

LEONARDO ULIAN LOPES

**CARACTERIZAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DAS
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE ÍMÃS COMPÓSITOS
À BASE DE $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$**

FLORIANÓPOLIS – SC

2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DAS
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE ÍMÃS COMPÓSITOS
À BASE DE $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Paulo A. P.
Wendhausen, Dr. Ing

LEONARDO ULIAN LOPES

FLORIANÓPOLIS, JULHO DE 2009

LEONARDO ULIAN LOPES

**CARACTERIZAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DAS
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE ÍMÃS COMPÓSITOS
À BASE DE Nd₂Fe₁₄B**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 03 de Julho de 2009

Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen, Dr. Ing
Orientador – PGMAT – UFSC

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr. Eng.
Coordenador – PGMAT – UFSC

Banca Examinadora:

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing
Presidente – PGMAT – UFSC

Prof. Lírio Schaeffer, Dr. Ing
Membro Externo – UFRGS

Prof. Nelson Jhoe Batistela, Dr. Eng.
Membro – PGEEL – UFSC

À minha família e meus amigos

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Universidade Federal de Santa Catarina através do Programa de pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, possibilitando a realização do curso de mestrado com todas as despesas arcadas pela União.

Ao professor e orientador Paulo A. P. Wendhausen pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho, motivando uma superação de desafios e buscando em seus alunos um processo de melhora constante.

À empresa parceira EMBRACO SA, representada por Cristóforo Pompermaier e Flávio Kalluf, parceira no projeto ao qual este trabalho pertence, pelo financiamento, apoio técnico e sugestões de melhoras neste trabalho.

Aos colegas de laboratório Jaime A. Lozano, Cristiano Teixeira, Leandro Arruda e Martin Kostow pelo apoio, sugestões, críticas construtivas e companhia durante este período de desenvolvimento do curso de mestrado. Aos demais colegas não mencionados, mas que em parte colaboraram com a realização deste trabalho.

Aos professores do curso de Engenharia de Materiais pela disposição em fornecer apoio nas áreas nas quais são especialistas.

Aos demais colegas não relacionados ao laboratório, mas não menos importantes, por todo apoio e motivação durante este período, ajudando sempre a enfrentar e superar os momentos mais desafiadores.

E, obviamente, à minha família, em especial meus pais e irmãos por tudo que sou até hoje.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS	18
2.2 HISTÓRICO.....	24
2.3 CLASSIFICAÇÃO DOS ÍMÃS	27
2.3.1 <i>Quanto às Propriedades Magnéticas</i>	27
2.3.2 <i>Quanto ao Processo de Fabricação</i>	29
2.4 TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO DE ÍMÃS COMPÓSITOS	31
2.4.1 <i>Processo de Moldagem</i>	33
2.4.2 <i>Ligantes</i>	34
2.5 TÉCNICAS DE SÍNTESE DA FASE $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	36
2.5.1 <i>Solidificação Rápida (SR)</i>	37
2.5.2 <i>HDDR (Hidrogenação/Desproporção/Dessorção/Recombinação)</i>	41
2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA.....	44
2.6.1 <i>Histeresígrafo</i>	44
2.6.2 <i>Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)</i>	45
2.7 ESTABILIDADE TÉRMICA DE ÍMÃS PERMANENTES.....	47
2.7.1 <i>Estudos sobre a estabilidade térmica de ímãs à base de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$</i>	48
3 METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	51
3.1 MATÉRIAS PRIMAS	51
3.1.1 <i>Ímãs Solidificação Rápida</i>	51
3.1.2 <i>Ímãs HDDR</i>	52
3.1.3 <i>Magnetização</i>	53
3.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	54
3.2.1 <i>Histeresígrafo</i>	54
3.2.2 <i>Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)</i>	54
3.3 CARACTERIZAÇÃO DA VARIAÇÃO DOS VALORES DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	54
3.3.1 <i>Caracterização da dependência da remanência com a temperatura e coeficiente alfa</i>	55

3.3.2	<i>Caracterização da dependência da coercividade com a temperatura e coeficiente beta...</i>	56
3.3.3	<i>Caracterização da variação do produto-energia máximo.....</i>	57
3.4	ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA.....	57
3.4.1	<i>Método de monitoramento da perda de fluxo.....</i>	58
3.4.2	<i>Estudo da influência das condições de fabricação na integridade estrutural do material ..</i>	59
3.4.3	<i>Ensaio de envelhecimento.....</i>	60
3.4.4	<i>Caracterização das perdas irreversíveis</i>	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS COM A TEMPERATURA.....	68
4.1.1	<i>Caracterização da dependência da remanência com a temperatura e do coeficiente alfa</i>	73
4.1.2	<i>Caracterização da dependência da coercividade com a temperatura e do coeficiente beta</i>	74
4.1.3	<i>Caracterização da dependência do produto-energia com a temperatura.....</i>	75
4.2	ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA.....	76
4.2.1	<i>Estudo da influência das condições de fabricação na integridade estrutural do material ..</i>	76
4.2.2	<i>Ensaio de envelhecimento.....</i>	80
4.2.3	<i>Caracterização das perdas irreversíveis</i>	91
5	CONCLUSÕES.....	99
	BIBLIOGRAFIA	101

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CURVA DE HISTERESE JxH IDEALIZADA (LALL 1992)	19
FIGURA 2 - CURVA BxH	20
FIGURA 3 - SEGUNDO QUADRANTE DAS CURVAS BxH E JxH	21
FIGURA 4 - ESTRUTURA DE DOMÍNIOS MAGNÉTICOS EM MATERIAL POLICRISTALINO (LALL 1992).....	23
FIGURA 5 - HISTERESE DE MATERIAIS MAGNÉTICOS MOLES E DUROS	28
FIGURA 6 - FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO DE ÍMÃS COMPÓSITOS.....	32
FIGURA 7 - DIAGRAMA DE DISPOSITIVO DE SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA.....	37
FIGURA 8 - COMPARAÇÃO ENTRE HISTERESE DE MATERIAL SINTERIZADO E PRODUZIDO VIA SR (COEY 1996)	38
FIGURA 9 - CURVAS DE DESMAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA RODA (CROAT 1984).....	39
FIGURA 10 - CRISTALIZAÇÃO DA FASE AMORFA	40
FIGURA 11 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO CONTATO DO LÍQUIDO COM A RODA, INDICANDO A REGIÃO SÓLIDA (S) E LÍQUIDA (L) (BOETTINGER 1985).....	41
FIGURA 12 - VISÃO GERAL DO PROCESSO HDDR (RAGG 1997).....	42
FIGURA 13 - FIGURA ESQUEMÁTICA DO PROCESSO HDDR (RAGG 1997).....	43
FIGURA 14 - ESQUEMA DE UM ELETROÍMÃ APLICADO EM UM HISTERESÍGRAFO	45
FIGURA 15 - ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM VSM.....	47
FIGURA 16 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO PÓ MQP-B	52
FIGURA 17 – VALORES DE PROPRIEDADES ALCANÇADAS EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNETIZANTE	53
FIGURA 18 – FIGURAS DE MÉRITO MAGNÉTICO MEDIDAS NO SEGUNDO QUADRANTE DE UMA CURVA DE HISTERESE	55
FIGURA 19 - MÉTODO DE EXTRAPOLAÇÃO DO VALOR DE REMANÊNCIA	58
FIGURA 20 – AUTOCLAVE (CARL ROTH GMBH S.D.)	61

FIGURA 21 - SIMULAÇÃO DE LINHAS DE CAMPO DE ÍMÃ SOBRE PLACA DE AÇO CONFIGURANDO UM CIRCUITO SEMIABERTO.....	63
FIGURA 22 - SIMULAÇÃO DE LINHAS DE CAMPO EM DISPOSITIVO DE CIRCUITO FECHADO.....	63
FIGURA 23 - CURVAS DE DESMAGNETIZAÇÃO EM DIVERSAS TEMPERATURAS DOS ÍMÃS SR	69
FIGURA 24 - CURVAS DE DESMAGNETIZAÇÃO EM DIVERSAS TEMPERATURAS DOS ÍMÃS HDDR	70
FIGURA 25 - CURVAS DE HISTERESE DE ÍMÃS SR E HDDR A 25 °C.....	71
FIGURA 26 - MICROSCOPIA ÓPTICA DE ÍMÃ SR.....	72
FIGURA 27 - MICROSCOPIA ÓPTICA DE ÍMÃ HDDR	72
FIGURA 28 - COMPORTAMENTO DA REMANÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA MATERIAIS SR E HDDR	73
FIGURA 29 - GRÁFICO DO COMPORTAMENTO DA COERCIVIDADE EM RELAÇÃO À TEMPERATURA EM ÍMÃS HDDR E SR.....	74
FIGURA 30 - COMPORTAMENTO DO PRODUTO ENERGIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA MATERIAIS SR E HDDR.....	76
FIGURA 31 - RESULTADOS DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CURA NA REMANÊNCIA DO MATERIAL.....	77
FIGURA 32 – RESULTADOS DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CURA NA COERCIVIDADE DO MATERIAL	78
FIGURA 33 - RESULTADOS DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO NA REMANÊNCIA DO MATERIAL ...	79
FIGURA 34 - RESULTADOS DA INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO NA COERCIVIDADE DO MATERIAL.	80
FIGURA 35 - ENVELHECIMENTO EM CIRCUITO ABERTO E FECHADO A 80 °C.....	81
FIGURA 36 - ENVELHECIMENTO EM CIRCUITO ABERTO E FECHADO A 125 °C.....	82
FIGURA 37 - ENVELHECIMENTO EM MATERIAL HDDR AO AR	83
FIGURA 38 - ENVELHECIMENTO EM ÍMÃS SR AO AR	84
FIGURA 39 - ENVELHECIMENTO EM CIRCUITO ABERTO AO AR, A 80 °C	85
FIGURA 40 - ENVELHECIMENTO EM CIRCUITO ABERTO AO AR, A 125 °C	85
FIGURA 41 - ENVELHECIMENTO EM AUTOCLAVE, ÍMÃS HDDR.....	86
FIGURA 42 - ENVELHECIMENTO EM AUTOCLAVE, ÍMÃS SR	87

FIGURA 43 - ENVELHECIMENTO EM AUTOCLAVE, CIRCUITO ABERTO A 80 °C	88
FIGURA 44 - ENVELHECIMENTO EM AUTOCLAVE, CIRCUITO ABERTO A 125 °C	88
FIGURA 45 - ENVELHECIMENTO EM DIFERENTES ATMOSFERAS, A 125 °C, CIRCUITO ABERTO	89
FIGURA 46 - ENVELHECIMENTO EM DIFERENTES ATMOSFERAS A 125 °C, CIRCUITO ABERTO	90
FIGURA 47 - IMAGEM AMPLIADA DA FAIXA DE CURVAS SOBREPOSTAS.....	91
FIGURA 48 - CURVAS DE DESMAGNETIZAÇÃO DE ÍMÃ SR ENVELHECIDO A 80 °C AO AR.....	92
FIGURA 49 - CURVAS DE DESMAGNETIZAÇÃO DE ÍMÃS SR ENVELHECIDOS A 125 °C AO AR	92
FIGURA 50 - CURVAS DE DESMAGNETIZAÇÃO DE MATERIAL HDDR ENVELHECIDO AO AR EM CIRCUITO ABERTO	93
FIGURA 51 - CURVAS DE DESMAGNETIZAÇÃO APÓS ENVELHECIMENTO EM AUTOCLAVE, ÍMÃS SR EM CIRCUITO ABERTO.....	94
FIGURA 52 - CURVAS DE DESMAGNETIZAÇÃO APÓS ENVELHECIMENTO EM AUTOCLAVE, ÍMÃS HDDR EM CIRCUITO ABERTO	95
FIGURA 53 - CURVAS DE DESMAGNETIZAÇÃO PARA ÍMÃS SR, ENVELHECIDO EM DIVERSAS ATMOSFERAS A 125 °C EM CIRCUITO ABERTO.....	97
FIGURA 54 - CURVAS DE DESMAGNETIZAÇÃO EM ÍMÃS HDDR, ENVELHECIDO EM DIVERSAS ATMOSFERAS A 125 °C EM CIRCUITO ABERTO.....	97

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES DOS PRINCIPAIS MATERIAIS MAGNÉTICOS	27
TABELA 2 - PROPRIEDADES TÍPICAS DE RESINAS EPÓXI	36
TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS MAGNÉTICAS DO PÓ MQP-B	52
TABELA 4 - PROPRIEDADES DE CATÁLOGO DO MATERIAL MF23H.....	53
TABELA 5 – VALORES DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS MEDIDAS E ESPECIFICADAS A 25 °C PARA OS ÍMÃS SR	69
TABELA 6 – VALORES DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS MEDIDAS E ESPECIFICADAS PARA ÍMÃ HDDR A 25 °C	70
TABELA 7 - VALORES CALCULADOS E ESPECIFICADOS DO COEFICIENTE A PARA MATERIAL SR E HDDR.....	74
TABELA 8 - VALORES CALCULADOS E ESPECIFICADOS DO COEFICIENTE B PARA ÍMÃS SR E HDDR.....	75

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Coeficiente alfa de variação da remanência	[%/°C]
β	Coeficiente beta de variação da coercividade	[%/°C]
μ_0	Permeabilidade do vácuo	[T.m/A]
B	Indução magnética	[T]
BH_{máx}	Produto-Energia	[kJ/m ³]
Br	Campo Remanente ou Remanência	[T]
H	Intensidade de campo magnético	[A/m]
HcJ ou JHc	Coercividade	[A/m]
HcB ou BHc	Campo coercivo	[A/m]
Nd₂Fe₁₄B	Material magnético à base de neodímio, ferro e boro	
J	Polarização	[T]
Js	Polarização de saturação	[T]
SmCo	Materiais à base de samário e cobalto	
SR	Processo de Solidificação Rápida	
Tc	Temperatura de Curie	[°C]
VSM	Magnetometria de amostra vibrante	

RESUMO

O uso industrial intensivo de ímãs de terras raras, em especial os de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, vem expandindo os horizontes de aplicação, devido ao seu potencial de miniaturização e do aumento da eficiência dos dispositivos em que são aplicados, assim como a progressiva redução do seu custo. Contudo, parte destas aplicações se dá em ambientes hostis, onde o ímã trabalha sob elevadas temperaturas durante intervalos de tempos longos, o que pode desencadear processos de envelhecimento e consequente degradação das suas propriedades magnéticas. Neste trabalho, investigam-se os processos de envelhecimento em ímãs compósitos à base de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a partir de pós processados através dos métodos HDDR (Hidrogenação – Desproporção – Dessorção – Recombinação) e solidificação rápida (*Melt Spinning*), buscando avaliar a influência de parâmetros como tempo, temperatura e atmosferas contendo oxigênio, gases refrigerantes e hidrogênio. Foi observada significativa redução no fluxo dos ímãs conforme o tempo crescente de exposição, mostrando que tais fatores devem ser levados em conta no projeto, evitando diminuição do desempenho das suas aplicações. A atmosfera se mostrou muito influente no processo de envelhecimento podendo reduzir ou até mesmo intensificar o processo de degradação estrutural, monitorado através das perdas irreversíveis nos materiais estudados. Finalmente, foram observadas diferenças significativas no envelhecimento dos ímãs compósitos HDDR e Solidificação Rápida com respostas que variaram de acordo com a atmosfera ensaiada. De acordo com os resultados apresentados, este trabalho abordou situações reais de aplicação, apresentando a influência das condições de operação nos ímãs compósitos disponíveis no mercado e mostrando a relevância deste estudo na área de aplicação destes materiais.

ABSTRACT

The growing industrial use of rare earth magnets, especially $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ based, are broadening application horizons, due to their massive miniaturization and efficiency improvement potential along with its progressive charge reduction. Nevertheless, many applications take place at hostile environments, where magnets work under relative high temperatures across its duty life, which can unleash aging mechanisms, consequently degrading magnetic properties. This work aims to investigate the aging phenomena on bonded magnets, processed through HDDR (Hydrogenation – Disproportionation – Desorption – Recombination) and melt-spinning methods, trying to evaluate parameters like time, temperature and environments containing oxygen, organic and hydrogen gases. It was noticed significant flux losses on the magnets as the aging time grew, showing that the operation conditions must be considered in the projects that aim to employ these materials, in order to avoid the decrease of the efficiency. The atmosphere showed itself heavily influent on the aging process, protecting or even intensifying the degradation process, evaluated through irreversible losses measurements. Finally, there were differences in the behavior of HDDR and melt spinning magnets, depending on the testing atmosphere, but revealing an overall superiority of melt spinning magnets. According to the exposed results, this study covered the real scenario of applications, showing the influence of the operation conditions on commercially available bonded magnets, and pointing to the relevance of this work on their performance.

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Até meados de 1960 os ímãs permanentes disponíveis eram em sua maioria os aços temperados, as ferrites e os alnicos. A partir daí, a descoberta dos materiais à base de terras-raras trouxe um novo conceito de super-ímãs, devido às suas espetaculares propriedades. Os ímãs de terras-raras são assim classificados por possuírem em sua composição elementos do grupo dos Lantanídeos, como o neodímio (Nd), samário (Sm), disprósio (Dy), praseodímio (Pr), entre outros.

Os ímãs à base de samário e cobalto (SmCo) foram os primeiros a serem aplicados comercialmente e suas excelentes propriedades em altas temperaturas permitem que sejam utilizados até hoje. Em meados da década de 80, o desenvolvimento dos materiais à base de neodímio, ferro e boro ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) possibilitou a fabricação de ímãs com produto-energia ainda maior, aliado a um custo menor que os ímãs de SmCo.

Há diversas técnicas para a fabricação dos ímãs propriamente ditos a partir do material $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, sendo que a utilização de determinada rota é diretamente ligada a fatores como o nível de propriedades magnéticas requerido, a complexidade de forma da peça, situação de trabalho, entre outros. Ímãs compósitos são fabricados a partir do pó da fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, aglomerada através de um ligante (resina polimérica). Possuem maior liberdade de forma que ímãs fabricados via sinterização¹, embora as propriedades magnéticas sejam inferiores. Ainda assim, seu produto-energia é muito superior ao seu concorrente direto (as ferrites), oferecendo muitas vantagens nas suas aplicações, como a possibilidade de miniaturização.

As aplicações dos ímãs de alto produto-energia hoje avançam na área dos motores de alto rendimento, na substituição dos tradicionais motores de indução, menos eficientes. As pressões ambientais para redução no consumo energético estão levando a uma mudança em toda a cadeia industrial - onde os motores elétricos estão presentes em toda a parte - para os novos motores com ímãs permanentes.

¹ A sinterização é um processo de fabricação que parte da matéria-prima em pó, sofrendo processos de compactação e tratamentos térmicos até a peça final, densa e com resistência mecânica.

Para o consumidor final esta mudança também está acontecendo, seja na nova geração de automóveis híbridos ou totalmente elétricos - menos poluentes - ou em eletrodomésticos de linha branca (onde os compressores estão adotando esta tecnologia), proporcionando dispositivos mais leves, menores e mais eficientes. O maior custo inicial é compensado ao longo do tempo com o menor consumo de energia, além do valor ambiental agregado ao equipamento com a imagem de um produto “verde”.

Aliado à diversificação das aplicações, as situações de trabalho destes ímãs também se multiplicam. Os ímãs à base de terras-raras, mais especificamente aqueles à base de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, são altamente reativos, passíveis de oxidação e corrosão, e frequentemente são aplicados com revestimentos protetores. O ambiente do compressor também apresenta situações diferenciadas de operação em termos de temperatura, de pressão e da atmosfera, onde é possível ocorrerem reações inesperadas culminando até mesmo na degradação do ímã.

No ímã compósito, a presença do meio ligante pode levar a um comportamento diferenciado em relação ao material sinterizado. Mesmo dentro do grupo dos ímãs compósitos, o pó de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ pode ser fabricado por diversos processos (por exemplo, o processo HDDR ou por solidificação rápida), resultando em microestruturas distintas e, conseqüentemente, gerando respostas diferentes à ação do meio.

Neste cenário, a degradação do ímã durante sua vida útil, causando alteração em suas propriedades magnéticas, afeta diretamente o desempenho da aplicação, seja na redução do rendimento ou até mesmo na cessação completa do seu funcionamento. Assim, o estudo da estabilidade do ímã nas condições de uso torna-se vital para garantir o funcionamento adequado dos sistemas dele dependentes.

A partir desta necessidade, foi desenvolvido o presente trabalho, com foco nos ímãs compósitos, os quais possuem grande possibilidade de se firmarem nos sistemas de refrigeração de ponta, dada a sua relevância no princípio de funcionamento destes.

O objetivo geral definido para este trabalho é o estudo da variação das propriedades magnéticas de ímãs compósitos à base de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ processado via HDDR e solidificação rápida sob condições de envelhecimento a elevadas temperaturas e diversos tipos de atmosfera.

Para alcançar o objetivo proposto para este trabalho, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Caracterizar as principais propriedades magnéticas de ímãs compósitos a partir de pós processados via HDDR e solidificação rápida, tais como remanência, coercividade e produto-energia, e como estas variam em função da temperatura;
- Estudar o impacto da aplicação de altas temperaturas durante tempos prolongados (envelhecimento) na perda de fluxo magnético, monitorado progressivamente;
- Estudar o envelhecimento em diferentes condições de atmosfera nas quais os ímãs compósitos são submetidos em situações reais de trabalho em compressores e sob outras situações agressivas;
- Avaliar as perdas irreversíveis decorrentes dos processos de envelhecimento submetidos, buscando quantificar o dano microestrutural real, estabelecendo as condições mais críticas para cada material;
- Verificar a susceptibilidade ao envelhecimento de ímãs fabricados por cada um dos processos estudados, HDDR e solidificação rápida, buscando estabelecer parâmetros de seleção do ímã mais adequado para uma dada solicitação vinda da aplicação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para a compreensão do trabalho, a fundamentação teórica se inicia com a apresentação de conceitos fundamentais sobre o magnetismo. Contudo, não serão abordados aqui os fundamentos do eletromagnetismo. A seguir é descrito o histórico dos materiais magnéticos com suas origens e evolução. Após, são abordados os métodos de classificação dos ímãs, o qual se divide em classificação por propriedades e por processo de fabricação. Concluindo a fundamentação teórica, são apresentadas as técnicas para fabricação da fase magnética $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, material foco deste trabalho.

2.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Quando um material ferromagnético é colocado na presença de um campo eletromagnético, H , este material intensifica o campo original. Assim, diz-se que o campo original “induziu” um novo, mais poderoso, campo no interior do sólido. O campo magnético “induzido”, B , dentro do material, é dado por:

$$B = \mu_0 H + J \quad (1)$$

No SI, B é medido em T (tesla). O campo aplicado, H , tem sua unidade em amperes por metro (A/m). A constante μ_0 é chamada de permeabilidade do vácuo, e tem o valor de $4\pi 10^{-7}$ henry/metro. Sendo B o campo total no interior do material, vê-se que ele possui duas componentes: $\mu_0 H$, que é a parcela do campo original aplicado, e J (polarização), também representada como M ($\mu_0 J$), que é a parcela do campo gerada pelo material.

Materiais ferromagnéticos são os materiais magnéticos com maior importância comercial devido ao seu grande poder magnificador de campo. O modo mais comum para a avaliação das propriedades magnéticas de um material é a obtenção de sua curva de histerese (Figura 1). A curva de histerese é a expressão gráfica da Eq. 1, para uma forma de onda de B de um período.

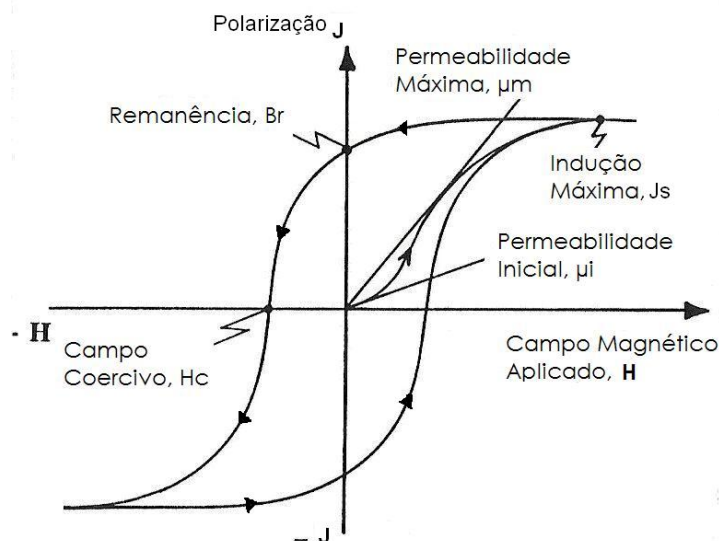


Figura 1 - Curva de histerese $J \times H$ idealizada (LALL 1992)

Para gerar-se uma curva de histerese do tipo $J \times H$, aplica-se um campo crescente (H) e mede-se a polarização (J), plotando-se a relação entre as duas grandezas. A partir daí, se começa a retirar o campo aplicado, diminuindo H . O traçado da curva de volta não acompanha a inicial. A polarização mantém-se elevada, devido ao poder do material ferromagnético de reter magnetização. Mesmo quando se reduz o campo aplicado a zero, o material ainda fica magnetizado e a este valor de magnetização remanente se dá o nome de Remanência (B_r), indicada também na Figura 1. A partir de $H=0$, começa-se a aplicar campo no sentido contrário, com valores negativos, a polarização se reduz a zero em um determinado ponto. A este valor de campo aplicado se dá o nome de Coercividade (H_{cj}), que nada mais é do que a intensidade de campo necessária para reduzir a magnetização do material à zero, ou seja, desmagnetizá-lo. Quando se continua a aplicar campos mais fortes na direção contrária o material, irá saturar-se novamente na outra direção, repetindo-se o ciclo.

Além da curva $J \times H$, a histerese também costuma ser plotada de acordo com a curva $B \times H$. Neste caso a única diferença é que no eixo das ordenadas é plotada a indução B total, não apenas a parcela do material J . Através da Eq. 1 é fácil visualizar que para obtermos B basta somarmos à J o campo aplicado H multiplicado por μ_0 . A aparência da curva $B \times H$ está mostrada na Figura 2.

As diferenças são sutis. Observa-se que não existe um valor máximo de B , pois a componente H é sempre crescente. A queda no segundo quadrante é mais intensa, pois a componente H é negativa. Na Figura 3 é apresentado apenas o segundo quadrante, incorporando as duas curvas, JxH (em vermelho) e BxH (em azul).

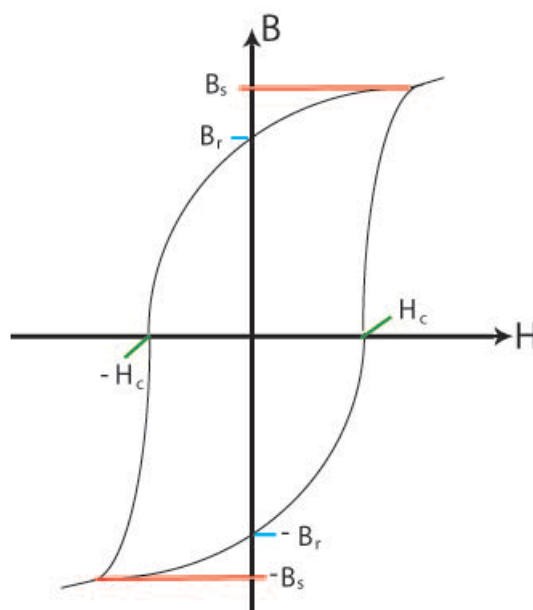


Figura 2 - Curva BxH

Através da curva BxH um importante parâmetro pode ser obtido: O produto-energia máximo, $(BH)_{máx}$. Na Figura 3 ele está representado graficamente. Trata-se da maior área de um quadrilátero inscrito dentro da curva BxH . Fisicamente, expressa a ideia da quantidade de energia armazenada em um ímã, tal sua unidade (kJ/m^3). Assim, o produto energia nos dá uma ideia combinada da força de um ímã e de sua resistência à desmagnetização.

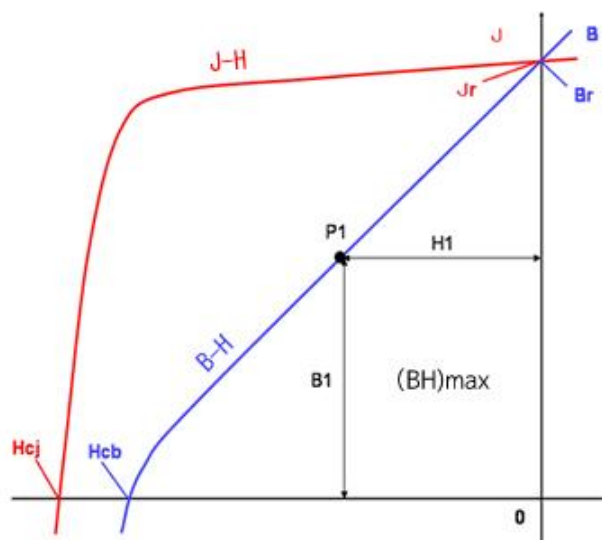


Figura 3 - Segundo quadrante das curvas $B \times H$ e $J \times H$

Para explicarmos o comportamento acima, devemos descrever o processo de magnetização que ocorre no interior do material. Um material ferromagnético se comporta deste modo pela soma de dois fatores: a presença de um momento magnético líquido atômico e a interação de troca.

O momento magnético líquido está presente em alguns elementos e em outros não. Sua presença depende da configuração eletrônica e da disposição dos spins na camada incompleta. Elementos como ferro, níquel e manganês apresentam momento líquido enquanto o cobre não.

A interação de troca é um fenômeno relacionado com o raio atômico e o raio da camada incompleta que força o momento magnético de um átomo a se alinhar com o momento do átomo vizinho, provocando uma ordenação de longo alcance.

Assim, nem todos os elementos possuem momento magnético líquido, e, dos que possuem este, apenas alguns possuem o fenômeno da interação de troca que provocará o alinhamento dos momentos. Na verdade, apenas três elementos puros apresentam a combinação destes fenômenos, e são eles o ferro, o níquel e o cobalto. Classificam-se tais materiais como Ferromagnéticos. Estes materiais são dotados da capacidade de ampliar um campo aplicado, fato que os torna interessantes para aplicações de engenharia.

Sendo um material ferromagnético aquele onde todos os momentos se encontram alinhados, e o somatório do momento de cada átomo colabora para a

presença de magnetização mesmo sem campo externo presente, como podem tais materiais existir no estado desmagnetizado e responderem a um campo externo conforme a curva de histerese? Para que tal pergunta seja respondida, deve ser introduzido o conceito da anisotropia magnetocristalina.

Na rede atômica de um material ferromagnético, a direção para onde os momentos magnéticos, alinhados, apontam não é aleatória. Ao contrário, são uma ou mais direções cristalográficas preferenciais que dependerão do elemento em questão. São denominadas direções de magnetização fácil. Para o ferro, as direções fáceis são aquelas do sistema $\langle 100 \rangle$ e para o níquel são as do sistema $\langle 111 \rangle$. Assim o nível de menor energia é quando o momento de cada átomo está na direção fácil. O alinhamento dos momentos em outra direção é possível, mas envolverá a aplicação de energia, uma vez que eles estarão saindo de sua direção mais estável. A este fenômeno de estados de magnetização de menor energia em direções cristalográficas preferenciais dá-se o nome de anisotropia magnetocristalina.

No entanto, em um cristal onde todos os domínios encontram-se na mesma direção fácil (e também no mesmo sentido, devido à interação de troca), a indução magnética total é intensa. As linhas de campo obrigatoriamente devem formar um circuito fechado, onde esta distribuição de linhas depende também da forma física do material. Consequentemente, o próprio material gera um campo desmagnetizante que age sobre ele mesmo. A esta energia, gerada pela própria indução do material ferromagnético e que apresenta efeito desmagnetizante sobre o mesmo dá-se o nome de energia magnetostática.

A teoria proposta por Pierre Weiss (1929) é a de que para minimizar a energia magnetostática o material se divide em pequenas sub-regiões, chamadas domínios, onde cada sub-região apresenta-se orientada na direção fácil, porém em sentido oposto ao da sub-região vizinha. Desse modo, a indução de cada domínio anula a do vizinho, provocando indução nula quando se considera todo o material. Assim, a energia magnetostática se reduz a um valor mínimo e estável. A Figura 4 mostra um exemplo de uma estrutura de domínios em um material policristalino.

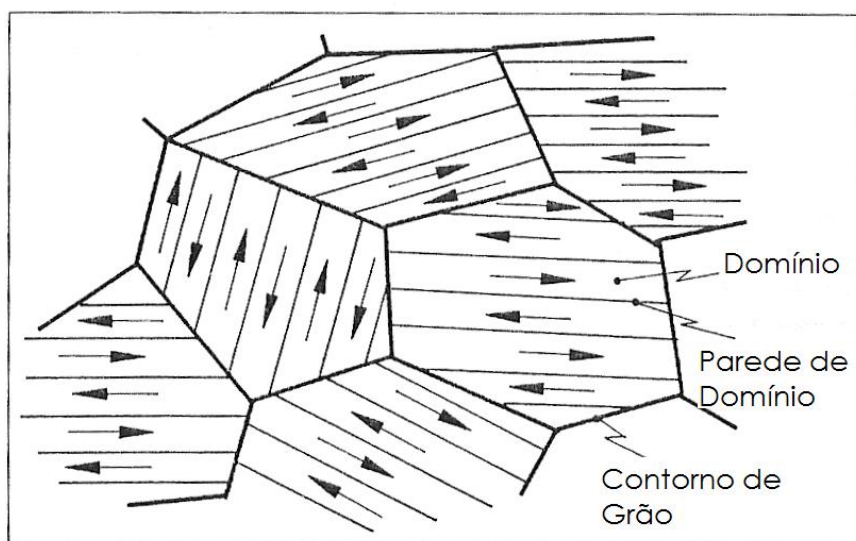


Figura 4 - Estrutura de domínios magnéticos em material policristalino (LALL 1992)

Observa-se que em um material policristalino cada grão tem uma orientação cristalográfica diferente, assim as direções fáceis serão diferentes de grão para grão. Na parede de domínio há uma região de espessura finita, onde ocorre a transição dos domínios em sentidos opostos. A espessura desta parede é controlada pela competição entre a anisotropia magnetocristalina (que contribui para que a parede seja mais delgada – caracterizando uma transição de domínios abrupta) e a energia de troca (que tende a uma parede mais espessa – caracterizando uma transição mais suave). A situação de menor energia é a que prevalecerá.

A teoria dos domínios explica o processo de magnetização e desmagnetização que se observa na curva de histerese do material. Quando um campo magnético é aplicado em um material ferromagnético na condição desmagnetizada, este campo fará com que os domínios alinhados na sua direção cresçam em detrimento daqueles que estão em outras direções. Este crescimento se dá através do movimento das paredes de domínio.

No processo de desmagnetização a resposta do material dependerá, entre outros fatores, da mobilidade da parede de domínio, da presença de domínios na direção reversa, assim como das propriedades intrínsecas do material, como seu campo anisotrópico.

2.2 HISTÓRICO

O mais antigo ímã já conhecido é o mineral *Loadstone*, composto basicamente de magnetita (Fe_3O_4) e teve sua primeira aplicação na área de navegação. No fim do século XIX, aços com cerca de 1,5% C foram desenvolvidos e se mantiveram como principal liga magnética até cerca de 1910. Mais tarde, aços especiais contendo cromo e tungstênio foram criados, mas a coercividade ainda ficava entre 3 a 6 kA/m. O desenvolvimento mais significativo nos aços temperados veio em 1917, quando os japoneses introduziram o chamado “*Honda Steel*”, ou aço Honda, contendo cerca de 36% de cobalto gerando uma coercividade de até 20 kA/m (BOHLMANN 1980).

O aço ligado essencialmente explorou as propriedades magnéticas do elemento ferro, para o qual sua saturação de 2 T teoricamente implicaria em um produto energia gigantesco de 915 kJ/m^3 . Mas seu relativo pequeno campo de anisotropia de 40 kA/m restringe as chances de se obter uma alta coercividade, sendo que um produto energia de no máximo 7 kJ/m^3 pode ser alcançado.

Os vários aditivos adicionados aos aços tiveram efeito de transformar o campo anisotrópico pífio do ferro em um material com uma coercividade que permitisse aplicações práticas como de um ímã (HERBEST 1991).

O mecanismo da coercividade em todos estes aços martensíticos baseia-se na obstrução do movimento da parede de domínio, resultado da combinação de inclusões não ferromagnéticas, discordâncias, defeitos na rede, inhomogeneidades ou mesmo vazios. A maior desvantagem destes materiais, além da baixa coercividade, é a instabilidade das propriedades magnéticas devido ao envelhecimento, vibrações, forças mecânicas e campos magnéticos fracos.

Um importante avanço se deu novamente no Japão, em 1932 com a descoberta das ligas Al-Ni-Fe endurecíveis por precipitação (ERVENS 1990). Nos anos seguintes, esta foi a base para o desenvolvimento das ligas Alnico que surgiram em 1940.

Alnico são ligas à base de Al, Ni, Co e Fe, com adições de outros elementos em menor quantidade. Elas foram os primeiros ímãs aptos a serem chamados de “permanentes”, devido a sua resistência a campos inversos, choques mecânicos e temperaturas elevadas. Ainda hoje os Alnico encontram nichos de aplicação

comercial. Dependendo do processo de fabricação estas ligas podem ser fabricadas com características anisotrópicas, ou seja, as propriedades magnéticas são otimizadas em uma direção preferencial. Estas ligas possibilitaram que produtos-energia de até 70 kJ/m³ fossem alcançados. No entanto os Alnico sofreram um entrave devido ao elemento cobalto, que além de oneroso, sofria de problemas de disponibilidade, que se intensificaram ainda mais com o aumento da produção.

Na época em que pesquisadores buscavam um substituto para os Alnico, a descoberta das ferrites de bário e estrôncio foi uma solução (KATO 1930). Seus constituintes eram muito mais baratos e abundantes do que os metais do Alnico, tais como níquel e cobalto. Estas ferrites nada mais são do que óxidos hexagonais, caracterizados pela sua baixa remanência e razoável coercividade. O produto energia típico para as ferrites é de cerca de 30 kJ/m³.

A descoberta das ferrites alavancou todo o desenvolvimento futuro neste campo. Isto se deu devido à sua elevada anisotropia magnetocristalina, resultando em uma coercividade intrínseca bastante elevada. Estabeleceu-se que uma alta anisotropia magnetocristalina era a chave para o desenvolvimento de ímãs de alto desempenho. Assim, a base para o desenvolvimento dos chamados “superímãs” estava estabelecida, e a nova era de ímãs à base de terras raras (TR) como os famosos ímãs de Nd₂Fe₁₄B surgiria para revolucionar a área eletromagnética.

Strnat, nos EUA, é creditado como o primeiro a dar atenção aos compostos de terras-raras (mais propriamente à família dos lantanídeos) e cobalto para produção de ímãs. O primeiro ímã à base de samário-cobalto foi produzido em 1967, na Philips, por Velge e Buschow, que aglomeraram pós anisotrópicos de SmCo₅ em resina, alcançando um produto energia de 65 kJ/m³. Avanços posteriores fabricando ímãs sinterizados alcançaram produtos energia acima de 200 kJ/m³, mais que o dobro dos melhores Alnicos. Estes ímãs se estabeleceram para aplicações onde uma miniaturização era requerida (pequenos motores de passo, fones de ouvido leves).

Novamente, o mesmo problema que atingiu os Alnico viria a ser o ponto fraco dos Sm-Co. Incertezas no fornecimento de cobalto nos anos 70 levaram a oscilações enormes no preço deste material, encarecendo muito os ímãs dele derivados e prejudicando uma maior disseminação deste tipo de ímã para aplicações que não fossem *high-end*. Evidentemente, a busca de novos materiais magnéticos se voltou para ligas com pouco ou mesmo nenhum cobalto.

Devido à relativa abundância dos elementos ferro (entre os metais de transição $3d$) e o neodímio (entre os lantanídeos $4f$), as buscas se concentraram neste par de elementos. O neodímio não era apenas a terra rara mais abundante (excluindo-se o cério e o lantânio, que usualmente não apresentam propriedades ferromagnéticas em ligas), mas também a que apresentava maior momento atômico. O ferro, além de sua inquestionável abundância também possui o maior momento atômico entre seus similares. Contudo, nenhum composto binário Nd-Fe adequado existe.

Algumas frentes de pesquisa se abriram para buscar um novo material à base de Nd-Fe, sendo que enquanto uns buscavam fases ternárias com uma estrutura cristalina adequada, outros tentavam estabilizar uma fase metaestável através de solidificação rápida. De fato, a existência de um composto rico em ferro no diagrama ternário $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ foi assinalado por Kuz'ma e colaboradores na Ucrânia ainda em 1979. Apenas em 1983, Sagawa anunciou que a Sumitomo no Japão obteve sucesso fabricando um ímã permanente de composição $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ com produto energia de 290 kJ/m^3 usando técnicas de metalurgia do pó similares às empregadas nos ímãs de SmCo_5 .

A fase magnética principal era um composto tetragonal, logo identificado como $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Uma linha de pesquisa paralela usando a técnica de *melt spinning* em ligas TR-Fe-B nos EUA envolvendo Koon, Hadjipanayis e, mais notavelmente, Croat e Herbst na General Motors, levaram independentemente a ímãs permanentes baseados na mesma fase ternária (COEY 1996).

Os ímãs de neodímio-ferro-boro obtiveram o recorde de produto energia, ultrapassando os 450 kJ/m^3 e seu emprego se disseminou pelos mais diversos campos como eletrônica, informática, robótica entre muitas outras. Na Tabela 1, um resumo dos principais materiais abordados e suas principais propriedades magnéticas.

Tabela 1 – Propriedades dos principais materiais magnéticos

Material	B_r (mT)	H_{cj} (kA/m)	BH(máx) (kJ/m ³)
Alnico	650	40-45	42-45
Ferrite	350-400	240-320	27-31
SmCo	1050-1150	880-1360	145-160
	1200-1300	800-1200	210-250

2.3 CLASSIFICAÇÃO DOS ÍMÃS

Os ímãs de um modo geral, assim como outros materiais, podem ser classificados de acordo com as propriedades magnéticas dos materiais que são compostos e com seu processo de fabricação. Mais especificamente, o material magnético em si também possui diferentes processos de fabricação, mas estes detalhes serão abordados em tópico posterior.

Assim o propósito desta classificação é abordar os materiais magnéticos de um modo global, incluindo os ainda não citados materiais magnéticos moles, de modo a apresentar o cenário global dos materiais aplicados neste ramo.

2.3.1 Quanto às Propriedades Magnéticas

Os materiais magnéticos podem ser grosseiramente divididos em dois grupos: Materiais Magnéticos Moles e Duros. Esta diferença está relacionada com suas propriedades magnéticas e pode ser visualizada comparando a curva de histerese dos materiais.

Na Figura 5 as curvas de um exemplo hipotético de cada tipo de material são desenhadas juntas. As diferenças de comportamento serão abordadas em detalhes nos tópicos a seguir

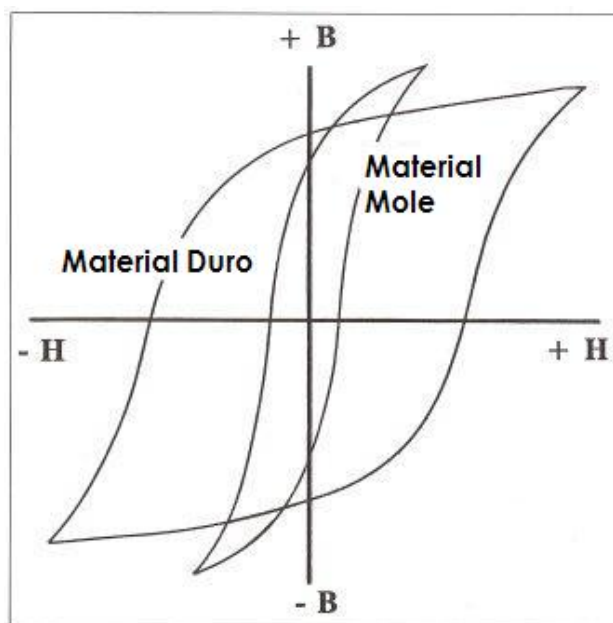


Figura 5 - Histerese de materiais magnéticos moles e duros

- Materiais Moles

Materiais magnéticos moles são fáceis de serem magnetizados e desmagnetizados. Mantém-se na condição magnetizada apenas na presença de campo, e se desmagnetizam na sua ausência.

A característica marcante dos materiais moles é sua alta permeabilidade, daí sua facilidade de ser magnetizado. A sua alta indução de saturação o faz adequado para fabricação de eletroímãs e núcleos magnéticos em geral.

Na Figura 5 observa-se a histerese estreita dos materiais moles, o que incide em uma baixa coercividade. Para os materiais moles deseja-se a menor coercividade possível, pois tal facilita o processo de desmagnetização. Muitas vezes os materiais moles sofrem campos cíclicos, trabalhando em altas frequências, assim, quanto mais estreita sua curva de histerese, menores serão as perdas por efeito Joule, aumentando o rendimento da aplicação.

Os materiais moles mais comum são o ferro puro, ligas binárias de ferro com cobalto, níquel ou silício, ligas amorfas, Somalloy's, ferrites moles, entre outros.

As aplicações mais comuns são núcleos de transformadores, eletroímãs, sensores, válvulas magnéticas, motores elétricos, entre muitos outros.

- **Materiais Duros**

Opostamente aos materiais magnéticos moles, os materiais duros são difíceis de serem magnetizados e desmagnetizados, e retêm a magnetização após o campo ser removido. Uma vez magnetizados, continuam a gerar um fluxo magnético sem o auxílio de campos externos. Nestes materiais a alta coercividade é o principal requisito, pois ímãs fabricados a partir deles precisam resistir à desmagnetização devido a campos externos e ao campo desmagnetizante gerado pelo próprio ímã.

A principal diferença na curva de histerese destes para os materiais moles está no formato, largo e quadrado, o qual representa a grande quantidade de energia que pode ser armazenada.

Nos ímãs duros a região do segundo quadrante da histerese é a mais importante para a determinação de suas propriedades, visto que, uma vez desmagnetizado este material não tem mais utilidade. Neste quadrante, podem ser levantadas grandezas como remanência, coercividade e produto energia máximo as quais refletem as principais características de um ímã permanente.

A aplicação dos materiais magnéticos duros é vasta. Desde aplicações simples até as mais avançadas, eles estão presentes em todo lugar. Na área de geração de energia, motores, compressores, alto-falantes, discos rígidos e até aceleradores de partículas, entre muitas outras aplicações.

Entre os principais materiais magnéticos duros, atualmente estão as ferrites duras e os ímãs de terras raras. Ferrites tem baixo custo e propriedades moderadas, enquanto os ímãs de terras raras possuem as mais altas propriedades magnéticas, mas possuem custo elevado.

2.3.2 Quanto ao Processo de Fabricação

Os ímãs fabricados com materiais magnéticos duros, também chamados de ímãs permanentes se dividem em dois grupos principais: Ímãs sinterizados e ímãs compósitos. Ímãs sinterizados são produzidos através de metalurgia do pó envolvendo etapas de formagem, sinterização e acabamento. Ímãs compósitos são fabricados aglutinando pós magnéticos em uma resina polimérica.

- Ímãs Sinterizados

Ímãs sinterizados possuem 100% de fase ferromagnética, assim suas propriedades ferromagnéticas são maximizadas. São fabricados através dos princípios da metalurgia do pó, de onde se parte de pós atingindo uma forma final densa e rígida. Através da aplicação de altas temperaturas quase a totalidade da porosidade é eliminada e o material final apresenta elevada densidade.

As desvantagens deste processo envolvem os altos custos do processo de sinterização, a dificuldade em se obter tolerâncias dimensionais estreitas (o que leva a dispendiosas etapas de acabamento), a restrita complexidade de forma e a elevada reatividade do ímã, gerando a necessidade de recobrimentos para impedir processos corrosivos.

- Ímãs Compósitos

Os ímãs compósitos foram desenvolvidos por Berman em 1934 utilizando pós isotrópicos de Alnico e resinas fenólicas. Geralmente os ímãs permanentes sinterizados são muito duros e frágeis. Usiná-los para suas formas finais é um processo caro e moroso. Isto gerou interesse nos ímãs compósitos, os quais são fabricados consolidando um pó ferromagnético com uma matriz polimérica. Assim os processos de usinagem são facilitados, ao mesmo tempo em que a moldabilidade das resinas poliméricas permite a fabricação dos ímãs já em suas formas finais.

Resinas termofixas, como epóxi, são empregadas em moldagem por compressão. Resinas termoplásticas, como poliamida, são empregadas quando se deseja utilizar moldagem por injeção e elastômeros, como borracha, são usados em ímãs extrudados ou laminados.

A maior desvantagem dos ímãs compósitos é a diminuição na indução, uma vez que a presença de considerável porcentagem em volume do ligante “dilui” os valores de fluxo. Contudo, técnicas cada vez mais avançadas de fabricação do pó ferromagnético, incluindo pós anisotrópicos, permitem a fabricação de ímãs com ótimas propriedades mesmo com esta desvantagem.

Os ímãs compósitos abriram um novo leque de aplicações. Resinas termo plásticas e termo-elastômeras podem ser aglutinadas com diversos pós ferromagnéticos permitindo a fabricação de peças injetadas, extrudadas e calandradas. Ímãs injetados podem ser feitos em formatos complexos e podem ser moldados diretamente dentro de outros componentes, reduzindo custos de montagem. Ímãs feitos via compressão, embora com geometrias mais simples, oferecem as propriedades finais mais elevadas. Folhas flexíveis e fitas são usados em diversos segmentos como em pequenos motores, em filtros magnéticos e em dispositivos de fixação.

Para ímãs compósitos, os principais fatores que definem as propriedades magnéticas do ímã final são as propriedades magnéticas do pó, volume de ligante, porosidade e características de moldagem. Após sua fabricação, perda de fluxo por envelhecimento e estabilidade térmica são fatores chave que afetarão a desempenho de ímãs expostos a temperaturas elevadas. Assim é muito importante estabelecer as características térmicas destes ímãs para fabricar produtos confiáveis e que possam garantir suas propriedades ao longo de sua vida útil.

Comumente ferrites e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ são pós ferromagnéticos empregados para fabricação de ímãs compósitos. Uma breve abordagem é descrita nos tópicos seguintes.

2.4 TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO DE ÍMAS COMPÓSITOS

Quatro processos são usualmente empregados na fabricação de ímãs compósitos. Estes são calandragem ou laminação, moldagem por injeção, extrusão e compressão. Os três primeiros se aplicam a compostos termoplásticos, que são uma mistura de um pó ferromagnético e um ligante termoplástico.

O fluxograma do processo de produção está mostrado na Figura 6. Os processos de moldagem estão detalhados nos tópicos a seguir.

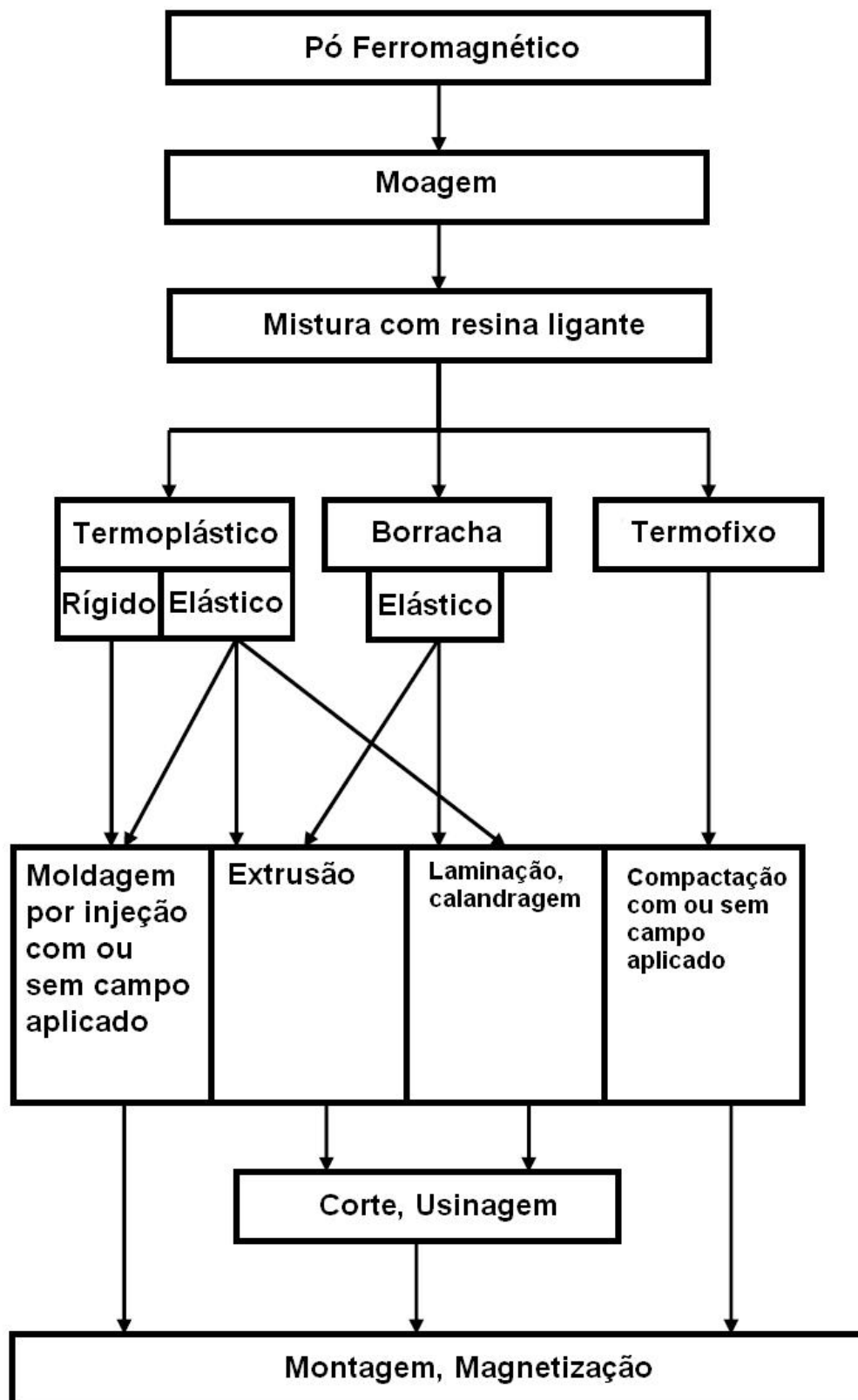


Figura 6 - Fluxograma de produção de ímãs compósitos

2.4.1 Processo de Moldagem

- Laminação/Calandragem

É a fabricação de uma lâmina contínua comprimindo o material entre rolos. Espessuras comuns estão entre 0,3 e 6 mm. Geralmente são usados pós de ferrites, mas pós de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ também vem sendo usados. As aplicações são diversas, com destaque para micromotores, coletores de partículas metálicas em sistemas hidráulicos, ímãs decorativos, fixação de revestimentos em automóveis, entre outras.

- Injeção

Processo onde o composto aquecido é forçado a preencher moldes de cavidades onde ele resfria, assumindo sua forma. Ímãs com tolerâncias dimensionais precisas podem ser fabricados com elevada produtividade através da injeção. Pós de ferrite, SmCo e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ são comumente empregados.

Tanto a laminação quanto a injeção usam carga de pós de até 70% em volume, sendo o restante o ligante e aditivos. Na laminação, uma alta quantidade de ligante é necessária para prover flexibilidade. Na injeção o ligante deve prover um fluxo plástico adequado de modo a garantir o preenchimento completo das cavidades da matriz. Como mencionado, a intensidade de fluxo magnética é reduzida devido ao efeito de diluição da fase ferromagnética no volume da matriz polimérica.

- Extrusão

É o processo de forçar o escoamento do composto aquecido através de um orifício de uma matriz com a forma desejada. Cargas de pó ferromagnético de até 75% em volume são utilizadas.

São comuns desde extrusão de baixo custo com ferrites até a fabricação de ímãs de terras raras, geralmente para fabricação de tubos de paredes finas.

- Compactação

Neste processo, o pó magnético é misturado com o ligante também em pó, geralmente uma resina termofixa como epóxi. A mistura preenche uma cavidade de um molde e é aplicada pressão, variando na faixa de 600 até 1200 MPa. A peça comprimida é então curada em temperaturas entre 150-200 °C, podendo a cura ser feita ainda dentro da matriz ou fora dela.

A maior vantagem dos ímãs fabricados por compactação é que cargas de pó de até 80% em volume podem ser utilizadas, resultando em maior densidade que nos processos anteriores, o que irá resultar em elevação na remanência, logo no produto-energia máximo do ímã. Neste processo, pós de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ são os mais empregados.

2.4.2 Ligantes

Os ligantes utilizados em ímãs compósitos são, muitas vezes, a chave para o sucesso ou o fracasso do desempenho do ímã. Ele precisa conferir resistência mecânica, térmica e oferecer proteção contra corrosão. Muitas empresas desenvolvem seus próprios sistemas ligantes que consistem de uma mistura de vários polímeros e aditivos.

- Acrílicos e Fenólicos

As resinas acrílicas mais comuns se baseiam no Poliacrilato de Metila (PMMA) Este constituinte primário pode ser modificado com copolimerização ou blendas de modo a modificar suas propriedades. Os acrílicos são característicos por sua transparência, boa resistência ao impacto, moldabilidade, resistência às intempéries e a maioria dos reagentes químicos. Contudo a máxima temperatura de trabalho é inferior a 100 °C.

Resinas fenólicas são extensivamente usadas como polímeros termofixos, embora existam algumas variações termoplásticas. Sua configuração química, no estado curado, apresenta um reticulado em três dimensões que conferem uma boa

resistência mecânica. São compostas por grupos fenol e formaldeído. Apresentam boas propriedades elétricas, boa resistência à tração, excelente resistência térmica, boa rigidez a elevadas temperaturas, boa resistência ao envelhecimento, e também boa resistência à água, solventes orgânicos, base e ácidos fracos. Todas estas características juntas e um relativo baixo custo justificam a popularidade das resinas fenólicas.

- Epóxi

Epóxis, conhecidos como adesivos, são resinas termofixas Premium e são geralmente utilizadas em aplicações de alto desempenho onde seu alto custo é justificado. Elas existem em grande variedade de formas, tanto líquidas como sólidas e endurecem com agente de cura que contém radicais ativos. Também podem ser produzidos em formas flexíveis, embora seja menos frequente.

Dependendo do tipo podem ser curados à temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas. Em geral, o calor acelera o processo de cura, obtendo-se maior resistência em menos tempo. Diferentes sistemas de cura também podem ser usados de modo a conferir diferentes propriedades ao material.

Como uma classe, epóxis oferecem excelente adesão tanto para superfícies metálicas quanto não metálicas, excelente resistência química, baixa absorção de umidade e excelentes propriedades dielétricas. Além é claro da alta resistência mecânica e da relativa boa resistência térmica.

Podem operar até a cerca de 200 °C. As distintas resinas comerciais são formuladas usando tanto uma como misturas de diferentes tipos de resinas base. As principais são:

- Bisphenol A
- Epóxi Fenol
- Epóxi Cresol
- Bisphenol F

Na Tabela 2 são listadas algumas propriedades típicas das resinas epóxi.

Tabela 2 - Propriedades típicas de resinas epóxi

	<i>Bisphenol A</i>	<i>Epoxi Fenol</i>
Densidade (g/cm ³)	1,6 - 2,1	1,7
Dureza Hr	101	-
Max. Temp. Serviço	150-260	230-260
Res. Tração (psi)	101000	90000

2.5 TÉCNICAS DE SÍNTESE DA FASE Nd₂Fe₁₄B

As propriedades finais de um ímã compósito dependerão diretamente das propriedades do pó ferromagnético utilizado.

Em ímãs à base de terras raras, em especial os ímãs à base de Nd₂Fe₁₄B, a microestrutura da fase influencia radicalmente as propriedades magnéticas finais. Assim, para confecção de ímãs compósitos, é necessário fabricar a fase na forma de pó já com as propriedades magnéticas finais, uma vez que as etapas de moldagem posteriores não mais interferem no material ferromagnético.

Um pó à base de Nd₂Fe₁₄B fabricado a partir da moagem de um lingote deste material não apresenta boas propriedades magnéticas devido ao baixo controle microestrutural nas partículas e também à baixa homogeneidade, como presença de ferro livre que diminui drasticamente a coercividade.

Assim, técnicas alternativas para a fabricação de pós de Nd₂Fe₁₄B foram desenvolvidas buscando principalmente um pequeno tamanho de grão. Nestes materiais, o contorno de grão é uma barreira para a movimentação dos domínios levando a um aumento na coercividade. A esta técnica, chamada *pinning*, um tamanho pequeno de grão, muitas vezes nanométrico, aumenta a densidade de contornos de grão, levando a um endurecimento magnético do material (COEY 1996).

De modo a produzir uma fase nanocristalina, muitas técnicas foram incapazes de extrapolar a escala laboratorial. Contudo, o processo de solidificação rápida (abreviado a partir de então pela sigla SR) e o processo de Hidrogenação / Desproporção / Dessorção / Recombinação (HDDR) foram aqueles que se sobressaíram e atingiram escala de produção industrial.

2.5.1 Solidificação Rápida (SR)

A técnica de solidificação rápida foi proposta em 1961 por Duwez e Willens através da chamada “*gun technique*” para o estudo da solidificação em ligas metálicas e de fases metaestáveis.

Este processo foi aprimorado por Pond e Maddin em 1969 onde o líquido era resfriado com o contato nas paredes internas de um tambor girante. Libermann e Graham modificaram o sistema de modo a produzir uma fita contínua através do uso de uma roda de cobre resfriada girando em velocidades de 5 até 1000 RPM, onde a liga líquida era forçada sob pressão a escoar sobre esta roda, resfriando rapidamente (LIBERMANN 1976). Este processo é conhecido largamente pelo nome *Melt Spinning*, devido à utilização do disco girante, sendo empregado para diversos propósitos onde altas taxas de resfriamento são necessárias, por exemplo, em ligas metálicas amorfas. Neste processo, velocidades de até 10^6 °C/s podem ser alcançadas. Na Figura 7 é apresentado um esquema de um dispositivo de solidificação rápida.

O produto final da técnica de solidificação rápida são fitas nanocristalinas, ou mesmo amorfas, dependendo da intensidade do resfriamento, o qual pode ser controlado através de parâmetros como a velocidade da roda ou da pressão do jato incidente.

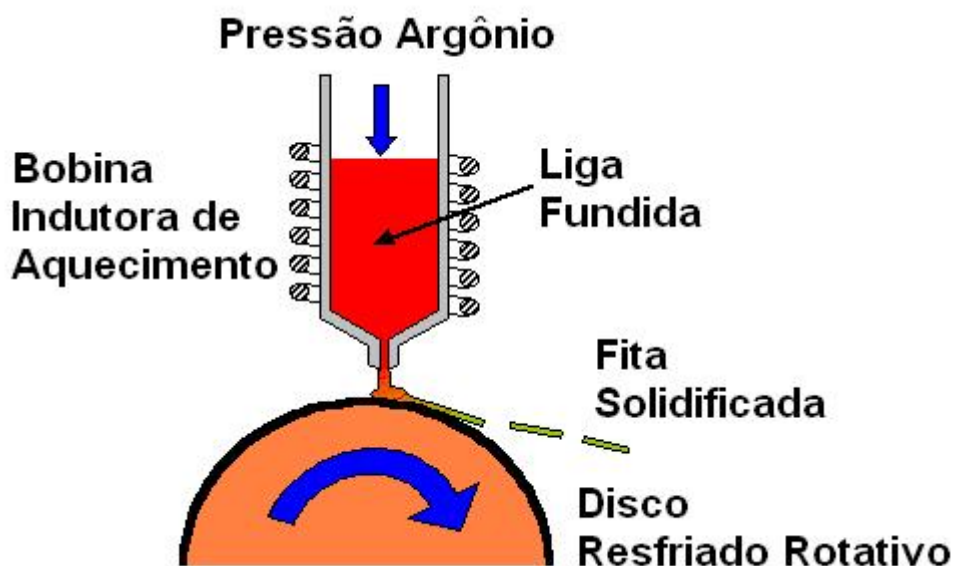


Figura 7 - Diagrama de dispositivo de solidificação rápida

Não tardou para a técnica de solidificação rápida ser aplicada nas ligas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, como forma de se obter grãos muito pequenos (30-400 nm) e excelente homogeneidade. Estas ligas, quando produzidas através deste processo são geralmente monofásicas.

O pequeno tamanho de grão obtido no processo SR gera valores elevados de coercividade. Valores acima de 1200 kA/m para a fase de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ já foram reportados (HADJIPANAYIS 1984). No entanto, adições de cobalto e disprósio elevam ainda mais este valor.

O principal revés da tecnologia SR para estes materiais é que os pós são isotrópicos, ou seja, a indução máxima se reduz a cerca de 50% do valor teórico da fase. Com isso, o produto-energia é ainda muito inferior aos sinterizados. Na Figura 8, é mostrado um comparativo entre a histerese de uma fase de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ produzida via SR e via sinterização.

Além dos aspectos abordados, como coercividade e indução, há diferenças nos mecanismos de magnetização e desmagnetização para os dois processos. Enquanto que no sinterizado o mecanismo principal de endurecimento é o de nucleação (magnetização e desmagnetização súbita) nos ímãs fabricados via SR o mecanismo dominante é o de *pinning*, ou ancoramento (magnetização e desmagnetização graduais).

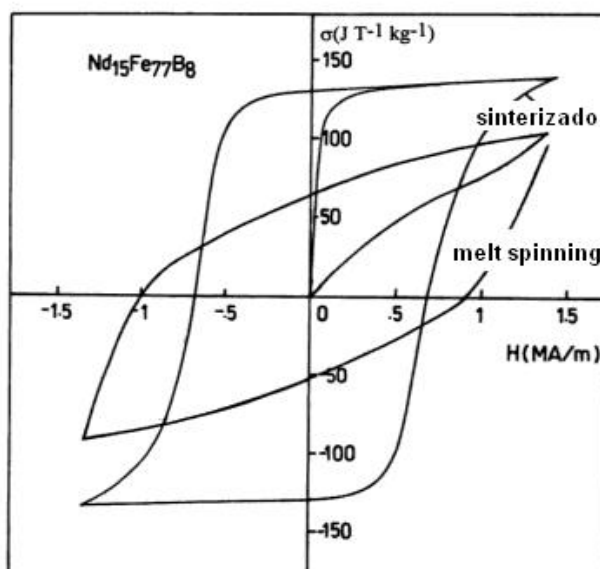


Figura 8 - Comparação entre histerese de material sinterizado e produzido via SR (COEY 1996)

No endurecimento por nucleação, se busca evitar a formação e o espalhamento de domínios reversos através de fases intergranulares. No processo de *pinning*, esses domínios já existem por se tratar um material isotrópico, então a estratégia é dificultar o movimento das paredes através de barreiras como os contornos de grão. Assim, o perfil de desmagnetização destes materiais é gradual.

O processo de produção de ligas $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ via SR possui algumas particularidades. As propriedades magnéticas finais estão diretamente relacionadas com a microestrutura obtida e esta depende da taxa de resfriamento atingida no processo.

O método mais usual do controle de resfriamento é a velocidade da roda. Quanto maior esta velocidade, maior a taxa de resfriamento atingida. Na Figura 9 observam-se as diferenças nas curvas de desmagnetização de uma liga de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ em função da velocidade linear da roda.

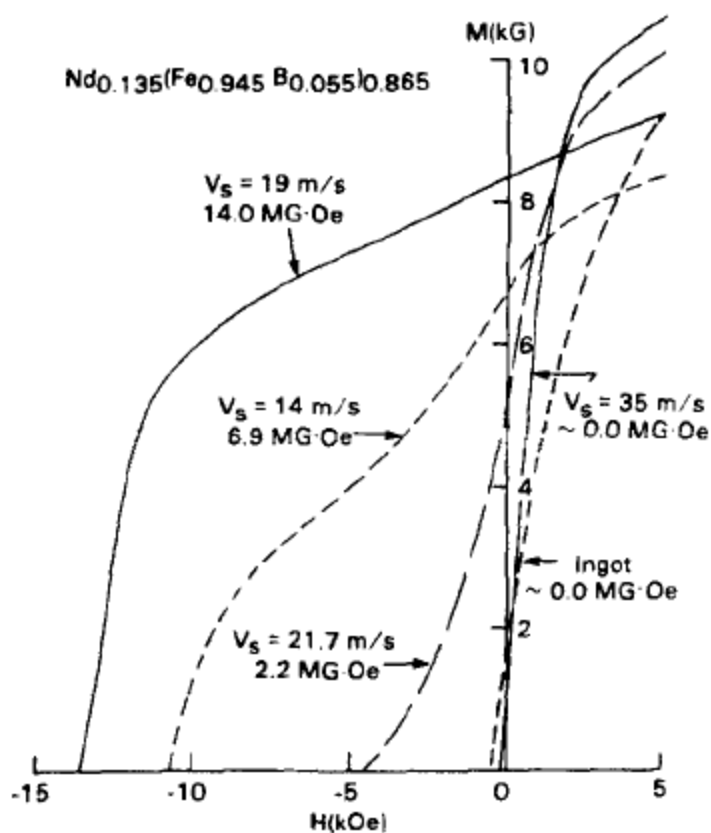


Figura 9 - Curvas de desmagnetização em função da velocidade da roda (CROAT 1984)

Observa-se que a velocidades muito altas as propriedades se degradam devido à presença de fase amorfa que tem características moles. Algumas vezes utiliza-se a SR com velocidades muito altas de modo a se obter intencionalmente um material 100% amorfo. Assim, pode ser feito um recozimento a temperaturas específicas de modo a promover uma excepcional controle da cristalização, logo das propriedades magnéticas finais.

Na Figura 10 é mostrado o processo de cristalização de uma fase amorfa quando é aplicada temperatura, evoluindo para uma estrutura nanocristalina. Quanto mais tempo de tratamento e quanto maior for a temperatura aplicada, maior será o tamanho final de grão obtido.

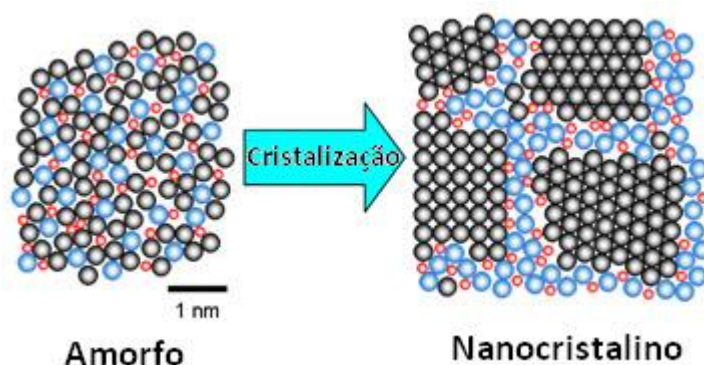


Figura 10 - Cristalização da fase amorfa

Esta técnica também evita um problema comum quando as velocidades da roda não são tão intensas. A Figura 11 esquematiza o método de contato da liga líquida com a roda, gerando uma fita sólida. Quanto menor a velocidade do giro mais espessa é a fita gerando uma maior taxa de resfriamento na face que está em contato com a roda em comparação com a que está do lado oposto. Isto leva a diferenças microestruturais dos dois lados da fita, que conduzirão a propriedades magnéticas distintas. Se a velocidade for ainda menor, a fita abandona a roda ainda não completamente solidificada resfriando por convecção com o ar e intensificando ainda mais as inhomogeneidades.

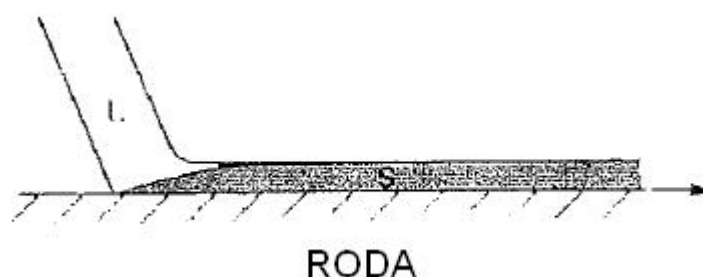


Figura 11 - Desenho esquemático do contato do líquido com a roda, indicando a região sólida (S) e líquida (L) (BOETTINGER 1985)

Na fabricação de uma fita totalmente amorfa, as altas velocidades da roda geram uma fita com espessura muito delgada (abaixo de 250 μm) onde a diferença de taxa de resfriamento entre a face em contato com a roda e a face oposta é insignificante, eliminando diferenças estruturais.

Atualmente o mercado de pós à base de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ produzidos via SR é dominado pela empresa americana Magnequench Inc. que detém as patentes de produção, oferecendo uma diversidade de classes com alta coercividade, alta indução, entre outras.

2.5.2 HDDR (Hidrogenação/Desproporção/Dessorção¹/Recombinação)

O processo HDDR é uma evolução do processo HD, *hydrogen decriptation*, ou decriptação por hidrogênio. O processo HD mostrou-se eficaz para reduzir os tempos de moagem de ligas de terras raras, especialmente $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, fabricadas via fusão quando expostas a uma atmosfera de hidrogênio (I. R. HARRIS 1985).

Este processo acontece em duas etapas. Primeiramente, o hidrogênio penetra no material e reage com a fase rica em neodímio que está dispersa entre os contornos de grão. Esta reação gera um hidreto de neodímio que se expande gerando uma fase intergranular frágil. Em seguida, o hidrogênio se difunde na matriz de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, onde ocupa posições intersticiais no reticulado. Após a reação com o hidrogênio, o material se torna muito frágil, reduzindo consideravelmente os tempos

¹ A palavra dessorção é um neologismo ainda não reconhecido na língua portuguesa, mas já em uso constante na comunidade científica para a tradução do termo anglo-saxão *desorption*, que representa a saída de um material antes sorvido em outro.

necessários para moagem e os custos envolvidos. O hidrogênio permanece na estrutura até que ele seja aquecido sob vácuo. Durante a etapa de aquecimento até a temperatura de sinterização ocorre a dessorção, do hidrogênio onde a fase inicial $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ é reconstituída.

Em 1989 um tratamento de hidrogenação/dehidrogenação de lingotes de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ foi reportado por Takeshita e Nakayama (TAKESHITA 1989). O tratamento consistia de aquecer a liga entre 750 a 900 °C por 3 horas sob atmosfera de hidrogênio, seguindo por evacuação da câmara sob a mesma temperatura por 1 hora e então por um resfriamento rápido em argônio, conforme é esquematizado na Figura 12. O pó final tinha alta coercividade e era ideal para produção de ímãs compósitos.

Harris, (I. R. HARRIS 1991) nomeou o processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR). Uma visão geral do processo é dada na Figura 13, a qual mostra uma representação esquemática da microestrutura após cada estágio do processo HDDR.

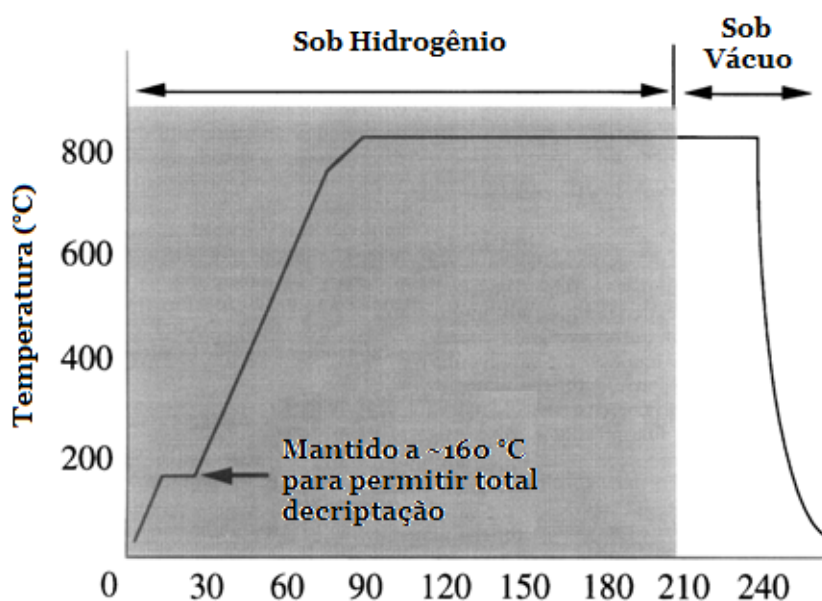
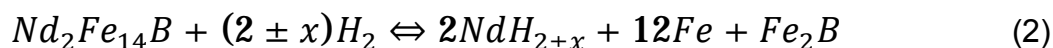


Figura 12 - Visão geral do processo HDDR (RAGG 1997)

A absorção pela fase rica em neodímio e pela fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ocorre a cerca de 200 °C, onde o material sofre decriptação por hidrogênio. Esta etapa é seguida

por uma absorção contínua do hidrogênio por ambas as fases do material enquanto a fase $Nd_2Fe_{14}B$ desproporciona em ferro livre, hidreto de neodímio e Fe_2B .

A 750 °C, a reação de desproporção pode ser entendida pela Equação 2.



Onde $x \sim 0,2$.

Sob condições normais, o material é mantido sob alta temperatura no estado desproporcionado ainda sob H_2 para garantir total desproporção.

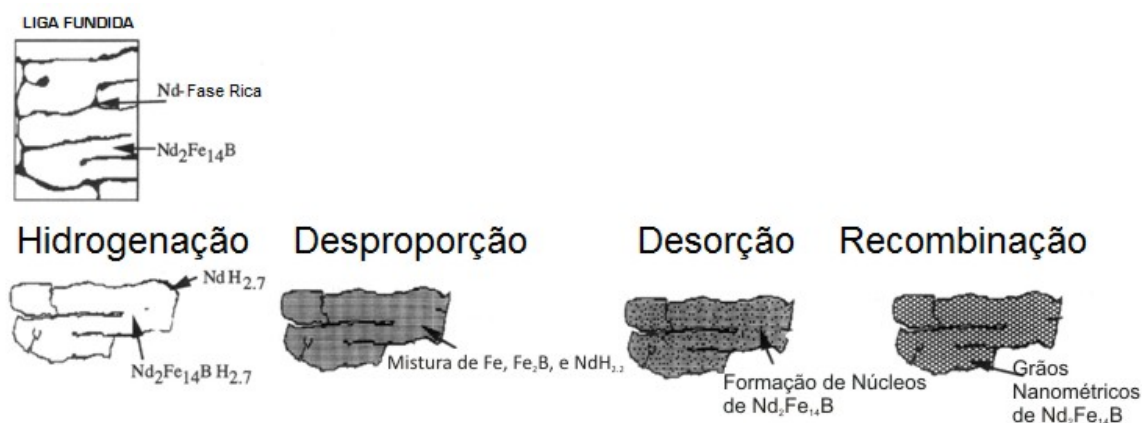


Figura 13 - Figura esquemática do processo HDDR (RAGG 1997)

O hidrogênio é então removido por evacuação à mesma temperatura por 1 hora. Durante a desorção do hidrogênio, a mistura de ferro, ferro-boro e neodímio se torna termodinamicamente instável e se reverte para a fase original e mais estável $Nd_2Fe_{14}B$. Esta fase se nucleia através da região do grão original e são orientadas aleatoriamente, assim o processo HDDR converte a estrutura granular grosseira do lingote em uma de granulação ultrafina e até mesmo nanométrica, onde o tamanho do grão é da ordem do tamanho do domínio magnético, o qual se admite ser a explicação para a alta coercividade deste material (TAKESHITA 1989).

Completada a fase de recombinação, o procedimento usual é esfriar rapidamente o material ainda sob vácuo. O resfriamento rápido previne o crescimento excessivo de grão. Após o processo HDDR o material apresenta-se como pó grosseiro e altamente coercivo que facilmente pode sofrer moagem para um pó fino adequado para preparação de ímãs compósitos.

Em geral o material HDDR é isotrópico, contudo adições de Co, Zr, Hf e Ga tem sido reportados por induzir certa anisotropia no material. Neste caso, ao se fabricar o ímã compósito a aplicação de campo na etapa de compressão provoca aumento da remanência do material quando comparado ao material prensado em ausência de campo. Isto é devido a um alinhamento da estrutura cristalina de cada partícula que por sua vez é devido aos grãos nanométricos se recombinarem em uma direção preferencial.

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

2.6.1 Histeresígrafo

O histeresígrafo é um equipamento muito utilizado para caracterização magnética de materiais, por sua praticidade em medir muitas vezes os ímãs já na sua forma final de uso.

É um equipamento traçador de curvas de histerese, aplicando um campo H e mensurando a indução B ou J , como a resposta do material.

Pode ser adaptado para medir materiais magnéticos moles ou duros. Sendo o propósito deste trabalho a caracterização de ímãs permanentes, nos focaremos neste equipamento.

Na Figura 14, é mostrado o sistema de um eletroímã no qual o histeresígrafo se baseia. Trata-se de um circuito magnético fechado, onde o campo gerado pela bobina condutora induz um campo magnético nos polos do eletroímã. O campo induzido entre estes polos é o campo que a amostra estará submetida. Através do controle da corrente na bobina pode-se aumentar ou diminuir o campo entre os polos.

Quando uma amostra é colocada entre os polos do eletroímã, fecha-se o circuito magnético. Uma bobina captadora é posicionada ao redor da amostra, de modo a capturar tanto o campo aplicado H , quanto o induzido na amostra, J .

O ensaio é realizado aplicando-se um campo magnetizante através do eletroímã, medindo-se simultaneamente o campo induzido. Os valores são plotados em uma curva $B \times H$. Após o campo máximo ser atingido, o eletroímã reduz o campo a zero e aplica o campo máximo na direção oposta, gerando a curva de

desmagnetização do material, onde grandezas como remanência, coercividade e produto energia podem ser obtidas.

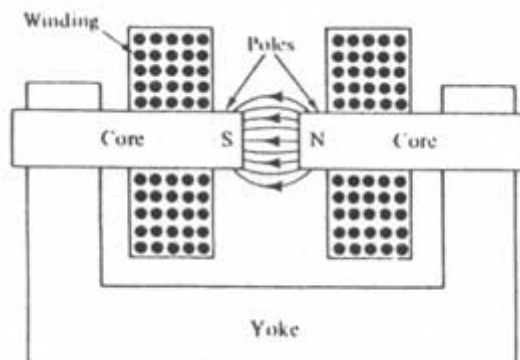


Figura 14 - Esquema de um eletroímã aplicado em um histeresígrafo

2.6.2 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

O Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM – *Vibrating Sample Magnetometer*) tornou-se um equipamento amplamente utilizado na determinação de propriedades magnéticas de uma grande gama de materiais diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos (duros e moles), ferrimagnéticos e anti-ferrimagnéticos. Esta técnica experimental foi criada em 1956 por Simon Foner, do MIT.

Ele possui um projeto flexível, combinando alta sensibilidade com fácil colocação e troca de amostra. Medições de momento magnético tão baixas quanto 5×10^{-5} EMU são possíveis, sob densidades de fluxo aplicados de 2-3 ou até dezenas de Tesla, quando são usados eletroímãs convencionais ou bobinas supercondutoras, respectivamente. O VSM é capaz de operar normalmente numa faixa de temperatura que vai de 2 a 1050 K, através de módulos de aquecimento/resfriamento de amostra. Pós, peças maciças e filmes finos são possíveis de serem medidos.

Princípio: Se uma amostra de qualquer material é colocada sob um campo magnético uniforme criado entre polos de um eletroímã, um momento de dipolo será induzido. Se esta amostra vibrar em modo senoidal, um sinal elétrico senoidal será induzido em bobinas captadoras adequadamente dispostas. O sinal terá a mesma

frequência da vibração e sua amplitude será proporcional ao momento magnético da amostra e a posição relativa desta em relação ao sistema de bobinas captadoras. O esquema do equipamento está mostrado na Figura 15.

A amostra é fixada a um pequeno porta-amostra localizado na ponta de uma haste conectada a um motor linear. O motor vibra a haste na frequência de 90 Hz. Assim, a amostra é vibrada no eixo z perpendicular ao eixo do campo magnetizante. O sinal induzido nas bobinas de captação é então amplificado, tomando por base o sinal de uma amostra de referência, geralmente localizada na outra ponta da haste, de um material de momento conhecido. Assim, o sinal de saída é um sinal DC proporcional ao momento magnético da amostra sendo analisada. A haste pode ser movida nas direções x, y e z de modo a encontrar o ponto de medição (no qual a calibração do equipamento é realizada, através da medição do sinal de uma esfera de níquel puro, com momento magnético de saturação conhecido).

As amostras, quando na forma de pó, são preparadas através de mistura com resina epóxi (~50% em massa) e moldadas no formato esférico de diâmetro de 4,8 mm.

No caso de material anisotrópico é possível realizar a cura da resina sob campo, de modo a realizar medições nas direções fáceis e difíceis de magnetização do material, inferindo propriedades como anisotropia magnetocristalina.

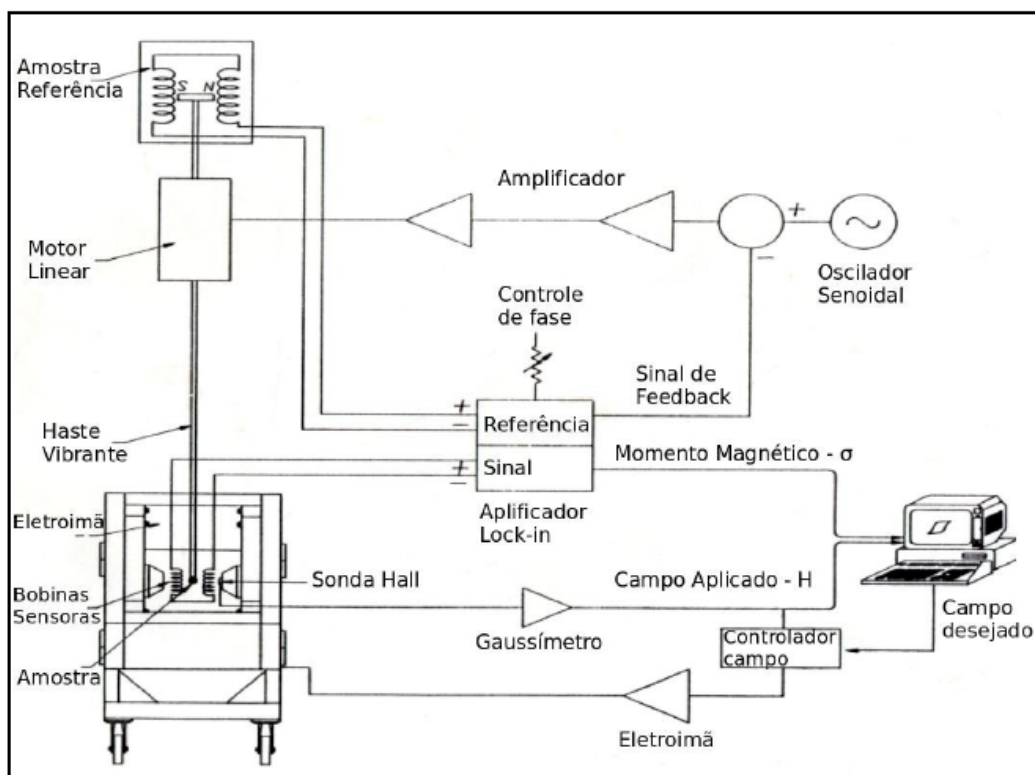


Figura 15 - Esquema de funcionamento de um VSM

2.7 ESTABILIDADE TÉRMICA DE ÍMÃS PERMANENTES

A estabilidade térmica envolve a manutenção das propriedades do material no decorrer de sua aplicação. Neste caso, os materiais magnéticos devem manter suas principais propriedades magnéticas e integridade física ao longo da vida útil do dispositivo. Uma vez que estas aplicações podem envolver temperaturas elevadas e atmosferas agressivas, este problema se torna ainda mais crítico devido à aceleração dos processos de envelhecimento.

A redução das propriedades magnéticas do material pode ter características reversíveis ou irreversíveis (permanentes). Quando há alterações no material base do ímã – em sua microestrutura – seja por oxidação ou desproporção da fase estequiométrica, as alterações em suas propriedades são classificadas como irreversíveis, uma vez que uma remagnetização deste material não levará as mesmas para os níveis originais.

Por outro lado se a alteração nas propriedades magnéticas decorrer de mudanças na estrutura de domínios do material (fator influenciado por campos

reversos e mobilidade das paredes de domínio), uma remagnetização deste material conduzirá as propriedades de volta aos níveis originais. Como são passíveis de recuperação, tais alterações são descritas como reversíveis. Nos processos comuns de envelhecimento o que ocorre geralmente é ação simultânea dos dois processos, sendo as perdas irreversíveis mais evidentes em altas temperaturas e longos tempos, que são condições mais agressivas para o material.

As alterações comuns observadas nas propriedades magnéticas durante o envelhecimento de um ímã permanente são a queda nos valores de remanência (promovendo perda de fluxo magnético gerado pelo ímã), a queda na coercividade e a mudança na quadratura da curva de desmagnetização do material. Tais alterações são frutos da soma das perdas reversíveis e irreversíveis ocorrendo simultaneamente durante o processo de envelhecimento.

Os principais fatores durante o envelhecimento que contribuem para as alterações nas propriedades magnéticas são:

a) Temperatura: Age diminuindo a coercividade e facilitando os processos de desmagnetização como crescimento e nucleação de domínios reversos, quando há um campo magnético reverso presente. A temperatura também intensifica os processos de corrosão e oxidação remanência através do aumento da cinética das reações, intensificando as perdas irreversíveis.

b) Campo desmagnetizante: Sendo um campo de sentido contrário ao de magnetização do ímã, age forçando sua desmagnetização e movimentando as paredes de domínio. Pode ser proveniente de um campo externo ou do próprio ímã, quando este se encontra em circuito aberto.

c) Atmosfera: Influenciará na degradação estrutural do material do ímã, conseqüentemente agindo em suas propriedades magnéticas. Podem ser inertes (N_2 , Ar) ou ativas (contendo O_2 , H_2O , H_2 , ácidos, bases, etc.). Sendo os materiais a base de $Nd_2Fe_{14}B$ conhecidamente reativos, a atmosfera ao qual ele está exposto tem fundamental importância na sua estabilidade ao longo de sua vida útil.

2.7.1 Estudos sobre a estabilidade térmica de ímãs à base de $Nd_2Fe_{14}B$

A estabilidade térmica dos ímãs tem uma abordagem bastante difusa na literatura. Grande parte das publicações científicas avalia este fenômeno nos ímãs

sinterizados, mas a abordagem em ímãs compósitos é praticamente abordada apenas pelos fabricantes deste produto.

Ainda na década de 80, trabalhos publicados neste ramo, abordando ímãs sinterizados (MILDRUM 1988), estudaram a perda de fluxo ao ar destes ímãs, com a composição estequiométrica $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e também com adições de disprósio e cobalto, por períodos de até 1000h, notando elevada redução nas propriedades magnéticas no fim dos testes. Não foram avaliadas outras atmosferas além do ar. Notou-se efeito positivo do cobalto na redução das perdas. Outros trabalhos estudaram o comportamento destes materiais em diferentes temperaturas (LI 1985).

Trabalhos abordando ímãs sinterizados (FUKUNO 1990), (MA 1994) estudam diferentes adições de elementos buscando aumentar as propriedades em altas temperaturas, e reduzir as perdas em exposições prolongadas. Outro foco foi dado na densidade do ímã sinterizado e seus efeitos no comportamento térmico (YAN 1999), assim como outros trabalhos que abordaram como meios ácidos e básicos agem na degradação da fase ferromagnética (GUARRAPA 2006).

O modelamento matemático das perdas iniciais em ímãs sinterizados foi proposto por (FUKUNAGA 2006), obtendo boa aproximação dos valores experimentais, contudo não envolvia a parcela de perdas irreversíveis neste processo impedindo a extrapolação do modelamento para longos tempos de envelhecimento.

Um trabalho focado para aplicações automobilísticas (Y. KATO 1999) descreveu as temperaturas máximas de trabalho em ímãs compósitos e sinterizados, obtendo estabilidade térmica superior nos últimos.

Em relação aos ímãs compósitos, a grande maioria dos trabalhos envolvendo ímãs com a fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ fabricados através de solidificação rápida foram publicados pela empresa detentora da patente de produção deste ímã. A primeira publicação (CROAT J.J. 1984) envolve uma abordagem geral das propriedades magnéticas relacionadas com a temperatura. As patentes abordam composições alternativas e adições de elementos de liga para aumentar a estabilidade térmica (GRAY 1985), (CHEN 2004). Alguns estudos (NISHIO 1997), publicados também estudam impacto de outros elementos na estabilidade térmica. Ainda abordando ímãs SR, foi estudado (RADA 2004) o mecanismo da corrosão atuante, verificando que o ligante dificulta o processo corrosivo, e que adições de cobalto e nióbio melhoram a resistência do material em ambientes agressivos.

Outro trabalho publicado pela empresa (GUSCHL 2005) mostrou o efeito de revestimentos protetores no pó como outra maneira de diminuir os processos de degradação, aumentando a estabilidade térmica.

Um trabalho independente (TÖPFER 2004) estudou a estabilidade térmica de filmes fabricados a partir de diversas composições de materiais à base de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ obtidos por solidificação rápida.

Um trabalho comparativo (BROWN 2002) de diversas classes de ímãs compósitos foi publicado pela empresa detentora da patente de produção de ímãs SR, abordando inclusive ímãs fabricados através do processo HDDR e alguns outros materiais não baseados na fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, obtendo como resultados propriedades superiores nos ímãs SR.

Nos materiais fabricados via HDDR, poucos trabalhos abordam a sua estabilidade térmica. Em (T. M. TAKESHITA 1996), foi estudada uma determinada composição, com adições de Co, Zr e Nb. Foram feitos envelhecimentos ao ar, até 1000h, encontrando perdas irreversíveis acima de 10%, dependendo da forma do ímã e da temperatura de envelhecimento. Em (HIROSAWA 1997) observou-se que a adição de disprósio melhora a estabilidade térmica de ímãs de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ processados por HDDR.

Um estudo (ZHU 2004) do processo de corrosão de ímãs HDDR envelhecidos ao ar apontou como a microestrutura se modifica, concluindo que o processo de degradação é mais intenso na superfície e nos contornos de grão do material.

De um modo geral, a literatura aborda mudanças de composição no material base e suas influências na estabilidade térmica. O único ensaio comparativo entre diferentes classes é realizado pela fabricante de uma delas. Nenhum documento sobre ímãs compósitos reportou o processo de envelhecimento em outras atmosferas senão o ar. Não foi encontrada literatura comparando o envelhecimento em circuito aberto e fechado, e a maioria dos resultados disponíveis de estabilidade térmica reportam apenas as perdas irreversíveis, e não as perdas globais, que são interessantes do ponto de vista da aplicação.

3 METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATÉRIAS PRIMAS

De acordo com os objetivos propostos, os estudos foram realizados em ímãs de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compósitos, sendo os pós ferromagnéticos produzidos pelas técnicas de Solidificação Rápida e HDDR. Foram adquiridas amostras de ímãs de ambas as classes, fabricados via compactação. Nesta seção também está descrita a magnetização destes ímãs.

3.1.1 Ímãs Solidificação Rápida

Os ímãs compósitos à base de pós processados via solidificação rápida foram fabricados pela empresa Brats no Brasil, partindo de matéria prima fornecida pela empresa americana Magnequench, líder mundial no setor. Doravante serão tratados por ímãs SR para facilitação da leitura.

Os ímãs foram fabricados via compactação na forma cilíndrica, de diâmetro de $11,40 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$ e altura de $10,0 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$.

Dentre as diversas classes de material oferecidas pelo fabricante, foi escolhida a classe B (MQP-B) por ser uma série para propósitos gerais, com características aprimoradas. Na Tabela 3 são mostradas as propriedades especificadas pelo fabricante. Os valores de remanência e produto-energia nesta tabela se aplicam para o pó, e não para o ímã fabricado a partir dele. Assim, valores como a remanência final do ímã devem ser inferiores aos do pó visto que esta propriedade é diluída no volume devido à resina e à porosidade, fazendo com que as propriedades finais do ímã dependam destes parâmetros de processamento. Também foi adquirida certa quantidade do pó puro para caracterização do mesmo.

Tabela 3 - Características magnéticas do pó MQP-B

Especificadas	Remanência	860-895 mT
	Produto-Energia	111-126 kJ/m ³
	Coercividade Intrínseca	640-800 kA/m
Típicas	Campo Coercivo	500 kA/m
	Campo Magnetizante para 95% de Saturação	≥ 1600 kA/m
	Coefficiente alfa	-0,11 %/°C
	Coefficiente beta	-0,4 %/°C
	Temperatura de Curie	360 °C
	Temperatura máxima de operação	120-160 °C
	Temperatura máxima de processamento	200 °C

As propriedades físicas do pó e distribuição granulométrica se encontram na Figura 16.

Típicas	Densidade (teórica)	7,64 g/cm ³
	Densidade Aparente	2,7 g/cm ³

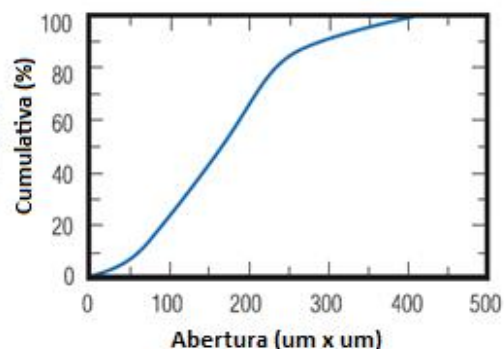


Figura 16 - Propriedades físicas do pó MQP-B

3.1.2 Ímãs HDDR

Foram adquiridas amostras do fabricante japonês Aichi Steel, sendo a matéria prima o pó de Nd₂Fe₁₄B processados através do processo HDDR. Doravante serão tratados como ímãs HDDR com o intuito de facilitar a leitura. Estes ímãs estavam disponíveis na forma de blocos de dimensões de 9,3 x 10,3 mm e altura de 9,3 mm ±0,05 mm.

A classe do ímã adquirido é a MF23H. As propriedades de catálogo deste ímã estão exibidas na Tabela 4. Estas são as propriedades do ímã na forma final, já com a resina.

Tabela 4 - Propriedades de catálogo do material MF23H

Especificadas	Remanência	0,94-1,05 T
	Produto-Energia	144-184 kJ/m ³
	Coercividade Intrínseca	1160-1400 kA/m
	Campo Coercivo	540-700 kA/m
	Coeficiente alfa	-0,14 %/°C
	Coeficiente beta	-0,44 %/°C

É importante ressaltar que os ímãs HDDR são anisotrópicos, ou seja, são magnetizados em uma direção preferencial na qual as partículas são orientadas.

Não foi possível obter este material na forma de pó, apenas os ímãs na sua forma final.

3.1.3 Magnetização

A fim de maximizar as suas propriedades magnéticas, um ímã deve ter um processo de magnetização eficiente, uma vez que são adquiridos no estado desmagnetizado. Na Figura 17, um exemplo para um ímã SR da influência da magnetização em propriedades como remanência e coercividade segundo o fabricante. Assim o dispositivo magnetizador deve atingir o campo necessário para as propriedades dos ímãs sejam as melhores possíveis.

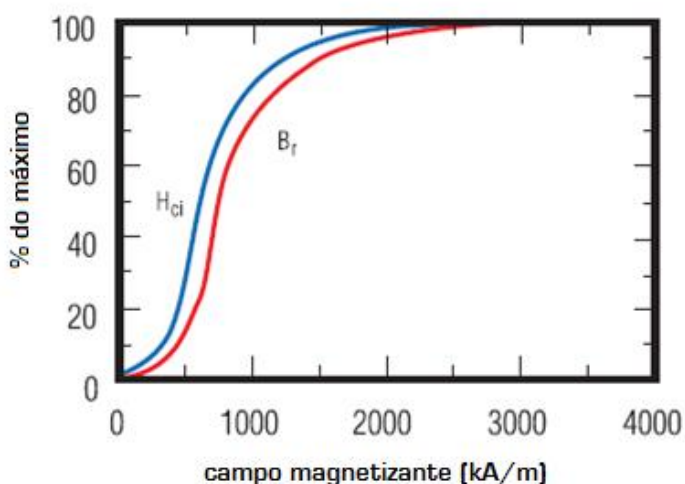


Figura 17 – Valores de propriedades alcançadas em função do campo magnetizante

Neste trabalho foi usado um magnetizador de pulso disponível na empresa Embraco SA, da marca Magnet-Physik, modelo IM-X-051030-A. A energia de pulso máxima é de 51000 Ws e corrente de saída máxima de 50000 A. Com a bobina utilizada, e de acordo com cálculos de simulação, o equipamento pode gerar campos acima de 3 T, garantindo um processo de magnetização eficiente.

3.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

3.2.1 Histeresígrafo

Neste trabalho foi empregado um histeresígrafo da marca Brockhaus Messtechnik, que faz as medições de acordo com a norma IEC 60404-5, capaz de medir ímãs de até 40 mm de diâmetro e campo máximo reverso de até 1600 kA/m.

3.2.2 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

O Magnetômetro de Amostra Vibrante aplicado neste trabalho é fabricado pela empresa Lakeshore, modelo LDJ.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA VARIAÇÃO DOS VALORES DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

De acordo com os objetivos deste trabalho, se deseja conhecer o comportamento das propriedades magnéticas dos materiais estudados tanto em temperatura ambiente quanto em temperaturas elevadas, pois frequentemente a aplicação destes ímãs se dá nestas condições. Deseja-se também avaliar a diferença de comportamento entre os ímãs SR e HDDR neste quesito.

Sabe-se que algumas propriedades magnéticas mudam consideravelmente com a variação da temperatura. Nesta etapa os materiais estudados foram caracterizados em diferentes temperaturas, utilizando-se do histeresígrafo para materiais duros.

Para realizar este estudo, é necessária a medição da curva de histerese do material. No segundo quadrante desta curva obtêm-se os valores das propriedades magnéticas que se deseja estudar conforme está indicado na Figura 18.

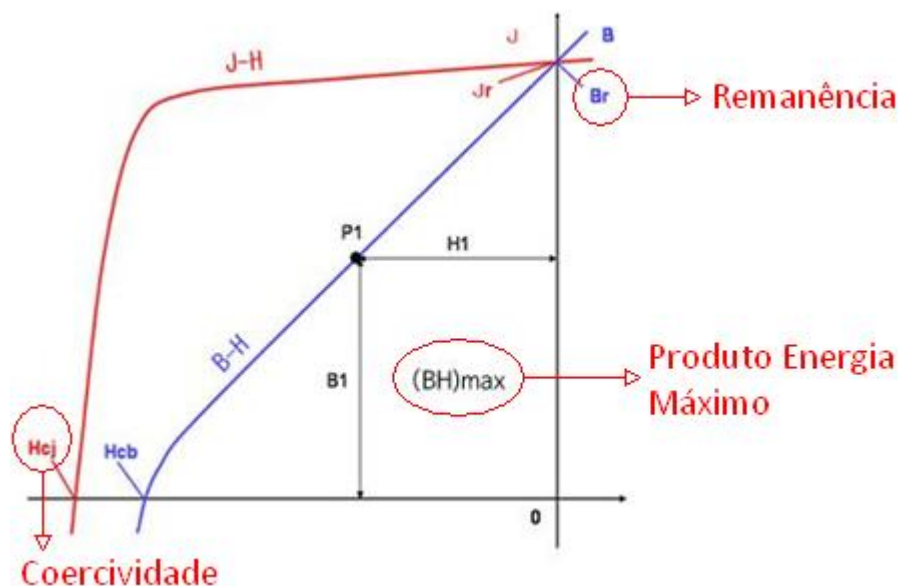


Figura 18 – Figuras de mérito magnético medidas no segundo quadrante de uma curva de histerese

Ao traçar a curva de histerese em diferentes temperaturas, tem-se a possibilidade de monitorar como estas propriedades são influenciadas pela ação do calor.

3.3.1 Caracterização da dependência da remanência com a temperatura e coeficiente alfa

Nesta etapa foram feitas as curvas de histerese para três amostras de cada classe: SR e HDDR.

Foram medidas, para cada amostra, as curvas de histerese em 25, 75, 125 e 175 °C. Conforme a Figura 18, o intercepto da curva J-H com o eixo das ordenadas fornecerá o valor da remanência do material, ou B_r .

Além da variação da remanência com a temperatura foi calculado o coeficiente α para o ímã. O coeficiente α expressa a variação percentual da

remanência em função da temperatura, demonstrando a sensibilidade desta propriedade à ação do calor.

O cálculo do coeficiente α está apresentado na Equação 3. Comparando-se os coeficientes para os ímãs SR e HDDR foi possível perceber as diferenças no comportamento de cada material no que tange a propriedade de remanência.

$$\alpha = \left[\frac{(B_r(T) - B_r(TA))}{(B_r(TA) \times \{T - TA\})} \right] \times 100\% \quad (3)$$

onde $B_{r(TA)}$ representa a remanência na temperatura ambiente (TA), $B_{r(T)}$ representa a remanência numa temperatura T .

3.3.2 Caracterização da dependência da coercividade com a temperatura e coeficiente beta

Para realização deste objetivo específico foram feitas as curvas de histerese para três ímãs de cada classe: SR e HDDR.

Foram medidas, para cada amostra, as curvas de histerese em 25, 75, 125 e 175 °C. Conforme mostra a Figura 18, o intercepto da curva J-H com o eixo das abscissas no segundo quadrante fornecerá o valor da coercividade do material, ou H_{cj} .

Além da variação da coercividade com a temperatura foi calculado o coeficiente β para cada classe. O coeficiente β expressa a variação percentual da coercividade em função da temperatura e expressa o quanto esta propriedade é sensível à ação do calor.

O cálculo do coeficiente β é dado pela Equação 4. Comparando-se os coeficientes para os ímãs SR e HDDR quantificou-se as diferenças no comportamento de cada material no que tange a propriedade de coercividade.

$$\beta = \left[\frac{(H_{cJ}(T) - H_{cJ}(TA))}{(H_{cJ}(TA) \times \{T - TA\})} \right] \times 100\% \quad (4)$$

onde $H_{CJ(TA)}$ representa a remanência na temperatura ambiente, $H_{CJ(T)}$ representa a remanência numa temperatura T .

3.3.3 Caracterização da variação do produto-energia máximo

Sendo o produto-energia máximo uma grandeza diretamente proporcional à energia armazenada no interior de um ímã, é interessante também avaliar qual é a dependência dessa propriedade em função da temperatura. Através das curvas de desmagnetização B-H, conforme é mostrada na Figura 18, pode-se calcular o produto-energia máximo para uma determinada temperatura.

Foram medidos os valores de produto-energia máximo em três amostras para cada temperatura, sendo estas 25, 75, 125 e 175 °C.

3.4 ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA

Com o propósito de avaliar a estabilidade térmica dos ímãs estudados, realizam-se ensaios de envelhecimento, ou seja, submetem-se os materiais a temperaturas elevadas por tempo prolongado, monitorando a variação dos valores de suas principais propriedades magnéticas.

Como se deseja caracterizar as propriedades dos ímãs ao longo do ensaio eles não podem ser medidos do modo usual (traçamento de sua curva de histerese) pois tal iria interferir na situação atual do ímã, por aplicar campos sobre o mesmo. Assim um modo de monitorar a condição do material é a medição da sua perda de fluxo, ou seja, queda na remanência. A medição de remanência no histeresígrafo não envolve aplicação de campos significativamente intensos, logo o ímã não sofre alteração durante o processo de medição podendo voltar ao processo de envelhecimento e ser medido quantas vezes forem necessárias. Os detalhes deste processo estão descritos no próximo item.

3.4.1 Método de monitoramento da perda de fluxo

Como foi descrito, a medição do fluxo não deve alterar a situação do ímã, assim a medição através da curva de histerese está descartada. Como alternativa há a possibilidade de medição da remanência estática no histeresígrafo, a qual fornece o valor de fluxo provido pelo ímã. Contudo alguns pequenos detalhes foram abordados com o intuito de se gerar medições confiáveis.

Primeiramente a medida deve ser feita em circuito fechado no equipamento, de modo a se evitar variações no fluxo devido à posição do ímã, o que ocorreria em medições em circuito aberto.

Ao realizar a medição em circuito fechado no histeresígrafo, mesmo com o eletroímã inoperante as peças polares do equipamento possuem um magnetismo remanente de valor considerável (entre -30 e $+30$ kA/m) que atuam como um campo desmagnetizante ou magnetizante, impedindo a captura do B_r real (a campo zero). Para contornar este problema foi estabelecido um método de medição.

Inicialmente, estabelece-se que a queda de remanência entre a faixa de ± 30 kA/m se comporte linearmente, de acordo com a Figura 19. Tal aproximação é satisfatória, pois, comparado com as curvas reais de desmagnetização os desvios são muito pequenos.

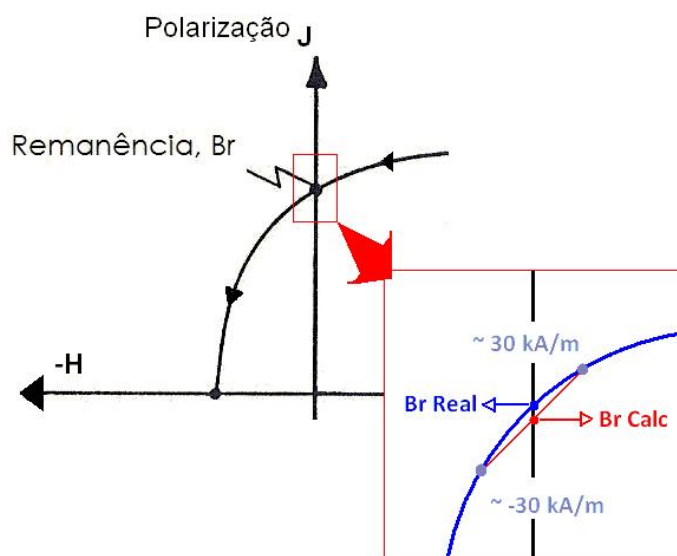


Figura 19 - Método de extrapolação do valor de remanência

A seguir, faz-se a medição da polarização J do ímã nos dois pontos, aproximadamente a -30 kA/m e aproximadamente a $+30$ kA/m. Isso pode ser realizado fazendo o eletroímã do histeresígrafo gerar um campo levemente positivo ou negativo remanente nas peças polares.

Com os valores dos dois pontos, no primeiro quadrante (H_1, J_1) e no segundo quadrante (H_2, J_2) pode-se, por meio das equações da reta, calcular-se o ponto onde $H=0$, ou seja, o valor de remanência do ímã, assim como demonstra a Figura 19. A equação 5 é a utilizada para o cálculo do B_r a partir dos dois pontos.

$$B_r = J_2 - \left(\frac{J_1 - J_2}{H_1 - H_2} \right) H_2 \quad (5)$$

3.4.2 Estudo da influência das condições de fabricação na integridade estrutural do material

Anteriormente à avaliação do envelhecimento dos ímãs nas suas propriedades magnéticas, foi realizado um estudo da influência das condições de processamento sofridas pelo pó ferromagnético ao longo do processo de fabricação do ímã. A necessidade deste estudo baseia-se no fato de que o processo de produção do ímã poderia alterar as condições do pó magnético virgem, trazendo redução na qualidade das propriedades magnéticas mesmo antes do início do ensaio. Uma vez que as condições de fabricação do ímã por compressão são relativamente agressivas (aplicação de temperatura e pressão) é razoável considerar que estas situações podem de algum modo modificar a microestrutura das partículas ferromagnéticas, e, conseqüentemente, os valores das propriedades magnéticas.

- **Material**

O estudo foi conduzido em pó de $Nd_2Fe_{14}B$ fabricado via solidificação rápida pela empresa Magnequench Inc., da classe MQP-B.

- Procedimento

O procedimento adotado foi o de simular as condições sofridas pelo pó durante a fabricação do ímã. Na situação real, a mistura pó/ligante é compactada a quente (temperaturas de até 190 °C) sob pressões que podem atingir 1000 MPa.

Visando avaliar a influência da temperatura, o pó ferromagnético foi exposto à temperatura de 190 °C, por até 5 h, ao ar.

Amostras do pó foram retiradas de hora em hora, e a partir destas amostras foram fabricadas esferas, de acordo com procedimento padrão para amostras de VSM.

Para avaliação da influência da pressão amostras do pó foram compactadas em uma matriz de aço com pressões de 400, 700 e 1000 MPa. Os compactados foram levemente desaglomerados em um almofariz. As amostras foram usadas para fabricação de esferas para possibilitar a medição em VSM, também de acordo com o procedimento padrão.

- Caracterização magnética

A caracterização magnética foi realizada em VSM, nas esferas produzidas com as amostras.

Através das curvas de desmagnetização fornecidas pelo VSM foi possível medir a influência dos processos na coercividade (H_cj) e remanência (Br).

3.4.3 Ensaio de envelhecimento

Nesta etapa serão detalhados os ensaios de envelhecimento propriamente ditos, o aparato experimental e a metodologia.

- Aparato experimental

Para a realização dos ensaios, foram utilizados fornos de aquecimento resistivo e autoclaves que ainda possibilitam uso de pressão elevada, descritos em maiores detalhes a seguir.

De acordo com um dos objetivos específicos do trabalho, será estudado o envelhecimento tanto em circuito aberto quanto fechado. Os sistemas desenvolvidos para manter a amostra em circuito aberto ou fechado dentro do forno serão descritos a seguir em maiores detalhes. Este ensaio tem o intuito de avaliar qual é a condição de envelhecimento mais agressiva para que próximos ensaios sejam realizados nas mesmas condições. De modo a gerar as atmosferas desejadas, foram utilizados gases industriais puros e misturas, que serão detalhadas mais adiante.

a) Forno Tubular

Neste trabalho utilizou-se um forno resistivo tubular, da marca Jung, modelo 114. Apresenta controle eletrônico de potência, temperatura máxima de 1400 °C, com retorta de alumina. Possibilita atmosferas controladas e baixas pressões.

b) Autoclave

A autoclave possibilita ensaios de envelhecimento com combinação de atmosfera, temperatura e pressão. Neste trabalho foi usada uma autoclave marca Carl Roth, Model IV, conforme mostra a Figura 20. Possui volume útil de 500 ml, faixa de temperatura de trabalho de -60 a 300 °C, pressões de até 100 bar.



Figura 20 – Autoclave (Carl Roth GmbH s.d.)

c) Dispositivo para circuito aberto/fechado

O estudo do envelhecimento em situações de circuito magnético aberto ou fechado demandou o desenvolvimento de um dispositivo que proporcionasse esta situação para as amostras dentro do forno.

Em uma análise, o circuito aberto seria uma situação simples, pois o ímã magnetizado quando isolado já se encontra nesta situação. Contudo, ao realizar o ensaio em várias amostras, não há um modo prático de colocá-las dentro do forno sem que estas se juntem pelo efeito do próprio campo magnético. Um afastamento muito grande entre as amostras provocaria efeitos indesejados, como diferentes condições de temperatura dentro do forno. Assim, optou-se por um circuito semiaberto, que fixe as amostras e ainda assim proporcione a presença do campo desmagnetizante característico do circuito aberto. Para este cenário, criou-se um simples arranjo dos ímãs sobre uma placa de aço.

Para visualizar o comportamento do campo magnético com os ímãs nessa situação, foi feita uma simulação de um ímã sobre uma placa de aço. Esta simulação foi feita utilizando software de cálculo por elementos finitos FEM, e está apresentada na Figura 21. O gradiente de cores interno no ímã mostra que a curvatura das linhas de campo geram componentes em direções diferentes das de magnetização, provocando o efeito desmagnetizante e comprovando a eficiência do sistema exposto para simular a situação semiaberta

Para o circuito fechado foi necessária a fabricação de um dispositivo que mantenha os ímãs nesta situação. Foi fabricado em aço 1020 um receptáculo que fecha o circuito magnético, projetado para comportar três ímãs. Na simulação magnética mostrada na Figura 22, pode-se verificar do lado esquerdo que os ímãs estão sob linhas de campo homogêneas e não há ação de campos desmagnetizantes, conforme o propósito do dispositivo. O esquema do dispositivo apresentado nesta figura é um sólido de revolução, assim apresenta eixo de simetria vertical.

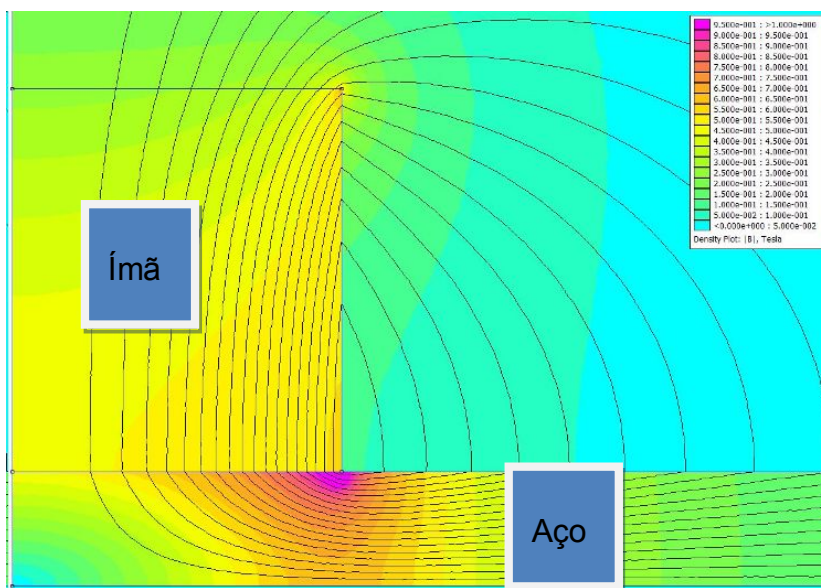


Figura 21 - Simulação de linhas de campo de ímã sobre placa de aço configurando um circuito semiaberto

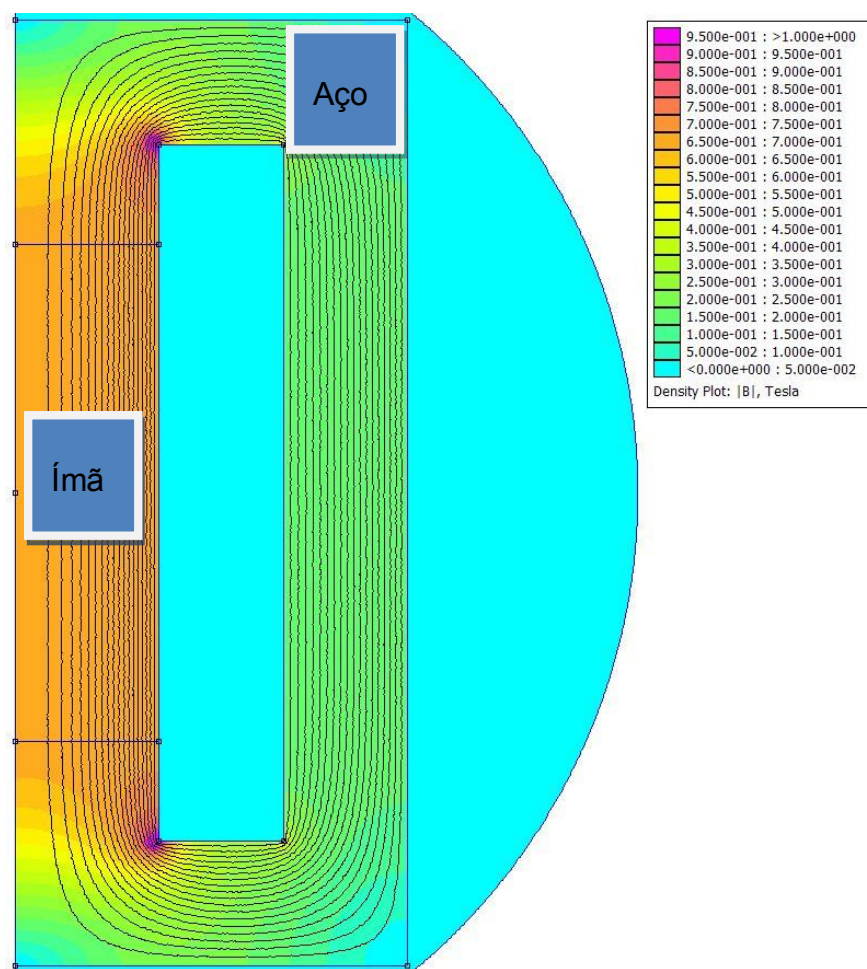


Figura 22 - Simulação de linhas de campo em dispositivo de circuito fechado

d) Gases

Para a condução dos ensaios em atmosfera controlada, fez-se uso de gases puros adquiridos na empresa White Martins, sendo estes: Argônio pureza 5.0, Hidrogênio (H₂) pureza 4.5, Mistura Argônio 95% e Hidrogênio 5%.

Para os ensaios em autoclave foi usado o gás hidrocarboneto R600a (isobutano), pureza > 99%, um gás refrigerante comumente utilizado em substituição aos gases fluorados, sendo comum seu emprego em compressores junto a ímãs de Nd₂Fe₁₄B.

Para os ensaios realizados ao ar, foi utilizado ar proveniente do sistema de ar comprimido, o qual passa por um processo de desumidificação, de modo a neutralizar as oscilações de umidade no ar atmosférico.

- Metodologia

De acordo com o objetivo específico proposto, foi analisada a perda de fluxo de ímãs de diferentes classes quando expostos a diferentes temperaturas e atmosferas.

A metodologia do ensaio de envelhecimento pode ser sumarizada nas seguintes etapas: Montagem dos ímãs no dispositivo, colocação no forno ou autoclave e configuração de temperatura/atmosfera. Após estas etapas, aguarda-se um tempo pré determinado de envelhecimento e retiram-se os ímãs do forno para medição da remanência através do processo descrito no tópico 3.4.1. Caso seja necessário, após a medição os ímãs voltam ao forno nas condições anteriores e o processo é repetido até o fim do ciclo de envelhecimento.

Os envelhecimentos foram realizados por até 300 horas. Este tempo máximo foi definido de acordo com o tempo disponível para a conclusão das medidas. Como as perdas têm comportamento logarítmico, a partir de 300 h só são perceptíveis perdas mais intensas a partir de 1000 h.

O fluxo magnético foi monitorado ao longo do envelhecimento. No envelhecimento em forno, foram realizadas medições de fluxo a 2 h, 48 h, 150 h e 300 h. Em autoclave, devido à complexidade na configuração do equipamento as medidas só foram realizadas na condição inicial e a 300 h, no final do experimento.

Os ensaios foram organizados de acordo com os tópicos descritos a seguir, detalhando as condições de temperatura e atmosfera de cada comparação.

a) Circuito aberto e fechado

Neste tópico foi estudada a diferença dos processos de envelhecimento em circuito aberto e fechado. Este estudo foi realizado em ímãs fabricados via processo SR, colocados nos dispositivos de envelhecimento aberto e fechado descritos no tópico anterior. O ensaio não foi realizado em ímãs HDDR, pois, conforme mencionado, ele tem o intuito de averiguar as condições externas mais agressivas de envelhecimento para a realização dos ensaios posteriores e não quantificar a diferença de comportamento das duas classes de ímãs nestas situações.

O envelhecimento foi feito em temperatura de 80 e 125 °C, de modo a avaliar a influência da temperatura no processo e se o comportamento do circuito aberto e fechado permanece igual nas duas temperaturas.

Cada teste é realizado simultaneamente em três amostras, sendo reportada a média dos resultados com o desvio padrão.

b) Influência da Temperatura ao Ar em ímãs HDDR e SR

Nesta etapa foram realizados envelhecimentos em circuito aberto por até 300 h em ímãs HDDR e SR, ao ar, nas temperaturas de 80 e 125 °C, com três amostras de cada material em cada situação.

Através destas análises poderá ser feita a comparação das diferenças de perda de fluxo das duas classes na mesma temperatura e das diferenças para a mesma classe em temperaturas diferentes.

c) Influência da Temperatura em Autoclave em ímãs HDDR e SR

Nesta etapa foram realizados envelhecimentos em circuito aberto por até 300 h em ímãs HDDR e SR em autoclave. A atmosfera é composta de gás isobutano, a 3 bar de pressão. As temperaturas estudadas são de 80 e 125 °C, com três amostras de cada classe em cada situação.

Através destas análises poderá ser feita a comparação das diferenças de perda de fluxo dos dois materiais na mesma temperatura e das diferenças para a mesma classe em temperaturas diferentes em autoclave.

d) Influência da atmosfera em ímãs HDDR e SR

Nesta etapa foram realizados envelhecimentos em circuito aberto por até 300 h em ímãs HDDR e SR em autoclave. Foram comparados os desempenhos a 125 °C sob ar, sob isobutano na autoclave, sob uma mistura Argônio e Hidrogênio (95% Ar + 5% H₂) e sob H₂ puro. Foram analisadas três amostras de cada material em cada situação.

Através deste estudo pode-se verificar a influência de cada atmosfera em cada material na temperatura estudada. Pode-se também comparar qual material resiste mais à perda de fluxo em uma determinada atmosfera, através da comparação dos dois materiais na mesma temperatura sob a mesma atmosfera.

3.4.4 Caracterização das perdas irreversíveis

Após os ensaios de envelhecimento, os ímãs apresentam suas propriedades magnéticas alteradas pela ação dos processos degradantes induzidos pela temperatura e atmosfera. Contudo, parte destas perdas são devidas apenas a processos desmagnetizantes que alteram a estrutura de domínios do material, assim, passíveis de recuperação através de uma remagnetização através de um campo pulsado.

Para se caracterizar mais especificamente o efeito degradante do envelhecimento, foram monitoradas as perdas irreversíveis nos ímãs envelhecidos. Assim, busca-se encontrar quais situações são mais agressivas para determinado material.

- Metodologia

Após o envelhecimento e medição final da perda de fluxo os ímãs foram submetidos a uma remagnetização com pulso, pelo mesmo equipamento usado na magnetização inicial, na mesma direção e sentido da magnetização posterior.

As diferentes situações mensuradas são as mesmas situações dos ensaios de envelhecimento, a saber:

- Exposição ao ar por 300 h em ímãs HDDR e SR em circuito aberto a 80 e 125 °C
- Exposição ao ar por 300 h em ímãs SR em circuito fechado a 80 e 125 °C
- Envelhecimento em autoclave por 300 h em ímãs HDDR e SR a 80 e 125 °C, em circuito aberto
- Envelhecimento em atmosfera 95% Ar + 5% H₂ por 300 h em ímãs HDDR e SR a 125 °C em circuito aberto
- Envelhecimento em atmosfera de H₂ por 300 h em ímãs HDDR e SR a 125 °C em circuito aberto

A caracterização das perdas irreversíveis nestes ímãs foi realizada através da medição da curva de histerese dos mesmos. As curvas dos ímãs envelhecidos e remagnetizados foram traçadas juntamente com as curvas dos ímãs na condição virgem, de modo a verificar as prováveis alterações nos valores de coercividade, remanência e produto-energia destes materiais. Assim, busca-se uma relação das perdas irreversíveis com as perdas de fluxo, e, se os diferentes materiais têm comportamentos distintos em uma determinada combinação de atmosfera e temperatura uma vez que as perdas permanentes expressam diretamente o dano microestrutural sofrido pelo material.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A estrutura deste capítulo seguirá aquela proposta na metodologia, a saber:

- Caracterização da variação das propriedades magnéticas em função da temperatura
 - Caracterização da variação da remanência e do coeficiente alfa
 - Caracterização da variação da coercividade e do coeficiente beta
 - Caracterização da variação do produto energia
- Estudo da estabilidade térmica
 - Estudo da influência das condições de fabricação na integridade estrutural do material
 - Ensaio de envelhecimento
 - Caracterização das perdas irreversíveis

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS COM A TEMPERATURA

De acordo com a metodologia proposta foi investigada a variação nas propriedades magnéticas dos materiais em diferentes temperaturas, visto que em suas respectivas aplicações muitas vezes estes trabalham em temperaturas elevadas.

Assim, as curvas de histerese dos ímãs SR e HDDR foram traçadas a 25, 75, 125 e 175 °C, e estão apresentadas na Figura 23. O comportamento individual de cada uma das propriedades dependentes da histerese será abordado nos tópicos posteriores. De acordo com os gráficos, nota-se a queda previsível dos valores das principais propriedades magnéticas conforme a temperatura aumenta. Na Tabela 5 estão exibidos os resultados a 25 °C encontrados e os esperados de acordo com o catálogo do fabricante.

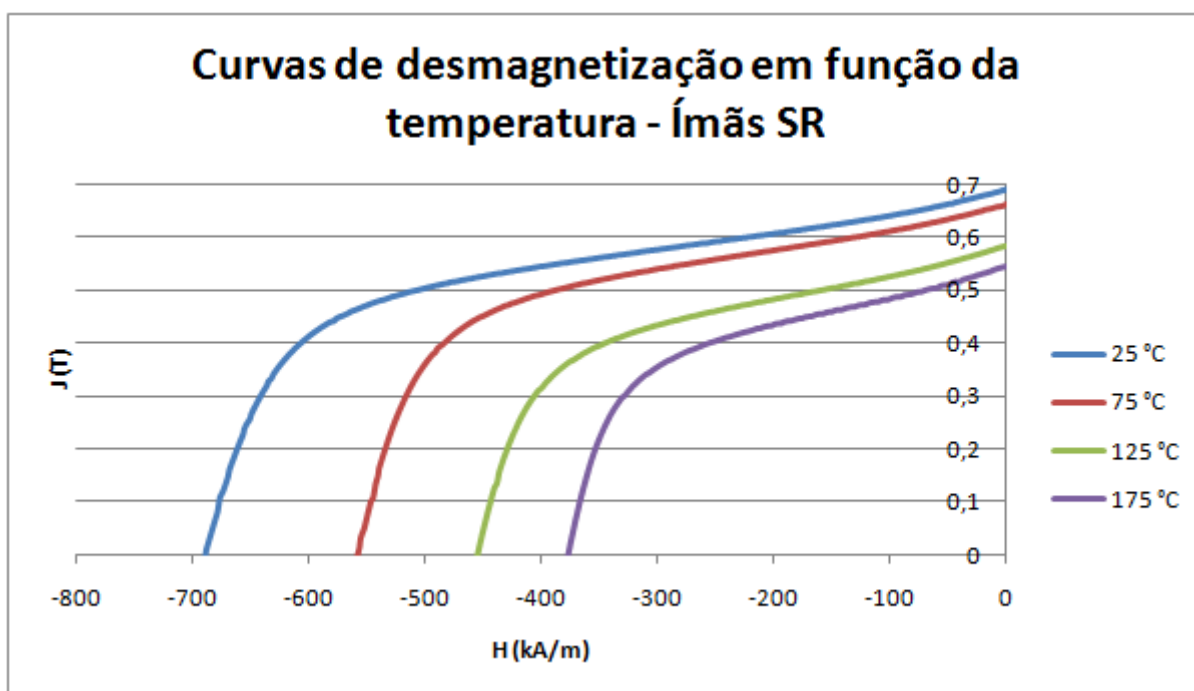


Figura 23 - Curvas de desmagnetização em diversas temperaturas dos ímãs SR

Analisando a tabela, que representa os valores das propriedades da curva a 25 °C da Figura 23, verifica-se que as propriedades do ímã estão de acordo com os valores especificados. Na Figura 24 estão apresentadas as curvas de desmagnetização em diversas temperaturas para os ímãs HDDR, assim como na Tabela 6 estão comparadas as propriedades a 25 °C com as especificadas pelo fabricante.

Tabela 5 – Valores de propriedades magnéticas medidas e especificadas a 25 °C para os ímãs SR

	Medido	Especificado
Remanência (T)	0,69 ±0,01	0,67-0,72
Corcividade (kA/m)	690 ±4,1	640-800
Produto Energia (kJ/m ³)	71 ±1,9	68-75

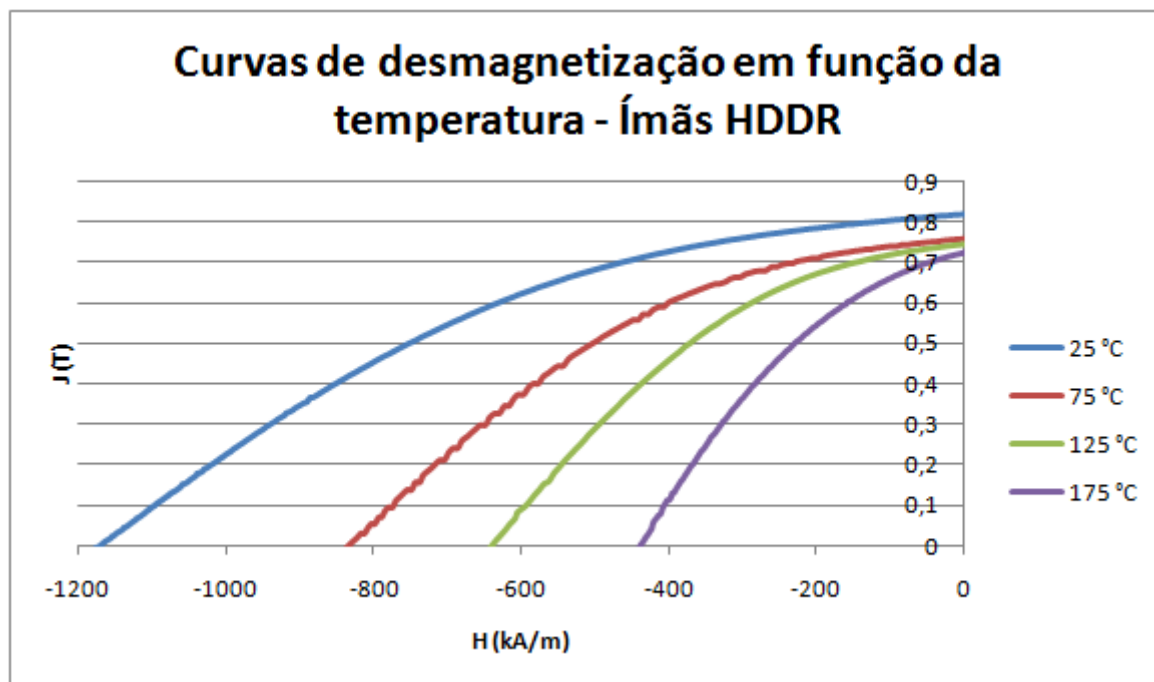


Figura 24 - Curvas de desmagnetização em diversas temperaturas dos ímãs HDDR

Tabela 6 – Valores de propriedades magnéticas medidas e especificadas para ímã HDDR a 25 °C

	Medido	Especificado
Remanência (T)	0,82 ±0,025	0,94-1,05
Corcividade (kA/m)	1151 ±27	1160-1400
Produto Energia (kJ/m ³)	117 ±7,3	144-184

Através da caracterização magnética nota-se que os valores das propriedades estão inferiores às especificadas. Ainda assim o ímã apresenta os valores das propriedades estudadas superiores ao ímã SR. Na Figura 25 estão apresentadas as curvas a 25 °C de ambos os materiais para avaliação das diferenças de comportamento.

Nesta figura as diferenças ficam mais claras. A saturação, visualizada no primeiro quadrante, do ímã HDDR é superior (0,89 contra 0,83). Um dos fatores que podem contribuir para esta superioridade é maior proporção de pó ferromagnético em relação à resina e/ou menor porosidade, ou seja, maior densidade. Para a comprovação desta diferença foi realizada microscopia óptica de ambos os ímãs, apresentadas a seguir na Figura 26 e na Figura 27.

Nesta comparação, o valor de remanência depende do grau de anisotropia do material ferromagnético base, logo já se esperavam maiores valores no ímã HDDR. A coercividade e a quadratura se apresentam muito distintos entre os dois ímãs, refletindo as grandes diferenças microestruturais destes materiais. Nos ímãs SR há uma resistência à movimentação das paredes de domínio através do mecanismo de ancoramento, mas esta resistência cede a partir de certo ponto, gerando rápida desmagnetização em campos próximos aos coercivos. No ímã HDDR esta resistência permanece até o campo de coercividade ser atingido.

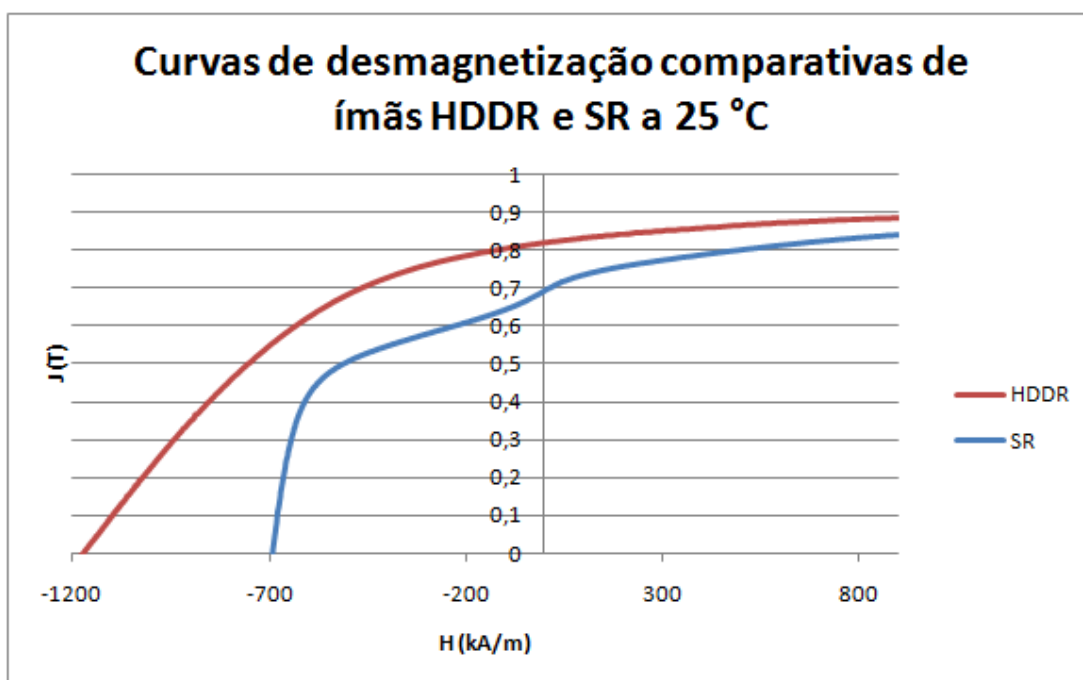


Figura 25 - Curvas de histerese de ímãs SR e HDDR a 25 °C

Nas imagens de microscopia, notam-se diferenças no formato e tamanho das partículas ferromagnéticas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. No ímã SR há a predominância de partículas angulares de grandes e pequenos tamanhos e predominância de vazios, enquanto que no ímã HDDR as partículas do pó aparentam uma distribuição multimodal, com uma matriz ligante contínua e baixa presença de poros. Através desta análise pode-se afirmar que, conforme medido, o ímã HDDR apresenta maior densidade de partículas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, logo maior saturação. Esta afirmação também foi comprovada pela medição da densidade dos dois ímãs, sendo que o ímã SR apresentou densidade de $6,00 \text{ g/cm}^3$ enquanto o material HDDR apresentou densidade de $6,17 \text{ g/cm}^3$.



Figura 26 - Microscopia óptica de ímã SR

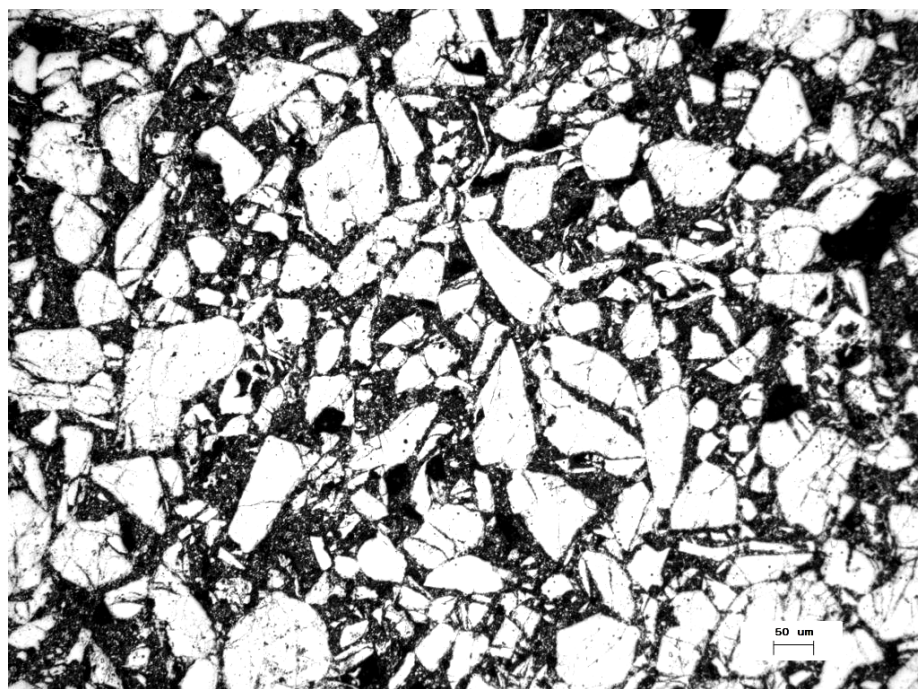


Figura 27 - Microscopia óptica de ímã HDDR

Nos próximos tópicos será explorada a variação das propriedades de acordo com a temperatura.

4.1.1 Caracterização da dependência da remanência com a temperatura e do coeficiente alfa

De modo a caracterizar o impacto da temperatura na remanência dos ímãs SR e HDDR, as medições para ambos os materiais serão apresentadas a partir dos dados levantados nas curvas da Figura 23 e da Figura 24.

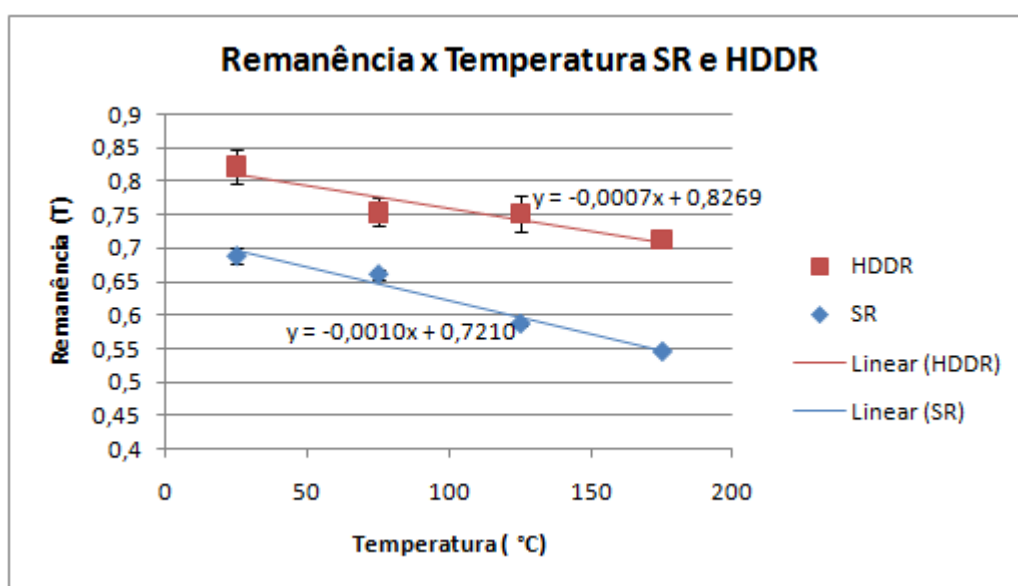


Figura 28 - Comportamento da remanência em função da temperatura para materiais SR e HDDR

Devido à maior remanência do ímã HDDR, mesmo considerando-se a queda decorrente do aumento da temperatura, ele manteve-se superior ao ímã SR em toda faixa de temperaturas ensaiada.

O coeficiente alfa, que descreve a sensibilidade da remanência à temperatura, foi calculado de acordo com o método descrito no capítulo 3 e seus valores foram comparados com os dados especificados pelo fabricante na Tabela 7. Complementarmente, z foi calculado o coeficiente angular das linhas de tendência e o valor encontrado também é apresentado na mesma tabela.

Tabela 7 - Valores calculados e especificados do coeficiente α para material SR e HDDR

ALFA (α) (%/°C)	Equação	Tendência	Especificado
SR	-0,14	-0,10	-0,11
HDDR	-0,09	-0,07	-0,14

O ímã SR apresentou menor coeficiente (mais negativo) que o ímã HDDR demonstrando maior sensibilidade da remanência em relação à temperatura. Houve variação entre os coeficientes calculados através da fórmula e da linha de tendência, mas ambos refletiram a intensidade especificada pelo fabricante. O ímã HDDR demonstrou coeficiente maior que o de catálogo refletindo uma estabilidade maior que a esperada.

4.1.2 Caracterização da dependência da coercividade com a temperatura e do coeficiente beta

Na caracterização do impacto da temperatura na coercividade dos ímãs SR e HDDR, as medições para ambos os materiais são apresentadas a partir dos dados levantados nas curvas da Figura 23 e da Figura 24.

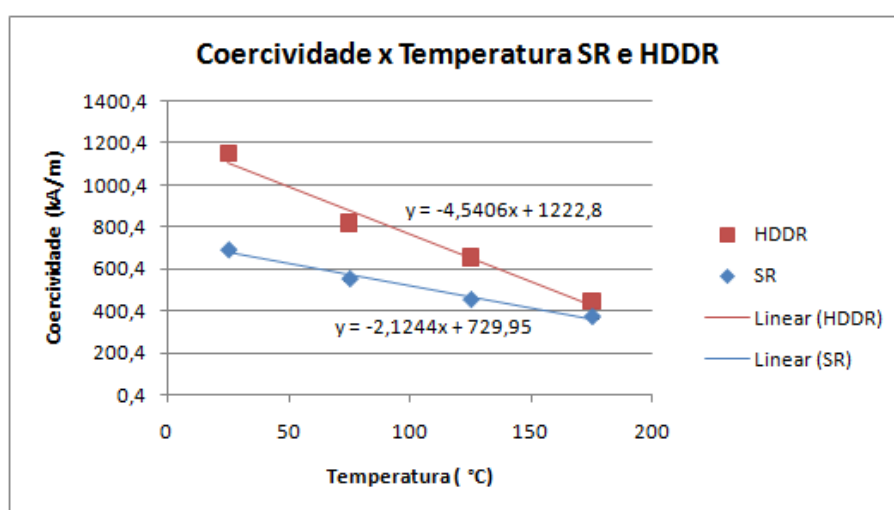


Figura 29 - Gráfico do comportamento da coercividade em relação à temperatura em ímãs HDDR e SR

Nota-se que o ímã HDDR possui coercividade superior ao ímã SR em toda a faixa de temperatura testada. Entretanto, apresenta maior sensibilidade à ação da temperatura, fazendo com que a 175 °C a coercividade dos materiais tenha sua diferença diminuída significativamente, quando comparada com o comportamento a 25°C.

Tabela 8 - Valores calculados e especificados do coeficiente β para ímãs SR e HDDR

BETA (β) (%/°C)	Equação	Tendência	Especificado
SR	-0,18	-0,21	-0,40
HDDR	-0,41	-0,45	-0,44

O coeficiente beta do ímã SR foi superior ao do HDDR e superior ao estipulado pelo fabricante, nos dois métodos de cálculo do índice. O ímã HDDR se comportou de acordo com o valor estipulado pelo fabricante.

4.1.3 Caracterização da dependência do produto-energia com a temperatura

Concluindo as caracterizações de variação das propriedades magnéticas com a temperatura, o produto-energia dos materiais também foi avaliado sob este enfoque. O produto-energia não depende apenas dos valores absolutos de remanência e coercividade, sendo também influenciado pelo fator de quadratura da curva de desmagnetização, ou seja, o formato da curva no segundo quadrante.

Na Figura 30 está mostrado o comportamento do produto-energia para os ímãs SR e HDDR. Tendo o ímã HDDR superiores coercividade e remanência ao longo de toda faixa de temperatura, o produto-energia, influenciado por estas propriedades, também foi superior ao ímã SR. Contudo, a partir dos coeficientes angulares das linhas de tendência verifica-se que o produto-energia dos ímãs SR é mais estável à ação da temperatura (-0,21 contra -0,33 %/°C).

A caracterização da estabilidade destas propriedades ao longo do tempo pode ser determinada através de testes de envelhecimento, demonstrados nos tópicos subsequentes.

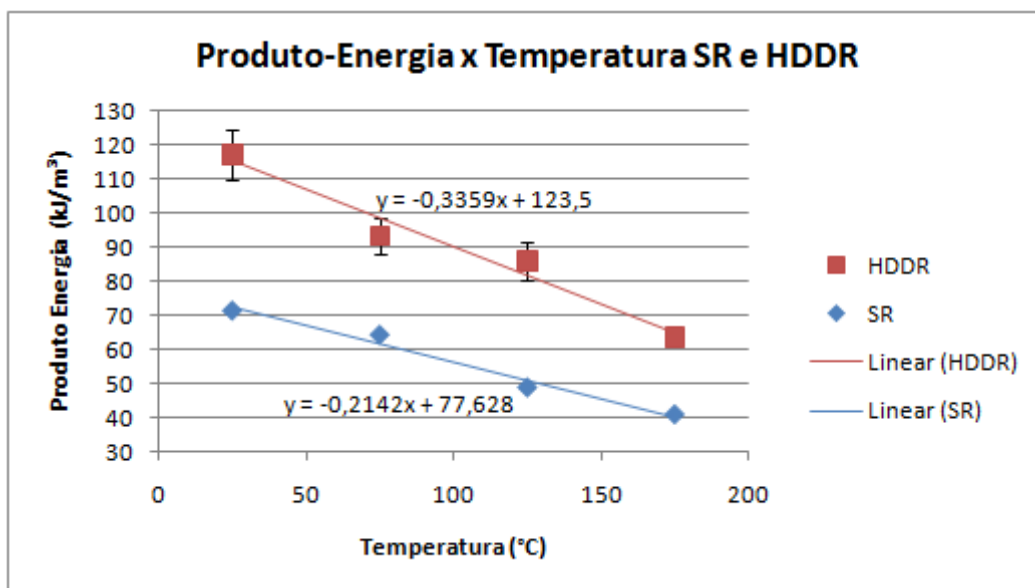


Figura 30 - Comportamento do produto energia em função da temperatura para materiais SR e HDDR

4.2 ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA

Quantificadas as propriedades magnéticas dos ímãs em função da temperatura, serão apresentados os resultados da variação destas ao longo do tempo, sob ação também da temperatura. Foram estudados todos os pontos que se julgaram influentes neste processo de envelhecimento dos ímãs.

Inicialmente serão apresentados os resultados que tangem o processo de fabricação, e se estes têm influência significativa nas propriedades magnéticas. A seguir serão apresentados os resultados de envelhecimento propriamente ditos, onde serão abordados fatores como temperatura, atmosfera e tipo de circuito magnético (aberto ou fechado). As perdas irreversíveis nos ímãs envelhecidos foram avaliadas e terão seus resultados apresentados, de modo a estabelecer o dano permanente de cada situação de envelhecimento nos materiais estudados.

4.2.1 Estudo da influência das condições de fabricação na integridade estrutural do material

Como as condições de fabricação de um ímã composto envolvem aplicação de temperatura e pressão, tais fatores poderiam alterar as propriedades magnéticas do pó antes mesmo do processo de envelhecimento.

Conforme descrito no capítulo 3, foram realizados testes para averiguar tais efeitos estudados no material SR. Inicialmente foi averiguado o efeito da temperatura de cura do ligante (190 °C) nas propriedades magnéticas do pó, como remanência e coercividade. Estas propriedades foram medidas através de VSM, em esferas fabricadas com pós envelhecidos de uma até cinco horas, ao ar, e também com o pó virgem, não envelhecido.

Na Figura 31 estão mostrados valores de remanência em função da temperatura de exposição. Estes valores foram corrigidos considerando apenas o volume do pó, descontando o volume ocupado pela resina na esfera de medição. O fator de forma empregado no cálculo da indução foi de 0,3, adequado para esferas isotrópicas.

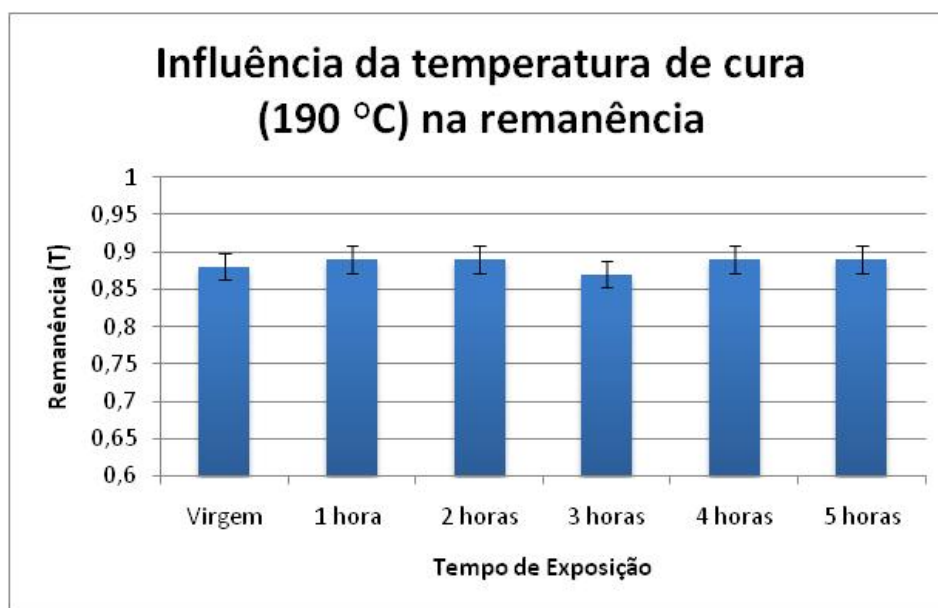


Figura 31 - Resultados da influência da temperatura de cura na remanência do material

Analisando-se o gráfico, não se nota variação significativa na coercividade ao decorrer da exposição do pó ao ar. As diferenças entre cada amostra se mantiveram dentro da margem de erro, possibilitando a conclusão de que exposição do pó às condições de processamento não altera sua remanência.

A condição de processamento real é ainda mais branda que a simulada, uma vez que a resina ligante oferece algum nível de proteção à ação oxidante do ar, e os tempos de cura são bastante inferiores às 5 horas simuladas.

Na Figura 32 é mostrado o resultado da variação da coercividade do pó com as mesmas condições anteriores: Exposição a 190 °C por até 5 horas.

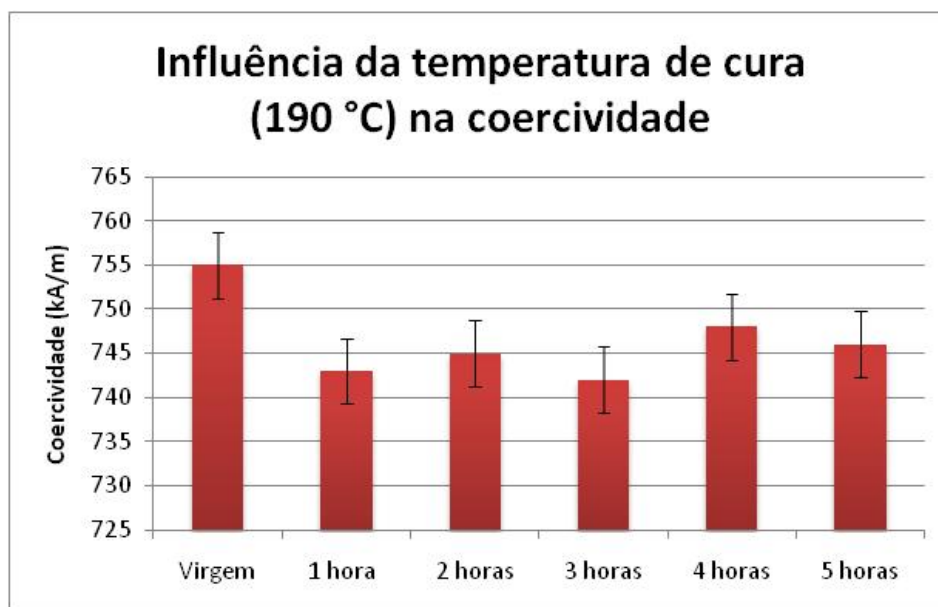


Figura 32 – Resultados da influência da temperatura de cura na coercividade do material

Nesta figura, os resultados mostram um comportamento distinto daquele observado na remanência. Notam-se variações no valor de coercividade dos materiais que sofreram exposição às condições de cura em relação ao material virgem. Contudo, entre os tempos de exposição não foi possível identificar uma tendência, sendo que as variações ficaram dentro da margem de erro. Admite-se a este comportamento uma oxidação inicial durante os primeiros instantes de exposição à temperatura e ao ar, sendo que esta camada oxidante protege o material contra uma posterior oxidação, um efeito semelhante ao observado no metal alumínio (passivação).

Além do efeito da exposição há também o efeito da pressão sofrida pelo pó ferromagnético durante a compactação do ímã. Em busca da maximização da remanência, através de maior densidade, utilizam-se elevadas pressões de compactação que podem exercer alguma modificação na microestrutura do material,

e conseqüentemente nas suas propriedades magnéticas. Com o objetivo de avaliar esta influência, foi realizado o ensaio com algumas pressões de compactação no pó, monitorando a variação das propriedades magnéticas em VSM. Os resultados são mostrados na Figura 33

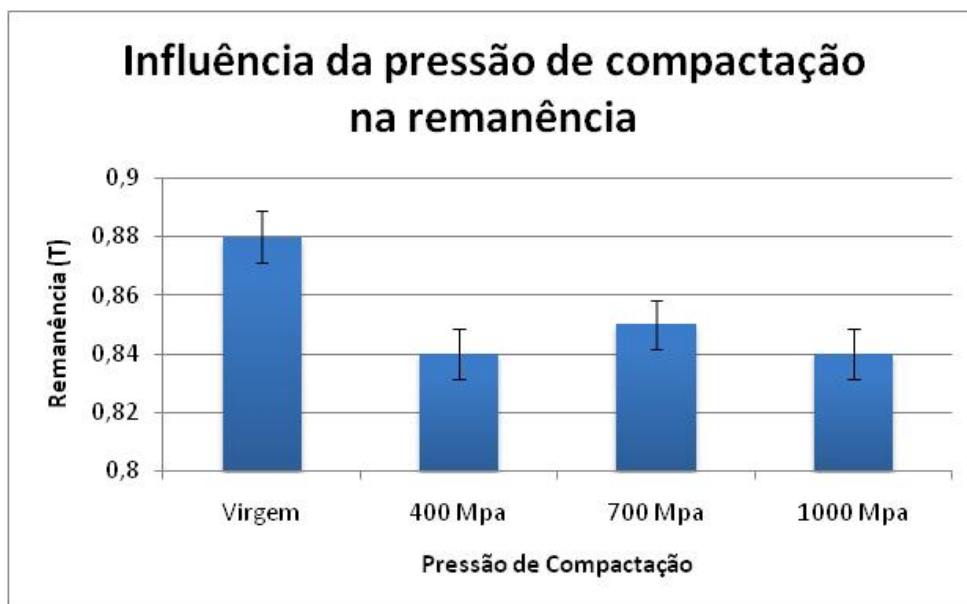


Figura 33 - Resultados da influência da pressão de compactação na remanência do material

Comparando os resultados obtidos, nota-se queda da remanência com aplicação da pressão. Houve queda em relação ao material virgem, mas não houve variação significativa entre as pressões de compactação estudadas. Conclui-se que a pressão de compactação pode gerar danos no material (~5 % de perda de remanência).

O mesmo estudo foi realizado na coercividade e os resultados encontram-se na Figura 34. O efeito da compactação foi influente na coercividade do material. Neste caso houve uma tendência de diminuição da coercividade com a elevação da pressão. Visualmente a pressão danifica o pó através da quebra das partículas gerando um pó mais fino. Do aspecto microestrutural a pressão pode induzir defeitos internos e tensões que levam a uma diminuição da coercividade do material.

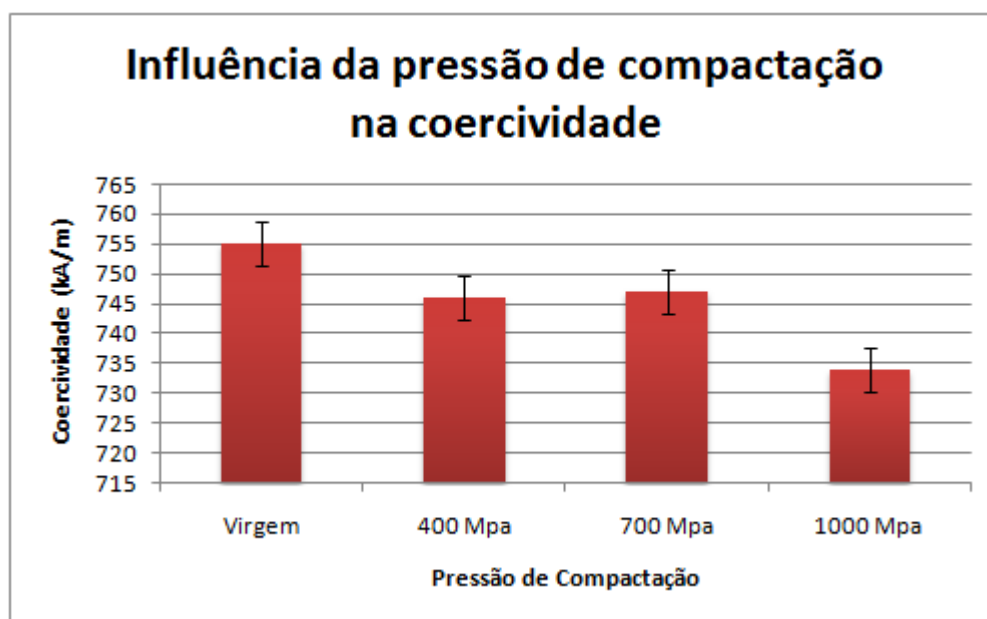


Figura 34 - Resultados da influência da pressão de compactação na coercividade do material

A combinação dos dois fatores (pressão e temperatura), presumivelmente, provocaria danos ainda maiores no material. Assim tal estudo será proposto na seção de sugestões para trabalhos futuros, uma vez que se afastaria dos principais objetivos deste trabalho

4.2.2 Ensaio de envelhecimento

Conforme detalhado no capítulo 3, foram feitos ensaios em fornos resistivos e autoclaves, variando condições de temperatura, atmosfera, pressão em alguns casos e circuito magnético. Os dois ímãs testados, HDDR e SR, foram avaliados nestas situações, com o objetivo de quantificar as diferenças no seu comportamento e qual o material mais resistente à determinada condição imposta, lembrando sempre que se deseja a menor perda de fluxo possível ao longo do tempo.

Nos tópicos a seguir cada condição de envelhecimento terá seus resultados expostos e discutidos, seguindo a seguinte ordem estabelecida na metodologia:

- Influência do circuito magnético aberto e fechado;
- Influência da temperatura no envelhecimento ao ar de ímãs HDDR e SR;

- Influência da temperatura no envelhecimento em autoclave de ímãs HDDR e SR;
- Influência da atmosfera no envelhecimento a 125 °C de ímãs HDDR e SR.

• 5.2.2.1 Influência do circuito magnético aberto e fechado

O efeito do circuito foi testado a 80 e 125 °C, em tempos de até 300 horas em ímãs SR. Os resultados a 80 °C estão mostrados na Figura 35. O fluxo foi medido a 2, 24, 180 e 300 horas de envelhecimento.

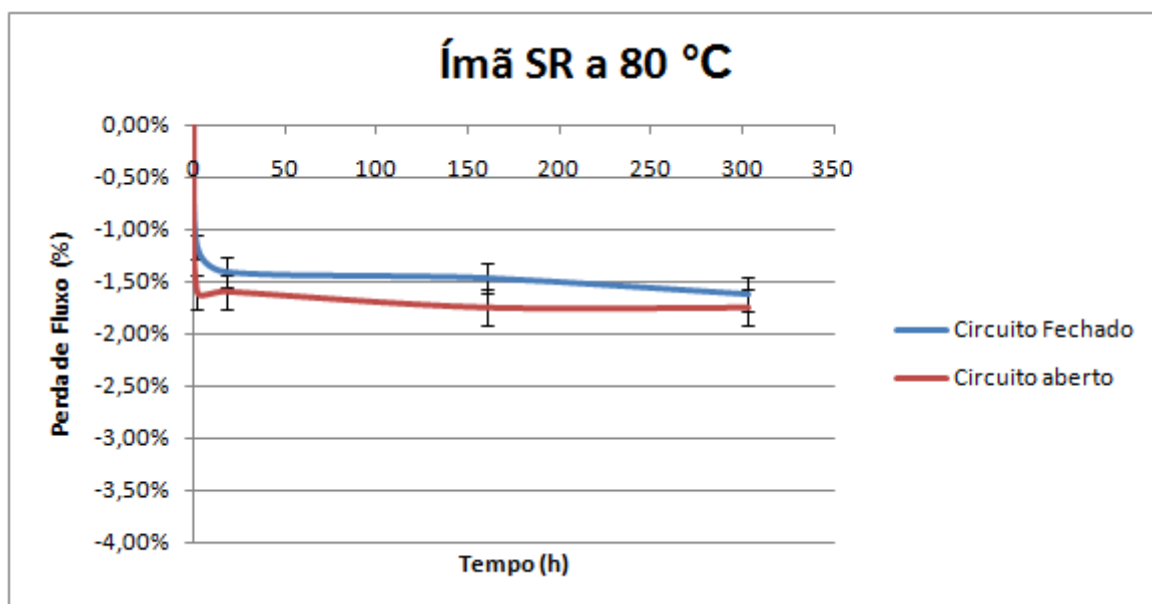


Figura 35 - Envelhecimento em circuito aberto e fechado a 80 °C

Na temperatura testada, a perda de fluxo é baixa e as curvas para os dois ímãs se sobrepõem, considerando-se suas margens de erro. Assim, não se caracteriza uma diferença significativa entre os circuitos aberto e fechado.

Na Figura 36 estão apresentadas as curvas para o ensaio realizado na temperatura de 125 °C, onde o tipo de circuito se mostrou significativo. Enquanto que a 80 °C no circuito fechado as perdas foram similares às do circuito aberto, a 125 °C o circuito aberto apresentou perda de fluxo até duas vezes maior.

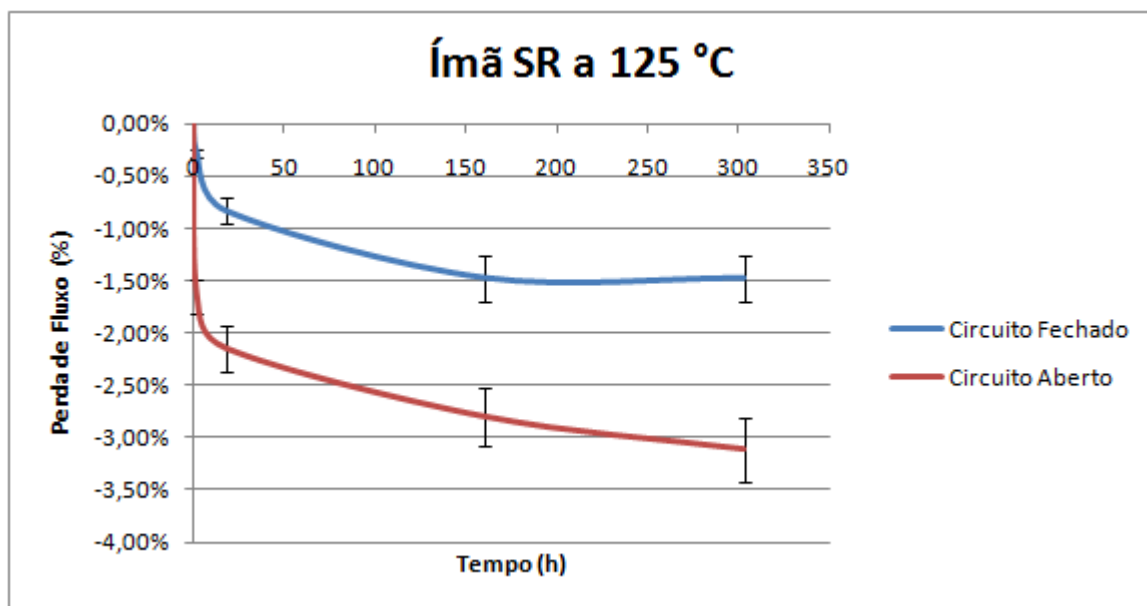


Figura 36 - Envelhecimento em circuito aberto e fechado a 125 °C

Conclui-se que a perda de fluxo depende da configuração na qual os ímãs são envelhecidos, logo do tipo de circuito magnético. Este efeito, porém, será mais perceptível em situações mais agressivas, por exemplo, em temperaturas elevadas. Com o aumento da temperatura, a coercividade é reduzida e o ímã é mais suscetível à desmagnetização.

Contudo, mesmo em circuito fechado nota-se perda de fluxo, porém baixa, da ordem de 1,5%. Esta perda de fluxo é atribuída a processos desmagnetizantes internos, como o crescimento de domínios reversos pela facilitação da superação das barreiras pelas paredes de domínio (devido à energia fornecida pela temperatura), e à degradação da fase por oxidação.

Com estes resultados, estabeleceu-se que os próximos ensaios seguissem o regime aberto visto que esta situação é mais agressiva e propícia para comparação dos materiais estudados.

- 5.2.2.2 Influência da temperatura no envelhecimento ao ar de ímãs HDDR e SR

Foi estudada a influência da temperatura no envelhecimento ao ar (a 80 e 125 °C), buscando averiguar a diferença no comportamento dos dois materiais estudados, e, qual deles possui maior resistência à perda de fluxo.

Na Figura 37, estão expostos os resultados de envelhecimento do material HDDR, a 80 e 125 °C, durante exposição até a 300 horas, em circuito aberto. Analisando o resultado obtido, verifica-se a forte influência da temperatura no processo de envelhecimento. Perdas da ordem de 10% foram encontradas a 125 °C, enquanto que a 80 °C não ultrapassaram o valor de 3%. Um fator notado é que grande parcela das perdas se dá no início do envelhecimento, e são em sua maioria perdas reversíveis pelo efeito conhecido como “relaxação de domínios” e não estão relacionadas com a deterioração do material.

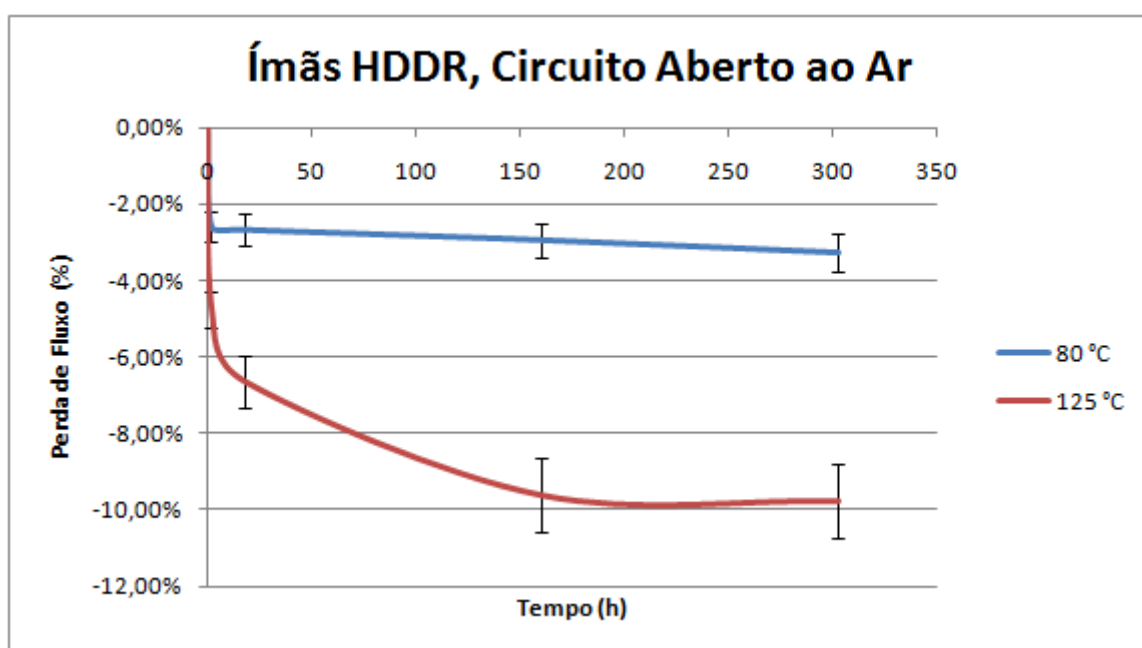


Figura 37 - Envelhecimento em material HDDR ao ar

Como tais materiais apresentam mecanismo de endurecimento do tipo “ancoramento de domínios” eles cedem à aplicação de campos reversos durante toda a curva de desmagnetização. Assim, admite-se que a perda de fluxo inicial está relacionada com a desmagnetização do material, na temperatura de exposição, quando submetido a um campo reverso da ordem daquele provocado pelo próprio campo desmagnetizante do ímã.

Na Figura 38 o mesmo estudo foi realizado no ímã SR, buscando avaliar se ele se comporta do mesmo modo que o material HDDR, nas mesmas condições impostas de envelhecimento.

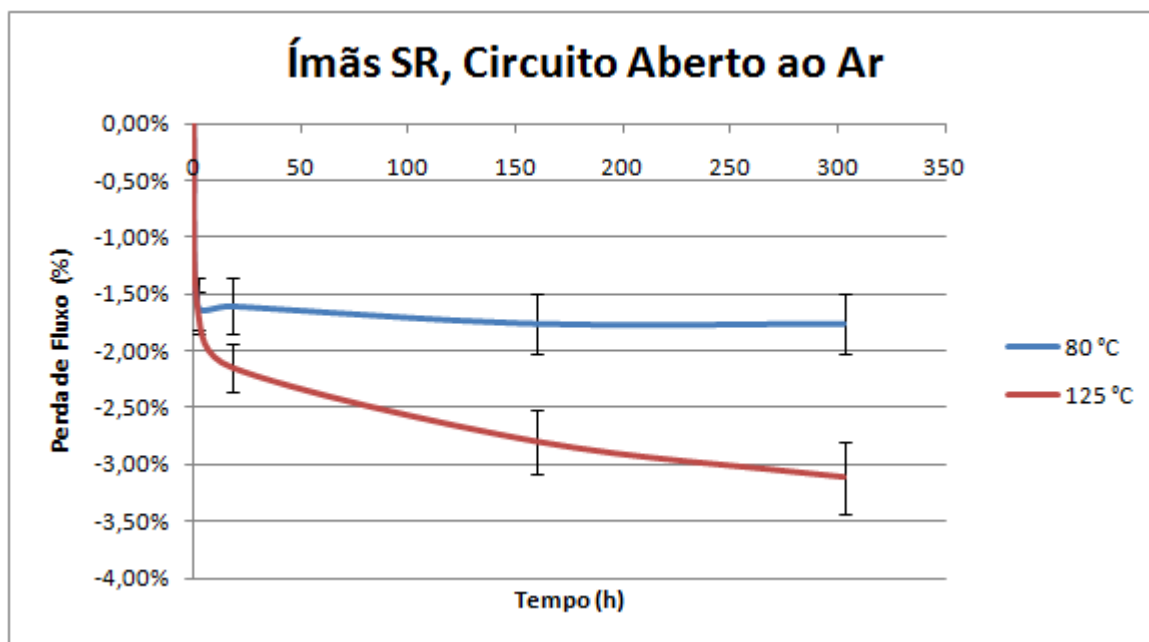


Figura 38 - Envelhecimento em ímãs SR ao ar

O ímã SR se mostrou mais resistente à ação da temperatura que o ímã HDDR, tanto em valores absolutos (perdas de no máximo 3% a 125 °C) quanto em termos de sensibilidade à variação de temperatura. No ímã SR a perda de fluxo dobrou quando a temperatura passou de 80 para 125 °C, enquanto para a mesma situação as perdas no material HDDR foram 200% maiores.

Para uma visão mais completa do processo de envelhecimento ao ar, na Figura 39, ambos os materiais tiveram suas curvas de envelhecimento plotadas na temperatura de 80 °C. Neste gráfico visualiza-se que o ímã SR tem menor perda de fluxo desde o princípio do envelhecimento, e o fator anteriormente comentado (perda de fluxo mais intensa nas primeiras 24 h de ensaio) repete-se para ambos materiais. Além de tal fato, o ímã SR parece sofrer uma estabilização em suas perdas, enquanto que o material HDDR até o fim do ensaio continua com a perda de fluxo em processo de queda, mostrando que para tempos de envelhecimento mais longos as perdas seriam ainda maiores. Na Figura 40 os dois materiais tiveram suas curvas plotadas a 125 °C.

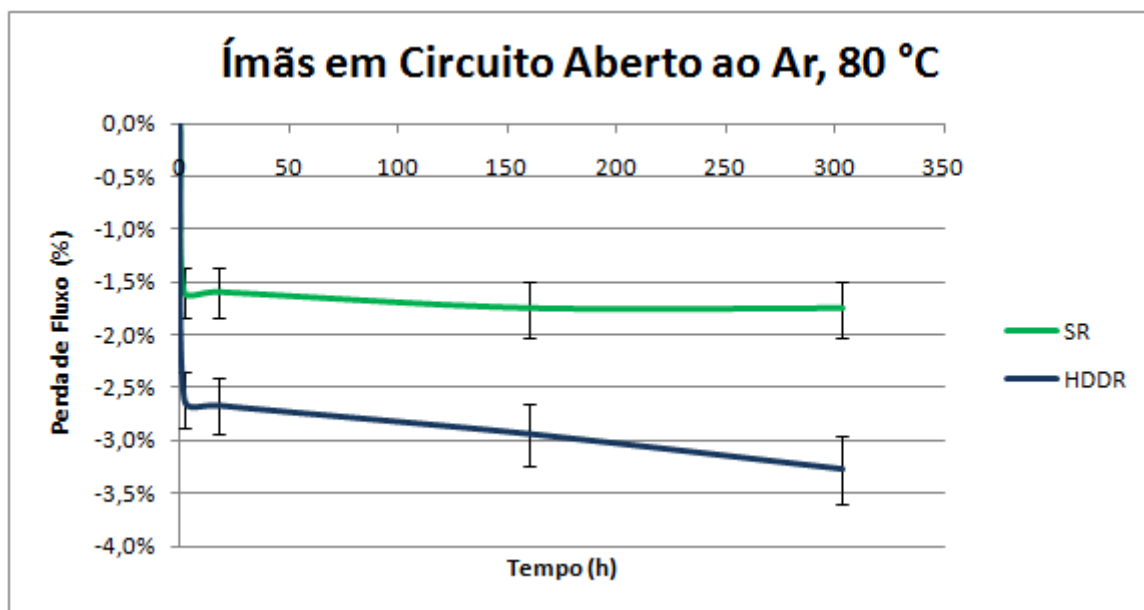


Figura 39 - Envelhecimento em circuito aberto ao ar, a 80 °C

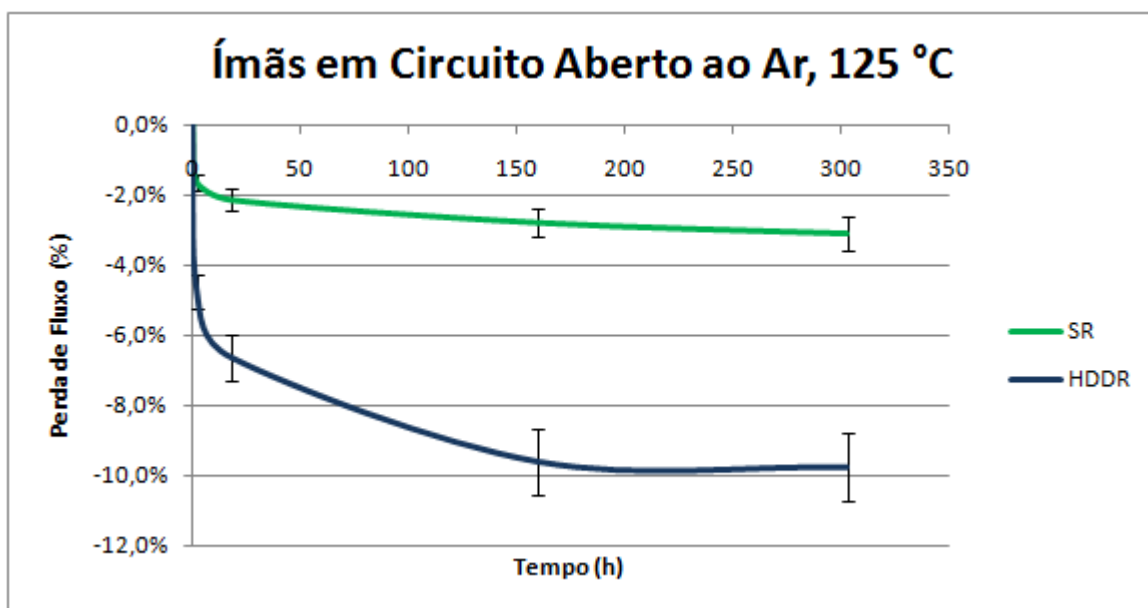


Figura 40 - Envelhecimento em circuito aberto ao ar, a 125 °C

No envelhecimento a 125 °C, o ímã HDDR se afasta ainda mais do ímã SR, mostrando sua maior sensibilidade à temperatura. Mais adiante será analisada a intensidade das perdas irreversíveis de cada situação, o que definirá se além do arranjo de domínios, mudanças físicas ocorreram em ambos os materiais, como por exemplo, a degradação de fase provocada pela oxidação.

De um modo geral os resultados mostraram que o ímã HDDR é mais suscetível à perda de fluxo que o material ímã SR e a este fato estabelecem-se duas hipóteses, a serem confirmadas no estudo de perdas irreversíveis: O mecanismo de ancoramento de paredes de domínio é menos eficiente sob temperatura no ímã HDDR (caso as perdas irreversíveis sejam similares) ou o ímã HDDR é mais suscetível à oxidação e degradação (caso as perdas irreversíveis deste material sejam significativamente superiores às do ímã SR).

- 5.2.2.3 Influência da temperatura no envelhecimento em autoclave de ímãs HDDR e SR

Como detalhado no capítulo de metodologia, a autoclave pode combinar o efeito de pressão, temperatura e atmosfera, podendo simular exatamente as condições de funcionamento de um compressor, por exemplo. As condições exatas aplicadas neste ensaio podem ser encontradas no capítulo 3.

Na Figura 41 estão mostrados os resultados do envelhecimento em autoclave a 80 e 125 °C para ímãs HDDR. Como em autoclave é possível apenas realizar a medida de fluxo antes do início e no final do ensaio não é possível analisar o perfil da perda de fluxo, com pontos intermediários.

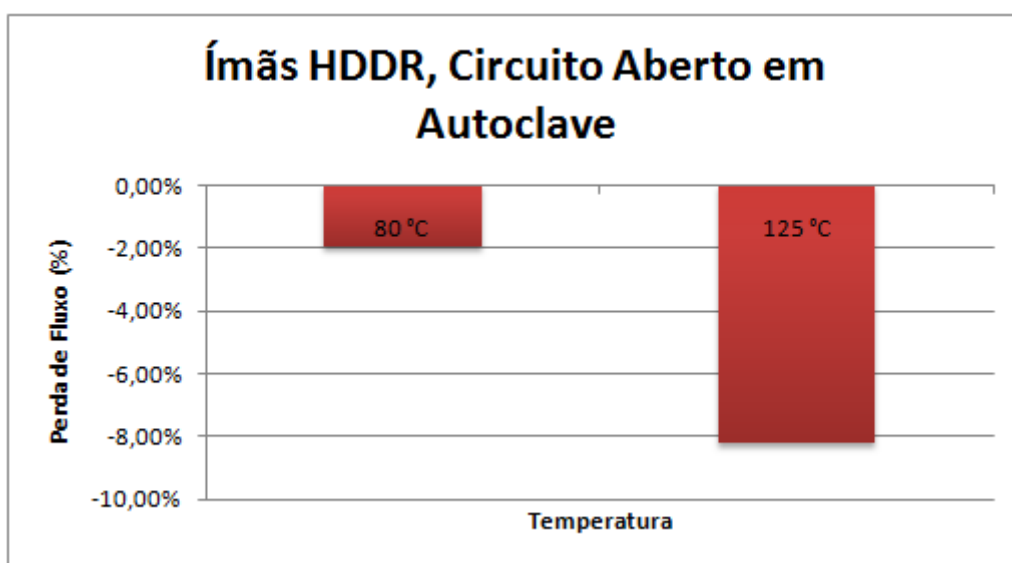


Figura 41 - Envelhecimento em autoclave, ímãs HDDR

Nos resultados da Figura 41, nota-se um efeito similar ao envelhecimento ao ar, com a temperatura desempenhando papel fundamental nas perdas. Após o final do ensaio as perdas no ímã HDDR foram cerca de 2% a 80 °C e 8% a 125 °C, ou seja, estão inferiores às perdas registradas ao ar, mostrando a princípio que o ambiente do compressor é menos agressivo que o ar.

Na Figura 42 são mostrados os resultados em autoclave para os ímãs SR realizados sob as mesmas condições que os ímãs HDDR. Este material apresentou níveis baixos de perdas registrados a 80 °C, praticamente ausentes, mostrando ser bastante estável neste ambiente. Contudo, a 125 °C as perdas foram similares às registradas ao ar.

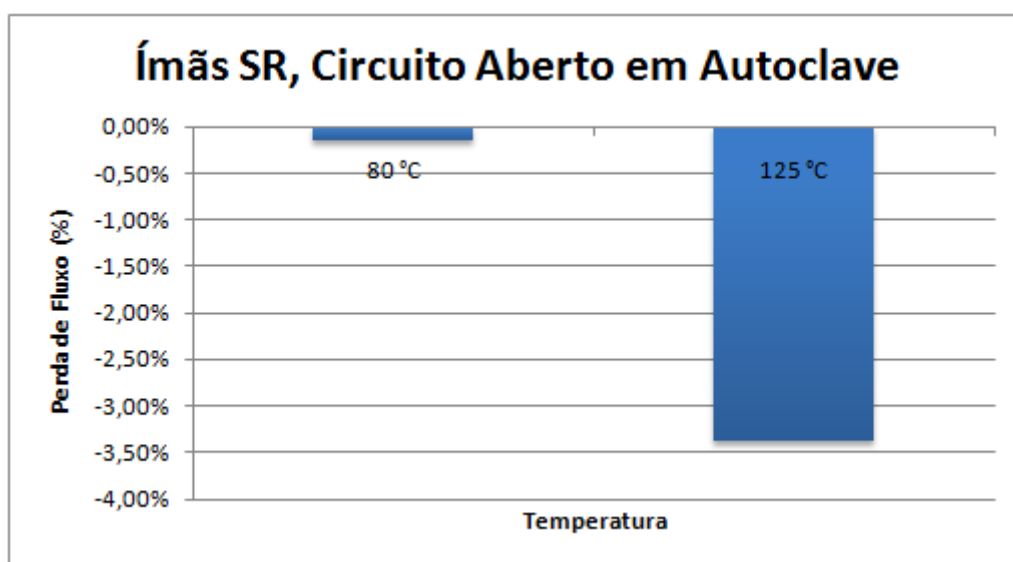


Figura 42 - Envelhecimento em autoclave, ímãs SR

Na Figura 43 estão apresentadas os resultados de envelhecimento para ambos os materiais a 80 °C, a fim de comparar seus desempenhos. Assim como no envelhecimento ao ar, os ímãs SR obtiveram desempenho superior aos HDDR, registrando menor perda de fluxo devido ao envelhecimento.

Na Figura 44 está apresentado o desempenho de ambos os materiais a 125 °C. Novamente o comportamento se manteve, com os ímãs SR registrando menor perda.

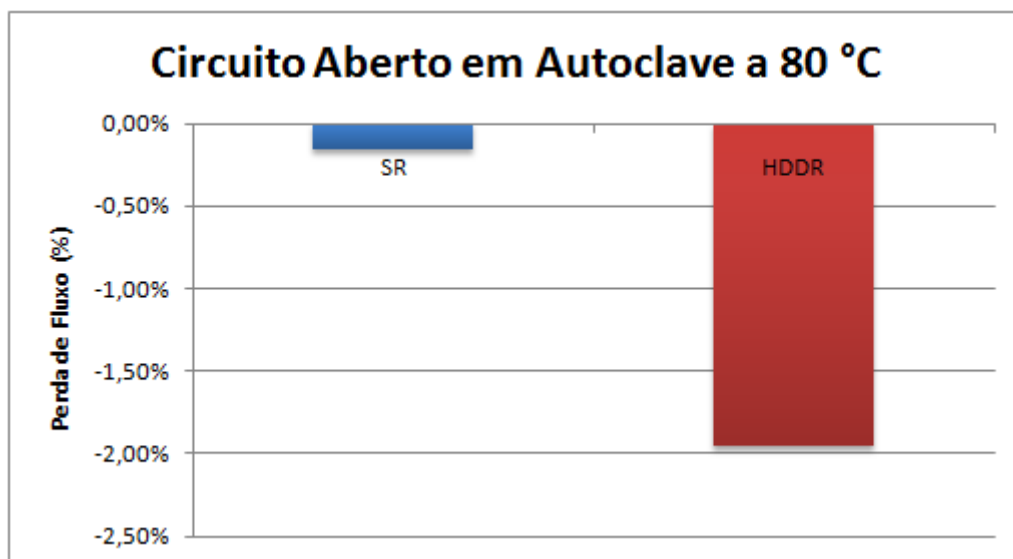


Figura 43 - Envelhecimento em autoclave, circuito aberto a 80 °C

De um modo geral a autoclave se mostrou um ambiente mais inerte principalmente para os ímãs HDDR, que obtiveram redução nas perdas em relação ao ar, para ambas as temperaturas testadas. Em relação ao ar, os ímãs SR obtiveram menor perda a 80 °C, porém a 125 °C ela se manteve similar à autoclave.

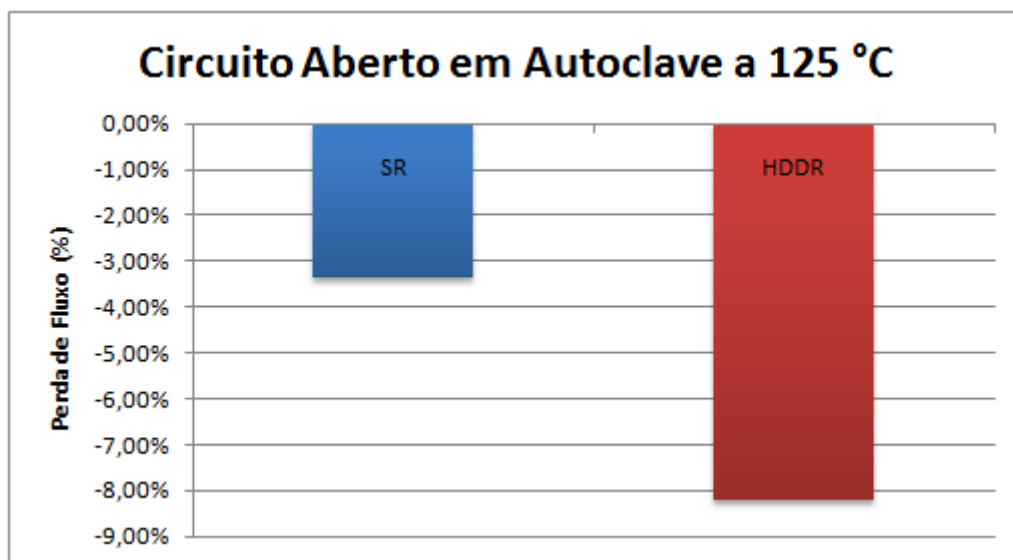


Figura 44 - Envelhecimento em autoclave, circuito aberto a 125 °C

- 5.2.2.4 Influência da atmosfera no envelhecimento a 125 °C de ímãs HDDR e SR

Para avaliar como a atmosfera influencia no processo de envelhecimento, foram fixadas as demais variáveis e para cada material apenas foi mudado o gás no qual as amostras estavam imersas. Os testes foram realizados a 125 °C, em tempo de até 300 h.

Conforme descrito na metodologia, além dos testes em ar e autoclave foram também testadas atmosferas contendo hidrogênio e argônio e hidrogênio puro, buscando avaliar quais situações são mais agressivas ao material.

A Figura 45 mostra os resultados da variação da atmosfera em ímãs HDDR. Para este material o ambiente menos agressivo foi o de autoclave, com perdas máximas de cerca de 8% no final do ensaio. No ensaio realizado ao ar, as perdas foram levemente superiores. Este material se mostrou bastante sensível em atmosferas contendo hidrogênio. Na atmosfera contendo 5% H₂ e 95% Ar as perdas alcançaram mais de 15% e sob H₂ puro 25%, aparentemente com degradação intensa da fase, o que deve ser confirmado através dos testes com perdas irreversíveis.

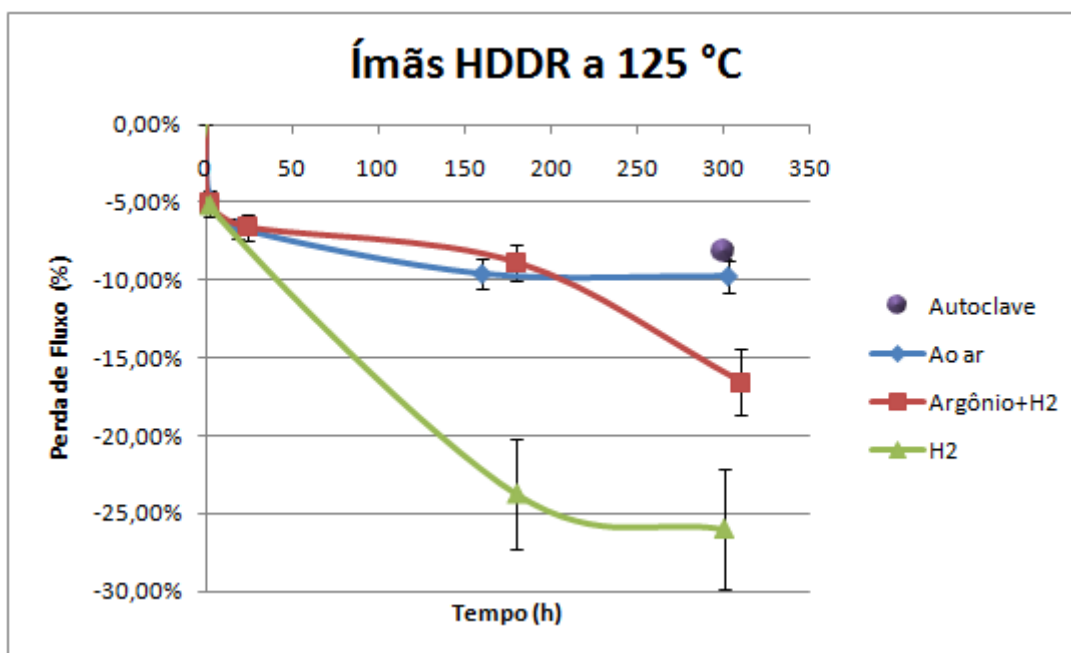


Figura 45 - Envelhecimento em diferentes atmosferas, a 125 °C, circuito aberto

Nos ímãs SR, foram realizados os mesmos testes sob as mesmas condições de envelhecimento. Os resultados são mostrados na Figura 46.

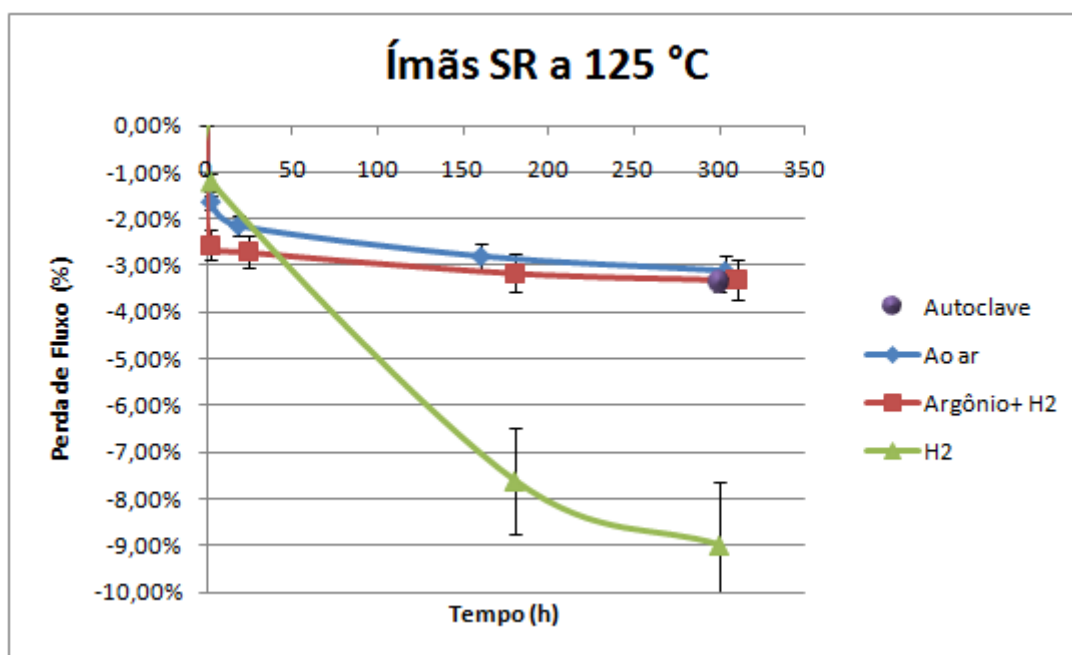


Figura 46 - Envelhecimento em diferentes atmosferas a 125 °C, circuito aberto

Os resultados dos ímãs SR mostraram elevada estabilidade, tanto nas atmosferas já comentadas, como ar e autoclave, com perdas inferiores a 4%, quanto em atmosferas contendo hidrogênio. O envelhecimento em Ar+5% H₂ gerou perda de fluxo da mesma ordem que as atmosferas anteriores. A Figura 47 mostra em detalhes a zona final de envelhecimento. Pode-se avaliar que as variações não são significativas, estando todas dentro da margem de erro do experimento.

Tais resultados indicam maior estabilidade dos ímãs SR em relação ao HDDR em uma diversidade de atmosferas. Sob hidrogênio puro as perdas se mostraram mais elevadas, mas dada a agressividade deste meio as perdas inferiores a 10% foram avaliadas como positivas, lembrando que o ímã HDDR atingiu quase 30% de perda de fluxo.

As conclusões finais em relação aos danos no material serão avaliadas na próxima seção onde estarão apresentadas as perdas irreversíveis em cada atmosfera.

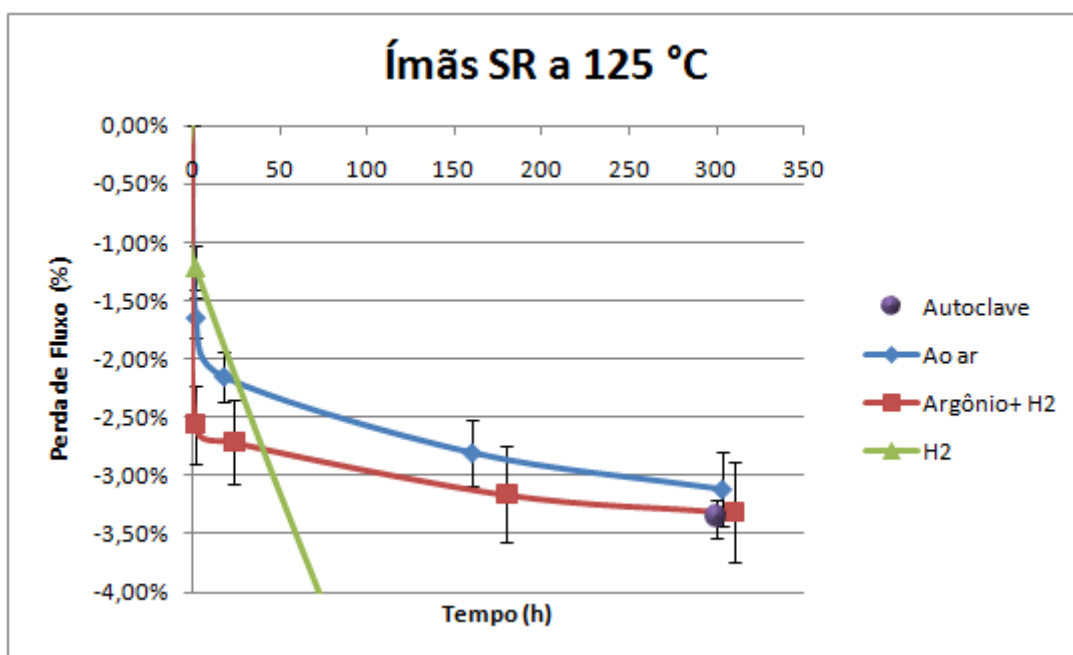


Figura 47 - Imagem ampliada da faixa de curvas sobrepostas

4.2.3 Caracterização das perdas irreversíveis

Nesta seção serão exibidos os resultados de medições das perdas irreversíveis medidas nos ímãs HDDR e SR após o envelhecimento.

- Efeito de circuito aberto e fechado e da temperatura ao ar

Na Figura 48 estão mostrados os resultados da curva de desmagnetização de ímãs SR em circuito aberto e fechado a 80 °C ao ar. Para caracterização das perdas irreversíveis também está apresentada a curva de desmagnetização do material virgem (não envelhecido). Comparando-se com a curva do material virgem, nota-se uma perda de remanência (0,690 pra 0,668 T, ou queda de 3%). Não há diferenças entre o circuito aberto e fechado, mostrando que a configuração do circuito não influencia no processo de degradação e oxidação, que depende apenas da atmosfera, do tempo e da temperatura de exposição. A coercividade não apresentou alteração significativa tanto entre os dois tipos de circuito magnético quanto em relação ao material virgem.

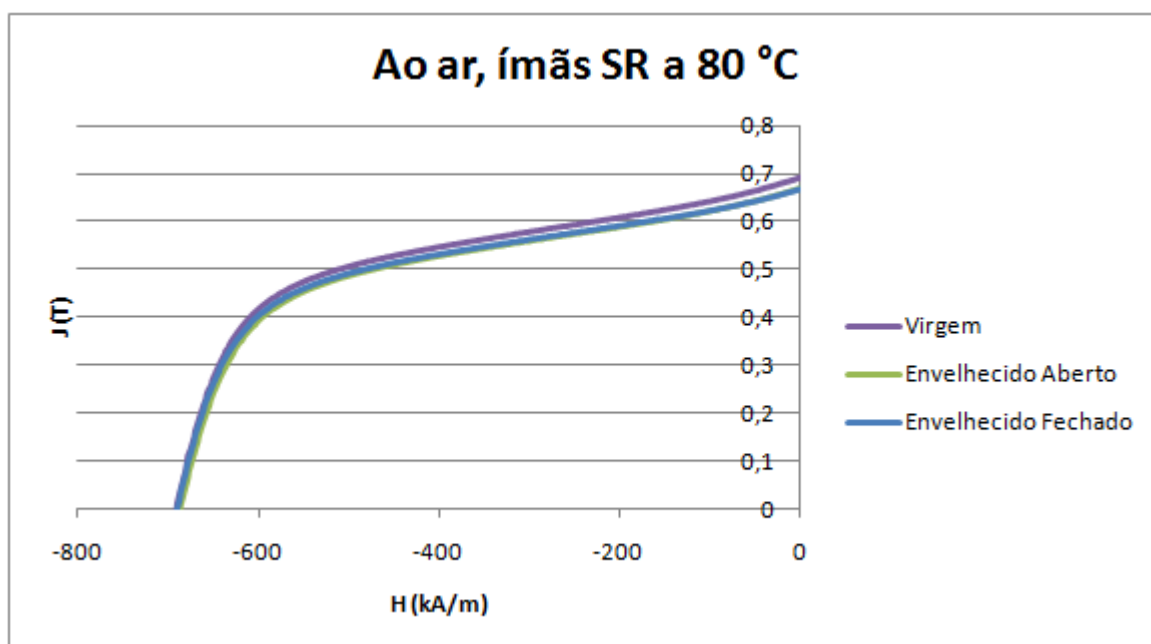


Figura 48 - Curvas de desmagnetização de ímã SR envelhecido a 80 °C ao ar

Na Figura 49, estão mostradas as perdas para os dois circuitos a 125 °C. Não houve diferenças entre os dois circuitos. Contudo, o aumento da temperatura não elevou significativamente as perdas na remanência (de 0,690 para 0,666 T, ou queda de 3%) mas gerou redução na coercividade (de 689 para 668 kA/m, ou queda de 3%), o que evidencia alguma degradação no material.

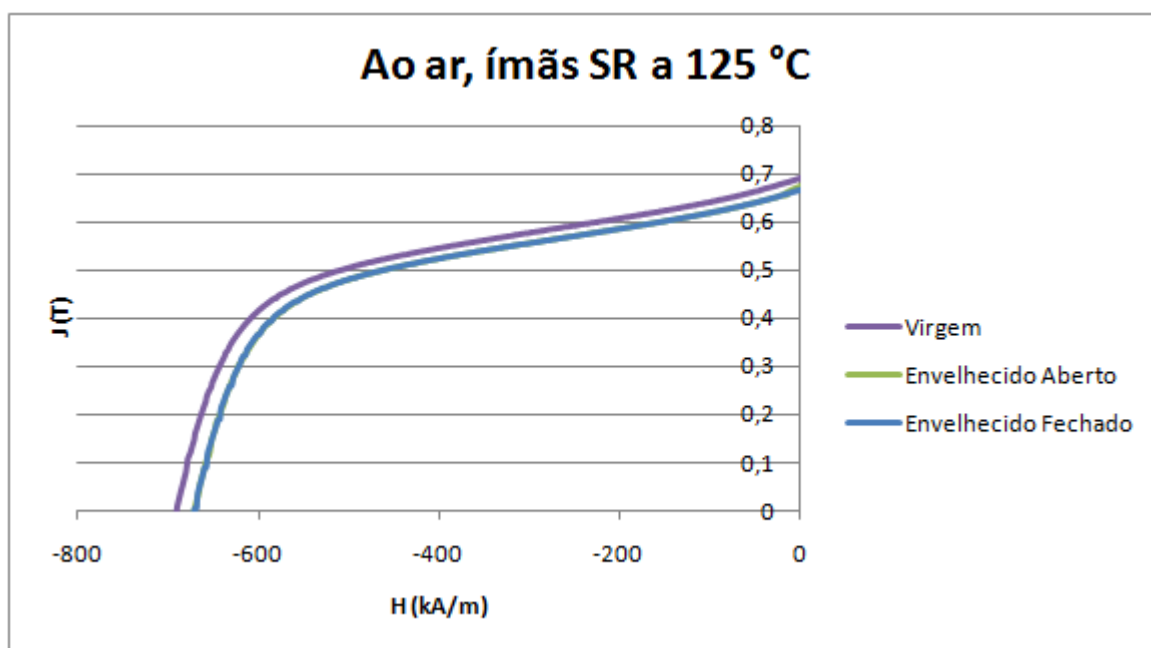


Figura 49 - Curvas de desmagnetização de ímãs SR envelhecidos a 125 °C ao ar

No material HDDR, as perdas permanentes ao ar a 80 e 125 °C em circuito aberto estão mostradas na Figura 50.

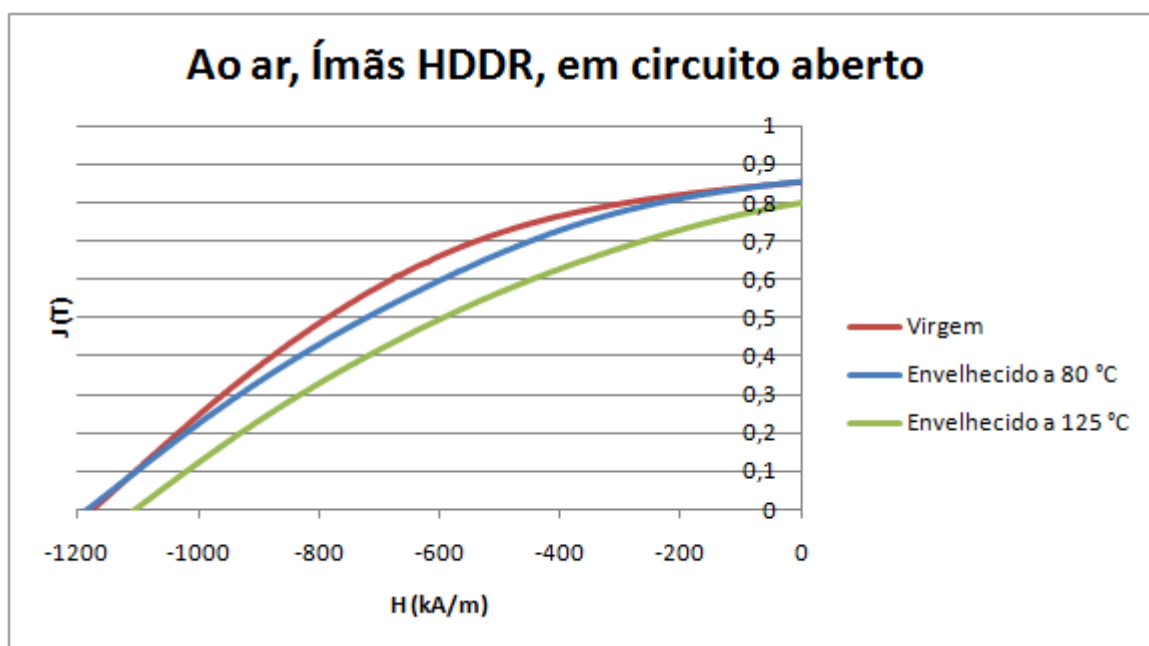


Figura 50 - Curvas de desmagnetização de material HDDR envelhecido ao ar em circuito aberto

No material HDDR, observa-se redução pequena nas propriedades após o envelhecimento a 80 °C. Não ocorrem perdas de remanência ou coercividade, apenas leve mudança na quadratura da curva, identificando um início de processo de degradação pelo provável efeito do oxigênio.

Após o envelhecimento a 125 °C, as perdas irreversíveis se tornam mais evidentes, havendo uma redução de propriedades como um todo, caracterizando superior estágio de deterioração, que justificam perdas de até 10% no fluxo descritas na seção anterior. A remanência caiu de 0,85 T para 0,79 T (- 7%) e a coercividade passou de 1178 kA/m para 1105 kA/m (- 6%).

Assim, pelos resultados apresentados conclui-se que o tipo de circuito não influencia nas perdas do tipo irreversíveis. O crescimento na temperatura eleva a degradação de ambos os materiais e os ímãs HDDR têm suas propriedades magnéticas degradadas mais intensamente que os ímãs SR quando expostos ao ar.

- Efeito da temperatura em autoclave

As perdas irreversíveis também foram avaliadas após o envelhecimento em autoclave, de modo a verificar se a temperatura exerce o mesmo efeito quando comparado ao envelhecimento ao ar.

Na Figura 51, são exibidas as curvas de desmagnetização para os ímãs SR envelhecidos em autoclave, a 80 e 125 °C, comparadas com a curva do material virgem. Pelos gráficos nota-se muito pouca variação na remanência mesmo após envelhecimento a 125 °C (de 0,69 para 0,678, ou queda de 1,7%). Na coercividade a queda a 80 °C esteve praticamente dentro da margem de erro. Porém, esta se intensificou a 125 °C, caindo de 689 kA/m para 663 kA/m ou 3%. A 125 °C a queda se manteve nos mesmos níveis que o envelhecimento ao ar, exceto pela menor queda na remanência. A queda similar de perdas irreversíveis tanto ao ar quanto em autoclave corrobora os resultados similares obtidos nas perdas de fluxo totais entre as duas atmosferas.

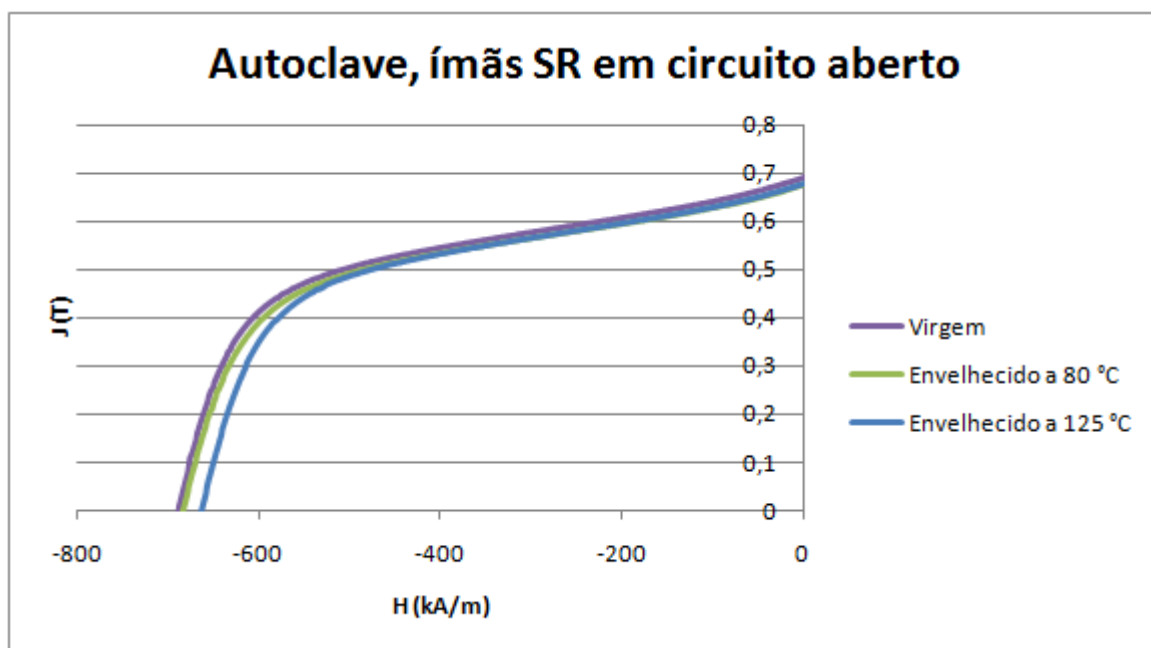


Figura 51 - Curvas de desmagnetização após envelhecimento em autoclave, ímãs SR em circuito aberto

Na Figura 52 são mostrados os resultados de perdas irreversíveis em ímãs HDDR, também nas temperaturas de 80 e 125 °C, comparadas com material virgem.

Neste material, a remanência mesmo após envelhecimento a 125 °C oscilou dentro da margem de erro, não apresentando redução significativa, mostrando que a degradação foi inferior em relação ao envelhecimento ao ar, contudo a mudança na quadratura persistiu em ambas temperaturas. A coercividade caiu de maneira similar a 80 e a 125 °C, de 1178 kA/m para 1156 kA/m, ou 1,8%. A reduzida queda na coercividade e na remanência em relação ao envelhecimento ao ar mostra que para o ímã HDDR o meio da autoclave é menos agressivo, fato atribuído aos níveis inferiores de oxigênio presentes.

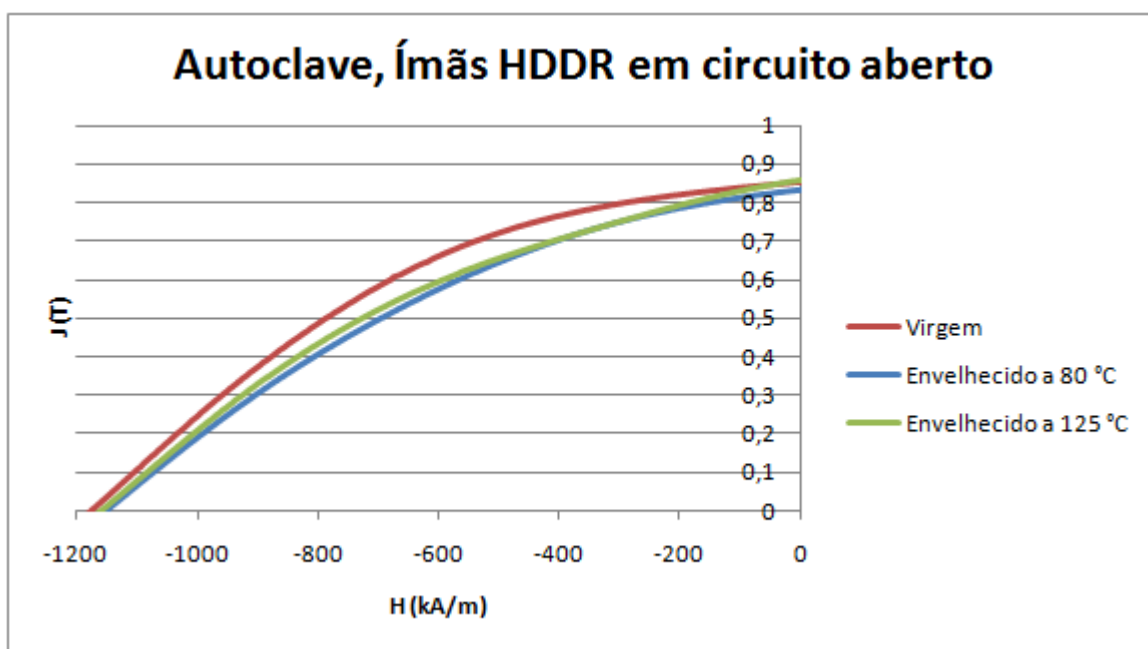


Figura 52 - Curvas de desmagnetização após envelhecimento em autoclave, ímãs HDDR em circuito aberto

Nos envelhecimentos em autoclave, obtiveram-se comportamentos diferentes para os ímãs SR e HDDR. Enquanto o primeiro apresentou o mesmo nível de degradação que aquele apresentado no envelhecimento ao ar, no segundo as perdas foram menores no ambiente da autoclave, mostrando que apesar de serem formados da mesma fase ferromagnética, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a diferença de microestrutura produzida pelo processo de fabricação induz a diferentes comportamentos de estabilidade térmica e suscetibilidade à ação da atmosfera.

- Efeito da atmosfera

Para analisar o efeito da atmosfera nas perdas irreversíveis dos ímãs envelhecidos, as curvas de desmagnetização foram analisadas para todas as atmosferas, após o final do envelhecimento a 125 °C. Além das atmosferas de autoclave e ao ar, foram avaliadas atmosferas mais agressivas contendo hidrogênio em baixa concentração (5%) e puro. Do mesmo modo que os demais ensaios de perdas irreversíveis, os materiais foram remagnetizados e caracterizados.

Na Figura 53 estão apresentados os resultados dos ímãs SR em todas atmosferas, a 125 °C e circuito aberto. Analisando-se a variação da remanência, observou-se queda sensível desta propriedade entre o material virgem e os materiais envelhecidos ao ar e em autoclave, conforme visto anteriormente. No entanto na atmosfera contendo 5% de H₂ ela manteve a mesma queda que ao ar (-3%), e na atmosfera com H₂ puro se observou aumento na remanência para 0,72 T, ou 4% em relação ao material virgem. Este aumento pode ser atribuído à degradação da fase Nd₂Fe₁₄B, que resulta na formação de ferro livre, conforme (ZHU 2004) mostrou ser possível. Neste caso o valor de indução de saturação também sofreria um acréscimo, o que foi notado, aumentando mais de 20% em relação ao material virgem (vide Figura 53).

Outro efeito do aparecimento de ferro alfa é o decréscimo substancial na coercividade, uma vez que o ferro alfa é uma fase magneticamente mole que age como nucleadora de domínios reversos. A coercividade é a propriedade onde a degradação é mais facilmente notada, visto a sensibilidade desta propriedade à microestrutura do material. Na Figura 53 verifica-se como a presença de hidrogênio reduziu intensamente a coercividade, caindo 13% na mistura Ar+5% H₂ e 60% sob H₂ puro.

Em geral a influência da atmosfera em ímãs SR foi pequena ao ar e em autoclave, não havendo diferença significativa entre estas duas. As atmosferas contendo hidrogênio se mostraram mais agressivas mesmo em baixos níveis (5%), alertando para o uso destes ímãs em tais condições.

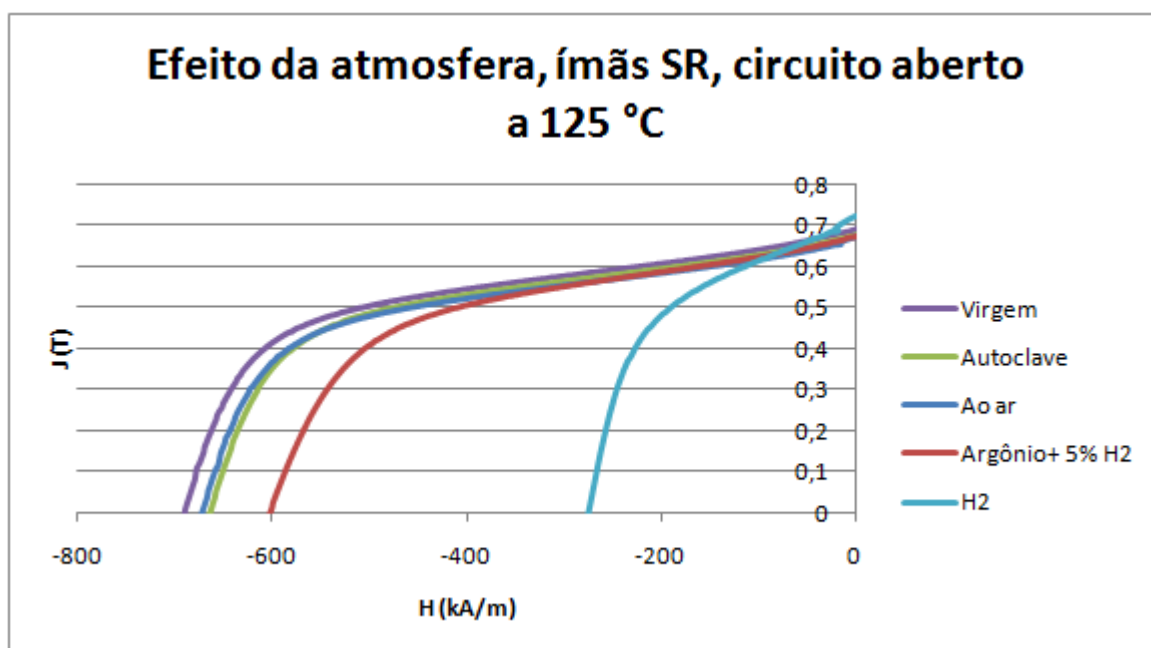


Figura 53 - Curvas de desmagnetização para ímãs SR, envelhecido em diversas atmosferas a 125 °C em circuito aberto

O efeito da atmosfera de envelhecimento também foi avaliado em material HDDR, conforme mostrado na Figura 54.

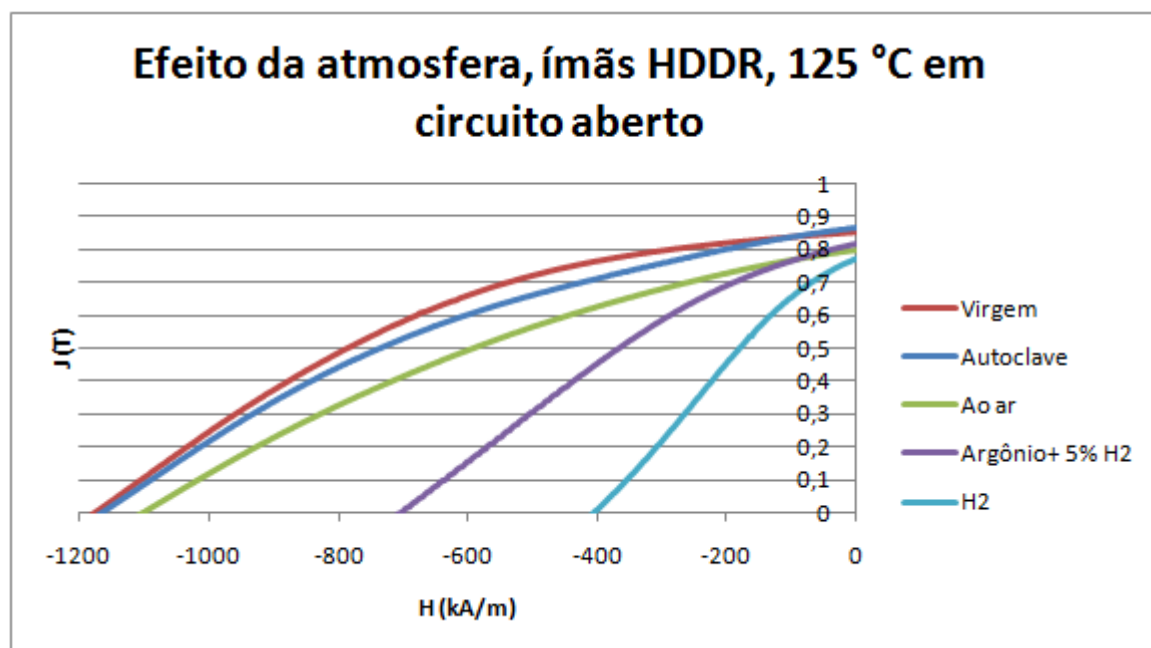


Figura 54 - Curvas de desmagnetização em ímãs HDDR, envelhecido em diversas atmosferas a 125 °C em circuito aberto

O ímã HDDR mostrou que se comporta de maneira bastante distinta dependendo da atmosfera de envelhecimento, comportamento verificado na perda de fluxo total e nas perdas irreversíveis. A intensidade das perdas irreversíveis seguiu o mesmo comportamento da perda de fluxo. O envelhecimento em autoclave se mostrou o menos agressivo, com pequena alteração na quadratura da curva indicando apenas leves mudanças microestruturais. O envelhecimento ao ar, conforme já comentado, induziu danos de maior proporção, embora inferiores às atmosferas contendo H_2 . Mesmo com os níveis de 5% de concentração deste gás notou-se redução de 1178 para 700 kA/m (- 40%) mostrando severo comprometimento da microestrutura. Quando o envelhecimento se dá em H_2 puro, a coercividade atinge menos de 400 kA/m, uma queda de mais de 66%.

Diferentemente do ímã SR, não se notou aumento substancial na saturação do material envelhecido, havendo a possibilidade de, neste material, não haver formação de ferro livre ou deste estar presente na forma de óxido de ferro.

Os ensaios de perdas irreversíveis, juntamente com a perda de fluxo total, ajudam a estabelecer critérios para uma operação segura destes materiais durante sua aplicação. Através destes resultados, pode-se otimizar o projeto dos dispositivos que utilizam estes ímãs, de modo a trabalhar com as perdas de modo inteligente, preservando a vida útil da aplicação e evitar problemas futuros relacionados aos materiais magnéticos utilizados.

5. CONCLUSÕES

As principais propriedades magnéticas de ímãs compósitos à base de pós de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ processados via HDDR e SR foram caracterizadas em diferentes temperaturas e atmosferas, fornecendo informações a respeito do comportamento destes materiais quando aplicados fora das condições comuns. De acordo com os resultados apresentados, concluiu-se que:

- O ímã HDDR possui maior nível de remanência e coercividade e esta superioridade se mantém em temperaturas elevadas.
- Condições de fabricação do ímã compósito, como pressão e temperatura de cura, não afetaram a remanência do pó testado e reduziram levemente a coercividade, mantendo-se na faixa descrita pelo fabricante.
- De acordo com os ensaios de envelhecimento por até 300 h, a temperatura é um fator preponderante na perda de fluxo magnético do material. Para todas as situações estudadas, a perda de fluxo a 125 °C foi superior àquela verificada a 80 °C.
- A forma do circuito magnético afeta a perda de fluxo consideravelmente. Sob circuito fechado, as perdas são significativamente menores, mas tal efeito é mais intenso no envelhecimento em temperaturas mais elevadas. Estas diferenças entre os dois tipos de circuitos está relacionada com a movimentação de domínios e não são decorrentes de alterações permanentes microestruturais, de acordo com medidas das perdas irreversíveis.
- O ímã SR tem maior estabilidade térmica ao ar do que o material HDDR. Isto foi comprovado pela menor perda de fluxo a 80 e a 125 °C. Na temperatura mais elevada, a diferença entre os materiais foi ainda maior.
- Em autoclave, o ímã SR novamente apresentou menor perda de fluxo nas duas temperaturas de ensaio, apresentando maior estabilidade térmica também nesta situação. Entretanto a diferença entre os dois

materiais nesta condição foi inferior à diferença notada no envelhecimento ao ar.

- No comparativo entre as diferentes atmosferas a 125 °C para ambos os materiais testados, o gás hidrogênio puro foi a atmosfera mais agressiva, seguido pela mistura Ar+H₂. Para o ímã SR não houve diferença significativa entre as atmosferas de autoclave e ao ar. Para o ímã HDDR o envelhecimento em autoclave apresentou a menor perda de fluxo das atmosferas testadas, seguido pelo ar.
- Com relação às perdas irreversíveis não houve diferenças entre as perdas em circuito aberto e fechado, confirmando que as perdas permanentes dependem apenas do meio e da temperatura de envelhecimento.
- As perdas irreversíveis ao ar para os ímãs SR e HDDR mostraram queda nos valores de remanência e coercividade mais intensos nas temperaturas de envelhecimento mais elevadas. No envelhecimento em autoclave ocorreu o mesmo comportamento com exceção do material HDDR que manteve os níveis de perdas permanentes a 125 °C similares aos de 80 °C.
- Nas demais atmosferas (H₂ e Ar+H₂) identificou-se níveis de perdas irreversíveis ainda superiores, maior no hidrogênio puro. Isto mostra o intenso efeito degradante da presença de hidrogênio na atmosfera.

Os resultados do trabalho permitiram conhecer o comportamento da estabilidade térmica das duas classes de materiais estudadas em um amplo cenário, envolvendo temperaturas, circuito magnético e diferentes atmosferas, permitindo a aplicação segura para trabalho em condições similares e escolha do material mais adequado para tal.

BIBLIOGRAFIA

BOETTINGER, W. J., PEREPEZKO, J. H. "Fundamentals of Rapid Solidification." In *Rapidly Solidified Crystalline Alloys*. Pennsylvania: The Metallurgical Society, 1985.

BOHLMANN, M.A., JOHNES, F.G., LUBORSKY, F.E. *Metals Handbook*. Ninth Edition. Vol. III. 1980.

BROWN, D.N., MA, B-M, CAMPBELL, P. "The Comparison of Anisotropic (and Isotropic) Powders for Polymer Bonded Rare Earth Permanent Magnets." 2002.

Carl Roth GmbH. www.carl-roth.de (accessed 03 01, 2009).

CHEN, Z., SMITH, B., MA, B. Sigh Performance Magnetic Materials With Low Flux Aging Loss. Internacional Patent WO 2004/038739 no. A2. Maio 6, 2004.

COEY, J.M.D. *Rare-Earth Iron Permanent Magnets*. Clarendon Press - Oxford, 1996.

CROAT J.J., HERBST, J.F., LEE, R.W., PINKERTON, F.E. "Pr-Fe and Nd-Fe Based Materials: A New Class of High-Performance Permanent Magnets." *J. Appl. Phys.*, Março 1984.

CROAT, J.J., HERBST, J.F., LEE, R.W., PINKERTON, F.E. "Pr-Fe and Nd-Fe-Based Materials: A new class of high performance permanent magnets." *J. Appl. Phys.*, 1984: 2078.

ERVENS, W., WILMESMEIER, H. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Fifth Edition. Vol. A16. 1990.

FUKUNAGA, H., TOYOTA, A., MINE, N., YAMAMOTO, R. "Prediction Method of Inhomogeneous Thermal Flux Loss in a Magnet." *J. Appl. Phys.*, 2006.

FUKUNO, A., HIROSE, K., YONEYAMA, T. "Coercivity Mechanism of Sintered NdFeB Magnets having high coercivities." *J. Appl. Phys.*, maio 1990.

GRAY, R. K. Epoxy Bonded Rare-Earth Iron Magnets. EUA Patent 4.558.077. Dezembro 10, 1985.

GUARRAPA, I., PANDIAN, S. "Corrosion Characteristics of Nd-Fe-B Permanent Magnets in Different Environments." *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Março 2006: 57-61.

GUSCHL, P.C., CAMPBELL, P. "Rare-Earth Fe-B Powder Coating for Improvements in Corrosion Resistance, Flux Aging Loss, and Mechanical Strength of Bonded Magnets." *IEEE Transactions on Magnetism*, Outubro 2005.

HADJIPANAYIS, G. C., HAZELTON, R. C., LAWLESS, K. R. *J. Appl. Phys.*, 1984: 2073.

HARRIS, I. R., McGUINNESS, P. *Journal of Less-Common Metals*, 1991: 1273-1284.

HARRIS, I. R., NOBLE, C., BAILEY, T. *Journal of Less Common Metals*, 1985: L1.

HERBEST, J.F., CROAT, J.J. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1991: 57-78.

HIROSAWA, S., UEHARA, M., et al. "New Aspects of Nd-Fe-B-Based HDDR Powders and Anisotropic Bonded Magnets Made from Them: Microstructure and Magnetic Properties." *J. Appl. Phys.*, Abril 1997.

KATO, Y. "Thermal stability of sintered and bonded rare-earth magnets." *J. Appl. Phys.*, Abril 1999.

KATO, Y., TAKEI, T. EUA Patent 1.976.230 e 1.997.193. 1930.

LALL, C. *Soft magnetism: Fundamentals for powder metallurgy and metal injection molding*. New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1992.

LI, D., MILDRUM, H.F., STRNAT, K.J. "Permanent Magnet Properties of Sintered Nd-Fe-B between -40 and +200 °C." *J. Appl. Phys.*, Abril 1985.

LIBERMANN, H. H., GRAHAM Jr., C. D. "Production Of Amorphous Alloy Ribbons And Effects Of Apparatus Parameters On Ribbon Dimensions." *IEEE Transactions on Magnetism*, 1976.

MA, B.M., LIU W.L., et al. "Comparison of the improvement of thermal stability of NdFeB sintered magnets: Intrinsic and/or Microstructural." *J. Appl. Phys.*, Maio 1994.

MILDRUM, H.F., UMANA, G.M. "Elevated Temperature Behavior of Sintered "Nd-Fe-B type" Magnets." *IEEE Transactions on Magnetics*, Março 1988.

NISHIO, T., KOYAMA, S., KASAI, Y. "Low Rare-Earth Nd-Fe-B Bonded Magnets with Improved Irreversible Flux Loss." *J. Appl. Phys.*, abril 1997.

RADA, M., KARDELKY, S., et al. "Corrosion Behavior of Polymer-Bonded NdFeB-Based Nanocrystalline Magnets." *IEEE Transactions on Magneticks*, Julho 2004.

RAGG, O. M., KEEGAN, G., NAGEL, H., HARRIS, I. R. "The HD and the HDDR processes in th production of Nd-Fe-B Permanent Magnets." *Int. J. Hydrogen Energy*, 1997: 333-342.

TAKESHITA, T., MORIMOTO, K. "Anisotropic Nd-Fe-B Bonded Magnets Made from HDDR Powders." *J. Appl. Phys.*, Abril 1996.

TAKESHITA, T., NAKAYAMA, R. *10th International Workshop on RE Magnets and their Applications*. Kyoto, Japan, 1989. 551-557.

TÖPFER, J., PAWLOWSKI, B. "Thermal Stability of Rare Earth Magnet Thickfilms." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004: e1867-e1868.

YAN, G., WILLIAMS, A.J., FARR, J.P.G., HARRIS, I.R. "The Effect of Density on the Corrosion of NdFeB Magnets." *Journal of Alloys and Compounds*, 1999: 266-274.

ZHU, L.Y., ITAKURA, M., et al. "Corroded Microstructure of HDDR-NdFeB Magnetic Powders." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004: 353-358.