

SALIBA SILVA, A.M.;CORREA, O.V.;DURAZZO, M.;COSTA, I.

Pesquisa de uma solucao inibidora fosfatante para protecao de imã permanente do tipo NdFeB

20°CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSAO, 20.; 2°SEMINARIO DE
DEGRADACAO DE MATERIAIS

12-15 set. 2000

Fortaleza, CE

PESQUISA DE UMA SOLUÇÃO INIBIDORA FOSFATANTE PARA PROTEÇÃO DE IMÃ PERMANENTE DO TIPO NdFeB

A.M. Saliba-Silva(), O. V. Correa, M. Durazzo, I. Costa*

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

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

(* e-mail: adonis@net.ipen.br

Resumo

Os ímãs permanentes à base de NdFeB, produzidos por metalurgia do pó, são susceptíveis à corrosão em meios agressivos de trabalho. A pesquisa de uma proteção inibidora primária, conhecida como "primer", é vantajosa no sentido de se dar uma proteção complementar à camada de epóxi normalmente colocada comercialmente. Os métodos de fosfatação baseiam-se em soluções fosfatantes com diversos reagentes, com uma grande variabilidade operacional das quantidades adicionadas. A otimização de uma solução como esta, é complexa, optou-se assim pela aplicação de um projeto fatorial no presente trabalho, empregando-se o método estatístico de projeto fatorial de Plackett-Burman para 7 fatores em dois níveis, as variáveis dependentes para composição da solução foram: NaH_2PO_4 [15-25g/l]; $(\text{NaCOO})_2$ [0-2g/l]; NaNO_3 [0-10g/l]; NaNO_2 [0-1g/l]; ZnSO_4 [0-10g/l]; com os seguintes condicionantes operacionais: temperatura da solução variando de 25 a 50°C e lavagem em ácido crômico [0,01N] de 30 a 60s. Os resultados, com base em curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica, revelaram um método de fosfatação mais eficaz para a proteção primária dos ímãs de NdFeB.

Palavras Chaves: Ímãs permanentes NdFeB, fosfatação, inibição, projeto de experimentos.

Abstract

The permanent magnets based on NdFeB, produced by powder metallurgy, are susceptible to corrosion in aggressive working media. The research of an inhibitor layer as a primer is advantageous since it gives further protection to the epoxy-layer, which is normally applied to this magnet. The phosphating methods are based on phosphating solutions using several reactants with a great operational variability of added quantities. The optimization of a solution is complex, for this it was a factorial project of experiments in the present work, based on the statistical method of factorial project of Plackett-Burman using 7 factors in two levels, taking as dependent variables the following solution products: NaH_2PO_4 [15-25g/l]; $(\text{NaCOO})_2$ [0-2g/l]; NaNO_3 [0-10g/l]; NaNO_2 [0-1g/l]; ZnSO_4 [0-10g/l]; and the following operational conditions: solution temperature varying from 25 to 50°C and after-washing with chromic acid [solution of 0.01N] in 30 to 60s. The results, based on polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy revealed the indication of a phosphating method more efficient to obtain a primer protection of NdFeB magnets.

Key-words: Permanent Magnets NdFeB, phosphating, corrosion, experiment project.

10372

1. INTRODUÇÃO

Os ímãs permanentes NdFeB atingiram um estágio significativo de desenvolvimento tecnológico e comercial, desde quando foram descobertos em 1983. Inicialmente desenvolviam uma energia máxima de 30 MGOe, mas a partir de 1993, níveis de energia da ordem de 54 MGOe foram conseguidos[1]. Em termos de resistência à corrosão, no entanto, esses ímãs são comprovadamente pouco resistentes à oxidação e a meios corrosivos aquosos[2].

Estas ligas são preparadas, normalmente, por solidificação rápida. O produto final é produzido por metalurgia do pó. É um material de baixa porosidade composto basicamente de duas fases fundamentais: a fase ϕ e a fase intergranular rica em Nd. A fase ϕ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) apresenta-se em maior proporção e é a fase magnética mais importante. Nos contornos de grão dessa fase é que se localiza a fase rica em Nd. Esta fase é mais ativa eletroquimicamente[3], pois o Nd é um elemento muito ativo e sua dissolução anódica pode ocorrer em potenciais muito mais negativos do que a fase ϕ , promovendo assim a desagregação da estrutura cristalina do ímã.

Com o objetivo de melhorar a resistência a corrosão aquosa desses tipos de ímã, este trabalho propõe investigar a obtenção de uma melhor proteção do ímã de forma a se obter um *primer* que servirá de base para revestimentos orgânicos como camadas de epóxi e que resultem em maior resistência à corrosão. Desta forma, eventuais rupturas das camadas protetoras externas poderiam assegurar uma dupla proteção pela presença do *primer* sobre o substrato.

A fosfatação [4, 5, 6] é um dos métodos visados para este tipo de proteção primária, por ser um método relativamente rápido e de baixo custo operacional. A literatura fornece uma série de subsídios para a fosfatação de materiais ferrosos. São citados elementos básicos de fosfatação[4]: agentes fosfatante, aceleradores, bloqueadores de porosidades. No entanto, não se cita, em detalhes, qual o melhor banho e condições para este processo. No presente trabalho, propõe-se uma otimização de um banho de fosfatação desses ímãs com base em um projeto de experimentos do tipo projeto fatorial de Plackett-Burman para 7 fatores em dois níveis. Os parâmetros de resposta foram obtidos com base em curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A tabela I mostra os parâmetros (fatores) de fosfatação e suas funções dentro do processo, bem como, estabelece os níveis de variação destes fatores que foram testados dentro do projeto experimental. O projeto fatorial do tipo Plackett-Burman (1946)(7) é um método saturado que obedece a ortogonalidade, onde se considera que o nível de interação entre os efeitos principais é desprezível (nível de resolução III). O projeto do presente trabalho é apresentado na tabela II. As amostras (12,5mm x 6mm) utilizadas nos experimentos foram todas provenientes de um mesmo lote experimental que tem a análise química de acordo, com os seguintes dados: Fe=60,59%, Nd=28,31%, B=1,00%, Dy=2,09%, Al=3,73%,Co=1,28%, Si=1,39%.

Tabela I - Descrição das variáveis de fosfatação (fatores) [4]

| Variável | Nível de Variação | Descrição |
|--------------------------------------|-------------------|---|
| NaH ₂ PO ₄ | 15-25g/l | Fosfato de sódio - elemento fornecedor de ânion PO ₄ ⁻² fosfatante superficial da superfície do imã. |
| (NaCOO) ₂ | 0-2 g/l | Oxalato de sódio - o íon oxalato auxilia no fechamento da camada fosfatada diminuindo os poros. |
| NaNO ₃ | 0-10 g/l | Nitrato de Sódio - elemento oxidante e acelerador da camada fosfatada. |
| NaNO ₂ | 0-1 g/l | Nitrito de Sódio - elemento oxidante e acelerador da camada fosfatada. |
| ZnSO ₄ | 0-10g/l | Sulfato de Zinco - elemento supridor do cátion Zn que participa ativamente na formação da camada fosfatada. |
| Temperatura da solução | 20-50° C | Temperaturas mais elevadas aumentam a rapidez do processo de fosfatação. |
| Lavagem em sol. de HCrO ₂ | 0-30 seg | O tempo de lavagem, após inibição, em solução diluída em 0,01M de ácido crômico tem a finalidade de substituir o íons de Fe por Cr de forma a passivar a superfície |

As amostras foram montadas em resina e devidamente soldadas com fio de cobre para contato elétrico ao se usar a célula eletroquímica. Foram lixadas em papel de carbetto de silício desde a malha #180 até #600 e imersas em soluções conforme apresentado na tabela II, em uma seqüência aleatória, durante um período constante de 2000s. A temperatura do banho foi mantida constante, no nível mostrado na tabela II. Os banhos tiveram agitação constante e não turbulenta e houve uma pós-lavagem em ácido crômico em tempos também estipulados nos diversos experimentos. Os ensaios de controle foram feitos 48 horas após a inibição. As amostras foram conservadas secas e em ambiente de laboratório. A solução química aproximadamente neutra utilizada nos ensaios de impedância e polarização após tratamento de fosfatação foi de 0,1N Na₂SO₄ com pH=6,2 em temperatura ambiente. Os ensaios de impedância eletroquímica foram feitos em um analisador de respostas de freqüência Solartron

1255, com perturbação de voltagem senoidal de +/-10V, com frequência variando de 100 kHz a 10 mHz. A cada ensaio inicial de impedância eletroquímica seguiu-se imediatamente um ensaio de polarização, em um potenciostato EG&G 273A, em uma faixa de varredura de -1000mV a 1200mV com uma velocidade de -5mV/s.

Tabela II - Planejamento de Plackett-Burman

Plackett-Burman para seleção de variáveis

Número de fatores: 7

Número de experimentos: 14 + replica do ponto central

| Ensaio | NaH ₂ PO ₄ | (NaCOO) ₂ | NaNO ₃ | NaNO ₂ | ZnSO ₄ | TEMP_SOL | LAV_ACR |
|--------|----------------------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------|---------|
| | g/l | g/l | g/l | g/l | g/l | °C | seg |
| 1 | 15 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20 | 0 |
| 2 | 15 | 0 | 0 | 1 | 10 | 50 | 0 |
| 3 | 15 | 0 | 10 | 1 | 10 | 20 | 30 |
| 4 | 15 | 2 | 0 | 0 | 0 | 50 | 30 |
| 5 | 15 | 2 | 10 | 0 | 10 | 20 | 0 |
| 6 | 15 | 2 | 10 | 1 | 0 | 50 | 30 |
| 7 | 15 | 2 | 10 | 1 | 10 | 50 | 30 |
| 8 e 15 | 20 | 1 | 5 | 0,5 | 5 | 35 | 15 |
| 9 | 25 | 0 | 0 | 0 | 10 | 50 | 30 |
| 10 | 25 | 0 | 10 | 0 | 0 | 20 | 30 |
| 11 | 25 | 0 | 10 | 1 | 0 | 50 | 0 |
| 12 | 25 | 2 | 0 | 1 | 0 | 20 | 0 |
| 13 | 25 | 2 | 0 | 1 | 10 | 20 | 30 |
| 14 | 25 | 2 | 10 | 0 | 10 | 50 | 0 |

3. RESULTADOS

A evidência do ataque intergranular do imã de NdFeB, utilizado neste trabalho, pode ser vista na figura 1, que apresenta uma microscopia de um imã corroído em uma solução de 5mM H₂SO₄ + 1% (peso) NaCl através de polarização a +800mV durante 2 min. Nota-se, nesta imagem, que a área fortemente atingida pela corrosão intergranular perde muito da fase mas clara (rica em Nd) deixando, desta forma, a fase mais escura ϕ (Nd₂Fe₁₄B) desagregada da sua interface. Nota-se com este detalhe que a fase rica em Nd é uma fase muito mais ativa eletroquimicamente causando o rápido de avanço do processo corrosivo dos imãs.

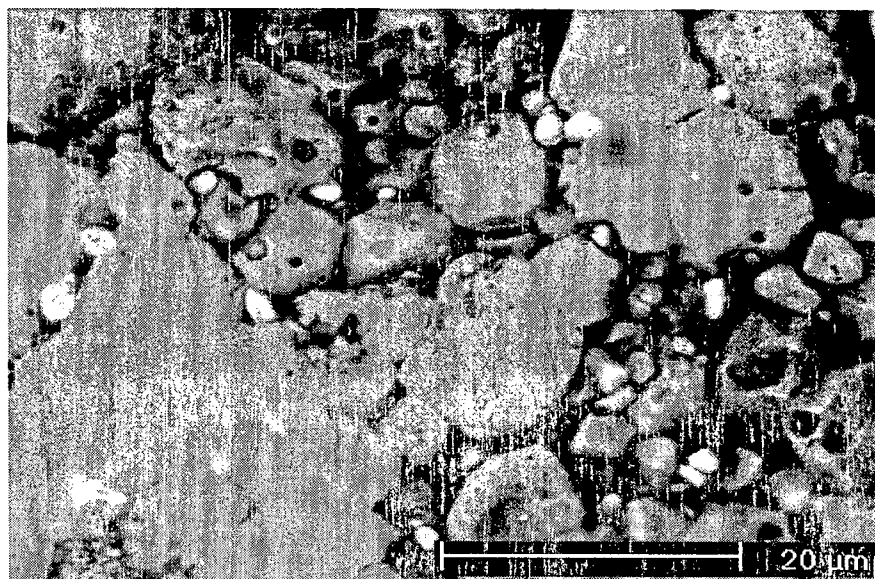


Figura 1 – Microscopia MEV (Elétrons Secundários) de um ímã NdFeB após polarização de +800mV em uma solução de 5mM H₂SO₄ + 10g/l NaCl durante 2min

Os resultados obtidos dos ensaios de polarização e impedância eletroquímica estão apresentados na tabela III. Esses dados mostram os valores de resposta, relativos a cada um dos experimentos realizados, onde as variáveis-resposta são justificadas da seguinte forma:

1. A partir da medida de potencial de circuito aberto em função do tempo (registro gráfico do potencial de circuito aberto até 2000s), monitorou-se a evolução do processo de inibição com as seguintes variáveis:

GlnPot - Variável obtida pelo cálculo da inclinação média do gráfico de evolução da potência de circuito aberto em função do logaritmo natural (ln) do tempo transcorrido durante a imersão do ímã no banho fosfatante. Este gráfico semi-ln tende aproximadamente para uma reta, uma vez que há um crescimento logarítmico do potencial livre com o tempo. Esta situação espelha uma condição de intensidade de aparecimento da camada de inibidor em relação ao tempo. Esta variável tem um erro embutido no início do processo, uma vez que depende da precisão ao se iniciar o registro dos dados no momento de imersão da amostra. Este tempo na prática varia de 5 a 20s. Para modelamento, assumiu-se no tempo zero o potencial livre de -870 mV (estimativa para o ímã imerso em água deionizada); *Esta variável representa a taxa de crescimento do potencial (deslocamento na direção de potenciais mais nobres) durante o processo de fosfatação.*

MedPPot - Esta é uma variável combinada do potencial em relação ao tempo, dada pela seguinte equação que representa uma média ponderada no tempo para os

potenciais livres (potliv_i) considerados nos tempos (t_i) 0,1, 5, 50, 100, 200, 500, 1000, 1500 e 2000 segundos:

$$MedPPot = \frac{\sum_{t=0s}^{t=2000s} potliv_i \cdot t_i}{\sum_{t=0s}^{t=2000s} t_i} \quad (\text{equação 1})$$

Este valor reflete os diferentes níveis possíveis dos potenciais em relação aos diversos banhos. Esta média privilegia os potenciais finais da medição. *Representa o nível que*

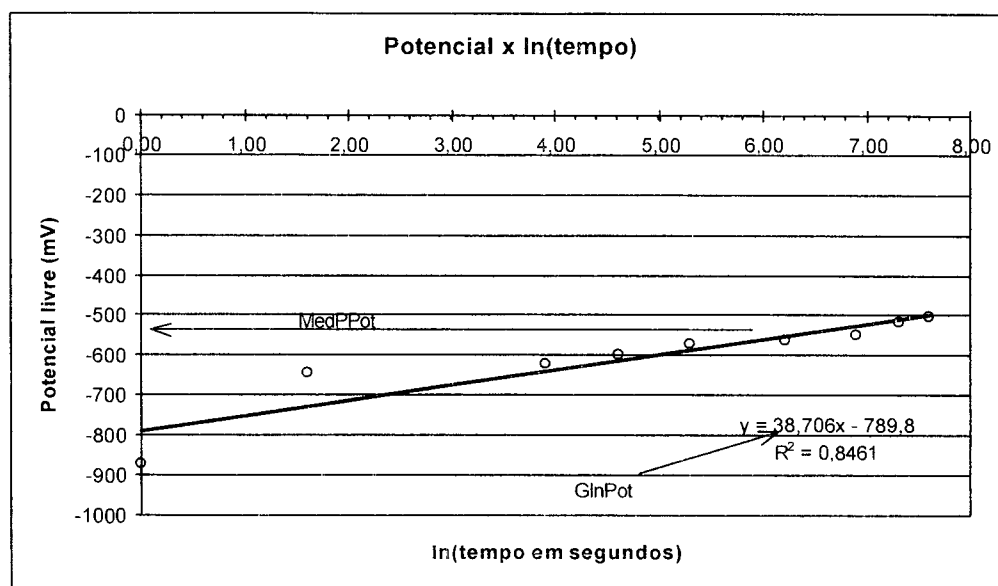


Figura 3 – Gráfico do potencial livre versus ln(tempo em segundos) do ensaio 4, exemplificando como foram obtidas as variáveis MedPPot e GlnPot.

se pode atingir os valores absolutos do enobrecimento do potencial durante a fosfatação. A figura 3 exemplifica para o ensaio 4 da tabela II do projeto de experimentos.

2. A partir do modelamento do gráfico de impedância eletroquímica (sol. 0,1N Na₂SO₄ com pH=6,2; temperatura ambiente ~20°C) obtiveram-se as variáveis calculadas a partir do modelo de circuito equivalente, que já é tradicional para modelamento de filmes inibidores, conforme mostrado na figura 4.

Rfilme - Representa a resistência do filme de fosfato sobre o substrato metálico (em Ohm);

Rpol - Resistência à polarização do substrato (em Ohm).

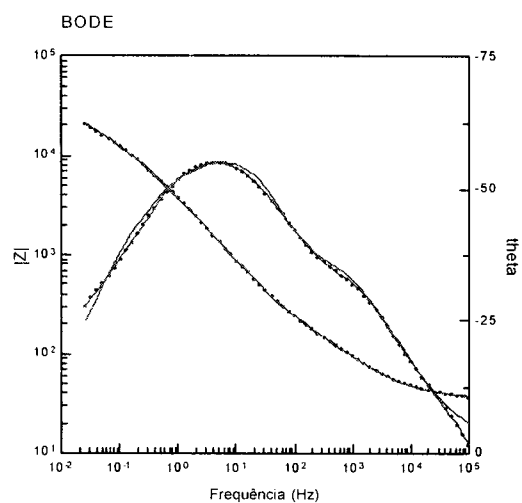
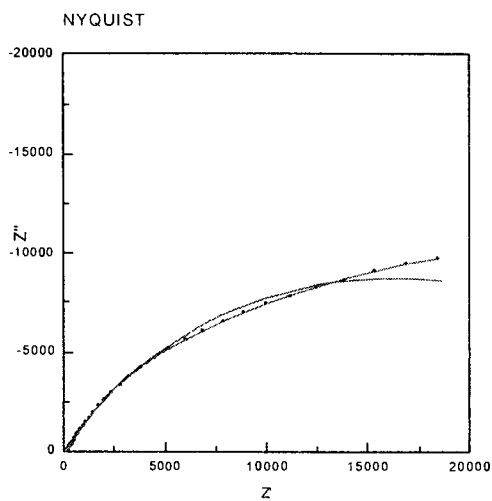
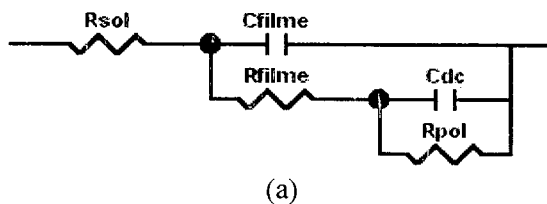


Figura 4 – Gráficos típicos de impedância eletroquímica obtidos durante o projeto de experimentos. A linha contínua não pontilhada representa o resultado do modelamento do circuito equivalente (3a) utilizado comumente na literatura para filmes de revestimento. Os gráficos se referem ao ensaio 4 da tabela III.

3. A partir do ensaio de polarização obteve-se a seguinte variável resposta:

Icor660n – Corrente de corrosão no potencial de -600mV . Esta é uma variável absoluta de cada gráfico dos ensaios. Esta variável representa o nível de perda de proteção que a camada perdeu durante a polarização para os diversos tratamentos.

4. Obteve-se por modelamento das retas de Tafel em torno do potencial de corrosão, as seguintes variáveis:

b_a - Inclinação do trecho anódico ajustado com a reta de Tafel; reflete a proteção anódica do filme fosfatado na solução;

b_c - Inclinação do trecho catódico ajustado com a reta de Tafel; reflete a proteção catódica do filme fosfatado na solução;

E_{corr} - potencial de corrosão sem polarização na solução em mV (vs SCE), calculado pelo modelamento de Tafel;

I_{corr} - corrente de corrosão no potencial sem polarização, em A/cm^2 .

Na figura 4 apresentamos o resultado de análise de otimização para adição de $ZnSO_4$ e temperatura da solução inibidora para a variável $GLnPOT$ que representa a rapidez de formação do filme. Consideram-se fixadas, neste gráfico de análise, as variáveis: NaH_2PO_4 [=20g/l]; $(NaCOO)_2$ [=1g/l]; $NaNO_3$ [=5g/l]; $NaNO_2$ [=0.5g/l]; pós-lavagem com ácido crômico em 45s

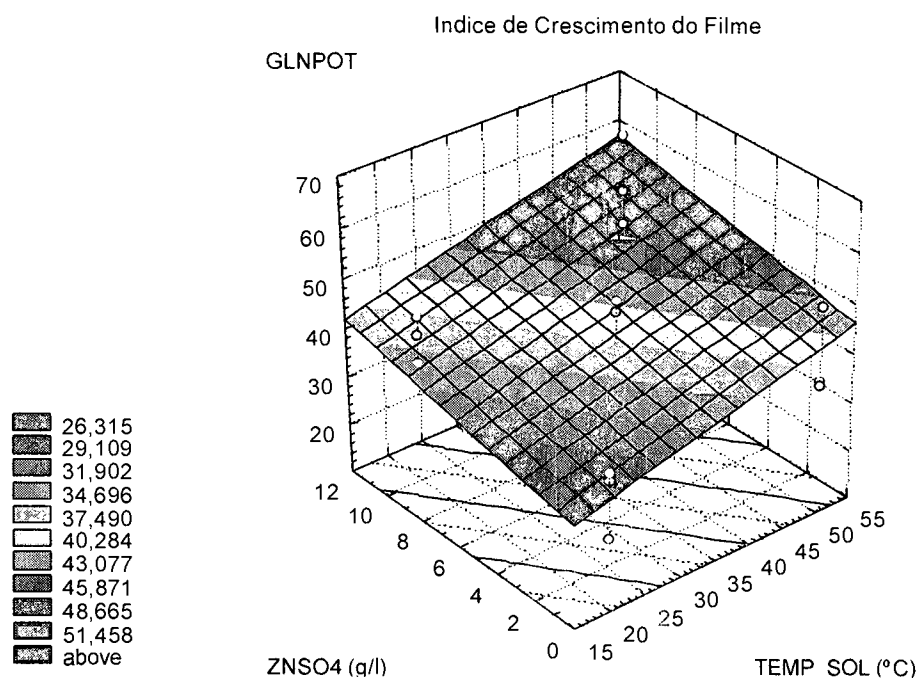


Figura 5 – Otimização dos parâmetros do banho fosfatante em termos de adição do $ZnSO_4$ (g/l) e da Temperatura de solução (°C)

4. DISCUSSÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Fez-se a análise de variância das diversas variáveis de resposta, considerando-se como nível básico de significância o valor de $p < 0,05$ para rejeição da hipótese nula e aceitação da hipótese alternativa de que há influência na variável considerada. No entanto, para averiguações futuras indicou-se que há possíveis influências ao se considerar níveis até $p < 0,15$, apesar de não

válidos, a rigor, para o presente estudo estatístico. Chegou-se, assim, à tabela III onde se resumem os efeitos de cada uma das variáveis consideradas para otimização do processo de inibição. São dignos de nota os seguintes efeitos:

1. O elemento fosfatante fundamental não obteve qualquer influência sensível no processo, isto demonstra que o composto NaH_2PO_4 foi colocado em excesso e devido a isto deverá ser feito um estudo para se otimizar a quantidade mínima;
2. O $(\text{NaOOC})_2$ mostrou ser fortemente significativo em determinar uma tendência positiva para diminuir a velocidade de corrosão a -600mV ($p < 0,02$). Este reagente contribui positivamente para direcionar mais rapidamente o nível de potencial livre para valores mais nobres. Certamente, este componente estaria contribuindo para fechar os poros da camada inibidora. Estas situações indicam que o oxalato tem um efeito interessante e que deve ser considerado para utilização em solução fosfatantes dos imãs;
3. O acelerador de fosfatação NaNO_3 não se mostrou influente estatisticamente na faixa de concentração utilizada;
4. O acelerador de fosfatação NaNO_2 desempenhou no experimento uma certa tendência de influenciar o processo de formação da camada ($p < 0,10$), mas o aumento de sua concentração apresenta-se fortemente significativo ($p < 0,03$) em aumentar a velocidade de corrosão em -600mV . Possivelmente atua acelerando o processo de formação de cristais de fosfato de zinco sobre o substrato, mas ainda com um grande volume de poros na camada formada;
5. O ZnSO_4 apresentou influência marcante na velocidade de crescimento ($p < 0,08$) e

Tabela III – Resultados das Variáveis de Resposta no Projeto de Experimentos

| Ensaio | GlnPot | MedPPot | icor600n | b_a | b_c | E_{corr} | i_{corr} | Rfilme | Rpol |
|--------|--------|---------|-----------|--------|---------|-------------------|-------------------|--------|---------|
| 1 | 43,75 | -450,70 | 1,021E-04 | 0,1187 | -0,0636 | -0,8625 | 3,595E-07 | 116,6 | 8670,0 |
| 2 | 29,89 | -557,66 | 1,280E-04 | 0,0945 | -0,1070 | -0,8346 | 7,674E-07 | 1199,0 | 6386,0 |
| 3 | 31,91 | -555,49 | 8,400E-05 | 0,0963 | -0,0640 | -0,8651 | 3,828E-07 | 216,7 | 10736,0 |
| 4 | 38,71 | -525,04 | 4,600E-05 | 0,3884 | -0,0806 | -0,8882 | 1,354E-06 | 546,6 | 32702,0 |
| 5 | 48,58 | -390,15 | 1,400E-04 | 0,1059 | -0,0813 | -0,8454 | 8,655E-07 | 590,9 | 9261,0 |
| 6 | 27,88 | -500,41 | 3,180E-04 | 0,1077 | -0,1615 | -0,8344 | 5,015E-06 | 27,2 | 1922,0 |
| 7 | 40,73 | -495,70 | 7,740E-05 | 0,1798 | -1,1686 | -0,7879 | 8,540E-06 | 826,2 | 4632,0 |
| 8 | 30,95 | -644,31 | 1,000E-04 | 0,0906 | -0,0909 | -0,8337 | 6,449E-07 | 11,8 | 7762,0 |
| 9 | 34,35 | -475,27 | 3,470E-04 | 0,1045 | -0,1491 | -0,8488 | 4,455E-06 | 100,2 | 1200,0 |
| 10 | 48,98 | -327,79 | 1,727E-04 | 0,1782 | -1,1062 | -0,7964 | 1,752E-05 | 1062,0 | 1552,0 |
| 11 | 49,06 | -434,26 | 2,280E-04 | 0,1233 | -0,3319 | -0,8004 | 6,366E-06 | 168,1 | 3673,0 |
| 12 | 29,82 | -627,55 | 5,100E-05 | 0,1075 | -0,1120 | -0,8180 | 6,803E-07 | 225,9 | 13746,0 |
| 13 | 15,93 | -612,53 | 1,590E-04 | 0,0808 | -0,1459 | -0,7815 | 1,450E-06 | 0,0 | 9679,0 |
| 14 | 46,44 | -424,13 | 2,230E-04 | 0,0875 | -0,1189 | -0,8232 | 1,187E-06 | 117,5 | 4679,0 |
| 15 | 62,41 | -314,89 | 1,730E-04 | 0,0820 | -0,1127 | -0,8062 | 9,300E-07 | 129,6 | 8303,0 |

espessamento da camada ($p < 0,02$), bem como, na corrente de corrosão ($p < 0,02$). É

uma variável que mostrou ser extremamente sensível e deve ser mais avaliada em processos futuros. Menores concentrações parecem proporcionar melhores resultados de corrente de corrosão ($p < 0,03$) e resistência de polarização (0,05), talvez por promover um crescimento da camada de fosfato de zinco de uma forma mais lenta e compactamente.

6. A temperatura da solução parece acelerar o processo de formação do filme. Quanto maior a temperatura, mais rápida a formação do filme ($p < 0,04$);
7. O tempo de lavagem com ácido crômico influencia muito no aumento da corrente de corrosão. Na faixa considerada neste trabalho, o aumento do tempo de lavagem influenciou negativamente. Aparentemente, o efeito esperado de oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} auxiliando na formação de um fosfato menos solúvel, não foi eficaz na faixa de tempo de lavagem até 1 minuto, após o processo de inibição.
8. O modelamento da resistência do filme (variável Rfilme) não se mostrou coerentemente influenciada pelas variáveis neste projeto de experimento, talvez o seja em maiores tempos e temperaturas de fosfatação e que será novamente experimentado em projetos futuros.
9. O gráfico de otimização da figura 5 aponta para valores mais altos de $ZnSO_4$ e temperaturas de solução. Tais indicações são coerentes com os dados de fosfatação da literatura.

Tabela IV – Tabelas para o “valor-p” dos resultados de ANOVA mais significativos para o projeto de experimento para determinação do banho fosfatante otimizado.

| | GlnPot | MedPPot | icor600n | ba | bc | ecorr | icorr | Rpol |
|--------------------------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| NaH_2PO_4 | | | | | | | | |
| $(NaOOC)_2$ | | (-) 0,1184 | (-)0,0264 | | | | | (+) 0,0585 |
| $NaNO_3$ | | | | | | | | |
| $NaNO_2$ | | (+)0,1030 | (+)0,0381 | | | | | (-) 0,0833 |
| $ZnSO_4$ | (+)0,0833 | (+)0,0211 | (+)0,0246 | (+)0,0707 | (-)0,0839 | | (+)0,0253 | (-) 0,0541 |
| Temperatura Solução | (+)0,0381 | | (-)0,1183 | | (-)0,1118 | (+) 0,1139 | | |
| Lavagem $HCrO_3$ (0,01M) | | | (+)0,0323 | (-)0,0663 | (+)0,1294 | | | |

Obs:

Quanto menor o “valor-p”, tanto mais significativa é a variável do banho nas variáveis de avaliação da camada, pois aceita-se a hipótese alternativa que confirma a influência da variável. Comumente, utiliza-se $p < 0,05$ como valores significativos. O sinal indica a tendência de influência da variável no resultado.

5. CONCLUSÃO

O projeto experimental permitiu que se chegasse aos indicativos dos fatores que afetam a uma camada de inibidor tipo fosfato sobre um substrato de imãs à base de NdFeB. Mostrou-se que

a concentração de $ZnSO_4$ foi o fator mais expressivo e significativo. Os resultados indicaram que se deve manter o teor abaixo de 10 g/l para melhores resultados. O $(NaCOO)_2$, como bloqueador de poros, e o acelerador de fosfatação $NaNO_2$ confirmaram que o processo de aceleração, mas com baixa qualidade da camada formada. A temperatura da solução realmente é uma variável aceleradora da camada inibidora formada..

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] KIM, A.S and CAMP, F.E. High Performance NdFeB Magnets (invited) – J.Appl.Phys. 79(8), 1996, pp.5035-5039
- [2] DOUGLAS DICKENS, E. and MAZANY, A.M. The Corrosion and Oxidation of Nd-Fe-B Magnets, J.Appl.Phys, 67(9), 1990, pp.4613-4615
- [3] ATTANASIO, S.A. and LATANISION, R.M. Corrosion of rapidly solidified neodymium-iron-boron permanent magnets and protection via sacrificial zinc coatings, Materials Science and Engineering A198 (1995) pp 25-34
- [4] LORIN, G., Phosphating of Metals-Constitution, physical chemistry and technical application of phosphating solutions, 1974, Finishing Publications Ltd., Middlesex, England
- [5] SALIBA-SILVA, A.M. AND COSTA, I. Corrosion Protection of a Commercial NdFeB Magnet by Phosphating, Aceito para publicação no Journal Key Engeneering Material.
- [6] BIESTEK, T. AND WEBER, J., Electrolytic and Chemical Conversion Coatings, Portcullis Press Ltd. RedHill, Surrey, England, 1976
- [7] BOX, G.E.P., HUNTER, W.G., HUNTER, J.S. Statistics for Experimenters, An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building, 1978, John Wiley & Sons, New York

-
- ¹ KIM, A.S and CAMP, F.E. High Performance NdFeB Magnets (invited) – J.Appl.Phys. 79(8), 1996, pp.5035-5039
- ² DOUGLAS DICKENS, E. and MAZANY, A.M. The Corrosion and Oxidation of Nd-Fe-B Magnets, J.Appl.Phys. 67(9), 1990, pp.4613-4615
- ³ ATTANASIO, S.A. and LATANISION, R.M. Corrosion of rapidly solidified neodymium-iron-boron permanent magnets and protection via sacrificial zinc coatings, Materials Science and Engineering A198 (1995) pp 25-34
- ⁴ G. LORIN, Phosphating of Metals - Constitution, physical chemistry and technical application of phosphating solutions, 1974. Finishing Publications Ltd., Middlesex, England
- ⁵ SALIBA-SILVA, A.M. AND COSTA, I. Corrosion Protection of a Commercial NdFeB Magnet by Phosphating, Aceito para publicação no Journal Key Engeneering Material.
- ⁶ BIESTEK, T. AND WEBER, J., Electrolytic and Chemical Conversion Coatings. Portcullis Press Ltd. RedHill, Surrey, England, 1976
- ⁷ BOX, G.E.P., HUNTER, W.G., HUNTER, J.S. Statistics for Experimenters, An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building, 1978, John Wiley & Sons, New York