

SALIBA SILVA, A.M.; COSTA, I.

Influencia do pH e polarizacao na fosfatacao por conversao quimica de ima NdFeB

SIMPOSIO BRASILEIRO DE ELETROQUIMICA E ELETROANALITICA, 12.

22-26 abr 2001

Gramado, RS

Influência do pH e polarização na fosfatação por conversão química de imã NdFeB

A.M. Saliba-Silva e I. Costa

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP,

Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo-SP

e-mail: adonis@net.ipen.br

Introdução

Os imãs de NdFeB representam presentemente um grande avanço tecnológico no aumento do desempenho magnético em máquinas elétricas. Esses imãs permanentes, no entanto, não possuem boa resistência a corrosão. Isso leva a se utilizar proteção superficial, seja por revestimentos orgânicos, metálicos ou de conversão. O tratamento de fosfatações, via conversão química, é uma possibilidade de se conferir ao substrato não só uma superfície com maior resistência a corrosão, como também propiciar uma maior aderência para aplicação de revestimentos orgânicos protetores[1,2]. Os banhos clássicos de fosfatação[4] que são baseados em diluições de H_3PO_4 com $pH < 2,5$, mostraram-se muito agressivos ao imã causando um ataque muito intenso da superfície e impossibilitando formação de um fosfato protetor. Os imãs NdFeB têm duas fases de comportamento eletroquímico bem distinto[3]. A fase ϕ (fase magnética principal) é circundada por uma fase rica em Nd que é muito ativa eletroquimicamente. Um ataque rápido em um material de microestrutura complexa como a do imã pode dificultar a formação de um filme com características protetoras. Neste trabalho são testados outros meios de menor agressividade para fosfatação do imã, sendo avaliados o efeito do pH do meio na fosfatação bem como o efeito da polarização anódica na fosfatação da superfície.

Experimental

Para fosfatação do imã de NdFeB utilizou-se soluções de 0,15M NaH_2PO_4 com três pHs: 4,5; 3,2 e 1,9, e um tempo de imersão médio de 1250 minutos. Este tempo mostrou-se suficiente para garantir a estabilidade dos filmes formados. A solução 0,15M NaH_2PO_4 apresenta $pH=4,5$ e a acidulação do meio foi feita com H_2SO_4 . Ensaio de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em tempos crescentes por meio de um Solartron SI-1255, utilizando-se uma faixa de frequências de 50 kHz a 10 mHz e amplitude de ± 10 mV. Após 1250 minutos de imersão e ensaio de EIE, as amostras foram submetidas a polarização cíclica desde o potencial de repouso até $+1200$ mV_{ECS}, retornando para o potencial inicial, por meio de um potenciostato PAR 273A, sendo em seguida realizado novo ensaio de EIE, para se avaliar a resistência do filme e sua capacidade de reforma no meio de fosfatação. Com o objetivo de investigar o efeito da polarização no processo de fosfatação, algumas amostras foram polarizadas após cerca de 1 hora de imersão em meio de NaH_2PO_4 ($pH=4,5$), na faixa de potenciais desde -1000 mV_{ECS} até $+1200$ mV_{ECS}, retornando para -1000 mV_{ECS}. O efeito da fosfatação na superfície do imã foi também avaliado aplicando-se esmalte sobre parte do imã, deixando-se uma parte descoberta para ser fosfatada. Após fosfatação a superfície foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Resultados

A fig. 1(a) e (b) apresenta o efeito do pH na resposta de EIE, observando-se duas constantes de tempo nos diversos meios. Nota-se um controle difusional para o processo com relaxação a baixas frequências, nos meios de pH 3,2 e 4,5. Um comportamento resistivo a baixas frequências foi todavia observado para o imã em meio de pH 1,9. O pH teve portanto efeito significativo no comportamento de corrosão do material.

A fig. 1(c) mostra os diagramas de Bode, ângulo de fase vs. $\log g$ e $|Z|$ vs $\log f$, após 1250 minutos de imersão em NaH_2PO_4 ($pH=3,2$), antes e após polarização. A fig. 1(d) mostra a curva de polarização cíclica do imã em meio 0,15M de NaH_2PO_4 ($pH=4,5$) após 1 hora de imersão. Observa-se que baixas densidades de corrente são obtidas durante toda a polarização neste meio, seja na direção direta (para potenciais mais positivos) ou na direção reversa (para potenciais mais negativos).

10321

A fig. 2 mostra o efeito da fosfatação em solução 0,15M de NaH_2PO_4 (pH = 4,5) na superfície, permitindo a comparação entre uma área fosfatada (área mais irregular) e outra não fosfatada (área lisa).

Discussão

Os resultados deste trabalho indicaram que pH's muito baixos tiveram um efeito prejudicial para o desenvolvimento de superfícies fosfatadas e conseqüentemente uma menor resistência a corrosão do ímã no meio. Os diagramas de Bode mostram claramente a presença de duas constantes de tempo, fig. 1. Sugere-se neste trabalho que a resposta a altas frequências deve-se ao filme superficial formado sobre o ímã, e aquela a baixas frequências, ao processo de corrosão do ímã. Os resultados também sugerem uma forte influência difusional em ambas as respostas, a atribuída ao filme e ao processo de corrosão, para os meios com pHs de 3,2 e 4,5. Para o meio mais ácido, a resposta devido a corrosão apresenta comportamento resistivo, não se verificando efeito da difusão.

Esse comportamento pode ser atribuído ao fato que em meios muito ácidos, a reação catódica predominante é a reação de evolução de hidrogênio, que é controlada por ativação. À medida que o pH aumenta, a reação de redução de oxigênio passaria também a influenciar o comportamento de corrosão. Como o material é poroso, fig. 2, a difícil difusão de espécies reagentes, tais como oxigênio, para dentro dos poros, deve ter sido parcialmente responsável pelo efeito difusional na resposta de impedância relacionada com o processo de corrosão em pHs 3,2 e 4,5. A influência da difusão na resposta relacionada com o filme pode também ter sido causada pela presença de poros no ímã, dificultando a difusão de íons e formação de fosfato no interior dos poros. A maior dificuldade na formação de filme no interior dos poros, por sua vez resultaria em regiões menos protegidas e mais susceptíveis à corrosão.

A resposta de EIE após polarização do ímã em solução de pH=3,2 (fig 1.c), mostrou um aumento do pico a altas frequências indicando o aumento na resistência do filme superficial devido a polarização. Mantendo-se o material após polarização na mesma solução, ocorreu a recuperação da resposta correspondente a tempos longos de imersão. O pico a baixas frequências ressurge na mesma posição observada para o ensaio (EIE) antes da polarização, e o pico a altas frequências retorna a sua posição anterior. Estes resultados portanto indicam que a polarização resulta em uma maior resistência à corrosão do ímã, sendo esta todavia uma situação instável, que poderia ser causada por adsorção física na superfície, o material retornando a sua condição de estabilidade após remoção da polarização.

A curva de polarização em meio de pH=4,5 após estabilização por 1 hora, mostra que baixas densidades de corrente (ordem de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) são observadas desde o potencial de corrosão até altas sobretensões (potenciais de 1200mV_{ECS}). Nota-se que para potenciais superiores a 0 mV_{ECS}, a corrente é praticamente independente do potencial, o que poderia ocorrer devido a uma competição entre o crescimento e a dissolução da película (fosfato). Estas baixas densidades de corrente sugerem uma baixa reatividade da superfície do ímã no meio. Durante a varredura na direção reversa, nota-se que o potencial de corrosão do ímã foi deslocado para valores mais positivos (0 V_{ECS}), devido ao filme superficial formado. Estes resultados indicam que o processo de fosfatação poderia ser acelerado por polarização anódica ou pela adição de algum oxidante ao meio fosfatante.

A fosfatação causou um ataque generalizado da superfície, fig. 2, resultando em aumento na rugosidade. Isto é desejável quando sobre a superfície deverá ser aplicado um revestimento protetor, produzindo um aumento na aderência do revestimento e o substrato.

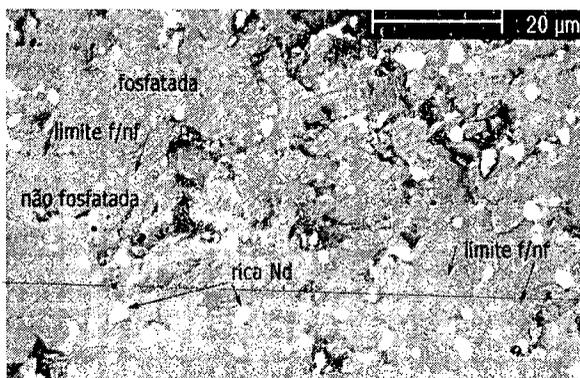
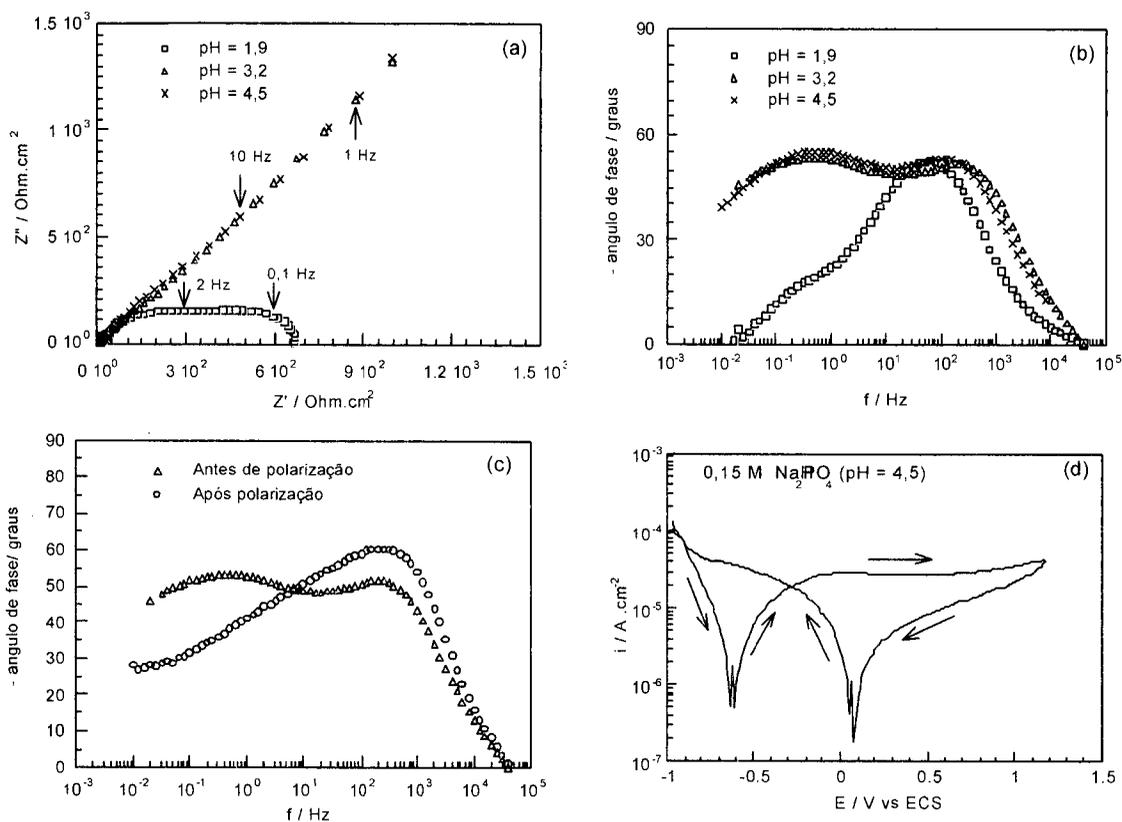
Conclusões

O pH tem efeito no processo de fosfatação de ímã de NdFeB. Valores muito baixos de pH (≈ 2), foram prejudiciais, obtendo-se filmes mais resistentes por fosfatação em meios de pH entre 3 e 4,5. A polarização para potenciais mais anódicos acelera o processo de fosfatação, e a iniciação da reforma do filme de fosfato é rápida, embora o crescimento do filme seja relativamente lento.

Bibliografia

- [1] COSTA I; SAYEG I J; FARIA R N; The corrosion protection of RE-iron-boron magnets by a phosphate treatment, *IEEE Trans. Magn.*, v.33, n.5, p.3907-3909, 1997.
- [2] SALIBA-SILVA A M, DURAZZO M; COSTA I; Corrosion inhibition of a commercial NdFeB Magnet by phosphating: **2nd International Latin-American Conference on Powder Technology**, Foz do Iguaçu, Brazil Nov 10-12, 1999.

- [3] G. LORIN, Phosphating of Metals-Constitution, physical chemistry and technical application of phosphating solutions, 1974, **Finishing Publications Ltd.**, Middlesex, England
 [4] BALA H.; PAWLOWSKA G.; SZYMURA S.; RABINOVICH YU.; Electrochemical corrosion characteristics of intermetallic phases occurring in Nd-Fe-B type magnets, **British Corrosion Journal**, v.33, n.1, p.37-41, 1998.



↑ Fig.1. (a) Diagrama de Nyquist após 1250 min em NaH_2PO_4 (pH=4,5; 3,2 e 1,9); (b) Diagrama de Bode correspondente a (a). (c) Diagrama de Bode após 1250 min em meio (pH = 3,2); antes e após polarização. (d) Curva de polarização cíclica após 1 h em 0,15 M NaH_2PO_4 (pH= 4,5).

← Fig. 2. MEV da superfície do ímã mostrando a região limite entre uma área fosfatada (f)/não fosfatada (nf).