

7ª COTEQCONFERÊNCIA SOBRE
TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS09-12/SETEMBRO
2003

FLORIANÓPOLIS • SANTA CATARINA

PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA
DO IPEN
DEVOLVER NO BALCÃO DE
EMPRÉSTIMO

COTEQ208_03 (a)

COMPORTAMENTO CORROSIVO DOS MAGNETOS NdFeB EM MEIO DE SULFATO
COM ADIÇÃO DE TUNGSTATO E BENZOATO
S.M.T. Takeuchi^I, D.S. Azambuja^{II}, I. Costa^{III}

Copyright 2003, 7ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos

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

Abstract

The NdFeB alloys shows a high magnetic strength being largely used in industries. However, the presence of the rare earth Nd in the magnets increases the corrosion process, which in turn deteriorates the magnetic properties of this alloy. This paper aims to investigate the inhibition action of tungstate and benzoate anions on the corrosion of NdFeB magnet in sulphate media, with and without previous phosphating. The open circuit potential of the bare alloy in tungstate solution shifts toward more positive values under electrode rotation due the enhanced transport of dissolved oxygen, favoring the film repair. The obtained results point out that the alloy resistance after phosphating increases. Under this conditions, the addition of 0.10 mol L⁻¹ tungstate increase the resistance by a factor of 50 in comparison with the bare alloy. At longer immersion time the film remains stable.

Resumo

A liga NdFeB é um magneto permanente amplamente aplicado nas indústrias. Entretanto, a presença do terra rara Neodímio acelera drasticamente o processo de corrosão, o que deteriora as propriedades magnéticas dos magnetos. Esta pesquisa visa investigar a ação inibidora dos ânions tungstato e benzoato na corrosão dos magnetos de NdFeB em meio de sulfato, com e sem fosfatização prévia. Medidas de potencial de circuito aberto da liga nua em solução de tungstato mostraram um deslocamento do potencial para valores mais positivos com rotação do eletrodo. Este comportamento é devido a maior taxa de transporte do oxigênio dissolvido que atua favoravelmente na reforma do filme. A resistência da liga fosfatizada aumenta, alcançando um valor de cerca de 50 vezes maior que a liga nua, em presença de 0.10 mol L⁻¹ de tungstato. Ensaios em maiores tempos de imersão mostraram que o filme é estável.

Palavras-chaves: Corrosão, magnetos, NdFeB, fosfatização.

^I Química Industrial e Bacharel em Química – UFRGS

^{II} Doutora em Eng. Química- UFRGS

^{III} Doutora em Eng. Química – IPEN

Introdução

A liga NdFeB é um magneto permanente amplamente aplicado nas indústrias.

Entretanto, a presença do terra rara Neodímio acelera drasticamente o processo de corrosão, o que deteriora as propriedades magnéticas dos magnetos. A fosfatização é um processo conhecido para proteger ligas de ferro, sendo usada como pré-tratamento antes da aplicação de um revestimento. Por outro lado, o aumento da resistência à corrosão por um revestimento protetor é ainda limitado porque o revestimento é geralmente imperfeito. Esta pesquisa visa investigar a ação inibidora dos ânions tungstato e benzoato na corrosão dos magnetos de NdFeB em meio de sulfato, com e sem fosfatização prévia, através de técnicas eletroquímicas.

I - Os magnetos de NdFeB

A pobre resistência à corrosão destes magnetos está associada à presença de cerca de 30% em peso de neodímio na sua composição. O neodímio comparado com os outros elementos terras raras é o de maior atividade eletroquímica ($E^{\circ}_{Nd^{+3}/Nd} = -2,431 V_{ENH}$). Estes magnetos são altamente suscetíveis ao ataque corrosivo, resultando na deterioração tanto das propriedades físicas como magnéticas.^[1]

Deste modo torna-se necessária a utilização de tratamentos protetores. Entre estes, destaca-se o uso de revestimentos protetores que permitem um aumento da resistência do material. Estudos prévios mostraram que a fosfatização atua favoravelmente na proteção anti-corrosiva.^[2] Neste sentido a adição de inibidores de corrosão tem-se mostrado relevante, visto que os revestimentos contêm imperfeições que permitem a passagem do eletrólito atacando a superfície dos magnetos.^[3]

O uso do tungstato de sódio (Na_2WO_4) como inibidor da corrosão do ferro tem sido relatado na literatura. A eficiência de inibição deste ânion mostrou-se dependente da presença de oxigênio e do transporte de massa em solução^[4-6]. Sendo um inibidor anódico, um efeito sinérgico pode ser obtido pela adição de um outro inibidor ao sistema. Neste sentido este estudo propõe a adição do benzoato de sódio afim de atuar como um inibidor de adsorção neste sistema.^[7] A susceptibilidade à corrosão da liga NdFeB em solução de sulfato, com e sem fosfatização prévia, foi avaliada através de medidas de potencial de corrosão, voltametria cíclica e impedância eletroquímica.

II - Procedimentos Experimentais

Materiais e Reagentes

Pós sintetizados de NdFeB, de composição mostrada na Tabela 1, foram manufaturados localmente em forma de disco com diâmetro 1,20cm e revestidos com teflon.

Tabela 1: Composição química dos magnetos de NdFeB (% peso)

Fe	Nd	B	Dy	Al	Co	Si
60,59	28,31	1,00	2,00	3,73	1,28	1,39

Utilizou-se em todos os testes uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo a liga NdFeB o eletrodo de trabalho, o calomelano saturado como eletrodo de referência (- 0,245V) e um fio de platina como eletrodo auxiliar. Todos os potenciais no texto referem-se ao ECS.

Soluções de sulfato de sódio $0,1 \text{ MolL}^{-1}$, pH 6, tungstato de sódio e benzoato de sódio na faixa de concentração de $0,01$ à $0,1 \text{ MolL}^{-1}$ foram preparadas com reagentes p.a de procedência Merck. A fosfatização prévia foi realizada pela imersão do eletrodo de NdFeB por 24 horas a temperatura ambiente em uma solução com NaH_2PO_4 20 g/l com o pH ajustado na faixa entre 3,0 a 4,5 com H_3PO_4 . Após os eletrodos foram secos em estufa por 4 horas na temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e armazenados em um dessecador com sílica para ambientar a temperatura. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente em soluções arejadas.

Os ensaios eletroquímicos foram feitos no potenciostato PG-STAT30 da Autolab. Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em uma faixa de frequências de 100 kHz à 10 mHz , com amplitude de voltagem senoidal de $0,01 \text{ V}$.

III - Resultados e Discussão

a) Comportamento corrosivo da liga sem recobrimento

A variação do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão para a liga imersa em solução de sulfato na Figura 1 mostra que a adição de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tungstato e benzoato de sódio ao meio elevam o potencial de circuito aberto, tanto com o eletrodo parado quanto o eletrodo girando a 1000 rpm . Em ausência de benzoato de sódio o potencial desloca-se para valores mais negativos com o aumento do tempo de imersão, indicando a dissolução do material. Em ausência de tungstato e benzoato, o sistema permanece na região ativa.

O efeito da agitação do eletrodo eleva o potencial para valores mais positivos, permitindo a formação de um filme na superfície, indicando que o aumento do fluxo de oxigênio no seio da solução beneficia a estabilização do potencial.

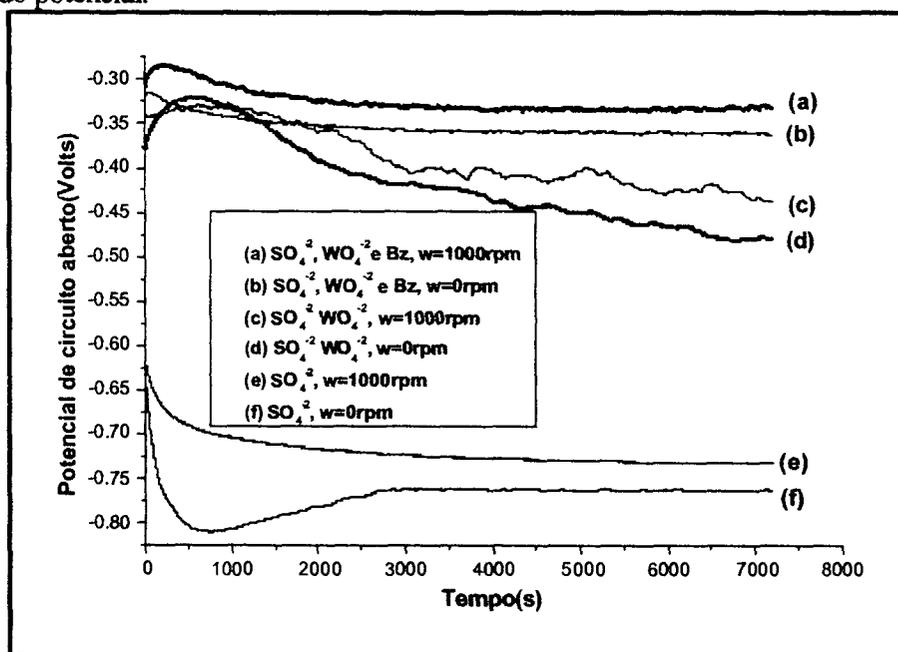


Figura 1: Potencial de circuito aberto da liga NdFeB nua em solução de sulfato, pH 6,3 em presença de $0,1 \text{ MolL}^{-1}$ tungstato de sódio e $0,1 \text{ MolL}^{-1}$ benzoato de sódio com o eletrodo parado ou girando a 1000 rpm

Testes realizados com borbulhamento de gás oxigênio no meio durante 20 minutos mostraram que o potencial de circuito aberto se estabiliza a partir de 15 minutos em valores mais positivos, cerca de $-0,270$ V, independentemente da adição de benzoato.

Com o objetivo de minimizar as concentrações dos anions tungstato e benzoato foram preparados dois eletrólitos: (A) $0,1\text{MolL}^{-1}$ de sulfato, $0,1\text{MolL}^{-1}$ tungstato e $0,05\text{MolL}^{-1}$ de benzoato de sódio e (B) $0,1\text{MolL}^{-1}$ de sulfato; $0,05\text{MolL}^{-1}$ de tungstato e $0,1\text{MolL}^{-1}$ de benzoato. Observou-se que a liga imersa na solução A estabilizou o potencial de circuito aberto em $-0,390$ V enquanto que na solução B o potencial decresceu até $-0,570$ V. portanto o efeito do inibidor do tungstato de sódio é maior que o do benzoato de sódio.

A fim de diminuir a concentração de inibidor adicionado ao meio foram feitos ensaios em duas novas soluções (C) $0,1\text{MolL}^{-1}$ de sulfato; $0,05\text{MolL}^{-1}$ tungstato e $0,01\text{MolL}^{-1}$ de benzoato de sódio e (D) $0,1\text{MolL}^{-1}$ de sulfato; $0,01\text{MolL}^{-1}$ de tungstato e $0,05\text{MolL}^{-1}$ de benzoato de sódio. Em ambas as soluções o potencial deslocou-se até $-0,580$ V após 60 minutos de imersão, região onde a corrosão se apresenta sob a forma de pites na liga. A partir destes resultados verificou-se que é necessária uma elevada concentração de inibidor para proteger a liga da corrosão.

As curvas voltamétricas foram realizadas a 20mV/s após 1 hora de imersão da liga na solução, em circuito aberto. Verificou-se, que ocorre rompimento do filme formado ao ar para concentração de tungstato inferior a $0,075\text{MolL}^{-1}$. Em concentrações maiores o sistema encontra-se passivado.

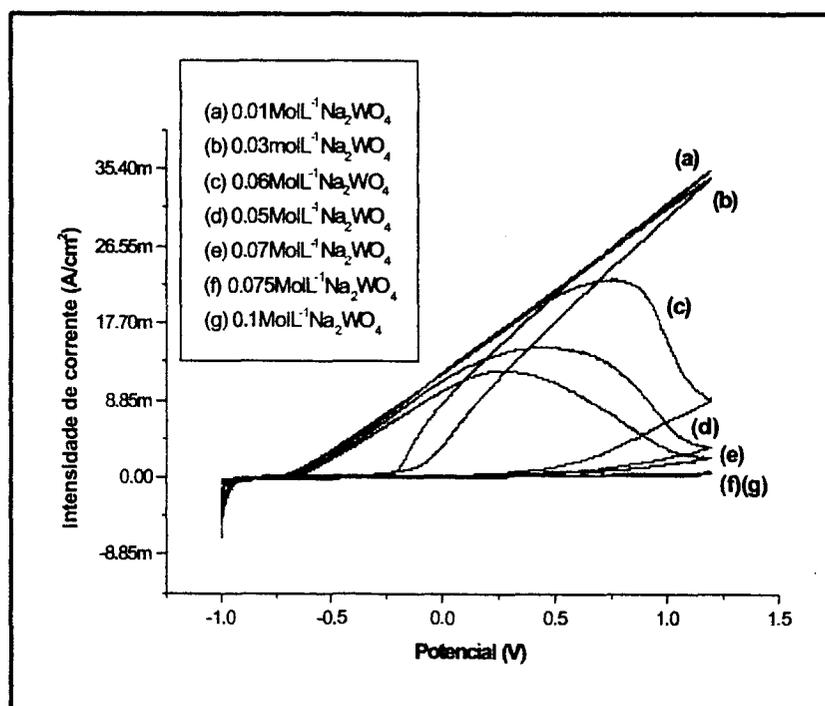


Figura 2: Voltametrias Cíclicas da liga NdFeB em solução $0,1\text{MolL}^{-1}$ de sulfato de sódio com adição de diferentes concentrações de tungstato de sódio (a) $0,01\text{MolL}^{-1}$, (b) $0,03\text{MolL}^{-1}$, (c) $0,05\text{MolL}^{-1}$, (d) $0,07\text{MolL}^{-1}$, (e) $0,06\text{MolL}^{-1}$, (f) $0,075\text{MolL}^{-1}$ e (g) $0,1\text{MolL}^{-1}$ Velocidade de varredura é 20mV/s , $E_c = -1,0\text{V}$, $E_a = 1,0\text{V}$.

As medidas de impedância eletroquímica, realizadas no potencial de circuito aberto, revelaram um aumento da resistência de polarização com o aumento da concentração de tungstato em solução, conforme mostra a Tabela 2.

A partir dos valores de resistência de polarização para a liga em meio de sulfato em ausência (R_{po}°) e em presença de inibidor (R_p) determinou-se o grau de recobrimento da liga (θ), onde $\theta = (R_{po}^{\circ} - R_p) / R_{po}^{\circ}$ sendo $R_{po}^{\circ} = 406,15\Omega\text{cm}^2$. Verifica-se que o aumento da concentração de tungstato favorece o

recobrimento da liga. Comprovando que o uso de inibidores previne o desgaste da liga nas imperfeições do filme e retarda o máximo possível qualquer processo corrosivo

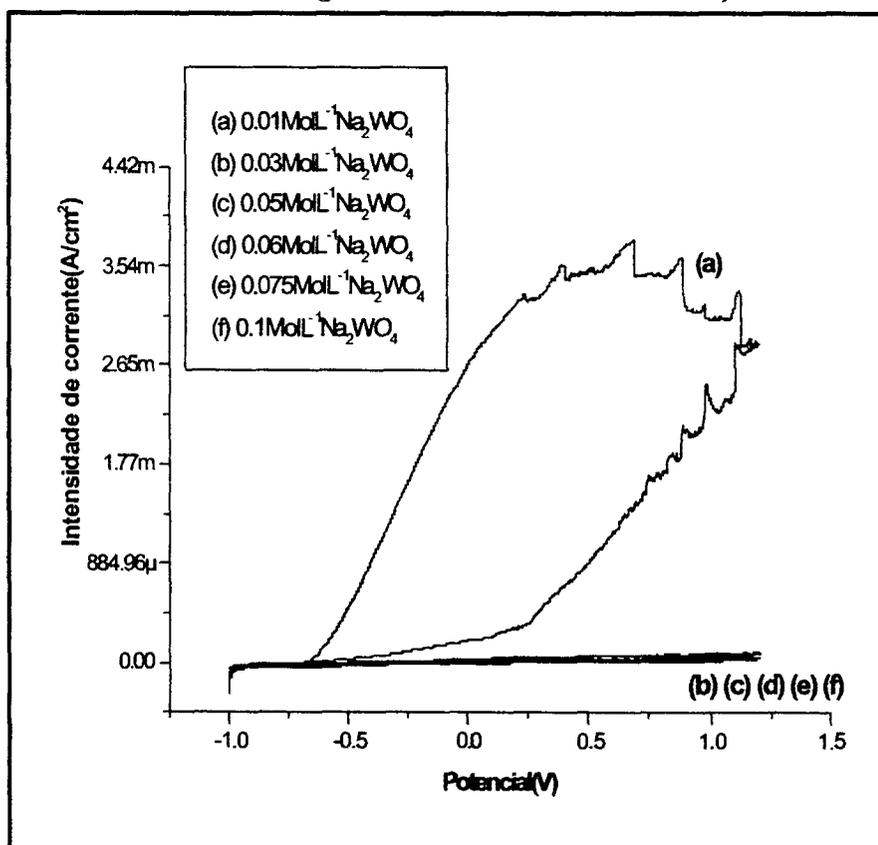
Tabela 2: Medidas de potencial de circuito aberto, pH e resistência de polarização da liga NdFeB em solução 0.1MolL^{-1} de sulfato de sódio com diferentes concentrações de tungstato de sódio.

Concentração de WO_4^{2-} [MolL^{-1}]	Potencial de circuito aberto [Volts]	pH a 25°C	Resistência de polarização (R_p) [Ωcm^2]	Grau de recobrimento (θ)
0	-0,753	6,31	406,2	0
0,01	-0,613	7,16	428,5	0,05
0,03	-0,602	7,46	474,5	0,17
0,05	-0,579	7,63	507,9	0,25
0,075	-0,482	7,75	614,1	0,51
0,1	-0,411	7,92	702,8	0,73

b) Comportamento corrosivo da liga fosfatizada.

Os ensaios de voltametria cíclica da liga fosfatizada foram realizados de forma análoga aos experimentos da Figura 2. Observou-se que o filme formado é mais estável, ocorrendo o rompimento do filme de fosfato em concentrações de tungstato de sódio menores que $0,03\text{MolL}^{-1}$ conforme mostra a Figura 3.

Figura 3: Voltametrias Cíclicas da liga NdFeB fosfatizada em solução 0.1MolL^{-1} de sulfato de



sódio com adição de diferentes concentrações de tungstato de sódio (a) 0.01MolL^{-1} , (b) 0.03MolL^{-1} , (c) 0.05MolL^{-1} , (d) 0.06MolL^{-1} , (e) 0.075MolL^{-1} e (f) 0.1MolL^{-1} . Velocidade de varredura é 20mV/s , $E_c = -1,0\text{V}$, $E_a = 1,0\text{V}$.

Medidas de EIS da liga fosfatizada foram realizadas no potencial de circuito aberto em solução de sulfato com diferentes concentrações de tungstato, após 1 hora de imersão.

Na Tabela 3 observa-se um aumento significativo da resistência da liga comparativamente a liga nua. Os valores apresentados correspondem à impedância do sistema medida em 50 mHz. O potencial de circuito aberto deslocou-se para valores mais positivos indicando a presença de um filme passivo. Entretanto discrepâncias nos dados de potencial verificadas em algumas soluções contendo relacionam-se a possíveis imperfeições do revestimento. As taxas de recobrimento para a liga fosfatizada em presença de tungstato não constam na Tabela 3. Neste caso, a adição do inibidor foi analisada com a liga revestida, o que acarreta modificações na estrutura superficial da mesma, protegendo-a de possíveis ataques corrosivos.

Tabela 3: Medidas de potencial de circuito aberto e resistência de polarização da liga NdFeB fosfatizada em solução $0,1\text{MolL}^{-1}$ de sulfato de sódio com diferentes concentrações de tungstato de sódio.

Concentração de WO_4^{2-} [MolL^{-1}]	Potencial de circuito aberto [Volts]	Resistência de polarização à 50mHz (R_p) [Ωcm^2]
0	-0,699	1.282
0,01	-0,642	7.328
0,03	-0,403	19.055
0,05	-0,335	21.677
0,06	-0,308	31.915
0,075	-0,268	25.942
0,1	-0,349	35.400

Os ensaios de impedância eletroquímica referentes à Tabela 3 estão mostrados na Figura 4.

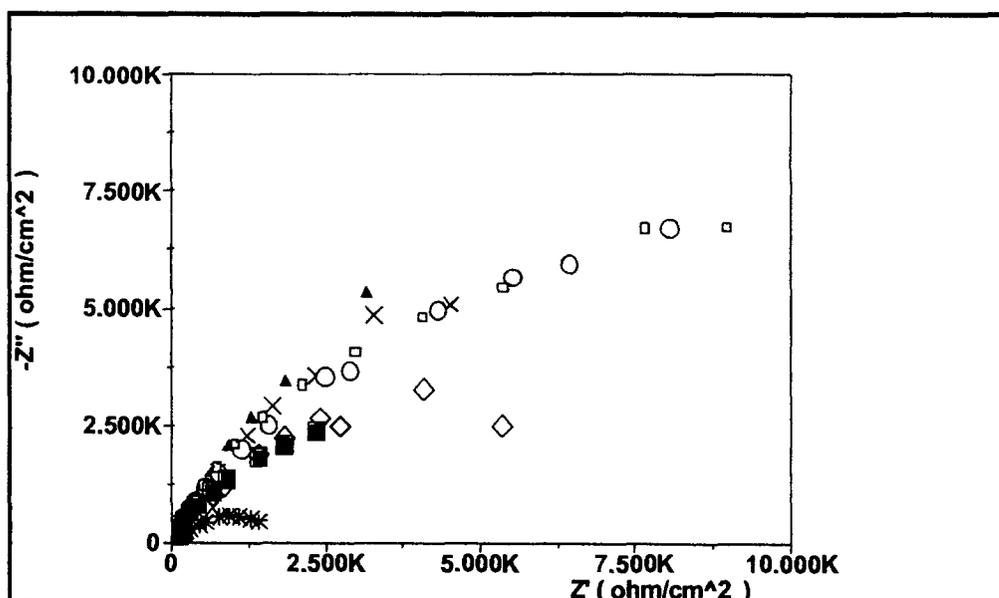


Figura 4: Ensaio de impedância eletroquímica da liga NdFeB fosfatizada em solução $0,1\text{MolL}^{-1}$ Na_2SO_4 em diferentes concentrações de tungstato de sódio: (*) 0,0; (?) 0,01; (x) 0,03; (?) 0,05; (?) 0,06; (?) 0,075 e (|) $0,1\text{MolL}^{-1}$.

Ensaio de imersão em tempos prolongados foram realizados para a liga fosfatizada em presença de 0,10 molar tungstato. Os diagramas de Bode na Figura 5 revelam um máximo do ângulo de fase em torno de -65° na região de média frequência seguido por um comportamento difusional a baixas frequências. Estudos visando a obtenção de revestimentos fosfatizados com menor imperfeição estão sendo realizadas no laboratório.

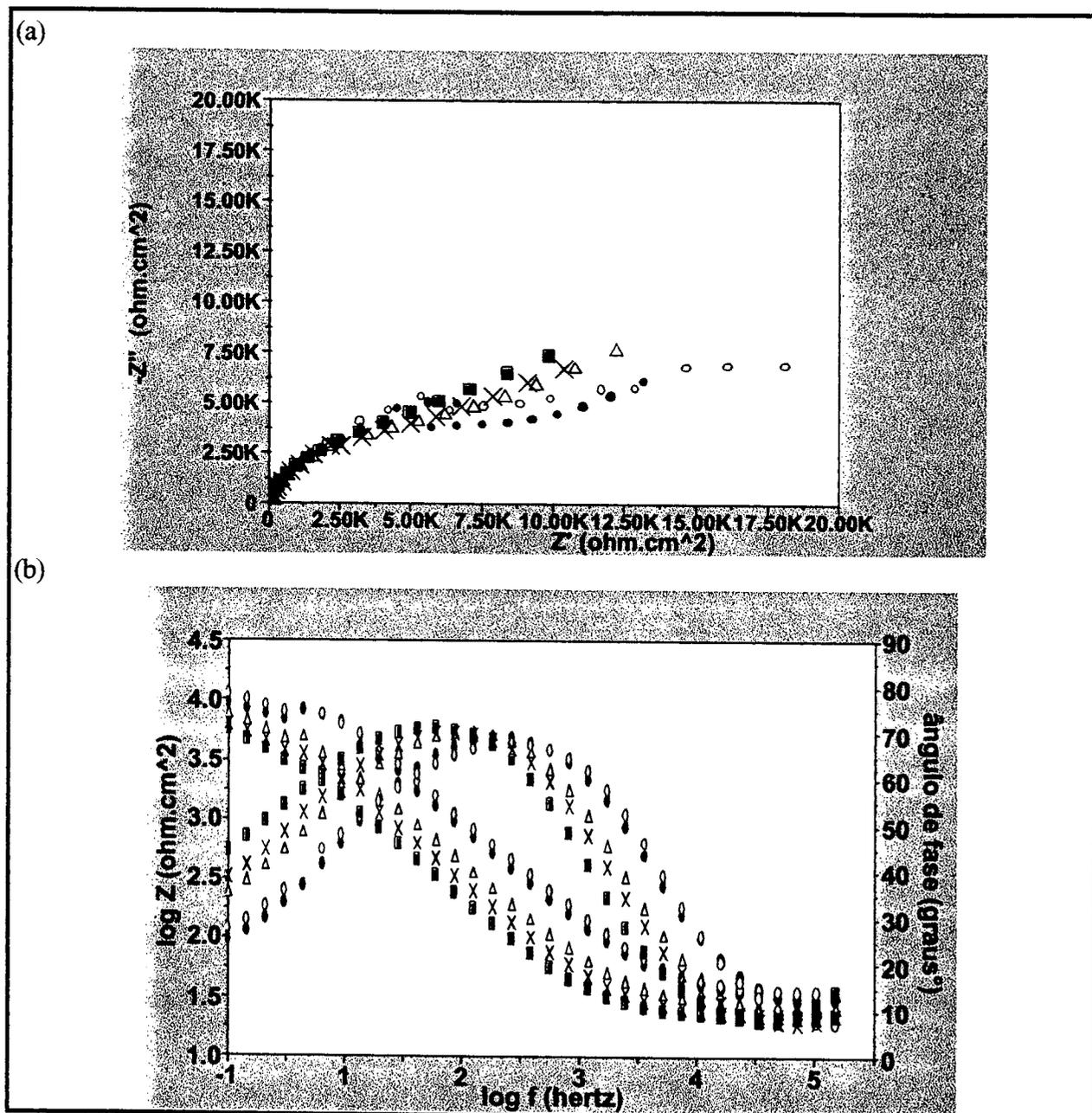


Figura 5: Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) da liga fosfatizada em 0.1MolL^{-1} de sulfato e tungstato em diferentes tempos de imersão: (?) 1, (?) 48, (?) 64, (X) 212 e (|) 332 horas.

IV – Conclusões

Através das medidas de potencial de circuito aberto podemos concluir que a presença de tungstato ao meio eleva o potencial para a região passiva dos componentes da liga, e que também atua retardando ou impedindo o rompimento do filme na superfície do metal como mostram as medidas de voltametria cíclica. O aumento da concentração de tungstato permite uma maior taxa de recobrimento da liga. Medidas voltamétricas com a liga fosfatizada evidenciam que o rompimento de filme ocorre somente para concentrações de tungstato inferiores a $0,03\text{MolL}^{-1}$.

Os valores de resistência para a liga fosfatizada aumentam cerca de 3 à 50 vezes mais que a liga sem fosfatização prévia, de acordo com a concentração de tungstato adicionada no meio. Verificou-se um comportamento difusional para a liga fosfatizada devido a imperfeições presentes no revestimento.

V - Bibliografia

- 1- H.Bala, N.M.Trepak, S.Szymura,A.A. Lukin, V.A. Gaudyn, L.A.Isaicheva, G.Pawlowska,L.A.Ilina, *Intermetallics* 9 , 515 (2001).
- 2- A.M.Saliba, Silva and I.Costa, *Key Engineering Materials* , 189, 363 (2001).
- 3- H.Hman, H.C.Man, L.K.Leung, *J.Magn.Magn.Mater*, 152, 47 (1996).
- 4- Borba L., Tamborim S.M., Martini E, Azambuja D.S.,- Estudo do Efeito Inibidor do Tungstato de Sódio na corrosão do ferro e do aço ABNT-304 SIBEE(2001) Cd-rom.
- 5- D.G.Kolman, S.R.Taylor, *Corrosion*, 49, 622 (1998).
- 6- Fujioka, H.Nishihara,K.Aramaki. *Corros. Sci.*, 38, 1915 (1996).
- 7 - Abd El Kader, J.M.; El Warraky, A.A.; Abd El AZIZ, A.M., *Brit.Corros.J.*, 33, 145, (1998).

Agradecimentos: Capes e CNPq

IPEN/CNEN-SP
BIBLIOTECA
"TEREZINE ARANTES FERRAZ"

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

AUTOR(ES) DO TRABALHO:
S.M.T. Takeuchi, D. S. Azambuja, I. Costa

LOTAÇÃO: CCTM

RAMAL: 9359

TIPO DE REGISTRO:

art. / periód.:
cap. de livro

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

Publ. IPEN
Art. conf

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

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

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

TÍTULO DO TRABALHO:
COMPORTAMENTO CORROSIVO DOS MAGNETOS Nd-Fe-B EM MEIO DE
SULFATO COM ADIÇÃO DE TUNGSTATO E BENZOATO

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

7A COTEQ

9 A 12 Setembro de 2003 - Florianópolis- Santa Catarina

PALAVRAS CHAVES PARA IDENTIFICAR O TRABALHO:
Corrosão, magnetos, Nd-Fe-Bm fosfatização

ASSINATURA: _____

DATA: 10/12/2003