

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
POLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE
VOLTA REDONDA**

**AFFONSO HENRIQUE FERREIRA
LOBO DE ALMEIDA**

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E
MODELAMENTO DE CURVAS DE HISTERESE
DE ÍMÃS NdFeB**



**VOLTA REDONDA
2019**

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE
VOLTA REDONDA**

AFFONSO HENRIQUE FERREIRA LOBO DE ALMEIDA

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MODELAMENTO DE
CURVAS DE HISTERESE DE ÍMÃS NdFeB**

**VOLTA REDONDA
2019**

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE
VOLTA REDONDA**

AFFONSO HENRIQUE FERREIRA LOBO DE ALMEIDA

**“CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MODELAMENTO DE CURVAS
DE HISTERESE DE ÍMÃS NdFeB”**

**Dissertação apresentada a Pós -
Graduação de Engenharia
Metalúrgica da Universidade
Federal Fluminense, como parte
dos requisitos exigidos para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Metalúrgica e
Materiais, na Área de
Concentração em Processamento e
Caracterização de Materiais.**

ORIENTADOR: Prof. Marcos Flávio de Campos, D. Sc.

**VOLTA REDONDA
2019**

AFFONSO HENRIQUE FERREIRA LOBO DE ALMEIDA

**“CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MODELAMENTO DE CURVAS
DE HISTERESE DE ÍMÃS NdFeB”**

Dissertação apresentada a Pós -
Graduação de Engenharia
Metalúrgica da Universidade
Federal Fluminense, como parte
dos requisitos exigidos para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Metalúrgica e
Materiais, na Área de
Concentração em Processamento e
Caracterização de Materiais.

Aprovado em: 29/03/2019

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. MARCOS FLÁVIO DE CAMPOS

Universidade Federal Fluminense, UFF.



Prof. Dr. JOSÉ ADILSON DE CASTRO, Ph.D.

Universidade Federal Fluminense, UFF.



Prof. Dr. AMILTON FERREIRA DA SILVA JÚNIOR

Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET.

AGRADECIMENTOS

Ao meu professor e amigo, Marcos Flavio Campos, por ter contribuído imensamente para meu aprendizado e desenvolvimento profissional e pessoal. Além da oportunidade oferecida para o estudo e realização deste trabalho.

Ao professor José Adilson de Castro, pela orientação e a todo programa de pós-graduação stricto sensu em engenharia metalúrgica, pela oportunidade desse curso.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo suporte financeiro.

Ao técnico do Laboratório Bonifácio Fialho e ao Dr. Leonardo Martins da Silva, pela amizade, boa vontade e competência no auxílio dos estudos realizados.

Obrigado a todos.

RESUMO

Dois objetivos principais se fizeram presentes neste estudo científico: o entendimento sobre as características microestruturais e composicionais de ímãs de Neodímio – Ferro – Boro (NdFeB) e a caracterização das propriedades magnéticas desses materiais associada a modelos matemáticos.

Os equipamentos e técnicas utilizados foram o Histeresígrafo, que possui um sistema computacional capaz de monitorar todo o processo de geração das curvas de histerese, Microscopia Óptica (MO) e Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), para caracterização microestrutural e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para avaliação das composições químicas. Amostras de ímãs de NdFeB, de fabricação chinesa, foram adquiridas e preparadas para esses ensaios realizados nos laboratórios da Universidade Federal Fluminense.

Em primeiro lugar, as amostras foram desmagnetizadas e em seguida, foram obtidas suas respectivas curvas de histerese com auxílio de programas computacionais. Os resultados obtidos foram comparados com valores fornecidos no mercado e com modelos matemáticos, para sua confirmação.

Em segundo lugar, foram realizados os procedimentos de preparação metalográfica em e em seguida, as avaliações microestruturais e composicionais. Essas informações obtidas foram utilizadas para a comparação com os resultados de propriedades magnéticas.

Este estudo científico foi motivado por algumas hipóteses levantadas anteriormente, entretanto a metodologia aplicada e as informações sobre a metalurgia física envolvida tem aplicabilidade prática podendo ser utilizadas, por exemplo, para ajustar ou desenvolver outros ímãs. Quaisquer tipos e classes de ímãs podem ser estudados se utilizando a metodologia aplicada nesse trabalho.

Palavras – chaves: Ímã NdFeB, Caracterização Microestrutural, Histeresígrafo, MEV, EDS.

ABSTRACT

Two main objectives were presented in this scientific study: the understanding of the microstructural and compositional characteristics of Neodymium - Iron - Boron (NdFeB) magnets and the characterization of the magnetic properties of these materials associated to mathematical models.

The equipment and techniques used were the Hysteresis Meter, which has a computer system able to monitor the entire process of hysteresis curves, Optical Microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM), for microstructural characterization and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) for evaluation of chemical compositions. Samples of Chinese-made NdFeB magnets were purchased and prepared for these tests performed at the Universidade Federal Fluminense laboratories.

First of all, the samples were demagnetized and then their respective hysteresis curves were obtained with the aid of computational programs. The obtained results were compared with values from the market and mathematical models, for their confirmation.

Secondly, the metallographic preparation procedures were performed and then, the microstructural and compositional evaluations. This information was used for comparison with the results of magnetic properties.

This scientific study was motivated by some hypotheses previously raised, however the applied methodology and the information on the physical metallurgy involved has practical applicability and can be used, for example, to adjust or develop other magnets. Any types and classes of magnets can be studied if using the methodology applied in this work.

Key - words: NdFeB Magnet, Microstructural Characterization, Hysteresis, SEM, EDS

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1	CONCEITOS BÁSICOS	4
2.1.1	Dipolos Magnéticos	4
2.1.2	Vetores do Campo Magnético	5
2.1.3	Origens dos Momentos Magnéticos	7
2.1.4	Ferromagnetismo	8
2.2	DOMÍNIOS E HISTERESSES	9
2.2.1	Remanência (Br)	12
2.2.2	Coercividade Intrínseca (iHc)	12
2.2.3	Produto de Energia Máximo (BH máx.)	12
2.2.4	Fator de Quadratura (FQ)	13
2.2.5	Influência da Temperatura sobre o Comportamento Magnético	13
2.3	O MODELO STONER - WOHLFARTH	14
2.4	METAIS DE TERRAS RARAS	18
2.5	O PROCESSAMENTO DOS ÍMÃS DE NdFeB	21
2.5.1	Processo Clássico de Metalurgia do Pó (Ímãs Sinterizados)	21
2.5.2	Processo Melt-Spinning para Fabricação de Ímãs Ligados	29
2.6	ESTRUTURA CRISTALINA DOS ÍMÃS NdFeB	31
2.7	MICROESTRUTURA DE ÍMÃS NdFeB	32
2.8	APLICAÇÕES DE ÍMÃS NdFeB	34
2.8.1	Ímãs para Motores de Alta Eficiência	34
2.8.2	Aplicação de Ímãs em Motores de Alta Eficiência: Carros Elétricos	36
2.8.3	Aplicação de Ímãs em Turbinas Eólicas Gigantes	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	MATERIAIS	41
3.2	MÉTODOS	43

3.2.1	Avaliação de Propriedades Magnéticas	43
3.2.2	Caracterização Microestrutural.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1	CURVAS DE HISTERESE	60
4.1.1	Interpretação de curvas de magnetização iniciais de ímãs de NdFeB do tipo “Bonded Magnet”:	60
4.1.2	Interpretação das curvas de histerese do ímã N35.....	63
4.1.3	Interpretação das curvas de histerese do ímã N42.....	66
4.1.4	Interpretação das curvas de histerese do ímã N48.....	68
4.1.5	Interpretação das curvas de histerese do ímã N50.....	71
4.2	ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	79
4.2.1	Caracterização microestrutural de ímãs de NdFeB do tipo “Bonded Magnet”	79
4.2.2	Caracterização microestrutural do ímã N35	81
4.2.3	Caracterização microestrutural do ímã N42	87
4.2.4	Caracterização microestrutural do ímã N48	92
4.2.5	Caracterização microestrutural do ímã N50	97
4.2.6	Caracterização microestrutural do ímã NSH.....	102
4.2.7	Comparação dos resultados das análises de EDS para os ímãs estudados	104
5	CONCLUSÕES.....	105
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	Pág.
Figura 1 – (a) Linhas do campo magnético (b) Momento de dipolo magnético representado por uma seta.	04
Figura 2 – (a) O campo magnético H gerado por uma bobina. (b) A indução magnética B no interior de um sólido.	05
Figura 3 – (a) Momento magnético de um elétron em órbita. (b) Momento magnético de um elétron girando em torno de seu eixo.	07
Figura 4 – Esquema do alinhamento mútuo dos dipolos magnéticos resultantes para cada átomo para um material ferromagnético, existindo mesmo na ausência de um campo magnético externo.	08
Figura 5 – Domínios em um material. As setas representam os dipolos magnéticos atômicos. Dentro dos domínios, os dipolos estão alinhados.	09
Figura 6 – Curva de magnetização inicial. As configurações dos domínios durante os vários estágios da magnetização estão ilustradas.	10
Figura 7 – Curva de histerese par um material ferromagnético sujeito a saturações avante e reversa (pontos S e S'). A curva tracejada indica a magnetização inicial.	11
Figura 8 - Curva de magnetização inicial calculada com o modelo SW, para uma amostra isotrópica.	15
Figura 9 - $M_r I / M_r //$ em função da textura. Este valor permite a estimativa da relação de alinhamento de duas medições remanentes na transversal e nas direções de alinhamento do ímã.	17
Figura 10 – Fluxograma do Processo de produção clássica por metalurgia do pó.	28
Figura 11 – Equipamento típico utilizado no processo Melt-Spinning.	29
Figura 12 – Célula unitária da estrutura cristalina tetragonal da fase $Nd_2Fe_{14}B_1$ os átomos azuis são de Nd, os marrons Fe e os vermelhos são B.	31
Figura 13 – Esquema de microestrutura idealizada para um ímã permanente.	32
Figura 14 – Fotomicrografia das fases observáveis em Ímãs NdFeB sinterizados, MEV – 5000x. Fonte: Brats – Produtos Sinterizados e USP.	32
Figura 15 – Fotomicrografia da mesma amostra de ímã N42, ilustrada na Figura 14, analisada no MEV da UFF – 2000x.	33
Figura 16 – Fotomicrografia da região de superfície de um ímã NdFeB.	33
Figura 17 – Equação da Indução Magnética em relação à geometria do ímã. Br é a Remanência, R o raio do cilindro e L o comprimento do cilindro.	34

Figura 18- Dois motores do Chevy Volt Gen 2. (a) Motor com ímãs de Ferrite. (b) Motor com ímãs NdFeB.	35
Figura 19 – (a) Uma matriz de Halbach, mostrando a orientação do campo magnético de cada ímã; (b) Visualização das linhas de campo magnético em cada uma configuração normal de ímãs; (c) Linhas de campo magnético no arranjo Halbach.	37
Figura 20 – (a) Cilindro de Halbach. (b) Motor com ímãs permanentes com dois segmentos de arranjo Halbach.	38
Figura 21 – Motor elétrico do carro Tesla Modelo 3: (a) Estator; (b) Rotor; (c) Rotor com destaque para os 4 ímãs de Nd colados em cada posição.	39
Figura 22 – (a) Amostras de ímãs Bonded. (b) Amostras de ímãs de neodímio cúbicas. (c) Amostras de Ímãs cilíndricos.	41
Figura 23 – Amostras cúbicas. Indicação da aresta lixada para marcação da direção de magnetização. (a) Longitudinal; (b) Transversal.	43
Figura 24- Dilatômetro.	44
Figura 25 - Conjunto do Histeresígrafo Globalmag: (a) Unidade Geradora de Pulso; (b) Interface de Comunicação com o Computador; (c) Bobina Geradora do Campo Magnético.	45
Figura 26 - Equipamento utilizado: (a) Desenho esquemático do porta amostras. (b) Computador com o software TCH 2020 instalado.	45
Figura 27 – Esquema do sistema para medição das curvas de histerese e propriedades magnéticas. (Adaptada de Globalmag TCH2020).	46
Figura 28 – Campo para preenchimento dos parâmetros obtidos, no software TCH 2020.	47
Figura 29 – Posicionamento da amostra no porta amostras.	47
Figura 30 – Posicionamento do porta amostras, com a amostra de ímã já em seu interior, na bobina geradora do campo magnético.	48
Figura 31 – Curva de histerese construída.	49
Figura 32 – Fluxograma do processo de construção das curvas de histerese.	50
Figura 33 – (a) Embutidora Buehler - SimpliMet 1000. (b) Lixadeira rotativa Arotec, Modelo Aropol S.	52
Figura 34 – (a) Politriz automática Buehler EcoMet 250 sendo preparada para o polimento. (b) Esquema de posicionamento das amostras no disco.	53
Figura 35 – Fluxograma do processo de preparação metalográfica de amostras de ímãs.	54
Figura 36 – Microscópio Leitz Metallovert.	55
Figura 37 - (a) O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). (b) Controles do MEV.	56

Figura 38 - Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.	57
Figura 39 – Esquema ilustrativo das regiões do revestimento analisadas por EDS.	59
Figura 40 - Curva de histerese experimental obtida, ilustrando a magnetização inicial.	61
Figura 41 - Análise da curva de magnetização inicial e comparação com o modelo SW.	61
Figura 42 - Curva de Histerese experimental para o ímã N35. Direção de Magnetização: Paralela.	63
Figura 43 - Curva de HxBH obtida para o ímã N35, a partir da análise da histerese representada na Figura 42.	64
Figura 44 - Curva de Histerese experimental para o ímã N35. Direção de Magnetização: Perpendicular.	65
Figura 45 - Curva de Histerese experimental para o ímã N42. Direção de Magnetização: Paralela.	66
Figura 46 - Curva de HxBH obtida para o ímã N42, a partir da análise da histerese representada na Figura 45.	67
Figura 47 - Curva de Histerese experimental para o ímã N48. Direção de Magnetização: Paralela.	68
Figura 48 - Curva de HxBH obtida para o ímã N48, a partir da análise da histerese representada na Figura 47.	69
Figura 49- Curva de Histerese experimental para o ímã N48. Direção de Magnetização: Perpendicular.	70
Figura 50 - Curva de Histerese experimental para o ímã N50. Direção de Magnetização: Paralela.	71
Figura 51 - Curva de HxBH obtida para o ímã N50, a partir da análise da histerese representada na Figura 50.	72
Figura 52 - Curva de Histerese experimental para o ímã N50. Direção de Magnetização: Perpendicular.	73
Figura 53 - Curva de Histerese experimental para o ímã NSH. Direção de Magnetização: Paralela.	74
Figura 54 - Curva de HxBH obtida para o ímã NSH, a partir da análise da histerese representada na Figura 53.	75
Figura 55 – Efeito do Campo magnetizante em uma curva de histerese perfeitamente retangular. Foi utilizado um valor de $N=1/3$ para seu cálculo.	77
Figura 56 – Avaliação da textura utilizando o gráfico obtido com o modelo S-W, para cada ímã.	78
Figura 57 - Aspecto topográfico sob microscópio eletrônico de varredura em diferentes ampliações, das partículas de material prontas para serem compactadas. Imagens fornecidas pela empresa MagneQuench.	80

Figura 58 – (a) Aspecto do ímã de NdFeB do tipo Bonded Magnet, após a cura, mostrando sua estrutura característica em flocos. (b) Microanálise por EDS, do pó utilizado na fabricação do ímã Bonded Magnet indicando a presença de cobalto.	80
Figura 59– Micrografia do ímã N35. Amostra apenas polida, sem ataque. MO 500X.	81
Figura 60 – Micrografia do ímã N35. Ataque Nital 3%. MEV 1020X.	82
Figura 61 – Espectro de composição química do ímã N35, para um dos pontos de medição, dentro dos grãos ilustrados na Figura 61	82
Figura 62 – (a) Micrografia do ímã N35, ilustrando a região do revestimento. Ataque Nital 3%. (b) Espectro de composição química do ímã N35, para a região da superfície externa do revestimento, indicada em (a).	85
Figura 63 – Espectro de composição química do ímã N35, para a região central do revestimento.	86
Figura 64 – Espectro de composição química do ímã N35, para a região da interface metal-base – revestimento.	86
Figura 65 – Micrografia do ímã N42. Amostra apenas polida, sem ataque. MO 500X.	87
Figura 66 – Micrografia do ímã N42. Ataque Nital 3% - MEV 1000X.	88
Figura 67 – Espectro de composição química do ímã 42 para um dos pontos de medição, dentro dos grãos ilustrados na Figura 60.	88
Figura 68 – (a) Micrografia do ímã N42 ilustrando a região do revestimento. Ataque Nital 3%. (b) Espectro de composição química do ímã 42, para a região mais externa do revestimento, indicada em (a).	90
Figura 69 – Espectro de composição química do ímã 42, para a região central do revestimento.	91
Figura 70 – Espectro de composição química do ímã 42 para a região da interface metal base – revestimento.	91
Figura 71 – Micrografia do ímã N48. Amostra apenas polida, sem ataque. MO 500X.	92
Figura 72 – Micrografia do ímã N48. Ataque Nital 3%, MEV 1000X.	93
Figura 73 – Espectro de composição química do ímã N48 para um dos pontos de medição, dentro dos grãos ilustrados na Figura 73.	93
Figura 74 – (a) Micrografia do ímã N48 ilustrando a região do revestimento. Ataque Nital 3%. (b) Espectro de composição química do ímã N48 para a região mais externa do revestimento, indicada em (a).	95
Figura 75 – Espectro de composição química do ímã N48 para a região central do revestimento.	96

Figura 76 – Espectro de composição química do ímã N48 para a região da interface metal base – revestimento.	96
Figura 77 – Micrografia do ímã N50. Amostra apenas polida, sem ataque. MO 500X.	97
Figura 78 – Micrografia do ímã N50. Ataque Nital 3%. MEV 1000X.	98
Figura 79 - Espectro de composição química do ímã N48 para um dos pontos de medição, dentro dos grãos ilustrados na Fig. 79.	98
Figura 80 – (a) Micrografia do ímã N50 ilustrando a região mais externa do revestimento. Ataque Nital 3%. (b) Espectro de composição química do ímã N50 para a região indicada em (a).	100
Figura 81 – Espectro de composição química do ímã N50 para a região central do revestimento.	101
Figura 82 – Espectro de composição química do ímã N50 para a região da interface do revestimento com o ímã.	101
Figura 83 – Espectro de composição química do ímã NSH para um dos pontos de medição.	102

LISTA DE TABELAS

TABELA	Pág.
Tabela 1- Unidades Magnéticas e Fatores de Correção	6
Tabela 2- Comparação dos parâmetros de Temperatura	13
Tabela 3- Materiais em Tecnologias de Energia Limpa e Componentes	19
Tabela 4- Preços U\$/Kg	35
Tabela 5- Temperaturas de Operação Máxima (Top)	35
Tabela 6- Características dos Ímãs Analisados	42
Tabela 7- Composição Química Teórica dos ímãs de Neodímio	42
Tabela 8- Características Magnéticas de ímãs de NdFeB	42
Tabela 9- Relação das Análises Realizadas em cada Ímã	43
Tabela 10- Comparativo entre as Propriedades Magnéticas Medidas e Esperadas	76
Tabela 11- Porcentagem em peso para os elementos químicos obtidos na análise por EDS para o ímã N35	83
Tabela 12- Porcentagem em peso para os elementos químicos obtidos na segunda análise por EDS para o ímã N35	84
Tabela 13- Porcentagem em peso para os elementos químicos obtidos na análise por EDS para o ímã N42	89
Tabela 14- Porcentagem em peso para os elementos químicos obtidos na análise por EDS para o ímã N48	94
Tabela 15- Porcentagem em peso para os elementos químicos obtidos na análise por EDS para o ímã N50	99
Tabela 16- Média da porcentagem em peso dos Elementos Encontrados no Ímã NSH	103
Tabela 17- Média da porcentagem em peso entre ímãs	104
Tabela 18- Comparativo final entre os ímãs	106

1 INTRODUÇÃO

O magnetismo é observado como uma força de atração ou repulsão natural de alguns materiais. Esse fenômeno é decorrente ao movimento de elétrons nos átomos desses materiais. Um ímã permanente é um material que apresenta um campo magnético à sua volta e quando dividido ao meio, cada metade do ímã se transforma em um novo ímã permanente. [1]

Ímãs de neodímio apresentam excelentes propriedades magnéticas e são utilizados em aplicações de alta tecnologia, como geradores eólicos, equipamentos médicos, *smartphones*, *tablets*, relógios eletrônicos, alto falantes, em motores elétricos com dimensões reduzidas. [2]

A China detém cerca 95% da produção de terras raras e é dona de 36% das reservas conhecidas, além de possuir cerca de 55 milhões de toneladas de metais após o processamento. Por isso o país apresenta enorme vantagem às empresas que lá se instalam. [3]

Estudos indicam que o Brasil possui uma das maiores reservas de terras raras do mundo, com 3,5 bilhões de toneladas, sendo 52,6 milhões de toneladas de metais após o processamento. Esta reserva, porém é apontada como *Unclassified Resources* que os especialistas explicam como sendo recursos que provavelmente não serão explorados, seja por inviabilidade econômica, seja por questões ambientais. [3, 4] Especialistas defendem que o Brasil, além de explorar as terras raras, precisa também investir em tecnologia e desenvolver aplicações para utilizarmos esses elementos em tecnologias de ponta. [3]

A motivação dessa dissertação originou-se a partir de estudos prévios, desenvolvidos em projetos fim de curso, nos quais alguns questionamentos se fizeram presentes quanto à obtenção das curvas de histerese e dos elementos químicos que constituem os ímãs estudados.

Dessa forma, o objetivo geral do presente trabalho consistiu no estudo dos ímãs de Neodímio–Ferro–Boro (NdFeB), através da análise de suas propriedades magnéticas e suas características microestruturais e composicionais.

Para isso, os objetivos específicos foram a construção das curvas de histerese magnética para cada uma das classes de ímãs utilizados, seguida de uma caracterização por microscopia eletrônica de varredura. Para alguns ímãs estudados, ainda foram aplicados modelos matemáticos para comparação com as curvas de histerese experimentais.

Esse trabalho é importante pelo fato de que esses materiais são amplamente utilizados em aplicações de alta tecnologia e de interesse crescente no mundo todo e o procedimento adotado para sua caracterização pode ser utilizado, por exemplo, em uma fábrica desses ímãs podendo, até mesmo, ser adotado como um procedimento de garantia de qualidade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A constatação dos fenômenos magnéticos naturais é muito antiga, sendo que as mais importantes foram às realizadas pelos gregos, em uma região asiática chamada de Magnésia. Existem, porém, indícios de que os chineses já conheciam o fenômeno há muito mais tempo.

Tales de Mileto, no século VI antes de Cristo, em uma de suas viagens, observou que algumas pedras tinham a capacidade de atrair tanto objetos de ferro quanto a de atraírem-se. Tales foi o primeiro a tentar explicar o fenômeno afirmando que a magnetita - o minério magnético presente no solo - possuía uma espécie de "alma", e que esse poderia dar "vida" ao ferro inerte, que por sua vez também adquiria o poder de atração. [1]

Os chineses, no entanto, foram os primeiros a encontrar aplicações práticas para o magnetismo, pois já no início da era cristã, eles utilizavam um precursor da bússola, uma “colher” feita de magnetita que, colocada em equilíbrio sobre um ponto de apoio central, podia mover-se livremente.

Entretanto, pelo menos até meados do século XIII, a observação desses fenômenos não despertou maiores interesses. Nesse século, Pierre de Maricourt apresentou em seus trabalhos algumas nomenclaturas usadas até hoje como “polo norte”, “polo sul” e a lei dos “opostos se atraem, iguais se repelem”. Em adição, também se observou que em um ímã, sempre vai haver dois polos opostos, mesmo quando ocorre sua fratura. Contudo, algumas conclusões equivocadas de que os fenômenos de eletricidade e do magnetismo teriam naturezas completamente distintas, só vieram a ser desmistificadas séculos depois. [1, 4]

Em 1600, os trabalhos do cientista inglês William Gilbert (contemporâneo de Galileu Galilei) foram resumidos e publicados em um livro chamado “*De Magnet*”, que é considerado como um dos primeiros trabalhos científicos sobre o tema, um clássico da literatura científica. Gilbert fora capaz inclusive de explicar o comportamento da bússola, propondo que a Terra comportava-se como um grande ímã, cujo polo norte geográfico se localizava em seu polo sul magnético. Como a agulha da bússola se alinha no sentido norte-sul das linhas de campo magnético, ela sempre aponta para o norte geográfico da Terra. Foram também obtidas conclusões sofisticadas, como o fato de que o aquecimento de um ímã acarreta na sua perda de propriedades magnéticas e de que a magnetização e desmagnetização não implicam alteração no peso do objeto. [1, 4]

Os avanços seguintes na área do magnetismo só foram possíveis graças à invenção da pilha por Alexandro Volta, uma vez que a existência de uma fonte de energia elétrica

duradoura foi essencial para que o físico e químico dinamarquês Hans Christian Oersted estabelecesse de forma sólida em 1820, através de uma observação prática, que os fenômenos elétricos e magnéticos estão relacionados. A experiência de Oersted entrou para os anais da física ao evidenciar que correntes elétricas provocam efeitos magnéticos em sua vizinhança, sendo estas capazes de interferir na orientação de bússolas em suas proximidades.

O inglês Michael Faraday e, ao mesmo tempo, o americano Joseph Henry descobriram a indução magnética, respondendo afirmativa e experimentalmente a questão decorrente da experiência de Oersted, na qual se questionava o fato de que se a eletricidade produz campo magnético, o campo magnético produziria eletricidade.

A Faraday também se credita o conceito de campo, imediatamente estendido tanto ao estudo da eletricidade quanto ao do magnetismo. Em tal contexto as contribuições de Heinrich Friedrich Emil Lenz (a lei de Lenz), de Wilhelm Eduard Weber, homenageado ao estabelecer-se a unidade S.I. para a grandeza fluxo magnético (o weber), dos matemáticos Franz Ernst Neumann (lei de Faraday-Neumann-Lenz), Carl Friedrich Gauss (lei de Gauss) não podem deixar de ser mencionadas. [1, 4]

James Clerk Maxwell no século XIX, com suas famosas Equações de Maxwell, conseguiu explicar não apenas todo o conhecimento empírico sob o domínio do magnetismo e da eletricidade conhecidos até então, como também estabeleceu bases teóricas sólidas quanto à existência das ondas eletromagnéticas, o que no fim abriu, junto os trabalhos de Weber, Hertz e outros, o caminho para a integração da ótica ao agora chamado eletromagnetismo.

Com a descoberta do eletromagnetismo, um dos primeiros avanços técnicos implementados foi a invenção e a difusão do Telégrafo, que permitiu pela primeira vez a transmissão de informações a longas distâncias de maneira praticamente instantânea. Fios telegráficos espalharam-se acompanhando as linhas férreas por todos os lados, trazendo a humanidade à era da comunicação elétrica.

Uma das aplicações de materiais com propriedades magnéticas de grande importância na sociedade moderna é o armazenamento de dados, como na informática e como em cartões de crédito, que possuem trajas magnéticas que carregam arquivadas as informações importantes a respeito do proprietário. Outras aplicações do eletromagnetismo, mais precisamente para os ímãs estudados neste trabalho, serão apresentadas na seção 2.8.

2.1 CONCEITOS BÁSICOS

2.1.1 Dipolos Magnéticos

O conceito mais básico do eletromagnetismo é que o movimento de uma partícula eletricamente carregada produz um campo magnético. A Figura 1 ilustra as linhas do campo magnético ao redor de um ímã e de uma partícula carregada se movimentando no sentido horário em um círculo. Nota-se que as linhas do campo magnético de um ímã saem do polo norte em direção ao polo sul. No caso da partícula eletricamente carregada, o sentido do campo magnético é dado pela regra da mão direita, que aplicada no caso ilustrado, indica as linhas do campo magnético dessa partícula carregada. [5]

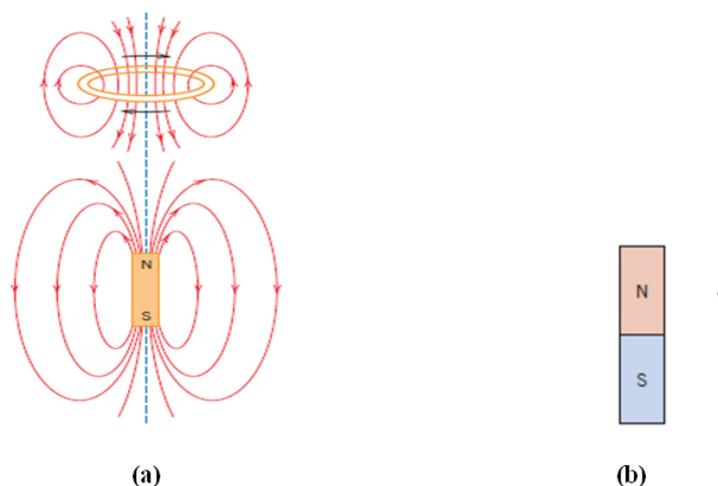


Figura 1 – (a) Linhas do campo magnético. (b) Momento de dipolo magnético representado por uma seta. [5]

Dipolos magnéticos são encontrados nos materiais magnéticos e podem ser considerados como pequenos ímãs compostos de um polo norte e um polo sul e os momentos de dipolos magnéticos serão representados como setas conforme ilustrado na Figura 1(b). Os momentos de dipolo magnético são influenciados por campos magnéticos externos, onde a força desse campo exerce um torque que tende a orientar os dipolos em relação ao campo magnético externo. Uma forma de se enxergar isso é a forma em que a agulha de uma bússola tende a se alinhar com o campo magnético da terra. [4]

2.1.2 Vetores do Campo Magnético

A Intensidade do Campo Magnético no interior de uma bobina será designada pela letra **H**. Se este campo for gerado por uma bobina cilíndrica formada por **N** espiras compactadas, com comprimento **L** que conduz uma corrente de magnitude **I**, então:

$$H = \frac{N * I}{l} \quad (1)$$

A unidade para a intensidade do campo magnético é o ampère por metro.

A magnitude do campo magnético no interior de um material sujeito a um campo **H** é chamada de Indução Magnética ou densidade do fluxo magnético, sendo indicada por **B**. A unidade para **B** é o Tesla ou Weber/metro quadrado (Wb/m²). A intensidade do campo magnético **H** e a indução magnética **B** se relacionam pela equação 2:

$$B = \mu * H \quad (2)$$

Onde μ é chamado de permeabilidade magnética, uma propriedade do meio específico através do qual o campo **H** passa e onde **B** é medido. A permeabilidade tem dimensões de Weber por Ampere.metro (Wb/A.m) ou Henry por metro (H/m). No vácuo,

$$B_0 = \mu_0 * H \quad (3)$$

Permeabilidade do vácuo, $\mu_0 = 4\pi * 10^{-7}$ H/m.

A Figura 2 representa esses arranjos descritos.

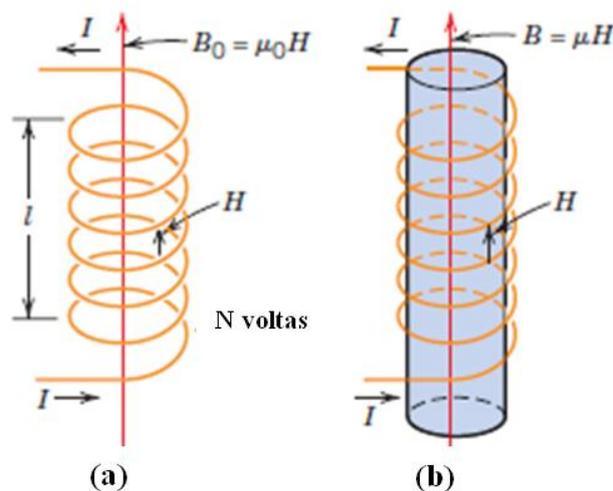


Figura 2 – (a) O campo magnético **H** gerado por uma bobina. (b) A indução magnética **B** no interior de um sólido. [5]

A permeabilidade de um material é uma medida do grau pelo qual o material pode ser magnetizado, ou da facilidade pela qual um campo B pode ser induzido na presença de um campo externo H. [4, 5]

Na presença de um campo H, os momentos magnéticos no interior de um material tendem a ficar alinhados com o campo e a reforçá-lo em virtude de seus campos magnéticos. A magnetização do sólido, \mathbf{M} , é definida pela expressão:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} \quad (4)$$

A magnitude de M é proporcional ao campo H aplicado:

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad (5)$$

Em que χ_m é a susceptibilidade magnética e está relacionada com a permeabilidade relativa pela equação:

$$\chi_m = \frac{\mu}{\mu_0} - 1 \quad (6)$$

Existem dois sistemas comumente utilizados para as unidades magnéticas, o S.I. (Sistema Internacional) e o sistema cgs-uem (centímetro-grama-segundo-unidade eletromagnética). A Tabela 1 representa as unidades para esses sistemas e os respectivos fatores de conversão. [5]

TABELA 1 - UNIDADES MAGNÉTICAS E FATORES DE CONVERSÃO PARA OS SI E cgs-uem					
GRANDEZA	SÍMBOLO	UNIDADE SI		UNIDADE cgs-uem	CONVERSÃO
		DERIVADA	PRIMARIA		
INDUÇÃO MAGNÉTICA	B	tesla (Wb/m ²)	hg/s.C	gauss	1 Wb/m ² =10 ⁴ gauss
INTENSIDADE DO CAMPO MAGNÉTICO	H	amp-espira/m	C/m.s	oersted	1 amp - espira/m = 4π X 10 ⁻³ oersted
MAGNETIZAÇÃO	M (SI) I (cgs-uem)	amp-espira/m	C/m.s	maxwell/cm ²	1 amp - espira/m = 10 ⁻³ maxwell/cm ²
PERMEABILIDADE DO VÁCUO	μ ₀	henry/mb	Kg.m/C ²	Adimensional (uem)	4π X 10 ⁻⁷ henry/m = 1 uem
PERMEABILIDADE RELATIVA	μ _r (SI) μ' (cgs - uem)	Adimensional	Adimensional	Adimensional	μ _r = μ'
SUSCETIBILIDADE	χ _m (SI) χ' _m (cgs - uem)	Adimensional	Adimensional	Adimensional	χ _m = 4πχ' _m

As unidades do weber (Wb) são volt-segundo. As unidades do henry são weber por ampere.

2.1.3 Origens dos Momentos Magnéticos

Cada elétron em um átomo possui momentos magnéticos que se originam de duas formas: A primeira está relacionada ao movimento orbital do elétron ao redor do núcleo do átomo; como uma carga em movimento circular, um elétron gera um campo magnético muito pequeno e perpendicular ao seu eixo orbital, representado pelo momento magnético ilustrado pela Figura 3(a). A segunda se relaciona ao movimento do elétron girando em torno de si mesmo, dando origem ao momento magnético ilustrado na Figura 3 (b), conhecido como momento magnético de spin. [5]

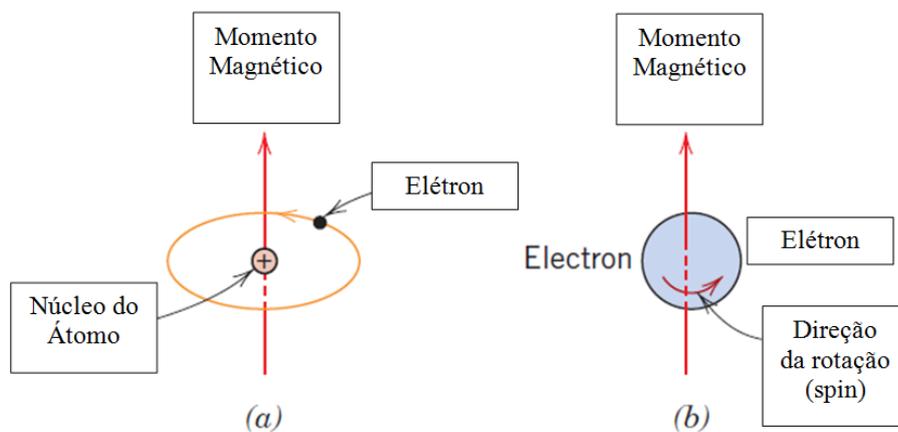


Figura 3 – (a) Momento magnético de um elétron em órbita. (b) Momento magnético de um elétron girando em torno de seu eixo. [5]

Cada elétron de um átomo pode ser considerado como um pequeno ímã e possui momentos magnéticos orbital e de rotação permanentes.

Em cada átomo individual, os momentos magnéticos orbitais e de spin, de alguns pares eletrônicos se cancelam mutuamente. O momento magnético resultante de um átomo será, então, a soma dos momentos magnéticos de cada um dos seus elétrons constituintes, incluindo as contribuições orbitais e de spin e os descontos relativos aos eventuais cancelamentos mútuos.

Materiais como os gases inertes como He, Ne, Ar, etc. e alguns materiais iônicos que possuem átomos com as camadas ou subcamadas eletrônicas completamente preenchidas, quando todos os elétrons são considerados, existirá um cancelamento total dos seus momentos magnéticos. Dessa maneira, observa-se que esses materiais não são capazes de serem permanentemente magnetizados. [5] Já os chamados materiais ferromagnéticos, como o Fe vão apresentar um potencial de não cancelamento desses momentos magnéticos. [1, 4. 5]

2.1.4 Ferromagnetismo

É a característica de certos materiais metálicos que apresentam um momento magnético permanente na ausência de um campo externo e magnetizações muito grandes e permanentes. Entre os materiais Ferromagnéticos mais conhecidos, destacam-se o Ferro (Ferrita α), Cobalto, Níquel e algumas terras raras como Neodímio e Gadolínio. [1, 4, 5]

Os momentos magnéticos permanentes são resultado dos momentos magnéticos atômicos devidos aos spins dos elétrons que não são cancelados em consequência da estrutura eletrônica. Ainda existe a contribuição do momento magnético orbital, mesmo que pequeno em relação ao momento devido ao spin. Em adição, materiais ferromagnéticos possuem os momentos magnéticos de spin resultantes dos átomos adjacentes alinhados uns com os outros, mesmo sem um campo magnético externo, como ilustrado pela Figura 4.

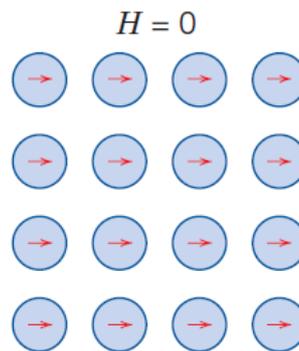


Figura 4 – Esquema do alinhamento mútuo dos dipolos magnéticos resultantes para cada átomo para um material ferromagnético, existindo mesmo na ausência de um campo magnético externo. [5]

As regiões com esse alinhamento de vários spins existente em grandes regiões do cristal são conhecidas como domínios. [1]

Quando todos os dipolos magnéticos de um material sólido estão alinhados com o campo externo, ocorre a máxima magnetização possível, ou magnetização de saturação \mathbf{M}_s que é igual ao produto entre o momento magnético resultante para cada átomo e o número de átomos presentes. Também é observada uma densidade de fluxo de magnetização \mathbf{B}_s .

2.2 DOMÍNIOS E HISTERESES

Os ímãs estando abaixo da Temperatura de Curie (T_c), apresentarão essas pequenas regiões microscópicas onde existe um alinhamento mútuo de todos os momentos de dipolo magnético atômico em uma mesma direção que são conhecidas como domínios, conforme ilustrado pela Figura 5, cada qual magnetizado com sua magnetização de saturação. [1, 4, 5]

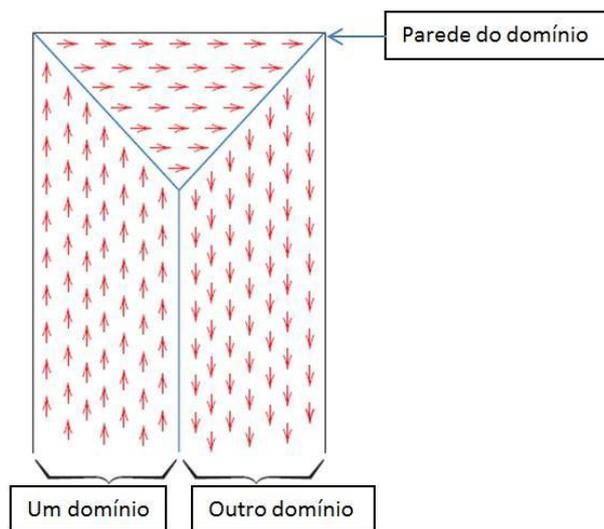


Figura 5 – Domínios em um material. As setas representam os dipolos magnéticos atômicos. Dentro dos domínios, os dipolos estão alinhados. [5]

Os domínios adjacentes estão separados por paredes, através das quais a direção de magnetização varia gradualmente. Para um material policristalino, cada grão pode consistir em mais de um único domínio. Macroscopicamente então, a peça terá um grande número de domínios e todos poderão ter orientações diferentes. A magnitude do campo M para a peça como um todo, será a soma vetorial das magnetizações individuais de todos os domínios, a qual é medida em função de sua fração volumétrica. [5]

A intensidade do campo magnético H e a indução magnética B não são proporcionais para os materiais ferromagnéticos. Se o material não estiver magnetizado inicialmente, então B varia em função de H como ilustrado na Figura 6. A partir da origem, com o aumento de H , o campo B começa a aumentar lentamente, então mais rapidamente até se nivelar e se tornar independente de H , no valor máximo de B conhecido como indução magnética de saturação ou magnetização de saturação M_s . A magnetização de saturação (M_s) é uma propriedade intrínseca do material e quanto maior for essa propriedade maior será o campo produzido pelo ímã.

A permeabilidade magnética μ é a inclinação da curva e, logo, dependente de H. Essa inclinação da curva, no ponto $H=0$ é conhecida como permeabilidade inicial, μ_i , e também é uma propriedade do material. [5]

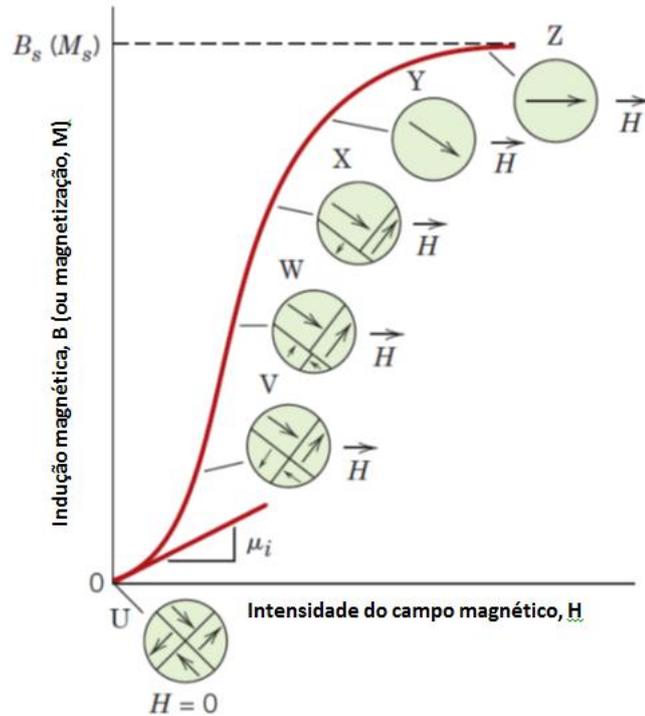


Figura 6 – Curva de magnetização inicial. As configurações dos domínios durante os vários estágios da magnetização estão ilustradas. [5]

Com a aplicação do campo H , o movimento dos contornos dos domínios decorrente acarreta uma mudança na forma e no tamanho dos domínios, como representado nos detalhes V a X na Figura 6. Esse processo continuará até que a amostra possua um único domínio, quase totalmente alinhado com o campo H , ilustrado no detalhe Y. No detalhe Z é observado que houve uma rotação desse domínio único, que o orientou com o campo H atingindo então a saturação. [5]

O efeito de histerese ocorre a partir do ponto de saturação S representado na Figura 7, onde, conforme o campo H é reduzido pela inversão da direção do campo, a curva não retorna seguindo seu traçado original. O campo B é defasado em relação ao campo H aplicado ou diminui em uma taxa mais baixa.

Em um ponto R sobre a curva, onde H é nulo, existe um campo B residual que é denominado Remanência, ou Densidade do fluxo remanescente, B_r , o material permanecerá magnetizado na ausência de um campo H externo.

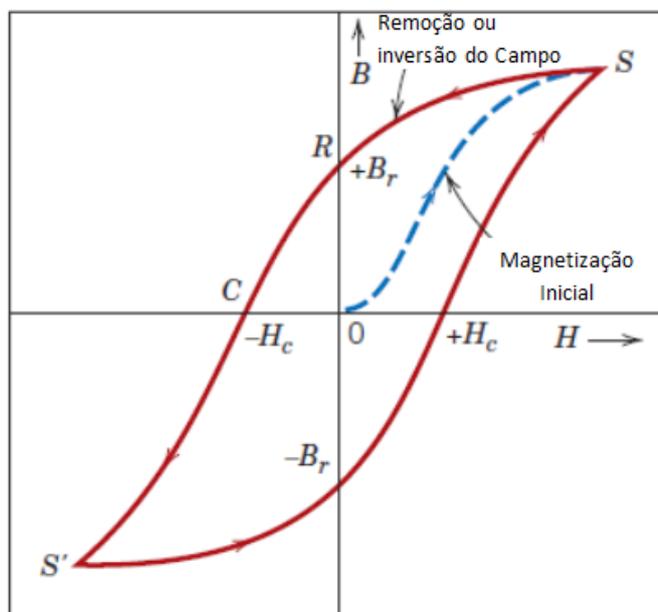


Figura 7 – Curva de histerese para um material ferromagnético sujeito a saturações avante e reversa (pontos S e S’). A curva tracejada indica a magnetização inicial. [5]

A magnetização permanente e o comportamento de histerese são explicados pelos movimentos das paredes dos domínios. No ponto de saturação S, ocorre a inversão da direção do campo, o que causa uma inversão na estrutura do domínio. Inicialmente, ocorre uma rotação do único domínio com o campo invertido. Novos domínios são formados possuindo seus momentos magnéticos alinhados com o novo campo, que crescem à custa dos domínios originais. Em resposta ao aumento do campo magnético H na direção oposta, ocorre uma resistência ao movimento das paredes de domínio, fenômeno esse que acarretará a defasagem de B em relação a H, ou a histerese. Quando o campo aplicado atinge zero, ainda existe uma fração volumétrica resultante de domínios que está orientada na direção original, o que explica a existência da Remanência Br. [5]

Deve – se aplicar um campo magnético com magnitude $-H_c$ em direção oposta a do campo original, para reduzir o campo B no interior da amostra até zero (ponto C). H_c é denominado Coercividade intrínseca.

Mantendo-se o campo aplicado nessa direção inversa, como ilustrado na Figura 7, a saturação será atingida no sentido oposto (ponto S’). Uma segunda inversão de campo até o ponto de saturação inicial (ponto S) completa o ciclo simétrico de histerese e também produz tanto uma remanência negativa - Br quanto uma Coercividade positiva + Hc.

2.2.1 Remanência (Br)

Ímãs de mesmo volume possuem maior força de atração a uma chapa de ferro quanto maior a Remanência [6, 7], que é o campo magnético produzido por um material que tenha sido magnetizado até a saturação e não possua campo desmagnetizante interno. O limite superior desta propriedade magnética é dado pela magnetização de saturação do material. [7]

Depende também do grau de orientação cristalográfica, da densidade real, do fator de densidade e da fração volumétrica de grãos magnéticos. [6, 7]

A unidade de medida é o quilo - Gauss (kG).

2.2.2 Coercividade Intrínseca (iHc)

É a intolerância a um campo desmagnetizante (contrário ou reverso). Quanto maior for a Coercividade, mais difícil será desmagnetizar o ímã permanente. [6, 7] Materiais magnéticos chamados de “Duros”, apresentam valores elevados de Coercividade. Materiais magnéticos “mols” possuem baixos valores de Coercividade e por isso, são facilmente desmagnetizados. Ainda vão existir materiais intermediários a esses extremos. O formato da curva de histerese está diretamente ligado a esta propriedade e serve para identificar e classificar esses materiais. [6, 7]

A unidade de medida é o quilo - Oersted (kOe).

2.2.3 Produto de Energia Máximo (BH máx.)

O produto de energia máximo (BH máx.) é uma medida útil do desempenho de um ímã permanente. Ele é proporcional ao campo magnético B e ao campo magnetizante H. O produto de energia máximo é inversamente proporcional ao volume, assim, quanto maior for seu valor, menor será o volume de material necessário para se produzir este campo ou indução magnética. [6, 7] Para seu cálculo, são utilizados multiplicados os valores negativos de H com seus respectivos valores de B positivos (2º quadrante). A curva BH x H é uma parábola cujo ponto máximo é o produto de energia máximo.

A unidade de medida é o Mega - Gauss - Oersted (MGOe).

2.2.4 Fator de Quadratura (FQ)

O fator de quadratura (FQ) é um indicador da estabilidade de um ímã permanente face à desmagnetização. O fator (FQ) é adimensional e dado por:

$$FQ = Hk/iHc \quad (9)$$

O valor de Hk é o valor de H equivalente a 90% da Remanência (Br).

Quanto mais próximo de 1 for o FQ, maior será a estabilidade de um ímã quando submetido a um campo desmagnetizante. Fisicamente, o FQ representa a quantidade de grãos magnéticos que reverteram sua magnetização devido à aplicação de um campo desmagnetizante. Um bom ímã permanente apresenta FQ superior a 0,9. [6, 7]

2.2.5 Influência da Temperatura sobre o Comportamento Magnético

Com o aumento da temperatura em um sólido, um aumento correspondente na vibração dos átomos é observado. Logo, os momentos magnéticos atômicos são livres para girar, tornando seu alinhamento aleatório. Com o aumento da temperatura, a magnetização de saturação diminui gradativamente até, finalmente, cair para zero na Temperatura de Curie, Tc. Acima da Temperatura de Curie, os materiais ferromagnéticos deixam de apresentar o magnetismo. [1, 4]

A Tabela 2 indica a Temperatura Máxima de Operação (Top) e Temperatura Curie de reversão magnética, para três tipos de materiais magnéticos. Sabe-se que ao se elevar a temperatura, os valores magnéticos se alteram e ocorrem maiores perdas irreversíveis, levando à desmagnetização. Os ímãs NdFeB possuem as mais baixas temperaturas Curie, comparativamente aos de Sm-Co ou AlNiCo, limitando-os, assim, a aplicações de menores temperaturas. [6]

Tabela 2 - Comparação dos parâmetros de temperatura: temperatura máxima de operação e temperatura Curie. [6]

ÍMÃ	Temperatura Máxima de Operação (°C)	Temperatura Curie (°C)
NdFeB	+150	310
Sm-Co	+250	720
AlNiCo	+500	800

2.3 O MODELO STONER - WOHLFARTH

Ímãs de NdFeB produzidos pelo processo Melt - Spinning continuam a ser um assunto de interesse considerável, e muitos estudos focam na redução de custo na fabricação dessa liga. [8-12] A descrição desses materiais, bem como de seu processo de fabricação dar-se-á nas próximas seções dessa dissertação.

Uma questão aberta na literatura é o mecanismo de Coercividade nas ligas fabricadas por Melt-Spinning e isto pode ser esclarecido pela análise da curva de magnetização inicial.

Essa análise dos mecanismos de Coercividade pode ser feita com o modelo Stoner – Wohlfarth [8, 9], o qual prevê a geometria da curva de magnetização inicial. Essa geometria é dada pela média entre o primeiro e o quarto quadrante da curva de histerese. No caso dos ímãs NdFeB Bonded, produzidos por Melt - spinning , a curva de magnetização inicial é próxima da média entre o primeiro e quarto quadrante. [11, 12]

A Equação 10 descreve o modelo Stoner-Wohlfarth (SW). Este modelo assume uma rotação coerente das partículas de tamanho de domínio único. Estas partículas são assumidas como não interagindo entre si.

$$E = -M_s H \cos(\alpha - \phi) + K_1 \sin^2 \phi \quad (10)$$

O modelo SW tem ampla aplicação no modelamento de materiais magnéticos produzidos por Melt - Spinning, que origina partículas nano-cristalinas. [11, 13] Em outras palavras, o Melt - Spinning produz materiais com tamanho de grão iguais ou menores que 100nm e este tamanho de grão é menor do que o tamanho de um domínio simples da ordem de 30nm para o NdFeB, dando origem a monodomínios magnéticos. [14, 15]

Em artigos anteriores foram descritos os modelos SW isotrópicos [15] e anisotrópicos [16]. Para esta dissertação, as equações principais usadas no modelamento (10) a (15) serão descritas resumidamente.

Pela Equação 10 são encontradas as 1º e 2º derivadas. Calculando $\frac{\partial E}{\partial \phi} = 0$ e

$\frac{\partial E^2}{\partial \phi^2} = 0$, as Equações 11 e 12 são encontradas.

$$\frac{\partial E}{\partial \phi} = M_s H \sin(\alpha - \phi) - 2K_1 \sin \phi \cos \phi = 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial E^2}{\partial^2 \phi} = -M_s H \cos(\alpha - \phi) + 2K_1 (\sin^2 \phi - \cos^2 \phi) = 0 \quad (12)$$

A primeira derivada fornece a curva $m \times h$ (Equações 13 e 14), e a segunda derivada fornece o campo crítico onde a rotação irreversível ocorre.

$$m = \cos(\alpha - \phi) \quad (13)$$

$$h = (\sin 2\phi) / (2 \sin(\alpha - \phi)) \quad (14)$$

A equação 13 representa “ m ” que é a magnetização reduzida $m = M/M_s$. A equação 14 indica “ h ”, que é o campo reduzido $h = H/H_A$. M é a magnetização e H o campo aplicado. M_s é a magnetização de saturação e H_A é o campo anisotrópico. K_1 é a constante anisotrópica de primeira ordem. O ângulo entre a magnetização e o eixo x é ϕ , e o ângulo entre o campo aplicado e o eixo x é α . A Equação 15 fornece o ângulo crítico (ϕ_c). A curva de histerese isotrópica obtida através da aplicação do modelo SW é apresentada na Figura 8.

$$\tan^3 \phi_c = -\tan \alpha \quad (15)$$

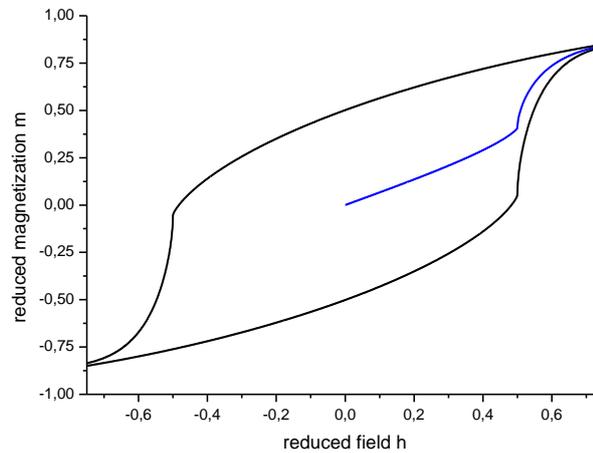


Figura 8 - Curva de magnetização inicial calculada com o modelo SW, para uma amostra isotrópica.

Em uma amostra desmagnetizada termicamente, metade dos grãos estão magnetizados em uma direção e a outra metade na outra direção. [8, 9] Isto permite o cálculo de curvas de magnetização iniciais, como a ilustrada pela Figura 8 (parte azul). Nesta dissertação, esta análise será aplicada em ímãs ligados (Bonded Magnet), como explicado na seção de Materiais e Métodos.

As equações discutidas a partir de agora se aplicam a ímãs com tamanho de grão grande, como por exemplo, os sinterizados de origem chinesa que também serão estudados nessa dissertação. São de importância prática, pois possibilitam a estimativa de textura sem usar técnicas laboriosas para caracterização de texturas como, por exemplo, EBSD ou difração de raios X. Isso é possível desde que se use uma função de distribuição adequada como, por exemplo, $f(\alpha) = \cos^n(\alpha)$, ou mesmo uma distribuição gaussiana, [16] e também se tenha medido a remanência nas direções perpendiculares ($M_{r\perp}$) e paralelas ($M_{r//}$) em relação a direção de orientação magnética imposta ao ímã na sua fabricação.

A Eq. (16) é encontrada assumindo $f(\alpha) = \cos^n(\alpha)$, como distribuição de textura adequada e dividindo M/M_s por $M_{r\perp}/M_s$:

$$\frac{M_{r\perp}}{M_{r//}} = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^n \alpha \cdot \sin^2 \alpha \cdot d\alpha}{\int_0^{\pi/2} \cos^{n+1} \alpha \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha} \quad (16)$$

Pode-se usar a função gama como para a solução dessa equação. A solução geral é dada por: [16]

$$\int_0^{\pi/2} \cos^p \alpha \cdot \sin^q \alpha \cdot d\alpha = \frac{\Gamma(p+\frac{1}{2}) \cdot \Gamma(q+\frac{1}{2})}{2\Gamma(p+q+\frac{2}{2})} \quad (17)$$

Usando a Eq. (17), a solução analítica para a Eq. (16) é dado por Eq. (18):

$$\frac{M_{r\perp}}{M_{r//}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{\Gamma(\frac{n+1}{2})}{\Gamma(n+\frac{2}{2})} \right] \quad (18)$$

Usa-se a Eq. (19) como fator de alinhamento para estimativa de textura:

$$\frac{M_{r//}}{M_s} = \cos \left[\arctan \left(\frac{2 \cdot M_{r\perp}}{M_{r//}} \right) \right] \quad (19)$$

As equações 18 e 19 são plotadas na Figura 9. Como pode ser visto, a função de Fernengel et al serve como aproximação para amostras altamente texturizadas (valores altos

de M_r/M_s), mas se torna incorreta para amostras com baixa textura. Deve-se observar que se $M_{r\perp} = M_{r\parallel}$, a textura será 0,5. [16]

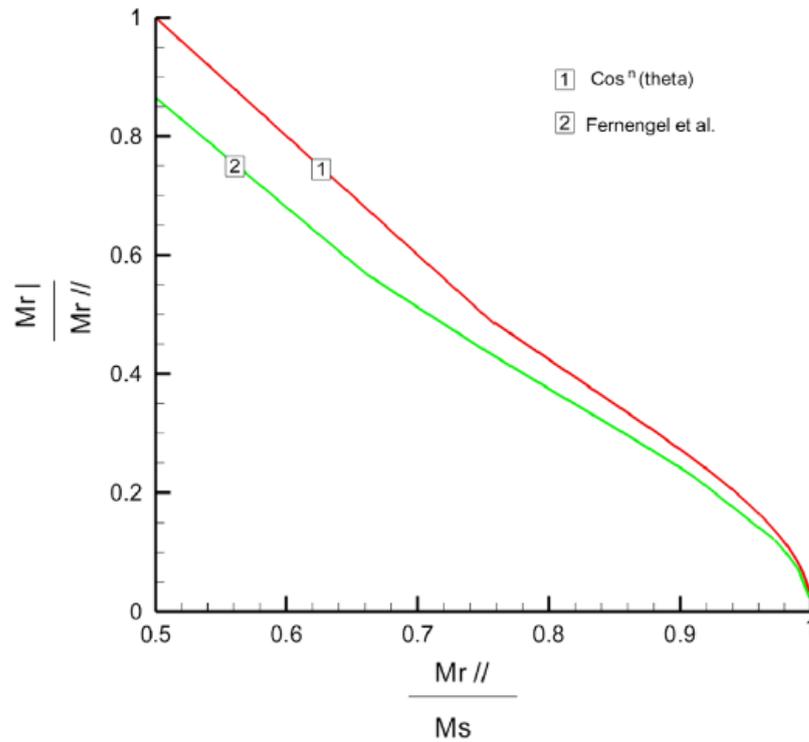


Figura 9 - $M_{r\perp} / M_{r\parallel}$ em função da textura. Este valor permite a estimativa da relação de alinhamento de duas medições remanentes na transversal e nas direções de alinhamento do ímã. [16]

Conforme discutido a curva vermelha da Figura 9 serve como aproximação para avaliar a textura das amostras, mediante a obtenção da Remanência na direção perpendicular e Paralela, em relação ao campo de alinhamento magnético dos ímãs.

Para isso, mede-se a remanência nas direções perpendicular e paralela. O quociente obtido é marcado no eixo “y”. Deve-se traçar uma reta paralela ao eixo “x”, unindo esse ponto até a curva vermelha. O ponto de intercepção será a textura.

2.4 METAIS DE TERRAS RARAS

Na tabela periódica, os Metais de Terras Raras são os 17 elementos químicos da família dos Lantanídeos. Esses materiais são importantíssimos com relação aos modernos avanços tecnológicos da atualidade devido, principalmente, a suas propriedades magnéticas, eletrônicas e ópticas. Sua aplicação na indústria se dá por diversas maneiras, como por exemplo, em ímãs permanentes que são utilizados desde aplicações mais cotidianas como em componentes de smartphones, até motores elétricos de alta eficiência utilizados em carros elétricos e em geradores de energia eólica. [17]

A origem do nome “terra-raras” vem de mais de 200 anos atrás. Esse minério (“terra”) era “raro” na Europa, porém era encontrado na Suécia, na Escandinávia principalmente. O minério mais comum de terras raras, a Monazita, ocorre praticamente no mundo todo, e é facilmente encontrado no Brasil, nos Estados Unidos (Flórida e Geórgia), na Índia, na África do Sul e na Austrália. [17, 18]

O Brasil conta com boas reservas de Terras Raras e sua exploração é tradicional, se iniciando no final do século XIX. A partir da década de 1950, o Brasil chegou a dominar a produção mundial, os processos de extração, concentração, purificação e separação das Terras Raras, por meio da empresa Orquima. [18]

Entretanto, ao final da década de 1980 os chineses começaram a dominar o mercado, com reservas abundantes, mão de obra barata e preços baixos. Isso acarretou no fechamento dessa indústria pelo mundo afora. Até mesmo os países que possuíam os minérios cessaram suas atividades devido à perda de competitividade para o mercado chinês. [18, 19]

O domínio do mercado pelos chineses acarretou no salto de preços desses materiais entre 2009 e 2011, e isso provocou uma corrida para a busca e o desenvolvimento de novos projetos de prospecção em vários países, como por exemplo, Estados Unidos, Canadá e Austrália. [19]

No Brasil, atualmente, não seria necessário à abertura de novas minas para a extração de Terras Raras, uma vez que estas podem ser obtidas como subproduto do Nióbio, Estanho e Tântalo. Mas o custo do ácido e o custo de separação das Terras Raras da Monazita devem ser levados em consideração. Logo, uma unidade fabril de ácido sulfúrico próximo à mina seria essencial. [18]

Os metais de Terras Raras são importantes em vários produtos de alta tecnologia devido à adoção de ímãs permanentes, cuja aplicação em larga escalasse iniciou em 1960 com

as ligas Samário-Cobalto (Sm-Co) no entanto, devido à escassez desses elementos na natureza, alternativas foram buscadas. [20]

Os ímãs de Neodímio (Nd) começaram a ser usados em larga escala em meados dos anos 1980, sendo inicialmente desenvolvidos pela General Motors e Sumitomo. Esses ímãs são constituídos basicamente de $Nd_2Fe_{14}B_1$ e apresentam uma energia magnética de até duas vezes e meia superior aos de Sm-Co, apesar de serem mecanicamente frágeis. Os ímãs de Neodímio podem ser fornecidos em várias categorias de formato e de Coercividade magnética, dependendo da aplicação. São usados em muitos tipos de motores elétricos e discos rígidos, ou em qualquer outra aplicação onde espaço (miniaturização) e rendimento sejam fatores importantes. [17, 18]

Na seleção de ligas usadas na produção comercial de ímãs são levados em conta fatores como: temperatura de operação, efeitos de desmagnetização, intensidade do campo de indução, características ambientais, etc. Todos esses fatores devem ser observados antes de se selecionar um ímã a ser utilizado para operar em alguma aplicação específica. [7]

Entre as principais aplicações de Terras Raras, Neodímio, Praseodímio, Samário e Disprósio, destacam-se na utilização em ímãs e em baterias recarregáveis (assim como o Lítio e o Lantânio), enquanto Térbio, Cério e Európio são mais usados em iluminação fosforescente. A Tabela 3 resume a utilização de diferentes materiais utilizados na geração de energia limpa e em componentes. [20]

Tabela 3 – Materiais em Tecnologias de Energia Limpa e Componentes					
MATERIAL	APLICAÇÃO				
	FILMES FOTOVOLTAICOS	AEROGERAADORES	VEÍCULOS		ILUMINAÇÃO
	REVESTIMENTOS	ÍMAS	ÍMAS	BATERIAS	FOSFORESCENTE
Índium (In)	x				
Gálio (Ga)	x				
Telúrio (Te)	x				
Disprósio (Dy)		x	x		
Praseodímio (Pr)		x	x	x	
Neodímio (Nd)		x	x	x	
Lantânio (La)				x	x
Cobalto (Co)				x	
Lítio (Li)				x	
Cério (Ce)				x	x
Térbio (Tb)					x
Európio (Eu)					x

Observa-se a utilização de Nd, Pr, e Dy em ímãs para aero geradores e em motores elétricos de veículos. Baterias de íons de Lítio são as preferidas em carros elétricos e híbridos, mas baterias Ni – Terra Rara - H ainda têm mercado. As lâmpadas de LED (Light Emitting Diode, que significa “diodo emissor de luz”) são substitutas das lâmpadas fluorescentes, que usam Eu, Tb. [20]

Os ímãs Sm-Co são melhores para aplicações em altas temperaturas, mas o alto preço do cobalto, aproximadamente 60 dólares por kg, tem limitado seu uso. [20]

Tb, Dy, Ho e também Pr aumentam o campo de anisotropia do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Esses elementos são adicionados para aumentar a temperatura de operação dos ímãs. Um ímã com 75% Nd e 25% Pr (conhecido como Didímio) tem campo de anisotropia aproximadamente 10% maior. Nd, Pr, Tb, Dy e Ho são usados em ímãs Didímio e recentemente, Ho vem sendo usado como alternativa barata ao Disprósio em ímãs. [17]

Não é possível extrair Nd e Pr sem extrair Ce e La, que estão também presentes no minério. Atualmente, há significativa superprodução de Cério. Pesquisas e desenvolvimento devem focar em novas aplicações para o Cério, que pode substituir Nd em ímãs $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ em até 40%. [20] Várias ligas magneto calóricas fazem uso do Lantânio, mas essa aplicação ainda está distante da escala comercial. [17]

Os motores elétricos das Turbinas Eólicas, em ampla expansão em todo o mundo e também no Brasil, como fonte de energia limpa, necessitam de grandes quantidades de terras raras, especialmente do Nd. Esses motores de alta qualidade e rendimento apresentam cerca de 30% de elementos de terras raras e necessitam de 0,6 a 1,0 tonelada de ímãs de Nd. [20]

O mesmo se pode dizer de outras “indústrias verdes” em grande desenvolvimento como a dos carros híbridos elétricos, nos quais o motor requer cerca de 1 Kg de Nd e cada uma de suas baterias, 10 a 15 Kg de La. Isso significa que se a empresa fabricante decidir vender um milhão de unidades por ano, seriam necessárias 1.000 toneladas por ano de Nd e 10.000 a 15.000 toneladas por ano de La, ou seja, mais de um décimo de toda a produção mundial, atual, de terras raras.

2.5 O PROCESSAMENTO DOS ÍMÃS DE NdFeB

Variando de acordo com seu processo de fabricação, os ímãs podem ser classificados como ímãs sinterizados e ímãs ligados — Bonded Magnet.

Existem dois principais métodos de fabricação de ímã de neodímio: O processo clássico de metalurgia do pó ou de ímã sinterizado e o processo de solidificação rápida (Melt Spinning) ou ímã ligado (Bonded Magnet).

Para ambos os processos, a fabricação se inicia pela seleção e pesagem das matérias-primas que irão dar origem ao ímã. Definidas as proporções, a etapa seguinte é a de fusão, em um forno a vácuo, devido à natureza reativa dos elementos, na qual é aplicada uma elevada frequência que ocorra sua fusão. Com o aumento da temperatura e a homogeneização da liga, ela esta pronta para ser vazada. A partir dessa etapa, os processos de fabricação começam a se diferenciar.

2.5.1 Processo Clássico de Metalurgia do Pó (Ímãs Sinterizados):

As etapas básica do processo clássico de metalurgia do pó (para a fabricação de ímãs de terras raras) se constituem na preparação da liga, pré-moagem, moagem, controle e ajuste da composição, alinhamento e compactação do pó sob campo magnético, sinterização, tratamento térmico pós-sinterização, usinagem e operações de acabamento, recobrimento superficial e magnetização final. [21, 22]

2.5.1.1 Preparação da Liga – Processo de Fusão Convencional:

A técnica metalúrgica mais comumente usada é a fusão por indução a vácuo. [23] O forno precisa ser evacuado e realimentado com um gás inerte. O método de aquecimento por indução é o mais indicado para uso industrial pelo fato de favorecer a fusão de qualquer tipo de liga.

O forno de indução a vácuo deve possuir cadinhos de cerâmicas especiais (CaO, BN) ou alumina (Al₂O₃), pois materiais como a grafita ou metais reagem facilmente com ligas de terras raras no estado fundido, assim contaminando o material.

Lingotes dos materiais da liga em sua forma metálica ou pré-ligas, como Fe-Nd e Fe-B são usados como matéria-prima. Purezas típicas para esses elementos são da ordem de 99,9% (Fe), 99,9% (Nd) e 99,8% (B). [22]

Os elementos Fe e B são inicialmente fundidos em um cadinho, sob uma atmosfera de argônio puro. A massa fundida é desgaseificada, sob vácuo, e somente então ocorre a adição de Nd.

Em geral, são feitas correções na composição química antes do processo de vazamento da liga, prevendo possíveis perdas por oxidação. Finalizando as reações, o material é vazado em um molde de cobre refrigerado, com uma alta taxa de resfriamento suficientemente alta, minimizando assim o nível de oxidação [22, 23], dando origem a um lingote.

2.5.1.2 Pré - Moagem:

O estágio de pré-moagem permite a redução dos lingotes até um tamanho de partícula que viabilize o processo de moagem final. O objetivo desta etapa é obter um tamanho máximo de partícula em torno de 500 μ m, ideal para ser submetido à moagem. A pré-moagem pode ser feita por trituração mecânica convencional ou por reação química da liga com hidrogênio.

A trituração mecânica de ligas pode ser realizada por meio de um triturador de mandíbulas [24], em moinho de martelo de alta energia [21] ou entre placas duras com o auxílio de uma prensa hidráulica. Para prevenir a oxidação, nos dois primeiros casos é usada uma atmosfera de nitrogênio e no último a trituração é feita com o material imerso em ciclohexano.

O processo de Decrepitação por Hidrogênio (HD) pode ser utilizado de forma substituta à trituração mecânica da liga.

O fenômeno da Decrepitação (definida como a “separação de partes do material acompanhada do som de trincamento”) das ligas NdFeB fundidas baseia-se no fato de que estas ligas possuem fases que têm a propriedade de absorver significantes quantidades de hidrogênio, uma vez expostas ao gás, mesmo a temperatura ambiente. Essa absorção do hidrogênio pela liga causa uma grande variação de volume, associada normalmente à formação de hidretos na microestrutura [24], o que resulta em um aumento da já inerente fragilidade do material.

Inicialmente, H₂ é absorvido pela fase intergranular rica em Nd e em seguida ocorre difusão de H₂ também para o interior da fase matriz (ϕ). Isso provoca o surgimento de trincas intergranulares (nas interfaces fase rica em Nd - ϕ) e transgranulares, simultaneamente. [24] Após a nucleação das trincas, ocorre a sua propagação ao longo das interfaces e também transgranularmente através dos grãos colunares da fase matriz. As trincas nas interfaces

ocorrem devido ao surgimento de tensões de cisalhamento, oriundas de um maior crescimento das partículas (em contorno de grão) na direção longitudinal, comparativamente à direção transversal.

Para a remoção do hidrogênio do material, é realizado um aquecimento sob vácuo (antecedendo a sinterização), processo também constituído de dois estágios, nos quais, sob aquecimento contínuo, o hidrogênio é removido da fase matriz em torno de 200°C e em seguida da fase intergranular rica em Nd, na faixa de 350 a 650°C. [24]

2.5.1.3 Moagem:

A etapa de moagem tem como objetivo a obtenção de uma estreita distribuição de tamanho de partículas que, idealmente, poderão ser consideradas como pequenos monocristais. Isso significaria que todas as partículas seriam constituídas apenas por um eixo preferencial de magnetização, com quase perfeito alinhamento, maximizando assim as propriedades magnéticas.

Na prática, os tempos de moagem utilizados não permitem a obtenção exclusiva desse tamanho de partícula teórico e o tamanho de grão da fase (ϕ), que é função do tamanho de partícula inicial, nos ímãs NdFeB comerciais varia entre 1 e 20 μm , com exceção para grãos grosseiros de crescimento irregular, que podem alcançar, em alguns casos, até poucas centenas de μm . [24] Tempos de moagem muito longos acarretam em uma excessiva absorção de oxigênio pela liga (em especial pela fase rica em Nd, em contorno de grão), além de também provocarem o aparecimento de muitos defeitos superficiais nas partículas. Em contrapartida, tempos de moagem muito curtos originam partículas multi-granulares, que não se alinham convenientemente sob campo magnético e também não permitem uma sinterização satisfatória do material [22]. Portanto, os parâmetros críticos a serem controlados durante a moagem são o tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partícula, danos ou avarias na estrutura cristalina e oxidação. [21]

Moinhos de bolas, planetário ou vibratório são comumente usados no processo mecânico de moagem das ligas NdFeB fundidas. Com a finalização da moagem, o pó é secado sob vácuo ou por um leve aquecimento em um fluxo de argônio purificado. [23]

Um processo alternativo à moagem em moinhos é o “Jet Milling”, que é um processo de moagem a seco que utiliza um escoamento de gás a alta pressão. Aqui a Cominuição ocorre principalmente devido à alta velocidade de colisão entre as partículas, propiciando a

obtenção de partículas com faixa de distribuição muito mais estreita do que a moagem em moinhos. Em adição, o teor de oxigênio que se incorpora ao pó é reduzido. No entanto, este processo exige um investimento em equipamentos superior.

2.5.1.4 Controle e Ajuste da Composição:

Durante as etapas de trituração e moagem, perdas nos teores dos elementos que constituem a liga são inevitáveis. Devido à natureza reativa dos elementos de terras raras usados, principalmente com o oxigênio, durante o processamento da liga NdFeB deve haver operações de controle e ajuste da composição, visto que as propriedades magnéticas finais de ímãs permanentes sinterizados são muito dependentes de sua composição química.

Um desvio estequiométrico da composição esperada, devido à oxidação ou contaminações, poderá causar uma distribuição de fases indesejada, sob o ponto de vista das propriedades magnéticas. [21] Pode-se inferir então que a quantidade de oxigênio absorvida pelo material durante a moagem é importante na composição final da mistura de fases presente na microestrutura, após a sinterização e que a formação de óxido de neodímio, Nd_2O_3 provoca redução no teor de Nd na liga.

É importante que haja um ajuste na composição após a moagem, de modo a compensar essa mudança na concentração de Nd. Isso pode ser feito com adição de quantidades necessárias de ligas mais ricas em Nd, já moídas.

2.5.1.5 Alinhamento e Compactação do Pó sob Campo Magnético:

Para a obtenção de corpos magnéticos anisotrópicos, com valores de magnetização (e de remanência) maximizados em uma dada direção, é preciso que haja o alinhamento das partículas de pó através de um campo magnético externo, tal que os eixos de fácil magnetização das partículas de ϕ tornem-se paralelos. Caso todos os grãos do ímã sinterizado estejam em perfeita orientação, com seus eixos cristalográficos em alinhamento paralelo, o valor da Remanência (B_r) será igual ao da Magnetização de Saturação, B_s (Figura 7).

O grau de alinhamento efetivo dependerá não apenas da forma, tamanho, distribuição de tamanho das partículas presentes e pressão de compactação, mas também da intensidade do campo magnético aplicado. [21, 23] Considera-se que durante a compactação e posterior sinterização, a textura induzida pelo campo magnético permanece sem alterações. [24]

Esse processo de compactação do pó pode ser feito uniaxialmente em uma matriz (com o campo magnético aplicado de maneira paralela ou perpendicular à direção de aplicação da carga), ou de forma isostática.

Para uma compactação em matriz, o alinhamento ou orientação das partículas é realizado dentro da cavidade de uma matriz não magnética (como uma liga de aço inoxidável austenítico, ou de cobre-berílio), antes da etapa de compactação. É considerado não haver a recristalização dos grãos durante a sinterização. A pressão de compactação deve ser alta o suficiente para que o compactado “a verde” tenha resistência mecânica suficiente para seu manuseio, além de garantir que, após a sinterização, este apresente uma densidade suficientemente alta. Porém, pressões muito elevadas podem causar uma nova desorientação das partículas. Para compactação realizada com campo paralelo à direção de aplicação da carga, o valor máximo apropriado fica em torno de 200 MPa, e para compactação em campo perpendicular este valor pode chegar a 400 MPa, sem prejuízo significativo para as propriedades magnéticas. [24]

Normalmente, a compactação isostática é feita sobre pós pré-alinhados em um campo magnético pulsado, de intensidade igual a três ou quatro vezes aquele usado na compactação uniaxial em matriz (campo gerado por um eletroímã). [21] O alinhamento é realizado com o pó acondicionado em uma matriz plástica. Em geral, assume-se que não ocorre mudança significativa no grau de alinhamento das partículas durante o processo posterior de compactação isostática. [24] A compactação isostática garante maiores valores de B_r e (B_H máx.), após a sinterização, em comparação à compactação em matriz. Uma das limitações desta técnica é a forma das peças, que devem ser simples.

2.5.1.6 Sinterização:

Certamente, o processo de sinterização é um dos mais cruciais no processamento dos ímãs NdFeB pela metalurgia do pó. Pode ser definido como um “transporte de material termicamente ativado em uma massa de pó ou um compactado poroso, o qual ocasiona uma diminuição na superfície específica pelo crescimento de contatos entre partículas, diminuição do volume de poros e mudança na geometria dos mesmos”. Tais fenômenos tendem a alterar as propriedades do compactado poroso na direção das propriedades do corpo sem poros.

Assim como a maioria das outras etapas, a sinterização deve ocorrer sob vácuo, em gás inerte (argônio, em geral) ou em uma atmosfera redutora, seguida de resfriamento até a

temperatura ambiente. Além disso, o processo deve ser precedido de operações de desgaseificação em diferentes temperaturas, de modo a remover a maior quantidade possível de impurezas contidas nos compactados a verde. As principais impurezas encontradas são oxigênio, hidrogênio, carbono, óxidos de carbono e hidrocarbonetos. [24]

Apesar da sinterização também ser conhecida como um “processo de difusão no estado sólido”, uma fase líquida pode fazer parte do processo, como no caso das ligas NdFeB. Neste caso, a sinterização ocorre na presença de uma fase líquida permanente, rica em Nd, a qual auxilia no aumento da densidade do material e na obtenção de uma microestrutura adequada para se atingir propriedades magnéticas satisfatórias. [24]

O aumento da densidade devido à sinterização com fase líquida é significativo quando a fração de líquido localiza-se entre 10 e 15%. Embora os processos de compactação isostática ou compactação em matriz conduzam a densidades na faixa de 70 a 80% da densidade teórica (aproximadamente $7,6\text{g/cm}^3$), densidades muito maiores (de até 99% da teórica) podem ser alcançadas após este tipo de sinterização.

Valores elevados de densidade não são importantes apenas para se obter uma alta densidade de fluxo magnético (B). Ao mesmo tempo em que a porosidade do material vai sendo reduzida, ele se torna mais resistente à oxidação e resistente mecanicamente. Em adição, as mudanças microestruturais induzidas no material pela sinterização possibilitam, além da alta densidade de fluxo magnético, um grande aumento na Coercividade.

Com a solidificação, a presença de uma camada da fase Nd não-ferromagnética nos contornos de grão da fase ϕ causa o desacoplamento magnético de grãos ϕ vizinhos, o que é benéfico para a força coerciva do ímã sinterizado. Em outras palavras, esta camada serve como uma barreira ideal para a movimentação das paredes de domínios magnéticos. [24]

O efeito favorável da sinterização com fase líquida é atribuído ao fato de que a fase rica em Nd possibilita um aumento da densidade sem crescimento de grão significativo. Isto é muito importante para este tipo de ímã, onde o mecanismo de Coercividade é governado pelo ancoramento de contornos de grão e nucleação. Ao mesmo tempo, esta fase líquida funcionaria como um agente de ataque que remove camadas danificadas das superfícies das partículas, ocasionando um aumento na Coercividade. [22]

A suposição é que o líquido rico em Nd ao redor das partículas inibe a recristalização em grãos maiores. A fase líquida é nucleada nos contornos de grão, mas pode também aparecer em defeitos internos gerados durante a moagem.

2.5.1.7 Tratamento Térmico Pós-Sinterização:

Terminando a etapa de sinterização, um ímã NdFeB já apresenta boas propriedades magnéticas. Entretanto, a Coercividade pode ser incrementada através de um tratamento térmico pós-sinterização, realizado em temperaturas em torno de 600°C, por um período de tempo variando de acordo com a geometria do Ímã. A melhoria desta propriedade se dá pela remoção de defeitos superficiais nas partículas, oriundos do resfriamento desde a temperatura de sinterização. Esta remoção de imperfeições superficiais pode ser considerada adicional, já que ocorre uma remoção parcial durante a própria sinterização. [22]

2.5.1.8 Usinagem e Operações de Acabamento:

A variação volumétrica que os compactados a verde sofrem devido ao processo de sinterização resultará na necessidade de uma operação de usinagem. E em adição, um bom acabamento superficial é necessário para possibilitar um contato magnético apropriado, permitindo um bom funcionamento do ímã, quando associado a outros componentes em um dispositivo. [21]

2.5.1.9 Revestimento Superficial:

Mesmo que apresente excelentes propriedades magnéticas e vantagens econômicas, os ímãs NdFeB, se comparados aos ímãs Sm-Co, apresentam limitações devido sua intrínseca baixa resistência à corrosão. O mecanismo de corrosão é tal que sob umidade e temperatura a fase rica em Nd se transforma em hidróxido de neodímio, que é muito frágil, ocasionando o desprendimento de grãos magnéticos não oxidados do corpo do ímã. Portanto, estes ímãs necessitam de um revestimento resistente à corrosão. [24]

O processo de corrosão destes ímãs vai depender das seguintes características: da resistência à corrosão intrínseca do material, que é função da composição química; da preparação da superfície; do próprio tipo de revestimento, como por exemplo: banho de níquel; com relação a diferentes meios agressivos e do tipo de dispositivo que vai conter os ímãs. A camada de recobrimento deverá ser delgada, a fim de minimizar brechas de ar no circuito magnético, precisa estar uniformemente distribuída, cobrindo todas as superfícies do ímã e deve apresentar aderência também com as outras partes do circuito magnético. [21]

A tecnologia de recobrimento deverá empregar pouco ou nenhum teor de hidrogênio e ser aplicável a um grande número de formas e tamanhos de ímãs.

2.5.1.10 Magnetização Final:

Já que os ímãs NdFeB possuem alta Coercividade e permeabilidade magnética próxima da unidade, eles devem ser magnetizados antes da montagem nos dispositivos. [21] Com essa ultima etapa, os ímãs têm suas propriedades magnéticas obtidas e após os ensaios visuais, dimensionais e quanto às propriedades magnéticas, eles estão prontos para serem enviados aos clientes.

A Figura 10 resume todo o fluxo do processo de produção clássica de metalurgia do pó para os ímãs sinterizados, discutido anteriormente.

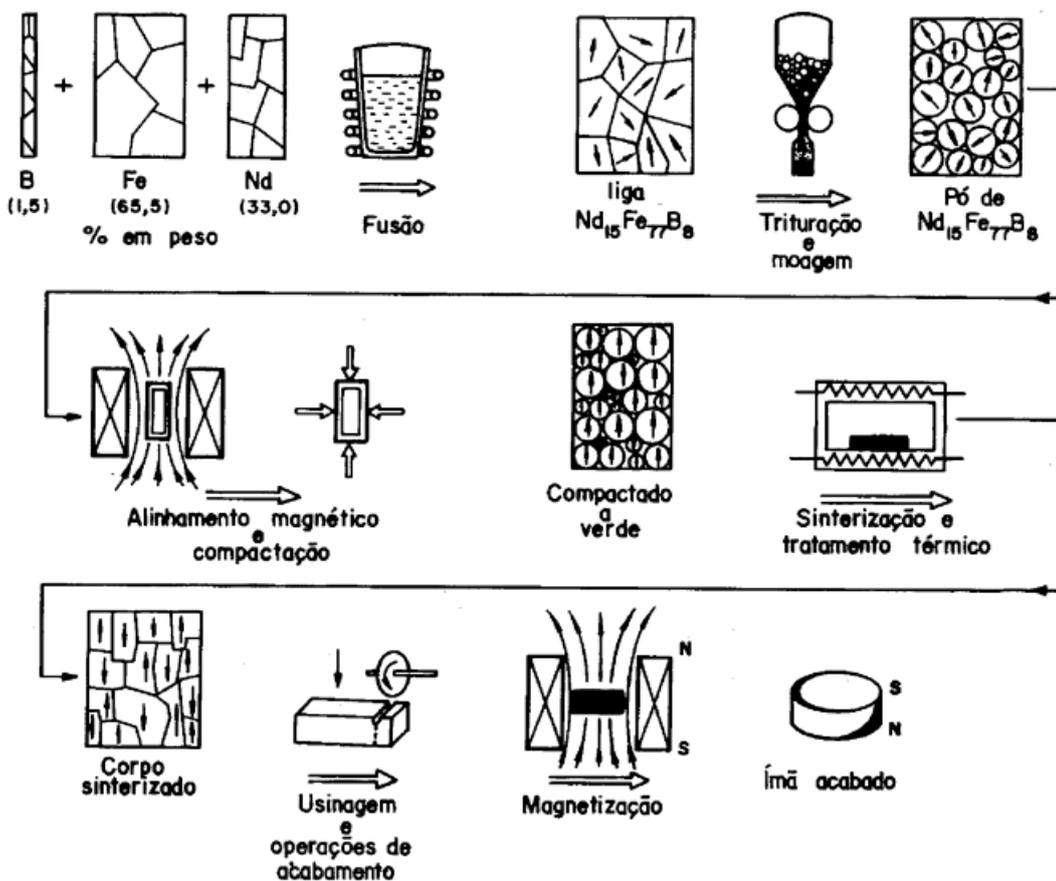


Figura 10 – Fluxograma do Processo de produção clássica por metalurgia do pó. Adaptada. [24]

2.5.2 Processo Melt-Spinning para Fabricação de Ímãs Ligados:

As Ligas NdFeB podem ser rapidamente solidificadas após sua fusão, com o objetivo de se produzir de pós magneticamente isotrópicos. Esse processo de solidificação rápida é conhecido como “Melt-Spinning” e estes pós serão processados diretamente, formando ímãs “ligados” a polímeros chamados também de “Bonded Magnet”.

A técnica Melt-Spinning de fabricação inicia-se primeiramente com a fusão das matérias-primas em um tubo de quartzo, sob vácuo ou em um gás inerte. Em segundo lugar, o material fundido é injetado, sob pressão de argônio, por um orifício (na parte inferior do tubo de quartzo) sobre um disco ou roda de cobre, cuja superfície é fria e constantemente refrigerada com água. Esse processo gera uma fita (ou tira) alongada e frágil, da liga fundida.

A Figura 11 esquematiza o equipamento usado para a produção dessas fitas alongadas, que possuem, normalmente, de 30 a 50 μm de espessura e 1,5mm de largura. A partir do processamento dos fragmentos dessas fitas, os ímãs ligados (Bonded Magnet) são então produzidos.

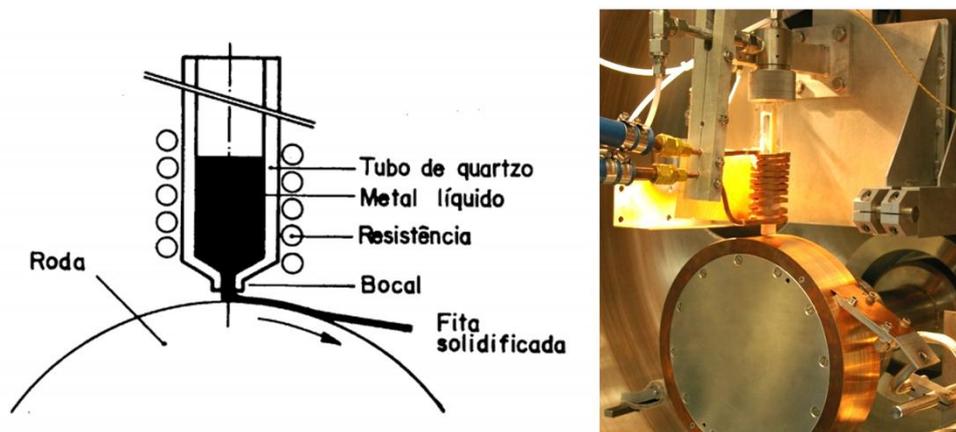


Figura 11 – Equipamento típico utilizado no processo Melt-Spinning. [21]

Os fragmentos da fita são misturados com uma sólida resina epóxi, antes da etapa de compactação. Alternativamente, uma resina epóxi líquida pode também ser usada, a qual é impregnada a vácuo no ímã formado, após a compactação. [24]

O procedimento de compactação das fitas também pode ser executado a quente, dando bons resultados. A esse procedimento dá-se o nome de “Hot-Pressing” se constitui em duas etapas: Na primeira, fragmentos da fita são carregados dentro de uma matriz de grafite ou de outro material apropriado para altas temperaturas. Normalmente, esta matriz é pré-aquecida a

aproximadamente 700°C em vácuo ou em outra atmosfera protetora. Na segunda etapa, após o material ter alcançado a temperatura desejada, uma pressão uniaxial é aplicada. [24]

Esse processo de deformação a quente apresenta as seguintes vantagens:

- Esta técnica presta-se a uma operação contínua e de alto volume, com poucas etapas de manufatura;

- Uma vez que o corpo é conformado a quente em uma matriz, a peça resultante possui forma final ou próxima desta, exigindo poucas ou nenhuma operação de acabamento e;

- Este processo é especialmente apropriado para a produção de corpos alinhados magneticamente na direção radial, seja na forma de “arco” ou na forma de “anel”.

No entanto, este método encontra problemas em termos de uniformidade magnética dentro de um dado corpo. Enquanto alcançar esta uniformidade é relativamente simples em peças simétricas, como superfícies circulares ou anéis extrudados, o processo é mais complexo para peças assimétricas.

Após o processo de “cura” dessa mistura, ocorre o acabamento superficial e a magnetização final.

No Brasil, a empresa BRATS – Filtros Sinterizados e Pós Metálicos é uma pequena produtora de ímãs de NdFeB Bonded e usa matéria prima da empresa Molycorp (Neo). Anualmente, são utilizados cerca de 3,5 toneladas de pós de NdFeB para a fabricação dos ímãs Bonded. Muitos ímãs pequenos são utilizados em motores pequenos em carros comuns movidos à gasolina, por exemplo, os utilizados para movimentar as janelas. Essa utilização chega a cerca de aproximados 10.000 toneladas por ano, ou 200 gramas de ímã por carro.

2.6 ESTRUTURA CRISTALINA DOS ÍMÃS NdFeB

A Figura 12 ilustra uma célula unitária para um ímã NdFeB, ilustrando sua estrutura tetragonal e a disposição dos átomos em seu interior. [25]

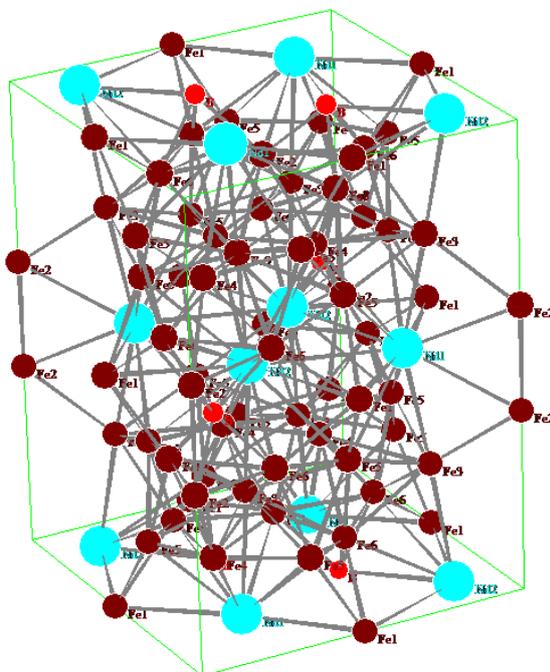


Figura 12 – Célula unitária da estrutura cristalina tetragonal da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ os átomos azuis são de Nd, os marrons Fe e os vermelhos são B. [25, 26]

A estrutura cristalina tetragonal do $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ tem, excepcionalmente, uma elevada anisotropia magneto-cristalina uniaxial. Isto dá ao composto o potencial de ter alta Coercividade (isto é, resistência a ser desmagnetizado). O composto também tem uma elevada magnetização de saturação (de 1,6 T ou 16 kG). Portanto, esta fase magnética tem o potencial para armazenar grandes quantidades de energia magnética (BH Máx. 512 kJ/m^3 ou 64 MGOe), consideravelmente maior do que os ímãs de Sm-Co. [25]

2.7 MICROESTRUTURA DE ÍMÃS NdFeB

Análises metalográficas revelam que ímãs NdFeB apresentam geralmente 3 fases principais: a fase tetragonal, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$, que é responsável pelas propriedades magnéticas; a fase rica em Boro, $\text{Nd}_{1+E}\text{Fe}_4\text{B}_4$, paramagnética em temperatura ambiente; e a fase rica em terra rara que é a fase não magnética distribuída ao redor dos grãos proporcionando o isolamento perfeito da fase e consequentemente, uma boa Coercividade. [1]

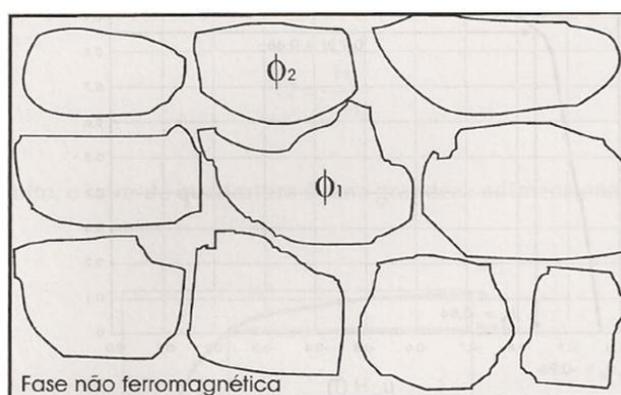


Figura 13 – Esquema de microestrutura idealizada para um ímã permanente. [1]

A Figura 14 é uma microfotografia realizada em uma amostra de NdFeB sinterizado de origem chinesa, grau N42, ilustrando a seção longitudinal desse ímã analisado por microscopia eletrônica de varredura, pelo método de elétrons retro espalhados que foi realizada em conjunto com a empresa Brats e a USP. A imagem ilustra a fase clara como sendo a fase não magnética rica em Nd, ao redor da fase matriz mais escura. Algumas regiões dispersas na matriz indicam uma terceira fase rica em Boro.

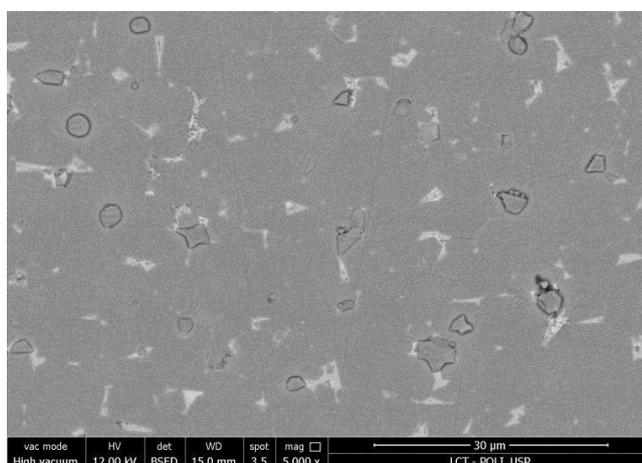


Figura 14 – Fotomicrografia das fases observáveis em Ímãs NdFeB sinterizados, MEV – 5000x. Fonte: Brats – Produtos Sinterizados e USP.

Já na Figura 15 é ilustrada a microestrutura da mesma amostra, observada em uma análise nos laboratórios da UFF, com uma ampliação um pouco menor, 2000x e pela técnica de elétrons secundários.

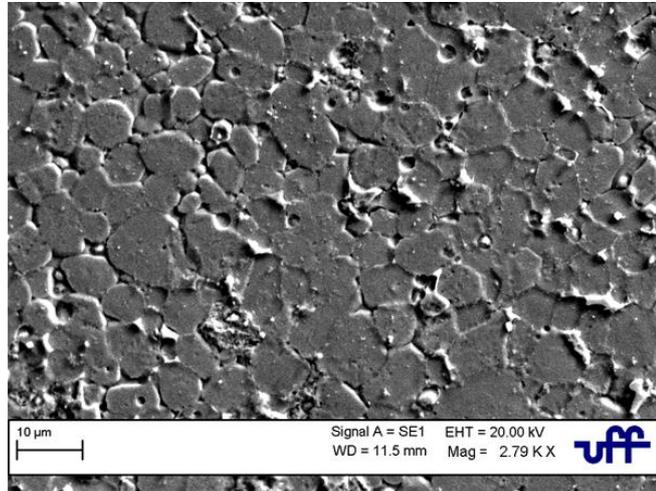


Figura 15 – Fotomicrografia da mesma amostra de ímã N42, ilustrada na Figura 14, analisada no MEV da UFF – 2000x.

De modo a proteger os ímãs contra a oxidação, neles é aplicada uma camada de revestimento. Estudos prévios [27, 28] de uma amostra de ímã N48 ilustram o revestimento anticorrosivo, como observado na Figura 16.

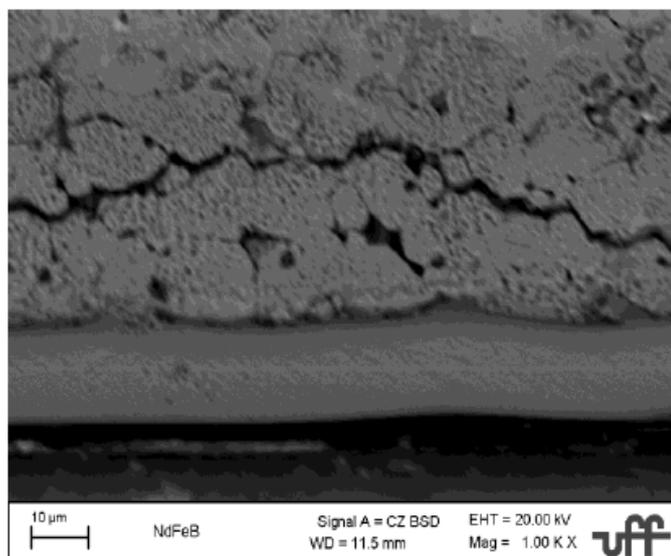


Figura 16 – Fotomicrografia da região de superfície de um ímã NdFeB. [27]

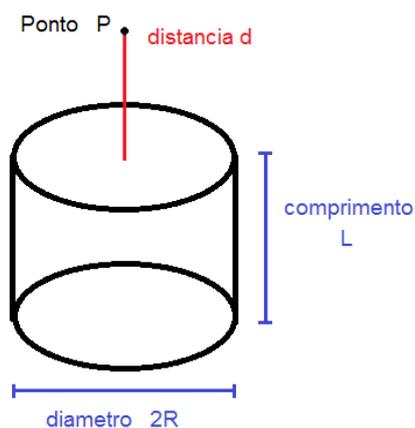
2.8 APLICAÇÕES DE ÍMÃS NdFeB

2.8.1 Ímãs para Motores de Alta Eficiência

Estima-se que motores elétricos utilizam cerca de 45% a 50% da energia elétrica do mundo e a iluminação utiliza aproximadamente 20%. Por isso, as normas europeias e norte-americanas estão mais rígidas quanto a Eficiência de Motores. Na Europa, por exemplo, desde 1º de janeiro de 2015 a Classe IE3 (Eficiência Premium) é obrigatória para motores de 7.5 a 375 kW. [29, 30]

Uma das maneiras de aumentar a eficiência de motores elétricos é com a utilização de ímãs permanentes. Existe uma forte tendência de uso, em motores elétricos de alta eficiência, de ímãs de Ferrite de Estrôncio que tem valor médio de 3 - 7 Dólares por Quilograma (US\$/kg), em comparação aos ímãs de NdFeB que tem valor médio de 20 - 40 US\$/kg. Porém, o produto energético máximo BH máx. do NdFeB pode ser 10 vezes maior, compensando assim economicamente. [41, 42]

Levando em consideração que a Indução Magnética B (ou densidade do fluxo magnético) aumenta com o volume dos ímãs, como ilustrado pela Figura 17 e Equação 20, e ao fato de que a Remanência (Br) de um ímã de NdFeB é aproximadamente 3 vezes a de um ímã de Ferrite de Estrôncio, conclui-se que o uso de ímãs de NdFeB permite sua miniaturização. [43]



$$B = \frac{B_r}{2} \left(\frac{L + d}{\sqrt{R^2 + (L + d)^2}} - \frac{d}{\sqrt{R^2 + d^2}} \right) \quad (20)$$

Figura 17- Equação da Indução Magnética em relação à geometria do ímã. Br é a Remanência, R o raio do cilindro e L o comprimento do cilindro. [44]

A consequência dessa possível redução no tamanho dos ímãs, sem a perda de propriedades magnéticas, acarreta em uma redução de peso nos motores elétricos, como pode ser observado na Figura 18. [44, 45]

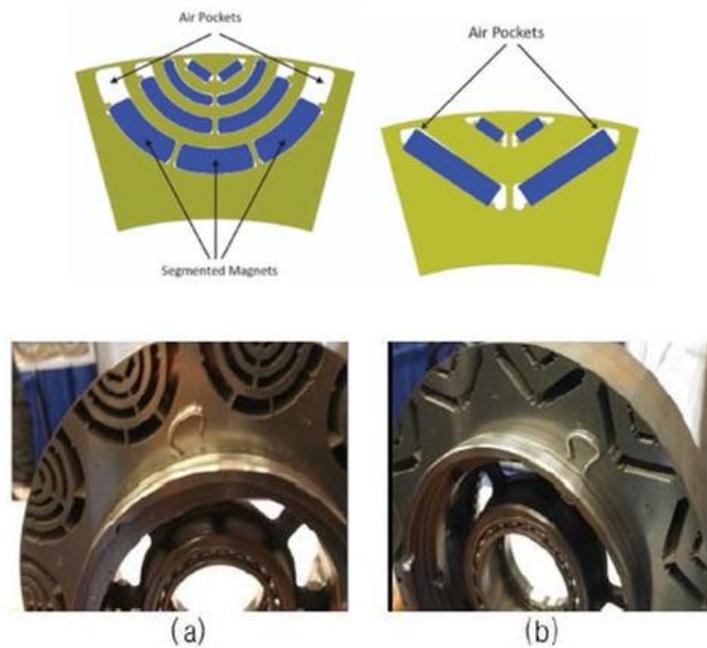


Figura 18- Dois motores do Chevy Volt Segunda Geração. (a) Motor com ímãs de Ferrite. (b) Motor com ímãs NdFeB. [46]

A Tabela 4 ilustra os preços médios por kg, em dólares, de algumas classes de ímãs de NdFeB sinterizados fabricados na China. Os valores foram obtidos com alguns distribuidores desses ímãs. A Tabela 5 ilustra as temperaturas de trabalho para diferentes tipos de ímãs de Nd. Conforme ilustrado, as letras M, H, SH, UH e EH usadas logo após a letra N indicativa do tipo de ímã representam as variadas temperaturas de operação máxima (Top). [45, 47]

Tabela 4 - Preços US/kg			
Classe	Tipo		
	N	NM	NH
35	22,05	24,75	26,25
38	23,25	25,8	27,75
40	24,3	26,1	30
42	24,9	27,3	30,6
45	25,8	28,8	31,5
48	27	30,6	33
50	28,05	32,25	35,25

Tabela 5 - Temperaturas de Operação Máxima (Top)	
Tipo	Top °C
N	80
NM	100
NH	120
NSH	150
NUH	180
NEH	200

Comparativamente, um ímã de Ferrite de Estrôncio Sinterizado apresenta temperatura máxima de trabalho de 180°C, porém suas propriedades magnéticas são inferiores. Por exemplo, a Remanência (Br) é de aproximadamente 4kG e o Produto de Energia Máximo (BH máx.) fica entre 4 e 4,4 MGOe.

2.8.2 Aplicação de Ímãs em Motores de Alta Eficiência: Carros Elétricos

Motores utilizados em carros elétricos e híbridos são exemplos das tendências de projeto para melhorar eficiência. Para esses motores, são utilizados em média 1 a 2 kg de ímã.

O Nissan Leaf usa ímãs permanentes NdFeB (com reduzido Disprósio) em motor de corrente alternada. A primeira geração do Chevy Volt utilizava ímãs NdFeB em seus dois motores, porém um destes motores teve ímãs de NdFeB substituídos por ímãs de Ferrite nas versões mais recentes. Os motores do Chevy Volt são motores síncronos com ímãs permanentes. Recentemente a GM adotou, para o híbrido Chevy Malibu, dois motores com ímãs de terras raras. [41]

O Tesla Modelos S e X, Chevy Volt e Nissan Leaf são alguns dos Carros Elétricos mais vendidos nos Estados Unidos. Na Europa, o Renault Zoe, BMW i3, Nissan Leaf e Mitsubishi Outlander PHEV são os campeões de vendas. O número de carros elétricos deve aumentar muito nos próximos anos. Se todos os carros do mundo fossem híbridos ou elétricos, a demanda de ímãs de terras raras em motores pode ser da ordem de aproximadas 100.000 toneladas por ano. [46]

Estima-se que, em 2025, um de cada quatro carros vendidos na Alemanha será elétrico. [48, 49] A Alemanha pretende banir veículos a combustão em 2030. [50] França e Reino Unido pretendem banir veículos não elétricos em 2040. Também a China pretende eliminar veículos a combustão em futuro próximo. [51] Se a tecnologia de baterias for aprimorada, principalmente em termos de custo e desempenho, espera-se ainda uma grande demanda por carros elétricos.

Um relatório da Agência Internacional de Energia traz uma visão geral do mercado global em 2017. [52] A China teve o maior número vendas de veículos elétricos e híbridos plug-in, com uma vantagem considerável em relação a outros países: foram 579 mil unidades vendidas no total. Os chineses têm uma participação de mercado de 2,2%, quase o dobro dos EUA, que possui apenas 1,2% da fatia automobilística.

Foram comprados 198,3 mil carros elétricos nos Estados Unidos e 118,7 mil veículos na França. A Noruega impulsiona o mercado com incentivos generosos e uma infraestrutura excepcional. Em 2017, as vendas continuaram fortes, com 62,2 mil carros vendidos e uma participação de mercado de 39%. A tecnologia ainda luta para crescer nos países em desenvolvimento, onde a infraestrutura e a qualidade das estradas têm um longo caminho a percorrer. Comparativamente, no mesmo ano o Brasil teve apenas 300 unidades vendidas.

2.8.2.1 Efeito HalBach

É conseguido através de um arranjo especial de ímãs, com seus polos magnéticos especificamente organizados, onde os componentes são 90° fora de fase um com o outro, de modo a amplificar o campo magnético em uma dada direção ao mesmo tempo em que se cancela para próximo de zero na outra. [53]

O efeito de girar ímãs permanentes para criar um campo forte de um lado e um campo praticamente zero do outro é às vezes chamado de “fluxo unilateral” e foi considerado uma curiosidade por seu descobridor, John Mallinson, nos anos 70. Mas nos anos 80, Klaus Halbach, do Laboratório de Berkeley, redescobriu esse fenômeno e criou o que hoje é conhecido como matrizes de Halbach, usando-as para focar e orientar os feixes em aceleradores de partículas. [53]

A Figura 19 (a) ilustra esse arranjo especial, no qual seria obtido um campo magnético forte no plano xy inferior ao mesmo tempo em que o campo no plano xy acima seria cancelado. Essa configuração também pode ser notada em (b) que também ilustra o campo magnético intensificando na plano inferior e reduzido na plano superior. Já na Figura 19 (c), nota se que nessa configuração comum, o campo magnético resultante é igual nas duas regiões. [53]

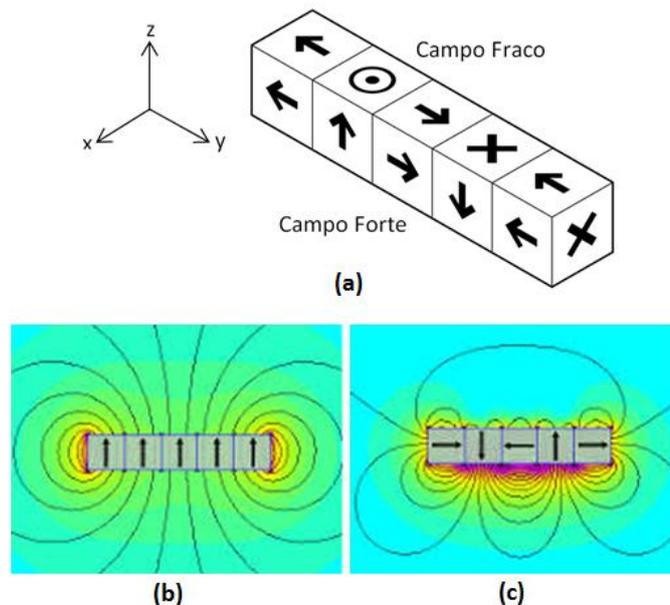


Figura 19 – (a) Uma matriz de Halbach, mostrando a orientação do campo magnético de cada ímã; (b) Visualização das linhas de campo magnético em uma configuração normal de alinhamento de ímãs; (c) Linhas de campo magnético no arranjo Halbach. Adaptada [53]

Além de configurações lineares ou planas, as matrizes de Halbach também podem ser configuradas em arranjos circulares ou cilíndricos, com o campo magnético concentrado tanto no diâmetro externo quanto no diâmetro interno. Um motor elétrico pode ser construído usando um arranjo Halbach cilíndrico, com o campo magnético direcionado para dentro do cilindro e os enrolamentos inseridos no campo. O arranjo de Halbach pode ser estacionário, com os enrolamentos girando, ou o arranjo de Halbach pode servir como elemento rotativo, com os enrolamentos estacionários. O cilindro de Halbach pode ser usado em um motor elétrico, com o campo magnético concentrado no diâmetro interno e a matriz de Halbach girando em torno dos enrolamentos, como ilustrado pela Figura 20 (a) e o rotor de uma máquina com um arranjo de Halbach (b). A adição de um ímã permanente com orientação tangencial entre os ímãs radiais concentra o fluxo magnético produzido pelo rotor sem carga, com força eletromotriz (fem) aumentada na saída do enrolamento do estator. Assim, o componente tangencial fornece um aumento no componente fundamental da fem. [53]

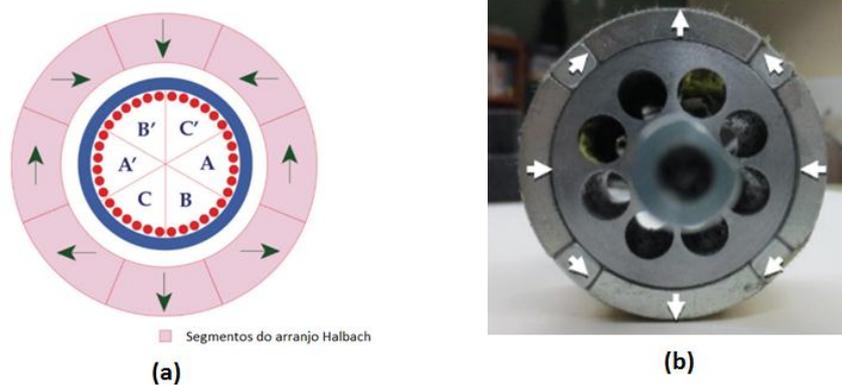


Figura 20 – (a) Cilindro de Halbach. (b) Motor com ímãs permanentes com dois segmentos de arranjo Halbach. [53, 54]

Os motores elétricos baseados no conjunto Halbach oferecem benefícios mensuráveis em relação aos projetos convencionais, incluindo alta densidade de potência e alta eficiência. Um dos facilitadores desses benefícios é que um motor de matriz Halbach não requer ferro. Isso reduz significativamente as perdas por correntes parasitas e histerese - muitas vezes referidas como “perdas de ferro” ou “perdas no núcleo”. Perdas por correntes parasitas permanecem nos enrolamentos, devido ao movimento relativo entre os enrolamentos e o campo magnético. Estes podem ser reduzidos usando um tipo de fio, chamado de “fio Litz”. A eliminação de ferro ou laminação também reduz o peso e a inércia, permitindo que o motor dê partida e pare mais rápido e alcance velocidades superiores a 10.000 rpm ou mais. [54]

A principal desvantagem dos motores de arranjo de Halbach é o custo - especificamente, o custo de fabricação da matriz de Halbach. Como os ímãs são dispostos

com cada um repelindo seu vizinho, os processos de montagem dos ímãs e garantia de que o adesivo ou o método de fixação são suficientes para a fixação são relativamente trabalhosos. [54, 55]

A aplicação mais recente desse efeito no mercado tecnológico é no motor de corrente alternada (CA) sem escova que está sendo utilizado no carro elétrico Tesla Modelo 3, ilustrado na Figura 21 (a) e (b), que usa conjuntos de 4 ímãs de Nd “colados” de acordo com o arranjo de Halbach, como pode ser observado em destaque na Figura 21 (c). [54]

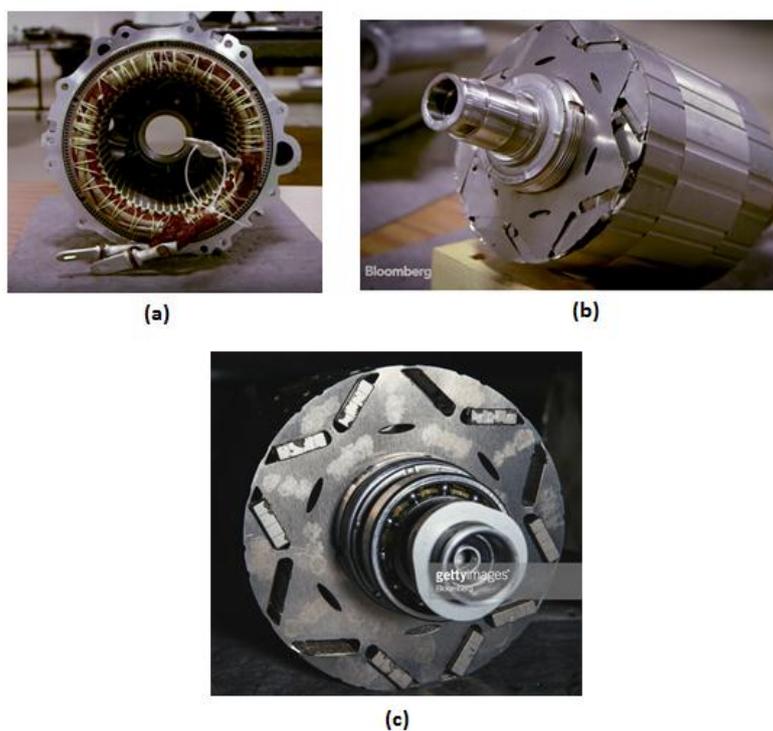


Figura 21 – Motor elétrico do carro Tesla Modelo 3: (a) Estator; (b) Rotor; (c) Rotor com destaque para os 4 ímãs de Nd colados em cada posição. Adaptada. [55]

Segundo os próprios fabricantes, o motor elétrico do Tesla Modelo 3 custa cerca de 754 dólares para ser construído e pesa 46kg, apresentando a melhor eficiência da categoria. Comparativamente, o motor do BMW I3 custa 841 dólares e pesa 48,3 kg e o motor do Chevy Bolt custa 831 dólares, pesando 51,9 kg. [54, 55, 56]

As vantagens de um motor com ímãs permanentes sem escova são menores tamanhos, consequentemente menores pesos. Utilizando ímãs de Nd, são obtidos melhores resultados nesse quesito e um arranjo Halbach ainda aumenta o rendimento e a eficiência do motor. Alguns estudos ainda tratam do aumento das propriedades magnéticas nesses ímãs com a redução na sua temperatura de operação, ou seja, seu resfriamento. Essas tendências corroboram para uma ampla demanda de terras raras para os próximos anos. [57]

2.8.3 Aplicação de Ímãs em Turbinas Eólicas Gigantes

A energia Eólica é uma opção muito importante para o Brasil. Deve-se levar em consideração o fato de que o vento é mais forte e mais estável a 100 metros de altura, logo geradores tradicionais são ineficientes com pouco vento. Contudo, turbinas com ímãs de Nd podem operar mesmo quando o vento está fraco. [17, 56]

Cerca de metade das turbinas eólicas da Siemens fazem uso de geradores com ímãs permanentes. Outras empresas como Vestas, General Electric e ABB, também fabricam turbinas eólicas com ímãs permanentes. A WEG prefere turbinas eólicas com ímãs (sistema Permanent Magnet Direct Drive - PMDD), usando cerca de pelo menos 160 t/ano de ímãs NdFeB. [17, 57]

A Siemens está utilizando geradores com ímãs permanentes para diminuir problemas de manutenção em turbinas eólicas Off-Shore (em alto mar). Esses geradores permitem eliminar o “Gearbox”, ou seja, a caixa de mudanças de velocidade. Os geradores sem Gearbox são denominados “Direct Drive” e podem permanecer anos em alto mar sem necessidade de manutenção. [17, 58]

Uma Turbina Eólica que precisa de 0,6 a 1 tonelada de ímãs Nd ficaria muito pesada com ímãs de Ferrite de Estrôncio, conforme já discutido anteriormente. Em geral, a substituição de NdFeB, cuja Densidade é de 7,4 g/cm³ por Ferrite de Estrôncio com Densidade de 5 g/cm³, requer 3 a 10 vezes o mesmo volume, dependendo do projeto. [17, 58]

As estimativas de demanda de Terras Raras em ímãs são de um total de 25.000 a 40.000 toneladas/ano, em que Ímãs em turbinas eólicas teriam uma demanda de 1.500 a 4.000 toneladas/ano e a Indústria automobilística convencional (autopeças) teria uma demanda de 7.000 a 10.000 toneladas/ano.

Em 2025 a demanda prevista é de 4.000 tons/ano apenas em motores de carros elétricos. A Demanda total de terras raras seria de aproximadamente 150.000 toneladas/ano, o que representaria três bilhões de Dólares.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Foram utilizados ímãs NdFeB do tipo Bonded Magnet fabricados pelo processo Melt-spinning oriundos da empresa BRATS, na geometria cilíndrica, e ímãs de NdFeB sinterizados, nas classes N35, N42, N48, N50 e NSH de fabricação chinesa nas geometrias cilíndricas e cúbicas, comprados na empresa Polo Magnético, localizada em Volta Redonda. A Figura 22 representa algumas das amostras utilizadas.

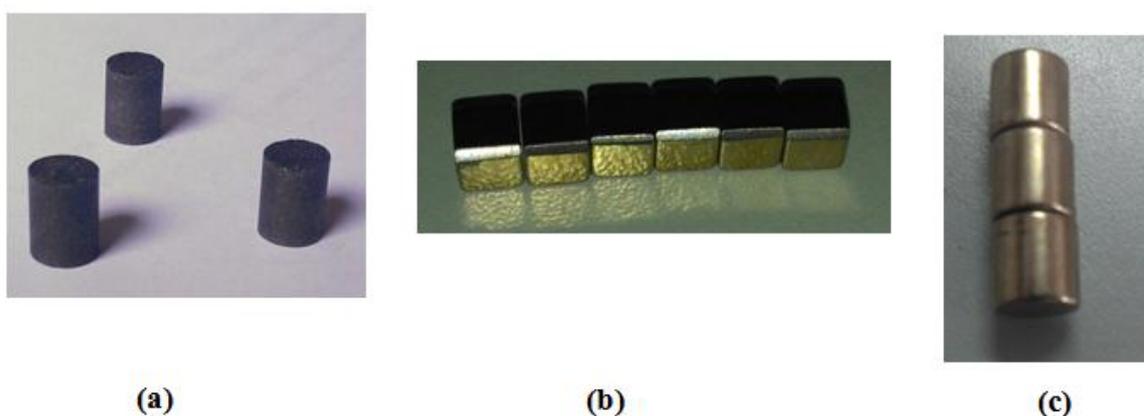


Figura 22 – (a) Amostras de ímãs Bonded. (b) Amostras de ímãs de neodímio cúbicas. (c) Amostras de Ímãs cilíndricos.

Para a análise curva de magnetização inicial e comparação com o modelo Stoner-Wohlfarth foram usados os ímãs Bonded Magnet, que apresentam as características nanocristalinas (Tamanhos de grão da ordem de $0,3\mu\text{m}$), que acarretam em um monodomínio magnético, necessário para a aplicação desse modelo matemático.

Os ímãs Sinterizados N35, N48 e N50, que possuam geometria cúbica, foram utilizados para as análises de propriedades magnéticas, com suas respectivas curvas de histerese construídas para suas direções Paralela e Perpendicular ao Campo de Orientação Inicial. Com essas curvas seria realizada uma estimativa sobre a textura cristalográfica das amostras dos ímãs.

Os ímãs Sinterizados N42, e NSH com geometria cilíndrica, tiveram suas curvas de histerese construídas apenas na direção Paralela.

Posteriormente, os ímãs foram analisados por técnicas de microscopia e microanálise química.

A Tabela 6 relaciona as características dimensionais dos diversos tipos de ímãs analisados nessa dissertação, bem como a quantidade de amostras utilizada.

Tipo de Ímã	Geometria	Quantidade de Amostras	Dimensões						
			Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Lado (mm)	Altura Total (mm)	Área (cm ²)	Massa Total (g)	Densidade (g/cm ³)
Bonded	Cilíndrico	3,0	9,7	10,0	-	30,0	0,74	17,44	7,88
N35	Cúbico	6,0	-	-	5,0	30,0	0,25	5,45	7,26
N42	Cilíndrico	3,0	10,0	10,0		30,0	0,79	17,63	7,48
N48	Cúbico	3,0	-	-	6,35	19,05	0,40	5,58	7,33
N50	Cúbico	6,0	-	-	5,0	30,0	0,25	5,49	7,32
NSH	Cilíndrico	20,0	5,0	1,5		30,0	0,20	4,44	7,54

As seguintes características teóricas de composição química [59] desses ímãs são ilustradas pela Tabela 7 a seguir:

Elemento	Símbolo	Peso Atômico	Número de Átomos	Porcentagem em Massa
Neodímio	Nd	144,2	2	26,7
Ferro	Fe	55,8	14	72,3
Boro	B	10,8	1	1

Observa-se que os valores de porcentagem em massa de Fe são da ordem de 72,3 e de Nd na ordem de 26,7, podendo variar para cada liga.

A Tabela 8 (adaptada) ilustra as características magnéticas dos ímãs do tipo N, de diversas classes, encontrados usualmente em ímãs de Nd. [60]

Tipo de ímã	Br (kG)	Hc (kOe) ≥	iHc (kOe) ≥	BH máx. (MGOe)
N35	11,7 - 12,1	10,9	12	33 - 36
N42	12,9 - 13,2	11,5	12	41 - 43
N48	13,8 - 14,2	11,6	12	46 - 49
N50	14,0 - 14,5	10,0	11	48 - 51

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Avaliação de Propriedades Magnéticas

Inicialmente, os ímãs com geometria cúbica tiveram uma de suas arestas marcada, através de lixamento refrigerado, para garantir que fosse mantida a direção Paralela de compactação e alinhamento magnético, obtida em seu processo de fabricação, como indicado pela Figura 23. Dessa maneira, foi possível traçar suas curvas de histerese nas duas direções, variando as posições da marcação. Já nos ímãs cilíndricos não houve essa necessidade, visto que seria possível somente a construção da curva na direção paralela ao campo de orientação.

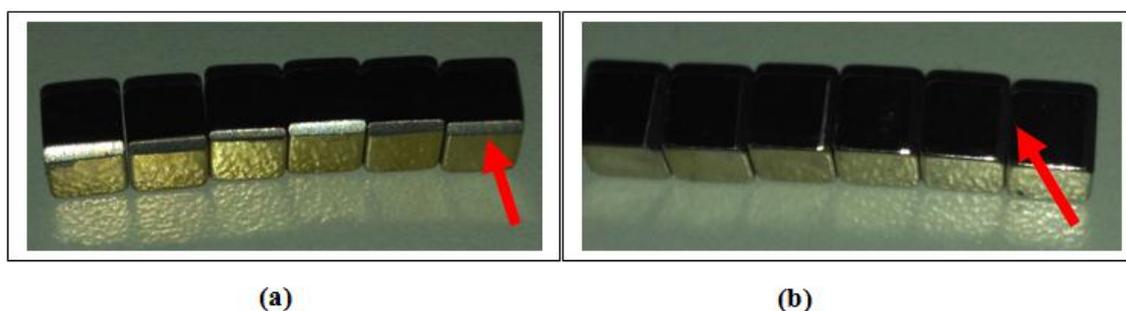


Figura 23 – Amostras cúbicas. Indicação da aresta lixada para marcação da direção de magnetização. (a) Paralela ao Campo de Orientação; (b) Perpendicular ao Campo de Orientação.

A Tabela 9 relaciona as diferentes análises realizadas nas amostras dos ímãs utilizados nessa dissertação.

Tabela 9 – Relação das Análises Realizadas em cada Ímã									
Tipo de Ímã	Geometria	Quantidade de Amostras	Análises Realizadas						
			Curva de Histerese		Comparação com Modelo Matemático		Caracterização Microestrutural		
			Direção Paralela	Direção Perpendicular	Curva de Magnetização Inicial	Textura	M.O	M.E.V	E.D.S
Bonded	Cilíndrico	3,0	x		x			x	x
N35	Cúbico	6,0	x	x		x	x	x	x
N42	Cilíndrico	3,0	x				x	x	x
N48	Cúbico	3,0	x	x		x	x	x	x
N50	Cúbico	6,0	x	x		x	x	x	x
NSH	Cilíndrico	20,0	x		x				x

Antes de se iniciar as análises, os ímãs foram desmagnetizados para que fosse possível a obtenção da curva de magnetização inicial. Para isso, as amostras deviam ser aquecidas até sua Temperatura de Curie, por volta de 350°C. [47]

O Dilatômetro Netzsch DIL 402 C do laboratório da UFF, Figura 24, foi utilizado para esse aquecimento, por utilizar o gás argônio criando um ambiente inerte para os ímãs, já que eles são muito reativos. A temperatura de aquecimento foi de 350°C em uma taxa de 10°C por minuto e o fluxo de gás argônio foi de 100 ml por minuto.



Figura 24- Dilatômetro.

Após a desmagnetização das amostras, as propriedades magnéticas foram avaliadas construindo – se suas respectivas curvas de histerese e, em seguida, os resultados obtidos foram comparados com a Tabela 8.

O Traçador de Curvas de Histerese, fabricado pela empresa Globalmag e instalado no laboratório da UFF, mede as curvas de Histerese de materiais ferromagnéticos submetidos a altos campos magnéticos. O sistema utiliza uma unidade geradora de pulso, alimentada por uma tensão de 220V, ligada a uma bobina para gerar o campo eletromagnético que detectará a magnetização das amostras cilíndricas. Dentro da bobina eletromagnética, o campo magnético e a magnetização da amostra são facilmente estimados uma vez que os campos magnéticos são lineares à corrente e a voltagem. O gerador de pulso promove descargas de correntes de mais de 1000A, gerando um pico de campo magnetizante (H) de 40 kOe no centro da bobina, onde a amostra é posicionada.

Além desse conjunto básico, também é utilizada uma interface de comunicação com o computador (que apresenta o “*software*” TCH 2020 instalado) e também o porta amostras, que comporta amostras de até 10 mm de diâmetro por 30 mm de comprimento. As Figuras 25 e 26 a seguir, ilustram esse conjunto.

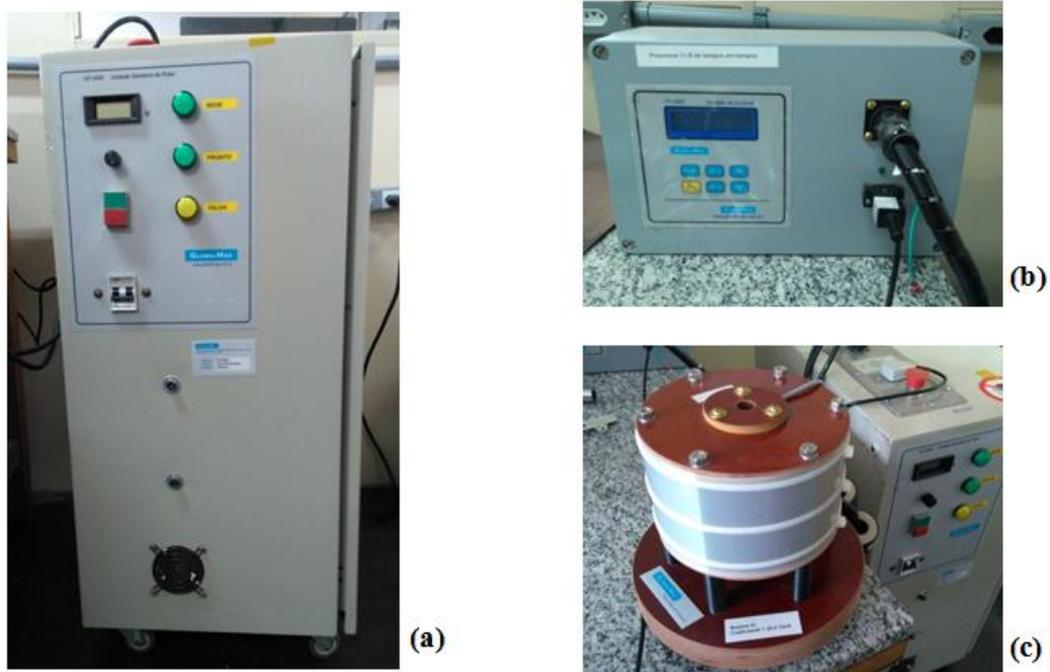


Figura 25- Conjunto do Histeresígrafo Globalmag: (a) Unidade Geradora de Pulso; (b) Interface de Comunicação com o Computador; (c) Bobina Geradora do Campo Magnético.

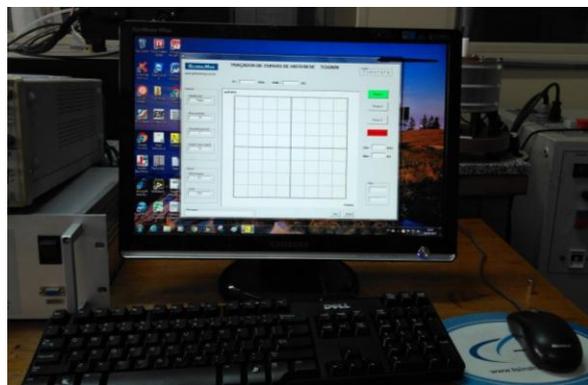
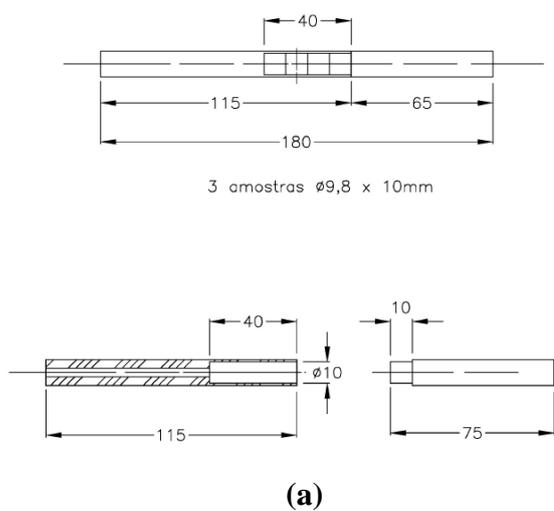


Figura 26- Equipamento utilizado: (a) Desenho esquemático do porta amostras. (b) Computador com o software TCH 2020 instalado.

A Figura 27 mostra um diagrama esquemático para o equipamento traçador de curvas de histerese.

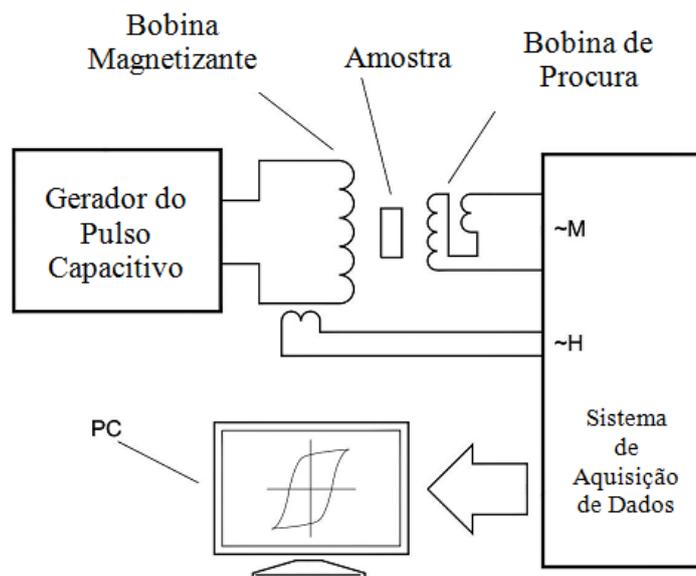


Figura 27 - Esquema do sistema para medição das curvas de histerese e propriedades magnéticas. (Adaptada de Globalmag TCH2020).

Primeiramente, a Unidade Geradora de Pulso é ligada na tomada de alimentação (220V). Em seguida, os disjuntores são ativados. Antes de ativar o botão de “ligar” deve-se girar o botão regulador de voltagem para esquerda, de forma a se evitar qualquer tensão remanescente de uma avaliação prévia sobrecarregue o equipamento no momento inicial de ativação.

Em seguida, o computador é ligado e o software TCH 2020 aberto. Antes de qualquer avaliação, é necessário ajustar os parâmetros relativos à amostra, como massa, área da seção transversal, volume e densidade, que devem ser preenchidos no campo do software. A amostra é pesada em uma balança digital, obtendo – se sua massa. Sua área da seção transversal e seu comprimento são medidos com um paquímetro, para então calcular seu volume e sua densidade. É importante observar que a área deve ser calculada em mm^2 e a densidade em g/cm^3 . Os parâmetros então são preenchidos nos respectivos campos, no software, como indicado pela Figura 28.

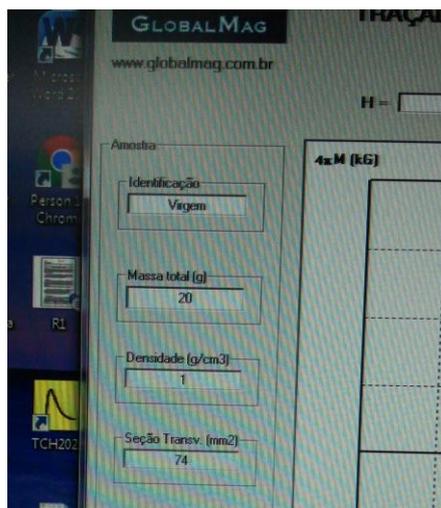


Figura 28 – Campo para preenchimento dos parâmetros obtidos, no software TCH 2020.

A próxima etapa se constitui na realização da calibração do parâmetro “off-set angular”. Esse parâmetro depende da temperatura da bobina e para sua calibração, basta realizar um ensaio sem qualquer amostra na bobina. Acionando a tecla de “passo 1”, na caixa de diálogo que se abre na tela do computador, deve-se considerar a amostra como magnetizada. A tensão de descarga deve ser a mesma que será utilizada no ensaio da amostra. Feito isso, deve-se aguardar o programa registrar os dados no gráfico e a curva resultante deve estar o mais paralela o possível do eixo horizontal (H). Caso o gráfico resultante apresente inclinação positiva, deve-se diminuir o valor do off-set angular. Caso o gráfico resultante apresente inclinação negativa, deve-se aumentar o “off-set. Essa operação deve ser repetida até que se obtenha uma curva mais próxima a uma paralela ao eixo “H”.

A Figura 29 representa um ímã de Nd utilizado, bem como o porta amostras usado para sua manipulação no Histeresígrafo.

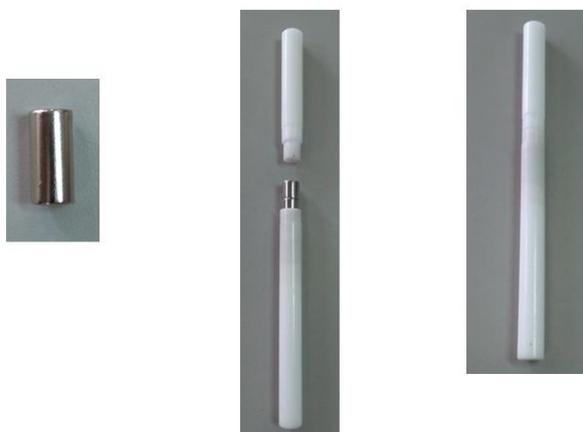


Figura 29 – Posicionamento da amostra no porta amostras.

Para as amostras cúbicas, a fixação no porta amostras era feita utilizando-se um enchimento de papel, tomando-se o cuidado para manter as amostras centralizadas em relação ao diâmetro do porta amostras.

Após essas etapas de preparação, a amostra é posicionada dentro do porta amostras de maneira mais centralizada possível e colocada no interior da bobina geradora do campo eletromagnético, como ilustrado na Figura 30. Com esses passos realizados, tudo estará preparado para o início da construção do gráfico.

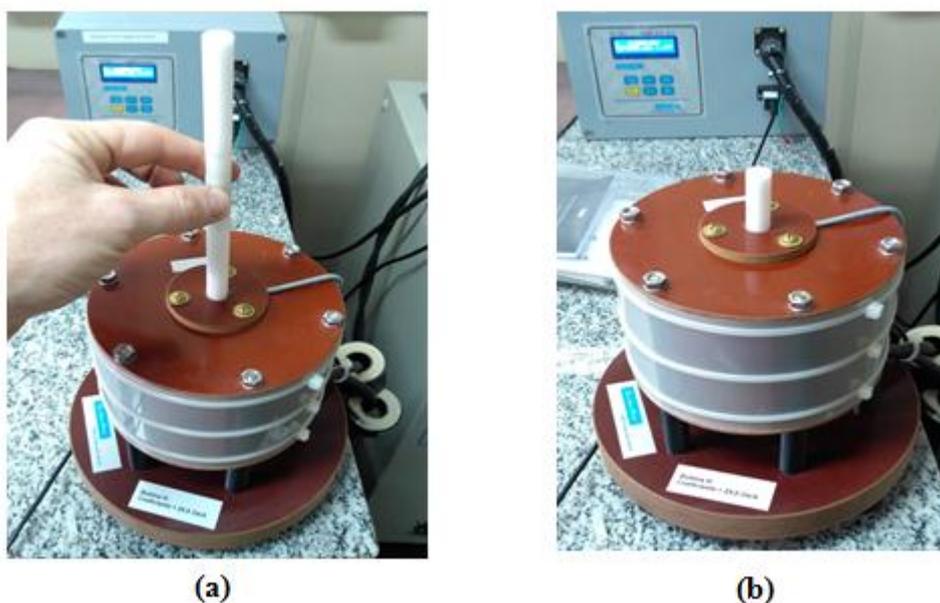


Figura 30 – Posicionamento do porta amostras, com a amostra de imã já em seu interior, na bobina geradora do campo magnético.

O botão “Passo 1” é acionado no programa e surge uma mensagem se a amostra está magnetizada ou não. A opção pertinente ao ensaio deve ser selecionada.

Surge outra mensagem, indicando que a tensão que será utilizada deve ser ajustada. Feito a escolha da tensão, clica-se o botão “ok” e a curva de histerese começa a ser traçada. Para as amostras dos ímãs foram utilizados 400V de tensão.

Surge uma mensagem com a indicação para se “virar” a amostra. Deve-se então retirar o porta amostras de dentro da bobina eletromagnética, girá-lo 180° e coloca-lo novamente dentro da bobina. Essa etapa representa uma inversão no sentido do campo magnético aplicado (H). Feito isso, clica-se no botão “Passo 2”. A curva continuará a ser traçada.

Outra mensagem surgirá, e novamente o procedimento de virar a amostra deve ser repetido. Clica-se então no botão “Passo 3” para a construção do ultimo quadrante do gráfico.

O gráfico então é gerado e os dados podem ser salvos, como indicado pela Figura 31 a seguir:

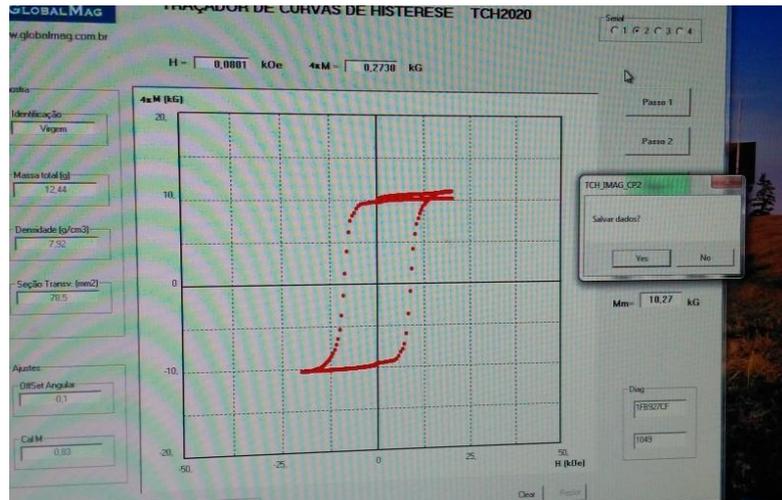


Figura 31 – Curva de histerese construída.

Em seguida, deve-se abrir o software Excel e importar os arquivos gerados, para que se avaliem os dados e se construa a curva de histerese (H x B) a ser estudada. Seus eixos apresentam unidades em cgs: kOe x kG.

Alguns procedimentos práticos foram adotados com o objetivo de se obter resultados mais coerentes em relação à construção das curvas de histerese. São eles:

- i- Com relação ao porta amostras, adotou-se “marcar” um dos seus lados, de modo a sempre se manter esse lado na mesma posição, mesmo durante o procedimento de girar a amostra em 180°. Com isso, possíveis variações de concentricidade das amostras seriam minimizadas.
- ii- O porta amostras deve ser apoiado com o dedo indicador ao se apertar os botões de “Passo 1,2 e 3”. Isso evita o movimento da amostra devido às altas forças magnéticas impostas a ela devido ao campo magnético da bobina.

Com relação às propriedades magnéticas, a Remanência, Coercividade intrínseca e Magnetização de Saturação, entre outras, podem ser extraídas diretamente da histerese construída, em unidades cgs.

O produto de energia máximo (BH máx.) é obtido através da análise dos dados da curva de histerese. Como essa propriedade esta associada à área da curva pertencente ao 2º quadrante da curva, o primeiro passo para seu calculo é a separação dos dados coletados, respectivos a essa região. Logo, são selecionados os dados de H que sejam negativos em relação aos dados de B positivos. Com isso, basta calcular o produto BxH, para cada par de

pontos desse quadrante. O resultado pode ser ilustrado por uma curva parabólica $H \times B^H$, cujo ponto de máximo é justamente o produto de energia máximo.

O fator de quadratura é calculado utilizando-se a equação 9.

A Figura 32 a seguir ilustra o fluxograma das etapas para a construção das curvas de histerese.

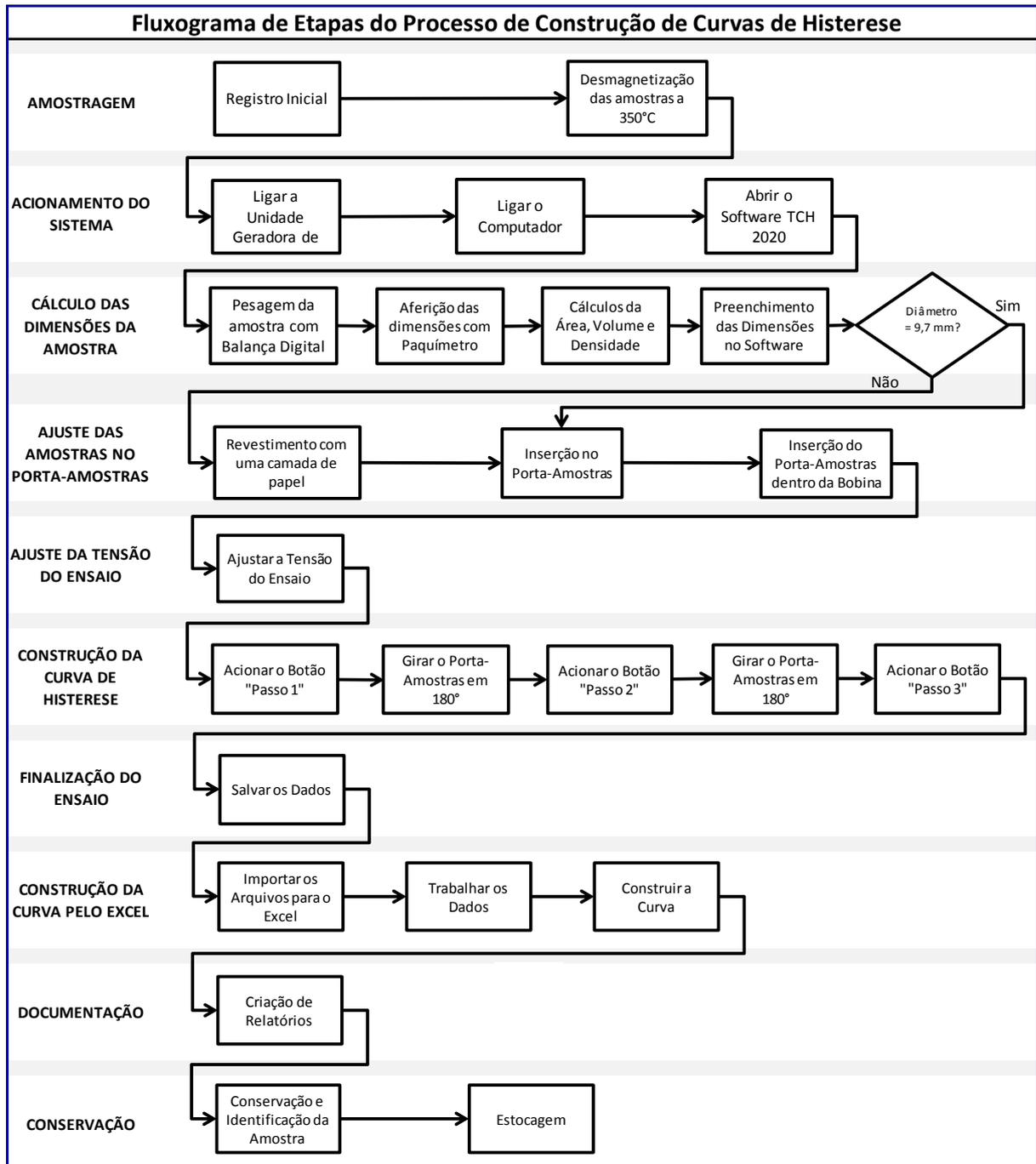


Figura 32 – Fluxograma do processo de construção das curvas de histerese.

3.2.2 Caracterização Microestrutural

3.2.2.1 Preparação Metalográfica

A caracterização microestrutural fornece informações importantes sobre a composição, distribuição das fases, propriedades mecânicas e físicas, histórico de processamento e defeitos presentes. Para isso, técnicas de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica podem ser utilizadas. [61]

O pressuposto do estudo de materiais através da microscopia é uma preparação adequada das amostras, específica para cada tipo de material, de modo a permitir a observação dos detalhes microestruturais. A esse estudo dá-se o nome de metalografia.

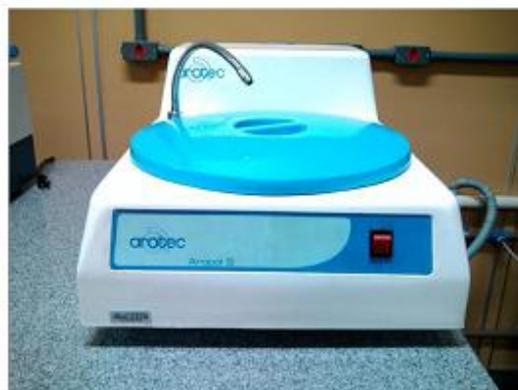
Após terem sido desmagnetizados, os ímãs foram submetidos à etapa de corte para retirada de amostras que foram investigadas ao microscópio ótico e eletrônico. Nesse cuidadoso corte, devem-se minimizar deformações superficiais na amostra e geração de calor excessivo, além de se evitar fraturar a amostra. Foram feitos cortes transversais em cada ímã, que gerariam a superfície a ser investigada por microscopia.

Após o corte, as amostras foram embutidas a quente (180°C) em resina fenólica, com a Embutidora Buehler – SimpliMet 1000, e seguiram para a etapa de lixamento, com a lixadeira rotativa Arotec modelo Aropol S e lixas de Carbetto de Silício (SiC) nas granulometrias de 220, 320, 400, 600, 1200 mesh, com o objetivo de se remover sulcos e riscos e a promoção de uma superfície plana cuja profundidade de deformação possa ser removida após a operação de polimento. Para evitar o risco de aquecimento da amostra, utilizamos água durante o processo, que além das propriedades refrigerantes também auxilia na retirada das partículas removidas por abrasão. A Figura 33 Ilustra os equipamentos de embutimento a quente e a lixadeira.

Durante o lixamento, a cada mudança de granulometria das lixas, a superfície lixada da amostra foi girada em 90° em relação ao eixo de lixamento anterior. A permanência em cada lixa deve ser até o momento em que as marcas deixadas pela lixa anterior tenham sido completamente removidas.



(a)



(b)

Figura 33 – (a) Embutidora Buehler - SimpliMet 1000. (b) Lixadeira rotativa Arotec, Modelo Aropol S.

Antes da realização do polimento foi necessária a preparação da solução de Sílica Coloidal que seria utilizada, procedimento este desenvolvido anteriormente [59], cujas etapas de preparação são:

- a) Colocar 850 ml de água destilada em um Becker com capacidade de 1 litro.
- b) Em seguida adicionar 25 ml de sílica pura a outro recipiente.
- c) Despejar os 25 ml de sílica na água destilada, contida no Becker de 1 litro, e então misturar os dois componentes até homogeneização.
- d) Medir 5 ml de detergente e o despejá-lo no recipiente contendo a sílica diluída em água destilada.
- e) Completar o volume da solução até 1 Litro com água destilada.

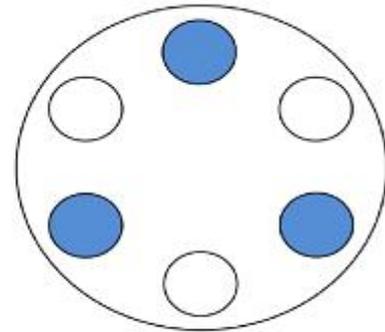
Uma observação importante é que devido à viscosidade do detergente, parte da água que será adicionada na última etapa deverá ser utilizada para ajudar a diluir o detergente de forma a facilitar seu escoamento.

Depois de cumprida esta etapa, o pano de polimento foi colocado na máquina politriz automática Buehler EcoMet 250, Figura 34 (a), e o cabeçote da máquina foi ajustado para entrar em contato com a superfície de polimento.

O ajuste da máquina é pneumático. Um cuidado que deve ser tomado nesta etapa é posicionar amostras do mesmo material de forma diametralmente opostas conforme ilustra a Figura 34 (b), de forma que o disco esteja balanceado.



(a)



(b)

Figura 34 – (a) Politriz automática Buehler EcoMet 250 sendo preparada para o polimento. (b) Esquema de posicionamento das amostras no disco.

Durante o polimento água destilada, sílica e detergente neutro devem ser aplicados intercaladamente de forma a permitir o correto polimento e evitar que a amostra seja queimada, durante esse processo de polimento.

Após o polimento, é aplicada água destilada na superfície das amostras para retirar as impurezas provenientes do processo e em seguida álcool com um algodão. Por fim, as amostras são secadas com um secador aplicando ar quente.

Os parâmetros da politriz automática adotados neste trabalho foram: Força aplicada de 30 N; Rotação de 250 RPM; Intervalo de polimento: 10 minutos.

Com as amostras devidamente polidas, foi realizado o ataque químico com a imersão das amostras no reagente Nital a 3%. O tempo de imersão foi de aproximados 20 segundos, até que suas superfícies adquirissem um aspecto fosco. Feito isso, as amostras foram imediatamente lavadas com água, álcool etílico absoluto e secadas em com o auxílio de um secador.

As amostras então preparadas foram levadas para o exame ao microscópio óptico e em seguida ao microscópio eletrônico de varredura. Após serem realizadas as caracterizações microestruturais, as amostras foram conservadas em uma embalagem com sílica para diminuir a umidade e evitar sua oxidação. A Figura 35 a seguir representa as etapas básicas utilizadas para a preparação das amostras para microscopia, descritas na forma de um fluxograma.

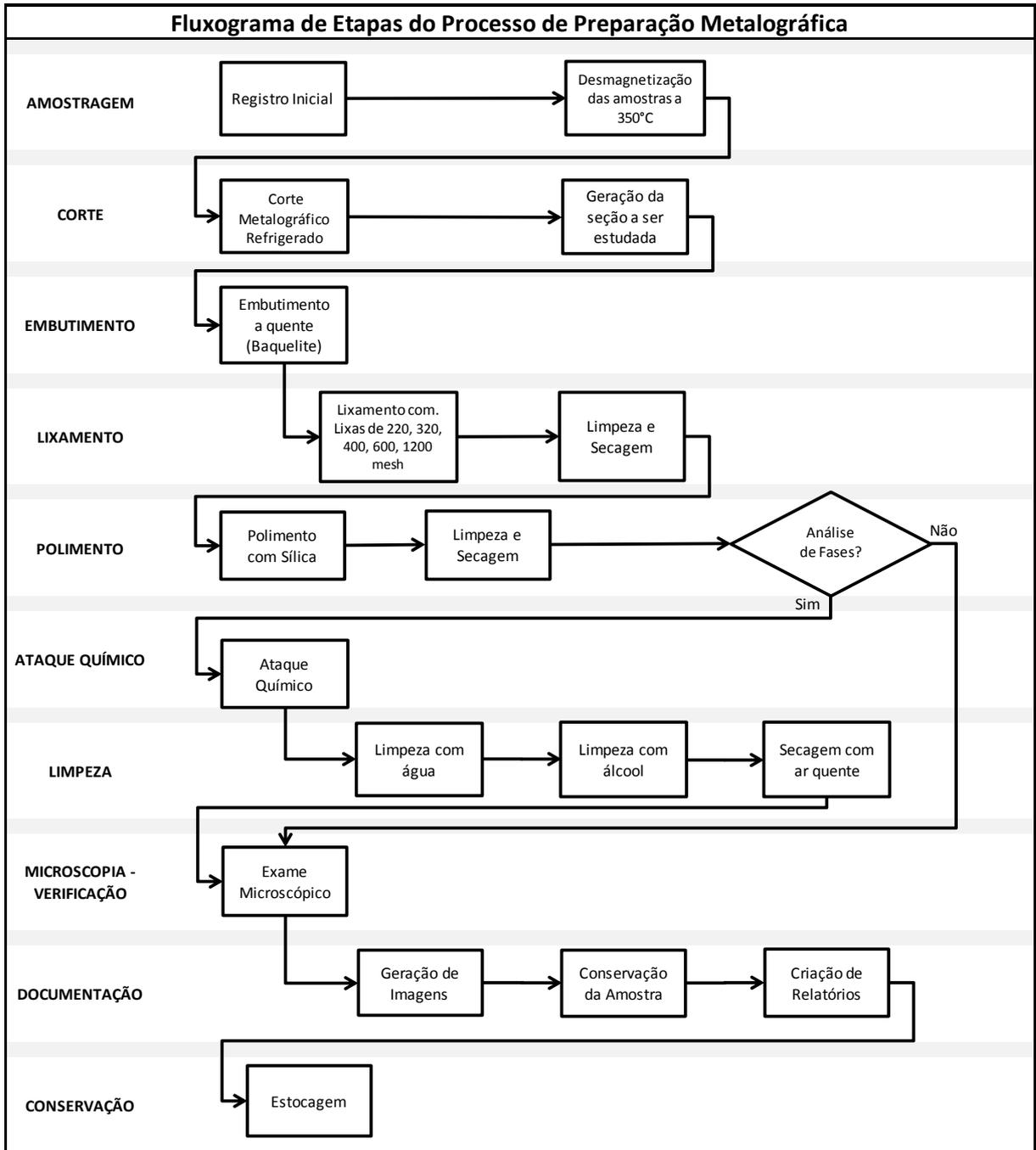


Figura 35 – Fluxograma do processo de preparação metalográfica de amostras de ímãs.

3.2.2.2 Microscopia Óptica (MO)

Inicialmente as avaliações microestruturais foram realizadas por Microscopia Óptica (MO). As aquisições das micrografias se deram no laboratório de Metalografia da UFF, através de uma câmera (Câmera Evolution LC Color – Media Cybernetics-Modelo PL-A662) conectada a um sistema de aquisição/analise de imagens (software Image Pró Plus) e acoplada a um microscópio óptico Metallovert – Leitz, representado na Figura 36.



Figura 36 – Microscópio Leitz Metallovert.

A análise por Microscopia Óptica tem inúmeras aplicações, como a determinação das fases estruturais presentes e sua a quantificação. Estas análises são de importantes na prática, pois a estrutura, constituição e quantidade das fases presentes têm uma forte influência no comportamento do material. Nestes estudos, a superfície previamente preparada de um material é examinada antes ou depois do ataque químico, ou em ambas as condições. A imagem é gerada devido a interações entre o feixe de luz do MO, com a superfície da amostra.

Nesta dissertação, foram realizadas análises nas amostras de N35, N42, N48 e N50 sinterizadas na china, e foi realizada a determinação do tamanho de grão através do método dos interceptos, descrito e padronizado na norma técnica ASTM E112. Esse método consiste em contar o número de intersecções entre os contornos de grãos da micrografia e uma linha de teste de tamanho conhecido (mm).

Inicialmente, as micrografias foram obtidas. Em seguida, foram traçadas 5 linhas de teste (com comprimento conhecido) em cada micrografia. Os números de interceptos (N) foram contados e então foi calculado o número de interceptos por unidade de comprimento, NL:

$$NL = \frac{\text{Número de interceptos}}{\text{Comprimento total da linha} / \text{Aumento}} \quad (21)$$

O tamanho de grão por unidade de comprimento (L) pode ser calculado então:

$$L = \frac{1}{NL} \quad (22)$$

E finalmente, foi feita a media entre as cinco linhas utilizadas.

3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscopia Eletrônica de Varredura e espectroscopia por energia dispersiva EDS, foram realizadas para as caracterizações microestruturais e microanálises químicas. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss modelo EVO MA-10A do laboratório da UFF, conforme ilustrado pela Figura 37:

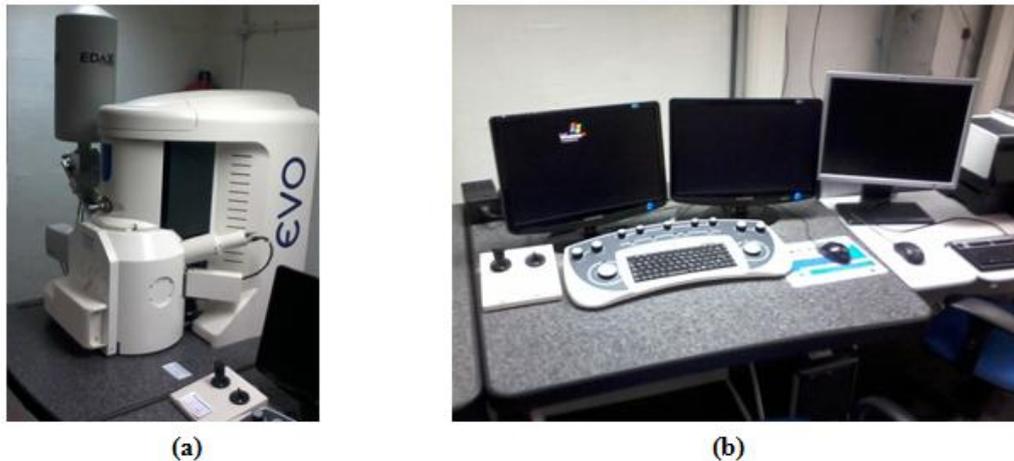


Figura 37 - (a) O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). (b) Controles do MEV.

Nessa análise, a imagem é gerada mediante a interação de um feixe de elétrons com a amostra, que acarreta na emissão de uma série de sinais que são captados por diversos detectores. [50] Foram realizadas imagens por elétrons secundários nessa dissertação.

Os componentes do MEV são basicamente: uma coluna ótico-eletrônica com um canhão de elétrons; Um sistema de demagnificação (redução do diâmetro do feixe eletrônico); Uma unidade de varredura; A câmara de amostra; O sistema de detectores e o sistema de visualização da imagem. [62] Esses componentes são ilustrados esquematicamente na Figura 38.

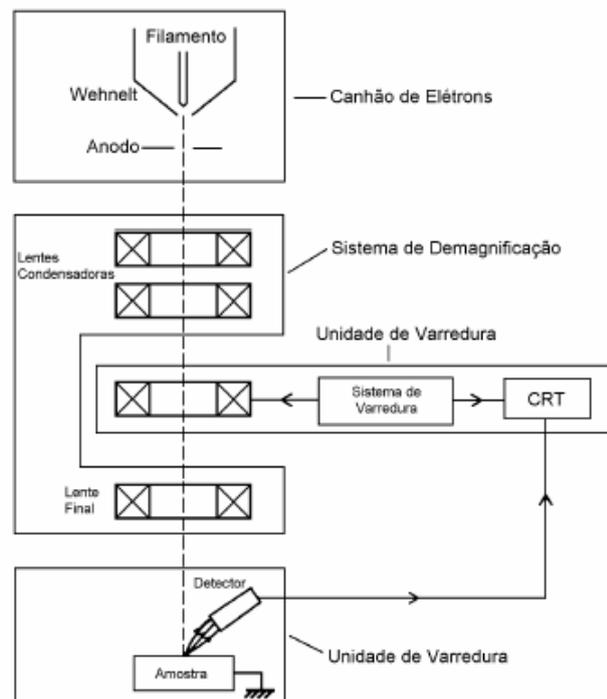


Figura 38 - Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura. [52]

O canhão de elétrons produz e acelera o feixe de elétrons com a energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Para isso, um filamento que pode ser de Tungstênio (W), Hexaboreto de Lantânio (LaB_6) ou “*Fiel Emission Gun*” (FEG), é utilizado como anodo e ao ser aquecido resistivamente pela fonte, cuja voltagem, na maioria dos casos, varia entre 200 V e 30 KV (com potencial altamente negativo). Ao ser aquecido, tem seus elétrons excitados e liberados pelo efeito conhecido por emissão termiônica. Os elétrons liberados são então acelerados a um catodo, onde a amostra se encontra. [62]

A demagnificação, ou redução do diâmetro desse feixe eletrônico, é realizada por lentes eletromagnéticas, também conhecidas como lentes colimadoras.

A última lente da coluna é a objetiva, cujo principal papel é focar a imagem variando a distância focal do feixe eletrônico ao longo do eixo ótico (eixo Z) da coluna. Como a lente objetiva é a lente mais potente do MEV, com uma intensa corrente fluindo através de suas bobinas, ela normalmente precisa ser refrigerada. Esta lente normalmente contém as bobinas defletoras, as bobinas de correção do astigmatismo e a abertura final. Normalmente as lentes condensadoras e a objetiva são controladas automática e simultaneamente.

A varredura do feixe de elétrons pelas bobinas defletoras é também acompanhado pela deflexão de sua imagem no vídeo. O aumento da varredura da imagem é simplesmente a relação entre o tamanho da imagem no vídeo pelo tamanho da área varrida na amostra. Como

o tamanho da imagem do vídeo não varia, as bobinas de deflexão é que serão as responsáveis pelo aumento da amostra. Quanto maior o aumento, menor a região varrida e menor a deflexão do feixe.

È importante ressaltar que toda a coluna deve estar sob vácuo durante a emissão do feixe de elétrons primários.

A energia que acelera o feixe de elétrons em direção à amostra influencia as imagens geradas. Essa energia é medida em elétrons-volts (eV) e quanto maior ela for, maior será a profundidade de penetração e o volume de interação do feixe de elétrons. A profundidade de penetração dos elétrons também depende da composição do material a qual influencia tanto o espalhamento elástico quanto o inelástico.

O elétron do feixe eletrônico, ou elétron primário, ao atingir a superfície da amostra irá interagir com os átomos da amostra. Como consequência da presença do potencial atômico e nuclear da amostra este elétron sofrerá modificação na sua velocidade inicial. Esta variação da velocidade pode ser somente na direção ou pode ocorrer tanto na direção quanto no módulo (magnitude). As interações nas quais ocorre a mudança na trajetória do elétron, sem que ocorra variação na sua energia cinética são ditas interações elásticas. Aquelas em que há transferência de energia do elétron primário para os átomos da amostra são chamadas de interações inelásticas.

A imagem é construída através da captação dos sinais emitidos por essas interações por detectores também instalados na coluna do MEV.

3.2.2.4 Microanálise por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A microanálise é um dos mais importantes instrumentos para a determinação da composição química dos materiais. Ela é realizada através da identificação dos Raios-X emitidos pela amostra, em decorrência da interação entre amostra e feixe de elétrons primários.

A detecção dos Raios-X emitidos pode ser feita pela medida de sua energia, na técnica conhecida por Espectroscopia por Energia Dispersiva, ou simplesmente EDS (do inglês “Energy Dispersive Spectroscopy”). Os detectores de Raios-X dessa técnica são os mais usados por serem mais rápidos para avaliar os elementos e mais fáceis de usar. Os resultados quantitativos da análise por EDS são bastante precisos.

Quando o feixe de elétrons primários colide com os átomos da amostra, ocorrem interações, conforme discutido anteriormente. A partir dessas interações, os Raios-X podem ser gerados de duas maneiras: Na forma de radiação contínua e na forma de radiação característica. [62]

Os Raios-X Contínuos são gerados pela desaceleração dos elétrons primários durante a colisão com os átomos da amostra, que forma um espectro contínuo.

Quando o elétron primário colide com os elétrons das camadas internas do átomo da amostra e causa sua ejeção, uma “vacância” é formada nessa camada eletrônica. O átomo da amostra fica então em um estado energético cuja tendência é voltar ao estado fundamental, que ocorre quando um elétron de uma camada mais externa “salta” para essa vacância, de maneira a preenchê-la. A esse fenômeno se dá o nome de salto quântico. [62]

Nesse processo, uma energia é liberada na forma de um fóton de Raios-X, altamente específico para cada átomo, chamado de Raios-X Característico.

Como o espectro total de RX coletado é formado pelas radiações características e contínuas e como a primeira é a responsável pelas principais informações sobre a composição da amostra, a separação da radiação contínua é um procedimento para a quantificação da composição da amostra.

Na espectroscopia por energia dispersiva, os RX são distribuídos no espectro por ordem de sua energia, do seu baixo número atômico para seu alto número atômico.

Cada amostra teve sua microestrutura estudada em regiões aleatórias, mas sempre no interior dos grãos, nas quais foram feitas as análises dos elementos químicos e no final, calculou-se a média e o desvio padrão desses elementos.

O revestimento dos ímãs foi estudado em três regiões distintas, a primeira (1) bem na sua superfície, a segunda (2) à metade de sua espessura e a terceira (3) na interface metal base - revestimento, caracterizando assim as camadas de revestimento, como ilustrado na Figura 39.

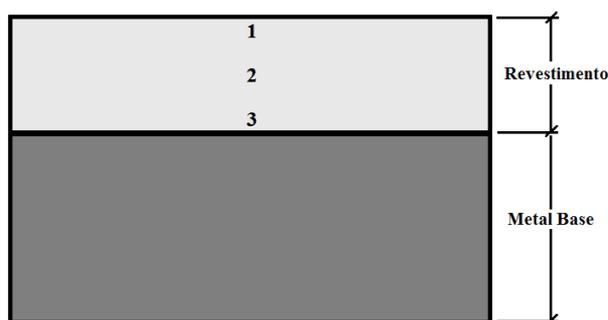


Figura 39 – Esquema ilustrativo das regiões do revestimento analisadas por EDS.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados pertinentes ao comportamento magnético, associado às curvas de histerese obtidas. A aplicação dos modelos matemáticos também é feita para cada caso em questão.

Posteriormente é avaliada a microestrutura dos ímãs de Nd em estudo, associado a observações por microscopia (óptica e eletrônica de varredura) e finalmente, a composição química do material é avaliada através da microanálise por EDS.

4.1 CURVAS DE HISTERESE

4.1.1 Interpretação de curvas de magnetização iniciais de ímãs de NdFeB do tipo “Bonded Magnet”:

As medidas magnéticas foram obtidas pelo Histeresígrafo do fornecedor Globalmag. Foram determinadas a magnetização inicial e a curva de histerese. Três amostras, cada uma com 9,70 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento, foram utilizadas para cada análise. As amostras foram arranjadas em linha, dentro do porta amostras, conforme discutido na seção 3. A amostra do ímã avaliada possui densidade de 5.56 g/cm^3 .

Curvas de histerese foram traçadas para essas amostras, com o intuito de se obter a magnetização inicial desse material. Em seguida, os resultados encontrados foram comparados com o modelo de Stoner - Wohlfarth (SW).

A Figura 40 apresenta a curva de histerese experimental completa. Observa-se uma curva característica para o tipo de ímã em questão, com valores de Remanência (Br) na faixa de 6,5 kG e Coercividade intrínseca de 12 kOe. O fator de Quadratura é de 0,5.

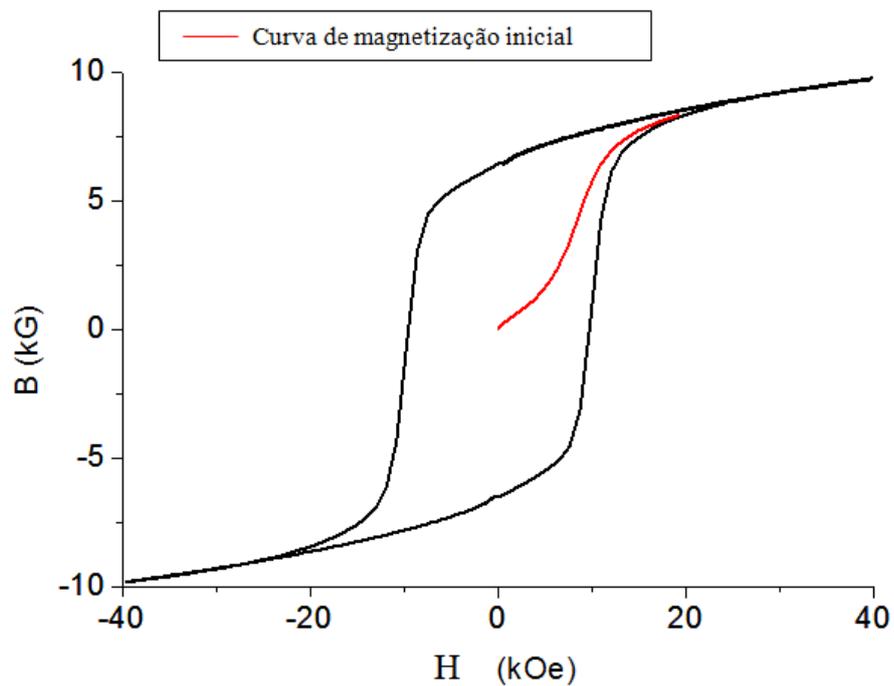


Figura 40 Curva de histerese experimental obtida, ilustrando a magnetização inicial.

Na Figura 41, é calculada a média entre os 1° e 4° quadrantes da histerese, e é notado que a curva experimental inicial está um pouco acima da média. Isto sugere a existência de uma fase magnética mais macia, que reverte magneticamente antes da fase magnética dura principal.

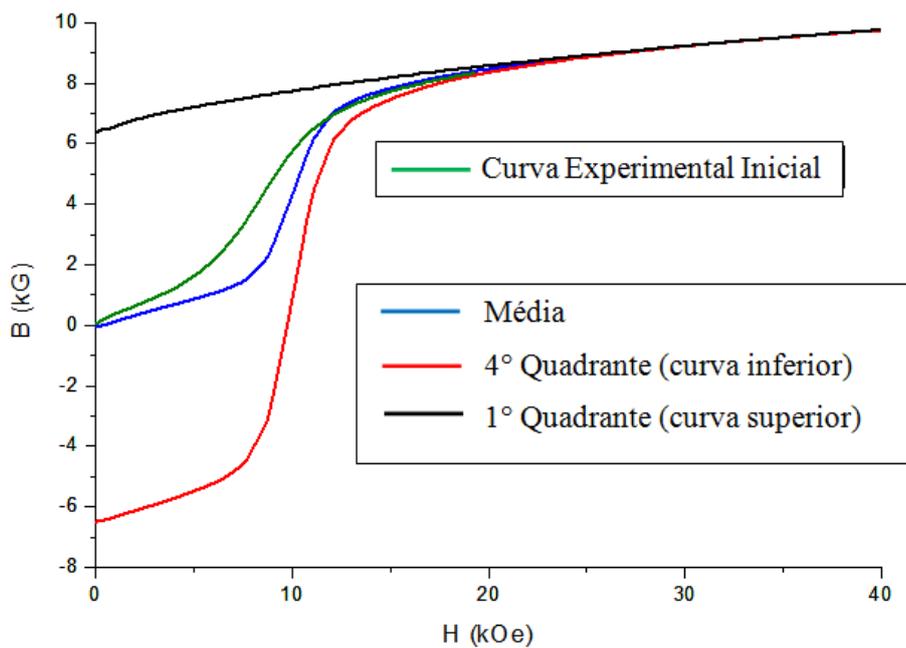


Figura 41 Análise da curva de magnetização inicial e comparação com o modelo SW.

Esta fase magneticamente macia pode ser uma camada danificada oxidada na superfície ou pode ser constituída pela fase de ferro alfa, ligada com a fase matriz. A análise microestrutural realizada em uma amostra similar [10] indicou que ambas as fases $\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ e ferro alfa estão bem abaixo do tamanho da partícula de um único domínio, então o comportamento SW foi o esperado para esta amostra.

Os Resultados obtidos com esse comparativo mostram que as curvas de histerese experimentais são próximas da média nos 1° e 4° quadrantes da curva de histerese, confirmando a previsão de Stoner – Wohlfarth.

As curvas de histerese experimentais para as amostras dos ímãs de neodímio do tipo Bonded Magnet são próximas da média nos 1° e 4° quadrantes da curva de histerese, confirmando a previsão de Stoner – Wohlfarth. A curva experimental indica a existência de outra fase, que magnetiza mais facilmente do que a fase matriz. Essa fase macia pode ser ferro alfa, por haver a troca com a fase dura de $\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ ou então uma camada danificada próxima a superfície da amostra.

4.1.2 Interpretação das curvas de histerese do ímã N35:

A Figura 42 ilustra a curva de histerese obtida experimentalmente para o ímã N35, após as calibrações e os ajustes dos procedimentos. Nesse ensaio, foram utilizadas 6 amostras cúbicas de 5x5x5 mm, totalizando um comprimento de 30 mm, cuja massa total foi de 5,46 g. neste ensaio as amostras foram empilhadas na direção paralela ao campo de orientação em seu processo de fabricação.

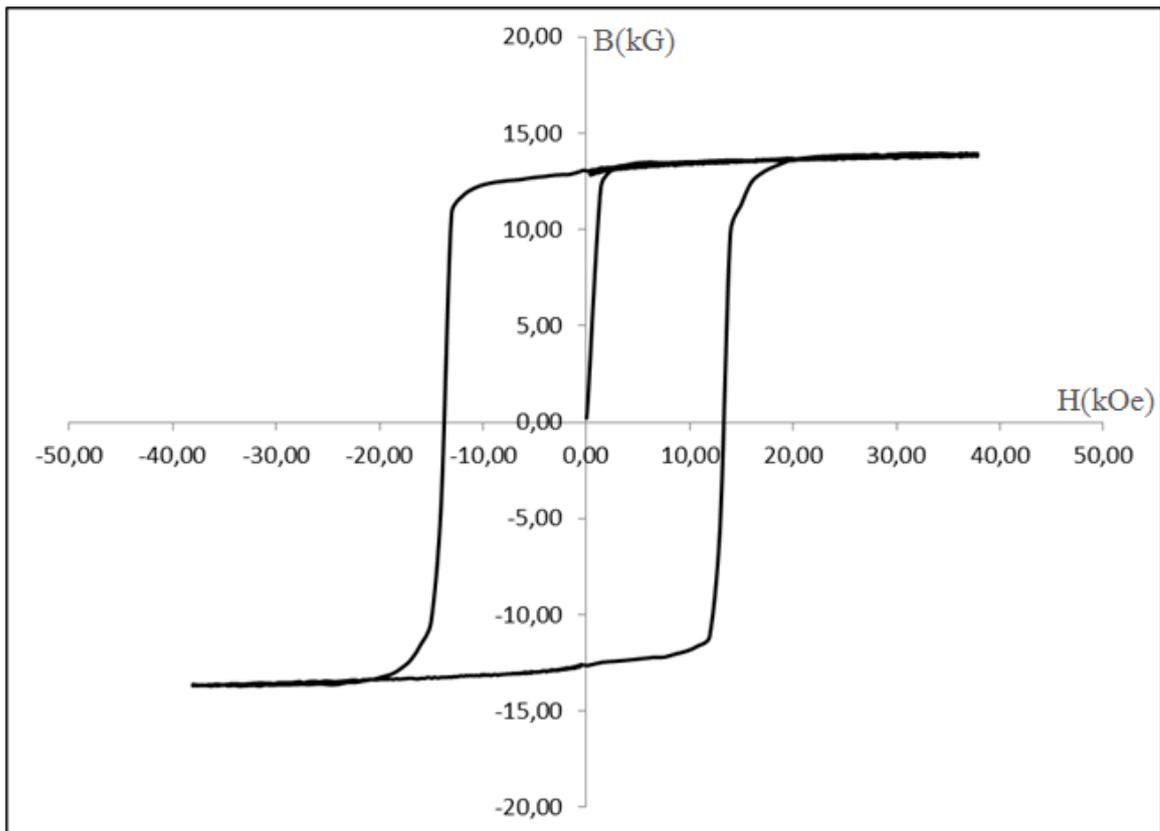


Figura 42 - Curva de Histerese experimental para o ímã N35. Direção de Magnetização: Paralela ao campo de orientação inicial.

A análise da curva de histerese ilustrada pela Figura 42, revela que a Remanência (Br) encontrada é da ordem de 13 kG e a Coercividade (iHc) é de 12,74 kOe, resultados superiores aos valores de referencia.

O fator de quadratura calculado é da ordem de: 0,9.

O cálculo do produto de energia máximo é ilustrado pela Figura 43:

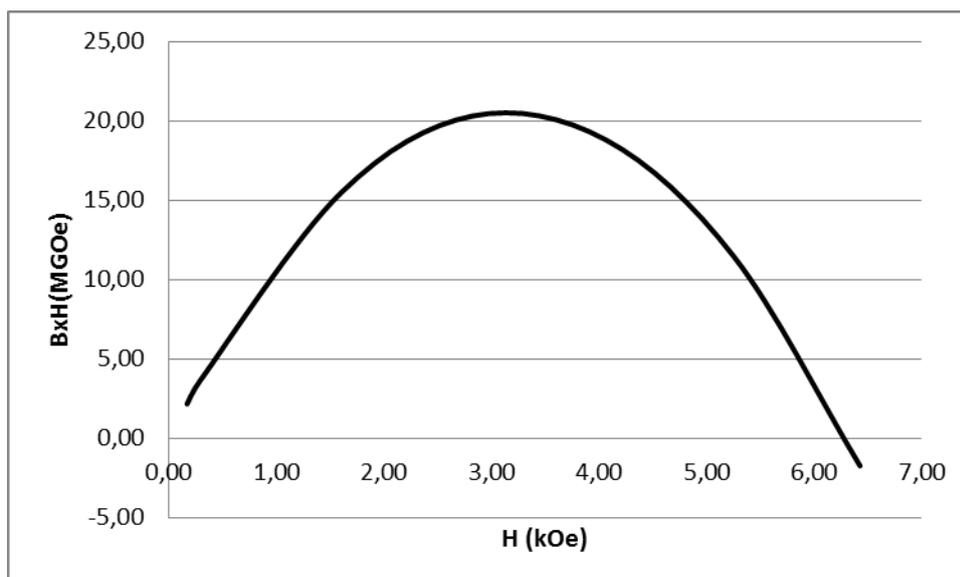


Figura 43 - Curva de HxBH obtida para o ímã N35, a partir da análise da histerese representada na Figura 42.

Pela Figura 43, nota-se que o BH máx. para o ímã N35 é da ordem de 20 MGOe.

Comparando os resultados experimentais com a Tabela 8, nota-se que o ímã N35 estudado apresentou BH máx. 57% do esperado, já que para essa classe de material, o valor de referencia e de 35 MGOe.

Após o ensaio, as amostras foram desmagnetizadas novamente e, então, organizadas de maneira perpendicular ao seu campo de alinhamento, como ilustrado pela Figura 23 (b), da seção 3.2.1, para a obtenção da curva de histerese experimental nessa condição. A curva vermelha da Figura 44 ilustra o resultado obtido nessa condição.

Ao analisar as curvas de histerese medidas na direção perpendicular ao campo de orientação magnética, observou-se que, possivelmente, o campo de 4 Tesla gerado pelo Histeresígrafo da UFF não teria sido suficiente para a completa magnetização da amostra. Assim, após serem medidas essas curvas nessas condições, as amostras foram enviadas a um laboratório da USP, onde foram magnetizadas nessa direção com um campo maior de 7T, e ao retornarem, tiveram suas curvas de Histerese medidas novamente. A curva verde da Figura 44 mostra o resultado obtido.

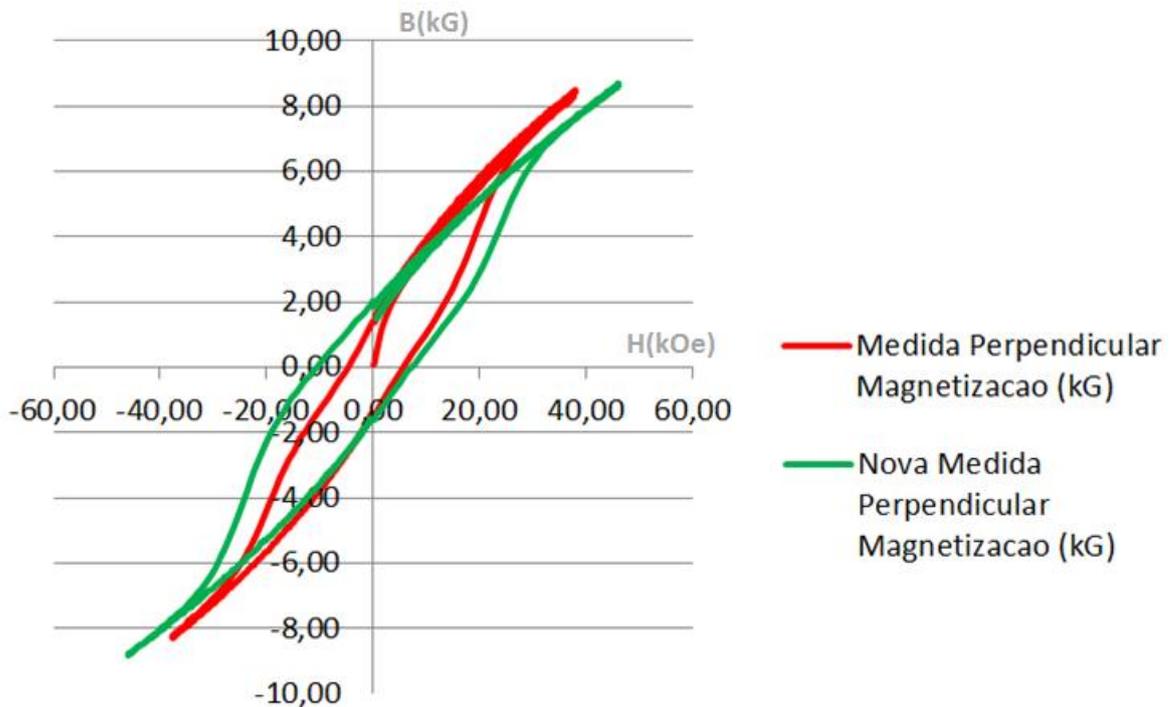


Figura 44 - Curva de Histerese experimental para o ímã N35. Direção de Magnetização: Perpendicular.

O formato da curva indica que o material não está posicionado em sua direção de compactação e de alinhamento magnético durante seu processo de fabricação.

A curva de histerese vermelha, representada na Figura 44, fornece os dados de Remanência (B_r) da ordem de 1,77 kG e de Coercividade (iH_c) da ordem de 3,81 kOe. Já a curva verde apresenta Remanência de 1,96 kG e Coercividade de 8,67 kOe, sendo estes dados os utilizados para a estimativa da textura.

Para determinar a textura, segundo o modelo S-W, divide-se o valor da Remanência Perpendicular pela Remanência Paralela: $1,96/13 = 0,15$. Utilizando esse valor na Figura 9, obtém-se a estimativa de 0,96 para a textura, um valor dentro do esperado para este ímã.

4.1.3 Interpretação das curvas de histerese do ímã N42:

Na Figura 45 é representada a curva de histerese obtida experimentalmente para o ímã N42. Nesse ensaio, foram utilizadas 3 amostras cilíndricas de 10 mm de diâmetro por 10 mm de altura cada, totalizando um comprimento de 30 mm, e uma massa total de 17,86 g. O ensaio dessas amostras se deu apenas na direção Paralela ao campo de alinhamento, já que a geometria não permitiria o ensaio nas duas direções.

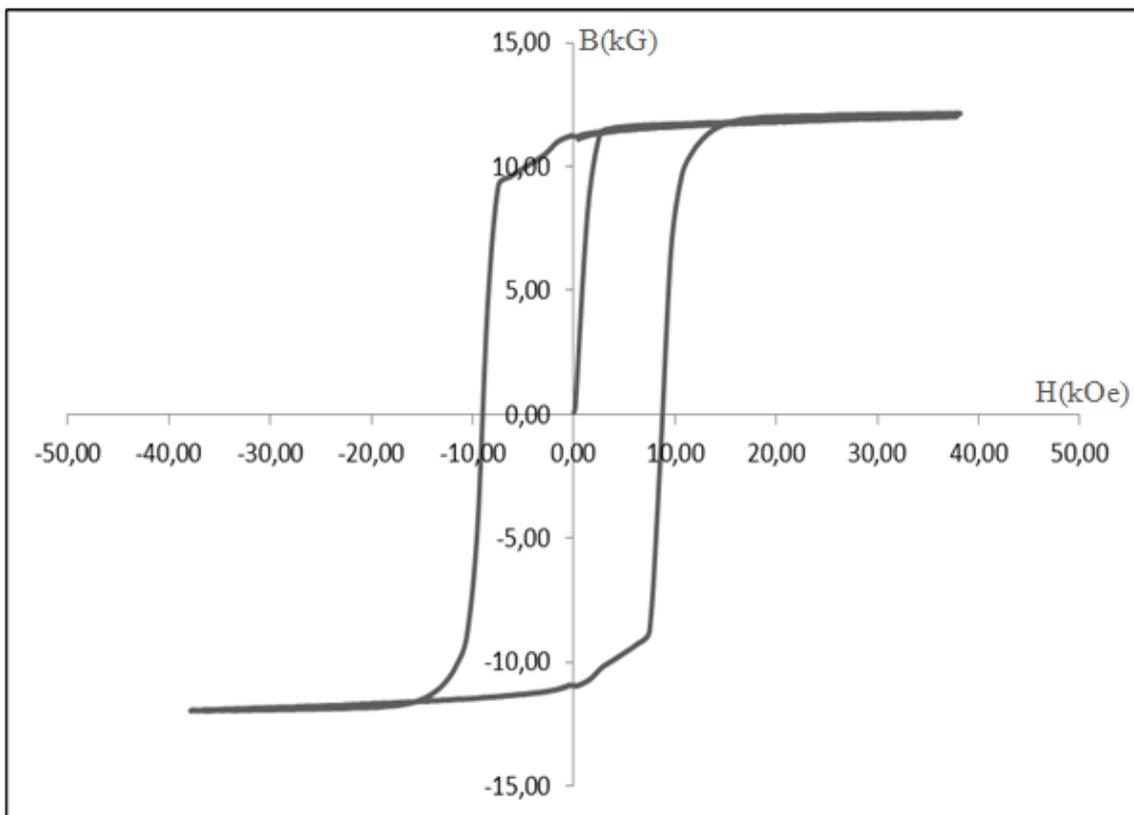


Figura 45 - Curva de Histerese experimental para o ímã N42. Direção de Magnetização: Paralela.

A curva de histerese representada na Figura 45 fornece os dados de Remanência (Br) da ordem de 11,21 kG, que representa 85% do valor de referencia mostrado na Tabela 8.

A Coercividade (iHc) da ordem de 9,52 kOe, 79% do respectivo valor de referencia.

O fator de quadratura calculado é da ordem de: 2,55.

A Figura 46 ilustra o gráfico do produto de energia pelo campo H.

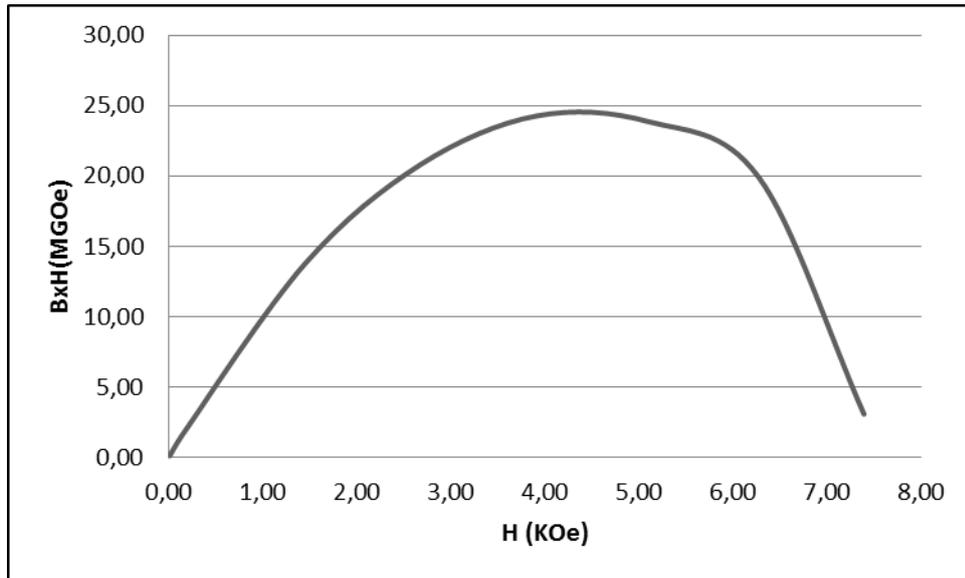


Figura 46 - Curva de HxBH obtida para o ímã N42, a partir da análise da histerese representada na Figura 42.

Pela Figura 46, nota-se que o BH máx. para o ímã N42 é da ordem de 25 MGOe, sendo esse resultado experimental 60% do valor de referencia indicado na Tabela 8.

Nota-se um “degrau” na curva de histerese. Isso explica o fato do gráfico de HxBH ser uma parábola assimétrica e também os menores valores de BH máx.

4.1.4 Interpretação das curvas de histerese do ímã N48:

Na Figura 47 observa-se a curva de histerese experimental para o ímã N48. Nesse ensaio, foram utilizadas 3 amostras cúbicas de lado 6,35 mm, totalizando um comprimento de 19,05 mm, e uma massa total de 5,582 g. O ensaio dessas amostras foi realizado na direção Paralela ao campo de alinhamento.

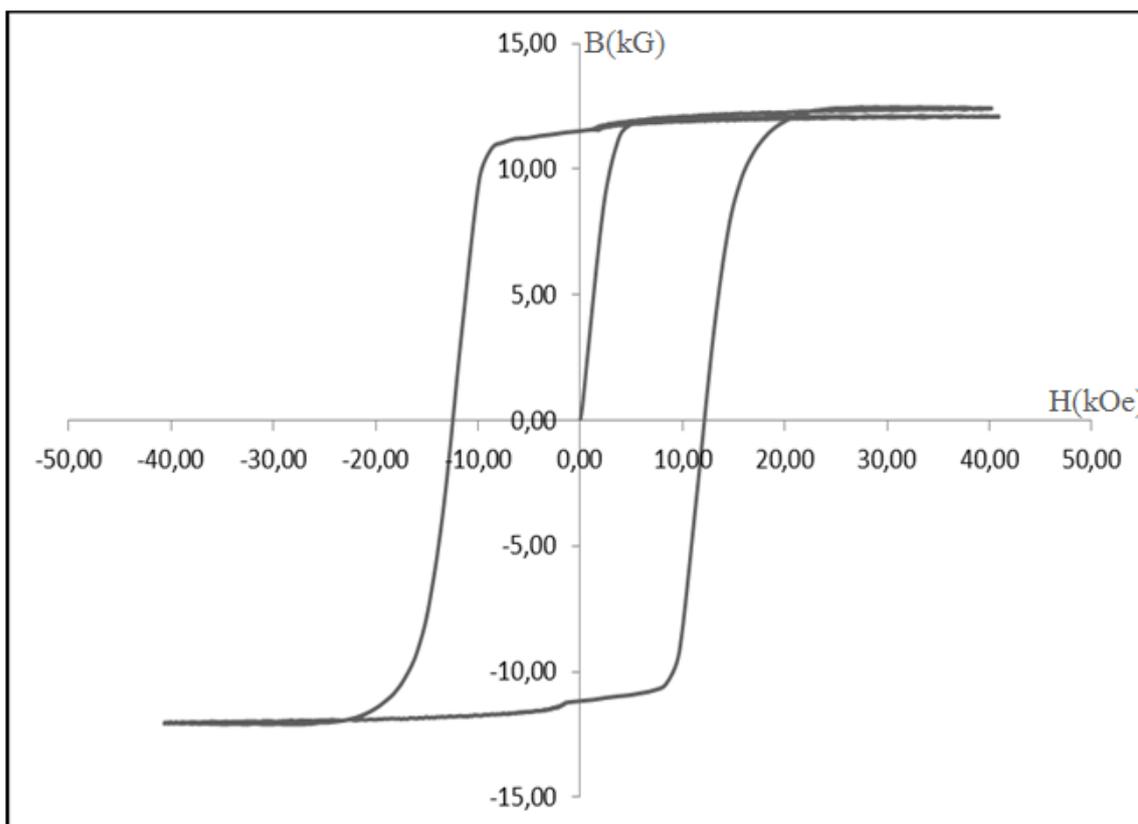


Figura 47 - Curva de Histerese experimental para o ímã N48. Direção de Magnetização: Paralela.

Os dados de Remanência (B_r) e de Coercividade (iH_c) obtidos são, respectivamente, da ordem de 11,51 kG e 13,28 kOe.

O comparativo com os valores de referência indicados pela tabela 8 mostra que para a Remanência ficou cerca de 82% do valor esperado. Já a Coercividade atingiu o valor de referência.

O fator de quadratura calculado é da ordem de: 1,25.

A Figura 48 ilustra o gráfico do produto de energia pelo campo H.

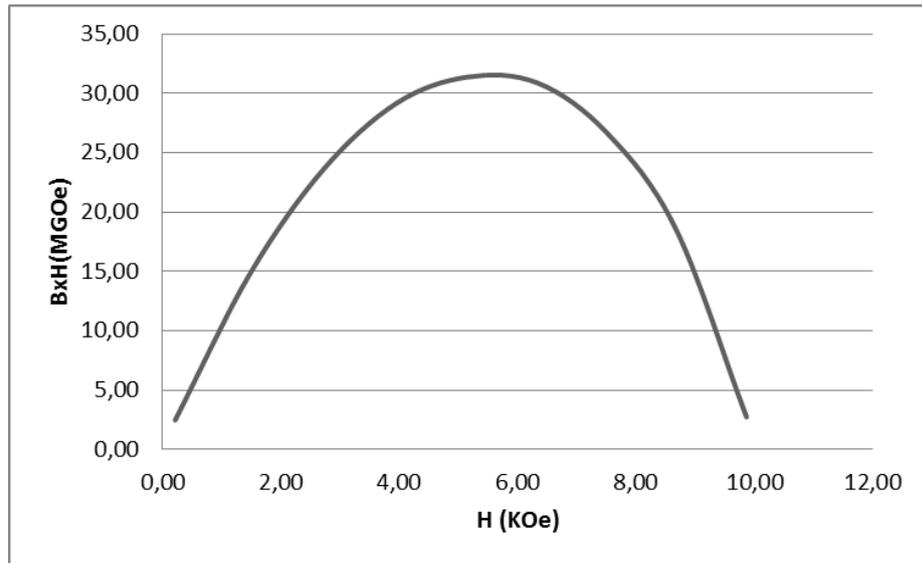


Figura 48 - Curva de HxBH obtida para o ímã N48, a partir da análise da histerese representada na Figura 47.

Pela Figura 48, nota-se que o BH máx. para o ímã N48 é da ordem de 32 MGOe. Comparando o resultado experimental com a Tabela 8, nota-se que o ímã N48 estudado apresentou um resultado de 67% do esperado.

Finalizando este ensaio, as amostras foram desmagnetizadas e organizadas de maneira perpendicular ao seu campo de alinhamento, para a obtenção da curva de histerese experimental nessa condição. A curva vermelha da Figura 49 ilustra o resultado obtido nessa condição.

As amostras de N48 também foram enviadas para serem magnetizadas com um campo de 7T na sua direção perpendicular em relação ao seu campo de alinhamento. A curva verde da Figura 49 ilustra o resultado da medição após esse processo.

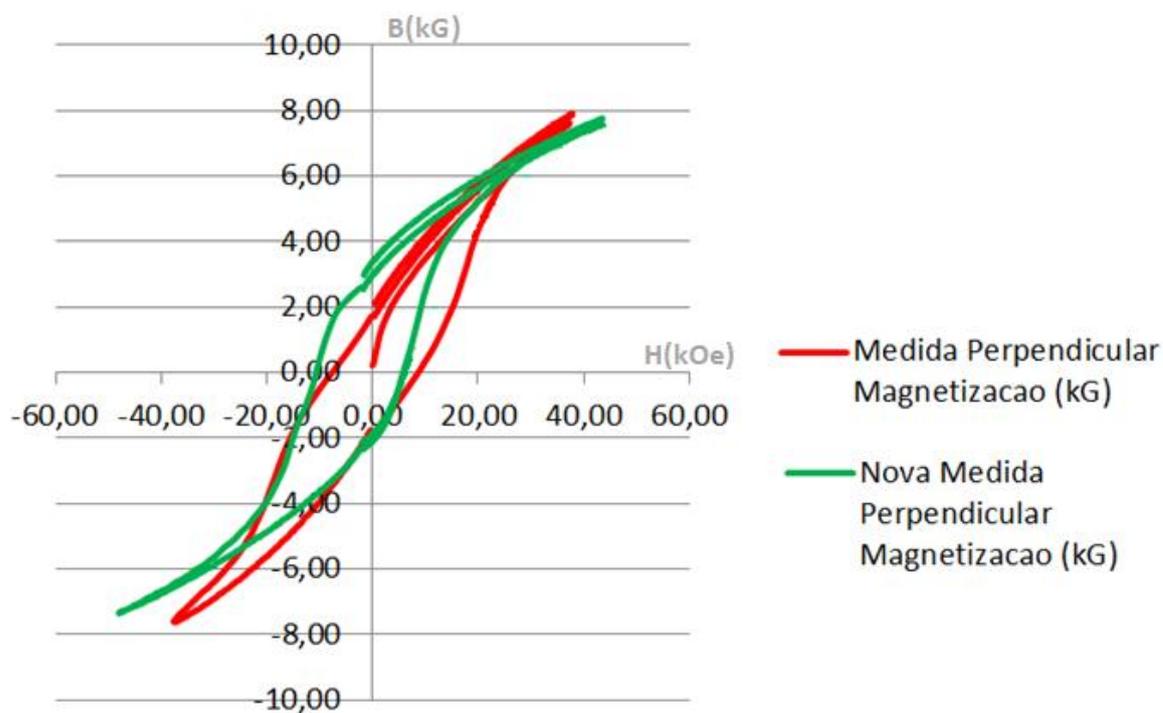


Figura 49 - Curva de Histerese experimental para o ímã N48. Direção de Magnetização: Perpendicular.

A curva vermelha de histerese representada na Figura 49 fornece os dados de Remanência (Br) da ordem de 2 kG e de Coercividade (iHc) da ordem de 7,41 kOe. A curva verde apresenta Remanência de 2,48 kG e Coercividade de 6,44 kOe.

Mais uma vez, divide-se o valor da Remanência Perpendicular pela Remanência Paralela: $2,48/11,51 = 0,22$. Utilizando esse valor na Figura 9, obtém-se a estimativa de 0,93 para a textura, também um valor dentro do esperado para este ímã (0,93 – 0,96).

4.1.5 Interpretação das curvas de histerese do ímã N50:

Na Figura 50 observa-se a curva de histerese experimental para o ímã N50. Nesse ensaio, foram utilizadas 3 amostras cúbicas de 5 x 5 x 5 mm, totalizando um comprimento de 30 mm, e uma massa total de 5,49 g. O ensaio dessas amostras foi realizado na direção paralela ao campo de orientação (alinhamento magnético).

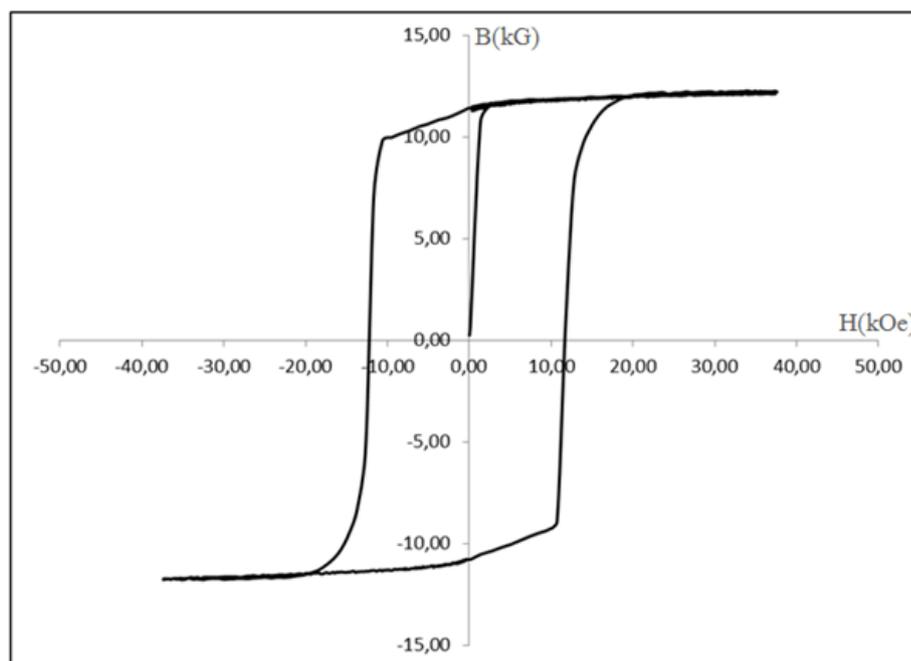


Figura 50 - Curva de Histerese experimental para o ímã N50. Direção de Magnetização: Paralela.

A análise da curva de histerese ilustrada pela Figura 50, revela que a Remanência (Br) encontrada é da ordem de 11,44 kG, representando cerca de 81% da remanência esperada, segundo os dados da Tabela 8.

A Coercividade intrínseca (iHc) é de 11,74 kOe, cerca de 98% segundo a mesma comparação.

O fator de quadratura calculado é da ordem de: 0,81.

A Figura 51 ilustra o gráfico do produto de energia pelo campo H.

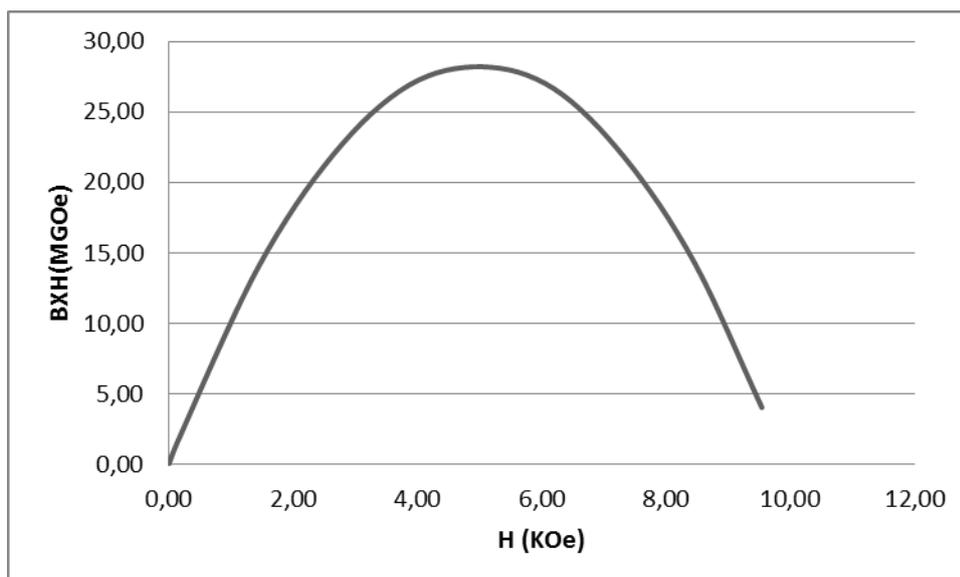


Figura 51 - Curva de HxBH obtida para o ímã N50, a partir da análise da histerese representada na Figura 50.

Pela Figura 51, nota-se que o BH máx. para o ímã N50 é da ordem de 28 MGOe. Comparando o resultado experimental com a Tabela 8, o ímã N50 estudado apresentou um resultado de 56% do esperado.

Após o ensaio, as amostras foram desmagnetizadas e, então, organizadas de maneira perpendicular ao seu campo de alinhamento para se obter a curva de histerese experimental nessa condição. A curva vermelha da Figura 52 ilustra o resultado obtido nessa condição.

As amostras de N50 também foram enviadas para que fossem magnetizadas com campo de 7T e novamente foram medidas suas histereses, com o resultado ilustrado pela curva verde da Figura 52.

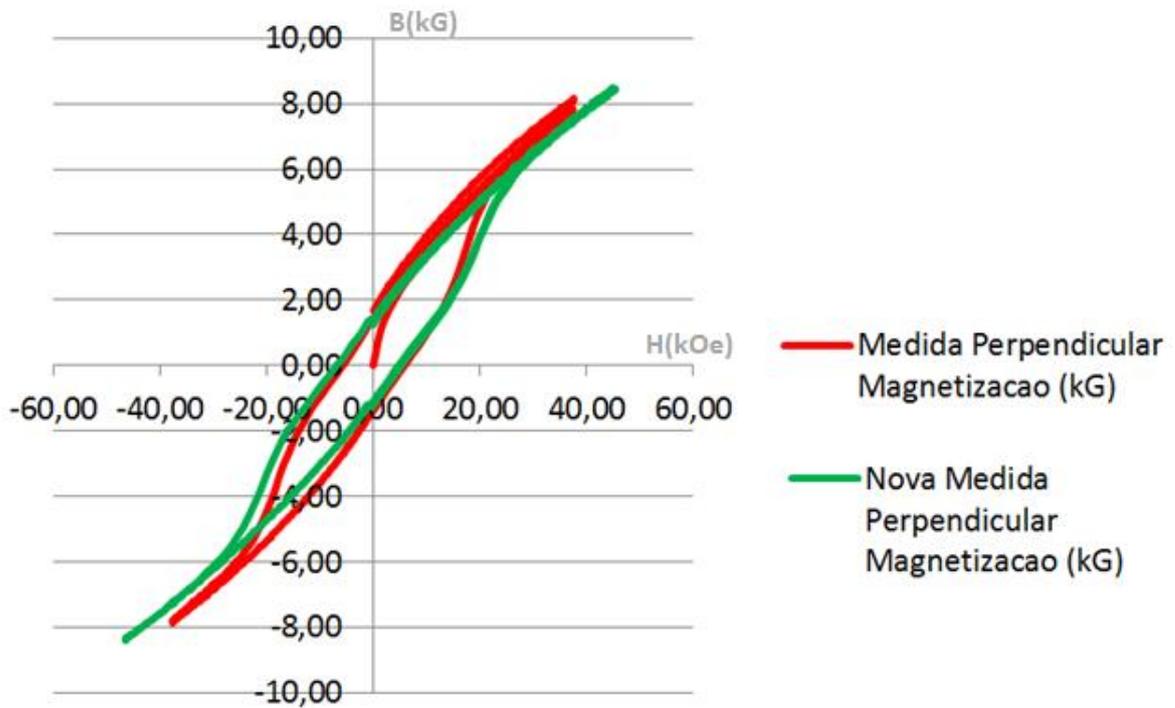


Figura 52 - Curva de Histerese experimental para o ímã N50. Direção de Magnetização: perpendicular.

A curva de histerese vermelha, representada na Figura 52, fornece os dados de Remanência (B_r) da ordem de 1,93 kG e de Coercividade (H_c) da ordem de 5,07 kOe. Enquanto a curva verde apresenta Remanência de 1,28 kG e Coercividade de 4,03 kOe.

Mais uma vez, divide-se o valor da Remanência Perpendicular pela Remanência Paralela: $1,28/11,44 = 0,11$. Utilizando esse valor na Figura 9, obtém-se a estimativa de 0,98 para a textura, valor acima do esperado para esse material. Dessa maneira é necessário que seja repetido o procedimento para averiguação desse resultado.

4.1.6 Interpretação das curvas de histerese do ímã NSH:

Na Figura 53 é ilustrada a curva de histerese experimental para o ímã NSH. Nesse ensaio, foram utilizadas 20,0 pequenas amostras cilíndricas de 5 mm de diâmetro, por 1,5 mm de altura cada uma, totalizando um comprimento de 30 mm, e uma massa total de 4,44 g. O ensaio dessas amostras foi realizado apenas na direção paralela ao campo de orientação.

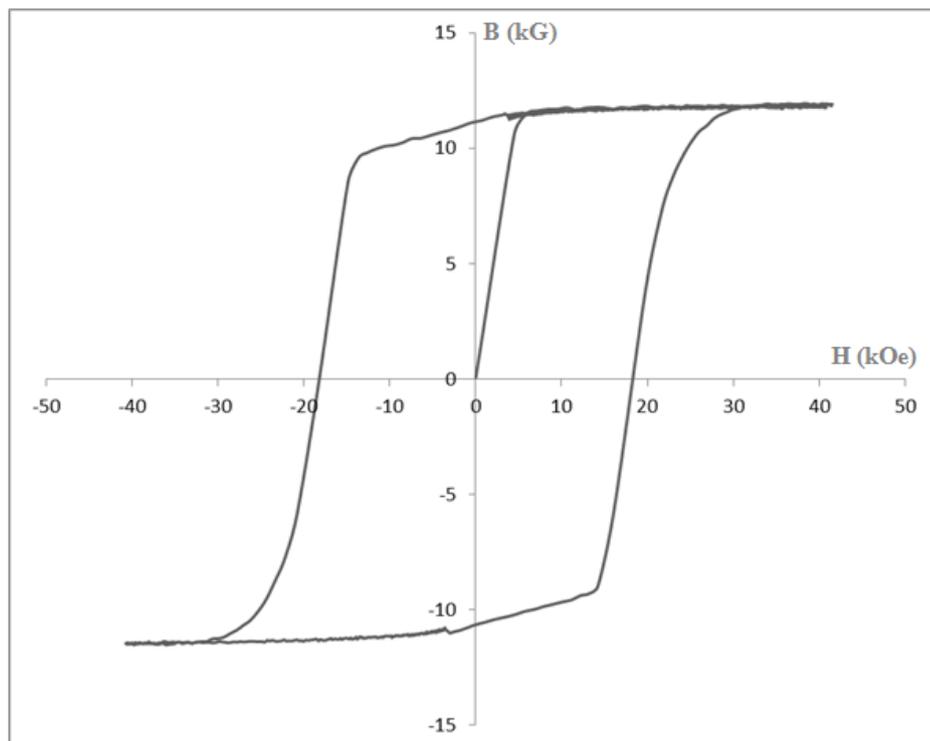


Figura 53 - Curva de Histerese experimental para o ímã NSH. Direção de Magnetização: Paralela.

A análise da curva de histerese ilustrada pela Figura 53, revela que a Remanência (Br) encontrada é da ordem de 11,20 kG.

A Coercividade intrínseca (iHc) é de 18,31 kOe.

O fator de quadratura calculado é da ordem de: 0,52.

A Figura 54 ilustra o gráfico do produto de energia pelo campo H

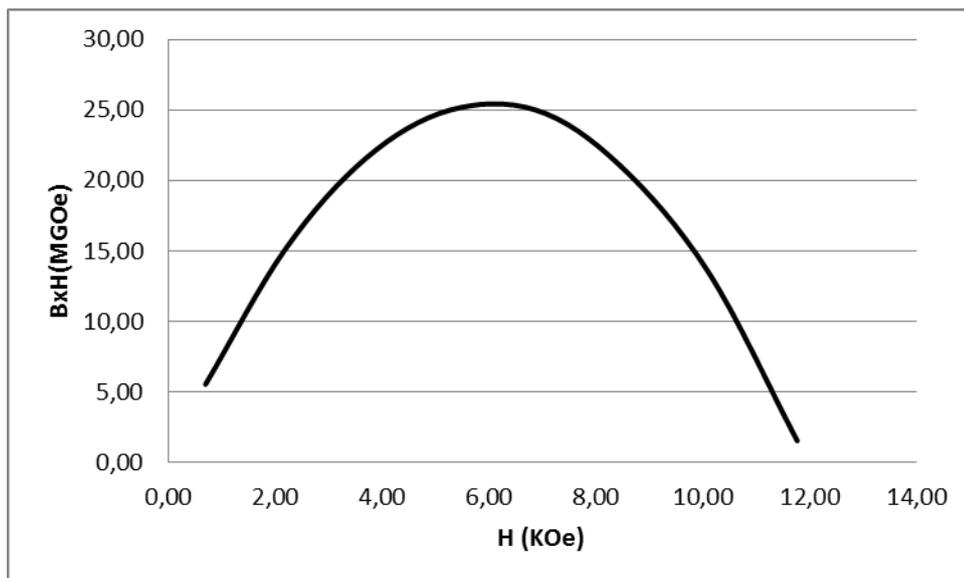


Figura 54 - Curva de $H \times B_H$ obtida para o ímã NSH, a partir da análise da histerese representada na Figura 53.

Nota-se que o B_H máx. para o ímã NSH é da ordem de 25 MGOe.

4.1.7 Comparativo entre as Propriedades Magnéticas Obtidas:

A Tabela 10 relaciona os resultados de propriedades magnéticas obtidos nos ensaios de cada um dos ímãs com as esperadas para cada tipo de ímã, de acordo com os dados fornecidos pelos fabricantes.

Tabela 10 – Comparativos entre as Propriedades Magnéticas Medidas e Esperadas.

Propriedades Magnéticas		Ímãs				
		N35	N42	N48	N50	NSH
Br	Medido (kG)	13	11,21	11,51	11,44	11,20
	Esperado (kG)	12,1	13,2	14,2	14,2	-
	Discrepância (%)	107	85	81	81	-
<hr/>						
iHc	Medido (kOe)	12,74	9,52	13,28	11,74	18,31
	Esperado (kOe)	12	12	12	12	-
	Discrepância (%)	106	79	111	98	-
<hr/>						
BH Máx.	Medido (MGOe)	20	25	32	28	25
	Esperado (MGOe)	35	42	48	50	-
	Discrepância (%)	57	60	67	56	-
<hr/>						
FQ	Medido	0,9	2,55	1,25	0,81	0,52

Observa-se que os ímãs apresentaram valores inferiores aos dados de BxH fornecidos pelos fabricantes. Para o ímã SH, os valores encontrados sugerem que ele seja da classe N30.

A Coercividade Intrínseca (iHc) teve um valor acima do esperado para os ímãs N35 e N48. Para o ímã N50, seu valor pode ser considerado aceitável. Apenas o ímã N42 teve um valor de 80% do esperado. Como essa é a propriedade magnética utilizada na classificação desses ímãs, é possível se afirmar que os ímãs estão dentro do aceitável, em termos de propriedades magnéticas.

Os valores de Remanência (Br) foram da ordem de 80% do esperado para os ímãs N42, N48 e N50. Com relação ao Produto de Energia Máximo (BH máx.), os ímãs apresentaram uma discrepância de cerca de 60% do esperado. Porém, como a geometria dos ímãs era menor que a do porta amostra, é possível se afirmar que houve influencia do campo desmagnetizante, exceto para o ímã N42, cuja diâmetro era de 10 mm e o comprimento de 30

mm, suficiente para o total preenchimento do porta amostra. Logo, seu valor é mesmo menor do que deveria ser, o que pode ser explicado por um alto valor de C_e em sua composição química, o que será avaliado na próxima seção.

A Figura 55 ilustra que o campo desmagnetizante não altera a Coercividade intrínseca I_{Hc} , mas altera significativamente a Remanência B_r , conseqüentemente reduzindo o valor de $B \times H_{máx}$, já que ele reduz a área do segundo quadrante. Nessa imagem, a curva vermelha equivale às medidas obtidas utilizando o equipamento dos laboratórios da UFF, o qual faz a medida em circuito aberto. Logo é necessário se corrigir o H. [65, 66, 67]

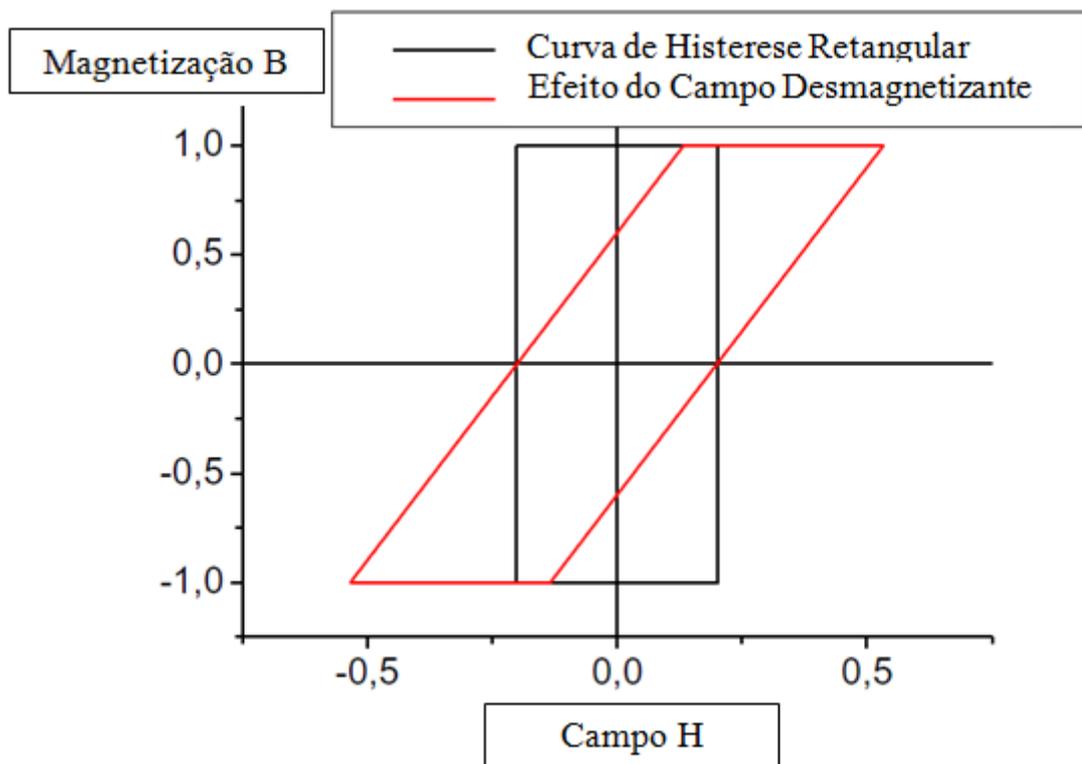


Figura 55 – Efeito do Campo Desmagnetizante em uma curva de histerese perfeitamente retangular. Foi utilizado um valor de $N=1/3$ para seu cálculo. [65, 66, 67]

Toda medida feita em equipamento de circuito aberto apresenta esse desvio provocado pelo campo desmagnetizante. Para realizar essa correção é necessário que se tenha amostras com as dimensões do porta – amostra, ou seja, amostras cilíndricas que ocupem o seu volume total (9,7 mm de diâmetro por 30 mm de comprimento). Como nessa dissertação as amostras utilizadas têm geometrias menores, temos um efeito do campo desmagnetizante ainda maior.

Mesmo assim, a razão entre o diâmetro pelo comprimento ideal deveria ser 5 x 1, para se ter um valor de 10% de campo desmagnetizante e o razão limitada pelo equipamento é de 3 x 1.

Dessa forma, as medidas obtidas nessa dissertação foram influenciadas pelo campo desmagnetizante, o que explica os valores menores de BH_{máx} encontrados. Então, nos ensaios realizados, as medidas de I_{Hc} são as mais confiáveis e como essas são as mais usadas para se diferenciar as classes de ímãs comercialmente, seus valores estão dentro do que era esperado.

A Figura 56 ilustra a medição da textura utilizando o modelo S-W para os 3 ímãs nos que tiveram sua remanência medida nas direções paralela e perpendicular.

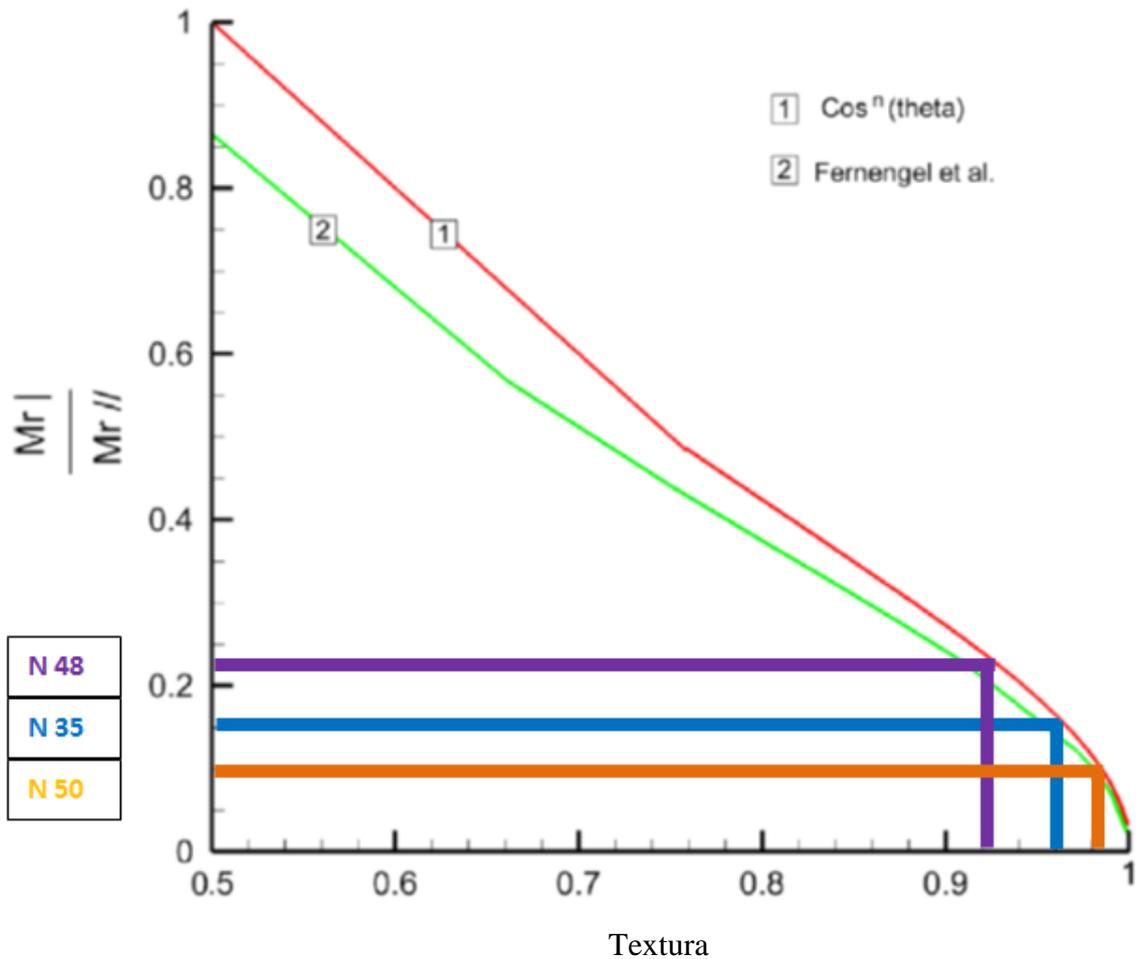


Figura 56 – Avaliação da textura utilizando o gráfico obtido com o modelo S-W, para cada ímã. [16]

4.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Nessa seção são discutidos os resultados das caracterizações microestruturais realizadas nos ímãs estudados.

O item 4.2.1 representa as observações feitas por MEV do ímã do tipo Bonded, suas partículas antes do processo de fabricação por Melt-Spinning e o aspecto de sua microestrutura após esse processo. Também são apresentados os resultados da microanálise por EDS para esse material.

Os itens subsequentes 4.2.2, 4.2.3, 4.2.4 e 4.2.5 tratam das análises por MO, MEV e EDS para as amostras dos ímãs N35, N42, N48 e N50 respectivamente, bem como o estudo da camada de revestimento em cada amostra.

O item 4.2.6 correlaciona e discute os resultados das composições químicas de cada uma dessas amostras.

4.2.1 Caracterização microestrutural de ímãs de NdFeB do tipo “Bonded Magnet”

As Figuras 57 e 58(a) ilustram os aspectos da amostra ao ser observada pelo microscópio eletrônico de varredura. Os flocos observados na Figura 58 são típicos de um material produzido por Melt – Spinning.

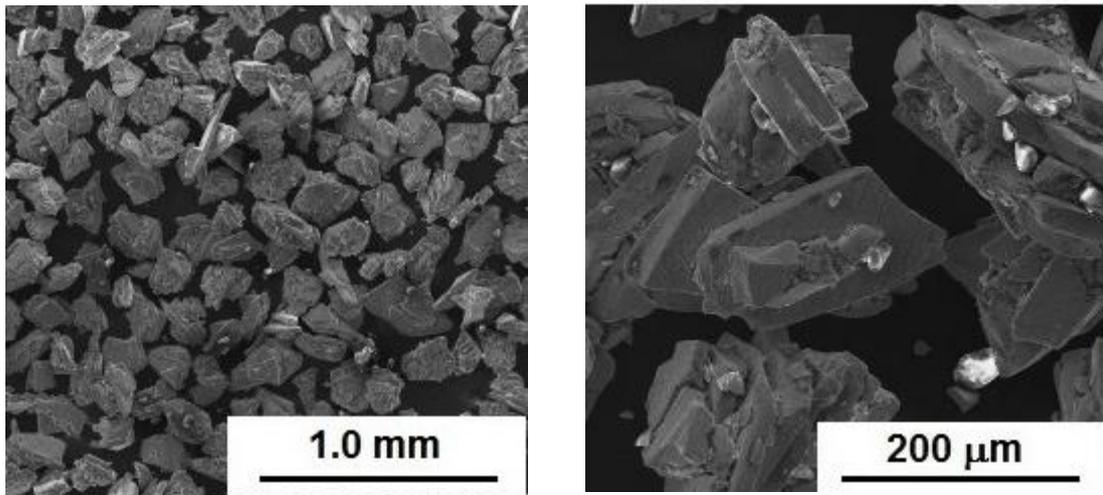


Figura 57 - Aspecto topográfico sob microscópio eletrônico de varredura em diferentes ampliações, das partículas de material prontas para serem compactadas. Imagens fornecidas pela empresa MagneQuench.

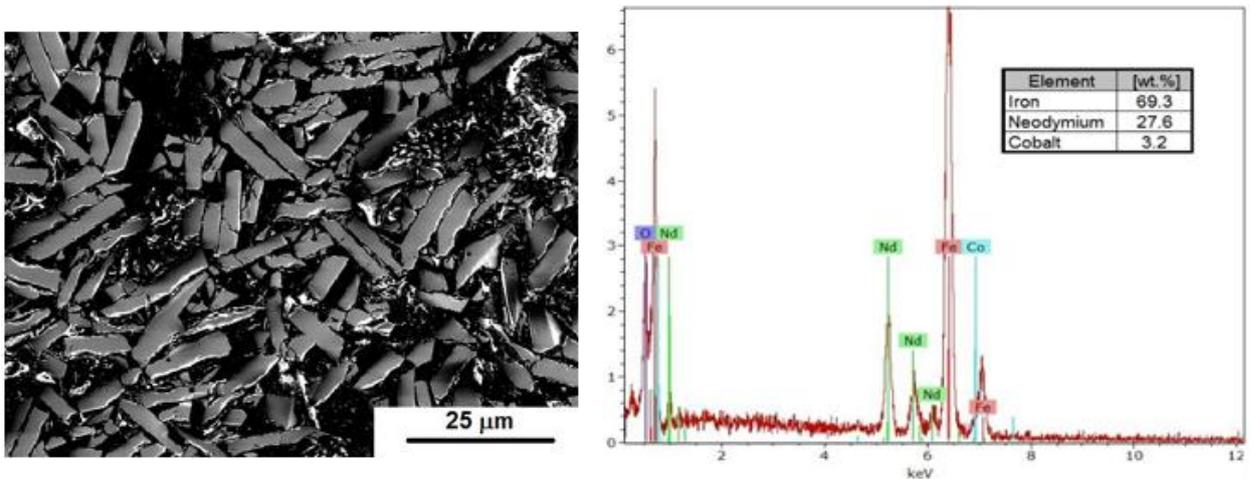


Figura 58 – (a) Aspecto do ímã de NdFeB do tipo Bonded Magnet, após a cura, mostrando sua estrutura característica em flocos. (b) Microanálise por EDS, do pó utilizado na fabricação do ímã Bonded Magnet indicando a presença de cobalto.

Nas Microanálises por EDS realizadas nos ímãs Bonded Magnet, foi possível constatar a presença de Cobalto, conforme ilustrado a Figura 58 (b). O cobalto é usado como aditivo no processo substituindo parcialmente o ferro na estrutura $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Uma pequena adição de Cobalto pode melhorar a Coercividade a temperaturas um pouco acima da temperatura ambiente.

4.2.2 Caracterização microestrutural do ímã N35:

4.2.2.1 Microestrutura:

As figuras a seguir mostram as micrografias obtidas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, com uma energia de aceleração do feixe primário de elétrons de 10 kV e uma ampliação de 1000 x, para a amostra do ímã de NdFeB do Tipo N35 e as respectivas análises obtidas pelo método EDS. A Figura 59 representa o aspecto microestrutural da amostra, ao ser observado por MO apenas polida, sem qualquer ataque químico, com uma ampliação de 500 x. As regiões escuras são os poros oriundos do processo de fabricação do ímã, característicos desse material fabricado por metalurgia do pó.

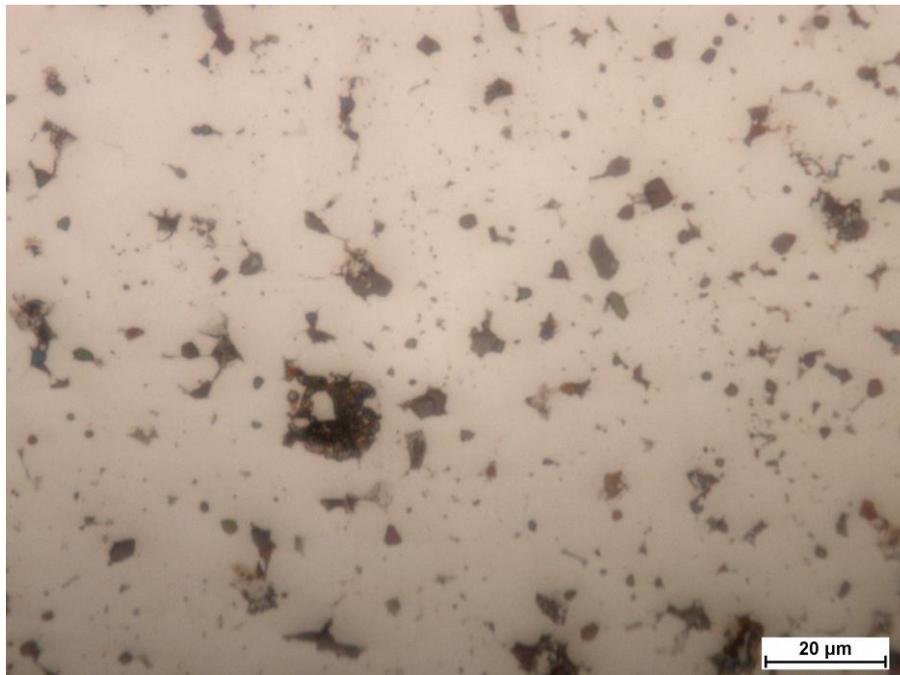


Figura 59 – Micrografia do ímã N35. Amostra apenas polida, sem ataque. MO 500X.

Foi realizado o ataque químico na amostra e feitas avaliações por MEV, como ilustra a Figura 60. Os resultados mostram que o material é constituído majoritariamente pela fase magnética $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, com tamanho de grão médio da ordem de 8,29 μm . Na teoria, este ímã deveria apresentar também uma fase não ferromagnética, além da fase magnética observada. Esse resultado mostra que o ímã foi otimizado para ter quase integralmente a fase magnética, ficando a fase não ferromagnética reduzida, com dimensões da ordem de nanômetros, não observável pelas técnicas utilizadas.

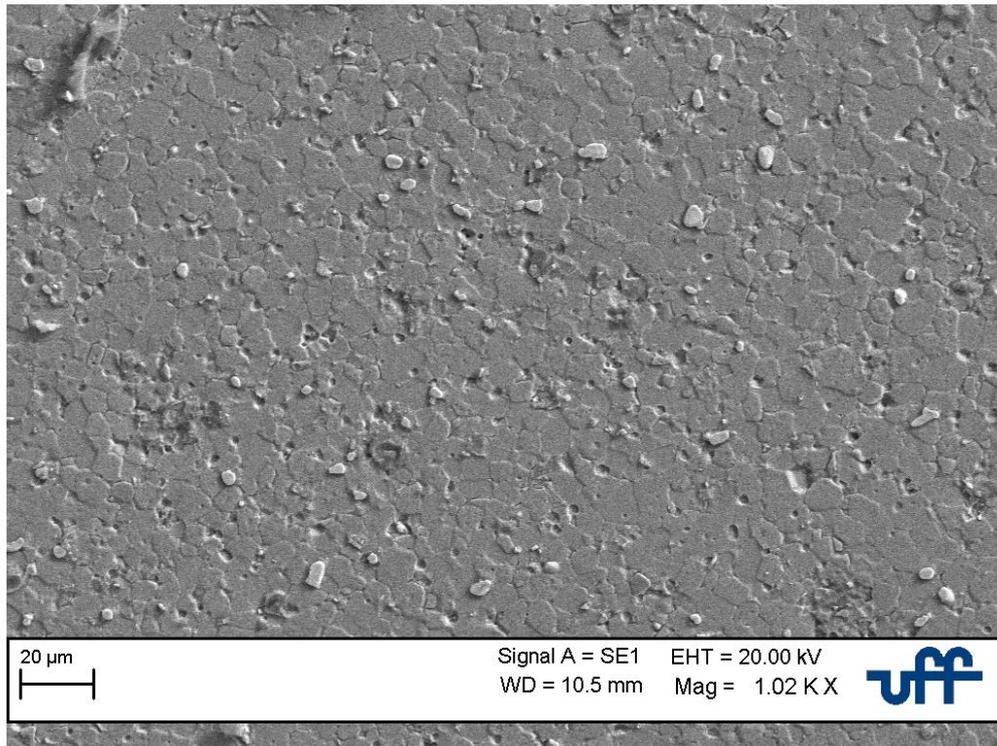


Figura 60 – Micrografia do ímã N35. Ataque Nital 3%. MEV 1020X.

A Figura 61 representa a composição química obtida por EDS no Ponto B, localizado dentro do grão da amostra de ímã, ilustrada na Figura 60. Ao todo, foram realizadas cinco medições em pontos distintos da microestrutura.

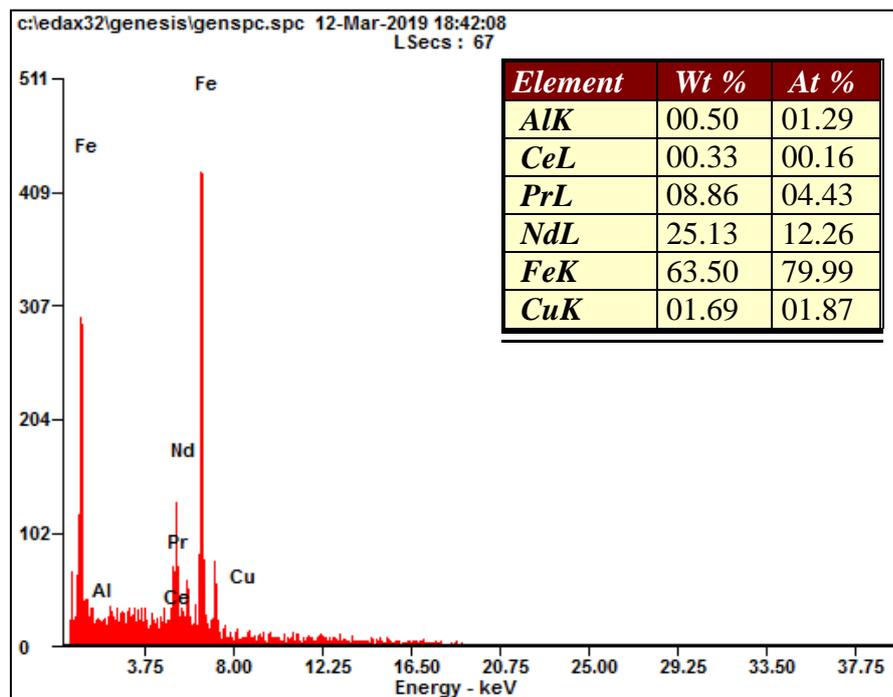


Figura 61 – Espectro de composição química do ímã N35, para um dos pontos de medição, dentro dos grãos ilustrados na Figura 60.

A Tabela 11 relaciona os resultados da porcentagem em peso dos elementos obtidos para os três pontos de medição, bem como sua média e desvio padrão.

Tabela 11 – Porcentagem em peso para os elementos químicos obtidos na análise por EDS para o ímã N35.

EDS - N35								
Elemento	Ponto 1 Wt %	Ponto 2 Wt %	Ponto 3 Wt %	Ponto 4 Wt %	Ponto 5 Wt %	Média Wt %	Desvio Padrão Wt %	Erro (+-Wt %)
Al	0,53	00.80	0,46	0,5	00.68	0,5	0,04	0,02
Ce	0,51	00.62	0,48	0,33	01.66	0,44	0,1	0,04
Pr	7,2	07.40	7,28	8,86	07.87	7,78	0,94	0,42
Nd	22,58	22.69	20,61	25,13	21.90	22,77	2,27	1,01
Fe	68,06	67.56	70,08	63,5	66.89	67,21	3,37	1,51
Cu	1,11	00.93	1,08	1,69	01.00	1,29	0,34	0,15

Como observado, o resultado médio da porcentagem em peso dos elementos nas análises realizadas pontualmente foi: **Al** (0,50 +/- 0,02 %), **Ce** (0,44 +/- 0,04 %), **Pr** (7,78 +/- 0,42 %), **Nd** (22,77 +/- 1,01 %), **Fe** (67,21 +/- 1,51 %), **Cu** (1,29 +/- 0,15 %).

Nota-se que para os elementos principais, Nd e Fe, os resultados médios ficaram com um valor de erro padrão maior. Isso se deve ao Ponto 3, onde os valores desses elementos variou um pouco mais em relação aos outros pontos. Isso sugere que neste ponto havia um óxido.

Foi detectado o elemento Pr para esse ímã, com valor médio de 7,48% em peso. Essa quantidade na composição confere melhores propriedades ao ímã, pois ele supostamente aumenta o campo de anisotropia da fase Nd₂Fe₁₄B, o que pode explicar o fato de ter sido encontrado valores de propriedades magnéticas superiores aos comerciais e pode ser justificada por questões econômicas, caso o praseodímio tenha sido conseguido a um preço mais baixo.

Segundo artigo prévio [63] esse elemento é adicionado para se melhorar a resistência a corrosão e da estabilidade térmica aos ímãs NdFeB. Com o intuito de se avaliar a presença de Ho nas amostras, foram realizadas novas medições, buscando se encontrar especificamente esse elemento e os resultados obtidos são indicados na Tabela 12:

Tabela 12 – Porcentagem em peso para os elementos químicos obtidos na segunda análise por EDS para o ímã N35.

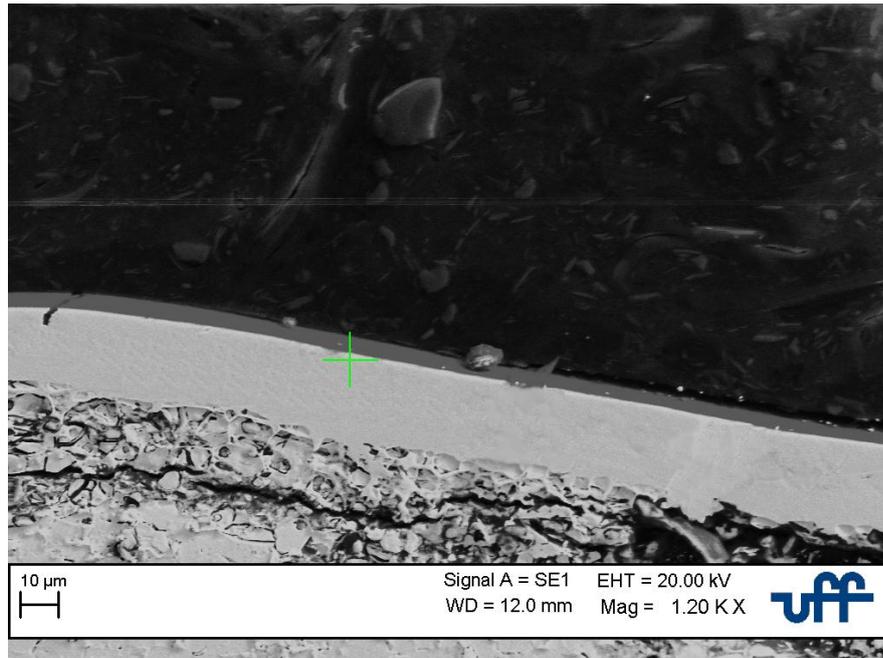
EDS - N35								
Elemento	Ponto 1 Wt %	Ponto 2 Wt %	Ponto 3 Wt %	Ponto 4 Wt %	Ponto 5 Wt %	Média Wt %	Desvio Padrão Wt %	Erro (+-Wt %)
Al	0,46	0,72	0,60	0,23	0,60	0,52	0,19	0,08
Ce	0,85	1,13	0,64	0,47	0,64	0,75	0,25	0,11
Pr	7,38	12,92	7,02	8,26	7,02	8,52	2,51	1,12
Nd	21,68	31,45	23,36	25,38	23,36	25,05	3,81	1,70
Fe	66,41	48,00	65,76	61,77	65,76	61,54	7,79	3,48
Ho	2,03	4,37	2,20	2,74	2,20	2,71	0,97	0,43
Cu	1,19	1,40	0,41	1,16	0,41	0,91	0,47	0,21

Como observado, o resultado médio da porcentagem em peso dos elementos nas análises realizadas pontualmente foi: **Al** (0,52 +/- 0,08 %), **Ce** (0,75 +/- 0,11 %), **Pr** (8,52 +/- 1,12%), **Nd** (25,05 +/- 1,70 %), **Fe** (61,54 +/- 3,48 %), **Ho** (2,71 +/- 0,43 %), **Cu** (0,91 +/- 0,21 %). Os valores ficaram coerentes com a análise anterior.

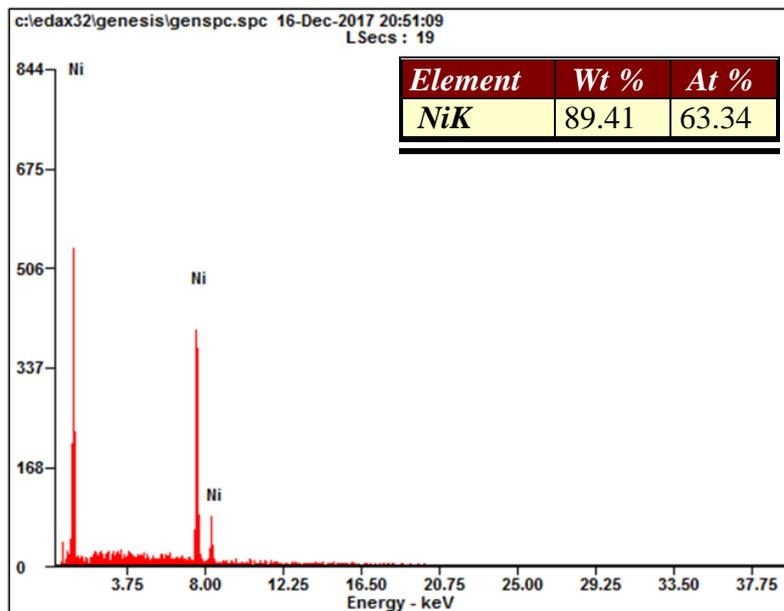
Dessa forma, pode-se inferir que existe Ho na composição do ímã N35, utilizado para melhorar a resistência à corrosão do ímã e estabilidade em altas temperaturas.

4.2.2.2 Revestimento:

As Figuras 62, 63 e 64 ilustram as análises feitas ao longo da espessura do revestimento da amostra, em três pontos. Observa-se que o revestimento é de aproximados 23,33 μm e constituído por uma camada de Ni seguida por uma camada de Cu-Ni e outra camada de Ni, por fim.



(a)



(b)

Figura 62 – (a) Micrografia do ímã N35, ilustrando a região do revestimento. Ataque Nital 3%. (b) Espectro de composição química do ímã N35, para a região da superfície externa do revestimento, indicada em (a).

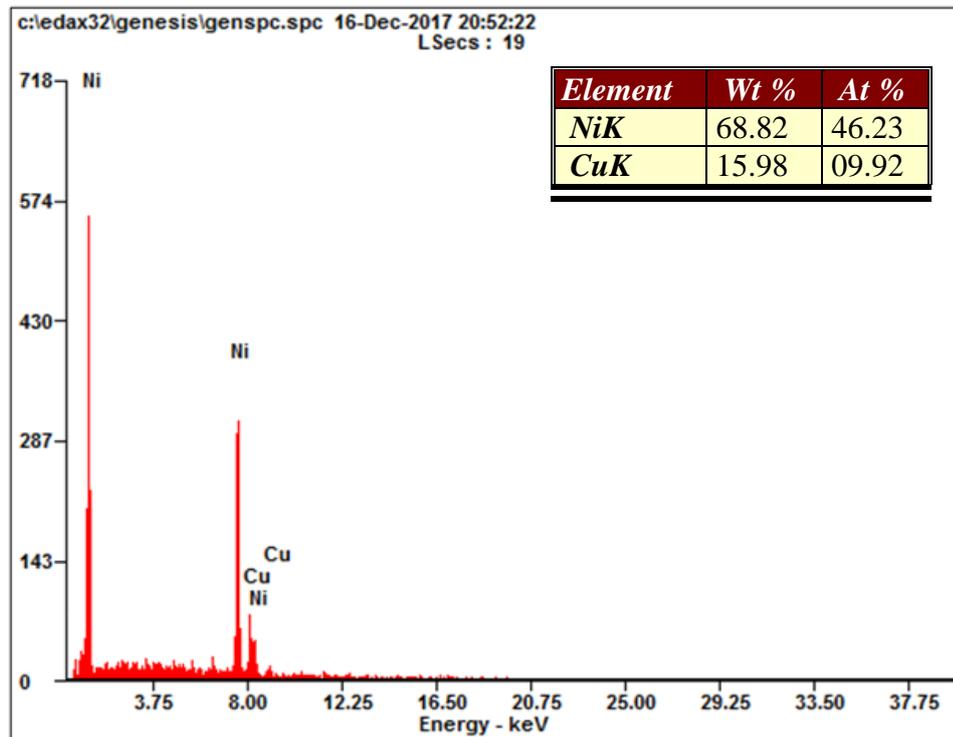


Figura 63 – Espectro de composição química do ímã N35, para a região central do revestimento.

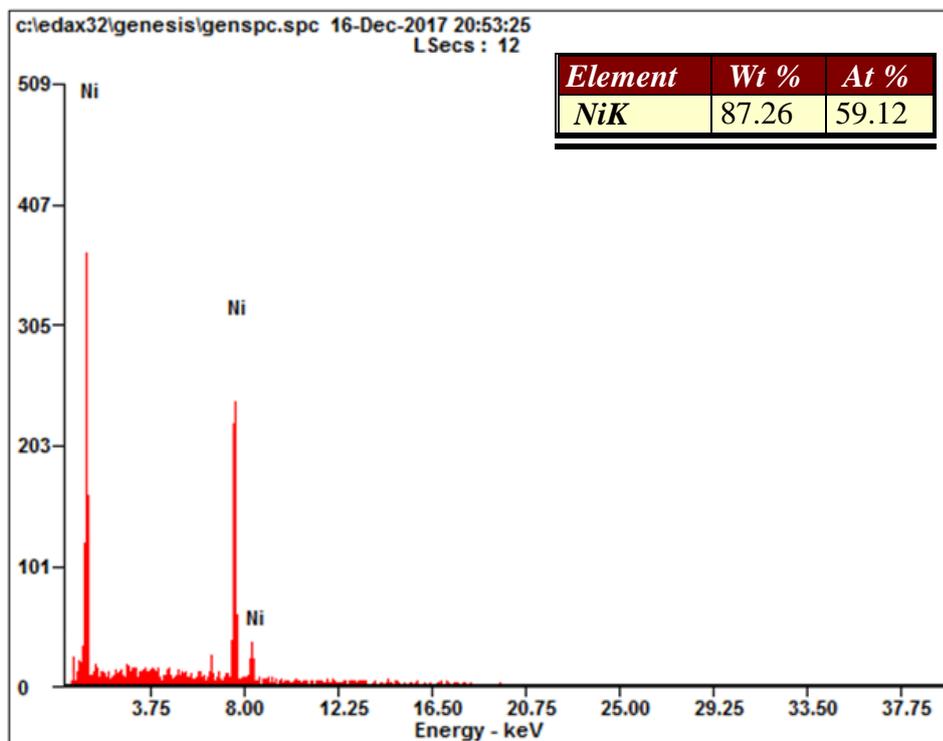


Figura 64 – Espectro de composição química do ímã N35, para a região da interface metal-base - revestimento.

4.2.3 Caracterização microestrutural do ímã N42:

4.2.3.1 Microestrutura:

As figuras a seguir mostram as micrografias obtidas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, com uma energia de aceleração do feixe primário de elétrons de 10KV e uma ampliação de 1000x, para a amostra do ímã de NdFeB do Tipo N42 e as respectivas análises obtidas pelo método EDS.

A Figura 65 representa o aspecto microestrutural da amostra, ao ser observado por MO apenas polida, sem qualquer ataque químico. As regiões escuras são os poros oriundos do processo de fabricação do ímã, característicos desse material fabricado por metalurgia do pó, exatamente como discutido anteriormente.

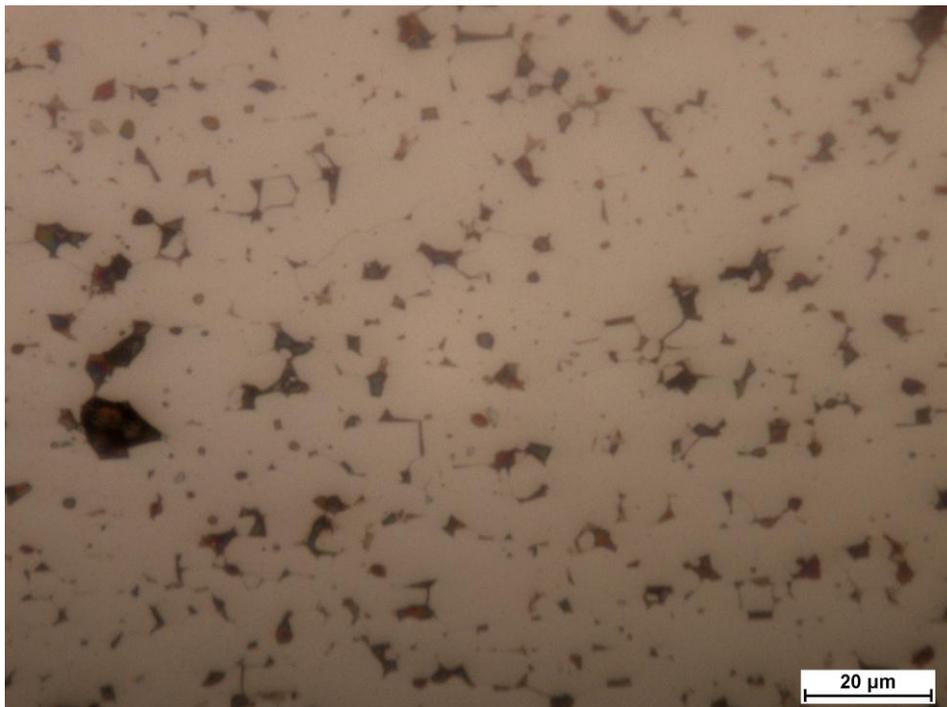


Figura 65 – Micrografia do ímã N42. Amostra apenas polida, sem ataque. MO 500X.

Foi realizado o ataque químico na amostra e feitas avaliações por MEV, como ilustra a Figura 66. Os resultados também mostraram um material constituído em maior parte pela fase magnética $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, com tamanho de grão médio da ordem de 5,65 μm .

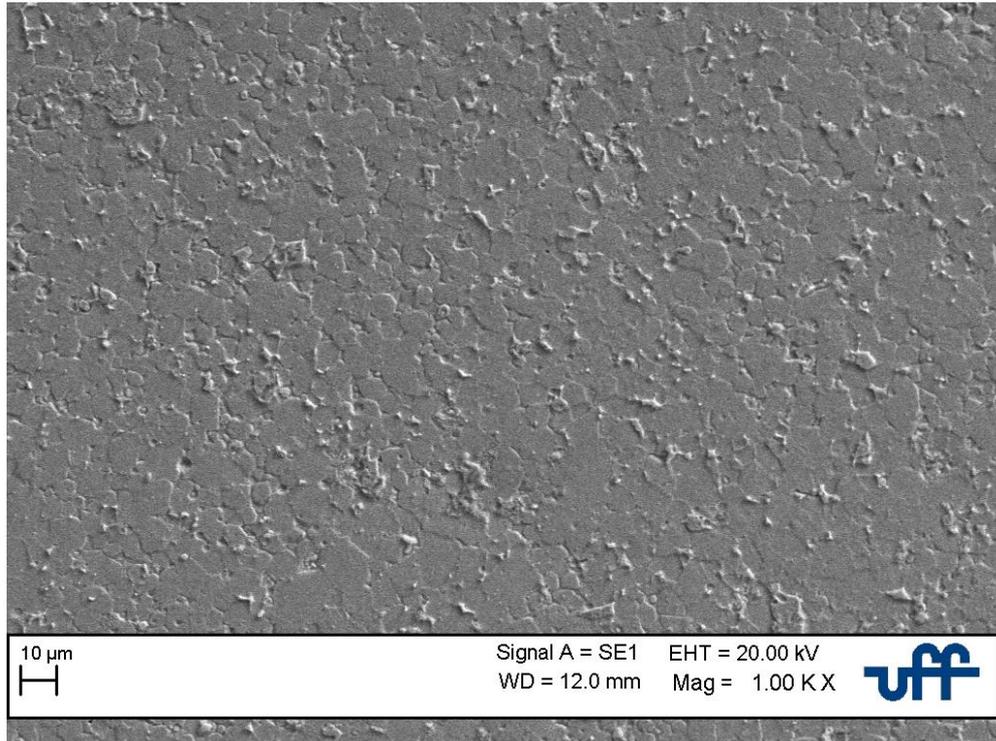


Figura 66 – Micrografia do ímã N42. Ataque Nital 3% - MEV 1000X.

A Figura 67 representa a composição química obtida por EDS no Ponto 2, localizado dentro do grão da amostra de ímã, ilustrada na Figura 66. Foram realizadas cinco medições em pontos distintos da microestrutura.

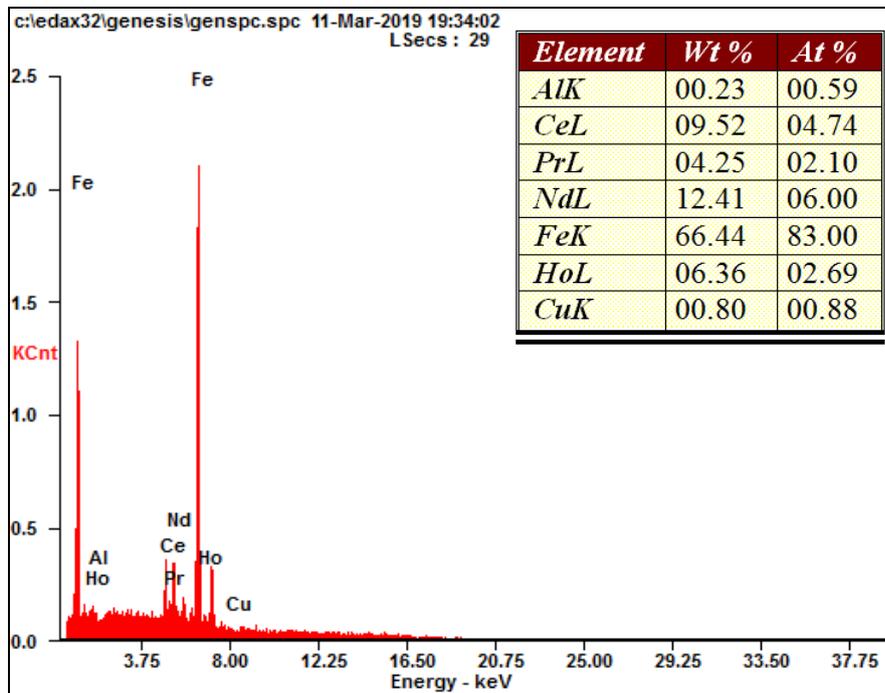


Figura 67 – Espectro de composição química do ímã 42 para um dos pontos de medição, dentro dos grãos ilustrados na Figura 66.

A Tabela 13 relaciona os resultados da porcentagem em peso dos elementos obtidos para os cinco pontos de medição, bem como sua média e desvio padrão.

Tabela 13 – Porcentagem em peso para os elementos químicos obtidos na análise por EDS para o ímã N42.

EDS - N42								
Elemento	Ponto 1 Wt %	Ponto 2 Wt %	Ponto 3 Wt %	Ponto 4 Wt %	Ponto 5 Wt %	Média Wt %	Desvio Padrão Wt %	Erro (+/-Wt %)
Al	0,34	0,23	0,44	0,33	0,28	0,32	0,08	0,04
Ce	9,15	9,52	9,78	12,58	9,50	10,11	1,40	0,63
Pr	3,98	4,25	3,91	4,04	4,11	4,06	0,13	0,06
Nd	12,87	12,41	12,14	14,01	12,40	12,77	0,74	0,33
Fe	67,97	66,44	67,59	63,51	67,31	66,56	1,80	0,80
Ho	5,11	6,36	5,68	5,15	5,75	5,61	0,51	0,23
Cu	0,59	0,80	0,47	0,37	0,64	0,57	0,16	0,07

O resultado médio da porcentagem em peso dos elementos nas análises realizadas pontualmente foi: **Al** (0,32 +/- 0,04 %), **Ce** (10,11 +/- 0,63 %), **Pr** (4,06 +/- 0,06 %), **Nd** (12,77 +/- 0,33 %), **Fe** (66,56 +/- 0,80 %), **Ho** (5,61 +/- 0,23 %), **Cu** (0,57 +/- 0,07 %). A proporção de Nd – Pr foi de 3 para 1 e esses elementos tiveram um valor menor em relação ao N35. Os elementos Cu e Al apresentaram valores residuais.

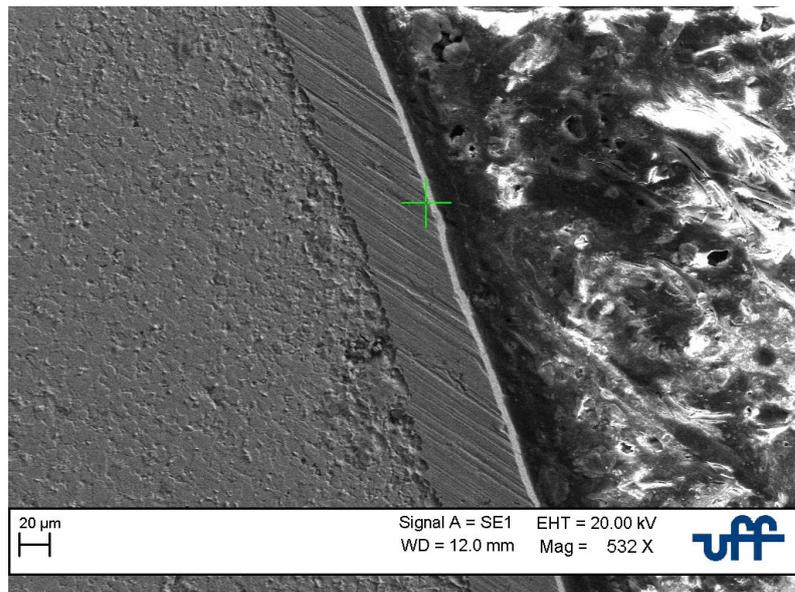
Observa-se a presença considerável de Cério e de Hólmio na composição do ímã N42. Como verificado anteriormente, Ho aumenta a resistência à corrosão dos ímãs e também garante estabilidade térmica e aumenta ao campo de anisotropia dos ímãs de Nd. O que justifica sua utilização.

Já o elemento Cério reduz muito a Magnetização de Saturação ($4\pi M_s$) e também o campo de anisotropia HA. [64] Isso implica em redução do Produto Energético Máximo BH máx. Logo, a adição de cério não é interessante para fins de miniaturização, pois implica em aumentar o volume dos ímãs. Entretanto, devido aos ímãs serem vendidos em dólares por kg, a substituição de parte de Nd - Pr por Cério pode aumentar muito o lucro para o fabricante. Isso justificaria a utilização de Ce na composição do ímã e a redução dos elementos Nd e Pr.

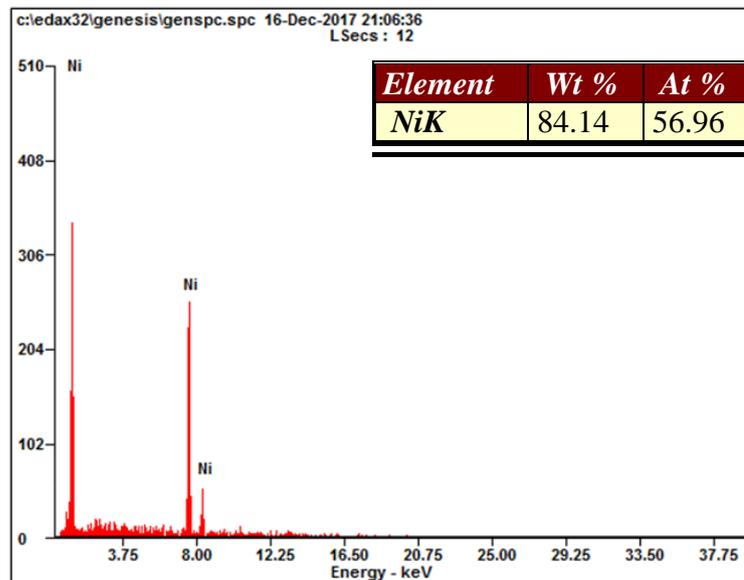
É válido ressaltar que o cério também reduz a Temperatura de Curie, não sendo adequado para ímãs operando em altas temperaturas. [64]

4.2.3.2 Revestimento:

As Figuras 68, 69 e 70 ilustram as análises feitas ao longo da espessura do revestimento da amostra N42, em três pontos. Observa-se que o revestimento é de aproximados 53,3 μm e constituído por uma camada de Ni seguida por uma camada de Cu e outra camada de Ni. As medições, mais uma vez, foram feitas em três pontos do revestimento: na superfície mais externa, no meio do revestimento e na interface metal-revestimento.



(a)



(b)

Figura 68 – (a) Micrografia do ímã N42 ilustrando a região do revestimento. Ataque Nital 3%. (b) Espectro de composição química do ímã 42, para a região mais externa do revestimento, indicada em (a).

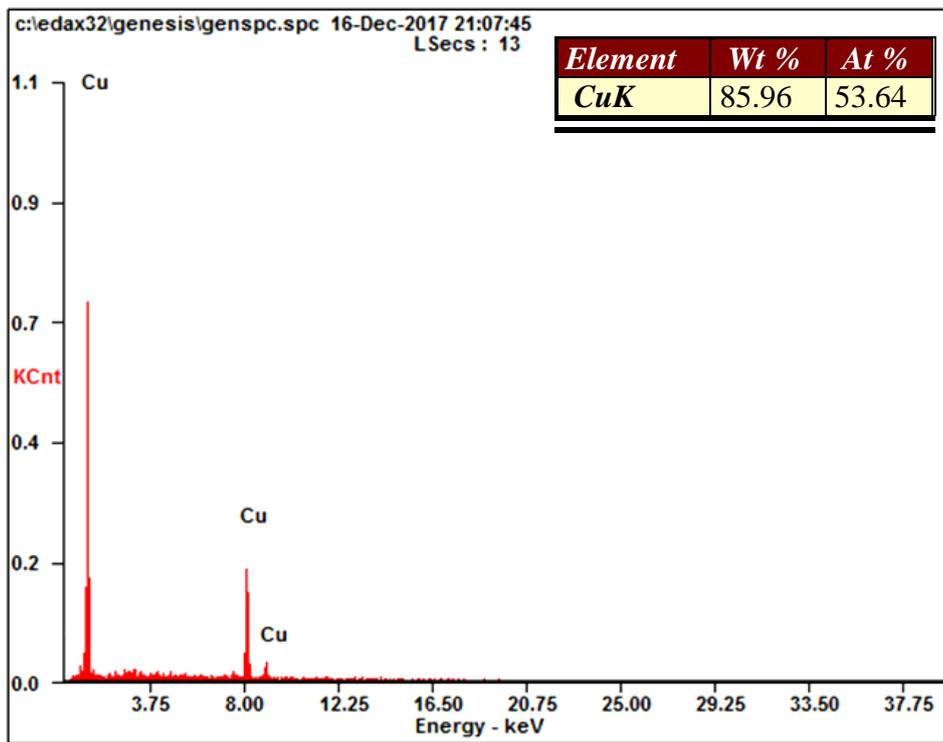


Figura 69 – Espectro de composição química do ímã 42, para a região central do revestimento.

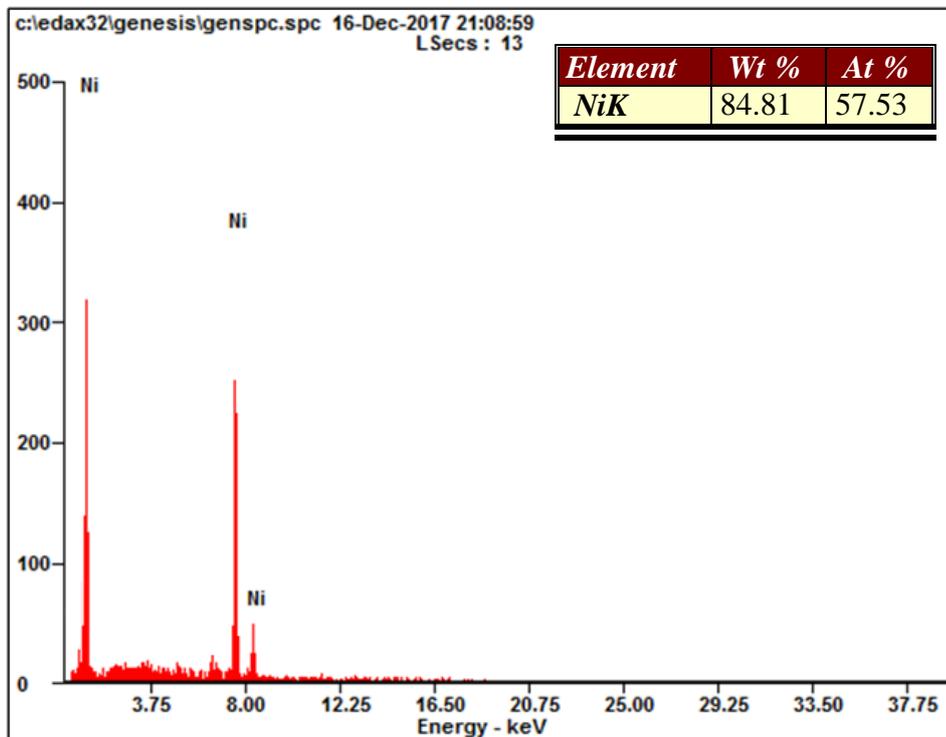


Figura 70 – Espectro de composição química do ímã 42 para a região da interface metal base - revestimento.

4.2.4 Caracterização microestrutural do ímã N48:

4.2.4.1 Microestrutura:

Continuando as análises, as figuras a seguir mostram as micrografias obtidas para a amostra do ímã de NdFeB do Tipo N48 e as respectivas análises obtidas pelo método EDS.

A Figura 71 representa o aspecto microestrutural da amostra, ao ser observado por MO apenas polida, sem qualquer ataque químico na ampliação de 500X. Como nos ímãs anteriores, observam-se as porosidades oriundas do processo de fabricação.

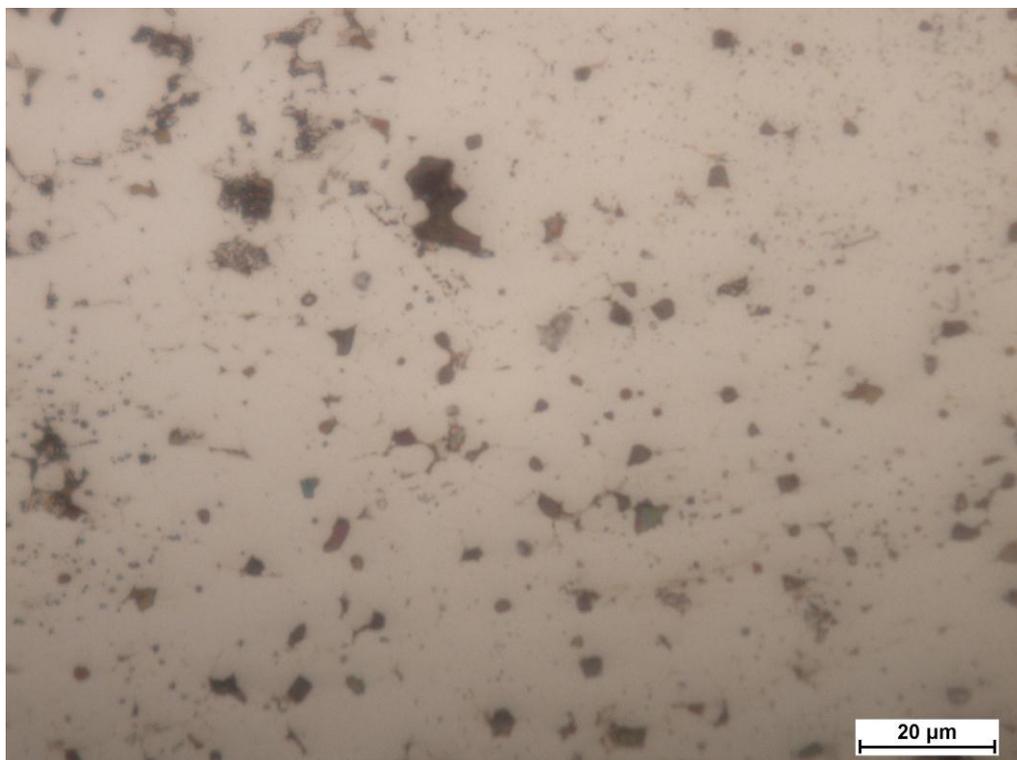


Figura 71– Micrografia do ímã N48. Amostra apenas polida, sem ataque. MO 500X.

A Figura 72 ilustra o aspecto microestrutural do ímã N48, observado por MEV com ampliação de 1030x. Os resultados também mostraram um material constituído em maior parte pela fase magnética $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, com tamanho de grão médio da ordem de 8,48 μm .

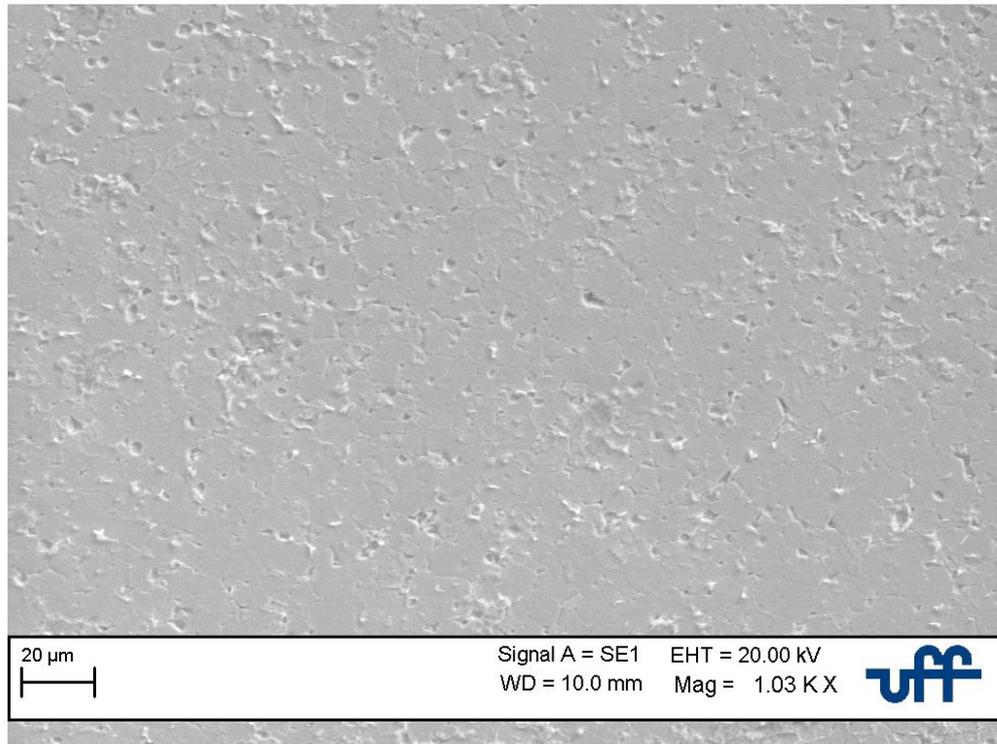


Figura 72 – Micrografia do ímã N48. Ataque Nital 3%, MEV 1000X.

Na Figura 73 é mostrada a composição química obtida por EDS no Ponto 3, localizado dentro de um grão da amostra de ímã, ilustrada na Figura 72. Também foram realizadas cinco medições em pontos distintos da microestrutura.

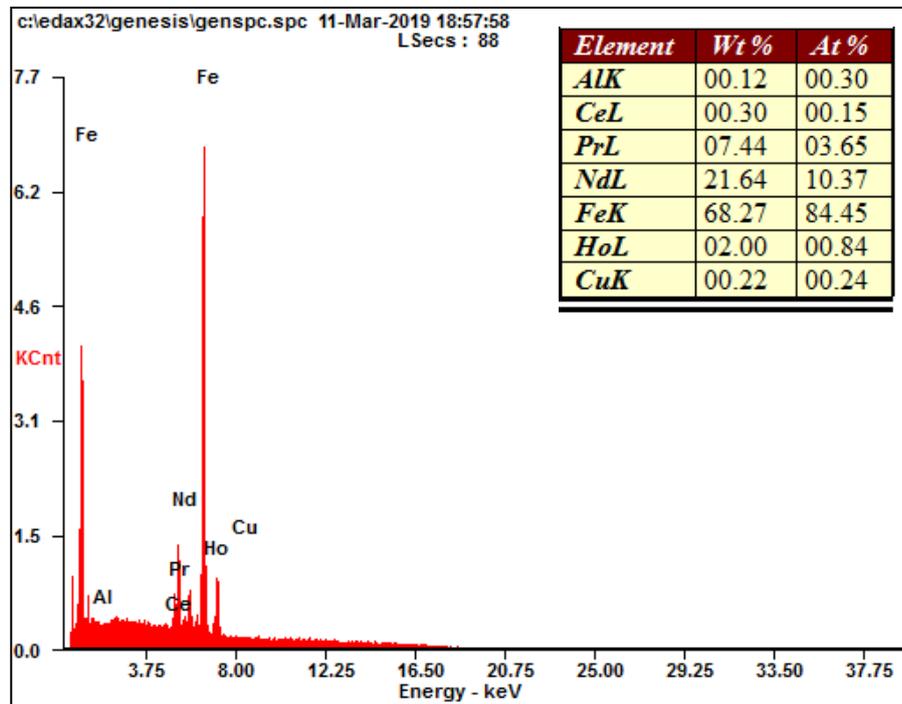


Figura 73 – Espectro de composição química do ímã N48 para um dos pontos de medição, dentro dos grãos ilustrados na Figura 72.

A Tabela 14 relaciona os resultados da porcentagem em peso dos elementos obtidos para os pontos de medição, bem como sua média e desvio padrão.

Tabela 14 – Porcentagem em peso para os elementos químicos obtidos na análise por EDS para o ímã N48.

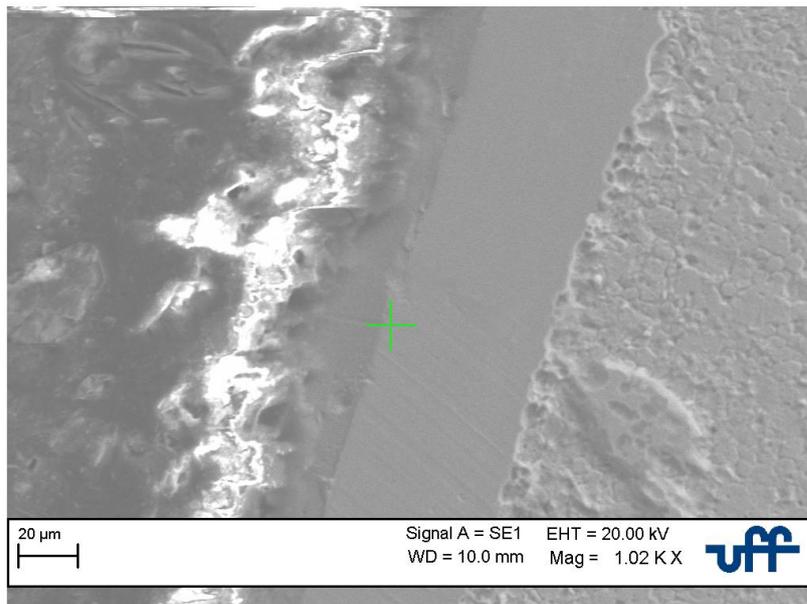
EDS - N48								
Elemento	Ponto 1 Wt %	Ponto 2 Wt %	Ponto 3 Wt %	Ponto 4 Wt %	Ponto 5 Wt %	Média Wt %	Desvio Padrão Wt %	Erro (+/-Wt %)
Al	0,16	0,15	0,12	0,18	0,13	0,15	0,02	0,01
Ce	0,46	0,20	0,30	0,68	0,33	0,39	0,18	0,08
Pr	7,62	7,47	7,44	7,38	8,35	7,65	0,40	0,18
Nd	21,90	22,70	21,64	22,23	24,18	22,53	1,00	0,45
Fe	68,04	68,03	68,27	68,00	65,40	67,55	1,21	0,54
Ho	1,55	1,21	2,00	1,30	1,62	1,54	0,31	0,14
Cu	0,27	0,24	0,22	0,23	0,00	0,19	0,11	0,05

O resultado médio da porcentagem em peso dos elementos nas análises realizadas pontualmente foi: **Al** (0,15 +/- 0,01 %), **Ce** (0,39 +/- 0,08 %), **Pr** (7,65 +/- 0,18 %), **Nd** (22,53 +/- 0,45 %), **Fe** (67,55 +/- 0,54 %), **Ho** (1,54 +/- 0,14 %), **Cu** (0,19 +/- 0,05 %).

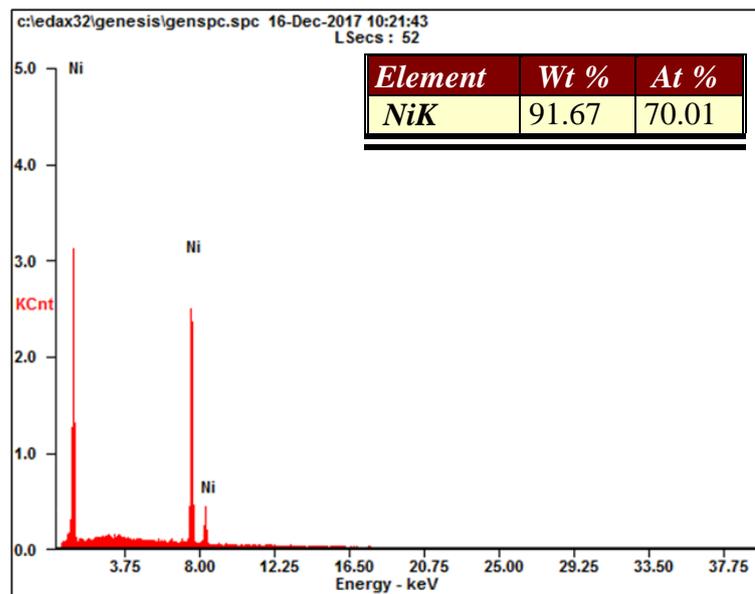
Para essa amostra, o resultado dos elementos Al e Cu podem considerados como ruído na amostragem, devido seu baixo percentual em massa. Os elementos Nd e Pr novamente apresentaram composição de 3 para 1. O elemento Ce apresentou valor residual e o elemento Ho novamente foi detectado, com um valor médio de 1,54% em peso.

4.2.4.2 Revestimento:

As Figuras 74, 75 e 76 ilustram as análises feitas ao longo da espessura do revestimento da amostra N48, em três pontos. A camada de revestimento é de 54,28 μm e constituído apenas por uma camada de Ni ao longo de toda sua espessura. As medições, mais uma vez, foram feitas em três pontos do revestimento: Na superfície mais externa, no meio do revestimento e na interface metal-revestimento.



(a)



(b)

Figura 74 – (a) Micrografia do ímã N48 ilustrando a região do revestimento. Ataque Nital 3%. (b) Espectro de composição química do ímã N48 para a região mais externa do revestimento, indicada em (a).

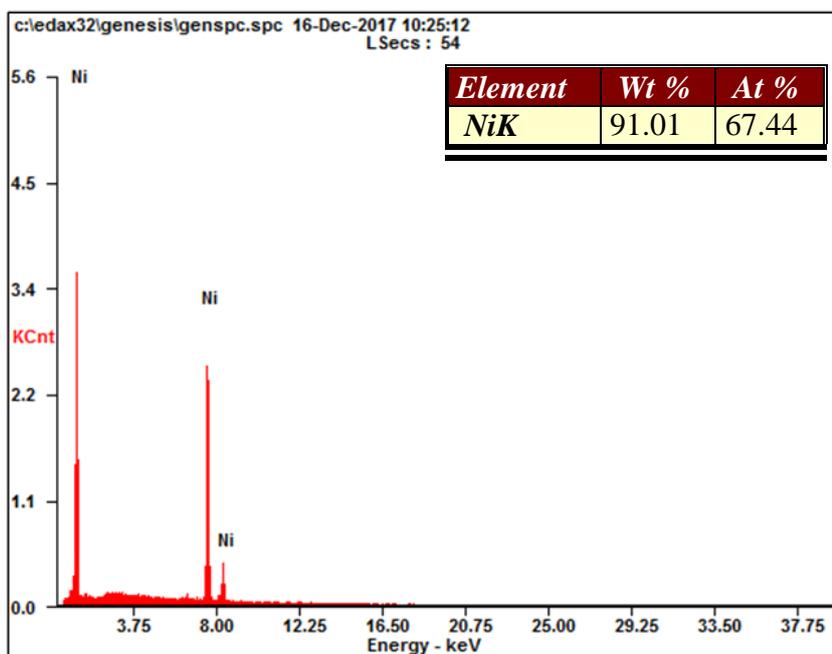


Figura 75 – Espectro de composição química do ímã N48 para a região central do revestimento.

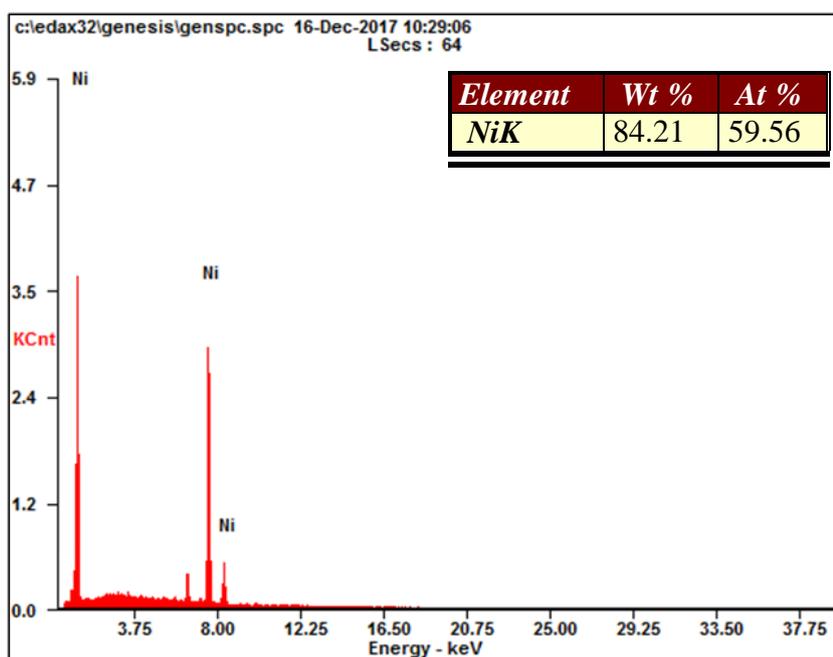


Figura 76 – Espectro de composição química do ímã N48 para a região da interface metal base - revestimento.

4.2.5 Caracterização microestrutural do ímã N50:

4.2.5.1 Microestrutura:

As figuras a seguir ilustram as micrografias obtidas para a amostra do ímã de NdFeB do Tipo N50 e as respectivas análises obtidas pelo método EDS. A Figura 77 representa o aspecto microestrutural da amostra, ao ser observado por MO apenas polida, sem qualquer ataque químico na ampliação de 500X. Como nos ímãs anteriores, observam-se as porosidades oriundas do processo de fabricação.

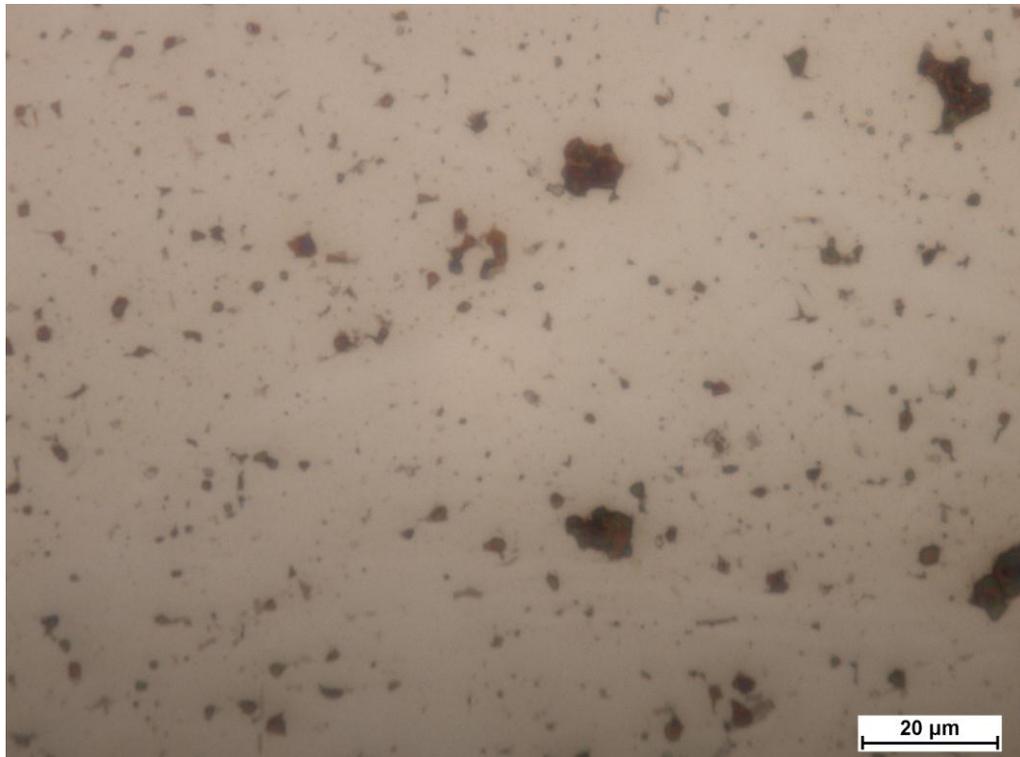


Figura 77 – Micrografia do ímã N50. Amostra apenas polida, sem ataque. MO 500X.

A Figura 78 ilustra o aspecto microestrutural do ímã N48, observado por MEV com ampliação de 1600x. Os resultados também mostraram um material constituído em maior parte pela fase magnética $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, com tamanho de grão médio da ordem de 6,20 μm , assim como observado e discutido para os ímãs N35 e N42 anteriormente.

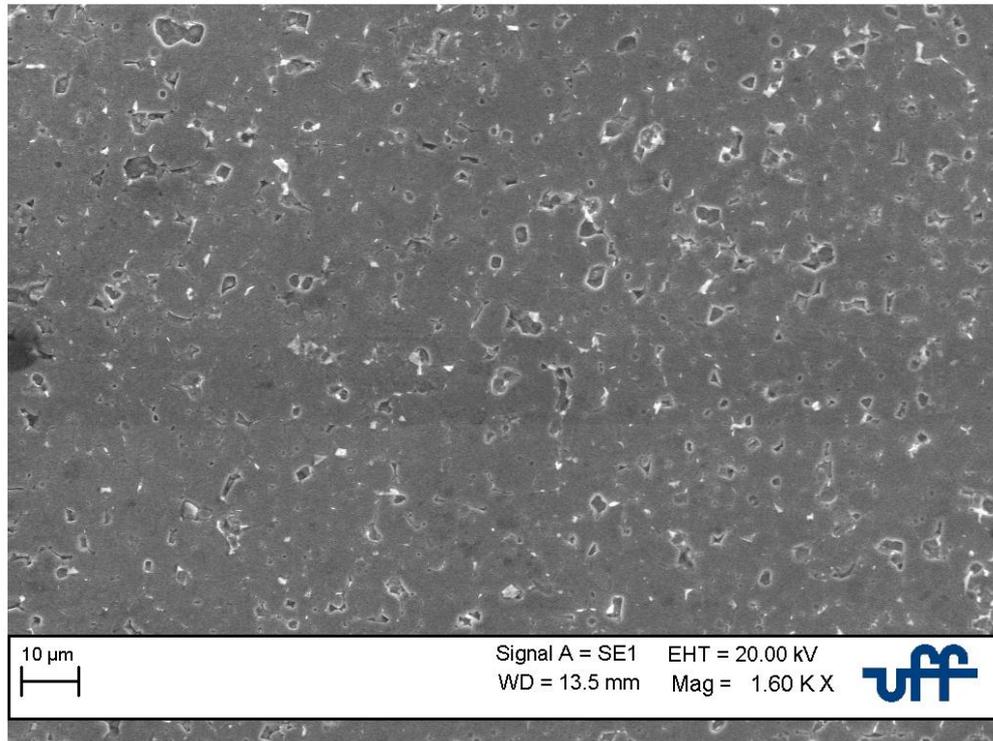


Figura 78 – Micrografia do ímã N50. Ataque Nital 3%. MEV 1000X.

Na Figura 79 é mostrada a composição química obtida por EDS no Ponto B, localizado dentro de um grão da amostra de ímã, ilustrada na Figura 78. Também foram realizadas cinco medições em pontos distintos da microestrutura.

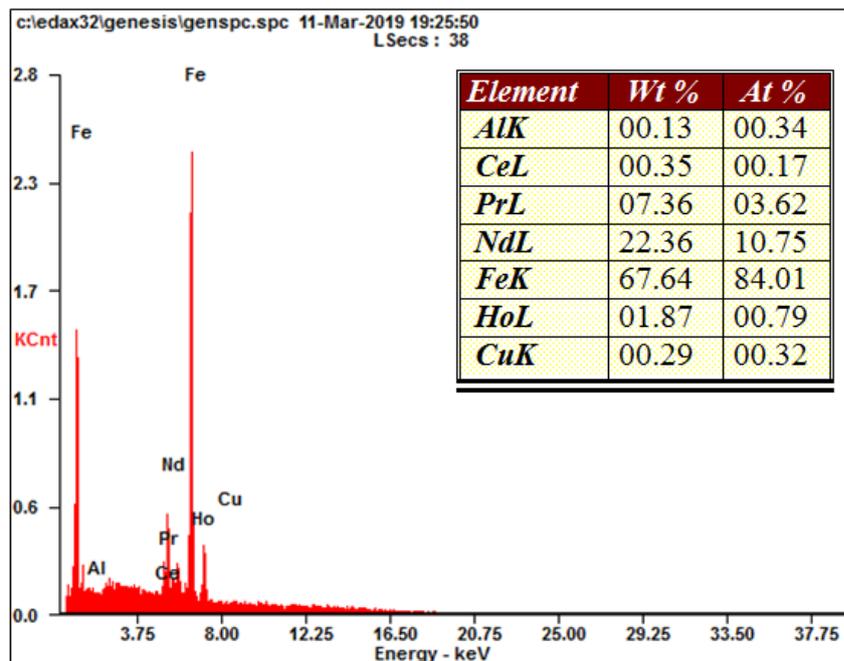


Figura 79 - Espectro de composição química do ímã N50 para um dos pontos de medição, dentro dos grãos ilustrados na Fig. 78.

A Tabela 15 relaciona os resultados da porcentagem em peso dos elementos obtidos para os três pontos de medição, bem como sua média e desvio padrão.

Tabela 15 – Porcentagem em peso para os elementos químicos obtidos na análise por EDS para o ímã N50.

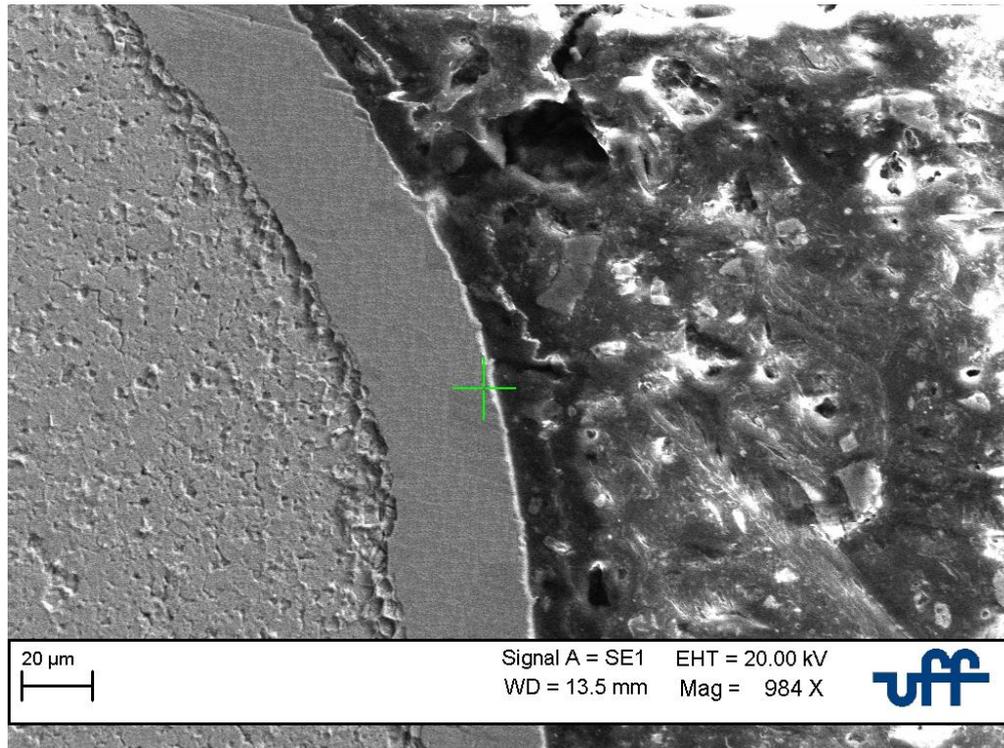
EDS - N50								
Elemento	Ponto 1 Wt %	Ponto 2 Wt %	Ponto 3 Wt %	Ponto 4 Wt %	Ponto 5 Wt %	Média Wt %	Desvio Padrão Wt %	Erro (+/-Wt %)
Al	0,12	0,07	0,15	0,16	0,13	0,13	0,04	0,02
Ce	0,42	0,77	0,35	0,62	0,35	0,50	0,19	0,08
Pr	7,71	8,47	7,54	7,03	7,36	7,62	0,54	0,24
Nd	23,01	23,29	23,06	21,79	22,36	22,70	0,62	0,28
Fe	66,40	64,79	65,95	68,19	67,64	66,59	1,36	0,61
Ho	1,91	2,08	2,23	1,89	1,87	2,00	0,16	0,07
Cu	0,43	0,53	0,72	0,31	0,29	0,46	0,18	0,08

O resultado médio da porcentagem em peso dos elementos nas análises realizadas pontualmente foi: **Al** (0,13 +/- 0,02 %), **Ce** (0,50 +/- 0,08 %), **Pr** (7,62 +/- 0,24 %), **Nd** (22,70 +/- 0,28 %), **Fe** (66,59 +/- 0,61%), **Ho** (2,00 +/- 0,07 %), **Cu** (0,46 +/- 0,08 %).

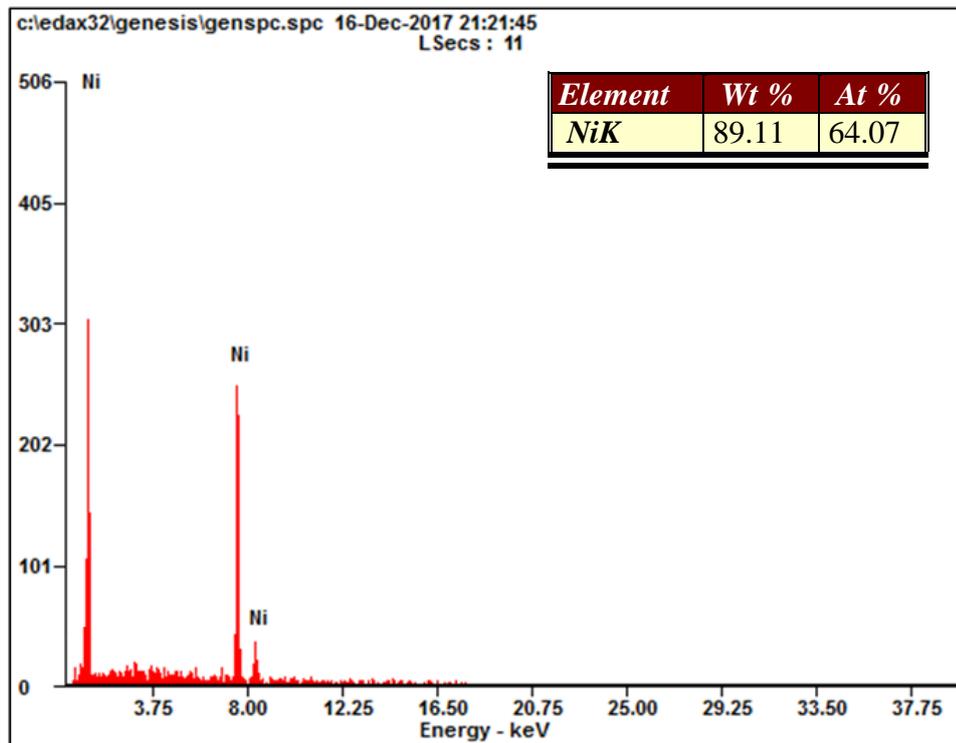
Al e Cu tiveram valores residuais, como nas outras amostras. Foi detectado novamente Ho na composição. O valor de Nd – Pr novamente foi de 3 para 1 e o valor de Ce ficou menos de 0,5% em peso.

4.2.5.2 Revestimento:

As Figuras 80, 81 e 82 ilustram as análises feitas ao longo da espessura do revestimento da amostra N48, em três pontos. A camada de revestimento é de 33,57 μm e constituído apenas por uma camada de Ni ao longo de toda sua espessura. As medições, mais uma vez, foram feitas em três pontos do revestimento: Na superfície mais externa, no meio do revestimento e na interface metal-revestimento.



(a)



(b)

Figura 80 – (a) Micrografia do ímã N50 ilustrando a região mais externa do revestimento. Ataque Nital 3%. (b) Espectro de composição química do ímã N50 para a região indicada em (a).

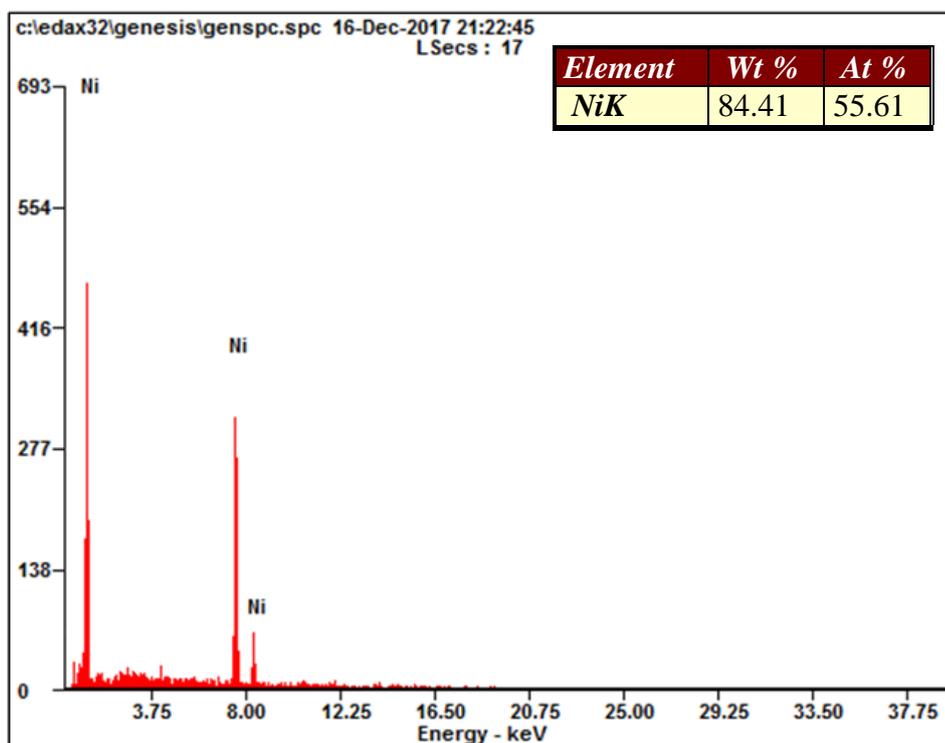


Figura 81 – Espectro de composição química do ímã N50 para a região central do revestimento.

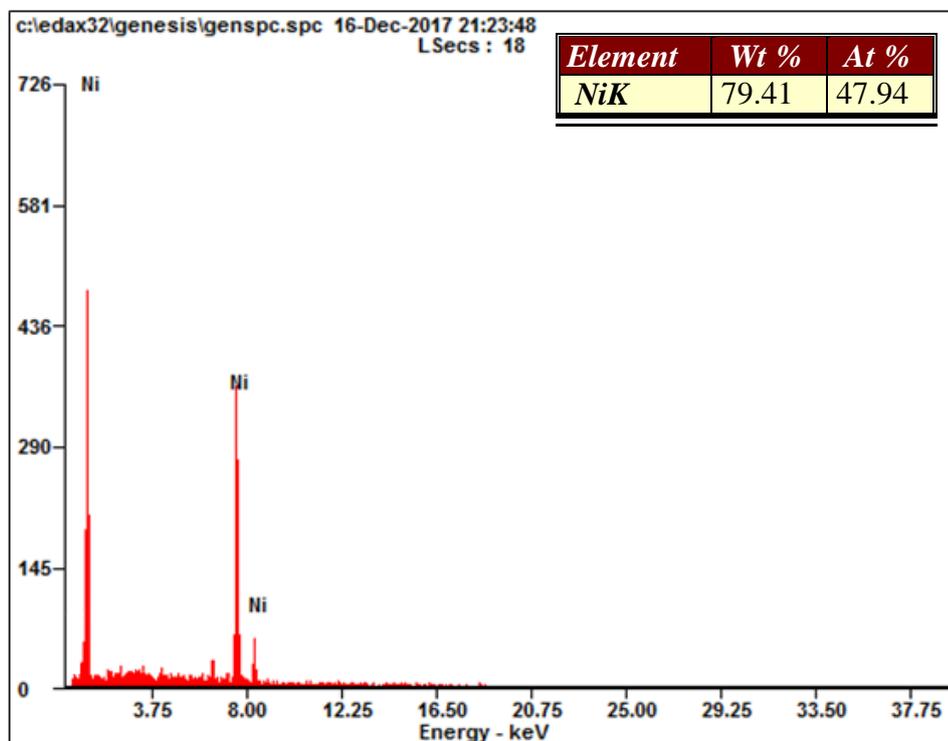


Figura 82 – Espectro de composição química do ímã N50 para a região da interface do revestimento com o ímã.

4.2.6 Caracterização microestrutural do ímã NSH:

Com o intuito de se comparar os resultados entre os ímãs estudados, foi realizada uma análise por EDS em outro tipo de ímã, identificado como NSH, cuja principal característica é sua aplicação em maiores temperaturas em relação aos ímãs estudados nessa dissertação. Para isso, uma amostra desse ímã, com 5 mm de diâmetro por 1,5 mm de espessura, foi preparada e levada ao MEV. A Figura 83 ilustra um resultado obtido na análise pontual por EDS dessa amostra:

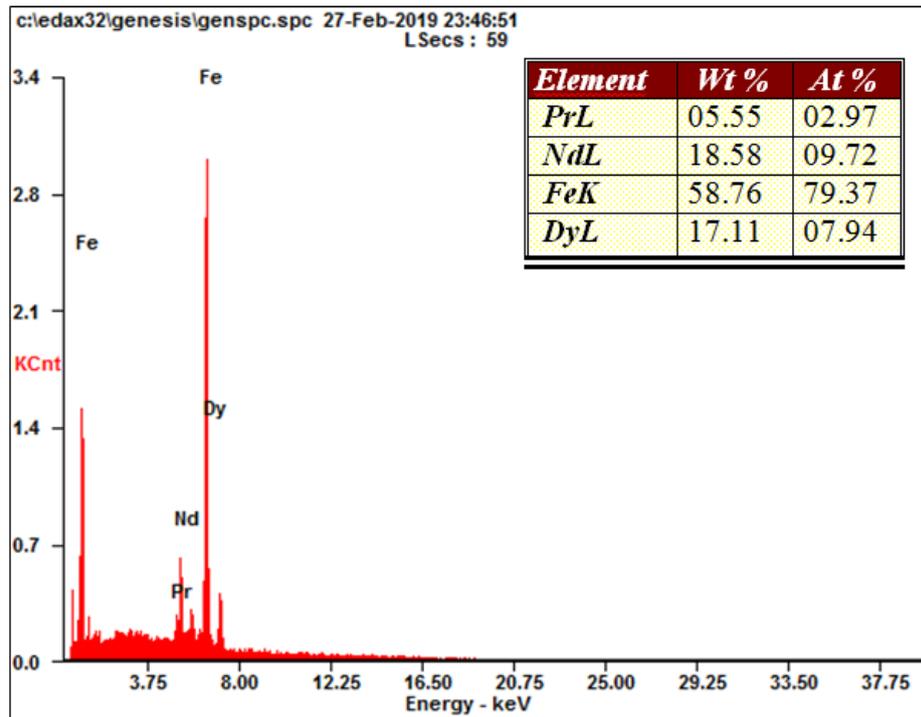


Figura 83 – Espectro de composição química do ímã NSH para um dos pontos de medição.

Uma análise por EDS, utilizando a avaliação global de sua área superficial foi realizada e o resultado é apresentado na Tabela 16:

Tabela 16 – Média da porcentagem em peso dos Elementos Encontrados no Ímã NSH.

EDS - NSH			
Elemento	Média (Wt %)	Desvio Padrão (Wt %)	Erro Padrão (Wt %)
Al	1,16	0,76	0,02
Pr	9,07	4,58	0,14
Nd	23,61	10,38	0,32
Fe	43,10	14,46	0,45
Dy	23,06	9,99	0,31

Para essas amostras, nota-se um valor de 23,06% em peso para o elemento Disprósio, que é adicionado com o intuito de se melhorar a estabilidade do ímã em altas temperaturas, sendo coerente sua presença nessa classe de ímã NSH, aplicado em temperaturas de operação maiores que as dos ímãs estudados nessa dissertação.

4.2.7 Comparação dos resultados das análises de EDS para os ímãs estudados:

A Tabela 17 ilustra os resultados da média em peso dos elementos químicos encontrados na análise por EDS dos ímãs estudados.

Tabela 17 – Média da porcentagem em peso entre os ímãs.

Média em Peso (Wt %)				
Elemento	Ímãs			
	N35	N42	N48	N50
Al	0,52	0,32	0,15	0,13
Ce	0,75	10,11	0,39	0,50
Pr	8,52	4,06	7,65	7,62
Nd	25,05	12,77	22,53	22,70
Fe	61,54	66,56	67,55	66,59
Ho	2,71	5,61	1,54	2,00
Cu	0,91	0,57	0,19	0,46

Foi observado a presença de Pr em todas as amostras. Seu valor percentual foi da ordem de 1 para cada 3 de Nd.

Observa-se que o ímã N42 apresentou o menor percentual de Nd – Pr de todos. Além disso, teve um percentual muito alto de Ce, que substituiu esses elementos. Isso justifica os valores baixos de propriedades magnéticas obtidas para esse ímã.

Foram encontrados valores entre 1,5 a 2,0 % de Ho nas amostras estudadas.

As amostras de N35 e N50 tiveram valores bem próximos em termos de elementos químicos, a exceção do elemento Cu que teve um percentual maior na amostra N35.

5 CONCLUSÕES

Com relação a amostra de ímã Bonded, a curva de histerese experimental é próxima da média nos 1º e 4º quadrantes da curva de histerese prevista pelo modelo matemático, confirmando a previsão de Stoner – Wohlfarth. A curva experimental também indica a existência de outra fase, que magnetiza mais facilmente do que a fase matriz. Essa fase macia pode ser ferro alfa, por haver a troca com a fase dura de $\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ ou então uma camada danificada próxima a superfície da amostra. Logo, foram alcançados os resultados desejados para os estudos dessa amostra.

As curvas de histerese para os ímãs N35, N42, N48 e N50 apresentaram resultados de Remanência e BH máx. diferentes das que o fabricante afirma que seus produtos possuem. Porém, conforme observado, as medidas estão influenciadas pelo campo desmagnetizante. Portanto, não se pode afirmar que esses materiais são de qualidade inferior, em termos das propriedades magnéticas, mesmo por que em termos de Coercividade, propriedade utilizada como parâmetro, eles atingiram os valores mínimos.

Para se descontar esse efeito de campo desmagnetizante distorcendo a histerese, para as amostras com a geometria menor que o porta – amostra, seria muito complicado. As amostras deveriam ser medidas em um Magnetômetro de amostra vibrante e comparar os resultados obtidos com os resultados dessa dissertação. No entanto, os resultados obtidos com o Histeresígrafo de 4 Tesla, foram importantes sendo atingido o objetivo de se estudar as propriedades das diferentes classes de ímãs.

Com relação ao modelo S-W para estimativa da textura, os resultados estiveram coerentes com o que era esperado. Para ímas de Nd comerciais, os valores de textura ficam entre 0,93 a 0,96, com exceção ao N50. Para este, deve ser realizada uma nova avaliação.

Com relação à caracterização microestrutural, as amostras dos ímãs N35, N42, N48 e N50 apresentaram microestrutura predominada pela fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Embora exista a fase não magnética isolando os grãos dessa fase, esta fase foi minimizada com o intuito de se aprimorar as propriedades magnéticas dos ímãs e não foi detectada com as técnicas de caracterização utilizadas.

O tamanho de grão dessas amostras variou entre 5,65 até 8,9 μm . Com essa informação é possível afirmar que as partículas do material oriundas do processo de moagem estão na faixa de 3 μm e que estão sendo utilizadas temperaturas de sinterização da ordem de 1100 a 1150°C.

A espessura da camada de revestimento anticorrosivo variou entre 23,33 a 54,28 μm e se constitui majoritariamente por Níquel. Nas amostras N35 e N42, foi encontrada a presença de Cobre em regiões à metade do revestimento. A Tabela 18 faz o comparativo final entre os resultados obtidos na caracterização microestrutural e magnética.

Tabela 18 – Comparativo Final entre os ímãs:

			Ímãs					
			N35	N42	N48	N50	NSH	
Propriedades Magnéticas	Br	Medido (kG)	13	11,21	11,51	11,44	11,2	
		Esperado (kG)	12,1	13,2	14,2	14,2	-	
		Discrepância (%)	107	85	81	81	-	
	iHc	Medido (kOe)	12,74	9,52	13,28	11,74	18,31	
		Esperado (kOe)	12	12	12	12	-	
		Discrepância (%)	106	79	111	98	-	
	BH Máx.	Medido (MGOe)	20	25	32	28	25	
		Esperado (MGOe)	35	42	48	50	-	
		Discrepância (%)	57	60	67	56	-	
FQ	Medido	0,9	2,55	1,25	0,81	0,52		
Microestrutura	Tamanho de Grão (μm)		8,29	5,65	8,48	6,20	-	
	Textura		0,96	-	0,93	0,98	-	
	Espessura do Revestimento (μm)		23,33	53,30	54,28	33,57	-	

A proporção de Neodímio e Praseodímio encontrada sugere que durante o processo de fabricação na China, não está havendo da separação do Nd do Pr, sendo utilizada essa liga Didímio diretamente na fabricação do ímã e economizando nessa etapa de produção.

Como esperado, foi observada a presença de Ce nas amostras estudadas. A amostra de N42 foi a que apresentou maior percentual desse elemento, o que poderia justificar sua menor performance em termos de produto de energia máximo.

Todos amostras apresentaram teores de Ho variando de 1,5 a 2,0% em peso. Este elemento é utilizado com o intuito de se melhorar a resistência a corrosão dos ímãs e sua estabilidade em altas temperaturas.

Essas informações são importantes para o momento em que no Brasil sejam instalados polos industriais de fabricação desses ímãs.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados analisados para os ímãs estudados distintas etapa do processamento verificam-se alguns pontos para estudos futuros:

- Avaliar as propriedades magnéticas dos ímãs ao serem magnetizados tanto na direção paralela de alinhamento magnético quanto na direção perpendicular, por um campo maior do que 4 Tesla;

- Aplicação do modelo SW para previsão de textura cristalográfica, nas amostras magnetizadas nas duas direções de alinhamento;

- Adotar essa metodologia para ímãs da classe NSH, com Dy em sua composição, avaliando suas características magnéticas;

- Avaliação da evolução textural para os ímãs em estudo. Para isso, aplicando uma metodologia de preparação microestrutural com uma etapa de polimento eletrolítico nas amostras;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. Introdução ao Magnetismo dos Materiais. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.
- [2] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. São Paulo: Editora Química Nova, 2005.
- [3] LANDGRAF, F. J. G. Uma Visão da Cadeia Produtiva das Terras Raras: Há Lugar para o Brasil? Terras raras e Outras Commodities - IPT, 2011, Belo Horizonte.
- [4] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to Magnetic Materials. 2^o Edição. USA: Institute of Electrical and Electronics Engineers – IEEE, 2009.
- [5] CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução. 8^o Edição. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2013.
- [6] HANITSCH, R. Electromagnetic Machines with NdFeB Magnets. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. N. 80: Pág. 119 - 136. 1989.
- [7] SOARES, E. P. *Caracterização Magnética e Microestrutural de Imãs Sinterizados de Pr-Fe-B Processados pela Técnica de Transferência de Pós e utilizando Decrepitação por Hidrogênio*. 2005. 77f. Dissertação de Mestrado – IPEN, São Paulo, 2005.
- [8] STONER, E.C.; WOHLFARTH, E. P. Nature. N. 160: Pág. 650. 1947.
- [9] STONER E.C.; WOHLFARTH, E. P. Philosophical Transaction of the Royal Society of London. N. 240: Pág. 599. 1948.
- [10] DE CAMPOS, M. F. The Coercivity Mechanisms in Sm(CoFeCuZr)_z Nanocrystalline Magnets: Nucleation x Pinning. Materials Science Forum. V. 591 – 593: Pág. 8 – 12. 2008.
- [11] DE CAMPOS, M. F.; ROMERO, S. A.; SILVA, F. A. S.; CASTRO, J. A. Hysteresis Modeling of NdFeB Magnets with High Nd. Materials Science Forum (Online). V. 869: Pág. 585 - 590. 2016.
- [12] DE CAMPOS, M. F.; ROMERO, S. A.; LANDGRAF, F. J. G.; PADOVESE, L. R. Anisotropy study of grain oriented steels with Magnetic Barkhausen Noise. Journal of Physics. Conference Series (Online). V. 303: Pág. 12 - 20. 2011.
- [13] HIRIAN, R.; MICAN, S.; ISNARD, O.; BARBU-TUDORAN, L. Influence of Microstructure on the Interphase Exchange Coupling of Nd₂Fe₁₄B + 10wt% α -Fe Nanocomposites Obtained at Different Milling Energies. Journal of Alloys and Compounds. V. 697: Pág. 19 - 24. 2017.

- [14] LIVINGSTON, J. D. Magnetic Domains in Sintered Fe-Nd-B Magnets. *Journal of Applied Physics*. N.57: 4137. 1985.
- [15] SILVA, F. A. S.; DE CAMPOS, M. F. A Simple Algorithm for the Calculation of Hysteresis for Isotropic NdFeB Magnets. *Materials Science Forum (Online)*. V. 727 - 728: Pág. 119 - 123. 2012.
- [16] DE CAMPOS, M. F.; SILVA, F. A. S.; PERIGO, E. A.; CASTRO, J. A. Stoner-Wohlfarth Model for the Anisotropic Case. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. V. 345: Pág. 147 - 152. 2013.
- [17] DE CAMPOS, M. F.; JÚNIOR, A.F. S.; MARTINS, A. S. Ímãs Permanentes de Terras Raras: NdFeB e SmCo. I Workshop de Magnetismo do Estado do Rio de Janeiro. Niterói, 2015.
- [18] LOUREIRO, F. E. L.; SANTOS, R. L. C. O Brasil e a Reglobalização da Indústria das Terras Raras. Rio de Janeiro: CETEM/ MCTI, 2013.
- [19] TEC HOJE. Minas Vai Concorrer com a China nas Terras - Raras. 2015. Disponível em: <http://www.techoje.com.br/site/techoje/categoria/detalhe_artigo/1349>. Acesso em: 22/09/2018.
- [20] US DEPARTMENT OF ENERGY. Critical Materials Strategy. 2011. Disponível em: <http://energy.gov/sites/prod/files/DOE_CMS2011_FINAL_Full.pdf>. Acesso em 04/02/2019.
- [21] ORMEROD, J. Powder Metallurgy of Rare Earth Permanent Magnets. *The International Journal of Powder Metallurgy*. V. 25. N° 3: Pág. 197 - 205. 1989.
- [22] ORMEROD, J. The physical metallurgy and processing of sintered rare earth permanent magnets. *Journal of the Less-Common Metals*. V. 3: Pág. 49 - 69. 1985.
- [23] SCHIEFLER, M. F. O.; RISTOW Jr.; KLEIN, A. N. Produção em Pequena Escala e em Condições Normais de Ímãs NdFeB via Metalurgia do Pó. *Anais do X CBECIMAT. Águas de Lindóia - SP*, Pág. 870-873.1992.
- [24] SCHIEFLER, M. F. O. *Tecnologia de Fabricação e Caracterização de Ímãs Nd-Fe-B*. 1993.130f. Dissertação de Mestrado - UFSC, Florianópolis, 1993.
- [25] DE CAMPOS, M. F.; SILVA, F. A. S. Application of Micromagnetic Models for Barium Ferrite Magnets. *Materials Science Forum (Online)*, V. 820: Pág. 199 – 204. 2015.
- [26] NETO, T. M. *Estudo Microestrutural e Propriedades Magnéticas em Ímãs Permanentes à Base de PrFeCoNb com Adições de Elementos de Liga*. 2011. 99f. Tese de Doutorado – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares / USP, São Paulo, 2011.

- [27] TAVARES, L. V. *Caracterização Microestrutural de Ímãs NdFeB*. 2013. 55f. Trabalho de Conclusão de Curso – UFF, Volta Redonda, 2013.
- [28] DE CAMPOS, M. F.; RODRIGUES, D.; VITORETTI, F. P.; TAVARES, L. V.; SOUZA, K. S.T.; DE CASTRO, J. A. Microstructural Characterization of a High Copper $(\text{Nd}_{0.75}\text{Pr}_{0.25})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Magnet. *Materials Science Forum*. V. 802: Pág. 518 – 523. 2014.
- [29] IEC – International Electro Technical Commission. *International Standards and Conformity Assessment for All Electrical, Electronic and Related Technologies*. 2013. Disponível em: <http://www.iec.ch/perspectives/government/sectors/electric_motors.htm>. Acesso em: 13/09/2018.
- [30] EIA – US ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. *Today in Energy*. 2014. Disponível em: <<https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=18151>>. Acesso em 15/09/2018.
- [41] DE CAMPOS, M. F. *Magnetic Materials for Motors of Electric Cars. Rare Earth Permanent Magnets and Advanced Magnetic Materials and Their Applications - REPM 2018, Beijing, China, 2018*. Pág. A0414-01-A0414-11. 2018.
- [42] ZHOU, Q. Y.; LIU, Z.; GUO, S.; YAN, A. R.; LEE, D.; *Magnetic Properties and Microstructure of Melt-Spun Ce–Fe–B Magnets. IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*. V. 51: N. 2104304. 2015.
- [43] YANG, M.; WANG, H.; YONGFENG, H.; LIUYIMEI Y.; MACLENNAN, A.; YANG, B. Increased Coercivity for Nd-Fe-B Melt Spun Ribbons With 20 at.% Ce Addition: The Role of Compositional Fluctuation and Ce Valence State *Journal of Alloys and Compounds*. V. 710: Pág. 519 - 527. 2017.
- [44] DE CAMPOS, M. F.; RODRIGUES, D.; CASTRO, J. A. Replacement of NdFeB by Ferrite Magnets. *Materials Science Forum*. V. 912: Pág. 106 - 111. 2018.
- [45] DE CAMPOS, M. F. Trends in Rare Earth Market and Research. *Rare Earth Permanent Magnets and Advanced Magnetic Materials and Their Applications REPM 2018, Beijing, China, 2018*. Pág. A0400-01-A0400-10.
- [46] GREEN CAR CONGRESS – ENERGY, TECHNOLOGIES, ISSUES AND POLICIES SUSTAINABLE MOBILITY. *GM Provides Technical Details of the Gen 2 Voltec Propulsion System Used in the 2016 Volt*. 2015. Disponível em: <<http://www.greencarcongress.com/2015/04/20150423-voltec.html>>. Acesso em 15/09/2018.

- [47] SILVA, S. C. *Estudo da Influência da Temperatura nas Propriedades Magnéticas e na Microestrutura nos Imãs Permanentes à Base de Pr-Fe-B-Nb-Co Obtidos com Hidrogênio*. 2007. 112f. Dissertação de Mestrado - IPEN, São Paulo, 2007.
- [48] DEMETER. European Training Network for the Design and Recycling of Rare-Earth Permanent Magnet Motors and Generators in Hybrid and Full Electric Vehicles. 2016. Disponível em: <<https://etn-demeter.eu/lets-discuss-motors-in-electric-vehicles-continued/>> Acesso em 15/09/2018.
- [49] SOFTPEDIA NEWS. In 2025, 1 in 4 New Cars Sold in Germany Will Be An Electric One. 2014. Disponível em: <<https://news.softpedia.com/news/In-2025-1-in-4-New-Cars-Sold-in-Germany-Will-Be-an-Electric-One-432712.shtml>>. Acesso em 15/09/2018.
- [50] ELECTREC. All New Cars Mandated To Be Electric in Germany By 2030. 2016. Disponível em: < <https://electrek.co/2016/06/14/all-new-cars-mandated-electric-germany-2030/>>. Acesso em 16/09/2018.
- [51] BLOOMBERG. China Fossil Fuel Deadline Shifts Focus to Electric Car Race. 2017. Disponível em: <<https://www.bloomberg.com/news/articles/2017-09-10/china-s-fossil-fuel-deadline-shifts-focus-to-electric-car-race-j7fktx9z>>. Acesso em: 17/09/2018.
- [52] FORBES. Sete Países que mais vendem carros elétricos no mundo. 2018. Disponível em: <<https://forbes.uol.com.br/negocios/2018/06/7-paises-que-mais-vendem-carros-eletricos-no-mundo/>>. Acesso em 04/02/2019.
- [53] MOTION CONTROL TIPS. What is a Halbach array and how is it used in electric motors? 2018. Disponível em: <<https://www.motioncontroltips.com/what-is-halbach-array-and-how-is-it-used-in-electric-motors/>>. Acesso em: 22/02/2019.
- [54] RESERCH GATE. Motor Drive With Halbach Permanent Magnet Array for Urban Electric Vehicle Concept. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/308818722_Motor_Drive_with_Halbach_Permanent_Magnet_Array_for_Urban_Electric_Vehicle_Concept>. Acesso em: 10/03/2019.
- [55] INSIDEEVS. Tesla Model 3 Teardown: Deep Dive Reveals The Car's "Magic". 2019. Disponível em: <<https://insideevs.com/tesla-model-3-teardown-deep-dive-magic/>>. Acesso em 10/03/2019.
- [56] NEXT BIG FUTURE. China Tesla Model 3 Will Be \$28,000 and Tesla Has a 44% Electric Motor Advantage. 2019. Disponível em: <<https://www.nextbigfuture.com/2019/01/china-tesla-model-3-will-be-28000-and-tesla-has-a-44-electric-motor-advantage.html>>. Acesso em: 10/03/2019.

- [57] REUTERS. Tesla's electric motor shift to spur demand for rare earth neodymium. 2018. Disponível em: <<https://www.reuters.com/article/us-metals-autos-neodymium-analysis/teslas-electric-motor-shift-to-spur-demand-for-rare-earth-neodymium-idUSKCN1GO28I>>. Acesso em: 22/12/2018.
- [56] VERMONTBIZ. Brazilian Firm to Buy Northern Power Systems Utility-Scale Wind Business. 2016. Disponível em: <<http://www.vermontbiz.com/news/october/brazilian-firm-buy-northern-power-systems-utility-scale-wind-business>>. Acesso em: 17/09/2018.
- [57] ELECTRONICS WEEKLY. Siemens Eases Rare Earth Supply for Wind Turbines. 2014. Disponível em: <<https://www.electronicweekly.com/market-sectors/power/siemens-eases-rare-earth-supply-wind-turbines-2014-05/>>. Acesso em 17/09/2018.
- [58] HANITSCH, R. Electromagnetic Machines With NdFeB Magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. N.80: Pág. 119 - 136. 1989.
- [59] SOUZA, K. S. T. *Cinética de Crescimento de Grão e Caracterização Microestrutural de Ímãs de Terras Raras do Tipo NdFeB*. 2014. 75f. Trabalho de Conclusão de Curso – UFF, Volta Redonda, 2014.
- [60] ECLIPSE MAGNETS. Neodymium Iron Boron Magnets Datasheet. Disponível em: <https://www.eclipsemagnetics.com/media/wysiwyg/datasheets/magnet_materials_and_assemblies/ndfeb_neodymium_iron_boron-standard_ndfeb_range_datasheet_rev1.pdf>. Acesso em: 08/06/2018.
- [61] PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. *Técnicas de Análise Microestrutural*. São Paulo: Editora Hemus, 2004.
- [62] MALISKA, A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura*. Santa Catarina: UFSC, 2015.
- [63] JINGHUI, D.; SHUAIGUO, L.; PENG PENG, Y.; GUANG, F.; MING L.; DON L. Improved Corrosion Resistance and Thermal Stability of Sintered Nd-Fe-B Magnets With Holmium Substitution. *Journal of Rare Earths*. V. 36: P. 826 – 831. 2018.
- [64] ZHONGMIN, C.; YONG, K. L.; BROWN, D. Substitution of Ce for (Nd,Pr) in Melt-Spun (Nd,Pr)-Fe-B Powders. *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*. V. 51: N. 2102104. 2015.
- [65] DE CAMPOS, M. F.; CASTRO, J. A. An Overview on Nucleation Theories and Models. *Rare Earth Permanent Magnets and Advanced Magnetic Materials and Their Applications - REPM 2018, Beijing, China, 2018*. Pág. A0408-01-A0408-10. 2018.
- [66] CHEN, D. X.; BRUG, J. A.; GOLDFARB, R. B. Demagnetizing Factors For Cylinders. *IEEE Transactions on Magnetism*. V. 27, N. 4: Pág. 3601 – 3619. 1991.

[67] BELEGGIA, M; DE GRAEF, M.; MILLEV, Y. T. The equivalent ellipsoid of a magnetized body. *Journal of Physics D: Applied Physics*. V. 39: Pág. 891 – 899. 2006.