

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**COMPORTAMENTO CORROSIVO DOS  
MAGNETOS DE NdFeB FOSFATIZADOS**

Dissertação de Mestrado

Sílvia M. Tamborim Takeuchi

Porto Alegre, 2005

L3  
3

D



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



## **COMPORTAMENTO CORROSIVO DOS MAGNETOS DE NdFeB FOSFATIZADOS**

**Sílvia M. Tamborim Takeuchi**

**Química Industrial  
Bacharel em Química**

Trabalho realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, dentro do programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Porto Alegre, Fevereiro de 2005

# **COMPORTAMENTO CORROSIVO DOS MAGNETOS DE NdFeB FOSFATIZADOS**

**Sílvia M.Tamborim Takeuchi**

**Química Industrial  
Bacharel em Química**

**Orientadora: Prof. Dr. Denise Scherman Azambuja**

**Comissão Examinadora:**

Prof<sup>a</sup>. Dra. Clarisse M. S. Piatnicki – IQ / UFRGS

Prof<sup>a</sup>. Dra. Jane Zoppas Ferreira – EE / UFRGS

Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento – IQ/UFSM

Prof. Dr. Adriano Monteiro  
Coordenador de Pós-Graduação em Química

## AGRADECIMENTOS

À professora Denise Scherman Azambuja, pela orientação, amizade, dedicação e estímulos prestados antes e durante a realização deste trabalho.

Ao programa de pós-graduação em química (PPGQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pela oportunidade de execução deste trabalho.

À professora Isolda Costa do IPEN pela oportunidade do conhecimento a respeito das ligas de NdFeB, bem como o seu auxílio prestado durante todo o trabalho.

A CAPES pelo suporte material e financeiro.

Aos colegas e amigos do laboratório de eletroquímica, em especial a Anelise Schmidt e ao Luís Brudna por todo carinho e esclarecimentos prestados.

De um modo bastante especial a minha filha, meu marido, minha cunhada e meu pai, por tudo.

## RESUMO

### **COMPORTAMENTO CORROSIVO DOS MAGNETOS DE NdFeB FOSFATIZADOS**

Neste trabalho foi investigado o efeito de diferentes processos de fosfatização sobre a resistência à corrosão dos magnetos comerciais de NdFeB sinterizados em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . O comportamento corrosivo do magneto fosfatizado foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica, voltametria cíclica e medidas de potencial de corrosão. Entre os processos de fosfatização avaliados, a fosfatização a temperatura ambiente realizada em solução  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  com pH 3,5 confere ao magneto maior resistência à corrosão. Ensaio preliminares mostraram que a adição de tungstato de sódio ao eletrólito diminui a taxa de dissolução da liga. Porém, é necessária a adição de elevadas concentrações de tungstato de sódio ( $0,075 \text{ mol L}^{-1}$ ) para não ocorrer rompimento de filme sob polarização anódica na liga sem revestimento. Para a liga fosfatizada à temperatura ambiente, em solução contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ , não ocorre rompimento de filme sob polarização anódica. Camadas de conversão com incorporação de tungstato de sódio sobre a liga previamente fosfatizada foram obtidas por imersão da amostra em solução de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  durante 72 horas no potencial de circuito aberto (PCA). O revestimento apresentou superior resistência à corrosão atribuída à adsorção do ânion tungstato sobre os sítios ativos do substrato exposto em poros e/ou defeitos do filme de fosfato.

Camadas de conversão com incorporação de cério sobre amostras previamente fosfatizadas também foram testadas. A incorporação de cério foi efetuada através da imersão da liga durante 2h em solução contendo  $\text{Ce}(\text{NO})_3$   $3 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,3 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0,02 \text{ g L}^{-1}$  em pH 4,0 na temperatura de  $30^\circ\text{C}$ .

Os resultados obtidos evidenciam que, dentre os revestimentos testados, a camada de conversão com incorporação de tungstato de sódio realizada sobre a liga fosfatizada, a

frio, apresenta maior proteção contra a corrosão. A resistência da liga nua em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  aumentou de  $0,9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  para  $1,7 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  após a fosfatização a frio. A incorporação da camada de cério elevou o valor da resistência para  $2,6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  e a camada de tungstato para  $9,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ .

## ABSTRACT

### **CORROSION BEHAVIOR OF NdFeB PHOSPHATED MAGNETS**

The effect of different phosphating processes on the corrosion resistance of a commercial NdFeB sintered magnet has been investigated in a  $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  solution. The corrosive behavior of the phosphated magnet was investigated by electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry and open circuit measurements. Among the tested processes, the phosphating carried out at room temperature using a  $0.15 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$  solution acidified to pH 3.5 promotes a higher resistance.

Preliminary tests showed that the addition of sodium tungstate in the electrolyte decreases the alloy dissolution rate. However, for the bare alloy, under anodic polarization high amounts of tungstate ( $0.075 \text{ mol L}^{-1}$ ) are needed to add in order to inhibit the film breakdown. In the case of the phosphated magnet, the film breakdown is inhibited with the addition of  $0.03 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{WO}_4$  to the electrolyte.

Conversion layers with the incorporation of sodium tungstate were obtained by re-immersing the phosphated samples in a  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{WO}_4$  solution during 72 hours at the open circuit potential (PCA) at room temperature. The layer formed showed higher corrosion resistance being attributed to the tungstate anion adsorption on the active sites of the exposed substrate, at the defective and porous areas of the phosphate film.

Cerium conversion layers were also evaluated. The cerium incorporation was performed obtained by re-immersing the phosphated alloy at OCP, during 2h at  $30^\circ\text{C}$  in a solution containing  $3 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Ce}(\text{NO})_3$ ;  $0.3 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $0.02 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  acidified to pH 4.0.

The obtained results evidence that among the coating tested processes, the conversion layer with the tungstate incorporation layer showed the most efficient corrosion protection. The phosphated alloy resistance in a  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  solution increases from  $0.9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  to  $1.7 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  comparing to the bare alloy, with the cerium conversion layer this value is  $2.6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  and with the tungstate layer reaches  $9.5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ .

## Sumário

Agradecimentos.....	4
Resumo.....	5
Abstract.....	7
Sumário.....	8
Lista de Figuras.....	10
Lista de Tabelas.....	16
Simbologia.....	17
<b>1 - Introdução .....</b>	<b>18</b>
<b>2 – Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>19</b>
2.1 – Características da liga de NdFeB.....	19
2.2 – Resistência a corrosão das ligas de NdFeB.....	22
2.3 – O Revestimento de Fosfatização.....	28
2.3.1 – Definição.....	28
2.3.2 – Estágios de um Processo de Fosfatização.....	28
2.3.3 – Tipos de Fosfatizações.....	34
2.3.4 – Principais Constituintes de um banho de fosfatização.....	38
2.3.5. – Efeito do pH.....	39
<b>3 – Procedimento Experimental.....</b>	<b>42</b>
3.1 - Materiais.....	42
3.2 - Processos de fosfatização.....	43
3.3 – Fosfatização com incorporação de tungstato.....	43
3.4 – Fosfatização com incorporação de cério.....	44
3.5 – Ensaios Eletroquímicos.....	44
3.6 – Técnicas Utilizadas.....	45
3.6.1 – Potencial de Corrosão.....	45
3.6.2 – Voltametria Cíclica.....	45
3.6.3 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	46
<b>4 – Resultados e Discussão.....</b>	<b>46</b>
4.1 – Liga sem revestimento.....	48
4.1.1 - Sinergismo tungstato e benzoato.....	48
a) Medidas de Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ).....	48
b) Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	50
c) Medidas Voltamétricas.....	51
4.1.2 – Efeito inibidor do tungstato de sódio.....	53
4.2 – Liga Fosfatizada.....	55
4.2.1 – Efeito do revestimento.....	55
a) Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	55
b) Medidas Voltamétricas.....	57
4.2.2 – Comportamento eletroquímico da liga de NdFeB fosfatizada em solução contendo tungstato de sódio.....	59
a) Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	59



b) Medidas Voltamétricas.....	61
4.2.3 – Efeito do tempo de imersão em soluções contendo tungstato de sódio..	66
4.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras fosfatizadas.....	68
4.3 – Camadas Fosfatizadas com incorporação de tungstato.....	72
a) Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	72
b) Simulação de Circuito Equivalente (CE).....	75
c) Análise de Superfície.....	77
d) Medidas Voltamétricas.....	78
4.4 – Fosfatização com incorporação de cério .....	81
a) Testes Eletroquímicos.....	81
b) Simulação de Circuito Equivalente (CE).....	86
c) Microscopia Eletrônica de Varredura.....	87
d) Efeito do Transporte de Massa.....	89
e) Efeito do tempo de imersão.....	90
<b>5 - Avaliação Comparativa.....</b>	<b>91</b>
<b>6- Conclusões.....</b>	<b>94</b>
<b>7 – Sugestões.....</b>	<b>95</b>
<b>8 – Bibliografia.....</b>	<b>96</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Aplicações da liga NdFeB no setor automotivo e residencial <sup>10</sup> .....	<b>20</b>
<b>Figura 2</b>	Motor de ação direta construído a base de NdFeB <sup>11</sup> .....	<b>21</b>
<b>Figura 3.</b>	Esquema da estrutura cristalina do Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B <sup>21</sup> .....	<b>23</b>
<b>Figura 4.</b>	Curva de polarização dos magnetos sinterizados de Nd <sub>16</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub> de várias densidades em água fresca simulada; potencial (E.C.S.); pH 7,3; velocidade de varredura de 0,25mV/s <sup>13</sup> .....	<b>24</b>
<b>Figura 5.</b>	Esquema ilustrativo mostrando o processo de degradação por corrosão dos magnetos de NdFeB <sup>14</sup> .....	<b>25</b>
<b>Figura 6.</b>	EIE dos magnetos de NdFeB fosfatizados em solução 0,01MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com 4 e 18 horas de imersão <sup>23</sup> .....	<b>26</b>
<b>Figura 7</b>	Magnetos comerciais de NdFeB com diferentes tipos de revestimentos: a) zinco, b) ouro, c) níquel, d) epóxi e e) fosfatizado <sup>10</sup> .....	<b>27</b>
<b>Figura 8.</b>	Potencial de corrosão da liga NdFeB sem revestimento em solução 0.1MolL <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contendo 0.1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> e 0.1MolL <sup>-1</sup> NaC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> w = 1000rpm (– a) e w= 0 rpm (– b); em solução 1MolL <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contendo 0.1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> w= 1000 rpm (– c) e w= 0 rpm (– d); em solução 0.1MolL <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contendo 0.1MolL <sup>-1</sup> NaC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> w= 1000rpm (– e) e w= 0 rpm ( f) e em solução 0.1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> w=1000rpm (– g) e w= 0 rpm (– h).....	<b>49</b>
<b>Figura 9.</b>	Diagrama de Bode dos magnetos de NdFeB em soluções 0,1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contendo 0,1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (□) ou contendo 0,1MolL <sup>-1</sup> NaC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> (■).....	<b>50</b>
<b>Figura 10.</b>	Voltametria cíclica da liga NdFeB de -1,0 a +1,2Volts com velocidade de varredura 20mV/s em solução 0,1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (—) , em solução 0,1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contendo 0,1MolL <sup>-1</sup> NaC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> (—); em solução 0,1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contendo 0,1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (—).....	<b>51</b>
<b>Figura 11.</b>	Voltametrias Cíclicas da liga NdFeB sem revestimento em	

	solução $0.1\text{MolL}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ com adição de $x\text{ Mol/L}$ de $\text{Na}_2\text{WO}_4$ (a) $x= 0.00\text{ MolL}^{-1}$ , (b) $x= 0.01\text{ MolL}^{-1}$ , (c) $x= 0.03\text{ MolL}^{-1}$ , (d) $x= 0.05\text{ MolL}^{-1}$ , (e) $x= 0.06\text{ MolL}^{-1}$ , (f) $x= 0.070\text{ MolL}^{-1}$ , (g) $x= 0.075\text{MolL}^{-1}$ e h) $x= 0,1\text{MolL}^{-1}$ . Velocidade de varredura $20\text{mV/s}$ , $E_c = -1,0\text{V}$ , $E_a = 1,2\text{V}$ . .....	53
<b>Figura 12</b>	Diagramas de Bode (A) e de Nyquist (B) da liga de NdFeB previamente fosfatizada a frio em $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ após 1 hora de imersão, sistema estático.....	56
<b>Figura 13.</b>	Diagramas de Bode (A) e de Nyquist (B) da liga de NdFeB previamente fosfatizada a quente ( $45^\circ\text{C}$ ) em $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ após 1 hora de imersão, sistema estático.....	56
<b>Figura 14.</b>	Voltametria Cíclica da liga NdFeB fosfatizada a frio em solução $0.1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Velocidade de varredura $20\text{mV/s}$ , $E_c = -1,0\text{V}$ , $E_a = 1,2\text{V}$ , sistema estático( $w=0\text{rpm}$ ) e sistema dinâmico ( $w=1000\text{rpm}$ ).....	57
<b>Figura 15.</b>	Voltametria Cíclica da liga NdFeB fosfatizada a quente ( $45^\circ\text{C}$ ) em solução $0.1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Velocidade de varredura $20\text{mV/s}$ , $E_c = -1,0\text{V}$ , $E_a = 1,2\text{V}$ , sistema estático( $w=0\text{rpm}$ ) e sistema dinâmico ( $w=1000\text{rpm}$ ).....	58
<b>Figura 16.</b>	Diagramas de Nyquist da liga de NdFeB previamente fosfatizada a frio (TIPO 1) em $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ após 1 hora de imersão com $x\text{ MolL}^{-1}$ de tungstato de sódio: $x= 0,01; 0,03$ e $0,05\text{ MolL}^{-1}$ sistema estático.....	59
<b>Figura 17.</b>	Diagramas de Nyquist da liga de NdFeB previamente fosfatizada a quente ( $45^\circ\text{C}$ ) em $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ após 1 hora de imersão com $x\text{ MolL}^{-1}$ de tungstato de sódio: $x= 0,01; 0,03$ e $0,05\text{ MolL}^{-1}$ sistema estático.....	60
<b>Figura 18.</b>	Diagramas de Bode da liga de NdFeB previamente fosfatizada Tipo 1 ( $\bullet$ ) e Tipo 3 ( $\Delta$ ) em $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ contendo $0,03\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{WO}_4$ no potencial de circuito aberto após 1 hora de imersão sistema estático .....	60

<b>Figura 19</b>	Diagramas de Bode da liga de NdFeB previamente fosfatizada Tipo 1 ( ● ) e Tipo 3 ( Δ ) em 0,1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contendo 0,05MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> no potencial de circuito aberto após 1 hora de imersão sistema estático .....	61
<b>Figura 20</b>	Voltametria Cíclica da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 ( — ) e Tipo 3 ( — ) em 0,1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contendo 0,03 MolL <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> após 1 hora de imersão sistema estático.....	62
<b>Figura 21</b>	Voltametria Cíclica da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 ( — ) e Tipo 3 ( — ) em 0,1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contendo 0,05 MolL <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> após 1 hora de imersão sistema estático .....	63
<b>Figura 22</b>	Voltametria Cíclica da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 ( — ) e Tipo 3 ( — ) em 0,1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contendo 0,06 MolL <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> após 1 hora de imersão sistema estático.....	63
<b>Figura 23</b>	Voltametria Cíclica da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 ( — ) e Tipo 3 ( — ) em 0,1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contendo 0,075 MolL <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> após 1 hora de imersão sistema estático .....	64
<b>Figura 24</b>	Voltametria Cíclica da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 ( — ) e Tipo 3 ( — ) em 0,1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contendo 0,1 MolL <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> após 1 hora de imersão sistema estático .....	64
<b>Figura 25</b>	Voltametria Cíclica da liga NdFeB fosfatizada Tipo 3 em solução 0.1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> contendo 0,03MolL <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> após 1 hora ( — ) e 4 dias( — ) de imersão, v=20mV/s, E <sub>c</sub> = -1,0V, E <sub>a</sub> = 1,0V. w=0 rpm .....	67
<b>Figura 26</b>	Microscopia eletrônica de varredura 20KV da liga de NdFeB A) liga nua com 2582x de aumento, B) fosfatização TIPO 1 com 2500x de aumento, C) fosfatização tipo 2 com 2578x de aumento, D) fosfatização tipo 3 com 5158x de aumento.....	69
<b>Figura 27</b>	Análise de EDS da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1: A) pontos brancos da Fig.26(b), B) região mais uniforme da Figura 26(b) .....	70

<b>Figura 28</b>	Análise de EDS da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 2 .....	70
<b>Figura 29</b>	Análise de EDS da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 3, A) regiões brancas da Fig.26(d); B) regiões mais uniforme da Fig.26(d) .....	71
<b>Figura 30</b>	EIE da Liga de NdFeB previamente fosfatizada com camada de tungstato em solução $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ após 1 hora de imersão. Camada de tungstato formada por: (■) imersão da liga no potencial de circuito aberto em solução $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{WO}_4$ por 72 horas e (○) Imersão da liga sob aplicação de potencial 0,20 Volts em solução $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{WO}_4$ por 1 hora. ....	72
<b>Figura 31</b>	Diagrama de Bode da liga de NdFeB em solução $0,1\text{MolL}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ após 1 hora de imersão. Liga sem revestimento (O), fosfatizada (■), fosfatizada com camada de tungstato processo 1 (□) e fosfatizada com camada de tungstato processo 2 .....	74
<b>Figura 32</b>	Circuito equivalente proposto para as medidas de EIE realizadas na Figura 31 .....	75
<b>Figura 33</b>	EDS da liga de NdFeB previamente fosfatizada e com sobre camada de tungstato feita pelo processo 2.....	77
<b>Figura 34</b>	VC da liga de NdFeB com camada de tungstato (processo 2) sobre a liga previamente fosfatizada após 1 hora de imersão em solução $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	78
<b>Figura 35</b>	Voltametria Cíclica da liga de NdFeB sem revestimento (—), Fosfatizada Tipo 1 (—) e Fosfatizada Tipo 1 com camada de tungstato pelo processo 2 (—) após 1 hora de imersão em solução $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	79
<b>Figura 36</b>	Voltametrias Cíclicas da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 com incorporação de tungstato pelo processo 2 (— efeito reparador) em solução $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ e da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 em solução $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ contendo $0,1\text{MolL}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{WO}_4$ (— efeito inibidor) após 1 hora de imersão,	

	$v=20\text{mV/s}$ , $E_c = -1,0\text{V}$ , $E_a = 1,0\text{V}$ . $w=0\text{ rpm}$ .....80
<b>Figura 37</b>	Voltametria cíclica da liga de NdFeB nua (—), com a camada de cério (—), fosfatizada Tipo 1 (—) e fosfatizada Tipo 1 com sobre camada de cério (—) entre $-1,0$ a $+1,2\text{V}$ a $20\text{mV s}^{-1}$ após 1 hora de imersão em solução $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....82
<b>Figura 38</b>	Diagrama de Nyquist da liga de NdFeB nua + camada de cério (■); fosfatizada Tipo 1 + camada de cério (●) e fosfatizada Tipo 1 + dupla camada de cério (Δ) após 1 hora de imersão em $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ no PCA..... 83
<b>Figura 39</b>	Diagrama de Bode (A) $\text{Log} Z $ versus $\text{Log } f$ e (B) ângulo $\theta$ versus $\text{Log } f$ da liga de NdFeB nua + camada de cério (■), fosfatizada Tipo 1 + camada de cério (●) e fosfatizada Tipo 1 + dupla camada de cério (Δ) após 1 hora de imersão em $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ no PCA ..... 84
<b>Figura 40</b>	Diagrama de Nyquist da liga de NdFeB nua + camada de cério (■), fosfatizada Tipo 3 + camada de cério (Δ) e fosfatizada Tipo 1 + dupla camada de cério (○) após 1 hora de imersão em $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ no potencial de circuito aberto .....85
<b>Figura 41</b>	Circuito elétrico proposto para a liga previamente fosfatizada com camada de cério: $R_s= 15,14\Omega\text{cm}^2$ ; $Q_1 = 23,6\mu\text{Fcm}^2$ ; $n = 0,2876$ $R_1 = 10,18\text{K}\Omega\text{cm}^2$ ; $R_2= 1,841\text{ K}\Omega\text{cm}^2$ ; $Q_2= 118,5\ \mu\text{Fcm}^2$ e $n = 0,7935$ ; .....87
<b>Figura 42</b>	MEV da liga de NdFeB fosfatizada a frio com sobre camada de cério. 5000X aumento .....88
<b>Figura 43</b>	EDS da região lisa da liga de NdFeB fosfatizada com sobre camada de cério mostrada na Figura 42 .....88
<b>Figura 44</b>	EDS da região lisa da liga de NdFeB fosfatizada com sobre camada de cério mostrada na Figura 42.....88
<b>Figura 45</b>	Diagrama de Nyquist da Liga Fosfatizada Tipo 1+ camada de cério após 1 hora de imersão em solução $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$

	no potencial de circuito aberto sob condições estáticas (w= 0rpm) (○) e dinâmicas (w= 1000rpm) (■).....	89
<b>Figura 46</b>	Diagrama de Bode da liga de NdFeB Fosfatizada Tipo 1 + camada de cério cério após 1 hora de imersão em 0,1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> no PCA .....	90
<b>Figura 47</b>	Diagrama de Bode da liga de NdFeB Fosfatizada Tipo 1 + camada de cério cério após 4 horas de imersão em 0,1MolL <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> no PCA.....	91

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Comparação das propriedades fundamentais de quatro tipos de magnetos permanentes mais utilizados <sup>14</sup> .....	22
<b>Tabela 2.</b>	Composição química da liga NdFeB (% ponderal).....	42
<b>Tabela 3</b>	Medidas de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), pH, resistência de polarização ( $R_p$ ) e grau de recobrimento ( $\theta$ ) da liga NdFeB sem revestimento em solução $0,1\text{MolL}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ com diferentes concentrações $\text{Na}_2\text{WO}_4$ após 1 hora de imersão.....	54
<b>Tabela 4.</b>	Valores do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e resistência à polarização ( $R_p$ ) das ligas de NdFeB com e sem fosfatização prévia em condições estáticas ( $\omega = 0$ rpm) e dinâmicas ( $\omega = 1000$ rpm) em $0,1\text{MolL}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ após 1 hora de imersão.....	55
<b>Tabela 5</b>	Valores de $E_{\text{corr}}$ e resistência a 10mHz ( $R_{10\text{mHz}}$ ) da liga de NdFeB fosfatizada a frio imersa em diferentes tempos de imersão em soluções contendo $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ e $0,03\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{WO}_4$ .....	66
<b>Tabela 6</b>	Parâmetros dos circuitos equivalentes obtidos da simulação dos diagramas de EIE para a liga de NdFeB sem revestimento, fosfatizada e fosfatizada com camada de tungstato pelos processos 1 e 2.....	76
<b>Tabela 7</b>	Valores de $E_{\text{corr}}$ e $R_{10\text{mHz}}$ obtidos após 1 hora de imersão em $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ no potencial de circuito aberto para a liga de NdFeB submetida aos diferentes revestimentos com incorporação de cério.....	86
<b>Tabela 8</b>	Parâmetros utilizados na simulação dos circuitos equivalentes dos diferentes tratamentos superficiais sobre a liga de NdFeB.....	92



## SIMBOLOGIA

$BH_{\text{máx}}$	-Produto da máxima Energia
$B_r$	-Remanescência
CE	- Circuito Equivalente
$E_{\text{corr}}$	-Potencial de Corrosão
EIE	-Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ECS	-Eletrodo de Calomelano Saturado
$H_d$	-Coercividade Intrínseca
$R_p$	-Resistência a Polarização
VC	-Voltametria Cíclica
$\theta$	-Grau de recobrimento da liga fosfatizada
PCA	- Potencial de circuito Aberto

## 1. – INTRODUÇÃO

A suscetibilidade à corrosão e a oxidação dos magnetos de NdFeB é bem conhecida e apresenta sérios problemas no seu processamento e aplicação<sup>1-3</sup>. Por esta razão este tópico tem sido objeto de um grande número de investigações a maioria das quais compreendendo dois métodos para aumentar a resistência à corrosão dos magnetos de NdFeB:

- ❖ aplicação de vários tipos de revestimentos protetores sobre a superfície dos magnetos;
- ❖ alteração das propriedades corrosivas intrínsecas do material pela adição de outros elementos à liga.

Porém, a adição de outros elementos a liga causa perdas nas propriedades magnéticas, e a proteção conferida por revestimentos é ainda limitada pois o recobrimento é geralmente imperfeito<sup>1-6</sup>.

Estudos reportam que camadas de conversão como a fosfatização protegem satisfatoriamente os magnetos permanentes de NdFeB contra a corrosão<sup>7,8</sup>.

O objetivo deste trabalho consiste em avaliar comparativamente a resistência à corrosão conferida por três tipos de fosfatização sobre os magnetos de NdFeB. A elaboração de camadas de conversão com incorporação do ânion tungstato e com a incorporação de cério sobre a liga previamente fosfatizada foram investigadas. O comportamento corrosivo da liga com os diferentes revestimentos foi investigado em solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> através de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), voltametria cíclica (VC) e medidas de potencial de circuito aberto (PCA) com auxílio de eletrodo rotatório de disco

## **2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 - CARACTERÍSTICAS DA LIGA DE NdFeB**

Até a década de 80 os magnetos de Sm–Co eram amplamente aplicados no campo da indústria eletrônica. Para os magnetos existentes adaptarem-se à produção em larga escala na indústria automotiva, tornou-se necessário o desenvolvimento de um novo material com pouco ou nenhum Sm e Co em sua composição, pois estes são recursos pouco abundantes. Neste sentido desenvolveram-se materiais alternativos do tipo TR-(Fe), onde TR é qualquer elemento terra rara que seja mais abundante sobre a Terra. Diante deste fato uma exaustiva pesquisa foi realizada para formulação da liga  $Nd_xB_yFe_{100-x-y}$ . M.Sagawa et al<sup>9</sup> anunciaram a descoberta das ligas de NdFeB.

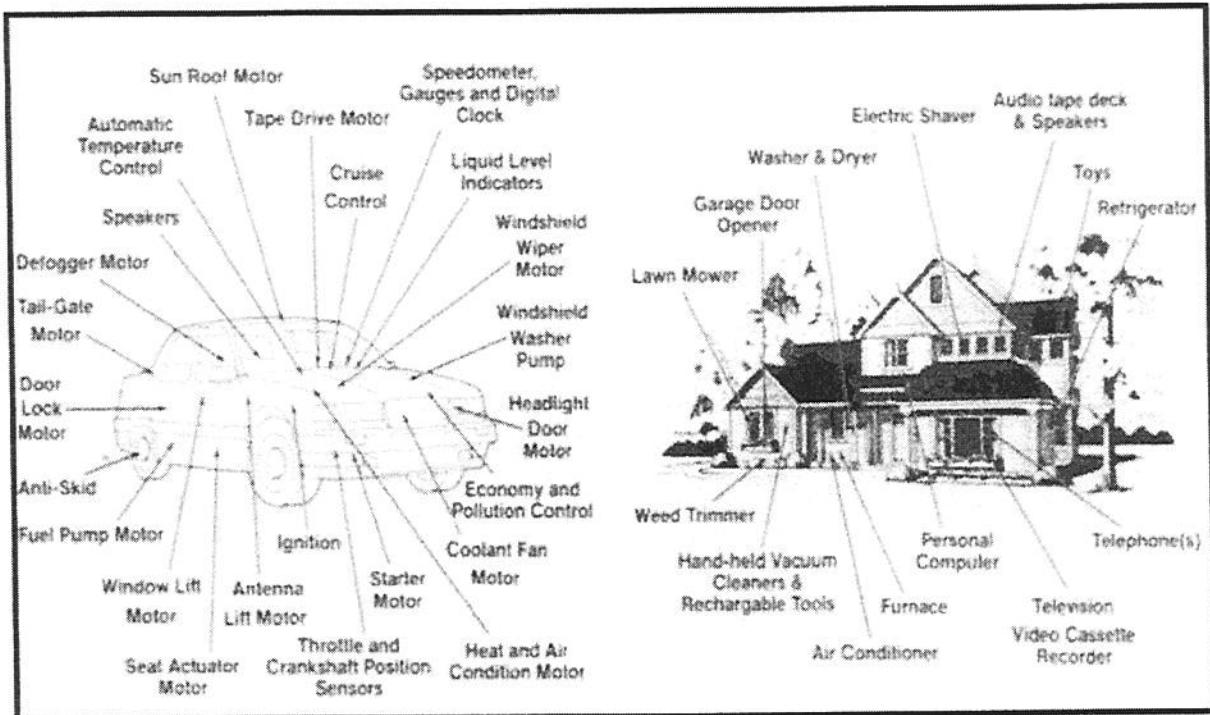
A história das ligas de NdFeB começou em 1940 com a introdução das ligas de AlNiCo<sup>10</sup>. Antes disso, o uso dos magnetos permanentes era limitado a algumas aplicações como compassos e magnetos cujas funções dependiam das propriedades magnéticas permanentes. Com a introdução do AlNiCo foi possível mudar o eletromagnetismo destas substâncias para magnetos permanentes e utilizá-los em várias áreas como automotiva (motores), geradores e equipamentos de áudio.

A revolução dos materiais magnéticos permanentes iniciou-se a partir de 1970 com a introdução da família do samarium-cobalto aos materiais magnéticos permitindo elevadas densidades de energia a estes materiais. Este fato revolucionou, e também acelerou a descoberta de uma nova geração de magnetos com terras raras como a liga de Neodímio – ferro e boro com maior densidade de energia magnética que a ligas de samarium – cobalto (SmCo) e com um custo inferior.

O descobrimento das ligas de NdFeB foi anunciado por volta de 1983 pela companhia de metais especiais Sumitomo e a General Motors. O interesse elevado nestas ligas tem aumentado devido a sua alta eficiência magnética. As mesmas são interessantes também devido ao fato de que o ferro é mais barato que o cobalto, e o neodímio é o mais comum dos elementos terras raras, sendo o mais abundante sobre a Terra.

As ligas de NdFeB tem sido utilizadas para melhorar a performance de motores, auto-falantes, fones de ouvido, instrumentação em geral em medicina, geofísica, equipamentos aeroespaciais, interruptores, componentes de rádio e televisão, em componentes de hardware para computadores, etc.

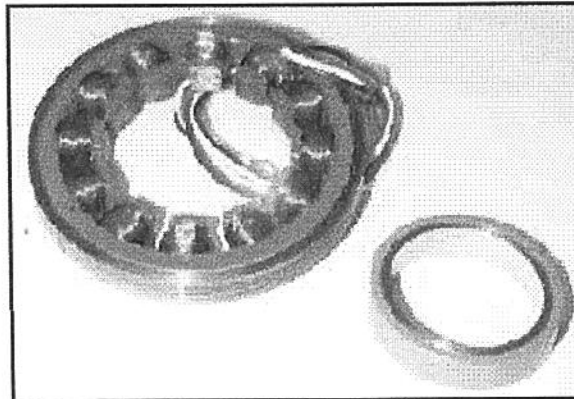
A Figura 1 ilustra algumas das aplicações da liga de NdFeB no setor automotivo e residencial.



**Figura 1: Aplicações da liga NdFeB no setor automotivo e residencial <sup>10</sup>.**

O desenvolvimento da automação criou uma série de situações nas quais é necessário mover pequenas peças, exigindo baixo torque dos motores. Os motores do tipo ação direta têm sido largamente utilizados, principalmente em microcomputadores, estando em todos os leitores de disquetes há vários anos <sup>11</sup>. Estes motores são sem-escovas, dotados de um estator em peça única e de um rotor multipolar, construído à base de NdFeB (Figura 2). Utilizados em aplicações sensíveis, os motores de ação direta, que podem ter poucos milímetros de espessura e alguns centímetros de diâmetro, eliminam a necessidade de engrenagens. Além de simplificar o projeto, aumenta-se a precisão e se obtém em confiabilidade.

A alta precisão alcançada pelos motores de ação direta, abaixo de um micron, já os coloca como alternativa aos motores de passo.



**Figura 2: Motor de ação direta construído a base de NdFeB <sup>11</sup>**

Dados da literatura<sup>12-15</sup> reportam que a estrutura dos magnetos de NdFeB compreende três fases distintas: uma fase matriz ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , 84% Vol.) que garante as propriedades magnéticas deste material rodeada por duas regiões intergranulares: uma fase rica em B ( $\text{Nd}_{1+\text{Fe}_4}\text{B}_4$ , 2% Vol.) e uma fase rica em Nd ( $\text{Nd}_4\text{Fe}$ , 14% Vol.). Outras possíveis fases podem estar presentes e consistem de outros elementos adicionados à liga tais como Al, Dy, Co, Cu, Mo, Ga, Zr, Ti e W.

Os magnetos de NdFeB são divididos basicamente em dois tipos: os metálicos e os ligados (denominados *bonded magnets*). Os magnetos metálicos podem ser produzidos por fundição e pelo método de metalurgia do pó ou por processos de deformação a quente. Os denominados bonded magnets são misturados com polímeros como epóxi, poliamidas (nylon) ou sulfeto de polifenileno (PPS) e comprimidos a fim de se obter a maior fração volumétrica dos pós magnéticos. Entretanto a maior fração de volume do polímero empregado tende a reduzir as propriedades magnéticas<sup>16-18</sup>.

Existem três importantes características que descrevem a performance dos magnetos permanentes. São elas: a remanescência  $B_r$  (indução magnética permanente em um circuito magnético após a remoção do campo magnético externo aplicado), a coercividade intrínseca  $H_{ci}$  (campo desmagnetizante necessário para reduzir a indução magnética a zero)

e o produto da máxima energia  $BH_{\text{máx}}$  (ponto da curva de desmagnetização no qual o produto da indução magnética pelo campo desmagnetizante atingem o valor máximo).

Em conjunto com  $B_r$  e  $H_{cl}$ , também é necessário considerar outras características como: coeficiente de temperatura, magnetizabilidade, condutividade elétrica e mecânicabilidade. A Tabela 1<sup>16</sup> abaixo sumariza alguns dados fundamentais dos principais magnetos permanentes utilizados no mercado:

**Tabela 1: Comparação das propriedades fundamentais de quatro tipos de magnetos permanentes mais utilizados<sup>16</sup>.**

Materiais	Ferrites	AlNiCo	Magnetos compostos por elementos terras-raras						
			SmCo		<i>Bonded Magnet</i> (NdFeB)	Metálico (NdFeB)			
			Recom a-20	Recom a-26		Prensado a quente		Sinterizado	
Propriedade	Cerâmico 8	AlNiCo 5	MQI-B	MQ2-E	MQ3-F	45M2	28C V1		
$B_r$ (mT)	400	1250	9000	1050	690	825	1310	1370	1080
$BH_{\text{máx}}$ (KJ/m <sup>3</sup> )	30,4	44,0	160	208	80	120	336	360	220
$H_{cl}$ (KA/m)	260	51	>1600	>800	>720	1400	1280	1035	2600
$T_c$ (°C)	450	890	727	825	360	335	370	310	310
Condutividade de Elétrica	pobre	boa	boa	Boa	fraca	boa	boa	boa	boa

Comparando os dados podemos concluir que os magnetos de NdFeB possuem excelentes propriedades magnéticas que incluem alta remanescência, alta coercividade e o maior produto de máxima energia. Estes magnetos são livres de cobalto o que torna menor o custo da liga, pois o ferro (componente majoritário) é mais barato que o cobalto. Entretanto, a troca de cobalto por ferro reduz a resistência à corrosão destas ligas.

## 2. 2- RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS DE NdFeB

A corrosão dos magnetos de NdFeB ocorre naturalmente devido a interações galvânicas entre as diferentes fases da liga de NdFeB e de modo intergranular já que a fase rica em neodímio é mais eletronegativa em relação a fase matriz que é rica em ferro. O neodímio comparado com os outros elementos terras raras é o de maior atividade

eletroquímica ( $E^{\circ}_{Nd^{+3}/Nd} = -2,431$  V). Desta forma, não ocorre naturalmente a formação de um filme protetor na superfície do magneto resultando em uma pobre resistência à corrosão<sup>8</sup>.

Atentos a oxidação e proteção contra a deterioração dos magnetos de NdFeB, Kim<sup>19</sup> e Cygan<sup>20</sup> mostraram que o efeito deletério da umidade presente no ar sobre a taxa de corrosão dos magnetos de NdFeB é superior ao verificado com o aumento da temperatura.

Isso se deve a formação de hidróxidos e outros compostos contendo hidrogênio em ambientes úmidos que conferem menor proteção à corrosão dos magnetos comparado aos óxidos de ferro e  $Nd_2O_3$ , que se mantém estáveis até  $150^{\circ}C$ , conforme relatado pelos autores<sup>20</sup>.

Hua et al<sup>21</sup> estudaram a oxidação dos magnetos de NdFeB a  $90^{\circ}C$  sob atmosfera úmida concluindo tratar-se de um processo de corrosão intergranular. Foi identificada a estrutura de um produto de oxidação de cor preta, sendo este primeiramente formado pela oxidação seletiva da fase rica em neodímio e que propaga-se através dos grãos da matriz  $Nd_2Fe_{14}B$ . O pó ferruginoso consiste em  $Fe_3O_4$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  cúbico e partículas de  $NdFe_{14}B$ . A diminuição da magnetização da liga de NdFeB oxidada é principalmente devido a perda dos átomos de ferro da estrutura cristalina de  $Nd_2Fe_{14}B$  (ver Figura 3).

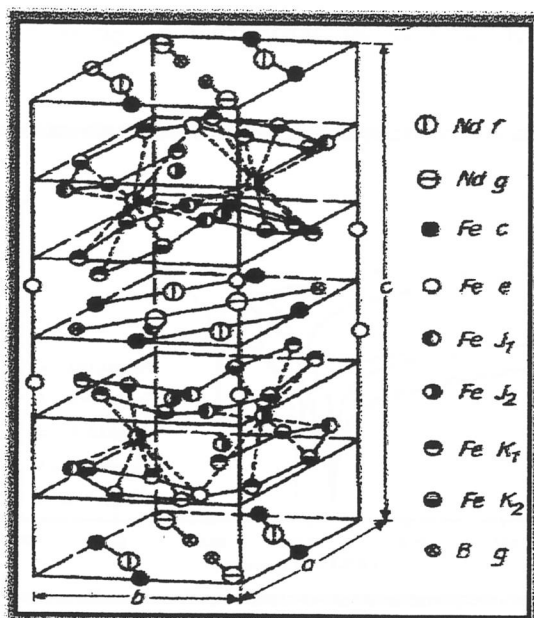


Figura 3: Esquema da estrutura cristalina do  $Nd_2Fe_{14}B$ <sup>21</sup>

Liszkowski et al<sup>12</sup> concluíram que, na temperatura ambiente, a liga reage não com o oxigênio do ar, mas com as moléculas de água, de acordo com a seguinte reação:



ou o íon hidrogênio, liberado pela dissociação das moléculas de água pode reagir com o neodímio e produzir  $\text{NdH}_x$  que torna a reagir rapidamente formando a espécie  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ .

Warren et al<sup>22</sup> mostraram em comparação com os voltamogramas cíclicos do ferro e do neodímio puro, que em meio de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH}=4,0$ ) o primeiro pico de oxidação refere-se à dissolução do ferro causando um enriquecimento superficial de neodímio.

Yan et al<sup>13</sup> constataram que a maior densidade de corrente sob polarização anódica é devido à absorção intersticial de hidrogênio na superfície dos magnetos. Portanto quanto maior a densidade específica da liga, menor a absorção de hidrogênio e menor as densidades de correntes conforme mostra a Figura 4. O processo de desintegração do magneto em ambientes úmidos consiste nas seguintes etapas: a fase rica em neodímio reage anódicamente com a água formando  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  possivelmente com algum produto da corrosão do ferro, enquanto isso, a água é reduzida catódicamente sobre a matriz  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Parte do hidrogênio é absorvido pelo  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  e a fase rica em neodímio forma  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  e  $\text{NdH}_{2+x}$ . O efeito combinado da expansão da rede correspondente à fase  $\text{NdFe}_{14}\text{B-H}$ , a formação de  $\text{NdH}_{2+x}$  e a expansão de volume devido ao  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ , leva à desintegração do magneto.

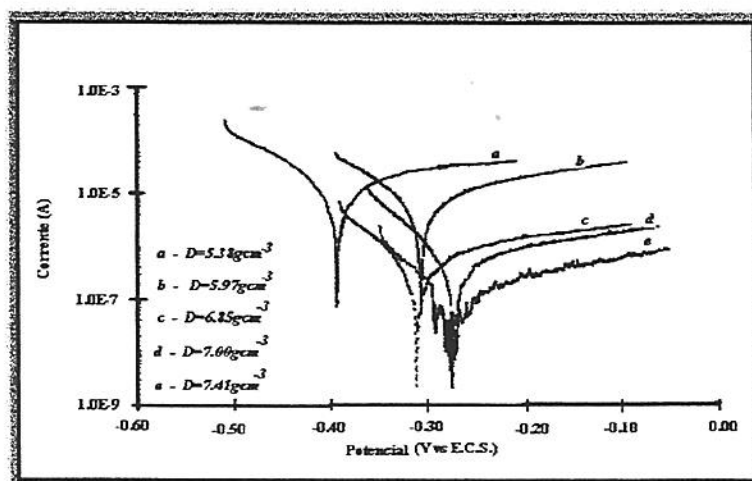


Figura 4: Curva de polarização dos magnetos sinterizados de  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  de várias densidades em água fresca simulada; potencial (E.C.S.);  $\text{pH}$  7,3; velocidade de varredura de  $0,25\text{mV/s}$ <sup>13</sup>.



Schultz et al<sup>14</sup> analisaram o comportamento corrosivo das diferentes fases constituintes dos magnetos de NdFeB: fase  $\phi$  (fase matriz tetragonal  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ), fase  $\eta$  (fase rica em boro,  $\text{Nd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ) e fase  $n$  (fase rica em Neodímio,  $\text{Nd}_4\text{Fe}$ ) e concluíram que a velocidade de corrosão das diferentes fases aumenta da seguinte maneira:

$$\text{Fase } n > \text{Fase } \eta > \text{Fase } \phi$$

Desta forma ocorrem alterações na organização da fase matriz  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  conforme ilustrado na Figura 5, o que favorece perdas nas propriedades magnéticas da liga.

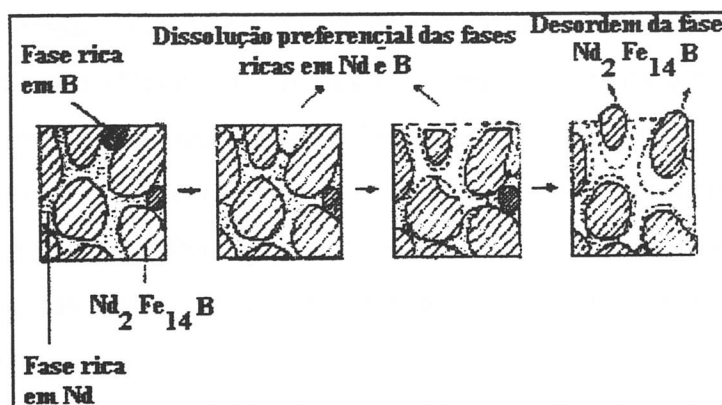


Figura 5: Esquema ilustrativo mostrando o processo de degradação por corrosão dos magnetos de NdFeB<sup>14</sup>

No que se refere a revestimentos vários tipos foram testados. Um dos primeiros revestimentos já mencionados são as resinas epóxi<sup>4</sup>. Diante do fato de que a degradação oxidativa de revestimentos poliméricos pode levar a formação de espécies-oxo como aldeídos e ácidos, cujos componentes podem reagir com as ligas de NdFeB e gerar perdas irreversíveis Dickens et al<sup>1</sup> formularam um revestimento protetor (formulação patenteada) e mostraram que a suscetibilidade dos magnetos de NdFeB ao oxigênio e espécies corrosivas como cloretos e aldeídos cessa pela aplicação deste revestimento passivante.

Man et al<sup>3</sup> testaram eletroquimicamente diversos tipos de revestimentos: anódicos (Au, Ni, Ni/Cr, TiN, Ni/TiN), catódicos (Zn, Zn/Mn) e epoxi sobre os magnetos de NdFeB em meios 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e solução ringer. Em temperatura ambiente os epoxi e outros revestimentos poliméricos são recomendados para ambientes severamente corrosivos. Em aplicações gerais, o revestimento Ni/Cr pode ser uma boa opção.

A fim de comparar com os revestimentos epóxi, Cheng et al<sup>4</sup> aplicaram revestimentos de bismaleína sobre os magnetos de NdFeB. Uma excelente resistência à corrosão foi atribuída a ótima propriedade barreira oferecida pela bismaleína.

Camadas de conversão a base de fosfato de zinco foram testadas por Bala et al<sup>8</sup> e mostraram a formação de uma fina e aderente camada de hopeíta, conferindo prolongada resistência à corrosão. Costa et al<sup>7</sup> elaboraram camadas de conversão constituídas por filmes de fosfatos formados pela imersão da liga por 24 h em  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$  0,15 mol L<sup>-1</sup>. A resistência do filme formado foi maior que 90 k $\Omega$  cm<sup>2</sup> em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 N e mostraram uma velocidade de corrosão 1000 vezes menor do que a liga sem revestimento em soluções 5mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contendo 1%NaCl. Os mesmos autores<sup>23</sup> sugeriram a partir de ensaios EIE que a liga previamente fosfatizada quando imersa em solução 0,01N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  apresenta no potencial de corrosão duas constantes de tempo para diferentes tempos de imersão. A constante de tempo nas altas frequências provavelmente está associada à natureza porosa do magneto e nas baixas frequências ao crescimento de um filme que bloqueia os processos faradaicos (Figura 6).

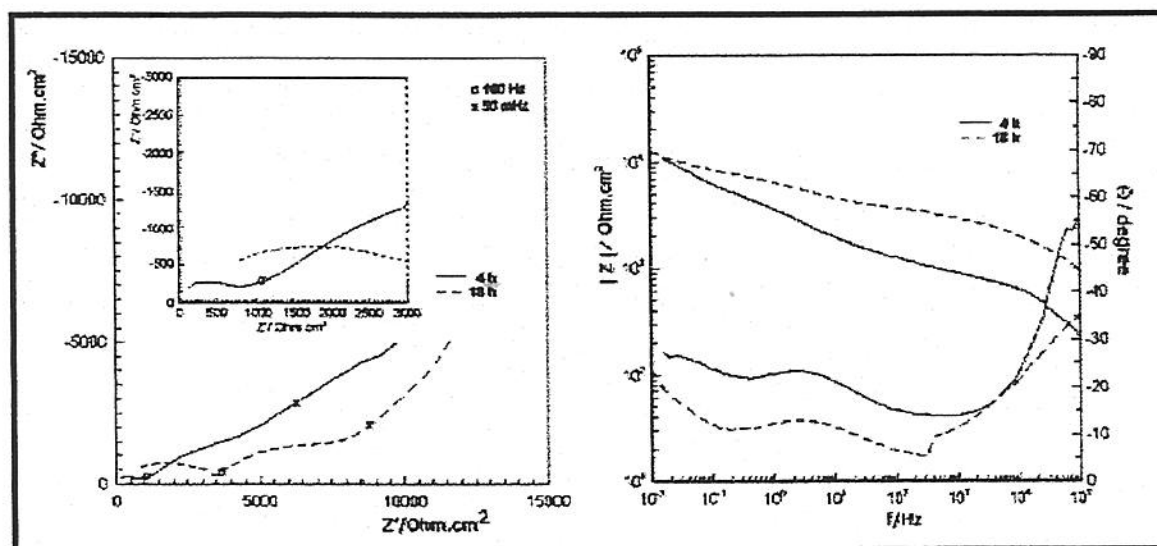
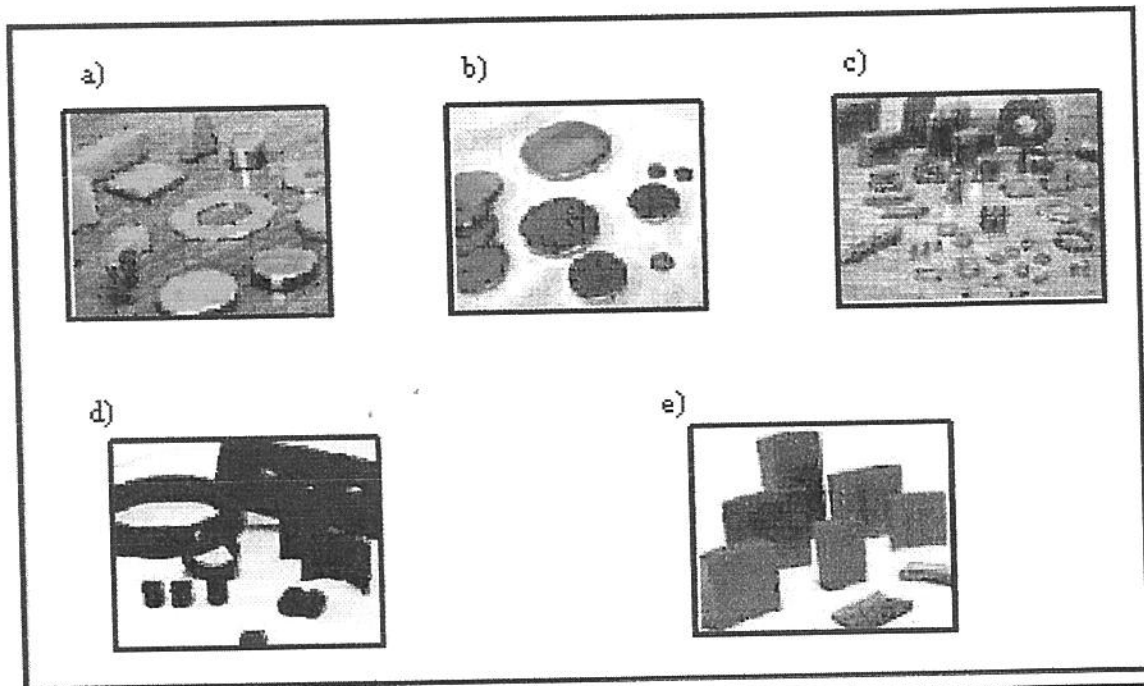


Figura 6: EIE dos magnetos de NdFeB fosfatizados em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,01 mol L<sup>-1</sup> com 4 e 18 horas de imersão<sup>23</sup>

A Figura 7 mostra alguns tipos de revestimentos aplicados as ligas de NdFeB<sup>10</sup>.



**Figura 7: Magnetos comerciais de NdFeB com diferentes tipos de revestimentos: a) zinco, b) ouro, c) níquel, d) epóxi e e) fosfatizado<sup>10</sup>.**

De acordo com Hu et al<sup>5</sup> os revestimentos com zinco pelo processo de “*low-pressure pack sublimation*” (LPPS) aumenta bastante a resistência à corrosão dos magnetos de NdFeB. Entretanto pequenas mudanças nas propriedades magnéticas foram atribuídas à redução do volume da fase matriz de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  devido à inserção de Zn.

Szymura et al<sup>24</sup> mostraram que a substituição parcial de ferro por determinadas quantidades de cromo (1 a 4%) são suficientes para garantir a máxima inibição da corrosão destes magnetos. Os mesmos autores<sup>6</sup> também mostraram que a adição de cobalto em uma concentração  $x$  % atômica ( $0 \leq x \leq 30$ ) aos magnetos também reduzem a velocidade de corrosão. Entretanto a adição de quaisquer elementos altera as propriedades magnéticas da liga.

## **2.3 – O REVESTIMENTO DE FOSFATIZAÇÃO**

### **2.3.1 – DEFINIÇÃO**

A fosfatização é um tratamento de conversão, ou seja, trata-se da conversão do metal em um fosfato insolúvel do íon metálico. O revestimento de conversão pode ser interpretado como sendo um produto formado a partir de um processo de corrosão acelerada e controlada em que os produtos são sólidos e aderentes ao metal que está corroendo. Desta forma, o fosfato insolúvel deposita-se sobre o metal modificando as suas propriedades superficiais. Entretanto, alguns autores<sup>25</sup> classificam como camadas de conversão as camadas obtidas em uma solução diluída de ácido fosfórico e as camadas obtidas a partir de banhos contendo fosfato diácido de um metal alcalino ou de amônio. Já os banhos contendo ácido fosfórico e fosfato diácido de um metal bivalente são classificados como revestimentos de pseudo-conversão.

Os revestimentos de pseudo-conversão são formados não somente pelos produtos de um processo corrosivo controlado e acelerado, mas também por produtos da precipitação de compostos presentes no meio. Na formação de um revestimento de pseudo-conversão, um processo secundário faz parte integrante do processo.

### **2.3.2 - ESTÁGIOS DE UM PROCESSO DE FOSFATIZAÇÃO**

É incontestável que, para a obtenção de qualquer camada de fosfato é necessário um substrato com a superfície perfeitamente limpa, livre de quaisquer impurezas como óxidos, óleos, graxas ou partículas sólidas. Materiais estranhos presentes na superfície do substrato podem agir como barreira e inibir a formação dos cristais de fosfato ou podem servir como locais preferenciais para nucleação e crescimento dos cristais de fosfato<sup>26</sup>. Em ambos os casos, as camadas obtidas serão não-uniformes e apresentarão mal desempenho.

Assim, submetem-se as superfícies metálicas a um pré-tratamento de limpeza antes da fosfatização. No entanto, deve-se escolher criteriosamente o tipo de pré-tratamento para uma determinada aplicação pois as características de uma camada de fosfato dependem fortemente de como a superfície do item em processo de fosfatização foi preparada.

Uma vez fosfatizada, as superfícies metálicas devem ser submetidas a um pós-tratamento. Existem várias opções de pós-tratamento e a escolha de um ou de outro vai depender fundamentalmente do uso final do produto processado.

Este item discorrerá sobre as várias alternativas existentes tanto de pré-tratamento como de pós-tratamento.

A seqüência mais completa de um tratamento de fosfatização consiste basicamente das seguintes etapas:

- alívio de tensões: consiste em um tratamento térmico destinado a aliviar as tensões de tração residuais provenientes do processo de fabricação;
- limpeza (limpeza mecânica, desengraxamento e/ou decapagem): consiste em retirar da superfície a ser fosfatizada quaisquer resíduos que possam interferir na qualidade da camada fosfatizada;
- condicionamento ou refinamento de grão: consiste em um tratamento para promover refinamento de grão;
- fosfatização: consiste no estágio de formação da camada fosfatizada. Não existem parâmetros fixos para este estágio, visto que se tem disponível no mercado uma quantidade muito grande de formulações, cada qual com as suas condições de operação específicas. Como regra geral, deve-se seguir rigorosamente todas as instruções do fornecedor do banho, atentando-se aos valores de temperatura do banho, tempo de fosfatização e a composição;
- pós-tratamento de selagem ou passivação: consiste na imersão da peça fosfatizada em solução aquosa de algum composto inorgânico, dentre os quais se citam: compostos de cromo hexa ou trivalente, silicatos, fosfatos, boratos, nitritos, molibdatos, cloreto estânico. Aplica-se quando a camada fosfatizada destina-se a oferecer resistência à corrosão, portanto quando a mesma for utilizada com óleos, graxas, ceras, tintas e vernizes;
- pós-tratamento para conformação: consiste na aplicação de algum produto para auxiliar nas operações de conformação, tais como sabão e bórax;
- lavagem com água deionizada: usado para a retirada de qualquer resíduo de produto químico que possa interferir no desempenho de tintas aplicadas sobre camadas fosfatizadas;

- secagem: consiste em secar a peça fosfatizada em estufa ou ventilação forçada;
- desidrogenação: consiste em tratamento térmico para eliminação do hidrogênio absorvido durante o processo de fosfatização;
- tratamento suplementar: consiste na aplicação de algum produto para conferir uma propriedade específica, tais como: resistência à corrosão, lubrificação, selagem. Nesta categoria estão incluídos: óleos, graxas, ceras, tintas e vernizes.

Os estágios anteriores à fosfatização, propriamente dita, têm por objetivo limpar a superfície do substrato sobre o qual será aplicada camada fosfatizada.

Os estágios posteriores à fosfatização têm por objetivo conferir alguma propriedade adicional às camadas fosfatizadas.

Entre os diferentes estágios, é feita uma lavagem com água com o objetivo de retirar da superfície do metal resíduos da solução anterior e evitar a contaminação da solução subsequente. As lavagens devem ser feitas com cuidados intensificados se no item, em processo de fosfatização, existirem frestas pois estas são locais de difícil limpeza.

É importante ressaltar que a passagem de um estágio para outro deve ser feita rapidamente, de modo a evitar a secagem da superfície dos itens em processo de fosfatização<sup>27</sup>. Se isto ocorrer, resíduos de um determinado estágio podem ficar incrustados e não serem removidos em lavagens posteriores. Caso ocorra algum tipo de problema, por exemplo, queda de energia, recomenda-se o retorno ao estágio inicial do processo. Isto é especialmente importante para os processos de fosfatização destinados à obtenção de camadas fosfatizadas para serem usadas como base de pintura.

Cuidados devem ser tomados no sentido de evitar a contaminação da superfície dos itens em processo de fosfatização, por exemplo, deve-se evitar:

- manusear os itens, entre os diferentes estágios, sem proteção com luvas;
- contaminar a superfície com respingos de qualquer substância química;
- a deposição de material particulado de qualquer natureza.

Camadas fosfatizadas não devem permanecer sem o tratamento suplementar, pois não possuem suficiente resistência à corrosão. Camadas finas, inferiores a  $5 \text{ g/m}^2$ , podem permanecer sem tratamento suplementar somente até 24 h em ambientes secos. Camadas

mais espessas podem suportar até 7 dias também em ambiente seco. Se armazenadas em ambientes úmidos, é inevitável o aparecimento de pontos de corrosão.

Além disso, deve-se evitar molhar as superfícies dos itens já fosfatizadas e secas prontas para receber o tratamento suplementar. Isto porque a presença de água na superfície da camada fosfatizada sem tratamento suplementar determinará a corrosão imediata do substrato de metálico através dos poros da camada fosfatizada. Neste sentido, é importante salientar que o tempo decorrido entre a secagem final (após fosfatização) e a aplicação do tratamento suplementar deve ser o menor possível. No caso de aplicação de tintas ou vernizes, às vezes pode ser necessário um intervalo de tempo maior. Caso isto seja necessário, o local de armazenamento deve ser limpo e seco. O tratamento de passivação, nestes casos, pode evitar a corrosão prematura, porém a condição de armazenamento e a redução do tempo de espera devem ser priorizados. Em último caso, pode-se utilizar um protetor temporário compatível com a tinta ou verniz a ser utilizado<sup>27</sup>.

Dependendo do tipo e do estado da superfície do metal a ser fosfatizado, nos estágios que antecedem a fosfatização, pode-se:

- utilizar soluções de diferentes formulações e agressividade;
- omitir algum estágio, como por exemplo a decapagem quando se quer tratar substratos que não apresentam nenhum tipo de oxidação;
- combinar estágios, como a limpeza com ativação ou limpeza com a fosfatização (somente nos casos de banhos a base de fosfato de metais alcalinos ou de amônio);
- omitir o condicionamento, quando por exemplo, o desengraxamento e a decapagem são feitos com soluções pouco agressivas.

Dependendo da finalidade da camada fosfatizada (pintura, proteção contra corrosão, conformação mecânica ou resistência à abrasão) os estágios posteriores à fosfatização podem sofrer variações. Por exemplo, pode-se dispensar a passivação nos casos em que o produto fosfatizado se destina à resistência à abrasão ou à conformação. Em outras situações pode-se dispensar a secagem, como no caso do produto utilizado no tratamento suplementar ser solúvel em água.

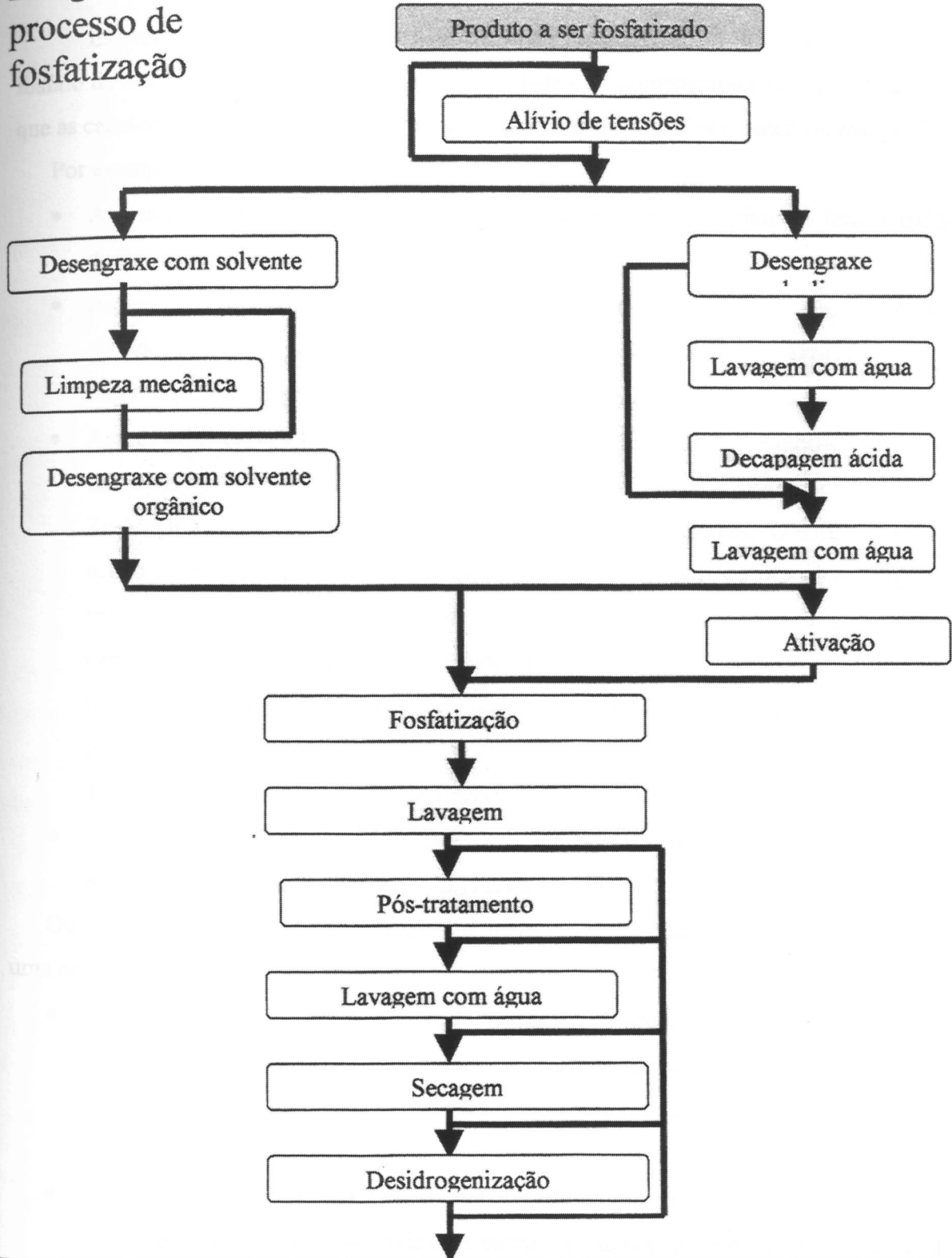
Deve-se citar ainda que existem processos com número muito reduzido de estágios. Os banhos a base de fosfato de metais alcalinos podem operar com 3 a 6 estágios. Já os banhos a base de fosfato de zinco podem operar com até 12 estágios.

Existem também os processos de fosfatização orgânica que são aplicados em um único estágio: a própria solução de fosfatização limpa, fosfatiza e sela<sup>28</sup>.

O quadro a seguir apresenta de forma esquemática as possíveis etapas de diferentes tipos de fosfatização.



# Estágios de processo de fosfatização



Produto acabado pode receber o tratamento suplementar desejado (óleos, graxas, óleos desaguantes, tintas, vernizes, lubrificante e outros)<sup>27</sup>.

### 2. 3.3 - TIPOS DE FOSFATIZAÇÃO

Existem basicamente três tipos de camadas fosfatizadas<sup>29-33</sup> fosfato de ferro (II), fosfato de zinco e fosfato de manganês. Na realidade esta nomenclatura não é correta visto que as camadas não são formadas exclusivamente por fosfato de ferro, zinco ou manganês.

Por exemplo:

- As camadas de fosfato de ferro podem ser constituídas por fosfato de ferro e óxido de ferro;
- As camadas de fosfato de zinco obtidas a partir de banhos só a base de fosfato diácido de zinco contêm fosfato de zinco (a hopeíta,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ) e fosfato duplo de zinco e ferro (a fosfolita,  $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ );
- As camadas de fosfato de zinco podem ser modificadas adicionando-se ao banho sais de níquel e manganês. Nestes casos, têm-se na camada fosfatos duplos do tipo  $Zn_2Me(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , onde Me representa níquel ou manganês. O zinco continua sendo o principal constituinte da camada. A adição de sais de níquel e manganês promove um refinamento de grão e um aumento da resistência à corrosão da camada fosfatizada. Este tipo de camada também é denominado de fosfato de zinco tricátion. No caso da fosfatização de aço zincado, a presença de níquel e manganês promove a modificação do fosfato de zinco formado (hopeíta modificada) tornando-a equivalente ao fosfato duplo de zinco e de ferro ( fosfolita)<sup>34</sup>;
- As camadas de fosfato de manganês são constituídas de fosfato duplo de ferro e manganês (a hureaulita,  $(Mn, Fe)_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ ).

Outras nomenclaturas são encontradas na literatura em língua inglesa, cada qual tendo uma razão específica, a saber<sup>28,35</sup> :

- *heavy phosphate*: refere-se a camadas fosfatizadas grossas as quais são destinadas principalmente a proteção contra corrosão e a resistência ao atrito ou a abrasão e, em geral, são usadas com óleos ou graxas. Este termo pode ser traduzido por fosfato pesado;
- *iron phosphate, alkali metal phosphate* ou *lightweight iron* ou *non coating*: referem-se a camadas fosfatizadas obtidas a partir de banhos de metais alcalinos ou de

amônio e que são constituídas basicamente de óxido de ferro e fosfato de ferro. O termo *lightweight iron* tem sua origem no fato de que a partir dos banhos de metais alcalinos ou de amônio só são obtidas camadas finas e o termo *non coating* tem sua origem no fato de que o íon de metais alcalinos ou os íons de amônio não participam na formação da camada. Em geral, a tradução é fosfato de ferro, porém no caso em que seja necessário evitar qualquer tipo de equívoco, a tradução melhor seria “fosfato de ferro obtido a partir de banhos de metais alcalinos ou de íon amônio”;

- *true iron phosphate*: refere-se a camadas fosfatizadas obtidas a partir de banhos contendo fosfato diácido ferroso e ácido fosfórico, banhos estes semelhantes aos primeiros banhos de Coslett. A tradução também, neste caso, seria fosfato de ferro. Pela mesma razão citada anteriormente, em caso de dúvida, pode-se mencionar o tipo de banho e traduzir como “fosfato de ferro obtido a partir de banhos contendo fosfato ferroso”.

As camadas à base de fosfato de ferro foram as primeiras a serem utilizadas comercialmente. Inicialmente, as camadas de fosfato de ferro eram obtidas a partir de banhos contendo ácido fosfórico e fosfato diácido ferroso, sem aceleradores. Estes banhos operavam a uma temperatura próxima à temperatura de ebulição e produziam camadas cristalinas de granulação grosseira e de coloração cinza escura<sup>26</sup>. Conforme já mencionado, este tipo de fosfato é conhecido como true iron phosphate. As camadas obtidas a partir de banhos contendo ácido fosfórico e fosfato diácido ferroso são cristalinas, constituídas principalmente de  $\text{Fe}_3\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Fe hereaulita), e são relativamente espessas ( $> 5\text{g/m}^2$ ). Estas camadas são utilizadas, quase que exclusivamente, com aplicação de óleo ou graxa e destinam-se à proteção contra a corrosão. Antes da aplicação de óleo ou graxa, as camadas fosfatizadas são submetidas a uma lavagem com uma solução diluída de ácido crômico para melhorar a resistência à corrosão.

Atualmente, os banhos mais utilizados são os que contêm fosfatos de metais alcalinos ou de amônio (tais como, o fosfato diácido de sódio ou fosfato diácido de amônio) e aceleradores. Operam a um pH entre 4 e 5,5 e o controle do processo é relativamente fácil<sup>36</sup>. Intervalos de pH diferentes são citados por outros autores, como por exemplo 3,5 a 6<sup>37</sup>. Devido aos valores de pH relativamente altos, estes banhos não toleram arraste de

soluções alcalinas, porque pequenas quantidades de álcalis causam um aumento significativo do pH. Conforme também já mencionado, este tipo de fosfato é conhecido como iron phosphate, alkali metal phosphate, lightweight iron phosphate ou non coating phosphate. A aplicação pode ser por imersão ou por aspersão. Quando os banhos são devidamente formulados, com incorporação de detergentes, pode-se fazer a fosfatização sem que o substrato seja submetido a um pré-tratamento de limpeza, pois isto é feito diretamente durante o contato com o banho.

A camada fosfatizada obtida a partir de banhos contendo fosfato diácido de metais alcalinos ou de amônio é amorfa. Segundo Bloor (1970)<sup>38</sup>, a camada fosfatizada apresenta cristais com granulação tão fina que são geralmente denominadas de amorfas.

É constituída de uma mistura de fosfato de ferro, a vivianita de fórmula molecular  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , e cerca de 70% a 80% de óxido de ferro, a magnetita de fórmula molecular  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>28</sup>, portanto não é uma camada formada unicamente de fosfatos. Apesar disso diz-se, erroneamente conforme já citado, que a camada é constituída de fosfato de ferro. Este tipo de camada é normalmente submetida, após a fosfatização, a uma imersão em solução diluída de ácido crômico, fato que melhora as suas características anticorrosivas.

As camadas à base de fosfato de ferro obtidas a partir de metais alcalinos ou de amônio são geralmente finas (em geral inferior a  $1 \text{ g/m}^2$ ). Estas camadas constituem-se em excelentes bases para pintura, no entanto só são adequadas em ambientes de agressividade moderada, não devendo ser utilizadas em ambientes muito úmidos ou em condições de imersão contínua, pois, nestas condições, os óxidos presentes na camada transformam-se em outros óxidos não-protetores<sup>28</sup>. Estas camadas também são utilizadas para melhorar a aderência entre o aço e outros materiais não-metálicos, como a madeira<sup>26</sup>.

Este tipo de camada apresenta algumas vantagens: custo mais baixo, facilidade de controle do banho e, no caso de utilizar detergentes em sua composição, dispensam duas etapas de pré-tratamento (desengraxamento e lavagem).

As camadas a base de fosfato de zinco são obtidas a partir de banhos contendo ácido fosfórico e fosfato diácido de zinco, além de aceleradores e outros constituintes do banho eventualmente adicionados, por exemplo, para controlar o crescimento dos cristais e

aumentar ou diminuir a espessura da camada. Podem ser aplicadas por imersão ou por aspersão.

Estas camadas apresentam um custo mais elevado do que o custo das camadas a base de fosfato de ferro mas, apesar disto, são as mais utilizadas na prática, sendo o tipo exigido pela maioria das aplicações da indústria automobilística, pois atendem às especificações mais rigorosas deste setor<sup>39</sup>.

As camadas deste tipo, obtidas a partir da grande maioria dos banhos utilizados na prática, são cristalinas e de coloração acinzentada (podendo variar desde cinza claro até cinza escuro<sup>26</sup>. São formadas por fosfato tetra hidratado de zinco, a hopeíta ( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ), e fosfato duplo de ferro e de zinco tetra hidratado, a fosfofilita ( $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ). A composição do banho e as condições de operação determinam a quantidade relativa de um ou outro composto<sup>30</sup>. A parte da camada mais próxima do substrato é rica em ferro e a mais externa é rica em zinco. A microestrutura da camada depende, além da composição do banho e das condições de operação, do tipo de desengraxante alcalino utilizado no pré-tratamento<sup>31</sup>.

As camadas à base de zinco constituem excelente base para a pintura, sendo preferidas aos fosfatos a base de ferro em ambientes mais agressivos. Constitue ainda em acabamento adequado para as operações de conformação e quando oleadas, protegem adequadamente o substrato de aço. Camadas a base de fosfato de zinco e cálcio, ou mesmo as próprias camadas de fosfato de zinco, podem ser utilizadas na resistência à abrasão em condições menos severas, em substituição às camadas de fosfato de manganês<sup>26,27</sup>. Uma das desvantagens destas camadas é a sua baixa resistência à alta temperatura: as camadas cristalinas a base de fosfato de zinco perdem as águas de hidratação quando aquecidas à temperaturas relativamente baixas. Camadas ditas “amorfos” de fosfato de zinco já são mais resistentes a altas temperaturas<sup>28</sup>.

A espessura da camada pode variar de 1 g/m<sup>2</sup> a 43 g/m<sup>2</sup> <sup>26,31</sup>. Camadas mais finas (até 10 g/m<sup>2</sup>) são geralmente obtidas com banhos acelerados com nitrito e aplicados por aspersão ou imersão, sendo utilizadas como base para pintura. As camadas mais espessas (> 5 g/m<sup>2</sup>) são, em geral, aplicadas por imersão e são destinadas para a conformação ou oleamento.

### **2.3.4 - PRINCIPAIS CONSTITUÍNTES DE UM BANHO DE FOSFATIZAÇÃO**

Os fosfatos diácidos (ou primários) metálicos formadores da camada de fosfatização mais utilizados nos banhos de fosfatização são: fosfato diácido de zinco,  $Zn(H_2PO_4)_2$ , fosfato diácido de cálcio,  $Ca(H_2PO_4)_2$ , fosfato diácido de manganês,  $Mn(H_2PO_4)_2$ , fosfato diácido de ferro (II),  $Fe(H_2PO_4)_2$ , fosfato diácido de sódio,  $NaH_2PO_4$  e fosfato diácido de amônio,  $NH_4H_2PO_4$ . Estes fosfatos transformam-se ou determinam a formação (no caso de fosfato de metais alcalinos ou de amônio) de fosfatos duplos e/ou fosfatos monoácidos e/ou fosfatos neutros metálicos os quais se depositam sobre o metal formando as camadas fosfatizadas.

Os aceleradores são os constituintes, que adicionados ao banho, reduzem significativamente o tempo e a temperatura (20°C a 25°C) de fosfatização. Entre os aceleradores mais utilizados destacam-se os seguintes<sup>39</sup>: nitrato de sódio (com ou sem nitrito de sódio); clorato de sódio; água oxigenada e sais metálicos (cobre, níquel).

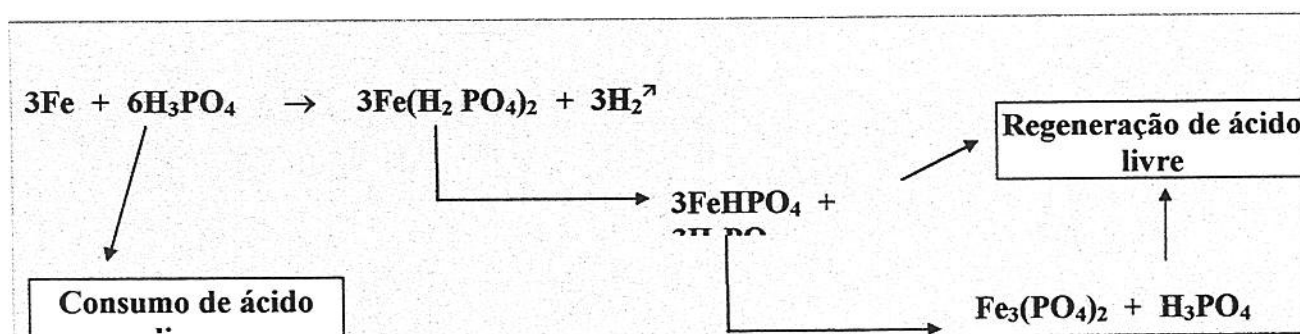
Os aceleradores do tipo oxidantes quando adicionados aos banhos de fosfatização a base de fosfatos diácidos metálicos interferem na cinética das reações responsáveis pela formação da camada fosfatizada aumentando sua velocidade. Os aceleradores despolarizam a reação catódica do hidrogênio ( $H^+ + e \rightarrow H$ ) e inibem a reação de formação de gás hidrogênio ( $H + H \rightarrow H_2$ )<sup>40</sup>. Esta inibição ocorre devido ao fato dos aceleradores reagirem com o hidrogênio nascente e impedirem a formação do gás hidrogênio. Assim, na presença de aceleradores, a superfície fica desbloqueada e como consequência tem-se um aumento da velocidade de formação da camada fosfatizada. Além disso, a incorporação de hidrogênio pelo substrato decresce devido à diminuição do tempo de permanência do hidrogênio nascente na superfície metálica.

Além dos constituintes fundamentais, os banhos de fosfatização podem ter outros aditivos, tais como compostos de cálcio, ácidos orgânicos, boratos, fluoretos, etc. Estes aditivos permitem diminuir a temperatura de operação, podendo alterar a estrutura do depósito e/ou aumentar o efeito dos aceleradores. Existem ainda muitas substâncias destinadas a refinar a estrutura cristalina da camada de fosfato, denominadas de refinadores de camada<sup>41</sup>.

A composição e a concentração dos constituintes dos banhos de fosfatização determinam a estrutura, a cristalização e a espessura das camadas fosfatizadas.

### 2.3.5 - EFEITO DO pH

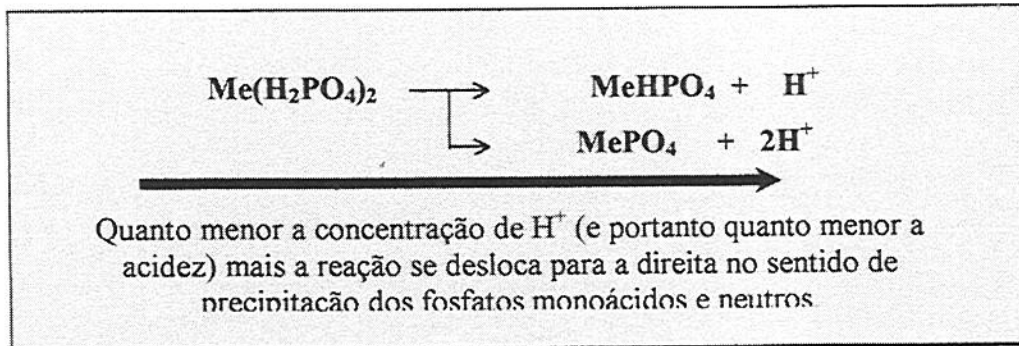
É importante ressaltar que, quando uma solução fosfatizante é bem formulada, a formação de fosfatos insolúveis ocorre somente na interface metal/banho, e à medida que o fosfato diácido transforma-se em fosfato monoácido ou neutro, ocorre a liberação de ácido fosfórico livre, de modo que no banho, como um todo, não ocorrem variações consideráveis da concentração de ácido livre. Desta forma, não há variações significativas do pH o que garante a não precipitação de fosfatos insolúveis no seio do banho<sup>42</sup>. O processo mais simples de fosfatização consiste em uma solução de ácido fosfórico utilizado para fosfatizar metais ferrosos, o qual pode ser esquematizado da seguinte maneira:



O ácido fosfórico livre está diretamente relacionado com a quantidade de cátions hidrogênio presentes na solução, e portanto é função direta do pH do banho. Entende-se por ácido fosfórico livre todo ácido não combinado, ou seja, o produto da dissociação correspondente ao  $\text{pK}_1$  do primeiro hidrogênio do ácido fosfórico.

O ácido fosfórico livre tem a função de manter em solução o fosfato diácido. Na ausência do ácido livre, variações na composição e/ou condições de operação causam a transformação do fosfato diácido em monoácido ou neutro, que ocorre não só na superfície metálica, mas de forma generalizada com precipitação maciça de fosfatos insolúveis em todo banho. Na presença de ácido livre, tais variações não são suficientes para deslocar a reação de formação de fosfatos diácidos em fosfatos monoácidos e fosfatos neutros.

Conforme mostrado no quadro abaixo:



Dados na literatura <sup>34,39</sup> mostram os problemas que podem surgir quando o pH de um banho de fosfatização não é devidamente ajustado.

- se o teor de ácido livre for **muito baixo**, conforme já mencionado, os fosfatos insolúveis formar-se-ão de maneira generalizada quando ocorrer qualquer variação nas condições operacionais. Neste caso, a camada fosfatizada poderá até não se formar;
- se o teor de ácido for **baixo**, nos banhos com fosfato diácido de zinco, o ataque do metal será pequeno o que significa que na interface metal/banho ter-se-á baixa concentração de íons de ferro. Nesta caso, haverá a formação da camada fosfatizada, porém será de qualidade inadequada (formar-se-á predominantemente a hopeíta que não é considerada uma camada fosfatizada de boa qualidade);
- se o teor de ácido for **alto**, poderá haver penetração de uma quantidade muito grande de hidrogênio no interior do metal que está sendo fosfatizada podendo determinar a sua danificação por hidrogênio. Neste caso, mesmo que se faça um tratamento térmico de desidrogenação, não é possível diminuir o teor de hidrogênio incorporado a níveis satisfatórios;
- se o teor de ácido for **muito alto**, o banho funcionará como um decapante e dissolverá uma grande quantidade de ferro sem atingir as condições necessárias para a precipitação dos fosfatos insolúveis, mesmo na interface metal/banho. Nestas condições a camada fosfatizada não se formará.

O pH ideal depende do tipo do banho, neste sentido sabe-se que:



- os banhos a base de fosfato de ferro, obtidos a partir de banhos contendo fosfato de metais alcalinos ou de amônio, em geral, operam entre 3,0 e 5,5. Para banhos destinados à fosfatização por aspersão a faixa de pH é mantida entre 4,0 e 4,3 <sup>39</sup>;
- os banhos a base de fosfato de zinco, em geral, operam com valores de pH entre 1,8 a 3,2, sendo os valores mais baixos (1,8 a 2,5) adotados para banhos aplicados por imersão e valores mais altos (2,5 a 3,2) para aplicação por aspersão <sup>42</sup>;
- os banhos a base de fosfato de manganês operam a valores de pH da mesma ordem de grandeza dos banhos a base de fosfato de zinco por imersão <sup>26</sup>.

### 3. - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 - MATERIAIS

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos. Como eletrodo de trabalho foi usada a liga NdFeB, cuja composição química dos magnetos é mostrada na Tabela 2. Esta liga é um magneto comercial produzido por metalurgia do pó da marca CRUCIBLE Co. (Crumax)

**Tabela 2. Composição química da liga NdFeB (% ponderal)**

Fe	Nd	B	Dy	Al	Co	Si	Cu	Nb
67,9	12,3	5,8	0,8	8,1	1,4	3,1	0,2	0,4

A densidade hidrostática dos magnetos utilizados no estudo é de  $7,58 \text{ g.cm}^{-3}$ , entretanto a densidade teórica é de  $7,60 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Eletrodos rotatórios de disco foram confeccionados com a liga NdFeB com área superficial aparente de  $1,13 \text{ cm}^2$  embutidos em Teflon, os quais foram lixados com lixas de granulometria de # 200 a 2000, seguido por desengraxe com álcool e lavados com água destilada. Após foram secos sob ar quente e submetidos a diferentes processos de fosfatização. Como contra-eletrodo utilizou-se uma tela de platina e como referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Os potenciais no texto são relativos ao ECS ( $= -0,24 \text{ V vs ENH}$ ).

As soluções eletrolíticas empregadas foram  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  e  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$  em diferentes concentrações ( $0,01$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) preparadas com reagentes p.a de procedência Merck. Os experimentos foram realizados em soluções aeradas e à temperatura ambiente (cerca de  $25^\circ\text{C}$ ).

### **3. 2 - PROCESSOS DE FOSFATIZAÇÃO**

Foram avaliados três diferentes processos de fosfatização:

FOSFATIZAÇÃO TIPO 1<sup>7</sup>: à frio (temperatura ambiente), pela imersão por 24 horas em uma solução de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$   $0,15 \text{ Mol L}^{-1}$  acidificada com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  até o pH 3-3,5;

FOSFATIZAÇÃO TIPO 2<sup>43</sup>: à quente ( $85^\circ\text{C}$ ) pela imersão por 10 minutos em uma mistura  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,36 \text{ mol L}^{-1}$  ( $35 \text{ g L}^{-1}$ ),  $\text{HNO}_3$   $0,63 \text{ mol L}^{-1}$  ( $40 \text{ g L}^{-1}$ ),  $\text{ZnO}$   $0,28 \text{ mol L}^{-1}$  ( $23 \text{ g L}^{-1}$ ) e  $\text{NiSO}_4$   $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ );

FOSFATIZAÇÃO TIPO 3<sup>8</sup>: à quente ( $45^\circ\text{C}$ ) pela imersão por 30 minutos em uma solução  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $1,5 \text{ Mol L}^{-1}$ ,  $\text{ZnO}$   $0,75 \text{ Mol L}^{-1}$ ,  $\text{NaNO}_3$   $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$  e  $\text{NH}_4\text{F}$   $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$ .

Após o tratamento todas as amostras foram lavadas com água bidestilada, secas por 3 h em estufa ( $60-65^\circ\text{C}$ ) e colocadas à temperatura ambiente em dessecador. Todos os reagentes são p.a. de procedência Merck

### **3. 3 – FOSFATIZAÇÃO COM INCORPORAÇÃO DE TUNGSTATO**

A incorporação de tungstato sobre o magneto previamente fosfatizado foi realizada de duas formas:

- Imersão do magneto de NdFeB em uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  no potencial de circuito aberto durante 72 horas a temperatura ambiente. Após as amostras foram lavadas com água destilada e secas sob ar quente.
- Imersão do magneto de NdFeB em uma solução  $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  durante 1 hora sob aplicação de potencial de 0,2 Volts à temperatura ambiente. Após, as amostras foram lavadas com água destilada e secas sob ar quente.

### **3. 4 – FOSFATIZAÇÃO COM INCORPORAÇÃO DE CÉRIO**

A incorporação de cério sobre o magneto previamente fosfatizado<sup>44</sup> foi realizada seguindo dois procedimentos distintos, sendo o revestimento denominado de acordo com a nomenclatura estabelecida abaixo:

❖ Processos de Única Imersão :

Constituído por uma única etapa de imersão das amostras em solução contendo  $\text{Ce}(\text{NO})_3$  3 g L<sup>-1</sup>;  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,3 g L<sup>-1</sup>;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,02 g L<sup>-1</sup> de (pH 4,0) durante 120 minutos na temperatura entre 25-30°C sob leve agitação, conforme proposto na literatura<sup>46</sup>.

❖ Processo de Dupla Imersão:

Após a realização do processo de única imersão a liga foi lavada com água bidestilada e seca sob ar quente, sendo submetida a seguir a uma segunda imersão em solução contendo  $\text{Ce}(\text{NO})_3$  5 g L<sup>-1</sup>;  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,4 g L<sup>-1</sup>;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,02g L<sup>-1</sup> (pH 5,0) durante 100 minutos na temperatura entre 25-30°C sob leve agitação.

Ao término do processo todas as amostras foram lavadas com água destilada e secas sob ar quente.

### **3. 5 –ENSAIOS ELETROQUÍMICOS**

Os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e voltametria cíclica (VC) foram obtidos em aparelho PG-STAT30 da Autolab. As medidas de EIE foram realizadas no potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) em uma faixa de frequência de 10 kHz -10 mHz, com uma amplitude de voltagem senoidal de 10 mV. As medidas de VC foram realizadas de -1,0 à +1,2 Volts com velocidade de varredura de 20mV/s.

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento JSM-5800 da marca Jeol.

## **3.6 – TÉCNICAS UTILIZADAS**

### **3.6.1 – POTENCIAL DE CORROSÃO**

O conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações importantes tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão como nas investigações de processos corrosivos.

Uma das mais antigas aplicações da medida do potencial de corrosão é na avaliação da eficiência da proteção catódica de estruturas enterradas, principalmente nos oleodutos. Uma outra aplicação possível, e que utilizamos neste trabalho, é na avaliação da eficiência de inibidores de corrosão e em revestimentos protetores.

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. De fato, como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida também é designada como medida de potencial de circuito aberto. O metal, cujo potencial vai ser medido, é designado por eletrodo de trabalho. As extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência são conectadas diretamente aos terminais de um multímetro de alta impedância, e com isso se torna possível medir diretamente o potencial de corrosão.

### **3.6.2 - VOLTAMETRIA CICLICA**

A voltametria cíclica é uma técnica em que uma variação do potencial linear triangular é aplicada ao eletrodo de trabalho e a corrente resultante é registrada ao longo da varredura de potencial direta e reversa.

Este procedimento resulta em reações de oxidação ou de redução das espécies eletroativas em solução, na adsorção de espécies sobre o eletrodo de trabalho de acordo com o potencial aplicado e também no aparecimento de corrente capacitiva devido ao carregamento da dupla camada elétrica<sup>45</sup>.

Quando o eletrodo de trabalho é inerte a técnica de voltametria cíclica é bastante útil na identificação de espécies presentes em solução e no estudo de mecanismos de reação.

Quando o eletrodo de trabalho é ativo através do uso da voltametria cíclica pode-se obter informações sobre processos que ocorrem na superfície do eletrodo, como por exemplo, rompimento e/ou formação de filme e processos de adsorção, dessorção ou dissolução<sup>46</sup>.

### **3.6.3 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA**

O método de impedância eletroquímica apresenta muitas vantagens em relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes<sup>45</sup>:

- Utilização de sinais de pequena amplitude que não perturbam as propriedades do eletrodo.
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica envolve a aplicação de uma pequena perturbação de potencial e/ou de corrente a um sistema eletroquímico.

A resposta à perturbação aplicada, que é geralmente senoidal, pode diferir em fase e amplitude do sinal aplicado. Assim, se uma onda senoidal de potencial dada por

$$E = A \sin \omega t$$

é sobreposta à polarização de um sistema em um ponto dado pelas coordenadas (E,I), a corrente resultante também terá uma forma senoidal com valor dado por

$$I = A (\sin \omega t + \phi),$$

onde A é a amplitude da onda,  $\omega$  a frequência angular e  $\phi$  é o ângulo de diferença de fase entre as ondas de potencial e de corrente. A relação entre o potencial aplicado e a corrente resultante é denominada impedância, senoidal definida por  $Z = E/I$ <sup>45</sup>.

Medidas de impedância que apresentem diferenças de fase e amplitude entre o sinal aplicado e o sinal de resposta permitem a análise de processos na superfície do eletrodo

relacionados a fenômenos de difusão, cinética da dupla camada, reações homogêneas acopladas, etc.

A comparação entre diagramas de impedância experimentais com circuitos elétricos equivalentes constituídos de diversas combinações entre resistências, capacitâncias e indutâncias tem sido amplamente utilizada na interpretação dos fenômenos que ocorrem na interface eletrodo-solução.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - LIGA SEM REVESTIMENTO

#### 4.1.1 - SINERGISMO TUNGSTATO E BENZOATO

##### a) Medidas de Potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ )

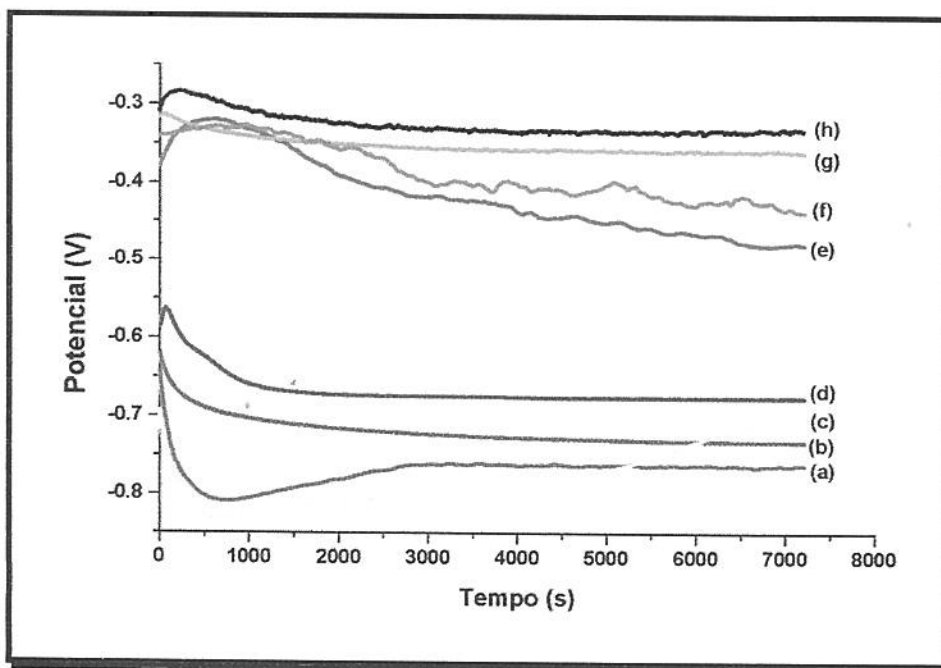
A variação do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão para a liga imersa em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$ , na Figura 8 mostra que, em presença de sulfato, independentemente da rotação do eletrodo, a liga apresenta  $E_{\text{corr}}$  correspondente à região ativa indicando a dissolução do ferro ( curvas a, b ). A adição de  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ao eletrólito provoca pouca alteração no valor do  $E_{\text{corr}}$  independentemente das condições de transporte de massa, permanecendo o metal na região ativa (curvas c, d ). A adição de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$  eleva o  $E_{\text{corr}}$  para valores mais positivos nos primeiros 1000 s, deslocando para a região ativa do metal com o aumento do tempo de imersão ( curvas e, f).

Entretanto a adição conjunta de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  e de  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$  na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ao meio eleva o  $E_{\text{corr}}$  da liga estabilizando-o em valores correspondentes a transição ativo-passivo do ferro ( curvas g, h ).

Observou-se que o efeito da rotação do eletrodo desloca o potencial para valores mais positivos, indicando que o aumento do fluxo de oxigênio do seio da solução para a superfície do eletrodo favorece a estabilização de um filme na superfície da liga.

Com o objetivo de verificar este efeito, testes semelhantes foram realizados com borbulhamento de gás oxigênio na célula eletroquímica durante 20 minutos. Os resultados obtidos mostraram que o potencial de circuito aberto se estabiliza em valores mais positivos, cerca de  $-0,270 \text{ V}$ , a partir de 15 minutos de imersão em soluções contendo o ânion  $\text{WO}_4^{-2}$ . Tais dados concordam com a literatura em que o aumento do fluxo de oxigênio na superfície do metal melhora o efeito reparador de inibidores anódicos como o ânion tungstato<sup>47, 48</sup>.





**Figura 8:** Potencial de corrosão da liga NdFeB sem revestimento em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $w=1000\text{rpm}$  (a) e  $w=0 \text{ rpm}$  (b); em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $w=1000\text{rpm}$  (c) e  $w=0 \text{ rpm}$  (d); em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $w=1000 \text{ rpm}$  (e) e  $w=0 \text{ rpm}$  (f) e em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $w=1000\text{rpm}$  (g) e  $w=0 \text{ rpm}$  (h).

Com o objetivo de minimizar as concentrações dos ânions tungstato e benzoato foram preparados dois eletrólitos (A) e (B). O eletrólito (A) consiste de uma mistura contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . O eletrólito (B) consiste de uma mistura contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Observou-se que a liga imersa na solução (A) estabilizou o potencial de circuito aberto em  $-0,390 \text{ V}$  após 60 minutos enquanto que na solução (B) o potencial decresceu até  $-0,570 \text{ V}$ , concluindo-se que o aumento da concentração de tungstato desloca o potencial para a região de transição ativa-passiva.

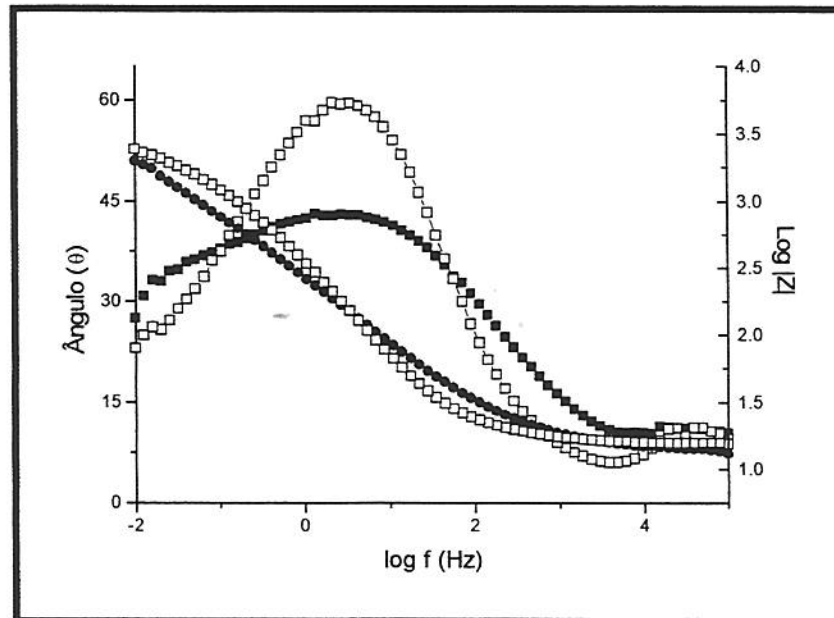
A fim de diminuir ainda mais a concentração de inibidor adicionado ao meio foram feitos ensaios em duas novas soluções (C) contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e (D) contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . Em ambas as soluções o potencial deslocou-se até  $-0,580 \text{ V}$  após

60 minutos de imersão, região onde a corrosão se apresenta sob a forma de pites na liga, conforme observação visual.

### **b) Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

Ensaio de EIE foram realizados com a liga no potencial de circuito aberto após 1 hora de imersão em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ou contendo  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . O efeito predominante do ânion tungstato em relação ao ânion benzoato na resistência à corrosão dos magnetos de NdFeB pode ser observado no diagrama de Bode da Figura 9. O aumento do ângulo de fase ( $-40^\circ$  para  $-60^\circ$ ) e da  $Z_{T \rightarrow 0}$  ( $490$  para  $725 \Omega\text{cm}^2$ ) em presença do ânion  $\text{WO}_4^{-2}$  em relação a presença do ânion  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$  mostra a capacidade superior do ânion  $\text{WO}_4^{-2}$  em inibir a dissolução desta liga.

Este comportamento pode ser atribuído a maior adsorção do tungstato na superfície do eletrodo, ao passo que em presença de benzoato o filme apresenta maior porosidade, expondo a liga ao eletrólito.

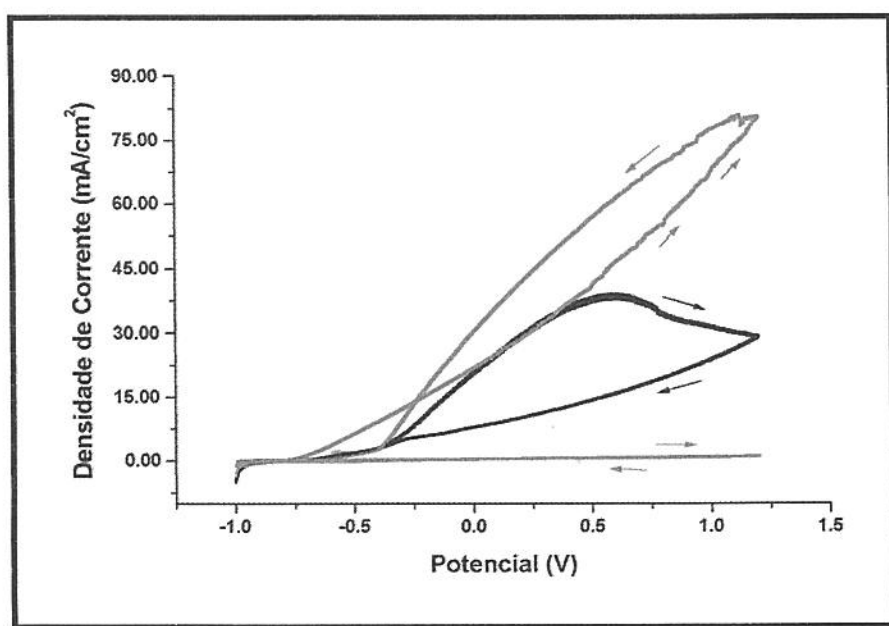


**Figura 9 : Diagrama de Bode dos magnetos de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (□) ou  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (■).**

### c) Medidas voltamétricas

Medidas voltamétricas foram feitas de -1,0 a 1,2 Volts com velocidade de varredura de 20 mV/s. Em soluções contendo apenas  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  observou-se a formação de elevada quantidade de produto de corrosão na superfície do eletrodo após a polarização, bem como uma alta taxa de dissolução da liga durante a medida de polarização (Figura 10).

Tais fenômenos, observados visualmente são refletidos na voltametria pela alta densidade de corrente obtida ( $80 \text{ mA/cm}^2$ ) e pela antecipação do potencial de rompimento de filme em torno de  $-0,74 \text{ V}$ . Em soluções contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a liga não apresentou produto de corrosão em sua superfície após polarização conforme identificação visual, confirmando a curva voltamétrica obtida onde não se evidenciou rompimento de filme. Contudo, em soluções  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a dissolução da liga no meio durante a polarização acarreta o descolamento dos produtos de corrosão na superfície do eletrodo ao final do experimento.



**Figura 10:** Voltametria cíclica da liga NdFeB em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (—),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (—);  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (—). Com velocidade de varredura de  $20 \text{ mV/s}$ .

*Conclusão preliminar: A adição do ânion tungstato à solução de sulfato apresenta efeito inibidor da corrosão da liga NdFeB superior ao verificado com o ânion benzoato.*

*Entretanto é necessária a adição de elevada concentração de tungstato para proteger a liga da corrosão.*

#### 4.1.2 - EFEITO INIBIDOR DO TUNGSTATO DE SÓDIO

Curvas voltamétricas foram realizadas a 20 mV/s após 1 hora de imersão da liga em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de com diferentes concentrações de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , em circuito aberto. Verificou-se que ocorre rompimento do filme formado ao ar para concentração de tungstato inferior a  $0,075 \text{ mol L}^{-1}$ . Em maiores concentrações o sistema encontra-se passivado (Figura 11).

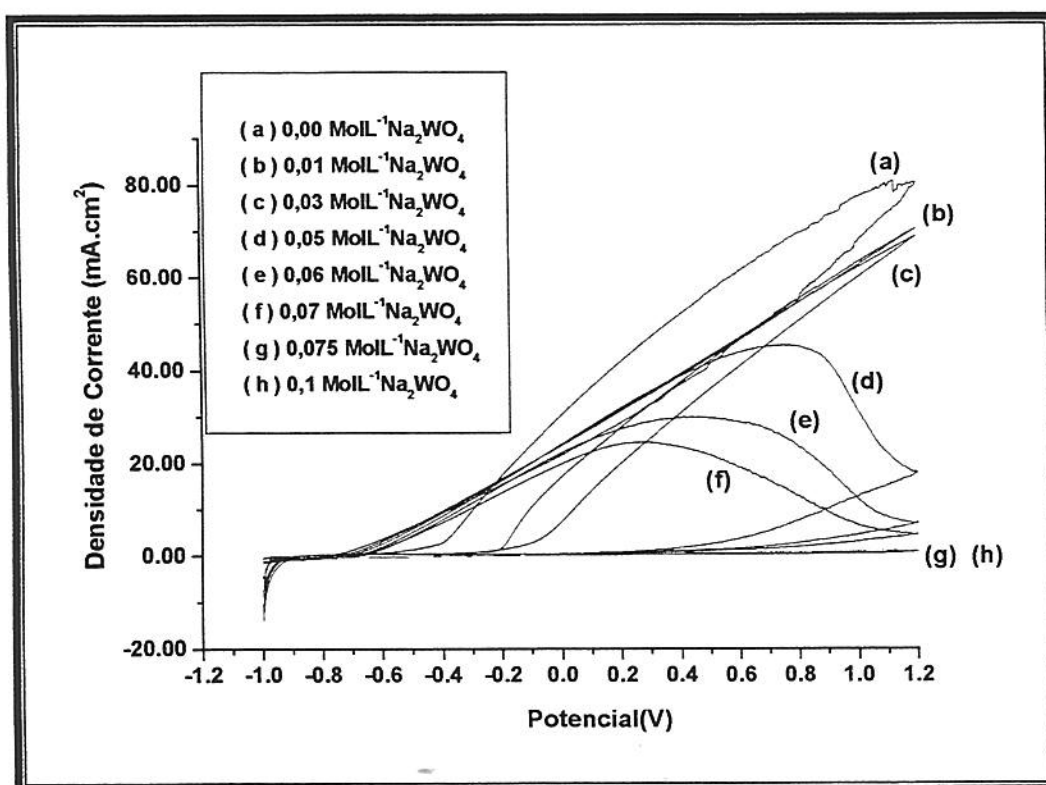


Figura 11: Voltametrias Cíclicas da liga NdFeB sem revestimento em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com adição de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  em diferentes concentrações (a)  $0 \text{ mol L}^{-1}$ , (b)  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , (c)  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ , (d)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , (e)  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ , (f)  $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ , (g)  $0,075 \text{ mol L}^{-1}$  e h)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Com velocidade de varredura de  $20 \text{ mV/s}$ .

As medidas de impedância eletroquímica, realizadas no potencial de circuito aberto, revelaram um aumento da resistência de polarização e do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) com o aumento da concentração de tungstato em solução, conforme mostra a Tabela 3.

A partir dos valores de resistência de polarização para a liga em meio de sulfato em ausência ( $R_{po}^{\circ}$ ) e em presença de inibidor ( $R_p$ ) determinou-se o grau de recobrimento da liga ( $\theta$ ) através da relação abaixo<sup>48</sup>:

$$\theta = (R_{po}^{\circ} - R_p) / R_{po}^{\circ}$$

sendo  $R_{po}^{\circ} = 406 \Omega \text{ cm}^2$ .

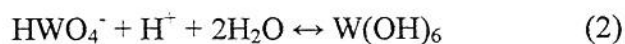
As resistências de polarização ( $R_p$ ) foram obtidas através dos diagramas de Nyquist por extrapolação da componente real de impedância ( $R_p = Z_{R \omega \rightarrow 0} - Z_{R \omega \rightarrow \infty}$ )<sup>48</sup>.

**Tabela 3: Medidas de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), pH, resistência de polarização ( $R_p$ ) e grau de recobrimento ( $\theta$ ) da liga NdFeB sem revestimento em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  com diferentes concentrações de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  após 1 hora de imersão.**

Concentração de $\text{Na}_2\text{WO}_4$ [mol $\text{L}^{-1}$ ]	$E_{corr}$ [Volts]	pH A 25°C	$R_p$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$\theta$
0	-0,75	6,3	406	0
0,01	-0,61	7,1	428	0,05
0,03	-0,60	7,5	475	0,17
0,05	-0,58	7,6	508	0,25
0,075	-0,48	7,7	614	0,51
0,1	-0,41	7,9	703	0,73

Dados da literatura<sup>47,49</sup> atribuem os efeitos benéficos do ânion tungstato contra a corrosão a dois fatores. Primeiro, a sua adsorção sobre a superfície do metal reparando os defeitos e pites, produzindo um filme passivo e estável.

Segundo a sua propriedade tamponante na corrosão localizada, uma vez que há um consumo dos íons  $\text{H}^+$  produzidos pela hidrólise do ânion  $\text{WO}_4^{-2}$  suprimindo a acidificação local de acordo com a seguinte reação:



*Conclusões parciais: Verifica-se que o aumento da concentração de tungstato favorece o recobrimento da liga, indicando que o tungstato se adsorve nas imperfeições do filme, inibindo processos corrosivos em sua superfície. Em contrapartida, altas concentrações de tungstato de sódio ( $\geq 0,075 \text{ mol L}^{-1}$ ) são necessárias para proteger a liga nua da corrosão.*

## 4. 2 - LIGA FOSFATIZADA

### 4. 2.1 - EFEITO DO REVESTIMENTO

#### a) Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Medidas de EIE com as ligas fosfatizadas foram realizadas no potencial de circuito aberto após 1 hora de imersão em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$ , sob condições estáticas e dinâmicas. Observou-se um decréscimo de  $R_p$  sob condições dinâmicas, atribuído à pouca aderência do revestimento e /ou a entrada de eletrólito nos poros da superfície fosfatizada do eletrodo. A liga sem fosfatização prévia apresentou valores de  $R_p$  muito inferiores aos da liga fosfatizada tanto sob condições estáticas quanto dinâmicas, como mostra a Tabela 4.

**Tabela 4: Valores do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e resistência à polarização ( $R_p$ ) das ligas de NdFeB com e sem fosfatização prévia em condições estáticas ( $\omega = 0$  rpm) e dinâmicas ( $\omega = 1000$ rpm) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 1 hora de imersão.**

<b>W= 0 rpm</b>	<b><math>E_{\text{corr}}</math> (Volts)</b>	<b><math>R_p</math> (<math>\Omega \cdot \text{cm}^2</math>)</b>
Liga nua	-0,760	850
Liga com fosfatização TIPO 1	-0,710	1460
Liga com Fosfatização TIPO 2	-0,690	430
Liga com fosfatização TIPO 3	-0,720	1190
<b>W=1000rpm</b>		
Liga nua	-0,740	88
Liga com fosfatização TIPO 1	-0,660	835
Liga com Fosfatização TIPO 2	-0,700	120
Liga com fosfatização TIPO 3	-0,707	590

A fosfatização TIPO 2 apresentou alta porosidade na camada fosfatizada e, conseqüentemente, reduzida resistência à polarização. Este resultado confirma os dados da literatura quanto a restrição do uso de temperaturas superiores a  $80^\circ\text{C}$  suportadas pela liga, que alteram as propriedades da mesma e diminuem ainda mais sua resistência à corrosão<sup>51</sup>.

As Figuras 12 e 13 mostram os diagramas de Nyquist para amostras após a fosfatização a frio denominada TIPO 1 ( $E_{\text{corr}} = -0,712 \text{ V}$ ) e a quente  $45^\circ\text{C}$  denominada TIPO 3 ( $E_{\text{corr}} = -0,731 \text{ V}$ ) em soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Observa-se baixa resistência à

corrosão e um intenso comportamento difusional com um máximo de ângulo de fase em torno de  $-45^\circ$  atribuído a presença de um revestimento com elevada porosidade, comum aos revestimentos de fosfatização<sup>45</sup>.

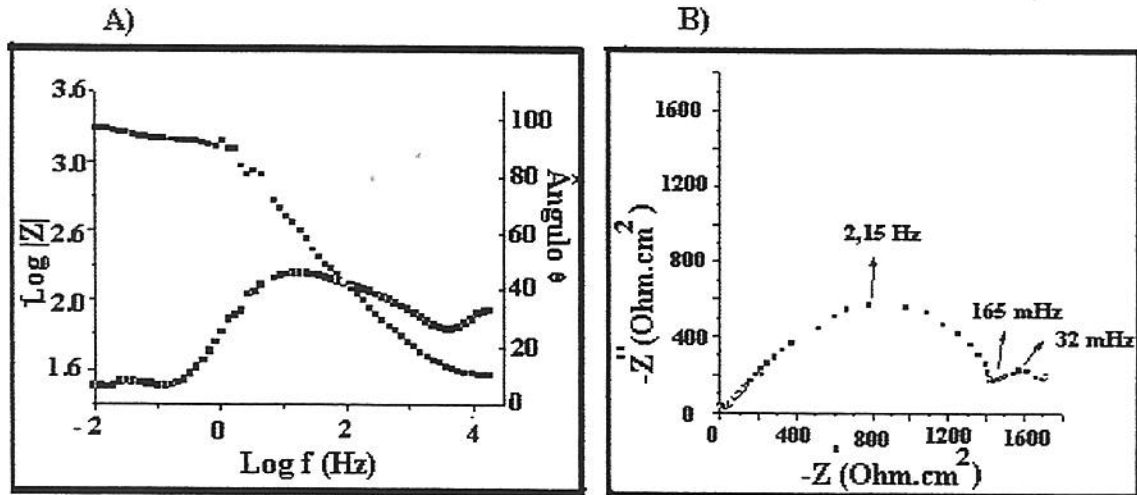


Figura 12: Diagramas de Bode (A) e de Nyquist (B) da liga de NdFeB previamente fosfatizada Tipo 1 em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  no potencial de circuito aberto após 1 hora de imersão, sistema estático.

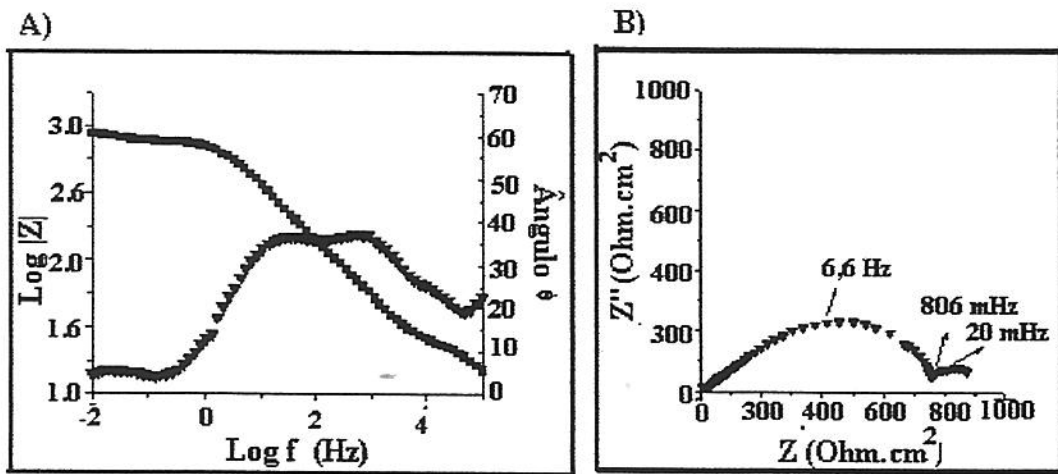


Figura 13: Diagramas de Bode (A) e de Nyquist (B) da liga de NdFeB previamente fosfatizada Tipo 3 em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  no potencial de circuito aberto após 1 hora de imersão, sistema estático.



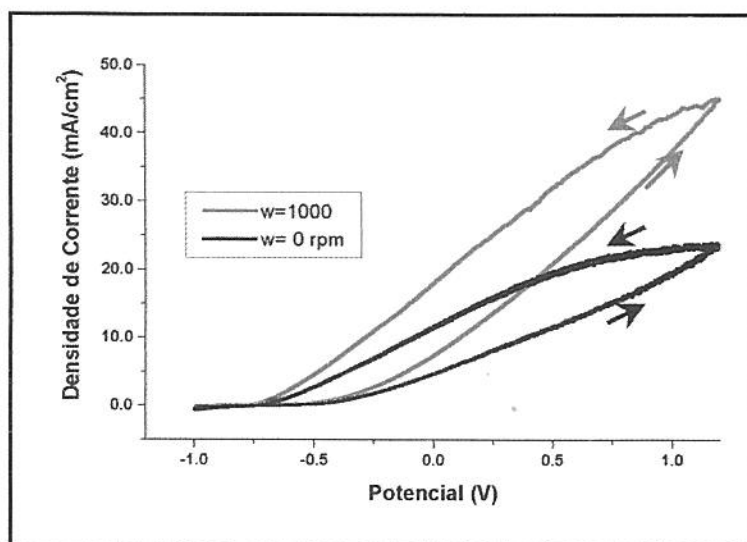
## b) Medidas Voltamétricas

Medidas de voltametria cíclica realizadas com a liga fosfatizada a frio e a quente (45°C) com velocidade de varredura de 20 mV/s de -1,0 a 1,2Volts, mostram a ocorrência de corrosão por pites (Figuras 14 e 15). Sob rotação do eletrodo a 1000 rpm observamos um aumento na densidade de corrente tanto para a fosfatização a frio quanto a quente (45°C).

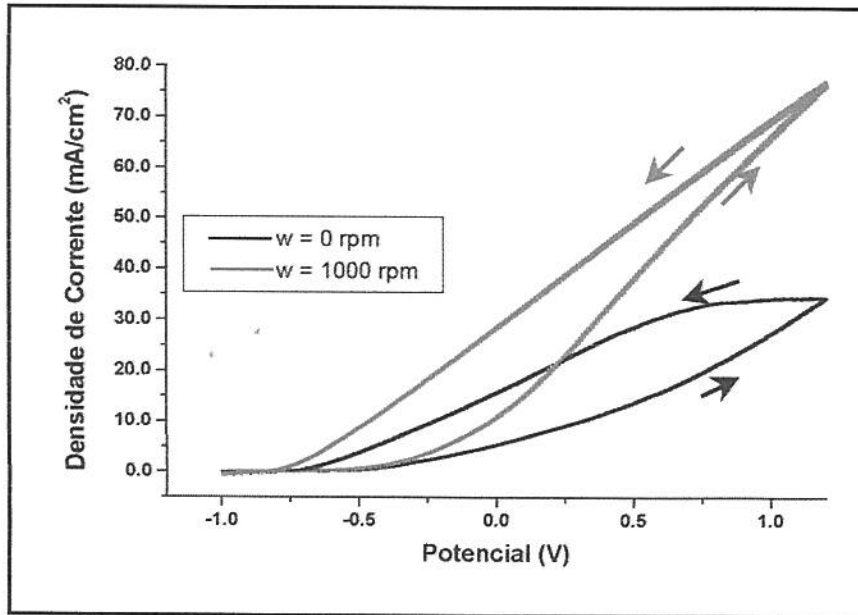
Na fosfatização a frio o potencial de repassivação ( $E_{rp}$ ) não se altera tanto em condições estáticas quanto dinâmicas(-0,760 V). Entretanto na fosfatização a 45°C o  $E_{rp}$  é deslocado para valores mais negativos sob rotação do eletrodo (de -0,725 para -0,827V).

Este fato é atribuído à menor aderência do revestimento a quente (45°C). E em ambos os casos o potencial de rompimento ( $E_B$ ) não se altera com a rotação do eletrodo (-0,550V para a fosfatização a frio, e -0,568 para a fosfatização a quente, a 45°C).

Tendo em vista os resultados desta etapa chamaremos a fosfatização a frio de Tipo 1 e a fosfatização a quente (45°C) de fosfatização Tipo 3.



**Figura 14: Voltametria Cíclica da liga NdFeB fosfatizada Tipo 1 em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . sistema estático( $w=0$ rpm) e sistema dinâmico ( $w=1000$ rpm). Com velocidade de varredura de 20mV/s.**



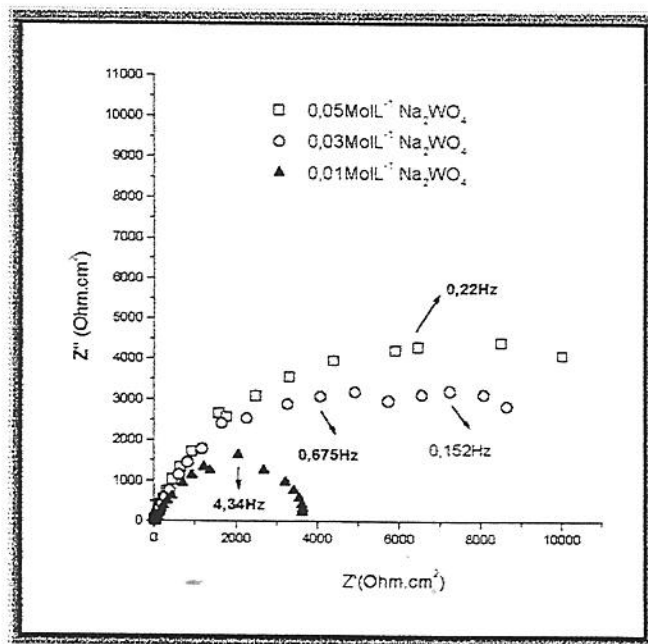
**Figura 15:** Voltametria Cíclica da liga NdFeB fosfatizada Tipo 3 em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . Sistema estático ( $w=0$ rpm) e sistema dinâmico ( $w=1000$ rpm). Com velocidade de varredura de  $20 \text{ mV/s}$ ,  $E_c = -1,0 \text{ V}$ ,  $E_a = 1,2 \text{ V}$ ,

*Conclusões parciais:* Os revestimentos de fosfatização não conferem à liga uma proteção satisfatória à corrosão quando imersa em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ MolL}^{-1}$ .

#### 4.2.2 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA LIGA NdFeB FOSFATIZADA EM SOLUÇÃO CONTENDO TUNGSTATO DE SÓDIO

##### a) Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Foram realizados testes com adição de 0,01, 0,03 e 0,05 MolL<sup>-1</sup> de tungstato de sódio ao meio a fim de se observar o efeito inibidor deste ânion. Os diagramas de impedância das ligas previamente fosfatizadas a frio e a quente (45°C) mostraram um aumento da impedância total com a adição de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (Figuras 16 e 17). Observa-se ainda uma diminuição dos processos difusionais, principalmente no caso da fosfatização Tipo 1, sugerindo um recobrimento mais uniforme da liga (Figuras 18 e 19).



**Figura 16:** Diagramas de Nyquist da liga de NdFeB previamente fosfatizada Tipo 1 em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> contendo diferentes concentrações de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (0,01; 0,03 e 0,05 mol L<sup>-1</sup>) no potencial de circuito aberto após 1 hora de imersão, sistema estático.

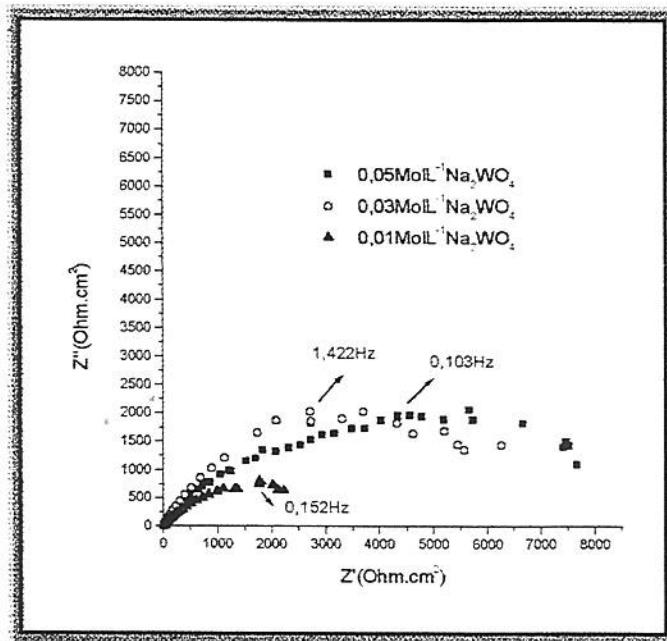


Figura 17: Diagramas de Nyquist da liga de NdFeB previamente fosfatizada Tipo 3 em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo diferentes concentrações de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ( $0,01$ ;  $0,03$  e  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) após 1 hora de imersão, sistema estático.

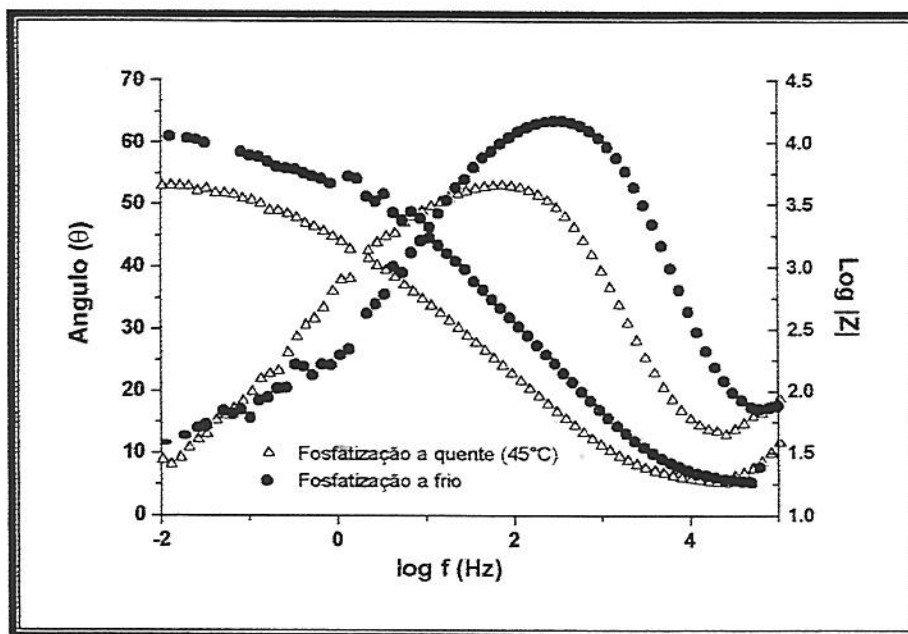
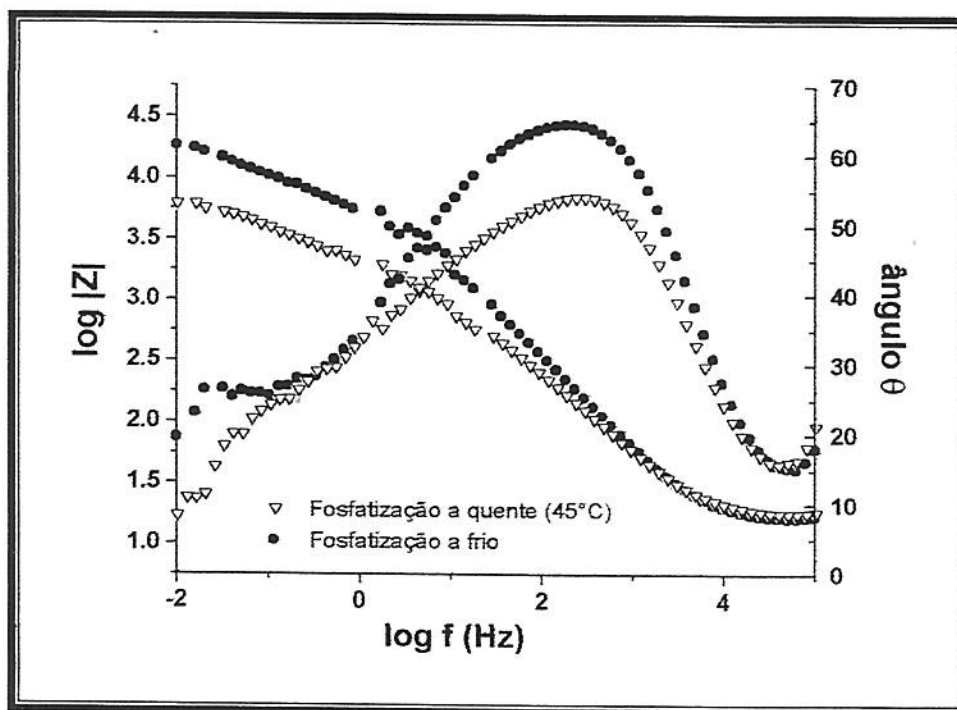


Figura 18: Diagramas de Bode da liga de NdFeB previamente fosfatizada Tipo 1 (●) e Tipo 3 (Δ) em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,03 \text{ mol L}^{-1}$  no potencial de circuito aberto após 1 hora de imersão, sistema estático.



**Figura 19: Diagramas de Bode da liga de NdFeB previamente fosfatizada Tipo 1 ( ● ) e Tipo 3 ( △ ) em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  no potencial de circuito aberto após 1 hora de imersão sistema estático.**

Os espectros de EIE obtidos com a liga fosfatizada Tipo 3 revelam que o revestimento é poroso e apresenta resistência inferior à obtida com o revestimento Tipo 1.

Estes resultados não eram esperados inicialmente, visto que dados da literatura<sup>8</sup> revelaram que o revestimento Tipo 3 apresenta uma camada de fosfatização compacta e aderente formada principalmente por fosfato de neodímio ( $K_{ps\text{NdPO}_4}=10^{-23}$ ) devido à presença de íons fluoreto no banho que alteram o mecanismo de dissolução do ferro.

### **b) Medidas Voltamétricas**

Medidas de voltametria cíclica foram realizadas com a liga fosfatizada Tipo 1 e Tipo 3 em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  de  $0,03$  a  $0,1 \text{ MolL}^{-1}$  de, após 1 hora de imersão no potencial de circuito aberto. Com a adição de tungstato de sódio à solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , a liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 não apresentou rompimento de filme para concentrações  $\geq 0,03 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (Figura 20). Entretanto para a liga de NdFeB com a fosfatização Tipo 3 não se observa rompimento de filme para concentrações

maiores do que  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (Figura 21). Tais resultados mostram que a fosfatização Tipo 1 por necessitar de uma concentração menor de tungstato de sódio para a não ocorrência do rompimento de filme e por apresentar menor densidade de corrente, é um revestimento com melhor desempenho que a fosfatização Tipo 3 para este meio. Observa-se também que o desprendimento de hidrogênio é maior sobre a superfície do eletrodo fosfatizado a quente ( $45^\circ\text{C}$ ) que sobre a superfície do eletrodo fosfatizado a frio.

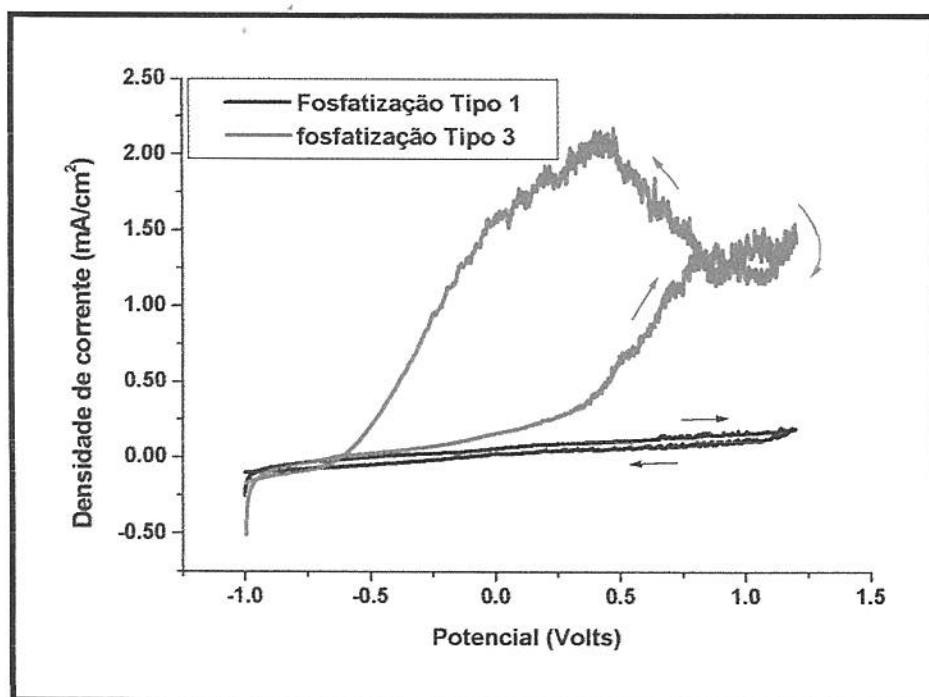


Figura 20: Voltametria Cíclica da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 (—) e Tipo 3 (—) em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,03 \text{ mol L}^{-1}$  após 1 hora de imersão, sistema estático.

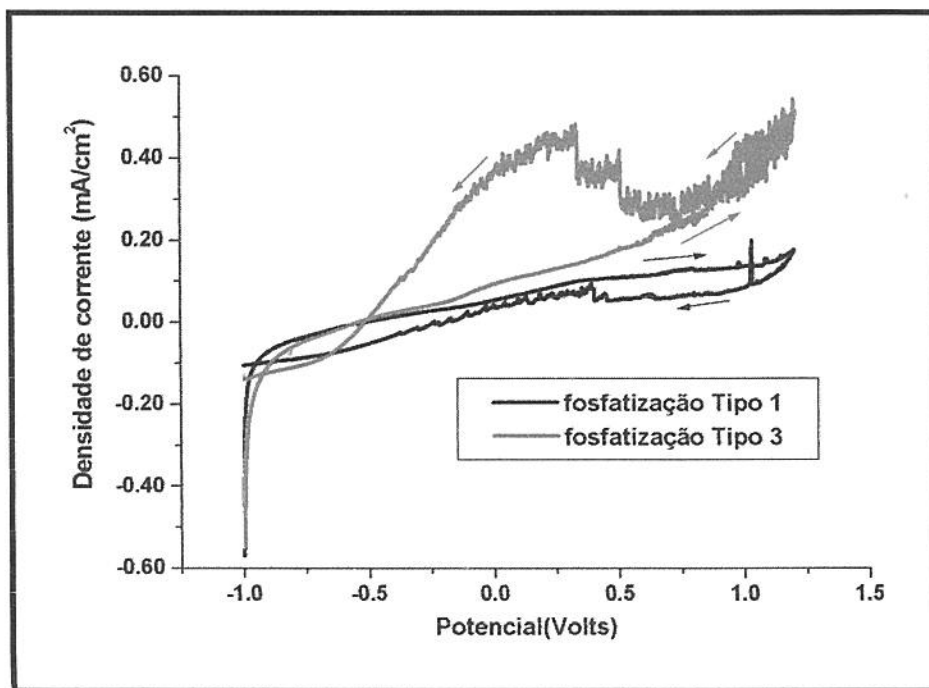


Figura 21: Voltametria Cíclica da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 (—) e Tipo 3 (---) em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  após 1 hora de imersão, sistema estático.

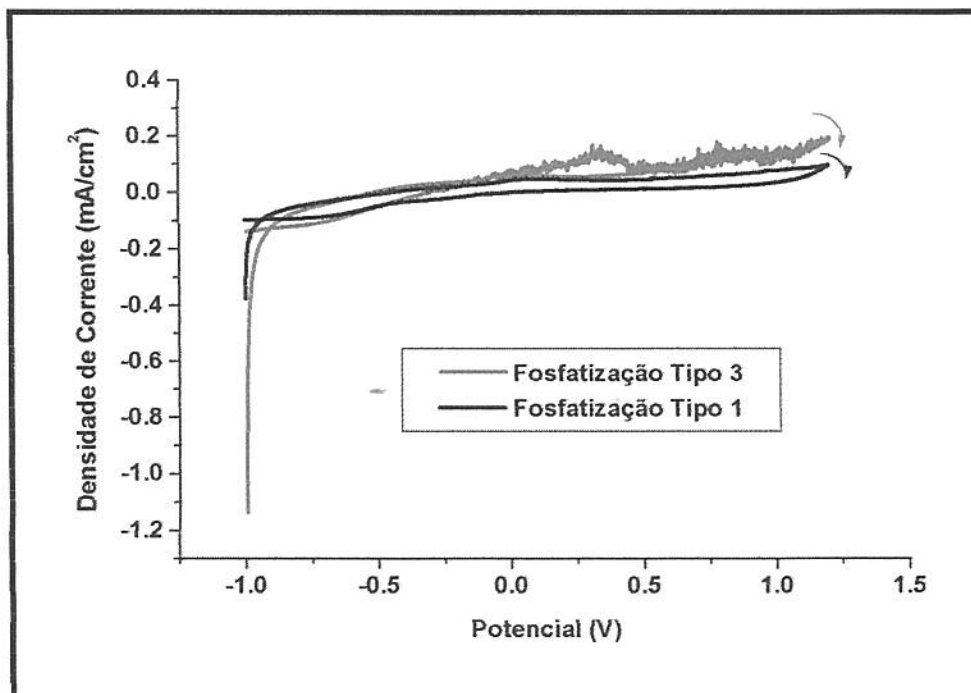


Figura 22: Voltametria Cíclica da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 (—) e Tipo 3 (---) em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  após 1 hora de imersão, sistema estático.

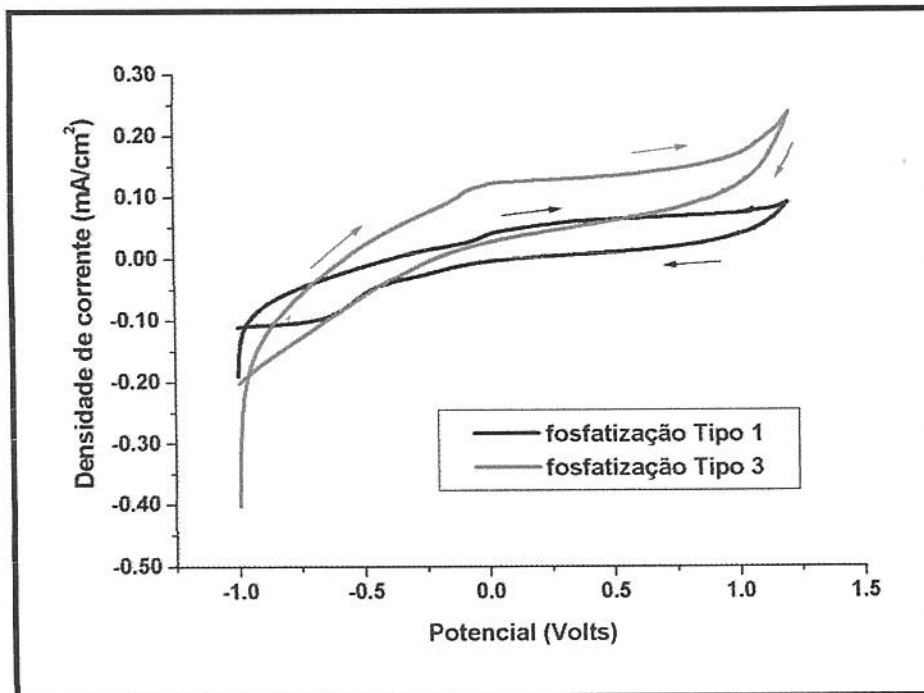


Figura 23: Voltametria Cíclica da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 (—) e Tipo 3 (---) em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,075 \text{ mol L}^{-1}$  após 1 hora de imersão, sistema estático.

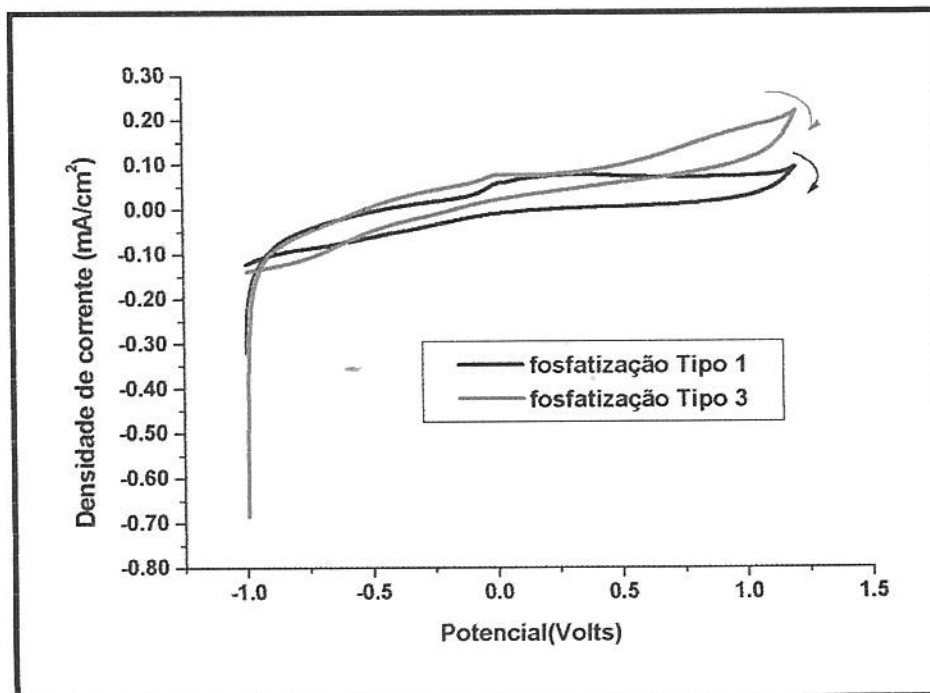


Figura 24: Voltametria Cíclica da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 (—) e Tipo 3 (---) em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 1 hora de imersão, sistema estático.



*Conclusões Parciais: A fosfatização Tipo 1 apresentou resistência à corrosão superior a da fosfatização Tipo 3. O tungstato de sódio adicionado as soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  aumenta a resistência a corrosão da liga de NdFeB fosfatizada, principalmente no caso da fosfatização Tipo 1.*

### 4.2.3 – EFEITO DO TEMPO DE IMERSÃO EM SOLUÇÕES CONTENDO TUNGSTATO DE SÓDIO

O efeito do tempo de imersão em solução de sulfato na presença do ânion tungstato foi avaliado através de ensaios de EIE após 1 hora, 6 e 10 dias de imersão. Verificou-se que no potencial de circuito aberto a resistência da liga previamente fosfatizada Tipo 1 se mantém aproximadamente estável quando imersa em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ , conforme mostra a Tabela 5. Verifica-se que o  $E_{\text{corr}}$  se desloca para valores mais positivos e a resistência ( $R_{10\text{mHz}}$ ) da liga apresenta valores estáveis correspondentes à presença de um filme protetor na superfície do eletrodo.

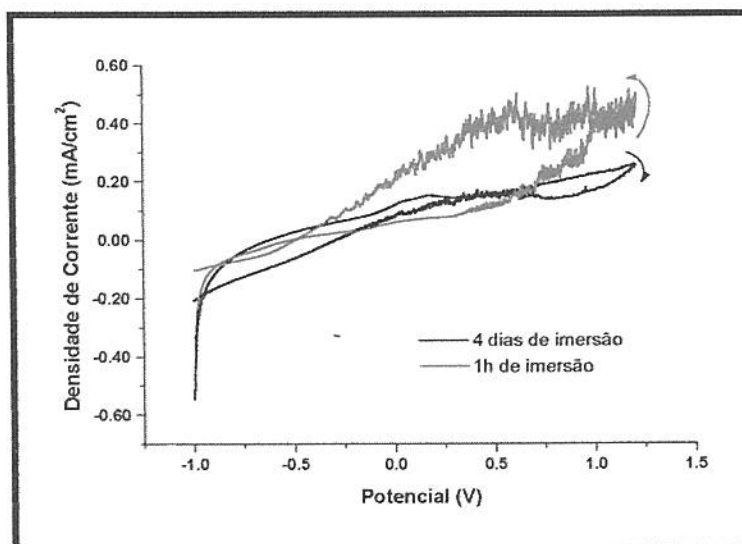
Considerando a dificuldade de determinar a resistência de polarização, o componente resistivo da impedância medido a frequências suficientemente baixas tem sido empregado por muitos autores para avaliar comparativamente a taxa de Corrosão. Magalhães *et al.*<sup>51</sup> empregaram a resistência medida a 3 mHz para avaliar comparativamente o efeito inibidor em diferentes condições experimentais. Considerando que neste estudo a menor frequência usada foi 10 mHz, a resistência medida neste ponto ( $R_{10\text{mHz}}$ ) foi usada como um parâmetro para avaliar qualitativamente o comportamento dos sistemas frente a corrosão.

**Tabela 5: Valores de  $E_{\text{corr}}$  e resistência a 10 mHz ( $R_{10\text{mHz}}$ ) da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 imersa em diferentes tempos de imersão em soluções contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  e  $0,03 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{WO}_4$ .**

Tempo de imersão	$E_{\text{corr}}$ (Volts)	$R_{10\text{mHz}}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )
1 hora	-0,44	11960
4 dias	-0,47	10000
10 dias	-0,43	11940

Ensaio voltamétricos foram realizados com as amostras fosfatizadas após 1 hora, 6 e 10 dias de imersão. Em soluções contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  observa-se o rompimento de filme sob polarização anódica após 1h de imersão, entretanto para 6 e 10 dias de imersão não se observou rompimento do filme formado na superfície da

liga. Resultados semelhantes foram obtidos com as amostras fosfatizadas Tipo 3, que apresentaram um aumento da resistência com o tempo de imersão. Os voltamogramas cíclicos da liga fosfatizada a quente em solução de sulfato contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,03 \text{ mol L}^{-1}$  após 1h e 4 dias de imersão (Figura 25) mostram que com o aumento do tempo de imersão não ocorre rompimento do filme formado na superfície da liga. Estes resultados concordam com dados da literatura que atribuem uma cinética lenta para a adsorção do anion tungstato, sendo portanto favorecida em longos tempos de imersão. Desta forma, várias espécies poliméricas contendo tungstato, tais como,  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ ,  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ ,  $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ ,..., são adsorvidas sobre a superfície metálica atuando no sentido de reparar os defeitos do filme e dos pites, permitindo a formação de um filme mais estável<sup>47,52</sup>.



**Figura 25:** Voltametria Cíclica da liga NdFeB fosfatizada Tipo 3 em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,03 \text{ mol L}^{-1}$  após 1 hora (—) e 4 dias (—) de imersão,  $\nu = 20 \text{ mV/s}$ ,  $E_c = -1,0 \text{ V}$ ,  $E_a = 1,0 \text{ V}$ .  $w=0 \text{ rpm}$ .

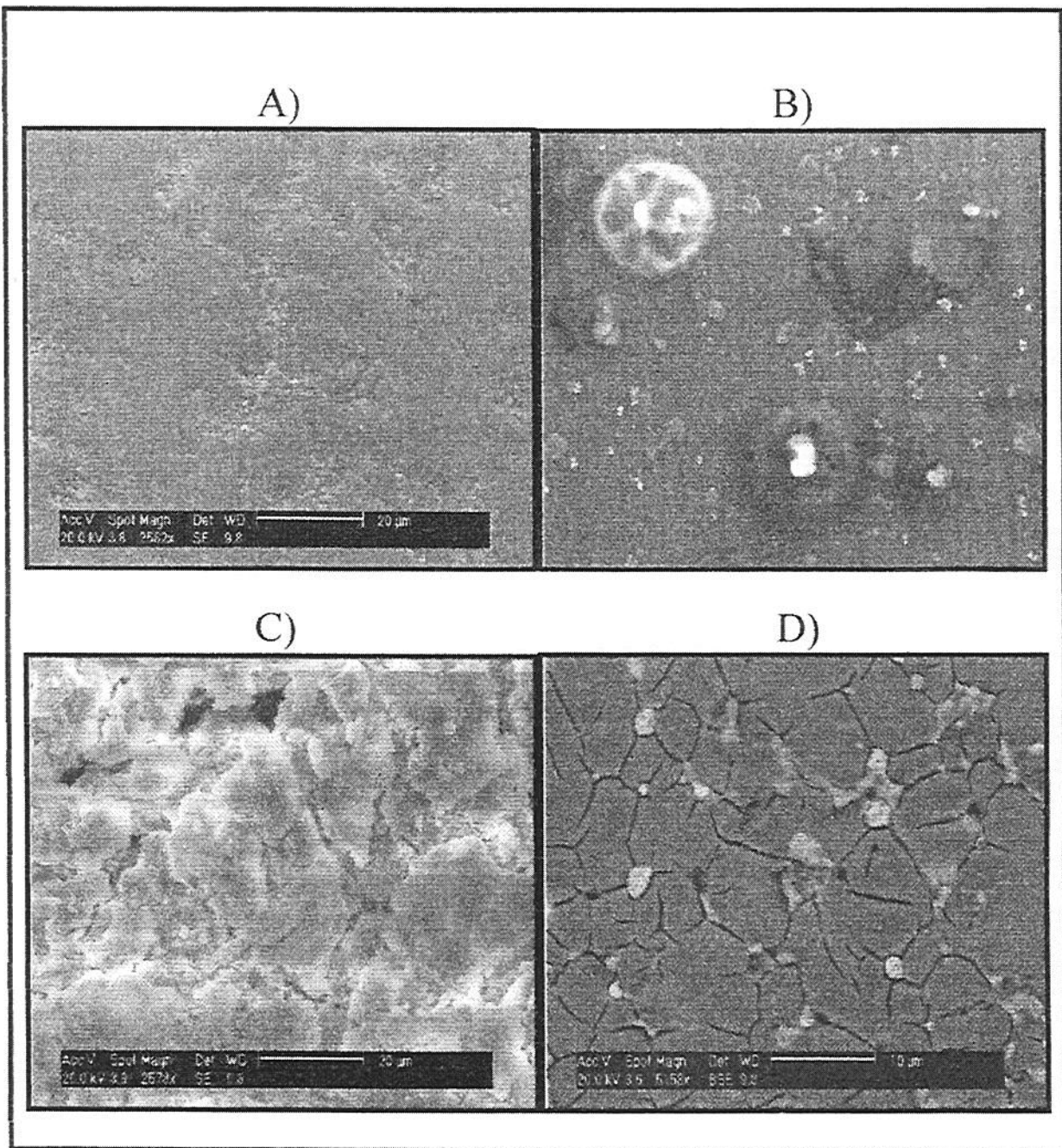
*Conclusões Parciais:* O aumento do tempo de imersão da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 e 3 em soluções  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  aumenta a resistência à corrosão da liga de NdFeB tanto no potencial de circuito aberto quanto sob polarização anódica. Este efeito foi relacionado à adsorção do ânion tungstato na superfície da liga, permitindo a formação de um filme mais estável.

#### **4.2.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS FOSFATIZADAS**

As análises de superfície realizadas mostram que a fosfatização TIPO 3 é mais uniforme e compacta do que a TIPO 1 como mostra a Figura 26. A fosfatização do tipo 2, entretanto, é a que fornece o maior recobrimento, mostrando pouco metal exposto, bem como um alto pico de incidência de fósforo (Figura 28) confirmando a efetiva fosfatização.

Análises de EDS indicam a adsorção não uniforme dos fosfatos insolúveis na superfície da liga fosfatizada Tipo 1, uma vez que foram evidenciadas regiões com maior e outras com menor incidência de fósforo (Figura 27)

Pode-se observar pela análise de EDS da liga fosfatizada TIPO 3 que ocorre a adsorção de flúor em pontos específicos na superfície da liga como mostra a Figura 29



**Figura 26: Microscopia eletrônica de varredura 20KV da liga de NdFeB A) liga nua com 2582x de aumento, B) fosfatização TIPO 1 com 2500x de aumento, C) fosfatização tipo 2 com 2578x de aumento, D) fosfatização tipo 3 com 5158x de aumento.**

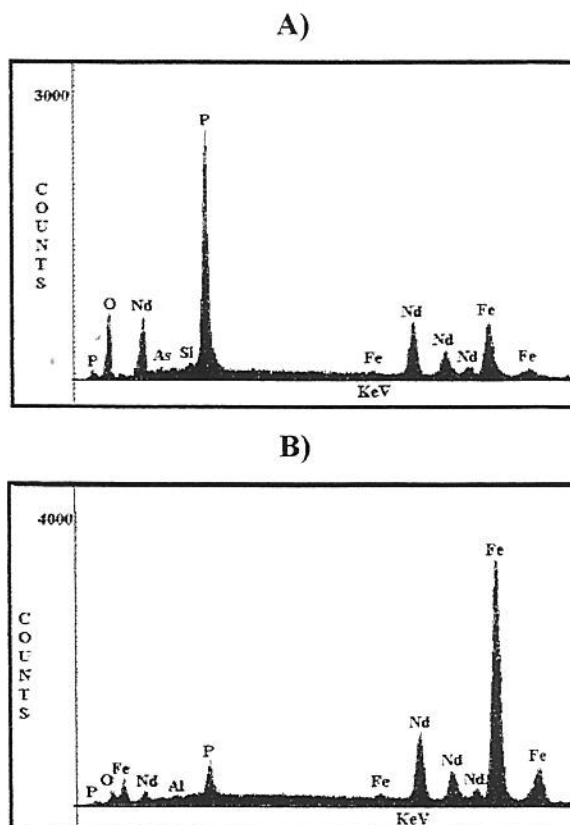


Figura 27: Análise de EDS da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1: A) pontos brancos da Fig.26(b), B) região mais uniforme da Figura 26(b)

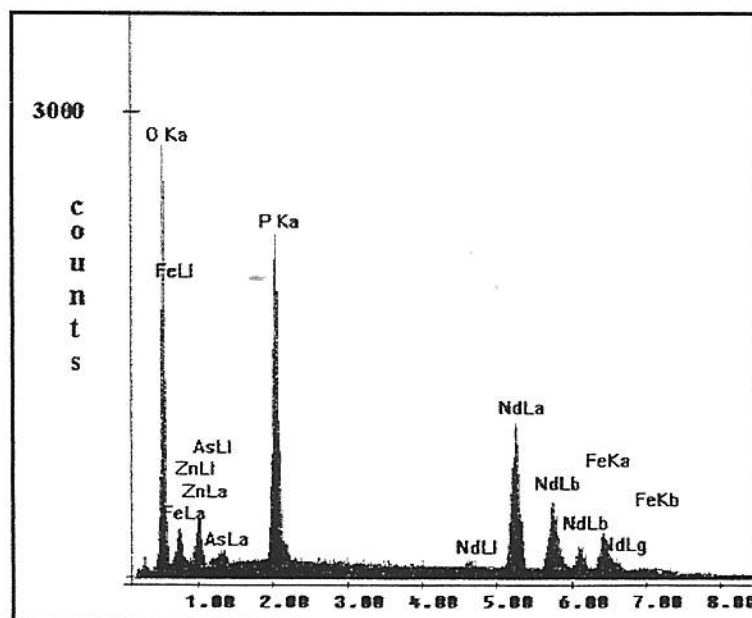
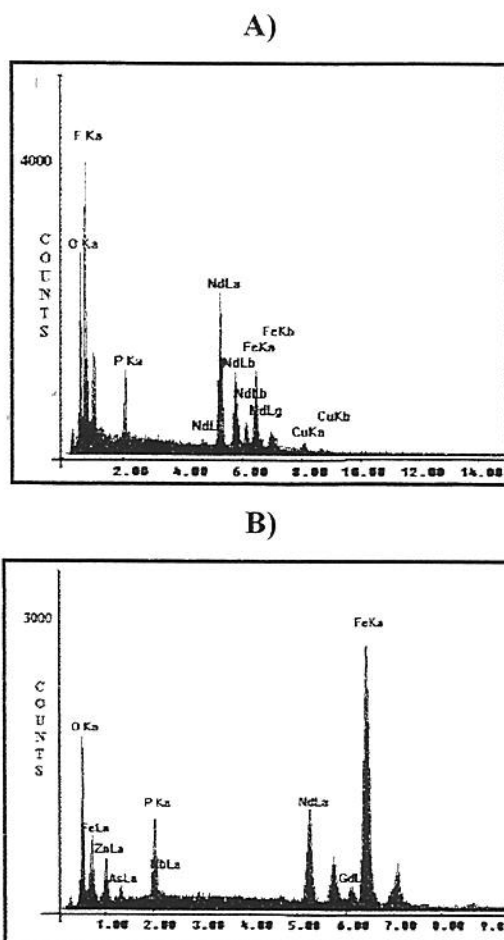


Figura 28: Análise de EDS da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 2



**Figura 29: Análise de EDS da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 3, A) regiões brancas da Fig.26(d); B) regiões mais uniforme da Fig.26(d).**

Apesar da microscopia e EDS da fosfatização Tipo 2 apresentar maior taxa de recobrimento em relação a fosfatização Tipo 1 e 3, seu comportamento nos diagramas de EIE demonstrou resistência à corrosão insatisfatória comparada ao dois últimos revestimentos citados.

A tal comportamento foi atribuído o efeito da temperatura excessiva para a formação da camada fosfatizada (85°C) que gera produto de corrosão entre as fases do metal.

Uma vez que há uma interação galvânica espontânea entre as três fases que constituem a liga: fase ferromagnética ( $Nd_2Fe_{14}B$ ), fase rica em Boro ( $Nd_{1+}Fe_4B_4$ ) e fase rica em Nd ( $Nd_4Fe$ ) com a temperatura elevada ocorre um favorecimento desta interação gerando a fragilização da liga, e conseqüentemente, uma pobre aderência do revestimento.

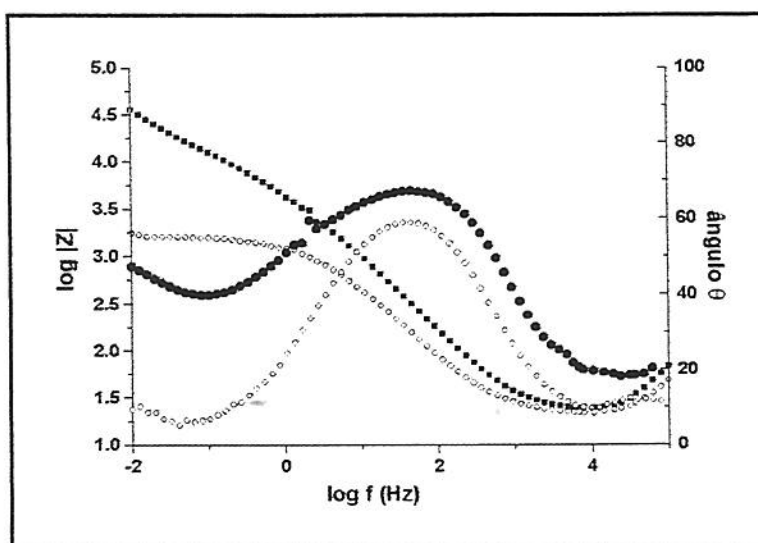
### 4.3 – CAMADAS FOSFATIZADAS COM INCORPORAÇÃO DE TUNGSTATO

#### a) Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Devido aos bons resultados obtidos com a liga de NdFeB fosfatizada tipo 1 em soluções  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  mostrados no item 3.2.2, em conjunto com o item 3.2.3, onde onde foi observado o efeito inibidor deste ânion, foram realizados dois tipos de procedimentos visando a incorporação de camada de tungstato sobre a liga previamente fosfatizada Tipo 1. A incorporação de tungstato foi feita por dois processos:

- Processo 1: Aplicação de potencial de  $0,20 \text{ V}$  na liga de NdFeB imersa uma solução contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 1 hora.
- Processo 2: Imersão da liga de NdFeB em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{WO}_4$  por 72 horas no potencial de circuito aberto.

A Figura 30 mostra o diagrama de Bode para a liga NdFeB revestida pelos processos 1 e 2 após 1 hora de imersão no PCA em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 30: EIE da Liga de NdFeB previamente fosfatizada com camada de tungstato formada por imersão da liga em solução  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ : (■)no potencial de circuito aberto durante 72 horas e (○) sob aplicação de potencial  $0,20 \text{ Volts}$  em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 1 hora de imersão.**

Os valores de  $E_{\text{corr}}$  ( processo 1:  $-0,67 \text{ V}$  e processo 2:  $-0,10 \text{ V}$  ) e de resistência



( $R_{10\text{mHz}}(\text{processo 1}) = 1690 \Omega\text{cm}^2$  e  $R_{10\text{mHz}}(\text{processo 2}) = 35481 \Omega\text{cm}^2$ ) indicam que o revestimento formado pelo processo 2 confere maior proteção à liga. Foram testadas outras condições experimentais de incorporação de tungstato, que não forneceram resultados satisfatórios devido à alta tendência à dissolução apresentada pela liga. Entretanto em potencial de circuito aberto, durante 72 horas de imersão, a adsorção deste ânion mostrou-se favorecida sobre a superfície da liga previamente fosfatizada Tipo 1. Ensaio realizado para avaliar o efeito do tempo de imersão mostraram que após 4 dias de imersão as amostras submetidas ao processo 2 mantiveram praticamente o mesmo valor de  $R_{10\text{mHz}}$  (11,5  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ ).

A Figura 31 mostra os diagramas de Bode da liga NdFeB sem revestimento e fosfatizada Tipo 1 juntamente com os espectros da Figura 30, a fim de comparar o comportamento da liga através da simulação dos dados experimentais de um circuito equivalente (CE), no PCA após 1 hora de imersão em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1  $\text{mol L}^{-1}$ .

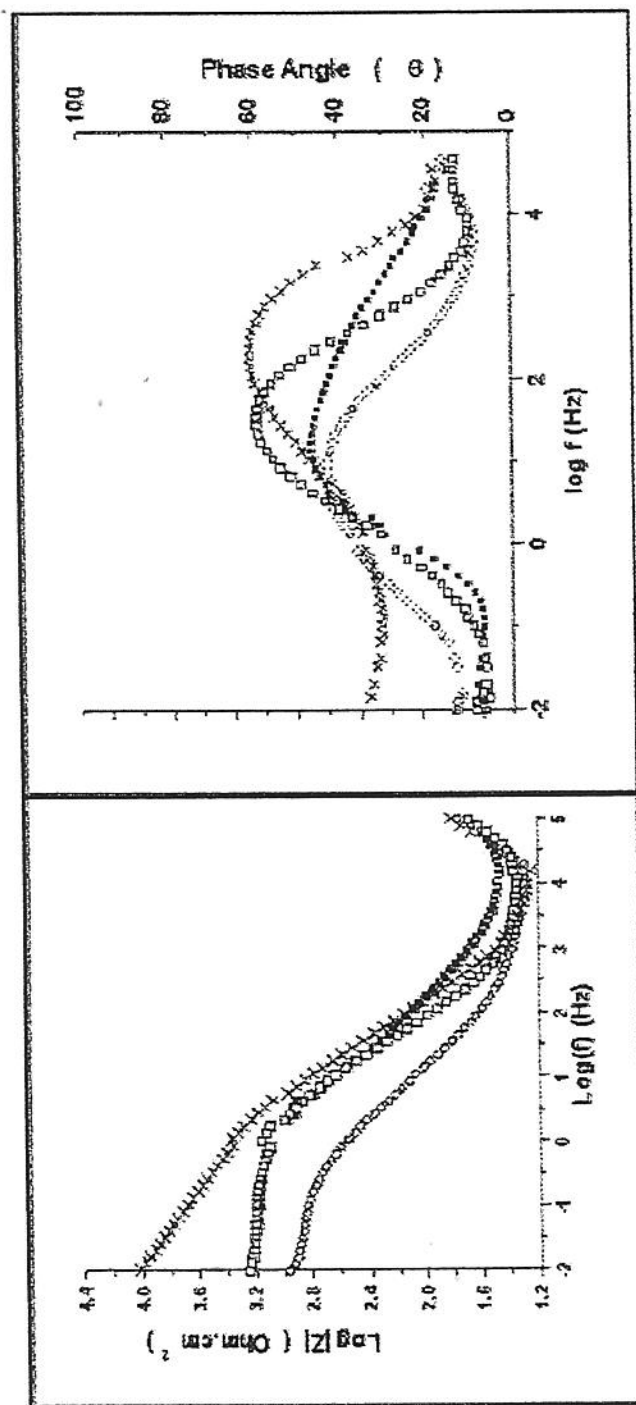


Figura 31: Diagrama de Bode da liga de NiFeB em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 1 hora de imersão. Liga sem revestimento (O), fosfatizada (■), fosfatizada com camada de tungstato processo 1 (□) e fosfatizada com camada de tungstato processo 2 (X).

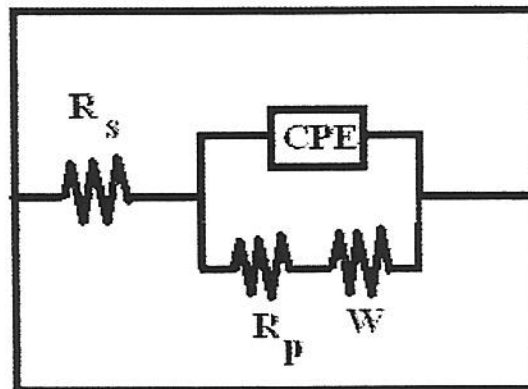
### **b) Simulação de circuito equivalente (CE)**

O circuito equivalente (CE) proposto para descrever os diagramas mostrados na Figura 31 é dado por  $R_s(Q[R_pW])$ . Neste circuito (Figura 32)  $R_s$  representa a resistência ôhmica entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho,  $R_p$  representa a resistência a polarização,  $Q$  é a impedância relacionada ao elemento constante de fase (CPE) e  $W$  é a impedância difusional de Warburg, relacionada a processos de transferência de massa<sup>53</sup>. A impedância CPE esta relacionada a rugosidade e heterogeneidades da superfície como também a processos de difusão. A impedância CPE é dada por<sup>53</sup>:

$$Z_{CPE} = [ Q (j\omega)^n ]^{-1}$$

Onde CPE representa um capacitor ideal para  $n= 1$ , um resistor para  $n= 0$ , um indutor para  $n= -1$  e no caso de processos difusionais  $n= 0.5$ .

A Tabela 6 mostra os parâmetros obtidos da simulação dos diagramas de EIE da Figura 31. Os dados simulados na Tabela 6 apresentaram erros menores que 5%.



**Figura 32: Circuito equivalente proposto para as medidas de EIE realizadas na Figura 31**

**Tabela 6: Parâmetros utilizados na simulação dos diagramas de EIE para a liga de NdFeB sem revestimento, fosfatizada e fosfatizada com incorporação de tungstato pelos processos 1 e 2.**

Tratamento	E <sub>corr</sub> (mV)	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	Q (μF cm <sup>-2</sup> )	n	R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	W (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )
Liga sem revestimento	-0,76	17,7	5,1	0,59	890	0,31.10 <sup>-1</sup>
Liga Fosfatizada	-0,71	25,8	29	0,66	1076	0,39.10 <sup>-2</sup>
Liga fosfatizada + camada de tungstato processo 1	-0,66	18,8	4,8	0,71	1551	0,14.10 <sup>-1</sup>
Liga fosfatizada + camada de tungstato processo 2	-0,10	17,4	2,1	0,77	9570	0,11.10 <sup>-3</sup>

O valor de n menor do que 1, obtido por simulação para os circuitos está associado às características da superfície. O magneto utilizado neste estudo foi produzido por metalurgia do pó, e conseqüentemente, uma série de heterogeneidades com porosidades e combinações de diferentes fases estão presentes<sup>7</sup>.

Os resultados mostram que a imersão do magneto em solução de tungstato ( processo 2) aumenta a resistência à corrosão. Os baixos valores de CPE e do expoente n de 0,77, bem como a diminuição da impedância de Warburg, indicam que a incorporação de tungstato na camada de fosfato produz um filme mais protetor.

O baixo valor de R<sub>10mHz</sub> obtido no processo 1 (sob polarização a 0,2 V), apesar da diminuição da porosidade da superfície em comparação com a liga fosfatizada (n= 0,71), se deve ao número de sítios ativos que permanecem na superfície. Logo, neste potencial (0,2 V) possivelmente um processo competitivo ocorre na superfície do eletrodo: o aumento da velocidade de dissolução das áreas não cobertas e o desfavorecimento da adsorção do ânion tungstato em potenciais mais positivos.

A alta resistência à corrosão obtida no processo 2 (imersão no potencial de circuito aberto) pode ser relacionada a três fatores, já abordados nas sessões anteriores. Primeiro, a

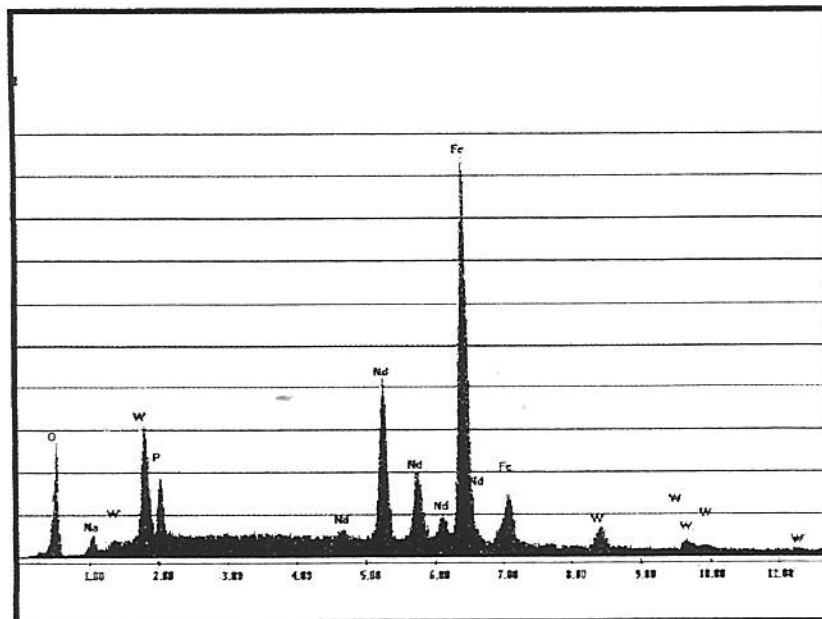
propriedade tamponante do ânion tungstato que consome os íons  $H^+$  produzidos na hidrólise dos cátions metálicos, suprimindo, desta forma a acidificação da superfície.

Segundo, as várias espécies poliméricas que são adsorvidas sobre o revestimento, reparando os defeitos e produzindo um filme mais estável<sup>47,48</sup>. Terceiro, a adsorção do ânion tungstato sobre os eletrodos de ferro e aço seguir uma adsorção de cinética lenta, como fora previamente reportado<sup>47</sup>.

Conforme já mostrado em literatura, para longos tempos de imersão (72 horas) aumenta a quantidade de tungstato adsorvido recobrando um maior número de defeitos no revestimento. Por outro lado, a camada de fosfatização também auxilia na “ancoragem” da camada de tungstato sobre a liga de NdFeB.

### c) Análise de superfície

A adsorção do tungstato na superfície do eletrodo foi confirmada também através de medidas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da Figura 33.



**Figura 33. EDS da liga de NdFeB previamente fosfatizada e com sobre camada de tungstato feita pelo processo 2.**

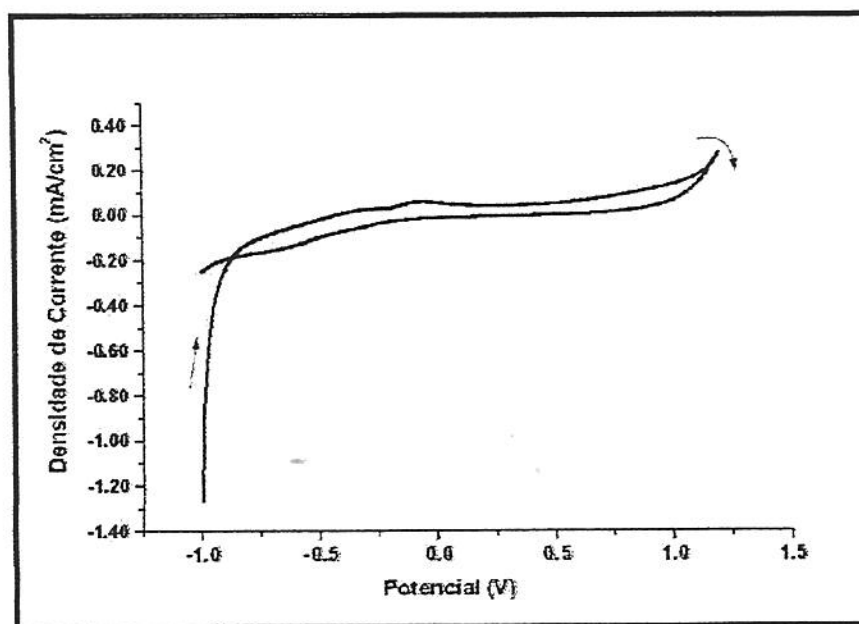
Testes em que a camada de tungstato foi depositada tanto pelo processo 1 quanto 2

sem a fosfatização prévia da liga não mostraram uma resistência a corrosão satisfatória em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  tanto no potencial de circuito aberto quanto sob polarização anódica (dados não mostrados). Estes resultados reforçam a importância da fosfatização prévia como “ancoragem” à camada de tungstato.

O tempo ideal para deposição da camada de tungstato pela imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  é de 3 dias. Maiores tempos de imersão mostram indícios de dissolução da liga, com diminuição da resistência a corrosão e menores tempos de imersão também apresentam menor resistência à corrosão possivelmente por menor tempo de adsorção de tungstato na superfície da liga.

#### **d) Medidas Voltamétricas**

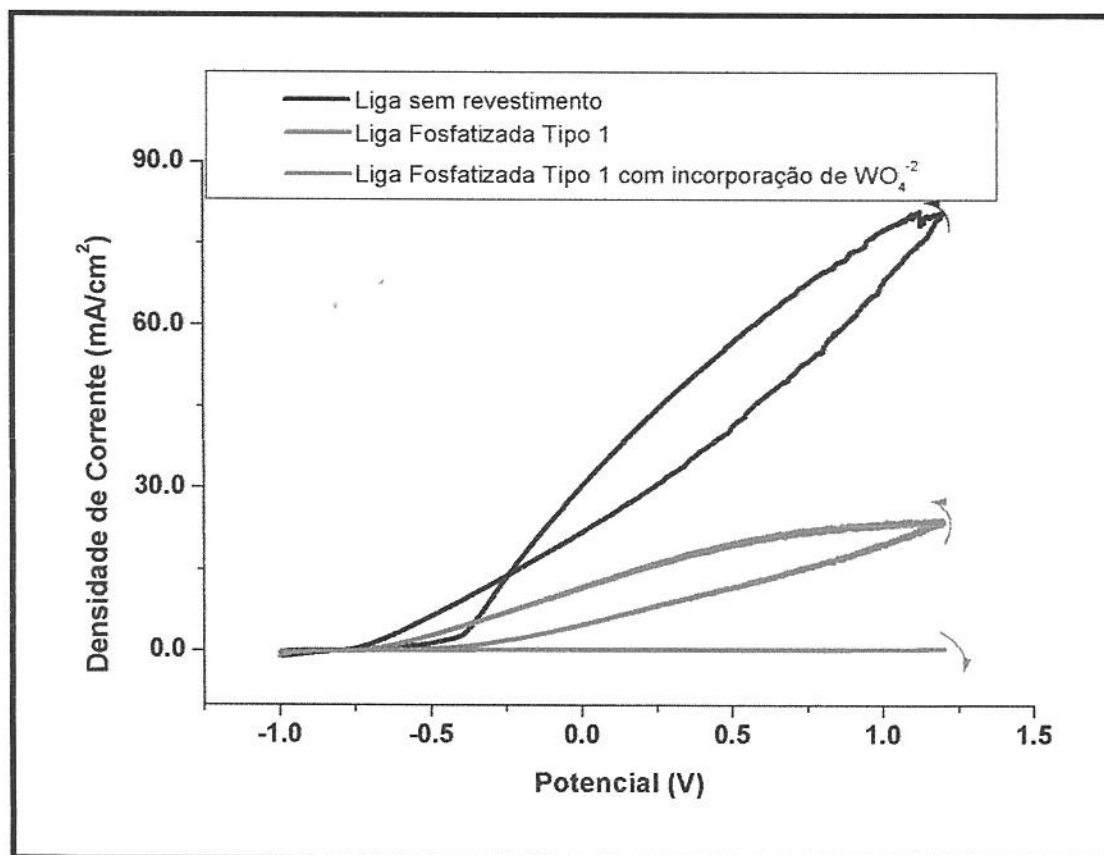
A camada de tungstato não apresentou rompimento de filme sob polarização anódica para 1 hora de imersão em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( 34)



**Figura 34: VC da liga de NdFeB com camada de tungstato (processo 2) sobre a liga previamente fosfatizada após 1 hora de imersão em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .**

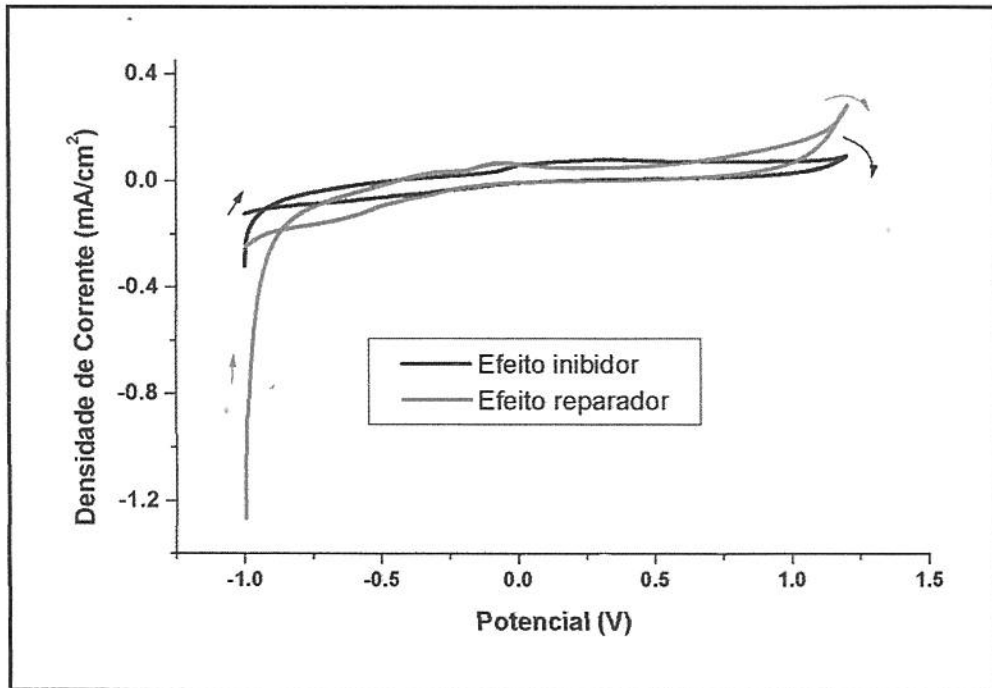
A comparação com a liga nua e submetida à fosfatização Tipo 1 (Figura 35) evidencia que a incorporação de tungstato à camada fosfatizada Tipo 1 produz um revestimento mais

uniforme sobre o eletrodo impedindo a corrosão localizada



**Figura 35:** Voltametria Cíclica da liga de NdFeB sem revestimento (—), Fosfatizada Tipo 1 (—) e Fosfatizada Tipo 1 com camada de tungstato pelo processo 2 (—) em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 1 hora de imersão.

A Figura 36 mostra a comparação entre o efeito inibidor do tungstato de sódio na liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 após 1 hora de imersão em solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{WO}_4$  no potencial de circuito aberto ( $-0,492 \text{ V}$ ) em relação ao efeito reparador do ânion tungstato sobre a camada fosfatizada Tipo 1 através da incorporação de tungstato pelo processo 2 ( $-0,098 \text{ V}$ ) em solução contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Observa-se que em ambos casos, não ocorre rompimento de filme sob polarização anódica, bem como não há ocorrência de produtos de corrosão na superfície do eletrodo, caracterizando um filme mais protetor.



**Figura 36:** Voltametrias Cíclicas da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 com incorporação de tungstato pelo processo 2 ( — efeito reparador) em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  e da liga de NdFeB fosfatizada Tipo 1 em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( — efeito inibidor) após 1 hora de imersão,  $v=20\text{mV/s}$ ,  $w=0 \text{ rpm}$ .

*Conclusões Parciais:* A camada de tungstato formada no potencial de circuito aberto pela imersão dos magnetos de NdFeB previamente fosfatizados TIPO 1 em solução  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1\text{mol L}^{-1}$  durante 72 horas mostrou melhores resultados quanto à resistência à corrosão ( $9,5 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ ) devido à incorporação do ânion tungstato na superfície da liga fosfatizada, principalmente nos defeitos do revestimento formando uma camada protetora .



#### **4.4 – CAMADAS FOSFATIZADAS COM INCORPORAÇÃO DE CÉRIO**

##### **a) Testes Eletroquímicos**

No desenvolvimento de camadas de conversão pesquisas envolvendo camadas obtidas a partir de banhos contendo sais de terras raras merece destaque, com especial interesse para o cério que produz um filme passivo em poucas horas de imersão<sup>44,54</sup>.

Experimentos foram efetuados com o objetivo de produzir camadas de cério sobre a liga NdFeB nua e previamente fosfatizada Tipo 1 e 3. Foram avaliadas as camadas de cério obtidas pelos processos de imersão única e dupla descritos no item 3.4.

A Figura 37 apresenta comparativamente os voltamogramas cíclicos da liga nua e revestida com camada de cério obtidos em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Verifica-se em todas as curvas a presença de histerese característica de processos de corrosão localizada.

Entretanto, a amostra fosfatizada Tipo 1 submetida ao processo de única imersão apresenta menor densidade de corrente e potencial de rompimento de filme deslocado para valores mais positivos se comparada aos valores obtidos para a liga submetida aos demais tratamentos superficiais.

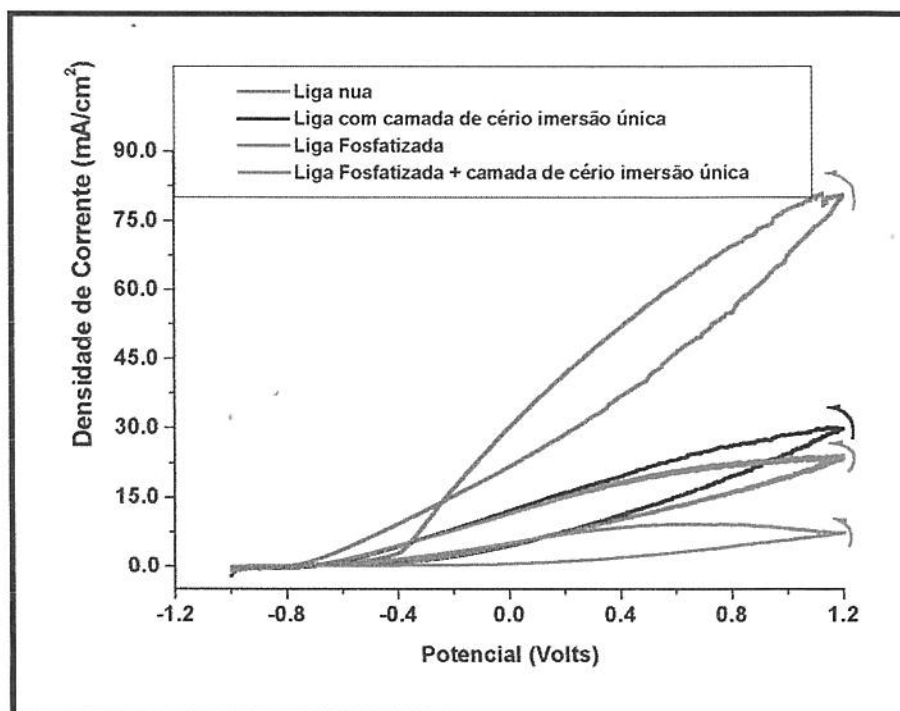


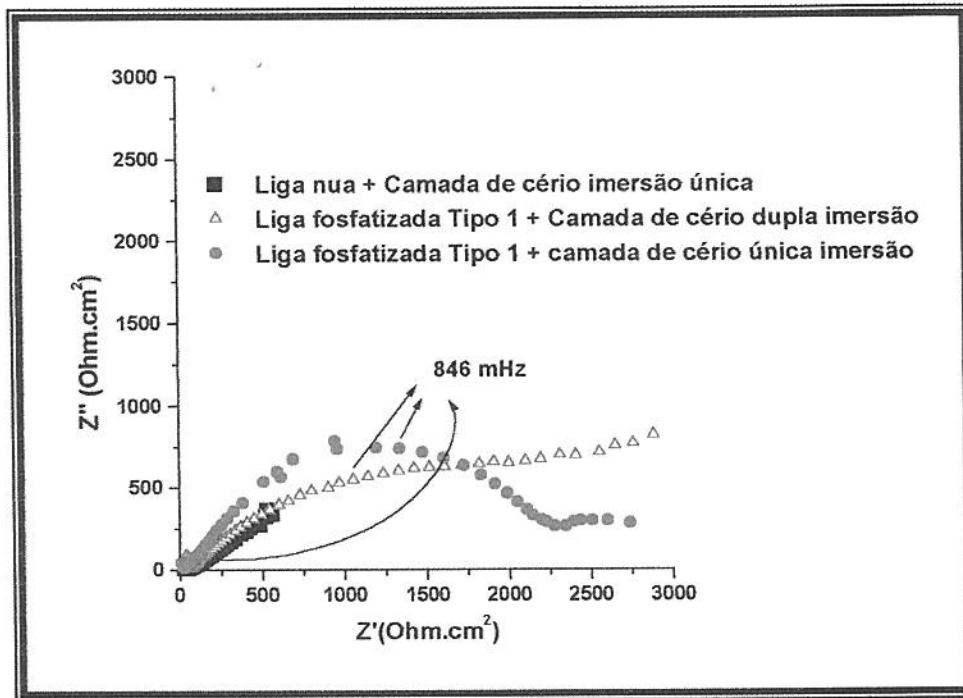
Figura 37. Voltametria cíclica da liga de NdFeB nua (—), com a camada de cério imersão única (—), fosfatizada Tipo 1 (—) e fosfatizada Tipo 1 com camada de cério imersão única (—) em solução  $0,1\text{MolL}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$  após 1 hora de imersão. Com velocidade de varredura de  $20\text{mV s}^{-1}$ .  $E_c = -1,0$ ;  $E_a = +1,2\text{V}$ .

A Figura 38 apresenta o Diagrama de Nyquist após 1 hora de imersão no potencial de circuito aberto em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1\text{MolL}^{-1}$  para a liga nua após única imersão em solução contendo cério e para a liga previamente fosfatizada Tipo 1 com camadas de cério obtidas pelos processos de imersão única e dupla. Estes diagramas em coordenadas de Bode são mostrados na Figura 39.

Observa-se o aumento da resistência a polarização para a liga fosfatizada Tipo 1 submetida ao processo de imersão única em relação aos demais tratamentos, apesar do  $E_{\text{corr}}$  permanecer na região ativa para todas as amostras ( Liga nua + camada de cério imersão única =  $-0,588\text{V}$ ; Liga Fosfatizada Tipo 1+ camada de cério de única imersão =  $-0,745\text{V}$ ; Liga Fosfatizada Tipo 1+ camada de cério de dupla imersão =  $-0,686\text{V}$ ).

Os diagramas apresentam dois arcos capacitivos achatados para a liga com camada de cério, com ângulo de fase em torno de  $-30^\circ$  e  $-55^\circ$ , nas regiões de alta e média frequências, respectivamente. A liga fosfatizada e com camada de cério de dupla imersão

apresenta comportamento distinto, com sobreposição das duas constantes de tempo, atribuído à maior rugosidade da superfície. Outro fator é que o processo de deposição química para a formação da camada de cério pela dupla imersão pode favorecer o descolamento da camada prévia devido ao maior tempo de contato da amostra com o eletrólito nos poros do revestimento <sup>25</sup>.



**Figura 38:** Diagrama de Nyquist da liga de NdFeB nua com camada de cério imersão única (■), fosfatizada Tipo 1 + camada de cério imersão única (●) e fosfatizada Tipo 1 + camada de cério dupla imersão (△) após 1 hora de imersão em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> no PCA.

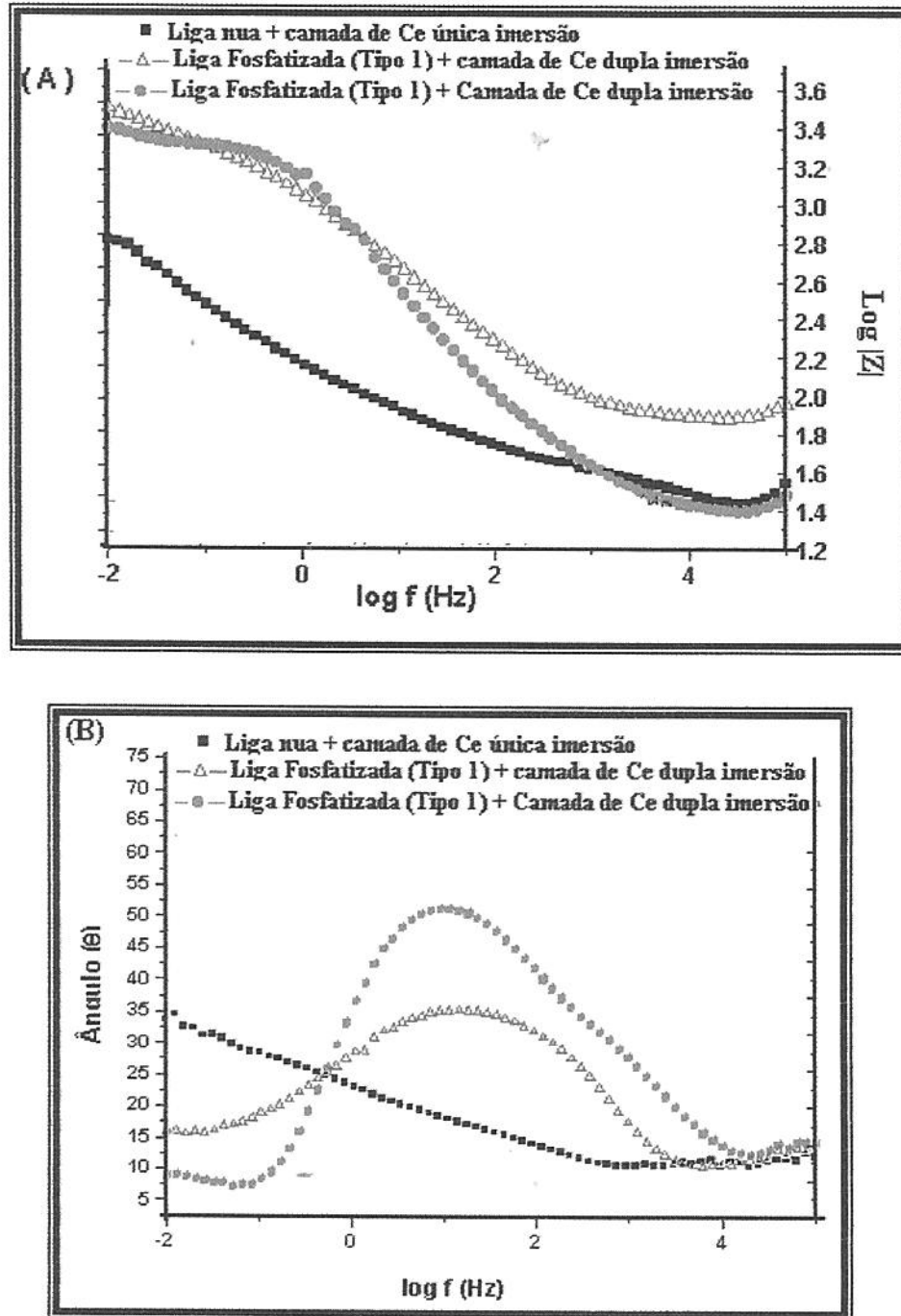


Figura 39: Diagrama de Bode (A)  $\text{Log}|Z|$  versus  $\text{Log } f$  e (B) ângulo  $\theta$  versus  $\text{Log } f$  da liga de NdFeB nua com camada de cério única imersão (■), fosfatizada Tipo 1 com camada de cério única imersão (●) e fosfatizada Tipo 1 com camada de cério dupla imersão (△) após 1 hora de imersão em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  no PCA.

Testes adicionais foram realizados com o revestimento de cério de imersão única e dupla sobre amostras com a fosfatização prévia tipo 3. Os diagramas de Nyquist (Figura 40) obtidos após 1 hora de imersão em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  no potencial de circuito aberto mostraram que neste caso a camada de cério de dupla imersão produz um revestimento de características mais protetoras que a camada de cério de simples imersão.

Entretanto, a comparação com os resultados obtidos usando a fosfatização Tipo 3 sobre a liga seguida pelos dois processos de incorporação de cério evidencia uma diminuição da resistência, relacionada ao processo de fosfatização conforme já discutido no item 4.2.1.

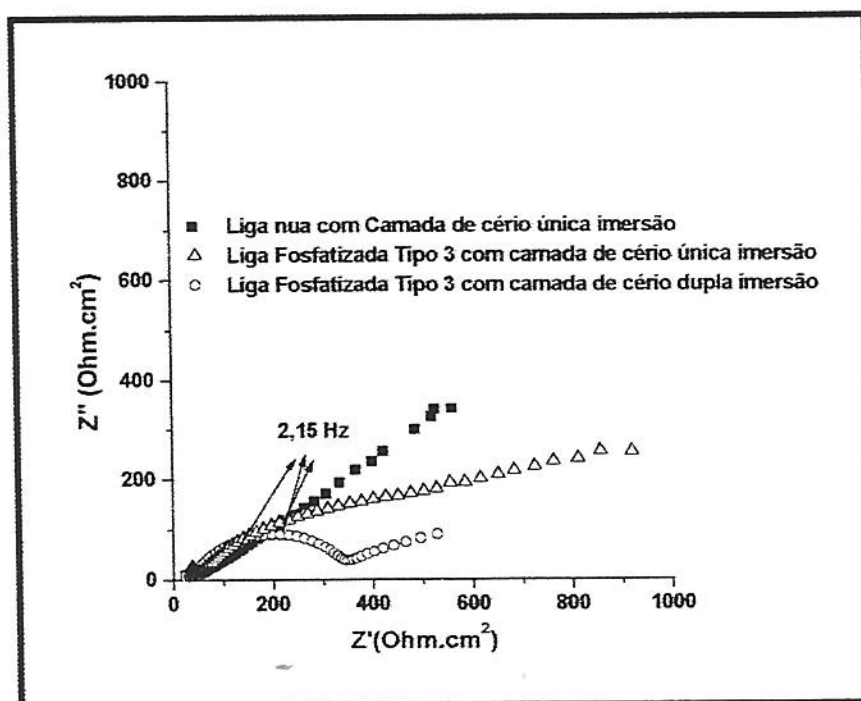


Figura 40: Diagrama de Nyquist da liga de NdFeB nua com camada de cério única imersão (■), fosfatizada Tipo 3 com camada de cério única imersão (Δ) e fosfatizada Tipo 1 com camada de cério de dupla imersão (○) após 1 hora em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  no PCA.

Valores obtidos do  $E_{\text{corr}}$  e da  $R_{10\text{mHz}}$  na Tabela 7 das amostras submetidas aos diferentes tratamentos evidenciam que a fosfatização Tipo 1 constitui um revestimento

mais eficiente para a deposição química de cério, relacionado às características específicas do processo de fosfatização conforme já discutido no item 4.2.1.

**Tabela 7: Valores de  $E_{corr}$  e  $R_{10mHz}$  obtidos após 1 hora de imersão em  $Na_2SO_4$  0,1 mol  $L^{-1}$  para a liga de NdFeB submetida aos diferentes revestimentos com incorporação de cério, no PCA.**

Tratamento superficial	$E_{corr}$ (V)	$R_{10mHz}$ ( $\Omega cm^2$ )
Liga Nua	-0,759	915
Liga nua com camada de cério de única imersão	-0,588	655
Liga fosfatizada Tipo 1 com camada de cério de única imersão	-0,745	2500
Liga fosfatizada Tipo 1 com camada de cério de dupla imersão	-0,686	3155
Liga fosfatizada Tipo 3 com camada de cério de única imersão	-0,747	930
Liga Fosfatizada Tipo 3 com camada de cério de dupla imersão	-0,732	520

#### **b) Simulação de circuito equivalente (CE)**

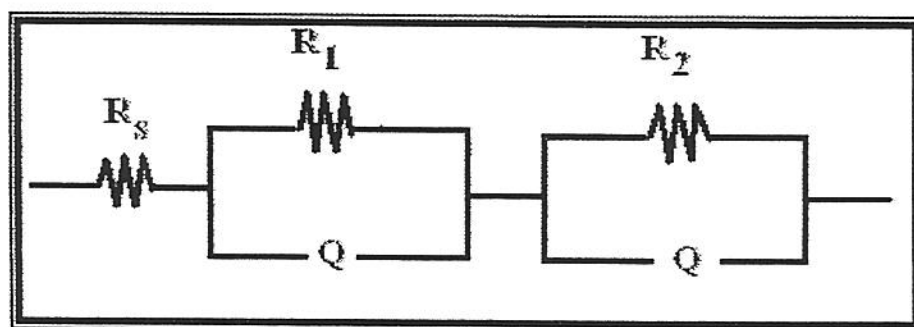
A análise dos diagramas de EIE obtidos para a liga submetida a fosfatização Tipo 1 com revestimento de cério foi realizada através da simulação dos dados experimentais usando circuito equivalente.

A simulação dos diagramas de EIE da Figura 38 através de CE mostrou que a liga fosfatizada Tipo 1 com a camada de cério de dupla imersão e a liga apenas com a camada de cério de única imersão podem ser descritas por  $R_s(Q[R_pW])$ , análogo ao proposto no item 3.3. Os valores dos componentes do CE para a liga fosfatizada Tipo 1 com camada de cério dupla imersão são:  $R_s = 64,4 \Omega cm^2$ ;  $Q_1 = 0,1055 \mu F cm^2$ ;  $n = 0,515$ ;  $R_2 = 2,748 K \Omega cm^2$  e  $W_1 = 0,00416 \Omega cm^2$ .

A liga somente com a camada de cério de única imersão apresentou os seguintes valores para os elementos de circuito:  $R_s = 10,97 \Omega \text{cm}^2$ ;  $Q_1 = 12 \mu \text{Fcm}^2$ ;  $n = 0,271$ ;  $R_2 = 88,5 \Omega \text{cm}^2$  e  $W_1 = 0,00223 \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$ .

Os resultados da simulação dos CE encontrados mostram que a camada de cério não oferece nenhuma resistência a reações de transferência de carga e massa entre a interface eletrodo/solução quando a deposição química é feita diretamente sobre a liga, uma vez que o valor de  $R_2$  encontrado é muito baixo igualando-se a resistência de eletrólito ( $88,5 \Omega \text{cm}^2$ ).

O CE proposto para a liga previamente fosfatizada Tipo 1 com camada de cério única etapa é  $R_s([Q_1R_1][Q_2R_2])$ , conforme já observado para revestimentos semelhantes na literatura<sup>53</sup> (Figura 41).



**Figura 41: Circuito elétrico proposto para a liga previamente fosfatizada TIPO 1 com camada de cério de única imersão :  $R_s = 15,14 \Omega \text{cm}^2$ ;  $Q_1 = 23,6 \mu \text{Fcm}^2$ ;  $n = 0,2876$ ;  $R_1 = 10,18 \text{k}\Omega \text{cm}^2$ ;  $R_2 = 1,841 \text{k}\Omega \text{cm}^2$ ;  $Q_2 = 118,5 \mu \text{Fcm}^2$  e  $n = 0,7935$ .**

### c) Microscopia Eletrônica de varredura

A análise da superfície por MEV mostrou que a adsorção de cério (única imersão) ocorre de forma irregular sobre a fosfatização (Figura 42), mostrando regiões descobertas, regiões fosfatizadas e também a inserção de cério de modo não homogêneo. A ocorrência de duas regiões bastante diferentes quanto a composição na superfície são mostradas nos espectros de EDS nas Figuras 43 e 44.

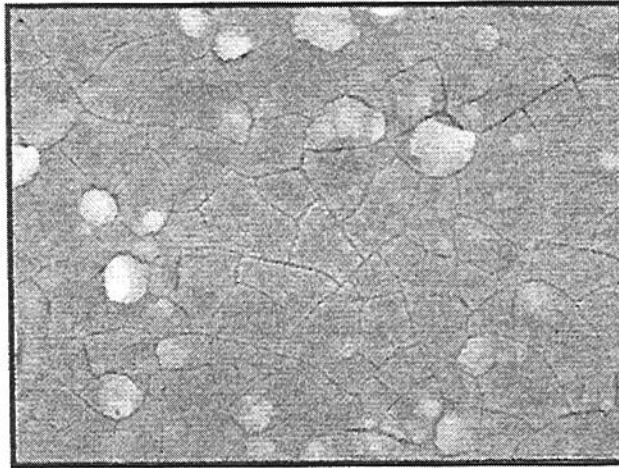


Figura 42: MEV da liga de NdFeB fosfatizada a frio com camada de cério de única imersão 5000X aumento

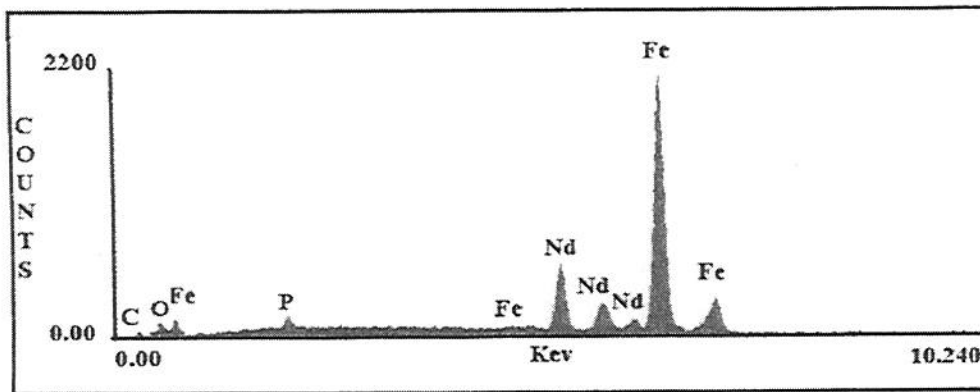


Figura 43: EDS da região lisa da liga de NdFeB fosfatizada com camada de cério única imersão mostrada na Figura 42

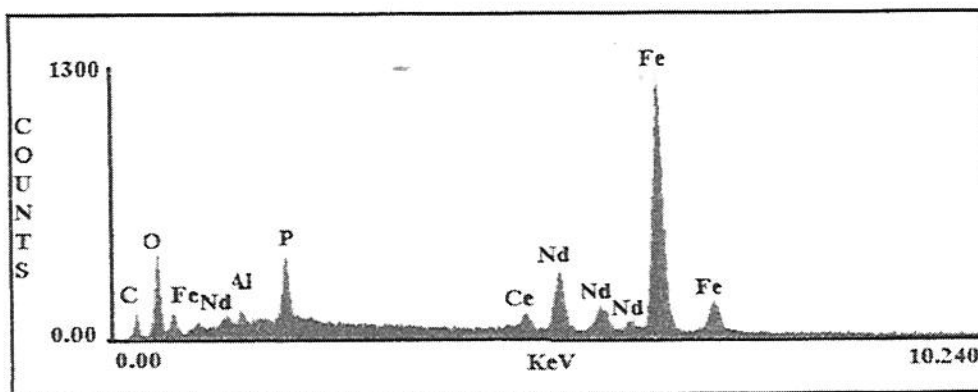


Figura 44: EDS da região lisa da liga de NdFeB fosfatizada com camada de cério única imersão mostrada na Figura 42



A camada de cério de dupla imersão depositada sobre a liga fosfatizada Tipo 1 apresentou resultados de MEV e EDS semelhantes aos obtidos com a liga Fosfatizada Tipo 1 com camada de cério única imersão. Ocorreram apenas pequenas diferenças nas quantidades dos constituintes da camada (dados não mostrados).

#### d) Efeito do Transporte de Massa:

Experimentos foram efetuados no sentido de avaliar o efeito do transporte de massa da liga previamente fosfatizada com camada de cério depositada. Os ensaios foram realizados com o revestimento que apresentou o melhor desempenho, neste caso, a liga Fosfatizada Tipo 1 com camada de cério de única imersão.

Observa-se que sob condições dinâmicas ( $w=1000$  rpm) o diagrama de Nyquist se modifica com o aparecimento de um arco indutivo na região da baixa frequência relacionado a um provável descolamento do revestimento deixando a superfície do eletrodo exposta ao ataque corrosivo (Figura 45).

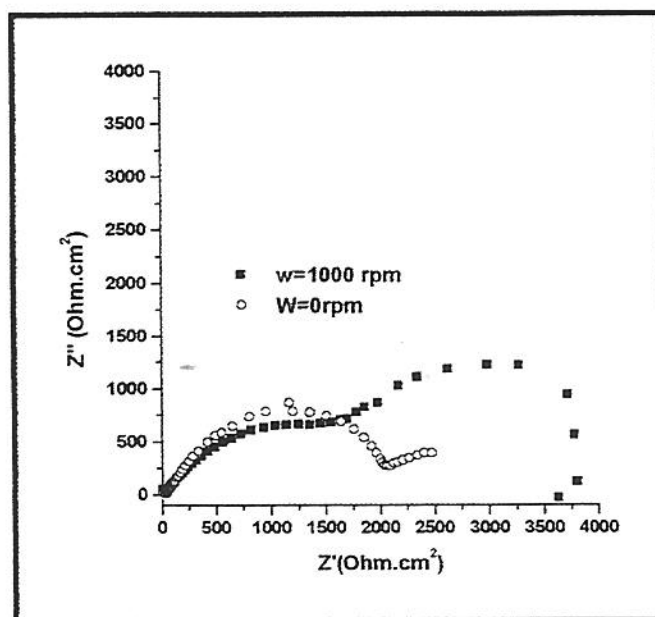


Figura 45: Diagrama de Nyquist da Liga Fosfatizada Tipo 1 com camada de cério única imersão em solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sob condições estáticas ( $w=0$ rpm) (○) e dinâmicas ( $w=1000$ rpm) (■), após 1 hora de imersão, no PCA.

### e) Efeito do tempo de imersão

em

Ensaio de EIE no potencial de circuito aberto após 1 hora e 4 dias de imersão da liga fosfatizada Tipo 1 com camada de cério de única imersão em solução  $0,1 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \text{ mol L}^{-1}$  mostram que ocorre uma diminuição na resistência à polarização conforme comparação entre as Figuras 46 e 47. Verifica-se uma diminuição do ângulo de fase e a separação das duas constantes de tempo sobrepostas na região de frequências intermediárias, com o aumento do tempo de exposição.

Atribuímos este comportamento à ocorrência de processos corrosivos que se propagam tanto visivelmente com o amarelamento da solução como a presença de produtos de precipitação no fundo da célula com procedência do eletrodo.

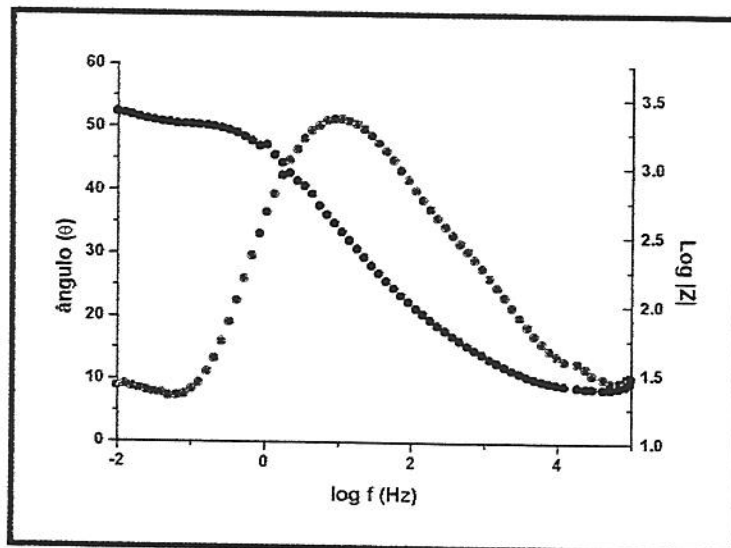
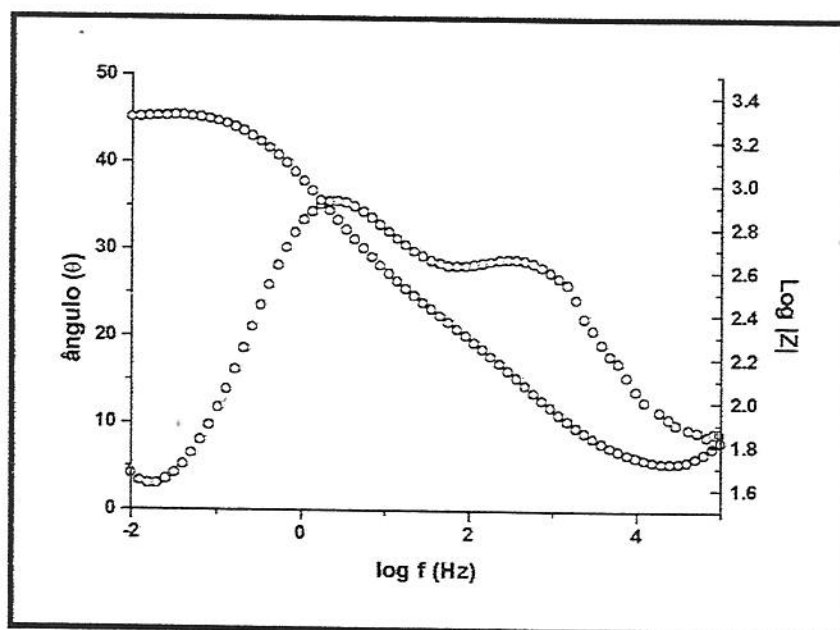


Figura 46: Diagrama de Bode da liga de NdFeB Fosfatizada Tipo 1 com camada de cério única imersão em  $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 1 hora de imersão no PCA.



**Figura 47: Diagrama de Bode da liga de NdFeB Fosfatizada Tipo 1 com camada de cério única imersão em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  após 4 horas de imersão no PCA.**

*Conclusões Parciais: A camada de cério obtida por única imersão sobre a liga de NdFeB previamente fosfatizada Tipo 1 confere a liga um aumento da resistência à corrosão, entretanto apresenta rompimento de filme sob polarização anódica. A fosfatização Tipo 1 com camada de cério de dupla imersão apresenta menor resistência à corrosão atribuída as condições experimentais de deposição : o maior tempo de contato com a umidade e à ação mecânica em solução. Desta forma, o descolamento e/ou a desorção da camada previamente depositada permitem a fragilização do magneto nos poros do revestimento.*

## 5 – AVALIAÇÃO COMPARATIVA

Após os ensaios realizados com a liga NdFeB nua e submetida aos diferentes tratamentos superficiais, pode-se de avaliar comparativamente os resultados obtidos com o auxílio dos elementos de CE obtidos na simulação dos diagramas de EIE.

Os parâmetros usados na simulação dos CE para as camadas de tungstato e de cério (de única e dupla imersão) incorporadas ao revestimento de fosfatização Tipo 1 como tratamentos pós-fosfatizantes são mostradas na Tabela 8 abaixo em comparação com a liga sem nenhum revestimento e a liga apenas fosfatizada (1):

A liga Fosfatizada (1) escrita abaixo se refere a Liga fosfatizada Tipo 1, ou seja a que mostrou melhor desempenho.

**Tabela 8: Parâmetros utilizados na simulação dos circuitos equivalentes obtidos para a liga de NdFeB submetida a diferentes tratamentos superficiais imersas em solução contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1\text{mol L}^{-1}$  após 1 hora de imersão.**

Tratamento	E <sub>corr</sub> (mV)	R <sub>s</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Q ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	n	R <sub>p</sub> ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	W ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
Sem revestimento	-0,76	17,7	5,1	0,59	890	$0,31 \cdot 10^{-1}$
Fosfatizada (1)	-0,71	25,8	29	0,66	1076	$0,39 \cdot 10^{-2}$
Fosfatizada (1) + camada de tungstato processo 1	-0,66	18,8	4,8	0,71	1551	$0,14 \cdot 10^{-1}$
Fosfatizada (1) + camada de tungstato processo 2	-0,10	17,4	2,1	0,77	9570	$0,11 \cdot 10^{-3}$
Sem revestimento + camada de cério única imersão	-0,58	10,9	0,10	0,27	88,5	$0,22 \cdot 10^{-2}$
Fosfatizada (1) + camada de cério de dupla imersão	-0,68	64,4	0,10	0,51	2748	$4,16 \cdot 10^{-2}$

Tratamento	$E_{corr}$ [V]	$R_s$ [ $\Omega.cm^2$ ]	$Q_1$ [ $\mu F.cm^2$ ]	$n$	$R_1$ [ $\Omega.cm^2$ ]	$R_2$ [ $\Omega.cm^2$ ]	$Q_2$ [ $\mu F.cm^2$ ]	$n$
<b>Fosfatizada (1) + camada de cério única imersão</b>	-0,74	15,14	23,6	0,28	10180	1841	118,4	0,79

Os dados mostram que o revestimento de fosfatização Tipo 1 com a incorporação de tungstato pelo processo 2 (Item 3.3) apresenta melhor desempenho, atribuído à adsorção do tungstato sobre a superfície da liga, deslocando o potencial de corrosão para valores mais positivos, correspondente à região passiva. A análise de EDS confirma a presença de tungstato adsorvida na superfície.

Além destes fatores, é importante assinalar que o tungstato representa uma alternativa ambientalmente correta para ser utilizado na formulação seja de misturas de inibidores<sup>55,56</sup> ou, como constituintes de camadas de conversão<sup>57</sup>.

## 5 - CONCLUSÕES:

1- Os ensaios eletroquímicos confirmaram a baixa resistência à corrosão apresentada pela liga de NdFeB, evidenciando a necessidade do emprego de revestimentos protetores.

Os resultados obtidos com a fosfatização a frio (TIPO 1) e a temperatura de 45 °C (TIPO 3) através de experimentos voltamétricos mostraram que em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> a taxa de dissolução da liga diminui. Os ensaios de EIE evidenciaram um aumento da resistência de polarização para a liga fosfatizada, apesar do E<sub>corr</sub> permanecer na região ativa.

A fosfatização a temperatura de 85 °C (TIPO 2) apresentou desempenho não satisfatório, atribuído possivelmente a elevada temperatura do banho e a baixa aderência deste revestimento. A fosfatização TIPO 1, realizada a frio mostrou-se mais eficiente apresentando resistência à corrosão superior à fosfatização TIPO 3.

2- A adição de tungstato de sódio ao eletrólito inibe os processos corrosivos, tanto da liga nua quanto revestida. Entretanto a concentração necessária de tungstato para impedir o rompimento do filme passivo formado sobre a liga nua é extremamente elevada (0,075 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> adicionados em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>). A fosfatização prévia da liga (TIPO 1 e 3) e a adição de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 0,03 mol L<sup>-1</sup> ao eletrólito diminuem a taxa de dissolução permitindo um aumento da resistência do material.

3- Os dois revestimentos pós-fosfatizantes que apresentaram bom desempenho contra processos corrosivos foram: a fosfatização Tipo 1 com incorporação de tungstato e a Fosfatização Tipo 1 com camada de cério obtida por simples imersão.

A camada de tungstato formada no potencial de circuito aberto pela imersão dos magnetos de NdFeB previamente fosfatizados em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> durante 72 horas mostrou melhores resultados quanto à resistência à corrosão e não apresentou rompimento de filme sob polarização anódica. Tal comportamento é atribuído à adsorção do ânion tungstato na superfície da liga fosfatizada, que diminui o número de sítios ativos na superfície, deslocando o potencial de corrosão para a região passiva.

- 4- A liga Fosfatizada Tipo 1 com incorporação de camada de cério por simples imersão apresenta rompimento de filme sob polarização anódica, potencial de corrosão na região ativa e resistência inferior a verificada com a camada de tungstato.

## **6 - SUGESTÕES**

A fim de dar continuidade ao trabalho seria interessante testar revestimentos com a incorporação conjunta de tungstato pelo processo 2 e de cério sobre a liga previamente fosfatizada Tipo 1. Pois, foi comprovada a eficácia da adsorção tanto de tungstato quanto de cério sobre a liga no potencial de circuito aberto e a temperatura ambiente, condições estas consideradas ideais para a liga de NdFeB.

Seria interessante avaliar, também, a eficácia da camada de tungstato pelo processo 2 depositada diretamente sobre a liga de NdFeB, e também, testar a camada de cério apenas a os constituintes da segunda imersão depositada sobre a liga previamente fosfatizada Tipo 1.



## **7 - BIBLIOGRAFIA**

- 1- Dickens, E.D.; Jr. and Mazany, A M.; The Corrosion and Oxidation of NdFeB magnets; *J.Appl.Phys.* **1990**, *67*, 4613
- 2- Man, H.H.; Man, H.C.; Leung, L.K.; Corrosion Protection of NdFeB magnets by surface coatings – Part I: Salt Spray Test; *J. Magn. Magn. Mat.* **1996**, *152*, 40
- 3- Man, H.H.; Man, H.C.; Leung; Protection of NdFeB magnets by surface coatings – Part 2: Eletrochemical behavior in various solutions, journal of magnetism and magnetic materials L.K.; *J. Magn. Magn. Mat.* **1996**, *152*, 47
- 4 – Cheng, F.T.; Man, H.C.; Chan, W.M.; Cheng,C.W.; Chan, W.O.; Corrosion protection of NdFeB magnets by bismeleine coating; *J.Appl.Phys.* **1999**, *85*, (8), 5690
- 5 -Hu, Y.; Aindow, M.; Jones, I.P.; Harris, I.R.; Effects of Zn coating on the microstructure and magnetic properties of NdFeB magnets; *J. Alloy Compd.* **2003**, *351*, 299
- 6 - Szymura, S.; Bala, H.; Pawlowska, G.; Rabinovich, Y.M.; Sergeev, V.V.; Pokrovskii, D.V.; Modification of the magnetic properties and corrosion resistance of NdFeB permanent magnets with addition of cobalt; *Journal of the less-commom metals* **1991**, *175*, 185
- 7 - Saliba A.M.; Silva; Costa, I.; Corrosion Protection of a commercial NdFeB Magnet by phosphating; *Key Engineering Materials* **2001**, *189*, 363
- 8 - Bala, H.; Trepak, N.M.; Szymura, S.; Lukin, A.A.; Gaudyn, V.A.; Isaicheva, L.A., Pawloswska, G., Ilina, L.A.; Corrosion Protection of NdFeB type magnets by zinc phosphate surface conversion coatings; *Intermetallics* **2001**, *9*, 515
- 9 - Sagawa, M.; Fujimura, N.; Yamamoto,H.; Matsuura,Y.; New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe; *J.Appl.Phys.* **1984**, *55*(6), 2083
- 10 – <http://www.engin.umd.umich.edu/~gjostein/mschp1.rtf> - capturado dia 26/01/2004

- 11 – <http://www.inovaçãotecnologica.com.br> - capturado dia 13/06/2003
- 12 - Liszkowski, P.; Turek, K.; Figiel, H.; Gajerski, R.; The intermediate stages of the corrosion of NdFeB powders in ambient air; *J. Alloy Compd.* **2003** 315, 270
- 13 - Yan, G.; Williams, A. J.; Farr, J.P.G.; Harris, I.R.; The Effect of density on the corrosion of NdFeB magnets; *J. Alloy Compd* **1999** 292, 266
- 14 - Schultz, El-Aziz; A M., Barkleit; G., Mummert, K.; Corrosion behavior of NdFeB permanent magnet alloys; *Materials science and engineering*, **1999** A207, 307
- 15 - El-Moneim, A.A.; Gebert, A.; Electrochemical characterization of galvanically coupled single phases and nanocrystalline NdFeB-based magnets in NaCl solutions; *J. Appl. Electrochem.* **2003** 33, 795
- 16 – Ma, B.M.; Herchenroeder, J.W.; Smith, B.; Suda, M.; Brown, D.N.; Chen, Z.; Recent development in bonded NdFeB magnets; *J. Magn. Magn. Mat.* **2002** 239, 418
- 17 - Nozieres, J.P., Taylor, D.W.; resistance of hot-worked NdFeB permanent magnets; Journal of the less-common metals; *Journal of the less-common metals* **1990** 162; L1
- 18 - Nozieres, J.P.; Perrier, R.; Permanent magnets prepared by hot working cast ingots of NdFeB; *J. Magn. Magn. Mat.* **1989** 80; 88
- 19 - Kim, A.S.; Jacobson, J.M.; Oxidation and oxidation protection of NdFeB magnets; *IEEE T. Mag.* **1987** 23(5), 2509
- 20 - Cygan, D.F.; McNallan, M.J.; Corrosion of NdFeB permanent magnets in humid environments at temperatures up to 150°C; *J. Magn. Magn. Mat.* **1995** 139, 131
- 21 - Hua, H.C.; Wang, G.Y.; Xu, Q.Z.; Jin, H.J.; Xu, G.Q.; Study of oxidation of NdFeB permanent magnets; *Phys. Stat. Sol.* **1991** A125, 615
- 22 – Warren, G.W; Gao, G.; Li Q.; Corrosion of NdFeB magnet materials; *J. Appl. Phys.* **1991** 70 (10), 6609

- 23 - Saliba, A.; Silva; Faria, R.N.; Baker, M.A.; Costa, I.; Improving the corrosion resistance of NdFeB magnets: an eletrochemical and surface analytical study; *Surf. Coat. Tech.* **2004** 185, 321
- 24 - Szymura, S.; Bala, H.; Rabinovich, Y.M.; Seergeev, V.V.; Pawlowska, G.; Structure, magnetic properties and corrosion behavior of sintered  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Cr}_x\text{B}_8$ ; *J. Magn. Magn. Mat.* **1991** 94, 113
- 25 - Biestek, T.; Weber, J.; Electrolytic and chemical conversion coatings, Wydawnictwa: Porteceilles; 1976, 432
- 26 - Metals handbook 9° ed. Metals park: ASM, 17v. v5 surface cleaning, finishing and coating, p.439 1989.
- 27 - BS 3189: 1991; ISSO 9717; 1990; Method for specifying phosphate conversion coatings for metals; British Standards Institution:London, 1993, 15
- 28 - Murphy, J.A.; Surface preparation and finishes for metals; McGraw Hill: New York.; 1971, 396-401
- 29 - Freeman, D.B.; Phosphating and Metal pre-treatment 1°Ed Industrial Press : New York, 1988, 229
- 28 - Guidetti, G.; Vercesi, G.; Tecnologia para preparação de superficies metálicas antes da pintura. In. Interfinish latino americano, EBRATS 97, 1997 São Paulo
- 29 - Wick, C.; Veilleux, R.; Toll and manufacturing engineers handbook; 4Ed SME.: Michigan, 1985, 19.6-19.9
- 30 - Kuehner, M.A.; Phosphate conversion coatings - Metals Finishing; 1985, Vol.83; n°8; 15-18
- 31 - Rodzewich, E.A.; Theory and practice of phosphating; American Electroplater's Society; 1974, 28

- 32 – Raush, W.; New methods of protection against corrosion in industrial production. In. Simpósio Sul-americano de corrosão metálica, 2; Rio de Janeiro, 1971, Anais...Rio de Janeiro: ABRACO/ABM, 1971, 413-440 (special paper)
- 33 – BS 3189; 1991: ISO9717;1990. Method for specifying phosphate conversion coatings for metals, British Standards Institution : London, 1973, 15
- 34 – Narayanan, S.; Influence of various factors on phosphatability – an overview – Metals finish; 1996, 94(6), 86-90;
- 35 – Freeman, D.B.; Phosphating and Metal pre-treatment 1<sup>o</sup>Ed Industrial Press : New York, 1988, 26
- 36 – Hamilton, A.J.; Iron Phosphate spray systems, Plating and Surface finish, 66(8), 28-34
- 37 - Rausch, W.; The phosphating of metals; 1<sup>o</sup>ed.; Redwood Press : Great Britain; 1990, 416
- 38 – Bloor, D.W., An examination of the preparation of steel for phosphating, Electroplating & Metal Finish, Vol.23, n<sup>o</sup>26, 23-30
- 39 - Scislowski, S.; Phosphating Part I – Formulation of phosphating chemicals and how they work - Metals finish; vol.88; n<sup>o</sup>12; p.39-40; 1990
- 40 - Gabe, D.R.; Principles of metals surface treatment and protection; 3<sup>o</sup>ed.; Braunton: Merlin Books; 1993, 211;
- 41 - Bibikoff, V.; Fosfatização a base de fosfato de zinco e ferro. In. Encontro brasileiro de tratamento de superfície, 4;São Paulo; 1985, Anais... São Paulo: ABTS, 1985; 275-284
- 42 - Lorin, G.; Phosphating of Metals; Great-Britain : Finish publications; 1974, 222
- 43 – Losch, A.; Schultze, J.W.; *J.Electroanal.Chem.* **1983** 359 ,39
- 44 – Dabalà, M.; Armelao,L, Buchberger, A.; Calliari, I.; *Appl. Surf. Sci.* **2001** 172, 312
- 45 - Wolyne S.; Técnicas Eletroquímicas em Corrosão; Edusp : São Paulo, 2003

- 46 - Skoog, D.A.; Holler, F.G.; Nieman, T.A.; Principles of Instrumental Analysis (1971) Philadelphia- USA, 5 ed., saunders college, 654-658
- 47 - Azambuja, D.S.; Martini, E.A.; Muller, I.M.; Corrosion behaviour of iron and AISI 304 stainless in tungstate aqueous solutions containing chloride; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003** 14(4); 570
- 48 - Metikos, M.; Hukovic, R.B.; Grubac, Z.; The study of aluminium corrosion in acidic solutions with nontoxic inhibitors; *J. Appl. Electrochem.* **2002** 32; 35
- 49 - Sakashita, M.; Sato, N.; *Corros. Sci.*; **1977** 17, 473
- 50 - Gurappa, I.; The effect of Nb and Ga addition on the corrosion resistance of NdFeB permanent magnets in acidic environments; *Anti-corros. Met. Mater.* **2004** 51(1); 31
- 51 - Magalhães, A.A.O.; Margarit, I.C.P.; Mattos, O.R.; *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 4281
- 52 - Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Advanced Inorganic Chemistry, 5<sup>o</sup>Ed. John Wiley and Sons: New York, 1988, 932
- 53 - Walter, G.W.; *Corros. Sci.*; **1986** 26 (9); 681
- 54 - Castro, J.F.; Melo, H.G.; Aoki, I.V.; Vereecken, J.; Terryn, H.; Efeito do tratamento superficial sobre a microestrutura e o comportamento eletroquímico de camada de conversão de Ce obtidas sobre a liga de Alumínio 2024-T3 in XV Sibe 2004. anais CDRom UFRJ
- 55 - Abd El Kader, J.M.; El Warraky, A.A.; Abd El Aziz, A.M.; Corrosion inhibition of mild steel by sodium tungstate; *Brit. Corros. J.* **1998**, 33, 139
- 56 - Fujioka, H.; Nishihara, K.; Aramaki; The inhibition of pit nucleation and growth on the passive surface of iron in a borate buffer solution containing Cl<sup>-</sup> by oxidizing inhibitors; *Corros. Sci.* **1996**, 38, 1915

57 – Tamborim Takeuchi, S.; Azambuja, D.S.; Costa, I.; Surface treatments for improving the corrosion resistance of NdFeB magnets; *Surf. Coat. Tech.* (submetido)