300 East 14th Street, Tulsa, OK 74104; email: info@statsoftinc.com, WEB: <http://www.statsoftinc.com>
- [80] BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. *Statistics for Experimenters, An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building*, 1978, John Wiley & Sons, New York
- [81] SU, W.; IROH, J.O. Morphology and structure of the passive interphase formed during aqueous electrodeposition of polypyrrole coatings on steel, *Electrochimica Acta*, v.44, p.4655-4665, 1999.
- [82] KIM, A.S.; CAMP, F.E.; LIZZI, T. Hydrogen induced corrosion mechanism in NdFeB magnets, *J. Appl. Phys.*, v.8, n.79, p.4840-4842, 1996
- [83] BALA, H.; PAWLOWSKA, B.; SZYMURA, S. Corrosion characteristics of NdFeB sintered magnets containing various alloying elements, *J. Magnetism and Magnetic Mat.*, n.87, p.1255-1259, 1990.
- [84] DUDEWICZ, E.J. *Chapter 23: Basic Statistical Methods in JURAN*, J.M.; GRZYNA, F. M., *Juran's Quality Control Handbook 4<sup>th</sup> Edition*, MacGraw-Hill International Editions, New York, USA, 1988.

- 
- [85] CHEVALIER, S.; BONNET, G.; DUFOUR, P.; LARPIN, J.P. The REE: a way to improve the high-temperature behavior of stainless steels?, *Surface and Coatings Technology*, v.100-101, p.208-213, 1998.
- [86] EDGLEY, D. S.; LE BRETON, J. M.; STEYAERT, S.; AHMED, F. M.; HARRIS, I. R.; TEILLET, J. Characterisation of high temperature oxidation of NdFeB Magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.173, n.1-2, p.29-42, 1997.
- [87] CHAVES, R., WOLYNEC, S., Investigation of selective corrosion in duplex stainless steel UNS S31803 using the electrochemical potentiokinetic reactivation method – preliminary results, *Proc. of NACE-Brazil Corrosion'99*, Sao Paulo, SP, September 22nd – 24th, pp. 57-68, 1999.
- [88] BACKER, M. - Informações privadas, University of Surrey, Inglaterra, Junho 2000.
- [89] 96-97 SUBSTANCE INDEX 153-079; Molecular Structure Index, *Journal of Molecular Structure*, v.438-439, p.496-532, 1997.
- [90] PIERRI, E.; TSAMOURAS, D.; DALAS E. Ferric phosphate precipitation in aqueous media, *Journal of Crystal Growth*, n.213, pp. 93-98, 2000.
- [91] PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. *Técnicas de Análise Microestrutural*, São Paulo, Brasil: *Hemus Editora Limitada*, 1989.
- [92] RAMANATHAN, L. V. Corrosão e seu controle, São Paulo, Brasil: *Hemus Editora Limitada*, p.250-251
- [93] TAKESHITA; T. Some applications of hydrogenation-decomposition-desorption-recombination (HDDR) and hydrogen-decrepitation (HD) in metals processing, *Journal of Alloys and Compounds*, v.231, p.51-59, 1995.
- [94] FYTIANOS, K.; VOUDRIAS, E.; RAIKOS, N. Modeling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron, *Environmental Pollution*, v.101, p.123-130, 1998.
- [95] HIROYOSHI, N.; HIROTA, M.; HIRAJIMA, T.; TSUNEKAWA, M. A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching, *Hydrometallurgy*, v.47, n.1, p.37-45, 1997.
- [96] SINEV, M. YU.; SHIRYAEV, P.A.; MITOV, I.G.; FIKOVA, D. G.; PETROV, L.A. ; YE, W. Structure, redox properties and catalytic behavior of mixed iron-lithium molybdates, *Applied Catalysis A: General*, v.148, n.1, p.41-50, 1996.
- [97] VIRTANEN, S.; SURBER, B.; NYLUND, P. Influence of MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anion in the electrolyte on passivity breakdown of iron, *Corrosion Science*, v.43, n.6, p.1165-1177, 2001.
- [98] JAYARAMAN, A.; SHARMA, S.K.; WANG, Z.; WANG S.Y. Pressure-induced amorphization in the alpha phase of Nd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Tb<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *Solid State Communications*, v.101, n.4, p.237-241, 1997.
- [99] WENG, D.; JOKIEL, P.; UEBLEIS, A.; BOEHNI H. Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings, *Surface and Coatings Technology*, v.88, p.147-156, 1996.
- [100] FONTANA M.G. *Corrosion Engineering - 3rd Edition*, New York: McGraw-Hill Book Company, 1987. p.474-475.
-

- 
- [101] SALTNIKOV, S.A. *Stereometric Metallography* Second Edition, Metallurgizdat, Moscou, 1958 apud ref.[102]
- [102] TEWARI, A.; GOKHALE, A. M. Estimation of three-dimensional grain size distribution from microstructural serial sections, *Materials Characterization*, v.46, n.4, p.329-335, 2001.
- [103] FOLKIN, V. M.; ZANOTTO, E.D.; SCHMELZER J. W. P. Method to estimate crystal/liquid surface energy by dissolution of sub critical nuclei, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.278, n.1-3, p.24-34, 2000.
- [104] HUME-ROTHERY, W. *Estrutura das Ligas de Ferro - Introdução Elementar*, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1968.
- [105] MORALES, G.V.; CAPRETTO, M.E.; MERCADO FUENTES, O. D.; QUIROGA, O. D. Dissolution kinetics of hydroboracite in water saturated with carbon dioxide, *Hydro-metallurgy*, v.58, p.127-133, 2000.
- [106] BRILL, M.; BLOCH, J.; MINTZ, M.H. Experimental verification of the formal nucleation and growth rate equations - initial UH3 development on uranium surface, *Journal of Alloys and Compounds*, v.266, p.180-185, 1998.
- [107] LIANG, G.; HUOT, J.; BOILY, S.; SCHULZ, R. Hydrogen desorption kinetics of a mechanically milled MgH<sub>2</sub>+5at.%V nanocomposite, *Journal of Alloys and Compounds*, v.305, p.239-245, 2000.
- [108] AVRAMI, J. *Journal of Chem. Phys.*, v.7, p.1103, 1939 apud ref.[109]
- [109] SMITH, G. W. A method for determination of Avrami parameters directly from isothermal calorimetry data, *Thermochimica Acta*, v.291, p.59-64, 1997.
- [110] BAKER, M. A.; CASTLE, J.E. *Scanning Auger Microscopy* apud CAHN, R.W.; HAASEN P.; KRAMER, E.I. *Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment – Characterization of Materials – Part II*, chapter 13, VCH Publishers, New York, NY (USA), p.219-239, 1994.