
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação de camada de galvanização sobre ímãs de Nd-Fe-B usados para levitação magnética

Victor Hugo Cardozo Americano Rego¹, Larissa Araújo Carvalho², Ladimir José de Carvalho³, Simone Louise Delarue C. Brasil⁴.

Abstract

Nd-Fe-B magnets are the main components of a magnetic levitation transport system in development stage. The future expansion of this project could decrease the greenhouse gases emissions, showing the value of this project in a global scale. The presence of neodymium increases a highly magnetic characteristic. However, the iron corrodes in contact with the environment, causing a structure disintegration and deterioration of the magnetic properties. To protect the structure against corrosion, anticorrosive coatings, such as galvanization, can be applied in this case. Despite being an excellent protection, some corrosion processes on Nd-Fe-B magnets coated by galvanization have been reported. In order to evaluate the galvanized layer, some experimental analysis can be carried out. The main goal of this research was the evaluation of the galvanization layer on the Nd-Fe-B magnets by means of measuring thickness, potential, coating mass and uniformity, following the specifications in standards ABNT 7397, ABNT 7399, ABNT 7400 e ABNT 6323.

Keywords: Corrosion, Galvanized, Magnet, Zinc

Resumo

Ímãs de Nd-Fe-B são o principal componente do sistema de transporte via levitação magnética em estágio de desenvolvimento. A futura expansão desse projeto pode acarretar em uma diminuição considerável da emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa, mostrando a importância do projeto em uma escala global. A presença de neodímio no ímã utilizado favorece uma característica altamente magnética. Entretanto, o ferro, que atua como matriz da liga, oxida em contato com o ambiente, ocasionando desintegração da estrutura e deterioração da função magnética. Para proteção contra corrosão, revestimentos anticorrosivos, como galvanização, podem ser aplicados. Apesar de reconhecidamente a galvanização ser uma boa forma de proteção, ímãs de Nd-Fe-B tem apresentado processos de corrosão. Para avaliar a

¹ Graduando, Química Industrial – Universidade Federal do Rio de Janeiro

² Graduando, Química Industrial – Universidade Federal do Rio de Janeiro

³ Doutor, Professor – Universidade Federal do Rio de Janeiro

⁴ Doutora, Professora – Universidade Federal do Rio de Janeiro

camada de galvanização algumas análises em laboratório podem ser feitas. O objetivo deste trabalho foi a avaliação da camada de galvanização sobre os ímãs de Nd-Fe-B a partir de medidas de espessura, potencial, massa de revestimento e uniformidade, seguindo as especificações presentes nas normas ABNT 7397, ABNT 7399, ABNT 7400 e ABNT 6323

Palavras-chave: Corrosão, Galvanizado, Ímã, Zinco

Introdução

O sistema de transporte via levitação magnética, tecnologia inovadora que está sendo implantada em alguns países para evitar ou diminuir a emissão de gases, é baseado em utilizar o campo magnético gerado por um ímã composto por terras raras. (1)

Um dos ímãs utilizados para esse fim é formado pela liga Nd-Fe-B. A presença de Neodímio (Nd) na liga favorece uma característica altamente magnética ao ímã (1) (7), que faz com que ocorra a levitação magnética com eficiência. Há uma grande quantidade de Ferro (Fe) na liga e sua presença é o motivo de uma possível corrosão no ímã. Além disso, a liga possui diferentes fases em seu retículo cristalino sendo uma rica em ferro, denominada fase matriz, e outra rica em neodímio. Como as fases apresentam diferença de potencial, pode ocorrer corrosão intergranular. (8)

A corrosão do ímã pode ocasionar desintegração da estrutura e deterioração da função magnética. (8) Sendo assim, para evitá-la, a solução mais utilizada e viável é a utilização de revestimentos sobre a superfície da liga.

A galvanização, camada de proteção metálica de zinco, é comumente aplicada nos ímãs para levitação magnética. Esse revestimento pode ser aplicado por meio de imersão a quente ou por eletrodeposição do zinco sobre a superfície. A camada de zinco protege a liga da exposição ao meio corrosivo e também atua de forma a proteger catodicamente a liga, no caso de algum dano à camada protetora.

O objetivo desse trabalho foi avaliar a camada de galvanização sobre ímãs de Nd-Fe-B, avaliando sua aplicabilidade em ambiente urbano. A avaliação foi realizada a partir de verificação da uniformidade, espessura, determinação da massa de zinco por unidade de área, medidas eletroquímicas e inspeção por microscopia ótica.

Metodologia

Para realização de ensaios experimentais em que a alta característica magnética do ímã pode ser um fator limitante, foi necessária sua desmagnetização o que foi feito em forno de atmosfera inerte. A temperatura de Curie do ímã de Nd-Fe-B é de, aproximadamente, 312 °C (9), portanto, para garantir a desmagnetização do ímã, o aquecimento foi feito à temperatura de 400 °C durante 3 h, com rampa de aquecimento de 10 °C/min, e resfriamento natural do forno.

Com o objetivo de analisar a camada de galvanização, foi realizada a caracterização do substrato com ensaios eletroquímicos e microscopia ótica, além da quantificação da espessura, massa do revestimento, análises de aderência e uniformidade.

O monitoramento do potencial em circuito aberto (OCP) foi feito por multímetro digital da Agilent 34401A, em solução de NaCl 3,5%_{p/v}, com eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). O potencial dos ímãs magnetizado e desmagnetizado foram analisados durante uma semana com o objetivo de avaliar a integridade do revestimento de zinco.

O ensaio de polarização anódica foi realizado em solução de NaCl 3,5%, utilizando platina como contra eletrodo e eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). A análise foi realizada no equipamento da marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 302N e software NOVA 2.1.2. A faixa de potencial estabelecida foi de -0,1 V a 1,2 V em relação ao OCP, com velocidade de varredura de 0,001 V/s.

A microscopia ótica foi utilizada com o objetivo de analisar a estrutura do revestimento de zinco, bem como sua uniformidade, analisando possíveis variações que possam prejudicar a boa funcionalidade do revestimento. O microscópio utilizado foi da marca Zeiss, modelo Smart Zoom5, com aumento de 1000x.

A massa do revestimento por unidade de área foi determinada seguindo a norma ABNT NBR 7397 que consiste em utilizar uma solução de ataque para retirar todo o revestimento de zinco, comparando as massas inicial e final. Segunda a norma, o ataque químico do corpo de prova foi feito pela adição de 5mL de solução composta por 1 g de Sb₂O₃ dissolvido em 50 mL de HCl PA e 100mL de HCl 50%_{v/v}.

O corpo de prova foi previamente preparado por lavagem, pesado e imerso na solução de ataque até cessar o desprendimento intenso de hidrogênio (aproximadamente 30 s). Após o período de imersão, o corpo de prova foi lavado e seco com ar quente para posterior pesagem. O ensaio foi feito em duplicata. A massa de revestimento por unidade de área foi calculada por:

$$Ma = \frac{(M1-M2)}{A} \times 10^6 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

M1 = massa do corpo de prova revestido (g);

M2 = massa do corpo de prova sem o revestimento (g);

A = área do corpo de prova exposta na solução de ataque (mm²)

A espessura de revestimento foi determinada pela equação:

$$e = \frac{Ma}{7,14} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

Ma = massa do revestimento de zinco por unidade de área;

Obs.: 7,140 é a massa específica do zinco, em g/cm³

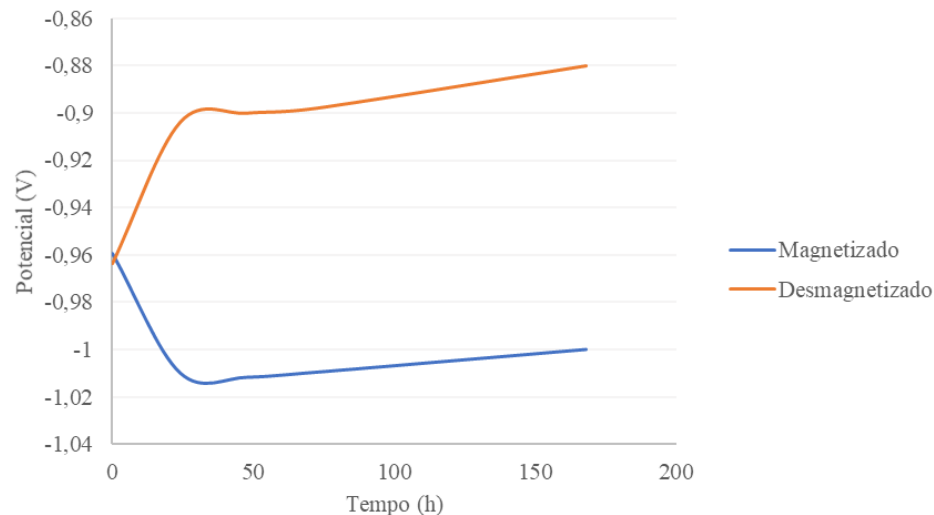
A espessura do revestimento também foi medida utilizando um medidor digital DigitalMeter CM 8822, com sonda posicionada sobre o material no ângulo de 90°. Foram realizadas diferentes medidas de forma a determinar a média da espessura, considerando o desvio padrão.

A uniformidade da camada de zinco foi determinada segundo a norma ABNT NBR 7400. O ensaio consiste em identificar a uniformidade do revestimento a partir da deposição de cobre sobre a camada de zinco, devido à reação espontânea de redução. Para esse ensaio, o corpo de prova foi imerso em solução de NH_3OH 10%_{v/v} por 3 min e imerso em solução saturada de CuSO_4 (36 g CuSO_4 /100 mL de água destilada) por 1 min. Foram realizadas imersões até a deposição de cobre sobre a superfície do metal, limitando a seis imersões, conforme descrito na norma.

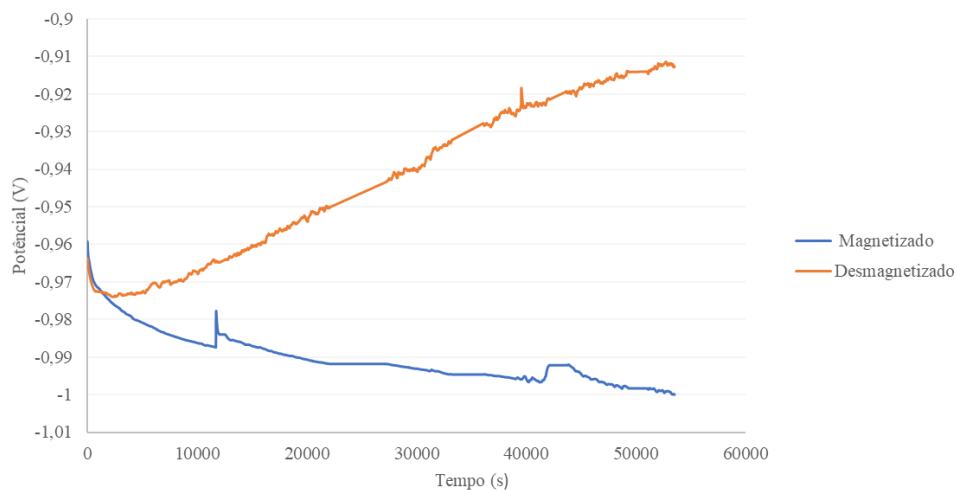
Resultados e discussão

Ensaio eletroquímico

A Figura 2a apresenta a variação do potencial dos ímãs magnetizado e desmagnetizado, monitorado por uma semana. A Figura 2b mostra o período inicial deste ensaio, com 18h, de forma a visualizar a variação que ocorre nos primeiros estágios de imersão.



(a)



(b)

Figura 2 – Monitoramento do potencial dos ímãs magnetizado e desmagnetizado; (a) 1 semana (b) 18 h

Foi possível observar que ambos os ímãs possuem potencial entre -1,0 V e -0,9 V, correspondente ao zinco presente na superfície. O ímã desmagnetizado apresentou comportamento contrário ao magnetizado, com variação do potencial em sentido anódico nas primeiras horas. Apesar da atmosfera inerte aplicada ao forno usado para desmagnetização, esse aumento do potencial pode estar relacionado à formação de alguma camada de óxido na superfície metálica.

A partir da Figura 2b é possível observar que ambos os ímãs começam a diminuir a taxa de aumento do potencial, parecendo ficar constantes e ainda protegidos,

Na Figura 3 está apresentado o resultado do ensaio de polarização anódica. É possível observar a densidade de corrente limite na ordem de 10^{-3} , devido à formação de óxido sobre a liga.

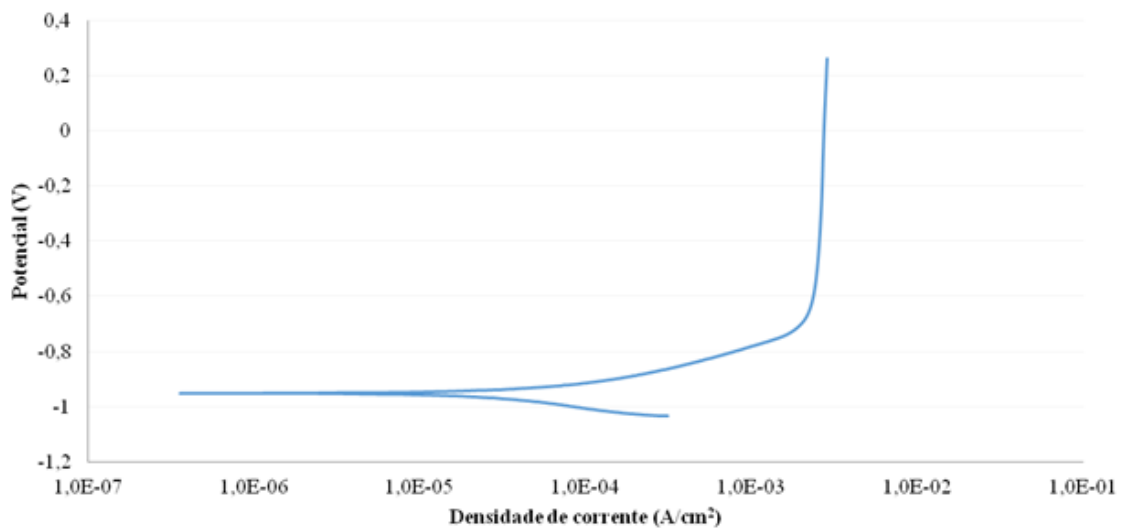


Figura 3 – Polarização anódica do ímã desmagnetizado

Massa e espessura do revestimento

A Tabela 1 mostra os valores de espessura medidos em diferentes pontos do ímã, com o objetivo de obter o valor médio de espessura no ímã (vide Tabela 2).

Tabela 1 – Valores de espessura de revestimento medidos em diferentes pontos do ímã.

Lado do Ímã	Medida de espessura (μm)								Média das espessuras
	1	2	3	4	5	6	7	8	
1	47,5	43,1	47,2	47,7	50,4	55,5	50,0	52,9	49,3
2	50,5	47,5	41,9	50,8	37,6	44,0	48,7	49,6	46,3
3	55,0	40,5	44,1	47,9	37,4	35,5	40,4	45,2	43,3
4	52,6	50,3	47,1	44,8	42,3	43,0	44,6	46,3	46,4

Aplicando as equações 1 e 2, foram obtidos os valores apresentados na Tabela 2, após ensaio com corpo de prova 1 (CP1) e corpo de prova 2 (CP2). A espessura da camada também

pode ser obtida a partir de instrumento digital. Nesse caso, foram feitas oito medições em quatro lados do ímã desmagnetizado (LI = Lado do ímã), sendo obtidos os valores médios. Na Tabela 2 são apresentados os valores de massa e espessura obtidas tanto pelas equações, quanto pelo instrumento digital.

Tabela 2 – Valores de massa por unidade de área e espessura calculada e medida

Corpos de Prova	Massa / Área (g/m ²)	Espessuras calculadas (µm)	Espessuras medidas (µm)
CP1	511,37	71,6	-
CP2	472,86	66,2	-
LI1	-	-	49,3
LI2	-	-	46,3
LI3	-	-	43,3
LI4	-	-	46,4

Segundo a norma ABNT NBR 6323, corpos de prova com largura maior ou igual a 6,0 mm, devem apresentar massa mínima por unidade de área de 530 g/m² e espessura média do revestimento de 74 µm. Conforme valores apresentados na Tabela 2, o ímã analisado possui massa e espessura abaixo dos valores indicados pela norma, podendo ser a explicação para a corrosão na sua superfície. O tempo de exposição do ímã anterior às análises é uma informação que poderia indicar a condição da superfície (massa e espessura de revestimento). Entretanto, os ímãs foram recebidos através de importação e esse dado não foi estabelecido. Desta forma, é importante relatar que as análises se referem à condição do ímã como recebido.

O valor médio de espessura medida por instrumento do revestimento foi de 46,3 µm, com desvio padrão de 4,97. A espessura medida experimentalmente difere do calculado, o que pode ser atribuído à imersão em solução de ataque que pode provocar perda de massa na liga alterando a espessura calculada. Além disso, pode haver interferência do ímã, embora previamente desmagnetizado, na leitura do instrumento de medição de espessura.

No entanto, apesar da diferença, ambas as espessuras não se enquadram nas normas estabelecidas pela ABNT NBR 6323, tornando a diferença irrelevante frente ao resultado das duas análises.

Uniformidade da camada do galvanizado

A uniformidade do revestimento foi medida através da norma ABNT NBR 7400, sendo parte do ímã imerso em solução saturada de cobre e 4 lados do ímã, em formato de paralelepípedo, foram analisados, para fazer uma comparação dos depósitos de cobre em cada lado e analisar uniformidade do revestimento. A Figura 4 mostra como a superfície do ímã se encontrava antes e depois do ensaio. Depósito de cobre não foi observado até a sexta imersão, e portanto, foi possível concluir que, de acordo com a norma, o revestimento é uniforme.

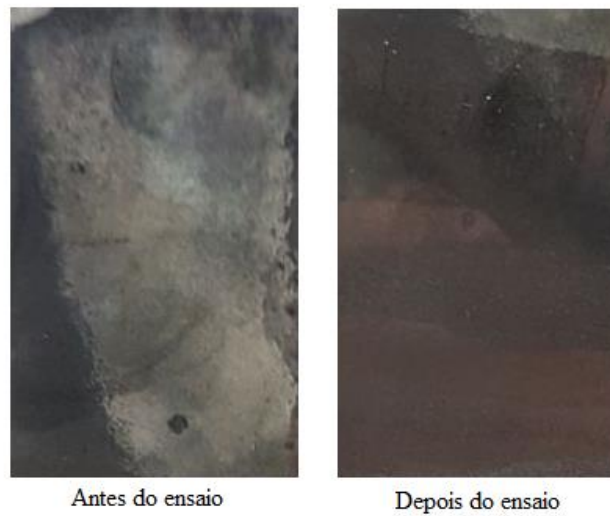


Figura 4 – Resultado do teste de uniformidade antes e depois do ensaio

Microscopia ótica

A Figura 5 mostra algumas microscopias realizadas sobre a superfície do ímã, com a medida de altura de picos encontrados no revestimento. Alguns dos picos observados no microscópio possuem altura com aproximadamente 50% do valor da espessura medida e calculada anteriormente, podendo indicar uma camada de revestimento não uniforme, contradizendo o resultado obtido anteriormente. Uma explicação para o aparecimento dos picos é a de possível porosidade formada na superfície após a desmagnetização do ímã.

Na Figura 6 é possível observar que há uma área escurecida do ímã, mostrando oxidação de parte da superfície devido à desmagnetização. A microscopia mostra diferença de cor e brilho nas duas partes da superfície.

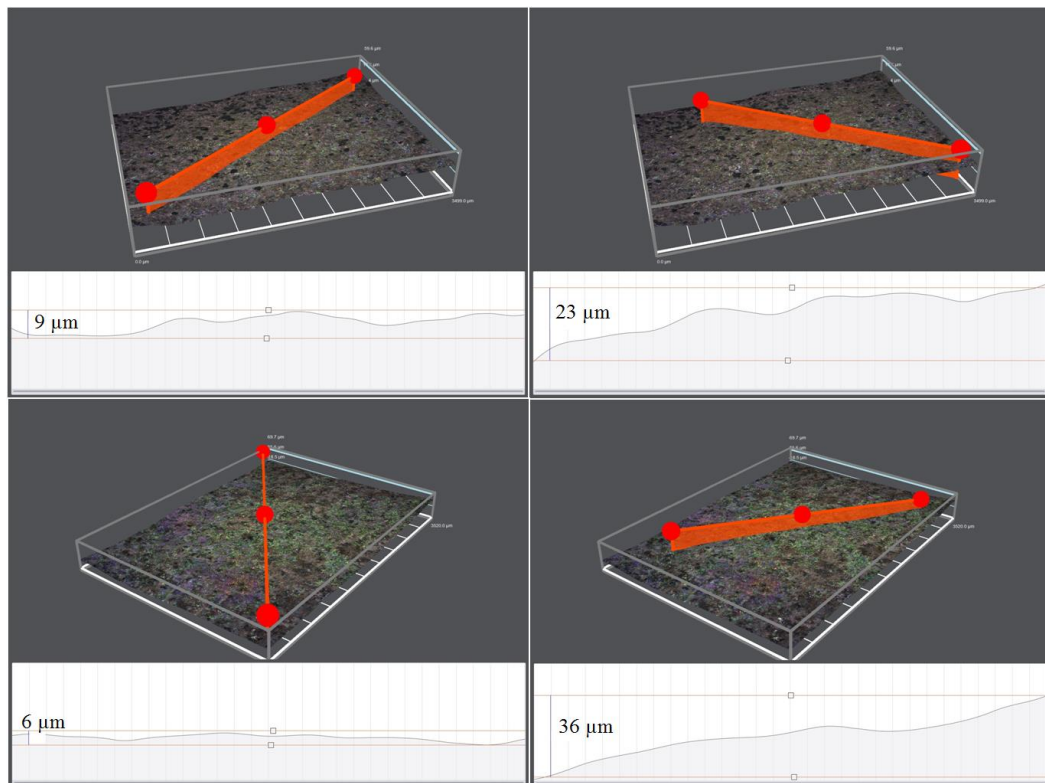


Figura 5 – Microscopia do ímã com análise de uniformidade do revestimento

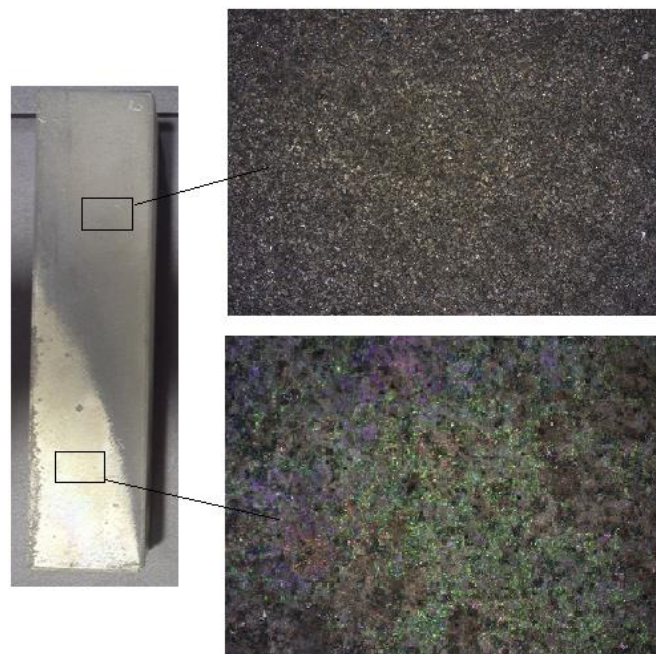


Figura 6 – Microscopia de diferentes áreas do revestimento

Conclusões

O estudo do revestimento do ímã possibilitou identificação de causas para o problema de corrosão. O principal motivo identificado foi a espessura e a massa do galvanizado, que estão abaixo dos valores da norma específica, de acordo com os ensaios no material conforme recebido. No entanto, a anterior exposição do ímã a um meio corrosivo pode ter provocado a perda dessa espessura e massa de revestimento.

Pela microscopia ótica foram verificadas irregularidades na superfície metálica, que podem indicar a formação de óxidos proveniente da desmagnetização anterior às análises. As medidas de potencial mostraram comportamento contrário entre o ímã conforme recebido e após desmagnetização. Pela curva de polarização anódica, verifica-se densidade de corrente imite sugerindo a formação de produto sobre a superfície da liga. A análise do ensaio de uniformidade utilizando CuSO_4 mostrou que o revestimento se enquadra na norma específica, mesmo sendo identificado irregularidades na superfície do galvanizado na microscopia.

Referências bibliográficas

- (1) MAGLEV COBRA. **Como funciona e aspectos ambientais**. Disponível em: <<http://www.maglevcobra.coppe.ufrj.br/veiculo.html>>. Acesso em: 24 fev. 2018
- (2) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6323: Galvanização de produtos de aço ou ferro fundido - Especificação**. Rio de Janeiro, 2016.
- (3) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7397: Produtos de Aço e Ferro Fundido Galvanizado por Imersão a Quente – Determinação da Massa do Revestimento por Unidade de Área**. Rio de Janeiro, 2016.
- (4) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7398: Produtos de Aço e Ferro Fundido Galvanizado por Imersão a Quente – Verificação da Aderência do Revestimento**. Rio de Janeiro, 2016.
- (5) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7399: Produtos de Aço e Ferro Fundido Galvanizado por Imersão a Quente – Verificação da Espessura do Revestimento por Processo Não Destrutivo**. Rio de Janeiro, 2016.
- (6) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7400: Produtos de Aço e Ferro Fundido Galvanizado por Imersão a Quente – Verificação da Uniformidade do Revestimento**. Rio de Janeiro, 2016.
- (7) LI D.; BOGATIN Y. Effect of composition on the magnetic properties of $(\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x)_{13.5}(\text{Fe}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Si}_z)_{80}\text{B}_{16.5}$ sintered magnets. **Journal Of Applied Physics**, v. 69, 5515 (1991).
- (8) SALIBA-SILVA A.; FARIA R.N.; BAKER M.A.; COSTA I. Improving the corrosion resistance of NdFeB magnets: an electrochemical and surface analytical study. **Surface & Coating Technology**, v.185, p. 321 – 328, 2004.
- (9) MÜNCHEN D.D.; VEIT H.M.; SCHMIDT V.M. Caracterização de ímãs de neodímio-ferro-boro de discos rígidos (HDS). In: Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 10., 2016, Porto Alegre.
- (10) REIS C.B. **Estudo da Camada de Galvanização por Imersão a Quente sobre Aço Carbono e Aço Patinável**, Rio de Janeiro, UFRJ, 2017