

Corrosão e proteção de ímãs de terras raras: revisão de patentes

Corrosion and protection of rare earth magnets: patent review

Célia Aparecida Lino dos Santos^a, Yuri Basile Tukoff Guimarães^b e Zehbour Panossian^c

a Laboratório de Corrosão e Proteção, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

b Coordenadoria de Planejamento e Negócios, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

c Diretoria Executiva, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

*E-mail: clsantos@ipt.br

Palavras-chave:

ímã permanente; corrosão; proteção contra corrosão.

Keywords:

environmental compensation; environmental assessment; environmental recovery project; selection of area; environmental zoning.

Resumo

Os ímãs permanentes à base de terras raras tornaram-se muito importantes por serem empregados em produtos com alto valor agregado como os motores de veículos elétricos ou híbridos e em geradores eólicos. Este artigo tem como objetivo apresentar uma revisão bibliográfica sobre as patentes relacionadas à corrosão e proteção contra a corrosão das ligas de (Nd-Pr)-Fe-B. A China e o Japão lideram os registros de patentes relacionadas à corrosão de ímãs de terras raras e aos revestimentos desses ímãs. O revestimento protetivo à base de resina epóxi apresenta o maior número de patentes. As patentes foram depositadas, principalmente, por empresas fabricantes ou grandes consumidoras dos ímãs permanentes enquanto que as instituições de pesquisa e as universidades ficam em segundo plano. Durante a década de 1990, os revestimentos metálicos de Ni, Zn (Zn e suas ligas) e Cr, aplicados por eletrodeposição, e o Ni, aplicado também por deposição química, passaram a ser utilizados como revestimentos protetores de ímãs permanentes. Revestimentos à base de resina epóxi precedidos de fosfatização e selagem também foram empregados. Na década de 2000, passou-se a utilizar a técnica de deposição em fase vapor para aplicar camadas protetivas metálicas e orgânicas. As patentes mais recentes estão voltadas para desenvolver uma liga magnética com adição de elementos como Ga, Al, Dy, Ho, Ni e Co com o objetivo de obter uma liga com maior resistência à corrosão.

Abstract

Permanent magnets based on rare earths have become very important because they are used in products with high added value such as electric or hybrid motor vehicles and wind generators. This article aims at presenting a bibliographical review on patents related to corrosion and corrosion protection of (Nd, Pr)-Fe-B alloys. China

and Japan are leading the patent records related to corrosion of rare-earth magnets and coatings of these magnets. The epoxy-resin-based protective coating presents the largest number of patents. The patents were deposited mainly by manufacturers or by large permanent-magnet consumers while research institutions and universities are in the background. During the 1990's, metallic finishes of Ni, Zn (Zn and its alloys) and Cr, applied by electrodeposition, have been used as protective coating of permanent magnets. Epoxy resin based-coatings preceded with phosphating and sealing processes have also been employed. In early 2000, a vapor deposition technique was used to apply on protective metal and organic layers. The most recent patents are directed to develop a magnetic alloy with an addition of elements such as Ga, Al, Dy, Ho, Ni and Co for an alloy with greater resistance to corrosion.

1 Introdução

Os ímãs à base de terras raras (TR) são amplamente empregados em produtos de alto valor agregado como os veículos híbridos, os veículos elétricos e geradores eólicos de energia elétrica. As principais ligas magnéticas à base de elementos de terras raras são Sm-Co e (Nd-Pr)-Fe-B, sendo que a liga (Nd-Pr)-Fe-B, em especial, é susceptível à corrosão (LUCAS et al., 2015).

A fabricação dos ímãs de TR é um processo complexo que envolve várias etapas. De um modo geral, a produção começa pelo estabelecimento da composição química da liga, seguida da sua fusão. Na sequência, há uma etapa de moagem e consolidação do pó obtido, uma etapa de acabamento (tratamento de superfície para proteção contra corrosão) e, a etapa final, que é a magnetização. Essas etapas podem ser executadas por dois processos: por metalurgia do pó (sinterização – ímãs sinterizados) ou por solidificação rápida (ímãs ligados). Os ímãs permanentes de TR utilizados nos produtos de alta tecnologia e de maior valor agregado são produzidos por metalurgia do pó (ímãs sinterizados). A etapa de proteção contra a corrosão é de fundamental importância para a produção dos ímãs permanentes (BROWN, 2016).

O Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT tem conduzido projetos para a redução de neodímio e didímio (mistura de neodímio e praseodímio) e para produção da liga magnética (Nd-Pr)-Fe-B. Participa, também, de um projeto recém-aprovado da chamada CNPq-INCT, intitulada Processamento e Aplicação de Ímãs de Terras Raras para Indústria de Alta Tecnologia (PATRIA) que tem como objetivo construir as bases de apoio científico e tecnológico ao desenvolvimento da cadeia produtiva de terras raras no Brasil.

Todas essas iniciativas motivaram a realização de uma revisão bibliográfica sobre corrosão e proteção contra a corrosão de ímãs de TR, concretizada por meio de um projeto financiado pelo próprio IPT e pela Fundação de Apoio ao IPT (Projeto de Capacitação N°500113A (PTC – 102615)).

O presente artigo apresenta a revisão das patentes relacionadas ao tema corrosão e proteção contra a corrosão dos ímãs de TR, no período compreendido entre 1996 e 2015. Essa revisão faz parte do referido projeto de capacitação.

2 Metodologia

O software Questel Orbit® foi empregado para a localização de patentes e as palavras-chave que determinaram as estratégias de busca foram selecionadas com base nos revestimentos mais frequentes no mercado (VACUUMSCHMELZE GMBH & CO, 2013).

A estratégia de busca (1) foi composta por:

- corrosão e ímãs permanentes – (corrosion OR corrod+ OR corrosiv+ OR anti_corrosion OR anti_corrosiv+) AND (permanent+ 2D magnet+);
- corrosão, ímãs permanentes e revestimentos – (corrosion OR corrod+ OR corrosiv+ OR anti_corrosion OR anti_corrosiv+) AND (permanent+ 2D magnet+) AND (coating+ OR covering OR layer+ OR spray+ OR paint+).

A estratégia de busca (2) foi composta por:

- ímãs permanentes e galvanização: (permanent+ 2D magnet+) AND ((coating+ OR covering OR layer+ OR spray+ OR paint+) AND (galvani+));
- ímãs permanentes e eletrodeposição: (permanent+ 2D magnet+) AND ((coating+ OR covering OR layer+ OR spray+ OR paint+) AND (electrodeposit+));
- ímãs permanentes e eletrólise: (permanent+ 2D magnet+) AND ((coating+ OR covering OR layer+ OR spray+ OR paint+) AND (electroless));
- ímãs permanentes e deposição por vapor: (permanent+ 2D magnet+) AND ((coating+ OR covering OR layer+ OR spray+ OR paint+) AND (ion 3D vapor+ 3D deposit+));
- ímãs permanentes e revestimentos a base de resina epóxi: (permanent+ 2D magnet+) AND ((coating+ OR covering OR layer+ OR spray+ OR paint+) AND (epoxy));
- ímãs permanentes e silano: (permanent+ 2D magnet+) AND ((coating+ OR covering OR layer+ OR spray+ OR paint+) AND (silane)).

3 Desenvolvimento

Na **Figura 1**, são apresentados os resultados associados às palavras-chave: "ímãs permanentes e corrosão" e "ímãs permanentes e corrosão e revestimentos", estratégia de busca (1).

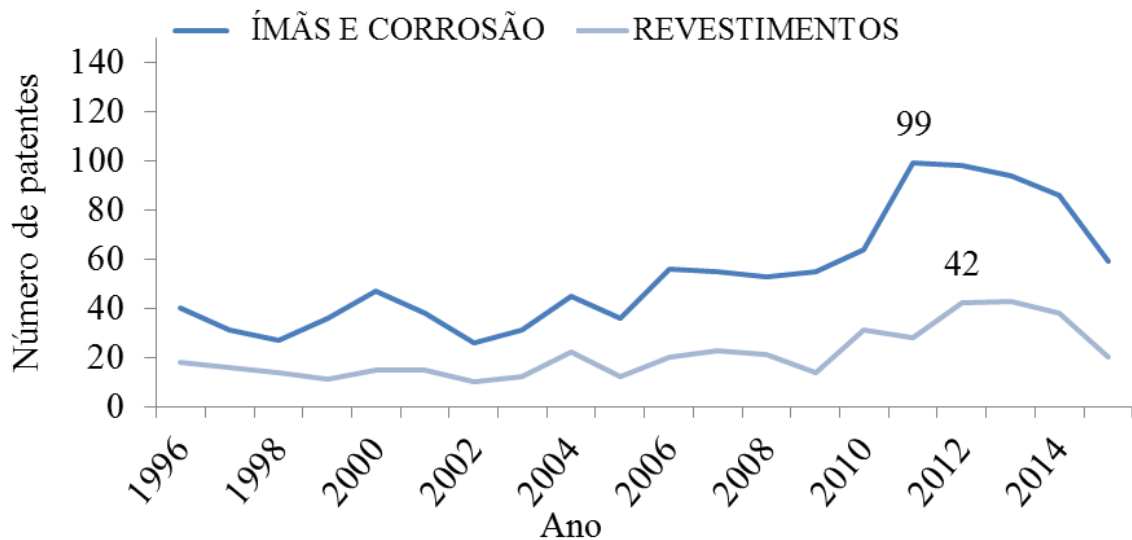


Figura 1 – Número total de patentes entre 1996 e 2015 relacionadas às palavras-chave: "ímãs permanentes e corrosão" (ímãs e corrosão) e "ímãs permanentes e corrosão e revestimentos" (revestimentos).

Fonte: Elaborado pelos autores.

Na **Figura 1**, vê-se que os ápices ocorreram entre 2011 (ímãs e corrosão) e 2012 (revestimentos), para cada busca realizada. Em linhas gerais, o número de patentes relacionadas às palavras-chave "ímãs permanentes e corrosão" (ímãs e corrosão) foram o dobro daquelas relacionadas a "ímãs permanentes e corrosão e revestimentos" (revestimentos), desde 1996.

Na **Figura 2** e na **Figura 3**, apresentam-se dois gráficos que relacionam a porcentagem de patentes depositadas e os respectivos países de origem entre 1996 e 2015. Os países estão identificados pelas siglas: Br-Brasil; CN-China, DE-Alemanha, EP-Europa, FR-França, GB-Grã-Bretanha, JP-Japão, KR-Coreia do Sul, RU-Rússia, US- Estados Unidos da América e WO- patentes depositadas no Patent Cooperation Treaty (PCT).

Os líderes de depósitos de patentes levantados para as buscas "ímã e corrosão" e "revestimento" são a China e o Japão, **Figura 2** e **Figura 3**.

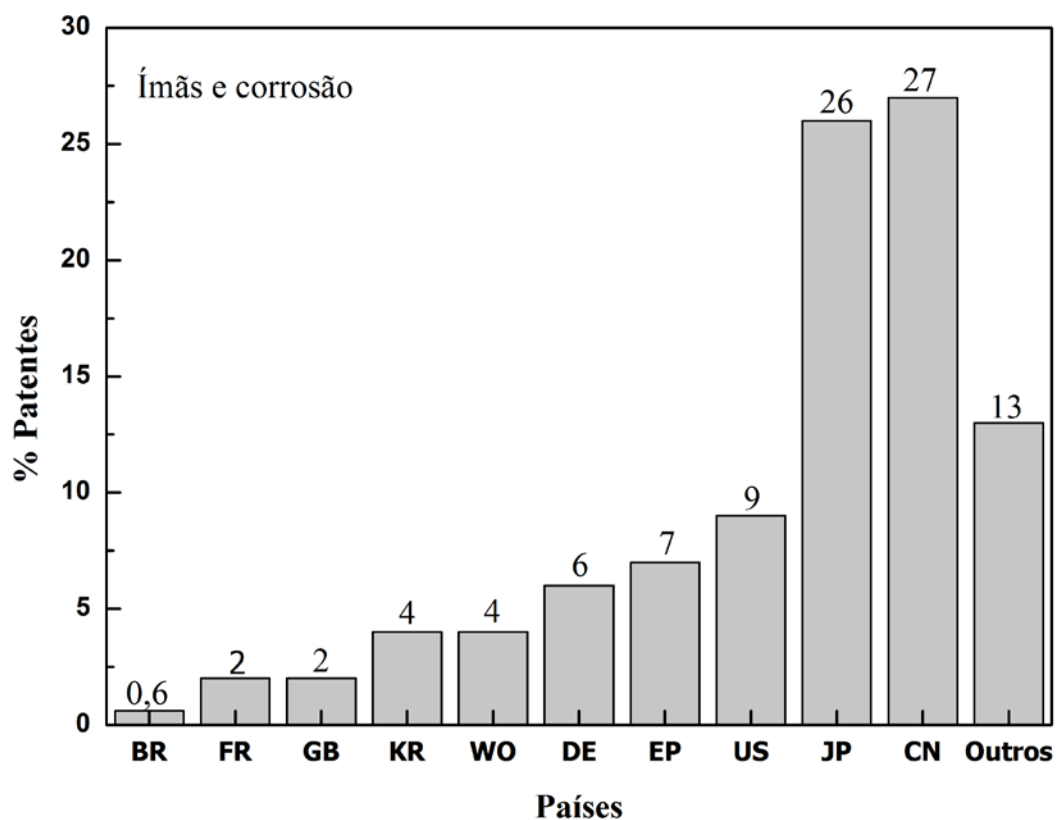


Figura 2 – Número total de patentes, expresso em porcentagem, em relação aos países de origem entre 1996 e 2015. (a) "ímãs permanentes e corrosão" (Ímãs e corrosão).

Fonte: Elaborado pelos autores.

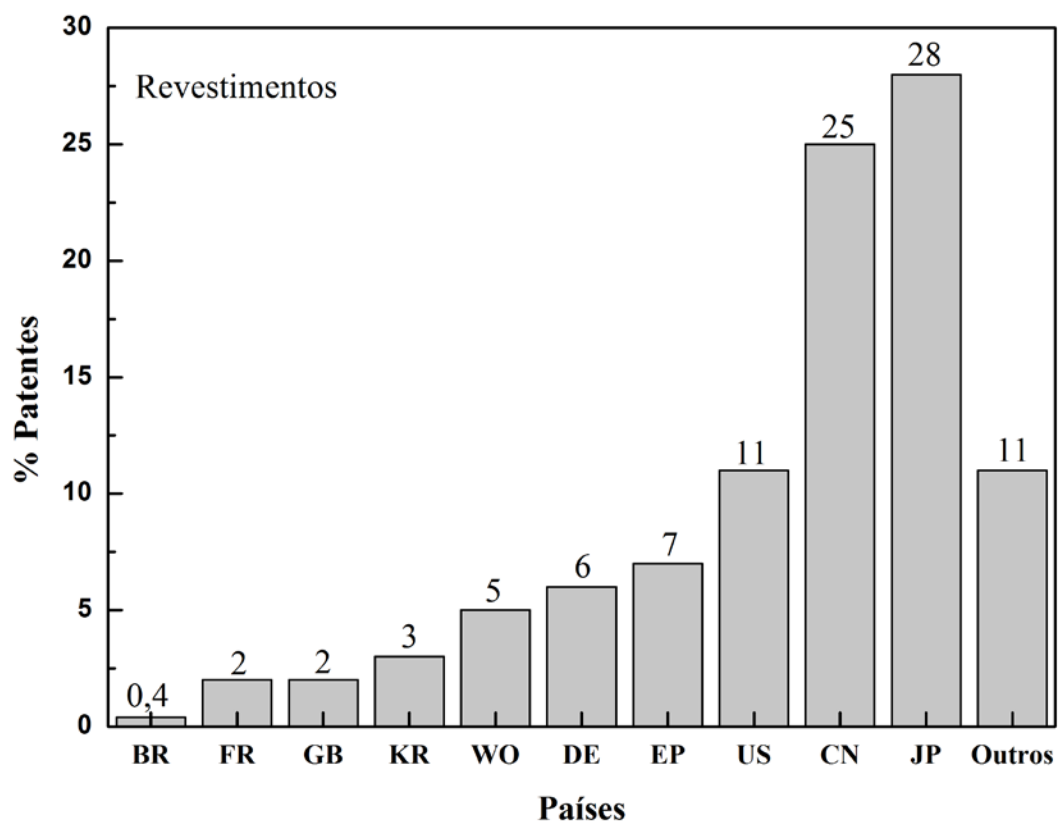


Figura 3 – Número total de patentes, expresso em porcentagem, em relação aos países de origem entre 1996 e 2015. (b) "ímãs permanentes e corrosão e revestimentos" (Revestimentos).

Fonte: Elaborado pelos autores.

Na **Figura 4**, apresenta-se o gráfico que relaciona as patentes dos diferentes tipos de revestimentos protetivos compreendidas entre 1996 e 2015. Observa-se que as patentes sobre revestimento epóxi apresentam-se em maior número em todo o intervalo de tempo pesquisado.

O ápice dos depósitos de patentes foi em 2010 para todas as tecnologias de proteção, com destaque para o revestimento epóxi. A partir de 2013, verificou-se queda do número de depósitos independente do tipo de revestimento, **Figura 4**.

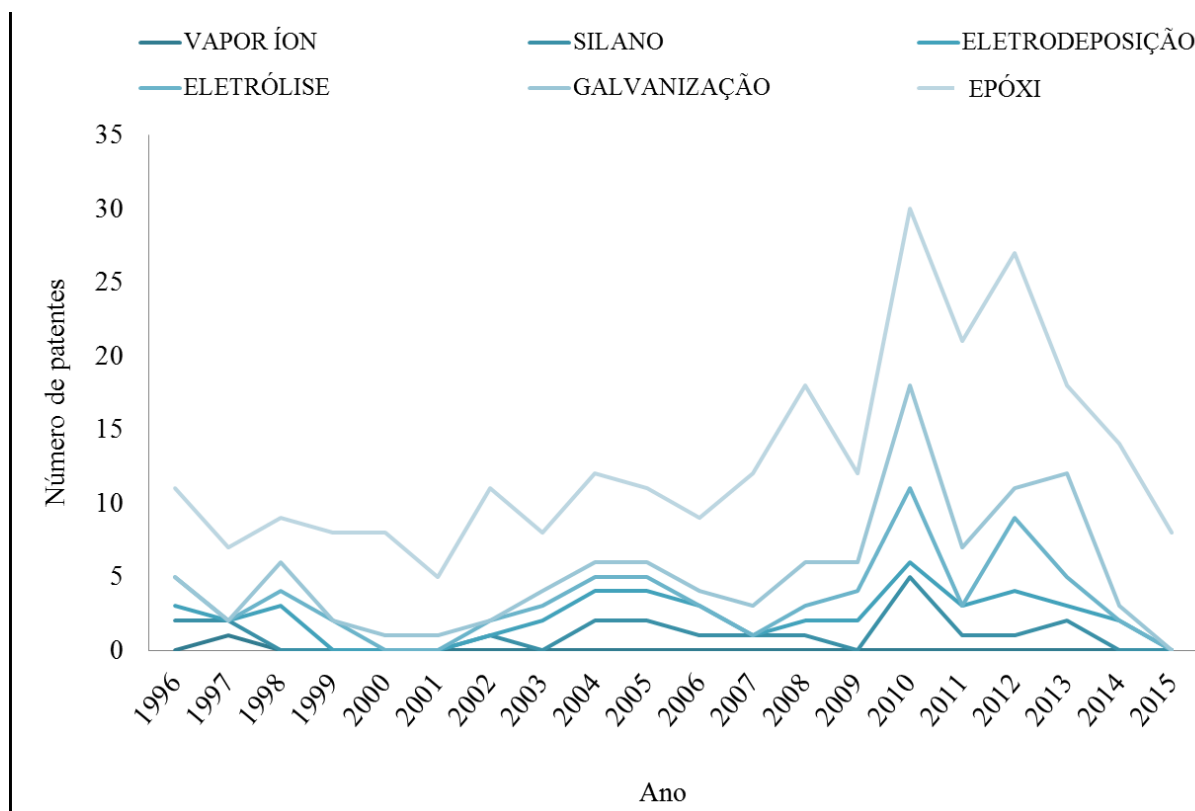


Figura 4 – Número total de patentes relacionadas aos tipos de revestimentos compreendido entre 1996 e 2015.

Fonte: Elaborado pelos autores.

As patentes sobre revestimentos protetivos foram depositadas, principalmente, por empresas. Na **Figura 5**, apresentam-se gráficos que relacionam as técnicas de revestimentos com as entidades depositárias das patentes.

A empresa presente em quatro categorias (eletrodeposição, eletrólise, vapor íon e silano) é a Sumitomo Special Metals Co. Ltd., com um total de 14 patentes, **Figura 5**. Existem poucas universidades ou centros de pesquisa titulares de patentes:

- Universidade de Eindhoven, duas patentes;
- Sun Yat-Sem University, duas patentes;
- Gewerk Institute, duas patentes;
- Dalian Polytechnical, uma patente.

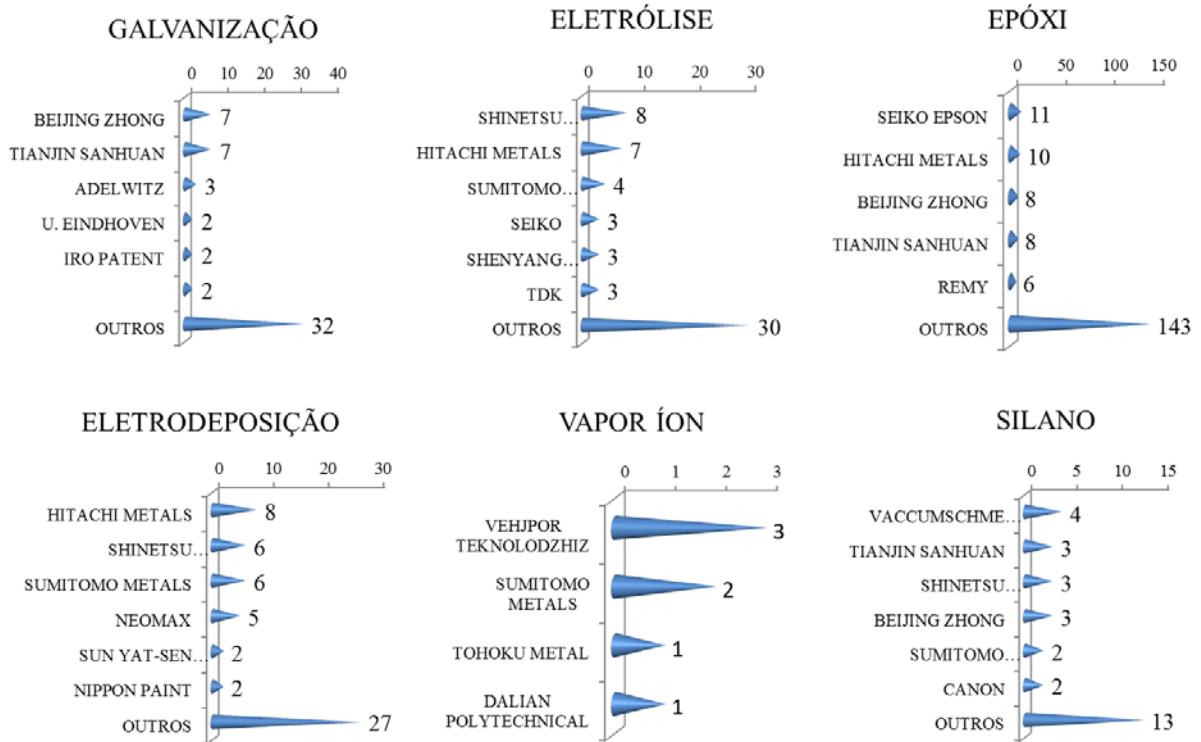


Figura 5 – Entidades depositárias das patentes relativas aos revestimentos protetivos.

Fonte: Elaborado pelos autores.

A susceptibilidade à corrosão da liga magnética Nd-Fe-B foi constatada desde o seu desenvolvimento na década de 1980. Nessa época, patentes voltadas à produção dos ímãs e à sua proteção contra a corrosão foram registradas.

Em 1989, a empresa Sumitomo Special Metals Co. Ltd. obteve duas patentes para os processos de proteção dos ímãs de Nd-Fe-B com revestimentos eletrodepositados de:

- Ni, Ni e suas ligas ou Cr, de maneira a formar uma camada resistente à corrosão (SUMITOMO SPECIAL METALS CO. LTD., 1989a);
- Zn ou Zn e suas ligas, seguido pela aplicação de uma resina sobre a camada de Zn/liga Zn, de maneira a formar uma camada resistente à corrosão (SUMITOMO SPECIAL METALS CO. LTD., 1989b).

A empresa Namiki Precision Jewel Co. Ltd. obteve a patente "*Method of manufacture of permanent magnets*", em 1990. No texto inicial dessa patente, ressaltou-se que as ligas magnéticas a base de TR eram susceptíveis à corrosão, em especial a liga Nd-Fe-B. Para proteção dos ímãs, a eletrodeposição de camadas de Cr ou Ni já estavam sendo utilizadas, porém, a liga poderia sofrer corrosão durante as etapas do processo de eletrodeposição. Foram observados destacamento do revestimento e o aparecimento de pequenos furos na superfície dos ímãs. Dessa maneira, propunha-se outro revestimento para a proteção superficial dos ímãs (NAMIKI PRECISION JEWEL CO. LTD., 1990).

A invenção desenvolveu um tratamento térmico sob atmosfera de oxigênio, de nitrogênio, e de suas misturas, para a obtenção de camadas de oxidação protetivas. O ímã permanente foi produzido por metalurgia do pó e empregou a liga de composição R(T, M)_z, onde (NAMIKI PRECISION JEWEL CO. LTD., 1990):

- R representa elementos de TR como Nd, Pr, La e Dy;
- T representa um metal de transição como o Fe, ou a mistura Fe-Co;
- M representa o elemento B;
- z varia de 4 a 9.

O processo envolveu as seguintes etapas (NAMIKI PRECISION JEWEL CO. LTD., 1990):

- conformação (do pó) por prensagem para a obtenção do corpo verde;
- sinterização do corpo verde entre 900 °C e 1200 °C;
- tratamento térmico sob atmosfera de oxigênio, de nitrogênio, e de suas misturas entre 900 °C e 1200 °C;
- usinagem das peças tratadas;
- envelhecimento das peças usinadas sob aquecimento entre 300 °C e 900 °C sob atmosfera de oxigênio, de nitrogênio, e de suas misturas a pressão entre 10-8 Torr e 1,0 Torr.

Segundo a patente, as etapas de sinterização, tratamento térmico e envelhecimento devem seguir estritamente as faixas de temperaturas especificadas para evitar danos à microestrutura da liga. Os tempos de aquecimento variaram de 1800 s a 3600 s (NAMIKI PRECISION JEWEL CO. LTD., 1990).

Em 1990, a empresa Kollmorgen Corporation patenteou um processo para proteção contra a corrosão e fixação dos ímãs de Nd-Fe-B em dispositivos de motores elétricos. A proteção consistiu da fosfatização dos ímãs com fosfato de zinco, seguido de cromatização. Os ímãs foram fixados aos dispositivos dos motores elétricos por um adesivo epóxi flexível. A seguir, o conjunto ímã + motor foi revestido com tinta à base de amida-imida ou com tinta de fundo (primer) epóxi rico em zinco ou cromo. A tinta epóxi à base de amida-imida requereu o pré-tratamento da liga magnética com fosfatização. Foram empregados banhos de fosfatização e tintas comerciais. As tintas de fundo empregadas possuíam 60 % de sólidos (KOLLMORGEN CORPORATION, 1990).

Se a camada de fosfato fosse danificada/arrancada antes ou durante o posicionamento do ímã no dispositivo do motor, ela deveria ser reparada localmente fazendo-se a limpeza da região com água quente, seguido de etanol e do banho de fosfatização que poderia ser aplicado por borrifamento ou por pincel (KOLLMORGEN CORPORATION, 1990).

Em 1992, a empresa Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. obteve sua patente sobre o processo de fabricação de ímãs de Nd-Fe-B por metalurgia do pó e proteção dos mesmos com aplicação de revestimento de Ni por eletrodeposição, ou por deposição química, ou, ainda, pela fosfatização do ímã seguido de aplicação de resina epóxi (SHIN-ETSU CHEMICAL CO. LTD., 1992).

Segundo essa patente, a liga magnética era composta, basicamente, por: um elemento de TR; boro; cobalto, cromo, ou a combinação de ambos; um dos elementos alumínio, nióbio, molibdênio e titânio e ferro. O neodímio foi o principal elemento de TR empregado. A quantidade dos elementos de TR deve ser mantida entre 13 % (porcentagem atômica) e 15 % (porcentagem atômica) porque, quando a quantidade é inferior a 13 % (porcentagem atômica), o corpo sinterizado pode apresentar uma alta densidade atingindo 95 % da densidade verdadeira¹, o que levaria a diminuição da força coercitiva do ímã. Por outro lado, a presença de elementos de TR acima de 15 % (porcentagem atômica) elevaria a susceptibilidade da liga à oxidação ao ar (SHIN-ETSU CHEMICAL CO. LTD., 1992).

A patente informa ainda que o número de poros superficiais pode diminuir muito quando o corpo sinterizado apresenta, pelo menos, a densidade de 95 % da densidade verdadeira. Densidades inferiores a 95 % podem prejudicar a aderência de filmes protetores sobre a superfície do ímã. Foram empregados banhos convencionais de níquel (por eletrodeposição ou deposição química) para a produção de camadas de Ni de 8 µm a 20 µm. As camadas de resina epóxi (tinta eletroforética) ficaram entre 10 µm e 30 µm, incluindo o pré-tratamento de fosfatização (SHIN-ETSU CHEMICAL CO. LTD., 1992).

¹ Densidade verdadeira: densidade da liga fundida.

A TDK Corporation, em 1992, patenteou um processo para proteção contra a corrosão de ímãs sinterizados de Nd-Fe-B que consistia na deposição em fase vapor de um metal como o alumínio, níquel, cromo, cobre e cobalto como primeira camada de proteção do ímã. Sobre essa camada metálica, foi produzida uma camada de paraxilileno² ou cloroparaxilileno obtida pelo plasma dos polímeros ou pela pirólise dos dímeros de paraxilileno ou cloroparaxilileno. A espessura final de ambas as camadas foi três vezes maior que a rugosidade (Ra) da superfície do ímã (TDK CORPORATION, 1992).

A proteção dos ímãs de Nd-Fe-B foi desenvolvida por diversas rotas tecnológicas desde o início da produção dos mesmos, como foi destacado nas patentes já apresentadas. Faz-se um salto no tempo para destacar duas patentes da década de 2000 relacionadas à deposição em fase vapor, dado ao número de patentes correlatas publicadas na década de 1990.

A empresa Vacuumschmelze GmbH patenteou, em 2003, um processo de revestimento de ímãs de Nd-Fe-B com alumínio por meio de deposição em fase de vapor (IVD). O processo compreendeu a etapa de limpeza superficial dos ímãs sinterizados com solução aquosa ácida (de 0,2 % a 25 % em massa); lavagem com solvente hidrofílico; fosfatização ou cromatização da superfície; lavagem com fluido desaguante; aquecimento e secagem. Após esse preparo, os ímãs foram recobertos com alumínio por IVD seguido por um tratamento térmico à temperatura acima de 400 °C por, pelo menos, 1800 s (VACUUMSCHMELZE GMBH, 2003).

Em 2003, Sun Quan obteve a patente de um processo de limpeza da superfície dos ímãs de Nd-Fe-B por meio de limpadores ultrassônicos (100 kHz) e agentes desengraxantes. A limpeza fazia parte do pré-tratamento das peças para posterior deposição química em fase vapor do polímero p-xileno (*Parylene*) (SUN QUAN, 2003).

A tendência mais recente tem sido o esforço em desenvolver ligas magnéticas mais resistentes à corrosão e, não somente, revestimentos contra a corrosão. A seguir são apresentadas duas patentes nessa linha.

A empresa Ningbo Zhaobao Magnet Co. LTD.(2015), patenteou o método de fabricação da liga de NdFeB com boa resistência à corrosão. A liga é composta, em massa, por: 10 % - 15 % de Pr; 18 % - 21 % de Nd; 3 % - 5 % de Ho; 0,5 % - 0,8 % de F; 0,5 % - 2,0 % de Ni; 0,1 % - 0,2% de Mn; 0,1 % - 0,35 % de Cu; 0,1 % - 0,5 % de Al; 0,6 % - 1,2 % de B e balanço de Fe. Um estágio de sinterização com micro-ondas foi adaptado na fabricação da liga. A microestrutura, as propriedades magnéticas e a resistência à corrosão do ímã foram efetivamente melhoradas, além da ampliação da faixa de produtos magnéticos desenvolvidos.

A patente da empresa Ganzhou Chengbo Tech Services Co. LTD., obtida em 2016, trata da liga de ímã permanente de NdFeB e do método de preparação. A composição da liga, em massa, é: 29,5 % - 32,75 % de Pr-Nd; 0,98 % - 1,48 % de B; 0,5 % - 2,5 % de Ga; 0,4 % - 0,6 % de Dy; 0,2 % - 0,8 % de Al; 0,6 % - 0,8 % de Co e balanço de Fe. Pr-Nd, B, Ga, Al, Dy, Co e Fe foram fundidos e transformados em lingotes. Na sequência, os lingotes foram triturados e moídos a pó, conformados, sinterizados, temperados, usinados e tratados superficialmente. A liga obtida apresentou elevada temperatura Curie (melhores características de temperatura). A pulverização da liga por corrosão melhorou destacadamente, a gama de aplicação foi ampliada e a vida útil prolongada (GANZHOU CHENGBO TECH SERVICES CO LTD, 2016).

4 Conclusões

O levantamento dos dados das patentes mostrou que a China e o Japão lideram os depósitos de patentes seja na categoria "Ímãs permanentes e corrosão" ou "Revestimentos". A categoria revestimento epóxi apresentou o maior número de patentes depositadas, enquanto que a categoria vapor íon apresentou o menor número. As empresas lideram os depósitos de patentes relacionadas a revestimentos protetivos ao passo que as universidades ou centro de pesquisas ficam em segundo plano.

Desde o desenvolvimento da liga (Nd-Pr)Fe-B, houve a preocupação de protegê-la contra a corrosão. As patentes consultadas mostraram que durante a década de 1990, revestimentos metálicos de Ni, Zn (Zn e suas ligas) e Cr foram desenvolvidos por eletrodeposição e, para o Ni, também por meio de deposição química. Revestimentos à base de resina epóxi precedidos de fosfatização e selagem, também foram empregados. Na década de 2000, passou-se a utilizar a deposição em fase vapor para a deposição de camadas protetivas metálicas e orgânicas. As patentes mais recentes estão voltadas para desenvolver uma liga magnética com adição de elementos como Ga, Al, Dy, Ho, Ni e Co com o objetivo de obter uma liga magnética com maior resistência à corrosão.

5 Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Apoio ao IPT – FIPT pelo financiamento do Projeto de Capacitação N°500113A/(PTC 1026/15): "Corrosão e proteção contra corrosão de ímãs permanentes de terras raras – Ímãs Permanentes".

6 Referências

BROWN, D. N. Fabrication, processing technologies, and new advances for RE-Fe-B Magnets. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 52, n. 7, p. 1-9, July 2016. <http://dx.doi.org/10.1109/tmag.2016.253548>.

GANZHOU CHENGBO TECH SERVICES CO LTD (China). Deng Fei. **NdFeB permanent magnet material and preparation method thereof**. CN n° CN105679482 (A), 18 Apr. 2016, 15 June 2016.

KOLLMORGEN CORPORATION (USA). Gavin G. Hassell; E. Layne; John H. Mabie. **Protection and bonding of neodymium-boron-iron magnets used in the formation of magnet assemblies**. US n° 4935080, 11 Jan. 1989, 19 June 1990.

LUCAS, J.; LUCAS, P.; LE MERCIER, T.; ROLLAT, A.; DAVENPORT, W. G. **Rare earths science, technology, production and use**. Amsterdam: Elsevier, 2015. 369 p.

NAMIKI PRECISION JEWEL CO. LTD. (Japão). Nobuo Imaizumi. **Method of manufacture of permanent magnets**. JP n° US4902357, 27 June 1987, 20 Feb. 1990.

NINGBO ZHAOBAO MAGNET CO LTD (China). He Qijun. **Corrosion-resistant sintered NdFeB magnet and manufacturing method thereof**. CN n° CN104952580(A), 29 May 2015, 30 Sept. 2015.

SHIN-ETSU CHEMICAL CO. LTD. (Japan). K. Ohashi. **Rare earth based permanent magnet having corrosion-resistant surface film and method for the preparation thereof**. JP n° USA 5082745, 29 Nov. 1990, 21 Jan. 1992.

SUMITOMO SPECIAL METALS CO. LTD. (Japão). Hamada Shigeki; Nakamura Hiroko. **Manufacture of corrosion-resistant permanent magnet**. JP n° JPH01223711 (A), 03 Mar. 1988, 09 June 1989a.

SUMITOMO SPECIAL METALS CO. LTD. (Japão). Hamada Shigeki; Nakamura Hiroko. **Manufacture of corrosion-resistant permanent magnet**. JP n° JPH01223712 (A), 03 Mar. 1988, 06 Sept. 1989b.

SUN QUAN (China). Xu Zhizhun. **Pre-cleaning process of Nd-Fe-B permanent magnet surface to be coated with anticorrosive p-xylene polymer layer**. CN n° CN1299708, 21 Jan. 2001, 03 Dec. 2003.

TDK CORPORATION (Japão). Saku Masatoshi Nakayama; Urawa Koichi Yajima; Kunihiro Ueda. **Highly corrosion-resistant rare-earth-iron magnets**. JP nº US 5154978, 22 Mar. 1990, 13 Oct. 1992.

VACUUMSCHMELZE GMBH (Alemanha). Harald Staubach; Lotar Zapf. **Method for improving the corrosion protection of permanent magnets containing rare earth metals**. Alemanha nº US 6562289 B1, 02 July 1999, 13 May 2003. 2003.

VACUUMSCHMELZE GMBH & CO. KG (Alemanha). **Coating**. 2013. Disponível em: <<http://www.vacuumschmelze.com/index.php?id=1130>>. Acesso em: 29 nov. 2016.