



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM ÍMÃS PERMANENTES
DE Nd-Fe-B**

MARA CRISTINA LOPES DE OLIVEIRA

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientadora:
Dra. Isolda Costa**

**São Paulo
2004**



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Estudo da influência do campo magnético na
resistência à corrosão em ímãs
Permanentes de Nd-Fe-B**

Mara Cristina Lopes de Oliveira



**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

**Orientadora:
Dra. Isolda Costa**

Exemplar revisado pelo autor

**São Paulo
2004**

AGRADECIMENTOS

À Dra. Isolda Costa pela sua dedicação e empenho em me orientar neste estudo científico, pelas sugestões e pelo apoio na execução desta dissertação.

Ao Dr. Rubens Nunes de Faria Junior, pela co-orientação.

Ao Dr. Hercílio G. de Melo, pelas sugestões pertinentes deste trabalho.

Ao Dr. Hidetoshi Takiishi, pelos ensaios de caracterização magnéticas das amostras.

À Dra. Mitiko Saiki, pela realização do ensaio de Análise de Ativação com Neutrons.

À MSC. Sizue Ota Rogero, pela realização do ensaio em meio de Cultura (MEM)

Ao amigo Olandir Vercino Corrêa pelo auxílio e colaboração durante todo período deste trabalho.

Ao Renato, pelo constante incentivo e colaboração durante a realização deste trabalho.

À Stela Maria de Carvalho Fernandes, pelo auxílio na impressão desta dissertação.

Aos colegas do laboratório de corrosão: Fernanda Martins Queiroz, Sérgio Luíz de Assis, Marcos Crivelaro, Fernando Moraes dos Reis, Hamilta de Oliveira Santos, Judit Cândida da Silva e as demais pessoas que direta ou indiretamente ajudaram na execução deste trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, do IPEN, Celso Vieira de Moraes, René Ramos de Oliveira, Nildemar A. M. Ferreira pela obtenção das micrografias mostradas neste trabalho.

Ao Técnico do laboratório de Metalografia do IPEN Glauson A. F. Machado

Ao CnPq, pelo suporte financeiro.

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

À minha irmã

Aparecida Lopes de Oliveira
(in memoriam)

*que sempre me incentivou durante toda a
minha formação acadêmica.*

Ao meu Marido

Renato Altobelli Antunes.

RESUMO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM ÍMÃS PERMANENTES DE Nd-Fe-B

Mara Cristina Lopes de Oliveira

Ímãs sinterizados de Nd-Fe-B são altamente propensos à corrosão em meios aquosos. No entanto, suas excelentes propriedades magnéticas os tornam úteis em aplicações como motores eletrônicos e discos rígidos de computadores. O comportamento de corrosão destes ímãs é de grande interesse, visando o seu controle e possibilitando a ampliação do campo de aplicação em atmosferas de agressividade moderada. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do estado de magnetização na resistência à corrosão de ímãs Nd-Fe-B, por meio de ensaio gravimétrico, análise química da solução usando o método de ativação com nêutrons, determinação das propriedades magnéticas, curvas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica, medidas de potencial de corrosão versus tempo e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Foram utilizadas amostras magnetizadas e não magnetizadas, imersas em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% (peso) por tempos variados. Para verificar a influência do campo magnético sobre o oxigênio, os testes também foram realizados na mesma solução, porém desaerada, por períodos de até 30 dias de imersão.

Os resultados obtidos mostraram um efeito evidente do estado de magnetização das amostras de Nd-Fe-B sobre seu comportamento de corrosão. As amostras magnetizadas mostraram maiores taxas de corrosão e maiores perdas de massa que as não magnetizadas. Observando-se também maior quantidade de produtos de corrosão sobre as amostras magnetizadas em relação às não magnetizadas.

ABSTRACT**STUDY OF THE INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD ON THE CORROSION
RESISTANCE OF Nd-Fe-B PERMANENT MAGNETS****Mara Cristina Lopes de Oliveira**

Nd-Fe-B sintered magnets are highly prone to corrosion in aqueous media. However, their excellent magnetic properties make them potential candidates for several applications, such as in computers hard disk drives and electronic motors. The study of the corrosion behaviour of these magnets is of great interest to widen their range of applications in environments of moderate aggressiveness. The aim of this work was to evaluate the effect of the magnetization state on the corrosion resistance of Nd-Fe-B sintered magnets. The techniques used were gravimetry, instrumental neutron activation analysis (INAA) of the test solution, and electrochemical methods, specifically, potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy and corrosion potential measurements versus immersion time. The magnetic properties were also determined before and after corrosion tests. Scanning electron microscopy was also used to observe the surface morphology of the samples before and after increasing time of immersion.

Magnetized and non-magnetized specimens of Nd-Fe-B were immersed in naturally aerated 3,5 (wt %) sodium chloride solution at increasing times. The effect of the magnetic field on oxygen of these specimens was also evaluated by natural aeration and deaeration of the test solution for immersion periods up to 30 days.

The results showed that the magnetization state affects the corrosion behaviour of the Nd-Fe-B magnets tested. Magnetized specimens presented lower corrosion resistance than the non-magnetized ones. This was indicated by the increased corrosion rates associated to the first type of specimens. Also larger amounts of corrosion products were found on the magnetized specimens comparatively to the non-magnetized ones.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	I
DEDICATÓRIA	II
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 HISTÓRICO DOS ÍMÃS DE Nd-Fe-B	2
1.2 CORROSÃO	6
1.2.1 OXIDAÇÃO A ALTAS TEMPERATURAS	7
1.2.2 CORROSÃO AQUOSA	10
1.2.3 INFLUÊNCIA DO ESTADO DE MAGNETIZAÇÃO	14
1.2.4 APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAIS	15
1.2.5 EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA	16
1.2.6 MEDIDAS DE PROTEÇÃO	20
1.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	21
2. MATERIAIS E MÉTODOS	25
2.1 MAGNETIZAÇÃO DE ÍMÃS	26
2.2 ENSAIO GRAVIMÉTRICO	27
2.3 ANÁLISE QUÍMICA DOS PRODUTOS DE CORROSÃO	28
2.4 CURVAS DE DESMAGNETIZAÇÃO	29
2.5 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	30
2.6 MEDIDAS DE POTENCIAL DE CORROSÃO VERSUS TEMPO	31
2.7 ENSAIO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)	31
2.8 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	31
2.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	32
2.10 TESTE DE CITOTOXICIDADE	32
3. RESULTADOS	34
3.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO ÍMÃ	34
3.2 ENSAIO GRAVIMÉTRICO	35

3.3 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS	38
3.4 CURVAS DE DESMAGNETIZAÇÃO	40
3.5 CURVAS DE POTENCIAL DE CORROSÃO VERSUS TEMPO DE ENSAIO	42
3.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	43
3.7 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	49
3.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	51
3.9 ENSAIOS EM SOLUÇÃO DESAERADA DE NaCl 3,5% EM PESO	57
3.10 O USO DE Nd-Fe-B COMO BIOMATERIAL	64
4. DISCUSSÕES	78
4.1 PROPOSTA DE UM MECANISMO DE CORROSÃO PARA OS ÍMÃS DE ND-FE-B NOS ESTADOS MAGNETIZADO E NÃO MAGNETIZADO E EM SOLUÇÃO NEUTRA DE CLORETO	78
4.2 EFEITO DA MICROESTRUTURA NO COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DO ÍMÃ	80
4.3 ENSAIOS EM SOLUÇÃO DE HANK E MEIO DE CULTURA (MEM)	83
CONCLUSÕES	85
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

CAPÍTULO 1

Revisão Bibliográfica

Os ímãs de Nd-Fe-B foram desenvolvidos independentemente por duas empresas, a empresa japonesa Sumitomo Special Metals Company e a americana Crucible Inc. (U.S.A). Esses materiais desempenham um papel de destaque na tecnologia moderna, pois encontram aplicações em um grande número de produtos e processos industriais, nos mais variados setores. Estas aplicações vão desde ímãs permanentes que são usados em fechaduras, motores elétricos, balanças eletrônicas, posicionadores, etc., até componentes sofisticados, usados na indústria de computadores e de sistemas de comunicação. Uma das mais importantes aplicações destes é na área de gravação magnética de dados. No setor eletro-eletrônico, os materiais magnéticos só são suplantados em volume de aplicações pelos semicondutores. Contudo, essas duas classes de materiais possuem importância econômica equivalente. Algumas das aplicações atuais dos materiais magnéticos resultaram de avanços científicos e tecnológicos obtidos nos últimos 40 anos nas universidades, laboratórios industriais e centros de pesquisa, principalmente nos Estados Unidos, Japão, Europa e da ex-União Soviética.

Os materiais magnéticos podem ser classificados em três grandes classes, de acordo com suas aplicações: ímãs permanentes, materiais de alta permeabilidade e materiais para gravação magnética. O que determina a aplicação de cada material é seu ciclo de histerese, que representa a magnetização M , ou campo B resultante, em função do campo H aplicado.

Independentemente de sua função, os materiais magnéticos podem ser encontrados com uma grande variedade de formas estruturais, como por exemplo, cerâmicas, ligas metálicas, monocristais, quase-cristais, soluções coloidais de partículas, filmes finos, etc. Os ímãs permanentes são empregados em

dispositivos eletromagnéticos (geradores e motores elétricos, aviões, eletrodomésticos, relógios, computadores, sensores, posicionadores, etc.), robótica (micromotores, microposicionadores, sensores, etc.) dispositivos eletroacústicos (alto-falantes, fones e microfones de telefone, agulhas magnéticas de toca discos, etc), instrumentos de medida (galvanômetros e balanças), dispositivos de torque (ultracentrífugas, medidores de potência elétrica, etc.) equipamentos médicos, componentes de microondas, e diversos outros instrumentos e equipamentos científicos.

Em aplicações biomédicas, como em materiais dentários (unidade de retenção em próteses), o conhecimento do efeito citotóxico dos ímãs de Nd-Fe-B é importante. Alguns autores estudaram esse efeito nos ímãs de Nd-Fe-B, e trabalhos na literatura indicam que existem controvérsias com referência ao efeito do estado de magnetização de ímãs no comportamento de corrosão e ao efeito do campo magnético na citotoxicidade.

Blechman (1985) e Tsutsui et al. (1979) propuseram que os dispositivos magnéticos não causavam efeitos biológicos, seja para o corpo todo ou em partes localizadas. Os autores não observaram efeitos citotóxicos causados por ímãs de Nd-Fe-B em ensaios *in vitro* de moléculas sanguíneas, seja na forma magnetizada ou desmagnetizada. Todavia, Donohue, McDonald e Evans, (1995) estudando os fibroblastos L929 de camundongos e fibroblastos humanos da mucosa oral usando ímãs magnetizados, observaram efeitos citotóxicos, que atribuíram possivelmente aos produtos de corrosão e ao magnetismo. Cerny (1980) pesquisando ímãs Samário-Cobalto implantado em ratos, concluiu que nenhuma reação nociva que pudesse ser atribuída ao magnetismo foi observada.

1.1 HISTÓRICO DOS ÍMÃS DE ND-FE-B

O desenvolvimento de materiais magnéticos alcançou grande avanço com a descoberta dos aços contendo 30% a 40% de cobalto, juntamente com tungstênio e cromo. No início dos anos 30 foram descobertas as primeiras ligas

Alnico, contendo 58% de Fe, 30% de Ni, e 12% de Al, endurecíveis por precipitação (Cullity, 1972).

Entre 1938 e 1940 foram desenvolvidos os chamados Alnico 5, que contam com aumento do teor de cobalto na liga, associado a tratamentos térmicos para precipitação sob campos magnéticos, aumentando o produto de energia. Posteriormente, foi estudada a adição de titânio às ligas Alnico, com aumento da coercividade e pequena redução da remanência (Cullity, 1972). No fim da década de 40, foram fabricados ímãs com pequenas partículas de materiais cerâmicos e metálicos, cujos cristais exigem grandes campos magnéticos para a inversão da magnetização, por possuírem uma elevada anisotropia magnetocristalina. Em 1952 foi descoberta a Ferrita, de composição expressa pela fórmula $M_6Fe_2O_3$, onde M pode ser: bário, estrôncio ou chumbo, fabricadas por sinterização ou com resina polimérica. No final dos anos 60 iniciou-se a fabricação de ímãs de terras-raras-cobalto. Ímãs sinterizados com produtos de energia elevados foram obtidos com a terra-rara samário, de composição $SmCo_5$ e Sm_2Co_{17} .

A necessidade de se substituir o samário, que é uma terra rara pouco abundante, e o cobalto, que é um material de alto custo, acabou levando ao estudo de materiais do tipo Nd-Fe, nos quais os elementos usados na composição da liga são de menor custo e maior disponibilidade (Clark, 1972).

Sagawa et al. (1984 A e B) chegaram a resultados excelentes com um novo composto ternário à base de Nd-Fe-B, com produtos de energia maiores que os produtos de energia dos ímãs samário-cobalto. Este composto possui uma estrutura tetragonal, com alta anisotropia uniaxial e uma temperatura de Curie de 580K. Ligas com composição de 15% de Nd, 8% de B e 77% de Fe (porcentagem atômica) apresentaram ainda melhores propriedades magnéticas, com valores de $(BxH)_{\text{máx}}$ superiores a 279 KJ/m^3 (36,5 MGOe). As fases encontradas na liga foram uma fase rica em neodímio, que apresenta um ferromagnetismo muito fraco à temperatura ambiente, uma fase $NdFe_4B_4$ não ferromagnética, e a fase $Nd_2Fe_{14}B$ altamente anisotrópica, com estrutura tetragonal, de fácil magnetização no eixo c, sendo esta última responsável pelas propriedades magnéticas (Sagawa et al. 1984-A)

O efeito da adição de boro sobre as propriedades magnéticas de ligas de Pr-Fe e Nd-Fe foram investigadas por Croat et al. (1984). As ligas foram obtidas por solidificação rápida. Os autores demonstraram que a adição de pequenas quantidades de boro (<6 at.%) aumenta substancialmente a coercividade e o produto de energia dessas ligas. Este foi um dos trabalhos pioneiros a mostrar as excelentes propriedades magnéticas destes materiais.

Sagawa et al. (1984-B) determinaram a composição do ímã $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ por difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Foi verificada a presença de três fases, sendo a fase rica em Nd (~ 95% at Nd) encontrada ao longo do contorno de grão ou no ponto triplo, uma fase rica em B ($\text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$) e a fase matriz $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Com o desenvolvimento das ligas de Nd-Fe-B, a construção de um diagrama de fase exato para esse sistema ternário foi objeto de estudo de alguns trabalhos. A motivação para essa investigação é devida à forte influência da microestrutura do material sinterizado nas propriedades magnéticas do ímã permanente. Chaban et al (1979) e Stadelmaier et al (1984) desenvolveram os primeiros diagramas para o sistema ternário Nd-Fe-B. As "relações de fase" das ligas de Nd-Fe-B também foram investigadas por Buschow et al. (1986). Eles determinaram o número de fases presentes em numerosas composições destas ligas, após recozimento a 900 °C em vácuo, por meio de difratometria de raios-X e metalografia.

Posteriormente, Matsuura et al. (1985) realizaram um estudo experimental mais completo do sistema Nd-Fe-B, obtendo um diagrama mais confiável. Para isso eles realizaram uma investigação metalográfica utilizando microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, microanálise de sonda eletrônica (EPMA), difratometria de raios-X e análise térmica diferencial (DTA). Na Figura 1, é mostrado o diagrama de fases obtido por Matsuura et al. (1985) para o sistema ternário Nd-Fe-B. Na região pobre em Nd, foram encontradas duas fases, Fe_2B e $\text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$ (T_2), coexistindo com o líquido. Duas curvas, $L \leftrightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$ e $L \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$ se unem e formam a reação de transição $L + \text{Fe}_2\text{B} \leftrightarrow$

$\text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6 + \text{Fe}$. O ponto final do líquido, na região pobre em Nd, é o ponto eutético ternário, $L \leftrightarrow \text{Fe} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} (T_1) + \text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$. As fases $\text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$ e $\text{Nd}_2\text{FeB}_3 (T_3)$ se solidificam simultaneamente a partir do líquido. Na região rica em Nd, a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_7\text{B}_6$ e o Nd em solução sólida se solidificam a partir do líquido em seu ponto final.

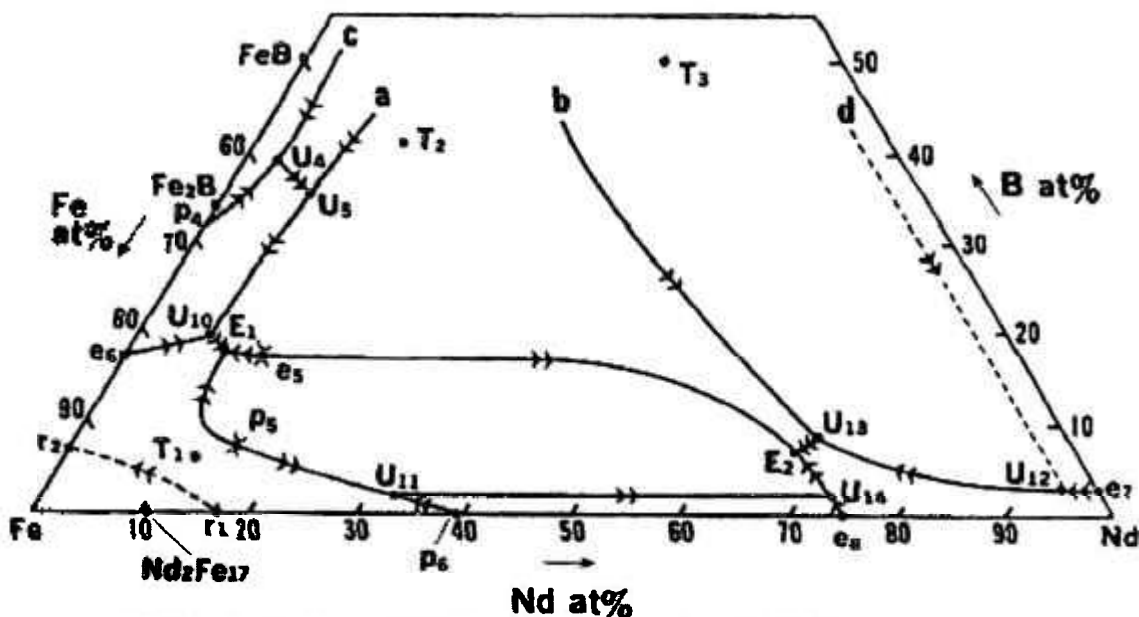


Figura 1- Projeção da fase *liquidus* do sistema Nd-Fe-B

Lemarchand et al. (1990) utilizaram a projeção da fase *liquidus* do sistema Nd-Fe-B para obter informações sobre as fases formadas em ligas fundidas desse material. A solidificação do ferro em ligas sinterizadas de Nd-Fe-B prejudica suas propriedades magnéticas, daí a importância de se conhecer as mudanças de composição que ocorre nesse processo.

Bernhard et al. (1988), investigando a absorção de hidrogênio de ligas de Nd-Fe-B (em especial do material magnético permanente $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), também estabeleceram relações de fase desse material. Essas relações se baseiam no diagrama de fases ternário de Nd-Fe-B. Os autores concluíram que a fase rica em Nd, ao absorver hidrogênio, irá se decompor em hidreto de neodímio e ferro, além de um pouco de boreto quando a fase rica em Nd é ternária. A fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

pode também se decompor em ferro, $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ e Nd. Entretanto, se ocorre segregação de ferro como resultado de um processo superficial envolvendo oxigênio e/ou hidrogênio, então Nd_2O_3 , um hidróxido ou um boreto podem ser os produtos de decomposição. Essas informações são importantes para a compreensão do processo de decrepitação por hidrogênio, (HD).

Koon e Das (1984) trabalharam com ligas Fe-B-Tb-La. A alta coercividade desses materiais resulta de uma mistura de fases $\text{TR}_6\text{Fe}_{23}$ e Fe_3B (TR=Terra-rara) com uma microestrutura de grãos bastante finos (aproximadamente 300Å). O estado magnético duro existe somente em uma fase estreita de temperaturas de recozimento devido à decomposição de fases e crescimento de grão em temperaturas elevadas. Estes autores investigaram as propriedades magnéticas de ligas com diferentes composições. A substituição de Tb por Nd ou Pr produziu ímãs com propriedades magnéticas mais elevadas.

Kuji e Fujita (1998) estudou o controle microestrutural e as propriedades magnéticas dos ímãs permanentes de Nd-Fe-B. Propôs uma nova técnica para controlar a microestrutura do ímã, a qual consiste na produção de ligas amorfas e posterior precipitação de seus cristalitos. As ligas amorfas, produzidas por um processo de solidificação rápida, são consolidadas por compactação dinâmica. Em seguida, é feito um recozimento com ou sem aplicação de pressão. Os resultados indicaram que o tratamento térmico é importante para melhorar as propriedades magnéticas dos ímãs.

1.2 CORROSÃO

Existem poucos trabalhos na literatura sobre o mecanismo e o processo de corrosão dos ímãs de Nd-Fe-B, e também sobre os meios de proteção.

1.2.1 OXIDAÇÃO A ALTAS TEMPERATURAS

A cinética de oxidação de pós de Nd-Fe-B foi investigada por Turek et al. (1993). Os autores utilizaram uma liga em pó de composição 62,5% (at) de Fe, 35% de Nd e 1,3% de B, em atmosfera ambiente e temperaturas de 20 °C, 80 °C, 100 °C e 115 °C. A composição de fases foi investigada durante o processo de oxidação por difratometria de raios-X e as mudanças das propriedades de magnetização do pó foram acompanhadas *in situ*. Foi mostrado que a oxidação do pó de Nd-Fe-B causa a perda total do Nd intergranular e a diminuição parcial da fase ferromagnética ϕ . Os autores concluíram que a oxidação da fase ϕ ocorre em uma camada superficial fina de seus grãos.

Kim (1988-A) estudou o efeito do oxigênio sobre as propriedades magnéticas de ímãs de Nd-Fe-B. O oxigênio tem um papel importante nas propriedades magnéticas das ligas tipo TR-Fe-B. Com o aumento do teor de oxigênio nas ligas de Nd-Fe-B e Nd-Dy-Fe-Al-B, suas propriedades magnéticas e termomagnéticas diminuem gradualmente. A degradação das propriedades termomagnéticas foi devida à deterioração da fase rica em Nd, no contorno de grão, pela oxidação. O efeito do oxigênio sobre as propriedades termomagnéticas das ligas é estimado por medidas de temperatura, coeficiente de remanência (B_r) e coercividade (H_c) e perdas de temperaturas irreversíveis. Ímãs de elevada coercividade, relativamente estáveis com respeito à temperatura, podem ser produzidos por minimização do teor de oxigênio em ligas de TR-Fe-B.

Christodoulou e Schlup (1987) utilizaram calorimetria diferencial (DSC) para avaliar as mudanças nas propriedades magnéticas de pós de TR-Fe-B durante oxidação, em função da temperatura. A liga estudada foi $Fe_{74}Mn_{13,5}Dy_{4,8}B_{7,7}$. Os autores sugerem que o tamanho de partícula, as condições de sinterização e a concentração de oxigênio são fatores inter-relacionados para o desenvolvimento de propriedades magnéticas duras. A remanência e a coercividade dos ímãs sinterizados apresentaram uma diminuição acentuada

quando o tamanho de partícula dos pós ultrapasse o valor crítico. Esta deterioração das propriedades magnéticas é usualmente atribuída a problemas de oxidação. Para as partículas de pó maiores que o tamanho de partícula crítico, todo o oxigênio parece estar quimisorvido. Para partículas de tamanhos menores que o valor crítico, o oxigênio está parcialmente quimisorvido e parcialmente na forma de óxidos. O tamanho de partícula crítico encontrado pelos autores foi 1,72 μm e a concentração crítica de oxigênio correspondente foi de 0,428% em peso.

A oxidação em temperaturas elevadas de ímãs de Nd-Fe-B foi estudada por Edgley et al. (1993 e 1997). As propriedades de oxidação a altas temperaturas, para longos tempos de exposição de ímãs sinterizados de $\text{Nd}_{16,4}\text{Fe}_{75,7}\text{B}_{7,9}$ foram investigadas em atmosfera de oxigênio puro, acima de 500 $^{\circ}\text{C}$, e ao ar para temperaturas entre 350 $^{\circ}\text{C}$ e 600 $^{\circ}\text{C}$. Em atmosfera de oxigênio puro, ocorrem três reações exotérmicas, correspondendo à oxidação das regiões intergranulares ricas em Nd, da fase matriz $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, e da fase Fe- α que se forma durante a oxidação da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Ao invés da oxidação proceder ao longo dos contornos de grão, a fase matriz se dissocia para formar uma camada superficial cinza, aderente, e que cresce transgranularmente. Isto é devido, provavelmente, a uma reação que ocorre nas regiões ricas em Nd, a qual evita difusão rápida de oxigênio ao longo dos contornos de grão. A reação principal é a dissociação da matriz $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ em nanocristais de Fe- α , os quais contêm pequenos precipitados de óxidos de Nd. Os produtos dessa reação formam uma camada cinza aderente.

Le Breton e Steyaert (1999) também investigaram a dissociação da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ por espectroscopia Mössbauer. Foram analisadas amostras em pó de ímãs de Nd-Fe-B com diferentes composições. As composições são $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, $\text{Nd}_{13,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Fe}_{67}\text{Co}_5\text{V}_4\text{B}_8\text{Al}$, $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{69,6}\text{Co}_5\text{V}_3\text{B}_7\text{Al}_{1,4}$, $\text{Nd}_{14,4}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_{69,7}\text{Co}_5\text{Mo}_{2,5}\text{B}_{7,2}\text{Al}$ e $\text{Nd}_{13,9}\text{Pr}_{0,2}\text{Dy}_{0,4}\text{Fe}_{77,9}\text{Nb}_{0,7}\text{B}_{6,2}\text{Al}_{0,7}$. A oxidação foi estudada na faixa de 300 $^{\circ}\text{C}$ a 650 $^{\circ}\text{C}$. O principal produto de dissociação, detectado após oxidação entre 300 $^{\circ}\text{C}$ e 350 $^{\circ}\text{C}$, foi o Fe- α , o qual resultou na oxidação do Nd na fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Na faixa de 350 $^{\circ}\text{C}$ a 650 $^{\circ}\text{C}$, o processo de dissociação da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ foi muito rápido,

observando-se a oxidação da fase Fe- α . Os autores verificaram que ímãs contendo aditivos não apresentaram mudanças significativas no processo de dissociação.

A influência do tamanho de partícula dos pós de Nd-Fe-B sobre seu comportamento de oxidação foi analisada por Steyaert et al. (1997). Um ímã sinterizado de composição $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ foi pulverizado e peneirado, sendo separado em diferentes tamanhos de partícula na faixa de 0,1 μm – 100 μm . A seguir, os pós foram oxidados a 300 °C, 340 °C, 360 °C e 650 °C, em forno com atmosfera ambiente. Verificou-se que existe uma relação entre o tamanho de partícula e a determinação dos parâmetros cinéticos de dissociação da fase $Nd_2Fe_{14}B$.

Steyaert et al. (1998) estudaram a microestrutura e resistência à corrosão dos ímãs de Nd-Fe-B contendo aditivos. O comportamento de oxidação da fase $Nd_2Fe_{14}B$ no ímã sinterizado contendo elementos de adição (Al, Co, V, Nb, Mo) foi investigado por espectroscopia Mössbauer. A presença de precipitados de X-Fe-B (X= Nb, V, Mo) foi evidenciada por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer. A presença de Al e Co substituindo Fe na fase $Nd_2Fe_{14}B$ foi verificada por espectroscopia Mössbauer. Pós de ímãs magnéticos, com tamanho de partículas menor que 20 μm foram oxidados em forno, com atmosfera ambiente, na faixa de temperatura de 200 °C a 300 °C. Houve um decréscimo da taxa de oxidação/dissociação da fase matriz para o ímã com aditivos em comparação com o ímã sem aditivos. Isso foi atribuído à presença de precipitados intergranulares de X-Fe-B (X= Nb, V e Mo) resistentes à corrosão.

Os parâmetros cinéticos da dissociação da fase $Nd_2Fe_{14}B$ durante a oxidação foram determinados por Steyaert et al. (1996), utilizando espectroscopia Mössbauer. A motivação do estudo de Steyaert originou-se do fato que, para estimar o tempo de vida de um ímã de Nd-Fe-B em temperaturas elevadas, é necessário determinar os parâmetros cinéticos de oxidação da fase $Nd_2Fe_{14}B$, pois a degradação das propriedades magnéticas em temperaturas elevadas está

relacionada à dissociação desta fase. Os ímãs foram estudados em atmosfera ambiente, na faixa de temperatura de 150 °C -300 °C. Os autores concluíram que a espectroscopia Mössbauer é um método preciso para determinar a cinética de oxidação da fase Nd₂Fe₁₄B nessa faixa de temperatura.

1.2.2 CORROSÃO AQUOSA

O comportamento eletroquímico de ímãs de terras-raras em várias soluções foi estudado por Chin et al. (1988). Os tipos de ímãs investigados foram SmCo₅, Sm₂TM₁₇ (TM= Co, Fe, Cu e Zr) e Nd-Fe-B. Utilizou-se a técnica de polarização potenciodinâmica para avaliar o comportamento de corrosão das amostras, em soluções de ácido sulfúrico, de Ringer e ácido ortofosfórico diluído. A corrente galvânica também foi medida entre pares de um dos ímãs (como anodo) e uma liga biomédica como catodo. As ligas biomédicas utilizadas foram: amálgama dentário (Hg-Ag-Sn), Co-Cr e Ni-Cr e neste caso os testes foram realizados em solução de saliva sintética aerada. Os resultados indicaram que os três tipos de ímãs não apresentam passivação nas soluções de ácido sulfúrico e de Ringer, mostrando uma densidade de corrente anódica elevada. Já na solução de ácido ortofosfórico diluído segundo o autor todos eles apresentam comportamento passivo. As taxas obtidas na região considerada passiva, da ordem de mAcm⁻², são muito elevadas para comportamento passivo. Foi observada de fato uma diminuição na taxa de corrosão durante a polarização o que pode ser atribuído à formação de precipitados de fosfato, os quais atuam como barreira parcial. O teor de elemento de terra-rara é o fator-chave que determina a capacidade do ímã se passivar. A densidade de corrente galvânica dos pares entre um dos ímãs e uma das ligas biomédicas, em saliva sintética, foi de 3 (μA/cm²) -15 (μA/cm²). Um valor mais elevado que esse (25 μA/cm²) foi observado para o par entre Nd-Fe-B e a liga Ni-Cr.

Bala et al. (1998) estudaram o comportamento eletroquímico das três diferentes fases intermetálicas no ímã de Nd-Fe-B: a fase matriz ferromagnética ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), a fase rica em Nd (Nd_4Fe) e a fase rica em boro (NdFe_4B_4). Foram conduzidos testes gravimétricos e eletroquímicos com preparações sintéticas das fases. Para os testes eletroquímicos realizados, a fase rica em Nd mostrou-se a mais ativa. Este importante trabalho mostrou a susceptibilidade à corrosão galvânica do ímã.

Tokuhara e Hirosawa (1991) investigaram o mecanismo de corrosão de ímãs de Nd-Fe-B em ambientes de alta umidade. Estes autores notaram uma mistura de $\text{Nd}(\text{OH})_3$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_7$ e $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$, na camada de pó formada pelo ímã que foi testado com revestimento e então analisado por difratometria de raios-X. Eles atribuíram o mecanismo de corrosão do ímã revestido à oxidação seletiva nos contornos de grão da fase rica em Nd, para a forma de $\text{Nd}(\text{OH})_3$. A dissolução seletiva nos contornos de grão fez com que os grãos de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ se desprendessem sem sofrer oxidação significativa. Eles verificaram também que, um dos métodos para diminuir a variação de perda de massa é substituir uma parte do ferro por Co ou Ni.

As características de corrosão de ímãs permanentes de TR-Fe-B também foram analisadas por Willman e Narasimhan (1987). Foram utilizados ímãs no estado magnetizado, submetidos a diferentes testes: envelhecimento (aquecimento na faixa de 100 °C a 150 °C), teste em água fervente, teste em autoclave (pressão de 85 psi e temperatura de 164 °C) e ensaio de névoa salina (ASTM B-117). As propriedades magnéticas foram avaliadas antes e depois de cada teste. As ligas avaliadas no trabalho destes autores foram o resultado de um ajuste dos parâmetros de processamento desenvolvido pela Crucible Magnetics Division, que produz ímãs com melhor resistência à corrosão. Conseqüentemente, os resultados apresentados mostram a boa resistência à corrosão (poucas mudanças nas propriedades magnéticas) para os ímãs avaliados, em todos os testes. Os autores sugeriram, ainda, o uso de revestimento do tipo epóxi como método para melhorar a resistência à corrosão.

Nozières et al. (1992) investigaram o comportamento de corrosão de ímãs permanentes de Nd-Fe-B e Nd-Fe-Cu-B, prensados a quente. Os ímãs foram estudados em solução ácida (solução desaerada de H_2SO_4 0,5 M, a temperatura ambiente) e em condições atmosféricas industriais (teste acelerado de corrosão atmosférica a 40°C , em ar saturado com SO_2). Foram utilizadas três composições distintas de ímãs prensados a quente: $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{77}\text{Cu}_1\text{B}_5$, $\text{Nd}_{17}\text{Fe}_{76}\text{Cu}_2\text{B}_5$ e $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{77}\text{B}_6\text{Al}_{0,5}$. Os autores utilizaram medidas de perda de massa e curvas de polarização potenciocinéticas para avaliar a resistência à corrosão dos ímãs. Foi feito também um teste que consistiu da medida da perda de massa da amostra para uma polarização catódica a $-1,0\text{ V}$ vs ECS, em solução desaerada 0,5 M de H_2SO_4 . Os resultados indicaram que os ímãs prensados a quente mostram resistência à corrosão mais baixa que os ímãs sinterizados, tanto em soluções ácidas quanto sob condições de polarização catódica. Esta maior sensibilidade está diretamente relacionada à maior tendência destes ímãs a sofrer hidrogenação superficial. Em condições atmosféricas os dois tipos de ímãs corroem com a mesma taxa. Pequenas adições de cobre (1% - 2%) diminuem consideravelmente a taxa de corrosão dos ímãs prensados a quente.

Kim et al. (1996) investigaram um mecanismo de corrosão comparando o comportamento dos ímãs de Nd-Fe-B em fluxo de hidrogênio, a uma temperatura de 110°C – 115°C sob pressão de 10 psi a 15 psi em autoclave. Os resultados mostraram que a corrosão é similar nos dois ambientes, sob fluxo de hidrogênio ou em autoclave. Nos dois casos, a corrosão progrediu mais rapidamente nas áreas onde a orientação magnética dos grãos da fase matriz $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é perpendicular à superfície externa. O hidrogênio, introduzido tanto na forma de gás como de um produto da reação de vapor d'água com Nd, difunde ao longo dos contornos de grão e reage com a fase rica em Nd. Esta reação causa uma expansão da fase rica em Nd, desprendendo os grãos da fase matriz de Nd-Fe-B, o que leva à decrepitação do ímã.

Costa et al. (1997) compararam o comportamento eletroquímico de ímãs de composições $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ e $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ de diferentes fornecedores. Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica em solução aquosa

desaerada de NaH_2PO_4 (0,15 M). As ligas estudadas mostraram um grau limitado de passivação na solução 0,15 M de NaH_2PO_4 desaerada. Para a liga $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ a passivação foi mais fácil em comparação com a liga $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$.

O efeito da densidade sobre a corrosão do ímã de Nd-Fe-B foi estudado por Yan et al. (1999). Durante o procedimento normal de sinterização a vácuo, usado na produção dos ímãs, o teor residual de hidrogênio é completamente desorvido. Entretanto, o hidrogênio pode ser absorvido a partir da umidade ambiental. Os efeitos combinados de expansão da rede cristalina devido a formação de soluções $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B-H}$ e fases NdH_{2-x} levam a uma eventual desintegração dos ímãs. A faixa de densidade investigada foi de $5,38 \text{ g.cm}^{-3}$ a $7,52 \text{ g.cm}^{-3}$. Os ímãs foram expostos, em laboratório, em uma câmara úmida e em uma câmara seca. A resistência à corrosão foi avaliada por meio de curvas de polarização. O eletrólito foi água com a seguinte composição: NaCl $0,54 \text{ g.l}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,50 \text{ g.L}^{-1}$, NaHCO_3 $0,23 \text{ g.L}^{-1}$, Na_2CO_3 $0,04 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,3$). Os autores concluíram que os ímãs de diferentes densidades absorvem quantidades distintas de hidrogênio. Quanto maior a densidade, menor foi a absorção de hidrogênio e maior a resistência à corrosão.

Assis et al. (1995) estudaram aspectos eletroquímicos de corrosão em ímãs de Nd-Fe-B sinterizados e deformados a quente. Foi utilizada técnica de polarização potenciodinâmica. A solução de ensaio foi de H_2SO_4 a temperatura ambiente. Os seguintes tipos de amostras foram testados: $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ sinterizado, $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{75,5}\text{B}_8\text{Al}_{1,5}$ sinterizado, $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{72}\text{B}_{6,8}\text{Cu}_{1,2}\text{NbAl}$ sinterizado e prensado a quente e Nd-Cu e $\text{NdFe}_{13}\text{Cu}$ (correspondentes a fases intergranulares observadas em material deformado). As amostras foram testadas apenas no estado não magnetizado. Os resultados mostraram que, independentemente da composição, os ímãs sinterizados apresentam elevadas densidades de corrente relacionadas à porosidade inerente ao processo de fabricação. As fases adicionais observadas nos materiais com elementos de liga não causam transições passivas, mas contribuíram para reduzir a densidade de corrente de corrosão dos ímãs.

1.2.3. INFLUÊNCIA DO ESTADO DE MAGNETIZAÇÃO

Muitos trabalhos relataram que os campos magnéticos diminuem as taxas de corrosão Sagawa,(1982) e Rucinskiene et al. (2002). Alguns exemplos são a inibição de corrosão de Cu e Fe em solução de ácido nítrico por um campo magnético constante, estudo por Sagawa, (1982), a diminuição da taxa de corrosão do Fe puro em solução de sulfato e cloreto sob influência do campo magnético, Vorkopic, et al (1979), o efeito inibidor sobre a corrosão do zinco, latão e alumínio, Chiba et al. (1989 e 1994) e sobre a corrosão do aço AISI 303 na solução de $FeCl_3$. O efeito inibidor do campo magnético sobre a corrosão do aço AISI 303 na solução de $FeCl_3$ foi explicado em termos de desenvolvimento de uma camada passiva assistida pelo campo. Por outro lado o campo magnético também aumenta a taxa de corrosão de alguns materiais metálicos tais como titânio em solução de sulfato, Kelly (1977) . Um efeito acelerador do campo magnético também foi relatado sob a reação catódica de um processo de corrosão único relacionado ao aço AISI 303 em solução $FeCl_3$, por exemplo redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} Rucinskiene. A, et al. (2002). De acordo com a literatura um campo magnético pode influenciar a corrosão metálica agindo sobre a cinética de eletrodo Choparj. , et al,(1991) e Lee Chou. et al., (1995), o transporte de massa Shinohara et al, (1999 e Novinski. 1997), a formação de uma camada interfacial de óxido/hidróxido Chiba et al, (1992) e Rucinskiene., et al. (2002) ou sobre a diferença de potencial na interface metal/solução.

Entretanto, poucos trabalhos foram realizados sobre o efeito do estado de magnetização sobre a corrosão de ímãs de terras-raras. A maioria da literatura existente sobre o comportamento de corrosão dos ímãs de Nd-Fe-B não indica qual o estado de magnetização das amostras analisadas. Alguns dos poucos trabalhos que se preocuparam em investigar se havia influência do estado de magnetização no comportamento de corrosão são atribuídos a Bala et al. (1990-A e 1991).

Em um dos trabalhos (Bala et al. 1990-A), os autores avaliaram a resistência à corrosão de três ímãs permanentes de Nd-Fe-B ($\text{Nd}_{15,1}\text{Fe}_{76,9}\text{B}_8$, $\text{Nd}_{14,3}\text{Fe}_{76,7}\text{B}_8$ e $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$) nos estados magnetizado e não magnetizado. Foram utilizados testes eletroquímicos e ensaio gravimétrico. Foi verificada uma baixa resistência à corrosão para os três tipos de ímãs. Houve uma tendência distinta de passivação para os três ímãs, porém com uma corrente anódica muito elevada para todos. O efeito do estado de magnetização não foi claramente abordado pelos autores.

Em um trabalho posterior, (Bala e Szymura 1991) observaram que o estado de magnetização exercia um efeito na dissolução do ímã $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, em soluções ácidas, em elevados potenciais catódicos. A esta dissolução, em potenciais catódicos elevados, esses autores chamaram de dissolução anormal, sendo esta atribuída à hidrogenação da superfície do ímã e sua degradação mecânica. A dissolução anormal, segundo Bala e Szymura, consiste da separação de pequenas partículas ($\sim 0,01$ mm), as quais sofreriam posterior dissolução na solução. Observou-se que a dissolução do ímã de $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ no estado magnetizado era mais fraca, o que foi atribuído ao efeito do campo magnético que dificultaria a separação de partículas magnéticas da superfície. Todavia, após desmagnetização dos ímãs, a superfície da liga anteriormente magnetizada apresentava o mesmo nível de degradação que a da liga desmagnetizada.

1.2.4 APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAIS

Ímãs permanentes baseados nos compostos intermetálicos de elementos de terras-raras (TR) e metais de transição possuem uma vantagem excepcional nas propriedades magnéticas e, portanto, possuem numerosas aplicações. Gurrappa (2002) investigou o processo de corrosão relacionado à adequação de ímãs permanentes de Nd-Fe-B e SmCo_5 para aplicações biomédicas. Os resultados revelaram que taxa de corrosão da liga de Nd-Fe-B é

aproximadamente 23 vezes maior que a do SmCo_5 em ambientes simulando fluidos corpóreos. Os resultados revelaram também que ambas as ligas são incapazes de formar óxidos protetores sobre a superfície imersa em meios que simulam os fluidos corpóreos. Para o Nd-Fe-B, a corrosão ocorre nos contornos de grãos e, no caso do SmCo_5 , há corrosão por pites. O autor utilizou curvas de polarização cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e medidas de potencial de corrosão versus tempo de imersão das ligas, para caracterizar seu comportamento eletroquímico.

1.2.5 EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA

As ligas de Nd-Fe-B absorvem hidrogênio facilmente na fase intergranular rica em TR. A absorção de hidrogênio é facilitada pela polarização catódica, em solução ácida e é acompanhada pela degradação da superfície. A dissolução seletiva da fase intergranular rica em Nd e a absorção do hidrogênio facilitam o destacamento das partículas da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e posterior dissolução na solução. Bala et al (1990-B) estudaram o efeito de pequenas adições de alguns elementos (1% at de P, Cr, Ti, Pb, ou Sn) sobre o comportamento de corrosão dos ímãs sinterizados de $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$. Foram realizados testes de corrosão em meio ácido, curvas de polarização potenciodinâmica, teste de dissolução anormal, ensaio acelerado em atmosfera industrial e teste de névoa salina, modificada com ácido acético. Todos os elementos de liga avaliados inibiram o processo de corrosão dos ímãs. O Sn e o Pb, no entanto, deterioraram suas propriedades magnéticas. O Cr foi o elemento que proporcionou resultados mais interessantes, pois sua adição, além de aumentar a resistência à corrosão, causou melhorias nas propriedades magnéticas.

Szymura et al. (2001) investigaram as peculiaridades em hidrogenação eletroquímica de ímãs permanentes do tipo Nd-Fe-B. A absorção de hidrogênio

por estes materiais acelera sua taxa de corrosão em muitos ambientes agressivos e deteriora suas propriedades magnéticas. Foi estudado o efeito da adição de elementos de liga e as condições do processo sobre o comportamento eletroquímico de absorção de hidrogênio dos ímãs sinterizados do tipo Nd-Fe-B. Os autores concluíram que a adição simultânea de Co e (Tb, W, Zr) é altamente efetiva para evitar a decrepitação por hidrogênio. A decrepitação depende não somente da quantidade de hidrogênio absorvido, mas também da forma de sua ocorrência (se ele está ligado quimicamente ou se difunde na estrutura). A forma de ocorrência do hidrogênio depende da composição química do material, seus tratamentos térmicos (incluindo a temperatura de sinterização) e tamanho de grão.

Bala et al (1996) estudaram o papel da adição de elementos de liga no comportamento de corrosão de Nd-Fe-B. Foram investigados três tipos de ligas: NdFe com substituição parcial do Nd por outros lantanídeos (Tb e Dy), $Nd_{15}Fe_{76}MB_8$ (onde M = Fe, Ti, Zr, Cr, P, Sn e Pb) e $Nd_{16}Fe_{76-y}M_yB_8$ (onde M = Co e y = 0, 5, 10, 20 ou M = Cr e y = 0, 2, 4, 8, 16). Para o primeiro tipo não foi observado nenhum efeito favorável sobre a resistência à corrosão do ímã. Para o segundo tipo, os elementos que mostraram um aumento na resistência à corrosão foram o Cr, P e o Pb. Entretanto, deve ser levado também em consideração o efeito dos elementos de liga sobre as propriedades magnéticas dos ímãs. Os autores verificaram que a adição de 1 % de Pb e Sn diminui a coercividade do ímã. Para o terceiro tipo de liga, foi verificado que ambos os elementos Co e Cr influenciam as propriedades do ímã de Nd-Fe-B. Especialmente o Co, que proporciona efeitos positivos em relação a resistência à corrosão.

Kaszuwara e Leonowicz (1999) estudaram o comportamento de corrosão de ímãs sinterizados de Nd-Fe-B em períodos de longa duração. Eles mostraram que o processo de corrosão é mais rápido em ímãs contendo altas concentrações de Nd e a resistência pode ser melhorada com a adição de Co, Al, Zr, C ou Cu a estes ímãs. Os ímãs foram preparados de dois modos: a partir de pós protegidos de oxidação e a partir de pós expostos ao ar por 5 dias. O teste de corrosão realizado foi de perda de massa. Os pós que foram protegidos da oxidação exibiram teores de oxigênio entre 0,25% e 0,3% menor do que os pós

que foram expostos ao ar por 5 dias. Em ligas sem elementos adicionais, quanto maior o teor de Nd, maior foi a taxa de corrosão, e quanto maior o teor de oxigênio na liga, menor foi a perda de massa e, conseqüentemente, menor a taxa de corrosão. Isto ocorreu, provavelmente, segundo os autores, devido a um efeito passivador da camada de óxido formada sobre a superfície do ímã. Há, no entanto, uma concentração crítica de oxigênio. Observou-se também que baixos teores de oxigênio melhoram a resistência à oxidação, mas não afetam as propriedades magnéticas, tais como coercividade e remanência. A coercividade e a remanência são geralmente estáveis em ímãs sinterizados a partir de pós protegidos contra oxidação. Para ímãs contendo C, houve aumento na coercividade, o que pode ser explicado com base na transformação de fase característica de ímãs Nd-Fe-B (transformação da fase de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ para a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$). Para as ligas contendo elementos adicionais, como Co, Al, C e Cu a taxa de corrosão foi mais baixa do que para as ligas ternárias (Nd-Fe-B) contendo o mesmo teor de Nd.

Szymura et al. (1998) investigaram o efeito das adições de Al e Cr sobre a microestrutura, propriedades magnéticas, estabilidade térmica e resistência à corrosão do ímã sinterizado de (Nd-Dy) (Fe-Co)-B. Foram usados três tipos de ímãs sinterizados com as seguintes composições: $\text{Nd}_{14,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Fe}_{68}\text{Co}_5\text{Al}_{1,5}\text{Cr}_2\text{B}_{7,5}$, $\text{Nd}_{14,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Fe}_{71,5}\text{Co}_5\text{B}_{7,5}$ e $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76,5}\text{B}_{7,5}$. A microestrutura foi analisada usando técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de energia dispersiva de raios-X (EDX) e microanálise de sonda eletrônica (EPMA). Os autores investigaram o ímã $\text{Nd}_{14,5}\text{Dy}_{1,5}\text{Fe}_{68}\text{Co}_5\text{Al}_{1,5}\text{Cr}_2\text{B}_{7,5}$ e observaram uma microestrutura multifásica sendo as fases presentes: $(\text{NdDy})_2(\text{Fe-Co-Cr-Al})_{14}\text{B}$ (ϕ), $(\text{Nd,Dy})_{1,5}\text{-Fe,Co,Cr}_4\text{B}_4$ (η), $(\text{Nd,Dy})_3(\text{Co,Al,Fe})(\text{Co}_3)$ e inclusões de Fe-Cr. Analisando as propriedades magnéticas, foi observado que adições de Dy e Co causam um aumento da coercividade (iH_c). Adições de cromo formam precipitados durante a sinterização, os quais agem como inibidores de crescimento de grãos e, então, melhoram a coercividade. Além disso, a substituição da fase rica em Nd pela fase não

magnética $Nd_3(Co,Al)$ e a presença de precipitados finos de Fe-Cr ao longo do contorno de grão da fase ϕ , são fatores adicionais que causam um aumento da coercividade. Com relação a resistência à corrosão, observaram também que adições de Cr, Co e Al diminuem a taxa de corrosão dos ímãs, tanto no teste de corrosão em meio ácido, como no teste acelerado para simulação de corrosão atmosférica. Os produtos de corrosão apresentaram-se aderentes nos ímãs sinterizados que contêm adições de Cr, Co e Al mas isto não ocorreu no caso do ímã sinterizado de $Nd_{16}Fe_{76,5}B_{7,5}$.

Femengel et al. (1999) investigaram a influência do Co sobre a resistência à corrosão dos ímãs sinterizados de Nd-Fe-B. Verificaram que estes materiais consistem principalmente de uma fase magnética dura de composição $Nd_2Fe_{14}B$ e uma fase rica em Nd. A adição de Co resulta na formação adicional de Nd_3Co na fase intergranular. Estas fases são mais estáveis quimicamente e, portanto, aumentam a resistência à corrosão destes ímãs. Concluíram que aproximadamente 3,5% de Co são suficientes para aumentar a resistência à corrosão.

O campo magnético gerado por reações de corrosão eletroquímica foi estudado por Bellingham et al. (1986). Os campos magnéticos com dimensões de 10^{-5} gauss foram medidos aproximadamente 25 cm acima dos metais imersos em eletrólitos de alta condutividade. Os campos magnéticos são associados com um fluxo de corrente assim, reações eletroquímicas devem ter um campo magnético associado. A detectabilidade do campo magnético dependerá da magnitude e da distribuição espacial da corrente de corrosão. Embora a densidade de corrente da reação eletroquímica tenha valores típicos numa faixa de 1 a $1000 \mu A/cm^2$, a distribuição da corrente foi em função da geometria do eletrodo do metal. No entanto, o uso de meios magnéticos fornece um método não-invasivo, no qual podem ser monitoradas a magnitude e a distribuição espacial das correntes de corrosão. Os autores verificaram que o uso de magnetômetros SQUID ("Superconducting Quantum Interface Device") permite observar os campos magnéticos associados com reações de corrosão.

1.2.6 MEDIDAS DE PROTEÇÃO

Existem alguns estudos sobre os métodos de proteção contra a corrosão do ímã de Nd-Fe-B. Cheng et al. (1997) estudaram as características magnéticas e de corrosão do ímã de Nd-Fe-B com vários revestimentos. A avaliação do desempenho dos revestimentos foi realizada com testes de névoa salina (ASTM B-117), simulando atmosfera marinha, e névoa salina de ácido acético (ASTM G-85), simulando ambientes industriais. Os autores utilizaram curvas de desmagnetização para avaliar as propriedades magnéticas das amostras revestidas e não revestidas. Os tipos de revestimentos aplicados foram Ni/Cr (duplex), Ni/Cu/Ni/Cr (multicamada), Zn, Ni brilhante, Au brilhante e epóxi preto. O melhor desempenho foi o da amostra revestida com Ni/Cr.

O tratamento com soluções contendo fosfatos é uma outra alternativa de proteção contra a corrosão do ímã de Nd-Fe-B. Costa et al. (1997) e Saliba et al. (2001) utilizaram este tratamento e verificaram as propriedades protetoras dos filmes de fosfato formados sobre a superfície dos ímãs.

Hodgson et al. (1999) avaliaram a proteção de ímãs de Nd-Fe-B por filmes ultrafinos, derivados de sol-gel. Foram usados sistemas baseados em SiO_2 e TiO_2 e misturas binárias destes componentes. Os autores testaram amostras revestidas e não revestidas. Foi utilizado também substrato de Nd-Fe-B em pó misturado com polímero (epóxi). A resistência à corrosão foi avaliada por perda de massa e teste de névoa salina. Os resultados obtidos demonstraram que os filmes aplicados pelo processo sol-gel aumentaram substancialmente a resistência à corrosão dos ímãs testados.

Kudrevatykh et al. (1999) avaliaram a degradação das propriedades magnéticas de ímãs permanentes de Nd-Fe-B, em soluções salinas e meios contendo hidrogênio. Foram testadas amostras com e sem revestimentos. Os meios corrosivos utilizados foram solução aquosa de NaCl 3,0% à temperatura ambiente e à 90 °C, além de uma câmara com hidrogênio gasoso, a uma pressão de 10 kPa a 200 kPa. Após os ensaios, as propriedades magnéticas das amostras

foram avaliadas por meio de curvas de desmagnetização. Os revestimentos testados foram nitreto de titânio, níquel, zinco, cádmio, nitreto de titânio + epóxi, epóxi e alumínio. Os revestimentos de nitreto de titânio, nitreto de titânio + epóxi, e alumínio mostraram o melhor desempenho em relação à proteção contra corrosão.

1.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As ligas magnéticas à base de TR-Fe-B sinterizadas têm sido empregadas em várias aplicações com grande êxito devido à alta remanência, alta coercividade, e um alto produto energético com relação aos ímãs de SmCo_5 . Entre os ímãs de TR-Fe-B, o de $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ é o mais utilizado nos equipamentos eletro-eletrônicos com um desempenho satisfatório. Exemplos de aplicação são: vídeo lasers, caixas acústicas, motores elétricos, acionadores automáticos. Muitas pesquisas foram realizadas sobre o comportamento magnético deste ímã. Houve também interesse pelo ímã de $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ (Faria et al. 1991) devido ao alto campo de anisotropia magnetocristalina (H_a), indicando a possibilidade de se obter um campo coercivo intrínseco (iH_c) maior.

Mycock et al. (1993) investigaram as microestruturas e propriedades magnéticas de algumas ligas de Pr-Fe-Cu-B fundidas e recozidas, representadas pelas fórmulas $\text{Pr}_x\text{Fe}_{94,3-x}\text{Cu}_{2,0}\text{B}_{3,7}$, $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{75,8-x}\text{Cu}_x\text{B}_{3,7}$, $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{77,5}\text{Cu}_{2,0}\text{B}_x$. As microestruturas destas ligas mostraram que a maior parte exibiu grânulo tipo $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ com o eixo c perpendicular à direção predominante de esfriamento. Análise por microscopia eletrônica de varredura e EDX mostrou que o Cu se concentrou nas regiões intergranulares e apenas vestígios ($< 0,4$ at%) de Cu foram detectados na fase $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. As propriedades magnéticas permanentes das ligas, sujeitas a várias condições de fundição e tratamentos por aquecimento, foram determinadas perpendicularmente à direção predominante de esfriamento. O maior $(\text{BH})_{\text{máx}}$ (70 KJm^{-3}) foi conseguido para a liga $\text{Pr}_{20}\text{Fe}_{75,8-x}\text{Cu}_x\text{B}_{3,7}$ após recozimento a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas.

Ímãs permanentes do tipo Nd-Fe-B são produzidos geralmente por sinterização de pós-alinhados e compactados. Algumas tentativas têm sido feitas para desenvolver métodos mais simples e baratos para a sua produção. Um deles é a produção de ímãs por meio de deformação a quente do material em lingote, seja por prensagem, extrusão ou laminação a temperaturas elevadas.

Shimoda et al. (1988) mostraram que, em ligas Pr-Fe-Cu-B, significativas propriedades magnéticas podem ser obtidas, para liga fundida de $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76,5}\text{Cu}_{1,5}\text{B}_5$ preparadas por prensagem a quente. Estes e outros estudos demonstraram que, para obter-se boas propriedades magnéticas, por deformação a quente, é necessário otimizar a estrutura inicial da liga.

Chen et al. (1991 e 1992) investigaram as microestruturas e propriedades magnéticas da liga fundida e prensada a quente de $\text{Pr}_{19}\text{Fe}_{74,5}\text{Cu}_{1,5}\text{B}_5$ enquanto (Faria et al. 1991) e (Kwon et al. 1992) estudaram propriedades similares na liga $\text{Pr}_{20,5}\text{Fe}_{73,8}\text{Cu}_2\text{B}_{3,7}$ e produziram ímãs sinterizados de alta coercividade utilizando esta mesma composição. Estudos com microscópio eletrônico de varredura (MEV) e microscópio eletrônico de transmissão (MET) com as ligas Pr-Fe-Cu-B demonstraram que há pouco cobre na fase matriz $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e as regiões de contorno de grão consiste de misturas eutéticas ricas em Pr e Pr-Cu.

Kwon et al. (1991) indicou um elevado teor de Pr para o constituinte intermetálico do eutético, mas isto é, provavelmente, um resultado da sobreposição do feixe de elétrons com a fase vizinha rica em Pr.

Um outro método de obtenção dos ímãs de sinterizados de Nd-Fe-B é a mistura de pós, estudado por Alexandru et al. (1996). Este método é caracterizado pela mistura de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ feito a partir de lingotes tratados termicamente com pós de $\text{Nd}_{27,3}\text{Fe}_{71,97}\text{B}_1$ e $\text{Nd}_{62,9}\text{Fe}_{36,4}\text{B}_{0,7}$ obtidos por fusão resfriados rapidamente, tendo uma composição equivalente à da fase líquida durante a sinterização, seguidos por passos convencionais da metalurgia do pó. Eles avaliaram as propriedades magnéticas de ímãs sinterizados de Nd-Fe-B produzidos por metalurgia do pó convencional e pelo método de mistura de pós. Os ímãs produzidos pelo método de mistura de pós apresentaram propriedades

magnéticas melhores do que os ímãs produzidos por metalurgia do pó convencional, especialmente para remanência (B_r) e produto de energia $(BH)_{Máx}$.

O comportamento de solidificação e a influência da microestrutura sobre as propriedades magnéticas de ligas de Nd-Fe-B e Pr-Fe-B-Cu foram estudados por Faria et al. (1991). Os autores avaliaram ímãs obtidos a partir de pós sinterizados e de material fundido. Os efeitos do processamento por solidificação direcional (DS) sobre as propriedades magnéticas de ambos materiais foram investigados. Esse processamento passa por três etapas: fundição, solidificação direcional e recozimento. O recozimento e a solidificação direcional aumentaram substancialmente as propriedades magnéticas da liga fundida de Pr-Fe-B-Cu. Ímãs sinterizados de Nd-Fe-B com grãos grandes, que passaram pelo processo de solidificação direcional, exibiram fatores de quadratura inferiores àquelas preparadas a partir de um lingote fundido. Segundo os autores, isto pode ser devido à mudança da quantidade e distribuição da fase rica em Nd. As diferentes microestruturas têm um efeito significativo sobre as propriedades magnéticas dos ímãs sinterizados.

Em estudo realizado por Kim (1988-A), foi verificado o efeito do oxigênio sobre as propriedades dos ímãs de Nd-Fe-B. O oxigênio tem um papel muito importante nas propriedades magnéticas das ligas tipo TR-Fe-B onde TR=Teras-raras. Kim (1988-A) verificou o aumento do volume nas ligas de Nd-Fe-B e Nd-Dy-Fe-Al-B e a perda gradual das propriedades magnéticas e termomagnéticas. A degradação das propriedades termomagnéticas pode ser responsável pela redução da fase rica em Nd nos contornos de grão. Ímãs de elevada coercividade, relativamente estáveis em relação à temperatura, podem ser produzidos pela diminuição do volume do oxigênio na liga TR-Fe-B.

Em um outro estudo, Kim Nd₂Fe₁₄B (1988-B) avaliou a influência da adição de Dy e Al à liga de Nd-Fe-B. Adições destes elementos, nas mesmas proporções, produziram ímãs de propriedades magnéticas superiores aos mesmos materiais sem adição destes elementos.

Assis et al. (1998) caracterizaram as mudanças microestruturais causadas pela adição de Cr e Co aos ímãs de Nd-Fe-B. Dez ligas com

composição nominal $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{75-y}\text{B}_8\text{Cr}_x\text{Co}_y$ ($x= 0, 0.5, 1, 2, 3$ e 4 at%) e $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{75-y}\text{B}_8\text{Cr}_1\text{Co}_y$ ($y= 5, 10, 15$ e 20 at%) foram preparadas. Foram determinadas as novas fases geradas pela adição de Cr e Co por microscopia eletrônica de varredura e análise de energia dispersiva (EDS). Os autores identificaram a formação de pelo menos duas novas fases ricas em Co: $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ e $\text{Nd}(\text{Fe,Co})_2$. A adição de Cr leva à formação de uma nova fase intergranular para $x \geq 3,0\%$. Esta fase parece ser rica em Cr e Fe e foi identificada como do tipo σ .

As constituições de fases e propriedades magnéticas de ligas de $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{76}\text{B}_4\text{M}_{10}$ e $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{76}\text{B}_2\text{M}_{12}$ ($M= \text{Fe, Ti, V, Cr, Mn, Co}$ e Al) foram estudadas por Liu et al. (2000). Para todas as ligas avaliadas, apenas a adição de titânio teve efeito significativo sobre as propriedades magnéticas, melhorando-as. Esta característica foi atribuída ao fato do titânio poder ocupar sítios cristalinos do ferro na estrutura da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados o material, a preparação das amostras e as técnicas utilizadas no trabalho. A resistência à corrosão dos ímãs foi avaliada em solução de NaCl 3,5% (peso), naturalmente aerada e desaerada. As técnicas utilizadas neste trabalho para a caracterização frente à corrosão dos ímãs de Nd-Fe-B foram: ensaio gravimétrico, análise química da solução, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e métodos eletroquímicos, especificamente; curvas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e medidas de potencial de corrosão versus tempo.

Para avaliar as características dos ímãs de Nd-Fe-B com a finalidade de aplicação como biomateriais, os ensaios eletroquímicos também foram realizados em solução de Hank, cuja composição é mostrada na tabela 1. As superfícies das amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, após os ensaios eletroquímicos. Realizou-se o teste de citotoxicidade (item 2.10) neste meio. A análise química da solução após períodos pré- definidos de imersão do ímã neste meio também foi feita.

Tabela 1 – Composição química da solução de Hank.(Catálogo Sigma)

Componente	Concentração (Mol.L ⁻¹)
NaCl	0,1369
KCl	0,0054
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,0008
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,0013
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0,0003
KH ₂ PO ₄	0,0004
C ₆ H ₁₂ O ₆ .H ₂ O	0,0050
Red phenol 1%	0,0071
pH	6,8

Neste trabalho, também foram realizados ensaios em meio de cultura (minimum Eagle's medium - MEM), para avaliar o comportamento de corrosão das amostras após determinados períodos de imersão. Estes foram de 48 horas e 10 dias a 37 °C. Ao final destes períodos, os ímãs de Nd-Fe-B foram removidos da solução de MEM e suas superfícies foram observadas por microscopia eletrônica de varredura. Foi feita análise química da solução de MEM por ativação com nêutrons e ICP-OES (ver item 2.4). Realizou-se também o ensaio de citotoxicidade neste mesmo meio.

O material utilizado foi um ímã de Nd-Fe-B comercial fornecido pela Crucible Metals Co. (U.S.A), cuja composição química, obtida por fluorescência de raios -X e absorção atômica, é dada na tabela 2.

Tabela 2. Composição química do ímã (% em peso) estudado.

Fe	Nd	B	Dy	Al	Co	Si	Cu	Nb	Na	Ca	S
60,59	28,31	1,00	2,09	3,73	1,28	1,39	0,18	0,66	0,41	0,15	0,16

Os ímãs de Nd-Fe-B foram testados na condição magnetizada e não magnetizada. A magnetização das amostras foi realizada até saturação usando um campo pulsado de 6 Tesla (T).

Os elementos químicos Dy, Al, Nb, Co, Si, Cu, são normalmente adicionados aos ímãs de Nd-Fe-B comerciais para melhorar as propriedades de corrosão e as propriedades magnéticas. Os elementos Na, Ca e S provavelmente são impurezas.

2.1 – MAGNETIZAÇÃO DE ÍMÃS

Alguns dos ímãs utilizados neste estudo foram ensaiados na condição magnetizada. Na figura 2.1.1, é mostrado o magnetizador Modelo 450-20C LDJ. Este equipamento de magnetização por pulso, é baseado na associação de capacitores em paralelo que, quando carregados, aplicam, uma tensão de 600 V

em uma bobina Bitter. A magnetização foi realizada usando um campo máximo de 6 Tesla, suficiente para a saturação das amostras.



Figura 2.1.1 - Magnetizador Modelo 450-20C LDJ

2.2 – ENSAIO GRAVIMÉTRICO

As amostras utilizadas neste estudo tinham seção circular, com dimensões 12,5 mm de diâmetro e 6 mm de altura.

Inicialmente, as amostras foram lixadas em todas as faces, na seqüência granulométrica de #280, #320, #400, #600, #1000, #1200, com lixas de carbeto de silício. As amostras foram, subseqüentemente, desengraxadas com acetona em um limpador ultrasônico e enxaguadas com água deionizada. Posteriormente, foram pesadas usando uma balança analítica Shimadzu Libror AEL-40SM. Após a preparação das superfícies, algumas amostras foram magnetizadas até saturação usando um campo pulsado de 6 T (ver item 2.1).

O ensaio foi realizado com 72 amostras, a fim de avaliar a reprodutibilidade dos resultados. As amostras foram divididas em grupos de 12, sendo 6 amostras magnetizadas e 6 não magnetizadas, para cada tempo de imersão. Estes foram de 5, 15, 20, 30, 40 e 60 dias.

O meio corrosivo utilizado no ensaio de corrosão foi uma solução de NaCl de composição 3,5% em peso.

A metodologia empregada para o ensaio foi a determinação da variação entre a massa inicial do ímã e a massa final, dividida pela área de exposição ao meio corrosivo, após o término do tempo de imersão no meio corrosivo. As amostras magnetizadas foram desmagnetizadas por aquecimento a 400 °C, em vácuo (10^{-5} mbar), por 30 minutos, antes de serem pesadas. As amostras não magnetizadas também foram submetidas a aquecimento a 400 °C em vácuo, após o término do período de ensaio, para padronizar as condições dos dois tipos de amostras ensaiadas. Após períodos de imersão pré-determinados os produtos de corrosão soltos eram removidos, antes ao processo de desmagnetização, pelo uso de escovas de cerdas macias dentro da solução de ensaio. Após a remoção dos produtos soltos as amostras foram retiradas do meio de ensaio. Este meio de ensaio (solução de NaCl 3,5% em peso) foi analisado quimicamente, pelo método por ativação com nêutrons. As superfícies das amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, após o término do ensaio.

2.3 - ANÁLISE QUÍMICA DOS PRODUTOS DE CORROSÃO

A análise química dos produtos de corrosão é importante para avaliar se há dissolução preferencial de componentes/fases dos ímãs em estudo. Esta análise foi realizada pelo método por ativação com nêutrons, usando a solução na qual os ímãs ficaram imersos por diversos períodos pré-estabelecidos.

A metodologia de ensaio é a seguinte: 500 microlitros da solução contendo os produtos de corrosão foram pipetados e secos em cápsulas de

polietileno de alta pureza, para irradiação no reator, juntamente com os padrões sintéticos dos elementos. Estes padrões elementares foram preparados pela secagem de 50 μL das soluções multielementares, em cápsulas de polietileno. Amostras e padrões foram irradiados por 16 horas, sob fluxo de nêutrons térmicos de $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Após cerca de 10 dias de decaimento, as medidas das atividades gama foram realizadas usando o detector de Ge hiperpuro. Os elementos presentes nos brancos das soluções testes foram analisados para avaliar a sua contribuição nos resultados das análises dos produtos da corrosão.

Esta análise foi feita para soluções onde as amostras foram submetidas a 40 e 60 dias de ensaio, no caso do meio NaCl 3,5% em peso. Para solução de Hank a análise foi feita após um período de imersão de 10 dias.

Outro método de análise química utilizado foi o de espectrometria de emissão ótica acoplada indutivamente (inductively coupled optical emission spectrometry – ICP-OES). Esta técnica foi empregada apenas para a análise do meio de cultura (MEM), onde as amostras dos ímãs estiveram imersas por 10 dias. O procedimento experimental consiste da diluição de 1 mL do extrato (solução) para 10 mL, usando água de alta pureza ($18,3 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$) do Sistema Alemão Milipore. Nd, Fe e B foram medidos a 401,225 nm, 259,940 nm e 82,640 nm, respectivamente, em um espectrofotômetro ICP-OES (Spectroflame M120, Spectro, Alemanha). Todos os reagentes foram de grau analítico.

2.4 - CURVAS DE DESMAGNETIZAÇÃO

Na figura 2.4.1 é mostrado o permeâmetro Modelo BH 5000 LDJ, usado para a desmagnetização das amostras. Com este ensaio, foi possível registrar os valores de campo coercitivo e remanência e, a partir da curva do segundo quadrante, calcular o valor do produto de energia máximo. Os ímãs permanentes foram desmagnetizados após serem magnetizados por pulso (6 T).



Figura 2.4.1- Permeâmetro Modelo BH 5000 LDJ.

2.5- PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Para os ensaios eletroquímicos foram preparadas amostras, magnetizadas e não magnetizadas. Primeiramente, as amostras foram lixadas em todas as faces com papel de SiC, até granulometria 1200. Uma das faces circulares era então soldada a um fio de cobre, para fazer o contato elétrico na célula eletroquímica.

O conjunto amostra-fio era então embutido a frio em resina epóxi, de forma a expor à solução uma área plana circular constante e igual a $1,25 \text{ cm}^2$. Posteriormente, algumas amostras foram magnetizadas até saturação, usando um campo pulsado de 6T (ver item 2.1). Os tempos de imersão utilizados para os ensaios eletroquímicos foram: 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, e 60 dias.

Na maioria dos ensaios o meio corrosivo utilizado foi uma solução 3,5 % em peso de NaCl, em condições naturalmente aerada e desaerada à temperatura de $(20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$. Foi utilizada uma célula com três eletrodos, com o

ímã como eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar de grafita e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).

2.6- MEDIDAS DE POTENCIAL DE CORROSÃO VERSUS TEMPO

Medidas do potencial de corrosão foram realizadas em função do tempo de imersão para avaliar a estabilidade do potencial, antes da realização do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

2.7 - ENSAIO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

Os diagramas de impedância foram obtidos utilizando um analisador de respostas em frequência (Solartron 1255), acoplado a um potenciostato (EG&G 273A). Todas as medidas de EIE foram feitas potenciostaticamente no potencial de corrosão, E_{corr} .

A amplitude do sinal de perturbação aplicado foi de 10 mV e a faixa de frequências investigada foi de 10 kHz a 10 MHz, com 6 pontos por década. As medidas foram realizadas para períodos de imersão de 1, 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 60 dias em meio de NaCl naturalmente aerado.

2.8 - CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Curvas de polarização foram obtidas após 1, 10, 30, e 60 dias de imersão dos ímãs na solução de 3,5% NaCl, naturalmente aerada e desaerada, pelo método de varredura potenciodinâmica utilizando-se um potenciostato/galvanostato (EG&G 273A) acoplado a um computador. As curvas

de polarização foram obtidas, na faixa de potencial de -1300 mV vs E_{corr} (ECS) até 0 mV e (ECS) e a velocidade de varredura foi de 1 mV/s .

2.9- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As superfícies das amostras magnetizadas e não magnetizadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, após cada um dos períodos de imersão adotados para o ensaio gravimétrico (10, 20, 30, 40 e 60 dias), utilizando-se um microscópio Philips SEM 515. As amostras magnetizadas foram desmagnetizadas por aquecimento a 400 °C em vácuo (10^{-5} mbar), por 30 minutos, antes de serem observadas no microscópio eletrônico de varredura.

As amostras não magnetizadas também foram submetidas a aquecimento a 400 °C em vácuo (10^{-5} mbar) visando, proporcionar as mesmas condições aos dois tipos de amostras.

2.10 – TESTE DE CITOTOXICIDADE

Na literatura está reportado que ímãs de Nd-Fe-B mostraram efeito tóxico no teste de citotoxicidade pelo método modificado de difusão em ágar (Donohue et al 1995). Devido a este fato o teste de citotoxicidade das amostras de Nd-Fe-B magnetizada e não magnetizada foi realizado por duas metodologias distintas, usando a linhagem celular NCTC clone 929, do banco de células da *American Type Culture Collection* (ATCC), de acordo com Rogero et al (2003). As duas metodologias foram:

1. Ensaio de difusão em ágar - a amostra de Nd-Fe-B foi colocada sobre uma camada de ágar depositada sobre uma cultura de células, durante 24 horas, a 37 °C. O efeito citotóxico foi avaliado pela observação visual ou por microscopia ótica e feita a medida do

halo claro formado em torno da amostra, resultado do dano causado às células.

2. Ensaio de incorporação do vermelho neutro - o extrato de Nd-Fe-B, obtido pela imersão do ímã em solução de Hank durante 10 dias a 37 °C, foi diluído e colocado em contato com a cultura de células por 24 horas. A avaliação da citotoxicidade foi feita pela medida e cálculo da viabilidade celular em um espectrofotômetro.

A análise química dos produtos de corrosão nos extratos foi realizada pela técnica de ativação com nêutrons.

Além dos ensaios em solução de Hank, foi feito um estudo dos produtos de corrosão do ímã de Nd-Fe-B, no estado não magnetizado, em meio de cultura MEM (minimum Eagle's medium). O ensaio de citotoxicidade pela incorporação do vermelho neutro foi realizado com o extrato de 48h e 10 dias assim como a análise química dos extratos pela técnica de espectrometria de emissão ótica de plasma acoplado (ICP-OES). As superfícies das amostras, após 48 horas e 10 dias de imersão no meio de cultura MEM, foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3.1 Caracterização Microestrutural do Ímã

A microestrutura do ímã foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), após lixamento com papel de carbetto de silício até # 1200, é apresentada na figura 3.1.1. Os ímãs de Nd-Fe-B apresentam duas fases principais: uma fase magnética (fase ϕ) e uma fase rica em Nd. A área cinza corresponde à fase ϕ , e a área mais clara (partículas brancas) à fase rica em Nd. As demais áreas mais escuras são porosidades do ímã e também buracos proveniente do lixamento do material.

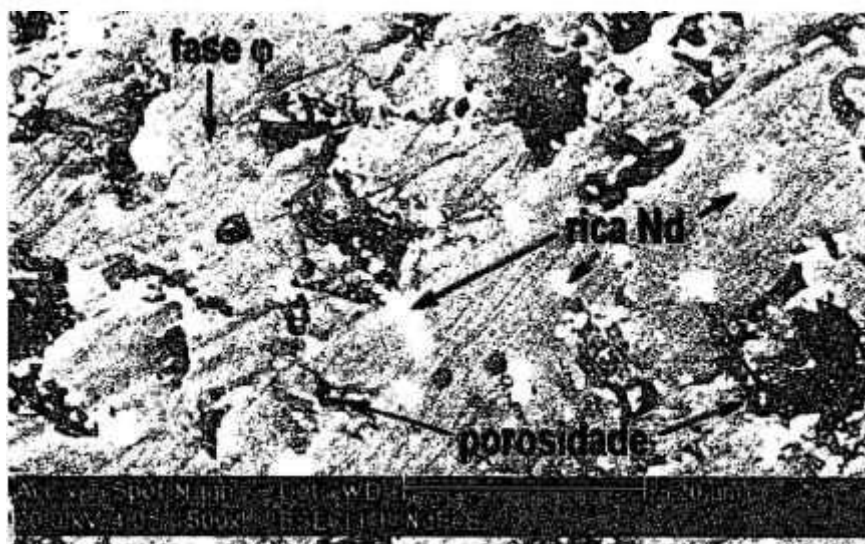


Figura 3.1.1. Micrografia do ímã Nd-Fe-B, usado neste trabalho, após lixamento até #1200. Imagem de elétrons retroespalhados. (Gentileza de A M.Saliba-Silva, IPEN/CNEN-SP, 2001)

RESULTADOS

3.2- Ensaio Gravimétrico

Na figura 3.1.2 são mostradas as medidas de perda de massa, (médias) e os desvios destas em função do tempo de imersão das amostras de Nd-Fe-B, magnetizadas e não magnetizadas em solução de NaCl 3,5% (peso), para os tempos de 5, 15, 20, 30, 40, e 60 dias.

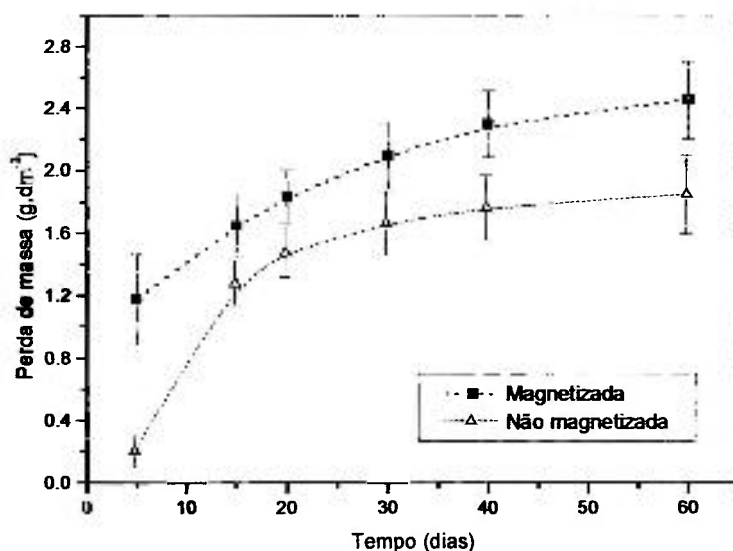


Figura 3.1.2- Perda de massa em função do tempo de imersão em NaCl 3,5% (peso) para amostras magnetizadas e não magnetizadas.

É importante lembrar que as amostras magnetizadas foram desmagnetizadas antes da pesagem para remoção dos produtos de corrosão que ficam aderidos à superfície devido ao campo magnético. Caso esta remoção não fosse realizada, os resultados poderiam ser mal interpretados: amostras que, na verdade, sofreram um processo corrosivo mais intenso, poderiam apresentar menores perdas de massa (caso das amostras magnetizadas). A relevância da operação de remoção dos produtos de corrosão aderidos à superfície das

amostras magnetizadas ficará bastante evidente ao se comentar os resultados obtidos com a técnica de análise química da solução por ativação com nêutrons (item 3.2). As amostras não magnetizadas também foram aquecidas a 400 °C em vácuo (10^{-5} mbar), por 30 minutos, antes de serem pesadas, garantindo assim as mesmas condições aos dois tipos de amostra.

Os dados apresentados na figura 3.1.2 são as médias e as barras indicam o desvio-padrão dos resultados obtidos em 6 amostras. Nota-se que as amostras magnetizadas apresentaram perdas de massa significativamente maiores que aquelas obtidas para amostras não magnetizadas, particularmente para os períodos mais curtos (5 dias) e os mais longos de ensaio (60 dias). Um possível efeito do campo magnético sobre o transporte do oxigênio do interior da solução até a interface com o ímã, indicado por resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica (Oliveira et al. 2002), poderia explicar as maiores perdas de massa verificadas para os ímãs no estado magnetizado em relação ao não magnetizado, para os períodos mais curtos de ensaio. Para períodos mais longos de ensaio, a diferença das perdas de massa para os dois estados de magnetização do ímã deve estar relacionada com a ocorrência de corrosão em frestas, predominantemente nos ímãs magnetizados, como será mostrado no item de microscopia eletrônica de varredura (3.7).

Os resultados do ensaio gravimétrico mostraram que o estado de magnetização influencia na resistência à corrosão do ímã estudado neste trabalho. O tratamento de aquecimento a 400 °C em vácuo por trinta minutos causou a desmagnetização das amostras previamente magnetizadas e houve o desprendimento de grande quantidade de partículas da superfície do ímã, comprovando que partículas da fase magnética ficam presas a superfície do ímã magnetizado, mesmo após a corrosão da fase no contorno de grão destas.

A taxa de variação de perda de massa em função do tempo de ensaio das amostras magnetizadas e não magnetizadas é mostrada na figura 3.1.3. Os valores nesta figura foram obtidos por meio do valor das tangentes da curva de perda de massa (figura 3.1.2) para cada tempo de ensaio, dividido pelo tempo de imersão. Nota-se na figura 3.1.2 que para 5 dias de imersão a tangente

correspondente a este tempo, apresenta maior inclinação para a amostra não magnetizada em comparação com a magnetizada.

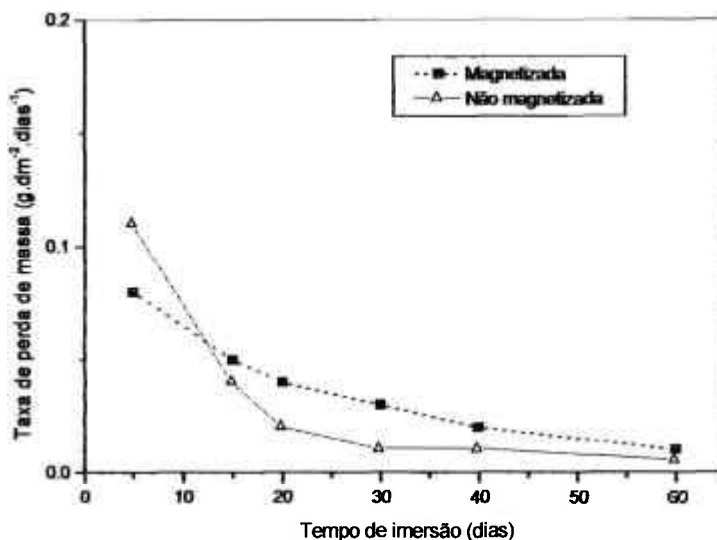


Figura 3.1.3- Taxa de perda de massa em função do tempo de imersão em NaCl 3,5% (peso) para amostras magnetizadas e não magnetizadas.

A figura 3.1.3 indica que a taxa de perda de massa diminui com o tempo de imersão, para os dois tipos de amostras ensaiadas. Isto se deve principalmente ao acúmulo de produtos de corrosão na superfície do ímã, o qual se torna mais acentuado com o tempo de ensaio. Esta diminuição foi particularmente significativa, entre 5 e 20 dias de ensaio. No caso das amostras magnetizadas, algumas partículas da fase magnética ficaram presas ao ímã pelo efeito do campo magnético sobre estas. As partículas aderidas à superfície do ímã atenuam o efeito do campo magnético, diminuindo também o aporte de oxigênio até a interface, conseqüentemente causando uma diminuição na taxa de perda de massa. Os produtos de corrosão atuam como barreira parcial entre a superfície metálica e o meio. A quantidade acumulada na superfície dos ímãs magnetizados foi visivelmente maior que nas amostras não magnetizadas.

3.3- ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

As médias dos resultados das massas de Fe e Nd nos produtos de corrosão de 6 amostras, após 40 e 60 dias de imersão em NaCl 3,5% (peso), obtidos pelo método de análise por ativação com nêutrons, são mostradas na Tabela 3.3.1.

Tabela 3.3.1- Média das massas de Fe e Nd nos produtos de corrosão do ímã de Nd-Fe-B, nos estados magnetizado e não magnetizado.

Amostras (n)*	Massas dos elementos nos produtos de corrosão (mg)			
	Nd		Fe	
	40 dias	60 dias	40 dias	60 dias
Magnetizadas (6)	8,3 ± 2,1	10,3 ± 4	23,7 ± 3,9	35 ± 10
Não magnetizadas (6)	10,3 ± 1,2	18 ± 5	29,5 ± 3,3	51 ± 11

* n indica número de amostras ensaiadas.

A comparação entre os resultados obtidos para estes dois estados do ímã mostra que, nas soluções onde ficaram imersos os ímãs não magnetizados, foram encontradas massas ligeiramente mais altas que naquelas onde estiveram os ímãs magnetizados. A relação entre a massa de Fe e Nd nos produtos de corrosão foi de aproximadamente 3:1, tanto para o tempo de 40 dias como também para 60 dias de imersão. Esta é a mesma relação encontrada para a composição da fase magnética principal, Nd₂Fe₁₄B (26,7 % Nd, 72,3% Fe, 1,0 % B) (Bala et al 1998), enquanto que para a composição geral do ímã esta relação é de 2:1 (tabela 1). Embora a fase mais ativa (Nd₄Fe, com 95% de Nd e 5% de Fe, Bala et al 1998), seja altamente rica em Nd, a baixa proporção volumétrica desta fase no ímã, em relação à fase magnética principal, deve ter

contribuído para que não fossem observados teores mais elevados de Nd nos produtos de corrosão.

Uma das dificuldades na análise dos produtos de corrosão de ímãs no estado magnetizado está na remoção dos produtos que ficam fortemente aderidos às amostras magnetizadas, devido ao campo magnético, e que, portanto, não entram em solução. Isto não ocorre com as amostras não magnetizadas. Após o ataque da fase mais ativa nos contornos de grão (fase rica em Nd), os grãos da fase magnética são desprendidos da superfície e entram em solução. Provavelmente por este motivo a técnica de análise química da solução por ativação com nêutrons levou a uma conclusão contrária à que foi verificada com os resultados de ensaio gravimétrico (item 3.2). Conforme mostrado naquele item, os ímãs magnetizados apresentaram maior perda de massa em relação aos não magnetizados.

Observando-se a tabela 3.3.1, nota-se que há maior quantidade de produtos de corrosão nas soluções em que os ímãs no estado não magnetizado ficaram imersos, tanto para 40 quanto para 60 dias. Essa discrepância entre os resultados obtidos pelas duas técnicas ratifica a importância de remover os produtos de corrosão aderidos à superfície dos ímãs magnetizados.

Os resultados aqui apresentados indicam que as técnicas de análise química da solução devem ser consideradas com cuidado na avaliação da taxa de corrosão de ímãs no estado magnetizado.

3.4- CURVAS DE DESMAGNETIZAÇÃO

Na figura 3.4.1, são mostradas as curvas de desmagnetização das amostras, antes do ensaio gravimétrico e para 1, 10, 30 e 60 dias de imersão na solução de ensaio. É observada a perda das propriedades magnéticas provavelmente devido ao ataque da fase rica em Nd no contorno de grão da fase magneticamente dura $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, causando a diminuição de área de contato com o polo magnético do permeâmetro com o tempo de imersão. Esta perda foi, portanto, pelo menos parcialmente, causada por uma característica física e não da propriedade intrínseca.

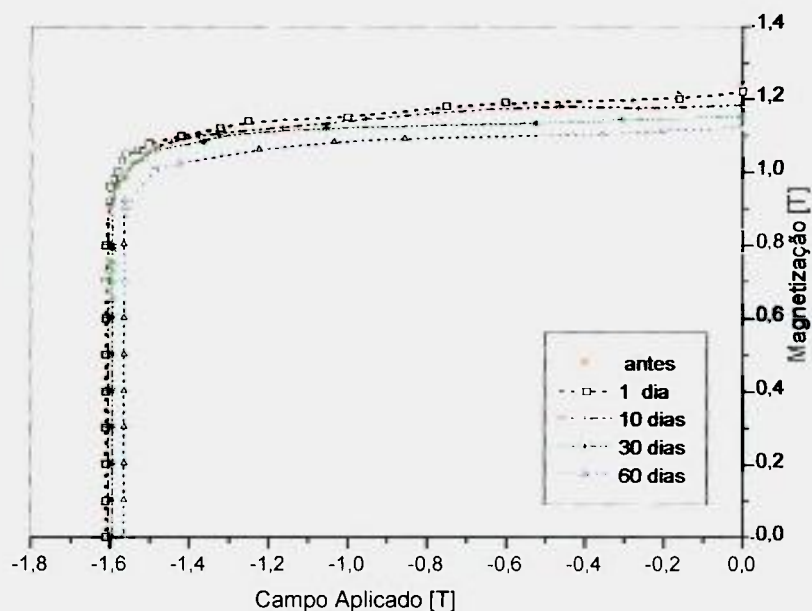


Figura 3.4.1 - Curvas de desmagnetização, antes e após tempos de 1, 10, 30 e 60 dias de imersão em solução de NaCl 3,5 % (peso).

As propriedades magnéticas obtidas das curvas de desmagnetização (figura 3.4.1) são mostradas na tabela 3.4.1.

Tabela 3.4.1 – Propriedades magnéticas obtidas a partir das curvas de desmagnetização, antes do ensaio e após 1, 10, 30 e 60 dias de ensaio em imersão em NaCl (3,5% em peso).

Período	Propriedades magnéticas		
	B_r (T)	$\mu_0 iH_c$ (T)	$(BH)_{\max}$ (KJm^{-3})
Antes do teste	1,22	1,60	293
Após 1 dia	1,22	1,60	293
Após 10 dias	1,18	1,59	286
Após 30 dias	1,15	1,58	275
Após 60 dias	1,12	1,56	271

Em média todas as propriedades sofreram perdas, e estas foram maiores para tempos de imersão mais longos, mostrando assim que, quanto mais intensa a corrosão, maior a deterioração das propriedades magnéticas. Isto pode ser verificado pelos dados apresentados na tabela 3.4.1, referentes à remanência (B_r), coercividade intrínseca (iH_c), e produto de energia máximo (BH_{\max}) dos ímãs, antes da imersão e também para 1, 10, 30 e 60 dias após a imersão. Remanência (B_r) é a densidade de fluxo magnético que permanece no ímã quando o campo magnético aplicado é reduzido a zero. Coercividade intrínseca (iH_c) é o campo magnético necessário para reduzir a magnetização a zero. O produto de energia máximo (BH_{\max}) determina o volume do material magnético necessário para se criar um determinado campo magnético em um certo espaço de tempo. Seu valor é obtido a partir da curva de desmagnetização, sendo calculado a partir da área sob a curva.

3.5 CURVAS DE POTENCIAL DE CORROSÃO VERSUS TEMPO DE ENSAIO

As curvas de potencial de corrosão versus tempo de ensaio para os ímãs magnetizados e não magnetizados são mostradas na figura 3.5.1. O objetivo deste ensaio é avaliar a estabilização do potencial antes do início dos ensaios eletroquímicos.

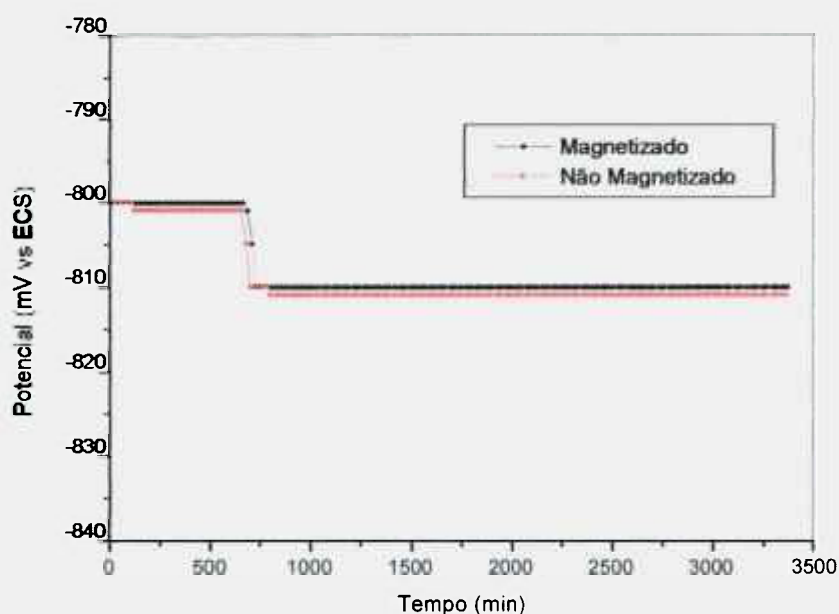


Figura 3.5.1 - Curvas de potencial de corrosão versus tempo de ensaio de amostra magnetizada e não magnetizada em solução (3,5% NaCl).

Nota-se pela figura 3.5.1 que os potenciais de estabilização dos dois tipos de amostra são muito próximos. E a estabilidade é estabelecida rapidamente, o potencial sendo mantido praticamente inalterado durante um longo período.

3.6- ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Os resultados de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (diagramas de Bode – ângulo de fase) são mostrados nas figuras 3.6.1 e 3.6.2 para 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40 e 60 dias de imersão.

Os diagramas obtidos para as amostras não magnetizadas, apresentados na figura 3.6.1 (a e b), indicam a existência de um comportamento controlado típico de material poroso, com ângulos de fase que praticamente não variaram em uma larga faixa de frequências, de 10^4 Hz a 10^2 Hz após o primeiro dia de imersão. Entre 1 e 5 dias de imersão, nota-se a diminuição nos ângulos de fase em altas frequências, mas estes ângulos apresentaram pouca variação com o tempo para períodos mais prolongados de ensaio, na região de altas frequências. Este comportamento pode ter sido causado pelo destacamento de partículas da superfície do ímã com o ataque corrosivo, expondo novamente o substrato, causando pouca alteração na superfície com o tempo de ensaio. Esta hipótese é apoiada pelos diagramas de Nyquist mostrados na Figura 3.6.3 que mostra que o arco capacitivo achatado ora aumenta, ora diminui, o que poderia ser explicado pelo destacamento de partículas. Conseqüentemente, periodicamente tem-se exposição de superfície nova ao meio de ensaio.

Os diagramas de Bode para os ímãs magnetizados, são mostrados nas figuras 3.6.2 (a e b) para 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40 e 60 dias de imersão. Em todos os diagramas de Bode apresentados neste estudo, a contribuição referente à resistência da solução foi removida dos resultados apresentados, para evidenciar certos fenômenos de predominância nas altas frequências.

Para os primeiros dias de imersão, na região de alta frequência, os ângulos de fase das amostras magnetizadas foram maiores do que os ângulos verificados para as amostras não magnetizadas (aproximadamente 60°). Os valores dos ângulos de fase diminuíram com o tempo de imersão. Isto pode ser verificado na figura 3.6.2 b, para 20, 30, 40, e 60 dias de imersão.

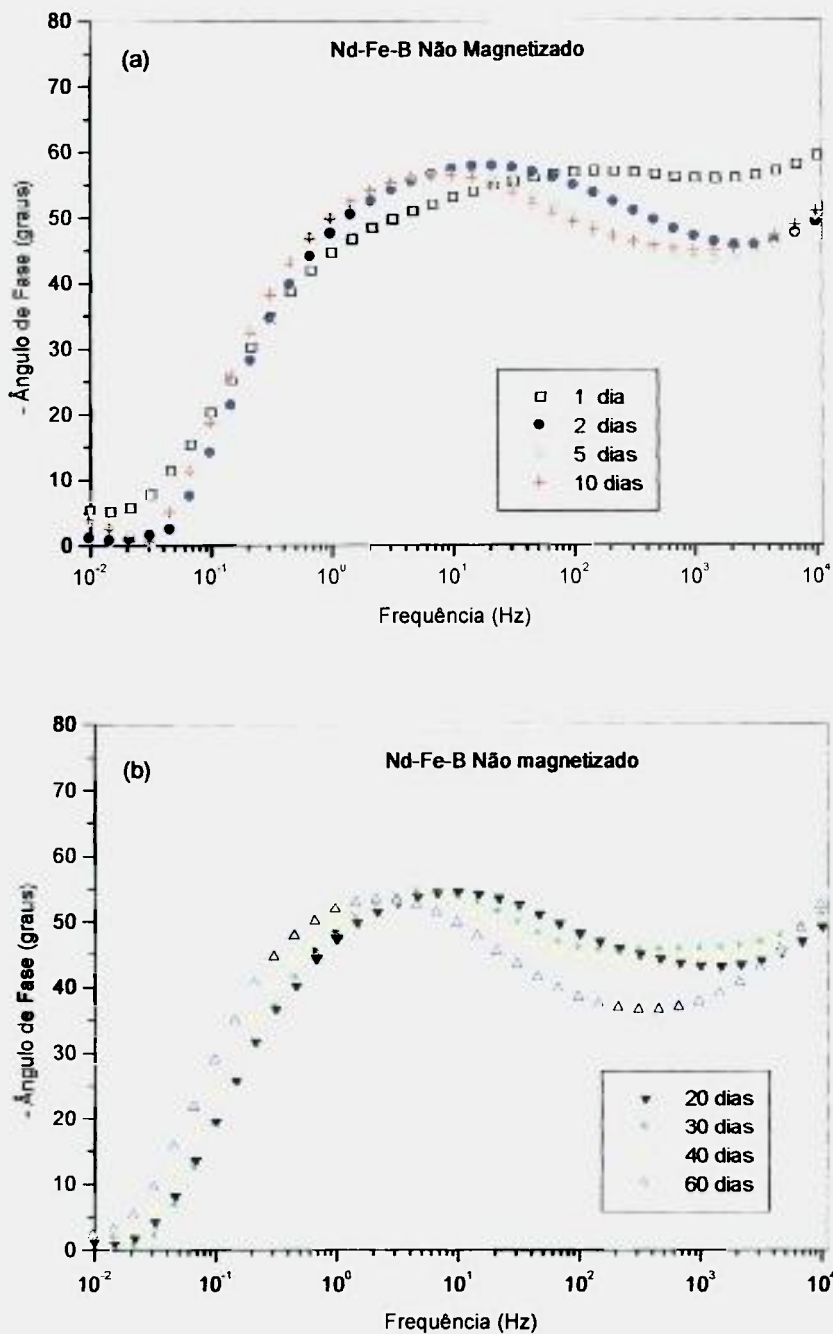


Figura 3.6.1 - Diagramas de Bode das amostras não magnetizadas em solução de NaCl 3,5% (peso) naturalmente aerada (a) 1, 2, 5 e 10 dias, (b) 20, 30, 40 e 60 dias de imersão.

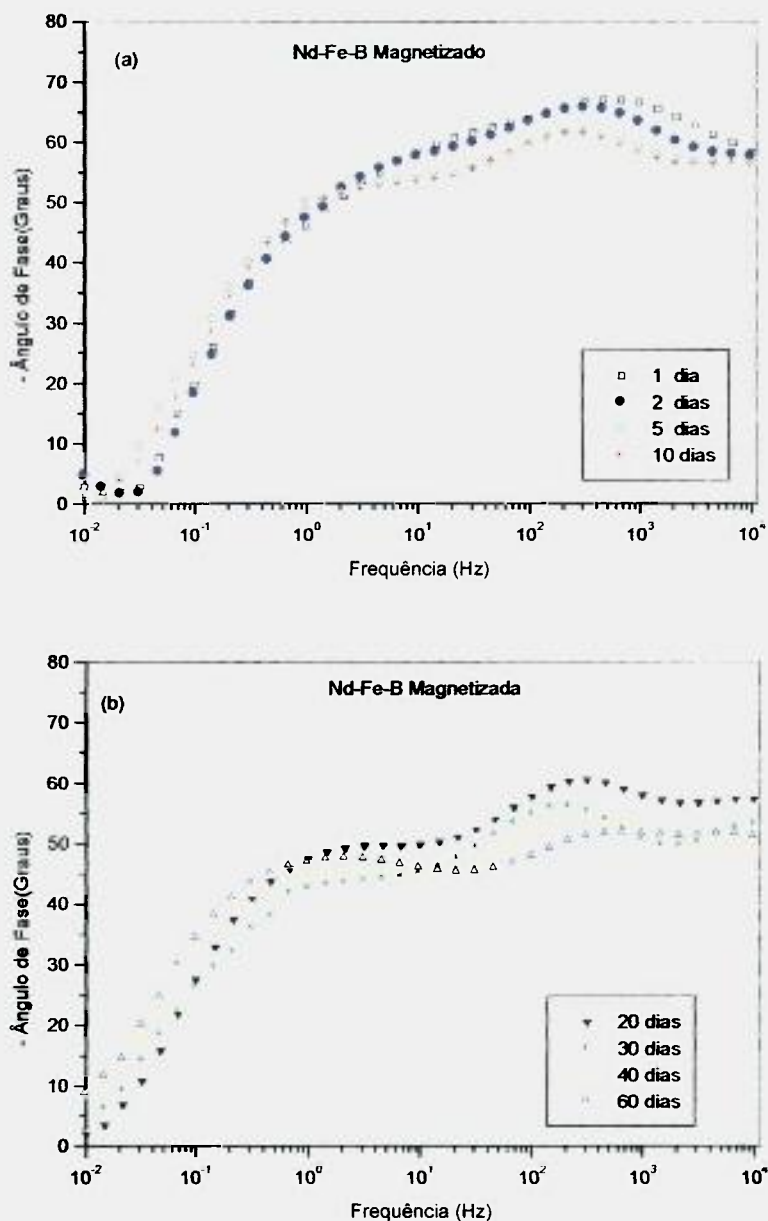


Figura 3.6.2 - Diagramas de Bode das amostras magnetizadas em solução de NaCl 3,5% (peso) naturalmente aerada (a) 1, 2, 5 e 10 dias, (b) 20, 30, 40 e 60 dias de imersão.

Em geral, os diagramas das amostras magnetizadas apresentaram ângulos de fase constantes em uma faixa de frequência entre 10^4 Hz e 1 Hz, sendo estes ângulos maiores que os verificados para as amostras não

magnetizadas. Em todos os diagramas obtidos, e nesta mesma faixa de frequência, foi verificada a presença de uma constante de tempo, caracterizada pela presença de um ponto de máximo, não muito bem definido, cuja frequência característica diminuiu com o tempo de imersão. Nota-se também a diminuição do ângulo de fase nas altas frequências com o tempo de imersão, que tende cada vez mais a ângulos próximos a 45° . Esta resposta pode ser devido ao comportamento típico de material poroso, causado pela retenção das partículas de fase magnética na superfície dos ímãs magnetizados, após corrosão da fase não magnética no contorno de grão das primeiras, resultando em cavidades que atuam de maneira similar às porosidades.

O diagrama de Bode (ângulo de fase) indica um comportamento distinto para os dois tipos de amostras, sugerindo que o mecanismo de corrosão depende de seu estado de magnetização. As amostras não magnetizadas apresentaram um ângulo de fase próximo a 45° , na faixa de 10^2 Hz a 10^4 Hz. Esse valor não teve alterações significativas durante todo o período de imersão avaliado. Esta região de fase constante era seguida por uma constante de tempo bem definida, situada na região de frequências intermediárias.

Os resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica estão apresentados nas figuras 3.6.3 (a e b) e 3.6.4 (a e b) sob a forma de diagramas de Nyquist.

Os diagramas de Nyquist apresentados na figura 3.6.3 mostram, que independentemente do estado de magnetização do ímã, tem-se um arco capacitivo extremamente achatado na região de média para baixas frequências, o qual é antecedido por um comportamento que sugere a existência de comportamento típico de material poroso em altas frequências. Maiores valores de impedância estão associados aos ímãs magnetizados em comparação aos não magnetizados.

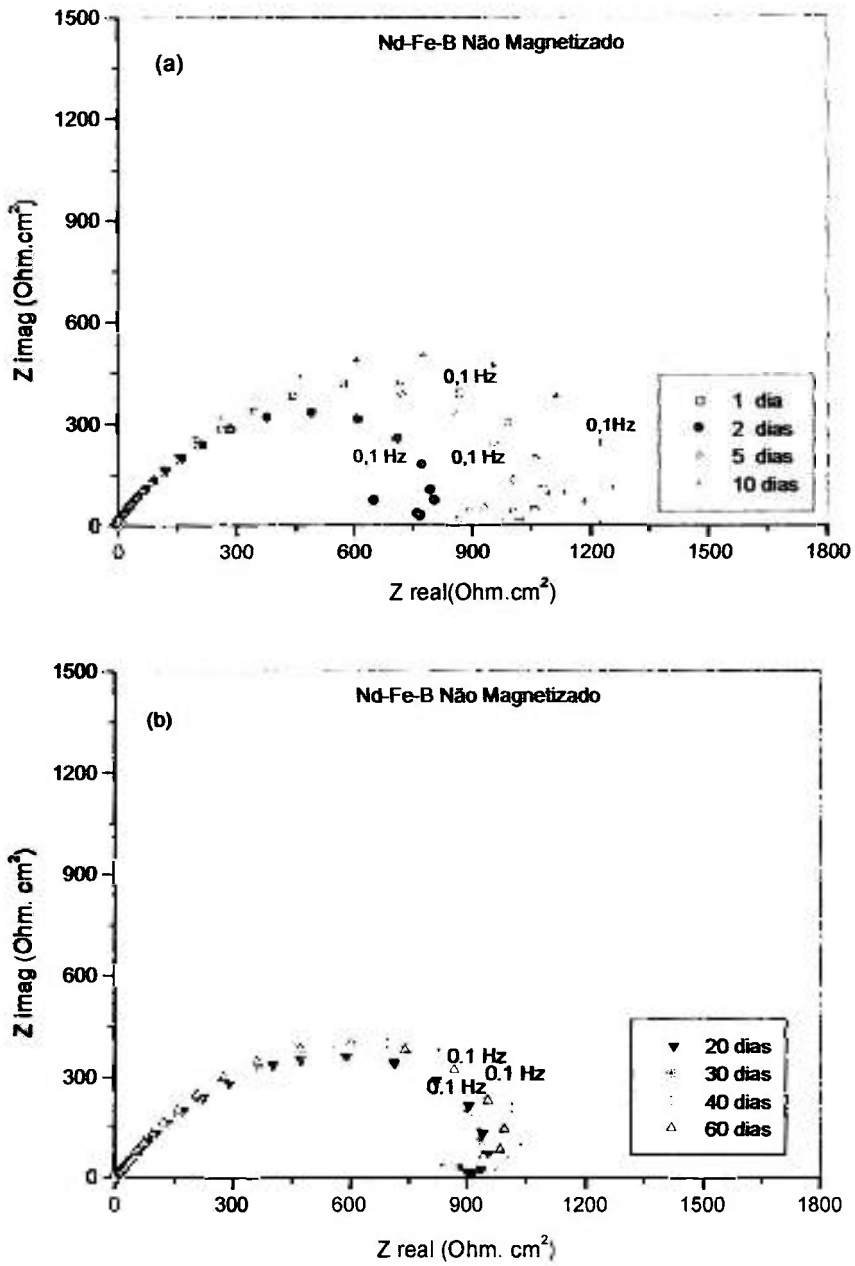


Figura 3.6.3 - Diagramas de Nyquist das amostras não magnetizadas em solução de NaCl 3,5% (peso) naturalmente aerada (a) 1, 2, 5 e 10 dias (b) 20, 30, 40 e 60 dias de imersão.

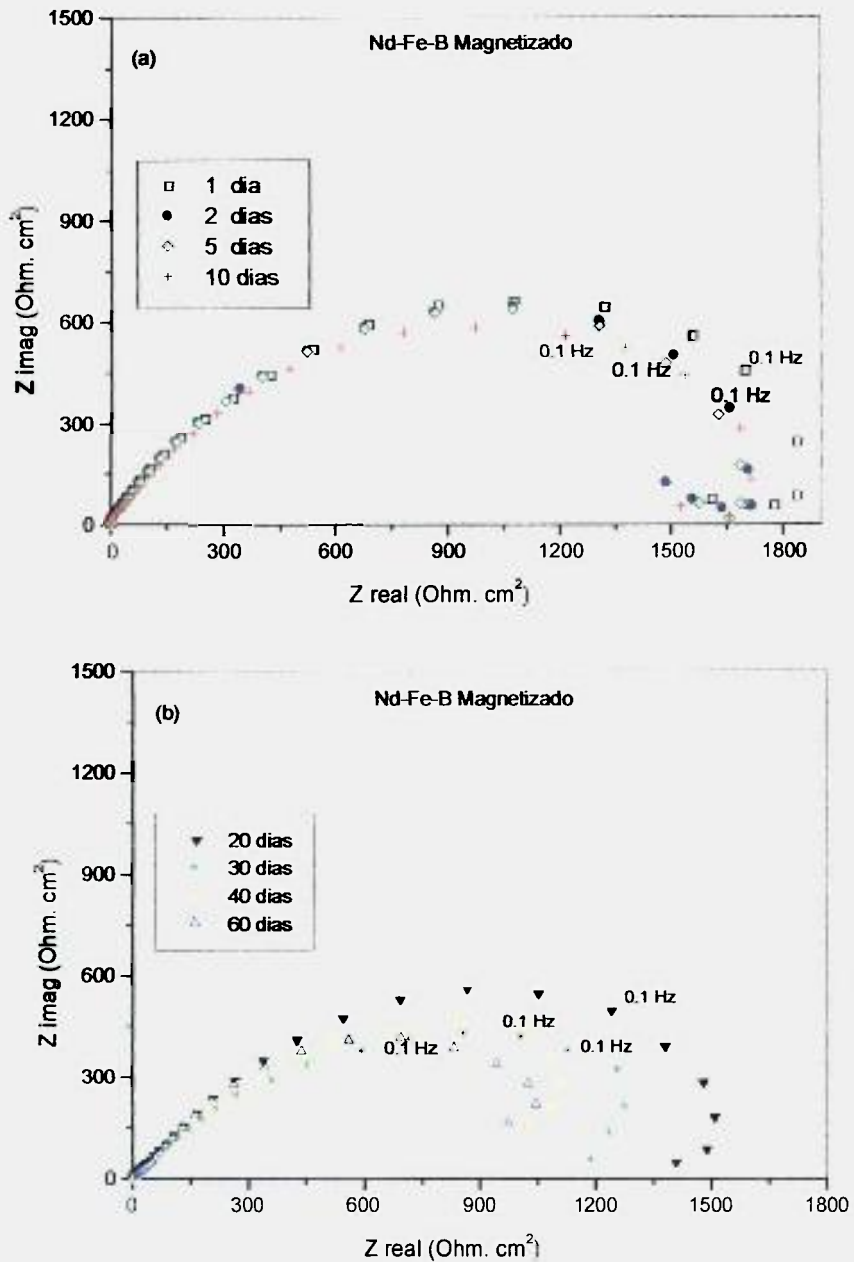


Figura 3.6.4 - Diagramas de Nyquist das amostras magnetizadas em solução de NaCl 3,5% (peso) naturalmente aerada (a) 1, 2, 5 e 10 dias, (b) 20, 30, 40 e 60 dias de imersão.

3.7 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

As curvas de polarização potenciodinâmica para os ímãs não magnetizados e magnetizados são mostradas nas figuras 3.7.1 (a e b), respectivamente. São apresentadas as curvas referentes a 1, 10, 30 e 60 dias de imersão, em solução de NaCl 3,5% em peso.

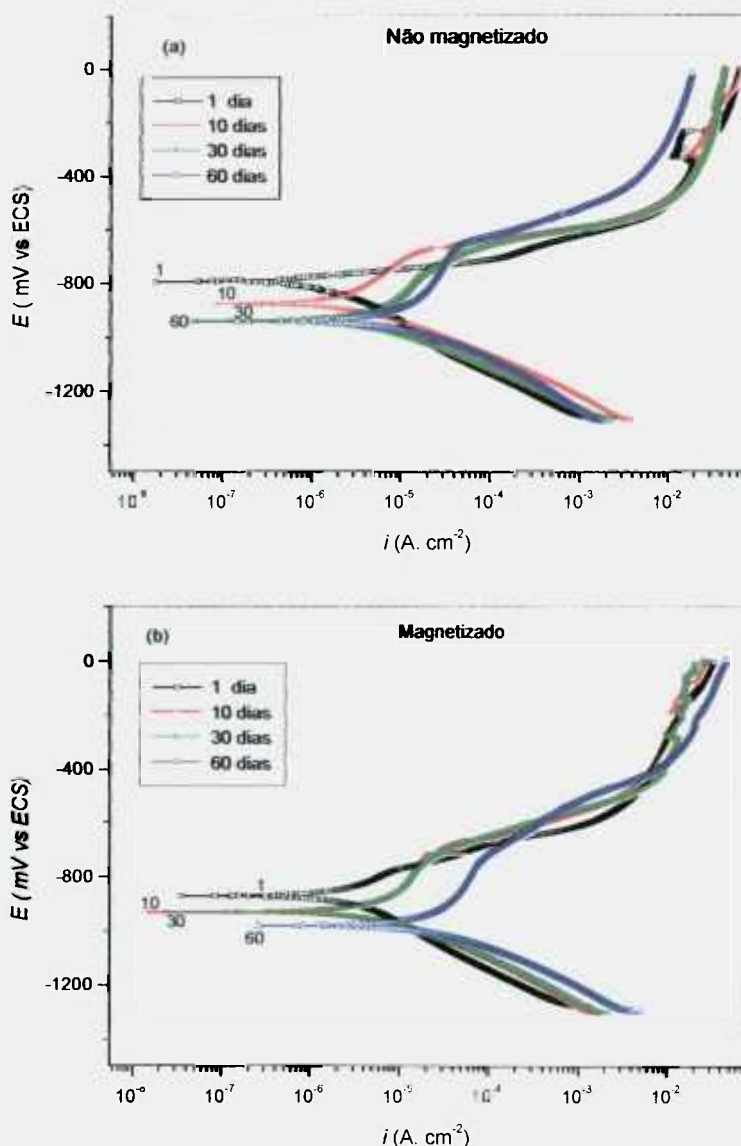


Figura 3.7.1 - Curvas de Polarização Potenciodinâmica das amostras (a) não magnetizadas (b) magnetizadas após 1, 10, 30 e 60 dias de imersão em NaCl 3,5% (peso) naturalmente aerada.

Na tabela 3.7.1, são mostrados os valores dos potenciais e taxa de corrosão das amostras de ímãs magnetizados e não magnetizados após 1, 10, 30, e 60 dias. Esses valores foram obtidos a partir das curvas de polarização apresentadas na figura 3.7.1.

Tabela 3.7.1 - Valores de potencial e taxa de corrosão, para as amostras magnetizadas e não magnetizadas após 1, 10, 30, e 60 dias de imersão em NaCl 3,5% (peso) naturalmente aerada .

Tempo de Imersão (dias)	Ímãs magnetizados		Ímãs não magnetizados	
	E_{corr} (mV _{ECS})	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_{corr} (mV _{ECS})	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
1	-869	2,0	-746	1,5
10	-927	6,0	-879	3,2
30	-931	7,9	-938	6,0
60	-985	39,5	-938	13,0

Com relação às amostras magnetizadas, para um dia de imersão o material apresentou um comportamento ativo durante toda a faixa de potencial investigada, e um potencial de corrosão da ordem de -870 mV_{ECS}.

Após 10 e 30 dias de imersão os potenciais de corrosão são de aproximadamente -930 mV_{ECS}. A taxa de corrosão, por sua vez, apresentou um pequeno aumento em relação à amostra imersa por 1 dia. A curva de polarização sugere uma pseudo-passividade na faixa de potenciais entre -900 mV_{ECS} e -700 mV_{ECS}. Para valores de potencial acima de -700 mV_{ECS}, verificou-se um grande aumento de corrente, com os eletrodos passando a assumir um comportamento típico de corrosão ativa.

Para 60 dias de imersão, a faixa de pseudo-passividade é de -900 mV_{ECS} a -730 mV_{ECS}. Há um aumento acentuado da densidade de corrente de corrosão a partir de -730 mV_{ECS}.

O comportamento de corrosão dos ímãs não magnetizados, após 1, 10, 30 e 60 dias de imersão, é bastante similar à dos ímãs magnetizados para os mesmos tempos de imersão.

Para um dia de imersão, o ímã não magnetizado teve um comportamento típico de material ativo com um potencial de corrosão de aproximadamente $-750\text{mV}_{\text{ECS}}$. Após 10 dias de imersão, observa-se um potencial de corrosão da ordem de $-880\text{ mV}_{\text{ECS}}$, e uma densidade de corrente de aproximadamente $3\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Para 30 e 60 dias de imersão, os potenciais de corrosão foram praticamente iguais, ambos por volta de $-938\text{ mV}_{\text{ECS}}$. Para 60 dias de imersão, houve um aumento de densidade de corrente de corrosão bastante acentuado, em relação ao trigésimo dia.

A taxa de corrosão para as amostras magnetizadas foi significativamente maior em relação às amostras não magnetizadas e isto está de acordo com os resultados obtidos pelo método gravimétrico.

3.8- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Esta seção traz as micrografias das superfícies das amostras magnetizadas e não magnetizadas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, para diferentes tempos de imersão, na solução de NaCl 3,5% em peso.

No tipo de ímã em estudo, a fase mais suscetível de sofrer corrosão é a fase rica em Nd, a qual encontra-se localizada, preferencialmente, em torno dos contornos de grão da fase magnética (ϕ).

O comportamento de corrosão verificado nos primeiros dias de imersão deve estar relacionado à fase rica em Nd, presente na superfície do ímã. Porém, à medida que esta fase vai sendo consumida, frestas vão se formando em torno dos contornos de grão da fase magnética (ϕ) que, no entanto, não se destacam da superfície em virtude da forte atração magnética exercida sobre os mesmos. Isto

resultaria no acúmulo de partículas da fase (ϕ) e de seus produtos de corrosão, causando o aumento do volume destes produtos na superfície. Ao mesmo tempo, ocorre a formação de sulcos resultantes do destacamento do material corroído da superfície (fase rica em Nd) para a solução. Isto pode ser verificado nas figuras 3.8.1 até 3.8.5 (apenas para figuras (b)).

Na figura 3.8.1, são mostradas as micrografias das amostras não magnetizada (a) e magnetizada (b), após 10 dias de imersão.



Figura 3.8.1 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos ímãs de Nd-Fe-B, após 10 dias de imersão em NaCl 3,5% em peso. (a) Ímã não magnetizado e (b) ímã magnetizado (aumento 500 X).

Observou-se uma clara diferença entre as superfícies dos ímãs dependendo do estado de magnetização. A superfície do ímã magnetizado mostra um maior volume de produtos de corrosão, com grande número de trincas profundas. Essas trincas foram causadas, provavelmente, por tensões durante a secagem destes produtos. Algumas delas se apresentam até como rachaduras profundas. A corrosão do ímã não magnetizado, por sua vez, ocorreu de forma mais superficial, notando-se apenas trincas pequenas e menor profundidade de ataque.

Na figura 3.8.2, são mostradas as micrografias das amostras não magnetizadas (a) e magnetizada (b), após 20 dias de imersão.

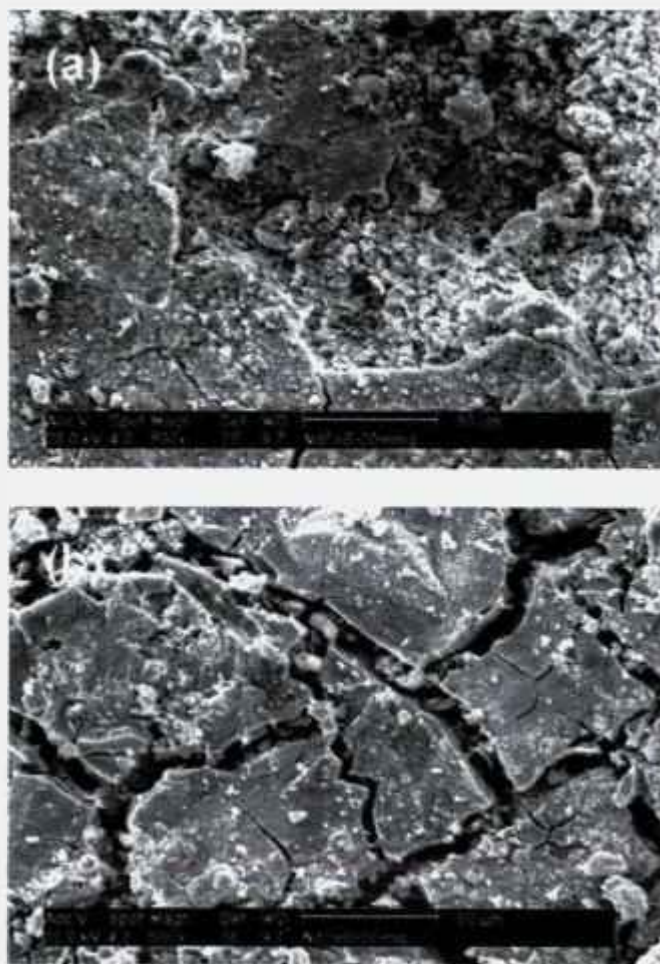


Figura 3.8.2 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos ímãs de Nd-Fe-B, após 20 dias de imersão em NaCl 3,5% em peso. (a) Ímã não magnetizado e (b) ímã magnetizado (aumento 500 X).

Comparando as amostras imersas por 20 dias com as amostras imersas por 10 dias nota-se que a diferença entre as superfícies magnetizadas e não magnetizadas fica mais acentuada. Observa-se que, com o aumento do tempo de imersão, há um aumento da quantidade de produtos de corrosão na superfície do ímã no estado magnetizado. Conseqüentemente, as trincas se tornam mais profundas nas amostras magnetizadas em relação às não magnetizadas.

Na figura 3.8.3, são mostradas as micrografias das amostras não magnetizadas (a) e magnetizada (b), após 30 dias de imersão.

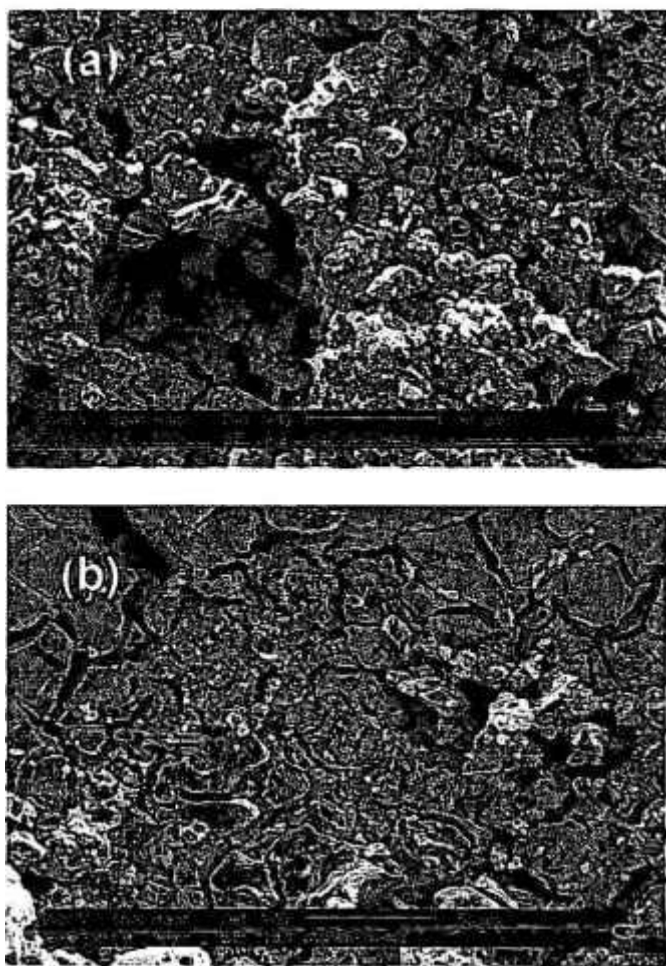


Figura 3.8.3 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos ímãs de Nd-Fe-B, após 30 dias de imersão em NaCl 3,5% em peso. (a) Ímã não magnetizado e (b) ímã magnetizado (aumento 500 X).

Nas micrografias apresentadas nota-se que, após 30 dias de imersão, os ímãs não magnetizados apresentam ataque corrosivo mais superficial em comparação com os ímãs magnetizados. Essa característica já havia sido verificada para os períodos anteriores de imersão analisados (10 dias e 20 dias). Após 30 dias de imersão, essa diferença tornou-se menos acentuada. Na amostra não magnetizada, aparecem sulcos resultantes do desprendimento dos produtos de corrosão e trincas menos profundas do que na amostra magnetizada.

Na figura 3.8.4, são mostradas as micrografias das amostras não magnetizadas (a) e magnetizada (b), após 40 dias de imersão.

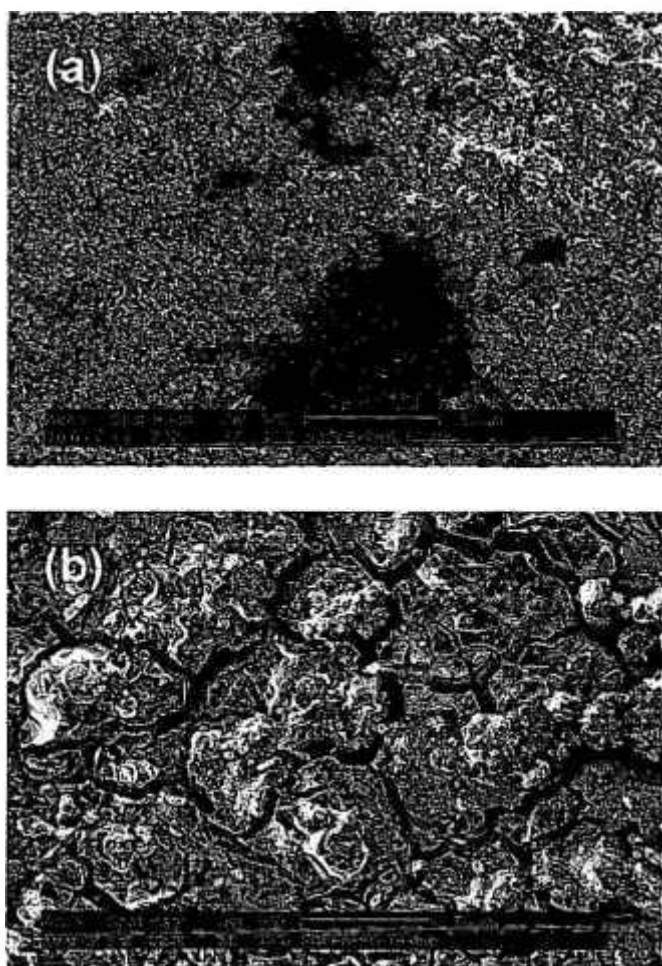


Figura 3.8.4 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos ímãs de Nd-Fe-B, após 40 dias de imersão em NaCl 3,5% em peso. (a) Ímã não magnetizado e (b) ímã magnetizado (aumento 500 X).

Após 40 dias de imersão, há uma grande quantidade de produtos de corrosão superficiais e buracos resultantes do desprendimento desses produtos, na amostra não magnetizada. Para o ímã no estado magnetizado, as trincas superficiais são bastante profundas, confirmando a tendência verificada nos períodos de imersão mais curtos.

Na figura 3.8.5, são mostradas as micrografias das amostras não magnetizada (a) e magnetizada (b), após 60 dias de imersão.

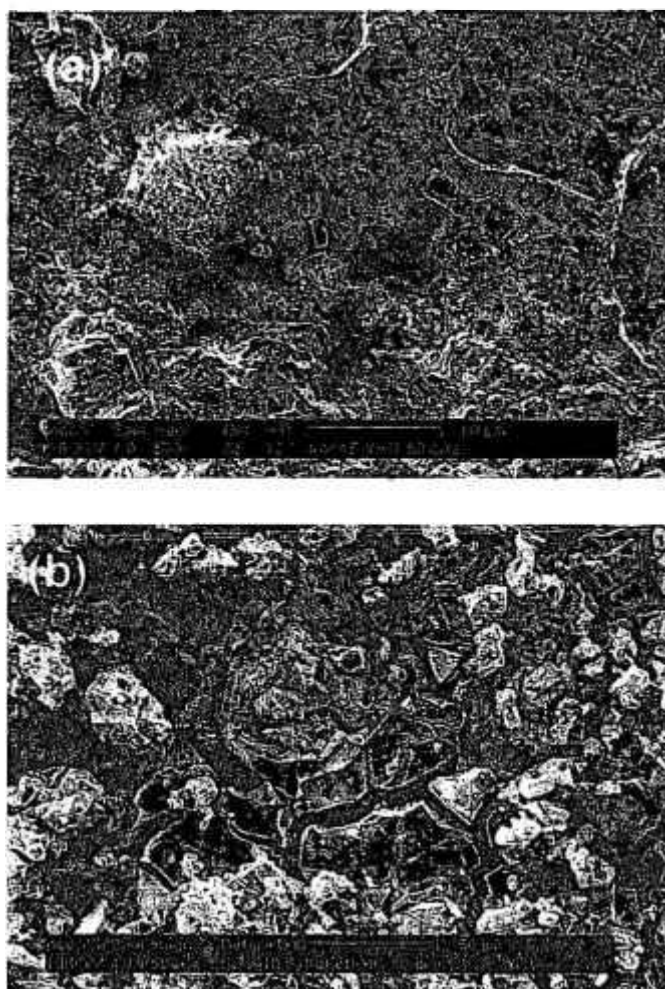


Figura 3.8.5 Micrografias obtidas por MEV da superfície dos ímãs de Nd-Fe-B, após 60 dias de imersão em NaCl 3,5% em peso. (a) Ímã não magnetizado e (b) ímã magnetizado (aumento 500 X).

Para as amostras de 60 dias de imersão também foi verificado um grande volume de produtos de corrosão nas superfícies das amostras.

Nas micrografias apresentadas nota-se que, após o término dos ensaios, os ímãs não magnetizados apresentaram ataque corrosivo mais superficial em comparação com os ímãs magnetizados. Isto foi verificado para todos os períodos de imersão.

3.9 - ENSAIOS EM SOLUÇÃO DESAERADA DE NaCl 3,5% EM PESO

Os ensaios eletroquímicos em solução desaerada de NaCl 3,5% em peso foram realizados apenas para as amostras magnetizadas, com intuito de verificar a influência do oxigênio sobre o comportamento eletroquímico dos ímãs de Nd-Fe-B. As técnicas utilizadas foram espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica. Os tempos escolhidos para os ensaios foram: 1, 5, 20, e 30 dias de imersão. Após 30 dias de imersão, a superfície das amostras foi observada por microscopia eletrônica de varredura.

Na figura 3.9.1 e 3.9.2, são mostrados os espectros de impedância eletroquímica (diagramas de Bode - módulo de impedância e ângulo de fase) do ímã de Nd-Fe-B magnetizado, na solução de ensaio aerada e desaerada.

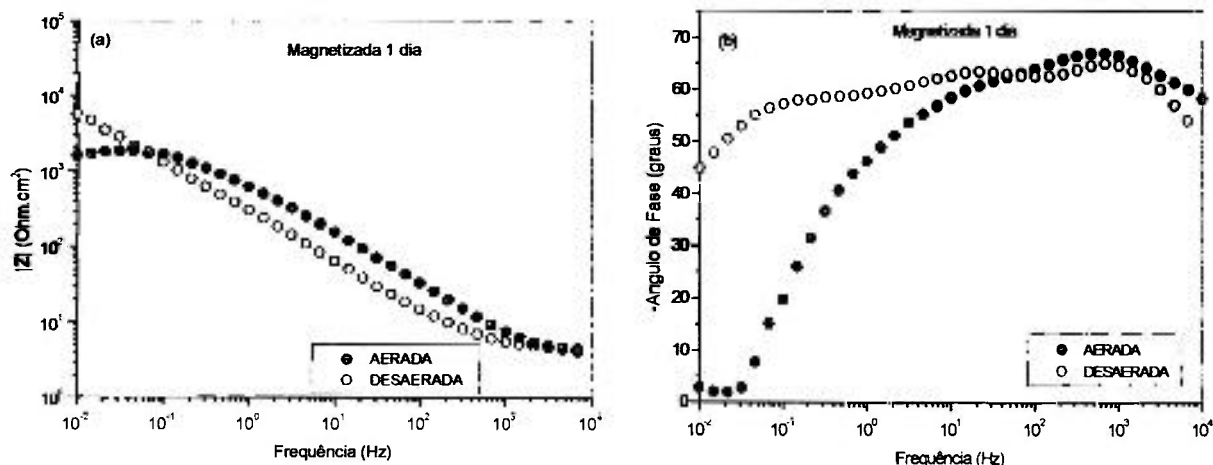


Figura 3.9.1— Diagramas de Bode para o ímã de Nd-Fe-B imerso em solução de NaCl 3,5% em peso, aerada e desaerada, para 1 dia de imersão.

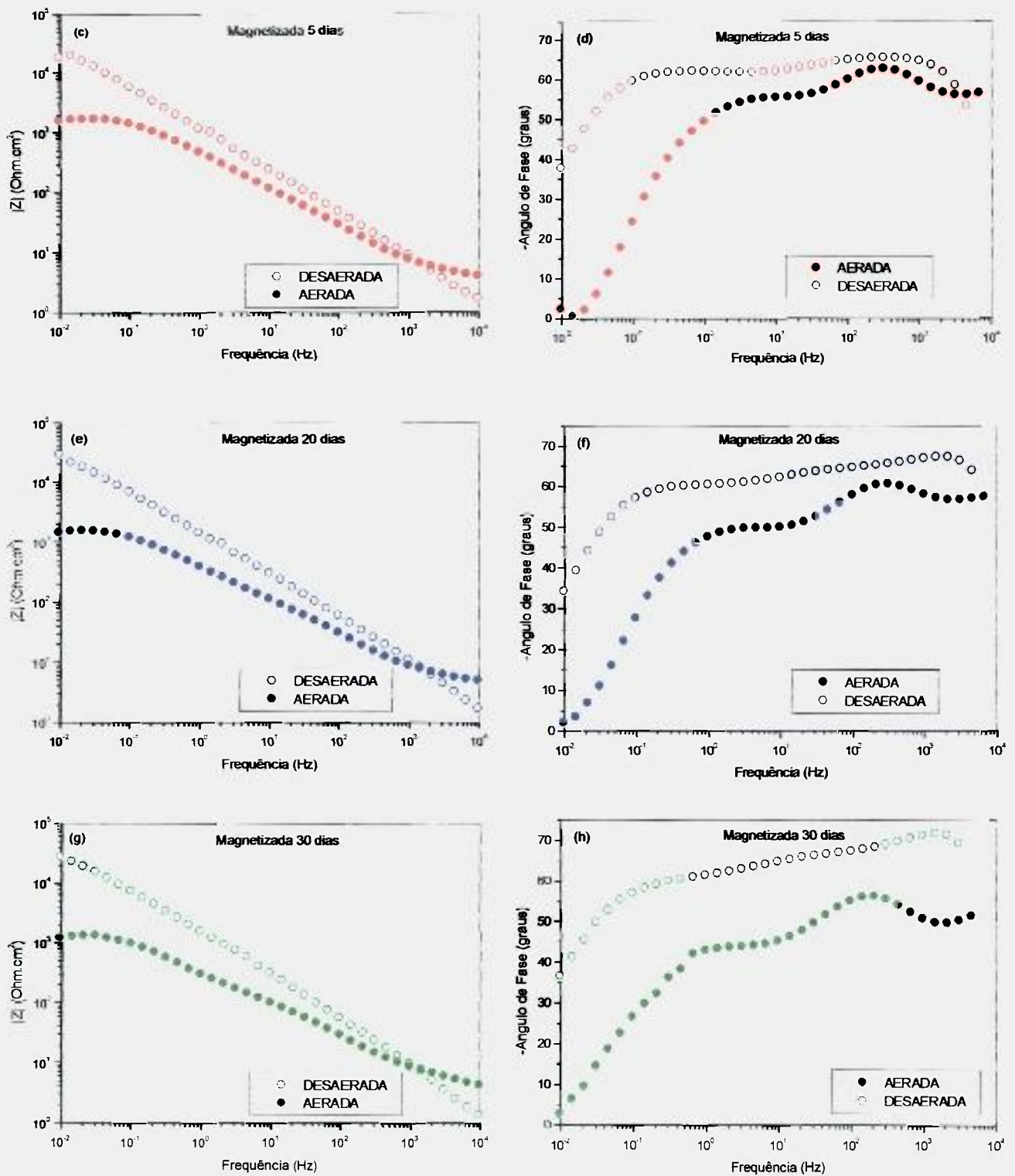


Figura 3.9.2 – Diagramas de Bode para o ímã de Nd-Fe-B em solução de NaCl 3,5% em peso, aerada e desaerada, para 5, 20 e 30 dias de imersão.

Os diagramas apresentados na figura 3.9.2 mostram que quando as amostras de Nd-Fe-B são imersas em soluções desaeradas de NaCl 3,5 %, exibem um valor mais elevado do módulo de impedância. Após 1 dia de imersão, o módulo de impedância da amostra em baixas frequências era de aproximadamente $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Verifica-se um aumento no valor do módulo de impedância, após 5 dias de imersão (por volta de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Esse valor se mantém constante até o final do período de experimento. Por outro lado, as amostras imersas em solução aerada apresentam uma constante e lenta diminuição de impedância para todos tempos de imersão. O aumento inicial nos valores de impedância pode ser explicado pela remoção das fases mais ativas da superfície do eletrodo, durante os primeiros dias de contato do ímã com o meio corrosivo. De fato, para os ímãs usados neste estudo, o ataque preferencial das fases mais ativas (fase rica em Nd) resulta em uma superfície mais homogênea e com maior resistência à corrosão. Os baixos teores de oxigênio nesta solução de ensaio deve ser responsável pela estabilização do processo de corrosão para períodos mais longos de imersão.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase) obtidos em solução desaerada apresentam uma única constante de tempo capacitiva e bastante larga, indicando a existência de um processo único na faixa de frequências investigada. A característica achatada desta constante de tempo pode ser atribuída à porosidade do ímã, resultante do processo de fabricação, e do processo de corrosão. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura confirmam o aumento de canais superficiais, seja na profundidade ou quantidade destes. Nota-se também um aumento nos ângulos de fase em altas frequências com o tempo de ensaio. Esta resposta pode ser relacionada com o bloqueio dos poros pelos produtos de corrosão, o que diminuiria a porosidade superficial, levando o eletrodo a apresentar um comportamento predominantemente típico de eletrodo plano.

Amostras do ímã imersas em solução aerada apresentaram uma lenta e contínua diminuição da impedância com o tempo de ensaio, indicando que o oxigênio tem importância fundamental no processo de corrosão deste material. O

comportamento do ímã em meio aerado é caracterizado por uma rápida diminuição no ângulo de fase em baixas frequências, indicando uma também rápida cinética interfacial. Além disso, os diagramas de Bode (ângulo de fase) mostram a presença de um “ombro” na região de altas frequências, que se desloca gradualmente para menores frequências, com o tempo de ensaio. Esta constante de tempo pode estar relacionado com o efeito do campo magnético sobre o oxigênio, afetando a difusão destas moléculas devido às suas propriedades paramagnéticas, acelerando o processo de corrosão interfacial (Costa I et al, 2003). Esta indicação é apoiada pela resposta de espectroscopia de impedância eletroquímica em meio desaerado, para a qual não se observa a presença deste “ombro”.

A comparação dos diagramas de Bode (ângulo de fase) para soluções aeradas e desaeradas, apresentada na figura 3.9.2, sugere que o mecanismo de corrosão deve ser diferente, de acordo com a presença ou ausência de oxigênio no eletrólito, e claramente mostra maiores valores de impedância para o eletrodo em meio desaerado, particularmente para tempos maiores de imersão. Este comportamento foi apoiado pelos resultados de polarização potenciodinâmica, que indicaram taxas de corrosão, (i_{corr}), estimadas pela extrapolação do segmento catódico para o potencial de corrosão, cerca de 4 vezes maiores para o eletrodo imerso em solução aerada. A observação da superfície das amostras ensaiadas nas soluções aerada ou desaerada, mostraram a presença de corrosão mais intensa, com formação de frestas mais profundas, para o ímã ensaiado me meio aerado.

Para a solução aerada, os diagramas de ângulo de fase são mais achatados que na desaerada, e este ângulos diminuem continuamente com o tempo de ensaio, assumindo valores próximos a 45° , associado com eletrodos porosos. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da porosidade causado pela retenção das partículas magnéticas, conforme mencionado anteriormente, e por produtos de corrosão. Estes produtos dificultariam o acesso do eletrólito à superfície do eletrodo, levando a fenômenos controlados por

difusão. Além disso, os produtos aderidos reduziram as propriedades magnéticas da amostra, influenciando o transporte de oxigênio dissolvido.

Na figura 3.9.3, são mostradas as curvas de polarização potenciodinâmica dos ímãs magnetizados, em solução de 3,5 % de NaCl aerada e desaerada após 30 dias de imersão.

A taxa de corrosão do ímã imerso na solução aerada foi determinada pela extrapolação do segmento linear da curva catódica com a linha paralela ao eixo horizontal e que passa pelo E_{corr} até o potencial de corrosão (para essa amostra $E_{\text{corr}} = -931 \text{ mV}_{\text{ECS}}$). O valor obtido foi de $8 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

O potencial de corrosão da amostra imersa em solução desaerada foi de $-960 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, aproximadamente. A taxa de corrosão foi mais baixa do que para a amostra imersa em solução aerada (por volta de quatro vezes menor). Ambas amostras exibem um comportamento de pseudo-passividade, na faixa de potenciais de $-900 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ até $-700 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. A pseudo-passividade é provavelmente resultante da formação de produtos de corrosão nos poros do ímã, dificultando a saída dos produtos formados no interior destes. A precipitação destes produtos no interior dos poros seria também responsável pelos baixos valores de taxa de corrosão (ordem de $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), apesar da baixa resistência à corrosão deste ímãs.

Há um aumento bastante acentuado da densidade de corrente para potenciais superiores a $-700 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Isso deve estar relacionado à dissolução da fase magnética rica em ferro. De acordo com Bala et al. (1998) e Rucinskiene et al. (2002), o potencial de corrosão desta fase em uma solução de pH próximo ao utilizado neste trabalho, é aproximadamente $-700 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

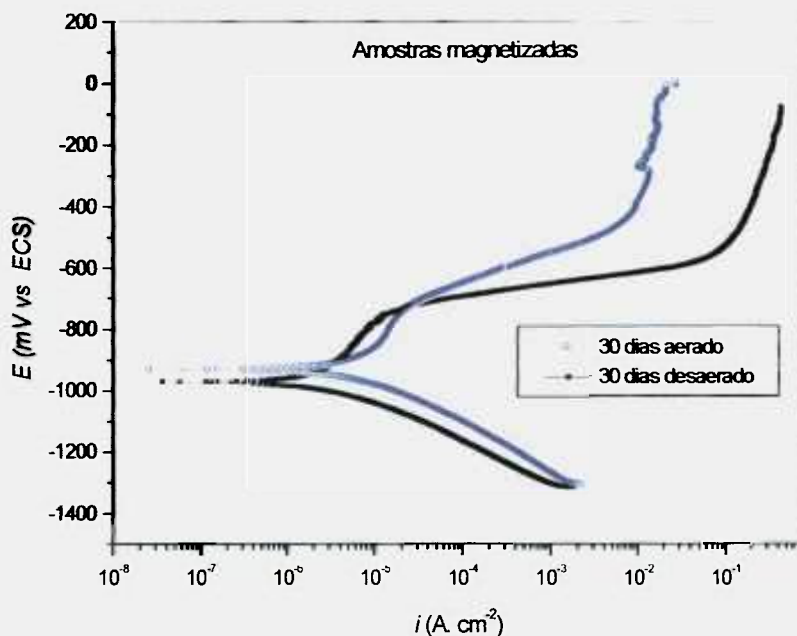


Figura 3.9.3- Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras magnetizadas, em solução de NaCl 3,5% em peso, aerada e desaerada, para 30 dias de imersão.

As micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras de ímã de Nd-Fe-B, no estado magnetizado, imersas por 30 dias em solução aerada e desaerada são mostradas na figura 3.9.4 a) e b), respectivamente.

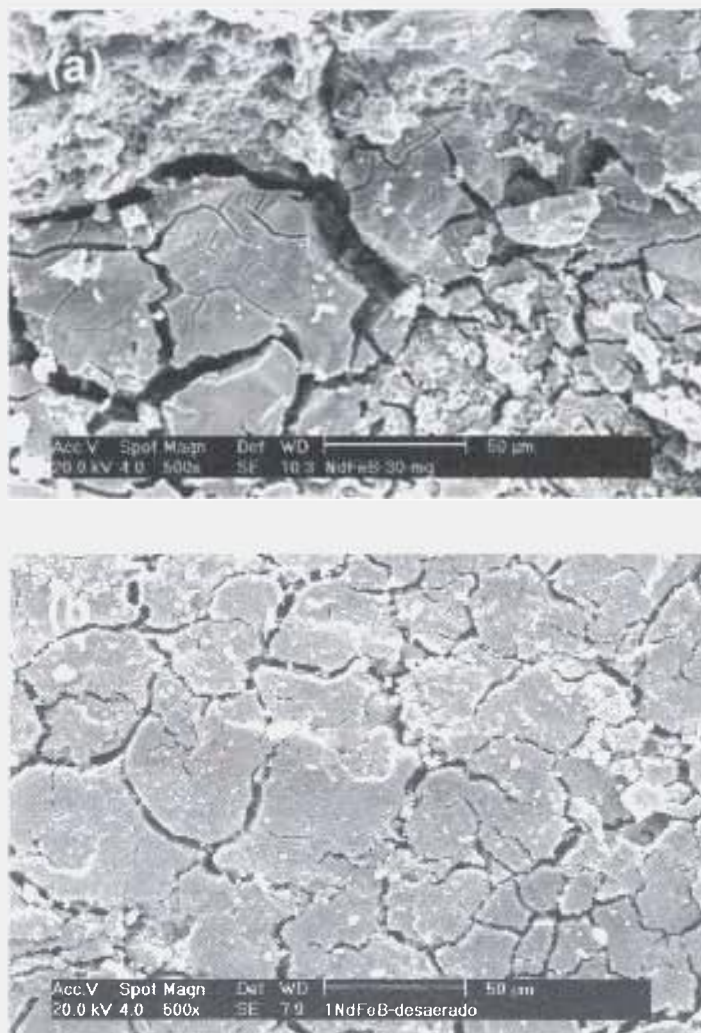


Figura 3.9.4 – Micrografias dos ímãs de Nd-Fe-B magnetizados, imersos por 30 dias em solução de NaCl 3,5% em peso: a) solução aerada e b) solução desaerada. (aumento 500 x)

Foram observadas maiores quantidades de produtos de corrosão sobre as amostras imersas em solução aerada do que sobre aquelas testadas em solução desaerada. Isso está de acordo com os resultados obtidos nas curvas de polarização potenciodinâmica, nos quais verificou-se uma taxa de corrosão mais elevada para a amostra imersa em solução aerada. Ocorreu um intenso ataque corrosivo e uma quantidade significativa de produtos de corrosão permaneceu aderida à superfície, produzindo trincas mais profundas na amostra imersa em solução aerada.

3.10 - O USO DE ND-FE-B COMO BIOMATERIAL

As características de corrosão dos ímãs de Nd-Fe-B visando a possibilidade de aplicação deste como biomateriais foram avaliadas por meio de ensaios eletroquímicos utilizando a solução de Hank.

Os resultados do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica são mostrados nas figuras 3.10.1 e 3.10.2, para 3 dias de imersão.

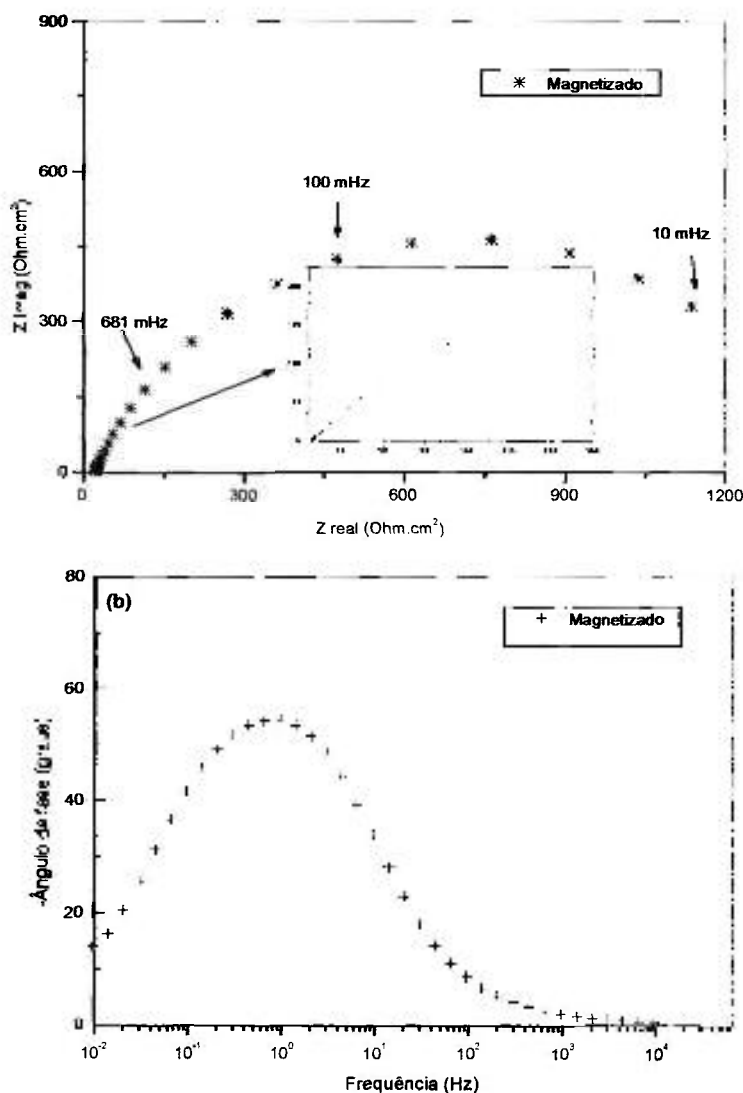


Figura 3.10.1 - Diagramas de impedância eletroquímica do ímã de Nd-Fe-B magnetizado, em solução de Hank naturalmente aerada, a 25 °C. (a) Nyquist (b) Bode.

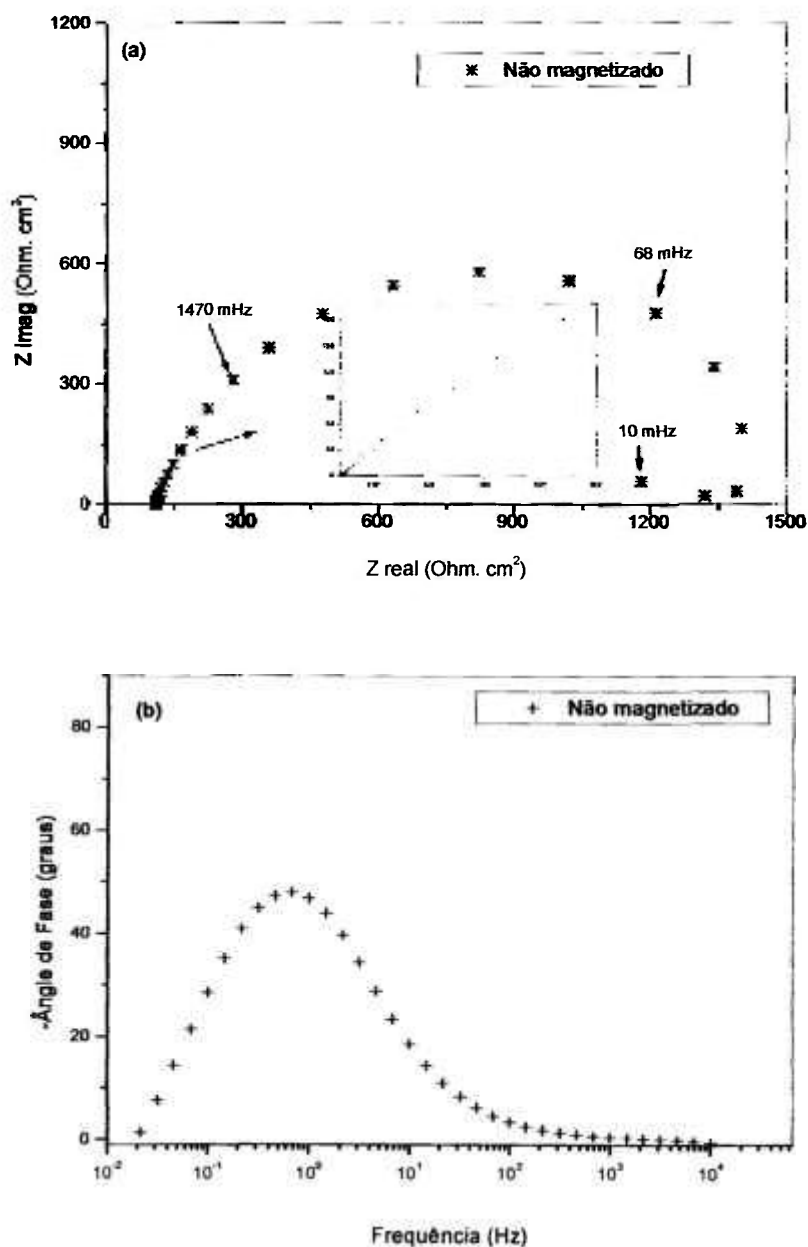


Figura 3.10.2 - Diagramas de impedância eletroquímica do ímã de Nd-Fe-B não magnetizado, em solução de Hank naturalmente aerada, a 25 °C.
(a) Nyquist (b) Bode.

Para a amostra magnetizada (figura 3.10.1), o diagrama de Nyquist em altas frequências mostra um comportamento típico de material poroso (conforme detalhe inserido na figura 3.10.1a), seguido por um arco capacitivo muito achatado, o qual não é completo na região de baixas frequências. O diagrama de Nyquist para a amostra não magnetizada (figura 3.10.2a), em frequências elevadas, também indica um comportamento típico de material poroso, o qual é seguido por um arco capacitivo achatado na região de médias para baixas frequências. Em baixas frequências, há um arco indutivo, o que indica, possivelmente, a dissolução de ferro no ímã (Saliba-Silva, 2001). O arco mais achatado da amostra magnetizada em relação à não magnetizada indica que o mecanismo de corrosão é mais complexo nas amostras magnetizadas. Os resultados obtidos em solução de NaCl 3,5% em peso também indicaram que o mecanismo de corrosão do ímã de Nd-Fe-B estudado depende de seu estado de magnetização (item 3.5 e Oliveira, et al. 2002).

As principais diferenças encontradas nos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica, entre as amostras magnetizada e não magnetizada ocorreram em baixas frequências, sugerindo que diferentes mecanismos de corrosão atuam sobre cada uma delas. Os diagramas de Bode (ângulo de fase) de ambas as amostras apresentam apenas uma constante de tempo em frequências próximas a 1 Hz, ocorrendo em frequências menores para o ímã não magnetizado em comparação ao magnetizado, que indica processos mais lentos de transferência de carga para o primeiro tipo de ímã. Essa constante está, provavelmente, relacionada à resposta de transferência de carga.

As curvas de polarização potenciodinâmica das amostras não magnetizada e magnetizada, imersas em solução de Hank por três dias, são mostradas na figura 3.10.3.

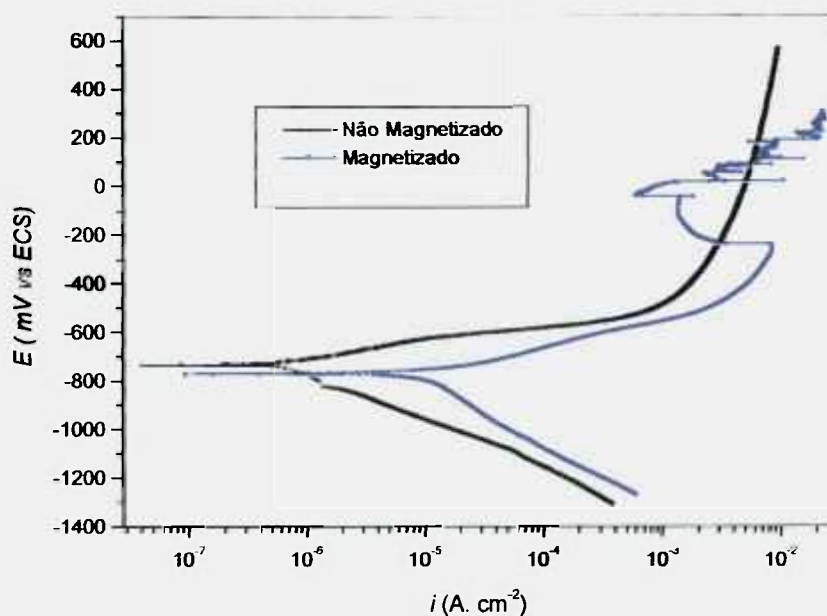


Figura 3.10.3 - Curvas de polarização de ímãs de Nd-Fe-B imerso em solução de Hank naturalmente aerada a 25 °C, por 3 dias.

Os potenciais de corrosão para as amostras magnetizada e não magnetizada, obtidos a partir das curvas mostradas na figura 3.9.3, são de $-786 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $-734 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, respectivamente. As taxas de corrosão foram estimadas pela extrapolação da parte catódica das curvas de polarização até o potencial de corrosão. A amostra magnetizada apresentou uma taxa de corrosão cerca de uma ordem de grandeza mais elevada em relação à amostra não magnetizada ($13,6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ para a magnetizada e $1,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ para a não magnetizada). Os resultados do ensaio gravimétrico (item 3.1 e Costa et al 2001), em solução de NaCl 3,5% em peso, também indicaram maior taxa de corrosão para a amostra magnetizada em relação à não magnetizada.

A curva de polarização para a amostra não magnetizada (Figura 3.9.3) apresenta um comportamento típico de polarização por ativação, na faixa de potenciais de $-650 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ a $-500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. A densidade de corrente varia de um

modo aproximadamente linear com a sobretensão, indicando uma possível concordância com a lei de Tafel. O declive anódico de Tafel (b_a) é de 69 mV/década. De $-500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ a $500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ as densidades de corrente são elevadas (da ordem de $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), mostrando um comportamento essencialmente ativo em toda a faixa de polarização anódica.

A amostra magnetizada também apresenta um comportamento típico de polarização por ativação (Figura 3.10.3) do potencial de corrosão até aproximadamente $-500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. O declive anódico de Tafel (b_a), nesta faixa de potenciais, é cerca de 118 mV/década. No entanto, houve uma pequena redução da densidade de corrente por volta de $-300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Ainda assim, ela permaneceu bastante elevada por toda a faixa de polarização (da ordem de $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), sem mostrar transição ativa-passiva. A diminuição da densidade de corrente foi devida, provavelmente, à precipitação de produtos de corrosão insolúveis sobre a amostra magnetizada, em decorrência do grande acúmulo de íons Fe^{2+} na interface ímã/solução. Deve-se ressaltar que a densidade de corrente de corrosão da amostra magnetizada foi mais elevada do que a da amostra não magnetizada. Isso poderia facilitar o acúmulo/precipitação de produtos de corrosão sobre a superfície da amostra magnetizada, produzindo um efeito de barreira parcial e, conseqüentemente, um decréscimo na densidade de corrente. Na faixa de potenciais de $0 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ até $500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, a densidade de corrente mostra muitas oscilações. Estas oscilações estão, provavelmente, relacionadas à competição entre a formação de produtos de corrosão e seu desprendimento dentro dos poros para sobretensões elevadas.

Após 10 dias de imersão em solução de Hank, as superfícies dos ímãs no estado magnetizado e não magnetizado foram observadas por microscopia eletrônica de varredura. Na figura 3.10.4, são mostradas as micrografias das amostras (a) magnetizada e (b) não magnetizada.

Neste ponto, vale ressaltar que os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e os de polarização, indicaram tendências diferentes para os dois tipos de ímã. Enquanto os resultados de EIE sugerem maiores impedâncias associadas ao ímã magnetizado, as curvas de polarização

mostraram maiores taxas de corrosão para este mesmo tipo de amostra. Os resultados do ensaio gravimétrico apoiaram a indicação de menor resistência à corrosão para o ímã no estado magnetizado. Uma das prováveis causas para estes resultados contraditórios seria o efeito físico do material aderido à superfície do ímã magnetizado, o que levaria a se supor que este ímã tem maior resistência à corrosão. Estas observações mostram que os resultados de EIE devem ser considerados com cuidado para a determinação da resistência à corrosão, no sentido físico, de ímãs de Nd-Fe-B no estado magnetizado.



Figura 3.10.4 - Micrografias de ímãs de Nd-Fe-B após 10 dias de imersão em solução de Hank naturalmente aerada a 25 °C. (a) Amostra magnetizada e (b) Amostra não magnetizada (aumento 300 X)

Na amostra magnetizada (figura 3.10.4a), a corrosão ocorreu de forma mais generalizada. Os produtos de corrosão formados são volumosos e apresentam trincas profundas após secagem. Para a amostra não magnetizada Figura 3.10.4(b) nota-se poucas trincas e corrosão mais superficial.

Conforme será mostrado mais adiante, alguns ímãs de Nd-Fe-B apresentaram corrosão localizada após serem imersos em meio de cultura (MEM) por 10 dias. Foi detectado cloreto sobre a área corroída, corrosão generalizada também foi observada nestes ímãs em solução de NaCl 3,5% em peso, conforme descrito no item 3.7 (Costa et al, 2001 e Oliveira, et al, 2002). A combinação da estrutura de poros após lixamento das faces nos ímãs, uma estrutura complexa (mistura de fases de diferentes potenciais) e a presença de espécies agressivas no meio de ensaio são as principais causas de corrosão nestes ímãs.

Na Tabela 3.10.1, são mostradas as concentrações de elementos encontrados na solução de teste (solução de HANK), após dez dias de imersão dos ímãs no estado magnetizado e não magnetizado. Esta análise química foi realizada pela a técnica de ativação com nêutrons (ver item 2.4). Observou-se a presença de íons de Co, Fe e Nd, desprendidos do ímã de Nd-Fe-B. Os elementos Ca, Cl, Cr e Na foram também encontrados na solução teste. No entanto, os teores destes elementos foram da mesma ordem de grandeza da solução de Hank (branco) em conjunto com a cápsula de polietileno usada para irradiação das amostras. Fe, Nd e Co são os principais elementos de liga do ímã estudado e a sua presença na solução é decorrente do processo de corrosão.

Tabela 3.10.1 Concentração dos elementos na solução, obtidas por ativação com nêutrons onde as amostras magnetizadas e não magnetizadas ficaram imersas por 10 dias e concentração no branco.

Elementos	Solução Hank após 10 dias de imersão das amostras de Nd-Fe-B não magnetizadas *	Solução Hank após 10 dias de imersão das amostras de Nd-Fe-B magnetizada *	Branco
Ca, $\mu\text{g mL}^{-1}$	5,8 \pm 0,2	3,5 \pm 0,3	6,5 \pm 0,2
Cl, $\mu\text{g mL}^{-1}$	5834 \pm 113	6126 \pm 123	5703 \pm 106
Co, ng mL ⁻¹	360 \pm 5	11191 \pm 232	4,3 \pm 0,3
Cr, ng mL ⁻¹	826 \pm 6	895 \pm 6	903 \pm 9
Fe, ng mL ⁻¹	340 \pm 102	8370 \pm 648	n.d
Na, $\mu\text{g mL}^{-1}$	3459 \pm 64	3644 \pm 67	3137 \pm 59
Nd, $\mu\text{g mL}^{-1}$	63 \pm 4	311 \pm 11	55 \pm 4

(*) A contribuição do branco não foi descontada.

Na tabela 3.10.2 estão apresentados os resultados do teste de citotoxicidade pelo método de difusão em ágar. Em ambas amostras, os ímãs testados não mostraram efeitos citotóxicos por esta metodologia, contradizendo a literatura. A razão desta contradição não é conhecida, mas pode ser causada por materiais de composições diferentes (ímãs de Nd-Fe-B).

Tabela 3.10.2 – Resultados do teste de citotoxicidade pelo método de difusão de agar dos ímãs de Nd-Fe-B (magnetizado e não magnetizado).

Amostra	Halo transparente (cm)	Resultado
Controle negativo (Papel de filtro atóxico)	0,0	Não tóxico
Controle positivo (Látex de borracha)	21,0	tóxico
Nd-Fe-B magnetizado	0,0	Não tóxico
Nd-Fe-B não magnetizado	0,0	Não tóxico

No ensaio de citotoxicidade pela incorporação do vermelho neutro, o cálculo da viabilidade celular foi feito em relação ao controle de células (100%).

Com os valores obtidos da porcentagem de viabilidade celular em função da concentração do extrato foi traçado um gráfico, obtendo-se as curvas de viabilidade celular. A partir desta curva, pode-se encontrar o índice de citotoxicidade ($IC_{50\%}$) que significa a concentração do extrato que induz lise ou morte das células em 50% da população celular no teste.

Na Fig 3.10.5 estão apresentadas as curvas de viabilidade celular das amostras de ímãs de Nd-Fe-B magnetizada e não magnetizada no teste de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro. As amostras de ímãs demonstraram um comportamento similar ao do controle negativo (placas de titânio comercialmente puro), indicando não apresentar citotoxicidade. Somente o controle positivo (solução fenol 0,02%) mostrou toxicidade, com $IC_{50\%}$ de cerca de 25, significando que esta solução de fenol na diluição de 25% lesa ou mata 50% da população celular no ensaio. Estes resultados mostraram que nenhuma das amostras apresentou toxicidade, confirmando os dados obtidos no ensaio de difusão em ágar.

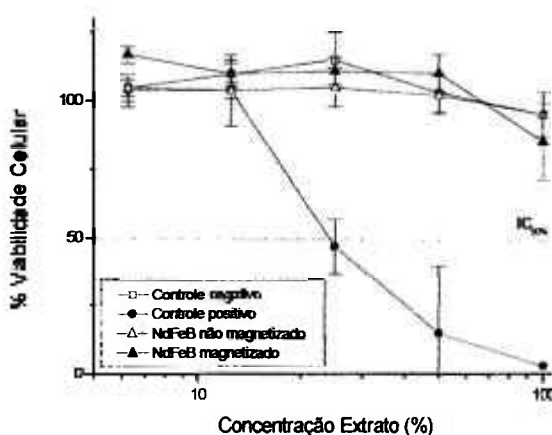


Figura 3.10.5 - Teste de citotoxicidade – Curvas de viabilidade das amostras de Nd-Fe-B magnetizadas e não magnetizadas. Tempo de imersão: 10 dias.

Além dos ensaios em solução de Hank, o ímã de Nd-Fe-B, no estado não magnetizado, foi também imerso por 10 dias em meio de cultura (minimum Eagle's medium – MEM), a 37 °C. Foi realizado um teste de citotoxicidade neste

meio, utilizando os mesmos métodos empregados para os ímãs imersos em solução de Hank. A análise química da solução foi realizada pela técnica de ativação com nêutrons. As superfícies das amostras, após 48 horas e 10 dias de imersão no meio de cultura, foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Micrografias, obtidas por MEV, da superfície das amostras de Nd-Fe-B, após 48 horas de imersão no meio de cultura, são mostradas nas Figura 3.10.6 e 3.10.7. Foi observada a presença de corrosão de forma generalizada com regiões de ataques mais intenso (figura 3.10.6). Houve também um acúmulo de produtos de corrosão sobre a superfície da amostra (figura 3.10.7). Na figura 3.10.8, é mostrado o espectro de EDS da região mostrada na (Figura 3.10.7) produtos de corrosão acumulados nesta área.

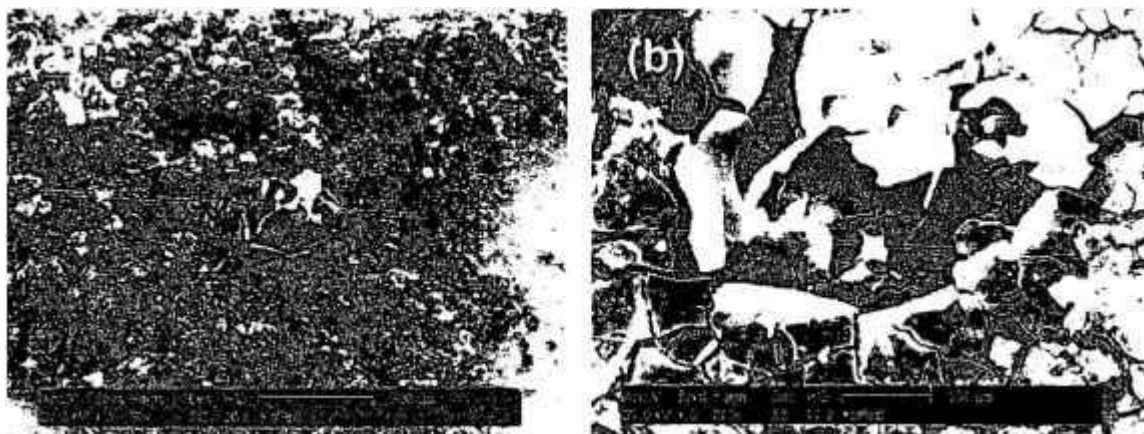


Figura 3.10.6 - (a) Microscopia da superfície de Nd-Fe-B exposto ao meio de cultura por 48 horas mostrando corrosão sobre toda a superfície (b) ampliação da área com corrosão mais intensa.(aumento 200 X)



Figura 3.10.7- Micrografia da superfície da amostra mostrando produtos de corrosão.(aumento 500 X)

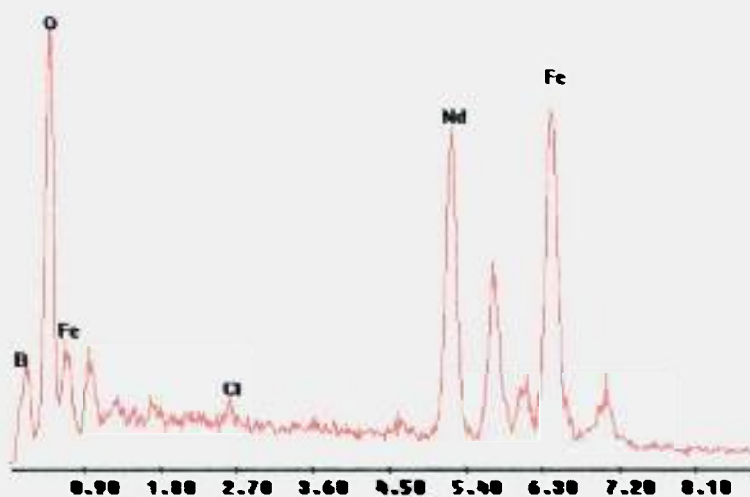
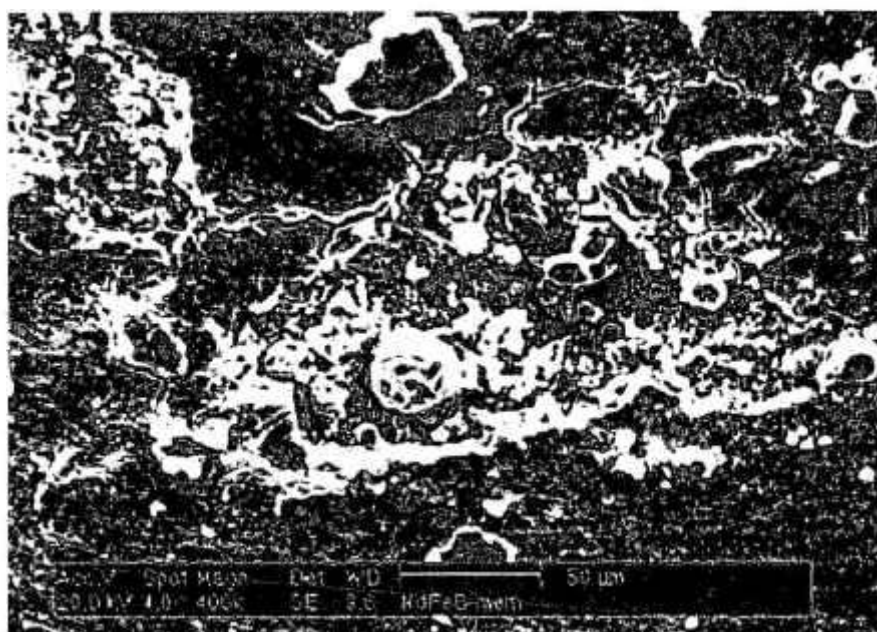


Figura 3.10.8 - EDS da região da figura 3.9.7, mostrando presença de Cl na área corroída.

Verificou-se a presença de cloro na área com produtos de corrosão. Co, Fe e Nd foram encontrados na solução após o ensaio. Para períodos mais longos de imersão, a quantidade de produtos de corrosão no meio de cultura aumentou.

Na figura 3.10.9, é mostrada uma micrografia, obtida por microscopia eletrônica de varredura, da superfície de uma amostra imersa por 10 dias no meio de cultura, a 37 °C.



3.10.9 – Área corroída na superfície do ímã de Nd-Fe-B, imerso por 10 dias, em meio de cultura, a 37 °C.

Assim como foi observado após 48 horas de imersão (figura 3.10.6), a amostra apresenta corrosão localizada após 10 dias de imersão no meio de cultura. O espectro de EDS desta região é similar ao mostrado para a amostra imersa por 48 horas (figura 3.10.7), mostrando também a presença de cloreto.

As concentrações dos elementos encontrados em solução (meio de cultura), obtidas pela técnica de espectrometria de emissão ótica de plasma acoplado (ICP-OES), são mostradas na tabela 3.10.3.

Tabela 3.10.3 - Concentrações de elementos do ímã presentes no meio de cultura após diversos tempos de imersão.

Elemento	Método: ICP-OES	
	48 horas imersão	10 dias de imersão
B, ng mL ⁻¹	1,54	3,74
Fe, µg mL ⁻¹	1,39	37,48
Nd, µg mL ⁻¹	0,21	1,52

Nota-se um grande aumento na quantidade de produtos dissolvidos com o aumento no tempo de imersão, principalmente no teor de ferro, que apresentou aumento de cerca de 27 vezes.

No ensaio de citotoxicidade, após contato da cultura de células do tipo NCTC L929 com extratos diluídos do MEM por 48 horas e 10 dias (100, 50, 25, 12,5 e 6,25%), os resultados mostraram um comportamento similar aquele apresentado pelo controle negativo. Isso indica que não há citotoxicidade associada às amostras. A porcentagem de viabilidade foi calculada em relação à célula de controle (100%). Estes dados são mostrados na figura 3.9.11.

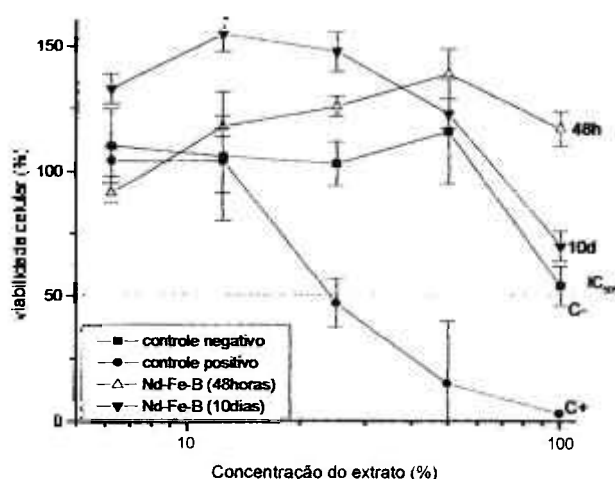


Figura 3.9.11 - Curvas de viabilidade celular no teste de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro. Extrato obtido em meio de cultura (MEM), após 48 horas e 10 dias e imersão.

Na figura 3.9.11 pode-se observar que somente o controle positivo (C^+) cruzou a linha do $IC_{50\%}$ ($IC_{50\%} \cong 25$), isto significa que a solução de fenol na concentração matou ou lesou 50% da população celular. As curvas do ímã de Nd-Fe-B para 48 horas e 10 dias ficaram acima da linha $IC_{50\%}$, assim como a curva com o controle negativo (C^-) significando não tóxico.

CAPÍTULO 4

DISCUSSÃO

Os resultados de perda de massa mostraram que as amostras magnetizadas foram menos resistentes à corrosão comparadas com as amostras não magnetizadas. Por outro lado, os resultados obtidos pela técnica de análise química da solução por ativação com nêutrons (seção 3.2) indicaram menor quantidade de produtos de corrosão, particularmente ferro e neodímio em solução, para as amostras magnetizadas. Essa diferença dos resultados obtidos pelas duas técnicas deve-se à dificuldade de remoção dos produtos que ficam aderidos às amostras magnetizadas, pelo campo magnético, e que, portanto, não entram em solução. Isto não ocorre com as amostras não magnetizadas. Para este último tipo de amostras após o ataque da fase mais ativa nos contornos de grão (fase rica em Nd), os grãos da fase magnética são desprendidos da superfície e entram em solução.

4.1 Proposta de um mecanismo de corrosão para os ímãs de Nd-Fe-B nos estados magnetizado e não magnetizado e em solução neutra de cloreto.

Nas curvas de polarização apresentadas na Figura 3.6.1, observa-se que, para o primeiro dia de imersão, o ímã de Nd-Fe-B apresentou comportamento típico de material ativo.

No tipo de ímã em estudo, a fase mais suscetível a processos corrosivos é a fase rica em Nd (Bala et al. 1998) a qual encontra-se localizada, preferencialmente, em torno dos contornos de grão da fase magnética (ϕ). Assim,

o comportamento ativo verificado para as amostras magnetizadas no primeiro dia de imersão deve estar relacionado à corrosão da fase rica em Nd presente na superfície do ímã. Porém, à medida que esta fase vai sendo consumida, frestas vão se formando em torno dos contornos de grão da fase magnética. Os grãos desta fase, no entanto, não se destacam da superfície devido à forte atração magnética exercida sobre eles pela matriz. Isto resulta no acúmulo de partículas da fase (ϕ) e de seus produtos de corrosão, causando o aumento do volume destes produtos, na superfície. Simultaneamente, ocorre a formação de canais, resultantes do destacamento do material corroído da superfície (fase rica em Nd) para a solução, conforme pode ser verificado nas Figuras 3.8.1 a 3.8.5 (apenas para figuras (b) – amostras magnetizadas).

A presença do material aderido à superfície do ímã magnetizado pode causar ao sistema um mecanismo de corrosão semelhante ao processo de corrosão em frestas. Este é caracterizado pelo aumento progressivo, mas não muito acentuado da corrente anódica sob condição de polarização.

Nas micrografias apresentadas na seção 3.8, nota-se que, após o término dos ensaios, os ímãs não magnetizados apresentam ataque corrosivo mais superficial em comparação com os ímãs magnetizados. Pode-se supor que, para a amostra não magnetizada, quando uma quantidade relativamente grande de fase rica em Nd é consumida em torno da fase ϕ , grãos desta última fase se destacam expondo uma nova superfície ao eletrólito. Desta maneira, a corrosão que ocorre neste tipo de amostra seria um misto de corrosão em frestas, com a condição agressiva que se desenvolve em seu interior, e de corrosão superficial, nas regiões onde as partículas da fase ϕ se destacam progressivamente. Na literatura, alguns trabalhos confirmam essa hipótese. Le Breton e Teillet (1990 e 1991) e Tokuhara e Hirosawa (1991) investigaram o mecanismo de corrosão de ímãs sinterizados de Nd-Fe-B em ambientes de umidade elevada. Uma mistura de $\text{Nd}(\text{OH})_3$ e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ foi identificada na camada de óxidos superficial dos ímãs, por difratometria de raios-X e espectroscopia Mössbauer. Nesses trabalhos, os autores propõem que o mecanismo de corrosão dos ímãs sinterizados de Nd-Fe-B

ocorre por oxidação seletiva dos contornos de grãos da fase rica em Nd. Há formação de $\text{Nd}(\text{OH})_3$. Essa oxidação seletiva nos contornos de grãos provoca o desprendimento de partículas da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sem que tenham sofrido oxidação acentuada.

O fato da rede de frestas ser menos definida nos ímãs não magnetizados ajudaria a explicar as menores correntes de corrosão verificadas para este tipo de ímã quando comparadas às das amostras magnetizadas.

4.2 Efeito da microestrutura no comportamento de corrosão do ímã.

Os ímãs estudados foram fabricados por metalurgia do pó, apresentando elevado grau de porosidade em sua microestrutura. Portanto, o tipo de microestrutura do material pode explicar os comportamentos de corrosão observados após longos períodos de imersão. A penetração nos poros conseguintes do lixamento, e ataque preferencial no contorno de grão (Nd) pelo eletrólito, e a corrosão em seu interior, pode ocasionar um controle por difusão do processo corrosivo, devido à dificuldade de saída dos produtos de corrosão do interior dos poros para a solução.

A pseudo-passividade verificada nas curvas de polarização pode ser atribuída à dificuldade de difusão dos produtos de corrosão do interior dos poros e/ou frestas para fora. Conseqüentemente, há uma diminuição da renovação do eletrólito no interior destas regiões, impedindo uma velocidade mais elevada de dissolução.

O aumento da velocidade de corrosão verificado em potenciais maiores que $-700 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para todas as curvas de polarização, deve estar relacionado ao início da dissolução da fase magnética rica em ferro. Este processo tornaria a dissolução superficial mais intensa e provocaria um aumento do tamanho das frestas, levando os ímãs a uma condição de dissolução ativa. Segundo Bala et al.

(1991), o potencial de corrosão da fase magnética, em soluções de pH próximos aos da solução usada neste estudo, é da ordem de $-700 \text{ mV}_{\text{ECS}}$.

Os resultados dos diagramas de Nyquist, mostrados nas Figuras 3.6.3 e 3.6.6, sugerem maiores impedâncias associadas às amostras magnetizadas. Este resultado contradiz o comportamento verificado nas curvas de polarização (seção 3.7) e os dados obtidos a partir do ensaio gravimétrico (seção 3.2). Por estas técnicas, foi verificado que os ímãs magnetizados, aparentemente, estão sujeitos a um processo de corrosão mais acentuado que os não magnetizados.

Segundo Song et al. (1999,2000), quando a profundidade de penetração do sinal é maior que o comprimento do poro, o eletrodo comporta-se como um eletrodo plano. Entretanto, quando a penetrabilidade do sinal é baixa, o sinal ac detecta apenas uma parte dos poros e ângulos de fase entre 45° e 90° podem aparecer, dependendo da profundidade dos poros. Para o ímã não magnetizado, a resposta em altas frequências, que tende para 45° , assemelha-se àquela calculada por de Levie (1967) para eletrodos com poros semi-infinitos. Para os ímãs estudados, os poros são originados do processo de lixamento.

De acordo com o discutido, para o ímã não magnetizado, a pseudo-passividade presente nas curvas de polarização se relaciona à porosidade do processo de lixamento dos mesmos, e não à formação de frestas devido ao consumo da fase intergranular rica em Nd. Para os ímãs nesta condição, o processo global de corrosão dar-se-ia tanto no interior dos poros, onde a difusão das espécies pode ter um papel importante na velocidade de corrosão, como na superfície, devido ao constante destacamento causado pelo ataque da fase intergranular. Este processo misto estaria refletido no achatamento do arco capacitivo em baixas frequências observado no diagrama de Nyquist (Figura 3.6.3), bem como nos ângulos de fase obtidos (Figura 3.6.1). Outro fator a ser observado é que a ausência da rede de frestas, caracterizada pelo aumento da agressividade do eletrólito em seu interior, principalmente por meio da diminuição do pH da solução, justificaria as menores correntes de corrosão verificadas para os ímãs não magnetizados em comparação com os magnetizados.

Para os ímãs magnetizados, na faixa de frequência entre 10^4 e 10 Hz, o diagrama de Bode apresentou ângulos de fase praticamente constantes, para todos os períodos de imersão. Há um pico que se desloca para frequências mais baixas com o tempo de imersão. Além do mais, os valores dos ângulos de fase apresentaram também uma nítida diminuição com o aumento do tempo de imersão (Figura 3.6.2). Os ângulos de fase praticamente constantes na região de altas a médias frequências são causados pela característica porosa inerente ao ímã estudado. Nos ímãs magnetizados, as partículas magnéticas permanecem aderidas ao ímã após corrosão da fase mais ativa, provocando a penetração da corrosão perpendicularmente à superfície da amostra. Essa característica ocasiona a formação de uma rede de frestas mais complexa, dificultando a penetração do sinal ac, o que explicaria a diminuição do ângulo de fase verificada com o aumento do tempo de imersão.

É provável que a constante de tempo, indicada por um pico que se desloca para frequências mais baixas com o tempo esteja associada ao efeito do campo magnético e de seu gradiente sobre o transporte de oxigênio dissolvido na solução até a interface com o ímã. As moléculas de oxigênio podem ser atraídas pelo campo magnético dos ímãs, pois são paramagnéticas. O transporte de oxigênio para a interface ímã/eletrólito seria facilitado na presença do campo magnético. Isso leva a um aumento da disponibilidade de espécies oxidantes e à aceleração de processos de transferência de cargas. A menor resistência à corrosão apresentada pelas amostras no estado magnetizado, conforme verificado por meio do ensaio gravimétrico (item 3.2), também seria uma consequência desse mecanismo.

Nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figuras 3.8.1 a 3.8.5) foi observada, para os ímãs magnetizados, a presença de um maior volume de produtos de corrosão e uma rede de frestas. A atração magnética exercida pela matriz sobre os grãos da fase ϕ , que de outra forma seriam liberados para o meio, provoca a formação de frestas com aberturas relativamente grandes. Isso permite maior profundidade de penetração do sinal de

perturbação ac. Em conseqüência, há uma elevação do ângulo de fase em altas frequências, em relação ao valor observado para as amostras não magnetizadas, na região entre 10^4 Hz e 10^2 Hz.

A influência do oxigênio pode ser percebida nos diagramas de Bode (ângulo de fase), para as amostras magnetizadas (Figura 3.6.2). Como as partículas da fase ϕ ficam aderidas à superfície das amostras magnetizadas, o transporte de oxigênio até as regiões ativas do ímã é bloqueado. Nos diagramas de Bode, esse processo aparece como um deslocamento da constante de tempo na região de ângulo de fase aproximadamente constante (de 100 Hz a 1Hz) para frequências mais baixas, com o aumento do tempo de imersão.

Além da fase magnética, os produtos de corrosão com propriedades magnéticas serão atraídos pela superfície do ímã magnetizado. Com o aumento do tempo de imersão, deve ocorrer um maior acúmulo de produtos sobre o ímã magnetizado, o que foi comprovado por observação visual da amostra durante o período de imersão.

Após desmagnetização dos ímãs, ao término do ensaio de imersão, ocorreu o desprendimento de uma grande quantidade de partículas. Este fato comprova que partículas da fase magnética (ϕ) ficam presas à superfície do ímã magnetizado, após a corrosão das fases mais ativas localizadas nos contornos de grãos da fase ϕ .

4.3 Ensaio em solução de Hank e meio de cultura (MEM)

As principais diferenças encontradas nos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica, entre as amostras magnetizadas e não magnetizadas e imersas em solução de Hank (item 3.10) ocorreram em baixas frequências, sugerindo que diferentes mecanismos de corrosão atuam sobre cada uma delas.

Os diagramas de Nyquist (Figuras 3.10.1a e 3.10.2a) obtidos para os ímãs no estado magnetizado e não magnetizado mostram um arco mais achatado para a amostra magnetizada em relação à não magnetizada. Esse comportamento indica que o mecanismo de corrosão, de forma similar ao meio de cloreto, é mais complexo nas amostras magnetizadas.

Na seção 3.10, foi visto que, após imersão no meio de cultura, os ímãs de Nd-Fe-B apresentaram corrosão generalizada, com regiões de ataque mais intenso. Utilizando-se espectroscopia de energia dispersiva (EDS – Figura 3.10.8), verificou-se a presença de cloro sobre a área mais corroída dessas amostras. Nas soluções utilizadas para simulação de meios fisiológicos, o ímã estudado apresentou corrosão generalizada, ou seja, sobre toda a superfície. A corrosão generalizada também foi observada nestes ímãs em solução 3,5% (peso) de NaCl, conforme descrito no item 3.8 (Costa et al, 2001 e Oliveira, et al, 2002). O efeito combinado da estrutura porosa dos ímãs sinterizados com a complexidade de sua microestrutura, decorrente da mistura de fases de diferentes potenciais, são as principais causas de corrosão nestes ímãs. A presença de espécies agressivas no meio de ensaio também se soma a estes dois fatores como agentes causadores da corrosão dos ímãs de Nd-Fe-B.

CONCLUSÕES

1. O estado de magnetização do ímã de Nd-Fe-B tem efeito significativo no comportamento de corrosão, observando-se menor resistência à corrosão para os ímãs no estado magnetizado em comparação aos não magnetizados. Os resultados também indicaram mecanismos de corrosão diferenciados para estes dois tipos de ímãs.
2. O efeito de magnetização foi evidenciado pela resposta de espectroscopia de impedância eletroquímica e pela observação da superfície por microscopia eletrônica de varredura após diversos períodos de imersão na solução de ensaio. Os resultados indicaram a predominância da corrosão em frestas nos ímãs magnetizados, e para os ímãs não magnetizados, a ocorrência de mecanismo misto, corrosão em fresta e generalizada, os poros inerentes aos ímãs estudados atuando como frestas.
3. A permanência das partículas de fase magnética aderidas à superfície, no caso dos ímãs magnetizados, mesmo após o ataque da fase localizada em seus contornos de grão, inicialmente favorece o alargamento das frestas, mas eventualmente resulta em uma rede complexa que dificulta a penetrabilidade do sinal ac. Além disso, produtos de corrosão magnéticos são atraídos para a superfície, aumentando a espessura da camada depositada na superfície, o que dificulta ainda mais a penetrabilidade do sinal.
4. As técnicas eletroquímicas utilizadas neste estudo, especificamente a espectroscopia de impedância eletroquímica e a polarização potenciodinâmica, produziram resultados contraditórios, o que indica a complexidade do sistema estudado, bem como a necessidade de se considerar com cuidado os resultados obtidos individualmente.

5. Resultados contraditórios foram também obtidos pelas técnicas de gravimetria e análise química da solução após o ensaio. A permanência de partículas magnéticas na superfície do ímã magnetizado e a remoção destas pelo processo de corrosão para o meio analisado, foi a responsável por estes resultados. A análise química da solução como método de avaliar a resistência à corrosão de ímãs de Nd-Fe-B no estado magnetizado, portanto, deve ser considerada com cuidado para não levar a conclusões equivocadas. Isso ocorre porque partículas da fase magnética ficam aderidas à superfície do ímã magnetizado após a fase mais ativa ser dissolvida preferencialmente e, portanto, não são consideradas nos resultados da análise dos produtos de corrosão.

6. As curvas de desmagnetização mostraram variações que poderiam estar relacionadas com a perda de área de contato entre amostra e o polo magnético do permeâmetro com o tempo de imersão, em consequência do ataque corrosivo, ou seja, uma característica física, ou mesmo das propriedades magnéticas remanência, coercividade e produto de energia máximo, ou seja, propriedades intrínsecas. Não foi objetivo deste trabalho avaliar as contribuições relativas de cada uma delas.

7. Os ensaios de citotoxicidade realizados em meio de cultura (MEM) e em solução de Hank, não indicaram efeito citotóxico do ímã de Nd-Fe-B estudado para o tempo de imersão nas soluções (10 dias).

Sugestões para trabalhos futuros

1. Investigar o efeito de inibidores de corrosão e de tratamentos superficiais na resistência à corrosão de ímãs de Nd-Fe-B.
2. Estudar a influência do transporte de massa no comportamento eletroquímico do ímã de Nd-Fe-B nos estados magnetizado e não magnetizado, utilizando eletrodo de disco rotativo.
3. Analisar os produtos de corrosão obtidos em diversos meios de ensaio por espectroscopia Mössbauer.

Referências Bibliográficas

ALEXANDRU, ST., TAMASAN. C., STANCU. N., JIANU Internacional Conference on Powder Metallurgy. 4-7 July p.549-552 (1996).

ASSIS, O. B.G., MELLO, M., FERRANTE. M. Microscopy Electron Symposium X. **11** p. 38-42(1998).

ASSIS. O.B.G., SINKA. V., FERRANTE.M., OLIVEIRA. I.L.Journal of Alloys and Compounds, **218**, p. 263-266 (1995).

BALA H., PAWLOWSKA .G, SZYMURA. S, SERGEEV. V, and. RABINOVICH Y, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. **87**, p.L255-L258 (1990-A).

BALA. H, PAWLOWSKA. G, SZYMURA. S, RABINOVICH, Y.M, British Corrosion Journal, **33**, N°1, p. 37-41, (1998).

BALA. H, SZYMURA. S, Corrosion Science, **32**, p. 953-963, (1991).

BALA. H, SZYMURA. S, PAWLOWKA. G, RABINIVICH, YU.M, Archiwum nauki o materialach **17** n°3 p.225-235. (1996).

BALA. H, SZYMURA. S, WYSLOCKI, J. J, Journal of Materials Science, **25**, p. 571-574, (1990-B).

BELLINGHAM. J. G.; MACVICAR. M.L.A.; NISENOFF. M.; SEARSON.P.C.; Journal Electrochemical Society. p 1753-1754 (1986).

BERNHARD. R., RESNIK. A., DAVID. S., Journal of Materials Science **23** p.2133-2141 (1988).

BIOCHEMICAL AND REAGENTS FOR LIFE Science Research (Catálogo Sigma) p.527 (2001).

BLECHMAN, A.M. American Journal Orthodonts. **87** p.201-210 (1985).

BUSCHOW. K.H.J.; DE MOOIJ. D.B.; DAAMS. J.L.C.; AND VAN NOORT. H. M., Journal of Less Common Metals. **115** p. 357-366. (1986).

CELL CULTURE TEST METHODS. ASTM-STP 810 S.A. Brown American Society for Testing and Materials, (1983).

CERNY, R. Journal Orthodonts. **6** 114-117; (1980).

CHABAN. N.F.; KUZ'MA. JU. B.; BILONIZHKO. O.; KACHMAR AND PETRIV.N.V., Arehiwum nauki o materialach. Ser p. 875-877 (1980).

CHEN. Z.; XIE. F., SHI. L. WANG AND FU.H., Journal of Applied Physics **70 (5)** p. 2868-2870. (1991).

CHEN. Z.; XIE. F.; SHI. L. WANG AND FU.H., Journal of Applied Physics **71(6)** p. 2799-2784 (1992).

CHIBA A, TANAKA. N., UENO. S., OGAWA. T., Corrosion Engineering. **41** p.333-336 (1992).

CHIBA A., K. KAWAZU, O. NAKANO, T. TAMURA, S. YOSHIHARA, E. SATO, Corrosion Science. **36** p.539-543 (1994).

CHIBA A., T. OGAWA, Corrosion Engineering. **38** p.557-559 (1989).

CHIN.T.S.; CHANG. R.T.; TSAI. W.T. AND HUNG. M.P IEEE Transactions on Magnetics. **24** n^o 2 p. 56-58 (1988).

CHOPARJ. T, DOUGLADE J., FRICOTEAUX. P., OLIVIER .A., Electrochimica Acta **36** p.459-463 (1991).

CHRISTODOULOU AND SCHLUP. Journal of Applied Physics **61** (8), p.3760-3762, (1987).

CIAPETTI, G., GRANCHI, D., VERRI, E., SAVARINO, L., CAVEDAGNA, D., PIZZOFERRATO, Journal of Applied Biomaterials, 17 p.1259-1261, (1996)

CLARK, A E.; TOMAGAWA, N Journal of Applied Physics, **42** n^o 2, p.160-162 (1972).

COSTA I., OLIVEIRA. M.C.L., TAKIISHI. H., SAIKI. M., FARIA.R.N. Key Engineering Materials, **340** p.189-191 (2001).

COSTA, I. SAYEG, I.J. FARIA. R.N. IEEE Transactions on Magnetics, **33** n^o 5 p. 3907-3909 (1997).

COSTA, I. SAYEG, I.J. FARIA. R.N. Proceedings of the 14th International Workshop Rare-Earth Magnets and Their Applications. p 264-269. **1** 1-4 September (1996).

CROAT J.J., HERBST, R.W. LEE, PINKERTON, E.F.,) Journal of Applied Physics. **55** n°6 p. 2078-2082 (1984).

CULLITY, B. D. Indiana, USA. Addison-Wesley, **972**, p.655-659. (1972).

DONOHUE.V.E, MCDONALD.F., AND. EVANS.,R., Journal of Applied Biomaterials. **6** p. 69-74 (1995).

EDGLEY. D.S.; LE BRETON. J.M.; LEMARCHAND. D.; HARRIS. I.R.; J.TEILLET.; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **128**, p.L1-L7 (1993).

EDGLEY. D.S.; LE BRETON. J.M.; STEYAERT. S.; AHMED. F.M.; HARRIS. I.R.; J.TEILLET.; Journal of Magnetism and Magnetic Materials **173**, p.29-47 (1997).

FARIA. R. N.; ABELL. J. S.; AND HARRIS. I.R.; Journal of Applied Physics **70 (10)** p. 6104-6106 (1991).

FARIA. R. N.; ABELL. J. S.; AND HARRIS. I.R.; Journal Alloys and Compounds. **177**, p. 311-320 (1991).

FERNENGEL, W. RODERWALD, R. BLANK., SCHREY. P., KATTER M., WALL.B, Journal Magnetism and Magnetic Materials **196**, p. 288-290. (1999).

GURRAPA, I., Materials Characterization **48** p. 63-70 (2002).

HODGSON, S.N.B., HOGGARTH, C.G., DAVIES, H.A., BUCKLEY, R.A. Journal Materials Processing Technology. **92** n°93 p. 518-524, (1999).

HRIVNAKOVA.D, HRNCIAR.V, CAPLOVIC. L, Metallic Materials **38**, n° 3 p. 129-135, (2000).

I. COSTA, M.C.L. OLIVEIRA, H.G. MELO, R.N. FARIA, submitted to Journal of Magnetism and Magnetic Materials.

ISO DOCUMENTE 10993-5,1992, *Part 5*, Tests cytotoxicity: in vitro methods, p. 37(1992).

KASZUWARA. W, LEONOWICZ. M, Materials Letters **40** p. 18-22, (1999).

KELLY E.J., J. Electrochemical Society. **124** p.987-989 (1977).

KIM,A.S., **(A)** Journal of Applied Physics. **64**, n^o10 p. 5571-5573, (1988).

KIM,A.S., **(B)**. Journal of Applied Physics. **63**, n^o 8, p. 3519-3521, (1988).

KOON. N.C.; DAS. B.N., Journal of Applied Physics **55** n^o6 p.2063-2066 (1984).

KUDREVATYKH N. V., OSTROUSHKO, A.A., TARASOV, N.E., ZAIKOV.,K.N. Russian Electrical Engineering **70** n^o 10, p. 23-25 (1999).

KUJI., T., FUJITA M. The Minerals, Metals & Materials Society. **95** p. 95-101. (1998).

KWON. W. H.; BOWEN. P.; AND HARRIS. I.R.; Journal of Applied Physics **70(10)** p.6357-6359. (1991).

Le BRETON J. M., TEILLET .J., IEEE Transactions on Magnetics. **26** (5) p.2652-2658 (1990).

Le BRETON J. M., TEILLET, J. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. **101** 347-352 (1991).

LE BRETON. J.M.; STEYAERT. S., Journal Physics Condens. Materials **11** p. 4941-4958 (1999).

LEE C.-C., CHOU T.-C., Electrochimical Acta **40** p.965-968 (1995).

LEMARCHAND D.; VIAL. F.; HAUET. A.; LABULLR B.; AND PIERE VIGIER. IEEE Transactions on Magnetics. **26** n^o 1. p.253-255 (1990).

LIU, W., ZHANG, Z.D., LIU.X.K. ZHAO., X.G., Journal of Magnetism and Magnetic Materials **221**, p. 278-284, (2000).

MATSUURA. Y., HIROSAWA. S., YAMAMOTO., FUJIMURA. M., SAGAWA and OSAMUKA. K. Japanese Journal of Applied Physics part 2-letters, **24** p.L635, (1985).

MYCOCK. G.J.; FARIA. R.N.J.; AND HARRIS. I.R.; Journal of Alloys and Compounds. **201** p.23-28 (1993).

NOZIÉRES J. P., TAYLOR, D. W., BALA, H., MALIK, M., SZYMURA, S. and STOKLOSA, H., Journal of Alloys and Compounds, **186**, p. 201-208, (1992).

OLIVEIRA, M.C.L.; R.N FARIA.; H.G.MELO.; I.COSTA, XXII Conbrascorr. Salvador, Bahia, 2002.

R. de LEVIE, Adv. Eletrochemica Engineering. **6** (1967) 329.

R. de LEVIE, Adv. Eletrochemica. Engineering. **6** (1967) p.329-331.

R. de LEVIE, Electrochimica Acta **9** p.1231-1245 (1967).

R. de LEVIE, Electrochimica Acta **9** p.1231-1245 (1967).

ROGERO S.O., M.C.L. OLIVEIRA, M. SAIKI AND I. COSTA, Acta Microscópica, XVIII Congress of the Brazilian Society for Microscopy and Microanalysis. p.47 - 48 (2001).

ROGERO. S.O. LUGÃO.A.B. IKEDA.T. I. CRUZ.A. S. Materials Research **6** p.1-4, (2003).

RUCINSKIENE A., BICULSIUS. G., GUDAVICIUT. L. JUZELIUNAS. E., Electrochemical Commun. **4** p.86-91 (2002).

SAGAWA M., Transactions Japan Inst. Met. **23** p.38 (1982).

SAGAWA, M. FUJIMURA. S.; TOGAWA, N.; YAMAMOTO, H. and MATSUURA, Y. Journal of Applied Physics, **55** n^o6, p.2083-2087, (1984-A).

SAGAWA, M. FUJIMURA. S.; TOGAWA, N.; YAMAMOTO, H. and MATSUURA, Y.; HIRAGA, K. IEEE Transactions on Magnetism **20**, n^o5. p.1584-1589, (1984-B).

SALIBA, M.A., BACKER, A.M., MELO, H.G., COSTA, I. Key Engineering Materials, **189** n^o1 p. 363-368, (2001).

SALIBA-SILVA, A.M., Tese de Doutorado, IPEN- Universidade de São Paulo, p.139 (2001).

SHIMODA.T.; AKIOKA. K.; KOBAYASHI.O.; AND YAMAGAMI. T, Journal of Applied Physics **64** (10) p. 5290-5292 (1988).

SHINOHARA. K., AOGAKI. R. I, Electrochemistry **67** p.1261-1263(1999).

SONG. H.K.; JUNG Y.H.; LEE.K.H.; DAO. L.H, Electrochimica Acta **44** (1999)
3513-3519.

SONG. H.K.; JUNG Y.H.; LEE.K.H.; DAO. L.H Electrochimica Acta **45** p.2241-2257
(2000).

STADELMAIER. H.H., MASRY. EL. N.A ., LIU. N.C., AND CHEND S.F. Materials Letters. **2** p.441-444 (1984).

STEYAERT. S., LE BRETON. J-M, TEILLET J. Journal of Applied Physics **31**
p. 1534-1547. (1998).

STEYAERT. S.; LE BRETON AND J.TEILLET., Journal Physics Condens. Matter
8 p. 1072-1073 (1996).

STEYAERT. S.; LE BRETON,; HARRIS, I.R., Journal of Magnetism and Magnetic Materials **176** p.297-306 (1997).

SZYMURA. S, WYSLOCKI, J.J., BALA, H, RABINOVICH, YU. M, Materials Chemistry and Physics **52** pp.147-151, (1998).

SZYMURA. S., RABINOVICH, Y.M., BALA, H., SERGEYEVA, T. K., LUKIN, A. A.,
Available From British Library Document VR. Trans-10267 p. 1-6 (2001).

TOKUHARA K.; HIROSAWA S.; Journal of Applied Physics. **69** (8) p.5521-5523.
(1991).

TSUTSUI, H., KINOUCI, Y.; SASAKI, H.; Shiota, M.; Ushita, T. Journal Dental Res. **58** p. 1597-1606; (1979).

TUREK, K., LISZKOWSKI, P., FIGIEL, H. IEEE Transactions on Magnetics. **29** n^o 6.
p.32-38 (1993).

VORKOPIC L.Z., D. DRAZIC M., Corrosion Science. **19** p.643 (1979).

WILLMAN C. J. and NARASIMHAN **61** (8) p. 3766-3768 (1987).

YAN, G., WILLIAMS, A.J., FARR, J.P.G., HARRIS, I.R., Journal Alloys Compounds
292. p. 266-274 (1999).

10
11
12